



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2010-0023902  
 (43) 공개일자 2010년03월04일

(51) Int. Cl.  
*C08J 5/04* (2006.01) *C08J 5/10* (2006.01)  
*B29B 15/10* (2006.01) *B29B 15/12* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-7027048  
 (22) 출원일자 2008년06월27일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2009년12월24일  
 (86) 국제출원번호 PCT/FR2008/051187  
 (87) 국제공개번호 WO 2009/007617  
 국제공개일자 2009년01월15일  
 (30) 우선권주장  
 0704620 2007년06월27일 프랑스(FR)

(71) 출원인  
**아르끄마 프랑스**  
 프랑스 에프-92700 퐁롱브 뒤 데스티엔느 도르브  
 420  
 (72) 발명자  
**호치스테터 질**  
 프랑스 에프-27300 베르네이 뒤 자끄 다빌 13  
**웨르트 미셸**  
 프랑스 에프-27300 베르네이 알레 뵈블 고갱 7  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 9 항

**(54) 열가소성 중합체를 함유하는 복합체 중합체 매트릭스로의 연속 섬유 함침 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 130℃ 이하의 유리 전이 온도 ( $T_g$ )를 갖는 하나 이상의 반결정성 열가소성 중합체 및 주기율표의 IIIa, IVa 및 Va 족 원소로부터 선택되는 하나 이상의 화학 원소의 나노튜브를 포함하는, 중합체 매트릭스로의 상기 섬유의 코팅을 포함하는 연속 섬유 함침 방법에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

130°C 이하의 유리 전이 온도 ( $T_g$ )를 갖는 하나 이상의 반결정성 열가소성 중합체 및 주기율표의 IIIa, IVa 및 Va 족 원소로부터 선택되는 하나 이상의 화학 원소의 나노튜브를 포함하는 중합체 매트릭스로의 섬유 코팅을 포함하는, 연속 섬유 함침 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 연속 섬유가 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법:

- 특히 하기를 기재로 하는 연신(drawn) 중합체 섬유: 폴리아미드, 예컨대 폴리아미드 6 (PA-6), 폴리아미드 11 (PA-11), 폴리아미드 12 (PA-12), 폴리아미드 6,6 (PA-6,6), 폴리아미드 4,6 (PA-4,6), 폴리아미드 6,10 (PA-6,10) 또는 폴리아미드 6,12 (PA-6,12), 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에스테르;
- 탄소 섬유;
- 유리 섬유, 특히 E, R 또는 S2 유형;
- 아라미드 섬유;
- 보론 섬유;
- 실리카 섬유;
- 천연 섬유, 예컨대 리넨, 삼 또는 사이잘(sisal); 및
- 이들의 혼합물.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 열가소성 중합체가 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법:

- 폴리아미드, 예컨대 폴리아미드 6 (PA-6), 폴리아미드 11 (PA-11), 폴리아미드 12 (PA-12), 폴리아미드 6,6 (PA-6,6), 폴리아미드 4,6 (PA-4,6), 폴리아미드 6,10 (PA-6,10) 또는 폴리아미드 6,12 (PA-6,12), 및 또한 공중합체, 특히는 아미드 단량체 및 기타 단량체, 예컨대 폴리테트라-메틸렌 글리콜 (PTMG)을 함유하는 블록 공중합체;
- 방향족 폴리아미드, 예컨대 폴리프탈아미드;
- 식 (I)의 단량체를 50 mol% 이상 포함하고, 바람직하게는, 하기로 구성된 플루오로중합체:



[식 중, X 및 X' 는 독립적으로 수소 또는 할로젠 원자 (특히는 불소 또는 염소) 또는 과할로젠화 (특히는 과불소화) 알킬 라디칼을 나타내고, 바람직하게는 X=F 이고, X'=H 임], 예컨대, 바람직하게는  $\alpha$  형태인 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 비닐리덴 플루오라이드와, 예를 들어, 헥사플루오로프로필렌 (HFP)과의 공중합체, 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP) 공중합체, 에틸렌과 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP), 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 또는 퍼플루오로메틸 비닐 에테르 (PMVE), 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE)과의 공중합체);

- 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌;
- 열가소성 폴리우레탄 (TPU);
- 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트;
- 실리콘 중합체; 및
- 이들의 혼합물.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노튜브는 탄소 나노튜브, 보론 나노튜브, 보론 카바

이드, 보론 포스파이드, 포스포러스 니트라이드 또는 탄소 보로니트라이드로 이루어진 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 상기 나노튜브는 탄소 나노튜브인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노튜브는 상기 열가소성 중합체의 0.5 내지 30 중량% 및 바람직하게는 0.5 내지 10 중량% 에 해당하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 매트릭스에 대한 상기 연속 섬유는 부피비는 50% 이상 및 바람직하게는 60% 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 따라 수득가능한 복합체 섬유.

