

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷

C08K 7/06

C08L 67/00

C08J 5/04

(11) 공개번호

10-2005-0096099

(43) 공개일자

2005년10월05일

(21) 출원번호 10-2005-7011721

(22) 출원일자 2005년06월22일

번역문 제출일자 2005년06월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/040722

(87) 국제공개번호

WO 2004/058872

국제출원일자 2003년12월19일

국제공개일자

2004년07월15일

(30) 우선권주장 60/436,400 2002년12월23일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790(72) 발명자
디온, 로버트, 피.
스위스 체하-8810 호르겐 바이트리스트라쎄 32
뱅크, 데이비드, 에이치.
미국 48642 미시간주 미드랜드 블랙허스트 래인 2931(74) 대리인
장수길
김영**심사청구 :** 없음**(54) 전기 도전성 중합 거대고리 올리고며 탄소 나노섬유 조성물****요약**

본 발명은 거대고리 올리고머로부터 유도된 중합체 및 탄소 나노섬유를 포함하는 전기 도전성 조성물에 관한 것이다. 또한, 전기 도전성 조성물을 포함하는 성형품이 개시된다.

색인어

거대고리 올리고머, 탄소 나노섬유, 나노튜브, 다관능성 사슬연장제

명세서**기술분야**

본 발명은 거대고리(macrocyclic) 올리고머로부터 유도된 중합체 및 탄소 나노섬유를 포함하는 전기 도전성 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명의 조성물로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

배경기술

대형 소비자 품목, 예를 들면 자동차, 전기 제품 등의 기능성 및 환경 영향을 개선하기 위해, 금속 부품을 플라스틱계 부품으로 교체하는 움직임이 있었다. 이는 보다 가벼운 중량 및 보다 큰 설계 유연성을 가능하게 하며, 일부 경우 가공 및 조립 비용을 낮추게 한다. 부품이 코팅되는 분야에서, 저가 상업용 코팅 방법은 기재가 전기 도전성일 것을 필요로 하는 정전 코팅 및 전기 도금 기술을 사용하기 때문에 문제점을 제공할 수 있다. 많은 양의 도전성 충전제, 예를 들면 탄소계 물질이 중합체 매트릭스에 첨가되어 조성물에 전기 도전성을 제공하는 전기 도전성 중합체 복합체가 개발되었다. 이들 해결책들의 문제점은 많은 양의 충전제가 중합체 매트릭스의 유리한 성질 중 일부에 부정적인 영향을 줄 수 있으며 상당한 비용이 추가될 수도 있다는 것이다.

섬유의 망상구조 형태로 제조된 탄소 나노섬유는 도전성을 갖는다. 이러한 탄소 나노섬유 망상구조는 미국특허 5,846,509호 및 미국특허 5,594,060호에 기재되어 있으며, 양 문헌의 전문은 본 명세서에 참고문헌으로 인용된다. 망상구조는 집적되고 상호연결되며, 중합체 또는 중합체 전구체를 사용하여 섬유를 습윤시키기 어렵다. 따라서, 탄소 나노섬유 망상구조를 미세분말로 분쇄시키고 분말을 중합체 또는 중합체 전구체에 분산시키는 것이 관행이었다. 이는 도전성을 획득하는 데 비교적 높은 충전을 필요로 한다.

반응 조건 하에서, 바람직한 성질, 예를 들면 강도, 인성, 고광택 및 용매 저항성을 갖는 중합체 조성물을 형성할 수 있는 거대고리 올리고머가 개발되었다. 그 중 바람직한 거대고리 올리고머는 거대고리 폴리에스테르 올리고머, 예를 들면 미국 특허 제 5,498,651에 기재되고 본 명세서에 참고문헌으로 인용되는 것이다. 이러한 거대고리 폴리에스테르 올리고머는 다른 중합체 및 중합체에 대한 전구체보다 낮은 점도를 나타내며 이러한 점은 특정한 복합체 분야에서 우수한 함침 및 습윤을 용이하게 하기 때문에 중합체 복합체에 대한 우수한 매트릭스라는 점에서 바람직한 성질을 갖는다. 또한, 이러한 거대고리 올리고머는 통상적인 가공 기술을 사용하여 가공하기 용이하다. 거대고리 올리고머로부터 제조된 중합체는 화학적, 물리적 및 전기적 성질의 특징적 조합에 의해 특성화되는 물품을 제조한다. 특히, 이들은 화학적으로 안정하며 높은 충격 강도를 나타낸다.

비교적 낮은 충전량의 도전성 물질을 갖지만 여전히 도전성인 중합체 조성물이 필요하다. 또한, 탄소 나노섬유 망상구조를 분말로 분쇄하지 않고 사용할 수 있고 탄소 섬유 망상구조를 파괴시키지 않고 사용할 수 있는 도전성 중합체 복합체가 필요하다. 또한, 통상적인 방법 및 장치를 사용하여 이러한 도전성 중합체로부터 물품을 제조하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

본 발명은

a) 거대고리 올리고머로부터 유도된 중합체 매트릭스; 및

b) 나노섬유가 중합체 매트릭스에 분산되고 조성물이 1×10^{-5} S/cm 이상의 도전성을 나타내는 탄소 나노섬유의 집적된 망상구조

를 포함하는 조성물이다.

