



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월30일
(11) 등록번호 10-0978825
(24) 등록일자 2010년08월24일

(51) Int. Cl.
C08G 61/12 (2006.01) C08G 75/06 (2006.01)
G03G 7/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7008542
(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년12월03일
심사청구일자 2007년11월29일
(85) 번역문제출일자 2004년06월03일
(65) 공개번호 10-2004-0071168
(43) 공개일자 2004년08월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/013640
(87) 국제공개번호 WO 2003/048229
국제공개일자 2003년06월12일
(30) 우선권주장
01000698.9 2001년12월04일
유럽특허청(EPO)(EP)
02100500.4 2002년05월16일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030045686 A
W02002000759 A1
전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
아그파-게바에르트 엔.브이.
벨기에 비-2640 모르트셀 셉테스트라트 27 인텔렉
추얼 프로퍼티 디파트먼트 - 3622
(72) 발명자
타혼장-피에르
벨기에 비-2640 모르트셀 셉테스트라트 27 코포레
이트 아이피 디파트먼트 3800 아그파-게바에르트
반덴보가에르트로저
벨기에 비-2900 슈오텐 아베르루올라안 19
(74) 대리인
리엔목특허법인, 목선영, 목영동

심사관 : 김란

(54) 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 및 비수계 용매를 포함하는 조성물

(57) 요약

본 발명은 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 비수계 용매를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

또한 본 발명은 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액으로부터 두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트, 알킬옥시알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 0.08 내지 3.0중량%, 폴리음이온 및 하나 이상의 폴리히드록시 비수계 용매를 포함하는 조성물의 제조 방법으로서, i) 상기 하나 이상의 비수계 용매를 상기 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액과 혼합하는 단계; 및 ii) 상기 단계 i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시켜서 상기 혼합물의 수분 함량을 적어도 65 중량%까지 감소시키는 단계를 포함하는 제조 방법;

전술한 방법에 따라서 제조된, 소정의 표면 저항에서 개선된 투명도를 갖는 층을 형성할 수 있는 인쇄용 잉크, 인쇄용 페이스트 또는 코팅 조성물;

상기 코팅 조성물을 이용하여 소정의 표면 저항에서 개선된 투명도를 갖는 층을 제조하는 코팅 방법; 및

상기 인쇄용 잉크 또는 페이스트를 이용하여 소정의 표면 저항에서 개선된 투명도를 갖는 층을 제조하는 인쇄 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트, 알킬옥시알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액으로부터 두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트, 알킬옥시알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 0.08 내지 3.0중량%, 폴리음이온 및 하나 이상의 폴리히드록시 비수계 용매를 포함하는 조성물의 제조 방법으로서, i) 상기 하나 이상의 비수계 용매를 상기 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액과 혼합하는 단계; 및 ii) 상기 단계 i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시켜서 상기 혼합물의 수분 함량을 적어도 65 중량%까지 감소시키는 단계를 포함하고,

상기 옥시-알킬렌-옥시 브릿지가 (3,4-디알콕시티오펜)의 2개의 알콕시의 2개의 산소 원자가 하나의 알킬렌기에 결합된 것을 의미하는 제조 방법.

청구항 2

두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트, 알킬옥시알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액으로부터 두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트, 알킬옥시알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 0.08 내지 3.0중량%, 폴리음이온 및 하나 이상의 폴리히드록시 비수계 용매를 포함하는 코팅 조성물의 제조 방법으로서, i) 상기 하나 이상의 비수계 용매를 상기 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액과 혼합하는 단계; 및 ii) 상기 단계 i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시켜서 상기 혼합물의 수분 함량을 적어도 65 중량%까지 감소시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 따라서 제조되고,

상기 옥시-알킬렌-옥시 브릿지가 (3,4-디알콕시티오펜)의 2개의 알콕시의 2개의 산소 원자가 하나의 알킬렌기에 결합된 것을 의미하는 코팅 조성물.

청구항 3

두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트, 알킬옥시알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액으로부터 두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트, 알킬옥시알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 0.08 내지 3.0중량%, 폴리음이온 및 하나 이상의 폴리히드록시 비수계 용매를 포함하는 코팅 조성물의 제조 방법으로서, i) 상기 하나 이상의 비수계 용매를 상기 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액과 혼합하는 단계; 및 ii) 상기 단계 i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시켜서 상기 혼합물의 수분 함량을 적어도 65 중량%까지 감소시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 따라서 제조된 코팅 조성물을 제공하는 단계; 및

상기 코팅 조성물을 지지체, 유전층, 형광층 또는 투명 도전층 상에 코팅하는 단계를 포함하고,

상기 옥시-알킬렌-옥시 브릿지가 (3,4-디알콕시티오펜)의 2개의 알콕시의 2개의 산소 원자가 하나의 알킬렌기에 결합된 것을 의미하는 코팅 방법.

청구항 4

두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트, 알킬옥시알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬

렌-옥시 브릿지를 나타내는 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액으로부터 두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술폰네이토, 알킬옥시알킬술폰네이토 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 0.08 내지 3.0중량%, 폴리음이온 및 하나 이상의 폴리히드록시 비수계 용매를 포함하는 코팅 조성물의 제조 방법으로서, i) 상기 하나 이상의 비수계 용매를 상기 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액과 혼합하는 단계; 및 ii) 상기 단계 i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시켜서 상기 혼합물의 수분 함량을 적어도 65 중량%까지 감소시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 따라서 제조된 코팅 조성물을 포함하고,

상기 옥시-알킬렌-옥시 브릿지가 (3,4-디알콕시티오펜)의 2개의 알콕시의 2개의 산소 원자가 하나의 알킬렌기에 결합된 것을 의미하는 인쇄용 잉크.

청구항 5

두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술폰네이토, 알킬옥시알킬술폰네이토 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액으로부터 두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술폰네이토, 알킬옥시알킬술폰네이토 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 0.08 내지 3.0중량%, 폴리음이온 및 하나 이상의 폴리히드록시 비수계 용매를 포함하는 코팅 조성물의 제조 방법으로서, i) 상기 하나 이상의 비수계 용매를 상기 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액과 혼합하는 단계; 및 ii) 상기 단계 i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시켜서 상기 혼합물의 수분 함량을 적어도 65 중량%까지 감소시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 따라서 제조된 코팅 조성물을 포함하는 인쇄용 잉크를 제공하는 단계; 및

상기 인쇄용 잉크를 지지체, 유전층, 형광층 또는 투명 도전층 상에 인쇄하는 단계를 포함하고,

상기 옥시-알킬렌-옥시 브릿지가 (3,4-디알콕시티오펜)의 2개의 알콕시의 2개의 산소 원자가 하나의 알킬렌기에 결합된 것을 의미하는 인쇄 방법.

청구항 6

두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술폰네이토, 알킬옥시알킬술폰네이토 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액으로부터 두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술폰네이토, 알킬옥시알킬술폰네이토 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 0.08 내지 3.0중량%, 폴리음이온 및 하나 이상의 폴리히드록시 비수계 용매를 포함하는 코팅 조성물의 제조 방법으로서, i) 상기 하나 이상의 비수계 용매를 상기 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액과 혼합하는 단계; 및 ii) 상기 단계 i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시켜서 상기 혼합물의 수분 함량을 적어도 65 중량%까지 감소시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 따라서 제조된 코팅 조성물을 포함하고,

상기 옥시-알킬렌-옥시 브릿지가 (3,4-디알콕시티오펜)의 2개의 알콕시의 2개의 산소 원자가 하나의 알킬렌기에 결합된 것을 의미하는 인쇄용 페이스트.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명세서

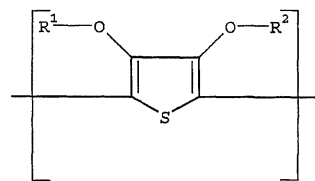
기술분야

[0001] 본 발명은 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 및 비수계 용매를 포함하는 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 미국특허 제5,494,609호는 고유 전도성인 중합체의 분산 입자 및 소수성 필름 형성용 열가소성 중합체를 포함하는 용액을 포함하는 분산액, 고극성 가소제 및 산무수 계면활성제를 유기 용매 중에 포함하고 있으며, 상기 열가소성 중합체가 상기 용매에 적어도 1중량% 용해되어 있고, 상기 분산액이 상기 고유 전도성 중합체를 약 1 내지 약 50중량% 포함하는 전기전도성 코팅 조성물을 개시한다.

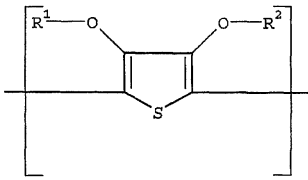
[0003] EP-A 440 957호는 하기 화학식 (I)의 구조 단위로 이루어진 폴리티오펜의 분산액을 개시한다:



[0004]

[0005] 상기 식에서, R¹ 및 R²는, 폴리음이온의 존재하에서, 서로 독립적으로 수소 또는 C₁₋₄-알킬기를 나타내거나, 함께 임의로 치환된 C₁₋₄-알킬렌 잔기를 형성한다.

[0006] EP-A-686 662호는 A) 하기 화학식 (I)의 반복 구조 단위를 갖는 중성 폴리티오펜 및 B) 디- 또는 폴리히드록시- 및/또는 카르복시기 또는 아미드 또는 락탐기 함유 유기 화합물의 혼합물; 및 저항이 바람직하게는 <300Ω/스퀘어(square)까지 증가하는 경향이 있는 상기 혼합물로부터 제조된 도전성 코팅이 개시되어 있다:



- [0007]
- [0008] 상기 식에서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소 또는 C₁₋₄-알킬기를 나타내거나, 함께 임의로 치환된 C₁₋₄-알킬렌 잔기, 바람직하게는 알킬기로 임의로 치환된 메틸렌, C₁₋₁₂-알킬 또는 페닐기로 임의로 치환된 1,2-에틸렌 잔기 또는 1,2-시클로헥센 잔기를 나타내었다.
- [0009] WO 99/34371호는 도전성 중합체 페이스트의 용액 또는 분산액, 및 임의로는 바인더, 증점제 및 필러를 포함하는 점도 1 내지 200 dPa.s (10² 내지 2 x 10⁴ mPa.s)의 스크린 페이스트를 개시한다. WO 99/34371호는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)[PEDOT]/폴리(스티렌술포네이트) [PSS]를 < 2중량%의 함량으로 포함하는 용액 또는 분산액에서 용매를 제거하여 고흡분 함량이 > 2 중량%가 되도록 농축한 다음, 바인더 및/또는 필러를 선택적으로 첨가한 스크린 페이스트의 제조방법도 개시한다. 실시예 1은 고흡분 함량이 1.3중량%인 PEDOT/PSS의 수계 분산액을 45 °C 및 20hPa(mbar)에서 회전식 증발기에 놓고 물을 증발시켜서 분산액의 고흡분 함량을 3중량%로 하는 방법을 개시한다.
- [0010] EP-A 1 081 549호는 치환 또는 비치환 티오펜-함유 전기전도성 중합체의 용액, 필름 형성용 바인더 및 유기 용매 매질을 포함하며, 상기 매질이 37중량% 미만의 수분 함량을 갖는 코팅 조성물을 개시한다. 출발물질로서 BAYTRON[®] P, 즉 PEDOT/PSS가 1.22중량%인 수계 분산액을 사용하는 상기 발명의 실시예에는 0.1중량%의 PEDOT/PSS (즉, BAYTRON[®] P는 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4이기 때문에 PEDOT는 0.0294중량임) 및 8 내지 25중량%의 물을 포함하는 코팅 분산액을 개시한다.
- [0011] EP-A 1 081 546호는 전기전도성 중합체의 용액과 유기 용매 매질을 포함하며, 상기 용매가 알콜, 케톤, 시클로알칸, 아렌(arenes), 에스테르, 글리콜 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 매질이 12중량% 미만의 수분 함량을 갖는 코팅 조성물을 개시한다. 출발물질로서 BAYTRON[®] P, 즉 PEDOT/PSS의 1.22중량% 수계 분산액을 이용하는 상기 발명의 실시예에는 PEDOT/PSS 농도가 0.02 내지 0.1중량%, (즉, BAYTRON[®] P는 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4이기 때문에 PEDOT는 0.00588 내지 0.0294중량임)이고 2 내지 8중량%의 수분 함량을 갖는 코팅 분산액을 개시한다.
- [0012] EP-A 1 081 548호는 치환 또는 비치환된 티오펜-함유 전기전도성 중합체 및 유기 용매 매질을 포함하며, 상기 매질이 12중량% 미만의 수분 함량을 갖는 코팅 조성물을 개시한다. 출발물질로서 BAYTRON[®] P, 즉 PEDOT/PSS의 1.22중량% 수계 분산액을 이용하는 상기 발명의 실시예에는 PEDOT/PSS 농도가 0.02 내지 0.1중량% 범위 (즉, BAYTRON[®] P가 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4이기 때문에 PEDOT는 0.00588 내지 0.0294중량%)이고 2 내지 8중량%의 수분 함량을 갖는 코팅 분산액을 개시한다.
- [0013] WO 02/042352는 반복하는 티오펜 단위 및 하나 이상의 추가적인 폴리음이온 고분자 P를 갖는 고분자 입자 T로 본질적으로 이루어진 수분산 분말의 제조 방법으로서, 상기 폴리머 T를 포함하는 분산액 또는 용액은 물과 공비물(azeotrope)을 형성하는 화합물과 혼합되고, 상기 물은 공비 증류에 의해 제거되고 얻어진 상기 고분자는 분리되고 건조되는 것을 특징으로 하는 수분산 분말의 제조 방법을 개시한다.
- [0014] WO 02/067273은 물 및 임의로 치환된 폴리티오펜을 포함하는 혼합물에서 용매를 교환하는 방법으로서, a) 물을 증발시키기에 적당한 조건 하의 베셀에서 하나 이상의 용매를 가열하는 단계; b) 상기 가열된 물을 상기 물 및 임의로 치환된 폴리티오펜을 포함하는 혼합물과 접촉하는 단계로서, 상기 접촉이 증기와 같은 상기 혼합물로부터 물의 적어도 일부를 제거하기에 충분한 단계; 및 c) 상기 용매를 갖는 혼합물로부터 제거된 물을 교환하는 단계를 포함하는 방법을 개시한다.
- [0015] WO 02/072660은 유기 용매 중에 임의로 치환된 폴리티오펜을 포함하는 분산액 또는 용액의 제조 방법으로서, a) 수산화성 유기 용매 또는 수산화성 유기 용매 혼합물이 임의로 치환된 폴리티오펜을 포함하는 수계 분산액 또는 용액에 첨가되고 및 b) 상기 물이 얻어진 혼합물로부터 적어도 일부 제거되는 것을 특징으로 하는 제조 방법을 개시한다. WO 02/072660만이 N-메틸-피롤리돈(NMP) 및 디메틸 아세트아미드(DMAC)를 사용하는 용매 교환을 예시

하고 있다.

[0016] WO 02/072714는 적어도 두 개의 다른 유기 용매의 용매 혼합물 중의 유기 반도체의 용액 및/또는 분산액으로서, (A) 상기 용매 각각이 200℃ 미만의 비점 및 15℃ 이하의 융점을 나타내고, (B) 상기 용매의 적어도 하나가 140 내지 200℃의 비점을 나타내고, (C) 상기 사용된 용매가 벤질릭 CH₂- 또는 CH-기를 포함하지 않고, (D) 상기 사용된 용매가 터셔리 부틸 치환체 또는 두 개보다 많은 메틸 치환체를 갖는 벤젠 유도체가 아닌 것을 특징으로 하는 유기 반도체의 용액 및/또는 분산액을 개시한다.

[0017] 여러 가지 용도로서, 도전성 중합체 분산액의 코팅 매질이 상당히 비수성이어서 표면 습윤성을 보조하고 건조시 필요한 에너지량을 감소시키도록 하는 것이 바람직하다. 그러나, 도전성 중합체의 과도한 회석, 두꺼운 코팅 두께 및 과도한 용매의 사용을 회피하기 위해서는 도전성 중합체의 농도가 가능한 한 커야 한다. 이것은 수계 분산액을 유기 용매로 희석함으로써 달성되지만, 이로 인해 도전성 중합체가 0.00588 내지 0.0294중량%로 과도하게 희석되는 결과가 초래된다 (EP-A 1 081 546호, EP-A 1 081 548호 및 EP-A 1 081 549호에 개시됨).

발명의 상세한 설명

[0018] 본 발명의 일 태양은 30중량% 이상의 용매 농도를 갖는 과도하게 비수성인 매질 또는 수성 매질 중에 0.08중량% 이상의 도전성 중합체의 농도를 포함하는 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 다른 태양은 30중량% 이상의 용매 농도를 갖는 과도하게 비수성인 매질 또는 수성 매질 중에 0.08중량% 이상의 도전성 중합체의 농도를 포함하는 조성물을 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 또 다른 태양은 30중량% 이상의 용매 농도를 갖는 과도하게 비수성인 매질 또는 수성 매질 중에 0.08중량% 이상의 도전성 중합체의 농도를 포함하는 조성물을 코팅하는 코팅 방법을 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명의 또 다른 태양은 30중량% 이상의 용매 농도를 갖는 과도하게 비수성인 매질 또는 수성 매질 중에 0.08중량% 이상의 도전성 중합체의 농도를 포함하는 인쇄용 잉크 또는 페이스트를 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 또 다른 태양은 적어도 30중량% 이상의 용매 농도를 갖는 과도하게 비수성인 매질 또는 수성 매질 중에 적어도 0.08중량% 이상의 도전성 중합체의 농도를 포함하는 인쇄용 잉크 또는 페이스트를 인쇄하는 인쇄방법을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명의 또 다른 태양 및 잇점들은 하기의 상세한 설명으로부터 분명해질 것이다.

