



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0089993
(43) 공개일자 2007년09월04일

(51) Int. Cl.

C08K 3/34 (2006.01) C08J 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7015462

(22) 출원일자 2007년07월05일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년07월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/038586

국제출원일자 2005년10월25일

(87) 국제공개번호 WO 2006/065357

국제공개일자 2006년06월22일

(30) 우선권주장

11/011,538 2004년12월14일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

막스, 리안 이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 334273엠 센터

넬슨, 제임스 엠.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 334273엠 센터

서노호스, 제프리 제이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 334273엠 센터

(74) 대리인

김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 나노복합체의 제조 방법

(57) 요약

탈보호 가능한 중합체, 활성화제 및 층상 실리케이트(layered silicate)를 배합하고, 상기 탈보호 가능한 중합체를 적어도 부분적으로 탈보호시켜 복합체를 형성한다. 상기 복합체를 중합체 수지와 배합하여 나노복합체를 형성할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

탈보호 가능한 중합체, 활성화제 및 층상 실리케이트를 포함하는 성분을 배합하는 단계로서, 상기 탈보호 가능한 중합체는 주쇄 및 상기 주쇄로부터 현수된(pendant) 다수의 보호된 극성기를 함유하는 것인 단계;

하나 이상의 보호된 극성기를 탈보호하여 N, O 또는 S 원자에 공유결합된 수소 원자를 함유하는 극성기 또는 이의 염을 형성함으로써, 탈보호된 중합체를 산출하는 단계; 및

층상 실리케이트에 탈보호된 중합체가 적어도 부분적으로 층간 삽입되어 있거나, 층상 실리케이트가 적어도 부분적으로 박리되어 있거나, 또는 상기 둘 모두인 복합체를 형성하는 단계

를 포함하는 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 층상 실리케이트는 제1 d-층 간격을 보유하고, 탈보호된 중합체가 적어도 부분적으로 층간 삽입되어 있는 상기 층상 실리케이트는 상기 제1 d-층 간격보다 큰 제2 d-층 간격을 보유하는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 탈보호된 중합체를 추가로 반응시켜 유도체 생성물을 형성하는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 탈보호된 중합체를 추가로 반응시켜 무수물을 형성하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 탈보호 가능한 중합체는 이중원자에 공유결합된 수소 원자가 없는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 활성화제는 촉매를 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 활성화제는 브뢴스테드 산을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 활성화제는 브뢴스테드 염기를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 극성기는 히드록실, 아미노 또는 카르복실 기 중 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 보호된 극성기의 탈보호는 기체를 발생시키는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 보호된 극성기는 보호된 카르복실기, 보호된 설프히드릴기, 보호된 티오키르복실기, 보호된 설폰기, 보호된 설페닐기, 보호된 히드록실기, 보호된 아미노기, 보호된 아미도기 또는 이들의 조합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 보호된 극성기는 t-부톡시카르보닐옥시기, t-부틸카르바마토기 또는 트리알킬실록시기 중 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 탈보호 가능한 중합체는 알파-올레핀, 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 지방족 1,3-디엔, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴레이트 단량체, 아크릴로니트릴, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 비닐리덴 디플루오라이드, 시클로실록산, 에폭시드, [n]-메탈로세노판 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 포함하는 단량체들을 중합하여 제조할 수 있는 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 층상 실리케이트는 몬모릴로나이트, 논트로나이트, 벤토나이트, 베이델라이트, 헥토라이트, 사포나이트, 사우코나이트, 플루오로헥토라이트, 스티븐사이트, 볼콘스코이트, 마가다이트, 케냐이트, 할로이사이트, 히드로탈사이트, 합성 층상 실리케이트, 유기점토 또는 이들의 조합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 층상 실리케이트는 90 중량% 이상 박리되는 것인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 복합체는 이 복합체의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 용매를 함유하는 것인 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 복합체 형성 단계는 층상 실리케이트 및 적어도 부분적으로 탈보호된 중합체를 저작(masticate)하는 공정을 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 층상 삽입된 층상 실리케이트의 총량은 복합체의 30 중량% 이상을 구성하는 것인 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 층상 삽입된 실리케이트 및 박리된 실리케이트 소판(platelet)의 총량은 복합체의 60 중량% 이상을 구성하는 것인 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 방법은 연속식으로 수행하는 것인 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 층상 실리케이트는 유기점토를 포함하는 것인 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 복합체를 중합체 수지와 혼합하여 나노복합체를 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 중합체 수지는 열가소성 수지를 포함하는 것인 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 열가소성 수지는 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리아미드, 플루오로중합체, 폴리이미드, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리설폰, 폴리락톤, 폴리아세탈, 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리페닐렌 옥시드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리스티렌, 방향족 폴리케톤 또는 이들의 조합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 25

제22항에 있어서, 중합체 수지는 열경화성 수지를 포함하는 것인 방법.

청구항 26

제22항에 있어서, 박리된 실리케이트 소판에 대한 중합체 수지의 중량비는 20 내지 200의 범위에 있는 것인 방법.

청구항 27

제22항에 있어서, 박리된 실리케이트 소판은 나노복합체 중에, 나노복합체 총 중량을 기준으로 1 중량% 내지 5 중량%의 양으로 포함되는 것인 방법.

청구항 28

제1항에 있어서, 보호된 극성기를 함유하는 하나 이상의 단량체를 포함하는 단량체들을 중합시켜 탈보호 가능한 중합체를 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

명세서

배경 기술

- <1> 예를 들어, 섬유 또는 미립자 물질과 같은 불용성 물질에 의해 강화된 중합체 물질은 일반적으로 "중합체 복합체" 또는 단순히 "복합체"라 일컬어진다. 최근, "나노복합체"이라 일컬어지는 복합체의 한 유형이 널리 사용되게 되었다. 정의에 의하면, 나노복합체는 대략 나노미터 크기의 1 이상의 치수를 갖는 강화 물질을 함유한다. 나노복합체 한 유형은 층상 구조가 파열되어, 개별 실리케이트 소판(platelet)이 중합체 수지 전반에 걸쳐 분산되어 있는 박리된 층상 실리케이트(exfoliated layered silicate)를 강화 물질로서 함유한다.
- <2> 층상 실리케이트는 일반적으로 적층된 실리케이트 소판으로 구성된다. 상기 각각의 실리케이트 소판은 일반적으로 두께가 약 1 나노미터이고, 종횡비가 약 100이다. 실리케이트 소판 간의 공간은 "갤러리 공간(gallery spaces)"으로서 칭한다. 적합한 조건 하에, 상기 갤러리 공간은, 예컨대 중합체와 같은 물질로 충전할 수 있다. 상기 물질은 층상 실리케이트를 팽창시켜, "층간 삽입(intercalation)"이라 일컬어지는 과정으로 실리케이트 소판 간 거리 증가를 유도한다. 상기 층상 실리케이트가 충분히 팽창하여, 개개 실리케이트 소판의 적어도 일부가 더 이상 적층체로 형성되지 않는 경우, 상기 개개 실리케이트 소판이 "박리되었다(exfoliated)"라고 일컫는다.
- <3> 중합체가 특정 층상 실리케이트를 층간 삽입 및/또는 박리하는 정도는 층간 실리케이트와 중합체의 상용성에 의존한다. 예를 들어, 상기 층상 실리케이트와 상용성인 기를 함유하는 중합체는 층상 실리케이트를 층간 삽입 및/또는 박리할 수 있다. 한편, 비극성 중합체(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌)와 같은 일부 중합체는 상기 층상 실리케이트와의 상용성이 결여되어 있어 층상 실리케이트를 용이하게 층간 삽입 또는 박리하지 못할 수 있다.
- <4> 발명의 개요
- <5> 한 양태에서, 본 발명은
- <6> 탈보호 가능한 중합체, 활성화제 및 층상 실리케이트를 포함하는 성분을 배합하는 단계로서, 상기 탈보호 가능한 중합체는 주쇄 및 상기 주쇄로부터 현수된(pendant) 다수의 보호된 극성기를 함유하는 것인 단계; 및
- <7> 하나 이상의 보호된 극성기를 탈보호하여, N, O 또는 S 원자에 공유결합된 수소 원자를 함유하는 극성기 또는 이의 염을 형성함으로써, 탈보호된 중합체를 산출하는 단계; 및
- <8> 층상 실리케이트에 탈보호된 중합체가 적어도 부분적으로 층간 삽입되어 있거나, 층상 실리케이트가 적어도 부분적으로 박리되어 있거나, 또는 상기 둘 모두인 복합체를 형성하는 단계
- <9> 를 포함하는 복합체 제조 방법을 제공한다.
- <10> 일부 실시양태에서, 상기 방법은 보호된 극성기를 함유하는 하나 이상의 단량체를 포함하는 단량체들을 중합하여 탈보호 가능한 중합체를 산출하는 단계를 추가로 포함한다.
- <11> 일부 실시양태에서, 상기 방법은 상기 복합체를 중합체 수지와 혼합하여 나노복합체를 산출하는 단계를 추가로 포함한다.
- <12> 본 발명에 따른 발명은, 예를 들어 층상 실리케이트와 충분히 호환적이어서 층상 실리케이트를 층간 삽입 및/또

는 박리할 수 있는 중합체 제조에 유용하다. 상기 방법은 특히, 예를 들어 N, O 또는 S 원자에 공유결합된 수소 원자를 함유하는 극성기가 존재하여 중합을 방해할 수 있는 조건 하에서 음이온성 중합에 의해 생성되는 중합체, 예컨대 폴리(알파-올레핀) 중합체로부터 나노복합체를 형성하는 데 유용하다.

