

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96135640

※申請日期： 96.9.21

※IPC 分類：C08G 73/00 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08L 79/00 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

H01G 9/028 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

導電性聚苯胺複合體之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本商出光興產股份有限公司

IDEMITSU KOSAN CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

山本 文忠

YAMAMOTO, FUMITADA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內3丁目1-1

1-1, MARUNOUCHI 3-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO 100-8321,

JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

那須野 一郎

NASUNO, ICHIRO

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006年09月25日；特願2006-258528
- 2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚苯胺複合體之製造方法及聚苯胺組合物，該聚苯胺複合體可溶於有機溶劑，且顯示出高導電性。

【先前技術】

已知聚苯胺係對熱穩定，且於空氣中亦穩定之導電材料，可期待應用於電容器、電池、感測器、電致發光材料、防靜電材料等。

聚苯胺於為顯示出導電性之苯胺綠鹽之狀態下，存在如下問題：於溶劑中之溶解性極低，薄膜或片材等之成形或者導電膜之形成等之加工性非常低。因此，業者正摸索可穩定且高效地製造導電性及溶解性優異之聚苯胺的方法。

作為用以解決高導電性及溶解性之兩方面問題的方法，非專利文獻1中揭示有如下方法：使十二烷基苯磺酸及二丁基萘磺酸存在於水、丙酮混合溶劑中，以過硫酸銨使苯胺聚合，而獲得可溶於氯仿、四氫呋喃、間甲酚的聚苯胺。

然而，所獲得之聚苯胺之導電率為1.8 S/cm之較低值。又，關於具有磺酸基之界面活性劑與此外之界面活性劑的組合，並無揭示及提示。

又，非專利文獻2中揭示有如下方法：不使用質子酸，於溶解於氯仿之苯胺中添加含有聚(乙二醇)-嵌段聚(丙二醇)-嵌段(聚乙二醇)共聚物之水溶液，作為非離子系界面

活性劑，製成乳化物，再滴加過硫酸銨水溶液而獲得聚合物。

然而，所獲得之聚苯胺不溶於聚合溶劑，且導電率為 1.0×10^{-2} S/cm 左右之低水平。又，其對在聚合反應系中添加具有磺酸基之化合物並無揭示。

又，專利文獻1中揭示有：於有機層及水層之2層系中聚合苯胺時，藉由加入具有磺酸基之質子酸，而製作可溶於有機溶劑之複合體(苯胺綠鹽)，進而加入具有酚性羥基之化合物，藉此顯示出高導電性及優異之溶解性的聚苯胺組合物。

但是，為獲得高導電率需要較長之聚合時間，縮短反應時間之情形時的導電率未必較高。此外，該文獻中對併用具有磺酸基之質子酸與界面活性劑之苯胺的聚合方法並無揭示及提示。

又，顯示出高導電性之聚苯胺係揭示於專利文獻2中。但是，為獲得顯示出高導電性之聚苯胺，將經聚合之聚苯胺脫摻雜後，必須再次與酸進行混合處理，製造方法並不簡便。又，於該文獻中，對併用具有磺酸基之質子酸與界面括性劑之苯胺的聚合方法，並無揭示及提示。

專利文獻1：國際公開第2005/052058號小冊子

專利文獻2：日本專利特開2005-272840號公報

非專利文獻1：European Polymer Journal 36 (2000) 2201

非專利文獻2：Journal of Macromolecular Science, Part A.
Pure and Applied Chemistry, 42:891 (2005)

本發明鑒於上述問題，目的在於提供一種以較短之反應時間製造具有高導電性之聚苯胺複合體的方法。

【發明內容】

為實現上述目的，本發明者反覆進行努力研究，結果發現：於苯胺之聚合時，藉由加入具有磺酸基之化合物及其以外之界面活性劑，可獲得穩定之乳化狀態，結果可以較短之反應時間穩定地獲得具有高導電性之聚苯胺複合體，從而完成本發明。

