

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0105732 (43) 공개일자 2014년09월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08K 3/04</i> (2006.01) <i>C08K 3/34</i> (2006.01) <i>C08L 21/00</i> (2006.01) <i>B60C 1/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-7015060 (22) 출원일자(국제) 2012년12월12일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년06월03일 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/069304 (87) 국제공개번호 WO 2013/090464 국제공개일자 2013년06월20일 (30) 우선권주장 61/569,435 2011년12월12일 미국(US)		(71) 출원인 보르백크 머티리얼스 코포레이션 미국 20794 메릴랜드주 제섭 파퓁센트 레인지 로드 #105 8603 (72) 발명자 레토우 존 에스. 미국 22101 버지니아 맥린 스톤햄 레인 6315 (74) 대리인 백덕열

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 및 강화제를 포함하는 고무 조성물 및 그로부터 제조된 물품**

(57) 요약

그래핀 시트, 적어도 하나의 강화제, 및 적어도 하나의 고무를 포함하는 조성물. 상기 조성물은 카본블랙을 더 포함한다. 상기 조성물은 타이어 성분을 비롯한 물품으로 형성될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

그래핀 시트, 적어도 하나의 실리콘 함유 강화제, 및 적어도 하나의 고무를 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 카본블랙을 더 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 강화제가 실리카인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 강화제가 적어도 하나의 실리케이트인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 고무는 천연 고무, 부틸 고무, 및 스티렌-부타디엔 고무, 1,4-폴리부타디엔 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 그래핀 시트가 적어도 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 그래핀 시트가 적어도 약 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 그래핀 시트가 적어도 약 10:1의 탄소 대 산소 몰비를 갖는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 그래핀 시트가 적어도 약 20:1의 탄소 대 산소 몰비를 갖는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 약 0.1 내지 약 20 phr의 그래핀 시트를 포함하는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 약 0.5 내지 약 10 phr의 그래핀 시트를 포함하는 조성물.

청구항 12

그래핀 시트, 적어도 하나의 실리콘 함유 강화제, 및 적어도 하나의 고무를 혼합하는 단계를 포함하는, 고무 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 그래핀 시트가 적어도 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 그래핀 시트가 적어도 약 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 그래핀 시트가 적어도 약 10:1의 탄소 대 산소 몰비를 갖는 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 조성물이 약 0.1 내지 약 20 phr의 그래핀 시트를 포함하는 방법.

청구항 17

제1항의 조성물을 포함하는 물품.

청구항 18

제17항에 있어서, 타이어 형태인 물품.

청구항 19

제18항에 있어서, 그래핀 시트, 적어도 하나의 실리콘 함유 강화제, 및 적어도 하나의 고무를 포함하는 조성물을 포함하는, 쓰레드, 벨트, 측벽 및/또는 내부 라이너를 갖는 타이어.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 그래핀 시트가 적어도 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 타이어.

명세서

기술 분야

[0001]

관련 출원의 참조

[0002]

본 출원은 참조에 의해 본 명세서에 그 내용이 포함되어 있는, 2011년 12월 12일 출원된 미국 가출원번호 61/569,435호를 우선권 주장한다.

[0003]

발명의 분야

[0004]

본 발명은 그래핀 및 강화제를 포함하는 고무 조성물, 및 상기 조성물을 포함하는 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0005]

고무 물품은 타이어, 벨트, 공업 분야, 자동차 부품, 의류 등을 비롯한 생활 전분야에서 사용되고 있다. 내마모성, 내구성, 등과 같은 고무의 향상된 물성은 이들 적용의 많은 분야에서 바람직하다. 자동차의 연료 효율을 증가시키기 위하여 상당한 연구와 개발이 진행되고 있다. 연료 효율의 감소에 대한 주요 원인은 타이어와 노면 사이의 주행저항으로 인한 에너지 손실이다. 주행저항의 일부는 히스테레시스(hysteresis), 즉 타이어 성분이 변형될 때 발산된 에너지에 의해 유발된 다음 타이어가 주행함에 따라서 회복한다. 히스테레시스 감소와 같은 향상된 기계적 특성을 갖는 고무 조성물을 얻는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0006]

발명의 요약

[0007]

그래핀(graphene) 시트, 적어도 하나의 실리콘 함유 강화제, 및 적어도 하나의 고무를 포함하는 조성물 및 그로부터 제조된 타이어와 같은 물품이 개시되고 특허청구되어 있다. 또한 그래핀 시트, 적어도 하나의 실리콘 함유 강화제, 및 적어도 하나의 고무를 혼합하는 단계를 포함하는, 고무 조성물의 제조 방법도 개시되고 특허청구되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008]

발명의 상세한 설명

[0009]

본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "phr"는 고무의 phr(parts per hundred parts)을 의미한다.

