

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 5월 14일 (14.05.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/068895 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 13/02 (2006.01) C08K 9/10 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011629
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 16일 (16.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0135360 2013년 11월 8일 (08.11.2013) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-820 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 유의상 (YOO, Eui Sang); 561-784 전라북도 전주 덕진구 호성동 1가 749 동신아파트 301-508, Jeollabuk-do (KR). 김주혜 (KIM, Ju Hea); 135-190 서울시 강남구 세곡동 세곡리엔파크 307-204, Seoul (KR). 정원영 (JEONG, Won Young); 435-040 경기도 군포시 산본동 1121 주몽대림아파트 1023-201, Gyeonggi-do

(KR). 이현경 (LEE, Hyun Kyung); 443-370 경기도 수원시 영통구 매탄동 111-11, Gyeonggi-do (KR). 이재경 (LEE, Jae Kyoung); 471-708 경기도 구리시 교문동 교문아파트 102-302, Gyeonggi-do (KR). 전준택 (JUN, Joon Taek); 425-080 경기도 안산시 단원구 초지동 606-5 럭키연립 다동 206호, Gyeonggi-do (KR). 권남희 (KWON, Nam Hee); 137-060 서울시 서초구 방배동 868-18 201호, Seoul (KR). 권미연 (KWON, Mi Yeon); 431-754 경기도 안양시 동안구 호계3동 대림 e-편한 세상 111-1403, Gyeonggi-do (KR). 임대영 (LIM, Dae Young); 446-750 경기도 용인시 기흥구 중동 여은목마을 한라비발디 4001-2004, Gyeonggi-do (KR).

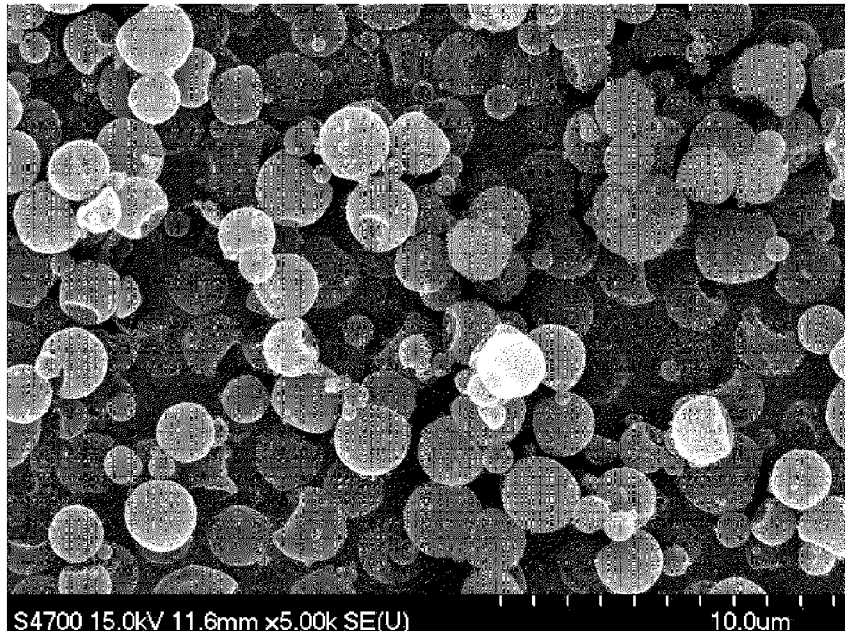
(74) 대리인: 김인한 (KIM, In Han) 등; 110-733 서울시 중구 수송동 80 코리안리 빌딩 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYMER COMPOSITE USING SHEAR THICKENING FLUID

(54) 발명의 명칭: 전단농화유체를 이용한 고분자 복합체



(57) Abstract: The present invention relates to a shear thickening fluid (STF) and a polymer composite comprising the same. The present invention provides an STF microcapsule in which a core is filled with an STF containing silica dispersed in polyethylene glycol; a capsule inner layer is formed of an emulsifier surrounding the STF; and a capsule outer layer is formed of a thermosetting resin surrounding the capsule inner layer.

