

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 5월 22일 (22.05.2014)



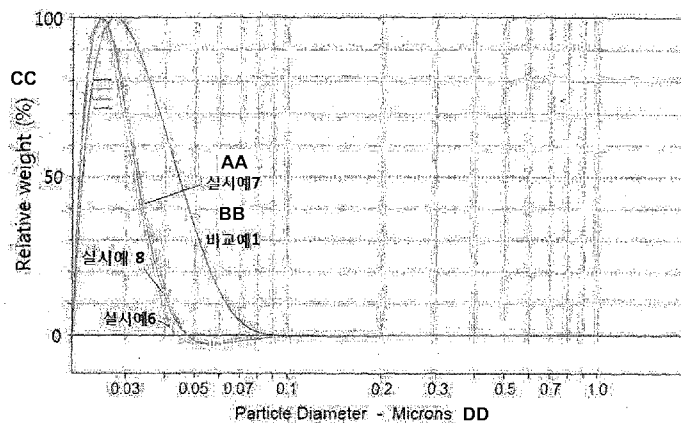
(10) 국제공개번호
WO 2014/077515 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 212/14 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) H01G 9/012 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/009160
- (22) 국제출원일: 2013년 10월 14일 (14.10.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0128055 2012년 11월 13일 (13.11.2012) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 404-250 인천시 서구 가좌동 472-2, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 이정열 (LEE, Jung Yul); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 김동민 (KIM, Dong Min); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 변자훈 (BYEON, Ja Hun); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 안민석 (AN, Min Shi); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 홍우성 (HONG, Woo Sung); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 박성연 (PARK, Sung Yeoun); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING WATER DISPERSIVE CONDUCTIVE MACROMOLECULE FOR SOLID CONDENSER

(54) 발명의 명칭: 고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자의 제조방법



AA ... Example
BB ... Comparative example
CC ... Relative weight (%)
DD ... Particle diameter - microns

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a polymer for use as a dopant of a macromolecule for a solid condenser, and to a method for preparing a water dispersive conductive macromolecule for a solid condenser using same. More particularly, according to the present invention, provided is a method for preparing a water dispersive conductive macromolecule having excellent electrical properties and showing a higher breakdown voltage with respect to conventional macromolecules by using a sulfonic acid-based polymer such as polyvinylsulfonic-co-styrenesulfonic acid as a dopant, wherein the sulfonic acid-based polymer is obtained by the polymerization of sodium styrenesulfonate and a particular sulfonic acid-based monomer.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2014/077515 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 고체 콘덴서용 고분자의 도판트로 사용하기 위한 중합체의 제조방법과 이를 이용한 고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명에 따르면 소듐 스티렌술포네이트와 특정 술포산계 단량체의 중합으로 얻어진 폴리비닐술포닉-co-스티렌술포산과 같은 술포산계 중합체를 도판트를 사용함으로써, 기존 대비 높은 항복 전압을 나타내고, 전기적 특성이 우수한 수분산 전도성 고분자의 제조방법이 제공된다.

【명세서】

【발명의 명칭】

고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자의 제조방법

【기술분야】

- 5 본 발명은 신규한 도판트를 도입하여 얻어진 고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

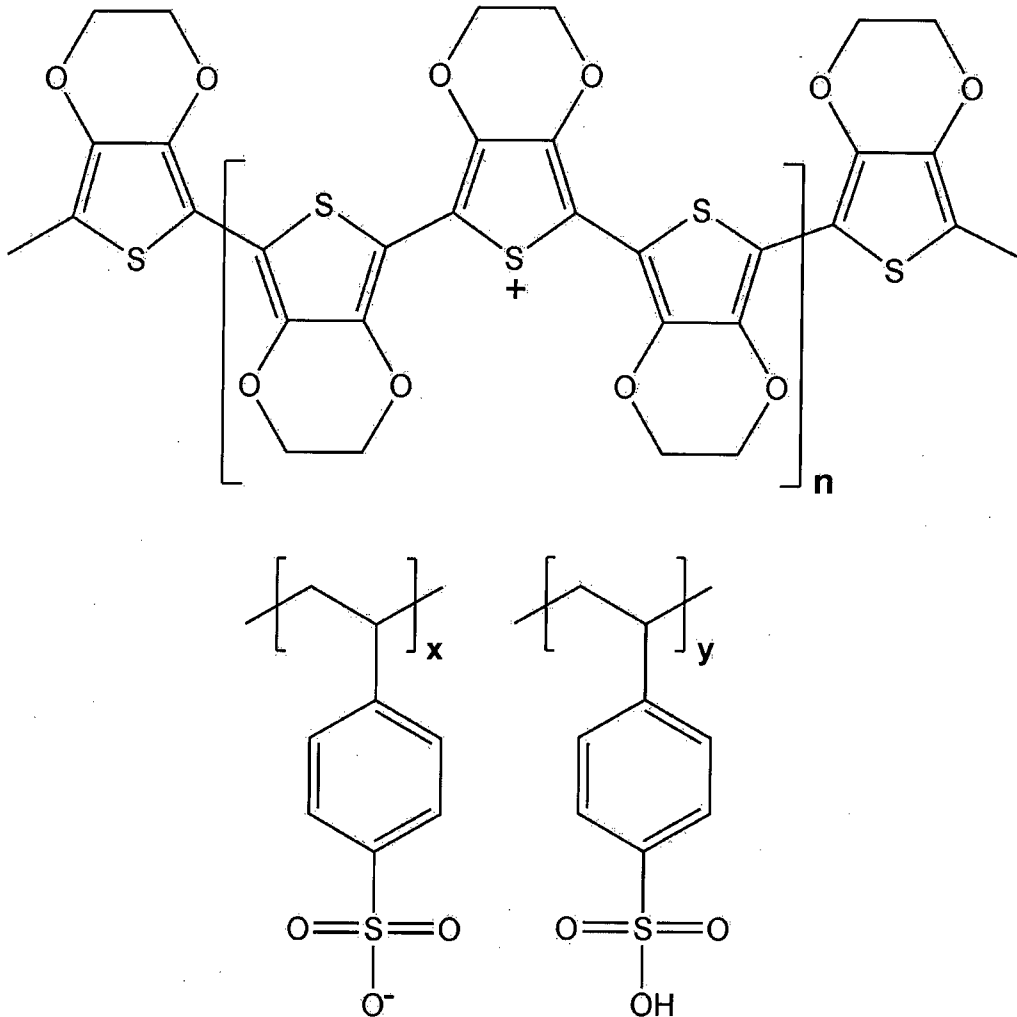
전기 전도성 고분자는 발광 디스플레이용 전자발광("EL") 소자의 개발을 포함하는 다양한 유기 전자 소자에서 사용되어 왔다.