**청구항 9**

로켓 또는 항공기의 돌출부(nose), 날개 또는 조종석; 해안 호스(offshore hose)를 위한 덮개; 자동차 차체 부품, 엔진 새시(chassis) 또는 자동차의 지지부; 또는 교량 및 도로의 건설 분야에서의 골격 부품의 제조를 위한 제 8 항에 따른 복합체 섬유의 용도.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 130°C 이하의 유리 전이 온도 ( $T_g$ )를 갖는 하나 이상의 반결정성 열가소성 중합체 및 주기율표의 IIIa, IVa 및 Va 족 원소로부터 선택되는 하나 이상의 화학 원소의 나노튜브를 포함하는 중합체 매트릭스로의 연속 섬유의 코팅을 포함하는, 연속 섬유 함침 방법에 관한 것이다. 또한, 상기 방법에 따라 수득가능한 복합체 섬유, 및 또한 이의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 복합체는 이들이 매우 다양한 응용에서 금속을 대신할 수 있는 많은 기능적인 이점들 (경량성, 기계적 강도 및 내화학성(chemical resistance), 형태의 자유성)을 가지고 있는 한, 예의 연구의 주제이다.

**발명의 상세한 설명**

[0003] 또한, 최근에는 특히, 각종 항공 운송수단 또는 자동차 부품의 제조를 위해 복합체 섬유가 사용되고 있다. 우수한 열기계적 강도 및 내화학성을 특징으로 하는 상기 복합체 섬유는 특정 경우에 있어서 상기 물질에게 화학적 보호를 제공 및 이의 형태를 제공하기 위해, 물질의 기계적 강도를 제공하기 위해 고안된 외장(armoring)을 형성하는 필라멘트 강화재, 및 압력 (인장 강도, 굴곡 강도 또는 압축 강도)을 분산하기 위해 고안된 강화 섬유를 결합 및 코팅하는 매트릭스로부터 형성된다.

[0004] 상기 코팅된 섬유로부터 복합체 부품을 제조하는 공정에는 각종 기술, 예컨대, 예를 들어, 접착 성형, 분사 성형, 오토클레이브 레이-업 성형(autoclave lay-up molding) 또는 저압 성형이 포함된다.

[0005] 필라멘트 와인딩(winding)으로서 공지되어 있는, 속이 빈 부품을 제조하는 하나의 기술은 건(dry)섬유를 수지로 함침한 후, 외장으로부터 형성되며 제조되는 부품이 적합한 형태를 갖도록 하는 맨드렐(mandrel) 상에서 이를 와인딩하는 것으로 이루어진다. 그 후, 와인딩에 의해 수득된 부품은 열-경화된다. 플레이트 또는 홀(hull)을 제조하기 위한 또 다른 기술은 섬유로 직물을 함침한 후, 수득된 적층 복합체를 강화하기 위해 몰드 내에서 압축하는 것으로 이루어진다.

[0006] 그러나, 섬유가 배쓰로부터 제거될 때 유출을 야기하지 않으면서, 섬유를 함침시키기에 충분히 유동성인 함침

수지의 조성물을 최적화하기 위한 연구가 수행되어왔다.

