

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 65/00

H01B 1/12 C09D 5/24



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99122391.8

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1113933C

[22] 申请日 1999.11.5 [21] 申请号 99122391.8

[30] 优先权

[32] 1998.11.5 [33] KR [31] 47281/1998

[71] 专利权人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道

[72] 发明人 金铉敦 郑玟教 郑海龙 张斗远

[56] 参考文献

CN1175610A 1998.03.11

EP0207438 1986.12.03

US5035926 1991.06.30

US5391472 1995.02.21

US5773150 1998.06.30

审查员 侯秋霞

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 丁业平 王维玉

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 具有高导电率和透明度的聚噻吩基  
导电聚合物液体组合物

[57] 摘要

本发明公开的是具有高导电率和透明度的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物。该组合物含有 16 - 32 重量%的聚噻吩基导电性聚合物水溶液, 52 - 80 重量%的醇溶剂, 1 - 12 重量%的酰胺溶剂, 0.01 - 0.4 重量%的含磺酸基的单体掺杂剂, 以及非强制选择的 2 - 8 重量%的烷氧基硅烷。该组合物能施用于透明基片上形成具有 1kΩ/□ 或更小的表面电阻和 92% 或更大的透光度的涂层。由于具有优良的导电率和透明度, 该组合物能用作电磁波屏蔽材料, 并且发现该组合物在阴极射线管屏幕(电视机和计算机显示器)以及 CPP 薄膜、聚对苯二甲酸乙二酯薄膜、聚碳酸酯板和丙烯酸酯类板中有许多用途。

ISSN 1008-4274

1. 一种具有高导电率和透明度的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物，基于组合物的总重量，该组合物含有：

5           16-32 重量%的聚乙二氧基噻吩水溶液，其具有 1.0-1.5 重量%的固含量；

          56-82 重量%的醇溶剂；

          1-12 重量%的酰胺溶剂；以及

          0.01-0.2 重量%的含磺酸基的单体掺杂剂。

10

2. 如权利要求 1 所述的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物，其中的醇含有 1-4 个碳原子。

3. 如权利要求 1 所述的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物，其中的酰胺溶剂选自甲酰胺，N-甲基甲酰胺，N,N-二甲基甲酰胺，乙酰胺，N-甲基乙酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，N-甲基丙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，或它们的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物，其中的含磺酸基单体掺杂剂选自对甲基苯磺酸，十二烷基苯磺酸，1,5-萘醌二磺酸，萘醌磺酸，4-羟基苯磺酸，甲磺酸或硝基苯磺酸。

5. 一种具有高导电率和透明度的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物，基于组合物的总重量，该组合物含有：

25           16-32 重量%的聚乙二氧基噻吩水溶液，其具有 1.0-1.5 重量%的固含量；

          2-8 重量%的烷氧基硅烷；

          52-80 重量%的醇溶剂；

          1-8 重量%的酰胺溶剂；以及

30           0.01-0.4 重量%的含磺酸基的单体掺杂剂。

6. 如权利要求 5 所述的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物，其中的烷氧基硅烷为四烷氧基硅烷和烷基三烷氧基硅烷，分别由下列化学式 1 和 2 表示：



其中 R 为甲基、乙基、丙基或异丁基；R<sup>1</sup> 为甲基或乙基。

7. 如权利要求 5 所述的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物，其中的醇含有 1-4 个碳原子。

8. 如权利要求 5 所述的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物，其中的酰胺溶剂选自甲酰胺，N-甲基甲酰胺，N,N-二甲基甲酰胺，乙酰胺，N-甲基乙酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，N-甲基丙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，或它们的混合物。

9. 如权利要求 5 所述的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物，其中的含磺酸基单体掺杂剂选自对甲基苯磺酸，十二烷基苯磺酸，1,5-萘醌二磺酸，萘醌磺酸，4-羟基苯磺酸，甲磺酸或硝基苯磺酸。

20

## 具有高导电率和透明度的聚噻吩基导电聚合物液体组合物

5            本发明涉及聚噻吩基聚合物液体组合物，该组合物可以形成具有高导电率和透明度的涂层。更具体地说，本发明涉及使用一种酰胺溶剂和一种含磺酸基（ $\text{SO}_3\text{H}$ ）的单体掺杂剂以改善聚噻吩基聚合物液体组合物的导电率和透明度。

