



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0037990  
(43) 공개일자 2015년04월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C08K 3/04** (2006.01) **C04B 14/02** (2006.01)  
**C04B 28/02** (2006.01) **C08J 9/00** (2006.01)  
**C08K 7/04** (2006.01) **C08K 9/04** (2006.01)  
**C09J 175/04** (2006.01) **C09K 8/467** (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
**C08K 3/04** (2013.01)  
**C04B 14/026** (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7002983  
(22) 출원일자(국제) 2013년07월08일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년02월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/049533  
(87) 국제공개번호 WO 2014/011527  
국제공개일자 2014년01월16일
- (30) 우선권주장  
61/669,109 2012년07월08일 미국(US)  
61/737,025 2012년12월13일 미국(US)
- (71) 출원인  
**몰레큘라 레바 디자인 엘엘씨**  
미국 텍사스 오스틴 퍼츠 휴 로드 13477 (우편번호: 78736)
- (72) 발명자  
**보스냑, 클리브, 피.**  
미국 78620 텍사스주 드립핑 스프링스 세틀러즈 트레일 12001  
**스워거, 커트, 더블유.**  
미국 78731 텍사스주 오스틴 워터스 엣지 코브 4211
- (74) 대리인  
**양영준, 김영**

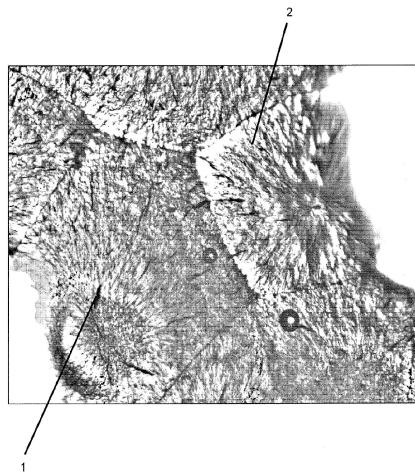
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바를 사용하여 제조한 폴리우레탄 중합체 및 조성물**

### (57) 요 약

다양한 실시양태에서, 우레탄/몰레큘러 리바 제제를 포함하는 특정한 조성물을 개시한다. 조성물은 우레탄 중합체 또는 예비중합체/개별형 탄소 나노튜브 제제를 포함한다. 우레탄/몰레큘러 리바 조성물의 용도는 개선된 발포체 및 접착제를 포함한다. 추가의 실시양태는 몰레큘러 리바를 포함하는 시멘트이며, 여기서 시멘트는 개선된 내균열성을 갖는다.

**대 표 도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C04B 28/02* (2013.01)  
*C08J 9/00* (2013.01)  
*C08K 7/04* (2013.01)  
*C08K 9/04* (2013.01)  
*C08L 75/04* (2013.01)  
*C09J 175/04* (2013.01)  
*C09K 8/467* (2013.01)  
*C08K 2201/011* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리우레탄/몰레큘러 리바(molecular rebar) 제제로 형성하거나 중합하기 위한, 1종 이상의 우레탄 기재 중합체 또는 예비중합체 및 적어도 일부의 개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바를 포함하는 조성물.

#### 청구항 2

1종 이상의 우레탄 기재 중합체 또는 예비중합체 및 적어도 일부의 개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바를 포함하며, 여기서 우레탄 중합체 또는 예비중합체는 1종 이상의 폴리올 및/또는 1종 이상의 시아네이트를 포함하고, 개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바는 폴리올, 우레탄 중합체 또는 예비중합체 중 적어도 하나와 접촉하고 있는 것인 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바가 폴리올과 접촉하고 있는 것인 조성물.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 개별형 탄소 나노튜브가 중합 이전, 동안 및/또는 이후에 폴리올과 접촉하고 있는 것인 조성물.

#### 청구항 5

제2항에 있어서, 개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바가 중합 이전, 동안 및/또는 이후에 시아네이트와 접촉하고 있는 것인 조성물.

#### 청구항 6

제2항에 있어서, 시아네이트가 방향족 또는 지방족 기를 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 7

개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바가 부재한 제제에 비해, 주어진 밀도에서 증가된 강성, 증가된 강도, 개선된 발포체 형성 능력, 개선된 내과손성 및 개선된 정전기 전달을 갖는, 제1항의 제제를 포함하는 발포체.

#### 청구항 8

개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바의 부재 하에 제조된 비교 접착제에 비해, 개선된 접착성 및 응집성 및 개선된 전기적 특성을 갖는, 제1항의 제제를 포함하는 접착제.

#### 청구항 9

개선된 내균열성을 갖는, 몰레큘러 리바를 포함하는 시멘트.

#### 청구항 10

오일 및 가스 시추 및 가공 산업, 핵 에너지 생성 산업, 광산 및 전력 생성 산업에서 사용하기 위한, 몰레큘러 리바를 포함하는 시멘트.

#### 청구항 11

균열 및 부스러짐에 대해 내성을 가져서 몰레큘러 리바가 없는 모르타르에 비해 더 긴 수명을 보장하는, 시멘트 블록 및 석재와 함께 사용하기 위한, 제10항의 시멘트를 포함하는 모르타르.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 일부 개별형 탄소 나노튜브가 말단 개방된 것인 조성물.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 우레탄 중합체 또는 예비중합체 이외의 1종 이상의 중합체를 추가로 포함하는 조성물.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 탄소 나노튜브가 추가로 관능화된 것인 조성물.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 개별형 탄소 나노튜브가 탄소 나노튜브의 약 4 중량% 미만의 잔류 금속 수준을 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 탄소 나노튜브 섭유가 약 1 중량% 내지 약 15 중량%의 산화 함량을 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 17

제13항에 있어서, 중합체가 그라프트, 블록 또는 랜덤 공중합체로서의 비닐 중합체, 플루오린화된 중합체, 전도성 중합체, 천연 공급원 유래의 중합체 및 셀룰로스계 물질, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리아미드, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 개별형 탄소 나노튜브 섭유가 약 0.1 중량% 내지 약 90 중량%로 포함되는 것인 조성물.

#### 청구항 19

제1항에 있어서, 자유 유동 입자의 형태인 조성물.

