

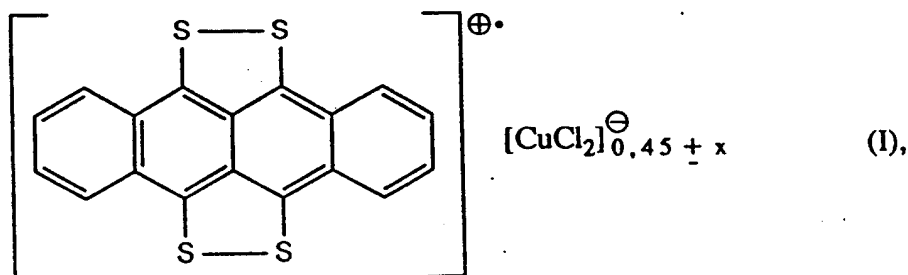
五、發明說明 (1)

本發明係關於四硫四萘(以下簡稱TTT)及 CuCl_2 之自由基陽離子鹽，及關於在有機溶劑中用無水 CuCl_2 、 CuCl_2 水錯合物或 CuCl_2 溶劑錯合物使TTT氧化而製得其之方法，和關於使用其當作電導體，典型上使聚合物具抗靜電塗佈或製造導電膜、片、塗層或模製物。

在「延伸之線型鏈化合物」(Extended Linear Chain Compounds)第2冊，編輯為J.S.Miller，充實版(Plenum Press)紐約，第393及394頁)，I.F.Shchegder等人說明TTT和 CuBr 以及四硫四萘和 CuCl_2 之自由基錯合物。這些錯合物的導電性相當低，即使在單晶體狀態。在 300°K 之比導電度 σ 為 10^{-2} 至 $10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。若陰離子含有溴或碘，則通常可觀測到這種自由基陽離子錯合物有高導電性。然而該錯合物之熱阻低。

驚異地，發現TTT及 CuCl_2 之自由基陽離子鹽之導電度高至二等大小高，且這些鹽實質上具有熱安定性，因此甚至可在較高溫加工。這些鹽結晶成針狀可用於構成聚合物基質(matrix)中結晶針之網狀組織。這些鹽之組成顯著地與上述已知之錯合物不同。

本發明之一觀點係關於自由基陽離子鹽具式I組成



五、發明說明 (2)

其中 X 之值為 -0.1 至 +0.2。

X 之值本質上係視合成條件而定，主要在於所用溶劑、起始物質之種類及其比率。較佳 X 之值為 -0.05 至 +0.15，尤其是 -0.05 至 +0.5，更佳是 -0.05 至 +0.05。特佳者為式 I 之自由基陽離子鹽其中 X 之值為 -0.002。

本發明之另一觀點係關於製備式 I 自由基陽離子鹽之方法，其包括使無水 CuCl_2 、 CuCl_2 水錯合物或 CuCl_2 溶劑錯合物於有機溶劑中與四硫四芞反應。

氯化銅、二氯化銅水合物或二氯化銅溶劑錯合物相對於每莫耳四硫四芞之使用量較佳為 0.3 至 0.8 莫耳，更佳為 0.35 至 0.6 莫耳。

當使用無水二氯化銅時，水可加入反應混合物內，方便上以水溶劑狀。

很多的二氯化銅及極性非質子性或質子性溶劑之溶劑錯合物係已知者。可使用單聚、二聚及多聚合錯合物。適合之溶劑主要為含雜原子，典型上氧、硫、磷及氮。代表性之例子為醚（乙醚、丁醚、二甘醇二甲或二乙醚）、酯及內酯（醋酸乙酯、 γ -丁內酯）、碲（二甲碲、四亞甲碲）及胺（吡啶、 α -吡啶酮、 α -甲基吡啶、乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、1-(β -胺乙基)吡啶、1-(β -甲基胺乙基)吡啶。

反應係於惰性溶劑存在下進行。適合之溶劑，其可單獨或為溶劑混合物，例子為脂族或芳族烴，典型上為己

五、發明說明(3)

烷、環己烷、甲基環己烷、苯、硝苯、甲苯、二甲苯及聯苯；醇如甲醇、乙醇、丙醇及丁醇；醚如乙醚、二甘醇二乙醚、乙二醇二甲醚、二苯醚、四氫呋喃及二噁烷；鹵化烴如二氯甲烷、氯仿、1,1,2,2-四氯乙烷及氯苯；酯及內酯如醋酸乙酯、丁內酯、戊內酯；羧醯胺及內醯胺如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺及N-甲基吡咯啉酮。若反應物係微溶的，則其可用為懸浮於溶劑中形式。

