

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 7월 5일 (05.07.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/124574 A1

(51) 국제특허분류:

H01G 9/028 (2006.01) *C08K 5/46* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) *C07D 495/04* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/014931

(22) 국제출원일: 2017년 12월 18일 (18.12.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0184115 2016년 12월 30일 (30.12.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 22824 인천시 서구 백범로 644, Incheon (KR).

(72) 발명자: 강병남 (KANG, Byung Nam); 12765 경기도 광주시 이배재로 410-118, 107-102, Gyeonggi-do (KR). 이 동현 (LEE, Dong Hyun); 16840 경기도 용인시 수지구 풍덕천로 76, 901-804, Gyeonggi-do (KR). 신규순 (SHIN, Kyu Soon); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로 255 번길 35, Gyeonggi-do (KR). 김동민 (KIM, Dong Min); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR).

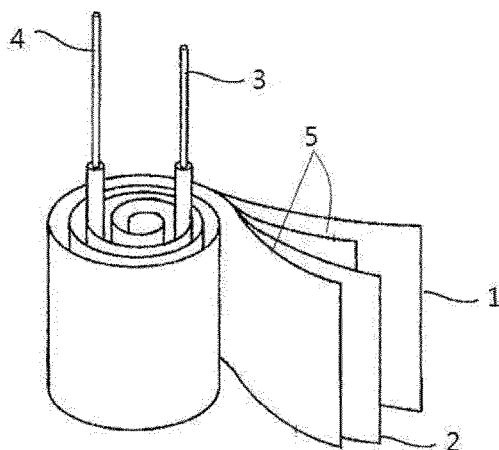
(74) 대리인: 특허법인 신우 (SHINWOO PATENT & LAW FIRM); 06132 서울시 강남구 테헤란로21길 8, 6층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ELECTROLYTE COMPRISING 3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE, AND ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MATERIAL FOR ELECTRONIC MATERIAL INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 3,4-에틸렌디옥시티오펴을 포함하는 전해질, 이를 포함하는 전해 캐패시터 및 전자재료 소재



(57) Abstract: Disclosed are an electrolyte comprising a 3,4-ethylene-dioxythiophene crosslinking agent having a high withstand voltage and low equivalent series resistance, and a material for an electronic material including the same. The electrolyte comprises one or more 3,4-ethylene-dioxythiophene derivatives represented by formula 1 in the specification. In formula 1, l and n are independently an integer of 0 to 3; A does not exist, or is an alkyl group or alkylene group having 1 to 20 carbon atoms and containing 0 to 5 oxygen atoms (O), an arylene group having 6 to 20 carbon atoms, or a cyclic or chained alkylene group having 4 to 15 carbon atoms; and B is an alkyl group, having 1 to 20 carbon atoms, etc., wherein l+n is an integer of 3 or less.

(57) 요약서: 내전압이 높고, 등가직렬저항이 낮은 3,4-에틸렌디옥시티오펴 가교제를 포함하는 전해질, 이를 포함하는 전자재료용 소재가 개시된다. 상기 전해질은 명세서의 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 3,4-에틸렌디옥시티오펴 유도체를 포함한다. 상기 화학식 1에서, l 및 n은 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이고, A는 존재하지 않거나, 산소 원자(O)를 0 내지 5개 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 4 내지 15의 고리형 또는 사슬형 알킬렌기이며, B는 탄소수 1 내지 20의 알킬기등 이고, 단, l+n은 3 이하의 정수이다.



공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 포함하는 전해질, 이를 포함하는 전해 캐패시터 및 전자재료 소재

기술분야

- [1] 본 발명은 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 포함하는 전해질, 이를 포함하는 전해 캐패시터 및 전자재료 소재에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 내전압이 높고, 등가직렬저항이 낮은 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 포함하는 전해질, 이를 포함하는 전해 캐패시터 및 전자재료용 (도전성) 소재에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근에는 전자기기의 성능이 향상되고, 소형화되어 가면서, 모바일 기기와 같이, 고정된 장소에서 사용할 뿐만 아니라, 이동 중에 전자기기를 사용하는 빈도수가 증가하고 있는 추세이다. 예를 들면, 전기차 등과 같이, 많은 전자기기가 구비되어 있는 가혹한 환경에서도 원활한 구동이 가능하도록, 전자기기의 장기 신뢰성 확보가 중요시 되고 있다.
- [4] 상기와 같은, 전자기기에 사용되는 전해 콘덴서는 양극측 대향 전극으로서 알루미늄 및 탄탈 등이 사용되어, 양극박에 유전체를 형성하고, 양극박 및 음극박에 세퍼레이터를 개재(양극박 및 음극박의 사이에 위치)시킨 다음, 권회하여 콘덴서 소자를 형성하고, 형성된 콘덴서 소자에 전해질층을 형성하여, 알루미늄 등의 금속제 케이스나 합성 수지제의 케이스에 콘덴서 소자를 밀봉시킨 구조를 갖는다.
- [5] 상기 전해질로 사용되는 전도성 고분자로는 통상적으로, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 등의 중합성 모노머와 산화제 용액을 각각 혼합하여 중합에 의해 제조되는 전도성 고분자가 널리 알려져 있다.
- [6] 종래에 합성되어 온 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머는 단일의 모노머만으로 중합을 하거나 3차 탄소 위치에 1치환되어 있는 구조로 내전압 특성을 향상시킨 형태로 이루어져 왔다(공개특허 2012-0113701호 참조).
- [7] 하지만, 이러한 알킬그룹이 치환된 3,4-에틸렌디옥시티오펜의 단독 중합으로는 어느 정도의 내압특성 향상을 기대할 수 있으나, 고 내압특성을 갖는 전해질을 만들기는 어려운 문제점이 있으며, 긴 알킬그룹을 도입함으로써 고 내압특성을 갖는 전해질을 만들 수는 있으나, 이와 같은 경우에는, 등가직렬저항(ESR) 또한 너무 높아지는 문제점이 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서, 본 발명의 목적은 내전압 특성이 향상되면서 등가직렬저항이 낮고,

장기 신뢰성을 가지는 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 포함하는 전해질, 이를 포함하는 전해 캐패시터 및 전자재료용 (도전성) 소재를 제공하는 것이다.

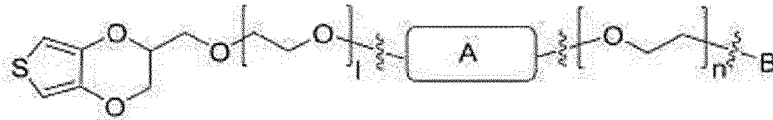
[10]

과제 해결 수단

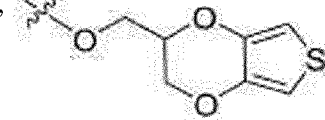
[11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체를 포함하는 전해질을 제공한다.

[12] [화학식 1]

[13]



[14] 상기 화학식 1에서, l 및 n 은 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이고, A는 존재하지 않거나(A의 좌측쇄기와 A의 우측쇄기가 단결합으로 연결됨), 산소 원자(O)를 0 내지 5개 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 4 내지 15의 고리형 또는 사슬형 알킬렌기이며, B는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이거나,



이고, 단, $l+n$ 은 3 이하의 정수이다.

[15] 또한, 본 발명은 산화 피막을 갖는 양극 전극층; 음극 전극층; 및 상기 양극 전극층과 음극 전극층 사이에 위치하는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 전해질은 상기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체를 포함하는 전해 캐패시터를 제공한다.

[16]

발명의 효과

[17] 본 발명에 따른 전해질은 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체를 사용하여, 내전압 특성이 우수하고, 낮은 등가직렬저항(ESR) 특성을 가진다. 또한, 본 발명에 따른 캐패시터는 내전압 특성이 우수하고, 낮은 등가직렬저항(ESR) 특성을 가지며, 장기 신뢰성이 우수하다. 나아가, 본 발명의 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체들은 전도성이 매우 우수하다.

[18]

도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 본 발명에 따른 캐패시터의 일 예인 전해 콘덴서의 사시도.

[20]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[21] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

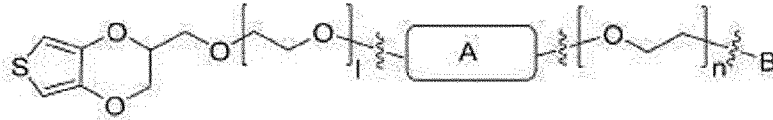
[22] 본 발명에 따른 전해질은 하나 이상의 3,4-에틸렌디옥시티오펜

유도체(3,4-ethylenedioxy thiophene derivative, EDOT)를 포함한다.

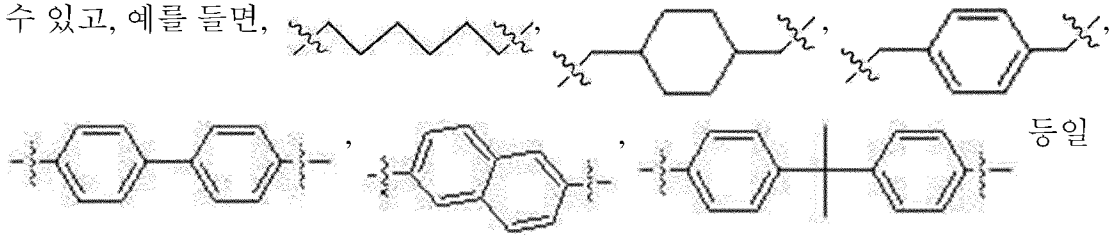
- [23] 상기 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체는 알킬기 및/또는 알콕시기를 포함함으로써, 내전압 특성을 향상시키고, 낮은 등가직렬저항(Equivalent Serial Resistance, ESR)을 가지게 하는 것으로서, 하기 화학식 1로 표시된다.

[24] [화학식 1]

[25]



- [26] 상기 화학식 1에서, l 및 n 은 각각 독립적으로, 0 내지 3, 구체적으로는 0 내지 2의 정수이고, A는 존재하지 않거나(A의 좌측쇄기와 A의 우측쇄기가 단결합으로 연결됨), 산소 원자(O)를 0 내지 5개 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬렌기(예를 들어, 사슬형 등)이거나, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 더욱 구체적으로는 탄소수 4 내지 15의 고리형 또는 사슬형 알킬렌기이거나, 탄소수 6 내지 15의 페닐렌기, 비페닐렌기 또는 나프탈렌기일 수 있고, 예를 들면,



수 있다. 또한, B는 탄소수 1 내지 20의 알킬기(예를 들어, 사슬형)이거나,



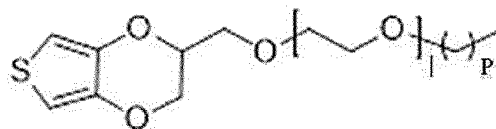
일 수 있다. 여기서, $\sim$ 는 결합부를 의미하고, 단, $l+n$ 은 3

이하의 정수이다.

- [27] 구체적으로는, 상기 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체는 하기 화학식 2 또는 3으로 표시될 수 있다.

[28] [화학식 2]

[29]



[30] [화학식 3]

[31]



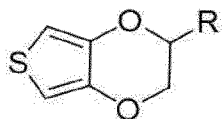
- [32] 상기 화학식 2 및 3에서, l , A는 화학식 1에서 정의한 바와 같고, p 는 1 내지 19, 구체적으로는 1 내지 10, 더욱 구체적으로는 1 내지 7의 정수이다.

- [33] 또한, 본 발명의 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체는 상기 화학식 2 및 3으로

표시되는 화합물들을 각각 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 하나 이상의 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 더욱 혼합하여 사용될 수 있으며, 예를 들면, (a) 하나 이상의 화학식 2로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체, (b) 하나 이상의 화학식 3으로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체, (c) 하나 이상의 화학식 2로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체 및 하나 이상의 화학식 4로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체의 혼합물, (d) 하나 이상의 화학식 3으로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체 및 하나 이상의 화학식 4로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체의 혼합물, (e) 하나 이상의 화학식 2로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체, 하나 이상의 화학식 3으로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체 및 하나 이상의 화학식 4로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체의 혼합물이 사용될 수 있다. 이와 같은 경우, 내전압 특성이 더욱 우수하고, 더욱 낮은 등가직렬저항을 가질 수 있어, 효과적이다. 여기서, 혼합물은 단순히 혼합되어 있거나, 공중합되어 있는 공중합체를 의미하고, 구체적으로는 공중합체를 의미한다.

[34] [화학식 4]

[35]



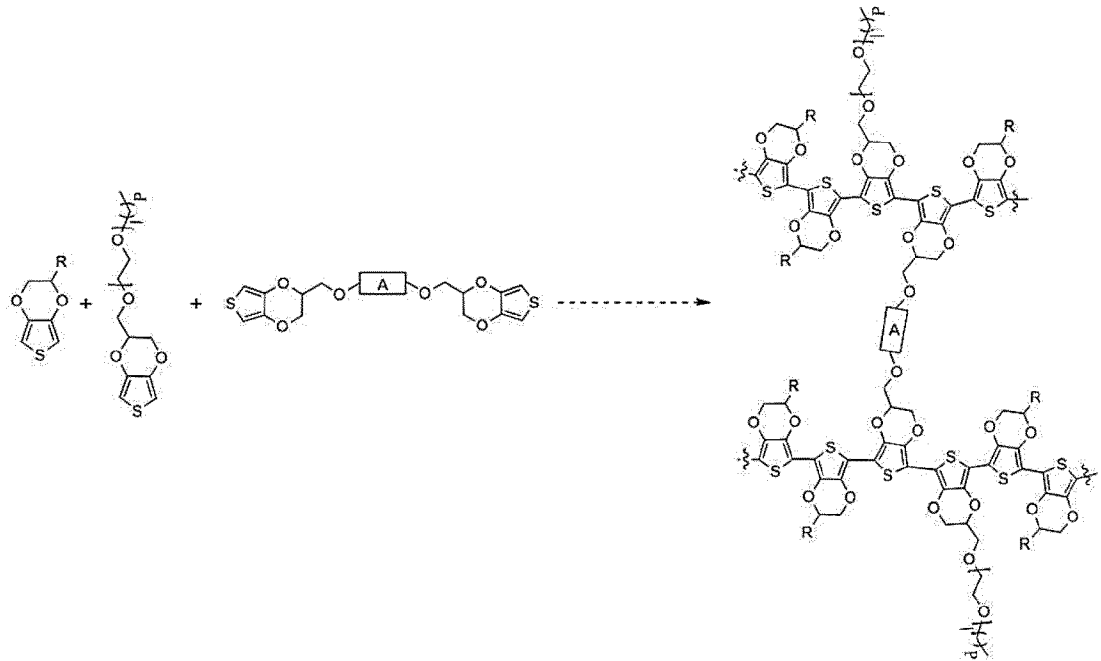
[36] 상기 화학식 4에서, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 구체적으로는 탄소수 3 내지 10의 알킬기(예를 들면, 사슬형 알킬기)이다.

