(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0130039
(43) 공개일자 2020년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C09J 1/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C09J 1/02* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0064003
(22) 출원일자 2019년05월30일
심사청구일자 2019년05월30일
(30) 우선권주장
1020190053682 2019년05월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인
**인천대학교 산학협력단**
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
**안호선**
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 28, 107동 602호 (송도동, 송도글로벌캠퍼스푸르지오)
**심규현**
경기도 안양시 만안구 삼덕로 66-2 (안양동)
**김지훈**
경기도 화성시 동탄중앙로 99, 511동 1101호 (반송동, 동탄새강마을휴먼시아아파트)
(74) 대리인
**차준용**

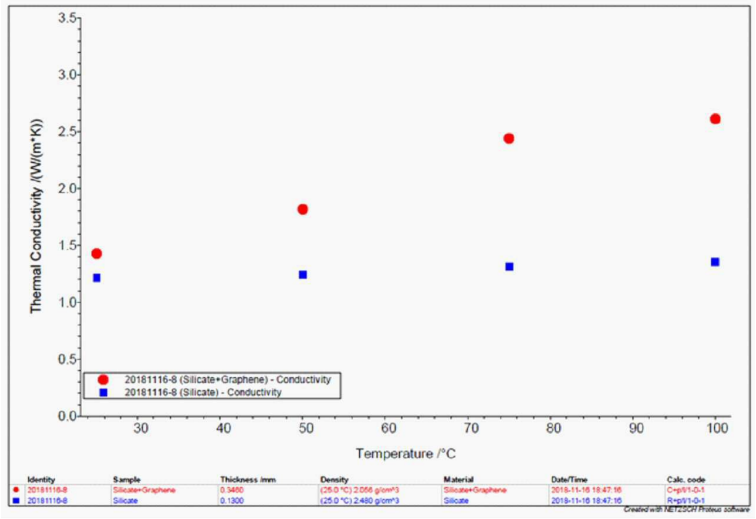
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **알칼리계 실리케이트 접착 조성물을 이용한 경화 방법**

## (57) 요 약

본 발명의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법은, 알칼리계 실리케이트 접착 조성물을 준비하는 단계; 상기 접착 조성물을 피착물에 적용하는 단계; 및 상기 접착 조성물을 900 내지 1500 ℃의 온도에서 0.5 시간 내지 5 시간 동안 고진공 상태에서 경화하는 단계를 포함한다.

*대 표 도* - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 2017M1A3A3A02016785 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 우주핵심기술개발사업 |
| 연구과제명 | 우주항공용 변성실리케이트 기반 고내열성/열전도성 접착 소재 개발 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | 인천대학교산학협력단 |
| 연구기간 | 2017.04.24 ~ 2020.03.31 |

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

알칼리계 실리케이트 접착 조성물을 준비하는 단계;

상기 접착 조성물을 피착물에 적용하는 단계; 및

상기 접착 조성물을 900 내지 1500 ℃의 온도에서 0.5 시간 내지 5 시간 동안 고진공 상태에서 경화하는 단계를 포함하는 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알칼리 실리케이트계 접착 조성물은, 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트 및 리튬 실리케이트를 포함하고,

상기 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트 및 리튬 실리케이트의 질량비는 50 내지 80 : 50 내지 80 : 20 내지 50 인 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 소듐 실리케이트에서 규산과 소듐의 몰비($SiO_2/Na_2O$)는 2 내지 3이고,

상기 포타슘 실리케이트에서 규산과 포타슘의 몰비($SiO_2/K_2O$)는 3 내지 4이고,

상기 리튬 실리케이트에서 규산과 리튬의 몰비($SiO_2/Li_2O$)는 4 내지 5인 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 경화하는 단계에서는, 5 내지 60 kgf의 토크를 가하는 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

알칼리계 실리케이트 접착 조성물에 필러가 추가되고,

상기 필러는 그래핀, 탄소나노튜브 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 알칼리계 실리케이트 접착 조성물을 이용한 경화 방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 고분자 접착제 시장이 증가함에 따라, 다양한 기능성 접착제 수요도 함께 증가하고 있다. 한편, 최근 환경규제가 강화되어 친환경 제품의 수요가 급증하여 친환경적이면서도 다양한 기능성을 가지는 접착제 개발이 필요한 실정이다.