- [0010] 강화제의 예는 무기 충전제를 포함한다. 무기 충전제의 예는 실리카, 실리케이트, 점토, 나노점토, 등과 같은 실리콘(silicon)-함유 화합물을 함유한다. 예는 유리, 알루미늄 실리케이트, 윌라스토나이트, 카올린, 몬모릴로나이트(나노점토 포함), 할로사이트(나노점토 포함), 녹니석(chlorite), 하소된 점토, 등을 포함한다. 무기 충전제의 예는 활석, 운모, 탄산염(탄산칼슘, 석출된 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 돌로마이트, 훈타이트(huntite), 하이드로마그네사이트, 등과 같은), 황산염(황산바륨과 같은), 바라이트, 브루사이트, 수산화마그네슘, 알루미늄 삼수화물, 등을 포함한다.
- [0011] 강화제는 중합체(폴리아라미드(Kevlar® 포함), 초고분자량 폴리에틸렌(Dynema® 포함) 등과 같은)를 포함할 수 있다. 강화제는 카본블랙, 탄소 나노튜브, 등을 비롯한 그래핀 시트 이외의 탄소 충전제일 수 있다.
- [0012] 상기 조성물은 저차구조(low-structure) 카본 블랙 및 고차구조(high-structure) 카본블랙을 포함할 수 있다. 카본블랙은 표면 변형될 수 있다.
- [0013] 강화제는 절단된(chopped) 섬유(유리, 탄소, 폴리아라미드, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은), 나노튜브(탄소 나노튜브(단일벽 및 이중벽 나노튜브와 같은), 실리케이트, 등을 비롯한), 등을 비롯한 섬유 형태일 수 있다. 이들은 매트 또는 섬유직물 형태일 수 있다.
- [0014] 적합한 형태의 실리카의 예는, 비제한적으로, 발열성 실리카, 결정성 실리카, 비정질 실리카, 석출된 실리카, 석영, 등을 포함한다. 이들은 소듐 실리케이트, 등과 같은 실리케이트의 산성화에 의해 형성될 수 있다. 상기 실리카는 통상의, 용이하게 분산가능한 또는 반-HD, 및 고도의 분산성(HD) 실리카를 포함한다. 상기 실리카는 나노실리카일 수 있다.
- [0015] 상기 강화제는 표면변형제일 수 있다.
- [0016] 일부 실시양태에서, 특히 저표면적 충전제(무기 충전제, 실리콘-함유제, 카본블랙, 흑연), 등이 사용될 때, 상기 조성물은 약 1 phr 내지 약 100 phr의 충전제, 또는 약 10 내지 약 100 phr의 충전제, 또는 약 20 내지 약 100 phr의 충전제, 또는 약 30 내지 약 100 phr의 충전제, 또는 약 40 내지 약 100 phr의 충전제, 또는 약 50 내지 약 100 phr의 충전제, 또는 약 60 내지 약 100 phr의 충전제, 또는 약 10 내지 약 80 phr의 충전제, 또는 약 20 내지 약 80 phr의 충전제, 또는 약 30 내지 약 80 phr의 충전제, 또는 약 40 내지 약 80 phr의 충전제, 또는 약 50 내지 약 80 phr, 또는 약 60 내지 약 90 phr의 충전제를 포함할 수 있다.
- [0017] 카본블랙의 바람직한 로딩량은 0.1 내지 약 100 phr, 또는 약 1 내지 약 80 phr, 또는 약 5 내지 약 80 phr, 또는 약 10 내지 약 80 phr, 또는 약 5 내지 약 60 phr, 또는 약 10 내지 약 80 phr, 또는 약 20 내지 약 80 phr, 또는 약 30 내지 약 80 phr, 또는 약 15 내지 약 60 phr, 또는 약 20 내지 약 60 phr, 또는 약 15 내지 약 50 phr, 또는 약 20 내지 약 40 phr를 포함한다.
- [0018] 일부 실시양태에서, 특히 고표면적 충전제(나노점토, 탄소 나노튜브, 등과 같은), 등이 사용되면, 상기 조성물은 약 0.5 phr 내지 약 10 phr, 또는 약 1 내지 약 8 phr, 또는 약 1 내지 약 5 phr, 또는 약 2 내지 약 4 phr, 또는 약 2 내지 약 3 phr의 충전제를 포함할 수 있다.
- [0019] 바람직한 충전제는 카본블랙과 하나 이상의 다른 충전제, 실리콘-함유 화합물, 실리카와의 배합물, 및 실리콘 함유 화합물 및 실리카와 카본블랙의 배합물을 포함한다.
- [0020] 고무는 열경화성 수지, 열가소성 플라스틱, 동일 수 있다. 고무의 예는 하나 이상의 천연 고무, 폴리이소프렌, 시스-1,4-폴리이소프렌, 고 시스-1,4-폴리이소프렌, 이소프렌/이소부틸렌 고무, 이소프렌/부타디엔 중합체, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 수소화된 아크릴로니트릴/부타디엔 고무(HNBR), 아크릴 고무, 에틸렌/아크릴 탄성 중합체, 이소부틸렌-코-파라-메틸이소프렌, 브롬화된 이소부틸렌-코-파라-메틸이소프렌, 네오프렌(클로로프렌), 폴리부타디엔, 1,4-폴리부타디엔, 고 시스-1,4-폴리부타디엔 고무, 저 시스-1,4-폴리부타디엔 고무, 고-비닐 폴리부타디엔 고무, 에틸렌/프로필렌/디엔 고무(EPDM), 에틸렌/프로필렌 고무(EPM), 클로로술폰화된 폴리에틸렌(CSM), 스티렌 공중합체, 스티렌 블록 공중합체, 스티렌/이소프렌/스티렌(SIS) 고무, /부타디엔 고무(SBR), 에멀전 중합반응에 의해 제조된 스티렌-부타디엔 고무, 용액 중합반응에 의해 제조된 스티렌-부타디엔 고무, 스티렌/에틸렌/부타디엔/스티렌 공중합체(SEBS), 에틸렌/비닐 아세테이트(EVA) 중합체, 부틸 고무, 클로로부틸 고무, 브로모부틸 고무, 클로로할로젠화된 부틸 고무, 분지된 부틸 고무, 스타(star)-분지된 부틸 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 클로로술폰화된 폴리에틸렌s, 니트릴 고무, 수소화된 니트릴 고무, 카복시화된 니트릴 고무, 아크릴 고무, 히드린 고무, 플루오로탄성중합체, 플루오로탄소 고무, 폴리포스파젠, 폴리설피드 고무, 폴리우레탄 고무, 폴리실옥산, 천연 고무 및 용액 SBR 배합물, 저 Tg 폴리부타디엔 및 SBR 배합물 등을 포함한다. 열가

