(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C08J 3/20 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B29C 67/24 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0133539
(43) 공개일자 2006년12월26일

(21) 출원번호 10-2006-7012054
(22) 출원일자 2006년06월16일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년06월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/053436
국제출원일자 2004년12월14일
(87) 국제공개번호 WO 2005/058750
국제공개일자 2005년06월30일

(30) 우선권주장 03.14766 2003년12월16일 프랑스(FR)
60/534,200 2004년01월02일 미국(US)

(71) 출원인 솔베이(소시에떼아노님)
벨기에왕국 브룩셀스 비-1050 뤼 두 프린스 알버트 33

(72) 발명자 반데비버 에리크
벨기에 비-1200 볼루베-쌍트-람베르트 아브뉘 에두아르슈페케르트 112
스와느 쟝-마르끄
벨기에 비-5140 보이히네 뤼 트리-마우스카데 104
람베르트 이브
벨기에 비-1780 베멜 슈맹 데 카발리에 85

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 복합 재료 제조 방법, 복합 재료 및 그의 용도

(57) 요약

하기를 포함하는 분산액 (D) 를 가루화하여 건조시키는 단계 (E) 를 포함하는, 복합 재료 (M) 의 제조 방법:

(a) 하나 이상의 중합체,

(b) 하나 이상의 판상 화합물, 및

(c) 하나 이상의 분산 액체.

중량-평균 직경 D50 이 200 ㎛ 이하인 입자로 구성된, 하기를 포함하는 복합 재료 (M'):

(a') 하나 이상의 중합체,

(b') 하나 이상의 판상 화합물, 및

(d') 건조 상태의 (a') 의 중량에 대하여 0.02 중량% 이상의 하나 이상의 계면활성제.

이런 복합 재료의 처리 방법.

대표도

도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

하기를 포함하는 분산액 (D) 를 가루화하여 건조시키는 단계 (E) 를 포함하는, 복합 재료 (M) 의 제조 방법:

(a) 하나 이상의 중합체,

(b) 하나 이상의 판상 화합물, 및

(c) 하나 이상의 분산 액체.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 중합체가 할로겐화 중합체인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 할로겐화 중합체가 수성 미세현탁액 중합 방법 및 수성 에멀션 중합 방법으로부터 선택된 중합 방법으로 수득되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 판상 화합물이 스멕타이트 및 Laponite® 점토로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 분산액 (D) 가 (d) 하나 이상의 계면활성제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (E) 이전에, (a), 일부의 (c) 및, 적당한 경우, (d) 를 포함하는 분산액 (A) 와 (b) 및 나머지 (c) 를 포함하는 분산액 (B) 를 배합시켜 분산액 (D) 를 제조하는, 분산액 (D) 의 제조 단계 (E') 를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 분산액 (D) 가 (e) 하나 이상의 해교제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (E) 이후에, 복합 재료를 처리하여 그의 형태를 조절하는 하나 이상의 단계 (E'') 를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

중량-평균 직경 D50 이 200 ㎛ 이하인 입자로 구성된, 하기를 포함하는 복합 재료 (M'):

(a') 하나 이상의 중합체,

(b') 하나 이상의 판상 화합물, 및

(d') 건조 상태의 (a') 의 중량에 대하여 0.02 중량% 이상의 하나 이상의 계면활성제.

청구항 10.

중량-평균 직경 D50 이 100 ㎛ 이하인 입자로 구성된, 제 9 항에 따른 또는 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 복합 재료.

청구항 11.

중량-평균 직경 D50 이 10 ㎛ 이상인 입자로 구성된, 제 9 항 또는 제 10 항에 따른 또는 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 복합 재료.

청구항 12.

평균 종횡비가 4 이하인 입자로 구성된, 제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 또는 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 복합 재료.

청구항 13.

플라스티졸을 제조하는 단계 (E''') 를 포함하는, 제 9 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 또는 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조한 복합 재료의 처리 방법.

청구항 14.

복합 재료 중 중합체를 그의 용융점 또는 겔화 온도 이상의 온도에 이르게 하는 단계 (E'''') 를 포함하는, 제 9 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 또는 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조한 복합 재료의 처리 방법.

명세서

기술분야

본 출원은 2004 년 1 월 2 일에 출원한 미국 가출원 60/534,200 의 이점을 주장한다.

본 발명은 복합 재료의 제조 방법, 복합 재료 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

최근, 복합 재료, 특히 나노복합물, 즉 나노 크기 (즉, 특징 치수 중 하나 이상이 대략 나노미터, 실제로도 수십 나노미터임) 의 충전제로 보강된 중합체를 개발하는데 많은 연구 노력이 투자되었다. 그러한 복합물의 용도는 자동차 산업 및 포장과 같이 다양한 분야이다. 그들은 나노 충전제의 크기 및 높은 이방성에 기인하여 난연성과 같은 두드러진 특성을 나타낸다.

그러한 충전제는 사실상 판상 화합물, 예컨대 판상 점토의 형태로 잠재적으로 이용가능하다 (즉, 적당히 처리하여 이용가능함). 점토의 특징 치수는 1 내지 100 ㎚ 치수인 그들의 두께인데, 단 그들은 그들이 자연히 형성하고 크기가 더 큰 응집체로부터 단리될 수 있다. 그러나, 점토 판 사이에 중합체 사슬을 삽입하고, 게다가, 바람직하게는, 점토를 박리시켜 (즉, 그것의 판을 분리하여) 사실상 그것이 나노 규모로 중합체에 분산될 수 있도록 하는 것이 권할 만하다. 사실상, 점토는 친수성 물질인 반면, 대부분의 중합체는 소수성 물질이다. 따라서, 중합체 분자를 점토의 판상 구조 속으로 침투시켜서 그것을 깨뜨리려면 일반적으로 점토가 더욱 친유성이 되도록 개질시킬 필요가 있다.

그리하여, 점토를 중합체 매트릭스에 혼입시키기 전에, 예를 들어 중합체를 그것의 용융점 또는 겔화 온도 이상의 온도에 이르게 하는 처리 조작 도중에 적당한 화합물 (예를 들어 암모늄 또는 포스포늄 유형, 실란 등의 유기 계면활성제) 에 의한 개질, 또는 하나 이상의 적당한 물질, 예컨대 팽창제에 의한 점토의 원위치 개질을 가능하게 해 주는 방법들이 이미 제공되었다. 다른 방법들, 예컨대 개질된 점토 내에서 특정 단량체의 원위치 중합 또는 용액 내 점토 판 사이에 중합체를 직접 혼입시킨 후, 이온 교환하는 것을 수반하는 방법들도 제공된다. 그럼에도 불구하고, 이러한 방법들은 값비싼 및/또는 주어진 중합체에 특이적인 작용제로 점토를 사전처리하는 단계를 수반하는 단점을 나타낸다.

그리하여, 특허 출원 WO 00/78540 에는 압출기에서 또는 용매 중 용액에서의 방법을 사용하여 나노복합물을 제조하기 위한, 계면활성제 ("오늄" 유형의 염) 로 개질된 점토의 용도가 나와 있다. 그러나, 이런 기술은 점토의 판상 구조 속에 쉽게 삽입되는 중합체에 한정된다. 또한, 더구나 대량으로 사용되는 특정 계면활성제를 사용한 별도의 처리 단계의 요구를 필요로 한다.

특허 US 6 057 396 및 US 6 271 297 과 관련하여, 거기에는 바람직하게는, "반응성" 압출 도중 점토의 판 사이에서 원위치 중합가능한 단량체를 포함하는 팽창제를 사용하여 점토를 팽창시키는 것으로 이루어지는 방법이 나와 있다. 그러므로 이런 방법은, 원위치 중합되는 중합체가 나노복합물의 매트릭스의 중합체와 동일하거나 혼화가능해야 하므로, 임의 유형의 복합 재료를 제조하는데는 적용할 수 없다.