또한, 또 다른 실시양태에서 본 발명은 거대고리 올리고머가 그 안에 분산된 탄소 나노섬유와 중합하는 조건 하에서 탄소 나노섬유의 하나 이상의 망상구조를 용융 거대고리 올리고머 및 거대고리 올리고머 중합용 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 그 안에 분산된 탄소 나노섬유의 망상구조를 갖는 중합체 매트릭스의 제조 방법이다.

본 발명의 조성물은 우수한 전기 도전성, 인성, 내열성 및 연성을 나타낸다. 또한, 상기 조성물은 중합체 매트릭스 중에서 탄소 나노섬유의 우수한 분산을 나타낸다. 거대고리 올리고머는 탄소 나노섬유 망상구조로부터 우수한 습윤을 나타낸다. 또한, 본 발명의 조성물은 통상적인 방법 및 장치를 사용하여 가공되어 다양한 유용한 물품을 생성한다.

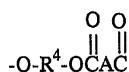
일반적으로, 본 발명은 거대고리 올리고머로부터 유도된 도전성 중합체 조성물에 관한 것이다. 중합체 매트릭스는 거대고리 올리고머가 해환화(decyclization)하여 중합할 수 있거나 고리 팽창 중합할 수 있는 반응성 기를 형성한 후에 거대고리 올리고머를 중합함으로써 형성된다. 일반적으로 탄소 나노섬유는 개개의 섬유의 느슨하게 회합된 망상구조 형태의 매우 얇고 긴 나노튜브 형태로 제조된다. 망상구조를 본연대로 유지시킴으로써, 섬유는 상기 망상구조를 통해 중합체 매트릭

스에 분산된 경우 중합체 매트릭스를 통해 전기를 전도하는 작용을 할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 해환화된 거대고리 올리고머와 반응성을 갖는 2 개 이상의 관능기를 갖는 중합체 사슬을 포함하는 다관능성 중합체를 조성물에 첨가한다. 바람직하게는, 이 중합체는 낮은 유리 전이 온도를 갖는다. 바람직하게는, 원하는 연성 성질을 제공하도록 중합체 및 그 양이 선택된다. 바람직하게는, 이러한 중합체 복합체는 50 % 이상, 더욱 바람직하게는 200 % 이상, 가장 바람직하게는 500 % 이상의 연성 증가를 나타낸다. 바람직하게는, 연성은 50 inch/lbs (279 cm/kg) 이상, 더욱 바람직하게는 150 inch/lbs (838 cm/kg) 이상, 가장 바람직하게는 300 inch/lbs (1680 cm/kg) 이상이다. 다관능성 중합체가 낮은 유리 전이 온도를 나타내는 경우, 중합체 복합체는 공유 결합을 통해 함께 연결된 2 개의 상을 나타낼 수 있다. 하나의 상은 주로 거대고리 올리고머로부터 유도된 중합체를 포함하고, 다른 하나의 상은 주로 저 유리 전이 중합체 상을 포함하게 된다. 특정한 조건 하에서, 생성된 중합체는 특정한 분야에 대해 원하는 것보다 낮은 분자량을 가질 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 중합체 조성물은 거대고리 올리고머 사슬의 2 개 이상의 말단부와 반응하도록 작용하여 중합체 매트릭스 중에 고분자량 중합체를 형성하는 다관능성 사슬 연장 화합물을 추가로 포함한다. 바람직하게는, 거대고리 올리고머계 중합체의 분자량은 40,000(중량 평균 분자량) 이상, 더욱 바람직하게는 80,000 이상, 가장 바람직하게는 120,000 이상이다.

또다른 실시양태에서 중합체 매트릭스는 원하는 용도에 대해 충분한 엘라스토머성을 제공하지 못할 수 있다. 생성되는 중합체 조성물의 인성을 개선하기 위해, 코어 쉘 고무(core shell rubber)가 조성물에 첨가되어 인성을 개선할 수 있다. 일반적으로, 인성은 ASTM D3763-99에 따른 다크(dart) 충격을 측정함으로써 측정된다. 바람직하게는, 인성은 50 in lbs 이상, 더욱 바람직하게는 150 in lbs 이상, 가장 바람직하게는 300 in lbs 이상의 다크 충격을 가짐으로써 발현된다.

