(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 83/00

(45) 공고일자 2000년01월15일
(11) 등록번호 10-0238809
(24) 등록일자 1999년10월15일

(21) 출원번호 10-1993-0015510
(22) 출원일자 1993년08월10일
(65) 공개번호 특1994-0003986
(43) 공개일자 1994년03월14일

(30) 우선권주장 923580 1992년08월11일 핀랜드(FI)
927858 1992년08월11일 미국(US)

(73) 특허권자 네스테 오와이 티파니 알로
핀랜드 에프아이엔-02150 에스푸 케일라니에미네스테 오와이 카리 케스키바리
핀랜드 에프아이엔-02150 에스푸 케일라니에미네스테 오와이 크리스티나 코르피
핀랜드 에프아이엔-02150 에스푸 케일라니에미

(72) 발명자 토이 보캐르내
핀란드 에스에프-06400 포르부 쿠스킨티에 3
유카 라아크소
핀란드 에스에프-00250 헬싱키 루우술란카투 16 비 24
티모 니에미
핀란드 에스에프-40630 지배스킬래 밀리투반티에 2
헤이크키 루오호넨
핀란드 에스에프-00270 헬싱키 발푸린티에 6 에이 15
에스코 사볼라이넨
핀란드 에스에프-15880 홀몰라 카르후티에 8
헬게 린드스트룀
핀란드 에스에프-06650 하마리 부오렌페이콘티에 3
에사 비르타넨
핀란드 에스에프-00610 헬싱키 룬딘카투 20 씨 25
올리 이크칼라
핀란드 에스에프-00160 헬싱키 메리카사르민카투 12 지 71
알레잔드로 안드레아타
미합중국 캘리포니아 93105 산타 바바라 세르모사 로드2924

(74) 대리인 박장원

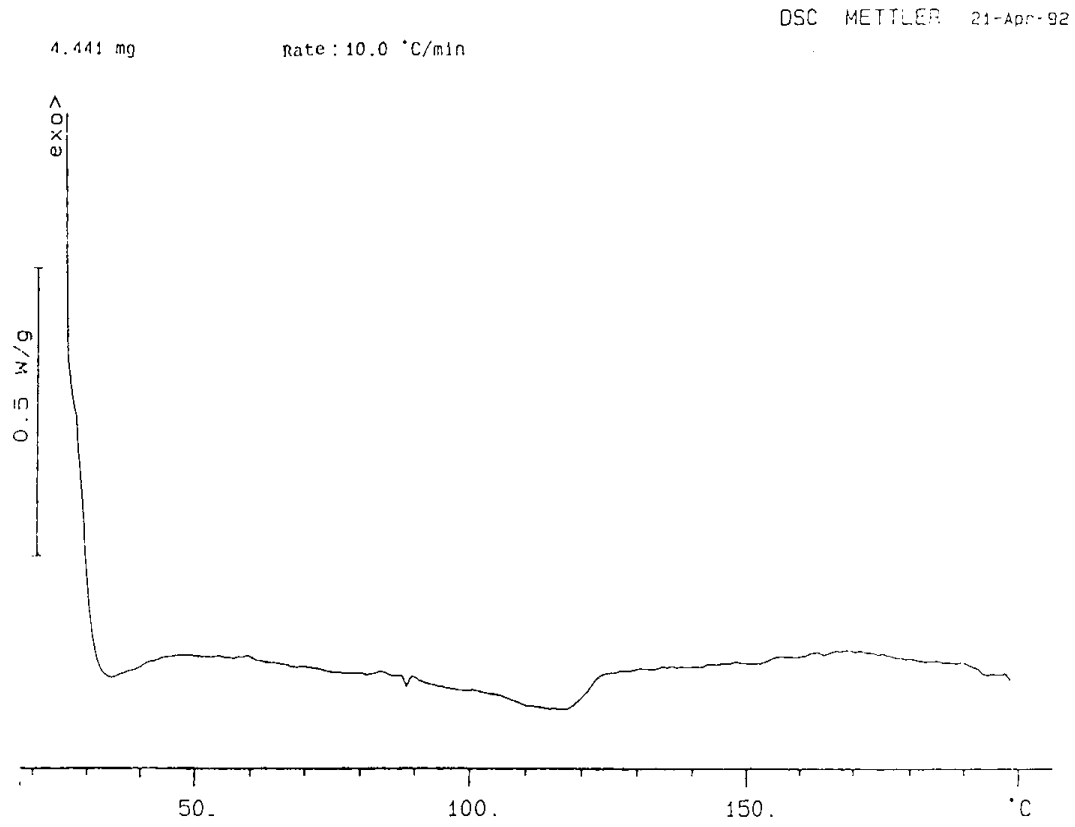
심사관 : 권오식

(54) 전도성 플라스틱 재료 및 그의 제조방법

요약

플라스틱 물질로서 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린을 사용할 때, 어려운 점은 물질의 금속-가공성과 중성을 결합하는 방법으다. 좋은 가공성이 있는 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린은 이전에는 항상 산성이며 그 결과 최종 생성물로서 가공 장치, 및 환경 모두에 방해가 되었다. 현재 도핑된 폴리아닐린을 기재로 한 플라스틱 물질의 제조방법이 발명된 바 있으며, 여기서 폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 프로톤산의 접촉중에 또는 그 후에 또한 금속 화합물이 혼합된다. 금속 화합물을 바람직하게는 처음에 제1의 산과 반응시키고, 이 때, 얻어진 생성물을 폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 제2의 프로톤산에 의해 형성된 배합물 또는 반응 생성물과 함께 배합한다. 언급된 방법에 있어서 금속 화합물로서 예를들어 아연 옥사이드가 사용되며, 제1의 산으로서 바람직하게는 제2의 프로톤산에 대하여 동일하 ㄴ산, 즉 도데실벤젠술폰산이 사용된다. 이와 같이 제조된 플라스틱 혼합물은 바람직하게는 폴리올레핀과 같은 열가소성 폴리머와 함께 배합되며, 여기서 저 여과 한계를 가진 중성의, 가소성, 안정한 플라스틱 물질이 얻어진다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

전도성 플라스틱 재료 및 그것의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 실시예 1에서 제조된 ZnO-DBSA 반응 생성물의 차수 스켄닝 칼로리미터리 곡선(DSC-곡선)을 도시한 도면.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 프로톤산을 접촉시킴으로서 전도성 폴리머 또는 플라스틱 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 프로톤산으로 도핑된(doped) 폴리아닐린과 그것의 유도체를 비롯한, 용융가공성 전도성 폴리머 또는 플라스틱 물질에 관한 것이다. 본 발명은 또한 신규의 첨가제 및 다음의 단계에 대한 그것의 용도에 관한 것이다 ; 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린 또는 그것의 유도체를 a) 중화, b) 가소화, c) 여과(percolation) 한계(threshold)의 저하 및/또는 d) 안정화시킴.

오늘날, 전도성 폴리머를 다루는 많은 연구가 전세계적으로 수행되고 있다. 어큐물레이터(accumulator), 검출부, 스위치, 광 요소, 회로기판, 가열 요소, 정전방전 엘리미네이션(elimination)(ESD) 및 전자 간섭 차단 엘리미네이션과 같은 많은 응용에 있어서 이들 폴리머는 금속성 전도체와 반도체를 대체하는 기회를 제공한다. 금속과 비교하여 전도성 폴리머는 예를들어 그들의 경량성, 기계 특성, 내부식성 및 보다 저렴한 합성 및 가공법 등이 장점이다.

전도성 플라스틱은 대략적으로 두개의 카테고리로 구분될 수 있다 ; 열경화성 또는 열가소성 수지에 전도성 충전제, 예를들어 카본 블랙 또는 매연(soot), 탄소 섬유, 금속 분말 등이 첨가된 충전 전도성 플라스틱과, 산화와 환원반응에 의해 전도성을 띠는 (도핑)폴리머인 고유 전도성 플라스틱.

충전된 전도성 플라스틱의 전도율은 전도성 충전제 입자의 상호 접촉에 따른다. 통상적으로 양호한 컨덕턴스(conductance)를 가지는 컴포자이트(composite)를 제공하기 위하여 약 10-50중량%의 잘 분산된 충전제가 필요하다. 이러한 종류의 컨덕터 컴포자이트는 어떻든 다음의 문제점이 있다 ; 충전제 함량을 올리고 폴리머 함량을 낮추면 그들의 기계 및 몇가지 화학적 특성이 결정적으로 나빠지고, 그들의 전도율은 특히 반도체 범위에서 조절하는데 어렵고, 매트릭스 플라스틱에서 그들의 충전제의 안정하고 균일한 분산이 어렵다.

본래(또는 고유) 전도성 폴리머는 긴 혼성화 이중 결합 또는 이중 결합에 의해 형성된 사슬, 방향족 고리 및/또는 헤테로시클릭 고리를 함유한 유기 폴리머로부터 제조될 수 있다. 이중 결합과 헤테로원자에서 안

정한 π- 및 π-ρ- 전자계는 그 폴리머에 전자 받게(acceptor) 또는 주게(donator)인 어떠한 도핑 또는 배합 재료를 첨가함으로써 교란될 수 있다. 따라서, 혼성화된 사슬을 따라 전류가 이동할 수 있게 된 폴리머 사슬내에 정공(hole) 및/또는 엑스트라(extra)전자가 형성된다.

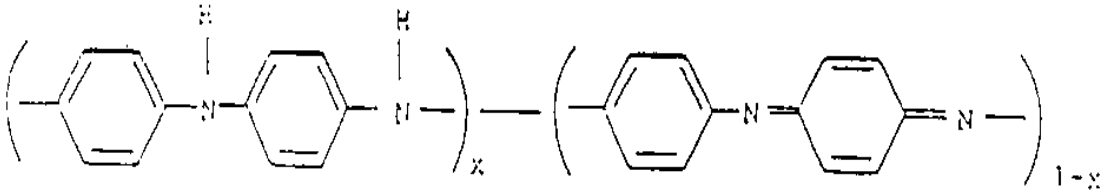
본래 전도성 폴리머의 장점은 특히 저 전도율의 경우에 표현되는, 그들의 전도율의 가변을 도핑 조건의 함수로 표현하는 것이 용이하다는 점에 있다. 충전된 전도성 플라스틱에 의해 저 전도율을 얻는 것은 곤란하다. 본질적인 전도성 폴리머의 예는 폴리아세틸렌, 폴리-p-페닐렌, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리아닐린이다.

대부분의 본질적인 전도성 폴리머의 가공 안정성 특성은 아직 위에 언급된 분야에 사용되지 못하도록 한다.

