(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0078107
(43) 공개일자 2023년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/32 (2006.01) *C07D 307/42* (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C08L 75/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/3203 (2013.01)
C07D 307/42 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2021-0165539
(22) 출원일자 2021년11월26일
심사청구일자 2021년11월26일

(71) 출원인
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
송창식
서울특별시 성북구 장월로 160, 108동 2201호(장위동, 래미안장위포레카운티)
손성욱
경기도 수원시 장안구 화산로 85, 130동 1403호(천천동, 천천 푸르지오)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박상열, 최내윤, 한선희, 정우상

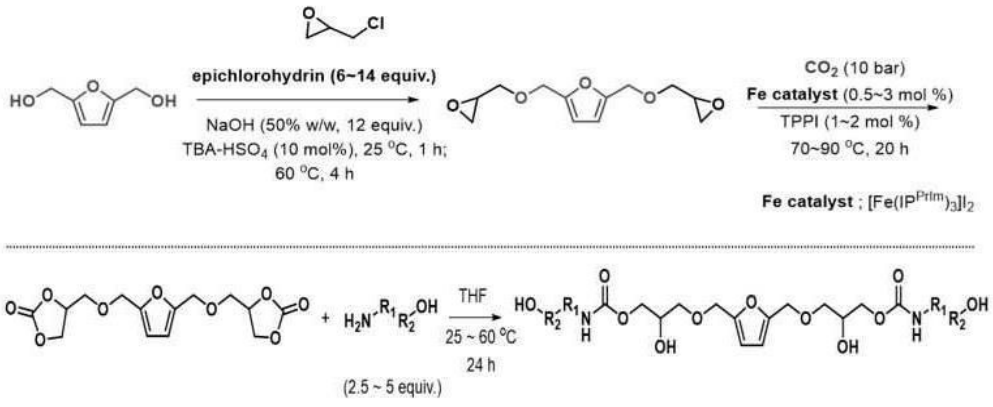
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **퓨란계 폴리우레탄 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본원은 퓨란 화합물 상에 이산화탄소를 도입하여 환형 카보네이트 화합물을 제조하는 단계, 상기 환형 카보네이트 화합물 및 아민-알코올을 반응시켜 퓨란계 폴리올을 제조하는 단계, 및 상기 퓨란계 폴리올, 상기 퓨란 화합물, 다이올 화합물, 및 디이소시아네이트를 혼합하여 혼합물을 형성하고, 상기 혼합물을 중합하는 단계를 포함하고, 상기 중합하는 단계는 볼 밀링에 의해 수행되는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법에 대한 것이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C08G 18/3218 (2013.01)
C08G 18/72 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08L 75/04 (2013.01)
(72) 발명자
강은주
서울특별시 광진구 아차산로 537-17, 1402동 405호(광장동, 광장힐스테이트)
차인환
경기도 수원시 장안구 율전로80번길 34, 203호 (율전동)
백승현
서울특별시 강남구 삼성로111길 8, 209동 1103호(삼성동, 삼성동힐스테이트2단지아파트)
김태훈
경기도 수원시 장안구 율전로64번길 42-22, 306호(율전동, 성원주택)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130420
과제번호	2017M1A2A2043146
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	유기성 폐자원 활용 및 CO2 전환 기능성 고분자 소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	성균관대학교
연구기간	2020.12.15 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

퓨란 화합물 상에 이산화탄소를 도입하여 환형 카보네이트 화합물을 제조하는 단계;

상기 환형 카보네이트 화합물 및 아민-알코올을 반응시켜 퓨란계 폴리올을 제조하는 단계; 및

상기 퓨란계 폴리올, 다이올 화합물, 및 디이소시아네이트를 혼합하여 혼합물을 형성하고, 상기 혼합물을 중합하는 단계;

를 포함하고,

상기 중합하는 단계는 볼 밀링에 의해 수행되는 것인,

퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 퓨란 화합물 상에 이산화탄소를 도입하기 전, 상기 퓨란 화합물 및 클로로히드린 화합물을 반응시키는 단계를 추가 포함하는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 클로로히드린 화합물은 에피클로로 히드린, 에틸렌 클로로히드린, 모노클로로히드린, 디클로로히드린, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 중합하는 단계를 수행하기 전 또는 중합하는 단계를 수행하는 과정 중, 상기 혼합물에 상기 무기 입자를 분산시키는 단계를 추가 포함하는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄 100 부피부에 있어서, 상기 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄 상에 상기 무기 입자는 10 부피부 내지 50 부피부 포함되는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 무기 입자는 Ag, 탄소 나노 튜브(carbon nanotube), Cu, Au, Al, Pt, Mg, Fe, Mn, Zn, BeO, Al_2O_3, BN, 다이아몬드, SiO_2, SiC, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의

제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

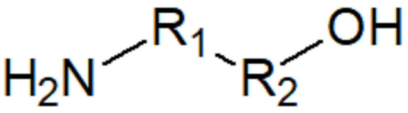
상기 중합하는 단계는 상온에서 수행되는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 아민-알코올은 하기 화학식 1 로서 표현되는 화합물을 포함하는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법:

[화학식 1]



,

(화학식 1 에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 헤테로아릴기임).

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 퓨란 화합물은 BHMF(Bis hydroxymethyl furan) 을 포함하는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 다이올 화합물은 BHMF, 헥산 다이올, 부탄 다이올, 프로판 다이올, 폴리에틸렌글리콜(PEG, Polyethyleneglycol), 에리트리톨(ERY, Erythritol), 글리세롤(GLY, Glycerol), 피로갈롤(PYR, Pyrogallol), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 디이소시아네이트는 MDI(methylene diisocyanate), TDI(toluene diisocyanate), HDI(hexamethylene diisocyanate), 수소화 MDI(H_{12}MDI, hydrogenated-MDI), IPD(Isophorone diisocyanate), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된, 퓨란계 폴리우레탄.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 퓨란계 폴리우레탄은, 네트워크 구조의 폴리우레탄 및 상기 네트워크 구조 상에 분산된 무기 입자를 포함하는 것인, 퓨란계 폴리우레탄.

청구항 14

제 12 항에 따른 퓨란계 폴리우레탄을 포함하는 열 계면 소재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 퓨란계 폴리우레탄 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 폴리우레탄(polyurethane)은 화학적으로 고분자 사슬 내에 우레탄 결합(urethane bond)을 갖는 고분자의 총칭으로 주로 이소시아네이트 및 폴리올 등의 알코올 화합물과의 결합에 의해 합성된다.

[0004] 이러한 폴리우레탄은 사용되는 이소시아네이트와 폴리올의 선택범위가 넓어 연질에서 경질까지, 엘라스토머에서 폼까지 다양한 제품 설계가 가능하고 인장강도, 인열강도, 신율, 내마모성 등의 기계적 강도가 우수하고 가공성이 좋아 각종 공업용 부품 및 방직기 부품, 롤러, 휠, 고하중 솔리드 타이어 등의 용도를 비롯하여 건축용도로서 옥상방수재, 실내체육관 바닥재, 육상트랙 등 산업용뿐 아니라 생활용품으로의 응용전개가 넓은 고분자 중 하나로 미래산업의 혁신적인 제품이다.