[0024] WO 99/34371호의 실시예 1에 개시된 바와 같이 60℃ 및 50 hPa(mbar)의 압력에서 1.2중량% PEDOT/PSS 분산액을 증발시키면 수계 분산액의 점도 증가로 인해 물의 60%가 제거될 수 있을 뿐이다. 96중량%의 물과 4중량%의 PEDOT/PSS를 포함하는 얻어진 점도가 매우 큰 PEDOT/PSS 매스를 비수계 용매로 2배 희석하면, 얻어진 페이스트도 여전히 50 내지 55중량%의 물을 포함하고 있다. PEDOT/PSS 매스를 70 내지 85중량%의 비수계 용매로 추가 희석하면 점도가 감소된 불균일한 분산액이 생성되었다. 놀랍게도, 물을 증발시키기에 앞서서 비수계 용매를 1.2중량% PEDOT/PSS 수계 분산액에 첨가하면 60중량% 보다 많은 물이 제거될 수 있고, PEDOT/PSS-라텍스가 콜로이드성 탈안정화(즉, 플로킹 및 응집)되는 일 없이 99중량% 보다 많은 물이 제거될 수 있다는 것을 발견하였다. 게다가, 비-폴리히드록시 비수계 용매(예를 들면, N-메틸-피롤리돈(NMP) 또는 카비톨 아세테이트)의 단독 사용은 소정의 표면 저항을 갖는 층에 대한 층 투명도 면에서 바람직하지 않다는 사실을 놀랍게도 확인하였다. 게다가, NMP의 단독 사용은 또한 용이하게 분산되지 않는 PEDOT/PSS의 덩어리(lumps) 및 플레이크를 낳는다.

[0025] 본 발명의 태양들은 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액으로부터 두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트, 알킬옥시알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 0.08 내지 3.0중량%, 폴리음이온 및 하나 이상의 폴리히드록시 비수계 용매를 포함하는 조성물의 제조 방법으로서, i) 상기 하나 이상의 비수계 용매를 상기 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액과 혼합하는 단계; 및 ii) 상기 단계 i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시켜서 상기 혼합물의 수분 함량을 적어도 65 중량%까지 감소시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 의해 구현될 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 태양은 전술한 방법에 따라서 제조된, 소정의 표면 저항에서 개선된 투명도를 갖는 층을 형성할 수 있는 코팅 조성물에 의해 구현될 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 태양은 전술한 코팅 조성물을 제공하는 단계; 상기 코팅 조성물을 임의로 서빙된 지지체, 유전

층, 형광층 또는 투명 도전층 상에 코팅하는 단계를 포함하는 코팅 방법에 의해서 구현될 수 있다.

- [0028] 또한, 본 발명의 태양은 전술한 방법에 따라서 제조된, 소정의 표면 저항에서 개선된 투명도를 갖는 층을 형성할 수 있는 인쇄용 잉크 또는 페이스트에 의해서 구현될 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 태양은 전술한 인쇄용 잉크를 제공하는 단계; 상기 인쇄용 잉크를 임의의 서빙된 지지체, 유전층, 형광층 또는 투명 도전층 상에 인쇄하여 소정의 표면 저항에서 개선된 투명도를 갖는 층을 제조하는 단계를 포함하는 인쇄 방법에 의해 구현될 수 있다.
- [0030] 바람직한 구현에는 첨부된 청구범위에 개시된다.
- [0031] 정의
- [0032] 알콕시라는 용어는 알콕시기 중의 각 탄소 원자 개수에 대해 가능할 수 있는 모든 변형체를 의미하는데, 예를 들어 3개의 탄소 원자에 대해서는 n-프로필 및 이소프로필이, 4개의 탄소 원자에 대해서는 n-부틸, 이소부틸 및 3급-부틸이, 5개의 탄소 원자에 대해서는 n-펜틸, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필 및 2-메틸-부틸 등의 변형체가 가능하다.
- [0033] 옥시알킬렌알콕시라는 용어는 2개의 산소 원자가 하나의 알킬렌기에 결합된 것을 의미한다. 알킬렌기는 치환되거나 비치환된 탄화수소기, 예를 들면 $-(CH_2)_n-$ 기 (식중, n은 1 내지 5의 정수이다)로서, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 아릴, 알카릴, 알킬옥시알킬, 알킬옥시알카릴, 알킬옥시아릴, 히드록실, 카르복시, 카르복시알킬, 카르복시아미노, 술포 또는 알킬술포기로 치환될 수 있다.
- [0034] 특정의 중합체와 관련하여 사용되는 유도체라는 용어는 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기로 치환된 그의 변형체를 의미한다.
- [0035] "비수계 용매"라는 용어는 단일 비수계 용매를 의미하는 "하나의 비수계 용매"라는 용어와는 상반되는 하나 이상의 비수계 용매를 의미한다.
- [0036] "폴리히드록시 비수계 용매"라는 용어는 두 개 이상의 히드록시기를 갖는 비수계 용매를 의미한다.
- [0037] 본 발명을 개시하는데 사용된 공비물(azeotrope), 다르게는 공비 혼합물(azeotropic mixture)이라는 용어는, 두 개 이상의 액체의 용액으로서, 이의 조성이 증류에 의해 변하지 않는 용액을 의미한다.
- [0038] 삭제
- [0039] 본 발명을 개시하는데 사용된 투명하다는 용어는 입사광이 확산되는 일 없이 70% 이상을 투과시키는 특성을 갖는 것을 의미한다.
- [0040] 본 발명을 개시하는데 사용된 반투명이라는 용어는 광을 투과시키기는 하지만 확산이 일어나서 후면에 있는 물체가 깨끗하게는 보이지 않는 것을 의미한다.
- [0041] 본 발명을 개시하는데 사용된 유연하다는 용어는 드럼과 같은 만곡된 물체가 손상되는 일 없이 구부러질 수 있는 것을 의미한다.
- [0042] 본 발명을 개시하는데 사용된 PEDOT는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 나타낸다.
- [0043] 본 발명을 개시하는데 사용된 PSS는 폴리(스티렌 술포산) 또는 폴리(스티렌술포네이트)를 나타낸다.
- [0044] 본 발명을 개시하는데 사용된 PET는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 나타낸다.
- [0045] 본 발명을 개시하는데 사용된 스크린 인쇄라는 용어는 인쇄가 스크린, 예를 들면 실크 스크린 인쇄를 통하여 수행되는 모든 형태의 인쇄를 포함한다.
- [0046] (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 비수계 용매를 포함하는 조성물의 제조 방법
- [0047] 본 발명에 따르면, (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액으로부터 두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트, 알킬옥시알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 임의 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 0.08 내지 3.0중량%, 폴리음이온 및 하나 이상의 폴리히드록시 비수계 용매를 포함하는 조성물의 제조 방법으로서, i) 상기 하나 이상의 비수계 용매를 상기

(3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액과 혼합하는 단계; 및 ii) 상기 단계 i)에서 제조된 혼합물로부터 물을 증발시켜서 상기 혼합물의 수분 함량을 적어도 65 중량%까지 감소시키는 단계를 포함하는 제조 방법을 제공한다.

- [0048] 두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 임의 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 플로킹(flocking)을 최소화하기 위해서, 수분 함량을 적어도 65 중량%까지 감소시키는 증발이 연속적인 방법에서의 온라인 또는 불연속적인 방법에서의 오프라인 중 어느 하나에서의 통상적인 균질화 방법에서 가장 잘 수행된다는 사실이 확인되었다. 이러한 방법에 의해서 두 개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 임의 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 고농도가, 상기 중합체/폴리음이온의 플로킹에 기인한 바람직하지 않은 점도의 상승 없이 달성될 수 있다. 다르게는 뚜렷한 플로킹이 상기 증발하는 분산액 상에서 고점도의 "스킨"을 형성하는 것이 관찰되는데, 이는 물의 증발 속도를 크게 감소시킨다. 이러한 사실은 비록 물 및 상기 유기 액체가 상기 중합체 또는 공중합체/폴리음이온의 부존재하에서 완전히 혼화될 수 있더라도, 상분리로 생각될 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 제조방법의 제1 구현예에 따르면, 상기 방법은 단계 (ii) 동안 단계 (i)에서 제조된 분산액의 균질화의 단계를 적어도 한번 더 포함한다.
- [0050] 본 발명에 따른 제조방법의 제2 구현예에 따르면, 상기 방법은 단계 (ii) 동안 단계 (i)에서 제조된 분산액의 균질화의 단계를 적어도 두번 더 포함한다.
- [0051] 본 발명에 따른 제조방법의 제3 구현예에 따르면, 단계 (i)은 비수계 용매와 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 및 폴리음이온의 수계 분산액을 유기 액체와 혼합하여 물과의 공비 혼합물을 형성하는 단계를 더 포함한다. 상기 단계는 상기 물이 더 급격하게 증발되어 제거될 수 있게 하므로, 상기 단계를 바람직하게 추가 하면 수분 함량이 실질적으로 감소되어 잔류 수분 함량의 감소를 촉진시킨다. 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, 메틸이소부틸케톤, 에틸 아세테이트가 유기 액체의 모든 예이고, 이는 물과의 이원 공비 혼합물을 형성한다. 예를 들어, n-부탄올은 수분 함량을 5 중량% 미만까지 감소시키는 것을 용이하게 달성할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 제조방법의 제4 구현예에 따르면, 상기 분산액중 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체 대 폴리음이온의 중량비는 1:2.0 내지 1:6.0의 범위이다.
- [0053] 본 발명에 따른 제조방법의 제5 구현예에 따르면, 상기 단계 i)에서의 혼합물 중 물은 적어도 70중량%까지 감소된다.
- [0054] 본 발명에 따른 제조방법의 제6 구현예에 따르면, 상기 단계 i)에서의 혼합물 중 물은 적어도 80중량%까지 감소된다.
- [0055] 본 발명에 따른 제조방법의 제7 구현예에 따르면, 상기 단계 i)에서의 혼합물 중 물은 적어도 90중량%까지 감소된다.
- [0056] 본 발명에 따른 제조방법의 제8 구현예에 따르면, 상기 단계 i)에서의 혼합물 중 물은 적어도 95중량%까지 감소된다.
- [0057] 본 발명에 따른 제조방법의 제9 구현예에 따르면, 상기 단계 i)에서의 혼합물 중 물은 적어도 99중량%까지 감소된다.
- [0058] 본 발명에 따른 제조방법의 제10 구현예에 따르면, 상기 조성물의 적어도 30중량%가 비수계 용매이다.
- [0059] 본 발명에 따른 제조방법의 제11 구현예에 따르면, 상기 조성물의 적어도 65중량%가 비수계 용매이다.
- [0060] 본 발명에 따른 제조방법의 제12 구현예에 따르면, 상기 조성물의 적어도 80중량%가 비수계 용매이다.
- [0061] 본 발명에 따른 제조방법의 제13 구현예에 따르면, 상기 조성물은 3,4-디알킬티오펜의 중합체 또는 공중합체를 0.15 내지 2.5중량% 포함한다.
- [0062] 본 발명에 따른 제조방법의 제14 구현예에 따르면, 상기 조성물은 3,4-디알킬티오펜의 중합체 또는 공중합체를 0.2 내지 1.6중량% 포함한다.
- [0063] 본 발명에 따른 제조방법의 제15 구현예에 따르면, 상기 조성물은 3,4-디알킬티오펜의 중합체 또는 공중합체를

0.2 내지 0.8중량% 포함한다.

[0064] 본 발명에 따른 제조방법의 제16 구현예에 따르면, 상기 조성물은 3,4-디알킬티오펜의 중합체 또는 공중합체를 0.2 내지 0.4중량% 포함한다.

[0065] EP 440 957호의 방법에 따라 제조된 폴리(3,4-에틸렌디옥시 티오펜)[PEDOT]/폴리(스티렌술포네이트[PSS] 분산액은 통상적으로 약 1.9의 pH를 갖는다. 상기 분산액의 pH는 본 발명에 따라 제조된 조성물의 특성에 역효과를 나타내지 않으면서 1.2 내지 3.2 사이에서 변할 수 있다.

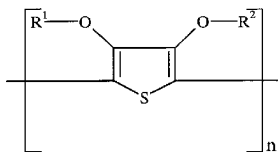
[0066] 통상적으로, 본 발명의 방법에서 물이 제거될 수 있는 정도는 물이 상기 분산액을 통하여 표면으로 분산될 수 있는 능력에 달려 있는데, 이러한 능력은 증발 조건 하에서의 PEDOT/PSS-분산액의 점도에 달려 있다. 그러나, PEDOT/PSS-분산액의 점도는 최종 분산액 중의 PEDOT/PSS 함량에 크게 영향을 받는다. 1 내지 5중량%의 수분 함량은 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 0.8 중량%의 PEDOT/PSS 분산액에 의해 용이하게 달성될 수 있지만, PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 PEDOT/PSS의 함량이 1.0중량%까지 증가하면 분산액의 점도에 매우 강력한 영향을 미쳐서 수분 함량이 쉽게 10 내지 15중량%까지 증가할 수 있다.

[0067] 상기 증류가 80°C 이하의 온도, 특히 바람직하게는 70°C 이하의 온도에서 실시되는 것이 바람직하다. 88-89°C의 온도에서의 증류가 PEDOT/PSS-분산액을 형성한다는 것이 확인되었고, 상기 증류는 스크린 인쇄용 페이스트에 적용되는 경우 상당히 더 큰 표면 저항을 갖는 인쇄물을 제공한다.

[0068] 본 발명에 따른 제조방법에 의해 얻어진 PEDOT/PSS-분산액의 점탄성 특성은 주변 온도 하에 보관시 안정하다는 점을 지적하고자 한다.

[0069] 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체

[0070] 본 발명에 따른 제조방법의 제17 구현예에 따르면, (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체는 하기의 식을 갖는다:



[0071]

[0072] 상기 식에서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소 또는 C₁₋₅-알킬기를 나타내거나 함께 임의로 치환된 C₁₋₅-알킬렌기 또는 시클로알킬렌기를 나타내었다.

[0073] 본 발명에 따른 제조방법의 제18 구현예에 따르면, (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체는 두개의 알콕시기가 함께 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체이다.

[0074] 본 발명에 따른 제조방법의 제19 구현예에 따르면, (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체는 두개의 알콕시기가 함께 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체이고, 폴리(3,4-메틸렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 유도체류, 폴리(3,4-프로필렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-부틸렌디옥시티오펜) 유도체류, 폴리(3,4-부틸렌디옥시티오펜) 유도체류 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0075] 본 발명에 따른 제조방법의 제20 구현예에 따르면, (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체에서, 옥시-알킬렌-옥시 브릿지용 치환기는 알킬, 알콕시, 알킬옥시알킬, 카르복시, 알킬술포네이트, 알킬옥시알킬술포네이트 및 카르복시 에스테르기이다.

[0076] 본 발명에 따른 제조방법의 제21 구현예에 따르면, 폴리(3,4-디알콕시티오펜)에서, 두개의 알콕시기는 함께 임의로 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지 (예를 들면, 1,2-에틸렌기), 임의로 알킬-치환된 메틸렌기, 임의로 C₁₋₁₂-알킬- 또는 페닐-치환된 1,2-에틸렌기, 1,3-프로필렌기 또는 1,2-시클로헥실렌기를 나타낸다.

[0077] 그러한 중합체들이 참고문헌 [Handbook of Oligo- and Polythiophenes Edited by D. Fichou, Wiley-VCH, Weinheim (1999); Advanced Materials, volume 12, pages 481-494 (2000), L.Groenendaal et al.; Polymer

Preprints, volume 40(2), page 792 (1999), L.J.Kloppner et al.; Synthetic Metals, volume 101, pages 7-8 (1999), P. Schottland et al.; Polymer Preprints, volume 38(2), page 320 (1997), D.M.Welsh et al.]에 개시되어 있다.

- [0078] 폴리음이온
- [0079] 본 발명에 따른 제조방법의 제22 구현예에 따르면, 상기 폴리음이온으로는 폴리카르복실산(예를 들면 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 또는 폴리말레산), 및 폴리술폰산(예를 들면 폴리(스티렌 술폰산))의 폴리음이온이 있다. 이들 폴리카르복실산과 폴리술폰산은 또한 비닐카르복실산 및 비닐술폰산과 다른 중합성 모노머(예를 들면 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르 및 스티렌)의 공중합체일 수 있다.
- [0080] 본 발명에 따른 제조방법의 제23 구현예에 따르면, 상기 폴리음이온은 폴리(스티렌술폰산)이거나, 폴리(스티렌술폰산)과 스티렌의 공중합체의 폴리음이온이다.
- [0081] 본 발명에 따른 제조방법의 제24 구현예에 따르면, 두개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 임의 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 대 폴리음이온의 몰비는 1:0.95 내지 1:6.5이다.
- [0082] 본 발명에 따른 제조방법의 제25 구현예에 따르면, 두개의 알콕시기가 동일 또는 상이하거나 함께 임의 치환된 옥시-알킬렌-옥시 브릿지를 나타내는 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 대 폴리음이온의 몰비는 1:0.95 내지 1:3.0이다.
- [0083] 비수계 용매
- [0084] 본 발명에 따른 제조방법의 제26 구현예에 따르면, 상기 비수계 용매는 물과의 공비 혼합물을 형성할 수 없다.
- [0085] 본 발명에 따른 제조방법의 제27 구현예에 따르면, 상기 하나 이상의 폴리히드록시 비수계 용매는 당 알콜류 및 에틸렌 글리콜만이고 바람직하게는 수산화성이 있다.
- [0086] 본 발명에 따른 제조방법의 제28 구현예에 따르면, 상기 하나 이상의 폴리히드록시 비수계 용매는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 프로판디올, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜 및 트리에틸렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0087] 본 발명에 따른 제조방법의 제29 구현예에 따르면, 상기 비수계 용매는 알콜류, 케톤류, 아렌류, 에스테르류, 에테르류 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0088] 본 발명에 따른 제조방법의 제30 구현예에 따르면, 상기 비수계 용매는 추가 공정 단계에서 첨가되고 상기 초과된 비수계 용매는 디- 또는 폴리히드록시- 및/또는 카르복시기 또는 아미드기 또는 락탐기 함유 유기 화합물(예를 들면 소르비톨, 만니톨, 사카로스 및 프럭토스와 같은 당 알콜류, 디에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 프로필렌 글리콜)이다.
- [0089] 본 발명에 따른 제조방법의 제31 구현예에 따르면, 비수계 용매는 추가 공정 단계에서 첨가되고 상기 초과된 비수계 용매는 1,2-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, N-메틸 피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 글리세롤, 헥실렌 글리콜 및 카르비톨 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0090] 특정 비수계 용매의 적합성은 PEDOT/PSS의 1.2중량% 수계 분산액 8g을 용매 12g과 혼합함으로써 평가될 수 있다. 겔 형성 없이 혼합된다면, 비수계 용매로서 적합하다고 인정된다. 테트라히드로푸란은 혼화성이지만, 분산액은 매우 점성이 크다. 전술한 혼화성 테스트에 따른 적합성은, PEDOT/PSS-분산액을 동일한 용매로 추가로 희석할 때의 상 분리를 배제하지 않는데, 이러한 상분리가 테트라히드로푸란에서 관찰된다. 당업자라면 PEDOT/PSS-분산액을 상분리될 염려 없이 무제한으로 희석할 수는 없다는 것을 알 것이다.
- [0091] 에틸 락테이트는 겔 형성을 유도하므로 적합하지 않다. 벤질 알콜, 퍼푸릴 알콜 및 시클로헥산은 상 분리를 일으키며, 따라서 적합하지 않다.
- [0092] 바인더
- [0093] 본 발명에 따른 제조방법의 제32 구현예에 따르면, 바인더는 추가 공정 단계에서 첨가된다. 이 바인더는 본 발명에 따른 조성물로 제조된 대전방지층 또는 전기전도층의 성분들을 함께 결합함으로써 결합 지지체 상에 비극성 구조를 더 잘 코팅할 수 있다. 또한, 이 바인더는 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 조성물의 점도를

증가시킬 수 있다.

