



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년01월12일
(11) 등록번호 10-0936426
(24) 등록일자 2010년01월05일

(51) Int. Cl.
C08G 61/12 (2006.01) C08G 75/06 (2006.01)
C09D 165/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7008540
(22) 출원일자 2002년11월22일
심사청구일자 2007년11월12일
(85) 번역문제출일자 2004년06월03일
(65) 공개번호 10-2005-0044681
(43) 공개일자 2005년05월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/013155
(87) 국제공개번호 wo 2003/048227
국제공개일자 2003년06월12일
(30) 우선권주장
01000698.9 2001년12월04일
유럽특허청(EPO)(EP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
EP0440957 A
W0200016595 A1
JP소화59210947 A

(73) 특허권자
아그파-게바에르트
벨기에 비-2640 모르트셀 셉테스트라트 27
(72) 발명자
루웨트프랭크
벨기에 비-2640 모르트셀 셉테스트라트 27 코포레
이트 아이피 디파트먼트 3800 아그파-게바에르트
그로에넨다알베르트
벨기에 비-2640 모르트셀 셉테스트라트 27 코포레
이트 아이피 디파트먼트 3800 아그파-게바에르트
(74) 대리인
리엔목특허법인, 목선영, 목영동

전체 청구항 수 : 총 6 항

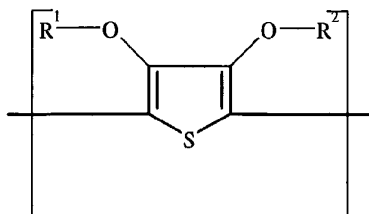
심사관 : 김란

(54) 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성의용액 또는 분산액을 제조하는 방법

(57) 요약

불활성 기체 하에서 산화 또는 환원 조건 하에서 폴리음이온의 존재 하에서 반응 매질 중에서 개시제와 함께 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체를 제조하되, 상기 개시제를 부가할 때, 상기 반응 매질의 리터당 산소가 3 mg 미만으로 상기 반응 매질에 존재하도록 하는 단계를 포함하는, 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의, 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 제조하는 방법; 그리하여 제조된 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액; 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 포함하는 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액의 물건을 코팅하기 위한 용도; 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 함유하는 프린트 가능한 페이스트; 및 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 포함하는 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 이용하여 제조되는 전기전도층 또는 정전기 방지층:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁₋₅-알킬기를 나타내거나, 함께 선택적으로 치환된 C₁₋₅-알킬렌 잔기를 형성한다.

(30) 우선권주장

01000780.5 2001년12월20일
유럽특허청(EPO)(EP)

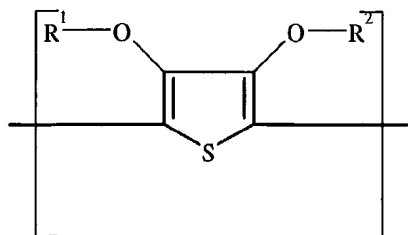
02100500.4 2002년05월16일
유럽특허청(EPO)(EP)

특허청구의 범위

청구항 1

불활성 기체 하에서 산화 또는 환원 조건 하에서 폴리음이온의 존재 하에서 반응 매질 중에서 개시제와 함께 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체를 제조하되, 상기 개시제를 부가할 때, 상기 반응 매질의 리터당 산소가 3 mg 미만으로 상기 반응 매질에 존재하도록 하는 단계를 포함하는, 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의, 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 제조하는 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁₋₅-알킬기를 나타내거나, 함께 선택적으로 치환된 C₁₋₅-알킬렌 잔기를 형성한다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

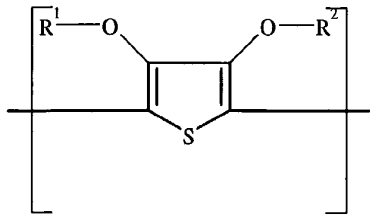
청구항 8

삭제

청구항 9

불활성 기체 하에서 산화 또는 환원 조건 하에서 폴리음이온의 존재 하에서 반응 매질 중에서 개시제와 함께 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체를 제조하되, 상기 개시제를 부가할 때, 상기 반응 매질의 리터당 산소가 3 mg 미만으로 상기 반응 매질에 존재하도록 하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 제조하는 방법에 의해 획득 가능한 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액:

[화학식 1]

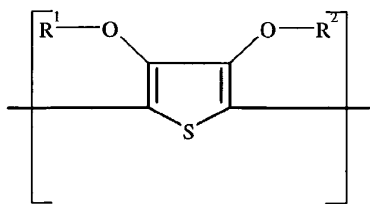


상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_{1-5} -알킬기를 나타내거나, 함께 선택적으로 치환된 C_{1-5} -알킬렌 잔기를 형성한다.

청구항 10

불활성 기체 하에서 산화 또는 환원 조건 하에서 폴리음이온의 존재 하에서 반응 매질 중에서 개시제와 함께 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체를 제조하되, 상기 개시제를 부가할 때, 상기 반응 매질의 리터당 산소가 3 mg 미만으로 상기 반응 매질에 존재하도록 하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 제조하는 방법에 의해 획득 가능한 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 포함하는 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을, 물건 코팅용으로 사용하는 방법:

[화학식 1]

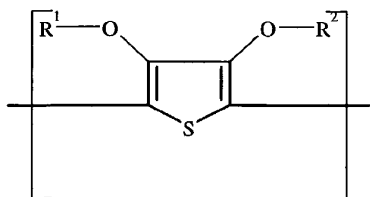


상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_{1-5} -알킬기를 나타내거나, 함께 선택적으로 치환된 C_{1-5} -알킬렌 잔기를 형성한다.

청구항 11

불활성 기체 하에서 산화 또는 환원 조건 하에서 폴리음이온의 존재 하에서 반응 매질 중에서 개시제와 함께 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체를 제조하되, 상기 개시제를 부가할 때, 상기 반응 매질의 리터당 산소가 3 mg 미만으로 상기 반응 매질에 존재하도록 하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 제조하는 방법에 의해 획득 가능한 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 함유하는 프린트 가능한 페이스트:

[화학식 1]

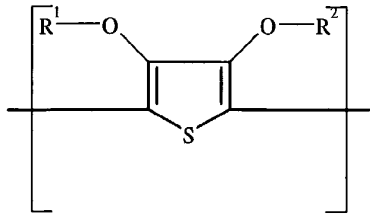


상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_{1-5} -알킬기를 나타내거나, 함께 선택적으로 치환된 C_{1-5} -알킬렌 잔기를 형성한다.

청구항 12

불활성 기체 하에서 산화 또는 환원 조건 하에서 폴리음이온의 존재 하에서 반응 매질 중에서 개시제와 함께 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체를 제조하되, 상기 개시제를 부가할 때, 상기 반응 매질의 리터당 산소가 3 mg 미만으로 상기 반응 매질에 존재하도록 하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 제조하는 방법에 의해 획득 가능한 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 포함하는 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 이용하여 제조된 전기전도층:

[화학식 1]

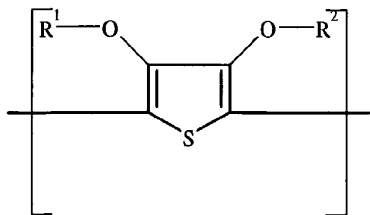


상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁₋₅-알킬기를 나타내거나, 함께 선택적으로 치환된 C₁₋₅-알킬렌 잔기를 형성한다.

청구항 13

불활성 기체 하에서 산화 또는 환원 조건 하에서 폴리음이온의 존재 하에서 반응 매질 중에서 개시제와 함께 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체를 제조하되, 상기 개시제를 부가할 때, 상기 반응 매질의 리터당 산소가 3 mg 미만으로 상기 반응 매질에 존재하도록 하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 제조하는 방법에 의해 획득 가능한 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 포함하는 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 이용하여 제조된 정전기 방지층:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁₋₅-알킬기를 나타내거나, 함께 선택적으로 치환된 C₁₋₅-알킬렌 잔기를 형성한다.

명세서

기술 분야

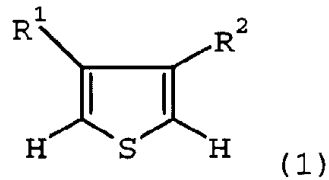
<1> 본 발명은 폴리음이온의 존재 하에서 폴리(3,4-디알콕시티오펜) 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 폴리티오펜은 그의 흥미있는 전기적 및/또는 광학적 특성으로 인해 광범위하게 연구되어 왔다. 폴리티오펜은 화학적 또는 전기화학적 산화 또는 환원 시 전기전도성이 된다.

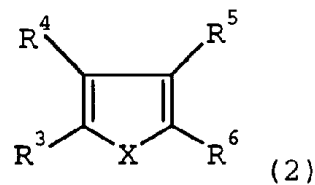
<3> EP-A 257 573은, 2-위치 및/또는 5-위치에서의 연결을 통해 서로 결합되어 있고, 통계적으로 평균 60 내지 100

중량%의 구조 유닛이 하나 이상의 하기 화학식 (1)의 모노머로부터 유래되고, 0 내지 40 중량%의 구조 유닛이 하나 이상의 하기 화학식 (2)의 모노머로부터 유래되고, 0 내지 40 중량%의 구조 유닛이 하나 이상의 하기 화학식 (3)의 모노머로부터 유래되고, 0 내지 40 중량%의 구조 유닛이 하나 이상의 하기 화학식 (4)의 모노머로부터 유래된 전기전도성인 중합체를 개시하고 있다:



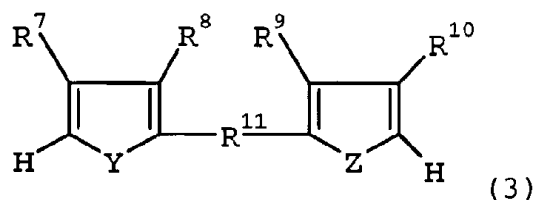
<4>

<5> 상기 화학식 1에서, R¹은 C₁₋₂-알콕시기 또는 -O(CH₂CH₂O)_nCH₃이며, 여기서 n은 1 내지 4이고, R²는 수소 원자, C₁₋₁₂-알킬기, C₁₋₁₂-알콕시기, 또는 -O(CH₂CH₂O)_nCH₃이며, 여기서 n은 1 내지 4이거나; R¹ 및 R²는 함께 -O(CH₂)_m-CH₂- 또는 -O(CH₂)_m-O-이고, 여기서 m은 1 내지 12이며,



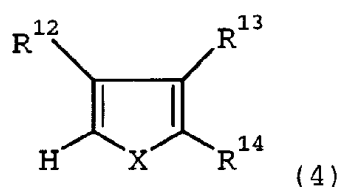
<6>

<7> 상기 화학식 2에서, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₁₂-알킬기, 또는 아릴이거나, 그것에 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 방향족 고리를 형성하고, R³ 및 R⁶는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 R³는 R⁴와 함께 그것과 결합되어 있는 C-원자와 함께, R⁵는 R⁶와 함께 그것과 결합되어 있는 C-원자와 함께 각각 방향족 고리를 형성하고, X는 산소 원자, 황 원자, =NH 기, =N-알킬기, 또는 =N-아릴기를 나타내고,



<8>

<9> 상기 화학식 3에서, R⁷, R⁸, R⁹, 및 R¹⁰은 서로 독립적으로 수소 원자, C₁₋₁₂-알킬기, C₁₋₁₂-알콕시기, 또는 아릴이고, Y 및 Z는 서로 독립적으로 산소 원자, 황 원자, =NH 기, =N-알킬기, 또는 =N-아릴기를 나타내고, R¹¹은 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, 또는 화학식 (CH=CH)_o의 공액 시스템(여기에서, o는 1, 2, 또는 3 이다)을 나타내고,



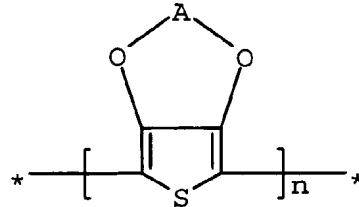
<10>

<11> 상기 화학식 4에서, R¹² 및 R¹³은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C₁₋₁₂-알킬기, C₁₋₁₂-알콕시기, C₁₋₄-알킬아미노기, 또는 C₁₋₄-아실아미노기를 나타내고, R¹⁴는 할로겐 원자, C₁₋₁₂-알킬기, C₁₋₁₂-알콕시기, C₁₋₄-알킬아미

노기, 또는 C₁₋₄-아실아미노기를 나타내고, X는 상기와 같은 의미를 가지며,

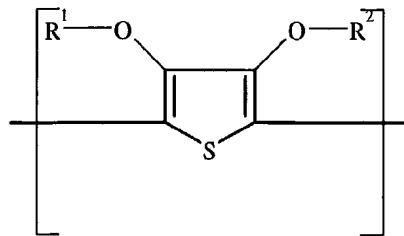
<12> 상기에서, 산화 형태의 중합체는 25℃의 쌍극성 비양성자성 용매에서 완전히 용해 가능하며, 25℃ 100 mL의 용매 중에 0.1 g 이상의 중합체 함량을 갖는 용액이 얻어진다.

<13> EP-A 339 340은 하기 화학식의 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 및 해당 티오펜의 산화적 중합에 의한 그 제조 방법을 개시하고 있다:



<14> <15> 상기 화학식에서, A는 선택적으로 치환된 C₁₋₄-알킬렌 라디칼을 나타낸다.

<16> EP-A 440 957은 폴리음이온의 존재 하에서 화학식 I의 구조 유닛으로부터 이루어진 폴리티오펜의 분산액을 개시한다:



<17> <18> 상기 식에서, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁₋₄-알킬기를 나타내거나, 함께 선택적으로 치환된 C₁₋₄-알킬렌 잔기를 형성한다. 실시예 3에서, 중합 용액을 통해서 공기를 불어넣는다.

<19> 또한, Walsh 등은 1999년에 Macromolecules, 32 권, 2397-2399 쪽에서, 건조 공기를 서서히 퍼지(purge)하면서 50℃의 클로로포름 중의 4 몰당량의 FeCl₃를 이용하는 화학적 중합에 의한 3-치환된 헤테로아릴 폴리티오펜의 제법을 보고하였고; Pomerantz 등은 1991년 Synthetic Metals, 41-43권, 825-830쪽에서, 반응 혼합물을 통해 건조 공기를 불어넣으면서 클로로포름 중의 무수 FeCl₃를 이용한 폴리(3-알킬티오펜)의 제법을 보고하였다.

<20> 그러나, O 또는 N 중 하나의 원자를 함유하는 5-원환의 헤테로고리 화합물의 중합체와 같은 중합체의 전기중합은 불활성 기체의 블랭킷 하에서 고전적으로 수행한다(예를 들어 JP 59-210947 및 Zhang 등, 2001, Journal of Solid State Electrochemistry, 5권, 74-79 쪽).

<21> 지금까지 제조되고 연구된 전도성 중합체의 일반적인 단점은 소정의 적용 시에 그 전도성이 여전히 너무 낮고, 그 가시광선 투과도가 충분하게 높지 않으며, 가시광선 및 자외선에 대한 안정성이 너무 낮고, 및/또는 가공가능성이 없다는 것이다.

발명의 상세한 설명

<22> 발명의 목적

<23> 그러므로, 본 발명의 목적은 높은 전기 전도도, 높은 가시광선 투과도, 가시광선 및 자외선에 대한 높은 안정성, 및 좋은 가공성을 나타내는 폴리티오펜 및 티오펜 공중합체를 제공하는 것이다.

<24> 본 발명의 또 다른 측면 및 이점은 하기 기재로부터 명백해 질 것이다.

