



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I657104 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：106132616

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 22 日

(51)Int. Cl. :	<i>C08J3/11</i> (2006.01)	<i>C08L65/00</i> (2006.01)
	<i>C08L25/18</i> (2006.01)	<i>C08L101/12</i> (2006.01)
	<i>C08K5/17</i> (2006.01)	<i>C09D165/00</i> (2006.01)
	<i>C09D125/18</i> (2006.01)	<i>C09D7/40</i> (2018.01)
	<i>C09D5/24</i> (2006.01)	<i>C08J5/18</i> (2006.01)
	<i>H01B1/12</i> (2006.01)	<i>H01B5/14</i> (2006.01)
	<i>H01B13/00</i> (2006.01)	

(30)優先權：2016/09/30 日本 2016-193967

(71)申請人：日商信越聚合物股份有限公司(日本) SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD. (JP)

日本

日商日信化學工業股份有限公司(日本) NISSIN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：松林總 MATSUBAYASHI, SOU (JP)；鈴木孝則 SUZUKI, TAKANORI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201420670A

TW 201434980A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 54 頁

(54)名稱

導電性複合體之胺加成物之製造方法、導電性複合體之胺加成物溶液之製造方法，及導電性膜之製造方法

METHOD OF PRODUCING AMINE ADDUCT OF CONDUCTIVE COMPOSITE, METHOD OF PRODUCING AMINE ADDUCT LIQUID OF CONDUCTIVE COMPOSITE, AND METHOD OF PRODUCING CONDUCTIVE FILM

(57)摘要

本發明係提供一種導電性複合體的胺加成物的製造方法，包括：藉由在包含導電性複合體及水的導電性高分子分散液中添加胺化合物，而析出導電性複合體的胺加成物，其中，該導電性複合體係含有以 π 共軛系導電性高分子：聚陰離子所示的質量比為1:3至1:7.5的 π 共軛系導電性高分子及聚陰離子。

Provided is a method of producing an amine adduct of a conductive composite, including: adding an amine compound to a conductive polymer dispersion liquid which contains water and a conductive composite containing a π conjugated conductive polymer and a polyanion at a mass ratio of the π conjugated conductive polymer to the polyanion of 1:3 to 1:7.5 to precipitate an amine adduct of the conductive composite.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

導電性複合體之胺加成物之製造方法、導電性複合體之胺加成物溶液之製造方法，及導電性膜之製造方法
METHOD OF PRODUCING AMINE ADDUCT OF CONDUCTIVE COMPOSITE, METHOD OF PRODUCING AMINE ADDUCT LIQUID OF CONDUCTIVE COMPOSITE, AND METHOD OF PRODUCING CONDUCTIVE FILM

【技術領域】

【0001】本發明係有關含有 π 共軛系導電性高分子的導電性複合體的胺加成物的製造方法、導電性複合體的胺加成物液體的製造方法以及導電性膜的製造方法。

本發明基於並主張於 2016 年 9 月 30 日提交的日本專利申請特願 2016-193967 號的優先權，其全部內容併入於此作為參照。

【先前技術】

【0002】作為用於在基材膜上形成導電層的塗料，有時會使用將聚苯乙烯磺酸摻雜在聚(3,4-乙炔二氧噻吩)而形成的導電性高分子水分散液。

由於塑料制的基材膜的表面通常是疏水性者，因此，會有水性塗料的前述導電性高分子水分散液對於基材膜的塗布性低的傾向。因此，會有所形成的導電層對基材膜的

密合性不佳之情形。

此外，由於導電性高分子水分散液的分散介質即水的乾燥時間比有機溶劑長，因此，有時乾燥步驟會成為導電層的形成過程的速率限制。

【0003】因此，為提高上述塗布性和縮短乾燥時間，亦有使用將導電性高分子水分散液的分散介質的水取代成有機溶劑的導電性高分子有機溶劑分散液。作為導電性高分子有機溶劑分散液，已知有在將包含由 π 共軛系導電性高分子及聚陰離子所構成的導電性複合體的導電性高分子水分散液進行冷凍乾燥而得到乾燥體之後，將有機溶劑和胺化合物添加到該乾燥體中而形成的化合物（專利文獻 1）。

[在先技術文獻]

[專利文獻]

【0004】專利文獻 1：日本特開 2011-032382 號公報。

【發明內容】

[發明所要解決的課題]

【0005】雖然專利文獻 1 所述的乾燥體中所含的導電性複合體是親水性者，但會因添加胺化合物而變為親油性。由此，可以得到將導電性複合體的胺加成物溶解或分散在有機溶劑中的胺加成物溶液。然而，如果在使用前預先調製該胺加成物溶液並保存，則會有固形物在胺加成物溶液中析出的問題。由於大量析出固形物的胺加成物溶液無法塗布在基材膜上，因此，需要減少保存期間固形物的

析出。

【0006】本發明鑒於上述情況而提出，提供一種保存穩定性優異的導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法。而且，提供一種作為該胺加成物溶液的材料之導電性複合體的胺加成物的製造方法。此外，提供一種使用該胺加成物溶液的導電性膜的製造方法。

[解決課題的手段]

【0007】

[1] 一種導電性複合體的胺加成物的製造方法，包括：藉由在包含導電性複合體及水的導電性高分子分散液中添加胺化合物，而析出導電性複合體的胺加成物，其中，該導電性複合體係包含 π 共軛系導電性高分子：聚陰離子所示的質量比為 1:3 至 1:7.5 的 π 共軛系導電性高分子及聚陰離子。

[2] 根據[1]所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，更包括：在前述導電性高分子分散液中進一步添加有機溶劑。

[3] 根據[1]或[2]所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，更包括：藉由過濾來分離所析出的前述胺加成物。

[4] 根據[3]所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，更包括：使用有機溶劑洗滌所分離的前述胺加成物。

[5] 根據[2]所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，其中，添加到前述導電性高分子分散液中的前述有機

溶劑為異丙醇。

[6] 根據[4]所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，其中，洗滌前述胺加成物的前述有機溶劑為丙酮。

[7] 根據[1]至[6]中任一項所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，其中，前述 π 共軛系導電性高分子為聚(3,4-乙炔二氧噻吩)。

[8] 根據[1]至[7]中任一項所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，其中，前述聚陰離子為聚苯乙烯磺酸。

[9] 根據[1]至[8]中任一項所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，其中，前述胺化合物為三辛胺或三丁胺。

[10] 一種導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法，包括：藉由[1]至[9]中任一項所述的製造方法而得到前述導電性複合體的胺加成物；以及將前述導電性複合體的胺加成物溶解或分散在有機溶劑中。

[11] 根據[10]所述的導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法，其中，前述有機溶劑為異丙醇或甲基乙基酮。

[12] 根據[10]或[11]所述的導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法，更包括：添加黏結劑成分。

[13] 根據[12]所述的導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法，其中，前述黏結劑成分具有活性能量線固化性。

[14] 一種導電性膜的製造方法，具有：藉由[10]至[13]中任一項所述的製造方法而得到前述導電性複合體的胺加成物溶液的步驟；在基材膜的至少一面上塗布前述導電性

複合體的胺加成物溶液的塗布步驟；以及將塗布後的胺加成物溶液乾燥的乾燥步驟。

[15] 根據[14]所述的導電性膜的製造方法，其中，前述胺加成物溶液係含有具有活性能量線固化性的黏結劑成分，且該製造方法更具有：在前述乾燥步驟之後，對乾燥後的胺加成物溶液的塗膜照射活性能量線的活性能量線照射步驟。

[發明效果]

【0008】 藉由本發明的製造方法得到的導電性複合體的胺加成物溶液在保存過程中析出的固形物減少，保存穩定性優異。

當用作上述胺加成物溶液的材料時，藉由本發明的製造方法得到的導電性複合體的胺加成物，係發揮優異的保存穩定性。

在本發明的導電性膜的製造方法中，由於使用含有較少析出物的胺加成物溶液，因此，能夠容易地形成密合性和導電性優異的導電層。此外，由於胺加成物溶液的分散介質是有機溶劑，因此，能夠縮短乾燥步驟的時間。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0009】

《導電性複合體的胺加成物的製造方法》

本發明的第一態樣是一種導電性複合體的胺加成物

的製造方法，包括：藉由在包含導電性複合體及水的導電性高分子分散液中添加胺化合物，而析出導電性複合體的胺加成物，其中，該導電性複合體係含有以 π 共軛系導電性高分子：聚陰離子所示的質量比為 1:3 至 1:7.5 的 π 共軛系導電性高分子及聚陰離子。

在本說明書中，有時將導電性複合體的胺加成物簡稱為「胺加成物」。胺加成物是指胺化合物與導電性複合體的聚陰離子中的剩餘陰離子基的一部分配位或鍵合的化合物。剩餘陰離子基是指對 π 共軛系導電性高分子的摻雜沒有參與的陰離子基。相對於聚陰離子的總陰離子基 100 莫耳%，剩餘陰離子基較佳為 1 至 99 莫耳%，更佳為 10 至 99 莫耳%。相對於剩餘陰離子基的總陰離子基 100 莫耳%，配位或鍵合有胺化合物的陰離子基較佳為 1 至 99 莫耳%，更佳為 10 至 90 莫耳%。

【0010】

〈導電性高分子分散液〉

導電性高分子分散液包含：含有 π 共軛系導電性高分子及聚陰離子的導電性複合體，以及分散導電性複合體的水系分散介質。

【0011】作為 π 共軛系導電性高分子，如果主鏈是由 π 共軛系構成的有機高分子，只要具有本發明的效果則沒有特別限制，可以列舉例如：聚吡咯系導電性高分子、聚噻吩系導電性高分子、聚乙炔（polyacetylene）系導電性高分子、聚伸苯基系導電性高分子、聚伸苯基伸乙烯基系