[0005] 그러나 이러한 폴리우레탄은 일반적으로 석유 자원에서 파생된 자원을 이용하여 제조되기 때문에 환경오염을 유발할 수 있고, 한정된 자원의 고갈에 따른 대체자원의 개발이 필요하다. 구체적으로, 일반적으로 사용되는 폴리우레탄 합성의 원료는 석유화학 물질로부터 얻어진 물질들이며, 합성법은 용액공정으로 이루어져 많은 유기용매도 사용하게 되어 환경에 유해할 수 있다.

[0006] 한편, 열 계면 소재(Thermal interface material, TIM)는 전자 소자의 방열 효율을 높이기 위해 전자 소자와 히트 싱크(heat sink), 또는 방열을 목적으로 하는 기구물 사이의 접촉면의 공기층을 충진하는 것으로서, 열 전도도가 우수한 특징이 있다. 일반적으로 열 계면 소재에는 액체에 열전도성 필러를 분산시킨 서멀 그리스(Thermal Grease) 나 고체 필름 형태인 서멀 패드 등이 있다.

[0007] 이 때, 상기 서멀 그리스는 고점도성 액체에 열전도성 필러를 분산하여 공극간을 충진해 소자와 히트 싱크와의 접촉면적을 향상시키는데 이용되나, 장기간 사용 시 서멀 그리스가 경화되어 열 전도 효율이 낮아지는 문제가 있다. 또한, 서멀 패드는 높은 열전도도를 지닌 금속 혹은 금속산화물을 패드화한 것으로서, 단일 물질로 사용할 경우 유연성이 부족해 공기막에 따른 열전도 성능이 떨어지기에, 일반적으로 서멀 패드는 유연성을 지닌 고분자 매트리스에 필러를 분산한 복합체를 압착해 필름 형태로 사용되고 있다. 이 때, 서멀 패드의 고분자 매트리스는 주로 실리콘(silicone) 기반의 고분자가 이용되는데, 상기 실리콘 기반 고분자 역시 서멀 그리스와 마찬가지로 장시간 사용 시 경화가 되어 갈라지는 현상 등의 성능저하가 발생할 수 있다.

[0008] 이러한 문제를 해소하기 위해, 안정성이 높은 열 경화성 폴리우레탄 기반 매트리스가 도입되었으나, 용액공정으로 만들어진 폴리우레탄은 용매에 용해되지 않고 열을 가해도 액화되지 않으며, 열전도성 필러를 분산시킬 때 상기 필러들이 응집되는 현상이 발생해 높은 분산도를 확보하는 데 어려움이 있다.

[0009] 본원의 배경이 되는 기술인 한국 등록특허공보 제10-1854795호는 다기능성 바이오 폴리우레탄 수지, 이를 이용한 무연 방사선 차폐성능 및 항균성이 우수한 다기능성 바이오 폴리우레탄 필름 및 이의 제조방법을 개시하고

있으나, 상기 등록특허는 폴리우레탄을 형성한 후 금속 분말을 분산처리하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 퓨란계 폴리우레탄 및 이의 제조 방법을 제공한다.

[0012] 또한, 상기 퓨란계 폴리우레탄을 포함하는, 열 계면 소재를 제공한다.

[0013] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들로 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은, 퓨란 화합물 상에 이산화탄소를 도입하여 환형 카보네이트 화합물을 제조하는 단계, 상기 환형 카보네이트 화합물 및 아민-알코올을 반응시켜 퓨란계 폴리올을 제조하는 단계, 및 상기 퓨란계 폴리올, 다이올 화합물, 및 디이소시아네이트를 혼합하여 혼합물을 형성하고, 상기 혼합물을 중합하는 단계를 포함하고, 상기 중합하는 단계는 볼 밀링에 의해 수행되는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 퓨란 화합물 상에 이산화탄소를 도입하기 전, 상기 퓨란 화합물 및 클로로히드린 화합물을 반응시키는 단계를 추가 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 클로로히드린 화합물은 에피클로로 히드린, 에틸렌 클로로히드린, 모노클로로히드린, 디클로로히드린, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 중합하는 단계를 수행하기 전 또는 중합하는 단계를 수행하는 과정 중, 상기 혼합물에 상기 무기 입자를 분산시키는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

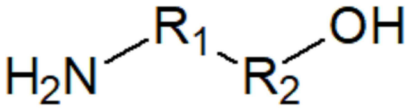
[0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄 100 부피부에 있어서, 상기 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄 상에 상기 무기 입자는 10 부피부 내지 50 부피부 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자는 Ag, 탄소 나노 튜브(carbon nanotube), Cu, Au, Al, Pt, Mg, Fe, Mn, Zn, BeO, Al_2O_3, BN, 다이아몬드, SiO_2, SiC, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 중합하는 단계는 상온에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 아민-알코올은 하기 화학식 1 로서 표현되는 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0023] [화학식 1]

[0024] 

,

[0025] (화학식 1 에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 사이

클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 헤테로아릴기임).

[0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 퓨란 화합물은 BHMF(Bis hydroxymethyl furan) 을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다이올 화합물은 BHMF, 헥산 다이올, 부탄 다이올, 프로판 다이올, 폴리에틸렌글리콜(PEG, Polyethyleneglycol), 에리트리톨(ERY, Erythritol), 글리세롤(GLY, Glycerol), 피로갈롤(PYR, Pyrogallol), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 디이소시아네이트는 MDI(methylene diisocyanate), TDI(toluene diisocyanate), HDI(hexamethylene diisocyanate), 수소화 MDI(H_{12}MDI, hydrogenated-MDI), IPD(Isophorone diisocyanate), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조된 퓨란계 폴리우레탄을 제공한다.

[0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 퓨란계 폴리우레탄은, 네트워크 구조의 폴리우레탄 및 상기 네트워크 구조 상에 분산된 무기 입자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 퓨란계 폴리우레탄을 포함하는 열 계면 소재를 제공한다.

[0032] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

[0033] 종래의 폴리우레탄의 합성 방법은, 석유 자원을 이용하여 높은 온도에서 반응이 진행되었고, 반응 단계가 많으며, 용매나 고온에서 단량체를 액화시키는 등 에너지 소비가 많은 문제가 있다.

[0034] 그러나, 본원에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법은 고갈 및 환경오염이 있는 석유 자원을 대체할 수 있다. 구체적으로, 본원에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법은 유기성 폐자원을 가공한 2,5-BHMF 기반의 이산화탄소가 포집된 폴리올, BHMF, 및 디이소시아네이트를 볼 밀링법으로 중합하여 퓨란계 폴리우레탄을 제조한 것으로, 볼 밀링 시 무기 소재를 추가하여 유무기 복합체를 형성할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법은, BHMF 을 기반으로 하고, 이산화탄소가 도입된 폴리올을 이용한 것으로서, 공기중에 존재하는 이산화탄소를 소모할 수 있어 친환경적이면서 폴리우레탄의 연성 및 전성을 향상시킬 수 있다.

[0036] 또한, 상기 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법은, 종래의 유무기 복합체에서 무기물질 및 유기물질 사이의 낮은 분산도를 해소하기 위한 추가적인 공정없이, 유기 소재 상에 무기 물질이 분산된 네트워크 구조의 퓨란계 폴리우레탄을 제조할 수 있다.

[0037] 또한, 상기 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법은, 제조 과정 중 무기 소재로서 열전도성 필러를 도입함으로써, 높은 열 방사 효율을 갖는 열 계면 소재로 활용가능한 퓨란계 폴리우레탄을 제조할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법은, 용매를 필수적으로 요구하지 않으면서 상온에서도 볼 밀링 법으로 수행되어 공정이 간단하다.

