



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0045265
(43) 공개일자 2018년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 21/00 (2006.01) A63B 102/16 (2014.01)
A63B 59/40 (2014.01) C08J 3/20 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 21/00 (2013.01)
A63B 59/40 (2015.10)
(21) 출원번호 10-2016-0139177
(22) 출원일자 2016년10월25일
심사청구일자 2016년10월25일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 307, 203동 604호 (역삼동, 역삼아이파크아파트)
신기주
인천광역시 남동구 경인로644번길 56, 502호 (간석동)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

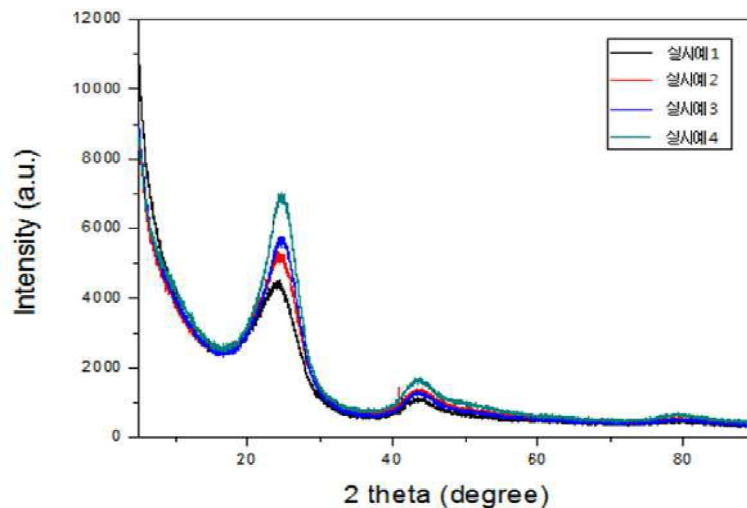
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 카본블랙을 포함하는 탁구라켓용 리버조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탁구라켓용 리버에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 필러의 첨가에 의하여 탄성력이 향상된 탁구라켓용 리버에 관한 것이다. 상기와 같은 본 발명에 따르면, 천연 고무에 필러를 첨가함으로써, 종래 탁구라켓용 리버보다 기계적 물성이 향상된 탁구라켓용 리버를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 탁구라켓용 리버의 탄성력을 향상시킴으로써, 탁구 경기 시 탁구공과 리버의 접촉시간을 증가시켜 탁구공에 보다 많은 양의 회전하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 3/20 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/06 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
C08K 5/09 (2013.01)
A63B 2102/16 (2015.10)
A63B 2209/00 (2013.01)
C08K 2003/2296 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415144366
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술진흥원
연구사업명	탄소밸리구축
연구과제명	탄소섬유/카본블랙을 이용한 탄성력이 강화된 탁구라켓용 러버 개발
기 여 율	1/1
주관기관	신일화학공업(주)
연구기간	2015.10.01 ~ 2016.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

원료고무 100중량부에 대하여 카본블랙 35 내지 50중량부를 포함하는 탁구라켓용 리버조성물

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 원료고무는 천연고무(NR), 스티렌부타디엔고무(SBR), 폴리클로로프렌고무(CR), 니트릴고무(NBR), 부틸고무(IIR), 부타디엔고무(BR), 이소프렌고무(IR), 에틸렌프로필렌고무(EPR), 다황화물계고무, 실리콘고무, 플루오르고무, 우레탄고무 및 아크릴 고무 중 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 탁구라켓용 리버조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카본블랙은 N220, N330, N550 및 N774 중 하나 이상 선택되는 카본블랙인 것을 특징으로 하는 탁구라켓용 리버조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리버조성물은 산화아연, 스테아린산, 황 중 하나 이상 선택되는 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탁구라켓용 리버조성물.

