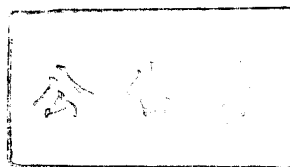


205566

申請日期	81年5月12日
案號	81103684
類別	W977

(以上各欄由本局填註)

A4
C4發明
專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 創作名稱	中文	導電性塗佈組成物
	英文	
二、發明 創作人	姓名	1.林直人 2.河村祐司
	籍貫 (國籍)	日本 1.日本國愛知縣知多郡東浦町緒川東仙台38-13 2.日本國愛知縣犬山市橋爪石畑7-34
	住、居所	
三、申請人	姓名 (名稱)	東亞合成化學工業股份有限公司 (東亞合成化学工業株式会社)
	籍貫 (國籍)	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都港區西新橋1丁目14番1號
	代表人 姓名	龜谷敏明

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

線

五、發明說明 (1)

本發明係關於導電性塗佈組成物，其用於電子照相紙或靜電記錄紙之導電層，該組成物於相對濕度為20%左右之低濕度時，仍具有良好的導電性。

近年來，由於影印機與電腦之普遍化，對於電子相紙與靜電記錄紙之企求也大為增加。尤其是靜電記錄紙可應用於高速印刷，具有節省能源的優點，可適用於噪音小的印刷技術，因此有極為廣泛的用途，其代表性例小有電腦製圖之印刷。

電子照相紙與靜電記錄紙中係導電層可使文字與圖案之圖型 (pattern) 帶電，再將該圖型記錄下來。導電層之導電性，即指移動離子等之電荷之難易度，係與靜電記錄紙之高速印刷性具有極密地之相關性，即導電層之導電性愈佳，愈能獲得高性能之靜電記錄紙。

曾揭示於Tappi Vol 51 , No 12 , 1968, 特開昭 6 1 - 6 5 2 5 7 號與特公昭 6 0 - 3 9 0 9 2 號，習用之導電層用化合物，有例如氯化2-甲基丙烯鹽氧化乙基三甲基銨，氯化乙烯基苯甲基三甲銨，及氯化N-甲基-4-乙烯吡啶等四級銨單體所形成之單獨聚合物，四級銨單體與其他乙烯單體之共聚物，及這些聚合物之混合物等皆被廣泛地使用。

但是，於一般之濕度條件下，上述之四級銨聚合物所形成的導電層雖沒有任何問題，而於如相對濕度為20%之乾燥條件時，即產生導電性不足之問題。以往，為了解決上述問題，曾採用增加靜電記錄紙上導電層厚度的方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (2)

。但導電層之厚度變厚時，即有靜電記錄紙在短時間內變黃之新問題。

本發明之目的，是提供，可以使靜電記錄紙於不增加導電層厚度的前提下，具有充分的導電性，而且於低濕度之環境時不會有任何問題產生之理想的導電性塗佈組成物者。

本發明人等係為解決上述問題，經專心研討之結果，遂而完成本發明。

本發明之導電性塗佈組成物係以四級銨聚合物及多價金屬塩為必須成份者。

本發明之導電性塗佈組成物，因具有非常優良的保水性質，即使減少塗佈亦可在低濕度之環境下，具有充分的導電性能。所以，使用本發明導電性塗佈組成物時，縱使在不增加導電層之厚度亦可得到在低濕度得以使用的靜電記錄紙。

以更詳細說明本發明。

〔四級銨化合物〕

本發明中之四級銨聚合物可為以下舉出具體例予以說明之四級銨單體所形成之單獨聚合物或共聚合物，或為該四級銨單體與其他乙烯單體所形成之共聚合物。

所指之四級銨單體，可為（1）碳數1～4之烷基及伸烷基的（甲基）丙烯酸二烷胺基伸烷酯與四級氯化劑反應而得之四級銨單體，其中，（甲基）丙烯酸二烷胺基伸

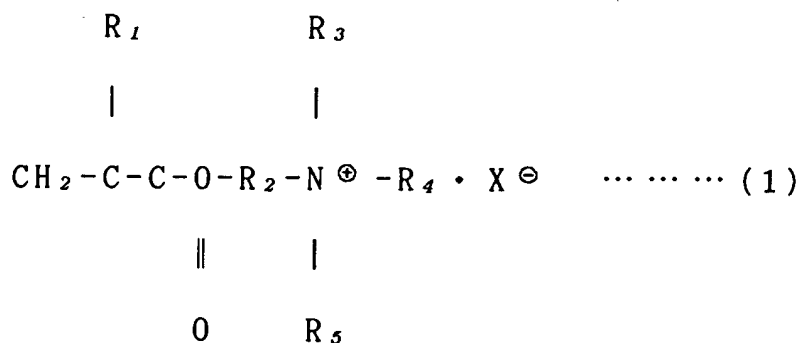
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (3)