導電性高分子、聚苯胺系導電性高分子、聚并苯系導電性高分子、聚噻吩伸乙烯基系導電性高分子以及該等的共聚物等。從在空氣中的穩定性角度出發，較佳為聚吡咯系導電性高分子、聚噻吩類及聚苯胺系導電性高分子，從透明性方面，更佳為聚噻吩系導電性高分子。

【0012】作為聚噻吩系導電性高分子，可以列舉例如：聚噻吩、聚(3-甲基噻吩)、聚(3-乙基噻吩)、聚(3-丙基噻吩)、聚(3-丁基噻吩)、聚(3-己基噻吩)、聚(3-庚基噻吩)、聚(3-辛基噻吩)、聚(3-癸基噻吩)、聚(3-十二烷基噻吩)、聚(3-十八烷基噻吩)、聚(3-溴噻吩)、聚(3-氯噻吩)、聚(3-碘噻吩)、聚(3-氰基噻吩)、聚(3-苯基噻吩)、聚(3,4-二甲基噻吩)、聚(3,4-二丁基噻吩)、聚(3-羥基噻吩)、聚(3-甲氧基噻吩)、聚(3-乙氧基噻吩)、聚(3-丁氧基噻吩)、聚(3-己氧基噻吩)、聚(3-庚氧基噻吩)、聚(3-辛氧基噻吩)、聚(3-癸氧基噻吩)、聚(3-十二烷氧基噻吩)、聚(3-十八烷氧基噻吩)、聚(3,4-二羥基噻吩)、聚(3,4-二甲氧基噻吩)、聚(3,4-二乙氧基噻吩)、聚(3,4-二丙氧基噻吩)、聚(3,4-二丁氧基噻吩)、聚(3,4-二己氧基噻吩)、聚(3,4-二庚氧基噻吩)、聚(3,4-二辛氧基噻吩)、聚(3,4-二癸氧基噻吩)、聚(3,4-二-十二烷氧基噻吩)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)、聚(3,4-丙烯二氧噻吩)、聚(3,4-丁烯二氧噻吩)、聚(3-甲基-4-甲氧基噻吩)、聚(3-甲基-4-乙氧基噻吩)、聚(3-羧基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧乙基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧丁基噻吩)。

作為聚吡咯系導電性高分子，可以列舉例如：聚吡咯、聚(N-甲基吡咯)、聚(3-甲基吡咯)、聚(3-乙基吡咯)、聚(3-正丙基吡咯)、聚(3-丁基吡咯)、聚(3-辛基吡咯)、聚(3-癸基吡咯)、聚(3-十二烷基吡咯)、聚(3,4-二甲基吡咯)、聚(3,4-二丁基吡咯)、聚(3-羧基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧乙基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧丁基吡咯)、聚(3-羥基吡咯)、聚(3-甲氧基吡咯)、聚(3-乙氧基吡咯)、聚(3-丁氧基吡咯)、聚(3-己氧基吡咯)、聚(3-甲基-4-己氧基吡咯)。

作為聚苯胺系導電性高分子，可以列舉例如：聚苯胺、聚(2-甲基苯胺)、聚(3-異丁基苯胺)、聚(2-苯胺磺酸)、聚(3-苯胺磺酸)。

在上述 π 共軛導電性高分子中，從導電性、透明性和耐熱性的觀點出發，特佳為聚(3,4-乙烯二氧噻吩)。

前述 π 共軛系導電性高分子可以單獨使用一種，也可以同時使用兩種以上。

【0013】聚陰離子是在分子內具有兩個以上具有陰離子基的單體單元的共聚物。該聚陰離子的陰離子基作為對 π 共軛系導電性高分子的摻雜劑而發揮作用，提高 π 共軛系導電性高分子的導電性。

作為聚陰離子的陰離子基，較佳為磺酸基或羧基。

作為此種聚陰離子的具體例子，可以列舉例如：聚苯乙烯磺酸、聚乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯醯基磺酸、聚甲基丙烯醯基磺酸、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸)、

聚異戊二烯磺酸、聚甲基丙烯酸磺酸基乙酯、聚(4-磺酸基丁基甲基丙烯酸酯)、聚甲基丙烯醯氧基苯磺酸等具有磺酸基的高分子、以及聚乙烯羧酸、聚苯乙烯羧酸、聚烯丙基羧酸、聚丙烯醯基羧酸、聚甲基丙烯醯基羧酸、聚(2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷羧酸)、聚異戊二烯羧酸、聚丙烯酸等具有羧基的高分子。該等可以是均聚物，也可以是兩種以上的共聚物。

在該等聚陰離子中，從進一步提高導電性的角度出發，較佳為具有磺酸基的高分子，更佳為聚苯乙烯磺酸。

前述聚陰離子可以單獨使用一種，也可以兩種以上組合使用。

聚陰離子的質量平均分子量較佳為 2 萬以上 100 萬以下，更佳為 10 萬以上 50 萬以下。

本說明書的質量平均分子量是使用凝膠滲透色譜儀測定，並以聚苯乙烯為標準物質而測定的值。

【0014】以 π 共軛系導電性高分子：聚陰離子所示的質量比為 1：3 至 1：7.5。該範圍較佳為 1：3.5 至 1：7.0，更佳為 1：4 至 1：6.5，又更佳為 1：4.5 至 1：6。

如果在上述範圍的下限值以上時，則可以獲得足夠的導電性，同時，將導電性複合體的胺加成物溶解或分散在有機溶劑中而得到的導電性複合體的胺加成物溶液的保存穩定性更高，從而能夠減少保存過程中的析出物的產生。

如果在上述範圍的上限值以下，則可以獲得足夠的導電性，同時，將導電性複合體的胺加成物溶解或分散在有

機溶劑中而得到的導電性複合體的胺加成物溶液的保存穩定性更高，從而能夠抑制保存過程中的膠凝化。

【0015】

(導電性高分子分散液的製造方法)

調製包含由上述特定質量比構成的導電性複合體的導電性高分子分散液的方法，例如可以藉由在聚陰離子水溶液中使要形成 π 共軛系導電性高分子的單體進行化學氧化聚合來獲得。相對於在反應溶液中形成的 π 共軛系導電性高分子的質量，藉由使前述水溶液中含有具有上述質量比的聚陰離子，能夠得到將上述質量比調整至所需比例的導電性複合體。

對於化學氧化聚合，可以使用例如過硫酸銨、過硫酸鈉等氧化劑作為催化劑。

此外，導電性高分子水系分散液也可以使用市售品。

【0016】聚陰離子會因與 π 共軛系導電性高分子配位並摻雜而形成導電性複合體。然而，並非聚陰離子的所有陰離子基都摻雜到 π 共軛系導電性高分子中，也在在未參與摻雜的剩餘陰離子基。藉由該剩餘的陰離子基，能夠充分發揮導電性複合體的親水性。

【0017】分散導電性複合體的水系分散介質是水，或是水和有機溶劑的混合液。

相對於水系分散介質的總質量 (100 質量%)，水的含量比較佳為 60 質量%以上 100 質量%以下，更佳為 70 質量%以上 100 質量%以下，又更為 80 質量%以上 100 質量%以

下。如果水系分散介質中的水的含量比為上述下限值以上，則導電性高分子分散液的導電性複合體的分散性會變高。

【0018】作為可以包含在水系分散介質中的有機溶劑，可以列舉例如：醇系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、芳香族烴系溶劑等。該等有機溶劑可以單獨使用一種，也可以兩種以上同時使用。

作為醇系溶劑，可以列舉例如：甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇、烯丙醇等。

作為醚系溶劑，可以列舉例如：二乙醚、二甲醚、乙二醇、丙二醇和丙二醇單甲醚等丙二醇單烷基醚、丙二醇二烷基醚等。

作為酮系溶劑，可以列舉例如：二乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、甲基異丙基酮、甲基異丁基酮、甲基戊基酮、二異丙基酮、甲基乙基酮、丙酮、二丙酮醇等。

作為酯系溶劑，可以列舉例如：乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等。

作為芳香族烴溶劑，可以列舉例如：苯、甲苯、二甲苯、乙苯、丙苯、異丙基苯等。

【0019】在本態樣中，藉由於包含導電性複合體和水的導電性高分子分散液中添加胺化合物，能夠析出導電性複合體的胺加成物。

作為該析出機制，一般認為是因所添加的胺化合物與導電性複合體物的剩餘的陰離子加成基，而降低其親水

性，使得胺加成物析出。

【0020】添加的胺化合物可以是一級胺、二級胺、三級胺和四級銨鹽中的任何一種。胺化合物可以單獨使用一種，也可以兩種以上組合使用。

作為胺化合物可以具有的烴基，可以列舉例如：碳原子數 2 以上 12 以下的直鏈或支鏈烷基、碳原子數 6 以上 12 以下的芳基、碳原子數 7 以上 12 以下的芳烷基、碳原子數 2 以上 12 以下的伸烷基、碳原子數 6 以上 12 以下的伸芳基、碳原子數 7 以上 12 以下的伸芳烷基、及碳原子數 2 以上 12 以下的氧化伸烷基 (oxyalkylene)。

作為胺化合物在烴基上可具有的取代基，可以列舉例如：羥基、酯基、醚基等。

【0021】一級胺可以列舉例如：苯胺、甲苯胺、苄胺、乙醇胺等。

二級胺可以列舉例如：二乙醇胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二苯胺、二苄胺、二萘胺等。

三級胺的實例包括：三乙醇胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三辛胺、三苯胺、三苄胺、三萘胺等。