- [0094] 본 발명에 따른 제조방법의 제33 구현예에 따르면, 바인더는 추가 공정 단계에서 첨가될 수 있는데, 바인더는 폴리에스테르 우레탄 공중합체, 예를 들면 DISPERCOLL U VP KA 8481 (BAYER 제품)이다.
- [0095] 본 발명에 따른 제조방법의 제34 구현예에 따르면, 이 바인더는 추가 공정 단계에서 첨가되며, 상기 바인더는 폴리아크릴레이트, 카르복시메틸셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈, 히드록시프로필셀룰로스, 술폰산기를 갖는 카르복실레이트-함유 공중합체, 히드록시-개질 아크릴산 공중합체 및 폴리비닐알콜로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0096] 특정 바인더 0.1중량%를 본 발명의 PEDOT/PSS-함유 조성물용의 통상적인 분산 매질(예를 들면, 87중량%의 1,2-프로판디올, 9중량%의 디에틸렌 글리콜, 3중량%의 탈이온수, 0.5중량%의 ZONYL[®] FSO 및 0.5중량%의 실리콘 발포방지제 X50860A)에 첨가하여 바인더 적합성을 평가하였다. 그러한 분산 매질에 0.1중량% 정도로 용해된 바인더는 본 발명에 따른 조성물에 적합한 것으로 인정되었다.
- [0097] 특히 적합한 바인더는 다음과 같다:
- [0098] 바인더 01 = CARBOPOL[®] ETD-2623, 폴리알케닐 폴리테르로 가교된 아크릴산 단일 중합체 또는 공중합체 (B.F.Goodrich 제품).
- [0099] 바인더 02 = CARBOPOL[®] Aqua 30, 아크릴산과 에틸아크릴레이트의 공중합체의 라텍스 (B.F. Goodrich 제품).
- [0100] 바인더 03 = AMBERGUM[®] 3021, 카르복시메틸셀룰로스 (Hercules Inc. 제품).
- [0101] 바인더 04 = LUVISKOL[®] K30, 폴리비닐피롤리돈 (BASF 제품).
- [0102] 바인더 05 = 히드록시알킬 셀룰로스 메틸프로필에테르 (Shin-Etsu Chemical Company 제품).
- [0103] 바인더 06 = KLUCEL[®] L, 히드록시프로필셀룰로스 (Hercules Inc. 제품).
- [0104] 바인더 07 = NEOCRYL[®] BT24, 아크릴레이트계 수성 라텍스 (Zenica 제품).
- [0105] 바인더 08 = AQUACER[®] 503, 아크릴레이트계 수성 라텍스 (BYC Cera 제품).
- [0106] 바인더 09 = POLYPHOBE[®] TR117, 아크릴레이트계 수성 라텍스 (Union Carbide 제품).
- [0107] 바인더 10 = AMOREX[®] CR2900, 아크릴레이트계 수성 라텍스 (Westvaco Corporation).
- [0108] 바인더 11 = CRX-8057-45, 아크릴레이트계 수성 라텍스 (Westvaco Corporation).
- [0109] 바인더 12 = PRIMAL[™] EP-5380, 54중량% 아크릴레이트계 수성 라텍스 (Rohm and Haas 제품).
- [0110] 바인더 13 = JAGOTEX[®] KEM1020, 58중량% 아크릴레이트계 수성 라텍스 (Ernst Jager Chem. Rohstoffe GmbH 제품).
- [0111] 바인더 14 = PERMUTEX[®] PS-34=320, 54중량% 아크릴레이트계 수성 라텍스 (Stahl Holland BV 제품).
- [0112] 바인더 15 = JAGOTEX[®] KEM4009, 55중량% 아크릴레이트 공중합체 수성 라텍스 (Ernst Jager Chem. Rohstoffe GmbH 제품).
- [0113] 바인더 16 = GOOD RITE[®] K797, 50중량% 아크릴산-AMPS 공중합체 수성 라텍스 (B.F. Goodrich 제품).
- [0114] 바인더 17 = GOOD RITE[®] K-7058, 50중량% 수용성 아크릴산 중합체 (B.F. Goodrich 제품).
- [0115] 바인더 18 = NARLEX[®] DX2020, 아크릴산/스티렌 공중합체 라텍스 (Alco Chemical 제품).
- [0116] 바인더 19 = ALCOPERSE[®] 725, 아크릴산/스티렌 공중합체 (Alco Chemical 제품).
- [0117] 바인더 20 = CARBOPOL[®] EP2, 18.1중량% 비가교 메타크릴산/에틸 아크릴레이트 공중합체 라텍스 (B.F. Goodrich

제품).

[0118] 바인더 21 = 97.5 - 99.5% 가수화된 폴리(비닐알콜) (WACKER CHEMIE 제품).

[0119] 바인더 22 = DISPERCOLLTM™ U VP KA 8481, 폴리에스테르 우레탄 공중합체 (BAYER).

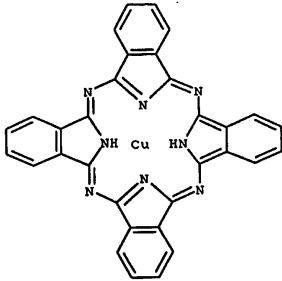
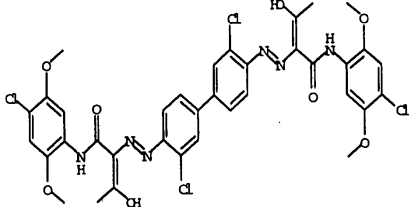
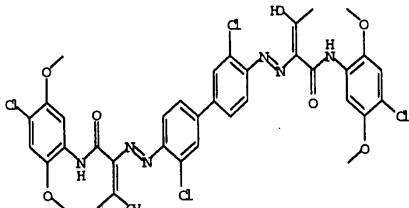
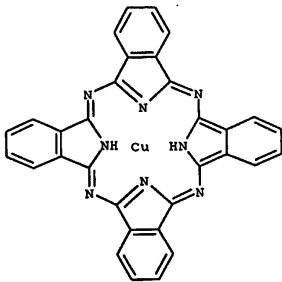
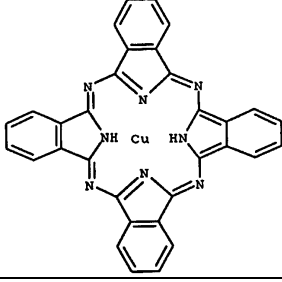
[0120] 바인더 1, 2 및 20은 PEDOT/PSS-함량과 무관하게 분산액의 점도에 매우 강력한 영향을 미친다.

[0121] 안료 및 염료

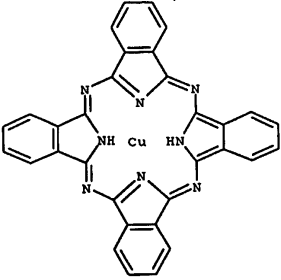
[0122] 본 발명에 따른 제조방법의 제35 구현예에 따르면, 염료 또는 안료를 추가 공정 단계에서 첨가하여 유색 또는 불투명 조성물을 제공할 수 있다. 투명한 유색 조성물은 유색 염료 또는 안료, 예를 들면 디아조 및 프탈로시아닌 안료를 혼합함으로써 구현될 수 있다.

[0123] 불투명 조성물은 또한 흑색 안료 (LEVANYL® A-SF, LEVANYL® NLF Bayer 제품; KL1925, Degussa사의 카본블랙 분산액; 및 MHI Black 8102M, Mikuni사의 카본블랙 분산액) 또는 이산화티탄 안료를 코팅되는 층의 두께에 불투명성을 제공하기에 충분한 중량만큼 첨가함으로써 구현될 수 있다.

[0124]

안료 번호	안료	제조사	
PIG01	FLEXONYL® Blue B2G	CLARIANT	
PIG02	LEVANYL® Yellow HR-LF	BAYER	
PIG03	NOVOPERM® Yellow HR02	CLARIANT	
PIG04	LEVANYL® Blue G-LF	BAYER	
PIG05	HOSTAPERM® Blue B2G	CLARIANT	

[0125]

PIG06	HOSTAPERM [®] Blue B2G-L	CLARIANT	
PIG07	LEVANYL [®] NLF	BAYER	수분산된 카본 블랙 안료
PIG08	LEVANYL [®] A-SF	BAYER	수분산된 카본 블랙 안료
PIG09	MHI 8102M	DEGUSSA	수분산된 카본 블랙 안료

[0126]

가교제

[0127]

본 발명에 따른 제조방법의 제36 구현예에 따르면, 가교제를 추가 공정 단계에서 첨가할 수 있다. 적합한 가교제는 에톡시실란 (예를 들면, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란), 실란의 가수분해 생성물 (예를 들면, 테트라에톡시실란 또는 테트라메톡시실란의 가수분해 생성물; EP 564 911호에 개시되어 있으며 인용으로서 본 명세서에 통합됨) 및 임의로는 블록 형태인 디- 또는 올리고-이소시아네이트이다.

[0128]

발포방지제

[0129]

본 발명에 따른 제조방법의 제37 구현예에 따르면, 발포방지제가 첨가된다.

[0130]

적합한 발포방지제는 실리콘 발포방지제인 X50860A이다.

[0131]

계면활성제

[0132]

본 발명에 따른 제조방법의 제38 구현예에 따르면, 계면활성제가 첨가된다.

[0133]

본 발명에 따른 제조방법의 제39 구현예에 따르면, 음이온성 계면활성제가 첨가된다.

[0134]

본 발명에 따른 제조방법의 제40 구현예에 따르면, 비이온성 계면활성제, 예를 들면 에톡실화/플루오로알킬 계면활성제, 폴리에톡실화 실리콘 계면활성제, 폴리실록산/폴리에테르 계면활성제, 퍼플루오로-알킬카르복실산의 암모늄염, 폴리에톡실화 계면활성제 및 불소-함유 계면활성제가 첨가된다.

[0135]

적합한 비이온성 계면활성제는 다음과 같다:

[0136]

Surfactant no. 01 = ZONYL[®] FSN, 이소프로판올의 50중량% 수용액 중의 $F(CF_2CF_2)_{1-9}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ 의 40중량% 용액 (식중, x는 0 내지 약 25)(DuPont 제품);

[0137]

Surfactant no. 02 = ZONYL[®] FSN-100, $F(CF_2CF_2)_{1-9}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ (식중, x는 0 내지 약 25) (DuPont 제품);

[0138]

Surfactant no. 03 = ZONYL[®] FS300, 불소화 계면활성제의 40중량% 수용액 (DuPont 제품);

[0139]

Surfactant no. 04 = ZONYL[®] FSO, 에틸렌 글리콜의 50중량% 수용액 중의, 화학식 $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ 를 갖는 에톡실화 비이온성 플루오로 계면활성제의 혼합물의 50중량% 용액 (식중, y는 0 내지 약 15)(DuPont 제품);

[0140]

Surfactant no. 05 = ZONYL[®] FSO-100, 화학식 $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ 를 갖는 에톡실화 비이온성 플루오로 계면활성제의 혼합물 (식중, y는 1 내지 약 15임)(DuPont 제품);

- [0141] Surfactant no. 06 = Tegoglide[®] 410, 폴리실록산-중합체 공중합체 계면활성제 (Goldschmidt 제품);
- [0142] Surfactant no. 07 = Tegowet[®], 폴리실록산-폴리에스테르 공중합체 계면활성제 (Goldschmidt 제품);
- [0143] Surfactant no. 08 = FLUORAD[®] FC431, $CF_3(CF_2)_7SO_2(C_2H_5)N-CH_2CO-(OCH_2CH_2)_nOH$ (3M 제품);
- [0144] Surfactant no. 09 = FLUORAD[®] FC126, 퍼플루오로카르복실산의 암모늄염의 혼합물 (3M 제품);
- [0145] Surfactant no. 10 = 폴리옥시에틸렌-10-라우릴 에테르;
- [0146] Surfactant no. 11 = FLUORAD[®] FC430, 98.5%의 활성 플루오로알리파틱 에스테르 (3M 제품).
- [0147] 적합한 음이온성 계면활성제는 다음과 같다:
- [0148] Surfactant no. 12 = ZONYL[®] 7950, 불소화 계면활성제 (DuPont 제품);
- [0149] Surfactant no. 13 = ZONYL[®] FSA, 이소프로판올의 50중량% 수용액 중의 $F(CF_2CF_2)_{1-9}CH_2CH_2SCH_2CH_2COOLi$ 의 25중량% 용액 (DuPont 제품);
- [0150] Surfactant no. 14 = ZONYL[®] FSE, 에틸렌글리콜의 70중량% 수용액 중의 $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$ 의 14중량% 용액 (식중, x는 1 또는 2이고, y는 2 또는 1이며, x+y는 3이다)(DuPont 제품);
- [0151] Surfactant no. 15 = ZONYL[®] FSJ, 이소프로판올의 25중량% 수용액 중의 $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$ 와 탄화수소 계면활성제의 혼합물의 40중량% 용액 (식중, x는 1 또는 2이고, y는 2 또는 1이며, x+y는 3이다)(DuPont 제품);
- [0152] Surfactant no. 16 = ZONYL[®] FSP, 이소프로판올의 69.2중량% 수용액 중의 $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$ 의 35중량% 용액 (식중, x는 1 또는 2이고, y는 2 또는 1이며, x+y는 3이다)(DuPont 제품);
- [0153] Surfactant no. 17 = ZONYL[®] UR, $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$ (식중, x는 1 또는 2이고, y는 2 또는 1이며, x+y는 3이다) (DuPont 제품);
- [0154] Surfactant no. 18 = ZONYL[®] TBS, 아세트산의 4.5중량% 수용액 중의 $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2OSO_3H$ 의 33중량% 용액 (DuPont 제품);
- [0155] Surfactant no. 19 = 퍼플루오로-옥탄산의 암모늄염.
- [0156] 인쇄용 잉크 또는 페이스트
- [0157] 본 발명에 따른 인쇄용 잉크 또는 페이스트의 제1 구현예에 따르면, 상기 인쇄용 잉크 또는 페이스트는 리소그래피 인쇄용 잉크, 그래비어 인쇄용 잉크, 플렉소그래피 인쇄용 잉크, 스크린 인쇄용 잉크, 잉크젯 인쇄용 잉크 또는 옵셋 인쇄용 잉크이다. 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 조성물이 특정의 인쇄 방법에 적합한지의 여부는 실질적으로는 조성물의 점도에 의해 결정된다.
- [0158] 리소그래피 잉크는 인쇄 조건 하에서, 잉크 제제, 건조 메카니즘, 인쇄기계 및 인쇄 속도에 따라 약 15 Pa.s 내지 35 Pa.s 범위에서 달라지는 점도를 갖는다.
- [0159] 그래비어 잉크와 플렉소그래피 잉크는 캔 속의 잉크 또는 인쇄기 상의 회석 잉크의 점도를 고려하는지 여부에 따라 크게 달라진다. 또한, 염료계 잉크는 안료계 잉크보다 더 낮은 점도를 갖는 경향이 있는데, 이는 캔과 인쇄기 모두에서 발생하는 안료 고착 문제 때문이다. 일반적인 지침으로서, 인쇄되는 동안 통상의 인쇄기-잉크 점도는 15 mPa.s 정도일 것이다.
- [0160] 스크린 인쇄용 잉크는 잉크의 종류, 스크린 메쉬 및 인쇄 속도에 따라서 달라진다. 스크린으로부터 인쇄되는 동안 전형적인 회석 잉크 점도는 고속 인쇄 방법 (전단 속도 = 약 $100 s^{-1}$)에서는 0.5 내지 5 Pa.s이고, 저속 공정 (전단 속도 = 약 $1 s^{-1}$)에서는 8 내지 40 Pa.s이며, 휴지기 (전단 속도 = 약 $10^{-2} s^{-1}$)에는 50 내지 800 Pa.s

이다.

