



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0060110
(43) 공개일자 2009년06월11일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08J 3/02</i> (2006.01) <i>C08K 5/16</i> (2006.01)
 <i>C08L 81/02</i> (2006.01) <i>H01B 1/12</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-0043594
 (22) 출원일자 2008년05월09일
 심사청구일자 2008년05월09일</p> <p>(30) 우선권주장
 1020070126423 2007년12월06일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 서 광 석
 경기도 성남시 분당구 구미동 118번지 신안 시네 하우스 401-101</p> <p>(72) 발명자
 서 광 석
 경기도 성남시 분당구 구미동 118번지 신안 시네 하우스 401-101</p> <p>김태영
 서울 송파구 거여2동 거여5단지아파트 501-201
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인아주</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 유기용제 분산성 티오펜계 전도성 고분자 복합체 및 전도성고분자 분산액

(57) 요약

유기용매에 분산이 가능하고 전기전도도가 1×10^{-4} S/cm 이상의 값을 갖는 티오펜계 전도성 고분자 복합체의 제조 방법이 제공된다. 본 발명에 따른 유기용제 분산성 티오펜계 전도성 고분자 복합체 용액의 제조방법은 (a) 친수성 음이온을 가지는 이온성 액체를 합성하고 중합하는 단계; (b) 이온성액체 고분자를 분산안정제로 하여 티오펜계 전도성 고분자를 고속교반기를 이용하여 중합시킴으로써 친수성을 가진 "전도성고분자-이온성액체 복합체" 용액을 제조하는 단계; (c) 친수성을 가진 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액에서 이온성액체의 친수성 음이온을 소수성 음이온으로 교환하여 소수성을 가진 전도성고분자-이온성액체 복합체를 형성하고 석출시키는 단계; 및 (d) 석출된 소수성 "전도성 고분자-이온성액체 복합체"를 유기용제에 재분산하여 유기용제에 분산된 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액을 제조하는 단계;를 포함한다.

(72) 발명자

김종은

서울 양천구 목3동 롯데캐슬위너 108-104

이태희

경기 성남시 분당구 야탑동 장미마을 현대아파트
827-103

김원중

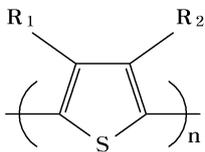
서울 송파구 잠실3동 갤러리아팰리스 C-803

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 친수성 음이온을 가지는 이온성 액체를 합성하고 중합하여 이온성 액체 고분자를 제조하는 단계;
 - (b) 상기 이온성액체 고분자를 분산안정제로 하여 150~3,000rpm의 속도를 갖는 고속교반기 내부에서 하기 화학식 1로 표시되는 티오펜계 전도성 고분자를 분산-중합시킴으로써 100nm 이하의 크기의 친수성 "전도성 고분자-이온성액체 복합체" 용액을 제조하는 단계;
 - (c) 상기 친수성을 가진 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액에서 상기 이온성액체가 가지는 친수성 음이온을 소수성 음이온으로 교환하여 소수성을 가진 전도성고분자-이온성액체 복합체를 석출하는 단계; 및
 - (d) 석출된 상기 소수성 "전도성 고분자-이온성액체 복합체"를 유기용제에 재분산하여 유기용제에 분산된 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액을 제조하는 단계;를 포함하며,
- 상기 (b)단계에서 상기 티오펜계 전도성 고분자 단량체 : 이온성 액체가 혼합되는 중량비는 70:30 ~ 30:70인 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

<화학식 1>



(여기서, R₁과 R₂는 함께 3 내지 8 멤버드(membered) 알리시클릭 또는 아로마틱링 구조의 알킬렌, 알케닐렌, 알케닐옥시, 알케닐디옥시, 알킬닐옥시, 알킬닐디옥시로 될 수 있으며, 경우에 따라 수소, 탄소, 산소 원자외에 질소, 황, 인, 셀레늄, 실리콘 등의 원자를 함유할 수 있다.

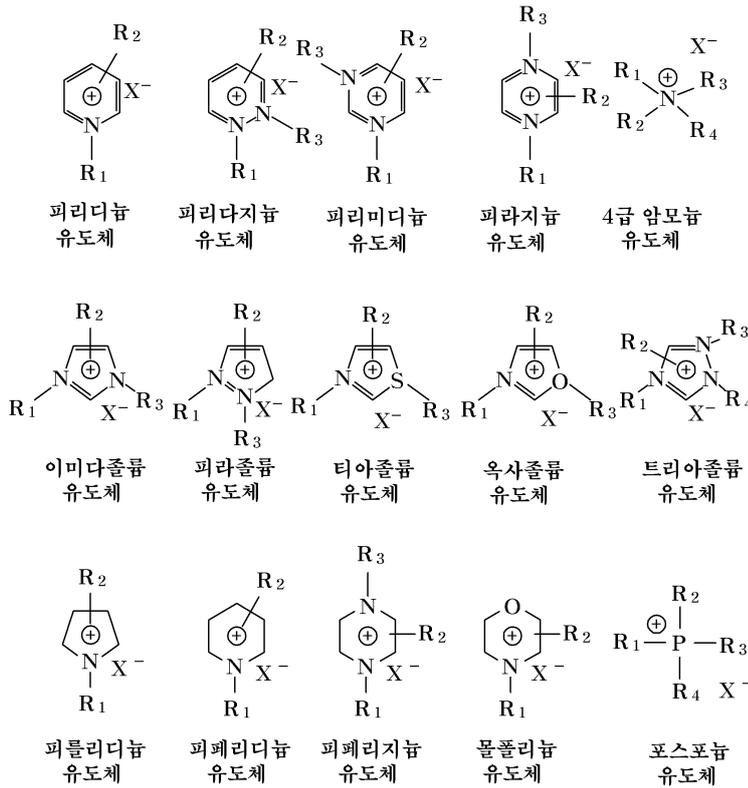
또는, R₁, R₂는 수소, 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10개인 알킬, 알콕시, 카르보닐, 히드록시기등으로 구성될 수도 있다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 단계는,

- (a1) 하기 화학식 3으로 표시되는 이미다졸륨, 피리디늄, 피롤리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 피라졸륨, 피페리디늄, 피페리지늄, 티아졸륨, 옥사졸륨, 트리아졸륨,몰폴리늄, 포스포늄, 암모늄 및 이들의 유도체로서 차후 중합반응을 유도하는 반응기인 R₁과 수소, 알킬, 에테르, 알콕시 또는 에스테르기를 포함하는 반응기인 R₂, R₃, R₄로 구성되는 양이온 구조를 포함하는 물질과, X⁻ (Br⁻, Cl⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻)에서 선택된 어느 하나 이상의 음이온을 포함하는 물질을 반응시켜 이온성액체 단량체를 합성하는 단계;
- (a2) 상기 단량체를 고분자 형태로 중합하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

<화학식 3>



(여기서, R_1 은 비닐, 알릴, 아크릴로일록시기를 나타내며, $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ 는 수소 또는 탄소수 1 내지 15개로 이루어진 알킬, 에테르, 알콕시 또는 에스테르기를 포함하는 반응기를 나타낸다.)

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 (a1) 반응을 통해 합성되는 이온성 액체 단량체는 1-비닐-3-알킬이미다졸륨 브로마이드(또는 클로라이드), 1-알릴-3-알킬이미다졸륨 브로마이드(또는 클로라이드), 1-비닐-4-알킬피리디늄 브로마이드(또는 클로라이드), 1-알릴-4-알킬피리디늄(또는 클로라이드) 및 차후 중합반응을 유도하는 반응기를 가지고 있으면서 화학식 3으로 표시되는 모든 이온성 액체 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (a) 단계를 통해 중합된 상기 이온성 액체 고분자의 중량평균분자량은 1,000 내지 1,000,000 g/몰 인 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계를 통해 제조된 수계 분산된 친수성 티오펜계 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액은 상기 (c) 단계를 거치기 이전에 상기 친수성 복합체 용액에 포함되어 있는 미반응 단량체를 제거해주기 위하여 에틸아세테이트, 톨루엔, 자일렌 및 프로필렌카보네이트 등의 비수계 용매를 이용하여 세척, 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계의 이온성 액체의 친수성 음이온을 소수성 음이온으로 치환시키는 이온교환반응에서 사용되는 화합물로서, 소수성 음이온을 포함하는 알칼리 금속염 또는 소수성 음이온을 포함하는 유기 및 무기산을 사용하는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 소수성 음이온을 포함하는 알칼리 금속염은 리튬, 나트륨 및 칼륨을 양이온으로 하고 소수성 음이온으로는 CF_3COO^- , CH_3COO^- , $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $SF_5CF_2SO_3^-$, $SF_5CHFCF_2SO_3^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(O(CF_3)_2C_2(CF_3)_2O)_2PO^-$ 중에서 선택될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 소수성 음이온을 포함하는 유기 및 무기산으로는 비스(2-에틸헥실 히드로젠 포스페이트) 또는 도데실벤젠 술포네이트임을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 사용되는, 상기 유기용제는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤 용매, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르 용매, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 알콜 에테르 용매, N-메틸-2-피롤리디논, 2-피롤리디논, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드 용매, 디메틸술포사이드, 디에틸술포사이드 등의 술포사이드 용매, 디에틸술포, 테트라메틸렌 술포 등의 술포 용매, 아세트니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴 용매, 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민 등의 아민 용매, 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트 등의 에스테르 용매, 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트 등의 카르복실산 에스테르 용매, 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 용매, 헥산, 헵탄, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소 용매, 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄과 같은 할로겐화된 탄화수소 용매, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 니트로메탄, 니트로벤젠 등이 사용될 수 있으며, 이들 용매 중 어느 하나 또는 그 이상을 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 분산성을 높이고 분산입자의 균일성을 높이기 위하여 호모게나이저를 첨가, 초음파 처리를 선택적 또는 병행하여 실시해 주는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 제조되는 유기용제에 분산된 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액중 전도성고분자-이온성액체 복합체의 고형분 함량이 0.001 ~ 10 중량%인 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 12