소성 탄성중합체, 예컨대 열가소성 폴리우레탄, 폴리비닐 클로라이드(PVC), PVC/니트릴 고무 배합물, 스티렌 블록 공중합체, 코폴리에스테르 탄성중합체, 코폴리에테르에스테르 탄성중합체, 열가소성 가황물(예를 들어, 폴리프로필렌/EPDM, 폴리프로필렌/니트릴 고무, 등), 코폴리아미드 탄성중합체, 등.

[0021] 상기 그래핀 시트는 약 100 내지 약 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 바람직하게는 흑연 시트이다. 일부 실시양태에서, 상기 그래핀 시트는 주로, 거의 완전히, 또는 완전히 흑연이 충분히 박리된(exfoliated) 단일 시트(이들은 약 $\leq 1 \text{ nm}$ 두께이고 흔히 "그래핀"이라 칭함)를 포함하는 한편, 다른 실시양태에서, 그래핀 시트의 적어도 일부는 부분적으로 박리된 흑연 시트를 포함할 수 있고, 이때 흑연의 2 이상의 시트는 서로로부터 박리되어 있지 않다. 상기 그래핀 시트는 충분히 및 부분적으로 박리된 흑연 시트의 혼합물을 포함할 수 있다. 그래핀 시트는 탄소 나노튜브와는 구별된다. 그래핀 시트는 "판상(platey)"(예를 들어 2차원) 구조를 가질 수 있고 또 바늘상 형태의 탄소 나노튜브를 갖지 않는다. 그래핀 시트의 최장 2차원은 시트의 최단 크기(즉, 두께)에 비하여 각각 적어도 약 10 배 초과, 또는 적어도 약 50 배 초과, 또는 적어도 약 100 배 초과, 또는 적어도 약 1000 배 초과, 또는 적어도 약 5000 배 초과, 또는 적어도 약 10,000 배 초과일 수 있다.

[0022] 그래핀 시트는 적합한 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 이들은 흑연, 흑연 산화물, 팽창성 흑연, 팽창된 흑연, 등으로부터 얻을 수 있다. 이들은 흑연의 물리적 박리에 의해, 예를 들어 그래핀 시트를 박피(peeling), 연마, 분쇄하는 것에 의해 얻을 수 있다. 이들은 흑연과 같은 전구체의 초음파 처리에 의해 제조될 수 있다. 이들은 탄소 나노튜브를 개방하는 것에 의해 제조될 수 있다. 이들은 또한 실리콘 카바이드와 같은 무기 전구체로부터 제조될 수 있다. 이들은 화학적 증기증착(금속 표면 상에서 메탄 및 수소를 반응시키는 것과 같은)에 의해 제조될 수 있다. 이들은 실리콘 카바이드와 같은 기관 및 금속 기관 상에서 에피택셜(epitaxial) 성장에 의해 또 금속-탄소 용융물로부터 성장에 의해 제조될 수 있다. 이들은 에탄올과 같은 알코올을 금속(나트륨 등의 알칼리 금속과 같은)에 의해 환원시킨 다음 알콕사이드 생성물을 열분해하는 것에 의해 제조될 수 있다(이러한 방법은 Nature Nanotechnology(2009), 4, 30-33에 보고되어 있다). 이들은 이산화탄소, 알코올(에탄올, 메탄올 등과 같은), 알콕사이드(나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드 및 기타 알콕사이드를 비롯한 에톡사이드, 메톡사이드 등과 같은)와 같은 소분자 전구체로부터 제조될 수 있다. 이들은 분산액 중에서 흑연의 박리 또는 분산액 중에서 흑연 산화물의 박리에 이어 상기 박리된 흑연 산화물을 환원시키는 것에 의해 제조될 수 있다. 그래핀 시트는 팽창성 흑연의 박리에 이어, 층간삽입(intercalation), 및 초음파 처리 또는 층간삽입된 시트를 분리하기 위한 기타 수단에 의해 제조될 수 있다(참고, 예를 들어, Nature Nanotechnology(2008), 3, 538-542). 이들은 흑연의 층간삽입에 이어 그 생성물을 현탁액 중에서 열적으로 박리하는 등에 의해 제조될 수 있다. 박리 과정은 열적일 수 있고, 또 마이크로웨이브, 노, 가열조 등을 이용하여 금속 가열에 의한 박리를 포함한다.