四級銨鹽的實例包括：四甲基銨鹽、四乙基銨鹽、四丙基銨鹽、四苯基銨鹽、四苄基銨鹽、四萘基銨鹽等。作為銨的配對陰離子，例如有氫氧根離子。

在上述胺化合物中，由於胺加成物的析出更容易，因此較佳為三級胺，更佳為三丁胺和三辛胺。

【0022】相對於 100 質量份的導電性複合體，胺化合

物的添加量例如可以是 100 質量份以上 3000 質量份以下。該添加量較佳為 150 質量份以上 2000 質量份以下，更佳為 200 質量份以上 1500 質量份以下，又更佳為 300 質量份以上且 1000 質量份以下。

如果在上述範圍的下限值以上，則能夠更容易地析出胺加成物。

如果在上述範圍的上限值以下，則能夠防止過量的胺化合物與胺加成物加成，從而降低胺加成物的導電性之情形。

【0023】在本態樣中，較佳係進一步於導電性高分子分散液中添加有機溶劑。添加有機溶劑的步驟，可以是在將胺化合物加入到導電性高分子分散液中之前，或者在將胺化合物加入到導電性高分子分散液中的同時，或者可以在將胺化合物加入到導電性高分子分散液中之後。

作為進一步添加到導電性高分子分散液中的有機溶劑，可以列舉例如：醇系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、芳族烴系溶劑等。作為該等有機溶劑的具體例子，可以列舉和可預先包含在上述水系分散介質中的有機溶劑的具體例相同的例子。其中，為析出胺加成物而添加的有機溶劑，較佳係與可預先包含在上述水系分散介質中的有機溶劑為不同的例子。

【0024】在上述有機溶劑中，由於析出胺加成物更容易，因此，較佳為醇系溶劑，更佳為異丙醇。用於析出胺加成物而添加的有機溶劑可以是一種，也可以是兩種以上。

【0025】相對於 100 質量份的前述導電性高分子分散液，用於析出胺加成物而添加的有機溶劑的添加量例如可以是 10 質量份以上 1000 質量份以下。該添加量較佳為 30 質量份以上 800 質量份以下，更佳為 50 質量份以上 500 質量份以下，又更佳為 70 質量份以上 200 質量份以下。

如果在上述範圍的下限值以上，則能夠更容易地析出胺加成物。

如果在上述範圍的上限值以下，則能夠防止胺化合物從胺加成物中脫離。

【0026】

（胺加成物的析出方法）

藉由於導電性高分子分散液中添加胺化合物及任意的有機溶劑，能夠使在導電性複合體中加成有胺化合物之胺加成物析出。

【0027】相對於導電性高分子分散液的總質量，在要添加胺化合物之前的導電性高分子分散液中所含的導電性複合體的含量例如為 0.1 質量%以上 10 質量%以下。該含量較佳為 0.5 質量%以上 5 質量%以下，更佳為 1.0 質量%以上 4 質量%以下，又更佳為 1.5 質量%以上 3 質量%以下。

如果在上述範圍的下限值以上，則能夠更容易地在短時間內析出胺加成物。如果在上述範圍的上限值以下，則能夠防止尚未加成胺的導電性複合體被捲入事先形成的其它胺加成物的析出之中而析出之情形。

【0028】於導電性高分子分散液中添加胺化合物及有

機溶劑的順序並不限定。

可以在添加胺化合物之後再添加有機溶劑，或者在添加有機溶劑之後再添加胺化合物，也可以在導電性高分子分散液中添加預先混合胺化合物和有機溶劑的混合液。其中，由於能夠均勻且快速地於導電性高分子分散液中添加胺化合物與有機溶劑，因此，較佳係將前述混合液添加至導電性高分子分散液中的方法。

【0029】藉由靜置添加有胺化合物及任意有機溶劑的導電性高分子分散液或對其溫和攪拌，該分散液中自然會析出胺加成物。該析出時的分散液的溫度例如可以是 5°C 以上 80°C 以下。完成胺加成物析出所需的時間可以預估為例如 5 分鐘以上 240 分鐘以下。

【0030】

（胺加成物的分離方法）

作為從分散介質中分離所析出的導電性複合體的胺加成物的方法，例如可以應用已知的在有機合成領域中分離產物的方法，例如過濾，沉澱，萃取等。

在該等分離方法中，較佳為過濾，並且宜使用能使得用於形成導電性複合體的聚陰離子與濾液一起通過的程度之粗孔的過濾器進行過濾。根據該過濾方法，能夠在分離所析出的胺加成物的同時，將未形成導電性複合體的剩餘聚陰離子留在濾液中，從而分離胺加成物與剩餘的聚陰離子。藉由去除剩餘的聚陰離子，能夠提高胺加成物的導電性。

【0031】作為用於過濾的過濾器，較佳係在化學分析領域中使用的濾紙。作為該濾紙，例如可以舉出 Advantec 公司製造的保留粒徑 $7\ \mu\text{m}$ 等的濾紙。其中，濾紙的保留粒徑是濾網的粗細度的基準，且藉由 JIS P 3801[濾紙（用於化學分析）]規定的使硫酸鋇等自然過濾時的洩漏的粒徑而求得。濾紙的保留粒徑可以是例如 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下。由於該保留粒徑可通過滲透剩餘的聚陰離子而容易地被分離，因此，較佳為 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下。

【0032】較佳係使用水及有機溶劑的至少一種來洗滌所分離的胺加成物。

藉由洗滌，將與胺加成物同時被分離的過量的成分洗掉，例如聚陰離子、胺化合物等，能夠提高胺加成物的導電性。

作為用於洗滌的有機溶劑，可列舉例如上述的醇系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、芳香族烴系溶劑等。其中，較佳為酮系溶劑，特佳為丙酮。如果使用丙酮，可以容易地洗掉上述過量成分，並藉由洗滌抑制胺加成物的減少。

【0033】根據以上說明的導電性複合體的胺加成物的製造方法，能夠得到相對於導電性高分子分散液中包含的 100 質量份的導電性複合體，大約為 120 質量份以上 1000 質量份以下的胺加成物。

【0034】在本發明的導電性複合體的胺加成物的製造方法中，較佳係 π 共軛系導電性高分子是聚(3,4-乙烯二氧

噻吩)，聚陰離子是聚苯乙烯磺酸，胺化合物是三辛胺或三丁胺。

在本發明的導電性複合體的胺加成物的製造方法中，較佳係 π 共軛系導電性高分子是聚(3,4-乙炔二氧噻吩)，聚陰離子是聚苯乙烯磺酸，胺化合物是三辛胺或三丁胺，且胺化合物的添加量相對於 100 質量份的導電性複合體為 100 至 3000 質量份。

本發明的導電性複合體的胺加成物的製造方法包括在導電性高分子分散液中進一步添加有機溶劑的步驟，較佳係前述有機溶劑是異丙醇。

在本發明的導電性複合體的胺加成物的製造方法中，較佳係胺化合物被作為胺化合物與有機溶劑的混合液而添加在導電性高分子分散液中，有機溶劑是異丙醇。

【0035】

《導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法》

本發明的第二態樣是一種胺加成物溶液的製造方法，包括：通過第一態樣的製造方法而得到胺加成物，以及將所得到的胺加成物溶解或分散在有機溶劑中。其中，胺加成物是指胺加成物溶液的溶液或分散液。

【0036】胺加成物可以容易地溶解或分散在有機溶劑中。作為構成胺加成物的前述有機溶劑，可以列舉例如：醇系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、芳香族烴系溶劑等。該等有機溶劑的具體實例，可列舉與可預先包含在上述水系分散介質中的有機溶劑的具體實例相同者。

在上述有機溶劑中，從胺加成物的分散性良好的角度出發，較佳為醇系溶劑或酮系溶劑，更佳為異丙醇或甲基乙基酮。溶解或分散胺加成物的有機溶劑可以是一種，也可以是兩種以上。

【0037】相對於 100 質量份的胺加成物，溶解或分散胺加成物的有機溶劑的量較佳為 100 至 1000000 質量份，更佳為 1000 至 100000 質量份。

【0038】相對於胺加成物溶液的總質量，溶解或分散在有機溶劑中的胺加成物的濃度可以為例如 0.1 質量%以上 10 質量%以下。

如果在上述範圍的下限值以上，則可以對塗布胺加成物溶液而形成的導電層賦予高導電性。

如果在上述範圍的上限值以下，則胺加成物溶液對基材膜的塗布性提高，從而容易均勻地塗布在塗布面上。

【0039】將胺加成物溶解或分散在有機溶劑中的方法沒有特別限制。可以應用已知的將導電性高分子或一般的合成樹脂溶解或分散在有機溶劑中的方法。從提高分散性的角度出發，較佳係使用可加壓的高壓勻質機。

【0040】根據需要，胺加成物溶液可以含有黏合劑成分、高導電化劑和其它添加劑。

【0041】

(黏合劑成分)

黏合劑成分是除 π 共軛系導電性高分子和聚陰離子以及前述胺加成物以外的成分，且是能夠提高塗布胺加成

物溶液而形成的導電層的機械強度和硬度的成分。

黏合劑成分的實例包括：樹脂、熱固化性化合物、活性能量線固化性化合物。使用熱固化性化合物時，較佳係亦含有熱聚合起始劑，使用活性能量線固化性化合物時，較佳係亦含有光聚合起始劑。

作為可用作為黏合劑成分的樹脂，可以使用丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂、聚氨酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、三聚氰胺樹脂、有機矽樹脂、醋酸乙烯酯樹脂等。

熱固化性化合物和活性能量線固化性化合物的實例包括：具有乙烯基的化合物、具有環氧基的化合物、具有氧雜環丁烷基的化合物等。它們可以是單體或低聚物。

在該等黏合劑成分中，從易於分散或溶解在有機溶劑中且易於固化的角度出發，較佳為活性能量線固化性丙烯酸類化合物。活性能量線固化性丙烯酸類化合物是藉由活性能量線（紫外線、電子束、可見光）的照射進行自由基聚合並固化的丙烯酸類化合物。

