



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0064339
(43) 공개일자 2019년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 303/22 (2006.01) C07C 303/42 (2006.01)
C07C 309/21 (2006.01) C07C 309/24 (2006.01)
C07D 207/36 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 303/22 (2013.01)
C07C 303/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0163800

(22) 출원일자 2017년11월30일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

롯데케미칼 주식회사
서울특별시 송파구 올림픽로 300 (신천동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

조영민

대전광역시 유성구 가정북로 115

고성록

대전광역시 유성구 가정북로 115

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박상훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

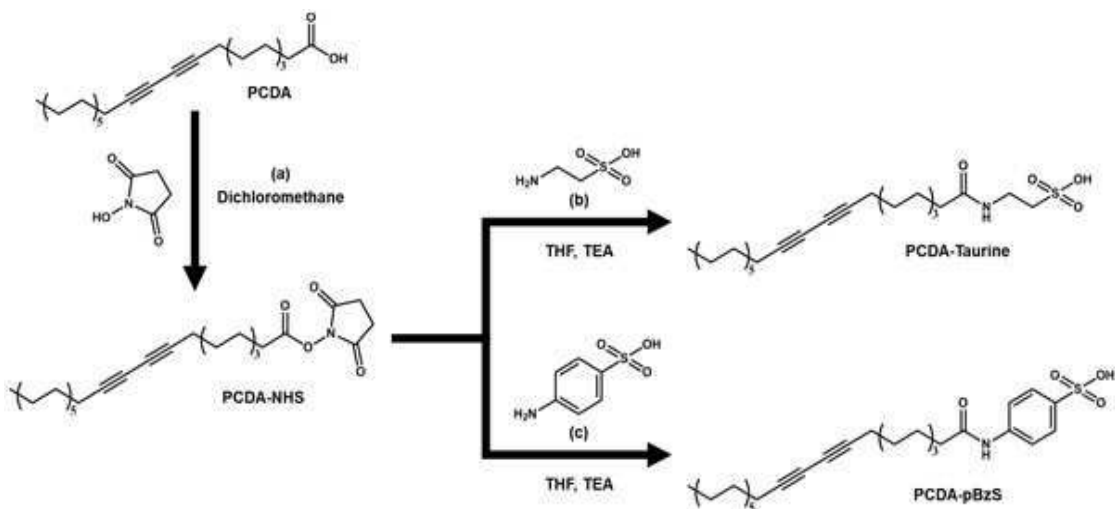
(54) 발명의 명칭 열적 특성이 개선된 도펀트 제조방법 및 이에 따라 제조된 도펀트를 포함하는 전도성 나노 복합체

(57) 요약

본 발명은 열적 특성이 개선된 도펀트 제조방법 및 이에 따라 제조된 도펀트를 포함하는 전도성 나노 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리아닐린에 도핑하여 우수한 전기전도성 및 열적 특성을 나타내는 도펀트 제조방법 및 이에 따라 제조된 도펀트 및 폴리아닐린을 포함하는 전도성 나노 복합체에 관한 것이다.

본 발명에서는 도펀트의 열적안정성을 개선하기 위해 다이아세틸렌 유도체의 한쪽 말단기를 술폰산(sulfonic acid) 또는 벤젠술폰산(Benzenesulfonic acid)으로 치환하여 술폰산 그룹에 의해 우수한 도핑 특성을 가지며 증가된 아로마틱(Aromatic), 알리파틱(Aliphatic) 그룹으로 인하여 열적안정성이 증가된 도펀트를 우수한 수율로 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 309/21 (2013.01)

C07C 309/24 (2013.01)

C07D 207/36 (2013.01)

H01B 1/12 (2013.01)

H01B 1/128 (2013.01)

(72) 발명자

장준혁

대전광역시 유성구 가정북로 115

권재인

대전광역시 유성구 가정북로 115

김형준

대전광역시 유성구 가정북로 115

안동준

서울특별시 성북구 안암로 145

명세서

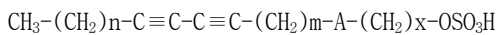
청구범위

청구항 1

(A) 다이아세틸렌 단량체; N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS) 또는 N-하이드로설포숙신이미드 (N-Hydroxysulfosuccinimide, sulfo-NHS); 및 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(N,N' - dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 또는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, EDC)를 반응시켜 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설포숙신이미드로 치환된 다이아세틸렌 단량체를 수득하는 단계; 및

(B) 상기 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설포숙신이미드로 치환된 다이아세틸렌 단량체와 아미노벤젠술폰산 또는 탄수소 1 내지 10의 아미노알킬술폰산을 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 다이아세틸렌 단량체 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 0 내지 10이며,

