



申請日期	90 年 3 月 27 日
案 號	90107216
類 別	GOIN 27/2

A4
C4

507073

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	濕度感測器及其製造方法
	英 文	Humidity sensor and method for making
二、發明 人	姓 名	(1) 涉江明 (2) 南波憲良
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本
	住、居所	(1) 日本國東京都中央區日本橋一丁目一三番一號 T D K 股份有限公司內
	住、居所	(2) 日本國東京都中央區日本橋一丁目一三番一號 T D K 股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) T D K 股份有限公司 ティーディーケー株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都中央區日本橋一丁目一三番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 澤部 肇

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 2000 年 3 月 31 日 2000-098643 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明有關一種濕度感測器，用以偵測及決定周圍氛圍中之濕度，及其製備方法。

背景技藝

習用濕度感測器係設計以經由電性質之變化偵測濕度，一般係為電阻變化。已知之感測器係使用電解質諸如氯化鋰、金屬氧化物、及有機聚合物，以作為感濕性材料。然而，使用電解質諸如氯化鋰之濕度感測器僅能測定狹幅範圍內之濕度，且較不耐水，因其性能會因露凝及潤溼而改變。使用金屬氧化物之濕度感測器耐水，但靈敏度低。因為單獨使用時，缺乏長期安定性，故其需要熱清潔電路，而附加於操作成本之中。該感測器結構複雜。

在感濕性材料中，有機聚合物，尤其是具有四級銨鹽基團之聚合物電解質已廣泛使用於工業化應用，故行情上漲。例如，日本專利公告 (J P - B) 編號

6 1 - 5 4 1 7 6 揭示一種感濕性材料，包括由疏水性單體及離子性或非離子性親水性單體之間的共聚物所形成且具有親水性表層之膠乳粒子的聚集體。例示之部分陽離子性化合物具有一級至四級銨鹽。

J P - B 6 2 - 7 9 7 6 揭示一種聚合物形式之感濕性材料，其係藉著含有氯化 2 - 羥基 - 3 - 甲基丙烯氧丙基 - 三甲基銨之化合物進行聚合至 1 , 0 0 0 至 1 0 , 0 0 0 之聚合度而製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (2)

J P - B 2 - 2 4 4 6 5 揭示一種具有以下結構式之聚合物的感濕性薄膜：



其中 R^1 至 R^4 係為烷基， X^- 係為鹵離子，A 及 B 各為 $-(CH_2)_m-$ ，其中 $m \geq 2$ 。該聚合物可與其他聚合物諸如聚乙烯基吡咯啉酮摻合，以改善基板黏著性及耐水性。該摻合物亦可形成感濕性薄膜。

然而，使用前述聚合物電解質以作為感濕性材料之濕度感測器之耐水性仍低，因為該聚合物電解質會於高濕度區域中部分遭到浸瀝，尤其是露凝氛圍中。其亦易產生滯後現象，視濕度係增加中或減少中，而於相同濕度下產生不同之輸出。具有低於 10 百分比之相對溼度 (RH) 的低濕度區域中，其具有極高之電阻值，而無法進行實際之濕度測量。

美國專利第 5, 546, 802 號 (對應於 TDK Corp. 之日本專利公告編號 2, 808, 255) 揭示一種濕度感測器，其包括末端具有烯鍵不飽和反應性基團及四級銨鹽基團之聚合物電解質。該感測器完全耐水，可於冷凝氛圍中穩定地操作，且於寬幅區域上產生一致之輸出。

然而，為了使用前述聚合物電解質之濕度感測器於冷凝氛圍中產生一致之輸出，該感濕性薄膜之厚度需限制低於特定極限。該種薄膜亦對各種氣體敏感，以大幅改變輸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

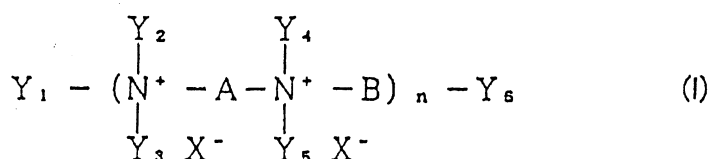
出特性。因此，該感測器具有在炎熱潮濕條件下使用時缺乏長期安定性之缺點。若感濕性薄膜之厚度增至超過該極限，則易發生剝離及損壞。

發明概述

本發明之主要目的係提出一種濕度感測裝置，其具有耐水、即使於露凝氛圍中長期使用仍保持有效且穩定之性能、且於寬幅潮濕區域中穩定地產生準確之輸出的感濕性材料薄膜。

一態樣中，本發明提出一種濕度感測器，其包括絕緣基板、一對配置於該基板上且於其間界定間隙之相對電極、至少鋪置於該間隙上之含矽底塗層、及鋪置於其上層之感濕性薄膜。該感濕性薄膜係包括具有烯鍵不飽和基團之導電性聚合物的經交聯產物，且係經由互穿聚合物網絡而物理性地鍵結於該底塗層上。

另一態樣中，本發明提出一種濕度感測器，其包括絕緣基板、一對配置於該基板上且於其間界定間隙之相對電極、至少鋪置於該間隙上之含矽底塗層、及鋪置於其上層之感濕性薄膜。該感濕性薄膜係包括具有下式 (I) 之聚合物的經交聯產物，且係經由尚未進行脫鹵化反應之共價鍵結而鍵結於該底塗層上。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

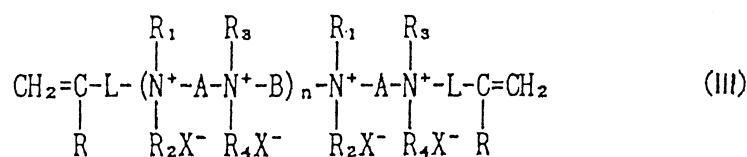
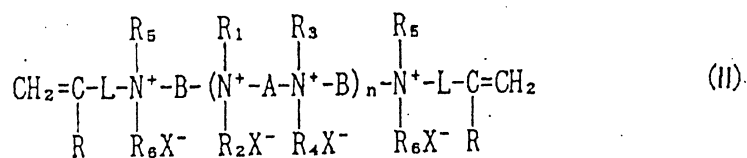
五、發明說明 (4)

其中 A 及 B 各為二價基團；Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅ 及 Y₆ 各為單價基團，Y₁ 至 Y₆ 中至少一基團係為具有烯鍵不飽和基團末端之基團；Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅、A 及其與氮 (N) 原子鄰接之部分中至少兩基團或 Y₄、Y₅、Y₆、B 及其與氮 (N) 原子鄰接之部分中之至少兩基團可一起形成具有氮原子之環；X - 係為鹵離子；且字母 n 係為 2 至 5，0 0 0 之數目。

該第二具體實例之感濕性薄膜以經由互穿之聚合物網絡物理性地鍵結於該底塗層為佳。

該感濕性薄膜一般係具有 0 . 1 至 2 0 微米之厚度。

較佳具體實例中，該聚合物具有下式 (II) 或 (III)



其中 A 及 B 各為二價基團；R₁、R₂、R₃ 及 R₄ 係為烷基或烯基；R₁ 與 R₂、R₁ 與 A 或 A 之一部分、R₂ 與 A 或 A 之一部分、R₃ 與 R₄、R₃ 與 A 或 A 之一部分、R₄ 與 A 或 A 之一部分、R₁ 與 R₃、R₁ 與 R₄、R₂ 與 R₃、或 R₂ 與 R₄ 中之一對可一起形成含有氮 (N) 原子之環；L 係為二價基團；X - 係為鹵離子；n 係為 2 至 5，0 0 0 之數

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

目；且 R 5 及 R 6 各為烷基或烯基。

A 所表示之二價基團係為伸烷基、伸烯基或伸芳基或其混合物；B 所表示之二價基團係為伸烷基、伸烯基或伸芳基，其中可插入氧基（-O-）或羰基（-CO-）中至少一基團或其混合物。

該聚合物一般係藉著二胺化合物與二鹵素化合物進行反應，以形成中間聚合物，並將烯鍵不飽和反應基團導入該中間聚合物之各末端而製得。

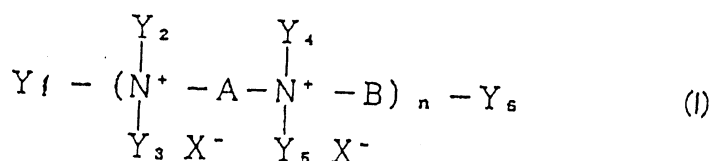
另一態樣中，本發明提出一種製備濕度感測器之方法，其包括以下步驟：

施加矽烷化合物於基板上，以形成底塗層，該矽烷化合物係含有至少一個可水解基團及一個具有不飽和鍵結之有機基團，

施加含有具有烯鍵不飽和基團之導電性聚合物的溶液於該底塗層上，及

使該導電性聚合物曝照輻射，以使該聚合物交聯，並使該聚合物與該矽烷化合物鍵結，而形成感濕性薄膜。

該導電性聚合物與該矽烷化合物之間的鍵結較佳係來自烯鍵不飽和基團與不飽和鍵結之間的交聯所得之共價鍵結。該輻射最常為紫外光輻射。本發明所使用之導電性聚合物以具有前述式（I）為佳。



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

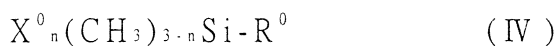
裝

訂

五、發明說明 (6)

其中 A 及 B 各為二價基團；Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅及Y₆各為單價基團，Y₁至Y₆中至少一基團係為具有烯鍵不飽和反應性基團末端之基團；Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅、A及其與氮(N)原子鄰接之部分中之至少兩基團或Y₄、Y₅、Y₆、B及其與氮(N)原子鄰接之部分中至少兩基團，可一起與氮原子形成環；X⁻係為鹵離子；而字母n係為2至5，0 0 0之數目。

較佳具體實例中，該矽烷化合物係具有下式(IV)：



其中X⁰係為可水解基團，R⁰係為有機基團，且n係為整數1、2或3。

優點

本發明濕度感測器中，經由矽連接而具有不飽和鍵結之底塗層覆蓋位於絕緣基板上之一對相對電極，而其上層鋪置具有式(I)至(III)中任一式之導電性聚合物的感濕層。

包含經矽連接而具有不飽和鍵結之化合物的底塗層係於覆層導電性聚合物感濕層與底層基板與電極之間，用以建立薄膜或緊密鍵結。該化合物一般係選自矽烷偶聯劑或具有乙烯基、甲基丙烯酸基或丙烯酸基之矽烷化合物。

該感濕層係含有式(I)所示之聚合物的經交聯產物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (7)

，以式 (II) 或 (III) 為佳。此層係藉著施加聚合物之溶液，使聚合物進行交聯而形成，以曝露於紫外光輻射為佳。交聯步驟期間，該聚合物係經由矽與具有不飽和鍵結之底塗層形成共價鍵結或物理性鍵結。結果，形成堅韌之感濕性薄膜。

曝照紫外光輻射時，該導電性聚合物上之烯鍵不飽和基團與該化合物上之不飽和雙鍵係經聚合，且於個別層內且於其間之界面上相互地交聯。此情況下，該導電性聚合物層中，感濕性材料藉由聚合而於水中變成無法溶解。其與經由矽連接而具有不飽和鍵結之底塗層的界面上，經由矽形成共價鍵結，以經由底塗層將導電性聚合物之感濕層鍵結於該電極及絕緣基板。或該感濕層係藉由烯鍵不飽和基團與不飽和鍵結之間的交聯所產生之共價鍵結，及藉由不飽和鍵結之交聯所產生之互穿聚合物網絡 (I P N) 的物理性鍵結，而經由底塗層緊密鍵結於該電極及絕緣基板。根據此種現象，該感濕層係經由底塗層緊密地鍵結於該電極及絕緣基板，使得感濕性薄膜具有改良之耐水性及耐磨性。濕度感測器充分耐水。雖進行交聯，但該感濕功能完全未受損。

互穿聚合物網絡 (I P N) 意指三維網絡組份之不同聚合物分子係物理性地糾纏，而不形成化學鍵結部位，故其於網絡形式下穿入不同相中。如式 (I) 至 (III) 所示，導電性聚合物層之聚合物之結構特性係主鏈中含有四級銨鹽基團 (包括環狀者) ，且聚合物之一末端或兩末端 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (8)

— 以兩末端為佳 — 具有烯鍵不飽和反應性基團。

含有特定聚合物之感濕性薄膜中，該聚合物分子之四級銨鹽基團部分產生電導係數，而其配衡離子以周圍氛圍中之濕氣解離，而發展離子傳導性。濕度係採用解離程度隨胺基中濕氣含量之增加或減少而變化的現象，進行測量。

因為該聚合物主鏈中含有四級銨鹽基團，故濕度感測器產生準確之輸出，而無滯後。

注意到 J P - A 7 - 3 1 8 5 2 5 揭示一種濕度感測器，其包括經由含有 - S i - 鍵結之共價鍵結而鍵結於基板表面的聚合物電解質。與本發明相反地，介於該基板與該感濕性薄膜之間的薄層係為具有鹵基之矽烷化合物，而介於化合物層與感濕性材料之間的共價鍵結係來自脫鹵化反應。未尚有任何一處描述感濕性材料之交聯及介於感濕性材料與矽烷化合物之間的交聯係藉著曝照輻射而誘致。就此言之，J P - A 7 - 3 1 8 5 2 5 之濕度感測器顯然異於本發明濕度感測器。

J P - B 7 - 0 1 8 8 3 2 揭示一種濕度感測器，其包括以且有四級銨基之烷氧基矽烷為主的感濕性薄膜。有機聚矽氧烷具有四級銨基，其係藉由加熱而化學鍵結。並未描述感濕性材料之交聯及感濕性材料與矽烷化合物之間的交聯係藉著曝照輻射而誘致。就此言之，

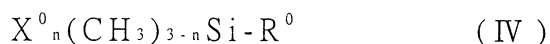
J P - B 7 - 0 1 8 8 3 2 顯然異於本發明濕度感測器。

五、發明說明 (9)

較佳具體實例描述

本發明濕度感測器係包括絕緣基板、一對配置於該基板上且界定其間之間隙的相對電極、鋪置於該間隙界定電極及基板上而經由矽（即矽烷化合物）連接且具有不飽和鍵結之化合物的底塗層、及鋪置於其上層之感濕性薄膜。

構成底塗層之含矽化合物，即矽烷化合物，較佳係具有下式（IV）。



其中 X^0 係為可水解基團， R^0 係為有機基團，而 n 係為整數 1、2 或 3。

該可水解基團 X^0 係為可直接或於水解之後，與絕緣基板及其上層之電極鍵結之活性基團。例示水解基團有乙醯氧基、烷氧基、肟及醯胺基，及高活性氨基及胺基，以烷氧基諸如甲氧基及乙氧基較有利於儲存安定性及操作簡易性。

該有機基團 R^0 係包括非反應型諸如烷基，及反應型諸如環氧基、胺基、丙烯酸基及甲基丙烯酸基。兩種類型之基團皆可與感濕性薄膜形成物理性及化學性鍵結，唯可與式（I）中之烯鍵不飽和基團交聯以形成共價鍵結之有機基團，尤其是具有不飽和雙鍵之有機基團較為有效。

例示有機基團係包括丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (10)

丙烯醯亞胺基、甲基丙烯醯亞胺基、乙烯基、烯丙基、二烯丙基甲基、烯丙氧基、二丙烯醯亞胺基、及二甲基丙烯醯亞胺基。

所有具有前述取代基之組合的式 (VI) 化合物皆有效，唯其中以乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三 (β - 甲氧基乙氧基) 矽烷、 γ - 甲基丙烯氧丙基 - 三甲氧基矽烷、 γ - 甲基丙烯氧丙基 - 甲基二甲氧基矽烷、 γ - 甲基丙烯氧丙基甲基二乙氧基矽烷、及 γ - 甲基丙烯氧丙基三乙氧基矽烷較佳。

較佳具體實例中，該底塗層係含有具有式 (IV) 之矽烷化合物，且係薄薄地形成於該絕緣基板及該電極上，理想情況係成為單分子層。形成底塗層之方法不嚴格，只要滿足前述需求。其中，建議以下方法，因其簡易而可信。

首先，製備含有式 (IV) 化合物之塗佈溶液。該塗佈溶液可為含有 0 . 1 至 1 0 重量百分比該化合物的含水、乙醇或乙酸溶液。若該化合物於室溫下係為液體，則使用此種原始液體本身。

該塗佈溶液係藉由適當之技術，諸如浸漬、刷塗及分配，施加於已預先使用醇類、丙酮、水及其類者清潔之絕緣基板及電極上。該塗層經由氫鍵、物理性吸附及化學鍵結，而可或導致緊密連接於該絕緣基板及電極上。如 B. Arkles, Chem. Tech., 7 6 5 , 1 9 7 7 年 1 2 月所述，塗佈溶液中之矽烷化合物進行水解，產生矽烷醇基團 ($\cdots \cdots$ Si - OH)，其部分縮合而形成寡聚物，此情況下，進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (1)

一步與絕緣基板及電極表面上之羥基進行脫水反應，而形成安定性化學鍵結。

為促進該鍵結之形成，藉著施加塗佈溶液及乾燥所製得之塗層係於約 40 至 180 °C 之溫度下進行熱處理，歷經約 5 至 30 分鐘之時間。之後，移除未參與其與該絕緣基板及電極之鍵結的額外化合物。適當之移除方式——視所使用之特定矽烷化合物而定——通常使用甲醇、乙醇或水洗滌。亦可使用超音波清洗或加熱。

該感濕性薄膜含有式 (I) 聚合物之交聯產物。詳細描述式 (I)。

式 (I) 中，A、B、X—及 n 係如前定義，而於下文針對式 (II) 及 (III) 進行描述。

Y₁ 至 Y₆ 各為單價基團。Y₁ 至 Y₆ 中至少一基團係為具有烯鍵不飽和反應性基團之基團。例示基團有丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、丙烯醯亞胺基、甲基丙烯醯亞胺基、乙烯基、烯丙基、二烯丙基甲基、烯丙氧基、二丙烯醯亞胺基、及二甲基丙烯醯亞胺基。

Y₁ 至 Y₆ 所表示之其他單價基團係包括烷基、烯基、及鹵原子。該烷基及烯基之實例係與 R₁ 及下文所述之式 (II) 及 (III) 之同質物相同。鹵原子之實例係包括氯、溴、及碘。Y₁ 至 Y₅ 之任兩者或多者、A 及其與氮 (N) 原子鄰接之部分可一起與該氮原子形成環。或 Y₄ 至 Y₆ 之任兩者或多者、B 及其與氮 (N) 原子鄰接之部分可一起與該氮原子形成環。所形成之環係與由 R₁ 所形成之環及式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

(II) 及 (III) 中之同質物相同，說明於下文。

式 (I) 之聚合物應具有至少一個，較佳約兩個烯鍵不飽和反應性基團。該反應性基團之數目沒有上限，唯該聚合物以含有以每份聚合物重量之雙鍵當量計算為 1×10^{-3} 毫當量／克之量的雙鍵為佳，尤其是 2×10^{-3} 至 1 毫當量／克。

Y_1 至 Y_5 所表示之單價基團可含有介於式 (I) 分子結構中之重現單元之間的鍵結，而式 (I) 中之重現單元可相同或相異。

式 (I) 聚合物以含有以每份聚合物重量之陽離子當量計算為 1 . 2 至 9 . 5 毫當量／克之量的四級銨鹽基團為佳，尤其是 1 . 5 至 9 . 5 毫當量／克。

式 (I) 聚合物中，以式 (II) 及 (III) 之聚合物為佳。式 (II) 及 (III) 與式 (I) 中，A 及 B 各為二價基團。

A 所表示之二價基團以伸烷基、伸烯基或伸芳基或其混合物為佳。此等基團可具有取代基，例如羥基、烷基諸如甲基、及胺基甲鹽基。該伸烷基以具有總數為 1 至 20 個碳原子為佳，若經取代，則以具有 1 至 5 個羥基為佳。該伸烯基以具有總數為 2 至 10 個碳原子為佳。該伸芳基以具有總數為 6 至 20 個碳原子為佳。當 A 所表示之二價基團係為此等基團之混合物時，該混合物以具有總數為 3 至 20 個碳原子為佳。

A 之代表性較佳實例係包括

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

- (C H ₂) _m - , 其中 m 係為 1 至 2 0 之整數 ,

-CH₂CH=CH-CH₂-,

-CH₂-CH(OH)-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-,

-C₆H₄-C₆H₄-, 及

-C₆H₄-CH(OH)-C₆H₄-。

B 所表示之二價基團以伸烷基、具有夾置之氧基 (- O -) 及 / 或羰基 (- C O -)、伸烯基、伸芳基、或其混合物為佳。此等基團可具有取代基, 例如羥基及烯基諸如乙烯基。該伸烷基以具有總數 1 至 2 0 個碳原子為佳, 若經取代, 則其以具有 1 至 5 個羥基為佳。若 - O - 或 - C O - 夾置於該伸烷基中, 則該夾置基團數目以 1 至 5 個為佳。該伸烯基以具有總數 2 至 1 0 個碳原子為佳。該伸芳基以具有總數 6 至 2 0 個碳原子為佳。當 B 所表示之二價基團係為此等氣體之混合物時, 該混合物以具有總數 3 至 2 0 個碳原子為佳。

B 之代表性較佳實例係包括

C H ₂) _m - , 其中 m 係為 1 至 2 0 之整數 ,

-(CH₂)₂-CH(OH)-CH₂-,

-CH₂-CH(OH)-CH₂-,

-CH₂-CH=CH-CH₂-,

-CH₂-CH(CH=CH₂)-,

-(CH₂-CH₂-O)₂-(CH₂)₂-,

-CH₂-(CO)-CH₂-, 及

-CH₂-C₆H₄-CH₂-。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 各係為烷基或烯基。 R_1 至 R_4 所示之烷基以具有1至10個碳原子為佳。其可為經取代者，唯以未經取代之基團為佳。例示較佳烷基有甲基、乙基、丙基及丁基。 R_1 至 R_4 所示之烯基以具有1至10個碳原子為佳。其可為經取代者，唯以未經取代之基團為佳。例示較佳烯基有乙烯基、烯丙基、丙烯基及丁烯基。

一對 R_1 及 R_2 、一對 R_1 及A或A之一部分、一對 R_2 及A或A之一部分、一對 R_3 及 R_4 、一對 R_3 及A或A之一部分、一對 R_4 及A或A之一部分、一對 R_2 及 R_3 、或一對 R_2 及 R_4 可一起與氮(N)原子形成環。該環以五員或六員為佳，尤其是六員含氮雜環。該環亦可為橋連環。含氮雜環之較佳實例包括吡啶、1,4-二氮雜二環〔2.2.2〕辛烷、哌啶、哌啶、及吡啶環，其可具有胺基甲醯基或其他視需要存在之取代基。

式(II)中之 R_5 及 R_6 各係為烷基或烯基。以烷基為佳，尤其是具有1至10個碳原子。可具有取代基，唯以不經取代之烷基為佳。例如， R_5 及 R_6 以甲基及乙基最佳。 R_5 及 R_6 所表示之烯基的實例係與 R_1 至 R_4 所述者相同。

式(II)及(III)中，L係為二價基團。式(II)中之L的較佳實例係包括 $-COO(CH_2)_2-$ 、 $-CONH(CH_2)_3-$ 、及 $-(CH_2)_m-$ ，其中m係為1至20之整數。式(III)中L之較佳實例包括 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_m-$ ，其中m係為1至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

2 0 之整數、 $-COO(CH_2)_2-$ 、
 $-COOCH_2CH(OH)CH_2-$ 、及
 $-CH_2-C_6H_4-$ (對位-或間位-)。

或 R_5 、 R_6 及 L 中之兩者或三者可一起與氮 (N) 原子形成吡啶或其他環。

式 (II) 及 (III) 中， R 係為氫原子或烷基，以氫原子及甲基為佳。

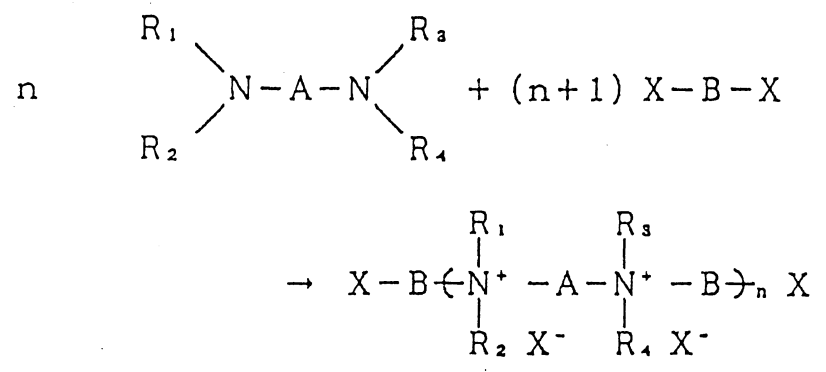
式 (II) 及 (III) 中， X^- 係為鹵離子，例如氯、溴及碘離子。該氯及溴離子較佳。可結合多個鹵離子，以提供所需性質。 X^- 所表示之離子經常相同，唯其可相異。

字母 n 係為 2 至 5， 000 之數目。

式 (I) 至 (III) 之聚合物通常具有約 500 至約 $1,000,000$ 之數量平均分子量 M_n ，以約 $1,000$ 至約 $100,000$ 為佳。低於約 $10,000$ 之 M_n 較易於操作。

式 (II) 及 (III) 之較佳聚合物係如下製備。

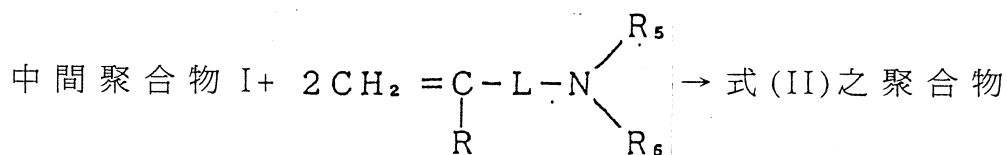
式 (II) 之聚合物係根據以下反應流程圖合成。



中間聚合物 I

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (10)



化合物 A

首先，二胺化合物係與二鹵素化合物反應，以形成具有四級銨鹽基團及鹵原子末端之中間聚合物 I。就此言之，反應物係於二鹵素化合物相對於二胺化合物之莫耳比係由 1 . 1 至 2 . 0 之條件下進行反應。為確定中間聚合物 I 係具有鹵原子末端，該二鹵素化合物可分兩個部分添加，其先添加每莫耳二胺化合物為 1 至 1 . 3 莫耳之量，之後添加其餘之量。於非水性溶劑諸如甲醇、異丙醇、甲氧基乙醇及 2 - 乙氧基乙醇中，於回流溫度或約 100℃ 之溫度下，進行反應歷經約 5 至 100 小時。

其次，中間聚合物 I 係與具有烯鍵不飽和反應性基團之化合物 A 進行反應，以將烯鍵不飽和反應性基團導入中間聚合物 I 之各個末端，得到式 (II) 之聚合物。此反應可於第一個反應之後進行。即，具有烯鍵不飽和反應性基團之化合物 A 係添加於反應溶液中，莫耳數量約等於該二鹵素化合物。反應係於約 15 至 100℃ 之溫度下於聚合抑制劑（例如間 - 二硝基苯）存在下進行約 10 至 150 小時。若此反應係於欲導入之烯鍵不飽和反應性基團中至少部分進行聚合之條件下進行，則形成之聚合物在作為感濕性薄膜時較為耐水。結果，反應較佳係於 70℃ 或較高

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

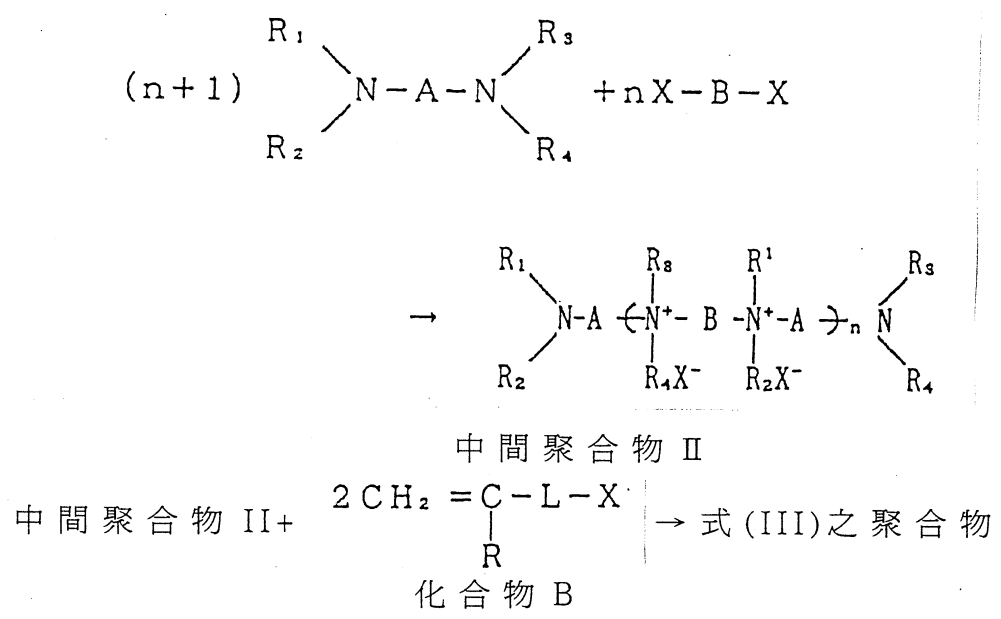
訂

線

五、發明說明 (17)

溫度下進行，尤其是 70 至 100 °C。之後，逐滴添加該反應溶液於適當之溶劑諸如丙酮及乙酸乙酯，此時反應產物析出。過濾收集沉澱物，並純化、回收該最終產物。

式 (III) 之聚合物係根據以下反應流程圖合成。



首先，二胺化合物與二鹵素化合物進行反應，以形成具有四級銨鹽基團及胺基末端之中間聚合物 II。就此言之，該反應物係於二胺化合物相對於二鹵素化合物之莫耳比係由 1.0 至 2.0 之條件下進行反應，尤其是 1.1 至 2.0。其餘部分係與用以形成中間聚合物 I 之反應相同。確定中間聚合物 II 具有胺基末端之條件係與中間聚合物 I 者相同。

其次，中間聚合物 II 係與具有烯鍵不飽和反應性基團之化合物 B 進行反應，以將烯鍵不飽和反應性基團導入中間聚合物 II 之各個末端，得到式 (III) 之聚合物。此反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

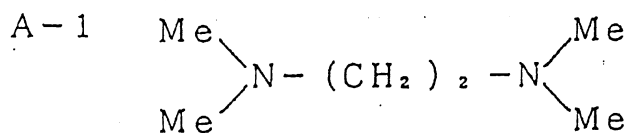
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (18)

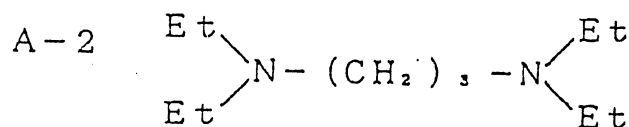
可於與式 (II) 聚合物相同之方式下進行。此情況對於欲導入之烯鍵不飽和反應性基團中至少部分進行聚合之反應條件亦然。

如前文所述，式 (II) 及 (III) 之聚合物係經由二胺與二鹵化物之間的反應製備。任何所需之二胺及二鹵化物皆可使用，其限制條件為其可根據前述流程圖進行反應。已知此等中間聚合物及最終聚合物通常係以具有約 2 至 20 之聚合度 (n) 之寡聚物及具有超過 20 之聚合度的聚合物之混合物形式得到。

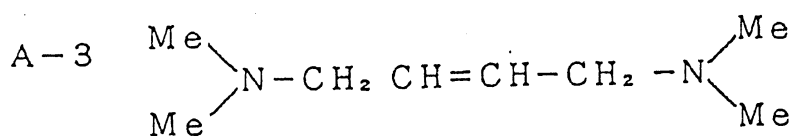
使用於此種情況之二胺化合物的較佳實例係列於下文。



N, N, N', N' - 四甲基二胺基乙烷



N, N, N', N' - 四乙基 - 1, 3 - 丙二胺



N, N, N', N' - 四甲基 - 2 - 丁烯 - 1, 4 - 二胺

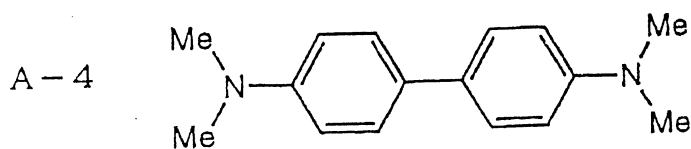
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

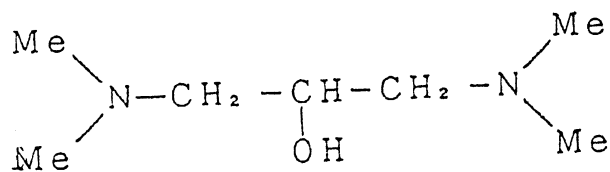
錄

五、發明說明 (19)



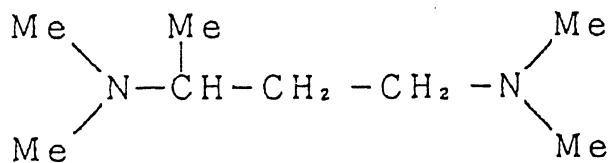
N, N, N', N' - 四甲基聯苯胺

A-5



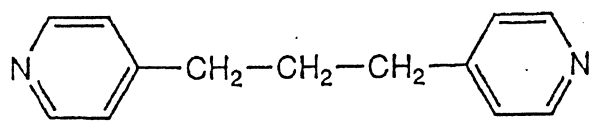
1, 3 - 雙 (二甲基胺基) - 2 - 丙醇

A-6



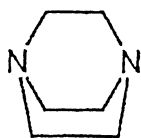
N, N, N', N' - 四甲基 - 1, 3 - 二胺基丁烷

A-7



1, 3 - 二 (4 - 吡啶基) 丙烷

A-8



1, 4 - 二氮雜二環 [2 . 2 . 2] 辛烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

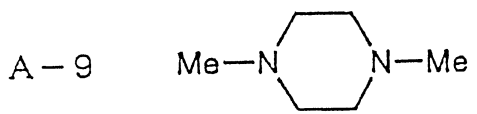
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