[0023] 그래핀 시트는 흑연 산화물(흑연산 또는 그래핀 산화물로도 공지됨)로부터 제조될 수 있다. 흑연은 산화제 및/또는 층간삽입제에 의해 처리되어 박리될 수 있다. 흑연은 또한 층간삽입제에 의해 처리되고 또 전기화학적으로 산화되고 또 박리된다. 그래핀 시트는 흑연 및/또는 흑연 산화물이 액체(계면활성제 및/또는 층간삽입제를 함유할 수 있는)에 현탁된 현탁액을 초음파적으로 박리하는 것에 의해 제조될 수 있다. 박리된 흑연 산화물 분산액 또는 현탁액은 이어 그래핀 시트로 환원될 수 있다. 그래핀 시트는 흑연 또는 흑연 산화물(이후에 그래핀 시트로 환원될)을 박리하기 위하여 기계적 처리(연마 또는 분쇄와 같은)에 의해 형성될 수 있다.

[0024] 그래핀 시트는 흑연 산화물의 환원에 의해 제조될 수 있다. 흑연 산화물을 그래핀으로 환원하는 것은 열적 환원/어닐링, 화학적 환원, 등에 의해 실시될 수 있고, 또 고체 형태의 흑연 산화물 상에, 분산액 중에서, 등으로 실시될 수 있다. 유용한 화학적 환원제의 예는, 비제한적으로, 히드라진(히드라진(액체 또는 증기 형태, N,N-디메틸히드라진, 등.), 수소화붕소 나트륨, 시트르산, 히드로퀴논, 이소시아네이트(페닐 이소시아네이트와 같은), 수소, 수소 플라즈마, 등을 포함한다. 박리된 흑연 산화물이 담체(물, 유기 용매 또는 용매의 혼합물과 같은) 중의 분산액 또는 현탁액은 적합한 방법(초음파처리 및/또는 기계적 연마 또는 분쇄와 같은)을 이용하여 제조되고 또 그래핀 시트로 환원될 수 있다. 환원은 물, 에탄올, 등과 같은 용매 중에서의 용매열적(solventothermal) 환원일 수 있다. 이것은 예를 들어 승온(약 200°C 초과하는 온도와 같은)의 오토클레이브에서 실시될 수 있다.

[0025] 흑연 산화물은 하나 이상의 화학적 산화제 및 경우에 따라서 황산과 같은 층간삽입제를 사용하여 흑연을 산화시키는 것을 포함하는 방법과 같은 당해 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 산화제의 예는 질산, 질산 나트륨 및 질산 칼륨, 과산화 수소, 과망간 나트륨 및 과망간 칼륨, 오산화인, 중아황산염 등을 포함한다. 바람직한 산화제는 KCIO_4 ; HNO_3 및 KCIO_3 ; KMnO_4 및/또는 NaMnO_4 ; KMnO_4 및 NaNO_3 ; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 및 P_2O_6 및 KMnO_4 ; KMnO_4 및 HNO_3 ; 및 HNO_3 을 포함한다. 바람직한 층간삽입제는 황산을 포함한다. 흑연은 층간삽입제에 의해 처리되고 또

전기화학적으로 산화될 수 있다. 흑연 산화물을 제조하는 방법의 예는 스타우덴마이어(Staudenmaier)(Ber. Stsch. Chem. Ges.(1898), 31, 1481) 및 후머스(Hummers)(J. Am. Chem. Soc.(1958), 80, 1339)에 의해 기재된 방법을 포함한다.

