



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월25일
(11) 등록번호 10-1669294
(24) 등록일자 2016년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/20 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7000421
(22) 출원일자(국제) 2009년06월12일
심사청구일자 2014년06월12일
(85) 번역문제출일자 2011년01월07일
(65) 공개번호 10-2011-0038023
(43) 공개일자 2011년04월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/047150
(87) 국제공개번호 WO 2009/152404
국제공개일자 2009년12월17일
(30) 우선권주장
61/060,887 2008년06월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002134530 A*
WO2007108217 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
넬슨 제임스 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
데카부터 다니엘 피
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 4 항

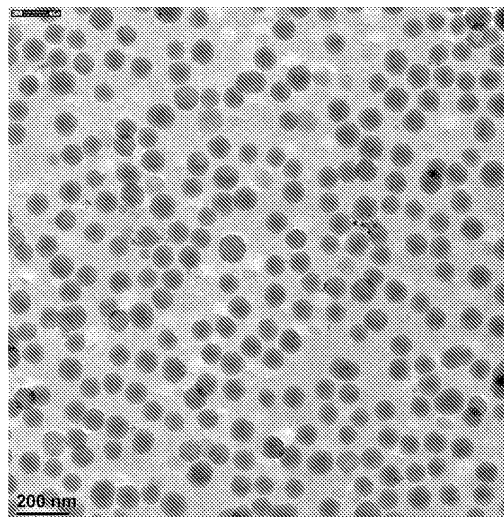
심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 나노입자를 수지와 혼합하는 방법

(57) 요약

나노입자 (예를 들어, 표면 개질된 실리카 나노입자)를 수지 (예를 들어, 경화성 수지)와 혼합하는 방법이 기재된다. 본 방법은 연속 습식 밀링 기술을 사용하며, 고도로 응집되고 집괴된 표면 개질된 나노입자를 비롯한 나노입자를 수지 또는 수지 전구체 내로 혼합하는 데 사용될 수 있다.

대표도 - 도4b



(72) 발명자

토르손 제임스 이

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

우 중-헝

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

명세서

청구범위

청구항 1

표면 개질된 실리카 나노입자를 건조시켜 잔류 용매를 제거하는 단계,
건조된 표면 개질된 실리카 나노입자를 경화성 수지와 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계이며, 상기 혼합물은 1 중량% 미만의 용매 및 0.5 중량% 미만의 분산제를 포함하는 것인, 단계, 및
밀링 비드(bead)를 포함하는 제1 연속 습식 밀링 장치 내에서 혼합물을 밀링하여 제1 밀링된 수지 시스템을 형성하는 단계
를 포함하는, 나노입자-함유 수지 시스템의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 밀링된 수지 시스템의 온도와 제1 밀링 장치로 들어가는 혼합물의 온도 사이의 차이는 20 °C 이하인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 혼합물은 30 내지 45 중량%의 나노입자를 포함하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 경화성 수지는 비닐 에스테르 수지, 및 불포화 폴리에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노입자를 수지, 예를 들어 경화성 수지와 혼합하는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 연속 밀링 기술을 사용하며, 고도로 집괴된(agglomerated) 표면 개질된 나노입자를 포함하는 나노입자를 수지 또는 수지 전구체 내로 혼합하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 방법은 나노입자를, 심지어 저비점 휘발성 공단량체의 존재 하에서도 높은 밀링 온도에서 반응성 단량체 화학종 내로 혼합하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 몇몇 방법에 의해 제조된 나노입자-함유 수지 시스템은 낮은 점도를 가지며, 휘발성 성분의 손실 또는 단량체 증진(advancement)의 징후를 거의 또는 전혀 나타내지 않으며, 경화되어 잘 분산된 나노입자를 함유하는 복합재를 제공한다.

발명의 내용

[0002] 간단히 말하면, 일 태양에서, 본 발명은 나노입자-함유 수지 시스템을 제조하는 방법을 제공하며, 이 방법은 나노입자를 반응성 단량체 수지 시스템과 혼합하여 유효량의 용매 및 분산제가 실질적으로 없는 혼합물을 형성하는 단계와, 이 혼합물을 밀링 비드(bead)를 포함하는 제1 연속 습식 밀링 장치 내에서 밀링하여 제1 밀링된 수지 시스템을 형성하는 단계를 포함한다.

[0003] 일부 실시 형태에서, 나노입자는 표면 개질된 나노입자를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 반응성 단량체 수지 시스템의 적어도 하나의 성분은 저비점 휘발성 성분이다. 일부 실시 형태에서, 혼합물에는 억제제가 실질적으로 없다.

[0004] 일부 실시 형태에서, 제1 밀링된 수지 시스템 내의 5% 이하의 반응성 단량체가 밀링 공정의 결과로 중합된다. 일부 실시 형태에서, 제1 밀링된 혼합물 내의 반응성 단량체 수지 시스템의 각 성분의 양은 밀로 들어가는 혼합물 내의 반응성 단량체 수지 시스템의 그 성분의 양의 95% 이상이다.

[0005] 일부 실시 형태에서, 제1 밀링 장치로 들어가는 혼합물의 온도는 30℃ 이하이다. 일부 실시 형태에서, 제1 밀링된 수지 시스템의 온도와 제1 밀링 장치로 들어가는 혼합물의 온도 사이의 차이는 40℃ 이하, 30℃ 이하, 20℃ 이하, 10℃ 이하, 및 5℃ 이하로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0006] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 밀링 비드를 포함하는 제2 연속 습식 밀링 장치 내에서 제1 밀링된 수지 시스템을 밀링하여 제2 밀링된 수지 시스템을 형성하는 단계를 추가로 포함하며, 여기서 선택적으로 제1 밀링 장치 및 제2 밀링 장치는 동일한 밀링 장치이다.

[0007] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 대한 상세 사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기술된다. 본 발명의 다른 특징, 목적, 및 이점은 발명의 상세한 설명과 특허청구범위로부터 명백하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0008] <도 1>

도 1은 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 예시적인 무용매 밀링(solventless milling) 공정의 개략도.

<도 2>

도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 대한, 전단율의 함수로서의 점도의 그래프.

<도 3>

도 3은 실시예 2 및 비교예 2에 대한, 전단율의 함수로서의 점도의 그래프.