[37] 본 발명에 따른 전해질 내에서, 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물이 혼합되어 사용될 경우, 화학식 3으로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체의 함량은 전해질 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 10 중량부, 구체적으로는 0.5 내지 5 중량부, 더욱 구체적으로는 1 내지 3 중량부이고, 화학식 2 및/또는 4로 표시되는 3,4-에틸렌 디옥시티오펜 유도체의 함량은 각각 1 내지 99 몰%, 구체적으로는 20 내지 80 몰%, 더욱 구체적으로는 50 내지 50 몰%이다. 상기 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체들의 함량이 상기 범위를 벗어나면, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 중합체 간의 밀집도가 낮아, 내전압 특성 및 등가직렬저항이 좋지 않거나, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 중합체들의 밀집도가 높아 등가직렬저항이 너무 높아질 수 있다.

[38] 본 발명에 따른 전해질은 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 전해질 내에서, 중합체 형성시, 하기 구조체 1에 나타낸 바와 같이, 서로 다른 중합체 간의 가교제 역할을 할 수 있고, 이와 같은 경우, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 중합체 간의 결합을 보다 견고하게 함으로서, 내전압 특성을 향상시키고, 낮은 등가직렬저항(Equivalent Serial Resistance, ESR)을 가지게 할 수 있다.

[39] [구조체 1]

[40]



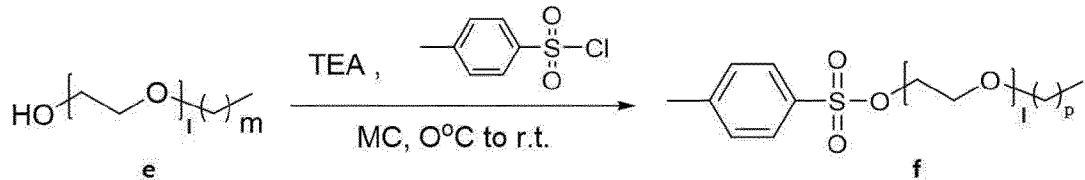
[41] 상기 구조체 1에서, R, l, p 및 A는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[42] 본 발명에 따른 전해질에서, 화학식 1로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체의 중량평균분자량은, 도전성 고분자 전해질로서의 역할을 수행할 수 있는 한 특별한 제한이 없으나, 통상 1,000 내지 500,000, 구체적으로는 5,000 내지 20,000 이다. 상기 중량평균분자량의 값이 너무 작으면, 유전체 산화 피막층이 충분한 내전압 특성을 낼 수 없어, 누설 전류가 높아질 수 있고, 너무 크면, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체가 완전히 용해되지 않아 견고하고, 균일한 전해질층을 형성하지 못하여, 내전압 특성 및 낮은 등가직렬저항의 효율이 낮아질 수 있다.

[43] 상기 화학식 2로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체의 제조방법은 제조할 수만 있으면, 특별한 제한은 없고, 예를 들면, 하기 반응식 1 및 2에 나타난 바와 같이, 먼저, 트리에틸아민 하에서, 화합물 e와 염화톨루엔술포닐을 반응시켜, 화합물 f(화학식 2의 제1 중간체)를 제조한다. 다음으로, p-톨루엔술포산 하에서, 3,4-디메톡시티오펜과 화합물 g를 반응시켜, 화합물 h(화학식 2의 제2 중간체)를 제조한 뒤, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide) 하에서, 제조된 화합물 h과 염화아세틸을 반응시켜 화합물 i를 제조하였다. 그 다음으로, 제조된 화합물 i를 수산화나트륨과 반응시켜, 화합물 j(화학식 2의 제3 중간체)를 제조한 뒤, 디메틸포름아미드 하에서, 제조된 화합물 j, 화합물 f 및 수소화나트륨을 반응시켜 제조할 수 있다. 하기 반응식 1 및 2에서, l 및 p는 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같다.

[44] [반응식 1]

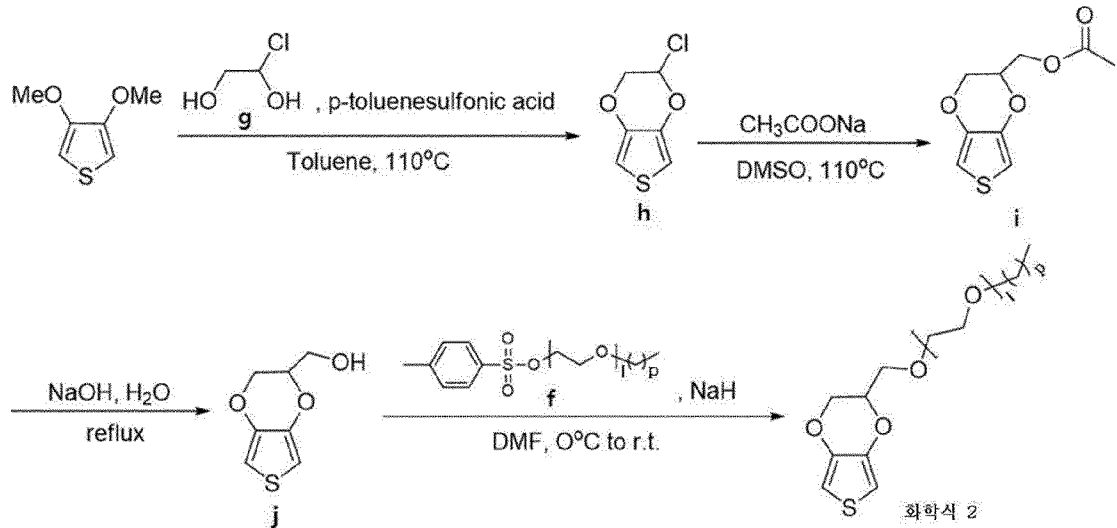
[45]



[46]

[반응식 2]

[47]



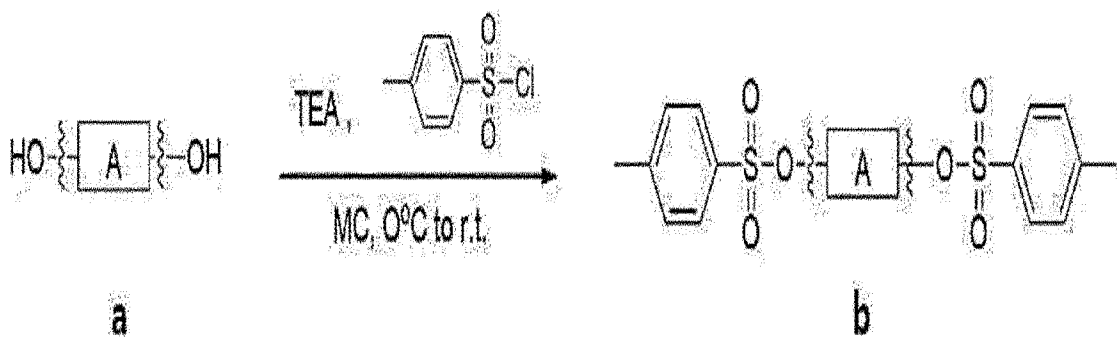
[48]

상기 화학식 3으로 표시되는 가교제의 제조방법은, 위와 마찬가지로, 제조방법에 특별한 제한은 없고, 예를 들면, 하기 반응식 3 및 4에 나타난 바와 같이, 먼저, 트리에틸아민(triethylamine, TEA) 및 염화메틸렌(methylene chloride, MC) 하에서, 화합물 a와 염화톨루엔술포닐(toluenesulfonyl chloride)을 반응시켜, 화합물 b(화학식 3의 제1 중간체)를 제조한다. 다음으로, 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF) 하에서, 제조된 화합물 b, 상기 화합물 j 및 수소화 나트륨(sodium hydride, NaH)을 반응시켜, 제조할 수 있다.

[49]

[반응식 3]

[50]



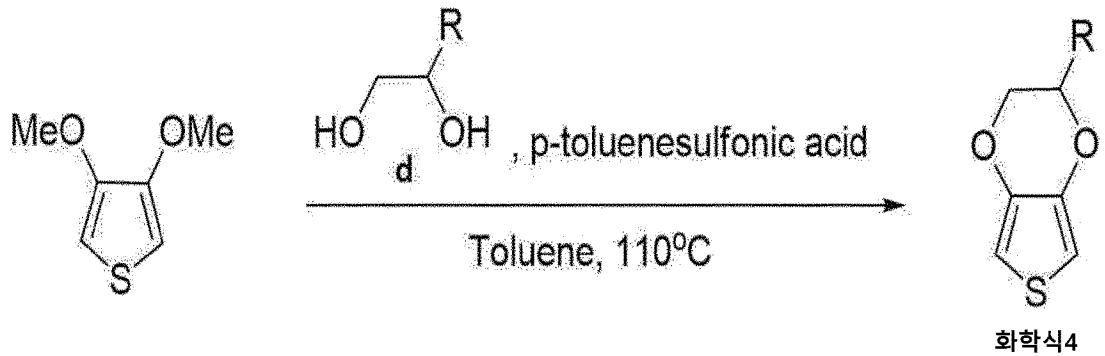
[51]

상기 화학식 4로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체의 제조방법은 제조방법에 특별한 제한은 없고, 예를 들면, 하기 반응식 4에 나타난 바와 같이, 3,4-디메톡시티오펜(3,4-dimethoxythiophen)과 화합물 d로 표시되는 디올(diols) 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다.

[52]

[반응식 4]

[53]



[54] 본 발명에 따른 전해질은 가교제 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체가 중합되어 형성될 수 있고, 그 방법에는 특별한 제한이 없으며, 예를 들면, 화학적 산화 중합 및 전기분해 산화 중합 중 어느 방법으로도 형성될 수 있고, 구체적으로는 화학적 산화 중합을 이용하여 공중합체를 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 가교제 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체들과 산화제가 용해된 용액을 혼합한 뒤, 가열하여 중합시킬 수 있다.

[55] 상기 산화제로는 유기 술폰산 철(III)이 사용될 수 있고, 구체적으로는 p-톨루엔술폰산 제3철염, 벤젠술폰산 제3철염, 나프탈렌술폰산 제3철염 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 산화제가 용해되는 용매로는 n-부탄올, 에탄올, 톨루엔 등을 사용할 수 있는데, 상기 산화제는 20 내지 90 중량%, 구체적으로는 30 내지 80 중량%, 더욱 구체적으로는 40 내지 70 중량%의 산화제가 알코올 유형의 용매에 용해되어 있는 것이다.

[56] 다음으로, 본 발명에 따른 전해 캐패시터를 설명한다. 도 1은 본 발명에 따른 캐패시터의 일 예인 전해 콘덴서의 사시도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 전해 캐패시터는 산화 피막을 갖는 양극 전극층(1); 음극 전극층(2); 및 상기 양극 전극층과 음극 전극층의 사이에 위치하는 세퍼레이터(separator, 5) 및 전해질을 포함한다. 상기 전해질은 상기 화학식 1로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체(예를 들면, 상기 화학식 2 및 4의 모노머들과 상기 화학식 3의 가교제)를 포함하는 하나 이상의 모노머들의 중합체이다. 상기 세퍼레이터(5)는 함침성이 좋은 셀룰로오스계, 내압특성이 좋은 아크릴계가 있으며 본 발명의 가교제 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체를 이용한 경우에는 밀도가 낮아 탄화공정이 필요없는 나일론계를 사용하는 것이 바람직하나, 나일론계에 한정되는 것은 아니다.

[57] 본 발명에 따른 전해 캐패시터를 제조하기 위해서는, 먼저 산화 피막을 갖는 양극 전극층(1)과 음극 전극층(2)의 사이에 세퍼레이터(5)를 위치시킨다. 다음으로, 상기 양극 전극층(1)과 음극 전극층(2)의 사이에, 상기 화학식 1로 표시되는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체를 포함하는 하나 이상의 모노머들과 산화제를 함침시키고, 상기 모노머들을 가열하여 전해질을 형성하며, 상기 함침은 120 초 동안 수행될 수 있다. 다음으로, 형성된 캐패시터 소자에 에폭시

수지를 사용하여 상기 캐패시터 케이스를 제조하고, 양극에 전압 4 V를 인가한 후 에이징을 하여 전해 캐패시터를 제조한다.

- [58] 본 발명에 따른 전해 캐패시터는 높은 내전압 및 낮은 등가직렬저항을 가지므로, 다양한 전자 부품들, 예를 들면, 중앙처리회로 및 전원 회로 등의 캐패시터를 사용하는 회로에 사용될 수 있고, 상기 회로는 컴퓨터, 서버, 카메라, 게임기, DVD기기, AV기기 및 휴대전화 등의 각종 디지털 기기, 각종 전원 등의 전자기기에 사용될 수 있으며, 본 발명에 따른 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체들은 전도성이 우수하여, 투명 도전성 액정 디스플레이, 일렉트로 루미네센스 디스플레이, 일렉트로 크로믹 디스플레이, 태양전지, 터치 패널 등의 전극 및 전자파 차단재 등의 기재의 소재로 사용될 수 있다.

[59]

발명의 실시를 위한 형태

- [60] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

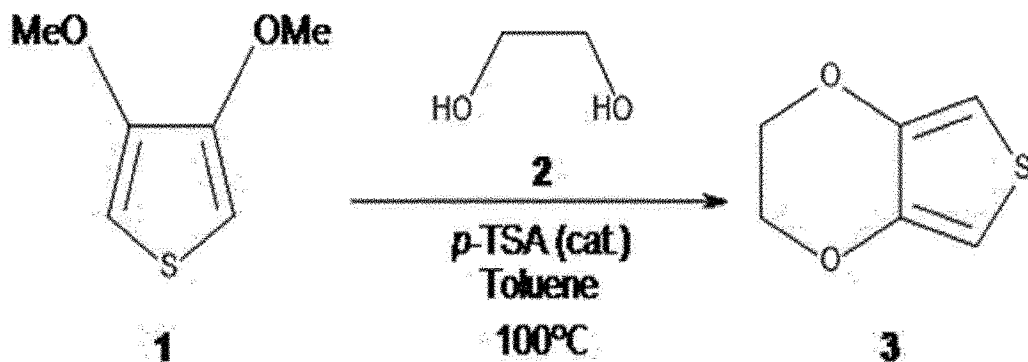
[61] [제조예 1] 화학식 4의 단량체 제조

- [62] 하기 반응식 5에 나타난 바와 같이,
3,4-다이메톡시싸이오펜(3,4-dimethoxythiophene)(**1**) (30.00 g, 208.06 mmol), 에틸렌글라이콜(ethyleneglycol)(**2**) (25.83 g, 416.12 mmol), *p*-톨루엔술포산(*p*-toluenesulfonic acid) (3.96 g, 20.81 mmol) 및 톨루엔 300 mL 을 혼합하고, 100 °C에서 12 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 에틸아세테이트를 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 에틸아세테이트 = 10 : 1 (부피비) 혼합 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여,
3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-Ethylenedioxythiophene, EDOT)인 화합물 **3** (20.70 g, 70% yield)을 얻었다.