烷酯有例如 (甲基) 丙烯酸二甲胺基乙酯, (甲基) 丙烯酸二乙胺基乙酯, (甲基) 丙烯酸二甲胺基丙酯, 而所指之四級氯化物有例如甲基氯、乙基氯、甲基溴、乙基溴、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、或苯甲基氯, (2) 碳數為 1 ~ 4 之烷基及伸烷基之二烷胺基伸烷基 (甲基) 丙烯醯胺 (如二甲胺基丙基 (甲基) 丙烯醯胺), 與上述之四級氯化劑反應所得之四級銨單體, 以及 (3) 鹵化 N - 甲基乙稀吡錠等。這些四級銨單體可以單獨使用, 亦可以組合 2 種以上使用。

理想之四級銨單體, 為下述一般 (1) 所示之 (甲基) 丙烯酸酯單體。



其中, R_1 為氫原子或甲基, R_2 為碳數 1 ~ 4 之伸烷基, R_3 , R_4 與 R_5 為碳數 1 ~ 4 之烷基或苯甲基, 而 X 為氯原子、溴原子、甲基硫酸基、或乙基硫酸基。

與四級銨單體共聚之乙稀單體 (以下簡稱共聚合性單體), 可為苯乙烯、丙烯腈、醋酸乙稀; (甲基) 丙烯酸甲酯, (甲基) 丙烯酸乙酯, (甲基) 丙烯酸丁酯, 及 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (4)

甲基) 丙烯酸 2-乙基乙酯等之 (甲基) 丙烯酸乙酯; (甲基) 丙烯酸, 丁烯酸, 甲叉丁二酸, 順式丁烯酸及反式丁烯二酸之乙烯基羧酸單體; 2-丙烯胺基-2-甲基丙烷磺酸, 苯乙烯磺酸, (甲基) 烯丙基磺酸, (甲基) 丙烯酸 2-硫代乙酯, (甲基) 丙烯酸 3-硫代丙酯等之乙烯磺酸單體; 上述之乙烯羧酸單體或乙烯磺酸單體有例如鹼性金屬塩, 銨塩, 有機胺塩或吡銨塩; (甲基) 丙烯酸羥基乙酯, (甲基) 丙烯酸羥基丙酯, (甲基) 丙烯酸醯胺, N-羥甲基丙烯酸醯胺, 二丙酮丙烯酸醯胺, 乙烯, 丙烯, α -甲基苯乙烯, 乙烯甲苯, (甲基) 二丙烯酸乙二醇酯, 亞甲基雙丙烯酸醯胺, 及二乙烯苯。這些共聚合性單體, 可以單獨使用亦可以組合 2 種以上使用。

理想的共聚合性單體, 係苯乙烯, 丙烯腈, 醋酸乙烯, (甲基) 丙烯酸甲酯, (甲基) 丙烯酸乙酯, (甲基) 丙烯酸丁酯, 及 (甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯。而本發明中較佳的, 為上述四級銨單體與此等共聚合性單體所形成之共聚合物。

理想的四級銨單體與共聚合性單體之共聚合比率係, 其四級銨單體與共聚合用單體之重量%比為 100~30/0~70。以 90~50/10~50 (重量%) 較佳。當四級銨單體之使用量為 30 重量%以下時, 所得四級銨聚合物的導電性不佳。

本發明之四級銨聚合物可以例如下述之聚合方法合成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (5)

於溫度 30 ~ 100 °C 下，使用做為聚合溶劑用之水或水中添加甲醇、乙醇、及異丙醇等低級醇類之水溶液，0.05 ~ 2.0 重量份（對單體 100 重量% 而言）做為聚合起始劑用之過硫酸銨，過硫酸鉀，過氧化氫，2, 2-偶氮雙（2-脒基丙烷）氯化氫，及第三丁基過氧化氫等，聚合上述之單體為佳。