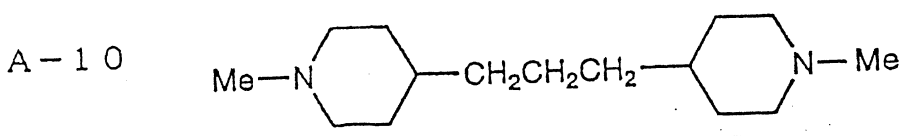
訂

錄

五、發明說明 (20)



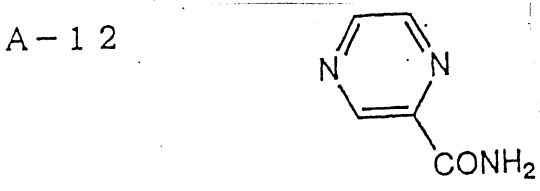
N, N' - 二 甲 基 哌 啉



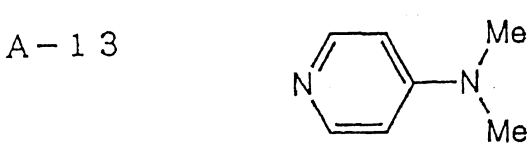
N, N' - 二 甲 基 - 1, 3 - 二 - 4 - 哌 啶 基 丙 烷



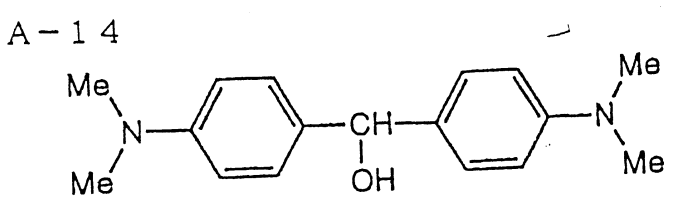
吡 啶



吡 啶 醯 胺



4 - 二 甲 基 胺 基 吡 啶

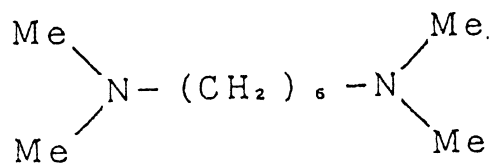


4, 4' - 雙 二 甲 基 胺 基 二 苯 基 甲 醇

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

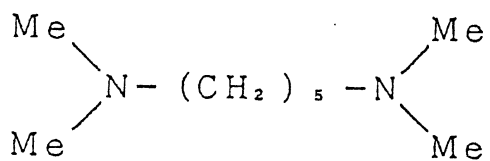
五、發明說明 (21)

A-15



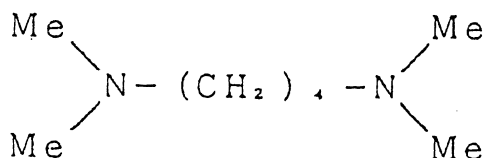
N, N, N', N' - 四甲基己烷二胺

A-16



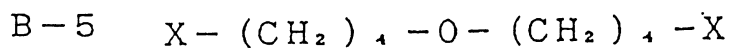
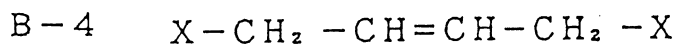
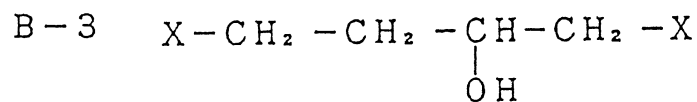
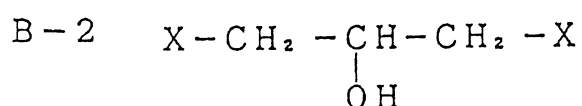
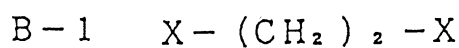
N, N, N', N' - 四甲基戊烷二胺

A-17

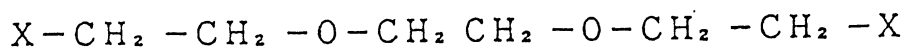


N, N, N', N' - 四甲基丁烷二胺

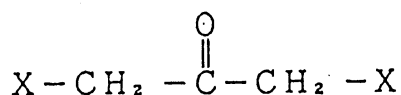
使用於本發明之二鹵素化合物的較佳實例列於下文。



B-6



B-7



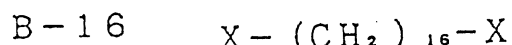
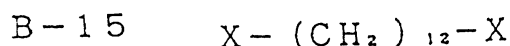
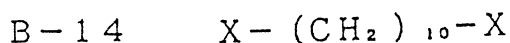
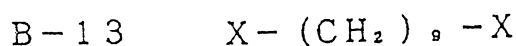
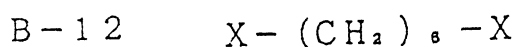
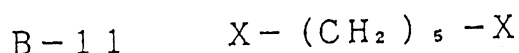
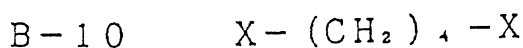
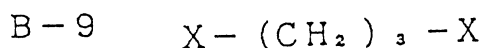
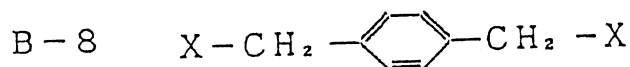
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)



此等實例中，X係如前定義，以氯及溴原子較佳。

中間聚合物 I 及 II 至式 (II) 及 (III) 之聚合物的實例係列於下文中，其係自前一段所述之二胺與二鹵素化合物的組合物所產生之聚合物。注意括弧中之數值係表示莫耳比。

(1) 自 A - 1 6 / B - 1 0 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(2) 自 A - 8 / B - 1 2 / B - 1 0 (5 0 / 4 8 / 2) 之組合物所形成之聚合物

(3) 自 A - 8 / B - 1 3 / B - 1 0 (5 0 / 4 8 / 2) 之組合物所形成之聚合物

(4) 自 A - 8 / B - 1 5 / B - 1 0 (5 0 / 4 8 / 2) 之組合物所形成之聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

(5) 自 A - 1 6 / B - 2 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(6) 自 A - 7 / B - 1 0 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(7) 自 A - 2 / B - 1 0 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(8) 自 A - 9 / B - 1 0 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(9) 自 A - 1 6 / B - 9 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(1 0) 自 A - 3 / A - 8 / B - 1 0 (2 / 4 8 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(1 1) 自 A - 1 4 / A - 1 6 / B - 1 7 (4 9 / 1 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(1 2) 自 A - 1 1 / B - 1 6 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(1 3) 自 A - 6 / B - 4 / B - 1 5 (5 0 / 4 7 / 3) 之組合物所形成之聚合物

(1 4) 自 A - 1 1 / B - 6 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(1 5) 自 A - 1 3 / B - 3 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(1 6) 自 A - 1 0 / B - 1 5 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

五、發明說明 (24)

(1 7) 自 A - 1 5 / B - 1 6 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(1 8) 自 A - 4 / B - 1 0 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(1 9) 自 A - 1 0 / B - 1 2 / B - 1 0 (5 0 / 4 8 / 2) 之組合物所形成之聚合物

(2 0) 自 A - 8 / B - 2 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(2 1) 自 A - 7 / A - 1 6 / B - 1 0 (1 5 / 3 5 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(2 2) 自 A - 8 / A - 1 6 / B - 1 0 (1 5 / 3 5 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(2 3) 自 A - 9 / A - 1 6 / B - 1 0 (1 5 / 3 5 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(2 4) 自 A - 1 0 / A - 1 6 / B - 1 0 (1 5 / 3 5 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(2 5) 自 A - 8 / B - 1 3 (5 0 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(2 6) 自 A - 8 / A - 1 0 / B - 1 3 (1 5 / 3 5 / 5 0) 之組合物所形成之聚合物

(2 7) 自 A - 8 / B - 1 3 / B - 1 0 (5 0 / 4 0 / 1 0) 之組合物所形成之聚合物

(2 8) 自 A - 8 / B - 1 3 / B - 2 (5 0 / 4 0 / 1 0) 之組合物所形成之聚合物

五、發明說明 (29)

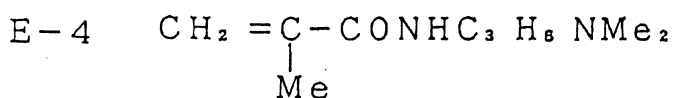
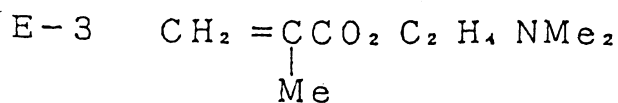
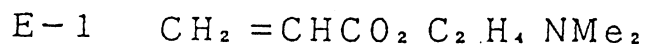
(29) 自 A - 9 / B - 13 (50 / 50) 之組合物所形成之聚合物

(30) 自 A - 8 / A - 9 / B - 13 (25 / 25 / 50) 之組合物所形成之聚合物

(31) 自 A - 9 / A - 10 / B - 13 (25 / 25 / 50) 之組合物所形成之聚合物

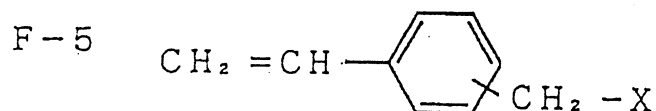
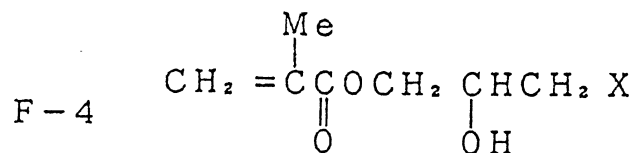
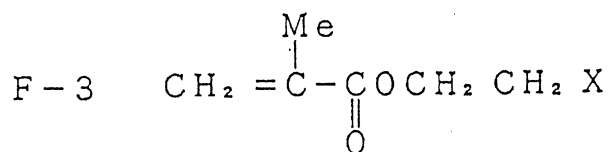
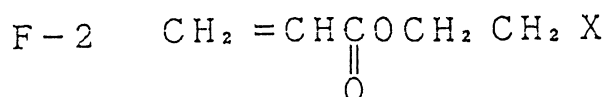
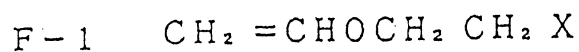
用以將烯鍵不飽和反應性基團導入中間聚合物 I 及 II 之兩端的化合物 A 及 B 不嚴格，其限制條件為其具有烯鍵不飽和反應性基團，諸如丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、丙烯醯亞胺基、甲基丙烯醯亞胺基、乙烯基、烯丙基、二烯丙基甲基、烯丙氧基、二丙烯醯亞胺基、及二甲基丙烯醯亞胺基。當先前產製之中間聚合物 I 及 II 如同聚合物 (10)、(11) 及 (13) 般地具有烯鍵不飽和反應性基團時，其可作為進行本發明所使用之 (最終) 聚合物，而不需進一步反應。

與中間聚合物 I 結合使用之化合物 A 的較佳實例係於下文中以 E - 1 至 E - 4 表示。



五、發明說明 (26)

與中間聚合物 II 結合使用之化合物 B 的較佳實例係於下文中以 F - 1 至 F - 5 表示。



E - 1 至 E - 4 及 F - 1 至 F - 5 之通式中，Me 係為甲基，且 X 係為前文定義之鹵素。

進行本發明時，式 (I) 之聚合物，以式 (II) 及 (III) 為佳，通常係單獨使用，唯可使用兩種或多種聚合物之混合物。

本發明所使用之感濕性薄膜含有式 (I) 之聚合物的交聯產物，以前述式 (II) 或 (III) 為佳。該薄膜以藉以下方法形成為佳。首先，製備含有式 (I) 之聚合物的塗佈溶液，以式 (II) 或 (III) 為佳。因為該聚合物係離子性，因此易溶於溶劑諸如水及醇類中，使用於塗佈溶液之溶劑可為可溶解該聚合物之任何一種溶劑。其中，在考慮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

溶解度、塗佈溶液之儲存安定性、及操作簡易度之下，以水、甲醇、乙醇、異丙醇、2-甲氧基乙醇及2-乙氧基乙醇為佳。此情況下，較佳係於該溶液中添加聚合起始劑，例如0.03至0.7重量百分比之二苯基甲酮化合物，使得形成塗層易於藉著後續曝露於輻射下而交聯，一般係為紫外光輻射。

該塗佈溶液係一較佳藉塗佈一施加於位在該絕緣基板一其上層形成有電極一上之底塗層上，以形成感濕性薄膜。塗佈時，可使用眾所周知之技術，諸如浸漬、刷塗、凹版塗佈、網版印刷、及旋塗技術。此等塗佈技術中任何所需者皆可選擇，視整體方法及最終產物之類型及應用而定。

依此方式形成塗層之後，於約15至100℃之溫度下乾燥約3至15分鐘。之後，該塗層或聚合物經交聯，以曝露於輻射為佳，尤其是紫外光輻射。藉曝露於紫外光輻射進行交聯之方法可藉任何眾所周知之技術進行。具有至少約50毫瓦/厘米²之強度的紫外光輻射經常係於約200至2,500毫焦耳/厘米²之劑量下照射。可使用習用光源諸如汞燈作為紫外光源。

該感濕性薄膜初交聯時以具有約0.1至20微米之厚度為佳，尤其是約0.5至10微米。超出此範圍時，較厚之膜的電阻對於濕度之反應緩慢，而較薄之膜會於低濕度區域中產生較低之輸出，而較無法抵抗氣體及水。

進行本發明時，可於感濕性薄膜上形成排水性塗層，

五、發明說明 (28)

以防止黏著於該感測器上之水滴的任何影響，以確定快速準確之濕度測量。該排水性塗層與水之間以具有至少 90° 之接觸角為佳，尤其是 90° 至 130° ，及足以使濕氣穿透之厚度，一般最厚達 5 微米，尤其是 0.01 至 1 微米。

構成排水性塗層之材料係包括疏水性聚合物，例如氟化聚合物諸如聚四氟乙烯、烯烴類聚合物諸如聚乙烯及聚丙烯，及矽酮聚合物。該排水性塗層可藉任何所需之技術形成，一般係將該材料溶解於適當之溶劑諸如飽和氟化碳中，並塗佈該溶液。

只要本發明濕度感測器包括前述底塗層及位於上層形成有電極之絕緣基板上的感濕性薄膜，則其餘結構不重要。

參照圖 1，於平面圖中說明濕度感測器裝置之一例示配置。

該濕度感測器 1 係包括一對位於絕緣基板 2 上之交叉指形電極或梳形電極 4。該對梳形電極 4 係配置於基板 2 上，彼此交錯以界定其間具有特定距離之間隙 5。該間隙一般具有約 100 至 500 微米之距離。底塗層 11 係形成於該絕緣基板 2 及梳形電極 4 上，而上層形成感濕性薄膜 3。該梳形電極 4 係提供於具有電極標纖 6 之末端，引線 7 於此處與焊料 8 連接。形成抗蝕劑薄膜 9，以防止電極材料擴散。

於周圍氛圍中偵測濕度時，電壓——以 AC 電壓為佳

五、發明說明 (29)

— 係施加於該電極 4 兩側。因為該感濕性薄膜 3 係根據濕度改變其電阻或阻抗，故輸出電壓隨之變化，而可測得濕度。所施加之電壓一般最高達約 12 伏特。

此情況所使用之絕緣基板 2 可由任何所需之材料形成，該材料係絕緣性且電極 4 及底塗層 11 完全可接受。可使用之基板有玻璃、塑料、陶瓷及塗佈有絕緣材料之金屬。

該電極 4 可由任何習用電極材料製得。例如，其係藉著網版印刷含有 Au 或 RuO₂ 及視情況使用之玻璃料之低電阻糊漿，之後於高溫下鍛燒而形成。該電極標織 6 可由任何可與焊料 8 相容之習用材料製得。例如，可依習用方式印刷 Ag-Pd 合金，於高溫下烘烤，以形成電極標織 6。使用金作為電極 4 時，較佳係另外提供抗蝕劑薄膜或玻璃，以防止 Au 於焊接過程中擴散。對於抗蝕劑薄膜 9 之厚度及結構無限制，其限制條件為可防止 Au 於焊接過程中擴散。

本發明濕度感測器不限於所例示之具體實例。任何所需之形狀或配置皆可使用。

實施例

以下出示本發明實施例，用以供作說明，而非限制。

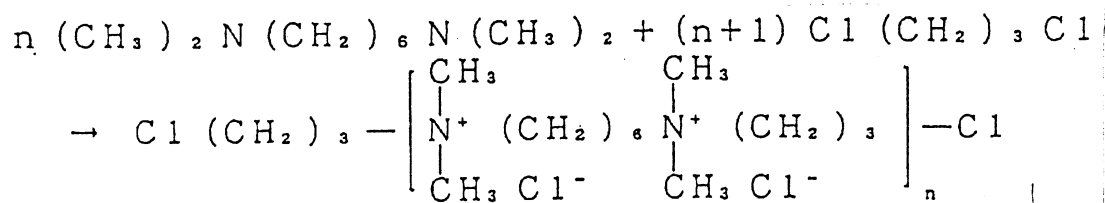
實施例 1

根據第一個反應流程圖，8.6 克 (0.05 莫耳)

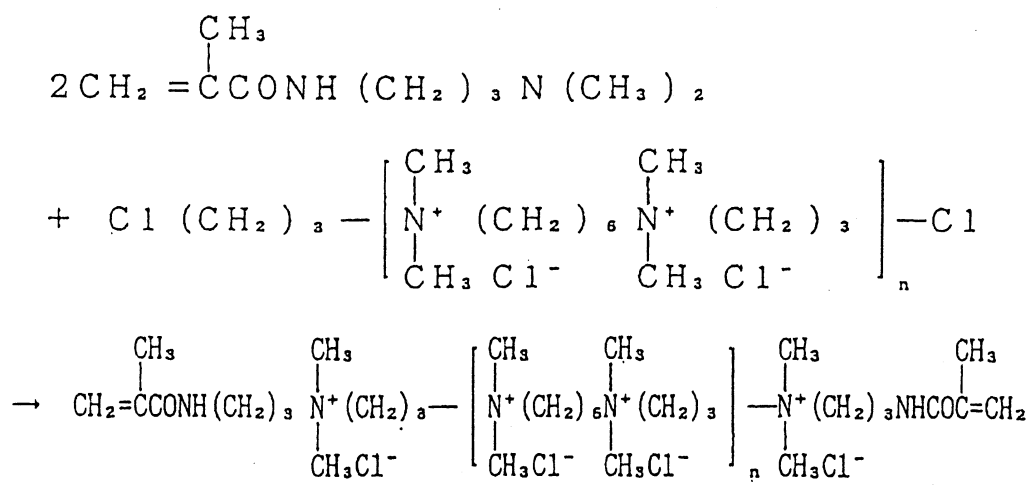
五、發明說明 (30)

N, N, N', N' - 四甲基 - 1, 6 - 二胺基己烷及 14.4 克 (0.06 莫耳) 1, 12 - 二氯十二烷係溶解於 20 克甲醇中，於回流溫度下攪拌 96 小時，進行季鹼化反應，以形成中間聚合物，如以下反應式 (1) 所示。之後添加作為聚合抑制劑之 10.2 克 (0.06 莫耳) N - (3 - 二甲基胺基丙基) - 甲基丙烯醯胺及 0.2 克間 - 二硝基苯於該反應溶液中。該溶液於 35 °C 下攪拌 100 小時，將反應性基團導入該中間聚合物之末端中，如以下反應式 (2) 所示。

反應式 (1)



反應式 (2)



反應溶液逐滴添加於大型體積之丙酮中，此時聚合物

五、發明說明 (31)

沉澱析出。過濾收集沉澱物，之後於真空中乾燥。依此方式沉澱及純化該聚合物之後，製備含有 5 重量百分比聚合物之 2 - 乙氧基甲醇溶液。於溶液中添加 0 . 0 2 重量百分比 Irgacure 184 (Ciba Specialty Chemicals 所售) 以作為聚合抑制劑，而完成塗佈溶液。注意該聚合物於交聯之前具有約 5 , 0 0 0 之 M_n 。

製造如圖 1 所示之濕度感測器。使用多孔性陶瓷基板作為絕緣基板 2。梳形電極係藉網版印刷含有 RuO_2 及玻璃料之糊漿，並於高溫下鍛燒，而形成於該基板上。該指形交叉電極於其間界定約 2 2 5 微米之間隙。

在上層形成有電極之絕緣基板上，逐滴添加 0 . 8 微升含有 1 重量百分比之乙烯基三甲氧基矽烷 (KBM1003 , Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 所製) 及 1 重量百分比乙酸之水溶液，之後風乾。塗層使用甲醇洗滌，於 1 2 0 °C 下熱處理 1 0 分鐘，形成底塗層 1 1。

該塗佈溶液藉著分配 1 . 5 微升之量，之後於室溫下乾燥 3 0 分鐘，而塗佈於位在絕緣基板 2 上之底塗層 1 1 上，形成聚合物塗層。於氮氛圍中，位於具有電極之表面上及基板後表面上的塗層係每面皆曝照紫外光輻射歷經 5 分鐘，使聚合物進行交聯。紫外光輻射之劑量係為 2 5 , 0 0 0 毫焦耳 / 厘米²。形成之感濕性薄膜 3 具有 3 微米之厚度。

評估所製得之濕度感測器的輸出，並藉耐水性試驗進行檢測。

五、發明說明 (32)

評估輸出時，使用分流濕度生成機型號 S R G - 1 (Shinei K. K. 製造)。濕度感測器收納於 J P - A 2 - 1 2 3 8 4 3 所述且顯示之電路中。該電路中所收納之濕度感測器係設置於濕度生成機中，相對溼度於此處由低階至高階分階變化，之後由高階變化至低階，兩種情況皆為 2 5 °C。濕度循環過程中，測量在所選定之相對溼度下放置 1 0 分鐘的濕度感測器的輸出電壓。所選定之相對溼度階度係為 R H 0 %、R H 1 0 %、R H 2 0 %、R H 3 0 %、R H 5 0 %、R H 7 0 %、及 R H 9 0 %。結果繪於圖 2 中。

耐水性試驗中，已進行用以如前測定輸出電壓之濕度循環的濕度感測器係浸漬於蒸餾水中歷經 1 分鐘，於空氣中乾燥，再次測量輸出電壓，與原始輸出電壓（浸水之前）比較。該濕度感測器浸漬於蒸餾水中之時間延長至 1 0 分鐘、3 0 分鐘及 6 0 分鐘，相同於此時測量輸出電壓。結果繪製於圖 3 中。

由圖 2 得證本發明濕度感測器不具有滯後性，且可測量低濕度，尤其是在相對溼度 1 0 百分比或較低之範圍內。由圖 3 得證本發明濕度感測器完分耐水。因而證明本發明之優點。

實施例 2

8 . 6 克 (0 . 0 5 莫耳) N , N , N ' , N ' - 四
甲基 - 1 , 6 - 二胺基己烷及 7 . 7 克 (0 . 0 6 莫耳)

五、發明說明 (33)

1, 3 - 二氯 - 2 - 丙醇溶解於 8 . 1 克異丙醇中，於回流溫度下攪拌 5 0 小時，進行季鹼化反應，以形成中間聚合物。之後添加 1 0 . 2 (0 . 0 6 莫耳) N - (3 - 二甲基胺基丙基) - 甲基丙烯醯胺及 0 . 2 克間 - 二硝基苯於該反應溶液中，以作為聚合抑制劑。該溶液於 4 5 °C 下攪拌 1 2 0 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。形成之聚合物沉澱析出並純化。除了使用此種聚合物作為導電性組份以外，濕度感測器係如實施例 1 般，藉著製備聚合物塗佈溶液，將其塗佈以形成感濕性薄膜而製得。注意該聚合物在交聯之前具有約 1 1 0 , 0 0 0 之 M_n 。

評估該濕度感測器之輸出，且藉著與實施例 1 相同之耐水性試驗進行檢測。圖 4 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，圖 5 顯示耐水性試驗之結果。由圖 4 及 5 明瞭本發明之優點。

實施例 3

5 . 6 克 (0 . 0 5 莫耳) 1, 4 - 二氮雜二環 [2 . 2 . 2] 辛烷及 7 . 1 克 (0 . 0 5 莫耳) 1, 5 - 二氯戊烷溶解於 6 . 4 克 2 - 乙氧基乙醇中，於回流溫度下攪拌 6 0 小時，以進行季鹼化反應。該反應溶液逐滴添加於大量體積之丙酮中，以沉澱析出該產物並純化該產物與 2 . 3 克 (0 . 0 2 莫耳) 1, 3 - 二氯丙烷溶解於 6 . 4 克 2 - 乙氧基乙醇中。反應溶液於回流溫度下攪拌 2 0 小時，再次進行季鹼化反應，以形成中間聚合物。相

五、發明說明 (34)

同地亦沉澱析出並純化。於其中添加 10.2 克 (0.06 莫耳) N - (3 - 二甲基胺基丙基) 甲基丙烯醯胺及 0.2 克間 - 二硝基苯以作為聚合抑制劑。該溶液於 45 °C 下攪拌 120 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。形成之聚合物沉澱析出並純化。除了使用此種聚合物作為導電性組份以外，濕度感測器係如實施例 1 般，藉著製備聚合物塗佈溶液，將其塗佈以形成感濕性薄膜而製得。注意該聚合物在交聯之前具有約 90,000 之 M_n 。

評估該濕度感測器之輸出，且藉著與實施例 1 相同之耐水性試驗進行檢測。圖 6 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，圖 7 顯示耐水性試驗之結果。由圖 6 及 7 明瞭本發明之優點。

實施例 4

9.9 克 (0.05 莫耳) 1,3 - 二 (4 - 吡啶基) 丙烷及 6.8 克 (0.06 莫耳) 1,3 - 二氯丙烷溶解於 8.8 克 2 - 乙氧基乙醇中，於回流溫度下攪拌 75 小時，進行季鹼化反應，以形成中間聚合物。之後添加 10.2 (0.06 莫耳) N - (3 - 二甲基胺基丙基) - 甲基丙烯醯胺及 0.2 克間 - 二硝基苯於該反應溶液中，以作為聚合抑制劑。該溶液於 45 °C 下攪拌 120 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。形成之聚合物沉澱析出並純化。除了使用此種聚合物作為導電性組份以外，濕度感測器係如實施例 1 般，藉著製備聚合物塗佈溶液，

五、發明說明 (35)

將其塗佈以形成感濕性薄膜而製得。注意該聚合物在交聯之前具有約 80,000 之 M_n 。

評估該濕度感測器之輸出，且藉著與實施例 1 相同之耐水性試驗進行檢測。圖 8 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，圖 9 顯示耐水性試驗之結果。由圖 8 及 9 明瞭本發明之優點。

實施例 5

9.3 克 (0.05 莫耳) N, N, N', N' -四乙基-1,3-二胺基丙烷及 6.8 克 (0.06 莫耳) 1,3-二氯丙烷溶解於 8.5 克 2-乙氧基乙醇中，於回流溫度下攪拌 60 小時，進行季鹼化反應，以形成中間聚合物。之後添加 10.2 (0.06 莫耳) N -(3-二甲基胺基丙基)-甲基丙烯醯胺及 0.2 克間-二硝基苯於該反應溶液中，以作為聚合抑制劑。該溶液於 45℃ 下攪拌 120 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。形成之聚合物沉澱析出並純化。除了使用此種聚合物作為導電性組份以外，濕度感測器係如實施例 1 般，藉著製備聚合物塗佈溶液，將其塗佈以形成感濕性薄膜而製得。注意該聚合物在交聯之前具有約 80,000 之 M_n 。

評估該濕度感測器之輸出，且藉著與實施例 1 相同之耐水性試驗進行檢測。圖 10 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，圖 11 顯示耐水性試驗之結果。由圖 10 及 11 明瞭本發明之優點。

五、發明說明 (36)

實施例 6

5 . 7 克 (0 . 0 5 莫耳) N , N ' - 二 甲 基 哌 啶 及
6 . 8 克 (0 . 0 6 莫耳) 1 , 3 - 二 氯 丙 烷 溶 解 於
6 . 7 克 2 - 乙 氧 基 乙 醇 中 , 於 回 流 溫 度 下 攪 拌 6 0 小 時
 , 進 行 季 鹼 化 反 應 , 以 形 成 中 間 聚 合 物 。 之 後 添 加
1 0 . 2 (0 . 0 6 莫耳) N - (3 - 二 甲 基 胺 基 丙 基)
 - 甲 基 丙 烯 醯 胺 及 0 . 2 克 間 - 二 硝 基 苯 於 該 反 應 溶 液 中
 , 以 作 為 聚 合 抑 制 劑 。 該 溶 液 於 4 5 ° C 下 攪 拌 1 2 0 小 時
 , 將 反 應 性 基 團 導 入 該 中 間 聚 合 物 末 端 。 形 成 之 聚 合 物 沉
 澱 析 出 並 純 化 。 除 了 使 用 此 種 聚 合 物 作 為 導 電 性 組 份 以 外
 , 濕 度 感 測 器 係 如 實 施 例 1 般 , 藉 著 製 備 聚 合 物 塗 佈 溶 液
 , 將 其 塗 佈 以 形 成 感 濕 性 薄 膜 而 製 得 。 注 意 該 聚 合 物 在 交
 聯 之 前 具 有 約 1 0 0 , 0 0 0 之 M_n 。

評 估 該 濕 度 感 測 器 之 輸 出 , 且 藉 著 與 實 施 例 1 相 同 之
 耐 水 性 試 驗 進 行 檢 測 。 圖 1 2 顯 示 輸 出 電 壓 相 對 於 相 對 溼
 度 之 圖 , 圖 1 3 顯 示 耐 水 性 試 驗 之 結 果 。 由 圖 1 2 及 1 3
 明 瞭 本 發 明 之 優 點 。

實施例 7

8 . 6 克 (0 . 0 5 莫耳) N , N , N ' , N ' - 四
 甲 基 - 1 , 6 - 二 胺 基 己 烷 及 1 0 . 5 克 (0 . 0 6 莫耳
) α , α' - 二 氯 - 對 - 二 甲 苯 溶 解 於 9 . 6 克 2 - 乙 氧
 基 乙 醇 中 , 於 回 流 溫 度 下 攪 拌 7 0 小 時 , 進 行 季 鹼 化 反 應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

，以形成中間聚合物。之後添加 10 . 2 (0 . 06 莫耳) N - (3 - 二甲基胺基丙基) - 甲基丙烯酸醯胺及 0 . 2 克間 - 二硝基苯於該反應溶液中，以作為聚合抑制劑。該溶液於 45 °C 下攪拌 120 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。形成之聚合物沉澱析出並純化。除了使用此種聚合物作為導電性組份以外，濕度感測器係如實施例 1 般，藉著製備聚合物塗佈溶液，將其塗佈以形成感濕性薄膜而製得。注意該聚合物在交聯之前具有約 80,000 之 M_n 。

評估該濕度感測器之輸出，且藉著與實施例 1 相同之耐水性試驗進行檢測。圖 14 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，圖 15 顯示耐水性試驗之結果。由圖 14 及 15 明瞭本發明之優點。

實施例 8

0 . 36 克 (0 . 0025 莫耳) N , N , N' , N' - 四甲基 - 2 - 丁烷 - 1 , 4 - 二胺基丁烷、5 . 3 克 (0 . 048 莫耳) 1 , 4 - 二氮雜二環 [2 . 2 . 2] 辛烷、及 5 . 7 克 (0 . 05 莫耳) 1 , 3 - 二氯丙烷溶解於 7 . 4 克乙醇中，於回流溫度下攪拌 70 小時，進行季鹼化反應。形成之聚合物經沉澱析出及純化。除了使用此種聚合物作為導電性組份以外，濕度感測器係如實施例 1 般，藉著製備聚合物塗佈溶液，將其塗佈以形成感濕性薄膜而製得。注意該聚合物在交聯之前具有約

五、發明說明 (38)

80,000 之 M_n 。

評估該濕度感測器之輸出，且藉著與實施例 1 相同之耐水性試驗進行檢測。圖 16 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，圖 17 顯示耐水性試驗之結果。由圖 16 及 17 明瞭本發明之優點。

實施例 9

8.6 克 (0.05 莫耳) N, N, N', N' -四甲基-1,6-二胺基己烷及 12.1 克 (0.06 莫耳) 1,3-二溴丙烷溶解於 10.9 克甲醇中，於回流溫度下攪拌 10 小時，進行季鹼化反應，以形成中間聚合物。之後添加 9.36 (0.06 莫耳) N -(3-二甲基胺基丙基)-丙烯醯胺及 0.4 克間-二硝基苯於該反應溶液中，以作為聚合抑制劑。該溶液於 35℃ 下攪拌 100 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。形成之聚合物沉澱析出並純化。除了使用此種聚合物作為導電性組份以外，濕度感測器係如實施例 1 般，藉著製備聚合物塗佈溶液，將其塗佈以形成感濕性薄膜而製得。注意該聚合物在交聯之前具有約 150,000 之 M_n 。

評估該濕度感測器之輸出，且藉著與實施例 1 相同之耐水性試驗進行檢測。圖 18 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，圖 19 顯示耐水性試驗之結果。圖 18 證明此種感測器可於相對寬幅範圍中測量濕度，唯無法於由相對溼度 0 百分比至 10 百分比之範圍內進行測量，因為該二溴

五、發明說明 (39)

化合物係作為二鹵素化合物。圖 1 9 證明該感測器具有改良之耐水性。

實施例 1 0

5 . 6 克 (0 . 0 5 莫耳) 1 , 4 - 二氮雜二環 [2 . 2 . 2] 辛烷及 1 3 . 1 克 (0 . 0 6 莫耳) 1 , 3 - 二溴 - 2 - 丙醇溶解於 9 . 4 克 2 - 乙氧基乙醇中, 於回流溫度下攪拌 3 0 小時, 進行季鹼化反應, 以形成中間聚合物。之後添加 1 0 . 2 (0 . 0 6 莫耳) N - (3 - 二甲基胺基丙基) - 甲基丙烯醯胺及 0 . 4 克間 - 二硝基苯於該反應溶液中, 以作為聚合抑制劑。該溶液於 3 5 °C 下攪拌 1 0 0 小時, 將反應性基團導入該中間聚合物末端。形成之聚合物沉澱析出並純化。除了使用此種聚合物作為導電性組份以外, 濕度感測器係如實施例 1 般, 藉著製備聚合物塗佈溶液, 將其塗佈以形成感濕性薄膜而製得。注意該聚合物在交聯之前具有約 1 3 0 , 0 0 0 之 M_n 。