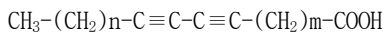
A는 CONH 또는 CONH-ph (CONH-ph일 경우 x는 0, ph는 페닐기)이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다이아세틸렌 단량체는 일측 말단에 카르복시기를 갖는 하기 화학식 2의 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (A) 단계는 극성도(Polarity index) 4 이하의 무극성 용매중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (A) 단계에서의 다이아세틸렌 단량체와 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설포숙신이미드의 몰비는 1:0.5~3인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (A) 단계에서의 다이아세틸렌 단량체와 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드의 몰비는 1:0.5~3인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (B) 단계에서의 아미노벤젠술포산은 2-아미노벤젠술포산, 3-아미노벤젠술포산, 4-아미노벤젠술포산 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (B) 단계에서의 아미노알킬술포산은 2-아미노에탄-1-술포산, 3-아미노프로판-1-술포산, 4-아미노부탄-1-술포산, 5-아미노펜탄-1-술포산, 6-아미노헥산-1-술포산 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (B) 단계는 트리에틸아민(Trimethylamine), 1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]언덱-7-엔 (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU), 피페리딘 (Piperidine), 피리딘 (Pyridine), 수산화나트륨(NaOH) 및 염화나트륨(NaCl)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 촉매 존재 하에 반응이 진행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따라 제조된 다이아세틸렌 단량체 및 폴리아닐린을 포함하는 전도성 나노 복합체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전도성 나노 복합체는 표면저항(ANSI/ESD STM 11.11)이 $10\Omega/\text{sq}$ 이하이며, 300°C 에서의 질량 손실율이 25% 이하인 것을 특징으로 하는 전도성 나노 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열적 특성이 개선된 도펀트 제조방법 및 이에 따라 제조된 도펀트를 포함하는 전도성 나노 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리아닐린에 도핑하여 우수한 전기전도성 및 열적 특성을 나타내는 도펀트 제조 방법 및 이에 따라 제조된 도펀트 및 폴리아닐린을 포함하는 전도성 나노 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리아닐린은 전도성고분자의 일종으로 우수한 전기적 특성을 지닌 물질로서 도핑 시 $10^{-1} \sim 10^2 \text{ S/cm}$ 의 우수한 전도성을 가질 수 있다. 폴리아닐린은 도펀트와 결합 여부에 따라 에머랄딘 베이스(emeraldine base)와 에머랄딘 염(emeraldine salt)으로 구분되는 데 도펀트가 결합된 에머랄딘 염은 낮은 밴드갭(band gap)을 가지게 되어 우수한 전기적 특성을 가질 수 있다.

[0003] 일반적으로 폴리아닐린은 전기적 특성을 가지고 있는 에머랄딘 염(emeraldine salt)을 지칭하며 열적안정성은 전기적 특성을 보유할 수 있는 최대온도를 지칭한다. 폴리아닐린의 열적안정성은 도펀트의 열적안정성과 일치하며 현재까지 열적안정성이 우수한 도펀트로는 도데실벤젠술포산(Dodecylbenzenesulfonic acid, DBSA)이 알려져 있다.

[0004] 도데실술포산은 최대 250°C 까지 일부 전기적 특성을 보유하나 약 220°C 이상부터 도펀트의 손실로 인하여 전기적 특성이 낮아지며 추가적으로 손실된 도펀트로 인한 부산물이 발생하는 등 한계적인 열적안정성을 가진다. 이러한 한계적인 열적안정성은 가공온도가 높은 고분자와의 블렌딩(Blending)을 어렵게 하여 응용될 수 있는 범위를 제한하게 한다.

[0005] 한국 등록특허 제10-1458721호는 폴리아닐린에 술폰산계 도펀트와 폴리아닐린을 포함하는 전도성 고분자를 제공하고 있으나, 해당 전도성 고분자는 열적 안정성에 한계가 있다.

[0006] 한국 공개특허 제10-2017-0124675호는 수용성 다이아세틸렌 단량체 화합물과 PEDOT/PSS 전도성 고분자를 포함하는 광미세가공용 조성물을 개시하고 있다. 상기 광미세가공용 조성물은 패터닝과 광중합 및 산처리 이후 전기 전도도가 상승되는 효과를 나타내고 있기는 하지만, 그 상승 정도에 한계가 있으며, 단량체 조성물의 한계적인 특성으로 인하여 열적 안정성 측면에서는 충분한 물성을 나타내지 못한다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 다이아세틸렌 유도체를 이용하여 우수한 열적안정성을 나타내고 우수한 도핑 특성을 갖는 전도성 고분자 도펀트를 우수한 수율로 제조하는 방법을 제공하고자 하며, 또한 이에 따라 제조된 도펀트를 이용하여 열적안정성이 증가되고 우수한 전기전도성을 나타내는 전도성 나노 복합체를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제 해결을 위하여 본 발명은 (A) 다이아세틸렌 단량체; N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS) 또는 N-하이드로설포숙신이미드(N-Hydroxysulfosuccinimide, sulfo-NHS); 및 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 또는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, EDC)를 반응시켜 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설포숙신이미드로 치환된 다이아세틸렌 단량체를 수득하는 단계; 및 (B) 상기 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설포숙신이미드로 치환된 다이아세틸렌 단량체와 아미노벤젠술폰산 또는 탄수소 1 내지 10의 아미노알킬술폰산을 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 다이아세틸렌 단량체 제조방법을 제공한다.

[0009] [화학식 1]

[0010] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{A}-(\text{CH}_2)_x-\text{OSO}_3\text{H}$

[0011] 상기 화학식 1에서,

[0012] n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 0 내지 10이며,

[0013] A는 CONH 또는 CONH-ph (CONH-ph일 경우 x는 0, ph는 페닐기)이다.

[0014] 또한 상기 다이아세틸렌 단량체는 일측 말단이 카르복시기를 갖는 하기 화학식 2의 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다.

[0015] [화학식 2]

[0016] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$

[0017] 상기 화학식 2에서,

[0018] n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이다.