- [0161] 잉크젯 잉크는 인쇄 조건 하에서 잉크젯 공정의 유형, 노즐 구조, 인쇄 속도, 잉크 건조 메카니즘 및 요구되는 인쇄 품질에 따라서 약 2 mPa.s 내지 20 mPa.s 범위에서 변경되는 점도를 갖는다.
- [0162] 인쇄 방법
- [0163] 본 발명의 태양은, 본 발명에 따른 인쇄용 잉크 또는 페이스트를 제공하는 단계; 인쇄용 잉크 또는 페이스트를 임의로 서빙된 지지체, 유전층, 형광층 또는 투명 도전층에 인쇄하여 소정의 표면 저항에서 개선된 투명도를 갖는 층을 제조하는 단계를 포함하는 인쇄 방법에 의해 구현될 수 있다.
- [0164] 페이스트로 된 층은 형광층, 아크릴레이트 서빙층, 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르(예를 들면, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트))에 대하여 탁월한 접착력을 나타내며, 가시광선 투과율이 > 75%, 바람직하게는 ≥ 85%에서 표면 저항은 ≤ 1000 Ω/스퀘어이다.
- [0165] 인쇄용 잉크 또는 페이스트가 도포될 수 있는 전자발광 형광체는 II-VI족 반도체, 즉 ZnS이거나, II족 원소와 산화물 음이온의 결합체이며, 가장 보편적인 것은 규산염, 인산염, 탄산염, 게르마늄산염, 주석산염, 붕소산염, 바나듐산염, 텅스텐산염 및 옥시술페이트이다. 통상의 도펀트는 금속이며, 모두가 희토류 금속, 예를 들면, Cu, Ag, Mn, Eu, Sm, Tb 및 Ce이다. 전자발광 형광체는 수분에 대하여 투명한 배리어층, 예를 들면 Al₂O₃ 및 AlN으로 캡슐화될 수 있다. 그러한 형광체는 Sylvania, Shinetsu polymer KK, Durel, Acheson 및 Toshiba로부터 입수가능하다. 그러한 형광체를 갖는 코팅의 예로는 72X (Syvania/GTE)이며, 이러한 코팅이 US 4,855,189호에 개시되어 있다. 적절한 전자발광 형광체는 마그네슘, 구리 또는 테르븀으로 도핑된 ZnS, 세륨으로 도핑된 CaGa₂S₄이며, 전자발광 형광체 페이스트는 DuPont (예: Luxprint[®] type 7138J, 백색 형광체; Luxprint[®] type 7151J, 녹색 형광체; Luxprint[®] type 7174J, 황녹색 형광체); 및 Acheson (예: ElectroDab[®] EL-035A)에서 입수할 수 있다. 특히 바람직한 전자발광 형광체는 마그네슘으로 도핑되고 AlN으로 캡슐화된 황화아연 형광체이다.
- [0166] 임의의 유전체 물질이 사용될 수 있으며, 티탄산이스트롬 및 티탄산바륨이 바람직한데, 예를 들면 티탄산바륨 페이스트 Luxprint[®] type 7153E 고 K 유전절연체 (DuPont 제품) 및 티탄산바륨 페이스트 ElectroDag[®] EL-040 (Acheson 제품)이 있다.
- [0167] 본 발명에 따른 인쇄 방법의 제1 구현예에 따르면, 상기 인쇄 방법은, (i) 투명 또는 반투명 지지체를 본 발명에 따른 인쇄용 잉크 또는 페이스트로 인쇄하여 투명 또는 불투명한 제1 도전층을 형성하는 단계; (ii) 상기 제1 도전층을 전자발광 형광체를 포함하는 층으로 인쇄하는 단계; (iii) 상기 전자발광 형광체를 포함하는 층을 유전층으로 임의로 인쇄하는 단계; 및 (iv) 상기 유전층이 존재한다면 그 유전층, 또는 유전층이 존재하지 않는다면 전자발광 형광체를 포함하는 층을 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체를 포함하는 용액, 분산액 또는 페이스트로 인쇄하여 제2 도전층을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 단계 (i)에서 사용된 용액, 분산액 또는 페이스트 중의 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체가 상기 단계 (iv)에서 사용된 용액, 분산액 또는 페이스트 중의 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체와 동일하거나 상이한 것을 특징으로 하는 전자발광 장치의 제조 방법이다.
- [0168] 본 발명에 따른 인쇄 방법의 제2 구현예에 따르면, 상기 인쇄 방법은, (i) 지지체를 본 발명에 따른 인쇄용 잉크 또는 페이스트로 인쇄하여 제2 도전층을 형성하는 단계; (ii) 상기 제2 도전층을 유전층으로 임의로 인쇄하는 단계; (iii) 상기 유전층이 존재한다면 그 유전층, 또는 유전층이 존재하지 않는다면 상기 제2 도전층을 전자발광 형광체를 포함하는 층으로 인쇄하는 단계; 및 (iv) 상기 전자발광 형광층을 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체를 포함하는 투명한 용액, 분산액 또는 페이스트로 인쇄하는 단계를 포함하며, 상기 단계 (i)에서 사용된 용액, 분산액 또는 페이스트 중의 상기 (3,4-디알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체가 상기 단계 (iv)에서 사용된 용액, 분산액 또는 페이스트 중의 (3,4-알콕시티오펜)의 중합체 또는 공중합체와 동일하거나 상이할 수 있는 것을 특징으로 하는 전자발광 장치의 제조방법이다.
- [0169] 코팅 방법
- [0170] 본 발명의 태양은, 진술한 방법에 따른 코닝 조성물을 제공하는 단계; 임의로 서빙된 지지체, 유전층, 형광층 또는 투명 도전층 상에 상기 코팅 조성물을 코팅하여 소정의 표면 저항에서 개선된 투명도를 갖는 층을 제조하는 단계를 포함하는 코팅 방법에 의해 구현될 수 있다.

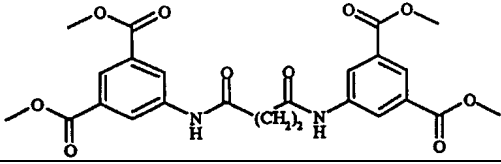
- [0171] 투명 또는 반투명 지지체
- [0172] 본 발명에 따른 코팅 방법의 제1 구현예 및 본 발명에 따른 인쇄 방법의 제3 구현예에 따르면, 상기 지지체는 종이, 중합체 필름, 유리 또는 세라믹이다.
- [0173] 본 발명에 따른 코팅 방법의 제2 구현예 및 본 발명에 따른 인쇄 방법의 제4 구현예에 따르면, 상기 지지체는 투명 또는 반투명 중합체 필름이다.
- [0174] 본 발명의 전자발광 장치에서 사용하기에 적합한 투명 또는 반투명 지지체는 경질이거나 유연성이 있으며, 유리, 유리-중합체 라미네이트, 중합체 라미네이트, 열가소성 중합체 또는 듀로플라스틱 중합체로 이루어진다. 얇은 유연성 지지체의 예로는 셀룰로스 에스테르, 셀룰로스 트리아세테이트, 폴리프로필렌, 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르로 만들어진 것들인데, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 또는 폴리(에텐 나프탈렌-1,4-디카르복실레이트)가 특히 바람직하다.
- [0175] 산업상 용도
- [0176] 본 발명에 따른 인쇄용 잉크 또는 페이스트는, 예를 들면 임의로 서빙된 지지체, 유전층, 형광층 또는 투명 도전층에 대전방지 패턴 또는 전기전도성 코팅물을 제공하는데 사용된다. 이것은, 예를 들면 전자발광 장치의 제조시 일 단계일 수 있는데, 램프, 표시소자, 배면광, 예를 들면 LCD, 자동차 대시보드 및 키스위치 배면광, 비상등, 셀룰라폰, 개인 디지털 보조장치, 가전제품, 인디케이터 램프 및 발광이 필요한 다른 용도에 사용될 수 있다.

실시예

- [0177] 본 발명은 비교예 및 실시예에 의해 하기에서 설명된다. 실시예에서의 퍼센트와 비율은 별도의 언급이 없는 한 중량을 기준으로 하는 것이다.
- [0178] 하기 지지체가 비교예 및 실시예에서 사용되었다:
- [0179] - AUTOSTAT[®] = 양면이 서빙된 175 μ m 두께의 열안정화된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) [PET] (AUTOTYPE INTERNATIONAL LTD. 제품);
- [0180] - 서빙층 nr. 01로 코팅된 100 μ m 두께의 열안정화된 PET;
- [0181] - 서빙층 nr. 02로 코팅된 100 μ m 두께의 열안정화된 PET;
- [0182] - 서빙층으로 코팅되지 않은 100 μ m 두께의 열안정화된 PET;
- [0183] - MAKROFOL[®] DE 1-1 sc = 125 μ m 두께의 폴리카르보네이트 필름 (BAYER AG. 제품)
- [0184] - BAYFOL[®] CR 1-4 = 폴리카르보네이트와 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)의 배합물로 된 115 μ m 두께의 폴리카르보네이트 필름 (BAYER AG 제품).
- [0185] 서빙층 Nr. 01은 다음의 조성을 갖는다:

88% 비닐리덴 클로라이드, 10% 메틸 아크릴레이트 및 2% 이타콘산의 공중합체	79.1%
Kieselso [®] l 100F, 콜로이드성 실리카 (BAYER 제품)	18.6%
Mersolat [®] H, 계면활성제 (BAYER 제품)	0.4%
Ultravon [®] W, 계면활성제 (CIBA-GEIGY 제품)	1.9%

[0187] 서빙층 Nr.02은 다음의 조성을 갖는다.

[0188]	<p>50몰%의 에틸렌글리콜, 26.5몰%의 테레프탈산, 20몰%의 이소프탈산, 3.45몰%의 술폰이소프탈산 및 0.05몰%의</p>  <p>의 공중합체</p>	77.2%
	20%의 에틸아크릴레이트 및 80%의 메타크릴산의 공중합체	5.8%
	Hordamer® PE02, 폴리에틸렌의 수계 분산액 (HOECHST 제품)	2.4%
	PAREZ RESIN® 707, 멜라민-포름알데히드 수지 (AMERICAN CYANMID 제품)	14.6%

[0189] 하기의 층들이 비교예 및 실시예에서 사용되었다:

[0190] - P55 스크린을 통해 스크린 인쇄된 LUXPRINT® 7153E (고 K 유전절연체)로 된 층;

[0191] - P55 스크린을 통해 스크린 인쇄된 LUXPRINT® 7138J (백색 형광체)로 된 층.

[0192] 전술되지 않은 하기 성분은 실시예 및 비교예의 조성물에서 사용되었다:

[0193] - 비수계 용매

[0194] CA = 카비톨 아세테이트 [디(에틸렌글리콜)에틸 에테르 아세테이트]

[0195] DEG = 디에틸렌글리콜

[0196] NMP = N-메틸피롤리돈

[0197] PD = 1,2-프로판디올 (프로필렌 글리콜)

[0198] 삭제

[0199] - X50860A = 실리콘 발포방지제 X50860A (Shin-Etsu 제품)

[0200] 실시예에 개시된 PEDOT 페이스트의 제조용 출발 물질은 EP-A 440 957호에 개시된 대로 제조된 1:2.4의 PEDOT 대 PSS의 중량비를 포함하는 통상적인 1.2중량% PEDOT/PSS 수계 분산액에 AR1000 플레이트 및 콘 레오미터 (직경: 4cm; 콘 각도 2°)를 이용하여 20℃에서 측정된 통상의 점도가 5 s⁻¹의 전단속도에서는 38 mPa.s였다가 35 s⁻¹의 전단속도에서는 33.5 mPa.s로 떨어지며 통상적인 pH는 1.9을 가진다.

[0201] 비교예 1 내지 4 및 실시예 1 내지 10

[0202] 비교예 1 내지 4 및 실시예 1 내지 10의 조성물을, 표 1에 나타낸 용매를 표 1에 또한 나타낸 함량만큼 표 1에 나타낸 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 1.2중량% PEDOT/PSS 수계 분산액에 혼합하고, 상기 얻어진 혼합물을 교반하면서 50 hbar(mbar)의 진공하에 45℃에서 증류함으로써 증발시켜 제조하였고, 상기 조성물을 표 1에 나타내었다.

[0203] 실시예 4의 조성물에서 PEDOT/PSS-라텍스 입자의 입자 크기를 화학적 프로세스 스펙트리스트 CPS DCP24000 디스크 원심분리기를 가지고 측정하였고, 상기 입자 크기 분포를 미분 원심 침강기를 사용하여 측정하였다. 입자는 스토크스 법칙에 따라서 원심력 장 하의 유체에서 가라앉는다. 침강 속도는 상기 입자 직경의 제곱수에 따라서 증가하고, 따라서 단위 크기에서 몇 퍼센트의 차이가 나는 입자들이 상당히 다른 속도로 가라앉는다. 미분 침강에서, 샘플 중 모든 입자들이 얇은 밴드로서 침강을 시작한다. 1 mL의 조성물을 4 mL의 1,2-프로판디올로 희석하고 이후 얻어진 혼합물을 10 mL의 탈이온수로 희석하고, 이후 3 mL의 에탄올로 추가적으로 희석함으로써 샘플의 입자들을 제조하였다. 이후 0.1 mL의 얻어진 분산액을 분석을 시작할 때 수크로스의 8% 수용액으로 이루어진 9.5 mL의 투명한 액의 상부에 첨가하였더니 상기 입자들이 원심력 장에서 아래로 가라앉았다. 검출기는 초기에 최대 강도를 나타내나, 신호는 입자들이 상기 검출기 빔에 이르렀을 때 감소되었다. 강도의 감소는

검출기 빔에서의 입자의 농도를 나타내었다. 단색 광원이 사용되는 경우, 미 이론(Mie theory) 광 산란을 상기 세기 데이터에 적용하여 입자 농도를 계산할 수 있다. 모든 입자들이 검출기를 지나간 경우에는, 상기 신호가 원래 수준으로 돌아왔다. 계산된 입경에 대한 입자 농도의 플롯은 미분 분포를 제공했다.

표 1

[0204]

비교예 번호	탈수전 혼합물			(최종) 조성물				
	비수계 용매		1.2중량% PEDOT / PSS 수계 분산액	PEDOT/ PSS [중량%]	비수계 용매		물 [중량%]	1 s ⁻¹ 의 전단속도에서의 점도 [Pa.s]
	종류	양(g)			종류	양 [중량%]		
1	NMP	70	700	3.28	NMP	23.72	73	100-300
2	NMP	70	700	3.64	NMP	28.91	67.45	200
3	CA	70	700	3.23	CA	23.77	73	100
4	CA	70	700	5.35	CA	42.59	52.06	4000
실시예 번호								
1	NMP + DEG	50 + 15	500	4.0	NMP + DEG	43.3*	53.3*	점성이 상당함
2	DEG	400	400	1.006	DEG	84	15	10
3	PD	400	400	1.03	PD	84.97	14.0	15
4	PD	400	400	1.09	PD	89.91	9.0	-
5	PD + DEG	400 + 61.35	400	0.92	PD = DEG	74.98 + 11.5	12.6	16
6	PD + DEG	400 + 54.32	400	0.98	PD + DEG	81.0 + 11	7.02	-
7	DEG	300	300	1.09	DEG	87.91	11	-
8	DEG	200	400	1.62	DEG	65.38	33	50
9	DEG	200	400	1.66	DEG	68.84	29.5	70
10	DEG	200	400	1.65	DEG	67.35	31	150

[0205]

실시예 3의 조성물에 대한 평균 라텍스 입자 사이즈가 223 nm이고 d10은 223 nm, d90은 461 nm임을 확인하였다.

[0206]

상기 조성물에서 PEDOT의 함량은 PEDOT/PSS의 함량을 3.4로 나눔으로써 얻어지는데, 0.27 내지 1.57 중량%였다. 20℃ 및 1 s⁻¹의 전단 속도에서의 점도를 AR1000 플레이트 및 콘 레오미터 (직경: 4cm; 콘 각도 2°)를 이용하여 측정하였고, 또한 표 1에 나타내었다.

[0207]

실시예 1 내지 8과 10 및 비교예 3은 표 2에 나타낸 스크린을 통해 표 2에 또한 나타낸 서빙층을 구비한 PET 필름 상에 스크린 인쇄한 다음 상기 인쇄물을 120℃에서 240초 동안 건조하였다.

[0208]

인쇄물의 광학 밀도를, 청색, 녹색, 적색 및 가시광선 필터에 통과시키는 MacBeth TR924 밀도측정기를 이용하여 측정하였다. 결과를 표 2에 요약하였다.

[0209]

인쇄물의 표면 저항은, 라인 콘택을 형성할 수 있으며 TEFLON[®] 절연체로 격리된, 길이 35mm 및 간격 35mm의 평행 구리 전극을 갖는 인쇄층에 접촉시킴으로써 측정된다. 이것은 표면 저항을 구현하는 직접적인 측정방법이다. 결과를 표 2에 또한 요약하였다.