活性能量線固化性丙烯酸類化合物的實例包括：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸醯胺、乙烯基醚、羧酸乙烯酯等。活性能量線固化性丙烯酸類化合物可以是僅具有一個乙烯基的單官能單體，可以是具有兩個以上乙烯基的多官能單體，也可以是單官能單體和多官能單體的並用。

【0042】作為丙烯酸酯，可以列舉例如：丙烯酸 2-羥乙酯、丙烯酸 2-羥丙酯、丙烯酸 4-羥丁酯、丙烯酸異冰片

酯、丙烯酸四氫糠酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、雙酚 A·環氧乙烷改性二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇單羥基五丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯等。

作為甲基丙烯酸酯，可以列舉例如：甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸 2-羥乙酯、甲基丙酸異冰片酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等。

作為(甲基)丙烯醯胺，可以列舉例如：甲基丙烯醯胺、2-羥乙基丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺、N-第二丁基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-苯基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、二甲基氨基丙基丙烯醯胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯醯胺、雙丙酮丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-乙烯基甲醯胺、丙烯醯基嗎啉、丙烯醯基哌啶等。

作為乙烯基醚，例如可以舉出：2-氯乙基乙烯基醚、環己基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、羥丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、三乙二醇乙烯基醚等。

羧酸乙烯基酯的實例包括：丁酸乙烯酯、一氯乙酸乙

烯酯、新戊酸乙烯酯等。

此外，活性能量線固化性丙烯酸類化合物可以是使丙烯酸類單體與其它化合物反應而得到的多官能丙烯酸酯，如：環氧丙烯酸酯、氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚丙烯醯基丙烯酸酯等。

活性能量線固化性丙烯酸類化合物可以單獨使用一種，也可以兩種以上組合使用。

【0043】相對於 100 質量份導電性複合體，黏合劑成分的含量比較佳為 1,000 質量份以上 100,000 質量份以下，更佳為 3,000 質量份以上 50,000 質量份以下。如果黏合劑成分的含量比在前述下限值以上，則能夠充分提高所得到的導電層的強度和硬度，如果在前述上限值以下，則能夠確保足夠的導電性。

【0044】相對於 100 質量份的胺加成物，添加到胺加成物溶液中的黏合劑成分的固形物（不揮發成分）的總濃度較佳為 100 質量份以上 100,000 質量份以下，更佳為 1,000 質量份以上 50,000 質量份以下，又更為 5,000 質量份以上 20,000 質量份以下。

如果在前述範圍的下限值以上，則能夠充分提高所形成的導電層的強度和硬度。

如果在前述範圍的上限值以下，則所要形成的導電層能夠獲得充分的導電性。

【0045】

（高導電化劑）

可以包含在胺加成物溶液中的高導電化劑是用於增加除前述胺化合物、 π 共軛系導電性高分子、前述聚陰離子和前述黏合劑成分之外的胺加成物的導電性的藥劑。

高導電化劑較佳係選自由糖類、含氮芳香族環狀化合物、具有兩個以上羥基的化合物、具有一個以上羥基和一個以上羧基的化合物、具有醯胺基的化合物、具有醯亞胺基的化合物、內醯胺化合物及具有縮水甘油基的化合物所組成的群組中的至少一種化合物。

高導電化劑可以單獨使用一種，也可以兩種以上組合使用。

【0046】作為含氮芳族環狀化合物，可以列舉例如：含有一個氮原子的吡啶類及其衍生物、含有兩個氮原子咪唑類及其衍生物、嘧啶類及其衍生物、吡嗪類及其衍生物、含有三個氮原子的三嗪類及其衍生物等。從溶劑溶解性等觀點出發，較佳為吡啶類及其衍生物、咪唑類及其衍生物、嘧啶類及其衍生物。

【0047】作為吡啶類及其衍生物的具體實例，可以列舉：吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、4-乙基吡啶、N-乙烯基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、3-氰基-5-甲基吡啶、2-吡啶羧酸、6-甲基-2-吡啶羧酸、4-吡啶羧基甲醛、4-氨基吡啶、2,3-二氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶、2,6-二氨基-4-甲基吡啶、4-羥基吡啶、4-吡啶甲醇、2,6-二羥基吡啶、2,6-吡啶二甲醇、6-羥基煙酸甲酯、2-羥基-5-吡啶甲醇、6-羥基煙酸乙酯、4-吡啶甲醇、4-吡啶乙

醇、2-苯基吡啶、3-甲基喹啉、3-乙基喹啉、喹啉醇、2,3-環戊烯吡啶、2,3-環己烷吡啶、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)丙烷、2-吡啶羧基甲醛、2-吡啶羧酸、2-吡啶甲腈、2,3-吡啶二羧酸、2,4-吡啶二羧酸、2,5-吡啶二羧酸、2,6-吡啶二羧酸、3-吡啶磺酸等。

【0048】咪唑類及其衍生物的具體實例包括：咪唑、2-甲基咪唑、2-丙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基咪唑、N-甲基咪唑、N-乙炔基咪唑、N-烯丙基咪唑、1-(2-羥乙基)咪唑(N-羥乙基咪唑)、2-乙基-4-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑、1-乙醯基咪唑、4,5-咪唑二羧酸、4,5-咪唑二甲酸二甲酯、苯並咪唑、2-氨基苯並咪唑、2-氨基苯並咪唑-2-磺酸、2-氨基-1-甲基苯並咪唑、2-羥基苯並咪唑、2-(2-吡啶基)苯並咪唑等。

【0049】嘧啶類及其衍生物的具體實例包括：2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶、2-氨基-6-氯-4-甲氧基嘧啶、2-氨基-4,6-二氯嘧啶、2-氨基-4,6-二羥基嘧啶、2-氨基-4,6-二甲基嘧啶、2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶、2-氨基嘧啶、2-氨基-4-甲基嘧啶、4,6-二羥基嘧啶、2,4-二羥基嘧啶-5-羧酸、2,4,6-三氨基嘧啶、2,4-二甲氧基嘧啶、2,4,5-三羥基嘧啶、2,4-嘧啶二醇等。

【0050】吡嗪類及其衍生物的具體實例包括：吡嗪、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、吡嗪羧酸、2,3-吡嗪二羧酸、

5-甲基吡嗪羧酸、吡嗪醯胺、5-甲基吡嗪醯胺、2-氰基吡嗪、氨基吡嗪、3-氨基吡嗪-2-羧酸、2-乙基-3-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,3-二乙基吡嗪等。

【0051】三嗪類及其衍生物的具體實例包括：1,3,5-三嗪、2-氨基-1,3,5-三嗪、3-胺基-1,2,4-三嗪、2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪、2,4,6-參(三氟甲基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三-2-吡啶-1,3,5-三嗪、3-(2-吡啶)-5,6-雙(4-苯基磺酸)-1,2,4-三嗪二鈉、3-(2-吡啶)-5,6-二苯基-1,2,4-三嗪、3-(2-吡啶)-5,6-二苯基-1,2,4-三嗪- ρ, ρ' -二磺酸二鈉、2-羥基-4,6-二氯-1,3,5-三嗪等。

【0052】具有兩個以上羥基的化合物，可以列舉例如：丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、D-葡萄糖、D-葡萄糖醇、異戊二醇、二羥甲基丙酸、丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、硫代二乙醇、葡萄糖、酒石酸、D-葡萄糖二酸、戊烯二酸等多元脂肪族醇類；纖維素、多糖、糖醇等高分子醇；1,4-二羥基苯、1,3-二羥基苯、2,3-二羥基-1-十五烷基苯、2,4-二羥基苯乙酮、2,5-二羥基苯乙酮、2,4-二羥基二苯甲酮、2,6-二羥基二苯甲酮、3,4-二羥基二苯甲酮、3,5-二羥基二苯甲酮、2,4'-二羥基二苯基砜、2,2',5,5'-四羥基二苯基砜、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羥基二苯基砜、羥基醌羧酸及其鹽類、2,3-二羥基苯甲酸、2,4-二羥基苯甲酸、2,5-二羥基苯甲酸、2,6-二羥基苯甲酸、3,5-二羥基苯甲酸、1,4-氫醌磺酸及其鹽

類、4,5-羥基苯-1,3-二磺酸及其鹽類、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2,3-二羥基萘、1,5-二羥基萘-2,6-二羧酸、1,6-二羥基萘-2,5-二羧酸、1,5-二羥基萘甲酸、1,4-二羥基-2-萘甲酸苯酯、4,5-二羥基萘-2,7-二磺酸及其鹽類、1,8-二羥基-3,6-萘二磺酸及其鹽類、6,7-二羥基-2-萘磺酸及其鹽類、1,2,3-三羥基苯（連苯三酚）、1,2,4-三羥基苯、5-甲基-1,2,3-三羥基苯、5-乙基-1,2,3-三羥基苯、5-丙基-1,2,3-三羥基苯、三羥基苯甲酸、三羥基苯乙酮、三羥基二苯甲酮、三羥基苯甲醛、三羥基蒽醌、2,4,6-三羥基苯、四羥基對苯醌、四羥基蒽醌、五倍子酸甲酯（沒食子酸甲酯）、五倍子酸乙酸（沒食子酸乙酯）等芳香族化合物、氫醌磺酸鉀等。

【0053】具有一個以上羥基和一個以上羧基的化合物，可以舉例如：酒石酸、甘油酸、二羥甲基丁酸、二羥甲基丙酸、D-葡萄糖二酸、戊烯二酸等。

【0054】具有醯胺基的化合物是在其分子中具有由-CO-NH-（CO的一部分為雙鍵）表示的醯胺鍵的單分子化合物。也就是說，醯胺化合物的實例包括：於上述鍵的兩末端具有官能基的化合物、於上述鍵的一末端鍵結有環狀化合物的化合物、上述兩端的官能基為氫的尿素和尿素衍生物等。

