

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 12월 13일 (13.12.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/169767 A2

- (51) 국제특허분류:
B82B 3/00 (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/004436
- (22) 국제출원일: 2012년 6월 5일 (05.06.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0054542 2011년 6월 7일 (07.06.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 한국엔티켐 (KOREA NTCHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 서울 마포구 동교동 173-2, 3층, 121-818 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김중현 (KIM, Jung-Hyun)** [KR/KR]; 서울 종로구 부암동 329-19번지, 110-818 Seoul (KR). **김병욱 (KIM, Byung-Uk)** [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). **이선중 (LEE, Sun-Jong)** [KR/KR]; 서울 마포구 공덕동 마포현대아파트 4동 1209호, 121-761 Seoul (KR).
- (74) 대리인: **원영호 (WON, Young-Ho)**; 서울 강남구 역삼동 823-24 남도빌딩 502호, 135-080 Seoul (KR).

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

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

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CONDUCTIVE WATER-DISPERSIBLE NANO PARTICLES

(54) 발명의 명칭 : 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing conductive water-dispersible nano particles, and more specifically, to a method for manufacturing conductive water-dispersible nano particles characterized by comprising the following steps: (a) making an emulsion by mixing an aqueous solution of thiophene, furan or pyrrole monomers; a compound selected from the group consisting of HCl, HF, HBr and HI; a stabilizer; and a first oxidant; (b) mixing a second oxidant with the emulsion of step (a), then creating conductive particles while stirring the mixture in the emulsion state; and (c) drying the conductive particles in the emulsion state of step (b). When compared to conductive water-dispersible nano particles prepared by conventional methods, the conductive water-dispersible nano particles manufactured according to the present invention demonstrate high electrical conductivity and excellent process ability.

(57) 요약서: 본 발명은 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 특히 a) 수성 용매에 티오펜, 피롤 또는 퓨란 단량체; HCl, HF, HBr 및 HI 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물; 안정화제; 및 제 1 산화제를 혼합하여 에멀전을 제조하는 단계; b) 상기 a)단계의 에멀전에 제 2 산화제를 혼합하고 교반하여 에멀전 상태의 전도성 입자를 제조하는 단계; 및 c) 상기 b)단계의 에멀전 상태의 전도성 입자를 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하여 제조된 전도성 수분산성 나노입자는 종래의 방법에 의하여 제조된 전도성 수분산성 나노입자에 비하여 우수한 가공성과 높은 전기전도도를 갖는다.

WO 2012/169767 A2

명세서

발명의 명칭: 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 종래의 방법에 의하여 중합도가 높으며, 제조되는 전도성 고분자가 우수한 가공성과 높은 전기전도도를 갖는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전도성 고분자는 금속의 전기적, 자기적, 및 광학적 성질과 일반 고분자의 물리적 특성 및 가공의 용이성을 동시에 갖출 수 있는 물질로 가볍고, 유연하며, 전기 전도도 및 전자 상태의 자유로운 조절이 가능하다. 따라서, 기존의 금속 대체 및 전자재료 등의 분야에 적용되는 범위가 대단히 넓다. 일반적인 전도성 고분자의 용도는 크게 다음과 같다. 1) 대전 방지제; 코팅 등을 통해서 플라스틱, 고분자 등의 표면에서 발생하는 정전기 발생을 방지한다. 2) 콘덴서; 전해질 대용으로 사용한다. 3) PCB(printed circuit board) 기판 코팅; 기존의 금속 도금 대체로 환경 오염을 최소화할 수 있다. 4) 유기 EL(electroluminescence) 디바이스; ITO(indium tin oxide) 기판의 정공 주입층(hole injecting layer)으로 사용된다.
- [3] 한편 전도성 고분자는 전기적 성질이 우수한 반면, 기존 일반 고분자에 비해 가공성과 같은 기계적 성질이 약간 미흡하다는 단점을 갖고 있다. 즉, 열 안정성이 약하며, 내 용제성(특히, 염기)이 떨어지고, 장기적 사용의 제한점들을 꼽을 수가 있다.
- [4] 특히 전도성 고분자들은 도핑된 상태(p-doped)에서만 전기 전도도를 가질 수 있으며, 탈 도핑된(또는 중성, n-doped) 경우에는 전기 전도도를 갖지 못한다.
- [5] 즉, 도판트의 역할이 중요하다. 일반적으로 산화 고분자 반응에 의해서 생성된 폴리티오펜은 제조공정시 사용된 산화제가 도판트 역할을 수행하므로 전기 전도도를 갖게 된다. 그러나, 산화 고분자 반응에 의해서 유기용매 조건에서 제조된 폴리티오펜 분말은 불용성이며, 또한 수용액 하에서 제조된 도핑된 폴리티오펜도 사용된 계면활성제 등에 의해서 수용액에 분산된 상태로 존재한다. 즉, 산화 고분자 방법으로 제조된 폴리티오펜은 어떠한 용매에도 불용성이다.
- [6] 또한 폴리피롤 및 폴리피롤란은 유기용매에 잘 녹지 않아 가공성이 용이하지 않고, 폴리머 주사슬(Backbone)의 분자의 활동성이 제한되어 전도성에 영향을 미치며, 폴리피롤 및 폴리피롤란의 도핑단계뿐만 아니라 도핑 되지 않는 단계에서 매우 불안정하다.
- [7] 따라서, 다양한 용매에 용해도가 좋은 전도성 고분자의 개발이 요청되고 있으며, 이에 따라 대한민국특허출원 제10-2005-0093714호 및 제10-2008-0064545호에는 폴리티오펜 나노입자의 제조에 대한 방법이 기재되어

