



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201039361 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099107182

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl.：

H01B1/24 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C08K7/24 (2006.01)

C08K9/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/13

德國

10 2009 012 674.0

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：巴恩米勒 史帝芬 BAHNMUELLER, STEFAN (DE)；梅爾 海穆特 MEYER, HELMUT (DE)；狄克斯卓 狄克 DIJKSTRA, DIRK (NL)；韓寧 沃夫岡 HENNING, WOLFGANG (DE)；柯寧 柯奈利 KONING, CORNELIS EME (NL)；凡史帝尼斯 詹 VAN STEENIS, JAN HEIN (NL)；穆德斯 史帝芬 MULDER, STEFFAN FRANCISCUS MARJO (NL)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：4 共 36 頁

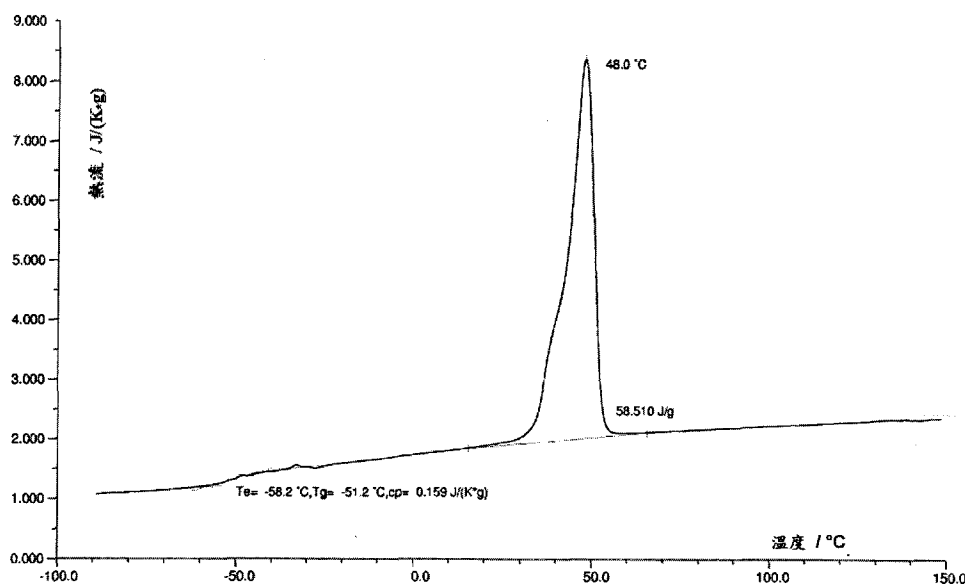
(54)名稱

包含奈米碳管之聚胺基甲酸酯材料

POLYURETHANE MATERIALS COMPRISING CARBON NANOTUBES

(57)摘要

本發明係關於半結晶聚胺基甲酸酯(PU)組成物，其經填入奈米碳管(CNTs)並具有改良的電性，且其可以得自水性聚胺基甲酸酯-CNT 混合物。本發明還關於一種用於製造聚胺基甲酸酯組成物之方法，其中將水性聚胺基甲酸酯乳膠與分散在水中的奈米碳管混合。本發明還關於經由加壓射出成形法或澆鑄溶液的加工所製造之膜。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201039361 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099107182

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl.：

H01B1/24 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C08K7/24 (2006.01)

C08K9/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/13

德國

10 2009 012 674.0

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：巴恩米勒 史帝芬 BAHNMUELLER, STEFAN (DE)；梅爾 海穆特 MEYER, HELMUT (DE)；狄克斯卓 狄克 DIJKSTRA, DIRK (NL)；韓寧 沃夫岡 HENNING, WOLFGANG (DE)；柯寧 柯奈利 KONING, CORNELIS EME (NL)；凡史帝尼斯 詹 VAN STEENIS, JAN HEIN (NL)；穆德斯 史帝芬 MULDER, STEFFAN FRANCISCUS MARJO (NL)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：4 共 36 頁

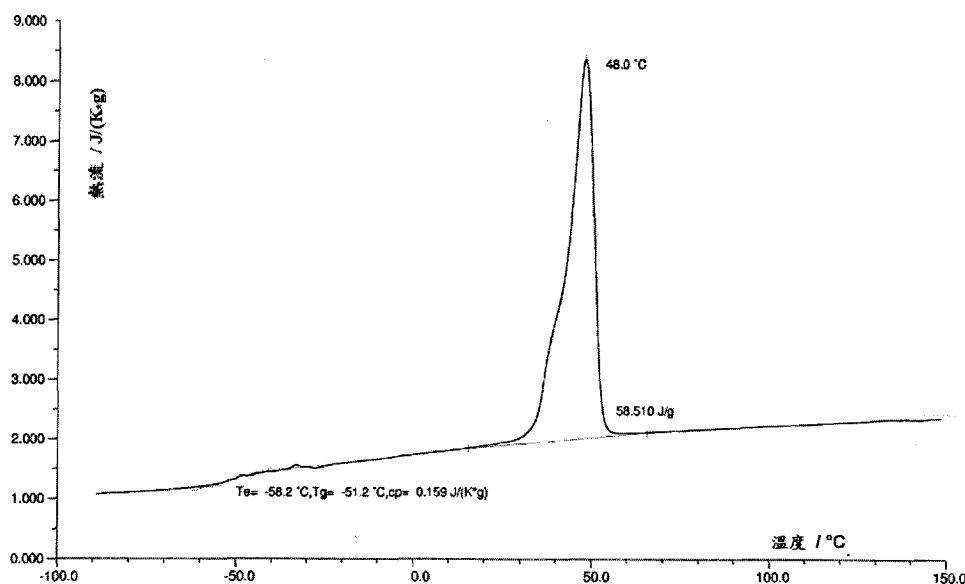
(54)名稱

包含奈米碳管之聚胺基甲酸酯材料

POLYURETHANE MATERIALS COMPRISING CARBON NANOTUBES

(57)摘要

本發明係關於半結晶聚胺基甲酸酯(PU)組成物，其經填入奈米碳管(CNTs)並具有改良的電性，且其可以得自水性聚胺基甲酸酯-CNT 混合物。本發明還關於一種用於製造聚胺基甲酸酯組成物之方法，其中將水性聚胺基甲酸酯乳膠與分散在水中的奈米碳管混合。本發明還關於經由加壓射出成形法或澆鑄溶液的加工所製造之膜。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於半結晶聚胺基甲酸酯(PU)組成物，其經填入奈米碳管(CNTs)並具有改良的電性，且其可以得自水性聚胺基甲酸酯-CNT 混合物。本發明還關於一種用於製造聚胺基甲酸酯組成物之方法，其中將水性聚胺基甲酸酯分散體與分散在水中的奈米碳管混合。本發明還關於經由加壓射出成形法或澆鑄溶液的加工所製造之膜。

根據本發明之半結晶聚胺基甲酸酯是聚胺基甲酸酯或聚胺基甲酸酯混合物，在 DSC 分析中，其具有相當於至少 5 焦耳/克之熔化焓，較佳是 20 焦耳/克且更佳是 40 焦耳/克之熔化或結晶峰。

【先前技術】

奈米碳管是一種高張力、重量輕的導電材料，近年來得到無數的關注，尤其是關於其在聚合物混合物中的用途。

根據先前技藝，奈米碳管被理解為主要係指具有在 3 及 100 奈米之間的直徑以及為直徑的數倍的長度之圓柱形碳管。這些管子是由一或多層規則的碳原子組成且在形態學上有一不同的核心。這些奈米碳管也稱為例如「碳纖維」或「中空碳纖維」。

奈米碳管在技術文獻中已知有一段時間。雖然通常認為是 Iijima (publication: S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991) 發現奈米碳管，這些材料，尤其是有數個石墨層之纖維石墨材料，自從 1970 年代或 1980 年代早期就已知。Tates 及

Baker (GB 1469930A1, 1977及EP 56004 A2)第一次揭示從煙之觸媒分解而沈積非常細的碳纖維。但是，基於短鏈煙製造的碳絲並無關於其直徑之詳細特徵。