[0039] 다만, 본원에서 얻을 수 있는 효과는 상기된 바와 같은 효과들로 한정되지 않으며, 또 다른 효과들이 존재할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 제조 과정의 반응식이다.

도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 제조 과정의 반응식이다.

도 3 은 본원의 일 구현예에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 제조 과정의 순서도이다.

도 4 는 본원의 일 구현예에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 모식도이다.

도 5 는 본원의 일 실시예에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 FTIR 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6 은 본원의 일 실시예에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 사진이다.

도 7 은 본원의 일 실시예에 따른 퓨란계 폴리우레탄을 이용하여 열 계면 필름을 제조한 것을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0042] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0043] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0044] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0045] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0046] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0047] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B" 의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B" 를 의미한다.

[0048] 본원 명세서 전체에서, "치환된"의 기재는 화합물 중의 수소 원자가 할로겐 원자(F, Br, Cl 또는 I), 히드록시기, 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C_1 내지 C_{20} 알킬기, C_2 내지 C_{20} 알케닐기, C_2 내지 C_{20} 알키닐기, C_6 내지 C_{30} 아릴기, C_7 내지 C_{30} 아릴알킬기, C_1 내지 C_4 알콕시기, C_1 내지 C_{20} 헤테로알킬기, C_3 내지 C_{20} 헤테로아릴알킬기, C_3 내지 C_{30} 사이클로알킬기, C_3 내지 C_{15} 사이클로알케닐기, C_6 내지 C_{15} 사이클로알키닐기, C_2 내지 C_{20} 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0049] 이하, 본원의 폴리우레탄 및 이의 제조 방법에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은, 퓨란 화합물 상에 이산화탄소를 도입하여 환형 카보네이트 화합물을 제조하는 단계, 상기 환형 카보네이트 화합물 및 아민-알코올을 반응시켜 퓨란계 폴리올을 제조하는 단계, 및 상기 퓨란계 폴리올, 다이올 화합물, 및 디이소시아네이트를 혼합하여 혼합물을 형성하고, 상기 혼합물을 중합하는 단계를 포함하고, 상기 중합하는 단계는 볼 밀링에 의해 수행되는 것인, 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법을 제공한다.

[0051] 이와 관련하여, 본원에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법은 임의의 용매(예를 들어 물, 에탄올 등)에 퓨란 화합물, 다이올 화합물, 디이소시아네이트 등을 용해한 후 볼 밀링하는 것이 아니고, 단순히 반응을 위한 물질 및 후술할 촉매를 혼합하고 볼 밀링하기 때문에 무용매 반응이라고 할 수 있다. 이 때, 상기 다이올 화합물 및 디이소시아네이트 중 상온에서 고체인 물질을 사용하여 퓨란계 폴리우레탄을 제조할 경우 무용매 및 고체상 반응이라고 할 수 있으나, 상기 다이올 화합물 및 디이소시아네이트 중 하나 이상의 물질이 상온에서 액체인 경우 무용매 반응이라고 할 수 있다.

[0052] 본원에 따른 환형 카보네이트 화합물은, 화합물의 양 끝단에 O-(C=O)-O 를 포함하는 환형 구조가 존재하는 것으로서, 상기 환형 구조는 오각형, 육각형 등 다각형 고리를 포함할 수 있다. 후술하겠지만, 상기 환형 카보네

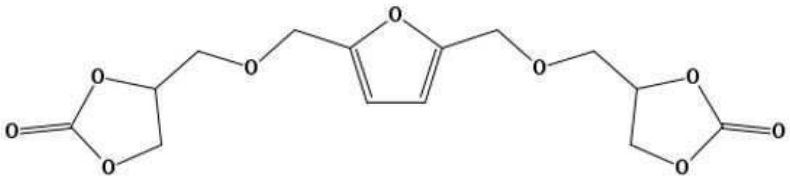
이트 화합물의 환형 구조는 상기 아민-알코올과 반응하여 붕괴될 수 있다.

[0053] 도 1 및 도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 제조 과정의 반응식이고, 도 3 은 본원의 일 구현예에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 제조 과정을 나타낸 순서도이다. 구체적으로, 도 1 의 중앙선 기준 좌측은 퓨란 화합물을 후술할 클로로히드린 화합물과 반응시키는 단계 및 상기 퓨란 화합물 상에 이산화탄소를 도입하는 단계가 개시되어 있고, 도 1 의 중앙선 기준 우측은 상기 이산화탄소의 도입 결과 제조된 환형 카보네이트 화합물 및 아민-알코올을 반응시켜 퓨란계 폴리올을 제조한 것이다. 또한, 도 2 는 상기 퓨란 화합물, 다이올 화합물, 디이소시아네이트, 및 상기 퓨란계 폴리올을 반응시켜 (도 2 의 상단), 네트워크 구조의 퓨란계 폴리우레탄을 형성하는 것을 나타낸 것이다.

[0054] 이 때, 도 1 및 도 2 는 화합물의 구조가 긴 관계로 점선을 사용하여 상단/중단/하단 등으로 분리하였으며, 도 1 및 도 2 의 반응은 위에서부터 아래 방향으로 순차적으로 진행되는 것이다.

[0055] 먼저, 퓨란 화합물 상에 이산화탄소를 도입하여 환형 카보네이트 화합물을 제조한다 (S100). 이와 관련하여, 상기 환형 카보네이트 화합물은 하기 화학식 2 의 구조로 표현될 수 있는 물질을 의미한다.

[0056] [화학식 2]



[0057]

[0058] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 퓨란 화합물 상에 이산화탄소를 도입하기 전, 상기 퓨란 화합물 및 클로로히드린 화합물을 반응시키는 단계를 추가 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 이와 관련하여, 상기 퓨란 화합물 및 상기 클로로히드린 화합물은, 상기 퓨란 화합물 1 당량에 대해 상기 클로로히드린 화합물은 6 당량 내지 14 당량으로 반응할 수 있고, 10 mol% 의 농도로 포함된 TBA-HSO_4(Tetrabutylammonium hydrogensulfate) 및 50% w/w 의 농도로 포함된 NaOH 를 포함하는 용액에서 25℃ 에서 1 시간, 60℃ 에서 4 시간 동안 반응시키는 조건으로 반응되는 것일 수 있다.

[0060] 상기 클로로히드린 화합물은 상기 퓨란 화합물, 예를 들어 BHMF 의 말단기에 에폭시기를 도입할 수 있다. 이 때 상기 에폭시기에 촉매 조건 하에서 이산화탄소가 도입되어 환형 카보네이트가 생성될 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 클로로히드린 화합물은 에피클로로 히드린, 에틸렌 클로로히드린, 모노클로로히드린, 디클로로히드린, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 도 1 을 참조하면, 상기 퓨란 화합물을 클로로히드린 화합물과 반응시킴으로써 상기 퓨란 화합물의 양 끝단의 OH 기의 H 가 1,2-에폭시 부탄(1,2-EPOXYBUTANE)으로 치환될 수 있다. 상기 1,2-에폭시 부탄은 상기 이산화탄소 도입에 의해 환형 카보네이트 구조를 형성할 수 있다.