[63] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 4.18 (4H, s), 6.31 (2H, s)

[64] [반응식 5]

[65]

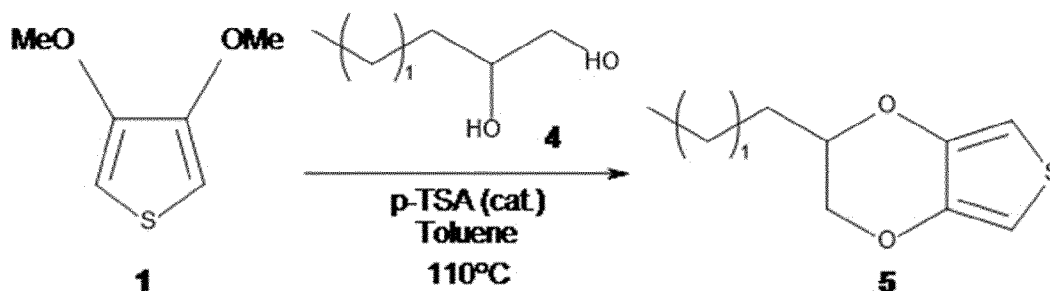


[66] [제조예 2] 화학식 4의 단량체 제조

- [67] 하기 반응식 6에 나타낸 바와 같이,
 3,4-다이메톡시싸이오펜(3,4-dimethoxythiophene)(**1**) (30.00 g, 208.06 mmol),
 1,2-펜탄다이올(1,2-pentanediol)(**4**) (43.34 g, 416.12 mmol), *p*-
 -톨루엔설포닉산(*p*-toluenesulfonic acid) (3.96 g, 20.81 mmol) 및 톨루엔 300 mL 을
 혼합하고, 110 °C에서 9 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 에틸아세테이트를
 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을
 황산나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을
 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 에틸아세테이트 = 10 : 1
 (부피비) 혼합 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여,
 2-프로필-2,3-디하이드로티에노[3,4-*b*][1,4]다이옥신(2-Propyl-2,3-dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxine, propyl-EDOT)인 화합물 **5** (25.00 g, 70% yield)을 얻었다.
- [68] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 0.88 (3H, t, J = 12 Hz), 1.31-1.70 (4H, m),
 3.86 (1H, dd, J = 8.0, 3.2 Hz), 4.10-4.16 (2H, m), 6.30 (2H, s).

[69] [반응식 6]

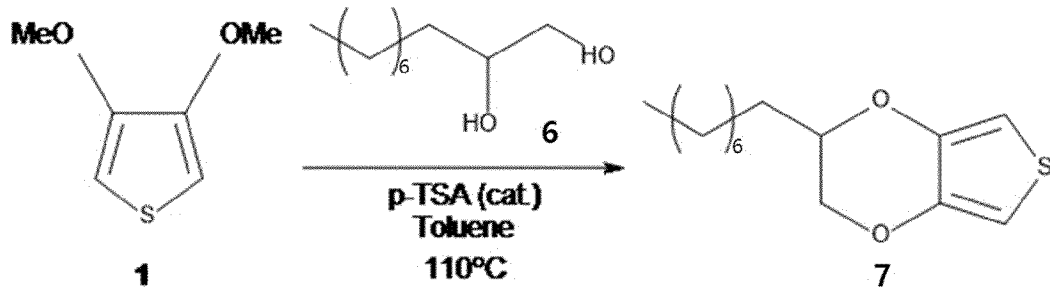
[70]



[71] [제조예 3] 화학식 4의 단량체 제조

- [72] 하기 반응식 7에 나타낸 바와 같이,
 3,4-다이메톡시싸이오펜(3,4-dimethoxythiophene)(**1**) (50.00 g, 346.76 mmol),
 1,2-데칸다이올(1,2-octanediol)(**6**) (120.87 g, 693.52 mmol), *p*-
 -톨루엔설포닉산(*p*-toluenesulfonic acid) (6.60 g, 34.68 mmol) 및 톨루엔 500 mL 을
 혼합하고, 110 °C에서 9 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 에틸아세테이트를
 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산
 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을
 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 에틸아세테이트 = 10 : 1
 (부피비) 혼합 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여,
 2-옥틸-2,3-디하이드로티에노[3,4-*b*][1,4]다이옥신(2-Octyl-2,3-dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxine, octyl-EDOT)인 화합물 **7** (57.33 g, 65% yield)을 얻었다.
- [73] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 0.88 (3H, t, J = 12 Hz), 1.27-1.71 (14H, m),
 3.86 (1H, dd, J = 8.0, 3.2 Hz), 4.07-4.15 (2H, m), 6.29 (2H, s).
- [74] [반응식 7]

[75]



[76] [제조예 4] 화학식 4의 단량체 제조

[77] 하기 반응식 8에 나타난 바와 같이,

3,4-다이메톡시싸이오펜(3,4-dimethoxythiophene)(**1**) (30.00 g, 208.06 mmol),1,2-도데칸다이올(1,2-dodecanediol)(**8**) (42.07 g, 416.12 mmol),

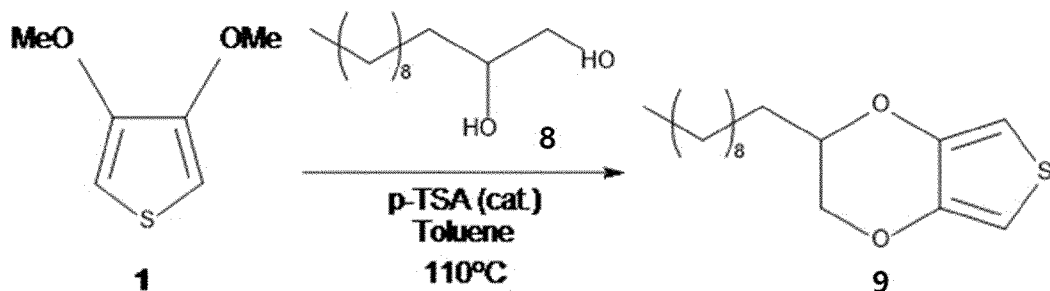
p-톨루엔설포닉산(p-toluenesulfonic acid) (3.96 g, 20.81 mmol) 및 톨루엔 300 mL 을 혼합하고, 110 °C에서 9 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 에틸아세테이트를 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2)컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 에틸아세테이트 = 10 : 1 (부피비) 혼합 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여,

2-데실-2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]다이옥신(2-Decyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine, decyl-EDOT)인 화합물 **9** (38.20 g, 65% yield)을 얻었다.

[78] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 0.88 (3H, t, J = 12 Hz), 1.27-1.71 (18H, m), 3.86 (1H, dd, J = 8.0, 3.2 Hz), 4.07-4.15 (2H, m), 6.29 (2H, s).

[79] [반응식 8]

[80]



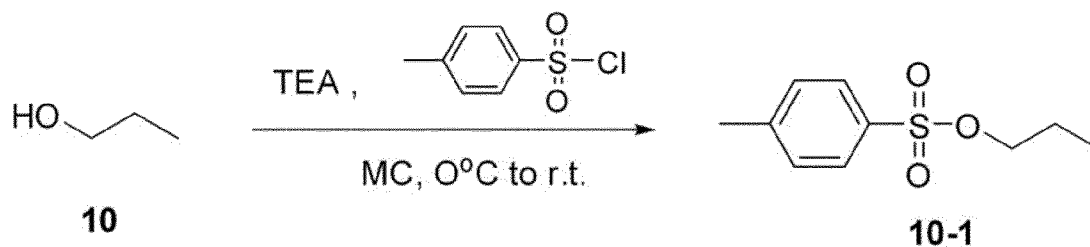
[81] [제조예 5] 화학식 2의 단량체의 제1 중간체 제조

[82] 하기 반응식 9-1에 나타난 바와 같이, 다이클로로메탄 (DCM) (1000 mL, 10 mL/g)에 노말-프로판올(n-Propanol)(**10**) (100 g, 0.524 mol)과 트리에틸아민 (TEA) (108.95 mL, 0.786 mol)을 용해 시킨 뒤, 0 °C 에서 Tosyl chloride (100 g, 0.524 mol)을 넣어 준 뒤, 상온에서 20 h 동안 교반하였다. 반응 종료 후 다이클로로메탄(DCM)을 사용하여 추출하고, 무수 Na_2SO_4 건조 하고 유기층을 농축하여, 액체 화합물 **10-1**을 (105.5 g, 94% yield) 수득 하였다.

[83] $^1\text{H NMR}$: δ 0.87-0.90 (3H, t, J = 7.6 Hz), 1.63-1.68 (2H, m), 2.43 (3H, s), 3.96-3.99 (2H, t, J = 6.8 Hz), 7.32-7.34 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.77-7.79 (2H, d, J = 8.0 Hz).

[84] [반응식 9-1]

[85]



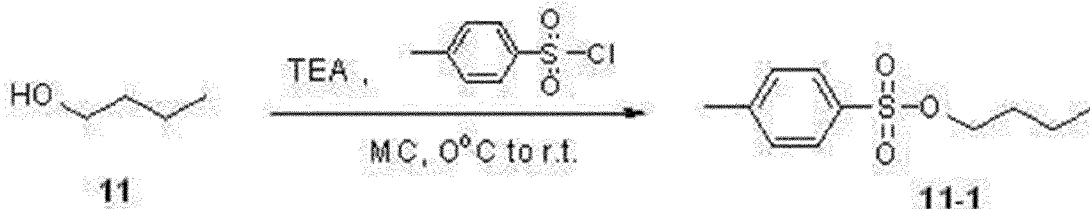
[86] [제조예 6] 화학식 2의 단량체의 제1 중간체 제조

[87] 하기 반응식 9-2에 나타낸 바와 같이, 다이클로로메탄 (DCM) (9000 mL, 10 mL/g)에 노말-부탄올(n-Butanol)(11) (130 mL, 1.416 mol)과 트리에틸아민 (TEA) (98.15 mL, 0.708 mol)을 용해 시킨 뒤, 0 °C 에서 Tosyl chloride (90 g, 0.472 mol)을 넣어 준 뒤, 상온에서 20 h 동안 교반하였다. 반응 종료 후 다이클로로메탄(DCM)을 사용하여 추출하고, 무수 Na₂SO₄ 건조 하고 유기층을 농축하여, 액체 화합물 11-1을 (89.9 g, 89% yield) 수득 하였다.

[88] ¹H NMR: δ 0.82-0.86 (3H, t, J = 7.6 Hz), 1.27-1.37 (2H, m), 1.57-1.64 (2H, m) 2.43 (3H, s), 3.99-4.2 (2H, t, J= 6.8 Hz), 7.32-7.34 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.76-7.78, d, J = 8.0 Hz).

[89] [반응식 9-2]

[90]



[91] [제조예 7] 화학식 2의 단량체의 제1 중간체 제조

[92] 하기 반응식 9-3에 나타낸 바와 같이, 다이클로로메탄 (DCM) (200 mL, 10 mL/g)에 다이에틸렌글리콜모노에틸에테르(diethylene glycol monoethyl ether)(12) (20 g, 149.05 mmol)과 트리에틸아민 (TEA) (31.18 mL, 223.58 mmol)을 용해 시킨 뒤, 0 °C 에서 Tosyl chloride (25.57 g, 134.15 mmol)을 넣어 준 뒤, 상온에서 3 h 동안 교반하였다. 반응 종료 후 다이클로로메탄(DCM)을 사용하여 추출하고, 무수 Na₂SO₄ 건조 하고 유기층을 농축하여, 2-(2-에톡시에톡시)에테르 4-메틸벤젠설포네이트(2-(2-ethoxyethoxy)ether 4-methylbenzenesulfonate)인 액체 화합물 12-1 (35.0 g, 81% yield) 수득 하였다.

[93] ¹H-NMR (CDCl₃, Varian 400 MHz): δ 1.19 (3H, t, J = 7.2 Hz), 2.45 (3H, s), 3.47-3.53 (4H, m), 3.57-3.59 (2H, m), 3.70 (2H, t, J = 4.8 Hz) 4.17 (2H, t, J = 5.2 Hz), 7.34 (2H, d, J = 8.0 Hz), 7.80 (2H, d, J = 8.4 Hz).

[94] [반응식 9-3]

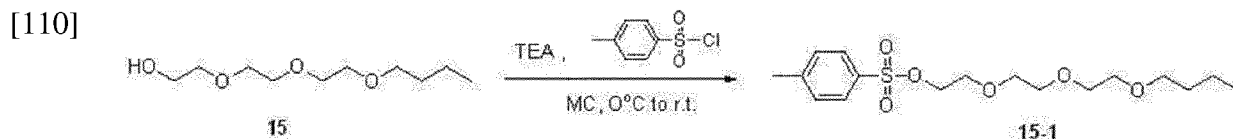
[97] 하기 반응식 9-4에 나타낸 바와 같이, 다이클로로메탄 (DCM) (200 mL, 10 mL/g)에 1-옥탄올(1-octanol)(**13**) (20 g, 153.57 mmol)과 트리에틸아민 (TEA) (32.13 mL, 230.36 mmol)을 용해 시킨 뒤, 0 °C 에서 Tosyl chloride (26.35 g, 138.21 mmol)을 넣어 준 뒤, 상온에서 3 h 동안 교반하였다. 반응 종료 후 다이클로로메탄(DCM)을 사용하여 추출하고, 무수 Na₂SO₄ 건조 하고 유기층을 농축하여, 옥틸 4-메틸벤젠설포네이트(Octyl 4-methylbenzenesulfonate)인 액체 화합물 **13-1**을 (34.0 g, 78% yield) 수득 하였다.