這些奈米碳管之典型結構是彼等圓柱類型。圓柱形結構分成單壁單碳奈米管及多壁圓柱形奈米碳管。其常見的製造方法是例如電弧放電法、雷射剝蝕法、從汽相的化學沈積法(CVD法)及從汽相的觸媒化學沈積法(CCVD法)。

Iijima, Nature 354, 1991, 56-8揭示在電弧放電法中形成碳管，其含有一或多個石墨烯層且捲成無縫密閉的圓柱並套疊在另一個的內部。取決於捲起向量(rollup vector)，碳原子之對掌及非對掌性排列有可能關於碳纖維的縱軸。

碳管之結構是第一次揭示在Bacon et al., J. Appl. Phys. 34, 1960, 283-90，其中單一連續石墨烯層(卷軸類型)或中斷石墨烯層(洋蔥類型)是奈米碳管之主要結構。該結構是稱為卷軸類型。後來，對應的結構也被Zhou et al., Science, 263, 1994, 1744-47及Lavin et al., Carbon 40, 2002, 1123-30發現。

發展較大規模的製造方法，尤其是用於多壁奈米碳管(MWNTs)，使得此材料之用途更有吸引力。為了減少添加物的量，較佳使用單壁奈米碳管(SWNTs)，但是這些不能用於較大規模中。

一個重要的應用領域是在聚合物中作為添加物使用。作為添加物之使用會導致容易處理及改質的輕質材料。為了能夠發揮奈米碳管性質之優點，這些如果在所有可能是

應該存在於複合物中的分離管內。此點原則上很困難，因為必須打破奈米碳管之間的凡得瓦力。此目的所需的能量可以經由機械能輸入而支付，例如在經由球磨機之擠製或經由使用超音波之情形。包含聚合物之複合物可以經由將奈米碳管與聚合物(或預聚合物)一起混合而製造，其中使用有機溶劑、水或在水中的分散體(乳膠)也是一個選擇。

乳膠系統顯然是最有希望，因為奈米碳管在此是比機械法之情形有較大的保護。使用乳膠系統是更環保且避免在加工過程中從高黏度技術引起的困難。

使用例如硝酸處理奈米碳管，導致移除雜質而在奈米碳管的表面形成含氧的基團。此氧化作用另外促進奈米碳管在水或其他溶劑中的分散，且奈米碳管之進一步官能化可以改良聚合物與奈米碳管之間的交互作用。但是，奈米碳管之重要性質受到此化學後處理破壞。

奈米碳管在同聚合物中的多種應用已被揭示，但是相對很少描述摻混至聚胺基甲酸酯內。其中一個原因可能是這些彈性體成份之令人怯步的多樣化。其典型地由可調整的硬質及軟質區段之比例所組成，兩者都可以是結晶或非晶形。聚胺基甲酸酯典型地是可以預聚合物或水性系統之形式作為聚合物得到，其促成用於製造奈米複合物之多種選擇。

文獻DE 10 2004 010 455揭示由熱塑性聚胺基甲酸酯組成之組成物，其包含奈米碳管並是藉由在射出成形法的後續加工中在擠壓機內經由將熱塑性聚胺基甲酸酯與多壁奈

米碳管混合而製造。一種用於製造包含經官能化的MWNTs的聚胺基甲酸酯纖維之可以比較的方法也經Chen et al. (Composites Sci. Tech. 66, 3029-3034, 2006)描述。使用乳膠法也將未經處理及經酸處理的MWNTs併入聚合物複合物內，其中聚胺基甲酸酯是原位形成並與傳統混合方法比較。與未經處理的奈米碳管比較，奈米碳管之官能化在此明顯導致改良電性及抗靜電性質。

文獻WO 2004/072159描述包含奈米碳管之熱塑性塑膠，其中需要相對少量的CNT以達成熱塑性塑膠內之電滲流(electrical percolation)。在此情形中，是使用單壁奈米碳管(SWNTs)。文獻WO 2007/121780描述用於得到導電性聚合物複合物之同時包含相同聚合物之高分子量及低分子量部份的聚合物混合物，其係在製造此混合物中使用乳膠技術。

Körner et al. (Polymer 46, 4405-4420, 2005)描述一種用於研磨MWNTs且隨後將其與半結晶聚胺基甲酸酯在THF中混合以研究結晶作用之方法。滲流閾值(percolation threshold)在此是再度相對較低。使用超音波處理奈米碳管與聚胺基甲酸酯之THF溶液是經Chen et al. (Macromol. Rapid Commun. 26, 1763-1767, 2005)描述。使用此方法，得到複合物膜。

在球磨機中經由研磨處理SWNTs或MWNTs，在多元醇使用分散劑並在此混合物中加入其他化學品以製造預聚合物，且隨後固化，可以得到具有改良的熱安定性之奈米複

合物。此係經由Xia et al. (Soft Matter 1, 386-394, 2005)描述。經由使用MWNTs而改良機械性質。發現用於分散奈米碳管之攪拌方法較無效率。

Kuan et al. (Composites Sci. Tech. 65, 1703-1710, 2005)使用經胺基官能化的MWNTs並將其與具有高剪力之預聚合物混合或使用超音波而得到複合物。Jung et al.之一個可比較的方法(Macromol Rapid Communication 27, 126-131, 2006)使用例如經羧酸酯官能化的MWNTs, 其係在攪拌下添加至預聚合物中, 隨後在熔壓中固化。奈米碳管在此是官能化成共價交聯劑。

在未經處理及官能化的MWNTs之間的比較中, Sahoo et al. (Macromol. Chem. Phys. 207, 1773-1780, 2006)使用超音波分散在DMF中的奈米碳管, 兩者都使用或無使用分散劑。攪拌此溶液與聚胺基甲酸酯後, 經由超音波處理混合物且隨後澆鑄成膜。經苯胺官能化的MWNTs在高剪速率下與親水性聚胺基甲酸酯在DMF中混合, 如Montal et al. (Polymer Chemistry 43, 3973-3985, 2005)之描述, 目的是得到水蒸汽可穿透的塗料組成物。

Xia et al. (Macromol. Chem. Phys. 207, 1945-1952, 2006)使用聚胺基甲酸酯及經官能化的MWNTs之混合物, 將其重複用超音波處理並在球磨機中將其與多元醇混合, 且隨後停止而形成聚胺基甲酸酯。雖然改良中間物MWNT-聚合物分散體之安定性, 與未官能基化的MWNTs比較, 最終性質沒有大幅改進。Buffa et al. (Journal of Polymer Science,

Polymer Physics 45, 490-501, 2007)顯示使用以溶液為主的製造方法，經羥基官能化的SWNTs受到導電性嚴重損失，但是另一方面，得到具有稍微增加模數之複合物。

【發明內容】

本發明之目的是提供一種用於製造導電性聚胺基甲酸酯複合物之方法。當聚胺基甲酸酯聚合物是以半結晶 PU 為主時，經發現此 PU 複合物可以經由乳膠技術製造。

本發明係關於半結晶聚胺基甲酸酯組成物，其係填入奈米碳管並具有改良的電性，其係以水性聚胺基甲酸酯-CNT 混合物為主。為了製造這些複合物，將水性 PU 乳膠與分散在水中的奈米碳管混合，且隨後，例如加工成膜，其係經由加壓或澆鑄法製造。

本發明提供導電性聚胺基甲酸酯組成物，其包含至少一種聚胺基甲酸酯聚合物及碳質奈米粒子，其特徵在於該聚合物材料具有大部分之半結晶聚胺基甲酸酯，較佳是至少 10 重量%之半結晶聚胺基甲酸酯，且碳質奈米粒子包含至少 20%，較佳至少 50% 且更佳 100% 的奈米碳管。