<도 4a 내지 도 4c>

도 4a 내지 도 4c는 본 발명의 일부 실시 형태에 따라 밀링된 경화된 나노입자-함유 수지 시스템의 현미경 사진 (배율이 증가하는 순서임).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "집괴된"(agglomerated)은 전하 또는 극성에 의해서 보통 함께 유지되는 1차 입자의 약한 회합을 설명한다. 집괴된 입자는 예를 들어 집괴된 입자의 액체 중 분산 중에 직면하는 전단력에 의해서 전형적으로 더 작은 엔티티(smaller entity)로 파쇄될 수 있다.

[0010] 일반적으로, "응집된"(aggregated) 및 "응집되는"(aggregates)은 예를 들어 잔류 화학물질 처리, 화학적 공유결합 또는 화학적 이온결합에 의해서 보통 함께 결합되는 1차 입자의 강한 회합을 설명한다. 응집체를 더 작은 엔티티로 추가 파쇄하는 것은 달성하기가 매우 어렵다. 전형적으로, 응집된 입자는 예를 들어 응집된 입자의 액체 중 분산 중에 직면하는 전단력에 의해서 더 작은 엔티티로 파쇄되지 않는다.

[0011] 일반적으로, 경화성 수지 시스템은 매우 다양한 응용에, 예를 들어 보호층 (예컨대, 젤 코트)로서 그리고 복합재 (예컨대, 섬유 복합재) 내의 함침 수지로서 사용된다. 수지 시스템은 예를 들어 경도, 인성, 파괴 저항 등을 비롯한 최종 제품의 원하는 기계적 특성에 기초하여 흔히 선택된다. 일부 응용에서는, 투명도(clarity) 및 탁도(haze)와 같은 특성이 고려되어야 하도록 완제품의 광학적 외관이 중요할 수 있다. 추가적으로, 공정 조건은 점도와 같은 특성에 대한 바람직한 범위로 이어질 수 있다. 마지막으로, 제품의 원하는 최종 용도는 추가적인 요건, 예를 들어 내부식성 또는 부풀음 방지 특성(anti-blistering)으로 흔히 이어진다.

[0012] 일반적으로, 임의의 알려진 경화성 수지가 본 발명의 다양한 실시 형태에 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화성 수지는 에틸렌계 불포화 경화성 수지이다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 불포화 폴리에스테르 수지가 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불포화 폴리에스테르 수지는 하나 이상의 카르복실산 또는 그의 유도체 (예를 들어, 무수물 또는 에스테르)와 하나 이상의 알코올 (예를 들어, 다가 알코올)의 축합 생성물이다.

[0013] 다른 실시 형태에서, 비닐 에스테르 수지가 사용된다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "비닐 에스테르"는 에폭시 수지와 에틸렌계 불포화 모노카르복실산의 반응 생성물을 말한다. 예시적인 에폭시 수지에는 비스페놀 A 다이글리시딜 에테르 (예를 들어, 미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스(Hexion Specialty Chemicals)로부터 입수가 가능한 에폰(EPON) 828)가 포함된다. 예시적인 모노카르복실산에는 아크릴산 및 메타크릴산이 포함된다. 그러한 반응 생성물이 아크릴 또는 메타크릴 에스테르라 하더라도, 용어 "비닐 에스테르"가 젤 코트 업계에서 일관되게 사용된다. (예를 들어, 문헌[Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition), William Andrew Publishing, page 122 (1998)] 참조.)

[0014] 또 다른 실시 형태에서, 예를 들어, 우레탄 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 (멀티)(메트)아크릴레이트, 및 에폭시 (멀티)(메트)아크릴레이트를 포함하는 (메트)아크릴레이트 수지가 사용될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 말하며, 즉 에틸 (메트)아크릴레이트는 에틸 아크릴레이트 및/또는 에틸 메타크릴레이트를 말한다. 다른 실시 형태에서, 에폭시 수지로의 직접 밀링이 달성될 수 있다. 에폭시 수지는 희석제, 예를 들어 헥사다이올다이글리시딜 에테르를 함유할 수 있다.

[0015] 경화성 수지의 선택에 따라서, 일부 실시 형태에서, 수지 시스템은 반응성 희석제를 또한 포함할 수 있다. 예

시적인 반응 회석제에는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 비닐 톨루엔, 다이비닐벤젠, 트라이알릴 시아누레이드, 메틸 메타크릴레이트, 다이알릴 프탈레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 및 다른 단작용성 및 다작용성 (메트)아크릴레이트가 포함된다.

[0016] 일반적으로, "표면 개질된 나노입자"는 코어의 표면에 부착된 표면 처리제(surface treatment agent)를 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "실리카 나노입자"는 실리카 표면을 갖는 나노입자를 말한다. 이에선 실질적으로 완전히 실리카인 나노입자가 포함되며, 실리카 표면을 갖는 다른 무기 (예를 들어, 금속 산화물) 또는 유기 코어를 포함하는 나노입자 역시 포함된다. 일부 실시 형태에서, 코어는 금속 산화물을 포함한다. 임의의 알려진 금속 산화물을 사용할 수 있다. 예시적인 금속 산화물에는 실리카, 티타니아, 알루미늄, 지르코니아, 바나디아, 크로미아, 산화안티몬, 산화주석, 산화아연, 세리아, 및 그 혼합물이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 코어는 비금속 산화물을 포함한다.

[0017] 일반적으로, 표면 처리제는 나노입자의 표면에 화학적으로 부착 (예를 들어, 공유 결합 또는 이온 결합에 의해 결합)될 수 있거나 또는 물리적으로 부착 (예를 들어, 강한 물리 흡착식(strong physisorptively)으로 부착)될 수 있는 제1 작용기를 갖는 유기 화학종이며, 여기서 부착된 표면 처리제는 나노입자의 하나 이상의 특성을 바꾼다. 일부 실시 형태에서, 공유 결합에 의해 결합된 표면 처리제가 바람직할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 표면 처리제는 코어에의 부착을 위한 3개 이하의 작용기를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 표면 처리제는 저분자량을 가지며, 예를 들어 중량 평균 분자량이 1000 g/mol 미만이다. 일부 실시 형태에서, 표면 처리제는 실란이다. 예시적인 실란 표면 처리제에는 메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 페닐트라이메톡시실란, 및 폴리에틸렌글리콜(트라이메톡시)실란이 포함된다.

[0018] 일부 실시 형태에서, 표면 처리제는 하나 이상의 추가적인 원하는 특성을 제공하는 하나 이상의 추가적인 작용기를 추가로 포함한다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 추가적인 작용기는 표면 개질된 나노입자와 수지 시스템의 하나 이상의 추가적인 성분들, 예를 들어 하나 이상의 경화성 수지 및/또는 반응성 회석제 사이에 원하는 정도의 상용성(compatibility)을 제공하도록 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 추가적인 작용기는 수지 시스템의 유동 특성(rheology)을 변경하도록, 예를 들어 점도를 증가 또는 감소시키도록 또는 비뉴턴 유동 거동, 예를 들어 요변성(전단 박화)을 제공하도록 선택될 수 있다.