<13> 본 발명에서 사용된 바와 같이,

<14> 기에 적용된 바와 같은 용어 "탈보호 가능한" 및 "보호된"은 동의어이고;

<15> 용어 "탈보호된 중합체"는 적어도 부분적으로 탈보호되어, N, O 또는 S 원자에 공유결합된 수소 원자를 함유하는 하나 이상의 극성기를 생성하는 중합체를 의미하며;

<16> 용어 "(메트)아릴"은 아릴 및/또는 메타크릴을 포함하고;

<17> 중합체에 적용된 바와 같은 용어 "현수기"는 말단기를 포함한다.

발명의 상세한 설명

<18> 유용한 층상 실리케이트로는, 예를 들어 천연 필로실리케이트, 합성 필로실리케이트, 유기 개질된 필로실리케이트(예를 들어, 유기점토) 및 이들의 조합물을 들 수 있다.

<19> 천연 필로실리케이트의 예로는 스멕타이트 및 스멕타이트형 점토, 예컨대 몬모릴로나이트, 논트로나이트, 벤토나이트, 베이델라이트, 헥토라이트, 사포나이트, 사우코나이트, 플루오로헥토라이트, 스티븐사이트, 볼콘스코이트, 마가다이트, 케나이트, 할로이사이트, 히드로탈사이트 및 이들의 복합체를 들 수 있다.

<20> 합성 필로실리케이트의 예로는 미국 특허 제3,252,757호(Granquist); 제3,666,407호(Orlemann); 제3,671,190호(Neumann); 제3,844,978호(Hickson); 제3,844,979호(Hickson); 제3,852,405호(Granquist); 및 제3,855,147호(Granquist)에 개시된 바와 같은 열수 방법에 의해 제조된 것을 들 수 있다. 많은 합성 필로실리케이트가 시판되고 있으며; 예를 들어 텍사스주 곤잘레스(Gonzales, Texas) 소재의 Southern Clay Products, Inc.에 의해 상품명 "LAPONITE"로 판매되고 있다. 예로서 "LAPONITE B"(합성 층상 플루오로실리케이트), "LAPONITE D"(합성 층상 마그네슘 실리케이트) 및 "LAPONITE RD"(합성 층상 실리케이트)를 들 수 있다.

<21> 유기점토는 하나 이상의 적합한 층간 삽입제와 점토가 상호반응하여 제조되는 스멕타이트형 점토 또는 스멕타이트인 것이 전형적이다. 상기 층간 삽입제는 중성 또는 이온성일 수 있는 유기 화합물인 것이 전형적이다. 중성 유기 층간 삽입제의 예로는 극성 화합물, 예컨대 아미드, 에스테르, 락탐, 니트릴, 우레아, 카르보네이트, 포스페이트, 포스포네이트, 설페이트, 설포네이트, 니트로 화합물 등을 들 수 있다. 중성 유기 층간 삽입제는 단량체, 올리고머, 중합체일 수 있고, 원래의 전하 균형 이온을 완전히 치환하지 않고 수소결합을 통해 상기 점토의 층으로 층간 삽입할 수 있다. 적합한 이온성 층간 삽입제로는 양이온성 계면활성제, 예컨대 지방족, 방향족 또는 지방족 아민, 포스핀 및 설파이드의 암모늄(1차, 2차 및 3차), 포스포늄 또는 설포늄 유도체와 같은 오늄 화합물을 들 수 있다. 오늄 화합물로는, 예를 들어 4차 질소 원자에 결합된 하나 이상의 장쇄 지방족 기(예를 들어, 옥타데실, 미리스틸 또는 오레일)를 함유하는 4차 암모늄 이온을 들 수 있다. 유기점토 및 이의 제조 방법에 관한 추가 세부내용은 미국 특허 제4,469,639호(Thompson 등); 제6,036,765호(Farrow 등); 및 제6,521,678호 B1(Chaiko)에서 찾을 수 있다.

<22> 다양한 유기점토가 상업적 공급원으로부터 이용가능하다. 예를 들어, Southern Clay Products는 상품명 "CLOISITE"(층상 마그네슘 알루미늄 실리케이트로부터 유도됨) 및 "CLAYTONE HY", "CLAYTONE AF"을 비롯한 "CLAYTONE"(천연 나트륨 벤토나이트로부터 유도됨), "CLOISITE 6A"(개질제 농도 140 meq/100 g), "CLOISITE 15A"(개질제 농도 125 meq/100 g) 및 "CLOISITE 20A"(개질제 농도 95 meq/100 g)으로 다양한 유기점토를 제공한다. 유기점토는 또한 일리노이주 알링턴 하이츠(Arlington Heights, Illinois) 소재의 Nanocor로부터, 예를 들어 상품명 "NANOMER"로 판매된다.

<23> 전형적으로, 층상 실리케이트는 X-선 회절(XRD) 및/또는 투과 전자 현미경(TEM)과 같은 공지된 기법에 의해 측정될 수 있는 d-층 간격(layer spacing)을 나타낸다. 본 발명에 따르면, 탈보호된 중합체에 의한 개개 실리케이트 층 사이의 층간 삽입이 진행됨에 따라, 상기 층들이 너무 넓게 분리되어 이들이 박리되고, d-층 간격이 XRD 또는 TEM에 의해 관찰되지 않을 때까지, d-층 간격은 증가한다.

<24> 상기 탈보호 가능한 중합체는 현수되고 보호된 극성기가 공유결합되어 있는 주쇄를 함유한다. 탈보호 시, 보호된 극성기는 N, O 또는 S 원자에 결합된 수소 원자를 함유하는 극성기를 형성한다. 예를 들어 t-부틸 에스테르는 산 촉매 존재 하에 탈보호되어 상응하는 카르복실산 및 이소부텐을 형성할 수 있다. N, O 또는 S 원자에 공

유결합된 수소 원자를 함유하는 극성기의 예로는 -SH, -OH, -CO₂H, -NHOR, -NROH, -NHNHR, -SO₂H, -SO₃H, -OSO₃H, -OSO₂H, -PO₃H, -PO₂H, -C(=S)OH, -C(=O)NHR 및 -SO₂NHR을 들 수 있으며, 여기서 R은 H 또는 임의로 치환된 알킬, 아릴, 알카릴 또는 아탈킬 기를 나타낸다. 물론, 추가로 N, O 또는 S 원자에 공유결합된 수소 원자를 함유하는 많은 극성기를 또한 사용할 수 있다. 상기 극성기의 염(예를 들어, 알칼리 금속 염, 알칼리 토류 염)을, 예를 들어 적합한 염기와 반응시켜 용이하게 수득할 수 있다.

<25> 보호된 극성기는, 예를 들어 탈보호 가능한 카르복실기, 탈보호 가능한 설프히드릴기, 탈보호 가능한 티오카르복실기, 탈보호 가능한 설포닐기, 탈보호 가능한 설페닐기, 탈보호 가능한 히드록실기, 탈보호 가능한 아미노기, 탈보호 가능한 아미도기 또는 이들의 조합물을 들 수 있다.

<26> 탈보호 가능한 중합체는 임의의 적합한 방법, 예컨대 상응하는 중합체 상의 극성기를 보호하여 제조할 수 있다. 전형적으로, N, O 또는 S 원자에 결합된 하나 이상의 수소 원자를 함유하는 극성기를, 극성기와 반응하여(즉 보호하여) 이를 N, O 또는 S 원자에 결합된 수소 원자가 없는 형태 또는 이의 염으로 전환시키는 적합한 시약과 반응시킴으로써 탈보호 가능한 형태로 전환시킬 수 있다(즉 보호할 수 있다). 이후 탈보호는 원래의 극성기를 재생성한다. N, O 또는 S 원자에 결합된 하나 이상의 수소원자를 함유하는 극성기를 보호하는 방법 및 상응하는 보호된 극성기를 탈보호하는 방법은 널리 공지되어 있고, 예를 들어 문헌[PJ. Kocienski, "Protecting Groups", 3rd ed., Stuttgart: Thieme, c2004, 및 T.W. Greene 및 P.G.M. Wuts, "Protective groups in Organic Synthesis, 2nd ed., New York: Wiley-Interscience, c1991]에 기술되어 있다.

<27> 보호된 히드록실기를 함유하는 화합물의 예로는 에테르, 예컨대 tert-부틸 에테르, 벤질 에테르, p-메톡시벤질 에테르, 3,4-디-메톡시벤질 에테르, 트리틸 에테르, 알릴 에테르, 벤질 에테르, 알콕시메틸 에테르, 메톡시메틸 에테르, 2-메톡시에톡시메틸 에테르, 벤질옥시메틸 에테르, p-메톡시벤질옥시메틸 에테르, 실릴 에테르(예를 들어, 트리메틸실릴 에테르, 트리에틸실릴 에테르, tert-부틸디메틸실릴 에테르, tert-부틸디페닐실릴 에테르, 트리이소프로필실릴 에테르, 디에틸이소프로필실릴 에테르, 텍실디메틸실릴 에테르, 트리페닐실릴 에테르, 디-tert-부틸메틸실릴 에테르 및 2-(트리메틸실릴)에톡시메틸 에테르), 테트라히드로피라닐 에테르 및 메틸티오메틸 에테르; 에스테르, 예컨대 아세테이트 에스테르, 벤조에이트 에스테르, 피발레이트 에스테르, 메톡시아세테이트 에스테르, 클로로아세테이트 에스테르 및 레불리네이트 에스테르; 및 카르보네이트, 예컨대 벤질 카르보네이트, p-니트로벤질 카르보네이트, tert-부틸 카르보네이트, 2,2,2-트리클로로에틸 카르보네이트, 2-(트리메틸실릴)에틸 카르보네이트 및 알릴 카르보네이트를 들 수 있다. 히드록실기에 대한 유용한 보호기로는, 예를 들어 t-부톡시카르보닐옥시, t-부틸카르바마토 및 트리알킬실록시 기를 들 수 있다. t-부틸 유도체(예를 들어, t-부틸 에스테르, t-부틸 카르보네이트)는, 전형적으로 용이하게 제거할 수 있는 기상 부산물(이소부틸렌)을 상기 유도체가 발생시키는 많은 경우에 특히 유용하다.

