

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 12월 13일 (13.12.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/169768 A2

- (51) 국제특허분류:
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/004437
- (22) 국제출원일: 2012년 6월 5일 (05.06.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0054543 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: **김**
- (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). **이선종 (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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: MULTI-LAYERED CONDUCTIVE NANO PARTICLES AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 다층구조의 전도성 나노입자 및 이의 제조방법

[Fig. 1]



AA ... 1st conductive polymer
BB ... 2nd conductive polymer

(57) Abstract: The present invention relates to multi-layered, conductive nano particles and a manufacturing method therefor, and more specifically, to a multilayer structure, conductive nano particle comprising a core and more than one shell layer. The multi-layered, conductive nano particle is coated with more than one layer of light-emitting and conductive polymer which functions as a shell for the conductive polymer particle that, in turn, functions as a core, and the invention relates to a manufacturing method for the same. The multi-layered, conductive nano particles of the present invention demonstrate high electrical conductivity, the duration for the manufacturing process of the core and more than one shell layer is dramatically reduced, economic advantageous are demonstrated, and luminance, processability, dispersibility, elasticity and stretchability are all excellent.

(57) 요약서: 본 발명은 다층구조의 전도성 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 특히 코어 및 1층 이상의 셸을 포함하는 다층구조의 전도성 나노입자에 있어서, 코어로 작용하는 전도성 고분자 입자에 셸로 작용하는 빛 발광 및 전도성 고분자가 1층 이상 코팅된 다층구조의 전도성 나노입자 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 다층구조의 전도성 나노입자는 전도성이 크고, 코어 및 1층 이상의 셸을 제조하는 공정을 획기적으로 단축할 수 있어 시간적, 경제적으로 유리하며, 또한 발광성, 가공성, 분산성, 탄력성 및 신축성이 우수하다.



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))

명세서

발명의 명칭: 다층구조의 전도성 나노입자 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 다층구조의 전도성 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 특히 코어 및 1층 이상의 쉘을 포함하는 다층구조의 전도성 나노입자에 있어서, 코어로 작용하는 전도성 고분자 입자에 쉘로 작용하는 빛 발광 및 전도성 고분자가 1층 이상 코팅된 다층구조의 전도성 나노입자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로, 나노 입자는 분자 상태와 벌크 상태의 중간 크기에 해당하는 물질로서, 벌크 상태와 다른 새로운 전자기적, 광학적 성질을 갖는다. 특히, 벌크 입자는 다자구(multidomain)이나 나노 입자는 단자구(single domain)이다. 이러한, 나노 입자의 특성에 인해 나노 크기에서 분자를 설계하여 다양한 용도로 사용하고 있다. 그중 전기 전도성 고분자 나노 입자는 금속과 같은 전기적 성질을 가지고 있으면서도 가볍고 탄성적인 고분자의 특성을 갖추고 있어, 전도성 페인트, 전자파 차폐용 코팅제, 고분자 첨가제, 금속촉매 담체, 단백질 담체, 센서 재료 등 그 용도가 다양하다. 그러나 전도성 고분자는 부서지기 쉽고, 결정화되고, 유기용액 또는 수용액에 잘 분산되지 않는 문제점이 있다.
- [3] 이와 같은 문제점 해결을 위한 것으로 나노크기의 폴리스티렌 볼, 일명 '라텍스볼'을 주형제로 사용하여 폴리피롤을 코팅하여 코어-쉘 전도성 고분자 볼을 제조하는 방법이 보고되어 있다(Sun-Hee Cho, et. al., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 255 (2005) 79-83.; Claire Mangeney et al., Langmuir 22 (2006) 10163-10169.). 그러나, 상기 연구는 소수적 성질을 갖은 폴리스티렌에 친수성기를 갖은 폴리피롤을 코팅하기 위하여 반드시 계면활성제가 필요하다. 이때, 코어 볼과 계면활성제의 비는 매우 중요한 변수 중의 하나이고 이를 결정하기는 매우 어려운 실정이다.
- [4] 또한, 계면활성제를 사용하지 않고 폴리피롤 및 폴리아닐린을 폴리스티렌 표면에 코팅하기 위하여, 소수적 성질을 갖은 폴리스티렌 볼의 표면을 술포산기의 도입으로 화학적으로 개질하고, 전도성 고분자인 폴리피롤 및 폴리아닐린을 코팅하여 코어-쉘 전도성 볼을 제조한 연구가 알려져 있다(Yang Yang, et al., Materials Chemistry and Physics 92 (2005) 164-171.). 그러나, 상기 연구는 폴리스티렌의 크기가 2 μm 크기로 전자파 차폐 페인트로 이용하기는 큰 문제점을 가지고 있다.
- [5] 또한, 서로 뭉치지 않고 구형을 유지하며 균일한 크기로 형성될 수 있는 에멀전 중합의 나노 크기 전기 전도성 고분자 입자의 제조방법(한국 특허등록 제711,958호, 한국 특허등록 제0919272호)에 관한 기술이 알려져 있다. 그러나,

