(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09D 5/24

(45) 공고일자 1996년06월26일
(11) 공고번호 96-008478

(21) 출원번호	특1988-0006159	(65) 공개번호	특1988-0014024
(22) 출원일자	1988년05월26일	(43) 공개일자	1988년12월22일

(30) 우선권주장 P3717668.4 1987년05월26일 독일(DE)

(71) 출원인 훽스트 아크티엔게젤샤프트 하인리히 벡커,베른하르트 베크
독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 브뤼닝스트라세 45

(72) 발명자 귄터 캠프
독일연방공화국 데-6227 익스트리히-빈켈 레항스 투라세 3
미카엘 펠드후에즈
독일연방공화국 데-6232 바트 조덴 암 타우누스 쾨니히스 타이너 스트라세 1 아

(74) 대리인 이병호

심사관 : 장성군 (책자공보 제4525호)

(54) 전기전도성 피복 조성물, 이의 제조방법 및 용도

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

전기전도성 피복 조성물, 이의 제조방법 및 용도

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 표면에서의 정전하를 방지할 수 있는 전기전도성 피복 조성물, 이의 제조방법 및 용도에 관한 것이다.

작업시의 안전, 예를 들면, 폭발 보호를 위해 고절연성 플라스틱으로부터 제조된 패키지(package)는 대개 대전방지 가공되어야만 한다. 이 분야에 있어서, 투명한 전도성 필름이 내용물의 확인이 가능하므로 특히 바람직하다.

또한 다른 용도에 있어서, 통상적인 플라스틱의 고정전하성으로 인해 하기와 같은 난점이 생기게된다:

- 캘린더가공된 필름의 열악한 권취작용 및 견뢰도.

- 공정시 및 충전장치내에서 필름 시트(sheet)의 상호접착.

- 플라스틱 용기가 비어 있는 상태에서 폭발성 가스/공기 혼합물(예:용매) 존재하의 점화는 위험한 폭발을 야기시킬 수 있다.

- 플라스틱 부분의 인쇄적성(printability)이 파괴된다.

- 플라스틱 부분은 저장동안 먼지를 흡인하여 더러워진다.

- 감응성 전자성분을 패키징할 경우, 이들 전자성분은 팩킹시 정전하에 의해 파괴된다.

- 사진 필름 및 X-선 필름은 정전 표지(static marking)라 불리우는 것으로 인한 정전하에 의해 사용이 불가능해질 수 있다.

플라스틱 표면에서 전하를 분산시키는 몇몇 방법은 하기와 같다:

a) 플라스틱 및 카본 블랙(carbon black) 또는 금속 분말 또는 금속 섬유로부터 제조된 화합물. 이들 화합물은 전도성 입자와 접촉(여과)하게 되는 경우에만 활성화되기 때문에, 전도성 물질을 다량으로 가할 필요가 있다(통상적으로 5 내지 30%). 이에 의해 플라스틱의 전형적 특성의 양상은 상당히 개질되며, 이의 역학적 특성은 보다 저하됨이 현저하고, 투명도 및 색깔과 같은 광학적 특성이 전체적으로 변화한다.

b) 많은 플라스틱에 있어서, 표면은 정전하가 더 이상 발생되지 않을 때까지 강한 코로나(corona) 방전에 의해 개질될 수 있다. 불행히도, 이러한 작용은 단시간후에 소멸되며, 이는 상기 방법이 장기간 작용용으로는 사용할 수 없으며 종종 피복률을 향상시키기 위해서만 사용된다는 것을

의미한다.

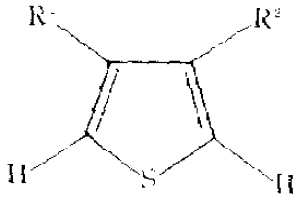
c) 전도성 표면은 대전방지제를, 예를 들면, 침액(dipping), 소킹(soaking) 또는 분무에 의해 플라스틱 표면에 가함으로서 생성된다. 그러나, 이들 대전방지제는 또한 플라스틱 매스(mass)에 혼입시킬 수 있으며 장기간 작용성을 수득할 수 있다. 두 경우에 있어서, 상기 방법으로 처리된 플라스틱의 표면 저항은 대기 습도에 따라 상당히 좌우되며 특히 이들 물질이 매우 낮은 습도에 노출되는 경우 이들의 효과가 급속하게 감소되는 큰 단점을 갖는다.

d) 플라스틱은 진공하에서 도는 스퍼터링(sputtering)에 의해 증기함유 금속 또는 무기 반도체로 피복시킬 수 있다. 이들 금속 피복물은 적절한 투명도를 필요로 하는 경우에 매우 얇게 적용시켜야만 한다. 결과적으로, 이들 피복물은 매우 민감하며, 추가의 피복물을 사용하여 역학적 및 화학적 손상에 대해 보호해야 한다. 상기의 방법은 복잡하며, 비용이 많이 든다. 또한 사용가능한 물질의 선택은 부식에 대한 감수성에 의해 제한된다. 또한, 플라스틱 필름 위의 증기함유 금속 피복물은 종종 낮은 피복접착률을 나타내며, 예를 들면, 위에서 언급한 코로나 처리 등과 같은 추가의 공정단계에 의해 이를 개선시킬 필요가 있다. 이들 다층 필름 시스템에 있어서, 금속 피복물은 또한 절연 피복물에 의해 외부의 역학적 손상에 대해 보호될 수 있으며 목적하는 표면 저항을 수득하기 위해서는 이러한 절연 피복물의 두께를 매우 정확히 측정해야 한다. 필름 내부에 통상적인 대전방지 피복과 함께 전기 전하의 저장 효과가 발생할 수 있으며, 이로 인해 정전하의 방지가 만족스럽지는 않게 성취된다. 따라서, 이러한 생성물은 외부용 분야[패러데이 케이지(Faraday cage)]에 대한 스크리닝(screening)용으로만 적절하다.

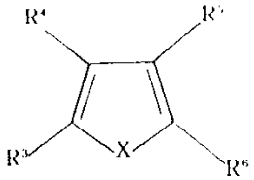
따라서, 본 발명의 목적은 위에서 언급한 단점을 지니지 않으며, 또한, 목적하는 표면에 적용시킬 수 있는 전기전도성 피복물을 제조하는 것이다.