評估該濕度感測器之輸出, 且藉著與實施例 1 相同之耐水性試驗進行檢測。圖 2 0 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖, 圖 2 1 顯示耐水性試驗之結果。由圖 2 0 及 2 1 顯示結果與實施例 9 相同。

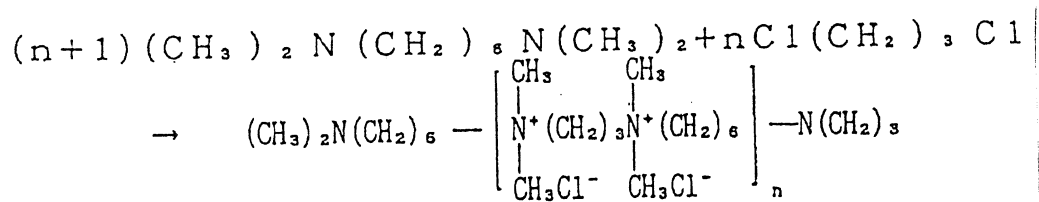
實施例 1 1

根據第二個反應流程圖, 1 0 . 3 克 (0 . 0 6 莫耳) N , N , N' , N' - 四甲基 - 1 , 6 - 二胺基己烷及

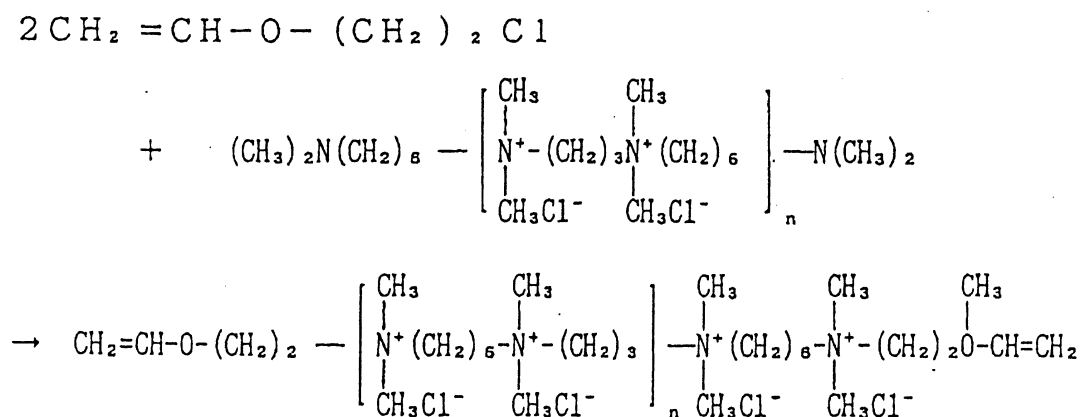
五、發明說明 (40)

5 . 7 克 (0 . 0 5 莫耳) 1 , 3 - 二 氯 丙 烷 溶 解 於
8 . 0 克 甲 醇 中 , 於 回 流 溫 度 下 攪 拌 2 5 小 時 , 進 行 季 鹼
化 反 應 , 以 形 成 中 間 聚 合 物 , 如 以 下 反 應 式 (3) 所 示 。
之 後 添 加 6 . 4 克 (0 . 0 6 莫耳) 2 - 氯 乙 基 乙 烯 基 醚
及 0 . 2 克 間 - 二 硝 基 苯 於 該 反 應 溶 液 中 , 以 作 為 聚 合 抑
制 劑 。 溶 液 於 3 5 ° C 下 攪 拌 1 0 0 小 時 , 將 反 應 性 基 團 導
入 該 中 間 聚 合 物 之 末 端 , 如 以 下 反 應 式 (4) 所 示 。 注 意
該 聚 合 物 在 交 聯 之 前 具 有 約 1 1 0 , 0 0 0 之 M_n 。

反 應 式 (3)



反 應 式 (4)



如 實 施 例 1 般 地 製 造 濕 度 感 測 器 , 同 法 評 估 輸 出 及 耐
水 性 。 結 果 與 實 施 例 1 相 同 。

五、發明說明 (4)

實施例 1 2

0 . 8 2 克 (0 . 0 0 2 5 莫耳) N , N , N ' ,
N ' - 四 烯 丙 基 - 1 , 4 - 二 胺 基 丁 烷 、 5 . 3 克 (0 . 0 4 8 莫耳) 1 , 4 - 二 氮 雜 二 環 [2 . 2 . 2] 辛
烷 、 及 5 . 7 克 (0 . 0 5 莫耳) 1 , 3 - 二 氯 丙 烷 溶 解
於 7 . 4 克 乙 醇 中 , 於 回 流 溫 度 下 攪 拌 7 0 小 時 , 進 行 季
鹼 化 反 應 。 形 成 之 聚 合 物 經 沉 澱 析 出 及 純 化 。 除 了 使 用 此
種 聚 合 物 作 為 導 電 性 組 份 以 外 , 濕 度 感 測 器 係 如 實 施 例 1
般 , 藉 著 製 備 聚 合 物 塗 佈 溶 液 , 將 其 塗 佈 以 形 成 感 濕 性 薄
膜 而 製 得 。 注 意 該 聚 合 物 在 交 聯 之 前 具 有 約
1 1 0 , 0 0 0 之 M_n 。

評 估 該 濕 度 感 測 器 之 輸 出 , 且 藉 著 與 實 施 例 1 相 同 之
耐 水 性 試 驗 進 行 檢 測 。 圖 2 2 顯 示 輸 出 電 壓 相 對 於 相 對 溼
度 之 圖 , 圖 2 3 顯 示 耐 水 性 試 驗 之 結 果 。 由 圖 2 2 及 2 3
明 瞭 本 發 明 之 優 點 。

實施例 1 3

如 同 實 施 例 1 般 地 製 造 濕 度 感 測 器 , 不 同 處 係 將 反 應
性 基 團 導 入 該 中 間 聚 合 物 末 端 , 該 反 應 溶 液 係 於 回 流 溫 度
下 攪 拌 2 0 小 時 , 而 非 於 3 5 °C 下 攪 拌 1 0 0 小 時 。 注 意
該 聚 合 物 於 交 聯 之 前 的 M_n 約 1 3 0 , 0 0 0 。

如 同 實 施 例 1 般 地 評 估 該 濕 度 感 測 器 之 輸 出 且 以 耐 水
性 試 驗 檢 測 。 輸 出 電 壓 相 對 於 相 對 溼 度 之 關 係 係 與 實 施 例
1 相 同 。 圖 2 4 顯 示 耐 水 性 試 驗 之 結 果 。 此 實 施 例 之 感 測

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (42)

器的耐水性優於實施例 1，因為反應性基團係於較實施例 1 高之溫度下導入該中間聚合物中，以使部分反應性基團進行聚合。

實施例 1 4

如同實施例 2 般地製造濕度感測器，不同處係將反應性基團導入該中間聚合物末端，該反應溶液係於 80℃ 下攪拌 25 小時，而非於 45℃ 下攪拌 120 小時。注意該聚合物於交聯之前的 M_n 約 90,000。

如同實施例 1 般地評估該濕度感測器之輸出且以耐水性試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係係與實施例 2 相同。圖 25 顯示耐水性試驗之結果。此實施例之感測器的耐水性優於實施例 2，因為反應性基團係於較實施例 2 高之溫度下導入該中間聚合物中，以使部分反應性基團進行聚合。

實施例 1 5

如同實施例 3 般地製造濕度感測器，不同處係將反應性基團導入該中間聚合物末端，該反應溶液係於 80℃ 下攪拌 20 小時，而非於 45℃ 下攪拌 120 小時。注意該聚合物於交聯之前的 M_n 約 80,000。

如同實施例 1 般地評估該濕度感測器之輸出且以耐水性試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係係與實施例 3 相同。圖 26 顯示耐水性試驗之結果。此實施例之感測

五、發明說明 (43)

器的耐水性優於實施例 3，因為反應性基團係於較實施例 3 高之溫度下導入該中間聚合物中，以使部分反應性基團進行聚合。

實施例 1 6

如同實施例 5 般地製造濕度感測器，不同處係將反應性基團導入該中間聚合物末端，該反應溶液係於 80℃ 下攪拌 20 小時，而非於 45℃ 下攪拌 120 小時。注意該聚合物於交聯之前的 M_n 約 80,000。

如同實施例 1 般地評估該濕度感測器之輸出且以耐水性試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係係與實施例 5 相同。圖 27 顯示耐水性試驗之結果。此實施例之感測器的耐水性優於實施例 5，因為反應性基團係於較實施例 5 高之溫度下導入該中間聚合物中，以使部分反應性基團進行聚合。

實施例 1 7

如同實施例 6 般地製造濕度感測器，不同處係將反應性基團導入該中間聚合物末端，該反應溶液係於 80℃ 下攪拌 20 小時，而非於 45℃ 下攪拌 120 小時。注意該聚合物於交聯之前的 M_n 約 80,000。

如同實施例 1 般地評估該濕度感測器之輸出且以耐水性試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係係與實施例 6 相同。圖 28 顯示耐水性試驗之結果。此實施例之感測

五、發明說明 (44)

器的耐水性優於實施例 6，因為反應性基團係於較實施例 6 高之溫度下導入該中間聚合物中，以使部分反應性基團進行聚合。

實施例 1 8

如同實施例 7 般地製造濕度感測器，不同處係將反應性基團導入該中間聚合物末端，該反應溶液係於 80℃ 下攪拌 20 小時，而非於 45℃ 下攪拌 120 小時。注意該聚合物於交聯之前的 M_n 約 100,000。

如同實施例 1 般地評估該濕度感測器之輸出且以耐水性試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係係與實施例 7 相同。圖 29 顯示耐水性試驗之結果。此實施例之感測器的耐水性優於實施例 7，因為反應性基團係於較實施例 7 高之溫度下導入該中間聚合物中，以使部分反應性基團進行聚合。

實施例 1 9

如同實施例 8 般地製造濕度感測器，不同處係將反應性基團導入該中間聚合物末端，該反應溶液係於 80℃ 下攪拌 20 小時，而非於 35℃ 下攪拌 100 小時。注意該聚合物於交聯之前的 M_n 約 80,000。

如同實施例 1 般地評估該濕度感測器之輸出且以耐水性試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係係與實施例 8 相同。圖 30 顯示耐水性試驗之結果。此實施例之感測

五、發明說明 (45)

器的耐水性優於實施例 8，因為反應性基團係於較實施例 8 高之溫度下導入該中間聚合物中，以使部分反應性基團進行聚合。

實施例 2 0

如同實施例 1 0 般地製造濕度感測器，不同處係將反應性基團導入該中間聚合物末端，該反應溶液係於回流溫度下攪拌 2 0 小時，而非於 3 5 °C 下攪拌 1 0 0 小時。注意該聚合物於交聯之前的 M_n 約 1 5 0 , 0 0 0 。

如同實施例 1 般地評估該濕度感測器之輸出且以耐水性試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係係與實施例 1 0 相同。圖 3 1 顯示耐水性試驗之結果。此實施例之感測器的耐水性優於實施例 1 0，因為反應性基團係於較實施例 1 0 高之溫度下導入該中間聚合物中，以使部分反應性基團進行聚合。

實施例 2 1

如同實施例 1 1 般地製造濕度感測器，不同處係將反應性基團導入該中間聚合物末端，該反應溶液係於 8 0 °C 下攪拌 2 0 小時，而非於 3 5 °C 下攪拌 1 0 0 小時。注意該聚合物於交聯之前的 M_n 約 1 5 0 , 0 0 0 。

如同實施例 1 般地評估該濕度感測器之輸出且以耐水性試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係係與實施例 1 1 相同。圖 3 2 顯示耐水性試驗之結果。此實施例之感

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (46)

測器的耐水性優於實施例 1 1，因為反應性基團係於較實施例 1 1 高之溫度下導入該中間聚合物中，以使部分反應性基團進行聚合。

實施例 2 2

於 1 0 . 0 克甲醇中，溶解 4 . 2 5 克 (0 . 0 2 0 莫耳) 1 , 3 - 二 (4 - 吡啶基) 丙烷、8 . 1 3 克 (0 . 0 4 7 莫耳) N , N , N ' , N ' - 四甲基 - 1 , 6 - 二胺基己烷、及 7 . 6 2 克 (0 . 0 6 7 莫耳) 1 , 3 - 二氯丙烷。溶液於回流溫度下攪拌 2 5 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 3 . 8 1 克 (0 . 0 3 4 莫耳) 1 , 3 - 二氯丙烷及 2 0 . 0 克甲醇。該溶液再於回流溫度下攪拌 2 5 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，於其中添加 3 0 克 2 - 丙醇。將反應溶液逐滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥。

之後將 1 5 . 0 克中間聚合物、1 5 . 0 克 N - (3 - 二甲基胺基丙基) 甲基丙烯醯胺及 0 . 2 克間 - 二硝基苯溶解於 3 0 . 0 克甲醇中，以作為聚合抑制劑。該溶液於回流溫度下攪拌 2 0 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 3 0 克 2 - 丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (47)

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 130,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 33 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而圖 34 顯示耐水性試驗之結果。由圖 33 及 34 證明本發明之優點。

實施例 23

於 10.0 克甲醇中，溶解 2.52 克 (0.022 莫耳) 1,4-二氮雜二環 [2.2.2] 辛烷、9.03 克 (0.052 莫耳) N, N, N', N' - 四甲基 - 1,6-二胺基己烷、及 8.46 克 (0.075 莫耳) 1,3-二氯丙烷。溶液於回流溫度下攪拌 25 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 4.23 克 (0.037 莫耳) 1,3-二氯丙烷及 20.0 克甲醇。該溶液再於回流溫度下攪拌 25 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，於其中添加 30 克 2-丙醇。將反應溶液逐滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥。

之後將 15.0 克中間聚合物、15.0 克 N - (3-二甲基胺基丙基) 甲基丙烯醯胺及 0.2 克間-二硝基

五、發明說明 (48)

苯溶解於 30.0 克甲醇中，以作為聚合抑制劑。該溶液於回流溫度下攪拌 20 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 30 克 2-丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 110,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 35 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而圖 36 顯示耐水性試驗之結果。由圖 35 及 36 證明本發明之優點。

實施例 24

於 10.0 克甲醇中，溶解 2.51 克 (0.022 莫耳) N, N'-二甲基哌啶、9.01 克 (0.052 莫耳) N, N, N', N'-四甲基-1, 6-二胺基己烷、及 8.44 克 (0.075 莫耳) 1, 3-二氯丙烷。溶液於回流溫度下攪拌 25 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 4.22 克 (0.037 莫耳) 1, 3-二氯丙烷及 20.0 克甲醇。該溶液再於回流溫度下攪拌 25 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，於其中添加 30 克 2-丙醇。將反應溶液逐

五、發明說明 (49)

滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥。

之後將 15.0 克中間聚合物、15.0 克 N - (3 - 二甲基胺基丙基) 甲基丙烯醯胺及 0.2 克間 - 二硝基苯溶解於 30.0 克甲醇中，以作為聚合抑制劑。該溶液於回流溫度下攪拌 20 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 30 克 2 - 丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 120,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 37 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而圖 38 顯示耐水性試驗之結果。由圖 37 及 38 證明本發明之優點。

實施例 25

於 10.0 克甲醇中，溶解 4.69 克 (0.020 莫耳) N, N' - 二甲基 - 1, 3 - 二吡啶丙烷、7.90 克 (0.049 莫耳) N, N, N', N' - 四甲基 - 1, 6 - 二胺基己烷、及 7.41 克 (0.066 莫耳) 1, 3 - 二氯丙烷。溶液於回流溫度下攪拌 25 小

五、發明說明 (50)

時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 3 . 7 1 克 (0 . 0 3 3 莫耳) 1 , 3 - 二氯丙烷及 2 0 . 0 克甲醇。該溶液再於回流溫度下攪拌 2 5 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，於其中添加 3 0 克 2 - 丙醇。將反應溶液逐滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥。

之後將 1 5 . 0 克中間聚合物、1 5 . 0 克 N - (3 - 二甲基胺基丙基) 甲基丙烯醯胺及 0 . 2 克間 - 二硝基苯溶解於 3 0 . 0 克甲醇中，以作為聚合抑制劑。該溶液於回流溫度下攪拌 2 0 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 3 0 克 2 - 丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 9 0 , 0 0 0 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 3 9 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而圖 4 0 顯示耐水性試驗之結果。由圖 3 9 及 4 0 證明本發明之優點。

實施例 2 6

五、發明說明 (51)

於 10 . 0 克甲醇中，溶解 9 . 29 克 (0 . 083 莫耳) 1, 4 - 二氮雜二環 [2 . 2 . 2] 辛烷及 10 . 71 克 (0 . 069 莫耳) 1, 6 - 二氯己烷。溶液於回流溫度下攪拌 15 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 4 . 65 克 (0 . 041 莫耳) 1, 4 - 二氮雜二環 [2 . 2 . 2] 辛烷及 20 . 0 克甲醇。該溶液再於回流溫度下攪拌 15 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，於其中添加 30 克 2 - 丙醇。將反應溶液逐滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥 (產量 15 . 5 克)。

之後將 15 . 0 克中間聚合物及 15 . 0 克乙烯基苄基氯 (間位 - 及對位 - 形式之混合物) 溶解於 30 . 0 克甲醇中。該溶液於 25 °C 下攪拌 24 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 30 克 2 - 丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥 (產量 20 . 3 克)。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 50,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 4 1 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而

五、發明說明 (52)

圖 4 2 顯示耐水性試驗之結果。由圖 4 1 及 4 2 證明本發明之優點。

實施例 2 7

於 10.0 克甲醇中，溶解 3.68 克 (0.033 莫耳) 1, 4 - 二氮雜二環 [2.2.2] 辛烷、7.83 克 (0.033 莫耳) 4, 4' - 三亞甲基雙 (1 - 甲基哌啶) 及 8.49 克 (0.055 莫耳) 1, 6 - 二氯己烷。溶液於回流溫度下攪拌 15 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 3.68 克 (0.033 莫耳) 1, 4 - 二氮雜二環 [2.2.2] 辛烷及 20.0 克甲醇。該反應溶液再於回流溫度下攪拌 15 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，於其中添加 30 克 2 - 丙醇。將反應溶液逐滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥 (產量 16.2 克)。

之後將 15.0 克中間聚合物及 15.0 克乙烯基苄基氯 (間位 - 及對位 - 形式之混合物) 溶解於 30.0 克甲醇中。該溶液於 25 °C 下攪拌 24 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 30 克 2 - 丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥 (產量 19.2 克)。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施

五、發明說明 (53)

例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 60,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 4 3 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而圖 4 4 顯示耐水性試驗之結果。由圖 4 3 及 4 4 證明本發明之優點。

實施例 2 8

於 10.0 克甲醇中，溶解 9.46 克 (0.084 莫耳) 1,4-二氮雜二環〔2.2.2〕辛烷、8.72 克 (0.056 莫耳) 1,6-二氯己烷及 1.81 克 (0.014 莫耳) 1,3-二氯-2-丙醇。溶液於回流溫度下攪拌 15 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 4.73 克 (0.042 莫耳) 1,4-二氮雜二環〔2.2.2〕辛烷及 20.0 克甲醇。該反應溶液再於回流溫度下攪拌 15 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，於其中添加 30 克 2-丙醇。將反應溶液逐滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥 (產量 15.2 克)。

之後將 15.0 克中間聚合物及 15.0 克乙烯基苄基氯 (間位-及對位-形式之混合物) 溶解於 30.0 克甲醇中。該溶液於 25℃ 下攪拌 24 小時，將反應性基團

五、發明說明 (54)

導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 30 克 2 - 丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥（產量 18.2 克）。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 40,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 4 5 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而圖 4 6 顯示耐水性試驗之結果。由圖 4 5 及 4 6 證明本發明之優點。

實施例 2 9

於 10.0 克甲醇中，溶解 7.52 克（0.067 莫耳）1,4-二氮雜二環〔2.2.2〕辛烷及 12.48 克（0.080 莫耳）1,6-二氯己烷。溶液於回流溫度下攪拌 15 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 6.24 克（0.040 莫耳）1,6-二氯己烷及 20.0 克甲醇。該反應溶液再於回流溫度下攪拌 15 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，於其中添加 30 克 2 - 丙醇。將反應溶液逐滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥（產量

五、發明說明 (55)

17.5 克)。

之後將 15.0 克中間聚合物及 15.0 克乙烯基苄基氯 (間位 - 及對位 - 形式之混合物) 溶解於 30.0 克甲醇中。該溶液於 25℃ 下攪拌 24 小時, 將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時, 添加 30 克 2-丙醇於該反應溶液中, 其逐滴添加於大量體積之丙酮中, 使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物, 於真空中乾燥 (產量 18.4 克)。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外, 如同實施例 1 般, 藉著製備該聚合物之塗佈溶液, 將其塗佈形成感濕性薄膜, 而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 50,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出, 藉耐水性試驗檢測。圖 47 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖, 而圖 48 顯示耐水性試驗之結果。由圖 47 及 48 證明本發明之優點。

實施例 30

如實施例 29 般合成、分離及純化之中間聚合物 15.0 克、及 15.0 克 N-(3-二甲基胺基丙基) 丙烯醯胺溶解於 30.0 克甲醇中。該溶液於 25℃ 下攪拌 24 小時, 將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時, 添加 30 克 2-丙醇於該反應溶液中, 其逐滴添加於大量體積之丙酮中, 使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾

五、發明說明 (56)

器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥（產量 16.2 克）。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 50,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係與實施例 29 相同。圖 49 顯示耐水性試驗之結果。由此等結果證明本發明之優點。

實施例 31

於 10.0 克甲醇中，溶解 9.46 克（0.084 莫耳）1,4-二氮雜二環〔2.2.2〕辛烷、8.72 克（0.056 莫耳）1,6-二氯己烷及 1.81 克（0.014 莫耳）1,3-二氯-2-丙醇。溶液於回流溫度下攪拌 15 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 5.42 克（0.042 莫耳）1,3-二氯-2-丙醇及 20.0 克甲醇。該反應溶液再於回流溫度下攪拌 15 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，逐滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥（產量 18.1 克）。

之後將 15.0 克中間聚合物及 15.0 克 N-（3-二甲基胺基丙基）甲基丙烯醯胺溶解於 30.0 克甲醇

五、發明說明 (57)

中。該溶液於 25 °C 下攪拌 24 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 30 克 2-丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥（產量 15.4 克）。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 40,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 50 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而圖 51 顯示耐水性試驗之結果。由圖 50 及 51 證明本發明之優點。

實施例 32

於 10.0 克甲醇中，溶解 9.38 克（0.082 莫耳）N, N'-二甲基哌啶及 10.62 克（0.068 莫耳）1,6-二氯己烷。溶液於回流溫度下攪拌 15 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 4.69 克（0.041 莫耳）N, N'-二甲基哌啶及 20.0 克甲醇。該反應溶液再於回流溫度下攪拌 15 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，逐滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥（產量

五、發明說明 (58)

1 5 . 1 克) 。

之後將 1 5 . 0 克中間聚合物及 1 5 . 0 克乙烯基苄基氯 (間位 - 及對位 - 形式之混合物) 溶解於 3 0 . 0 克甲醇中。該溶液於 2 5 °C 下攪拌 2 4 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 3 0 克 2 - 丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥 (產量 1 9 . 2 克) 。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 5 0 , 0 0 0 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 5 2 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而圖 5 3 顯示耐水性試驗之結果。由圖 5 2 及 5 3 證明本發明之優點。

實施例 3 3

於 1 0 . 0 克甲醇中，溶解 4 . 6 3 克 (0 . 0 4 1 莫耳) 1 , 4 - 二氮雜二環 [2 . 2 . 2] 辛烷、4 . 7 1 克 (0 . 0 4 1 莫耳) N, N' - 二甲基哌啶及 1 0 . 6 6 克 (0 . 0 6 9 莫耳) 1 , 6 - 二氯己烷。溶液於回流溫度下攪拌 1 5 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 4 . 6 3 克 (

五、發明說明 (59)

0 . 0 4 1 莫耳) 1 , 4 - 二氮雜 [2 . 2 . 2] 辛烷及 2 0 . 0 克甲醇。該反應溶液再於回流溫度下攪拌 1 5 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，逐滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥 (產量 1 7 . 2 克) 。

之後將 1 5 . 0 克中間聚合物及 1 5 . 0 克乙烯基苄基氯 (間位 - 與對位 - 之混合物) 溶解於 3 0 . 0 克甲醇中。該溶液於 2 5 °C 下攪拌 2 4 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 3 0 克 2 - 丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥 (產量 2 0 . 2 克) 。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 7 0 , 0 0 0 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 5 4 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而圖 5 5 顯示耐水性試驗之結果。由圖 5 4 及 5 5 證明本發明之優點。

實施例 3 4

於 1 0 . 0 克甲醇中，溶解 8 . 4 8 克 (0 . 0 7 4 莫耳) N , N ' - 二甲基哌啶及 1 3 . 8 2 克 (

五、發明說明 (60)

0 . 0 8 9 莫耳) 1 , 6 - 二氯己烷。溶液於回流溫度下攪拌 1 5 小時, 進行季鹼化反應。反應終止時, 將反應溶液冷卻, 於其中添加 6 . 9 1 克 (0 . 0 4 5 莫耳) 1 , 6 - 二氯己烷及 2 0 . 0 克甲醇。該反應溶液再於回流溫度下攪拌 1 5 小時。反應終止時, 冷卻該反應溶液, 逐滴添加於大量體積之丙酮中, 以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物, 於真空中乾燥 (產量 1 7 . 1 克) 。

之後將 1 5 . 0 克中間聚合物及 1 5 . 0 克 N - (3 - 二甲基胺基丙基) 甲基丙烯醯胺溶解於 3 0 . 0 克甲醇中。該溶液於 2 5 °C 下攪拌 2 4 小時, 將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時, 添加 3 0 克 2 - 丙醇於該反應溶液中, 其逐滴添加於大量體積之丙酮中, 使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物, 於真空中乾燥 (產量 1 7 . 4 克) 。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外, 如同實施例 1 般, 藉著製備該聚合物之塗佈溶液, 將其塗佈形成感濕性薄膜, 而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 7 0 , 0 0 0 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出, 藉耐水性試驗檢測。圖 5 6 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖, 而圖 5 7 顯示耐水性試驗之結果。由圖 5 6 及 5 7 證明本發明之優點。

五、發明說明 (61)

實施例 3 5

如實施例 3 4 般合成、分離及純化之中間聚合物
15.0 克、及 15.0 克 N - (3 - 二甲基胺基丙基)
丙烯鹽胺溶解於 30.0 克甲醇中。該溶液於 25℃ 下攪
拌 24 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應
結束時，添加 30 克 2 - 丙醇於該反應溶液中，其逐滴添
加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾
器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥 (產量 15.1 克) 。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施
例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感
濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前
具有約 70,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性
試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係與實施例 3 4
相同。圖 5 8 顯示耐水性試驗之結果。由此等結果證明本
發明之優點。

實施例 3 6

於 10.0 克甲醇中，溶解 3.75 克 (0.033
莫耳) 1,4 - 二氮雜二環 [2.2.2] 辛烷、
3.82 克 (0.033 莫耳) N, N' - 二甲基哌吡及
12.44 克 (0.080 莫耳) 1,6 - 二氯己烷。溶
液於回流溫度下攪拌 15 小時，進行季鹼化反應。反應終
止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 6.22 克 (

五、發明說明 (62)

0 . 0 4 0 莫耳) 1 , 6 - 二氯己烷及 2 0 . 0 克甲醇。該反應溶液再於回流溫度下攪拌 1 5 小時。反應終止時, 冷卻該反應溶液, 逐滴添加於大量體積之丙酮中, 以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物, 於真空中乾燥 (產量 1 7 . 5 克)。

之後將 1 5 . 0 克中間聚合物及 1 5 . 0 克 N - (3 - 二甲基胺基丙基) 甲基丙烯醯胺溶解於 3 0 . 0 克甲醇中。該溶液於 2 5 °C 下攪拌 2 4 小時, 將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時, 添加 3 0 克 2 - 丙醇於該反應溶液中, 其逐滴添加於大量體積之丙酮中, 使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物, 於真空中乾燥 (產量 1 8 . 4 克)。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外, 如同實施例 1 般, 藉著製備該聚合物之塗佈溶液, 將其塗佈形成感濕性薄膜, 而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 5 0 , 0 0 0 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出, 藉耐水性試驗檢測。圖 5 9 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖, 而圖 6 0 顯示耐水性試驗之結果。由圖 5 9 及 6 0 證明本發明之優點。

實施例 3 7

如實施例 3 6 般合成、分離及純化之中間聚合物 1 5 . 0 克、及 1 5 . 0 克 N - (3 - 二甲基胺基丙基)

五、發明說明 (63)

丙烯醯胺溶解於 30.0 克甲醇中。該溶液於 25℃ 下攪拌 24 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 30 克 2-丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥（產量 18.2 克）。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 50,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係與實施例 36 相同。圖 61 顯示耐水性試驗之結果。由此等結果證明本發明之優點。

實施例 38

於 10.0 克甲醇中，溶解 3.74 克（0.033 莫耳）N, N'-二甲基哌啶、7.80 克（0.033 莫耳）4, 4'-三亞甲基雙（1-甲基哌啶）及 8.46 克（0.055 莫耳）1, 6-二氯己烷。溶液於回流溫度下攪拌 15 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 3.74 克（0.033 莫耳）N, N'-二甲基哌啶及 20.0 克甲醇。該反應溶液再於回流溫度下攪拌 15 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，添加 30 克 2-丙醇。該溶液逐滴

五、發明說明 (64)

添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥（產量 15.5 克）。

之後將 15.0 克中間聚合物及 15.0 克乙烯基苄基氯（間位－及對位－形式之混合物）溶解於 30.0 克甲醇中。該溶液於 25℃ 下攪拌 24 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 30 克 2－丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥（產量 12.2 克）。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 60,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 6 2 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而圖 6 3 顯示耐水性試驗之結果。由圖 6 2 及 6 3 證明本發明之優點。

實施例 3 9

於 10.0 克甲醇中，溶解 3.15 克（0.028 莫耳）N，N'－二甲基哌啶、6.58 克（0.028 莫耳）4，4'－三亞甲基雙（1－甲基哌啶）及 10.27 克（0.065 莫耳）1，6－二氯己烷。溶

五、發明說明 (65)

液於回流溫度下攪拌 15 小時，進行季鹼化反應。反應終止時，將反應溶液冷卻，於其中添加 5.14 克 (0.033 莫耳) 1,6-二氯己烷及 20.0 克甲醇。該反應溶液再於回流溫度下攪拌 15 小時。反應終止時，冷卻該反應溶液，添加 30 克 2-丙醇。該溶液逐滴添加於大量體積之丙酮中，以使中間聚合物沉澱析出。經玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥 (產量 16.5 克)。

之後將 15.0 克中間聚合物及 15.0 克 N-(3-二甲基胺基丙基) 甲基丙烯醯胺溶解於 30.0 克甲醇中。該溶液於 25℃ 下攪拌 24 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 30 克 2-丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥 (產量 15.4 克)。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 50,000 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。圖 64 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖，而圖 65 顯示耐水性試驗之結果。由圖 64 及 65 證明本發明之優點。

五、發明說明 (66)

實施例 4 0

如實施例 3 9 般合成、分離及純化之中間聚合物 1 5 . 0 克、及 1 5 . 0 克 N - (3 - 二甲基胺基丙基) 丙烯醯胺溶解於 3 0 . 0 克甲醇中。該溶液於 2 5 °C 下攪拌 2 4 小時，將反應性基團導入該中間聚合物末端。反應結束時，添加 3 0 克 2 - 丙醇於該反應溶液中，其逐滴添加於大量體積之丙酮中，使聚合物沉澱析出。經由玻璃濾器過濾收集沉澱物，於真空中乾燥（產量 1 7 . 9 克）。

除了使用此種聚合物作為導電性組份之外，如同實施例 1 般，藉著製備該聚合物之塗佈溶液，將其塗佈形成感濕性薄膜，而製得濕度感測器。注意該聚合物於交聯之前具有約 6 0 , 0 0 0 之 M_n 。

如同實施例 1 般地評估濕度感測器之輸出，藉耐水性試驗檢測。輸出電壓相對於相對溼度之關係與實施例 3 9 相同。圖 6 6 顯示耐水性試驗之結果。由此等結果證明本發明之優點。

實施例 4 1

如同實施例 1 - 7、9 - 1 1、及 1 3 - 4 0 般地製備感濕性薄膜及製造濕度感測器，不同處係使用二胺化合物及二鹵素化合物兩者皆非前述者之不同組合物，此等化合物之添加量係根據第一個反應流程圖（實施例 1）及第二個反應流程圖（實施例 1 3）而變化，改變具有烯鍵不飽和反應性基團之化合物。就與實施例 8 及 1 2 相同之二

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

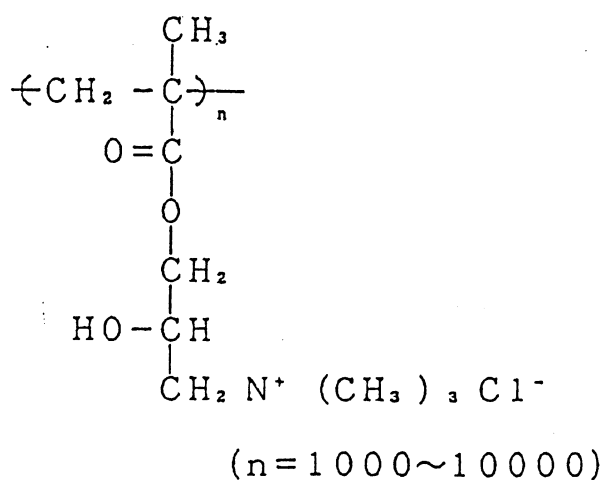
五、發明說明 (67)