[0063] 상기 퓨란 화합물 및 클로로히드린 화합물이 반응한 물질 상에 상기 이산화탄소가 도입되어 환형 카보네이트 화합물이 형성됨으로써, 퓨란계 폴리우레탄의 연성 및 전성이 향상될 수 있다.

[0064] 이와 관련하여, 상기 퓨란 화합물 및 클로로히드린 화합물이 반응한 물질 상에 이산화탄소가 도입되는 과정은, 0.5 mol% 내지 3 mol% 의 $[Fe(IP^{PrIm})_3)]I_2$ 또는 1 mol% 내지 2 mol% 의 TPPI (tetraphenylphosponium iodide)가 촉매로서 사용되고, 10 bar 의 CO_2 가 존재하는 70℃ 내지 90℃ 인 환경에서 20 시간 열처리됨으로써 수행될 수 있다. 이 때 상기 IP 는 이미노피리딘(iminopyridine)이고, PrIm 은 프로필-1H-이미다졸(propyl-1H-imidazole)일 수 있다.

[0065] 본원에 따른 폴리우레탄의 제조 방법은, 퓨란 화합물을 이산화탄소, 다이올 화합물, 디이소시아네이트 등과 반응시켜 폴리우레탄을 제조하는 것이기 때문에, 친환경적이고, 제조되는 폴리우레탄의 물성을 조절 가능하며, 가격 경쟁력이 있다.

[0066] 이와 관련하여, 상기 퓨란 화합물은, 유기성 폐자원으로부터 제조된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니

다.

[0067] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기성 폐자원은 HMF(hydroxymethyl furan), 알도헥소스, 케로헥소스, 디옥시당, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 상기 유기성 폐자원은 HMF 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 본원에 따른 유기성 폐자원은 육탄당 또는 상기 육탄당을 상온, 산성 조건에서 탈수시킨 HMF 를 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 상기 육탄당은 알로스, 알트로스, 갈락토스, 글루코스(포도당), 굴로스, 이도스, 만노스, 및 탈로스 등을 포함하는 알도헥소스; 프럭토스(과당), 프시코스, 소르보스, 및 타가토스 등을 포함하는 케토헥소스; 및 푸코스, 푸쿨로스, 및 람노스을 포함하는 디옥시당 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 이러한 육탄당을 산화시킴으로써 HMF 를 제조할 수 있다. 즉, 상기 유기성 폐자원이 육탄당일 경우, 상기 퓨란 화합물을 제조하는 공정은 육탄당을 탈수시켜 HMF 를 제조하는 단계 및 상기 HMF 로부터 퓨란 화합물(BHMF)을 제조하는 단계를 포함한다.

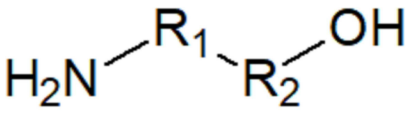
[0069] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 HMF 는 환원 반응을 통해 퓨란 화합물이 될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 이어서, 상기 환형 카보네이트 화합물 및 아민-알코올을 반응시켜 퓨란계 폴리올을 제조한다 (S200). 이와 관련하여 상기 환형 카보네이트 화합물 1 당량에 대하여, 상기 아민 알코올은 2.5 당량 내지 5 당량으로 반응할 수 있고, 상기 반응은 25℃ 내지 60℃ 의 THF(tetrahydrofuran) 에서 24 시간 동안 진행되는 것일 수 있다.

[0071] 상기 퓨란계 폴리올은, 도 1 및 도 2 에서 확인할 수 있듯 수산화기(-OH)를 4 개 포함할 수 있다.

[0072] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 아민-알코올은 하기 화학식 1 로서 표현되는 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0073] [화학식 1]

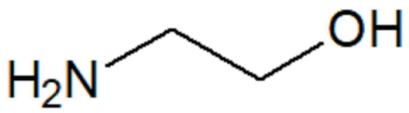
[0074] 

,

[0075] (화학식 1 에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 헤테로아릴기임).

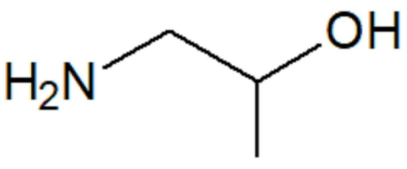
[0076] 예를 들어, 상기 아민 알코올은 하기 화학식 3 내지 6 로서 표현되는 화합물들을 포함할 수 있으며, 이들의 명칭은 화학식 3 부터 순서대로 Y1, Y2, Y3, 및 Y4 이다:

[0077] [화학식 3] : Y1

[0078] 

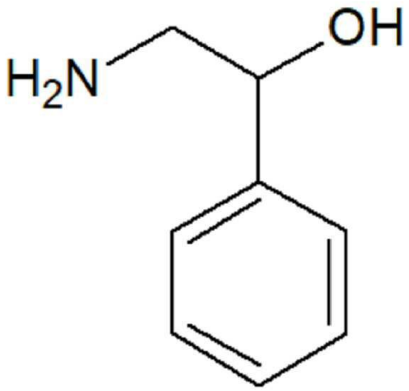
;

[0079] [화학식 4] : Y2

[0080] 

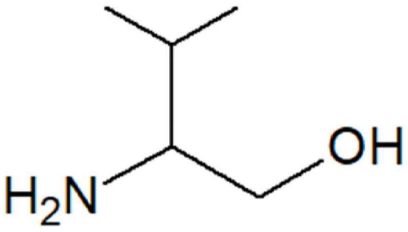
;

[0081] [화학식 5] : Y3



[0082] ;

[0083] [화학식 6] : Y4



[0084] .

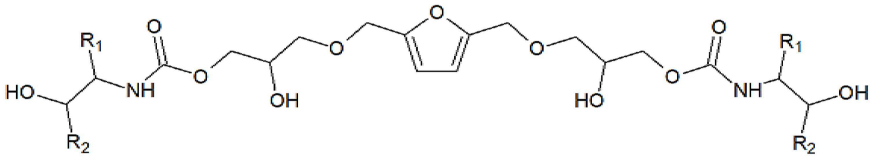
[0085] 본원에 따른 아민 알코올은 아민기(NH_2) 및 히드록시기(OH)를 동시에 포함하는 알코올로서, 상기 아민 알코올은 상기 환형 카보네이트 화합물의 환형 구조를 붕괴시킬 수 있다.

[0086] 구체적으로 도 1 의 중단 및 하단을 참조하면, 환형 카보네이트 화합물의 양 끝단의 환형 구조는 상기 아민 알코올과 반응함으로써 환형 구조가 붕괴되어 (C=O)-O 구조의 C 와 상기 아민 알코올의 NH_2 가 결합될 수 있다.

[0087] 이와 같이, 상기 환형 카보네이트 화합물과 아민 알코올을 반응시키는 단계를 카바모일화(carbamoylation)라고 할 수 있다.

[0088] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 퓨란계 폴리올은 하기 화학식 7 로서 표현되는 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0089] [화학식 7]

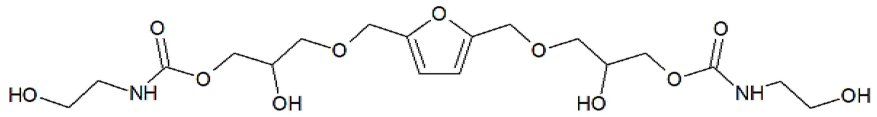


[0090]

[0091] (화학식 7 에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{20} 의 헤테로아릴기임).