醯胺化合物的具體實例包括：乙醯胺、丙二醯胺、琥珀醯胺、馬來醯胺、富馬醯胺、苯甲醯胺、萘甲醯胺、鄰苯二甲醯胺、間苯二甲醯胺、對苯二甲醯胺、煙醯胺、異

煙醯胺、2-呋喃醯胺、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、丙醯胺 (propionamide)、丙炔醯胺 (propiolamide)、丁醯胺、異丁醯胺、棕櫚醯胺、硬脂醯胺、油醯胺、草醯胺、戊二醯胺、己二醯二胺、桂皮醯胺、乙二醇醯胺、乳醯胺、甘油醯胺、酒石二醯胺、檸檬醯胺、乙醛醯胺、丙酮醯胺、乙醯乙醯胺、二甲基乙醯胺、苜基醯胺、鄰氨基苯甲醯胺、乙二胺四乙醯胺、二乙醯胺、三乙醯胺、二苯甲醯胺、三苯甲醯胺、羅丹寧(rhodanine)、尿素、1-乙醯基-2-硫脲、縮二脲、丁基脲、二丁基脲、1,3-二甲基脲、1,3-二乙基脲及該等的衍生物等。

【0055】作為醯胺化合物，也可以使用丙烯醯胺。作為丙烯醯胺，可以列舉：N-甲基丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N-乙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺、2-羥基乙基丙烯醯胺、2-羥基乙基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺等。

醯胺化合物的分子量較佳為 46 以上 10,000 以下，更佳為 46 以上 5,000 以下，特佳為 46 以上 1,000 以下。

【0056】作為醯胺化合物，由於導電性會變得更高，因此，較佳為具有醯亞胺鍵的單分子化合物（以下稱為醯亞胺化合物）。作為醯亞胺化合物，從其骨架可以列舉：鄰苯二甲醯亞胺和鄰苯二甲醯亞胺衍生物、琥珀醯亞胺和琥珀醯亞胺衍生物、苯甲醯亞胺和苯甲醯亞胺衍生物、馬來

醯亞胺和馬來醯亞胺衍生物、萘醯亞胺和萘醯亞胺衍生物等。

【0057】此外，醯亞胺化合物根據兩末端的官能團的類型而分為脂肪族醯亞胺、芳香族醯亞胺等，但從溶解性的觀點出發，較佳為脂肪族醯亞胺。

此外，脂肪族醯亞胺化合物分為：在分子內的碳原子之間不具有不飽和鍵的飽和脂肪族醯亞胺化合物和在分子內的碳原子之間具有不飽和鍵的不飽和脂肪族醯亞胺化合物。

飽和脂肪族醯亞胺化合物是由 $R^1\text{-CO-NH-CO-R}^2$ 表示的化合物，且為 R^1 和 R^2 均為飽和烴的化合物。具體而言，可以列舉例如：環己烷-1,2-二羧基醯亞胺、尿囊素、乙內醯脲、巴比妥酸、四氧嘧啶、戊二醯亞胺、琥珀醯亞胺、5-丁基乙內醯脲酸、5,5-二甲基乙內醯脲、1-甲基乙內醯脲、1,5,5-三甲基乙內醯脲、5-乙內醯脲乙酸、N-羥基-5-降莖烯-2,3-二羧基醯亞胺、氨基脲、 α, α -二甲基-6-甲基琥珀醯亞胺、雙[2-(琥珀醯亞胺氧基羰氧基)乙基]砒、 α -甲基- α -丙基琥珀醯亞胺、環己基醯亞胺等。

不飽和脂肪族醯亞胺化合物是由 $R^1\text{-CO-NH-CO-R}^2$ 表示的化合物，且為 R^1 和 R^2 中的一方或雙方為一個以上不飽和鍵的化合物。具體可以列舉例如：1,3-二丙烯脲、馬來醯亞胺、N-甲基馬來醯亞胺、N-乙基馬來醯亞胺、N-羥基馬來醯亞胺、1,4-雙馬來醯亞胺丁烷、1,6-雙馬來醯亞胺己烷、1,8-雙馬來醯亞胺辛烷、N-羧基庚基馬來醯亞胺等。

醯亞胺化合物的分子量較佳為 60 以上 5,000 以下，更佳為 70 以上 1,000 以下，又更佳為 80 以上 500 以下。

【0058】內醯胺化合物是氨基羧酸的分子內環狀醯胺，且一部分的環是 -CO-NR-（R 是氫或任意取代基）的化合物。然而，環的一個以上碳原子可以取代成不飽和鍵或雜原子。

內醯胺化合物的實例包括：戊基-4-內醯胺、4-戊內醯胺-5-甲基-2-吡咯烷酮、5-甲基-2-吡咯烷酮、己醯-6-內醯胺、6-己內醯胺等。

【0059】具有縮水甘油基的化合物，可以列舉例如：乙基縮水甘油醚、丁基縮水甘油醚、第三丁基縮水甘油醚、烯丙基縮水甘油醚、苯甲基縮水甘油醚、縮水甘油基苯基醚、雙酚 A、二縮水甘油醚、丙烯酸縮水甘油醚、甲基丙烯酸縮水甘油醚等縮水甘油基化合物等。

【0060】相對於胺加成物的合計質量，高導電化劑的含量比較佳為 1 倍量以上 1000 倍量以下，更佳為 2 倍量以上 100 倍量以下。如果高導電化劑的含量比在上述下限值以上，則能夠充分發揮添加高導電化劑帶來的導電性增強效果，如果在上述上限值以下，則能夠防止因 π 共軛系導電性高分子的濃度下降導致的導電性降低。

【0061】

（其它添加劑）

胺加成物溶液中也可以含有公知的添加劑。

只要不損害本發明的要旨，添加劑可以使用例如表面

活性劑、無機導電劑、消泡劑、偶聯劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑等。但是，添加劑是除了前述胺化合物、 π 共軛系導電性高分子、前述聚陰離子、前述黏合劑成分和前述高導電化劑以外的化合物。

表面活性劑的實例包括：非離子類、陰離子類、陽離子類的表面活性劑，但從保存穩定性的觀點出發，較佳為非離子類。此外，亦可以添加聚合物類表面活性劑，如聚乙烯吡咯烷酮等。

無機導電劑的實例包括：金屬離子類、導電性碳等。此外，金屬離子可以藉由將金屬鹽溶解在水中來產生。

消泡劑可以列舉例如：有機矽樹脂、聚二甲基矽氧烷、矽油等。

偶聯劑可以列舉：具有乙烯基、氨基、環氧基等的矽烷偶聯劑。

抗氧化劑的實例包括：酚系抗氧化劑、胺系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、糖類等。

紫外線吸收劑的實例包括：苯並三唑系紫外線吸收劑、二苯甲酮系紫外線吸收劑、水楊酸酯系紫外線吸收劑、氰基丙烯酸酯系紫外線吸收劑、草醯二苯胺系紫外線吸收劑、受阻胺系紫外線吸收劑、苯甲酸酯系紫外線吸收劑等。

【0062】當胺加成物溶液含有上述添加劑時，其含量比可根據添加劑的種類適當確定，例如，相對於 100 質量份的導電性複合體的固形物（不揮發成分），可設為 0.001 質量份以上 5 質量份以下。

胺加成物溶液較佳係即使在常溫 20°C 以上 28°C 下保存一周，也未觀察到固形物析出的溶液。

【0063】在本發明的導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法中，較佳係 π 共軛系導電性高分子為聚(3,4-乙炔二氧噻吩)，聚陰離子為聚苯乙烯磺酸，胺化合物是三辛胺或三丁胺，且用於溶解或分散胺加成物的有機溶劑是異丙醇或甲基乙基酮。

在本發明的導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法中，較佳係 π 共軛系導電性高分子為聚(3,4-乙炔二氧噻吩)，聚陰離子為聚苯乙烯磺酸，胺化合物是三辛胺或三丁胺，且用於溶解或分散胺加成物的有機溶劑是異丙醇或甲基乙基酮，相對於 100 質量%的胺加成物，用於溶解或分散胺加成物的有機溶劑的添加量為 1000 至 100000 質量份。

【0064】

《導電性膜的製造方法》

本發明的第三態樣是一種導電性膜的製造方法，具有下述步驟，即：藉由第二態樣的製造方法而得到胺加成物溶液的步驟；在基材膜的至少一面塗敷胺加成物溶液的塗敷步驟；以及對塗敷的胺加成物溶液進行乾燥的乾燥步驟。

所製造的導電性膜適用於例如用作為抗靜電膜。

【0065】當胺加成物溶液含有活性能量線固化性的黏合劑成分時，可以在乾燥步驟之後，具有對經乾燥的塗膜照射活性能量線的活性能量線照射步驟。如果具有活性能量線照射步驟，則能夠加快導電層的形成速度，提高導電

性膜的生產率。

通過該製造方法獲得的導電性膜係具備：基材膜、及形成在基材膜的至少一面的導電層。該導電層含有第三態樣的胺加成物。

【0066】導電層的平均厚度，較佳為 10nm 以上 20000nm 以下，更佳為 20nm 以上 10000nm 以下，又更佳為 30nm 以上 5000nm 以下。如果導電層的平均厚度在前述下限值以上，則能夠充分發揮高導電性，如果在前述上限值以下，則能夠容易地形成導電層。導電層的平均厚度，是藉由厚度計測量任意十處的厚度並取該測量值的平均值後的值。