본질적인 전도성 폴리머(컨덕터로 작용할 것임)와 열가소성 폴리머(주로 컴포자이트에 필요한 기계적 및 유사한 특성을 부여할 것임)로 이루어진 배합된 물질을 용융 가공할 수 있다면, 상기의 충전된 전도성 플라스틱에 비해 우수한 특성을 가지는 전도성 플라스틱물질을 제조할 수 있을 것이 예상될 수 있다.

기술적으로 그리고 경제적으로 유망한 본질적인 전도성 폴리머의 한가지는 폴리아닐린과 그것의 유도체이다. 아닐린 폴리머는 질소원자가, 이어지는 유니트의 벤젠 고리의 파라-탄소에 결합하는 아닐린 유니트를 기초로 한다. 미치환 폴리아닐린은 루코에머랄딘, 프로토에머랄딘, 에머랄딘, 니그르아닐린 및 톨루프로토에머랄딘 형태를 비롯한 서로 다른 형태로 존재할 수 있다.

소위 폴리아닐린의 에머랄딘 염기형은 통상적으로 다음 분자식을 가진 것으로 도시된다 :



상기식에서 x는 약 0.5이다.

폴리아릴린류의 거의 모든 다른 본질적인 전도성 폴리머는 가공성이 좋지않다는 문제점이 있다. 즉 폴리머로부터 원하는 형태를 가진 대상물, 필름, 섬유 등을 성형하는 것이 어렵다.

폴리아닐린은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있으며, 예를들어 프로톤산과 폴리아닐린을 접촉시키는 것을 기초로 한, 이러한 폴리머의 전기 전도성 형태를 제조하는 것이 개시되었다(Green, A.G., 및 Woodhead, A.E., "Aniline-black and Allied Compounds, Part 1" J. Chem. Soc., Vol. 131, pp. 1117(1912) ; Kobayashi, et al., Electrodes, "J. Electroanl. Chem., Vol. 177, pp. 281-91(1984) ; 미국특허 제3,963,498호, 제4,025,463호 및 제4,983,322호 ; 미국특허출원 제714,165호). 이러한 개시된 프로톤산의 전형적인 실예는 HCl, H_2SO_4 , R_1-SO_3 H형의 술폰산, 인산 등이다(Chiang, J.C. 및 MacDiarmid, A.G., "Polyaniline : Protonic Acid Doping of the Emeraldine From to the Metallic Regime", Synthetic Metals, Vol. 13, p. 196 (1986) ; Salaneck, W.R. et al., "A Two-Dimensional-Surface 'State" Diagram for Polyaniline", Synthetic Metals, Vol. 13 p. 297 (1986), 본 발명에서 참고로 포함됨). 이러한 산은 폴리아닐린과 착화합물을 형성하며, 이 착화합물은 일반적으로 10^{-3} S/cm 또는 그 이상의 전기 전도율을 나타낸다. 따라서, 이러한 전기 특성으로 인해, 통상의 절연 벌크 폴리머인 소위 "도핑된"이들 폴리아닐린과 그들의 배합물 및 화합물을, 현재는 금속 또는 카본 블랙 충전계가 이용되는 다양한 대전성 및 차폐 응용에 적합하게 한다.

폴리머를 가공하는데 두가지 중요한 가공법, 용융 가공 및 용액 가공이 있다. 전도성 폴리머 가공에서의 어려움은 폴리머를 가열하면 폴리머의 용융 또는 가소전에 열분해가 시작된다는 사실에 기인한다. 전도성 폴리머의 용액 가공에서의 문제점은 본질적인 전도성 폴리머가 종래의 공업 용매에 대한 용해도가 매우 낮다는 것이다. 또 다른 문제점은 용액 가공에 의해 용매가 증발될 수 있는 필름과 섬유를 실제로 성형할 수 있으나, 용액 가공이 일반적으로 사용된 모울드 피스의 제조에 적합하지 않다는 것이다.

공업적인 활성으로 유용한 실제 용액에 대한 가장 좋은 연구는 다음의 특허 US 5,006,278, WO 8901694, WO 9013601, WO 9010297, WO 9001775, 및 US 5,002,700에 의하여 제시되어 있다. 이들 특허 명세서 중에서 US 5,006,278은 용매, 도핑제 및 폴리아닐린을 함께 혼합함으로서 제조되고, 이후 혼합물로부터 용매가 제거된 전도성 제품을 개시하고 있다. 특허 명세서 WO 8901694는 술폰산으로 도핑된 가공성 폴리아닐린을 제시한다. 이 특허의 폴리아닐린은 전도성 폴리머를 예를 들어 다음의 플라스틱으로 가공할 때 유용하다 : PE(폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), PA(폴리아미드), 특허 명세서 WO 9013601호에서는 처음에 적합한 용매내에서 폴리아닐린과 도핑제의 혼합물을 혼합하고, 그 후 용액을 증발시킴으로써 폴리머 혼합물을 제조한다. 도핑제는 방향족 멀티술폰산이다. 본 명세서에 따라 도핑은 일반적으로 20~25℃의 온도에서 수행된다. 도핑은 비균일 반응으로 수행될 수 있으며 이어서 적합한 용매에 혼합물을 용해시킨다. 가공이 수행되어도 용매가 아직 존재한다(P.15, 1. 23).

폴리아닐린의 전도성 형태는 예를 들어 프로톤산과 폴리아닐린을 접촉함으로써 제조될 수 있다(참조 예를 들어 미국특허 3,963,498, 4,025,463 및 4,983,322). 프로톤산은 폴리아닐린과, 전도율이 일반적으로 약 10^{-3} S/cm 또는 그 이상의 차수인 착물을 형성한다. 전형적인 프로톤산은 예를 들어 HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, HBF_4, HPF_6, HF, 인산, 술폰산, 피크린산, n-니트로벤조산, 디클로로아세트산 및 폴리머릭산이다.

특허 명세서 WO 9010297, US 5,002,700 및 EP 152 632에서 폴리아닐린용 도핑제로 도데실벤젠술폰산을 사용하는 것이 알려져 있다. 특허 명세서 WO 9001775호는 폴리아닐린용 도핑제로, 다른 술폰산과 비교하여

보다 양호한 열안정성의 장점이 있는 멀티술폰산을 제시하고 있다. 이러한 WO 특허 명세서의 실시예에서 도핑 온도 20-25℃ 및 대기압이 사용된 바 있으며 도핑은 포름산 수용액에 분산시킨 폴리아닐린과 술폰산의 분산액을 사용하여 수행된 바 있다.

본 기술분야에서의 이전의 문헌에서는 어떤 방법이 다양한 폴리아닐린 유도체에 응용될 수 있는지, 또한 폴리아닐린의 용액 및 용융 가공에 응용될 수 있는지에 대해 매우 광범위하게 논의하고 있다. 그러나 이들 문헌들의 실시예에 서는 적합한 도핑제로 에비프로톤화된 폴리아닐린에 대해 단지 약간의 용액 가공 조건이 발견되었다는 것을 보여주고 있다. 이들 공보의 모든 실시예에서, 폴리아닐린과 도핑제의 혼합물을 균질화하기 위하여, 혼합물을 적합한 용매에 용해시킨 바 있다. 이것은 폴리머 제품을 적절히 균질화하고 전도성이 있도록 하는데 명백히 필요하다. 어떤 경우에도, 본 기술 분야에서, 용융 가공에 대한 특성이 있으며 적합한 용액이라고 실시예에 의해 입증된 용액이 제안된 바 없다는 사실이 명백하다.

본 기술 분야(Plastics Technology 37 (1991) : 9 p. 19-20, 22)에서 폴리아닐린을 기재로 한 폴리머 배합물을 종래의 플라스틱 가공기술을 이용하여 처리하는 것이 실제로 제안된 바 있다. 그러나, 실제로는, 폴리아닐린은 비전도성 폴리머의 매트릭스에 분산된 소량의 고체 입자로 나타나며, 이러한 플라스틱 제품의 가공은 예를들어 특허 명세서 EP 168620 및 168621에 따른 특수한 분산 가공기술을 필요로 한다. 추가로 여과 한계가 아주 높다. 이후에 사용되는 바와 같이, 여과 한계는 절연 매트릭스 폴리머와의 배합물에 10^{-6} S/cm 또는 그 이상의 전도도를 부여하는데 필요한 전도성 화합물의 중량분율로 정의된다. 따라서, 이전에 언급된 폴리(비닐클로라이드)에 분산된 고체 폴리아닐린 입자의 배합물에서의 여과 한계는 약 15중량% 이상이었다. 이러한 고함량의 전도성 폴리아닐린 입자는 경제성이 없으므로 유망하지 않으며, 이에 더하여, 순수한 매트릭스 폴리머의 기계적 특성과 비교하여 배합물의 기계적 특성을 실제로 변경시킬 수 있다.

또한 용융 가공은 도핑된 폴리아닐린 또는 폴리아닐린과 도핑제의 혼합물이 단 한번만 용융 가공될 수 있다는 문제점이 있다. 이것은 예를들어 용융 가공될 수 있는 균질 물질을 입상 물질의 형태로 제조하는 것이 불가능하게 한다. 따라서 초기 용융 가공 조성물의 성분들은, 최종 형태로 그들을 용융 가공하기 전에 기계적으로 서로 혼합되었다. 이러한 방법에 의해 얻어진 프로브는 전도도 변이가 있으며 품질이 균일하지 못하였다.

본 기술 분야에서 명백하듯이, 에머랄딘 염기(base)형의 폴리아닐린과 도핑제(예 도데실벤젠술폰산, DBSA)를 다같이 단순히 혼합하는 것은 균질의 도핑된 폴리아닐린을 제공하는데 충분하지 못하다. 소위 예비프로톤화 폴리아닐린/도핑제-혼합물을 혼합 공정으로부터 형성한다. 이러한 액체 혼합물 또는 분산액은 부정형이고, 착색되어 있으며 부식성이 강하며, 취급하기 어렵다. 선행 공보에서, 폴리아닐린의 도핑을 제공하는 적절한 혼합은 동일한 용매에 혼합물의 성분을 용해시킴으로써 실현된 바 있다.