- 10 이러한 전기 전도성 고분자로는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 등이 있으며, 이들은 고체 콘덴서의 전해질로 사용되고 있다. 이 중에서 폴리티오펜은 높은 광투과도와 산소나 열에 대한 안정성을 가지고 있기 때문에 많이 연구되었으나 물과 유기용매에 모두 용해도가 낮아 중합 후 원하는 용액을 만들어 이용하는 데에 어려움이 있었다. 또한 이러한 문제점을 해결하기 위해, 수분산 전도성 고분자 중합 방법이 연구되고 있다.

- 15 예를 들어, 수분산성 전도성 고분자 중합 방법에 있어서, 종래 기술은 폴리스티렌 술포네이트(PSS), 폴리스티렌 술포네이트 이미다졸염, 나피온(Nafion), 지방족 또는 벤젠의 술포네이트기 유화제를 이용한 도판트 및 분산제를 사용하여, 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-Ethylenedioxythiophene, 이하 EDOT) 단량체를 수상에서 분산 중합(Dispersion polymerization)을 진행하는 방법이 사용되고 있다.

상기 방법에 따른 전도성 고분자는 하기 일반식으로 표시되는 구조를 나타낼내는 수 있는데, 상기 PSS를 도판트로 이용하는 경우 전기적 특성은 우수하지만 고전압에서 견딜 수 있는 물성이 현저히 부족하였다.

[일반식]



5 【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명의 목적은 고체 콘덴서용 고분자의 도판트로 사용하기 위한 특정 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

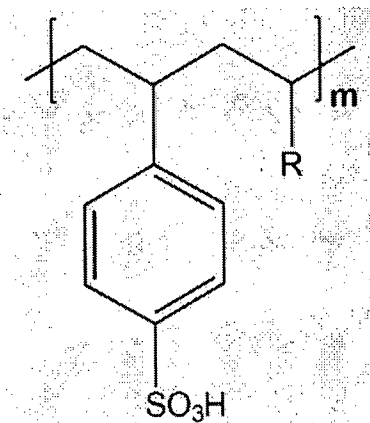
또한 본 발명의 다른 목적은 상기 신규 도판트를 제조하여, 이를 전
 10 도성 고분자 중합에 이용할 뿐 아니라, 전기적 특성은 기존과 유사하며, 콘
 덴서용으로 쓰이는 고체 전도성 고분자의 항복 전압 (break down voltage)
 의 개선 효과가 뛰어난 고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자의 제조방법을

제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

- 본 발명은 소듐 스티렌술포네이트 10 내지 30 중량% (고형분),
 5 소듐 비닐술포네이트, 아크릴아미도 메틸프로판 술포산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 술포산계 단량체 5 내지 20 중량% (고형분),
 개시제 0.5 내지 2 중량%, 및
 물 52 내지 84.5 중량%를 포함하는 조성물을 중합하는 단계를 포함하
 는,
 10 고체 콘덴서용 전도성 고분자의 도판트로 사용하기 위한, 하기 화학식 1의 중합체의 제조방법을 제공한다.

[화학식 1]



- (상기 식에서, R은 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 이
 15 며,

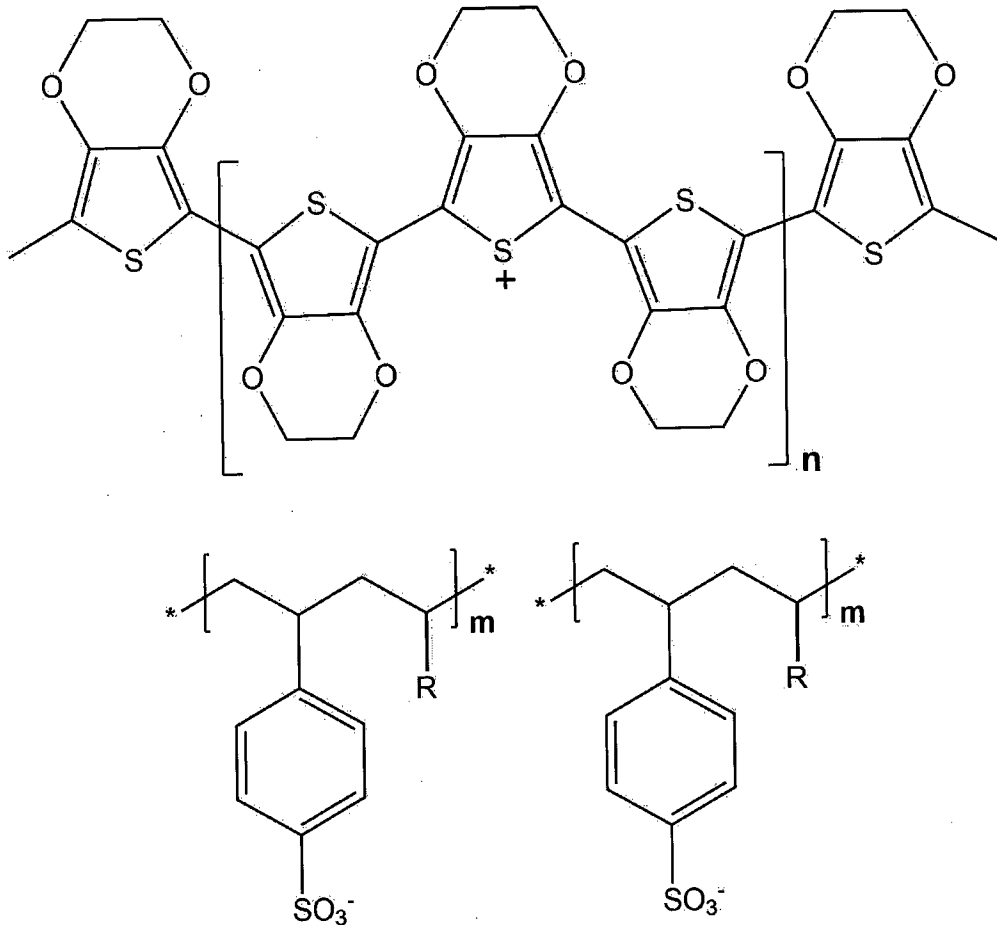
m은 25 내지 500 의 정수이다)

