



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0005503  
(43) 공개일자 2012년01월16일

(51) Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)  
C08G 18/28 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7026601

(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년03월30일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년11월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/002002

(87) 국제공개번호 WO 2010/115550  
국제공개일자 2010년10월14일

(30) 우선권주장

09005186.3 2009년04월09일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바이엘 머티리얼사이언스 아게  
독일 51368 레버쿠젠

(72) 발명자

포겔, 스테파니  
독일 40764 랑겐펠트 알브레흐트-뒤러-스트라쎄 6  
네프츠거, 하르트무트  
독일 50259 폴하임 추 덴 푸쓰펠렌 24  
호프만, 외르크  
독일 47800 크레펠트 파울-쉬츠-스트라쎄 35

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

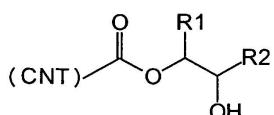
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 히드록시 기를 포함하는 카본 나노튜브, 그의 제조 방법 및 상기 카본 나노튜브를 포함하는 폴리우레탄 중합체

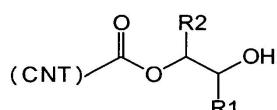
### (57) 요 약

본 발명은 표면에 공유 결합되고 하기 화학식 1 및/또는 화학식 2의 군으로부터 선택된 히드록시알킬 에스테르 기를 포함하는, 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브에 관한 것이다.

&lt;화학식 1&gt;



&lt;화학식 2&gt;



(상기 식에서,

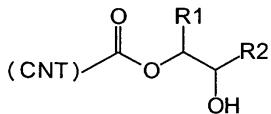
(CNT)는 카본 나노튜브의 표면을 나타내며, R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임). 추가로, 본 발명은 카본 나노튜브의 카르복실 기와 에폭시드의 반응에 의한 그의 제조 방법 및, 카본 나노튜브가 공유 결합된 폴리우레탄 중합체, 상기 유형의 중합체의 제조 방법 및, 중합체를 생성하기 위한 카본 나노튜브의 용도에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

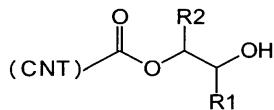
### 청구항 1

히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 표면에 공유 결합되고 하기 화학식 1 및/또는 화학식 2의 군으로부터 선택된 히드록시알킬 에스테르 기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브:

<화학식 1>



<화학식 2>



(상기 식에서,

(CNT)는 카본 나노튜브의 표면을 나타내며, R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임).

### 청구항 2

제1항에 있어서, R1 및 R2가 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 및/또는 폐닐이거나 또는 함께  $-(\text{CH}_2)_4-$ 인, 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 단일벽 카본 나노튜브, 다중벽 카본 나노튜브 및, 실린더형의, 스크롤형의, 멀티스크롤형의 및/또는 양파-유사 구조를 갖는 다중벽 카본 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는, 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브.

### 청구항 4

(a) 표면에 공유 결합된 카르복실 기를 포함하는 카본 나노튜브를 제공하는 단계; 및



(b) 단계 (a)로부터의 카본 나노튜브를 에폭시드  $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$  (여기서 R1 및 R2는 독립적으로 수소, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임)와 반응시키는 단계

를 포함하는, 제1항에 청구된 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 제조 방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 단계 (b)에서의 카본 나노튜브의 반응이 촉매로서 3급 아민의 존재하에 실시되는 방법.

### 청구항 6

제4항에 있어서, 단계 (b)에서의 에폭시드의 R1 및 R2가 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 및/또는 폐닐이거나 또는 함께  $-(\text{CH}_2)_4-$ 인 방법.

### 청구항 7

제4항에 있어서, 단계 (a)에서의 카본 나노튜브가 단일벽 카본 나노튜브, 다중벽 카본 나노튜브 및, 실린더형의, 스크롤형의, 멀티스크롤형의 및/또는 양파-유사 구조를 갖는 다중벽 카본 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

**청구항 8**

제4항에 있어서, 단계 (b)에서의 반응이  $\geq 100^{\circ}\text{C}$  내지  $\leq 150^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 실시되는 방법.

**청구항 9**

(a) 폴리올 중에서 표면에 공유 결합된 카르복실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 분산물을 제공하는 단계;



(b) 단계 (a)로부터의 분산물을 에폭시드  $\text{R}_1\text{O}\text{R}_2$  (여기서  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 독립적으로 수소, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임)와 반응시키는 단계; 및

(c) 단계 (b)에서 얻은 분산물을 폴리이소시아네이트와 반응시키는 단계

를 포함하는, 카본 나노튜브를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 제조 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 단계 (b)에서의 분산물과 알킬렌 옥시드의 반응이 촉매로서 3급 아민의 존재하에 실시되는 방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 단계 (a)에서의 폴리올이 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리에스테르 폴리올인 방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서, 단계 (b)에서의 에폭시드의  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 가 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 및/또는 페닐이거나 또는 함께  $-(\text{CH}_2)_4-$ 인 방법.

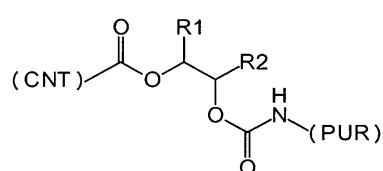
**청구항 13**

제9항에 있어서, 단계 (c)에서의 폴리이소시아네이트가 디페닐 4,4'-디이소시아네이트에 기초한 폴리이소시아네이트인 방법.

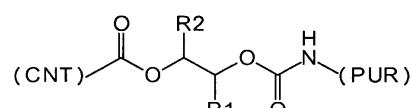
**청구항 14**

카본 나노튜브의 표면에 공유 결합된 히드록시알킬 에스테르 기로부터 형성된 우레탄 결합 및, 폴리우레탄 중합체의 유리 이소시아네이트 기가 카본 나노튜브 및 폴리우레탄 중합체 사이에 존재하며, 상기 우레탄 결합이 하기 화학식 3 및/또는 화학식 4의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 카본 나노튜브의 적어도 일부가 폴리우레탄 중합체에 공유 결합된 카본 나노튜브를 포함하는 폴리우레탄 중합체:

<화학식 3>



<화학식 4>



(상기 식에서,

(CNT)는 카본 나노튜브의 표면을 나타내며, (PUR)은 폴리우레탄 중합체를 나타내며,  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임).