- [0007] 따라서 상기 조성물이 고온에서 (40 내지 150℃) 뉴턴 양상(Newtonian behavior)을 갖도록 하기 위해, 열경화성 수지 (예컨대 경화제와 관련된 에폭시드 수지, 예를 들어 비스페놀 A 디글리시딜 에테르)가 상기 수지와 혼합가능한 특정한 레올로지(rheology) 조절제와 조합된 것을 함유하는 함침 조성물이 제안되었다. 상기 레올로지 조절제는 바람직하게는 상기 수지, 예컨대 메틸 메타크릴레이트 단일중합체 또는 메틸 메타크릴레이트와 특히는, 디메틸아크릴아미드와의 공중합체와 상용가능한 하나 이상의 블록, 예를 들어, 1,4-부타디엔 또는 n-부틸 아크릴레이트 단량체로부터 형성된 상기 수지와 상용가능하지 않은 하나의 블록, 및 임의로 폴리스티렌 블록을 포함하는 블록 중합체이다. 변형으로서, 상기 레올로지 조절제는 서로 및 상기 수지와 상용가능하지 않은 두 개의 블록, 예컨대 폴리스티렌 블록 및 폴리(1,4-부타디엔) 블록을 포함할 수 있다.
- [0008] 상기 용액은 상기 조성물의 뉴턴 성질 및 고온에서의 코팅에 적합한 이의 점도, 및 또한 저온에서의 이의 유사 가소성(pseudoplastic nature) 때문에, 선행 기술의 단점을 효과적으로 극복할 수 있게 하지만, 열경화성 수지를 기재로 한 복합체의 제조는 열가소성 중합체와는 대조적으로 열성형이 용이하지 않고, 수득된 복합체가 또한 제한된 충격 강도 및 저장 수명을 갖기 때문에 제한이 있다.
- [0009] 열가소성 코팅 조성물을 사용하는 또 다른 용액은 상기 섬유, 예를 들어 폴리에테르 에테르 케톤 (PEEK), 폴리(페닐렌 술퍼드) (PPS) 또는 폴리페닐 술폰 (PPSU)으로의 코팅으로 이루어진다.
- [0010] 상기 코팅 물질의 사용은 때때로 이의 가격 때문에 문제가 된다. 게다가, 이들은 270℃ 미만에서 용융시키는 것이 불가능하기 때문에 공정에 문제가 있고, 또한 이들은 고 에너지 주입이 요구되는, 비교적 높은 복합체의 통합 온도가 요구되기 때문에 공정의 경제적인 점에도 영향을 준다.
- [0011] 따라서, 특히 항공 운송 수단 및 자동차 응용에 있어서 적합한 기계적 특성을 갖는 복합체 섬유가 수득되도록 하지만, 공지된 방법보다 더욱 경제적으로 효과가 있는 방법인, 열가소성 중합체 매트릭스로의 연속 섬유 함침 방법의 제안을 위한 요구가 여전히 있다.
- [0012] 본 출원자들은 이러한 요구가 나노튜브로 강화된 특정한 중합체의 사용에 의해 충족될 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0013] 본 발명의 한 주제는 더욱 특히는 130℃ 이하의 유리 전이 온도 ( $T_g$ )를 갖는 하나 이상의 반결정성 열가소성 중합체 및 주기율표의 IIIa, IVa 및 Va 족 원소로부터 선택되는 하나 이상의 화학 원소의 나노튜브를 포함하는 중합체 매트릭스로의 상기 섬유의 코팅을 포함하는, 연속 섬유 함침 방법이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 주제는 상기 방법에 따라 수득가능한 복합체 섬유이다.
- [0015] 우선, 본 명세서 전반에 걸쳐, 표현 "내지(between)"는 언급된 한계를 포함하는 것으로서 이해되어야 한다.
- [0016] 따라서, 본 발명에 따른 방법은 연속 섬유의 함침에 관한 것이다.
- [0017] 상기 섬유의 구성 물질의 예로는, 비제한적으로 하기가 포함된다:
- [0018] - 특히 하기를 기재로 하는, 연신(drawn) 중합체 섬유: 폴리아미드, 예컨대 폴리아미드 6 (PA-6), 폴리아미드 11 (PA-11), 폴리아미드 12 (PA-12), 폴리아미드 6,6 (PA-6,6), 폴리아미드 4,6 (PA-4,6), 폴리아미드 6,10 (PA-6,10) 또는 폴리아미드 6,12 (PA-6,12), 폴리에테르/블록 폴리아미드 공중합체 (Pebax<sup>®</sup>), 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에스테르, 예컨대 폴리히드록시알카노에이트 및 DU PONT사에서 상표명 Hytrel<sup>®</sup>로 판매되는 폴리에스테르;
- [0019] - 탄소 섬유;
- [0020] - 유리 섬유, 특히 E, R 또는 S2 유형;
- [0021] - 아라미드 섬유 (Kevlar<sup>®</sup>);
- [0022] - 보론 섬유;
- [0023] - 실리카 섬유;
- [0024] - 천연 섬유, 예컨대 리넨(linen), 삼(hemp) 또는 사이잘(sisal); 및

