(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0066384
(43) 공개일자 2013년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) *C09D 5/24* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0133176
(22) 출원일자 2011년12월12일
심사청구일자 2011년12월12일

(71) 출원인
건양대학교산학협력단
충청남도 논산시 대학로 121, 건양대학교 산학협력단 (내동)
(72) 발명자
송기창
대전광역시 유성구 전민로 18 (전민동)
홍민기
서울특별시 강북구 번2동 현대홈타운APT 101-205호
(74) 대리인
김대영

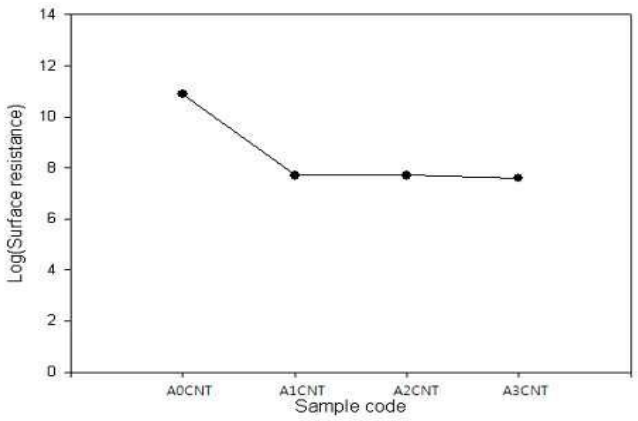
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 및 탄소나노튜브를 함유한 코팅 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 및 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 코팅 조성물은 폴리카보네이트티올과 디이소시아네이트 및 디메틸올프로피오닉산으로부터 제조된 프리폴리머를 제조한 후, 상기 프리폴리머의 주쇄 중의 말단 이소시아네이트기를 아닐린으로 캡핑시켜 아닐린 말단기를 갖는 프리폴리머를 제조하고, 이를 수분산해 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물을 제조하여, 상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물에, 탄소나노튜브를 혼합함으로써 제조된 코팅 조성물로서, 종래의 수분산성 폴리우레탄 조성물 또는 탄소나노튜브를 이용하여 제조한 전도성 코팅 조성물보다도, 내마모성과 전기전도성 등이 우수함이 확인된다.

대 표 도 - 도5



특허청구의 범위

청구항 1

아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄과 탄소나노튜브를 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 코팅 조성물은 아닐린 말단기를 갖는 수분산된 폴리우레탄과 탄소나노튜브의 혼합비율이 1:0.2~0.6(w:w)인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄은, 0.01~0.05mol의 디이소시아네이트, 0.03~0.07mol의 폴리카보네이트디올 및 0.03~0.07mol의 1-메틸-피롤리디논에 녹인 0.001~0.04mol 디메틸올프로피오닉산을 혼합하여 제조된 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에, 0.005~0.02mol 아닐린을 첨가하여 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하고, 이를 트리에틸아민, 수산화칼륨 및 암모니아 중에서 선택되는 1종 이상의 중화제 0.005~0.04mol로 중화시킨 후, 상기 중화된 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 수분산하고, 에틸렌디아민, 1,6-헥산디올, 디에틸렌트리아민, 하이드라진, 이소포론디아민, 모포린 및 1,4-부탄디올으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 사슬연장제 0.001~0.03mol을 첨가하여 제조되는 것을 특징으로 하는 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄은 폴리우레탄 프리폴리머 측쇄의 이소시아네이트기가 아닐린으로 캡핑된 구조를 가지며, 아닐린 첨가량이 증가할수록 평균입경이 증가하고, 가시광선 영역에서 투과율이 감소하는 것을 특징으로 하는 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 디이소시아네이트는 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트 및 4,4-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트 중 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 수분산성 폴리우레탄 및 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머는 이소시아네이트기와 폴리카보네이트디올의 수산화기의 몰 비율을 1:1.0~1.5로 하여 제조되는 것을 특징으로 하는 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 코팅 조성물의 탄소나노튜브는 수중에 2.0~4.0wt%로 분산된 상태의 다중벽 탄소나노튜브로서 10~50㎚의 평균 지름과, 1~25㎛의 평균 길이를 갖는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 8

0.01~0.05mol의 디이소시아네이트, 0.03~0.07mol의 폴리카보네이트디올 및 1-메틸-피롤리디논에 녹인 디메틸올 프로피오닉산 0.001~0.04mol을 혼합하여 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하는 단계;

상기 디이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에 0.005~0.02mol의 아닐린을 첨가하여 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하는 단계;

상기 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에 0.005~0.04mol의 중화제를 첨가하는 단계;

상기 중화제가 첨가된 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에 물을 넣어 수분산하는 단계;

상기 수분산된 조성물에 0.001~0.03mol의 사슬연장제를 첨가하여 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄을 제조하는 단계; 및

상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄에 다중벽 탄소나노튜브를 1:0.2~0.6(w:w)의 혼합비율로 첨가하는 단계;

를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄과 탄소나노튜브를 함유한 코팅 조성물의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄과 탄소나노튜브를 함유한 전기전도성 및 내마모성이 뛰어난 코팅 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 분자 말단에 2개 이상의 수산화기(hydroxyl group, -OH)를 지닌 폴리올(polyol)과 2개의 이소시아네이트기를 갖는 디이소시아네이트(diisocyanate) 그룹의 반응을 통해 생성된 우레탄기 $[-NHCOO-]_n$의 구조를 반복적으로 갖는 고분자이다(비특허문헌 1 및 2). 이 폴리우레탄은 소프트 세그먼트(soft segment)와 하드 세그먼트(hard segment)의 함량에 따라 다양한 물성제어가 가능하며 이에 따라서 도료, 고무, 피혁, 섬유 등의 접착제 및 유리나 금속 재료 등의 코팅제로 광범위한 분야에 널리 활용되고 있다(비특허문헌 1 및 2). 그러나 폴리우레탄은 폴리올의 강한 소수성으로 인해 제조 과정에서 주로 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 유기용매들이 사용되어 왔다. 그러나 이러한 방법으로 제조된 유성 폴리우레탄은 제조공정이나 사용과정에서 휘발성 유기물질(volatile organic compounds)을 방출하므로 이로 인해 화재가 발생할 수 있는 위험성이 있을 뿐만 아니라, 대기오염을 초래하기도 한다. 따라서 최근에는 환경보존이나 작업환경 개선을 위해 유기용매를 사용하지 않고, 물을 용매로 하여 제조하는 수분산성 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, WPUD)이 각광을 받고 있다(비특허문헌 3 및 4). 수분산성 폴리우레탄은, 소수성인 수지를 외부 유화제의 첨가 없이 물에 잘 분산시키기 위해, 폴리우레탄 구조 내에 극성 이온기를 도입하여 아이오노머(ionomer)형을 유도함으로써 제조된다(비특허문헌 5~7).