[0003] 기존에 많이 사용되고 있는 유기물 기반 접착제는 인체에 해롭고 환경 오염을 유발한다는 문제가 있다. 따라서, 환경 친화적이고 무해한 무기물 기반 접착제에 대해 활발히 연구되고 있다. 그러나, 무기물 기반 접착제는 유기물 기반 접착제에 비해 내수성이 좋지 못하고 접착 특성이 떨어지는 등의 단점을 가지고 있다.

[0004] 한편, 무기물 기반 접착제의 대표적인 예로 알칼리 실리케이트계 접착제는 종이 등의 섬유질 피착물에 사용되기 위해 개발되었으나, 시간이 지남에 따라 피착물이 변색되고 접착력이 약해지는 문제가 있다. 또한, 스테인레스 스틸, 금속 또는 세라믹과 같은 다양한 소재의 피착물에 적용하기 어렵다는 문제가 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 기존에 사용되던 유기물 기반 접착제를 대체할 수 있고, 내수성이 향상되고 높은 접착 강도를 가지는 친환경 접착 조성물을 제공하고자 한다. 또한, 본 발명의 목적은 이러한 친환경 접착 조성물을 이용하여 항공 우주 산업에 적용 가능한 전단 강도를 확보할 수 있는 경화 방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법은, 알칼리계 실리케이트 접착 조성물을 준비하는 단계; 상기 접착 조성물을 피착물에 적용하는 단계; 및 상기 접착 조성물을 900 내지 1500 ℃의 온도에서 0.5 시간 내지 5 시간 동안 고진공 상태에서 경화하는 단계를 포함한다.

[0007] 본 발명의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법에서, 상기 알칼리 실리케이트계 접착 조성물은, 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트 및 리튬 실리케이트를 포함하고, 상기 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트 및 리튬 실리케이트의 질량비는 50 내지 80 : 50 내지 80 : 20 내지 50 일 수 있다.

[0008] 본 발명의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법에서, 상기 소듐 실리케이트에서 규산과 소듐의 몰비($SiO_2/Na_2O$)는 2 내지 3이고, 상기 포타슘 실리케이트에서 규산과 포타슘의 몰비($SiO_2/K_2O$)는 3 내지 4이고, 상기 리튬 실리케이트에서 규산과 리튬의 몰비($SiO_2/Li_2O$)는 4 내지 5일 수 있다.

[0009] 본 발명의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법에서, 상기 경화하는 단계에서는, 5 내지 60 kgf의 토크를 가할 수 있다.

[0010] 본 발명의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법에서, 알칼리계 실리케이트 접착 조성물에 필러가 추가되고, 상기 필러는 그래핀, 탄소나노튜브 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

### 발명의 효과

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 알칼리계 실리케이트 접착 조성물은 인체 유해성 및 낮은 내열성의 문제를 가지고 있는 기존의 유기물 기반 접착제를 대체할 수 있다. 또한, 기존의 낮은 접착 강도를 가지는 무기물 기반 접착제보다 접착 강도를 향상할 수 있고, 중합 특성을 증진시킬 수 있다. 또한, 기존의 실리케이트 기반 접착제가 가지는 낮은 내수성을 개선할 수 있다. 또한, 내열성 및 난연성을 향상할 수 있고, 스테인레스 스틸, 금속 또는 세라믹인 피착물에도 적용할 수 있어, 항공, 운송 기기, 차량 또는 건설업 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

[0012] 본 발명의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물은 무기물 기반 접착 조성물이므로 인체에 무해하고 친환경적이며 제조 단가가 낮아 산업상 다양하게 활용될 수 있다.

[0013] 본 발명의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물에 추가적인 필러를 배합함으로써, 다양한 목적에 맞게 활용될 수 있다.

[0014] 특히 본 발명의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물을 고온에서 경화함으로써, 전단 강도 및 내열성을 크게 향상할 수 있고, 특히 초고온의 상황을 경험하는 항공기, 우주선 또는 로케트 등 우주 발사체의 내부, 외벽의 내열타일 및 엔진실 등 전체에 적용할 수 있다. 또한, 1000 도 이상의 내열성을 가지므로 안전성을 보장할 수 있고, 내열타일 등에 적용 시 두께를 줄일 수 있고, 우주 발사체의 발사 효율을 높일 수 있어 경제적이다.

### 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1의 (a)는 본 발명의 일 실시예에서 준비된 피착물의 사진이고, (b)는 피착물에 압축 압력을 가하기 위한 경

화 mould 사진이다.

도 2는 본 발명의 실시예들에 대한 수직 방향의 열전도도 측정 결과이다.

