



(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

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김종섭

(54) 신규 폴리티오펜 분산액

(57) 요 약

본 발명은 무수 또는 저-수분-함량 유기 용매 중에 폴리티오펜[†]An⁻ 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 회석한다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

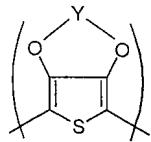
a) 수-혼화성 유기 용매 또는 수-혼화성 유기 용매 혼합물을 폴리티오펜⁺ An⁻ 이온 착물의 수성 분산액 또는 용액에 첨가하는 단계, 및

b) 생성된 혼합물에서 물을 제거하는 단계

를 특징으로 하며,

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

<화학식 I>

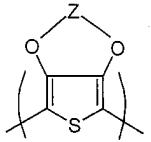


(식 중, Y는 $-(CH_2)_m-CH(R^1)R^2(CH_2)_n-$ 또는 임의로 치환된 $1,2-C_3-C_8$ -시클로알킬렌 라디칼이고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소, 히드록시메틸, 임의로 치환된 C_1-C_{20} -알킬 라디칼 또는 임의로 치환된 C_6-C_{14} -아릴 라디칼이고,

m 및 n 은 서로 같거나 다르며 0 내지 3의 정수임.)

<화학식 II>



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

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

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

m 및 n 은 0 내지 3의 정수이고,

M^+ 은 양이온이고,

s 는 0 내지 10의 정수이고,

p 는 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.

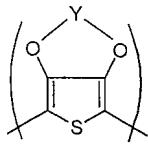
청구항 4

제2항에 있어서, 단계 a)에 사용되는 수성 분산액 또는 용액이 폴리티오펜⁺ An⁻ 이온 착물을 포함하고,

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

An⁻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 $-(CH_2)_m-CH(R^1)R^2(CH_2)_n-$ 또는 1,2-시클로헥실렌 라디칼이고,

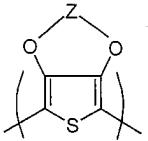
R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, 히드록시메틸, C₁-C₈-알킬 또는 폐닐이고,

m 및 n은 서로 같거나 다르며 0 또는 1임).

청구항 5

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

<화학식 II>



(식 중,

Z는 $-(CH_2)_m-CH(R^1)R^2(CH_2)_n-\phi]$ 이고,

R³는 수소이고,

R⁴는 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

m 및 n은 0 내지 3의 정수이고,

M⁺은 양이온이고,

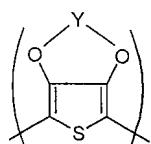
s는 0, 1 또는 2이고,

p는 4 또는 5임).

청구항 6

제2항에 있어서, 단계 a)에 사용되는 수성 분산액 또는 용액이 폴리티오펜⁺ An⁻ 이온 착물을 포함하고, 여기서 폴리티오펜⁺은 적어도 부분적으로 양전하를 띠는 하기 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체이고, An⁻은 폴리스티렌설�onium의 음이온인 것을 특징으로 하는 방법:

<화학식 I>

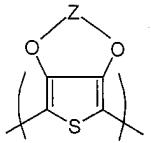


(식 중, Y는 1,2-에틸렌 라디칼임)

청구항 7

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

<화학식 II>



(식 중,

Z는 $-(CH_2)_m-CH(R^3)^4(R^4)_n-\circ$ 이고,

R³는 수소이고,

R⁴는 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

m은 1이고,

n은 0 또는 1이고,

M⁺은 양이온이고,

s는 0 또는 1이고,

p는 4임)

청구항 8

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

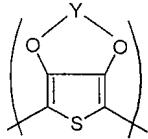
청구항 9

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

청구항 10

폴리티오펜⁺이 적어도 부분적으로 양전하를 띠는 하기 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체이고 An^- 은 유기 다중산의 음이온인, 저-수분-함량 또는 무수 유기 용매 중의 폴리티오펜⁺ An^- 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_3-C_8 -시클로알킬렌 라디칼이고,

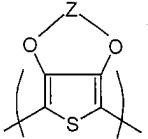
R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소, 히드록시메틸, 임의로 치환된 C_1-C_{20} -알킬 라디칼 또는 임의로 치환된 C_6-C_{14} -아릴이고,

m 및 n 은 서로 같거나 다르며 0 내지 3의 정수임.)

청구항 11

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

<화학식 II>



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

R^3 는 수소 또는 $-(CH_2)_s-0-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

R^4 는 $-(CH_2)_s-0-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

m 및 n 은 0 내지 3의 정수이고,

M^+ 은 양이온이고,

s 는 0 내지 10의 정수이고,

p 는 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⁺ An^- 이온 착물의 분산액 또는 용액.

청구항 13

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

청구항 14

제10항 또는 제11항에 따른 폴리티오펜⁺An⁻ 이온 착물의 분산액 또는 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는, 기재에 전도성을 제공하는 방법.

청구항 15

제10항 또는 제11항에 따른 폴리티오펜⁺An⁻ 이온 착물의 분산액 또는 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는, 기재의 정전기 방지 마감 방법.

청구항 16

제10항 또는 제11항에 따른 폴리티오펜⁺An⁻ 이온 착물의 분산액 또는 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는, 사진재료의 정전기 방지 마감 방법.