[106] [제조예 10] 화학식 2의 단량체의 제1 중간체 제조

[107] 하기 반응식 9-6에 나타난 바와 같이, 다이클로로메탄 (DCM) (200 mL, 10 mL/g)에 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르 (triethylene glycol monobutyl ether)(**15**) (20 g, 96.96 mmol)과 트리에틸아민 (TEA) (20.29 mL, 145.44 mmol)을 용해 시킨 뒤, 0 °C 에서 Tosyl chloride (16.64 g, 87.26 mmol)을 넣어 준 뒤, 상온에서 3 h 동안 교반하였다. 반응 종료 후 다이클로로메탄(DCM)을 사용하여 추출하고, 무수 Na₂SO₄ 건조 하고 유기층을 농축하여, 2-(2-(2-부톡시에톡시)에톡시)에틸 4-메틸벤젠 설포네이트(2-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)ethyl 4-methylbenzenesulfonate)인 액체 화합물 **15-1**을 (24.90 g, 71% yield) 수득 하였다.

[108] ¹H-NMR (CDCl₃, Varian 400 MHz): δ 0.90 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 1.30-1.39 (2H, m), 1.51-1.59 (2H, m), 2.44 (3H, s), 3.44 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 3.54-3.61 (8H, m), 3.68 (2H, t, *J* = 4.8 Hz), 4.15 (2H, t, *J* = 4.8 Hz), 7.33 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.79 (2H, d, *J* = 8.0 Hz).

[109] [반응식 9-6]

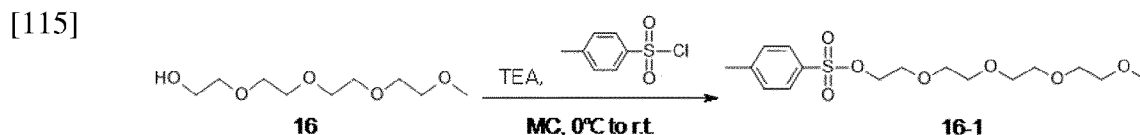


[111] [제조예 11] 화학식 2의 단량체의 제1 중간체 제조

[112] 하기 반응식 9-7에 나타난 바와 같이, 다이클로로메탄 (DCM) (200 mL, 10 mL/g)에 2,5,8,11-테트라옥사트리데칸-13-올(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol)(**16**) (20 g, 96.04 mmol)과 트리에틸아민 (TEA) (20.08 mL, 144.06 mmol)을 용해 시킨 뒤, 0 °C 에서 Tosyl chloride (16.48 g, 86.43 mmol)을 넣어 준 뒤, 상온에서 3 h 동안 교반하였다. 반응 종료 후 다이클로로메탄(DCM)을 사용하여 추출하고, 무수 Na₂SO₄ 건조 하고 유기층을 농축하여, 2,5,8,11-테트라옥사트리데칸-13-일 4-메틸벤젠설포네이트(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-yl 4-methylbenzenesulfonate)인 액체 화합물 **16-1**을 (30.1 g, 86% yield) 수득 하였다.

[113] ¹H-NMR (CDCl₃, Varian 400 MHz): δ 2.44 (3H, s), 3.30 (3H, s), 3.54-3.65 (12H, m), 3.70 (2H, t, *J* = 4.8 Hz) 4.17 (2H, t, *J* = 5.2 Hz), 7.33 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.79 (2H, d, *J* = 8.0 Hz).

[114] [반응식 9-7]



[116] [제조예 12] 화학식 2의 단량체의 제2 중간체 제조

[117] 하기 반응식 11에 나타난 바와 같이,
 3,4-다이메톡시싸이오펜(3,4-dimethoxythiophene)(**1**) (200.00 g, 1.387 mol),
 3-클로로-1,2-프로판다이올(3-Chloro-1,2-propanediol)(**17**) (306.65 g, 2.774 mol), *p*

-톨루엔설폰산(p-toluenesulfonic acid) (26.38 g, 0.138 mol) 및 톨루엔 2000 mL 을 혼합하고, 110 °C에서 15 시간 동안 교반하면서 반응시켰다.

에틸아세테이트를 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 헥산 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여,

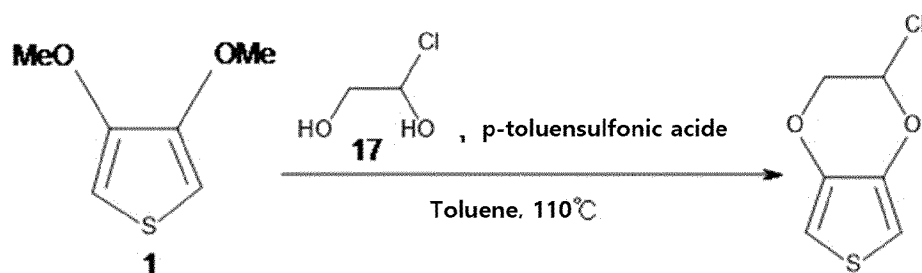
2-클로로-2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]다이옥신(2-chloro-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine)인 화합물 **18** (120.0 g, 45% yield) 수득하였다.

[118] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 3.64-3.75 (2H, m), 4.11-4.18 (1H, m),

4.27-4.30 (1H, m), 4.35-4.44 (1H, m), 6.36 (2H, s).

[119] [반응식 11]

[120]



[121] [제조예 13] 화학식 2의 단량체의 제3 중간체 제조

[122] 하기 반응식 12에 나타낸 바와 같이, 화합물 **18** (60.00 g, 314.71 mmol),

소듐아세테이트(sodium acetate) (38.72 g, 472.07 mmol) 및 다이메틸설폭사이드 900 mL 을 혼합하고, 110 °C에서 2 시간 동안 교반하면서 반응시켰다.

메틸렌클로라이드를 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 화합물 **19**(2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일메틸 아세테이트

(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl acetate))을 소듐하이드록사이드 (sodium hydroxide) (44.12 g, 1.102 mol) 및 물 1200 mL 을 혼합하고, 100 °C에서 4

시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응이 종료되고 상온으로 온도를 식힌 후 염산(hydrochloric acid) 을 pH 3이 될때까지 적가하고, 물로 추출한 다음,

유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2)컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 에틸아세테이트 = 1 : 3 (부피비) 혼합 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여,

(2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)메탄올(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methanol)인 화합물 **20** (38.20 g, 70% yield)을 얻었다.

[123] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 1.87 (1H, s), 3.83-3.88 (2H, m), 4.08-4.13

(1H, m), 4.22-4.26 (1H, m), 6.35 (2H, s).

[124] [반응식 12]

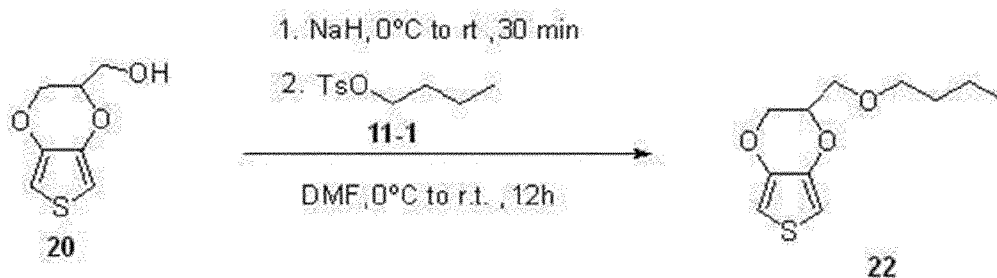
용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 에틸아세테이트 = 1 : 1 (부피비) 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여,

2-(부톡시메틸)-2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]다이옥신(2-(butoxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine, 6-EDOT-1)인 화합물 **22** (6.0 g, 65% yield) 수득하였다.

[133] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 0.90 (3H, t, $J = 7.2$ Hz), 1.44-55 (4H, m), 3.45 (2H, t, $J = 6.8$ Hz), 3.58 (2H, t, $J = 6.8$ Hz), 3.57-3.70 (1H, m), 4.00-4.18 (1H, m), 4.23-4.33 (1H, m), 6.27 (2H, s).

[134] [반응식 14]

[135]



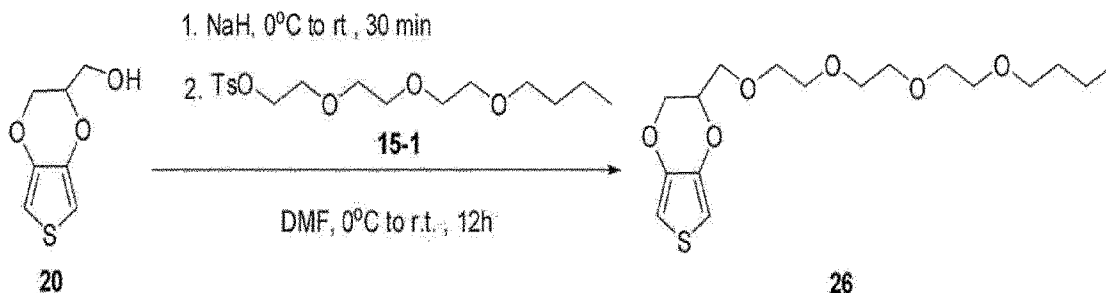
[136] [제조예 16] 화학식 2의 단량체 제조

[137] 하기 반응식 15에 나타난 바와 같이, 화합물 **20** (7.00 g, 40.65 mmol)을 N,N-다이메틸포름아마이드 70 mL 에 혼합하고, 0 °C로 온도를 내린 후 소듐하이드라이드(sodium hydride, 60% dispersion in mineral oil) (1.63 g, 40.65 mmol)을 첨가하여 상온으로 온도를 올리고 30분간 교반시켰다. 다시 0 °C로 온도를 내린 후 화합물 **12-1** (12.89 g, 44.72 mmol)을 첨가하여 12 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 에틸아세테이트를 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 에틸아세테이트 = 1 : 1 (부피비) 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여,

2((2-(2-에톡시에톡시)에톡시)메틸)-2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]다이옥신(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)methyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine, 10-EDOT-3)인 화합물 **23** (11.50 g, 98% yield) 수득하였다.

[138] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 1.21 (3H, t, $J = 6.8$ Hz), 3.53 (2H, dd, $J = 7.2$ Hz), 3.58-3.60 (2H, m), 3.64-3.79 (8H, m), 4.04-4.15 (1H, m), 4.24-4.35 (2H, m), 6.32 (2H, s).

[139] [반응식 15]



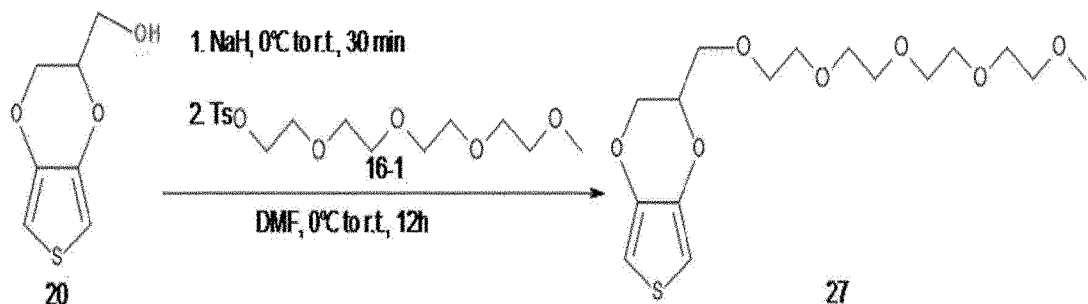
[156] [제조예 20] 화학식 2의 단량체 제조

[157] 하기 반응식 19에 나타낸 바와 같이, 화합물 **20** (6.00 g, 34.84 mmol)을 N,N-다이메틸포름아마이드 60 mL 에 혼합하고, 0 °C로 온도를 내린 후 소듐하이드라이드(sodium hydride) (1.39 g, 34.84 mmol, 60% dispersion in mineral oil)을 첨가하여 상온으로 온도를 올리고 30분간 교반시켰다. 다시 0 °C로 온도를 내린 후 화합물 **16-1** (11.37 g, 31.36 mmol)을 첨가하여 12 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 에틸아세테이트를 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 에틸아세테이트 = 5 : 1 (부피비) 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여, 2-2,5,8,11,14-펜타옥사펜타데칸테실-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신(2-2,5,8,11,14-pentaoxapentadecyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine, 15-EDOT-5)인 화합물 **27** (6.50 g, 52% yield) 수득하였다.

[158] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 3.30 (3H, t, $J = 7.6$ Hz), 3.54-3.65 (18H, m), 4.04-4.13 (1H, m), 4.24-4.34 (2H, m), 6.32 (2H, s).

[159] [반응식 19]

[160]



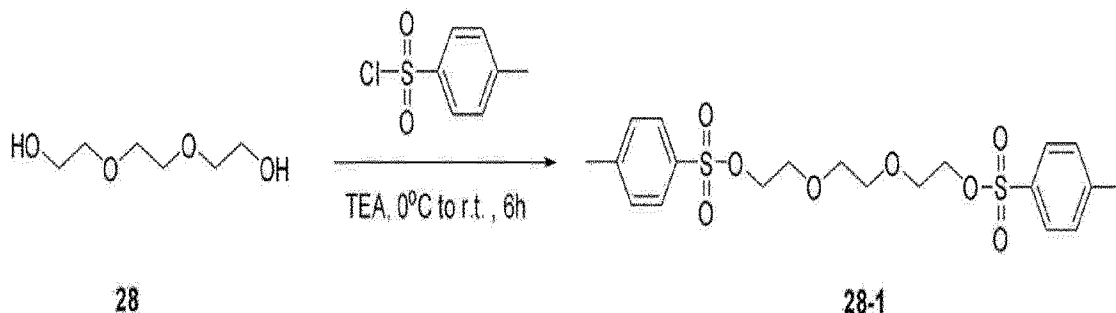
[161] [제조예 21] 화학식 3의 제1 중간체 제조

[162] 하기 반응식 20에 나타낸 바와 같이, 다이클로로메탄 (DCM) (300 mL, 10 mL/g)에 트리에틸렌글리콜(triethyleneglycol)(**28**) (30 g, 199.77 mmol)과 트리에틸아민 (TEA) (84 mL, 599.32 mol)을 용해 시킨 뒤, 0 °C 에서 Tosyl chloride (114.26 g, 599.31 mmol)을 넣어 준 뒤, 상온에서 6 시간 동안 교반하였다. 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 다이클로로메탄(DCM) = 1 : 1 (부피비) 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여, 2,2'-(에탄-1,2-디일비스(옥시))비스(에탄-2,1-디일)비스(4-메틸벤젠설포네이트)(2,2'-(ethane-1,2-diylbis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl)bis(4-methylbenzenesulfonate))인 화합물 **28-1** (54.20 g, 59% yield) 수득하였다.