較佳的聚胺基甲酸酯組成物是其中碳質奈米粒子的比例是至少 0.1 重量%，較佳是至少 1 重量%，且更佳是至少 2 重量%。

也較佳的聚胺基甲酸酯組成物是其中碳質奈米粒子的比例是不超過 8 重量%，較佳是不超過 6 重量%，更佳是不超過 5 重量%。且尤其較佳是不超過 3 重量%。

該聚胺基甲酸酯組成物之特別較佳的具體實施例之導電性是至少 $1 \cdot 10^{-5}$ S/公分，較佳是至少 $1 \cdot 10^{-4}$ S/公分且更佳

是至少 $1 \cdot 10^{-3}$ S/公分。

也特別較佳的聚胺基甲酸酯組成物其特徵在於其包含 100% 奈米碳管作為碳質奈米粒子，且該奈米碳管在組成物中的比例是不超過 5 重量%。

更佳的聚胺基甲酸酯組成物是從下列形成

- A. 至少一種具有 400 至 5000 克/莫耳的分子量之二官能脂族或芳族聚酯多元醇，
- B. 視情況地具有 62 至 399 的分子量之二官能或更高官能基的多元醇成份，
- C. 至少一種二-或聚異氰酸酯成份及
- D. 視情況地一或多種胺鏈延長劑，

其特徵在於該聚合物在乾燥後是半結晶狀且在 DSC 分析中，其具有相當於至少 5 焦耳/克之熔化焓，較佳是 20 焦耳/克且更佳是 40 焦耳/克之熔化或結晶峰。

特別較佳進一步給予一種聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於該半結晶聚胺基甲酸酯是以聚胺基甲酸酯乳膠為主。

本發明還提供一種從聚胺基甲酸酯聚合物及碳質奈米粒子製造導電性聚胺基甲酸酯組成物之方法，特別是上述之新穎聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於

- a) 製備碳奈米粒子之水性分散體，
- b) 將該碳質奈米粒子之水性分散體與水性聚胺基甲酸酯分散體混合，
- c) 將水從此混合物移除，
- d) 將從步驟 c) 之乾燥產物經由施加熱而硬化，

該聚胺基甲酸酯分散體是以大量之半結晶聚胺基甲酸酯為主，特別是 20 重量%之半結晶聚胺基甲酸酯之最少含量。

較佳的方法其特徵在於在碳質奈米粒子之水性分散體之製備中，加入表面活性物質作為分散劑。

該表面活性物質尤其是選自烴硫酸鹽或磺酸鹽例如十二烷基磺酸鈉(SDS)、以聚環氧烷為主的分散劑、可在水中分散的吡咯啉酮類、或在水性介質中是表面活性的嵌段共聚物之群組。

在一個較佳的方法中，該水性分散體是在步驟 a) 中經由使用超音波製備。

本發明還提供該新穎的聚胺基甲酸酯組成物之用途，其係在機動車輛建造中用於製造塗料或用於電器外殼。

在本發明之內容中，奈米碳管是圓柱類型、卷軸類型或洋蔥類型結構之全部單壁或多壁奈米碳管。較佳是圓柱類型、卷軸類型或其混合物之多壁奈米碳管。

特別較佳是使用具有長度對外徑的比例大於 5 之奈米碳管，較佳大於 100。

更佳使用為聚集物(agglomerates)形式之奈米碳管，在此情形中，該聚集物尤其具有在從 0.05 至 5 毫米(較佳是 0.1 至 2 毫米且更佳是 0.2-1 毫米)之範圍中之平均值徑。

使用的奈米碳管更佳實質上具有 3 至 100 奈米，較佳是 5 至 80 奈米且更佳是 6 至 60 奈米的平均直徑。

與開始時提到的已知只具有一個連續或中斷的石墨烯層之卷軸類型 CNTs 相比，申請者也發現由數個石墨烯層組成之 CNT 結構，石墨烯層係存在結合成一疊並捲起(多卷軸

類型)。這些奈米碳管及其奈米碳管聚集物是例如官方參考編號 102007044031.8 的德國專利申請案之主題，其係在本申請案的優先權日時尚未公告。其關於 CNTs 及其製造之內容併入此申請案之揭示內容。與簡單卷軸類型奈米碳管有關之此 CNT 結構的行為是可以與單壁圓柱形奈米碳管(圓柱形 SWNTs)之結構有關之多壁圓柱形單碳奈米管(圓柱形 MWNTs)之結構比較。

不同於洋蔥類型結構之情形，在這些奈米碳管中的個別石墨烯或石墨層，從截面觀看，明顯從 CNTs 的中心連續至外圍而沒有中斷。此點可以例如改進且在管子架構中更快速插入其他材料，因為與單卷軸結構之 CNTs (Carbon 34, 1996, 1301-3)或洋蔥類型結構之 CNTs (Science 263, 1994, 1744-7)比較，有更開放的邊緣作為插入之進入區。

迄今已知用於製造奈米碳管之方法，包括電弧放電法、雷射剝蝕法及觸媒法。許多這些方法形成煤煙、非晶形的碳及具有高直徑的纖維作為副產物。觸媒法可以分成沈積在支撐的觸媒粒子上，及沈積在原位形成且直徑在奈米範圍之金屬位置上(稱為流動法)。在反應條件下從汽相的烴經由碳的觸媒沈積(以下稱為 CCVD：觸媒碳汽相沈積)而製造之情形中，提到的可能碳供體包括乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯、苯及其他含碳的反應物。較佳因此是給予使用可以從觸媒法得到的 CNTs。

觸媒通常包括金屬、金屬氧化物或可以分解或還原的金屬成份。例如，先前技藝提到作為觸媒的金屬是 Fe、Mo、Ni、V、Mn、Sn、Co、Cu 及其他過渡族元素。雖然個別的

金屬通常傾向於促進形成奈米碳管，但根據先前技藝，使用以上述金屬之組合為主的金屬觸媒有利於達成高產量及低比例的非晶形碳。因此較佳使用經由使用混合的觸媒可以得到的 CNTs。

用於製造 CNTs 之特別有利的觸媒系統是以金屬或金屬化合物之組合為主，其包含二或多種從 Fe、Co、Mn、Mo 及 Ni 群組的元素。

經驗證實奈米碳管之形成及形成的管子之性質在複雜的方式中取決於作為觸媒使用的金屬成份或二或多種金屬成份之組合、使用的任何觸媒支撐材料及觸媒與支撐物之間的交互作用、反應物氣體及分壓、添加氫氣或其他氣體、反應溫度及滯留時間或使用的反應器。

一種用於製造奈米碳管之特別較佳方法是得知自 WO 2006/050903 A2。

在迄今提到的不同方法中，使用不同的觸媒系統，製造不同結構之奈米碳管，從此方法取得的主要是以奈米碳管粉末。

更佳合適於本發明的奈米碳管是經由在下面文獻中描述之原理的方法取得：

製造具有低於 100 奈米的直徑之奈米碳管第一次是描述在 EP 205 556 B1 中。製造時使用輕(亦即短-及中度-鏈脂族或單-或二環芳族)烴及以鐵為主的觸媒，其中碳載體化合物是在高於 800-900°C 的溫度分解。

WO86/03455A1 描述碳絲之製造，其具有 3.5 至 70 奈米的固定直徑之圓柱形結構、大於 100 之長寬比(長度對直

徑之比例)及一個核心區域。這些原纖維(fibrils)由許多規則碳原子之連續層所組成，其係圍繞著原纖維之同心圓柱軸排列。這些圓柱類型奈米管是經由 CVD 法從碳化合物藉由金屬粒子在 850°C 及 1200°C 之間的溫度製造。

WO2007/093337A2 揭示製造觸媒之另一個方法，其適合用於製造具有圓柱形結構之傳統奈米碳管。在固定床中使用此種觸媒之情形下，得到較高產量具有直徑在從 5 至 30 奈米範圍之圓柱形奈米碳管。

製造圓柱形奈米碳管之一種完全不同的途徑是經由 Oberlin、Endo 及 Koyam (Carbon 14, 1976, 133)描述。此牽涉經由金屬觸媒轉化芳族烴例如苯。形成的奈米碳管展現充分定義、石墨中空的核心其具有約觸媒粒子之直徑，其上面存在較低程度石墨規則(graphitic order)的其他碳。整個奈米碳管可以經由在高溫(2500°C-3000°C)處理而石墨化。