胺及二鹵素化合物的組合物而言，如同實施例 1 般地製備感濕性薄膜且製造濕度感測器。此等濕度感測器同樣測試其輸出及耐水性，發現視特定二胺及二鹵素化合物及所使用之反應條件而得到與實施例 1 - 40 相同之結果。

對照例 1

根據 J P - B 62 - 7976 製造濕度感測器，並如實施例 1 般地檢測輸出。圖 67 顯示輸出電壓相對於相對溼度之圖。

本發明所使用之感濕性材料係為具有下式之聚（氯化 2 - 羥基 - 3 - 甲基丙烯氧丙基三甲基銨）。藉著塗佈該聚合物之溶液於具有電極之基板上，施加鉻酸氫銨溶液於該塗層上，烘烤該塗層，照射紫外光輻射歷經 2 或 3 分鐘，以進行交聯，而形成感濕性薄膜。



由圖 67 發現該感測器於相對溼度 0 百分比至 30 百分比範圍內顯示滯後性，表示輸出性質較本發明濕度感測器差。

五、發明說明 (68)

對照例 2

測試 U S P 5 , 5 4 6 , 8 0 2 中實施例 1 之感測器在曝露於氯氣之前及之後的輸出。該氣體曝露係藉著使該感測器於具有百萬分之 1 之 Cl_2 氣體濃度、 40°C 溫度及 70 - 80 百分比相對溼度 (R H) 的氛圍中保持 96 小時而進行。此實施例 1 之感測器係於相同條件下測試。結果列示於圖 6 8 中。證明本發明感測器之輸出在曝露於氯氣之前及之後保持不變。

對照例 3

測試 U S P 5 , 5 4 6 , 8 0 2 中實施例 1 之感測器在曝露於二氧化氮氣體之前及之後的輸出。該氣體曝露係藉著使該感測器於具有百萬分之 1 之 NO_2 氣體濃度、 40°C 溫度及 70 - 80 百分比相對溼度 (R H) 的氛圍中保持 96 小時而進行。此實施例 1 之感測器係於相同條件下測試。結果列示於圖 6 9 中。證明本發明感測器之輸出在曝露於 NO_2 氣體之前及之後保持不變。

對照例 4

測試 U S P 5 , 5 4 6 , 8 0 2 中實施例 1 之感測器在曝露於二氧化硫氣體之前及之後的輸出。該氣體曝露係藉著使該感測器於具有百萬分之 5 之 SO_2 氣體濃度、 40°C 溫度及 70 - 80 百分比相對溼度 (R H) 的氛圍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (69)

中保持 9 6 小時而進行。此實施例 1 之感測器係於相同條件下測試。結果列示於圖 7 0 中。證明本發明感測器之輸出在曝露於 SO_2 氣體之前及之後保持不變。

對照例 5

如同實施例 1 般地製造濕度感測器，不同處係實施例 1 中之聚合物塗佈溶液係直接施加於該基板上，而不使用中間層 K B N 1 0 0 3。如實施例 1 般地於該感測器上進行耐水性試驗。圖 7 1 顯示耐水性試驗之結果。由圖 7 1 發現不使用矽烷化合物層時，感濕性薄膜於耐水性試驗期間潤脹且剝離，表示耐水性較差。

對照例 6

如實施例 1 般地製造濕度感測器，不同處係藉由分配以施加聚合物塗佈溶液的步驟，所分配之溶液量變成 0 . 5 微升、0 . 7 5 微升、1 . 0 微升、1 . 2 5 微升及 1 . 5 0 微升，以將感濕性薄膜的厚度個別變成 1 . 2 微米、1 . 8 微米、2 . 3 微米、2 . 9 微米及 3 . 2 微米。如對照例 2 至 4 所示，此等感測器係於曝露氯、二氧化氮及二氧化硫氣體之前及之後測量輸出，由其計算因曝露於氣體所致之輸出變化。結果列示於表 1 中。

五、發明說明 (70)

表 1

分配量 (微 升)	平均膜厚 (微 米)	輸出變化 (%)		
		N O ₂	C l ₂	S O ₂
0.5	1.2	-2.9	-5.9	-4.3
0.75	1.8	-2.8	-3.8	-2.8
1.0	2.3	-1.6	-2.5	-1.3
1.25	2.9	-1.2	-1.2	-0.9
1.5	3.2	-1.0	-0.4	-0.5

由表 1 顯示該感濕膜愈厚，氣體影響變得愈低。

已描述一種濕度感測器，其完全耐水，故確定可於露凝氛圍中長時間穩定地操作。該感測器無滯後性，可於極寬幅範圍內測量濕度。

日本專利申請案編號 2 0 0 0 - 0 9 8 6 4 3 以引用方式併入本文中。

雖已針對目前視為最實際且較佳之具體實例描述本發明，但已知本發明不限於所揭示之具體實例，相反地，其涵蓋各式各樣包括於申請專利範圍之精神及範圍內之修飾及同等配置。

圖式簡單說明

參照附圖閱讀詳述，可更充分地明瞭本發明之前述及其他特色及優點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (71)

圖 1 係為本發明之一具體實例的濕度感測器之平面圖

。

圖 2 係為顯示實施例 1 輸出電壓相對於濕度感測器之相對溼度的圖。

圖 3 係為顯示實施例 1 濕度感測器之耐水性的圖。

圖 4 及 5 個別係為顯示實施例 2 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 6 及 7 個別係為顯示實施例 3 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 8 及 9 個別係為顯示實施例 4 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 10 及 11 個別係為顯示實施例 5 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 12 及 13 個別係為顯示實施例 6 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 14 及 15 個別係為顯示實施例 7 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 16 及 17 個別係為顯示實施例 8 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 18 及 19 個別係為顯示實施例 9 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 20 及 21 個別係為顯示實施例 10 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 22 及 23 個別係為顯示實施例 12 感測器之輸出

五、發明說明 (72)

及耐水性的圖。

圖 2 4 - 3 2 個別係為顯示實施例 1 3 - 2 1 濕度感測器之耐水性的圖。

圖 3 3 及 3 4 個別係為顯示實施例 2 2 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 3 5 及 3 6 個別係為顯示實施例 2 3 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 3 7 及 3 8 個別係為顯示實施例 2 4 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 3 9 及 4 0 個別係為顯示實施例 2 5 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 4 1 及 4 2 個別係為顯示實施例 2 6 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 4 3 及 4 4 個別係為顯示實施例 2 7 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 4 5 及 4 6 個別係為顯示實施例 2 8 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 4 7 及 4 8 個別係為顯示實施例 2 9 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 4 9 係為顯示實施例 3 0 濕度感測器之耐水性的圖。

圖 5 0 及 5 1 個別係為顯示實施例 3 1 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 5 2 及 5 3 個別係為顯示實施例 3 2 感測器之輸出

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (73)

及耐水性的圖。

圖 5 4 及 5 5 個別係為顯示實施例 3 3 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 5 6 及 5 7 個別係為顯示實施例 3 4 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 5 8 係為顯示實施例 3 5 濕度感測器之耐水性的圖。

圖 5 9 及 6 0 個別係為顯示實施例 3 6 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 6 1 係為顯示實施例 3 7 濕度感測器之耐水性的圖。

圖 6 2 及 6 3 個別係為顯示實施例 3 8 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 6 4 及 6 5 個別係為顯示實施例 3 9 感測器之輸出及耐水性的圖。

圖 6 6 係為顯示實施例 4 0 濕度感測器之耐水性的圖。

圖 6 7 係為顯示對照例 1 之濕度感測器的輸出之圖。

圖 6 8 係為顯示丙基及對照例感測器於曝露於氯氣之前及之後的性能。

圖 6 9 係為顯示本發明及對照例感測器於曝露於二氧化氮氣體之前及之後的性能之圖。

圖 7 0 係為顯示本發明及對照例感測器於曝露於二氧化硫氣體之前及之後的性能之圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A7
B7

五、發明說明 (74)

圖 7 1 係為顯示對照例 5 不具有底塗層之感測器的耐水性之圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：濕度感測器及其製造方法)

一種濕度感測器，其包括一對配置於絕緣基板上且界定其間之間隙的交叉指形電極、鋪置於該間隙－界定電極及基板上的矽烷化合物底塗層、及鋪置於其上層之濕度感測性薄膜。該濕度感測性薄膜係由導電性聚合物之經交聯產物形成，其具有烯鍵不飽和基團，且經由互穿聚合物網絡而物理性地鍵結於該底塗層上。該感測器具有充分之耐水性，故即使於露凝氛圍中，仍可長時間穩定地操作。該感測器不具有滯後性，而可測量極廣範圍內之濕度。

英文發明摘要(發明之名稱：HUMIDITY SENSOR AND METHOD FOR MAKING)

A humidity sensor includes a pair of interdigital electrodes disposed on an insulating substrate and defining a gap therebetween, an undercoat layer of silane compound lying on the gap-defining electrodes and substrate, and a humidity sensitive thin film lying thereon. The humidity sensitive thin film is formed of a crosslinked product of a conductive polymer having ethylenically unsaturated groups, and physically bound to the undercoat layer through an interpenetrating polymer network. The sensor is fully resistant to water so that it ensures stable operation over a long time even in a dew condensing atmosphere. The sensor is free of hysteresis and able to measure humidity over a very wide range.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

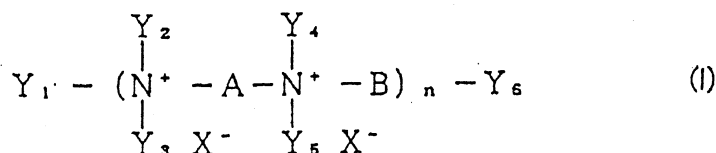
六、申請專利範圍

1、一種濕度感測器，其包括絕緣基板、一對配置於該基板上且於其間界定間隙之相對電極、至少鋪置於該間隙上之含矽底塗層、及鋪置於其上層之感濕性薄膜，

該感濕性薄膜係包括具有烯鍵不飽和基團之導電性聚合物的經交聯產物，且係經由互穿聚合物網絡而物理性地鍵結於該底塗層上。

2、一種濕度感測器，其包括絕緣基板、一對配置於該基板上且於其間界定間隙之相對電極、至少鋪置於該間隙上之含矽底塗層、及鋪置於其上層之感濕性薄膜，

該感濕性薄膜係包括具有下式（I）之聚合物的經交聯產物，且係經由尚未進行脫鹵化反應之共價鍵結而鍵結於該底塗層上。



其中 A 及 B 各為二價基團；

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 及 Y_6 各為單價基團， Y_1 至 Y_6 中至少一基團係為具有烯鍵不飽和基團末端之基團；

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、A 及其與氮（N）原子鄰接之部分中至少兩基團或 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、B 及其與氮（N）原子鄰接之部分中之至少兩基團可一起形成具有氮原子之環；

X^- 係為鹵離子；且

字母 n 係為 2 至 5，0 0 0 之數目。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

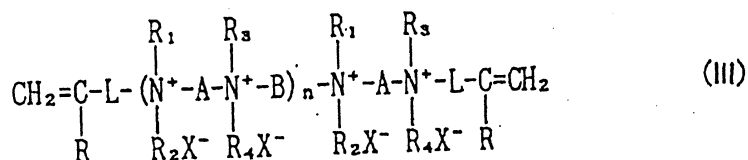
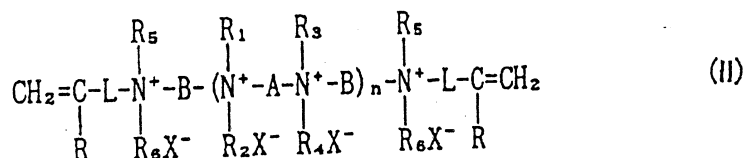
線

六、申請專利範圍

3、如申請專利範圍第2項之濕度感測器，其中該感濕性薄膜係經由互穿之聚合物網絡物理性地鍵結於該底塗層。

4、如申請專利範圍第1項之濕度感測器，其中該感濕性薄膜係具有0.1至20微米之厚度。

5、如申請專利範圍第2項之濕度感測器，其中該聚合物具有下式(II)或(III)：



其中A及B各為二價基團；

R₁、R₂、R₃及R₄係為烷基或烯基，

R₁與R₂、R₁與A或A之一部分、R₂與A或A之一部分、R₃與R₄、R₃與A或A之一部分、R₄與A或A之一部分、R₁與R₃、R₁與R₄、R₂與R₃、或R₂與R₄中之一對可一起形成含有氮(N)原子之環，

L係為二價基團，

R係為氫或烷基，

X⁻係為鹵離子，

n係為2至5，000之數目；且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

R₅ 及 R₆ 各為烷基或烯基。

6、如申請專利範圍第2項之濕度感測器，其中A所表示之二價基團係為伸烷基、伸烯基或伸芳基或其混合物。

7、如申請專利範圍第2項之濕度感測器，其中B所表示之二價基團係為伸烷基、伸烯基或伸芳基，其中可插入氧基（—O—）或羰基（—C=O—）中至少一基團或其混合物。

8、如申請專利範圍第2項之濕度感測器，其中該聚合物係藉著二胺化合物與二鹵素化合物進行反應，以形成中間聚合物，並將烯鍵不飽和反應基團導入該中間聚合物之各末端而製得。

9、一種製備濕度感測器之方法，其包括以下步驟：

施加矽烷化合物於基板上，以形成底塗層，該矽烷化合物係含有至少一個可水解基團及一個具有不飽和鍵結之有機基團，

施加含有具有烯鍵不飽和基團之導電性聚合物的溶液於該底塗層上，及

使該導電性聚合物曝照輻射，以使該聚合物交聯，並使該聚合物與該矽烷化合物鍵結，而形成感濕性薄膜。

10、如申請專利範圍第9項之方法，其中該導電性聚合物與該矽烷化合物之間的鍵結係來自烯鍵不飽和基團與不飽和鍵結之間的交聯所得之共價鍵結。

11、如申請專利範圍第9項之方法，其中該輻射係

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

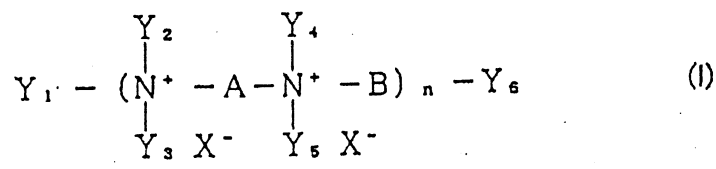
線

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

為紫外光輻射。

1 2、如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該導電性聚合物係具有以下式 (I)：



其中 A 及 B 各為二價基團，

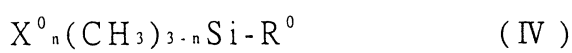
Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅及Y₆各為單價基團，Y₁至Y₆中至少一基團係為具有烯鍵不飽和反應性基團末端之基團，

Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅、A及其與氮 (N) 原子鄰接之部分中之至少兩基團或Y₄、Y₅、Y₆、B及其與氮 (N) 原子鄰接之部分中至少兩基團，可一起與氮原子形成環，

X⁻係為鹵離子；而

字母 n 係為 2 至 5，0 0 0 之數目。

1 3、如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該矽烷化合物係具有下式 (IV)：



其中 X⁰係為可水解基團，R⁰係為有機基團，且 n 係為整數 1、2 或 3。

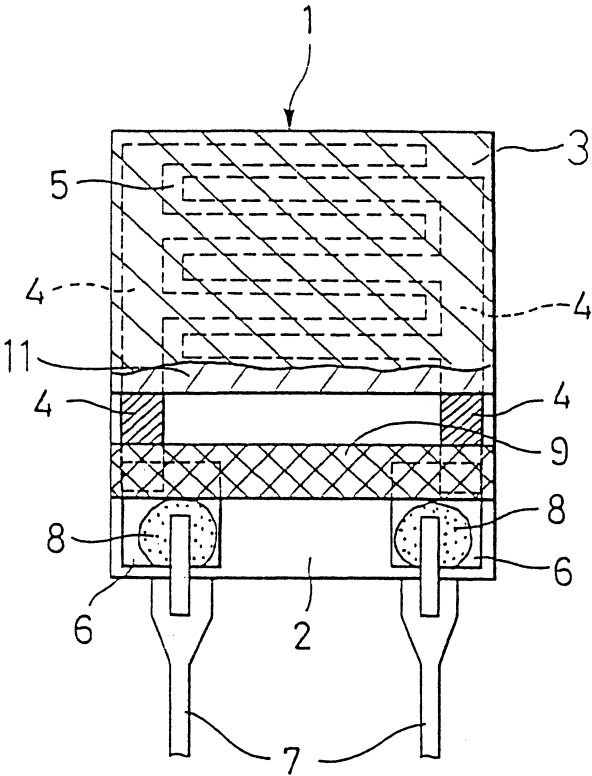
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

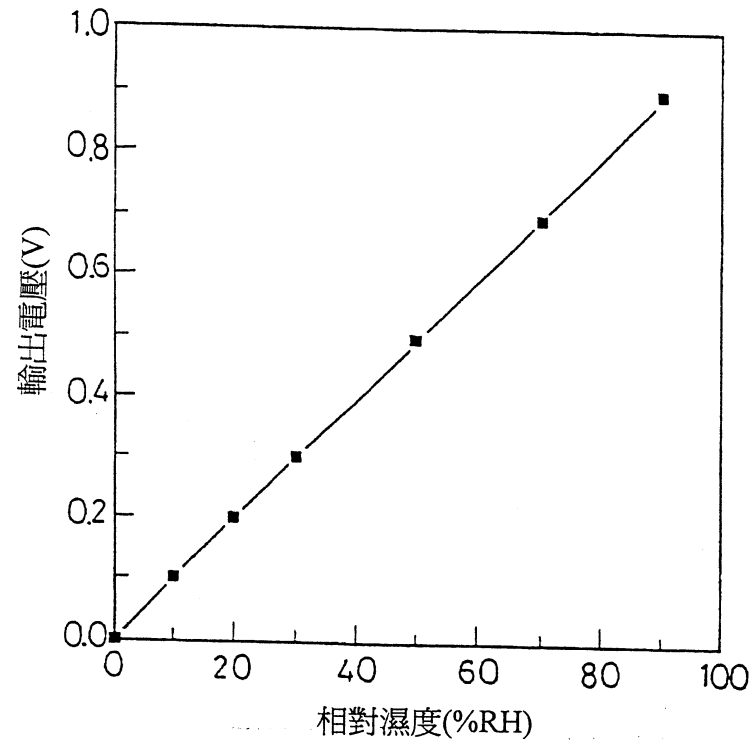
訂

線

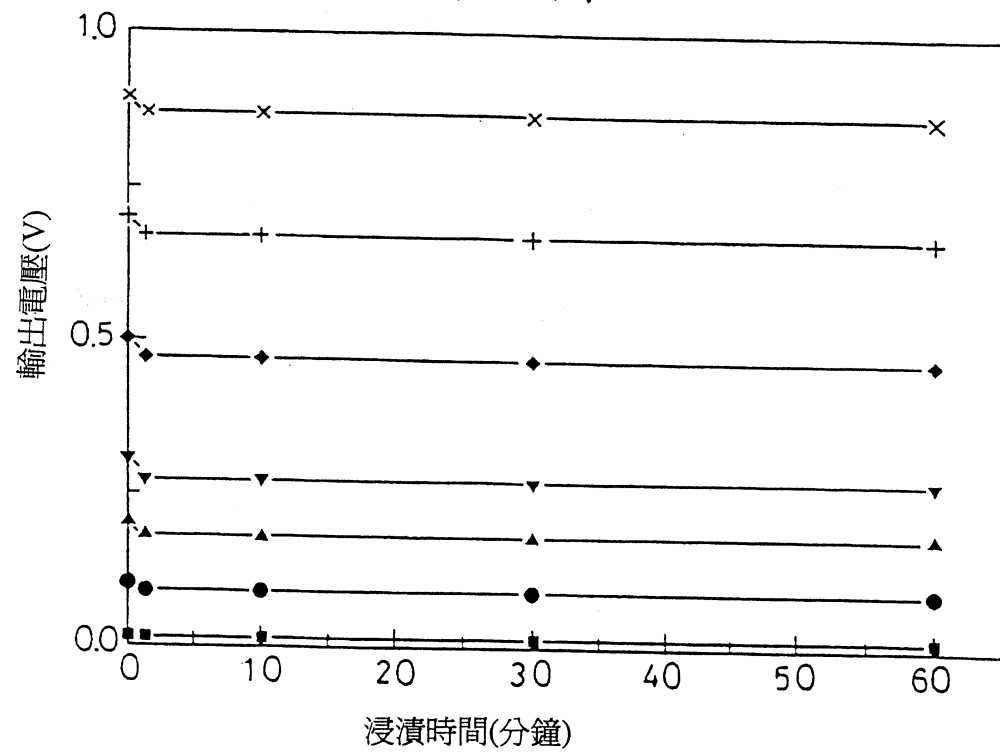
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