根據本發明，可提供以下聚苯胺複合體之製造方法等。

1.一種聚苯胺複合體之製造方法，其係於包含實質上不與水混合之有機溶劑、水或水溶液之二相系聚合溶劑中，使苯胺或苯胺衍生物，於下述成分(a)及(b)之存在下進行聚合，

(a)具有磺酸基之化合物

(b)界面活性劑。

2.如第1項之聚苯胺複合體之製造方法，其中上述(b)界面活性劑係磷酸系之陰離子界面活性劑。

3.如第1項之聚苯胺複合體之製造方法，其中上述(b)界面活性劑係非離子系界面活性劑。

4.如第1~3項中任一項之聚苯胺複合體之製造方法，其中上述(a)具有磺酸基之化合物係磺基琥珀酸衍生物。

5.一種聚苯胺複合體，其係藉由如上述第1~4項中任一項之製造方法而獲得，且含有上述(b)界面活性劑。

6.一種聚苯胺組合物，其含有如上述第5項之聚苯胺複合

體及具有酚性羥基之化合物。

7.一種導電性成形體，其係由如上述第6項之聚苯胺組合物獲得。

根據本發明，可以較短之聚合時間，穩定地製造兼具高導電性及良好溶解性之兩者的聚苯胺複合體。

【實施方式】

本發明之聚苯胺複合體之製造方法的特徵在於：聚合溶劑係包含實質上不與水混合之有機溶劑、水或水溶液之二相系，於其中使作為單體之苯胺或苯胺衍生物，於下述成分(a)及(b)之存在下進行聚合。

(a)具有磺酸基之化合物

(b)界面活性劑。

本發明之製造方法可藉由併用(a)含有磺酸基之化合物與(b)界面活性劑，而使反應系形成穩定之乳濁狀態，從而實現反應速度之提高。

(a)含有磺酸基之化合物於聚苯胺複合體中具有摻雜劑之功能。含有磺酸基之化合物具有於聚合時減小液滴(有機層)之大小的作用，但僅有該化合物無法充分減小液滴之大小。因此，結果為，為獲得高導電率之聚苯胺複合體，必須延長聚合時間。

因此，本發明可藉由併用(b)界面活性劑，而使液滴充分減小，即使縮短聚合時間，亦可獲得高導電率之聚苯胺複合體。

作為實質上不與水混合之有機溶劑，例如可舉出：苯、

甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯等烴系溶劑；二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷等鹵素系溶劑；乙酸乙酯等酯系溶劑。就所生成之聚苯胺複合體之溶解性優異之方面而言，較好的是甲苯、二甲苯、氯仿。

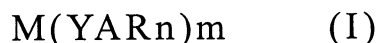
作為水溶液，可使用酸性水溶液，例如可舉出1當量左右之稀鹽酸水溶液。

反應系中之聚合溶劑之體積比，較好的是水或水溶液多於有機溶劑。藉此，可容易地除去聚合反應熱，而減少副反應。

作為單體之苯胺或苯胺衍生物，可使用未經取代或被甲基、乙基、己基、甲氧基、乙氧基、己氧基等取代之苯胺衍生物。未經取代之苯胺因易於獲得，故較好。

作為(a)具有磺酸基之化合物，可舉出：烷基苯磺酸、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯、萘磺酸福馬林縮合物、烷基磺基琥珀酸酯等。較好的是烷基磺基琥珀酸酯。