[0019] 일부 실시 형태에서, 표면 개질된 나노입자는 반응성이며; 즉, 본 발명의 나노입자를 표면 개질하는 데 사용되는 적어도 하나의 표면 처리제는 수지 시스템의 하나 이상의 경화성 수지(들) 및/또는 하나 이상의 반응성 회석제(들)와 반응할 수 있는 제2 작용기를 포함할 수 있다.

[0020] 입자 크기 측정은, 예를 들어 투과 전자 현미경(TEM)에 근거할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 표면 개질된 나노입자는 (TEM에 의해 측정된) 1차 입자 크기가 약 5 나노미터 내지 약 500 나노미터이고, 일부 실시 형태에서는 약 5 나노미터 내지 약 250 나노미터이고, 심지어 일부 실시 형태에서는 약 50 나노미터 내지 약 200 나노미터이다. 일부 실시 형태에서, 코어는 평균 직경이 약 5 나노미터 이상이고, 일부 실시 형태에서는 약 10 나노미터 이상, 약 25 나노미터 이상, 약 50 나노미터 이상이고, 일부 실시 형태에서는 약 75 나노미터 이상이다. 일부 실시 형태에서, 코어는 평균 직경이 약 500 나노미터 이하, 약 250 나노미터 이하이고, 일부 실시 형태에서는 약 150 나노미터 이하이다.

[0021] 일부 실시 형태에서, 실리카 나노입자는 입자 크기가 약 5 내지 약 150 nm의 범위일 수 있다. 구매가능한 실리카에는 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Company)로부터 입수가 가능한 것들 (예를 들어, 날코 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 및 2329) 및 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 닛산 케미칼 아메리카 컴퍼니(Nissan Chemical America Company)로부터 입수가 가능한 것들 (예를 들어, 스노우텍스(SNOWTEX)-ZL, -OL, -O, -N, -C, -20L, -40 및 -50)이 포함된다.

[0022] 일부 실시 형태에서, 코어는 실질적으로 구형이다. 일부 실시 형태에서, 코어는 1차 입자 크기가 비교적 균일하다. 일부 실시 형태에서, 코어는 좁은 입자 크기 분포를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 코어는 실질적으로 완전히 압축된다. 일부 실시 형태에서, 코어는 비결정성이다. 일부 실시 형태에서, 코어는 등방성이다. 일부 실시 형태에서, 코어는 적어도 부분적으로 결정성이다. 일부 실시 형태에서, 코어는 실질적으로 결정성이다. 일부 실시 형태에서, 입자는 실질적으로 집괴되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 입자는 예를 들어 건식 또는 열분해 실리카와는 대조적으로 실질적으로 응집되지 않는다.

[0023] 표면 개질된 나노입자를 비롯한 나노입자는 경화성 수지 내로 혼합되어, 생성된 경화 수지 시스템의 특성을 변경시켰다. 예를 들어, 미국 특허 제5,648,407호 (고에츠(Goetz) 등)는, 특히 경화성 수지 내에 콜로이드성 미

세입자를 포함하는 경화성 수지 및 보강 섬유와 조합된 그러한 입자-함유 수지의 사용을 기재한다. 국제특허 공개 W02008/027979호 (괴너(Goenner) 등)는, 특히 하나 이상의 가교결합성 수지, 하나 이상의 반응성 희석제, 및 복수의 반응성의 표면 개질된 나노입자를 포함하는 수지 시스템을 기재한다.