經由上述之聚合方法，一般可製得分子量為 5 千 ~ 100 萬之四級銨聚合物。本發明之導電性塗佈組成物，以分子量為 1 萬 ~ 10 萬之四級銨聚合物為宜。

本發明之導電性塗佈組成物，上述四級銨聚合物為導電性樹脂者，惟上述四級銨聚合物以外，尚可併用其他陽離子性導電性聚合物，及非離子性親水性聚合物。

〔多價金屬塩〕

下述之多價金屬塩，係與四級銨聚合物同為本發明導電性塗佈組成物的主要成份，多價金屬塩係溶解於四級銨聚合物之水溶液中使用者。

通常，多價金屬塩，以可溶於 pH 值為 4 ~ 5 左右之弱酸性水溶液之四級銨聚合物的水溶液為宜，具體而言，如鐵、銅、鈷、鈣、鋅、鉛、鎳、錳、鋁、鎂、鈦、鎘、鉻、鉕及錫等多價金屬所形成之硫酸塩、塩酸塩、硼酸塩、硼酸塩、醋酸塩、鉻酸塩及氯酸塩。尤其較佳之多價金屬塩係上述多價金屬之硫酸塩、塩酸塩、及硝酸塩。

導電性塗佈組成物中之多價金屬塩之較佳用量係以構

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (6)

成導電性塗佈組成物之樹脂成份的量而言，以 0.01 ~ 10 重量% 為宜，而以 0.5 ~ 5 重量% 為更佳。當多價金屬化合物之用量為 0.01 重量% 以下時，於低濕度條件下，導電性塗佈組成物之導電性即不佳，而當其用量超過 10 重量% 時，導電性塗佈組成物之儲存安定性則不佳。

〔界面活劑〕

為了提升導電性塗佈組成物之塗佈性，導電性塗佈組成物中，除含上述成份之外宜可併用界面活性劑，其用量以構成該組成物之樹脂成份量為基準時以 0.05 ~ 5 重量%，更以 0.1 ~ 1 重量% 為宜。

界面活性劑可為如聚氧乙烯烷基醚，脂肪酸山梨糖醇酯，聚氧乙烯脂肪酸山梨糖醇酯，脂肪酸甘油酯，聚氧乙烯烷基胺，及聚氧乙烯脂肪酸酯等之非離子性界面活性劑；烷基硫酸塩，烷基苯甲基磺酸塩，烷基苯磺酸塩，烷基硫代琥珀酸塩，烷基磷酸塩，苯磺酸塩福馬林縮合物，烷基二苯基醚二磺酸塩，及高級脂肪酸塩之陰離子性界面活性劑；烷基胺塩，第 4 級銨塩，及氧化銨等之陽離子性界面活性劑；烷基甜菜鹼等之兩性界面活性劑。

界面活性劑中，以聚氧乙烯烷基醚，烷基硫代琥珀酸塩，烷基二苯基醚二磺酸塩，烷基胺塩，及烷基甜菜鹼為較佳。

於導電性塗佈組成物中，可添加適量的碳酸鈣，高嶺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (7)

土，及粘土等顏料，而為了提高顏料的分散性，併用以下螯合劑為宜。

螯合劑之理想用量，以構成導電性塗佈組成物之樹脂成份量為基準，以 0.05 ~ 10 重量% 為宜，而以 0.5 ~ 5 重量% 較佳。

所指之螯合劑，有乙二胺基四醋酸，N-羥基乙基乙二胺基三醋酸，硝基三醋酸，葡糖酸，檸檬酸，蘋果酸，酒石酸，乳酸，焦磷酸，三聚磷酸，三偏磷酸，四偏磷酸，及六偏磷酸，或此等之塩類；以及聚丙烯酸鈉與聚馬來酸鈉等之化合物亦可使用。

較佳的螯合劑，為乙二胺基四醋酸，硝基三醋酸，酒石酸，葡糖酸，及焦磷酸，及此等之塩類，以及聚丙烯酸鈉。

以下舉實施例與比較例，對於本發明做具體的說明。

實施例 1

於裝置有單體導入管，聚合引發劑，溫度計，冷卻器，氣氣導入管，及攪拌器之 1 公升的燒瓶中，加入 394 g 的水，通入氣氣取代系內氣氛後，將溫度升至 80℃，慢慢地將 400 g 之 72% 氯化甲基丙烯醯氧化乙基三甲基銨（以下簡稱 DMC）水溶液，及 28.8 g 之 10% 2, 2-偶氮雙（2-脒基丙烷）氯化氫水溶液由各導入管滴入 4 小時後，再繼續使其反應 1 小時，當反應終了後，可得濃度 35% 之聚合物水溶液。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (g)

於所得之 300 g 35% 聚合物水溶液中，加入 1.05 g (對固聚合物態成份而言為 1 重量%) 多價金屬塩之氯化鋁，0.53 g (對聚合物固態成份而言為 0.5 重量%) 螯合劑之脞三醋酸鈉，0.11 g (對聚合物之固態成份而言為 0.1 重量%) 界面活性劑之二辛基硫代琥珀酸鈉，調製而得導電性塗佈組成物 (以下簡稱導電性組成物)。