<28> 보호된 디올기를 함유하는 화합물의 예로는 0,0-아세탈, 예컨대 이소프로필리덴 아세탈, 시클로펜틸리덴 아세탈, 시클로헥실리덴 아세탈, 아릴메틸렌 아세탈, 메틸렌 아세탈 및 디페닐메틸렌 아세탈; 1,2-디아세탈, 예컨대 시클로헥산-1,2-디아세탈 및 부탄-2,3-디아세탈; 및 실릴렌 유도체, 예컨대 1,1,3,3-테트라이소프로필디실록사닐리덴 유도체를 들 수 있다.

<29> 보호된 티올기를 함유하는 화합물의 예로는 티오에테르, 예컨대 tert-부틸 티오에테르, 벤질 및 치환 벤질 티오에테르(예를 들어, 트리틸 티오에테르); 2-(트리메틸실릴)에틸 티오에테르; 2-시아노에틸 티오에테르; 9-플루오레닐메틸 티오에테르; 및 티오카르보네이트 유도체를 들 수 있다.

<30> 보호된 카르복실기를 함유하는 화합물의 예로는 무수물, 예컨대 C₂-C₅ 알칸계 무수물 유도체; 에스테르, 예컨대 메틸 에스테르, tert-부틸 에스테르, 벤질 에스테르, 알릴 에스테르, 페나실 에스테르, 알콕시알킬 에스테르, 에스테르, 2,2,2-트리클로로에틸 에스테르, 2-(트리메틸실릴)에틸 에스테르, 2-p-톨루엔설포닐에틸 에스테르, 트리알킬실릴 에스테르; 및 2-치환-1,3-옥사졸린을 들 수 있다.

<31> 보호된 포스페이트기를 함유하는 화합물의 예로는 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 에스테르, 이소프로필 에스테르 및 tert-부틸 에스테르; 벤질 에스테르; 알릴 에스테르; p-히드록시페나실 에스테르; 2-시아노에틸 에스테르; 9-플루오레닐메틸 에스테르; 2-(트리메틸실릴)에틸 에스테르; 2-(메틸설포닐)에틸 에스테르; 및 2,2,2-트리클로로에틸 에스테르를 들 수 있다.

<32> 보호된 아미노기를 함유하는 화합물의 예로는 이미드 및 아미드, 예컨대 프탈로일 및 테트라클로로프탈로일 이미드, 디티아숙시닐 이미드 및 트리플루오로아세트아미드; 카르바메이트, 예컨대 메틸 카르바메이트, 에틸 카르바메이트, tert-부틸 카르바메이트, 벤질 카르바메이트, 알릴 카르바메이트, 9-플루오레닐메틸 카르바메이트,

2-(트리메틸실릴)에틸 카르바메이트 및 2,2,2-트리클로로에틸 카르바메이트; 설포닐 유도체, 예컨대 아릴설포나미드(예를 들어, p-톨루엔설포나미드); N-설페닐 유도체; N,O-아세탈, 예컨대 메톡시메틸아민; 트리아지나노, 예컨대 1,3-디메틸-1,3,5-트리아지나노-2-온; N-실릴 유도체, 예컨대 N-트리메틸실릴아민 유도체, 2,2,5,5,-테트라메틸-1-아자-2,5-디실라시클로펜탄 유도체; 및 이민 및 에나민 유도체, 예컨대 N-비스(메틸티오)메틸렌아민 및 N-디페닐메틸렌아민을 들 수 있다.

<33> 더욱 전형적으로, 상기 탈보호 가능한 중합체는 하나 이상의 단량체가 보호된 극성기를 함유하는 하나 이상의 중합 가능한 단량체들을 중합하여 제조할 수 있다. 전술한 바와 같이 하나 이상의 보호된 극성기를 함유하는 중합 가능한 단량체를 제조하는 용이하게 명백한 합성 방법이 다수 존재한다. 예를 들어, 하나 이상의 보호된 극성기를 함유하는 부분이 중합 가능한 부분에 결합될 수 있다. 상기 기법은 상기 극성기가 중합 가능한 부분과 호환적이지 않는 단량체에 특히 유용하다. 또다른 예시적 방법에서, 극성기 함유 중합 가능한 단량체(예를 들어, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트)의 극성기(들)를 직접 보호할 수 있다.

<34> 하나 이상의 보호된 극성기를 함유하는 자유 라디칼 중합 가능한 단량체의 예로는 보호된 카르복실기, 예컨대 (메트)아크릴산의 t-부틸 또는 트리알킬실릴 에스테르 및 테트라히드로피라닐 에스테르를 함유하는 자유 라디칼 중합 가능한 단량체; 보호된 히드록실기, 예컨대 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트의 비닐 트리플루오로아세테이트 및 실릴 에테르, t-알킬 에테르, t-부틸 카르보네이트, 및 t-부틸 또는 알콕시알킬 에테르를 함유하는 자유 라디칼 중합 가능한 단량체; 보호된 아미노기, 예컨대 t-부틸카르바마토프로필 (메트)아크릴레이트 및 N-비닐-t-부틸 카르바메이트를 함유하는 자유 라디칼 중합 가능한 단량체; 보호된 아미도기, 예컨대 N,N-비스(트리메틸실릴)(메트)아크릴아미드, N-알킬-N-트리메틸실릴(메트)아크릴아미드, 및 관련 화합물을 함유하는 자유 라디칼 중합 가능한 단량체; 및 보호된 설프히드릴기, 예컨대 메르캅토알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 실릴 티오에테르, t-알킬 티오에테르 및 알콕시알킬 티오에테르를 비롯하여 함유하는 자유 라디칼 중합 가능한 단량체를 들 수 있다.

<35> 하나 이상의 보호된 극성기를 함유하는 음이온 중합 가능한 단량체의 예로는 보호된 카르복실기, 예컨대 (메트)아크릴산의 t-부틸 에스테르, 트리알킬실릴 에스테르 및 테트라히드로피라닐 에스테르를 함유하는 음이온 중합 가능한 단량체; 보호된 히드록실기, 예컨대 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트의 실릴 에테르, t-알킬 에테르 및 알콕시알킬 에테르를 함유하는 음이온 중합 가능한 단량체; 보호된 아미노기, 예컨대 t-부틸카르바마토프로필 (메트)아크릴레이트 및 N-비닐-t-부틸 카르바메이트를 함유하는 음이온 중합 가능한 단량체; 보호된 아미도기, 예컨대 N,N-비스(트리알킬실릴)(메트)아크릴아미드, N-알킬-N-트리알킬실릴-(메트)아크릴아미드, 및 관련 화합물을 함유하는 음이온 중합 가능한 단량체; 및 보호된 설프히드릴기, 예컨대 설프히드릴알킬 (메트)아크릴레이트의 실릴 티오에테르, t-알킬 티오에테르 및 알콕시알킬 티오에테르를 함유하는 음이온 중합 가능한 단량체들을 들 수 있다.

<36> 하나 이상의 보호된 극성기를 함유하는 양이온 중합 가능한 단량체의 예로는 보호된 히드록실기, 예컨대 t-부틸, 트리알킬실릴 및 테트라히드로피라닐 비닐 에테르; 비닐 에스테르(예를 들어, 비닐 벤조에이트); 비닐렌 카르보네이트; 및 알킬 비닐 카르보네이트를 함유하는 양이온 중합 가능한 단량체들을 들 수 있다. 보호된 설프히드릴기를 함유하는 양이온 중합 가능한 단량체의 예로는 t-부틸, 트리알킬실릴 및 테트라히드로피라닐 비닐 티오에테르, 비닐 티오에스테르(예를 들어, 비닐 티오벤조에이트) 및 알킬 비닐 티오카르보네이트를 들 수 있다.

<37> 탈보호 가능한 중합체는 전형적으로 하나 이상의 탈보호 가능한 단량체를 포함하는 단량체들을 중합시켜 제조할 수 있지만, 상기 탈보호 가능한 중합체는 또한 중합체, 예컨대 N, S 또는 O 원자에 결합된 수소 원자를 함유하는 하나 이상의 현수기를 함유하는 중합체 또는 이의 염 상에 현수기를 보호하여 제조할 수 있다.

<38> 보호된 단량체는 추가 보호된 단량체를 비롯하여 하나 이상의 추가 단량체와 동중중합 또는 공중합할 수 있다. 상기 추가 단량체의 예로는 알파-올레핀(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌), 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 지방족 1,3-디엔, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴레이트 단량체(예를 들어, C₁-C₈ 알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르), 아크릴로니트릴, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 비닐리덴 디플루오라이드, 시클로실록산, 에폭시드, [n]-메탈로세노판 및 이들의 조합물을 들 수 있다.

<39> 적합한 중합 방법으로는, 예를 들어 양이온, 음이온, 자유 라디칼, 복분해 및 축합 중합 방법 및 이들의 조합을 들 수 있다. 다수의 상기 중합 기법에서, 아미노, 히드록시 또는 설프히드릴 기 함유 단량체들을 포함하여 원치 않는 부 반응, 예컨대 마이클 첨가(Michael addition), 사슬 전달 및/또는 종결(termination)을 유발할 수 있다. 예를 들어, 음이온 중합의 경우, N, O 또는 S 원자에 결합된 하나 이상의 수소 원자를 함유하는 단량체의 중합 또는 공중합은 상기 중합이 일반적으로 개시제 및/또는 성장 중합체에 의한 수소 원자의 제거의 의해 켜짐되기

때문에 어렵거나 불가능할 수 있다.