## 청구항 15

카본 나노튜브를 포함하는 중합체의 제조를 위한 제1항에 청구된 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 용도.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 표면에 공유 결합된 히드록시알킬 에스테르 기를 포함하는, 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 제조 방법, 카본 나노튜브를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 제조 방법 및 카본 나노튜브의 적어도 일부가 폴리우레탄 중합체에 공유 결합된 카본 나노튜브를 포함하는 폴리우레탄 중합체에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

카본 나노튜브(CNT)는 특이한 성질이 공지되어 있다. 예를 들면 강도는 스틸의 약 100배에 달하며, 열 전도도는 다이아몬드의 약 2배이며, 열 안정도는 진공하에서 2,800°C까지이며, 전기 전도도는 구리 전도도의 수배가 될 수 있다. 그러나, 카본 나노튜브가 균질하게 분포될 수 있으며 이들이 서로 상용성을 갖도록 하여 안정한 방식으로 분산성을 갖게 하여 튜브와 매체 사이에서 가능한 한 최대의 접촉이 형성할 수 있을 경우에만 분자 레벨에서 이러한 구조 관련 특징을 얻을 수 있다.

[0003]

카본 나노튜브 또는 탄소 섬유의 화학적 관능화는 기타의 성질 중에서도 분산성을 개선시킬 수 있다. 문헌[N. Tsubokawa, *Polymer Journal* 2005, 37, 637-655]의 보고 논문은 이와 같은 관능화에 대한 다수의 선택이 제시되어 있다. 복잡한 화학적 반응 이외에, 예를 들면 1,1'-디카르복시페로센에서의 리간드 교환 반응, 폴리스티렌과의 리빙 자유 라디칼 중합 및 아지드와의 반응, 당 분야에서 공지된 카본 나노튜브와 HNO<sub>3</sub>의 산화 및 이에 기초한 해당 변형도 또한 언급된다. 츠보카와(Tsubokawa)의 문헌에서는 카르복실 기의 산화 투입 후의 화학에 대한 3종의 선택을 보고하였다.

[0004]

이에 대한 제1의 변형은 염화티오닐에 의한 산 기의 활성화에 이어서 친핵체와의 추가의 반응이다. 이는 염화티오닐의 사용에 의하여 방출된 SO<sub>2</sub> 및 HCl이 단점이 된다. 제2의 변형은 카본 나노튜브의 카르복실 기와 커플링제, 예컨대 웨პ터드 화학으로부터 공지된 DCC의 반응 및, 친핵체와의 차후의 반응이다. 그러나, 이러한 방법은 고가의 커플링제의 사용을 필요로 하며, 사용된 커플링제에 따라 부산물로서 거의 가용성이 없는 우레아를 생성한다.

[0005]

마지막으로, 이러한 보고 논문에 기재된 제3의 변형은 기체 상으로부터 얻은 탄소 섬유(증기 성장된 탄소 섬유, VGCF)에 기초한다. 이와 같은 경우에서, 에폭시드 및 산 무수물의 음이온성 중합은 교호 개환의 결과로서 실시된다. 이는 이미 문헌[Polymer Journal 2004, 36, 316-322]에서 동일 저자에 의하여 별도로 기재되어 있다. 합성 시퀀스는 KOH에 의한 카르복실 기의 탈양성자화에 의하여 개시된다. 그 결과, 중합은 크라운 에테르의 존재하에서 실시되어야만 하며, 이는 화학 공정이 비용이 많이 들게 하며, 폐기물 문제를 수반하게 한다. 특정의 예에서, 탄소 섬유의 카르복실레이트 기는 스티렌 옥시드 및 프탈산 무수물과 반응한다. 카르복실레이트 기와 스티렌 옥시드의 반응 단독으로는 어떠한 반응도 야기하지 않는다는 것을 표로부터 알 수 있다.

[0006]

폴리에스테르 폴리올 합성에서의 카르복실 기의 관능화는 DE 제36 13 875 A1호에 개시되어 있다. 산가가 1 미만이고, 히드록실값이 약 20 내지 약 400이며, 관능기가 약 2 내지 3인 폴리에스테르 폴리올을 생성하기 위하여, 폴리카르복실산 및/또는 그의 무수물 및 다가 알콜을 축합시킨다. 이는 통상의 에스테르화 촉매의 부재하에 150°C 내지 250°C의 온도에서 임의로 감압하에서 실시하는 것이 유리하다. 축중합은 산가가 20 내지 5 까지가 효과적이며, 생성된 중합체는 3급 아민의 존재하에 알킬렌 옥시드, 예를 들면 1,2-프로필렌 옥시드 및/또는 바람직하게는 에틸렌 옥시드의 카르복실 기 1개당 1 내지 5 몰로 알콕실화된다. 3급 아민은 N-메틸이미다졸, 디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔 및 펜타메틸렌디에틸렌트리아민의 군으로부터 선택된다. 촉매는 축합체의 중량을 기준으로 하여 0.001 내지 1.0 중량%의 양으로 사용되는 것이 적절하다. 알콕실화는 100°C 내지 170°C의 온도에서 1 내지 10 bar의 압력하에서 실시되는 것이 유리하다.

[0007]

표면에 존재하는 카르복실 기에 기초하여 에스테르 관능기 및 유리 OH 기 사이에 2 개의 탄소 원자 거리를 갖는 히드록시알킬 에스테르 기가 존재하는 관능화된 카본 나노튜브에 대하여서는 오늘날까지 기재되어 있지 않다.

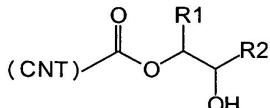
이와 같은 히드록실 기를 갖는 카본 나노튜브는 특정한 화학적 환경으로 인하여 OH 기를 경유한 결합이 요구되는 관능화에 대하여 유용하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

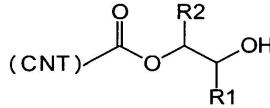
[0008] 그러므로, 본 발명은 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 표면에 공유 결합되고 하기 화학식 1 및/또는 화학식 2의 군으로부터 선택된 히드록시알킬 에스테르 기를 포함하는, 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브에 관한 것이다.

[0009] <화학식 1>



[0010]

<화학식 2>



[0012]

(상기 식에서,

[0014] (CNT)는 카본 나노튜브의 표면을 나타내며, R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임).