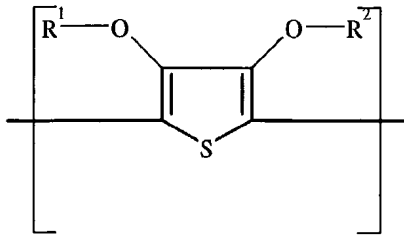
<25> 발명의 요약

<26> 전통적으로 폴리티오펜은 공기의 존재 하, 심지어는 반응 혼합물을 통해 공기를 불어넣으면서 중합하였다. 놀랍게도 수성 매질에서 폴리(스티렌술폰산)과 같은 폴리음이온의 존재 하에서 불활성 기체 하에서 산화 또는 환

원 조건 하에서, 반응 매질의 리터당 산소가 3 mg 미만으로 존재하도록 하여, 산화적 또는 환원적으로 중합된 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체는 공기의 존재 하에서 중합된 폴리티오펜에 비해 특정 투명도에서 실질적으로 증가된 전도도 및 향상된 안정성을 나타낸다는 것을 발견하였다.

<27> 본 발명의 측면은 불활성 기체 하에서 산화 또는 환원 조건 하에서 폴리음이온의 존재 하에서 반응 매질 중에서 개시제와 함께 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체를 제조하되, 상기 개시제를 부가할 때, 반응 매질의 리터당 산소가 3 mg 미만으로 반응 매질에 존재하도록 하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 제조하는 방법으로 실현된다:

<28> [화학식 1]



<29> <30> 상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁₋₅-알킬기를 나타내거나, 함께 선택적으로 치환된 C₁₋₅-알킬렌 잔기를 형성한다.

<31> 본 발명의 측면은 또한 상기 개시된 방법에 의해 획득 가능한 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액으로 실현된다.

<32> 본 발명의 측면은 또한 상기 개시된 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 용액 또는 분산액을 포함하는 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액의 용도를 제공함으로써 실현된다.

<33> 본 발명의 측면은 또한 상기 개시된 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 함유하는 프린트 가능한 페이스로 실현된다.

<34> 본 발명의 측면은 또한 상기 개시된 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 포함하는 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 이용하여 제조된 전기전도층으로 실현된다.

<35> 본 발명의 측면은 또한 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 포함하는 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 이용하여 제조된 정전기 방지층으로 실현된다.

<36> 본 발명의 또 다른 측면은 종속항에 개시되어 있다.

<37> 발명의 상세한 설명

<38> 정의

<39> 용어 C₁₋₅-알킬렌기는 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 및 1,5-펜틸렌기를 나타낸다.

<40> 용어 개시제는 중합을 일으킬 수 있는 화학종을 의미한다.

<41> 용어 알킬은 알킬기의 각각의 탄소원자의 수에 대해 가능한 모든 변형체를 의미한다, 즉 탄소원자 수가 3일 경우에는 n-프로필 및 이소프로필; 탄소원자 수가 4일 경우에는 n-부틸, 이소부틸, 및 t-부틸; 탄소원자 수가 5일 경우에는 n-펜틸, 1,1-디메틸-프로필, 2,2-디메틸프로필, 및 2-메틸-부틸 등이다.

<42> 본 발명의 목적에 있어서 용어 수성은 60 부피% 이상, 바람직하게는 80 부피% 이상의 물과 선택적으로는 알콜 (예: 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 부탄올, 이소-아밀 알콜, 옥탄올, 세틸 알콜 등), 글리콜(예: 에틸렌 글리콜); 글리세린; N-메틸 피롤리딘; 메톡시프로판올; 및 케톤(예: 2-프로판올 및 2-부타논)과 같은 수용성 유기용매를 함유하는 것을 의미한다.

<43> 용어 "폴리히드록시 비수성 용매"란 두 개 이상의 히드록시기를 갖는 비수성 용매를 의미한다.

<44> 본 발명을 개시하는데 사용된, 공비 혼합물로도 알려져 있는 용어 공비물이란, 증류 시 그 조성이 변화하지 않

는 둘 이상의 액체를 함유하는 용액을 의미한다.

<45> 본 발명을 개시하는데 사용된, 용어 전도층은 전기전도층 코팅 및 정전기층 모두를 포함한다.

<46> 용어 전기전도성이란 10^6 Ω /스퀘어 미만의 표면저항을 갖는 것을 의미한다.

<47> 용어 정전기 방지는 전극으로서 사용될 수 없는 것을 의미하는 10^6 내지 10^{11} Ω /스퀘어 범위의 표면 저항을 갖는 것을 의미한다.

<48> 용어 "전도성 향상"은 디- 또는 폴리히드록시- 및/또는 카르복시기 또는 아마이드 또는 락탐기를 함유하는 유기 화합물과 같이 끓는점이 높은 액체와 접촉시킨 다음, 상승된 온도, 바람직하게는 100 내지 250℃에서, 바람직하게는 1 내지 90초 동안 가열함으로써 전도성을 증가시켜 전도성이 증진되는 과정을 의미한다. 택일적으로는, 예를 들어 N-메틸-피롤리디논과 같이 유전율이 ≥ 15 인 비양성자성 화합물의 경우에, 100℃ 미만의 온도를 사용할 수 있다. 그러한 전도성 증진은 폴리티오펜에서 관찰되며, 최외곽층을 제조하는 동안 또는 그 이후에 일어날 수 있다. 그러한 처리를 위해 특히 바람직한 액체는 EP-A 686 662 및 EP-A 1 003 179에 개시된 바와 같은 N-메틸-피롤리디논 및 디에틸렌 글리콜이다.

<49> 본 발명의 개시에 사용된 PEDOT는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 말한다.

<50> 본 발명의 개시에 사용된 EDOT는 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 말한다.

<51> 본 발명의 개시에 사용된 ADOT는 3,4-알킬렌디옥시티오펜을 말한다.

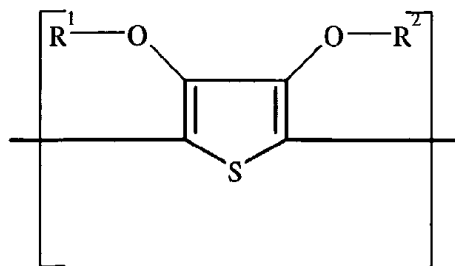
<52> 본 발명의 개시에 사용된 PSS는 폴리(스티렌술포산) 또는 폴리(스티렌술포네이트)를 말한다.

<53> 본 발명의 개시에 사용된 PET는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 말한다.

<54> **폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 제조하는 방법**

<55> 본 발명의 측면은, 불활성 기체 하에서 산화 또는 환원 조건 하에서 폴리음이온의 존재 하에서 25℃ 및 대기압에서 반응 매질 중에서 개시제와 함께 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체를 제조하되, 상기 개시제를 부가할 때, 상기 반응 매질의 리터당 산소가 3 mg 미만으로 상기 반응 매질에 존재하도록 하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액을 제조하는 방법으로 실현된다:

<56> [화학식 1]



<57>

<58> 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_{1-5} -알킬기를 나타내거나, 함께 선택적으로 치환된 C_{1-5} -알킬렌 잔기를 형성한다.

<59> 본 발명에 따른 방법의 제 1 구현예에 따르면, 불활성 기체 하에서 산화 또는 환원 조건 하에서 폴리음이온의 존재 하에서 25℃ 및 대기압에서 반응 매질 중에서 개시제와 함께 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체를 제조하되, 상기 개시제를 부가할 때, 상기 반응 매질의 리터당 산소가 1.5 mg보다 적게 상기 반응 매질에 존재하도록 하는 단계를 포함한다.

<60> 본 발명에 따른 방법의 제 2 구현예에 따르면, 불활성 기체 하에서 산화 또는 환원 조건 하에서 폴리음이온의 존재 하에서 25℃ 및 대기압에서 반응 매질 중에서 개시제와 함께 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체를 제조하되, 상기 개시제를 부가할 때, 상기 반응 매질의 리터당 산소가 0.5 mg보다 적게 상기 반응 매질에 존재하도록 하는 단계를 포함한다.

- <61> 상기 반응 매질의 산소의 농도는 예를 들어, 냉동-해동 기술, 아르곤, 질소, 또는 헬륨과 같은 불활성 기체를 반응 매질을 통해 지속적으로 불어넣는 것, 불활성 기체 블랭킷 하의 회생적인 반응에서 산소의 소비와 같은 임의의 수단에 의해서 조절할 수 있다. 불활성 기체는 중합이 완료될 때까지 바람직하게는 반응 매질을 통해서 불어넣고, 그럼으로써 반응 매질 중에서의 산소 농도를 반응 매질 리터당 3 mg 미만으로 유지한다.
- <62> 본 발명에 따른 방법의 제 3 구현예에 따르면, 불활성 기체는 질소, 헬륨, 또는 아르곤 기체이다.
- <63> 본 발명의 다른 방법의 제 4 구현예에 따르면, 용액 또는 분산액 중의 중합체 또는 공중합체의 (3,4-디알콕시티오펜):폴리음이온의 중량비는 1:0.95 내지 1:6.5의 범위이다.
- <64> 본 발명의 다른 방법의 제 5 구현예에 따르면, 용액 또는 분산액 중의 중합체 또는 공중합체의 (3,4-디알콕시티오펜):폴리음이온의 중량비는 1:1.8 내지 1:6.4의 범위이다.
- <65> 본 발명의 다른 방법의 제 6 구현예에 따르면, 용액 또는 분산액 중의 중합체 또는 공중합체의 (3,4-디알콕시티오펜):폴리음이온의 중량비는 1:3.0 내지 1:6.4의 범위이다.
- <66> 본 발명에 따른 방법의 제 7 구현예에 따르면, 화학식 1에 따른 구조 유닛은 선택적으로 알킬기가 치환된 3,4-메틸렌디옥시티오펜 유닛, 선택적으로 알킬기 또는 아릴기가 치환된 3,4-에틸렌디옥시티오펜 유닛, R¹ 및 R²가 함께 1,2-시클로헥산인 화학식 1에 따른 유닛, 선택적으로 알킬기 또는 아릴기가 치환된 3,4-프로필렌디옥시티오펜 유닛, 선택적으로 알킬기 또는 아릴기가 치환된 3,4-부틸렌디옥시티오펜 유닛, 및 선택적으로 알킬기 또는 아릴기가 치환된 3,4-펜틸렌디옥시티오펜 유닛으로 구성된 그룹으로부터 선택된다.
- <67> 본 발명에 따른 방법의 제 8 구현예에 따르면, 티오펜 공중합체는 25℃의 물에서 2.2 g/L 미만의 용해도를 갖는 3,4-알킬렌디옥시티오펜 화합물과 25℃의 물에서 2.2 g/L 이상의 용해도를 갖는 3,4-알킬렌디옥시티오펜 화합물 및 폴리음이온의 공중합체이다.
- <68> 본 발명에 따른 방법의 제 9 구현예에 따르면, 25℃의 물에서 2.2 g/L 이상의 용해도를 갖는 상기 3,4-알킬렌디옥시티오펜 화합물은 3,4-디하이드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일)메탄올, 3,4-디하이드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥세핀-3-올, (2,3-디하이드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일-메톡시)-아세트산 에틸 에스테르, (2,3-디하이드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일-메톡시)-아세트산, 2-(2-[2-(2-메톡시-에톡시)-에톡시]메틸)-2,3-디하이드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신, 및 4-(2,3-디하이드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일메톡시)-부탄-1-술폰산 나트륨염으로 구성된 그룹에서 선택된다.
- <69> 예를 들어, Journal of the American Chemical Society, 85권, 454-458쪽 (1963) 및 J. Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 26권, 1287-1294쪽 (1988)에 개시되어 있는 바와 같은, 피롤의 산화적 중합을 위해 사용된 산화제를 티오펜의 산화적 중합을 위해 사용할 수 있다.
- <70> 본 발명에 따른 방법의 제 10 구현예에 따르면, 중합은 산화적이며 비용이 적게 들고, 중합을 개시하기 위해 사용되는 쉽게 사용가능한 산화제는 FeCl₃와 같은 철(III) 염, 예를 들어 Fe(OTs)₃와 같은 유기산의 철(III)염, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, 알칼리 및 암모늄 퍼설파이트, 알칼리 퍼보레이트, 및 포타슘 퍼망가네이트로 구성된 그룹에서 선택된다.
- <71> 이론적으로 티오펜의 산화적 중합은 화학식 1의 티오펜 1 몰당 산화제 2.25 당량 필요로 한다[예를 들어, Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 26권, 1287-1294쪽 (1998) 참조]. 실무상 산화제를 중합 가능한 유닛 당 0.1 내지 2 당량 과량으로 사용한다. 더욱이 특정 첨가제의 존재 하에서, 화학식 1에 따른 티오펜 화합물의 산화적 중합은 매우 서서히 진행하여 티오펜 및 산화제를 용액 또는 페이스트로서 함께 가하여 처리될 기질에 적용할 수 있다. 그러한 용액 또는 페이스트의 적용 후에, 전체가 참고로 여기에 통합되어 있는 US 6,001,281 및 WO 00/14139에 개시되어 있는 바와 같이 코팅된 기질을 가열함으로써 산화적 중합을 가속화할 수 있다.
- <72> 환원적 중합은, Tetrahedron Letters, 42권, 155-157쪽 및 1998년 Micromolecules, 31권, 2047-2056쪽에 각각 개시되어 있는 Stille(유기주석) 경로 또는 Suzuki(유기붕소) 경로를 이용하거나, 1999년 Bull. Chem. Soc. Japan, 72권, 621쪽 및 1998년 Advanced Materials, 10권, 93-116쪽에 개시되어 있는 니켈 복합체를 이용하여 수행할 수 있다.
- <73> 본 발명에 따른 방법의 제 11 구현예에 따르면, 상기 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이

65 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 포함한다. 부가된 하나 이상의 비수성 용매가 물과 함께 공비물을 형성할 수 있는 것이 바람직하다. 이로 인해 물이 보다 신속하게 증발될 수 있으며, 일단 잔여 물 함량이 실질적으로 감소하면, 잔여 물 함량의 감소를 추진하기 위해 그것을 가하는 것이 바람직하다. 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, 메틸이소부틸케톤, 에틸 아세테이트가 물과 함께 두 성분의 공비물을 형성하는 유기 액체의 모든 예이다. 예를 들어, n-부탄올은 물의 함량을 5 중량% 미만으로 용이하게 도달하도록 할 수 있다.

<74> 본 발명에 따른 방법에서, 일반적으로 물이 제거될 수 있는 정도는 물이 분산액으로부터 표면으로 확산될 수 있는 능력에 달려 있으며, 그 능력은 증발 조건 하에서의 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체/폴리음이온의 점도에 따라 달라진다. 그러나, 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체/폴리음이온 분산액의 점도는 최종 분산액에서 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체/폴리음이온의 함량에 매우 의존적이다. PEDOT:PSS의 중량비가 1:2.4인 PEDOT/PSS의 함량이 0.8 중량%인 분산액에서 1 내지 5 중량%의 물의 함량은 쉽게 실현되지만, PEDOT:PSS의 중량비가 1:2.4인 PEDOT/PSS의 함량이 1.0 중량%로 증가하면 분산액의 점도에 강력한 영향을 미쳐 용이하게 실현 가능한 물-함량은 10 내지 15 중량%로 증가한다.

<75> 증류가 수행되는 온도는 80℃ 이하인 것이 바람직하며, 특히 바람직하게는 70℃ 미만이다. 88-89℃의 온도에서의 증류는, 스크린 프린트 페이스트로 적용시 현저히 더 높은 표면 저항을 갖는 프린트를 생성하는, 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체/폴리음이온-분산액을 생성하는 것으로 밝혀졌다.