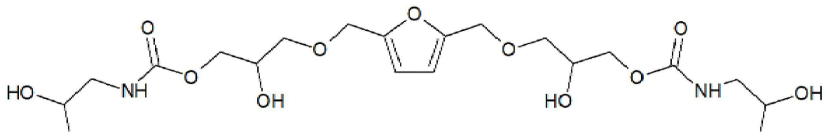
[0092] 구체적으로, 상기 퓨란계 폴리올은 하기 화학식 8 내지 11 로서 표현되는 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 때, 화학식 8 의 물질은 상기 화학식 3 의 물질을 사용하여 형성된 퓨란계 폴리올 Z1 이고, 화학식 9 는 화학식 4 의 물질을 사용하여 형성된 퓨란계 폴리올 Z2 이고, 화학식 10 은 화학식 5 의 물질을 사용하여 형성된 퓨란계 폴리올 Z3 이고, 화학식 11 은 화학식 6 의 물질을 사용하여 형성된 퓨란계 폴리올 Z4 이다.

[0093] [화학식 8] : Z1



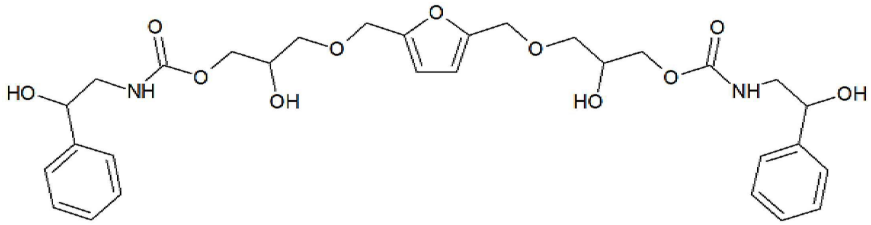
[0094] ;

[0095] [화학식 9] : Z2



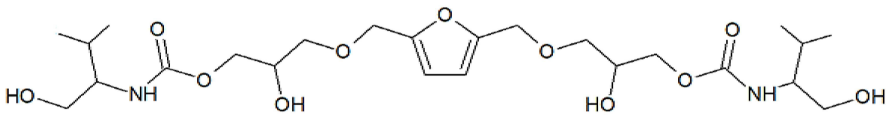
[0096] ;

[0097] [화학식 10] : Z3



[0098] ;

[0099] [화학식 11] : Z4



[0100] .

[0101] 이어서, 상기 퓨란계 폴리올, 다이올 화합물, 및 디이소시아네이트를 혼합하여 혼합물을 형성하고, 상기 혼합물을 중합한다 (S300). 후술하겠지만 상기 다이올 화합물은 상기 퓨란 화합물 및 헥산 다이올 등을 포함할 수 있다.

[0102] 이 때, 상기 퓨란계 폴리올, 다이올 화합물, 및 디이소시아네이트 중 적어도 하나가 액체 상이여도 무관하다.

[0103] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 중합하는 단계는 볼 밀링에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0104] 이와 관련하여, 상기 퓨란계 폴리올, 다이올 화합물, 및 디이소시아네이트를 혼합하여 혼합물을 형성하는 과정은 볼 밀링을 수행하기 위한 용기 등에 상기 퓨란계 폴리올, 다이올 화합물, 및 디이소시아네이트를 배치 및 혼합하는 과정을 의미하고, 상기 혼합물을 중합하는 과정은 상기 혼합물을 볼 밀링하는 것을 의미한다.

[0105] 본원에 따른 볼 밀링은 분쇄 및 혼합을 동시에 수행하는 기계적 공정으로서, 분쇄용 볼은 분쇄 용기의 끝 곡면에서 높은 에너지와 함께 충격을 일으켜 시료를 분쇄하고, 분쇄 용기들의 움직임은 볼의 움직임과 결합되어 시료를 혼합 및 시료 내 성분을 고르게 분산시킬 수 있다. 이 때, 볼 밀링 과정에서 상기 시료의 입자들은 높은 표면 에너지를 가질 수 있고, 이로 인해 다른 입자 또는 물질과 화학적으로 결합될 수 있기 때문에, 상기 혼합물을 볼 밀링할 경우 상온에서도 중합 반응을 발생시킬 수 있다.

[0106] 이 때 상기 분쇄용 볼은 2 개 이상 사용될 수 있으며, 이를 통해 용기 끝의 곡면에서의 충돌 및 분쇄용 볼 사이의 충돌에서 발생하는 에너지에 의해 상기 혼합물들이 중합될 수 있다.

[0107] 또한, 상기 볼 밀링은 상온에서도 단시간(약 1 시간)에 폴리우레탄 제조 공정을 완료할 수 있으며, 효과적인 분쇄, 혼합, 및 균질화를 달성할 수 있고, 분쇄시 다양한 세기로 충격과 마찰을 발생시켜 강력 분쇄가 가능하다.

[0108] 또한, 상기 볼 밀링 공정은 별도의 용매가 필요하지 않다. 구체적으로 상기 혼합물의 구성 물질들이 모두 고체 상이거나 적어도 하나가 액체여도 볼 밀링을 수행할 수 있다. 이를 통해, 고분자의 용액 합성 공정에 흔히 사

용되는 휘발성이 강한 테트라하이드로퓨란(THF) 또는 발암 물질이 포함된 디메킬포름아마이드(DMF)와 같은 인체 및 환경에 유해한 유기용매를 사용하지 않을 수 있고, 증류법을 통한 용매 분리 과정 또는 불용성 용매를 통한 고체 분리법(필터 방식)이 불필요하다.

[0109] 일반적으로, 퓨란 화합물인 BHMF 은 열 안정성이 낮아 고온에서 분해되기 때문에 BHMF 를 이용하여 퓨란을 포함하는 고분자를 제조할 경우 낮은 온도에서 BHMF 를 포함하는 물질을 중합할 필요가 있다. 그러나, 낮은 온도에서 중합시킬 경우 반응 시간이 오래 소요되는 문제가 발생할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 본원에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 제조 방법은 기계 화학적 중합 방법중 하나인 볼 밀 분쇄를 이용하여 비교적 낮은 온도에서 단기간에 퓨란계 폴리올, 퓨란 화합물, 다이올 화합물, 및 디이소시아네이트를 혼합한 혼합물을 중합할 수 있다.

[0110] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 혼합물 중 상기 다이올 화합물의 몰 비율에 따라, 상기 퓨란계 폴리우레탄의 물성이 변화될 수 있다. 이와 관련하여, 상기 혼합물 중 퓨란계 폴리올, 다이올 화합물, 및 디이소시아네이트의 몰 비율에 따라 제조된 퓨란계 폴리우레탄의 물성이 변화될 수 있다.

[0111] 구체적으로, 상기 혼합물 중 사슬형 다이올의 몰 비율이 증가하면 제조된 퓨란계 폴리우레탄의 연성(softness)가 증가하고, 퓨란 화합물의 몰 비율이 증가하면 퓨란계 폴리우레탄의 경성(hardness)가 증가한다. 이 때, 상기 퓨란계 폴리올로서 상기 Z2 또는 Z3 폴리올을 사용한 경우 상대적으로 단단한 퓨란계 폴리우레탄이 형성될 수 있고, 상기 Z1 또는 Z4 폴리올을 사용할 경우 상대적으로 부드러운 퓨란계 폴리우레탄이 형성될 수 있다. 또한, 상기 디이소시아네이트 중 MDI 를 사용할 경우 제조된 퓨란계 폴리우레탄은 상대적으로 단단할 수 있고, HMDI 또는 HDI 를 사용할 경우 제조된 퓨란계 폴리우레탄은 상대적으로 부드러울 수 있다.