【0067】作為在本態樣的塗布步驟中使用的基材膜，可列舉例如塑料膜。

作為構成塑料膜的基材膜用樹脂，可以列舉例如：乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物樹脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚偏二氟乙烯、聚芳酯、苯乙烯類彈性體、聚酯類彈性體、聚醚砜、聚醚醯亞胺、聚醚醯酮、聚苯硫醚、聚醯亞胺、三醋酸纖維素、醋酸丙酸纖維素等。在該等基材膜用樹脂之中，從廉價且機械強度優異的角度出發，較佳為聚對苯二甲酸乙二酯、三醋酸纖維素。

前述基材膜用樹脂可以是非結晶性，也可以是結晶性

者。

此外，基材膜可以是未拉伸或經拉伸者。

此外，為提高由導電性高分子分散液形成的導電層的密合性，可以對基材膜進行電暈放電處理、電漿處理、火焰處理等表面處理。

【0068】基材膜的平均厚度較佳為 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下。如果基材膜的平均厚度在前述下限值以上，則難以斷裂，如果在前述上限值以下，則可以確保作為膜的足夠的可撓性。

基材膜的厚度，是藉由厚度計測量任意十處的厚度並取該測量值的平均值後的值。

【0069】作為塗敷胺加成物溶液的方法，可以應用下述方法，即：使用凹版塗敷機、輥塗機、簾流式塗敷機、旋轉塗敷機、刮棒塗機、逆向塗敷機、接觸塗機、噴注式塗敷機、棒式塗敷機、氣刀塗敷機、刮刀塗敷機、刮刀雙面塗敷機、流延塗敷機、絲網塗敷機等塗敷機的塗敷方法；使用空氣噴塗、無氣噴塗、轉子潤濕噴霧等噴霧器的噴霧方法；以及浸漬等浸漬方法。

市售的刮棒塗敷機會按照每種類型進行編號，編號越大，則可塗越厚。

胺加成物溶液在基材膜上的塗敷量沒有特別限定，較佳係固形物（不揮發成分）為 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下的範圍。

【0070】乾燥步驟中的乾燥方法的實例包括：自然乾

燥、熱風乾燥、加熱乾燥、真空乾燥等。加熱乾燥，可以採用例如熱風加熱及紅外線加熱等通常的方法。

加熱乾燥的加熱溫度，可以根據塗膜中所含的有機溶劑的種類適當設定，例如可以設為 50℃ 以上 150℃ 以下。在此，加熱溫度是乾燥裝置的設定溫度。乾燥時間可以設為例如 30 秒以上 5 分鐘以下。

【0071】在具有活性能量線照射步驟的情況下，所使用的活性能量線可以列舉：紫外線、電子束、可見光等。在活性能量線中，從通用的角度出發，較佳為紫外線。在照射紫外線時，可以使用超高壓汞燈、高壓汞燈、低壓汞燈、碳弧燈、氙弧燈、金屬鹵化物燈等光源。

紫外線照射的照度較佳為 100mW/cm^2 以上 500mW/cm^2 以下。當照度為 100mW/cm^2 以上時，能夠充分固化活性能量線固化性的黏合劑成分。此外，累積光量較佳為 50mJ/cm^2 以上 1000mJ/cm^2 以下。當累積光量為 50mJ/cm^2 以上時，可以使黏合劑成分充分交聯。此外，在此示例的照度、累積光量，是使用 Topcon 公司製造的 UVR-T1（工業 UV 檢測器、受光器：UD-T36、測量波長範圍：300nm 以上 390nm 以下，峰值靈敏度波長：約 355nm）測量而得的值。

【0072】形成在基材膜上的導電層的平均厚度例如可以為 10nm 以上 $100\mu\text{m}$ 以下。在此，導電層的平均厚度是使用厚度計測量任意 10 個位置的厚度，並對該測量值平均後的值。當導電層的平均厚度在上述範圍的下限值以上時，可獲得良好的導電性，當平均厚度在上述範圍的上限

值以下時，可以容易地形成導電層。

【0073】在上述導電性膜的製造方法中，由於胺加成物溶液的分散介質是有機溶劑，因此對基材膜的潤濕性優異。因此，可以獲得導電層和基材膜之間具有優異密合性的導電性膜。

【0074】在本發明的導電性膜的製造方法中，較佳係基材膜是 PET 膜， π 共軛系導電性高分子是聚(3,4-乙炔二氧噻吩)，聚陰離子是聚苯乙烯磺酸，胺化合物為三辛胺或三丁胺。

【0075】

〈作用效果〉

在本發明的導電性複合體的胺加成物的製造方法中，由於使用已將由 π 共軛系導電性高分子：聚陰離子所示的質量比調整為 1:3 至 1:7.5 的範圍之導電性複合體，因此，可提高得到的胺加成物的保存穩定性。雖然該機制尚未闡明，但一般認為，因來自導電性複合體所具有的聚陰離子的陰離子基的一部分與胺化合物結合，從而成為保存穩定性優異的形態。

[實施例]

【0076】

(製造例 1)

將 206g 的苯乙烯磺酸鈉溶解在 1000ml 的離子交換水中，一邊在 80°C 攪拌，一邊在 20 分鐘內滴入預先在 10ml 水中溶解 1.14g 之過硫酸銨而得的氧化劑溶液，並攪拌該

溶液 12 小時。

將 1000ml 之已稀釋至 10 質量%的硫酸添加到所得的含苯乙烯磺酸鈉的溶液中，藉由超過濾除去約 1000ml 的含聚苯乙烯磺酸的溶液，於殘液中加入 2000ml 的離子交換水藉由超過濾除去約 2000ml 的溶液。上述超過濾操作重複三次。進一步於所得的濾液中加入約 2000ml 的離子交換水，藉由超過濾除去約 2000ml 的溶液。該超過濾操作重複三次。

在減壓下除去所得溶液中的水，得到無色的固體形狀的聚苯乙烯磺酸（平均分子量 20 萬）。接著，將得到的聚苯乙烯磺酸溶解在水中，作成 10% 的聚苯乙烯磺酸水溶液。

【0077】

（製造例 2）

將 206g 的苯乙烯磺酸鈉溶解在 1000ml 的離子交換水中，一邊在 80℃ 攪拌，一邊在 20 分鐘內滴入預先在 10ml 水中溶解 0.76g 的過硫酸銨而得的氧化劑溶液，並攪拌該溶液 12 小時。

將 1000ml 之已稀釋至 10 質量%的硫酸添加到所得的含苯乙烯磺酸鈉的溶液中，藉由超過濾除去約 1000ml 的含聚苯乙烯磺酸的溶液，於殘液中加入 2000ml 的離子交換水，藉由超過濾除去約 2000ml 的溶液。上述超過濾操作重複三次。進一步於所得的濾液中加入約 2000ml 的離子交換水，藉由超過濾除去約 2000ml 的溶液。該超濾操作重複三次。

在減壓下除去所得溶液中的水，得到無色的固體形狀的聚苯乙烯磺酸（平均分子量 30 萬）。接著，將得到的聚苯乙烯磺酸溶解在水中，製得 10% 的聚苯乙烯磺酸水溶液。

【0078】

（製造例 3）

在 20°C 下將 3,4-乙炔二氧噻吩 0.5g、和在 137.6ml 的離子交換水中溶解 15g 之製造例 1 的聚苯乙烯磺酸水溶液而得的溶液進行混合。

將得到的混合溶液保持在 20°C，一邊攪拌，一邊緩慢添加已在 13.6ml 的離子交換水中溶解 0.3g 的過硫酸銨和 1.1g 的硫酸鐵(III)而成的氧化催化劑溶液，攪拌 3 小時使其反應。

於所得的反應溶液中加入 7.0g 的陽離子交換樹脂，攪拌 1 小時後，過濾除去陽離子交換樹脂，得到摻雜 1.2 質量% 聚苯乙烯磺酸的聚(3,4-乙炔二氧噻吩)水分散液（PEDOT-PSS 水分散液）。

【0079】

（製造例 4）

在 20°C 下將 3,4-乙炔二氧噻吩 0.5g、及在 137.6ml 的離子交換水中溶解 15g 之製造例 2 的聚苯乙烯磺酸水溶液而得的溶液進行混合。

將得到的混合溶液保持在 20°C，一邊攪拌，一邊緩慢添加已在 13.6ml 的離子交換水中溶解 0.3g 的過硫酸銨和 1.1g 的硫酸鐵(III)而成的氧化催化劑溶液，攪拌 3 小時使

其反應。

於所得的反應溶液中加入 7.0g 的陽離子交換樹脂，攪拌 1 小時後，過濾除去陽離子交換樹脂，得到摻雜 1.2 質量% 聚苯乙炔磺酸的聚(3,4-乙炔二氧噻吩)水分散液 (PEDOT-PSS 水分散液)。

【0080】

(製造例 5)

在 20°C 下將 3,4-乙炔二氧噻吩 0.5g、及在 127.6ml 的離子交換水中溶解 25g 之製造例 1 的聚苯乙炔磺酸水溶液而得的溶液進行混合。

將由此而得到的混合溶液保持在 20°C，一邊攪拌，一邊緩慢添加已在 13.6ml 的離子交換水中溶解 0.3g 的過硫酸銨和 1.1g 的硫酸鐵(III)而成的氧化催化劑溶液，攪拌 3 小時使其反應。

於所得反應溶液中加入 7.0g 的陽離子交換樹脂，攪拌 1 小時後，過濾除去陽離子交換樹脂，得到摻雜 1.8 質量% 聚苯乙炔磺酸的聚(3,4-乙炔二氧噻吩)水分散液 (PEDOT-PSS 水分散液)。

【0081】

(製造例 6)