- [0026] 그래핀 시트를 제조하기 위한 방법의 일례는 흑연을 흑연 산화물로 산화시킨 다음 열적으로 박리시켜 그래핀 시트(열적으로 박리된 흑연 산화물로도 공지됨)를 형성하며, 이는 참조에 의해 본 명세서에 그 내용이 포함되는 US 2007/0092432호에 기재되어 있다. 이렇게 하여 형성된 그래핀 시트는 X-선 회절 패턴에서 흑연 또는 흑연 산화물에 상응하는 특징을 거의 나타내지 않거나 또는 전혀 나타내지 않을 수 있다.
- [0027] 열적 박리는 연속적, 반-연속적 배치 공정 등으로 실시될 수 있다.
- [0028] 가열은 배치 공정 또는 연속 공정으로 실시될 수 있고 또 불활성 및 환원성 분위기(질소, 아르곤 및/또는 수소 분위기와 같은)을 비롯한 다양한 분위기하에서 실시될 수 있다. 가열 시간은, 사용된 온도 및 최종 열적으로 박리된 흑연 산화물에서 소망하는 특징에 따라서, 수초 또는 수시간 이상의 범위일 수 있다. 가열은 용합 실리카, 미네랄, 금속, 탄소(흑연과 같은), 세라믹 등의 용기와 같은 적절한 용기에서 실시될 수 있다. 가열은 플래쉬 램프를 이용하여 실시될 수 있다. 가열하는 동안, 상기 흑연 산화물은 단일 배치 반응 용기 내에서 필수적으로 일정한 위치에서 함유될 수 있거나, 또는 연속 모드 또는 배치 모드로 반응하는 동안 하나 이상의 용기를 통하여 수송될 수 있다. 가열은 노 및 적외 히터의 사용을 비롯한 적합한 수단을 이용하여 실시될 수 있다.
- [0029] 흑연 산화물의 열적 박리가 실시되는 온도의 예는 적어도 약 300℃, 적어도 약 400℃, 적어도 약 450℃, 적어도 약 500℃, 적어도 약 600℃, 적어도 약 700℃, 적어도 약 750℃, 적어도 약 800℃, 적어도 약 850℃, 적어도 약 900℃, 적어도 약 950℃, 및 적어도 약 1000℃이다. 바람직한 범위는 약 750 내지 약 3000℃ 사이, 약 850 내지 2500℃ 사이, 약 950 내지 약 2500℃ 사이, 및 약 950 내지 약 1500℃ 사이를 포함한다.
- [0030] 가열 시간은 1초 내지 수초 범위일 수 있다. 예를 들어, 가열 시간은 약 0.5 초 미만, 약 1 초 미만, 약 5 초 미만, 약 10 초 미만, 약 20 초 미만, 약 30 초 미만, 또는 약 1 분 미만일 수 있다. 가열 시간은 적어도 약 1 분, 적어도 약 2 분, 적어도 약 5 분, 적어도 약 15 분, 적어도 약 30 분, 적어도 약 45 분, 적어도 약 60 분, 적어도 약 90 분, 적어도 약 120 분, 적어도 약 150 분, 적어도 약 240 분, 약 0.01 초 내지 약 240 분, 약 0.5 초 내지 약 240 분, 약 1 초 내지 약 240 분, 약 1 분 내지 약 240 분, 약 0.01 초 내지 약 60 분, 약 0.5 초 내지 약 60 분, 약 1 초 내지 약 60 분, 약 1 분 내지 약 60 분, 약 0.01 초 내지 약 10 분, 약 0.5 초 내지 약 10 분, 약 1 초 내지 약 10 분, 약 1 분 내지 약 10 분, 약 0.01 초 내지 약 1 분, 약 0.5 초 내지 약 1 분, 약 1 초 내지 약 1 분, 약 600 분 이하, 약 450 분 이하, 약 300 분 이하, 약 180 분 이하, 약 120 분 이하, 약 90 분 이하, 약 60 분 이하, 약 30 분 이하, 약 15 분 이하, 약 10 분 이하, 약 5 분 이하, 약 1 분 이하, 약 30 초 이하, 약 10 초 이하, 또는 약 1 초 이하일 수 있다. 가열하는 동안, 온도는 다양할 수 있다.
- [0031] 가열 속도의 예는 적어도 약 120℃/min, 적어도 약 200℃/min, 적어도 약 300℃/min, 적어도 약 400℃/min, 적어도 약 600℃/min, 적어도 약 800℃/min, 적어도 약 1000℃/min, 적어도 약 1200℃/min, 적어도 약 1500℃/min, 적어도 약 1800℃/min, 및 적어도 약 2000℃/min을 포함한다.
- [0032] 그래핀 시트는 환원성 분위기 조건하(예를 들어 불활성 가스 또는 수소에 의해 세정된 시스템에서)에서 가열하는 것에 의해 더 높은 탄소 대 산소 비율을 갖는 그래핀 시트로 어닐링되거나 또는 환원될 수 있다. 환원/어닐링 온도는 바람직하게는 적어도 약 300℃, 또는 적어도 약 350℃, 또는 적어도 약 400℃, 또는 적어도 약 500℃, 또는 적어도 약 600℃, 또는 적어도 약 750℃, 또는 적어도 약 850℃, 또는 적어도 약 950℃, 또는 적어도 약 1000℃이다. 이용된 온도는 예를 들어, 약 750 내지 약 3000℃ 사이, 또는 약 850 내지 2500℃ 사이, 또는 약 950 내지 약 2500℃ 사이일 수 있다.
- [0033] 가열 시간은 예를 들어 적어도 약 1 초, 또는 적어도 약 10 초, 또는 적어도 약 1 분, 또는 적어도 약 2 분, 또는 적어도 약 5 분일 수 있다. 일부 실시양태에서, 가열 시간은 적어도 약 15 분, 또는 약 30 분, 또는 약 45 분, 또는 약 60 분, 또는 약 90 분, 또는 약 120 분, 또는 약 150 분일 수 있다. 어닐링/환원 동안, 상기 온도는 이들 범위 내에서 다양할 수 있다.
- [0034] 가열은 불활성 분위기(아르곤 또는 질소와 같은) 또는 수소와 같은 환원성 분위기(아르곤 또는 질소와 같은 불활성 가스에서 희석된 수소를 비롯한) 또는 진공하에서를 비롯한 다양한 조건하에서 실시될 수 있다. 가열은 용합 실리카 또는 미네랄 또는 세라믹 용기와 같은 적절한 용기 또는 금속 용기에서 실시될 수 있다. 출발 물질 및 생성물 또는 중간체를 비롯한 가열된 물질은 단일 배치 반응 용기 중의 필수적으로 일정한 위치에서 함유될 수 있거나, 또는 연속적 또는 배치 반응으로 반응하는 동안 하나 이상의 용기를 통하여 수송될 수 있다. 가열은

노 및 적외 히터를 비롯한 적합한 수단을 이용하여 실시될 수 있다.