本發明方法方便上於高溫實行，典型上於30至300℃，較佳50至250℃。程序包括：將銅化合物溶液加入熱四硫四芞溶液中，然後使反應混合物冷卻。藉過濾分離結晶沈澱物，若須要，水洗純化並乾燥。若欲較大之結晶，則進行擴散控制反應，係將各固體反應物於反應器儲存容器中分離，然後覆以溶劑。所得之自由基陽離子鹽為高純度。

此自由基陽離子鹽非常熱安定，且可於高溫中摻入塑膠材料中。因為模製物品之高導電度故可得到良好抗靜電加工（壓縮粉之 $\sigma = 0.4$ 至 $2.0 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ）。這些自由基陽離子鹽形成針狀結晶的能力使其可得到之模製部分如塗層或自撐膜具高導電度，可高至新穎結晶自由基陽離子鹽之40%。可用簡單方式達成製備，將四硫四芞及銅化合物加入熔化之聚合物中，此聚合物在成形後被冷卻，或加入該聚合物之溶液中，而在加工後藉蒸發將溶劑除去。所得在於聚合物基質中之結晶針緊密細目網狀

五、發明說明 (4)

結構產生高導電性。

本發明之再一觀點係關於一種組成物，包括：a)熱固性、熱塑性或結構交聯聚合物，及b)自由基陽離子鹽，其在聚合物基質中為結晶針網狀結構狀。

此組成可含有自由基陽離子，量為0.01至30重量%，較佳0.01至20%，尤其0.01至10重量%，最佳0.1至0.5重量%。

熱塑性聚合物可選自下列聚合物、共聚物或其混合物：

1. 單烯或二烯聚合物，例如，聚丙烯、聚異丁烯、聚丁烯、聚甲基戊-1-烯、聚異平或聚丁二烯、及環烯，例如，環戊烯或正萜烯、聚乙烯（可交聯或未交聯），例如，高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE及線型低密度聚乙烯（LLDPE）。
2. 1) 下所述聚合物之混合物，例如聚丙烯混合聚異丁烯、聚丙烯混合聚乙烯（例如PP/HDPE，PP/LDPE）及不同種類聚乙烯（例如LDPE/HDPE）之混合物。
3. 單烯與二烯互相或與其它乙烯單體之共聚物，例如乙烯/丙烯共聚物線型低電度聚乙烯（LLDPE）及其混合物與低密度聚乙烯（LDPE）、聚丙烯/丁-1-烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、丙烯/丁二烯共聚物、異丁烯/異平共聚物、乙烯/丙烯酸烷酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸

五、發明說明 (5)

烷酯共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及其鹽(離子體)，以及乙烯與丙烯及二烯如己二烯、二環戊二烯或亞乙基正萜烯之三聚物；且亦是該共聚物互相間或與上述1)中所述聚合物之共聚物，例如聚丙烯/乙烯丙烯共聚物、LDPE/EVA、LDPE/EAA、LLDPE/EVA及LLDPE/EAA。

3a. 烴樹脂(例如C₅-C₉)包括其之氫化變體(例如膠黏劑)。

4. 聚苯乙烯、聚(對甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)

。

5. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯與二烯或丙烯酸衍生物之共聚物，例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷酯、苯乙烯/順丁烯二酸酐，苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；從苯乙烯共聚物及另一聚合物而來之高衝擊強度混合物，例如從聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三聚物而來；及苯乙烯之嵌段聚合物，例如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/異平/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

6. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯之接枝聚合物，例如苯乙烯對聚丁二烯，苯乙烯對聚丁二烯/苯乙烯、或聚丁二烯/丙烯腈；苯乙烯及丙烯腈(或甲基丙烯腈)對聚丁二烯；苯乙烯及順丁烯二酸酐或順丁烯二酸亞胺對聚丁二烯；

五、發明說明 (6)

苯乙烯、丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯對聚丁二烯，苯乙烯及丙烯酸烷酯或丙烯酸甲酯對聚丁二烯，苯乙烯及丙烯腈對乙烯/丙烯/二烯三聚物，苯乙烯及丙烯腈對聚丙烯酸烷酯或聚甲基丙烯酸烷酯，苯乙烯及丙烯腈對丙烯酸酯/丁二烯共聚物，以及其與5)下所列共聚物之混合物。