大部分上述方法(使用電弧放電、噴霧裂解或 CVD)是目前用於製造奈米碳管。但是，單壁圓柱形奈米碳管之製造在設備條件非常複雜且根據已知方法進行時，具有非常低的形成率且經常伴隨著許多副反應其導致高比例非所欲的雜質，亦即此方法之產率相當低。因此，製造此奈米碳管，即是在目前，技術上仍然非常複雜，且其因此特別是在少量下用於高度專業化的應用。雖然可推知其用於本發明之用途，但是比不上使用圓柱類型或卷軸類型的多壁 CNTs。

製造套疊在另一個內部的無縫圓柱形奈米碳管之形式，或者是在所描述的卷軸或洋蔥結構的形式之奈米碳

管，迄今是在相對大量下商業化進行，主要是使用觸媒法。這些方法典型地展現比上述電弧放電及其他方法更高的產率，且迄今典型是在公斤規模下進行(全球數百公斤/天)。如此製造的多壁奈米碳管通常比單壁奈米管便宜且因此例如在其他材料中作為性能強化添加物使用。

較佳使用由硝酸、過氧化氫、過錳酸鉀及硫酸，或這些試劑之可能的混合物之群組的氧化劑，作為用於奈米碳管之官能化之氧化劑。較佳使用硝酸或硝酸與硫酸之混合物，特別較佳使用硝酸。

奈米碳管在水中的分散可以在表面活性物質存在下藉由超音波法達成。廣泛使用的表面活性物質是十二烷基硫酸鈉，但是在此也可能使用其他離子性或非離子性表面活性化合物或分散助劑，且還有視情況地使用聚合的分散助劑。列舉的實例是：聚-N-乙基吡咯啉酮、磺酸化的聚苯乙烯、聚丙烯酸、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素及用於製造奈米碳管均勻分散體之其他相當的化合物。代替超音波法，其視情況地也可能使用製造分散體之其他已知方法，例如使用球磨機、藉由高剪力分散法或使用三輥壓延法。

較佳的超音波處理之條件可以進一步最適化而用於各批次之奈米碳管，例如經由在高超音波下使用最初地低總含量的奈米碳管。最適化的超音波處理時間也可以藉由隨著時間監視分散體之 UV 吸收而決定。藉由觀察在分散持續以線性方式增加時之 CNT 含量，也可能決定奈米碳管之最大重量比例及 SCS 對 CNT 之最小比例，完全分散適經由穿透式電子顯微鏡(TEM)測定。

在本發明上下文中特別合適的半結晶聚胺基甲酸酯是從下列形成

- A. 至少一種具有 400 至 5000 克/莫耳的分子量之二官能脂族或芳族聚酯多元醇，
- B. 視情況地具有 62 至 399 的分子量之二官能或更高官能基的多元醇成份，
- C. 至少一種二-或聚異氰酸酯成份及
- D. 視情況地一或多種胺鏈延長劑，

其係以聚胺基甲酸酯乳膠為主，其特徵在於該聚合物乾燥後是部份結晶狀且在 DSC 分析中，具有相當於至少 5 焦耳/克之熔化焓，較佳是 20 焦耳/克且更佳是 40 焦耳/克之熔化或結晶峰。

本發明之水性分散體包含 80 至 99.9 重量%，較佳 90 至 99.8 重量%，更佳 95 至 99.5 重量%且最佳 96 至 99.0 重量%的水性聚胺基甲酸酯或聚胺基甲酸酯脲分散體 A) 之混合物，及 0.1 至 20 重量%，較佳 0.2 至 10 重量%，更佳 0.5 至 5 重量%且最佳 1 至 4 重量%的奈米碳管。

合適的二官能脂族聚酯多元醇 A 包括尤其是線性聚酯二醇，可以在已知的方法從脂族或環脂族二羧酸例如琥珀酸、甲基琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、四氫酞酸、六氫酞酸、環己二羧酸、馬來酸、富馬酸、丙二酸或其混合物與多元醇例如乙二醇、二-、三-、四甘醇、1,2-丙二醇、二-、三-、四丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二

醇、1,4-二羥基環己烷、1,4-二羥甲基環己烷、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇或其混合物製備。代替自由態多元羧酸，也可能使用低級醇(lower alcohols)之對應的多元羧酸酐或對應的多元羧酸酯或其混合物以製備聚酯類。

較佳的二官能脂族聚酯多元醇 A 是以琥珀酸、甲基琥珀酸、戊二酸、己二酸或馬來酸及 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或 1,6-己二醇為主。

特別較佳的二官能脂族聚酯多元醇 A 是以己二酸及 1,4-丁二醇或 1,6-己二醇為主。

非常特別較佳的二官能脂族聚酯多元醇 A 是以己二酸及 1,4-丁二醇為主。

二官能脂族聚酯多元醇 A 之分子量是在 400 及 5000 克/莫耳之間，較佳是 1500 及 3000 克/莫耳之間且更佳是 1900 及 2500 克/莫耳之間。

視情況地，可能使用重量比例是 0 至 50%，較佳是 0 至 40% 且更佳是 0 至 30% 的其他二官能或更高官能度的多元醇作為成份 A。這些是具有至少兩個對異氰酸酯有反應性的氫原子且平均分子量是 400 至 5000 道爾頓之化合物。合適形成成份之實例是聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚內酯或聚醯胺類。多元醇較佳具有 2 至 4 且更佳 2 至 3 個羥基。也可以使用此種不同化合物之混合物。

有用的聚酯多元醇類包括尤其是線性聚酯二醇類或者是輕的經分支的聚酯多元醇類，可以在已知的方法從脂族、環脂族或芳族二-或多元羧酸例如琥珀酸、甲基琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、

十一烷二酸、十二烷二酸、對苯二甲酸、異酞酸、鄰酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸、環己二羧酸、馬來酸、富馬酸、丙二酸或偏苯三酸及酸酐例如鄰酞酸酐、偏苯三酸酐或琥珀酸酐或其混合物與多元醇例如乙二醇、二-、三-、四甘醇、1,2-丙二醇、二-、三-、四丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇-1,4、丁二醇-1,3、丁二醇-2,3、戊二醇-1,5、己二醇-1,6、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-二羥基環己烷、1,4-二羥甲基環己烷、辛二醇-1,8、癸二醇-1,10、十二烷二醇-1,12 或其混合物製備，視情況地另外使用更高官能度的多元醇類例如三羥甲基丙烷、甘油或季戊四醇。可用於製備聚酯多元醇類之多元醇類當然也包括環脂族及/或芳族二-及多羥基化合物。代替自由態多羧酸，也可能使用低級醇之對應的多元羧酸酐或對應的多元羧酸酯或其混合物製備聚酯類。

可以理解該聚酯多元醇類也可以是內酯之均-或共聚物，其較佳經由將內酯或內酯混合物例如丁內酯、 ϵ -己內酯、及/或甲基- ϵ -己內酯添加至合適的二官能及/或更高官能度的起始劑分子例如上面提到作為聚酯多元醇的形成成份之低分子量多元醇而獲得。較佳是 ϵ -己內酯之對應的聚合物。

特別較佳的是實質上的線性聚酯多元醇，其包含己二酸及丁二醇-1,4 及/或己二醇-1,6 及/或 2,2-二甲基-1,3-丙二醇作為形成成份。

具有羥基的聚碳酸酯類也可以作為聚羥基成份使用，例如彼等其可以經由二醇類例如 1,4-丁二醇及/或 1,6-己二醇與碳酸二芳酯例如碳酸二苯酯、碳酸二烷酯例如碳酸二

甲酯或光氣反應而製備者。至少部份使用具有羥基的聚碳酸酯類可以改善本發明分散體黏著劑之水解安定性。

較佳是經由 1,6-己二醇與碳酸二甲酯反應而製備之聚碳酸酯。

合適的聚醚多元醇類是例如苯乙烯氧化物、環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、環氧丁烷、環氧氯丙烷之聚加成產物及其共加成(coaddition)與接枝產物，及經由縮合多元醇類或其混合物而得到的聚醚多元醇類，及彼等經由多元醇類或多官能的胺類及胺基醇類之烷氧化而得到者。合適作為形成成份 A 之聚醚多元醇類是環氧丙烷及環氧乙烷之均聚物、共聚物及接枝聚合物，其可經由將提到的環氧化物添加至上面特別提到作為聚醚多元醇的形成成份之低分子量二-或三醇或更高官能基的低分子量多元醇例如季戊四醇或糖類或水而獲得。