在 20°C 下將 3,4-乙炔二氧噻吩 0.5g、及在 127.6ml 的離子交換水中溶解 25g 之製造例 2 的聚苯乙炔磺酸水溶液而得的溶液予以混合。

將由此而得到的混合溶液保持在 20°C，一邊攪拌，一

邊緩慢添加已在 13.6ml 的離子交換水中溶解 0.3g 的過硫酸銨和 1.1g 的硫酸鐵(III)而成的氧化催化劑溶液，攪拌 3 小時使其反應。

於所得的反應溶液中加入 7.0g 的陽離子交換樹脂，攪拌 1 小時後，過濾除去陽離子交換樹脂，得到摻雜 1.8 質量 % 聚苯乙炔磺酸的聚(3,4-乙炔二氧噻吩)水分散液 (PEDOT-PSS 水分散液)。

【0082】

(製造例 7)

在 20°C 下將 3,4-乙炔二氧噻吩 0.5g、及在 115.1ml 的離子交換水中溶解 37.5g 之製造例 1 的聚苯乙炔磺酸水溶液而得的溶液予以混合。

將由此而得到的混合溶液保持在 20°C，一邊攪拌，一邊緩慢添加已在 13.6ml 離子交換水中溶解 0.3g 的過硫酸銨和 1.1g 的硫酸鐵(III)而成的氧化催化劑溶液，攪拌 3 小時使其反應。

於所得的反應溶液中加入 7.0g 的陽離子交換樹脂，攪拌 1 小時後，過濾除去陽離子交換樹脂，得到摻雜 2.55 質量 % 聚苯乙炔磺酸的聚(3,4-乙炔二氧噻吩)水分散液 (PEDOT-PSS 水分散液)。

【0083】

(製造例 8)

在 20°C 下將 3,4-乙炔二氧噻吩 0.5g、及在 115.1ml 的離子交換水中溶解 37.5g 之製造例 2 的聚苯乙炔磺酸水溶

液而得的溶液進行混合。

將由此而得到的混合溶液保持在 20°C，一邊攪拌，一邊緩慢添加已在 13.6ml 的離子交換水中溶解 0.3g 的過硫酸銨和 1.1g 的硫酸鐵(III)而成的氧化催化劑溶液，攪拌 3 小時使其反應。

於所得的反應溶液中加入 7.0g 陽離子交換樹脂，攪拌 1 小時後，過濾除去陽離子交換樹脂，得到摻雜 2.55 質量 % 聚苯乙烯磺酸的聚(3,4-乙炔二氧噻吩)水分散液 (PEDOT-PSS 水分散液)。

【0084】

(製造例 9)

在 20°C 下將 3,4-乙炔二氧噻吩 0.5g、和在 142.6ml 的離子交換水中溶解 10g 之製造例 1 的聚苯乙烯磺酸水溶液而得的溶液進行混合。

將由此而得到的混合溶液保持在 20°C，一邊攪拌，一邊緩慢添加已在 13.6ml 的離子交換水中溶解 0.3g 的過硫酸銨和 1.1g 的硫酸鐵(III)而成的氧化催化劑溶液，攪拌 3 小時使其反應。

於所得的反應溶液中加入 7.0g 的陽離子交換樹脂，攪拌 1 小時後，過濾除去陽離子交換樹脂，得到摻雜 0.9 質量 % 聚苯乙烯磺酸的聚(3,4-乙炔二氧噻吩)水分散液 (PEDOT-PSS 水分散液)。

【0085】

(製造例 10)

在 20°C 下將 3,4-乙 烯 二 氧 噻 吩 0.5g、 和 在 142.6ml 的 離 子 交 換 水 中 溶 解 10g 之 製 造 例 2 的 聚 苯 乙 烯 磺 酸 水 溶 液 而 得 的 溶 液 進 行 混 合。

將 由 此 而 得 到 的 混 合 溶 液 保 持 在 20°C， 一 邊 攪 拌， 一 邊 緩 慢 添 加 已 在 13.6ml 的 離 子 交 換 水 中 溶 解 0.3g 的 過 硫 酸 銨 和 1.1g 的 硫 酸 鐵 (III) 而 成 的 氧 化 催 化 劑 溶 液， 攪 拌 3 小 時 使 其 反 應。

於 所 得 的 反 應 溶 液 中 加 入 7.0g 的 陽 離 子 交 換 樹 脂， 攪 拌 1 小 時 後， 過 濾 除 去 陽 離 子 交 換 樹 脂， 得 到 摻 雜 0.9 質 量 % 聚 苯 乙 烯 磺 酸 的 聚 (3,4- 乙 烯 二 氧 噻 吩) 水 分 散 液 (PEDOT-PSS 水 分 散 液)。

【 0086】

(製 造 例 11)

在 20°C 下將 3,4-乙 烯 二 氧 噻 吩 0.5g、 和 在 102.6ml 的 離 子 交 換 水 中 溶 解 50g 之 製 造 例 1 的 聚 苯 乙 烯 磺 酸 水 溶 液 而 得 的 溶 液 進 行 混 合。

將 由 此 而 得 到 的 混 合 溶 液 保 持 在 20°C， 一 邊 攪 拌， 一 邊 緩 慢 添 加 已 在 13.6ml 離 子 交 換 水 中 溶 解 0.3g 的 過 硫 酸 銨 和 1.1g 的 硫 酸 鐵 (III) 而 成 的 氧 化 催 化 劑 溶 液， 攪 拌 3 小 時 使 其 反 應。

於 所 得 的 反 應 溶 液 中 加 入 7.0g 的 陽 離 子 交 換 樹 脂， 攪 拌 1 小 時 後， 過 濾 除 去 陽 離 子 交 換 樹 脂， 得 到 摻 雜 3.3 質 量 % 聚 苯 乙 烯 磺 酸 的 聚 (3,4- 乙 烯 二 氧 噻 吩) 水 分 散 液 (PEDOT-PSS 水 分 散 液)。

【0087】

(製造例 12)

在 20°C 下將 3,4-乙 烯 二 氧 噻 吩 0.5g、 和 在 102.6ml 的離子交換水中溶解 50g 之製造例 2 的聚苯乙 烯 磺 酸 水 溶 液而得的溶液進行混合。

將由此而得到的混合溶液保持在 20°C，一邊攪拌，一邊緩慢添加已在 13.6ml 的離子交換水中溶解 0.3g 的過硫酸銨和 1.1g 的硫酸鐵(III)而成的氧化催化劑溶液，攪拌 3 小時使其反應。

於所得的反應溶液中加入 7.0g 的陽離子交換樹脂，攪拌 1 小時後，過濾除去陽離子交換樹脂，得到摻雜 3.3 質量%聚苯乙 烯 磺 酸 的 聚 (3,4-乙 烯 二 氧 噻 吩) 水 分 散 液 (PEDOT-PSS 水 分 散 液)。

【0088】

(製造例 13)

將 Art Resin UN-904M (由根上工業公司製造，聚氨基丙 烯 酸 酯) 10g、 20g 的 季 戊 四 醇 三 丙 烯 酸 酯、 15g 的 雙 丙 酮 醇 及 1.2g 的 IRGACURE127 (Ciba Specialty Chemicals 製造) 混合並製成塗料。

【0089】

[實施例 1]

將 10.6g 的三辛胺和 100g 的異丙醇的混合液加入到 100g 之在製造例 3 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液中，析出 PEDOT-PSS 的三辛胺加成物。藉由過濾來分離所析出的

PEDOT-PSS 的三辛胺加成物，用 100g 的水洗滌之後，用 100g 丙酮洗滌，將 PEDOT-PSS 的三辛基胺加成物作為固體取出。過濾時使用 Advantec 公司製造的保留粒徑 $7\ \mu\text{m}$ 的濾紙。

將 0.6g 之得到的 PEDOT-PSS 的三辛胺加成物添加到 100g 的異丙醇中，並使用高壓勻質機分散，得到 0.6% 的 PEDOT-PSS 的三辛胺加成物的異丙醇溶液。該溶液在室溫下保存一周後的溶液狀態如表 1 所示。

接著，使用 # 4 的刮棒塗機將得到的溶液以厚度約 $9.1\ \mu\text{m}$ 的方式塗敷在 PET 膜（東麗股份有限公司製造的 Lumirror® T-60）上，並在 120°C 下乾燥 1 分鐘。測量所得膜的表面電阻，結果如表 1 所示。

接著，將得到的 53.8g 溶液與製造例 13 的塗料 46.2g 混合，使用 #12 的刮棒塗機以膜厚約 $27\ \mu\text{m}$ 的方式塗敷在 PET 膜（東麗股份有限公司製，商品名：Lumirror® T-60）上，在 120°C 下乾燥 1 分鐘，進行 400mJ 的紫外線照射。測量所得膜的表面電阻，結果如表 1 所示。

【0090】[實施例 2]

除了將製造例 3 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 4 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其餘與實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0091】

[實施例 3]

除了將製造例 3 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為

製造例 5 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其餘與實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0092】

[實施例 4]

除了將製造例 3 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 6 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其餘與實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0093】

[實施例 5]

除了將製造例 3 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 7 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其餘與實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0094】

[實施例 6]

除了將製造例 3 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 8 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其餘與實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0095】

[實施例 7]

將 5.6g 的三丁胺和 100g 的異丙醇的混合液加入到 100g 之製造例 5 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液中，析出 PEDOT-PSS 的三丁胺加成物。除了藉由過濾來分離所析出的 PEDOT-PSS 的三丁胺加成物，用 100g 的水洗滌之後，用 100g 的丙酮洗滌，將 PEDOT-PSS 的三丁胺加成物作為

固體取出以外，其餘與實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0096】

[實施例 8]

