



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월02일
 (11) 등록번호 10-1793303
 (24) 등록일자 2017년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/20 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) *C08L 63/10* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7018506
 (22) 출원일자(국제) 2012년12월13일
 심사청구일자 2015년12월14일
 (85) 번역문제출일자 2012년07월16일
 (65) 공개번호 10-2012-0104607
 (43) 공개일자 2012년09월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/060082
 (87) 국제공개번호 WO 2011/084380
 국제공개일자 2011년07월14일
 (30) 우선권주장
 61/287,531 2009년12월17일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1019990014780 A*
 US20030055207 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
숄츠 윌리엄 제이
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
콘도 피터 디
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 조성호

(54) 발명의 명칭 **나노방해석 및 비닐 에스테르 복합물**

(57) 요약

비닐 에스테르를 포함하는 경화성 수지계 중에 분산된 표면-개질된 나노방해석 입자를 포함하는 조성물, 및 이러
 한 조성물을 혼입한 코팅 및 섬유질 복합물이 기재되어 있다. 표면-개질제는 방해석과 이온 회합된 결합 기, 및
 경화성 수지와 상용성인 상용화 분절을 포함한다. 표면-개질제는 또한 경화성 수지계와 반응할 수 있는 반응성
 기를 포함할 수 있다. 나노방해석 복합물의 제조 방법, 및 이러한 나노방해석 복합물로부터 제조된 코팅 및 섬
 유질 복합물이 또한 기재되어 있다.

(72) 발명자

피너 에밀리 에스

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

해럴드슨 채드 에이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

비닐 에스테르 수지를 포함하는 경화성 수지계 중에 분산된 방해석 코어를 포함하는 표면-개질된 나노입자를 포함하는 조성물로서, 여기서, 표면-개질된 나노입자는 상용화 기, 및 방해석과 이온 회합된 결합 기를 포함하는 제1 표면-개질제를 포함하고, 결합 기는 포스포산, 설폰산, 인산 또는 이들의 조합을 포함하며, 상용화 기는 폴리에테르아민을 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 용해도 파라미터 절차에 따라서 측정된 바와 같은, 경화성 수지의 용해도 파라미터와 상용화 기의 용해도 파라미터 간의 차이는 $4 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 이하인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 방해석 풍부 표면을 가정하는 결합 에너지 계산 절차를 사용하여 계산된 바와 같은, 결합 기의 결합 에너지는 방해석에 대해서 적어도 0.50 일렉트론 볼트인 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 방해석 코어 중 적어도 90%는, 방해석 입자 크기 절차에 따라서 측정된 바와 같은 평균 크기가 400 nm 미만인 조성물.

청구항 5

비닐 에스테르 수지가 경화된, 제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 포함하는 경화된 조성물.

청구항 6

기관, 및 기관의 적어도 일부에 결합된 제5항의 경화된 조성물을 포함하는 코팅된 물품.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 따른 조성물 및 보강 섬유를 포함하는 섬유질 복합물로서, 보강 섬유는 조성물로 함침된 섬유질 복합물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 경화성 비닐 에스테르 수지 중에 분산된 표면-개질된 나노방해석 입자를 포함하는 조성물, 및 상기 조성물을 혼입한 코팅 및 섬유질 복합물에 관한 것이다. 비닐 에스테르 수지 중에서 나노방해석 복합물을 제조하는 방법을 또한 기재한다.

배경 기술

[0002] 나노입자-함유 수지는 코팅 및 섬유질 복합물의 함침 수지로서 사용되어 왔다. 일반적으로, 나노입자의 첨가는 순수한 수지에 비해서 개선된 강도-대-중량 비를 제공한다. 이러한 물질은 비히클용 코트 (예를 들어, 마린 (marine) 겔 코트) 및 풍력 터빈 날개용 코팅, 및 예를 들어 스포츠 용품, 풍력 터빈 날개, 및 비히클 제조에서 사용되는 복합물 구조물용 코팅을 비롯한 매우 다양한 응용에서 사용되어 왔다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0003] 간략하면, 일 양태에서, 본 명세서는 비닐 에스테르 수지를 포함하는 경화성 수지계 중에 분산된 표면-개질된 나노입자를 포함하는 조성물을 제공한다. 표면-개질된 나노입자는 방해석 코어를 포함하며, 표면-개질된 나노입자는 상용화 기 및 방해석과 이온 회합된 결합 기를 포함하는 제1 표면-개질제를 포함한다. 일부 실시양태에서, 용해도 파라미터 절차에 따라서 측정된 바와 같은, 경화성 수지의 용해도 파라미터와 상용화 기의 용해도 파라미터 간의 차이는 $4 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 이하이다. 일부 실시양태에서, 결합 기는 방해석 풍부 표면을 가정하는 결합 에너지 계산 절차를 사용하여 측정된 바와 같이 방해석에 대해서 적어도 0.50 일렉트론 볼트의 결합 에너지를 갖는다. 일부 실시양태에서, 방해석 코어의 적어도 90%는 방해석 입자 크기 절차에 의해서 측정된 바와 같은 평균 크기가 400 nm 미만이다. 일부 실시양태에서, 경화성 수지계는 반응성 희석제를 추가로 포함한다.

[0004] 일부 실시양태에서, 결합 기는 포스폰산, 설펜산, 인산 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 결합 기는 카복실산을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상용화 기는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 및 폴리에스테르 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상용화 기는 폴리에테르아민을 포함한다.

[0005] 일부 실시양태에서, 제1 표면-개질제는 즈비터이온(zwitterion)이다. 일부 실시양태에서, 제1 표면-개질제는

비닐 에스테르 수지 및 반응성 희석제 중 적어도 하나와 반응할 수 있는 반응성 기를 추가로 포함한다.