상기 전도성 고분자는 충격에 약하여 잘 깨어지는 문제점이 남아 있다.

- [6] 또한, 화학적 산화 고분자 반응을 유기용매와 수용액 상에서 수행하는 2가지의 제조방법이 개발되었다. 유기용매 중에서 3,4-알킬렌디옥시티오펜과 산화제를 사용해서 제조하면 분말형태로 전도성 고분자인 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)가 얻어진다. 반면에, 수용액 중에서는 3,4-알킬렌디옥시티오펜, 산화제, 그리고 계면활성제 등을 사용하여 콜로이드형의 전도성 고분자 수용액 형태로 얻을 수 있으며, 독일 바이엘에서 바이트론 피(Baytron P)라는 상품명으로 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)를 수용액에 분산된 형태로 시판하고 있으며 정확한 분자량 분포는 보고되지 않았다(Eur. Patent 440957, 1991., Eur. Patent 553671, 1993., US Patent 5,792,558, 1996). 이때 사용된 산화제는 이온형태로 과량이 남아 있게 되므로 이온교환수지를 통해서 불필요한 이온들을 제거하고 상품화한다.
- [7] 또한, 니켈 금속 촉매를 사용해서 출발물질인 단량체 2,5-디크로로-3,4-에틸렌디옥시티오펜으로부터 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)를 제조하는 방법도 보고된바 있다(Polymer, 2001, 42, 7229., Polymer, 2002, 43, 711.). 이때 얻어진 고분자는 도판트(dopant)가 없어서 전기 전도도가 없으므로 다시 도핑과정을 거쳐서 전도성을 부여하여 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)를 제조한다. 이 반응은 니켈 촉매가 할로젠 원소를 떼어 내면서 진행되는 아릴-아릴 축합 반응을 응용한 것이다. 그러나, 고가의 bis(1,5-cyclooctadiene)-nickel(0), Ni(cod)₂ 그리고 2,2'-bipyridyl의 혼합 니켈촉매를 사용해야하며, 또한 도핑이라는 추가 반응 공정을 거쳐야 전도성 고분자 기능을 갖게 되므로 산업적 사용에는 부적합한 실정이다.
- [8] 또한 대한민국 특허출원 제10-2007-0009718호 및 제10-2008-0031828호에는 비닐계, 아크릴계 또는 스티렌계 고분자를 중합하여 코어를 제조하고, 코어 외곽에 셸을 형성한 코어-셸 형태의 나노입자를 제조하는 기술이 개시되어 있으나, 전도성이 부족한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 도출된 것으로서, 전도성이 크고, 또한 발광성, 가공성, 분산성, 탄력성 및 신축성이 우수한 코어 및 1층 이상의 셸을 포함하는 다층구조의 전도성 나노입자 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 또한 본 발명은 코어 및 1층 이상의 셸을 제조하는 공정을 획기적으로 단축할 수 있어 시간적, 경제적으로 유리하며, 다층구조의 기능성 고분자를 다양하게 형성하고, 그에 따라 안정적으로 형성되는 다층구조의 전도성 나노입자 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 다층구조의 전도성 나노입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [11] 또한 본 발명은 상기 전도성 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자재료, 광학재료, 인쇄재료, 필름, 전도성 페인트, 전자파 차폐용 코팅제, 고분자 첨가제, 금속촉매 담체, 단백질 담체, 센서 재료 등을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은
- [13] 코어 및 1층 이상의 셸을 포함하는 다층구조의 전도성 나노입자에 있어서,
- [14] 코어로 작용하는 전도성 고분자 입자에 셸로 작용하는 빛 발광 및 전도성 고분자가 1층 이상 코팅된 다층구조의 전도성 나노입자를 제공한다.
- [15] 또한 본 발명은
- [16] A) 전도성 고분자 코어를 제조하는 단계; 및
- [17] B) 상기 전도성 고분자 코어에 1층 이상의 셸 구조를 구성하는 전도성 고분자를 코팅하는 단계;
- [18] 를 포함하는 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [19] 또한 본 발명은 상기 다층구조의 전도성 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자재료, 광학재료, 인쇄재료, 필름, 전도성 페인트, 전자파 차폐용 코팅제, 고분자 첨가제, 금속촉매 담체, 단백질 담체, 센서 재료 등을 제공한다.