Aguilar-Solis C., Xu Y. 및 Brittain W.J. (Polymer Preprints, 2002, 43(2), 1019-20) 는, 그들로서는, 수성 에멀션으로 제조된 비닐 클로라이드 단독중합체의 라텍스와 미개질 점토의 수성 분산액의 배합을 제공하였다. 배합 후, 응고 단계를 거치면, 그로부터 나노복합물이 생긴다. 그와 같이 나와 있는 방법은 이용하기가 어렵고, 압출에 의한 처리 및 페이스트 (플라스티졸) 의 제조에 부적절한 형태 (낟알 모양 및 크기) 의 복합 재료를 만드는 방법이라는 단점을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 목적은 사전에, 특히 값비싼 작용제로 점토를 개질할 필요 없이 복합 재료를 얻을 수 있는 방법에 있어서, 중합체의 선택에 제한받지 않고, 압출에 의한 처리 및 페이스트의 제조에 적합한 형태의 복합 재료를 만들고, 종래 기술의 방법의 단점은 나타내지 않으면서 장점은 모두 나타내는 방법을 제공하는 것이다.

결과적으로 본 발명은 하기를 포함하는 분산액 (D) 를 가루화 (atomization) 에 의해 건조시키는 단계 (E) 를 포함하는, 복합 재료 (M) 의 제조 방법에 관한 것이다:

(a) 하나 이상의 중합체,

(b) 하나 이상의 판상 화합물, 및

(c) 하나 이상의 분산 액체.

"가루화에 의한 건조" 라는 용어는, 본 발명의 목적상, 건조할 생성물의 분산액을 미세한 작은 방울로 건조시키는 것을 나타내기 위한 것이다.

가루화에 의한 건조에는 임의의 기체를 사용할 수 있다. 공기, 질소 및 임의의 기타 비활성 기체가 그 예이다. 바람직하게는, 가루화에 의한 건조는 공기를 사용하여, 특히 바람직한 방식으로는 압축 공기를 사용하여 수행한다.

건조에 사용하는 유입 공기의 온도는 유리하게는 100 ℃ 이상, 바람직하게는 140 ℃ 이상, 특히 바람직하게는 170 ℃ 이상이다. 건조에 사용하는 유입 공기의 온도는 유리하게는 250 ℃ 이하, 바람직하게는 210 ℃ 이하, 특히 바람직하게는 200 ℃ 이하이다.

건조시 배출되는 공기의 온도를 유리하게는 제어한다. 이 온도는 바람직하게는 40 ℃ 이상, 특히 바람직하게는 55 ℃ 이상, 매우 특히 바람직하게는 70 ℃ 이상이다. 배출 공기의 온도는 바람직하게는 100 ℃ 이하, 특히 바람직하게는 90 ℃ 이하, 매우 특히 바람직하게는 80 ℃ 이하이다.

가루화에 의한 건조는 특히 터빈 가루화, 이중-유체 노즐을 통해 압축 공기를 사용하는 가루화 및 유체가 있는 노즐을 사용하는 압축-압력 감소에 의한 가루화인 세 가지 유형일 수 있다. "터빈 가루화에 의한 건조" 라는 용어는, 수성 분산액이 고속으로 회전하는 홈이 파인 디스크에 분포된 후, 터빈으로부터 급속하게 빠져 나오는 건조를 의미하는 것으로 이해한다. 그리하여, 생성된, 건조 공기와의 큰 마찰력이 평균 직경이 일반적으로 15 내지 70 ㎛ 인 입자 크기를 형성한다. "이중-유체 노즐을 통해 압축 공기를 사용하는 가루화에 의한 건조" 라는 용어는, 압축 공기가 두 개의 동심원 부분을 포함하는 이중-유체 노즐의 외피에서 접선을 따라 이동하는 반면, 수성 분산액은 중앙 파이프 내에서 저압 하에 비말동반하는 건조를 의미하는 것으로 이해한다. 그리하여, 파이프 출구에서 압축 공기를 흡입하면, 큰 마찰력이 생기며, 이것은 평균 직경이 일반적으로 20 내지 40 ㎛ 인 입자 크기를 형성한다. "유체가 있는 노즐을 사용하는 압축-압력 감소에 의한 가루화에 의한 건조" 라는 용어는, 사전에 펌프로 압축한 중합체 분산액이 유체가 있는 노즐의 출구에서 압력에 감소하여, 평균 직경이 일반적으로 80 내지 150 ㎛ 인, 입자 크기가 더 큰 생성물을 만드는 건조를 의미하는 것으로 이해한다. 가루화에 의한 건조는 바람직하게는 터빈 가루화에 의한 건조이다.

"하나 이상의 중합체" 라는 용어는 분산액 (D) 가 하나 이상의 중합체를 포함함을 나타내기 위한 것이다.

중합체는 임의의 화학적 성질을 가질 수 있다. 중합체는 바람직하게는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합체이다. "하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합체" 라는 용어는 에틸렌계 불포화 단량체의 단독중합체 및 이러한 단량체가 기타 에틸렌계 불포화 단량체와 형성하는 공중합체 모두를 의미한다.

그러한 중합체의 예로서, 할로겐화 중합체, 아크릴산 또는 그의 에스테르의 중합체, 메타크릴산 또는 그의 에스테르의 중합체, 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴의 중합체, 아타크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 그들의 유도체의 중합체, 비닐 아세테이트의 중합체, 에틸렌 (임의 염소화 에틸렌), 프로필렌, 부타디엔, 이소프렌, 스티렌 및 그의 유도체의 중합체; 폴리아미드 및 폴리에스테르를 언급할 수 있다.

바람직하게는, 분산액은 할로겐화 중합체인 하나 이상의 중합체를 포함한다.

"할로겐화 중합체" 라는 용어는 에틸렌계 불포화 할로겐화 단량체의 단독중합체 및 그들이 그 자신과 및/또는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 비할로겐화 단량체와 형성하는 공중합체 모두를 나타내기 위한 것이다. 다시 말해서, 할로겐화 중합체는 유리하게는 에틸렌계 불포화 할로겐화 단량체로부터 유도된 단량체 단위체를 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 특히 바람직하게는 70 중량% 이상 포함한다.

할로겐화 중합체는 바람직하게는 플루오로중합체 및 클로로중합체로부터 선택된다.

"플루오로중합체" 라는 용어는 플루오르화 단량체의 단독중합체 및 그들이 하나 이상의 기타 할로겐화 단량체 및/또는 또다른 에틸렌계 불포화 비할로겐화 단량체, 예컨대 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 아크릴 또는 메타크릴 단량체와 형성하는 공중합체를 나타내기 위한 것이다. "플루오르화 단량체" 라는 용어는, 지방족이며, 단독 헤테로원자(들)로서, 하나 이상의 불소 원자 및, 또한, 임의로 하나 이상의 염소 원자를 가지는 에틸렌계 불포화 플루오르화 단량체를 나타내기 위한 것이다. 플루오르화 단량체의 예로서, 클로로트리플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 퍼플루오르화 단량체, 예컨대 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌, 염소 원자는 없고 불소 원자가 하나인 플루오르화 단량체, 예컨대 알릴 플루오라이드 및 비닐 플루오라이드, 및 염소 원자는 없고 불소 원자가 두 개인 플루오르화 단량체, 예컨대 비닐리덴 플루오라이드를 언급할 수 있다.

비닐리덴 플루오라이드 중합체가 특히 바람직하다. "비닐리덴 플루오라이드 중합체" 라는 용어는, 본 발명의 목적상, 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 단량체 단위체를 대략 50 중량% 이상 포함하는 임의의 중합체, 즉 비닐리덴 플루오라이드 단독중합체 및 비닐리덴 플루오라이드와 하나 이상의 에틸렌계 불포화 및 유리하게는 플루오르화 단량체의 공중합체 모두를 나타내기 위한 것이다. 사용할 수 있는 기타 플루오르화 단량체의 예로서, 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌을 언급할 수 있다.

"클로로중합체" 라는 용어는 염소화 단량체의 단독중합체 및 그들이 하나 이상의 기타 할로겐화 단량체 또는 또다른 에틸렌계 불포화 비할로겐화 단량체, 예컨대 비닐 에스테르, 아크릴 또는 메타크릴 단량체, 스티렌 단량체 및 올레핀성 단량체와 형성하는 공중합체를 나타내기 위한 것이다. 클로로중합체는 유리하게는 염소화 단량체로부터 유도된 단량체 단위체를 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 특히 바람직하게는 70 중량% 이상 포함한다.

"염소화 단량체" 라는 용어는, 지방족이며, 단독 헤테로원자(들)로서, 하나 이상의 염소 원자를 가지는 에틸렌계 불포화 염소화 단량체를 나타내기 위한 것이다. 염소화 단량체의 예로서, 염소 원자가 하나인 염소화 단량체 (예컨대 알릴 클로라이드, 크로틸 클로라이드 및 비닐 클로라이드), 염소 원자가 두 개인 염소화 단량체 (예컨대 1,1-디클로로프로펜, 1,3-디클로로프로펜, 2,3-디클로로프로펜 및 비닐리덴 클로라이드), 트리클로로에틸렌, 1,1,3-트리클로로프로펜 및 테트라클로로에틸렌을 언급할 수 있다.