特別較佳的二官能或更高官能基的多元醇類是聚醚多元醇、聚內酯或聚碳酸酯類，非常特別較佳是上面提到類型之聚醚多元醇類。

合適的形成成份 B 具有 62 至 399 道爾頓的分子量之二官能或更高官能基的多元醇成份，例如聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚內酯或聚醯胺類，其先決條件是其具有 62 至 399 道爾頓的分子量。

其他合適的成份是在 B 提到用於製備聚醚多元醇類之多元特別是二元醇類。

較佳的成份 B 是乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-

戊二醇及 1,6-己二醇。

特別較佳的成份 B 是乙二醇、1,4-丁二醇及 1,6-己二醇。

合適的形成成份 C 是任何所要的有機化合物，其每分子具有至少兩個自由態異氰酸酯基。較佳使用二異氰酸酯 $Y(NCO)_2$ 其中 Y 是具有 4 至 12 個碳原子之二價脂族烴基、具有 6 至 15 個碳原子之二價環脂族烴基、具有 6 至 15 個碳原子之二價芳族烴基或具有 7 至 15 個碳原子之二價芳脂族烴基。較佳使用的此二異氰酸酯之實例是四亞甲基二異氰酸酯、甲基五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、十二亞甲基二異氰酸酯、1,4-二異氰酸酯基環己烷、1-異氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸酯基甲基環己烷、4,4'-二異氰酸酯基二環己基甲烷、4,4'-二異氰酸酯基二環己基丙烷-(2,2)、1,4-二異氰酸酯基苯、2,4-二異氰酸酯基甲苯、2,6-二異氰酸酯基甲苯、4,4'-二異氰酸酯基二苯基甲烷、2,2'-及 2,4'-二異氰酸酯基二苯基甲烷、二異氰酸四甲基二甲苯酯、二異氰酸對二甲苯酯、二異氰酸對異亞丙酯及含這些化合物之混合物。

可以理解也可能使用部份在聚胺基甲酸酯化學中本身已知的較高官能度之聚胺基甲酸酯、或者是本身已知的經改質之聚胺基甲酸酯，其具有例如碳化二亞胺基、脲基甲酸酯基、異氰脲酸酯基、胺基甲酸酯基及/或雙縮脲基。

較佳的二異氰酸酯 C 是脂族及芳脂族二異氰酸酯例如六亞甲基二異氰酸酯、1,4-二異氰酸酯基環己烷、1-異氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸酯基甲基環己烷、4,4'-二異氰酸酯基環己基甲烷或 4,4'-二異氰酸酯基二環己基丙烷-(2,2)及

由這些化合物所組成之混合物。

特別較佳的形成成份 C 是六亞甲基二異氰酸酯(HDI)及 1-異氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸酯基甲基環己烷(IPDI)之混合物。

合適的胺鏈延長劑 D 是單胺基及/或二胺基化合物，胺鏈延長劑在本發明上下文中也係指導致鏈終止之單胺類及其混合物。

單胺類之實例是脂族及/或脂環族的一級及/或二級單胺類例如乙胺、二乙胺、異構性之丙胺及丁胺類、較高線性脂族單胺類及環脂族單胺類例如環己胺。其他實例是胺基醇，也就是在一個分子中含有胺基及羥基之化合物，例如乙醇胺、N-甲基乙醇胺、二乙醇胺或 2-丙醇胺。其他實例是單胺基化合物，其另外帶有磺酸及/或羧基，例如牛磺酸、甘胺酸或丙胺酸。

二胺基化合物之實例是 1,2-乙二胺、1,6-六亞甲二胺、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基甲基環己烷(異佛爾酮二胺)、六氫吡啶、1,4-二胺基環己烷或雙(4-胺基環己基)甲烷。另外，己二酸二醯肼、肼或肼水合物係有用的。也可能使用聚胺類例如二伸乙三胺代替二胺基化合物作為形成成份。

其他實例是胺基醇類，也就是化合物其在一個分子中含有胺基及羥基，例如 1,3-二胺基-2-丙醇、N-(2-羥基乙基)伸乙二胺或 N,N-雙(2-羥基乙基)伸乙二胺。

具有離子性基團因此另外帶有磺酸酯及/或羧酸酯基的二胺基化合物之實例是例如 N-(2-胺基乙基)-2-胺基乙烷磺酸/-羧酸、N-(3-胺基丙基)-2-胺基乙烷磺酸/-羧酸、N-(3-胺

基丙基)-3-胺基丙烷磺酸/-羧酸、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙烷磺酸/-羧酸之鈉或鉀鹽。較佳是 N-(2-胺基乙基)-2-胺基乙烷磺酸之鈉鹽。

較佳的胺鏈延長劑 D 是二乙醇胺、1,2-乙二胺、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基甲基環己烷(異佛爾酮二胺)、六氫吡啶、N-(2-羥基乙基)伸乙二胺及 N-(2-胺基乙基)-2-胺基乙烷磺酸/-羧酸之鈉鹽。

特別較佳是二乙醇胺、N-(2-羥基乙基)伸乙二胺及 N-(2-胺基乙基)-2-胺基乙烷磺酸之鈉鹽。

本發明分散體之母聚合物含有離子或潛在的離子基團用於親水作用，其本質可以是陽離子或陰離子性。較佳是磺酸根及羧酸根基團。或者是，可能使用彼等基團其可以經由鹽形成而轉化成上述離子基團(潛在的離子基團)。親水性基團可以經由成份 A、B 及/或 D 引入聚合物內。其較佳經由成份 B 或 D 引入，更佳經由成份 D，最佳經由作為胺鏈延長劑 D 之 N-(2-胺基乙基)-2-胺基乙烷磺酸之鈉鹽。

該聚合物乾燥後是部份結晶。「部份結晶」係指該聚合物或聚合群具有 5 至 100% 之結晶程度，且較佳是 20 至 100 %。在本文中，「結晶度」係指在聚合物之 DSC 中，隨著增加溫度，經由在聚合物中正常次結構之熔化所造成的最大通過值。熔化峰構成聚合物的結晶結構之一種指紋。在通過熔化-結晶週期之情形中，可以從結晶峰之熔化面積測定熔化焓。對於本發明之聚胺基甲酸酯或聚胺基甲酸酯混合物，其至少是 5 焦耳/克，較佳至少是 20 焦耳/克且更佳至少是 40 焦耳/克。

該水性聚胺基甲酸酯或聚胺基甲酸酯脲分散體較佳經由丙酮法製備。關於此點，成份 A 及如果適當的 B 及 C 之預聚合物，是溶解在丙酮中並用成份 D 鏈延長。用水分散後，將丙酮蒸餾去除。丙酮法之應用及性能是先前技藝且已知於從事此項技藝者。

【實施方式】

實例 1

將 80 毫克奈米碳管及 20 毫升十二烷基磺酸鈉(SDS)之水溶液(1.0 至 1.5 重量當量在水中)在厚壁瓶內用在 20W 的超音波處理直到完全分散。使用有圓柱尖(末端直徑 10 毫米)之 Sonic Vibracell VC 750 進行超音波處理。為了最適化處理時間，在先前實驗將超音波處理最適化。在規則的間隔下，吸取 20 微升奈米碳管分散體，加入 3000 微升水，並將混合物稀釋四倍。在 262 奈米測定樣本之 UV 吸收(藉由 HP 8453 UV-VIS 光度計)直到得到平穩值。