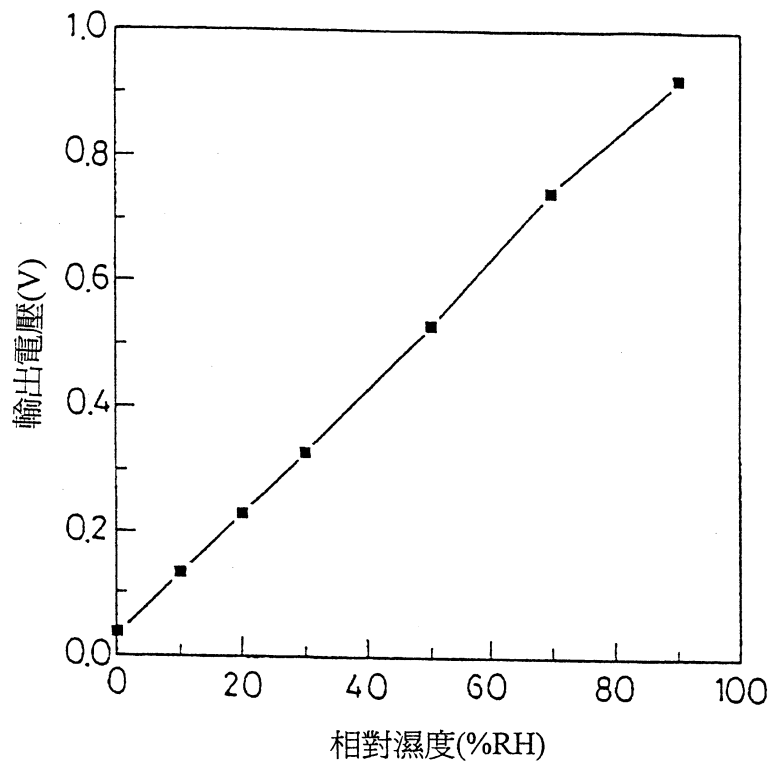
第 2 圖



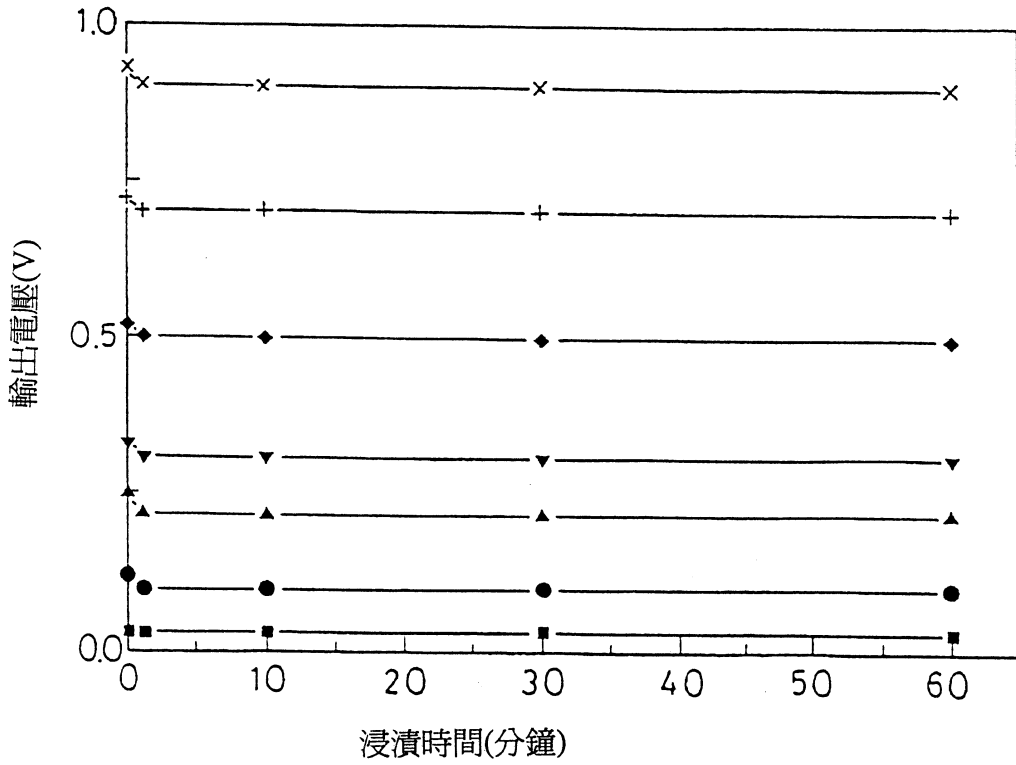
第 3 圖



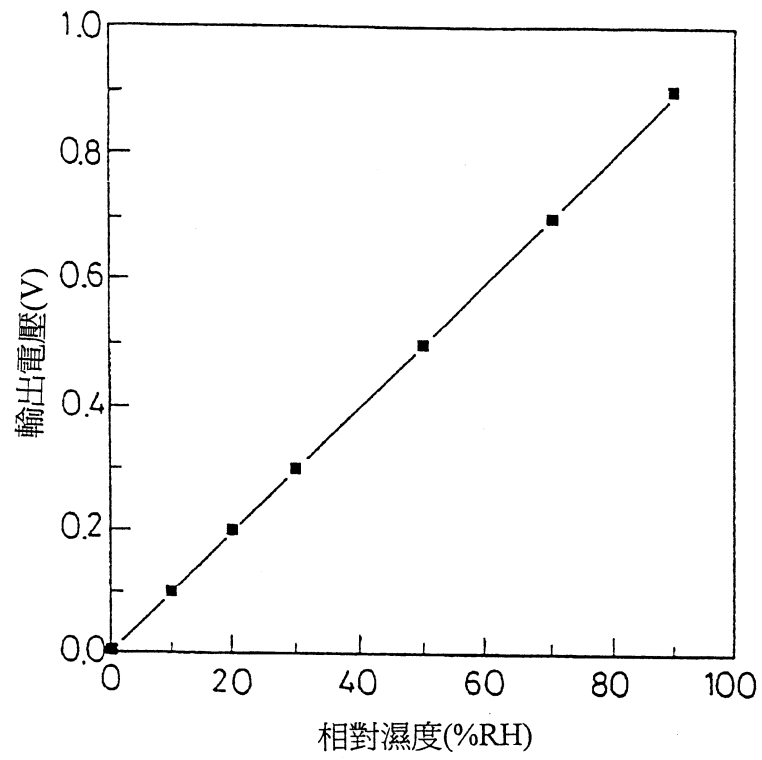
第 4 圖



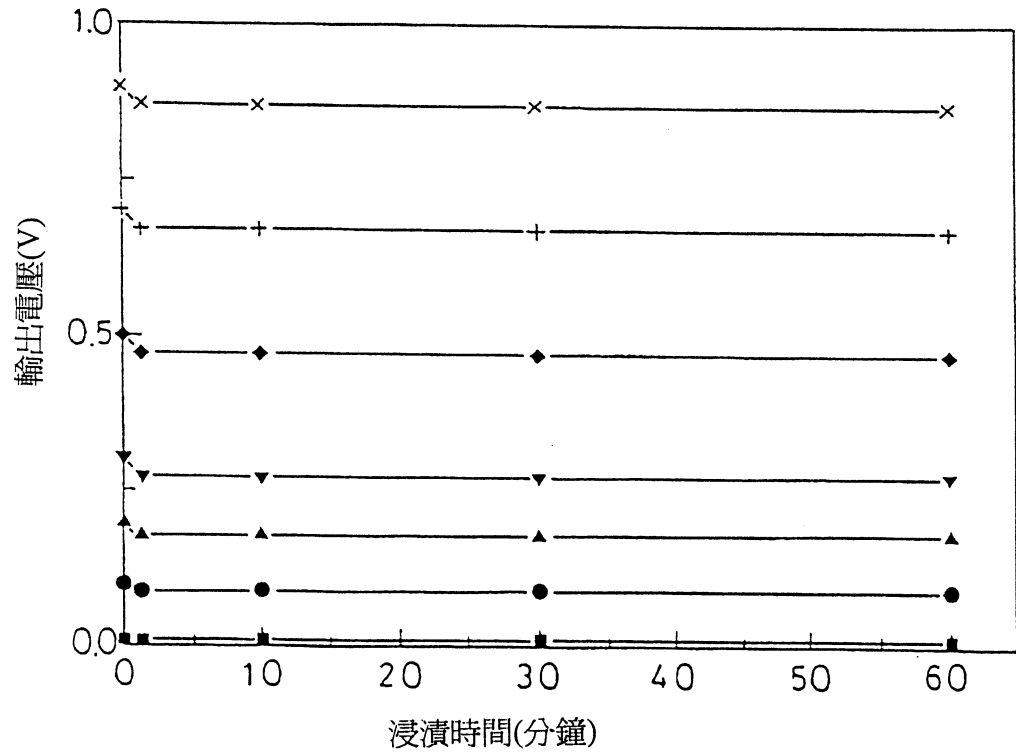
第 5 圖



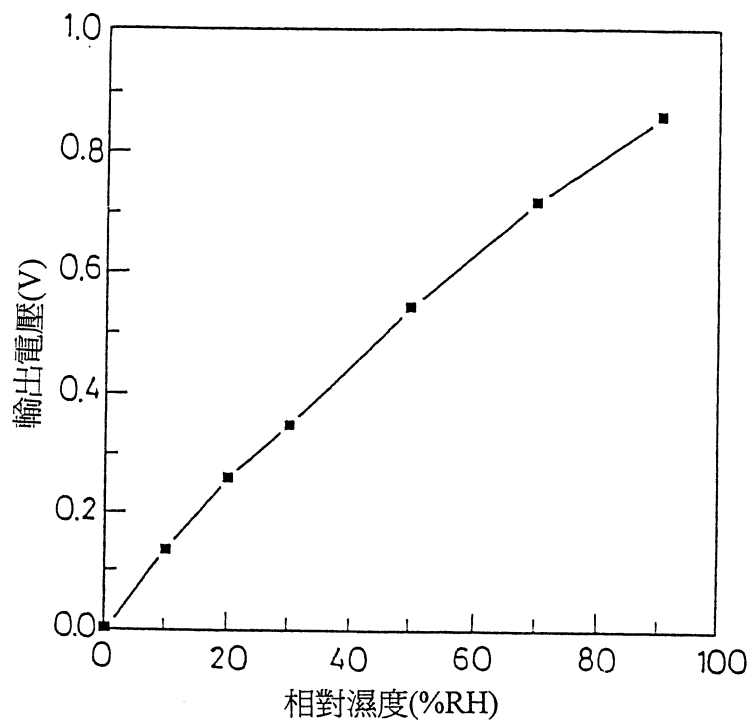
第 6 圖



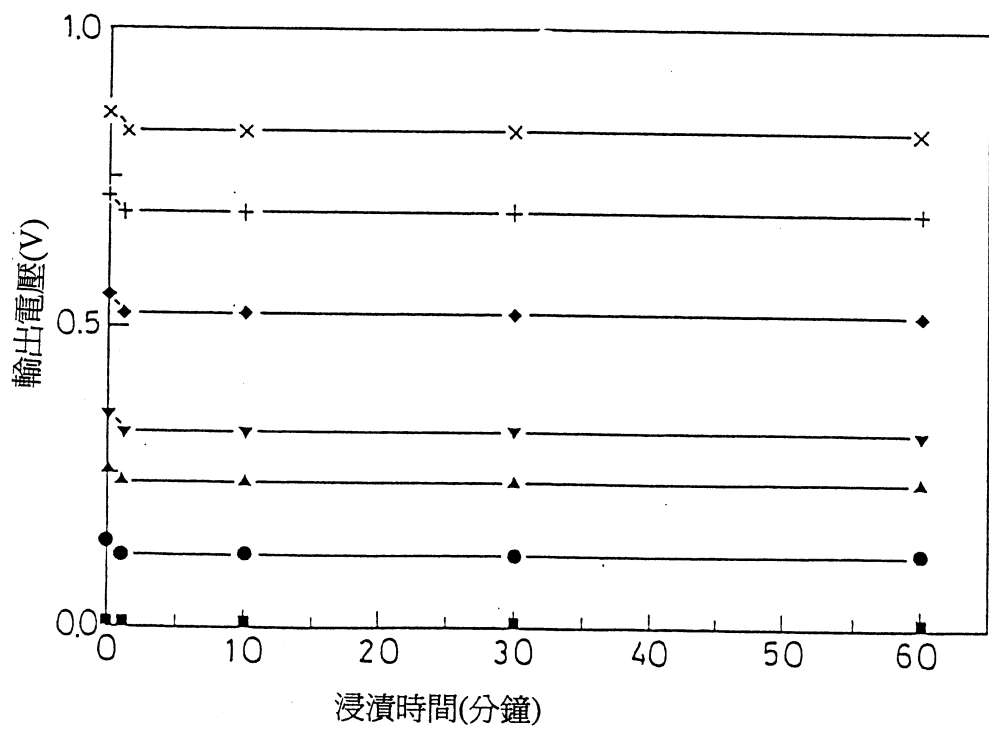
第 7 圖



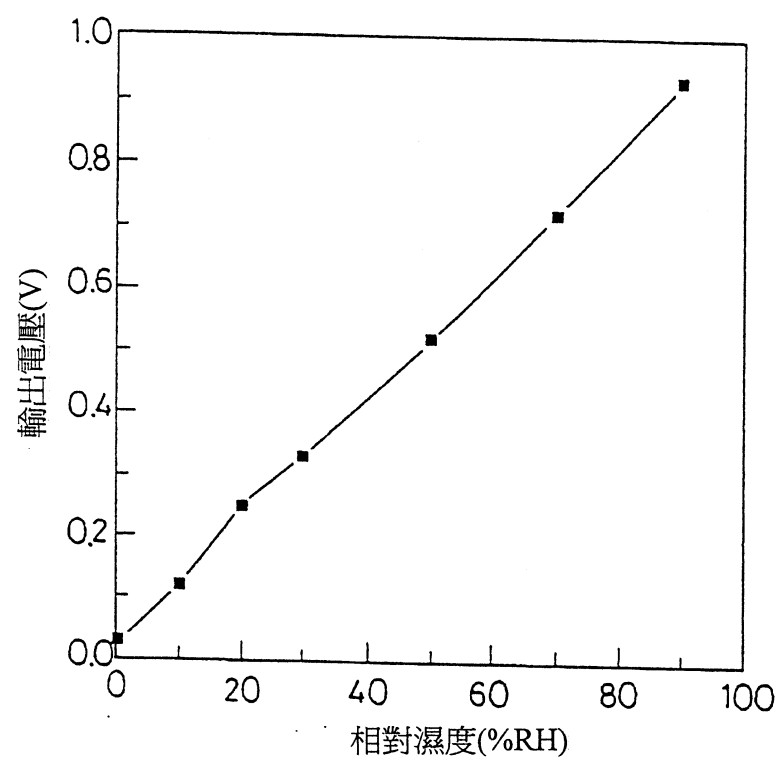
第 8 圖



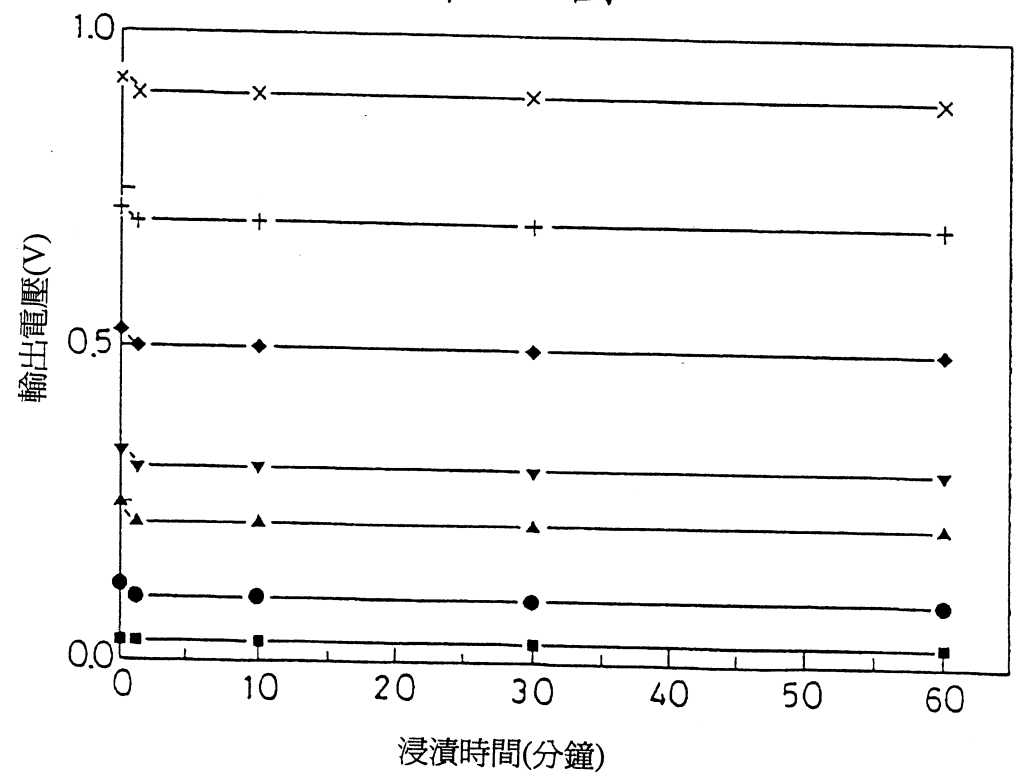
第 9 圖



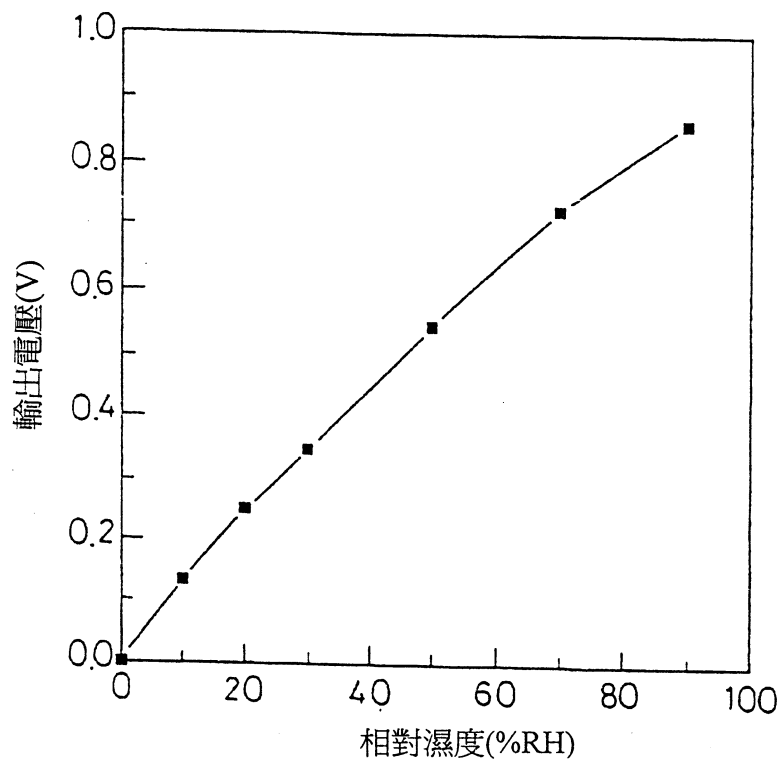
第 10 圖



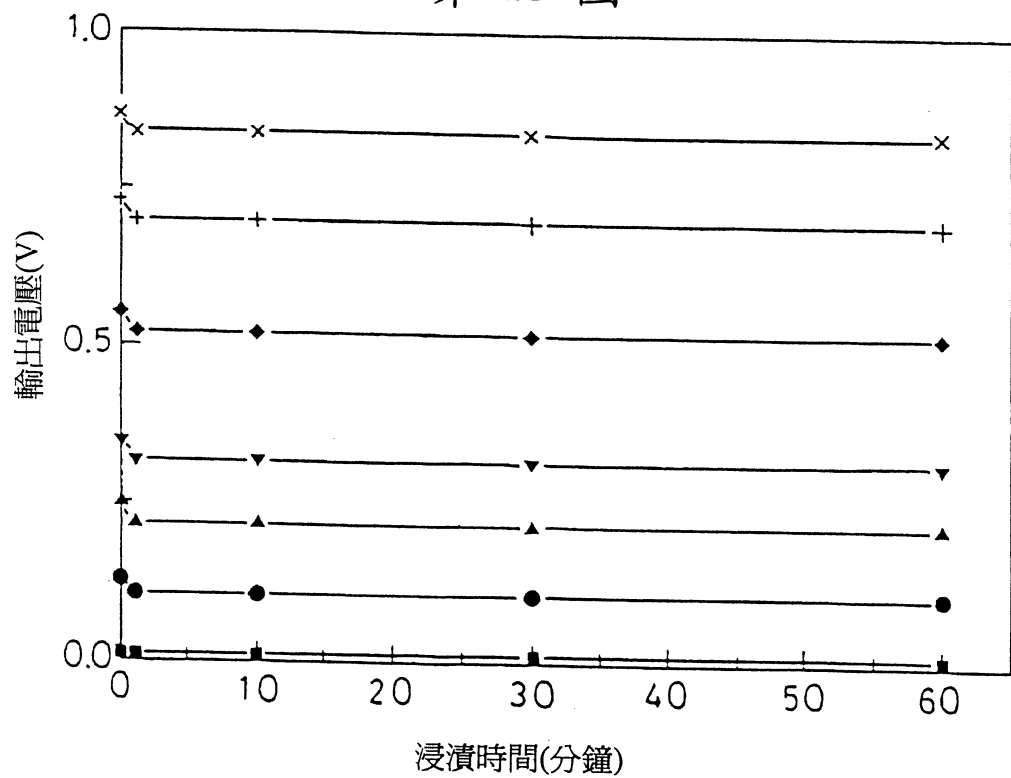
第 11 圖



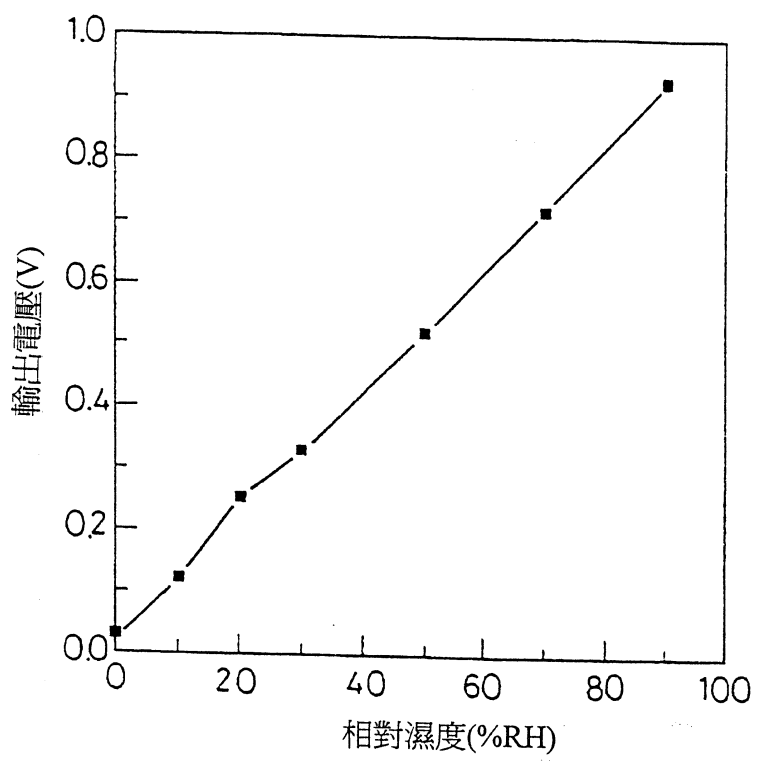
第 12 圖



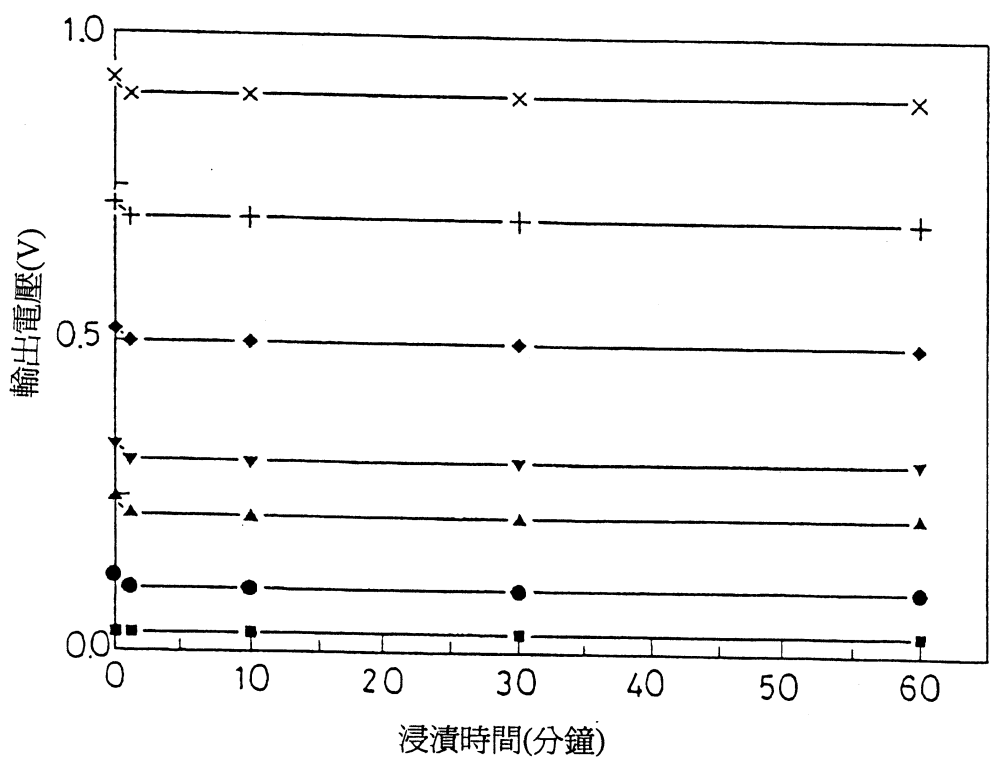
第 13 圖



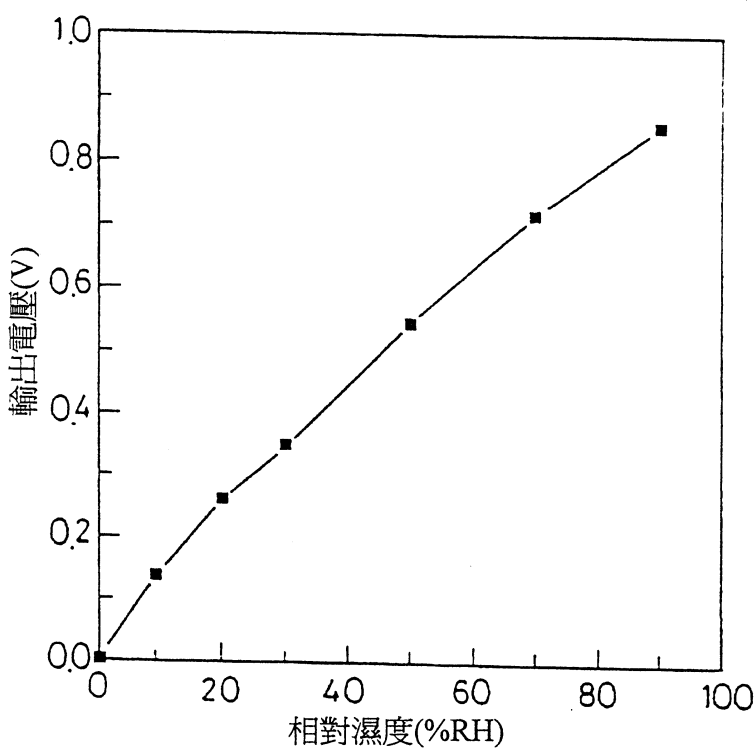
第 14 圖



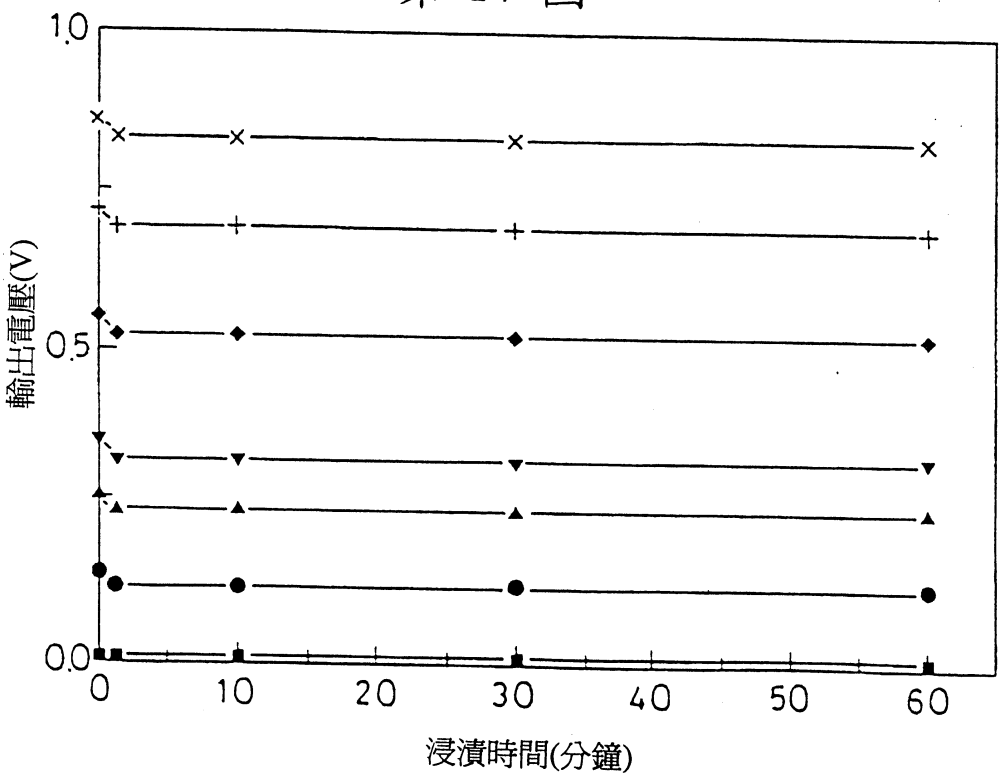
第 15 圖



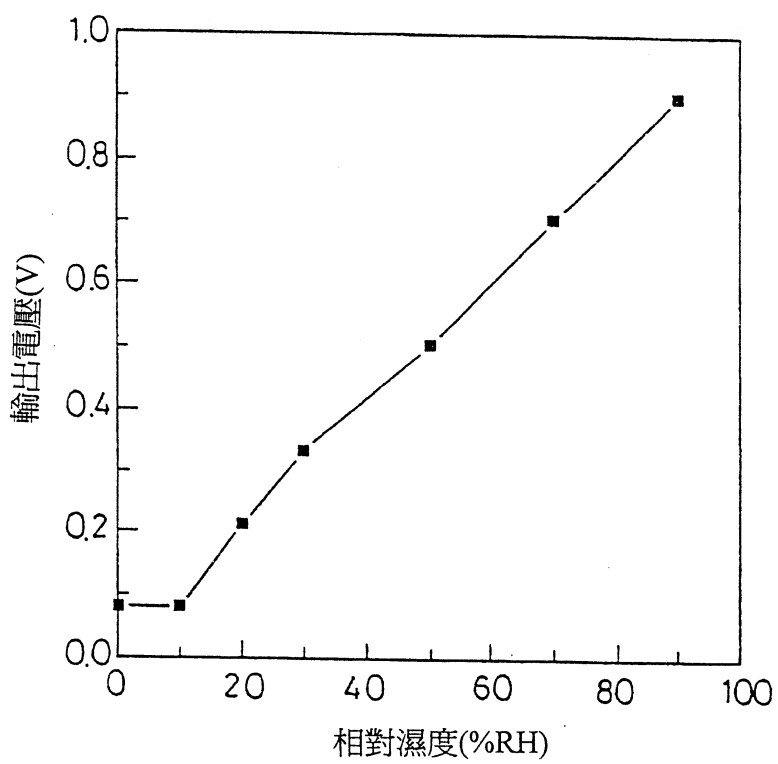
第 16 圖



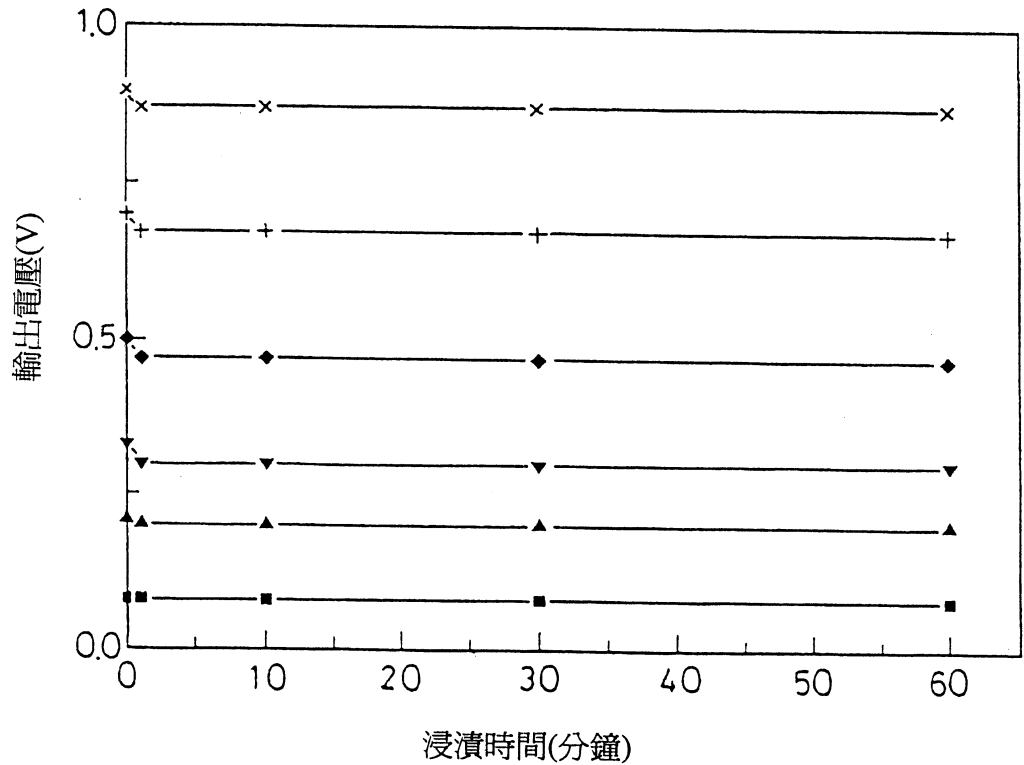
第 17 圖



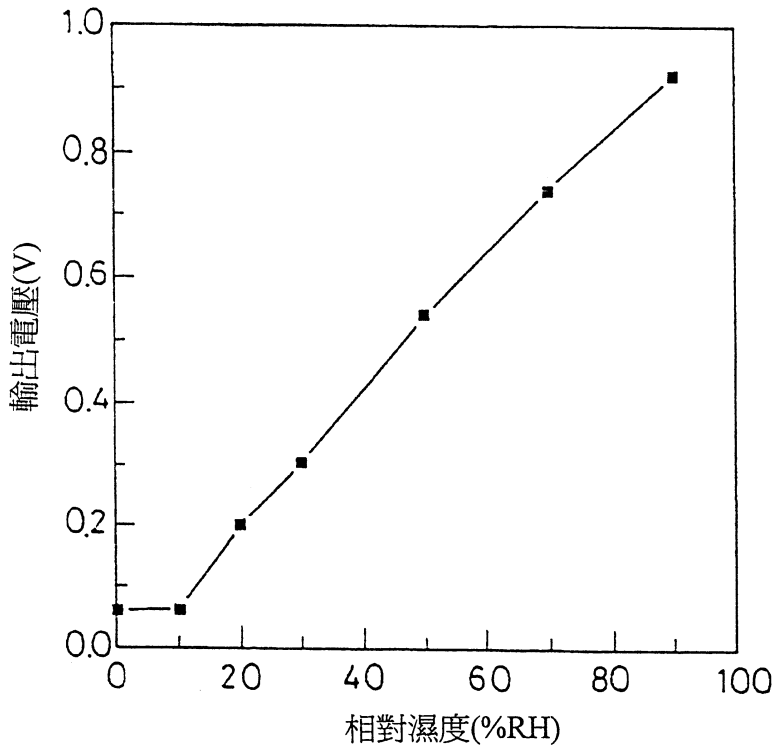
第 18 圖