청구항 5

원료고무 100중량부에 대하여 카본블랙 35 내지 50중량부를 혼합하는 1차 혼합단계;

상기 1차 혼합물에 산화아연, 스테아린산 및 황(Sulfur)에서 하나 이상 선택되는 첨가제를 혼합하는 2차 혼합단계;

를 포함하는 탁구라켓용 리버 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 1차 혼합단계는 온도 75 내지 105℃, 150 내지 220rpm으로 70 내지 100분간 혼합하는 것을 특징으로 하는 탁구라켓용 리버 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 2차 혼합단계는 온도 40 내지 70℃, 100 내지 130rpm으로 20 내지 40분간 혼합하는 것을 특징으로 하는 탁

구라켓용 러버 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탁구라켓용 러버에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 필러의 첨가에 의하여 탄성력이 향상된 탁구라켓용 러버에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스포츠용품 시장은 고령화 사회, 여가시간 증가 등 국민들의 행복추구 및 건강에 대한 관심 증가로 스포츠 참여 확대에 의해 증가하고 있으며 세계 스포츠용품 시장규모는 649억 달러로 국내 연평균 9.8%, 해외 연평균 2.3% 성장을 보이고 있다. 이중 탁구용품 시장은 1500만달러 규모에 달하나, 90 % 이상을 수입에 의존하고 있으며, 그 중 탁구 라켓용 러버는 90% 이상 독일과 일본에서 수입하고 있다. 이와 같이 국내 탁구용품 시장은 매년 확대되고 있음에도 불구하고 국내에 전문 제조업체가 없으며 선진기업으로부터의 기술도입 또한 불가능하여 자체 개발을 통해 해결해야한다. 탁구 라켓용 라켓의 주요 수출국인 미국과 일본의 탁구라켓 러버 제조기술 보유기업에서는 타 기업, 타국으로의 기술유출을 극력 억제하고 있다. 이로 인하여 자체적인 기술개발에 의한 제조기술을 확보하지 못할 경우에는 항상 이들 기업에 의한 통제를 받을 수밖에 없다. 이것을 극복하기 위해서는 탁구라켓 러버의 국산화를 위한 초고탄성 고무 탄성체를 사용한 러버 개발 기술의 확보가 매우 중요하다.

[0003]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은, 천연 고무에 필러를 첨가함으로써, 탄성력이 향상된 탁구라켓용 러버를 제공함에 있다.

[0005] 또한, 본 발명은 탁구라켓용 러버의 탄성력을 향상시킴으로써, 탁구 기술을 용이하게 수행할 수 있는 일반인 및 탁구선수용 탁구라켓 러버를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 탁구라켓용 러버 조성물은 원료고무 100중량부에 대하여 카본블랙 35 내지 50중량부를 포함한다.

[0007] 상기 원료고무는 천연고무, (NR), 스티렌부타디엔고무(SBR), 폴리클로로프렌고무(CR), 니트릴고무(NBR), 부틸고무(IIR), 부타디엔고무(BR), 이소프렌고무(IR), 에틸렌프로필렌고무(EPR), 다황화물계고무, 실리콘고무, 플루오르고무, 우레탄고무 및 아크릴 고무 중 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 한다. 상기 카본블랙은 N220, N330, N550 및 N774 중 하나이상 선택되는 카본블랙인 것을 특징으로 한다. 상기 탁구라켓용 러버조성물은 산화아연, 스테아린산, 황 중 하나 이상 선택되는 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0008] 또한 본 발명의 탁구라켓용 러버 제조방법은 원료고무 100중량부, 카본블랙 40중량부를 혼합하는 1차 혼합단계, 상기 1차 혼합물에 산화아연, 스테아린산, 황 중에서 하나 이상 선택되는 첨가제를 혼합하는 2차 혼합단계 및 상기 2차 혼합물을 핫프레스(hot press)에서 열처리하는 단계를 포함한다.