(a) 친수성 음이온을 가지는 이온성 액체를 합성하고 중합하여 이온성 액체 고분자를 제조하는 단계;

(b) 상기 이온성액체 고분자를 분산안정제로 하여 150~3,000rpm의 속도를 갖는 고속교반기 내부에서 하기 화학식 1로 표시되는 티오펜계 전도성 고분자를 분산-중합시킴으로써 100nm 이하의 크기의 친수성 "전도성 고분자-이온성액체 복합체" 용액을 제조하는 단계;

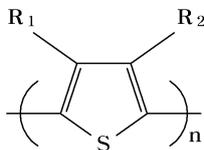
(c) 상기 친수성을 가진 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액에서 상기 이온성액체가 가지는 친수성 음이온을 소수성 음이온으로 교환하여 소수성을 가진 전도성고분자-이온성액체 복합체를 석출하는 단계; 및

(d) 석출된 상기 소수성 "전도성 고분자-이온성액체 복합체"를 유기용제에 재분산하여 유기용제에 분산된 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액을 제조하는 단계;

(e) 상기 (a) ~ (d) 단계에 의해 제조되는 복합체 용액을 이용하여 제조되는 필름의 전기전도도를 증가시켜 주기 위하여 유기용제에 분산된 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액과 극성용매(예: 물)를 혼합하여 충분히 섞일때까지 교반해주고 다시 극성용매를 분별해주는 단계를 포함하며;

상기 (b)단계에서 상기 티오펜계 전도성 고분자 단량체 : 이온성 액체가 혼합되는 중량비는 70:30 ~ 30:70인 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

<화학식 1>



(여기서, R₁과 R₂는 함께 3 내지 8 멤버드(membered) 알리시클릭 또는 아로마틱링 구조의 알킬렌, 알케닐렌, 알케닐옥시, 알케닐디옥시, 알킬닐옥시, 알킬닐디옥시로 될 수 있으며, 경우에 따라 수소, 탄소, 산소 원자외에 질소, 황, 인, 셀레늄, 실리콘 등의 원자를 함유할 수 있다.

또는, R₁, R₂는 수소, 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10개인 알킬, 알콕시, 카르보닐, 히드록시기등으로 구성될 수도 있다.)

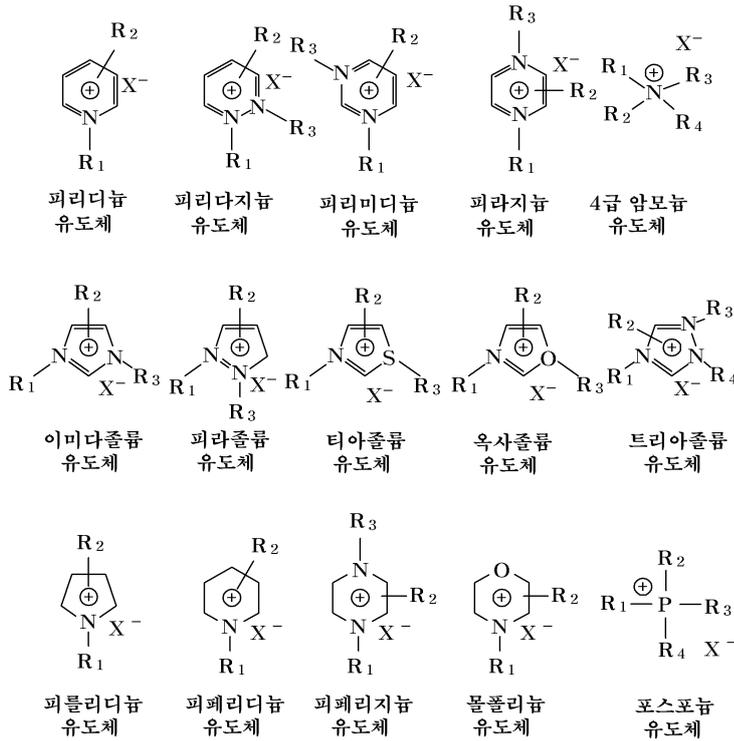
청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 (a) 단계는,

(a1) 하기 화학식 3으로 표시되는 이미다졸류, 피리디늄, 피롤리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 피라졸류, 피페리디늄, 피페리지늄, 티아졸류, 옥사졸류, 트리아졸류,몰폴리늄, 포스포늄, 암모늄 및 이들의 유도체로서 차후 중합반응을 유도하는 반응기인 R₁과 수소, 알킬, 에테르, 알콕시 또는 에스테르기를 포함하는 반응기인 R₂, R₃, R₄로 구성되는 양이온 구조를 포함하는 물질과, X⁻ (Br⁻, Cl⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻)에서 선택된 어느 하나 이상의 음이온을 포함하는 물질을 반응시켜 이온성액체 단량체를 합성하는 단계;

(a2) 상기 단량체를 고분자 형태로 중합하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

<화학식 3>



(여기서, R_1 은 비닐, 알릴, 아크릴로일록시기를 나타내며, R_2, R_3, R_4 는 수소 또는 탄소수 1 내지 15개로 이루어진 알킬, 에테르, 알콕시 또는 에스테르기를 포함하는 반응기를 나타낸다.)

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 (a1) 반응을 통해 합성되는 이온성 액체 단량체는 1-비닐-3-알킬이미다졸륨 브로마이드(또는 클로라이드), 1-알릴-3-알킬이미다졸륨 브로마이드(또는 클로라이드), 1-비닐-4-알킬피리디늄 브로마이드(또는 클로라이드), 1-알릴-4-알킬피리디늄(또는 클로라이드) 및 차후 중합반응을 유도하는 반응기를 가지고 있으면서 화학식 3으로 표시되는 모든 이온성 액체 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 (a) 단계를 통해 중합된 상기 이온성 액체 고분자의 중량평균분자량은 1,000 내지 1,000,000 g/몰 인 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 (b) 단계를 통해 제조된 수계 분산된 친수성 티오펜계 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액은 상기 (c) 단계를 거치기 이전에 상기 친수성 복합체 용액에 포함되어 있는 미반응 단량체를 제거하기 위해 에틸아세테이트, 톨루엔, 자일렌 및 프로필렌카보네이트 등의 비수계 용매를 이용하여 세척, 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 (c) 단계의 이온성 액체의 친수성 음이온을 소수성 음이온으로 치환시키는 이온교환반응에서 사용되는 화

합물로서, 소수성 음이온을 포함하는 알칼리 금속염 또는 소수성 음이온을 포함하는 유기 및 무기산을 사용하는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 소수성 음이온을 포함하는 알칼리 금속염은 리튬, 나트륨 및 칼륨을 양이온으로 하고 소수성 음이온으로는 CF_3COO^- , CH_3COO^- , $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $SF_5CF_2SO_3^-$, $SF_5CHF_2SO_3^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(O(CF_3)_2C_2(CF_3)_2O)_2PO^-$ 중에서 선택될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 소수성 음이온을 포함하는 유기 및 무기산으로는 비스(2-에틸헥실 히드록젠 포스페이트) 또는 도데실벤젠 술포네이트임을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 20

제 12 항에 있어서,

상기 (d)단계에서 사용되는, 상기 유기용제는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤 용매, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란등의 에테르 용매, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르등의 알콜 에테르 용매, N-메틸-2-피롤리디논, 2-피롤리디논, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드 용매, 디메틸술포사이드, 디에틸술포사이드등의 술포사이드 용매, 디에틸술포, 테트라메틸렌 술포 등의 술포 용매, 아세토니트릴, 벤조니트릴등의 니트릴 용매, 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민등의 아민 용매, 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트 등의 에스테르 용매, 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트등의 카르복실산 에스테르 용매, 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌등의 방향족 탄화수소 용매, 헥산, 헵탄, 시클로헥산등의 지방족 탄화수소 용매, 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄과 같은 할로겐화된 탄화수소 용매, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 니트로메탄, 니트로벤젠 등이 사용될 수 있으며, 이들 용매 중 어느 하나 또는 그 이상을 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 21

제 12 항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 분산성을 높이고 분산입자의 균일성을 높이기 위하여 호모게나이저를 첨가, 초음파 처리를 선택적 또는 병행하여 실시해 주는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 22

제 12 항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 제조되는 유기용제에 분산된 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액중 전도성고분자-이온성액체 복합체의 고형분 함량이 0.001 ~ 10 중량%인 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조방법.