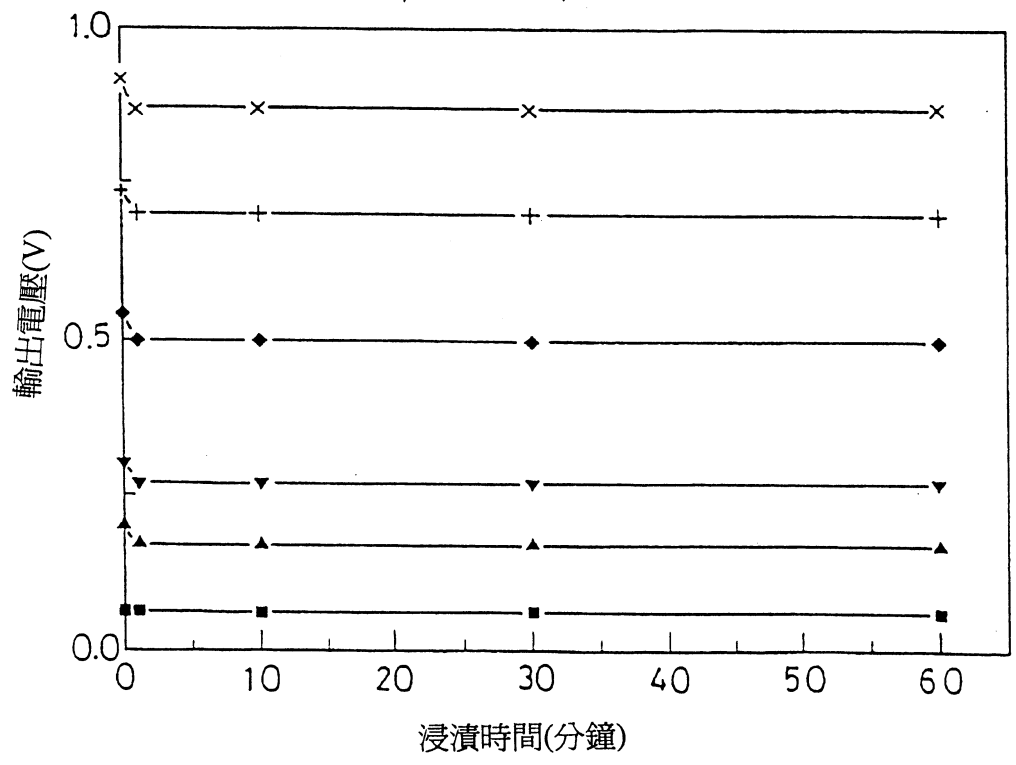
第 19 圖



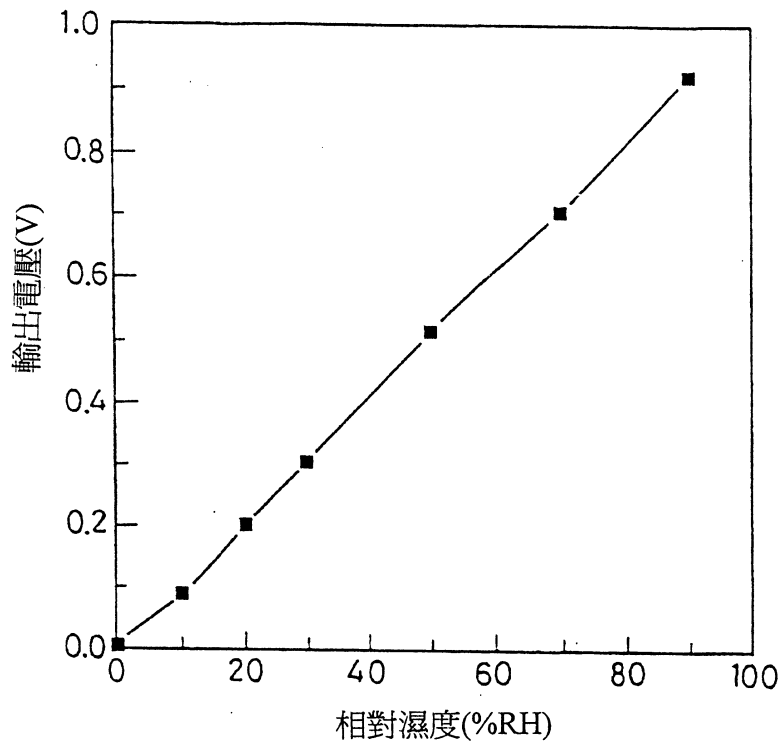
第 20 圖



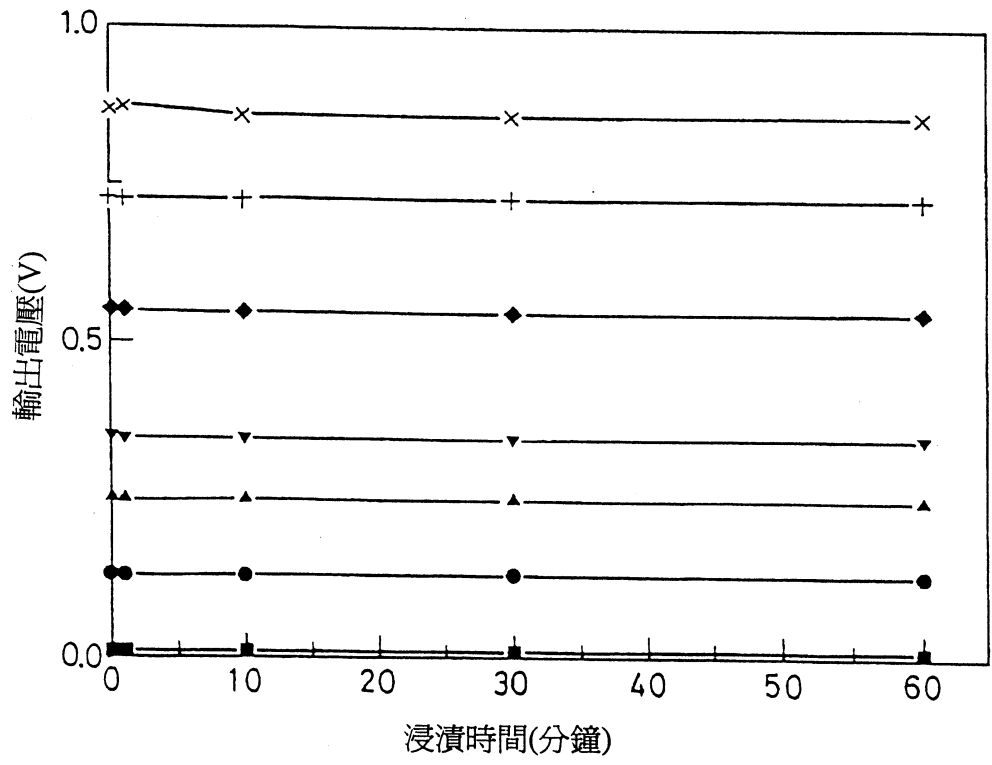
第 21 圖



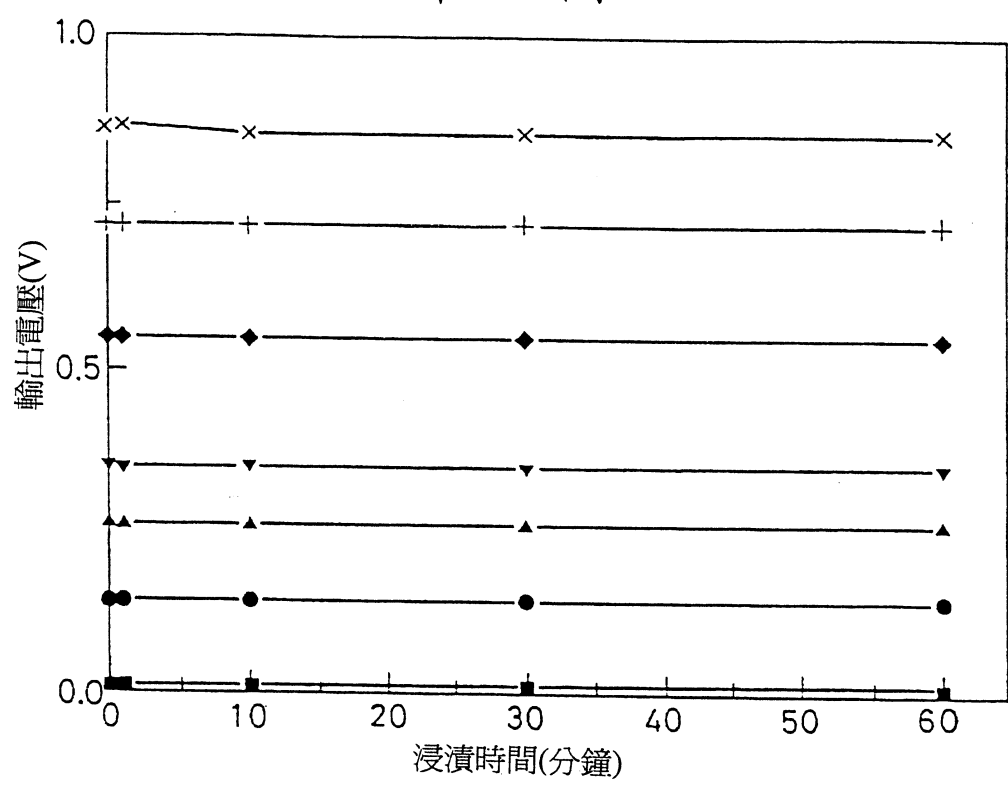
第 22 圖



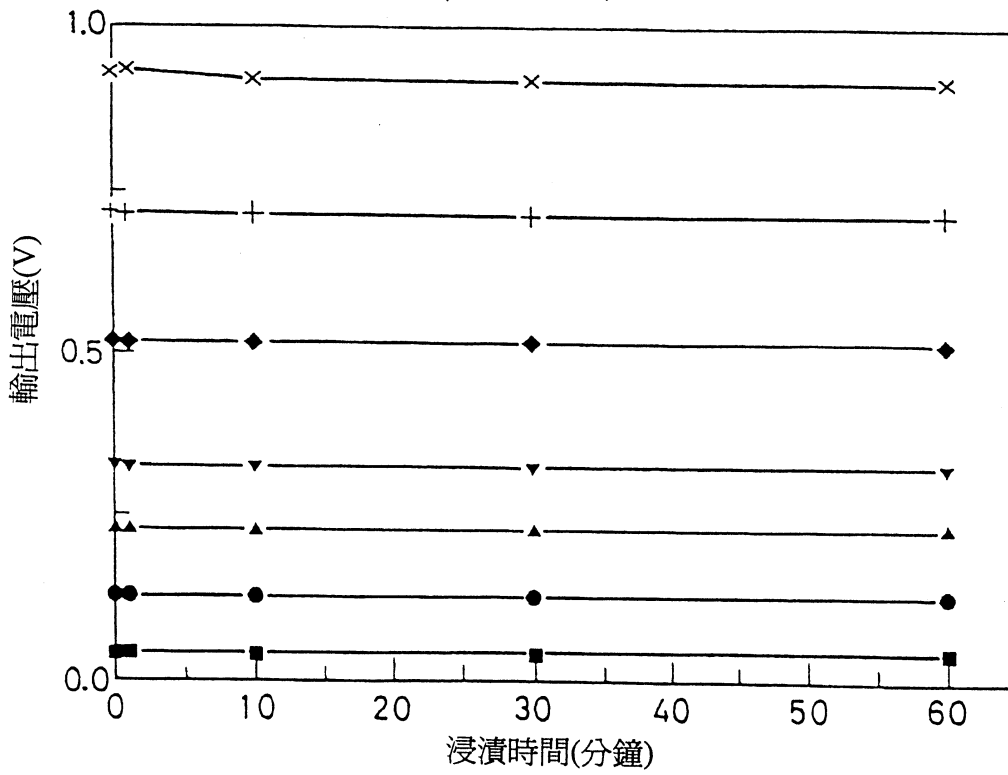
第 23 圖



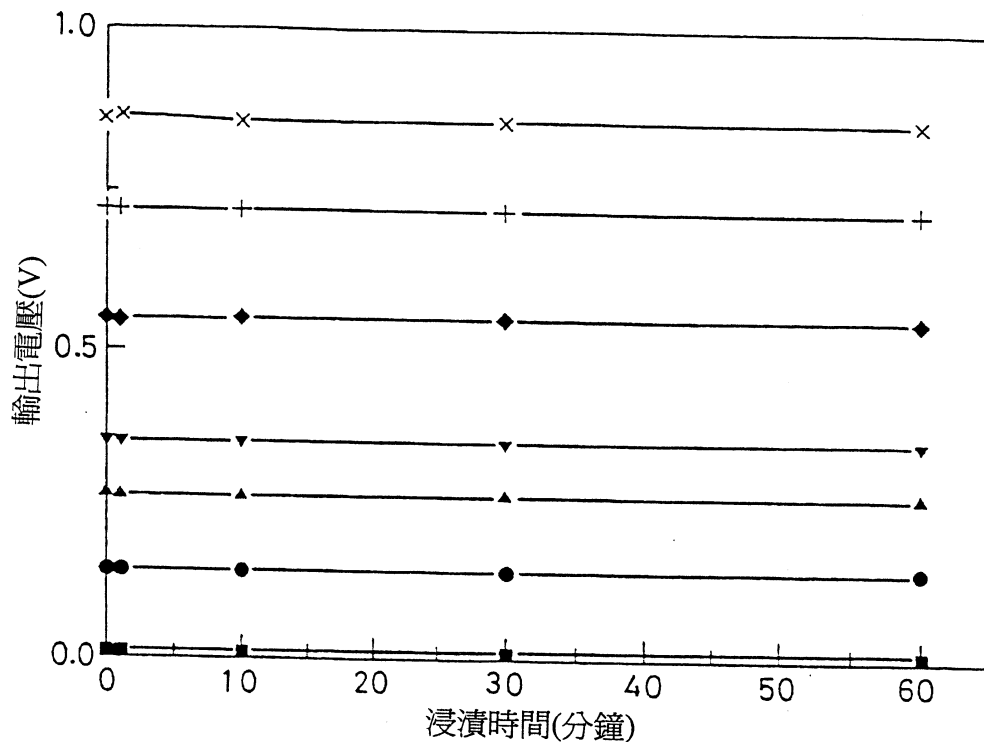
第 24 圖



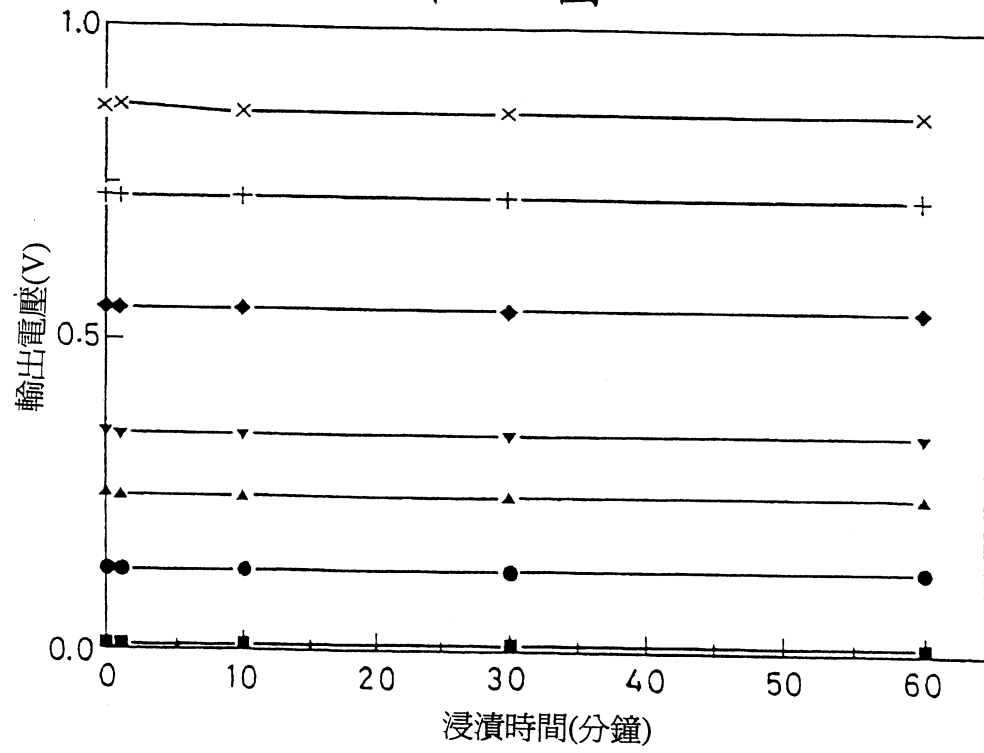
第 25 圖



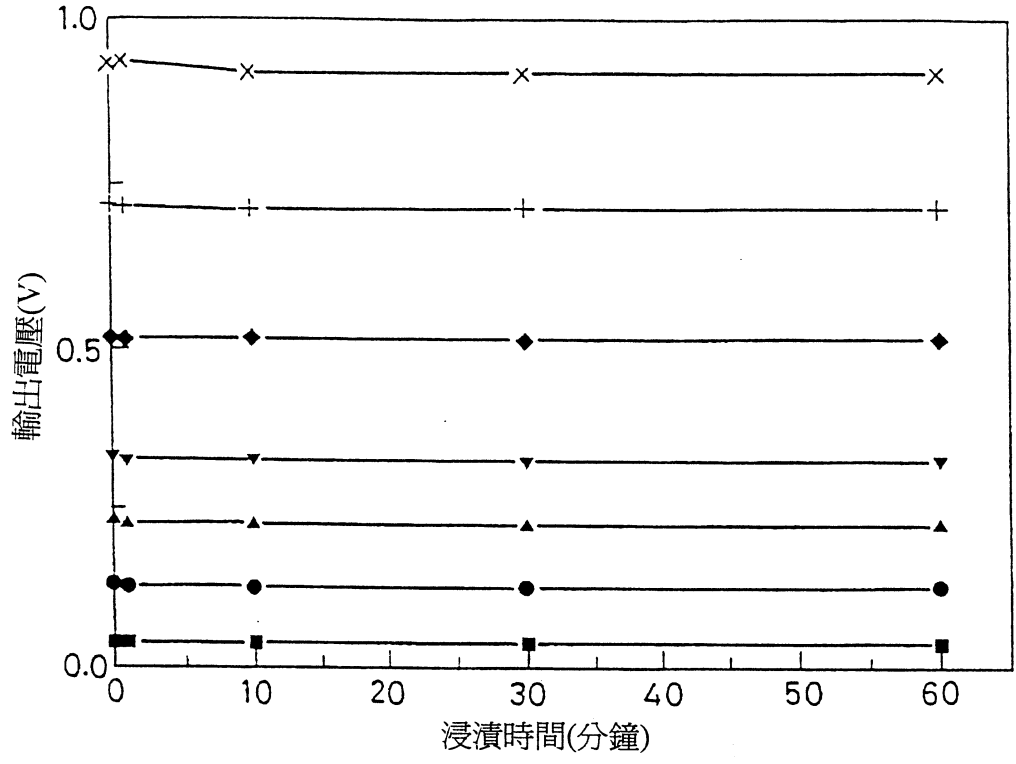
第 26 圖



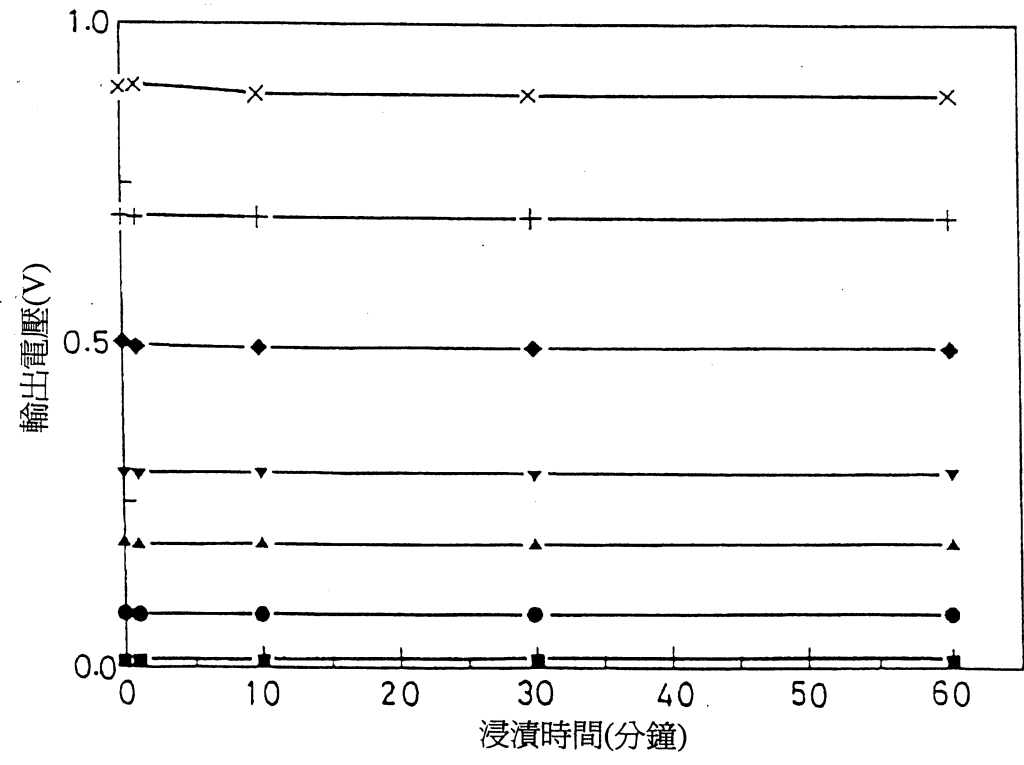
第 27 圖



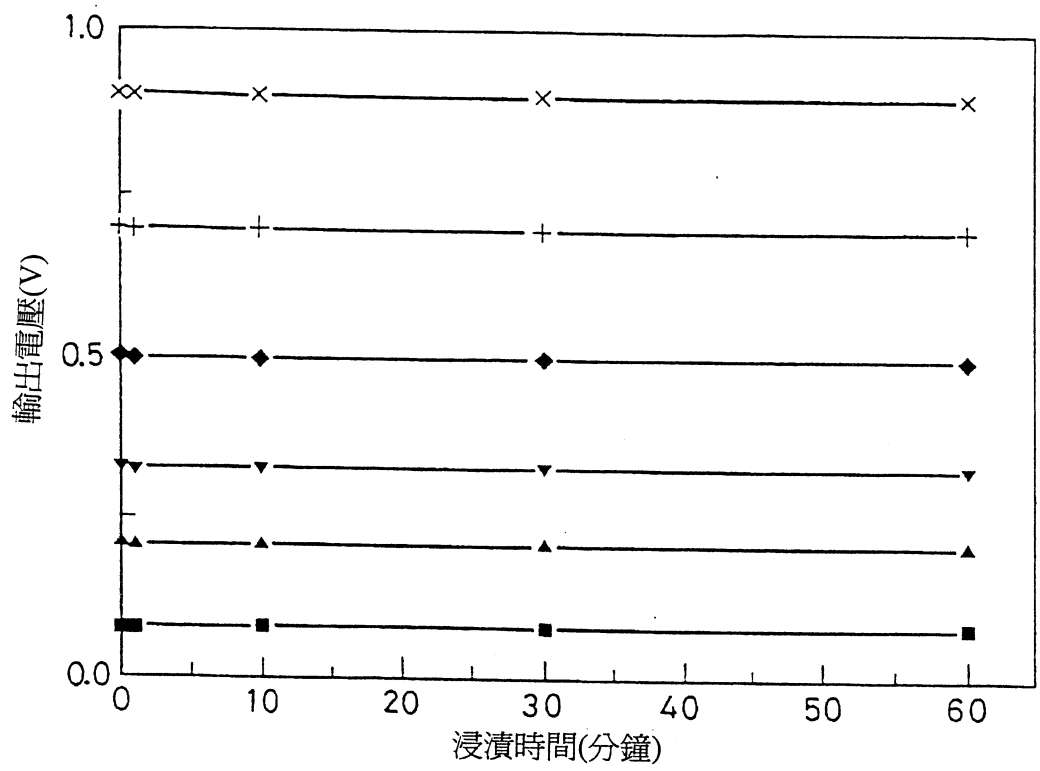
第 28 圖



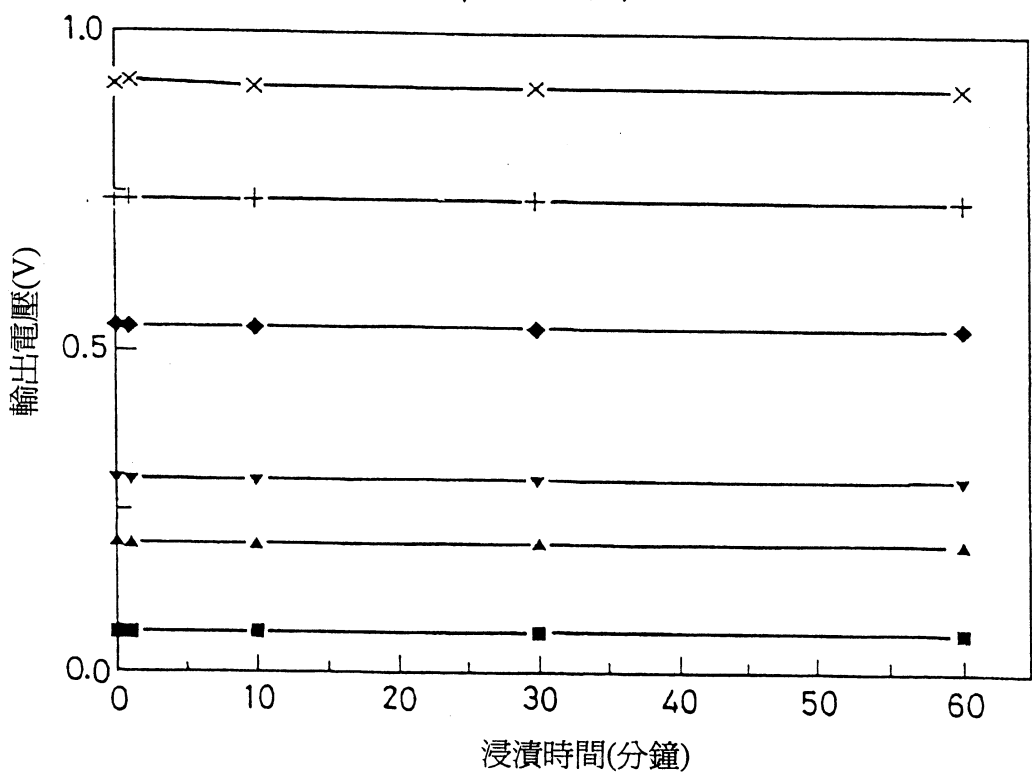
第 29 圖



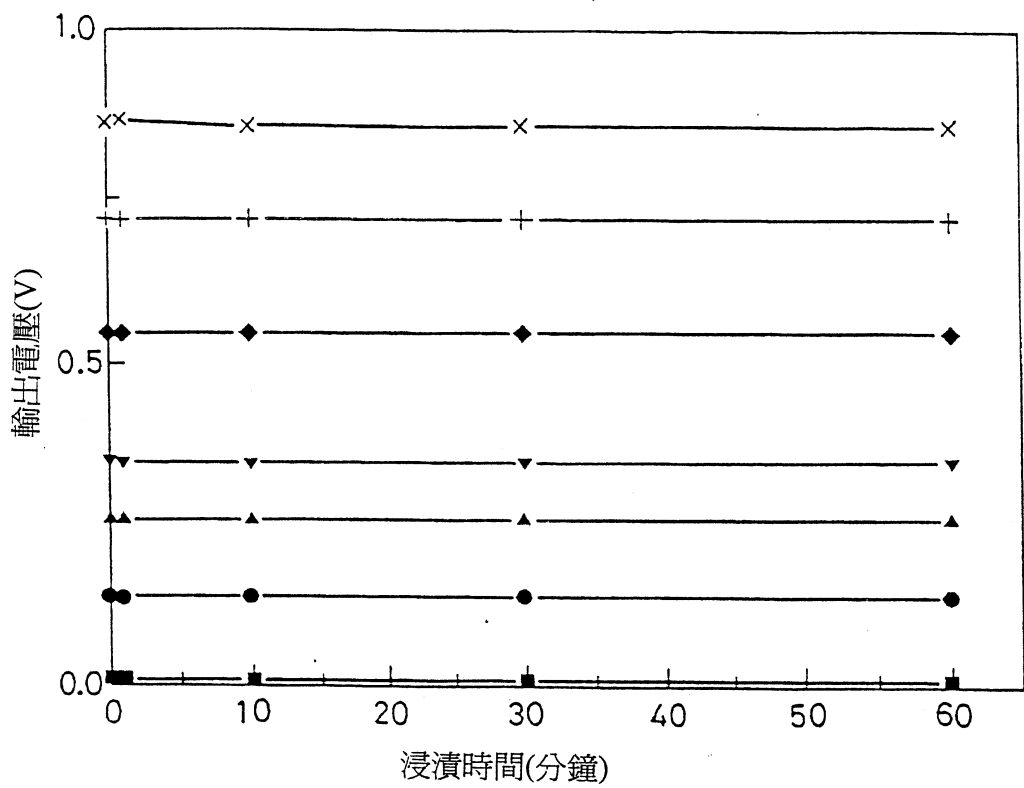
第 30 圖



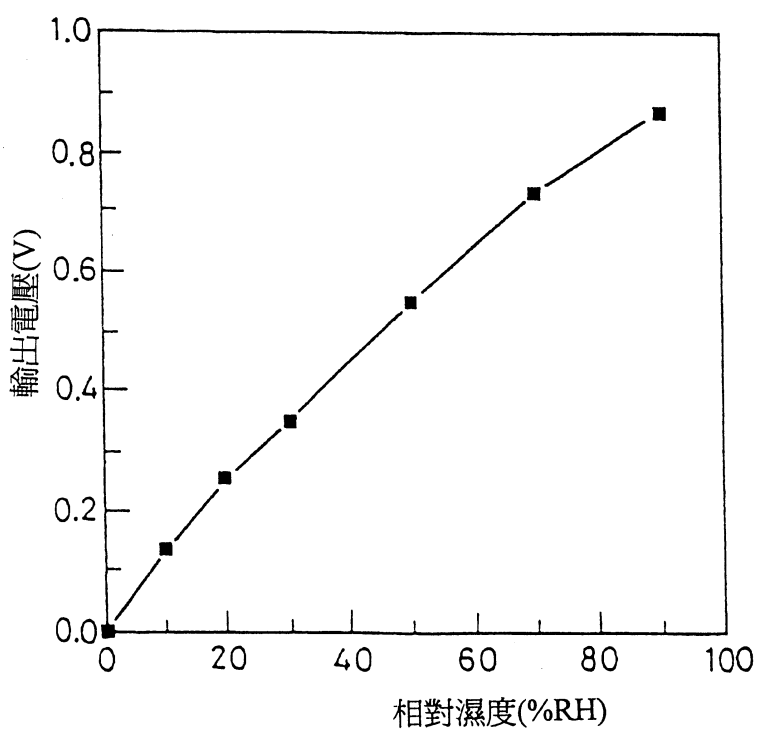
第 31 圖



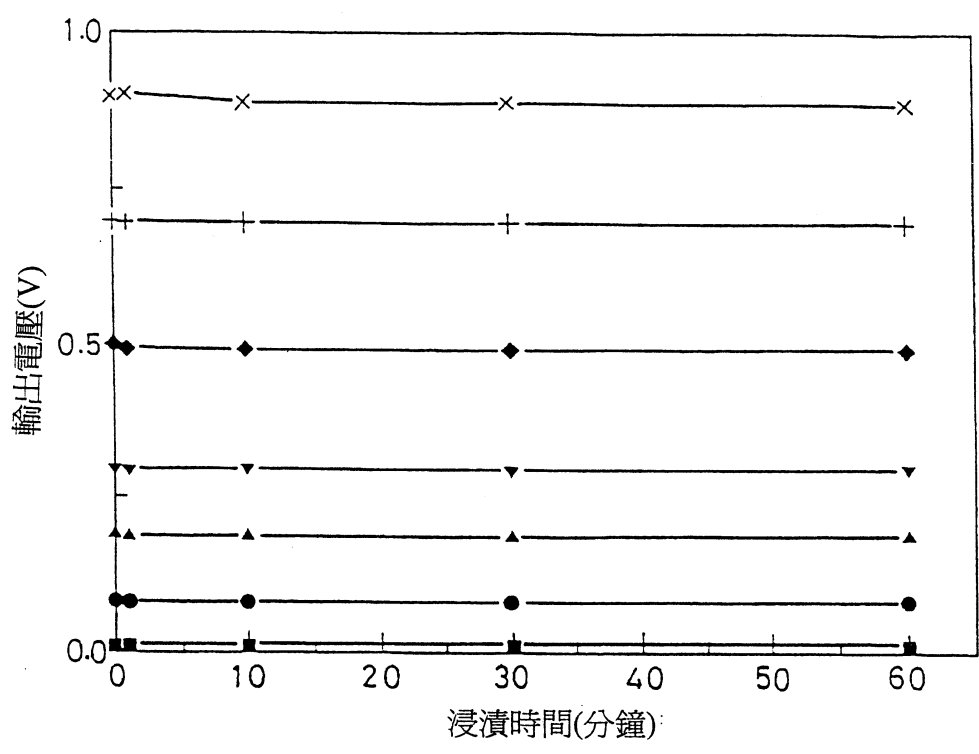
第 32 圖



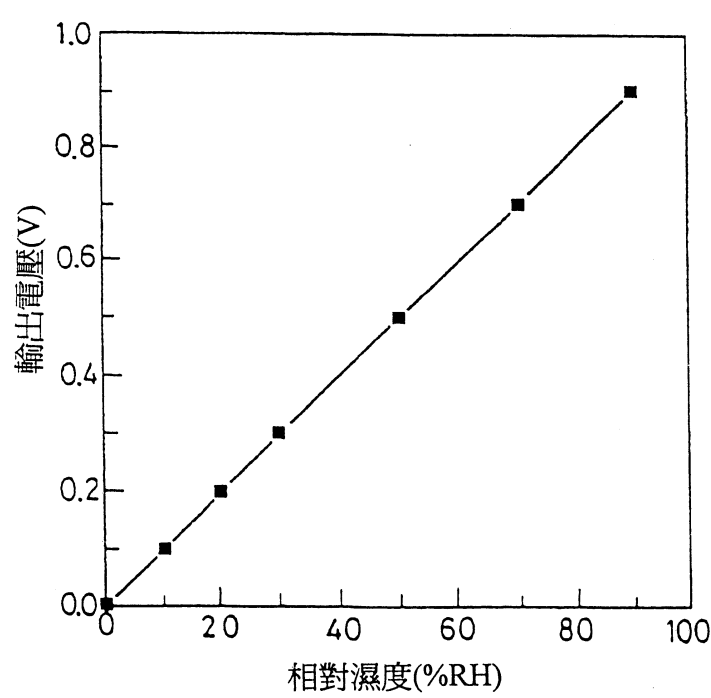
第 33 圖



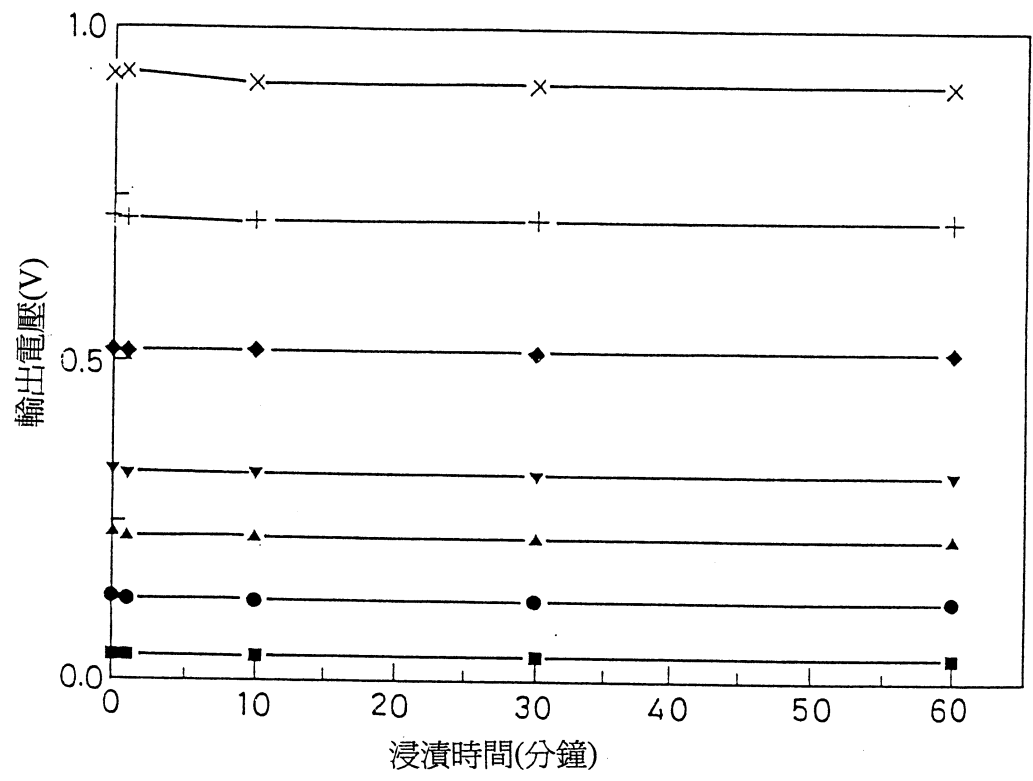
第 34 圖



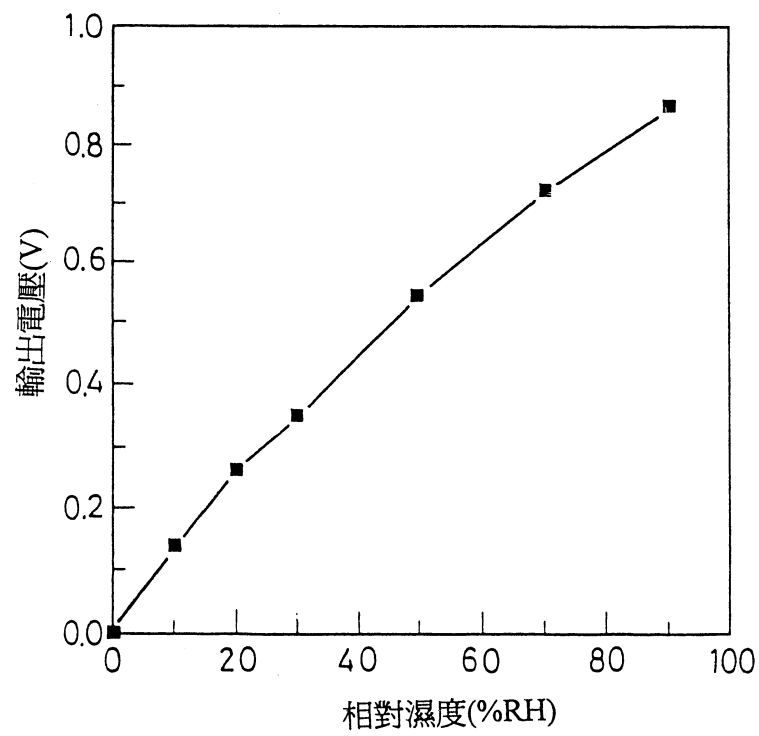
第 35 圖



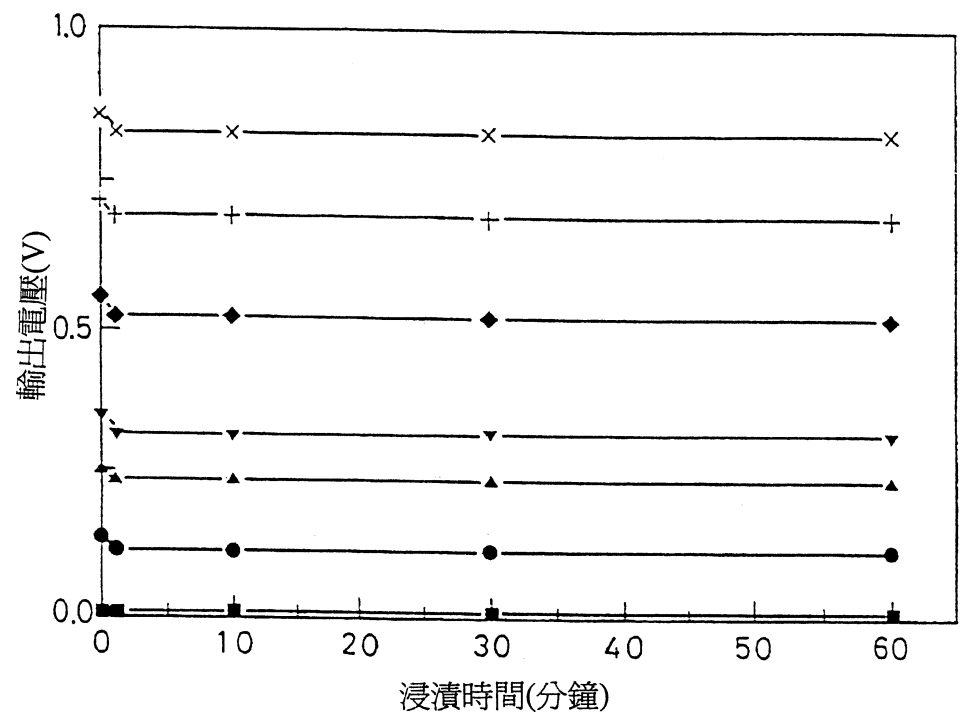