- [0024] 전통적으로, 나노입자는 용매 교환 및 용매 스트리핑 공정의 조합을 사용하여 수지 내로 혼합되어 왔다. 시간이 걸리고 다수의 용매의 사용을 필요로 하는 것에 더하여, 그러한 공정은 흔히 경화성 수지를 고온에 노출시킨다. 그러한 고온은 혼합 공정 동안 올리고머화 및 다른 바람직하지 않은 반응으로 이어질 수 있으며, 그 결과 점도가 증가된다. 추가적으로, 저비점 성분들 (예를 들어, 휘발성 반응성 희석제)이 이들 혼합 단계 동안 손실될 수 있다.
- [0025] 본 발명자들은 집괴된 나노입자를 비롯한 나노입자를 수지 내로 배합시키기 위한 대안적인 절차를 알아냈다. 이들 절차는 용매의 사용을 필요로 하지 않으며, 저비점 수지와 상용성이다. 추가적으로, 그러한 방법은 조기 경화를 일으키지 않고도 경화성 수지를 혼합하는 데 사용될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 방법에서, 표면 개질제는 밀링 작업 전에 나노입자 상에서 반응된다. 표면 개질제는 공유 결합을 통해 나노입자에 부착된다. 일부 실시 형태에서, 표면 개질된 나노입자는 수지에 첨가하기 전에 건조된다. 건조 시, 표면 개질된 나노입자는 고도로 집괴될 수 있다.
- [0027] 일반적으로, 본 발명의 방법은 밀링 단계를 포함한다. 구체적으로는, 표면 개질된 실리카 나노입자 (예를 들어, 고도로 집괴된 표면 개질된 실리카 나노입자)를 반응성 단량체 수지 시스템 내로 혼합하기 위하여 연속 습식 연마 밀링 기술이 사용된다.
- [0028] 밀링 기술 또는 습식 연마 매체 밀링은 입자, 예를 들어 응집된 입자의 입자 크기 축소를 제공하는 메커니즘으로서뿐만 아니라 입자를 유체 내로 분산시키는 방법으로도 당업자에게 알려져 있다. 그러나, 밀링의 많은 응용에 있어서, 입자가 그 안으로 분산되는 매체는 적어도 하나의 용매로 이루어지며 이러한 매체에는 수지 또는 추가적인 반응성 단량체 화학종이 포함될 수 있다. 추가적으로, 전형적인 밀링 단계 또는 혼합 단계 동안 일어날 수 있는 마찰 가열(frictional heating)이 온도를 상승시킬 수 있으며, 바람직하지 않은 저비점 휘발성 성분의 손실 및 단량체 증진의 원인이 된다.
- [0029] 용매의 사용에 더하여, 이전의 밀링 방법은 점도 증가 - 이는 밀링과 같은 공정에서 입자 크기 축소를 빈번하게 수반함 - 를 완화시키기 위하여 하나 이상의 분산제 및/또는 상용화제의 사용에 또한 의지해 왔다. 중합체 분산제는 전형적으로 혼합 작업 동안 첨가된다. 전형적인 고분자량 분산제는 중합체이며, 중량 평균 분자량 (M_w)이 1000 g/몰 초과, 또는 심지어 2000 g/몰 초과이다.
- [0030] 이러한 알려진 제한 사항에도 불구하고, 본 발명자들은 저비점 휘발성 단량체 (즉, 대기압에서 비점이 190℃ 미만 (예를 들어, 175℃ 미만 또는 심지어 150℃ 미만)인 단량체)를 함유하는 단량체 시스템과 상용성인 밀링 공정을 알아냈다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 방법은 혼합 공정 동안 이들 성분의 휘발을 최소화하거나 실질적으로 제거하며; 따라서, 혼합 공정 후 이들 화학종을 재첨가하는, 비용이 많이 들고 시간이 걸리는 단계의 회피가 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 작용화된 실리카 나노입자를 갖는 가열된 단량체 시스템을 밀링함으로써 생성되는 혼합물은 심지어 상대적으로 높은 나노입자 고형물 로딩(loading)에서조차도 휘발성 성분의 손실 또는 단량체 증진의 징후를 거의 또는 전혀 나타내지 않으며 저점도를 나타낸다.
- [0031] 일부 실시 형태에서, 밀링된 나노입자 및 수지의 혼합물은 30 중량% 이상, 일부 실시 형태에서는 35 중량% 이상의 나노입자, 그리고 일부 실시 형태에서는, 40 중량% 이상 또는 심지어 45 중량% 이상의 나노입자를 포함한다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 혼합물은 38 내지 45 중량%의 나노입자를 포함한다.
- [0032] 일반적으로, 본 발명의 밀링 공정은 작용화된 실리카 나노입자를 유효량이 아닌 양 (예를 들어, 0%를 포함하여 5 중량% 미만, 1 중량% 미만 또는 심지어 0.5 중량% 미만)의 용매 또는 희석제를 함유하는 반응성 단량체 시스템 내로 혼합하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 방법은 유효량의 전통적인 분산제가 없이도 (예를 들어, 0%를 포함하여 1 중량% 미만 또는 심지어 0.5 중량% 미만의 전통적인 분산제로) 달성된다.
- [0033] 일반적으로, 본 발명의 밀링 공정은 짧은 열 접촉 시간을 제공하며, 이는 휘발성 성분의 손실 및 수지 증진을 감소시킨다. 밀링 동안 수지 증진의 결여는 특히 놀라운 일이었는데, 이는 종래 기술에 의한 노력과는 대조적으로 심지어 가열시 자유-라디칼 중합이 일어나기 쉬운 단량체 시스템을 사용할 때에도 증진을 감소 또는 방지하기 위하여 추가적인 억제제가 첨가되지 않기 때문이다.
- [0034] 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 예시적인 혼합 공정이 도 1에 도시되어 있다. 화살표(11)에 의해 나타낸 바

와 같이, 표면 개질된 나노입자 및 경화성 수지의 혼합물이 연속 습식 밀링 장치(21) 내로 공급된다. 화살표(12)에 의해 나타낸 바와 같이 연속 습식 밀링 장치(21)의 밀링된 산출물(output)이 컨테이너(container; 29)에 수집될 수도 있거나, 또는 화살표(13a, 13b)에 나타낸 바와 같이 밀링된 산출물의 일부 또는 전부가 피드백되어 추가로 밀링될 수도 있다. 화살표(13a)를 따라, 밀링된 산출물의 일부 또는 전부가 연속 습식 밀링 장치(21)의 입구로 피드백될 수 있다. 또한, 화살표(13b)를 따라, 밀링된 산출물의 일부 또는 전부가 연속 습식 밀링 장치(21)의 용기(vessel) 또는 공정의 상류에서, 예를 들어 선택적인 가열된 저장 탱크(heated holding tank; 22) 내로 방출될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 밀링된 산출물은 후속 밀링 작업 전에 추가량의 수지 및 나노입자와 배합될 수 있다.

[0035] 일부 실시 형태에서, 수지, 표면 개질된 나노입자, 및 선택적으로 다른 첨가제가, 예를 들어 고속 믹서(23)를 사용하여 사전 혼합되어 조대 분산물(coarse dispersion)을 수득한다. 화살표(14)를 따라, 일부 실시 형태에서, 이러한 조대 분산물은 저장 탱크, 예를 들어 가열된 저장 탱크(22) 내로 공급될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조대 분산물은 연속 습식 밀링 장치(21) 내로 직접 공급될 수 있다.

[0036] 일반적으로, 밀링 장치는 연속 습식 매체 밀링 장치이다. 일부 실시 형태에서, 밀링 장치는 밀링 비드, 예를 들어 세라믹 밀링 비드를 포함한다. 사용되는 밀링 장치가 습식 매체 밀(mill)이지만, 경화성 수지 성분들 그 자체가 충분한 윤활을 제공하므로 용매 또는 추가 액체를 첨가할 필요가 없다. 따라서, 습식 밀링 공정의 사용에도 불구하고, 본 발명의 방법은 수지 내에서 나노입자의 실질적인 무용매 혼합을 제공할 수 있다.

[0037] 일부 실시 형태에서, 수지에 첨가하기 전에, 표면 개질된 나노입자를 건조시켜 잔류 용매를 제거한다. 일부 실시 형태에서, 표면 개질된 나노입자는 2 중량% 이하의 잔류 용매를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 표면 개질된 나노입자는 1 중량% 이하, 예를 들어 0.5 중량% 이하, 또는 심지어 0.2 중량% 이하의 잔류 용매를 함유한다.

[0038] 일부 실시 형태에서, 밀링 장치로 들어가는 혼합물의 온도는 30℃ 이하이다. 그러나, 일부 실시 형태에서는, 밀링 전에 혼합물을, 예를 들어 50℃, 80℃ 또는 심지어 그 이상으로 예열하는 것이 바람직할 수 있다. 전통적인 용매의 부재에도 불구하고, 본 발명자들은 밀링된 혼합물의 허용할 수 없는 온도 증가없이 밀링이 진행될 수 있다고 판정하였다. 일부 실시 형태에서, 밀링 장치를 빠져나가는 밀링된 수지 시스템의 온도와 밀링 장치로 들어가는 혼합물의 온도 사이의 차이는 40℃ 이하, 예를 들어 30℃ 이하, 20℃ 이하, 10℃ 이하, 또는 심지어 5℃ 이하이다.