치환된 티오펜의 가용성 올리고머와 가용성 중합체를 포함하는 피복 조성물은 다양한 기재에 우수하게 접착되는 전도성 피복물을 생성시킬 수 있음이 밝혀졌다.

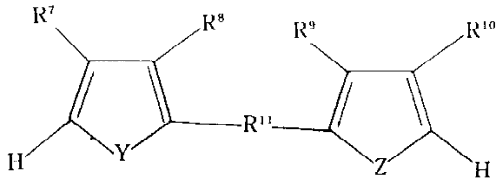
따라서 본 발명은 2-위치 및/또는 5-위치에서의 결합에 의해 서로 결합된 3 내지 10개의 구조단위를 가지며, 통계학적 평균으로 하나 이상의 하기 일반식(Ⅰ)의 단량체로부터 유도된 구조단위 60 내지 100중량%, 하나 이상의 하기 일반식(Ⅱ)의 단량체로부터 유도된 구조단위 0 내지 40중량%, 하나 이상의 하기 일반식(Ⅲ)의 단량체로부터 유도된 구조단위 0 내지 40중량% 및 하나 이상의 하기 일반식(Ⅳ)의 단량체로부터 유도된 구조단위 0 내지 40중량%를 포함하는 올리고머 10 내지 100중량%(여기서, 올리고머는 산화된 형태로 25℃에서 쌍극성의 비양성자성 용매에 완전히 용해되며, 용매 100ml에 올리고머를 0.5g 이상의 양으로 함유하는 용액이 25℃에서 수득된다)와 δ_P 값이 3.5(cal/ccm)$^{1/2}$ 이상이고 δ_H 값이 6.5(cal/ccm)$^{1/2}$ 미만인 용매 또는 용매 혼합물에 용해되거나 팽윤되는 중합체 0 내지 90중량%를 포함하는 전기전도성 피복조성물에 관한 것이다.



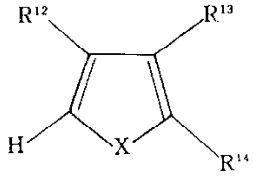
.



(II)



(III)



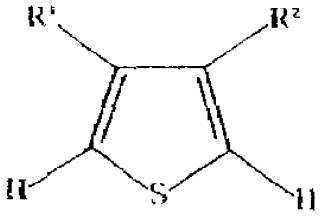
(IV)

상기식에서, R^1은 C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹 또는 $-O(CH_2CH_2O)nCH_3$(이때, n은 1 내지 4이다)를 나타내고; R^2는 수소원자, C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹 또는 $-O(CH_2CH_2O)nCH_3$ (이때, n은 1 내지 4이다)를 나타내거나, R^1 은 R^2와 함께 $-O(CH_2)m-CH_2-$ 또는 $-O(CH_2)m-O-$(이때, m은 1 내지 12이다)를 나타내며, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹 또는 아릴을 나타내거나, 이들이 결합된 탄소원자와 함께 방향족 환을 형성하고; R^3 및 R^6은 각각 독립적으로 수소원자를 나타내거나, R^3은 R^4 및 이들이 결합된 탄소원자와 함께 방향족 환을 형성하거나, R^5는 R^6 및 이들이 결합된 탄소원자와 함께 방향족 환을 형성하며; X는 산소원자, 황원자, =NH 그룹, =N-알킬 그룹 또는 =N-아릴 그룹을 나타내고; R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은 각각 독립적으로 수소원자, C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹 또는 아릴 그룹을 나타내며; Y 및 Z는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, =NH 그룹, =N-알킬 그룹 또는 =N-아릴 그룹을 나타내고;R^{11}은 아릴렌 그룹, 헤테로아릴렌 그룹 또는 일반식 -(-CH=CH)-o(이때, o는 0,1,2 또는 3이다)의 공액계를 나타내며, R^{12} 및 R^{13}은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹, C_1 내지 C_4 알킬아미노 그룹 또는 C_1 내지 C_4 아실아미노 그룹을 나타내고; R^{14}는 할로겐 원자, C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹, C_1 내지 C_4 알킬아미노 그룹 또는 C_1 내지 C_4 아실아미노 그룹을 나타낸다. 또한, 본 발명은 올리고머 및, 경우에 따라서는, 중합체를 δ_P 값이 $3.5(cal/ccm)^{1/2}$ 이상이고 δ_H 값이 $6.5\ (cal/ccm)^{1/2}$ 미만인 용매 또는 용매 혼합물에 함께 용해시키거나 팽윤시키고, 혼합물을 용매로부터 회수하여 피복조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

최종적으로, 본 발명은 비전도성 물질 또는 반도체 물질 위에 전기전도성 피복물을 생성시키기 위한 피복 조성물의 용도에 관한 것이다.

본 발명에 따른 피복 조성물은 올리고머 및, 경우에 따라서는, 중합체를 포함한다.

올리고머는 2-위치 및/또는 5-위치에서의 결합에 의한, 하나 이상의 하기 일반식(Ⅰ)의 단량체로부터 유도된 구조단위들을 함유한다.

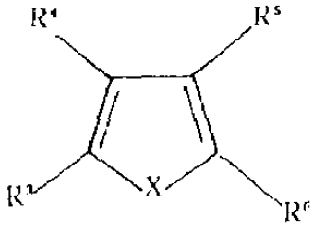


(Ⅰ)

상기식에서, R^1은 C_1 내지 C_{12}, 바람직하게는 C_1 내지 C_4, 특히 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹 또는 $-O(CH_2CH_2O)nCH_3$ (이때, n은 1내지 4이며, 바람직하게는 1 또는 2이다)이고, R^2는 수소원자, C_1 내지 C_{12}, 바람직하게는, C_1 내지 C_4 알콕시 그룹, 특히 C_1 내지 C_2 알콕시 그룹, C_1 내지 C_{12}, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬 그룹이거나, $-O(CH_2CH_2O)nCH_3$ (이때, n은 1 내지 4, 바람직하게는 1 또는 2이다)이거나, R^2와 함께 R^1은 $-O(CH_2)m-CH_2-$ 또는 $-O(CH_2)m-O-$(이때, m은 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 4이다)이다.

