



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월26일
(11) 등록번호 10-1972776
(24) 등록일자 2019년04월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/12 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
C08J 7/18 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)
C08L 101/02 (2006.01) C08L 101/12 (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01B 1/124 (2013.01)
C08G 61/126 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0124009
(22) 출원일자 2017년09월26일
심사청구일자 2017년09월26일
(65) 공개번호 10-2018-0036563
(43) 공개일자 2018년04월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-193967 2016년09월30일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2002348468 A*
JP2011032382 A*
JP2012201827 A*
JP2008045061 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
신에츠 폴리머 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 지요다쿠 간다 스다쵸 1쵸메 9반치
닛신 가가꾸 교교 가부시키키가이샤
일본 후쿠이켄 에치젠시 기타고 2쵸메 17방 33고
- (72) 발명자
마츠바야시 소우
(331-0811) 일본국 사이타마켄 사이타마시 기타쿠
요시노쵸 1쵸메 406반치 1 신에츠 폴리머 가부시
키키가이샤 내
스즈키 타카노리
(915-0802) 일본국 후쿠이켄 에치젠시 기타고 2쵸
메 17반 33고 닛신 가가꾸 교교 가부시키키가이샤
내
- (74) 대리인
정영선

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 오지영

(54) 발명의 명칭 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법, 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법
및 도전성 필름의 제조 방법

(57) 요약

π 공액계 도전성 고분자:폴리음이온으로 나타내는 질량비가 1:3~1:7.5인 π 공액계 도전성 고분자 및 폴리음이온을 포함하는 도전성 복합체와, 물을 포함하는 도전성 고분자 분산액에, 아민 화합물을 첨가함으로써, 도전성 복합체의 아민 부가물을 석출시키는 것을 포함하는 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

C08J 7/18 (2013.01)

C08K 5/17 (2013.01)

C08L 101/025 (2013.01)

C08L 101/12 (2013.01)

C08L 25/18 (2013.01)

C08L 65/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

π 공액계 도전성 고분자:폴리음이온으로 나타내는 질량비가 1:3~1:7.5인 π 공액계 도전성 고분자 및 폴리음이온을 포함하는 도전성 복합체와, 물을 포함하는 도전성 고분자 분산액에, 아민 화합물을 첨가함으로써, 도전성 복합체의 아민 부가물을 석출시키고,

석출된 상기 아민 부가물을 여과에 의해 분취하고,

분취된 상기 아민 부가물을 유기용제로 세정하는 것을 포함하는 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 도전성 고분자 분산액에 추가로 유기용제를 첨가하는 것을 포함하는 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 도전성 고분자 분산액에 첨가하는 상기 유기용제가 이소프로판올인 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 아민 부가물을 세정하는 상기 유기용제가 아세톤인 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 π 공액계 도전성 고분자가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 폴리음이온이 폴리스티렌술폰산인 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 아민 화합물이 트리옥틸아민 또는 트리부틸아민인 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항의 제조 방법에 의해 상기 도전성 복합체의 아민 부가물을 얻는 것, 및 상기 도전성 복합체의 아민 부가물을 유기용제에 용해 또는 분산시키는 것을 포함하는 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 유기용제가 이소프로판올 또는 메틸에틸케톤인 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

추가로 바인더 성분을 첨가하는 것을 포함하는 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 바인더 성분이 활성 에너지선 경화성을 갖는 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법.

청구항 14

제 10 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 상기 도전성 복합체의 아민 부가물 용액을 얻는 공정과, 상기 도전성 복합체의 아민 부가물 용액을 기재 필름의 적어도 한쪽의 면에 도포하는 도포 공정과, 도포된 아민 부가물 용액을 건조하는 건조 공정을 갖는 도전성 필름의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 아민 부가물 용액이 활성 에너지선 경화성을 갖는 바인더 성분을 함유하고,

상기 건조 공정 후에 건조된 아민 부가물 용액의 도막에 활성 에너지선을 조사하는 활성 에너지선 조사 공정을 추가로 갖는 도전성 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 π 공액계 도전성 고분자를 포함하는 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법, 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법, 및 도전성 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2016년 9월 30일에 일본 출원된 특허출원 2016-193967호에 기초하는 우선권을 주장하고, 이들 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0003] 기재 필름 상에 도전층을 형성하기 위한 도료로서, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)에 폴리스티렌술폰산이 도프된 도전성 고분자 수분산액을 사용하는 경우가 있다.

[0004] 플라스틱제의 기재 필름의 표면은 일반적으로 소수성이기 때문에, 수성 도료인 상기 도전성 고분자 수분산액의 기재 필름에 대한 도포성이 낮은 경향이 있다. 이 때문에, 형성되는 도전층의 기재 필름에 대한 밀착성이 우수하지 않은 경우가 있다.

[0005] 또한, 도전성 고분자 수분산액의 분산매인 물의 건조 시간은 유기용제에 비해 길기 때문에, 건조 공정이 도전층의 형성 프로세스의 율속(律速)이 되는 경우가 있다.

[0006] 이에, 상기 도포성의 개선 및 건조 시간을 단축시키는 목적으로, 도전성 고분자 수분산액의 분산매인 물을 유기용제로 치환한 도전성 고분자 유기용제 분산액이 사용되는 경우도 있다. 도전성 고분자 유기용제 분산액으로는, π 공액계 도전성 고분자 및 폴리음이온으로 이루어지는 도전성 복합체를 포함하는 도전성 고분자 수분산액을 동결 건조하여 건조체를 얻은 후, 그 건조체에 유기용제 및 아민 화합물을 첨가한 것이 알려져 있다(특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2011-032382호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 특허문헌 1에 기재된 건조체에 포함되는 도전성 복합체는 친수성이지만, 아민 화합물이 부가됨으로써 친유성으로 바뀐다. 이로써, 유기용제에 도전성 복합체의 아민 부가물을 용해 또는 분산시킨 아민 부가물 용액을 얻을 수 있다. 그러나, 이 아민 부가물 용액을 사용 전에 미리 조제하여 보존해 두면, 아민 부가물 용액 중에 고형물이 석출되는 문제가 있었다. 고형물이 다량으로 석출된 아민 부가물 용액은 기재 필름에 도포할 수 없기 때문에, 보존 중인 고형물의 석출을 저감하는 것이 요구되고 있다.

[0009] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 보존 안정성이 우수한 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법을 제공한다. 또한, 그 아민 부가물 용액의 재료인 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법을 제공한다. 또한, 그 아민 부가물 용액을 사용하는 도전성 필름의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] [1] π 공액계 도전성 고분자:폴리음이온으로 나타내는 질량비가 1:3~1:7.5인 π 공액계 도전성 고분자 및 폴리음이온을 포함하는 도전성 복합체와, 물을 포함하는 도전성 고분자 분산액에, 아민 화합물을 첨가함으로써, 도전성 복합체의 아민 부가물을 석출시키는 것을 포함하는 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

[0011] [2] 상기 도전성 고분자 분산액에 추가로 유기용제를 첨가하는 것을 포함하는 [1]에 기재된 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

[0012] [3] 석출된 상기 아민 부가물을 여과에 의해 분취하는 것을 포함하는 [1] 또는 [2]에 기재된 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

[0013] [4] 분취된 상기 아민 부가물을 유기용제로 세정하는 것을 포함하는 [3]에 기재된 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

[0014] [5] 상기 도전성 고분자 분산액에 첨가하는 상기 유기용제가 이소프로판올인 [2]에 기재된 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

[0015] [6] 상기 아민 부가물을 세정하는 상기 유기용제가 아세톤인 [4]에 기재된 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

[0016] [7] 상기 π 공액계 도전성 고분자가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

[0017] [8] 상기 폴리음이온이 폴리스티렌술폰산인 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

[0018] [9] 상기 아민 화합물이 트리옥틸아민 또는 트리부틸아민인 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법.

[0019] [10] [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 상기 도전성 복합체의 아민 부가물을 얻는 것, 및 상기 도전성 복합체의 아민 부가물을 유기용제에 용해 또는 분산시키는 것을 포함하는 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법.

[0020] [11] 상기 유기용제가 이소프로판올 또는 메틸에틸케톤인 [10]에 기재된 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법.

[0021] [12] 추가로 바인더 성분을 첨가하는 것을 포함하는 [10] 또는 [11]에 기재된 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법.

[0022] [13] 상기 바인더 성분이 활성 에너지선 경화성을 갖는 [12]에 기재된 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제

조 방법.

[0023] [14] [10]~[13] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 상기 도전성 복합체의 아민 부가물 용액을 얻는 공정과, 상기 도전성 복합체의 아민 부가물 용액을 기재 필름의 적어도 한쪽의 면에 도포하는 도포 공정과, 도포된 아민 부가물 용액을 건조하는 건조 공정을 갖는 도전성 필름의 제조 방법.

[0024] [15] 상기 아민 부가물 용액이 활성 에너지선 경화성을 갖는 바인더 성분을 함유하고, 상기 건조 공정 후에 건조된 아민 부가물 용액의 도막에 활성 에너지선을 조사하는 활성 에너지선 조사 공정을 추가로 갖는 [14]에 기재된 도전성 필름의 제조 방법.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 도전성 복합체의 아민 부가물 용액은 보존 중에 석출되는 고형물이 저감되어 보존 안정성이 우수하다.

[0026] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 도전성 복합체의 아민 부가물은 상기의 아민 부가물 용액의 재료로서 사용되면, 우수한 보존 안정성을 발휘한다.

[0027] 본 발명의 도전성 필름의 제조 방법에 있어서는, 석출물이 적은 아민 부가물 용액을 사용하고 있기 때문에, 밀착성 및 도전성이 우수한 도전층을 용이하게 형성할 수 있다. 또한, 아민 부가물 용액의 분산매는 유기용제이기 때문에, 건조 공정의 시간을 단축할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 《도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법》

[0029] 본 발명의 제1 양태는 π 공액계 도전성 고분자:폴리음이온으로 나타내는 질량비가 1:3~1:7.5인 π 공액계 도전성 고분자 및 폴리음이온을 포함하는 도전성 복합체와, 물을 포함하는 도전성 고분자 분산액에, 아민 화합물을 첨가함으로써, 도전성 복합체의 아민 부가물을 석출시키는 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법이다.

[0030] 본 명세서에 있어서, 도전성 복합체의 아민 부가물을 단순히 「아민 부가물」이라고 칭하는 경우가 있다. 또한, 아민 부가물이란, 도전성 복합체의 폴리음이온에 있어서의 잉여의 음이온기의 일부에 대해, 아민 화합물이 배위 또는 결합하고 있는 것을 의미한다. 잉여의 음이온기란, π 공액계 도전성 고분자에 대한 도프에 기여하지 않는 음이온기를 의미한다. 잉여의 음이온기는 폴리음이온의 전체 음이온기 100몰%에 대해, 1~99몰%가 바람직하고, 10~90몰%가 보다 바람직하다. 아민 화합물이 배위 또는 결합하고 있는 음이온기는 잉여의 음이온기의 전체 음이온기 100몰%에 대해, 1~99몰%가 바람직하고, 10~90몰%가 보다 바람직하다.