본 발명에 사용될 수 있는 거대고리 올리고머는 적당한 조건 하에서 중합하여 열가소성 중합체 매트릭스를 형성할 수 있는 임의의 거대고리 올리고머를 포함한다. 본 명세서에 사용된 거대고리 분자는 공유 결합으로 연결되어 고리를 형성하는 8 개 이상의 원자를 함유하는, 그의 분자 구조 내에 하나 이상의 고리를 갖는 시클릭 분자를 의미한다. 본 명세서에 사용된 올리고머는 동일한 또는 상이한 화학식으로 된 2 개 이상의 식별 가능한 구조적 반복 단위를 함유하는 분자를 의미한다. 또한, 거대고리 올리고머는 한 시클릭 분자 내에 2 개 이상의 상이한 구조적 반복 단위를 갖는 올리고머인 코올리고머(co-oligomer) 또는 멀티올리고머(multi-oligomer)일 수 있다. 본 명세서에서 해환화는 시클릭 고리 구조가 파괴되어 비시클릭 고리 구조를 형성하는 것을 의미한다. 본 발명의 내용 중에서, 이러한 해환화는 일반적으로 이를 통해 중합이 일어날 수 있는 하나 이상, 바람직하게는 2 개 이상의 반응성 관능기를 갖는 화합물을 형성시킨다. 또다른 실시양태에서 거대고리 올리고머는 고리 팽창에 의해 중합할 수 있다.

바람직하게는 거대고리 올리고머는 거대고리 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌 에테르-폴리카르보네이트 코올리고머, 폴리에테르이미드-폴리카르보네이트 코올리고머 및 이로부터 제조된 블렌드, 조성물 및 코올리고머를 포함하며, 더욱 바람직하게는 거대고리 올리고머는 거대고리 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 또는 폴리페닐렌 에테르, 이들의 블렌드, 조성물 또는 코올리고머를 포함하고, 더욱 더 바람직하게는 거대고리 올리고머는 거대고리 폴리에스테르이다. 바람직하게는, 거대고리 폴리에스테르 올리고머는 하기 화학식에 대응하는 구조적 반복 단위를 함유한다.



상기 식 중, R^4 는 각 경우 개별적으로 알킬렌, 시클로알킬렌, 모노 또는 폴리옥시알킬렌기이고, A는 각 경우 개별적으로 2가 방향족 또는 지환족 기이다. 바람직하게는 A는 메타 또는 파라 연결된 모노시클릭 방향족 또는 지환족 기이다. 더욱 바람직하게는 A는 C_6 내지 10 모노시클릭 방향족 또는 지환족 기이다.

바람직하게는, R^4 는 C_{2-8} 알킬렌, 또는 모노 또는 폴리옥시알킬렌기이다. 더욱 더 바람직하게는, R^4 는 글리콜 테레프탈레이트, 이소프탈레이트 및 이들의 혼합물을 포함하는 바람직한 거대고리 폴리에스테르 올리고머, 1,4-부틸렌 테레프탈레이트; 1,3-프로필렌 테레프탈레이트; 1,4-시클로헥실렌 디메틸렌 테레프탈레이트, 에틸렌 테레프탈레이트, 1,2-에틸렌 2,6-나프탈렌 디카르복실레이트를 포함하는 더욱 바람직한 거대고리 올리고머 또는 상기 나열된 거대고리 올리고머 중 2 개 이상을 포함하는 거대고리 코올리고머의 잔기이다.

거대고리 올리고머로부터 유도된 중합체는 중합체 조성물 중에 중합체 조성물 100 중량부를 기준으로 50 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 65 중량부 이상, 가장 바람직하게는 75 중량부 이상의 양으로 존재한다. 거대고리 올리고머로부터 유도된 중합체는 중합체 조성물 중에 중합체 조성물 100 중량부를 기준으로 99 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 약 98 중량부 이하, 더욱 더 바람직하게는 95 중량부 이하, 가장 바람직하게는 80 중량부 이하의 양으로 존재한다. 본 명세서에 사용

된 중합체 조성물은 유기점토 탄소 나노섬유 및 다른 보조 첨가제를 포함하는 제조된 중합체 조성물의 전체 중량을 기준으로 한다. 이와 관련하여 유도되는, 생성되는 중합체는 상기 반응물로부터 제조되며, 이 경우 거대고리 올리고머를 의미한다. 이러한 중합체는 이로부터 유도된 화합물의 잔기를 함유한다. 본 명세서에 사용된 잔기는 중합체 조성물이 상기 반응물, 이 경우 거대고리 올리고머로부터 유래하는 반복 단위를 함유함을 의미한다.

중합체 매트릭스는 그 안에 분산된 임의의 도전성 물질, 예를 들면 탄소 나노튜브, 카본 블랙 및 탄소 나노섬유 및 이들의 혼합물을 가질 수 있다. 거대고리 올리고머의 가공상 이점으로 인해, 본 발명은 높은 종횡비 도전성 물질을 사용하는 데 특히 유용하며 도전성 섬유의 망상구조를 사용하는 데 훨씬 더 유리하다. 따라서, 바람직한 도전성 물질은 도전성 섬유의 망상구조, 특히 도전성 물질의 치밀하게 회합된 망상구조이다. 그 중 바람직한 탄소 나노섬유는 미국특허 4,391,787; 4,481,569; 4,497,788; 4,565,684; 5,024,818; 5,374,415; 5,389,400; 5,413,773; 5,424,126; 5,587,257; 5,594,060; 5,604,037; 5,814,408; 5,837,081; 5,846,509 및 5,853,865호에 개시된 것이며, 상기 모든 문현은 본 명세서에 참고문헌으로 인용된다. 바람직한 탄소 나노섬유 군은 오하이오주 세다르빌 소재의 어플라이드 사이언시즈 인크.(Applied Sciences Inc.)로부터 피로그라프(Pyrograf®) III이란 상표 및 명칭 하에 입수가능하다.

