	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0054400 (43) 공개일자 2009년05월29일
(51) Int. Cl. C08J 5/18 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01) D06M 13/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0118094 (22) 출원일자 2008년11월26일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 07 59321 2007년11월26일 프랑스(FR)	(71) 출원인 포르쉐 엔위스트리 프랑스 바디니에르 에르엔 85 (우편번호: 에프-38300) (72) 발명자 토농 코린느 프랑스 에프-26400 미라벨 에 블라송 카르티에 벨 르뷔 비알 이사벨르 프랑스 에프-26000 발랑스 6 알레 에드가 포 람부르 스테파니 프랑스 에프-69003 리옹 비스 뤼 몽브리앙 15 (74) 대리인 리엔목특허법인	

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 탄소 나노튜브를 포함하는 알에프엘 필름 또는 접착 딥 코팅 및 그러한 코팅을 포함하는 실

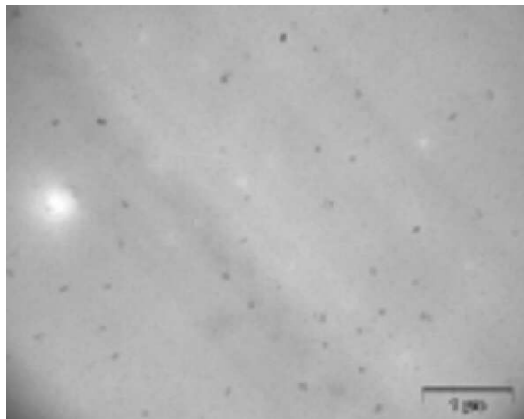
(57) 요약

본 발명은 탄소 나노튜브를 포함하는 RFL 필름 또는 접착 딥 코팅 (adhesive dip coating)에 관한 것이다.

이는 또한 본 발명에 따른 코팅으로 코팅되거나 또는 함침된 (impregnated) 실 (yarn)에 관한 것이다.

이는 또한 고무 재료계 물품을 보강하기 위하여 그렇게 처리된 실의 용도에 관한 것인데, 상기 물품은 가능하게는 벨트, 튜브, 호스, 파이프 또는 타이어 및 일반적으로는 전단 응력을 받는 임의의 물건일 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

탄소 나노튜브를 포함하는 RFL 필름 또는 접착 딥 코팅 (adhesive dip coating).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 고무 라텍스 및 레조르시놀-포름알데히드 수지의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 RFL 필름 또는 코팅.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 고형분으로서 0.5 내지 10 중량%의 탄소 나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 RFL 필름 또는 코팅.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노튜브가 단일벽 또는 다중벽 유형인 것을 특징으로 하는 RFL 필름 또는 코팅.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노튜브가 1 내지 100 나노미터의 평균 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 RFL 필름 또는 코팅.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노튜브가 1 내지 30 나노미터의 평균 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 RFL 필름 또는 코팅.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노튜브가 완전히 또는 부분적으로 관능화되어 있거나 또는 전혀 관능화되어 있지 않는 것을 특징으로 하는 RFL 필름 또는 코팅.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 RFL 필름 또는 접착 딥 코팅으로 코팅되거나 또는 함침된 (impregnated) 실 (yarn).

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 실은 글라스사, 카본사, 아라미드사, 폴리에스테르사, 폴리비닐 알코올사, 폴리아미 사 및 레이온사를 포함하는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 실.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 용매 중의 고무 시멘트계의 코팅 또는 탑코트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 용매 중의 고무 시멘트계의 코팅 또는 탑코트가 탄소 나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 실.

청구항 12

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 실의 고무 재료 물품을 보강하기 위한 용도.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 물품은 벨트, 튜브, 호스, 파이프 또는 타이어로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 14

제 1 항의 RFL 필름 또는 접착 딥 코팅을 제조하는 공정으로서:

- RFL 조성물을 조제하는 단계;
- 탄소 나노튜브의 분산액을 조제하는 단계;
- 상기 조성물 내에 상기 분산액을 도입함으로써 혼합하여, 현탁액을 얻는 단계; 및
- 마지막으로, 혼합 후 얻어진 상기 현탁액을 실 위에 코팅, 함침 (impregnating) 또는 침착 (depositing)시키는 단계를

포함하는 공정.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 RFL 조성물에서, 레조르시놀-포름알데히드 수지의 비율 (fraction)은 건조 중량으로 2 내지 30%를 나타내며, 라텍스의 비율은 건조 중량으로 70 내지 98%를 나타내는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서, 현탁액을 얻기 위해, 상기 조성물 내에 상기 분산액을 도입함으로써 혼합하는 단계가, 300 rpm 미만의 전단 속도를 가져오는 교반기를 사용하여 온화하게 교반함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 17

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 분산액은 하나 이상의 계면 활성제 화합물을 갖는 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 18

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 실을 얻는 공정으로서, 혼합 후 얻어지는 상기 현탁액을 실 위에 코팅, 함침 또는 침착하는 단계가 상기 실의 구성 섬유를 개별적으로 함침시키기 위한 분무 단계를 선택적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 혼합 후 얻어지는 상기 현탁액을 실 위에 코팅, 함침 또는 침착하는 단계 이후 건조 및/또는 가교 단계가 뒤따르는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서, 상기 함침 단계 이후, 및 상기 건조 단계 이전에, 상기 코팅을 사이징 (sizing)하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 21

제 18 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 용매 매체 중의 접착제로 실을 함침시키는 (impregnating) 추가적인 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 22

고무 재료 물품에 혼입시키기 위한, 제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 실계 종방향 보강 요소.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 벨트, 특히 타이밍 벨트, 차량용 또는 유사 용도의 타이어, 또는 튜브, 호스 또는 파이프 및 에어 쿠션 충격 흡수제와 같은 고무계 물품의 종방향 보강 성분의 분야에 관한 것이다. 본 발명은 보다 상세하게는 고무 재료에 대한 부착성을 특히 수명, 내열성 및 전단응력에 대한 저항성에 관하여 향상시킨 보강 사(reinforcing yarn)를 얻는 공정에 직접적으로 관련된다.

<2> 일반적으로, “고무 재료(rubber material)”라는 용어는 천연 고무(또는 폴리이소프렌)계 또는 특히 폴리클로로프렌계와 같은 합성 고무계, 또는 수소화 또는 비수소화 폴리아크릴로니트릴계 재료뿐만 아니라, 넓은 의미로 특히 탄성 특성에 관하여 영구 변형 없이 초기 형태에서 회복(resumption)하여 원래 길이의 수 배의 신장을 보이는 유사고무(rubber-like)라고 불릴 수 있는 거동을 보이는 재료들을 또한 의미하는 것으로 이하에서 이해될 것이다. 언급될 수 있는 예는 폴리부탄디엔계, 폴리이소부틸렌계 및 폴리우레탄계의 어떤 엘라스토머를 포함한다.