비닐 클로라이드 중합체가 특히 바람직하다. "비닐 클로라이드 중합체" 라는 용어는, 본 발명의 목적상, 비닐 클로라이드로부터 유도된 단량체 단위체를 대략 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 특히 바람직하게는 70 중량% 이상, 매우 특히 바람직하게는 85 중량% 이상 포함하는 임의의 중합체, 즉 비닐 클로라이드 단독중합체 및 비닐 클로라이드와 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합체 모두를 나타내기 위한 것이다. 비닐 클로라이드와 공중합시킬 수 있는 에틸렌계 불포화 단량체의 예로서, 플루오르화 단량체, 예컨대 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 아크릴 단량체, 예컨대 n-부틸 아크릴레이트, 스티렌 단량체, 예컨대 스티렌, 또는 올레핀성 단량체, 예컨대 에틸렌, 프로필렌 및 부타디엔을 언급할 수 있다.

할로겐화 중합체는 특히 바람직하게는 클로로중합체이다. 비닐 클로라이드 단독중합체로 우수한 결과를 얻었다.

본 발명에 따른 방법의 바람직한 대안형에 따르면, 분산액은 단일 중합체만을 포함한다. 이런 중합체는 바람직하게는 할로겐화 중합체, 특히 바람직하게는 클로로중합체, 매우 특히 바람직하게는 비닐 클로라이드 중합체 및 정말 매우 특히 바람직하게는 비닐 클로라이드 단독중합체이다.

분산액 (D) 의 중량에 대하여 중합체의 중량% 로 표현하는, 분산액 (D) 중 중합체의 양은 어떠한 값도 될 수 있다. 중합체의 양은 바람직하게는 8 내지 70 % 이다.

중합체는 임의의 중합 방법으로 얻을 수 있다. 중합체는 바람직하게는 라디칼 첨가 중합 방법으로 얻는다. 라디칼 첨가 중합 방법의 예로서, 수성 현탁액, 용액, 수성 미세현탁액, 수성 에멀션 및 벌크 중합 방법을 언급할 수 있다. 분산액이 할로겐

화 중합체, 바람직하게는 비닐 클로라이드 중합체 (매우 특히 바람직하게는 비닐 클로라이드 단독중합체) 인 하나 이상의 중합체를 포함하는 특이한 경우에는, 후자는 바람직하게는 수성 미세현탁액 중합 방법 및 수성 에멀션 중합 방법으로부터 선택된 중합 방법에 의해 얻는다.

"수성 에멀션 라디칼 중합" 이라는 용어는, 본 발명의 목적상, 수용성 라디칼 개시제 및 유화제의 존재 하에 수성 매질 중에서 수행되는 임의의 라디칼 중합 방법을 나타내기 위한 것이다.

균질화된 수성 분산액 라디칼 중합으로도 알려져 있는 "수성 미세현탁액 라디칼 중합" 이라는 용어는, 본 발명의 목적상, 지용성 개시제 및 유화제의 존재 하에 수성 매질 내에서 수행되며, 강력한 기계적 교반을 사용하여 단량체의 작은 방울의 에멀션을 만드는 임의의 라디칼 중합 방법을 나타내기 위한 것이다.

"하나 이상의 판상 화합물" 이라는 용어는 분산액 (D) 가 하나 이상의 판상 화합물을 포함함을 나타내기 위한 것이다.

판상 화합물은 무기 화합물 또는 유기/무기 혼성물일 수 있다. 판상 화합물은 바람직하게는 천연 또는 합성 판상 점토이다. 판상 점토의 예로서, 질석, 견운모, 할로이사이트, 카올리나이트, 미카, 스멕타이트, 히드로탈사이트 및 Laponite® 합성 점토를 언급할 수 있다. 판상 화합물은 특히 바람직하게는 스멕타이트, 히드로탈사이트 및 Laponite® 점토로부터 선택된다. 판상 화합물은 매우 특히 바람직하게는 스멕타이트 및 Laponite® 점토로부터 선택된다. 스멕타이트의 예로서, 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 사포나이트, 바이델라이트, 논트로나이트, 헥토라이트, 스티븐사이트 및 사우코나이트를 언급할 수 있다. 스멕타이트 중에서 몬모릴로나이트 및 벤토나이트가 바람직하고, 몬모릴로나이트가 매우 특히 바람직하다. 몬모릴로나이트의 예로서, 나트륨 몬모릴로나이트, 나트륨/칼슘 몬모릴로나이트 또는 유기적으로 개질된, 예를 들어, 4차 알킬 암모늄으로 개질된 몬모릴로나이트와 같은 몬모릴로나이트를 언급할 수 있다. 나트륨 몬모릴로나이트로 양호한 결과를 얻었다.

바람직하게는, 분산액은 스멕타이트 및 Laponite® 점토로부터 선택된 하나 이상의 판상 화합물을 포함한다.

본 발명에 따른 방법의 바람직한 대안형에 따르면, 분산액은 단일 판상 화합물만을 포함한다. 후자는 바람직하게는 스멕타이트, 바람직하게는 몬모릴로나이트, 특히 바람직하게는 나트륨 몬모릴로나이트, 및 Laponite® 점토로부터 선택된다.

건조 상태의 중합체 중량에 대하여 건조 상태의 판상 화합물의 중량% 로 표현하는, 분산액 (D) 중 판상 화합물의 양은 어떠한 값도 될 수 있다. 판상 화합물의 양은 바람직하게는 0.001 내지 20 %, 특히 바람직하게는 0.01 내지 10 %, 매우 특히 바람직하게는 0.5 내지 6 % 이다.

"하나 이상의 분산 액체" 라는 용어는 분산액 (D) 가 하나 이상의 분산 액체를 포함함을 나타내기 위한 것이다.

분산 액체는 임의의 화학적 성질을 가질 수 있다. 분산 액체는 바람직하게는 극성 화합물이다. 극성 화합물의 예로서, 아미드, 예컨대 디메틸포름아미드, 알코올, 예컨대 에탄올, 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 및 물을 언급할 수 있다. 바람직하게는, 분산액은 분산 액체로서 적어도 물을 포함한다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 대안형에 따르면, 분산액은 단일 분산 액체만을 포함한다. 후자는 바람직하게는 물이다.

분산액 (D) 의 중량에 대하여 분산 액체의 중량% 로 표현하는, 분산액 (D) 중 분산 액체의 양은 어떠한 값도 될 수 있다. 분산 액체의 양은 바람직하게는 30 내지 90 %, 특히 바람직하게는 40 내지 80 %, 매우 특히 바람직하게는 50 내지 70 % 이다.

분산액 (D) 는 또한 유리하게는 (d) 하나 이상의 계면활성제를 포함한다.

"하나 이상의 계면활성제" 라는 용어는 분산액 (D) 가 하나 이상의 계면활성제를 포함함을 나타내기 위한 것이다.

계면활성제는 유리하게는 분산제 또는 유화제이다. 분산제의 예로서, 폴리비닐 알코올, 젤라틴 또는 메틸셀룰로오스를 언급할 수 있다. 유화제의 예로서, 비이온성 유화제, 예컨대 에톡실화 알킬페놀, 또는 음이온성 유화제를 언급할 수 있다. 계면활성제는 바람직하게는 음이온성 유화제이다. 음이온성 유화제의 예로서, 알킬 카르복실레이트 염, 알킬 술포네이트 염, 아릴알킬 술포네이트 염, 알킬 술페이트 염 또는 지방산 염을 언급할 수 있다. 계면활성제는 특히 바람직하게는 아릴알킬 술포네이트 염, 알킬 술페이트 염 또는 지방산 염이다. 아릴알킬 술포네이트 염의 예로서, 나트륨 도데실벤젠술포네이트를

언급할 수 있다. 알킬 술페이트 염의 예로서, 나트륨 라우릴 술페이트를 언급할 수 있다. 지방산 염의 예로서, 암모늄 미리스테이트를 언급할 수 있다. 매우 특히 바람직하게는, 계면활성제는 나트륨 도데실벤젠술포네이트, 나트륨 라우릴 술페이트 또는 암모늄 미리스테이트이다.