(57) 요약서: 본 발명은 전단농화유체(Shear Thickening Fluid, "STF") 및 이를 포함하는 고분자 복합체에 관한 것으로, 본 발명은 코어에는 실리카가 폴리에틸렌글리콜에 분산된 전단농화유체가 충전되어 있고, 상기 전단농화유체 외부에는 유화제가 둘러싸여 캡슐내부층을 형성하고, 상기 캡슐내부층 외부에는 열경화성 수지가 둘러싸여 캡슐외부층이 형성되어 있는 전단농화유체(STF) 마이크로 캡슐을 제공한다.



WO 2015/068895 A1



PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 전단농화유체를 이용한 고분자 복합체

기술분야

- [1] 본 발명은 전단농화유체를 이용한 고분자복합체에 관한 것이다.
[2]

배경기술

- [3] 연속상의 용매에 미세한 입자가 분산되어있는 현탁액 또는 액체상의 입자 분산계는 전단속도(shear rate) 특성에 따라 전단속도의 변화에 관계없이 일정한 점도를 보이는 뉴턴유체와 전단속도가 변화될 때 점도도 함께 변하는 비뉴턴유체로 나뉜다.
- [4] 전단농화유체(Shear Thickening Fluid, STF)란 비뉴턴유체의 일종으로 액상 분산매에 고체 입자가 분산되어 있는 콜로이드와 같은 현탁액에서 전단응력(shear stress)또는 전단속도(shear rate)가 증가했을 때 점도가 급격하게 증가하는 유변학적 특성으로 인하여 액상에서 고상으로의 가역적 상태변화를 일으키는 유체이다.
- [5] 전단농화유체는 평소에는 액상으로 있다가 외부에서 급격한 충격이 가해질 경우 고체상으로 상변화가 일어나 딱딱해지는 특성으로 인해 오늘날 섬유에 함침시켜 방탄 또는 방검의 재료로 이용되는 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [6] 전단농화유체는 일반적으로 고체 입자로서 나노크기의 실리카 입자를 비극성 용매인 폴리에틸렌글리콜을 분산매로하여 혼합(mixing)하여 줄형태의 분산액 또는 현탁액으로 제조되는 데, 전단농화유체를 이용하여 방탄, 방검 성능을 향상시키기 위해서는 전단농화유체 내의 무기입자의 충전률을 높이거나 전단농화유체의 섬유 함침율을 높여야 한다. 그러나 상기와 같이 무기입자의 충전률을 높이거나 전단농화유체 함침율을 올리는 경우, 함침된 전단농화유체가 아래쪽으로 흘러내려 뭉치는 현상이 발생하여 오히려 방탄 성능을 크게 떨어뜨리는 문제가 있다.
- [7] 또한 전단농화유체는 액상이므로 그 자체만으로는 이용도가 낮으며, 섬유 함침 제조시 시간에 따라 흘러내리는 위험성이 있으며, 고분자 재료와 혼합하여 복합체 형태로 제조할 때에도 전단농화유체의 분포 균일도가 떨어질 수 있다. 따라서, 전단농화유체를 고형화하여 그 이용범위를 다양화하고, 고분자 복합체 형태로 제조할 때 전체적으로 고르게 분포될 수 있도록 가공하는 연구가 요구되고 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로,