청구항 23

100nm 이하의 입자크기를 가지며, 소수성 음이온기를 가지는 이온성액체에 티오픈계 전도성 고분자가 분산-중합되어 있는 복합체가 유기용매에 균일 또는 불균일하게 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전

도성고분자-이온성액체 복합체 용액.

청구항 24

제 1 항 내지 제 22 항에 의해 제조된 유기용제 분산성 전도성고분자-이온성액체 복합체 용액에 유기 또는 무기 바인더를 전도성고분자-이온성액체 복합체 함량대비 0.1 ~ 100배의 비율로 추가, 혼합되어 제조되는 유기용제 분산성 전도성 고분자 조성물

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 유기 또는 무기바인더는 우레탄기, 에폭시기, 카르복실기, 카르보닐기, 아크릴기, 히드록시기, 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 이미드기, 말레인산기, 비닐아세테이트기등의 유기바인더 및 실리케이트, 티타네이트등의 무기성분을 포함하는 무기바인더에서 선택된 어느 하나 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 유기용제 분산성 전도성 고분자 조성물.

청구항 26

제 24 항 및 제 25 항의 용액 및 조성물을 이용하여 제조되며, 1×10^{-4} S/cm 이상의 전기전도도를 가지는 코팅체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 유기용매에 분산되면서 전기전도도가 10^{-4} S/cm 이상인 티오펜계 전도성 고분자 복합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 티오펜계 전도성 고분자 복합체 용액에 관련된 것이다.

배경기술

<2> 전도성 고분자(intrinsically conducting polymers)는 도핑과정을 거치면 전기전도성을 띠는 고분자로서, 대표적인 예로는 폴리아닐린 (polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리티오펜 (polythiophene) 및 이의 유도체들이 있다.

<3> 이들 중 독일의 바이엘사 (현재 H. C. Starck 사)가 상업화한 티오펜계 전도성 고분자 중의 하나인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)은 가시광선 영역에서 투명하고, 대기 중에서 전기전도도의 안정성이 높은 특징으로 인해서 각종 디스플레이 분야 및 대전방지 분야에 많이 사용되고 있다.

<4> Baytron P라는 상품명을 가지는 상기의 전도성 고분자는 물을 용매로 하여 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 분산시킨 것으로, 각종 기판에 도포하고 건조시킴으로써 전도성 고분자막을 얻을 수 있는 등 가공이 매우 용이하다는 장점 때문에 대전방지소재 (Electrostatic protection material) 등과 같은 각종 응용분야에 적용되고 있다.

<5> 그러나, 최근 유기용매 분산성 전도성 고분자를 개발하기 위한 노력이 많이 진행되고 있다.

<6> 예를 들어, 미국 특허 US2003/0088032 A1에서는 티오펜계 전도성 고분자 블록과 유기용매에 용해성을 줄 수 있는 에틸렌옥사이드 블록을 공중합시키거나 전도성 고분자 올리고머에 메타크릴레이트 또는 기타 아크릴레이트 그룹을 엔드캡핑(end-capping)시킴으로써 니트로메탄, 프로필렌카보네이트 등의 유기용매에 분산된 전도성 고분자를 제조하는 방법에 대해 나타내고 있다.

<7> 상기 방법은 유기용매에 대한 분산성을 부여하기 위해 전도성 고분자 사슬의 결합구조 자체를 변화시키는 방법으로서 합성 및 중합과정이 여러 단계로 제조하기가 까다롭고 물성 조절이 용이하지 않으며 합성된 전도성 고분자의 전기전도도가 낮아지는 단점이 있다.

<8> 또한, 최근에 이온성 액체(Ionic liquid)를 분산 매개체로 하여 전도성 고분자를 유기용매에 분산시키는 방법이 제안된 바 있다. (Macromolecular Rapid Communications, 26, 1122, 2005, Synth. Met., 156 (2006), 1133).

- <9> 상기 방법은 이온성 액체인 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨 브로마이드)를 합성한 후, 이를 분산 매개체로 하여 전도성 고분자를 N,N-디메틸포름아마이드 또는 아세톤 등의 유기용매에 분산시키는 방법으로, 상기 방법으로 유기용매에 분산시킨 폴리피롤의 경우 전기전도도가 최고 10^{-1} S/cm인 것으로 보고하고 있다.
- <10> 반면에 3,4-에틸렌디옥시티오펜 (EDOT)을 모노머로 하여 같은 방법으로 유기용매 분산성 전도성 고분자 용액을 만들 경우 제조된 티오펜계 전도성 고분자-이온성액체 복합용액의 전기전도도가 10^{-6} S/cm 로 매우 낮다고 보고하고 있다. 또한 상기 티오펜계 전도성 고분자-이온성액체 복합용액의 제조 시 중간 단계 중의 하나인 수계 전도성 고분자 제조단계에서 강하게 교반하면서 전도성 고분자-이온성액체 복합물을 제조하면 전기전도도가 최대 10^{-2} S/cm까지 향상됨을 보고하고 있다. (Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry, Vol. 46, 3150-3154, 2008).
- <11> 그러나 이들 유기 용매에 분산 가능한 전도성 고분자 용액을 유기발광소자에 응용함에 있어 불순물의 제거와 함께 전도성 고분자 층의 일함수 및 전하이동도를 조절해야 한다. 불순물은 상기 전도성 고분자 용액을 유기발광소자 등의 실제 제품에 적용함에 있어 효율을 향상시키거나 장기 신뢰성을 향상시키는데 있어 매우 중요한 요소이다. 예를 들어 전도성 고분자 층을 정공수송층으로 사용하는 데 있어 불순물이 포함되어 있으면 전하이동도를 감소시킴으로써 발광효율을 떨어뜨리는 원인이 되기도 하며, 또한 불순물은 전도성 고분자층이 적절한 일함수를 가짐으로써 정공주입이 원활하게 이루어지게 하는 것을 방해하는 역할을 하게 된다. 따라서 적절한 일함수와 전하이동도를 가지도록 하기 위해서는 전도성 고분자내의 불순물을 효과적으로 제거하여 전기전도도가 가능한 한 높게 제조하는 것이 중요하다.
- <12> 또한 최종적으로 제조된 유기용매 분산성 티오펜계 전도성 고분자-이온성액체를 대전방지 제품으로 적용하기 위해서는 경우에 따라 전도성 고분자와 바인더를 혼합하여 사용해야 하는데, 이때도 전도성 고분자 용액 자체의 전기전도도가 가능한 한 높아야 하며, 최종 제조된 전도성 고분자의 분산성을 해칠 수 있는 불순물, 즉 합성 시 첨가하였으나 반응에는 참여하지 않은 모노머 등의 미반응물을 세척하여 제거해야만 한다.
- <13> 따라서 합성된 전도성 고분자의 표면저항이 필름 표면에 코팅 시 최소한 10^{-4} S/cm 이상이면서 미반응물 등의 불순물이 제거되어 유기 용매에의 분산성이 좋은 티오펜계 전도성 고분자 또는 이를 포함하는 복합체 또는 이를 포함하는 유기용매 분산성 전도성 고분자 분산 용액의 발명이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

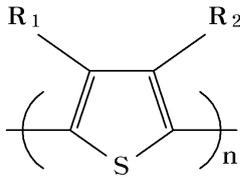
- <14> 본 발명의 목적은 전기전도도가 10^{-4} S/cm 이상이면서 미반응물 등의 불순물이 제거되어 유기 용매에의 분산성이 좋은 티오펜계 전도성 고분자 복합체의 합성 방법 및 이를 통해 제조되는 유기 용매 분산성 티오펜계 전도성 고분자 복합체 용액을 제공하는데 있다.
- <15> 본 발명이 이루고자 하는 과제들은 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