- [0035] 상기 그래핀 시트는 바람직하게는 적어도 약 $100 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $350 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $400 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $500 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $600 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $700 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $800 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $900 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가질 수 있다. 표면적은 약 400 내지 약 $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 이론적인 최대 표면적은 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것으로 산출될 수 있다. 상기 표면적은 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 및 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 를 비롯한 모든 값 및 그들 사이의 값을 포함한다.
- [0036] 상기 그래핀 시트는 약 100 내지 약 100,000, 또는 약 100 내지 약 50,000, 또는 약 100 내지 약 25,000, 또는 약 100 내지 약 10,000의 수평균 중형비를 가질 수 있다(여기서, "중형비"는 시트의 가장 짧은 길이에 대한 시트의 가장 긴 크기의 비율로 정의된다).
- [0037] 표면적은 질소 흡착/BET 법을 이용하여 액체 용액 중의 77K 또는 메틸렌 블루(MB) 염료 방식으로 측정될 수 있다.
- [0038] 염색 방법은 다음과 같이 실시된다: 공지 양의 그래핀 시트를 플라스크에 부가한다. 그래핀 시트 그램당 적어도 1.5 g의 MB를 플라스크에 부가한다. 상기 플라스크에 에탄올을 부가하고 또 그 혼합물을 약 15분간 초음파처리한다. 에탄올을 증발시키고 또 공지량의 물을 플라스크에 부가하여 유리 MB를 재용해시킨다. 용해되지 않은 물질은 바람직하게는 샘플을 원심분리하는 것에 의해 침강시킨다. 용액 중의 MB의 농도는 표준 농도의 흡수에 대한 $\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ nm}$ 에서 흡수를 측정하는 것에 의해 UV-vis 분광광도계를 이용하여 측정한다.
- [0039] 초기에 부가된 MB의 양과 UV-vis 분광광도계로 결정된 용액 중에 존재하는 양 사이의 차이는 그래핀 시트의 표면 상에 흡착된 MB의 양인 것으로 추정된다. 그래핀 시트의 표면적은 흡착된 MB 1 mg당 커버된 표면의 2.54 m^2 값을 이용하여 산출한다.
- [0040] 상기 그래핀 시트는 약 0.01 내지 적어도 약 200 kg/m^3 의 부피 밀도를 가질 수 있다. 부피 밀도는 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 50, 75, 100, 125, 150, 및 175 kg/m^3 를 비롯한 모든 숫자 및 그 사이의 값을 포함한다.
- [0041] 상기 그래핀 시트는 예를 들어 산소-함유 작용기(예를 들어 히드록실, 카르복실, 및 에폭시 기를 비롯함)에 의해 관능화될 수 있고 또 전형적으로 피상 원소 분석에 의해 측정된 바와 같이 적어도 약 1:1 또는 더욱 바람직하게는 적어도 약 3:2의 전체 탄소 대 산소 몰비(C/O 비율)를 갖는다. 탄소 대 산소 비율의 예는 약 3:2 내지 약 85:15; 약 3:2 내지 약 20:1; 약 3:2 내지 약 30:1; 약 3:2 내지 약 40:1; 약 3:2 내지 약 60:1; 약 3:2 내지 약 80:1; 약 3:2 내지 약 100:1; 약 3:2 내지 약 200:1; 약 3:2 내지 약 500:1; 약 3:2 내지 약 1000:1; 약 3:2 내지 1000:1 초과; 약 10:1 내지 약 30:1; 약 80:1 내지 약 100:1; 약 20:1 내지 약 100:1; 약 20:1 내지 약 500:1; 약 20:1 내지 약 1000:1; 약 50:1 내지 약 300:1; 약 50:1 내지 약 500:1; 및 약 50:1 내지 약 1000:1을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 탄소 대 산소 비율은 적어도 약 10:1, 또는 적어도 약 15:1, 또는 적어도 약 20:1, 또는 적어도 약 35:1, 또는 적어도 약 50:1, 또는 적어도 약 75:1, 또는 적어도 약 100:1, 또는 적어도 약 200:1, 또는 적어도 약 300:1, 또는 적어도 약 400:1, 또는 적어도 약 500:1, 또는 적어도 약 750:1, 또는 적어도 약 1000:1; 또는 적어도 약 1500:1, 또는 적어도 약 2000:1이다. 상기 탄소 대 산소 비율은 이들 범위의 모든 수 및 이들 사이의 값을 포함한다.
- [0042] 상기 그래핀 시트는 원자 규모의 키크(atomic scale kinks)를 함유할 수 있다. 이들 키크는 격자 결함의 존재에 의해 또는 흑연 기체 면의 2차원 육면체 격자 구조의 화학적 관능화에 의해 유발될 수 있다.
- [0043] 상기 조성물은 전기적으로 도전성일 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 조성물의 표면 저항률은 약 $10000 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ (square) 이하, 또는 약 $5000 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $1000 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $700 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $500 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $350 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $200 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $200 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $150 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $100 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $75 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $50 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $30 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $20 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $10 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $5 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $1 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $0.1 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는 약 $0.01 \text{ } \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 또는

는 약 0.001 Ω /스퀘어 이하일 수 있다.