10            USP5,035,926 和 5,391,472 中已公开用聚乙二氧基噻吩（PEDT）导电聚合物作为一种能给予抗静电性质的材料，例如抗静电涂层。从那时以来，人们对能应用于阴极射线管的玻璃表面的聚合物基导电涂层给予了密集关注。

15            在导电性方面，这种导电聚合物优于众所周知的已存在的聚合物如聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩。PEDT 由于具有与作为掺杂剂的聚合物酸的盐（如聚苯乙烯磺酸盐）一起易于形成可在水中分散的涂敷溶液的能力，它还表现出优良的加工性能。由于具有良好的水可分散性，PEDT 能够在醇类溶剂中很好地溶解，而且发现该水性分散体在阴极射线管  
20            （CRT）玻璃、塑料薄膜表面等中具有多种用途。用水和醇作为溶剂对于生态是非常有利的。

              这种水可分散 PEDT 聚合物现在可从商业途径获得，其中有代表性的例子是拜尔（Bayer）公司的 Baytron P（级别为 A4071）。

25            在高度透明性方面，为了获得 92%的透光度，就必须以低的 PEDT 浓度（以 1.3 重量%的溶液为基准的 PEDT 浓度为 24%或更小）涂敷导电性 PEDT 聚合物。因此通过现有技术要获得 100  $\text{k}\Omega$ 或更小的表面电阻是很困难的。为了增加 PEDT 涂层的强度，有人使用从由  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  表示的烷氧基硅烷（如烷基三乙氧基硅烷）制备的硅溶胶，其中 R 为甲基、  
30

乙基、丙基或异丁基， $R^1$  为甲基或乙基。在此情况下所得涂层的导电率由于硅溶胶而变坏。因此用现有技术制备具有  $100 \text{ k}\Omega/\square$  或更小的表面电阻的导电涂层更加不可能。事实上，现有技术仅能在需要低导电率的情况下使用 PEDT 作为抗静电涂层材料（参见拜尔公司的 Baytron P 的技术说明）。

因此对于目前普遍使用的技术，要想获得 92% 的透光度；同时又满足表面电阻为  $1 \text{ k}\Omega/\square$  或更小，以适合商业竞争电磁波屏蔽材料的 TCO（Tianstemanners 中心组织）标准，事实上是不可能的。

因此本发明的一个目的是克服现有技术的缺点，提供一种高导电性和透明度的聚噻吩基组合物，用该组合物可以在透明基片上形成具有  $1 \text{ k}\Omega/\square$  或更小的表面电阻和 92% 的透光度的涂层。

本发明的另一个目的是提供可以用作可用于阴极射线管表面的电磁波屏蔽材料的聚噻吩基组合物。

为本发明的目的，本发明人就满足 TCO 的表面电阻标准的具有高导电率和透明度的聚噻吩基组合物的开发进行了广泛而深入的研究，结果发现，在酰胺基有机溶剂或含磺酸基单体掺杂剂存在时，PEDT 导电性聚合物溶液可以极大地改善导电性，并且同时加入该溶剂和掺杂剂比单独加入一种时的改善效果更明显。

本发明的第一种具体实施方式提供一种高导电性和透明度的聚噻吩基聚合物液体组合物，该组合物含有 16-32 重量%的聚噻吩基导电性聚合物水溶液，56-82 重量%的含 1-4 个碳原子的醇，1-12 重量%的一种酰胺溶剂，以及 0.01-0.2 重量%的一种含磺酸基的单体掺杂剂，其特征在于该组合物能提供具有  $1 \text{ k}\Omega/\square$  或更小的表面电阻，92% 或更大的透光度，以及 B 或更小的铅笔硬度（pencil hardness）的涂层。本发明的该组合物可以涂敷在用于不需要大的硬度的透明基片上。如果必须要大

