(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월11일
(11) 등록번호 10-1817453
(24) 등록일자 2018년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/00 (2006.01) *C08F 12/20* (2006.01)
C08F 12/30 (2006.01) *C08F 20/38* (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01) *C08L 27/12* (2006.01)
H01B 1/24 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/00 (2013.01)
C08F 12/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7011367
(22) 출원일자(국제) 2014년10월29일
심사청구일자 2016년04월28일
(85) 번역문제출일자 2016년04월28일
(65) 공개번호 10-2016-0064207
(43) 공개일자 2016년06월07일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2014/052751
(87) 국제공개번호 WO 2015/063417
국제공개일자 2015년05월07일
(30) 우선권주장
13.60685 2013년10월31일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
WO2013150242 A1
KR100335814 B1
JP2010062059 A
WO2013034848 A1

(73) 특허권자
아르끄마 프랑스
프랑스 에프-92700 꼴롱브 뤼 데스티엔느 도르브 420
상뜨르 나쇼날 드 라 러쉐르쉬 샹띠피끄
프랑스 에프-75016 파리 뤼 미쉘-앙즈 3
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
나바로 크리스토쁘
프랑스 에프-64100 바욘 알레 드 세귀르 15
스말 빌리얀
프랑스 에프-33400 딸렁스 뤼 루스땡 91 바띠스멍 에이 아파트먼트 46 레지덩스 프랭스 드 귀옌
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **탄소 나노튜브 및 중합체 전해질을 포함하는 안정한 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 탄소 나노튜브 및 전해질 중합체의 안정한 조성물로서, 여기서 전해질 중합체가 포스포닐 이미드 또는 술포닐 이미드 관능기 또는 대안적으로는 인산 관능기를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 탄소 나노튜브 및 전해질 중합체의 조성물을 포함하는 투명 전극의 제조에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08F 12/30 (2013.01)
C08F 20/38 (2013.01)
C08J 5/005 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 5/36 (2013.01)
C08L 27/12 (2013.01)
H01B 1/24 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
C08L 2201/10 (2013.01)

(73) 특허권자
유니베르시떼 드 보르도
프랑스 에프-33000 보르도 쁠라스 뻬이 베를랑 35
엥스티튀 폴리테크니크 드 보르도
프랑스 에프-33402 탈랑스 세덱스 아브뉘 뒤 데에르. 알베르트 슈바이처 1

(72) 발명자
뭄타즈 무함마드
프랑스 에프-33300 보르도 꾸르 생 루이 108 비 바띠스멍 디 아파트먼트 디201 레지덩스 레 자르댕 데 샤르뜨롱
클루뗴 에릭
프랑스 에프-33880 생 카프레 드 보르도 슈맹 드 코세뜨 26
브로숑 시릴
프랑스 에프-33700 메리그냐 아브뉘 드 베르뒨 484 아파트먼트 85
아드지오앙누 조르쥬
프랑스 에프-33850 레오냥 슈맹 꼬뀔라뜨 158

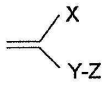
명 세 서

청구범위

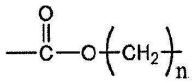
청구항 1

탄소 나노튜브 및 전해질 (공)중합체를 포함하는 조성물로서, 여기서 전해질 (공)중합체가 화학식 I 에 해당하는 단량체를 포함하는 조성물:

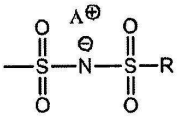
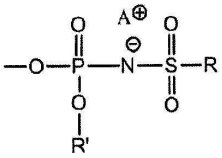
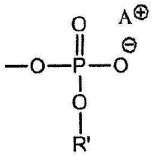
I :



$X = H, CH_3$

$Y =$  또는 아릴렌

$n = 2\text{-}6$

$Z =$  또는  또는 

$R =$ 알킬 또는 $F, CF_3, (CF_2)_n F$ $A = H, Li, K, N(R')_4$ $R' =$ 알킬, 아릴

$n = 2\text{-}6$

청구항 2

제 1 항에 있어서, (공)중합체가 동종중합체인 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, (공)중합체가 통계 공중합체인 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, (공)중합체가 블록 공중합체인 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 탄소 나노튜브가 단일벽인 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 탄소 나노튜브가 다중벽인 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 공중합체가 제어 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 공중합체가 니트록시드-제어 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 니트록시드가 N-tert-부틸-1-디에틸포스포노-2,2-디메틸프로필 니트록시드인 조성물.

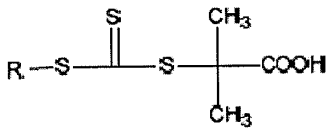
청구항 10

제 7 항에 있어서, 공중합체가 RAFT-제어 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서, RAFT 작용제가 하기 화학식 2 에 해당하는 것인 조성물:

2:



[식 중, R 은 탄소수 1 내지 22 의 알킬기를 나타냄].