도 3은 본 발명의 실험예들에 대한 수평 방향의 열전도도 측정 결과이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0016] 이하, 본 문서의 다양한 실시예들이 첨부된 도면을 참조하여 기재된다. 실시예 및 이에 사용된 용어들은 본 문서에 기재된 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 해당 실시예의 다양한 변경, 균등물, 및/또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0019] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 알칼리계 실리케이트 접착 조성물의 경화 방법은, 알칼리계 실리케이트 접착 조성물을 준비하는 단계; 상기 접착 조성물을 피착물에 적용하는 단계; 및 상기 접착 조성물을 경화하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 이때, 알칼리계 실리케이트 접착 조성물은, 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트 및 리튬 실리케이트를 포함할 수 있다. 이때, 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트 및 리튬 실리케이트의 질량비는 50 내지 80 : 50 내지 80 : 20 내지 50 일 수 있다. 본 발명에서는 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트 및 리튬 실리케이트의 질량비가 상기 수치를 만족함으로써, 기존의 낮은 접착 강도를 가지는 무기물 기반 접착제보다 접착 강도를 향상할 수 있다. 또한, 인체에 유해한 유기물 기반 접착제를 대체할 수 있다. 또한, 기존의 실리케이트 기반 접착제가 가지는 낮은 내수성을 개선할 수 있다. 또한, 내열성 및 난연성을 향상할 수 있고, 스테인레스 스틸, 금속 또는 세라믹인 피착물에도 적용할 수 있어, 항공, 운송 기기, 차량 또는 건설업 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트 및 리튬 실리케이트의 질량비는 7 : 7 : 3 일 수 있다.

[0022] 소듐 실리케이트에서 규산과 소듐의 몰비($SiO_2/Na_2O$)는 2 내지 3 일 수 있다. 바람직하게는, 규산과 소듐의 몰비($SiO_2/Na_2O$)는 2.4 내지 2.6 일 수 있다.

[0023] 포타슘 실리케이트에서 규산과 포타슘의 몰비($SiO_2/K_2O$)는 3 내지 4 일 수 있다. 바람직하게는, 규산과 포타슘의 몰비($SiO_2/K_2O$)는 3.2 내지 3.4 일 수 있다.

[0024] 리튬 실리케이트에서 규산과 리튬의 몰비($SiO_2/Li_2O$)는 4 내지 5 일 수 있다. 바람직하게는, 규산과 포타슘의 몰비($SiO_2/K_2O$)는 4.6 내지 4.8 일 수 있다.

[0025] 몰비는 단일 분자의 구조적 비율에 영향을 미치기 때문에 중요한 요소이다. 본 발명에서는 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트 및 리튬 실리케이트에서 규산과 알칼리 원소의 몰비를 상기 수치와 같이 조절함으로써, 기존의 낮은 접착 강도를 가지는 무기물 기반 접착제보다 접착 강도를 향상할 수 있고, 중합 특성을 증진시킬 수 있다. 또한, 인체에 유해한 유기물 기반 접착제를 대체할 수 있다. 또한, 기존의 실리케이트 기반 접착제가 가지는 낮은 내수성을 개선할 수 있다. 또한, 내열성 및 난연성을 향상할 수 있고, 스테인레스 스틸, 금속 또는 세라믹인 피착물에도 적용할 수 있어, 항공, 운송 기기, 차량 또는 건설업 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

[0026] 본 발명의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물은 무기물 기반 접착 조성물이므로 인체에 무해하고 친환경적이며 제조 단가가 낮아 산업상 다양하게 활용될 수 있다.

[0027] 한편, 본 발명의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물에 추가적인 필러를 배합함으로써, 다양한 목적에 맞게 활용될 수 있다. 예를 들면, 필러는 그래핀, 탄소나노튜브 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는 필러는 그래핀일 수 있다. 이러한 필러는 알칼리계 실리케이트 접착 조성물 전체 중량 %에 대해 4 wt% 내지 30 wt%의 중량비로 포함될 수 있다. 이러한 수치의 중량비로 필러가 포함됨으로써, 접착제의 열전도율을 향상할 수 있다.

[0028] 한편, 경화하는 단계에서는, 900 내지 1500 ℃의 온도에서 0.5 시간 내지 5 시간 동안 고진공 상태에서 경화할 수 있다. 바람직하게는, 1200 ℃의 온도에서 1 시간 동안 경화할 수 있다. 또한, $3 \times 10^{-3}$ 내지 $3 \times 10^{-10}$ torr의

고진공 상태에서 경화가 이루어질 수 있다. 바람직하게는, 3 x $10^{-4}$ torr의 고진공 상태에서 경화가 이루어질 수 있다.