사용된 탄소 나노섬유는 바람직하게는 10 미크론 이상, 더욱 바람직하게는 30 미크론 이상, 가장 바람직하게는 50 미크론 이상의 최장 길이 치수를 갖는다. 바람직하게는 탄소 나노섬유는 100 미크론 이하의 최장 길이를 나타낸다. 바람직하게는, 탄소 나노섬유는 60 나노미터 이상, 더욱 바람직하게는 70 이상, 가장 바람직하게는 100 이상의 직경을 갖는다. 바람직하게는, 탄소 나노섬유는 200 나노미터 이하, 더욱 바람직하게는 150 나노미터 이하의 직경을 갖는다. 바람직하게는 탄소 나노섬유는 150 이상, 더욱 바람직하게는 200 이상의 종횡비를 나타낸다. 본 명세서에 사용된 종횡비는 섬유 길이를 섬유 직경으로 나눈 것을 의미한다. 탄소 섬유는 원하는 수준의 도전성을 제공하기 충분한 양으로 조성물 중에 존재한다. 탄소 나노섬유의 양이 많을수록 더 높은 전기 도전성을 제공한다. 도전성을 최종 사용시 필요한 도전성에 맞추는 것이 필요하다. 바람직하게는, 탄소 나노섬유는 중합체 조성물 100 중량부를 기준으로 2 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 3 중량부 이상, 가장 바람직하게는 5 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 탄소 나노섬유는 중합체 조성물 100 중량부를 기준으로 20 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 15 중량부 이하, 가장 바람직하게는 5 중량부 이하의 양으로 존재한다.

또한, 조성물은 추가의 도전성 물질, 예를 들면 도전성 카본 블랙을 포함할 수 있다. 또한, 임의의 도전성 물질은 조성물 중에 포함될 수 있으며, 이러한 물질은 당업자에게 공지되어 있다.

특정한 분야에 대해, 본 발명의 중합체 조성물은 적합한 문자량을 갖지 못할 수 있다. 따라서, 중합체의 문자량을 증가시키기 위해 다관능성 사슬 연장 화합물을 조성물에 첨가하여 중합체 사슬을 함께 결합시켜 문자량을 증가시킬 수 있다. 거대고리 올리고머의 해환화 또는 고리 팽창의 결과로 형성된 관능기와 반응하게 되는 2 개 이상의 관능기를 갖는 임의의 다관능성 화합물을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 관능기는 글리시딜 에테르(에폭시 화합물), 이소시아네이트 잔기, 에스테르 잔기 또는 활성 수소 함유 화합물을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 관능기는 이소시아네이트 또는 에폭시이며, 에폭시 관능기가 가장 바람직하다. 다관능성 화합물은 바람직하게는 2 내지 4, 더욱 바람직하게는 2 내지 3, 가장 바람직하게는 2 의 관능가를 갖는다. 본 명세서에 사용된 관능가에 대한 기준은 이론적인 관능가를 기준한 것이다. 당업자는, 화합물, 부산물 등의 불완전한 전환으로 인해 화합물의 혼합물 중 관능기의 실제 평균수가 이론치보다 적을 수 있다는 점을 인식할 것이다. 중합체에 첨가되는 커플링제의 양은 원하는 성질을 제공하는 원하는 문자량을 획득하기 충분한 양이어야 한다. 바람직하게는, 글리시딜 에테르계 커플링제는 지방족 또는 방향족 글리시딜 에테르이다. 바람직한 이소시아네이트 커플링제는 방향족 또는 지방족 디이소시아네이트를 포함한다. 더욱 바람직한 이소시아네이트 커플링제는 방향족 디이소시아네이트를 포함한다. 커플링제는 몰 기준으로 중합체 말단기에 기초한 거대고리 올리고머 대 거대고리 올리고머에 대해 0.25:1 이상, 가장 바람직하게는 0.5:1 이상의 양으로 존재한다.

또다른 실시양태에서 조성물은 활성 수소 원자를 갖는 2 개 이상의 관능기의 잔기를 갖는 다관능성 중합체의 잔기를 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 상기 다관능성 중합체는 거대고리 올리고머로부터 유도된 중합체에 결합한다. 본 명세서에 사용된 다관능성은 각각의 중합체 사슬에 2 개 이상의 관능기 또는 그 이상, 바람직하게는 2 내지 4 개의 관능기, 더욱 바람직하게는 2 내지 3 개의 관능기, 가장 바람직하게는 2 개의 관능기가 존재하는 것을 의미한다. 바람직하게는, 중합체는 거대고리 올리고머로부터 유도된 중합체의 유리 전이 온도보다 상당히 낮은 유리 전이 온도를 갖도록 선택된다. 바람직하게는, 다관능성 활성 수소 함유 중합체는 제조되는 중합체 조성물의 연성을 개선시키도록 선택된다. 중합체는 바람직하게는 1,000 이상, 더욱 바람직하게는 5,000 이상, 가장 바람직하게는 10,000 이상의 중량 평균 문자량을 갖는다. 다관능성 활성 수소 함유 중합체는 바람직하게는 50,000 이하, 더욱 바람직하게는 30,000 이하, 가장 바람직하게는 20,000 이하의 문자량을 갖는다. 다관능성 활성 수소 함유 중합체는 본 발명의 원하는 결과를 달성하는 임의의 골격을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 골격은 알킬렌 골격, 시클로알킬렌 골격, 또는 모노 또는 폴리옥시알킬렌계 골격이다. 바람직한 골격 군은 폴리옥시알킬렌계 골격이다. 바람직하게는, 알킬렌기는 C_{2-4} 알킬렌기, 즉 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌 또는 이들의 혼합

