

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5676435号  
(P5676435)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl.

F I

**C O 8 F** 2/44 (2006. 01)  
**C O 8 G** 59/00 (2006. 01)  
**C O 8 L** 101/00 (2006. 01)  
**C O 8 K** 3/00 (2006. 01)

C O 8 F 2/44 A  
 C O 8 G 59/00  
 C O 8 L 101/00  
 C O 8 K 3/00

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-513717 (P2011-513717)  
 (86) (22) 出願日 平成21年6月12日 (2009. 6. 12)  
 (65) 公表番号 特表2011-524444 (P2011-524444A)  
 (43) 公表日 平成23年9月1日 (2011. 9. 1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/047150  
 (87) 国際公開番号 W02009/152404  
 (87) 国際公開日 平成21年12月17日 (2009. 12. 17)  
 審査請求日 平成24年6月8日 (2012. 6. 8)  
 (31) 優先権主張番号 61/060, 887  
 (32) 優先日 平成20年6月12日 (2008. 6. 12)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ粒子を樹脂と複合する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シラン表面処理剤で表面改質させたシリカナノ粒子を乾燥させて、残留溶媒を除去する工程、その残留溶媒を除去した表面改質シリカナノ粒子を、ビニルエステル樹脂、及び不飽和ポリエステル樹脂からなる群から選択される反応性樹脂と混合して混合物を形成する工程であって、前記混合物が、1重量%未満の残留溶媒と、0.5重量%未満の分散剤とを含む、混合物を形成する工程と、粉碎用ビードを装置内に備えた連続湿式粉碎装置中における前記混合物の粉碎工程であって、粉碎のための溶媒を必要としない粉碎工程と、を含む、前記表面改質シリカナノ粒子と前記反応性樹脂とを含有する粒子を調製する方法。

【請求項 2】

前記連続湿式粉碎装置から得られた前記表面改質させたシリカナノ粒子と前記反応性樹脂とを含有する粒子の温度と、前記連続湿式粉碎装置に入れる前記混合物の温度との間の差が、20 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記混合物が、少なくとも30重量%の前記表面改質させたナノ粒子を含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ナノ粒子を樹脂、例えば硬化性樹脂と複合する方法に関する。

10

20

## 【背景技術】

## 【0002】

前記方法は、連続粉碎技術を使用し、高度に集塊した、表面改質された、ナノ粒子を含め、ナノ粒子を樹脂又は樹脂前駆体に複合するのに使用することができる。例えば、いくつかの実施形態では、本開示による方法は、低沸騰性揮発性共単量体の存在中でも、ナノ粒子を、反応性単量体種に高い粉碎温度で複合するのに使用することができる。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

いくつかの実施形態では、本開示のいくつかの方法で生成させたナノ粒子含有樹脂系は、低粘度を有し、単量体早成の兆候を少ししか又は全く示さず、硬化してよく分散されたナノ粒子を含有する複合物、をもたらす。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

簡潔に言えば、一態様において、本開示は、ナノ粒子を反応性単量体樹脂系と混合して混合物を形成する工程であって、混合物が、有効量の溶媒及び分散剤を実質的に含まない、混合物を形成する工程と、ビードで粉碎して第1の粉碎樹脂系を形成することを含む第1の連続湿式粉碎装置中における混合物の粉碎工程と、を含む、ナノ粒子含有樹脂系を調製する方法を提供する。

## 【0005】

いくつかの実施形態では、ナノ粒子は、表面改質させたナノ粒子を含む。いくつかの実施形態では、反応性単量体樹脂系の少なくとも1つの構成成分は、低沸騰温度揮発性成分である。いくつかの実施形態では、混合物は実質的に阻害物質を含まない。

## 【0006】

いくつかの実施形態では、第1の粉碎樹脂系中、5%以下の反応性単量体を、粉碎プロセスの結果として重合させる。いくつかの実施形態では、第1の粉碎混合物中の反応性単量体樹脂系の各構成成分の量は、粉碎機に入れる混合物中の反応性単量体樹脂系の構成成分の量の少なくとも95%である。

## 【0007】

いくつかの実施形態では、第1の粉碎装置に入れる混合物の温度は、30以下である。いくつかの実施形態では、第1の粉碎樹脂系の温度と第1の粉碎装置に入れる混合物の温度との間の差は、40以下、30以下、20以下、10以下、及び5以下からなる群から選択される。

## 【0008】

いくつかの実施形態では、その方法は、ビードで粉碎して第2の粉碎樹脂系を形成することを含む、第2の連続湿式粉碎装置中における第1の粉碎樹脂系の粉碎工程を更に含み、必要に応じて第1の粉碎装置及び第2の粉碎装置は同じ粉碎装置である。

## 【0009】

本開示の上記「課題を解決するための手段」は、本発明の各実施形態を説明することを目的とするものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細は、以下の記述にも説明されている。本発明の他の特徴、目的及び利点は、以下の記述及び請求項から明らかになるであろう。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0010】

【図1】本開示のいくつかの実施形態による、代表的な無溶媒粉碎プロセスの概略図。

【図2】例1及び比較例1の剪断速度の関数としての粘度のグラフ。

【図3】例2及び比較例2の剪断速度の関数としての粘度のグラフ。

【図4A】本開示のいくつかの実施形態により粉碎された、硬化ナノ粒子含有樹脂系の顕微鏡写真（倍率の増大する順）。

【図4B】本開示のいくつかの実施形態により粉碎された、硬化ナノ粒子含有樹脂系の顕

10

20

30

40

50

微鏡写真（倍率の増大する順）。

【図4C】本開示のいくつかの実施形態により粉碎された、硬化ナノ粒子含有樹脂系の顕微鏡写真（倍率の増大する順）。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書で使用するとき、「集塊した」とは、通例、電荷又は極性で保持し合った主要粒子の弱い結合を叙述している。集塊した粒子は、通常、例えば、液体中の集塊した粒子の分散中に遭遇した剪断力で、より小さな存在物に分解され得る。