例如，已知ABS、MBS、ASA或AES聚合物之混合物。

7. 氫化聚合物，如聚氯平、氯化橡膠、氯化或磺酸氯化聚乙烯、乙烯及氯化乙烯之共聚物、表氯醇均一及共聚物；較佳為鹵化乙烯化合物之聚合物，例如聚一氯乙烯、聚二氯亞乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯，以及其共聚物，例如氯乙烯/二氯亞乙烯、氯乙烯/醋酸乙烯酯或二氯亞乙烯/醋酸乙烯酯共聚物。

8. α, β -未飽和酸衍生之聚合物及其衍生物，如聚丙烯酸酯及聚丙烯酸甲酯、聚丙烯醯胺及聚丙烯腈。

9. 8)下所述單體互相間或與其它未飽和單體之共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷酯共聚物、丙烯腈/烷基丙烯酸烷酯或丙烯腈/鹵乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷酯/丁二烯三聚物。

10. 衍生自未飽和醇及胺或其之醯基衍生物或縮醛之聚合物，如聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯氧酸乙烯酯、聚順丁烯二酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、聚酞酸烯丙酯、或聚烯丙基三聚氰胺；及其與1)中所述烯之共聚物。

五、發明說明 (7)

11. 環醚之均聚物及共聚物，如聚烷二醇、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷或其與雙縮水甘油基醚之共聚物。

12. 聚縮醛，如聚氧甲烯及含有環氧乙烷當共單體之聚氧甲烯和以熱塑性聚胺甲酸酯、丙烯酸酯或MBS修飾之聚縮醛。

13. 聚環氧化苯撐及其硫化物或與聚苯乙烯或聚醯胺之混合物。

14. 聚胺甲酸酯，係衍生自聚醚、聚酯或聚丁二烯，帶有終端羥基在一邊，而帶有脂族或芳族聚異氰酸鹽在另一邊，及其共聚物。

15. 聚醯胺及共聚醯胺，其後衍生自二胺及二羧酸及/或自胺基羧酸或相應之內醯胺，如聚醯胺4、聚醯胺6、聚醯胺6/6、6/10、6/9、6/12及4/6、聚醯胺11、聚醯胺12、縮合間二甲苯而得之芳族聚醯胺、二胺及己二酸；從六亞甲基二胺及異酞酸及/或對酞酸製得之聚胺，含或不含當修飾劑之彈性體，例如聚-2,4,4,-三甲基六亞甲基對酞酸醯胺或聚間伸苯基異酞醯胺；上述聚醯胺與聚烯之共聚物、烯共聚物、離子聚合物或化學鍵結或接枝彈性體；或與聚醚，例如與聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亞甲二醇；及亦是以EPDM或ABS修飾之聚醯胺或共聚醯胺，及在加工中縮合之聚醯胺(RIM聚醯胺系統)。

16. 聚脲、聚醯亞胺及聚醯胺-醯亞胺和聚苯咪唑。

17. 聚酯，係衍生自二羧酸及二醇及/或自羧酸或相應

五、發明說明 (8)

之內酯，如聚乙烯對酞酸酯、聚丁烯對酞酸酯、聚-1,4-二羥甲基環己烷對酞酸酯、聚羥苯酸酯和衍生自羥基終端聚醚之嵌段共聚醚酯；及亦是以聚碳酸酯或MBS修飾之聚酯。

18. 聚碳酸酯及聚醚碳酸酯。

19. 聚醚、聚醚醚及聚醚酮。

20. 二縮水甘油基化合物之聚醚，包括二縮水甘油基醚及二醇，例如屬於雙酚A二縮水甘油基醚及雙酚A。

21. 天然聚合物，如纖維素、橡膠、明膠及其化學修飾同系衍生物如纖維素醋酸酯、纖維素丙酸酯和纖維素丁酸酯、或纖維素醚，如甲基纖維素；及松脂和其衍生物。

22. 上述聚合物之混合物(聚摻和)，例如PP/EPDM、聚醯胺6/EPDM或ABS、PVC/EVA、PVS/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/熱塑性PUR、PC/熱塑性PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPE/HIPS、PPE/PA6,6及共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO。