물이다. 알킬렌기의 혼합물이 사용되는 경우, 알킬렌기는 유사한 알킬렌기의 블록으로 또는 랜덤하게 배열될 수 있다. 바람직한 활성 수소 관능기는 아민 또는 히드록실기이며, 히드록실기가 가장 바람직하다. 활성 수소 원자를 갖는 관능기를 함유하는 다관능성 중합체의 잔기는 조성물 중에 존재하는 중합체의 100 중량부 당 5 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 10 중량부 이상, 가장 바람직하게는 15 중량부 이상의 양으로 존재한다. 활성 수소 원자를 갖는 관능기를 함유하는 다관능성 중합체의 잔기는 조성물 중에 존재하는 중합체 100 중량부 당 40 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량부 이하, 가장 바람직하게는 25 중량부 이하의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 활성 수소 함유 관능기를 갖는 다관능성 중합체는 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올이다.

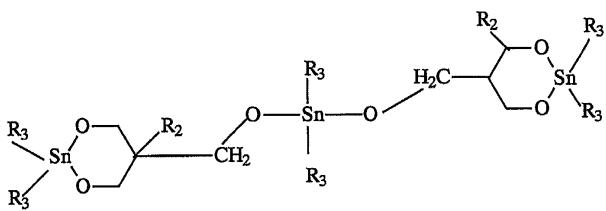
또한, 본 발명의 또다른 실시양태에서, 조성물은 중합체 조성물의 인성을 개선하기 위해 코어 셀 고무를 추가로 포함할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 코어 셀 고무가 조성물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 코어 셀 고무는 코어 셀 고무의 표면에 관능기를 갖는 관능화 코어 셀 고무이다. 해환화된 거대고리 올리고머로부터 유도된 관능기와 반응하거나 또는 고리 팽창에 의해 거대고리 올리고머와 반응할 수 있는 임의의 관능기가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 관능기는 글리시딜 에테르 잔기 또는 글리시딜 아크릴레이트 잔기를 포함한다. 바람직하게는, 조성물은 중합체 조성물의 인성을 개선하기 위해 충분한 양의 코어 셀 고무를 포함한다.

코어 셀 고무는 코어 셀 고무 개질제로부터의 고무 코어가 중합체 조성물 100 중량부를 기준으로 5 중량부 이상, 바람직하게는 10 중량부 이상, 가장 바람직하게는 15 중량부 이상 존재하기 충분한 양으로 존재한다. 코어 셀 고무는 코어 셀 고무 개질제로부터의 고무 코어가 중합체 조성물 100 중량부를 기준으로 35 중량부 이하, 바람직하게는 30 중량부 이하, 가장 바람직하게는 25 중량부 이하로 존재하기 충분한 양으로 존재한다.

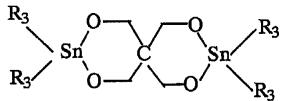
코어 셀 고무는 셀 중 관능기를 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하로 함유하는 표면을 갖는다. 코어 셀 고무는 셀 중 관능기를 바람직하게는 0 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 이상으로 함유하는 표면을 갖는다. 셀 위의 관능기에 대한 중량%는 셀 상 중 관능성 단량체의 중량 분획에 기초한다.