- <40> 탈보호 가능한 중합체 제조를 위한 추가의 방법 및 장치가, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2004/0024130호 A1(Nelson 등)에 기술되어 있다. 예를 들어, 상기 탈보호 가능한 중합체는 회분식 또는 반회분식 반응기; 연속 교반 탱크 반응기; 관형 반응기, 교반 관형 반응기; 플러그 흐름(plug flow) 반응기; 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2004/0024130호 A1(Cernohous 등) 및 제2003/0035756호 A1(Nelson 등)에 기술되어 있는 바와 같은 온도 제어 교반 관형 반응기; 정적 혼합기, 연속 루프 반응기; 압출기; 예를 들어 미국 특허 제 5,814,278(Maistrovich 등)에 기술되어 있는 바와 같은 덮개 압출기(shrouded extruder); 및 PCT 공개 WO 96/07522(Hamer 등) 및 미국 특허 제5,902,654호(Davidson 등)에 기술되어 있는 바와 같은 파우치형 반응기(pouched reactor)에서 수행되는 방법으로 합성할 수 있다. 중합은 벌크, 용액, 현탁액, 에멀전으로 및/또는 이온성 또는 초임계성 유체에서 수행할 수 있다. 탈보호 가능한 중합체 시스템을 제조하는 특정 방법으로는 원자 이동 라디칼 중합, 가역 첨가-분해 사슬 전달 중합(reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization), 니트록실 또는 니트록시드(안정한 자유 라디칼 또는 지속 라디칼) 매개 중합을 들 수 있다.
- <41> 전형적으로, 탈보호 가능한 중합은 요건이 아니어도 용융 가공성이어야 한다. 예를 들어, 상기 탈보호 가능한 중합체가 용매에 가용성인 경우, 이후 상기 성분은 상기 용매에 배합할 수 있다. 상기 탈보호 가능한 중합체는 임의의 형태, 예컨대 직쇄형 또는 분지쇄형 동중중합체, 랜덤 공중합체, 테이퍼형(tapered) 또는 구배형(gradient) 공중합체, 또는 블록 공중합체(예를 들어, 이중블록 및 삼중블록 공중합체)일 수 있으며, 이의 선형, 빗형, 사다리형 및 별형을 포함할 수 있는데, 단 공유 가교하여 용융 가공성도 용매 가용성도 아닌 3차원 중합체 네트워크를 형성하지 않아야 한다.
- <42> 상기 탈보호 가능한 중합체는 이중원자(예를 들어, N, S, O)에 공유결합된 수소 원자가 없을 수 있지만, 상기 탈보호 가능한 중합체는 이중원자에 공유결합된 수소 원자를 함유할 수도 있다.
- <43> 탈보호 방법은 일반적으로 선택된 특정 보호기에 따라 달라지고, 예를 들어 하나 이상의 보호된 극성기의 산 또는 염기 촉매에 의한 탈보호 및/또는 가수분해를 포함할 수 있다. 상기 방법은 전형적으로 활성화제, 예컨대 물 및/또는 산 또는 염기 촉매 또는 산화제 또는 환원제를 포함한다. 상기 활성화제의 특정 화학적 복합체가 무엇 이든지 간에, 일반적으로 보호된 극성기의 탈보호 발생 속도를 증가시키는 작용을 한다. 상기 활성화제의 특성은, 예를 들어 탈보호 가능한 중합체 상의 특정 보호된 극성기에 따라 변할 수 있다. 활성화제와의 배합에 있어서 또한 열 및/또는 광을 사용할 수 있다. 상기 보호된 극성기의 탈보호 후에 차후 반응이 있을 수 있다. 예를 들어, 폴리(메트)아크릴계 에스테르의 산 촉매에 의한 탈에스테르화 또는 개질 반응으로 폴리메타크릴산을 형성한 후, 축합 반응하여 폴리메타크릴계 무수물을 형성할 수 있거나, 탈보호 반응으로 노출된 기를 이후에 추가로 반응시켜, 예를 들어 부분을 탈보호된 극성기에 그래프팅함으로써 유도체 생성물을 형성할 수 있다.
- <44> 일부 실시양태에서, 활성화제는 촉매, 예컨대, 루이스 산 또는 루이스 염기를 비롯한 브린스테드 산 및 브린스테드 염기일 수 있다. 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 용어 "브린스테드 산"은 양자 공여체로서 작용할 수 있는 임의의 분자성 또는 이온성 화학종을 의미하고; 용어 "루이스 산"은 전자쌍 수용체로서 작용할 수 있는 임의의 분자성 또는 이온성 화학종을 의미하며; 용어 "브린스테드 염기"는 양성자 공여체로서 작용할 수 있는 임의의 분자성 또는 이온성 화학종을 의미하고; 용어 "루이스 산"은 전자쌍 공여체로서 작용할 수 있는 임의의 분자성 또는 이온성 화학종을 의미한다.
- <45> 루이스 산의 예로는 임의의 양으로 하전된 금속 이온(예를 들어, Ti^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{4+} , Na^{+} , K^{+}), BH_3 , BF_3 , BCl_3 , $AlCl_3$ 및 모든 브린스테드 산을 들 수 있다. 브린스테드 산의 예로는 무기산(예를 들어, 황산, 염산, 질산, 인산, 브롬화수소산 및 이의 부분 중화된 염), 유기산(예를 들어, 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 트리클로로아세트산, 톨루엔설폰산, 디클로로아세트산, 페닐포스포늄산, 에틸포스포산, 메탄설폰산, 에탄설폰산, 2-프로판설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 벤젠설폰산 및 파라-톨루엔설폰산) 및 이들의 조합물을 들 수 있다.
- <46> 일부 실시양태에서, 루이스 산 촉매는, 예를 들어 용융 압출기 상의 유리 포트(port)를 통해서와 같이 적합한 전구체 물질을 화학 방사선에 노출시켜 계 내에서 제조할 수 있다. 이러한 전구 물질의 예로는, 예를 들어 미국 특허 제4,318,766호(Smith); 제4,173,476호(Smith 등); 및 제4,378,277호(Smith)에 기술되어 있는 바와 같이 오늄 염(예를 들어, 디아릴요오도늄 염 또는 트리아릴설포늄 염)을 들 수 있다.
- <47> 루이스 염기의 예로는 PF_3 ; PCl_3 ; 임의의 음으로 하전된 이온(예를 들어, Br^{-} , Cl^{-} , F^{-} 또는 SO_3^{2-}) 및 모든 브린

스테드 염기를 들 수 있다. 브뢴스테드 염기의 예로는 Br^- ; Cl^- ; F^- ; OH^- ; $\text{O}_2\text{CCO}_2^{2-}$; NH_3 ; 1^0 , 2^0 및 3^0 유기 아민 (폴리아민 포함); 폐녹시드; 및 이들의 조합물을 들 수 있다.

- <48> 일반적으로, 활성화제는 보호된 극성기의 신속 및/또는 균일한 탈보호를 확보하기 위해 탈보호 가능한 중합체 및 층상 실리케이트와 잘 혼합하여야 하지만, 이것이 필수 요건은 아니다.
- <49> 상기 활성화제는 전형적으로 층상 실리케이트 및 탈보호 가능한 중합체를 유효량으로 배합하여, 상기 성분들의 배합 시 탈보호 가능한 중합체의 보호된 극성기의 적어도 일부를 탈보호하는 것을 촉진한다. 예를 들어, 상기 성분들을 용유 압출기에서 배합하는 경우, 이후 활성화제의 양은 압출기 내 성분의 잔류 시간 중 탈보호 가능한 중합체의 소정의 탈보호 정도를 제공하도록 선택하는 것이 전형적이다.
- <50> 일반적으로, 상기 활성화제는 탈보호 가능한 중합체 1 중량부당 0.001 중량부 내지 10 중량부의 양으로 층상 실리케이트 및 탈보호 가능한 중합체와 배합하지만, 이보다 크거나 작은 양을 사용할 수 있다. 더욱 전형적으로, 상기 활성화제는 탈보호 가능한 중합체 1 중량부당 0.01 중량부 내지 5 중량부의 양으로 층상 실리케이트 및 탈보호 가능한 중합체와 배합한다.
- <51> 상기 탈보호 가능한 중합체, 층상 실리케이트 및 활성화제는, 상기 탈보호 가능한 중합체가 적어도 부분적으로 탈보호하고 층상 실리케이트가 층간 삽입 및/또는 박리하기 전 또는 후에 하나 이상의 추가 중합체(예를 들어, 추가 탈보호 가능한 중합체 포함)와 배합할 수 있다. 따라서, 탈보호된 중합체, 층간 삽입 및/또는 박리된 층상 실리케이트, 및 활성화제를 포함하는 혼합물은 단일 중합체 또는 다양한 중합체 물질류에 희석시키기에 적합한 마스터배치를 포함할 수 있다. 이러한 마스터배치는 전형적으로 층간 삽입 및/또는 박리된 층상 실리케이트의 함량이 상대적으로 높다. 예를 들어, 층간 삽입된 실리케이트 및 박리된 실리케이트의 총량은 상기 복합체의 적어도 30 중량%, 40 중량%, 50 중량%, 60 중량% 이상을 포함할 수 있다. 상기 복합체는 중합체 수지에 투입하여 (즉, 중합체 수지와 배합하여) 나노복합체를 형성할 수 있다.
- <52> 상기 탈보호 가능한 중합체, 활성화제 및 층상 실리케이트는 임의의 순서로 배합할 수 있다(일시에 모두 배합하는 것 포함). 다양한 성분의 첨가 사이에 (예를 들어, 탈보호 가능한 중합체 및 활성화제를 배합하고, 이들을 반응시켜 탈보호된 중합체를 생성한 후, 이들을 층상 실리케이트 및/또는 기타 임의의 성분과 배합함으로써) 경과 시간을 허용하는 것이 바람직할 수 있지만, 상기 성분을 동시에 배합하는 것이 전형적이다.
- <53> 전형적으로, 상기 탈보호 가능한 중합체, 층상 실리케이트 및 활성화제는 전단 속도가 높은 조건(예를 들어, 혼련기 또는 압출기 내), 특히 용매가 없는 경우에서 배합한다. 임의로, 상기 탈보호 가능한 중합체, 층상 실리케이트 및 활성화제는 상온에 비해 높거나 낮은 온도(예를 들어, 30℃ 내지 160℃의 온도)에서 배합할 수 있다. 고온은 전형적으로 탈보호 속도를 증가시키고, 혼합을 촉진시키며, 휘발 성분을 제거하는 데 도움을 줄 수 있지만, 고온은 또한 중합체 성분의 열화를 증가시키는 경향이 있다.
- <54> 예를 들어, 용매가 탈보호 가능한 중합체, 층상 실리케이트 및 활성화제와 함께 존재하는 실시양태에서, 상기 탈보호 가능한 중합체, 층상 실리케이트 및 활성화제를 배합하는 데 사용되는 임의의 혼합 장치에 통기구를 장착하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 통기는 감압에서 유지하여 휘발성 성분 제거를 촉진시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 절차는 2004년 9월 27일자로 출원된 미국 특허 출원 제10/950,834호(Nelson 등)에 기술되어 있다.
- <55> 임의의 용매 제거 후에, 생성된 복합체는 복합체의 총중량을 기준으로 용매를 5 중량% 이하로 함유하는 것이 전형적이다. 예를 들어, 상기 복합체의 총중량을 기준으로 용매를 4 중량%, 3 중량%, 2 중량%, 1 중량% 이하 또는 더욱이 0.1 중량% 이하로 함유할 수 있다.
- <56> 탈보호 정도에 따라, 탈보호된 중합체는 층상 실리케이트를 적어도 부분적으로 층간 삽입 및/또는 적어도 부분적으로 박리하는 것이 전형적이다. 일반적으로, 탈보호 정도가 클수록, 적어도 부분적으로 탈보호된 중합체 상의 N-H, O-H 및/또는 S-H 결합을 함유하는 극성기의 수가 증가하게 되며, 결과적으로 전형적으로는 상기 층상 실리케이트의 층간 삽입 및/또는 박리의 속도 및/또는 정도를 증가시키는 경향이 있다. 또한, 층간 삽입 및/또는 박리의 속도 및/또는 정도는 용매의 존재, 온도, 전단 조건, 성분(예를 들어, 탈보호 가능한 중합체, 층상 실리케이트 및/또는 활성화제)의 화학적 특성 및/또는 농도, 혼합 정도 및 혼합 지속 시간과 같은 변수에 의해 영향을 받을 수 있다.
- <57> 따라서, 층간 삽입 및/또는 박리된 층상 실리케이트의 총량은 복합체를 적어도 30 중량%, 40 중량%, 50 중량% 또는 더욱이 60 중량% 이상 포함할 수 있다. 유사하게는, 상기 층상 실리케이트가 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 또는 더욱이 90% 이상 박리될 수 있다.