較佳之熱塑性聚合物係聚烯、聚苯乙烯、聚氧乙烯、聚氧亞乙烯、聚氧亞乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醯胺、聚醚、聚碳酸酯、芳族聚醚、芳族聚醚、芳族聚醚醚、聚醚亞胺及聚乙烯吡啶。

熱固性及結構交聯聚合物典型上可為以下聚合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

· · · 裝 · · · 訂 · · · 線 · · · 一

•

五、發明說明 (11)

尚適合之環氧樹脂為該環氧化合物與環氧硬化劑之預反應加成物，例如雙酚 A 二縮水甘油基醚與雙酚 A 之加成物。或已經與帶有兩個終端羧基及環氧化物之低聚酯預反應的加成物。

適合作環氧樹脂之硬化劑為酸或鹼化合物。適合硬化劑之例子：多元酚（間苯二酚、2,2-雙（4-羥苯基）丙烷）或酚-甲醛樹脂；多元羧酸及其酐，如酞酐、六氫酞酸、4-甲基六氫酞酸、3,6-內亞甲基四氫酞酐、4-甲基-3,6-內亞甲基四氫酞酐、3,4,5,6,7,7-六氫內亞甲基四氫酞酐、琥珀酐、己二酐、三甲基己二酐、癸二酐、順丁烯二酐、十二基琥珀酐 1,2,4,5-苯四甲酸酐、偏苯三甲酸酐、二苯基酮四羧酸二酐，或該酐之混合物。

較佳之硬化劑的族群包括酚醛樹脂及聚羧酸酐。

環氧樹脂可另用固化加速劑固化，或僅用熱固化觸媒。固化加速劑及觸媒的例子為 3-乙基-4-甲咪唑、三戊鉍酚鹽；單-或多酚（酚、二氧甲烷、柳酸）；三氟化硼及其與有機化合物的錯合物，如三氟化硼醚錯合物及三氟化硼胺錯合物（ BF_2 / 單乙胺錯合物）；磷酸及三苯亞磷酸鹽。

固化加速劑及觸媒通常之加入量係佔環氧樹脂之重量的 0.1 至 10%。環氧樹脂之硬化劑通常使用等莫耳量，係其環氧基及硬化劑之官能基。

增強加工特性、機械、電及熱性質、表面性質及光安

五、發明說明 (12)

定性之進一步的添加劑可摻合入此新穎配方中。該添加劑之例子如細粒填充劑。加強填充劑、助塑劑、潤滑劑及脫模劑、黏着促進劑、抗靜電劑、抗氧化劑、熱及光安定性顏料及染料。

在一較佳實施例中，此新穎組成物被成形成模製物、膜、片、纖維、或底材之至少一表面上之塗層。

此新穎組成物可由塑膠技術中已知之方法而製得。在聚合物之成形技術中，如鑄製、壓模、射出成形及擠製中，將該自由基陽離子鹽加入以形成懸浮液，或將 TTT 與銅化合物聯合加至聚合物熔體，至少一熱固性塑膠之起始物質，或分別地至各起始物質（例如至環氧樹脂及硬化劑）以形成溶液或懸浮液，如，在成形後此自由基陽離子鹽結晶或沈澱。在冷卻成針狀而於聚合物基質中形成網狀結構之間。

在一特佳實施例中，此新穎組成物係為膜或片狀或為底材之至少一表面上之塗層。該實施例之製得方便上係經由溶解或懸浮一熱塑性聚合物或熱固性聚合物或結構及聯聚合物之至少一起始物質於溶劑或惰性溶劑中，然後用已知塗覆方法將此溶液或懸浮液塗於一可能預熱之底材上，其後加熱除去溶劑，而然後可交聯之混合物可被固化。自身支撐之膜及片係將塗膜剝離底材或經由擠製而得。

適合之底材的例子為：玻璃、金屬、塑膠、礦物及陶

五、發明說明 (13)

瓷材料、木及紙。底材可為任何外形，且典型上係模製物、絲、纖維、織物、棒、管、絲帶、片、板、筒或鑄製物。

適合之塗佈技術典型上係刷、棍壓、刮塗、鑄、旋塗、簾塗佈、噴霧。噴霧方法係特佳者，一方面非常薄且均勻之層，具有實質上各向同性、非常細目及均勻網狀組織，係可得自由基陽離子鹽之結晶針，而另一方面，結晶針之大小及網狀組織之篩目寬度可由液滴大小加以控制，即使用懸浮液噴霧。