본 발명의 조성물은 용융 거대고리 올리고머, 도전성 섬유, 및 거대고리 올리고머의 중합용 촉매를 접촉시킴으로써 제조된다. 거대고리 올리고머 및 도전성 섬유는 접촉된 다음, 거대고리 올리고머가 용융되는 온도로 가열될 수 있다. 상기 촉매는 올리고머 및 탄소 및 섬유가 접촉하는 것과 동시에 또는 상기 혼합물이 가열되어 올리고머를 용융시킨 후에 첨가된다. 촉매가 올리고머를 용융시키기 전에 첨가되면, 올리고머가 용융되는 온도는 선택된 촉매의 존재 하에서 실질적인 올리고머 중합이 일어나는 온도보다 낮아야 한다. 상기 물질은 바람직하게는 혼합으로 접촉되어 성분의 분산을 보조한다. 별법으로, 거대고리 올리고머는 용융되는 온도로 가열된 다음, 도전성 섬유 및 촉매와 접촉할 수 있다. 올리고머가 용융되고 성분이 혼합된 후, 혼합물을 올리고머가 중합하는 온도로 가열시킨다. 용융 시클릭 올리고머는 섬유 사이의 공간을 충전하고 촉매에 노출된 경우 적소에서 중합하여 섬유 주위에 중합체 매트릭스를 형성한다. 거대고리 올리고머에 함유된 관능기에 좌우되어, 적합한 거대고리 올리고머에 대해 촉매를 선택하게 된다. 촉매를 첨가하고 조성물을 바람직하게는 일정 기간 혼합시켜 혼합물을 통해 촉매를 분산시킨다. 그 후, 상기 혼합물을 혼합물의 온도를 거대고리 올리고머가 중합하는 온도로 상승시키는 조건에 노출시킨다. 촉매의 선택은 거대고리 올리고머의 특성에 따르며, 당업자는 다양한 거대고리 올리고머에 대한 적합한 촉매를 인식할 것이다. 바람직한 실시양태에서, 거대고리 올리고머는 에스테르 함유 거대고리 올리고머이다. 이 실시양태에서, 주석 또는 티타네이트계 에스테르 교환 촉매가 사용될 수 있다. 이러한 촉매의 예는 미국특허 5,498,651 및 미국특허 5,547,984에 기재되어 있으며, 상기 문헌의 개시내용은 본 명세서에 참고문헌으로 인용된다. 본 발명에 사용되는 촉매는 거대고리 올리고머의 에스테르 교환 중합을 촉매화할 수 있는 것들이다. 하나 이상 촉매가 함께 또는 순차적으로 사용될 수 있다. 거대고리 올리고머를 중합시키는 최신 기술 방법으로서, 다른 촉매도 사용될 수 있지만 유기주석 및 유기티타네이트 화합물이 바람직한 촉매이다.

본 발명에 사용될 수 있는 주석 화합물 군의 실례는 모노알킬틴 히드록시드, 모노알킬틴클로라이드 디히드록시드, 디알킬틴 옥시드, 비스트리알킬틴 옥시드, 모노알킬틴 트리스알콕시드, 디알킬틴 디알콕시드, 트리알킬틴, 알콕시드, 하기 화학식을 갖는 주석 화합물



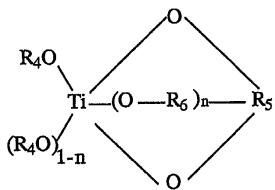
및 하기 화학식을 갖는 주석 화합물을 포함한다.



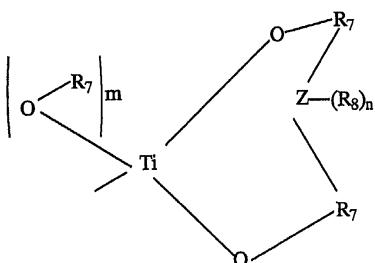
(여기서, R₂는 C₁₋₄ 1차 알킬기이고 R₃은 C₁₋₁₀ 알킬기임)

본 발명에 사용될 수 있는 유기주석 화합물의 구체적인 예는 디부틸틴 디옥시드, 1,1,6,6-테트라-n-부틸-1,6-디스탄나-2,5,7-10-테트라옥사시클로데칸, n-부틸틴 클로라이드 디히드록시드, 디-n-부틸틴 옥시드, 디부틸틴 디옥시드 디-n-옥틸틴 옥시드, n-부틸틴 트리-n-부톡시드, 디-n-부틸틴 디-n-부톡시드, 2,2-디-n-부틸-2-스tan나-1,3-디옥사시클로헵탄 및 트리부틸틴 에톡시드를 포함한다. 예를 들면, 피어스(Pearce) 등의 미국특허 제 5,348,985호를 참고할 수 있다. 또한, 미국특허 출원 09/754,934호(본 명세서에 참고문헌으로 인용됨)에 기재되어 있는 주석 촉매도 중합 반응에 사용될 수 있다.

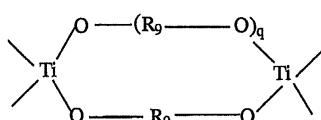
본 발명에 사용될 수 있는 티타네이트 화합물은 미국특허 출원 09/754,943호(본 명세서에 참고문헌으로 인용됨)에 기재되어 있는 티타네이트 화합물을 포함한다. 실례에는 테트라알킬 티타네이트 (예를 들면, 테트라(2-에틸헥실) 티타네이트, 테트라이소프로필 티타네이트 및 테트라부틸 티타네이트), 이소프로필 티타네이트, 티타네이트 테트라알콕시드가 포함된다. 다른 실례에는 (a) 하기 화학식을 갖는 티타네이트 화합물



(여기서, 각각의 R₄는 독립적으로 알킬기이거나, 또는 두 개의 R₄기는 함께 2가 지방족 탄화수소기를 형성하고; R₅는 C₂₋₁₀ 2가 또는 3가 지방족 탄화수소기이고; R₆은 메틸렌 또는 에틸렌기이고; n은 0 또는 1임), (b) 하기 화학식의 하나 이상의 잔기를 갖는 티타네이트 에스테르 화합물



(여기서, 각각의 R₇은 독립적으로 C₂₋₃ 알킬렌기이고; Z는 O 또는 N이고; R₈은 C₁₋₆ 알킬기 또는 비치환 또는 치환된 페닐기이며; Z가 O인 경우, m=n=0이고 Z가 N인 경우, m=0 또는 1 및 m+n=1임), 및 (c) 하기 화학식의 하나 이상의 잔기를 갖는 티타네이트 에스테르 화합물



(여기서, 각각의 R₉는 독립적으로 C₂₋₆ 알킬렌기이고 q는 0 또는 1임)이 포함된다.