#### 청구항 20

제1항에 있어서, 추가의 무기 구조물을 포함하는 조성물.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 추가의 무기 구조물이 원소 주기율표의 2족 내지 14족으로부터 선택된 원소를 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 원소가 은, 금, 규소, 바나듐, 티타늄, 크로뮴, 철, 망가니즈, 주석, 니켈, 팔라듐, 백금, 코발트, 알루미늄, 갈륨, 게르마늄, 인듐, 안티모니, 구리 및 아연, 카드뮴, 수은, 또는 그의 산화물 및 다른 유도체를 포함한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

#### 청구항 23

제20항에 있어서, 추가의 무기 구조물이 비섬유 탄소 구조물을 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 24

제23항에 있어서, 비섬유 탄소 구조물이 카본 블랙, 흑연, 그래핀, 산화된 그래핀, 폴리렌 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 성분을 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 25

- a) 10 내지 500의 종횡비를 갖는 개별형 탄소 나노튜브 섭유를 선택하는 단계,
- b) 약 1 내지 약 15 중량%의 산화 수준을 갖는 개별형 탄소 나노튜브 섭유를 선택하는 단계,

- c) 적어도 일부 튜브가 말단 개방된 것인 개별형 탄소 나노튜브를 선택하는 단계, 및
- d) 개별형 탄소 나노튜브 섬유와 우레탄 중합체 또는 예비중합체를 블렌딩하여 우레탄/개별형 탄소 나노튜브 탄소 섬유 혼합물을 형성하는 단계

를 포함하는, 폴리우레탄/개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바 제제를 포함하는 조성물의 형성 방법.

## 청구항 26

제25항에 있어서, 교반 단계 (g)가 초음파처리를 포함하는 것인 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

<관련 출원의 상호 참조>

본 특허 출원은 2012년 7월 8일에 출원된 미국 특허 가출원 61/669,109 (발명의 명칭: POLYURETHANE POLYMERS AND COMPOSITIONS MADE USING DISCRETE CARBON NANOTUBE MOLECULAR REBAR)뿐만 아니라 2012년 12월 13일에 출원된 미국 특허 가출원 61/737,025 (발명의 명칭: POLYURETHANE POLYMERS AND COMPOSITIONS MADE USING DISCRETE CARBON NANOTUBE MOLECULAR REBAR)를 우선권 주장하고, 개시 내용이 본원에 참조로 포함되는 2011년 6월 20일에 출원된 USSN 13/164456, 2010년 12월 14일에 출원된 USSN 12/968151, 2009년 12월 18일에 출원된 USSN 13/140029, 2011년 6월 23일에 출원된 USSN 61/500561, 2011년 6월 23일에 출원된 USSN 61/500560, 및 2012년 4월 25일에 출원된 USSN 61/638454와 관련이 있다.

#### 배경 기술

[0003]

다양한 형태의 탄소 나노튜브가 개시되어 있다. 그러나, 섬유 또는 피브릴 형태의 통상의 탄소 나노튜브는 섬유의 얹히는 성질로 인해 함께 "군집하여" 이들이 그의 완전한 잠재력에 결코 이상적이지 않거나 심지어 유용하지 않게 한다. 본 발명은 이러한 나노튜브를 개개의 섬유 및 피브릴로 분리시키기 위한 방법을 제공하고, 이러한 분리된 "개별형(discrete)" (얽히지 않은) 탄소 나노튜브 섬유는 다른 물질의 보강을 비롯한 많은 적용분야에서 유용하다. 본 발명의 한 실시양태에서, 개별형 탄소 나노튜브 섬유는 우레탄 중합체 및 예비중합체 중에서, 특히 강성 및 가요성 발포체, 접착제, 실란트, 코팅물 및 엘라스토머의 제조를 위해 사용된다.

#### 발명의 내용

[0004]

본 발명의 한 실시양태는 폴리우레탄/몰레큘러 리바(molecular rebar) 제제를 형성하거나 이로 중합하기 위한, 1종 이상의 우레탄 기재 중합체 또는 예비중합체 및 적어도 일부의 개별형 탄소 나노튜브를 포함하는 조성물이다.

[0005]

본 발명의 또 다른 실시양태는 1종 이상의 우레탄 기재 중합체 또는 예비중합체 및 적어도 일부의 개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바(molecular rebar)를 포함하는 조성물이며, 여기서 우레탄 중합체 또는 예비중합체는 1종 이상의 폴리올 및/또는 1종 이상의 시아네이트를 포함하고, 개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바는 폴리올, 우레탄 중합체 또는 예비중합체 중 적어도 하나와 접촉하고 있다.

[0006]

바람직하게는, 개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바를 폴리올과 접촉시킨다. 개별형 탄소 나노튜브를 중합 이전, 동안 및/또는 이후에 폴리올과 접촉시킬 수 있다. 개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바를 중합 이전, 동안 및/또는 이후에 시아네이트와 접촉시킬 수 있다.

[0007]

시아네이트는 방향족 또는 지방족 기, 바람직하게는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 보다 바람직하게는 툴루엔 디이소시아네이트 또는 가장 바람직하게는 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함할 수 있다.

[0008]

일부 개별형 탄소 나노튜브는 말단 개방된 것일 수 있으며, 이는 초기 폐쇄된 탄소 나노튜브에 통합된 촉매 입자의 용해로부터 초래된다.

[0009]

조성물은 우레탄 중합체 또는 예비중합체 이외의 1종 이상의 중합체를 추가로 포함할 수 있다. 중합체는 그라프트, 블록 또는 랜덤 공중합체로서의 비닐 중합체, 바람직하게는 폴리(스티렌-부타디엔), 부분적으로 또는 완전히 수소화된 폴리(스티렌 부타디엔) 함유 공중합체, 관능성 폴리(스티렌 부타디엔) 공중합체, 예컨대 카르복실화된 폴리(스티렌 부타디엔) 등, 폴리(스티렌-이소프렌), 폴리(메타크릴산), 폴리(아크릴산), 폴리(비닐알

콜), 및 폴리(비닐아세테이트), 폴루오린화된 중합체, 바람직하게는 폴리(비닐리딘 디플루오라이드) 및 폴리(비닐리덴 디플루오라이드) 공중합체, 전도성 중합체, 바람직하게는 폴리(아세틸렌), 폴리(페닐렌), 폴리(파롤), 및 폴리(아크릴로니트릴), 천연 공급원 유래의 중합체, 바람직하게는 알기네이트, 폴리사카라이드, 리그노슬포네이트, 및 셀룰로스계 물질, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 및 폴리아미드, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0010] 탄소 나노튜브는, 바람직하게는 50g/mol 초과의 질량의 분자 및 보다 바람직하게는 카르복실레이트, 히드록실, 에스테르, 에테르, 또는 아미드 모이어티, 또는 그의 혼합물을 포함하여 추가로 관능화될 수 있다.

[0011] 개별형 탄소 나노튜브는 탄소 나노튜브의 약 4 중량% 미만의 잔류 금속 수준을 가질 수 있다. 탄소 나노튜브 섬유는 약 1 중량% 내지 약 15 중량%의 산화 함량을 포함할 수 있다. 개별형 탄소 나노튜브 섬유는 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 49 중량%로 포함될 수 있다.