[163] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 2.45 (6H, s), 3.53 (4H, s), 3.66 (4H, t, $J = 4.8$ Hz), 4.14 (4H, t, $J = 4.8$ Hz), 7.34 (4H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.79 (4H, d, $J = 8.0$ Hz).

[164] [반응식 20]

[165]

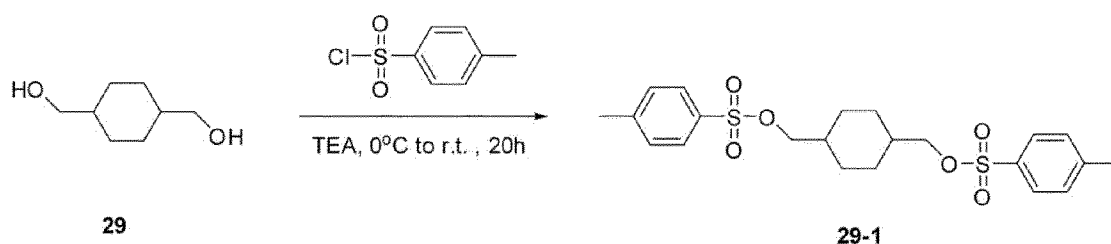
[166] [제조예 22] 화학식 3의 제1 중간체 제조

[167] 하기 반응식 21에 나타낸 바와 같이, 다이클로로메탄 (DCM) (300 mL, 10 mL/g)에 1,4-싸이클로헥산다이메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol)(**29**) (30 g, 208.03 mmol)과 트리에틸아민 (TEA) (87 mL, 624.09 mmol)을 용해 시킨 뒤, 0 °C 에서 Tosyl chloride (118.98 g, 624.09 mmol)을 넣어 준 뒤, 상온에서 6 시간 동안 교반하였다. 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 다이클로로메탄(DCM) = 1 : 1 (부피비) 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여, 시클로헥산-1,4-디일비스(메틸렌) 비스(4-메틸벤젠설포네이트) (cyclohexane-1,4-diylbis(methylene) bis(4-methylbenzenesulfonate))인 화합물 **29-1** (38.50 g, 41% yield) 수득하였다.

[168] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 0.90 (4H, t, $J = 9.2$ Hz), 1.58 (2H, m), 1.73 (4H, d, $J = 7.2$ Hz), 2.44 (6H, s), 3.80 (4H, d, $J = 6.4$ Hz), 7.34 (4H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.77 (4H, d, $J = 8.0$ Hz).

[169] [반응식 21]

[170]

[171] [제조예 23] 화학식 3의 제1 중간체 제조

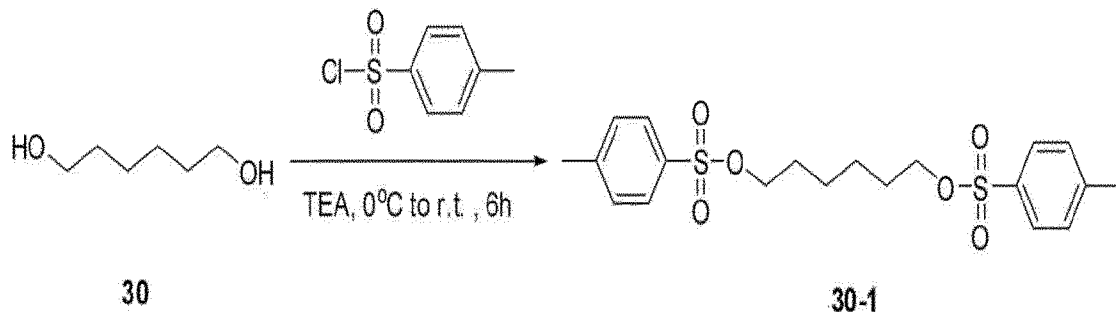
[172] 하기 반응식 22에 나타낸 바와 같이, 다이클로로메탄 (DCM) (300 mL, 10 mL/g)에 1,6-헥산다이올(1,6-hexanediol)(**30**) (30 g, 253.85 mmol)과 트리에틸아민 (TEA) (106mL, 761.55 mmol)을 용해 시킨 뒤, 0 °C 에서 Tosyl chloride (118.98 g, 624.09 mmol)을 넣어 준 뒤, 상온에서 6 시간 동안 교반하였다. 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 다이클로로메탄(DCM) = 1 : 1 (부피비) 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여, 헥산-1,6-디일 비스(4-메틸벤젠설포네이트)

(hexane-1,6-diyl bis(4-methylbenzenesulfonate))인 화합물 **30-1** (50.65g, 57% yield) 수득하였다.

[173] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 1.27 (4H, s), 1.58-1.62 (4H, m), 2.44 (6H, s), 3.98 (4H, t, $J = 7.6$ Hz), 7.35 (4H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.78 (4H, d, $J = 8.4$ Hz).

[174] [반응식 22]

[175]



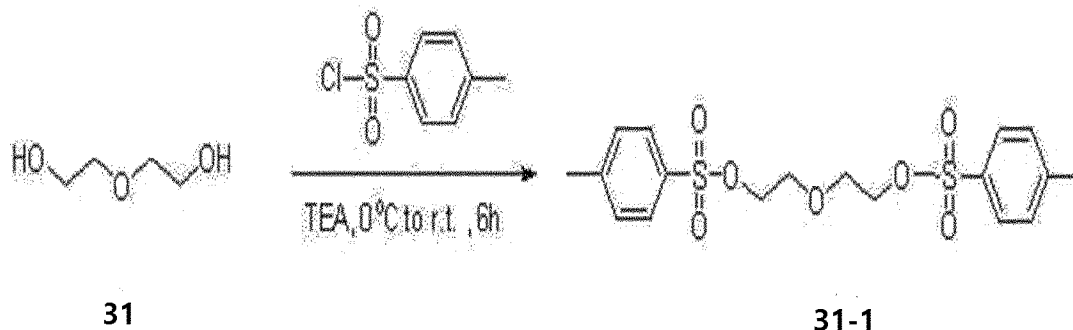
[176] [제조예 24] 화학식 3의 제1 중합체의 제조

[177] 하기 반응식 23에 나타낸 바와 같이, 다이클로로메탄 (DCM) (100 mL, 10 mL/g)에 다이에틸렌글리콜(triethyleneglycol)(**31**) (10 g, 94.23 mmol)과 트리에틸아민 (TEA) (39 mL, 282.70 mmol)을 용해 시킨 뒤, 0 °C 에서 Tosyl chloride (53.89 g, 282.70 mmol)을 넣어 준 뒤, 상온에서 6 시간 동안 교반하였다. 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 hexan : 다이클로로메탄(DCM) = 1 : 1 (부피비) 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여, 2,2'-옥시비스(에탄-2,1-디일)비스(4-메틸벤젠설포네이트) (2,2'-oxybis(ethane-2,1-diyl)bis(4-methylbenzenesulfonate))인 화합물 **31-1** (28.0 g, 72% yield) 수득하였다.

[178] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 2.34 (6H, s), 3.56 (4H, t, $J = 4.8$ Hz), 3.70 (4H, t, $J = 4.8$ Hz), 7.34 (4H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.79 (4H, d, $J = 8.0$ Hz).

[179] [반응식 23]

[180]

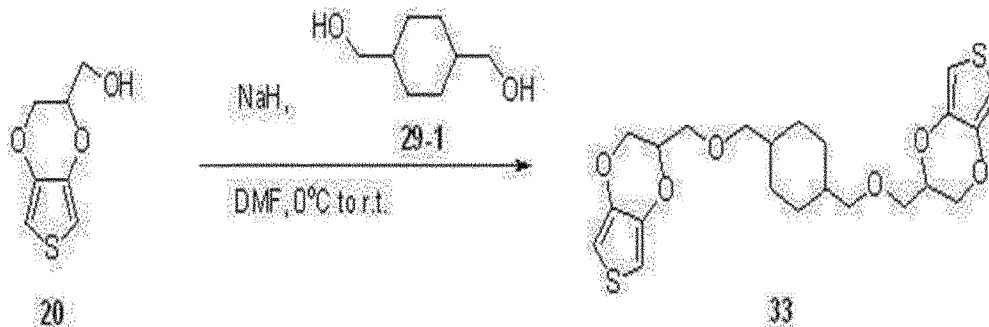


[181] [제조예 25] 화학식 1의 가교제 제조(A-1)

[182] 하기 반응식 24에 나타낸 바와 같이, 화합물 **20** (4.09 g, 23.75 mmol)을 N,N-다이메틸포름아마이드 400 mL 에 혼합하고, 0 °C로 온도를 내린 후 소듐하이드라이드(sodium hydride) (0.95 g, 23.75 mmol, 60% dispersion in mineral

[189] [반응식 25]

[190]



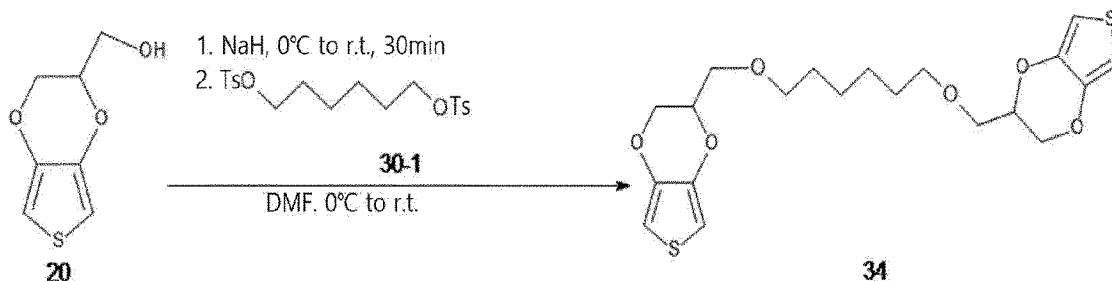
[191] [제조예 27] 화학식 1의 가교제 제조(A-3)

[192] 하기 반응식 26에 나타낸 바와 같이, 화합물 **20** (15.0 g, 87.11 mmol)을 N,N-다이메틸포름아마이드 150 mL 에 혼합하고, 0 °C로 온도를 내린 후 소듐하이드라이드(sodium hydride) (3.48 g, 87.11 mmol, 60% dispersion in mineral oil)을 첨가하여 상온으로 온도를 올리고 30분간 교반시켰다. 다시 0 °C로 온도를 내린 후 화합물 **30-1** (17.46 g, 40.94 mmol)을 첨가하여 12 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 다이클로로메탄 (DCM) 을 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 hexan : 에틸아세테이트 = 3 : 1 (부피비) 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여, 1,6-비스((2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)메톡시)헥산(1,6-bis((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methoxy)hexane)인 화합물 **34** (4.90 g, 28% yield) 수득하였다.

[193] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 1.35-1.38 (4H, m), 1.57-1.61 (4H, m), 3.48-3.52 (4H, m), 3.57-3.70 (4H, m) 4.05 (2H, dd, $J = 11.6$ Hz), 4.22-4.32 (4H, m), 6.33 (4H, s).

[194] [반응식 26]

[195]



[196] [제조예 28] 화학식 1의 가교제 제조(A-4)

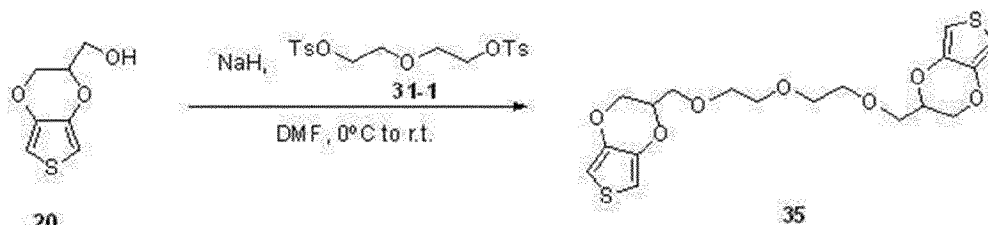
[197] 하기 반응식 27에 나타낸 바와 같이, 화합물 **20** (2.0 g, 11.62 mmol)을 N,N-다이메틸포름아마이드 20 mL 에 혼합하고, 0 °C로 온도를 내린 후 소듐하이드라이드(sodium hydride) (0.46 g, 11.62 mmol, 60% dispersion in mineral oil)을 첨가하여 상온으로 온도를 올리고 30분간 교반시켰다. 다시 0 °C로 온도를 내린 후 화합물 **31-1** (2.26 g, 5.46 mmol)을 첨가하여 12 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 다이클로로메탄 (DCM) 을 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고,

물로 추출한 다음, 유기층을 황산 나트륨(Na_2SO_4)으로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 이산화규소(SiO_2) 컬럼 크로마토그래피로 헥산 : 에틸아세테이트 = 1 : 1 (부피비) 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여, 2,2'-(2,2'-옥시비스(에탄-2,1-디일)비스(옥시))비스(메틸렌)비스(2,3-다이하이드로티에노[3,4-b][1,4]다이옥신(2,2'-(2,2'-oxybis(ethane-2,1-diyl)bis(oxy))bis(methylene)bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine))인 화합물 **35** (2.05 g, 88% yield) 수득하였다.

[198] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 3.65-3.79 (12H, m), 4.06 (2H, dd, $J = 7.2$ Hz), 4.23-4.34 (4H, m), 6.32 (4H, s).

[199] [반응식 27]

[200]



[201] [제조예 29] 화학식 2의 단량체의 제1 중간체 제조

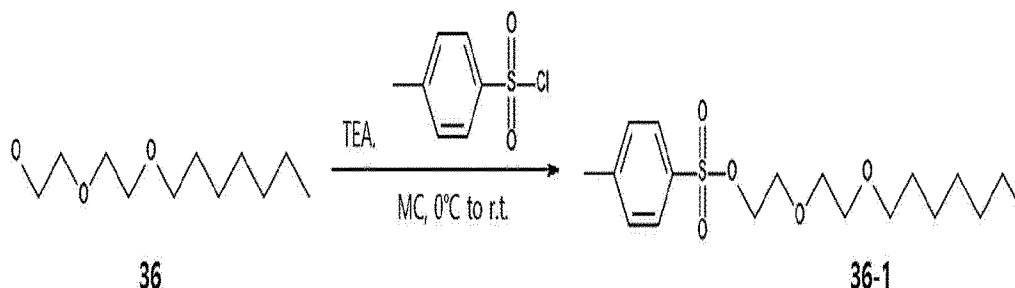
[202] 상기 제조예 11에서

2,5,8,11-테트라옥사트리데칸-13-올(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol)(**16**) 대신 2-(2-(헵티록시)에톡시)에탄올(2-(2-(heptyloxy)ethoxy)ethanol)(**36**) (20.0 g, 97.89 mmol) 을 사용한 것을 제외하고 제조예 11과 동일한 방법으로 합성하여 2-(2-(2-(헵티록시)에톡시)에틸) 4-메틸벤젠설포네이트 (2-(2-(heptyloxy)ethoxy)ethyl 4-methylbenzenesulfonate)인 액체 화합물 **36-1** (28.50 g, 81% yield) 수득 하였다.