- [10] 본 발명은 전단농화유체를 캡슐화(capsulation)하여 파우더 형태로 제조함으로써, 전단농화유체의 이용 범위를 확대하는 한편, 고분자 복합체 제조시 전단농화유체의 분포 균일도를 높여 전단농화 능력 및 탄성 능력을 향상시키는 그 목적이 있다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여
- [13] 본 발명은 코어에는 실리카가 폴리에틸렌글리콜에 분산된 전단농화유체가 충전되어 있고, 상기 전단농화유체 외부에는 유화제가 둘러싸여 캡슐내부층을 형성하고, 상기 캡슐내부층 외부에는 열경화성 수지가 둘러싸여 캡슐외부층이 형성되어 있는 전단농화유체(STF) 마이크로 캡슐을 제공한다.
- [14] 상기 전단농화유체 마이크로 캡슐의 내부층을 형성하는 유화제는 스티렌말레익 무수물(Styrene maleic anhydride)인 것을 특징으로 한다.
- [15] 상기 전단농화유체 마이크로 캡슐의 내부층을 형성하는 상기 열경화성 수지는 멜라민 수지, 우레아 수지, 페놀 수지, 멜라민-우레아 공중합체, 멜라민-페놀 공중합체, 에폭시 수지가 이용될 수 있으나, 바람직하게는 멜라민 수지가 이용될 수 있다.
- [16] 본 발명의 실리카는 흙드(fumed) 타입 실리카가 이용될 수 있고, 상기 흙드(fumed) 타입의 실리카는 바이모달(Bimodal) 입자분포로 이루어지며, 이때 소구경 입자 크기는 50 내지 100 nm이고, 대구경 입자 크기는 110 내지 150 nm인 것을 특징으로 한다. 상기 흙드(fumed) 타입 실리카는 전단농화유체 전체를 기준으로 5 ~ 30 중량% 함유될 수 있다.
- [17] 본 발명의 실리카는 구형(spherical) 실리카가 이용될 수 있고, 상기 구형 실리카는 전단농화유체 전체를 기준으로 20 ~ 80 중량% 함유될 수 있다.
- [18] 또한, 본 발명은 실리카 및 폴리에틸렌글리콜을 120 내지 5000rpm의 교반속도로 믹싱(mixing) 하여 전단농화유체(STF)를 제조하는 단계; 상기 전단농화유체를 유화제로 유화시켜 캡슐내부층을 형성하는 단계; 상기 캡슐내부층에 축중합 고분자를 첨가하여 경화시켜 캡슐외부층을 형성하는 단계; 및 상기 캡슐외부층을 담고 있는 수용액에 양이온계 응집제를 넣어 응집시킨 후 고체 성분을 필터하는 단계를 포함하는 전단농화유체(STF) 마이크로 캡슐 제조 방법을 제공한다.
- [19] 상기 유화제는 스티렌말레익 무수물(Styrene maleic anhydride) 수용액인 것을 특징으로 한다.
- [20] 상기 축중합 고분자는 멜라민 포름알데히드(melamine formaldehyde) 수용액인 것을 특징으로 한다.
- [21] 상기 유화시켜 캡슐내부층을 형성하는 단계는 유화 중탕기 내에서 50,000 rpm 이상으로 교반하여 유화된 입자 크기가 1 ~ 5 μm 인 것을 특징으로 한다.

- [22] 또 한편, 본 발명은 상기 전단농화유체 마이크로 캡슐을 함유하는 고분자 복합체를 제공한다. 상기 고분자 복합체는 연질 폴리우레탄 폼(PUF), 실리콘 탄성중합체(Silicon elastomer 또는 고무(Rubber))에서 선택될 수 있다.

[23]

발명의 효과

- [24] 본 발명에 따른 전단농화유체 마이크로 캡슐은 종래 액상인 전단농화유체를 캡슐화하여 파우더로 제조함으로써 전단농화유체의 이용 범위를 증대시키는 효과가 있고, 고분자 복합체 내에서 고르게 분포됨으로써 전단농화 성능 및 탄성 능력을 향상시키는 효과를 제공한다.

[25]

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 흡드(humed) 타입 실리카를 함유하는 전단농화유체 마이크로 캡슐의 SEM 사진이다.
- [27] 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 구형(Spherical) 실리카를 함유하는 전단농화유체 마이크로 캡슐의 SEM 사진이다.

[28]

발명의 실시를 위한 형태

- [29] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명자들은 전단농화유체를 캡슐화시키는 연구를 진행하여 본 발명을 완성하였다.
- [30] 본 발명에 따른 전단농화유체(STF) 마이크로 캡슐은 코어에는 실리카가 폴리에틸렌글리콜에 분산된 전단농화유체가 충전되어 있고, 상기 전단농화유체 외부에는 유화제가 둘러싸여 캡슐내부층을 형성하고, 상기 캡슐내부층 외부에는 열경화성 수지가 둘러싸여 캡슐외부층이 형성되어 있는 구조를 가진다.
- [31] 본 발명에 있어서 상기 실리카 입자는 전단농화유체에 이용되는 흡드(fumed) 타입 입자 또는 구형(spherical) 입자와 같이 공지된 형태의 실리카는 모두 가능하다. 상기 흡드(fumed) 타입 실리카는 1,000°C 이상의 불꽃내에서 아래 반응식 1과 같이 가수분해됨으로써 형성된다.
- [32] [반응식 1]
- [33]
$$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$$
- [34] 불꽃에서 만들어진 기본입자가 상호 충돌로 인해 서로 연결되어 이차입자를 형성하며, 이것이 3차원의 응집체(aggregates, agglomerate)를 형성한다. 흡드타입 실리카의 기본입자는 크기가 매우 작고 무정형이며 넓은 표면적을 지닌다.
- [35] 이와 같은 흡드(fumed) 타입의 무기 입자는 구형 실리카 입자나 콜로이드형 실리카 입자에 비하여 1차 입자의 크기가 매우 작고, 가볍고 표면적이 넓은 장점, 경량화 개선의 장점을 가진다. 뿐만 아니라 비용면에서도 매우 큰 장점을 지닌다. 반대로, 흡드 타입의 실리카 입자들 간의 응집으로 인하여 1차 입자와