건조 상태의 중합체의 중량에 대하여 계면활성제의 중량% 로 표현하는, 분산액 (D) 중 계면활성제의 양은 어떠한 값도 될 수 있다. 건조 상태의 중합체의 중량에 대하여 계면활성제의 중량% 로 표현하는, 계면활성제의 양은 바람직하게는 0.02 % 초과, 특히 바람직하게는 0.2 % 이상, 매우 특히 바람직하게는 0.5 % 이상이다. 건조 상태의 중합체의 중량에 대하여 계면활성제의 중량% 로 표현하는, 분산액 (D) 중 계면활성제의 양은 바람직하게는 4 % 이하, 특히 바람직하게는 2 % 이하, 매우 특히 바람직하게는 1.5 % 이하이다.

본 방법은 유리하게는 단계 (E) 이전에, 분산액 (D) 의 제조 단계 (E') 를 포함한다. 분산액 (D) 는 바람직하게는 다음과 같이 제조된다:

- 적어도 (a) 를 포함하는 분산액 (A) 와 (b) 를 배합함, 또는

- 적어도 (a) 를 포함하는 분산액 (A) 와 적어도 (b) 를 포함하는 분산액 (B) 를 배합함, 또는

- (b) 및, 적당한 경우, (d) 의 존재 하에, (c) 중에서 하나 이상의 단량체를 중합하여 (a) 중합체를 수득함.

분산액 (D) 는 다음과 같은 특히 바람직한 방식으로 제조된다:

- (a), (c) 및, 적당한 경우, (d) 를 포함하는 분산액 (A) 와 (b) 를 배합함, 또는

- (a), 일부의 (c) 및, 적당한 경우, (d) 를 포함하는 분산액 (A) 와 (b) 및 나머지 (c) 를 포함하는 분산액 (B) 를 배합함.

분산액 (D) 는 (a), 일부의 (c) 및, 적당한 경우, (d) 를 포함하는 분산액 (A) 와 (b) 및 나머지 (c) 를 포함하는 분산액 (B) 를 배합하는 매우 특히 바람직한 방식으로 제조된다.

본 발명에 따른 분산액에 해교제를 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 방법의 바람직한 형태에 따르면, 분산액은 (e) 하나 이상의 해교제를 추가로 포함한다.

"해교제" 라는 용어는, 본 발명의 목적상, 판상 화합물의 콜로이드성 분산액의 형성을 촉진하고, 판상 화합물의 판 사이의 정전 상호작용을 저해하여 그의 점도를 감소시키는 화합물을 나타내기 위한 것이다.

해교제는 알칼리 금속 포스페이트 및 알칼리 금속 폴리포스페이트로부터 선택될 수 있다.

알칼리 금속 포스페이트 중에서, 모노나트륨 포스페이트 (NaH_2PO_4), 디나트륨 포스페이트 (Na_2HPO_4), 트리나트륨 포스페이트 (Na_3PO_4) 및 그들의 칼륨 등가물 (결정질 또는 무수물 형태) 을 언급할 수 있다.

알칼리 금속 폴리포스페이트 중에서, 알칼리 금속 피로포스페이트, 알칼리 금속 트리폴리포스페이트 및 알칼리 금속 테트라폴리포스페이트를 언급할 수 있다.

알칼리 금속 피로포스페이트 중에서, 결정질 테트라나트륨 피로포스페이트 ($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$), 무수 테트라나트륨 피로포스페이트 ($Na_4P_2O_7$), 나트륨 피로포스페이트 ($Na_2H_2P_2O_7$) 및 그들의 칼륨 등가물 (결정질 또는 무수물 형태) 을 언급할 수 있다.

알칼리 금속 트리폴리포스페이트 중에서, 펜타나트륨 트리폴리포스페이트 ($Na_5P_3O_{10}$) 및 그의 칼륨 등가물 (결정질 또는 무수물 형태) 을 언급할 수 있다.

알칼리 금속 테트라폴리포스페이트 중에서, 헥사나트륨 테트라폴리포스페이트 ($Na_6P_4O_{13}$) 및 그의 칼륨 등가물 (결정질 또는 무수물 형태) 을 언급할 수 있다.

해교제는 바람직하게는 알칼리 금속 폴리포스페이트, 특히 바람직하게는 알칼리 금속 피로포스페이트, 매우 특히 바람직하게는 무수 테트라나트륨 피로포스페이트 및 결정질 테트라나트륨 피로포스페이트로부터 선택된다.

건조 상태의 판상 화합물의 중량에 대하여 무수 해교제의 중량% 로 표현하는, 분산액 (D) 중 해교제의 양은 유리하게는 0.1 내지 15, 바람직하게는 0.2 내지 10, 특히 바람직하게는 0.3 내지 9 이다.

해교제 (e) 는 임의의 방법에 따라 첨가할 수 있다. 제 1 대안형에 따르면, 단계 (E') 이전에, 그 자체가 고체 상태인 판상 화합물 (b) 에 고체 상태로 첨가된다. 바람직한 제 2 대안형에 따르면, 단계 (E') 도중에 제조되는, 적어도 (a) 를 포함하는 분산액 (A) 와 (b) 의 혼합물에 고체 상태로 첨가된다. 바람직한 제 3 대안형에 따르면, 단계 (E') 이전에, 적어도 (b) 를 포함하는 분산액 (B) 에 고체 상태로 첨가된다. 바람직한 제 4 대안형에 따르면, 분산액 (B) 를 구성하는 분산 액체 (c) 중 해교제 (e) 의 분산액에 판상 화합물 (b) 를 고체 상태로 첨가한다. 제 1, 제 2 및 제 3 대안형이 특히 바람직하다. 제 1 대안형이 매우 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 방법의 바람직한 형태에 따르면, (a), 일부의 (c) 및, 적당한 경우, (d) 를 포함하는 분산액 (A) 와 사전에 해교제 (e) 와 고체 상태로 혼합된, 그 자체도 고체 상태인 (b), 및 나머지 (c) 를 포함하는 분산액 (B) 를 배합하는 분산액 (D) 의 제조가 양호한 결과를 제공한다.

본 방법은 유리하게는 단계 (E) 에 이어서, 복합 재료를 처리하여 그것의 형태를 조절하는 하나 이상의 단계 (E'') 를 포함한다. 복합 재료의 형태는 그 재료 입자의 중량-평균 직경 D50 및/또는 평균 종횡비로 정의된다. "중량-평균 직경 D50" 및 "평균 종횡비" 라는 용어는 실시예의 설명 부분에서 정의된다.

복합 재료의 형태는, 제한 없이, 분쇄, 분류 또는 분쇄 후 분류에 의해 조절할 수 있다.

다음으로, 본 발명의 또다른 주제는 종래 기술의 복합 재료와 관련하여 그들의 단점은 나타내지 않으면서 여러 장점은 나타내는 복합 재료이다.

따라서, 본 발명의 주제는 또한 중량-평균 직경 D50 이 200 ㎛ 이하인 입자로 구성된, 하기를 포함하는 복합 재료 (M') 에 관한 것이다:

(a') 하나 이상의 중합체,

(b') 하나 이상의 판상 화합물, 및

(d') 건조 상태의 (a') 의 중량에 대하여 0.02 중량% 이상의 하나 이상의 계면활성제.

본 발명에 따른 복합 재료는 바람직하게는 분말 형태이다.

따라서, 본 발명에 따른 복합 재료는 중량-평균 직경 D50 이 200 ㎛ 이하, 바람직하게는 150 ㎛ 이하, 특히 바람직하게는 100 ㎛ 이하, 매우 특히 바람직하게는 50 ㎛ 이하인 입자로 구성된다.

본 발명에 따른 복합 재료는 유리하게는 중량-평균 직경 D50 이 2 ㎛ 이상, 바람직하게는 5 ㎛ 이상, 특히 바람직하게는 10 ㎛ 이상, 매우 특히 바람직하게는 20 ㎛ 이상인 입자로 구성된다.

중합체 (a') 는, 그 바람직함의 정도는 상관없이, 중합체 (a) 와 같은 특징에 부합한다.

판상 화합물 (b') 는, 그 바람직함의 정도는 상관없이, 판상 화합물 (b) 와 같은 특징에 부합한다.

계면활성제 (d') 는, 그 바람직함의 정도는 상관없이, 계면활성제 (d) 와 같은 특징에 부합한다.