的硬度，可将硅溶胶溶液再施用于本发明的涂层上。

当涂敷于透明基片如玻璃和合成塑料薄膜上时，本发明的组合物保证能表现出 1 kΩ/□ 的表面电阻，90-98% 的透光度，以及 2-9 H 的硬度。

5

用于本发明的导电性聚合物为 PEDT，例如拜尔公司的商品“Baytron P”。由于掺杂有聚苯乙烯磺酸盐（PSS），该 PEDT 聚合物在水中很易溶解并表现出优良的热稳定性和大气稳定性。而且发现聚噻吩基导电性聚合物水溶液当其含 PEDT 和 PSS 的总固含量为 1.0-1.5 重量%时能保持最佳的水可分散性。在水、醇和高介电常数的溶剂中的高溶解度使得其易于制成具有高可涂敷性的涂敷溶液。另外在透明度方面该涂层比其它导电性聚合物如聚苯胺和聚吡咯的涂层具有很大的优点。

15 在该聚噻吩基组合物中，导电性 PEDT 聚合物优选的是以 16-32 重量%的量使用。例如，如果 PEDT 聚合物的用量太小，即使使用最多的酰胺溶剂和磺酸单体掺杂剂也不能获得所希望的高导电性，如低至 1 kΩ/□ 的表面电阻。而另一方面，大于 32 重量%的用量将使得涂层的透光度低于 92%，因为此时光线会被 PEDT 自身固有的特有颜色所屏蔽。

20

作为导电性 PEDT 聚合物的溶剂，在按照本发明的该组合物中包含一种醇。其中可用的是含有 1-4 个碳原子的醇，其例子有甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇。这些醇溶剂可以单独使用或者结合使用。最优选的是沸点彼此不同的二种或三种醇的混合物。当按顺序挥发时，该混合的醇能保证涂层具有高的 PEDT 导电性聚合物的分散状态。

25

这种醇溶剂优选的是以 56-82 重量%的量使用。例如，当醇溶剂的用量低于 56 重量%时，涂层的分散性很差。而另一方面，如果醇的用量超过 82 重量%，虽然其分散性很好，但是在导电性方面会产生明显的问题。

30

作为用于本发明的酰胺溶剂可以用下列分子式表示：



其中  $R^1$ ,  $R^2$ , 和  $R^3$  可以相同或不同, 分别代表 H、 $CH_3$  或者-  
 5  $CH_2CH_2CH_2-$ 。该酰胺溶剂的例子包括甲酰胺 (FA), N-甲基甲酰胺 (NMFA), N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 乙酰胺 (AA), N-甲基乙酰胺 (NMAA), N,N-二甲基乙酰胺 (DMA), N-甲基丙酰胺 (NMPA) 和 N-甲基吡咯烷酮。

10 除了作为聚噻吩基聚合物溶液中的溶剂以外, 该酰胺化合物单独或者结合使用还能起到提高导电率的作用。下面的表 1 中根据酰胺溶剂的种类对导电率的提高效果进行了分组。

表 1

酰胺溶剂对导电率的影响效果

	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组
对导电率的 改善效果	非常好	好	中等	小
酰胺溶剂	FA+NMP FA+NMAA	FA NMP NMAA NMPA NMAA+NMP NMPA+NMP NMPA+NMAA FA+NMPA FA+NMPA	NMFA NMP+DMF NMAA+DMF NMPA+DMF FA+DMF	DMF DMA DMF+NMFA DMA+NMFA

从表 1 可以看出, 这些酰胺溶剂混合使用比单独使用一般能获得更好的效果。只有酰胺溶剂时能够保证 92% 的透光度, 但无论对导电率如

何改善也不能使表面电阻降至 3 kΩ/□以下。这对于实现本发明的目标是非常不够的。在本发明中，如下面将要描述的那样，酰胺溶剂是与含磺酸基的单体掺杂剂结合使用，以得到所希望的导电率，如 1 kΩ/□的表面电阻，和所希望的透明度，如 92%或更高的透光度。为此目标，优选的是表 1 中的第 1 组和第 2 组酰胺溶剂。

酰胺溶剂优选的是以 1-12 重量%的量使用。例如，如果用量小于 1 重量%，则酰胺溶剂即使增加外加的掺杂剂的量也不能使表面电阻降至 1 kΩ/□以下。而另一方面，太多的酰胺溶剂将会影响掺杂剂的溶解度，从而不能明显改善导电性。而且，由于其沸点较高，大量加入酰胺溶剂将迫使涂层在很高的温度下干燥，破坏 PEDT 导电性聚合物的导电性。