표 2

[0210]

비교예 번호	스크린	서빙층 no.	D _{blue}	D _{green}	D _{red}	D _{vis}	표면 저항 [Ω /스퀘어]
1	P59	1	0.19	0.23	0.28	0.25	210
3	P59	1	0.13	0.16	0.21	0.17	460
실시예 번호							
1	P120	1	0.09	0.12	0.16	0.14	210
2A	P77	1	0.05	0.07	0.10	0.08	500

2B	P77	2	0.05	0.06	0.10	0.07	570
3	P77	1	0.05	0.07	0.09	0.07	560
4	P77	2	0.05	0.08	0.11	0.08	580
5	P77	1	0.04	0.06	0.09	0.07	710
6	P77	2	0.05	0.06	0.08	0.06	940
7	P59	1	0.06	0.08	0.11	0.09	460
8	P59	1	0.08	0.09	0.12	0.10	1150
10	P77	1	0.06	0.08	0.11	0.09	1340

[0211] 실시예 1 내지 10의 조성물로 제조된 코팅물은 탁월한 투명도를 나타내었는데, 상기 투명도는 상기 층의 표면 저항이 증가함에 따라 증가하였다. 그러나, 비교예 1 내지 3의 조성물로 제조된 코팅물은 훨씬 더 작은 투명도를 나타내었고(즉, 비교예 1은 210 Ω/스퀘어의 표면저항에서 0.25의 D_{vis} 를 나타냄), 반면에 조성물 1로 제조된 코팅물은 동일한 표면 저항을 가지나, $D_{vis} = 0.14$ 의 훨씬 더 높은 투명도를 나타내었다; 또한 비교예 3은 460 Ω/스퀘어의 표면저항에서 0.21의 D_{red} 를 나타내었는데, 반면에 조성물 7로 제조된 코팅물은 동일한 표면 저항을 가지나, $D_{vis} = 0.11$ 의 훨씬 더 높은 투명도를 나타내었다. 이러한 결과는 단독 비수계 용매로서 N-메틸-피롤리돈(NMP) 또는 카비톨 아세테이트를 사용하는 경우 층 투명도에서 바람직하지 않다는 것을 보여준다. 게다가, NMP의 단독 사용은 또한 용이하게 분산할 수 없는 PEDOT/PSS의 덩어리 및 플레이크를 형성하게 한다. 이는 에틸렌 글리콜, 프로판디올류, 디에틸렌 글리콜 및 트리에틸렌 글리콜과 같은 폴리올 액체의 경우에는 그러하지 않다.

[0212] 실시예 16 및 17

[0213] 실시예 16 및 17의 조성물은, 400g의 디에틸렌글리콜 (DEG)을 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 1.2중량% PEDOT/PSS 수계 분산액 400g에 가한 다음, 얻어진 혼합물을 60°C 및 50 hPa(mbar)의 진공하에 회전 증발기에서 증발시켜서 얻었고, 상기 조성물을 표 3에 나타내었다.

표 3

	실시예 16	실시예 17
PEDOT [중량%]	0.315	0.307
PEDOT/PSS [중량%]	1.07	1.045
DEG [중량%]	87.93	83.955
탈이온수 [중량%]	11.00	15.00

[0215] 실시예 17의 조성물과 1.2중량%의 PEDOT/PSS 수계 분산액의 20°C에서의 점도를 전단 속도를 증가시키면서 측정하였으며, 그의 결과를 구체적인 전단 속도에 대하여 표 4에 나타내었다.

표 4

전단속도 [s ⁻¹]	점도 [Pa.s]	
	1.2중량% PEDOT/PSS 수계 분산액	실시예 17의 조성물
0.10	0.142	49.20
0.50	0.066	14.74
1.00	0.076	8.962
5.01	0.079	3.251
10.00	0.073	2.227
50.12	0.060	1.032
100.00	0.053	0.761
500.00	0.037	0.376

[0217] 이 조성물은 직접 코팅하는데 사용될 수 있으며, 서로 다른 성분들을 첨가하여 서로 다른 인쇄 기법 용도로 사용되는 비수계 용매 함유 인쇄용 잉크 및 페이스트를 제공할 수 있다.

[0218] 성분들을 첨가하지 않은 실시예 17의 조성물을 서로 다른 스크린을 통하여 미서빙(unsolbed) PET 상에 스크린 인쇄하고 120℃에서 120초 동안 건조하였다. 이 인쇄는 실시예 1 내지 10에 개시한 것과 같은 특성을 가지며 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0219]

스크린 유형	실시예 17의 조성물을 이용한 인쇄물	
	표면 저항[Ω/스퀘어]	광학 밀도 [D _{vis}]
P34	250	0.17
P59	408	0.08
P77	540	0.07
P120	830	0.04

[0220] 실시예 16의 조성을 갖는 인쇄물은 실시예 17의 조성물을 이용한 표 5에 나타난 인쇄물과 유사한 결과를 제공하였다.

[0221] 실시예 18 내지 22

[0222] 실시예 18 내지 22의 조성물은, 400g의 1,2-프로판디올, 임의로는 49g의 디에틸렌글리콜 및 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 1.2중량% PEDOT/PSS 수계 분산액 400g을 첨가하고 얻어진 혼합물을 50 hPa(mbar)의 진공 하에 60℃에서 회전 증발기에서 증발시켜 제조하여 조성물을 수득하고, 계속해서 CARBOPOL® ETD 2623 또는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 가하여 표 6에 나타난 조성물을 얻었다.

표 6

[0223]

성분	실시예의 조성 [중량%]				
	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22
PEDOT	0.300	0.279	0.318	0.279	0.300
PEDOT/PSS	1.02	0.95	1.08	0.95	1.02
DEG	-	11.0	-	11.0	-
PD	84.08	78.25	89.42	78.25	84.08
3-글리시독시프로필-트리메톡시실란	-	-	-	-	3.00
CARBOPOL® ETD 2623	-	-	0.40	0.40	-
탈이온수	14.90	9.80	9.10	9.40	11.90

[0224] 스크린 인쇄

[0225] 실시예 18 내지 22의 조성물을 P120 스크린을 갖는 스크린 프린터를 이용하여 AUTOSTAT® CT7 지지체 상에 스크린 인쇄하고 120℃에서 120초 동안 건조시켰다.

[0226] 인쇄층의 특성 평가

[0227] 실시예 18 내지 22의 조성물을 이용하여 제조된 인쇄물의 표면 저항과 가시광선 필터를 통한 광학 밀도를 실시예 1 내지 10에 개시된 대로 측정하고 그 결과를 표 7에 나타냈다.

[0228] 인쇄층의 접착력을 테이프 테스트로 평가하였다: 먼저, 면도날을 이용하여 약 4 x 10cm²의 면적에 걸쳐 크로스

방향으로 인쇄층을 스크래칭한 다음, TESAPACK® 4122 브라운 테이프 10 x 24cm²를 붙이고 딱딱한 물체로 문질러서 압착한후, 마지막으로 테이프를 한쪽 말단에서부터 위쪽 방향으로 들어올려 한번에 제거한다. 인쇄층의 접착력을 육안으로 관찰하여 하기에 나타난 바와 같이 0 내지 5의 등급으로 표시하는데, 0은 테이프로 층이 전혀 제거되지 않은 것을 나타내었다.

[0229]

접착력 테스트 결과: 0	층이 테이프로 제거되지 않음
접착력 테스트 결과: 1	테이프 면적의 25%에 상응하는 면적이 테이프로 제거됨
접착력 테스트 결과: 2	테이프 면적의 50%에 상응하는 면적이 테이프로 제거됨
접착력 테스트 결과: 3	테이프 면적의 75%에 상응하는 면적이 테이프로 제거됨
접착력 테스트 결과: 4	테이프 면적과 동일한 면적이 테이프로 제거됨
접착력 테스트 결과: 5	테이프 면적보다 큰 면적이 테이프로 제거됨

[0230]

0/1, 1/2, 2/3 및 3/4와 같은 중간치의 평가 결과도 가능하다. 실시예 18 내지 22의 조성물을 이용하여 얻은 인쇄물의 접착력 평가 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

[0231]

	실시예의 평가결과				
	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22
접착 품질	0	0	0	0	5
광학 밀도 D _{vis}	0.07	0.08	0.08	0.07	0.07
표면 저항 [Ω/스퀘어]	560	1100	550	615	2060

[0232]

표 7의 결과로부터, 3중량%의 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 포함하는 실시예 22의 조성물을 이용한 인쇄물의 경우를 제외한 모든 인쇄물에 대하여 접착력이 탁월하고 표면 저항이 낮다는 것을 알 수 있었다.

[0233]

실시예 23 내지 34

[0234]

실시예 23의 조성물은 실시예 16 및 17에 개시한 대로 제조되었으며, 0.75중량%의 PEDOT/PSS, 93중량%의 1,2-프로판디올, 5.9중량%의 물 및 0.5중량%의 3-글리시독시프로필트리메톡시실란으로 이루어졌다.

[0235]

실시예 24 내지 34의 조성물은 표 10에 나타난 대로 서로 다른 계면활성제를 서로 다른 농도로 실시예 23의 조성물에 첨가함으로써 제조되었다.

[0236]

실시예 23 내지 34의 조성물을 P120 스크린을 통해 AUTOSTAT® CT7 지지체, LUXPRINT® 7153E의 표준층 및 LUXPRINT® 7138J의 표준층 상에 스크린 인쇄하고 120°C에서 120초 동안 건조시켰다.

[0237]

인쇄의 평가

[0238]

AUTOSTAT® CT7 상의 인쇄물의 광학 밀도와 표면 저항을 실시예 1 내지 10에 개시한 대로 평가하였다. 실시예 23 내지 34의 조성물을 이용하여 제조된 인쇄물에 대하여 얻은 결과를 표 8에 나타내었다.

[0239]

AUTOSTAT® CT7 지지체, LUXPRINT® 7153E의 표준층 및 LUXPRINT® 7138J의 표준층 상에서 상기 인쇄물의 접착력을 실시예 18 내지 22에서 개시한 대로 평가하였다. 실시예 23 내지 34의 조성물로 제조된 인쇄물에 대하여 얻은 결과를 표 8에 나타내었다.

[0240]

AUTOSTAT® CT7 지지체, LUXPRINT® 7153E의 표준층 및 LUXPRINT® 7138J의 표준층 상의 상기 인쇄층의 얼룩을 육안으로 평가하여 하기에 나타난 바와 같이 0 내지 5의 등급으로 표시하였는데, 0은 얼룩이 없는 양호한 층을 의미한다:

[0241]

얼룩 평가 결과: 0	육안 검사시 얼룩이 관찰되지 않음
얼룩 평가 결과: 1	인쇄물의 1 내지 10%에 얼룩 있음
얼룩 평가 결과: 2	인쇄물의 11 내지 20%에 얼룩 있음
얼룩 평가 결과: 3	인쇄물의 21 내지 40%에 얼룩 있음
얼룩 평가 결과: 4	인쇄물의 41 내지 60%에 얼룩 있음
얼룩 평가 결과: 5	인쇄물의 60% 초과에 얼룩 있음

[0242]

실시예 23 내지 34의 조성물로 얻은 인쇄물에 대한 얼룩 결과를 표 8에 나타내었다.

표 8

[0243]

조성물의 실시예 번호	조성물중 계면활성제		AUTOSTAT CT7 상의 층			하기 위의 층중 얼룩 평가		
	번호	중량%	표면 저항 [Ω/스퀘어]	D _{vis}	접착력	AUTOSTAT CT7	LUXPRINT 7138J	LUXPRINT 7153E
23	-	-	2380	0.02	0	1	4	4
24	03	0.125	2280	0.02	-	1	3	4
25	02	0.125	2640	0.02	-	1	2	2
26	04	0.125	2260	0.03	0	1	1-2	4
27		0.25		0.03	0	1	2	2
28		0.50		0.03	0	1	2	2
29	05	0.125	2090	0.03	0	1	1-2	3
30	19	1.0	2090	0.03	0	1	4	5
31	06	0.125	4000	0.03	1	1	3	4
32		0.25		0.03	1	1	3	4
33		0.50		0.03	0-1	1	1-2	3
34		1.0		0.03	2	2	1	1-2

[0244]

표 8의 결과로부터, 서로 다른 비이온성 계면활성제를 도입하면 얼룩이 감소하고 본 발명에 따른 조성물의 인쇄물의 접착력이 개선된다는 것을 알 수 있다.

[0245]

실시예 35 내지 41

[0246]

실시예 35 내지 41의 조성물의 출발물질은, 34.68kg의 1,2-프로판디올과 3.84kg의 디에틸렌글리콜을 반응기에 넣고 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 25.6kg의 1.2중량%의 PEDOT/PSS 수계 분산액에 가한 다음, 31 내지 55 hPa(mbar)의 진공 하에서 교반하면서 234분에 걸쳐 62℃의 오일 배스로 가열하여 15L의 물을 증류 제거하고, 얻어진 혼합물을 20℃로 냉각한 다음, 24 내지 26 hPa(mbar)의 진공 하에서 287분에 걸쳐 60.5℃의 오일 배스로 가열하여 4.85L의 물을 추가로 증류 제거함으로써 얻어진다. 제조된 페이스트 38.1kg 중 수분 함량을 카알 피셔 법으로 측정한 결과 3.9중량%였다.

[0247]

이후 실시예 35 내지 41의 조성물은, 탈이온수, ZONYL® FSO-100, 실리콘 발포방지제 X50860A 및 CARBOPOL® AQUA 30을 하기 표 9에 나타낸 양만큼 교반하에 첨가함으로써 제조되었다.

표 9

[0248]

	실시예의 조성물 제조시 사용된 성분 함량[g]						
	실시예 35	실시예 36	실시예 37	실시예 38	실시예 39	실시예 40	실시예 41
출발물질	4,950	8,372.5	3,726	92.83	92.09	93.09	87.65
2-글리시독시프로필트리메톡시실란	25	42.5	-	-	0.5	-	0.5
CARBOPOL® AQUA30	-	-	7.5	2.0	2.0	2.0	-
CARBOPOL® EP2	-	-	-	-	-	-	2.0

탈이온수	9.4	31.9	30.5	4.80	4.66	4.72	9.1
ZONYL® FSO-100*	6.25	21.25	9.5	0.25	0.25	0.125	0.25
실리콘 발포방지제 X50860A	6.25	21.25	9.5	0.12	0.5	-	0.5
DEG	3	10.6	5	-	-	0.063	-
총량	5,000	8,500	3,788	100	100	100	100

[0249] * ZONYL® FSO는 50중량%의 물과 50중량%의 에틸렌글리콜의 혼합물중 ZONYL® FSO-100의 50중량% 용액임.
 [0250] 최종 조성물은 표 10에 나타내었다.

표 10

성분	실시예의 조성 [중량%]						
	실시예 35	실시예 36	실시예 37	실시예 38	실시예 39	실시예 40	실시예 41
PEDOT	0.224	0.224	0.224	0.209	0.208	0.210	0.197
PEDOT/PSS	0.760	0.760	0.760	0.712	0.706	0.715	0.672
DEG	9.000	9.000	9.000	8.417	8.350	8.460	7.947
PD	84.040	84.540	84.540	79.094	78.463	79.467	74.681
3-클리시독시프로필-트리메톡시실란	0.500	0.500	-	-	0.500	-	0.500
CARBOPOL® AQUA 30	-	-	0.2000	2.000	2.000	2.000	-
CARBOPOL® EP2							2.000
ZONYL® FSO 100	0.125	0.250	0.250	0.250	0.250	0.125	0.250
실리콘 발포방지제 X50860A	0.120	0.240	0.240	0.120	0.500	-	0.500
에틸렌글리콜	0.063	0.125	0.125	-	-	0.063	-
탈이온수	4.262	4.375	4.885	9.407	9.231	9.17	13.450

[0252] 점도 측정
 [0253] 실시예 35의 스크린 페이스트의 20℃에서의 점도를 AR1000 플레이트 및 콘 레오미터 (직경: 4cm, 콘 각도: 2°)를 이용하여, 전단 속도를 증가시키면서 측정하였고, 구체적인 전단 속도와 함께 표 11에 나타내었다.

표 11

전단속도 [s ⁻¹]	점도 [Pa.s]				
	1.2중량% PEDOT/PSS 수계 분산액	실시예 35의 조성물	실시예 36의 조성물	실시예 37의 조성물	실시예 39의 조성물
0.10	0.142	17.59	18.66	37.55	111.1
0.50	0.066	7.843	8.262	14.08	
0.63					28.8
1.00	0.076	5.540	5.864	9.103	21.25
5.01	0.079	2.506	2.658	3.380	
6.31					6.899
10.00	0.073	1.793	1.903	2.258	5.345
50.12	0.060	0.851	0.908	0.965	
63.10					2.109
100.00	0.053	0.634	0.674	0.686	1.684
500.00	0.037	0.325	0.348	0.343	
631.00					0.6579

[0255] CARBOPOL® AQUA 30의 첨가에 따른 점도 증가는 부분적으로는 CARBOPOL® AQUA 30 용액 자체의 비뉴턴 거동 때

문인데, 이는 점도가 표 12에 나타난 동일한 매질 중의 2중량% CARBOPOL® AQUA 30 용액의 전단 속도에 따라 좌우되는 것으로부터 알 수 있다.

표 12

[0256]

전단속도 [s ⁻¹]	87% PG, 9% DEG, 3% 물, 0.25% ZONYL® FSO100 및 0.5% 실리콘 발포방지제 X50860A로 이루어진 용매 혼합물중 2% CARBOPOL® AQUA 30의 점도[Pa.s]
0.10	2.479
0.63	0.820
1.00	0.633
6.31	0.475
10.00	0.443
63.10	0.308
100.00	0.280
631.00	0.197

[0257]

유사한 상황이 CARBOPOL® EP2에 대해서도 관찰되는데, 이는 점도가 실시예 41의 조성물과 표 13에 나타난 것과 동일한 매질중의 CARBOPOL® EP2 용액의 전단 속도에 따라 달라지는 것으로부터 알 수 있다.

표 13

[0258]

전단 속도 [s ⁻¹]	점도 [Pa.s]	
	실시예 41의 조성물	87% PG, 9% DEG, 3% 물, 0.25% ZONYL® FSO100 및 0.5% 실리콘 발포방지제 X50860A로 이루어진 용매 혼합물중 2% CARBOPOL® EP2 용액
0.10	188.6	2.962
0.63	53.960	2.014
1.00	40.210	1.829
6.31	12.670	1.250
10.00	9.517	1.127
63.10	3.213	0.706
100.00	2.494	0.630
631.00	0.939	0.360

[0259]

스크린 인쇄

[0260]

실시예 35 내지 38 및 40의 조성물을 P120 스크린을 통해 AUTOSTAT® CT7 지지체, LUXPRINT® 7153E의 표준층 및 LUXPRINT® 7138J의 표준층 상에 스크린 인쇄하고 120°C에서 120초 동안 건조시켰다.

