(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08G 75/06 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년02월20일
(11) 등록번호 10-0684913
(24) 등록일자 2007년02월13일

(21) 출원번호 10-2005-0093714
(22) 출원일자 2005년10월06일
심사청구일자 2005년10월06일

(65) 공개번호
(43) 공개일자

(73) 특허권자 연세대학교 산학협력단
서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자 김중현
서울 종로구 부암동 329-19번지

이정민
경기 부천시 원미구 심곡2동 165-18 정영빌딩 501호

이선종
광주 남구 백운동 현대아파트 104동 504호

정인우
대구 동구 효목2동 337 태왕메트로시티아파트 109동 602호

이정열
서울 서대문구 대현동 37-7번지

이후성
서울 서초구 방배2동 2525번지 방배우성아파트 102동 201호

(74) 대리인 이세진

(56) 선행기술조사문헌
화학공학의 이론과 응용 제11권제1호(2005.04.22.) *
US20040254297 A1 *
JP2003082105 A
KR1020030045686 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 신귀임

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 티오펜 에멀젼의 산화중합에 의한 폴리티오펜 나노입자와이의 유도체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 10nm 내지 1㎛ 크기를 갖는 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체 및 이의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체는 가공성이 좋고, 제조공정에 따라 수상에서 청색으로부터 적색에 이르는 입자 발광 특성을 나타내고, 제조조건에 따라 발광색을 조절할 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.
삭제

청구항 2.
삭제

청구항 3.
삭제

청구항 4.
삭제

청구항 5.
삭제

청구항 6.
삭제

청구항 7.
삭제

청구항 8.
삭제

청구항 9.

i) 티오펜 또는 이의 유도체, 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 25 내지 55중량%의 유화제 및 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 50 내지 1000중량%의 제 1 산화제를 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 1000 내지 1300중량%의 20 내지 50℃의 온도범위를 갖는 pH 1 내지 5의 산성용액에 혼합하는 에멀젼 제조단계,

ii) 상기 단계 i)의 에멀젼에 개시제로서 제 2 산화제를 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 0.1 내지 10중량%로 혼합한 뒤 45 내지 55℃에서 10 내지 30분 동안 교반하는 시드 에멀젼 제조단계,

iii) 상기 단계 ii)의 시드 에멀젼을 50 내지 55℃의 온도에서 6 내지 12시간동안 교반하여 에멀젼 산화중합단계를 포함하는 폴리티오펜 또는 이의 유도체 입자의 제조방법.

청구항 10.

제 9항에 있어서,

상기 pH 1 내지 5의 산성용액이 탈이온수 또는 물에 산을 혼합한 용액인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜 또는 이의 유도체 입자의 제조방법.

청구항 11.

제 9항에 있어서,

상기 단계 ii)의 제 2 산화제가 pH 1 내지 5의 산성용액 전체 중량 대비 5 내지 100중량%의 수용액 또는 유기용매에 용해된 상태로 에멀젼에 혼합되는 것을 특징으로 하는 폴리티오펜 또는 폴리티오펜 유도체 입자의 제조방법.

청구항 12.

제 11항에 있어서,

상기 단계 ii) 및 단계 iii) 사이에 시드 에멀젼을 45 내지 50℃에서 10 내지 30분 동안 교반하거나 10^{-2} 내지 100Torr의 압력으로 감압하여 유기용매를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리티오펜 또는 이의 유도체 입자의 제조방법.

청구항 13.

제 9항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 산화제의 산화력이 제 2 산화제의 산화력보다 높은 것을 특징으로 하는 폴리티오펜 또는 이의 유도체 입자의 제조방법.

청구항 14.

제 9항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 산화제가 금속산화제인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜 또는 이의 유도체 입자의 제조방법.

청구항 15.

제 9항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 산화제가 과산화류, 산소산류, 할로겐류 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜 또는 이의 유도체 입자의 제조방법.

청구항 16.

제 9항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유화제가 리니어 알킬벤젠 술포네이트, 알파-올레핀 술포네이트, 알킬설페이트, 알킬 에테르 설페이트, 2차 알켄 술포네이트, 비누, 메틸 에테르 술폰네이트, 포스페이트 또는 이들로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜 또는 이의 유도체 입자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 티오펜 에멀젼을 산화중합시켜 제조된 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체와 이의 제조방법에 관한 것이다.

폴리티오펜은 유기용매에 잘 녹지 않아 가공성이 용이하지 않고, 폴리머 주사슬(Backbone)의 분자의 활동성이 제한되어 광화학적 성질에 영향을 미치며, 폴리티오펜의 도핑단계뿐만 아니라 도핑 되지 않는 단계에서 매우 불안정하다.

이러한 문제점을 극복하기 위해 새로운 티오펜 합성공정을 개발하는 것이 필요하였는바, 상기 새로운 티오펜 합성공정은 기존의 공정과는 달리 화학적 합성을 통해 이루어졌으며, 이것이 잘 알려진 쿠마다(Kumada) 커플링, 스틸(Stille) 커플링과 스즈키(Suzuki) 커플링 등의 금속 촉매에 의한 아릴-아릴 커플링 반응으로 현재까지 보편적으로 사용되어 왔다.

그러나 전술한 새로운 합성방법은 공정상 여러 가지 문제, 예를 들면 과량의 산화제를 제거하는 공정을 별도로 요구되고, 도핑이라는 추가 반응공정을 거쳐야하는 등의 문제가 있어 상업화하기 힘들 뿐만 아니라 사용되는 출발물질 및 촉매가 고가라는 문제점 등이 있다.

