



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월04일  
(11) 등록번호 10-0856954  
(24) 등록일자 2008년08월29일

- (51) Int. Cl.  
*C08G 61/12* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2003-7011890  
(22) 출원일자 2003년09월09일  
심사청구일자 2007년02월27일  
번역문제출일자 2003년09월09일
- (65) 공개번호 10-2003-0082974  
(43) 공개일자 2003년10월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/002066  
국제출원일자 2002년02월27일  
(87) 국제공개번호 WO 2002/72660  
국제공개일자 2002년09월19일
- (30) 우선권주장  
10111790.6 2001년03월12일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌  
EP 1 081 548 A\*  
EP 0 440 957 A  
EP 0 340 512 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자  
하.체. 스타르크 게엠베하  
독일 데-38642 고스라르 임 슐레에케 78-91
- (72) 발명자  
요나스, 프리드리히  
독일 52066 아나헨크루게노펜15  
키르흐마이어, 슈테판  
독일 51375 레버쿠젠에른스트-루드비히-키르흐너-스트라세45
- (74) 대리인  
김영, 장수길, 주성민

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김종섭

(54) 신규 폴리티오펜 분산액

(57) 요약

본 발명은 무수 또는 저-수분-함량 유기 용매 중에 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물을 함유하는 분산액 또는 용액을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 1 이상의 수-혼화성 유기 용매 또는 수-혼화성 용매 혼합물을 임의로 치환된 폴리티오펜을 함유하는 수성 분산 또는 용액에 첨가하는 것을 특징으로 한다. 물을 완전히 또는 부분적으로 제거하고 생성된 분산액 또는 용액을 임의로 유기 용매로 희석한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

삭제

### 청구항 2

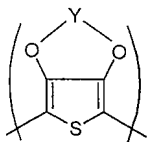
a) 수-혼화성 유기 용매 또는 수-혼화성 유기 용매 혼합물을 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 수성 분산액 또는 용액에 첨가하는 단계, 및

b) 생성된 혼합물에서 물을 제거하는 단계

를 특징으로 하며,

여기서, 폴리티오펜<sup>+</sup>는 적어도 부분적으로 양전하를 띠는 하기 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체이고 An<sup>-</sup>은 유기 다중산의 음이온이거나, 또는 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup>은 티오펜 고리가 적어도 부분적으로 양전하를 띠는 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 중합체인, 유기 용매 중에 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물을 포함하는 분산액 또는 용액의 제조 방법.

<화학식 I>

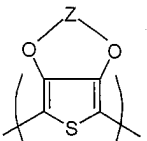


(식 중, Y는  $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$  또는 임의로 치환된 1,2-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-시클로알킬렌 라디칼이고,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 수소, 히드록시메틸, 임의로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼 또는 임의로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-아릴 라디칼이고,

m 및 n은 서로 같거나 다르며 0 내지 3의 정수임.)

<화학식 II>



(식 중, Z는  $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$ 이고,

R<sup>3</sup>는 수소 또는  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

R<sup>4</sup>는  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

m 및 n은 0 내지 3의 정수이고,

M<sup>+</sup>은 양이온이고,

s는 0 내지 10의 정수이고,

p는 1 내지 18의 정수임.)

### 청구항 3

제2항에 있어서, 단계 b)에 이어서 생성된 분산액 또는 용액을 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물로 희석하는 것을 특징으로 하는 방법.

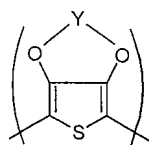
### 청구항 4

제2항에 있어서, 단계 a)에 사용되는 수성 분산액 또는 용액이 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물을 포함하고,

여기서 폴리티오펜<sup>+</sup>은 적어도 부분적으로 양전하를 띠는 하기 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체이고,

An<sup>-</sup>은 폴리아크릴산, 폴리비닐설폰산, 폴리스티렌설폰산, 이들의 혼합물 또는 이들의 기본 단량체의 공중합체 또는 산이 없는 단량체와의 공중합체의 음이온인 것을 특징으로 하는 방법:

<화학식 I>



(식 중,

Y는  $-(CH_2)_m-CR^1R^2-(CH_2)_n-$  또는 1,2-시클로헥실렌 라디칼이고,

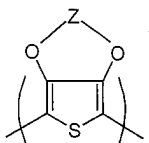
R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 수소, 히드록시메틸, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬 또는 페닐이고,

m 및 n은 서로 같거나 다르며 0 또는 1임).