將混合物在 3500 rpm 離心半小時(Varifuge RF, Heraeus Sepatech)且隨後倒出以便移除殘留的固體。所得的分散體含有超過 95% 的奈米碳管(重量測定)。

然後將分散的 CNTs 與不同量的 Dispercoll U56 型之聚胺基甲酸酯乳膠(以己二酸/丁二醇聚酯為主的半結晶性低分子量聚胺基甲酸酯分散體，製造商：Bayer MaterialScience AG)混合。圖 1 提供在 20 K/分鐘的加熱速率在乾燥的 Dispercoll U56 膜上的 DSC 曲線(Perkin Elmer DSC 7)並顯

示熔化或結晶峰為 58.5 焦耳/克。

將最終複合物所需乳膠及 CNT 分散體的量在充分攪拌經 1 小時下混合。然後將 Petri 盤放在沙浴上(在 Barnstead/Thermolyne Cimarec 3 加熱板上)並水平放置。隨後，加入 CNT-乳膠混合物。將加熱板的溫度設定在 60°C 並將膜乾燥過夜。

將樣本在減壓下再乾燥 1 天。形成的膜通常可以輕易地拆卸，但是偶爾因為膜強烈黏著至玻璃而有明顯的變形。使用少量的水使得可以容易將膜從盤子拆卸而沒有變形。將膜拆卸後，將其在減壓下再度乾燥。在各情形下使用機械測量裝置測量膜厚度。

經由兩點測試法使用 Keithley 6512 靜電計測量膜的導電度，視情況地使用額外的 Keithley 220 電流源經由四點測量而增加精確性。對於此目的，施加四條平行線之膠體石墨(1 公分長且線隔離 1 公分)作為膜表面之電極。在 1 平方公分面積測定導電度且可以敘述如下：

$$c(\text{導電度}) = l(\text{長度})/R(\text{電阻}) \cdot A(\text{截面}) \\ = 1 \text{ 公分}/R \cdot 1 \text{ 公分} \cdot d = 1/R \cdot d$$

R 是衍生自經由測量的電壓對預先選擇的電流繪圖。膜厚度 d 是分開測量。分析的結果載於表 1。其顯示在 CNT-聚胺基甲酸酯混合物中有良好的導電度，尤其是在 CNT 濃度大於 2 重量%。

表 1

聚胺基甲酸酯	CNT/SDS	CNT (%)	導電度 (S/公分)
--------	---------	---------	------------

Dispercoll U56	0	0	$6.7 \cdot 10^{-7}$
Dispercoll U56	0.7	1	$8.9 \cdot 10^{-7}$
Dispercoll U56	0.7	2	$1.2 \cdot 10^{-6}$
Dispercoll U56	0.7	3	$7.8 \cdot 10^{-3}$
Dispercoll U56	0.7	4	$1.1 \cdot 10^{-1}$
Dispercoll U56	0.7	5	$9.2 \cdot 10^{-1}$
Dispercoll U56	0.7	6	$2.3 \cdot 10^{-0}$
Dispercoll U56	1	1	$9.1 \cdot 10^{-7}$
Dispercoll U56	1	2	$8.8 \cdot 10^{-7}$
Dispercoll U56	1	3	$6.1 \cdot 10^{-3}$
Dispercoll U56	1	4	$9.4 \cdot 10^{-4}$
Dispercoll U56	1	5	$1.1 \cdot 10^{-2}$
Dispercoll U56	1	6	$1.0 \cdot 10^{-0}$

實例 2 (比較實例)

使用如實例 1 之相同方法，除了使用非晶形的 Dispercoll U 56 (非晶形，以酞酸酐/己二醇聚酯為主的高分子量聚胺基甲酸酯分散體，製造商：Bayer MaterialScience AG)作為聚胺基甲酸酯分散體代替半結晶性 Dispercoll U 56。圖 2 提供在 20 K/分鐘的加熱速率在乾燥的 Dispercoll U42 膜上的 DSC 曲線(Perkin Elmer DSC 7)並沒有顯示任何可以辨認的熔化或結晶峰。在乾燥的膜上測量的導電性之結果-見表 2-顯示在此所得的複合物之相對低的導電性，即使在 8 重量%的 CNT 含量。

表 2

聚胺基甲酸酯	CNT/SDS	CNT (%)	導電度 (S/公分)
Dispercoll U42	0	0	$6.4 \cdot 10^{-7}$
Dispercoll U42	0.7	2	$1.1 \cdot 10^{-6}$
Dispercoll U42	0.7	4	$1.0 \cdot 10^{-6}$
Dispercoll U42	0.7	6	$9.8 \cdot 10^{-7}$
Dispercoll U42	0.7	7	$2.8 \cdot 10^{-6}$
Dispercoll U42	0.7	8	$4.9 \cdot 10^{-6}$
Dispercoll U42	1	2	$5.3 \cdot 10^{-7}$
Dispercoll U42	1	4	$7.1 \cdot 10^{-7}$
Dispercoll U42	1	6	$8.7 \cdot 10^{-7}$
Dispercoll U42	1	7	$1.3 \cdot 10^{-6}$
Dispercoll U42	1	8	$9.8 \cdot 10^{-6}$

實例 3

進行描述於實例 1 之相同方法，除了使用具有高於 Dispercoll U56 之分子量的半結晶 Dispercoll U54 (半結晶，以己二酸/丁二醇聚酯為主的高分子量聚胺基甲酸酯分散體，製造商：Bayer MaterialScience AG)並與 Dispercoll U56 及 Dispercoll U42 比較。圖 3 提供在 20 K/分鐘的加熱速率在乾燥的 Dispercoll U54 膜上的 DSC 曲線(Perkin Elmer DSC 7)並顯示熔化或結晶峰為 52.1 焦耳/克。

在 2 毫米之電極分隔藉由兩點測量法測量所得的膜之表面電阻(Multimeter: Metra Hit One Plus, Gossen Metrawatt

GmbH)。呈現在圖 4 的結果顯示半結晶聚胺基甲酸酯-CNT 混合物之良好的導電性，其具有滲流閾值在約 2.5 重量%之 CNT 且對應的 Dispercoll U42 複合物之相對低導電性。

【圖式簡單說明】

圖 1：部份結晶 Dispercoll U56 之 DSC 曲線。

圖 2：非晶形 Dispercoll U42 之 DSC 曲線。

圖 3：部份結晶 Dispercoll U54 之 DSC 曲線。

圖 4：經填入 CNT 的聚胺基甲酸酯聚合物 Dispercoll U56 與 Dispercoll U42、Dispercoll U54 比較之表面電阻。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99107182 H/B 1/4 (2006.01)

※ 申請日： 99.3.17 ※IPC 分類： C08 7/4 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C08 7/4 (2006.01)

包含奈米碳管之聚胺基甲酸酯材料 C08 7/4 (2006.01)

Polyurethane materials comprising carbon nanotubes

二、中文發明摘要： C08 7/4 (2006.01)

本發明係關於半結晶聚胺基甲酸酯(PU)組成物，其經填入奈米碳管(CNTs)並具有改良的電性，且其可以得自水性聚胺基甲酸酯-CNT 混合物。本發明還關於一種用於製造聚胺基甲酸酯組成物之方法，其中將水性聚胺基甲酸酯乳膠與分散在水中的奈米碳管混合。本發明還關於經由加壓射出成形法或澆鑄溶液的加工所製造之膜。

三、英文發明摘要：

The invention relates to semicrystalline polyurethane (PU) compositions which have been filled with carbon nanotubes (CNTs) and have improved electrical properties, and which are obtainable on the basis of water-based polyurethane-CNT mixtures. The invention further relates to a process for producing the polyurethane compositions, in which water-based polyurethane latices are mixed with carbon nanotubes dispersed in water. The invention further relates to

201039361

films produced by pressurized injection moulding processes
or processing of casting solutions.