이에, 폴리티오펜 제조를 위해 에멀젼 공정을 도입함으로써, 생산비용을 낮추고, 공정을 단순화하여 폴리티오펜의 가공성과 화학적 안정성을 개선하는 방안이 제시되었다.

이러한 에멀젼 공정의 일례로서, 수용액 또는 알콜류의 연속상에서의 티오펜 중합은 N. Toshima 및 S. Hara[Progress in Polymer Science, 20권, 155-183페이지(1995)]와 M. Lapkowski[Synthetic Metals, 407권, 41-43페이지(1991)]등에 의해 선행연구가 진행되었다.

그러나 상기 에멀젼 공정에 있어서, 전제 조건으로 반응 연속상(Continuous medium)이 수상인 바, 이러한 수용액 연속상에서의 수득률은 현저히 낮은 것으로 나타나고, 전도도 역시 측정이 불가능하다는 문제점 등이 있다.

최근 들어, 전술한 문제점을 극복하기 위하여 N.Ballav와 M. Biswas[Polymer International, 53권, 198-203페이지(2004)]는 N-비닐카바졸과 티오펜의 단량체를 이용한 현탁(Suspension polymerization)중합으로부터 공중합체를 제조할 수 있다고 개시하고 있다. 그럼에도 불구하고 수상에 분산된 형태로의 입자 제조는 티오펜 단량체를 단독으로 산화할 수 없다는 문제점이 있다.

이와 같은 에멀젼 공정은 티오펜을 산화시킬 수 있는 양쪽성(Amphiphilic)의 도메인을 제공할 뿐만 아니라, 철염($FeCl_3$) 양을 최소화할 수 있는 공정 조건을 제공할 수 있는 나노 반응기(Nano-reactor) 역할을 수행한다.

이러한 기술의 일례로서 대한민국특허공개 특2003-0045686호는 치환되거나 치환되지 않은 티오펜의 중합체 또는 공중합체 및 다가음이온을 포함하는 라텍스의 수분산액을 동결 건조하여 얻을 수 있는 재분산성 또는 가용성 생성물을 개시하고 있고, 대한민국특허공개 특2002-0040586호는 무수 용매 또는 저 수분 함량용매에서 제조하고 반응 중에 상전이 촉매(18-크라운-6; 용매 중에서 산화제의 용해도를 증가시킴)를 첨가하여 무수 용매 또는 저 수분 함량 용매 중에서 쉽게 용해되거나 분산될 수 있는 고품질 폴리티오펜 제조방법이 개시되어 있다.

한편, 전술한 종래기술에서는 분산에 의한 고분자 용액의 고형분 함량(wt%)이 낮고, 이를 동결 건조하여 고농도의 고형분 함량(wt%)을 얻을 수 있다고 기재되어 있지만, 분산공정에 있어 낮은 고형분 함량(wt%)은 입자화 효율이 낮아지는 문제점이 있다.

또한, 폴리티오펜의 제조방법으로서 비수용성 에멀젼 중합을 통해 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 제조하는 방법이 있지만, 이는 과량의 철염을 사용하므로 내화학성의 문제점이 있어, 전도성 또는 정전기 방지 도막 등으로 사용될 경우 제품의 품질에 불리한 영향을 미칠 수 있고, 과량의 분산 안정제를 사용하여야 하는 문제점 등이 있다.

또한, 종래의 기술로 제조된 폴리티오펜은 용매에 녹지 않고 용융도 되지 않기 때문에 가공하기 어렵다는 단점을 가지고 있으며, 이러한 단점을 극복하기 위하여 폴리티오펜에 여러 가지 곁가지를 도입하여 가공성을 높이려는 연구가 많이 경주된 바 있다.

이러한 방법으로서, 기존에 수성공정이 개발된 바 있으나, 나노입자와 같은 구조체 형태의 모폴로지 조절이 불가능하였으며 폴리티오펜 또는 이의 유도체가 지닌 가공성이 낮다는 단점을 극복하지는 못하였다.

이에, 본 발명의 발명자들은 전술한 문제점을 극복하기 위해 연구를 거듭하던 중 종래의 중합공정인 비수용성 연속상에서 과량의 철염을 사용하여 치환되거나 치환되지 않은 티오펜 단량체를 중합하는 공정과는 차별되도록 산화제로서 극미량의 철염과 상기 철염이 환원될 경우 이를 다시 산화시킬 수 있는 다른 산화제 및 유화제를 이용하여 수상에서 중합함으로써 입자화된 에멀젼을 제조할 경우 가공성이 우수하고 수상에서 청색으로부터 적색까지의 입자 발광 특성이 개선된 폴리티오펜 입자를 제조할 수 있다는 점을 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 도출된 것으로서, 서로 다른 산화력을 갖는 두 가지 산화제를 이용한 산화 중합법을 통하여 제조된 폴리티오펜 나노입자 또는 폴리티오펜 유도체의 나노입자를 제공하는 것에 기술적 과제가 있다.

또한, 본 발명은 산화 중합방법을 이용한 폴리티오펜 나노입자 또는 폴리티오펜 유도체 나노입자의 제조방법을 제공하는 것에 기술적 과제가 있다.

발명의 구성

한 가지 관점에서, 본 발명은 10nm 내지 1㎛ 크기를 갖는 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체를 제공한다.

다른 관점에서, 본 발명은 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체를 포함하는 전자재료, 광학재료, 토너 및/또는 잉크를 제공한다.