<76> 본 발명에 따른 방법으로 얻어진 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체/폴리음이온-분산액의 점탄성 특성은 주위 온도에서 저장 시 안정하다라는 것을 주목하여야 한다.

<77> 본 발명에 따른 방법의 제 12 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 70 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 포함한다.

<78> 본 발명에 따른 방법의 제 13 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 (3,4-알콕시티오펜) 및 폴리음이온의 중합체 또는 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 80 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 포함한다.

<79> 본 발명에 따른 방법의 제 14 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 90 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 포함한다.

<80> 본 발명에 따른 방법의 제 15 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 95 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 포함한다.

<81> 본 발명에 따른 방법의 제 16 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 99 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 포함한다.

<82> 본 발명에 따른 방법의 제 17 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 65 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 포함하며, 상기 비수성 용매는 물과 함께 공비 혼합물을 형성한다. 이것은 물이 보다 빨리 증발되는 것을 가능하게 한다. n-부탄올은 그러한 비수성 용매의 예이며 물의 함량이 5 중량% 미만에 쉽게 도달하는 것을 가능하게 한다.

<83> 산소 측정

<84> 산소 농도를 InPro 6000 시리즈 O₂ 센서를 이용하여 Knick Process Unit 73 O₂로 측정할 수 있다. 이러한 센서는 폴라로그래픽 산소 측정에 기초한다. Clark 폴라로그래픽 센서는 기본적으로 작동 전극(음극), 반대/참조 전극(양극), 및 매질로부터 상기 전극들을 분리하는 산소-투과성 막으로 구성된다. 송신기(transmitter)는 일정한 극성화 전압을, 산소를 환원할 필요가 있는 음극에 제공한다. 막을 통해 이동하는 산소 분자는 음극에서 환원된다. 동시에 산화가 양극에서 일어나며, 산화된 음극 금속(은)은 전해질로 방출된다. 그 전해질은 양극과 음극 사이에서 전기회로(이온 전도성)를 차단한다. 이러한 방법으로 생성된 전류를 송신기로 측정하며 샘플

매질의 산소(O₂)의 분압에 비례한다.

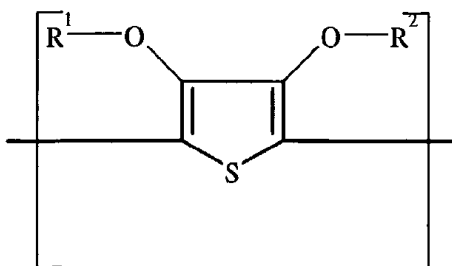
<85> 이러한 방법으로 결정된 폴리(스티렌술폰산)의 6 중량% 수용액에서의 산소의 함량은 6.5 mg/L 이다.

<86> 산소를 불어넣음으로써 산소로 포화된 25℃ 및 1013 hPa(mbar)의 폴리(스티렌술폰산) 용액은 38.45 mg/L의 산소 함량을 갖는다. 이러한 값은 25℃ 및 1013 hPa(mbar)의 폴리(스티렌술폰산) 용액에서의 산소의 최대 용해도인 것으로 여겨진다.

<87> **화학식 1에 따른 구조 유닛**

<88> 하기 화학식 1에 따른 구조 유닛에 해당하는 티오펜 모노머는, 3,4-디하이드록시티오펜-2,5-디카르복실산의 디메틸에스테르와 같은 티오펜 유도체를 이용하여, DE 3804522 및 Houben-Weyl, VI/3 권, 파트 3, 171-173 쪽 (1971)에 개시되어 있는 트랜스에스테르화 반응, 또는 1994, Electrochimica Acta, 39권, 1345-1347쪽에 개시되어 있는 Williamson 반응과 같은 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다.

<89> [화학식 1]



<90>

<91> 상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁₋₅-알킬기를 나타내거나, 함께 선택적으로 치환된 C₁₋₅-알킬렌 잔기를 형성한다.

<92> **폴리음이온 화합물**

<93> 본 발명에 따른 분산액에서 사용하기 위한 폴리음이온 화합물은 EP-A 440 957에 개시되어 있으며, 중합체 카르복실산(예: 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 또는 폴리말레산) 및 폴리술폰산(예: 폴리(스티렌술폰산))을 포함한다. 이러한 폴리카르복실산 및 폴리술폰산은 또한 다른 중합 가능한 모노머(예: 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 및 스티렌)와 함께 비닐카르복실산 및 비닐술폰산의 공중합체일 수 있다.

<94> 본 발명에 따른 방법의 제 18 구현예에 따르면, 폴리음이온은 폴리(스티렌술폰산)이다.

<95> **비수성 용매**

<96> 본 발명에 따른 방법의 제 19 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 65 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 더 포함하며, 상기 비수성 용매는 알콜, 케톤, 아렌, 에스테르, 에테르, 및 그 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된다.

<97> 본 발명에 따른 방법의 제 20 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 65 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 더 포함하며, 상기 비수성 용매는 글리콜 에테르 또는 테트라하이드로퓨란과 같은 시클릭 에테르이다.

<98> 본 발명에 따른 방법의 제 21 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 65 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 더 포함하며, 상기 비수성 용매는 수용성이다.

<99> 본 발명에 따른 방법의 제 22 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 65 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 더 포함하며, 상기

비수성 용매는 폴리히드록시 비수성 용매이다.

- <100> 본 발명에 따른 방법의 제 23 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 65 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 더 포함하며, 하나 이상의 추가의 비수성 용매를 추가의 제조 단계에서 부가한다.
- <101> 본 발명에 따른 방법의 제 24 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 65 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 포함하며, 상기 비수성 용매는 예를 들어 당알콜(예: 솔비톨, 만니톨, 수크로오스, 및 과당), 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 프로필렌 글리콜, N-메틸 피롤리디논이고, 참고로 여기에 통합되는 EP-A 686 662에 개시되어 있는 바와 같이 그로부터 형성된 전도성 코팅은 저항성이 바람직하게는 < 300 Ω /스퀘어로 서서히 감소한다.
- <102> 특정 비수성 용매의 적절성은 용매 12 g 중에 1.2 중량%의 PEDOT/PSS 수성 분산액 8 g을 혼합함으로써 평가할 수 있다. 혼합성이 겔 형성 없이 관찰된다면, 비수성 용매는 적절하다고 여겨진다. 테트라하이드로퓨란은 혼합 가능하지만, 분산액은 매우 점성이 높다. 상기 혼합성 시험에 따른 적절성은, 테트라하이드로퓨란에서 나타나는 것과 같은, 동일한 용매로의 PEDOT/PSS 분산액을 더 희석했을 때의 상분리가 일어나는 것을 배제하지 않는다. PEDOT/PSS 분산액이 상분리의 가능성 없이 무한한 정도로 희석될 수 없다는 것을 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자들은 알 것이다.
- <103> 에틸 아세테이트는 겔-형성을 유발하므로, 부적절하다. 벤질 알콜, 푸르푸릴 알콜, 및 시클로헥산은 상분리를 나타냈으므로 부적절하다.
- <104> 본 발명에 따른 방법의 제 25 구현예에 따르면, 그 방법은 (i) 하나 이상의 비수성 용매를 화학식 1에 따른 구조 유닛을 함유하는 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 분산액과 혼합하는 단계; 및 (ii) 물의 함량이 65 중량% 이상 감소될 때까지 상기 단계 (i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시키는 단계를 더 포함하며; 상기 비수성 용매는 1,2-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, N-메틸 피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 글리세롤, 헥실렌 글리콜, 및 카르비톨 아세테이트로 구성된 그룹에서 선택된다.
- <105> **결합제**
- <106> 본 발명의 측면은 또한 본 발명에 따른 방법에 의해 획득 가능한 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액으로 실현된다.
- <107> 본 발명에 따른 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액의 제 1 구현예에 따르면, 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액은 결합제를 더 함유한다. 이 결합제는 지지체 상의 평평하지 않은 구조가 더 잘 코팅될 수 있도록 본 발명에 따른 조성물로 생성되는 정전기 방지층 또는 전기전도층의 구성성분과 함께 결합한다. 이 결합제는 또한 본 발명의 방법에 따라 생성되는 조성물의 점도를 증가시킬 수 있다.
- <108> 본 발명에 따른 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액의 제 2 구현예에 따르면, 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액은 예를 들어 BAYER 사의 DISPERCOLL VPKA 8481과 같은 폴리에스테르 우레탄 공중합체를 더 함유한다.
- <109> 본 발명에 따른 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액의 제 3 구현예에 따르면, 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액은, 폴리아크릴레이트, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 히드록시프로필셀룰로오스, 술폰산기를 갖는 카르복실레이트-함유 공중합체, 히드록시-변형 아크릴산 공중합체, 및 폴리(비닐 알콜)로 구성된 그룹에서 선택된 결합제를 더 함유한다.
- <110> 결합제의 적절성은 1,2-프로판디올 87 중량%, 디에틸렌 글리콜 9 중량%, 탈이온수 3 중량%, ZONYL[®] FSO 0.5 중량%, 및 실리콘 소포제 X50860A 0.5 중량%와 같은 본 발명의 PEDOT/PSS 함유 조성물의 전형적인 분산 매질에 특정 결합제를 0.1 중량% 부가함으로써 평가하였다. 그러한 분산 매질에서 0.1 중량%의 정도로 용해되는 결합제는 본 발명에 따른 조성물에 적절한 것으로 여겨졌다.
- <111> 특히 적절한 결합제를 하기에 열거하였다:

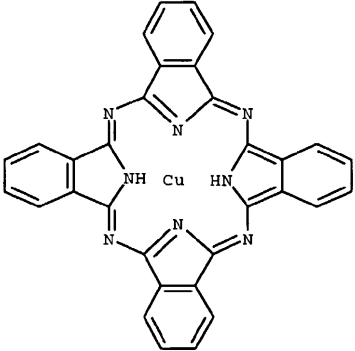
- <112> 결합제 01 = CARBOPOL^R ETD-2623, 폴리알케닐 폴리에테르와 가교된 아크릴산의 호모- 및 공중합체, B.F. Goodrich 제품;
- <113> 결합제 02 = CARBOPOL^R Aqua 30, 아크릴산 및 에틸 아크릴레이트의 공중합체 라텍스, B.F. Goodrich 제품;
- <114> 결합제 03 = AMBERGUM^R 3021, 카르복시메틸셀룰로오스, Hercules Inc 제품;
- <115> 결합제 04 = LUVISKOL^R K30, 폴리비닐 피롤리돈, BASF 제품;
- <116> 결합제 05 = 히드록시알킬 셀룰로오스 메틸프로필에테르, Shin-Etsu Chemical사 제품;
- <117> 결합제 06 = KLUCEL^R L, 히드록시프로필셀룰로오스, Hercules Inc 제품;
- <118> 결합제 07 = NEOCRYL^R BT24, 아크릴레이트계 수성 라텍스, Zeneca 제품;
- <119> 결합제 08 = AQUACER^R 503, 아크릴레이트계 수성 라텍스, BYC Cera 제품;
- <120> 결합제 09 = POLYPHOB^R TR117, 아크릴레이트계 수성 라텍스, Union Carbide 제품;
- <121> 결합제 10 = AMOREX^R CR2900, 아크릴레이트계 수성 라텍스, Westvaco사 제품;
- <122> 결합제 11 = CRX-8057-45, 아크릴레이트계 수성 라텍스, Westvaco사 제품;
- <123> 결합제 12 = PRIMALTM EP-5380, 아크릴레이트계 수성 라텍스 54 중량%, Rohm 및 Haas 제품;
- <124> 결합제 13 = JAGOTEX^R KEM1020, 아크릴레이트계 수성 라텍스 58 중량%, Ernst Jager Chem. Rohstoffe GmbH 제품;
- <125> 결합제 14 = PERMUTEX^R PS-34=320, 아크릴레이트계 수성 라텍스 54 중량%, Stahl Holland BV 제품;
- <126> 결합제 15 = JAGOTEX^R KEM4009, 아크릴레이트 공중합체 수성 라텍스 55 중량%, Ernst Jager Chem. Rohstoffe GmbH 제품;
- <127> 결합제 16 = GOOD RITE^R K797, 아크릴산-AMPS 공중합체 수성 라텍스 50 중량%, B.F. Goodrich 제품;
- <128> 결합제 17 = GOOD RITE^R K-7058, 수용성 아크릴산 중합체 50 중량%, B.F. Goodrich 제품;
- <129> 결합제 18 = NARLEX^R DX2020, 아크릴산/스티렌 공중합체 라텍스, Alco Chemical 제품;
- <130> 결합제 19 = ALCOPERSE^R 725, 아크릴산/스티렌 공중합체 라텍스, Alco Chemical 제품;
- <131> 결합제 20 = CARBOPOL^R EP2, 비가교결합 메타크릴레이트 산/에틸 아크릴레이트 공중합체 라텍스, B.F. Goodrich 제품;
- <132> 결합제 21 = 97.5-99.5 % 가수분해된 폴리(비닐 알콜), WACKER CHEMIE 제품;
- <133> 결합제 22 = DISPERCOLLTM U VP KA 8481, 폴리에스테르 우레탄 공중합체 분산액, Bayer 제품.
- <134> 결합제 1, 2, 및 20은 PEDOT/PSS-함량에 의존하는 분산액의 점성에 매우 강력한 영향을 미친다.

색소 및 염료

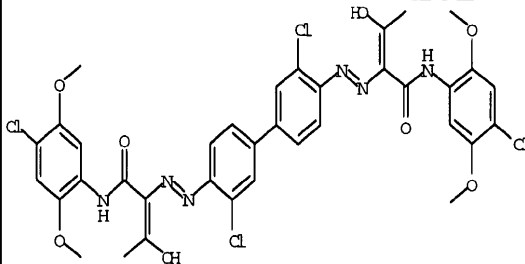
- <136> 본 발명에 따른 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액의 제 4 구현예에 따르면, 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액은 색상이 있거나 불투명한 조성물을 제공하기 위해 색소 또는 염료를 더 함유한다. 투명한 색상이 있는 조성물은 예를 들어, 디아조 및 프탈로시아닌 색소와 같은 색상이 있는 염료 또는 색소를 혼입시킴으로써 실현될 수 있다.

<137> 불투명 조성물은 또한, BAYER 사의 LEVANYL^R A-SF, BAYER 사의 LEVANYL^R NLF, Degussa의 카본블랙 분산액인 KL1925, 및 Mikuni의 카본블랙 분산액인 MHI Black 8102M과 같은 흑색 색소 또는 이산화티타늄 색소를 코팅될 층의 두께에서 불투명함을 제공하기에 충분한 중량만큼 혼입시킴으로써 실현될 수 있다.