[0039] 일부 실시 형태에서, 온도 상승 (즉, 밀을 빠져나가는 재료의 온도와 밀에 들어오는 재료의 온도 사이의 차이)은 반응성 회석제와 같은 휘발성 성분의 바람직하지 않은 손실을 최소화 또는 제거하도록 제어될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 밀링 장치를 빠져나가는 밀링된 혼합물 내의 반응성 단량체 수지 시스템의 각 성분의 양은 밀링 장치에 들어가는 혼합물 내의 반응성 단량체 수지 시스템의 그 성분의 양의 95 중량% 이상 (예를 들어, 98% 이상, 또는 심지어 99 중량% 이상)이다.

[0040] 추가적으로, 온도는 밀링된 혼합물의 다양한 성분들의 바람직하지 않은 반응을 최소화하거나 또는 제거하도록 제어될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 밀링된 수지 시스템의 5 중량% 이하 (예를 들어, 2 중량% 이하, 또는 심지어 1 중량% 이하)의 반응성 단량체가 중합된다. 이 결과는, 심지어 밀링 작업에서 조기 반응을 방지하기 위하여 전형적으로 사용되는 억제제가 수지 시스템에 실질적으로 없을 때에도 얻어질 수 있다.

[0041] [실시예]

[0042] 방법

[0043] 쿠벳 모드(Cuvette mode)에서 아레스 레오메트릭 사이언티픽(ARES RHEOMETRIC SCIENTIFIC) 유량계 (미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼트(TA instruments)) 상에서 나노복합재 샘플의 유량 분석(rheometric analysis)을 수행하였다.

[0044] 투과 전자 현미경법(TEM) 관찰을 위한 경화된 샘플을 실온에서 마이크로톰 절단(microtome)하였다. 모든 샘플을 87 nm의 두께로 절단하여 상이한 입자 로딩 퍼센트들 사이의 직접적인 비교가 이루어질 수 있게 하였다. 히타치(Hitachi) H-9000 투과 전자 현미경을 사용하여 샘플을 관찰하였다.

[0045] 0.13 cm/min (0.050 in/min)의 변경된 로딩 속도를 사용한 것을 제외하고는, 파괴 인성 (K_{IC})을 ASTM D 5045-99에 따라 측정하였다. 컴팩트 인장 형상(compact tension geometry)을 사용하였으며, 여기서 시편은 공칭 치수가 3.18 cm × 3.05 cm × 0.64 cm (1.25 인치(in) × 1.20 in × 0.25 in)였다. 하기 파라미터를 사용하였다: W = 2.54 cm (1.00 in), a = 1.27 cm (0.50 in), B = 0.64 cm (0.25 in). 측정은, 시험되는 각

수지에 대하여 6 내지 10개의 샘플에 대해 이루어졌다. K_{IC} 에 대한 평균값을 메가파스칼 \times 미터의 제곱근, 즉 $MPa(m^{1/2})$ 의 단위로 보고하였다. ASTM D 5045-99의 타당성 요건을 충족시키는 샘플들만을 계산에 사용하였다.

[0046] 바콜 경도(HB)를 (2001년에 재승인된) ASTM D 2583-95에 따라 측정하였다. 바콜 임프레스(BARCOL IMPRESSOR; 미국 버지니아주 리스버그 소재의 바버-콜먼 컴퍼니(Barber-Colman Company)로부터 입수가능한 모델 GYZJ-934-1)를 사용하여 공칭 두께가 0.64 cm (0.25 in)인 시편을 측정하였다. 각각의 샘플에 대하여, 5 내지 10회 측정하여 평균값을 보고하였다.

[0047] 굴곡 저장 탄성률(flexural storage modulus; E')은 RSA2 고형물 분석기 (미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재의 레오메트릭스 사이언티픽, 인크.(Rheometrics Scientific, Inc.)로부터 획득함)를 듀얼 캔틸레버 빔 모드(dual cantilever beam mode)로 사용하여 측정하였다. 시편 치수는 공칭 측정치가 50 mm 길이 \times 6 mm 폭 \times 1.5 mm 두께였다. 40 mm의 스펀(span)을 사용하였다. 두 번의 스캔(scan)을 실행하였으며, 첫 번째 스캔은 $-25^{\circ}C$ 내지 $+125^{\circ}C$ 의 온도 프로파일을 갖고, 두 번째 스캔은 $-25^{\circ}C$ 내지 $+150^{\circ}C$ 의 온도 프로파일을 갖는다. 양 스캔은 $5^{\circ}C/min$ 의 온도 램프(ramp), 1 Hz의 주파수 및 0.1%의 변형률(strain)을 이용하였다. 샘플을 첫 번째 스캔 후 대략 $20^{\circ}C/min$ 의 속도로 냉매를 사용하여 냉각시키고, 그 후 두 번째 스캔을 즉시 실행하였다. 두 번째 스캔의 $+25^{\circ}C$ 에서의 굴곡 탄성률을 보고하였다. 두 번째 스캔의 탄젠트 델타 피크(tan delta peak)를 유리 전이 온도(T_g)로서 보고하였다.

[0048] 재료

[0049] 종래 기술에 의한 용매 교환 및 용매 스트리핑 공정을 사용하여 나노입자 함유 수지 시스템을 제조하였다. 이들 샘플의 특성을 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 무용매 밀링 방법에 의해 제조된 나노입자 함유 수지 시스템과 비교하였다. 이들 샘플을 제조하는 데 사용된 재료는 표 1에 요약되어 있다.