[0019] 또한 상기 (A) 단계는 상기 용매는 극성도(Polarity index) 4 이하의 무극성 용매중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한 상기 (A) 단계에서의 다이아세틸렌 단량체와 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설포숙신이미드의 몰비는 1:0.5~3인 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다.

[0021] 또한 상기 (A) 단계에서의 다이아세틸렌 단량체와 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드의 몰비는 1:0.5~3인 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다.

[0022] 또한 상기 (B) 단계에서의 아미노벤젠술폰산은 2-아미노벤젠술폰산, 3-아미노벤젠술폰산, 4-아미노벤젠술폰산 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다

[0023] 또한 상기 (B) 단계에서의 아미노알킬술폰산은 2-아미노에탄-1-술폰산, 3-아미노프로판-1-술폰산, 4-아미노부탄

-1-술폰산, 5-아미노펜탄-1-술폰산, 6-아미노헥산-1-술폰산 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다.

[0024] 또한 상기 (B) 단계는 트리에틸아민(Trimethylamine), 1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]언덱-7-엔 (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU), 피페리딘 (Piperidine), 피리딘 (Pyridine), 수산화나트륨(NaOH) 및 염화나트륨(NaCl)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 촉매 존재 하에 반응이 진행되는 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다

[0025] 또한 상기 방법에 따라 제조된 다이아세틸렌 단량체 및 폴리아닐린을 포함하는 전도성 나노 복합체를 제공한다.

[0026] 또한 상기 전도성 나노 복합체는 표면저항(ANSI/ESD STM 11.11)이 $10\Omega/\text{sq}$ 이하이며, 300°C 에서의 질량 손실율 (ASTM E831)이 25% 이하 인 것을 특징으로 하는 전도성 나노 복합체를 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에서는 도펀트의 열적안정성을 개선하기 위해 다이아세틸렌 유도체의 한쪽 말단기를 술폰산(sulfonic acid) 또는 벤젠술폰산(Benzenesulfonic acid)으로 치환하여 술폰산 그룹에 의해 우수한 도핑 특성을 가지며 증가된 아로마틱(Aromatic), 알리파틱(Aliphatic) 그룹으로 인하여 열적안정성이 증가된 도펀트를 우수한 수율로 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 도펀트와 폴리아닐린을 포함하는 전도성 나노 복합체는 매우 우수한 전기 전도성 및 열적안정성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에서 다이아세틸렌 단량체 유도체를 제조하는 방법을 나타낸 도면,

도 2는 본 발명의 실시예에서 제조한 PCDA-NHS 단량체의 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과를 나타낸 도면,

도 3은 본 발명의 실시예에서 제조한 PCDA-pBzS 단량체의 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과를 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예의 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0032] 본 발명은 (A) 다이아세틸렌 단량체; N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS) 또는 N-하이드로설포숙신이미드(N-Hydroxysulfosuccinimide, sulfo-NHS); N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 또는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, EDC)를 반응시켜 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설포숙신이미드로 치환된 다이아세틸렌 단량체를 수득하는 단계; 및 (B) 상기 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설포숙신이미드로 치환된 다이아세틸렌 단량체와 아미노벤젠술폰산 또는 탄수소 1 내지 10의 아미노알킬술폰산을 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 다이아세틸렌 단량체 제조방법을 제공한다.

[0033] [화학식 1]

[0034] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{A}-(\text{CH}_2)_x-\text{OSO}_3\text{H}$

[0035] 상기 화학식 1에서,

[0036] n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 0 내지 10이며,

[0037] A는 CONH 또는 CONH-ph (CONH-ph일 경우 x는 0, ph는 페닐기)이다.

[0038] 상기 다이아세틸렌 단량체는 전도성고분자의 일종인 폴리아세틸렌의 단량체(monomer)로서 2개의 3중 결합을

가지고 있고 양쪽 말단기의 관능기(functional group)에 따라 다양한 형태로 존재할 수 있다. 본 발명에서는 종래 다이아세틸렌계 유도체 도펀트의 열적안정성을 개선하기 위해 다이아세틸렌 유도체의 한쪽 말단기를 술폰산(sulfonic acid) 또는 벤젠술폰산(Benzenesulfonic acid)기로 치환하여 술폰산 그룹에 의해 우수한 도핑 특성을 가질 뿐만 아니라, 증가된 아로마틱(Aromatic), 알리파틱(Aliphatic) 그룹으로 인하여 열적안정성이 증가된 도펀트를 우수한 수율로 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

[0039] 본 발명에서 상기 다이아세틸렌 단량체는 각 말단기에 수소를 제공할 수 있는 그룹과 알리파틱 그룹 또는 아로마틱 그룹을 갖는 다이아세틸렌 일 수 있으며, 바람직하게는 일측 말단에 카르복시기를 갖는 하기 화학식 2의 화합물일 수 있다.

[0040] [화학식 2]

[0041] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$

[0042] 상기 화학식 2에서,

[0043] n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이다.

[0044] 바람직하게는, 상기 화학식 2의 다이아세틸렌 단량체에서 n은 2 내지 13, m은 2 내지 8일 수 있다.

[0045] 더 바람직하게는, 상기 화학식 2의 다이아세틸렌 단량체는 PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid), TCDA (10,12-tricosadiynoic acid), ECDA(5,7-elcosadiynoic acid), HCDA(8,10-heneicosadiynoic acid), ODDA(5,7-octadecadiynoic acid) 및 HDDA(4,6-heptadecadiynoic acid)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 가장 바람직하게는 PCDA일 수 있다.