按照本发明，PEDT 导电性聚合物进一步掺杂有含有磺酸基的单体掺杂剂。该单体掺杂剂的例子包括对甲基苯磺酸 (p-TSA)，十二烷基苯磺酸 (DOBSA)，1,5-萘醌二磺酸 (1,5-AQSA)，萘醌磺酸 (AQSA)，4-羟基苯磺酸 (4-HBSA)，甲磺酸 (MSA) 和硝基苯磺酸 (NBSA)。在该单体掺杂剂以盐如钠盐的形式存在的情况下，可以用硝酸溶液 (pH 为 2) 将它们转化为酸的形式。在使用时，将以酸的形式存在的掺杂剂制成浓度为 1-4 重量%，优选 1-2 重量%的水溶液。当单体掺杂剂以水溶液的形式加入时，单体掺杂剂与导电性聚合物能更均匀地分散，从而在导电性和涂层均匀度方面比以固体形式 (或粗液态形式) 加入时能得到更好的效果。该掺杂剂能稳定 PEDT 导电性聚合物中的电荷，对该聚合物的导电性作出大的贡献。对导电性更有利的是那些分子尺寸较小的掺杂剂，如 p-TSA，4-HBSA 和 NBSA。该掺杂剂的以组合物重量为基准的用量优选的是 0.01-0.2 重量%。例如，当掺杂剂的加入量大于 0.2 重量%时，该掺杂剂使得涂层的导电性不是增加而是降低，而且涂层的分散性很差。另一方面，当掺杂剂的用量太少时，事实上不能达到所希望的导电性即 1 kΩ/□的表面电阻。

该具有高导电率和透明度的聚噻吩基导电性聚合物组合物可以通

过以 1 分钟的间隔按适当顺序在强烈搅拌下向 PEDT 导电性聚合物中加入磺酸单体掺杂剂、醇溶剂和酰胺溶剂，然后将其均质搅拌 2-4 小时而制备。

5           用该聚噻吩基导电性聚合物组合物可以形成能够屏蔽电磁波的、高透明和高导电的涂层。为此，首先将按照本发明的聚噻吩基导电性聚合物组合物倾倒在透明基片如阴极射线管屏幕（电视机和计算机显示器）、CPP（铸法聚丙烯）薄膜、聚对苯二酸乙二酯薄膜、聚碳酸酯板和丙烯酸酯类板上，并通过棒涂敷或旋转涂敷方式将其均匀铺展，然后在  
10           烘箱中于 80-200℃干燥 30 分钟-1 小时。结果得到低硬度的可用于屏蔽电磁波的高导电性聚噻吩涂层。

          本发明的第二种具体实施方式提供一种高导电性和透明度的聚噻吩基聚合物液体组合物，该组合物含有 16-32 重量%的聚噻吩基导电性  
15           聚合物水溶液，2-8 重量%的一种烷氧基硅烷，52-80 重量%的含 1-4 个碳原子的醇，1-8 重量%的一种酰胺溶剂，以及 0.01-0.4 重量%的一种含磺酸基的单体掺杂剂，其特征在于该组合物能提供具有 1 kΩ/□或更小的表面电阻，92%或更大的透光度，以及 2H 或更大的铅笔硬度（pencil hardness）的涂层。本发明的该组合物可以涂敷在用于需要大的硬度的  
20           透明基片上。如果需要更大的硬度，可将 100%的硅溶胶溶液再施用于本发明的该涂层上以使涂层具有高至 9H 的硬度。

          用于该具体实施方式的导电性聚合物为 PEDT，例如拜尔公司的商品“Baytron P”。由于掺杂有聚苯乙烯磺酸盐（PSS），该 PEDT 聚  
25           合物在水中很易溶解并表现出优良的热稳定性和大气稳定性。而且发现聚噻吩基导电性聚合物水溶液当其含 PEDT 和 PSS 的总固含量为 1.0-1.5 重量%时能保持最佳的水可分散性。在水、醇和高介电常数的溶剂中的高溶解度使得其易于制成具有高可涂敷性的涂敷溶液。另外在透明度方面该涂层比其它导电性聚合物如聚苯胺和聚吡咯的涂层具有很大的优点。  
30