- 상기 개시제는 아조계 수용성 개시제를 사용할 수 있다. 또한 상기
 중합은 40°C 내지 80°C 의 온도에서 3시간 내지 6시간 동안 수행하는 것이
 바람직하다. 상기 화학식 1의 중합체는 중량평균분자량이 5,000 내지
 20 100,000일 수 있다.

또한 본 발명은 도판트로서 상술한 화학식 1의 중합체, 3,4-에틸렌디
 옥시티오펜, 산화제, 환원제 및 물을 포함하는 수성 분산액을 중합하고, 이

은 교환 수지로 처리하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 2로 표시되는 고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자의 제조방법을 제공한다.

[화학식 2]



5 (상기 식에서, R은 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 이며,

m은 25 내지 500 의 정수이고,

n은 3 내지 10 의 정수이다)

상기 조성물은 화학식 1의 중합체 2 내지 10 중량%, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 0.5 내지 2 중량%, 산화제 0.005 중량%, 환원제 0.5 내지 2 중량% 및 물 10 86 내지 96 중량%을 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명은 특정한 신규의 술폰산 중합체를 도판트를 사용함으로써, 기존 대비 높은 항복 전압 (high break down voltage)을 나타내고, 전기적

특성이 우수한 수분산 전도성 고분자를 제공할 수 있다. 따라서, 상기 수분산 전도성 고분자를 고체 전해질로 사용한 고체 콘덴서는 우수한 전기 특성으로 고전압에서 견딜 수 있는 특징이 있다.

5 【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 6~8 및 비교예 1에 대한 고분자의 입도 분석 결과를 나타낸 것이다.

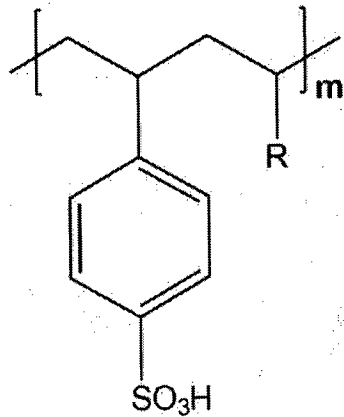
【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

10 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 특정 치환기를 갖는 술폰산계 단량체와 소듐 스티렌술포네이트 단량체를 공중합하여 고체 콘덴서용 전도성 고분자의 도판트로 사용할 수 있는 신규한 고분자성 공중합체(Polymeric copolymer)를 제공한다. 또한 본 발명은 상기 신규한 고분자성 중합체를 도판트와 분산제를 이용함으로써, 높은 항복 전압(high break down voltage) 특성을 나타내는 고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 구현예에 따라, 소듐 스티렌술포네이트 10 내지 30 중량%(고형분), 소듐 비닐술포네이트, 아크릴아미도 메틸프로판 술폰산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 술폰산계 단량체 5 내지 20 중량%(고형분), 개시제 0.5 내지 2 중량%, 및 물 52 내지 84.5 중량%를 포함하는 조성물을 중합하는 단계를 포함하는, 고체 콘덴서용 고분자의 도판트로 사용하기 위한, 하기 화학식 1의 중합체의 제조방법이 제공된다.

[화학식 1]



(상기 식에서, R은 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 이

5 며,

m은 25 내지 500의 정수이다)

상기 화학식 1의 중합체 제조시 사용하는 조성물에 있어서, 단량체는 소듐스티렌술포네이트와 상술한 술포산계 단량체를 사용한다. 이때, 본 발명에서는 조성물 중의 단량체 함량에서 소듐 스티렌술포네이트가 술포산계 단량체 비율 대비 50% 이상으로 사용하는 특징이 있다. 예를 들면, 전체 단량체 중 소듐스티렌술포네이트와 상술한 술포산계 단량체의 중량비는 51:49 내지 80:20일 수 있다.

따라서, 본 발명은 상술한 특정 술포산계 단량체보다 과량으로 소듐스티렌술포네이트를 사용하여 중합함으로써, 기존 도판트 보다 우수한 항복 전압 효과를 부여할 수 있다.

또한 본 발명에서 술포산계 단량체 및 소듐 스티렌술포네이트는 각각 15 내지 50 중량%의 수용액 상태로 사용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 술포산계 단량체는 5 내지 20 중량%의 소듐 비닐술포네이트 수용액, 1 내지 10 중량%의 아크릴아미도 메틸프로판 술포산 수용액 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있다. 또한 상기 소듐 비닐술포네이트와 아크릴아미도 메틸프로판 술포산을 혼합하여 사용하는 경우 상기 술포산계 단량체의 범위내에서 50:50 내지 80:20의 중량비로 혼합 사용할 수 있

다.