[0031] 〈도전성 고분자 분산액〉

[0032] 도전성 고분자 분산액은 π 공액계 도전성 고분자 및 폴리음이온을 포함하는 도전성 복합체와, 도전성 복합체를 분산시키는 수계 분산매를 포함한다.

[0033] π 공액계 도전성 고분자로는, 주쇄가 π 공액계로 구성되어 있는 유기 고분자이면, 본 발명의 효과를 갖는 한 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 폴리피롤계 도전성 고분자, 폴리티오펜계 도전성 고분자, 폴리아세틸렌계 도전성 고분자, 폴리페닐렌계 도전성 고분자, 폴리페닐렌비닐렌계 도전성 고분자, 폴리아닐린계 도전성 고분자, 폴리아센계 도전성 고분자, 폴리티오펜비닐렌계 도전성 고분자 및 이들의 공중합체 등을 들 수 있다. 공기 중에서의 안정성 면에서는, 폴리피롤계 도전성 고분자, 폴리티오펜류 및 폴리아닐린계 도전성 고분자가 바람직하고, 투명성 면에서, 폴리티오펜계 도전성 고분자가 보다 바람직하다.

[0034] 폴리티오펜계 도전성 고분자로는, 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리(3-에틸티오펜), 폴리(3-프로필티오펜), 폴리(3-부틸티오펜), 폴리(3-헥실티오펜), 폴리(3-헵틸티오펜), 폴리(3-옥틸티오펜), 폴리(3-데실티오펜), 폴리(3-도데실티오펜), 폴리(3-옥타데실티오펜), 폴리(3-브로모티오펜), 폴리(3-클로로티오펜), 폴리(3-요오드티오펜), 폴리(3-시아노티오펜), 폴리(3-페닐티오펜), 폴리(3,4-디메틸티오펜), 폴리(3,4-디부틸티오펜), 폴리(3-히드록시티오펜), 폴리(3-메톡시티오펜), 폴리(3-에톡시티오펜), 폴리(3-부톡시티오펜), 폴리(3-헥실옥시티오펜), 폴리(3-헵틸옥시티오펜), 폴리(3-옥틸옥시티오펜), 폴리(3-데실옥시티오펜), 폴리(3-도데실옥시티오펜), 폴리(3-옥타데실옥시티오펜), 폴리(3,4-디히드록시티오펜), 폴리(3,4-디메톡시티오펜), 폴리(3,4-디에톡시티오펜), 폴리(3,4-디프로폭시티오펜), 폴리(3,4-디부톡시티오펜), 폴리(3,4-디헥실옥시티오펜), 폴리(3,4-디헵틸옥시티오펜), 폴리(3,4-디옥틸옥시티오펜), 폴리(3,4-디데실옥시티오펜), 폴리(3,4-디도데실옥시티오펜), 폴리

(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-프로필렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-부틸렌디옥시티오펜), 폴리(3-메틸-4-메톡시티오펜), 폴리(3-메틸-4-에톡시티오펜), 폴리(3-카르복시티오펜), 폴리(3-메틸-4-카르복시티오펜), 폴리(3-메틸-4-카르복시에틸티오펜), 폴리(3-메틸-4-카르복시부틸티오펜)을 들 수 있다.

[0035] 폴리피롤계 도전성 고분자로는, 폴리피롤, 폴리(N-메틸피롤), 폴리(3-메틸피롤), 폴리(3-에틸피롤), 폴리(3-n-프로필피롤), 폴리(3-부틸피롤), 폴리(3-옥틸피롤), 폴리(3-데실피롤), 폴리(3-도데실피롤), 폴리(3,4-디메틸피롤), 폴리(3,4-디부틸피롤), 폴리(3-카르복시피롤), 폴리(3-메틸-4-카르복시피롤), 폴리(3-메틸-4-카르복시에틸피롤), 폴리(3-메틸-4-카르복시부틸피롤), 폴리(3-히드록시피롤), 폴리(3-메톡시피롤), 폴리(3-에톡시피롤), 폴리(3-부톡시피롤), 폴리(3-헥실옥시피롤), 폴리(3-메틸-4-헥실옥시피롤)을 들 수 있다.

[0036] 폴리아닐린계 도전성 고분자로는, 폴리아닐린, 폴리(2-메틸아닐린), 폴리(3-이소부틸아닐린), 폴리(2-아닐린술폰산), 폴리(3-아닐린술폰산)을 들 수 있다.

[0037] 상기 π 공액계 도전성 고분자 중에서도, 도전성, 투명성, 내열성 면에서, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이 특히 바람직하다.

[0038] 상기 π 공액계 도전성 고분자는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0039] 폴리음이온(polyanion)이란, 음이온기를 갖는 모노머 단위를 분자 내에 2개 이상 갖는 중합체이다. 이 폴리음이온의 음이온기는 π 공액계 도전성 고분자에 대한 도펀트로서 기능하고, π 공액계 도전성 고분자의 도전성을 향상시킨다.

[0040] 폴리음이온의 음이온기로는, 술폰기 또는 카르복시기인 것이 바람직하다.

[0041] 이러한 폴리음이온의 구체예로는, 폴리스티렌술폰산, 폴리비닐술폰산, 폴리알릴술폰산, 폴리아크릴술폰산, 폴리메타크릴술폰산, 폴리(2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산), 폴리이소프렌술폰산, 폴리술포에틸메타크릴레이트, 폴리(4-술포부틸메타크릴레이트), 폴리메타크릴옥시벤젠술폰산 등의 술폰산기를 갖는 고분자나, 폴리비닐카르복실산, 폴리스티렌카르복실산, 폴리알릴카르복실산, 폴리아크릴카르복실산, 폴리메타크릴카르복실산, 폴리(2-아크릴아미드-2-메틸프로판카르복실산), 폴리이소프렌카르복실산, 폴리아크릴산 등의 카르복실산기를 갖는 고분자를 들 수 있다. 이들의 단독 중합체여도 되고, 2종 이상의 공중합체여도 된다.

[0042] 이들 폴리음이온 중에서도, 도전성을 보다 높일 수 있는 점에서, 술폰산기를 갖는 고분자가 바람직하고, 폴리스티렌술폰산이 보다 바람직하다.

[0043] 상기 폴리음이온은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0044] 폴리음이온의 질량 평균 분자량은 2만 이상 100만 이하인 것이 바람직하고, 10만 이상 50만 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0045] 본 명세서에 있어서의 질량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피로 측정하고, 표준 물질을 폴리스티렌으로서 구한 값이다.

[0046] π 공액계 도전성 고분자:폴리음이온으로 나타내는 질량비는 1:3~1:7.5이다. 이 범위는 1:3.5~1:7.0이 바람직하고, 1:4~1:6.5가 보다 바람직하고, 1:4.5~1:6이 더욱 바람직하다.

[0047] 상기 범위의 하한값 이상이면, 충분한 도전성이 얻어짐과 함께, 도전성 복합체의 아민 부가물을 유기용제에 용해 또는 분산하여 이루어지는 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 보존 안정성이 보다 높아져, 보존 중의 석출물의 발생을 저감할 수 있다.

[0048] 상기 범위의 상한값 이하이면, 충분한 도전성이 얻어짐과 함께, 도전성 복합체의 아민 부가물을 유기용제에 용해 또는 분산하여 이루어지는 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 보존 안정성이 보다 높아져, 보존 중의 겔화를 억제할 수 있다.

[0049] (도전성 고분자 분산액의 조제 방법)

[0050] 상기의 특징의 질량비로 구성된 도전성 복합체를 포함하는 도전성 고분자 분산액의 조제 방법은 예를 들면, 폴리음이온의 수용액 중에서, π 공액계 도전성 고분자를 형성하는 모노머를 화학 산화 중합함으로써 얻어진다. 이 반응액 중에서 형성되는 π 공액계 도전성 고분자의 질량에 대해, 상기의 질량비가 되는 폴리음이온을 상기 수용액 중에 포함시켜 됨으로써, 상기의 질량비를 원하는 바에 따라 조정된 도전성 복합체를 얻을 수 있다.

- [0051] 상기 화학 산화 중합에는, 촉매로서 예를 들면, 과황산암모늄, 과황산나트륨 등의 산화제를 사용해도 된다.
- [0052] 또한, 도전성 고분자 수계 분산액은 시판의 것을 사용해도 상관없다.
- [0053] 폴리음이온은 π 공액계 도전성 고분자에 배위하여 도프함으로써, 도전성 복합체를 형성한다. 단, 폴리음이온의 전체 음이온기가 π 공액계 도전성 고분자에 도프하지는 않고, 도프에 기여하지 않는 잉여의 음이온기가 존재한다. 이 잉여의 음이온기에 의해, 도전성 복합체의 친수성이 충분히 발휘된다.
- [0054] 도전성 복합체를 분산시키는 수계 분산매는 물 또는 물과 유기용제의 혼합액이다.
- [0055] 수계 분산매의 총 질량(100질량%)에 대한 물의 함유 비율은 60질량% 이상 100질량% 이하인 것이 바람직하고, 70질량% 이상 100질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 80질량% 이상 100질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 수계 분산매에 있어서의 물의 함유 비율이 상기의 하한값 이상이면, 도전성 고분자 분산액에 있어서의 도전성 복합체의 분산성이 보다 높아진다.
- [0056] 수계 분산매에 포함되어 있어도 되는 유기용제로는, 예를 들면 알코올계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다. 이들 유기용제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0057] 알코올계 용매로는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, t-부탄올, 알릴알코올 등을 들 수 있다.
- [0058] 에테르계 용매로는, 예를 들면 디에틸에테르, 디메틸에테르, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜디알킬에테르 등을 들 수 있다.
- [0059] 케톤계 용매로는, 예를 들면 디에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸아밀케톤, 디이소프로필케톤, 메틸에틸케톤, 아세톤, 디아세톤알코올 등을 들 수 있다.
- [0060] 에스테르계 용매로는, 예를 들면 초산에틸, 초산프로필, 초산부틸 등을 들 수 있다.
- [0061] 방향족 탄화수소계 용매로는, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 이소프로필벤젠 등을 들 수 있다.
- [0062] 본 양태에 있어서, 도전성 복합체와 물을 포함하는 도전성 고분자 분산액에 아민 화합물을 첨가함으로써, 도전성 복합체의 아민 부가물을 석출시킬 수 있다.
- [0063] 그 석출의 메카니즘으로는, 첨가된 아민 화합물이 도전성 복합체의 잉여의 음이온기에 부가되어, 그 친수성을 저감함으로써, 아민 부가물이 석출되는 것으로 생각된다.
- [0064] 첨가되는 아민 화합물은 제1급 아민, 제2급 아민, 제3급 아민, 4급 암모늄염 중 어느 것이어도 된다. 아민 화합물은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0065] 아민 화합물이 갖고 있어도 되는 탄화수소기로는, 예를 들면 탄소수 2 이상 12 이하의 직쇄, 혹은 분기쇄의 알킬기, 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴기, 탄소수 7 이상 12 이하의 아랄킬기, 탄소수 2 이상 12 이하의 알킬렌기, 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴렌기, 탄소수 7 이상 12 이하의 아랄킬렌기, 및 탄소수 2 이상 12 이하의 옥시알킬렌기 등을 들 수 있다.
- [0066] 아민 화합물이 탄화수소기 상에 갖고 있어도 되는 치환기로는, 수산기, 에스테르기, 에테르기 등을 들 수 있다.
- [0067] 제1급 아민으로는, 예를 들면 아닐린, 톨루이딘, 벤질아민, 에탄올아민 등을 들 수 있다.
- [0068] 제2급 아민으로는, 예를 들면 디에탄올아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디페닐아민, 디벤질아민, 디나프틸아민 등을 들 수 있다.
- [0069] 제3급 아민으로는, 예를 들면 트리에탄올아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, 트리페닐아민, 트리벤질아민, 트리나프틸아민 등을 들 수 있다.
- [0070] 4급 암모늄염으로는, 예를 들면 테트라메틸암모늄염, 테트라에틸암모늄염, 테트라프로필암모늄염, 테트라페닐암모늄염, 테트라벤질암모늄염, 테트라나프틸암모늄염 등을 들 수 있다. 암모늄의 쌍이 되는 음이온으로는, 예를 들면 히드록시드 이온을 들 수 있다.
- [0071] 상기 아민 화합물 중, 아민 부가물의 석출이 보다 용이하다는 점에서, 제3급 아민이 바람직하고, 트리부틸아민,