在该聚噻吩基组合物中，导电性 PEDT 聚合物优选的是以 16-32 重量%的量使用。例如，如果 PEDT 聚合物的用量太小，即使使用最多的酰胺溶剂和磺酸单体掺杂剂也不能获得所希望的高导电性，如低至 1 kΩ/□的表面电阻。而另一方面，大于 32 重量%的用量将使得涂层的透光度低于 92%，因为此时光线会被 PEDT 自身固有的特有颜色所屏蔽。

作为导电性 PEDT 聚合物的溶剂，在按照本发明的该组合物中包含一种醇。其中可用的是含有 1-4 个碳原子的醇，其例子有甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇。这些醇溶剂可以单独使用或者结合使用。最优选的是沸点彼此不同的二种或三种醇的混合物。当按顺序挥发时，该混合的醇能保证涂层具有高的 PEDT 导电性聚合物的分散状态。

这种醇溶剂优选的是以 52-80 重量%的量使用。例如，当醇溶剂的用量低于 52 重量%时，涂层的分散性很差。而另一方面，如果醇的用量超过 80 重量%，虽然其分散性很好，但是在导电性方面会产生明显的问题。

在本发明中用于形成硅溶胶的烷氧基硅烷优选的是从烷基三烷氧基硅烷 (RSi(OR')<sub>3</sub>)，其中 R'为甲基或乙基，R 为甲基乙基或丙基) 和四烷氧基硅烷 (Si(OR')<sub>4</sub>)，其中 R'为甲基或乙基) 中选择。烷氧基硅烷的用量优选的是在 2-8 重量%的范围内。例如，小于 2 重量%的用量不能保证 2H 的硬度。而另一方面，当使用太多的烷氧基硅烷时，虽然涂层具有高的硬度，但导电性很差。在此情况下，该组合物相对富含硅溶胶和涂敷该组合物并热固化后得到的涂层，还富含硅溶胶缩合所得的非导电性聚硅酸盐。另外，太多的烷氧基硅烷在分散性方面也存在问题。

作为用于本发明的酰胺溶剂可以用下列分子式表示：



其中 R<sup>1</sup>，R<sup>2</sup>，和 R<sup>3</sup> 可以相同或不同，分别代表 H、CH<sub>3</sub> 或者-

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。该酰胺溶剂的例子包括甲酰胺（FA），N-甲基甲酰胺（NMFA），N,N-二甲基甲酰胺（DMF），乙酰胺（AA），N-甲基乙酰胺（NMAA），N,N-二甲基乙酰胺（DMA），N-甲基丙酰胺（NMPA）和N-甲基吡咯烷酮。

5

除了作为聚噻吩基聚合物溶液中的溶剂以外，该酰胺化合物单独或者结合使用还能起到提高导电率的作用。表1中根据酰胺溶剂的种类对导电率的提高效果进行了分组。从表1可以看出，这些酰胺溶剂混合使用比单独使用一般能获得更好的效果。只有酰胺溶剂时能够保证92%的透光度，但无论对导电率如何改善也不能使表面电阻降至3 kΩ/□以下。这对于实现本发明的目标是非常不够的。在本发明中，如下面将要描述的那样，酰胺溶剂是与含磺酸基的单体掺杂剂结合使用，以得到所希望的导电率，如1 kΩ/□的表面电阻，和所希望的透明度，如92%或更高的透光度。为此目标，优选的是表1中的第1组和第2组酰胺溶剂。

15

该酰胺溶剂优选的是以1-8重量%的量使用。例如，太多的酰胺溶剂将会影响掺杂剂的溶解度，从而不能得到所希望的导电性。而且，由于其沸点较高，大量加入酰胺溶剂将迫使涂层在很高的温度下干燥，破坏PEDT导电性聚合物的导电性。而另一方面，如果用量小于1重量%，则酰胺溶剂不能使表面电阻降至1 kΩ/□以下。