- <16> 본 발명에 따른 유기용제 분산성 티오펜계 전도성 고분자 복합체 용액의 제조방법은 (a) 친수성 음이온을 가지는 이온성 액체를 합성하고 중합하는 단계; (b) 이온성 액체 고분자를 분산안정제로 하여 하기 화학식 1로 표시되는 티오펜계 전도성 고분자를 중합시킴으로써 친수성을 가진 "전도성고분자-이온성액체 복합체" (이하 수계 전도성 고분자라 칭한다) 용액을 제조하는 단계; (c) (b)단계에서 합성된 수계 전도성 고분자 용액에서 이온성 액체의 친수성 음이온을 소수성 음이온으로 교환하여 소수성을 가진 전도성고분자-이온성액체 복합체를 (이하 소수성 또는 유기용매 분산성 전도성 고분자라 칭한다) 형성하고 석출시키는 단계; 및 (d) (c)단계에서 석출된 소수성 전도성 고분자를 유기용매에 재분산하여 유기용매에 분산된 전도성 고분자 용액을 제조하는 단계;를 포함하며, (b)단계에서 상기 티오펜계 전도성 고분자 : 이온성 액체가 혼합되는 중량비는 70:30 ~ 30:70 이며, (b) 단계의 수계 전도성 고분자 합성 시 고속교반기 내에서 합성하며 용액내에 잔존하는 미반응물을 비수계 용매로 세척, 분리하는 것을 특징으로 한다. 또한 (d) 단계를 통해 합성된 유기용매 분산성 전도성 고분자 복합 용액에 들어 있는 불순물을 물 또는 알콜 등의 용매로 추가로 세척, 제거하여 최종적으로 제조된 티오펜계 전도

성 고분자-이온성액체 복합 용액의 전기전도도를 향상시키는 것을 특징으로 한다.

<17> <화학식 1>



<18>

<19> (여기서, R₁과 R₂는 함께 3 내지 8 멤버드(membered) 알리시클릭 또는 아로마틱링 구조의 알킬렌, 알케닐렌, 알케닐옥시, 알케닐디옥시, 알킬닐옥시, 알킬닐디옥시로 될 수 있으며, 경우에 따라 수소, 탄소, 산소 원자외에 질소, 황, 인, 셀레늄, 실리콘 등의 원자를 함유할 수 있다.

<20> 또는, R₁, R₂는 수소, 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10개인 알킬, 알콕시, 카르보닐, 히드록시기등으로 구성될 수도 있다.)

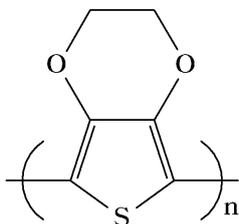
효과

<21> 본 발명은 이온성 액체를 매개체로 하여 티오펜계 전도성 고분자를 합성한 후, 이 복합체를 다시 유기 용매에 분산시키는 방법으로, 전도성 고분자 합성용 단량체 및 이온성 액체의 함량 비율을 조절하고, 입자크기 조절을 위해 고속교반기 내에서 합성을 유도하고 합성된 전도성 고분자 용액에 에틸아세테이트 등의 비수계 용매를 사용하여 세척, 분리하며, 마지막 단계에서 유기 용매 분산성 전도성 고분자 용액을 만든 후 물 또는 알콜 등의 용매를 이용하여 추가로 세척함으로써, 유기용매에 분산성이 뛰어나면서도 전기전도도가 최소한 10⁻⁴ S/cm 이상인 티오펜계 전도성 고분자 복합체 및 전도성 고분자 용액을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 티오펜계 전도성 고분자 및 이온성 액체 복합물로 이루어진 전도성 고분자 용액은 그 자체로 또는 유기 용제형 바인더와 혼합하여 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<22> 본 발명의 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 티오펜계 전도성 고분자 합성 시 이온성 액체와 함께 반응을 일으키는 방법을 사용하였다. 본 발명에서 티오펜계 전도성 고분자라 함은 화학식 1에 나와 있는 바와 같이 황을 포함하는 환형 구조의 화합물로서 환형 구조의 3번과 4번 위치에 다른 화합물로 치환된 형태, 예를 들어 하기 화학식 2에 나와 있는 바와 같이 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 같은 전도성 고분자를 말한다.

<23> <화학식 2> 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 구조식



<24>

<25> 본 발명의 반응은 크게 4 단계로 이루어지는데, (a) 이온성 액체(ionic liquid) 단량체를 중합하여 친수성 이온성 액체 고분자를 합성하는 제 1단계, (b) 친수성 이온성 액체 고분자를 분산안정제로 하여 티오펜계 전도성 고분자를 물에서 중합하여 친수성을 가진 수계 전도성고분자를 제조하는 제 2 단계, (c) 친수성을 가진 수계 전도성 고분자에서 이온성 액체의 음이온을 소수성 이온으로 교환시킴으로써 소수성을 가진 전도성 고분자를 형성하는 제 3 단계, (d) 소수성을 가진 전도성 고분자를 유기 용제에 재분산하여 유기 용제에 분산된 티오펜계 전도성 고분자 용액을 만드는 제 4 단계로 이루어진다.

<26> 상기 4 단계로 이루어진 티오펜계 전도성 고분자-이온성액체 복합체 및 복합 용액은 참고문헌에 보고된 바와 같이 전기전도도가 매우 낮거나 유기 용매에의 분산성이 그다지 좋지 않다. 본 발명자들은 유기용매 분산성 전도

성 고분자 제조에 대한 연구 결과, 상기 4 단계 중 (b)와 (d) 단계가 불순물이 없으면서 전기전도도가 높은 유기용매 분산성 전도성 고분자 제조에 가장 중요한 단계임을 알았다.

<27> 즉, (b) 단계에서 합성되는 수계 전도성 고분자는 미반응 단량체가 포함되지 않고 전도성 고분자의 입자크기가 최대 100 나노미터를 넘지 않아야 하며, (c) 단계에서 소수성을 가진 전도성 고분자를 석출하는 과정에서 용액에 혼합되어 있던 불순물이 상당량 소수성 전도성 고분자 입자 내에 존재하게 됨을 알았다. 따라서 (c) 단계에서 소수성 전도성 고분자 석출물에 들어 있는 불순물을 (d) 단계에서 유기용매에 분산시킨 다음 추가로 불순물을 제거해야만 최종적으로 전기전도도가 높으면서 분산성이 좋은 유기용매 분산성 전도성 고분자 용액을 제조할 수 있음을 발견하였다.

<28> 따라서 본 발명에서는 상기 4 단계의 제조단계를 거치는 과정 중 (b) 단계의 수계 전도성 고분자 합성은 고속교반기 내에서 수행하여 합성된 전도성 고분자의 입자 크기를 100 나노미터 미만으로 조절하였고, 미반응 단량체를 제거하였으며 (d) 단계에서 유기용매에 분산시켜 제조된 최종 전도성 고분자 분산 용액을 추가로 세척하는 방법을 이용하였다.

<29> 이하 본 발명에 따른 유기용매 분산성 티오펜계 전도성 고분자의 합성방법에 대해 보다 자세히 설명한다.

<30> (a) 제 1 단계: 이온성 액체 고분자의 합성

<31> 이온성 액체 고분자를 합성하는 단계는 다시 (a1) 이온성 액체 단량체를 제조하는 단계와 (a2) 이온성 액체 단량체를 중합하는 단계로 크게 나누어진다.

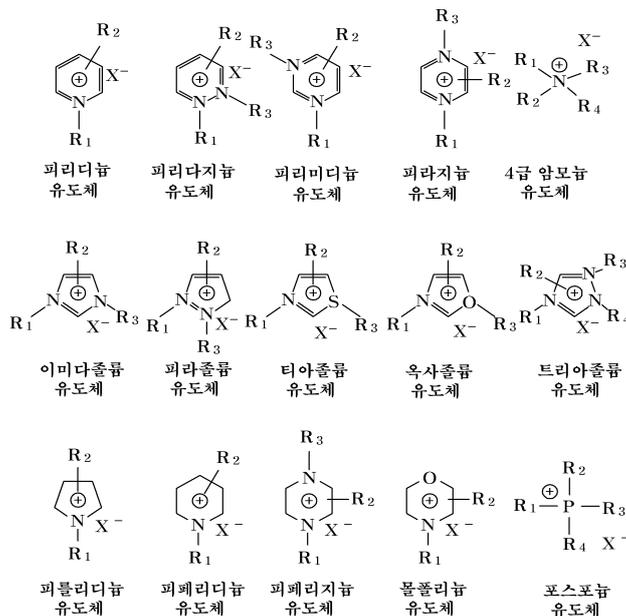
<32> (a1) 이온성 액체 단량체의 합성

<33> 본 발명에서 합성되는 이온성액체 단량체는 유기 양이온과 유기 (또는 무기) 음이온으로 이루어져 있고, 차후 중합반응이 가능하도록 이온성액체의 양이온 부분에 중합반응을 위한 반응기를 가지고 있는 것을 특징으로 한다.