適合聚合物及其起始物之惰性溶劑典型上係極性且較佳係非質子性溶劑，其可單獨或為至少二溶劑之混合液以使用。該溶劑之代表性例子如：醚（二丁醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇單甲基或二甲基醚、乙二醇單乙基或二乙基醚、二乙二醇二乙基醚、三乙二醇二甲醚），鹵化烴（二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷），羧酸酯及內酯（醋酸乙酯、丙酸酯、苯甲酸乙酯、2-甲氧乙基醋酸酯、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、三甲基乙醛內酯），羧醯胺及內醯胺（N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、四甲脲、六甲基磷酸三醯胺、 γ -丁內醯胺、 ϵ -己內醯胺、N-甲基吡咯啉酮、N-乙醯基吡咯啉酮、N-甲基己內醯胺），亞碲（二甲亞碲），碲（二甲碲、二乙碲、三亞甲基碲、四亞甲基碲），三級胺（N-甲基六氫吡啶、

五、發明說明 (14)

N-甲基嗎啉)取代之苯(苯甲腈、氯苯、鄰二氯苯、1,2,4-三氯苯、硝基、甲苯、二甲苯)及腈(乙腈、丙腈)。

塗佈技術之進行方便上可經由分別溶劑各獨立成分然後在應用所選擇的技法之前使其結合。然而，製備兩種成分溶液亦可行的，例如聚合物及TTT或銅化合物，及銅化合物或TTT，或使這些成分結合於一溶液中。在最後狀況中，在塗佈前自由基陽離子鹽可已經結晶出，但是此實際上對塗層之所欲品質並無影響。

溶液較佳為受熱過，方便上至50-250℃。加熱底材以加速溶劑之除去係有效的，其通常在溫度範圍50至200℃進行，直到塗層乾為止。若欲分離塗層而得到自身支撐之膜或片，則底材在塗佈前可以抗結塊劑處理。

一種選擇性的塗佈方法，包括：使針狀結晶之新穎的自由基陽離子鹽懸浮於聚合物或熱固性聚合物之起始物質中，然後塗佈底材，其後除去溶劑，且若適合時，之後進行固化以形成熱固性聚合物。亦可行的為從聚合物粉或熱固性樹脂之固態起始物質及自由基陽離子鹽而製備乾燥粉混合物，然後用塗佈或靜電塗佈方法將這些混合物加工至底材之層上。聚合物基質中之網狀組織亦以這些選擇性方法製得。

製造底材上之CT錯合物的結晶針網狀組織之純層，藉由將底材溶液或於溶液中之CT錯合物懸浮液，且隨後蒸發溶劑，係亦可行的。該層可被電化學金屬化以增加導

五、發明說明 (15)

電性，方便上用 Cu、Pt 或 Pd。使該純層具有聚合物之保護塗層係可為有用的。

層之厚度範圍可變化廣泛，係視選擇之塗佈方法而定。噴霧法得到非常薄的膜，然而用刷或鑄製方法可得較厚之層。層的厚度典型上為 0.01 至 5000 μm ，較佳 0.1 至 1000 μm ，最佳 0.1 至 500 μm 。

視所選擇之聚合物而定，此新穎組成物是為不透明或透明且具有顯著特性。因此，驚異地，塗層及模製物具有極佳之放電能力，對不均物質這係困難達成或不能達成的。該組成物因此特別適用於製造靜電屏蔽成分之抗靜電處理模製零件，及製造抗靜電處理模製物。此高導電性亦允許使用此新穎組成物當電導體，例如當顯示元件或電子構件之電極。此組成亦具極佳之機械強度及工作性質。

以下實例詳細說明本發明。

A) 製備自由基陽離子鹽

實例 A1:

攪拌及浴溫 180℃ 中，於氫氣下，將 60 毫克 (TTT) 溶於 33 克 γ -丁內酯中 (緣溶液)。將於 5 克 γ -丁內酯中之 15.3 毫克 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 黃溶液加入之。關掉攪拌及油浴加熱，使反應溶液於油浴中冷卻，於是針狀結晶 (產量：57 毫克)。結晶之電阻率為 0.5 至 1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。X 射線結構分析顯示產物係為組成物 $\text{TTT}(\text{CuCl}_2)_{0.45}$ 之自由