[0046] 본 발명의 상기 (A) 단계에서는 다이아세틸렌 단량체; N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS) 또는 N-하이드로설포숙신이미드(N-Hydroxysulfosuccinimide, sulfo-NHS); 및 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 또는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, EDC)를 반응시켜 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설포숙신이미드로 치환된 다이아세틸렌 단량체를 수득하는 단계이다. 보다 구체적으로는, 다이아세틸렌 단량체; N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS) 또는 N-하이드로설포숙신이미드(N-Hydroxysulfosuccinimide, sulfo-NHS); 및 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 또는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, EDC)를 반응시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 수득하는 단계이다.

[0047] [화학식 3]

[0048] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{NHS}$

[0049] 상기 화학식 2에서,

[0050] n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이다.

[0051] 상기 (A) 단계에서 반응에 사용되는 용매는 무극성 용매일 수 있으며, 바람직하게는 극성도(Polarity index) 3.5 이하의 무극성 용매일 수 있으며, 바람직하게는 극성도 3.5 이하의 무극성 용매일 수 있으며, 더 바람직하게는 헵탄, 헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 트리클로로에틸렌, 사염화탄소, 이소프로필에테르, 톨루엔, 메틸-t-부틸에테르, 자일렌, 벤젠, 디에틸에테르, 디클로로메탄, 1,2-디클로로메탄 또는 이의 혼합용매일 수 있으며, 가장 바람직하게는 디클로로메탄일 수 있다.

[0052] 상기 용매의 극성도가 4를 초과하면 반응물의 용해도가 낮아져 반응 안정성 측면에서 바람직하지 않다.

[0053] 상기 용매는 반응물인 다이아세틸렌 단량체의 중량을 기준으로 10~30배, 바람직하게는 15~20배로 사용한다. 상기 무극성 용매의 양이 다이아세틸렌 단량체 중량 대비 10배 미만일 경우 과도한 반응물에 의하여 반응성이 낮아질 수 있으며, 30배 초과일 경우 희석된 반응물로 인하여 원하는 경제성을 얻기 어려운 단점이 있다.

[0054] 본 발명에서 상기 다이아세틸렌 단량체와 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설포숙신이미드의 몰비는 1:0.5~3일 수 있으며, 바람직하게는 1:1~3, 더 바람직하게는 1:1~2, 가장 바람직하게는 1:1.5~2일 수 있다. 상기 몰비가 1:0.5 미만인 경우에는 생성물의 수율이 낮아질 수 있으며, 1:3을 초과하는 경우에는 과도한 반응물이 사용되어 경제적인 측면에서 바람직하지 않으며, 결합되지 않은 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설포

숙신이미드 미반응물이 다량 남아 다음 반응에 영향을 줄 수 있다.