[203] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Varian 400 MHz): δ 0.90 (3H, t, $J = 7.2$ Hz), 1.30-1.43 (8H, m), 1.51-1.59 (2H, m), 2.44 (3H, s), 3.44 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 3.54-3.61 (8H, m), 7.33 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.79 (2H, d, $J = 8.0$ Hz).

[204] [반응식 27-1]

[205]



[206] [제조예 30] 화학식 2의 단량체 제조

[207] 상기 제조예 20에서 화합물 **16-1** 대신 상기 제조예 29의 화합물 **36-1**을 사용한 것을 제외하고 제조예 20과 동일한 방법으로 합성하여 2-((2-(2-(헵티록시)에톡시)에톡시)메틸)-2,3-다이하이드로티에노[3,4-b][1,4]다이옥신

[218] [비교예 4] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly mono-(15-EDOT-5))

- [219] (2-프로필 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신) 모노머 대신
2-2,5,8,11,14-펜타옥사펜타데칸테실-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥
신 모노머를 사용한 것을 제외하면, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자 및
알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.
- [220] [비교예 5] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly mono-(5-EDOT-1))
- [221] (2-프로필 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신) 모노머 대신
2-(프로폭시메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신 모노머를 사용한
것을 제외하면, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자 및 알루미늄 권회형
전해 콘덴서를 제작하였다.
- [222] [실시예 1] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly mono-(6-EDOT-1))
- [223] (2-프로필 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신) 모노머 대신
2-(뷰톡시메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신 모노머를 사용한 것을
제외하면, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자 및 알루미늄 권회형 전해
콘덴서를 제작하였다.
- [224] [실시예 2] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly mono-(10-EDOT-3))
- [225] (2-프로필 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신) 모노머 대신
(2-((2-(2-에톡시에톡시)에톡시)메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥
신) 모노머를 사용한 것을 제외하면, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자 및
알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.
- [226] [실시예 3] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly mono-(10-EDOT-1))
- [227] (2-프로필 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신) 모노머 대신
(2-(옥틸옥시메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를
사용한 것을 제외하면, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자 및 알루미늄
권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.
- [228] [실시예 4] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly mono-(11-EDOT-2))
- [229] (2-프로필 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신) 모노머 대신
2-((2-(헥실옥시)에톡시)메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신
모노머를 사용한 것을 제외하면, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자 및
알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.
- [230] [실시예 5] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly mono-(15-EDOT-4))
- [231] (2-프로필 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신) 모노머 대신
2,2,5,8,11-테트라옥사펜타데실-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신
모노머를 사용한 것을 제외하면, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자 및
알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.
- [232] [실시예 6] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly EDOT : 10-EDOT-1)
- [233] 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하고, 중합용 화합물은 하기와
같은 방법으로 제조하였다.
- [234] 먼저, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머 및

(2-(옥틸옥시메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를 각각 몰비 50%(1:1)로 혼합(mixing)하여 준비한 후 산화제 50% p-톨루엔술폰산 제3철염/n-부탄올 용액을 중량비로 1 대 2.5로 도전성 고분자 전해질 용액을 제작하였다. 다음으로, 상기 콘덴서 소자를 이 도전성 고분자 전해질 용액에 침지하고, 취출하여 45 °C에서 2시간 동안, 105 °C에서 35분 동안, 125 °C에서 1시간 동안 가열하여, 산화 중합하여 도전성 고분자로 이루어진 전해질층을 형성하였다. 상기 도체 전해질층을 외장재로 외장하고, 양극들에 4V의 전압을 인가하는 에이징을 행하여 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[235] [실시에 7] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly EDOT : 15-EDOT-4)

[236] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[237] 다음으로, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머 및

(2-(옥틸옥시메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머 대신 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머 및

(2,2,5,8,11-테트라옥사펜타데실-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를 사용한 것을 제외하면, 실시예 6과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[238] [실시에 8] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly propyl-EDOT : 15-EDOT-4)

[239] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[240] 다음으로, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머 및

(2-(옥틸옥시메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머 대신 2-프로필-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신 모노머 및

(2,2,5,8,11-테트라옥사펜타데실-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를 사용한 것을 제외하면, 실시예 6과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[241] [실시에 9] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly EDOT : 10-EDOT-3)

[242] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[243] 다음으로, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머 및

(2-(옥틸옥시메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머 대신 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머 및

2((2-(2-에톡시에톡시)에톡시)메틸)-2,3-다이하이드로티에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를 사용한 것을 제외하면, 실시예 6과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[244] [실시에 10] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly EDOT : 11-EDOT-2)

[245] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[246] 다음으로, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머 및

(2-(옥틸옥시메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머 대신 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머 및

(2-((2-(헥실옥시)메톡시)메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를 사용한 것을 제외하면, 실시예 6과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[247] [실시예 11] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly octyl-EDOT : A-1)

[248] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[249] 다음으로, (2-옥틸 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신) 모노머를 단독으로 준비하고, 가교제인

(1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸)을 중량비 100 대 2로 혼합(mixing)하여 준비한 다음, 산화제 50% p-톨루엔술폰산 제3철염/n-부탄올 용액을 중량비로 1 대 2.5로 도전성 고분자 전해질 용액을 제작하였다.

[250] 그 다음으로, 상기 콘덴서 소자를 이 도전성 고분자 전해질 용액에 침지하고, 취출하여 45 °C에서 2시간 동안, 105 °C에서 35분 동안, 125 °C에서 1시간 동안 가열하여, 산화 중합하여 도전성 고분자로 이루어진 전해질층을 형성했다. 상기 전해질층을 외장재로 외장하고, 양극들에 4V의 전압을 인가하는 에이징을 행하여 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[251] [실시예 12] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly octyl-EDOT : A-2)

[252] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[253] 다음으로, 가교제로서,

(1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸) 대신

(1,4-비스(((2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)메톡시)메틸)싸이클로헥센)을 사용한 것을 제외하면, 실시예 11과 동일한 방법으로 산화제 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[254] [실시예 13] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly octyl-EDOT : A-3)

[255] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[256] 다음으로, 가교제로서,

(1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸) 대신

(1,6-비스((2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)메톡시)헥센)을 사용한 것을 제외하면, 실시예 11과 동일한 방법으로, 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[257] [실시예 14] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly octyl-EDOT : A-4)

[258] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[259] 다음으로, 가교제로서,

(1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸) 대신

(2,2'-(2,2'-옥시비스(에텐-2,1-다이일)비스(옥시))비스(메틸렌)비스(2,3-다이하이

드로씨에노)[3,4-b][1,4]다이옥신)을 사용한 것을 제외하면, 실시예 11과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[260] [실시예 15] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly 10-EDOT-3 : A-1)

[261] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[262] 다음으로, (2-옥틸 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신 모노머 대신 (2-((2-(2-에톡시에톡시)에톡시)메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신)모노머를 사용하고, 가교제로서, (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸) 대신 (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸)을 사용한 것을 제외하면, 실시예 11과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[263] [실시예 16] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly 10-EDOT-3 : A-4)

[264] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[265] 다음으로, (2-옥틸 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신 모노머 대신 (2-((2-(2-에톡시에톡시)에톡시)메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를 사용하고, 가교제로서, (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸) 대신 (2,2'-(2,2'-옥시비스(에텐-2,1-다이일)비스(옥시))비스(메틸렌)비스(2,3-다이하이드로씨에노)[3,4-b][1,4]다이옥신)을 사용한 것을 제외하면, 실시예 11과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[266] [실시예 17] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly 11-EDOT-2 : A-1)

[267] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[268] 다음으로, (2-옥틸 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신 모노머 대신 (2-((2-(헥실옥시)에톡시)메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를 사용하고, 가교제로서, (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸) 대신 (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸)을 사용한 것을 제외하면, 실시예 11과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[269] [실시예 18] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly 11-EDOT-2 : A-4)

[270] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[271] 다음으로, (2-옥틸 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신 모노머 대신 (2-((2-(헥실옥시)에톡시)메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를 사용하고, 가교제로서, (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥

사도데칸) 대신

(2,2'-(2,2'-옥시비스(에텐-2,1-다이일)비스(옥시))비스(메틸렌)비스(2,3-다이하이드로씨에노)[3,4-b][1,4]다이옥신)을 사용한 것을 제외하면 실시예 11과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[272] [실시예 19] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly EDOT : 10-EDOT-1 : A-1)

[273] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[274] 다음으로, (2-옥틸 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신 모노머 대신 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머 및 (2-(옥틸옥시메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를 각각 몰비 50%(1:1)로 사용하고, 가교제로서, (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸) 대신 (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸)을 사용하는 것을 제외하면, 실시예 11과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[275] [실시예 20] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly EDOT : 11-EDOT-2 : A-1)

[276] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[277] 다음으로, (2-옥틸 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신 모노머 대신 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머 및 (2-((2-(헥실옥시)에톡시)메틸)-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를 각각 몰비 20% : 80%로 사용하고, 가교제로서, (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸) 대신 (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸)을 사용한 것을 제외하면, 실시예 11과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[278] [실시예 21] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly EDOT : 15-EDOT-4 : A-1)

[279] 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자를 제조하였다.

[280] 다음으로, (2-옥틸 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신 모노머 대신 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머 및 (2,2,5,8,11-테트라옥사펜타데실-2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신) 모노머를 각각 몰비 20% : 80%로 사용하고, 가교제로서, (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸) 대신 (1,12-비스(2,3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일)-2,5,8,11-테트라옥

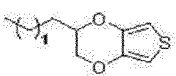
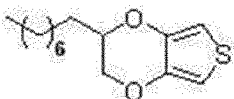
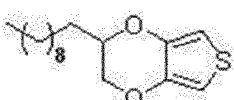
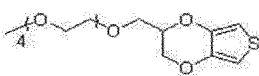
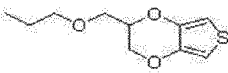
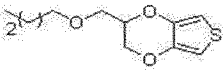
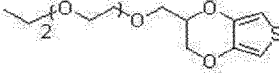
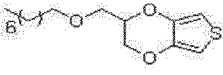
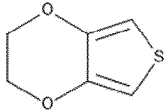
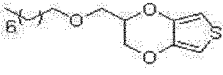
사도데칸)을 사용한 것을 제외하면, 실시예 11과 동일한 방법으로 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

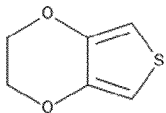
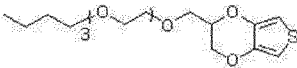
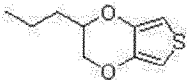
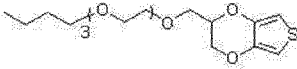
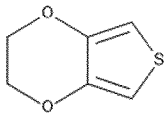
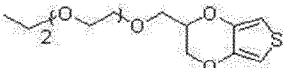
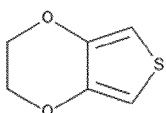
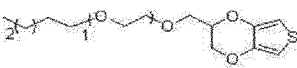
[281] [실시예 22] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 제조(poly mono-(15-EDOT-3))

[282] (2-프로필 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신) 모노머 대신 2-((2-2-(헵티록시)에톡시)에톡시)메틸)-2-3-다이하이드로씨에노[3,4-b][1,4]다이옥신 모노머를 사용한 것을 제외하면, 비교예 1과 동일한 방법으로 콘덴서 소자 및 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 제작하였다.

[283] 상기 비교예 1 내지 5 및 실시예 1 내지 22에 사용된 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체, 그 조성비 및 가교제를 정리하여, 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

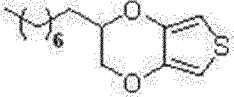
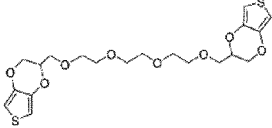
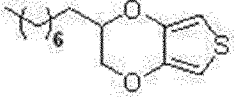
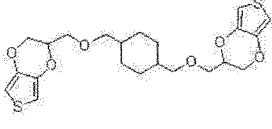
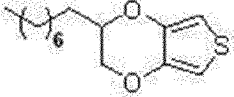
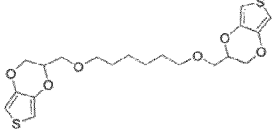
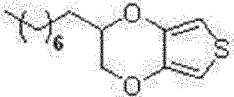
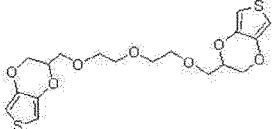
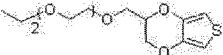
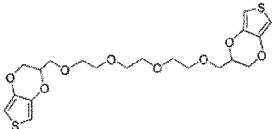
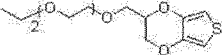
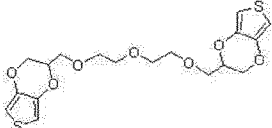
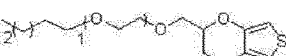
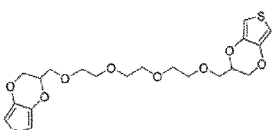
[284] [표1]