2차 입자의 크기가 동일한 구형 실리카 입자들에 비해 균일한 상태로의 분산이 매우 어려운 문제가 있었으나, 본 발명자들은 이전 연구에서 흙드(fumed) 타입의 실리카가 분산액 상태로 효과적으로 제어될 수 있음을 밝혔으며, 전단농화 성능(방탄성능)이 개선되됨을 확인하였고, 이는 대한민국 특허공개 제10-2012-0122387호에 개시되어 있다.

- [36] 상기 흙드 타입의 실리카는 불균일하게 분포되어 있을 수 있으며, 바이모달(bimodal) 입자분포를 가질 수 있다. 이와 같은 이유는 흙드 형태의 실리카가 분산매 내에서 불균일하게 분포하고 있으면서 충진율을 높일 수 있고, 입자들간의 하이드로클러스터를 형성하는데 오히려 용이한 효과가 있기 때문으로 추측되며 이를 통해 탄환의 충돌시 발생하는 실의 뿔힘 현상에 있어서 마찰력을 극대화함으로써 방탄성능을 향상시키고 아울러 방탄소재로부터 분리되어 흘러내리는 것을 방지할 수 있게 된다.
- [37] 상기 실리카가 바이모달 입자 분포형태로 포함되어 있는 전단농화유체는 구체적으로 소구경 실리카의 사이즈가 50 ~ 100 nm일 수 있으며, 대구경 실리카의 사이즈는 110 ~ 150 nm인 분포형태 일 수 있다. 또한 바람직하게는 소구경 실리카의 사이즈가 60 ~ 80 nm이고, 대구경 실리카의 사이즈가 110 ~ 120 nm인 분포 형태일 수 있다. 이때, 상기 소구경 실리카의 사이즈와 대구경 실리카의 사이즈는 약 6 : 4 ~ 9 : 1의 분포로 전단농화유체에 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 7 : 3의 무게비율로 분포될 수 있다. 이와 같이 약 10 ~ 100 nm정도의 입자 직경의 차이가 나도록 분포하는 실리카가 유기 용매 내에 불균일하게, 바람직하게는 바이모달 입자 분포 형태로 존재하는 경우, 흙드 타입의 실리카 입자의 불균일한 분포에 따른 효과를 극대화하여 동일한 중량대비 방탄성능 및 중량 개선의 효과를 높일 수 있다.
- [38] 상기 실리카 입자는 전단농화유체 전체 중량에 대하여 바람직하게는 5 ~ 30 중량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 20 중량%로 함유된다.
- [39] 상기 실리카 입자의 분산매로 폴리에틸렌글리콜은 극성 유기분산매로 실리카 입자는 표면에 많은 양의 하이드록시기를 가지고 있기 때문에 매우 안정적으로 분산된다.
- [40] 본 발명의 전단농화유체는 각 성분을 믹싱(mixing) 장치 또는 호모게나이저(Homogenizer)를 이용하여 교반함으로써 제조할 수 있다. 이때, 교반 속도는 약 120 ~ 3000rpm으로 함이 불균일한 입자 분포를 위해 바람직하다. 교반 속도가 120rpm 이하인 경우에는 고체 입자가 분산용매와 혼합되기 어렵고, 3000rpm이상으로 교반하는 경우에는 상기 바이모달 입자 분포와 같이 불균일한 실리카의 분포상태를 구현하기 어렵다.
- [41] 상기 구형 실리카인 경우 폴리에틸렌글리콜에 분산 안정성이 높으므로 전단농화유체 전체를 기준으로 20 ~ 80 중량% 정도 함유가 가능하다.
- [42] 상기 제조된 전단농화유체는 유화제에 의해 유화되어 전단농화유체 캡슐내부층을 이룬다.