- [0055] 본 발명에서 상기 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드 또는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, EDC)는 다이아세틸렌 단량체에 존재하는 카르복실기를 N-하이드로숙신이미드 또는 N-하이드로설폰숙신이미드로 치환하기 위해 자기환원되는 촉매로서 작용한다. 자기환원 촉매인 상기 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드 또는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, EDC)는 상기 다이아세틸렌 단량체 대비 1:0.5~3몰비로 첨가될 수 있으며, 바람직하게는 1:1~3, 더 바람직하게는 1:1~2, 가장 바람직하게는 1:1.5~2의 몰비로 첨가될 수 있다. 상기 몰비가 1:0.5 미만일 경우 낮은 촉매의 양으로 인하여 반응의 수율이 저하되고 반응성이 낮아지는 단점이 있으며 1:3몰비 초과일 경우 과도한 반응속도로 인하여 중간물(intermediate) 잔존할 수 있는 확률이 높아지는 단점이 있으며 경제적인 면에서도 바람직하지 않다.
- [0056] 본 발명의 상기 (A) 단계는 전술한 용매에 치환될 관능기를 갖는 다이아세틸렌 단량체를 완전 용해시켜 안정화한 후 결합되는 반응물인 N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS) 또는 N-하이드로설폰숙신이미드 (N-Hydroxysulfosuccinimide, sulfo-NHS)를 첨가하여 교반한 후 자가환원 촉매인 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 또는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카보디이미드(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, EDC)를 첨가한 후 교반함으로써, 일측 말단이 N-하이드로숙신이미드(N-hydroxysuccinimide, NHS) 또는 N-하이드로설폰숙신이미드로 치환된 다이아세틸렌 단량체를 수득할 수 있다.
- [0057] 상기 반응은 2~8시간 진행할 수 있으며, 바람직하게는 3~5시간 진행할 수 있다. 반응시간이 2시간 미만일 경우 반응평형이 되지 않아 상대적으로 낮은 수율이 나타날 수 있다는 단점이 있으며 8시간 초과할 경우 반응평형을 도달한 후로 시간 대비 효율이 현저히 떨어져 경제적인 면에서 바람직하지 못하다.
- [0058] 반응을 진행하는 온도 및 압력에는 별다른 제한은 없으나, 반응물이 기화되거나 고화되는 온도 및 압력 범위를 피하는 것이 바람직하며 대기 중의 분위기는 비활성 기체가 바람직하다.
- [0059] 상기 (A) 단계에서의 반응이 종결되면 제조된 일측 말단이 N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS) N-하이드로설폰숙신이미드(N-Hydroxysulfosuccinimide, sulfo-NHS)로 치환된 다이아세틸렌 단량체를 혼합액으로부터 여과, 멤브레인, 증류, 증발 등의 분리방법을 통해 수득할 수 있다.
- [0060] 본 발명에서 상기 (B) 단계는 상기 (A) 단계에서 수득된 일측 말단이 N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS) N-하이드로설폰숙신이미드(N-Hydroxysulfosuccinimide, sulfo-NHS)로 치환된 다이아세틸렌 단량체를 아미노벤젠술폰산 또는 탄수소 1 내지 10의 아미노알킬술폰산과 반응시켜 최종적으로 상기 화학식 1의 다이아세틸렌 단량체를 생성하는 단계이다.
- [0061] 본 발명에서 상기 아미노벤젠술폰산은 2-아미노벤젠술폰산, 3-아미노벤젠술폰산, 4-아미노벤젠술폰산 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 가장 바람직하게는 4-아미노벤젠술폰산일 수 있다.
- [0062] 본 발명에서 상기 탄수소 1 내지 10의 아미노알킬술폰산은 그 종류가 특별히 제한되지는 않으나 바람직하게는 2-아미노에탄-1-술폰산, 3-아미노프로판-1-술폰산, 4-아미노부탄-1-술폰산, 5-아미노펜탄-1-술폰산, 6-아미노헥산-1-술폰산 또는 이의 혼합물일 수 있으며, 가장 바람직하게는 2-아미노에탄-1-술폰산일 수 있다.
- [0063] 구체적으로, 상기 (B) 단계는 (a) 극성용매에 아미노벤젠술폰산 또는 탄수소 1 내지 10의 아미노알킬술폰산을 첨가하는 단계; (b) 상기 용매에 상기 일측 말단이 N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS)로 치환된 다이아세틸렌 단량체를 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 혼합용액에 트리에틸아민(Trimethylamine), 1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]언덱-7-엔 (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU), 피페리딘 (Piperidine), 피리딘 (Pyridine), 수산화나트륨(NaOH) 및 염화나트륨(NaCl)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 촉매를 첨가하여 반응을 진행하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0064] 본 발명에서 상기 극성용매는 그 종류가 특별히 제한되지 않으나, 극성도가 4.0 이상인 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 n-부탄올, 테트라하이드로퓨란, n-프로판올, 클로로포름, 에틸아세테이트, 2-부탄올, 다이옥세인, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 아세트니트릴, 아세트산, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 물 또는 이의 혼합물을 이용할 수 있으며, 가장 바람직하게는 테트라하이드로퓨란일 수 있다. 용매의 극성도가 4.0 미만일 경우 반응물과의 상용성이 좋지 않아 바람직하지 않다.
- [0065] 반응물인 상기 아미노벤젠술폰산 또는 탄수소 1 내지 10의 아미노알킬술폰산은 상기 다이아세틸렌 단량체 대비 몰 기준으로 0.5 내지 2.0배, 바람직하게는 0.8 내지 1.3배, 가장 바람직하게는 1 내지 1.1배 첨가할 수 있다.

0.5배 보다 작을 경우 미반응 다이아세틸렌 단량체가 남을 수 있어 최종 도펀트로서의 성능에 영향을 줄 수 있으며, 2.0배보다 클 경우 과도한 미반응물이 남아 생성물의 분리를 어렵게 만들고 비용이 상승할 수 있다.