배경 기술

<3> 특히 큰 기계적 응력이 가해질 때, 과도한 신장 또는 이로 인한 열화(degradation)를 피할 목적으로 어떤 고무계 물품을 보강하는 것은 잘 알려져 있다.

<4> 따라서, 강한 인장 응력을 견딜 수 있는 특히 신장이 사실상 0인 섬유사는 일반적으로 보강 요소로서 사용된다.

<5> 글래스 사, 카본 사 또는 아라미드 사(즉, 해당 재료로 된 복수의 필라멘트로 구성되는 실)가 우수한 효과를 낸다고 알려져 있다.

<6> 그러나, 이러한 실들은 고무 재료에 대한 부착성을 향상시키기 위한 접착 딥 처리(adhesive dip treatments)를 거쳐야 한다. 따라서, 이러한 실들이 제 성능을 발휘하기 위해서는 고무 재료가 가능한 한 긴밀하게 보강 실에 부착되는 것이 필수적이다.

<7> 따라서, 매우 널리 사용되는 접착 딥 처리 중에서, 약자로 RFL 용액(RFL solutions)이라고 알려진 레조르시놀 포름알데하이드 수지(resorcinol formaldehyde resin) 및 고무 라텍스(rubber latex)계 용액에 함침(impregnation)하는 것이 공지되어 있다.

<8> 이러한 접착 딥 처리 후에 “탑코트(topcoat)”라고 알려진 제2 처리가 이어질 수 있는데, 이것은 일반적으로 “고무 시멘트(rubber cement)”라고 알려진 용매 중의 고무 재료 용액으로 이루어지며, 이 고무 시멘트는 접착 딥 코팅을 함유하는 실에 대하여 물품을 구성하는 고무의 부착성을 촉진하는 역할을 한다.

<9> 특정한 경우에, RFL 용액은 카본 블랙을 일부 포함할 수 있으며, 전형적으로는 10% 까지 포함할 수 있다. 이러한 카본 블랙 입자는 충전제로서 작용하여 텍스타일 섬유를 피복하는 침지액(impregant)의 기계적 강도를 향상시키는데, 예를 들면 WO 02/055590 출원에 설명된 배합을 참조한다.

<10> 일반적으로, 섬유에 대한 코팅의 부착성을 향상시키기 위한 카본 나노튜브의 용도 및 예를 들면 WO 2005/028174에서 설명된 에폭시 수지 복합재와 같은 복합재에서 카본 나노튜브의 용도가 공지되어 있다. 관능화될 수 있는 나노튜브는 별론으로 하고, 이러한 복합재들은 동일한 기계적 응력을 받지 않는데, 특히 예를 들면 벨트 또는 튜브 또는 호스가 받는 것과 같은 전단 응력을 동일하게 받지 않는다.

<11> 보다 상세하게는 벨트에 관하여는 톱니모양 벨트(toothed belt)의 내마찰성을 향상시키기 위하여 용매 중의 고무 시멘트 또는 탑코트에 첨가되는 나노튜브를 사용하는 것이 JP 2003/322216로부터 알려져 있는데, 상기 고무 시멘트는 접착 딥 처리로 미리 함침된 직물 상에 코팅된다.

<12> 그러나, 복합재 물품이 예를 들면 견인응력(traction), 굴곡응력 또는 반굴곡응력(flexure or counter-flexure)과 같은 큰 응력을 받을 때, 한편으로 실, 및 보다 상세하게는 그 코팅, 및 다른 한편으로는 고무 재료 사이의 경계면은 전단응력을 받는다. 실 및 재료 내에 존재하는 다양한 경계면을 피복하는 코팅의 일체성(integrity)의 저하는 필연적으로 실과 고무 재료 사이에서 미끄러짐 현상을 나타나게 한다. 이러한 현상은 기계적 응력이 높을수록 비례하여 더 많아진다.

<13> 고온에서 작업하는 것도 또한 실 및 재료들 사이의 경계면의 코팅의 일체성을 저하시키는 인자이다.

<14> 상술한 선행기술의 처리법은 비록 고무와 접착 딥 코팅의 부착성 향상을 가능케 하였으나, RFL 필름 또는 접착

딥 코팅의 동역학적인 특성의 향상을 가능케 하지는 못하였다. 이렇게 보강된 물품들에 높은 기계적 응력을 가했을 때 관찰되는 약점은 RFL 필름 또는 접착 딥 코팅의 약점에 기인한 것이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <15> 본 발명의 한 가지 목적은 복합재 물품의 사용 수명을 증가시키기 위하여 RFL 또는 접착 딥 코팅의 기계적 특성, 특히 동역학적 기계적 특성을 향상시키는 것이다.
- <16> 다른 목적은 시간에 대한 보강 사 및 고무 재료 사이의 기계적 접착성의 강도를 향상시키는 것이다. 또 다른 목적은 더욱 고온에서 이의 기계적 특성의 열화 없이 작동케 하는 것이다.