또 다른 관점에서, 본 발명은 i) 티오펜 또는 이의 유도체, 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 25 내지 55중량%의 유화제 및 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 50 내지 1000중량%의 제 1 산화제를 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 1000 내지 1300중량%의 20 내지 50℃의 온도범위를 갖는 pH 1 내지 5의 산성용액에 혼합하는 에멀젼 제조단계, ii) 상기 단계 i)의 에멀젼에 개시제로서 제 2 산화제를 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 0.1 내지 10중량%로 혼합한 뒤 45 내지 55℃에서 10 내지 30분 동안 교반하는 시드 에멀젼 제조단계, iii) 상기 단계 ii)의 시드 에멀젼을 50 내지 55℃의 온도에서 6 내지 12시간 동안 교반하여 에멀젼 산화중합단계를 포함하는 폴리티오펜 또는 이의 유도체 입자의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체는 10nm 내지 1㎛의 크기를 갖는 것으로서, 가공성이 좋고, 제조공정에 따라 수상에서 청색으로부터 적색에 이르기까지 입자발광 특성을 갖는다.

한편, 본 발명에 따른 전자재료, 광학재료, 토너 및/또는 잉크 등은 폴리티오펜 또는 이의 유도체를 포함하는 전자재료, 광학재료, 토너 및/또는 잉크를 의미하는 것으로서, 이러한 구성을 포함하는 당업계의 통상적인 제품이라면 어떠한 제품도 본 발명에 따른 전자재료, 광학재료, 토너 및/또는 잉크에 해당될 것이며, 바람직한 전자재료로는 광전압 전지, 콘덴서(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 발생되는 정전기 발생을 방지함)가 있고, 바람직한 광학재료로는 전기발광 장치, 예를 들면 유기 광발산다이오드 및 디스플레이가 있고, 특히 바람직한 광학재료로는 LCD와 같은 평면 패널 디스플레이와 유기 EL(electro-luminescence) 장치, ITO(indium tin oxide) 기판의 구멍분사층(hole injecting layer) 또는 발광층(emitting layer)이 있다.

본 발명에 따른 티오펜은 중합반응을 통해 폴리티오펜으로 제조되는 출발물질로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 티오펜이라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하다.

본 발명에 따른 티오펜 유도체는 상기 티오펜으로부터 유도되는 물질이라면 어떠한 물질이라도 티오펜 유도체에 해당될 것이지만, 바람직하게는 알킬기, 에톡시기, 카르복실기, 술폰기 또는 이들로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 치환기로 치환된 티오펜이 좋다.

본 발명에 따른 유화제는 상기 티오펜 또는 티오펜 유도체와 함께 혼합되어 입자의 안정성을 부여하기 위한 것으로서, 이러한 목적을 달성하기 위해 당업계에서 통상적으로 사용되는 유화제라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 음이온성인 선형(linear) 알킬벤젠 술포네이트(LAS), 알파-올레핀 술포네이트(AOS), 알킬설페이트(AS), 알킬 에테르 설페이트(AES), 2차 알켄 술포네이트(SAS), 비누, 메틸 에테르 술포네이트(MES), 포스페이트 또는 이들로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 물질을 사용하는 것이 좋고, 추천하기로는 알킬설페이트가 좋으며, 그 사용량은 전체 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 25 내지 55중량%가 좋다.

본 발명에 따른 제 2 산화제는 상기 티오펜 또는 티오펜 유도체를 산화시키기 위한 것으로서, 이러한 목적을 달성할 수 있는 산화제라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 금속산화물, 예컨대 $FeCl_3/H_2O_2$, $FeCl_3/O_2$, $FeCl_3/HMnO_4$ 및 $FeCl_3/F_2$, $CuCl_2/H_2O_2$, $CuCl_2/HMnO_4$ 등의 철착화물, 철염 또는 염화구리(Ⅱ) 또는 이들의 혼합물 등이 좋고, 그 사용량은 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 0.1 내지 10중량%를 사용하는 것이 좋다.

여기서, 제 2 산화제의 사용량이 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 0.1중량% 이하이면 중합반응 속도가 매우 느려지고, 그 사용량이 10중량% 이상이면 중합반응속도와 전기 전도도는 증가하지만 제조되는 폴리티오펜 또는 이의 유도체 물성 예를 들면, 광도 및 전기 발광 세기가 감소한다.

또한, 본 발명에 따른 제 2 산화제는 중합반응을 위한 출발물질의 혼합물, 예를 들면 티오펜 또는 이의 유도체, 유화제, 제 1 산화제 및 pH 1 내지 5의 산성용액 혼합물에 개시제로서 직접 혼입될 수 있지만, 특정적으로 pH 1 내지 5의 산성용액, 바람직하게는 탈이온수(Deionized water, ID Water) 및/또는 유기용매에 용해된 상태로 상기 출발물질의 혼합물로 혼합될 수 있다.

이때, 상기 pH 1 내지 5의 산성용액 및/또는 유기용매는 pH 1 내지 5의 산성용액 전체 중량 대비 5 내지 100중량%를 사용하는 것이 좋다.

한편, 본 발명에 따른 제 1 산화제는 상기 제 2 산화제가 티오펜 또는 티오펜 유도체를 산화시켜 환원될 경우, 환원된 제 2 산화제를 다시 산화시켜 제 2 산화제가 산화력을 갖도록 하기 위한 것으로서, 이러한 목적을 달성할 수 있는 것이라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 제 2 산화제보다 상대적으로 높은 산화력을 갖는 산화제가 좋은 바, 추천하기로는 과산화류[H_2O_2, $(NH_4)_2S_2O_8$, O_2] 또는 산소산류[$HMnO_4$, HNO_3, $HClO_4$], 할로겐류[F_2, Cl_2, Br_2] 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 좋으며, 그 사용량은 티오펜 또는 티오펜 유도체 중량 대비 50 내지 1000중량%가 좋다.