[0012] 조성물은 자유 유동 입자의 형태로 존재할 수 있다.

[0013] 조성물은 추가의 무기 구조물을 포함할 수 있다. 추가의 무기 구조물은 원소 주기율표의 2족 내지 14족으로부터 선택된 원소를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 여기서 원소는 은, 금, 규소, 바나듐, 티타늄, 크로뮴, 철, 망가니즈, 주석, 니켈, 팔라듐, 백금, 코발트, 알루미늄, 갈륨, 게르마늄, 인듐, 안티모니, 구리 및 아연, 카드뮴, 수은, 또는 그의 산화물 및 다른 유도체를 포함한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가의 무기 구조물은 비섬유 탄소 구조물, 예컨대 카본 블랙, 흑연, 그레핀, 산화 그래핀, 폴리렌 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 성분을 또한 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 실시양태는 본 발명의 제제를 포함하는 발포체이며, 여기서 주어진 밀도에서의 발포체는 개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바가 부재한 제제에 비해 증가된 강성, 증가된 강도, 개선된 발포체 형성 능력, 개선된 내파손성 및 개선된 정전기 전달을 갖는다.

[0015] 추가의 실시양태는 상기 제제를 포함하는 접착제이며, 여기서 접착제는 개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바 없이 제조된 비교 접착제에 비해 개선된 접착성 및 응집성 및 개선된 전기적 특성을 갖는다.

[0016] 제4 실시양태는 몰레큘러 리바를 포함하는 시멘트이며, 여기서 시멘트는 몰레큘러 리바가 없는 시멘트에 비해 개선된 내균열성과 바람직하게는 시멘트와 접촉하게 위치하는 다른 물질에 대해 개선된 접착성을 갖는다. 몰레큘러 리바를 포함하는 시멘트는 오일 및 가스 시추 및 가공 산업, 핵 에너지 생성 산업, 광산 및 발전 산업에서 특별히 유용하다. 시멘트 블록 및 석재를 위한 본 발명의 제제의 시멘트를 포함하는 모르타르는 균열 및 부스러짐에 대해 내성을 가져서 몰레큘러 리바가 없는 모르타르에 비해 더 긴 수명을 보증한다.

[0017] 또 다른 실시양태는

[0018] a) 10 내지 500의 종횡비를 갖는 개별형 탄소 나노튜브 섬유를 선택하는 단계,

[0019] b) 약 1 내지 약 15 중량%의 산화 수준을 갖는 개별형 탄소 나노튜브 섬유를 선택하는 단계,

[0020] c) 적어도 일부 튜브가 말단 개방된 것인 개별형 탄소 나노튜브를 선택하는 단계,

[0021] d) 개별형 탄소 나노튜브 섬유와 우레탄 중합체 또는 예비중합체를 블렌딩하여 우레탄/개별형 탄소 나노튜브 탄소 섬유 혼합물을 형성하는 단계,

[0022] e) 임의로는, 우레탄/섬유 혼합물과 폴리올 및/또는 시아네이트를 중합시켜 폴리우레탄/몰레큘러 리바 제제를 형성하는 단계,

[0023] f) 임의로는, 우레탄/개별형 탄소 섬유 나노튜브 혼합물과 추가의 무기 구조물을 합하는 단계, 및

[0024] g) 임의로는, 우레탄/개별형 탄소 섬유 나노튜브 혼합물을 섬유를 분산시키기에 충분한 정도로 교반 또는 초음파처리, 바람직하게는 초음파처리하는 단계

[0025] 를 포함하는, 폴리우레탄/개별형 탄소 나노튜브 몰레큘러 리바 제제를 포함하는 조성물의 형성 방법이다.

### 도면의 간단한 설명

[0026] 다음의 도면은 본 명세서의 일부를 형성하고, 본 발명의 특정한 측면을 추가로 나타내기 위해 포함된다. 본 발명은 본원에 나타낸 특정한 실시양태의 상세한 개시 내용과 조합된 이러한 하나 이상의 도면을 참조하여 보다 양호하게 이해될 수 있다.

도 1은 폴리에틸렌 옥시드에 분산된 몰레클러 리바 1 (개별형 탄소 나노튜브)의 고배율 광학 사진을 나타낸다. 폴리에틸렌 옥시드는 결정화되어 잘 공지된 구결정(spherulite)을 나타내었다. 본 발명의 개별형 탄소 나노튜브는 도면에서 화살표 1로 나타낸 바와 같이 본질적으로 결정질-무정형 영역의 경계에 및 무정형 (비-결정질 분획) 내에 위치한다. 화살표 2는 구결정의 결정질 층상 암(arm)을 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 다음의 개시 내용에서, 특정한 양, 크기 등과 같은 특정한 기술이 기재되어 본원에 개시된 본 발명의 실시양태의 철저한 이해를 제공한다. 그러나, 통상의 기술자에게 본원이 이러한 특정한 기술 없이 실시될 수 있음을 명백할 것이다. 많은 경우에, 이러한 고려사항 등에 관한 기술은 이러한 기술이 본원의 완전한 이해를 얻을 필요가 없고 통상의 기술자의 기술 내에 있는 한 생략되었다.

[0028] 본원에서 사용된 대부분의 용어가 통상의 기술자에게 인지될 것이나, 그러나 명백히 정의되지 않는 경우, 용어는 통상의 기술자에 의해 현재 허용되는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하는 것으로 이해되어야 한다. 용어의 해석이 이를 무의미하게 하거나 본질적으로 무의미하게 하는 경우에, 정의는 [Webster's Dictionary, 3rd Edition, 2009]으로부터 취하여야 한다. 정의 및/또는 해석은 본 명세서에서 구체적으로 기재되지 않는 한 관련된 또는 관련되지 않은 다른 특허 출원, 특히 또는 공개물로부터 도입되지 않아야 한다.

[0029] 일반적인 용어 "폴리우레탄"은 우레탄 연결  $-NCO + HO- \Rightarrow NH-CO-O-$ 의 기초적인 빌딩 블록으로 디이소시아네이트-중부가 반응 원리에 따라 제조되는 중합체로 주어진다. 이들은 에테르 기, 에스테르 기 및 우레아 기를 포함하나 이에 제한되지 않는 매우 다양한 다른 화학 모이어티를 도입할 수 있다. 이러한 생성물은 폴리에테르우레아, 폴리우레아, 폴리이소시아누레이트 및 폴리카르보디이미드로 명명되고 중합체에서 모든 연결의 약 4 개수 %만큼 적은 양의 우레탄 연결을 함유할 수 있다. 이들은 폐쇄 또는 개방 셀 발포체, 코팅물, 섬유 또는 고체 필름 및 시트의 형태로 제조될 수 있다. 25°C에서 폴리우레탄의 기계적 특성은 "연질 상", 즉 25°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 모이어티의 양 및 "경질 상", 즉 약 25°C 초과의 유리 전이 또는 결정질 분절 융점을 갖는 모이어티의 양에 따라 강성 내지 가요성의 범위일 수 있다.