- [43] 본 발명에서 이용되는 유화제로는 스티렌말레익 무수물(Styrene maleic anhydride) 수용액이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [44] 스티렌말레익 무수물은 점성이 높으므로 이를 유화제로 이용시 농도 3 ~ 8%의 수용액이 사용될 수 있다.
- [45] 상기 전단농화유체에 유화제를 넣은 후 유화 중탕기 투입하여 5,000 ~ 13,000 rpm에서 교반하며, 1 ~ 5 μm 정도의 유화입자가 생성된다.
- [46] 상기 유화제로 캡슐내부층이 형성되면, 상기 유화된 용액에 멜라민 수지, 우레아 수지, 페놀 수지, 멜라민-우레아 공중합체, 멜라민-페놀 공중합체, 에폭시 수지 전구체, 바람직하게는 멜라민 수지 전구체를 과량 첨가한 후 약 80 ~ 100°C 에서 8시간 정도 반응시키면 전구체가 경화되어 캡슐외부층이 형성되고, 제조된 마이크로 캡슐 수용액에 양이온계 응집제를 넣어 응집시킨 후, 필터링한 후 건조시킨 다음, 분체하여 본 발명의 전단농화유체가 함유된 마이크로 캡슐 파우더가 수득된다.
- [47] 이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시예 및 비교예에 대해 설명한다.
- [48] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [49]
- [50] **A. 재 료**
- [51] - 흡드 실리카: Aerosil 200 (A200, Evonik Degussa corporation)을 사용하였으며, 비표면적(BET)은 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며 평균 입자 크기는 12 nm, 약 2.5 [SiOH]group/nm² 또는 0.84 mmol/g의 당량 특성을 가진 친수성 실리카를 사용하였다[14].
- [52] - 분산매 : 폴리에틸렌 글리콜(분자량 200, Sigma-aldrich corporation)을 사용하였으며, 감압상태에서 50 °C로 8시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다.
- [53]
- [54] **실시예 1**
- [55] A. 흡드 타입 실리카 108g을 PEG(분자량 200) 498g에 넣어 교반 모터(M8GA6M, Panasonic)와 앵커형 임펠러를 이용해 150 rpm의 속도로 6시간 교반하여 실리카 분산액을 제조한 후, 24시간 동안 실온에서 방치하여 기포를 제거하여 전단농화유체(STF)를 제조하였다.
- [56] B. 상기 제조된 전단농화유체에 유화제인 스티렌말레익 무수물(Styrene Maleic anhydride) 수용액(5%) 150g을 넣은 후 유화 중탕기에 투입하고, 10,000rpm에서 10분간 교반하여 유화시켜 캡슐내부층을 형성시켰다(유화입자 : 2~3 μm).
- [57] C. 상기 유화된 용액(유화입자: 2~3 μm)에 멜라민 포르알데히드(melamine formaldehyde) 수용액을 유화제의 약 20배 무게비로 첨가한 후 90°C에서 8시간

반응시켜 캡슐외부층을 형성시켰다.

[58] D. 상기 얻어진 수용액에 양이온계 응집제를 넣은 후 얻어진 고체 성분을
필터한 후, 건조, 분쇄하여 전단농화유체 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[59] 도 1은 상기 제조된 흙드(humed) 타입 실리카를 함유하는 전단농화유체
마이크로 캡슐의 SEM 사진이다.

[60]

[61] 실시예 2

[62] 상기 실시예1과 동일한 방법으로 실시하되, 상기 흙드 타입 실리카 대신에
구형(spherical) 실리카 750g을 넣어 전단농화유체 마이크로 캡슐을 제조하였다.

[63] 도 2는 상기 제조된 구형 실리카를 함유하는 전단농화유체 마이크로 캡슐의
SEM 사진이다.