상기에 논의된 도핑과 관련한 한가지 문제점은 도핑된 폴리아닐린과 열가소성 폴리머로부터 제조되는 컴포자이트 재료의 제조에도 반영된다. 따라서 열가소성 폴리머와, 폴리아닐린 및 예를들어 그의 도핑제로 작용하는 DBSA를 함께 혼합하면 용융 가공에 적합한 균질의 시편을 얻지 못한다. 이러한 방식으로 만들어진 시험 샘플은 서로 다른 유동 트레이스, 버블 및 크랙과 같은 외관상 결함이 있었다. 뿐만 아니라 표면은 산성이었다. 이러한 문제점은 용융 가공 조건하에 열가소성 폴리머와 폴리아닐린, 도핑제 및/또는 도핑된 폴리아닐린의 열악한 상용성과 관련된다.

열악한 상용성과 가공성으로 인해, 원하는 플라스틱 혼합물의 전도도 수준을 얻기 위하여 비교적 높은 폴리아닐린 함량이 필요하거나, 소위 여과 한계가 높다. "여과 한계"란 본 발명에서 무슨 형태이든지 전도성 폴리머의 중량 분율을 의미하며, 이 중량분율에 의해 플라스틱 물질은 적어도 10^{-6} S/cm의 전도도에 도달할 것이다. 통상의 여과 한계, 즉 상기에 언급된 전도도에 필요한 함량은 약 15-20중량%이다.

가공과 전도도의 관점에서 위에서 언급된 문제점은 부분적으로 핀란드 특허출원 제915760호에서 해결된 바 있으며, 이 출원은 전도성 폴리아닐린 착물과 그것의 서로 다른 폴리머 배합물의 제조방법에 관한 것이다. 이 방법에 따라 폴리아닐린 또는 그것의 유도체 및 유기 술폰산 또는 그것의 유도체의 배합물 또는 반응 생성물을 형성하고, 이어서 혼합 장치에서 열처리한다. 이러한 방식에 의해 처리된 배합물 또는 반응 생성물로부터, 그 자체로 또는 열가소성 폴리머와 함께 외관상 유동 표식 또는 다른 표면 결함이 없는 균질의 부재를 형성할 수 있으며 동시에 비교적 낮은 여과 한계를 가지거나 그들이 서로 다른 응용을 위해 충분한 전도도를 가진 건조 물질이 얻어진다.

폴리아닐린 또는 그것의 유도체가 유기 술폰산과 함께 합쳐지며, 그후 얻어진 반응 생성물 또는 배합물을 약 +40℃ - +250℃의 온도에서 열처리함으로써, 요망되는 쉽게 용융-가공될 수 있는 전도성 플라스틱 재료가 생성된다. 부정형이고 착색되며, 부식성이 강하고 취급하기 어려운 미처리된 액체 혼합물 또는 분산액으로 존재하는, 폴리아닐린 또는 그것의 유도체 및 술폰산의 예비프로톤화 혼합물은 균질이고 고체이며, 비교적 불활성인, 취급이 용이한 분말 또는 입상체로 변화시킨 열처리의 결과이다.

그러나, 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린은 그것이 과량의 프로톤산을 함유하였을 때만 유용하였다. 이것은 한편으로는 과량의 프로톤산이 효과적인 도핑을 생성하며, 다른 한편으로는 프로톤산이 도핑된 폴리아닐린이 용융 가공될 수 있게 하는 가소제로 작용한다는 사실에 따른다. 어떻든 도핑된 폴리아닐린의 산성도는 크게 그것의 용도에 해가 된다. 용융 가공 장치가 부식되며 얻어진 제품은 다른 배합물 성분과 환경 모두를 부식하고 오염시킨다.

본 발명의 목적은 폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 프로톤산으로 부터 플라스틱의 정상 용융 온도, 즉 약 300℃ 이하의 온도에서 용융 가공되기 쉬운 전도성 플라스틱 물질의 제조방법을 제공하는 것이다. 양호한 가공 가소성에 더하여 본 목적은 또한 우수한 특성 심지어 기계적 특성이 있는 전도성 플라스틱 물질이다. 본 발명은 또한 중성 또는 실제로 중성인, 즉, 그것의 pH가 약 5-8인 전도성 플라스틱 물질에 목적이 있다.

본 발명의 다른 일예에 따라, 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린 성분과 그 폴리아닐린 성분과 상용성이 있는 용융 가공성 열경화성, 열가소성 또는 엘라스토머 폴리머 성분 두가지 모두로 이루어지는 전도성 플라

스틱 물질 및 언급된 플라스틱 물질의 제조방법을 제공한다. 전도성 플라스틱 배합물의 경우에 상용성과 용융 가공성의 측정 수단은 예를들어 상기에 언급된 여과 한계이며, 이와 관련하여 목표치는 폴리아닐린의 첨가제를 비롯하여, 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린이 약 15중량% 이하이다. 최종 목적은 가공중에 및 최종 제품으로서 다 안정성이 있는 전도성 플라스틱 물질 및 이러한 물질의 제조방법이다.

본 발명의 바람직한 일예가 본질적으로 중성이며 전도성이 있는 플라스틱 물질에 관한 것이지만, 본 발명은 이것에 확실히 한정되지 않는다. 본 발명은 가능하거나 원할 때 보다 큰 pH 범위에서도 응용될 수 있다. 플라스틱 물질은 환경과 접촉시에, 예를들어 EMI와 ESI 차단 응용에서, 중성 또는 거의 중성인 것이 바람직하다. 배터리와 같은 전기화학적 응용과 같이 폐쇄계에서, pH는 산성에서 염기성으로 크게 변할 수 있다.

상기에서 언급된 목적은 본 발명의 전도성 플라스틱 물질의 신규 제조방법에 의해 달성되었으며, 이 방법은 주로 소위 특허청구범위 제1항의 특징부에 의해 특징지워진다. 따라서, 폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 프로톤산을 접촉시킬 때 또는 그후에 또한 금속 화합물이 첨가시킴에 의해, 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린으로 이루어지는 플라스틱 물질이, 가소성이고, 중성이고, 보다 큰 전도성 및 보다 큰 안정성이 있는 배합물로 제공될 수 있다는 사실이 실현되었다. 상응하게, 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린 또는 그것의 유도체를 금속 화합물로 처리함으로써, 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린 또는 그것의 유도체로 이루어지는 용융-가공성, 비-산성 및 전도성 플라스틱 물질이 제공될 수 있다. 본 발명은 또한 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린의 첨가제로서의, 상기 금속 화합물 또는 그것의 유도체의 용도에 관한 것이며, 이 첨가제는 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린 또는 그것의 유도체를 중화시키고 가소시키며 안정화시키고, 또한 첨가제와 비전도성 열가소성 폴리머에 의해 형성된 배합물의 여과 한계를 상당히 낮춘다.

본 발명에서 사용되는 폴리아닐린은 프로톤산으로 도핑함에 의해 전도성 폴리머로 제조될 수 있는 어떠한 폴리아닐린 품질, 이를테면 미치환된 루코에머랄딘, 프로토에머랄딘, 에머랄딘, 니그르아닐린 또는 톨루프로토에머랄딘 형태로 구성될 수 있다. 바람직하게는, 폴리아닐린은 본 기술 분야의 기술내용과 관련하여 상기에 제시된 식의 에머랄딘 염기 형태로 존재한다. 또한 폴리아닐린 유도체, 이를테면 치환된 아닐린으로 제조된 폴리머 또는 이미 치환된 폴리아닐린 즉, 화학적으로 변형된 폴리아닐린이 논의될 수 있다.

본 발명에 따른 프로톤산은 폴리아닐린 또는 그것의 유도체를 도핑하는 모든 형태의 프로톤산일 수 있다. 전형적인 프로톤산은 HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, HBF_4, HPF_6, HF, 인산, 술폰산, 피크린산, m-니트로벤조산, 디클로로 아세트산 및 폴리머릭산을 포함한다. 특히 바람직한 프로톤산은 방향족 술폰산과 같은 유기 술폰산, 특히 도데실벤젠술폰산(DBSA)이다.

폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 프로톤산을 접촉함으로써, 또는 그후에, 도핑된 폴리아닐린을 보다 덜 산성으로 하고, 보다 쉽게 용융-가공될 수 있도록 하고, 보다 양호한 배합성 전도성 플라스틱 배합이 되도록 하며, 보다 안정화되도록 하는 어떠한 금속 화합물일 수 있는 금속 화합물을 첨가한다. 금속 화합물은 중화를 보다 중요하게 여기는지에 따라 상당하게 달라질 수 있으며, 이러한 경우 마그네슘, 바륨 또는 칼슘과 같은 금속 화합물이 고려된다. 안정화 작용이 강조되면, 아연, 구리, 알루미늄, 티탄, 철 또는 지르코늄과 같은 금속 화합물이 고려된다. 카드늄, 납 및 주석 화합물도 고려될 수 있다. 또한 금속 화합물의 배합물과 여러가지 금속의 화합물이 본 발명에 대해 적합하다.

그러한 화합물은 옥사이드, 히드록시드, 할라이드 등일 수 있다. 또한 스테아레이트, 카보네이트, 리신올레에이트, 팔미테이트, 옥토에이트, 라우레이트, 페놀레이트, 말레에이트 및 옥틸티오글리콜레이트가 사용될 수 있다. 중요한 화합물은 금속 화합물과 산의 축합 생성물이며, 이 축합 생성물은 300℃ 이하의 융점을 가진다.

본 발명의 이러한 단계에서 금속 화합물로, 아연, 구리, 칼슘 또는 마그네슘을 기재로 한 화합물이 가장 바람직하다고 입증되었다. 가장 바람직한 금속화합물은 아연을 기재로 한 것, 이를테면 아연 스테아레이트 또는 아연 옥사이드이다. 화합물중에서 옥사이드와 히드록사이드가 바람직하며, 가장 바람직한 것은 옥사이드이며, 이중에서 아연 옥사이드 ZnO가 더욱 바람직하다.

본 발명의 일예에 따라 금속 화합물을 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린에 첨가하며 핀란드 특허출원 제915,760호에 따라 약 40-250℃의 온도에서 바람직하게는 약 100-200℃의 온도에서 열처리한다. 이 문헌은 본 발명에서 참고로 속한다. 이러한 혼합 공정에, 도핑된 폴리아닐린이 가능한 한 더욱 용융-가공성 형태로 되게 하는 혼합 장치를 사용하는 것이 바람직하다.

프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린에 금속 화합물을 첨가할 때, 프로톤산에 대한 금속 화합물의 몰비가 약 1 : 0.1 - 1 : 1.1이며, 바람직하게는 약 1 : 0.5 - 1 : 0.7이다. 이와 관련하여 금속 화합물의 한가지 기능이 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린을 중화하는 것이라고 알려진 바 있다. 그 이유는 폴리아닐린이 화학양론적 양 이상의 프로톤산을 함유하기 때문이다. 한가지 일예에 따라 프로톤산에 대한 폴리아닐린 또는 그것의 유도체의 몰비가 약 1 : 0.1 - 1 : 1.1, 바람직하게는 약 1 : 0.5 - 1 : 0.7이다. 폴리아닐린의 몰량은 아닐린 유니트의 수로 계산된다.