있으나 전기전도도 및 가공성이 우수한 전도성 나노입자의 제조방법에 대한 요구는 여전히 절실한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 도출된 것으로서, 중합도가 높으며, 제조되는 전도성 고분자가 우수한 가공성과 높은 전기전도도를 갖는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 전도성 수분산성 나노입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은
- [10] a) 수성 용매에 티오펜, 피롤 또는 푸란 단량체; HCl, HF, HBr 및 HI로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물; 안정화제; 및 제1산화제를 혼합하여 에멀전을 제조하는 단계;
- [11] b) 상기 a)단계의 에멀전에 제2산화제를 혼합하고 교반하여 에멀전 상태의 전도성 입자를 제조하는 단계; 및
- [12] c) 상기 b)단계의 에멀전 상태의 전도성 입자를 건조하는 단계
- [13] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [14] 또한 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조된 전도성 수분산성 나노입자를 제공한다.
- [15] 또한 본 발명은 상기 전도성 수분산성 나노입자로 제조된 전자재료, 광학재료, 토너 또는 잉크를 제공한다.

발명의 효과

- [16] 본 발명의 방법에 따라 제조된 전도성 수분산성 나노입자는 종래의 일반적으로 제조된 전도성 나노입자에 비하여 우수한 가공성과 높은 전도도를 나타낸다.

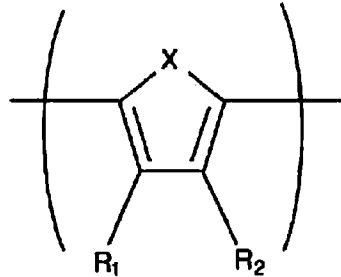
발명의 실시를 위한 형태

- [17] 본 발명의 발명자들은 종래기술의 문제점을 극복하기 위해 연구를 거듭하던 중 산화제로서 극미량의 철염과 같은 제2산화제와 상기 제2산화제가 환원될 경우 이를 다시 산화시킬 수 있는 다른 산화제 및 안정제(Stabilizer)를 이용하고 특히 산 분위기의 조성과 도펀트(dopant) 기능을 동시에 수행하는 물질의 존재 하에서 입자화 된 에멀전을 제조할 경우 가공성이 우수하고 전도성을 가지는 폴리티오펜, 폴리피롤 및 폴리푸란 입자를 제조할 수 있다는 점을 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [18] 본 발명의 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법은
- [19] a) 수성 용매에 티오펜, 피롤 또는 푸란 단량체; HCl, HF, HBr 및 HI로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물; 안정화제; 및 제1산화제를 혼합하여 에멀전을 제조하는 단계;

- [20] b) 상기 a)단계의 에멀전에 제2산화제를 혼합하고 교반하여 에멀전 상태의 전도성 입자를 제조하는 단계; 및
- [21] c) 상기 b)단계의 에멀전 상태의 전도성 입자를 건조하는 단계
- [22] 를 포함한다.
- [23] 본 발명에서 제조되는 전도성 수분산성 나노입자는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[24] [화학식 1]