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 사용하여 수득된 전도성 투명 전극.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 전도성 투명 전극이 OLED (유기 발광 다이오드) 또는 유기 광전지 분야에 사용되는 것인 전도성 투명 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소 나노튜브 및 전해질 중합체의 안정한 조성물로서, 상기 전해질 중합체가 포스포닐 이미드 또는 술포닐 이미드 관능기 또는 대안적으로는 인산 관능기를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 탄소 나노튜브 및 전해질 중합체의 조성물을 포함하는 투명 전극의 제조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 나노튜브 (CNT) 는 고-성능 소재 및 전자제품과 같은 다양한 분야에서 매우 유망한 소재이다. 이들은 단일벽 및 다중벽 나노튜브의 형태로 존재한다. 불행하게도, 이들은 응집체 형태로 존재하기 때문에 단독으로 사용하기가 곤란하고, 특히, 예를 들어, 이들이 지지체 상에 증착되는 경우, 광 투과를 허용하지 않는다. 하지만, 나노튜브 원섬유의 크기 및 이의 고유 전도도를 고려할 때, 이들은 투명 전극의 제조를 위한 우수한 후보이다.

[0003] 전해질 중합체는 이온성 전도체로서 리튬 전지에 (K. Murata, S. Izuchi, Y. Yoshihisa, *Electrochimica Acta* 2000, 45, 1501), 유기 트랜지스터의 제조에 (A. Malti, M. Berggren, X. Crispin, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 183-302.), 자철석 (magnetite) 입자의 안정화에 (P.L. Golas, S. Louie, G.V. Lowry, K. Matyjaszewski, R.D. Tilton, *Langmuir* 2010, 26, 16890-16900), 또는 전도성 중합체의 합성을 위한 도펀트 및 안정화제로서 (F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J.V. Luppen, E. Verdonck, L. Leenders, *Synth. Met.* 2003, 135-136, 115.) 와 같은 다양한 적용에서 광범위하게 사용되어 왔다.

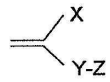
[0004] 본 출원인은, 동종중합체 또는 블록 또는 비(非)블록 공중합체의 형태로, 포스포닐 이미드 또는 술포닐 이미드 관능기 또는 대안적으로는 인산 관능기를 포함하는 이온성 단량체의 특정 조합물이, 수용액 중의 CNT 의 우수한 분산을 가능하게 하고, 이러한 분산액을 사용하여 수득된 필름이, 물이 증발되면, 매우 우수한 투과율-전도도 절충을 제공한다는 것을 발견하였다.

발명의 내용

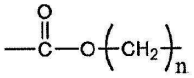
[0005] 발명의 요약:

[0006] 본 발명은 탄소 나노튜브 및 전해질 (공)중합체를 포함하는 조성물로서, 상기 전해질 (공)중합체가 화학식 I 에 해당하는 단량체를 포함하는 조성물에 관한 것이다:

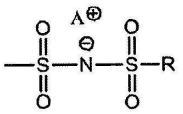
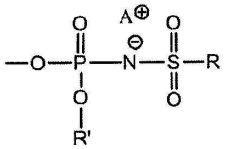
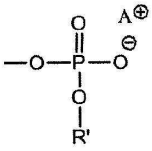
I :



X = H, CH_3

Y =  또는 아릴렌

n = 2-6

Z =  또는  또는 

R = 알킬 또는 F, CF_3, A = H, Li, K, $N(R')_4$ R' = 알킬, 아릴

n = 2-6

[0007] .

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명에 사용되는 탄소 나노튜브는 단일벽, 이중벽 또는 다중벽일 수 있다.

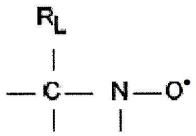
[0009] 본 발명에 사용되는 전해질 (공)중합체는 화학식 (I) 에 해당하는 종을 포함한다. 이들은, 화학식 (I) 에 해당하는 종의 동종중합체, 하나 이상의 화학식 (I) 에 해당하는 종을 포함하는 공중합체 또는 대안적으로는 하나 이상의 블록이 하나 이상의 화학식 (I) 에 해당하는 종을 포함하는 블록 공중합체이다.

[0010] 전해질 중합체가 하나 이상의 화학식 (I) 에 해당하는 종을 포함하는 공중합체인 경우, 화학식 (I) 에 해당하는 종의 비율은 공중합체의 중량에 대하여 50 중량% 초과, 바람직하게는 80 중량% 초과 및 더욱 바람직하게는 90 중량% 초과에 해당한다. 나머지 단량체 종은 라디칼 중합시킬 수 있는 임의의 가능한 유형의 단량체로 이루어진다.