作為較好的含有磺酸基之化合物，可舉出下述式(I)所示之有機質子酸或其鹽(以下，稱為有機質子酸(I)或其鹽)。



該化合物因酸度較高且易於摻雜，故較好。藉此，經質子化之聚苯胺的導電性及溶解性提高。

於式(I)中，M係氫原子或者有機或無機自由基。作為有機自由基，例如可舉出：吡啶鎰基、咪唑鎰基、苯銨基等；作為無機自由基，例如可舉出：鈉、鋰、鉀、銻、銨

等。

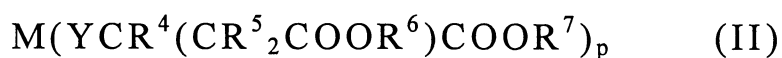
Y係 $-\text{SO}_3^-$ 基。

A係可含有取代基之烴基，例如可舉出：碳數1~24之直鏈或者支鏈狀烷基或烯基，環戊基、環己基、環庚基、環辛基、蓋基等可含有取代基之環烷基，二環己基、降萘基、金剛烷基等之可為縮合之二環烷基或者多環烷基，苯基、甲苯磺酸基、硫苯基、吡咯啉基、吡啶基、咪喃基等含有可具有取代基之芳香環的芳基，萘基、蔥基、蒽基、1,2,3,4-四氫萘基、二氫茚基、喹啉基、吲哚基等之可為縮合之二芳基或者多芳基，烷基芳基等。

R分別獨立為 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{COR}^1$ 、 $-\text{COOR}^1$ 、 $-\text{CO}(\text{COR}^1)$ 、 $-\text{CO}(\text{COOR}^1)$ 。此處， R^1 為可含有碳數4以上之取代基的烴基、矽烷基、烷基矽烷基或者 $-(\text{R}^2\text{O})_x-\text{R}^3$ 基、 $-(\text{OSiR}^3_2)_x-\text{OR}^3$ (R^2 為伸烷基， R^3 係可各自相同亦可不同之烴基， x 為1以上之整數)。作為 R^1 為烴基時的例子，可舉出：直鏈或者支鏈之丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十五烷基、二十烷基等。

n 為2以上之整數， m 為M之價數。

作為式(I)所示之化合物，就易於摻雜之方面而言，可較好地利用二烷基苯磺酸、二烷基萘磺酸、磺基苯二甲酸酯、下式(II)所示之化合物。



於上述式(II)中，M與式(I)之情形相同，係氫原子或者有機或無機自由基。作為有機自由基，例如可舉出：吡啶

鎊基、咪唑鎊基、苯鎊基等；作為無機自由基，例如可舉出：鈉、鋰、鉀、銻、銨等。

Y為 $-\text{SO}_3^-$ 基。

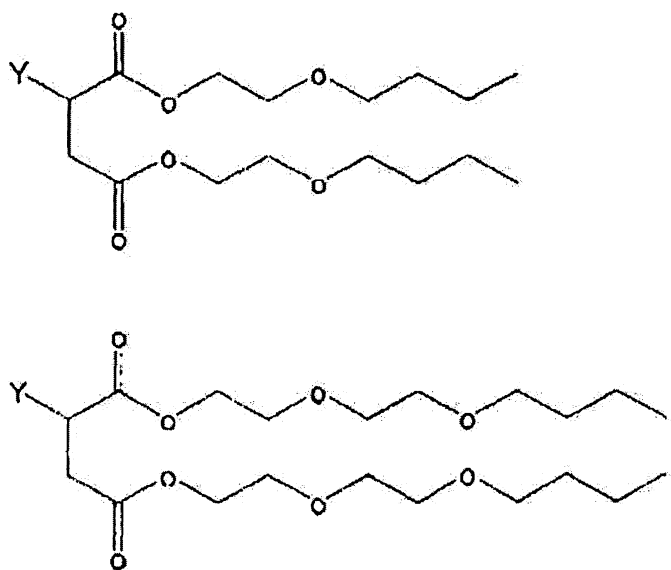
R^4 及 R^5 分別獨立為氫原子、烴基或 R^8_3Si -基(此處， R^8 為烴基，3個 R^8 可相同，亦可不同)。作為 R^4 及 R^5 為烴基之情形時的烴基，可舉出：碳數1~24之直鏈或者支鏈狀烷基、含有芳香環之芳基、烷基芳基等。作為 R^8 為烴基之情形時的烴基，係與 R^4 及 R^5 之情形相同。