- [0025] - 이들의 혼합물, 예컨대 유리, 탄소 및 아라미드 섬유 혼합물.
- [0026] 본 발명에 따른 코팅 조성물은 130°C 이하의 유리 전이 온도 (T<sub>g</sub>)를 가진 하나 이상의 반결정성 열가소성 중합체를 포함한다.
- [0027] 상기와 같은 중합체는, 비제한적으로, 특히 하기로부터 선택될 수 있다:
- [0028] - 폴리아미드, 예컨대 폴리아미드 6 (PA-6), 폴리아미드 11 (PA-11), 폴리아미드 12 (PA-12), 폴리아미드 6,6 (PA-6,6), 폴리아미드 4,6 (PA-4,6), 폴리아미드 6,10 (PA-6,10) 또는 폴리아미드 6,12 (PA-6,12) (상기 중합체 중 일부는, 특히는, ARKEMA 사에서 명칭 Rilsan<sup>®</sup> 으로 판매되며, 유동체 등급 중 바람직한 것은, 예컨대 Rilsan<sup>®</sup> AMNO TLD 임), 및 또한 공중합체, 특히는 아미드 단량체 및 기타 단량체, 예컨대 폴리테트라메틸렌 글리콜 (PTMG) (ARKEMA 사에서 명칭 Pebax<sup>®</sup> 로 판매)을 함유하는 블록 공중합체;
- [0029] - 방향족 폴리아미드, 예컨대 폴리프탈아미드;
- [0030] - 식 (I)의 단량체를 50 mol% 이상 포함하고, 바람직하게는, 하기로 구성된 플루오로중합체:
- [0031] 
$$CFX=CHX' \quad (I)$$
- [0032] [식 중, X 및 X' 는 독립적으로 수소 또는 할로젠 원자 (특히는 불소 또는 염소) 또는 과할로젠화 (특히는 과불소화) 알킬 라디칼을 나타내고, 바람직하게는 X=F 이고, X'=H 임], 예컨대, 바람직하게는 α 형태인 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 비닐리덴 플루오라이드와, 예를 들어, 헥사플루오로프로필렌 (HFP)과의 공중합체, 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP) 공중합체, 에틸렌과 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP), 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 또는 퍼플루오로메틸 비닐 에테르 (PMVE), 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE)과의 공중합체 (상기 중합체 중 일부는, 특히는, ARKEMA 사에서 명칭 Kynar<sup>®</sup> 로 판매되며, 사출-성형 등급 중 바람직한 것은, 예컨대 Kynar<sup>®</sup> 710 또는 720 임);
- [0033] - 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌;
- [0034] - 열가소성 폴리우레탄 (TPU);
- [0035] - 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트;
- [0036] - 실리콘 중합체; 및
- [0037] - 이들의 혼합물.
- [0038] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 일부 중합체의 유리 전이 온도는 하기 표 1 에 제시되어 있다.

**표 1**

중합체	T <sub>g</sub> (°C)
PA-11	50
α-PVDF	-40
폴리에틸렌	-110
Pebax <sup>®</sup>	20
TPU	<110

- [0039]
- [0040] 열가소성 중합체는 연속 섬유를 구성하는 것과 동일한 물질로부터 제조될 수 있고, 이 경우 "자체-강화" (또는 "자체-강화 중합체" 로서 SRP)로서 지칭되는 복합체가 수득된다고 이해된다.
- [0041] 본 발명에 따라 사용되는 중합체 매트릭스는 상기 언급된 열가소성 중합체 외에, 주기율표 IIIa, IVa 및 Va 족의 원소로부터 선택되는 하나 이상의 화학 원소의 나노튜브를 함유한다. 상기 나노튜브는 탄소, 보론, 인 및/또는 질소 (보라이드, 니트라이드, 카바이드, 포스파이드)를 기재로 할 수 있고, 예를 들어, 탄소 니트라이

드, 보론 니트라이드, 보론 카바이드, 보론 포스파이드, 포스포러스 니트라이드 또는 탄소 보로니트라이드로 이루어질 수 있다. 탄소 나노튜브 (이하 CNT)는 본 발명에서의 사용을 위해 바람직하다.