또한 상기 술포네이트계 단량체 중에서 소듐 비닐 술포네이트를 사용하는 것이 바람직하며, 이러한 경우 폴리비닐술포닉-co-스티렌술포산 (Polyvinylsulfonic-co-styrenesulfonic acid)을 제조할 수 있다.

- 5 이때 본 발명의 신규한 도판트를 제조하는 과정에서, 소듐 스티렌술포네이트의 함량이 10 중량% 미만이면 수분산 전도성 고분자 중합시 보관 안정성이 나쁘며 침전이 생길 수 있으며, 30 중량%를 초과하면 항복전압 개선에 문제가 있다.

- 10 또한 상기 특정 술포네이트계 단량체의 함량이 5 중량% 미만이면 수분산 중합된 전도성 고분자의 항복 전압 향상 효과가 미미하고, 20 중량%를 초과하면 수분산 중합된 전도성 고분자의 전기적 특성 및 보관 안정성이 상대적으로 불량해진다.

- 15 또한 상기 개시제는 전체 도판트 제조용 조성물에 대해 중합을 개시할 수 있는 함량 범위로 사용하는 것이 바람직하며, 이에 따라 0.5 내지 2 중량%로 사용하는 것이 좋다. 또한 상기 개시제는 아조계 수용성 개시제를 사용할 수 있으나, 그 종류가 특별히 한정되지는 않고 이 분야에 잘 알려진 수용성 개시제를 모두 사용 가능하다.

또한 상기 중합은 40 내지 80℃의 온도에서 3시간 내지 6시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

- 20 또한 본 발명에서 상기 화학식 1의 도판트를 제조시, 소듐 스티렌술포네이트는 상술한 범위의 물에 완전히 녹여서 사용하고, 이후 수용성 개시제를 넣고 중합을 진행하는 것이 바람직하다.

이러한 본 발명의 상기 화학식 1의 중합체는 중량평균분자량이 5,000 내지 100,000일 수 있다.

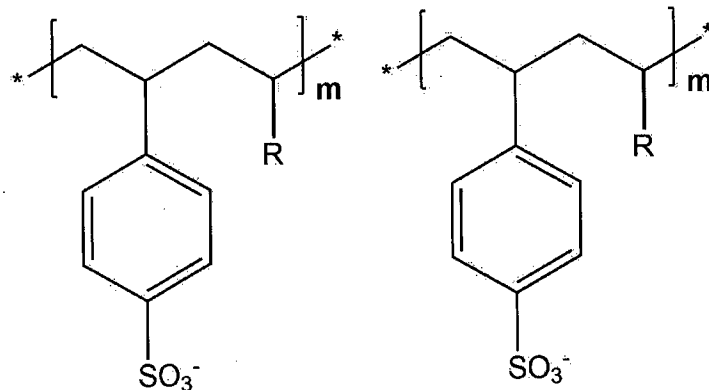
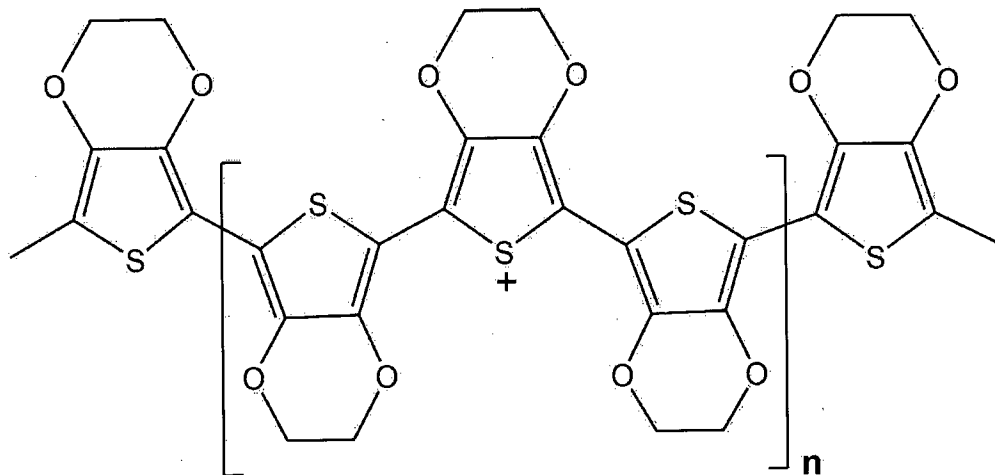
25

한편, 본 발명은 상술한 화학식 1의 중합체를 도판트로 사용하여 얻어지는 고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자를 제공할 수 있다.

따라서 본 발명의 다른 구현예에 따라, 도판트로서 상술한 화학식 1의 중합체, 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 산화제, 환원제 및 물을 포함하는 수

성 분산액을 중합하고, 이온 교환 수지로 처리하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 2로 표시되는 고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자의 제조방법이 제공된다.

[화학식 2]



(상기 식에서, R은 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 이며,

m 은 25 내지 500의 정수이고,

n 은 3 내지 10의 정수이다)

10 본 발명의 신규 도판트는 화학식 2의 전도성 고분자 중합에 이용되어 전기적 특성은 기존과 유사하며, 콘텐서용으로 사용되는 고체 전도성 고분자의 항복 전압을 크게 개선할 수 있다.

또한 상기 중합시 이용하는 조성물은 수성 분산액으로서, 화학식 1의 중합체 2 내지 10 중량%, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 0.5 내지 2 중량%, 산화

제 0.005 중량%, 환원제 0.5 내지 2 중량% 및 물 86 내지 96 중량%를 포함할 수 있다.