- [0006] 일부 실시양태에서, 조성물은 방해석에 결합된 제2 표면-개질제를 추가로 포함하며, 존재할 경우, 제2 표면-개질제는 결합 기, 및 비닐 에스테르 수지 및 반응성 희석제 중 적어도 하나와 반응할 수 있는 반응성 기를 포함한다. 일부 실시양태에서, 조성물은 나노입자 및 경화성 수지계의 총 중량을 기준으로 적어도 10 중량%의 나노입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 조성물은 2 중량% 이하의 용매를 포함한다.
- [0007] 다른 양태에서, 본 명세서는 본 명세서의 조성물을 포함하는 경화된 조성물을 제공하며, 여기서, 비닐 에스테르 수지는 경화되어 있다. 일부 실시양태에서, 존재할 경우, 제1 표면-개질제는 비닐 에스테르 수지 및 반응성 희석제 중 적어도 하나와 반응한다. 일부 실시양태에서, 경화된 조성물은 기관의 적어도 일부에 결합된다.
- [0008] 또 다른 양태에서, 본 명세서는 본 명세서의 조성물로 함침된 보강 섬유를 포함하는 섬유질 복합물을 제공한다. 일부 실시양태에서, 방해석 코어의 적어도 90%는 방해석 입자 크기 절차에 의해서 측정된 바와 같은 평균 크기가 400 nm 미만이다. 일부 실시양태에서, 비닐 에스테르 수지는 경화되어 있다.
- [0009] 상기 본 명세서의 요약은 본 발명의 각각의 실시양태를 기재할 의도는 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태의 상세사항이 또한 하기 내용에서 언급된다. 본 발명의 다른 특징, 목적, 및 이점은 설명 및 청구항으로부터 명백할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 일반적으로, 본 명세서의 조성물은 비닐 에스테르 수지를 포함하는 경화성 수지계 중에 분산된 표면-개질된 나노입자를 포함한다. 본 개시물에서 사용되는 바와 같이, "수지계"는 반응하거나 공-반응하여 최종 경화된 수지를 형성하는 주요 반응성 성분을 지칭한다. 본 명세서의 수지계는 적어도 하나의 경화성 비닐 에스테르 수지, 하나 이상의 추가 가교결합성 수지, 및/또는 하나 이상의 반응성 희석제를 포함한다.
- [0011] 본 개시물에서 사용되는 바와 같이, 용어 "비닐 에스테르"는 에폭시 수지와 에틸렌계-불포화 모노카복실산의 반응 생성물을 지칭한다. 예시적인 에폭시 수지에는 비스페놀 A 다이글리시달 에테르 (예를 들어, 미국 오하이오주 콜럼버스에 소재한 헥시온 스페셜티 케미컬스(Hexion Specialty Chemicals)로부터 입수 가능한 에폰(EPON) 828)가 포함된다. 예시적인 모노카복실산에는 아크릴산 및 메타크릴산이 포함된다. 이러한 반응 생성물은 아크릴 또는 메타크릴 에스테르이지만, 용어 "비닐 에스테르"는 예를 들어 겔 코트 산업에서 일반적으로 사용된다. (예를 들어, 문헌 [Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition), William Andrew Publishing, page 122 (1998)] 참고.) 상업적으로 입수 가능한 비닐 에스테르 수지에는 미국 켄터키주 코빙톤에 소재한 애쉬랜드, 인크.(Ashland, Inc.)로부터 상표명 헤트론(HETRON), 데라칸(DERAKANE), 및 데라칸 모멘텀(DERAKANE MOMENTUM) 에폭시 비닐 에스테르 하에 입수 가능한 것이 포함된다.
- [0012] 일반적으로, 비닐 에스테르 수지는 수지계의 반응성 희석제 중에 모두 용해되고, 반응성 희석제와 반응하여 공중합된 네트워크를 형성한다. 일반적으로, 임의의 공지된 반응성 희석제가 사용될 수 있다. 예시적인 반응성 희석제에는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 비닐 톨루엔, 다이비닐벤젠, 메틸 메타크릴레이트, 다이알릴 프탈레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트 및 트라이알릴 시아누레이트가 포함된다.
- [0013] 본 명세서의 표면-개질된 나노입자는 방해석 코어 및 방해석에 결합된 표면-개질제를 포함한다. 방해석은 탄산칼슘의 결정질 형태 (즉, 방해석 및 이의 폴리모프(polymorph) 아라고나이트 및 배터라이트)이다. 탄산칼슘은 전형적으로 잘 패싯된(faceted) 원주형 또는 판형의 마름모형 결정을 형성한다. 그러나, 일부 경우에, 탄산칼슘은 고도로 이방성인 불규칙 형상의 결정을 형성할 수 있다.
- [0014] 일부 실시양태에서, 예를 들어 섬유질 복합물을 제조하기 위해서 나노방해석 함유 수지를 사용하는 경우, 섬유에 의한 나노방해석의 여과를 제어하는 것, 예를 들어, 여과를 최소화하거나 심지어는 막는 것이 바람직할 수 있다. 연속적인 섬유 복합물의 제조 공정에서 고도로 압착된 섬유 어레이를 통해 혼합물이 압착되는 동안, 큰 입자 또는 입자 응집물은 수지로부터 여과되거나 분리될 수 있다. 이는 최종 복합물 전체에서 불균일한 입자 및 수지의 분포를 유발하고, 이로 인해 물리적 특성이 감소될 수 있다. 일부 실시양태에서, 방해석 코어의 적어도 70%, 예를 들어, 적어도 75%는 평균 크기가 400 nm 미만이다. 일부 실시양태에서는, 방해석 코어의 적어도 90%, 일부 실시양태에서는, 적어도 95%, 또는 심지어는 적어도 98%는 평균 크기가 400 nm 미만이다.
- [0015] 일반적으로, 본 명세서의 표면-개질제는 적어도 결합 기 및 상용화 분절을 포함한다:

[0016] 상용화 분절 - 결합 기:

[0017] 여기서, "상용화 분절"은 상용화 분절을 나타낸다.

[0018] 상용화 분절은 방해석 나노입자와 경화성 수지의 상용성을 개선시키고, 궁극적으로는 수지 중에서 이들 나노입자의 분산을 개선시키도록 선택된다. 일반적으로, 상용화 기의 선택은 경화성 수지의 본성, 나노입자의 농도, 및 목적하는 상용화 정도를 비롯한 다수의 요인에 의해서 좌우된다. 비닐 에스테르 수지계의 경우, 유용한 상용화제에는 폴리알킬렌 옥사이드, 예를 들어, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌 옥사이드, 및 이들의 조합이 포함된다. 다른 유용한 상용화 분절에는 폴리에스테르 및 폴리에테르 아민이 포함된다.

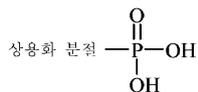
[0019] 일부 실시양태에서, 상용화 분절은 표면-개질된 나노입자 및 경화성 수지를 함유하는 조성물에 대해 양의 혼합 엔탈피를 제공하도록 선택될 수 있다. 혼합 엔탈피가 양의 값일 경우, 수지 중의 나노입자의 분산은 전형적으로 안정하다. 양의 혼합 엔탈피를 보장하기 위해서, 상용화 분절의 용해도 파라미터는 경화성 수지의 용해도 파라미터에 맞춰질 수 있다. 일부 실시양태에서, 물질은 문헌 [Properties of Polymers; Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, third edition, edited by D.W. Van Krevelen, Elsevier Science Publishers B.V., Chapter 7, 189-225 (1990), i.e., "the Solubility Parameter Procedure"]에 따라서 측정된 바와 같은 이러한 용해도 파라미터의 차이가 $4 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 이하이고, 일부 실시양태에서는, $2 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 이하이도록 선택될 수 있다.