[0112] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 중합하는 단계를 수행하기 전 또는 중합하는 단계를 수행하는 과정 중, 상기 혼합물에 상기 무기 입자를 분산시키는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0113] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자는 열 전도성 무기 입자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0114] 후술하겠지만 상기 퓨란계 폴리우레탄은 네트워크 구조를 갖는 물질로서, 용매에 용해되지 않고 열을 가해도 액화되지도 않기 때문에, 무기 입자를 도입하지 않고 상기 퓨란계 폴리우레탄을 제조한 후 물성을 변화시키기 위해 무기 입자를 도입 및 분산시키는 것은 어려운 것으로 알려져 있다.

[0115] 이러한 문제를 해결하기 위해, 상기 퓨란계 폴리우레탄을 제조하기 위해 상기 혼합물을 중합하면서, 동시에 상기 혼합물 상에 무기 입자를 분산시킴으로써, 상기 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄을 제조할 수 있다.

[0116] 구체적으로, 상기 혼합물을 볼 밀링하기 전, 상기 혼합물에 무기 입자를 첨가하고 흔들어 줌으로써 혼합물 상에 무기 입자를 분산시킬 수 있다. 또는 상기 혼합물 상에 무기 입자를 배치하고 볼 밀링하면, 볼 밀링에 의해 상기 혼합물이 중합되는 과정에서 상기 혼합물 상에 상기 무기 입자가 분산될 수 있다. 즉, 상기 혼합물 상에 무기 입자를 첨가하고 중합함으로써, 무기 입자가 상기 중합된 퓨란계 폴리우레탄 내부에 분산될 수 있다.

[0117] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄 100 부피부에 있어서, 상기 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄 상에 상기 무기 입자는 10 부피부 내지 50 부피부 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 퓨란계 폴리우레탄은 무기 입자없이도 제조될 수 있으나 (순수 퓨란계 폴리우레탄), 퓨란계 폴리우레탄을 제조하는 과정 중 무기 입자가 사용되었을 경우 무기입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄 100 부피부에 있어서 상기 무기입자는 10 부피부 내지 50 부피부 포함된 것일 수 있다.

[0118] 상기 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄 중 무기 입자의 비율이 50 부피부를 초과할 경우 무기 입자가 분산된 폴리우레탄 매트리스 구조보다 무기 입자 자체의 성질이 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄의 물성에 영향을 미친다. 즉, 무기 입자의 비율이 50 부피부를 초과하도록 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄 복합체를 열 계면 소재로 사용할 경우, 무기 입자의 경도에 의해 상기 열 계면 소재가 전체적으로 경화되어 열원과의 접촉 열 저항(contact resistance)가 높아져 열 계면 소재로의 사용이 어려울 수 있다.

[0119] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자는 Ag, 탄소 나노 튜브(carbon nanotube), Cu, Au, Al, Pt, Mg, Fe, Mn, Zn, BeO, Al_2O_3, BN, 다이아몬드, SiO_2, SiC, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0120] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 중합하는 단계는 상온에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

바람직하게는, 상기 중합하는 단계는 15℃ 내지 30℃ 에서 수행될 수 있다.

[0121] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 중합하는 단계는 상압에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0122] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다이올 화합물은 BHMF, 헥산 다이올, 부탄 다이올, 프로판 다이올, 폴리에틸렌글리콜(PEG, Polyethyleneglycol), 에리트리톨(ERY, Erythritol), 글리세롤(GLY, Glycerol), 피로갈롤(PYR, Pyrogallol), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 상기 다이올 화합물은 헥산 다이올, 부탄 다이올, 프로판 다이올, 폴리에틸렌글리콜(PEG, Polyethyleneglycol), 에리트리톨(ERY, Erythritol), 글리세롤(GLY, Glycerol), 피로갈롤(PYR, Pyrogallol), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것 및 BHMF 를 포함할 수 있다.

[0123] 상기 다이올 화합물은 히드록시기(-OH)를 2 개 이상 포함하는 물질을 의미하는 것으로서, 도 2 의 $HO-R_3-OH$ 를 의미한다.

[0124] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 디이소시아네이트는 MDI(methylene diisocyanate), TDI(toluene diisocyanate), HDI(hexamethylene diisocyanate), 수소화 MDI(H_{12}MDI, hydrogenated-MDI), IPD(Isophorone diisocyanate), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 때, 디이소시아네이트는 도 2 의 $O=C=N-R_4-N=C=O$ 를 의미한다.

[0125] 이 때 상기 도 2 의 R_3 및 R_4 는, 상기 화학식 1 의 R_1 및 R_2와 동일한 것일 수도 있고 상이한 것일 수도 있다.

[0126] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 볼 밀링은 촉매의 존재 하에 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0127] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 DBTDL(Dibutyltin dilaurate), DABCO(triethylenediamine), DBU(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 촉매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 촉매는 상기 혼합물을 폴리우레탄으로 중합하기 위해 사용되는 촉매이다.

[0128] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조된 퓨란계 폴리우레탄을 제공한다.

[0129] 본원의 제 2 측면에 따른 퓨란계 폴리우레탄에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0130] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 퓨란계 폴리우레탄은, 네트워크 구조의 폴리우레탄 및 상기 네트워크 구조 상에 분산된 무기 입자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0131] 이와 관련하여, 상기 퓨란계 폴리우레탄은, 제조 과정 중 무기 입자의 첨가 공정의 유무에 따라 순수한 퓨란계 폴리우레탄일 수도 있고, 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄일수 있으며, 상기 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄은 무기 입자가 분산된 퓨란계 폴리우레탄 100 부피부에 대해 무기입자를 10 부피부 내지 50 부피부만큼 포함할 수 있다.

[0132] 도 4 는 본원의 일 구현예에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 모식도이다. 도 4 를 참조하면, 상기 퓨란계 폴리올, 상기 퓨란 화합물, 상기 다이올 화합물, 및 상기 디이소시아네이트을 포함하는 혼합물이 중합되어 네트워크 구조의 퓨란계 폴리우레탄을 형성하고, 상기 네트워크 구조 사이에 무기 입자가 분산되어 배치됨을 확인할 수 있다.

[0133] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 퓨란계 폴리우레탄을 포함하는 열 계면 소재를 제공한다.

[0134] 본원의 제 3 측면에 따른 열 계면 소재에 대하여, 본원의 제 1 측면 및/또는 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면 및/또는 제 2 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0135] 본원의 일 구현예에 따른 열 계면 소재는, 무기 입자를 포함하는 퓨란계 폴리우레탄을 열압착함으로써 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

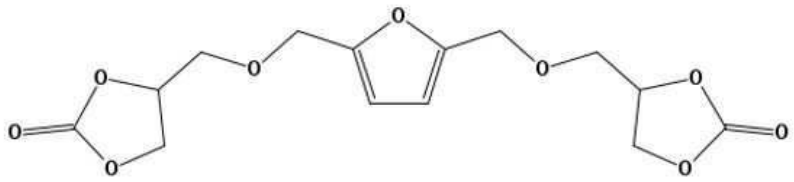
[0136] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

[0137] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0138] [실시예 1]

[0139] BHMF (2,5-Bis(hydroxymethyl)furan) 및 에피클로로 히드린을 혼합하고, 이어서 이산화탄소를 도입하여 하기 화학식 2 로서 표현되는 화합물을 제조하였다.