<34> 보다 상세하게는 상기 이온성액체 단량체에서 양이온의 구조는 하기 화학식 3으로 표시되는 바와 같이, 이미다졸륨, 피리디늄, 피롤리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 피라졸륨, 피페리디늄, 피페리지늄, 티아졸륨, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 몰폴리늄, 포스포늄, 암모늄 및 이들의 유도체로서 차후 중합반응을 유도하는 반응기인 R₁과 수소, 알킬, 에테르, 알콕시 또는 에스테르기를 포함하는 반응기인 R₂, R₃, R₄로 구성되어 있다.

<35> 그리고, 하기 화학식 3에서 이온성액체 단량체에서 음이온(X⁻)은 Br⁻, Cl⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻에서 선택된 어느 하나임을 특징으로 한다.

<36> <화학식 3> 이온성액체 단량체의 구조식



<37>

- <38> (여기서, R₁은 비닐 또는 알킬기를 나타내며, R₂,R₃,R₄는 수소 또는 탄소수 1 내지 15개로 이루어진 알킬, 에테르, 알콕시 또는 에스테르기를 포함하는 반응기를 나타낸다.)
- <39> 상기 이온성액체 단량체의 대표적인 예로는 1-비닐-3-알킬이미다졸륨 브로마이드(또는 클로라이드), 1-알릴-3-알킬이미다졸륨 브로마이드(또는 클로라이드), 1-비닐-4-알킬피리디늄 브로마이드(또는 클로라이드), 1-알릴-4-알킬피리디늄(또는 클로라이드), 2-(메트)아크릴로일록시알킬트리알킬암모늄 브로마이드(또는 클로라이드)이 있으며, 이에 한정되지 않고 차후 중합반응을 유도하는 반응기를 가지고 있으면서 화학식 3으로 표시되는 모든 이온성액체 단량체를 포함한다.
- <40> 이하 상기 이온성액체의 단량체의 자세한 합성방법을 예를 들어 설명하고자 한다.
- <41> 본 발명의 이온성액체 단량체로서 1-비닐-3-알킬이미다졸륨 브로마이드의 경우에는 1-비닐이미다졸 및 알킬브로마이드를 반응시킴으로써 생성된다. 구체적으로는 일정 함량의 1-비닐이미다졸을 교반하는 중에 1-비닐이미다졸에 대해 약 1 내지 2 몰비에 해당하는 알킬브로마이드를 천천히 투입하고, 상온이상의 온도에서 10내지 100시간동안 반응을 개시한다. 이 때 반응조건은 반응물인 알킬브로마이드의 종류에 따라 달라지는데 보통 알킬브로마이드의 알킬기의 길이가 길어질수록 반응속도가 느려지므로 반응온도가 높고 반응시간이 길어지게 된다. 합성 반응을 통해 생성된 1-비닐-3-알킬이미다졸륨 브로마이드는 알킬기의 길이에 따라 고형의 형태로 침전되어 나타나거나 액상의 형태를 가지게 된다. 수득된 반응생성물은 미반응 물질을 제거하기 위하여 클로로포름 등의 적절한 용매로 세척한 후 진공오븐에 건조한 다음, 중합반응을 위한 다음 단계로 넘어가게 된다.
- <42> **(a2) 합성된 이온성 액체 단량체를 중합하여 이온성액체 고분자를 합성**
- <43> 상기와 같은 방법으로 합성된 이온성 액체 단량체에는 중합반응을 유도하는 반응기를 포함하고 있기 때문에 중합개시제를 첨가하여 반응시킴으로써 이온성 액체 고분자를 수득할 수 있다.
- <44> 중합반응은 이온성 액체 단량체를 적절한 용매에 용해시켜 교반하는 중에 중합개시제를 천천히 투입함으로써 개시된다. 이 때, 중합반응은 부반응을 제어하기 위해 질소 또는 아르곤과 같은 비활성 기체 분위기에서 진행해야 하며, 이온성 액체 단량체의 종류 및 개시제의 종류에 따라 반응온도 및 반응시간을 조절하게 된다. 일반적으로 상기 이온성 액체의 중합반응은 20℃ 내지 100℃의 온도에서 1시간 내지 48시간동안 교반함으로써 진행되며, 중합반응이 완료되면 에틸아세테이트 등의 적절한 용매로 미반응물을 제거하고 진공오븐에서 건조하여 이온성 액체 고분자를 수득한다.
- <45> 중합반응에 사용되는 개시제로는 중합반응을 유도하는 통상적인 개시제가 사용될 수 있는데, 구체적인 예로는 벤조일퍼옥사이드, 다이쿠밀퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드 등의 퍼옥사이드 계, 아조비스(2-메틸프로피오니트릴), 아조비스(2,4-다이메틸발레노니트릴) 등의 아조화합물계, 암모늄퍼설페이트 또는 포타슘퍼설페이트 등이 있으며 이를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- <46> 중합반응에 사용되는 용매로는 물을 비롯하여 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 이소부틸알콜 등의 알콜 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤 용매, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란등의 에테르 용매, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르등의 알콜 에테르 용매, N-메틸-2-피릴리딘, 2-피릴리딘, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드등의 아미드 용매, 디메틸술폰사이드, 디에틸술폰사이드등의 술폰사이드 용매, 디에틸술폰, 테트라메틸렌 술폰등의 술폰 용매, 아세토니트릴등의 니트릴 용매, 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민등의 아민 용매, 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트 등의 에스테르 용매, 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트등의 카르복실산 에스테르 용매, 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌등의 방향족 탄화수소 용매, 헥산, 헵탄, 시클로헥산등의 지방족 탄화수소 용매, 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄과 같은 할로겐화된 탄화수소 용매 등이 사용될 수 있으며, 이들 용매 중 어느 하나 또는 그 이상을 혼합하여 사용해도 무방하다.
- <47> 본 발명을 통해 생성된 이온성 액체 고분자는 중합조건을 조절함으로써 중량평균분자량이 1,000 내지 1,000,000 g/몰으로 하는 것이 바람직하다. 이는 이온성 액체 고분자의 중량평균분자량이 1,000g/몰 미만일 경우에는 최종적으로 형성되는 전도성 고분자 및 이온성액체 복합체의 분산성 및 내구성이 저하될 가능성이 있으며, 1,000,000을 초과하는 경우에는 전도성 고분자 및 이온성액체 복합체 입자의 크기가 크기 때문에 코팅물성을 저하시킬 우려가 있기 때문이다.
- <48> 상기 중합반응을 통해 수득한 이온성액체 고분자는 물에 용해되는 특성을 나타내게 되는데, 이러한 특성은 이온

성액체 단량체의 양이온 및 음이온의 종류를 적절하게 선택함으로써 달성할 수 있으며, 특히 본 단계에서는 이온성액체 단량체가 친수성 음이온을 가지도록 하여 중합반응을 실시한 이후에 수득된 이온성 액체 고분자가 물에 용해되는 친수성 이온성액체 고분자를 제조하게 된다.