[0003] 1991년 최초로 발견된 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT)와 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)로 구분되며, 우수한 기계적, 열적, 전기적 특성을 가지고 있다(비특허문헌 8). 따라서 탄소나노튜브는 전기전자, 정보통신, 자동차 산업 등의 공학전반에 그 응용성이 다양해지고 있으며, 특히 일본과 중국 등에서 유동성 반응기를 이용한 다중벽 탄소나노튜브의 대량 합성기술을 발표하면서 탄소나노튜브 합성 및 응용에 관한 연구가 국내외적으로 활발히 수행되고 있다(비특허문헌 9~11).

[0004] 한편, 탄소나노튜브를 도전막으로 사용하거나 기타 각종 전자소자들의 제조에 사용하기 위해서는 탄소나노튜브를 용액 또는 바인더(binder)에 용해시켜야 하지만, 탄소나노튜브는 강한 반데르발스 힘(van der waals force)에 의해 다발로 응집되어 있는 형태를 갖기에, 상기 강한 반데르발스 힘에 의해서 매트릭스 내에서 다발로 응집되어 충돌하는 경향이 있다. 따라서, 상기 탄소나노튜브가 매트릭스 내에서 응집되면 탄소나노튜브의 고유한 특성을 발휘할 수 없게 되거나 박막으로 제조시 특성의 균일성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 탄소나노튜브의 고유한 특성으로 인하여 종래의 상용화된 분산제들을 사용하는 것만으로는 탄소나노튜브가 충분히 분산된 분산액을 얻는 것이 용이하지 않아, 탄소나노튜브를 용매나 수지에 균일하게 분산 또는 용해시키기 위한 분산제의 개발이 요구되고 있다.

[0005] 따라서, 이를 해결하기 위해, 본 발명에서는 폴리카보네이트디올(poly(carbonate diol))과 디이소시아네이트(diisocyanate) 및 디메틸올프로피오닉산(dimethylol propionic acid, DMPA)으로부터 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하고, 상기 폴리우레탄 프리폴리머가 갖고 있는 주쇄 중의 말단 이소시아네이트기를 아닐린(anillin)으로 캡핑(capping)시켜 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄(aniline terminated waterborne polyurethane)을 합성하였으며, 이를 탄소나노튜브의 분산제로 이용하였다. 즉, 본 발명자들은 상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄과 물에 분산되어 있는 상태의 다중벽 탄소나노튜브를 혼합하여, 내마모성과 전기전도성 등이 우수한 새로운 타입의 전도성 코팅 조성물을 제조함으로써 본 발명을 완성할 수 있었다.

선행기술문헌

[0006] <비특허문헌 1>

[0007] Yoo, J. S. and Chun, H. J., Application of Polyurethane Adhesives, *Polymer Science and Technology*, 1999, 10(5), 578~588.

[0008] <비특허문헌 2>

[0009] Dieterich, D., Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes; Synthesis and Properties. I, *Angew. Makromol. Chem.*, 98, 1981, 281~340.

[0010] <비특허문헌 3>

[0011] Hepburn, C., Polyurethane Elastomer, Elsevier, London, 1982.

[0012] <비특허문헌 4>

[0013] Cooper, S. L. and Tobosky, A. V., Properties of Linear Elastomer Polyurethane, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, 10, 1837~1844.

[0014] <비특허문헌 5>

[0015] Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., Preparation and Properties of Aminosilane Terminated Waterborne Polyurethane, *Korean Chem. Eng. Res.*, 2010, 48(4), 434~439.

[0016] <비특허문헌 6>

[0017] Hong, M. G., Shin, Y. T., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., Preparation of Silylated Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Colloidal Silica, *Ibid.*, 2010, 48(5), 561~567.

[0018] <비특허문헌 7>

[0019] Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., Effect of Addition of Pentaerythritol Triacrylate on the Properties of Waterborne Polyurethane, *Ibid.*, 2011, 49(4), 411~416.

[0020] <비특허문헌 8>

[0021] Yun, S., Im, H. and Kim, J., Dispersity and Electro-conductivity of PU Grafted MWCNT/PU Composite via Simple Blending Method, *Appl. Chem. Eng.*, 2010, 21, 500~504.

[0022] <비특허문헌 9>

[0023] Lee, J., K., Choi, H., O., Kim, E., B., Kim, S., Y., and Ju, C., D., Surface Resistance and Tensile Strength of Polyester Resin by Anti-static Agents, *Korean Chem. Eng. Res.*, 2010, 48(5), 638~642.

[0024] <비특허문헌 10>

[0025] Han, J. H. Current Status on Synthesis of Carbon Nanotubes and Their Applications to Conducting Polymer, *Polymer Science and Technology*, 2005, 16(2), 162~175.

[0026] <비특허문헌 11>

[0027] Lin, M. F., Tsen, W. C., Shu, Y. C. and Chuang, F. S., Effect of Silicon and Phosphorus on the Degradation of Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79(5), 2001, 881~899.

[0028] <비특허문헌 12>

[0029] ASTM D 3359, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, *ASTM International*, 1197, 927~929.

[0030] <비특허문헌 13>

[0031] Hwang, J. H. and Song, K. C., Preperation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coatings Using Alumina Sols and Acrylate Monomers, *Korean Chem. Eng. Res.*, 2011, 49(3), 277~284.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0032] 본 발명의 목적은 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 및 탄소나노튜브를 함유한 코팅 조성물을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0033] 본 발명은 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄과 탄소나노튜브를 함유한 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0034] 상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물은, 폴리우레탄 프리폴리머 측쇄의 이소시아네이트기가 아닐린으로 캡핑된 구조를 가지며, 아닐린 첨가량이 증가할수록 수분산 폴리우레탄의 평균입경이 증가하고, 가시광선 영역에서의 투과율이 감소하는 성질을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0035] 또한, 상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄은,

[0036] 디이소시아네이트, 폴리카보네이트디올 및 1-메틸-피롤리디논에 녹인 디메틸올프로피오닉산을 혼합하여 제조된 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에, 아닐린을 첨가하여 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하고, 이를 중화시킨 후,

[0037] 상기 중화된 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 수분산하고, 사슬연장제를 첨가하여 제조될 수 있다.