實施例 2

以 DMC 及丙烯酸甲酯之重量比 7 : 3 之單體混合物取代實施例所使用之 DMC，以實施例 1 相同之操作方法進行聚合反應，可以 DMC / 丙烯酸甲酯 = 70 / 30 (重量%) 組成之共聚合物水溶液。於該共聚合物之水溶液中，加入 1.5 重量% 之硫酸亞鐵 (以共聚合物固態成份為基準)，得導電性組成物。

實施例 3

以氯化 3 - (丙烯醯胺基) 丙基三甲銨 (以下簡稱 DMPQ) 及醋酸乙烯之重量比為 85 : 15 之單體混合物溶解於異丙醇水溶液取代實施例 1 所使用之 DMC 水溶液，與實施例 1 相同之操作方法進行聚合反應後，蒸餾去除異丙醇，而得 DMPQ / 醋酸乙烯 = 85 / 15 (重量%) 之組成的共聚合物水溶液。

於共聚合物水溶液中，加入 2 重量% 氯化鈣及 1.5

五、發明說明 (9)

重量%乙二胺基四醋酸鈉（以固態共聚物為基準），而得導電性組成物）。

實施例 4

以硫酸甲基丙烯醯氧化乙基三甲銨甲酯（以下簡稱 DMSQ）及丙烯腈之重量比為 5 : 5 的混合單體取代實施例 1 之 DMC 水溶液，重覆實施例 1 之聚合反應方法，而得 DMSQ / 丙烯腈 = 50 / 50（重量%）之組成的共聚物水溶液。

於上述之共聚物水溶液中，以共聚物之固態成份為基準，加入 1 重量%氯化錫，及 0.2 重量%界面活性劑之月桂精甜菜鹼，而得導電性組成物。

實施例 5

除以 DMC 與苯乙烯之重量比為 90 : 10 的單體混合物溶解於異丙醇水溶液取代實施例 1 之 DMC 水溶液外，重覆實施例 1 之聚合反應方法後，蒸餾去除異丙醇，可得 DMC / 苯乙烯 = 90 / 10（重量%）之組成的共聚物水溶液。

於上述之共聚物水溶液，以固態共聚物為基準，加入 1 重量%之硫酸鋅，0.5 重量%之葡糖酸鈉，及 0.2 重量%之聚氧乙烯壬基苯醚（HLB = 13.3），而得導電性組成物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (10)

比較例 1

以實施例 1 製得之 D M C 單獨聚合物 (不含多價金屬鹽) 作為導電性塗佈劑。

比較例 2

於實施例 2 所製得之共聚合物水溶液中, 加入 1 重量 % (以共聚合為基準) 之氯化鋰, 以所得之組成物作為導電性塗佈劑。

〔評估導電性組成物之性能〕

將上述實例與比較例所得之導電性組成物以水稀釋後, 以輥塗抹器 (roll coater) 將其塗佈於高級紙之上面使乾燥後之塗覆量約為 $2 \text{ g} / \text{m}^2$, 於 130°C 加熱 1 分鐘後, 於紙上形成一導電層。於表 1 所示之濕度, 20°C 恒溫室中, 將所得之試驗紙靜置 24 小時後, 測定其表面之電阻, 耐粘連性, 及耐溶劑性, 結果如表 1 所示。

再用沒有塗覆導電性塗佈劑之高級紙, 以同樣的方法測定之, 所得之結果如表 1 之對照 (black) 表示之。

下述說明性能之測定方法。

(1) 表面的電阻

以橫河 Hulet Parkarde 公司製的高電阻測儀 (型; 4329A) 測定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

(2) 耐粘連性之測驗

於 $50 \text{ g} / \text{cm}^2$ 之壓力下，於相對濕度為 65 % 下粘貼塗佈面以放置 24 小時後之剝離性進行評估。表 1 所示之評估結果中，◎表非常良好，○表尚佳，×表不良。

(3) 耐溶劑性之測驗

將試驗紙之塗覆面置於 20°C 濕度 65 % 之恒溫，恒濕室中 24 小時後，滴 1 滴含染料之甲苯，評估其擴張範圍之大小。表 1 所示之評估結果中，◎表非常良好（擴張範圍小），○表尚佳（擴張範圍中等），×表不良（擴張範圍大）。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (12)