- <49> 이는 본 발명의 티오펜계 전도성 고분자 및 이온성액체의 복합체가 먼저 친수성 이온성 액체를 이용하여 수계 분산된 티오펜계 전도성 고분자 및 이온성액체의 복합용액을 제조한 뒤, 다시 이온성액체를 소수성 이온으로 교환반응 시킴으로써 결국 유기용매에 분산된 티오펜계 전도성고분자 및 이온성액체의 복합용액을 제조하는 것이기 때문에, 제 1단계에서 제조되는 이온성액체는 물에 용해되는 특성을 나타내도록 하는 것이며, 이를 위해 이온성액체의 음이온으로는 브로마이드 또는 클로라이드를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- <50> **(b) 제 2 단계 ; 수계 분산된 티오펜계 전도성 고분자 및 이온성 액체의 복합체 제조**
- <51> 다음으로, 상기와 같이 합성된 이온성액체 고분자를 티오펜계 전도성 고분자와 분산 중합하여 친수성을 가진 전도성 고분자-이온성액체 복합체를 형성한다.
- <52> 본 발명의 수분산성 티오펜계 전도성 고분자 및 이온성 액체의 복합체 제조방법은 다음과 같다.
- <53> 먼저, 제 1단계에서 제조된 이온성 액체 고분자를 적당량 평량하여 물(H₂O)에 용해시킨 다음 티오펜계 전도성 고분자 단량체를 투입하고 교반하는 중에 개시제를 천천히 첨가하여 전도성 고분자의 중합반응을 개시하게 된다. 이 때 반응온도는 -80℃ 내지 80℃에서 진행하며 반응시간은 1시간 내지 72시간으로 하는 것이 바람직하다.
- <54> 본 단계의 반응에서는 합성된 수분산성 티오펜계 전도성 고분자 및 이온성 액체의 복합체의 입자 크기를 최대 100 나노미터 이하로 조절하기 위해 고속교반기 내에서 수행된다.
- <55> 이때 고속교반기의 회전속도는 150~3,000 rpm 범위에서 조절한다. 교반속도가 150 rpm 미만이면 충분한 교반이 이루어지지 않기 때문에 입자크기가 100 나노미터 이상이 되어 불리하고, 3000 rpm 이상의 교반속도에서는 용액의 회전속도가 너무 높아 반응 용액이 용기 벽면에 위치하여 오히려 합성을 방해한다. 합성된 전도성 고분자 입자의 크기가 100 나노미터 이상이면 합성된 전도성 고분자의 전기전도도가 낮아지므로 불리하다.
- <56> 상기와 같은 방법을 통해 제조된 전도성 고분자-이온성 액체 복합체는 입자크기가 100 nm 이하이며 수계 분산된 형태를 가진다.
- <57> 상기 수계 분산된 복합체 용액에는 미반응된 모노머 또는 개시제 등의 불순물이 잔존하게 된다. 이 미반응물들은 전기전도도에는 크게 영향을 미치지 않는으나 후속 공정의 분산성을 저해하는 요인으로 작용한다. 따라서 이를 제거하기 위해 물과는 혼합되지 않고 미반응된 모노머 등을 용해시킬 수 있는 비수계 용매를 이용하여 세척 과정을 거치는 것이 보다 효과적이다.
- <58> 상기와 같은 목적으로 사용할 수 있는 유기용매로는 에틸아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 프로필렌 카보네이트 등이 있으며 물과는 혼합되지 않고 미반응된 모노머 등을 용해시킬 수 있는 비수계 용매라면 모두 사용가능하다.
- <59> 본 단계의 반응에서 사용되는 티오펜계 전도성 고분자 단량체로는 화학식 1로 표시되는 모든 전도성 고분자 단량체가 사용될 수 있는데, 바람직하기로는 3-메틸티오펜, 3-헥실티오펜, 3-옥틸티오펜, 3-메톡시티오펜, 디메톡시티오펜, 디에톡시티오펜, 디프로폭시티오펜, 디부톡시티오펜, 메틸렌디옥시티오펜, 에틸렌디옥시티오펜, 프로필렌디옥시티오펜, 부틸렌디옥시티오펜이 사용될 수 있다.
- <60> 또한, 전도성 고분자를 제조할 때 사용되는 개시제로는 FeCl₃, Fe(ClO₄)₃, Fe₂(SO₄)₃, Fe₂(S₂O₈)₃ 등의 철(III)로 이루어진 염을 비롯하여 철(III)-무기산 염 및, 철(III)-톨루엔설퍼네이트, 철(III)-캠퍼설퍼네이트등의 철(III)-유기산 염이 있으며, 암모늄퍼설퍼이트 ((NH₄)₂S₂O₈), 나트륨퍼설퍼이트 (Na₂S₂O₈), 포타슘퍼설퍼이트 (K₂S₂O₈)등의 퍼설퍼이트, 알칼리퍼보레이트, 포타슘 퍼망가네이트, 포타슘디크로메이트, 구리염, 과산화수소 등이 사용될 수 있다.
- <61> 본 발명의 수분산된 티오펜계 전도성 고분자 및 이온성 액체로 구성된 복합체에서 전도성 고분자 합성용 단량체와 이온성 액체 고분자의 중량비율은 전 범위의 비율에서 가능하다.
- <62> 그러나 최종적으로 제조된 전도성 고분자/이온성 액체 복합체의 전기적 성질 및 유기 용제 분산성 등을 고려하면 전도성 고분자 제조용 단량체와 중합된 이온성 액체의 중량 퍼센트비가 (이하 중량비) 70/30 내지 30/70 가 바람직하다.

- <63> 이는 전도성 고분자 및 이온성 액체의 중량비가 최종적으로 생성된 전도성 복합체의 전기적 물성과 분산성을 결정짓는 중요한 요소이기 때문에, 이온성 액체의 함량이 30 중량비 미만이면 합성된 전도성 고분자 복합체의 입자 크기가 너무 커지거나 유기 용매에의 분산도가 매우 떨어져 안정적인 전도성 용액을 얻기 어렵다. 또한 이온성 액체의 함량이 70 중량비를 초과할 경우 분산성은 좋으나 전도성 복합체의 전기전도도가 매우 낮아지기 때문에 각종 응용분야에 실제로 적용하기에는 제한이 있다.
- <64> **(c) 제 3 단계: 친수성 음이온을 소수성 음이온으로 이온교환**
- <65> 상기 제 2 단계에서 제조된 전도성 고분자는 친수성(hydrophilic) 이온성 액체를 이용하여 제조되었기 때문에 전도성 고분자가 수계 분산된 형태를 가진다.
- <66> 제 3 단계에서는 상기 친수성 이온성액체를 이온 교환반응을 통해 소수성(hydrophobic) 이온성액체로 변화시킴으로써 결국 소수성, 즉 유기용매 분산성 전도성 고분자를 얻는다.
- <67> 소수성 전도성 고분자의 제조를 위해서는, 제 2 단계에서 제조된 친수성의 수계 전도성 고분자 용액에 소수성 음이온을 포함하는 알칼리 금속염 또는 소수성 음이온을 포함하는 유기 또는 무기산을 투입함으로써 이온성액체의 친수성 음이온을 알칼리 금속염의 소수성 음이온으로 교환하는 반응을 실시한다.
- <68> 상기 소수성 음이온을 포함하는 알칼리 금속염은 리튬염, 나트륨염 및 칼륨염으로 음이온이 소수성기를 가지는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- <69> 또한, 소수성 음이온의 대표적인 예로는 CF_3COO^- , CH_3COO^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{SF}_5\text{CHF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O})_2\text{PO}^-$ 등이 있으며, 이를 2종 이상 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- <70> 상기 소수성 음이온을 포함하는 알칼리 금속염 또는 소수성 음이온을 포함하는 유기 또는 무기산을 수계 분산된 전도성 고분자-이온성 액체 복합체에 투입하면 이온성액체의 음이온이 알칼리 금속염의 소수성 음이온으로 치환되면서 소수성(hydrophobic)의 전도성 고분자가 석출된다.
- <71> 이때 이온 치환 반응을 통해 석출되는 전도성 고분자는 빠르게 석출되기 때문에 용액에 혼합되어 있던 금속염 등의 불순물이 석출되는 전도성 고분자 입자 내에 존재하게 된다.
- <72> 이를 제거하기 위해 세척을 하면 입자 표면의 불순물은 제거되나 입자 내부에 있는 불순물은 제거되지 않는 단점이 있다. 그러나, 이는 다음의 (d)단계에서 유기용매에 분산시킨 다음 추가적인 세척을 통해 제거하면 된다.
- <73> 한편, 상기 명시된 금속염 화합물이 아니더라도 소수성 음이온을 가지는 유기 또는 무기산 화합물을 사용하는 것이 가능하다. 이러한 유기 또는 무기산 화합물은 소수성 음이온을 가지는 것이면 한정되지 않으며, 이러한 화합물의 대표적인 예로는 비스(2-에틸헥실히드로젠 포스페이트) 또는 도데실벤젠술폰산 등이 있다.
- <74> **(d) 제 4 단계 : 소수성을 가지는 티오펜계 전도성 고분자 및 이온성 액체 복합체의 재분산 및 추가 세척**
- <75> 본 발명의 유기 용매 분산성 전도성 고분자 합성의 마지막 단계인 제 4 단계는 상기 제 3 단계에서 얻어진 소수성을 가지는 전도성 고분자 석출물을 다시 유기용매에 재분산하고 추가로 세척하는 과정이다.
- <76> 이때, 소수성을 가지는 전도성 고분자를 분산하기 위한 유기용매로는 물을 제외한 모든 유기용매로서 특별히 한정되지 않는다.
- <77> 유기용매의 구체적인 예로는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤 용매, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르 용매, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 알콜 에테르 용매, N-메틸-2-피릴리디논, 2-피릴리디논, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드 용매, 디메틸숏폭사이드, 디에틸숏폭사이드 등의 숏폭사이드 용매, 디에틸숏, 테트라메틸렌 숏 등의 숏 용매, 아세토니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴 용매, 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민 등의 아민 용매, 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트 등의 에스테르 용매, 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트 등의 카르복실산 에스테르 용매, 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 용매, 헥산, 헵탄, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소 용매, 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄과 같은 할로겐화된 탄화수소 용매, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트,

디부틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 니트로메탄, 니트로벤젠 등이 사용될 수 있으며, 이들 용매 중 어느 하나 또는 그 이상을 혼합하여 사용해도 무방하다.

<78> 상술한 바와 같이, (c)단계에서 석출되는 전도성 고분자 입자 내부에는 금속염 등의 불순물이 들어 있다. 이를 제거하기 위해서는 전도성 고분자를 분산시키는데 사용한 유기용매와는 섞이지 않으면서 금속염 등의 불순물은 용해시킬 수 있는 용매(예: 물, 기타 극성용매) 사용하면 된다.