과제 해결수단

- <17> 본 발명은 고무계 물품에 혼입되려는 목적의 실계의 종방향 보강 요소(yarn-based longitudinal reinforcing element)에 관한 것이다. "실(yarn)"이라는 용어는 다중 필라멘트의 집합으로 이루어지는 실 뿐만 아니라, 단일 가닥 사 또는 모노필라멘트 사도 의미한다. 이들 실은 이들의 원래의 형태로 사용될 수 있거나, 또는 다르게는 케이블링(cabling) 및/또는 꼬임 작업(twisting operation)을 통하여 유사하거나 또는 다른 성질의 실과 조립하여 사용될 수 있다.
- <18> 공지의 방식으로, 상기 실은 본 발명에 따른 접착 딥 코팅(adhesive dip coating)을 포함하며, 상기 코팅은 탄소 나노튜브를 포함한다.
- <19> 앞서 언급한 바에 따르면, 탄소 나노튜브는 통상적으로는 용매를 포함하는 조성물에 첨가된다.
- <20> RFL 필름 또는 접착 딥 코팅(adhesive dip coating) 자체는 레조르시놀-포름알데히드 수지 및 고무 재료 라텍스(rubber material latex)를 포함하는 수성 조성물로 이루어진다.
- <21> 염기성의 pH에서 라텍스를 열화시키지 않으면서 그러한 조성물에 탄소 나노튜브를 혼입(incorporation)하여 균일한 현탁액을 얻는 문제는 본 발명에 의하여 해결되었다.
- <22> 더욱 구체적으로 본 발명은 탄소 나노튜브를 포함하는 RFL 필름 또는 접착 딥 코팅(adhesive dip coating)에 관한 것이다.
- <23> 이는 고무 라텍스 및 레조르시놀-포름알데히드 수지의 혼합물을 포함하는 본 발명에 따른 코팅에 관한 것이다.
- <24> 이는 고형분으로서 0.5 내지 10 중량%의 탄소 나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 코팅에 관한 것이다.
- <25> 이는 상기 나노튜브가 단일벽 또는 다중벽 유형인 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 코팅에 관한 것이다.
- <26> 이는 상기 나노튜브가 1 내지 100 나노미터의 평균 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 코팅에 관한 것이다.
- <27> 이는 상기 나노튜브가 1 내지 30 나노미터의 평균 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 코팅에 관한 것이다.
- <28> 이는 상기 나노튜브가 완전히 또는 부분적으로 관능화되어 있는 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 코팅에 관한 것이다.
- <29> 이는 또한 본 발명에 따른 코팅으로 코팅되거나 또는 함침된(impregnated) 실에 관한 것이다.
- <30> 일 구현예에서, 상기 실은 글라스 사, 카본 사, 아라미드 사, 폴리에스테르 사, 폴리비닐 알코올 사, 폴리아미드 사 및 레이온 사를 포함하는 그룹으로부터 선택된다.
- <31> 이는 또한 탄소 나노튜브를 포함할 수 있거나 또는 포함하지 않을 수 있는, 용매 중의 고무 시멘트계의 코팅 또는 탑코트(coating or topcoat based on a rubber cement in a solvent)를 포함하는 상기 실에 관한 것이다.
- <32> 이는 또한 고무 재료 물품을 보강하도록 처리되는 실의 용도에 관한 것으로서, 상기 물품은 가능하게는 벨트, 튜브, 호스, 파이프 또는 타이어 및 일반적으로는 전단 응력(shear stress)를 받는 임의의 물품이다.

- <33> 이는 또한 고무 재료 물품에 혼입되려는 목적의 본 발명에 따른 실계 종방향 보강 요소에 관한 것이다.
- <34> 이는 또한 상기 RFL 필름 또는 접착 덩 코팅의 제조 공정 및 이의 실예의 도포 방법에 관한 것이다.
- <35> "탄소 나노튜브"라는 용어는 특히 규칙적으로 배열된 탄소 원자로 이루어진 튜브 형상의 특정한 결정 구조를 의미하며, 또한 튜브형 풀러렌 (tubular fullerene)으로도 알려져 있다.
- <36> 바꾸어 말하면, 실을 피복하는 RFL 필름 또는 접착 덩 코팅층은 마이크로미터 수준의 길이에 비하여 작은 직경의, 전형적으로는 나노미터 수준의, 실형상 구조의 입자를 포함한다. 이들 실형상 구조는 이를 포함하는 코팅층을, 소위, 강화하는 것처럼 작용하여, 상기 층의 기계적 강도를 향상시킨다.
- <37> 따라서, 카본 블랙 같은 충전제를 포함하는 해결 방법과 비교해볼 때, 코팅 매트릭스의 폴리머의 분자 사슬과 나노튜브에 의하여 형성된 사슬의 서로 맞물림 (intermeshing) 때문에 코팅의 일체성 (integrity)이 향상되는데, 이에 대해서는, RFL 섬유의 투과 전자 현미경 (TEM) 사진인 도 1 내지 도 4를 참조하라.
- <38> 실제로, 이들 탄소 나노튜브는 요구되는 응용 분야에 따라서 코팅층 또는 다른 코팅층에 존재할 수 있다.
- <39> 따라서, 탄소 나노튜브는 RFL 필름 또는 접착 덩 코팅에 매립될 수 있다.
- <40> 또한 외부 코팅층 (outer coating layer)에 탄소 나노튜브를 포함하는 것이 또한 가능한데, 상기 외부 코팅층은 RFL 필름 또는 접착 덩 코팅을 피복한다. 이런 외부 코팅층은 일반적으로는 용매 매체내의 접착제인데, 예를 들어 선택적으로 할로겐화된 폴리머 또는 이소시아네이트 같은 유기 화합물의 혼합물이다. 바꿔 말하면, RFL 필름 또는 접착 덩 코팅을 포함하는 실을 피복하는 외부층 또는 "탑 코트(top coat)"는 이의 열기계적 거동 (thermomechanical behavior) 및 이의 수명 및 보강된 물품을 구성하는 고무 재료와 이의 접착 특성을 향상시키는 나노튜브를 또한 포함할 수 있다.
- <41> 실제로, 보강 사를 형성하도록 선택되는 실은 글라스 사, 카본 사, 아라미드 사 또는 폴리비닐 알코올 (PVA), 폴리에스테르, 레이온 또는 폴리아미드 같은 다른 합성 재료의 실일 수 있다. 이들 실은 균질 조성의 필라멘트를 포함할 수 있거나, 또는 다른 성질의 필라멘트의 혼합물을 포함할 수 있다. 이들 실은 개별적으로 사용될 수 있거나 또는 케이블링 (cabling) 및/또는 꼬임 작업 (twisting operation)을 통하여 유사하거나 또는 다른 실과 함께 조립될 수 있다.
- <42> 탄소 나노튜브의 함량은 RFL 필름 또는 접착 덩 코팅에서 고형분으로 측정된 비로서 약 0.5 내지 10 중량%의 탄소 나노튜브이다.
- <43> 만족스러운 결과는 2%의 나노튜브 비로 얻어졌다. 구체적으로는, 과도하게 낮은 비율의 나노튜브는 의미있는 보강 효과를 생성시키지 않았다. 반대로, 과도한 탄소 나노튜브의 존재는 취약점을 가져오는 나노튜브의 응집체 형성 및 큰 입자의 형성을 낳을 수 있다.
- <44> 일반적으로는, 요구되는 응용 분야에 따라, 탄소 나노튜브는 모노라멜라 (monolamellar) 또는 멀티라멜라 (multilamellar) 유형일 수 있다. 이들 각각은, 단일 실린더, 또는 몇몇 공축의 실린더 (coaxial cylinders)로서 배열된 원자들의 단일층을 포함하는 튜브 구조이다.
- <45> 유리하게는, 실제로, 나노튜브는 1 내지 100 나노미터, 및 바람직하게는 1 내지 30 나노미터의 직경에 대하여 1 내지 수 백 마이크로미터의 평균 길이를 가진다. 예를 들어, 만족스러운 결과는 내부 직경이 5 nm 영역이고 외부 직경이 10 내지 20 나노미터인 나노튜브에서 얻어졌다.
- <46> 본 발명은 RFL 코팅 제조 공정에 관한 것으로서, 상기 공정은:
- <47> - RFL 조성물을 제조하는 단계;
- <48> - 탄소 나노튜브의 분산액을 제조하는 단계;
- <49> - 상기 조성물 내에 상기 분산액을 도입함으로써 혼합하여, 현탁액을 얻는 단계; 및
- <50> - 마지막으로, 혼합 후 얻어진 상기 현탁액을 실 위에 코팅, 함침 또는 침착 (depositing)시키는 단계를 포함한다.
- <51> RFL 조성물은 당업자에게 공지된 공정에 따라 물 중의 레조르시놀 또는 레조르시놀-포름알데히드 수지를 물 중의 라텍스 현탁액과 염기성 pH에서 혼합함으로써 제조되는데, 상기 염기성 pH는 암모니아를 첨가하여 얻어진다. 혼합하여 얻어진 상기 조성물은 숙성을 위해 약 48 시간 동안 주위 온도에서 선택적으로 방치될 수 있다.