[0011] 전해질 중합체가 블록 공중합체인 경우, 이는 이중블록, 삼중블록 또는 다중블록 공중합체일 수 있고, 단, 하나 이상의 블록은 하나 이상의 화학식 (I) 에 해당하는 종을 포함하고, 나머지 블록은 (메트)아크릴레이트, 통상적으로 아크릴산 또는 메타크릴산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 스티렌, N-비닐피롤리돈, 4-비닐피리딘 및 더욱 특히 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 스티렌으로부터 선택될 수 있는 단량체를 포함한다.

[0012] 라디칼 중합을 가능하게 하는 임의의 화학이 사용될 수 있다 (제어된 것이든지 아니든지 관계없이). 바람직하게는, 니트록시드-제어 라디칼 중합 (nitroxide-controlled radical polymerization) 또는 RAFT (가역적 첨가 분절 연쇄이동 (reversible addition fragmentation transfer)), 및 더욱 바람직하게는 RAFT, 가 사용된다.

[0013] 따라서, 본 발명의 제 1 측면에 있어서, 제어 라디칼 중합은 안정한 자유 라디칼 (1) 에서 유도된 알콕시아민에서 출발하여 수행된다:

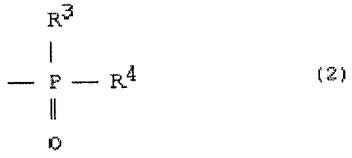


(1)

[0014]

[0015] [식 중, 라디칼 R_L 은 15.0342 g/mol 초과의 몰 질량을 가짐]. 라디칼 R_L 은 할로겐 원자, 예컨대 염소, 브롬 또는 요오드, 선형, 분지형 또는 시클릭, 포화 또는 불포화 탄화수소계 기, 예컨대 알킬 또는 페닐 라디칼, 또는 에스테르기 -COOR 또는 알콕시기 -OR, 또는 포스포네이트기 $-PO(OR)_2$ 일 수 있고, 단, 이는 15.0342 초과의 몰 질량을 갖는다. 1가 라디칼 R_L 은 니트록시드 라디칼의 질소 원자에 대하여 β 위치에 존재하는 것으로 알려져 있다. 화학식 (1) 에서 탄소 원자 및 질소 원자의 나머지 원자가 위치는, 각종 라디칼, 예컨대 수소 원자, 탄화수소계 라디칼, 예컨대 탄소수 1 내지 10 의 알킬, 아릴 또는 아릴알킬 라디칼에 결합될 수 있다. 화학식 (1) 에서 탄소 원자 및 질소 원자가 2가 라디칼을 통해 함께 연결되어, 고리를 형성하는 것도 배제되지 않는다. 하지만, 바람직하게는, 화학식 (1) 의 탄소 원자 및 질소 원자의 나머지 원자가 위치는 1

가 라디칼에 연결된다. 바람직하게는, 라디칼 R_L 은 30 g/mol 초과의 몰 질량을 갖는다. 라디칼 R_L 은, 예를 들어 40 내지 450 g/mol 의 몰 질량을 가질 수 있다. 예로써, 라디칼 R_L 은 포스포릴기를 포함하는 라디칼일 수 있고, 상기 라디칼 R_L 은 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



(2)

[0016]

[0017] [식 중, R^3 및 R^4 는, 동일하거나 상이할 수 있고, 알킬, 시클로알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아릴, 아르알킬옥시, 퍼플루오로알킬 및 아르알킬 라디칼로부터 선택될 수 있고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 포함할 수 있음]. R^3 및/또는 R^4 는 또한 할로겐 원자, 예컨대 염소 또는 브롬 또는 플루오린 또는 요오드 원자일 수 있다. 라디칼 R_L 은 또한 페닐 라디칼 또는 나프틸 라디칼 (이는 예를 들어 탄소수 1 내지 4 의 알킬 라디칼로 치환될 수 있음) 과 같은 하나 이상의 방향족 고리를 포함할 수 있다.

[0018] 더욱 특히, 하기 안정한 라디칼에서 유도된 알콕시아민이 바람직하다:

[0019] - N-tert-부틸-1-페닐-2-메틸프로필 니트록시드,

[0020] - N-tert-부틸-1-(2-나프틸)-2-메틸프로필 니트록시드,

[0021] - N-tert-부틸-1-디에틸포스포노-2,2-디메틸프로필 니트록시드,

[0022] - N-tert-부틸-1-디벤질포스포노-2,2-디메틸프로필 니트록시드,

[0023] - N-페닐-1-디에틸포스포노-2,2-디메틸프로필 니트록시드,

[0024] - N-페닐-1-디에틸포스포노-1-메틸에틸 니트록시드,

[0025] - N-(1-페닐-2-메틸프로필)-1-디에틸포스포노-1-메틸에틸 니트록시드,

[0026] - 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시,

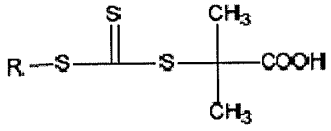
[0027] - 2,4,6-트리-tert-부틸페녹시.