[0009] 상기 1차 혼합단계는 온도 75 내지 105℃, 150 내지 220rpm으로 70내지 100분간 혼합하는 것을 특징으로 한다. 또한 상기 2차 혼합단계는 온도 40 내지 70℃, 100 내지 130rpm으로 20 내지 40분간 혼합하는 것을 특징으로 한다. 상기 열처리하는 단계는 온도 130 내지 180℃에서 1 내지 3시간동안 열처리하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0011] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 천연 고무에 필러를 첨가함으로써, 종래 탁구라켓용 러버보다 기계적 물성이 향상된 탁구라켓용 러버를 제조할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명에 따르면, 탁구라켓용 러버의 탄성력을 향상시킴으로써, 탁구 경기 시 탁구공과 러버의 접촉시간을 증가시켜 탁구공에 보다 많은 양의 회전하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탁구라켓용 러버의 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD) 결과를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 탁구라켓용 러버의 비표면적 측정 결과를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 탁구라켓용 러버의 평형확산압력(π^e) 및 표면 자유에너지의 비극성 요소(γ_s^l)의 분석결과를 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 탁구라켓용 러버의 인열특성 측정결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명의 일 형태에 따른 탁구라켓용 러버조성물은 원료고무 100중량부에 대하여 카본블랙 35 내지 50중량부를 포함한다. 상기 카본블랙을 원료고무 100중량부에 대하여 35중량부 미만을 포함할 경우 인장강도와 인열강도 등의 기계적 물성이 감소하며, 원료고무 100중량부제 대하여 50중량부를 초과하여 포함할 경우 필러의 과다 투입으로 신장율이 많은 감소를 보여 바람직하지 못하다.

[0016] 상기 원료고무는 천연고무(NR), 스티렌부타디엔고무(SBR), 폴리클로로프렌고무(CR), 니트릴고무(NBR), 부틸고무(IIR), 부타디엔고무(BR), 이소프렌고무(IR), 에틸렌프로필렌고무(EPR), 다황화물계 고무, 실리콘고무, 플루오르고무, 우레탄고무 및 아크릴 고무 중 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 카본블랙은 N220, N330, N550 및 N774 중 하나 이상 선택되는 카본블랙인 것을 특징으로 한다. 카본블랙은 뒤의 숫자가 높을수록 고온에서 제조된 카본블랙으로 숫자가 높을수록 결정성이 높다. 원료고무와 카본블랙이 배합될때는 결정성이 낮을수록 더욱 잘 배합된다.

[0018] 상기 탁구라켓용 러버조성물은 산화아연, 스테아린산, 황 중 하나 이상 선택되는 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 본 발명의 다른 일 형태에 따른 탁구라켓용 러버 제조방법은 원료고무 100중량부에 대하여 카본블랙 35 내지 50중량부를 혼합하는 1차 혼합단계, 상기 1차 혼합물에 산화아연, 스테아린산 및 황(Sulfur) 중 하나이상 선택되는 첨가제를 혼합하는 2차 혼합단계 및 상기 2차 혼합물을 핫프레스(hot press)에서 열처리하는 단계를 포함한다.

[0021] 1차 혼합 단계에서 카본블랙과 원료고무를 혼합하므로 필러인 카본블랙을 더욱 고르게 분산 시킬 수 있다. 상기 1차 혼합단계에서 산화아연, 스테아린산 및 황(Sulfur)에서 하나이상 선택되는 첨가제를 함께 혼합할 경우, 원료고무가 가교결합되어 필러인 카본블랙의 분산이 어렵다.

[0022] 상기 1차 혼합단계는 온도 75 내지 105℃, 150 내지 220rpm으로 70 내지 100분간 혼합하는 것을 특징으로 한다. 상기 1차혼합단계는 온도 75℃미만에서는 고무가 연화 되지 않아 혼합이 용이 하지 못하고, 105℃가 초과될 경우 원료고무가 높은 온도로 인하여 물성이 저하되므로 바람직하지 못하다. 또한, 150rpm미만에서는 필러인 카본블랙의 분산이 잘 이루어지지 않아 바람직하지 못하다.