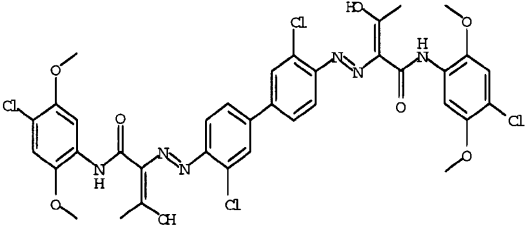
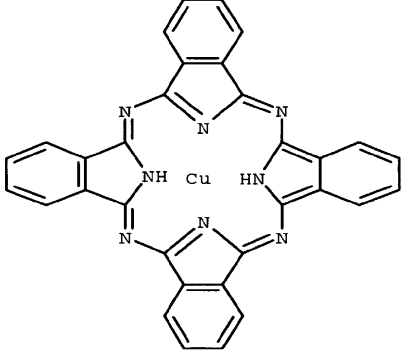
<138> 적절한 색소를 아래에 열거하였다:

Pig-ment nr	Pigment	Manufact-urer	
PIG01	FLEXONYL® Blue B2G	CLARIANT	

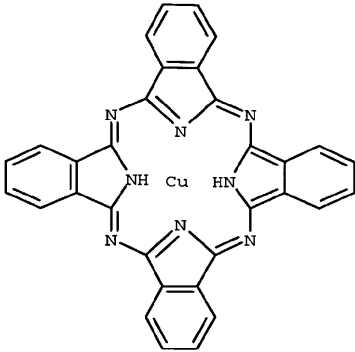
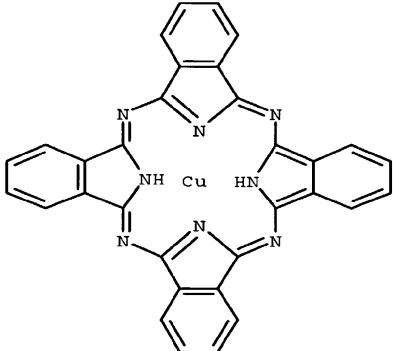
<139>

PIG02	LEVANYL® Yellow HR-LF	BAYER	
-------	-----------------------------	-------	---

<140>

PIG03	NOVOPERM® Yellow HR02	CLARIANT	
PIG04	LEVANYL® Blue G-LF	BAYER	

<141>

PIG05	HOSTAPERM® Blue B2G	CLARIANT	
PIG06	HOSTAPERM® Blue B2G-L	CLARIANT	

<142>

PIG07	LEVANYL® N-LF	BAYER	a carbon black pigment dispersed in water
PIG08	LEVANYL® A-SF	BAYER	a carbon black pigment dispersed in water
PIG09	MHI 8102M	DEGUSSA	a carbon black pigment dispersed in water
PIG10	GA Black 1	Mikuni Color Ltd	a carbon black pigment dispersed in water
PIG11	Bonjet Black CW-2	Orient Chemicals Industries Ltd	a carbon black pigment dispersed in water

<143>

PIG12	Bonjet Black CW-1	Orient Chemicals Industries Ltd	a carbon black pigment dispersed in water
PIG13	FX-GBI-015	Nagase Nippon Shokubai	a carbon black pigment dispersed in 2-butanone (50-80%) + methylisobutylketone (8-20%)
PIG14	LEVANYL® B-LF	BAYER	a carbon black pigment dispersed in water
PIG15	TPX100	CABOT CORP	a 20% dispersion of a modified carbon black in water
PIG16	TPX100	CABOT CORP	a 15% dispersion of a modified carbon black in water

<144>

<145>

가교제

<146>

본 발명에 따른 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액의 제 5 구현예에 따르면, 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액은 가교제를 더 함유하며, 추가의 단계에서 부가된다. 적절한 가교제는 참고로 여기에 통합된 EP 564 911에 개시된 에폭시실란(예: 3-글리시독시

프로필트리메톡시실란), 실란의 가수분해 산물(예: 테트라에톡시실란 또는 테트라메톡시실란의 가수분해 산물), 및 선택적으로 블록 형태인 디- 또는 올리고-이소시아네이트이다.

<147>

소포제

<148>

본 발명에 따른 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액의 제 6 구현예에 따르면, 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액은 소포제를 더 함유한다.

<149>

적절한 소포제는 실리콘 소포제 X50860A이다.

<150>

계면활성제

<151>

본 발명에 따른 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액의 제 7 구현예에 따르면, 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액은 계면활성제를 더 함유한다.

<152>

본 발명에 따른 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액의 제 8 구현예에 따르면, 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액은 음이온성 계면활성제를 더 함유한다.

<153>

본 발명에 따른 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액의 제 9 구현예에 따르면, 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체의 수성 또는 비수성 용액 또는 분산액은 예를 들어 에톡실화/플루오로알킬 계면활성제, 폴리에톡실화 실리콘 계면활성제, 폴리실록산/폴리에테르 계면활성제, 퍼플루오로-알킬카르복실산의 암모늄염, 폴리에톡실화 계면활성제, 및 불소-함유 계면활성제와 같은 비이온성 계면활성제를 더 함유한다.

<154>

적절한 비이온성 계면활성제를 아래에 열거하였다:

<155>

계면활성제 번호 01 = ZONYL^R FSN, 물 중의 이소프로판올 50 중량% 용액 중의 $F(CF_2CF_2)_{1-9}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ (여기서 $x = 0$ 내지 25이다) 40 중량% 용액, DuPont 제품;

<156>

계면활성제 번호 02 = ZONYL^R FSN-100: $F(CF_2CF_2)_{1-9}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ (여기서 $x = 0$ 내지 25이다), DuPont 제품;

<157>

계면활성제 번호 03 = ZONYL^R FS300, 불소화 계면활성제 40 중량% 수용액, DuPont 제품;

<158>

계면활성제 번호 04 = ZONYL^R FSO, 수중의 에틸렌 글리콜 50 중량% 용액 중의 에톡실화 비이온성 불소-계면활성제와 화학식 $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ (여기서 $x = 0$ 내지 약 15이다)의 혼합물의 50 중량% 수용액, DuPont 제품;

<159>

계면활성제 번호 05 = ZONYL^R FS-100, DuPont 제품인 에톡실화 비이온성 불소-계면활성제와 화학식 $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ (여기서 $x = 0$ 내지 약 15이다)의 혼합물, DuPont 제품;

<160>

계면활성제 번호 06 = Tegoglide^R 410, 폴리실록산-중합체 공중합체 계면활성제, Goldschmidt 제품;

<161>

계면활성제 번호 07 = Tegowet^R, 폴리실록산-폴리에스테르 공중합체 계면활성제, Goldschmidt 제품;

<162>

계면활성제 번호 08 = FLUORAD^R FC431: $CF_3(CF_2)_7SO_2(C_2H_5)N-CH_2CO-(OCH_2CH_2)_nOH$; 3M 제품;

<163>

계면활성제 번호 09 = FLUORAD^R FC126, 퍼플루오로카르복실산 암모늄염의 혼합물, 3M 제품;

<164>

계면활성제 번호 10 = 폴리옥시에틸렌-10-라우릴 에테르;

<165>

계면활성제 번호 11 = FLUORAD^R FC430, 98.5% 활성 플루오로지방족 에스테르, 3M 제품;

<166>

적절한 음이온성 계면활성제를 아래에 열거하였다:

<167>

계면활성제 번호 12 = ZONYL^R 7950, 불소화 계면활성제, DuPont;

- <168> 계면활성제 번호 13 = ZONYL^R FSA, 이소프로판올 50 중량% 수용액 중의 $F(CF_2CF_2)_{1-9}CH_2CH_2SCH_2CH_2COOLi$ 25 중량% 용액, DuPont 제품;
- <169> 계면활성제 번호 14 = ZONYL^R FSE, 에틸렌 글리콜 70 중량% 수용액 중의 $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$ (여기에서, $x = 1$ 또는 2; $y = 2$ 또는 1이며; $x + y = 3$ 이다) 14 중량% 용액, DuPont 제품;
- <170> 계면활성제 번호 15 = ZONYL^R FSJ, 이소프로판올 25 중량% 수용액 중의 $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$ (여기에서, $x = 1$ 또는 2; $y = 2$ 또는 1이며; $x + y = 3$ 이다)와 탄화수소 계면활성제의 혼합물의 40 중량% 용액, DuPont 제품;
- <171> 계면활성제 번호 16 = ZONYL^R FSP, 이소프로판올 69.2 중량% 수용액 중의 $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$ (여기에서, $x = 1$ 또는 2; $y = 2$ 또는 1이며; $x + y = 3$ 이다) 35 중량% 용액, DuPont 제품;
- <172> 계면활성제 번호 17 = ZONYL^R UR: $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(OH)_y$ (여기에서, $x = 1$ 또는 2; $y = 2$ 또는 1이며; $x + y = 3$ 이다), DuPont 제품;
- <173> 계면활성제 번호 18 = ZONYL^R TBS: 아세트산 4.5 중량% 수용액 중의 $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2SO_3H$ 33 중량% 용액, DuPont 제품;
- <174> 계면활성제 번호 19 = 퍼플루오로-옥탄산의 암모늄염;

산업적 적용

- <176> 폴리티오펜 및 티오펜 중합체의 수성 용액 또는 분산액은 낮은 가시광선 흡수와 높은 적외선 흡수와 함께 높은 전기전도성을 나타낸다. 폴리티오펜 및 티오펜 공중합체의 수성 용액 또는 분산액을 포함하는 수성 용액 또는 분산액은 예를 들어, 세라믹, 유리, 및 플라스틱과 같은 매우 광범위하게 단단한 기질 및 유연한 기질에 적용될 수 있으며, 플라스틱 시트와 같은 유연한 기질에 특히 적절하고, 그 기질은 폴리티오펜 또는 티오펜 공중합체 층이 그 전기전도성을 잃지 않게 하면서 구부러지거나 변형될 수 있다.
- <177> 그러한 폴리티오펜 및 티오펜 공중합체는 예를 들어 광기전 장치, 전지, 축전기, 유기 및 무기 전자발광장치, 가열차단장치, 다양한 제품(사진 필름, 서모그래피 기록 물질, 및 포토서모그래피 기록 물질 포함)을 위한 정전기방지 코팅, 스마트 윈도우(smart window), 전기변색장치, 유기 및 생-유기 물질의 센서, 전계효과 트랜지스터(FET), 프린트 플레이트, 전도성 레진 부착제, 및 자립성(free-standing) 전기전도성 필름에 사용될 수 있다 [Handbook of Oligo- and Polythiophenes, 10 장, D. Fichou, Wiley-VCH, Weinheim 편집 (1999)을 또한 참조하라].
- <178> 본 발명을 아래에서 비교예 및 발명의 실시예에 의해 설명하였다. 이 실시예에서 사용된 퍼센트 및 비율은 달리 나타내지 않으면 중량 기준이다.

실시예

- <179> 비교예 및 본 발명의 실시예에서 다음 지지체를 이용하였다:
- <180> ● AUTOSTAT^R = 양쪽 면에 175 μm 두께의 열-안정화 폴리(에틸렌 테르프탈레이트) [PET]가 수빙(subbing)되어 있음, AUTOTYPE INTERNATIONAL LTD 제공;
- <181> ● 수빙층 nr. 01로 코팅된 175 μm 두께 열-안정화 PET
- <182> 수빙층 Nr. 01은 다음과 같은 조성을 갖는다:

<183>	비닐리덴 클로라이드 88%, 메틸 아크릴레이트 10%, 및 이타콘산 2%의 공중합체	79.1%
	Kieselso ^R 100F, BAYER의 콜로이드 실리카	18.6%
	Mersolat ^R H, BAYER의 계면활성제	0.4%
	Ultravon ^R , CIBA-GEIGY의 계면활성제	1.9%

- <184> 비교예 및 본 발명의 실시예에서 다음 층을 사용하였다.
- <185> ● P55 스크린을 통해 프린트된 LUXPRINT™ 7153E(높은 K의 유전성 절연체) 스크린 층
- <186> ● P55 스크린을 통해 프린트된 LUXPRINT™ 7138J(백색 형광체) 스크린 층
- <187> 상기에서 언급되지 않은 다음 성분을 비교예 및 본 발명의 실시예의 조성물에 사용하였다:
- <188> ● 비수성 용매:
- <189> CA = 카르비톨 아세테이트 [디(에틸렌글리콜) 에틸 에테르 아세테이트]
- <190> DEG = 디에틸렌 글리콜
- <191> PD = 1,2-프로판디올(프로필렌 글리콜)
- <192> BuOH = n-부탄올
- <193> ● GTMS = 3-글리시독시트리메톡시실란
- <194> 3,4-알킬렌디옥시티오펜-호모중합체의 제조
- <195> 비교예 1
- <196> 25 °C에서 폴리(스티렌술폰산) [PSS] ($M_w = 290,000$)의 5.6 중량 % 수용액의 562.5 g, 탈이온수 2437.5 g 및 EDOT 12.78 g (90 mmol)을 교반기가 구비된 4 L 반응용기에 혼합하였다. 이 용액 중의 산소 농도는 InPro 6000 시리즈 O_2 센서를 사용하여, 닉 프로세스 유닛 (Knick Process Unit) 73 O_2 로 측정한 결과 6.5 mg/L이었다. 다음으로, 0.225 g의 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ 및 25.7 g의 $Na_2S_2O_8$ 을 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 상기 반응 혼합물을 25 °C에서 7 시간 동안 교반한 다음, 4.3 g의 $Na_2S_2O_8$ 를 더 첨가하였다. 16 시간 동안 추가로 반응시킨 후, 상기 반응 혼합물을 이온 교환물질로 2회 처리하였다 (BAYER 사의 300 mL Lewatit™ S100MB + 500 mL Lewatit™ M600MB). 얻어지는 혼합물을 95 °C에서 2 시간 동안 추가로 열처리하고 그 결과 얻어지는 점액성 혼합물을 고전단 (60 MPa (600 Bar)에서 미세유동기 (microfluidizer))으로 처리하였다. 이 과정에 의하여 1.09 중량 % 청색 분산물 1800 g을 얻었다.
- <197> 비교예 2
- <198> 25 °C에서 폴리(스티렌술폰산) [PSS] ($M_w = 290,000$)의 5.6 중량 % 수용액의 562.5 g, 탈이온수 2437.5 g 및 EDOT 12.78 g (90 mmol)을 교반기 및 산소 유입구 (inlet)가 구비된 4 L 반응용기에 혼합하였다. 30 분 동안 이 혼합물을 통하여 산소를 버블링한 후, 12.78 g (90 mmol)의 EDOT를 이 용액에 첨가하였다. 이 용액 중의 산소 농도는 InPro 6000 시리즈 O_2 센서를 사용하여, 닉 프로세스 유닛 (Knick Process Unit) 73 O_2 로 측정한 결과 38.45 mg/L이었다. 다음으로, 0.225 g의 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 및 25.7 g의 $Na_2S_2O_8$ 을 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 상기 반응 혼합물을 25 °C에서 7 시간 동안 교반한 다음, 4.3 g의 $Na_2S_2O_8$ 를 더 첨가하였다. 16 시간 동안 추가로 반응시킨 후, 상기 반응 혼합물을 이온 교환물질로 2회 처리하였다 (BAYER 사의 300 mL Lewatit™ S100MB + 500 mL Lewatit™ M600MB). 얻어지는 혼합물을 95 °C에서 2 시간 동안 추가로 열처리하고 그 결과 얻어지는 점액성 혼합물을 고전단 (60 MPa (600 Bar)에서 미세유동기 (microfluidizer))으로 처리하였다. 이 과정에 의하여 1.12 중량 % 청색 분산물 1760 g을 얻었다.
- <199> 본 발명의 실시예 1
- <200> 실온에서 438.23 g의 폴리(스티렌술폰산) [PSS] ($M_w = 290,000$)의 5.99 중량 % 수용액 및 탈이온수 2061.77 g을 교반기 및 질소 유입구 (inlet)가 구비된 4 L 반응용기에 혼합하였다. 30 분 동안 이 혼합물을 통하여 질소를 버블링한 후, 12.78 g (90 mmol)의 EDOT를 이 용액에 첨가하였다. 이 용액 중의 산소 농도는 InPro 6000 시리즈 O_2 센서를 사용하여, 닉 프로세스 유닛 (Knick Process Unit) 73 O_2 로 측정한 결과 0.52 mg/L이었다. 다음으로, 0.225 g의 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 및 25.7 g의 $Na_2S_2O_8$ 을 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 상기 반응 혼합물을

25 °C에서 7 시간 동안 교반한 다음, 4.3 g의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 더 첨가하였다. 16 시간 동안 추가로 반응시킨 후, 상기 반응 혼합물을 이온 교환물질로 2회 처리하였다 (BAYER 사의 300 mL LewatitTM S100MB + 500 mL LewatitTM M600MB). 얻어지는 혼합물을 95 °C에서 2 시간 동안 추가로 열처리하고 그 결과 얻어지는 점액성 혼합물을 고전단 (60 MPa (600 Bar)에서 미세유동기 (microfluidizer))으로 처리하였다. 이 과정에 의하여 1.02 중량 % 청색 분산물 1950 g을 얻었다.