일반식(Ⅰ)의 대표적인 예로는 3-메톡시티오펜, 3-에톡시티오편, 3-프로폭시티오펜, 3-메톡시-4-메틸티오펜, 3-에톡시-4-메틸티오펜, 3-에톡시-4-에틸티오펜, 3,4-디메톡시티오펜, 3-에톡시-4-메톡시티오펜, 3-부톡시-4-메톡시티오펜, 3-(메톡시에톡시)티오펜, 3-(메톡시에톡시에톡시)티오펜, 3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜 및 3,4-(프로프-3-일렌-1-옥시)티오펜이 있다. 또한 단량체(Ⅰ)의 혼합물을 사용할 수 있다.

단량체(Ⅰ)에 대한 적합한 공단량체는 모두 전기전도성 중합체를 형성할 수 있고, 단량체(Ⅰ)과 공중합할 수 있는 방향족 및 헤테로방향족 화합물이다. 본원에서 언급할 수 있는 예는 하기 일반식(Ⅱ)의 화합물이다.



(Ⅱ)

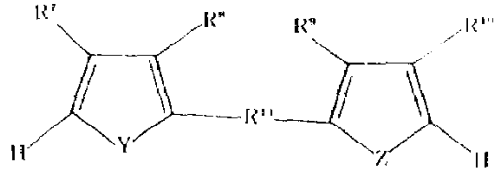
상기식에서, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자 C_1 내지 C_{12}, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬 그룹 또는 아릴 그룹, 바람직하게는 페닐 또는 티에닐이거나, 이들이 결합된 탄소원자와 함께 방향족 환, 바람직하게는 벤젠, 티오펜 또는 피롤 환을 형성한다.

R^3 및 R^6은 각각 독립적으로 수소원자이거나 R^4 또는 R^5 및 이들이 결합된 탄소원자와 함께 방향족 환, 바람직하게는 벤젠, 티오펜 또는 피롤 환을 형성한다.

X는 산소원자, 황원자, =NH 그룹, =N-알킬 그룹, 바람직하게는 $=N-C_1$ 내지 C_4 알킬, 또는 N-아릴, 바람직하게는 N-페닐을 나타낸다.

피롤, 3-클로로피롤, 3-메틸피롤, 3,4-디메틸피롤, N-메틸피롤, 티에노[3,2-b]피롤, 카바졸, 티오펜, 3-메틸티오펜, 3-옥틸티오펜, 3,4-디메틸티오펜, 3,4-디에틸티오펜, 이소티아나프텐 및 티에노[2,3-b]티오펜, 디에티에노[3,2-b; 2′,3′,-d]티오펜 및 디벤조티오펜, 바람직하게는 피롤 및 3-메틸티오펜이 적합하다.

또한 단량체(Ⅰ)에 대한 적합한 공단량체는 일반식(Ⅲ)의 화합물이다.



(Ⅲ)

상기식에서, R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은 각각 독립적으로 수소원자, C_1 내지 C_{12}, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알콕시 또는 아릴 그룹, 바람직하게는 페닐 또는 티에닐이며; Y 및 Z는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, =NH 그룹, =N-알킬 그룹, 바람직하게는 $=N-C_1$ 내지 C_4 알킬, 또는 =N-아릴 그룹, 바람직하게는 =N-페닐이고, R^{11}은 아릴렌, 바람직하게는 페닐렌, 헤테로아릴렌, 바람직하게는 티에닐렌, 푸라닐렌, 푸라닐렌, 피롤리렌 또는 일반식 $-(-CH=CH)-o$(이때, o는 0,1,2 또는 3이다)의 공액계를 나타낸다. 특히, 1,2-디(2-티에닐)에텐, 1,2-디(3-메틸티엔-2-일)에텐, 1,2-디(2-푸라닐)에텐, 1-(2-푸라닐)-2-(2-티에닐)에텐, 1-(2-피롤릴)-2-(2-티에닐)에텐, 1,4-디(2-티에닐)부타-1,3-디엔, 1,4-디(2-푸라닐)부타-1,3-디엔,

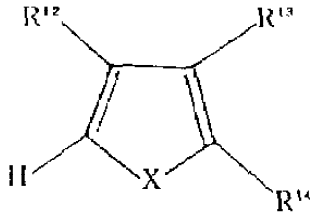
1,4-디(2-티에닐)벤젠, 테르티에닐(2,5-디(2-티에닐)티오펜), 2,5-디(2-티에닐)피롤, 2,2′-비티오펜, 3,3′-디메틸-2,2′-비티오펜, 3,3′-디메톡시-2,2′-비티오펜, 3,4′-디메톡시-2,2′-비티오펜 및 4,4′-디메톡시-2,2′-비티오펜이 적합하다.

상기의 공단량체 (II) 및 (III)은 또한 상호간에 혼합시켜 사용할 수 있다. 화합물(II) 및 (III)의 제조방법은 선행기술분야에 공지되어 있다.

올리고머는 3 내지 10개의 구조단위, 바람직하게는 4 내지 9개의 구조단위, 특히 5 또는 6개의 구조단위를 함유한다. 하나 이상의 일반식(I)의 단량체로부터 유도된 이들 구조단위의 양은 통계학적 평균으로 도우프 처리되지 않은(undoped) 올리고머에 존재하는 구조단위에 대해 60 내지 100중량%, 바람직하게는 90 내지 100중량%, 특히 95 내지 100중량%이다.

일반식(II)의 단량체로부터 유도된 구조단위의 양은 통계학적 평균으로 0 내지 40중량%, 바람직하게는 0 내지 10중량%, 일반식(III)의 단량체로부터 유도된 구조단위는 통계학적 평균으로 0 내지 40중량%, 바람직하게는 0 내지 10중량%의 양으로 존재한다.