【0012】

広くは、「凝集した」及び「凝集体」とは、例えば、化学的残材処理、化学的共有結合、又は化学的イオン結合でしばしば拘束し合った主要粒子の弱い結合を叙述している。凝集体の、より小さな存在物への更なる分解は、達成するのが非常に困難である。通常、凝集粒子は、例えば、液体中の凝集粒子の分散中に遭遇した剪断力で、より小さな存在物に分解されない。

【0013】

一般に、硬化性樹脂系は、例えば、保護層（例えば、ゲルコート）として、及び複合物中の含浸樹脂（例えば、繊維状複合物）として、多種多様な用途で利用される。樹脂系はしばしば、例えば、硬度、強靱性、耐破壊性などを含め、最終生成物の望ましい機械的特性に基づいて選択される。いくつかの実施形態では、最終製品の視覚的外観は、清澄性及び曇りのような特性が考慮されねばならないように、重要となる場合がある。また、工程条件により、粘度などの特性の好ましい範囲が要求される場合がある。最後に、製品の望ましい最終用途は、しばしば付加的要件、例えば、耐浸食性又は耐ブリストアが要求される。

【0014】

一般に、いかなる既知の硬化性樹脂も本開示の様々な実施形態で利用してもよい。いくつかの実施形態では、硬化性樹脂は、エチレン性不飽和硬化性樹脂であってもよい。例えば、いくつかの実施形態では、不飽和ポリエステル樹脂を利用してもよい。いくつかの実施形態では、不飽和ポリエステル樹脂は、1つ以上のカルボン酸又はこれらの誘導体（例えば、無水物及びエステル）と、1つ以上のアルコール（例えば、多価アルコール）との縮合生成物である。

【0015】

他の実施形態では、ビニルエステル樹脂を利用する。本明細書で使用するとき、用語「ビニルエステル」は、エチレン性不飽和モノカルボン酸とのエポキシ樹脂の反応生成物を指す。エポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル（例えば、Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohioより入手可能なEPON 828）が挙げられる。モノカルボン酸の例としては、アクリル酸及びメタクリル酸が挙げられる。そのような反応生成物は、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルであるが、用語「ビニルエステル」がゲルコート工業において一様に利用される。（例えば、Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition), William Andrew Publishing, 122ページ(1998)を参照。）

更に他の実施形態では、例えば、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（マルチ）（メタ）アクリレート、及びエポキシ（マルチ）（メタ）アクリレートを含め、（メタ）アクリレート樹脂を利用してもよい。本明細書で使用するとき、用語（メタ）アクリレートは、アクリレート及び/又はメタクリレートを指し、すなわち、エチル（メタ）アクリレートは、エチルアクリレート及び/又はエチルメタクリレートを指す。他の実施形態では、直接エポキシ樹脂に粉碎することを達成してもよい。エポキシ樹脂は、ヘキサジオールジグリシジルエーテルなどの希釈剤を含んでもよい。

【0016】

硬化性樹脂の選択によっては、いくつかの実施形態では、樹脂系は反応性希釈剤も含ん

10

20

30

40

50

でよい。反応性希釈剤の例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、メチルメタクリレート、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、並びにその他の単官能及び多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。

#### 【0017】

一般に、「表面改質ナノ粒子」は、コアの表面に貼着された表面処理剤を含む。本明細書で使用する時、用語「シリカナノ粒子」とは、シリカ面を有するナノ粒子を言う。これには、シリカ面を有するその他の無機（例えば、金属酸化物）又は有機のコアを含む、ほぼ完全にシリカ及びナノ粒子である、ナノ粒子が含まれる。いくつかの実施形態では、コアは金属酸化物を含む。いかなる既知の金属酸化物を使用してもよい。金属酸化物の例としては、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化セリウム、及びこれらの混合物が挙げられる。いくつかの実施形態では、コアは、非金属酸化物を含む。

#### 【0018】

一般に、表面処理剤は、ナノ粒子の表面に、化学的に貼着（例えば、共有結合或いはイオン結合）又は物理的に貼着（例えば、強い物理吸着的に貼着）することのできる第1の官能基を有する有機種であり、その貼着した表面処理剤は、ナノ粒子の1つ以上の特性を変更する。いくつかの実施形態では、共有結合された表面処理剤が好ましい場合がある。いくつかの実施形態では、表面処理剤は、コアに貼着するための3つ以下の官能基を有する。いくつかの実施形態では、表面処理剤は、低分子量、例えば、1分子当り1000グラム未満の重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、表面処理剤はシランである。シラン系表面処理剤の例としては、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、及びポリエチレングリコール（トリメトキシ）シランが挙げられる。

#### 【0019】

いくつかの実施形態では、表面処理剤は更に、1つ以上の付加的な望ましい特性をもたらす、1つ以上の付加官能基を含む。例えば、いくつかの実施形態では、付加官能基を、表面改質ナノ粒子と、樹脂系の1つ以上の付加的な構成要素、例えば、1つ以上の硬化性樹脂及び/又は反応性希釈剤との間に望ましい相溶度をもたらすために選択してもよい。いくつかの実施形態では、付加官能基を、樹脂系のレオロジーを修正するために、例えば、粘度を増加或いは減少させるために、又は非ニュートン系レオロジー的挙動、例えば、チキソトロピー（ずり減粘）をもたらすために選択してもよい。

#### 【0020】

いくつかの実施形態では、表面改質ナノ粒子は反応性であり、すなわち、本開示のナノ粒子を表面改質するために使用する少なくとも1つの表面処理剤は、1つ以上の硬化性樹脂及び/又は樹脂系の1つ以上の反応性希釈剤と反応することのできる第2の官能基を含んでもよい。