트리옥틸아민이 보다 바람직하다.

- [0072] 아민 화합물의 첨가량은 도전성 복합체 100질량부에 대해, 예를 들면 100질량부 이상 3,000질량부 이하로 할 수 있다. 이 첨가량은 150질량부 이상 2,000질량부 이하가 바람직하고, 200질량부 이상 1,500질량부 이하가 보다 바람직하고, 300질량부 이상 1,000질량부 이하가 더욱 바람직하다.
- [0073] 상기 범위의 하한값 이상이면, 아민 부가물을 보다 용이하게 석출할 수 있다.
- [0074] 상기 범위의 상한값 이하이면, 아민 부가물에 과잉인 아민 화합물이 부가되고, 아민 부가물의 도전성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0075] 본 양태에 있어서, 도전성 고분자 분산액에 추가로 유기용제를 첨가하는 것이 바람직하다. 유기 용매를 첨가하는 공정은 아민 화합물을 도전성 고분자 분산액에 첨가하기 전이어도 되고, 아민 화합물을 도전성 고분자 분산액에 첨가할 때와 동시여도 되고, 아민 화합물을 도전성 고분자 분산액에 첨가한 후에도 된다.
- [0076] 도전성 고분자 분산액에 추가로 첨가하는 유기용제로는, 예를 들면 알코올계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다. 이들 유기용제의 구체예로서, 전술한 수계 분산매에 미리 포함되어 있어도 되는 유기용제의 구체예와 동일한 것을 들 수 있다. 여기서, 아민 부가물을 석출시키기 위해 첨가하는 유기용제는 전술한 수계 분산매에 미리 포함되어 있어도 되는 유기용제와는 상이한 것임이 바람직하다.
- [0077] 상기의 유기용제 중에서도, 아민 부가물을 석출시키는 것이 보다 용이한 점에서, 알코올계 용매가 바람직하고, 이소프로판올이 보다 바람직하다. 아민 부가물을 석출하기 위해 첨가하는 유기용제는 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0078] 아민 부가물을 석출시키기 위해 첨가하는 유기용제의 첨가량은 상기 도전성 고분자 분산액 100질량부에 대해, 예를 들면 10질량부 이상 1,000질량부 이하로 할 수 있다. 이 첨가량은 30질량부 이상 800질량부 이하가 바람직하고, 50질량부 이상 500질량부 이하가 보다 바람직하고, 70질량부 이상 200질량부 이하가 더욱 바람직하다.
- [0079] 상기 범위의 하한값 이상이면, 아민 부가물을 보다 용이하게 석출할 수 있다.
- [0080] 상기 범위의 상한값 이하이면, 아민 부가물로부터 아민 화합물이 이탈하는 것을 방지할 수 있다.
- [0081] (아민 부가물의 석출 방법)
- [0082] 도전성 고분자 분산액에 아민 화합물과 임의의 유기용제를 첨가함으로써, 도전성 복합체에 아민 화합물이 부가된 아민 부가물을 석출시킬 수 있다.
- [0083] 아민 화합물을 첨가하기 직전의 도전성 고분자 분산액에 포함되는 도전성 복합체의 함유량으로는, 도전성 고분자 분산액의 총 질량에 대해, 예를 들면, 0.1질량% 이상 10질량% 이하로 할 수 있다. 이 함유량은 0.5질량% 이상 5질량% 이하가 바람직하고, 1.0질량% 이상 4질량% 이하가 보다 바람직하고, 1.5질량% 이상 3질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0084] 상기 범위의 하한값 이상이면, 아민 부가물을 보다 용이하게 단시간에 석출시킬 수 있다. 상기 범위의 상한값 이하이면, 아민이 아직 부가되어 있지 않은 도전성 복합체가 선행하여 형성된 다른 아민 부가물의 석출에 혼입되어 석출되는 것을 방지할 수 있다.
- [0085] 도전성 고분자 분산액에 아민 화합물 및 유기용제를 첨가하는 순서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0086] 아민 화합물을 첨가한 후에 유기용제를 첨가해도 되고, 유기용제를 첨가한 후에 아민 화합물을 첨가해도 되고, 미리 아민 화합물과 유기용제를 혼합한 혼합액을 도전성 고분자 분산액에 첨가해도 된다. 이들 중, 아민 화합물과 유기용제를 균일하게 또한 신속히 도전성 고분자 분산액에 첨가할 수 있는 점에서, 상기 혼합액을 도전성 고분자 분산액에 첨가하는 방법이 바람직하다.
- [0087] 아민 화합물 및 임의의 유기용제를 첨가한 도전성 고분자 분산액을 정치하거나 또는 온화하게 교반함으로써, 그 분산액 중에 자연히 아민 부가물이 석출된다. 이 석출 시의 분산액의 온도는 예를 들면, 5℃ 이상 80℃ 이하로 할 수 있다. 아민 부가물의 석출 완료에 필요로 하는 시간은 예를 들면, 5분 이상 240분 이하로 예상할 수 있다.
- [0088] (아민 부가물의 분취 방법)

- [0089] 석출된 도전성 복합체의 아민 부가물을 분산매로부터 분취하는 방법으로는, 예를 들면 여과, 침전, 추출 등의 유기 합성 분야에서 생성물을 분취하는 공지 방법을 적용할 수 있다.
- [0090] 이들 분취 방법 중에서도, 여과가 바람직하며, 도전성 복합체의 형성에 사용한 폴리음이온이 여과액과 함께 통과할 정도로 눈금이 성긴 필터를 사용하여 여과하는 것이 바람직하다. 이 여과 방법에 의하면, 석출된 아민 부가물을 분취함과 함께, 도전성 복합체를 형성하고 있지 않은 잉여의 폴리음이온을 여과액층에 남기고, 아민 부가물과 잉여의 폴리음이온을 분리할 수 있다. 잉여의 폴리음이온을 제거함으로써, 아민 부가물의 도전성을 높일 수 있다.
- [0091] 여과에 사용하는 필터로는, 화학 분석 분야에서 사용되는 여과지가 바람직하다. 이 여과지로는, 예를 들면 어드밴테크사 제조 여과지, 보류 입경 7 μ m 등을 들 수 있다. 여기서, 여과지의 보류 입경은 눈금의 조도의 기준이며, JIS P 3801[여과지(화학 분석용)]로 규정된 황산바륨 등을 자연 여과했을 때의 누설 입경에 의해 구해진다. 여과지의 보류 입경은, 예를 들면 2 μ m 이상 10 μ m 이하로 할 수 있다. 이 보류 입경은 잉여의 폴리음이온을 투과시켜 용이하게 분리할 수 있는 점에서, 5 μ m 이상 10 μ m 이하인 것이 바람직하다.
- [0092] 분취된 아민 부가물을 물 및 유기용제 중 적어도 한쪽으로 세정하는 것이 바람직하다.
- [0093] 세정함으로써, 아민 부가물과 함께 분취된 과잉인 성분, 예를 들면, 폴리음이온, 아민 화합물 등을 씻어내고, 아민 부가물의 도전성을 높일 수 있다.
- [0094] 세정에 사용하는 유기용제로는, 전술한 알코올계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 케톤계 용매가 바람직하고, 아세톤이 특히 바람직하다. 아세톤을 사용하면, 상기의 잉여인 성분을 용이하게 씻어낼 수 있음과 함께, 세정에 의해 아민 부가물이 줄어드는 것을 억제할 수 있다.
- [0095] 이상에서 설명한 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법에 의하면, 도전성 고분자 분산액에 포함되어 있던 도전성 복합체 100질량부에 대해, 대체로 120질량부 이상 1,000질량부 이하의 아민 부가물을 얻을 수 있다.
- [0096] 본 발명의 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법에 있어서, π 공액계 도전성 고분자가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이고, 폴리음이온이 폴리스티렌술포산이고, 아민 화합물이 트리옥틸아민 또는 트리부틸아민인 것이 바람직하다.
- [0097] 본 발명의 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법에 있어서, π 공액계 도전성 고분자가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이고, 폴리음이온이 폴리스티렌술포산이고, 아민 화합물이 트리옥틸아민 또는 트리부틸아민이고, 아민 화합물의 첨가량은 도전성 복합체 100질량부에 대해, 100~3,000질량부인 것이 바람직하다.
- [0098] 본 발명의 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법이 도전성 고분자 분산액에 추가로 유기용제를 첨가하는 공정을 포함하고, 상기 유기 용매가 이소프로판올인 것이 바람직하다.
- [0099] 본 발명의 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법에 있어서, 아민 화합물이 아민 화합물과 유기 용매의 혼합액으로서 도전성 고분자 분산액에 첨가되고, 상기 유기 용매가 이소프로판올인 것이 바람직하다.
- [0100] 《도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법》
- [0101] 본 발명의 제2 양태는 제1 양태의 제조 방법에 의해 아민 부가물을 얻는 것, 및 얻어진 아민 부가물을 유기용제에 용해 또는 분산시키는 것을 포함하는 아민 부가물 용액의 제조 방법이다. 여기서, 아민 부가물 용액이란, 아민 부가물의 용액 또는 분산액을 의미한다.
- [0102] 아민 부가물은 유기용제에 용이하게 용해 또는 분산시킬 수 있다. 아민 부가물 용액을 구성하는 상기 유기용제로는, 예를 들면 알코올계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다. 이들 유기용제의 구체예로서, 전술한 수계 분산매에 미리 포함되어 있어도 되는 유기용제의 구체예와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0103] 상기의 유기용제 중에서도, 아민 부가물의 분산성이 좋은 점에서, 알코올계 용매 또는 케톤계 용매가 바람직하고, 이소프로판올 또는 메틸에틸케톤이 보다 바람직하다. 아민 부가물을 용해 또는 분산하는 유기용제는 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0104] 아민 부가물을 용해 또는 분산시키는 유기 용매의 양은 아민 부가물 100질량부에 대해, 100~1,000,000질량부가 바람직하고, 1,000~100,000질량부가 보다 바람직하다.