표 1

샘플의 제조에 사용된 재료

재료	설명	공급원
제프코(JEFFCO) 1401-21 수지	다작용성 에폭시 수지	제프코 프로덕츠 (Jeffco Products), 미국 캘리포니아주 샌디에고 소재
제프코 4101-21 신속 경질화제(Fast Hardener)	지환족-아민 블랜드 경질화제	제프코 프로덕츠
날코 2327	콜로이드성 실리카 졸 (약 20 nm) (물 중 40% 고형물)	날코 케미칼 컴퍼니, 미국 일리노이주 시카고 소재
날코 2329	콜로이드성 실리카 졸 (약 98 nm) (물 중 40% 고형물)	날코 케미칼 컴퍼니,
하이드렉스(HYDREX) 100 HF	비닐 에스테르 수지 및 스티렌 단량체의 블랜드	레이크홀드 (Reichhold), 미국 노스캐롤라이나주 더럼 소재
HK-1	GDW8082 로트(lot) (B7101519) 불포화 폴리에스테르/스티렌 블랜드	에이치케이 리서치 (HK Research), 미국 노스캐롤라이나주 하코리 소재
페닐트라이메톡시실란	페닐트라이메톡시실란	알파 에이사(Alfa Aesar) 미국 매사추세츠주 워드힐 소재
실퀘스트(SILQUEST) A-1230	폴리에틸렌글리콜(트라이메톡시)실란	모멘티브 (Momenitive), 미국 웨스트 버지니아주 프렌들리 소재
실퀘스트 A-174	메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란	모멘티브
MEKP	메틸에틸케톤 퍼옥사이드 촉매	에이치케이 리서치
4-하이드록시-템포(TEMPO)	4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시 (물 중 5 중량%)	알드리치

[0050]

[0051] 표면 개질된 나노입자의 제조

- [0052] NP-1. 미국 특허 제5,648,407호의 오가노졸 A에 대하여 기재된 바와 같이 NP-1 표면 개질된 나노입자를 제조하였다. 먼저, 595 g의 2-메톡시에탄올, 8.3 g의 페닐트라이메톡시실란 표면 처리제, 및 7.0 g의 실케스트 A-1230을 교반하면서 1000 g의 날코 2329 하이드로졸에 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 24시간 동안 80℃로 가열하였다. 표면 개질된 실리카 졸을 진공 오븐 내에서 24시간 동안 100℃의 알루미늄 팬 상에서 건조시켰다.
- [0053] NP-2. NP-2 표면 개질된 나노입자를 하기와 같이 제조하였다. 먼저, 날코 2329 (1000 g)를 교반하면서 12.2 g의 실케스트 A-1230, 6 g의 실케스트 A-174 및 626 g의 메톡시프로판올과 배합하였다. 이어서, 이 혼합물을 24시간 동안 80℃로 가열하였다. 표면 개질된 실리카 졸을 진공 오븐 내에서 24시간 동안 100℃의 알루미늄 팬 상에서 건조시켰다.
- [0054] NP-3. 날코 2329 (1600 g)를 1 갤런 크기의 유리병에 첨가함으로써 NP-3 표면 개질된 나노입자를 제조하였다. 1-메톡시-2-프로판올 (1800 g), 실케스트 A-174 (10.51 g) 및 실케스트 A-1230 (21.17 g)을 교반하면서 수성 실리카 졸에 서서히 첨가하였다. 병을 밀봉하고 80℃에서 16시간 동안 가열하였다. 이어서, 샘플을 회전 증발에 의해 70 중량%의 실리카로 농축시켰다. 농축된 표면 개질된 실리카 졸을, 약 0.25 mm (10 밀(mi))의 분산물 코팅 두께 및 1.1분의 체류 시간 (가열 플래튼(platen) 온도 107℃ 및 응축 플래튼 온도 21℃)을 갖고서 미국 특허 제5,980,697호 (콜브(Kolb) 등) 및 미국 특허 제5,694,701호 (휠스만(Huelsman) 등)에 기재된 절차에 따라 건조시켜 미세한 자유-유동 백색 분말을 생성하였다.
- [0055] NP-4. 날코 2329 (1600 g)를 1 갤런 크기의 유리병에 첨가함으로써 NP-4 표면 개질된 나노입자를 제조하였다. 1-메톡시-2-프로판올 (1800 g), 실케스트 A-174 (10.45 g) 및 실케스트 A-1230 (21.05 g)을 교반하면서 수성 실리카 졸에 서서히 첨가하였다. 병을 밀봉하고 80℃에서 16시간 동안 가열하였다. 이어서, 샘플을 회전 증발에 의해 70 중량%의 실리카로 농축시켰다. 이어서, 농축된 표면 개질된 실리카 졸을, 약 0.25 mm (10 mil)의 분산물 코팅 두께 및 1.1분의 체류 시간 (가열 플래튼 온도 107℃ 및 응축 플래튼 온도 21℃)을 갖고서 미국 특허 제5,980,697호 (콜브 등) 및 미국 특허 제5,694,701호 (휠스만 등)에 기재된 절차에 따라 건조시켜 미세한 자유-유동 백색 분말을 생성하였다.
- [0056] 하기에 기재된 바와 같이, 전형적인 용매-기반 기술을 사용하여, 표면 개질된 나노입자를 경화성 수지에 분산시켰다. 비교예 1 내지 비교예 3의 이들 수지 시스템의 제형의 상세 사항이 표 2에 나타나 있다. 고형물 정량(중량%)을 열중량 분석에 의해 확인하였다.

표 2

비교예 제형의 상세 사항

예	입자	수지	% 실리카
CE-1	NP-1	제프코 1401-21	40
CE-2	NP-2	하이드렉스 100 HF	40
CE-3	NP-3	HK-1	40

- [0057]
- [0058] CE-1. NP-1 오가노졸을 640 g의 제프코 1401-21과 혼합함으로써 비교예 1의 표면-개질된 나노입자-함유 수지 시스템을 제조하였다. 미국 특허 제5,648,407호 (고예즈 등)에 개략적으로 설명된 절차에 따라 용매를 진공 중에서 제거하였다. 생성된 조성물은 40 중량%의 실리카를 함유하였다.
- [0059] CE-2. NP-2 오가노졸을 하이드렉스 100 HF와 혼합함으로써 비교예 2의 표면-개질된 나노입자-함유 수지 시스템을 제조하였고, 국제특허 공개 W02008/027979호 (피너 등)에 기재된 절차에 따라 용매를 진공 중에서 제거하였다. 용매 제거 중에 약간의 스티렌이 손실되었기 때문에, 충분한 스티렌을 다시 첨가하여 실리카의 40 중량% 고형물 로딩을 얻었다.
- [0060] CE-3. NP-3 나노입자를 사용하여 비교예 3의 표면 개질된 나노입자-함유 수지 시스템을 제조하였다. 10분 동안 절반의 속도로 설정된 실버슨(SILVERSON) L4R 믹서 (영국 체스햄 소재의 실버슨 머신즈, 리미티드(Silverston Machines, Limited)로부터 입수가가능)를 사용하여, 표면 개질된 건조 나노입자 (338.95 g) 및 아세톤 (800 g)을 고전단 혼합하였다. HK-1 수지 (461.05 g) 및 4-하이드록시-템포 (1.8 g)를 아세톤 중 표면 개질된 입자에 첨가하였다. 아세톤을 회전 증발에 의해 제거하였으며, 샘플 중에 아세톤이 없다는 것을 기체 크로마토그래피에 의해 확인하였다. 703.2 g의 샘플을 수집하고, 추가의 스티렌 (62.9 g) 및 메틸 메타크릴레이트 (20.1 g)를 첨가하여 CE-3 수지 시스템을 완성하였다.