第 36 圖



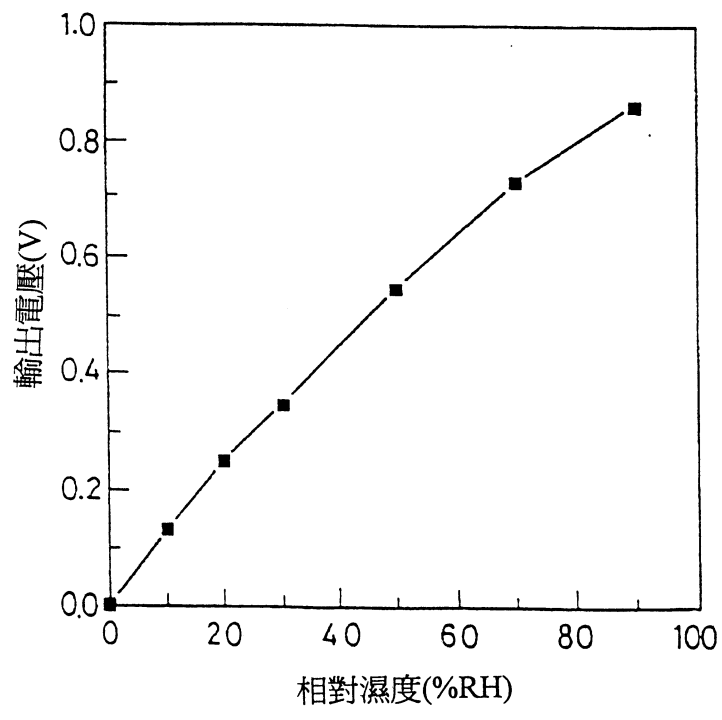
第 37 圖



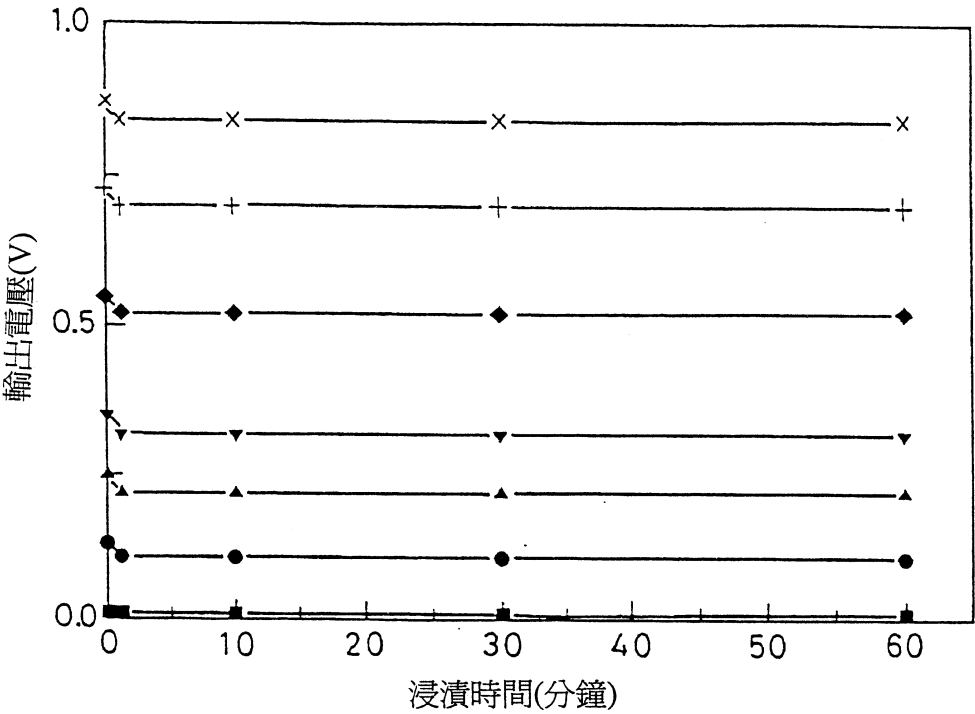
第 38 圖



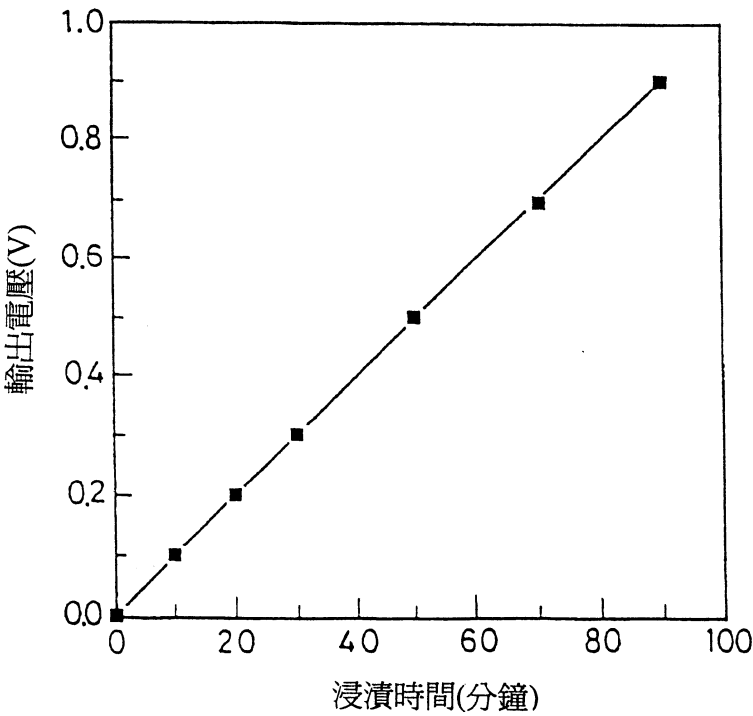
第 39 圖



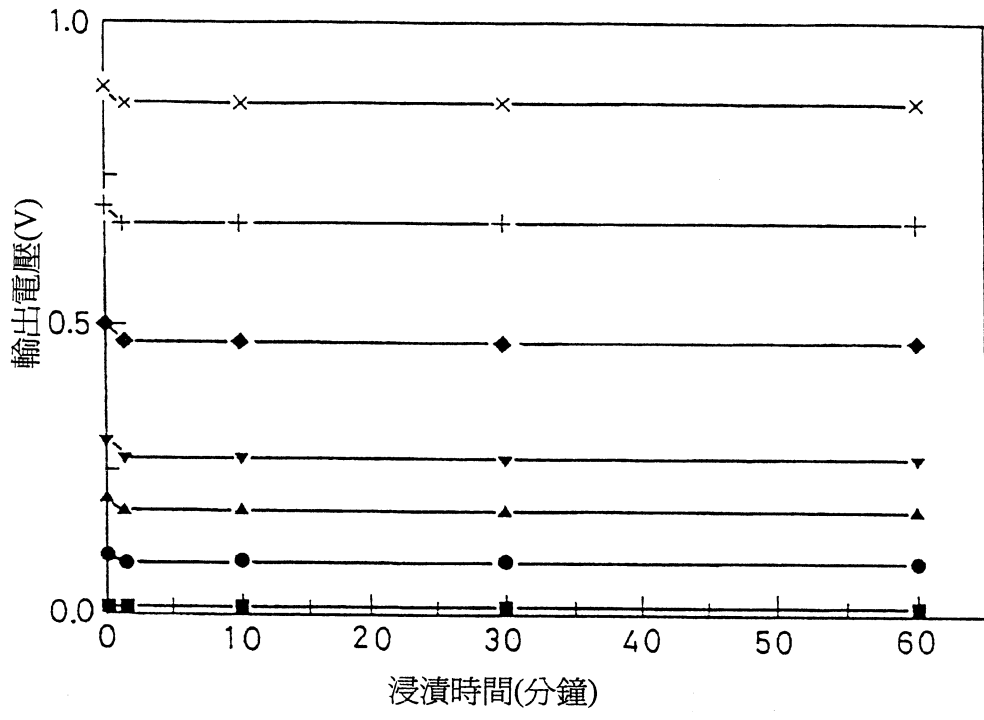
第 40 圖



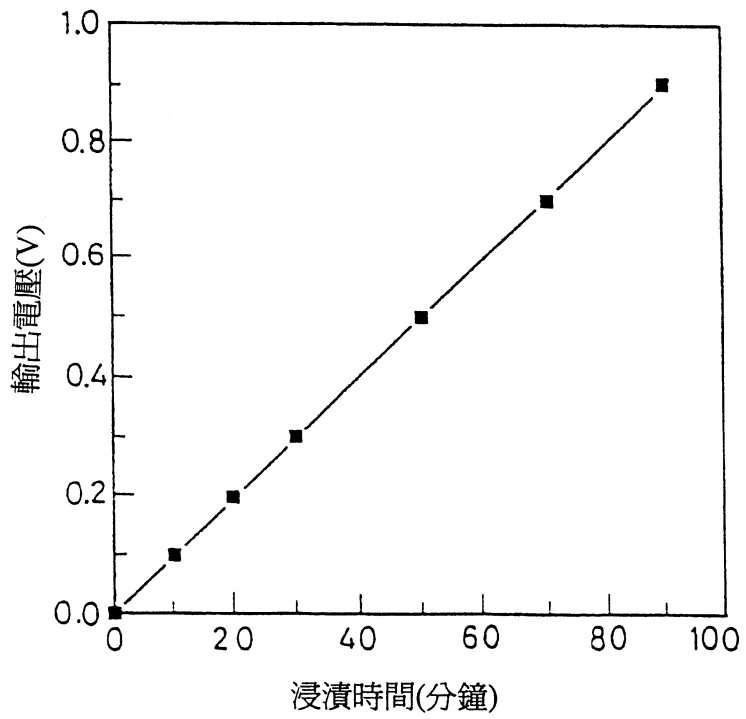
第 41 圖



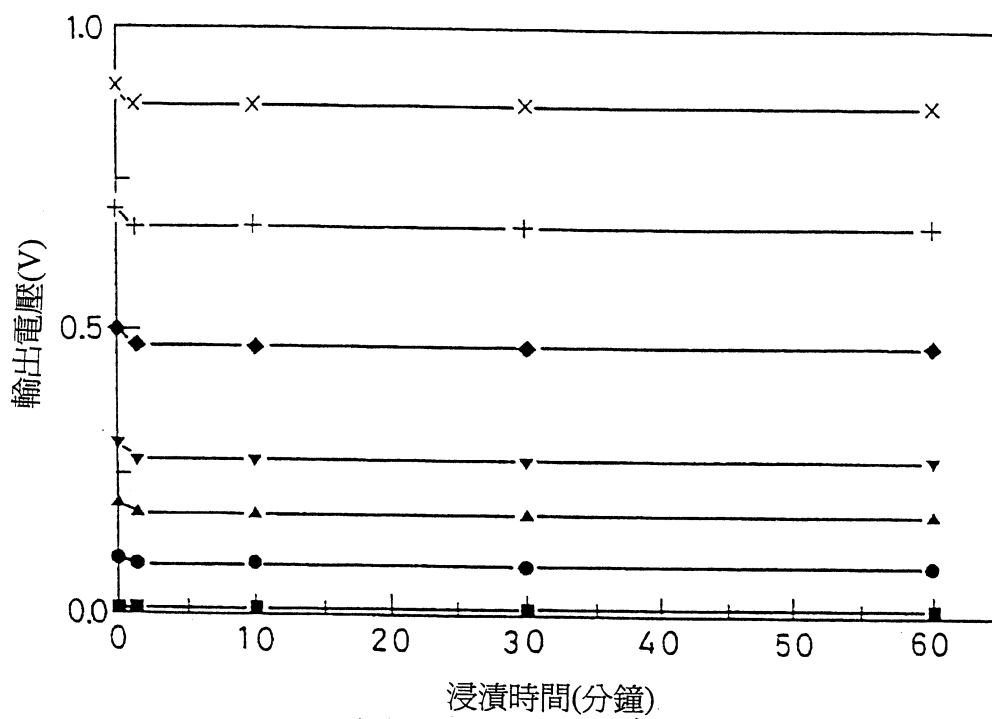
第 42 圖



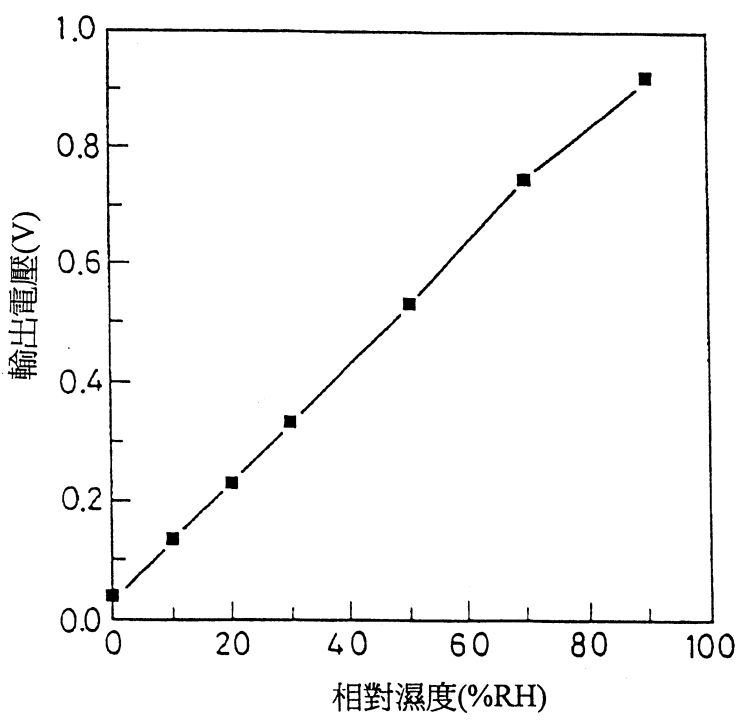
第 43 圖



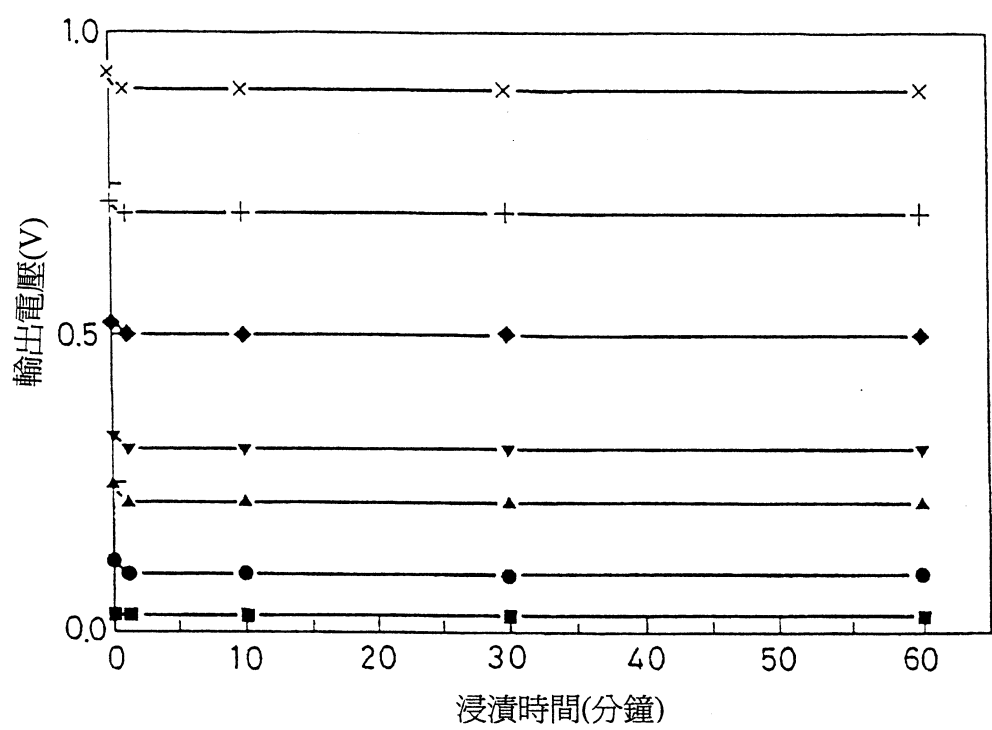
第 44 圖



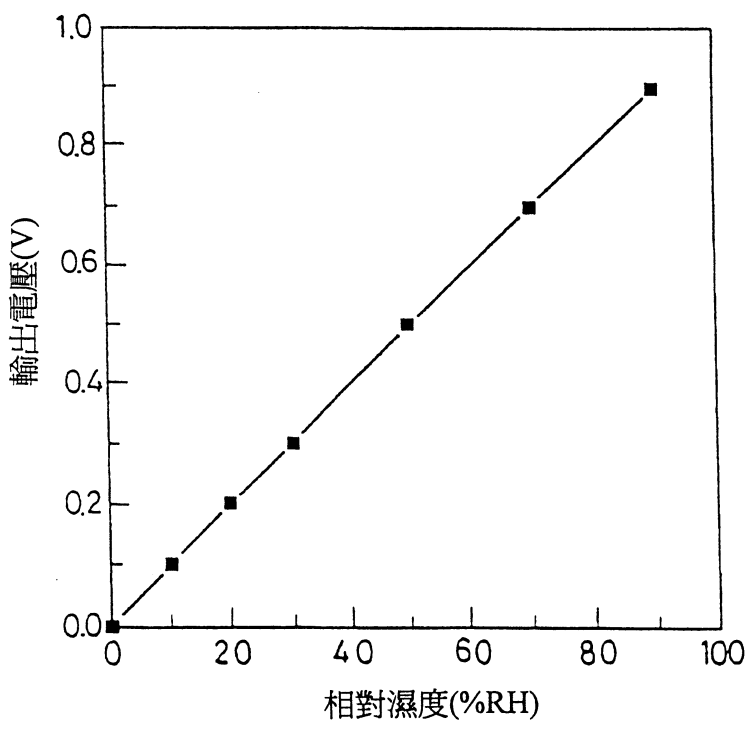
第 45 圖



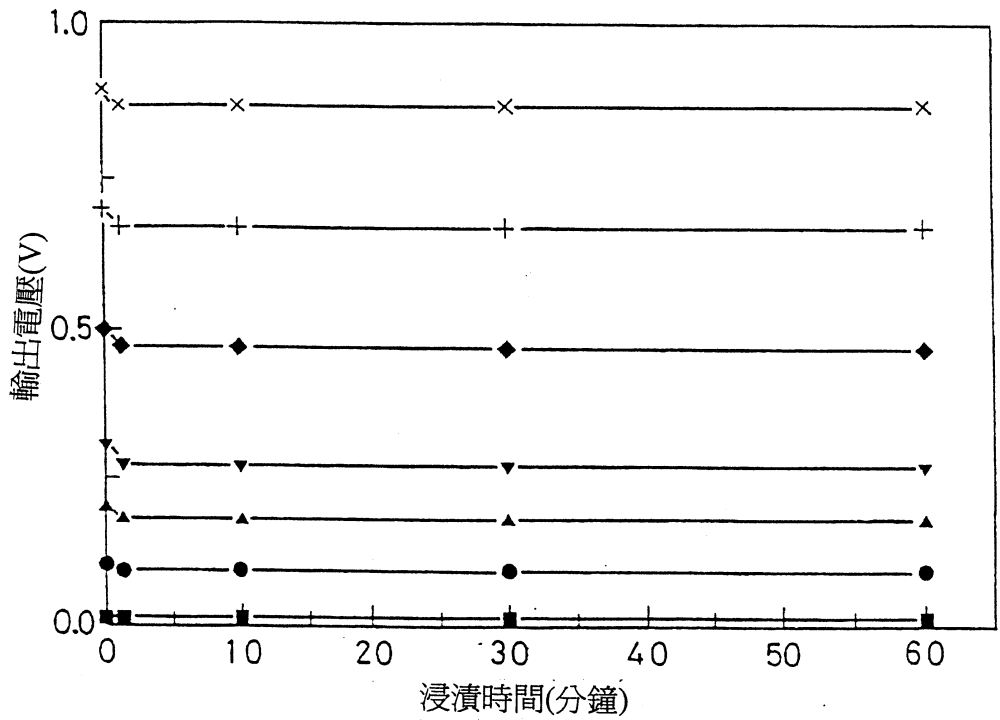
第 46 圖



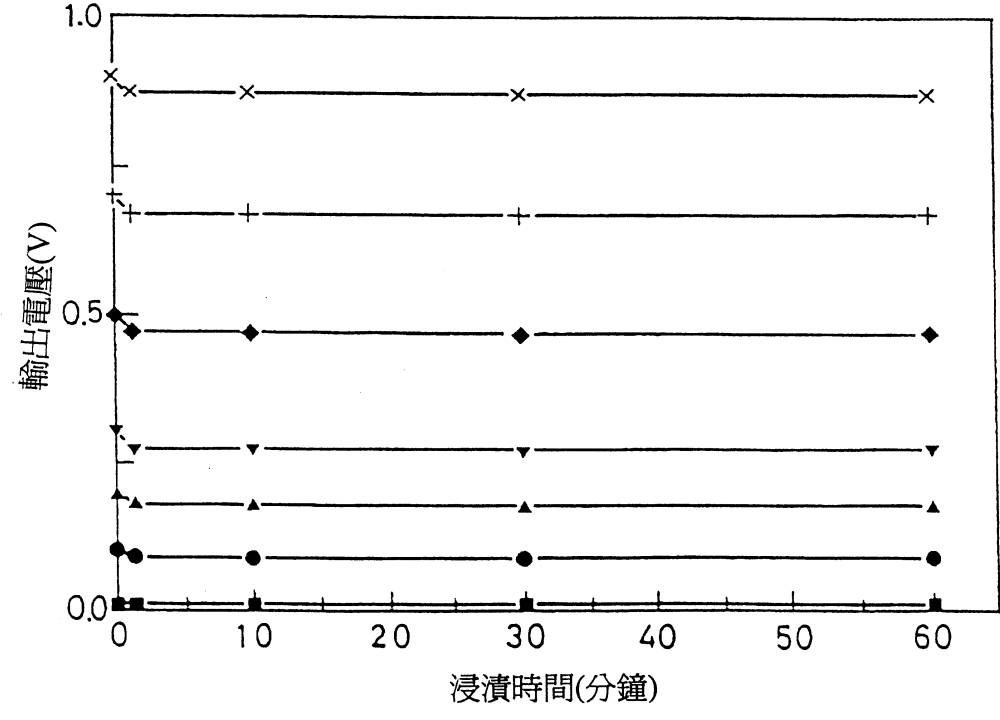
第 47 圖



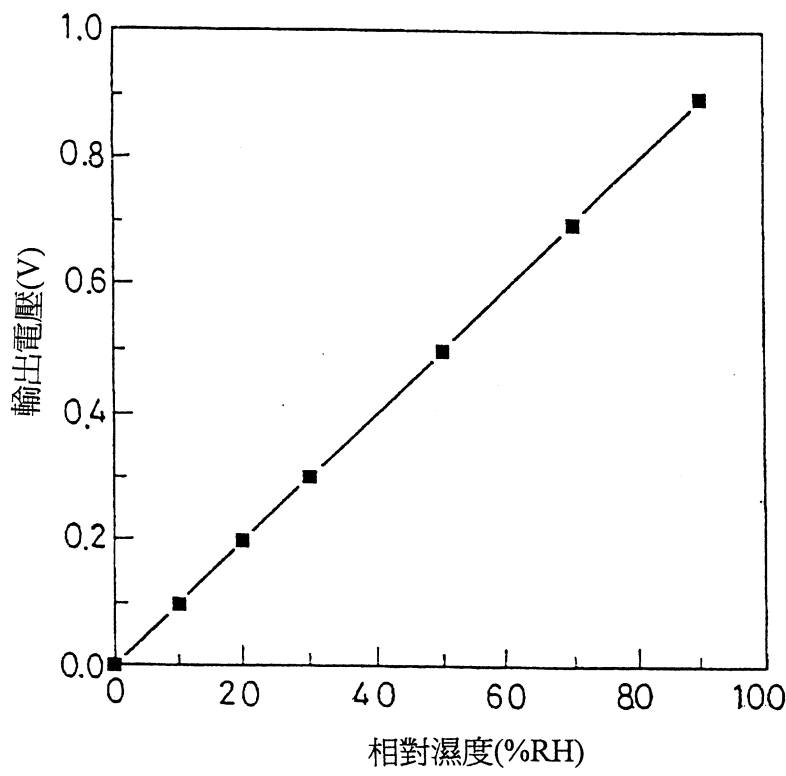
第 48 圖



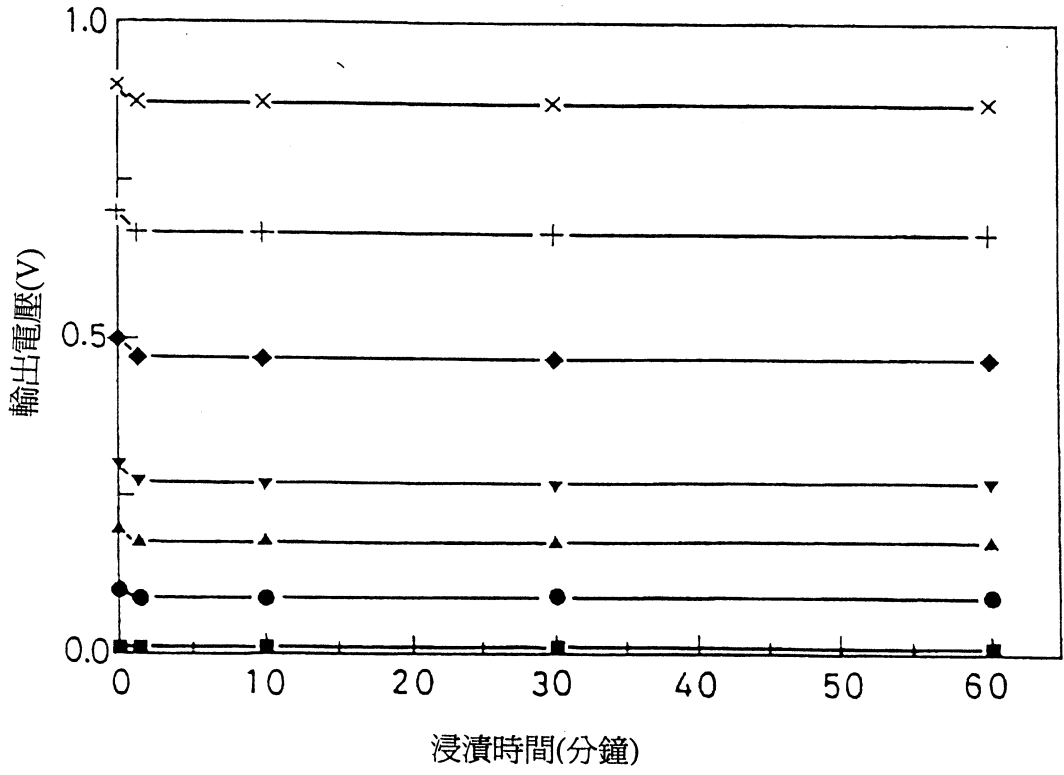
第 49 圖



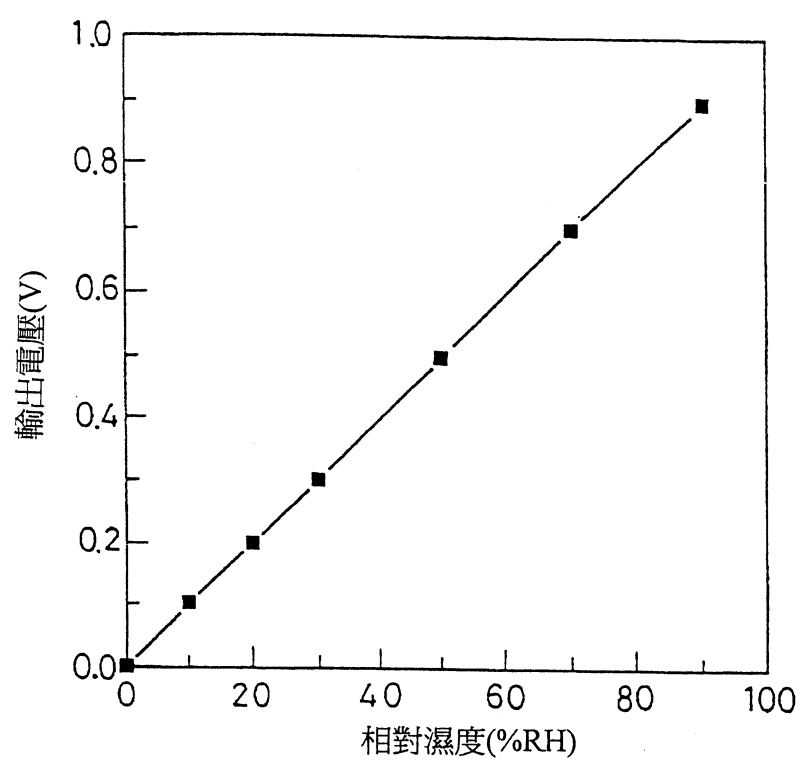
第 50 圖



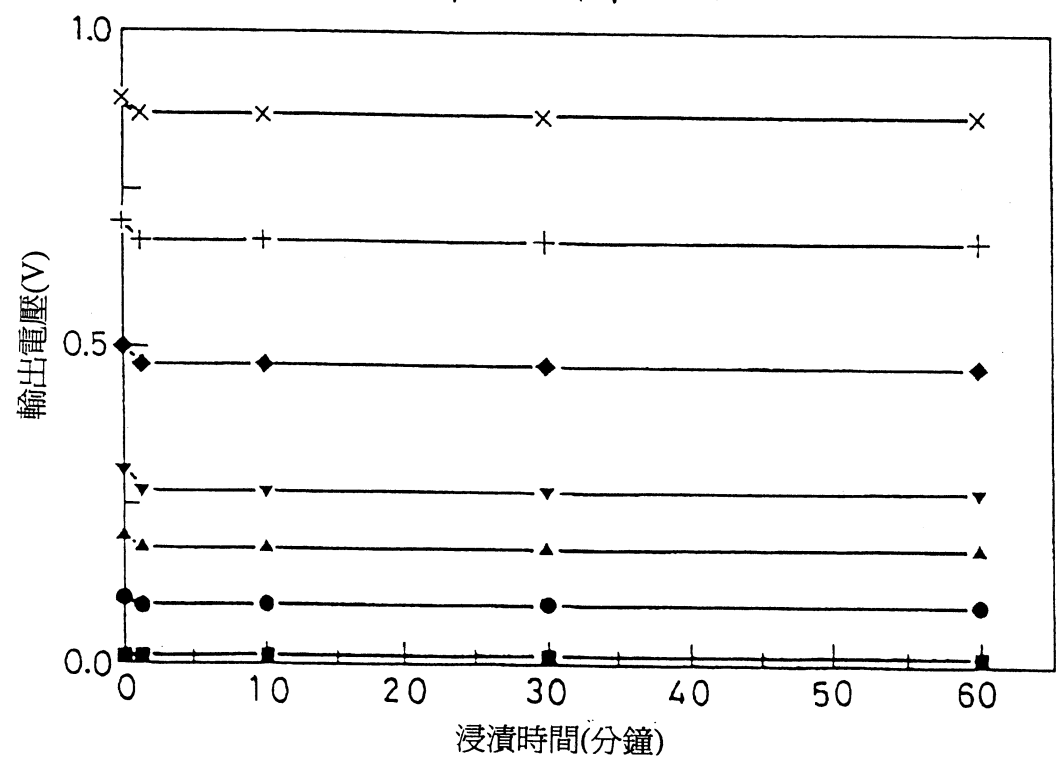
第 51 圖



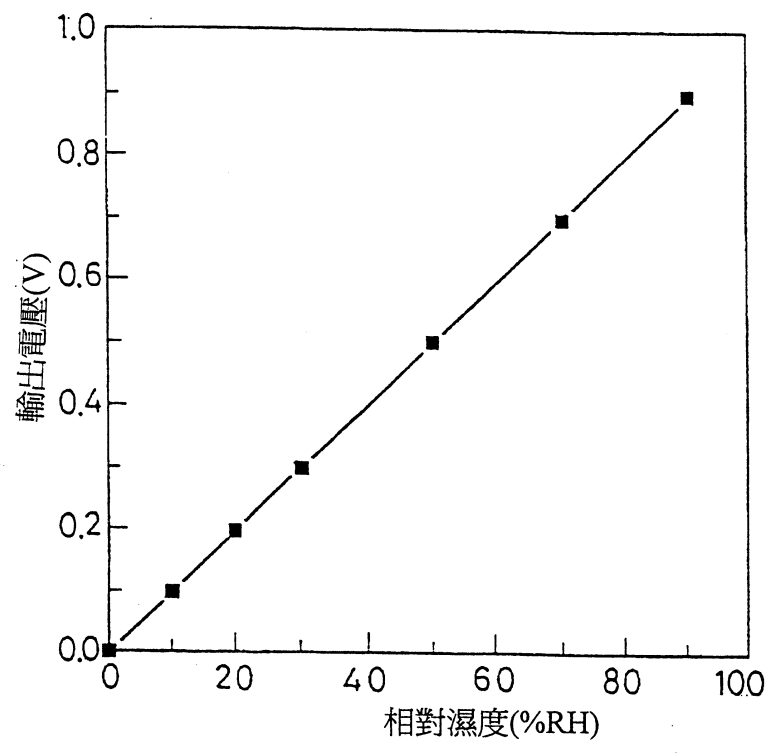
第 52 圖



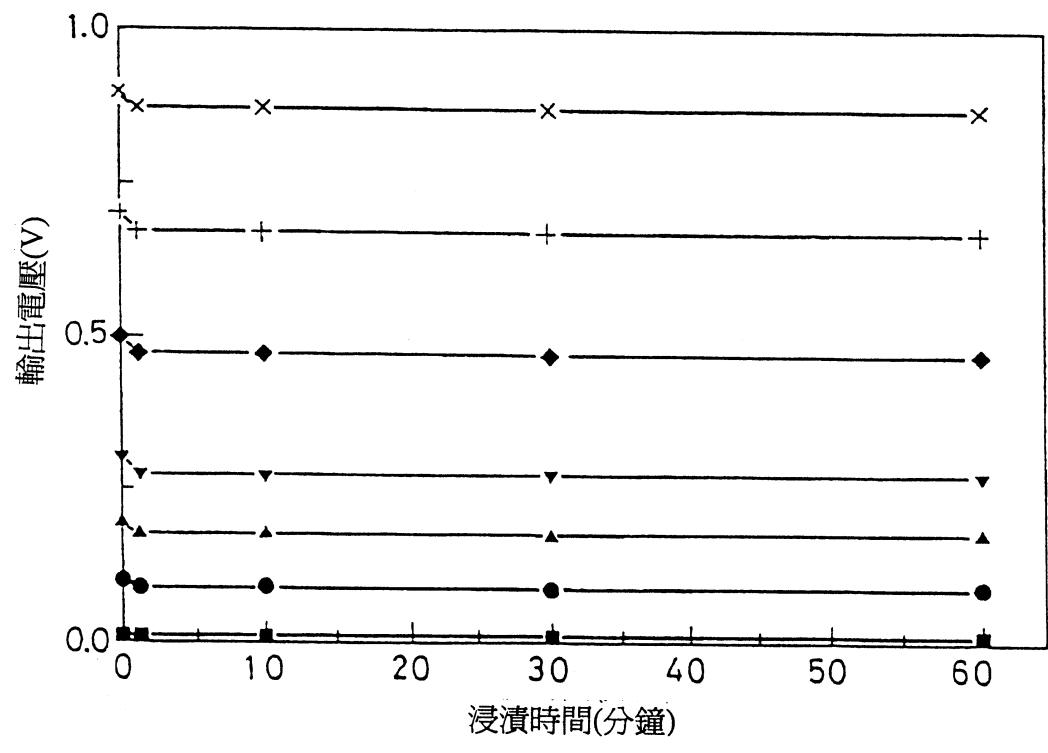