[0030] 전형적인 상업적 디이소시아네이트는 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), 디페닐메탄 (또는 메틸렌 디페닐) 디이소시아네이트 (MDI) 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트이다. 이러한 디이소시아네이트의 다양한 이성질체는 그의 제조 방법에 따라 입수 가능하다. 전형적인 연질 상 성분은 즉, 예를 들어 최대 8000g/mol의 분자량 수 평균 값 을 갖는 히드록실 종결 폴리에테르와 같은 중합체이다. 디올, 트리올, 예컨대 에틸렌 글리콜 및 트리메틸올프로판 및 다관능성 히드록실, 예컨대 펜테리트리톨 (또는 총칭적으로, 폴리올)이 디이소시아네이트와 함께 사슬 연장제 또는 가교제로서 사용될 수 있다. 디아민, 트리아민 및 폴리아민이 또한 디이소시아네이트에 대해 히드록실보다 더 반응성인 물질로서 사용될 수 있다.

[0031] 폴리우레탄은 또한 코팅물 또는 접착제를 위한 수-함유 또는 용매-함유 시스템으로 이루어질 수 있다. 첨가제, 예컨대 난연제, 충전제, 예컨대 광물 또는 유리, 이형제, 안료, 살생물제, 차단제, 발포 안정화제 및 항산화제 (이에 제한되지 않음)가 목적하는 특징을 추가로 제공하기 위해 첨가될 수 있다. 발포체 발포제는 낮은 비등접의 유체, 예컨대 이산화탄소, 물 및 플루오로카본 (이에 제한되지 않음)을 포함한다.

[0032] 개별형 또는 박리된 탄소 나노튜브 (단일벽, 이중벽 및 다중벽 구성일 수 있음)의 제조 공정 동안, 나노튜브는 적어도 하나의 개방 말단을 갖는 분절로 절단되고, 제조업체로부터 제공받은 탄소 나노튜브의 내부에 있는 잔류 촉매 입자가 제거된다.튜브의 이러한 절단은 박리를 돋는다. 튜브의 절단은 튜브의 길이를 본원에서 몰레클러 리바로 정의된 탄소 나노튜브 분절로 감소시킨다. 촉매 입자 유형 및 탄소 나노튜브에서의 분포와 관련된 탄소 나노튜브 공급 원료의 적절한 선택은 생성된 개개의 튜브 길이 및 전체적인 튜브 길이 분포에 걸쳐 더 조절 가능하게 한다. 내부 촉매 부위가 고르게 배치되고 촉매가 가장 효율적인 것이 바람직한 선택이다. 점도 및 기계적 성능의 균형에 대해 바람직한 종횡비 (직경에 대한 길이 비)는 약 25 초과 및 약 100 미만이다. 전자 현미경 및 개별형 또는 박리된 튜브 분포의 결정을 사용하여 선택을 평가할 수 있다.

[0033] 몰레클러 리바는 표면 상에 산화된 종을 갖는다. 산화된 종은 카르복실레이트, 히드록실 및 락톤을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 산화된 종은 우레탄 내의 종, 예컨대 이소시아네이트 기, 히드록실 기 또는 아민 기와 유리하게 반응할 수 있다. 이러한 반응은 몰레클러 리바와 매트릭스 사이의 결합 강도를 증가시킨다. 몰레클러 리바는 몰레클러 리바 표면에 접착하여 또는 공유적으로 결합된 분산체를 추가로 포함할 수 있다. 상기 언급된 것의 결과로서, 몰레클러 리바는 몰레클러 리바가 없는 물질에 비해 다른 물질에 첨가되는 경우 유리한 기계적 및 수송 특성을 제공한다.

[0034] 본원의 개별형 산화 탄소 나노튜브 (또는 DCNT) (별법으로, 박리된 탄소 나노튜브로 지칭됨)는, 탄소 나노튜브가 다발로 응집되는 경우 드러나지 않는 개개의 탄소 나노튜브에 의해 제공되는 전기적, 열적, 물리적 및 이온 수송과 같은 특성의 이점을 취한다.

[0035] 개별형 산화 탄소 나노튜브 (별법으로, 박리된 탄소 나노튜브로 지칭됨)는 진한 황산 및 질산을 조합 사용하는 산화와 같은 방법에 의해 다발 탄소 나노튜브로 제조된 것으로부터 수득된다. 그러나, 그 개시내용이 본원에 참조로 포함되는 USSN 13/164456 및 USSN 13/140029에 개시된 기법이 본 발명에서 사용되는 개별형 탄소 나노튜브의 제조에서 특히 유용하다. 다발 탄소 나노튜브는 예를 들어 화학적 증착, 레이저 용삭, 및 고압 일산화탄소 합성과 같은 임의의 공지된 수단으로부터 제조될 수 있다. 다발 탄소 나노튜브는 예를 들어 그을음, 분말, 섬유 및 벼기 폐이퍼를 비롯한 다양한 형태로 존재할 수 있다. 또한, 다발 탄소 나노튜브는 임의의 길이, 직경, 또는 키랄성이 수 있다. 탄소 나노튜브는 그의 키랄성 및 벽의 개수를 기준으로 금속성, 반-금속성, 반-전도성, 또는 비-금속성일 수 있다. 개별형 산화 탄소 나노튜브는 예를 들어 단일-벽, 이중-벽 탄소 나노튜브, 또는 다중-벽 탄소 나노튜브 및 그의 조합을 포함할 수 있다. 통상의 기술자는 특정한 유형의 탄소 나노튜브를 이용하여 예시된 본 발명의 많은 특정한 측면이 다른 유형의 탄소 나노튜브를 이용하여 개시내용의 취지 및 범위 내에서 동등하게 실시될 수 있음을 인지할 것이다.