또한, 올리고머의 말단 그룹은 단량체(IV)의 구조단위로부터 형성될 수 있으며, 이는 중합도 및 물리적 특성을 개질시키기 위해 일반식(I)의 단량체에 가할 수 있다..



(IV)

상기식에서, R^{12} 및 R^{13}은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 바람직하게는 염소 또는 브롬, C_1 내지 C_{12}, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12}, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹, C_1 내지 C_4 알킬아미노 그룹 또는 C_1 내지 C_4 아실아미노 그룹, 바람직하게는 아세틸아미노이고, R^{14}는 할로겐 원자, C_1 내지 C_{12}, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12}, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알콕시 그룹, C_1 내지 C_4 알킬아미노 그룹 또는 C_1 내지 C_4 아실아미노 그룹, 바람직하게는 아세틸아미노이며, X는 위에서 정의한 바와 같다.

일반식(IV)의 화합물의 예로는 2-메톡시티오펜, 2-메틸티오펜, 2-브로모티오펜, 2-클로로티오펜, 2-아세틸아미노티오펜, 2-브로모-3-메톡시티오펜, 2-브로모-4-메톡시티오펜, 2-클로로-3-메틸티오펜, 2,3-디메톡시티오펜, 2,4-디메톡시티오펜, 2,3-디메틸티오펜, 3-메톡시-2-메틸티오펜, 2-메톡시-3-메틸티오펜 및 4-메톡시-2-메틸티오펜, 2-클로로-4-메톡시티오펜,
2-아세틸아미노-3-메톡시티오펜, 2-메틸피롤, 2-브로모피롤, 2-클로로피롤, 2-메틸푸란 및 2-메톡시푸란이 있다. 2-위치에서의 치환의 결과로서, 이들 화합물은 쇄 중단작용을 갖는다. 화합물(IV)의 양은 일반적으로 단량체 총량에 대해, 0 내지 40중량%, 바람직하게는 10중량% 미만이고, 특히 5중량% 미만이다.

산화형태의 가용성 전기전도성 올리고머는 적절한 수의 음이온을 함유함으로써 양전하에 대해 상쇄작용을 한다. 이들은 바람직하게는 제조공정에 사용된 전도성 염의 음이온이다. 본 명세서에 언급될 수 있는 적합한 음이온의 예로는: BF_4, PF_6, SbF_6, $SbCl_6$, $FeCl_4$, $Fe[(CN)_6]^{3-}$, F^-, Cl^-, Br^-, SCN^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, PO_4^{3-}, 알킬-SO_3^-, 퍼플루오로알킬-SO_3, 아릴-SO_3, 알킬-CO_2, 퍼플루오르알킬-CO_2, 아릴-CO_2, 및 페놀레이트가 있다. 열안정도의 손실로, ClO_4 및 NO_3가 또한 적합하다. BF_4, PF_6 및 CF_3SO_3가 바람직하다. 또한, 위에서 언급한 음이온의 혼합물을 사용하게 될 올리고머에 혼입시킬 수 있다. 이들 음이온의 수는 단량체 단위의 수에 대해 대개 10 내지 30%, 바람직하게는 15 내지 20%이다.

올리고머 및 이의 제조방법은 독일연방공화국 특허원 제P3,717,669.2호의 요지이다.

이와 유사하게, 경우에 따라서, 본 발명에 따른 피복 조성물에 존재하는 중합체는 δ_P 값이 $3.5(cal/ccm)^{1/2}$ 이상, 바람직하게는 $5.5(cal/ccm)^{1/2}$ 이상이고, δ_H 값은 $6.5(cal/ccm)^{1/2}$ 미만, 바람직하게는 $5.0(cal/ccm)^{1/2}$ 미만인 용매 또는 용매 혼합물에 용해되거나, 팽윤되어야만 한다.

적합한 중합체로는 폴리(비닐 아세탈), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(말레산 무수물), 폴리-N-(비닐피롤리돈), 폴리(4-비닐피리딘), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸 메타크릴레이트), 폴리아크롤레인, 폴리포름알데히드, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 셀룰로오즈 아세테이트, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메타크릴로니트릴, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리-N-비닐카바졸, 폴리-N-비닐 아세트아미드, 폴리(아크릴산 무수물), 폴리(에틸렌 카보네이트), 폴리-E-카프로락탐 및 다른 중합체 또는 공중합체가 있다.

폴리(메틸 메타크릴레이트), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 폴리(비닐 아세탈)이 바람직하다.

올리고머 및 경우에 따라서는, 중합체 이외에, 본 발명에 따른 피복 조성물은, 예를 들면, 안정화제, 가소제, 안료, 무광택제(dulling agent), 활탁제 및 기타의 첨가제와 같은 추가의 첨가제를 함유할 수 있다.

피복 조성물은 올리고머 총량에 대해서는 10 내지 100중량%, 바람직하게는 30 내지 90중량%의 양으로, 중합체의 총량에 대해서는 0 내지 90중량%, 바람직하게는 10 내지 70중량%의 양으로 함유된다. 또한, 필요에 따라서, 추가의 첨가제를 가한다.

올리고머 및 중합체에 사용되는 용매 또는 팽윤제는 δ_P 값이 3.5(cal/ccm)$^{1/2}$ 이상, 바람직하게는 5.5(cal/ccm)$^{1/2}$ 이상이며, δ_H 값은 6.5(cal/ccm)$^{1/2}$ 미만, 바람직하게는 5.0(cal/ccm)$^{1/2}$ 미만인 쌍극성의 비양성자성 용매이다. δ값은 문헌[참조: A.F.Barton, Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters, CRC Press 1983, pages 153-161]에 제시되어 있다.

예를 들면, 아세톤, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 니트로메탄, 벤즈알데히드, 벤조니트릴, γ-부티로락톤, E-카프로락톤, 디에틸설페이트, 크로톤알데히드, 메틸 시아노 아세티에트, 푸르푸랄, 트리에틸 포스페이트, N,N-디메틸포름 아미드, 디메틸 설폭사이드, 3-메톡시프로피오니트릴, N-메틸피롤리돈, 니트로벤젠, 니트로메탄, 니트로에탄, 프로필렌 카보네이트, 이산화황(-10℃)및 설포란이 적합하다.