발명의 효과

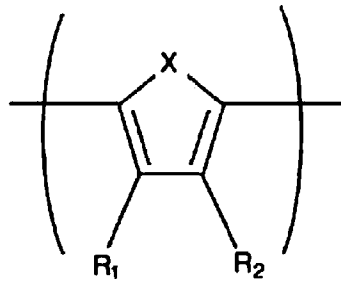
- [20] 본 발명에 따르면 전도성이 크고, 또한 발광성, 가공성, 분산성, 탄력성 및 신축성이 우수한 코어 및 1층 이상의 셸을 포함하는 다층구조의 전도성 나노입자 및 그 제조방법을 제공할 수 있으며, 또한 코어 및 1층 이상의 셸을 제조하는 공정을 획기적으로 단축할 수 있어 시간적, 경제적으로 유리하며, 다층구조의 기능성 고분자를 다양하게 형성하고, 그에 따라 안정적으로 형성되는 다층구조의 전도성 나노입자 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 다층구조의 전도성 나노입자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 코어-셸 구조의 전도성 나노입자를 나타낸 모식도.
- [22] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 코어-1차셸-2차셸 구조의 전도성 나노입자를 나타낸 모식도.
- [23] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 코어-셸 구조의 전도성 나노입자를 나타낸 모식도.
- [24] 도 4는 본 발명의 실시예 3에 따른 코어-1차셸-2차셸 구조의 전도성 나노입자를 나타낸 모식도.
- [25] 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 코어-셸 구조의 전도성 나노입자의 TEM-image이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [27] 본 발명의 다층구조의 전도성 나노입자는 코어 및 1층 이상의 셸을 포함하는 다층구조의 전도성 나노입자에 있어서, 코어로 작용하는 전도성 고분자 입자에 셸로 작용하는 빛 발광 및 전도성 고분자가 1층 이상 코팅된 다층구조의 전도성 나노입자이다.
- [28] 본 발명의 상기 다층구조의 전도성 나노입자는 입자의 크기가 30-1000 nm인 것이 좋으며, 바람직하게는 10-100 nm의 코어에 10-100 nm의 셸이 1층 이상 코팅된 것이 좋다.
- [29] 또한 상기 다층구조의 전도성 나노입자는 코어 및 셸을 구성하는 물질이 모두 전도성 고분자로 구성된다. 구체적으로 코어는 폴리피롤, 폴리피란 또는 폴리티오펜일 수 있으며, 코어의 외부에 코팅되는 셸은 폴리피롤, 폴리피란 및 폴리티오펜으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질로 구성될 수 있다. 상기 셸은 도 1과 같이 1층으로 구성될 수도 있으며, 도 2와 같이 2층 이상 구성될 수도 있다. 바람직하기로는 상기 셸은 1-3개의 층으로 구성되는 것이 좋다.
- [30] 본 발명의 다층구조의 전도성 나노입자의 구체적인 예로는 폴리피롤(코어)-폴리티오펜(셸), 폴리티오펜(코어)-폴리피란(셸), 폴리피란(코어)-폴리피롤(셸), 폴리피롤(코어)-폴리피란(1차 셸)-폴리티오펜(2차 셸), 폴리티오펜(코어)-폴리피롤(1차 셸)-폴리티오펜(2차 셸), 폴리피롤(코어)-폴리티오펜(1차 셸)-폴리티오펜(2차 셸) 등 다양하게 구성될 수 있으며, 특히 상기 코어는 폴리피롤인 것이 좋으며, 셸은 최외각에 폴리티오펜으로 구성된 것이 좋다. 이 경우 전도성이 크고, 또한 발광성, 가공성, 분산성, 탄력성 및 신축성이 우수하다.
- [31] 상기 다층구조의 전도성 나노입자는 A) 전도성 고분자 코어를 제조하는 단계; 및 B) 상기 전도성 고분자 코어에 1층 이상의 셸 구조를 구성하는 전도성 고분자를 코팅하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.
- [32] 상기 A) 단계는 공지의 중합법을 이용할 수도 있으며, 바람직하게는 a) 수용 용매에 티오펜, 피롤 또는 피란 단량체; HCl, HF, HBr 및 HI로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물; 안정화제; 및 제1산화제를 혼합하여 에멀전을 제조하는 단계; 및 b) 상기 a)단계의 에멀전에 제2산화제를 혼합하고 교반하여 에멀전 상태의 전도성 입자를 제조하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [33] 본 발명에서 상기 코어는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [34] [화학식 1]
- [35]