- <58> 상기 복합체과 중합체 수지의 혼합은, 전형적으로 중합체 수지의 특성에 따라서 임의의 적절한 기법에 의해 수행할 수 있다. 이러한 기법으로는, 예를 들어 임의로 용매의 존재 하의 압출, 교반 및 혼련을 들 수 있다.
- <59> 본 발명에 따라 형성된 복합체는 스크류 압출기 본체 내에서 유체 중합체 수지와 배합하며, 이때 압출기로부터의 압출 후 (예를 들어, 냉각 또는 경화에 의해) 고형화할 수 있는 유체(예를 들어, 용융) 복합 물질을 형성하게 된다. 압출기 온도는 전형적으로 100℃ 내지 180℃ 범위에 있을 수 있지만, 이 범위 이외의 온도를 또한 적용할 수 있다.
- <60> 복합 중합체 수지는, 예를 들어 전술한 단계와 같은 연속 단계로 배합할 수 있지만, 단일 단계로 중합체 수지, 층상 실리케이트, 탈보호 가능한 중합체 및 활성화제를 또한 배합하고, 상기 층상 실리케이트를 박리할 수 있다. 상기 단일 단계 방법은, 예를 들어 본원에서 기술한 바와 같이, 탈보호 가능한 중합체, 활성화제 및 층상 실리케이트를 혼합하는 데 적합한 방법을 사용하여 수행할 수 있다.
- <61> 예를 들어, 생성된 나노복합체의 소정의 물리적 특성에 따라, 임의의 양의 복합체(예를 들어, 마스터배치)를 임의의 양의 중합체 수지에 투입할 수 있다. 예를 들어, 박리된 실리케이트 소판에 대한 중합체 수지의 중량비는 20 내지 200 범위에 있다.
- <62> 임의의 유기 중합체 수지를 본 발명 실시예에 사용할 수 있다. 예를 들어, 유용한 중합체 수지는 열가소성, 열경화성 또는 이들의 조합 특성일 수 있다. 전형적으로, 본 발명에 따른 방법은 열가소성 중합체 수지와와의 용도에 잘 적합하다.
- <63> 유용한 열가소성 중합체 수지로는, 예를 들어 폴리락톤, 예컨대 폴리(피발로락톤) 및 폴리(카프로락톤); 폴리우레탄, 예컨대 디이소시아네이트, 예컨대 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐이소프로필렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐 디이소시아네이트, 디아니신 디이소시아네이트, 톨루이딘 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 4,4'-디이소시아나토디페닐메탄과 직쇄형 장쇄 디올, 예컨대 폴리(테트라메틸렌 아디페이트), 폴리(에틸렌 아디페이트), 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트), 폴리(에틸렌 숙시네이트), 폴리(2,3-부틸렌숙시네이트), 폴리에테르 디올 등과의 반응으로부터 유도된 폴리우레탄; 폴리카르보네이트, 예컨대 폴리(메탄 비스(4-페닐) 카르보네이트), 폴리(1,1-에테르 비스(4-페닐) 카르보네이트), 폴리(디페닐메탄 비스(4-페닐)카르보네이트), 폴리(1,1-시클로헥산 비스(4-페닐)카르보네이트) 또는 폴리(2,2-(비스(4-히드록시페닐) 프로판) 카르보네이트; 폴리설폰; 폴리에테르 에테르 케톤; 폴리아미드, 예컨대 폴리(4-아미노부티르산), 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드), 폴리(6-아미노헥산산), 폴리(m-크실렌 아디프아미드), 폴리(p-크실렌 세박아미드), 폴리(메타페닐렌 이소프탈아미드) 및 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드); 폴리에스테르, 예컨대 폴리(에틸렌 아젤레이트), 폴리(에틸렌-1,5-나프탈레이트), 폴리(에틸렌-2,6-나프탈레이트), 폴리(1,4-시클로헥산 디메틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 옥시벤조에이트), 폴리(파라-히드록시 벤조에이트), 폴리(1,4-시클로헥실리렌 디메틸렌 테레프탈레이트)(cis), 폴리(1,4-시클로헥실리렌 디메틸렌 테레프탈레이트)(trans), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트; 폴리(아릴렌 옥시드), 예컨대 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥시드) 및 폴리(2,6-디페닐-1,1-페닐렌 옥시드); 폴리(아릴렌 설파이드), 예컨대 폴리페닐렌 설파이드; 폴리에테르이미드; 비닐 중합체 및 이의 공중합체, 예컨대 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐리덴 클로라이드 및 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체; 아크릴계 중합체, 예컨대 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리(n-부틸 아크릴레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸 메타크릴레이트), 폴리(n-부틸 메타크릴레이트), 폴리(n-프로필 메타크릴레이트), 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴산, 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체; 아크릴로니트릴 공중합체(예를 들어, 폴리(아크릴로니트릴-co-부타디엔-co-스티렌) 및 폴리(스티렌-co-아크릴로니트릴)); 스티렌계 중합체, 예컨대 폴리스티렌, 폴리(스티렌-co-말레산 무수물) 중합체 및 이들의 유도체, 메틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체 및 메타크릴화 부타디엔-스티렌 공중합체; 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 염화 저밀도 폴리에틸렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐); 이오노머; 폴리(에피클로로히드린); 폴리설폰, 예컨대 2,2-비스(4-히드록시페닐) 프로판의 나트륨 염과 4,4'-디클로로디페닐 설폰의 반응 생성물; 푸란 수지, 예컨대 폴리(푸란); 셀룰로스 에스테르 플라스틱, 예컨대 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 및 셀룰로스 프로피오네이트; 단백질 플라스틱; 폴리아릴렌 에테르, 예컨대 폴리페닐렌 옥시드; 폴리이미드; 폴리비닐리덴 할라이드; 폴리카르보네이트; 방향족 폴리케톤; 폴리아세탈; 폴리설포네이트; 폴리에스테르 이오노머; 및 폴리올레핀 이오노머를 들 수 있다.

공중합체 및/또는 상기 전술한 중합체의 조합물을 또한 사용할 수 있다.