- [0042] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 나노튜브는 단일-벽, 이중-벽 또는 다중-벽 유형일 수 있다. 상기 이중-벽 나노튜브는, 특히는, [Flahaut 외, *Chem. Com.* (2003), 1442]에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다. 상기 다중-벽 나노튜브는, 이 부분에 대하여, 문헌 WO 03/02456 에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.
- [0043] 상기 나노튜브는 통상적으로는 0.1 내지 200 nm, 바람직하게는 0.1 내지 100 nm, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 50 nm 및, 보다 더욱 바람직하게는, 1 내지 30 nm 범위의 평균 직경 및 유리하게는 0.1 내지 10 mm 의 길이를 갖는다. 이의 길이/직경 비는 바람직하게는 10 초과 및 통상적으로는 100 초과이다. 이의 비표면적은, 예를 들어, 100 내지 300 m<sup>2</sup>/g 이고, 이의 용적 밀도는 특히는 0.05 내지 0.5 g/cm<sup>3</sup> 및 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.2 g/cm<sup>3</sup> 일 수 있다. 상기 다중-벽 나노튜브는 예를 들어, 5 내지 15 개의 층 및 더욱 바람직하게는 7 내지 10 개의 층을 포함할 수 있다.
- [0044] 미정제 탄소 나노튜브의 예는, 특히는, ARKEMA 사에서 상표명 Graphistrength<sup>®</sup> C100 으로서 시판된다.
- [0045] 상기 나노튜브는 본 발명에 따른 방법에서 사용되기 전, 정제 및/또는 처리 (예를 들어 산화) 및/또는 가공 및/또는 관능화될 수 있다.
- [0046] 상기 나노튜브의 가공은 특히 저온 또는 고온에서 수행될 수 있고, 장비, 예컨대 볼 밀(ball mill), 해머 밀(hammer mill), 분쇄 밀(grinding mill), 나이프 밀(knife mill), 기체-분사 밀(gas-jet mill) 또는 나노튜브의 얽힌 네트워크의 크기를 감소시킬 수 있는 임의의 기타 분쇄 시스템에서 사용되는 공지된 기술에 따라 수행될 수 있다. 상기 분쇄 단계는 기체-분사 분쇄 기술에 따라 및 특히는 공기-분사 밀에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0047] 미정제 또는 가공된 나노튜브의 정제는 이의 제조 공정으로부터 유래한, 가능한 잔여 무기물 및 금속성 불순물을 제거하기 위해, 황산 용액을 사용하여 세정함에 의해 수행될 수 있다. 상기 황산에 대한 상기 나노튜브의 중량비는 특히는 1:2 내지 1:3 일 수 있다. 나아가, 정제 작업은 90 내지 120°C 범위의 온도에서, 예를 들어 5 내지 10 시간의 기간 동안 수행될 수 있다. 상기 작업은 유리하게는 상기 정제된 나노튜브를 물로 세척 및 건조시키는 단계가 이어질 수 있다.
- [0048] 상기 나노튜브의 산화는 유리하게는 상기 나노튜브를 0.5 내지 15 중량% 의 NaOCl 및 바람직하게는 1 내지 10 중량% 의 NaOCl 을 함유하는 나트륨 히포클로리트의 용액 (예를 들어 상기 나트륨 히포클로리트에 대한 상기 나노튜브의 중량비가 1:0.1 내지 1:1 범위임)으로 접촉시킴에 의해 수행된다. 상기 산화는 유리하게는 60°C 미만의 온도에서 및 바람직하게는 주위 온도에서, 수분 내지 24 시간 범위의 기간 동안 수행된다. 상기 산화 작업은 유리하게는 상기 산화된 나노튜브를 여과 및/또는 원심분리, 세정 및 건조시키는 단계가 이어질 수 있다.
- [0049] 상기 나노튜브의 관능화는 반응 단위, 예컨대 비닐 단량체를 상기 나노튜브의 표면에 그래프팅함에 의해 수행될 수 있다. 상기 나노튜브의 구성 물질은 이의 표면으로부터 산소화된 기를 제거하기 위해 고안된, 무수 및 산소-유리된 매질 중에서의 900°C 초과로의 열 처리에 적용시킨 후, 라디칼 중합화 개시제로서 사용된다. 따라서, 특히는 PVDF 또는 폴리아미드 중에서의 이의 분산을 촉진하기 위해, 탄소 나노튜브의 표면에서 메틸 메타크릴레이트 또는 히드록시에틸 메타크릴레이트를 중합화할 수 있다.
- [0050] 바람직하게는, 본 발명에서는 미정제의 임의로 가공된 나노튜브, 즉 산화도 정제도 관능화되지도 않고, 임의의 기타 화학 처리도 되지 않은 나노튜브가 사용된다.
- [0051] 상기 나노튜브는 상기 열가소성 중합체의 0.5 내지 30 중량% 및 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 및 더욱 더 바람직하게는 1 내지 5 중량% 에 해당할 수 있다.
- [0052] 상기 나노튜브 및 상기 열가소성 중합체는 통상적인 장치, 예컨대 2축 압출기 또는 공-혼련기를 사용하여 혼합함에 의해 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 공정에서, 중합체 과립은 통상적으로는 상기 나노튜브와 함께 용융-배합된다.
- [0053] 변형으로서, 상기 나노튜브는 용매 중의 용액인 열가소성 중합체 중에 임의의 적당한 방법에 의해 분산될 수 있다. 상기의 경우, 분산은 본 발명의 한 유리한 구현예에 따라, 특정 분산 시스템 또는 분산제의 사용에 의

해 향상될 수 있다.