[0061] 실시예 1 내지 실시예 3

[0062] 하기에 기재되는 바와 같이, 본 발명의 일부 실시 형태에 따라 밀링 기법을 사용하여, 표면 개질된 나노입자를 경화성 수지에 분산시켰다. 실시예 1 내지 실시예 3의 이들 수지 시스템의 제형의 상세 사항이 표 3에 나타나 있다.

표 3

나노입자-함유 수지 시스템 조성				
실시예	나노입자		수지	
	샘플	양	유형	양
1	NP-1	800 g	제프코 1401	1200 g
2	NP-2	800 g	하이드렉스 100 HF	1200 g
3	NP-4	549 g	HK-1	755 g

[0063]

[0064] EX-1의 경우, NP-1 표면 개질된 나노입자 오가노졸을 혼합 전에 24시간 동안 100℃에서 진공 중에서 건조시켰다. 유사하게는, EX-2의 경우, NP-2 표면 개질된 나노입자 오가노졸을 혼합 전에 24시간 동안 100℃에서 진공 중에서 건조시켰다.

[0065] EX-1 및 EX-2의 수지 시스템은 하기와 같이 처리하였다. 적절한 비의 표면 개질된 나노입자와 수지를 칭량하여 크기 600 DAC 혼합용 컵 (미국 사우스캐롤라이나주 랜덤 소재의 플락텍 인크.(FlacTek Inc.)) 내로 넣음으로써 각 나노입자-함유 수지 시스템의 다수의 500 g의 로트를 제조하였다. 이어서, DAC 600 FVZ 스피드믹서 (Speedmixer)™ (플락텍 인크.)를 사용하여 실온에서 4분 동안 각각의 500 g의 로트를 혼합하여, 표면 개질된 나노입자의 수지 중 조대 분산물을 생성하였다. 이들 조대 분산물의 다수의 로트를 재킷형 스테인리스 강 400 밀리리터 용기 내로 넣고, 디스퍼매트(DISPERMAT) 실험실용 용해기 (미국 매릴랜드주 콜럼비아 소재의 비와이케이-가드너(BYK-Gardner))를 사용하여 교반하였다. 이러한 혼합 단계 동안 스텔코(STERLCO) 히터를 사용하여 EX-1의 수지 시스템을 가열하였다. 생성된 혼합물을, 표 4에 열거된 유량 및 온도에서 연동 펌프 (마스터플렉스 엘에스(MASTERFLEX LS), 미국 일리노이주 베르논 힐즈 소재의 코올 파머(Cole Parmer))를 이용하여 4320 rpm으로 설정된 밀 (0.15 L 미니서(MINICER), 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 네츄 파인 파티클 테크놀로지 (Netszch Fine Particle Technology))로 전달하였다.

[0066] EX-3의 수지 시스템은 하기와 같이 제조하였다. NP-4 건조 표면 개질된 나노입자 (548.92 g), HK-1 수지 (754.63 g) 및 4-하이드록시-템포 (3.02 g)를 함께 혼합하고, 표 4에 열거된 유량 및 온도에서 연동 펌프를 사용하여 4320 rpm으로 설정된 밀 (0.15 L 미니서)로 전달하였다.

표 4

무용매 밀링 조건			
실시예	밀링 온도		유량 (ml/min)
	입구	출구	
1	80℃	80℃	240
2	23℃	60℃	240
3	23℃	55℃	240

[0067]

[0068] 실시예 EX-1 및 EX-2와 비교예 CE-1 및 CE-2의 미경화된 샘플을 유량 측정법으로 검사하여, 그들 각각의 점도 변화를 주파수의 함수로서 측정하고, 배치-유도되고(batch-derived) 용매-처리된 재료 (CE-1 및 CE-2)와 그들의 밀링되고 무용매-처리된 상대물 (EX-1 및 EX-2)을 비교하였다. 도 2 (EX-1과 CE-1의 유동 특성을 비교) 및 도 3 (EX-2와 CE-2의 유동 특성을 비교)에 도시된 바와 같이, 본 발명의 무용매 밀링 공정에 의해 잘 분산된 나노입자를 함유하는 수지 시스템이 제조된다.

[0069] EX-1의 나노입자-함유 수지 시스템 (52.3 g)을 10.1 g의 제프코 4101 경질화제의 첨가에 의해 경화시키고, 생성된 경화 플라크(cured plaque)를 TEM에 의해 검사하여 분산의 정도 - 이는 효과적인 표면 처리의 명백한 지표로 여겨짐 - 를 측정하였다. EX-1의 경화된 샘플의 대표적인 TEM 현미경 사진이 배율이 증가하는 순서로 도 4a 내지 도 4c에 도시되어 있다. 이들 현미경 사진에 의해 예시되는 바와 같이, 본 발명의 무용매 밀링 공정은 비집괴, 비응집 나노입자의 수지 중 분산물을 생성할 수 있다. 수지 시스템에 분산제가 실질적으로 없더라도 (즉,

수지 시스템이 유효량 미만의 분산제, 예를 들어 0 중량%를 포함하여 1 중량% 미만 또는 심지어 0.5 중량% 미만의 전통적인 분산제를 함유하더라도), 이러한 결과는 달성되었다.

EX-3 및 CE-3의 경화된 샘플을 하기와 같이 제조하였다. 뚜껑을 가진 입구가 넓은 플라스틱 컨테이너 내로 나노입자-함유 수지 시스템의 샘플 및 1.00 중량%의 코발트 용액 (JK 8033, 에이치케이 리서치 (미국 노스캐롤라이나주 히코리 소재)로부터 입수가가능함)을 넣었다. 컨테이너를 밀봉하고, 스피드믹서™ 이중 비대칭 원심분리기 (모델 DAC 600 FVZ-sp, 플라텍, 인코포레이티드(Flack Tek, Incorporated)로부터 입수가가능함)를 사용하여 30초 동안 2000 rpm으로 내용물을 혼합하였다. 이어서, 1.25 중량%의 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드 (MEKP B0410 46-702, 에이치케이 리서치 (미국 노스캐롤라이나주 히코리 소재)로부터 입수가가능함)를 첨가하였다. 컨테이너를 밀봉하고, 스피드믹서™를 사용하여 30초 동안 2000 rpm으로 내용물을 혼합하였다. 혼합 후, 나노입자-함유 수지 시스템을 발스파(VALSPAR) MR 225 이형 재료로 처리된 플로트 유리 주형으로 옮겼다. 이어서, 샘플을 24 시간 동안 실온에서 경화되게 하고, 4시간 동안 70℃에서 후경화시켰다.