- [0105] 유기용제에 용해 또는 분산하는 아민 부가물의 농도는, 예를 들면 아민 부가물 용액의 총 질량에 대해, 0.1질량 % 이상 10질량% 이하로 할 수 있다.
- [0106] 상기 범위의 하한값 이상이면, 아민 부가물 용액을 도포하여 형성하는 도전층에 높은 도전성을 부여할 수 있다.
- [0107] 상기 범위의 상한값 이하이면, 아민 부가물 용액의 기재 필름에 대한 도공성이 향상하고, 도포면에 대해 얼룩 없이 균일하게 도포하는 것이 용이해진다.
- [0108] 유기용제에 아민 부가물을 용해 또는 분산시키는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 도전성 고분자나 일반적인 합성 수지를 유기용제에 용해 또는 분산시키는 공지 방법이 적용된다. 분산성을 높이는 관점에서, 가압 가능한 고압 균질기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0109] 아민 부가물 용액에는 필요에 따라, 바인더 성분, 고도전화제, 그 밖의 첨가제를 함유시켜도 된다.
- [0110] (바인더 성분)
- [0111] 바인더 성분은 π 공액계 도전성 고분자 및 폴리음이온, 그리고 상기 아민 화합물 이외의 성분이고, 아민 부가물 용액을 도포하여 형성하는 도전층의 기계적 강도나 경도를 향상시킬 수 있는 성분이다.
- [0112] 바인더 성분으로는, 수지, 열경화성 화합물, 활성 에너지선 경화성 화합물을 들 수 있다. 열경화성 화합물을 사용하는 경우에는, 열중합 개시제도 함유하는 것이 바람직하고, 활성 에너지선 경화성 화합물을 사용하는 경우에는, 광중합 개시제도 함유하는 것이 바람직하다.
- [0113] 바인더 성분으로서 사용할 수 있는 수지로는, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 옥세탄 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리이미드 수지, 멜라민 수지, 실리콘 수지, 초산비닐 수지 등이 사용된다.
- [0114] 열경화성 화합물 및 활성 에너지선 경화성 화합물로는, 비닐기를 갖는 화합물, 에폭시기를 갖는 화합물, 옥세탄기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 모노머여도 되고, 올리고머여도 된다.
- [0115] 이들 바인더 성분 중에서도, 유기용제에 분산 또는 용해시키기 쉽고, 경화가 용이한 점에서, 활성 에너지선 경화성 아크릴 화합물이 바람직하다. 활성 에너지선 경화성 아크릴 화합물은 활성 에너지선(자외선, 전자선, 가시광선)의 조사에 의해 라디칼 중합하여 경화하는 아크릴 화합물이다.
- [0116] 활성 에너지선 경화성 아크릴 화합물로는, 예를 들면 아크릴레이트, 메타크릴레이트, (메타)아크릴아미드, 비닐 에테르, 카르복실산 비닐에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 활성 에너지선 경화성 아크릴 화합물은 비닐기를 1개만 갖는 단관능 모노머여도 되고, 비닐기를 2개 이상 갖는 다관능 모노머여도 되고, 단관능 모노머와 다관능 모노머의 병용이어도 된다.
- [0117] 아크릴레이트로는, 예를 들면 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 비스페놀 A·에틸렌옥사이드 변성 디아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨모노히드록시펜타아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 글리세린프로폭시트리아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0118] 메타크릴레이트로는, 예를 들면 n-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0119] (메타)아크릴아미드로는, 예를 들면 메타크릴아미드, 2-히드록시에틸아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-t-부틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 디메틸아미노프로필아크릴아미드, 디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 다이아세톤아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-비닐포르미아미드, 아크릴로일모르폴린, 아크릴로일피페리딘 등을 들 수 있다.
- [0120] 비닐에테르로는, 예를 들면 2-클로로에틸비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 에틸비닐에테르, 히드록시부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, 트리에틸렌글리콜비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0121] 카르복실산비닐에스테르로는, 예를 들면 부티르산비닐, 모노클로로초산비닐, 피발산비닐 등을 들 수 있다.

- [0122] 또한, 활성 에너지선 경화성 아크릴 화합물은 에폭시아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트, 폴리아크릴아크릴레이트 등의 아크릴 모노머와 다른 화합물을 반응시켜 얻은 다관능 아크릴레이트여도 된다.
- [0123] 상기 활성 에너지선 경화성 아크릴 화합물은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0124] 바인더 성분의 함유 비율은 상기 도전성 복합체 100질량부에 대해, 1,000질량부 이상 100,000질량부 이하인 것이 바람직하고, 3,000질량부 이상 50,000질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 바인더 성분의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 도전층의 강도 및 경도를 충분히 향상시킬 수 있고, 상기 상한값 이하이면, 충분한 도전성을 확보할 수 있다.
- [0125] 아민 부가물 용액에 첨가하는 바인더 성분의 고형분(비휘발분)의 함계의 농도는 아민 부가물 100질량부에 대해, 100질량부 이상 100,000질량부 이하인 것이 바람직하고, 1,000질량부 이상 50,000질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 5,000질량부 이상 20,000질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0126] 상기 범위의 하한값 이상이면, 형성하는 도전층의 기계적 강도나 경도를 충분히 향상시킬 수 있다.
- [0127] 상기 범위의 상한값 이하이면, 형성하는 도전층의 도전성을 충분히 얻을 수 있다.
- [0128] (고도전화제)
- [0129] 아민 부가물 용액에 함유시켜도 되는 고도전화제는 상기 아민 화합물, π 공액계 도전성 고분자, 상기 폴리음이온, 상기 바인더 성분을 제외한 아민 부가물의 도전성을 높이는 약제이다.
- [0130] 고도전화제는 당류, 질소 함유 방향족성 고리식 화합물, 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물, 1개 이상의 히드록시기 및 1개 이상의 카르복시기를 갖는 화합물, 아미드기를 갖는 화합물, 이미드기를 갖는 화합물, 락탐 화합물, 글리시딜기를 갖는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 바람직하다.
- [0131] 고도전화제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0132] 질소 함유 방향족성 고리식 화합물로는, 예를 들면 1개의 질소 원자를 함유하는 피리딘류 및 그 유도체, 2개의 질소 원자를 함유하는 이미다졸류 및 그 유도체, 피리미딘류 및 그 유도체, 피라진류 및 그 유도체, 3개의 질소 원자를 함유하는 트리아진류 및 그 유도체 등을 들 수 있다. 용매 용해성 등의 관점에서는, 피리딘류 및 그 유도체, 이미다졸류 및 그 유도체, 피리미딘류 및 그 유도체가 바람직하다.
- [0133] 피리딘류 및 그 유도체의 구체적인 예로는, 피리딘, 2-메틸피리딘, 3-메틸피리딘, 4-메틸피리딘, 4-에틸피리딘, N-비닐피리딘, 2,4-디메틸피리딘, 2,4,6-트리메틸피리딘, 3-시아노-5-메틸피리딘, 2-피리딘카르복실산, 6-메틸-2-피리딘카르복실산, 4-피리딘카르복시알데히드, 4-아미노피리딘, 2,3-디아미노피리딘, 2,6-디아미노피리딘, 2,6-디아미노-4-메틸피리딘, 4-히드록시피리딘, 4-피리딘메탄올, 2,6-디히드록시피리딘, 2,6-피리딘디메탄올, 6-히드록시니코틴산메틸, 2-히드록시-5-피리딘메탄올, 6-히드록시니코틴산에틸, 4-피리딘메탄올, 4-피리딘에탄올, 2-페닐피리딘, 3-메틸퀴놀린, 3-에틸퀴놀린, 퀴놀리놀, 2,3-시클로펜텐노피리딘, 2,3-시클로헥사노피리딘, 1,2-디(4-피리딜)에탄, 1,2-디(4-피리딜)프로판, 2-피리딘카르복시알데히드, 2-피리딘카르복실산, 2-피리딘카르보닐트릴, 2,3-피리딘디카르복실산, 2,4-피리딘디카르복실산, 2,5-피리딘디카르복실산, 2,6-피리딘디카르복실산, 3-피리딘술폰산 등을 들 수 있다.
- [0134] 이미다졸류 및 그 유도체의 구체적인 예로는, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-프로필이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, N-메틸이미다졸, N-비닐이미다졸, N-알릴이미다졸, 1-(2-히드록시에틸)이미다졸(N-히드록시에틸이미다졸), 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 1-아세틸이미다졸, 4,5-이미다졸디카르복실산, 4,5-이미다졸디카르복실산디메틸, 벤즈이미다졸, 2-아미노벤즈이미다졸, 2-아미노벤즈이미다졸-2-술폰산, 2-아미노-1-메틸벤즈이미다졸, 2-히드록시벤즈이미다졸, 2-(2-피리딜)벤즈이미다졸 등을 들 수 있다.
- [0135] 피리미딘류 및 그 유도체의 구체적인 예로는, 2-아미노-4-클로로-6-메틸피리미딘, 2-아미노-6-클로로-4-메톡시피리미딘, 2-아미노-4,6-디클로로피리미딘, 2-아미노-4,6-디히드록시피리미딘, 2-아미노-4,6-디메틸피리미딘, 2-아미노-4,6-디메톡시피리미딘, 2-아미노피리미딘, 2-아미노-4-메틸피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2,4-디히드록시피리미딘-5-카르복실산, 2,4,6-트리아미노피리미딘, 2,4-디메톡시피리미딘, 2,4,5-트리히드록시피리미딘, 2,4-피리미딘디올 등을 들 수 있다.