본 발명에 따른 복합 재료는 바람직하게는 (e') 하나 이상의 해교제를 추가로 포함한다. 해교제 (e') 는, 그 바람직함의 정도는 상관없이, 해교제 (e) 와 같은 특징에 부합한다.

건조 상태의 중합체의 중량에 대하여 계면활성제의 중량% 로 표현하는, 본 발명에 따른 복합 재료 중 계면활성제의 양은 0.02 % 이상, 바람직하게는 0.2 % 이상, 특히 바람직하게는 0.5 % 이상이다. 건조 상태의 중합체의 중량에 대하여 계면활성제의 중량% 로 표현하는, 복합 재료 중 계면활성제의 양은 바람직하게는 4 % 이하, 특히 바람직하게는 2 % 이하, 매우 특히 바람직하게는 1.5 % 이하이다.

본 발명에 따른 복합 재료의 나머지 성분의 비율은 본 발명에 따른 방법에 이용되는 분산액 (D) 의 성분에서와 동일하며, 그 바람직함의 정도는 상관없이, 그와 같은 특징에 부합한다.

본 발명에 따른 복합 재료는 어떠한 유형의 구조도 가질 수 있다. 상기 재료의 구조는 바람직하게는 삽입 구조 또는 박리 구조, 특히 바람직하게는 박리 구조이다. "삽입 구조" 라는 용어는 중합체 또는 중합체들이 판상 화합물의 층들 사이에, 수 나노미터의 먼 반복 거리로 층들 사이에 정렬된 방식으로 놓여 있는 구조를 의미하는 것으로 이해하는 반면, "박리 구조" 라는 용어는 판상 화합물의 층 또는 층들이 중합체 또는 중합체 배합물 여기저기에 무작위로 분산되고, 판상 화합물 또는 화합물들의 X-선 회절 피크 특징이 없는 것을 특징으로 하는 구조를 의미하는 것으로 이해한다.

본 발명에 따른 복합 재료는 유리하게는 평균 종횡비가 4 이하, 바람직하게는 3 이하, 특히 바람직하게는 1.5 이하인 입자로 구성된다.

본 발명에 따른 복합 재료는 유리하게는 본 발명에 따른 방법으로 수득된다.

본 발명의 주제는 또한 플라스티졸을 제조하는 단계 (E''') 를 포함하는, 본 발명에 따른 복합 재료의 제조 방법이다. "플라스티졸" 은 하나 이상의 가소제 중 하나 이상의 중합체의 콜로이드성 현탁액으로서, 시간이 지나도 비교적 안정하고 그 주요 특징이 유동학적 양상인 현탁액을 의미하는 것으로 이해한다.

마지막으로 본 발명의 주제는 복합 재료 중 중합체를 그것의 용융점 또는 겔화 온도에 이르게 하는 단계 (E'''') 를 포함하는, 복합 재료의 제조 방법이다.

단계 (E'''') 를 포함하는 처리 방법에 따른 복합 재료를 유리하게는 하나 이상의 첨가제와 배합한다.

첨가제는 임의의 화학적 성질을 가질 수 있다. 첨가제의 예로서, 안정화제, 윤활제, 가공조제, 충전제, 경도 변형제, 안료 및 가소제를 언급할 수 있다.

본 발명은 값비싼 작용제 및/또는 주어진 중합체에 특이적인 작용제를 사용하는, 점토의 사전처리 단계의 단점을 나타내지 않으면서, 박리 구조의 복합 재료를 쉽게 수득할 수 있도록 해 주는 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 분산액에 해교제를 첨가하면 유리하게는 분산액의 낮은 점도에 의해, 그러나 형성된 플라스티졸의 점도는 손상시키지 않으면서, 분산액의 건조 조건이 개선된다. 본 발명의 이런 대안형은, 대규모 외삽시, 설비 손질 전, 더 긴 건조 조작의 수행을 가능하게 해 준다.

본 발명은 또한 유리한 특징, 예컨대 더 양호한 형태 (입자 크기, 종횡비) 뿐만 아니라 더 양호한 유동 (유동성) 을 나타내는 복합 재료의 수득을 가능하게 해 준다.

본 발명은 또한, 상기 재료로부터, 더 양호한 견고성을 나타내는 물품의 제조를 가능하게 해 주고, 그 물품은 중합체의 분자 질량이 감소할수록 견고성이 증가한다. 마지막으로, 본 발명은, 상기 재료로부터, 유리한 점도 특성, 예컨대 저전단율에서의 고점도를 나타내는 플라스티졸의 제조를 가능하게 해 준다.

실시예

하기 실시예는 본 발명을 예증하지만, 그의 범주를 한정하지는 않는다.

하기 실시예에 사용하는 분석 및 측정은 하기 설명하는 대로 수행하였다.

중량-평균 직경 D50 의 측정

중량-평균 직경 D50 은 체 위에 보류한 재료의, 표준 ISO 1624 에 따라 측정한 결과의 선형 내삽법에 의해 계산하며, 보류 재료의 수준을, 조사하는 분말의 50중량% 가 되도록 하는 체 크기에 상응한다. 사용한 체의 메쉬 크기는 20, 32, 45, 63, 90, 100, 125, 150 및 250 ㎛ 였다. 보류 재료를 체 위에서 바로 건조시켰다.

평균 종횡비의 측정

평균 종횡비는 다음 식으로 정의한다:

$$\overline{F} = \frac{\sum_{i=1}^{n} Fi}{n}$$

(식 중, Fi 는 입자 i 의 종횡비, 즉 입자 i 의 가장 큰 치수 대 가장 작은 치수의 비이고, n 은 입자 i 의 개수이다). 각각의 입자 i 의 가장 큰 치수 및 가장 작은 치수는 Leo® DSM982 주사 현미경을 사용하는 전자현미경법에 의해 600× 의 배율로 얻은 영상에서 측정하였다.

광학 현미경법에 의한 분석

Leitz® 슬라이딩 마이크로톰을 사용하여 마이크로톰 조각 (두께 15 ㎛) 을 제조하였다. Reichert 의 Polyvar® 현미경을 사용하여, 편광/분해광으로, 120× 내지 240× 범위의 배율로 광학 현미경법에 의한 분석을 수행하였다.

전자 현미경법에 의한 분석

Reichert 로부터의 Spernova® 장치를 사용하여 마이크로톰 조각 (두께 15 ㎛) 을 제조하였다.

Siemens 로부터의 Elmiskop® 102 장치를 사용하여 10 000× 내지 100 000× 범위의 배율로 전자 현미경법에 의한 조사를 수행하였다.

K-값의 측정

표준 ISO 1628/2 에 따라 K-값을 측정하였다.

견고성의 측정

DMTS 견고성, 즉 온도 (℃) 함수로서의 저장 계수 (MPa) 를 Gabo® DMTS 장치, Eplexor® 500N 모델을 사용하고, 인장 응력 모드에 따라, 20 Hz 진동수로, 20 내지 150 ℃ 에서, 분 당 2 ℃ 의 온도 경사로 측정하였다.

충격 강도의 측정

표준 ISO 8256 에 따라 주변 온도에서 인장-충격 강도 (쥴 (J)) 를 측정하였다.

몬모릴로나이트 수분산액의 점도 측정

간격이 4.2 ㎜ 인 Z20 DIN Ti 구조 로터 (rotor) 가 장착된 Haake® RS1 유량계를 사용하여 23 ℃ 에서 점도를 측정하였다.

분산액 (몬모릴로나이트 분산액 및 중합체 분산액의 혼합물) 의 점도 측정

Spindle 1 로터가 장착된 Brookfield® RVD-E 점도계를 사용하여 23 ℃ 에서 점도를 측정하였다. 1 회전/분의 회전 속도로 점도를 측정하였다.

플라스티졸의 점도 측정

MS108 측정부가 있는, Mettler Toledo 로부터의 점도계를 사용하여 23 ℃ 에서 점도를 측정하였다.

실시예 1 (본 발명)

1.1. 몬모릴로나이트 분산액

먼저, 교반기가 장착된 용기 속에 6.30 kg 의 탈염수를 주입한 후, 부드럽게 교반하면서, Ika 로부터의 0.70 kg 의 IKOMONO NA-F WHITE 나트륨 몬모릴로나이트를 서서히 주입하였다. 이어서, 뚜껑을 사용하여 용기를 닫고, 혼합물을 더욱 강하게 5 분 동안 교반하였다. 수득한 몬모릴로나이트 수분산액은 불투명하고 회색 빛깔이며 특히 점성이 있었다.