### 과제의 해결 수단

[0015] 이성질체 화학식 1 및 화학식 2에 따른 구조는 카본 나노튜브의 표면 상에 존재하는 카르복실 또는 카르복실레이트 기와 R1 및 R2 라디칼을 갖는 에폭시드의 반응으로부터 유래될 수 있다. 본 명세서에서, 에폭시드 고리의 개환은 에스테르 기로부터 2 개의 탄소 원자의 거리로 OH 기를 갖는 카르복실산 에스테르를 제공한다. 에폭시드 고리가 개환되는 방법에 따라, 에스테르기는 화학식 1에 의한 R1을 갖는 탄소 원자에 결합되거나 또는, 화학식 2에 의한 R2를 갖는 탄소 원자에 결합된다. R1 및 R2 라디칼 중 하나가 수소이며, 2개의 라디칼 중 나머지 하나가 수소가 아닌 경우, 1차 또는 2차 알콜을 얻을 수 있다.

[0016] 용어 "알킬"은 일반적으로 본 발명에서 N-알킬, 분지된 알킬 및/또는 시클로알킬의 기로부터의 치환기를 포함한다. 용어 "아릴"은 일반적으로 본 발명에서 모노시클릭 카르보- 또는 헤테로아릴 치환기 및/또는 폴리시클릭 카르보- 또는 헤테로아릴 치환기의 군으로부터의 치환기를 포함한다.

[0017] 그 후, 얻은 유리 OH기는 카본 나노튜브의 표면을 추가로 관능화시키기 위하여 추가의 반응에 사용될 수 있다. 카본 나노튜브 1 g당 OH기 mmol의 단위로 나타낸 이들 유리 OH기의 함량은 예를 들면  $\geq 0.1 \text{ mmol/g}$  내지  $\leq 5 \text{ mmol/g}$ , 바람직하게는  $\geq 0.5 \text{ mmol/g}$  내지  $\leq 1 \text{ mmol/g}$ 일 수 있다.

[0018] 본 발명의 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 한 실시양태에서, R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 및/또는 페닐이거나 또는 함께  $-(\text{CH}_2)_4-$ 이다. R1 및 R2가 함께  $-(\text{CH}_2)_4-$ 인 경우, 본 발명의 카본 나노튜브의 구조는 카본 나노튜브의 표면 상에 존재하는 카르복실 또는 카르복실레이트 기와 시클로헥산 옥시드의 반응으로부터 유도된다. 그러나, R1 및 R2는 각각 수소이거나 또는 그 밖에 R1이 수소이고, R2가 메틸인 것이 바람직하다. 이와 같은 경우에서, 본 발명의 카본 나노튜브의 구조는 카본 나노튜브의 표면 상에 존재하는 카르복실 또는 카르복실레이트 기와 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 반응에 기인할 수 있다.

[0019] 본 발명의 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 추가의 실시양태에서, 카본 나노튜브는 단일벽 카본 나노튜브, 다중벽 카본 나노튜브 및, 실린더형의, 스크롤형의, 멀티스크롤형의 및/또는 양파-유사 구조를 갖는 다중벽 카본 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택된다. 카본 나노튜브의 외부 직경에 대한 길이의 비가  $\geq 5$ , 바람직하게는  $\geq 100$ 인 것이 유리하다.

[0020] 이미 언급된 단 하나의 연속 또는 단속된 그라펜 층을 갖는 공지의 스크롤형의 카본 나노튜브와는 반대로, 조합되어 적층물을 생성하고 권취된 형태로 존재하는 여러개의 그라펜 층으로 이루어진 카본 나노튜브 구조가 존재한다. 본 명세서에서는 멀티스크롤형을 참조한다. 이들 카본 나노튜브는 DE 제10 2007 044031 A1호에 기재되어 있으며, 이 출원의 개시 내용은 그 전문이 참고로 포함된다. 단순 스크롤형의 카본 나노튜브에 관한 구조는 단일벽 원통형 카본 나노튜브의 구조(원통형 SWNT)에 대한 다중벽 원통형 카본 나노튜브의 구조(원통형 MWNT)에 필적한다.

[0021] 본 발명의 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 직경이  $\geq 3 \text{ nm}$  내지  $\leq 100 \text{ nm}$ 인 것이 바람직하다. 직경은 카본 나노튜브의 평균 직경을 기준으로 한다. 또한,  $\geq 5 \text{ nm}$  내지  $\leq 80 \text{ nm}$ , 유리하게는  $\geq 6 \text{ nm}$  내지  $\leq 60 \text{ nm}$  범위내일 수 있다. 카본 나노튜브의 길이는 기본적으로 제한되지 않는다. 그러나, 이는  $\geq 1 \mu\text{m}$  내지  $\leq 100 \mu\text{m}$ , 유리하게는  $\geq 10 \mu\text{m}$  내지  $\leq 30 \mu\text{m}$  범위내일 수 있다.

[0022] 본 발명은

[0023] (a) 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 표면에 공유 결합된 카르복실 기를 포함하는 카본 나노튜브를 제공하는 단계; 및



[0024] (b) 단계 (a)로부터의 카본 나노튜브를 에폭시드 R1 및 R2(여기서 R1 및 R2는 독립적으로 수소, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임)와 반응시키는 단계

[0025] 를 포함하는, 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 제조 방법에 관한 것이다.

[0026] 이와 같은 합성 경로는 카본 나노튜브의 표면 상에서 염화카르보닐을 통한 에스테르화에 비하여 더 짧은 하나 이상의 단계이다. 또한, 이러한 합성은 비교적 온화한 반응 조건하에서 실시될 수 있는 것이 특히 유리하다. 일반적으로, 카본 나노튜브의 표면 상에서 카르복실 기의 직접적인 에스테르화에는 명백히 더 높은 온도를 필요로 하는데, 나노튜브의 재응집이 발생할 수 있거나 또는 그밖에 나노튜브의 개별화가 화학적 관능화로 인하여 발생하지 않는다. 직경이  $100 \mu\text{m}$  내지  $200 \mu\text{m}$  범위내인 비교적 커다란 나노튜브 응집물은 복잡한 여과 공정에서 제거되어야만 한다. 그밖에, 선택적인 파쇄(fracture) 부위는 예를 들면 중합체 성형에서 추가의 처리후 얻는다. 산 염화물 경로에 비하여, 본 발명에 따른 방법은 소량의 촉매만을 사용하여 진행되어야만 하는 추가의 반응이 추가로 유리하다. 반대로, 산 염화물에 의한 에스테르화에서는 화학량론적 양의 염화수소가 방출되며, 이는 궁극적으로 제거되어야만 한다.

[0027] 본 발명의 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브는 본 발명에 따른 방법으로부터 얻을 수 있도록 기재될 수 있다.