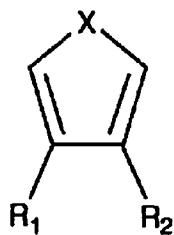


[36] 상기 화학식 1에서 X는 황, 질소, 산소, 인, 실리콘, 또는 비소를 나타내며, R₁과 R₂는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록시, C1-C10의 알킬, 알콕시, 카르보닐, 3 내지 8 멤버드(membered) 알리시클릭 또는 아로마틱링 구조의 알킬렌, 알케닐렌, 알케닐옥시, 알케닐디옥시, 알키닐옥시, 알키닐디옥시일 수 있으며, 이들은 수소, 탄소, 산소 원자 외에 질소, 황, 인, 셀레늄, 실리콘 등의 원자를 함유할 수 있다.

[37] 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, 일례로 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.

[38] [화학식 2]

[39]



[40] 상기 화학식 2에서 X, R₁, R₂는 상기에서 정의한 바와 같다.

[41] 또한 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 코어는 전기전도도 및 가공성이 종래의 고분자에 비하여 현저히 향상된 전도성 고분자 코어가 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.

[42] 또한 상기 용매는 C₆-C₂₀의 지방족 및 방향족 탄화수소류, 할로젠 함유

탄화수소류, 케톤, 에테르, C₂-C₂₀의 알콜, 술폰시드, 아마이드, 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), 디그림(diglyme), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol), 에틸렌 글리콜(EG) 등이며, C₂-C₂₀의 알콜, 술폰시드 계열은 디메틸술폰시드(dimethylsulfoxide: DMSO), 아마이드 계열은 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide: DMF), N-메틸아세트아미드(NMAA), N,N-디메틸아세트아미드(DMA), N-메틸프로피온아미드(NMPA), N-메틸피롤리디논(Nmethylpyrrolidinone:NMP)이다.