1.2. 중합체 분산액

미세현탁액 중합에 의해 수득하고, 다음의 특징을 포함하는 비닐 클로라이드단독중합체의 수성 분산액을 사용하였다. 수성 분산액의 중량에 대한 고형물 함량은 47 중량% 였다. K-값은 72 였다. 유화제의 양은 건조 상태의 중합체 kg 당 나트륨 도데실벤젠술포네이트 12 g 이었다.

1.3. 배합 및 건조

29.79 kg 의 중합체 분산액에 부드럽게 교반하면서 7 kg 의 몬모릴로나이트 분산액을 첨가하였다. 이어서, 이 배합물을 다음의 조건 하에서, 직경이 120 ㎜ 인 FU11 터빈이 장착된, Niro 로부터의 Minor P-6.3 건조기를 사용하여 가루화에 의해 건조시켰다. 터빈의 회전 속도는 10 500 회전/분이었다. 유입 공기의 온도는 178 ℃ 였다. 배출 공기의 온도는 78 ℃ 였다. 이런 방식으로, 몬모릴로나이트 및 비닐 클로라이드 단독중합체를 포함하는 복합 재료를 수득하였다. 앞서 설명한 방식으로 측정한, 수득한 복합 재료의 중량-평균 직경 D50 은 38 ㎛ 였다. 앞서 설명한 바와 같이 측정한 평균 종횡비는 1.25 였다.

1.4. 처리

1.3. 에서 수득한 100 g 의 복합 재료를 Ca/Zn 유형의 3 g 의 열 안정화제 및 아크릴 유형의 6 g 의 충격-보강제에 첨가하였다. 직경이 150 ㎜ 인 롤이 장착된 Collin 으로부터의 롤 밀에서 165 ℃ 에서 조성물을 혼합처리하였다. 175 ℃ 의 온도에서 Lafarge 로부터의 30T 수압 압축기에서 상기 크레이프를 압축함으로써 플라크 형태로 압축하였다.

실시예 2 (본 발명)

2.1. 몬모릴로나이트 분산액

실시예 1 에 기재한 바와 같이 몬모릴로나이트 분산액을 제조하였다.

2.2. 중합체 분산액

미세현탁액 중합에 의해 수득하고, 다음의 특징을 포함하는 비닐 클로라이드 단독중합체의 수성 분산액을 사용하였다. 수성 분산액의 중량에 대한 고형물 함량은 44 중량% 였다. K-값은 60 이었다. 유화제의 양은 건조 상태의 중합체 kg 당 나트륨 도데실벤젠술포네이트 12 g 이었다.

2.3. 배합 및 건조

31.82 kg 의 중합체 분산액에 부드럽게 교반하면서 7 kg 의 몬모릴로나이트 분산액을 첨가하였다. 이어서, 이 배합물을 실시예 1 에 기재한 바와 같이 가루화에 의해 건조시켰다. 이런 방식으로, 몬모릴로나이트 및 비닐 클로라이드 단독중합체를 포함하는 복합 재료를 수득하였다.

2.4. 처리

2.3. 에서 수득한 복합 재료 기반 조성물을 실시예 1 에 기재한 바와 같이 제조하였다.

실시예 3 (비교예)

몬모릴로나이트 분산액을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1 에서와 같이 제조를 수행하였다.

실시예 4 (비교예)

혼합을 수행할 때, 건조 중합체에 7 g 의 몬모릴로나이트를 첨가하는 것을 제외하고는, 실시예 3 에서와 같이 제조를 수행하였다.

실시예 5 (실시예 1 내지 4 에서 수득한 플라크의 평가)

5.1. 광학 현미경법, 전자 현미경법 및 X-선 회절에 의한 분석

실시예 1 및 4 의 플라크에 대하여 광학 현미경법에 의한 분석을 앞서 설명한 바와 같이 수행하였다 (도 1 및 2). 이러한 분석은 실시예 1 의 플라크가 1 ㎟ 의 면적에 걸쳐 두께가 2 ㎛ 이상인 21 개의 응집체를 포함하는 반면, 비교예 4 의 플라크는 동일 면적에 걸쳐 159 개의 응집체를 포함한다는 것을 보여주었다.

실시예 1 의 플라크에 대하여, 조각에 대한 투과 전자 현미경법에 의한 분석을 앞서 설명한 바와 같이 수행하였다 (도 3). 이 분석은 수많은 단리된 몬모릴로나이트 판 및 약간의 얇은 응집체의 존재를 보여주었고, 이는 판상 충전제가 대부분 박리되었음을 시사한다.

실시예 1 및 4 의 플라크에 대하여 X-선 회절 분석을 수행하였다. 출발 몬모릴로나이트의 회절 피크 특징은 실시예 1 의 플라크에서는 검출되지 않았다. 비교예 4 의 플라크에서는, 출발 몬모릴로나이트에 해당하는, 면간 거리가 1 ㎚ 인 회절 피크가 검출되었다.

이러한 다양한 분석은 실시예 1 에서의 몬모릴로나이트가 박리된 반면, 비교예 4 에서의 몬모릴로나이트는 박리되지 않았음을 시사한다.

5.2. 견고성의 측정

실시예 1, 2, 3 및 4 의 플라크의 견고성 및 충격 강도를 앞서 설명한 바와 같이 평가하였다. 그 결과를 표 1 에 나타내었다. 견고성을 또한, 세로좌표에는 저장 계수 (MPa) 그리고 가로좌표에는 온도 (℃) 로 도 4 에 나타내었다. 곡선 1, 2, 3 및 4 는 실시예 1, 2, 3 및 4 의 플라크에 해당한다. 이러한 곡선 조사는 실시예 1 및 2 의 플라크가 비교예 3 및 4 의 플라크보다 견고성이 더 큼을 나타내었다. 실시예 2 의 플라크의 저장 계수 및 충격 강도가, 중합체의 분자 질량이 더 낮음에도 불구하고, 실시예 1 의 플라크에서보다 더 크다는 것을 알게 되었다.

[표 1]

	온도 (℃)	저장 계수 (MPa)	충격 강도 (J)
실시예 1	25	3050	152
	60	2370	N.M.
	85	1250	N.M.
실시예 2	25	3290	275
	60	2550	N.M.
	85	927	N.M.
실시예 3	25	2730	N.M.
	60	2100	N.M.
	85	1090	N.M.
실시예 4	25	2920	N.M.
	60	2260	N.M.
	85	1140	N.M.

N.M. = 미측정

실시예 6 (본 발명)

6.1. 몬모릴로나이트 분산액

실시예 1 에 기재한 바와 같이 몬모릴로나이트 분산액을 제조하였다. 수득한 몬모릴로나이트의 수분산액은 불투명하고 회색 빛깔이며 특히 점성이 있었다. 2 s^{-1} 의 변화도로 앞서 설명한 바와 같이 측정한 점도는 42.5 Pa.s 였다.

6.2. 중합체 분산액

에멀션 중합에 의해 수득하고 다음의 특징을 포함하는 비닐 클로라이드 단독중합체의 수성 분산액을 사용하였다. 수성 분산액에 대한 고형물 함량은 41.3 중량% 였다. K-값은 70 이었다. 유화제의 양은 건조 상태의 중합체 kg 당 나트륨 라우릴 술페이트 6.3 g 및 암모늄 미리스테이트 7.5 g 이었다.

6.3. 배합 및 건조

33.90 kg 의 중합체 분산액에 부드럽게 교반하면서 7 kg 의 몬모릴로나이트 분산액을 첨가하였다. 앞서 설명한 바와 같이 측정한, 수득한 분산액의 점도는 7.26 Pa.s 였다. 이어서, 이 분산액을, 다음의 조건 하에서, 직경이 120 ㎜ 인 FU11 터빈이 장착된 Niro 로부터의 Minor P-6.3 건조기를 사용하여 가루화에 의해 건조시켰다. 터빈의 회전 속도는 10 500 회전/분이었다. 유입 공기의 온도는 190 ℃ 였다. 배출 공기의 온도는 73 ℃ 였다. 이런 방식으로, 몬모릴로나이트 및 비닐 클로라이드 단독중합체를 포함하는 복합 재료를 수득하였다.