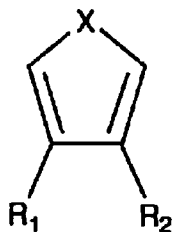
[25]



- [26] 상기 화학식 1에서 X는 황, 질소, 산소, 인, 실리콘, 또는 비소를 나타내며, R₁과 R₂는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록시, C1-C10의 알킬, 알콕시, 카르보닐, 3 내지 8 멤버드(membered) 알리시클릭 또는 아로마틱링 구조의 알킬렌, 알케닐렌, 알케닐옥시, 알케닐디옥시, 알키닐옥시, 알키닐디옥시일 수 있으며, 이들은 수소, 탄소, 산소 원자 외에 질소, 황, 인, 셀레늄, 실리콘 등의 원자를 함유할 수 있다.
- [27] 본 발명에서 상기 출발 물질인 티오펜, 피롤 또는 퓨란 단량체는 중합반응을 통해 폴리티오펜, 폴리피롤 및 폴리퓨란으로 제조되는 출발물질로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 티오펜, 피롤 및 퓨란이라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하며, 일예로 하기 화학식 2로 표시될 수 있으며, 바람직하게는 알킬 에톡시, 카르복실기 술폰기 또는 이들로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 치환기로 치환된 티오펜, 피롤 또는 퓨란인 것이 좋다.

[28] [화학식 2]

[29]



- [30] 상기 화학식 2에서 X, R₁, R₂는 상기에서 정의한 바와 같다.
- [31] 본 발명에서 상기 HCl, HF, HBr 및 HI로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물은 반응용액을 산성(pH 1-6)으로 만드는 동시에 도펀트(dopant)로 작용을 하며, 특히 HCl이 바람직하다. 상기 HCl 등의 사용으로 인하여 본 발명에 의하여 제조되는 전도성 수분산성 나노입자의 전기전도도 및 가공성이 종래의 전도성

고분자에 비하여 현저히 향상된 전도성 고분자가 제조될 수 있다. 상기 HCl 등의 화합물의 사용량은 단량체의 1 내지 100 몰비(mole ratio)로 사용하는 것이 바람직하다. 상기에서 몰비가 1 미만인 경우는 반응의 진행이 지연되어 수율이 낮고, 반응 생성물의 전기 전도도가 낮아지게 되며, 몰비가 100을 초과할 경우에는 생성물의 산가가 높아져 중화, 세척하는데 어려움이 있으므로 제조비용이 증가하여 상업적으로 이용하는데 다소 문제가 있다.

- [32] 또한 본 발명에서 사용되는 용매는 C₆-C₂₀의 지방족 및 방향족 탄화수소류, 할로젠 함유 탄화수소류, 케톤, 에테르, C₂-C₂₀의 알콜, 술폰시드, 아미드, 및 물로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 또는 2 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 좀 더 구체적으로 C₆-C₂₀의 지방족 및 방향족 탄화수소류는 알칸류인 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 그리고 알킬벤젠류인 벤젠, 토루엔, 크실렌, 큐멘(cumene), 메지틸렌(mesitylene), 페놀, 크레졸 등이며, 할로젠 함유 탄화수소류는 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 디브로모에탄, 트리클로로에탄, 트리브로모에탄, 그리고 할로벤젠류인 디클로로벤젠, 클로로벤젠 등이며, 케톤류에는 아세톤, 프로파논, 부타논, 펜타논, 헥사논, 헵타논, 옥타논, 아세토페논 등이며, 에테르류는 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란(THF), 디프로필에테르, 디부틸에테르, 메틸부틸에테르, 디페닐에테르, 디옥산(dioxane), 디글림(diglyme), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol), 에틸렌 글리콜(EG) 등이며, C₂-C₂₀의 알콜, 술폰시드 계열은 디메틸술폰시드(dimethylsulfoxide: DMSO), 아미드 계열은 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide: DMF), N-메틸아세트아미드(NMAA), N,N-디메틸아세트아미드(DMA), N-메틸프로피온아미드(NMPA), N-메틸피롤리디논(Nmethylpyrrolidinone:NMP)이다.

- [33] 바람직하기로는 상기 용매는 상기 단량체 100 중량부에 대하여 1,000-3,000 중량부의 함량을 사용하며, 0-180 °C의 온도범위를 갖는 물 및 C₂-C₂₀의 알콜류, DMSO, DMF, NMP, 에테르, 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 등과 같은 극성 용매류가 적합하다.