[0038] 상기 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머는,

[0039] 0.01~0.05mol의 디이소시아네이트, 0.03~0.07mol의 폴리카보네이트디올 및 1-메틸-피롤리디논에 녹인 디메틸올프로피오닉산 0.001~0.04mol을 혼합하여 제조된 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에, 0.005~0.02mol의 아닐린을 첨가하여 제조될 수 있다.

[0040] 상기 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조할 때, 촉매를 사용할 수 있으며, 상기 촉매로는 디부틸틴 디라우레이트 및 스테인너스 옥토에이트를 사용할 수 있고, 0.00001~0.00008mol의 농도로 사용될 수 있다.

[0041] 상기 디이소시아네이트는 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트 및 4,4-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트 중 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0042] 상기 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머는, 디이소시아네이트, 폴리카보네이트디올 및 1-메틸-피롤리디논에 녹인 디메틸올프로피오닉산을 50~100℃에서 1~5시간 동안 반응시켜 제조될 수 있다. 또한 상기 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에서 이소시아네이트기와 폴리카보네이트디올의 수산화기의 몰 비율은 1:1.0~1.5가 되도록 하는 것이 바람직하다.

[0043] 또한, 상기, 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머의 중화반응에 사용되는 중화제는 트리에틸아민, 수산화칼륨 및 암모니아 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 한다. 폴리우레탄 프리폴리머를 제조할 때 중화제를 사용함으로써, 디메틸올프로피오닉산을 첨가함으로써 형성되었된 카르복실기를 중화할 수 있다. 상기 중화제는 30~70℃에서 0.5~3시간 동안 반응시킬 수 있다.

[0044] 상기 사슬연장제로서 에틸렌디아민, 1,6-헥산디올, 디에틸렌트리아민, 하이드라진, 이소포론디아민, 모포린 및 1,4-부탄디올으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있으며, 사슬연장제를 첨가하여 반응시킴으로써, 상기 조성물의 중합반응을 강화할 수 있다. 상기 사슬연장제는 0.5~2시간 동안 반응시킬 수 있다.

[0045] 상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄과 탄소나노튜브를 함유한 코팅 조성물의 혼합 비율은 바람직하게는 1:0.2~0.6(w/w)일 수 있다. 바람직하게는 상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄에 탄소나노튜브 분산액을 혼합시켜 코팅액을 제조하며, 상온에서 0.5~2시간 동안 반응시켜 혼합할 수 있다. 상기 탄소나노튜브 분산액은 수중에 탄소나노튜브가 2.0~4.0wt%로 분산된 상태이며, 다중벽 탄소나노튜브일 수 있으며, 상기 다중벽 탄소나노튜브는 10~50nm의 평균 지름과, 1~25㎛의 평균 길이를 갖는 다중벽 탄소나노튜브일 수 있다.

[0046] 따라서, 본 발명의 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄과 탄소나노튜브를 함유한 코팅 조성물의 제조방법은, 바람직하게는,

[0047] 디이소시아네이트, 폴리카보네이트디올 및 1-메틸-피롤리디논에 녹인 디메틸올프로피오닉산을 혼합하여 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하는 단계;

[0048] 상기 디이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에 아닐린을 첨가하여 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하는 단계;

[0049] 상기 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에 중화제를 첨가하는 단계;

[0050] 상기 중화제가 첨가된 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 수분산하는 단계;

[0051] 상기 수분산된 조성물에 사슬연장제를 첨가하여 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄을 제조하는 단계; 및,

[0052] 상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄에 다중벽 탄소나노튜브를 첨가하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0053] 또한, 더욱 바람직하게는,

[0054] 0.01~0.05mol의 디이소시아네이트, 0.03~0.07mol의 폴리카보네이트디올 및 1-메틸-피롤리디논에 녹인 디메틸올프로피오닉산 0.001~0.04mol을 혼합하여 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하는 단계;

[0055] 상기 디이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에 0.005~0.02mol의 아닐린을 첨가하여 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하는 단계;

[0056] 상기 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에 0.005~0.04mol의 중화제를 첨가하는 단계;

[0057] 상기 중화제가 첨가된 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머에 물을 넣어 수분산하는 단계;

[0058] 상기 수분산된 조성물에 0.001~0.03mol의 사슬연장제를 첨가하여 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄을 제조하는 단계; 및,

[0059] 상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄에 다중벽 탄소나노튜브를 1:0.2~0.6(w:w)의 혼합비율로 첨가하는 단계;를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0060] 본 발명에 따른 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 및 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물은 종래의 수분산성 폴리우레탄 조성물 또는 탄소나노튜브를 이용하여 제조한 전도성 코팅 조성물보다도, 내마모성과 전기전도성이 우수하여, 각종 전도성 시트, 전도성 필름, 전도성 의류, 전도성 시트 합지원단, 전도성 시트로 만들어진 바닥재, 전자재료 필름, 방열시트, 온열시트, 신발용 시트, 신발용 인솔(insole) 시트 등에 효율적으로 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0061] 도 1은 폴리우레탄 프리폴리머의 FT-IR 스펙트럼 분석결과로서, 도 1.a는 폴리카보네이트디올, 이소포론디이소시아네이트와 디메틸올프로피오닉산을 3시간 동안 반응시켜 얻어진 폴리우레탄 프리폴리머의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과이며, 도 1.b 및 c는 상기 폴리우레탄 프리폴리머에 아닐린을 1, 2시간 동안 반응시켜 얻어진 아닐린 말단을 갖는 폴리우레탄 프리폴리머의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과이다.

도 2는 분광광도계(UV-Visible spectrometer, UV-2450, Shimadzu)를 사용한 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 A0, A1, A2, A3에 대한 투과율 측정 결과를 나타낸다.

도 3은 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물 및 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물인 A3CNT에 대해 투과전자현미경을 이용해 입자크기 및 조성물의 분포 상태를 확인한 사진이다.

도 4는 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물의 평균입경을 입도분석기를 사용하여 분석한 결과를 나타낸다.

도 5는 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물과 다중벽 탄소나노튜브를 함유한 코팅 조성물인 A0CNT, A1CNT, A2CNT 및 A3CNT로 제조된 코팅막에 대한 표면저항을 측정한 결과(전기전도성 확인)를 나타낸다.