[64]

[65]

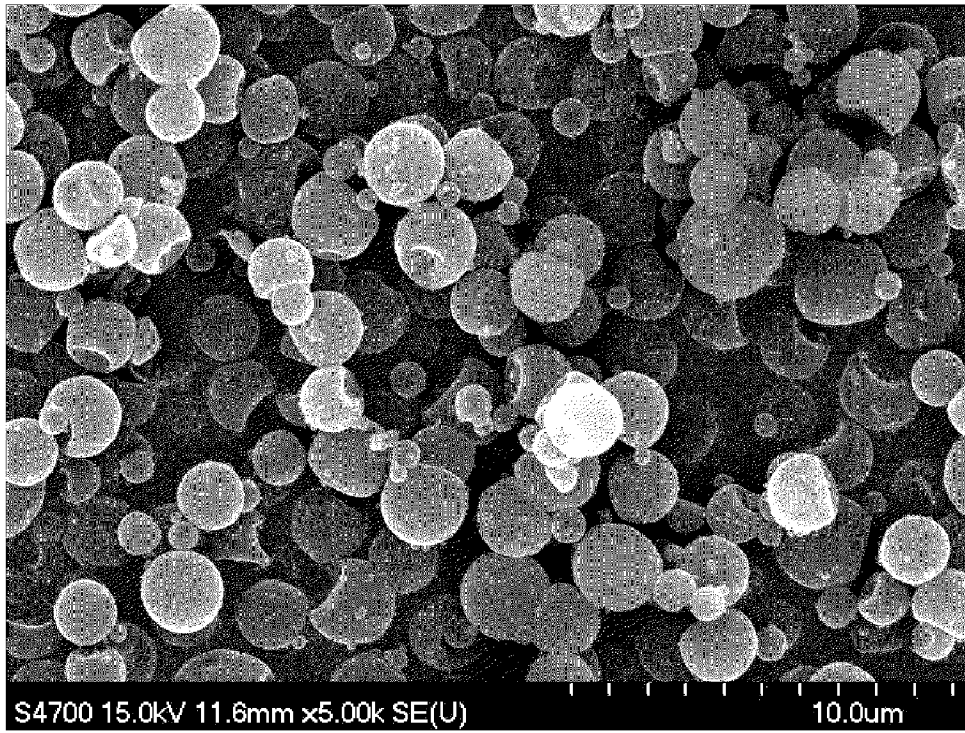
[66]

청구범위

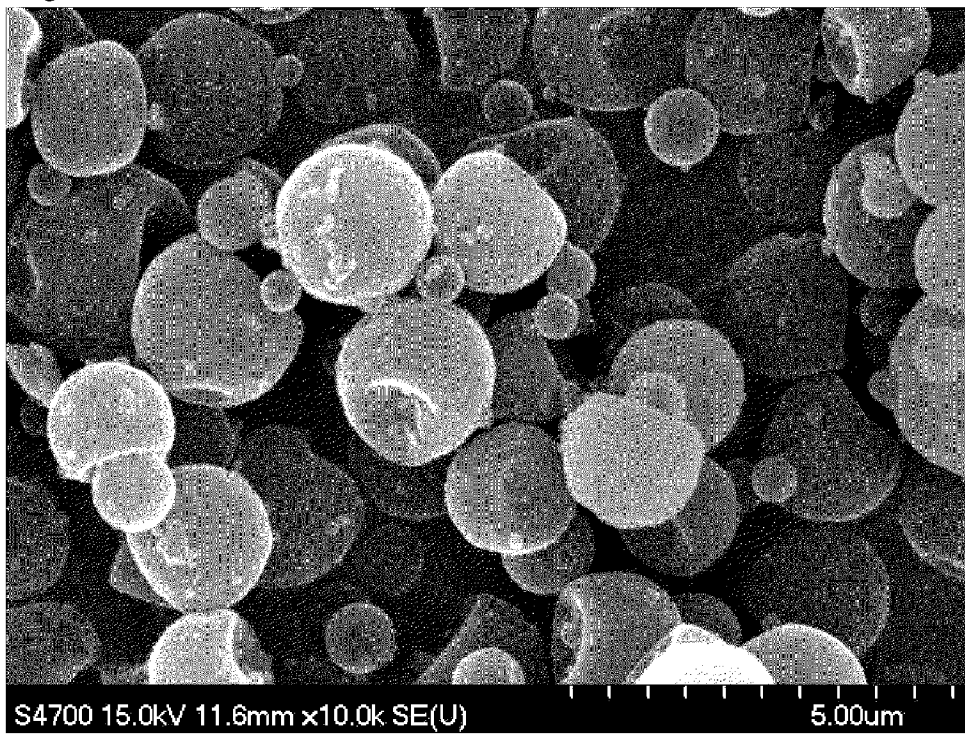
- [청구항 1] 코어에는 실리카가 폴리에틸렌글리콜에 분산된 전단농화유체가 충전되어 있고, 상기 전단농화유체 외부에는 유화제가 둘러싸여 캡슐내부층을 형성하고, 상기 캡슐내부층 외부에는 열경화성 수지가 둘러싸여 캡슐외부층이 형성되어 있는 전단농화유체(STF) 마이크로 캡슐.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 유화제는 스티렌말레익 무수물(Styrene maleic anhydride)인 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 열경화성 수지는 멜라민 수지인 것을 특징으로 하는 포름알데히드(melamine formaldehyde) 수용액인 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 열경화성 수지는 우레아 수지, 페놀 수지, 멜라민-우레아 공중합체, 멜라민-페놀 공중합체, 에폭시 수지 중에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 실리카는 흙드(fumed) 타입 실리카인 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 흙드(fumed) 타입의 실리카는 바이모달(Bimodal) 입자분포로 이루어진 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 바이모달(Bimodal) 입자분포로 이루어진 흙드(fumed) 타입 실리카의 소구경 입자 크기는 50 내지 100 nm이고, 대구경 입자 크기는 110 내지 150 nm인 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 흙드(fumed) 타입 실리카는 전단농화유체 전체를 기준으로 5 ~ 30 중량% 함유된 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 실리카는 구형(spherical) 실리카인 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 구형 실리카는 전단농화유체 전체를 기준으로 20 ~ 80 중량%