- [43] 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.
- [44] 또한 상기 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], 플루오로카타노익산[Perfluorooctanoic acid], 세틸피리이늄클로라이드[cetylpyridinium chloride], 벤잘코늄클로라이드[benzalkonium chloride], 벤제토늄클로라이드[Benzethonium chloride]등을 단독 또는 2종 이상 사용할 수 있다. 가장 이상적인 안정제(Stabilizer)로는 폴리스티렌 술폰산이 적합하다.
- [45] 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

형성농도가 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.

- [46] 또한, 상기 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.
- [47] 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.
- [48] 또한 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.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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 HCl 를 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.
- [52] 또한 상기 A) 단계의 코어 제조시 c)의 건조단계를 더욱 포함할 수 있다. 상기 c) 단계의 건조는 에멀전 상태의 전도성 입자를 건조하는 단계로서 상온-70 °C에서 건조할 수 있다.
- [53] 본 발명의 B) 상기 전도성 고분자 코어에 1층 이상의 셸 구조를 구성하는 전도성 고분자를 코팅하는 단계는 상기 A) 단계에서 제조된 전도성 고분자 코어에 1층 이상의 셸을 형성하는 단계로 전도성 고분자로 셸을 형성하는 공지의 방법이 사용될 수 있으며, 바람직하기로는 a) 수성 용매에 전도성 코어; 티오펜, 피롤 또는 퓨란 단량체; HCl, HF, HBr 및 HI로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물; 안정화제; 및 제1산화제를 혼합하여 에멀전을 제조하는 단계; 및 b) 상기 a)단계의 에멀전에 제2산화제를 혼합하고 교반하여 에멀전 상태의 전도성 입자를 제조하는 단계를 포함하여 1층의 셸을 형성할 수 있다. 또한 2층 이상의 셸을 형성하고자 하는 경우에는 상기 1층 형성시 사용된 전도성 코어를 대신하여 셸이 형성된 입자를 사용하면 2층 또는 단계적으로 복수의 층을 갖는 전도성 나노입자를 제조할 수 있다. 바람직하기로는 상기 셸은 1-3개의 층으로 구성되는 것이 좋다. 상기 셸의 형성시 HCl, HF, HBr 및 HI로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물안정화제, 제1산화제, 및 제2산화제 등의 사용량은 중합시키고자 하는 셸의 단량체를 기준으로 하여 본 발명의 상기 코어 제조시 사용하는 양에 준하여 사용할 수 있다.
- [54] 또한 상기 B) 단계의 셸의 형성 c)의 건조단계를 더욱 포함할 수 있다. 상기 c) 단계의 건조는 에멀전 상태의 전도성 입자를 건조하는 단계로서 상온-70 °C에서 건조할 수 있다.
- [55] 또한 본 발명은 상기 다층구조의 전도성 나노입자를 포함하는 물품을 제공하는 바, 본 발명에 의하여 제조된 다층구조의 전도성 나노입자는 가공성이 좋고, 우수한 전도성을 나타내므로 전자재료, 광학재료, 인쇄재료, 필름 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, 필름, 인쇄재료인 토너 및/또는 잉크 등은 본 발명에 의하여 제조된 다층구조의 전도성 나노입자를 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, 콘텐서(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.
- [56] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기

실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[57] [실시예 1]

[58] 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 혼입시킨 뒤 교반하여 안정제(Stabilizer)를 완전히 용해시켰다. 그 다음, 단량체인 티오펜 0.5 g을 혼합하여 25 °C의 온도에서 약 30분 동안 반응시켜 에멀전을 제조하였다.

[59] 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 폴리티오펜 입자를 제조하였다.

[60] 그 다음 상기 제조된 에멀전 상태의 폴리티오펜 입자를 상온 내지 70 °C의 범위로 건조시켜 폴리티오펜 입자를 제조하였다.

[61] 그 결과, 폴리티오펜 에멀전의 전환율은 99%였고, 제조된 폴리티오펜 입자크기는 평균 70 nm이었으며, 이를 바코팅법(Bar coating method, #7 bar)으로 전도성필름을 만들어서 면저항을 측정한 결과 10^{5.0} ohm/sq.을 얻었다.