본 명세서에 기재된 시험 방법에 따라, 경화된 샘플을 시험하여 파괴 인성, 바콜 경도, 굴곡 탄성률, 및 유리전이 온도를 측정하였다. 그 결과를 표 5에 나타냈다.

표 5

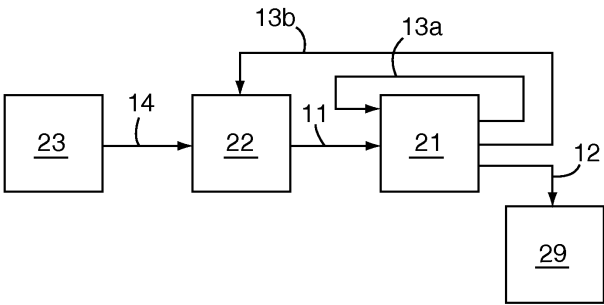
실시예 3 및 비교예 CE-3에 대한 물리적 특성 결과				
예	K _{IC} [MPa(m ^{1/2})]	경도 (H _R)	E' [MPa]	Tg [℃]
EX-3	0.69	65	7.0	130
CE-3	0.68	65	6.8	130

실시예 3 및 비교예 CE-3의 물리적 특성의 비교는 본 발명의 무용매 밀링 공정이 이전의 용매-기반 분산 방법과 유사한 분산 품질을 생성한다는 결론을 뒷받침한다.

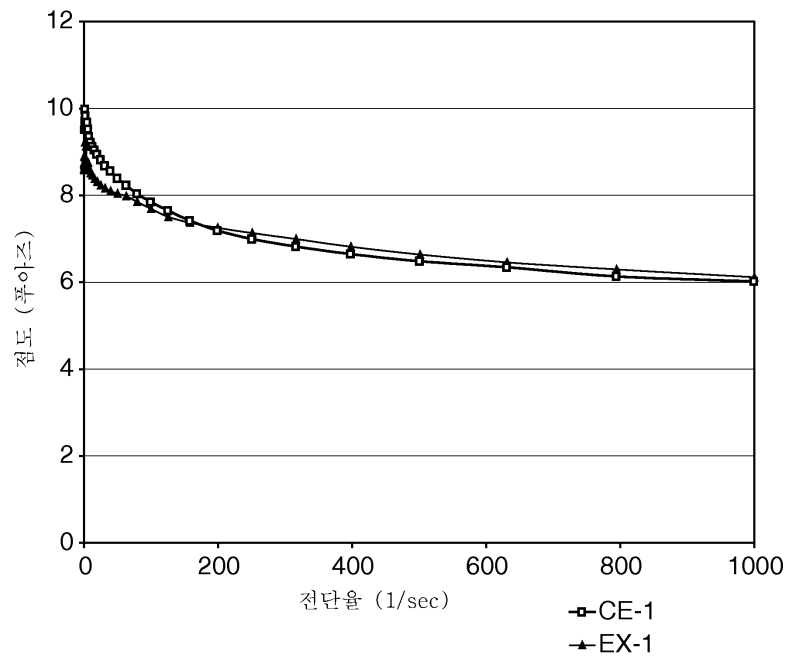
본 발명의 범위 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명의 다양한 변환 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다.

도면

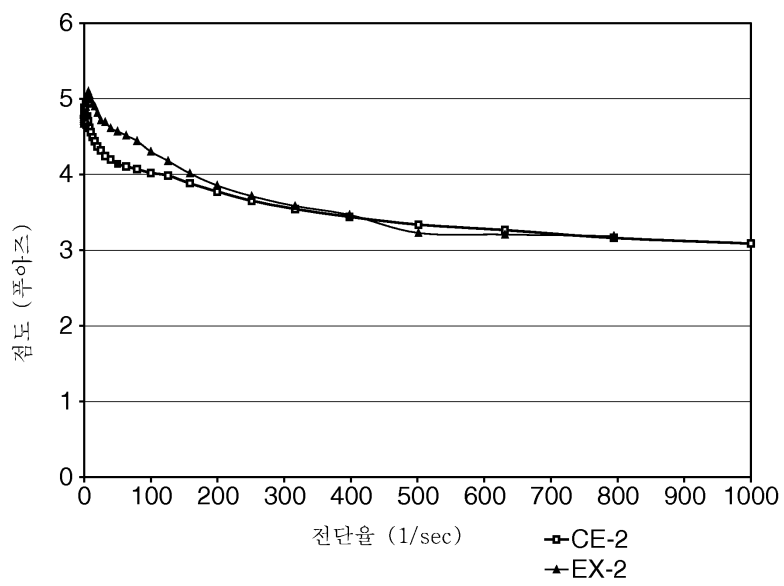
도면1



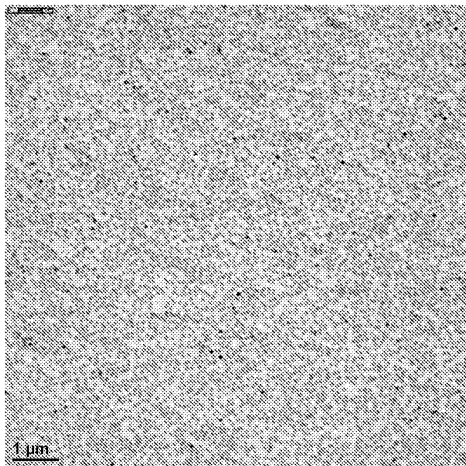
도면2



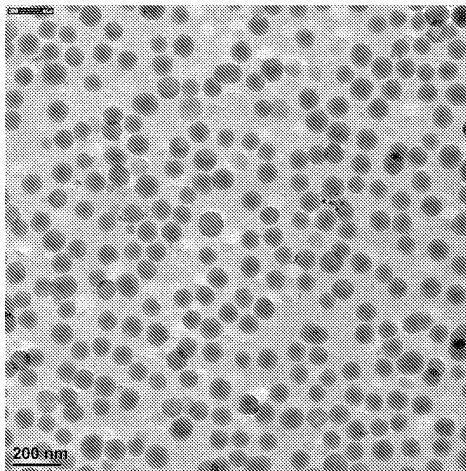
도면3



도면4a



도면4b



도면4c