R^6 及 R^7 分別獨立為烴基或 $-(\text{R}^9\text{O})_q-\text{R}^{10}$ 基[此處， R^9 為烴基或亞矽烷基， R^{10} 為氫原子、烴基或 R^{11}_3Si - (R^{11} 為烴基，3個 R^{11} 可相同，亦可不同)， q 為1以上之整數]。作為 R^6 及 R^7 為烴基之情形時的烴基，可舉出：碳數1~24之直鏈或者支鏈狀烷基、含有芳香環之芳基、烷基芳基等。該等中，就獲得易於溶解於不與水混合之有機溶劑中的聚苯胺複合體的觀點而言，較好的是碳數4以上者。作為 R^6 及 R^7 為烴基之情形時的烴基的具體例，例如可舉出：直鏈或支鏈狀丁基、戊基、己基、辛基、癸基等。

R^6 及 R^7 中，作為 R^9 為烴基之情形時的烴基，可舉出：碳數1~24之直鏈或者支鏈狀伸烷基、含有芳香環之亞芳基、烷基亞芳基、芳基伸烷基等。又， R^6 及 R^7 中，作為 R^{10} 及 R^{11} 為烴基之情形時的烴基，係與 R^4 及 R^5 之情形相同， q 較好的是1~10。

作為 R^6 及 R^7 為 $-(\text{R}^9\text{O})_q-\text{R}^{10}$ 基之情形時的具體例，例如可舉出下述式所示之基。

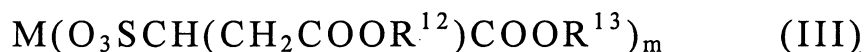
[化 1]



(式中，Y為 $-\text{SO}_3$ 基)。

p為上述M之價數。

就導電性及溶解性之方面而言，上述有機質子酸(II)或其鹽更好的是下述式(III)所示之磺基琥珀酸衍生物(以下，稱為磺基琥珀酸衍生物(III))。



於上述式(III)中，M及m係與上述式(I)相同。

R^{12} 及 R^{13} 分別獨立為烴基或 $-(\text{R}^{14}\text{O})_r-\text{R}^{15}$ 基[此處， R^{14} 為烴基或亞矽烷基， R^{15} 為氫原子、烴基或 R^{16}_3Si -基(此處， R^{16} 為烴基，3個 R^{16} 可相同，亦可不同)，r為1以上之整數]。

作為 R^{12} 及 R^{13} 為烴基之情形時的烴基，係與 R^6 及 R^7 之情形相同。

於 R^{12} 及 R^{13} 中，作為 R^{14} 為烴基之情形時的烴基，係與上

述 R^9 相同，又，於 R^{12} 及 R^{13} 中，作為 R^{15} 及 R^{16} 為烴基之情形時的烴基，係與上述 R^4 及 R^5 相同。

r 較好的是1~10。

作為 R^{12} 及 R^{13} 為 $-(R^{14}O)_r-R^{15}$ 基之情形時的具體例，係與 R^6 及 R^7 中之 $-(R^9O)_q-R^{10}$ 相同。

作為 R^{12} 及 R^{13} 為烴基之情形時的烴基，係與 R^6 及 R^7 相同，就獲得易於溶解於不與水混合之有機溶劑中的聚苯胺複合體的觀點而言，較好地可舉出：丁基、己基、2-乙基己基、癸基等。

有機質子酸或其鹽具有使聚苯胺質子化之功能，其於聚苯胺複合體中，係作為摻雜劑(抗衡離子)而存在。

作為(b)界面活性劑，例如可舉出：脂肪酸、歧化松香皂、高級醇酯、聚氧乙烯烷基醚磷酸、烯基琥珀酸、肌胺酸酯等，以及其等之鹽等之陰離子界面活性劑；聚氧乙烯烷基醚、聚丙二醇聚乙二醇醚、聚氧乙烯甘油硼酸酯脂肪酸酯等之非離子界面活性劑；烷基二甲基苄基銨鹽、烷基三甲基銨鹽等陽離子界面活性劑；烷基甜菜鹼型、烷基醯胺甜菜鹼型、胺基酸型、氧化胺型等之兩性離子界面活性劑。