- [0136] 피라진류 및 그 유도체의 구체적인 예로는, 피라진, 2-메틸피라진, 2,5-디메틸피라진, 피라진카르복실산, 2,3-피라진디카르복실산, 5-메틸피라진카르복실산, 피라진아미드, 5-메틸피라진아미드, 2-시아노피라진, 아미노피라진, 3-아미노피라진-2-카르복실산, 2-에틸-3-메틸피라진, 2,3-디메틸피라진, 2,3-디에틸피라진 등을 들 수 있다.
- [0137] 트리아진류 및 그 유도체의 구체적인 예로는, 1,3,5-트리아진, 2-아미노-1,3,5-트리아진, 3-아미노-1,2,4-트리아진, 2,4-디아미노-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리아미노-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(트리플루오로메틸)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리-2-피리딘-1,3,5-트리아진, 3-(2-피리딘)-5,6-비스(4-페닐술폰산)-1,2,4-트리아진이나트륨, 3-(2-피리딘)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진, 3-(2-피리딘)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진-p, p'-디술폰산이나트륨, 2-히드록시-4,6-디클로로-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.
- [0138] 2개 이상의 히드록시기를 갖는 화합물로는, 예를 들면 프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, D-글루코오스, D-글루시톨, 이소프렌글리콜, 디메틸올프로피온산, 부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 티오디에탄올, 글루코오스, 주석산, D-글루카르산, 글루타콘산 등의 다가 지방족알코올류;
- [0139] 셀룰로오스, 다당, 당알코올 등의 고분자 알코올;
- [0140] 1,4-디히드록시벤젠, 1,3-디히드록시벤젠, 2,3-디히드록시-1-펜타데실벤젠, 2,4-디히드록시아세토페논, 2,5-디히드록시아세토페논, 2,4-디히드록시벤조페논, 2,6-디히드록시벤조페논, 3,4-디히드록시벤조페논, 3,5-디히드록시벤조페논, 2,4'-디히드록시디페닐술폰, 2,2',5,5'-테트라히드록시디페닐술폰, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디히드록시디페닐술폰, 히드록시퀴논카르복실산 및 그 염류, 2,3-디히드록시벤조산, 2,4-디히드록시벤조산, 2,5-디히드록시벤조산, 2,6-디히드록시벤조산, 3,5-디히드록시벤조산, 1,4-히드로퀴논술폰산 및 그 염류, 4,5-히드록시벤젠-1,3-디술폰산 및 그 염류, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 2,7-디히드록시나프탈렌, 2,3-디히드록시나프탈렌, 1,5-디히드록시나프탈렌-2,6-디카르복실산, 1,6-디히드록시나프탈렌-2,5-디카르복실산, 1,5-디히드록시나프토산, 1,4-디히드록시-2-나프토산페닐에스테르, 4,5-디히드록시나프탈렌-2,7-디술폰산 및 그 염류, 1,8-디히드록시-3,6-나프탈렌디술폰산 및 그 염류, 6,7-디히드록시-2-나프탈렌술폰산 및 그 염류, 1,2,3-트리히드록시벤젠(피로갈롤), 1,2,4-트리히드록시벤젠, 5-메틸-1,2,3-트리히드록시벤젠, 5-에틸-1,2,3-트리히드록시벤젠, 5-프로필-1,2,3-트리히드록시벤젠, 트리히드록시벤조산, 트리히드록시아세토페논, 트리히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조알데히드, 트리히드록시안트라퀴논, 2,4,6-트리히드록시벤젠, 테트라히드록시-p-벤조퀴논, 테트라히드록시안트라퀴논, 갈산메틸(몰식자산메틸), 갈산에틸(몰식자산에틸) 등의 방향족 화합물, 히드로퀴논술폰산칼륨 등을 들 수 있다.
- [0141] 1개 이상의 히드록시기 및 1개 이상의 카르복시기를 갖는 화합물로는, 주석산, 글리세린산, 디메틸올부탄산, 디메틸올프로판산, D-글루카르산, 글루타콘산 등을 들 수 있다.
- [0142] 아미드기를 갖는 화합물은 -CO-NH-(CO 부분은 이중 결합)로 나타내는 아미드결합을 분자 중에 갖는 단분자 화합물이다. 즉, 아미드 화합물로는, 예를 들면 상기 결합의 양 말단에 관능기를 갖는 화합물, 상기 결합의 한쪽 말단에 환상 화합물이 결합된 화합물, 상기 양 말단의 관능기가 수소인 요소 및 요소 유도체 등을 들 수 있다.
- [0143] 아미드 화합물의 구체예로는, 아세트아미드, 말론아미드, 숙신아미드, 말레아미드, 푸마르아미드, 벤즈아미드, 나프토아미드, 프탈아미드, 이소프탈아미드, 테레프탈아미드, 니코틴아미드, 이소니코틴아미드, 2-푸르아미드, 포름아미드, N-메틸포름아미드, 프로피온아미드, 프로피올아미드, 부틸아미드, 이소부틸아미드, 팔미트아미드, 스테아릴아미드, 올레아미드, 옥사아미드, 글루타르아미드, 아디프아미드, 신남아미드, 글리콜아미드, 락토아미드, 글리셀아미드, 타르타르아미드, 시트라아미드, 글리옥살아미드, 피루보아미드, 아세토아세트아미드, 디메틸아세트아미드, 벤질아미드, 안트라닐아미드, 에틸렌디아민테트라아세트아미드, 디아세트아미드, 트리아세트아미드, 디벤즈아미드, 트리벤즈아미드, 로다닌, 요소, 1-아세틸-2-티오요소, 뷰렛, 부틸요소, 디부틸요소, 1,3-디메틸요소, 1,3-디에틸요소 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0144] 또한, 아미드 화합물로서 아크릴아미드를 사용할 수도 있다. 아크릴아미드로는, N-메틸아크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N,N-디에틸메타크릴아미드, 2-히드록시에틸아크릴아미드, 2-히드록시에틸메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드 등을 들 수 있다.
- [0145] 아미드 화합물의 분자량은 46 이상 10,000 이하인 것이 바람직하고, 46 이상 5,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 46 이상 1,000 이하인 것이 특히 바람직하다.

- [0146] 아미드 화합물로는, 도전성이 보다 높아지는 점에서 이미드 결합을 갖는 단분자 화합물(이하, 이미드 화합물이라고 한다)이 바람직하다. 이미드 화합물로는, 그 골격으로부터 프탈이미드 및 프탈이미드 유도체, 숙신이미드 및 숙신이미드 유도체, 벤즈이미드 및 벤즈이미드 유도체, 말레이미드 및 말레이미드 유도체, 나프탈이미드 및 나프탈이미드 유도체 등을 들 수 있다.
- [0147] 또한, 이미드 화합물은 양 말단의 관능기의 종류에 의해, 지방족 이미드, 방향족 이미드 등으로 분류되지만, 용해성의 관점에서는, 지방족 이미드가 바람직하다.
- [0148] 또한, 지방족 이미드 화합물은 분자 내의 탄소간에 불포화 결합을 갖지 않는 포화 지방족 이미드 화합물과, 분자 내의 탄소간에 불포화 결합을 갖는 불포화 지방족 이미드 화합물로 분류된다.
- [0149] 포화 지방족 이미드 화합물은 $R^1-CO-NH-CO-R^2$ 로 나타내는 화합물이고, R^1 , R^2 의 양쪽 모두가 포화 탄화수소인 화합물이다. 구체적으로는, 시클로헥산-1,2-디카르복시이미드, 알란토인, 히단토인, 바르비투르산, 알록산, 글루타이미드, 숙신이미드, 5-부틸히단토인산, 5,5-디메틸히단토인, 1-메틸히단토인, 1,5,5-트리메틸히단토인, 5-히단토인초산, N-히드록시-5-노르보넨-2,3-디카르복시이미드, 세미카르바지드, α , α -디메틸-6-메틸숙신이미드, 비스[2-(숙신이미드옥시카르보닐옥시)에틸]술폰, α -메틸- α -프로필숙신이미드, 시클로헥실이미드 등을 들 수 있다.
- [0150] 불포화 지방족 이미드 화합물은 $R^1-CO-NH-CO-R^2$ 로 나타내는 화합물이고, R^1 , R^2 의 한쪽 또는 양쪽 모두가 1개 이상의 불포화 결합인 화합물이다. 구체에는 1,3-디프로필렌요소, 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-히드록시말레이미드, 1,4-비스말레이미드부탄, 1,6-비스말레이미드헥산, 1,8-비스말레이미드옥탄, N-카르복시헵틸말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0151] 이미드 화합물의 분자량은 60 이상 5,000 이하인 것이 바람직하고, 70 이상 1,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 이상 500 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0152] 락탐 화합물이란, 아미노카르복실산의 분자 내 환상 아미드이고, 고리의 일부가 $-CO-NR-$ (R은 수소 또는 임의의 치환기)인 화합물이다. 다만, 고리의 1개 이상의 탄소 원자가 불포화나 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다.
- [0153] 락탐 화합물로는, 예를 들면 펜타노-4-락탐, 4-펜탄락탐-5-메틸-2-피롤리돈, 5-메틸-2-피롤리딘논, 헥사노-6-락탐, 6-헥산락탐 등을 들 수 있다.
- [0154] 글리시딜기를 갖는 화합물로는, 예를 들면 에틸글리시딜에테르, 부틸글리시딜에테르, t-부틸글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, 벤질글리시딜에테르, 글리시딜페닐에테르, 비스페놀 A, 디글리시딜에테르, 아크릴산글리시딜에테르, 메타크릴산글리시딜에테르 등의 글리시딜 화합물 등을 들 수 있다.
- [0155] 고도전화제의 함유 비율은 아민 부가물의 합계 질량에 대해, 1배량 이상 1,000배량 이하인 것이 바람직하고, 2배량 이상 100배량 이하인 것이 보다 바람직하다. 고도전화제의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 고도전화제 첨가에 의한 도전성 향상 효과가 충분히 발휘되고, 상기 상한값 이하이면, π 공액계 도전성 고분자 농도의 저하에 기인하는 도전성의 저하를 방지할 수 있다.
- [0156] (그 밖의 첨가제)
- [0157] 아민 부가물 용액에는 공지의 첨가제를 함유시켜도 된다.
- [0158] 첨가제는 본 발명의 취지를 저해하지 않는 것이면 되고, 예를 들면 계면활성제, 무기도전제, 소포제, 커플링제, 산화방지제, 자외선흡수제 등을 사용할 수 있다. 다만, 첨가제는 상기 아민 화합물, π 공액계 도전성 고분자, 상기 폴리음이온, 상기 바인더 성분, 상기 고도전화제 이외의 화합물이다.
- [0159] 계면활성제로는, 비이온계, 음이온계, 양이온계의 계면활성제를 들 수 있지만, 보존안정성 면에서 비이온계가 바람직하다. 또한, 폴리비닐피롤리돈 등의 폴리머계 계면활성제를 첨가해도 된다.
- [0160] 무기도전제로는, 금속 이온류, 도전성 카본 등을 들 수 있다. 여기서, 금속 이온은 금속염을 물에 용해시킴으로써 생성시킬 수 있다.
- [0161] 소포제로는, 실리콘 수지, 폴리디메틸실록산, 실리콘오일 등을 들 수 있다.
- [0162] 커플링제로는, 비닐기, 아미노기, 에폭시기 등을 갖는 실란커플링제 등을 들 수 있다.
- [0163] 산화방지제로는, 페놀계 산화방지제, 아민계 산화방지제, 인계 산화방지제, 유황계 산화방지제, 당류 등을 들

수 있다.