[0140] [화학식 2]



[0141]

[0142] 이어서, 상기 화학식 2 의 화합물과, 아민 알코올을 반응시켜 퓨란계 폴리올을 제조하였다. 이어서, 상기 퓨란계 폴리올, BHMF, 헥사 디이소시아네이트(HDI, Hexamethylene diisocyanate), 및 다이올을 혼합하고, 스테인리스강 재질의 공(지름 15 mm) 2 개와 함께 스테인리스강 볼 밀링 용기에 넣었다. 이어서 반응 용기를 상온에서 진동수 20 Hz세기로 진동하며 1 시간 동안 반응시켰다 (Px-PU).

[0143] 도 5 는 본원의 일 실시예에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 FTIR 결과를 나타낸 그래프이다.

[0144] 도 5 를 참조하면, 상기 볼 밀링 과정을 통해 혼합물들이 퓨란계 폴리우레탄으로 중합됨을 확인할 수 있다.

[0145] [실시예 2]

[0146] 상기 실시예 1 과 동일하되, 퓨란계 폴리올, BHMF, 헥사 디이소시아네이트(HDI, Hexamethylene diisocyanate), 및 다이올을 혼합하고, Ag 플레이크 또는 구리 입자, 및 나노 플라워 은 다층벽 카본 나노 튜브(Nano-flower silver multiwalled carbon nanotubes, nAg-MWNT)를 추가 첨가한 후, 스테인리스강 재질의 공(지름 15 mm) 2개와 함께 스테인리스강 볼 밀링 용기에 투입하고 상온에서 20 Hz, 1 h 동안 반응시켰다. 이 때 상기 Ag 플레이크 또는 구리 입자, 및 nAg-MWCNT 는, 순수 퓨란계 폴리우레탄 100 부피부 대비 30 부피부만큼 포함된 것으로서, 이는 순수한 퓨란계 폴리우레탄의 밀도에 따른 부피비로 계산된 것이다 (Px-PU-Ag30).

[0147] 이어서, 상기 Px-PU-Ag30 을 PTFE 재질의 샘플 홀더 또는 스테인리스강 몰드에서 열 압착 또는 플라즈마 소결하여 필름을 제조하였다.

[0148] 도 6 은 본원의 일 실시예에 따른 퓨란계 폴리우레탄의 사진이고, 도 7 은 본원의 일 실시예에 따른 퓨란계 폴리우레탄을 이용하여 열 계면 필름을 제조한 것을 나타낸 사진이다. 이와 관련하여, 도 6 의 Bare PUV 는 실시예 1 에 따른 Px-PU 이고, PUV-Ag 는 실시예 2 에 따른 Px-PU-Ag30 을 의미하고, 도 7 의 TIM powder 는 실시예 2 에 따른 Px-PU-Ag30 을 의미한다.

[0149] 하기 표 1 은, 아민 알코올의 종류를 변경시켜가며 제조한 Px-PU-Ag30 을 열압착한 필름의 열확산도, 비열, 밀도, 열전도도 등을 측정한 것이다.

표 1

[0150]

실시예	2-1	2-2	2-3	2-4
퓨란계 폴리우레탄	P1-PU-Ag30	P2-PU-Ag30	P3-PU-Ag30	P4-PU-Ag30
아민알코올	Y1	Y2	Y3	Y4
열확산도 (mm^2/sec)	25.052	-	10.382	5.99
밀도 (g/cm^3)	4.922	-	4.216	4.66
비열(J/(g · K))	0.546	-	0.546	0.546
열전도도(W/(m · K))	67.3	-	23.9	15.2

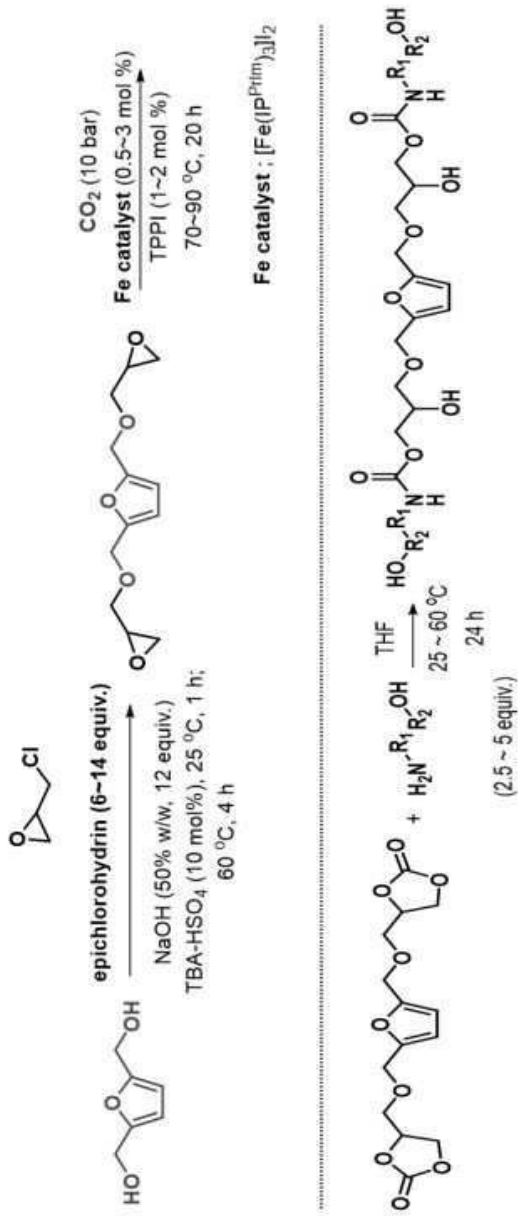
[0151] 상기 실시예 2-2 의 물질(P2-PU-Ag30)은, 취성이 강해(brittle) 열 압착 후 파손되어 열 전도도를 측정할 수 없었다. 즉, 실시예 2-2 의 물질은 열 계면 소재로서 부적합하다.