도 6은 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물과 다중벽 탄소나노튜브의 첨가량을 달리하여 제조한 코팅 조성물인 A3CNT1, A3CNT2 및 A3CNT3의 코팅막의 표면저항을 측정한 결과(전기전도성 확인)를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0063] **<실시예 1. 코팅물 제조용 재료의 준비>**

[0064] 본 발명의 코팅 조성물을 제조하기 위해, 디이소시아네이트로서 지방족 계열인 이소프론디이소시아네이트(98%, Aldrich)를 사용하였고, 폴리카보네이트디올(1000g/mol, Asahi Kasei, 제품 카달로그 번호: CAS 61630-98-6)을 폴리올로 사용하였다. 수분산을 위해 첨가되는 음이온기로서는 디메틸올프로피오닉산(98%, Aldrich)을 사용하였고, 디메틸올프로피오닉산을 용해시키기 위한 용매로는 1-메틸-피롤리디논(1-methyl-2-pyrolidinone, NMP, 99%, Aldrich)을 사용하였다.

[0065] 또한 촉매로서 디부틸틴디라우레이트(dibutyltin dilaurate, DBTL, 95%, Aldrich)를 사용하였다. 얻어진 폴리우레탄 프리폴리머의 잔여 이소시아네이트기의 캡핑을 위해서는 방향족 구조를 갖고 있는 아닐린(99.5%, Aldrich)을 사용하였다. 중화제로는 트리에틸아민(triethylamine, TEA, 99.5%, Aldrich)을 사용하였으며, 사슬연장제로는 에틸렌디아민(ethylene diamine, EDA, 99%, Aldrich)을 사용하였다. 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄과 혼합시킬 탄소나노튜브로는 물에 분산되어 있는 형태인 다중벽 탄소나노튜브(3.0wt%, World Tube, Korea)를 사용하였다. 위의 시약들은 정제 및 약품 처리과정 없이 그대로 사용하였다.

[0066] **<실시예 2. 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 및 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물의 제조>**

[0067] **2-1. 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머의 제조**

[0068] 온도계, 응축기, 항온수조 및 교반기가 연결된 500㎖의 4구 둥근 플라스크에 이소프론디이소시아네이트 0.0585mol과 폴리카보네이트디올 0.03mol, 1-메틸-피롤리디논에 녹인 디메틸올프로피오닉산 0.015mol, 촉매인 디부틸틴디라우레이트 0.000045mol을 첨가한 후 75℃에서 500rpm으로 3시간 동안 반응시켜 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하였다. 이 때 이소시아네이트기와 폴리카보네이트디올의 수산화기의 몰 비율은 1.3으로 고정시켰다.

[0069] **2-2. 아닐린 말단기를 갖는 프리폴리머의 제조**

[0070] 상기 실시예 2-1의 폴리우레탄 프리폴리머가 제조되면, 아닐린의 첨가량을 각각 0, 0.0075, 0.010, 0.015mol로 조절하여, 50℃에서 2시간 동안 반응시킴으로써 프리폴리머에 잔존하는 잔여 이소시아네이트기를 아닐린으로 캡핑시켜 아닐린 말단기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하였다.

[0071] **2-3. 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄의 제조**

[0072] 이 후에는, 디메틸올프로피오닉산을 첨가함으로써 형성된 프리폴리머 내의 카르복실(COOH, carboxyl acid)기를 중화시키기 위해 트리에틸아민 0.015mol을 첨가해 50℃에서 1시간 동안 중화시켜 물에 안정하게 분산시킬 수 있는 형태로 전환시켰으며, 이 후 일정량의 증류수 120g을 첨가하여 1,000rpm에서 20분 동안 수분산하였고, 사슬연장제로서 에틸렌디아민을 첨가하여 30℃에서 1시간 동안 사슬연장시켜 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄을 제조하였다. 상기 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물의 화학적 조성은 표 1에 나타내었

다.

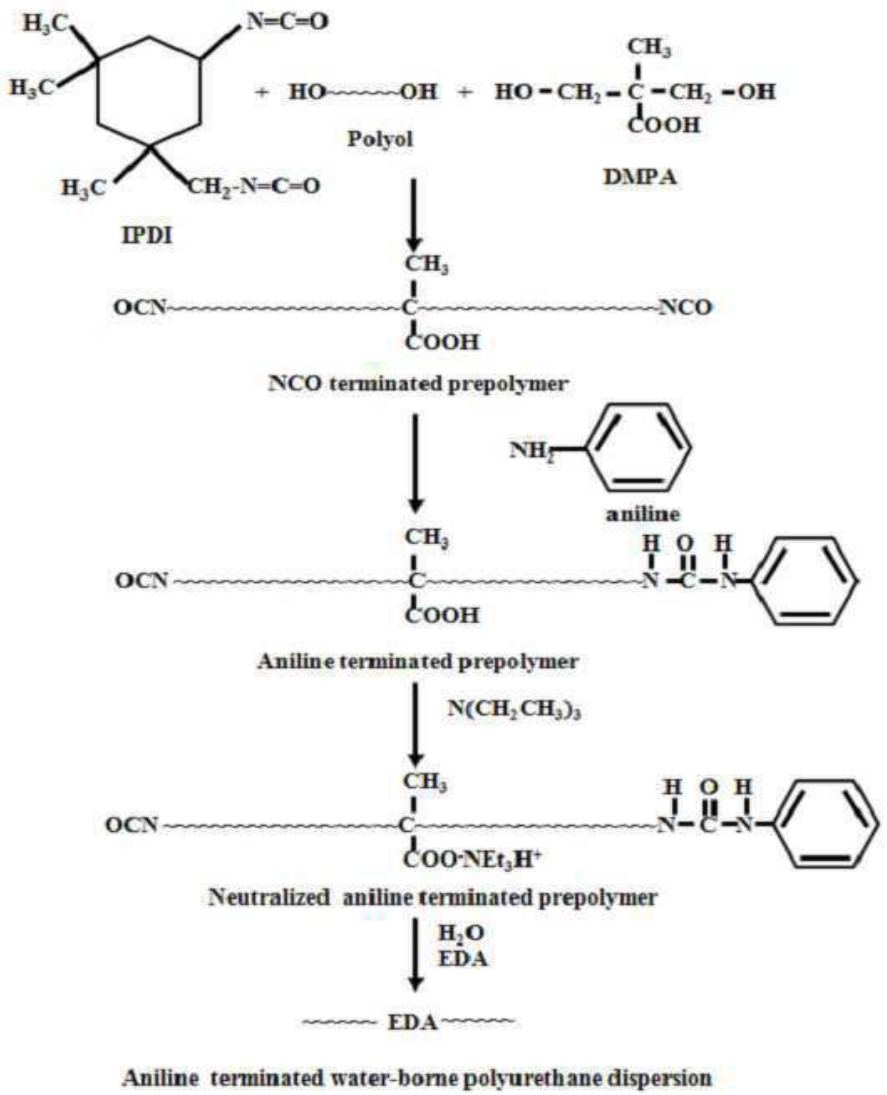
표 1

[0073]