- [0164] 자외선흡수제로는, 벤조트리아졸계 자외선흡수제, 벤조페논계 자외선흡수제, 살리실레이트계 자외선흡수제, 시아노아크릴레이트계 자외선흡수제, 옥사닐리드계자외선흡수제, 힌더드아민계 자외선흡수제, 벤조에이트계 자외선흡수제 등을 들 수 있다.
- [0165] 아민 부가물 용액이 상기 첨가제를 함유하는 경우, 그 함유 비율은 첨가제의 종류에 따라 적절히 결정할 수 있지만, 예를 들면 도전성 복합체의 고형분(비휘발분) 100질량부에 대해, 0.001질량부 이상 5질량부 이하로 할 수 있다.
- [0166] 아민 부가물 용액은 20℃ 이상 28℃ 이하의 상온에서, 1주간 보존한 경우에도, 고형물의 석출이 시인되지 않는 것이 바람직하다.
- [0167] 본 발명의 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법에 있어서, π 공액계 도전성 고분자가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이고, 폴리음이온이 폴리스티렌술폰산이고, 아민 화합물이 트리옥틸아민 또는 트리부틸아민이고, 아민 부가물을 용해 또는 분산시키는 유기용제가 이소프로판올 또는 메틸에틸케톤인 것이 바람직하다.
- [0168] 본 발명의 도전성 복합체의 아민 부가물 용액의 제조 방법에 있어서, π 공액계 도전성 고분자가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이고, 폴리음이온이 폴리스티렌술폰산이고, 아민 화합물이 트리옥틸아민 또는 트리부틸아민이고, 아민 부가물을 용해 또는 분산시키는 유기용제가 이소프로판올 또는 메틸에틸케톤이고, 아민 부가물을 용해 또는 분산시키는 유기 용매의 첨가량이 아민 부가물 100질량부에 대해, 1,000~100,000질량부인 것이 바람직하다.
- [0169] 《도전성 필름의 제조 방법》
- [0170] 본 발명의 제3 양태는 제2 양태의 제조 방법으로 아민 부가물 용액을 얻는 공정과, 아민 부가물 용액을 기재 필름의 적어도 한쪽의 면에 도포하는 도포 공정과, 도포된 아민 부가물 용액을 건조하는 건조 공정을 갖는 도전성 필름의 제조 방법이다.
- [0171] 제조된 도전성 필름은 예를 들면, 대전 방지 필름의 용도에 바람직하다.
- [0172] 아민 부가물 용액이 활성 에너지선 경화성의 바인더 성분을 함유하는 경우에는, 건조 공정 후에 건조된 도막에 활성 에너지선을 조사하는 활성 에너지선 조사 공정을 가져도 된다. 활성 에너지선 조사 공정을 가지면, 도전층의 형성 속도를 빠르게 할 수 있고, 도전성 필름의 생산성이 향상된다.
- [0173] 이 제조 방법에 의해 얻어지는 도전성 필름은 기재 필름과, 상기 기재 필름의 적어도 한쪽의 면에 형성된 도전층을 구비한다. 이 도전층은 제3 양태의 아민 부가물을 함유한다.
- [0174] 도전층의 평균 두께로는, 10nm 이상 20,000nm 이하인 것이 바람직하고, 20nm 이상 10,000nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 30nm 이상 5,000nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 도전층의 평균 두께가 상기 하한값 이상이면, 충분히 높은 도전성을 발휘할 수 있고, 상기 상한값 이하이면, 도전층을 용이하게 형성할 수 있다. 도전층의 평균 두께는 임의의 10개소에 대해 두께측정기로 두께를 측정하고, 그 측정값을 평균한 값이다.
- [0175] 본 양태의 도공 공정에 있어서, 사용하는 기재 필름으로는 플라스틱 필름을 들 수 있다.
- [0176] 플라스틱 필름을 구성하는 기재 필름용 수지로는, 예를 들면 에틸렌-메틸메타크릴레이트 공중합 수지, 에틸렌-초산비닐 공중합 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리불화비닐리덴, 폴리아릴레이트, 스티렌계엘라스토머, 폴리에스테르계엘라스토머, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐렌술폰과이드, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트프로피오네이트 등을 들 수 있다. 이들 기재 필름용 수지 중에서도, 저가이며 기계적 강도가 우수한 점에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 트리아세틸셀룰로오스가 바람직하다.
- [0177] 상기 기재 필름용 수지는 비결정성이어도 되고, 결정성이어도 된다.
- [0178] 또한, 기재 필름은 미연신인 것이어도 되고, 연신된 것이어도 된다.
- [0179] 또한, 기재 필름에는 도전성 고분자 분산액으로부터 형성되는 도전층의 밀착성을 향상시키기 위해, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 화염 처리 등의 표면 처리가 실시되어도 된다.

- [0180] 기재 필름의 평균 두께로는, 10 μ m 이상 500 μ m 이하인 것이 바람직하고, 20 μ m 이상 200 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다. 기재 필름의 평균 두께가 상기 하한값 이상이면, 파단하기 어려워지고, 상기 상한값 이하이면, 필름으로서 충분한 가요성을 확보할 수 있다.
- [0181] 기재 필름의 두께는 임의의 10개소에 대해 두께측정기로 두께를 측정하고, 그 측정값을 평균한 값이다.
- [0182] 아민 부가물 용액을 도공하는 방법으로는, 예를 들면 그라비아 코터, 롤 코터, 커튼 플로우 코터, 스핀 코터, 바 코터, 리버스 코터, 키스 코터, 파운틴 코터, 로드 코터, 에어 닥터 코터, 나이프 코터, 블레이드 코터, 캐스트 코터, 스크린 코터 등의 코터를 사용한 도공 방법, 에어 스프레이, 에어리스 스프레이, 로터 뎀프닝 등의 분무기를 사용한 분무 방법, 딥 등의 침지 방법 등을 적용할 수 있다.
- [0183] 시판의 바 코터에 있어서는, 종류마다 번호가 부여되어 있어, 그 번호가 클수록 두껍게 도공할 수 있는 것으로 되어 있다.
- [0184] 아민 부가물 용액의 기재 필름에 대한 도공량은 특별히 제한되지 않지만, 고형분(비휘발분)으로서 0.1g/m² 이상 2.0g/m² 이하의 범위인 것이 바람직하다.
- [0185] 건조 공정에 있어서는 건조하는 방법으로는, 자연 건조, 온풍 건조, 가열 건조, 진공 건조 등을 들 수 있다. 가열 건조로는, 예를 들면 열풍 가열이나, 적외선 가열 등의 통상의 방법을 채용할 수 있다.
- [0186] 가열 건조의 가열 온도는 도막에 포함되는 유기용제의 종류에 따라 적절히 설정되고, 예를 들면, 50℃ 이상 150℃ 이하로 할 수 있다. 여기서, 가열 온도는 건조 장치의 설정 온도이다. 건조 시간은 예를 들면, 30초 이상 5분 이하로 할 수 있다.
- [0187] 활성 에너지선 조사 공정을 갖는 경우, 사용되는 활성 에너지선으로는, 자외선, 전자선, 가시광선 등을 들 수 있다. 활성 에너지선 중에서도, 범용적인 점에서는, 자외선이 바람직하다. 자외선의 조사에 있어서는, 예를 들면 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크, 크세논 아크, 메탈 할라이드 램프 등의 광원을 사용할 수 있다.
- [0188] 자외선 조사에 있어서는 조도는 100mW/cm² 이상 500mW/cm² 이하가 바람직하다. 조도가 100mW/cm² 이상이면, 활성 에너지선 경화성의 바인더 성분을 충분히 경화시킬 수 있다. 또한, 적산 광량은 50mJ/cm² 이상 1000mJ/cm² 이하가 바람직하다. 적산 광량이 50mJ/cm² 이상이면, 바인더 성분을 충분히 가교시킬 수 있다. 또한, 여기서 예시한 조도, 적산 광량은 탐콘사 제조 UVR-T1(공업용 UV 체커, 수광기; UD-T36, 측정 파장 범위; 300nm 이상 390nm 이하, 피크 감도 파장; 약 355nm)를 사용하여 측정한 값이다.
- [0189] 기재 필름에 형성하는 도전층의 평균 두께로는, 예를 들면 10nm 이상 100 μ m 이하로 할 수 있다. 여기서, 도전층의 평균 두께는 임의의 10개소에 대해 두께측정기로 두께를 측정하고, 그 측정값을 평균한 값이다. 도전층의 평균 두께가 상기 범위의 하한값 이상이면, 우수한 도전성이 얻어지고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 도전층을 용이하게 형성할 수 있다.
- [0190] 상기 도전성 필름의 제조 방법에 있어서는, 아민 부가물 용액의 분산매가 유기용제이기 때문에, 기재 필름에 대한 도포성이 우수하다. 이 때문에, 도전층과 기재 필름의 밀착성이 우수한 도전성 필름이 얻어진다.
- [0191] 본 발명의 도전성 필름의 제조 방법에 있어서, 기재 필름이 PET 필름이고, π 공액계 도전성 고분자가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이고, 폴리음이온이 폴리스티렌술포산이고, 아민 화합물이 트리옥틸아민 또는 트리부틸아민인 것이 바람직하다.
- [0192] <작용 효과>
- [0193] 본 발명에 따른 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법에 있어서는, π 공액계 도전성 고분자:폴리음이온으로 나타내는 질량비를 1:3~1:7.5의 범위로 조정한 도전성 복합체를 사용하고 있기 때문에, 얻어지는 아민 부가물의 보존 안정성이 향상되고 있다. 이 메커니즘은 해명되지 않았지만, 도전성 복합체가 갖는 폴리음이온 유래의 음이온기의 일부가 아민 화합물과 결합함으로써, 보존 안정성이 우수한 형태가 되어 있다고 생각된다.
- [0194] 실시예
- [0195] (제조예 1)
- [0196] 1,000ml의 이온 교환수에 206g의 스티렌술포산 나트륨을 용해하고, 80℃에서 교반하면서, 미리 10ml의 물에 용

해한 1.14g의 과황산암모늄 산화제 용액을 20분간 적하하고, 이 용액을 12시간 교반하였다.