- [0054] 따라서, 용매-경로 분산의 경우, 본 발명에 따른 방법은 초음파 또는 회전자-고정자(rotor-stator) 시스템에 의한, 열가소성 중합체 중의 나노튜브의 분산의 예비 단계를 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 회전자-고정자 시스템은 특히는 SILVERSON 사에서 상표명 Silverson<sup>®</sup> LART 으로 판매된다. 회전자-고정자 시스템의 또 다른 유형은 IKA-WERKE 에서 상표명 Ultra-Turrax<sup>®</sup> 으로 판매된다.
- [0056] 또 다른 기타 회전자-고정자 시스템은, 예컨대 IKA-WERKE 또는 ADMIX 에서 판매되는 기계인, 콜로이드 밀(colloid mill), 분산 터빈 및 회전자-고정자 유형의 고전단 혼합기로 이루어진다.
- [0057] 상기 분산제는 특히 하기로 이루어진 균으로부터 선택되는 그 자체일 수 있는 가소화제로부터 선택될 수 있다:
- [0058] - 알킬 포스페이트 에스테르, 히드록시벤조산 (바람직하게는 탄소수 1 내지 20 인 선형 알킬기), 라우르산, 아젤라산 또는 페라곤산;
- [0059] - 프탈레이트, 특히는 디알킬 또는 알킬아릴, 특히 알킬벤질, 프탈레이트, 독립적으로 탄소수 1 내지 12 인 선형 또는 분지형 알킬기;
- [0060] - 아디페이트, 특히 디알킬 아디페이트;
- [0061] - 세바케이트, 특히 상기 중합체 매트릭스가 플루오로중합체를 함유하는 경우, 특히는 디알킬 및 특히 디옥틸 세바케이트;
- [0062] - 글리콜 또는 글리세롤의 벤조에이트;
- [0063] - 디벤질 에테르;
- [0064] - 클로로파라핀;
- [0065] - 프로필렌 카르보네이트;
- [0066] - 술폰아미드, 특히 상기 중합체 매트릭스가 폴리아미드를 함유하는 경우, 특히는 아릴 술폰아미드 (이때 상기 아릴기는 하나 이상의 탄소수 1 내지 6 인 알킬기로 임의 치환됨), 예컨대 벤젠 술폰아미드 및 톨루엔 술폰아미드이고, 이는 하나 이상의, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20 인 선형 알킬기로 N-치환 또는 N,N-이중치환될 수 있음;
- [0067] - 글리콜; 및
- [0068] - 이들의 혼합물.
- [0069] 변형으로서, 상기 분산제는 상기 나노튜브에 대한 상기 분산제의 중량비가 바람직하게는 0.6:1 내지 1.9:1 범위인, 예컨대 문헌 FR-2 766 106 에 기술된 공중합체와 같은, 하나 이상의 음이온성 친수성 단량체 및 하나 이상의 방향족 환을 포함하는 하나 이상의 단량체를 포함하는 공중합체일 수 있다.
- [0070] 또 다른 구현예에서, 상기 분산제는 상기 경우에 있어서, 상기 분산제에 대한 상기 나노튜브의 중량비가 바람직하게는 0.1 내지 2 미만의 범위인, 비닐피롤리돈의 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다.
- [0071] 또 다른 구현예에서, 상기 중합체 매트릭스 중의 나노튜브의 분산은 상기 나노튜브를 각종 중합체, 단량체, 가소화제, 유화제, 커플링화제 및/또는 카르복실산으로부터 선택될 수 있는 하나 이상의 화합물 A 와 접촉시킴에 의해 향상될 수 있고, 이때 2 가지 성분 (나노튜브 및 화합물 A)은 임의로 하나 이상의 용매의 제거 후, 고체 상태로 혼합되거나 가루 형태의 혼합물이다.
- [0072] 본 발명에 따라 사용되는 중합체 매트릭스는 추가로 가소화제, 산화방지제, 광안정화제, 착색제, 충격 보강제, 대전방지제, 난연제, 윤활제, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 보조제를 함유할 수 있다.
- [0073] 바람직하게는, 상기 중합체 매트릭스 (상기 열가소성 중합체 및 상기 나노튜브 포함)에 대한 상기 연속 섬유의 부피비는 50% 이상 및 바람직하게는 60% 이상이다.
- [0074] 상기 중합체 매트릭스에 의한 섬유의 코팅은 특히 상기 매트릭스 (가루 또는 다소 액체) 및 상기 섬유의 물리적 형태에 따라, 각종 기술에 의해 수행될 수 있다. 상기 섬유는 단일방향성 방사의 형태로, 또는 직조 단계 후, 섬유의 이중방향성 네트워크로 이루어진 직물의 형태로 사용될 수 있다. 상기 섬유의 코팅은 바람직하