[0261]

인쇄층의 특성 결정

[0262]

실시예 35 내지 38 및 40의 조성물을 AUTOSTAT® CT7 상에 도포한 코팅물에 대하여, 광학 필터를 통한 광학 밀도를 실시예 1 내지 10에 개시한 대로 평가하였으며, 헤이즈를 ASTM D1003-61에 따라서 측정하였고, 인쇄 품질을 육안으로 평가하였다. P120 메시를 통한 인쇄 결과를 표 14에 나타내었다.

[0263]

헤이즈값은 인쇄층의 광산란량을 반영하며, 육안으로 관찰가능한 플렉스(flecks)의 개수, 즉 인쇄물의 광산란점 개수가 증가함에 따라서 증가한다. 실시예 35 및 36의 조성물로 얻은 인쇄물에서보다 실시예 37, 38 및 40의 조성물로 얻은 인쇄물에 대하여 더 낮은 헤이즈값이 관찰되었고, 플렉스가 적거나 없었다.

표 14

[0264]

	실시예의 조성물의 AUTOSTAT® CT7 상의 인쇄				
	실시예 35	실시예 36	실시예 37	실시예 38	실시예 40
인쇄 품질	얼룩	얼룩	약간 얼룩	얼룩 없음	얼룩 없음
헤이즈[%]	5.99	5.66	-	3.57	2.57
D _{vis}	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

[0265]

실시예 35 내지 38 및 40의 조성물을 AUTOSTAT® CT7, MAKROFOL DE 1-1 SC1, 서빙층 1이 구비된 PET 및 LUXPRINT® 7138J와 LUXPRINT® 7153E의 층 상에 도포하여 얻은 코팅에 대하여, 실시예 23 내지 34에 개시한대로 인쇄물의 얼룩을 평가하였다. P120 메시를 통한 인쇄 결과를 표 15에 나타내었다.

[0266]

모든 조성물을 이용하여 모든 필름과 LUXPRINT® 7138J의 층 상에 인쇄할 때 매우 적은 얼룩이 관찰되었다. LUXPRINT® 7153E 상의 인쇄물의 경우에서만 얼룩이 상당한 변화가 발견되었는데, 이는 실시예 35 및 36의 조성을 갖는 코팅 조성물의 기능이 실시예 37, 38 및 40의 조성물에 비해 현저하게 불량하기 때문이다.

표 15

[0267]

얼룩 테스트	실시예의 조성물을 이용한 인쇄물				
	실시예 35	실시예 36	실시예 37	실시예 38	실시예 40
AUTOSTAT® CT7	1	1	1	1	1
MAKROFOL DE 1-1 SC1	1	1	-	1	1
서빙층 no. 1을 구비한 PET	1	1	-	1	1
LUXPRINT 7138J	2	2	0-1	0-1	1
LUXPRINT 7153E	4	3	1	1	1-2

[0268]

실시예 35 내지 38 및 40의 조성물을 AUTOSTAT® CT7, MAKROFOL DE 1-1 SC1, 서빙층 1이 구비된 PET 및 LUXPRINT® 7138J와 LUXPRINT® 7153E의 층 상에 도포하여 얻은 코팅에 대하여, 실시예 18 내지 22에 개시된 대로 접착력 품질을 평가하였다. P120 메시를 통한 인쇄 결과를 표 16에 나타내었다.

표 16

[0269]

접착 품질	실시예의 조성물을 이용한 인쇄물				
	실시예 35	실시예 36	실시예 37	실시예 38	실시예 40
AUTOSTAT® CT7	0	0	0	0	0
MAKROFOL DE 1-1 SC1	3	3	-	3	-
서빙층 no. 1을 구비한 PET	0	0	-	0	0
LUXPRINT 7138J	1	0	0	0	0
LUXPRINT 7153E	0	0	0	0	0

[0270]

MAKROFOL DE 1-1 SC1을 제외하고는 탁월한 접착력이 관찰되었다.

[0271]

실시예 35 내지 38 및 40의 조성물을 AUTOSTAT® CT7, MAKROFOL DE 1-1 SC1, 서빙층 1이 구비된 PET 및 LUXPRINT® 7138J와 LUXPRINT® 7153E의 층 상에 도포하여 얻은 코팅에 대하여, 실시예 1 내지 10에 개시한대로 인쇄물의 표면 저항을 평가하였다. P120 메시를 통한 인쇄 결과를 표 17에 나타내었다.

표 17

[0272]

	실시예의 조성물을 이용한 인쇄물의 표면 저항(Ω /스퀘어)				
	실시예 35	실시예 36	실시예 37	실시예 38	실시예 40
AUTOSTAT [®] CT7	1423	1390	2200	1723	1523
MAKROFOL DE 1-1 SC1	1393	1343	-	1546	1503
서빙층 no. 1을 구비한 PET	1296	1256	-	1583	1566
LUXPRINT 7138J	3150	2360	5700	4050	2200
LUXPRINT 7153E	5200	1800	2390	1725	1850

[0273]

실시예 35 및 36의 조성물로 제조된 필름 상의 인쇄물의 표면 저항은 실시예 37, 38 및 40의 조성물로 제조된 것보다 현저하게 낮았다. LUXPRINT[®] 7138J와 LUXPRINT[®] 7153E의 층 상에서 관찰된 표면 저항의 변동은 서로 다른 조성물의 서로 다른 습윤 거동의 결과에 의한 층의 두께 차이에 기인한다.

[0274]

서로 다른 메시 사이즈를 통해 AUTOSTAT[®] CT7 상으로 인쇄된 층에 대한 결과를 표 21에 나타내었다. 층 두께가 증가함에 따라 표면 저항이 현저하게 증가하였으며, 광학 밀도는 현저하게 감소하였다.

표 18

[0275]

실크 스크린 유형	실시예 35		AUTOSTAT CT7 상에서의 인쇄 평가					
	미서빙 PET		실시예 35			실시예 36		
	표면 저항 [Ω /스퀘어]	D_{vis}	접착력	표면 저항 [Ω /스퀘어]	D_{vis}	접착력	표면 저항 [Ω /스퀘어]	D_{vis}
P43	-	-	-	423	0.09	-	463	0.09
P59	-	-	-	562	0.08	-	586	0.07
P79	-	-	0	700	0.05	-	796	0.05
P120	1200	0.03	0	1423	0.03	0	1390	0.03

[0276]

실시예 42 내지 45

[0277]

실시예 42 내지 45의 조성물은 실시예 35 내지 41에서 사용된 출발물질에 탈이온수, ZONYL FSO, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 실리콘 발포방지제 X50860A 및 임의로는 Flexonyl[®] Blue B2G를 하기 표 19에 나타낸 양만큼 30분간 교반하여 첨가함으로써 제조되었다.

표 19

[0278]

	실시예의 조성물 제조시 사용된 성분 함량[g]			
	실시예 42	실시예 43	실시예 44	실시예 45
출발물질	297	295.5	99.0	98.5
2-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란	1.5	1.5	0.5	0.5
ZONYL [®] FSO	0.75	1.5	0.25	0.5
실리콘 발포방지제 X50860A	0.75	1.5	0.25	0.5
PIG01	-	-	6.0	6.0

[0279]

최종 조성물은 표 20에 나타내었다.

표 20

[0280]

성분	실시예의 조성물 [중량%]			
	실시예 42	실시예 43	실시예 44	실시예 45

PEDOT	0.224	0.223	0.211	0.211
PEDOT/PSS	0.762	0.759	0.719	0.716
DEG	9.032	8.986	8.521	8.477
PD	85.344	84.913	80.513	80.107
3-글리시독시프로필트리메톡시실란	0.500	0.500	0.472	0.472
ZONYL® FSO 100	0.125	0.250	0.118	0.118
실리콘 발포방지제 X50860A	0.250	0.500	0.236	0.472
에틸렌글리콜	0.063	0.125	0.059	0.118
탈이온수	3.924	3.967	3.702	3.742
PIG01	-	-	5.660	5.660

[0281] * ZONYL® FSO는 50중량%의 물과 50중량%의 에틸렌글리콜의 혼합물중 ZONYL® FSO100의 50중량% 용액임.

[0282] 실시예 42 내지 45의 조성물을 수동 인쇄기 및 P120 스크린을 이용하여 AUTOSTAT CT74 지지체 상에 스크린 인쇄하였다. 표면 저항과 광학 밀도를 실시예 1 내지 10에 개시한대로 측정하였다. 결과를 표 21에 나타내었다.

표 21

실시예 번호	스크린	D _{blue}	D _{green}	D _{red}	D _{vis}	표면 저항 [Ω /스퀘어]
42	P120	0.02	0.02	0.04	0.03	1663
43	P120	0.02	0.03	0.04	0.03	1917
44	P120	0.08	0.18	0.83	0.38	2843
45	P120	0.09	0.18	0.74	0.37	3583

[0284] 실시예 44 및 45의 조성물로 인쇄된 인쇄물에 대한 광학 밀도 결과로부터 이들이 투명하고 청색이라는 것을 알 수 있다.

[0285] 실시예 46 내지 51

[0286] 실시예 46 내지 51의 조성물은 실시예 35 내지 41에서 사용된 출발물질에 탈이온수, 표 25에 개시된 서로 다른 비이온성 및 음이온성 플루오로-계면활성제, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 및 실리콘 발포방지제 X50860A를 30분간 교반하여 표 22에 나타난 양만큼 첨가함으로써 제조되었다.

표 22

성분	실시예의 조성물					
	46	47	48	49	50	51
출발물질	98.75	98.5	98.0	97.22	98.29	98.75
3-글리시독시프로필트리메톡시실란	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Zonyl® FSO100	0.25	-	-	-	-	-
Zonyl® FSO	-	0.5	-	-	-	-
Zonyl® FSA	-	-	1	-	-	-
Zonyl® FSE	-	-	-	1.78	-	-
Zonyl® FSP	-	-	-	-	0.71	-
암모늄 퍼플루오로옥타노에이트	-	-	-	-	-	0.25
실리콘 발포방지제 X50860A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0288] 최종 조성물은 표 23에 나타내었다.

표 23

[0289]

성분	실시예의 조성물					
	46	47	48	49	50	51
PEDOT/PSS	0.762	0.760	0.756	0.750	0.758	0.762
DEG	9.023	9.000	8.954	8.883	8.981	9.023
PD	84.754	84.540	84.110	83.441	84.359	84.754
3-글리시독시프로필트리메톡시실란	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
Zonyl® FS0100 (활성)	0.250	-	-	-	-	-
Zonyl® FSO (활성)	-	0.250	-	-	-	-
Zonyl® FSA (활성)	-	-	0.250	-	-	-
Zonyl® FSE (활성)	-	-	-	0.250	-	-
Zonyl® FSP (활성)	-	-	-	-	0.249	-
암모늄 퍼플루오로옥타노에이트	-	-	-	-	-	0.012
실리콘 발포방지제 X50860A	0.240	0.240	0.240	0.240	0.240	0.240
에틸렌글리콜	-	0.125	-	1.071	-	-
이소프로판올	-	-	0.325	-	0.319	-
탈이온수	4.471	4.586	4.815	4.865	4.594	4.711

[0290]

실시예 46 내지 51의 조성물을 실시예 35 내지 38 및 40에 개시한 대로 수동 인쇄기와 P120 스크린을 이용하여 AUTOSTAT® CT7 지지체, LUXPRINT® 7153E의 표준층 및 LUXPRINT® 7138J의 표준층 상에서 스크린 인쇄하였다. 표면 저항과 광학 밀도를 실시예 1 내지 10에 개시한 대로 측정하였다. 얼룩 및 접착 품질을 실시예 23 내지 34 및 실시예 18 내지 22에 개시한 대로 측정하였다. 결과를 표 24에 나타내었다.

[0291]

실시예 46 내지 51의 조성물로 된 층의 얼룩은 양호하거나 매우 양호하였으며, 비이온성 및 음이온성 계면활성제를 모두 포함하는 층인 경우에는 매우 적은 얼룩이 관찰되었다.

[0292]

LUXPRINT® 7153E의 표준층 및 LUXPRINT® 7138J의 표준층에 대한 탁월한 접착력은 비이온성 계면활성제를 이용하는 조성물 (실시예 46 및 47) 및 음이온성 계면활성제를 이용하는 조성물 (실시예 48 및 51) 모두에 의해 구현되었다. 그러나, 인산염 음이온성 계면활성제를 포함하는 실시예 49 및 50의 조성물은 한쪽 층 또는 양쪽층 모두에서 불량한 접착력을 나타내었다. AUTOSTAT® CT7의 경우에는, 모든 조성물이 음이온성 계면활성제를 포함하는지 비이온성 계면활성제를 포함하는지에 무관하게 모두 탁월 내지는 매우 양호한 접착력이 얻어졌다.

표 24

[0293]

	실시예 번호의 조성물					
	46	47	48	49	50	51
D _{vis}	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.04
얼룩 테스트						
Autostat® CT7	1	1	1-2	1	1-2	1
접착 품질						
Autostat® CT7	0-1	0	0	0-1	0-1	0
Luxprint® 7138J	0	0	0	0-1	4	0
Luxprint® 7153E	0	0	0	4	4	0
표면 저항 (Ω/스퀘어)						
Autostat® CT7	695	773	833	763	786	850
Luxprint® 7138J	3090	2900	2350	1475	1400	3600
Luxprint® 7153E	710	740	705	875	775	795

[0294] AUTOSTAT® CT7 지지체, LUXPRINT® 7153E의 표준층 및 LUXPRINT® 7138J의 표준층 상에서의 표면 저항은 계면활성제 선택에 따라 달랐다. ZONYL® FSE 및 ZONYL® FSP, 두 개의 음이온성 포스페이트 계면활성제를 포함하는 조성물 (실시에 49 및 50)은 LUXPRINT® 7138J 표준층 상에서 낮은 표면 저항을 나타내지만, 이는 실시에 50의 조성물의 경우에는 불량한 접착력과 관계된다.

[0295] 이러한 결과로부터, 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제가 본 발명에 따른 조성물에서 사용될 수 있음을 명확히 알 수 있다.

[0296] 실시에 52 내지 58

[0297] 실시에 52 내지 58의 조성물은 표 25 나타낸 용매를 표 25에 나타낸 함량만큼, PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 1.2중량% PEDOT/PSS 수계 분산액에 넣어 혼합하고, 얻어진 혼합물을 50 hPa(mbar)의 진공의 60°C에서 증류시켜서 얻었고, 이를 표 25에 나타내었다. PEDOT/PSS의 함량을 3.4로 나누어 얻은 조성물중 PEDOT 함량은 0.53 내지 1.03중량% 범위 내에서 변화였다.

표 25

실시예 번호	탈수전 혼합물			제거된 물 [중량%]	(최종) 생성물					
	비수계 용매		1.2중량% PEDOT /PSS 수계 분산액		PEDOT/PSS [중량%]	비수계 용매		물 [중량%]	계면활성제	
	종류	양(g)				종류	양 [중량%]		번호	중량%
52	PD	50	150	68.2	1.8	PD	50	47.2	05	1
53	PD	75	150	85.0	1.8	PD	75	22.2	05	1
54	PD	20	267	71.3	3.2	PD	20	75.8	11	1
55	DEG	20	291.7	74.5	3.5	DEG	20	73.6	11	2.9
56	DEG	20	241.7	68.7	2.9	DEG	20	74.7	11	2.4
57	PD + DEG	17 17	200	68.0	2.4	PD + DEG	17 + 17	63.26	*	0.34
58	DEG	17	241.7	66.9	2.9	DEG	17	79.1	05	1

[0299] * PD 중의 2중량% TiO₂ 분산액

[0300] 실시에 52 내지 58의 조성물을 표 29에 나타낸 스크린을 통해 AUTOSTAT® CT7 상에 스크린 인쇄하고, 상기 인쇄물을 120°C에서 240초 동안 건조하였다.

[0301] 표면 저항과 광학 밀도를 실시에 1 내지 10에 개시한대로 측정하였다. 결과를 표 26에 요약하였다.

표 26

실시예의 조성물	P48 스크린			P77 스크린		
	층 품질	D _{vis}	표면 저항 [Ω/스퀘어]	층 품질	D _{vis}	표면 저항 [Ω/스퀘어]
52	탁월	0.16	150	탁월	0.10	250
53	-	-	-	많은 미세버블	0.07	430
54	-	-	-	탁월	0.15	175
55	약간의버블	0.25	85	-	-	-
56	약간의 버블	0.21	100	많은 버블	0.18	115
57	불충분한 접착	0.40	140	-	-	-
58	양호한 접착	0.21	85	-	-	-

[0303] 표 26의 결과는 코팅된 조성물 중 PEDOT/PSS의 농도를 증가시키는 경우에 표면 저항의 상당한 감소가 있다는 것

을 보여준다.

[0304] 실시예 59 내지 69

[0305] 실시예 59 내지 69의 조성물을 제조하기 위한 조성물은, 18kg의 1,2-프로판디올 및 2kg의 디에틸렌글리콜을 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 20kg의 1.2%의 PEDOT/PSS 수계 분산액에 첨가한 다음, 15.05kg의 액체 (주로 물)가 제거될 때까지 60℃의 온도 및 50 hPa(mbar)의 진공하에서 교반하면서 물을 증발시키고, 마지막으로 교반하면서 표 27에 나타난 성분들을 상기 결과물 297g에 첨가하여 출발 조성물을 얻음으로써 제조된다.

표 27

[0306]

	실시예 59 내지 69의 조성물 제조에 사용된 성분 합량[g]
출발물질	297
2-글리시독시프로필트리메톡시실란	1.5
ZONYL® FSO	0.75
X50860A	0.75

[0307] 이후, 표 27에 나타난 조성물에 PIG01 내지 PIG07을 필요량만큼 첨가하여 하기 표 28에 나타난 실시예 59 내지 69의 조성물을 수득하였다.