[0028] 표면에 공유 결합되고 출발 물질로서 사용되는 카르복실 기를 포함하는 카본 나노튜브는 산화 공정, 예컨대  $\text{HNO}_3$  공정에 의하여 비관능화된 카본 나노튜브로부터 얻을 수 있다. 표면에서 카르복실 기의 함량은 전도도 적정에 의하여 측정할 수 있으며, 카본 나노튜브 1 g당 카르복실 기 mmol 단위로 보고할 수 있다. 함량은 예를 들면  $\geq 0.1 \text{ mmol/g}$  내지  $\leq 5 \text{ mmol/g}$ , 바람직하게는  $\geq 0.5 \text{ mmol/g}$  내지  $\leq 1 \text{ mmol/g}$ 일 수 있다.

[0029] 단계 (a)에서 카본 나노튜브의 제공은 용매 중에서 분산으로서 실시되는 것이 유리하다. 따라서, 이러한 용매는 사용한 에폭시드와의 임의의 원치않는 부반응으로 투입되지 않도록 선택되어야만 한다. 적절한 용매의 예로는 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 또는 크실렌, 시클로알칸, 예컨대 시클로헥산, 알칸, 예컨대 헥산 및 에테르, 특히 고리형 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란 또는 디옥산을 들 수 있다. 분산물 중의 카본 나노튜브의 농도는 예를 들면  $\geq 0.1$  중량% 내지  $\leq 10$  중량%, 바람직하게는  $\geq 1$  중량% 내지  $\leq 5$  중량% 범위내일 수 있다. 분산물은 고속으로, 예를 들면  $\geq 20,000 \text{ rpm}$  내지  $\leq 25,000 \text{ rpm}$ 으로 회전자/고정자 시스템을 갖는 교반기를 사용하여 얻을 수 있다. 또한, 초음파가 분산에 작용할 수 있다.

[0030] 단계 (b)에서의 반응을 목적하는 방향으로 진행시키기 위하여, 에폭시드는 카본 나노튜브의 표면 상에서 카르복실 기에 대하여 상당히 초과하여 사용될 수 있다. 에폭시드가 반응 조건하에서 기체인 경우, 반응 압력(절대)은 예를 들면  $\geq 2 \text{ bar}$  내지  $\leq 5 \text{ bar}$ 일 수 있다.

[0031] 이러한 반응의 한 실시양태에서, 단계 (b)에서 카본 나노튜브의 반응은 촉매로서 3급 아민의 존재하에 실시된다. 여기서는 3차 디아민이 바람직하다. 그의 예로는 디아자비시클로알칸, 예컨대 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로알켄, 예컨대 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔, 트리아민, 예컨대 펜타메틸

렌디에틸렌트리아민 및 비스(2-디알킬아미노알킬) 에테르, 예컨대 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르를 들 수 있다. 특히 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르 촉매는 폴리에테르 쇄가 형성되지 않도록 에폭시드 1개의 분자만이 카르복실 기와 반응하도록 실시된다.

[0032] 이러한 방법의 추가의 실시양태에서, 단계 (b)에서의 에폭시드의 R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 및/또는 페닐이거나 또는 함께  $-(\text{CH}_2)_4-$ 이다. 단계 (b)에서의 에폭시드는 말단 알킬렌 옥시드가 바람직하다. 그러한 경우에서, R1 및 R2 라디칼 중 적어도 하나는 수소이다. 알킬렌 옥시드의 예로는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 n-부틸렌 옥시드를 들 수 있다. 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드가 바람직하다.

[0033] 이러한 방법의 추가의 실시양태에서, 단계 (a)에서의 카본 나노튜브는 단일벽 카본 나노튜브, 다중벽 카본 나노튜브 및, 실린더형의, 스크롤형의, 멀티스크롤형의 및/또는 양파-유사 구조를 갖는 다중벽 카본 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택된다. 단계 (a)에서의 카본 나노튜브는 직경이  $\geq 3 \text{ nm}$  내지  $\leq 100 \text{ nm}$ 인 것이 유리하다. 추가의 세부사항 및 바람직한 길이 및 직경은 이미 상기에서 본 발명의 카본 나노튜브와 관련하여 설명하였다. 그러므로, 반복을 피하기 위하여 상기를 참조한다.

[0034] 이러한 방법의 추가의 실시양태에서, 단계 (b)에서의 반응은  $\geq 100^\circ\text{C}$  내지  $\leq 150^\circ\text{C}$ 의 온도에서 실시한다. 본 발명에서 반응 온도는  $\geq 120^\circ\text{C}$  내지  $\leq 130^\circ\text{C}$ 인 것이 유리하다. 이와 같은 비교적 낮은 반응 온도는 재응집 없이 카본 나노튜브의 관능화를 가능하게 하여 우세하게 된다. 공정 기술면에서, 카르복실 기와 알콜의 직접적 에스테르화에 일반적으로 요구되는 온도보다 낮은 온도는 추가로 에너지 절감과 관련되어 있다.

[0035] 본 발명의 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브는 폴리우레탄 중합체의 합성에서 추가로 사용되어 중합체 매트릭스에 공유 결합으로 혼입될 수 있는 것이 유리하다. 그러므로, 본 발명은

[0036] (a) 폴리올 중에서 표면에 공유 결합된 카르복실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 분산물을 제공하는 단계;



[0037] (b) 단계 (a)로부터의 분산물을 에폭시드 R1 R2 (여기서 R1 및 R2는 독립적으로 수소, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임)와 반응시키는 단계; 및

[0038] (c) 단계 (b)에서 얻은 분산물을 폴리이소시아네이트와 반응시키는 단계

[0039]를 포함하는, 카본 나노튜브를 포함하는 폴리우레탄 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0040] 특정한 이론으로 한정하지는 않지만, 단계 (b) 이후에 얻은 본 발명의 카본 나노튜브의 유리 히드록실 기는 마찬가지로 폴리우레탄 중합체의 형성 중에 이소시아네이트 기와 적어도 부분적으로 반응할 것으로 판단된다. 여기서 결과는 폴리우레탄 중합체 쇄가 카본 나노튜브의 표면에 공유 결합된다는 것이다.

[0041] 표면에 공유 결합된 카르복실 기를 포함하며 출발 물질로서 사용되는 카본 나노튜브는 비관능화된 카본 나노튜브로부터 산화 공정, 예컨대  $\text{HNO}_3$  공정에 의하여 얻을 수 있다. 표면에서의 카르복실 기의 함량은 전도도 적정에 의하여 측정할 수 있으며, 카본 나노튜브 1 g당 카르복실 기 mmol 단위로 보고할 수 있다. 함량은 예를 들면  $\geq 0.1 \text{ mmol/g}$  내지  $\leq 5 \text{ mmol/g}$ , 바람직하게는  $\geq 0.5 \text{ mmol/g}$  내지  $\leq 1 \text{ mmol/g}$ 일 수 있다.