五、發明說明 (16)

基陽離子鹽。

實例 A2 至 A8:

重覆實例 A1 之程序，但是沒有惰氣，且用無水 CuCl_2 或溶劑錯合物代替 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

實例 A2:

溶劑錯合物： CuCl_2 (二甲亞碲)，組成物 $\text{TTT}(\text{CuCl}_2)_{0.44}$ ， $\rho = 0.7273 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

實例 A3:

溶劑錯合物： $[\text{CuCl}_2 (\alpha\text{-吡咯啉酮})]_2$ ，組成物 $\text{TTT}(\text{CuCl}_2)_{0.43}$ ， $\sigma = 1.629 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

實例 A4:

溶劑錯合物： $[\text{CuCl}_2 (\text{四亞甲基碲})]$ (聚合物)，組成物 $\text{TTT}(\text{CuCl}_2)_{0.44}$ ， $\sigma = 1.238 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

實例 A5

溶劑錯合物： $\text{CuCl}_2 (\alpha\text{-甲吡啶})_2$ ，組成物 $\text{TTT}(\text{CuCl}_2)_{0.42}$ ， $\sigma = 1.02 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

實例 A6

溶劑錯合物： $[\text{CuCl}_2 (\text{丁內酯})]$ ，(聚合物)，組成物 $\text{TTT}(\text{CuCl}_2)_{0.59}$ ， $\sigma = 1.577 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

實例 A7

溶劑錯合物： $[\text{CuCl}_2 (\text{丁內酯})]$ (聚合物)，此溶液含 0.5% 水，組成物 $\text{TTT}(\text{CuCl}_2)_{0.51}$ ， $\sigma = 0.6954 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

五、發明說明 (17)

實例 A8

用無水 CuCl_2 代替溶劑錯合物；組成物 $\text{TTT}(\text{CuCl}_2)_{0.44}$ ， $\sigma = 1.1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

B) 使用例

實例 B1:

將 9.0 毫克 TTT 及 0.6 克聚碳酸酯溶於 160°C 之 18 克 γ -丁內酯中，然後使此溶液與於 2 克 γ -丁內酯中之 2.1 毫克 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液相混合。將反應混合物噴霧於預熱之玻璃板上（噴霧條件：玻璃噴嘴之直徑為 1 毫米，推進氣體為氫，噴嘴至玻璃板距離約 15 公分。於 130°C 蒸發溶劑，得到 8 微米毫層，具有於聚碳酸酯基質中之 $\text{TTT}(\text{CuCl}_2)$ 的導電針狀結晶之微細針狀網狀組織。電阻率為 $2.4 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

實例 B2:

於 150°C 將 9.0 毫克四硫四芞及 0.6 克聚碳酸酯溶於 16 克甲氧苯中。再將 2.0 毫克 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 於 2 克 γ -丁內酯之溶液加至該溶液中。自由基陽離子鹽之小針結晶立即發生。將此反應混合物噴霧於預熱之玻璃板上（噴霧條件同 B1），然後於 100°C 蒸發溶劑。此聚碳酸酯膜為一透明、微細、緊密、導電性針狀網狀組織。電阻率為 $6 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

表面放電之測試：

藉助直徑 50 微米之負有電壓約 3.4KV 之鍍金的鎢線而

五、發明說明 (18)

形成約200V之表面張力。控制電壓以使每公分之線長的電流保持恆定20nA。用銀糊將此樣品黏結於玻體支撐體及連接於支撐邊緣之接觸點。在測試中，支撐體於電暈放電線下以約50公分/秒速度移動8毫米，然後停於浸入接地導電泡沫中之接觸點處。之後將樣本置於電場強度計下(Isoprobe靜電伏特計244, Monroe電子公司)。表面張力之減少用數位示波器儲存。實例B1及B2之片於試驗中測試。在電暈放電充電後5秒鐘後，測表面張力。

結果：

實例B1：2±1伏特；實例B2：2±伏特。

實例B3：

將1毫克TTT及2.5克聚碳酸酯於180℃溶於14.5克之γ-丁內酯中。將5.5毫克CuCl₂·2H₂O於1.5克含0.5%水之γ-丁內酯之溶液加至該溶液中。30秒鐘後，用塗佈刀布玻璃板上將此配方作成270毫米厚度之濕膜。於100℃蒸發溶劑，隨後於150℃乾燥此膜。此膜之電阻率為500至800Ω·cm，且膜厚20毫米。