<79> 본 발명의 유기용제 분산성 전도성 고분자를 유기용매에 분산시키는 과정에서, 고속교반기, 고압균질기 또는 호모게나이저를 사용하거나, 초음파 처리를 선택적으로 또는 병행하여 실시해 주면 분산성을 보다 높이고 분산입자의 크기를 작고 균일하게 할 수 있다.

<80> 이로서 본 발명에서 제시하는 유기용매에 분산된 티오펜계 전도성 고분자-이온성액체 복합체 용액의 제조 공정이 완료된다.

<81> 이하에서는 상기에서 제조되는 유기용매에 분산된 전도성 고분자 용액을 이용하여 하나의 사용 예인 대전방지용 코팅액을 제조하는 방법에 대하여 설명하기로 한다.

<82> ※ <유기용제에 분산된 전도성고분자-이온성액체 복합체를 이용한 유기용제성 대전방지용 코팅액의 제조>

<83> 본 발명을 통해 제조된 전도성고분자-이온성액체 복합체는 다양한 유기용제에 분산시켜 유기용제성 대전방지 코팅액으로 제조하는 것이 가능하며, 이를 다양한 기재에 코팅하여 건조함으로써 대전방지 필름을 형성할 수 있다. 이 때, 상기 유기용제성 대전방지 코팅액은 유기용매에 분산되어 있는 전도성 고분자의 고형분 함량을 0.001 내지 10 중량퍼센트에서 조절하는 것이 바람직하다. 고형분 함량이 0.001 중량퍼센트 이하이면 전도성 고분자 함량이 너무 낮아 전기전도성을 부여하기 어려워 불리하며, 10 중량퍼센트 이상이면 전도성 고분자 함량 많음에도 불구하고 전도도 증진효과가 적어 오히려 불리하다.

<84> 또한 상기 대전방지 코팅액을 제조할 때, 최종적으로 형성된 코팅도막의 표면저항, 코팅표면의 물성, 기재와의 접착력, 내스크래치성 및 내구성을 조절하는 목적으로 유기 또는 무기화합물로 이루어진 바인더를 혼합하여 사용하는 것이 가능하다. 이 때, 전도성 고분자와 혼합되는 상기 바인더의 예로서, 우레탄기, 에폭시기, 카르복실기, 카르보닐기, 아크릴기, 히드록시기, 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 이미드기, 말레인산기, 비닐아세테이트기등의 유기바인더 및 실리케이트, 티타네이트등의 무기성분을 포함하는 무기바인더가 있으며, 이에 한정되지 않고 당업계에서 통상적으로 사용되는 유기 또는 무기 바인더 중에서 선택된 어느 하나 또는 그 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이 때, 상기 바인더의 함량은 전도성고분자-이온성액체 복합체 함량 대비하여 0.1 내지 100 배 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

<85> 이는 바인더의 함량이 전도성고분자-이온성액체 복합체의 함량 대비 100배를 초과하면 최종적으로 형성된 코팅도막의 표면저항값이 증가하여 요구되는 기준치를 만족시키기 어려우며, 0.1배 미만이면 바인더를 혼합함으로써 기대되는 코팅물성의 향상을 구현하기 어렵기 때문이다.

<86> 상술한 기술은 이온성 액체를 매개체로 하여 티오펜계 전도성 고분자를 유기용매에 분산시키는 방법으로 전도성 고분자 및 이온성 액체의 함량비율을 조절함으로써 유기용매에 대한 분산성이 높을 뿐 아니라 전기전도도 또한 높기 때문에 여러 응용분야에 이용이 가능하다.

<87> 특히, 본 발명의 전도성 고분자 및 이온성 액체의 복합체는 기존의 티오펜계 전도성 고분자가 친수성인 것과는 달리 소수성으로 각종 고분자 필름에 습윤성이 좋아 바인더를 혼합하지 않고 전도성 고분자 용액만 코팅하여도 접착성, 코팅 도막 물성 또는 물 또는 알콜류 용매에 대한 내용제성이 매우 뛰어나다.

<88> 또한, 본 발명의 전도성 고분자 및 이온성 액체의 복합체는 수계 분산된 형태가 아닌 유기용매에 용해된 형태로써 각종 유기용제형 바인더와도 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

<89> 이하 본 발명의 전도성 고분자-이온성액체 복합체 및 이를 이용하여 제조된 대전방지 필름을 실시예 및 비교예를 통해 보다 상세히 설명하고자 하나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 예시일 뿐 본 발명의 권리범위를 한정하는 것은 아니다.

<90> 1. 실시예들 및 비교예들

<91> <실시예 1>

<92> 제 1단계로서 둥근바닥 플라스크에 1-비닐이미다졸 9 g을 넣고 교반하는 중에 브로모에탄 20.4 g을 한 방울씩

투입하고 상온에서 13 시간 동안 반응시킴으로써 1-비닐-3-에틸이미다졸륨 브로마이드를 수득하고 이를 건조시킨다.

<93> 상기 1-비닐-3-에틸이미다졸륨 브로마이드를 에틸알콜에 용해시킨 후, 질소분위기에서 중합개시제인 아조비스(2-메틸프로피오니트릴)를 상기 1-비닐-3-에틸이미다졸륨 대비 2 몰퍼센트로 투입하고 50°C의 온도에서 7시간 동안 반응시킴으로써 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨 브로마이드)를 제조하고, 수득된 생성물을 클로로포름으로 세척한 후 40도의 온도에서 진공오븐에서 건조하였다. 수득된 생성물을 겔크로마토그래피(GPC)로 측정된 결과 중량평균분자량은 약 170,000 g/몰인 것으로 확인되었다.

<94> 제 2단계로서 둥근바닥 플라스크에 3,4-에틸렌디옥시티오펜 1 g 및 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨) 브로마이드 1g를 150 ml의 물에 투입시켜 용해시키고, 중합개시제로서 암모늄퍼설페이트를 3,4-에틸렌디옥시티오펜에 대해 1.2 몰비로 한 방울씩 첨가하여 상온에서 중합반응을 유도한다.

<95> 중합반응을 실시할 때 전도성 고분자의 입자의 크기를 작게 하기 위해 고속 교반을 실시하였으며, 이 때 교반조건은 1,000 rpm으로 하였다. 고속교반을 통한 중합반응을 상온에서 48시간 동안 실시하여 수계 분산된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨) 브로마이드의 복합용액이 제조됨을 확인하였다. 상기 용액에 분산된 수계 전도성 고분자 입자의 크기를 광산란 입도 측정기를 이용하여 측정된 결과 평균입자크기가 약 40 nm임을 확인하였다.

<96> 그 다음 제 3단계로서 상기 수계 분산된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨) 브로마이드의 복합용액에 소수성 음이온을 포함하는 알칼리 금속염인 리튬비스(트리플루오로메탄설포니미드)를 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨) 브로마이드에 대해 1.2 몰비로 투입하여 브로마이드와 비스(트리플루오로메탄설포니미드)간에 음이온 교환반응을 유도한다.

<97> 이때, 알칼리 금속염을 투입하자마자 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨) 비스(트리플루오로메탄설포니미드)의 복합체가 형성되며 물에 분산되지 않고 석출되는 것을 확인하였다.

<98> 또한 석출물을 퓨리에변환적외선 분광기(아바타, 신코사) 를 통해 흡수피크를 측정된 결과 1054, 1134, 1194, 1353 cm^{-1} 에서 나타난 것으로 석출물의 음이온이 트리플루오로메탄설포니미드로 치환된 것을 확인하였다.

<99> 제 4단계로서 상기 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨) 비스(트리플루오로메탄설포니미드)의 복합체를 수득한 후, 이를 유기용제인 프로필렌 카보네이트에 고형분 함량이 1.0 중량%가 되도록 재분산시켜 유기용매에 분산된 전도성 고분자 및 이온성 액체의 복합용액을 제조하였다.

<100> <실시예 2>

<101> 실시예 2는 제 2단계에서 3,4-에틸렌디옥시티오펜 1 g 및 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨) 브로마이드를 2.2 g 을 사용하여 중합반응을 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

<102> <실시예 3>

<103> 실시예 3은 제 2단계에서 3,4-에틸렌디옥시티오펜 1 g 및 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨) 브로마이드를 0.5 g 사용하여 중합반응을 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

<104> <비교예 1>

<105> 비교예 1는 제 2단계에서 3,4-에틸렌디옥시티오펜 1 g 및 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨) 브로마이드를 9 g 사용하여 중합반응을 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

<106> <비교예 2>

<107> 비교예 2는 제 2단계에서 3,4-에틸렌디옥시티오펜 1 g 및 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨) 브로마이드를 0.11 g 사용하여 중합반응을 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

<108> <비교예 3>

<109> 비교예 3는 제 2단계에서 중합반응을 실시할 때 고속교반기를 사용하지 않고 100 rpm의 교반조건으로 자석교반을 실시한 것 이외에는 실시예 1과 동일하다. 제 2단계를 거친 후, 수계 전도성 고분자 입자 크기를 광산란입도 측정기를 이용하여 측정된 결과 평균 입자크기가 약 400 nm임을 확인하였다.