[0042] 단계 (a)에서의 카본 나노튜브는 단일벽 카본 나노튜브, 다중벽 카본 나노튜브 및, 실린더형의, 스크롤형의, 멀티스크롤형의 및/또는 양파-유사 구조를 갖는 다중벽 카본 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 단계 (a)에서의 카본 나노튜브는 직경이  $\geq 3 \text{ nm}$  내지  $\leq 100 \text{ nm}$ 인 것이 유리하다. 추가의 세부사항 및 바람직한 길이 및 직경은 이미 상기에서 본 발명의 카본 나노튜브와 관련하여 설명하였다. 그러므로, 반복을 피하기 위하여 상기를 참조한다.

[0043] 단계 (a)에서 카본 나노튜브의 제공은 폴리올 중의 분산으로서 실시된다. 분산물 중의 카본 나노튜브의 농도는 예를 들면  $\geq 0.1$  중량% 내지  $\leq 10$  중량%, 바람직하게는  $\geq 1$  중량% 내지  $\leq 5$  중량% 범위내일 수 있다. 분산물은 고속으로, 예를 들면  $\geq 20,000 \text{ rpm}$  내지  $\leq 25,000 \text{ rpm}$ 으로 회전자/고정자 시스템을 갖는 교반기를 사용하여 얻을 수 있다. 또한, 초음파가 분산에 작용할 수 있다.

[0044] 적절한 폴리올은 원칙적으로 폴리우레탄 화학에서 통상적인 폴리올, 예를 들면 폴리에테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리우레탄 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올을 들 수 있다. 이와 같은 폴리올은 문헌["Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", 4th edition,

volume 19, p. 304-305, Verlag Chemie, Weinheim] 또는 ["Polyurethanes - Lacke, Kleb - und Dichtstoffe" (Polyurethanes - Coatings, Adhesives and Sealants) by Ulrich Meier-Westhues, Vincentz Network, Hanover, 2007]에 기재되어 있다.

[0045] 단계 (b)에서의 반응을 목적하는 방향으로 진행시키기 위하여, 에폭시드는 카본 나노튜브의 표면 상에서 카르복실 기에 비하여 상당히 초과하여 사용될 수 있다. 에폭시드가 반응 조건하에서 기체인 경우, 반응 압력(절대)은 예를 들면  $\geq 2$  bar 내지  $\leq 10$  bar일 수 있다.

[0046] 적절한 폴리이소시아네이트는 NCO 관능가가  $\geq 2$ 인 방향족, 아르지방족, 지방족 또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트이다.

[0047] 이와 같은 적절한 폴리이소시아네이트의 예로는 부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아나토시클로헥실)메탄 또는 임의의 이성질체 함유물과의 혼합물, 시클로헥실렌 1,4-디이소시아네이트, 페닐렌 1,4-디이소시아네이트, 툴릴렌 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트(TDI), 나프탈렌 1,5-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,2'- 및/또는 2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이트(MDI), 1,3- 및/또는 1,4-비스(2-이소시아나토프로프-2-일)벤젠(TMXDI), 1,3-비스(이소시아나토메틸)벤젠(XDI), C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 기를 갖는 알킬 2,6-디이소시아나토헥사노에이트(리신 디이소시아네이트)를 들 수 있다.

[0048] 전술한 폴리이소시아네이트 이외에, 또한 부분적으로 또는 완전하게 우레트디온, 이소시아누레이트, 우레тан, 알로파네이트, 비우레트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 변형된 디이소시아네이트 및, 분자당 2개 초과의 NCO 기를 갖는 비변형 폴리이소시아네이트, 예를 들면 4-이소시아나토메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트(노난 트리이소시아네이트) 또는 트리페닐메탄 4,4',4"-트리이소시아네이트를 사용할 수 있다.

[0049] 추가로, 전술한 폴리이소시아네이트 및 폴리올로부터 형성된 NCO-종결된 예비중합체를 폴리이소시아네이트 성분으로서 사용할 수 있다.

[0050] NCO-반응성 OH 기에 대한 폴리이소시아네이트의 NCO 기의 몰비는 예를 들면  $\geq 0.90$  내지  $\leq 1.15$ , 바람직하게는  $\geq 1.0$  내지  $\leq 1.1$ , 더욱 바람직하게는  $\geq 1.02$  내지  $\leq 1.07$ 이다.

[0051] 이러한 방법의 한 실시양태에서, 단계 (b)에서 분산물과 알킬렌 옥시드의 반응은 촉매로서 3급 아민의 존재하에 실시된다. 여기서 3차 디아민이 바람직하다. 그의 예로는 디아자비시클로알칸, 예컨대 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 디아자비시클로알켄, 예컨대 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔, 트리아민, 예컨대 펜타메틸렌디에틸렌트리아민, 및 비스(2-디알킬아미노알킬) 에테르, 예컨대 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르를 들 수 있다. 특히 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르 촉매는 폴리에테르 쇄를 형성하지 않도록 에폭시드 1개의 분자만이 카르복실 기와 반응하게 된다. 추가로, 우수한 분산은 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르 촉매를 포함하는 계에서 얻는 것으로 밝혀졌다.

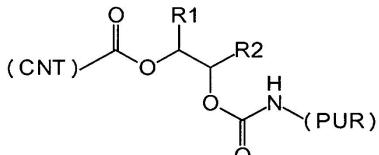
[0052] 이러한 방법의 추가의 실시양태에서, 단계 (a)에서의 폴리올은 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리에스테르 폴리올이다. 바람직한 폴리에테르 폴리올은 히드록실값이  $\geq 25$  mg KOH/g 내지  $\leq 550$  mg KOH/g, 유리하게는  $\geq 100$  mg KOH/g 내지  $\leq 520$  mg KOH/g이다. 폴리에테르 폴리올이 프로필렌 옥시드에 기초하여 전적으로 또는 주로 형성될 때 유리하다. 바람직한 폴리에스테르 폴리올은 히드록실값이  $\geq 100$  mg KOH/g 내지  $\leq 550$  mg KOH/g, 유리하게는  $\geq 200$  mg KOH/g 내지  $\leq 500$  mg KOH/g이다. 언급한 폴리올의 분자량이  $\geq 250$  내지  $\leq 5,000$  g/mol, 바람직하게는  $\geq 400$  내지  $\leq 3,500$  g/mol 범위내이며, 관능가가  $\geq 1.8$  내지  $\leq 6$ , 바람직하게는  $\geq 1.95$  내지  $\leq 3.5$ 인 것이 가능하다.