6.4. 처리

다음의 조건 하에서, VMA-Getzmann GmbH Verfahrenstechnik 로부터의 Dispermat® 믹서를 사용하여, 6.3. 에서 제조한 100 g 의 복합 재료 및 150 g 의 디이소노닐 프탈레이트 가소제를 배합하여 플라스티졸을 제조하였다. 회전 속도는 2000 회전/분이었다. 온도는 23 ℃ 였다. 배합 시간은 5 분이었다. 배합물 내에 존재하는 산소를 진공 하에 탈기시킨 후, 플라스티졸을 2 시간 동안 방치시켰다.

실시예 7 (비교예)

몬모릴로나이트 분산액을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 6 에서와 같이 제조를 수행하였다.

실시예 8 (실시예 6 및 7 에서 제조한 플라스티졸의 평가)

실시예 6 및 7 의 플라스티졸의 점도를 앞서 설명한 바와 같이 평가하였다. 5 에서 700 s^{-1} 에 이어 700 에서 5 s^{-1} 의 전단율로 측정 사이클을 수행하였다. 도 5 에, 세로좌표에는 점도 (Pa.s) 그리고 가로좌표에는 전단율 (s^{-1}) 로 평가를 나타내었다. 곡선 6 및 7 은 실시예 6 및 7 의 플라스티졸에 해당한다. 이러한 곡선 조사는 실시예 6 의 플라스티졸의 점도가 실시예 7 의 플라스티졸의 점도보다 높음을 나타내었다. 게다가, 실시예 6 의 플라스티졸은, 저전단율에서, 전단율을 증가시키든 감소시키든 점도가 증가하는 것을 특징으로 하는 유가소성 (pseudoplastic) 양상을 나타내었다.

실시예 9 내지 11 (비교예)

실시예 1 에 기재한 바와 같이 몬모릴로나이트 분산액 및 중합체 분산액을 제조하였다.

배합 및 응고

298 g 의 중합체 분산액에 부드럽게 교반하면서 70 g 의 몬모릴로나이트 분산액을 첨가하였다. 이어서, 황산마그네슘 수용액 (0.1 N) 을 첨가하여 이 배합물을 응고시켰다. 이 조작은 배합물이 교반기 주변에 고체로 경화되도록 해 주었다 (실시예 9). 동일한 조건 하에서 그러나 강하게 교반하면서 제 2 응고 시험 (실시예 10) 을 수행하였다. 동일한 결과가 생겼다. 염화칼슘 수용액을 사용하여 제 3 시험 (실시예 11) 을 수행하였다. 동일한 결과가 생겼다. 이러한 응고로부터의 생성물은, 그들의 형태가 취급 및 건조를 특히 어렵게 하기 때문에 더이상 평가하지 않았다.

실시예 12 (본 발명)

12.1. 점토 Laponite® RDS 의 분산액

먼저, 교반기가 장착된 용기에 6.3 kg 의 탈염수를 주입한 후, 부드럽게 교반하면서, Rockwood 로부터의 0.70 kg 의 합성 점토 Laponite® RDS 를 서서히 주입하였다. 이 점토는 건조 상태의 점토 중량에 대하여 8.24 중량% 의 무수 테트라나트륨 피로포스페이트 비율로 테트라나트륨 피로포스페이트를 포함하였다. 이어서, 뚜껑을 사용하여 용기를 닫고, 혼합물을 5 분 동안 더 강하게 교반하였다. 수득한 Laponite® 점토의 수분산액은 투명하였고 매우 점성은 아니었다.

12.2. 중합체 분산액

실시예 6 에 기재한 바와 같이 수성 중합체 분산액을 제조하였다.

12.3. 배합 및 건조

33.90 kg 의 중합체 분산액에 부드럽게 교반하면서 7 kg 의 Laponite® 점토 분산액을 첨가하였다. 이어서, 이 배합물을 다음의 조건 하에서 직경이 120 ㎜ 인 FU11 터빈이 장착된 Niro 로부터의 Minor P-6.3 건조기를 사용하여 가루화에 의해 건조시켰다. 터빈의 회전 속도는 10 500 회전/분이었다. 유입 공기의 온도는 190 ℃ 였다. 배출 공기의 온도는 73 ℃ 였다. 이런 방식으로, Laponite® 점토 및 비닐 클로라이드 단독중합체를 포함하는 복합 재료를 수득하였다.

12.4. 처리

다음의 조건 하에서 VMA-Getzmann GmbH Verfahrenstechnik 로부터의 Dispermat® 믹서를 사용하여, 12.3. 에서 제조한 100 g 의 복합 재료 및 150 g 의 디이소노닐 프탈레이트 가소제를 배합하여 플라스티졸을 제조하였다. 회전 속도는 2000 회전/분이었다. 온도는 23 ℃ 였다. 배합 시간은 5 분이었다. 배합물 내에 존재하는 산소를 진공 하에 탈기시킨 후, 플라스티졸을 2 시간 동안 방치시켰다.

실시예 13 (본 발명)

13.1. 테트라나트륨 피로포스페이트를 첨가한 몬모릴로나이트 분산액

먼저, IKOMONT NA-F WHITE 나트륨 몬모릴로나이트 분말 kg 당 4 g 의 무수 테트라나트륨 피로포스페이트 분말을 비이커 내에서 유리 막대를 사용하여 혼합하였다. 먼저, 6.3 kg 의 탈염수를 교반기가 장착된 용기에 주입한 후, 부드럽게 교반하면서 70.3 g 의 몬모릴로나이트/피로포스페이트 혼합물을 서서히 주입하였다. 이어서, 뚜껑을 사용하여 용기를 닫고, 혼합물을 5 분 동안 더 강하게 교반하였다.

수득한 몬모릴로나이트의 수분산액은 불투명하고 회색 빛깔이며 매우 점성은 아니었다. 2 s^{-1} 의 변화도로, 앞서 설명한 바와 같이 측정한 점도는 9.2 Pa.s 였고, 다시 말해서 실시예 6 의 경우에서보다 훨씬 더 낮았다.

13.2. 중합체 분산액

실시예 6 에 기재한 바와 같이 수성 중합체 분산액을 제조하였다.

13.3. 배합 및 건조

33.90 kg 의 중합체 분산액에 부드럽게 교반하면서 7 kg 의 몬모릴로나이트 분산액을 첨가하였다. 앞서 설명한 바와 같이 측정한, 수득한 분산액의 점도는 0.41 Pa.s 였고; 다시 말해서, 실시예 6 의 경우에서보다 상당히 더 낮았다. 이어서, 다음 조건 하에서, 직경이 120 ㎜ 인 FU11 터빈이 장착된 Niro 로부터의 Minor P-6.3 건조기를 사용하여 가루화에 의해 분산액을 건조시켰다. 터빈의 회전 속도는 10 500 회전/분이었다. 유입 공기의 온도는 190 ℃ 였다. 배출 공기의 온도는 73 ℃ 였다. 이런 방식으로, 몬모릴로나이트 및 비닐 클로라이드 단독중합체를 포함하는 복합 재료를 수득하였다.

13.4. 처리

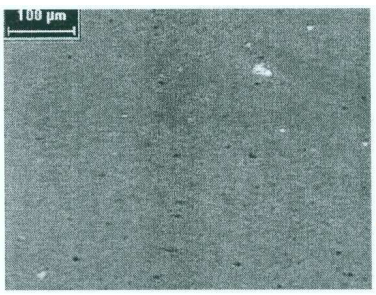
다음의 조건 하에서 VMA-Getzmann GmbH Verfahrenstechnik 로부터의 Dispermat® 믹서를 사용하여, 13.3. 에서 제조한 100 g 의 복합 재료 및 150 g 의 디이소노닐 프탈레이트 가소제를 배합하여 플라스티졸을 제조하였다. 회전 속도는 2000 회전/분이었다. 온도는 23 ℃ 였다. 배합 시간은 5 분이었다. 배합물 내에 존재하는 산소를 진공 하에 탈기시킨 후, 플라스티졸을 2 시간 동안 방치시켰다.