한편, 전술한 구성을 갖는 본원 발명에 따른 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

먼저 거시적인 관점에서 본 발명에 따른 폴리티오펜 에멀젼은 입자형태로 존재하는 바, 상기 입자, 바람직하게는 나노입자는 산화방법을 통해 중합되어 폴리티오펜 또는 이의 유도체 입자, 바람직하게는 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체로 제조된다.

이때, 상기 입자, 바람직하게는 나노입자는 계면에서 티오펜 또는 이의 유도체를 산화시켜 중합되도록 구성되므로, 본 발명에서는 상기 입자, 바람직하게는 나노입자를 제조하는 방법을 통칭하여 산화중합 에멀젼 공정이라 지칭할 수 있다.

아울러, 본 발명에 따른 폴리티오펜 또는 이의 유도체의 제조방법은 일반적인 에멀젼 중합(emulsion polymerization)방법을 포함하는 유화공정, 예를 들면 단량체에 대한 개시방법에 따라 퍼설페이드계 및 아조비스계를 이용한 라디칼 개시방법, Cu(Ⅱ), Fe(Ⅲ) 및 Cerium(Ⅳ) 등의 금속계 산화제를 이용한 산화 개시방법, 비스셀페이트/Fe(Ⅲ), 비스셀페이트/Ag(Ⅰ) 및 Cu(Ⅱ)/타이오셀페이트 등에 의한 산화 개시방법 등을 사용할 수 있으나, 출발물질로 사용되는 티오펜 또는 이의 유도

체 특성상 높은 산화력을 필요로 하고 중합 후 생성되는 고분자의 물성에 미치는 전위금속의 영향을 최소화하기 위해 특정적으로 산화 개시제로서 본 발명에 따른 제 2 산화제, 바람직하게는 금속산화제 등을 사용하는 에멀젼 산화중합법을 설명하기로 한다.

이에, 본 발명에 따른 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체의 제조방법을 구체적으로 설명하면,

먼저 i) 티오펜 또는 이의 유도체, 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 25 내지 55중량%의 유화제 및 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 50 내지 1000중량%의 제 1 산화제를 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 1000 내지 1300중량%의 20 내지 50℃의 온도범위를 갖는 pH 1 내지 5의 산성용액에 혼합하는 에멀젼 제조단계,

ii) 상기 단계 i)의 에멀젼에 개시제로서 제 2 산화제를 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 0.1 내지 10중량%로 혼합한 뒤 45 내지 55℃에서 10 내지 30분 동안 교반하는 시드 에멀젼 제조단계,

iii) 상기 단계 ii)의 시드 에멀젼을 50 내지 55℃의 온도에서 6 내지 12시간동안 교반하여 에멀젼 산화중합 단계를 포함한다.

필요에 따라, 상기 단계 iii)를 거쳐 제조된 에멀젼 입자, 바람직하게는 에멀젼 나노입자를 건조시켜 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체를 제조한다.

여기서, 상기 단계 ii)의 제 2 산화제는 필요에 따라 상기 pH 1 내지 5의 산성용액 전체 중량 대비 5 내지 100중량%의 pH 1 내지 5의 산성용액, 바람직하게는 탈이온수 또는 상기 pH 1내지 5의 산성용액 총중량 대비 5 내지 100중량%의 유기용매, 바람직하게는 클로로포름, 에틸아세테이트, 헥산, 사이클로헥산, 페트롤륨 에테르(petroleum ether), 메틸렌클로라이드 등의 유기용매에 용해된 상태, 특정적으로 유기용매의 경우 과포화된 형태로 에멀젼에 혼합된 뒤 교반되어 시드 에멀젼을 제조할 수 있다.

이때, 상기 제 2 산화제를 유기용매에 과포화시킬 경우 용해력을 증가시키기 위해 초음파 배스(Sonication bath)에서 제 2 산화제를 10 내지 20분 동안 유기용매에 용해시키는 것이 좋다.

필요에 따라, 상기 단계 ii)의 제 2 산화제가 유기용매에 용해되어 에멀젼으로 혼합될 경우, 별도로 단계 ii) 및 단계 iii) 사이에 시드 에멀젼을 45 내지 50℃에서 10 내지 30분 동안 교반하거나 10^{-2} 내지 100 토르(Torr) 압력으로 감압하여 유기용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 출발물질인 티오펜 또는 이의 유도체, 유화제 및 제 1 산화제가 혼합되는 pH 1 내지 5의 산성용액은 탈이온수(Deionized water, ID Water) 또는 물에 산을 첨가하여 pH를 1 내지 5로 제조한 용액을 사용할 수 있는 바, 상기 탈이온수는 양이온 및 음이온 교환수지를 순차적으로 통과시켜 제조됨으로써 pH 1 내지 5의 산성을 갖는다.

여기서, 상기 물에 첨가하여 pH 1 내지 5의 산성용액을 제조하는 산은 당업계에서 통상적으로 사용되는 산이라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 황산, 질산 또는 염산으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 물질을 사용하는 것이 좋고, 추천하기로는 황산을 사용하는 것이 좋다.

본 발명에 따른 시드 에멀젼은 그 내부에 입자가 존재하는 형태를 의미하는 것으로서, 티오펜을 임계사슬길이(critical chain length)로 성장시켜 상기 에멀젼 내부에 시드를 형성시킨다.

본 발명에 따른 티오펜은 중합반응을 통해 폴리티오펜으로 제조되기 위한 출발물질로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 티오펜이라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하다.