20

按照本发明，PEDT导电性聚合物进一步掺杂有含有磺酸基的单体掺杂剂。该单体掺杂剂的例子包括对甲基苯磺酸（p-TSA），十二烷基苯磺酸（DOBSA），1,5-萘醌二磺酸（1,5-AQSA），萘醌磺酸（AQSA），4-羟基苯磺酸（4-HBSA），甲磺酸（MSA）和硝基苯磺酸（NBSA）。该掺杂剂的用量优选的是在0.01-0.4重量%的范围内。例如，当掺杂剂的加入量大于0.4重量%时，该掺杂剂使得涂层的导电性不是增加而是降低，而且涂层的分散性很差。另一方面，当掺杂剂的用量低于0.1重量%时，事实上不能达到所希望的导电性即1 kΩ/□的表面电阻。在该单体掺杂剂以盐如钠盐的形式存在的情况下，可以用硝酸溶液（pH为2）将

30

它们转化为酸的形式。在使用时，将以酸的形式存在的掺杂剂制成浓度为 1-4 重量%，优选 1-2 重量%的水溶液。当单体掺杂剂以水溶液的形式加入时，单体掺杂剂与导电性聚合物能更均匀地分散，从而在导电性和涂层均匀度方面比以固体形式（或粗液态形式）加入时能得到更好的效果。该掺杂剂能稳定 PEDT 导电性聚合物中的电荷，对该聚合物的导电性作出大的贡献。对导电性更有利的是那些分子尺寸较小的掺杂剂，如 p-TSA, 4-HBSA 和 NBSA。

本发明的组合物可以用二种混合方法来制备：二步混合法（方法 1）和直接混合法（方法 2）。二步混合法（方法 1）包括制备硅溶胶溶液的第一步和制备硅溶胶-PEDT 混合溶液的第二步。在第一步中，硅溶胶溶液通过将烷氧基硅烷、醇溶剂和水在室温下混合 8-12 小时而制备。在第二步中，将该硅溶胶溶液与 PEDT 溶液（例如，1.3 重量%）、含磺酸基的单体掺杂剂溶液、以及酰胺溶剂在室温下混合 4-6 小时，得到高硬度和导电性的 PEDT 溶液。

关于直接混合法（方法 2），它包括将 PEDT 溶液（例如，1.3 重量%）、烷氧基硅烷、醇溶剂、酰胺溶剂以及含磺酸基的单体掺杂剂溶液等所有组分在一起混合 6-10 小时，得到高硬度和导电性的 PEDT 溶液。

这二种混合方法（方法 1 和方法 2）都能用于制备本发明的具有高导电性和透明度的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物，在硬度方面优选的是采用方法 2（直接混合法）。

用该聚噻吩基导电性聚合物液体组合物可以形成具有高的透明度、硬度和导电率的可以屏蔽电磁波的涂层。为此，首先将按照本发明的第二具体实施方式的聚噻吩基导电性聚合物组合物倾倒在透明基片如阴极射线管屏幕（电视机和计算机显示器）上，并通过棒涂敷或旋转涂敷方式将其均匀铺展，然后在烘箱中于 150-180℃干燥 0.5-1 小时。结果得到高硬度的可用于屏蔽电磁波的高导电性聚噻吩涂层。

通过下面的实施例可以对本发明有更好的理解,但这些实施例不能理解为对本发明的限定。

5 实施例 1 至 14 和对比例 1 至 5

按照下面的表 2 所列制备本发明的可以用于形成具有高透明度和高导电率和低硬度的涂层的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物。在对比例中为了比较,仅仅使用一种酰胺溶剂,仅仅使用一种磺酸单体,或者组分的用量不在本发明所建议的范围内。

10

在这些实施例中使用的导电性聚合物水溶液是拜尔公司的 Baytron P (A4071 级) (固含量为 1.3 重量%)。所用甲醇和乙醇是从 Aldrich 购买的未经进一步处理的产品。用于掺杂聚合物的磺酸单体掺杂剂 p-TSA, 1,5-AQSA, 2,6-AQSA, 4-HBSA 和 NBSA 当从 Aldrich 购买时为盐的形式。在使用时,先将其溶解在水中得到 1 重量%的溶液,然后用硝酸溶液 (pH 为 2) 将其转化为酸的形式。表 2 中所列为该单体掺杂剂的 1 重量%水溶液的量。