[0023] 상기 2차 혼합단계는 온도 40 내지 70℃, 100 내지 130rpm으로 20 내지 40분간 혼합하는 것을 특징으로 한다. 상기 2차 혼합단계는 온도 40℃ 미만에서는 원료고무의 가교결합이 이루어지지 않으며, 70℃ 초과에서는 원료고무가 변형되어 바람직하지 못하다. 또한 혼합시간은 20분 미만인 경우 가황제 첨가로 인한 가황반응이 충분히 일어나지 못하며, 40분이 초과될 경우 열처리 전 노화(aging)되어 바람직하지 못하다.

[0024] 상기 열처리하는 단계는 온도 130 내지 180℃, 압력 0.7 내지 1.2 MPa에서 1 내지 3시간 열처리하는 것을 특징으로 한다. 상기 열처리 단계의 압력은 0.7MPa 미만의 경우 2mm높이의 탁구라켓용 러버 제조가 어려우며, 균질도가 떨어져 바람직하지 못하며, 압력이 1.2MPa 초과될 경우 효과가 미미하여 바람직하지 못하다. 또한 상기 열

처리 단계는 3시간이 초과하였을 경우 물성이 감소하므로 바람직하지 못하다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1.

천연고무에 N220의 카본블랙을 첨가하여 1차 혼합한다. 상기 1차 혼합물에 표 1과 같이 첨가제를 첨가하여 2차 혼합하여 천연고무/카본블랙 복합체를 제조한다. 핫프레스(hot press)를 이용하여, 상기 천연고무/카본블랙 복합체를 온도 130 내지 180℃에서 1 내지 3시간동안 유지하여 탁구라켓용 러버를 제조하였다.

표 1

실시예 1의 원료고무, 카본블랙 및 첨가제의 구성비

Ingredient	Loading (phr)
Natural rubber	100
Carbon black	40 (type varied)
Sulfur	2
Zinc oxide	5
Steraic acid	2
Accelerator	3
Dispersive agent (EF44)	5

실시예 2.

상기 실시예1과 동일하게 제조하되, 천연고무에 N330의 카본블랙을 첨가하여 천연고무/카본블랙 복합체를 제조하고, 핫프레스를 이용하여 130 내지 180℃에서 1 내지 3시간동안 유지하여 탁구라켓용 러버를 제조하였다.

실시예 3.

상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 천연고무에 N550의 카본블랙을 첨가하여 천연고무/카본블랙 복합체를 제조하고, 핫프레스를 이용하여 130 내지 180℃에서 1 내지 3시간동안 유지하여 탁구라켓용 러버를 제조하였다.

실시예 4.

상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 천연고무에 N774의 카본블랙을 삽입하여 천연고무/카본블랙 복합체를 제조하고 핫프레스를 이용하여 130 내지 180℃에서 1 내지 3시간 동안 유지하여 탁구라켓용 러버를 제조하였다.

비교예 1.

천연고무

측정예 1. X 선 광전자 분광분석

천연고무/카본블랙 복합체에 필러로 첨가되는 각각의 카본블랙의 결정성을 X선 광전자 분광기(XRD)를 이용하여 측정하였고, 이의 결과를 도 1에 나타내었다.

상기 결과에 따르면, 피크의 크기는 차이가 있으나 전체적으로 피크의 위치는 24° , 43° 에서 나타났다. 카본블

랙의 제품에 따라 구조에는 큰 차이를 보이지 않으나 N220에서 N774로 갈수록 피크가 증가된다. 이는 N220에서 N774로 갈수록 결정성이 증가하였음을 나타낸다.

[0048] **측정예 2. 비표면적 검사**

[0049] 천연고무/카본블랙 복합체에 필러로 첨가되는 각각의 카본블랙의 표면특성을 비표면적 측정기(BET)를 사용하여 분석하였으며, 도 2, 도 3 및 표 2에 결과를 도시하였다.