[62] 또한 제조된 폴리티오펜 에멀전 10 g에 NMP, DMSO, Ethylene glycol을 0.1-10 g을 용해하여 바코팅법으로 전도성 필름을 제조한 결과 면저항값이 100 내지 10^{5.0} ohm/sq.를 얻었다.

[63] 상기 제조된 폴리 티오펜 에멀전에 셀을 이룰 단량체인 3,4-에틸렌디옥시티오펜 0.5 g과 37 중량%의 염산수용액 7.9 g을 혼합하여 25 °C의 온도에서 약 30분 동안 반응시켜 에멀전을 제조하였다. 상기 에멀전은 3,4-에틸렌디옥시티오펜 단량체가 함유된 폴리 티오펜 나노입자 분산액이다.

[64] 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) 셀을 중합하였다. 그 결과 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 전환율은 99%였다.

[65] 그 다음 상기 제조된 에멀전 상태의 폴리티오펜/폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 코어/셀 구조의 전도성 입자를 상온 내지 70 °C의 범위로 건조시켜 폴리티오펜/폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 코어/셀 구조의 전도성 입자를 제조하였다.

[66] 그 결과, 폴리티오펜/폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 입자크기는 평균 80 nm이었으며, 셀 두께는 10 nm 이었다. 이를 바코팅법(Bar coating method, #7 bar)으로 전도성필름을 만들어서 면저항을 측정한 결과 10^{5.0} ohm/sq.을 얻었다.

- [67] 또한 제조된 폴리티오펜/폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 에멀전 10 g에 NMP, DMSO, Ethylene glycol을 0.1-10 g을 용해하여 바코팅법으로 전도성 필름을 제조한 결과 면저항값이 100 내지 $10^{5.0}$ ohm/sq.를 얻었다.
- [68] [실시예 2]
- [69] 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.
- [70] 그 다음, 닫힌(closed) 반응기에서 시드 에멀전 혼합물을 25 °C의 온도로 12시간 동안 교반하여 에멀전 상태의 폴리피롤 입자를 제조하였다.
- [71] 그 결과, 폴리피롤 에멀전의 전환율은 96%였고, 제조된 폴리피롤 입자크기는 평균 50 nm 이었으며, 이를 바코팅법(Bar coating method, #7 bar)으로 전도성필름을 만들어서 면저항을 측정한 결과 $10^{6.0}$ ohm/sq.을 얻었다.
- [72] 또한 제조된 폴리 피롤 에멀전 10 g에 NMP, DMSO, Ethylene glycol을 0.1-10 g을 용해하여 바코팅법으로 전도성 필름을 제조한 결과 면저항값이 100 내지 $10^{6.0}$ ohm/sq.를 얻었다.
- [73] 상기 제조된 폴리 피롤 에멀전에 셀을 이를 단량체인 티오펜 0.5 g을 혼합하여 25 °C의 온도에서 약 30분 동안 반응시켜 에멀전을 제조하였다. 상기 에멀전은 티오펜 단량체가 함유된 폴리 피롤 나노입자 분산액이다.
- [74] 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 티오펜 셀을 중합하였다. 그 결과 폴리 티오펜의 전환율은 99%였다.
- [75] 그 다음 상기 제조된 에멀전 상태의 폴리피롤/폴리티오펜 (코어/셀) 구조의 전도성 입자를 상온 내지 70 °C의 범위로 건조시켜 폴리피롤/폴리티오펜 (코어/셀) 구조의 전도성 입자를 제조하였다.
- [76] 그 결과, 폴리피롤/폴리티오펜 입자크기는 평균 70 nm이었으며, 이를 바코팅법(Bar coating method, #7 bar)으로 전도성필름을 만들어서 면저항을 측정한 결과 $10^{5.0}$ ohm/sq.을 얻었다.
- [77] 또한 제조된 폴리피롤/폴리티오펜 에멀전 10g에 NMP, DMSO, Ethylene glycol을 0.1-10 g을 용해하여 바코팅법으로 전도성 필름을 제조한 결과 면저항값이 100 내지 $10^{5.0}$ ohm/sq.를 얻었다. 상기 제조된 폴리피롤/폴리티오펜 (코어/셀) 입자는 붉은색 영역의 발광 특성을 가졌다.
- [78] [실시예 3]
- [79] 상기 실시예 2에서 제조된 폴리피롤/폴리티오펜 에멀전에 다층구조의 최외곽 셀을 이를 단량체인 3,4-에틸렌디옥시티오펜 0.5 g과 37 중량%의 염산수용액 7.9