#### 몰레클러 리바의 개별형 탄소 나노튜브의 제조

[0036] 개별형 탄소 나노튜브를 제조하기 위한 예시적인 방법은 다음과 같다: 3 리터의 황산 (97%의 황산 및 3%의 물 함유), 및 1 리터의 진한 질산 (70%의 질산 및 30%의 물 함유)을 초음파처리기 및 교반기가 장착된 10 리터의 온도 조절 반응 용기에 첨가하였다. 산 혼합물을 교반하고 온도를 30°C로 유지하면서 씨나노 코포레이션(CNano corporation)으로부터의 40 그램의 비-개별형 탄소 나노튜브인 등급 플로우튜브(Flowtube) 9000을 반응기 용기에 로드하였다. 초음파처리기 전력을 130 내지 150 watt로 설정하고 반응을 3 시간 동안 지속시켰다. 3 시간 후, 점성 용액을 5 마이크로미터 필터 메쉬를 갖는 필터로 옮기고 많은 산 혼합물을 100 psi 압력을 사용하여 여과함으로써 제거하였다. 필터 케이크를 약 4 리터의 탈이온수로 1회 세척한 후, pH 9 초과의 약 4 리터의 수산화암모늄 용액으로 1회 세척하고, 이어서 4 리터의 탈이온수로 2회 더 세척하였다. 최종 세척액의 생성된 pH는 4.5였다.

[0037] 필터 케이크의 적은 샘플을 100°C에서 4 시간 동안 진공하에 건조시키고 열 중량 분석을 취하였다. 섬유 상에서 산화된 종의 양은 4 중량%였고 주사 전자 현미경에 의해 측정한 평균 종횡비는 60이었다. 습윤 형태의 개별형 탄소 나노튜브 (CNT)를 물에 첨가하여 1 중량%의 농도를 형성하고 수산화암모늄을 사용하여 pH를 9로 조정하였다. 소듐 도데실벤젠술폰산을 1.5 배의 농도로 산화된 탄소 나노튜브 물질에 첨가하였다. CNT가 용액에서 완전히 분산될 때까지 용액을 교반하면서 초음파처리하였다. 개개의튜브 (개별형)의 충분한 분산은  $2.5 \times 10^{-5} \text{ g CNT/m}^2$ 의 농도에 대해 500 nm에서의 UV 흡광도가 1.2 흡광 단위 초과인 경우로 정의된다.

[0038] 본원의 관능화된 탄소 나노튜브는 일반적으로 상기 기재된 임의의 탄소 나노튜브 유형의 화학적 변형을 지칭한다. 이러한 변형은 나노튜브 말단, 측벽, 또는 이를 모두를 포함할 수 있다. 화학적 변형은 공유 결합, 이온 결합, 화학흡착, 삽입, 계면활성제 상호작용, 중합체 랩핑, 절단, 용매화, 및 그의 조합을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 몰레클러 리바 또는 개별형 탄소 나노튜브에 몇몇 방식으로 화학적으로 또는 기계적으로 부착된 관능화제를 사용하는 것은 몰레클러 리바를 우레탄 성분 및/또는 폴리올 성분에서 분산시키고 후속 중합 동안 개별형 탄소 나노튜브의 분산을 유지하는데 유용하다. 폴리우레탄에서의 몰레클러 리바에 부착할 수 있는 특정한 관능화제를 사용하는 것은 우레탄의 경질 분절 또는 연질 분절에서, 또는 우레탄의 경질 및 연질 분절 모두에서 폴리우레탄 구조에 반응할 수 있다.

[0039] 개별형 탄소 나노튜브를 포함하는 물질은 다른 첨가제, 예컨대 다른 섬유 (탄소, 흑연, 중합체 (단지 커플로 명명되는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌), 및 미립자 (예컨대 분말 (카본 블랙), 모래, 규조토, 셀룰로스, 콜로이드, 응집물, 향미생물체))를 가질 수 있다.

[0040] 첨가제가 포함될 수 있고, 제제의 다른 성분과 추가로 반응하거나 이와 완전히 비활성일 수 있다. 섬유질 첨가제는 주변물질과 반응하기에 표면 활성일 수 있다.

[0041] 개개의 개별형 탄소 나노튜브 섬유는 약 10 내지 약 500, 바람직하게는 25 내지 200, 가장 바람직하게는 50 내지 120의 종횡비를 가질 수 있다. 개별형 탄소 나노튜브 섬유의 종횡비는 일반적으로 최종-용도 적용으로 가공 후 유의하게 변하지 않는다. 예를 들어, 종횡비는 최초 종횡비의 단지 특정한 백분율로 변하거나 감소할 수 있다. 개별형 탄소 나노튜브 또는 몰레클러 리바에서 종횡비가 유의하게 변하는 것을 방지하는 것은 몰레클러 리

바가 마지막 최종-용도 적용에서의 기계적 특성 개선에 대해 덜 효과적이게 되는 것을 방지하기 위해 중요하다. 폴리우레탄 적용 및 분산은 분산액을 형성하는 경우 작은 종횡비 변화로부터 특별히 유리하다.

[0043] 일반적으로, 혼합물을 함유하는 최종 폴리우레탄에서의 종횡비는 출발 나노튜브 섬유의 종횡비의 약 50% 이상 내지 약 99%이다. 종횡비 보유의 하한은 60%, 70%, 80%, 또는 90%일 수 있다. 바람직하게는, 종횡비 보유의 하한은 출발 나노튜브 섬유의 최초 종횡비의 약 95% 이상이다. 종횡비 보유의 상한은 100% 이하, 99% 이하, 97% 이하, 90% 이하, 85% 이하, 또는 75% 이하이다. 종횡비 보유 비의 바람직한 범위는 약 80% 내지 약 99%이다. 예를 들어, 종횡비가 평균적으로 약 100인 경우, 이어서 종횡비 보유 비는 바람직하게는 100의 약 80% 내지 약 99%이다. 즉, 제조 제품 (또는 분산액)으로 가공한 후, 종횡비는 약 80 내지 약 99이다. 유사하게는 또 다른 예에서, 200의 개시 종횡비에 대한 종횡비 보유는 약 160 내지 약 198일 것이다. 본원에 기재된 종횡비 보유의 하한 및 상한 범위는 임의의 양으로 혼합될 수 있다. 즉, 종횡비 보유는 60% 내지 75%의 상한 범위일 수 있다. 또는 종횡비 보유는 60% 내지 85%의 상한 범위일 수 있다. 또는 종횡비 보유는 60% 내지 99%의 상한 범위일 수 있다. 유사한 범위 및 조합이 상한 및 하한 범위의 다양한 제한에 적용된다.

[0044] 개별형 탄소 나노튜브 섬유 몰래클러 리바 (MR)는 제제의 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 제제의 0.2 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.25 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0045] 개별형 탄소 나노튜브 섬유는 모두 +/- 10%의 대략 동일한 종횡비 (직경에 대한 길이 비), 예를 들어 90 내지 110의 L/D이거나, 또는 또 다른 예에 있어서 225 내지 275의 L/D일 수 있으며, 성형물에 걸쳐 하중을 고르게 분포시키기 위해 균일한 L/D를 갖는 것이 유용하다.