촉매량은 신속하고 완전한 중합을 가능케 하며 고 분자량 중합체를 생성하는 최저 수준이어야 한다. 에스테르 교환 촉매 대 거대고리 올리고머의 몰비는 0.01 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 몰% 이상, 더욱 더 바람직하게는 0.2 몰% 이상의 범위일 수 있다. 에스테르 교환 촉매 대 거대고리 올리고머의 몰비는 10 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 2 몰% 이하, 더욱 더 바람직하게는 1 몰 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.6 몰% 이하이다.

바람직하게는 에스테르 교환 또는 중합 반응은 상기 거대고리 화합물의 해환화 및 중합이 적당한 속도로 진행되는 온도 및 중합체가 분해되는 온도 미만의 온도에서 일어난다. 이러한 온도는 당업자에게 공지되어 있다.

에스테르 교환 또는 중합 반응은 바람직하게는 150 °C 이상, 더욱 바람직하게는 170 °C 이상, 가장 바람직하게는 190 °C 이상의 온도에서 일어난다. 중합은 바람직하게는 300 °C 이하, 더욱 바람직하게는 250 °C 이하, 더욱 더 바람직하게는 230 °C 이하, 가장 바람직하게는 210 °C 이하의 온도에서 일어난다.

다관능성 활성 수소 함유 중합체는 중합용 촉매의 도입 직전에 첨가될 수 있다. 거대고리 올리고머의 중합용 촉매의 존재 및(또는) 승온은 다관능성 활성 수소 함유 중합체를 거대고리 올리고머와 반응시키는 반응을 일으키는 데 충분하다.

중합 단계는 불활성 분위기 하에서, 예를 들면 건조 질소 또는 아르곤의 존재 하에서 수행되는 것이 바람직하다.

중합이 완결된 후, 상기한 바와 같이 다관능성 사슬연장제가 조성물과 접촉할 수 있다. 그 후, 조성물은 사슬연장제가 거대고리 올리고머로부터 유도된 중합체의 관능 말단과 반응하는 온도에서 노출될 수 있다. 추가의 촉매를 필요로 하지 않으며 상기한 바와 같이 중합에 승온이 사용된다.

중합이 완결된 후, 고 전단 환경, 예를 들면 압출기에서 코어 셀 개질제를 우선적으로 첨가한다.

생성되는 중합체 조성물을 사용하여 성형품을 제조할 수 있다. 이러한 물품은 통상 당업계에 공지된 기술, 예를 들면, 사출 성형, 가압 성형, 열성형, 취입 성형, 수지 전달 성형, 화염 분사 기술을 사용한 복합체 제조법(예를 들면, 출원번호 60/435,170 및 발명의 명칭 POLYMERIZED MACROCYCLIC OLIGOMER NANOCOMPOSITE COMPOSITION를 갖는 공유 및 동시 출원된 미국특허 출원에 개시되어 있으며, 본 명세서에 참고문헌으로 인용됨)에 의해 성형될 수 있다. 본 발명의 중합체 복합체는 성형 분야에 통상 사용되는 다른 첨가제, 예를 들면 안정화제, 색상 농축물 등을 추가로 함유할 수 있다.

일반적으로, 상기 물품은 본 발명의 조성물을 용융되는 온도에 노출시키고, 이들을 주형에 주입하거나 부은 다음, 가압하여 적합한 형상의 부품을 형성함으로써 성형된다. 본 발명의 조성물은 자동차 분야에서 사용되는 고열체 패널 부품을 제조하는 데 사용될 수 있다.

실시예

구체적인 실시양태

하기 실시예는 오직 예시의 목적으로 포함된 것이며 이에 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아니다. 달리 언급이 없으면, 모든 부 및 %는 중량 기준이다.

실시예 1

섬유의 느슨하게 회합된 집적체인 1.5 g의 흑연 나노튜브(피로그라프 III VGCF)를 28.5 g의 건조 폴리부틸렌 테레프탈레이트 시클릭 올리고머(시클릭스 코퍼레이션(Cyclics Corporation)으로부터 입수가능함)과 함께 100 ml 2구 동근바닥 플라스크에 넣었다. 90 °C 및 2 mm HG에서 16 시간 동안 혼합물을 건조시켰다. 혼합물을 질소로 3회 소기/세척한 다음, 160 °C에서 오버헤드 교반기로부터 진탕시키면서 80 분 동안 가열하였다. 용융되고 잘 혼합되면, 0.13 몰%의 Sn을 부틸 틴 클로라이드 디히드록시드의 형태로 첨가하였다. 혼합물을 14 분 동안 혼합하였다. 플라스크를 250 °C의 조(bath)로 옮기고 상기 물질을 20 분 동안 교반하며 가열하여 흑연의 5 중량% 충전량을 갖는 폴리부틸렌 테레프탈레이트/흑연 복합체를 얻었다. 상기 복합체를 실온으로 냉각시키고 펠렛으로 분쇄하였다.