- [0197] 얻어진 스티렌술폰산 나트륨 함유 용액에 10질량%로 희석한 황산을 1,000ml 첨가하고, 한외여과법에 의해 폴리 스티렌술폰산 함유 용액의 약 1,000ml 용액을 제거하고, 잔액에 2,000ml의 이온 교환수를 첨가하고, 한외여과법에 의해 약 2,000ml 용액을 제거하였다. 상기의 한외 여과 조작을 3회 반복하였다. 또한, 얻어진 여과액에 약 2,000ml의 이온 교환수를 첨가하고, 한외여과법에 의해 약 2,000ml의 용액을 제거하였다. 이 한외 여과 조작을 3회 반복하였다.
- [0198] 얻어진 용액 중의 물을 감압 제거하여, 무색의 고형상의 폴리스티렌술폰산(평균 분자량 20만)을 얻었다. 다음으로, 얻어진 폴리스티렌술폰산을 물에 용해하여 10%의 폴리스티렌술폰산 수용액으로 하였다.
- [0199] (제조예 2)
- [0200] 1,000ml의 이온 교환수에 206g의 스티렌술폰산 나트륨을 용해하고, 80℃에서 교반하면서, 미리 10ml의 물에 용해한 0.76g의 과황산암모늄 산화제 용액을 20분간 적하하고, 이 용액을 12시간 교반하였다.
- [0201] 얻어진 스티렌술폰산 나트륨 함유 용액에 10질량%로 희석한 황산을 1,000ml 첨가하고, 한외여과법에 의해 폴리 스티렌술폰산 함유 용액의 약 1,000ml 용액을 제거하고, 잔액에 2,000ml의 이온 교환수를 첨가하고, 한외여과법에 의해 약 2,000ml 용액을 제거하였다. 상기의 한외 여과 조작을 3회 반복하였다. 또한, 얻어진 여과액에 약 2,000ml의 이온 교환수를 첨가하고, 한외여과법에 의해 약 2,000ml의 용액을 제거하였다. 이 한외 여과 조작을 3회 반복하였다.
- [0202] 얻어진 용액 중의 물을 감압 제거하여, 무색의 고형상의 폴리스티렌술폰산(평균 분자량 30만)을 얻었다. 다음으로, 얻어진 폴리스티렌술폰산을 물에 용해하여 10%의 폴리스티렌술폰산 수용액으로 하였다.
- [0203] (제조예 3)
- [0204] 0.5g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜과, 15g의 제조예 1의 폴리스티렌술폰산 수용액을 137.6ml의 이온 교환수에 용해한 용액을 20℃에서 혼합시켰다.
- [0205] 이로써, 얻어진 혼합 용액을 20℃에서 유지하고, 휘저어 혼합하면서, 13.6ml의 이온 교환수에 용해한 0.3g의 과황산암모늄과, 1.1g의 황산제2철의 산화 촉매 용액을 천천히 첨가하고, 3시간 교반하여 반응시켰다.
- [0206] 얻어진 반응액에 양이온 교환 수지 7.0g를 첨가하고, 1시간 교반한 후, 양이온 교환 수지를 여과에 의해 제거하고, 1.2질량%의 폴리스티렌술폰산 도프 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 수분산액(PEDOT-PSS 수분산액)을 얻었다.
- [0207] (제조예 4)
- [0208] 0.5g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜과, 15g의 제조예 2의 폴리스티렌술폰산 수용액을 137.6ml의 이온 교환수에 용해한 용액을 20℃에서 혼합시켰다.
- [0209] 이로써, 얻어진 혼합 용액을 20℃에서 유지하고, 휘저어 혼합하면서, 13.6ml의 이온 교환수에 용해한 0.3g의 과황산암모늄과, 1.1g의 황산제2철의 산화 촉매 용액을 천천히 첨가하고, 3시간 교반하여 반응시켰다.
- [0210] 얻어진 반응액에 양이온 교환 수지 7.0g를 첨가하고, 1시간 교반한 후, 양이온 교환 수지를 여과에 의해 제거하고, 1.2질량%의 폴리스티렌술폰산 도프 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 수분산액(PEDOT-PSS 수분산액)을 얻었다.
- [0211] (제조예 5)
- [0212] 0.5g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜과, 25g의 제조예 1의 폴리스티렌술폰산 수용액을 127.6ml의 이온 교환수에 용해한 용액을 20℃에서 혼합시켰다.
- [0213] 이로써, 얻어진 혼합 용액을 20℃에서 유지하고, 휘저어 혼합하면서, 13.6ml의 이온 교환수에 용해한 0.3g의 과황산암모늄과, 1.1g의 황산제2철의 산화 촉매 용액을 천천히 첨가하고, 3시간 교반하여 반응시켰다.
- [0214] 얻어진 반응액에 양이온 교환 수지 7.0g를 첨가하고, 1시간 교반한 후, 양이온 교환 수지를 여과에 의해 제거하고, 1.8질량%의 폴리스티렌술폰산 도프 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 수분산액(PEDOT-PSS 수분산액)을 얻었다.
- [0215] (제조예 6)

- [0216] 0.5g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜과, 25g의 제조예 2의 폴리스티렌술폰산 수용액을 127.6ml의 이온 교환수에 용해한 용액을 20℃에서 혼합시켰다.
- [0217] 이로써, 얻어진 혼합 용액을 20℃에서 유지하고, 휘저어 혼합하면서, 13.6ml의 이온 교환수에 용해한 0.3g의 과황산암모늄과, 1.1g의 황산제2철의 산화 촉매 용액을 천천히 첨가하고, 3시간 교반하여 반응시켰다.
- [0218] 얻어진 반응액에 양이온 교환 수지 7.0g를 첨가하고, 1시간 교반한 후, 양이온 교환 수지를 여과에 의해 제거하고, 1.8질량%의 폴리스티렌술폰산 도프 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 수분산액(PEDOT-PSS 수분산액)을 얻었다.
- [0219] (제조예 7)
- [0220] 0.5g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜과, 37.5g의 제조예 1의 폴리스티렌술폰산 수용액을 115.1ml의 이온 교환수에 용해한 용액을 20℃에서 혼합시켰다.
- [0221] 이로써, 얻어진 혼합 용액을 20℃에서 유지하고, 휘저어 혼합하면서, 13.6ml의 이온 교환수에 용해한 0.3g의 과황산암모늄과, 1.1g의 황산제2철의 산화 촉매 용액을 천천히 첨가하고, 3시간 교반하여 반응시켰다.
- [0222] 얻어진 반응액에 양이온 교환 수지 7.0g를 첨가하고, 1시간 교반한 후, 양이온 교환 수지를 여과에 의해 제거하고, 2.55질량%의 폴리스티렌술폰산 도프 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 수분산액(PEDOT-PSS 수분산액)을 얻었다.
- [0223] (제조예 8)
- [0224] 0.5g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜과, 37.5g의 제조예 2의 폴리스티렌술폰산 수용액을 115.1ml의 이온 교환수에 용해한 용액을 20℃에서 혼합시켰다.
- [0225] 이로써, 얻어진 혼합 용액을 20℃에서 유지하고, 휘저어 혼합하면서, 13.6ml의 이온 교환수에 용해한 0.3g의 과황산암모늄과, 1.1g의 황산제2철의 산화 촉매 용액을 천천히 첨가하고, 3시간 교반하여 반응시켰다.
- [0226] 얻어진 반응액에 양이온 교환 수지 7.0g를 첨가하고, 1시간 교반한 후, 양이온 교환 수지를 여과에 의해 제거하고, 2.55질량%의 폴리스티렌술폰산 도프 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 수분산액(PEDOT-PSS 수분산액)을 얻었다.
- [0227] (제조예 9)
- [0228] 0.5g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜과, 10g의 제조예 1의 폴리스티렌술폰산 수용액을 142.6ml의 이온 교환수에 용해한 용액을 20℃에서 혼합시켰다.
- [0229] 이로써, 얻어진 혼합 용액을 20℃에서 유지하고, 휘저어 혼합하면서, 13.6ml의 이온 교환수에 용해한 0.3g의 과황산암모늄과, 1.1g의 황산제2철의 산화 촉매 용액을 천천히 첨가하고, 3시간 교반하여 반응시켰다.
- [0230] 얻어진 반응액에 양이온 교환 수지 7.0g를 첨가하고, 1시간 교반한 후, 양이온 교환 수지를 여과에 의해 제거하고, 0.9질량%의 폴리스티렌술폰산 도프 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 수분산액(PEDOT-PSS 수분산액)을 얻었다.
- [0231] (제조예 10)
- [0232] 0.5g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜과, 10g의 제조예 2의 폴리스티렌술폰산 수용액을 142.6ml의 이온 교환수에 용해한 용액을 20℃에서 혼합시켰다.
- [0233] 이로써, 얻어진 혼합 용액을 20℃에서 유지하고, 휘저어 혼합하면서, 13.6ml의 이온 교환수에 용해한 0.3g의 과황산암모늄과, 1.1g의 황산제2철의 산화 촉매 용액을 천천히 첨가하고, 3시간 교반하여 반응시켰다.
- [0234] 얻어진 반응액에 양이온 교환 수지 7.0g를 첨가하고, 1시간 교반한 후, 양이온 교환 수지를 여과에 의해 제거하고, 0.9질량%의 폴리스티렌술폰산 도프 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 수분산액(PEDOT-PSS 수분산액)을 얻었다.
- [0235] (제조예 11)
- [0236] 0.5g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜과, 50g의 제조예 1의 폴리스티렌술폰산 수용액을 102.6ml의 이온 교환수에 용해한 용액을 20℃에서 혼합시켰다.