將 5.6g 的三丁胺和 100g 的異丙醇的混合液加入到 100g 之製造例 6 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液中，析出 PEDOT-PSS 的三丁胺加成物。除了藉由過濾來分離所析出的 PEDOT-PSS 的三丁胺加成物，用 100g 的水洗滌之後，用 100g 的丙酮洗滌，將 PEDOT-PSS 的三丁胺加成物作為固體取出以外，其餘與實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0097】

[實施例 9]

將 10.6g 的三辛胺和 100g 的異丙醇的混合液加入到 100g 之製造例 5 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液中，析出 PEDOT-PSS 的三辛胺加成物。藉由過濾來分離所析出的 PEDOT-PSS 的三辛胺加成物，用 100g 的水洗滌之後，用 100g 的丙酮洗滌，將 PEDOT-PSS 的三辛胺加成物作為固體取出。過濾時使用 Advantec 公司製造的保留粒徑 $7\ \mu\text{m}$ 的濾紙。

將 0.6g 之得到的 PEDOT-PSS 的三辛胺加成物加入到 100g 的甲基乙基酮中，並使用高壓勻質機分散，得到 0.6% 之 PEDOT-PSS 的三辛胺加成物的甲基乙基酮溶液。使用該溶液並與實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0098】

[比較例 1]

除了將製造例 3 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 9 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其它和實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0099】

[比較例 2]

除了將製造例 3 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 10 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其它和實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0100】

[比較例 3]

除了將製造例 3 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 11 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其它和實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0101】

[比較例 4]

除了將製造例 3 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 12 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其它和實施例 1 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0102】

[比較例 5]

除了將製造例 5 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 9 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其它和實施

例 7 同樣地進行測量。結果，即使使用高壓勻質機也無法分散，而分離成兩相，因此停止了測量。

【0103】

[比較例 6]

除了將製造例 5 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 11 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其它和實施例 7 同樣地進行測量。結果，在過濾中，PEDOT-PSS 的三丁胺加成物堵塞在濾紙，無法分離固體，因此停止測量。

【0104】

[比較例 7]

除了將製造例 5 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 9 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其它和實施例 9 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0105】

[比較例 8]

除了將製造例 5 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液變更為製造例 11 中得到的 PEDOT-PSS 水分散液以外，其它和實施例 9 同樣地進行測量。測量結果如表 1 所示。

【0106】

表 1 中的各個簡稱如下所示：

TOA：三辛胺

TBA：三丁胺

IPA：異丙醇

MEK：甲基乙基酮

【0107】

[表 1]

	導電性 高分子： 聚陰離子 的重量比	用於析 出的胺 化合物	用於分 散的有 機溶劑	調製後保 存一星期 後的溶液 狀態	塗敷溶液並 使其乾燥後 的膜的表面 電阻 (Ω/Sq.)	塗敷塗料並 使其乾燥後 的膜的表面 電阻 (Ω/Sq.)
實施例 1	1:3	TOA	IPA	少量異物	9.0E+06	2.0E+07
實施例 2	1:3	TOA	IPA	少量異物	3.0E+05	3.0E+06
實施例 3	1:5	TOA	IPA	無異物	1.0E+05	2.0E+07
實施例 4	1:5	TOA	IPA	無異物	5.0E+05	3.0E+08
實施例 5	1:7.5	TOA	IPA	無異物	7.0E+05	7.0E+07
實施例 6	1:7.5	TOA	IPA	無異物	6.0E+05	3.0E+08
實施例 7	1:5	TBA	IPA	無異物	9.0E+04	4.0E+07
實施例 8	1:5	TBA	IPA	無異物	2.0E+06	4.0E+08
實施例 9	1:5	TOA	MEK	無異物	5.0E+05	6.0E+07
比較例 1	1:2	TOA	IPA	大量異物	4.0E+08	7.0E+09
比較例 2	1:2	TOA	IPA	大量異物	1.0E+12 以上	1.0E+12 以上
比較例 3	1:10	TOA	IPA	膠凝化	4.0E+05	9.0E+07
比較例 4	1:10	TOA	IPA	膠凝化	2.0E+08	1.0E+12 以上
比較例 5	1:2	TBA	IPA	-	-	-
比較例 6	1:10	TBA	IPA	-	-	-
比較例 7	1:2	TOA	MEK	大量異物	4.0E+05	6.0E+07
比較例 8	1:10	TOA	MEK	膠凝化	3.0E+05	3.0E+07

【0108】

〈討論〉

在上述結果中，由導電性高分子：聚陰離子表示的重量比為 1:3 至 1:7.5 的實施例 1 至 9 的胺加成物，在形成溶液時的保存穩定性優異，且將該溶液單獨或作為塗層材料塗敷在膜上並乾燥而形成的導電性膜的表面電阻也優異。在上述質量比的範圍內，具有聚陰離子的質量比越高時，有保存穩定性越好的傾向。

另一方面，聚陰離子質量比低的比較例 1 至 2 和 7 的胺加成物，在形成溶液時缺乏保存穩定性，有大量的異物析出。儘管該異物的成分尚未得知，但咸認可能是部分的胺加成物再析出所致。此外，咸認與構成溶液的溶劑之種類無關，問題在於聚陰離子的質量比過低。

此外，聚陰離子質量比過高的比較例 3 至 4 和 8 的胺加成物，在形成溶液時缺乏保存穩定性，溶液整體膠凝化。雖然該膠凝化的機制尚未得知，但咸認為與構成溶液的溶劑之種類無關，問題在於聚陰離子的質量比過高。

此外，在聚陰離子質量低的比較例 5 和聚陰離子的質量過高的比較例 6 中，三丁胺加成物本身顯示出難以處理的物理性質。

從上述可知，藉由本發明的製造方法獲得的導電性複合體的胺加成物，在形成溶液時的保存穩定性優異，且作為導電性膜時顯示出優異的導電性。

[工業上的可利用性]

【0109】本發明可以提供一種會發揮優異的保存穩定性的導電性複合體的胺加成物的製造方法。此外，由於在本發明中使用析出物較少的胺加成物溶液，因此，可以容易地形成密合性和導電性優異的導電層，並且，由於胺加成物溶液的分散介質是有機溶劑，因此，可以提供能夠縮短乾燥步驟的時間的導電性膜的製造方法。

【符號說明】

無。

I657104

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

導電性複合體之胺加成物之製造方法、導電性複合體之胺加成物溶液之製造方法，及導電性膜之製造方法
METHOD OF PRODUCING AMINE ADDUCT OF CONDUCTIVE COMPOSITE, METHOD OF PRODUCING AMINE ADDUCT LIQUID OF CONDUCTIVE COMPOSITE, AND METHOD OF PRODUCING CONDUCTIVE FILM

【中文】

本發明係提供一種導電性複合體的胺加成物的製造方法，包括：藉由在包含導電性複合體及水的導電性高分子分散液中添加胺化合物，而析出導電性複合體的胺加成物，其中，該導電性複合體係含有以 π 共軛系導電性高分子：聚陰離子所示的質量比為 1:3 至 1:7.5 的 π 共軛系導電性高分子及聚陰離子。

【英文】

Provided is a method of producing an amine adduct of a conductive composite, including: adding an amine compound to a conductive polymer dispersion liquid which contains water and a conductive composite containing a π conjugated conductive polymer and a polyanion at a mass ratio of the π conjugated conductive polymer to the polyanion of 1:3 to 1:7.5 to precipitate an amine adduct of the conductive composite.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

本案無圖式。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。

申請專利範圍

1. 一種導電性複合體的胺加成物的製造方法，其特徵在於，包括：

藉由在包含導電性複合體及水的導電性高分子分散液中添加胺化合物，而析出導電性複合體的胺加成物，其中，該導電性複合體係包含 π 共軛系導電性高分子：聚陰離子所示的質量比為 1:3 至 1:7.5 的 π 共軛系導電性高分子以及聚陰離子。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，更包括：在前述導電性高分子分散液中進一步添加有機溶劑。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，更包括：藉由過濾來分離所析出的前述胺加成物。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，更包括：使用有機溶劑洗滌所分離的前述胺加成物。
5. 如申請專利範圍第 2 項所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，其中，添加到前述導電性高分子分散液中的前述有機溶劑為異丙醇。
6. 如申請專利範圍第 4 項所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，其中，洗滌前述胺加成物的前述有機溶劑為丙酮。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述的導電性複合體的胺加成

- 物的製造方法，其中，前述 π 共軛系導電性高分子為聚(3,4-乙炔二氧噻吩)。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，其中，前述聚陰離子為聚苯乙烯磺酸。
 9. 如申請專利範圍第 1 項所述的導電性複合體的胺加成物的製造方法，其中，前述胺化合物為三辛胺或三丁胺。
 10. 一種導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法，包括：
藉由申請專利範圍第 1 項所述的製造方法而得到前述導電性複合體的胺加成物；以及將前述導電性複合體的胺加成物溶解或分散在有機溶劑中。
 11. 如申請專利範圍第 10 項所述的導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法，其中，前述有機溶劑為異丙醇或甲基乙基酮。
 12. 如申請專利範圍第 10 項所述的導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法，更包括：添加黏結劑成分。
 13. 如申請專利範圍第 12 項所述的導電性複合體的胺加成物溶液的製造方法，其中，前述黏結劑成分具有活性能量線固化性。
 14. 一種導電性膜的製造方法，具有：藉由申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項所述的製造方法而得到前述導電性複合體的胺加成物溶液的步驟；在基材膜的至少一面上塗布前述導電性複合體的胺加成物溶液的塗布步驟；以及將塗敷後的胺加成物溶液乾燥的乾燥步驟。
 15. 如申請專利範圍第 14 項所述的導電性膜的製造方法，

其中，前述胺加成物溶液係含有具有活性能量線固化性的黏結劑成分，且該製造方法更具有：在前述乾燥步驟之後，對乾燥後的胺加成物溶液的塗膜照射活性能量線的活性能量線照射步驟。