### 청구항 5

제2항에 있어서, 단계 a)에서 사용되는 수성 분산액 또는 용액이 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물을 포함하고, 여기서 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup>은 티오펜 고리가 적어도 부분적으로 양전하를 띠는 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 중합체인 것을 특징으로 하는 방법:

<화학식 II>



(식 중,

Z는  $-(CH_2)_m-CR^3R^4-(CH_2)_n-$ 이고,

R<sup>3</sup>는 수소이고,

R<sup>4</sup>는  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

m 및 n은 0 내지 3의 정수이고,

M<sup>+</sup>은 양이온이고,

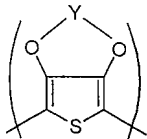
s는 0, 1 또는 2이고,

p는 4 또는 5임).

### 청구항 6

제2항에 있어서, 단계 a)에 사용되는 수성 분산액 또는 용액이 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물을 포함하고, 여기서 폴리티오펜<sup>+</sup>은 적어도 부분적으로 양전하를 띠는 하기 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체이고, An<sup>-</sup>은 폴리스티렌설포산의 음이온인 것을 특징으로 하는 방법:

<화학식 I>

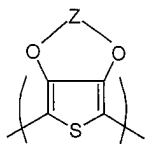


(식 중, Y는 1,2-에틸렌 라디칼임)

### 청구항 7

제2항에 있어서, 단계 a)에 사용되는 수성 분산액 또는 용액이 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물을 포함하고, 여기서 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup>은 티오펜 고리가 적어도 부분적으로 양전하를 띠는 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 중합체인 것을 특징으로 하는 방법:

<화학식 II>



(식 중,

Z는  $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$ 이고,

R<sup>3</sup>는 수소이고,

R<sup>4</sup>는  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

m은 1이고,

n은 0 또는 1이고,

M<sup>+</sup>은 양이온이고,

s는 0 또는 1이고,

p는 4임)

### 청구항 8

제2항에 있어서, 사용된 출발 물질이 무기 염 함량이 완전히 또는 부분적으로 제거된 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 수성 분산액 또는 용액인 것을 특징으로 하는 방법.

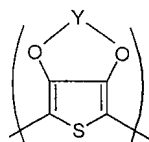
### 청구항 9

제2항에 있어서, 단계 b)에서의 물의 제거가 증류에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

폴리티오펜<sup>+</sup>이 적어도 부분적으로 양전하를 띠는 하기 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체이고 An<sup>-</sup>은 유기 다중산의 음이온인, 저-수분-함량 또는 무수 유기 용매 중의 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액.

<화학식 I>



(식 중, Y는  $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$  또는 임의로 치환된 1,2-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-시클로알킬렌 라디칼이고,

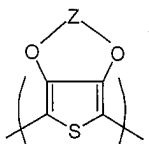
R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 수소, 히드록시메틸, 임의로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼 또는 임의로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-아릴이고,

m 및 n은 서로 같거나 다르며 0 내지 3의 정수임.)

#### 청구항 11

폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup>이 티오펜 고리가 적어도 부분적으로 양전하를 띠는 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 중합체인, 저-수분-함량 또는 무수 유기 용매 중의 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액.

<화학식 II>



(식 중, Z는  $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$ 이고,

R<sup>3</sup>는 수소 또는  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

R<sup>4</sup>는  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

m 및 n은 0 내지 3의 정수이고,

M<sup>+</sup>은 양이온이고,

s는 0 내지 10의 정수이고,

p는 1 내지 18의 정수임.)

#### 청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 무기 염 함량이 단량체의 산화적 중합에 원래 사용된 양의 40 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액.

#### 청구항 13

제10항 또는 제11항에 있어서, 수분 함량이 0 내지 5 중량%인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액.

#### 청구항 14

제10항 또는 제11항에 따른 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는, 기재에 전도성을 제공하는 방법.

#### 청구항 15

제10항 또는 제11항에 따른 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는, 기재의 정전기 방지 마감 방법.

#### 청구항 16

제10항 또는 제11항에 따른 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는, 사진재료의 정전기 방지 마감 방법.

#### 청구항 17

제10항 또는 제11항에 따른 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는, 고체-상태 축전기 내의 고체 전해질의 제조 방법.

#### 청구항 18

제10항 또는 제11항에 따른 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는, 전기발광 장치의 제조 방법.