[0020] 물질, 예컨대 상용화 분절 또는 수지의 용해도 파라미터를 측정하기 위한 공지된 몇가지 방법이 존재한다. 예를 들어, 물질의 용해도 파라미터는, 상이한 용해도 파라미터의 다양한 용매 중에서 물질의 팽윤 (swelling)의 정도를 측정함으로써 측정될 수 있다. 용매 자체의 용해도 파라미터는 이들의 증발 열로부터 측정될 수 있다. 용해도 파라미터 델타 (δ)는 관계식 $\delta = (E_{\text{coh}}/V)^{1/2}$ 에 의해서 응집 에너지 E_{coh} 및 비부피 V 와 관련된다. 저분자량의 용매의 경우, 응집 에너지는 $E_{\text{coh}} = \Delta H_{\text{vap}} - p\Delta V = \Delta H_{\text{vap}} - RT$ 에 따라서 증발시 몰당 열 ΔH_{vap} 에 밀접히 연관된다. 따라서, E_{coh} 및 δ 는 온도의 함수로서 용매의 증발 열 또는 증기압의 흐름으로부터 계산될 수 있다. 물질의 용해도 파라미터를 측정하기 위해서, 물질의 팽윤 대 용매의 용해도 파라미터를 플로팅한다. 물질의 용해도 파라미터는, 이러한 플로팅 상에서 최대 팽윤이 얻어지는 지점으로서 정의된다. 물질의 용해도 파라미터보다 크거나 작은 용해도 파라미터를 갖는 용매의 경우 팽윤은 더 낮을 것이다. 대안적으로, 작용 기의 추가적인 기여를 기준으로 물질의 용해도 파라미터를 이론적으로 추정하는 여러 공지된 방법이 존재한다.

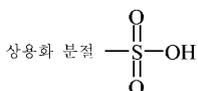
[0021] 결합 기는 방해석에 결합되어 있고, 방해석 코어에 표면-개질제가 연결되어 있다. 표면-개질제가 실리카에 공유 결합된 다수의 실리카-기재의 나노입자계와 달리, 본 명세서의 표면-개질제는 방해석에 이온 결합 (예를 들어, 회합)되어 있다.

[0022] 조성물의 가공 중에 표면-개질제가 방해석 코어에 유지되어 있도록 하기 위해서, 방해석에 대해 높은 결합 에너지를 갖는 결합 기를 선택하는 것이 바람직할 수 있다. 결합 에너지는 밀도 함수 이론 계산법을 사용하여 예견될 수 있다. 일부 실시양태에서, 계산된 결합 에너지는 적어도 0.5, 예를 들어, 적어도 0.6, 또는 심지어는 적어도 0.7 일렉트론 볼트일 수 있다. 일반적으로, 결합 에너지가 클수록, 결합 기가 입자 표면과 이온 회합되어 유지될 가능성이 크다. 일부 실시양태에서, 적어도 0.8, 예를 들어, 적어도 0.9, 또는 심지어는 적어도 0.95 일렉트론 볼트의 결합 에너지가 유용할 수 있다.

[0023] 일부 실시양태에서, 결합 기는 포스포산, 예를 들어, 하기 화학식을 갖는 표면-작용화제를 포함한다:



[0025] 일부 실시양태에서, 결합 기는 설��포산, 예를 들어, 하기 화학식을 갖는 표면-작용화제를 포함한다:



[0027] 일부 실시양태에서, 표면-개질제는 또한 반응성 기, 예를 들어, 경화 공정 중에 경화성 수지와 반응할 수 있는

기를 포함한다. 이는 나노방해석 입자가 수지 매트릭스 내로 강하게 결합되도록 할 수 있고, 생성된 경화된 나노복합물의 물리적 특성을 개선시킬 수 있다. 일반적으로, 반응성 기는 경화성 수지의 본성을 기초로 선택된다. 일부 실시양태에서, 반응성 기는 상용화 분질의 말단에 위치할 수 있다:

- [0028] 반응성 기 - 상용화 분질 - 결합 기;
- [0029] 여기서, "반응성 기"는 반응성 기이다. 일부 실시양태에서, 반응성 기는 상용화 분질의 골격을 따라서, 또는 상용화 분질의 골격에 대한 펜던트를 따라서 위치할 수 있다. 일부 실시양태에서, 반응성 기는 상용화 분질과 결합 기 사이에 위치할 수 있다:
- [0030] 상용화 분질 - 반응성 기 - 결합 기.
- [0031] 일부 실시양태에서, 연결 기가 존재하여 상용화 분질을 결합 기와 연결한다:
- [0032] 상용화 분질 - 연결 기 - 결합 기.
- [0033] 예를 들어, 일부 실시양태에서, 표면-개질제는 폴리에테르아민을 포함한다. 예시적인 폴리에테르아민에는 미국 텍사스주 더 우드랜즈에 소재한 헌즈만 코퍼레이션(Huntsman Corporation)으로부터 입수 가능한 상표명 제프아민(JEFFAMINE)® 하에 입수 가능한 것이 포함된다. 폴리에테르는 상용화 분질로서 작용하지만, 아민은 상용화 분질을 결합 기, 예를 들어, 설펜산, 포스폰산 또는 카르복실산 결합 기와 연결하는 연결 기이다.
- [0034] 일부 실시양태에서, 표면-개질제는 쓰비터이온, 즉, 실제 전하는 0이지만, 상이한 원자 상에 형식적인 양 전하 및 음 전하를 보유할 수 있는 화합물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 형식적인 양 전하는 결합 기가 보유한다. 일부 실시양태에서, 형식적인 양 전하는 아민, 예를 들어 아민 연결 기의 질소 원자 상에 보유된다. 이러한 실시양태에서, 아민은 연결 기 및 반응성 기 모두로서 작용할 수 있다.
- [0035] 일반적으로, 본 명세서의 조성물은 나노입자 및 경화성 수지계의 총 중량을 기준으로, 적어도 10 중량%, 일부 실시양태에서는, 적어도 20 중량%, 예를 들어, 적어도 30 중량%, 적어도 40 중량%, 또는 심지어는 적어도 50 중량%의 표면 개질된 나노입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 예를 들어, (예를 들어, 코팅의 적용 시) 조성물이 분무되거나, (예를 들어, 섬유질 복합물의 제조 시) 섬유를 통해 흘러야 할 경우, 낮은 점도의 조성물을 갖는 것이 유용할 수 있다.
- [0036] 점도는 용매, 예를 들어, 물, 유기 용매, 또는 이들의 조합 중에서 조성물을 희석함으로써 감소될 수 있다. 용매가 사용될 경우, 용매 또는 용매의 조합은 수지가 용해되도록 쉽게 선택될 수 있다. 일부 응용에서는 유용하지만, 용매의 포함은 비용, 취급 요건, 및 공정 단계를 증가시키는 경향이 있다. 일부 실시양태에서, 본 명세서의 조성물은 5 중량% 이하, 선택적으로는 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 또는 심지어는 0.5 중량% 이하의 용매를 포함한다. 일부 실시양태에서, 특정 단계, 예를 들어 경화성 수지계 중의 나노입자 또는 나노입자의 분산물의 밀링을 용매의 존재 하에서 수행할 수 있다. 이어서, 용매를, 예를 들어 건조시켜 제거하여 경화성 조성물 중에 잔류하는 용매를 목적하는 수준으로 감소시킬 수 있다.
- [0037] 일부 실시양태에서, 본 명세서의 조성물은 부가적인 첨가제, 예컨대 경화제, 경화 촉진제, 촉매, 가교제, 염료, 안료, 내연제, 충격 개질제, 및 유동 제어제를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 조성물은 강인화제, 예를 들어, 고무 강인화제를 포함할 수 있다. 예시적인 고무 강인화제에는 코어셸 고무가 포함된다. 일부 실시양태에서, 나노-크기의 코어셸 고무 강인화제, 즉, 평균 크기가 1 마이크로미터 미만인 코어셸 고무 강인화제가 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 나노-크기의 코어셸 고무 강인화제는 평균 크기가 500 nm 미만, 250 nm 미만, 또는 심지어는 100 nm 미만이다. 일부 실시양태에서, 마이크로미터-크기의 코어셸 고무 강인화제, 즉, 평균 크기가 1 마이크로미터를 초과하는 것, 예를 들어, 1 내지 10 마이크로미터인 코어셸 고무 강인화제가 사용될 수 있다.
- [0038] 본 명세서의 조성물은 경화될 수 있다. 일부 실시양태에서, 경화성 수지를 가교결합시킨다. 열 에너지 또는 화학선 방사 (예를 들어, 자외선 광 및 전자 빔 방사)에 대한 노출을 비롯한 임의의 공지된 가교결합 방법이 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 경화성 수지는 또한 표면-개질제와 반응할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 표면-개질제의 반응성 기는 경화성 수지와 반응, 예를 들어 공유 결합할 수 있다.
- [0039] 본 명세서의 조성물의 다양한 실시양태는 매우 다양한 응용에서 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 조성물은 물품의 표면에 적용될 수 있다. 이러한 코팅은 경화, 예를 들어 가교결합될 수 있다.
- [0040] 일부 실시양태에서, 본 명세서의 조성물은 섬유질 복합물을 형성하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시