- [0066] 다이아세틸렌 단량체를 첨가하여 교반한 다음 상기 촉매를 첨가하여 반응을 진행한다. 상기 촉매는 첨가되는 다이아세틸렌 단량체 몰 기준으로 2 내지 6배, 바람직하게는 3 내지 5배 사용할 수 있다. 2배 보다 작을 경우 반응성이 낮아지며 6배보다 클 경우 과도한 함량에 의해 분리정제가 어려워지고 경제성 측면에서 바람직하지 못하다.
- [0067] 상기 혼합액을 반응하는 특정한 온도와 압력은 없으나 용매 및 반응물이 기화, 고화되지 않는 범위가 바람직하다. 더 바람직하게는 상온, 상압 조건에서 반응시간은 5 내지 24시간, 바람직하게는 11 내지 20시간 반응을 진행할 수 있다. 반응시간이 5시간보다 짧을 경우 원하는 수율에 도달하기 어려우며 24시간 이상 지속될 시 경제적인 측면에서 바람직하지 않다.
- [0068] 상기와 (B) 단계의 반응이 완료되면 혼합액을 여과, 증발, 증류, 크로마토그래피, 멤브레인 등의 방법으로 분리, 정제하여 하기 화학식 1의 다이아세틸렌 단량체를 수득할 수 있다.
- [0069] [화학식 1]
- [0070] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{A}-(\text{CH}_2)_x-\text{OSO}_3\text{H}$
- [0071] 상기 화학식 1에서,
- [0072] n 은 2 내지 20이고, m 은 2 내지 15이고, x 는 0 내지 10이며,
- [0073] A 는 CONH 또는 CONH-ph (CONH-ph 일 경우 x 는 0, ph 는 페닐기)이다
- [0074] 본 발명에서 상기 방법에 따라 수득된 화학식 1의 다이아세틸렌 단량체는 도펀트로 활용이 될 수 있으며, 전도성 고분자와 분자간 상호작용을 하여 우수한 전기전도도 및 열적안정성을 발휘하는 전도성 고분자 복합체를 제공할 수 있다.
- [0075] 따라서, 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 수득된 상기 화학식 1의 다이아세틸렌 단량체와 폴리아닐린을 포함하는 전도성 나노 복합체를 개시한다.
- [0076] 바람직하게는 상기 폴리아닐린은 에머랄딘염의 형태일 수 있으며, 상기 전도성 나노 복합체에는 폴리아닐린 이외에 제2의 전도성 고분자를 포함할 수 있다.
- [0077] 포함될 수 있는 제2의 전도성 고분자는 그 종류가 특별히 제한되지 않으나 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐리덴플로리드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐클로리드, 폴리우레탄, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, PEEK, 폴리이미드, 에폭시수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리포스파진, NBR, 폴리실록산 또는 이의 혼합물일 수 있다.
- [0078] 상기 폴리아닐린 전도성 고분자에 상기 다이아세틸렌 단량체를 첨가하여 도핑시키는 것은, 상기 다이아세틸렌 단량체를 용매에 녹인 후 입자 또는 용액 형태의 폴리아닐린과 반응시키거나, 폴리아닐린의 중합반응 과정에서 상기 다이아세틸렌 단량체를 첨가하여 반응시키거나, 또는 전도성 고분자의 용융상태에서 플라스틱 가공법을 이용하는 방법을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0079] 상기 다이아세틸렌 단량체를 이용한 도핑공정은, 에머랄딘 염기 형태의 폴리아닐린이 다양한 유기용매 및/또는 산성수용액에 용해될 수 있기 때문에 용액상태에서 가능하고, 입자, 섬유, 나노튜브 등 고상 형태의 폴리아닐린 일 경우 단순 침적법 또는 고온 분산 용융상태에서 전통적인 플라스틱 가공법으로도 가능하다.
- [0080] 용액 상태 도핑을 진행할 경우 이용되는 용매는, 물, 메타크레졸, DMSO(dimethylsulfoxide), DMF(dimethylformamide), NMP(N-methylpyrrolidinone), DMAc(dimethylacetamide), 프로필렌카보네이트, THF, 디옥산, 또는 자일렌을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0081] 상기 산성 수용액 상태에서 도핑을 진행할 경우 상기 산성 수용액은 초산, 개미산, 디클로로아세트산, 또는 트리플로로아세트산을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 외에 이소프로필알콜, 부톡시에탄올, 옥타놀, 클로로포름(chloroform), 메틸에틸케톤이나 데칼린, 자일렌(xylene) 과 같은 용매도 사용할 수 있다.
- [0082] 상기 반응용액에는 산화제를 추가하여 반응을 진행할 수 있으며, 바람직하게는 암모늄퍼설페이트를 이용할 수

있다.

- [0083] 본 발명의 상기 전도성 나노 복합체에는 상기 화학식 1의 다이아세틸렌 단량체 이외에 제2의 도펀트를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 제2의 도펀트는 그 종류가 제한되는 것은 아니나 바람직하게는 캄로술포산(CSA), 도데실유기술포산(DBSA), 아크릴아미도메틸술포산(AMPSA), 파라-톨루엔술포산(PTSA) 또는 이의 혼합물이 이용될 수 있으며, 더 바람직하게는 도데실유기술포산이 이용될 수 있고, 가장 바람직하게는 도데실벤젠술포산이 이용될 수 있다.
- [0084] 상기 전도성 나노 복합체는 표면저항(ANSI/ESD STM 11.11)이 $10\Omega/\text{sq}$ 이하일 수 있으며, 바람직하게는 $8\Omega/\text{sq}$ 이하일 수 있으며, 가장 바람직하게는 $5\Omega/\text{sq}$ 이하일 수 있다.
- [0085] 또한 상기 전도성 나노 복합체는 300°C 에서의 질량 손실율(ASTM E831)이 25% 이하일 수 있으며, 바람직하게는 20% 이하일 수 있으며, 가장 바람직하게는 15% 이하일 수 있다.
- [0086] 상기 전도성 나노 복합체는 용액, 필름, 섬유, 또는 입자 형태로 가공이 될 수 있다.
- [0087] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 구체적으로 설명한다.

[0089] 실시예 1

[0090] (A) NHS 치환된 다이아세틸렌 단량체의 제조(PCDA-NHS의 제조)

[0091] 디클로로메탄(MC) 20리터에 10,12-펜타코사디노익산(이하, PCDA라 함) 2.67몰, N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS) 3.47몰, N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 3.47몰을 첨가하고 상온, 상압, 불활성 기체 분위기 하에서 4시간 반응을 진행한 후, 분리-정제하여 NHS 치환된 PCDA(이하, PCDA-NHS이라 함)를 수득하였다(도 2).

[0092] (B) 관능기가 치환된 다이아세틸렌 단량체의 제조(PCDA-TR의 제조)

[0093] 테트라하이드로퓨란(THF) 15리터에 2-아미노에탄-1-술포산(Taurine, TR) 2.73몰, 상기 제조된 PCDA-NHS 2.1몰 및 촉매로서 트리에틸아민(TEA)을 8.19몰 첨가하고 상온, 상압 조건에서 18시간 동안 교반하여 반응을 진행하여 도 1의 PCDA-aurine(PCTA-TR)을 제조하였다.