[0029] 경화하는 단계에서는 토크를 더 가하여 압축 경화할 수 있다. 바람직하게 5 내지 60 kgf의 압축 압력으로 경화할 수 있다. 바람직하게는, 25 kgf의 압축 압력으로 경화할 수 있다.

[0030] 이러한 경화 조건을 통해 전단 강도 및 내열성을 크게 향상할 수 있고, 특히 초고온의 상황을 경험하는 항공기, 우주선 또는 로케트 등 우주 발사체의 내부, 외벽의 내열타일 및 엔진실 등 전체에 적용할 수 있다. 또한, 1000도 이상의 내열성을 가지므로 안전성을 보장할 수 있고, 내열타일 등에 적용 시 두께를 줄일 수 있고, 우주 발사체의 발사 효율을 높일 수 있어 경제적이다.

[0031] 또한, 본 발명의 경화 방법을 통해, 접착 조성물을 스테인레스 스틸 또는 금속의 피착물에 적용할 수 있고 접착제의 높은 내수성 및 전단 강도를 확보할 수 있다.

[0033] 이하, 본 발명은 실시예에 의해서 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.

[0035] **실시예 1**

[0036] 하기 표 1의 특성을 가지는 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트 및 리튬 실리케이트를 70:70:30의 질량비로 배합하여 알칼리계 실리케이트 접착 조성물을 준비하였다.

*표 1*

[0037]

| Property | Sodium silicate | Potassium silicate | Lithium silicate |
|---|---|---|---|
| pH | 12 ~ 13 | 11 ~ 12 | 11 ~ 12 |
| Density(g $cm^{-3}$) | 1.55 ~ 1.57 | 1.38 ~ 1.40 | 1.19 ~ 1.21 |
| $Na_2O$, $K_2O$, $Li_2O$ (%) | 13 ~ 14 | 13 ~ 14 | 2 ~ 2.2 |
| $SiO_2$ (%) | 33 ~ 35 | 27.5 ~ 28.5 | 19.5 ~ 20.5 |
| Molar ratio | 2.4 ~ 2.6 | 3.2 ~ 3.4 | 4.6 ~ 4.8 |
| Viscosity(cps, 20℃) | Max. 1,500 | Max. 50 | Max. 50 |

[0039] 피착물인 SUS304를 ASTM D 3165 표준 크기에 따라 도 1의 (a)에 도시한 바와 같이 준비하였다. 접착 조성물을 도포한 접합 라인은 피착물의 가운데 위치하고, 10 ㎜의 간격을 가진다. 한편, 피착물의 표면은 전단 강도 측정 전에 그라인딩하였다. 그라인딩은 800 P(400 그릿)의 SIC paper를 이용하여 1분 동안 80 rpm의 회전 속도로 수행하였다. 그라인딩 후 피착물의 표면은 에탄올 및 증류수로 세척하고 컨벡션 오븐(convection oven)에서 건조하였다.

[0040] 피착물의 접합 라인 상에 접착 조성물을 도포하고, 1200 ℃의 온도에서 1 시간 동안 3 x $10^{-4}$ torr의 고진공 상태에서 경화하였다.

[0041] 전단 강도 측정은 ASTM D 3165 규격에 따라 수행하고, 만능 재료 시험기(UTM, INSTRON, 8801)를 사용하여 측정하였다.

[0042] 3개의 시편에 대해 전단 강도를 측정하였고, 그 결과는 하기 표 2와 같았다.

*표 2*

[0043]

| 순번 | 최대 전단 강도 (Mpa) |
|---|---|
| 1 | 39.81 |
| 2 | 32.74 |
| 3 | 40.49 |

[0044] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 최대 전단 강도는 최소 32.71 Mpa인 것으로 측정되었다.

[0046] **실시예 2**

[0047] 경화 mould를 이용하여 피착물에 압축 압력을 적용하였다. 도 1의 (b)를 참고하면, mould는 SM45C 스틸로 제작되었다. 압축 압력은 토크 렌치에 의해 인가되었다. 16 개의 볼트가 규칙적인 간격으로 결합되었다. 압축 압력은 토크 값을 25 kgf로 적용하였다. 피착물은 mould에 고정되고, 접착 조성물이 피착물의 접합 라인 상에 도포되었다.