- [0237] 이로써, 얻어진 혼합 용액을 20℃에서 유지하고, 휘저어 혼합하면서, 13.6ml의 이온 교환수에 용해한 0.3g의 과황산암모늄과, 1.1g의 황산제2철의 산화 촉매 용액을 천천히 첨가하고, 3시간 교반하여 반응시켰다.
- [0238] 얻어진 반응액에 양이온 교환 수지 7.0g를 첨가하고, 1시간 교반한 후, 양이온 교환 수지를 여과에 의해 제거하고, 3.3질량%의 폴리스티렌술포산 도프 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 수분산액(PEDOT-PSS 수분산액)을 얻었다.
- [0239] (제조예 12)
- [0240] 0.5g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜과, 50g의 제조예 2의 폴리스티렌술포산 수용액을 102.6ml의 이온 교환수에 용해한 용액을 20℃에서 혼합시켰다.
- [0241] 이로써, 얻어진 혼합 용액을 20℃에서 유지하고, 휘저어 혼합하면서, 13.6ml의 이온 교환수에 용해한 0.3g의 과황산암모늄과, 1.1g의 황산제2철의 산화 촉매 용액을 천천히 첨가하고, 3시간 교반하여 반응시켰다.
- [0242] 얻어진 반응액에 양이온 교환 수지 7.0g를 첨가하고, 1시간 교반한 후, 양이온 교환 수지를 여과에 의해 제거하고, 3.3질량%의 폴리스티렌술포산 도프 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 수분산액(PEDOT-PSS 수분산액)을 얻었다.
- [0243] (제조예 13)
- [0244] 아트레진 UN-904M(네가미 공업사 제조, 우레탄아크릴레이트) 10g과, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트 20g과, 디아세톤알코올 15g과, 이르가큐어 127(치바 스페셜리티케미칼사 제조) 1.2g를 혼합하여 도료를 작성하였다.
- [0245] [실시에 1]
- [0246] 제조예 3에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액 100g에 트리옥틸아민 10.6g과, 이소프로판올 100g의 혼합액을 첨가하고, PEDOT-PSS의 트리옥틸아민 부가물을 석출시켰다. 석출된 PEDOT-PSS의 트리옥틸아민 부가물을 여과에 의해 분취하고, 물 100g으로 세정한 후, 아세톤 100g으로 세정하고, PEDOT-PSS의 트리옥틸아민 부가물을 고체로서 취출하였다. 여과에는, 어드밴테크사 제조, 보류 입경 7 μ m의 여과지를 사용하였다.
- [0247] 얻어진 PEDOT-PSS의 트리옥틸아민 부가물 0.6g을 100g의 이소프로판올에 첨가하고, 고압 균질기를 사용하여 분산하고, 0.6%의 PEDOT-PSS의 트리옥틸아민 부가물의 이소프로판올 용액을 얻었다. 이 용액을 실온에서 1주간 보존했을 때의 용액의 상태를 표 1에 나타낸다.
- [0248] 다음으로, 얻어진 용액을 #4의 바 코터를 사용하여 PET 필름(도레이 주식회사 제조, 루미러[®] T-60)에 막 두께 약 9.1 μ m로 도포하고, 120℃에서 1분 건조하였다. 얻어진 필름의 표면 저항을 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0249] 다음으로, 얻어진 용액 53.8g을 제조예 13의 도료 46.2g과 혼합하고, #12의 바 코터를 사용하여 PET 필름(도레이 주식회사 제조, 루미러[®] T-60)에 막 두께 약 27 μ m로 도포하고, 120℃에서 1분 건조하여, 400mJ의 자외선 조사를 행하였다. 얻어진 필름의 표면 저항을 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0250] [실시에 2]
- [0251] 제조예 3에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 4에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0252] [실시에 3]
- [0253] 제조예 3에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 5에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0254] [실시에 4]
- [0255] 제조예 3에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 6에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0256] [실시에 5]
- [0257] 제조예 3에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 7에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0258] [실시예 6]
- [0259] 제조예 3에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 8에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0260] [실시예 7]
- [0261] 제조예 5에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액 100g에 트리부틸아민 5.6g과, 이소프로판올 100g의 혼합액을 첨가하고, PEDOT-PSS의 트리부틸아민 부가물을 석출시켰다. 석출된 PEDOT-PSS의 트리부틸아민 부가물을 여과에 의해 분취하고, 물 100g으로 세정한 후, 아세톤 100g으로 세정하고, PEDOT-PSS의 트리부틸아민 부가물을 고체로서 취출한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0262] [실시예 8]
- [0263] 제조예 6에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액 100g에 트리부틸아민 5.6g과, 이소프로판올 100g의 혼합액을 첨가하고, PEDOT-PSS의 트리부틸아민 부가물을 석출시켰다. 석출된 PEDOT-PSS의 트리부틸아민 부가물을 여과에 의해 분취하고, 물 100g으로 세정한 후, 아세톤 100g으로 세정하고, PEDOT-PSS의 트리부틸아민 부가물을 고체로서 취출한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0264] [실시예 9]
- [0265] 제조예 5에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액 100g에 트리옥틸아민 10.6g과, 이소프로판올 100g의 혼합액을 첨가하고, PEDOT-PSS의 트리옥틸아민 부가물을 석출시켰다. 석출된 PEDOT-PSS의 트리옥틸아민 부가물을 여과에 의해 분취하고, 물 100g으로 세정한 후, 아세톤 100g으로 세정하고, PEDOT-PSS의 트리옥틸아민 부가물을 고체로서 취출하였다. 여과에는, 어드밴테크사 제조, 보류 입경 7 μ m의 여과지를 사용하였다.
- [0266] 얻어진 PEDOT-PSS의 트리옥틸아민 부가물 0.6g을 100g의 메틸에틸케톤에 첨가해, 고압 균질기를 사용하여 분산하고, 0.6%의 PEDOT-PSS의 트리옥틸아민 부가물의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이 용액을 사용하고, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0267] [비교예 1]
- [0268] 제조예 3에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 9에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0269] [비교예 2]
- [0270] 제조예 3에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 10에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0271] [비교예 3]
- [0272] 제조예 3에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 11에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0273] [비교예 4]
- [0274] 제조예 3에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 12에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0275] [비교예 5]
- [0276] 제조예 5에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 9에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 7과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 그 결과, 고압 균질기를 사용해도 분산되지 않고, 2상으로 분리되었기 때문에 측정을 중지하였다.
- [0277] [비교예 6]
- [0278] 제조예 5에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 11에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 7과 동일하게 하여 측정을 행하였다. 그 결과, 여과 도중에 PEDOT-PSS의 트리부틸아민 부가물이 여과지에 막혀, 고체를 분취할 수 없었기 때문에 측정을 중지하였다.
- [0279] [비교예 7]

[0280] 제조예 5에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 9에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.

[0281] [비교예 8]

[0282] 제조예 5에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액을 제조예 11에서 얻어진 PEDOT-PSS 수분산액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여 측정을 행하였다. 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.

[0283] 표 1에 있어서의 각 약칭은 다음과 같다.

[0284] TOA: 트리옥틸아민

[0285] TBA: 트리부틸아민

[0286] IPA: 이소프로판올

[0287] MEK: 메틸에틸케톤

표 1

	도전성 고분자: 폴리음이온의 중량비	석출에 사용한 아민 화합물	분산에 사용한 유기용제	조제 후 1주간 보존된 용액의 상태	용액을 도포·건조한 필름의 표면 저항 ($\Omega/\text{Sq.}$)	도료를 도포·건조한 필름의 표면 저항 ($\Omega/\text{Sq.}$)
실시예1	1:3	TOA	IPA	소량의 이물질	9.0E+06	2.0E+07
실시예2	1:3	TOA	IPA	소량의 이물질	3.0E+05	3.0E+06
실시예3	1:5	TOA	IPA	이물질 없음	1.0E+05	2.0E+07
실시예4	1:5	TOA	IPA	이물질 없음	5.0E+05	3.0E+08
실시예5	1:7.5	TOA	IPA	이물질 없음	7.0E+05	7.0E+07
실시예6	1:7.5	TOA	IPA	이물질 없음	6.0E+05	3.0E+08
실시예7	1:5	TBA	IPA	이물질 없음	9.0E+04	4.0E+07
실시예8	1:5	TBA	IPA	이물질 없음	2.0E+06	4.0E+08
실시예9	1:5	TOA	MEK	이물질 없음	5.0E+05	6.0E+07
비교예1	1:2	TOA	IPA	다량의 이물질	4.0E+08	7.0E+09
비교예2	1:2	TOA	IPA	다량의 이물질	1.0E+12 이상	1.0E+12 이상
비교예3	1:10	TOA	IPA	겔화	4.0E+05	9.0E+07
비교예4	1:10	TOA	IPA	겔화	2.0E+08	1.0E+12 이상
비교예5	1:2	TBA	IPA	-	-	-
비교예6	1:10	TBA	IPA	-	-	-
비교예7	1:2	TOA	MEK	다량의 이물질	4.0E+05	6.0E+07
비교예8	1:10	TOA	MEK	겔화	3.0E+05	3.0E+07

[0288]

[0289] <고찰>

[0290] 이상의 결과에 있어서, 도전성 고분자:폴리음이온으로 나타내는 중량비가 1:3~1:7.5인 실시예 1~9의 아민 부가물은 용액으로 했을 때의 보존 안정성이 양호하고, 그 용액을 단독 또는 도료로서 필름에 도포 및 건조하여 형성한 도전성 막의 표면 저항도 우수하였다. 상기 질량비의 범위에 있어서는, 폴리음이온의 질량비가 높을 수록, 보존 안정성이 우수한 경향이 보였다.

[0291] 한편, 폴리음이온의 질량비가 낮은 비교예 1~2, 7의 아민 부가물은 용액으로 했을 때의 보존 안정성이 부족하여, 다량의 이물질이 석출되었다. 이 이물질의 성분은 해명되지 않았지만, 아민 부가체의 일부가 재석출된 것일 가능성이 고려된다. 또한, 용액을 구성하는 용제의 종류에는 의존하지 않고, 폴리음이온의 질량비가 지나치게 낮은 것이 문제라고 생각된다.

[0292] 또한, 폴리음이온의 질량비가 지나치게 높은 비교예 3~4, 8의 아민 부가물도, 용액으로 했을 때의 보존 안정성이 부족하여, 용액 전체가 겔화되었다. 이 겔화의 메카니즘은 해명되지 않았지만, 용액을 구성하는 용제의 종류에는 의존하지 않고, 폴리음이온의 질량비가 지나치게 높은 것이 문제라고 생각된다.

[0293] 또한, 폴리음이온의 질량이 낮은 비교예 5와, 폴리음이온의 질량이 지나치게 높은 비교예 6에 있어서는, 트리부틸아민 부가물 자체가 취급하기 어려운 물성을 나타내었다.

[0294] 이상으로부터, 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 얻은 도전성 복합체의 아민 부가물은, 용액으로 한 경우의 보존 안정성이 우수하고, 도전성 막으로서 우수한 도전성을 나타내는 것이 분명하다.

산업상 이용가능성

[0295] 본 발명은 우수한 보존 안정성을 발휘하는 도전성 복합체의 아민 부가물의 제조 방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은 석출물이 적은 아민 부가물 용액을 사용하고 있기 때문에, 밀착성 및 도전성이 우수한 도전층을 용이하게 형성할 수 있고, 또한 아민 부가물 용액의 분산매는 유기용제이기 때문에, 건조 공정의 시간을 단축할 수 있는 도전성 필름의 제조 방법을 제공할 수 있다.