본 발명의 바람직한 일예에 따라 금속 화합물을 처음에 제1의 산과 반응시키고, 그후 얻어진 생성물을 폴리아닐린 또는 그것의 유도체 및 제2의 프로톤산에 의해 형성된 배합물 또는 반응 생성물과 접촉시킨다. 본 발명의 가장 좋은 일예에 따라, 금속 화합물을 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린에 첨가하기 전에 먼저 산과 반응시킨다.

금속 화합물을 반응시키는 제1의 산은 다음의 산일 수 있다 ;

a) 금속 화합물과 함께, 도핑된 폴리아닐린을 실질적으로 중화하는 배합물 및/또는 반응 생성물을 형성하는 산. 전형적인 반응 생성물로는 강염기와 약산의 완충염 및 중화 금속 염기로 이루어진 염, 착물 및 축합 생성물이 언급될 수 있고,

b) 금속 화합물과 함께, 용융-가공성이 있고 바람직하게는 플라스틱의 용융-가공 온도, 즉 약 300℃ 이하

에서 액체인 배합물 또는 반응 생성물을 형성하는 산.

c) 금속 화합물과 함께, 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린의 가소제를 형성하고, 그 가소제가 그것의 용융 가공 및 사용중 모두에서, 동시에 가소화되는 도핑된 폴리아닐린과 상용성이 있는 산, 및 /또는

d) 금속 화합물과 함께, 도포된 폴리아닐린을 안정화하고 폴리아닐린으로부터 도핑제로 작용하는 프로톤산의 분리를 방지하고 또한 분리된 프로톤산이 폴리아닐린을 함유하는 플라스틱 생성물의 표면으로 이동하지 못하게 하는 산.

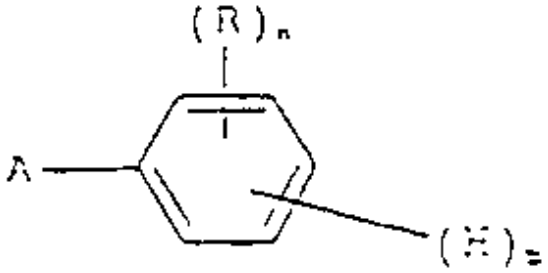
금속 화합물과 소위 제1의 산에 의해 형성된 생성물에 대해 요구되는 상기에 언급된 특성으로 인해, 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린 또는 그것의 유도체를 함유한 플라스틱 배합물의 여과 한계, 즉 플라스틱 배합물의 전도도가 10-6 S/cm를 초과하는 도핑된 폴리아닐린의 중량분율이 20중량% 이하의 수준으로 저하된다. 본 발명의 일예에 따라 폴리머 또는 플라스틱 물질은 약 0.05, 바람직하게는 약 0.02 및 가장 바람직하게는 약 0.01 이하의 프로톤화된 폴리아닐린의 중량분율에서 적어도 약 10^{-8}S/cm의 전기 전도도를 가진다.

이와 관련하여 금속 화합물과 함께 사용되는 산이 폴리아닐린의 도핑제로 사용되는 프로톤산과 동일한 산일 필요는 없으며, 유일한 기준은, 위에 언급된 조건중 적어도 한가지 조건은 충족된다는 것을 아는 것은 중요하다. 따라서, "제1의 산"은, 그것은 도핑된 폴리아닐린의 첨가제로, 금속 화합물을 반응시키는 산이다. 제1의 산으로부터 명백하듯이 폴리아닐린의 도핑제는 "제2의 프로톤산"으로 지칭된다.

일예에 따라 제1의 산은 또한 식(I 및 II)에 따른 산과 같은 프로톤산이다 :

$$A\text{-}R_1 \qquad \text{I}$$

또는



II

상기식에서 : A는 술폰산, 셀렌산, 인산, 붕산 또는 카르복실산이며, 바람직하게는 술폰산 또는 카르복실산이고, 가장 바람직하게는 술폰산이며 ; n은 0-5의 정수, 바람직하게는 1-5, 더욱 바람직하게는 1-3, 가장 바람직하게는 1-2이며 ; m은 n+m의 합이 5라는 조건하에 0-4의 정수이며 ; R1은 알킬, 알켄일, 알콕시, 알칸오일, 알킬티오, 탄소원자수 5-20개를 함유한 알킬-티오알킬, 또는 알킬아릴, 알릴알킬, 알킬술핀일, 알콕시알킬, 알킬술폰일, 알콕시-카르보닐, 알킬 또는 알콕시에 탄소원자수 0-20개 및 바람직하게는 3-12개를 가지는 카르복실산 ; 또는 탄소원자수 3-20개, 바람직하게는 6-20개이고, 술폰산, 카르복실산, 할라이드, 니트로, 시아노, 디아조 또는 에폭시로 치환된 알킬이며, 여기서 R1은 바람직하게는 알킬, 알켄일, 탄소원자수 6-14개인 알콕시, 또는 탄소원자수 6-12개인 알킬을 가지는 아릴알킬, 또는 탄소원자수 6-12개이고 카르복실산, 할라이드, 디아조 또는 에폭시로 치환된 알킬이며 ; R은 알킬, 알켄일, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알켄일, 알칸오일, 알킬티오, 아릴록시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 알킬술핀일, 알콕시알킬, 알킬술폰일, 아릴 아릴티오, 아릴술핀일, 알콕시카르보닐, 아릴술폰일, 카르복실산, 할라이드, 시아노, 또는 술폰산, 카르복실산, 할라이드, 니트로, 시아노, 디아조 또는 에폭시로 치환될 알킬이며, 바람직하게는 R이 알킬, 알콕시 또는 탄소원자수 4-12개인 알킬술폰일, 또는 할리이드로 치환된 알킬이다.

모든 식(I 및 II)의 프로톤산 중에서 가장 바람직한 것은 다음의 것이다 ; A가 술폰산이고 ; n이 1 또는 2이고 ; m이 n+m의 합계가 5라는 가정하에 정수 3 또는 4이고, R1이 탄소원자수 6-14개인 알킬 또는 알콕시, 또는 탄소원자수 6-12개이고 한가지 또는 그 이상의 할라이드로 치환된 알킬이고 ; R은 탄소원자수 4-12개인 알킬 또는 알콕시, 또는 한가지 또는 그 이상의 할라이드로 치환된 알킬이다.

바람직한 제1의 프로톤산은 술폰산, 셀렌산, 인산, 붕산, 카르복실산, 히드로겐 술페이트, 히드로겐 셀레네이트 및 히드로겐 포스페이트이며, 그들중에서 특히 바람직한 것은 술폰산, 인산 및 카르복실산이고, 가장 바람직한 것은 술폰산이고, 그 가운데 방향족 술폰산이다. 금속 화합물과 반응하는 가장 바람직한 제1의 방향족 술폰산은 도데실벤젤술폰산이다.

본 발명에 따라 사용되는 금속 화합물은 때로 제1 및 제2의 프로톤산 모두와 반응하며, 여기서 산의 총량에 대한 그것의 몰분율은 제품의 품질에 영향이 있다. 본 발명의 일예에 따라 산(제1의 산 + 제2의 프로

톤산)의 총량에 대한 금속 화합물의 몰비는 약 1 : 1 - 1 : 4 및 바람직하게는 약 1 : 2.2 - 1 : 2.7이다. 어떻든 가장 결정적인 것은 그들에 의해 형성된 폴리머 첨가제가 도핑된 폴리아닐린을 함유한 플라스틱 배합물에 대한 결정적인 영향을 가지기 때문에, 금속 화합물은 이 범위에서 제1의 산과 반응한다는 것이다. 금속 화합물과 제1의 산 사이의 몰비는 본 발명의 일예에 따라 약 1 : 0.5 - 1 : 2 및 바람직하게는 약 1 : 1 - 1 : 2이다.

금속 화합물과 제1의 산은 원칙적으로는 다양한 반응 조건하에 서로 반응할 수 있으나, 바람직하게는 그들은 그들의 혼합물을 약 50-200℃의 온도로 및 바람직하게는 약 130-180℃의 온도로 가열하면 서로 반응한다. 또한 금속 화합물과 제1의 산을 플라스틱용으로 의미되고 예를들어 니더, 컴파운더 또는 스크류 믹서일 수 있는 가열된 용융 혼합 장치에서 서로 혼합하는 것이 바람직하다.

다음에, 금속 화합물과 제1의 산의 반응 생성물을 폴리아닐린 또는 그것의 유도체 및 제2의 프로톤산의 배합물 또는 반응 생성물과 합한다. 일예에 따라 바람직하게는 에머랄딘 염기형으로 존재하는 폴리아닐린이 다른 프로톤산으로 예비도프되며, 여기서 그들사이의 몰비는 약 1 : 0.1 - 1 : 1.1 및 바람직하게는 1 : 0.5 - 1 : 0.7이다. 가장 바람직하게는 금속 화합물을 처음에 제1의 산과 반응시켜 금속 함유 반응 생성물을 얻고, 그후 제2의 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린과 반응시켜 최종의 전도성 플라스틱 물질을 얻는다. 그후 약 40-250℃의 온도에서 및 바람직하게는 약 100-200℃의 온도에서, 제조된 혼합물 또는 반응 생성물을 열처리함으로써 폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 제2의 프로톤산의 배합물 또는 반응 생성물을 제조하는 것이 바람직하다.

사용된 제2의 프로톤산은 폴리아닐린의 산성 도핑제에 대한 통상적으로 알려진 분야에서 a이며, 본 발명은 또한 플라스틱 배합물 및 폴리아닐린(또는 그것의 유도체) 도핑제가 금속 화합물과 반응시킨 상기의 제1의 산과 동일하거나 다른 것에 관계없이, 도판트로 적합한 어떠한 프로톤산인, 플라스틱 배합물 및 폴리아닐린(또는 그것의 유도체)의 제조방법에 관한 것이다. 그러나, 일예에 따라 제2의 프로톤산은 제1의 산, 즉 상기의 식(I 또는 II)의 프로톤산과 동일하다.

본 발명의 관점에서 폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 제2의 프로톤산을 니더, 컴파운더 또는 스크류 믹서와 같은, 플라스틱 물질용 가열 용융-혼합 장치 등에서 서로 혼합함으로써 폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 제2의 프로톤산의 배합물 또는 반응 생성물을 제조하는 것이 바람직하다.