#### 【0021】

粒径測定は、例えば、透過電子顕微鏡（TEM）に基づくことができる。いくつかの実施形態では、表面改質ナノ粒子は、約5ナノメートルから約500ナノメートルの間、またいくつかの実施形態では、約5ナノメートルから約250ナノメートルの間、更にいくつかの実施形態では、約50ナノメートルから約200ナノメートルの間の主要粒径（TEMで測定）を有する。いくつかの実施形態では、コアは、少なくとも約5ナノメートル、いくつかの実施形態では、少なくとも約10ナノメートル、少なくとも約25ナノメートル、少なくとも約50ナノメートル、またいくつかの実施形態では、少なくとも約75ナノメートルの平均直径を有する。いくつかの実施形態では、コアは、約500ナノメートル以下、約250ナノメートル以下、またいくつかの実施形態では、約150ナノメートル以下の平均直径を有する。

#### 【0022】

いくつかの実施形態では、シリカナノ粒子は、約5～約150nmの範囲の粒径を有することができる。商業的に入手可能なシリカとして、Nalco Chemical Company, Naperville, Illinois (例えば、NALCO 1040、1042、1050、1060、2327及び2329)並びにNissan Chemical America Company, Houston, Texas (例えば、SNOWTEX-ZL、-OL、-O、-N、-C、-20L、-40、及び50)より入手可能なものが挙げられる。

#### 【0023】

いくつかの実施形態では、コアは実質的に球状である。いくつかの実施形態では、コアは、主要粒径が比較的均一である。いくつかの実施形態では、コアは狭い粒径分布を有する。いくつかの実施形態では、コアはほぼ完全に凝縮されている。いくつかの実施形態では、コアはアモルファスである。いくつかの実施形態では、コアは等方性である。いくつかの実施形態では、コアは少なくとも部分的には結晶質である。いくつかの実施形態では、コアは実質的に結晶質である。いくつかの実施形態では、粒子は実質的に非集塊性である。いくつかの実施形態では、粒子は、例えば、燻蒸シリカ又は発熱性シリカとは対照的に、実質的に非凝集性である。

10

#### 【0024】

表面改質ナノ粒子を含め、ナノ粒子を、結果的に硬化される樹脂系の特性を変更するために、硬化性樹脂に複合してきた。例えば、米国特許第5,648,407号(Goetz et al.)は、とりわけ、硬化性樹脂中のコロイド状微小粒子を含む硬化性樹脂、及びそのような粒子含有樹脂の、強化繊維と組み合わせた使用について記載する。国際特許公報第WO2008/027979号(Goenner et al.)は、とりわけ、1つ以上の架橋性樹脂、1つ以上の反応性希釈剤、及び複数の反応性表面改質ナノ粒子について記載する。

20

#### 【0025】

伝統的に、ナノ粒子を、溶媒交換プロセスと溶媒除去プロセスとの組み合わせを使用して樹脂に複合してきた。時間の浪費の、及び複数の溶媒の使用の必要性に加え、そのようなプロセスでは、しばしば硬化性樹脂が高温に晒される。そのような高温により、複合プロセス中に低重合化及びその他の望ましくない反応が引き起こされることがあり、結果的に粘度の増加を伴う。また、低沸騰温度の構成成分(例えば、揮発性反応性希釈剤)が、これらの複合工程中に失われる場合がある。

30

#### 【0026】

本発明家は、集塊ナノ粒子を含め、ナノ粒子を樹脂に結合させるための代替手順を見出した。これらの手順は、溶媒の使用を必要とせず、低沸点樹脂と両立する。また、そのような方法は、早期硬化を引き起こさずに硬化性樹脂を複合するのに使用してもよい。

#### 【0027】

本開示の方法では、表面改質剤を、粉碎作業前にナノ粒子に反応させる。表面改質剤を、共有結合でナノ粒子に貼着させる。いくつかの実施形態では、表面改質ナノ粒子を、樹脂への付加前に乾燥させる。乾燥時は、表面改質ナノ粒子は、高度に集塊していてもよい。

40

#### 【0028】

一般に、本開示の方法は粉碎工程を含む。具体的には、連続湿式研削粉碎技術は、表面改質シリカナノ粒子(例えば、高度に集塊した表面改質シリカナノ粒子)を反応性単量体樹脂系に複合するのに使用される。

#### 【0029】

粉碎技術又は湿式研削媒質粉碎は、当業者には、粒子、例えば、凝集粒子の粒径縮小をもたらすメカニズム、及び粒子を液体に分散させる方法として知られている。しかしながら、粉碎の適用の多くでは、粒子を分散させる媒質は、少なくとも1つの溶媒からなり、樹脂又は付加反応性単量体を含んでもよい。また、通常の粉碎工程又は複合工程中に発生することのある摩擦発熱は、温度を引き上げ、望ましくない単量体の早成及び低沸点揮発

50

性成分の喪失に貢献することがある。

【 0 0 3 0 】

溶媒の使用に加え、従来の粉碎アプローチは、粉碎などのプロセスで頻繁に粒径縮小を伴う、粘度増加を緩和するために、1つ以上の分散剤及び/又は相溶化剤の使用にも依存してきた。ポリマー分散剤を、通常、複合作業中に添加する。通常の高分子量分散剤は、ポリマーであり、1000 gm / モルを超える、又は2000 gm / モルをも超える、重量平均分子量 (Mw) を有する。

【 0 0 3 1 】

これらの既知の制約にも拘わらず、本発明家は、大気圧下で低温沸騰性揮発性単量体 (すなわち、190 未満 (例えば、175 未満、又は150 未満) の沸点を有する単量体) を含む単量体系と両立する粉碎プロセスを見出した。いくつかの実施形態では、本開示の方法は、複合プロセス中にこれらの構成成分の蒸発を最小限にするか、又は実質的に除去し、このため、複合プロセスの完了後に、これらの構成成分を再添加するという、高価で時間浪費の工程が回避される。いくつかの実施形態では、加熱した単量体系を、機能性シリカナノ粒子で粉碎することから生じる混合物は、比較的高いナノ粒子固形物負荷でも、低粘度を示し、単量体早成の兆候を少ししか又は全く示さない。