[0048] 이후 전단 강도를 측정하였고, 그 결과는 하기 표 3과 같았다.

*표 3*

[0049]

| 순번 | 최대 전단 강도 (Mpa) |
|---|---|
| 1 | 79.94 |

[0050] 상기 표 3에서 보는 바와 같이, 최대 전단 강도는 79.97 Mpa로 확인되었고, 압축 압력을 주지 않은 실시예 1에 비해 최대 전단 강도가 매우 향상됨을 알 수 있다.

[0052] **실시예 3**

[0053] 실시예 1에서 상기 표 1의 특성을 가지는 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트 및 리튬 실리케이트를 70:70:30의 질량비로 배합하여 25 g 준비하고, 여기에 그래핀을 5 g 추가하여 알칼리계 실리케이트 접착 조성물을 준비하였다.

[0054] 피착물의 접합 라인 상에 접착 조성물을 도포하고, 1200 ℃의 온도에서 1 시간 동안 3 x $10^{-4}$ torr의 고진공 상태에서 경화하였다.

[0055] 이후 전단 강도를 측정하였고, 그 결과는 하기 표 4와 같았다.

*표 4*

[0056]

| 순번 | 최대 전단 강도 (Mpa) |
|---|---|
| 1 | 31.36 |

[0058] **실시예 4**

[0059] 상기 실시예 1 및 실시예 3의 알칼리계 실리케이트 접착 조성물에 대해 열전도도를 측정하였다. 측정 방식은 LAFA(laser flash method)로, 수직 및 수평 방향에 대하여 측정하였다.

[0060] 그 결과, 도 2를 참고하면, 그래핀을 첨가한 접착제(실시예 3)의 수직 방향에 대한 열전도도는 그래핀을 첨가하지 않은 접착제(실시예 1)의 열전도도에 비해 높은 것으로 확인되었다.

[0061] 또한, 도 3을 참고하면, 그래핀을 첨가한 접착제(실시예 3)의 수평 방향에 대한 열전도도는 그래핀을 첨가하지 않은 접착제(실시예 1)의 열전도도에 비해 높은 것으로 확인되었다.

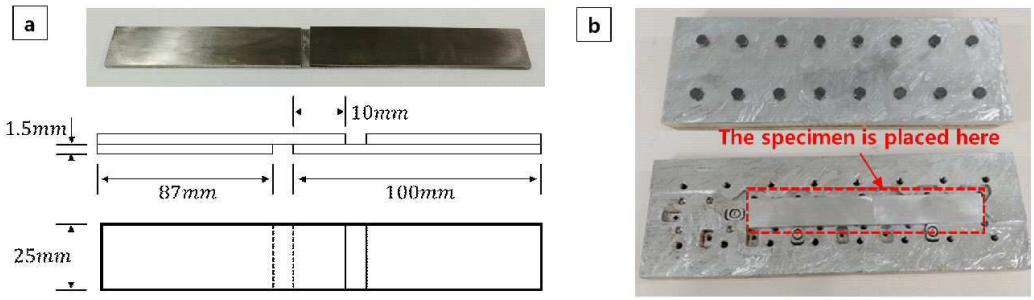
[0062] 즉, 그래핀을 추가로 배합함으로써, 열전도율이 크게 향상됨을 확인하였다.