再者，作為界面活性劑，亦可使用上述(a)之含有磺酸基之化合物或包含具有磺酸基之化合物之一般界面活性劑。於該情形時，本發明之製造方法可使用2種以上之「含有磺酸基之化合物」。

作為較好者，可舉出：陰離子界面活性劑或非離子系

(nonionic)界面活性劑。陰離子界面活性劑中較好的是磷酸系。再者，界面活性劑可將1種或2種以上混合使用。

於本發明中，較好的是於聚合時使用觸媒(氧化劑)。

作為氧化劑，可舉出：過硫酸或其鹽、鉻酸或其鹽、過氯酸或其鹽、碘酸、高錳酸或其鹽等。因穩定性或易操作性等原因，較好的是過硫酸銨等過硫酸鹽。

繼而對聚合方法加以說明。

於反應容器中，投入上述有機溶劑、水或水溶液、單體、含有磺酸基之化合物(a)及界面活性劑(b)，一面攪拌，一面添加觸媒(氧化劑)，藉此使之進行聚合。

單體之裝入濃度通常為1~100 g/l，較好的是5~50 g/l。

作為含有磺酸基之化合物(a)之添加量，相對於單體量，較好的是0.1~0.5當量(莫耳比)，尤其好的是0.2~0.4當量(莫耳比)左右。

界面活性劑(b)之添加量，較好的是含有磺酸基之化合物(a)之0.05~0.2當量(莫耳比)左右。

反應可於-20℃至室溫附近之範圍內進行。較好的是5℃以下。再者，若於室溫附近以上之溫度，例如超過30℃之溫度下進行聚合，則會產生副反應，故欠佳。

聚合時間雖為2小時至20小時左右，但於2小時至10小時左右之短時間內便可完成。

再者，於添加氧化劑之前，預先對反應系進行攪拌亦為有效，於該情形時，反應系呈乳白色之乳濁狀態。此時之攪拌時間為5分鐘至8小時左右，較好的是30分鐘至2小時

左右。

於停止攪拌後，將內容物移入分液漏斗中，使水溶液層與有機溶劑層靜置分離，於分離後，以離子交換水或鹽酸水溶液清洗有機層，藉此可回收聚苯胺複合體溶液。

由該聚苯胺複合體溶液中，例如藉由於減壓下蒸餾除去揮發分，可獲得乾燥固體狀之聚苯胺複合體。

該聚苯胺複合體具有高導電率。又，本發明之製造方法的再現性良好，即使反覆製造聚苯胺複合體，亦可穩定地製造出高導電率之聚苯胺複合體。

本發明之聚苯胺組合物含有上述以本發明之方法所製造的聚苯胺複合體以及具有酚性羥基之化合物。於本發明之組合物中，具有酚性羥基之化合物係起摻雜劑之功能。

作為具有酚性羥基之化合物，可舉出：苯酚，鄰、間、對甲酚，鄰、間、對乙酚，鄰、間、對丙酚，鄰、間、對氯酚等經取代之酚類；1-萘酚、2-萘酚等萘酚類；兒茶酚、間苯二酚等多酚類；聯苯酚、雙酚A等多核酚類。

例如，藉由參照WO 2005/052058公報所揭示之方法，可製作組合物。具體而言，藉由於溶解有聚苯胺複合體之溶液中調配酚性化合物，可獲得導電性聚苯胺組合物溶液。