- <52> 유리하게는, 실제로, 레조르시놀-포름알데히드 및 라텍스 (RFL)의 용액에서, 레조르시놀-포름알데히드 수지의 비율은 건조 중량으로 2 내지 30%를 나타내며, 라텍스의 비율은 70 내지 98%를 나타낸다.
- <53> 바람직하게는, 레조르시놀-포름알데히드 수지의 비율은 건조 중량으로 5 내지 10%를 나타내며, 라텍스의 비율은 80 내지 95%를 나타낸다.
- <54> 벨트 제조를 위해 실이 고무에 매립되는 목적인 경우, 사용되는 라텍스는 유리하게는 수소화되고 카르복실화된 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 (XHNBR), 수소화된 아크릴로니트릴 고무 (HNBR), 아크릴로니트릴 고무 (NBR), 에틸렌-프로필렌-디엔 (EPDM), 클로로술폰화된 폴리에틸렌 (CSM), 또는 심지어 비닐피리딘/스티렌-부타디엔 고무 (VP/SBR) 또는 스티렌-부타디엔 고무 (SBR)일 수 있으며, 단독으로 또는 블렌드로서 사용될 수 있다. 얻어진 실이 타이어를 보강하는 목적인 경우, 사용되는 라텍스는 비닐피리딘/스티렌-부타디엔 고무 (VP/SBR), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 천연 고무 (NR) 라텍스일 수 있으며, 단독으로 또는 블렌드로서 사용될 수 있다.
- <55> 나노튜브의 분산액은 고속 교반 하에서, 나노튜브 분말을 계면 활성제를 포함하는 물에 첨가함으로써 얻어진다.
- <56> 상기 고속 교반은 20000 rpm을 초과하는 전단속도 (shear rate)를 가져오는 교반기를 사용함으로써 얻어진다.
- <57> 제조 공정의 중요한 일 단계는 현탁액을 얻는 것에 있는데 여기서 나노튜브는, 가능한, 개별적으로 분산되어 서로 분리되어 있다. 바꿔 말하면, 실험상 분자들이 모여서 서로 맞물려 있는 나노튜브의 응집체를 제거하거나 또는 최소한 나노튜브의 응집체의 크기를 최소화하는 것이 요구된다.
- <58> 현탁액에서 나노튜브의 분산을 보장하기 위해 여러 공정들이 사용될 수 있다.
- <59> 따라서 매우 고전단의 혼합, 또는 다르게는 초음파에 노출시키는 기술 또는 이들 두 기술의 조합을 통하여 진행시키는 것이 가능하다.
- <60> 어떤 경우에는, 작은 크기, 전형적으로는 수 마이크로 미만의 응집체를 얻기 위하여 나노튜브가 어느 정도 서로 분리되어 있도록 하는 것을 가능하게 하는 계면 활성제를 사용하는 것이 유용할 수 있다. 나노튜브를 포함하는 현탁액, 및 현탁액의 다른 성분은 따라 여러 유형의 계면 활성제가 사용될 수 있다.
- <61> 언급될 수 있는 예는 음이온성, 양이온성 또는 중성의 계면 활성제를 포함하며, 또한 비이온성 또는 양쪽성의 계면 활성제, 또는 심지어 실리콘계, 플루오로화되거나 또는 폴리머성의 계면 활성제를 포함한다.
- <62> RFL 용액의 염기성 pH와 조화할 수 있는 중성 또는 염기성 pH를 가지는 나노튜브 분산액을 사용하는 것이 바람직할 것이다.
- <63> 현탁액을 얻기 위해, 조성물 내에 분산액을 도입함으로써 혼합하는 단계는 300 rpm 미만의 전단 속도를 낚는 교반기를 사용하여 온화하게 교반함으로써 수행된다.
- <64> 앞서 언급한 바와 같이, 이들 나노튜브는 RFL 필름 또는 접착 딥 코팅에 포함될 수 있고 또한 외부층을 형성하기 위해, RFL 필름 또는 접착 딥 코팅으로 예비 코팅된 실을 코팅하려는 목적의 용매 중의 고무 시멘트 내에 포함될 수 있다.
- <65> 탄소 나노튜브의 함량은, 용매 중의 고무 시멘트의 도포로 생성되는 외부층에서 고형분으로서 측정되는 비율로서 약 0.5 내지 10 중량%의 탄소 나노튜브이다.
- <66> 나노튜브가 용매 중의 고무 시멘트에 혼입되는 경우, 혼입은 종래 기술에 설명된 공정에 따라 수행될 것이다.
- <67> 어떤 응용 분야에 있어서, 완전히 또는 부분적으로 관능화된 나노튜브를 사용하도록 선택될 수 있는데, 즉 이 나노튜브는 전형적으로는 나노튜브가 침지되는 매트릭스와의 화학적 상용성의 관점에서, 특별한 특성을 부여하도록 나노튜브 상에 그래프트된 분자를 가진다.
- <68> 혼합 후 얻어진 현탁액을 실 위에 코팅, 함침 또는 침착하는 단계는 당업자에게 공지된 기술에 따라 수행될 수 있으며 선택적으로는 실의 구성 섬유를 개별적으로 함침시키기 위한 분무 단계를 포함한다.
- <69> 혼합 후 얻어진 현탁액을 실 위에 코팅, 함침 또는 침착하는 상기 단계이후 다음으로 건조 및/또는 가교 단계가 뒤따른다.
- <70> 바람직한 일 구현예에서, 본 발명에 따른 공정은, 함침 (impregnation) 단계 후, 및 건조 단계 전에, 코팅을 사이징 (sizing)하는 단계를 포함할 수 있다. 이런 사이징은 함침 동안 동반된(entrained) 과도한 용액이 제거되도록 한다.