금속 화합물과 제1의 산에 의해 형성된 생성물 및 폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 제2의 프로톤산에 의해 형성된 생성물을 함께 혼합할 때, 소위 첨가제 생성물이라고 불리는 제1의 생성물과, 도핑된 폴리아닐린 또는 그것의 유도체에 의해 형성된 제2의 생성물 사이의 몰비는 약 1 : 0.1 - 1 : 1, 및 바람직하게는 약 1 : 0.5 - 1 : 1이다. 결합은 바람직하게는 50-200℃의 온도, 보다 바람직하게는 110-150℃의 온도에서 수행되며, 더욱 바람직하게는 니더, 컴파운더 또는 스크류 믹서와 같은 용융 혼합 장치의 도움으로 수행된다. 금속 화합물과 제1의 산에 의해 형성된 생성물과, 폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 제2의 프로톤산에 의해 형성된 생성물을 함께 합할 때, 금속 화합물은 바람직하게는 아연 화합물이고, 및 가장 바람직하게는 아연 옥사이드이다. 유사하게 제1의 산은 바람직하게는 프로톤산, 보다 바람직하게는 제2의 프로톤산과 동일한 것, 더욱 보다 바람직하게는 유기 술폰산, 가장 바람직하게는 모두 도데실벤젠-술폰산이다(보다 많은 변형에 대해서는 상기 참조).

프로톤산으로 폴리아닐린을 도핑하는 것은 용액 또는 분산액에서 수행될 수 있다. 폴리아닐린을 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드와 같은 극성 용매에 용해시키고 프로톤산으로 도핑한다. 분산액에서의 도핑은 도핑제를 매질에 용해시키고, 폴리아닐린이 매질에 분산되도록 수행된다.

다른 성분이 플라스틱 배합물에 포함되는지에 관계없이, 금속 화합물 및 제1의 산에 의해 형성된 첨가제, 및 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린으로 이루어진 전도성 플라스틱 물질의 제조를 위한 일 방법이 상기에 제시된 바 있다. 어떻든, 폴리아닐린 또는 그것의 유도체, 산 또는 산들 및 금속 화합물에 의해 형성된 배합물 또는 반응 생성물을 열가소성, 용융-가공성 열경화성 또는 용융-가공성 엘라스토머 폴리머와 함께 전도성 플라스틱 혼합물 또는 배합물로 합하는 것이 바람직하다. 그후 상기에 언급된 성분이 폴리머와 상용성이 있고 대략 동일한 온도에서 용융-가공성이 있도록 선택하는 것이 중요하다. 이것은 폴리머 성분의 선택에 따라 상기에 언급된 성분이 개시된 한계내에서 변화될 수 있다는 사실, 및 그 반대의 사실을 의미한다. 폴리머는 열경화성 또는 엘라스토머 폴리머일 수 있으나, 바람직하게는 폴리에틸렌 또는 폴리프로펜일렌과 같은 올레핀을 기재로 한 호모 또는 코폴리머, 스티렌 또는 그것의 유도체를 기재로 한 호모 또는 코폴리머 또는 그것의 혼합물, 비닐호모폴리머 또는 코폴리머 또는 그것의 혼합물, 아크릴호모폴리머 또는 코폴리머 또는 그것의 혼합물, 또는 폴리에스테르 또는 폴리아미드와 같은 열가소성 축합 폴리머이다.

첨가제로 도핑된 폴리아닐린 및 열가소성 폴리머를 함께 플라스틱 배합물로 혼합할 때 전체 전도성 플라스틱 혼합물에 대해 폴리아닐린 또는 그것의 유도체, 산 또는 산들 및 금속 화합물에 의해 형성된 배합물 또는 반응 생성물의 비율이 1-50중량%일 수 있다면 바람직하나, 약 1-25중량%가 바람직하며 보다 바람직하게는 약 5-15중량%이다. 폴리아닐린의 비율만 계산한다면 0.1-10중량%가 바람직하며, 2-4중량%가 가장 바람직하다. 열가소성 폴리머와 조합물은 바람직하게는 약 80-300℃의 온도에서 및 가장 바람직하게는 약 130-200℃의 온도에서 수행된다. 또한 함께 배합하는 것이 니더 또는 스크류 믹서와 같은 용융-혼합 장치의 도움으로 수행된다면 바람직하다.

본 발명은 또한 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린 또는 그것의 유도체로 이루어지고, 프로톤산으로 도핑된, 폴리아닐린 또는 그것의 유도체가 금속 화합물로 처리되는 것이 특징인 용융-가공성, 전도성 플라스틱 물질에 관한 것이다. 이들 성분에는, 본 발명에 따른 방법의 개시와 관련하여 상기에 제시된 동일한 정의가 적용된다. 그들의 혼합 및 반응 변수 및 가공방법에 동일하게 적용된다. 금속 화합물과 제1의 산, 즉 첨가제에 의해 형성된 생성물은 300℃이하에서 용융-가공될 수 있는 축합 생성물이 가장 바람직하다고 언급될 수 있다. 이러한 바람직한 축합 생성물은 예를들어 아연 옥사이드와 도데실벤젠술폰산의 반응생성물이다. 이와 같이 형성된 착물은 용융-가공성이 있으며, 그것의 용점은 115℃이다.

이와 같이 형성된 본래 중성의 착물은 FI 출원 제915760호에 따라 고체화된 폴리아닐린 착물과 추가로 용융-혼합될 수 있다. 시험에서 중화제에 의해 형성된 착물이 가소제로 작용하기 때문에, 가공성이 손상됨

이 없이 폴리아닐린/도핑제의 비율이 심지어 1 : 0.5로 저하될 수 있다. 전도성 폴리아닐린 착물은 유리 도핑제를 함유한다(즉, 착물이 산성임)고 예상된다면, 과량의 미처리된 금속 화합물은 중화제 또는 금속 화합물에 의해 형성된 착물을 제조할 때 혼합물에 첨가될 수 있으며, 전도성 폴리아닐린과 혼합될 때 미반응된 금속 화합물이 유리 도핑제와 반응한다.

본 발명은 또한 첨가제가 언급된 금속 화합물과 언급된 제1의 산으로부터 제조된, 폴리아닐린 또는 도핑된 폴리아닐린의 신규 첨가제와, 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린 또는 그것의 유도체를 a) 중화시키고, b) 가소화하고, c) 그것의 여과 한계를 낮추며 및/또는 d) 안정화시키기 위한, 금속 화합물 및 산의 반응 생성물의 용도에 관한 것이다. 금속 화합물이 아연 옥사이드이고 산이 술폰산, 특히 도데실벤젠술폰산인 것이 바람직하다.

바람직한 일예에서 본 발명은 중성 또는 실질적으로 중성인 플라스틱 물질에 관한 것이지만 본 발명은 결코 이것에 한정되지 않는다. 본 발명은 또한 그 용도가 광범위한 pH범위를 허용하거나 필요로 할 때, 보다 광범위한 pH 범위에서 적용될 수 있다. 플라스틱 물질은 예를들어 EMI 또는 ESI 보호성 대상체에서 환경과 접촉될것이라면 중성 또는 거의 중성인 것이 바람직하다. 어큐물레이터와 같은 전기화학적인 응용과 같은 밀폐된 표적에서 사용될 때 플라스틱 물질의 pH치는 산성에서 알칼리성으로 매우 광범위한 범위내에서 변할 수 있다.

본 발명에 따른 전도성 플라스틱 물질의 제조에서, 상기에 제시된 가장 바람직한 첨가 순서는 결코 유일한 첨가 가능 순서는 아니다. 따라서 일예에 따라 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린을 금속 화합물과 함께 혼합 장치에 첨가하고 제1의 산을 후속 단계에서 비로서 첨가한다. 다른 일예에 따라 금속 화합물과 제1의 산에 의해 형성된 배합물 또는 반응 생성물을 혼합 장치에 실질적으로 순수한 폴리아닐린과 함께 첨가하고, 다른 프로톤산을 후속 단계에서 비로서 첨가한다. 제3의 일예에 따라, 제1단계에서 폴리아닐린과 제2의 프로톤산의 비고체화 혼합물을 첨가하고 그후에 비로서 금속 화합물과 제1의 산의 비고체화 혼합물을 믹서에 첨가하며, 여기서 모든 반응은 동일 믹서에서 일어난다. 또, 첨가 순서는 역순일 수도 있다. 또다른 일예에 따라 고체화된, 즉 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린을 고체화된, 즉 반응된 금속 화합물과 함께 믹서에 첨가하고, 후속단계에서 비로서 과량의 프로톤산을 첨가한다.

또한 처음에 고체화되거나 반응된 도핑된 아닐린을 믹서에 첨가하고 그 후 금속 화합물과 제1의 산의 미반응 혼합물을 첨가할 수 있으며, 여기서 금속 화합물과 제1의 산 사이의 반응은 도핑된 폴리아닐린이 중화되고 및/또는 가소화되는 것과 연관되어 발생한다. 상응하게, 고체화되거나 반응된 금속 화합물과 제1의 산이 처음에 혼합기에 첨가되고 그후 미반응 폴리아닐린과 제2의 프로톤산의 혼합물이 첨가될 수 있으며, 혼합물은 반응하여 도핑된 폴리아닐린으로 되고 혼합기에서 금속 화합물과 제1의 산의 생성물 함께 중화되고 및/또는 가소화된다.

또다른 변형에 따라, 혼합기에 순수한 건조 금속 화합물을 첨가하고 후속 단계에서 폴리아닐린과 제1 및 제2의 프로톤산의 반응 혼합물의 용액을 첨가할 수 있다. 그후 중화 및 폴리아닐린의 최종 도핑이 동시에 일어난다. 또한 믹서에 폴리아닐린, 금속 화합물 및 제1의 산의 미반응 용액을 첨가할 수 있고 후속 혼합 단계에서 비로서 제2의 프로톤산을 첨가할 수 있다. 폴리아닐린을 처음에 혼합 장치에 첨가할 때, 건조 아연 옥사이드는 함께 첨가되거나, 그후 건조 아연 옥사이드가 산과 함께 반응된 후에 첨가될 수 있다.

다음에 본 발명을 수행하는데 대한 몇가지 실시예가 제공되며, 실시예의 의미는 단지 본 발명을 예시하는 것일 뿐이다.