【 0 0 3 2 】

いくつかの実施形態では、粉碎されるナノ粒子及び樹脂の混合物は、少なくとも30重量%、いくつかの実施形態では、少なくとも35重量%ナノ粒子を、またいくつかの実施形態では、少なくとも40重量%、又は少なくとも45重量%ナノ粒子を含む。たとえば、いくつかの実施形態では、混合物は、38~45重量%ナノ粒子を含む。

【 0 0 3 3 】

一般に、本開示の粉碎プロセスは、機能性シリカナノ粒子を、全く有効でない量 (例えば、5%未満、1%未満、又は0%を含め、0.5重量%未満) の溶媒又は希釈剤を含む反応性単量体系に複合するのに使用してもよい。いくつかの実施形態では、本開示の方法は、有効量 (例えば、1%未満、又は0%を含め、0.5重量%未満) の従来の分散剤なしで成し遂げられる。

【 0 0 3 4 】

一般に、本開示の粉碎プロセスは、樹脂早成及び揮発性成分の喪失を低減する、短い熱接触時間をもたらす。粉碎中の樹脂早成の欠如は、従来技術の努力とは対照的に、加熱時にフリーラジカル重合しやすい単量体系を使用するときでさえ、付加的な阻害物質が、早成を低減又は予防するために全く添加されなかったため、とりわけ意外であった。

【 0 0 3 5 】

本開示のいくつかの実施形態による代表的な複合プロセスが、図1に示されている。矢印11で示す通り、表面改質ナノ粒子と硬化性樹脂との混合物を、連続湿式粉碎装置21に送り込む。矢印12で示す通り、連続湿式粉碎装置21の粉碎生産物を、容器29に収集してもよいが、又は、矢印13a及び13bで示す通り、粉碎生産物のいくつか或いは総てを、更に粉碎を受けさせるために送り返してもよい。矢印13aに従い、粉碎生産物のいくつか又は総てを、連続湿式粉碎装置21の入口に送り返してもよい。また、矢印13bに従い、粉碎生産物のいくつか又は総てを、連続湿式粉碎装置21の容器又はプロセス上流に、例えば、任意の加熱した保存タンク22に排出してもよい。いくつかの実施形態では、粉碎生産物を、次の粉碎作業前に、付加量の樹脂及びナノ粒子と化合させてもよい。

【 0 0 3 6 】

いくつかの実施形態では、樹脂、表面改質ナノ粒子、及び任意でその他の添加剤を、粗分散液を得るために、例えば、高速ミキサ23を使用してあらかじめ混合する。矢印14に続き、いくつかの実施形態では、この粗分散液を、保存タンク、例えば、加熱した保存タンク22に送り込んでよい。いくつかの実施形態では、粗分散液を、直接、連続湿式粉碎装置21に送り込んでよい。

【 0 0 3 7 】

一般に、粉碎装置は連続湿式媒質粉碎装置である。いくつかの実施形態では、粉碎装置は、粉碎ビード、例えば、セラミック粉碎ビードを含む。使用する粉碎装置は湿式媒質粉碎機であるが、硬化性樹脂構成成分自体が十分な潤滑をもたらすため、溶媒又は付加的な液体を添加する必要はない。このため、湿式粉碎プロセスの使用に拘わらず、本開示の方法は、樹脂中のナノ粒子の、実質的に溶媒を含まない、複合工程をもたらすことができる。

#### 【0038】

いくつかの実施形態では、樹脂への付加前に、表面改質ナノ粒子を、残留溶媒を取り除くために乾燥させる。いくつかの実施形態では、表面改質ナノ粒子は、2重量%以下の残留溶媒を含む。いくつかの実施形態では、表面改質のナノ粒子は、1%以下、例えば、0.5%以下、又は0.2%以下の残留溶媒を含む。

10

#### 【0039】

いくつかの実施形態では、粉碎装置に入れる混合物の温度は30℃以下である。しかしながら、いくつかの実施形態では、混合物を、粉碎前に、例えば、50℃、80℃、又はより高い温度にもあらかじめ加熱するのが望ましい場合がある。本発明家は、従来の溶媒の不在にも拘わらず、粉碎は、粉碎混合物の温度の受け入れがたい上昇なしに、進むことができると決断した。いくつかの実施形態では、粉碎装置から出す粉碎樹脂系の温度と、粉碎装置に入れる混合物の温度との間の差は、40℃以下、例えば、30℃以下、20℃以下、10℃以下、又は5℃以下である。

#### 【0040】

20

いくつかの実施形態では、温度上昇（すなわち、粉碎機から出す材料の温度と、粉碎機に入れる材料の温度との間の差）は、反応性希釈剤などの揮発性成分中の望ましくない喪失を最小限にするか、又は除去するために、制御することができる。例えば、いくつかの実施形態では、粉碎装置から出す粉碎混合物中の反応性単量体樹脂系の各構成成分の量は、粉碎装置に入れる混合物中の反応性単量体樹脂系の構成成分の量の、少なくとも95重量%（例えば、少なくとも98%、又は少なくとも99重量%）である。

#### 【0041】

更に、温度は、粉碎混合物の様々な構成成分の望ましくない反応を最小限にするか、又は除去するために、制御することができる。例えば、いくつかの実施形態では、粉碎樹脂系中の、5重量%以下（例えば、2重量%以下、又は1重量%以下）の反応性単量体を重合させる。この結果は、樹脂系が、通常、粉碎作業中の早期反応を予防するのに使用される、阻害物質を実質的に含まないときでも、得ることができる。