- [0044] 상기 조성물은 적어도 약 10^{-8} S/m의 전기적 도전성을 가질 수 있다. 이들은 약 10^{-6} S/m 내지 약 10^{-5} S/m, 또는 약 10^{-5} S/m 내지 약 10^5 S/m의 도전성을 가질 수 있다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 상기 조성물은 적어도 약 0.001 S/m, 적어도 약 0.01 S/m, 적어도 약 0.1 S/m, 적어도 약 1 S/m, 적어도 약 10 S/m, 적어도 약 100 S/m, 또는 적어도 약 1000 S/m, 또는 적어도 약 10,000 S/m, 또는 적어도 약 20,000 S/m, 또는 적어도 약 30,000 S/m, 또는 적어도 약 40,000 S/m, 또는 적어도 약 50,000 S/m, 또는 적어도 약 60,000 S/m, 또는 적어도 약 75,000 S/m, 또는 적어도 약 10^5 S/m, 또는 적어도 약 10^6 S/m의 도전성을 갖는다.
- [0045] 일부 실시양태에서, 상기 조성물은 약 0.1 내지 약 50 W/(m-K), 또는 약 0.5 내지 약 30 W/(m-K), 또는 약 1 내지 약 30 W/(m-K), 또는 약 1 내지 약 20 W/(m-K), 또는 약 1 내지 약 10 W/(m-K), 또는 약 1 내지 약 5 W/(m-K), 또는 약 2 내지 약 25 W/(m-K), 또는 약 5 내지 약 25 W/(m-K)의 열적 도전성을 가질 수 있다.
- [0046] 일부 실시양태에서, 상기 조성물은 약 0.1 내지 약 20 phr, 또는 약 0.5 내지 약 20 phr, 또는 약 0.5 내지 약 15 phr, 또는 약 0.5 내지 약 10 phr, 또는 약 1 내지 약 15 phr, 또는 약 1 내지 약 10 phr, 또는 약 1 내지 약 7 phr, 또는 약 1 내지 약 5 phr, 또는 약 2 내지 약 5 phr의 그래핀 시트를 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 조성물은 가교제, 경화제 및 가황제(황 및 황-함유 화합물, 과산화물, 에폭사이드, 비스페놀, 디아민, 금속 산화물, 등)과 같은 하나 이상의 부가적 첨가제, 촉진제, 안정화제, 분해방지제(산화방지제, 항오존 물질 등 포함), 산화 아연, 지방산(스테아르산과 같은), 스코치 억제제, 점착제, 왁스, 오일, 가공조제, 충전제(점토, 활석 등과 같은), 다른 수지(페놀성 수지 포함), 펙티드분해제, 커플링제(실란 커플링제와 같은) 등을 더 포함할 수 있다.
- [0048] 황 및/또는 황-함유 화합물은 예를 들어 상기 조성물 내에 약 0.05 내지 약 5 phr, 또는 약 0.1 내지 약 5 phr, 또는 약 0.25 내지 약 5 phr, 또는 약 0.05 내지 약 2.5 phr, 또는 약 0.1 내지 약 2.5 phr, 또는 약 0.25 내지 약 2.5 phr, 또는 약 0.5 내지 약 2.5 phr, 또는 약 0.05 내지 약 1 phr, 또는 약 0.1 내지 약 1 phr, 또는 약 0.5 내지 약 1 phr의 양으로 존재할 수 있다.
- [0049] 커플링제는 유기실리콘(실란) 화합물, 특히 고무와 상호작용할 수 있는 작용기를 함유하는 화합물을 포함한다. 작용기의 예는 머캅토, 아미노, 비닐, 에폭시, 황 등 기를 포함한다. 황-브릿지 내에 2 내지 약 8개 연결 황 원자를 갖는 디- 및 폴리설피드, 비스-(트리알콕시실릴알킬) 폴리설피드, 비스-(3-트리에톡시실릴프로필) 테트라설피드(TESPT), 비스-(3-트리에톡시실릴프로필) 트리설피드, 비스-(3-트리에톡시실릴프로필) 디설피드(TESPD), 3-클로로프로필트리에톡시실란(CPTEO), 3-아미노프로필트리에톡시실란(AMEO), 비닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 블록화된 실란(블록화된 머캅토실란과 같은), 등도 포함된다.
- [0050] 촉진제의 예는 N-tert-부틸-2-벤조티아졸 술폰아미드(TBBS), 벤조티아졸 디설피드(MBTS), N-시클로헥실-2-벤조티아졸 술폰아미드(CBS), 디페닐구아니딘(DPG), 등을 포함한다.
- [0051] 상기 조성물은 통상의 고무 가공 수법을 비롯한 적합한 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 성분의 일부 또는 전부는 하나 이상의 가황제, 가교제 또는 경화제와 조합되어 열처리될 수 있다. 그래핀 시트 및/또는 기타 성분은 그래핀 시트 및/또는 기타 성분 존재하에서 고무를 중합(제자리 중합반응)하는 것에 의해 고무와 조합될 수 있다. 고무 함유 그래핀 시트 및/또는 기타 성분은 부가적 그래핀 시트 및/또는 기타 성분을 비롯한 부가적 성분과 배합될 수 있다. 상기 조성물은 가황되거나 또는 비가황 형태일 수 있다. 고무(및/또는 고무 전구체), 실리카, 그래핀 시트, 및 기타 성분들은 하나 이상의 단계로 서로와 직접적으로 배합될 수 있다.
- [0052] 상기 조성물은 타이어를 비롯한 다양한 물품으로 형성될 수 있다. 용어 "타이어"는 충분히 조립된 타이어뿐만 아니라 쓰레드, 벨트, 측벽, 내부 라이너 등과 같은 타이어 성분 및 하나 이상의 이들 성분을 함유하는 충분히 조립된 타이어를 포함하여 의미하는 것으로 한다.
- [0053] 타이어는 래디얼 타이어, 바이어스 플라이 타이어, 튜브리스 타이어, 솔리드 타이어, 런-플랫 타이어, 등을 비롯한 비-뉴마틱(non-pneumatic) 타이어 및 뉴마틱 타이어일 수 있다. 예를 들어, 상기 타이어는 자동차, 트럭, 레이싱 차량, 모터사이클, 모페드(모터달린 자전거), 모든 지형 차량, 골프 카트, 오프-로드 차량, 건설장비, 땅고르는 기계, 덤프 트럭, 잔디 깎기기, 농부 장비, 트랙터, 수확용 기계, 트레일러, 휠체어, 항공기, 들어올리는 장치(forklift), 들어올리는 트럭, 탱크, 항공(비행기, 헬리콥터 등과 같은), 등과 같은 자동화된 차량, 장비 및 악세사리에 사용될 수 있다. 이들은 자전거, 세발자전거, 한발자전거, 휠체어, 손수레, 카트 등과 같은

비자동화된 모터 차량, 장비 및 악세사리에 사용될 수 있다.