[0152] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

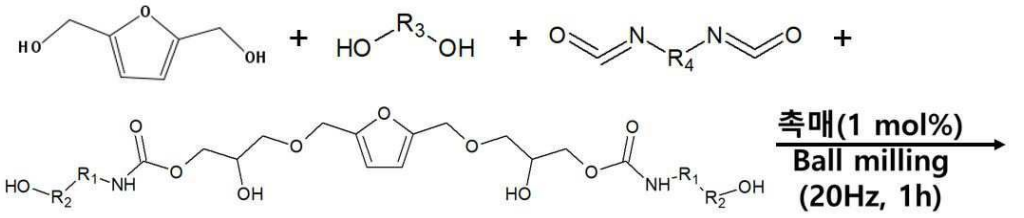
[0153] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1

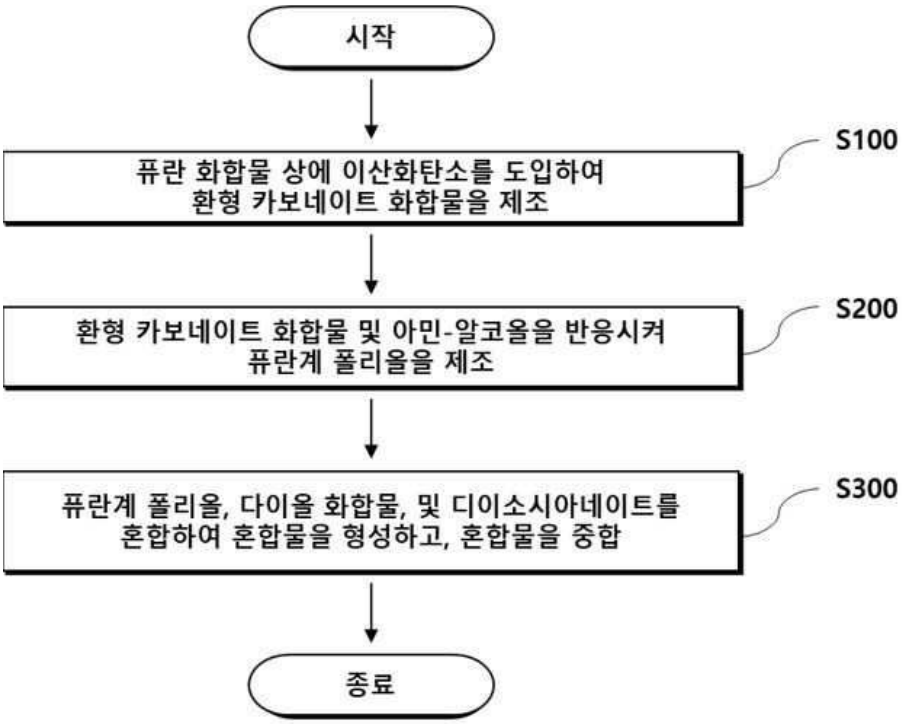


도면2

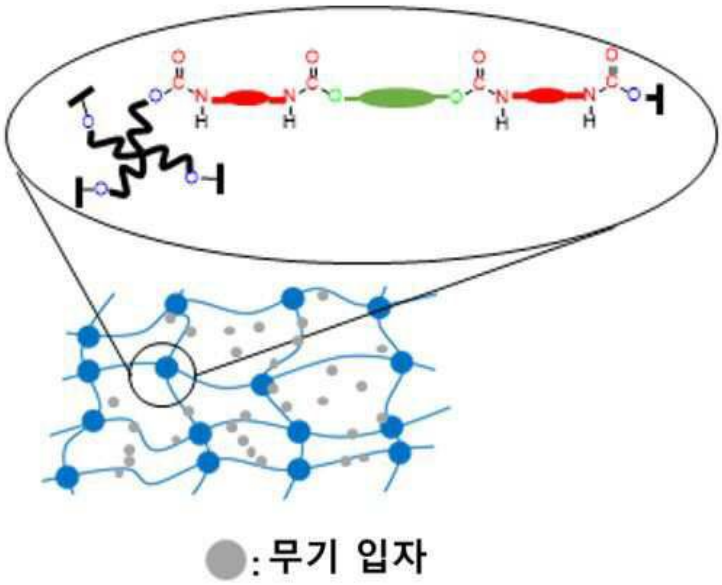


Network PU
(Px-PU)

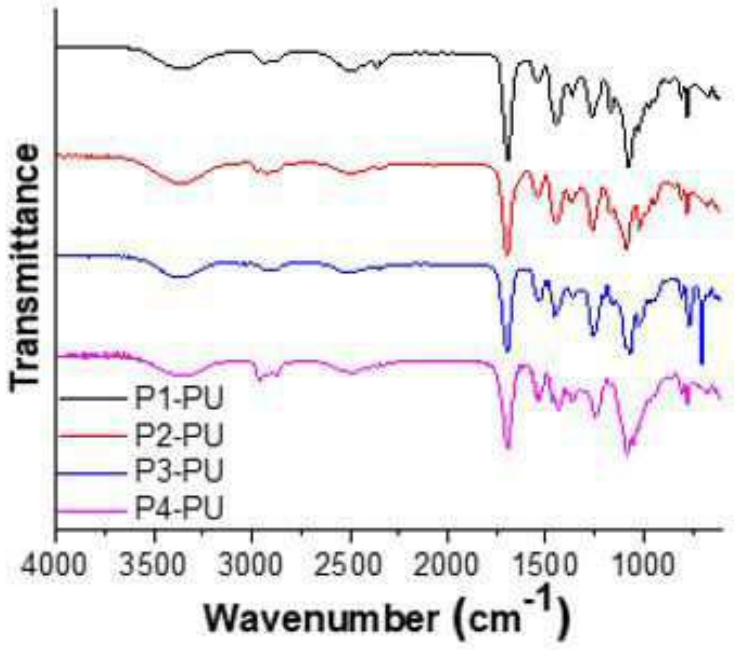
도면3



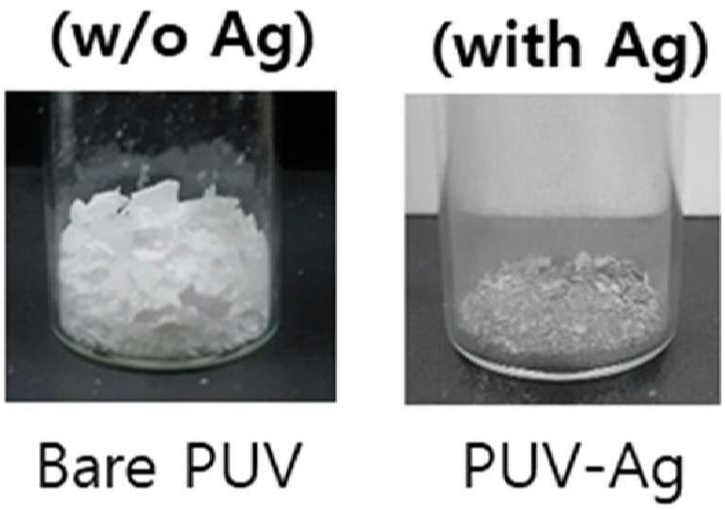
도면4


:무기 입자

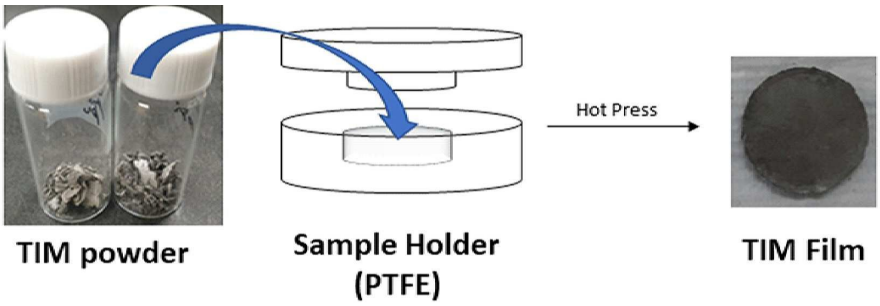
도면5


Transmittance
P1-PU
P2-PU
P3-PU
P4-PU
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

도면6


(w/o Ag)
(with Ag)
Bare PUV
PUV-Ag

도면7


Hot Press
TIM powder
Sample Holder
(PTFE)
TIM Film