아세토니트릴, 아크릴로니트릴, 벤조니트릴, γ-부티로락톤, 디에틸 설페이트, 푸르푸랄, N-메틸피롤리돈, 니트로프로판, 프로피오니트릴, 프로필렌 카보네이트 및 트리에틸 포스페이트를 사용하는 것이 바람직하다. 몇몇 바람직한 용매의 δ값이 하기에 제시되어 있다:

	δ_P	δ_H
푸르푸랄	7.45	2.55
프로필렌 카보네이트	9.0	2.05
β-부티로락톤	8.3	3.7
디에틸설페이트	7.35	3.6
트리에틸 포스페이트	5.75	4.6
아세토니트릴	9.0	3.05
아크릴로니트릴	8.7	3.4
프로피오니트릴	7.15	2.75
니트로메탄	9.4	2.55
니트로프로판	6.05	2.05
N-메틸피롤리돈	6.15	3.6

본 발명에 따른 피복 조성물을 생성하기 위해, 올리고머 및, 경우에 따라서는, 중합체를 용매에 함께 용해시키거나 팽윤시킨다. 이는 사용된 용매 또는 용매 혼합물의 융점 내지 비점에서, 바람직하게는 0 내지 80℃에서, 특히 20 내지 60℃의 온도에서, 경우에 따라서는, 교반 또는 기타의 혼합 기술을 사용하여 수행한다. 용매중의 두 물질의 총 농도는 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10중량%이다. 필요한 경우, 기타의 첨가제를 가한다.

피막의 표면 저항, 비저항 및 필름형성과 같은 피복 조성물의 특성 및 투명도, 내마모성 및 유기 및 무기 액체에 대한 내성과 같은 역학적 특성이 필요조건에 부합되도록 중합체에 대한 올리고머의 혼합비를 변화시킬 수 있다.

피복 조성물은 공지된 방법에 의해 용액 또는 현탁제로부터 회수할 수 있지만, 바람직하게는 용액 또는 현탁제를 직접 사용한다.

용액은 목적하는 기재(예: 유리, 금속, 반도체 및 플라스틱) 위에, 중합체 용액 피복시 사용되는 통상적인 방법, 방사-피복, 평면 필름 다이(die)로부터의 피복, 나이프(Knife)피복, 침액피복, 분무피복, 정전기적 분무피복, 로울(roll)피복, 인쇄 및 유사 공정으로 처리할 수 있다. 피복물의 피막 두께는 적용방법, 건조 조간 및 용액의 점도에 의해 결정되며, 대개는 20 내지 1000nm이다.

더우기 전도성 피복물의 피막 두께는 대체로 목적하는 전도도 및 투명도에 따라 좌우된다. 피막 두께가 증가함에 따라, 표면 저항은 점점 감소되고 투명도도 저하된다. 사용된 전도성 올리고머는 비저항이 10^{-3} 내지 10s/cm이므로, 피막 두께가 100nm인 경우, 1×10^{8} 내지 1×10^{4} ohm의 표면저항을 제공한다. 100nm의 피막 두께에서의 흡광률은 0.1 내지 2.0의 광학밀도에서 550 내지 1000nm, 바람직하게는 600 내지 900nm의 가시영역에서 최대치를 가지며, 피복물은 대개 전도시 청색으로 나타난다. 이는 본 발명에 따른 피복물이 가시영역에서 우수한 투명도를 가지며, 동시에 정전하를 분산시키는 작용을 매우 성공적으로 수행한다는 것을 의미한다. 또한 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리아크릴로니트릴 등과 같은 플라스틱의 전기 전도성 올리고머의 상기 형태의 적용된 피복물은 가시 스펙트럼 영역에서 투명한 경우에 특히 적합함을 의미한다.

필름 시트에 간단한 방법으로, 예를 들면, 오프셋(offset) 인쇄판용 사진필름, 시트 또는 알루미늄 기재를 피복시키는데 사용된 방법 및 기계를 사용하여 전도성 피복물을 제공할 수 있다.
일반적으로, 전도성 피복물은 기재가 지나치게 두껍지 않은 한, 필름의 한 면에만 사용할 수 있다. 필요한 경우에, 또한 필름의 다른 면에 전도성 피복물을 제공할 수 있다. 이는 앞면의 전도성 피복물과 반드시 동일해야 하는 것은 아니다.

또한, 직물, 직물 웹, 섬유, 스폰지, 발포 플라스틱 등과 같이 내부 표면적이 큰 물질을 침액피복시

킬 수 있다.

피막 두께가 11㎛미만인 본 발명에 따른 피복 조성물의 얇은 피막을 적용시킴으로써, 촉매, 전기 전도성 전선, 센서, 반도체 성분, 태양전지, 태양전지용 보호 피복물, 스크리닝 물질, 적외선 및 아미크로피 지역에서의 카무플라즈 페인트(camouflage paint), 패널(panel) 가열용 가열 전도체, 특수 목적용 전극, 전기전도성 필름 및 섬유, 대전방지 가공처리한 필름 및 섬유, 대전방지 가공 처리한 발포제, 오디오 레코드 슬리브(sleeve)용 필름, 필름물질, 특히 사진필름 및 X-선 필름용 전도성 백킹(backing) 필름, 측정장치용 스케일(scale) 커버, 스크린의 앞면을 직접 피복시키거나, 스크린 앞에 피복 유리 또는 플라스틱 판을 접착시키거나, 또는 피복필름을 적용시켜 정전하를 방지시킨 TV 스크린용 콘트라스트 증가 및 디스플레이 스크린용 접촉 패널 배열을 단순한 방법으로 수득하거나 성취할 수 있다.

가용성의 전기전도성 올리고머와 비전도성 중합체와의 특정 특성을 배합시키는 경우, 통상적인 전도성 중합체가 도우프처리된 상태에서는 용해되지 않기 때문에 현재까지는 사용할 수 없었던 용도에 이를 사용할 수 있게 해준다. 따라서, 마이크로전자성분 제조시 사용되는 공정이 유사한 방법, 즉 박막-필름 기술의 공지된 공정, 예를 들면, 감광성 피복물 또는 내식막을 사용하여 방사-피복 및 구조화(structuring)시키는 방법에 사용될 수 있다.