- <64> 유용한 탄성중합체성 중합체 수지(즉, 엘라스토머)로는 열가소성 및 열경화성 탄성중합체성 중합체 수지, 예컨대 폴리부타디엔, 폴리이소부틸렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼량체, 설폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 삼량체, 폴리클로로프렌, 폴리(2,3-디메틸부타디엔), 폴리(부타디엔-co-펜타디엔), 클로로설폰화 폴리에틸렌, 폴리실과이드 탄성중합체, 실리콘 탄성중합체, 폴리(부타디엔-co-니트릴), 수소화 니트릴-부타디엔 공중합체, 아크릴계 탄성중합체, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체를 들 수 있다.
- <65> 유용한 열가소성 탄성중합체성 중합체 수지로는 유리질 또는 결정질 블록, 예컨대 폴리스티렌, 폴리(비닐톨루엔), 폴리(t-부틸스티렌) 및 폴리에스테르와 탄성중합체 블록, 예컨대 폴리부타디엔, 폴리이소프로펜, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부틸렌 공중합체, 폴리에테르 에스테르 등의 블록으로 이루어진 블록 공중합체, 예를 들어 텍사스주 휴스턴(Houston, Texas) 소재의 Shell Chemical Company가 상품명 "KRATON"으로 판매하고 있는 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌) 블록 공중합체 등을 들 수 있다. 상기 전술한 탄성중합체성 중합체 수지들의 공중합체 및/또는 혼합물을 또한 사용할 수 있다.
- <66> 유용한 중합체 수지로는 또한 플루오로중합체, 즉 적어도 부분적으로 플루오로화된 중합체를 들 수 있다. 유용한 플루오로중합체로는, 임의로 추가 비플루오로화 단량체, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌과 함께, 예를 들어 클로로트리플루오로에틸렌, 2-클로로펜타플루오로프로펜, 3-클로로펜타플루오로프로펜, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 1-히드로펜타플루오로프로펜, 2-히드로펜타플루오로프로펜, 1,1-디클로로플루오로에틸렌, 디클로로디플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 퍼플루오로화 비닐 에테르(예를 들어, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 예컨대 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, 또는 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 예컨대 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르) 또는 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르))를 포함하는 단량체, 경화 부위 단량체, 예컨대 니트릴 함유 단량체(예를 들어, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_L\text{CN}$, $\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_q(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$, $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_r\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CN}$ 또는 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$, 여기서 $L = 2-12$; $q = 0-4$; $r = 1-2$; $y = 0-6$; $t = 1-4$; 및 $u = 2-6$), 브롬 함유 단량체(예를 들어, $\text{Z-R}_f\text{-O}_x\text{-CF}=\text{CF}_2$, 여기서 Z 는 Br 또는 I이고, R_f 는 치환 또는 비치환 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 플루오로알킬렌이며, 이는 퍼플루오로화될 수 있고, 하나 이상의 에테르 산소 원자를 함유할 수 있으며, x 는 0 또는 1임); 또는 이들의 조합물로부터 (예를 들어, 자유 라디칼 중합에 의해) 제조할 수 있는 중합체를 들 수 있다. 상기 플루오로중합체의 특정 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드; 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체; 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 및 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체; 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체; 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(알킬 비닐 에테르) 공중합체(예를 들어, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(프로필 비닐 에테르)); 및 이들의 조합물을 들 수 있다.
- <67> 시판되고 있는 유용한 열가소성 플루오로중합체로는, 예를 들어 미네소타주 오크데일(Oakdale, Minnesota) 소재의 Dyneon LLC가 상품명 "THV"(예를 들어, "THV 220", "THV 400G", "THV 500G", "THV 815" 및 "THV 610X"), "PVDF", "PFA", "HTE", "ETFE" 및 "FEP"로 판매하고 있는 중합체; 펜실베이니아주 필라델피아(Philadelphia, Pennsylvania) 소재의 Atofina Chemicals가 상품명 "KYNAR"(예를 들어, "KYNAR 740")로 판매하고 있는 중합체; 뉴저지주 토로페어(Thorofare, New Jersey) 소재의 Solvay Solexis가 상품명 "HYLAR"(예를 들어, "HYLAR 700") 및 "HALAR ECTFE"로 판매하고 있는 중합체를 들 수 있다.
- <68> 유용한 열경화성 중합체 수지로는, 예를 들어 에폭시 수지, 알키드 수지, 아크릴계 수지, 원-파트(one-part) 및 투-파트(two-part) 우레탄 수지, 시아네이트 수지, 페놀계 수지, 아미노플라스틱 수지 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 열경화성 수지를 사용하는 경우, 상기 수지에 적합한 경화제(예를 들어, 열경화제 및/또는 광경화제)를 상기 중합체 수지에 또한 포함할 수 있다.
- <69> 임의로, 상기 복합체 및/또는 나노복합체는 하나 이상의 첨가제, 예컨대 계면활성제, 방염제, 충전제, 자외선 흡수제, 향산화제, 점착부여 수지, 착색제, 방향제 또는 향균제를 추가로 함유할 수 있다.
- <70> 본 발명에 따른 방법은 회분식 공정 또는 연속식으로 수행할 수 있다.
- <71> 본 발명에 따라 제조한 복합체 및 나노복합체는 분산액, 전형적으로는 중합체 수지 중 층간 삽입되고/되거나 더욱 전형적으로는 박리된 실리케이트 소판의 등방성 분산액이다. 본 발명에 따른 복합체 및 나노복합체 중 박리된 실리케이트 소판의 양은 임의의 양일 수 있으나, 나노복합체의 경우, 상기 나노복합체의 총중량을 기준으로, 전형적으로는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 더욱 전형적으로는 0.5 중량% 내지 7 중량%, 더욱더 전형적으로는 1 중

량% 내지 5 중량% 범위에 있다. 유사하게는, 일부 실시양태에서, 복합체 또는 나노복합체 중 층상 실리케이트에 대한 박리된 실리케이트 소판의 중량비가 적어도 1, 2, 3, 4, 5, 10, 50 이상일 수 있지만, 보다 작은 중량비를 또한 적용할 수 있다.

- <72> 본 발명에 따른 복합체(나노복합체 포함)을 유체 상태(예를 들어, 용융물로서의, 또는 임의의 용매 중의 상태)로 제조하고 가공하는 것이 전형적이지만, 이들을 또한, 예를 들어 냉각 및/또는 임의의 용매 제거 후에 고체로서 사용할 수 있다.
- <73> 나노복합체 중의 중합체 수지를, 예를 들어 열가소성 수지의 경우에 냉각하거나, 열경화성 중합체 수지의 경우 적어도 부분적으로 경화시켜 고형화하거나 경화할 수 있다.
- <74> 본 발명에 따라 제조한 복합체는, 예를 들어 배리어 필름(barrier film) 또는 병 및 난연 물질의 제조에 유용하다.
- <75> 본 발명의 방법은, 예를 들어 2004년 9월 1일자로 출원된 미국 특허 출원 제10/931,732호(Marx 등) 및 미국 특허 제6,448,353호 BI(Nelson 등)에 기술된 것과 같은 연속 교반식 튜브 반응기를 사용하여 합성한 중합체와 함께 사용하여 특히 이롭게 된다. 예를 들어, 중합체 합성 및 혼합 장치를 직렬로 설치하여 탈보호 가능한 중합체를 혼합 장치로 직접 공급하고, 여기서 층상 실리케이트와 활성화제를 배합한다.
- <76> 본 발명에 따른 방법은 불연속 또는 연속식으로 수행할 수 있다.
- <77> 본 발명의 목적 및 장점은 하기 비한정 실시예로 추가 예시하지만, 상기 실시예에서 예시되는 특별 물질 및 이의 양뿐만 아니라, 기타 조건 및 세부 사항은 본 발명을 과도하게 한정하는 것으로 간주되어서는 안된다.

실시예

- <78> 달리 명시하지 않는 경우, 실시예 및 명세서 기타 부분 중의 모든 부(part), 백분율, 비율 등은 중량에 의한 것이며, 실시예 중에 사용되는 모든 시약은 일반적인 화학 공급원, 예컨대 미주리주 세인트 루이스(Saint Louis, Missouri) 소재의 Sigma-Aldrich Company로부터 수득하였거나 이용가능하며, 통상의 방법으로 합성할 수 있다.
- <79> 하기 약자를 실시예 전반에 걸쳐 사용하였다:
- <80> 약자 설명
- <81> HCl 0.1 N 염산.
- <82> LS1 Southern Clay Products가 상품명 "CLOISITE 20A"로 시판하는 유기 개질된 몬모릴로 나이트 점토(메틸에 의한 개질, 텔로(tallow)(~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄), 4차 염화암모늄); d-층 간격 = 2.42 nm.
- <83> LS2 Southern Clay Products가 상품명 "CLOISITE 30B"로 시판하는 유기 개질된 몬모릴로 나이트 점토(메틸에 의한 개질, 텔로(~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄), 비스-2-히드록시에틸, 4차 염화암모늄); d-층 간격이 1.85 nm인 것으로 생각됨.
- <84> LS3 Southern Clay Products가 상품명 "CLOISITE NA⁺"로 시판하는 천연 몬모릴로 나이트 점토; d-층 간격이 1.17 nm인 것으로 생각됨.
- <85> LS4 Southern Clay Products가 상품명 "CLOISITE 93A"로 시판하는 유기 개질된 몬모릴로 나이트 점토(메틸, 이수소화 텔로(~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄), 3차 황산암모늄); d-층 간격이 2.36 nm인 것으로 생각됨.
- <86> P(I)-BPTMDSCP "리빙(living)" 폴리(이소프렌)을 디메틸아미노(디메틸)클로로실란 대신에 1-(3-브로모프로필)-2,2,5,5-테트라메틸-1-아자-2,5-디실라시클로펜탄에 의해 중결하는 것을 제외하고, 미국 특허 제6,448,353호(Nelson 등)의 실시예 10에 기술되어 있는 바와 같이 일반적으로 교반형 튜브 반응기 방법을 이용하여 합성한 말단 작용성 폴리(이소프렌); $\bar{M}_n = 3.5 \text{ kg/mol}$, PDI = 1.7.
- <87> P(I)-DVB-tBDMS 이소프렌을 스티렌 대신에 사용하고, 테트라히드로푸란을 공용매로서 사용하며, -(t-부틸디메틸실릴옥시)-1-프로필리튬을 개시제로서 sec-부틸리튬 대신에 사용하는 것을 제외하고, 미국 특허 제6,448,353호(Nelson 등)의 실시예 9에 기술되어 있는 바와 같이 일반적으로 교반형 튜브 반응기 방법을 이용하여 합성한

별형분지쇄형/과분지쇄형 t-부틸디메틸실릴옥시 말단 작용성 폴리(이소프렌); $M_n = 5.8 \text{ kg/mol}$; PDI = 2.3.