[0046] 적용을 기초로 (예컨대 발포물의 강화), 제제의 개별형 탄소 나노튜브 MR의 10 중량% 이하가 약 100 내지 200의 L/D를 포함할 수 있고 제제의 개별형 탄소 나노튜브 MR의 약 30% 이상이 40 내지 80의 L/D를 포함할 수 있다.

[0047] 본 발명의 추가의 실시양태는 복수의 개별형 탄소 나노튜브 섬유를 포함하는 조성물을 포함하며, 상기 섬유는 약 10 내지 약 500의 종횡비를 갖고, 여기서 적어도 일부의 개별형 탄소 나노튜브 섬유는 말단 개방된 것이며, 바람직하게는 탄소 나노튜브의 40 개수% 내지 90 개수%는 30 내지 70의 종횡비, 보다 바람직하게는 40 내지 60의 종횡비를 갖고, 1 개수% 내지 30 개수%는 80 내지 140의 종횡비, 가장 바람직하게는 90 내지 120의 종횡비를 갖는다. 통계에서, 이봉 분포는 두 상이한 방식을 갖는 연속 확률 분포이다. 이들은 확률 밀도 함수에서 별개의 피크 (국부 극대점)로서 나타난다. 보다 일반적으로, 다봉 분포는 둘 이상의 방식을 갖는 연속 확률 분포이다. 개별형 탄소 나노튜브는 직경 및/또는 길이의 단봉, 이봉 또는 다봉 분포를 가질 수 있다. 예를 들어, 개별형 탄소 나노튜브는 직경의 이봉 분포를 가질 수 있으며, 여기서 직경의 피크 값 중 하나는 1 내지 7 나노미터의 범위이고 다른 피크 값은 10 내지 40 나노미터의 범위이다. 마찬가지로, 개별형 탄소 나노튜브의 길이는 한 피크가 150 내지 800 나노미터의 범위에서 최대 값을 갖고 제2 피크가 1000 내지 3000 나노미터의 범위에서 최대 값을 갖는 이봉 분포를 가질 수 있다. 특정한 종횡비의 별개의 탄소 나노튜브, 또는 몰래클러 리바를 조성물, 예컨대 폴리우레탄에서 사용하는 것은 유리한 효과를 가질 수 있다. 이러한 효과는 주어진 부피 분획의 탄소 나노튜브 섬유의 최종 조성물에서 공극 사이의 보다 완전한 충전을 포함하며, 여기서 균일한 L/D (종횡비)를 갖는 탄소 나노튜브 섬유는 섬유가 없는 충전되지 않은 영역을 남길 수 있으며, 이는 더 불량한 기계적 보강 성능을 초래한다. 종횡비의 특정한 봉을 사용하는 것을 포함하여 종횡비를 변화시키는 것은 유연학의 개선된 균형 및 조성물, 예컨대 본 발명의 폴리우레탄 조성물의 균일한 보강을 제공할 수 있다.

[0048] 본 발명의 추가의 실시양태는 상이한 관능기 또는 상이한 양의 동일한 관능기를 갖는 섬유의 블렌드를 추가로 포함하는 개별형 탄소 나노튜브 섬유를 포함한다. 상이한 관능기의 섬유 또는 상이한 수준의 동일한 관능기를 갖는 섬유의 블렌드의 중량비는 약 95/5 내지 50/50 범위, 바람직하게는 약 75/25 내지 50/50 범위일 수 있다. 구체적으로, 50 내지 95%의 개별형 탄소 나노튜브 섬유가 한 수준에서 평균적인 수준으로 부착된 관능기를 가질 수 있으며; (예를 들어 10 중량%의 탄소 나노튜브 섬유) 여기서 5 내지 50%의 개별형 탄소 나노튜브는 10% 이상 만큼 제1 군의 것과 상이한 상대적인 관능기 수준을 갖는다. 이러한 관능기는 동일하거나 유사한 관능기이거나, 이들은 최종 용도 적용분야에 따라 완전히 상이한 관능기일 수 있다. 관능화된 섬유의 블렌드 성분은 특정한 봉의 종횡비를 또한 함유할 수 있다. 이는 특정한 종횡비 (예컨대, 약 300 내지 600의 비교적 높은 L/D) 및 또 다른 수준의 것 (예를 들어, 탄소 나노튜브 섬유를 기준으로 10 중량% 내지 50 중량%, 평균적으로 25 중량%의 관능기)을 갖는 개별형 탄소 나노튜브 섬유 상에 위치하는 관능기 (예를 들어, 탄소 나노튜브 섬유를 기준으로 0.5 중량% 내지 4 중량%, 평균적으로 2 중량%의 관능기)를 포함하며, 상기 관능기는 60 내지 120의 L/D를 갖는 개별형 탄소 나노튜브 상의 동일하거나 상이한 관능기이다.

[0049] 본 발명의 개별형 탄소 나노튜브가 관능화를 포함하는 것이 바람직하나, 비-개별형 탄소 나노튜브 섬유 (예컨대

최초로 생성되고 그 결과 여전히 얹혀있는 것) - 조성물에 고의로 첨가되든지, 또는 개별형으로 생성되지 않고/않거나 관능화되지 않음 - 가 본원에서 조성물에 포함될 수 있다.

[0050] 개별형 탄소 나노튜브를 사용하는 본 발명에서 개시된 임의의 측면은 예를 들어 무기 또는 광물 나노튜브를 비롯한 다른 대체적인튜브 나노구조물에 대해 개시내용의 취지 및 범위 내에서 또한 변경될 수 있다. 무기 또는 광물 나노튜브는, 예를 들어 나노튜브 구조물에서 헤테로원자 치환을 갖는 규소 나노튜브, 질화붕소 나노튜브 및 탄소 나노튜브를 포함한다. 나노튜브는, 예를 들어 탄소, 규소, 봉소 및 질소와 같은 유기 또는 무기 원소를 포함하거나 이와 결합될 수 있다. 결합물은 무기 또는 광물 나노튜브의 내부 또는 외부 상에서 반 태르 발스, 이온 또는 공유 결합을 통해 나노튜브 표면에 있을 수 있다.

[0051] 조성물의 굴곡 강도 또는 내균열성은 3-지점 굽힘 고정구에서 얇은 알루미늄 또는 구리 필름 상에서의 조성물의 굴곡 굽힘 및 인스트론 인장 시험기(Instron Tensile Testing machine)에 의해 측정될 수 있다. 시험은 ASTM D-790에서 주어진 표준 시험 절차와 유사하다. 조성물의 균열에 대한 응력을 두께에 걸쳐 기록한다. 단위는 MPa이다.