[0053] 이러한 방법의 추가의 실시양태에서, 단계 (b)에서의 에폭시드의 R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 및/또는 페닐이거나 또는 함께 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이다. 단계 (b)에서의 에폭시드는 말단 알킬렌 옥시드가 바람직하다. 이와 같은 경우에서, R1 및 R2 라디칼 중 적어도 하나는 수소이다. 알킬렌 옥시드의 예로는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 n-부틸렌 옥시드를 들 수 있다. 여기서 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드가 바람직하다.

[0054] 이러한 방법의 추가의 실시양태에서, 단계 (c)에서의 폴리이소시아네이트는 디페닐 4,4'-디이소시아네이트(MDI)에 기초한 폴리이소시아네이트이다. 폴리이소시아네이트가 MDI에 기초한다는 사실은 단량체, 폴리시클릭 또는 중합체 MDI라는 것을 의미한다. 예를 들면 NCO 함량은  $\geq 25$  중량% 내지  $\leq 35$  중량%일 수 있다. NCO 함량은 또한  $\geq 29$  중량% 내지  $\leq 31$  중량% 범위내일 수 있다.

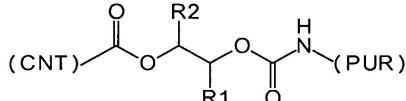
[0055] 추가로, 본 발명은 카본 나노튜브의 적어도 일부가 폴리우레탄 중합체에 공유 결합된 카본 나노튜브를 포함하는 폴리우레탄 중합체에 관한 것이다. 폴리우레탄 중합체는 히드록시알킬 에스테르 기로부터 형성된 우레탄 결합이 카본 나노튜브의 표면에 공유 결합되며, 폴리우레탄 중합체의 유리 이소시아네이트 기가 카본 나노튜브 및 폴리우레탄 중합체 사이에 존재하며, 상기 우레탄 결합은 하기 화학식 3 및/또는 화학식 4의 군으로부터 선택되는 것이 특징이다:

[0056] <화학식 3>



[0057]

[0058] <화학식 4>



[0059]

[0060] (상기 식에서,

[0061] (CNT)는 카본 나노튜브의 표면을 나타내며, (PUR)은 폴리우레탄 중합체를 나타내며, R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임).

[0062] 화학식 3 및 화학식 4의 구조는 유리 OH 기를 이소시아네이트 기와 반응시켜 화학식 1 및 화학식 2에 의한 본 발명의 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브로부터 진행되어 폴리우레탄 중합체로의 결합을 달성하여 유도될 수 있다. 따라서, 본 발명의 폴리우레탄 중합체는 또한 본 발명에 따른 상기 방법으로부터 얻을 수 있도록 기재될 수 있다.

[0063] 본 발명의 폴리우레탄 중합체에서, 카본 나노튜브가 제공되지 않은 폴리우레탄과 비교하여 또한 본 발명에 의하여 관능화되지 않은 카본 나노튜브를 포함하는 것과 비교하여 강화가 관찰될 수 있다. 특정한 이론으로 한정하지는 않지만, 카본 나노튜브의 표면으로의 폴리우레탄의 반응성 결합은 중합체 매트릭스내에서의 더욱 균질한 분포를 생성하면서 동시에 폴리우레탄의 고정된 부착이 물리적 성질에 유리하게 영향을 미치는 것으로 판단된다.

[0064] 카본 나노튜브(CNT), R1 및 R2 라디칼 및 폴리우레탄 중합체(PUR)가 얻어지는 반응 성분에 관한 세부사항은 이미 바람직한 실시양태를 포함한 상기에 기재되어 있다. 반복을 피하기 위하여 본 발명의 폴리우레탄 중합체와 관련하여 이를 완전하게 참조한다.

[0065] 본 발명의 폴리우레탄 중합체에서의 카본 나노튜브의 비율은 예를 들면  $\geq 0.1$  중량% 내지  $\leq 5$  중량%, 바람직하게는  $\geq 0.5$  중량% 내지  $\leq 1$  중량%이다. 이와 같은 낮은 비율의 카본 나노튜브는 이미 물질의 뚜렷한 보강을 초래할 수 있다.

[0066] 본 발명의 폴리우레탄 중합체는 예를 들면 탄성율이  $\geq 1 \text{ N/mm}^2$  내지  $\leq 10,000 \text{ N/mm}^2$ 일 수 있다. 한 실시양태에서, 엘라스토머는 탄성율이  $\geq 10 \text{ N/mm}^2$  내지  $\leq 5,000 \text{ N/mm}^2$ , 바람직하게는  $\geq 100 \text{ N/mm}^2$  내지  $\leq 1,000 \text{ N/mm}^2$ 이다. 탄성율은 0.025% 내지 0.05% 변형율의 최소 변형으로 DIN 53 504에 의한 인장 테스트로부터의 응력-변형 곡선의 작동점에서의 기울기로서 측정될 수 있다.