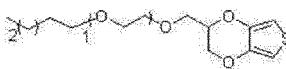
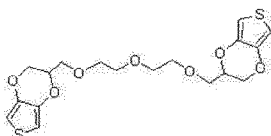
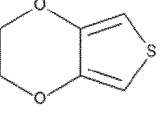
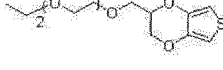
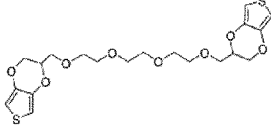
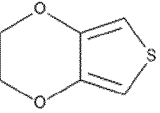
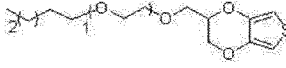
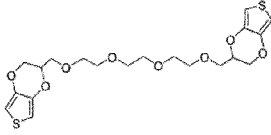
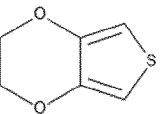
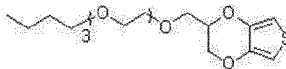
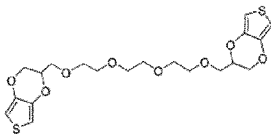
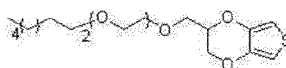
	화학식1(알킬그룹)	화학식2(알킬알콕시그룹)	화학식1:화학식 2 조성비 (mol : mol)	가교제
비교예1	 Propyl-EDOT	-	100 : 0	-
비교예2	 Octyl-EDOT	-	100 : 0	-
비교예3	 Decyl-EDOT	-	100 : 0	-
비교예4	-	 15-EDOT-5	0 : 100	-
비교예5	-	 5-EDOT-1	0 : 100	-
실시예1	-	 6-EDOT-1	0 : 100	-
실시예2	-	 10-EDOT-3	0 : 100	-
실시예3	-	 10-EDOT-1	0 : 100	-
실시예4	-	 11-EDOT-2	0 : 100	-
실시예5	-	 15-EDOT-4	0 : 100	-
실시예6	 10-EDOT-1	 10-EDOT-1	50 : 50	-

	EDOT			
실시예7	 EDOT	 15-EDOT-4	50 : 50	-
실시예8	 Propyl-EDOT	 15-EDOT-4	50 : 50	
실시예9		 10-EDOT-3	50 : 50	
실시예10		 11-EDOT-2	50 : 50	

[285]

[286] [표2]

	화학식1(알킬그룹)	화학식2(알킬알콕시그룹)	화학식1 : 화학식2 조성비 (mol : mol)	가교제
실시예 11	 Octyl-EDOT	-	100 : 0	 A-1
실시예 12	 Octyl-EDOT	-	100 : 0	 A-2
실시예 13	 Octyl-EDOT	-	100 : 0	 A-3
실시예 14	 Octyl-EDOT	-	100 : 0	 A-4
실시예 15	-	 10-EDOT-3	0 : 100	 A-1
실시예 16	-	 10-EDOT-3	0 : 100	 A-4
실시예 17	-	 11-EDOT-2	0 : 100	 A-1

실시예 18	-	 11-EDOT-2	0 : 100	 A-4
실시예 19		 10-EDOT-3	50 : 50	 A-1
실시예 20		 11-EDOT-2	50 : 50	 A-1
실시예 21		 15-EDOT-4	50 : 50	 A-1
실시예 22	-	 15-EDOT-3	0 : 100	-

[287]

[288] [실험예 1] 알루미늄 권회형 전해 콘덴서의 평가1

[289] 상기 비교예 1 내지 5 및 실시예 1 내지 22에서 제조된 알루미늄 권회형 전해 콘덴서를 HEWLETTPACKARD社의 LCR 미터(4284A)를 사용하여 25°C의 온도 조건 하에서, 100 kHz에서 등가직렬저항(ESR)을 측정하고, 120 Hz에서 정전 용량을 측정하며, 마츠사다프레시존社제의 PRk650-2.5를 사용하여 25 °C의 조건하에서 전압을 1V/분의 속도로 상승시켜 파괴 전압을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1 내지 8에 나타내었다. 하기 표 3 내지 10에서, 등가직렬저항(ESR) 및 정전 용량은 각각 10 개씩의 평균값을 구하고, 소수점 두번째 자리를 반올림하여 나타낸 것이고, 파괴 전압 값은 소수점 이하를 반올림하여 나타낸 것이다(6.3 x 6의 소자사이즈, 작동 전압: 50 V, 전기 용량: 10 μ F).

[290] [표3]

규정	체인수	정전 용량(μF)	ESR($\text{m}\Omega$)	누설전류(μA)	파괴전압(V)
비교예1	3	11.0	24	0.05	40
비교예2	8	10.4	38	0.15	50
비교예3	10	10.0	285	0.15	68

[291]

[292] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 비교예 1 내지 3은 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머에 3차 탄소 위치에 1치환되어 있는 구조로 단일의 알킬그룹이 치환된 모노머만으로 중합하여 권회형 알루미늄 전해 콘덴서를 제작하였고, 파괴전압을 살펴보면 비교예 1 내지 3은 탄소 개수가 3~10의 긴 알킬체인을 갖는 권회형 알루미늄 전해 콘덴서로 비교예 3은 비교적 높은 파괴전압을 가지며 이는 알킬체인 개수가 증가할수록 높은 파괴전압을 갖음은 알려져 있는 사실이다. 하지만 체인 개수가 10개가 넘으면 높은 파괴전압을 갖는 대신 비교예 3과 같이, ESR 이 급격하게 높아지는 것을 확인할 수 있다.

[293] 또한, 상기 표 3에서 체인수가 증가하면서 높은 파괴전압을 갖는 특성을 나타냈으나 ESR 특성 또한 증가하는 것을 알 수 있다. 이에 이러한 문제를 해결하기 위해 알킬그룹 안에 산소(O) 원자를 도입함으로 탄소(C) 체인으로만 이루어진 알킬그룹에 비해 용해도가 우수한 특성을 나타내는 알킬알콕시 그룹을 도입하였다.

[294] [표4]

규정	체인수	정전 용량(μF)	ESR($\text{m}\Omega$)	누설전류(μA)	파괴전압(V)
비교예5	5	10.9	28	0.03	40
실시예1	6	11.0	34	0.04	54
실시예2	10	10.0	60	0.03	58
실시예3	10	9.7	159	0.04	72
실시예4	11	10.5	106	0.05	72
실시예5	15	9.9	152	0.05	80

[295]

[296] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5은 3,4-에틸렌디옥시티오펜 3차 탄소 위치에 1 치환되어 있는 모노머에 알킬알콕시그룹이 치환된 모노머를 단일 모노머만으로 중합하여 권회형 알루미늄 전해 콘덴서를 제작하였다. 상기 실시예 1 내지 5에서 파괴전압을 살펴보면 상기 표 2에서와 마찬가지로

체인수가 증가함에 따라 높은 파괴전압 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 알킬그룹이 탄소(C)만으로 이루어진 비교예 3에서 보다 알킬체인에 산소(O) 그룹이 들어가 있는 알킬알콕시 그룹을 갖는 실시예 2 및 실시예 3에서 동일한 체인수를 가질 때 더 낮은 ESR 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[297] 상기 표 4에서와 같이 비교예 5를 보면 체인수가 5개일때는 파괴전압이 40V로 낮아 유효한 내전압 특성을 나타내기 어렵고 체인수가 6개 이상일 때 50V 이상으로 우수한 내전압 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 체인수가 16개 이상이 되면 높은 내전압 특성에 비해 ESR 값이 현저히 높아지기 단점을 가지고 있다.

[298] 상기 결과를 바탕으로 동일한 체인수에서 산소(O) 원자가 있을 때와 없을 때 를 비교하기 위해 표 5에서 동일한 체인수를 갖는 비교예 3과 실시예 2 및 실시예 3의 경우를 비교해 보았다.

[299] 알킬체인이 탄소(C)만으로 이루어진 비교예 3과 알킬체인이 탄소(C) 사이에 산소(O)가 3개 들어가는 실시예 2, 또 탄소(C) 사이에 산소(O)가 1개 들어가는 실시예 3을 설계하여 동일한 알킬체인 개수에서 산소(O) 원자가 있을 경우의 특성을 비교해 보았다. 그 결과, 실시예 2는 비교예 3에 비해 파괴전압이 다소 떨어지지만 ESR 값이 현저히 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 실시예 3의 경우 비교예 1에 비해 파괴전압이 오히려 더 높았으며 또한 ESR 값이 현저히 떨어지는 것을 확인하였다.

[300] [표5]

규정	체인수	산소수	정전 용량(μF)	ESR($\text{m}\Omega$)	누설전류(μA)	파괴전압(V)
비교예3	10	0	10.0	285	0.15	68
실시예2	10	3	10.0	60	0.03	58
실시예3	10	1	9.7	159	0.04	72

[301]

[302] 상기 결과를 이용하여 알킬체인에 산소(O) 원자를 도입시 내압특성은 크게 떨어지지 않으면서 ESR 특성을 현저히 개선함을 확인하였다.

[303] 하지만, 표 6을 보면 알킬그룹에 산소(O) 원자가 들어간 구조들에서 체인수가 15개를 갖는 알킬알콕시그룹을 비교하였다. 비교예 4의 경우 체인수가 15개이면서 산소(O) 원자가 5개를 갖고, 실시예 5의 경우 체인수가 15개이면서 산소(O) 원자가 4개, 실시예 22는 체인수가 15개이면서 산소(O) 원자가 3개인 구조에서 파괴전압을 살펴 보면 산소(O) 원자를 5개를 갖는 비교예 4의 경우 실시예 5와 실시예 22에 비해 낮은 파괴전압을 갖았다. ESR 특성 또한 실시예 4 및 실시예 22에 비해 현저히 높은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이러한 긴 체인 안에서 산소(O)원자 들이 5개가 넘으면 오히려 파괴전압 특성은 떨어지고 ESR

특성은 오히려 올라가는 특성을 나타내었다.

[304] [표6]

규정	체인수	산소수	정전 용량(μF)	ESR($\text{m}\Omega$)	누설전류(μA)	파괴전압(V)
비교예4	15	5	9.84	348	0.04	72
실시예5	15	4	9.9	152	0.05	80
실시예2 2	15	3	9.7	148	0.04	80

[305]

[306] 알킬알콕시 그룹을 도입하면 알킬체인이 탄소(C)만으로 이루어진 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체 보다 파괴전압 및 ESR 특성이 개선되는 것으로 나타났으나 ESR 특성을 더욱 개선하기 위해 표 6에 실시예 6 내지 10과 같이 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머에 3차 탄소 위치에 알킬알콕시 그룹이 치환된 모노머와 화학식 4로 유도된 모노머를 각각 한가지 이상 혼합 중합하여 권회형 알루미늄 전해 콘덴서를 제작하였다.

[307] [표7]

규정	정전 용량(μF)	ESR($\text{m}\Omega$)	누설전류(μA)	파괴전압(V)
실시예6	11.0	27	0.09	58
실시예7	10.7	30	0.05	54
실시예8	10.5	58	0.07	63
실시예9	10.8	34	0.05	54
실시예10	9.8	55	0.06	68

[308]

[309] 상기 표 7의 결과를 보면 실시예 6 내지 10의 경우 파괴전압이 54 내지 68V 정도로 표 4의 실시예 3 및 실시예 5에서 알킬알콕시그룹을 단일중합한 전해 콘덴서에 비해 낮은 파괴전압을 갖으나, ESR 특성이 크게 개선되는 것을 확인하였다. 하지만 ESR 특성이 크게 향상되는 대신 파괴전압 또한 어느정도 손실이 발생하였으며 이러한 손실을 최소화하기 위하여 화학식 3으로 유도된 가교제를 첨가하여 내전압 특성을 보완하기 위한 실험을 진행하였다. 하기 표 7에 실시예 11 내지 18에 걸쳐서 다양한 화학식 3으로 표시된 화합물(가교제)을 일정 중량비를 첨가하여 내전압 특성을 개선하고자 하였다.

[310] [표8]

규정	가교제	정전 용량(μF)	ESR($\text{m}\Omega$)	누설전류(μA)	파괴전압(V)
비교예2	-	10.4	38	0.15	50
실시예11	A-1	10.9	37	0.14	63
실시예12	A-2	10.8	39	0.15	58
실시예13	A-3	10.8	40	0.16	58
실시예14	A-4	10.4	38	0.16	63

[311]

[312] 상기 표 8에 나타낸 바와 같이, 실시예 11 내지 14은 모노머로 (2-옥틸 2,3-다이하이드로씨에노)다이옥신)을 사용하였으며, 각각의 가교제는 상기 제조예 25 내지 28에서 제조된 A-1, A-2, A-3 및 A-4 타입을 첨가하여, ESR 특성을 유지한 상태에서 내전압 특성을 향상시키기 위한 실험을 진행하였다. 실시예 11 내지 14의 경우 비교예 2에 비해 ESR 특성은 유지한면서 파괴전압 특성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있다.

[313] 이에 앞선 실험에서 ESR 특성 및 파괴전압 특성이 비교적 우수했던 알킬알콕시그룹을 갖은 실시예 2 및 실시예 4에 각각 A-1 및 A-4 의 가교제를 첨가하여 ESR 특성 및 파괴전압 특성을 살펴보았다.

[314] [표9]

규정	가교제	정전 용량(μF)	ESR($\text{m}\Omega$)	누설전류(μA)	파괴전압(V)
실시예2	-	10.0	60	0.03	58
실시예4	-	10.5	106	0.05	72
실시예15	A-1	10.0	58	0.06	63
실시예16	A-4	9.9	75	0.05	63
실시예17	A-1	10.4	105	0.05	80
실시예18	A-4	10.4	112	0.05	80

[315]

[316] 상기 표 9에 나타난 바와 같이, 실시예 15 내지 18의 경우, 각각 실시예 2 및 실시예 4에서 가교제의 첨가 없이 중합하였을 때보다, 다소 높은 전압에서 파괴전압을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이러한 가교제가 첨가됨으로써, 고분자와 고분자 사이 중간에 화학식 3으로 유도된 가교제가 위치되어, 가교됨으로 인해 더 견고한 결합을 할 수 있다(상기 구조체 1 참조).

[317] 상기 표 9의 결과를 바탕으로 실시예 19 내지 21의 경우, 단일 모노머가 아닌 혼합조성을 통하여 단일 중합시 파괴전압특성이 우수했던 실시예 2 내지 4의 모노머인 10-EDOT-1, 11-EDOT-2, 15-EDOT-4에 각각 다른 조성의

3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머(5:5, 8:2 및 8:2 조성)를 혼합조성하고 가교제 A-1을 첨가하여 중합하였다(표 9).

[318] [표10]

규정	가교제	정전 용량(μF)	ESR($\text{m}\Omega$)	누설전류(μA)	파괴전압(V)
실시예19	A-1	10.9	32	0.07	54
실시예20	A-1	9.1	58	0.12	72
실시예21	A-1	9.2	90	0.12	72

[319]

[320] 동일조성에서 가교제 A-1 이 첨가된 실시예 19의 경우 실시예 6에 비해 파괴전압 특성이 향상되었으며 마찬가지로 실시예 20 내지 실시예 21의 경우도 비교적 높은 파괴전압에서 비교적 낮은 ESR 값을 갖는 것을 확인하였다.