實例B4：

於150℃將15.27毫克四硫四苯及3.75克雙酚A及雙酚A之二縮水甘油基醚之聚醚溶於60甲氧苯中。約30分鐘後，將2.5克由3.75毫克CuCl₂·2H₂O及2%水在2.5克γ-丁內酯之溶液及750微升之含有聚胺甲酸酯低聚物

五、發明說明 (19)

(潤濕劑)於二甲苯中之甲氧苯溶液加入並混合。將反應混合物噴霧於玻璃板上(噴霧條件:鋼雙流體噴霧,推進氣係氬,噴嘴至玻璃板距離約20公分,噴霧速率4公分/秒。於50℃蒸發溶劑,得到一5微米厚之於聚醚基質中之 $\text{TTT}(\text{CuCl}_2)_{0.43}$ 的導電性結晶針之緊密網狀組織的層。電阻率為 $2 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}$ 。

實例 B5:

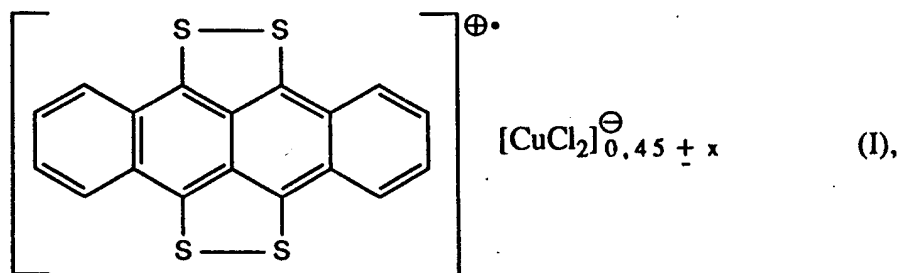
實例 B1及 B3之塗層保持於85℃, 85%相對濕度600小時。用四點方法測得電阻。此電阻實質上仍然不變。

(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：四硫四芞及氯化銅之自由基陽離子鹽，)
其製法及用途

自由基陽離子鹽具下式組成

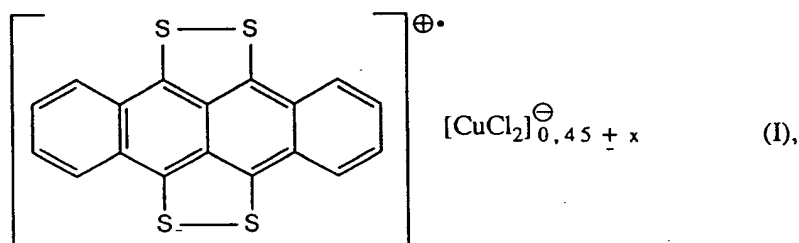


其中 X 之值為 -0.1 至 +0.2。

此自由基陽離子鹽成針狀結晶係為電導體。可將其摻入聚合物內以形成在聚合物基質中之傳導網狀組織。此聚合物可用於製造抗靜電處理模製品或電極。

英文發明摘要(發明之名稱： "Radical Cation salts of tetrathiotetracene and copper chloride, their preparation and the use thereof")

Radical cation salts having the composition of formula I



wherein x has a value form -0.1 to +0.2.

These radical cation salts crystallise in needle form and are electric conductors. They can be incorporated in polymers to form conductive networks of crystal needles in a polymer matrix. The polymers can be used for making antistatically treated mouldings or electrodes.

附註：本案已向 瑞士國(地區) 申請專利，申請日期： 1991年號： 1952/91-8
7月2日

8月20日修正
205058充

公告本

申請日期	81. 6. 30
案 號	81105185
類 別	CO7D ^{22P} / ₀₄ CO8K ⁵ / ₄₅ CO9K ⁸ / ₁₆

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明 新型專利說明書

一、發明 名稱	中 文	四 硫 四 葷 及 氯 化 銅 之 自 由 基 陽 離 子 鹽 , 其 製 法 及 用 途
	英 文	"Radical Cation Salts of Tetrathiotetracene and copper chloride, their preparation and the use thereof"
二、發明 人	姓 名	1. 布魯諾希爾帝 (Bruno Hilti) 2. 厄恩斯特麥德 (Ernst Minder) 3. 卡爾 W. 梅葉 (Carl W. Mayer) 4. 貝德克林格特 (Bernd Klingert)
	籍 貫 (國籍)	1-3 皆屬瑞士 4. 德國
	住、居所	1. 瑞士 4054 倍斯市馬斯巧肯街 27 2. 瑞士 4450 西沙契貝哈德馬特 1 3. 瑞士 4125 里罕史田格洛賓路 224 4. 德國 7854 因茲林都史克拉斯街 17C
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴-嘉基股份有限公司 Ciba-Geigy AG
	籍 貫 (國籍)	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士倍斯市 4002 克利貝克街 141 號
	代表人 姓 名	厄恩斯特亞瑟 (Ernst Altherr)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