g을 혼합하여 25 °C의 온도에서 약 30분 동안 반응시켜 에멀전을 제조하였다. 상기 에멀전은 3,4-에틸렌디옥시티오펜 단량체가 함유된 폴리피롤/폴리티오펜 나노입자 분산액이다.

- [80] 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) 셀을 중합하였다. 그 결과 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 전환율은 99%였다.
- [81] 그 다음 상기 제조된 에멀전 상태의 폴리피롤/폴리티오펜/폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 다층 구조의 전도성 입자를 상온 내지 70 °C의 범위로 건조시켜 폴리피롤/폴리티오펜/폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 코어/셀1/셀2 구조의 전도성 입자를 제조하였다.
- [82] 그 결과, 폴리피롤/폴리티오펜/폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 입자크기는 평균 80 nm이었으며, 셀 두께는 10 nm이었다. 이를 바코팅법(Bar coating method, #7 bar)으로 전도성필름을 만들어서 면저항을 측정한 결과 10^{5.0} ohm/sq.을 얻었다.
- [83] 또한 제조된 폴리피롤/폴리티오펜/폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 에멀전 10g에 NMP, DMSO, Ethylene glycol을 0.1-10 g을 용해하여 바코팅법으로 전도성 필름을 제조한 결과 면저항값이 100 내지 10^{5.0} ohm/sq.를 얻었다.
- [84] 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