본 발명에 따른 티오펜 유도체는 티오펜으로부터 유도되는 물질이라면 어떠한 물질이라도 티오펜 유도체에 해당될 것이지만, 추천하기로는 알킬기, 에톡시기, 카르복실기, 술폰기 또는 이들로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 치환기로 치환된 티오펜이 좋다.

본 발명에 따른 유화제는 상기 티오펜 또는 티오펜 유도체와 함께 혼합되어 입자의 안정성을 부여하기 위한 것으로서, 이러한 목적을 달성하기 위해 당업계에서 통상적으로 사용되는 유화제라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 음이온성인 선형 알킬벤젠 술포네이트, 알파-올레핀 술포네이트, 알킬설페이트, 알킬 에테르 설페이트, 2차 알켄 술포

네이트, 비누, 메틸 에테르 술포네이트, 포스페이트 또는 이들로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 물질을 사용하는 것이 좋고, 추천하기로는 알킬설페이트가 좋으며, 그 사용량은 전체 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 25 내지 55중량%가 좋다.

본 발명에 따른 제 2 산화제는 상기 티오펜 또는 티오펜 유도체를 산화시키기 위한 것으로서, 이러한 목적을 달성할 수 있는 산화제라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 금속산화물, 예컨대 $FeCl_3/H_2O_2$, $FeCl_3/O_2$, $FeCl_3/HMnO_4$ 및 $FeCl_3/F_2$, $CuCl_2/H_2O_2$, $CuCl_2/HMnO_4$ 등의 철착화물, 철염 또는 염화구리(Ⅱ) 또는 이들의 혼합물 등이 좋고, 그 사용량은 상기 티오펜 또는 이의 유도체 중량 대비 0.1 내지 10 중량%를 사용하는 것이 좋다(도 1 참조).

특정적으로, 본 발명에 따른 제 2 산화제는 중합반응을 위한 출발물질의 혼합물, 예를 들면 티오펜 또는 이의 유도체, 유화제, 제 1 산화제 및 pH 1 내지 5의 산성용액 혼합물에 개시제로서 직접 혼입될 수 있지만, 특정적으로 수용액, 바람직하게는 pH 1 내지 5의 산성용액 및/또는 유기용매에 용해된 상태로 상기 출발물질의 혼합물로 혼합될 수 있다. 이때, 상기 수용액 및/또는 유기용매는 상기 pH 1 내지 5의 산성용액 전체 중량 대비 5 내지 100중량%를 사용하는 것이 좋다.

본 발명에 따른 제 1 산화제는 상기 제 2 산화제가 티오펜 또는 티오펜 유도체를 산화시켜 환원될 경우, 상기 환원된 제 2 산화제를 다시 산화시켜 제 2 산화제가 산화력을 갖도록 하기 위한 것으로서, 이러한 목적을 달성할 수 있는 것이라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 상기 제 2 산화제보다 상대적으로 높은 산화력을 갖는 산화제가 좋은 바, 추천하기로는 H_2O_2, $(NH_4)_2S_2O_8$ 및 O_2등의 과산화류 또는 $HMnO_4$, HNO_3 및 $HClO_4$ 등의 산소산류 또는 F_2, Cl_2 및 Br_2 등의 할로겐류를 사용하는 것이 좋으며, 그 사용량은 티오펜 또는 티오펜 유도체 중량 대비 50 내지 1000중량%가 좋다(도 1 참조).

한편, 전술한 방법에 의하여 제조된 본 발명에 따른 폴리티오펜 또는 폴리티오펜 유도체 나노입자는 가공성이 좋고, 제조공정에 따라 수상에서 청색으로부터 적색의 입자 발광 특성을 나타내므로 전자재료, 광학재료, 토너 및/또는 잉크 등에 사용될 수 있고, 더 나아가 유기발광 소재, 에너지변환 및 에너지저장 소재, 대전방지 소재, 전하조절 소재, 전기전도성층 소재, 패턴제조 소재, 프린팅 잉크 소재 등에 적용될 수 있다.

이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하기로 한다. 그러나 하기 실시예는 오로지 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로 이들 실시예에 의해 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

<실시예 1>

증류수를 양이온 및 음이온 교환수지로 순차적으로 통과시켜 제조한 25℃의 탈이온수 135g에 유화제인 SLS[(주)덕산, 대한민국] 6g을 혼입시킨 뒤 교반하여 유화제를 완전히 용해시켰다.

그 다음, 상기 혼합물에 제 1 산화제로서 50% 과산화수소[(주)동양제철화학, 대한민국] 27g과 단량체인 티오펜[시그마-알드리치, 미국] 12g을 혼합하여 에멀젼을 제조하였다.

그 다음, 개시제로서 제 2 산화제인 철염($FeCl_3$)[칸토(Kanto), 일본] 18mg을 탈이온수 15g에 혼합하여 제 2 산화제를 포함하는 혼합용액을 제조한 뒤 이를 상기 에멀젼에 혼합한 뒤 50℃의 온도에서 약 20분 동안 반응시켜 시드 에멀젼를 제조하였다.

그 다음, 닫힌(closed) 반응기에서 시드 에멀젼 혼합물을 50℃의 온도로 12시간 동안 교반하여 에멀젼 상태의 폴리티오펜 입자를 제조하였다.

그 다음 상기 제조된 에멀젼 상태의 폴리티오펜 입자를 상온 내지 70℃의 범위로 건조시켜 폴리티오펜 입자를 제조하였다.

그 결과, 폴리티오펜 에멀젼의 전환율은 99%였고, 제조된 폴리티오펜 입자크기는 90nm 내지 350nm였다.