- 함유된 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐.
- [청구항 11] 실리카 및 폴리에틸렌글리콜을 120 내지 5000rpm의 교반속도로 믹싱(mixing) 하여 전단농화유체(STF)를 제조하는 단계;
상기 전단농화유체를 유화제로 유화시켜 캡슐내부층을 형성하는 단계;
상기 캡슐내부층에 축중합 고분자를 첨가하여 경화시켜 캡슐외부층을 형성하는 단계;
상기 캡슐외부층을 담고 있는 수용액에 양이온계 응집제를 넣어 응집시킨 후 고체 성분을 필터하는 단계를 포함하는 전단농화유체(STF) 마이크로 캡슐 제조 방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 유화제는 스티렌말레익 무수물(Styrene maleic anhydride) 수용액인 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐 제조 방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 축중합 고분자는 멜라민 포름알데히드(melamine formaldehyde) 수용액인 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐 제조 방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 유화시켜 캡슐내부층을 형성하는 단계는 유화 중탕기 내에서 50,000 rpm 이상으로 교반하여 유화된 입자 크기가 1 ~ 5 μm 인 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐 제조 방법.
- [청구항 15] 제1항의 전단농화유체 마이크로 캡슐을 함유하는 고분자 복합체.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 고분자 복합체는 연질 폴리우레탄 폼(PUF), 실리콘 탄성중합체(Silicon elastomer 또는 고무(Rubber)인 것을 특징으로 하는 전단농화유체 마이크로 캡슐을 함유하는 고분자 복합체.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011629**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 13/02(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08K 9/10(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 13/02; F16F 9/00; D06M 11/00; B32B 27/32; D06M 11/77; B32B 3/26; B32B 5/16; B32B 5/02; C08J 3/12; C08K 9/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: Shear Thickening Fluid, shear thickening fluid, Shear Thickening Fluid, microcapsule, thermosetting resin, emulsifying agent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008-115636 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC.) 25 September 2008 See abstract; and paragraphs [0022]-[0027], [0031], [0076], [0077].	1-16
A	KR 10-1234525 B1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 19 February 2013 See abstract; and paragraphs [0010]-[0013], [0054].	1-16
A	WO 2009-053946 A2 (ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE) 30 April 2009 See abstract; pages 4, 5, 11; and claims 1, 13.	1-16
A	US 2010-0221521 A1 (NORMAN, W. et al.) 02 September 2010 See abstract; and paragraphs [0015], [0029], [0055], [0118].	1-16
A	US 2009-0004413 A1 (WAGNER, N. et al.) 01 January 2009 See abstract; and paragraphs [0013], [0021]-[0025].	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 AUGUST 2014 (25.08.2014)