<201> 본 발명의 실시예 2

<202> 25 °C에서 438.23 g의 폴리(스티렌술포산) [PSS] ($M_w = 290,000$)의 5.99 중량 % 수용액을 교반기 및 질소 유입구가 구비된 4 L 반응용기에서 탈이온수 2061.77 g과 혼합하였다. 30 분 동안 이 혼합물을 통하여 질소를 버블링한 후, 12.78 g (90 mmol)의 EDOT를 이 용액에 첨가하였다. 이 용액 중의 산소 농도는 InPro 6000 시리즈 O_2 센서를 사용하여, 니크 프로세스 유닛 (Knick Process Unit) 73 O_2 로 측정한 결과 2.66 mg/L이었다. 다음으로, 0.225 g의 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 25.7 g의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 상기 반응 혼합물을 25 °C에서 7 시간 동안 교반한 다음, 4.3 g의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 더 첨가하였다. 16 시간 동안 추가로 반응시킨 후, 상기 반응 혼합물을 이온 교환물질로 2회 처리하였다 (BAYER 사의 300 mL LewatitTM S100MB + 500 mL LewatitTM M600MB). 얻어지는 혼합물을 95 °C에서 2 시간 동안 추가로 열처리하고 그 결과 얻어지는 점액성 혼합물을 고전단 (60 MPa (600 Bar)에서 미세유동기 (microfluidizer))으로 처리하였다. 이 과정에 의하여 1.03 중량 % 청색 분산물 1840 g을 얻었다.

<203> PEDOT 1과 PEDOT 2의 특성확인

<204> PEDOT 1과 PEDOT 2의 분자량은 785 nm에서 UV-가시광 흡광 검출로 소듐 폴리(스티렌술포네이트)에 대하여 상대적으로 수성 젤 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의하여 결정하였다. 수성 분산물 중의 농도와 함께 분자량을 표 1에 나타내었다.

<205> 표 1 :

중합체 번호	PEDOT/PSS 농도 (중량%)	분자량 (785 nm)
PEDOT 1	1.02	490,000
PEDOT 2	1.03	390,000

<207> 비교예 1과 2 및 본 발명의 실시예 1과 2의 상기 분산물에 기초한 분산물로 전기 전도층 준비

<208> 3-글리시독시프로필-트리메톡시실란, ZONYLTM FS0100, 비닐리덴 클로라이드의 공중합체 라텍스, 메타크릴레이트 및 이타콘산 (88/10/2) 및 N-메틸피롤리디논을 수빙 (subbing) 층 1을 갖는 175 μm 폴리(에틸렌테레프탈레이트) 지지체 상에 닥터 블레이드-코팅 상에, 층을 생성하기 위하여 비교예 1과 2 및 실시예 1과 2의 분산물에 첨가하고 45 °C에서 3.5 분 동안 건조함으로써, 코팅 분산물이 생성되었다. 그 조성은 다음과 같다:

<209> PEDOT	28.9 mg/m^2
<210> [PEDOT]/PSS	100 mg/m^2]
<211> ZONYL TM FS0100	8 mg/m^2
<212> 3-글리시독시프로필-트리메톡시실란	100 mg/m^2
<213> 비닐리덴 클로라이드의 공중합체 라텍스	100 mg/m^2
<214> 메타크릴레이트 및 이타콘산 (88/10/2)	
<215> N-메틸피롤리디논	2 mL/m^2

<216> 비교예 1과 2 및 본 발명의 실시예 1과 2의 상기 분산물에 기초한 분산물로 준비된 전기 전도층의 특성 확인

<217> 상기 층의 광학적 밀도를 가시광 필터를 사용하여 Macbeth™ 텐시토미터로 10 개 스트립의 쌓여진 것 (stack)을 측정된 다음 단일 스트립의 광학 밀도를 그로부터 얻음으로써 결정하였다. 표 2에 나타난 값은 PET-지지체의 광학 밀도를 포함한다.

<218> 상기 층의 표면 저항은 Teflon™ 단열재로 분리되어 있는, 라인 접착을 형성할 수 있는 각각 길이가 35 mm이고 35 mm 이격되어 있는 평행 구리 전극과 상기 프린트된 층을 25 °C의 온도 및 30 % 상대습도로 조절된 방에서 접착시킴으로써 측정되었다. 이렇게 함으로써 표면 저항의 직접적인 측정이 가능하게 되었다. 상기 결과를 또한 표 2에 나타내었다.

<219> 다음으로, 상기 층은 DIN 54 004에 따라 Atlas Material Testing Technology BV, SUNTEST™ CPS 장치 내의 유리 필터를 통하여 인공 광선 (제는 램프에 의하여 제공됨)에 노출되었다. 표 2에 나타난 인자는 Suntest™ 노출 전의 표면 저항에 대한 x 시간 Suntest™ 노출 후의 표면 저항의 비율이다.

<220> 표 2 :

실시예	반응 매질 내의 산소의 양 mg/L	PEDOT/ PSS 농도 (중량%)	초기 표면 저항 [Ohm/ square]	O.D.	초기 표면저항에 대한 Suntest™ 노출후의 표면저항 비율	
					48시간 노출후	96시간 노출후
비교예1	6.5	1.09	2900	0.067	83	11000
비교예2	38.45	1.11	21000	0.066	50	1646
실시예1	0.52	1.02	1200	0.066	13	157
실시예2	2.66	1.03	1200	0.065	12	151

<221>

<222> 표 2에 나타난 결과는 초기 표면 저항 및 상기 PEDOT/PSS-층의 안정성은 폴리(스티렌술폰산)의 존재하에서 3,4-에틸렌디옥시티오펜의 중합 동안 반응 매질 중에 존재하는 산소의 양에 강하게 의존한다. 상기 반응 매질 중의 산소의 농도가 낮을 수록 상기 표면 저항은 더 낮고 Suntest™ 노출에 대한 안정성은 더 높으며 이는 초기 표면 저항에 대한 Suntest™ 노출 후의 표면 저항의 낮은 비율에 의하여 알 수 있다.

<223> 본 발명의 실시예 3

<224> 실온에서 10.649 kg의 폴리(스티렌술폰산) [PSS] (Mw = 290,000)의 4.93 중량 % 수용액 및 탈이온수 39351 g을 교반기 (180 rpm) 및 질소 유입구가 구비된 60 L 뷔히 (Buchi) 반응용기에 혼합하였다. 30 분 동안 이 혼합물을 통하여 질소를 버블링한 후, 213 g (1.5 mol)의 EDOT를 이 용액에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 30 °C까지 가열하였다. 이 용액 중의 산소 농도는 InPro 6000 시리즈 O₂ 센서를 사용하여, 닉 프로세스 유닛 (Knick Process Unit) 73 O₂로 측정된 결과 0.08 mg/L이었다. 다음으로, 3.75 g의 Fe₂(SO₄)₃·9H₂O 및 428.2 g의 Na₂S₂O₈을 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 상기 반응 혼합물을 30 °C에서 7 시간 동안 교반한 다음, 71.6 g의 Na₂S₂O₈를 더 첨가하였다. 16 시간 동안 추가로 반응시킨 후, 상기 반응 혼합물을 25 °C로 냉각시키고, 질소-버블링을 중단하였다. 상기 분산물을 이온 교환물질로 2회 처리하였다 (5000 mL Lewatit™ S100MB + 8320 mL Lewatit™ M600MB). 얻어지는 혼합물을 95 °C에서 2 시간 동안 추가로 열처리하고 그 결과 얻어지는 점액성 혼합물 (50730 g, 1.03 중량%)을 먼저 14585 g의 탈이온수로 희석하고 고전단 (40 MPa (400 Bar)에서 미세유동기 (microfluidizer))으로 2차로 처리하였다. 이 과정에 의하여 PEDOT : PSS의 중량 비율 1:2.46의 PEDOT/PSS의 0.82 중량 % 청색 분산물인 PEDOT 3 65.315 kg을 얻었다.

<225> 스트린 프린팅 잉크에의 적용

<226> 본 발명의 실시예 4 내지 7

<227> 본 발명의 실시예 4 내지 7의 출발 조성물은 표 3에 나타난 용매를 표 3에 나타난 양으로 표 3에 나타난 PEDOT 3의 양까지 혼합하고 표 3에 나타난 온도에서의 수조 및 50 hPa (mbar)의 진공을 사용한 증류에 의하여 얻어진 혼합물로부터 교반하면서 증발시킴으로써 준비되어 표 3에 나타난 바와 같은 조성을 갖는다.

표 3 :

실시예 번호	탈수전의 혼합물			수조의 온도 [°C]	(최종) 조성물			
	비수성 용매		PEDOT 3 의 양 (g)		PEDOT/ PSS	비수성 용매		물 (중량%)
	형태	양 (g)			중량%	형태	양 (중량%)	
4	BuOH PD DEG	2335 900 98	2333	60	2.74	PD + DEG	93.06	4.2
5	BuOH PD DEG	2335 900 98	2333	70	3.10	PD + DEG	94.70	2.2
6	PD DEG	900 98	2333	60	2.88	PD + DEG	91.02	6.1
7	PD DEG	900 98	2333	70	3.00	PD + DEG	94.50	2.5

PEDOT/PSS의 함량은 3.4로 나눔으로써 얻어지는, 이들 조성물 중의 PEDOT의 양은, 0.806 중량 % 및 0.912 중량 % 사이에서 변화였다.

본 발명의 실시예 4 내지 7을 위한 이들 출발 조성물은 수동으로 작동되는 프레스를 사용하여 AUTOSTAT™ CT07 지지체 상에 표 4에 나타난 스크린을 통하여 그 자체가 스크린 프린트되었고 그 결과 얻어진 프린트물은 130 °C에서 2 분 동안 건조되었다.

상기 프린트물의 광학 밀도는 청색, 녹색, 적색 및 가시광 필터의 투과에 대한 MacBeth TR924 텐시토미터를 사용하여 결정하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.

상기 프린트물의 표면 저항은 비교예 1과 2 및 실시예 1과 2에 개시한 바와 같이 측정되었으며, 그 결과를 또한 표 4에 나타내었다.

상기 프린트 품질은 반점을 육안으로 0은 하기 기준에 따라 좋은 반점-없는 층에 해당하는, 0 내지 5까지 결정하고 :

반점 검사 0	육안검사에 의하여 반점 없음
반점 검사 1	프린트의 1 내지 10%에서 반점
반점 검사 2	프린트의 11 내지 20%에서 반점
반점 검사 3	프린트의 21 내지 40%에서 반점
반점 검사 4	프린트의 41 내지 60%에서 반점
반점 검사 5	프린트의 60%이상에서 반점

하기 기준에 따라, 혜성 (점 결함이 마치 혜성 처럼 뒤에 꼬리 (trail)을 갖는 프린트 결함)을 0은 좋은 혜성 (comet)-없는 층에 해당하는, 0 내지 5까지 육안적으로 결정하여 검사되었다 :

혜성 검사 0	육안검사에 의하여 혜성 없음
혜성 검사 1	프린트의 0 내지 1%에서 혜성
혜성 검사 2	프린트의 1.1 내지 5%에서 혜성
혜성 검사 3	프린트의 5.1 내지 10%에서 혜성
혜성 검사 4	프린트의 10.1 내지 15%에서 혜성
혜성 검사 5	프린트의 15% 이상에서 혜성

상기 프린트 품질 결과 및 광학 밀도 측정 및 표면 저항 결과는 표 4에 나타내었다.

60 °C의 수조로 물의 공비 증발에 의하여 생산된 출발 물질로 생산된 프린트물과 70 °C의 수조로 물의 공비 증발에 의하여 생산된 출발 물질로 생산된 프린트물에 대하여 프린트 품질에는 유의한 차이가 없었다. 이소프로판올 또는 n-부탄올과 같은, 알코올의 첨가는 상기 반점 및 혜성의 존재를 감소시킴으로써 프린트 품질을 개선하였다.

표 4 :

	실시에 번호에 대한 출발 조성물			
	4	5	6	7
사용된 스크린	P34	P34	P34	P34
Dblue	0.29	0.32	0.29	0.29
Dgreen	0.36	0.39	0.36	0.37
Dred	0.47	0.52	0.48	0.49
Dvis	0.30	0.34	0.31	0.31
반점 테스트	3	3	3	3
해성 테스트	1	1	1	1
표면 저항 [ohm/square]	101	90	96	95

다음으로, 이들 출발 조성물은 거기에 나타난 조성물의 100 g을 준비하기 위하여, 흑색 색소 PIG07를 포함한 표 5에 나타난 성분의 적합한 양을 첨가함으로써 본 발명의 실시예 4 내지 7의 불투명한 조성물을 준비하는 사용되었다.

표 5 :

성 분	실시예의 조성물 (중량%)			
	4 번	5 번	6 번	7 번
PEDOT	0.733	0.830	0.771	0.803
PEDOT/PSS	2.494	2.822	2.622	2.731
PD + DEG + BuOH	88.546	88.218	88.418	88.309
3-글리시독시프로필트리메톡시실란	0.5	0.5	0.5	0.5
ZONYL® FSO100	0.25	0.25	0.25	0.25
X50860A	0.05	0.05	0.05	0.05
binder 02	6.66	6.66	6.66	6.66
PIG07	1.50	1.50	1.50	1.50

본 발명의 실시예 4 내지 7의 상기 불투명한 조성물은 수동으로 조작되는 스크린 프레스를 사용하여 표 6에 나타난 스크린을 통하여 AUTOSTAT™ CT7 지지체 및 LUXPRINT™ 7138J 및 LUXPRINT™ 7153E 상에 스크린 프린트되고 AUTOSTAT™ CT7 에 대하여는 120 °C에서 2 분 동안 및 LUXPRINT™ 7138J 및 LUXPRINT™ 7153E의 층에 대하여는 130 °C에서 5 분 동안 건조되었다. 표면 저항 및 광학 밀도 및 프린트 품질을 상기한 바와 같이 검사하였다.

AUTOSTAT™ CT7 상의 프린트에 대한 상기 프린트 품질 결과 및 광학 밀도 측정 결과는 표 6에 나타내었으며, AUTOSTAT™ CT7, LUXPRINT™ 7138J 및 LUXPRINT™ 7153E 상의 프린트에 대한 표면 저항도 또한 표 6에 나타내었다.

표 6 :

	실시에 번호의 불투명한 조성물			
	4	5	6	7
Autostat® CT7	P34	P34	P34	P34
상에 사용된 스크린				
Dblue	1.57	1.52	1.28	1.42
Dgreen	1.54	1.47	1.26	1.35
Dred	1.52	1.45	1.25	1.37
Dvis	1.54	1.46	1.26	1.39
반점 테스트	1	1	2	2
해성 테스트	1	1	2	2
표면 저항 (ohm/square)				
Autostat® CT7	205	211	209	274
Luxprint® 7138J	176	177	161	226
Luxprint® 7153E	269	262	211	300

상기 프린트 품질은 평가된 3개 모두의 표면에서 만족스러웠다.