양태에서, 보강 섬유는 조성물로 함침되어 복합물 물품을 형성할 수 있다. 복합물은 예를 들어, 수지 이동 몰딩 (RTM), 필라멘트 감기, 견인 배치, 수지 투입 공정, 인발 공정 또는 전통적인 프리프레그 공정을 비롯한 임의의 공지된 수단을 사용하여 형성될 수 있다. 이어서, 수지는 열 에너지 및/또는 화학선 방사에 대한 노출을 비롯한 임의의 공지된 수단을 사용하여 경화될 수 있다.

[0041] 일반적으로, 섬유질 복합물에 사용하기에 적합한 임의의 섬유가 사용될 수 있다. 예시적인 섬유에는 카본 섬유, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 붕소 섬유, 탄화규소 섬유, 폴리이미드 섬유, 폴리아미드 섬유, 및 폴리에틸렌 섬유가 포함된다. 물질의 조합이 또한 사용될 수 있다. 일반적으로, 섬유의 형태에는 특별히 제한이 없다. 예시적인 섬유 형태에는 개별 연속적인 섬유의 단방향성 어레이, 제직물, 편성물, 양, 로빙(roving), 브레이디드(braided) 구조물 및 부직포 매트가 포함된다.

[0042] 일반적으로, 본 명세서의 조성물은 예를 들어, 풍력 터빈 날개 상의 코팅, 및 예를 들어, 선박 등의 비히클 상의 겔 코트; 및 예를 들어, 스포츠 용품 (예를 들어, 라켓, 낚시대, 하키 스틱, 야구 배트, 돛대 등); 풍력 터빈 날개, 자동차, 선박, 항공기 및 위성을 비롯한 비히클 및 비히클 부품, 및 우주선의 제조에서 사용되는 복합물을 비롯한 매우 다양한 응용에서 사용될 수 있다.

[0043] 실시예

표 1

실시예의 제조에 사용한 물질

I.D.	설명	공급원
소칼 31	나노방해석	솔베이 스페셜티 케미컬스, 엘티디.(Solvay Specialty Chemicals, LTD.)
VE-1398-5	헤트론 1398-5 에폭시 비닐 에스테르 수지	애쉬랜드 인크.
트리고녹스(TRIG ONOX) 121	과산화물 경화제	약조 노벨(Akzo Nobel)
퍼카독스(PERKADOX) 16	과산화물 경화제	약조 노벨

[0044]

[0045] 시험 방법

[0046] 파괴 인성 절차. 컴팩트 텐션 기하학적 구조물을 사용하여 ASTM D 5045-99에 따라서 경화된 샘플의 파괴 인성을 측정하였고, 여기서 시편의 공칭 치수는 3.18 cm × 3.05 cm × 0.64 cm (1.25 in. × 1.20 in. × 0.25 in.)이었다. 다음 파라미터를 사용하였다: W = 2.54 cm (1.00 in.) 및 B = 0.64 cm (0.25 in.). 각각의 샘플에 대해서 크래킹된 길이를 측정하였고, 각 경우에 크래킹된 길이는 약 1.3 cm이었다. 개질된 적재 속도 0.13 cm/분 (0.050 인치/분)을 사용하였다. 파괴 인성에 대한 값, K_{Ic}는 메가파스칼과 미터의 제곱근의 곱의 단위, 즉, MPa · m^{1/2}로 보고된다.

[0047] 전단 모듈러스 절차. 전단 모듈러스는 RDA-700 레오메트릭스 다이내믹 아날라이저(Rheometrics Dynamic Analyzer) (미국 뉴저지주 피스케이타웨이에 소재한 레오메트릭스, 인크.(Rheometrics, Inc.)로부터 입수가능)로 비틀어진 사각형 시험 모드를 사용하여 측정하였다. 시험 시편을 5.08 cm × 1.27 cm × 0.16 cm로 기계처리하였다. 각각의 측정이 수행되기 전에 1분의 열적 담금을 사용하여, 5°C/분의 가열 속도로 35°C에서 수지의 유리전이온도를 초과하는 온도까지 5°C 간격으로 데이터를 수집하였다. 초기 변형은 0.45%이었으며, 기계는 변형 조정 모드였다. 주파수는 10 라디언/초였다.