또한 본 발명에서는 상기 수성 분산액을 이용한 중합을 완료한 후, 이온교환 수지로 처리하는 단계를 수행할 수 있다.

- 5 상기 이온교환 수지 처리를 통해, 분해된 화학종, 부반응 생성물, 미반응 단량체 및 이온성 불순물을 제거하고 pH를 조절할 수 있다.

- 상기 이온 교환 수지 처리는 중합된 그대로의 수성 분산액을 이온 교환 수지를 통과시켜 진행될 수 있으며, 그 조건이 특별히 한정되지는 않는다. 또한, 이온 교환 수지는 술폰산 양이온 교환 수지와 같은 산성 양이온
10 교환 수지, 염기성 음이온 교환 수지 등을 사용할 수 있다.

한편, 상기 산화제는 파라톨루엔황산철(III), 벤젠황산철(III), 메타톨루엔황산철(III), 트리플로로황산철(III) 및 황산제2철(III)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있고, 바람직하게는 황산제2철(III)을 사용한다.

- 15 또한 상기 환원제는 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄 및 과황산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

또한 본 발명에서 상기 중합은 5℃ 내지 30℃의 온도에서 24시간 내지 72시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

- 또한 본 발명은 상기 방법으로 얻어지며 총고형분 함량이 0.5 내지 4
20 중량%인, 화학식 2로 표시되는 고체 콘텐서용 수분산 전도성 고분자를 제공한다.

- 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 결합구조는 이온 결합을 하는 것으로 알려져 있는 구조이다. 그런데, 상기 수분산 전도성 고분자의 총 고형분이 4wt% 이상이면 중합 용액의 점도가 높아 제조공정상 문제점이 있으며,
25 총 고형분이 0.5 wt% 미만이면 전도성 고분자 수분산 용액의 전기적인 특성이 부족하다. 하지만, 본 발명에서는 상술한 화학식 1의 중합체를 도판트로 사용하므로, 상기 조건을 만족하면서 항복 전합을 크게 향상시킬 수 있다.

따라서 본 발명은 상기 화학식 2의 수분산 전도성 고분자를 고체 전

해질로 포함하는 고체 콘덴서를 제공할 수 있다. 상기 고체 콘덴서는 이 분야에 잘 알려진 구조를 포함하므로, 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

이상과 같이, 본 발명의 상술한 화학식 1의 중합체는 전체 단량체 중 50% 이상의 소듐 스티렌술포네이트를 포함한 조성물을 사용하여 제조됨으로써, 이를 도판트로 사용할 경우 항복 전압을 기존보다 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명은 수분산성 전도성 고분자의 전기적 특성 뿐만 아니라, 고 전압에서 견딜 수 있는 우수한 효과를 확보 할 수 있다. 따라서, 상기 수 분산 전도성 고분자를 고체 전해질로 포함하는 고체 콘덴서의 전기적 특성을 크게 개선할 수 있다.

10

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

15

[참고예]

1. 단일 단량체 중합

다음 표 1의 각 단량체에 대해 단일 중합을 진행하여, 고형분 30wt% 및 탈이온수(D.I water) 70wt%를 포함하는 호모 폴리머를 제조하였다. 이때 중합 방법은, 단량체 148.5 g, 개시제(V-50, 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine)dihydrochloride)를 단량체 대비 1% 정도인 1.5g, 탈이온수 350g을 넣은 다음 65℃에서 4hr 시간 동안 반응하여 단일 중합체를 제조하였다.

20

상기 단일 중합체를 무게 질량법에 따라 측정한 결과, 중합율은 98% 이상이며, 중량평균분자량은 약 30,000정도였다.

25

이때, 단일 중합체를 이용한 수분산 전도성 고분자 중합율(무게 중량법)은 아래의 표 1과 같다.

2. 수분산 전도성 고분자의 중합

각 단일 중합체(고형분 30wt%)를 이용하여, 수분산 전도성 고분자 중

합을 실시하였다.

각 단일 중합체 30g, EDOT 4.5g, 황산제2철 (Ferric sulfate) 0.08g, 과황산칼륨 (potassium persulfate) 13.6g 및 탈이온수 1042g을 반응기에 넣고 상온에서 24hr 교반해 주었다. 이후, 이후 교환 수지인 TriLite SM410 250ml로 교반 용액을 2회 교환하여 주었다.

그 결과, 고형분이 약 1.24 wt%인 수분산 전도성 고분자를 얻었다. 이를 75mm x 75mm의 글래스 기판에 1000rpm/16sec의 조건에서 코팅 후, 물성을 측정하여 표 1에 결과를 나타내었다.

【표 1】

명칭	약어	제조사	중합율 (%)	면저항 (Ω/sq , log)
소듐 비닐술포네이트	SVS	Basf	89	<8
소듐 알릴술포네이트	ALS	Wako	85	<8
아크릴아미도 메틸프로판 술폰산	AMPS	Lubrizol	90	<8

표 1에서 보면, 수분산 전도성 고분자의 면저항(Simco, ST-4)은 8이하를 나타내고 유의차가 없었다.

[실시에]

상기 참고예의 방법에 근거하여, 다음의 방법으로 도판트 및 수분산 전도성 고분자를 제조하였다.

실시에 1: 도판트 제조

소듐 스티렌술포네이트(Sodium styrenesulfonate) 31g 및 SVS 7g을 탈이온수(D.I water) 90g에 완전히 녹인 후, 수용성 개시제인 V-50 0.38g을 넣어, 65℃에서 4hr 동안 반응하여 중합체(Polyvinylsulfonic-co-styrenesulfonic acid)를 제조하였다.

상기 단일 중합체를 무게 질량법에 따라 측정한 결과, 중합율은 98%이며, 중량평균분자량은 28,000 정도였다.