- <71> 사이징 후, 불필요한 양은 제거되었으므로 섬유는 단지 적은 양의 RFL 용액만을 보유한다. 이후의 섬유의 건조는 RFL 용액의 최적량을 얻기 위해서만 일어난다.
- <72> 실제로, 코팅은 섬유를 다이에 통과시킴으로써 사이징될 수 있다. 섬유를 다이에 통과시키는 것은 또한 함침 후에 섬유가 분리되어 남아 있는 경우 여러 필라멘트를 집합시키는 것을 가능하게 한다. 또한, 다이를 통과하는 것은 용액이 섬유 내에 압착되도록하여 코어에서 더 우수한 함침을 보장한다. 다이를 통과하여 얻어진 섬유는 더욱 원형에 가까운데, 이는 이어지는 작업에서 유익하다는 것이 입증되었다.
- <73> 본 발명은 또한 패딩 또는 동등한 공정에 의하여 코팅이 사이징되는 변형예를 포함한다.
- <74> 어떤 특정 구현예에서는, 섬유에 함침된 레조르시놀-포름알데히드 수지/라텍스 용액 일부분을 경화시키기 위하여 건조 단계 후, 섬유를 가열하는 것이 유용한 것이 증명될 수 있다. RFL의 가교에 해당하는 이런 경화는, 섬유에 남아있는 함침 용액의 수분 대부분을 증발시킨 건조 후에 수행된다.
- <75> 특히, 타이밍 벨트 같은 어떤 물품에서 본 발명에 따른 실을 사용하는 경우, 본 발명에 따른 공정이 용매 매체 중의 접착제에 실을 함침시키는 추가적인 단계를 더 포함하는 것이 유리하다는 것이 증명될 수 있다. 이런 단계는 섬유를 피복하는 추가적인 층을 얻는 것을 가능하도록 만든다. 섬유 주위에 원 (ring)을 형성하는 이런 추가적인 층은, 아크릴로니트릴 고무 (NBR), 수소화된 아크릴로니트릴 고무 (HNBR), 카르복실화되고 수소화된 아크릴로니트릴 고무 (X-HNBR), 가황처리가 가능한 수소화된 아크릴로니트릴 고무 (ZSC), 클로로술폰화된 폴리에틸렌 (CSM), 알킬화되고 클로로술폰화된 폴리에틸렌 (ACSM) 및 에틸렌-프로필렌-디엔 (EPDM) 같은 특정 유형의 고무에 우수한 접착력을 보장하는데 특히 유리하다.
- <76> 실제로, 용매 매체 중의 접착제는 가능하게는 할로겐화된 폴리머, 및 이소시아네이트 같은 유기 화합물의 블렌드이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <77> **실시예 1:**
- <78> **RFL 배쓰의 조제:**
- <79> 이 조성물은 두 개의 혼합물(A 및 B)을 포함하였으며, 두 혼합물은 매우 서서히 혼합되어서 실온에서 약 48 시간 동안 방치하여 숙성되었다.
- <80> 혼합물 A는 통상적으로 탈이온수(126ℓ), Dainippon Ink사에서 Phenolite TD 2241이라는 명칭으로 판매하는 수지(22.5kg), Univar 상표의 30.5%의 포름알데히드(7.1ℓ) 및 30%의 수산화나트륨(800ml)을 함유하고; 전부를 실온에서 60 rpm으로 10분 동안 교반하였다.
- <81> 혼합물 B는 Eliochem사에서 판매하는 Pliocord VP 106 라텍스(400kg), 20.5% 수성 암모니아(31ℓ) 및 Eliochem사에서 판매하는 Pliocord SB 2108 라텍스(200kg)을 함유하고, 전부를 20 내지 30℃의 온도에서 35 rpm으로 예비교반하였다.
- <82> 최종적으로, Sasada Chemical Industries사에서 S-Wax라는 명칭으로 판매하는 왁스(31.5kg)를 혼합물 A+B에 추가하였다. 탈이온수는 농도를 조절하기 위하여 다시 첨가할 수 있었다.
- <83> **물 중의 카본 나노튜브 수성 분산액의 제조:**
- <84> Arkema, Bayer 또는 Nanocyl사에서 판매하고 100μm보다 큰 입경을 가지는 나노튜브 분말을 사용할 수 있었다. 사용한 비율은 하기와 같다:
- | | |
|--------------------------|-------|
| <85> 카본 나노튜브 분말 | 0.75g |
| <86> 물 | 75g |
| <87> 계면활성제 (암모늄 폴리포스페이트) | 0.19g |
- <88> 계면활성제를 물에 투입하여 서서히 교반하면서 제조하였다. 그 다음, 나노튜브 분말을 계면활성제를 함유하는 물에 추가하여, 예를 들면 전형적으로 20000 rpm보다 큰 높은 전단이 얻어지는 Ultra-Turrax 유형의 기계를 사용하여 격렬하게 교반하였다.
- <89> 그리고 나서 이 분산액을 하기 비율로 서서히 RFL에 투입하였다: RFL 배쓰 85.5g(고형분은 35.7%임)에 수성 분

산액 61g. 이번에는 RFL의 구조를 파괴하지 못하도록 낮은 전단으로 수행하였다(< 300 rpm). 이 교반을 30분 동안 유지하였다.

<90> 본 발명의 효과를 기술하기 위하여, 그 위에 침착된 필름의 유형으로 인한 분리를 관찰할 수 있을 만큼 낮은 파단력(breaking forces)을 가지는 부직포(PES/셀룰로오스 20g/m²) 상에 얻어진 용액을 코팅하였다. 코팅 조건은 다음과 같았다: 실린더 웨지 20 상의 닥터 블레이드 - 110℃에서 1분 건조. 실온에서 견인하면서 얻은 기계적 결과(100 N 센서 - 속력 100 mm/minute - 소형 공기압 집게 간격 10 cm에 시편 폭 5 cm)는 하기와 같다:

<91>

배합물	힘 (N)	% 이득 (gain)
미충전 RFL	7.48	
RFL + 2% 카본 나노튜브	10.02	33.93
RFL + 2% 카본 나노튜브 + 계면활성제	11.34	51.53

<92> 이득은 미충전 필름의 힘에 대하여 두 힘의 차이(충전 - 미충전)를 기록하여 계산한 것이다.