하기의 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 것이다. 명시된 양은 중량에 의한 것이다.

실시예 1

테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트 6.59부, 3-메톡시티오펜 4.56부 및 아세토니트릴 300부를 냉각 쟈켓(jacket)이 장착된 비분리 전기분해 전지 안에 도입시킨다. 음극은 길이 80mm, 넓이 55mm의 V2A강철판으로 되어 있다. 사용된 양극은 길이 80mm, 넓이 55mm, 두께 3mm(양면의 기하표면적은 약 90cm^2)의 탄소 펠트(felt)(단위면적당 중량; 약 0.3kg/m^2, BET 비표면적; 약 1.5m^2/g)이다. 양극은 2cm 떨어져서 폴리프로필렌 네트 스페이서(net spacer)에 의해 분리된 음극에 평행하게 죄어져 있다. 더욱이 Ag/Agcl 기준 전극(Ag/Agcl에 대한 양극 전위; 1.48V)이 사용된다. 전기분해 온도 20℃, 양극 전류 400mA에서 전지의 전압은 5 내지 11V가 된다. 이론적으로 요구되는 전류량의 반으로 된 후, 올리고머로 하전된 양극은 새로운 것으로 대치시키고, 전기분해는 이론적 전류량이 소모된 후에 종결된다. 조생성물로 하전된 각각의 양극은 대치시킨후 즉시 건조시키며, 메틸렌 클로라이드를 함유하는 욕(bath)에 옮겨, 욕내에서 비교적 장시간동안 반복해서 침지시킨다. 재건조후에, 올리고머로 하전된 탄소 펠트는 올리고머가 실제로 완전히 용해될 때까지, 아세토니트릴을 함유하는 욕에 침지시킨다. 진한 암청색 용액을 회전식 증발기에서 증발건조시킨다. 조생성물을 기계적으로 분쇄시켜, 물로 세척하고, 건조시켜, 메틸렌 클로라이드를 사용하여 12시간 동안 침지시키고, 이어서 여과 및 건조시킨다. 순도를 높이기 위해 수득된 물질을 아세토니트릴에 재용해시키고, 10,000rpm으로 0.5시간 동안 원심분리시킨 다음, 원심분리된 것을 회전식 증발기에서 증발 건조시킨다. 청동색의 금속성 광택을 갖는 고체 2.2부가 수득된다. 원소분석하여 다음과 같은 값을 얻는다: C 45.1%, H 3.2%, S 23.1%, F 9.6%. 분쇄된 생성물의 압축 분말 디스크(disk)는 비전도율이 7.1×10^{-3} s/cm이다. DIG에서는 중량손실이 260℃ 이하에서 10% 미만인 것으로 관찰된다. DSC에 의하면 305℃에서 최대치를 나타낸다. 도우프 처리되지 않은 형태의 질량 스펙트럼에 의하면 펜타머(pentamer, m/e=562) 및 헥사머(hexamer, m/e=674)의 분자 이온이 감지된다. 도우프 처리되지 않은 형태에 대한 GPC에 의하면 생성물이 펜티머와 헥사머를 80% 이상의 양으로 포함함을 알 수 있다. 테트라하이드로푸란 중에서의 UV/VIS/NIR 스펙트럼에 의하면 도우프 처리되지 않은 펜타머는 λ460nm에서 최대치를 보이고, 도우프 처리되지 않은 헥사머는 λ486nm에서 최대치를 보인다.

위에서 언급한 올리고머 0.8g 및 DIN53735에 따라서 결정된 용융유동지수 MFI(230/3.8)가 11.0g/10분이며 분자량이 1.2×10^{-5} g/mol인 폴리메틸 메타크릴레이트 0.2g을 아세토니트릴 100ml에 교반시켜 용해시킨다. 약 1000rpm의 속도로 방사피복기를 사용하여 50mm×50mm 유리 기재에 용액을 피복시킨다. 필름의 두께는 프로필로메터(profilometer)를 사용해서 측정하며, 그 결과 53.6nm이다. 피막의 두 반대 변부에 전도성 은을 제공하고, 각각의 면을 지름이 50㎛인 두개의 구리선으로 접촉시킨다. V/I 형태의 전위계를 사용하여 -10V 내지 100V 전압에서 10V 단계로 비저항을 측정한다. 비저항으로 결정된 값은 2×10^{3} ohm.cm이다. 동일한 피막에 대한 전도 스펙트럼에 의하면 660nm에서 최대치를 갖고, 광학밀도는 0.37인 것으로 기록된다.

동일한 피복용액을 동일한 조건하에서 20cm×20cm의 커다란 유리판 위에 방사 피복시킨다. 피막 두께가 균일한 상당히 균질한 필름이 유리 위에서 수득된다. 이들 피복된 유리판을 스크린 앞에 장치시킬 경우, 이는 비데오 스크린의 콘트라스트(contrast)를 증가시키는데 매우 적합하다. 또한 이들 유리판은 전도율로 인해, 스크린에 의해 유도된 정전하를 분산시키기 위해 사용할 수 있다. 이런 목적을 위해서 전도성 피복물을 위에서 설명한 바와 같은, 변부에서 얇은 구리선과 접촉시키고, 구리선을 기기의 보호면에 연결시킨다. 이에 의해 스크린의 얼룩이 방지되고 동시에 콘트라스트가 증가된다.

실시예 2

실시예 1에서와 동일한 물질을 사용하여, 다음과 같은 용액, 아세토니트릴 100ml중 전도성 올리고머 0.5g 및 폴리(메틸 메타크릴레이트) 0.5g의 용액을 제조한다. 실시예 1에서와 같이 방사 피복 및 측정한 후, 측정된 값을 다음과 같이 얻는다. 피막 두께 49.7nm; 비저항 8×10^{3} ohm.cm. 660nm에서 최대로 흡광됨; 광학밀도 0.27. 이 용액을 비교적 큰 유리판 위에 유사하게 방사 피복시키고, 표시 모니터(display moniter)앞에 장치한다. 여기에서도 콘트라스트가 개선되며 대전방지 작용이 양호한 것으로 나타난다.