[0064] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에

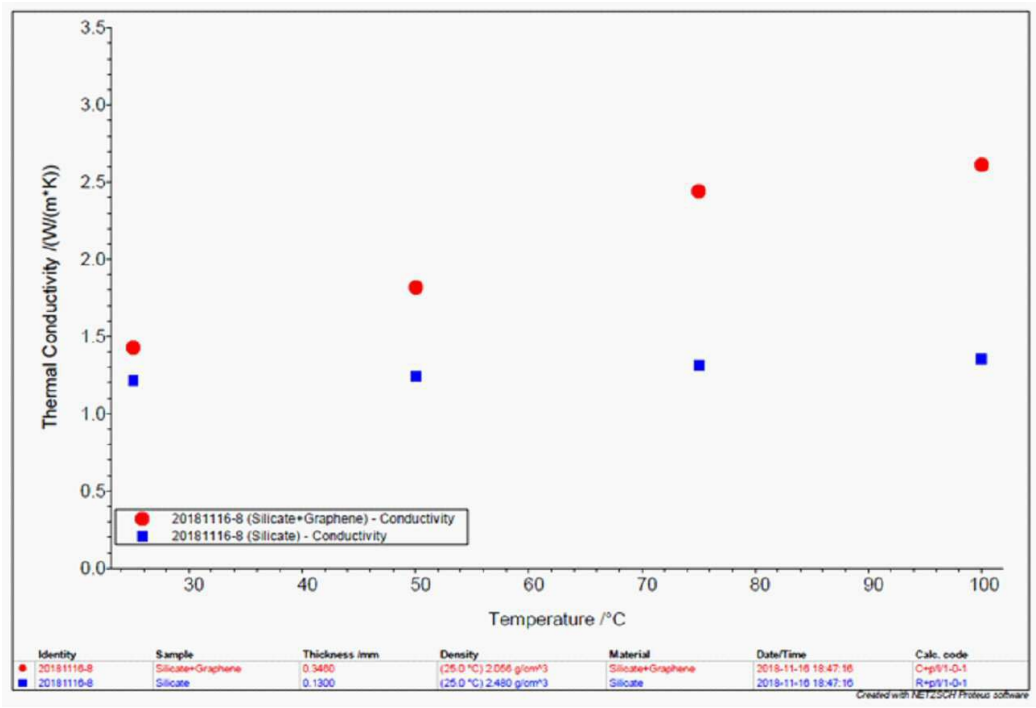
있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

## 도면

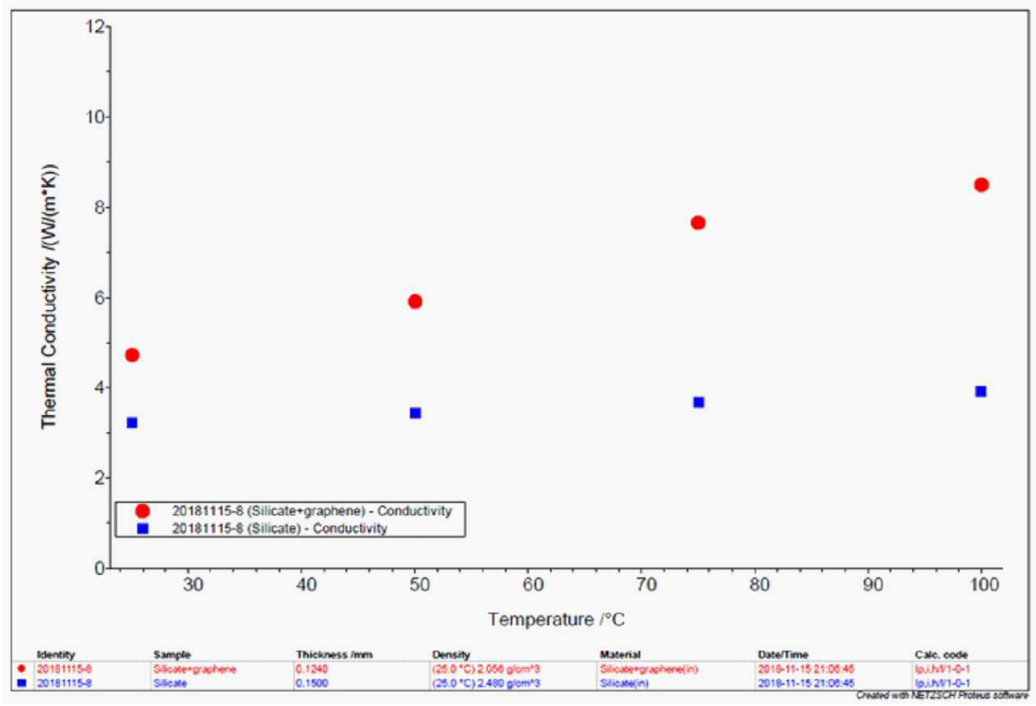
### 도면1




### 도면2



도면3


Thermal Conductivity /(W/(m*K))
Temperature /°C
20181115-8 (Silicate+graphene) - Conductivity
20181115-8 (Silicate) - Conductivity
Identity
Sample
Thickness /mm
Density
Material
Date/Time
Calc. code
20181115-8
Silicate+graphene
0.1240
(25.0 °C) 2.056 g/cm^3
Silicate+graphene(in)
2018-11-15 21:06:45
20181115-8
Silicate
0.1500
(25.0 °C) 2.480 g/cm^3
Silicate(in)
2018-11-15 21:06:45
Created with NETZSCH Proteus software