조건	농도(mol)						
	소프트 세그멘트	하드세그멘트		캡핑제	사슬 연장제	촉매	중화제
	폴리카보네이트디올 (PCD)	이소포론디이소시아네이트 (IPDI)	디메틸올 프로피오닉산 (DMPA)	아닐린 (aniline)	에틸렌디아민 (EDA)	디부틸틴디라우레이트 (DBTL)	트리에틸아민 (TEA)
A0 (비교군)	0.03	0.0585	0.015	0.0000	0.0135	0.000045	0.015
A1	0.03	0.0585	0.015	0.0075	0.0097	0.000045	0.015
A2	0.03	0.0585	0.015	0.0100	0.0085	0.000045	0.015
A3	0.03	0.0585	0.015	0.0150	0.0060	0.000045	0.015

[0074] 또한, 상기에 나타난 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄(aniline terminated waterborne polyurethane)의 합성공정을 하기의 화학식 1에 나타내었다.

화학식 1



[0075]

[0076] **2-4. 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 및 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물의 제조-①**

[0077] 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물(A0~A3, A0는 비교군임)이 제조되면, 각각의 조성물 10g과 물에 분산된 상태를 갖는 다중벽 탄소나노튜브 4g을 1시간 동안 혼합시켜 본 발명의 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 및 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 복합 코팅 조성물(A0CNT~A3CNT, A0CNT는 비교군임)을 제조하였다(표 2 참조).

표 2

[0078]

조건	A0CNT (비교군)	A1CNT	A2CNT	A3CNT
아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄의 종류 (g)	A0 (비교군)	A1	A2	A3
아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄의 중량 (g)	10	10	10	10
다중벽탄소나노튜브의 중량 (g)	4	4	4	4

[0079] **2-5. 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 및 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물의 제조-②**

[0080] 또한 표 1의 A3 시료 10g에 다중벽 탄소나노튜브의 첨가량을 각각 2, 4, 6, 8 및 10g으로 변화시켜 표 3에 나타낸 코팅 조성물 A3CNT1, A3CNT2, A3CNT3, A3CNT4 및 A3CNT5를 제조하였다.

표 3

[0081]

조 건	A3CNT1	A3CNT2	A3CNT3	A3CNT4	A3CNT5
'A3' 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄의 중량 (g)	10	10	10	10	10
다중벽탄소나노튜브의 중량 (g)	2	4	6	8	10

[0082] **<실시예 3. 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 코팅 조성물, 및 이를 이용해 제조한 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 및 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물의 물성 분석>**

[0083] **3-1. FT-IR(Fourier transform spectroscopy) 분광 분석을 통한 폴리우레탄 프리폴리머의 아닐린 캡핑 확인**

[0084] 폴리우레탄 프리폴리머에 아닐린 캡핑이 되었는지를 확인하기 실시예 2-1 및 2-2의 반응단계의 폴리우레탄 프리폴리머를 브롬화칼륨(potassium bromide, KBr) 판에 얇게 도포한 후 FT-IR(FTIR-8400S, Shimadzu)을 사용하여 주요 관능기와 이소시아네이트기의 반응 진행여부를 측정하였고, 이를 도 1에 나타내었다.

[0085] 도 1.a는 폴리카보네이트디올, 이소포론디이소시아네이트와 디메틸올프로피오닉산을 3시간 동안 반응시켜 얻어진 폴리우레탄 프리폴리머(실시예 2-1의 프리폴리머)의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과이며, 실시예 2-2에서 제조된 0.0075mol의 아닐린이 첨가된 A1 폴리우레탄 프리폴리머에 대한 결과이다. 도 1.b 및 c는 상기 폴리우레탄 프리폴리머에 아닐린을 1, 2시간 동안 반응시켜 얻어진 아닐린 말단을 갖는 폴리우레탄 프리폴리머(실시예 2-2의 프리폴리머)의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과이다. 도 1.a에서는 3,300cm^{-1} 부근에서 -NH 스트레칭 피크, 1,700cm^{-1} 근방에서 -C=O 밴드, 2,900cm^{-1} 영역에서 $-CH_2$ 밴드, 1,100cm^{-1} 부근에서 -C-O 밴드, 2,260cm^{-1} 부근에서 이소시아네이트기에 대한 피크(peak)가 확인됨으로서 폴리우레탄 프리폴리머가 합성되었음을 알 수 있다. 또한 도 1.b 및 c에서는 아닐린 첨가 후에 반응시간이 길어짐에 따라 2,260cm^{-1} 부근에서의 이소시아네이트기에 대한 피크 강도가 약해지는 것으로부터 폴리우레탄 프리폴리머 측쇄의 이소시아네이트기가 아닐린으로 캡핑되는 것을 확인할 수 있다.

[0086] **3-2. 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물의 물리화학적 성질**

[0087] 도 1.b 및 c에서 확인된 바와 같이 아닐린 첨가 후에 반응시간이 길어짐에 따라 2,260cm^{-1} 부근에서의 이소시아네이트기(NCO)에 대한 피크 강도가 약해지는 것으로부터 폴리우레탄 프리폴리머 측쇄의 이소시아네이트기가 아닐린으로 캡핑되는 것을 확인할 수 있다.

[0088] 도 2는 분광광도계(UV-Visible spectrometer, UV-2450, Shimadzu)를 사용한 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 A0, A1, A2, A3에 대한 투과율 측정(실시예 3-7과 동일한 방법 이용) 결과이며 아닐린 첨가량이 증가할수록 가시광선 영역에서 탁도가 증가되었으며 이는 합성 중에 아닐린이 많이 첨가될수록 폴리우레탄 주사슬에 아닐린이 더 많이 캡핑되고, 이에 따라 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄의 투과율이 감소하는 것이라고 판단된다.