[0094] (C) 전도성 나노 복합체의 제조

[0095] 물 10리터에 상기 방법에 따라 제조된 PCDA-TR 0.63몰, 제2도펀트로 도데실벤젠술포산(DBSA) 1.26몰, 암모늄퍼설페이트(APS) 1.26몰 및 전도성 고분자 단량체로서 아닐린 1.26몰을 첨가하고 상온, 상압에서 12시간 반응한 후 분리, 정제하여 도펀트가 결합되어 있는 전도성 나노 복합체를 수득하였다.

[0097] 실시예 2

[0098] (A) NHS 치환된 다이아세틸렌 단량체의 제조(PCDA-NHS의 제조)

[0099] 디클로로메탄(MC) 20리터에 10,12-펜타코사디노익산(이하, PCDA라 함) 2.67몰, N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS) 3.47몰, N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 3.47몰을 첨가하고 상온, 상압, 불활성 기체 분위기 하에서 4시간 반응을 진행한 후, 분리-정제하여 NHS 치환된 PCDA(이하, PCDA-NHS이라 함)를 수득하였다(도 2).

[0100] (B) 관능기가 치환된 다이아세틸렌 단량체의 제조(PCDA-pBzS의 제조)

[0101] 테트라하이드로퓨란(THF) 15리터에 파라-벤젠술포산(pBzS)을 2.73몰, 상기 제조된 PCDA-NHS 2.1몰 및 촉매로서 트리에틸아민(TEA)을 8.19몰 첨가하고 상온, 상압 조건에서 18시간 동안 교반하여 반응을 진행하여 도 1의 PCDA-pBzS를 제조하였다(도 3).

[0102] (C) 전도성 나노 복합체의 제조

[0103] 물 10리터에 상기 방법에 따라 제조된 PCDA-pBzS 0.63몰, 제2도펀트로 도데실벤젠술포산(DBSA) 1.26몰, 암모늄퍼설페이트(APS) 1.26몰 및 전도성 고분자 단량체로서 아닐린 1.26몰을 첨가하고 상온, 상압에서 12시간 반응한 후 분리, 정제하여 도펀트가 결합되어 있는 전도성 나노 복합체를 수득하였다.

[0105] **실시예 3**

[0106] **(A) NHS 치환된 다이아세틸렌 단량체의 제조(ODDA-NHS의 제조)**

[0107] 디클로로메탄(MC) 20리터에 5,7-옥타데카디노익산(이하, ODDA라 함) 2.67몰, N-하이드로숙신이미드 (N-hydroxysuccinimide, NHS) 3.47몰, N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 3.47몰을 첨가하고 상온, 상압, 불활성 기체 분위기 하에서 4시간 반응을 진행한 후, 분리-정제하여 NHS 치환된 PCDA(이하, PCDA-NHS이라 함)을 수득하였다(도 2).

[0108] (B) 관능기가 치환된 다이아세틸렌 단량체의 제조(ODDA-pBzS의 제조)

[0109] 테트라하이드로퓨란(THF) 15리터에 파라-벤젠술포산(pBzS)을 2.73몰, 상기 제조된 PCDA-NHS 2.1몰 및 촉매로서 트리에틸아민(TEA)을 8.19몰 첨가하고 상온, 상압 조건에서 18시간 동안 교반하여 반응을 진행하여 도 1의 PCDA-pBzS를 제조하였다(도 3).

[0110] (C) 전도성 나노 복합체의 제조

[0111] 물 10리터에 상기 방법에 따라 제조된 PCDA-pBzS 0.63몰, 제2도펀트로 도데실벤젠술포산(DBSA) 1.26몰, 암모늄 퍼설페이트(APS) 1.26몰 및 전도성 고분자 단량체로서 아닐린 1.26몰을 첨가하고 상온, 상압에서 12시간 반응한 후 분리, 정제하여 도펀트가 결합되어 있는 전도성 나노 복합체를 수득하였다.

[0113] **비교예 1**

[0114] 상기 실시예 1에서 (A) 단계 및 (B) 단계를 진행하지 않았으며, 상기 실시예 1의 (C) 단계에서 PCDA-TR을 첨가하지 않고 DBSA 1.89몰을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0116] **비교예 2**

[0117] 상기 실시예 1에서 (A) 단계 및 (B) 단계를 진행하지 않았으며, 상기 실시예 1의 (C) 단계에서 PCDA-TR을 첨가하지 않고 염산(HCL) 1.89몰을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0119] **비교예 3**

[0120] (A) 염소 치환된 다이아세틸렌 단량체의 제조(PCDA-Cl의 제조)

[0121] 10,12-펜타코사디노익산(이하, PCDA라 함) 2.67몰, 옥살릴클로라이드(OC) 8.01몰, 디메틸포름알데히드(DMF) 0.3몰을 첨가하고 상온, 상압, 불활성 기체 분위기 하에서 18시간 반응을 진행한 후, 분리-정제하여 염소 치환된 PCDA(이하, PCDA-Cl이라 함)을 수득하였다.

[0122] (B) 관능기가 치환된 다이아세틸렌 단량체의 제조(PCDA-TR의 제조)

[0123] 디메틸포름알데히드(DMF) 20리터에 파라-벤젠술포산염(pBzS salt) 2.5몰, 상기 제조된 PCDA-Cl 2.5몰 및 촉매로서 트리에틸아민(TEA) 24.03몰을 첨가하고 상온, 상압 조건에서 18시간 동안 교반하여 반응을 진행하여 도 1의 PCDA-pBzS salt를 제조하였다.