실시에 2: 도판트 제조

소듐 스티렌술포네이트 20.7g 및 25wt% 수용액인 AMPS 17.3g을 탈이

온수(D.I water) 90g에 완전히 녹인 후, 수용성 개시제인 V-50 0.38g을 넣어, 65℃에서 4hr 동안 반응하여 중합체를 제조하였다.

상기 단일 중합체를 무게 질량법에 따라 측정한 결과, 중합율은 98%이며, 중량평균분자량은 45,000 정도였다.

5

실시에 3: 도판트 제조

소듐 스티렌술포네이트 12.6g, SVS 12.6g 및 AMPS 12.6g을 탈이온수(D.I water) 90g에 완전히 녹인 후, 수용성 개시제인 V-50 0.38g을 넣어, 65℃에서 4hr 동안 반응하여 중합체를 제조하였다.

10 상기 단일 중합체를 무게 질량법에 따라 측정한 결과, 중합율은 98% 이상이며, 중량평균분자량은 40,000 정도였다.

실시에 4: 도판트 제조

15 소듐 스티렌술포네이트 22.8g, 수용액인 SVS 28.8g을 탈이온수(D.I water) 68.4g에 완전히 녹인 후, 수용성 개시제인 V-50 0.38g을 넣어, 65℃에서 4hr 동안 반응하여 중합체를 제조하였다.

상기 단일 중합체를 무게 질량법에 따라 측정한 결과, 중합율은 98% 이상이며, 중량평균분자량은 40,000 정도였다.

20 실시예 5~8: 전도성 고분자 제조

도판트로 실시예 1~4의 단일 중합체 30g을 사용하고, EDOT 4.5g, 황산제2철 (Ferric sulfate) 0.08g, 과황산칼륨 (potassium persulfate) 13.6g 및 탈이온수(D.I water) 1042 g을 반응기에 넣고 상온에서 24hr 동안 교반하여 수성 분산액을 중합하여 주었다.

25 이후, 이온 교환 수지인 TriLite SM410 250ml로 상기 중합이 완료된 수성 분산액을 2회 교환하여 주었다.

그 결과, 고형분이 약 1.24 wt%인 수분산 전도성 고분자를 얻었다. 이를 75mm x 75mm의 글래스 기판에 1000rpm/16sec의 조건으로 코팅하였다.

비교예 1

18 wt% 수용성 폴리스티렌 술폰산 (Polystyrenesulfonic acid, Sigma-Adrich, Mw: ~75,000) 50g, EDOT 4.5g, 황산제2철 0.08g, 과황산칼륨 13.6g 및 탈이온수 1022g을 반응기에 넣고 상온에서 24hr 동안 교반해주었다.

이후, 이온 교환 수지인 TriLite SM410 250ml로 상기 교반 용액을 2회 교환하여 주었다.

그 결과, 고형분이 약 1.79 wt%인 수분산 전도성 고분자를 얻었다. 이를 75mm x 75mm의 클래스 기판에 1000rpm/16sec의 조건에서 코팅하였다.

10

[실험예 1]수분산성 전도성 고분자의 입도 측정

실시예 5~7 및 비교예 1의 고분자에 대하여 원심분리 방식의 입도측정기인 CPS(DC24000, CPS Instruments, Inc)를 통해 분석하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 이때 실시예 5는 결측치를 나타낸 것이다.

도 1에서 보면, 실시예 및 비교예의 경우 입도에 대한 유의차가 없었다.

[실험예]항복전압(Break down Voltage) 측정

20

실시예 5~8 및 비교예 1의 전도성 고분자 100g을 각각 취해, 반응기에 넣고 확장제인 에틸렌글리콜 5g 및 도막 평탄제인 Dynol-607(Airproducts) 0.05g을 넣고 교반하였다. 이후, 직류 전압을 걸 수 있는 양극/음극 아연판인 10mm x 40mm의 플레이트(Plate)를 상기 교반 용액에 담근 후, 0.2mA의 동일 전류를 흘려주면서, 가변 전압을 0V → 1000V까지 인가하여 용액의 항복전압(Break down voltage Point, 용액 BVD)를 측정하였다. 또한 표 2에는 면저항(Simco, ST-4), 수분산성 전도성 고분자 중합율(무게 중량법), 용액BVD, 입도에 대한 측정결과를 나타내었다.

25

【표 2】

	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	비교예1
표면저항 (Ω/sq , log)	<5	<8	<9	<5	<5
중합율(%)	94	92	90	95	98
입도(nm)	27.8	27.9	27.6	27.7	34.2
용액 BDV(V)	99	98	100	120	95

상기 표 2의 결과를 통해, 본 발명의 실시예의 수분산 전도성 고분자 (Polyvinylsulfonic-co-styrenesulfonic acid 도판트/분산제를 이용한 고분자)는 비교예 1에 비해, 최대 항복 전압(Break down voltage)이 30% 정도 더 개선되었음을 알 수 있다.

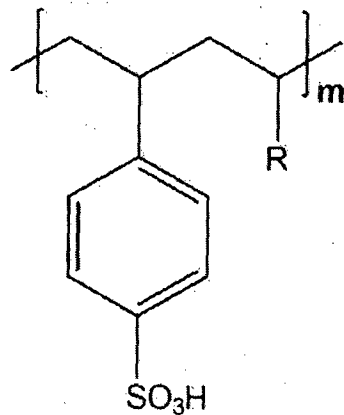
【특허청구범위】

【청구항 1】

소듐 스티렌술포네이트 10 내지 30 중량% (고형분),
 소듐 비닐술포네이트, 아크릴아미도 메틸프로판 술포산 및 이들의 혼
 5 합물로 이루어진 군에서 선택된 술포산계 단량체 5 내지 20 중량% (고형분),
 개시제 0.5 내지 2 중량%, 및
 물 52 내지 84.5 중량%를 포함하는 조성물을 중합하는 단계를 포함하
 는,

고체 콘텐서용 고분자의 도판트로 사용하기 위한, 하기 화학식 1의
 10 중합체의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 식에서, R은 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 이
 며,

15 m은 25 내지 500 의 정수이다)

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 술포산계 단량체는 5 내지 20 중량%의 소듐 비
 닐술포네이트 수용액, 1 내지 10 중량%의 아크릴아미도 메틸프로판 술포산
 20 수용액 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 화합물을 포함하는, 화
 학식 1의 중합체의 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 개시제는 아조계 수용성 개시제를 사용하는 화학식 1의 중합체의 제조방법.