<93> 충전된 필름에 대하여는 파단력의 향상이 관찰되고, 계면활성제를 함유하는 조성물에서는 훨씬 더 높은 파단력이 관찰되었다. 이득은 40%를 넘는다. 이러한 값은 보다 많은 함량의 카본 블랙으로 충전된 동일한 RFL에 대하여 행한 테스트와 비교될 수 있는데, 카본 블랙의 경우 실온에서 얻은 기계적 강도의 이득은 훨씬 더 적은 함량의 나노튜브를 가진 경우에 얻은 이득보다 낮게 된다.

<94>

배합물	실온		테스트 온도 130℃	
	힘(N)	% 이득	힘(N)	% 이득
미충전 RFL	14		9.9	
RFL + 7% 카본 블랙	17.7	23.8	9.9	0.5

<95> 고온에서 테스트하는 동안, 카본 블랙을 사용하면 RFL 필름의 특성을 저하시킨다는 것을 발견하였다.

<96> **실시예 2:**

<97> 앞의 실시예와 다른 RFL을 선택하였다. 혼합물은 적가하여 혼합된 3 가지 제제로 이루어진다:

<98> - A 제제는 탈이온수(61g), 20.5% 수성 암모니아(7g), Verre Labo Mula에서 판매하는 41% 우레아(45.5g) 및 Indspec Chemical Corp.사에서 Penacolite라는 명칭으로 판매하는 수지(17g)를 함유한다;

<99> - B 제제는 Nippon Zeon에서 판매하는 Zetpol-B 라텍스(HNBR)(480g) 및 탈이온수(52g)를 함유한다. A 제제를 B 제제에 투입하였다;

<100> - 마지막으로, 탈이온수(27g) 및 Univar사의 30% 포름알데히드(6.7g)을 함유하는 C 제제를 투입한다. 전부를 20℃에서 12 시간 동안 숙성되도록 방지하였다.

<101> 사용된 비율은 이전과 동일하며, 즉 RFL 대비 건조 중량 기준으로 나노튜브 2%였다.

<102> 필름의 파단력에 대하여, 정적 견인(실시예 1과 동일한 조건)에서 얻은 기계적 결과는 다음과 같다

<103>

배합물	테스트 온도: 주위		테스트 온도: 130℃	
	힘(N)	% 이득	힘(N)	% 이득
미충전 RFL	14		9.6	
RFL + 2% 카본 블랙	18.7	33.7	13.2	40

<104> 충전된 조성물은 실온 및 130℃에서 견인에 관한 기계적 특성의 향상을 보였다; 이러한 결과는 보강 사/고무 물품 복합체의 사용 수명을 증가시키기 위하여 RFL 배합물에 이러한 유형의 나노충전제를 사용할 것을 장려한다.

<105> **실시예 3 내지 5:**

<106> 실시예 1 및 2에 기술된 것과 동일한 과정에 따라, 하기 표에 주어진 특성을 가지는 본 발명에 따른 RFL을 제조하였다.

실시예	수지 종류	라텍스 종류	RF/L 비
3	Penacolite	Zetpol B	7.4%
4	Phenolite TD2241	MIXTURE VP, SBR	7.8%
5	Phenolite TD2241	CSM 450	19.5%

* NB. 백분율은 고휘분 대비로 주어졌다.

각각의 배합물에 있어서, RFL 대비 고휘분으로서 나노튜브가 2% 비율인 나노튜브 분산액을 추가하였다.

전술한 내용으로부터 본 발명에 따른 보장 요소는 부착성 필름의 기계적 특성(굴곡, 전단 및 압축에서)을 확연히 증가시키는 이점을 가져, 혼입된 복합재 물품의 사용 수명을 향상시킬 수 있다는 것이 나타난다. 특히, 오랜 기간 후에는 선행기술의 필름을 사용한 것보다 기계적 특성의 열화가 적다.

유사하게, 유사한 물품과 비교했을 때 나노튜브의 사용으로 내열성을 향상시킬 수 있다. 용도에 따라, 오일 배스 저항성을 또한 향상시킬 수도 있다.

실시예 6:

동적 기계적 열분석(Dynamic mechanical thermal analysis(DMTA))

주위 온도에서 건조하여 얻은 필름에 DMTA 측정을 수행하고, 250℃ 오븐에서 3분 동안 가교결합시켰다(표준 방법). 얻어진 필름은 기포나 결함이 없이 고르고 일정한 두께를 가졌다.

필름 테스트 시편은 일정한 높이 18 mm를 가졌다. RFL 배스는 Penacolite 레조르시놀, 포르몰(formol) 및 라텍스 Zetpol B로 배합하였으며, R/L 비 7.4%로 숙성시켰다(실시예 3). RFL 배스는 Phenolite TD2241 레조르시놀, 포르몰 및 라텍스 MIXTURE VP, SBR로 배합하였으며, R/L 비 7.8%로 숙성시켰다(실시예 4).

시험한 테스트 시편의 두께는 미충전된 실시예 3의 경우 0.55부터 0.64 mm까지, 카본 나노튜브 2%로 충전된 실시예 3의 경우 0.36부터 0.40 mm까지 및 실시예 4의 경우 0.59부터 0.76 mm까지 변화였다.

-80℃ 내지 150℃의 온도 스위프 (sweep)으로 10 및 52 Hz(벨트가 실제 겪는 진동수)에서 전단 응력을 적용하였다.

전단 모듈러스, 쿨롱 모듈러스 G' (단위 전단 변형률을 만들기 위해 요구되는 전단 응력, 즉 전단 응력/전단 변형률 = G') (재료의 강성), 손실각(감쇠 용량) 및 유리 전이 온도 T_g (유리 상태에서 고무상 상태로 변함)의 변화를 모니터링하여 측정하였다.

측정은 Metravib DMA 150 상에서 수행하였다. 결과를 도 5 및 6의 곡선에 나타내었다.

실시예 7:

앞에서와 동일한 방법으로, 상기 실시예들에서 설명한 RFL 용액으로 함침되고 나노튜브 (2%)로 충전된 글래스사의 특성을 동적 전단으로 캐릭터리제이션하였다. 이 결과를 도 7의 곡선에 나타내었는데, RFL 구성원들 간에 동일하지 않은 거동을 보여주며(두 가지 경우에, 이러한 변화는 필름들 상에서 관찰될 수 있는 것과 유사함); 또한 미충전 조성물과 CNT 2%로 충전된 조성물 간에도 마찬가지로였다.

실시예 8:

오븐에서 정적 열노화(120℃)하는 동안, 미충전 및 (실시예 2의 조성)충전으로 동일하지 않은 성질을 가지는 RFL 필름의 전단의 동적 기계적 특성을 모니터링하였다.