표 28

[0308]

성분	실시예의 조성 (중량%)										
	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
PEDOT	0.306	0.312	0.306	0.312	0.294	0.306	0.312	0.312	0.312	0.312	0.306
PEDOT/PSS	1.04	1.06	1.04	1.06	1.00	1.04	1.06	1.06	1.06	1.06	1.04
DEG	7.79	7.92	7.79	7.92	7.53	7.79	7.92	7.92	7.92	7.92	7.79
PD	69.87	71.04	69.87	71.04	67.53	69.87	71.04	71.04	71.04	71.04	69.87
3-글리시독시프로필트리메톡시실란	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CARBOPOL® AQUA30	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZONYL® FSO100	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
X50860A	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024
PIG01	0.6	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PIG02	-	-	1.0	0.5	-	-	-	-	-	-	-
PIG03	-	-	-	-	1.2	0.6	-	-	-	-	-
PIG04	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-
PIG05	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-
PIG06	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-
PIG07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.57	1.14
탈이온수	17.92	16.09	17.52	16.70	19.97	17.92	16.60	15.70	15.70	15.70	17.38

[0309] 실시예 59 내지 69의 페이스트를 핸드 스크린 인쇄기로, P43 메시를 통하여 AUTOSTAT® CT7 지지체, LUXPRINT® 7138J층 및 LUXPRINT® 7153E층에 스크린 인쇄한 다음, AUTOSTAT® CT7에 대해서는 120℃에서 2분 동안, 그리고 LUXPRINT® 7138J층 및 LUXPRINT® 7153E층에 대해서는 130℃에서 5분 동안 건조하였다. 이후 인쇄 품질, 접착력, 표면 저항 및 광학 밀도를 실시예 1 내지 10에 개시한대로 측정하였다. AUTOSTAT® CT7 상의 인쇄에 대한 결과를 하기 표 29에 나타내었다.

[0310] 실시예 59 내지 69의 페이스트 모두에 대하여 탁월한 접착력과 낮은 표면 저항 (약 400Ω/스퀘어)을 갖는 상당

한 유색 인쇄물을 얻었다. 상기 인쇄물의 특성은 안료 선택에 따라서 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

표 29

[0311]

실시예 번호	P43 스크린을 통해 AUTOSTAT [®] CT7 상에 코팅된 층의 특성					
	Tesapack 4122를 이용한 접착력	표면 저항 (Ω /스퀘어)	반사에서 광학 밀도			
			D _{blue}	D _{green}	D _{red}	D _{vis}
59	0	410	0.25	0.48	2.12	0.80
60	0	360	0.21	0.34	1.34	0.59
61	0	430	1.53	0.22	0.17	0.20
62	0	330	1.17	0.22	0.19	0.21
63	0	410	1.11	0.24	0.18	0.22
64	0	440	0.80	0.21	0.19	0.21
65	0	370	0.14	0.18	0.44	0.27
66	0	330	0.22	0.27	0.49	0.36
67	1	340	0.15	0.19	0.29	0.21
68	0-1	370	1.01	0.98	0.88	0.91
69	0	400	1.78	1.62	1.52	1.59

[0312]

LUXPRINT[®] 7138J층 및 LUXPRINT[®] 7153E층 상의 인쇄 결과를 표 30에 나타내었다.

표 30

[0313]

실시예 번호	7153층 상의 P43 코팅		7138층 상의 P43 코팅	
	표면 저항(Ω /스퀘어)		표면 저항(Ω /스퀘어)	
	단일층	이중층	단일층	이중층
59	440	-	560	-
60	330	170	390	170
61	390	200	410	220
62	340	180	340	180
63	410	200	460	214
64	400	230	430	220
65	350	190	370	200
66	310	170	390	165
67	340	160	400	160
68	320	170	330	160
69	380	185	490	190

[0314]

실시예 59 내지 69의 페이스트를 이용하여 얻은 단일 인쇄물 모두는 약 400 Ω /스퀘어의 표면 저항을 갖는데, 두 번째 인쇄가 첫 번째 인쇄의 상부에 인쇄되는 경우 이러한 표면 저항은 약 200 Ω /스퀘어로 저하하였다.

[0315]

이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 안료 조성물을 사용하여 안료 선택과는 관계없이 약 400 Ω /스퀘어의 표면 저항을 나타내며 광학 밀도가 우수한 인쇄물을 제조할 수 있다는 사실을 알 수 있다.

[0316]

실시예 70 내지 72

[0317]

594g의 1,2-프로판디올과 6g의 N-메틸피롤리돈, 및 540g의 1,2-프로판디올과 60g의 N-메틸피롤리돈을 각각 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 400g의 1.2%의 PEDOT/PSS 수계 분산액에 첨가한 다음, 각각 391g 및 398g의 액체 (주로 물)가 70분 및 90분후에 제거될 때까지 60 $^{\circ}$ C의 온도 및 0.98 bar의 진공하에서 교반하면서 물을 증발시켜서 실시예 70 및 71의 조성물과 실시예 72의 조성물을 제조하는데 사용되는 출발물질을 각각 제조하였다. 상기 얻어진 조성물을 표 31에 나타내었다.

표 31

[0318]

	실시예 70 및 71의 출발 조성물	실시예 72의 출발 조성물
PEDOT/PSS	0.788	0.797
PD	96.7	89.2
NMP	0.98	9.9
탈이온수	1.48	0.03

[0319]

이후, 이 조성물들을 실시예 70 및 71의 조성물과 실시예 72의 조성물을 제조하는 출발물질로 사용하고 이 출발 물질에 표 32에 나타난 성분들을 적절한 함량만큼 첨가하여 표에 나타난 조성물을 제조하였다.

[0320]

실시예 70 내지 72의 안료 무첨가 페이스트를 핸드 스크린 인쇄기로, P79 메시를 통하여 BAYFOL® CR 1-4 지지체, AUTOSTAT® CT7 지지체, LUXPRINT® 7138J층 및 LUXPRINT® 7153E층에 스크린 인쇄한 다음, BAYFOL® CR 1-4에 대해서는 80℃에서 10분 동안, AUTOSTAT® CT7에 대해서는 120℃에서 2분 동안, 그리고 LUXPRINT® 7138J층 및 LUXPRINT® 7153E층에 대해서는 130℃에서 5분 동안 건조하였다. 이후, 인쇄 품질, 접착력, 표면 저항 및 광학 밀도를 실시예 1 내지 10에 개시한 대로 측정하였다.

표 32

[0321]

성분	실시예의 조성 [중량%]		
	실시예 70	실시예 71	실시예 72
PEDOT	0.215	0.203	0.215
PEDOT/PSS	0.73	0.69	0.73
PD	89.4	85.2	81.4
DEG	-	0.95	-
NMP	0.93	0.88	9.04
3-글리시독시프로필트리메톡시실란	0.50	0.48	0.49
CARBOPOL® AQUA 30	6.66	6.35	6.58
ZONYL® FSO 100	0.25	0.24	0.25
X50860A	0.05	0.05	0.05
DISPERCOLL® U VP KA 8481	-	3.81	-
탈이온수	1.39	1.32	1.37

[0322]

인쇄 품질 결과는 표 33에 나타내고, 표면 저항 결과를 표 34에 나타내며, 광학 밀도 측정결과는 표 35에 나타내고 접착력 결과를 표 36에 나타내었다.

표 33

[0323]

실시예 번호	BAYFOL® CR 1-4 상의 인쇄		
	얼룩	핀홀	헤이즈
70	2	0	-
71	0	0	1
72	1	3	2

표 34

[0324]

실시예 번호	표면 저항 (Ω/스퀘어)		
	BAYFOL® CR 1-4 상의 P79층	AUTOSTAT® CT7 상의 P79층	LUXPRINT® 7138J층 상의 P79층

70	2800	2800	3200
71	3200	3100	3300
72	2000	2350	3440

표 35

[0325]

실시예 번호	AUTOSTAT [®] CT7 상의 P79층			
	d _{blue}	d _{green}	d _{red}	d _{vis}
70	0.02	0.03	0.03	0.02
71	0.02	0.02	0.03	0.03
72	0.02	0.02	0.03	0.01

표 36

[0326]

실시예 번호	TESAPACK [®] 4122 테스트에 따른 접착력			
	BAYFOL [®] CR 1-4 상의 P79층	AUTOSTAT [®] CT7 상 의 P79층	LUXPRINT [®] 7138J층 상의 P79층	LUXPRINT [®] 7153E층 상 의 P79층
70	4	0	4	4
71	0	0	0	0
72	4	0	0	0

[0327]

표 36의 결과로부터, DISPERCOLL[®] U VP KA8 481을 갖는 실시예 71의 페이스트로 제조된 인쇄의 접착력이 DISPERCOLL[®] U VP KA 8481을 갖지 않는 실시예 70 및 72의 페이스트로 제조된 인쇄의 접착력보다 더 높다는 것을 알 수 있다. 이는, 본 발명에 따른 페이스트가 BAYFOL[®] CR 1-4 상에 나타내는 접착력에 대해 DISPERCOLL[®] U VP KA8481이 긍정적인 효과를 나타내는 것을 입증한다.

[0328]

실시예 73 내지 76

[0329]

54kg의 1,2-프로판디올과 6kg의 디에틸렌글리콜을 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 40kg의 1.2중량%의 PEDOT/PSS 수계 분산액에 첨가한 다음, 60℃ (가열 온도) 및 83 hPa(mbar)의 진공 하에서의 증류에 의해 교반하면서 물을 증발시켜서 39.75kg의 액체가 제거되고 잔류하는 물의 농도가 2.7중량%가 되도록 함으로써 실시예 73의 조성물을 얻었다. 이후, 실시예 73에 대한 표 37에 나타난 성분을 교반하면서 첨가하여 표에 나타난 조성물을 얻었다.

[0330]

이후, 실시예 73의 조성물을 실시예 74 내지 76의 조성물을 제조하는 출발 조성물로서 사용하고, 상기 출발 조성물에 적정량의 DISPERCOLL[®] U VP KA 8481을 첨가하여 표 37에 나타난 조성물을 수득하였다.

표 37

[0331]

성분	실시예의 조성 [중량%]			
	실시예 73	실시예 74	실시예 75	실시예 76
PEDOT	0.229	0.224	0.221	0.209
PEDOT/PSS	0.78	0.76	0.75	0.71
PD	80.9	79.3	77.7	73.4
DEG	9.35	9.17	8.99	8.50
3-글리시독시프로필-트리메톡시실란	0.51	0.50	0.49	0.46
CARBOPOL [®] AQUA 30	6.74	6.60	6.47	6.12
ZONYL [®] FSO 100	0.25	0.25	0.24	0.23

X50860A	0.05	0.05	0.05	0.05
DISPERCOLL® U VP KA 8481	-	1.98	3.89	9.18
탈이온수	1.40	1.38	1.35	1.27

[0332] 실시예 73 내지 76의 페이스트를 핸드 스크린 인쇄기로, P79 메시를 통하여 BAYFOL® CR 1-4 지지체, AUTOSTAT® CT7 지지체, LUXPRINT® 7138J층 및 LUXPRINT® 7153E층에 스크린 인쇄한 다음, BAYFOL® CR 1-4에 대해서는 80℃에서 10분 동안, AUTOSTAT® CT7에 대해서는 120℃에서 2분 동안, 그리고 LUXPRINT® 7138J층 및 LUXPRINT® 7153E층에 대해서는 130℃에서 5분 동안 건조하였다. 이후, 인쇄 품질, 접착력, 표면 저항 및 광학 밀도를 실시예 1 내지 10에 개시한대로 측정하였다.

[0333] BAYFOL® CR 1-4 상에서의 인쇄 품질 결과를 표 38에 나타내며, 표 39의 모든 매질에 대한 표면 저항 결과, 및 BAYFOL® CR 1-4과 AUTOSTAT® CT7 상의 인쇄의 광학 밀도 측정결과를 표 40에 나타내었다.

표 38

실시예 번호	BAYFOL® CR 1-4 상의 인쇄		
	얼룩	핀홀	헤이즈
73	0	0	1

표 39

실시예 번호	P79층의 표면 저항 [Ω /스퀘어]				
	BAYFOL® CR 1-4 상에서		AUTOSTAT® CT7 상에서	LUXPRINT® 7138 J층 상에서	LUXPRINT® 7153 E층 상에서
	연신전	120℃에서 100% 연신후			
73	740	10700	1050	1050	840
74	990	10800	840	840	-
75	1430	23000	1000	1000	-
76	1240	20100	960	960	-

표 40

실시예 번호	BAYFOL® CR 1-4 상의 P79층		AUTOSTAT® CT7 상의 P79층			
	연신전 d_{vis}	120℃에서 100% 연신후의 d_{vis}	D_{blue}	D_{green}	D_{red}	D_{vis}
73	0.05	0.08	0.02	0.03	0.04	0.02
74	0.04	0.08	0.03	0.04	0.05	0.03
75	0.03	0.07	0.02	0.03	0.04	0.03
76	0.03	0.11	0.02	0.03	0.05	0.02

[0337] 모든 매질에 대한 접착력 측정 결과를 표 41에 나타내었다.

표 41

실시예 번호	TESAPACK® 4122 테스트에 따른 접착력				
	BAYFOL® CR 1-4 상에서		AUTOSTAT® CT7 상에서	LUXPRINT® 7138 J층 상에서	LUXPRINT® 7153 E층 상에서
	연신전	120℃에서 100% 연신후			

73	4	5	1	0	0
74	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0	0
76	0	0	0	0	0

[0339] AUTOSTAT[®] CT7, LUXPRINT[®] 7138J층 및 LUXPRINT[®] 7153E층의 인쇄에 대한 접착력 측정결과는 측정된 모든 페이스트에 대하여, DISPERCOLL[®] U VP KA 8481 함유 여부와 관계없이 모두 탁월하였다. 그러나, BAYFOL[®] CR 1-4에 있어서는, DISPERCOLL[®] U VP KA 8481을 포함하는 실시예 74 내지 76의 페이스트를 이용하여 제조된 인쇄물의 접착력이 DISPERCOLL[®] U VP KA 8481를 포함하지 않은 실시예 73의 페이스트로 제조된 인쇄물에 대한 접착력에 비해 현저하게 개선되었다. 또한, DISPERCOLL[®] U VP KA 8481를 포함하는 본 발명의 페이스트를 이용하여 제조된 인쇄물의 경우에는, 인쇄된 지지체를 120℃에서 100% 연신하였을 때 BAYFOL[®] CR1-4 상에서의 우수한 접착력이 유지되었다. 연신하면 광학밀도의 증가 (0.02 내지 0.03에서 0.07 내지 0.11로)가 수반되며, 표면 저항도 10 내지 16배 증가한다. 실시예 75 및 76의 페이스트를 이용하여 제조된 인쇄물에 비해 실시예 74의 페이스트를 이용하여 제조된 인쇄물은 연신시의 표면 저항 증가가 현저하게 낮은데, 이는 우수한 접착력을 구현하는데 필요한 양을 초과하는 과량의 DISPERCOLL[®] U VP KA 8481이 상기 얻어진 인쇄물의 표면 저항의 증가가 연신시에 훨씬 더 커지는 결과를 낳기 때문이다.

[0340] 실시예 77

[0341] 239g의 n-부탄올, 631g의 1,2-프로판디올 및 69g의 디에틸렌 글리콜을 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 1635g의 1.2중량% PEDOT/PSS 수계 분산액에 가한 다음, 60℃ (열원의 온도)의 온도 및 30 hPa(mbar)의 진공 하에서 16시간 동안 증류시켜 일부는 순수한 물이고 일부는 n-부탄올과의 공비 혼합물 (42.8중량%의 물과 57.2중량%의 n-부탄올, 물의 비점이 100℃이고 n-부탄올의 비점이 117℃인데 반해 이 공비 혼합물의 비점은 92.7℃임) 상태인 물을 교반하에 증발시켜서 1793g의 액체를 제거하고 칼 피셔법으로 측정된 잔류수 함량이 3.9중량%인 2.5중량%의 PEDOT/PSS 최종 농도를 달성함으로써 실시예 77의 조성물을 제조하였다.

[0342] 실시예 78 및 79

[0343] 34.56kg의 디에틸렌 글리콜을 400 L 베셀의 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.4인 230.4kg의 1.2 중량% PEDOT/PSS 수계 분산액에 첨가한 다음, 실시예 78의 경우 110℃의 오일 베스를 사용하여 88-89℃에서, 실시예 79의 경우 60℃의 수조를 사용하여 55℃에서, 양자 모두 20 hPa(mbar)의 진공에서 교반하면서 증류하여 물을 증발시켰고, 동시에 311.04 kg의 1,2-프로판디올을 31 kg/시간의 속도로 첨가하였고, 242.9 kg의 주로 물이 증발되고 물의 농도는 1.1 중량% 및 8.4 중량%까지 각각 감소되었다. 이에 의해 얻어진 조성물을 표 42에 나타내었다.

표 42

[0344]

	실시예 78의 출발 조성물[중량%]	실시예 79의 출발 조성물[중량%]
PEDOT/PSS	0.82	0.73
PD	88.28	81.77
DEG	9.8	9.1
탈이온수	1.1	8.4

[0345] 이후, 이 조성물들을 실시예 78 및 79의 조성물을 제조하는 출발 조성물로 사용하고 이 출발 조성물에 표 43에 나타낸 성분들의 적당한 함량을 첨가하여 상기 표에 나타낸 200g의 조성물을 제조하였다.

표 43

[0346]

성분	실시예의 조성 [중량%]	
	실시예 78	실시예 79

PEDOT	0.238	0.211
PEDOT/PSS	0.808	0.719
PD	86.956	80.543
DEG	9.653	8.964
3-글리시독시프로필트리메톡시실란	0.5	0.5
ZONYL [®] FSO 100	0.5	0.5
X50860A	0.5	0.5
탈이온수	1.084	8.274

[0347] 실시예 78 및 79의 페이스트를 핸드 스크린 인쇄기로, P43 메시를 통하여 AUTOSTAT[®] CT7 지지체, LUXPRINT[®] 7138J층 및 LUXPRINT[®] 7153E층에 스크린 인쇄한 다음, AUTOSTAT[®] CT7에 대해서는 120℃에서 2분 동안, LUXPRINT[®] 7138J층 및 LUXPRINT[®] 7153E층에 대해서는 130℃에서 5분 동안 건조하였다. 이후, 인쇄 품질, 접착력, 표면 저항 및 광학 밀도를 실시예 1 내지 10에 개시한대로 측정하였다.