七、申請專利範圍：

- 1.一種導電性聚胺基甲酸酯組成物，其包含至少一種聚胺基甲酸酯聚合物及碳質奈米粒子，其特徵在於該聚合物材料具有一大部分之半結晶聚胺基甲酸酯，較佳是至少 10 重量 % 之半結晶聚胺基甲酸酯，且該碳質奈米粒子包含至少 20%，較佳至少 50% 且更佳 100% 的奈米碳管。
- 2.根據申請專利範圍第 1 項之聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於該碳質奈米粒子的比例是至少 0.1 重量%，較佳是至少 1 重量%，且更佳是至少 2 重量%。
- 3.根據申請專利範圍第 1 及 2 項中任一項之聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於該碳質奈米粒子的比例是不超過 8 重量%，較佳是不超過 6 重量%，更佳是不超過 5 重量%。且尤其較佳是不超過 3 重量%。
- 4.根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於該聚胺基甲酸酯組成物之導電性是至少 $1 \cdot 10^{-5}$ S/公分，較佳是至少 $1 \cdot 10^{-4}$ S/公分且更佳是至少 $1 \cdot 10^{-3}$ S/公分。
- 5.根據申請專利範圍第 4 項之聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於其包含 100% 奈米碳管作為碳質奈米粒子，且該奈米碳管在組成物中的比例是不超過 3 重量%。
- 6.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於該奈米碳管具有長度對外徑之比例是 >5 且較佳 >100 。
- 7.根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之聚胺基甲酸酯組成

物，其特徵在於該奈米碳管實質上具有 3 至 100 奈米之平均直徑，較佳是 5 至 80 奈米且更佳是 6 至 60 奈米。

8.根據申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於該奈米碳管包括彼等卷軸型，尤其是多卷軸型。

9.根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於該半結晶聚胺基甲酸酯是從下列形成

A.至少一種具有 400 至 5000 克/莫耳的分子量之二官能脂族或芳族聚酯多元醇，

B.視情況地具有 62 至 399 的分子量之二官能或更高官能度的多元醇成份，

C.至少一種二-或聚異氰酸酯成份及

D.視情況地一或多種胺鏈延長劑。

10.根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於該半結晶聚胺基甲酸酯是以聚胺基甲酸酯分散體為主。

11.根據申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於該半結晶聚胺基甲酸酯是部份結晶且在 DSC 分析中，具有相當於至少 5 焦耳/克之熔化焓，較佳是 20 焦耳/克且更佳是 40 焦耳/克之熔化或結晶峰。

12.根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之聚胺基甲酸酯組成物，其特徵在於另外存在其他物質例如填充劑、增強劑、安定劑、分散劑及其他添加物。

13.一種用於製造導電性聚胺基甲酸酯組成物之方法，尤其是根據申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之聚胺基甲酸酯

組成物，其特徵在於

a)製備碳奈米粒子之水性分散體，

b)將該碳質奈米粒子之分散體與水性聚胺基甲酸酯分散體混合，

c)將水從此混合物移除，

d)將從步驟 c)之乾燥產物經由施加熱而硬化，

該聚胺基甲酸酯分散體是以大量之半結晶聚胺基甲酸酯為主，特別是 20 重量%之半結晶聚胺基甲酸酯之最少含量。

14.根據申請專利範圍第 13 項之方法，其特徵在於在碳質奈米粒子之水性分散體 a)之製備中，加入表面活性物質作為分散劑。

15.根據申請專利範圍第 13 或 14 項之方法，其特徵在於該表面活性物質是選自烴硫酸鹽或磺酸鹽例如十二烷基磺酸鈉(SDS)、以聚環氧烷為主的分散劑、可在水中分散的吡咯啉酮類、或在水性介質中是表面活性的嵌段共聚物之群組。

16.根據申請專利範圍第 13 至 15 項中任一項之方法，其特徵在於該水性分散體是在步驟 a)中經由使用超音波製備。

17.一種根據申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之聚胺基甲酸酯組成物之用途，其係在機動車輛建造中用於製造塗料或用於電器外殼。