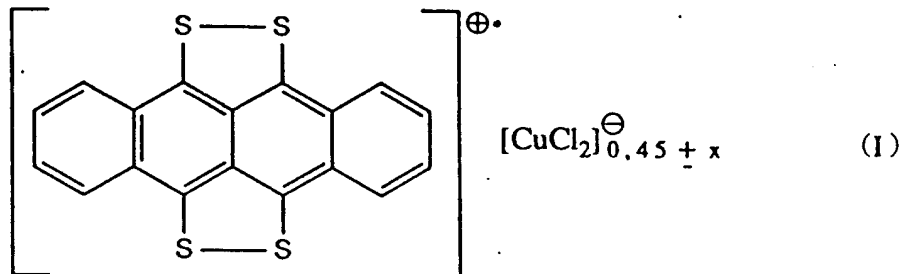
訂

線

第 81105185 號「四硫四苯及氯化銅之自由基陽離子鹽，其製法及用途」專利案

(82年 1月 修正)

1. 一種自由基陽離子鹽，具式 (I) 之組成



其中 X 之值為 -0.1 至 +0.2。

2. 如申請專利範圍第 1 項之自由基陽離子鹽，其中 x 之值為 -0.05 至 +0.15。
3. 如申請專利範圍第 1 項之自由基陽離子鹽，其中 x 之值為 0.05 至 +0.1。
4. 如申請專利範圍第 1 項之自由基陽離子鹽，其中 x 之值為 -0.05 至 +0.05。
5. 如申請專利範圍第 1 項之自由基陽離子鹽，其中 x 之值為 -0.02。
6. 一種製備式 (I) 自由基陽離子鹽之方法，其包括使無水 CuCl_2 、 CuCl_2 水性錯合物或 CuCl_2 溶劑錯合物於有機溶劑中與四硫四苯反應。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中無水二氯化銅、二氯化銅水性錯合物或二氯化銅溶劑錯合物對每莫耳四硫四苯之用量為 0.3 至 0.8 莫耳。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中無水二氯化銅、二氯化銅水性錯合物或二氯化銅溶劑錯合物對每莫耳

六、申請專利範圍

- 四硫四葷之用量為0.35至0.6莫耳。
9. 如申請專利範圍第6項之方法，其中二氯化銅之溶劑錯合物含有溶劑含雜原子選自氧、硫、磷及氮所構成之族群。
10. 如申請專利範圍第6項之方法，其係在高溫下進行。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中溫度範圍係30至300℃。
12. 一種組成物，包括：
- a) 熱固性、熱塑性或結構交聯之聚合物，及
 - b) 式(I)自由基陽離子鹽，係為在聚合物基質中之結晶針網狀組織形狀。
13. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中含有佔該組成物0.01至30重量%的自由基陽離子鹽。
14. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中熱塑性聚合物係選自族群包括：聚烯烴、聚苯乙烯、聚氧乙烯、聚氧亞乙烯、聚氧亞乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醯胺、聚醯、聚碳酸酯、芳族聚醚、芳族聚醚、芳族聚醚醚、聚醯亞胺及聚吡啶。
15. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中熱固性聚合物係環氧樹脂。
16. 如申請專利範圍第12項之組成物，其在底材之至少一表面上成形為模製物、膜、片、纖維或塗層。

六、申請專利範圍

17. 如申請專利範圍第16項之組成物，其中塗層厚0.01至5000微米。
18. 如申請專利範圍第16項之組成物，其中塗層厚0.1至1000微米。
19. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中式(I)之 x 值為-0.05至+0.15。
20. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中式(I)之 x 值為0.05至+0.1。
21. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中式(I)之 x 值為-0.05至+0.05。
22. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中式(I)之 x 值-0.02。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

打

線