본 발명의 실시예 8 내지 19

본 발명의 실시예 8 내지 19의 출발 조성물은 표 7에 나타난 용매를 표 7에 나타난 양으로 표 7에 나타난 PEDOT 3의 양까지 혼합하고 60 °C의 수조 및 50 hPa (mbar)의 진공을 사용한 증류에 의하여 얻어진 혼합물로부터 교반

하면서 증발시킴으로써 준비되어 표 7에 나타낸 바와 같은 조성을 갖는다.

표 7 :

탈수전의 혼합물			출발 조성물		
비수성 용매		PEDOT 3 의 양 (kg)	PEDOT/PSS [wt%]	비수성 용매	
형태	양 (kg)			형태	양 (중량%)
PD	9.765	44.310	3.0	PD +	91.5
DEG	1.085			DEG	

이들 출발 물질은 거기에 나타낸 상기 조성물 100 g을 준비하기 위하여, 다양한 흑색 색소를 포함한 표 8에 나타낸 성분의 적합한 양을 첨가함으로써 본 발명의 실시예 8 내지 19의 상기 불투명한 조성물을 제조하기 위하여 사용되었다. 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, ZONYL™ FSO0100 및 X50860A가 교반하면서 상기 출발 조성물에 먼저 첨가된 다음 실시예 13과 14를 제외하고는, 교반하면서 상기 색소 및 결합제 O₂를 첨가하였다. 실시예 17의 반죽의 경우에는, 결합제 22는 교반하면서 첨가되는 마지막 성분이었다.

표 8 :

성분	실시예 번호의 조성물 (중량%)												
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
PEDOT	0.76	0.74	0.74	0.76	0.77	0.78	0.77	0.77	0.77	0.75	0.74	0.73	
PEDOT/ PSS	2.66	2.60	2.60	2.66	2.69	2.73	2.69	2.69	2.69	2.63	2.60	2.55	
PD + DEG	81.01	79.46	79.46	81.20	81.92	83.30	81.92	81.92	81.92	80.10	79.46	77.72	
GTMS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
ZONYL® FSO100	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
X50860A	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
결합제02	6.66	6.66	6.66	6.66	6.66	6.66	6.66	6.66	6.66	6.66	6.66	6.66	
결합제22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	
PIG07	-	-	-	-	-	1.5	3.0	3.0	3.0	3.0	-	-	
PIG10	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PIG11	-	5.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PIG12	-	-	5.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PIG13	-	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	-	
PIG14	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	
PIG15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.7	-	
PIG16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.6	
탈이온수	4.87	4.78	4.78	4.88	4.93	5.01	4.93	4.93	4.93	4.81	4.78	4.67	

본 발명의 실시예 8 내지 19의 상기 불투명한 조성물은 약간 더 점액성인 실시예 12를 제외하고는 모두 약간 점액성이었다. 이들 불투명 조성물은 모두 적어도 밤새 동안 방치 한 다음, 수동으로 조작되는 스크린 프레스를 사용하여 표 9에 나타낸 스크린을 통하여 AUTOSTAT™ CT7 지지체 및 LUXPRINT™ 7138J 및 LUXPRINT™ 7153E 상에 스크린 프린트되고 AUTOSTAT™ CT7 에 대하여는 130 ℃에서 2 분 동안 및 LUXPRINT™ 7138J 및 LUXPRINT™ 7153E 의 층에 대하여는 130 ℃에서 5 분 동안 건조되었다. 표면 저항 및 광학 밀도 및 프린트 품질을 실시예 3 내지 7에 기술한 바와 같이 검사하였다.

AUTOSTAT™ CT7 상의 프린트에 대한 상기 프린트 품질 결과 및 광학 밀도 측정 결과는 표 9에 나타내었으며, AUTOSTAT™ CT7, LUXPRINT™ 7138J 및 LUXPRINT™ 7153E 상의 프린트에 대한 표면 저항도 또한 표 9에 나타내었다.

표 9 :

	실시에 번호의 불투명한 조성물											
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Autostat® CT7	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34	P34
상에 사용된 스크린												
Dblue	0.70	1.71	2.03	0.36	2.84	0.98	1.65	1.87	2.22	2.20	2.85	0.94
Dgreen	0.75	1.66	1.97	0.43	2.71	0.99	1.62	1.85	2.16	2.04	2.64	0.94
Dred	0.83	1.64	1.88	0.52	2.62	1.05	1.62	1.87	2.16	2.01	2.57	0.98
Dvis	0.71	1.67	1.97	0.38	2.77	0.97	1.62	1.85	2.18	2.07	2.77	0.93
반점 테스트	3	3-4	3	3	0	3	2	1	1	3	0	4
해성 테스트	2	1-2	2-3	0-1	1	1	2-3	1	1	4	0-1	1-2
표면 저항 (ohm/square)												
Autostat® CT7	98	106	115	100	91	94	94	94	84	113	114	121
Luxprint® 7138J	-	104	99	-	89	88	83	86	77	94	104	-
Luxprint® 7153E	-	114	124	-	92	95	104	98	89	108	113	-

상기 프린트 품질은 평가된 3개 모두의 표면에서 만족스러웠다.

여러 PSS : PEDOT 비율을 갖는 PEDOT/PSS의 준비

실시에 20

표 10 에 나타난 폴리(스티렌술폰산) [PSS] ($M_w = 290,000$)의 상기 양을

교반기 및 질소 유입구가 구비된 적합한 반응용기에서 25 °C에서 표 10에 나타난 특정한 PEDOT-형태에 주어진 물의 양과 혼합하였다. 30 분 동안 이 혼합물을 통하여 질소를 버블링한 후, 표 10에 나타난 특정한 PEDOT-형태에 주어진 EDOT의 양을 이 용액에 첨가하였다. 이 용액 중의 산소 농도는 InPro 6000 시리즈 O_2 센서를 사용하여, 니 프로세스 유닛 (Knick Process Unit) 73 O_2 로 측정된 결과 < 1.0 mg/L이었다. 다음으로, 각각 0.13 mM 및 41.6 mM의 농도에 해당하는 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 및 $Na_2S_2O_8$ 을 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 상기 반응 혼합물의 EDOT의 농도는 30 mM이었고 PSS의 농도는 57 mM이었다. 상기 반응 혼합물을 25 °C에서 7 시간 동안 교반한 다음, 특정한 PEDOT-형태에 대하여 6.95 mM의 농도에 해당하는 $Na_2S_2O_8$ 의 양을 더 첨가하였다. 16 시간 동안 추가로 반응시킨 후, 상기 분산물을 이온 교환물질로 2회 처리하였다 (300 mL LewatitTM S100MB + 500 mL LewatitTM M600MB). 얻어지는 혼합물을 95 °C에서 2 시간 동안 추가로 열처리하고 그 결과 얻어지는 점액성 혼합물을 고전단 (60 MPa (600 Bar)에서 미세유동기 (microfluidizer))으로 처리하였다.

표 10:

PEDOT 형태	EDOT 무게 (g)	PSS		철(III) 설페이트 비수화물 무게(g)	초기 첨가된 $Na_2S_2O_8$ [g]	7시간후 첨가된 $Na_2S_2O_8$ [g]	물무게 [g]
		용액의 무게(g)	용액 농도 (중량%)				
4	12.78	438.23	5.99	0.225	25.7	4.3	2061.77
5	12.78	438.23	5.99	0.225	25.7	4.3	2061.77

실시에 2의 분산물에 기초한 분산물로 형태 1의 전기 전도층의 준비 및 특성확인

3-글리시독시프로필-트리메톡시실란, ZONYLTM FS0100, 비닐리덴 클로라이드의 공중합체 라텍스, 메타크릴레이트 및 이타콘산 (88/10/2) 및 N-메틸피롤리디논을 수빙 (subbing) 층 1을 갖는 175 μm 폴리(에틸렌테레프탈레이트) 지지체 상에 닥터 블레이드-코팅 상에 실시에 20의 분산물에, 층을 생성하기 위하여 첨가하고 45 °C에서 3.5 분 동안 건조함으로써 코팅 분산물이 생성되었다. 그 조성은 다음과 같다:

PEDOT 28.9 mg/m²

- <271> [PEDOT]/PSS 100 mg/m²
- <272> ZONYLTM FS0100 8 mg/m²
- <273> 3-글리시메톡시프로필-트리메톡시실란 100 mg/m²
- <274> 비닐리덴 클로라이드의 공중합체 라텍스 100 mg/m²
- <275> 메타크릴레이트 및 이타콘산 (88/10/2)
- <276> N-메틸피롤리디논 2 mL/m²

<277> 실시예 20의 상기 분산물에 기초한 분산물로 준비된 전기 전도층의 특성 확인

<278> 상기 층의 광학적 밀도를 가시광 필터를 사용하여 MacbethTM TD904 덴시토미터로 10 개 스트립의 쌓여진 것 (stack)을 측정된 다음 단일 스트립의 광학 밀도를 그로부터 얻음으로써 결정하였다. 표 11에 나타난 값은 PET-지지체의 광학 밀도를 포함한다.

<279> 상기 층의 표면 저항은 비교예 1과 2 및 실시예 1과 2에 대하여 기술된 바와 같이 25 °C의 온도 및 30 % 상대습도로 조절된 방에서 측정되었다. 그 결과를 표 11에 나타내었다.

<280> 다음으로, 상기 1형 층은 DIN 54 004에 따라 Atlas Material Testing Technology BV, SUNTESTTM CPS 장치 내의 유리 필터를 통하여 인공 광선 (제는 램프에 의하여 제공됨)에 노출되었다. 표 11에 나타난 인자는 SuntestTM 노출 전의 표면 저항에 대한 x 시간 SuntestTM 노출 후의 표면 저항의 비율이다.

<281> 표 11 :

PEDOT 형태	PEDOT/PSS 분산물의 양 [mL]	PEDOT/PSS 농도 [wt%]	초기 표면 저항 [Ohm/square]	O.D.	초기 표면 저항에 대한 Suntest TM 48시간 노출후 표면저항의 비율
4	1950	1.02	1200	0.066	13
5	1840	1.03	1200	0.065	12

<282>

<283> 표 11에 나타난 결과는 초기 표면 저항은 감소하고 산소의 존재하에서 생산된 PEDOT/PSS (표 2 참조)을 포함하는 비교예 1과 2의 층에 비하여 본 발명에 따라, 산소의 실질적인 부재하에서 생산된 PEDOT/PSS를 포함하는 층의 안정성이 개선되었다는 것을 나타낸다

<284> 실시예 21

<285> 표 12 에 나타난 폴리(스티렌술폰산) [PSS] (Mw = 290,000)의 상기 양을 교반기 및 질소 유입구가 구비된 적합한 반응용기에서 25 °C에서 표 12에 나타난 특정한 PEDOT-형태에 주어진 탈이온수의 양과 혼합하였다. 30 분 동안 이 혼합물을 통하여 질소를 버블링한 후, 표 12에 나타난 특정한 PEDOT-형태에 주어진 EDOT의 양을 이 용액에 첨가하여, EDOT-농도가 30 mM이 되게 하였다. 이 용액 중의 산소 농도는 InPro 6000 시리즈 O₂ 센서를 사용하여, 닉 프로세스 유닛 (Knick Process Unit) 73 O₂로 측정할 결과 < 1.0 mg/L이었다. 다음으로, 각각 0.13 mM 및 41.6 mM의 농도에 해당하는 Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O 및 Na₂S₂O₈을 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 상기 반응 혼합물의 EDOT의 농도는 30 mM이었고 PEDOT-형태 6 및 7에 대한 PSS의 농도는 23 mM, PEDOT-형태 8 및 9에 대한 PSS의 농도는 36 mM, PEDOT-형태 10 및 11에 대한 PSS의 농도는 57 mM, PEDOT-형태 12 및 13에 대한 PSS의 농도는 74 mM 및 PEDOT-형태 14 내지 17에 대한 PSS의 농도는 149 mM이었다. 상기 반응 혼합물을 25 °C에서 7 시간 동안 교반한 다음, 특정한 PEDOT-형태에 대하여 6.95 mM의 농도에 해당하는 Na₂S₂O₈의 양을 더 첨가하였다. 16 시간 동안 추가로 반응시킨 후, 상기 분산물을 이온 교환물질로 2회 처리하였다 (300 mL LewatitTM S100MB + 500 mL LewatitTM M600MB). 얻어지는 혼합물을 95 °C에서 2 시간 동안 추가로 열처리하고 그 결과 얻어지는 점

액성 혼합물을 고전단 (60 MPa (600 Bar)에서 미세유동기 (microfluidizer))으로 처리하였다.

표 12 :

PEDOT 형태	EDOT 무게 [g]	PSS		철(III) 설페이트 비수화물 무게(g)	초기 첨가된 Na ₂ S ₂ O ₈ [g]	7시간후 첨가된 Na ₂ S ₂ O ₈ [g]	물무게 [g]
		용액 농도 [mM]	용액 농도 (중량%)				
6	10.65	23	4.81	0.187	21.4	3.58	2280.87
7	10.65	23	4.81	0.187	21.4	3.58	2280.87
8	10.65	36	4.81	0.187	21.4	3.58	2152.25
9	10.65	36	4.81	0.187	21.4	3.58	2152.25
10	10.65	57	5.99	0.187	21.4	3.58	2061.77
11	10.65	57	5.99	0.187	21.4	3.58	2061.77
12	10.65	74	4.81	0.187	21.4	3.58	1788.2
13	10.65	74	4.81	0.187	21.4	3.58	1788.2
14	8.52	149	4.81	0.149	17.1	2.86	862.11
15	8.52	149	4.81	0.149	17.1	2.86	862.11
16	213	149	4.90	3.75	428.2	71.6	22092.7
17	213	149	4.90	3.75	428.2	71.6	22092.7
18*	213	149	4.90	3.75	428.2	71.6	22092.7

* 95 ℃에서 2 시간 동안 열처리되지 않은 것을 제외하고는 PEDOT 형태 17과 동일한 조건

그 결과 얻어지는 PSS:PEDOT 무게 및 물 비율, PEDOT/PSS-농도, 25 ℃로 열고정된 조에서 Ubbelohde 비스코미터에서 측정된 점도, 바이모달 (bimodal) 크기 분포에서 피크 입자 크기 및 mL 당 입자 크기가 1 μm 보다 큰 입자의 수를 표 13에 나타내었다.

표 13 :

PEDOT 형태	PSS/PEDOT 무게 비율	PSS/PEDOT 물 비율	PEDOT/ PSS-농도 [% by wt]	점도 cP	균질화 전후 피크 입자크기 [nm]	입자수 /mL>1μm
6	0.98	0.76	0.73	226	1086/47	4.7 x 10 ⁷
7	0.98	0.76	0.65	120	1076/45	1.6 x 10 ⁷
8	1.55	1.20	0.86	225	1042/44	1.7 x 10 ⁷
9	1.55	1.20	0.82	150	973/42	2 x 10 ⁷
10	1.96	1.51	0.96	-	910/43	1.4 x 10 ⁸
11	2.46	1.90	0.03	240	647/68	4.8 x 10 ⁷
12	3.18	2.45	1	64	759/33	3.6 x 10 ⁷
13	3.18	2.45	0.93	60	734/32	3.2 x 10 ⁷
14	6.36	4.91	1.83	94	493/27	2.9 x 10 ⁷
15	6.36	4.91	1.89	118	560/26	3.3 x 10 ⁷
16	6.42 (50L)	4.96	1.55	59	/26	1.1 x 10 ⁶
17	6.42 (50L-UT)	4.96	1.66	53	/23	1.2 x 10 ⁶
18	열처리 없음	4.96	1.32	59	/18	1.5 x 10 ⁶

실시에 21의 분산물에 기초한 분산물로 1형의 전기 전도층의 제조 및 특성확인

실시에 21의 분산물에 기초한 분산물로 1형의 전기 전도층을 제조하고 실시에 15의 분산물에 대하여 기술한 바와 같이 특성확인하였다. 1형 전기 전도층에 대한 결과를 표 14에 나타내었다.