30

#### 【実施例】

#### 【0042】

##### 方法

ナノ複合体試料のレオメトリー分析を、ARES RHEOMETRIC SCIENTIFICレオメーター（TA instruments, New Castle, Delaware）上でCouvetteモードにおいて行った。

#### 【0043】

透過電子顕微鏡（TEM）観測用の硬化させた試料を、室温でマイクロトームで薄く切った。全試料を87nmの厚さに切り出したため、異なる百分率の粒子配合物間でも直接比較ができた。試料を、日立H-9000透過電子顕微鏡を使用して観測した。

40

#### 【0044】

修正した負荷速度0.13cm/分（0.050インチ/分）を使用したことを除き、ASTM D 5045-99により、破壊靱性（ $K_{1c}$ ）を測定した。圧縮引張幾何学を使用し、被検査物は公称寸法3.18cm×3.05cm×0.64cm（1.25インチ（in.）×1.20in.×0.25in.）を有していた。以下、 $W=2.54$ cm（1.00インチ）、 $a=1.27$ cm（0.50インチ）、 $B=0.64$ cm（0.25インチ）のパラメータを採用した。試験される各樹脂について6～10個の試料で測定を行った。 $K_{1c}$ の平均値を、メートルの平方根をメガパスカルで掛けた単位、すな

50

わち、 $\text{MPa}(\text{m}^{1/2})$ で報告した。ASTM D 5045-99の妥当性要件に合うこれらの試料のみを、計算に使用した。

【0045】

ASTM D 2583-95(2001年に再認可)によって、バーコル硬度(HB)を測定した。バーコル硬度計(モデルGYZJ-934-1、Barber-Colman Company、Leesburg、Virginiaより入手可能)を使用して、 $0.64\text{cm}(0.25\text{インチ})$ の公称厚さを有する被検査物の測定を行った。各試料について5~10回測定し、平均値を報告した。

【0046】

二重カンチレバービームモードにおいて、RSA2固体分析器(Rheometric Scientific, Inc.、Piscataway、New Jerseyより入手)を使用して、曲げ貯蔵弾性率( $E'$ )を測定した。被検査物の寸法は、長さ50ミリメートル×幅6ミリメートル×厚さ1.5ミリメートルの公称測定であった。全長40ミリメートルを採用した。2回の走査を行い、第1の走査は $-25 \sim +125$ の温度プロファイルを有し、第2の走査は $-25 \sim +150$ の温度プロファイルを有した。走査は、両方とも、5/分での温度ランプ、1ヘルツの周波数、及び0.1%の歪みを採用した。試料を、第1の走査後、冷却剤を使用して20/分の概算速度で冷却し、その後、直ちに第2の走査を行った。第2の走査上で、 $+25$ での曲げ弾性率を報告した。第2の走査のタンデルタピークを、ガラス転移温度( $T_g$ )として報告した。

【0047】

材料

ナノ粒子含有樹脂系を、従来技術の溶媒交換プロセス及び溶媒除去プロセスを使用して調製した。これらの試料の特性を、本開示のいくつかの実施形態による無溶媒粉碎方法で調製したナノ粒子含有樹脂系と比較した。試料を調製するのに使用した材料を表1に要約する。

【0048】

10

20



【表 1】

表 1：試料の調製で使用した材料

材料	説明	供給元
JEFFCO 1401-21 樹脂	多機能性エポキシ樹脂	Jeffco Products San Diego, CA.
JEFFCO 4101-21 迅速硬化剤	脂環式アミン配合硬化剤	Jeffco Products
NALCO 2327	コロイダルシリカゾル (約20nm) (水分中固形物40%)	Nalco Chem. Chicago, IL
NALCO 2329	コロイダルシリカゾル (約98nm) (水分中固形物40%)	Nalco Chem.
HYDREX 100 HF	ビニルエステル樹脂及び スチレン単量体の配合物	Reichhold, Durham, NC
HK-1	GDW8082ロット (B710519) 不飽和ポリエステル/スチレン配合物	HK Research Hickory, NC
フェニルトリメトキシシラン	フェニルトリメトキシシラン	Alfa Aesar Ward Hill, MA
SILQUEST A-1230	ポリエチレングリコール (トリメトキシ) シラン	Momentive, Friendly, WV
SILQUEST A-174	メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	Momentive
MEKP	過酸化メチルエチルケトン触媒	HK Research
4-ヒドロキシー-TEMPO	4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6- テトラメチルピペリジニオキシ (水分中5重量%)	Aldrich

【0049】

表面改質ナノ粒子の調製

NP-1 NP-1 表面改質ナノ粒子を、米国特許第5,648,407号のオルガノゾルAについての記載通りに調製した。まず、595gのメトキシエタノール、8.3gのフェニルトリメトキシシラン表面処理剤、及び7.0gのSILQUEST A-1230を、1000gのNALCO 2329ヒドロゾルに攪拌しながら添加した。次に、こ

10

20

30

40

50

の混合物を 80℃ まで 24 時間加熱した。表面改質シリカゾルを、アルミニウムパン上の真空オープン中で、100℃ で 24 時間乾燥させた。

【0050】

NP-2 NP-2 表面改質ナノ粒子を、以下の通りに調製した。まず、NALCO 2329 (1000 g) を、12.2 g の SILQUEST A-1230、6 g の SILQUEST A-174、及び 626 g のメトキシプロパノールと、撹拌しながら化合させた。次に、この混合物を 80℃ まで 24 時間加熱した。表面改質シリカゾルを、アルミニウムパン上の真空オープン中で、100℃ で 24 時間乾燥させた。