[0125] **실험예**

[0126] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 전도성 나노 복합체의 표면저항 및 열적안정성을 하기 방법에 따라 평가하여 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0127] (1) 표면저항

[0128] 상기 표면저항은 FPP-RS 8 Resistivity meter를 이용하여 측정하였으며 이때 Probe는 station200으로 Four probe point method를 이용하였다. 이때 표면저항 측정은 ANSI/ESD STM 11.11에 의거하여 진행하였다.

[0129] (2) 열적안정성

[0130] 상기 열적안정성은 TGA(Thermal gravimetric analysis)을 이용하여 각 온도에 따른 손실된 질량을 측정하여 비교하였다. 장치는 Q500-TA를 사용하였으며 ASTM E831 규격에 의거하여 측정하였다.

표 1

단계		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
PCDA-NHS 제조	용매 (L)	MC 20	MC 20	MC 20			MC 20
	반응물1 (mol)	PCDA 2.67	PCDA 2.67	ODDA 2.67			PCDA 2.67
	반응물2 (mol)	NHS 3.47	NHS 3.47	NHS 3.47			OC 8.01
	촉매 (mol)	DCC 3.47	DCC 3.47	DCC 3.47			DMF 0.3
	반응시간 (h)	4	4	4			18
	수율(%)	86.2	86.2	87.6			99
PCDA-pBzS 또는 PCDA-TR의 제조	용매 (L)	THF 15 H ₂ O 5	THF 15 H ₂ O 5	THF 15 H ₂ O 5			DMF 0.3
	반응물 1 (mol)	TR 2.73	pBzS 2.73	pBzS 2.73			pBzS salt 2.5
	반응물 2 (mol)	PCDA-NHS 2.1	PCDA-NHS 2.1	PCDA-NHS 2.1			PCDA-Cl 2.5
	촉매 (mol)	TEA 8.19	TEA 8.19	TEA 8.19			TEA 24.03
	반응시간 (h)	12	12	12			18
	수율(%)	78	74	75			80
전도성 나노 복합체 의 제 조	용매 (L)	H ₂ O 10	H ₂ O 10	H ₂ O 10	H ₂ O 10	H ₂ O 10	
	단량체 (mol)	Ani 1.26	Ani 1.26	Ani 1.26	Ani 1.26	Ani 1.26	
	1차 도펀트 (mol)	DBSA 1.26	DBSA 1.26	DBSA 1.26	DBSA 1.89	HCl 1.89	
	2차 도펀트 (mol)	PCDA-TR 0.63	PCDA-pBzS 0.63	ODDA-pBzS 0.63			
	산화제 (mol)	APS 1.26	APS 1.26	APS 1.26	APS 1.26	APS 1.26	
	반응시간 (h)	12	12	12	12	12	
	표면저항 (Ω/sq)	3.2×10^1	3.8×10^1	5.8×10^1	1.8×10^1	5.8×10^2	
	300°C 에서의 질량 손실률 (%)	14.6	12.1	18.9	27.8	49.1	

[0132]

[0133] 표 1을 참조하면, 본원발명의 방법에 따라 화학식 1의 다이아세틸렌 단량체를 제조하는 경우(실시예 1 내지 4), 종래 NHS-EDC 반응과 비교해(비교예 2) PDCA-TR 및 PDCA-pBzS 생성 수율이 월등히 향상된 매우 높은 것을 알 수 있었다.

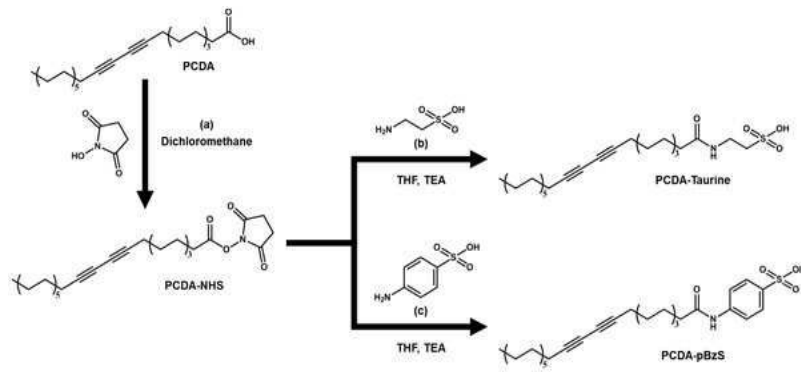
[0134] 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 PCDA-TR 또는 PDCA-pBzS를 폴리아닐린과 반응시켜 제조된 전도성 나노 복합체는(실시예 1 내지 3), PCDA-TR 또는 PDCA-pBzS를 도펀트로 사용하지 않고 전도성 나노 복합체를 제조한 경우(비교예 1 및 2)에 비해 표면저항 및 열적안정성 측면에서 현저한 향상을 보여주는 것을 알 수 있었다.

[0135] 한편, 종래 보고된 방법에 따라 제조된 PCDA-pBzS salt의 경우(비교예 3), 제조과정 중 파라-벤제술포산염을 첨가하여 제조하고 있어 합성 수율이 저조한 동시에 잔여하고 있는 염에 의해 도펀트로서 기능을 가지고 있지 않아, 이를 이용하여 전도성 나노 복합체를 제조하지 못하였다.

[0137] 이상에서 설명한 본 발명의 바람직한 실시예들은 기술적 과제를 해결하기 위해 개시된 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 사상 및 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가 등이 가능할 것이며, 이러한 수정 변경 등은 이하의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