표 14 :

PEDOT 형태	PSS/PEDOT 무게비율	PSSA/PEDOT 몰비율	표면저항 [Ohm/square]	지지체 포함 OD
6	0.98	0.76	3000	0.061
7	0.98	0.76	3300	0.062
8	1.55	1.20	1700	0.065
9	1.55	1.20	1600	0.065
10	1.96	1.51	1000	0.066
11	2.46	1.90	1100	0.065
12	3.18	2.45	870	0.063
13	3.18	2.45	770	0.065
14	6.36	4.91	730	0.064
15	6.36	4.91	720	0.065
16	6.42 (50L)	4.96	640	0.066
17	6.42 (50L-UT)	4.96	640	0.065
18	열처리하지 않음	4.96	690	0.067

표 14의 결과는 놀랍게도 상기 표면 저항은 본 발명에 따른, 산소의 실질적인 부재하에서 생산된 PEDOT/PSS를 포함하는 층에 대하여 PSS:PEDOT 비율을 증가시킴에 따라 감소한다는 것을 나타낸다. 이 결과는 PSS:PEDOT 비율을 증가시킴에 따라 상기 표면 저항은 증가한다는 나타내는 PEDOT/PSS에 대한 문헌에서 이용할 수 있는 데이터와 차이가 있는 것이다 예를 들면, EDOT과 NaPPS의 수성 및 아세토니트릴 (AN) 용액으로부터 제조되고 PEDOT에 대한 PSS의 비율이 0.24 내지 3.33인 PEDOT/PSS를 보고한, Lefebvre 등이 Chem. Mater., volume 11, pp. 262-268에 공개한 논문을 참조하라.

사용된 용매	얼어진 PSS:PEDOT 비율	초기 전도도 [$S\ cm^{-1}$]
AN/ 물	0.48	1.3
AN/ 물	0.67	1.0
AN/ 물	0.71	1.5
AN/ 물	0.91	0.3
AN/ 물	1.0	2.5
AN/ 물	3.33	6×10^{-3}
물	0.24	9.9
물	2.0	0.3
물	2.5	0.4

실시예 22

표 15의 특정한 PEDOT 형태에 대하여 나타난 폴리(스티렌술포산) [PSS] ($M_n = 25,000$ 및 $M_w = 72,000$ 인 ALCO 사로부터 구입된 VERSA TL77)의 상기 양을 교반기 및 질소 유입구가 구비된 적합한 반응용기에서 25 °C에서 표 15에 나타난 특정한 PEDOT-형태에 주어진 탈이온수의 양과 혼합하였다. 30 분 동안 이 혼합물을 통하여 질소를 버블링한 후, 표 15에 나타난 특정한 PEDOT-형태에 주어진 EDOT의 양을 이 용액에 첨가하여, EDOT-농도가 30 mM 이 되게 하였다. 이 용액 중의 산소 농도는 InPro 6000 시리즈 O_2 센서를 사용하여, 니크 프로세스 유닛 (Knick Process Unit) 73 O_2 로 측정된 결과 < 1.0 mg/L이었다. 다음으로, 각각 0.13 mM 및 41.6 mM의 농도에 해당하는 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 및 $Na_2S_2O_8$ 을 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 상기 반응 혼합물 중의 EDOT의 농도는 30 mM이었고 PEDOT-형태 19에 대한 PSS의 농도는 46 mM, PEDOT-형태 20에 대한 PSS의 농도는 57 mM, PEDOT-형태 21에 대한 PSS의 농도는 57 mM, PEDOT-형태 22에 대한 PSS의 농도는 69 mM 및 PEDOT-형태 23에 대한 PSS의 농도는 93 mM이었다. 상기 반응 혼합물을 25 °C에서 7 시간 동안 교반한 다음, 특정한 PEDOT-형태에 대하여 6.94 mM의 농도에 해당하는 $Na_2S_2O_8$ 의 양을 더 첨가하였다. 16 시간 동안 추가로 반응시킨 후, 상기 분산물을 이온 교환물 질로 2회 처리하였다 (300 mL LewatitTM S100MB + 500 mL LewatitTM M600MB). 얻어지는 혼합물을 95 °C에서 2 시간 동안 추가로 열처리하고 그 결과 얻어지는 점액성 혼합물을 고전단 (60 MPa (600 Bar)에서 미세유동기 (microfluidizer))으로 처리하였다.

표 15 :

PEDOT 형태	EDOT 무게 [g]	PSS		철(III) 설페이트 비수화물 무게(g)	초기 첨가된 Na ₂ S ₂ O ₈ [g]	7시간후 첨가된 Na ₂ S ₂ O ₈ [g]	물무게 [g]
		무게 [g]	용액농도 (중량%)				
19	8.52	17.04	4.01	0.149	17.13	2.86	1575.07
20	8.52	21.00	4.01	0.149	17.13	2.86	1476.31
21	8.52	21.00	4.01	0.149	17.13	2.86	1476.31
22	8.52	25.56	4.01	0.149	17.13	2.86	1362.6
23	8.52	34.08	4.01	0.149	17.13	2.86	1150.07

그 결과 얻어지는 PSS:PEDOT 무게 및 물 비율, PEDOT/PSS-농도, 25 ℃로 열고정된 조에서 Ubbelohde 비스코미터에서 측정된 점도, 바이모달 (bimodal) 크기 분포에서 피크 입자 크기 및 mL 당 입자 크기가 1 μm 보다 큰 입자의 수를 표 16에 나타내었다.

표 16 :

PEDOT 형태	PSS/PEDOT 무게비율	PSS/PEDOT 물비율	PEDOT/PSS- 농도 (중량%)	점도 cP	균질화전후 피크 입자크기 [nm]	입자수 /mL>1μm
19	2.00	1.54	0.93	240	983/67	8.2 × 10 ⁵
20	2.46	1.90	1.21	10	1249/101	7.9 × 10 ⁵
21	2.46	1.90	1.22	50	1224/98	7.2 × 10 ⁵
22	3.00	2.32	1.35	31	1062/87	8.0 × 10 ⁵
23	4.00	3.09	1.75	57	126/83	8.4 × 10 ⁵

실시에 22의 상기 분산물에 기초한 분산물로 1형 전기 전도층의 제조 및 특성확인

실시에 22의 분산물에 기초한 분산물로 1형의 전기 전도층을 제조하고 실시예 20의 분산물에 대하여 기술한 바와 같이 특성확인하였다. 1형 전기 전도층에 대한 결과를 표 17에 나타내었다.

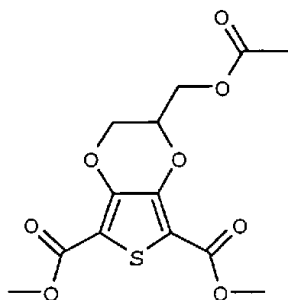
표 17:

PEDOT 형태	PSSA/PEDOT 무게비율	PSSA/PEDOT 물비율	표면저항 [ohm/square]	지지체 포함 OD
19	2.00	1.54	3300	0.059
20	2.46	1.90	1900	0.063
21	2.46	1.90	1700	0.063
22	3.00	2.32	1500	0.062
23	4.00	3.09	1300	0.062

표 17에 나타낸 결과는 본 발명에 따른, 산소의 실질적인 부재하에서 생산된 PEDOT/PSS를 포함하는 층에 대하여 PSS:PEDOT 비율이 증가함에 따라 상기 표면 저항은 감소한다는 것을 놀랍게도 보여주는 표 14에 나타낸 결과를 확인하여 준다.

코모노머의 합성

2-아세톡시메틸-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5,7-디카르복실산 디메틸에스테르의 합성



미국특허 제5,111,327호에 개시된 바와 같이, 3,4-디히드로티오펜-2,5-디카르복실산 디메틸에스테르 및 에피브로모히드린 사이의 반응을 수행하여, 2-아세톡시메틸-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5,7-디카르복실

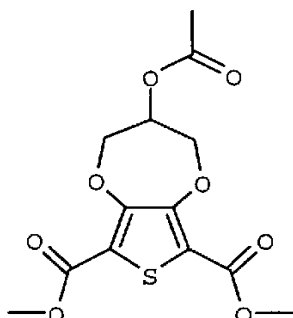
산 디메틸에스테르와 3-아세톡시-3,4-디히드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥세핀-6,8-디카르복실산 디메틸 에스테르의 70/30 몰 혼합물을 얻었다. 다음으로, 이 혼합물을 아세틸화/선택적 결정화 과정에 의하여 분리하였다: 2-아세톡시메틸-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5,7-디카르복실산 디메틸에스테르와 3-아세톡시-3,4-디히드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥세핀-6,8-디카르복실산 디메틸 에스테르의 상기 70/30 몰 혼합물 (143 g, 0.496 mol)을 메틸렌 클로라이드 (1.5 L)에 용해시켰다. 다음으로, 트리에틸아민 (80 mL)을 첨가한 다음 아세틸 클로라이드 (43 mL)를 약간 냉각하면서 상기 반응물을 약 25 °C로 일정하게 유지하면서, 적가하여 첨가하였다. 첨가 후, 상기 혼합물을 25 °C에서 한 시간 더 교반하였다.

<314>

다음으로, 상기 반응 혼합물을 각각, 1M 염산, 소듐 히드로젠 카르보네이트의 1M 수용액 및 소듐 클로라이드의 포화 수용액으로 여러번 세척하였다. 상기 용매를 제거하고, 그 결과 얻어지는 고체를 에탄올로부터 재결정화하였다. 잔류물을 여과 및 세척한 후, 순수한 2-아세톡시메틸-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5,7-디카르복실산 디메틸에스테르를 얻고 NMR 및 질량 분석에 의하여 확인하였다.

<315>

3-아세톡시-3,4-디히드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥세핀-6,8-디카르복실산 디메틸에스테르의 합성



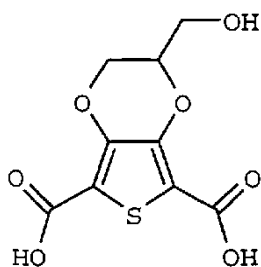
<316>

<317>

그의 7 구성원 고리 이성질체, 3-아세톡시-3,4-디히드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥세핀-6,8-디카르복실산 디메틸에스테르는 상기한 재결화 과정의 여과물을 농축함으로써 분리될 수 있었다. 다음으로, 2-아세톡시메틸-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5,7-디카르복실산 디메틸에스테르 및 3-아세톡시-3,4-디히드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥세핀-6,8-디카르복실산 디메틸에스테르의 혼합물 (몰 비율 약 1 : 2)인 잔류물을 SiO₂ (용출액 : CH₂Cl₂/에틸아세테이트 = 90/10)를 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의하여 개별 화합물로 분리하였다. 이에 의하여 최종적으로 약간의 추가의 순수한 2-아세톡시메틸-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5,7-디카르복실산 디메틸에스테르 뿐만 아니라 순수한 3-아세톡시-3,4-디히드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥세핀-6,8-디카르복실산 디메틸에스테르를 얻었다.

<318>

2-히드록시메틸-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5,7-디카르복실산 의 합성

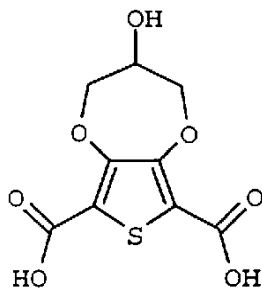


<319>

<320>

2-아세톡시메틸-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5,7-디카르복실산 디메틸에스테르 (60 g, 0.18 mol)을 에탄올 (680 ml)에 녹였다. 이 용액에 포타슘 히드록사이드 (36 g)을 첨가하고 물 (500 mL)을 지속적으로 냉각하면서 첨가하였다. 물을 첨가한 후, 상기 반응 혼합물을 다시 30 분 동안 교반한 다음, 상기 용매를 증류에 의하여 제거하였다. 상기 혼합물의 나머지 부분에, 얼음 (50 g)과 농축 염산 (25 mL)의 혼합물을 적가하고, 교반하였다. 다음으로, 상기 혼합물을 여과하고 잔류물을 물로 세척하였다. 다음으로, 건조하여 정량적으로 형성된 순수한 2-히드록시메틸-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5,7-디카르복실산을 얻었으며, NMR과 질량 분석에 의하여 확인하였다.

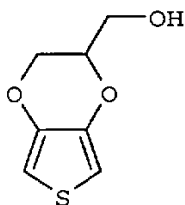
<321> 3-히드록시-3,4-디히드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥세핀-6,8-디카르복실산의 합성



<322>

<323> 순수한 3-히드록시-3,4-디히드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥세핀-6,8-디카르복실산을 상기한 바와 같은 2-히드록시메틸-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5,7-디카르복실산의 합성과 유사하게 및 시약의 동일한 물 양을 적용하여 제조하였다.

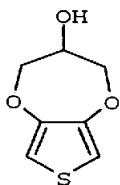
<324> (2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일)-메탄올 (M1)의 합성



<325>

<326> 2-히드록시메틸-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5,7-디카르복실산 (48 g, 0.184 mol)을 N,N-디메틸아세트아미드 (500 mL)에 녹이고, Cu₂Cr₂O₇ (8.6 g) 및 퀴놀린 (15 방울)을 첨가하였다. 다음으로, 이 혼합물을 150 °C에서 2 시간 동안 교반한 후, 25 °C로 냉각하였다. 다음으로, 에틸아세테이트에 부어 넣고, 상기 촉매를 여과에 의하여 제거하고 여과물을 산성 수 및 소듐 클로라이드의 포화 수용액으로 세척하였다. 다음으로, 상기 용매를 제거한 후, 순수한 (2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일)-메탄올 (M1)을 진공 증류 (115-120 °C; 0.05 mm Hg)에 의하여 분리하였다.

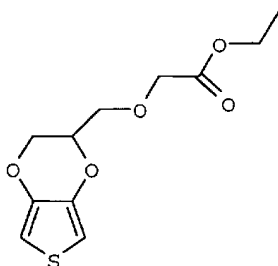
<327> 3,4-디히드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥세핀-3-올 (M2)의 합성



<328>

<329> 순수한 3,4-디히드로-2H-티에노[3,4-b][1,4]디옥세핀-3-올은 상기한 바와 같은 (2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일)-메탄올의 합성과 유사하게 시약의 동일한 물 양을 적용하여 제조하였다. 정제는 SiO₂ (용출액 : CH₂Cl₂)로 칼럼 크로마토그래피에 의하여 이루어졌다.

<330> (2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일메톡시)-아세트산 에틸 에스테르 (M3)의 합성

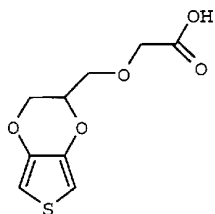


<331>

<332> (2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일)-메탄올 (6.9 g, 40 mmol)을 질소 분위기 하의 테트라히드로퓨란

(100 mL)에 녹였다. 소듐 히드라이드 (1.9 g)을 나누어 첨가한 후, 상기 반응 혼합물을 30 분 동안 더 교반하였다. 다음으로, 에틸 브로모아세테이트 (5.3 mL)을 적가하여 첨가하고 25 °C에서 한 시간 더 계속 교반하였다. 다음으로, 상기 반응 혼합물을 에틸 아세테이트에 붓고, 1 M 염산으로 세척하고, 소듐 히드로젠 카르보네이트 1 M 수용액으로 세척하고 농축하였다. 이 과정에 의하여 정량적으로 형성된 순수한 (2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일메톡시)-아세트산 에틸 에스테르를 얻었고, NMR 및 질량 분석에 의하여 확인하였다.