게는 중합체 매트릭스가 분말 형태인 유동화 베드 함침 공정에 따라 수행된다. 덜 바람직한 변형에서, 상기 섬유의 코팅은 용융 상태인 상기 중합체 매트릭스를 함유하는 함침 베스 내 통과에 의해 수행될 수 있다. 그 후, 상기 중합체 매트릭스를 미리-함침된 섬유의 직물을 와인딩할 수 있는 미리-함침된 섬유의 스트립으로 이루어진 반(semi)-완성된 생성물을 형성하기 위해 상기 섬유 주위에 교체화시킨다.

- [0075] 그 후, 상기 반-완성된 생성물은 목적하는 복합체 부품의 제조에 사용된다. 각종 동일 또는 상이한 조성물의 미리-함침된 섬유의 직물은, 시트 또는 적층된 물질을 형성하기 위해 적층될 수 있거나, 또는 변형으로서 열 성형 공정에 적용될 수 있다. 상기 섬유의 스트립은 거의 비제한적인 형태의 속이 빈 부품을 형성할 수 있도록 만드는 필라멘트-와인딩 공정에서 사용될 수 있다. 상기 공정에서, 상기 섬유는 제조될 부품의 형태를 갖는 맨드렐 주위에 와인딩된다. 모든 경우에 있어서, 최종 부품의 제조는 중합체 매트릭스의 강화의 단계, 예를 들어 필라멘트-와인딩 공정에서, 섬유를 또 다른 섬유에 묶고, 섬유의 스트립을 부착하기 위한 영역을 형성하기 위해 국소적으로 용융되는 단계를 포함한다.
- [0076] 또 다른 변형에서, 필름을 상기 중합체 매트릭스로부터 특히는 압출 또는 캘린더링 공정에 의해, 예를 들어, 약 100 μm의 두께를 갖는 필름으로 제조한 후, 이를 2개의 섬유의 매트 사이에 위치시키고, 상기 어셈블리를 상기 섬유의 함침 및 상기 복합체의 제조를 위해 고온-압축할 수 있다.
- [0077] 상기 기술된 바와 같이 수득된 복합체 섬유는 이의 높은 모듈러스(modulus) (통상적으로는 50 GPa 초과) 및 23 °C에서 200 MPa 초과의 인장 강도로 표현되는 이의 고강도 때문에 각종 응용에서 관심의 대상이다.
- [0078] 본 발명의 한 주제는 더욱 특히는 로켓 또는 항공기의 돌출부(nose), 날개 또는 조종석; 해안 호스(offshore hose)를 위한 덮개; 자동차 차체 부품, 엔진 새시(chassis) 또는 자동차의 지지부; 또는 교량 및 도로의 건설 분야에서의 골격 부품의 제조를 위한 상기 언급한 복합체 섬유의 용도이다.
- [0079] 본 발명을 하기 비제한적인 실시예에 의해 설명할 것이다.