[0048] 방해석 농축 절차. 수지 중의 20 내지 50 밀리그램의 방해석 샘플을 TA 인스트루먼트즈(TA Instruments) TGA 500 열중량 분석기에 넣었다. 샘플 온도를 공기 중에서 30°C/분으로 50°C에서 900°C로 상승시키고, 이후 900°C에서 3 분 동안 유지시켰다. 잔류 중량은 방해석으로부터 모든 유기물 및 이산화탄소가 증발한 후 샘플에 남아있는 CaO인 것으로 추정되었다. CaO 잔류물 (중량%)을 0.56으로 나누어 본래 샘플 중의 방해석 농도를 계산하였다.

[0049] 방해석 입자 크기 절차. 동봉된 소프트웨어를 포함한 호리바(HORIBA) LA-950 레이저 회절 입자 크기 분석기 (미국 캘리포니아주 어바인 소재의 호리바 인스트루먼트즈, 인크.(Horiba Instruments, Inc.)로부터 입수 가능함)를 사용하여 레이저 회절에 의해서 방해석의 입자 크기를 측정하였다. 방해석 분산물을 메틸 에틸 케톤으로 대략 1% 고체로 희석하였다. 이어서, 투과율이 85% 내지 95%의 추천 수준이 될 때까지 샘플을 메틸 에틸 케톤

으로 채워진 측정 셀에 첨가하였다.

- [0050] 계산을 위한 광학 모델은, 방해석에 대해서는 1.6000 및 메틸 에틸 케톤 용매에 대해서는 1.379의 굴절률을 사용하였고, 구형 입자로 가정하였다. 평활화를 위해 2차 미분법을 사용하였고, 150회의 반복을 기초로 하였다. 평균 입자 크기가 400 nm 미만인 % (400 nm 미만 %)로 기록된 값은 부피율 평균 및 정적 광 산란을 기초로 하였다.
- [0051] 결합 에너지.
- [0052] 일반적으로, 표면-개질제는 수지 중에서의 나노입자의 분산을 보조하기 위해서 상용화 기를 포함하고, 상용화 기와 나노입자의 회합을 위해서 결합 기를 포함한다. 다양한 일반적이고 잠재적인 결합 기의 방해석에 대한 결합 에너지는 밀도 함수 이론 계산법을 사용하여 측정될 수 있다. 이러한 계산법에 대한 상세사항은 문헌 [Pendrew, J.P.; Burke, K.J.; Ernzerhof, M.; Phys. Rev. Lett. 1996, 3865, 77]로부터 입수가능하다.
- [0053] 결합 에너지 계산 절차. 주기적 경계 조건 밀도 함수 이론 (PBC-DFT)을 사용하여 나노방해석의 표면에 대한 상이한 작용 기의 결합 에너지를 계산하였다. 이러한 접근법에서, 나노입자의 표면은 2D의 주기성 슬래브를 나타내었다. 계산법은 3D에서 실제로 주기적이었지만, 20 옹스트롬 층의 부피가 포함되어 슬래브가 z-방향에서 서로와 상호작용하는 것을 방지하였다. 따라서, 슬래브는 2D 주기성을 가졌다. 슬래브는 3 내지 4 층을 포함하고, 밀러 면(Miller plane)을 따라서 분리되어 있다. 나노방해석의 경우, 표면은 {1014} 표면을 따라서 분리되어 있다.
- [0054] 화학량론적 표면 및 칼슘 풍부 표면인 2개의 잠재적인 표면을 모델링하였다. 칼슘 풍부 표면의 경우, 표면 상에 불완전하게 배워진(under-coordinated) 칼슘 이온을 하이드록실 기로 말단화시켰다. 단리된 분자를 모서리 길이가 11 또는 12 옹스트롬인 주기적인 박스에서 계산하였다. 이 거리는 분자가 서로와 상호작용하는 것을 방지할 만큼 충분히 길다.
- [0055] 이러한 계산법을 위해서 VASP (비엔나 초기 자극 패키지(Vienna ab-initio simulation package)) 컴퓨터 프로그램 ((a) 문헌 [Kresse, G.; Hafner, J. Phys. Rev. B 1993, 588, 47]; (b) 문헌 [Kresse, G.; Hafner, J. Phys. Rev. B 1994, 251, 49]; (c) 문헌 [Kresse, G.; Furthmuller, J. Comput. Mater. Sci. 1996, 15, 6]; 및 (d) 문헌 [Kresse, G.; Furthmuller, J. Phys. Rev. B 1996, 11 169, 54])으로 실행되는 바와 같은, PBE 밀도 함수 (문헌 [Pendrew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; Phys. Rev. Lett. 1996, 3865, 77])를 사용하였다. 사용된 유사포텐셜(pseudopotential)은 평면파 보충 파장 유형이었으며, VASP 컴퓨터 프로그램을 사용하여 분포되었다. 칼슘의 경우, 3p 전자를 유사포텐셜로 확실히 처리하였다. 슬래브 계산법을 위해서 400 eV 및 2X2X1 k-포인트 메쉬의 평면파 컷오프를 사용하였다. 단리된 분자의 경우, 1X1X1 k-포인트 메쉬를 사용한 것을 제외하고는, 유사포텐셜 및 평면파 컷오프는 슬래브 계산법에 사용된 것과 동일하였다.
- [0056] 표면 가정에 따라서 2개의 상이한 방식으로 결합 에너지 (BE)를 계산하였다.
- [0057] 화학량론적 표면의 경우:
- [0058]
$$BE = E(\text{슬래브}) + E(\text{분자}) - E(\text{슬래브+분자}) \quad (1)$$
- [0059] 상기 식에서, E(슬래브+분자), E(슬래브), 및 E(분자)는 각각 착물, 단리된 슬래브, 및 단리된 분자의 전자 에너지이다. 모든 경우, 기하학적 형상은 그들 각각의 최소값으로 최적화 되었다.
- [0060] 칼슘 풍부 표면의 경우:
- [0061]
$$BE = E(\text{슬래브}) + E(\text{분자}) + E(\text{물}) - E(\text{슬래브+분자}) \quad (2)$$
- [0062] 상기 식에서, E(슬래브+분자), E(슬래브), 및 E(분자)는 상기에 정의되어 있고, E(물)은 단리된 물 분자의 전자 에너지이다.
- [0063] 일렉트론 볼트s (e.v.)로 계산된 값이 표 2에 요약되어 있다.

표 2

방해석에 대해 계산된 결합 에너지.

결합 기	구조체	결합 에너지 (e.v.)	
		칼슘 풍부 표면	화학적 표면
포스포산	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1.18	1.15
설표산	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	0.98	1.13
인산	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	--	1.45
포스포산	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	0.68	--
설표산	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	0.68	--
카복실산	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	0.51	0.76

[0064]

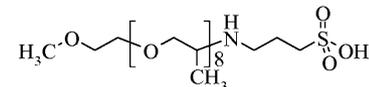
[0065]

[0066]

이러한 모델링 결과를 기초로, 각각 결합 기 및 상용화 분절을 포함하는 하기 리간드를 선택하였다.