### 명세서

#### 기술분야

- <1> 본 발명은 무수 또는 저-수분-함량 유기 용매 중에 임의로 치환된 폴리티오펜을 포함하는 분산액 또는 용액의 제조 및 용도에 관한 것이다.
- <2> 치환된 티오펜에 기초한 전도성 중합체는 산업에서, 예를 들면 회로 기판의 스루-플레이팅 (through-plating) (EP-A 553671), 사진 필름 및 플라스틱 몰딩의 정전기 방지 마감 (EP-A 440957)에서, 또는 고체-전해질 축전기에서의 전극 (EP-A 340512)으로 점점 더 많이 사용되고 있다. 이 유형의 용도를 위하여, 이 유형의  $\pi$ -공액, 중합체 화합물의 분산액의 사용이 선호된다.
- <3> 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 수성 분산액 또는 용액은 높은 안정성을 갖는 동시에 우수한 전도성을 갖는 코팅을 생성시키므로 이러한 목적에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.
- <4> 이 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물은 양전하가 전체 분자에 고루 퍼져 있는  $\pi$ -공액 폴리티오펜 및 예를 들면 이 양전하를 상쇄하는 유기 다중산의 음이온으로 구성될 수 있다.
- <5> 폴리스티렌설포산의 존재 하에서 산화제로서 포타슘 퍼옥소디설페이트를 사용하여 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜을 산화적 중합시키는 과정에서, EP-A 440957호에서는 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물이 3,4-폴리알킬렌디옥시티오펜 및 폴리스티렌설포산의 음이온으로 이루어지는 수성 분산액으로서 형성된다고 기재하고 있다. 이 분산액은 상기 목적을 위하여 직접 사용될 수 있다.
- <6> 알킬렌 단위에서 산기를 수반하는 라디칼에 의해 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜의 산화적 중합도 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액을 형성시키지만, 여기서, 공액  $\pi$ -시스템의 양전하는 분자 내에 이미 존재하는 산 음이온에 의해 상쇄된다.
- <7> 이 유형의 수성 분산액 또는 용액의 제조를 위한 향상된 변형 방법은 화학적 산화로부터 주로 유래하는 무기 염

함량, 또는 그의 일부를 제거하기 위해 이온 교환제를 사용하는 것이다 (DE-A 19 627 071). 이 염 제거 단계는 예를 들면 얇은 정전기 방지 층의 생성에서 흐려짐 및 불균질성의 형성을 방지하고, 매우 투명하고 맑은 층이 형성된다.

<8> 그러나, 수성 분산액 또는 용액의 양호한 성질에도 불구하고, 물에 비한 상이한 습윤 능력 및 유기 용매의 건조 성질에 차이가 나는 것이 몇몇 적용, 예를 들면 지지 재료에 전도성 층을 도포하는데 유익하다.

<9> 증류에 의해 상기 언급된 분산액 또는 용액으로부터 물을 단순히 건조 또는 제거시키면 유기 용매의 부가에 의해 단순한 방식으로 재분산될 수 없는 분말이 얻어진다.

<10> EP-A 203 438호에서는 유기 용매에 분산된 치환된 티오펜의 중합체를 개시한다. 그러나, 거기에 기재된 방법의 단점은 니켈 촉매의 존재 하에 마그네슘을 사용하여 치환된 2,5-디할로티오펜으로부터 폴리티오펜을 제조하는 것이다. 이러한 방식으로는 상대적으로 대규모로 반응을 수행할 수 없고, 발암성 및 알려지 유발성 니켈의 함량으로 인해 용액을 미리 복잡한 처리 단계를 거치지 않고는 용액을 사용할 수 없다.

<11> EP-A 253 994호에서도 유기 용매 중에서 폴리티오펜 및 전도성 염의 음이온으로 구성된 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 용액 또는 분산액을 제조하는 방법에 대해 기재하고 있다. 이 경우, 단량체 티오펜의 중합은 유기 용매 자체 내에서의 화학적 산화를 통해 일어난다. 그러나, 이 방법에서, 반응 용액에서 목적 생성물이 침전되므로 예를 들면 투명 필름의 생산에 사용될 수 없다.

<12> EP-A 440 957호에 따르면, 3,4-폴리알킬렌디옥시티오펜을 포함하는 분산액을 유기 용매 중에서 직접 제조할 수 있으나, 이 경우, 화학적 산화에서 주로 유래하는 무기 염 함량이 용액 중에 잔류하여, 코팅의 생산에 있어서 상기한 바와 같은 바람직하지 않은 효과를 야기할 수 있다.