甲苯等有機溶劑中之聚苯胺複合體的比例，係取決於有機溶劑之種類，通常為900 g/L以下，較好的是0.01~300 g/L之範圍。

聚苯胺組合物之全部中所佔之酚性化合物的莫耳濃度較好的是0.01 mol/L~5 mol/L之範圍。於該範圍內，可獲得

尤其優異之導電性。尤其好的是0.2 mol/L~2 mol/L之範圍。

再者，本發明之聚苯胺組合物中，根據目的亦可添加其他樹脂材料、無機材料、硬化劑或增塑劑等。

對本發明之聚苯胺組合物進行乾燥，以除去有機溶劑，藉此可獲得導電性成形體。

例如，將其塗佈於具有所需形狀之玻璃或樹脂薄膜、片材等基材上，除去有機溶劑，藉此可製造導電性膜。

作為將本發明之組合物塗佈於基材上的方法，可使用澆鑄法、噴霧法、浸漬塗佈法、刮刀法、棒塗法、旋塗法、網版印刷、凹版印刷法等眾所周知之一般方法。

為除去不與水混合之有機溶劑，可進行加熱，而使有機溶劑揮發。作為使不與水混合之有機溶劑揮發的方法，例如，於空氣氣流下，於250°C以下、較好的是50~200°C之溫度下進行加熱，進而，根據需要於減壓下進行加熱。再者，加熱溫度及加熱時間並無特別限制，可根據所使用之材料，進行適當選擇。

又，亦可製成不具有基材之自身支持型成形體。於製成自身支持型成形體之情形時，可藉由於本發明之組合物中添加上述其他樹脂材料，而獲得具有所需之機械強度的成形體。

於本發明之成形體為膜或薄膜之情形時，該等之厚度通常為1 mm以下、較好的是10 nm~50 μm之範圍。該範圍之厚度的膜，具有不易在成膜時產生裂紋，且電氣特性均勻

等優點。

再者，作為除膜或薄膜以外之成形體的例子，可舉出：線、顆粒等。

[實施例]

實施例 1

於容積 500 ml 之可分離燒瓶中，投入作為 (a) 成分之 AOT (Aerosol OT，二辛基磺基琥珀酸鈉，和光純藥製造) 1.8 g (4 mmol)、以及溶解有藉由減壓蒸餾進行精製且保存於氮氣中之苯胺 1.8 g (20 mmol) 的甲苯溶液 50 ml。

於其中，加入作為 (b) 成分之界面活性劑的 Surfmer FP-120 (東邦化學工業股份有限公司製造，磷酸系陰離子界面活性劑) 0.33 g (AOT 之 0.1 當量：莫耳比)。

進而，注入 1 當量之 HCl 水溶液 150 ml，將燒瓶設置於設定為 5°C 之恆溫浴中，以機械式攪拌機攪拌 30 分鐘。於其中，利用滴液漏斗，以 2 小時滴加將硫酸銨 (氧化劑) 2.7 g (12 mmol) 加入至 1 N 之 HCl 水溶液 50 ml 中而得者。滴加完畢後，進而於相同溫度下攪拌 8 小時 (合計反應時間為 10 小時)。

停止攪拌後，將內容物移入分液漏斗，將水層與甲苯層靜置分離。於分離後，將有機層以離子交換水 50 ml 清洗 2 次，以 1 N 之 HCl 水溶液 50 ml 清洗 1 次，藉此獲得聚苯胺複合體溶液。

若於減壓下，自該聚苯胺複合體之甲苯溶液中蒸餾除去揮發分，則可獲得深藍色之乾燥固體。將該固體再次溶解

於甲苯中，以5B濾紙進行吸濾，繼而，以No. 2之濾紙除去不溶分後，自甲苯可溶餾分中減壓蒸餾除去揮發分，調整甲苯溶液，以使固形分濃度成為5 wt/v%。

將該溶液4 ml裝於20 ml之樣本瓶中，加入間甲酚400 μ l，於30°C之水浴中攪拌30分鐘，獲得聚苯胺組合物溶液。

將該溶液澆鑄於玻璃板上，於80°C下乾燥30分鐘而製成膜。藉此而獲得膜厚度15 μ m之自立性膜。以四端子法(測定儀器：Loresta GP，三菱化學製造)測定該膜之固有導電率，結果為260 S/cm。