폴리에테르아민 설포네이트 리간드. 리간드 A를 하기와 같이 제조하였다. 폴리에테르아민 (체프아민 M-600, Mn = 600, 미국 유타주 솔트 레이크 시티에 소재한 헛즈만 인터내셔널, 엘엘씨(Huntsman International, LLC)로부터 입수) 100 g (0.167 mol)에 용융된 프로판 설표 (미국 오레곤주 포틀랜드 소재의 TCI 아메리카(TCI America)로부터 구입) 17.88 g (0.146 mol)을 첨가하였다. 혼합물을 80℃로 가열하고, 16 시간 동안 교반하였다. 1H NMR 스펙트럼은 프로판 설표가 완전히 소모되었다는 것을 나타내었다. 설포산 리간드를 적갈색 액체로서 단리하였고, 추가로 정제하지 않고 사용하였다. 설포산 리간드의 구조는 하기와 같았다.

[0067]



[0068]

폴리에틸렌 글리콜 포스포산 리간드. 리간드 B를 하기와 같이 제조하였다. 50℃에서, 교반하면서, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (Mn = 350, 미국 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 아에사르(Alfa Aesar)로부터 입수) 355.8 g (1.017 mol)에 티오닐 클로라이드 152.8 g (1.284 mol)을 첨가하였다. 분출되는 기체는 25 %의 수성 수산화나트륨을 함유하는 트랩을 통해 통기되었다. 첨가가 완결된 후, 반응 혼합물의 온도를 70℃로 상승시켰다. 4 시간 후, 온도를 90℃로 상승시키면서, 혼합물에 질소를 천천히 버블링하고, 질소 버블링을 계속 하면서 반응 혼합물을 밤새 90℃에서 유지시켰다. 감압 하에서 120℃에서 2 시간 동안 가열하여 잔류하는 휘발물질을 분리하였고, 투명한 밝은 호박색 액체 338.7 g이 남았다. 물질의 1H 및 13C NMR 스펙트럼은 목적하는 생성물의 구조와 일치하였고, 조 클로라이드를 추가로 정제하지 않고 사용하였다.

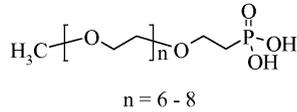
[0069]

상기에서 제조한 조 클로라이드 150.0 g (0.430 mol) 및 트라이에틸 포스파이트 214.0 g (1.290 mol)의 혼합물을 170℃에서 가열하였다. 3 일 후, 추가의 트라이에틸 포스파이트 100.0 g (0.600 mol)을 첨가하고, 반응 온도를 180℃로 상승시켰다. 180℃에서, 추가 2 일 후, 제3 부분의 트라이에틸 포스파이트 100.0 g (0.600 mol)을 첨가하고, 180℃에서 가열을 계속하였다. 추가 2 일 후, 반응 혼합물의 13C NMR 분석은 43 ppm에서의 출발 클로라이드가 존재하지 않음을 나타내었다. 130℃의 최종 욕조 온도로 다이에틸 에틸포스포네이트 및 다른 휘발물질을 증류시켜 (6.67 Pa (0.05 mm Hg)에서 bp 35-60℃), 투명한 밝은 황색 액체 187.5 g이 남았다. 물질의 1H 및 13C NMR 스펙트럼은 목적하는 생성물의 구조와 일치하였고, 조 다이에틸 포스포네이트 에스테르를 추가로 정제하지 않고 사용하였다.

[0070]

다이클로로메탄 200 ml 중의 상기에서 제조한 조 다이에틸 포스포네이트 에스테르 90.0 g (0.257 mol)의 용액에

브로모트라이메틸실란 98.0 g (0.643 mol)을 첨가하였다. 실온에서 18 시간 후, 용액을 감압 하에서 농축하고, 중간체 실릴포스포네이트 에스테르를 메탄올 250 ml 중에 용해시켰다. 생성된 용액을 실온에서 2 시간 동안 교반하였다. 용액을 감압 하에서 농축하고, 농축물을 메탄올 250 ml 중에 다시 용해시키고, 생성된 용액을 밤새 실온에서 교반하였다. 이전과 같이 혼합물을 농축하고, 용매의 완전한 분리를 보장하기 위해서 농축물을 진공 하에서 밤새 유지시킨 후, 투명한 밝은 황색 액체 80.0 g을 얻었다. 최종 생성물의 1H 및 13C NMR 스펙트럼은 목적하는 포스포산 리간드의 구조와 일치하였다. 생성물 포스포산의 13C NMR 스펙트럼은 27.17 ppm에서 인에 대한 탄소 α를 이중항 (JC-P = 138.8 Hz)으로서 나타내었다. 포스포산 리간드의 구조는 하기와 같았다.



[0071]

[0072]

아크릴 포스포네이트 리간드. 리간드 C를 하기와 같이 제조하였다. 다이하이드로피란 80.0 g (950 mmol) 중의 11-브로모-1-운데칸올 60.8 g (240 mmol)의 슬러리에 POCl₃ 10 방울을 첨가하였다. 온화한 발열이 주지되었고, 남아있는 고체를 용해시켜 투명한 호박색 용액을 수득하였다. 용액을 2 시간 동안 교반하고, 포화 수성 NaHCO₃ 500 ml에 부었다. 이 혼합물을 다이에틸 에테르로 추출하고, 합한 유기 상을 포화 수성 NaCl로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 여과 및 농축하여 목적하는 테트라하이드로피라닐 에테르를 투명한 호박색 액체로서 얻었고, 이것을 추가로 정제하지 않고 사용하였다.

[0073]

테트라하이드로피라닐 에테르 및 트리아에틸포스파이트 99.7 g (600 mmol)의 혼합물을 135°C에서 16 시간 동안 가열하였다. 추가의 50.0 g (300 mmol)의 트리아에틸포스파이트를 첨가하고, 135°C에서의 가열을 추가로 17 시간 동안 계속하였다. 110°C의 욕조 온도로 0.1 mm에서 휘발물질을 혼합물로부터 증류시켜, 목적하는 다이에틸포스포네이트 에스테르를 얻었고, 이것을 추가로 정제하지 않고 사용하였다.