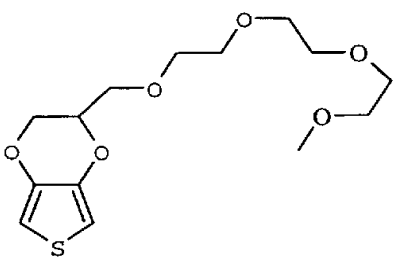
<333> (2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일-메톡시)-아세트산 (M4)의 합성



<334>

<335> (2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일메톡시)-아세트산 에틸 에스테르 (10.2 g, 40 mmol)을 에탄올 (100 mL) 및 물 (50 mL)에 녹이고, 질소 분위기 하에 하였다. 포타슘 히드록사이드 (2.9 g)를 첨가하고, 상기 혼합물을 35 °C에서 30 분 동안 가열하였다. 다음으로, 용매를 증류에 의하여 제거하고, 에틸 아세테이트 (50 mL), 얼음수 (50 mL) 및 농축된 염산 (5 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 격렬하게 교반하였다. 다음으로, 유기상을 분리하고 소듐 클로라이드의 포화 용액으로 세척하고, 무수 마그네슘 설페이트로 건조하고 농축하였다. 마지막으로, 상기 조 산물을 에틸 아세테이트/헥산 (1/1)으로부터 재결정하여 순수한 (2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일-메톡시)-아세트산을 얻었으며, NMR 및 질량 분석에 의하여 확인하였다.

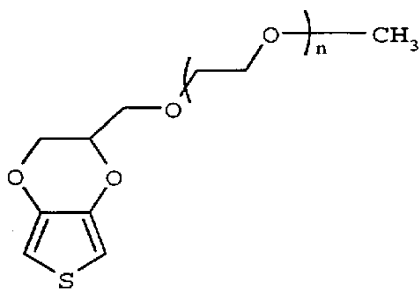
<336> 2-{2-[2-(2-메톡시-에톡시)-에톡시]-에톡시메틸}-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신 (M5)의 합성



<337>

<338> 톨루엔 (150 mL) 중에서 3,4-디메톡시티오펜 (12.9 g, 89 mmol) 및 {2-[2-(2-메톡시-에톡시)-에톡시]-에톡시메틸}-1,2-에탄디올 (24.5 g) 사이의 트랜스에스테르화 반응이 지속적인 질소 흐름 하에서 24 시간 동안 이들 화합물의 혼합물을 가열 (100 °C에서)함으로써 수행되었다. 다음으로, 상기 반응 혼합물을 메틸렌 클로라이드 (200 mL)에 붓고, 상기 유기상을 소듐 히드로젠 카르보네이트의 1 M 수용액으로 세척하고, 소듐 클로라이드의 농축 수용액으로 세척하고, 무수 마그네슘 설페이트로 건조하고 농축하였다. 이 과정에 의하여 점액성 기름이 얻어졌다. 순수한 2-{2-[2-(2-메톡시-에톡시)-에톡시]-에톡시메틸}-2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신을 마지막으로 진공 증류에 의하여 얻었다.

<339> 폴리에틸렌 옥사이드 치환된 (2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일) -메탄올 (M6)의 합성



<340>

<341> p-톨루엔술포닐 클로라이드 (8.4 g, 44 mmol)를 질소 분위기 하에서 피리딘 (20 mL)에 녹였다. 피리딘 (30 mL) 중의 모노히드록시-관능기화된 폴리에틸렌 옥사이드 (M2 = 750 g/mol, 15 g, 20 mmol)의 용액을 약 25-30 °C로 반응 온도를 일정하게 유지하면서 적가하여 첨가하였다. 첨가 후, 상기 반응 혼합물을 2 시간 동안 더 교반한

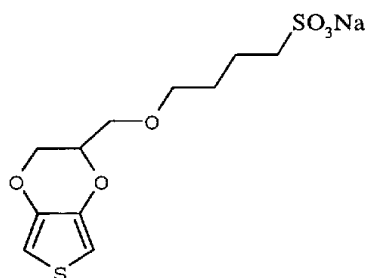
다음, 얼음수/염산에 부었다. 이 수성상을 CH_2Cl_2 로 추출한 후, 상기 조합된 유기 분획을 소듐 히드로젠 카르보네이트의 1 M 수용액으로 세척하였다. 마지막 정제는 칼럼 크로마토그래피 (SiO_2 : 용출액 : 각각, CH_2Cl_2 및 에탄올)에 의하여 이루어졌으며, 그 결과 순수한 토실레이트 관능기화된 폴리에틸렌 옥사이드를 얻었다.

<342>

(2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일)-메탄올 (1.0 g, 5.8 mmol)을 테트라히드로퓨란 (25 mL)에 녹이고 질소 분위기로 하였다. 소듐 히드라이드 (0.25 g)을 첨가하고 30 분 동안 계속하여 교반하였다. 다음으로, 테트라히드로퓨란 (25 mL) 중의 토실레이트화된 폴리에틸렌 옥사이드 (5.3 g)의 용액을 적가하여 첨가하였다. 첨가 후, 상기 반응 혼합물을 2 시간 동안 환류 (reflux)한 후, 25 °C로 다시 냉각하였다. 다음으로, 상기 반응 혼합물을 (몇 방울의 농축 염산을 포함하는) 얼음 수에 붓고, CH_2Cl_2 를 사용하여 추출하였다. 다음으로, 상기 조합된 유기 분획을 소듐 히드로젠 카르보네이트의 1 M 수용액 및 소듐 클로라이드의 포화 수용액으로 세척하고, 무수 마그네슘 셀레이트로 건조하고, 농축하였다. 최종 정제는 칼럼 크로마토그래피 (SiO_2 , 용출액 : CH_2Cl_2 /메탄올 (95/5))에 의하여 수행하고, 그 결과 순수한 PEO-치환된 EDOT를 얻었으며, NMR과 GPC로 확인하였다.

<343>

4-(2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일-메톡시)-부탄-1-술폰산 소듐 염 (M7)의 합성



<344>

<345>

(2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일)-메탄올 (6.9 g, 40 mmol)을 테트라히드로퓨란 (100 mL)에 녹이고, 질소 분위기로 하였다. 소듐 히드라이드 (1.76 g)을 첨가하고, 30 분 동안 계속하여 교반하였다. 다음으로, 부탄술폰 (butanesultone) (6.0 g)을 적가하여 첨가한 후, 상기 반응 혼합물을 3 시간 동안 환류하였다. 다음으로, 다시 25 °C로 냉각하고, 상기 용매를 제거하고, 메탄올을 첨가하고, 상기 혼합물을 교반하고, 여과하고, 그 결과 얻어지는 여과물을 농축하였다. 잔류 기름은 헥산과 에탄올을 첨가하고 교반하여 고체화하였다. 최종 여과 및 건조에 의하여 순수한 4-(2,3-디히드로-티에노[3,4-b][1,4]디옥신-2-일-메톡시)-부탄-1-술폰산 소듐 염을 얻었으며, NMR 및 질량 분석에 의하여 확인하였다.

<346>

3,4-알킬렌디옥시티오펜-공중합체의 제조

<347>

본 발명의 실시예 23 내지 34

<348>

폴리(스티렌술폰산)의 존재하에서 M1 내지 M7으로 EDOT의 수성 공중합화 (CP1 내지 CP12)

<349>

본 발명의 실시예 23 내지 34의 3,4-알킬렌디옥시티오펜-공중합체의 분산물은 교반기 및 질소 유입구가 구비된 1 L 반응용기에 25 °C에서 폴리(스티렌술폰산) [PSS] ($M_w = 290,000$)의 5.99 % 수용액의 87 g을 탈이온수 413 g과 혼합함으로써 제조되었다. 이 혼합물을 통하여 30 분 동안 질소를 버블링 한 후, EDOT (양에 대하여는 표 18A 또는 18B 참조) 및 코모노머 (수와 양에 대하여는 표 18A 또는 18B 참조)를 이 용액에 첨가하였다. 다음으로, 질소를 30 분 동안 상기 반응 혼합물을 통하여 다시 버블링하였다. 다음으로, 0.0375 g의 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 및 4.28 g의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 첨가하여 공중합 반응을 개시하였다. 상기 반응 혼합물을 25 °C에서 7 시간 동안 교반한 다음, 0.7 g의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 더 첨가하였다. 16 시간 동안 추가로 반응시킨 후, 상기 반응 혼합물을 이온 교환물질로 2회 처리하였다 (50 mL LewatitTM S100MB + 80 mL LewatitTM M600MB). 얻어지는 혼합물을 95 °C에서 2 시간 동안 추가로 열처리하고 그 결과 얻어지는 점액성 혼합물을 고전단 (60 MPa (600 Bar)에서 미세유동기 (microfluidizer))으로 처리하였다. 이 과정에 의하여 공중합체의 분산물을 얻었다 (형태, 생산된 양 및 분산물 중의 공중합체의 농도는 표 18A 및 18B 참조).

표 18A:

실시에 번호	23	24	25	26	27	28
EDOT wt [g]	1.92	1.7	1.92	1.7	1.92	1.7
EDOT[mmoles]	13.5	11.96	13.5	11.96	13.5	11.96
코모노머	M1	M1	M2	M2	M4	M4
코모노머 무게 [g]	0.258	0.516	0.258	0.516	0.345	0.69
코모노머 [mmoles]	1.49	3.00	1.49	3.00	1.49	3.00
공중합체 분산물	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
제조된 (공)중합체 분산물의 무게 [g]	570	470	560	495	450	455
분산물 중의 (공)중합체 농도 (중량%)	0.78	0.82	0.82	0.83	0.76	1.14

표 18B:

실시에 번호	29	30	31	32	33	34
EDOT 무게 [g]	1.92	1.7	1.92	1.7	1.92	1.7
EDOT[mmoles]	13.5	11.96	13.5	11.96	13.5	11.96
코모노머	M5	M5	M6	M6	M7	M7
코모노머 무게 [g]	0.477	0.954	1.104	2.208	0.496	0.992
코모노머 [mmoles]	1.49	3.00	1.49	3.00	1.49	3.00
코모노머 분산물	CP7	CP8	CP9	CP10	CP11	CP12
제조된 공중합체 분산물의 무게 [g]	690	680	380	510	570	60
분산물 중의 공중합체 농도 (중량%)	0.65	0.70	0.80	0.80	0.80	0.82

본 발명의 실시예 23 내지 34의 공중합체의 특성확인

상기 공중합체의 분자량은 785 nm에서 UV-가시광 흡광 검출을 사용하여 소듐 폴리(스티렌술포네이트)에 대하여 상대적으로 수성 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의하여 결정하였다. 개시제의 첨가전에 3 mg 산소/반응 매질의 L 미만으로 반응 매질에 제조된 상기 공중합체의 분자량을 상기 생산된 분산물 중의 농도 및 상기 코모노머 몰 %로 나타난 이론적 농도를 표 19에 나타내었다.

표 19:

공중합체 번호	코모노머		코모노머/PSS의 농도 (중량%)	분자량 (785 nm)
	번호	몰%		
CP1	M1	10	0.78	620,000
CP2	M1	20	0.82	580,000
CP3	M2	10	0.82	670,000
CP4	M2	20	0.83	725,000
CP5	M4	10	0.76	560,000
CP6	M4	20	1.14	540,000
CP7	M5	10	0.65	650,000
CP8	M5	20	0.70	725,000
CP9	M6	10	0.8	430,000
CP10	M6	20	0.8	415,000
CP11	M7	10	0.80	750,000
CP12	M7	20	0.82	780,000

본 발명의 실시예 23 내지 34의 공중합체를 포함하는 분산물로 제조된 층의 제조

수방된 175 μ m 폴리(에틸렌테레프탈레이트) 지지체 상의 닥터 블레이트-코팅 상에, 층을 형성하기 위하여 비교예 1과 2 및 본 발명의 실시예 1과 2에 기술한 바와 같이 본 발명의 실시예 23 내지 34의 상기 분산물로 코팅 분산물을 제조하고, 45 $^{\circ}$ C에서 3.5 분 동안 건조하였다. 그 조성은 다음과 같다:

- <360> ADOT 및 코모노머 (또는 PEDOT)의 공중합체 28.9 mg/m^2
- <361> [ADOT 및 코모노머 (또는 PEDOT)의 공중합체/PSS 100 mg/m^2]
- <362> ZONYLTM FS0100 8 mg/m^2
- <363> 3-글리시독시프로필-트리메톡시실란 100 mg/m^2
- <364> 비닐리덴 클로라이드의 공중합체 라텍스, 100 mg/m^2
- <365> 메타크릴레이트 및 이타콘산 (88/10/2)
- <366> N-메틸피롤리디논 2 mL/m^2

<367> 본 발명의 실시예 23 내지 34의 공중합체를 포함하는 층의 특성 확인

<368> 일반적으로 EDOT-공중합체의 예상 특성은 해당 호모중합체의 특성 사이의 중간이었다. 동일한 조건에서 전기중합된 EDOT, M1 및 M3의 호모중합체는 서로 비교할만한 비저항을 보인 반면, M2, M4 및 M6의 호모중합체는 전기중합된 PEDOT에 비하여 상당히 높은 비저항 (resistivity)을 보였다 (표 20 참조).

<369> 표 20:

모노머 번호의 호모중합체	비저항 [ohm-cm]	전도도 [S/cm]
EDOT	1.67×10^{-3}	599
M1	2.0×10^{-3}	500
M2	14.3×10^{-3}	70
M3	2.5×10^{-3}	400
M4	14.3×10^{-3}	70
M6	100×10^{-3}	10

<370>

<371> 본 발명의 실시예 23 내지 34의 상기 공중합체를 포함하는 상기 층의 표면 저항 및 광학 밀도를 비교예 1과 2 및 본 발명의 실시예 1과 2의 호모중합체를 포함하는 층에 대하여 상기한 바와 같이 결정하였다. 그 결과를 표 21에 나타내었다.

<372> 표 21:

실시에	(공)중합체 번호	코모노머		(공)중합체를 포함하는 층		
		번호	몰%	표면 저항 [ohm/square]	초기 표면저항에 대한 48 시간 Suntest TM 노출 후의 표면저항의 비율	O.D.
1	PEDOT 1	-	0	1200	13	0.066
2	PEDOT 2	-	0	1200	12	0.065
3	CP1	M1	10	1300	21	0.068
4	CP2	M1	20	1400	27	0.068
5	CP3	M2	10	1300	24	0.067
6	CP4	M2	20	1200	20	0.067
7	CP5	M3	10	2200	74	0.060
8	CP6	M3	20	2500	72	0.063
9	CP7	M4	10	1700	38	0.067
10	CP8	M4	20	1300	24	0.067
11	CP9	M5	10	5800	91	0.067
12	CP10	M5	20	23000	1766	0.062
13	CP11	M6	10	1900	28	0.069
14	CP12	M6	20	1800	22	0.066

<373>

<374> 공중합체 CP1, CP2, CP3, CP4 및 CP8, M1, M2 및 M5와 EDOT의 공중합체를 포함하는 상기 층은 PEDOT 1 및

PEDOT 2의 층에 비교할 만한 특성을 보이는 것으로 놀랍게도 밝혀졌다.

<375>

본 발명은 그것이 현재 특허청구된 발명과 관련되는지 여부와는 상관없이, 본 명세서에 개시된 임의의 특징 또는 특징의 조합을 내재적으로 또는 명시적으로 또는 그의 일반화에 의하여 포함할 수 있다. 전기한 명세서의 개시 내용의 관점에서, 본 발명의 범위 내에서 다양한 변형이 이루어질 수 있다는 것은 당업자에게는 자명한 것이다.