- [85] 본 발명에 따르면 전도성이 크고, 또한 발광성, 가공성, 분산성, 탄력성 및 신축성이 우수한 코어 및 1층 이상의 셀을 포함하는 다층구조의 전도성 나노입자 및 그 제조방법을 제공할 수 있으며, 또한 코어 및 1층 이상의 셀을 제조하는 공정을 획기적으로 단축할 수 있어 시간적, 경제적으로 유리하며, 다층구조의 기능성 고분자를 다양하게 형성하고, 그에 따라 안정적으로 형성되는 다층구조의 전도성 나노입자 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 다층구조의 전도성 나노입자를 제공할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 코어 및 1층 이상의 셸을 포함하는 다층구조의 전도성 나노입자에 있어서,
코어로 작용하는 전도성 고분자 입자에 셸로 작용하는 빛 발광 및 전도성 고분자가 1층 이상 코팅된 다층구조의 전도성 나노입자.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 입자는 입자 크기가 10-1000 nm인 것을 특징으로 하는 다층구조 형태의 전도성 나노입자.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 코어는 크기가 10-100 nm인 것을 특징으로 하는 다층구조 형태의 전도성 나노입자.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 셸은 코어의 외곽에 두께가 10-100 nm인 층이 1-3개 형성된 것을 특징으로 하는 다층구조 형태의 전도성 나노입자.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 코어는 폴리피롤로 형성된 것을 특징으로 하는 다층구조 형태의 전도성 나노입자.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 셸의 최외각은 폴리티오펜으로 형성된 것을 특징으로 하는 다층구조 형태의 전도성 나노입자.
- [청구항 7] A) 전도성 고분자 코어를 제조하는 단계; 및
B) 상기 전도성 고분자 코어에 1층 이상의 셸 구조를 구성하는 전도성 고분자를 코팅하는 단계;
를 포함하는 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 A 단계는 a) 수성 용매에 티오펜, 피롤 또는 퓨란 단량체; HCl, HF, HBr 및 HI로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물; 안정화제; 및 제1산화제를 혼합하여 에멀전을 제조하는 단계; 및
b) 상기 a)단계의 에멀전에 제2산화제를 혼합하고 교반하여 에멀전 상태의 전도성 입자를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 a)단계에서 HCl를 사용하는 것을 특징으로 하는 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 10] 제8항에 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 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 a)단계에서 안정화제는 사용되는 단량체 100 중량부에 대하여 0.01-2000 중량부를 투입하는 것을 특징으로 하는 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 12] 제8항에 있어서,
상기 a)단계에서 제1산화제는 상기 단량체의 0.01 내지 10 몰비(mole ratio)로 투입되는 것을 특징으로 하는 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 13] 제8항에 있어서,
상기 b)단계에서 제2산화제는 상기 단량체의 0.001 내지 5.0 몰비(mole ratio)로 투입되는 것을 특징으로 하는 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 14] 제8항에 있어서,
상기 제1산화제는 H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HMnO_4 , HNO_3 , HClO_4 , F_2 , Cl_2 , 및 Br_2 로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 15] 제8항에 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 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 16] 제7항에 있어서,
상기 B)단계는 a) 수성 용매에 상기 A)단계에서 제조된 전도성 코어; 티오펜, 피롤 또는 푸란 단량체; HCl , HF , HBr 및 HI 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물; 안정화제; 및 제1산화제를 혼합하여 에멀전을 제조하는 단계; 및 b) 상기 a)단계의 에멀전에 제2산화제를 혼합하고 교반하여 에멀전 상태의 전도성 입자를 제조하는 단계를 포함하여 형성된 것을 특징으로 하는 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 17] 제7항에 있어서,
상기 A)단계 또는 B)단계는 건조단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 다층구조의 전도성 나노입자의 제조방법.
- [청구항 18] 제1항 기재의 다층구조의 전도성 나노입자를 포함하는 전자재료.
- [청구항 19] 제1항 기재의 다층구조의 전도성 나노입자를 포함하는 광학재료.
- [청구항 20] 제1항 기재의 다층구조의 전도성 나노입자를 포함하는 인쇄 재료.
- [청구항 21] 제1항 기재의 다층구조의 전도성 나노입자를 포함하는 필름.

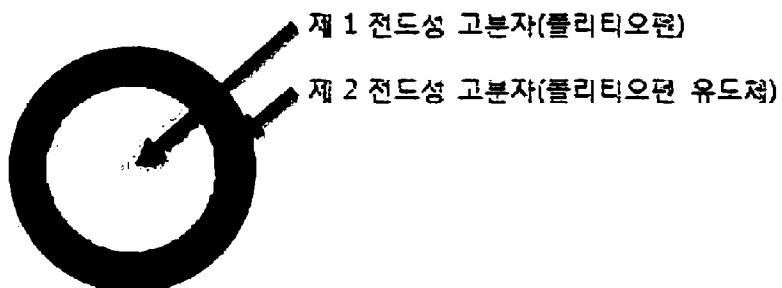
[Fig. 1]



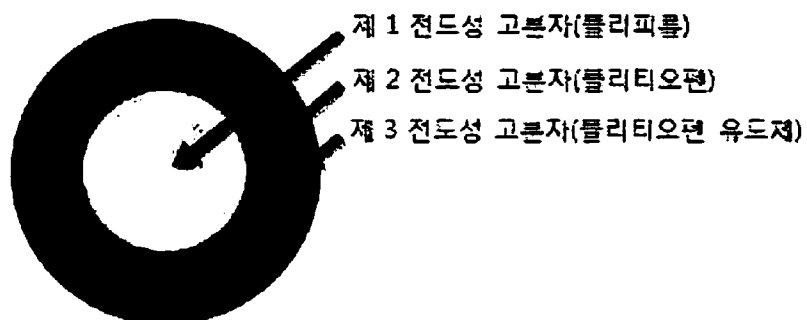
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