**실시예**

- [0080] **실시예 1: PA-11/CNT로 코팅된 탄소 섬유를 사용하는 적층된 복합체 시트 제조 방법.**
- [0081] 복합체 탄소 나노튜브 (CNT)를 우선 21 g의 탄소 나노튜브 (Graphistrength® C100)를 800 g의 메틸렌 클로라이드에 첨가한 후, Sonics & Materials VC-505 단위 세트를 사용하여, 50%의 진폭에서 약 4시간 동안, 마그네틱 교반 막대를 사용하여 계속 교반하면서, 초음파 처리를 수행하여 제조하였다. 다음, 64 g의 시클릭 부틸렌 테레프탈레이트 (CBT)를 도입하였다. 상기 혼합물을 약 3일 동안 롤 밀(roll mill) 내에서 통과시킨 후, 알루미늄 시트 상에 붓고, 상기 용매를 증발시켰다. 수득한 분말은 약 25 중량%의 CNT를 함유하였다.
- [0082] 그 후, 상기 복합체 나노튜브를 DSM 중형 압출기 상에서 용융-배합에 의해, 5/15/80 비율의 CNT/CBT/PA-11인, 폴리아미드-11 (Rilsan® BMNO PCG)에 첨가하였다 (압출 파라미터는 하기와 같음: 온도: 210°C; 속도: 75 rpm; 기간: 10분). 그 후, 연속적인 탄소 섬유의 직물의 코팅에 사용되는 복합체 매트릭스를 유동화 베드 내에서 수득하고, 적층된 복합체 시트의 제조를 위해 적합한 프레스로, 안내 시스템을 통해, 미리-함침된 섬유의 직물을 전달하였다. 상기 미리-함침된 직물을 고온-압축 작업 (약 180-190°C의 온도)에 적용시켜 복합체를 강화시켰다.
- [0083] **실시예 2: PA-12/CNT로 코팅된 탄소 섬유를 사용한 적층된 복합체 시트의 제조 방법.**
- [0084] 복합체 탄소 나노튜브 (CNT)를 우선 21 g의 탄소 나노튜브 (Graphistrength® C100)를 800 g의 메틸렌 클로라이드에 첨가한 후, Sonics & materials VC-505 단위 세트를 사용하여, 50%의 진폭에서 약 4시간 동안, 마그네틱 교반 막대를 사용하여 계속 교반하면서, 초음파 처리를 수행하여 제조하였다. 다음, 64 g의 시클릭 부틸렌 테레프탈레이트 (CBT)를 도입하였다. 상기 혼합물을 약 3일 동안 롤 밀 내에서 통과시킨 후, 알루미늄 시트 상에 붓고, 상기 용매를 증발시켰다. 수득한 분말은 약 25 중량%의 CNT를 함유하였다.
- [0085] 그 후, 상기 복합체 나노튜브를 DSM 중형 압출기 상에서 용융-배합에 의해, 5/15/80 비율의 CNT/CBT/PA-12인, 폴리아미드-11 (Rilsan® BMNO PCG)에 첨가하였다 (압출 파라미터는 하기와 같음: 온도: 210°C; 속도: 75 rpm; 기간: 10분). 그 후, 연속적인 탄소 섬유의 직물의 코팅에 사용되는 복합체 매트릭스를 유동화 베드 내에서 수득하고, 적층된 복합체 시트의 제조를 위해 적합한 프레스로, 안내 시스템을 통해, 미리-함침된 섬유의 직

물을 전달하였다. 상기 미리-함침된 직물을 고온-압축 작업 (약 180-190℃ 의 온도)에 적용시켜 복합체를 강화시켰다.

[0086] **실시예 3: Pebax<sup>®</sup>/CNT 로 코팅된 탄소 섬유를 사용하는 적층된 복합체 시트의 제조 방법.**

[0087] 복합체 탄소 나노튜브 (CNT)를 우선 21 g 의 탄소 나노튜브 (Graphistrength<sup>®</sup> C100)를 800 g 의 메틸렌 클로라이드에 첨가한 후, Sonics & materials VC-505 단위 세트를 사용하여, 50% 의 진폭에서 약 4 시간 동안, 마그네틱 교반 막대를 사용하여 계속 교반하면서, 초음파 처리를 수행하여 제조하였다. 다음, 64 g 의 시클릭 부틸렌 테레프탈레이트 (CBT)를 도입하였다. 상기 혼합물을 약 3 일 동안 롤 밀 내에서 통과시킨 후, 알루미늄 시트 상에 붓고, 상기 용매를 증발시켰다. 수득한 분말은 약 25 중량% 의 CNT 를 함유하였다.

[0088] 그 후, 상기 복합체 나노튜브를 DSM 중형 압출기 상에서 용융-배합에 의해, 5/15/80 비율의 CNT/CBT/Pebax<sup>®</sup>인, 폴리아미드-11 (Rilsan<sup>®</sup> BMNO PCG)에 첨가하였다 (압출 파라미터는 하기와 같음: 온도: 210℃; 속도: 75 rpm; 기간: 10 분). 그 후, 연속적인 탄소 섬유의 직물의 코팅에 사용되는 복합체 매트릭스를 유동화 베드 내에서 수득하고, 적층된 복합체 시트의 제조를 위해 적합한 프레스로, 안내 시스템을 통해, 미리-함침된 섬유의 직물을 전달하였다. 상기 미리-함침된 직물을 고온-압축 작업 (약 180-190℃ 의 온도)에 적용시켜 복합체를 강화시켰다.