又，於該膜0.04 g中加入硝酸4.5 ml及過氯酸0.5 ml，以微波前處理裝置將其分解後，進行稀釋，再藉由感應耦合電漿(ICP)發光分析對磷進行定量，結果判明其含量為0.17%。於反應系中並未另外加入含有磷之化合物，因此，可認為該磷係來自(b)成分者。

比較例1

除不加入(b)成分即界面活性劑以外，以與實施例1相同之方式製造聚苯胺複合體，將聚苯胺組合物製成膜，再進行評價。

其結果為，所獲得之膜之固有導電率為62 S/cm，劣於實施例1。

實施例2

於容量500 ml之可分離燒瓶中，加入1.8 g (4 mmol)之AOT、苯胺1.8 g (20 mmol)之甲苯溶液50 ml、0.33 g之

Surfmer FP-120。於其中注入1 N之HCl水溶液150 ml，將燒瓶設置於設定為5°C之恆溫浴中，攪拌30分鐘。

其後，利用滴液漏斗，以2小時滴加含有過硫酸銨2.7 g (12 mmol)之1 N之HCl水溶液50 ml，進而，於相同溫度下攪拌4小時(合計反應時間為6小時)。

停止攪拌後，將內容物移入分液漏斗中，進行與實施例1相同之處理而獲得聚苯胺複合體溶液，其後，以與實施例1相同之方式製造聚苯胺組合物，而製成膜。測定所獲得之膜的導電率，結果為218 S/cm。

此情況顯示出，即使合計反應時間為6小時左右，亦可獲得高導電率之聚苯胺組合物。

實施例3

利用滴液漏斗，以2小時滴加含有過硫酸銨之1 N之HCl水溶液50 ml，繼而，於相同溫度下攪拌2小時(合計反應時間為4小時)，此外，以與實施例2相同之方式製造聚苯胺複合體，將聚苯胺組合物製成膜，再進行評價。

其結果為，所獲得之膜之固有導電率為193 S/cm。於本發明中顯示出，以4小時之較短聚合時間，亦可獲得導電性較高之聚苯胺組合物。

比較例2

除含有過硫酸銨之HCl水溶液之滴加完畢後的攪拌時間設為2小時(合計反應時間為4小時)以外，以與比較例1相同之方式，進行聚苯胺複合體之製造以及組合物之製造。

雖嘗試將所獲得之聚苯胺組合物溶液製成膜，但膜變得

黏稠，無法獲得可測定導電率之膜。

如此於不添加(b)成分即界面活性劑之情形時，可判斷，即使聚合時間為4小時左右，亦不會生成可形成膜之程度的高分子量聚苯胺。

實施例4

除將反應容器之容量設為1 L，將裝入溶劑量、試劑量全部設為實施例1之2倍以外，以與實施例1相同之方式製造聚苯胺複合體，將聚苯胺組合物製成膜，再進行評價。

其結果為，所獲得之膜之固有導電率為251 S/cm。如此可確認，即使按比例增大為2倍，亦可製造顯示出大致相等之導電率的聚苯胺組合物。進而可認為，即使按比例增加溶劑量、試劑量，亦獲得相同性能之聚苯胺。

實施例5

除將AOT之量設為2.7 g(6 mmol)，又，加入0.33 g之Surfmer FP-120後，預先攪拌30分鐘以外，以與實施例1相同之方式製造聚苯胺複合體，將聚苯胺組合物製成膜，再進行評價。其結果為，所獲得之膜之固有導電率為402 S/cm。

實施例6

除使用Kohacool L-300(東邦化學工業股份有限公司製造，磺基琥珀酸系界面活性劑)0.8 g (AOT之0.1當量)代替Surfmer FP-120，作為(b)成分以外，以與實施例1相同之方式製造聚苯胺複合體，將聚苯胺組合物製成膜，再進行評價。