第 53 圖



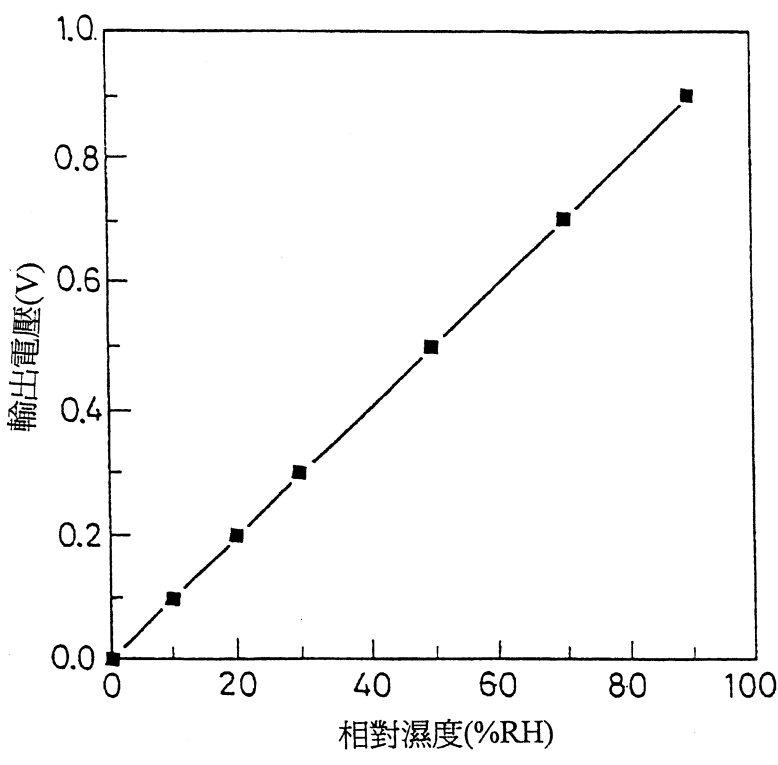
第 54 圖



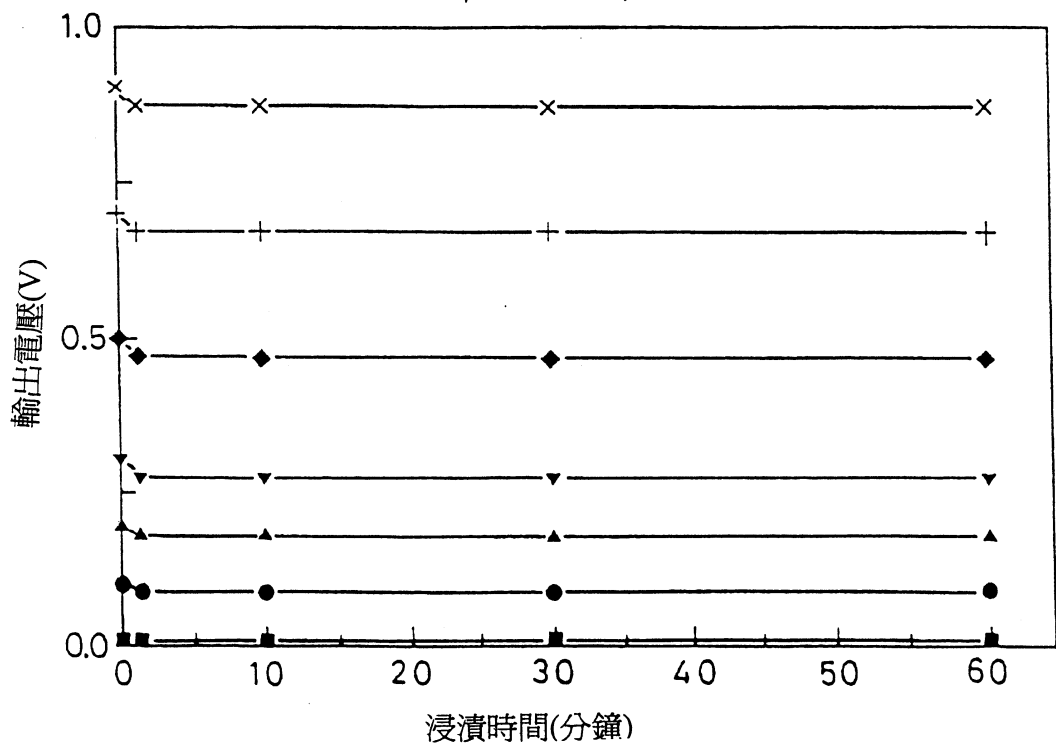
第 55 圖



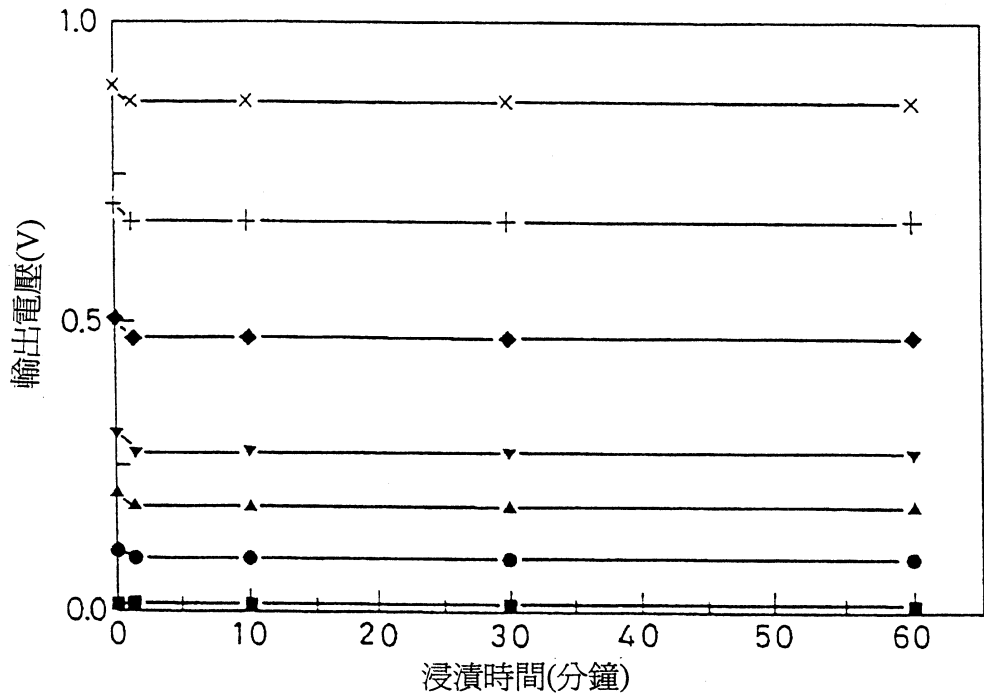
第 56 圖



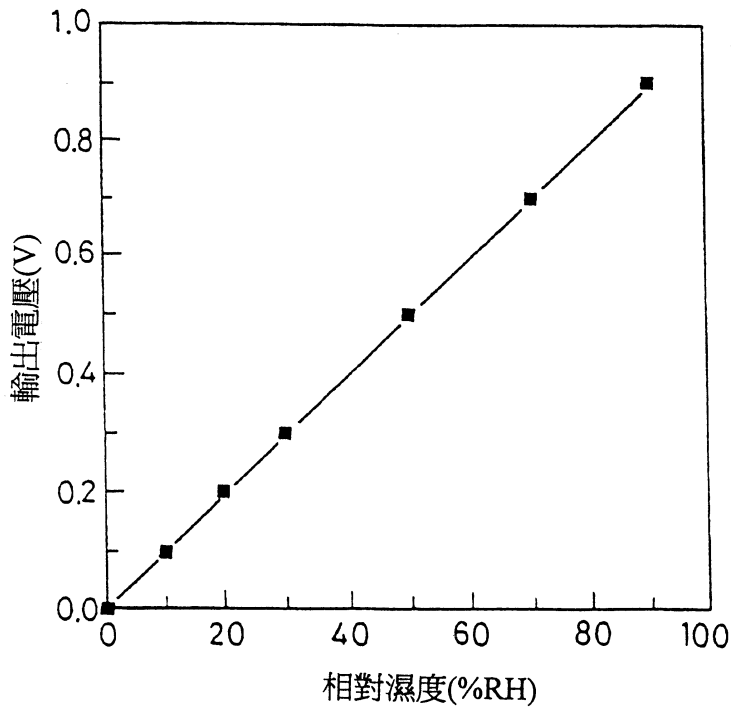
第 57 圖



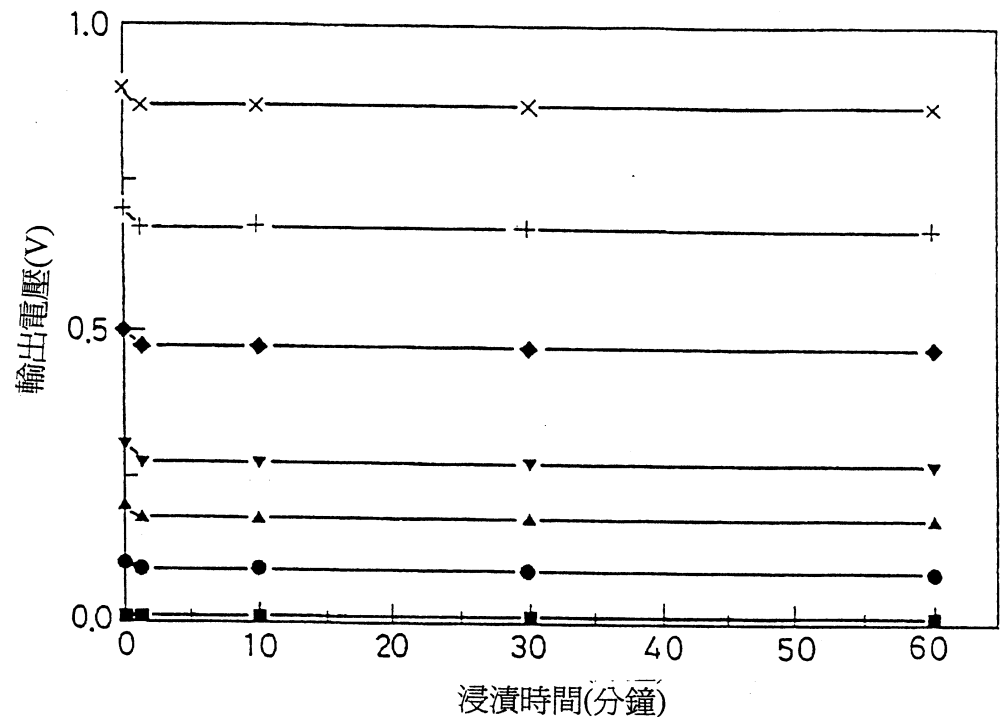
第 58 圖



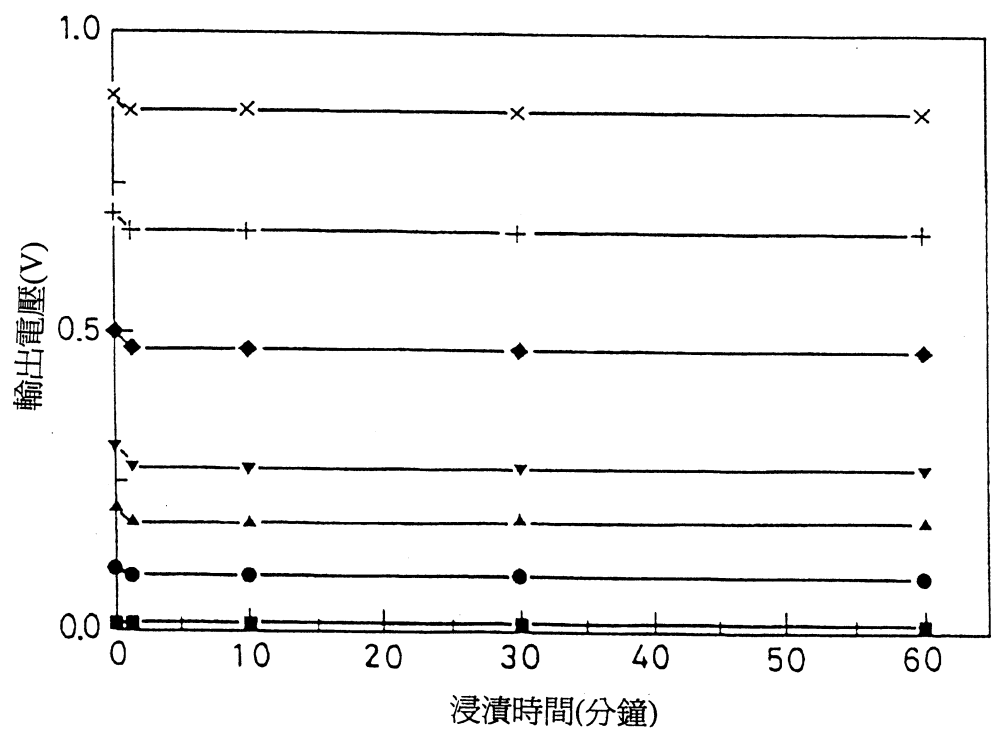
第 59 圖



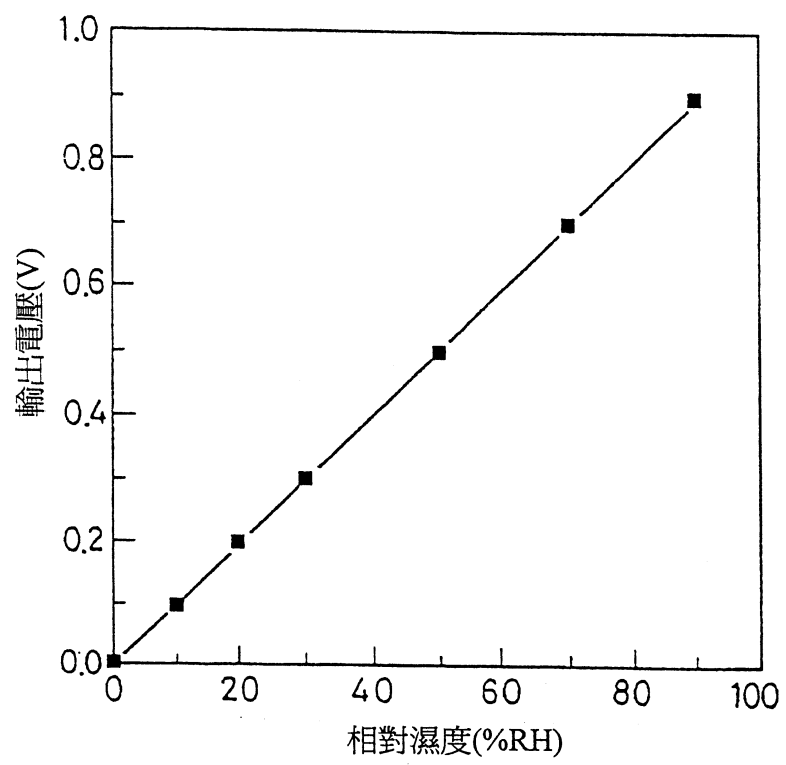
第 60 圖



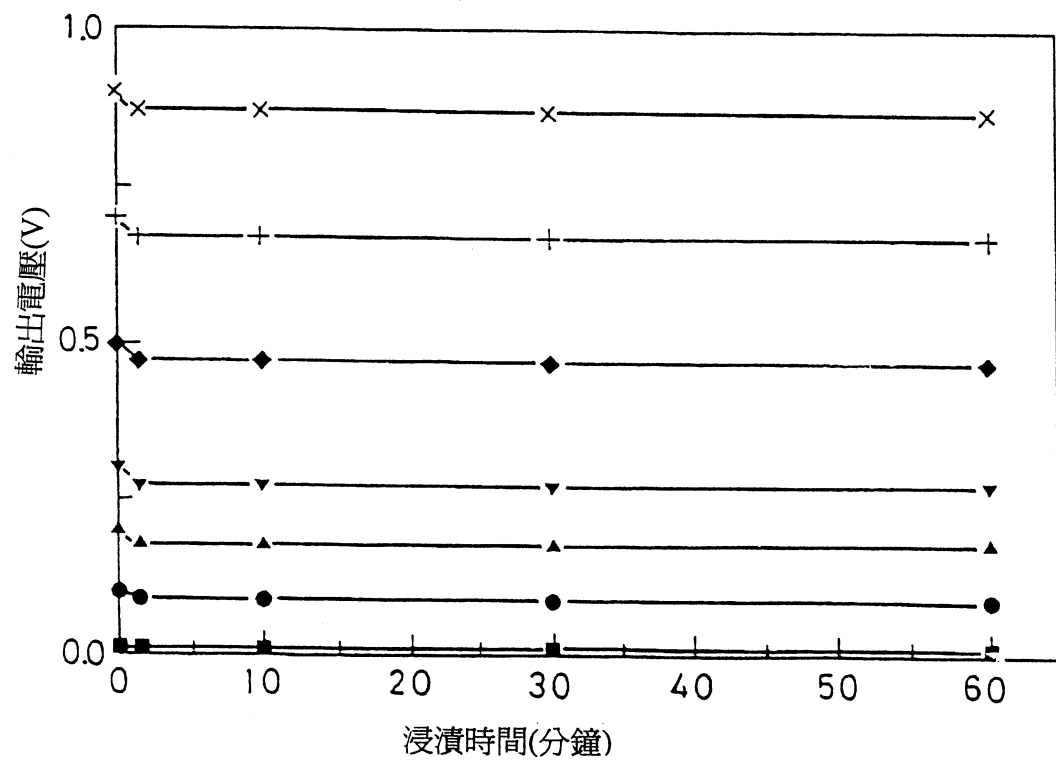
第 61 圖



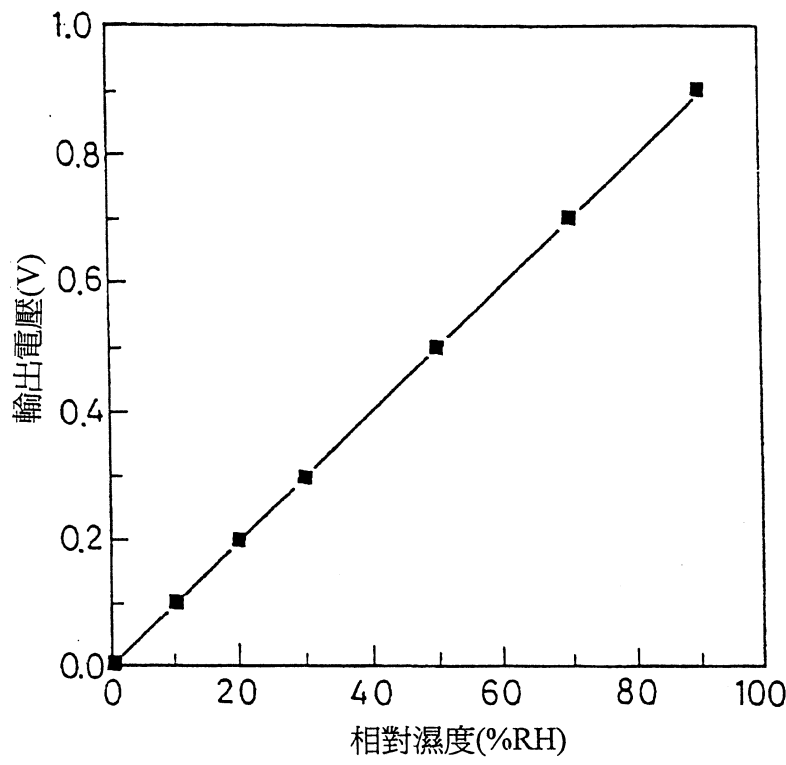
第 62 圖



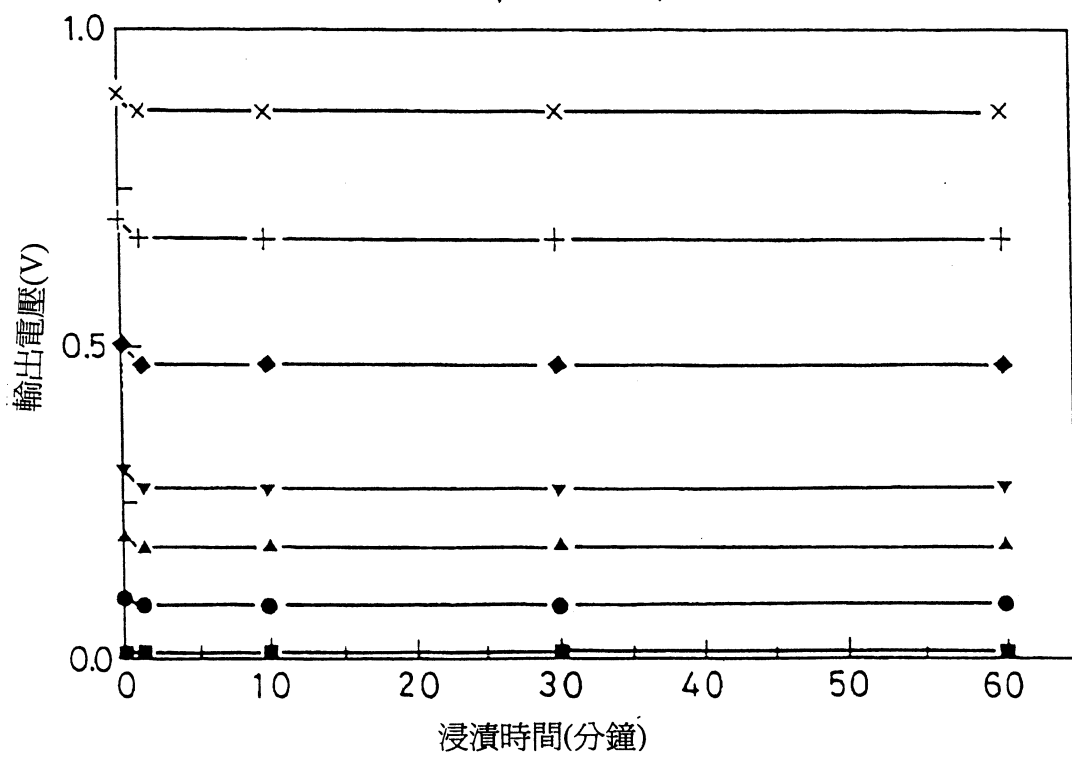
第 63 圖



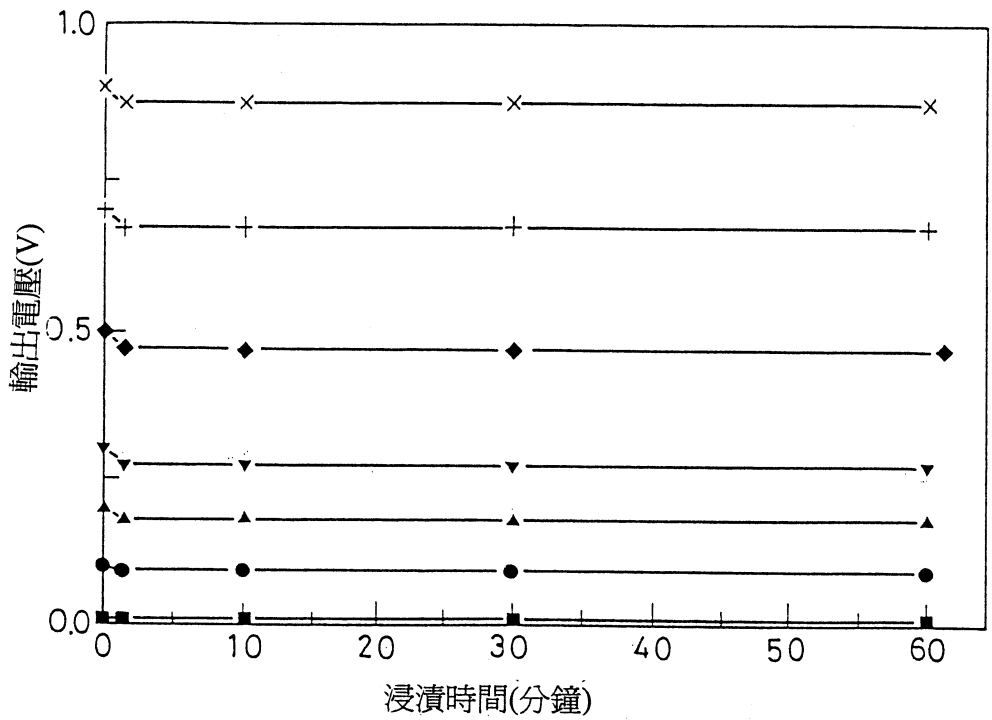
第 64 圖



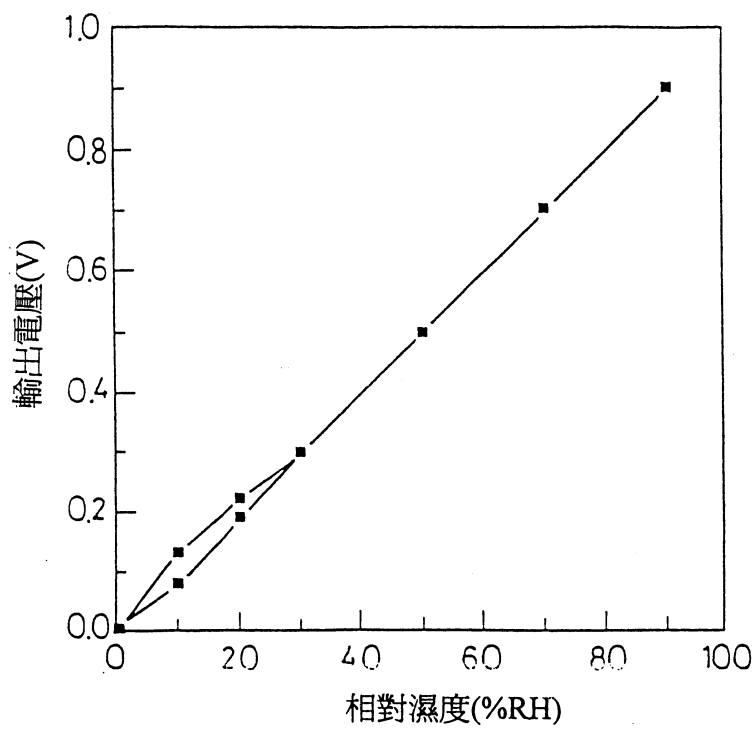
第 65 圖



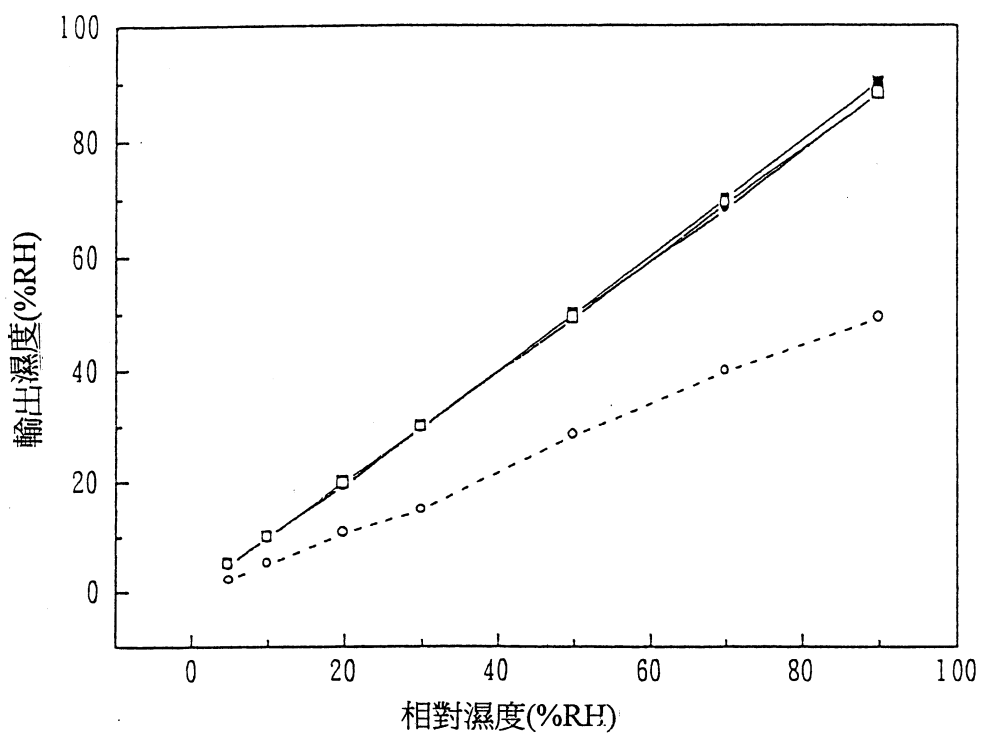
第 66 圖



第 67 圖

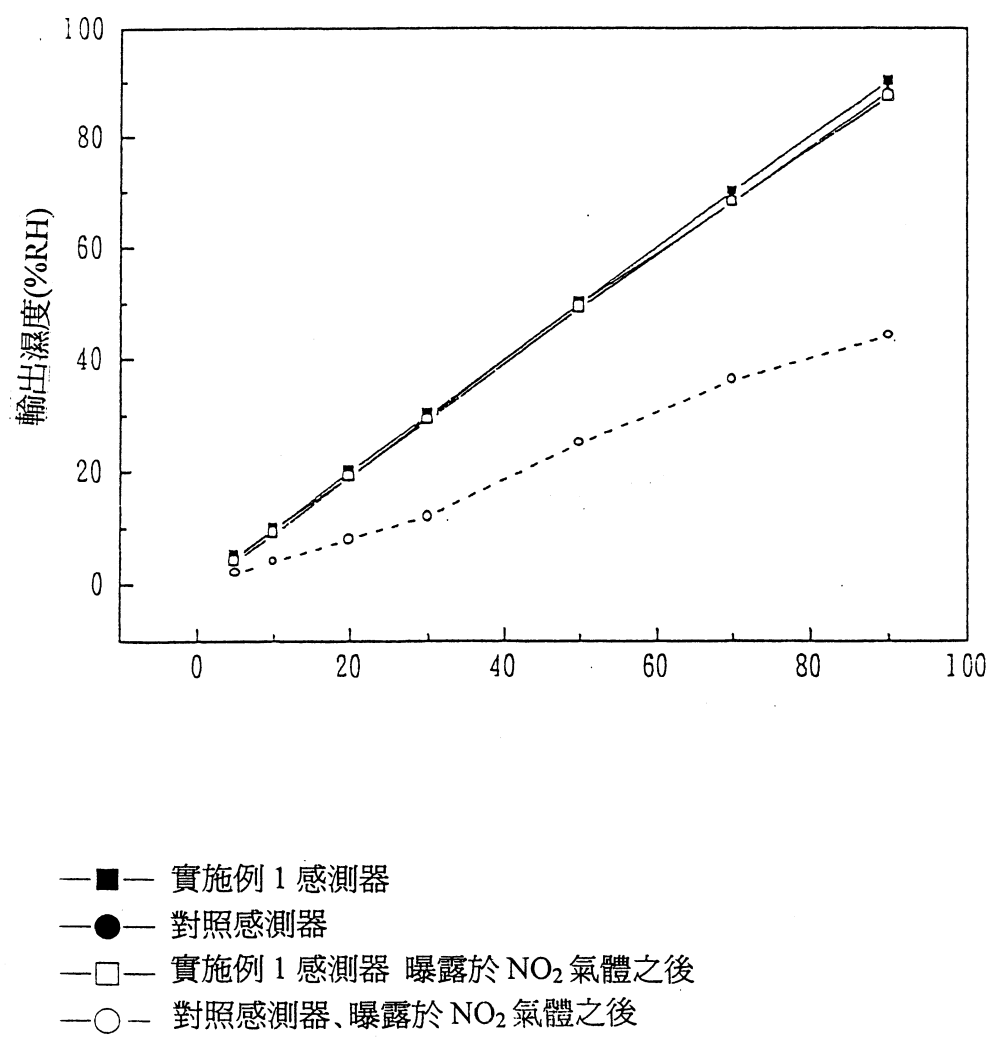


第 68 圖

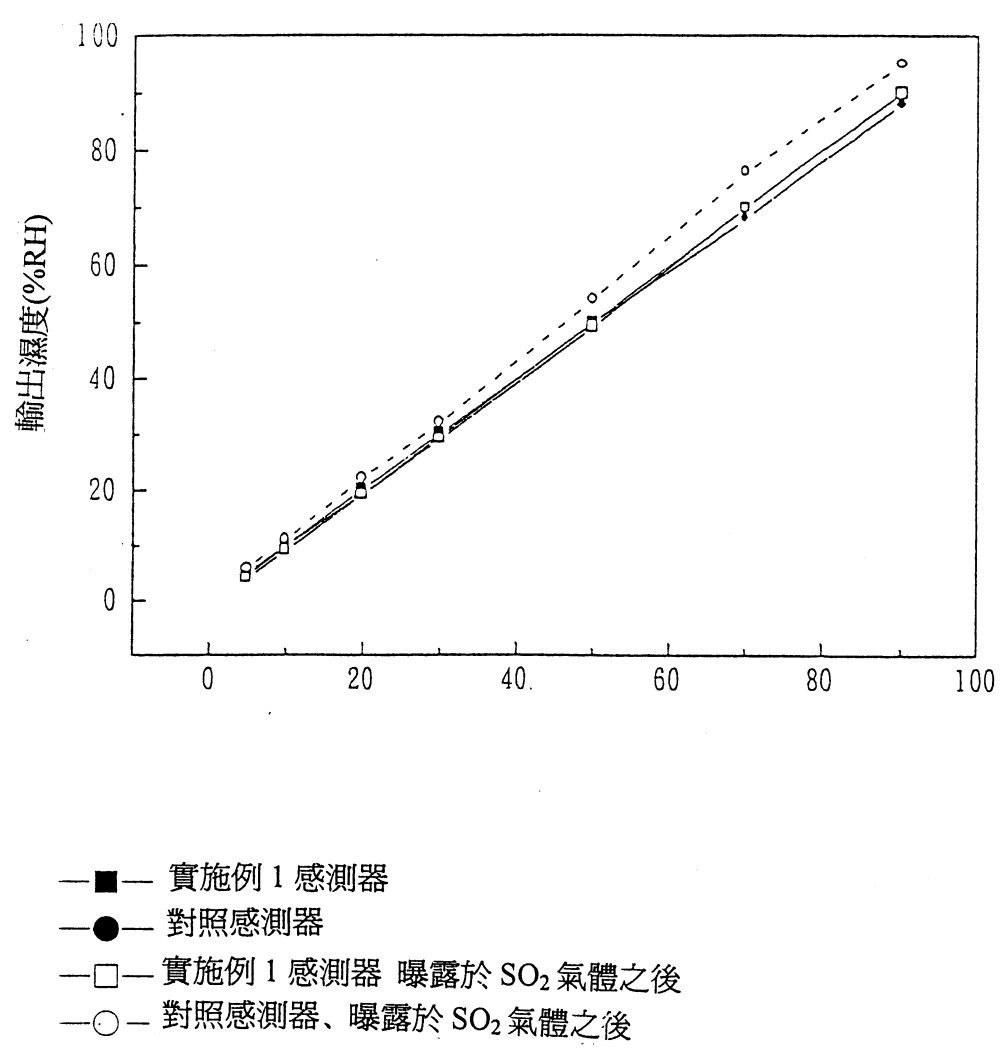


- 實施例 1 感測器
- 對照感測器
- 實施例 1 感測器 曝露於 Cl₂ 氣體之後
- 對照感測器、曝露於 Cl₂ 氣體之後

第 69 圖



第 70 圖



第 71 圖