[0089] **3-3. 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 통한 입자 크기와 형상 분석**

[0090] 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 및 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물의 입자 크기와 형상을 조사하기 위해 각 코팅 조성물을 물에 1:50비율로 희석하여 그리드(mesh grid, copper, 지름 16mm, 두께 0.15mm) 위에 도포하고 상온 건조한 후, 투과전자현미경(transmission electron micrographs, TEM, JEOL 2000-FXII, Japan)을 이용하여 80kV의 가속 전압 조건에서 상기 도포막의 입자크기와 형상을 측정 및 분석하였고 상기 결과는 도 3에 나타내었다.

[0091] 도 3은 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물 및 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물인 A3CNT에 대해 입자크기 및 형상을 투과전자현미경을 이용해 측정한 사진으로서, 500nm 길이의 막대형 다중벽 탄소나노튜브와 10~20nm 직경의 작은 구형의 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄이 공존하는 형상을 보였다. 이를 통해 본 발명의 코팅 조성물은 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄과 다중벽 탄소나노튜브 입자들 사이에 화학적 결합이 일어나지 않은, 물리적인 단순 혼합 상태의 조성물 상태로 존재함을 확인할 수 있었다.

[0092] **3-4. 아닐린이 포함되지 않는 수분산성 폴리우레탄과 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄의 입도 확인**

[0093] 실시예 2-3의 아닐린이 포함되지 않는 수분산성 폴리우레탄 조성물인 A0과 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물인 A1, A2 및 A3의 입도 확인을 동적 광산란법을 이용한 입도분석기(dynamic light scattering, DLS, Nicomp, model 380, USA)를 이용해 확인하였으며 이에 대한 분석결과는 도 4에 나타내었다.

[0094] 도 4에서 확인한 바와 같이, 순수한 수분산성 폴리우레탄인 A0의 평균입경은 13nm였으나, 아닐린 말단을 갖는 A1, A2 및 A3 수분산성 폴리우레탄 조성물은 각각 25nm, 33nm 및 40nm의 평균입경을 보여 아닐린의 첨가량이 증가할수록 평균입경이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 합성 중에 아닐린이 많이 첨가될수록 폴리우레탄 주사슬에 아닐린이 더 많이 캡핑되고, 형성된 입자의 크기가 증가되어 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄의 평균입도도 증가하는 것이라고 분석되었다. 입도가 증가하게 되면, 방향족(aromatic) 구조를 갖는 아닐린의 첨가량이 증가할수록 수분산 폴리우레탄의 평균입도가 증가하며 또한 폴리우레탄 구조 내의 하드 세그먼트(hard segment)의 비율도 역시 증가되어 코팅막의 내마모성이 우수해지게 된다.

[0095] **3-5. 연필경도 및 부착력**

[0096] 본 발명의 코팅 조성물의 연필경도 및 부착력을 형태를 확인하기 위해, 실시예 2-4 및 2-5의 각각의 코팅 조성물을 폴리카보네이트 기재 위에 스핀코팅(spin coating) 한 후, 120℃에서 30분 동안 열경화시켜 코팅막을 제조하였다.

[0097] 상기 연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH, Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1kg)을 가하면서 경화층을 밀어 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

[0098] 부착력을 확인하기 위해서는, ASTM D 3359[비특허문헌 12]에 개시된 방법을 참고하였다. 이를 위해, 경화된 코팅층에 커터(cutter)로 1mm 간격으로 11×11로 바둑판 모양의 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 남은 눈 수의 갯수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

[0099] 상기 연필경도와 부착력에 대한 결과는 각각 표 4와 표 5에 나타내었다.

표 4

[0100]

조건	A0CNT	A1CNT	A2CNT	A3CNT
연필경도	2B	2B	2B	2B
부착력	5B	5B	5B	5B

표 5

[0101]

조 건	A3CNT1	A3CNT2	A3CNT3	A3CNT4	A3CNT5
연필경도	2B	2B	2B	4B	4B
부착력	5B	5B	5B	2B	2B

[0102] 상기 표 4의 결과는 아닐린 첨가량을 각각 달리하여 제조된 A0, A1, A2, A3의 수분산성 폴리우레탄 조성물 10g과 다중벽 탄소나노튜브 4g을 각각 혼합하여 제조된 코팅 조성물의 코팅막의 연필경도와 부착력을 나타낸다. 상기 표 4에서 시료 중의 아닐린 첨가량의 변화와 상관없이 코팅막의 연필경도는 모두 2B, 코팅막의 부착력도 5B로 확인되어 모두 우수한 결과를 보였다.

[0103] 상기 표 5의 결과는 A3의 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물 10g에 다중벽 탄소나노튜브 2, 4, 6, 8 및 10g을 각각 혼합하여 제조된 코팅 조성물의 코팅막의 연필경도와 부착력을 나타낸다. 다중벽 탄소나노튜브의 첨가량이 가장 많았던 A3CNT4 및 A3CNT5의 경우 다른 코팅 조성물에 비해 연필경도는 4B, 부착력은 2B로 좋지 못한 결과를 나타냈는데, 이는 다중벽 탄소나노튜브의 첨가량이 일정량 이상 증가하게 되면, 코팅 조성물 내의 물의 함유량이 증가하여 코팅막의 물성에 좋지 못한 영향을 미치기 때문이라고 판단되었다.

[0104] **3-6. 표면저항 확인(전기전도성)**

[0105] 본 발명의 코팅 조성물의 코팅막 표면의 표면저항을 확인하기 위해, 각각의 코팅 조성물을 폴리카보네이트 기재 위에 스핀코팅(spin coating)을 한 후, 120℃에서 30분 동안 열경화시켜 코팅막을 제조하였다. 상기 표면저항은 항온, 항습이 유지된 조건에서 표면저항 측정기(SIMCO, ST-3, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 이를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0106] 도 5는 아닐린이 포함되지 않는 수분산성 폴리우레탄 및 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물인 A0CNT와 아닐린 말단을 갖는 수분산성 폴리우레탄 및 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 코팅 조성물인 A1CNT, A2CNT 및 A3CNT에 대한 표면저항을 측정한 결과이다. 도 5의 결과를 참고하면, 아닐린이 첨가되지 않은 코팅 조성물인 A0CNT는 표면저항 값이 $10^{10.9}/cm^2$을 보였으나, 아닐린이 첨가된 코팅 조성물인 ACNT1, ACNT2 및 ACNT3는 각각 $10^{7.7}$, $10^{7.7}$, $10^{7.6}/cm^2$의 표면저항 값을 보이는 것으로 확인되었다. 그러나 아닐린의 첨가량에 상관없이 아닐린이 첨가된 코팅 조성물들의 표면저항 수치는 비슷한 값을 보여 아닐린 첨가량의 단순 증가는 전기전도도에 큰 영향을 주는 요인은 아님을 알 수 있었다.