정적 열노화 시험:

100℃ 증기실에 놓인 필름에 대하여 이러한 측정을 수행한 후 온도 스위프하면서 DMA로 특성을 캐릭터리제이션하였다.

2 달 간의 노화 후에, 나노튜브 (2%)로 충전된 필름의 경우에는 G' 모듈러스의 작은 증가가 있었고, 미충전된 필름의 경우에는 G' 의 발전 (evolution)이 없었다.

이러한 결과를 도 8의 곡선에 나타내었다.

동적 기계적 특성 시험:

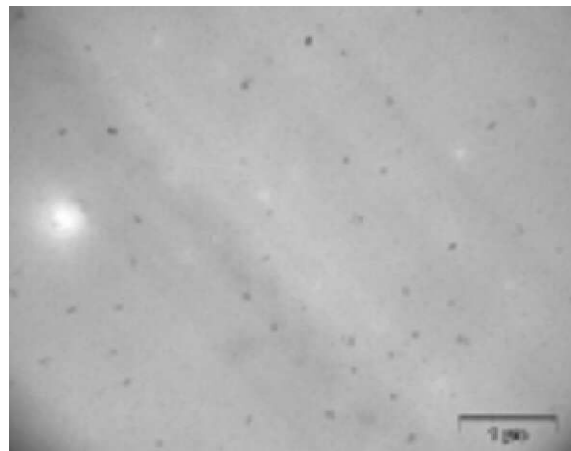
- <129> 100Hz - 120℃ - 정적 힘 없음 - 가해진 변위 100 μm :
- <130> 이 측정은 실험하는 동안 미충전 필름의 중요한 신장 및 충전된 필름의 감소된 신장을 보여 주는데, CNT가 구조를 지지하는 제2 네트워크를 형성하기 때문이다.
- <131> 이러한 결과를 도 9의 곡선에 나타내었다.

도면의 간단한 설명

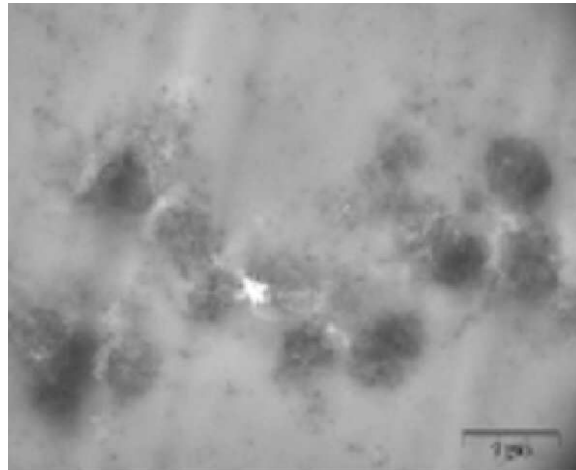
- <132> 도 1은 비충전 RFL의 TEM 사진이다.
- <133> 도 2는 2%의 나노튜브로 충전된 RFL의 TEM 사진이다.
- <134> 도 3은 2%의 나노튜브로 충전된 RFL의 TEM 사진이다.
- <135> 도 4는 5%의 나노튜브로 충전된 RFL의 TEM 사진이다.
- <136> 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 필름의 DMTA 측정 결과를 나타낸 도면이다.
- <137> 도 6 본 발명의 일 실시예에 따른 필름의 DMTA 측정 결과를 나타낸 도면이다.
- <138> 도 7은 실시예 7에 따른 실의 동적 전단 (dynamic shear)을 나타낸 도면이다.
- <139> 도 8은 충전 및 미충전된 RFL 필름의 정적 열화를 나타내는 그래프이다.
- <140> 도 9는 충전 및 미충전된 RFL 필름의 동적 기계적 특성을 나타내는 그래프이다.