[0074]

다이클로로메탄 200 ml 중의 다이에틸포스포네이트 에스테르의 용액에 브로모트라이메틸실란 91.9 g (600 mmol)을 대략 30 분에 걸쳐서 적가하였다. 혼합물을 밤새 실온에서 교반하였고, 어두운 색 액체로 농축하였다. 농축물을 메탄올 300 ml 중에 용해시키고, 이 용액을 밤새 실온에서 교반하였다. 농축하여 어두운 색 반고체를 얻었고, 이어서 이것을 메탄올 300 ml 중에 용해시키고, 이 용액을 다시 밤새 실온에서 교반하였다. 용액을 어두운 색 반고체로 농축하였고, 다이클로로메탄 300 ml를 첨가하고, 이 혼합물을 밤새 실온에서 교반하였다. 여과하여 밝은 고동색 고체를 얻었다. 헵탄 및 2-프로판올의 80:20 혼합물로부터 재결정하여 용융점이 109 내지 112°C인 1-포스포노-11-운데칸올 32.2 g을 밝은 고동색 결정으로서 얻었다.

[0075]

톨루엔 400 ml 중의 1-포스포노-11-운데칸올 25.2 g (100 mmol), 아크릴산 8.6 g (120 mmol) 및 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 40 mg의 용액을, 물의 공비 증류에 대비하여 밤새 환류 하에서 가열하였다. 추가의 아크릴산 5.8 g (80 mmol)을 첨가하고, 환류 하에서의 가열을 추가로 10 시간 동안 계속하였다. 용액을 실온으로 냉각시키고, 셀라이트(Celite)로 여과하고, 농축하여 연한 고동색 고체를 얻었다. 고체를 헥산 1 L 중에서 처리하였고, 여과하여 11-포스포노운데세실 아크릴레이트 27.1 g을 회백색 고체로서 얻었다. 최종 생성물 및 모든 중간체의 1H, 13C, 및 31P NMR 스펙트럼은 표적 화합물의 구조와 일치하였다.

[0076]

디스퍼비크(DISPERBYK) D-111 (리간드 D)는 BYK-케미 게엠베하(BYK Chemie GmbH)로부터 상업적으로 입수 가능한 인산 폴리에스테르 리간드이다.

[0077]

탄산칼슘을 수지계 중의 충전제로서 사용하였다. 그러나, 가장 상업적으로 입수 가능한 충전제는 큰 평균 입자 크기, 예를 들어, 1 내지 10 마이크로미터를 갖는다. 나노미터-크기의 일차 입자 크기를 기재로 하는, 더 상업적으로 입수 가능한 탄산칼슘 물질은 전형적으로 일차 입자 크기보다 상당히 더 큰 효과적인 입자 크기를 유발하는, 상기 일차 입자의 응집물을 함유한다. 통상적인 표면 처리를 사용하고도, 이러한 응집된 입자는 보다 큰 입자 적재량에서 매우 점성인 수지계를 유발할 수 있다.

[0078]

일반적으로, "응집된" 및 "응집물"은 예를 들어 나머지 화학적 처리, 공유 화학 결합, 또는 이온 화학 결합에 의해서 종종 함께 결합된 일차 입자의 강한 회합의 설명이다. 추가로, 응집물의 더 작은 물질로의 파괴는 성취되기가 매우 어렵다. 전형적으로, 응집된 입자는 예를 들어 액체 중에서의 응집된 입자의 분산 동안 겪는 전단력에 의해서 깨지지 않는다. 반대로, "덩어리진" 및 "덩어리"는 전하 또는 극성에 의해서 보통 함께 유지되는 일차 입자의 약한 회합의 설명이다. 덩어리진 입자는 전형적으로는 예를 들어 액체 중에서의 덩어리진 입자의 분산 동안 겪게 되는 전단력에 의해서 더 작은 물질로 깨질 수 있다.

[0079] 예를 들어, 섬유질 복합물의 제조를 비롯한 다수의 응용에서, 본래 나노입자의 응집물 크기의 감소는 목적하는 기계적 특성을 성취하는데 중요할 수 있다. 일반적으로, 탄산칼슘과 같은 충전제를 수지 중에 블렌딩하기 위한 통상의 절차는 낮은 전단 방법, 예를 들어 목적하는 분산을 제공하기에는 충분하지만, 응집물 크기를 감소시키기에는 불충분한 에너지를 제공하는 공기 혼합에 좌우된다. 반대로, 본 발명의 응용에서 사용된 밀링 절차는 응집물 크기를 감소시키고 이들을 수지 중에 분산시키기에 충분한 에너지를 제공하였다.

[0080] 비닐 에스테르 나노복합물 제조 절차. VE-1398-5 비닐 에스테르를 4L의 스테인레스강 케틀(kettle)에 넣었다. 비닐 에스테르를 함유한 케틀에 반응성 희석제인 스티렌을 첨가하였다. 비닐 에스테르 및 스티렌에 리간드를 넣었고, 취급을 용이하게 하기 위해서 90℃로 예비가열하여 점도를 낮추었다. 코울스(Cowles) 혼합기를 케틀에 장착하고, 내용물을 혼합하였다. 혼합 동안, 소칼(SOCAL) 31 나노방해석을 케틀에 서서히 첨가하였다. 완전히 혼합한 후, 90% 적재량에서 사용되는 0.5 mm YTZ 매질을 사용하는 수평 밀 (네츠쉬(Netzsch) 랩스타(LABSTAR))에 장착된 다른 4 L의 케틀로 내용물을 옮겼다. 나노복합물 혼합물을 250 ml/분에서 연동 펌프를 사용하는 밀을 통해 순환시켰다. 각 경우에, 밀링은 99%를 초과하는 방해석 입자의 평균 크기가 방해석 입자 크기 절차를 따라서 측정된 바와 같이 400 nm 미만이 될 때까지 수행하였다.

[0081] 실시예 EX-1 및 EX-2. 본 실시예는, 무용매 밀링을 사용하여, 반응성 희석제를 함유하는 수지계로의 방해석 나노입자의 표면 개질 및 컴파운딩을 예시한다. 샘플은 비닐 에스테르 나노복합물 제조 절차에 따라서 제조하였다. 조성물 및 밀링 조건은 표 3에 요약되어 있다.

표 3

리간드 A로 개질되고, 컴파운딩된 방해석의 조성물.

실시예	양 (g)				밀링	
	소칼 31 나노방해석	VE-1398-5 수지	스티렌	리간드 A	온도 (°C)	시간 (hrs)
EX-1	414	506	92	39	54	4
EX-2	5318	6500	1721	532	50	5

[0082]

[0083] 실시예 EX-3 및 EX-4. 본 실시예는 무용매 밀링을 사용하여, 반응성 희석제를 함유하는 수지계로의 방해석 나노입자의 표면 개질 및 컴파운딩을 예시한다. 샘플은 비닐 에스테르 나노복합물 제조 절차에 따라서 제조하였다. 조성물 및 밀링 조건은 표 4에 요약되어 있다.

표 4

리간드 B 및 C로 개질되고, 컴파운딩된 방해석.