[0067] 본 발명은 추가로 카본 나노튜브를 포함하는 중합체의 제조를 위한 본 발명의 히드록실 기를 포함하는 카본 나노튜브의 용도에 관한 것이다. 이는 예를 들면 본 발명의 카본 나노튜브가 중합체 자체에 또는 중합체를 얻는 반응 혼합물에 첨가되는 방법이 될 수 있다. 이와 같은 반응 혼합물은 폴리우레탄을 생성할 수 있다. 또 다른 예로는, 예폭시 수지를 생성하는 반응 혼합물이다. 유리 히드록실 기는 중합체 매트릭스에서 본 발명의 카본 나노튜브를 공유 결합시키는데 사용될 수 있다. 그러나, 이는 마찬가지로 본 발명의 카본 나노튜브가 중합체 매트릭스내에서 공유 결합 없이도 존재할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0068] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 추가로 예시된다. 이를 실시예에서, 사용한 물질 및 약어는 하기와 같이 정의한다.
- [0069] 데스모펜(Desmophen)® VP.PU 22HS51: OH 값이 112 mg KOH/g인 이관능성 폴리에테르 폴리올[바이엘 머티리얼사이언스(Bayer MaterialScience)]
- [0070] 데스모들르(Desmodur)® CD-S: NCO 함량이 29.5%인 디페닐 4,4'-디이소시아네이트에 기초한 개질된 폴리이소시아네이트(바이엘 머티리얼사이언스)
- [0071] 딥코(DABCO) 33-LV: 아민 촉매; 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄; 프로필렌 글리콜 중의 33% 용액[에어 프로덕츠(Air Products)]
- [0072] 니액스(Niax) A1: 아민 촉매; 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르; 디프로필렌 글리콜 중의 70% 용액[모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인코포레이티드(Momentive Performance Materials Inc.)]
- [0073] DBTL: 디부틸주석 디라우레이트
- [0074] DPG: 디프로필렌 글리콜
- [0075] 산화된 CNT: 카르복실 기가 공정에 의하여 표면에 투입된 베이튜브즈(Baytubes)® C150P 탑입의 산화된 카본 나노튜브(바이엘 머티리얼사이언스).
- [0076] 실시예에서 얻은 엘라스토머의 물리적 성질은 하기의 표준에 의하여 측정하였다.
- [0077] 경도(쇼어 A): DIN 53 505
- [0078] 인장 강도(MPa): DIN 53 504
- [0079] 최대 변형율(%): DIN 53 504
- [0080] 탄성율(N/mm<sup>2</sup>): 최소 변형율이 0.025% 내지 0.05% 변형인 DIN 53 504에 의한 인장 테스트로부터 응력-변형 곡선의 작동점에서의 기울기
- [0081] 실시예에 관한 일반적인 지침:
- [0082] HNO<sub>3</sub> 공정에 의하여 산화된 베이튜브즈 C150P(다중벽 카본 나노튜브)는 카르복실 기 농도가 0.5 mmol/g(전도도 적정)이다. 이와 같은 산화된 카본 나노튜브는 담체 폴리에테르 폴리올에 2가지 상이한 농도(1 중량% 및 3 중량%)로 투입하였다. 이를 위하여, 이들을 회전자/고정자 시스템[T 18 베이직 울트라-튜랙스(ULTRA-TURRAX)®, IKA 베르케 게엠베하 운트 콤파니 캐케(IKA Werke GmbH & Co. KG), 독일 스타우펜 소재]으로 거칠게 예비분산시켜 매체 중에서 나노튜브의 1차 분산을 얻고, 매체로 습윤화시켰다. 간단하게 나노튜브 중에서의 교반은 후속 화학적 반응에 사용될 수 있는 안정한 분산물의 생성에는 불충분하다.
- [0083] 이러한 분산물을 적절한 반응기내에서 아민성 촉매와 함께 초기에 공급하고, 프로필렌 옥시드와 함께 혼합하였다. 반응 과정은 산가 측정으로 관찰하였다. 반응이 완료되면, 과량의 프로필렌 옥시드를 증류 제거하였다.
- [0084] 이렇게 얻은 PO-관능화된 카본 나노튜브를 갖는 폴리올 분산물은 이소시아네이트와의 반응 이전에 직접 회전자/고정자 시스템(울트라-튜랙스) 중에서 다시 전단 처리하고, 초음파[HD 3200 소니케이터 프로브, 반델린 일렉트로닉 게엠베하 운트 캄파니 카게(BANDELIN electronic GmbH & Co. KG), 독일 베를린 소재]로 처리하여 분산물의 최대 품질을 보장하였다.
- [0085] 이와 같은 미세한 분산물은 촉매의 첨가 이전 및 이후 모두에서 감압하에 간단히 탈지 처리하였다. 이소시아네이트를 분산물과 함께 간단히 교반하였다. 이러한 반응 혼합물을 양면 금속 몰드에 봇고, 70°C에서 가열하였다.
- [0086] 이렇게 얻은 카본 나노튜브-함유 폴리우레탄 엘라스토머를 그의 경도 및 인장 강도에 대하여 분석하였다.
- [0087] 실시예 1: (예비분산물, 1 중량%, 분산물 1)
- [0088] 150 ml 비이커에 초기에 1 g의 산화된 CNT를 공급하고, 99 g의 데스모펜® VP.PU 22HS51을 첨가하였다. 이 혼합물을 빙수로 2 분간 냉각시키면서 24,000 rpm에서 회전자/고정자 시스템(T 18 베이직 울트라-튜랙스®, IKA

베르케 게엠베하 운트 콤파니 케게, 독일 스타우펜 소재)으로 전단 처리하였다.

[0089] 실시예 2: (예비분산물, 3 중량%, 분산물 2)

150 ml 비이커에 초기에 3 g의 산화된 CNT를 공급하고, 97 g의 데스모펜® VP.PU 22HS51을 첨가하였다. 이 혼합물을 빙수로 2 분간 냉각시키면서 24,000 rpm에서 회전자/고정자 시스템(T 18 베이직 울트라-튜랙스®, IKA 베르케 게엠베하 운트 콤파니 케게, 독일 스타우펜 소재)으로 전단 처리하였다.

[0091] 실시예 3: (관능화, 분산물 3)

500 ml 가압 유리 반응기에 초기에 데스모펜® VP.PU 22HS51 중의 산화된 CNT의 227 g의 1 중량% 분산물 (분산물 1)과 0.227 g의 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르와 함께 보호 기체(질소)하에서 공급한 후, 125°C로 가열하였다. 그 후, 반응기 압력을 3.0 bar(절대)로 증가시키는 과정에서 10 g의 프로필렌 옥시드를 계측하였다. 125°C에서 교반하면서 5 시간 동안 반응후, 휘발성 성분을 90°C(1 mbar)에서 중류 제거한 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 반응 개시시, 반응 혼합물의 산가는 0.55 mg KOH/g이었고, 반응 종료시에는 0.08 mg KOH/g이었다.

[0093] 실시예 4: (관능화, 분산물 4)

500 ml 가압 유리 반응기에 초기에 데스모펜® VP.PU 22HS51 중의 산화된 CNT의 227 g의 3 중량% 분산물 (분산물 2)과 0.227 g의 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르와 함께 보호 기체(질소)하에서 공급한 후, 125°C로 가열하였다. 그 후, 반응기 압력을 3.0 bar(절대)로 증가시키는 과정에서 10 g의 프로필렌 옥시드를 계측하였다. 125°C에서 교반하면서 5 시간 동안 반응후, 휘발성 성분을 90°C(1 mbar)에서 중류 제거한 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 반응 개시시, 반응 혼합물의 산가는 0.86 mg KOH/g이었고, 반응 종료시에는 0.04 mg KOH/g이었다.