- [34] 또한 본 발명에 따른 안정제(Stabilizer)는 상기 피롤 및 퓨란 또는 이의 유도체와 함께 혼합되어 입자의 안정성을 부여하기 위한 것으로서, 이러한 목적을 달성하기 위해 당업계에서 통상적으로 사용되는 안정제(Stabilizer)라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 상기 안정제로는 폴리스티렌술폰산[poly(4-styrene sulfonic acid)], 폴리아크릴산[poly(acrylic acid)], 폴리메타크릴산[poly(methacrylic acid)], 폴리말레인산[poly(maleic acid)], 폴리비닐술폰산[poly(vinyl sulfonic acid)], 도데실트라이메틸암모늄 브로마이드[dodecyl trimethyl ammonium bromide], 세틸트라이메틸암모늄브로마이드[cetyl trimethyl ammonium bromide], 다이도데실다이메틸암모늄브로마이드[didodecyl dimethyl ammonium bromide], 스팬80[Span 80], 트윈20 [Tween 20, polyoxyethylene(20) sorbitanmonolaurate],

플루오루카타노익산[Perfluorooctnoic acid],
세틸피리이늄클로라이드[cetylpyridinium chloride],
벤칼코늄클로라이드[benzalkonium chloride], 벤제토늄클로라이드[Benzethonium chloride]등을 단독 또는 2종 이상 사용할 수 있다. 가장 이상적인
안정제(Stabilizer)로는 폴리스티렌 술폰산이 적합하다.

- [35] 상기 안정제(Stabilizer)의 사용량은 상기 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 2,000 중량부인 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.01 중량부 미만이면 마이셀 형성능도가 되지못해 안정제(Stabilizer)로서 작용하지 못하므로 사슬형 나노입자의 중합을 유도할 수 없고 입자들이 뭉치는 현상이 일어나고, 2,000 중량부를 초과하면 안정제(Stabilizer)의 양이 너무 과량이 되어 상기 사슬형 나노입자의 형성이 어려울 수 있다.
- [36] 또한, 본 발명에 따른 제1산화제는 상기 제2산화제가 티오펜, 피롤 또는 퓨란 단량체를 산화시켜 환원될 경우, 환원된 제2산화제를 다시 산화시켜 제2산화제가 산화력을 갖도록 하기 위한 것으로서, 이러한 목적을 달성할 수 있는 것이라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 제2산화제보다 상대적으로 높은 산화력을 갖는 산화제가 좋은 바, 바람직하기로는 과산화류[H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, O_2] 또는 산소산류[HMnO_4 , HNO_3 , HClO_4], 할로젠류[F_2 , Cl_2 , Br_2] 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 좋다.
- [37] 상기 제1산화제의 첨가량은 단량체의 0.01 내지 10 몰비(mole ratio)인 것이 바람직하다. 상기 제1산화제의 함량이 0.01 몰비 미만이면 제2산화제를 환원시키는 반응이 잘 일어나지 못해 사슬형 나노입자의 중합도가 낮아지고, 10 몰비를 초과하면 오히려 중합도가 떨어지는 현상이 일어날 수 있어 물성특성의 저하될 수 있다.
- [38] 또한 본 발명에서 상기 제2산화제는 단량체를 산화시키기 위한 것으로서, 이러한 목적을 달성할 수 있는 산화제라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 금속산화물, 예컨대 FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 등의 철(III)착화물, 또는 철(II)착화물 또는 이들의 혼합물 등이 좋고, 그 사용량은 상기 단량체 대비 0.001 내지 5 몰비(mole ratio)를 사용하는 것이 좋다. 본 발명에서 제2산화제의 사용량이 단량체 대비 0.001 몰비 이하이면 중합반응 속도가 매우 느려지고, 그 사용량이 5 몰비 이상이면 중합반응속도와 전기 전도도는 증가하지만 제조되는 전도성 고분자의 물성이 감소한다.
- [39] 본 발명에서 제2산화제는 중합반응을 위한 출발물질의 혼합물, 예를 들면 단량체, HCl 등의 화합물, 안정제(Stabilizer), 제1산화제 및 용매의 혼합물에 직접 혼입될 수 있지만, 바람직하게는 탈이온수(Deionized water, DI Water) 및/또는 유기용매에 용해된 상태로 상기 출발물질의 혼합물로 혼합되는 것이 좋다.
- [40] 또한 본 발명에서 고분자 중합반응의 반응온도는 0-180 °C, 또는 사용되는 용매의 끓는 온도인 것이 좋으며, 0 내지 180 °C의 온도에서 6 내지 24시간 동안 교반하여 에멀전 산화중합단계를 통하여 전도성 수분산성 나노입자를 제조할

수 있다.