<13> 그러므로, 완전히 또는 부분적으로 탈염화된, 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 수성 분산 또는 용액의 우수한 전도성 및 코팅 성질을 광범위하게 변형가능한 유기 용매의 습윤 및 건조 성질과 결합시키는 방법을 찾아내는 것이 필요하였다.

<14> 유기 용매 중의 임의로 치환된 폴리티오펜을 포함하는 분산액 또는 용액의 제조 방법을 발견하였고, 이 방법은

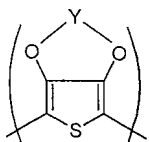
<15> 1) 수-혼화성 유기 용매 또는 수-혼화성 용매 혼합물을 임의로 치환된 폴리티오펜을 포함하는 수성 분산 또는 용액에 첨가하는 단계,

<16> 2) 적어도 일부분의 물을 생성된 혼합물에서 제거하는 단계, 및

<17> 3) 필요하다면 혼합물을 유기용매로 회석하는 단계를 특징으로 한다.

<18> 단계 1)에서, 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물을 포함하는 분산액 또는 용액이 바람직하고, 여기서 폴리티오펜<sup>+</sup>은 적어도 일부분이 양전하를 띠는 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체이고 An은 유기 다중산의 음이온이거나, 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup>은 티오펜 고리의 적어도 일부분이 양전하를 띠는 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 중합체이다.

### 화학식 I



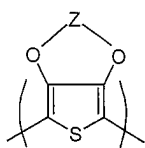
<19>

<20> (식 중, Y는  $-(CH_2)_m-CR^1R^2-(CH_2)_n-$  또는 임의로 치환된 1,2-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-시클로알킬렌 라디칼이고,

<21> R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 수소, 히드록시메틸, 임의로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼 또는 임의로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-아릴 라디칼이고,

<22> m 및 n은 서로 같거나 다르며 0 내지 3의 정수임.)

## 화학식 II



<23>

<24>

(식 중, Z는  $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$ 이고,

<25>

$R^3$ 는 수소 또는  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

<26>

$R^4$ 는  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

<27>

$M^+$ 은 양이온이고,

<28>

s는 0 내지 10의 정수이고,

<29>

p는 1 내지 18의 정수임.)

<30>

화학식 I 및 II의 폴리티오펜은 다가 양이온 형태이다. 양전하는 전체 분자에 고루 퍼져 있으므로 화학식에 나타내지 않았다.

<31>

화학식 II에서  $M^+$ 은 예를 들면 금속 이온, 양성자 또는 임의로 치환된 암모늄 이온일 수 있을 뿐만 아니라, 바람직하게는 예를 들면 폴리티오펜의 양이온 단위이기도 하다. 알칼리 금속 이온 및 암모늄 이온 및 양성자도 바람직하다.

<32>

단계 1)에서, 특히 바람직한 것은,

<33>

폴리티오펜<sup>+</sup>이

<34>

Y는  $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$  또는 1,2-시클로헥실렌 라디칼이고,

<35>

$R^1$  및  $R^2$ 는 서로 독립적으로 수소, 히드록시메틸,  $C_1-C_8$ -알킬 또는 페닐이고,

<36>

m 및 n은 서로 같거나 다르며 0 또는 1이고,

<37>

적어도 일부분이 양전하를 띠는 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체이고,

<38>

$An^-$ 이 폴리아크릴산, 폴리설푼산, 폴리스티렌설푼산, 이들의 혼합물 또는 기본 단량체의 공중합체 또는 산이 없는 단량체와의 공중합체의 음이온인 경우,