[0095] 실시예 5: (미세 분산물, 1 중량%, 분산물 3A)

150 ml 비이커에 초기에 90 g의 분산물 3을 공급하였다. 이 혼합물을 빙수로 2 분간 냉각시키면서 24,000 rpm에서 회전자/고정자 시스템(T 18 베이직 울트라-튜랙스®, IKA 베르케 게엠베하 운트 콤파니 케게, 독일 스타우펜 소재)으로 전단 처리한 후, 마찬가지로 열음으로 냉각시키면서 총 에너지 투입량이 75 kJ이 될 때까지 초음파(HD 3200 소니케이터 프로브, 반델린 일렉트로닉 게엠베하 운트 컴파니 카게, 독일 베를린 소재)로 처리하였다. 이렇게 얻은 분산물 3A를 이소시아네이트와의 추가의 반응에 직접 사용하였다.

[0097] 실시예 6: (미세 분산물, 3 중량%, 분산물 4A)

150 ml 비이커에 초기에 90 g의 분산물 4를 공급하였다. 이 혼합물을 빙수로 2 분간 냉각시키면서 24,000 rpm에서 회전자/고정자 시스템(T 18 베이직 울트라-튜랙스®, IKA 베르케 게엠베하 운트 콤파니 케게, 독일 스타우펜 소재)으로 전단 처리한 후, 마찬가지로 열음으로 냉각시키면서 총 에너지 투입량이 75 kJ이 될 때까지 초음파(HD 3200 소니케이터 프로브, 반델린 일렉트로닉 게엠베하 운트 컴파니 카게, 독일 베를린 소재)로 처리하였다. 이렇게 얻은 분산물 4A를 이소시아네이트와의 추가의 반응에 직접 사용하였다.

[0099] 실시예 7: PUR 엘라스토머의 제조

폴리올(베이튜브즈 C150P를 포함하거나 또는 포함하지 않음) 또는 산화된 CNT를 포함하는 폴리올 분산물(3A 또는 4A)을 1 ℥ 플랜지 포트에 공급하고, 촉매의 첨가 이전 및 이후 모두에서 간단히 탈지 처리하였다. 이소시아네이트를 실온에서 간단히 교반하고, 반응 혼합물을 양면 금속 몰드에 부은 후, 가열 사이클로 처리하였다.

[0101] 혼합물 PUR1 내지 PUR6은 하기 표에서 개별적으로 기재하였다.

물질	PUR1	PUR2	PUR3	PUR4	PUR5	PUR6
데스모-펜® VP.PU 22HS51	99.26	99.26	-	96.30	96.30	-
분산물 3A	-	-	100.26	-	-	-
분산물 4A	-	-	-	-	-	99.30
DPG	0.14	0.14	-	0.45	0.45	-
DBTL	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
데코 33-LV	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
나엑스 A1	0.10	0.10	-	0.10	0.10	-
데스모듀르® CD-S	30.73	30.73	30.66	30.55	30.55	30.37
베이튜브즈 ® C150P	-	1.00	-	-	2.98	-
지수	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0

[0102]

[0103] 생성된 엘라스토머 PUR1 내지 PUR6의 물리적 성질을 하기 2개의 표에 기재하였다.

	PUR1	PUR2	PUR3
나노튜브 유형	-	베이튜브즈 ® C150P	본 발명
c(나노튜브)(중량%)	-	0.76	0.76
경도(쇼어 A)	51	51	56
인장 강도(MPa)	2.0 ± 0.3	2.0 ± 0.4	2.4 ± 0.3
최대 변형율(%)	334.7 ± 42.3	347.8 ± 56.7	312.1 ± 30.9
탄성율(N/mm <sup>2</sup> )	1.9 ± 0.1	1.8 ± 0.1	2.0 ± 0.1

[0104]

	PUR4	PUR5	PUR6
나노튜브 유형	-	베이튜브즈 ® C150P	본 발명
c(나노튜브)(중량%)	-	2.28	2.28
경도(쇼어 A)	54	60	64
인장 강도(MPa)	2.1 ± 0.2	2.6 ± 0.1	3.9 ± 0.4
최대 변형율(%)	339.0 ± 28.6	243.0 ± 1.7	227.3 ± 24.4
탄성율(N/mm <sup>2</sup> )	1.9 ± 0.0	2.8 ± 0.2	3.7 ± 0.1

[0105]

[0106] 보다 우수한 비교가능성에 대하여, 하기 표에는 해당 미충전 엘라스토머 PUR1 또는 PUR4에 비하여 카본 나노튜브가 충전된 엘라스토머에 대하여 측정한 물질의 성질에서의 변화율을 나타낸다.

	PUR2	PUR3	PUR5	PUR6
경도	0%	10%	11%	19%
인장 강도	1.1%	19.5%	21.7%	82.9%
최대 변형율	3.9%	-6.7%	-28.3%	-33.0%
탄성율	-3.1%	5.9%	48.1%	93.2%

[0107]

[0108] 폴리우레тан 엘라스토머 상에서 본 발명에 의하여 관능화된 카본 나노튜브의 보강 효과는 명백하다. 미충전된 엘라스토머 PUR1에 비하여, 본 발명의 카본 나노튜브로 개질된 엘라스토머 PUR3은 쇼어 A 경도가 10% 더 크며, 인장 강도는 19.5% 더 높으며, 최대 변형율은 6.7% 감소하였으며, 탄성율은 5.9% 더 높다. 어떠한 방식으로도 관능화되지 않은 베이튜브즈® C150P 유형의 카본 나노튜브를 포함하는 엘라스토머 PUR2는 단지 미충전 엘라스토머 PUR1에 비하여 쇼어 경도가 증가되지 않았으며, 인장 강도는 최저한으로 증가되었으며, 실질적으로 최대 변형율은 증가되었으며, 탄성율은 감소되었다.

[0109]

동일한 방식으로, 본 발명의 카본 나노튜브로 개질된 엘라스토머 PUR6은 해당 미충전 엘라스토머 PUR4에 비하여 쇼어 A 경도가 19% 정도 더 높고, 인장 강도는 82.9% 정도 더 높으며, 최대 변형율은 33% 정도 더 낮으며, 탄성율은 93.2% 정도 더 높다. 어떠한 방식으로도 관능화되지 않은 베이튜브즈® C150P 유형의 카본 나노튜브를 포함하는 엘라스토머 PUR5는 미충전 엘라스토머 PUR4에 비하여 쇼어 경도 및 인장 강도가 약간만 증가되었으며 최대 변형율은 조금 감소되었으며, 카본 나노튜브로 개질된 본 발명의 엘라스토머 PUR6에 비하여 탄성율은 훨씬

더 작게 증가되었다.