[0107] 도 6은 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물에 다중벽 탄소나노튜브 첨가량을 각각 2, 4 및 6g으로 변화시켜 얻은 코팅 조성물인 A3CNT1, A3CNT2 및 A3CNT3의 표면저항을 측정한 결과이다. 이 그림에서 다중벽 탄소나노튜브의 첨가량이 2, 4, 6g으로 증가할수록 표면저항 값은 각각 $10^{9.0}$, $10^{7.6}$, $10^{6.7}/cm^2$로 낮아져 코팅 도막은 더욱 우수한 전기전도도를 갖는 것을 알 수 있었다. 그러나, 다중벽 탄소나노튜브를 8 및 10g으로 과량 첨가한 경우에는 코팅이 잘 되지 않아 표면저항을 확인하기가 어려웠으며, 코팅막의 표면도 균일하지 못함을 확인할 수 있었기에, 아닐린 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄 조성물과 다중벽 탄소나노튜브의 첨가량 혼합비율은 1:0.2~0.6(w/w)이 적절함을 알 수 있었다.

[0108] **3-7. 내마모성**

[0109] 폴리카보네이트 기재 위에 코팅된 막의 내마모성을 측정하기 위하여 마모시험기(taber abraser, QM600T, Qmesys, Korea)를 사용하여 500g의 무게 하에서, 70rpm의 속도로 100회 마모시킨 후 분광광도계(UV-Visible spectrometer, UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 내마모성을 측정하였다. 이를 위해 70rpm, 100 회전의 조건에서 500g 중량의 내마모휠로 각각의 코팅막을 마모시킨 후, 600nm 파장에서의 코팅막의 투과율을 측정함으로써 내마모도를 결정하였다. 코팅막의 내마모도는 다음과 같이 투과도 손실 %(Transmittance Loss %)를 정의하여 결정하였으며, 투과도 손실 %가 클수록 시료의 내마모도가 좋지 못함을 의미한다.

표 6

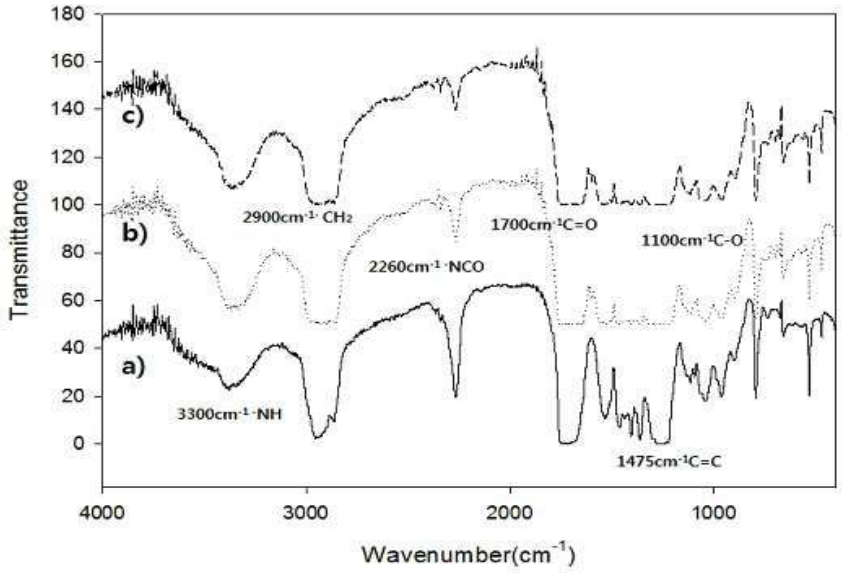
[0110]

Transmittance Loss % = 100(B-A) / B A = 시료의 내마모도 측정 후의 600nm 파장에서의 투과율 (%) B = 시료의 내마모도 측정 전의 600nm 파장에서의 투과율 (%)

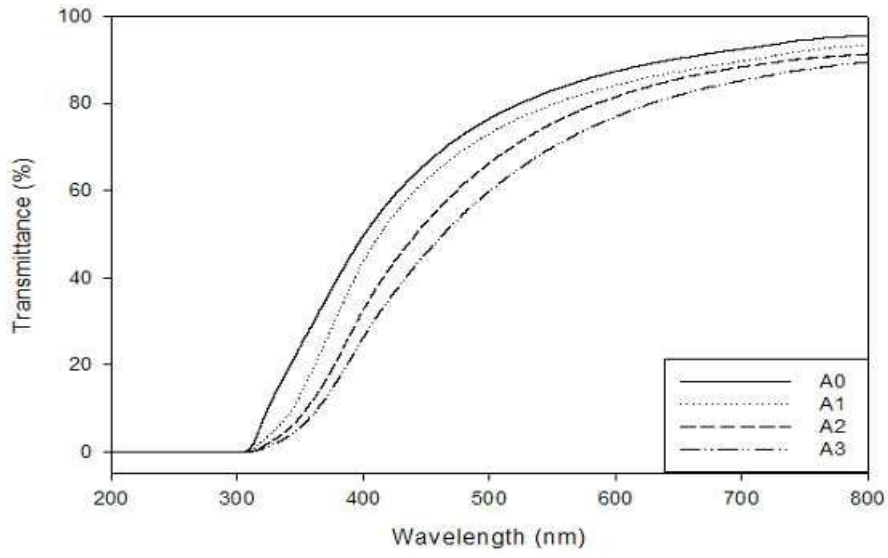
[0111] 상기 방법으로, 표6에 따른 내마모도를 측정시, 순수한 수분산성 폴리우레탄으로 제조된 A0CNT 코팅 조성물의 경우, 코팅막을 마모시킨 후의 투과율 손실율이 70%로 나타났으나 아닐린이 첨가된 시료인 A1CNT, A2CNT, A3CNT의 손실율은 각각 43%, 38%, 32%로 아닐린의 첨가량이 증가할수록 코팅막의 내마모성이 좋은 결과를 보였다. 이는 방향족(aromatic) 구조를 갖는 아닐린의 첨가량이 증가할수록 폴리우레탄 구조 내의 하드 세그먼트(hard segment)의 비율도 역시 증가되어 코팅막의 내마모성이 우수해지기 때문이라고 판단되었다.