<110> 2. 코팅막의 형성

<111> 상기 실시예들 및 비교예들에 의해 제조되는 용액을 이용하여, 캐스팅 방법과 바코팅 방법을 이용하여 전도성 도막을 형성하였다. 캐스팅 방법으로 제조된 전도성 막은 상기 용액을 슬라이드 글라스 위에 부은 후 약 120도에서 5분간 건조시킨후 다시 상온에서 진공오븐으로 24시간 건조시켜 제조하였으며, 바코팅 방법으로 제조된 전도성 코팅막은 상기용액을 폴리에스터 필름에 부은 후, 7번 바코터를 이용하여 코팅하고 150도에서 2분간 건조시켜 제조하였다.

<112> **3. 물성측정**

<113> 상기 실시예들 및 비교예들을 통해 제조된 전도성 고분자 및 이온성 액체의 복합용액을 유기 용매로서 프로필렌 카보네이트를 사용하여 분산시켰으며, 상기 분산 용액을 상온에서 24시간 방치한 후 침전발생 여부에 따라 분산성을 평가하였다.

<114> ○: 침전발생 없음,

<115> △: 미량의 침전발생,

<116> X: 침전발생

<117> 또한, 상기 분산용액을 폴리에스터 필름에 캐스팅한 후 4단자 측정법을 (키슬리사 2400)을 이용하여 전기전도도를 측정하였으며, 표면저항은 바코터를 이용하여 도막두께를 약 100 nm로 한 후 표면 저항 측정기(Prostat사 PRS-801)를 이용하여 측정하였다.

<118> 접착력의 측정은 분산용액을 폴리에스터 필름에 5번 바코터를 이용하여 코팅하고 건조시킨 후에 3M 스카치 테이프를 붙이고 분리했을 때 코팅도막이 떨어져 나오는지를 평가하였으며 (ASTM D3359), 코팅도막이 떨어져 나오는 것은 불량으로 기재하였다.

<119> 내용제성은 면봉에 이소프로필알콜을 적신 후, 코팅면을 10회 왕복마찰시켜 코팅도막이 벗겨지는지를 평가하였으며, 코팅도막이 벗겨지는 것을 불량으로 기재하였다.

<120> **4. 물성측정 결과 및 분석**

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
분산성평가	○	○	○	○	×	△
전기전도도 (S/cm)	5.5×10^{-2}	3.1×10^{-4}	5.1×10^{-3}	8.9×10^{-9}	2.5×10^{-5}	4.9×10^{-6}
표면저항 (Ω/\square)	8.4×10^7	6.5×10^9	8.9×10^8	$>1.0 \times 10^{12}$	-	8.4×10^{11}
접착력	양호	양호	양호	양호	불량	양호
내용제성	양호	양호	양호	양호	불량	양호

<121> 상기 표 1은 본 발명의 실시예들 및 비교예들에 의해 제조되는 전도성고분자-이온성 용액, 및 코팅도막에 대한 물성측정 결과를 나타낸 것이다.

<123> 표 1을 참조하면, 상기 측정결과에서 비교예 1과 같이 전도성 고분자 단량체의 함량에 비해 이온성 액체의 함량이 크게 높을 경우 유기 용매 분산성은 좋으나 전기전도도가 낮음을 확인할 수 있으며, 비교예 2와 같이 이온성 액체의 함량에 비해 전도성 고분자 함성용 단량체의 함량이 높을 경우 전도성 고분자 단량체끼리 반응하여 침전이 발생하여 본 발명의 목적을 벗어나며 접착성 또는 유기 용매 분산성이 나빠짐을 알 수 있다.

<124> 따라서, 본 발명의 전도성 고분자 복합체는 전도성 고분자 및 이온성 액체의 함량비율이 본 발명에서 제시하는 수준의 적절한 선에서 유지되는 것이 전도성 고분자 및 이온성 액체의 복합체의 유기용매 분산성 및 이 복합체로 이루어진 복합 용액의 전기적 특성을 결정짓는 중요한 요소임을 알 수 있었다.

<125> 또한, 비교예 3에서는 전도성 고분자 및 이온성 액체의 함량비가 적절하다 하더라도, 중합 반응시 고속교반기를 사용하지 않은 경우에는 입자의 크기가 커지고 이로 인해 미량의 침전발생과 함께 전기전도도가 낮아짐을 알 수 있다.

- <126> 이하 추가적인 실시예들을 제시하여 보다 우수한 물성을 가지도록 해주기 위한 방법에 대하여 설명하도록 한다.
- <127> <실시예 4>
- <128> 실시예 4는 분산 유기용매로서 실시예 1에서 사용한 프로필렌 카보네이트가 아닌 디메틸아세트아마이드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- <129> 이에 대하여 상기와 같은 방법으로 물성을 측정된 결과 유기용매로 디메틸아세트아마이드를 사용하는 경우에도 침전현상이 발생하지 않고 분산성 역시 우수함을 확인하였으며, 폴리에스터 필름에 코팅했을 경우 전기전도도는 7.9×10^{-2} S/cm로 측정되었다.
- <130> <실시예 5>
- <131> 실시예 5는 제 2단계에서 수계 분산된 전도성 고분자 복합용액을 제조한 후, 여기에 과량의 톨루엔을 부어 미반응 불순물을 분리하는 과정을 추가적으로 거치는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- <132> 수계 분산된 전도성 고분자 복합용액을 톨루엔으로 세척하여 분리하면 톨루엔의 빛깔이 노란색으로 변하는 것으로 미루어 미반응된 EDOT 단량체가 제거됨을 확인하였다. 이 후 공정을 통해 수득한 전도성 고분자-이온성 액체 복합체 용액을 캐스팅한 후 측정된 전기전도도는 6.5×10^{-2} S/cm 으로 측정되었다. 따라서 (b) 단계에서 미반응물을 제거하면 불순물은 효과적으로 제거되는 반면에 전기전도도는 크게 증가하지 않음을 알았다.
- <133> <실시예 6>
- <134> 실시예 6은 실시예 5와 동일한 방법으로 프로필렌 카보네이트를 유기용매로 하여 전도성 고분자-이온성 액체 복합체 용액을 제조하였다. 이후, 상기 용액에 과량의 물을 넣은 후 교반하고 일정시간 방치하면, 전도성 고분자-이온성 액체 복합체가 포함되어 있는 유기층과 물층으로 분리되는 데 분별깔때기를 이용하여 유기층만을 분리하여 수득하였다. 상기 과정을 3회 반복하고 실리카겔을 이용하여 잔존하는 물을 완전히 제거하였다. 이후 상기 용액의 분산성을 평가한 경우에 침전현상이 발생하지 않았으며, 캐스팅하여 측정된 전기전도도는 3.5×10^{-1} S/cm 으로 측정되었다.
- <135> 이로서, 물로 잔존하는 불순물을 제거하는 공정을 더 거치게 되면 보다 순수한 이온성액체-티오펜계 전도성 고분자 복합체가 얻어짐으로서 최종적으로 형성되는 코팅층의 전기전도도가 크게 향상됨을 확인하였다.
- <136> <실시예 7>
- <137> 실시예 7은 실시예 1을 통해 수득한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/이온성 액체 복합체를 1.0 중량퍼센트가 되도록 프로필렌카보네이트 용매에 용해시킨 후 여기에 프로필렌카보네이트 용매를 20배 더 넣어 희석시킨 후 폴리에스터 표면에 7번 바코터로 코팅한 후 건조하여 표면에 대전방지층을 형성하였다.
- <138> 이들 필름의 표면저항을 측정된 결과, 고형분 함량이 1.0 중량퍼센트인 경우에는 표면저항이 8.4×10^7 Ω/□이었고 희석 용액을 코팅한 경우에는 표면저항이 9.3×10^9 Ω/□이었다.
- <139> <실시예 8>
- <140> 실시예 8은 실시예 1을 통해 수득한 수계 분산된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/이온성 액체 복합체를 이온 교환할 때 비스(2-에틸헥실 히드로젠 포스페이트)를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일하다. 실시예 1에서 수득한 복합체의 경우 프로필렌 카보네이트에는 분산 가능하지만 비교적 무극성 용매인 에틸아세테이트에는 분산되지 않는다. 이 경우 본 실시예와 같이 비스(2-에틸헥실 히드로젠 포스페이트)를 이용해서 이온 교환을 하면 에틸아세테이트에 분산된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/이온성 액체 복합체를 얻을 수 있다.