<88> P(S-MAn) 실시예 1 절차에 따라 P(S-tBMA)로부터 합성한 폴리(스티렌-메타크릴산-co-무수물).

<89> P(S-t-BMA) 디블록 공중합체, 폴리(스티렌-블록-t-부틸 메타크릴레이트), 미국 특허 제6,448,353 호(Nelson 등)의 실시예 6에 기술되어 있는 바와 같이 일반적으로 교반형 튜브 반응기 방법을 이용하여 합성함; $M_n = 120 \text{ kg/mol}$; PDI = 1.45; t-부틸 메타크릴레이트 단량체 단위에 대한 스티렌의 중량비 95/5.

<90> P(I-BMA-MeFBSEMA) 디블록 공중합체, 폴리[t-부틸 메타크릴레이트-블록-2-(N-메틸퍼플루오로부탄설폰아미도)에틸 메타크릴레이트]; 미국 특허 출원 공개 제2004/0023016호(Cernohous 등)의 실시예 4에 기술되어 있는 바와 같이 일반적으로 교반형 튜브 반응기 방법을 사용하여 합성함; $M_n = 65 \text{ kg/mol}$; PDI = 1.7; 2-(N-메틸퍼플루오로부탄설폰아미도)에틸 메타크릴레이트 단량체 단위에 대한 t-부틸 메타크릴레이트의 중량비 80/20.

<91> PS 폴리스티렌, 미시간주 미들랜드(Midland, Michigan) 소재의 Dow Chemical Co.가 상품명 "STYRON 615APR"로 판매.

<92> PTSA p-톨루엔설폰산 모노히드레이트

<93> TBAF 테트라히드로푸란 중 테트라부틸암모늄 플루오라이드의 1.0 M 용액

<94> THF 테트라히드로푸란

<95> 시험 방법

<96> 분자량 및 다분산도

<97> 분자량 및 다분산도는 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 분석에 의해 측정하였다. 샘플 약 25 mg을 테트라히드로푸란(THF) 10 mL에 용해시켜 혼합물을 형성하였다. 상기 혼합물을 공경 0.2 μm 의 폴리테트라플루오로에틸렌 시린지 필터(syringe filter)를 사용하여 여과하였다. 이후, 여과된 용액 약 150 μL 를 겔-팩킹된(packed) 칼럼(직경이 1 cm이고 길이가 25 cm이며, 매사추세츠주 애머스트(Amherst, Massachusetts) 소재의 PolymerLabs이 상품명 "PLGEL-MIXED B"로 시판하고 있고, 자동시료주입기(autosampler) 및 펌프가 구비된 GPC 시스템의 일부임)에 주입하였다. 상기 GPC는 약 0.95 mL/분의 유속에서 이동하는 THF 용리액을 사용하여 실온에서 작동시켰다. 굴절률 검출기를 사용하여 농도 변화를 탐지하였다. 수평균 분자량(M_n) 및 다분산 지수(PDI) 계산은 분자량이 $7.5 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 내지 580 g/mol 범위인 좁은 다분산도 폴리스티렌 대조군을 이용하여 보정하였다. 상기 실질 계산은 소프트웨어(Polymer Labs이 상품명 "CALIBER"로 판매)로 수행하였다.

<98> NMR 분광 분석

<99> 각 블록의 상대 농도, 및 제거 및 재배열의 확인은 ^1H 핵자기공명(NMR: Nuclear Magnetic Resonance) 분광법 분석에 의해 측정하였다. 시편을 약 10 중량% 농도의 중수소화 클로로포름에 용해시키고, 캘리포니아주 팔로 알토(Palo Alto, California) 소재의 Varian, Inc.가 상품명 "UNITY 500 MHz NMR SPECTROMETER"로 판매하고 있는 500 MHz ^1H NMR 분광계에 투입하였다. 블록 농도를 특정 블록 성분 스펙트럼의 상대 면적으로부터 계산하였다.

<100> ^{29}Si 마법각 회전(^{29}Si MAS: ^{29}Si magic angle spinning) NMR 분석을 Varian, Inc.가 상품명 "INOVA NMR spectrometer"로 판매하고 있는 400 MHz 와이드 보어(wide bore) NMR 분광계를 사용하여 수행하였다.

<101> X-선 회절(XRD)

<102> 반사 기하학적 X-선 산란 데이터 4 회전축 회절계(four-circle diffractometer)(독일 D83253 림스팅(D83253 Rimsting, Germany) 소재의 Huber Diffraktionstechnik GmbH가 상품명 "HUBER (424/511.1)"로 판매), 구리 K-알파 방사선, 및 산란된 방사선의 심광 측정기 레지스트리(registry)를 이용하여 수집하였다. 입사 광선을 0.70 mm의 원형 구경으로 시준하였다. 스텝 크기(step size) 0.05° 및 머무름 시간(dwell time) 10 초를 적용하여 0.5° 내지 10° (2θ)에서 반사 기하학적으로 스캔을 수행하였다. 40 kV 및 20 mA의 봉인된 튜브 X-선 공급원 및 X-선 발생기 설정치를 적용하였다. 데이터 분석 및 피크 위치 한정을 캘리포니아주 리버모어(Livermore, California) 소재의 MDI, Inc.가 상품명 "JADE"로 판매하는 X-선 회절 분석 소프트웨어를 사용하여 측정하였다.

<103> 적외선 분광 분석

- <104> 푸리에 변환(Fourier transform) 적외선 분광계(매사추세츠주 월섬(Waltham, Massachusetts) 소재의 Thermo Electron Corp.가 상품명 "NICOLET MAGNA 750 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROMETER"으로 판매)를 이용하여 투과 모드로 각 샘플로부터의 얇은 절편(shaving)에 대해 적외선 스펙트럼을 기록하였다. 각 스펙트럼의 복잡한 카르보닐 영역을, Thermo Electron Corporation이 상품명 "GRAMS"로 판매하는 분광법 소프트웨어 스위트의 기능을 이용하여 분석(deconvolut)하였다.
- <105> 마스터배치 제조를 위한 일반적인 절차
- <106> 마스터배치 제조는 매사추세츠주 액톤(Acton, Massachusetts) 소재의 List AG가 상품명 "LIST DISCOTHERM B6 HIGH VISCOSITY PROCESSOR"로 판매하고 있는 고점도 가공기(HVP: high viscosity processor)를 사용하여 수행하였다. 상기 HVP는 동심 교반기 샤프트(concentric agitator shaft)를 갖는 수평의 원통형 본체를 포함한다. 상기 샤프트 상에 주변 혼합-혼련 경사 바를 구비한 디스크 부재가 (상기 샤프트에 수직 방향으로 연장되도록) 장착되고, 고정 축-형태의 바가 상기 하우징 내측에 장착되며, 상기 고정 바는 상기 샤프트 및 디스크 부재의 회전시 이들과 상호작용하여 이들을 청소하게 된다. HVP에는 물질 배출을 위한 이측 배출구가 구비되어 있다. HVP의 총 부피는 17.5 L이고, 처리량은 12 L였다. 하우징, 샤프트 및 디스크 부재를 핫 오일 가열 시스템(hot oil heating system)을 통해 모두 가열하였다. 상기 반응기 내의 열전달 면적은 0.67 m^2 였다. 온도는 HVP 내의 3 지점:(1) 반응기 입구 영역(영역(1)), (2) 반응기 중간 영역(영역(2)) 및 (3) 반응기 출구 영역(영역(3))에서 제어하고 모니터링하였다. 변속 모터로 최대 토크 1200 Nm에서 교반기 샤프트를 구동하였다. 증기 제거를 위해서 영역(2) 정상부의 반응기에 진동 펌프를 부착하였다.
- <107> 연속 2축 압출을 위한 일반 절차
- <108> 2축 압출은, 뉴저지 램지(Ramsey, New Jersey) 소재의 Coperion Corp.가 상품명 "COPERION ZSK-25 WORLD LAB EXTRUDER"로 판매하고 있는, L/D 41:1의 공회전형 25 mm 2축 압출기(TSE)를 사용하여 수행하였다. 상기 압출기에 대한 배럴 영역(barrel zone)은 길이가 4D(100 mm)이다. 상기 압출기는 모든 실시예에서 축 속도(screw speed)를 300 rpm으로 하여 320°F(160°C)에서 작동하였다.
- <109> TSE는 LS1 및/또는 P(S-VP)를 배럴 영역(3)의 압출기에 첨가한 후, 이들을 용융 PS 수지에 혼입하기 위한 배럴 영역(4)에 혼련 구획을 포함한다. 상기 혼련 구획은 길이가 3D이고, 분산 혼합용 고전단 강도 및 중간전단 강도의 정방향 혼련 부재 및 용융 시일(melt seal) 생성 및 분배 혼합용 저전단 강도의 역방향 혼련 부재를 포함한다. 배럴 영역(5) 초입에 길이가 1D인 소형 통기구를 사용하여, 배럴 영역(3)로의 분말 첨가로 인해 포획된 공기를 배기하였다. 분산 및 분배 혼합을 위한 전단 에너지를 추가하기 위해, 3개의 하류 혼합 구획을 포함시켰다. 3.5D 혼합 구획은 배럴 영역(5) 및 (6)에 이르고, 2.5D 혼합 구획은 배럴 영역(7)에 이용되며, 3D 혼합 구획은 배럴 영역(8) 및 (9)에 걸쳐 위치한다. 모든 경우에, 중간전단 내지 저전단 강도의 정방향 혼련 부재, 및 좁은 패들형, 저전단 강도의 역방향 혼련 부재를 사용하여 적절한 분산 및 분배 혼합이 이루어지도록 하였다. 배럴 영역(9) 내의 2D(50 mm) 진공 통기구에 52 torr(6.9 kPa)의 진공을 가하여 임의의 휘발물을 제거하였다. 열적 균일성 및 추가 분배 혼합을 달성하기 위해, Coperion Corp.가 상품명 "ZME"로 판매하고 있는 기어형 혼합 부재를 상기 진공 통기구의 하류에 사용하였다. 배럴 영역(4) 및 (6) 각각의 혼련 구획에 대해 함침 깊이의 열전대를 사용하여 용융 스트림의 온도를 모니터링하고 기록하였다. 1.25 인치(3.12 cm) 1축 압출기(SSE) (코네티컷주 파우카트(Pawcatuck, Connecticut) 소재의 Davis-Standard가 상품명 "KILLION KTS-125 SINGLE-SCREW EXTRUDER"로 판매)로서 24개의 플라이트가 장착된 3.0:1 압축 범용 스크류가 구비된 압출기를 사용하여 용융 수지의 TSE 영역(1)으로의 연속 압출을 수행하였다. 2축 압출기의 배럴 영역(3) 내 대기로 개방된 2D(50 mm) 포트로 LS1 및/또는 P(S-VP)를 공급하는 것은 뉴저지주 피트만(Pitman, New Jersey) 소재의 K-Tron International이 상품명 "K-TRON GRAVIMETRIC FEEDER, MODEL KCLKT20"로 판매하고 있는, 트윈 나사송곳 스크류(twin auger screw)가 구비된 중력 공급기를 사용하여 수행하였다. TSE로부터의 압출물을, 노스캐롤라이나주의 히코리(Hickory, North Carolina) 소재의 Dynisco Extrusion이 상품명 "NORMAG"로 판매하고 있는 10.3 mL/회전 기어 펌프를 통해 계량 투입하고, 1/2 인치(1.3 cm) 직경 파이프를 통해 압출하여 스트랜드(strand)를 형성하였다. 상기 스트랜드를 수중 8°C에서 냉각시키고 펠릿화하였다.
- <110> 실시예 1-2
- <111> 구입한 LS1의 XRD 분석은 d-층 간격이 2.42 nm임을 나타내었다. 공급 용액을, (표 1에 나타난 바와 같이) THF 중 LS1 및 P(S-t-BMA)의 양을 변화시키면서, THF 중 P(S-t-BMA)를 용해한 후, LS1을 첨가하여 제조하였다.
- <112> 각각의 P(S-t-BMA)/LS1 공급 용액을, 문헌[the General Procedure for Masterbatch Preparation]에 기술한 바