[0052] 조성물의 접착제 강도는 중첩 전단 강도 절차 및 인스트론 인장 시험기를 사용하여 측정될 수 있다. 시험은 EN 1465와 유사하다. 시편은 두 강성 기재, 예를 들어 중첩된 연결부에서 조성물에 의해 함께 결합된 알루미늄 시트 또는 구리 시트로 이루어진다. 이는 시편의 두 말단이 시험의 수직의 로드 라인으로부터 파생되게 한다. 조성물은 물질의 두 스트립 사이에 위치한다. 중첩된 시편을 당길 경우의 실패에 대한 응력을 기록한다. 단위는 MPa이다. 조성물의 유동 가공성의 개선은 예를 들어 잘 정의된 기하구조를 갖는 동심 실린더를 이용하여 유체의 유동 저항을 측정하고 그의 점성 거동을 측정하는 유동계를 사용하여 측정할 수 있다. 외부 실린더의 상대적인 회전이 조성물을 유동시키나, 그의 내변형성이 Pa 단위로 측정되는 컵의 내부 벽 상의 전단 응력을 부여한다. 특정한 전단 응력에서, 조성물의 미세 파괴가 발생하여 불량한 균일성을 초래할 수 있다.

[0053] 본 발명으로 유용하게 제조될 수 있는 제조 제품은 일반적으로 블로우 성형, 사출 성형, 및 다른 열적으로 성형된 성형물을 비롯한 발포체, 경질 및 연질 성형물 모두를 포함한다. 본 발명의 조성물을 포함하는 분산액을 또한 형성할 수 있다. 이러한 분산액은 다른 물질과의 계획을 포함할 수 있다. 또는 본 발명의 분산액은 그 자체로 사용될 수 있다.

[0054] 폴리우레탄 중의 분산된 몰레큘러 리바를 사용하여 많은 상이한 물리적 특성, 예컨대 모듈러스, 강도, 피로 특성, 용융 강도, 팽창 계수, 낮은 온도 특성, 대전 및 전도성 특성, 및 단열 특성을 개선할 수 있다. 몰레큘러 리바를 도입함으로써 복사선 흡수로 인해 단열 특성이 증진될 수 있다.

[0055] 폴리우레탄에서 몰레큘러 리바를 사용하여 대개의 다른 물질과 달리 몰레큘러 리바의 독특한 크기 및 종횡비로 인해 측벽 파괴를 최소화하는 것을 비롯한 발포체의 물리적 특성을 개선할 수 있다.

[0056] 본 발명의 또 다른 실시양태는 개별형 탄소 나노튜브 섬유의 벽 또는 벽들 내에 충분히 많은 결함을 갖는 개별형 탄소 나노튜브 섬유를 포함하여 이들이 폴리우레탄 형성 단계들 중 적어도 하나 동안 컬링 및 언컬링되게 한다. 탄소 나노튜브의 길이에 걸쳐 굽힘 또는 컬링을 촉진시키는 결함의 한 예는 탄소 나노튜브의 벽을 구성하는 융합된 벤젠 고리의 육각형 격자 내에 맞는 칠각형-오각형 쌍으로 그래핀의 6원 고리를 재배열하는 스톤-웨일즈(Stone-Wales) 결함이다.

[0057] 스톤-웨일즈 결함은 탄소 나노튜브의 벽의 더 높은 만곡 정도를 허용하는 말단 캡에서 보다 일반적인 것으로 생각된다. 산화 동안, 탄소 나노튜브의 말단이 개방될 수 있고 또한 벽을 따라서 더 높은 산화 정도를 초래할 수 있다. 튜브의 말단에서의 높은 산화 정도 및 이에 따라 더 높은 극성 또는 수소 결합이 튜브가 덜 극성인 매질, 예컨대 천연 고무, 시스-부타디엔, 스티렌 부타디엔, 이소프렌, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴 부타디엔에 존재하는 경우 말단 거리에 대한 말단에 대한 평균 윤곽 길이 비를 증가시키는 것을 돋는데 유용할 것으로 생각된다. 말단에 대한 윤곽 길이 대 말단 거리의 비는 튜브와 매질 사이의 열역학적 상호작용 정도에 의해 유리하게 조절될 수 있다. 계면활성제가 튜브와 매질의 선택 사이의 열역학적 상호작용을 변경하는데 또한 유용하게 사용될 수 있다.

[0058] 약 1.2 초과의 말단 거리에 대한 말단에 대한 평균 윤곽 길이의 비가 1 내지 1.1 범위의 말단 거리에 대한 말단에 대한 평균 윤곽 길이를 갖는 개별형 탄소 나노튜브의 동일한 중량비에 비해 개별형 탄소 나노튜브 섬유를 함유하는 이소시아네이트 및/또는 폴리올의 혼합물의 점도를 감소시키는데 유리하다. 감소된 점도는 성분의 개선된 혼합 및 섬유, 발포체 또는 필름으로의 제조, 특히 생성물이 개별형 탄소 나노튜브 섬유를 함유하는 폴리우레탄을 기계적 특성의 추가의 보강을 위해 섬유 매트, 예컨대 유리 섬유 매트 또는 아라미드 섬유 매트 (듀폰

(Du Pont)으로부터의 케블라(KEVLAR) 또는 노멕스(NOMEX))로 함침시키는 것을 또한 필요로 하는 경우에 유리하다. 개별형 탄소 나노튜브 섬유를 어느 정도로 언컬링하는 능력은 개별형 탄소 나노튜브가 셀 벽 또는 스트럿(strut)의 조기 파괴를 초래하지 않으면서 셀 벽 또는 스트럿 내에 맞을 것으로 예상되는 발포체에 특히 유리하다. 발포 셀이 성장하기 때문에, 결합을 갖는 개별형 탄소 나노튜브 섬유의 말단 거리에 대한 말단에 대한 평균 윤곽 길이의 비를 감소시키는 것이 가능한 물질의 배향이 존재한다. 매질에서의 배향 또는 희석에 의한 말단 거리에 대한 말단에 대한 평균 윤곽 길이의 비의 감소는 적어도 10% 이상, 바람직하게는 적어도 20% 이상, 가장 바람직하게는 50% 이상이다.