[0050] 상기 결과에 따르면, 도 2는 천연고무/카본블랙 복합체 제조에 사용된 카본블랙의 $N_2/77K$ 에서의 흡착등온 곡선 이고, 표 2는 카본블랙의 비표면적과 BET 상수를 나타낸 것이다. BET 측정 결과 N 220이 $113 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 가장 큰 비표면적 값을 보이며 N 774의 경우 $29 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 가장 낮은 값을 보인다. 카본블랙의 $N_2/77 \text{ K}$ 에서의 흡착 등은 곡선과 BET 상수를 이용하여 카본블랙의 평형 확산압력을 구하고, 평형 확산압력을 이용하여 표면 자유에너지의 비극성 요소를 [도 4]에 나타내었다. 데이터를 분석해보면 N 774를 제외하면 비표면적과 표면자유에너지의 비극성 요소가 비례하는 것을 보인다. 카본블랙의 표면자유에너지의 비극성 요소에는 비표면적이 큰 영향을 미치는 것으로 확인할 수 있다. XRD와 BET 결과를 통하여 카본블랙 제품은 비표면적과 결정성이 반비례하는 것을 확인했다

표 2

[0052] 실시예에 따른 $N_2/77K$ 에서의 비표면적 분석 결과

	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	a_0 ($\text{m}, \text{mol}/\text{g}$)
실시예1(N 220)	113	487	1.14
실시예2(N 330)	74	437	0.75
실시예3(N 550)	40	393	0.40
실시예4(N 774)	29	327	0.29

[0055] **측정예 3. 표면장력 측정**

[0056] 천연고무/카본블랙 복합체에 필러로 첨가되는 각각의 카본블랙의 표면자유에너지를 표면장력계(K-100)를 사용하여 분석하였으며, 결과는 표 3 및 표 4에 도시하였다.

[0057] BET를 통한 표면분석과 비교하기 위해서 K-100을 이용하여 각각의 카본블랙의 표면 자유에너지 분석 결과를 [표 3]에 나타내었다. 고분자의 표면 특성 중 표면자유에너지는 표면장력을 알고 있는 용매와 고분자간의 접촉각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 접촉각의 측정은 Wicking 방법으로 측정하였으며 사용된 젖음액으로는 증류수와 diiodomethane의 2가지를 사용하였으며 [표 4]에 사용된 젖음액에 대한 표면장력과 각각의 성분들의 값을 나타내었다.

표 3

[0059] 실시예에 따른 카본블랙의 표면 자유에너지

	γ_s/mJm^{-2}	$\gamma_s^L/\text{mJm}^{-2}$	$\gamma_s^{SP}/\text{mJm}^{-2}$
실시예1(N 220)	45.4	44.7	0.7
실시예2(N 330)	25.52	20.65	4.86
실시예3(N 550)	21	13.4	7.6

실시예4(N 774)	20.1	12.4	8.6
-------------	------	------	-----

표 4

사용된 젖음액에 대한 각각의 표면장력 값

	$\nu_L^L / \text{mJm}^{-2}$	$\nu_L^{SP} / \text{mJm}^{-2}$	ν_L / mJm^{-2}
Water	21.8	51.0	72.8
Diiodomethane	49.5	1.3	50.8

[0064] 측정예 4. 만능시험기 검사

[0065] 천연고무/카본블랙 복합체를 제조하여 각각의 실시예와 비교예를 만능시험기(UTM)을 사용하여 분석하였으며, 결과는 도4 및 표 5에 도시하였다.

[0066] 제조된 천연고무/카본블랙 복합체의 인장특성과 인열특성 측정 결과에 따르면, 인장과 인열특성 모두 N 220을 사용한 복합재료가 가장 높은 값을 보였으며 이는 N 220의 높은 비표면적 및 표면 자유에너지의 비극성요소에 기인하는 것으로 보인다. N 774의 경우 N 550과 비교할 때 높은 인장강도를 보인다. 이는 N 774는 비표면적이거나 표면 자유에너지의 비극성요소는 작지만 큰 결정성에 의해서 인장강도가 증가한 것이다.