도면

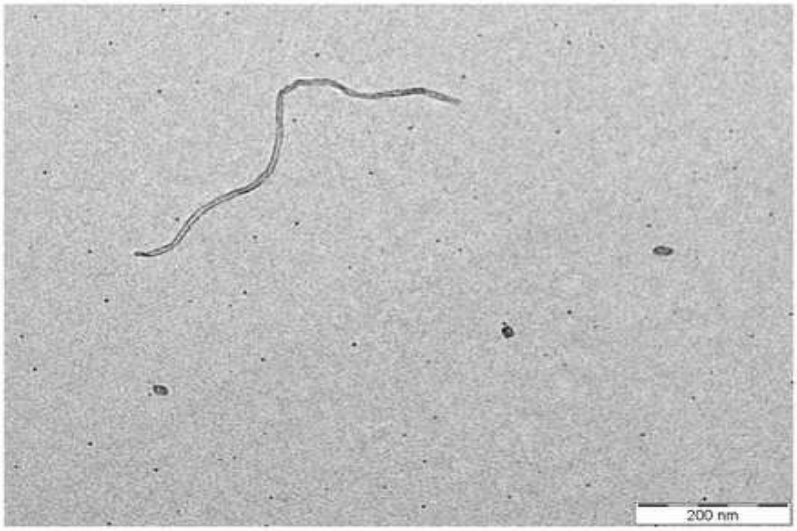
도면1



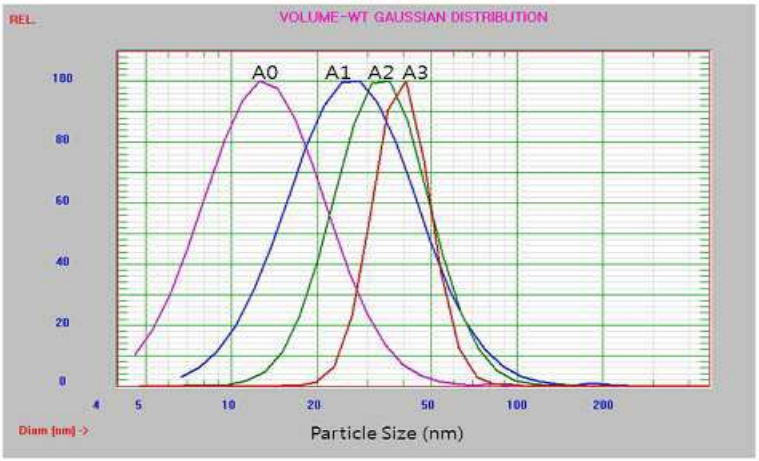
도면2



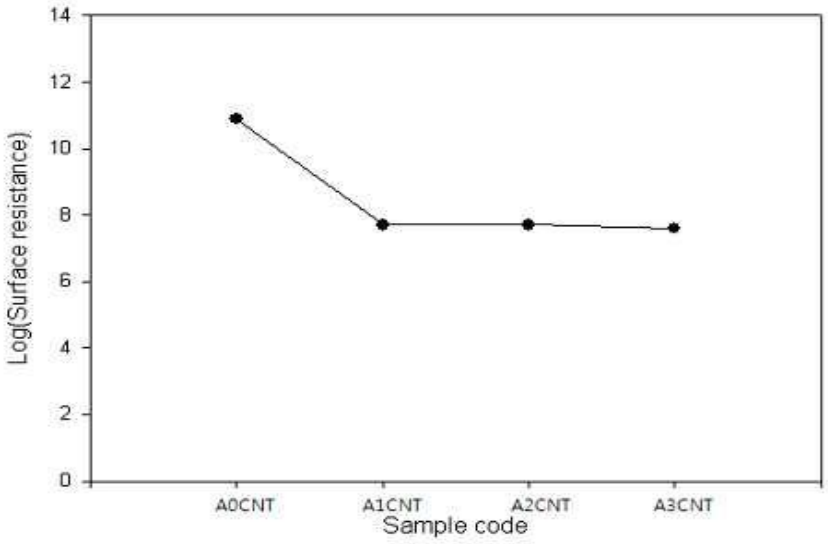
도면3


200 nm

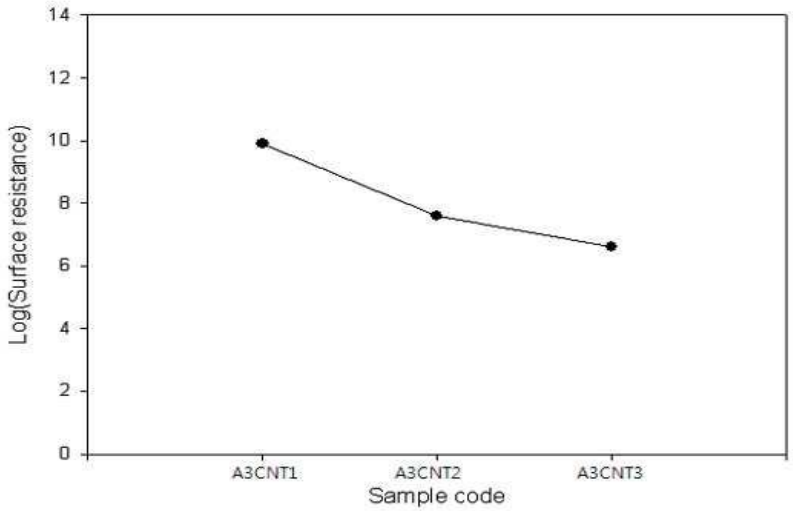
도면4


VOLUME-WT GAUSSIAN DISTRIBUTION
REL
A0
A1
A2
A3
100
80
60
40
20
0
4
5
10
20
50
100
200
Diam [nm] ->
Particle Size (nm)

도면5


14
12
10
8
6
4
2
0
Log(Surface resistance)
A0CNT
A1CNT
A2CNT
A3CNT
Sample code

도면6


14
12
10
8
6
4
2
0
Log(Surface resistance)
A3CNT1
A3CNT2
A3CNT3
Sample code