도면

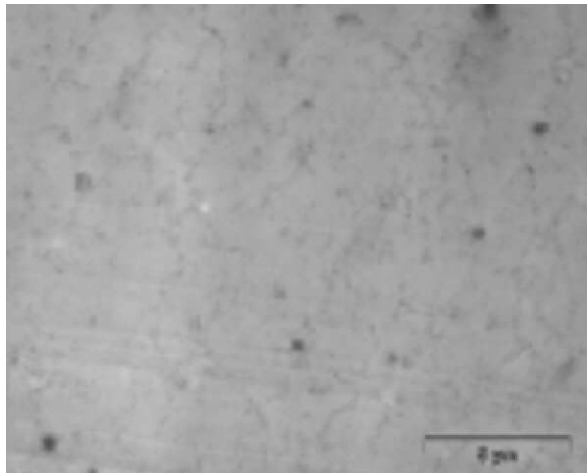
도면1



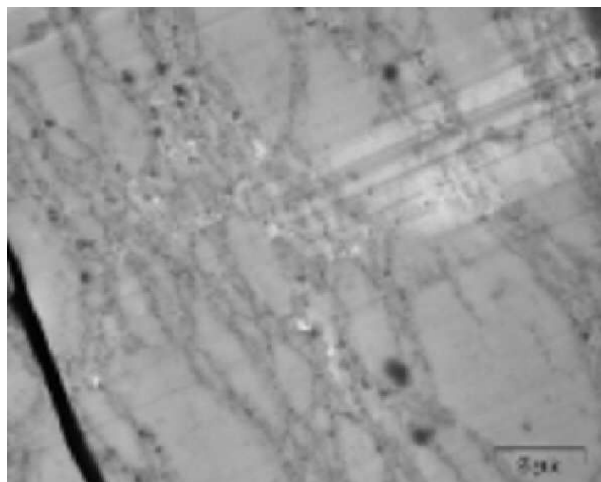
도면2



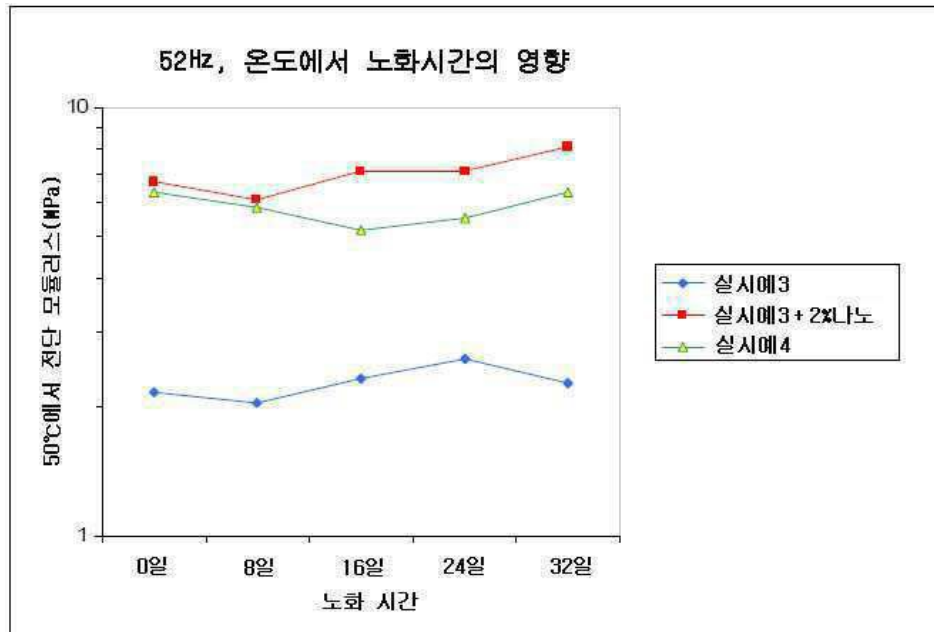
도면3



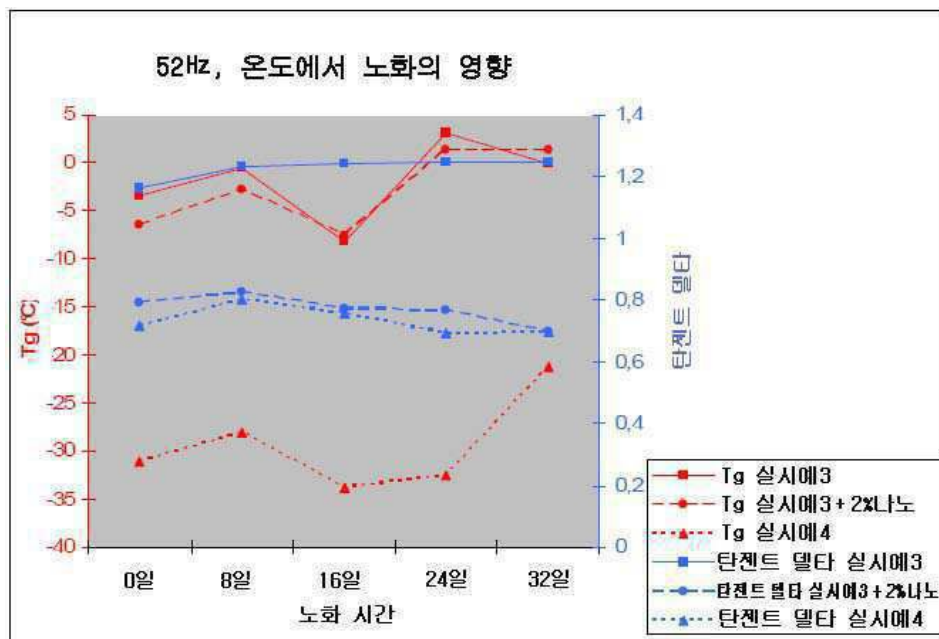
도면4



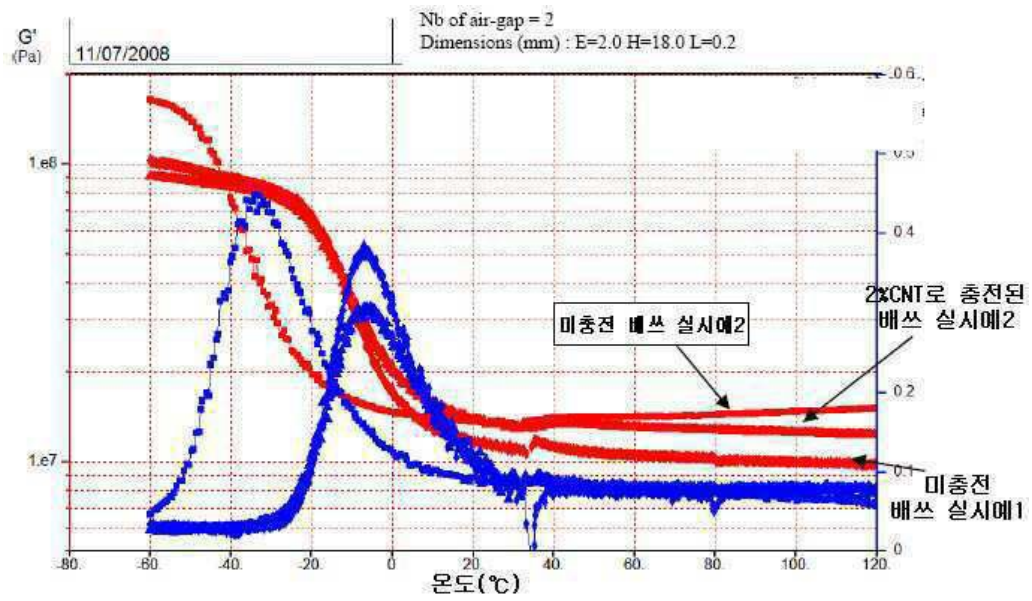
도면5



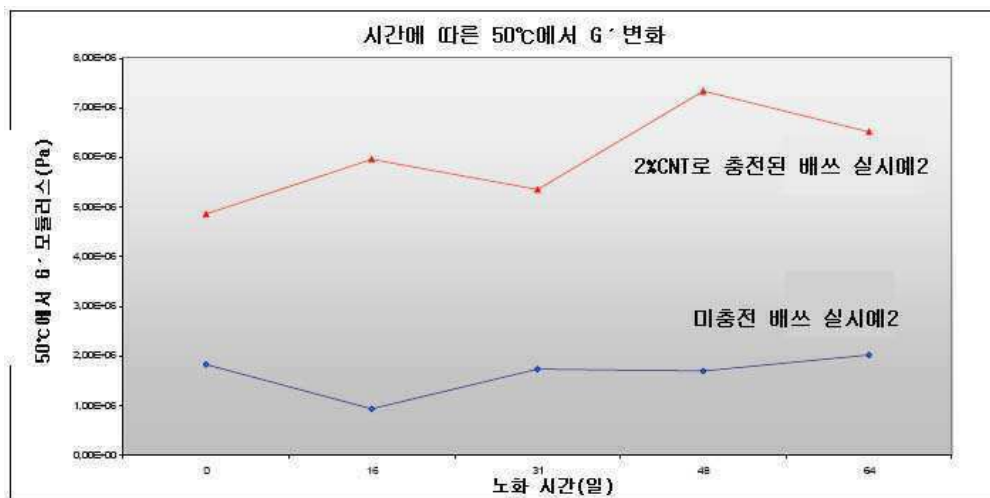
도면6



도면7



도면8



도면9