5 【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 중합은 40 내지 80℃의 온도에서 3시간 내지 6시간 동안 수행하는, 화학식 1의 중합체의 제조방법.

【청구항 5】

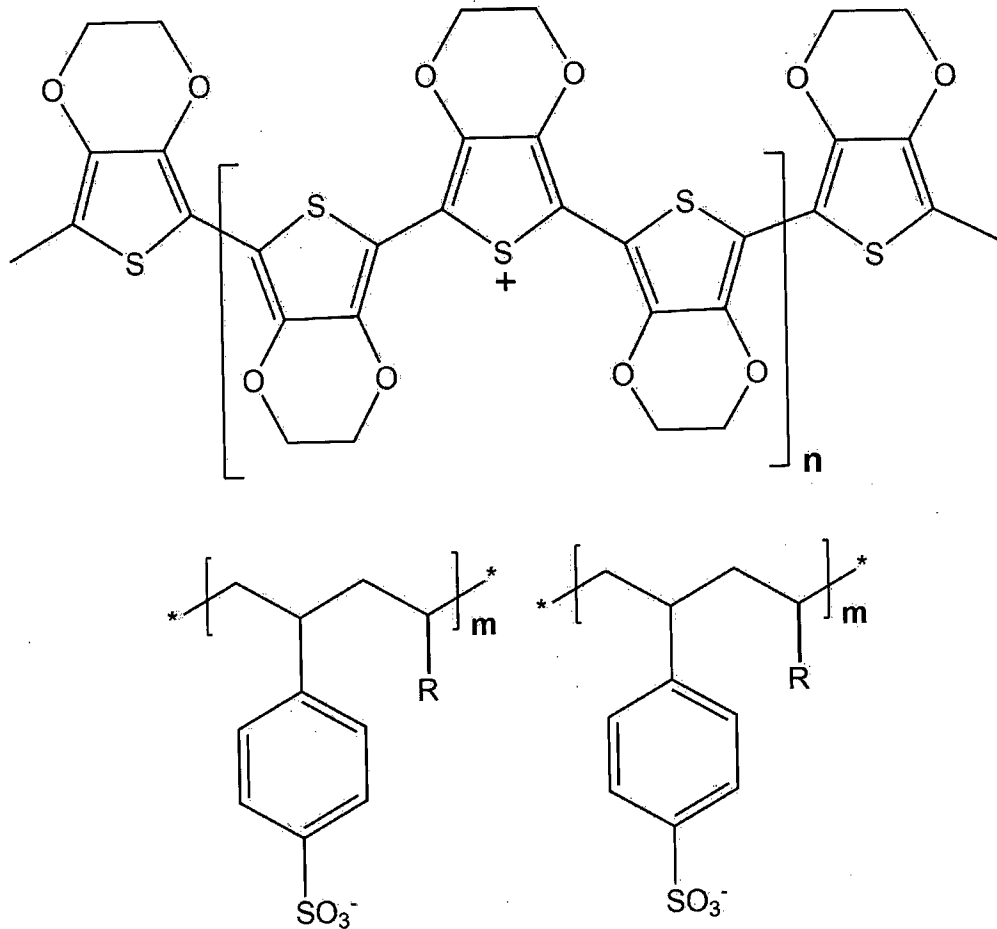
10 제1항에 있어서, 중량평균분자량이 5,000 내지 100,000인 화학식 1의 중합체의 제조방법.

【청구항 6】

15 도판트로서 제1항에 따른 화학식 1의 중합체, 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 산화제, 환원제 및 물을 포함하는 수성 분산액을 중합하고, 이온 교환수지를 통해 정제하는 단계를 포함하는,

 하기 화학식 2로 표시되는 고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자의 제조방법.

[화학식 2]



(상기 식에서, R은 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 이

5 며,

m 은 25 내지 500 의 정수이고,

n 은 3 내지 10의 정수이다)

【청구항 7】

10 제6항에 있어서, 상기 수정 분산액은

화학식 1의 중합체 2 내지 10 중량%, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 0.5 내지 2 중량%, 산화제 0.005 중량%, 환원제 0.5 내지 2 중량% 및 물 86 내지 96 중량%를 포함하는, 고체 콘텐서용 수분산 전도성 고분자의 제조방법.

【청구항 8】

제6항에 있어서,

- 5 상기 산화제는 파라톨루엔황산철(III), 벤젠황산철(III), 메타톨루엔
황산철(III), 트리플로로황산철(III) 및 황산제2철(III)로 이루어진 군에서
선택된 1종 이상을 사용하는 고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자의 제조방
법.