表 1

	表面電氣抵抗 (Ω) 20℃			耐結塊性	耐溶劑性
	20%RH	40%RH	65%RH		
對照	3.5×10^{12}	5.0×10^{11}	6.7×10^{10}	◎	×
實例 1	5.2×10^7	1.4×10^7	3.8×10^6	○	◎
實例 2	6.3×10^7	2.5×10^7	4.9×10^6	◎	◎
實例 3	5.8×10^7	2.1×10^7	4.3×10^6	○	◎
實例 4	7.5×10^7	3.1×10^7	5.5×10^6	◎	◎
實例 5	5.5×10^7	2.3×10^7	4.3×10^6	○	◎
比較例 1	9.8×10^7	6.1×10^7	8.7×10^6	×	◎
比較例 2	8.8×10^7	4.6×10^7	7.4×10^6	○	◎

(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：

導電性塗佈組成物

本發明係關於導電性塗佈組成物，其主要成份為四級銨聚合物及多價金屬鹽，其中，所指之四級銨聚合物宜為至少含有30重量%由氯化2-甲基丙烯鹽氧化乙基三甲銨與硫酸2-甲基丙烯鹽氧化乙基三甲基銨所示之四級銨單體單位，而所指之多價金屬鹽，係使用至少一種選自鐵、銅、鈷、鈣、亞鉛、鉛、鎳、錳、鋁、鎂、鈦、鎘、鉻、鋇、錫所成群多價金屬的硫酸鹽、塩酸鹽、或硝酸鹽等。

本發明之導電性塗佈組成物，由於具有非常優異的保水性質，即使少塗佈量亦可在低濕度之環境下，具有充分的導電性能。所以使用此導電性塗佈組成物時即使在不增加導電層之厚度亦可製得低濕度的情況下，可使用的靜電記錄紙。

英文發明摘要(發明之名稱：

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

日本

1991.7.9

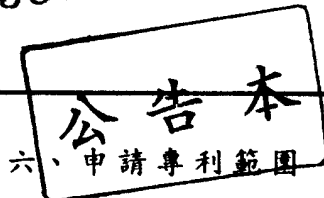
03-194805

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



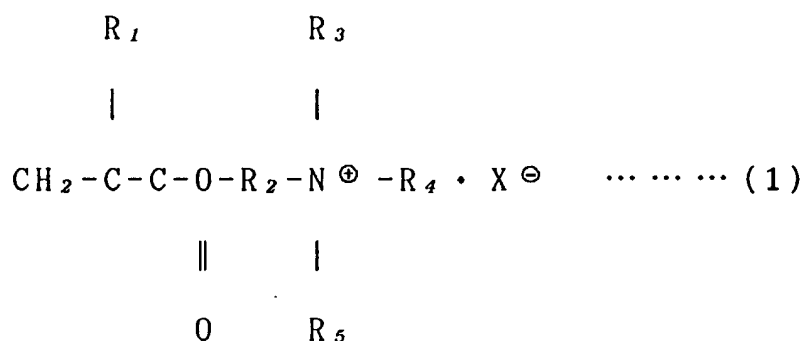
修正
補充
81年12月30日

第81103684號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國81年12月修正

1. 一種導電性塗佈組成物，其特徵為以四級銨聚合物及多價金屬塩為必須成份，其中，構成四級銨聚合物之四級銨單體為如下述一般式(1)所示之(甲基)丙烯酸酯單體，



其中， R_1 為氫原子或甲基， R_2 為碳數1~4之伸烷基， R_3 及 R_4 與 R_5 為碳數1~4之烷基或苯甲基，而X為氯原子、溴原子、甲基硫酸根及乙基硫酸根，而所指之四級銨聚合物，為上述一般式所示之(甲基)丙烯酸酯單體及其他乙烯基單體，所成之共聚合物，而四級銨單體以全部單體單位之合計量為基準，其比例為90~50重量%。

2. 如申請專利範圍第1項之導電性塗佈組成物，其中，所指四級銨聚合物至少一種選自為上述一般式所示之(甲基)丙烯酸酯單體及(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸乙酯，(甲基)丙烯酸丁酯，(甲基)丙烯酸2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

乙基己酯，苯乙烯，丙烯腈及醋酸乙烯群中，之乙烯基單體的共聚合物。

3. 如申請專利範圍第1項之導電性塗佈組成物，其中，所指之多價金屬塩為至少一種選自鐵、銅、鈷、鈣、鋅、鉛、鎳、錳、鋁、鎂、鈦、銅、鉻、鋇、錫所成群之多價金屬的硫酸塩，塩酸塩及硝酸塩。

4. 如申請專利範圍第1項之導電性塗佈組成物，其中，多價金屬的含量，以構成導電性塗佈組成物之樹脂成份量為基準時為0.01~10重量%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線