<39>

또는 폴리티오펜<sup>+</sup> $An^-$ 이

<40>

Z는  $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ 이고,

<41>

$R^3$ 는 수소이고,

<42>

$R^4$ 는  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

<43>

m 및 n은 서로 같거나 다르며 0 내지 3의 정수이고,

<44>

$M^+$ 은 양이온이고,

<45>

s는 0, 1 또는 2이고,

<46>

p는 4 또는 5이고,



- <47> 적어도 일부의 티오펜 고리가 양전하를 띠는 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 중합체인 경우의 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액이다.
- <48> 매우 바람직한 것은,
- <49> 폴리티오펜<sup>+</sup>이
- <50> Y는 1,2-에틸렌 라디칼이고 적어도 일부분이 양전하를 띠는 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체이고,
- <51> An<sup>-</sup>은 폴리스티렌설포산의 음이온인 경우,
- <52> 또는 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup>이
- <53> Z는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-이고,
- <54> R<sup>3</sup>는 수소이고,
- <55> R<sup>4</sup>는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>이고,
- <56> m은 0 또는 1이고,
- <57> n은 0 또는 1이고,
- <58> M<sup>+</sup>은 양이온이고,
- <59> s는 0 또는 1이고,
- <60> p는 4이고,
- <61> 적어도 일부의 티오펜 고리가 양전하를 띠는 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 중합체인 경우의 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액이다.
- <62> 이 첫번째 단계에서, 첨가되는 수-혼화성 용매 또는 수-혼화성 유기 용매 혼합물의 양은, 예를 들면, 사용된 수성 이온 착물 분산액 또는 용액을 기준으로 5 내지 1000 중량%이다.
- <63> 본원에서 적절한 용매는 예를 들어, 또한, 이에 한정되지 않고:
- <64> 아미드 용매, 예를 들면, 포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N-메틸카프롤락탐 및 N-메틸 포름아미드;
- <65> 알콜 및 에테르, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 또는 디옥산이고;
- <66> 그 자체로 수-혼화성인 용매 및 그 자체로 수-혼화성이 아닌 용매로 이루어지는 수용성 용매 혼합물도 포함된다.
- <67> 용매는 개별적으로 또는 혼합물의 형태로 또는 당 알콜, 예를 들면 소르비톨 또는 만니톨과의 혼합물의 형태로 첨가될 수 있다.
- <68> 바람직한 것은 아미드 용매 및 대기압에서 100℃ 보다 높은 끓는점을 갖는 용매 및 수혼화성 용매 또는 물과 공비혼합물을 형성하는 수혼화성 용매 혼합물이다.
- <69> 단계 2)는 예를 들면, 한외여과와 같은 막 공정에 의하여, 또는 증류에 의하여 수행될 수 있다. 본원에서는 증류가 바람직하고, 예를 들면 0 내지 200℃, 바람직하게는 20 내지 100℃의 온도에서 수행될 수 있다. 증류에 선택되는 압력은 대기압 또는 감압일 수 있다. 0.001 mbar로 낮춘 감압이 바람직하다.
- <70> 단계 3)은 필요에 따라 수행될 수 있다. 희석에 사용되는 용매는 단계 1)에 기재된 용매 또는 용매 혼합물일 수 있다.
- <71> 또한, 예를 들면 하기의 것들이 적당하다:

- <72> 지방족 알콜, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 아밀 알콜, 이소아밀 알콜 및 네오펜틸 알콜,
- <73> 지방족 케톤, 예를 들면 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 메틸 tert-부틸 케톤,
- <74> 에테르, 예를 들면, 테트라히드로푸란 및 메틸 tert-부틸 에테르,
- <75> 지방족 및 방향족 카르복실산의 에스테르, 예를 들면, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 부틸 프탈레이트,
- <76> 지방족 및 방향족 탄화수소, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 옥탄, 이소옥탄, 데칸, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌 및 p-크실렌.
- <77> 희석을 위해서는, 용매를 단독으로 또는 혼합물의 형태로 사용할 수 있다.
- 본 발명에 따르면, 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 분산액 또는 용액 중 무기 염 함량은 단량체의 산화적 중합에 원래 사용된 양의 40 중량% 미만이다.
- <78> 본 발명에 따르면, 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0 내지 5 중량%의 수분 함량을 갖는 이온 착물 분산액을 얻는다.
- <79> 분산액 중의 이온 착물의 함량은 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%일 수 있다.
- <80> 본 발명에 따라 제조되는 이온 착물 분산액은 예를 들면 재충전형 전지, 발광 다이오드, 센서, 전기변색 윈도우, 복사기 드럼의 코팅, 음극선관, 플라스틱 필름, 플라스틱 몰딩 또는 사진 재료 상의 전기 전도 및 정전기 방지 코팅의 생산에 사용할 수 있다.
- <81> 본 발명에 따른 분산액 또는 용액은 또한 데이터 저장, 광학 신호 변환, 전자파 간섭 (EMI)의 억제 및 태양 에너지의 변환에 사용될 수 있다.
- <82> 또한, 이들은 예를 들면 고체 상태 축전기 내의 고체 전해질, 전기발광 디스플레이 및 예를 들면 터치 스크린에서의 투명 전극의 생산에 사용할 수 있다.
- <83> 코팅은 예를 들면 스프레이, 그라비아 프린팅, 오프셋 프린팅, 커튼 코팅, 스핀 코팅, 롤러 코팅, 브러싱 및 침지와 같은 공지의 방법을 사용하여 생성시킬 수 있다.
- <84> 필요하다면, 결합제 및(또는) 가교제, 예를 들면 폴리우레탄 또는 그의 분산액, 폴리아크릴레이트, 폴리올레핀 분산액 및 에폭시실란, 예를 들면, 3-글리시드옥시프로필트리알콕시실란을 본 발명에 따라 제조된 분산액에 첨가할 수 있다.
- <85> 코팅의 내스크래치성을 증가시키기 위하여, 예를 들면 테트라에톡시실란에 기초한 실란 가수분해물을 본 발명에 따른 분산액에 첨가할 수도 있다 (특히 EP-A 825 219 참조).