실시예 3

실시예 1과 동일한 물질을 사용하여 100ml의 아세토니트릴 중에서 다음과 같은 용액, 전도성 올리고머 0.2g 및 폴리(메틸 메타크릴레이트) 0.8g의 용액을 제조하고, 유리판 위에 방사-피복시킨다. 위에서 언급한 방법으로 측정하여 얻어진 데이터는 다음과 같다. 피막 두께 50.5nm; 비저항 4×10^{6} ohm.cm; 650nm에서 최대로 흡광됨; 광학밀도 0.1. 비데오 스크린 앞에 장치하면, 대전방지 작용은 있지만, 콘트라스트는 실제로 개선되지 않는다.

실시예 4

실시예 1의 전도성 올리고머 1.0g 및 실시예 1에서와 동일한 형태의 폴리(메틸 메타크릴레이트) 1.0g을 28ml의 아세토니트릴, 60ml의 3-메톡시프로피오니트릴 및 10ml의 γ-부티로락톤에 교반시켜 용해시킨다. 암청색 용액을 수득하고, 키스-피복(kiss-coat) 장치를 사용하여 길이 1.5m, 폭 0.2m의 폴리에스테르 필름을 피복시킨다. 필름의 두께는 125㎛이다. 장치내에서, 필름은 함께 부착되어 연속 루프(loop)를 형성하고, 수직으로 배열된 두 개의 로울(roll)을 통과한다. 로울 중의 하나는 모터에 의해 조절될 수 있다. 아랫쪽의 로울에서는 지름 200mm의 필름이, 필름을 습윤화하고 메니스커스(meniscus)를 형성하는 피복용액의 액상 표면에 정치된다. 조절된 로울을 사용하여 필름 표면을 피복시킨다. 건조기를 로울 위해 위치시켜 필름을 동시에 건조시킬 수 있다. 당해 필름에서 3.0m/분의 밴드 속도(band speed) 에서 표면저항이 2.1×10^{6} ohm이고, 670nm의 파장에서 광학밀도가 0.32인 대단히 접착성이 높은 필름을 수득한다. 필름의 균일성은 우수하여 상기와 같은 피복된 필름의 접착력으로 날카로운 날로 그어진 후에 조차도 결점이 나타나지 않는다.

실시예 5

3-메톡시티오펜 4.33부, 3-에톡시티오펜 0.26부, 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트 4.34부 및 아세토니트릴 250부를 실시예 1의 형태를 갖지만 기준 전극은 전기분해 전지에서 전기분해시키고, 생성물을 후처리한다. 청동 금속성 광택을 갖는 고체 1.2부를 수득한다. 원소분석하여 다음 값을 얻는다. C 42.5%, H 2.9%, S 22.9%, F 9.0%. 분쇄된 생성물의 압축분말 디스크의 비전도율이 2.0×10^{3} s/cm이다. DTG에서는 210℃이하에서 중량이 10% 미만으로 손실됨을 관찰할 수 있다. DSC는 320℃에서 최대치를 나타낸다. 도우프 처리되지 않은 형태를 질량 스펙트럼 분석하면 4개의 메톡시티오펜 단위와 1개의 에톡시티오펜 단위를 포함하는 펜타머(m/e=576)의 분자 이온이 확인된다.

상기 올리고머 1g은 아세토니트릴 2부, 프로피오니트릴 4부, 3-메톡시프로피오니트릴 2부 및 니트로메탄 2부의 조성을 갖는 용매 혼합물 100ml에 용해시킨다. 폴리(비닐 아세테이트)(분자량 약 35,000, 연화점 80 내지 100℃) 0.8g을 상기 용액에 가하고, 교반하여 용해시킨 다음, 이 혼합물을 사용하여 실시예 4에서 기술된 것과 동일한 장치로 피복시키는데, 이때의 밴드 속도는 2.5m/분이다. 사용된 필름은 두께가 100㎛인 폴리에스테르 필름이다. 필름에 매우 잘 접착되고 표면저항이 2×10^{7} ohm인 피막을 수득한다.

실시예 6

실시예 1에 기술된 것과 같은 제법으로 제조한 전도성 올리고머 1g을 실온에서 γ-부티로락톤 40ml, 아세토니트릴 20ml, 아세톤 20ml 및 프로피오니트릴 10ml에 교반하여 용해시켜 용액을 제조한다. 이 용액은 시판되는 분무-피복장치를 사용하여 두께가 2001m인 PVC 필름을 피복시키는데 사용한다. 분무처리된 전도성 피막의 두께는 노출지속시간에 따라 달라진다. 피복된 필름의 표면저항은 보호 링 전극을 사용하는 DIN53482에 따라서 측정하며, 그 값은 4×10^{6} ohm이며, 광학밀도는 690nm에서 0.80이다.

실시예 7

3-에톡시티오펜 5.13부, 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트 4.34부 및 아세토니트릴 250부를 실시예 1과 같이 전기분해시키고, 생성물을 후처리한다. 청동 금속성 광택의 고체 1.2부를 수득한다. 원소분석하여 다음과 같은 값을 얻는다; C 48.1%, H 4.2%, S 19.9%, F 8.5%. 분쇄된 생성물의 압축분말 디스크의 비전도율은 1.0×10^{-2} s/cm이다. DTG에서는 205℃에서 중량이 10% 미만으로 손실됨을 관찰할 수 있다. DSC에 의하면 305℃에서 최대치를 나타낸다. 도우프 처리되지 않은 형태를 질량 스펙트럼 분석하면 펜타머(m/e=632)의 분자 이온을 확인할 수 있다.

상기 올리고머 1g과 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체 1.5g을 γ-부티로락톤 30ml, 니트로메탄 10ml, N-메틸피롤리돈 10ml 및 부티로니트릴 10ml를 포함하는 용매 혼합물에 가하고, 50℃에서 교반하여 용해시킨다. 이 용액을 스크린-인쇄 장치로 이동시키고 PVC 필름을 인쇄하는데 사용한다. 인쇄된 패턴(pattern)은 1mm 간격으로 폭 1mm의 상호 수직선으로 구성되어 있다. DIN53482에 따라 보호링 전극을 사용하여 측정한 표면저항은 3×10^{7} ohm이다.