실시예	양 (g)				밀링		
	소칼 31 나노방해석	VE-1398-5 수지	스티렌 (g)	리간드 (g)		온도 (°C)	시간 (hrs)
3	300	367	67	B	25	50	1.2
4	300	367	134	C	25	50	0.5

[0084]

[0085] 실시예 EX-5. 본 실시예는 반응성 희석제 및 상업적으로 입수가능한 리간드 (리간드 D)를 사용하여 비닐 에스테르 수지 중에서 방해석을 분산시키는 무용매 밀링을 예시한다. VE-1398-5 비닐 에스테르 857 g, 스티렌 234 g, 리간드 D (디스퍼비크-111, 인산 폴리에스테르) 35 g, 및 소칼 31 나노방해석 700 g을 함유하는 조성물을 비닐 에스테르 나노복합물 제조에 따라서 컴파운딩하였다. 조성물을 57℃에서 3 시간 동안 밀링하였다. 생성된 표면-개질된 나노입자를 수지계 중에 분산시켰고 99%를 초과하는 방해석 입자의 평균 크기는 방해석 입자 크기 절차에 따라서 측정된 바와 같이 400 nm 미만이였다.

[0086] 경화된 수지 특성.

[0087] 스피드믹서(SpeedMixer) 용기에서, 밀링된 실시예 1의 생성물 (270 g)을 2종의 과산화물 경화제, 즉, 퍼카독스 16 (1.62 g) 및 트리코녹스 121 (1.62 g)와 혼합하였다. 용기를 실링하고, 내용물을 2000 회전수/분 (rpm)에서 30 초 동안 스피드믹서™ 듀얼 비대칭 원심분리기 (미국 사우스 캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플랙 테크, 인코퍼레이티드(Flack Tek, Incorporated)로부터 입수 가능한 모델(Model) DAC 600 FVZ-sp)를 사용하여 혼합하였다. 이어서, 내용물을 2개의 유리 몰드: (a) 8.9 cm × 17.8 cm × 0.64 cm (3.5 in × 7 in × 0.25 in) 및

(b) 22.9 cm × 11.4 cm × 0.32 cm (9 in × 4.5 in × 0.125 in)에 부었다. 몰드를 실온에서 15분 동안 방치하였다. 이어서, 몰드를 121°C (250°F) 오븐에 옮겨서 45 분 동안 두었다. 이어서, 시편을 파괴 인성 절차에 따른 파괴 인성 (K_{Ic}) 및 니트(neat) 수지 인장 절차에 따른 니트 수지 인장 특성을 측정하는데 사용하였다. 결과는 표 5에 요약되어 있다.

[0088] 비교예 CE-1. 비교를 위해서, 표면-개질된 나노방해석 물질 없이 샘플을 제조하였다. 먼저, VE-1398-5 비닐 에스테르 수지 270 g을 퍼카독스 16 과산화물 경화제 (2.70 g) 및 트리코녹스 121 과산화물 경화제 (2.70 g)와 스피드믹서 용기에서 혼합하였다. 다음으로, 용기를 실링하고, 내용물을 2000 회전수/분 (rpm)에서 30 초 동안 스피드믹서™ 듀얼 비대칭 원심분리기 (미국 사우스 캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플렉 테크, 인코퍼레이티드로부터 입수 가능한 모델 DAC 600 FVZ-sp)를 사용하여 혼합하였다. 이어서, 내용물을 2개의 유리 몰드: (a) 8.9 cm × 17.8 cm × 0.64 cm (3.5 in × 7 in × 0.25 in) 및 (b) 22.9 cm × 11.4 cm × 0.32 cm (9 in × 4.5 in × 0.125 in)에 부었다. 몰드를 실온에서 15분 동안 방치하였다. 이어서, 몰드를 121°C (250°F) 오븐에 옮겨서 45 분 동안 두었다. 이어서, 시편을 파괴 인성 절차에 따른 파괴 인성 (K_{Ic}) 및 니트 수지 인장 절차에 따른 니트 수지 인장 특성을 측정하는데 사용하였다. 결과는 표 5에 요약되어 있다.

표 5

4경화된 수지계의 기계적 특성.

샘플	방해석 (중량%)	리간드	K_{Ic} (MPa(m ^{1/2}))	모듈러스 (MPa (ksi))	파단신율 (%)	항복응력 (MPa)
경화된 CE-1	없음	없음	0.70	7.2 (475)	4.13	81
경화된 EX-1	42.85%	리간드 A	1.03	11.5 (757)	1.97	53

[0089]

[0090] 소칼 31 나노방해석을 비닐 에스테르 나노복합물 제조 절차를 사용하여 VE-1398-5 비닐 에스테르 중에 분산시켰다. 사용된 리간드는 표 6에 요약되어 있다. 어떤 리간드도 함유하지 않은 비교예를 또한 제조하였다. 또한 표 6에 기록된 리간드 농도를 밀링 공정 동안 조정하였고, 밀링된 조성물 중의 99%를 초과하는 방해석 입자의 평균 크기는 방해석 입자 크기 절차에 따라서 측정된 바와 같이 400 nm 미만이었다.

[0091] 스피드믹서 용기에서, 밀링된 생성물 (270 g)을 퍼카독스 16 과산화물 경화제 (1.62 g) 및 트리코녹스 121 과산화물 경화제 (1.62 g)와 혼합하였다. 용기를 실링하고, 내용물을 2000 회전수/분 (rpm)에서 30 초 동안 스피드믹서™ 듀얼 비대칭 원심분리기 (미국 사우스 캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플렉 테크 인코퍼레이티드로부터 입수 가능한 모델 DAC 600 FVZ-sp)를 사용하여 혼합하였다. 이어서, 내용물을 2개의 유리 몰드: (a) 8.9 cm × 17.8 cm × 0.64 cm (3.5 in × 7 in × 0.25 in) 및 (b) 22.9 cm × 11.4 cm × 0.32 cm (9 in × 4.5 in × 0.125 in)에 부었다. 몰드를 실온에서 15 분 동안 방치하였다. 이어서, 몰드를 121°C (250°F) 오븐에 옮겨 45 분 동안 두었다. 이어서, 시편을 파괴 인성 절차에 따른 파괴 인성 (K_{Ic}) 및 전단 모듈러스 절차에 따른 전단 모듈러스를 측정하는데 사용하였다. 결과는 표 6에 요약되어 있다.

표 6

다양한 리간드를 갖는, 비닐 에스테르 수지 중에 분산된 방해석.

실시에	방해석 (중량%)	리간드 (중량%)	K_{Ic} (MPa(m ^{1/2}))	전단 모듈러스 (GPa)
CE-2	0	없음	0.56	1.58
EX-6	43	10% 리간드 A	0.79	2.35
EX-7	44	8% 리간드 B	1.95	2.08
EX-8	43	5% 리간드 D	0.79	2.81

[0092]

[0093] 본 발명의 범위 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명의 다양한 수정 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다.