[0028] 제어 라디칼 중합에 사용되는 알콕시아민은 단량체 순서의 우수한 제어를 가능하게 해야한다. 따라서, 이들이 모두 특정 단량체의 우수한 제어를 가능하게 하는 것은 아니다. 예를 들어, TEMPO 에서 유도된 알콕시아민은 오로지 한정된 수의 단량체만 제어할 수 있고, 이는 2,2,5-트리메틸-4-페닐-3-아자헥산 3-니트록시드 (TIPNO) 에서 유도된 알콕시아민의 경우에도 마찬가지이다. 한편, 화학식 (1) 에 해당하는 니트록시드에서 유도된 기타 알콕시아민, 특히 화학식 (2) 에 해당하는 니트록시드에서 유도된 알콕시아민 및 보다 더욱 특히 N-tert-부틸-1-디에틸포스포노-2,2-디메틸프로필 니트록시드에서 유도된 알콕시아민은, 이러한 단량체의 제어 라디칼 중합을 다수의 단량체로 확장시킬 수 있다.

[0029] 또한, 알콕시아민의 개시 온도 또한 경제적 요인에 영향을 미친다. 저온의 사용은 산업적 애로사항을 최소화하는데 바람직할 수 있다. 따라서, TEMPO 또는 2,2,5-트리메틸-4-페닐-3-아자헥산 3-니트록시드 (TIPNO) 에서 유도된 알콕시아민에 비해, 화학식 (1) 에 해당하는 니트록시드에서 유도된 알콕시아민, 특히 화학식 (2) 에 해당하는 니트록시드에서 유도된 알콕시아민 및 보다 더욱 특히 N-tert-부틸-1-디에틸포스포노-2,2-디메틸프로필 니트록시드에서 유도된 알콕시아민이 바람직할 수 있다.

[0030] 본 발명의 제 2 측면에 있어서, 제어 라디칼 중합은 RAFT 를 통해, 및 더욱 특히 하기 화학식 2 에 해당하는 RAFT 작용제를 이용하여 수행된다:

2:



[0031]

[0032] [식 중, R 은 탄소수 1 내지 22, 바람직하게는 탄소수 10 내지 18 의 알킬기를 나타냄].

[0033] 블록 공중합체의 합성은 먼저 마크로-개시제 폴리전해질 블록을 제조함으로써 수행될 수 있고, 이어서, 제 2 단계에서, 제 2 블록의 단량체를 중합할 수 있으며, 이때 임의로 다른 단량체를 고려한 다른 블록 합성을 위한 다른 단계를 동반할 수 있다. 마크로-개시제 블록은 또한 종 (I) 을 포함하는 단량체의 후속 프라이밍을 가능하게 하는 1 또는 2 개의 말단기를 포함하는 임의의 다른 화학 (음이온성, 양이온성, 개환, 중축합) 을 통해 제조될 수 있다.

[0034] 따라서, 다수의 조합, 예를 들어 이중블록 공중합체의 경우, 친수성-친수성, 친수성-소수성, 음이온성-중성, 음이온성-음이온성, 음이온성-양이온성 또는 양이온성-중성 이중블록이 수득될 수 있다.

[0035] 이러한 전해질 중합체는 실제로 1:10 내지 10:1 및 바람직하게는 1:10 내지 1:1 범위의 전해질 중합체-CNT 질량비로, 단일벽 또는 다중벽 탄소 나노튜브를 분산시키는데 사용된다. 이러한 조성물의 수성 분산액은 안정하다. 이들은 분무 코팅 또는 롤-투-롤 (roll-to-roll) 과 같은 기법을 통해 넓은 표면에 대한 박막의 형태로 배치될 수 있다. 이러한 제제에서 유도된 필름은 우수한 전기 전도도, 우수한 광 투과율, 우수한 열 안정성 및 또한 우수한 기계적 특성을 갖는다. 이들은 광전자공학 분야 및 더욱 특히 OLED (유기 발광 다이오드) 또는 대안적으로는 유기 광전지에서 투명 전극으로서 산화인듐주석을 유리하게 대체할 수 있다.

[0036] 이러한 전해질 중합체는 또한 단독으로, 즉 CNT 를 포함하지 않고, 이온성 전도체로서 연료 전지에 유용한 멤브레인의 제조에 또는 대안적으로는 CNT 이외의 입자용 안정화제로서 사용될 수 있다.