#### [0059] 결정화 증진

몰레클러 리바로서 공지된 개별형 탄소 나노튜브를 형성하고, 그를 물질에 첨가함으로써, 다양한 중합체 및 중합체 성분에 대해 결정화 증진이 관찰되었다. 이러한 증진된 결정화는 더 높은 강성의 물질 및 보다 결정질의 구조물(본질적으로 비결정질인 물질인 것 포함)을 형성하기에 매우 유리하다. 이러한 본질적으로 비결정질인 물질은 합성 및 천연 고무를 포함한다. 본질적으로 비결정질인 물질(시차 주사 열량계 또는 X선 회절에 의해 측정시 약 2 중량% 미만의 결정화도), 또는 본질적으로 무정형의 물질, 예컨대 고무에 대한 결정화 증진은 그의 열-기계적 특성 또는 생성된 조성물의 강도를 증가시키는데 유용하다. 이러한 조성물은 보강을 위한 다른 첨가제, 예컨대 카본 블랙 또는 실리카를 포함할 수 있다. 결정을 형성함으로써, 심지어 소량으로도, 생성된 조성물에 대한 유용한 온도 범위가 증가한다. 따라서 예를 들어, 개별형 탄소 나노튜브 또는 몰레클러 리바로 개질된 천연 고무는 비개별형 탄소 나노튜브("새집(bird nest)" 또는 응집체)로 개질된 동일한 천연 고무에 대한 것보다 높은 유용한 승온 범위를 갖는다. 다른 중합체 및 물질에 대한 유사한 거동은 개별형 탄소 나노튜브 또는 몰레클러 리바를 도입함으로써 유용하다.

전형적인 무정형 또는 비결정질 중합체는 용점을 갖기보다는, 오히려 용융 범위를 갖는다. 몰레클러 리바(개별형 탄소 나노튜브)를 도입함으로써 결정이 달리 무정형 중합체에서 형성될 수 있다. 이러한 결정은 이어서 몰레클러 리바의 상호접속성에 의해 서로에 대해 "묶이며", 이는 기계적 및 열적 특성을 강화 및 개질시키는데 작용한다. 몰레클러 리바는 기핵제의 유형으로서 작용하나, 매트릭스가 이제 분자 수준 탄소 나노튜브로 강화되기 때문에 그 이상의 것을 한다. 전형적인 특성 증진은 몰레클러 리바를 도입하지 않은 동일한 특성보다 적어도 10% 더 높다. 그러나, 이러한 특성 개선은 통상적으로 10%보다 매우 더 높고, 100% 개선 이상 만큼의 범위일 수 있다.

반-결정질 중합체가 또한 몰레클러 리바의 첨가로부터 이익을 얻는다. 개별형 탄소 나노튜브를 도입시켜 생성된 열적으로 성형된 중합체의 결정 형성을 증가시킬 수 있다. 이러한 열 성형은 다양한 인자에 좌우될 수 있으나, 전형적으로 몰레클러 리바를 함유하는 중합체 또는 중합체 블렌드는 가열되어 부분으로 형성되고, 이어서 냉각된다. 냉각을 점차 수행하거나, 냉각을 분당 특정한 온도로 조절할 수 있다. 급속한 켄칭이 또한 사용될 수 있고, 생성된 결정 크기, 및 심지어 함량이 냉각 정도 및 냉각 속도에 좌우될 수 있다. 일반적으로, 급속한 켄칭은 더 작은 결정을 초래하나, 그리고 점차적인 켄칭 조건은 더 큰 결정 성장을 가능하게 한다. 농도 또는 종횡비(또는 종횡비의 분포)를 변화시켜 몰레클러 리바를 도입시키는 것은 이제 결정 형성 및 타이 분자 상호접속성에 영향을 미치는 것으로 발견되었다. 중합체, 예컨대 반-결정질 중합체에서의 몰레클러 리바는 중합체 분자와 상호작용하여, 더 견고하고 강인한 중합체 조성물을 초래한다.

무정형 및 반-결정질 중합체 모두에 대해, 몰레클러 리바의 첨가시 결정화도의 정도가 몰레클러 리바를 갖지 않는 동일한 중합체에 비해 1%만큼 적게 증가하거나, 75% 만큼 많이 증가할 수 있다. 결정화도에 있어서 전형적인 증가는 약 1% 내지 약 50%, 바람직하게는 약 1% 내지 약 40%, 보다 바람직하게는 약 1% 내지 약 30%, 및 특별히 약 1% 내지 약 20%이다. 결정화도에 관해 기재된 모든 %는 선택된 중합체의 중량%를 기준으로 한다. 결정화도는 전형적으로 시차 주사 열량계에 의해 수득된 열분석도의 흡열로부터 측정되나, 또한 X선 분광기에 의해 측정될 수 있다.

몰레클러 리바를 도입시킴으로써 변형시킬 수 있는 반-결정질 중합체는 폴리에틸렌, 예컨대 단일 부위 중합체, 예를 들어 이그잭트(EXACT) (엑손(Exxon)), 어피니티(AFFINITY) 및 인게이지(ENGAGE) (다우(Dow)), 지글러-나타 중합체(다우에 의한 다우렉스(DOWLEX), 및 유니언 카르바이드(Union Carbide) - 현재 다우에 의한 플렉소머(FLEXOMER)) 및 높은 압력의 자유 라디칼 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 포함한다. 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 중합체는 모두 에틸렌 또는 프로필렌 및 1종 이상의 알파-올레핀(예컨대 헥센, 부탄, 프로펜, 옥тен)의 다양한 공중합체 및 공단량체의 조합(예를 들어, 삼원공중합체)을 포함할 수 있다. 프로필렌 공중합체의 예에는 버시피(VERSIFY) (다우)가 포함된다. 단일중합체(에틸렌 및 프로필렌)가 또한 개별형 탄소 나노튜브의 첨가로부터

이익을 얻을 수 있다. 다른 유형의 에틸렌 중합체는 엘리트(ELITE) (다우) 및 인퓨즈(INFUSE) 올레핀 블록 공중합체 (다우)를 포함한다.

[0065]

다른 중합체 및 공중합체가 또한 몰레클러 리바를 이용할 수 있고, 이는 에틸렌/아크릴산 공중합체, 예컨대 프리마코르(PRIMACOR) (다우) 및 비스타맥스(VISTAMAXX) (엑손) 및 누크렐(NUCREL) (듀폰) (및 그로부터 제조된 이오노머, 예컨대 설린(SURLYN) (듀폰)), 폴리에테르, 폴리에스테르, 플루오린화된 중합체, 및 폴리아미드를 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0066]

결정화를 돋기 위해 몰레클러 리바를 사용하는 본원에 개시된 중합체의 블렌드를 또한 사용할 수 있다. 이러한 중합체 블렌드는 단지 본원에 기재된 것들에 제한되지 않으나, 최종 중합체 블렌드가 여전히 가공될 수 있고 유용할 수 있는 한 이들은 다른 것들도 포함할 수 있다.

## 도면

### 도면1