여기서, 상기 제조된 폴리티오펜 입자크기는 건조방법에 따라 차이를 보였는바, 이를 도 3으로 나타냈다. 이때, 상기 입자크기는 전자현미경[JSM-6500F, Jeol, 일본]으로 측정하였다.

도 3에 나타낸 바와 같이, (a)는 70℃로 건조한 폴리티오펜 입자를 나타내고, (b)는 상온에서 건조한 폴리티오펜 입자를 나타내는 것으로서, 전술한 입자크기의 차이는 일반적인 내부 분자 상호작용(intermolecule interaction)에 기인하는 것으로 판단된다.

<실시예 2>

실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 실시예 1의 50% 과산화수소[(주)동양제철화학, 대한민국] 27g 대신 50% 과산화수소[(주)동양제철화학, 대한민국] 48g을 사용하였으며, 개시제로서 제 2 산화제인 철염($FeCl_3$)[칸토(Kanto), 일본] 18mg을 탈이온수 15g에 혼합하여 제 2 산화제를 포함하는 혼합용액을 제조한 뒤 이를 상기 에멀젼에 혼합한 뒤 50℃의 온도에서 약 20분 동안 반응시켜 시드 에멀젼를 제조하였다.

그 다음, 닫힌(closed) 반응기에서 시드 에멀젼 혼합물을 50℃의 온도로 12시간 동안 교반하여 에멀젼 상태의 폴리티오펜 입자를 제조하였다.

그 결과, 폴리티오펜 에멀젼의 전환율은 96%였고, 제조된 폴리티오펜 입자크기는 10 내지 50nm였다.

<실시예 3>

실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 실시예 1의 제 2 산화제인 철염($FeCl_3$)[칸토(Kanto), 일본] 18mg을 탈이온수 15g에 혼합하여 제 2 산화제를 포함하는 혼합용액을 제조하는 대신 철염($FeCl_3$)[칸토(Kanto), 일본] 18mg을 메틸렌클로라이드 20g에 포화시켜 제 2 산화제를 포함하는 혼합용액을 제조하였다.

여기서, 상기 제 2 산화제를 포함하는 혼합용액의 제조시, 철염의 물리적 용해력을 증가시키기 위해 초음파 배스(Sonication bath)[SH-1025, 새한초음파산업, 대한민국]을 이용하여 철염을 메틸렌클로라이드에 10분 내지 20분 동안 용해시켰다.

그 다음, 제조된 시드 에멀젼에 포함된 철염을 포화시킨 유기용매를 제거하기 위해 시드 에멀젼을 약 48℃에서 30분간 교반하였다.

그 결과, 폴리티오펜 에멀젼의 전환율은 98%였고, 제조된 폴리티오펜 입자크기는 90 내지 350nm였다.

<실시예 4>

실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 실시예 1의 탈이온수 135g 대신 pH 1.8 내지 2.2인 산성용액 135g을 사용하였다.

이때, 상기 산성용액은 수용액에 pH미터[420A, 오리온, 미국]를 설치한 후 미량의 황산[(주)삼전, 대한민국]을 적가하며 상기 수용액의 pH를 1.8 내지 2.2로 산성화시켜 제조하였다.

그 다음, 실시예 1의 제 2 산화제인 철염($FeCl_3$)[칸토(Kanto), 일본] 18mg을 탈이온수 15g에 혼합하여 제 2 산화제를 포함하는 혼합용액을 제조하는 대신 철염($FeCl_3$)[칸토(Kanto), 일본] 18mg을 pH 1.8 내지 2.2인 산성용액 15g 혼합하여 제 2 산화제를 포함하는 혼합용액을 제조하였다.

그 결과, 폴리티오펜 에멀젼의 전환율은 98%였고, 제조된 폴리티오펜 입자크기는 90 내지 350nm였다.

<실시예 5>

수용액에 pH 미터[420A, 오리온, 미국]를 설치한 후 미량의 황산[(주)삼전, 대한민국]을 적가하며 상기 수용액의 pH를 1.8 내지 2.2로 산성화시켜 산성용액을 제조하였다.

그 다음, 25℃로 유지시킨 상기 산성용액 135g에 유화제인 SLS[(주)덕산, 대한민국] 6g을 혼입시킨 뒤 교반하여 유화제를 완전히 용해시켰다.

그 다음, 상기 혼합물에 제 1 산화제로서 50% 과산화수소[(주)동양제철화학, 대한민국] 27g과 단량체인 티오펜[시그마-알드리치, 미국] 12g을 혼합하여 에멀젼을 제조하였다.

그 다음, 개시제로서 제 2 산화제인 철염($FeCl_3$)[칸토(Kanto), 일본] 18mg을 메틸렌클로라이드 20g에 포화시켜 제 2 산화제를 포함하는 혼합용액을 제조한 뒤 이를 상기 에멀젼에 혼합한 뒤 50℃의 온도에서 약 20분 동안 반응시켜 시드 에멀젼를 제조하였다.

여기서, 상기 제 2 산화제를 포함하는 혼합용액의 제조시, 철염의 물리적 용해력을 증가시키기 위해 초음파 배스(Sonication bath)[SH-1025, 새한초음파산업, 대한민국]를 이용하여 철염을 메틸렌클로라이드에 10분 내지 20분 동안 용해시켰다.

그 다음, 제조된 시드 에멀젼에 포함된 철염을 포화시킨 유기용매를 제거하기 위해 상기 시드 에멀젼을 약 48℃에서 30분간 교반하였다.

그 다음, 닫힌(closed) 반응기에서 시드 에멀젼 혼합물을 50℃의 온도로 12시간 동안 교반하여 에멀젼 상태의 폴리티오펜 입자를 제조하였다.