실시예 8

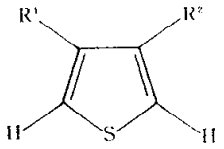
실시예 7에서 사용한 것과 동일한 용액을 사용하여 두께가 100㎛인 폴리아크릴로니트릴 섬유를 침액시켜 피복시킨다. 1분간 노출시킨후, 섬유표면에 매우 잘 접착되는 피막을 수득한다. 이렇게 피복된 섬유의 저항은 10mm 간격으로 전도성 은과 접촉시켜 측정하며, 그 결과 1×10^{8} ohm이다.

(57) 청구의 범위

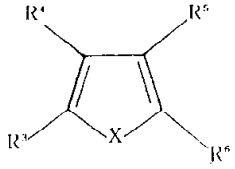
청구항 1

2-위치 및/또는 5-위치에서의 결합에 의해 서로 결합된 3 내지 10개의 구조단위를 가지며, 통계학적

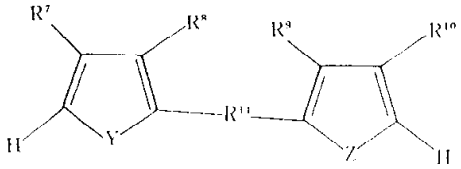
평균으로 하기 일반식(Ⅰ)의 단량체하나 이상으로부터 유도된 구조단위 60 내지 100중량%, 하기 일반식(Ⅱ)의 단량체하나 이상으로부터 유도된 구조단위 0 내지 40중량%, 하기 일반식(Ⅲ)의 단량체하나 이상으로부터 유도된 구조단위 0 내지 40중량% 및 하기 일반식(Ⅳ)의 단량체 하나 이상으로부터 유도된 구조단위 0 내지 40중량%를 포함하는 올리고머 (여기서, 올리고머는 산화된 형태로 25℃에서 쌍극성의 비양성자성 용매 또는 용매 혼합물 완전히 용해되며, 용매 또는 용매 혼합물 100ml에 올리고머를 0.5g 이상의 양으로 함유하는 용액이 25℃에서 수득된다)10 내지 100중량%와 δ_P 값이 3.5(cal/ccm)$^{1/2}$ 이상이고 δ_H 값이 6.5(cal/ccm)$^{1/2}$ 미만인 용매에 용해되거나 팽윤되는 중합체 0 내지 90중량%를 포함하는 전기전도성 피복 조성물.



(Ⅰ)

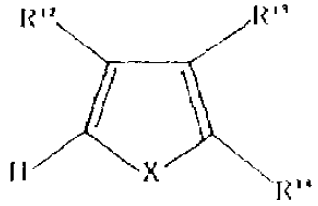


(Ⅱ)



(Ⅲ)

.



(Ⅳ)

상기식에서, R^1은 C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹 또는 $-O(CH_2CH_2O)nCH_3$(이때, n은 1 내지 4이다)를 나타내고, R^2는 수소원자, C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹 또는 $-O(CH_2CH_2O)nCH_3$ (여기서, n은 1 내지 4이다)를 나타내거나, R^1 은 R^2와 함께 $-O(CH_2)m-CH_2-$ 또는 $-O(CH_2)m-O-$(여기서, m은 1 내지 12이다)를 나타내며, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹 또는 아릴을 나타내거나, 이들이 결합된 탄소원자와 함께 방향족 환을 형성하고; R^3 및 R^6은 각각 독립적으로 수소원자를 나타내거나, R^3은 R^4 및 이들이 결합된 탄소원자와 함께 방향족 환을 형성하며, X는 산소원자, 황원자, =NH 그룹, =N-알킬 그룹 또는 =N-아릴 그룹을 나타내고; R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은 각각 독립적으로 수소원자, C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹 또는 아릴 그룹을 나타내며; Y 및 Z는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, =NH 그룹, =N-알킬 그룹 또는 =N-아릴 그룹을 나타내고; R^{11}은 아릴렌 그룹, 헤테로아릴렌 그룹 또는 일반식 $-(-CH=CH)-o$(이때, o는 0,1,2 또는 3이다)의 공액계를 나타내며, R^{12} 및 R^{13}은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹, C_1 내지 C_4 알킬아미노 그룹 또는 C_1 내지 C_4 아실아미노 그룹을 나타내고; R^{14}는 할로겐 원자, C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹, C_1 내지 C_4 알킬아미노 그룹 또는 C_1 내지 C_4 아실아미노 그룹을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 올리고머 및 중합체가, δ_P 값이 5.5(cal/ccm)$^{1/2}$ 이상이고 δ_H 값이 5.0(cal/ccm)$^{1/2}$ 미만인 용매 또는 용매 혼합물에 용해되거나 팽윤되는 피복 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 중합체가 폴리(비닐 아세탈), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(말레산 무수물), 폴리-N-(비닐피롤리돈), 폴리-4-비닐피리딘, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸 메타크릴레이트), 폴리아크롤레인, 폴리포름알데히드, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 셀룰로오즈 아세테이트, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메타크릴로니트릴, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리-N-비닐카바졸, 폴리-N-비닐아세트아미드, 폴리(아크릴산 무수물), 폴리(에틸렌 카보네이트) 또는 폴리-E-카프로락탐인 피복 조성물.

청구항 4

올리고머 및, 경우에 따라서는, 중합체를 δ_P 값이 3.5(cal/ccm)$^{1/2}$ 이상이고 δ_H 값이 6.5(cal/ccm)$^{1/2}$ 미만인 용매에 함께 용해시키거나 팽윤시키고, 혼합물을 용매로 부터 회수하여 제1항에 따른 피복 조성물을 제조하는 방법.

청구항 5

비전도성 물질 및 반도체 물질위에 전기전도성 피막을 생성하기 위한, 제1항에 따른 피복 조성물의 용도.