[0348] 실시예 78 및 79에 대한 인쇄 품질 결과, 광학 밀도 측정결과 및 표면 저항 결과를 표 44 및 45에 각각 나타내었다.

표 44

[0349]

실시예 번호	인쇄 품질	D _{blue}	D _{green}	D _{red}	D _{vis}	표면 저항 [Ω/스퀘어]	접착력
AUTOSTAT [®] CT7	광택없음	0.02	0.02	0.03	0.02	13800	
LUXPRINT [®] 7138J	-	-	-	-	-	50000	
LUXPRINT [®] 7153E	-	-	-	-	-	34000	

표 45

[0350]

실시예 번호	인쇄 품질	D _{blue}	D _{green}	D _{red}	D _{vis}	표면 저항 [Ω/스퀘어]	접착력
AUTOSTAT [®] CT7	약간 얼룩	0.02	0.02	0.03	0.03	2170	
LUXPRINT [®] 7138J	-	-	-	-	-	5100	
LUXPRINT [®] 7153E	-	-	-	-	-	5300	

[0351] 표 44 및 45의 결과는 88-89℃에서의 증발에 의해 제조된 출발 물질로부터 제조된 실시예 47의 페이스로 얻어진 인쇄물은, 동일한 조성을 가지나 55℃에서 증발에 의해 제조된 출발 물질로부터 제조된 실시예 48의 페이스트로 얻어진 인쇄물보다 열악한 코팅 품질 및 표면 저항을 나타낸다는 사실을 명확하게 보여준다.

[0352] 비교예 5

[0353] WO 02/042352의 실시예 1을 반복하여 먼저 EP-A-0 440 957에 개시된 PSS의 존재하에서 EDOT를 중합하고, 얻어진 분산액 150 g을 600 g (690 mL)의 톨루엔과 혼합하여 수중유 에멀전(oil-in-water emulsion)을 형성하고, 2시간의 주기에 걸쳐, 온도가 135℃를 초과하지 않는 오일 배스를 사용하여 90℃에서 260mL의 물/톨루엔 공비 혼합물을 증류하였다. 밤새 상기 PEDOT/PSS 층이 가라앉아 침전이 온도계 상부에 관찰되었다. 상기 공비 혼합물의 증류를 92℃에서 200 분 더 추가적으로 다시 시작하여, 이후 총 825 mL (723.8 g)의 공비 혼합물이 증류되었다. 상기 증류액은 수상(aqueous phase) (130 mL) 및 유상 (oil phase)으로 분리되었다. 1.8g의 PEDOT/PSS-라텍스 및 16g의 물을 포함하는 17.8g의 진한 청-흑색 잔류물을 에탄올로 세척하여 회수하고, 여과 및 건조한 결과, 고무상 견고도(rubbery consistency)를 가진다는 것을 확인하였다. 이러한 잔류물은 초음파 배스에서 5 분후 수중에서 용이하게 재분산되었다.

[0354] 비교예 6

[0355] WO 02/00759의 샘플 XVII 내지 XXIII에서 개시된 바와 같은 PEDOT/PSS 수계 분산액을 동결 건조하여 제조된 분말을 이용한 스크린 인쇄용 잉크의 제조

[0356] WO 02/00759의 샘플 XVII 내지 XXIII은, CARBOPOL™ ETD2623과 함께 임의로 다른 용매를, PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.46인 1.2 중량%의 PEDOT/PSS 수계 분산액을 CHRIST BETA2-16 셀프 동결 건조기에서 고진공하에서(0.7 hPa(mbar)) 동결 건조하여 제조된 분말에 첨가하고, 이때 상기 동결 건조는 모든 수분이 증발될 때 까지(즉, 상기 셀프의 온도가 실온과 같아질 때 까지) 실시하고, ULTRA-TURRAX™으로 예비분산시키고 장시간 [표 56(= WO 02/00759의 표 8)에 나타난 시간 동안 만큼] 볼밀링하여 제조되어서 표 56(= WO 02/00759의 표 8)에 도시된 조성을 갖는 샘플 XVII 내지 XXIII을 수득하였다.

표 46

[0357] (= WO 02/00759의 표 8)

샘플	볼 밀링 시간 [h]	PEDOT/PSSA [중량%]	물 [중량%]	용매 매질		CARBOPOL ETD2623
					[중량%]	[중량%]
XVII	24	1.19	0.31	디에틸렌 글리콜/ 카르비톨-아세테이트 4/1	98.5	-
XVIII	48	1.58	0.42	디에틸렌 글리콜	96.0	2
XIX	48	1.58	0.42	N-메틸-피롤리돈	96.0	2
XX	48	1.58	0.42	이소프로판올	96.0	2
XXII	96	1.98	0.52	n-프로판올	97.5	-
XXIII	24	1.24	0.31	디에틸렌 글리콜	98.45	-

[0358] 상기 고에너지 분산 기술은 본 발명에 따른 방법과 비교하면 바람직하지 않고, 상기 본 발명에 따른 방법은 장시간에 걸쳐 고에너지의 소비없이 유기 매질을 물로 교환하는 것을 구현시킨다.

[0359] 상기 동결 건조된 분말을 재분산한 결과물인 샘플 XVII 내지 XXIII은 표 47(= WO 02/00759의 표 9)에 나타난 바와 같은 특성을 갖는다.

표 47

[0360] (= WO 02/00759의 표 9)

샘플	분산액 특성
XVII	점성이 있고 플로킹됨
XVIII	매우 진한 분산액
XIX	매우 진한 분산액
XX	매우 진한 분산액
XXII	강하게 플로킹됨
XXIII	균질한 유동성 분산액

[0361] 샘플 XXIII의 복합 점도 η^* 를 25°C의 온도 및 10, 1 및 0.1Hz의 주파수에서 AR1000 콘 및 플레이트 레오미터를 이용하여 측정된 결과 각각 1,000 Pa.s, 5,000 Pa.s 및 40,000 Pa.s 였다.

[0362] P59 스크린을 이용하여 서빙된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체 상에서 샘플 XXIII로 스크린 인쇄하였다. 길이가 27.5cm이고 폭이 35mm인 스트립을 절단하고, 상기 스트립의 너비 방향에 걸쳐서 10cm 간격으로 도전성 중합체인 ECCOAT CC-2의 전극을 도포하고, 전극들 사이에 일정한 포텐셜을 가하고, 회로를 통해 흐르는 전류를 피코-암페어미터 KEITHLEY 485를 이용하여 측정된 다음, 전극들 사이의 면적 형태를 고려하면서 포텐셜과 전류로부터 표면 저항 (Ω /스퀘어)을 계산함으로써, 얻어진 인쇄물의 전기전항을 측정하였다. 상기 인쇄물의 광학 밀도는 MACBETH™ T924 사진농도계(densitometer)를 이용하여 가시광선 필터를 통해 측정하였다. 상기 결과를 표 48(= WO 02/00759의 표 10)에 나타내었다.

표 48

[0363] (= WO 02/00759의 표 10)

샘플	스크린 인쇄에서 사용된 메시	표면 저항율[Ω/스퀘어]	광학 밀도 [가시용 필터]
XXIII	P59	370	0.11

[0364] 실시예 80

[0365] 실시예 80의 조성물은, 570g의 에틸렌글리콜을 PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.46인 1.2 중량%의 전형적인 PEDOT/PSS 수계 분산액 430g에 첨가하고, 이후 얻어진 혼합물을 50 hPa(mbar)의 진공 하의 60℃에서 회전 증발기를 이용하여 증발시켜서 제조되었고, 상기 조성물을 표 49에 나타내었다.

표 49

[0366]

	실시예 80
PEDOT [중량%]	0.29
150℃에서 4 시간 동안 건조하여 측정된 PEDOT/PSS [중량%]	1.00
에틸렌 글리콜 [중량%]	95.6
칼-피셔 법에 의해 측정된 탈이온수 [중량%]	3.4
중량 평균 입자 사이즈 [nm]	183*
점도 [25℃, 1 s ⁻¹]	12.56 Pa.s
점도 [25℃, 25 s ⁻¹]	1.399 Pa.s

[0367] * 91.8 nm 및 247.7 nm에서 피크를 갖는 쌍봉형 분포(bimodal distribution)

[0368] 용매 교환된 분산액 중 PEDOT/PSS 라텍스의 입자 사이즈를 실시예 1 내지 10에 개시된 바대로 특정하였고 상기 결과를 표 49에 나타내었다. 점도 측정을 AR1000 플레이트 및 콘 레오미터 (플레이트 직경: 4cm, 콘 각도: 2°)를 이용하여 25℃에서 전단 속도를 0.1에서 1000 s⁻¹까지 증가시키면서 실시하였고, 표 59에 1 s⁻¹ 및 25 s⁻¹의 전단 속도에 대한 점도를 나타내었다. 25 s⁻¹의 전단 속도는 #2 스펀들을 이용하여 브룩필드 점도계로 구현된 전단 속도에 거의 대응한다.

[0369] 실시예 80의 조성물은 점성이 매우 커서 여과기를 통과할 수 없어서 2000 rpm에서 1초 동안 및 이후 4000 rpm에서 50초 동안 스펀닝하여 유리 플레이트 상에 스펀 코팅하고, 25℃에서 30 분 동안 건조하고 이후 85℃에서 5 분 동안 건조하였다. 추가적인 층을 상기와 동일한 방식으로 스펀 코팅된 층 상에 코팅하였다. 1, 2 및 3회 스펀 코팅에 의해 얻어진 층들을 실시예 1 내지 10에 개시된 바대로 특정평가하였고, 상기 결과를 표 50에 나타내었다. 응집체의 빈도는, 상기 포트(pot)의 중심으로부터 얻어진 용매 교환된 분산액 0.1g을 A5-사이즈 시트의 AUTOSTAT[®] CT7 상에 피펫팅하고, 이후 A5-사이즈 시트의 AUTOSTAT[®] CT7을 상부에 위치시키고, 1 내지 3의 스케일로 상기 분산액을 육안 관찰하여 하기에 따라서 평가되었다.

[0370]

응집체 평가 결과: 0	응집체가 관찰되지 않음
응집체 평가 결과: 1	1 내지 2개의 응집체가 관찰됨
응집체 평가 결과: 2	3 내지 5 개의 응집체가 관찰됨
응집체 평가 결과: 3	5개 초과응의 응집체가 관찰됨

표 50

[0371]

스핀 코팅된 층의 수	층 두께[nm]	응집체 평가	표면 저항 [Ω/스퀘어]	층 전도도 [S/cm]	광학 밀도			
					D _{blue}	D _{green}	D _{red}	D _{vis}

1	66.7	0	2347	64	0.01	0.02	0.02	0.02
2	105.7	0	953	99	0.02	0.03	0.04	0.03
3	149.3	0-1	566	118	0.03	0.05	0.06	0.05

[0372] 비교예 7 내지 9

[0373] 비교예 7 내지 9의 페이스트용 출발 물질을 WO 02/067273에 개시된 방법에 따라서 제조하였다. 500 mL의 3 구 플라스크에 100 mL의 에틸렌 글리콜을 채우고 오일 베스에서 120℃까지 가열하고 2000 rpm으로 ULTRA-TURRAX를 가지고 교반하였다. PEDOT 대 PSS의 중량비가 1:2.46인 1.2 중량%의 전형적인 PEDOT/PSS 수계 분산액 76 mL를 1 mL/분의 속도로 퍼퓨저 펌프(perfusor pump)를 가지고 첨가하고 이때 질소를 연속적으로 주입하였다. 상기 증발된 물의 대부분은 ULTRA-TURRAX 교반기의 샤프트를 통하여 배출되었다. 3 시간 후 상기 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 비교예 7에서는 딥 스타크 트랩을 사용하였고, 비교예 8 및 9에서는 상기 딥 스타크 트랩을 컨덴서를 사용하는 전형적인 증류 세트로 대체하여서 증류 속도를 개선시켰다. 비교예 7 및 8에서 사용된 전형적인 PEDOT/PSS 분산액은 실시예 80의 조성물을 제조하는데 사용된 것과 동일한 배치에서 나왔고 BAYTRON™ P(BAYER 제품)을 사용하여 비교예 9의 조성물을 제조하였다.

[0374] 얻어진 분산액 모두는 요변성(thixotropy)을 나타내어서 8 μm 밀리포어(Millipore) 마이크로필터를 통하여 여과되는 경우 잔류물을 거의 남기지 않았다. 얻어진 분산액의 조성 및 농도를 표 51에 요약하였다. 모든 분산액이 뚜렷한 플로킹을 나타내었다.

[0375] 용매 교환된 분산액 중 PEDOT/PSS 라텍스의 입자 사이즈를 실시예 1 내지 10에 개시된 바대로 측정하였고 상기 결과를 표 51에 나타내었다. 점도 측정을 AR1000 플레이트 및 콘 레오미터 (플레이트 직경: 4cm, 콘 각도: 2°)를 이용하여 25℃에서 전단 속도를 0.1에서 1000 s⁻¹까지 증가시키면서 실시하였고, 표 51에 1 s⁻¹ 및 25 s⁻¹의 전단 속도에 대한 점도를 나타내었다. 25 s⁻¹의 전단 속도는 #2 스핀들을 이용하여 브룩필드 점도계로 구현된 전단 속도에 거의 대응한다.

표 51

[0376]

비교예	PEDOT/PSS* [중량%]	칼-피셔법에 의해 측정된 물의 함량 [중량%]	에틸렌 글리콜 [중량%]	입자 사이즈 분포		25℃의 점도#[Pa.s]	
				중량 평균[nm]	반폭[nm]	1 s ⁻¹ 에서	25 s ⁻¹ 에서
7	0.81	15.3	83.89	77.7	55.6	0.515	0.192
8	0.8	13.6	85.6	78.5	76.4	0.559	0.205
9	1.0	10.05	88.95	96.1	59.5	0.660	0.223

[0377] * 150℃에서 4 시간 동안 건조한 후 측정됨

[0378] # 콘-플레이트 점도계(플레이트 직경: 6cm, 콘 각도: 2°)를 이용하여 측정됨

[0379] 중량평균 입자 사이즈(the weight-averaged mean particle size)는 수분 함량이 감소하고 점도가 증가함에 따라 증가하였다.

[0380] 이후 실시예 7 내지 9의 조성물을 800 rpm에서 6초 동안 및 이후 1500 rpm에서 50초 동안 스핀닝하여 유리 플레이트 상에 스핀 코팅하고, 25℃에서 30 분 동안 건조하고 이후 85℃에서 5 분 동안 건조하였다. 추가적인 층을 상기와 동일한 방식으로 스핀 코팅된 층 상에 코팅하였다. 1, 2 및 3회 스핀 코팅에 의해 얻어진 층들을 실시예 1 내지 10에 개시된 바대로 특성평가하였고, 상기 결과를 표 52에 나타내었다.

[0381] 비교예 7 내지 9의 조성물을 이용하여 스핀 코팅된 층에서의 응집도는, 실시예 80의 조성물을 스핀-코팅 전에 여과되지 않았음에도 불구하고, 본 발명과 동일한 액체 및 방법을 이용하여 제조된 실시예 80의 조성물을 이용하여 스핀 코팅된 층의 경우보다 상당히 더 컸다.

표 52

[0382]

비교예	스핀 코팅된 층의 수	층 두께 [nm]	응집체 평가	표면 저항 [Ω /스퀘어]	층 전도도 [S/cm]	광학 밀도			
						D _{blue}	D _{green}	D _{red}	D _{vis}
7	1	92.4	1	1348	80	0.01	0.02	0.03	0.02
	2	242.4	2	614	67	0.02	0.03	0.05	0.04
	3	-	-	-	-	과도하게 이질적임			
8	1	100.2	1	1448	69	0.01	0.02	0.02	0.02
	2	190.8	2	669	78	0.02	0.03	0.04	0.03
	3	-	-	-	-	과도하게 이질적임			
9	1	81.0	1	3462	36	0.01	0.02	0.02	0.02
	2	170	2-3	1702	35	0.02	0.03	0.04	0.03
	3		2-3	-	-	0.03	0.05	0.07	0.06

[0383]

비교예 7 내지 9의 조성물에서의 PEDOT/PSS 응집도가 클수록, 상기 제조된 층의 품질이 실시예 80의 조성물의 경우보다 훨씬 더 열악해졌는데, 이는 3 회의 스핀 코팅에 의해 제조된 층의 표면 저항을 측정하는 것이 불가능하다는 사실을 통하여 알 수 있다.

[0384]

게다가, 실시예 80의 조성물을 제조하는데 이용된 것과 동일한 PEDOT/PSS 수계 분산액을 가지고 제조된 실시예 7 및 8의 조성물로 2 회의 스핀 코팅에 의해 제조된 층들의 전도도는 실시예 80의 조성물로 제조된 것 보다 상당히 열악하였다.

[0385]

이러한 결과들은, WO 02/067273에서 개시된 플래쉬 증류 방법과 비교하면, 본 발명에 따른 용매 치환 방법의 탁월함을 보여준다.

[0386]

본 발명은 본 발명의 청구범위와의 관련성과 관계없이 본 명세서에 개시된 모든 특징 또는 이 특징의 암시적 또는 함축적 조합, 또는 그의 일반적인 모든 특징들을 포함한다. 진술한 설명에 비추어 볼 때, 당업자는 본 발명의 범위 내에서 여러 가지 변형이 가능하다는 것을 인식할 수 있을 것이다.

산업상 이용 가능성

[0387]

본 발명은 3,4-디알콕시티오펜의 중합체 또는 공중합체 및 비수계 용매를 포함하는 조성물, 상기 조성물을 이용한 코팅 조성물 및 코팅, 인쇄용 잉크 또는 페이스트의 제조 및 인쇄 분야에 이용할 수 있다.