【0051】

NP-3 NP-3 表面改質ナノ粒子を、NALCO 2329 (1600 g) を 1 ガロンサイズのガラスジャーに添加することにより調製した。1 - メトキシ - 2 - プロパノール (1800 g)、SILQUEST A-174 (10.51 g)、及び SILQUEST A-1230 (21.17 g) を、撹拌しながら水性シリカゾルにゆっくりと添加した。ジャーを密封し、16 時間 80℃ で加熱した。次に、試料を、回転蒸発で 70 重量% シリカまで濃縮した。濃縮した表面改質シリカゾルを、米国特許第 5,980,697 号 (Kolb et al.) 及び米国特許第 5,694,701 号 (Huelsmann, et al.) に記載の手順により、約 0.25 mm (10 ミル) の分散膜圧及び 1.1 分の滞留時間 (加熱プラテン温度 107℃、及び濃縮プラテン温度 21℃) で乾燥させ、微細な易流動性の白い粉末を産出した。

【0052】

NP-4 NP-4 表面改質ナノ粒子を、NALCO 2329 (1600 g) を 1 ガロンサイズのガラスジャーに添加することにより調製した。1 - メトキシ - 2 - プロパノール (1800 g)、SILQUEST A-174 (10.45 g)、及び SILQUEST A-1230 (21.05 g) を、撹拌しながら水性シリカゾルにゆっくりと添加した。ジャーを密封し、16 時間 80℃ で加熱した。次に、試料を、回転蒸発で 70 重量% シリカまで濃縮した。次に、濃縮した表面改質シリカゾルを、米国特許第 5,980,697 号 (Kolb et al.) 及び米国特許第 5,694,701 号 (Huelsmann, et al.) に記載の手順により、約 0.25 mm (10 ミル) の分散膜圧及び 1.1 分の滞留時間 (加熱プラテン温度 107℃、及び濃縮プラテン温度 21℃) で乾燥させ、微細な易流動性の白い粉末を産出した。

【0053】

表面改質ナノ粒子を、下記の通り、通常の溶媒系の技法を使用して硬化性樹脂中に分散させた。比較例 1 ~ 3 のこれらの樹脂系の製剤の詳細を表 2 に示す。固形物の画定 (重量%) を熱重量分析で確認した。

【0054】

【表 2】

表 2：比較例の製剤の詳細

例	粒子	樹脂	%シリカ
CE-1	NP-1	JEFFCO 1401-21	40
CE-2	NP-2	HYDREX 100 HF	40
CE-3	NP-3	HK-1	40

【0055】

CE-1 比較例 1 の表面改質ナノ粒子含有樹脂系を、NP-1 オルガノゾルを 640 g の JEFFCO 1401-21 と混合することにより調製した。溶媒を、真空中で米国特許第 5,648,407 号 (Goetz et al.) に概略された手順により除去した。生じた組成物は、シリカを 40 重量% 含んでいた。

## 【0056】

CE - 2 . 比較例 2 の表面改質ナノ粒子含有樹脂系を、NP - 2 オルガノゾルをHYDREX 100 HF と混合することにより調製し、溶媒を、真空中で国際特許公報第 WO 2008 / 027979 号 ( Goetz et al . ) に説明された手順により除去した。スチレンがいくらか溶媒除去中に失われたため、十分なスチレンを添加し直して 40 重量% 固形物負荷のシリカを得た。

## 【0057】

CE - 3 . 比較例 3 の表面改質ナノ粒子含有樹脂系を、NP - 3 ナノ粒子を使用して調製した。乾燥表面改質ナノ粒子 ( 338 . 95 g ) 及びアセトン ( 800 g ) を、SILVERSON L4R ミキサ ( Silverson Machines , Limited , Chesham , England より入手可能 ) を半速に設定して 10 分間使用して高剪混合した。HK - 1 樹脂 ( 461 . 05 g ) 及び 4 - ヒドロキシ - TEMPO ( 1 . 8 g ) を、アセトン中の表面改質粒子に添加した。アセトンを回転蒸発により除去し、ガス・クロマトグラフィによりアセトンが試料中になことを確認した。703 . 2 g の試料を収集し、付加的なスチレン ( 62 . 9 g ) 及びメチルメタクリレート ( 20 . 1 g ) を添加して CE - 3 樹脂系を完成した。

## 【0058】

( 実施例 1 ~ 3 )

表面改質ナノ粒子を、下記の通り、本開示のいくつかの実施形態による粉碎技法を使用して硬化性樹脂中に分散させた。比較例 1 ~ 3 のこれらの樹脂系の製剤の詳細を表 3 に示す。

## 【0059】

## 【表 3】

表 3 : ナノ粒子含有樹脂系組成物

例	ナノ粒子		樹脂	
	試料	量	種類	量
1	NP-1	800 g	JEFFCO 1401	1200 g
2	NP-2	800 g	HYDREX 100 HF	1200 g
3	NP-4	549 g	HK-1	755 g

## 【0060】

EX - 1 は、NP - 1 表面改質ナノ粒子オルガノゾルを、複合前に真空中 100 で 24 時間乾燥させた。同様に、EX - 2 は、NP - 2 表面改質ナノ粒子オルガノゾルを、複合前に真空中 100 で 24 時間乾燥させた。