청구항 17

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

청구항 18

제10항 또는 제11항에 따른 폴리티오펜⁺An⁻ 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 π -공액, 중합체 화합물의 분산액의 사용이 선호된다.
- <3> 폴리티오펜⁺An⁻ 이온 착물의 수성 분산액 또는 용액은 높은 안정성을 갖는 동시에 우수한 전도성을 갖는 코팅을 생성시키므로 이러한 목적에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.
- <4> 이 폴리티오펜⁺An⁻ 이온 착물은 양전하가 전체 분자에 고루 퍼져 있는 π -공액 폴리티오펜 및 예를 들면 이 양전하를 상쇄하는 유기 다중산의 음이온으로 구성될 수 있다.
- <5> 폴리스티렌설폰산의 존재 하에서 산화제로서 포타슘 퍼옥소디설페이트를 사용하여 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜을 산화적 중합시키는 과정에서, EP-A 440957호에서는 폴리티오펜⁺An⁻ 이온 착물이 3,4-폴리알킬렌디옥시티오펜 및 폴리스티렌설폰산의 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⁺An⁻ 이온 착물의 분산액 또는 용액을 형성시키지만, 여기서, 공액 π -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> 종류에 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 알러지 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⁺An⁻ 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⁺An⁻ 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

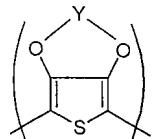
<15> 1) 수-흔화성 유기 용매 또는 수-흔화성 용매 혼합물을 임의로 치환된 폴리티오펜을 포함하는 수성 분산 또는 용액에 첨가하는 단계,

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

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

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

화학식 I



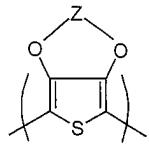
<19>

<20> (식 중, Y는 $-(CH_2)_m-CH(R^1)R^2(CH_2)_n-$ 또는 임의로 치환된 1,2-C₃-C₈-시클로알킬렌 라디칼이고,

<21> R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, 히드록시메틸, 임의로 치환된 C₁-C₂₀-알킬 라디칼 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₄-아릴 라디칼이고,

<22> m 및 n은 서로 같거나 다르며 0 내지 3의 정수임.)

화학식 II



<23>

<24> (식 중, Z는 $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-\circ$ 이고,

<25>

 R^3 는 수소 또는 $-(CH_2)_s-0-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,

<26>

 R^4 는 $-(CH_2)_s-0-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 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 $^+$ 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, 폴리셀론산, 폴리스티렌셀론산, 이들의 혼합물 또는 기본 단량체의 공중합체 또는 산이 없는 단량체와의 공중합체의 음이온인 경우,

<39>

또는 폴리티오펜 An^- 이

<40>

Z는 $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-\circ$ 이고,

<41>

 R^3 는 수소이고,

<42>

 R^4 는 $-(CH_2)_s-0-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 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⁺ An⁻ 이온 착물의 분산액 또는 용액이다.
- <48> 매우 바람직한 것은,
- <49> 폴리티오펜⁺ 이
- <50> Y는 1,2-에틸렌 라디칼이고 적어도 일부분이 양전하를 띠는 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체이고,
- <51> An⁻ 은 폴리스티렌설폰산의 음이온인 경우,
- <52> 또는 폴리티오펜⁺ An⁻ 이
- <53> Z는 $-(CH_2)_m-CH(R^3)^4(CH_2)_n-\circ]$ 고,
- <54> R³는 수소이고,
- <55> R⁴는 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 이고,
- <56> m은 0 또는 1이고,
- <57> n은 0 또는 1이고,
- <58> M⁺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⁺ An⁻ 이온 착물의 분산액 또는 용액이다.
- <62> 이 첫번째 단계에서, 첨가되는 수-흔화성 용매 또는 수-흔화성 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-흔화성인 용매 및 그 자체로 수-흔화성이 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°C 보다 높은 끓는점을 갖는 용매 및 수흔화성 용매 또는 물과 공비혼합물을 형성하는 수흔화성 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°C, 바람직하게는 20 내지 100°C의 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, 아밀알콜, 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, 테칸, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌 및 p-크실렌.
- <77> 희석을 위해서는, 용매를 단독으로 또는 혼합물의 형태로 사용할 수 있다.

본 발명에 따르면, 폴리티오펜⁺An⁻ 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 데이타 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, 그라비어 프린팅, 오프셋 프린팅, 커튼 코팅, 스판 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-글리시드옥시프로필트리알록시실란을 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⁺An⁻ 이온 착물의 수성 혼탁액의 제조
- <88> 20 g의 유리 폴리스티렌설폰산 (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 아케의 상품) 및 100 g의 양이온 교환제 (Lewatit S 100, 바이에르 아케의 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 닉터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 용액을 습도막 두께가 24 μm 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 [Ω / \square]
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-메틸페롤리돈을 10 분에 걸쳐 교반하면서 첨가하고, 물 및 N-메틸페롤리돈의 혼합물 67 g을 20℃ 및 8 mbar의 압력에서 증류시켰다.

<97> 코팅을 생성시키기 위하여, 나선형 닉터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 용액을 습도막 두께가 24 μm 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 [Ω / \square]
1	40	$1.8 * 10^3$
2	100	$7.8 * 10^3$