그 결과, 폴리티오펜 에멀젼의 전환율은 96%였고, 제조된 폴리티오펜 입자크기는 90 내지 350nm였다.

<실시예 6>

실시예 5와 동일하게 실시하되, 실시예 5의 시드 에멀젼에 포함된 철염을 포화시킨 유기용매를 제거하기 위해 시드 에멀젼을 약 48℃에서 30분간 교반하는 대신 약 100 Torr 압력으로 감압하여 유기용매를 제거하였다.

그 결과, 폴리티오펜 에멀젼의 전환율은 96%였고, 제조된 폴리티오펜 입자크기는 90 내지 350nm였다.

<실시예 7>

실시예 6과 동일한 방법으로 실시하되, 실시예 6의 감압공정시 반응기 내에 지속적으로 질소(N_2) 가스를 투입하여 퍼지(purge)하였다.

그 결과, 폴리티오펜 에멀젼의 전환율은 50%였고, 제조된 폴리티오펜 입자크기는 10 내지 100nm였다.

<실시예 8>

실시예 1에 따라 제조된 폴리티오펜 나노입자 에멀젼을 탈이온수와 1:3000 비율로 혼합한 뒤 광발광 측정장치(Photoluminescence photometer) [RF-5301PC, Shimadzu, 일본]로 측정하였다.

그 결과를 도 4로 나타냈다.

<실시예 9>

실시예 8과 동일한 방법으로 실시하되, 실시예 1에 따라 제조된 폴리티오펜 나노입자 에멀젼 대신 실시예 2에 따라 제조된 폴리티오펜 나노입자 에멀젼을 사용하였다.

그 결과를 도 4로 나타냈다.

도 4에 나타낸 바와 같이, 365nm의 여기파장(excitation wavelength) 조건에서 실시예 8의 최대 발광파장은 477nm로서 적색발광을 나타냈으며, 실시예 9의 최대 발광파장은 449nm로서 청색 입자발광을 나타냈다.

도 5에 나타낸 바와 같이, 365nm의 여기파장 조건에서 실시예 8은 적색 입자 발광, 실시예 9는 청색 입자 발광을 나타냈다.

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 실시 예들은 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.

발명의 효과

본 발명에 따라 제조된 폴리티오펜 또는 이의 유도체는 나노크기를 갖는 입자로서, 일반적으로 치환되지 않은 폴리티오펜과는 달리 가공성이 좋고, 제조공정에 따라 수상에서 청색으로부터 적색에 이르는 입자발광 특성을 나타내고, 제조조건에 따라 발광색깔을 조절하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체의 형성 메커니즘을 나타내는 도,