[실시예 1]

분말 아연 옥사이드(ZnO) 0.2g과 액체 도데실벤젠술폰산 0.6g(Zno : DBSA = 1 : 3 w/w)을 함께 혼합하였다. 분산 믹서로 혼합하였고, 이 때 혼합물을 플라스틱용 가공 장치에서 150℃에서 혼합함으로써 가열의 도움으로 고체화하였다. ZnO와 DBSA의 생성물로 백색 반응 생성물을 얻었다(Mp. 115℃). 얻어진 ZnO-DBSA 반응 생성물을 그라인더 또는 그래뉼레이터를 사용하여 분말/입상체로 분쇄하였다.

언급된 반응 생성물을 산성 폴리아닐린(PANI)-DBSA 생성물(착물) 및 열가소성 매트릭스 수지 입상체에 혼합하였다. PANI-DBSA를 중량비 1 : 4로 함께 합하고 혼합물을 스크류 믹서로 가공하여 고체 PANI-DBSA 착물을 제조하였다. 유사한 방법이 FI 특허 출원 제915760호에 제시되었으며, 이 문헌은 본 명세서에 참고로 포함된다. 가공 온도는 180℃이었다. 매트릭스 플라스틱으로는 폴리스티렌 PS를 사용하였다.

ZnO-DBSA 반응 생성물 0.8g, PANI-DBSA 착물 0.8g 및 PS 수지 10.4g을 함께 용융-가공장치(주입 성형 장치)에서 혼합하였고, 반응 온도는 180℃이었다. 얻어진 주입 성형 제품의 표면의 pH값은 7이었고 저항은 500 kΩ 이었다. 전도성 폴리머로 사용된 PANI의 양이 단지 플라스틱 물질의 1.5중량%인 것을 고려할 때 결과는 우수하였다.

[실시예 2]

산성인 고체 PANI-DBSA 착물을 중량비 1 : 4(PANI : DBSA)로 제조하였다. 아연과 실시예 1에 따라 제조된 DBSA의 반응 생성물을 서로 중량비 1 : 1로 기계적으로 혼합하였다. 배합물을 PVC스크류를 사용하여 130℃의 온도에서 용융-혼합하였다. 그 결과 중성이고, 우수한 가소화 특성이 있으며 용융-가공에 적합하고 저항이 100kΩ인 중성 착물이 얻어졌다.

[실시예 3]

산성 PANI-DBSA 착물(중량비 1 : 2.5) 1105g 및 액체 비고체화 ZnO-DBSA-분산 혼합물(중량비 1 : 2.7) 1606g을 기계적으로 함께 혼합하였다. 혼합물은 열발생을 야기시키는 기계적인 혼합 중에 고체화하기 시작하였고 약 30분동안 전반적으로 구체화하였다. 형성된 고체, 중성 착물은 진한 녹색이었고, 물질의 저항은 약 500kΩ이었다. 물질은 상당히 잘 용융되었고 양호한 용융-가공 특성을 가지고 있었다.

[실시예 4]

ZnO 400g 및 DBSA 2880 g(중량비 1 : 7.2)을 블렌더로 혼합하였다. 혼합물에, 블렌더로 분산시킨 PANI-

EB(에머랄딘 염기) 분말 720g을 첨가하였다. 이와 같이 제조된 진한 회색 액체 혼합물을 약 185℃의 온도에서 FI 특허출원 제915760호에 따른 방법에 의해 고체화하였다. 그 결과 저항이 500kΩ인 중성이고 고체이며, 용융이 좋은 착물을 얻었다.

[실시예 5]

FI 특허출원 제915760호에 따라 PANI-DBSA 착물을 중량비 1 : 2.5로 제조하였다. 아연(ZnO 27중량%)과 DBSA(73중량%)의 고체 반응 생성물을 제조하였다. 반응 생성물의 제조는 130℃에서 수행되었다. 배합물을 다음식으로 제조하였다 : ZnO-반응 생성물 2.4부와 상기에 언급된 PANI-착물 3.5부를 함유한 혼합물 2.4g을 폴리스티렌(Neste SB 735) 9.6g에 혼합하고 혼합물을 170℃의 온도에서 용융-가공하였다. 그 결과 우수한 표면 품질과 저항 30MΩ인 주입성형 시료를 얻었다.

[실시예 6]

도핑된 PANI-DBSA 착물(PANI : DBSA를 중량비 1 : 1.2) 15g을 실시예 2의 Zn-DBSA 반응 생성물 15g에 기계적으로 혼합하였다. 상기에 언급된 혼합물을 FI 특허 출원 제915760호에 기재된 혼합 장치를 사용하여 130℃에서 용융-배합하였다. 그 결과 양호한 가소화 특성과 저항 30kΩ인 중성의 용융-가공성 착물을 얻었다.

[실시예 7]

PANI EB 5g과 실시예 1에 따른 Zn-DBSA 반응 생성물 15g을 실시예 6에 따라 용융-혼합하였다. 그 결과 저항이 5MΩ인 중성의, 엷은 녹색 착물을 얻었다.

[실시예 8]

ZnO-DBSA(중량분율, 1 : 3) 25중량%와 PANI-DBSA(중량분율, 1 : 4) 75중량%를 배합한다. T = 150℃. 형성된 피스의 저항 R = 3kΩ.

[실시예 9]

ZnO-DBSA(중량분율, 1 : 3) 20중량%와 PANI-DBSA(중량분율, 1 : 2.5) 80중량%를 배합한다. T = 150℃. 형성된 피스의 저항 R = 200kΩ.

[실시예 10]

실시예 9의 생성물 20중량%와 Neste 폴리에틸렌 SB735 80중량%를 배합한다. T = 160℃. 형성된 실험 시료의 저항 R = 500kΩ.

[실시예 11]

실시예 9의 생성물 25중량%와 Neste 폴리에틸렌 NCPE 2220 75중량%를 배합한다. T = 160℃. 형성된 실험 시료의 저항 R = 200kΩ.

[실시예 12]

ZnO-DBSA(중량분율, 1 : 4) 50중량%와 PANI-DBSA(중량분율, 1 : 4) 50중량%를 배합한다. T = 150℃. 형성된 실험 시료의 저항 R = 200kΩ.

[실시예 13]

실시예 12의 생성물 13중량%와 Neste 폴리에틸렌 SB735 87중량%를 배합한다. T = 150℃. 형성된 실험 시료 저항 R = 2MΩ.

[실시예 14]

실시예 12의 생성물 20중량%와 Neste 폴리에틸렌 NCPE 2220 80중량%를 배합한다. T = 150℃. 형성된 실험 시료의 저항 R = 1MΩ.

[실시예 15]

ZnO-DBSA(중량분율, 1 : 4) 50중량%와 PANI-DBSA(몰비, 1 : 0.5) 50중량%를 배합한다. T = 150℃. 형성된 실험 시료의 저항 R = 500Ω.

[실시예 16]

ZnO-DBSA(중량분율, 1 : 3) 25중량%와 PANI-DBSA(중량분율, 1 : 2.5) 75중량%를 배합한다. T = 150℃. 형성된 실험 시료의 저항 R = 1kΩ.

[실시예 17]

실시예 16의 생성물 20중량%와 Neste 폴리에틸렌 SB735 87중량%를 배합한다. T = 150℃. 형성된 실험 시료의 저항 R = 5MΩ.

[실시예 18]

실시예 16의 생성물 20중량%와 Neste 폴리에틸렌 NCPE 2220 80중량%를 배합한다. T = 150℃. 형성된 실험 시료의 저항 R = 10MΩ.

실시예 7-18에 따른 배합물을 사용하여 주입 몰딩기에서 실험 시료를 제조하였다. 이들 실험에서 제조된 재합물은 주입 몰딩에 의해 양호한 가소화 특성을 가졌고, 워킹 트레이스(working trace)가 양호하였고, 생성물의 기계적 특성은 매트릭스 플라스틱의 기계적 특성과 매우 유사하였다.

실시예 1-18의 파라미터와 결과(pH치, 저항)를 첨부 표에 제시하고 실시예 1에서 제조된 ZnO-DBSA 반응

생성물의 DSC(differential scanning calorimetry-곡선)을 첨부 도면에 제시한다.

[표 1]

Example	ZnO/DBSA	PANI/DBSA	T_2/°C	Matrix	pH	R
1	1:3 0.8g	1:4 0.8g	180	PS 10.4g	7	500 kΩ
2	1:3 0.8g	1:4 0.8g	130	No Matrix	6-7	100 kΩ
3	1:2.7 1506g	1:25 1105g	No Warm.	No Matrix	6-7	500 kΩ
4	1:7.2 2880g	∞ 720g	185	No Matrix	6-7	500 kΩ
5	1:2.7 0.98g	1:2.5 1.425g	170	PS 9.6g	6-7	30 MΩ
6	1:3 15g	1:1.2 15g	130	No Matrix	6-7	30 MΩ
7	1:3 15g	∞ 5g	130	No Matrix	6-7	5 MΩ
8	1:3 2.5g	1:4 7.5g	150	No Matrix	6-7	3 kΩ
9	1:3 2.0g	1:2.5 8.0g	150	No Matrix	6-7	200 kΩ
10	1:3 2.0g	1:2.5 8.0g	150 160	PS 40g	6-7	500 kΩ
11	1:3 2.0g	1:2.5 8.0g	150 150	PE 30g	6-7	200 kΩ
12	1:4 2.0g	1:4 2.0g	150	No Matrix	5-6	200 kΩ
13	1:4 2.0g	1:4 2.0g	150 150	PS 27g	5-6	2 MΩ
14	1:4 2.0g	1:4 2.0g	150 150	PE 16g	5-6	1 MΩ
15	1:4 2.0g	1:0.5 (Mole ratio) 2.0g	150	No Matrix	5-6	500 Ω
16	1:3 2.0g	1:2.5 6.0g	150	No Matrix	6-7	1 kΩ
17	1:3 2.0g	1:2.5 6.0g	150 150	PS 54g	6-7	5 MΩ
18	1:3 2.0g	1:2.5 6.0g	150 150	PE 32g	6-7	10 MΩ

[실시예 19]

PANI-DBSA 예비혼합물을 중량비 1 : 4 로 제조하였다. PANI-DBSA 예비혼합물과 ZnO 8-10중량%를 혼합하여 배합물을 제조하였다. 혼합후에 배합물은 산성이었다. 배합물을 약 170℃인 용융-가공 장치에서 고체화하였다. 형성된 고체 생성물은 저항이 약 250ohm이었고 pH는 약 5.6이었다.