- [41] 더욱 바람직하기로 본 발명은 i) 치환되거나 치환되지 않은 티오펜, 피롤 또는 퓨란 단량체 100 중량부 대비 0.01 내지 2,000 중량부의 안정제와 상기 단량체의 0.01 내지 10 몰비(mole ratio)의 제1산화제를 상기 단량체의 1,000 내지 2,000 중량부의 0 내지 180 °C의 온도범위를 갖는 HCl를 투입하여 pH 1 내지 6의 산성수용액에 혼합하는 에멀전 제조단계, ii) 상기 단계 i)의 에멀전에 제2산화제를 상기 단량체 대비 0.001 내지 5.0 몰비(mole ratio)로 혼합한 뒤 0 내지 180 °C에서 10 내지 30분 동안 교반하는 시드 에멀전 제조단계, iii) 상기 단계 ii)의 시드 에멀전을 0 내지 180°C의 온도에서 6 내지 24시간 동안 교반하여 에멀전 산화중합단계를 포함하여 전도성 수분산성 나노입자를 제조할 수 있다.
- [42] 또한 본 발명에서 상기 c) 단계의 건조는 에멀전 상태의 전도성 입자를 건조하는 단계로서 상온-70 °C에서 건조할 수 있다.
- [43] 또한 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조된 전도성 수분산성 나노입자를 제공하는 바, 상기 전도성 수분산성 나노입자는 10 nm 내지 1 μ m의 크기를 갖는 것으로서, 종래의 전도성 고분자에 비하여 가공성이 좋고, 높은 전도성을 갖는다.
- [44] 또한 본 발명은 상기 전도성 수분산성 나노입자로 제조된 전자재료, 광학재료, 토너 및/또는 잉크를 제공하는 바, 본 발명에 의하여 제조된 폴리피롤, 폴리퓨란, 또는 폴리티오펜 나노입자는 가공성이 좋고, 전도성을 나타내므로 전자재료, 광학재료, 토너 및/또는 잉크 등에 사용될 수 있고, 에너지변환 및 에너지저장 소재, 대전방지 소재, 전하조절 소재, 전기전도성층 소재, 패턴제조 소재, 프린팅 잉크 소재 등에도 적용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 전자재료, 토너 및/또는 잉크 등은 본 발명에 의하여 제조된 폴리피롤, 폴리퓨란 또는 폴리티오펜을 포함하는 전자재료, 토너 및/또는 잉크를 의미하는 것으로서, 이러한 구성을 포함하는 당업계의 통상적인 제품이라면 어떠한 제품도 본 발명에 따른 전자재료, 토너 및/또는 잉크에 해당될 것이며, 바람직한 전자재료로는 광전압 전지, 콘덴서(전해질 대용으로 사용함)와 PCB(printed circuit board)기판 코팅제(기존의 금속 도금 대체로 환경오염을 최소화할 수 있음) 및/또는 대전방지제(코팅 등을 통해서 플라스틱, 고분자 등의 표면에서 발생하는 정전기 발생을 방지함)가 있다.
- [45] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [46] [실시예 1]
- [47] 증류수를 양이온 및 음이온 교환수지로 순차적으로 통과시켜 제조한 25 °C의 탈이온수 89 g과 37 중량%의 염산수용액 7.9 g, 안정제(Stabilizer)인 18 중량%의 폴리스티렌술폰산 수용액 6.9 g을 혼합시킨 뒤 교반하여 안정제(Stabilizer)를 완전히 용해시켰다. 그 다음, 단량체인 3,4-에틸렌디옥시티오펜 0.5 g을 혼합하여

5 °C의 온도에서 약 30분 동안 반응시켜 에멀전을 제조하였다.