Date of mailing of the international search report

25 AUGUST 2014 (25.08.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/011629

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2008-115636 A2	25/09/2008	WO 2008-115636 A3 WO 2008-115636 A9	30/10/2008 18/12/2008
KR 10-1234525 B1	19/02/2013	KR 10-2012-0122387 A	07/11/2012
WO 2009-053946 A2	30/04/2009	WO 2009-053946 A3	04/06/2009
US 2010-0221521 A1	02/09/2010	AU 2007-214346 A1 CA 2598370 A1 EP 1897609 A2 EP 1897609 A3 EP 2319880 A2 EP 2324909 A2 EP 2324910 A2 US 2006-0234572 A1	03/04/2008 07/03/2008 12/03/2008 18/05/2011 11/05/2011 25/05/2011 25/05/2011 19/10/2006
US 2009-0004413 A1	01/01/2009	AU 2007-335682 A1 AU 2008-335682 A8 AU 335682 B2 AU 335682 B8 CA 2596739 A1 CA 2596739 C EP 1858700 A2 EP 1858700 A4 EP 1858700 B1 WO 2007-100312 A2 WO 2007-100312 A3	06/09/2007 31/07/2008 21/04/2011 18/08/2011 09/08/2006 12/04/2011 28/11/2007 19/05/2010 09/04/2014 07/09/2007 13/12/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 13/02(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08K 9/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 13/02; F16F 9/00; D06M 11/00; B32B 27/32; D06M 11/77; B32B 3/26; B32B 5/16; B32B 5/02; C08J 3/12; C08K 9/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전단농화유체, shear thickening fluid, STF, 마이크로캡슐, 열경화성 수지, 유화제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2008-115636 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC.) 2008.09.25 요약; 및 단락 [0022]-[0027], [0031], [0076], [0077] 참조.	1-16
A	KR 10-1234525 B1 (한국생산기술연구원) 2013.02.19 요약; 및 단락 [0010]-[0013], [0054] 참조.	1-16
A	WO 2009-053946 A2 (ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE) 2009.04.30 요약; 페이지 4, 5, 11; 및 청구항 1, 13 참조.	1-16
A	US 2010-0221521 A1 (NORMAN, W. 외 2인) 2010.09.02 요약; 및 단락 [0015], [0029], [0055], [0118] 참조.	1-16
A	US 2009-0004413 A1 (WAGNER, N. 외 1인) 2009.01.01 요약; 및 단락 [0013], [0021]-[0025] 참조.	1-16



추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.



대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 08월 25일 (25.08.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 08월 25일 (25.08.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

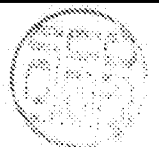
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2008-115636 A2	2008/09/25	WO 2008-115636 A3 WO 2008-115636 A9	2008/10/30 2008/12/18
KR 10-1234525 B1	2013/02/19	KR 10-2012-0122387 A	2012/11/07
WO 2009-053946 A2	2009/04/30	WO 2009-053946 A3	2009/06/04
US 2010-0221521 A1	2010/09/02	AU 2007-214346 A1 CA 2598370 A1 EP 1897609 A2 EP 1897609 A3 EP 2319880 A2 EP 2324909 A2 EP 2324910 A2 US 2006-0234572 A1	2008/04/03 2008/03/07 2008/03/12 2011/05/18 2011/05/11 2011/05/25 2011/05/25 2006/10/19
US 2009-0004413 A1	2009/01/01	AU 2007-335682 A1 AU 2008-335682 A8 AU 335682 B2 AU 335682 B8 CA 2596739 A1 CA 2596739 C EP 1858700 A2 EP 1858700 A4 EP 1858700 B1 WO 2007-100312 A2 WO 2007-100312 A3	2007/09/06 2008/07/31 2011/04/21 2011/08/18 2006/08/09 2011/04/12 2007/11/28 2010/05/19 2014/04/09 2007/09/07 2007/12/13