## 【0061】

EX - 1 及び EX - 2 の樹脂系を、以下の通りに加工した。複数の 500 g ロットの各ナノ粒子含有樹脂系を、適切な割合の表面改質ナノ粒子及び樹脂をサイズ 600 DAC 混合カップ ( FlacTek Inc . , Landrum , SC ) に入れて計量することにより調製した。次に、各 500 g ロットを、DAC 600 FVZ スピードミキサ ( 商標 ) ( FlacTek Inc . ) を 4 分間室温で使用して混合し、樹脂中に表面改質ナノ粒子の粗分散液を作製した。複数のロットのこれらの粗分散液を、ステンレススチールを被覆した 400 ミリリットル容器に入れ、DISPERMAT 実験室用溶解槽 ( BYK - Gardner , Columbia , MD ) を使用して撹拌した。EX - 1 の樹脂系を、STERLCO 加熱器を使用して本混合工程中に加熱した。生じた混合物を、4320 rpm に設定した、粉碎機 ( 0 . 15 L MINICER , Netszch Fine Particle Technology , Exton , PA ) に、蠕動ポンプ ( MASTERFLEX LS , Cole Parmer , Vernon Hills , Ill

i n o i s ) を表 4 に載せた流量及び温度で使用して、投入した。

【 0 0 6 2 】

E X - 3 の樹脂系を、以下の通りに調製した。N P - 4 乾燥表面改質ナノ粒子 ( 5 4 8 . 9 2 g ) 、 H K - 1 樹脂 ( 7 5 4 . 6 3 g ) 、及び 4 - ヒドロキシ - T E M P O ( 3 . 0 2 g ) を混合し、4 3 2 0 r p m に設定した、粉碎機 ( 0 . 1 5 L M I N I C E R ) に、蠕動ポンプを表 4 に載せた流量及び温度で使用して、投入した。

【 0 0 6 3 】

【表 4】

表 4：無溶媒粉碎条件

例	粉碎温度		流量 (m L / 分)
	入口	出口	
1	8 0 ° C	8 0 ° C	2 4 0
2	2 3 ° C	6 0 ° C	2 4 0
3	2 3 ° C	5 5 ° C	2 4 0

10

【 0 0 6 4 】

例 E X - 1 及び E X - 2 並びに比較例 C E - 1 及び C E - 2 の未硬化試料を、レオメーターで検査してこれらの各粘度変化を頻度の関数として判定し、バッチ誘導性溶媒加工済み材料 ( C E - 1 及び C E - 2 ) をそれらの粉碎無溶媒加工済み材料 ( E X - 1 及び E X - 2 ) と比較した。図 2 ( E X - 1 のレオロジーを C E - 1 に比較 ) 及び図 3 ( E X - 2 のレオロジーを C E - 2 に比較 ) に示す通り、よく分散したナノ粒子を含有する樹脂系を、本開示の無溶媒粉碎プロセスで生成した。

20

【 0 0 6 5 】

E X - 1 のナノ粒子含有樹脂系 ( 5 2 . 3 g ) を、1 0 . 1 g の J E F F C O 4 1 0 1 硬膜剤の添加により硬化させ、その結果硬化したプラークを T E M で検査して、有効な表面処理の明らかな表示と考えられている、分散度を判定した。E X - 1 の硬化試料の代表的な T E M マイクログラフを、倍率の増大する順に表 4 A ~ 4 C に示す。これらのマイクログラフで図示した通り、本開示の無溶媒粉碎プロセスは、樹脂中の非集塊非凝集ナノ粒子の分散を生成することができる。この結果は、樹脂系が実質的に分散剤を含まなくても ( すなわち、樹脂系が有効量未満の分散剤、例えば、従来の分散剤の 1 重量 % 未満、又は、0 重量 % を含め、0 . 5 重量 % 未満含む ) 、達成された。

30

【 0 0 6 6 】

E X - 3 及び C E - 3 の硬化試料を、以下の通りに調製した。ふたを有する広口プラスチック製容器に、ナノ粒子含有樹脂系の試料及び 1 . 0 0 重量 % コバルト溶液 ( J K 8 0 3 3 、 H K R e s e a r c h ( H i c k o r y , N C ) より入手可能 ) を入れた。容器を密封し、内容物を 2 0 0 0 r p m で 3 0 秒間 S p e e d M i x e r ( 商標 ) 二重非対称遠心分離器 ( モデル D A C 6 0 0 F V Z - s p , F l a c k T e k , I n c o r p o r a t e d より入手可能 ) を使用して混合した。次に、1 . 2 5 重量 % 過酸化メチルエチルケトン ( M E K P B 0 4 1 0 4 6 - 7 0 2 、 H K R e s e a r c h ( H i c k o r y , N C ) より入手可能 ) を添加した。容器を密封し、内容物を 2 0 0 0 r p m で 3 0 秒間 S p e e d M i x e r ( 商標 ) を使用して混合した。混合後、ナノ粒子含有樹脂系を、V A L S P A R M R 2 2 5 徐放材料で処理したフロートガラスモールドに移した。次に、試料を室温で 2 4 時間硬化させ、次に 7 0 ° C で 4 時間、後硬化させた。

40

【 0 0 6 7 】

硬化試料を試験して、破壊靱性、バーコル硬度、曲げ弾性率、及びガラス転移温度を、本明細書に記載の試験方法により判定した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 8 】

50

## 【表 5】

表 5：例 3 及び C E - 3 の物性試験結果

例	$K_{1c}$ [MPa ( $m^{1/2}$ ) ]	硬度 ( $H_B$ )	$E'$ [MPa]	$T_g$ [°C]
E X - 3	0. 6 9	6 5	7. 0	1 3 0
C E - 3	0. 6 8	6 5	6. 8	1 3 0

## 【 0 0 6 9 】

10

例 3 の物性と比較例 C E - 3 との比較により、本開示の無溶媒粉碎プロセスは従前の溶媒系分散法と同様の分散品質を生成するという結論が支持されている。

## 【 0 0 7 0 】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本発明の様々な修正及び変更が、当業者には自明であろう。

本願発明に関連する発明の実施形態について以下に列挙する。

## [実施形態 1]

ナノ粒子を反応性単量体樹脂系と混合して混合物を形成する工程であって、前記混合物が、5 重量%未満の溶媒と、1 重量%未満の分散剤を含む、混合物を形成する工程と、ビードを粉碎して第 1 の粉碎樹脂系を形成することを含む第 1 の連続湿式粉碎装置中における前記混合物の粉碎工程と、を含む、ナノ粒子含有樹脂系を調製する方法。