其結果為，所獲得之膜之固有導電率為170 S/cm。

實施例7

除使用 Phosphanol RD-510Y(東邦化學工業股份有限公司製造，磷酸酯型界面活性劑)0.18 g (AOT之0.1當量)代替 Surfmer FP-120，作為(b)成分以外，以與實施例1相同之方式製造聚苯胺複合體，將聚苯胺組合物製成膜，再進行評價。

其結果為，所獲得之膜之固有導電率為223 S/cm。

實施例8

除使用 Pegnol TH-8(東邦化學工業股份有限公司製造，聚氧乙烯烷基醚型非離子界面活性劑)0.18 g (AOT之0.84當量)代替 Surfmer FP-120，作為(b)成分以外，以與實施例1相同之方式製造聚苯胺複合體，將聚苯胺組合物製成膜，再進行評價。

其結果為，所獲得之膜之固有導電率為223 S/cm。

實施例9

除使用 Pegnol L-12S(東邦化學工業股份有限公司製造，聚氧乙烯烷基醚型非離子界面活性劑)0.32 g (AOT之0.11當量)代替 Surfmer FP-120，作為(b)成分以外，以與實施例1相同之方式製造聚苯胺複合體，將聚苯胺組合物製成膜，再進行評價。

其結果為，所獲得之膜之固有導電率為98 S/cm。

實施例10

除使用 Sorbon S-20(東邦化學工業股份有限公司製造，

山梨糖醇酐脂肪酸酯型非離子界面活性劑)0.14 g (AOT之0.1當量)代替 Surfmer FP-120，作為(b)成分以外，以與實施例1相同之方式製造聚苯胺複合體，將聚苯胺組合物製成膜，再進行評價。

其結果為，所獲得之膜之固有導電率為157 S/cm。

實施例11

除使用 Sorbon T-20(東邦化學工業股份有限公司製造，聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯型非離子界面活性劑)0.5 g (AOT之0.1當量)代替 Surfmer FP-120，作為(b)成分以外，以與實施例1相同之方式製造聚苯胺複合體，將聚苯胺組合物製成膜，再進行評價。

其結果為，所獲得之膜之固有導電率為121 S/cm。

產業上之可利用性

以本發明之製造方法而獲得之聚苯胺複合體，尤其於電力電子、光電子領域中，可利用於防靜電·帶電材料、透明電極或導電性薄膜材料、電致發光元件之材料、電路材料、電容器之介電體·電解質、太陽能電池或二次電池之極材料、燃料電池隔離材料等。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種聚苯胺複合體之製造方法，其係於包含實質上不與水混合之有機溶劑、水或水溶液之二相系聚合溶劑中，使苯胺或苯胺衍生物，於下述成分(a)及(b)之存在下進行聚合：

(a)具有磺酸基之化合物

(b)界面活性劑。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種聚苯胺複合體之製造方法，其係於包含實質上不與水混合之有機溶劑、水或水溶液之二相系聚合溶劑中，使苯胺或苯胺衍生物，於下述成分(a)及(b)之存在下進行聚合，
(a)具有磺酸基之化合物
(b)界面活性劑。
2. 如請求項1之聚苯胺複合體之製造方法，其中上述(b)界面活性劑係磷酸系陰離子界面活性劑。
3. 如請求項1之聚苯胺複合體之製造方法，其中上述(b)界面活性劑係非離子系界面活性劑。
4. 如請求項1至3中任一項之聚苯胺複合體之製造方法，其中上述(a)具有磺酸基之化合物係磺基琥珀酸衍生物。
5. 一種聚苯胺複合體，其係藉由如請求項1至4中任一項之製造方法而獲得，且含有上述(b)界面活性劑。
6. 一種聚苯胺組合物，其含有如請求項5之聚苯胺複合體及具有酚性羥基之化合物。
7. 一種導電性成形體，其係由如請求項6之聚苯胺組合物獲得。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)