八、圖式：

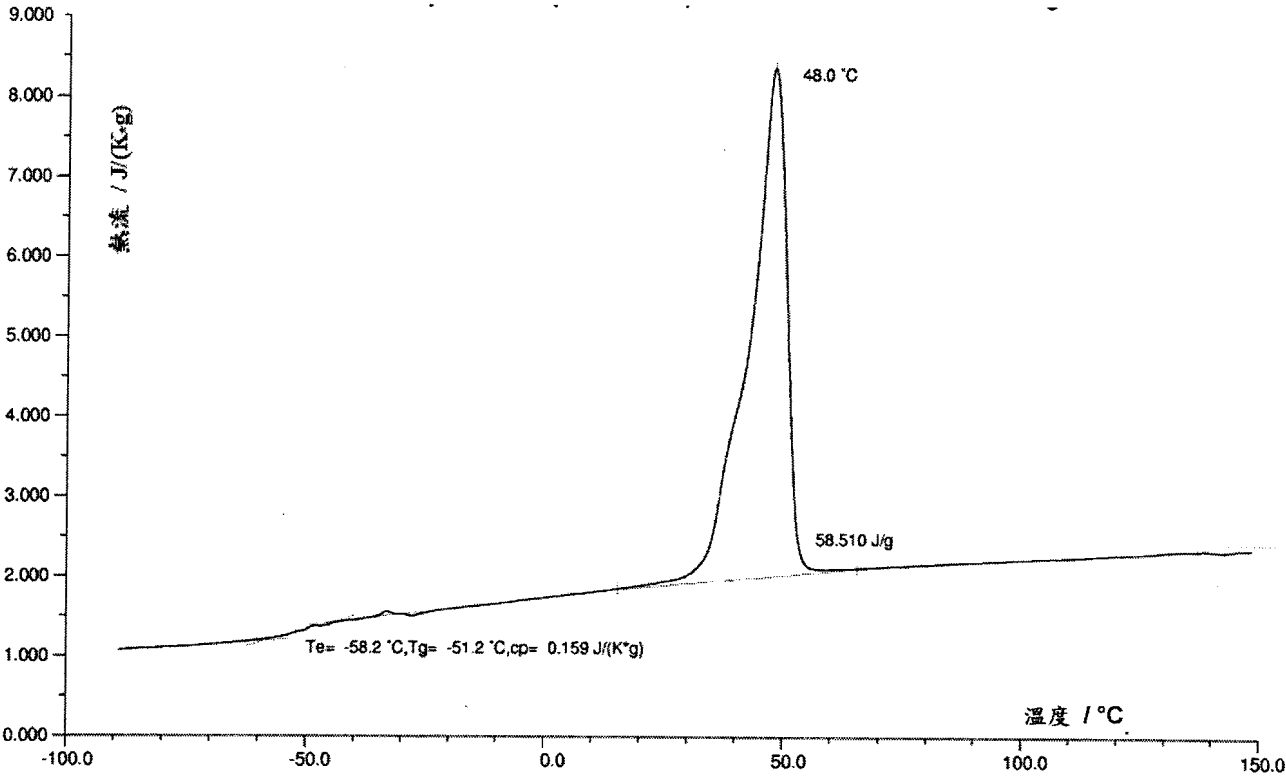


圖 1

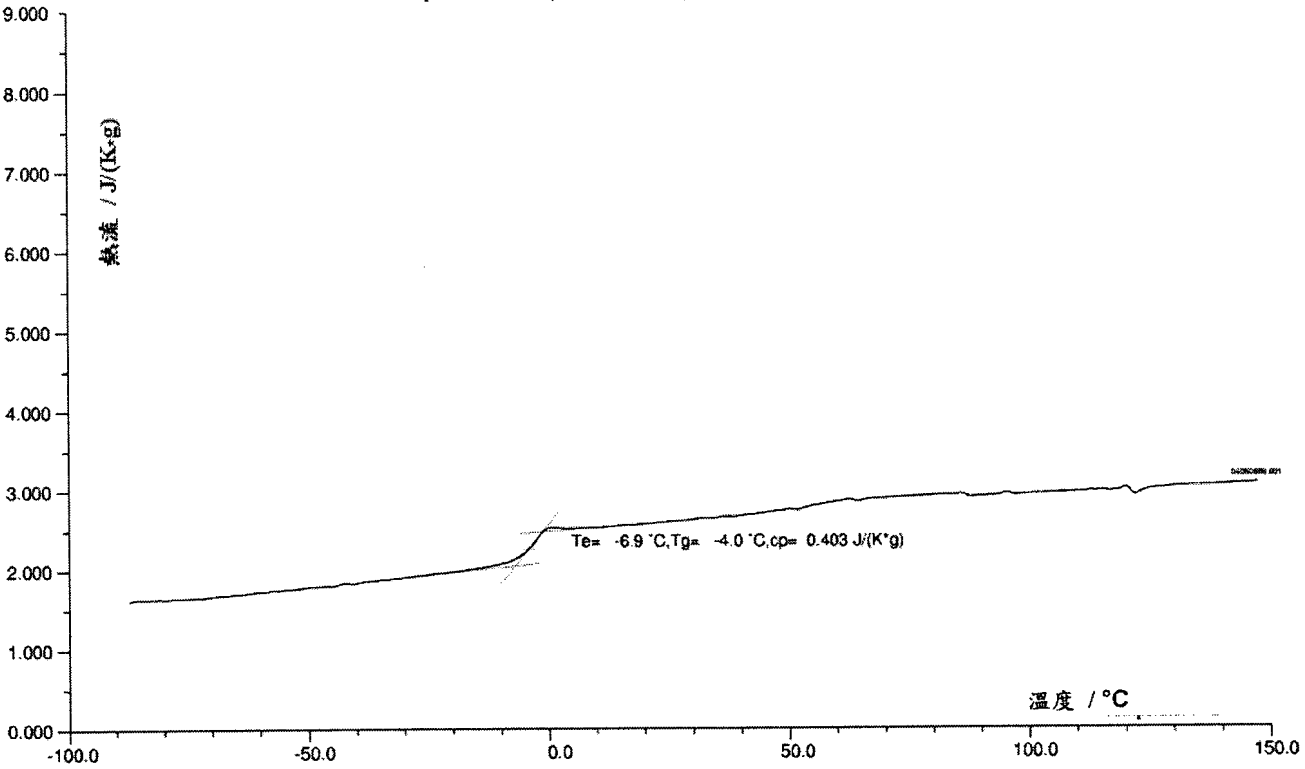


圖 2

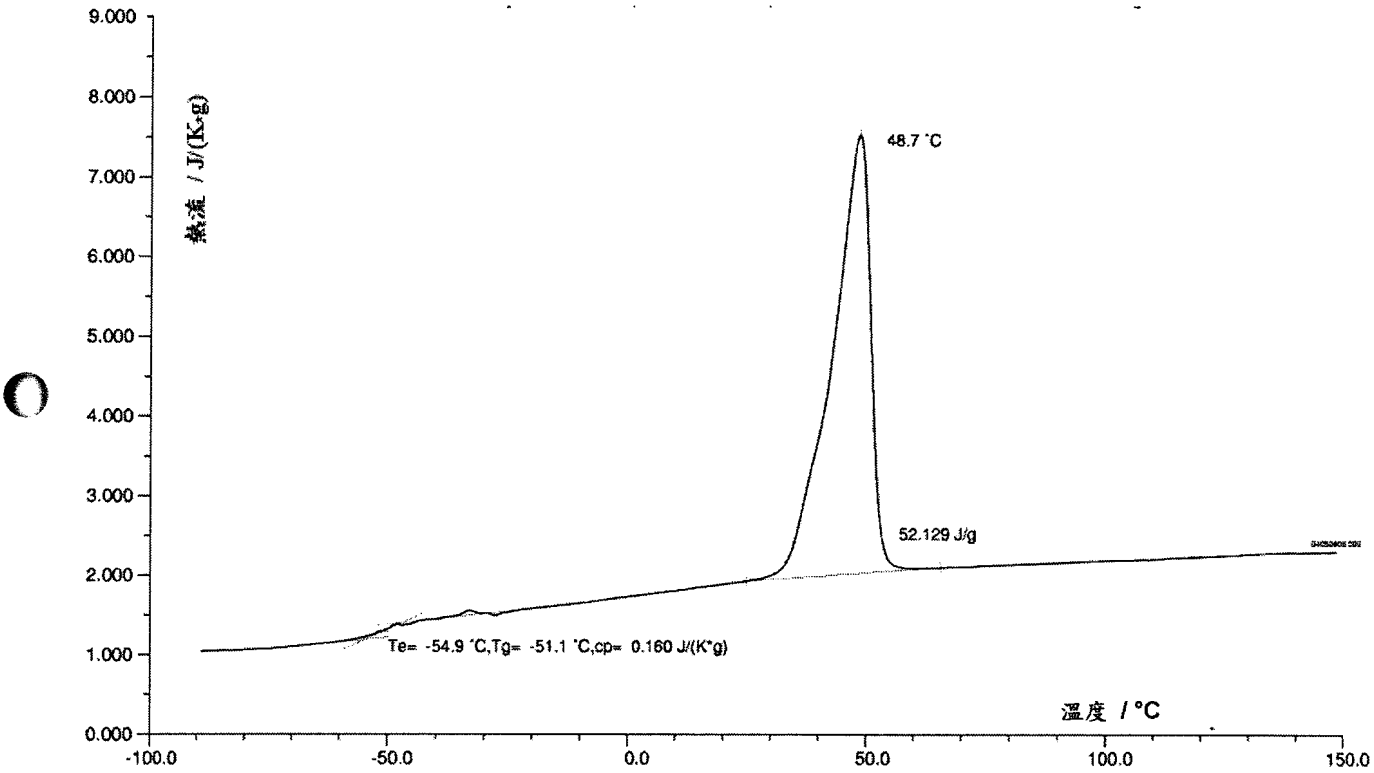


圖 3

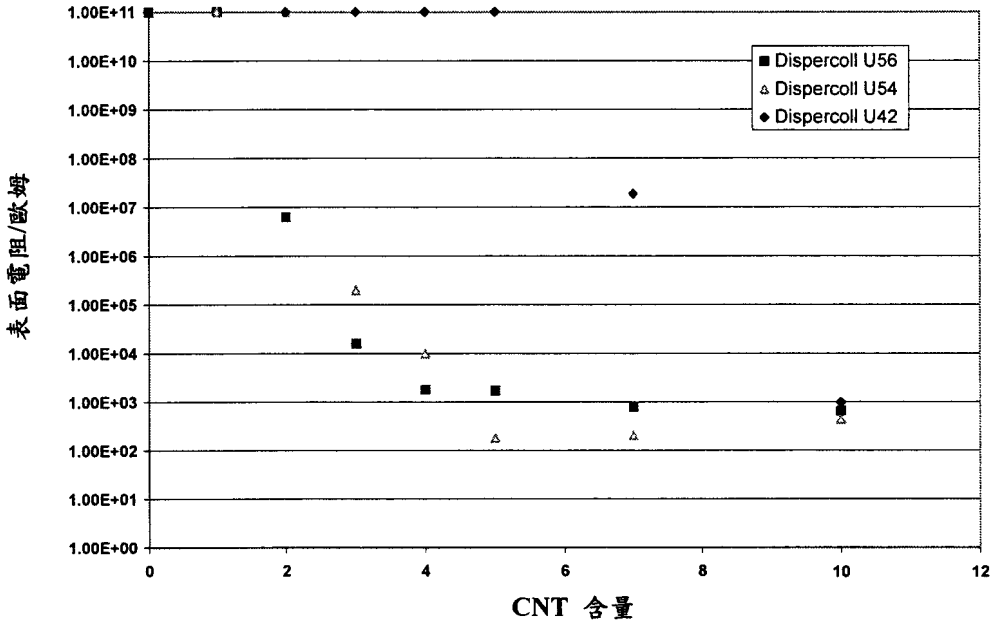


圖 4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

○

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

○