- [48] 그 다음, 닫힌(closed) 반응기에서 상기 혼합물에 제1산화제로서 30 중량% 과산화수소 수용액 0.3 g과 개시제로서 제2산화제인 황산제이철[Fe₂(SO₄)₃] 7 mg을 탈이온수 5 g에 혼합하여 제2산화제를 포함하는 혼합용액을 제조한 뒤 상기 시드 에멀전 혼합물을 25 °C의 온도로 12시간 동안 교반하여 에멀전 상태의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 입자를 제조하였다.
- [49] 그 다음 상기 제조된 에멀전 상태의 폴리피롤 입자를 상온 내지 70 °C의 범위로 건조시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 입자를 제조하였다.
- [50] 그 결과, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 에멀전의 전환율은 99%였고, 제조된 폴리피롤 입자크기는 평균 50 nm이었으며, 이를 바코팅법(Bar coating method, #7 bar)으로 전도성필름을 만들어서 면저항을 측정한 결과 10^{5.0} ohm/sq.을 얻었다.
- [51] 또한 제조된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 에멀전 10g에 NMP, DMSO, Ethylene glycol을 0.1-10 g을 용해하여 바코팅법으로 전도성 필름을 제조한 결과 면저항값이 100내지 10^{5.0} ohm/sq.를 얻었다.
- [52] [실시예 2]
- [53] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 안정제(Stabilizer)인 18 중량%의 폴리스티렌술폰산 용액을 69 g 사용하였으며, 개시제로서 제2산화제인 황산제이철 7 mg을 탈이온수 5 g에 혼합하여 제2산화제를 포함하는 혼합용액을 제조한 뒤 이를 상기 에멀전에 혼합한 뒤 25 °C의 온도에서 약 30분 동안 반응시켜 시드 에멀전을 제조하였다.
- [54] 그 다음, 닫힌(closed) 반응기에서 시드 에멀전 혼합물을 25 °C의 온도로 12시간 동안 교반하여 에멀전 상태의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 입자를 제조하였다.
- [55] 그 결과, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 에멀전의 전환율은 96%였고, 제조된 폴리피롤 입자크기는 10-50 nm 였으며, 이를 바코팅법(Bar coating method, #7 bar)으로 전도성필름을 만들어서 면저항을 측정한 결과 10^{6.0} ohm/sq.을 얻었다.
- [56] 또한 제조된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 에멀전 10 g에 NMP, DMSO, Ethylene glycol을 0.1-10 g을 용해하여 바코팅법으로 전도성 필름을 제조한 결과 면저항값이 100내지 10^{6.0} ohm/sq.를 얻었다.
- [57] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시할 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

산업상 이용가능성

- [58] 본 발명의 방법에 따라 제조된 전도성 수분산성 나노입자는 종래의 일반적으로 제조된 전도성 나노입자에 비하여 우수한 가공성과 높은 전도도를 나타낸다.

청구범위

- [청구항 1] a) 수성 용매에 티오펜, 피롤 또는 퓨란 단량체; HCl, HF, HBr 및 HI로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물; 안정화제; 및 제1산화제를 혼합하여 에멀전을 제조하는 단계;
b) 상기 a)단계의 에멀전에 제2산화제를 혼합하고 교반하여 에멀전 상태의 전도성 입자를 제조하는 단계; 및
c) 상기 b)단계의 에멀전 상태의 전도성 입자를 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 a)단계에서 HCl를 사용하는 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 a)단계에서 HCl, HF, HBr 및 HI로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물은 상기 단량체의 1-100 몰비(mole ratio)로 투입되는 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 a)단계에서 안정화제는 사용되는 단량체 100 중량부에 대하여 0.01-2000 중량부를 투입하는 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 a)단계에서 제1산화제는 상기 단량체의 0.01 내지 10 몰비(mole ratio)로 투입되는 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 b)단계에서 제2산화제는 상기 단량체의 0.001 내지 5.0 몰비(mole ratio)로 투입되는 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 안정화제는 폴리스티렌 술폰산인 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제1산화제는 H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$, $HMnO_4$, HNO_3 , $HClO_4$, F_2 , Cl_2 , 및 Br_2 로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

상기 제2산화제는 FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 및 철(II)착화물로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자의 제조방법.

[청구항 10]

제1항에 의하여 제조된 전도성 수분산성 나노입자.

[청구항 11]

제10항에 있어서,

상기 전도성 수분산성 나노입자의 크기는 10-1000 nm인 것을 특징으로 하는 전도성 수분산성 나노입자.

[청구항 12]

제10항 기재의 전도성 수분산성 나노입자로 제조된 전자재료, 광학재료, 토너 또는 잉크.