[0067] 상기 결과를 종합하였을 때 강한 물성을 지닌 천연고무/카본블랙 복합체를 제조하기 위해서는 넓은 비표면적, 큰 표면 자유에너지의 비극성요소와 결정성을 지닌 카본블랙을 사용하는 것이 중요하며, 넓은 비표면적을 가지는 N 220 제품을 이용하여 결정성을 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

표 5

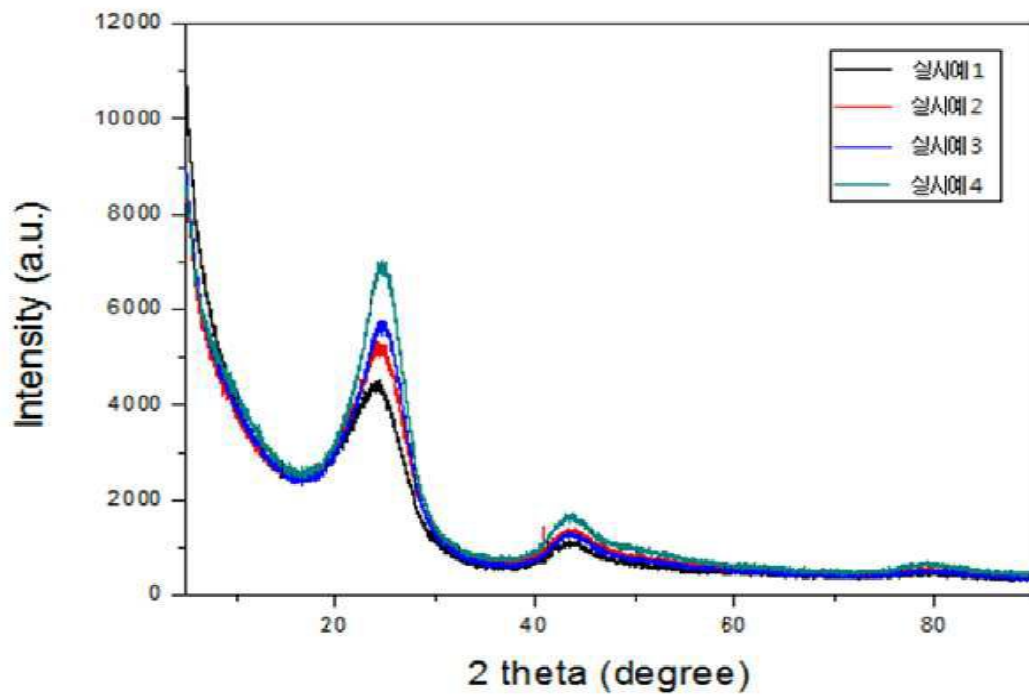
실시예에 따른 천연고무/카본블랙 복합재료의 인장특성

	인장강도 (MPa)	탄성계수 (MPa)	100% 모듈러스 (MPa)	신장율 (%)
실시예1(N 220)	14.96	5.16	2.93	441
실시예2(N 330)	12.70	5.11	2.90	387
실시예3(N 550)	11.05	4.15	2.80	348
실시예4(N 774)	11.62	3.78	2.20	424