15

20

在搅拌下按顺序向 PEDT 导电性聚合物水溶液 (PEDT(aq)) 中加入磺酸单体掺杂剂溶液,醇,以及酰胺溶液。在加料完成后,将溶液进一步搅拌大约 2 小时,得到涂敷溶液。将这些溶液用旋转涂敷法涂敷在已用酸洗涤并干燥过的玻璃表面,然后在烘箱中于 120°C 干燥 30 分钟,形成厚度为 0.5 微米或更小的涂层。

25

测定这些涂层的物理性质,其结果列于表 2 中。其中,用欧姆表测定表面电阻。通过用紫外-可见测定仪测量 550 nm 处的透光度而评价涂层的透明度。用铅笔硬度表示涂层的硬度。

30

表 2

实施 例 编 号	PEDT/醇/酰胺/掺杂剂 (重量%)	涂层的物理性质			
		表面电阻 (kΩ/□)	透光度 (T%)	硬度 (H)	均匀度
1	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMP/p-TSA (20/72/2/1/5)	0.9	97	≤ B	良好
2	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMP/p-TSA (24/68/2/1/5)	0.7	95	≤ B	良好
3	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMP/p-TSA (30/62/2/1/5)	0.65	93	≤ B	良好
4	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMP/1,5-AQSA (24/68/2/1/5)	0.85	94	≤ B	良好
5	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMP/2,6-AQSA (24/68/2/1/5)	0.90	94	≤ B	良好
6	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMP/4-HBSA (24/68/2/1/5)	0.75	94	≤ B	良好
7	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMP/NBSA (24/68/2/1/5)	0.80	94	≤ B	良好
8	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMAA/p-TSA (24/68/2/1/5)	0.65	94	≤ B	良好
9	PEDT(aq)/乙醇/FA/NMP/4-HBSA (24/68/2/1/5)	0.75	94	≤ B	良好
10	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMP/4-HBSA (24/65/4/2/5)	0.70	95	≤ B	良好
11	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMP/4-HBSA (24/60/4/2/10)	0.75	93	≤ B	非常好
12	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMP/4-HBSA (24/64/4/3/5)	0.80	93	B	良好
13	PEDT(aq)/甲醇/NMAA/NMP/4-HBSA	0.85	94	B	良好

	(24/68/2/1/5)				
14	PEDT(aq)/甲醇/NMPA/NMAA/4-HBSA (24/68/2/1/5)	0.88	94	B	良好
1	PEDT(aq)/甲醇/FA/NMP (24/73/2/1)	4	95	B	良好
2	PEDT(aq)/甲醇/p-TSA (24/71/5)	20	92	B	良好
3	PEDT(aq)/甲醇/NMPA/NMAA/4-HBSA (36/56/2/1/5)	0.5	90	B	良好
4	PEDT(aq)/甲醇/NMPA/NMAA/4-HBSA (24/57/7/7/5)	0.8	95	B	差(发白)
5	PEDT(aq)/甲醇/NMPA/NMAA/4-HBSA (24/43/1/2/30)	2	92	B	差(黑色 斑点)

从表 2 数据可以明显看出，偏离本发明范围的组合物其导电性、透明度和分散性都很差。

- 5            5            应该注意的，表 2 中所建议的组合物只是用于描述本发明，而不能限制本发明的保护范围。

实施例 15 至 31 和对比例 6 至 12

- 10            10            按照下面的表 3 所列制备本发明的可以用于形成具有高透明度和高导电率以及高硬度的涂层的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物。在对比例中为了比较，仅仅使用一种酰胺溶剂，仅仅使用一种磺酸单体，或者组分的用量不在本发明所建议的范围内。这些实施例中所用的导电性聚合物水溶液，醇溶剂，酰胺溶剂，磺酸单体掺杂剂与表 2 中的相同。所用的烷氧基硅烷，四乙氧基硅烷(TEOS)和 MTEOS 为未经进一步处理的 Aldrich 的产品。
- 15