## 실시예

- <86> 실시예 1
- <87> 폴리티오펜<sup>+</sup>An<sup>-</sup> 이온 착물의 수성 현탁액의 제조
- <88> 20 g의 유리 폴리스티렌설포산 (Mn 약 40,000), 21.4 g의 포타슘 퍼옥소디설페이트 및 50 mg의 황산 철(III)을 2000 ml의 물에 교반하면서 첨가하였다. 8.0 g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 교반하면서 첨가하였다. 용액을 실온에서 24 시간 동안 교반하였다. 그 후, 모두 습윤 상태인 100 g의 음이온 교환제 (Lewatit MP 62, 바이에르 아게의 상품) 및 100 g의 양이온 교환제 (Lewatit S 100, 바이에르 아게의 상품)를 첨가하고, 혼합물을 8 시간 동안 교반하였다.
- <89> 이온교환제를 여과하여 제거하였다. 약 1.2 중량%의 고체 함량을 갖는 바로 사용할 수 있는 용액을 얻었다.
- <90> 실시예 2
- <91> 실시예 1에 따라 제조한 용액 100 g을 교반기 및 내부 온도계를 장착한 500 ml의 3구 플라스크에 넣었다. 200 g의 디메틸아세트아미드를 15 분에 걸쳐 교반하면서 첨가하고, 물 및 디메틸아세트아미드의 혼합물 122 g을 40

℃ 및 18 mbar의 압력에서 증류시켰다.

<92> 용액은 수분 함량이 3.9% (칼 피셔 방법으로 측정)이었고, 고체 함량이 0.8% (140℃에서 12 시간 동안 건조하여 측정)이었다.

<93> 코팅을 생성시키기 위하여, 각 경우 10 g의 용액을 하기 표에 기재된 양의 에탄올로 희석시켰다. 그 후, 나선형 닥터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 용액을 습도막 두께가 24  $\mu\text{m}$ 로 폴리에스테르 필름에 도포하고 60℃에서 15 분 동안 건조하고, 표면 저항값을 측정하였다. 측정된 값을 하기 표에 나타냈다. 모든 경우, 전도성의 투명하고 맑은 코팅이 얻어졌다.

<94>

실험 번호	에탄올 [g]	표면 저항 [ $\Omega/$ ]
1	5	4200
2	10	$68 * 10^3$
3	50	$895 * 10^3$
4	100	$3.6 * 10^7$

<95> 실시예 3

<96> 실시예 1에 따라 제조한 용액 70 g을 교반기 및 내부 온도계를 장착한 500 ml의 3구 플라스크에 넣었다. 130 g의 N-메틸피롤리돈을 10 분에 걸쳐 교반하면서 첨가하고, 물 및 N-메틸피롤리돈의 혼합물 67 g을 20℃ 및 8 mbar의 압력에서 증류시켰다.

<97> 코팅을 생성시키기 위하여, 나선형 닥터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 용액을 습도막 두께가 24  $\mu\text{m}$ 로 폴리에스테르 필름에 도포하고 40 또는 100℃에서 12 시간 동안 건조하고, 표면 저항값을 측정하였다. 측정된 값을 하기 표에 나타냈다. 모든 경우, 전도성의 투명하고 맑은 코팅이 얻어졌다.

<98>

실험 번호	건조 온도 [℃]	표면 저항 [ $\Omega/$ ]
1	40	$1.8 * 10^3$
2	100	$7.8 * 10^3$