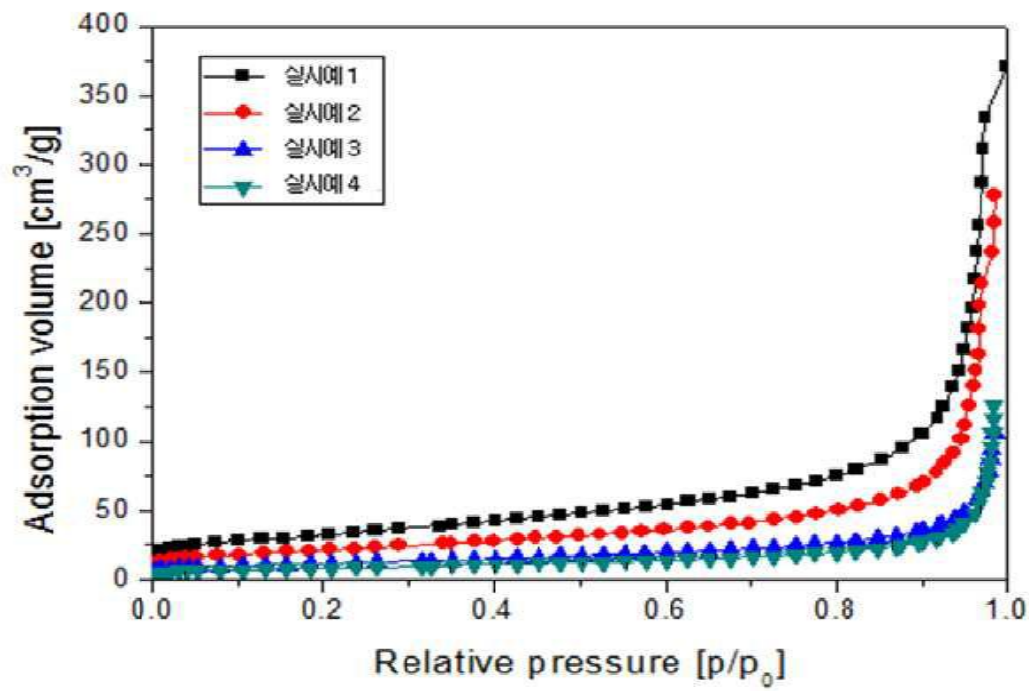
[0072] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

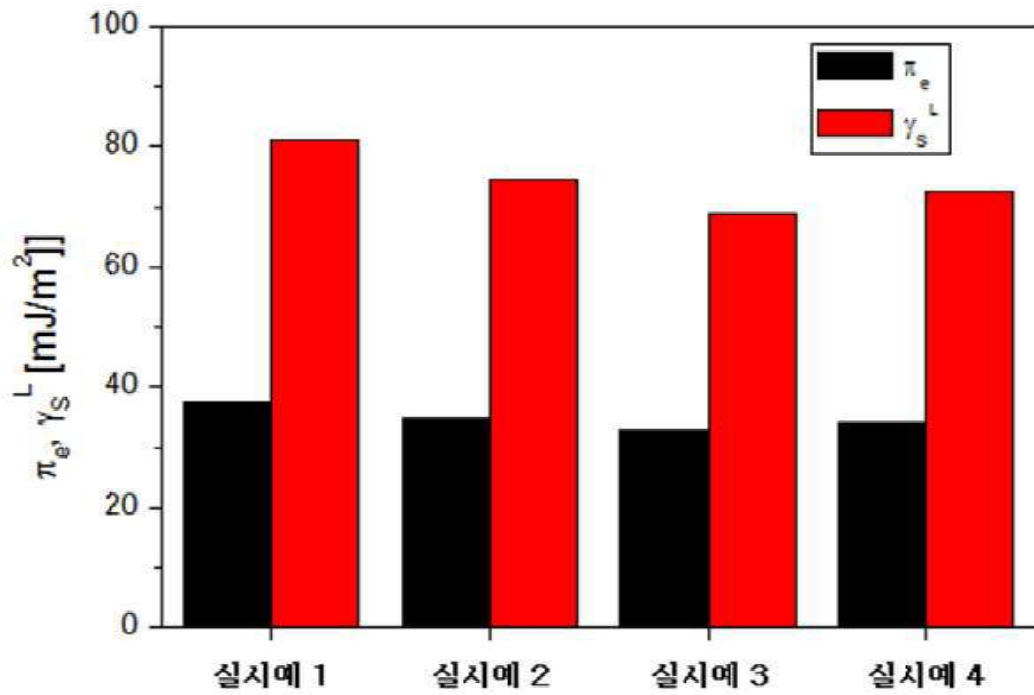
도면1



도면2



도면3



도면4