실시예 14 (실시예 12 및 13 에서 제조한 플라스티졸의 평가)

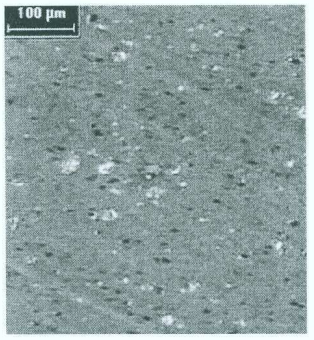
실시예 12 및 13 의 플라스티졸의 점도를 앞서 설명한 바와 같이 평가하였다. 5 에서 700 s^{-1} 에 이어 700 에서 5 s^{-1} 의 전단율로 측정 사이클을 수행하였다. 도 6 에, 세로좌표에는 점도 (Pa.s) 그리고 가로좌표에는 전단율 (s^{-1}) 로 평가를 나타내었다. 곡선 12 및 13 은 실시예 12 및 13 의 플라스티졸에 해당한다. 이러한 곡선 조사는 실시예 12 및 실시예 13 의 플라스티졸의 점도가 실시예 6 의 플라스티졸의 점도와 유사함을 나타내었다. 또한, 실시예 13 의 분산액의 건조 전 점도가 실시예 6 의 분산액의 점도보다 상당히 더 낮았지만, 수득한 플라스티졸의 점도는 유사함을 관찰할 수 있다. 게다가, 실시예 6 의 플라스티졸과 마찬가지로, 실시예 12 및 13 의 플라스티졸은, 저전단율에서, 전단율을 증가시키든 감소시키든 점도가 증가하는 것을 특징으로 하는 유가소성 양상을 나타내었다.

도면

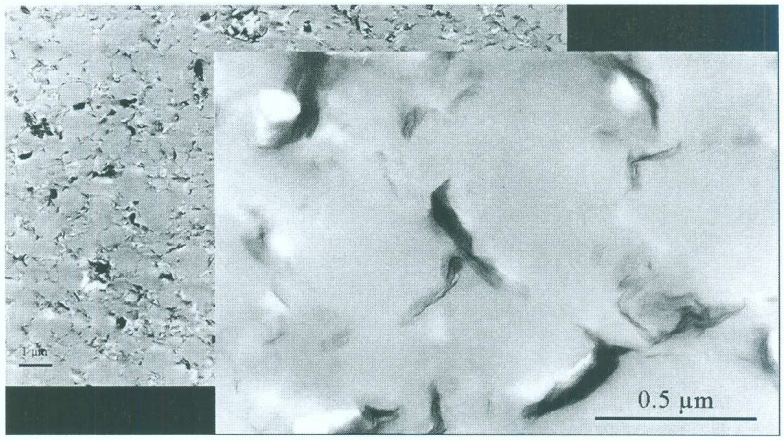
도면1



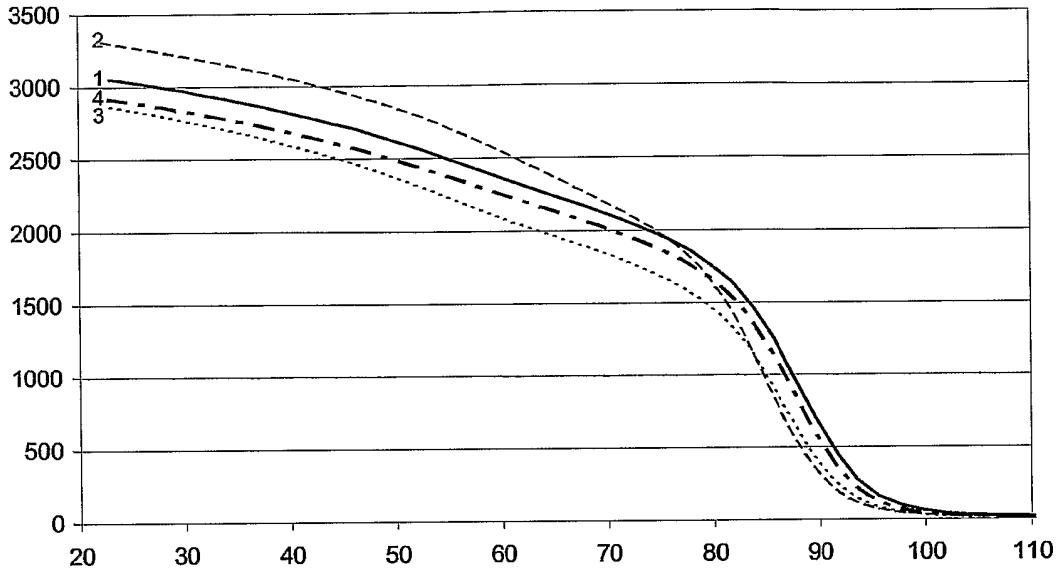
도면2


100 μm

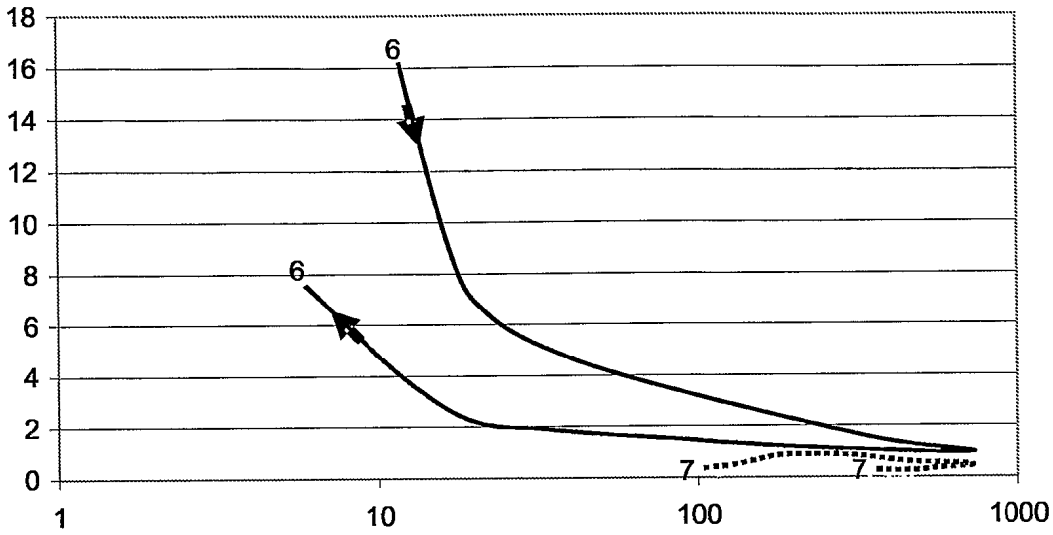
도면3


0.5 μm

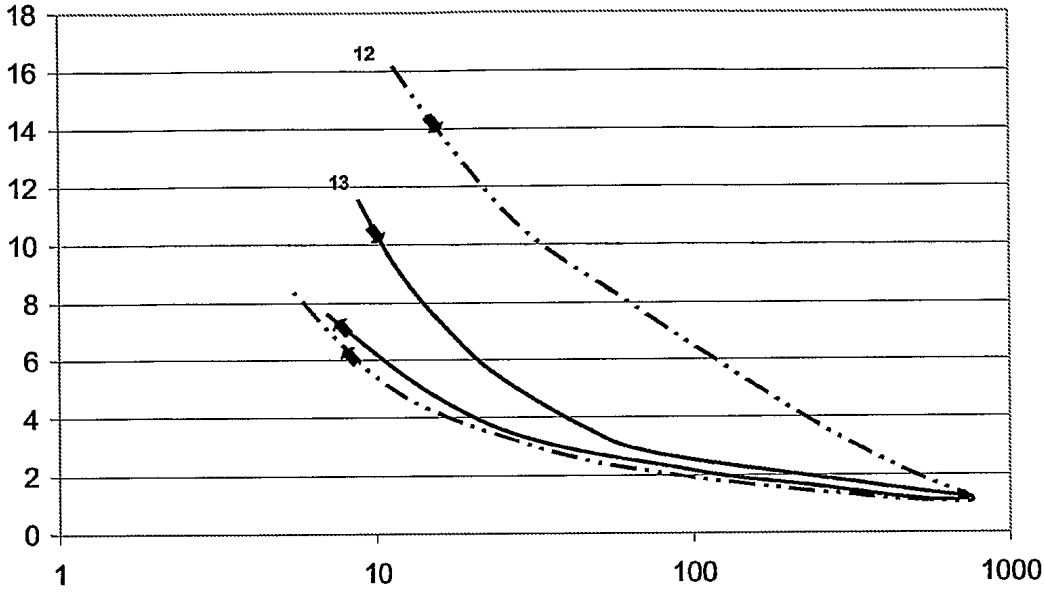
도면4


3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
2
1
4
3

도면5


18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
1
10
100
1000
6
6
7
7

도면6


18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
1
10
100
1000
12
13