实施例 15 至 17 的涂层使用的是由直接混合法（方法 2）制备的溶

液。该溶液是在室温下混合大约 8 小时。实施例 18 至 31 的涂层使用的是由二步混合法（方法 1）制备的溶液。硅溶胶溶液的混合（步骤 1）和硅溶胶-PEDT 导电性聚合物溶液的混合（步骤 2）分别进行 10 小时和 5 小时。

5

涂层的制备和其物理性质的测定按照实施例 1 的步骤进行。其结果列于下面的表 3 中。

表 3

实施例编号	PEDT/醇/酰胺/掺杂剂 (重量%)	涂层的物理性质			
		表面电阻 (kΩ/□)	透光度 (T%)	硬度 (H)	均匀度
15	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/p-TSA(20/4/63/2/1/10)	0.95K	97	9	良好
16	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/p-TSA(24/4/59/2/1/10)	0.80K	95	7	良好
17	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/p-TSA(30/4/53/2/1/10)	0.78K	92	7	良好
18	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/p-TSA(20/4/63/2/1/10)	0.98K	96	6	良好
19	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/p-TSA(24/4/59/2/1/10)	0.85K	95	4	良好
20	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/p-TSA(30/4/53/2/1/10)	0.83K	92	2	良好
21	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/ 1,5-AQSA(26/4/57/2/1/10)	0.83K	95	4	良好
22	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/ 2,6-AQSA(26/4/57/2/1/10)	0.85K	95	4	良好
23	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/ 4-HBSA(26/4/57/2/1/10)	0.82K	95	4	良好

24	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/ NBSA(26/4/57/2/1/10)	0.83K	95	4	良好
25	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMAA/p- TSA(26/4/57/2/1/10)	0.80K	95	4	良好
26	PEDT(aq)/TEOS/乙醇/FA/NMP/4- HBSA(26/4/57/2/1/10)	0.82K	94	4	良好
27	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/4- HBSA(26/4/54/4/2/4/10)	0.80	96	4	良好
28	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/4- HBSA(26/4/59/4/2/5)	0.82	94	4	非常好
29	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/NMAA/NMP/ 4-HBSA(26/4/57/2/1/10)	0.90	94	4	良好
30	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/NMPA/NMAA/4- HBSA(26/4/57/2/1/10)	0.90	94	4	良好
31	PEDT(aq)/MTEOS/TEOS/甲醇 /FA/NMP/4-HBSA(26/1/3/57/2/1/10)	0.85	94	3	良好
6	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP (26/4/67/2/1)	6K	95	B	良好
7	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/ p-TSA (20/4/60/10)	10K	92	B	良好
8	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/4- HBSA(36/4/47/2/1/10)	1K	90	B	良好
9	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/4- HBSA(26/6/48/4/6/10)	0.9K	95	B	差(发白)
10	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/4- HBSA(26/4/22/1/2/45)	0.95K	92	B	差(黑色 斑点)
11	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/p-TSA (26/1/60/1/2/10)	0.78	95	1	良好
12	PEDT(aq)/TEOS/甲醇/FA/NMP/p-TSA (26/10/51/1/2/10)	6K	94	6	差

如上面所描述,本发明的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物能够施

用于透明基片如玻璃和合成塑料薄膜上，形成具有  $1 \text{ k}\Omega/\square$  或更低的表面电阻的符合瑞典劳工联合会建立的 TCO 标准的涂层，该标准是世界上关于电磁波屏蔽的最严格的标准。当使用烷氧基硅烷时，所得到的涂层其表面电阻范围为  $0.54\text{-}1 \text{ k}\Omega/\square$ ，透光度范围为  $92\text{-}97\%$ ，铅笔硬度范围为  $2\text{-}9 \text{ H}$ 。由于具有高的导电率、透明度和硬度，本发明的聚噻吩基导电性聚合物液体组合物能用作电磁波屏蔽材料。还发现该组合物在阴极射线管屏幕（电视机和计算机显示器）以及 CPP 薄膜、聚对苯二甲酸乙二酯薄膜、聚碳酸酯板和丙烯酸酯类板中有许多用途。

10 已经用说明的方式对本发明进行了描述，可以理解其中所用的术语只是想用于说明而不是进行限定。根据上面的教导对本发明进行改进和变化是可能的。因此，可以理解在后面的权利要求的范围内，本发明可以在特定的描述之外进行实施。