[실시예 20]

FI 특허출원 제916760호에 따라 산성인 고체 PANI-DBSA 착물을 중량비 1 : 4로 제조하였다. 고체 PANI-DBSA 착물과 ZnO 8-10중량%를 혼합하여 배합물을 제조하였다. 배합물을 용융-가공 장치에서 혼합하였다. 생성물의 특성은 실시예 19에서와 동일하였다.

[실시예 21]

산성인 고체 PANI-DBSA 착물(중량비 1 : 4) 29.7-29.9%, 비전도성 물질(PE) 70% 및 ZnO 0.1-0.3%를 혼합하여 배합물을 제조하였다. 혼합물을 160-170℃의 온도에서 용융-배합하였다. 형성된 고체 생성물은 저항이 약 100kohm이었고 pH는 약 5-6이었다.

[실시예 22]

배합물을 실시예 21에서와 같이 제조하였으나, ZnO 대신에 CaO를 사용하였다.

[실시예 23]

혼합물을 실시예 19에서와 같이 제조하였으나, ZnO 대신에 $Ba(OH)_2$를 사용하였다. 혼합물은 혼합중에 이미 고체화하였다. 형성된 고체 생성물은 약 170kohm의 저항을 가졌다.

[비교예 A-C(본 발명에 따르지 않음)]

[비교에 A]

몰비 $PANI(DBSA)_{0.5}$ 인, 폴리아닐린(PANI)(상온에서 0.1% w/w 용액으로 97% 황산에서의 고유점도 1.2dl/g)0.6g의 양을 도데실벤젠술폰산(DBSA)과 그것의 전도성 염형태로, 실험실용 쌍스크류 압출기를 이용하여 170℃, 100 rpm에 5분간 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌(Neste VB 80 12 B, MFR = 8g/10 min

ⓐ 230℃) 2.4g과 혼합하였다. 얻어진 폴리프로필렌 배합물은 PANI(DBSA)0.5 착물 20중량%를 함유하였고 통상의 포 프로브(four probe)기술에 의해 측정된, 전기 전도도는 10^{-8} S/cm 이었다. 배합물 소량을 물에 넣고 pH를 측정하였다. 24시간 후에 물의 pH는 5.6이었다.

본 실시예는 전도성 PANI(DBSA)0.5 염을 열가소성 수지와 용융-배합하여 물에 24시간 침지후에 단지 약간의 산성을 띤 전기 전도성 폴리머 배합물을 제조할 수 있다는 것을 예시한다. 그러나, 원하는 수준의 전도도를 성취하기 위해 필요한 PANI 염의 양이 많다. 즉, 여과 한계가 20중량% 이상이다.

[비교예 B]

저밀도 폴리에틸렌(LDPE, Neste NCE 1804, MI 1.8) 2.4g과 $PANI(DBSA)_{1.1}$, 즉 과량의 DBSA를 함유한 PANI(DBSA) 착물(중량비 PANI/DBSA = 1/4)0.6g을 함유한 혼합물 총 3g을 실험실용 쌍스크류 압출기에서 180℃, 100 rpm에 3.5분간 혼합하였다. 얻어진 LDPE의 배합물은 $PANI(DBSA)_{1.1}$ 20중량%를 함유하였고 전도도가 2×10^{-4} S/cm 이었다. 배합물 시료 일부를 물에 침지시키고 pH를 측정하였다. 24시간 후에 물의 pH는 1이었다.

[비교예 C]

$PANI(DBSA)_{1.1}$ 20중량% 대신 10중량%를 사용하는 것을 제외하고는 비교예 B 방법과 동일한 방법으로 폴리머 배합물을 제조하였다. 얻어진 배합물의 전도도는 3×10^{-7} S/cm 이었다. 배합물 시료 일부를 물에 침지시켰고 pH를 측정하였다. 24시간 후에 물의 pH는 1이었다.

비교예 B와 C는 종래의 용융-가공 기술을 이용하여 열가소성 수지와 PANI(DBSA)1.1을 사용하여 전기 전도성 폴리머 배합물을 제조할 수 있다는 것을 제시한다. 그러나, 비교예는 전도도의 여과 한계를 낮추기 위하여, 추가로 PANI염의 과량의 DBSA의 첨가가 필요하다는 사실을 제시한다. 그러나, 배합물내에 유리산의 양이 많기 때문에, 최종 생성물의 산도는 허용될 수 없을 정도로 높다.

[실시예 24]

1 : 1 - 1 : 8의 서로 다른 몰비를 사용하여, ZnO분말과 액체 PANI를 130-180℃사이에서 혼합하였다. 반응중에, $Zn(DBS)_2$로 정의된 구조가 형성되도록, ZnO와 DBSA 사이의 착물이 형성될 때 물을 유리시켰다. 이러한 고체 착물은 비전도성일 뿐 아니라 , 약 115℃인 용융 온도를 가졌고, 액정이 존재하는 것으로 관찰되었고 섬유 형성 특성이 있었다. 다음의 실시예에서 이 반응 생성물은 간단하게 $Zn(DBS)_2$로 지칭될 것이다.

[실시예 25]

$Zn(DBS)_2/PANI(DBSA)_{0.5}$의 몰비가 1.00이도록 LDPE 2.7g, $PANI(DBSA)_{0.5}$ 0.3g 및 실시예 24의 방법에 따라 제조된 $Zn(DBS)_2$ 0.86g을 쌍스크류 압출기에서 100 rpm, 180℃에서 3.5분간 혼합하였다. PANI(DBSA) 7.8중량%를 함유하는, 얻어진 폴리머 배합물의 전도도는 8×10^{-2}S/cm의 포프로브 전도도였다. 배합물 시료 일부를 물에 침지시키고 pH를 측정하였다. 24시간 후에 물의 pH는 약 4이었다.

[실시예 26-30]

$PANI(DBSA)_{0.5}$의 양을 다르게 한 것을 제외하고 배합물을 실시예 25에 따라 제조하였다.
$Zn(DBS)_2/PANI(DBSA)_{0.5}$의 비율을 1.0에 유지하였다. 얻어진 폴리머 배합물의 전도도를 측정하고 다음에 표 2에 제시한다.

[표 2]

실시예	$PANI(DBSA)_{0.5}$ 중량%	전도도 (S/cm)
26	2.3	4×10^{-5}
27	3.2	2×10^{-3}
28	4.4	3×10^{-2}
29	7.8	8×10^{-2}
30	12.8	2×10^{-1}

[실시예 31]

이소택틱 폴리프로필렌(i-PP, Neste, VP 80 12 B) 2.7g, PANI(DBSA)$_{0.5}$ 0.3g 및 실시예 24에 따라 제조된, Zn(DBS)$_2$ 0.86g의 양을 170℃에서 쌍스크류 압출기에서, 100 rpm에 5분간 혼합하였다. 배합물의 총 조성중 PANI(DBSA)$_{0.5}$ 의 7.8중량%를 함유하는, 얻어진 폴리머 배합물은 2×10^{-2} S/cm의 포 프로브 전도도를 가졌다. 배합물 시료 일부를 물에 침지시키고 pH를 측정하였다. 24시간 후에 물의 pH는 pH~4이었다.

[실시예 32-36]

PANI(DBSA)$_{0.5}$의 양을 다르게 한 것을 제외하고 배합물을 실시예 31에 따라 제조하였다. Zn(DBS)$_2$/PANI(DBSA)$_{0.5}$의 비율은 변했다. 얻어진 폴리머 배합물의 전도도를 측정하고 다음에 표 3에 제시한다.

[표 3]

실시예	PANI(DBSA)$_{0.5}$ 중량%	전도도 (S/cm)
32	3.2	4×10^{-6}
33	4.4	2×10^{-3}
34	7.8	2×10^{-2}
35	12.8	6×10^{-2}
36	21.0	2×10^{-1}

[실시예 37]

폴리스티렌(Neste, SB 735) 2.7g, PANI(DBSA)$_{0.5}$ 0.3g 및 실시예 1에 따라 제조된, Zn(DBS)$_2$ 0.86g의 양을 쌍스크류 압출기에서 190℃에서 100 rpm에 5분간 혼합하였다. 배합물의 총 조성중에 PANI(DBSA)$_{0.5}$ 7.8중량%를 함유한, 얻어진 폴리머 배합물은 2×10^{-2} S/cm의 포 프로브 전도도를 가졌다. 배합물 시료 일부를 침지시키고 pH를 측정하였다. 24시간 후에 물의 pH는 약 5였다.

[실시예 38-42]

PANI(DBSA)$_{0.5}$ 의 양을 다르게 한 것을 제외하고 배합물을 실시예 14에 따라 배합물을 제조하였다. Zn(DBS)$_2$/PANI(DBSA)$_{0.5}$의 비율을 1.0에 유지하였다. 얻어진 폴리머 배합물의 전도도를 측정하고 다음에 표 4에 제시한다.

[표 4]

실시예	PANI(DBSA)$_{0.5}$ 중량%	전도도 (S/cm)
38	2.3	8×10^{-7}
39	3.2	5×10^{-6}
40	4.4	8×10^{-4}
41	7.8	2×10^{-3}
42	12.8	2×10^{-2}

실시예 25-42와 표 2-4는 통상의 열가소성 수지 상품의 폴리머와 PANI(DBSA)$_{0.5}$의 혼합물에 Zn(DBS)$_2$의 첨가에 의해, 통상의 용융 가공 기술을 이용하여, 놀랍게도 Zn(DBS)$_2$의 첨가 없이 제조된 배합물에서 관찰된 것보다 낮은 전기 전도도에 대한 여과 한계(전도성 폴리아닐린 착물의 1-3중량%)를 나타내는 폴리머 배합물을 제조할 수 있다는 사실을 보여준다.

[실시예 43]

금속 화합물로 ZnO 대신 CuO(Aldrich사 제)를 사용한 것을 제외하고 실시예 2에 따라 폴리머 배합물을 제조하였다. 얻어진 배합물은 전기 전도성이었고, 네점 전도도는 10^{-5} S/cm이었다.

실시예 25는 ZnO와 다른 금속 화합물을 사용하여 여과 한계의 감소제로서 작용하는 프로톤산과 축합 생성물을 형성할 수 있다는 것을 보여준다.

[실시예 44]

DBSA 대신에, 프로톤산으로서 에틸술폰산(ESA, Aldrich)을 사용한 것을 제외하고 폴리머 배합물을 제조하였다. 얻어진 배합물은 전기 전도성이었고, 포 프로브 전도도는 10^{-4} S/cm로 측정되었다.