【청구항 9】

- 10 제6항에 있어서,

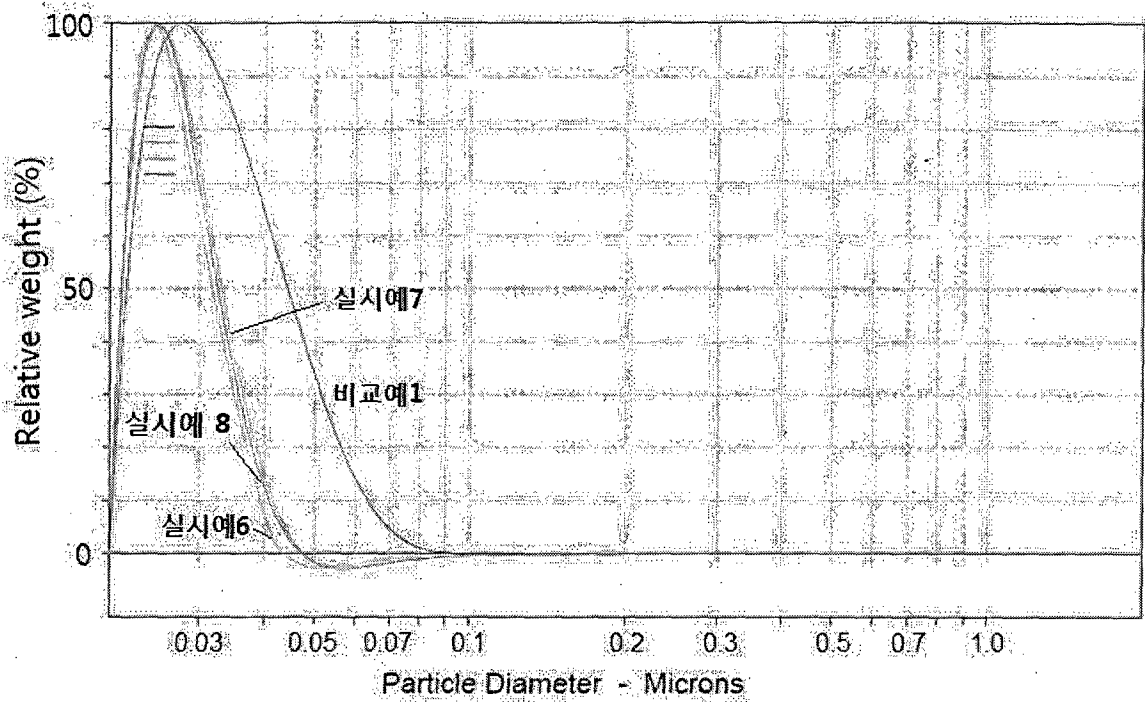
상기 환원제는 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄 및 과황산으
로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용하는 고체 콘덴서용 수분산 전
도성 고분자의 제조방법.

- 15 【청구항 10】

제6항에 있어서, 상기 중합은 5℃ 내지 30℃의 온도에서 24시간 내지
72시간 동안 수행하는, 고체 콘덴서용 수분산 전도성 고분자의 제조방법.

【도면】

【도 1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/009160**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 212/14(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, H01B 1/12(2006.01)i, H01G 9/012(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 212/14; C08L 65/00; C08G 61/12; H01L 31/18; C08L 81/02; H01G 9/025; C08G 75/06; H01L 31/042; H01B 1/12; H01G 9/012

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: sodium styrenesulfonate, sodium vinyl sulfonate, dopant, ethylenedioxythiophene, aqueous, dispersion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Abstract of SUN, DONGCHENG et al., "Synthesis and characterization of PEDOT doped with PSS-VS copolymer", New Chemical Materials, February 2010. See abstract.	1-7,10
A		8-9
A	KR 10-2003-0006461 A (JANG, Kwang Sik) 23 January 2003 See abstract and claims 1, 3.	1-10
A	KR 10-2009-0120736 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 25 November 2009 See abstract and claims 1, 5 and 12.	1-10
A	KR 10-2012-0089107 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 09 August 2012 See abstract and claims 1, 3-5, 10, 11 and 15.	1-10
A	KR 10-2011-0119942 A (PARU CO., LTD.) 03 November 2011 See abstract and claim 1.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 DECEMBER 2013 (23.12.2013)

Date of mailing of the international search report

24 DECEMBER 2013 (24.12.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/009160

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2003-0006461 A	23/01/2003	NONE	
KR 10-2009-0120736 A	25/11/2009	NONE	
KR 10-2012-0089107 A	09/08/2012	JP 2012-158736 A US 2012-0193584 A1	23/08/2012 02/08/2012
KR 10-2011-0119942 A	03/11/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 212/14(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, H01B 1/12(2006.01)i, H01G 9/012(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 212/14; C08L 65/00; C08G 61/12; H01L 31/18; C08L 81/02; H01G 9/025; C08G 75/06; H01L 31/042; H01B 1/12; H01G 9/012

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:소듐스티렌술포네이트, 소듐비닐술포네이트, 도판트, 에틸렌디옥시티오펜, 수성, 분산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	Abstract of SUN, DONGCHENG et al., "Synthesis and characterization of PEDOT doped with PSS-VS copolymer", New Chemical Materials, February 2010. 초록 참조.	1-7,10
A		8-9
A	KR 10-2003-0006461 A (장관식) 2003.01.23 요약 및 청구항 1, 3 참조.	1-10
A	KR 10-2009-0120736 A (한국생산기술연구원) 2009.11.25 요약 및 청구항 1, 5, 12 참조.	1-10
A	KR 10-2012-0089107 A (삼성전기주식회사) 2012.08.09 요약 및 청구항 1, 3-5, 10, 11, 15 참조.	1-10
A	KR 10-2011-0119942 A ((주) 파루) 2011.11.03 요약 및 청구항 1 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 12월 23일 (23.12.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 12월 24일 (24.12.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2003-0006461 A	2003/01/23	없음	
KR 10-2009-0120736 A	2009/11/25	없음	
KR 10-2012-0089107 A	2012/08/09	JP 2012-158736 A US 2012-0193584 A1	2012/08/23 2012/08/02
KR 10-2011-0119942 A	2011/11/03	없음	