20

## [実施形態 2]

前記ナノ粒子がシリカナノ粒子を含む、実施形態 1 に記載の方法。

## [実施形態 3]

前記ナノ粒子が表面改質ナノ粒子である、実施形態 1 又は 2 に記載の方法。

## [実施形態 4]

前記反応性単量体樹脂系の少なくとも 1 つの構成成分が、大気圧で 1 9 0 未満の沸点を有する、低沸騰温度揮発性成分である、実施形態 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

## [実施形態 5]

前記混合物が、1 重量%未満の溶媒を含む、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

## [実施形態 6]

前記混合物が、0. 5 重量%未満の分散剤を含む、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

## [実施形態 7]

前記混合物が、実質的に阻害物質を含まない、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

## [実施形態 8]

前記混合物中の 5 重量%以下の前記反応性単量体を、前記第 1 の粉碎樹脂系において重合させる、実施形態 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

## [実施形態 9]

前記第 1 の粉碎装置に入れる前記混合物の温度が、3 0 以下である、実施形態 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## [実施形態 1 0]

前記第 1 の粉碎装置に入れる前記混合物の温度が、少なくとも 5 0 である、実施形態 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

## [実施形態 1 1]

前記第 1 の粉碎樹脂系の温度と、前記第 1 の粉碎装置に入れる前記混合物の温度との間の差が、2 0 以下である、実施形態 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

## [実施形態 1 2]

50

前記第 1 の粉碎混合物中の前記反応性単量体樹脂系の各構成成分の量が、前記混合物の前記反応性単量体樹脂系の構成成分の量の少なくとも 95 重量%である、実施形態 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

[実施形態 13]

更に、ビードを粉碎して第 2 の粉碎樹脂系を形成することを含む、第 2 の連続湿式粉碎装置中における前記第 1 の粉碎樹脂系の粉碎工程を含む、実施形態 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

[実施形態 14]

前記混合物が、少なくとも 30 重量%ナノ粒子を含む、実施形態 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

[実施形態 15]

前記樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、及び不飽和ポリエステル樹脂からなる群から選択される、実施形態 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

[実施形態 16]

前記樹脂がスチレンを含む、実施形態 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

[実施形態 17]

前記ナノ粒子が、シラン表面処理剤で表面改質させたシリカナノ粒子を含む、実施形態 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【図 1】

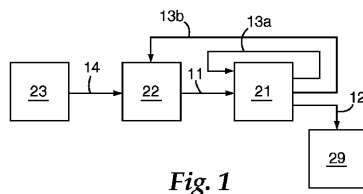


Fig. 1

【図 2】

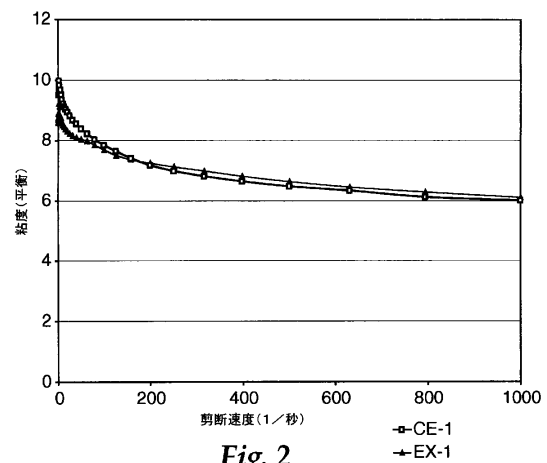


Fig. 2

【図 3】

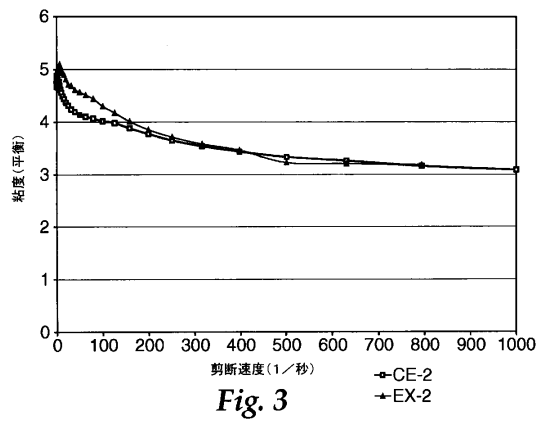


Fig. 3

【図 4 A】

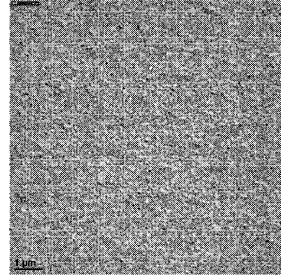


Fig. 4A

【図 4 B】

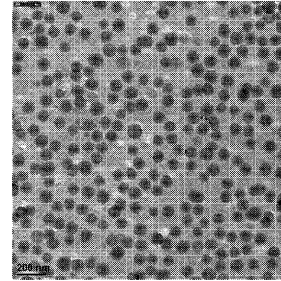


Fig. 4B

【図 4 C】

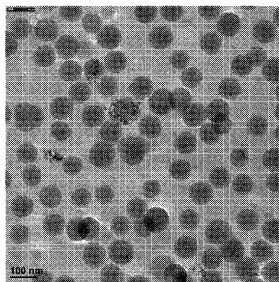


Fig. 4C

## フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ネルソン, ジェイムズ エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 デカブーター, ダニエル ビー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ソーソン, ジェイムズ イー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ウー, ジュン - シェン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

審査官 河野 隆一郎

(56)参考文献 国際公開第2007/108217(WO, A1)

特開2002-134530(JP, A)

特開2008-056873(JP, A)

特開2008-031193(JP, A)

特表平11-505567(JP, A)

国際公開第2008/027979(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08

C08L 1/00 - 101/14

C08F 2/00 - 2/60