[실시예 45]

원추형 쌍-스크류 압출기에서 Zn(DBS)$_2$ 7.17g을 전도성 폴리아닐린 화합물 Versicon™(Allied Signal사 제)과 130℃에서 5분간 혼합하였다. 얻어진 혼합물 0.355g, 추가의 Zn(DBS)$_2$ 0.717g 및 아크릴로니트릴-부다디엔-스티렌(ABS) 2.328g을 동일 압출기에서 160℃에 5분간 혼합하였다. 전도성 성분 Versicon™을 단지 2중량%를 함유한, 180℃에서 압축된, 상기 배합물의 필름의 전도도는 8.3×10^{-2} S/cm이었다.

[비교예 D(본 발명이 아님)]

실시예 1을 반복하였으나, DBSA 대신에 p-톨루엔 술폰산(TSA, Aldrich)을 사용하였다. ZnO와 TSA의 혼합하였을 때, 300℃ 이하의 융점을 나타내지 않는 백색 분말의 형성을 초래하였다. Zn(DBS)$_2$ 대신에 ZnO와 TSA의 상기 축합 생성물의 사용한 것을 제외하고는 실시예 20에 따라 폴리머 배합물을 제조하였다. 얻어진 배합물은 비전도성이었고 광학 현미경은 배합물이 축합 생성물의 분산 입자로 구성되었다는 것을 보여주었다.

[비교예 E](본 발명이 아님)

Zn(DBS)$_2$ 대신에 통상의 상용 가소제, 펜타데실 페놀과 도데실페놀(Aldrich사제)을 사용한 것을 제외하고 실시예 25에 따라 폴리머 배합물을 제조하였다. 비록 잘 가소화되었지만, 배합물은 비전도성이었다.

본 실시예는 금속 화합물, 바람직하게는 ZnO, 및 프로톤산의 상기에 언급된 축합 생성물의 사용이 중화, 가소화 및 여과 한계치의 감소제로서 작용하는데 통상적으로 효과적이라는 사실을 예시하고 있으며, 이는 실시예 E에서 사용된 것과 같은 통상의 가소제의 사용에서 관찰되지 않았다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리아닐린 또는 그의 유도체, HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, HBF_4, HPF_6, HF, 인산, 술폰산, 피크린산, n-니트

로벤조산, 디클로로아세트산 및 폴리머릭산으로 구성되는 군에서 선택된 프로톤산과 접촉시킴으로써 전도성 폴리머 또는 플라스틱을 제조하는 방법에 있어서, 폴리머 또는 플라스틱 물질을 중화시키고 여과 한계를 저하시키는, Zn, Cu, Mg, Ba, Al, Ca, Ti, Fe, Zr, Cd, Pb 및 Sn으로 구성되는 군에서 선택된 금속 원소를 함유하는 금속 화합물을, 금속 화합물 대 프로톤산의 몰비 1 : 0.1 - 1 : 1.1의 비율로 하여 상기 접촉 중 또는 접촉 후에 첨가하는 것을 특징으로 하는 전도성 폴리머 또는 플라스틱 물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 화합물이 Zn, Cu, Ca 및 Mg으로 구성되는 군에서 선택되는 금속 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속 화합물이 금속 원소Zn를 함유하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속 원소의 옥사이드, 히드록사이드 및 할라이드로 구성되는 군에서 선택된 금속 화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 원소의 옥사이드 중에서 선택된 금속 화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 금속 화합물이 ZnO인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 프로톤산이 방향족 술폰산인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 폴리아닐린 또는 그의 유도체 및 프로톤산을 함유한 혼합물을 100-200℃의 온도로 가열하고, 혼합하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 미치환 폴리아닐린을 프로톤산과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 금속 화합물 대 프로톤산의 몰비가 1 : 0.5 - 1 : 0.7인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 폴리아닐린 또는 그의 유도체 대 프로톤산의 몰비가 1 : 0.1 - 1 : 1.1인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 금속 화합물을 먼저 제1의 산과 반응시킨 후에 얻어진 생성물을, 상기 폴리아닐린 또는 그의 유도체와 제2의 프로톤산에 의해 형성된 배합물 또는 반응 생성물과 배합하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 금속 화합물과 산의 총량(제1의 산 플러스 제2의 프로톤산) 사이의 몰비가 1 : 1 - 1 : 4인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 금속 화합물과 제1의 산 사이의 몰비가 1 : 0.5 - 1 : 2인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 금속 화합물과 제1의 산의 혼합물을 50-200℃의 온도로 가열함으로써 금속 화합물과 제1의 산을 반응시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 금속 화합물과 제1의 산을 플라스틱을 위한 가열 용융-혼합 장치에서 혼합하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 폴리아닐린 또는 그의 유도체 대 제2의 프로톤산의 몰비가 1 : 0.1- 1 : 1.1인 것

을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 폴리아닐린 또는 그의 유도체와 제2의 프로톤산과의 배합물 또는 반응 생성물, 폴리아닐린 또는 그의 유도체와 제2의 프로톤산과의 혼합물을 40-250℃의 온도에서 열처리하여 제조하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 폴리아닐린 또는 그의 유도체 및 제2의 프로톤산을 플라스틱용 가열 용융-혼합 장치에서 혼합함으로써, 그들의 배합물 또는 반응 생성물을 제조하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 금속 화합물과 제1의 산에 의해 형성된 생성물과, 폴리아닐린 또는 그것의 유도체와 제2의 프로톤산의 생성물 사이의 몰비가 1 : 0.1 - 1 : 4인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 21

제12항에 있어서, 상기 금속 화합물과 제1의 산에 의해 형성된 생성물을, 폴리아닐린 또는 그의 유도체와 제2의 프로톤산에 의해 형성된 배합물 또는 반응 생성물과 50-200℃의 온도에서 배합하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 배합을 용융-혼합 장치를 사용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 23

제12항에 있어서, 상기 제1의 산이 프로톤산인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 제1의 프로톤산이 술폰산, 셀렌산, 인산, 붕산 및 카르복실산 ; 및 히드로겐 술페이트, 히드로겐 셀레네이트, 히드로겐 포스페이트로 구성되는 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 제1의 프로톤산이 술폰산, 인산 및 카르복실산으로 구성되는 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 제1의 프로톤산인 술폰산중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 제1의 프로톤산이 도데실벤젠술폰산인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 28

제12항에 있어서, 상기 금속 화합물이 아연 옥사이드이고, 상기 제1의 프로톤산이 도데실벤젠술폰산이며, 얻어진 생성물이 축합 생성물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 축합 생성물이 300℃ 보다 낮은 연화점 또는 융점을 가지며 혼합 또는 가공중에 유체인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 30

프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린 또는 그의 유도체를 함유하는 용융-가공성, 전도성 플라스틱 물질에 있어서, 프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린 또는 그의 유도체를 금속 화합물로 처리하는 것이 특징인 용융-가공성, 전도성 플라스틱 물질.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 프로톤산이 유기 술폰산인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 32

제30항에 있어서, 상기 금속 화합물이 Zn, Cu 및 Mg으로 구성되는 군에서 선택된 금속 원소를 함유하는 화합물 또는 그의 유도체인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 33

제30항에 있어서, 상기 폴리아닐린 또는 그의 유도체 및 프로톤산을 열처리하는 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 34

제30항에 있어서, 상기 금속 화합물을 먼저 제1의 산과 반응시킨 후에 얻어진 생성물을, 폴리아닐린 또는 그의 유도체와 제2의 프로톤산에 의해 형성된 배합물 또는 반응 생성물과 배합되는 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 35

제30항에 있어서, 상기 제1의 산이 프로톤산인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 36

제34항에 있어서, 상기 금속 화합물 및 제1의 산의 생성물이 300℃ 이하에서 용융-가공될 수 있는 생성물인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 금속 화합물이 아연 옥사이드이고 제1의 산이 도데실벤벤술폰산인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 38

제30항에 있어서, 상기 제2의 프로톤산이 도데실벤젠술폰산인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 39

제30항에 있어서, 상기 금속 화합물과 제1의 산의 몰비가 1 : 0.5 - 1 : 2인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 40

제30항에 있어서, 상기 금속 화합물과 제1의 산에 의해 형성된 생성물과, 폴리아닐린 또는 그의 유도체와 제2의 프로톤산에 의해 형성된 반응 생성물의 몰비가 1 : 0.1 - 1 : 4인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 41

제30항에 있어서, 열경화성, 열가소성 또는 열팽창성 폴리머를 추가로 함유하는 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 42

제41항에 있어서, 상기 열가소성 폴리머가 올레핀을 기재로 한 호모 또는 코폴리머, 스티렌 또는 그의 유도체를 기재로 한 호모 또는 코폴리머 또는 그의 혼합물, 비닐호모폴리머 또는 코폴리머 또는 그의 혼합물, 아크릴호모폴리머 또는 코폴리머 또는 그의 혼합물, 또는 열가소성 축합폴리머인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 43

제41항에 있어서, 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 산 및 금속 화합물과 열가소성 폴리머의 총량에 대해, 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 산 및 금속 화합물의 양이 0.5-50중량%인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 44

제30항에 있어서, 상기 프로톤산 폴리아닐린 폴리머의 중량 분율이 0.05 이하일 때, 전기 전도도가 10-8 S/cm이상인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 45

제44항에 있어서, 상기 프로톤화 폴리아닐린 폴리머의 중량 분율이 0.02 이하일 때, 전기 전도도가 10-8 S/cm이상인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 프로톤화 폴리아닐린 폴리머의 중량 분율이 0.01 이하일 때, 전기 전도도가 10-8 S/cm이상인 것이 특징인 폴리머 또는 플라스틱 물질.

청구항 47

프로톤산으로 도핑된 폴리아닐린 또는 그의 유도체를 a) 중화하거나 ; b)가소화하거나 ; c) 그의 여과 한계를 저하시키거나 ; d) 안정화하기 위한, 금속 화합물 또는 금속 화합물과 산의 반응 생성물.

청구항 48

제47항에 있어서, 상기 금속 화합물이 아연 옥사이드이고, 산이 술폰산인 것이 특징인 금속 화합물과 산의 반응 생성물.

청구항 49

산성 폴리아닐린 조성물을 중화하는 방법에 있어서, 폴리아닐린 또는 그의 유도체의 산성 혼합물을 금속

화합물을 함유하는 중화제와 접촉시키는 것이 특징인 산성 폴리아닐린 조성물의 중화방법.

청구항 50

제49항에 있어서, 상기 금속 화합물이 Zn, Cu, Ca 및 Mg으로 구성되는 군에서 선택되는 금속 원소를 함유하는 것이 특징인 중화방법.

청구항 51

제50항에 있어서, 상기 금속 화합물이 ZnO인 것이 특징인 중화방법.

도면

도면1