실시예

실시예 2에서는, 실시예 1의 절차를 수행하였는데, 이 절차에서 폴리부틸렌 테레프탈레이트 시클릭 올리고머 및 부틸 틴 클로라이드 디히드록시드 (주석 몰%)의 혼합물 90 중량부 및 흑연 나노튜브 10 중량부를 접촉시키고 53 분 동안 160 °C에서 가열하였다.

실시예 3에서는, 실시예 1의 절차를 수행하였는데, 이 절차에서 90 중량부의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 시클릭 올리고머 및 10 중량부의 흑연 나노튜브를 접촉시키고 70 분 동안 160 °C에서 가열하였다. 0.13 몰%의 부틸 틴 클로라이드 디히드록시드를 제공하기 충분한 양을 첨가하고 혼합물을 160 °C에서 10 분 동안 혼합하였다. 혼합물의 온도를 250 °C로 가열하고 이 온도에서 15 분 동안 혼합하였다.

실시예 4에서는, 실시예 3의 절차를 수행하였는데, 이 절차에서 80 중량부의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 시클릭 올리고머 및 20 중량부의 흑연 나노튜브를 접촉시키고 79 분 동안 160 °C에서 가열하였다. 0.15 몰%의 부틸 틴 클로라이드 디히드록시드를 제공하기 충분한 양을 첨가하고 혼합물을 160 °C에서 15 분 동안 혼합하였다. 혼합물을 250 °C로 가열하고 이 온도에서 15 분 동안 혼합하였다.

실시예 5에서는, 실시예 2의 절차를 수행하였는데, 이 절차에서 폴리부틸렌 테레프탈레이트 시클릭 올리고머 및 부틸 틴 클로라이드 디히드록시드 (주석 몰%)의 혼합물 80 중량부 및 20 중량부의 흑연 나노튜브를 접촉시키고 51 분 동안 160 °C에서 가열한 다음, 10 분 동안 250 °C에서 가열하였다.

실시예 6에서는, 실시예 2의 절차를 수행하였는데, 이 절차에서 폴리부틸렌 테레프탈레이트 시클릭 올리고머 및 부틸 틴 클로라이드 디히드록시드 (주석 몰%)의 혼합물 95 중량부 및 5 중량부의 흑연 나노튜브를 접촉시키고 58 분 동안 160 °C에서 가열한 다음, 10 분 동안 250 °C에서 가열하였다.

실시예 1 내지 5에 기재된 샘플을 ASTM 타입 1 인장 바로 사출 성형하고, 이를 샘플을 전기 도전성에 대해 시험하였다. 실시예 2 샘플 4 부 및 실시예 6 샘플 1 부를 포함하는 샘플을 도전성에 대해 시험하였으며, 이는 4.06×10^{-5} S/cm (64500 오옴)의 도전성을 나타내었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- a) 거대고리 올리고머로부터 유도된 중합체; 및
- b) 탄소 나노섬유가 중합체 매트릭스 중에 분산되고 조성물이 1×10^{-5} S/cm의 도전성을 나타내는 느슨하게 회합된 나노섬유의 망상구조
를 포함하는 조성물.

청구항 2.

제1항에서 있어서, 다관능성 사슬연장제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 3.

제1항에서 있어서, 코어 쉘 고무(core shell rubber)를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 코어 쉘 고무가 코어 쉘 고무의 표면 상에 관능기를 갖는 것인 조성물.

청구항 5.

제1항에서 있어서, 다관능성 활성 수소 함유 중합체를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 6.

제1항에서 있어서,

a) 조성물 100 중량부 당 중합체 매트릭스 약 50 내지 약 98 부, 및

b) 조성물 100 중량부 당 탄소 나노섬유 약 2 내지 약 20 부

를 포함하는 조성물.

청구항 7.

제1항에서 있어서, 상기 탄소 나노섬유의 종횡비가 150 이상인 조성물.

청구항 8.

제1항에서 있어서, 상기 중합체 매트릭스가 거대고리 올리고에스테르로부터 유도된 폴리에스테르를 포함하는 것인 조성물.

청구항 9.

거대고리 올리고머가 환형화하고 그 안에 분산된 탄소 나노섬유와 중합하는 조건 하에서 탄소 나노튜브의 망상구조를 용융 거대고리 올리고머 및 거대고리 올리고머의 중합용 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항 기재의 그 안에 회합된 탄소 나노섬유의 망상구조가 분산된 중합체 매트릭스 제조 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 반응 혼합물의 온도가 150 °C 내지 약 300 °C인 방법.

청구항 11.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항 기재의 조성물을 포함하는 성형품.