도 2는 본 발명에 따른 폴리티오펜 나노입자 또는 이의 유도체의 제조방법을 나타내는 흐름도,

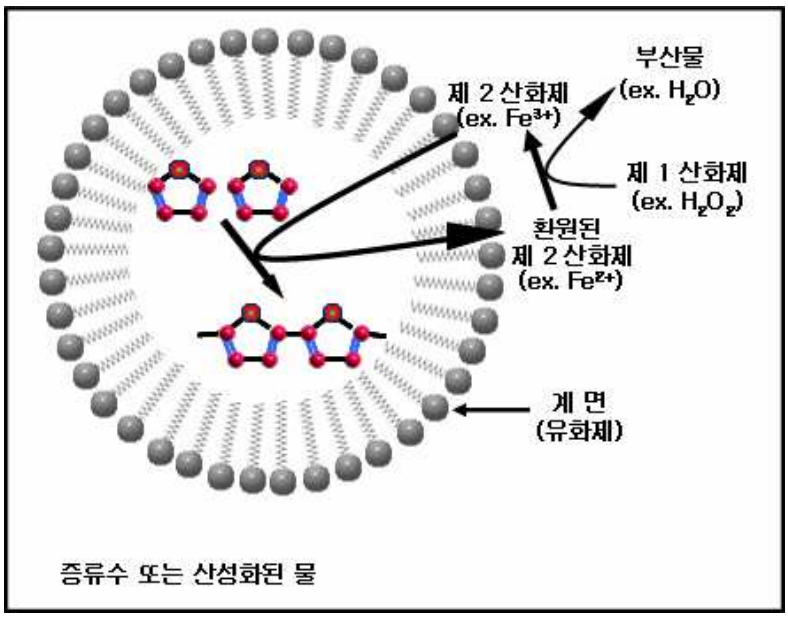
도 3은 본 발명에 따른 폴리티오펜 나노입자의 전자현미경 사진,

도 4는 본 발명에 따른 폴리티오펜 나노입자의 형광스펙트럼을 나타내는 도,

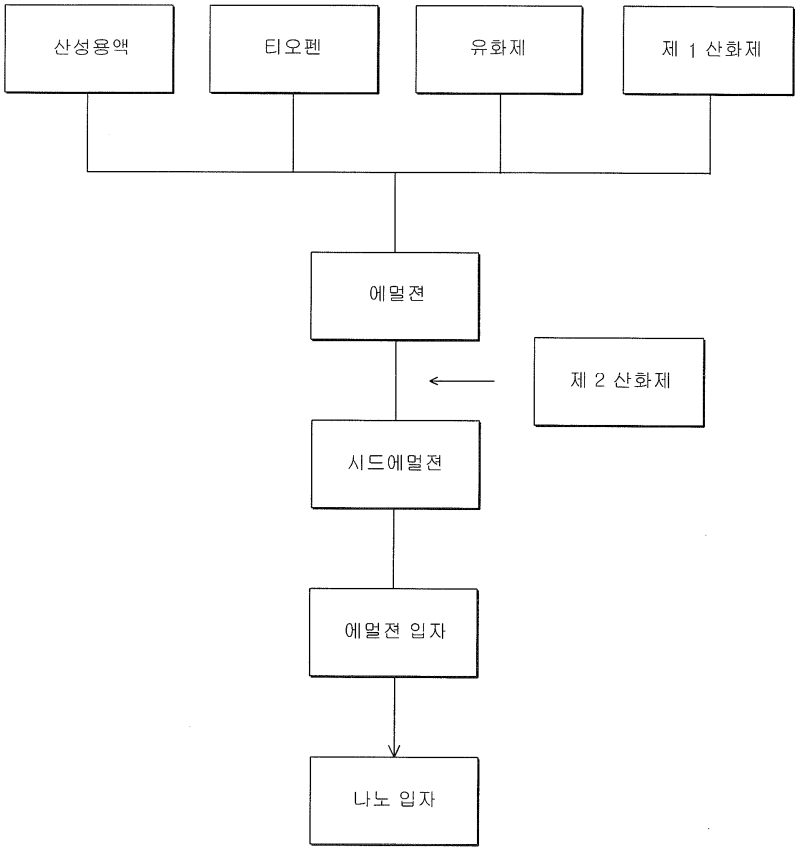
도 5는 본 발명에 따른 폴리티오펜 나노입자의 발광 사진이다.

도면

도면1

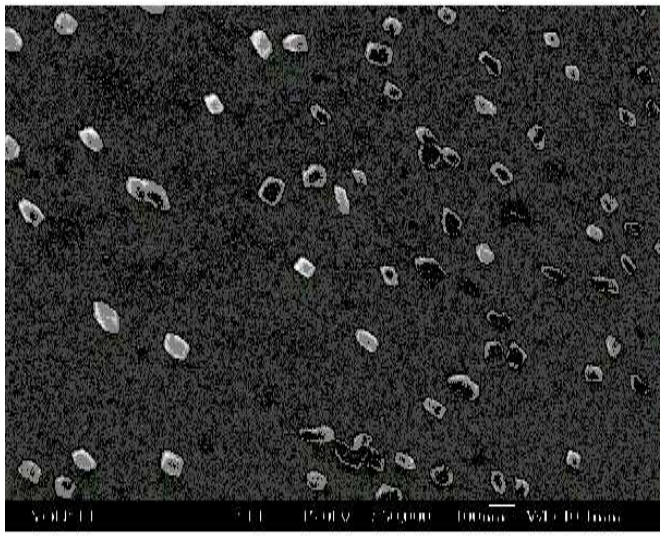


도면2



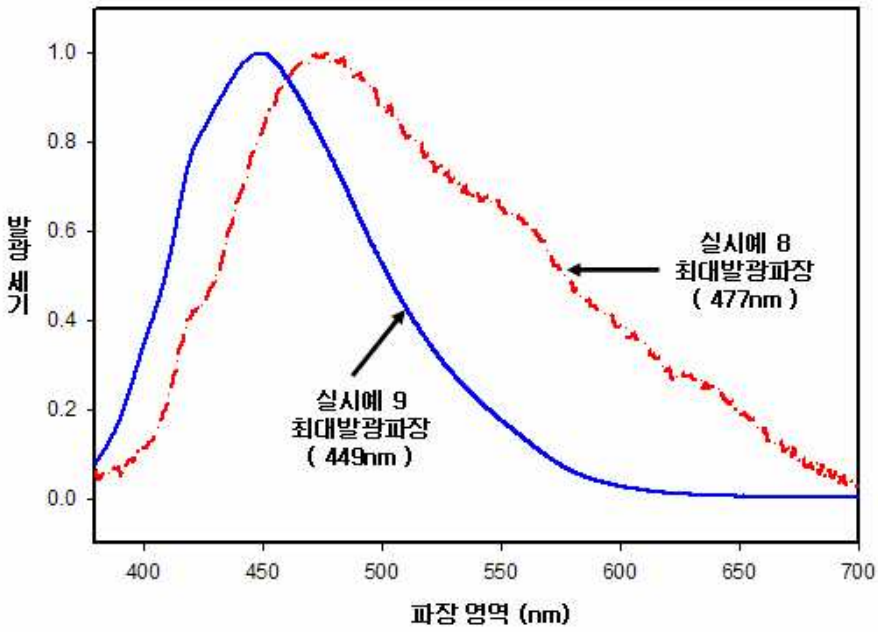
도면3

(a)

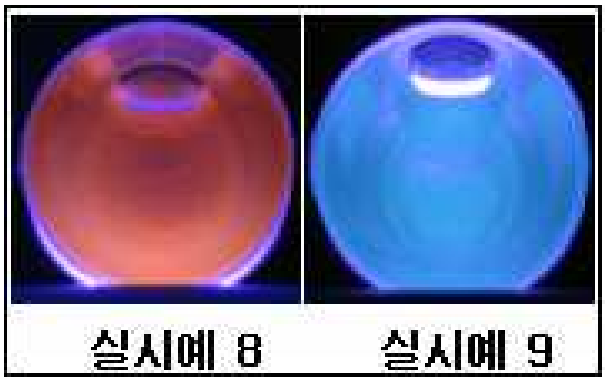


(b)

도면4


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
발광 세기
400
450
500
550
600
650
700
파장 영역 (nm)
실시예 8
최대발광파장
(477nm)
실시예 9
최대발광파장
(449nm)

도면5


실시예 8
실시예 9