[0054] 상기 조성물은 신발창을 비롯한 신발류에 사용될 수 있다. 신발은 부츠, 운동화, 안전화 등을 포함할 수 있다.

[0055] 이들은 씨일(seals), 케이블, 프로파일, 호스, 공업용 고무용품, 벨트, 컨베이어 벨트, 전력 전달 벨트, 롤러, 플로어 커버링, 골프 공, 창문, 진동 제어 용도(고무 베어링과 같은 지진 보호 설비), 마루, 벽, 창, 헬리콥터 진동 완화물 등에 사용될 수 있다.

[0056] 이들은 엔진 마운트, 벨트(타이밍 벨트, 드라이브 벨트, 전송 벨트 등을 비롯한), 완충 스프링, 씨일, 호스, 튜브, 케이블 등과 같은 자동차 용도에 사용될 수 있다.

[0057] **실시예**

[0058] 표 1 중의 단계 1 성분은 2롤 분쇄기에서 배합한다. 이어 표 1 중의 단계 3 성분을 추가한다. 실시예 1-3의 경우에서, 그래핀 시트는 표 2에 나타난 양으로 상기 조성물에 추가한다. 시트를 분쇄기로부터 꺼내어 경화시킨다.

[0059] 상기 시트의 물리적 특성을 측정하고 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다. 상기 조성물의 유동학적 특성은 40℃에서 고무 가공 분석기(RPA)를 이용하여 측정한다. 응력 스위프 실험(1.7 Hz의 주파수에서 실시)에 대한 전단 탄성율(G*)(kPa) 및 탄 델타(tan delta) 결과 및 주파수 스위프(7% 응력에서 실시) 실험 결과는 하기 표 3 및 4에 각각 나타낸다.

표 1

	phr
단계 1	
용액-SBR (25% 스티렌, 73% 비닐, 27% 오일)	96
BR (시스1,4 BR)	30
석출된 실리카 (Evonik/Degussa Ultrasil 7000GR 또는 VN3 GR)	80
실란/카본블랙 (Evonik/Degussa X 50-S, 1:1 비율의 실란 S69 및 카본블랙 N330)	12.8
ZnO	3
스테아르산	2
왁스	1
방향족 오일	10
산화방지제 (6-PPD)	1.5
단계 3	
촉진제 (CBS)	1.5
촉진제 (DPG)	2
황	1.5

표 2

		비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
그래핀의 양	phr	--	2 phr	5 phr	10 phr
경도	쇼어 A	56	69	74	83
밀도	g/cm ³	1.192	1.197	1.201	1.21
파단 스트레스	kgf/cm ²	126	126	119	104
파단 연신율	%	949	853	682	432
탄성율 100%	kgf/cm ²	10	15	22	37
탄성율 300%	kgf/cm ²	20	34	52	81
무니 (1+4) 100 °C	MU	90.9	124.2	129.6	129.1
인열 내성	kgf/cm	49.9	51	58.7	36.9
내마모성	mm ³	183	183	183	194
리바운드	%	34	37	34	32
압축 경화	%	65.2	59.2	57.7	70.1
100°C/24h					
공기 노화 100°C/24h					
경도 변화	쇼어 A	11	7	4	2
스트레스 변화	%	0	0	-3	0
연신 변화	%	-23.1	-21.6	-30.6	-32.4

[0061]

표 3

	응력 (%)	비교예 1	실시에 1	실시에 2	실시에 3
G*	0.7	3790	6041	8083	13143
G*	1.0	2730	4059	4771	7046
G*	3.0	2489	3695	4191	5793
G*	5.0	1624	2282	2573	3549
G*	7.0	1138	1571	1774	2397
G*	10	870	1182	1329	1774
tan delta	0.7	0.248	0.235	0.273	0.277
tan delta	1.0	0.265	0.271	0.321	0.39
tan delta	3.0	0.244	0.238	0.283	0.382
tan delta	5.0	0.321	0.344	0.392	0.497
tan delta	7.0	0.358	0.382	0.418	0.483
tan delta	10	0.380	0.406	0.438	0.476

[0062]

표 4

	주파수 (Hz)	비교예 1	실시에 1	실시에 2	실시에 3
G*	33	3245	4384	5228	7649
G*	30	3176	4310	5180	7444
G*	25	3031	4134	4951	7075
G*	20	2871	3965	5716	6655
G*	15	2505	3581	4207	5745
G*	10	2153	3156	3693	4860
tan delta	33	0.227	0.245	0.26	0.288
tan delta	30	0.227	0.241	0.254	0.296
tan delta	25	0.232	0.246	0.26	0.32
tan delta	20	0.237	0.25	0.268	0.344
tan delta	15	0.257	0.262	0.286	0.38
tan delta	10	0.259	0.264	0.288	0.378

[0063]