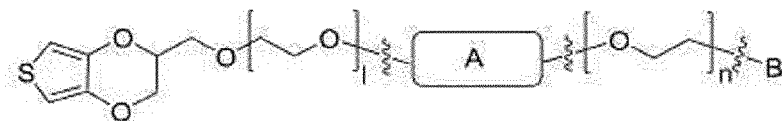
[321] 특히, 실시예 20의 경우, ESR의 값이 목표한 값($60\text{m}\Omega$) 이하인 $58\text{m}\Omega$ 으로 측정되었고, 파괴전압이 72V 로서, 높은 파괴전압을 갖음을 확인하였다.

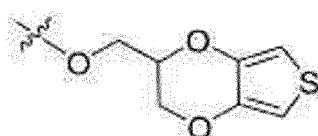
[322] 상기 표 3 내지 10에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체를 사용할 경우, 내전압 특성이 우수하고, 낮은 등가직렬저항을 가질뿐만 아니라, 전도성이 매우 우수함을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체를 포함하는 전해질.

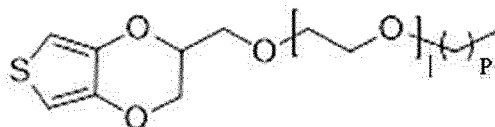
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 1 및 n은 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이고, A는 존재하지 않거나, 산소 원자(O)를 0 내지 5개 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 4 내지 15의 고리형 또는 사슬형 알킬렌기이며, B는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이거나,  이고, 단, 1+n은 3 이하의 정수이다.

[청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 것인, 전해질.

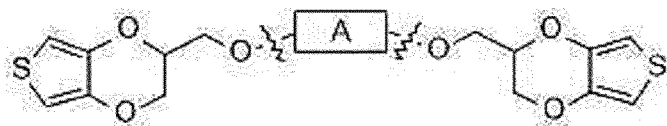
[화학식 2]



상기 화학식 2에서, 1은 0 내지 3의 정수이고, p는 1 내지 19의 정수이다.

[청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체는 하기 화학식 3으로 표시되는 것인, 전해질.

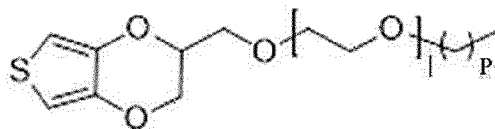
[화학식 3]



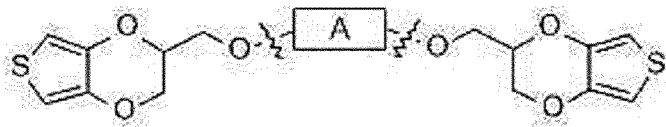
상기 화학식 3에서, A는 존재하지 않거나, 산소 원자(O)를 0 내지 5개 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 4 내지 15의 고리형 또는 사슬형 알킬렌기이다.

[청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체는 하기 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 공중합체인 것인, 전해질.

[화학식 2]



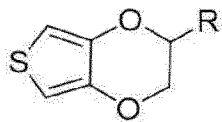
[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서, 1은 0 내지 3의 정수이고, p는 1 내지 19의 정수이며, A는 존재하지 않거나, 산소 원자(O)를 0 내지 5개 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이거나, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 4 내지 15의 고리형 또는 사슬형 알킬렌기이다.

[청구항 5] 제 1항 내지 제4항에 있어서, 하나 이상의 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 더욱 포함하는 것인, 전해질.

[화학식 4]

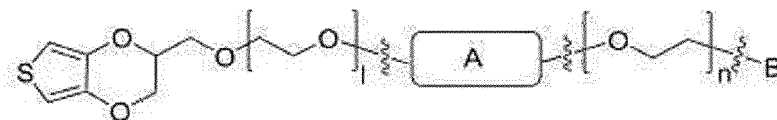


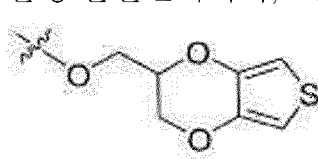
상기 화학식 4에서, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 A는 탄소수 4 내지 15의 고리형 또는 사슬형 알킬렌기이거나, 탄소수 6 내지 15의 페닐렌기, 비페닐렌기 또는 나프탈렌기인 것인, 전해질.

[청구항 7] 산화 피막을 갖는 양극 전극층;
음극 전극층; 및
상기 양극 전극층과 음극 전극층 사이에 위치하는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며,
하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체를 포함하는 것인, 전해 캐패시터.

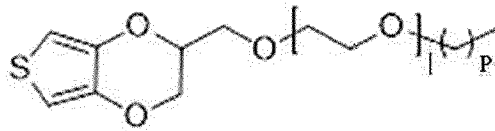
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 1 및 n은 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이고, A는 존재하지 않거나, 산소 원자(O)를 0 내지 5개 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 4 내지 15의 고리형 또는 사슬형 알킬렌기이며, B는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이거나,  이고, 단, 1+n은 3 이하의 정수이다.

[청구항 8] 제 7항에 있어서, 상기 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 것인, 전해 캐패시터.

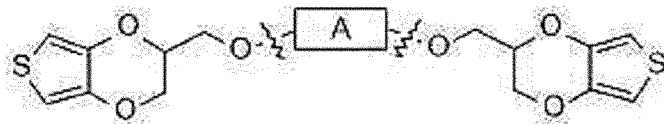
[화학식 2]



상기 화학식 2에서, 1은 0 내지 3의 정수이고, p는 1 내지 19의 정수이다.
제 7항에 있어서, 상기 3,4-에틸렌디옥시티오편 유도체는 하기 화학식 3으로 표시되는 것인, 전해 캐패시터.

[청구항 9]

[화학식 3]

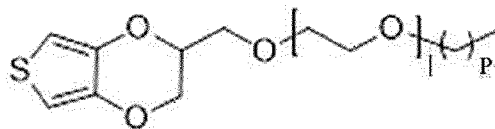


상기 화학식 3에서, A는 존재하지 않거나, 산소 원자(O)를 0 내지 5개 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 4 내지 15의 고리형 또는 사슬형 알킬렌기이다.

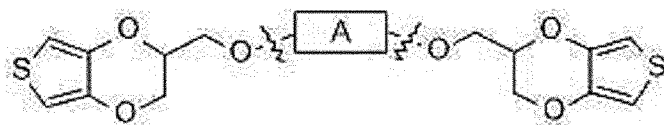
[청구항 10]

제 7항에 있어서, 상기 3,4-에틸렌디옥시티오편 유도체는 하기 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 공중합체인 것인, 전해 캐패시터.

[화학식 2]



[화학식 3]

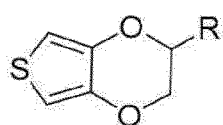


상기 화학식 2 및 3에서, 1은 0 내지 3의 정수이고, p는 1 내지 19의 정수이며, A는 존재하지 않거나, 산소 원자(O)를 0 내지 5개 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이거나, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 4 내지 15의 고리형 또는 사슬형 알킬렌기이다.

[청구항 11]

제 7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 더욱 포함하는 것인, 전해 캐패시터.

[화학식 4]

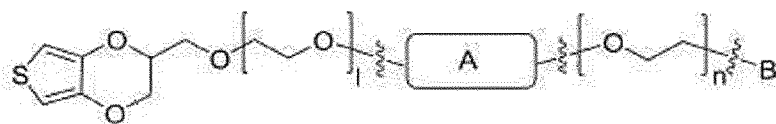


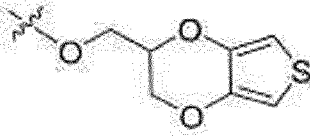
상기 화학식 4에서, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[청구항 12]

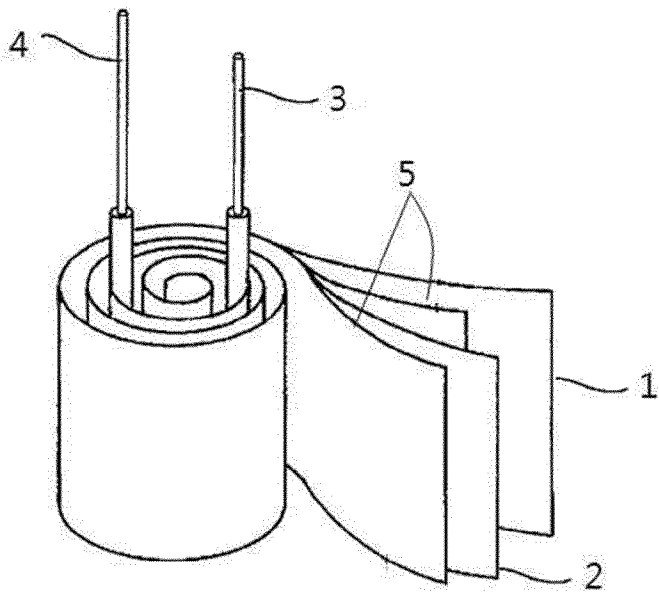
하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 3,4-에틸렌디옥시티오편 유도체를 포함하는 전자재료용 소재.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 1 및 n은 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이고, A는 존재하지 않거나, 산소 원자(O)를 0 내지 5개 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 4 내지 15의 고리형 또는 사슬형 알킬렌기이며, B는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이거나,  이고, 단, 1+n은 3 이하의 정수이다.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/014931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 9/028(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, C08K 5/46(2006.01)i, C07D 495/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G 9/028; C08L 65/00; C08G 61/12; C08F 20/58; G02F 1/153; G02F 1/155; C08K 5/46; C07D 495/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN Express (Registry, Caplus), Google & Keywords: 3,4-ethylenedioxy thiophene, electrolyte, capacitor, anode, cathode, separator

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PEREPICHKA, I. F. et al., "Hydrophilic Oligo(oxyethylene)-Derivatized Poly(3,4-ethylenedioxythiophenes): Cation-Responsive Optoelectrochemical Properties and Solid-State Chromism", Chemistry of Materials, 2002, vol. 14, no. 1, pages 449-457 See abstract; page 451, left column, chart 1.	1-6, 12
Y		7-11
X	LACHER, S. et al., "Electropolymerized Conjugated Polyelectrolytes with Tunable Work Function and Hydrophobicity as an Anode Buffer in Organic Optoelectronics", ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, vol. 4, no. 7, pages 3396-3404 See abstract; page 3397, left column, chart 1.	1-6, 12
Y	KR 10-2010-0110622 A (HEO, Mun Suk) 13 October 2010 See abstract; claims 1, 3; paragraphs [0024]-[0027]; figure 2.	7-11
A	US 2005-0009986 A1 (GROENENDAAL, B. et al.) 13 January 2005 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2014-0110839 A (HYDRO-QUEBEC et al.) 17 September 2014 See the entire document.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 APRIL 2018 (24.04.2018)

Date of mailing of the international search report

24 APRIL 2018 (24.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/014931

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0110622 A	13/10/2010	WO 2010-114330 A2	07/10/2010
		WO 2010-114330 A3	23/12/2010
US 2005-0009986 A1	13/01/2005	AU 2002-349042 A1	09/07/2003
		DE 60220095 T2	10/01/2008
		EP 1323763 A1	02/07/2003
		EP 1458785 A1	22/09/2004
		EP 1458785 B1	09/05/2007
		JP 2005-513219 A	12/05/2005
		JP 4371818 B2	25/11/2009
		TW 200409789 A	16/06/2004
		US 2003-0149171 A1	07/08/2003
		US 6995223 B2	07/02/2006
		US 7105620 B2	12/09/2006
		WO 03-054052 A1	03/07/2003
KR 10-2014-0110839 A	17/09/2014	CA 2849307 A1	28/03/2013
		CN 104081269 A	01/10/2014
		EP 2570846 A1	20/03/2013
		EP 2758832 A1	30/07/2014
		JP 2014-526717 A	06/10/2014
		JP 6256841 B2	10/01/2018
		US 2014-0226201 A1	14/08/2014
		US 9249353 B2	02/02/2016
		WO 2013-041562 A1	28/03/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01G 9/028(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, C08K 5/46(2006.01)i, C07D 495/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01G 9/028; C08L 65/00; C08G 61/12; C08F 20/58; G02F 1/153; G02F 1/155; C08K 5/46; C07D 495/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN Express(Registry, Caplus), Google & 키워드: 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 전해질, 캐패시터, 양극, 음극, 세퍼레이터

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	PEREPICHKA, I. F. 등, "Hydrophilic Oligo(oxyethylene)-Derivatized Poly(3,4-ethylenedioxythiophenes): Cation-Responsive Optoelectrochemical Properties and Solid-State Chromism", Chemistry of Materials, 2002, 제14권, 제1호, 페이지 449-457 초록; 페이지 451, 왼쪽 컬럼, 차트 1 참조.	1-6, 12
Y		7-11
X	LACHER, S. 등, "Electropolymerized Conjugated Polyelectrolytes with Tunable Work Function and Hydrophobicity as an Anode Buffer in Organic Optoelectronics", ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 제4권, 제7호, 페이지 3396-3404 초록; 페이지 3397, 왼쪽 컬럼, 차트 1 참조.	1-6, 12
Y	KR 10-2010-0110622 A (허문석) 2010.10.13 요약; 청구항 1, 3; 단락 [0024]-[0027]; 도면 2 참조.	7-11
A	US 2005-0009986 A1 (GROENENDAAL, B. 등) 2005.01.13 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2014-0110839 A (하이드로-켄백 등) 2014.09.17 전체 문헌 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 04월 24일 (24.04.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 04월 24일 (24.04.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김연정

전화번호 +82-42-481-3325



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0110622 A	2010/10/13	WO 2010-114330 A2 WO 2010-114330 A3	2010/10/07 2010/12/23
US 2005-0009986 A1	2005/01/13	AU 2002-349042 A1 DE 60220095 T2 EP 1323763 A1 EP 1458785 A1 EP 1458785 B1 JP 2005-513219 A JP 4371818 B2 TW 200409789 A US 2003-0149171 A1 US 6995223 B2 US 7105620 B2 WO 03-054052 A1	2003/07/09 2008/01/10 2003/07/02 2004/09/22 2007/05/09 2005/05/12 2009/11/25 2004/06/16 2003/08/07 2006/02/07 2006/09/12 2003/07/03
KR 10-2014-0110839 A	2014/09/17	CA 2849307 A1 CN 104081269 A EP 2570846 A1 EP 2758832 A1 JP 2014-526717 A JP 6256841 B2 US 2014-0226201 A1 US 9249353 B2 WO 2013-041562 A1	2013/03/28 2014/10/01 2013/03/20 2014/07/30 2014/10/06 2018/01/10 2014/08/14 2016/02/02 2013/03/28