와 같이 0.48 l/min에서 기어 펌프를 통해 고점도 가공기로 공급하였다. HVP를 178℃ 및 90 torr로 설정된 진공에서 가열하였다. 상기 주 교반기 샤프트를 63 rpm의 속도에서 교반하고, 배출 스크류를 155 rpm에서 작동하였다. HVP 내의 온도는 각각 실시예에서 일정 유지하였다: 영역(1) = 132℃, 영역(2) = 182℃ 및 영역(3) = 175℃.

<113> 생성된 P(S-MAn)/LS1 복합체를 XRD에 의해 분산 정도를 측정하고, 적외선 분광법에 의해 메타크릴산과 무수물의 합성을 확인함으로써 분석하였다. 양 복합체가 d-층 간격이 3.7 nm인 층상 실리케이트를 함유하는 것으로 확인하였고, 2차 및 3차 회절 패턴을 나타내었다. 생성된 복합체의 적외선 분석은 산 및 무수물이 존재함을 나타내었다.

<114> 이어서, 문헌[the General Procedure for Continuous Twin-Screw Extrusion]에 따라 실시예 1의 3:1 P(S-MAn)/LS1 마스터배치를 PS에 투입하였으며, 여기서 PS는 용융되고, 5.4 kg/hr(12 lb/hr)의 속도에서 1축 압출기를 통해 2축 압출기로 공급하고, 펠릿화된 마스터배치를 1.4 kg/hr(3 lb/hr)의 속도에서 영역(3)으로 투입하였다. 생성된 압출물의 PS:P(S-MAn):LS1 중량비는 80:15:5였다. 처리량은 6.8 kg/hr(15 lb/hr)였다. 압출물 일부를 필름으로 압축하고, XRD를 통해 분석하였으며, 이는 압출물 내 층상 실리케이트의 d-층 간격이 3.7 nm임을 나타내었다.

【표 1】

실시예	P(S-t-BMA) 대 LS1의 비율	PS-t-BMA, kg	PTSA, g	LS1, kg	THF, kg	XRD d-층 간격, nm
1	3:1	9.70	97	3.23	48.9	3.7
2	1:1	3.00	30	3.00	41.6	3.7

<116> 실시예 3

<117> 독일 D-79219 스타우펜(D-79219 Staufen, Germany) 소재의 IKA Labortechnik GmbH & Co. KG가 상품명 "MKD 0,6-H60 IKA VISC MEASURING KNEADER"로 판매하는 회분식 진공 가공기(BVP: Batch Vacuum Processor)를 120℃에서 가열하였다. BVP는 용적 600 mL의 혼련 용기를 구비하였고, 처리량은 300 mL였다. 용기의 바닥은, 배치가 핫 오일 순환기를 통해 가열되도록 하는 이중벽형이다. 수평 및 수직 모두로 혼합하는 모터에 고정된 2개의 혼련 패달에 의해 혼련하였다. 패달은 벽과 이들 서로를 연속적으로 닦아내었다. BVP의 두께는 진공이 형성될 수 있고, 액체가 유입될 수 있는 포트였다. 160 watt의 일정한 출력력을 갖는 DC 모터를 60 Nm의 토크를 전송하여 상기 패달을 구동시킬 수 있는 기어 어셈블리로부터의 하류방향으로 설치하였다.

<118> P(I)-DVB-tBDMS(100 g)를 상기 용기에 첨가하였다. 상기 혼합물을 용융되도록 한 후, LS1 100 g을 상기 용기에 첨가하였다. 상기 패달을 63 rpm의 속도로 교반하였다. 상기 복합체를 30 분 동안 혼합되도록 하였고, 분취물(샘플 3A)을 수득하였다. 이 시점에서, PTSA 1.0 g을 상기 혼합물에 첨가하였다. 상기 용기를 밀봉하고 60 torr의 진공 수준을 유지하였다. 생성된 복합체를 63 rpm에서 추가 63 분 동안 혼합되도록 하였다. 30 분 후, 분취물(샘플 3B)을 취하였다. 샘플 3A 및 3B에 대한 XRD 분석을 수행하였다. 샘플 3A의 d-층 간격이 2.9 nm임을 측정하였고, 샘플 4B의 d-층 간격이 3.3 nm임을 측정하였다. 샘플 3A 및 3B로부터의 복합체에 대한 ²⁹Si MAS NMR 분석을 또한 수행하였고, 트리알킬실릴-보호된 히드록실기, t-부틸-Si(CH₃)₂-O-의 적어도 부분적인 탈보호를 확인하였다. 11.7% (3A)에서 10.9% (3B)로의, 보호된 말단기와 연관된 공명(+17.5 ppm)의 상대 강도 감소로써 탈보호를 확인하였다.

<119> 비교예 A-B 및 실시예 4-5

<120> 비교예 A-B 및 실시예 4-5를 표 2에 나타내는 바와 같은 복합체에 의해 제조하였다. P(I)-DVB-tBDMS 및 THF를 P(I)-DVB-tBDMS를 완전히 용해시킬 때까지 혼합하였다. 이어서 층상 실리케이트(LS2 또는 LS3)를 용액에 첨가하고, 용액 중 분산될 때까지, 1 시간 동안 셰이커(shaker) 상에서 혼합되도록 하였다. 명시되는 경우, TBAF를 점토 함유 용액에 첨가하고, 상기 최종 용액을 셰이커 상에서 24 시간 동안 혼합되도록 하였다. 생성된 용액의 분취물 샘플을 추출하고, 상기 용매를 진공 오븐에서 제거하였다. 비교예 A-B 및 실시예 4-5를 XRD 및 ²⁹Si MAS NMR을 통해 분석하였다. XRD 분석 결과는 표 2에 나타내었다.

<121> ²⁹Si MAS NMR 분석으로써, 트리알킬실릴 보호된 히드록실기, t-부틸-Si(CH₃)₂-O-의 존재 감소에 의해 판단하여 비교예 A-B 및 실시예 4-5로부터 적어도 부분적인 탈보호가 일어났음을 확인하였다. 트리알킬실릴 보호된 히드

록실기와 연관된 +17.5 ppm에서의 ^{29}Si MAS NMR 공명의 상대 강도를 표 2(하기)에 나타내었다.

【표 2】

	P(I)-DVB-tBDMS, g	THF, g	TBAF, ml	LS2, g	LS3, g	XRD d-층 간격, nm	^{29}Si MAS NMR으로부터의 +17.5 ppm에서의 공명 상대 강도, %
비교예 A	50	300	-	50	-	1.5	8.5
실시예 4	50	300	40	50	-	최대 2.0 nm 및 4.0 nm를 갖는 다중상	3.5
비교예 B	50	300	-	-	50	1.1	6.2
실시예 5	50	30	40	-	50	최대 1.7 nm 및 3.2 nm를 갖는 다중상	5.6

비교예 C-D 및 실시예 6-7

비교예 C-D 및 실시예 6-7를 표 3에 나타내는 바와 같은 복합체에 의해 제조하였다. P(I)-BPTMDSCP 및 용매(THF 및 톨루엔)를 P(I)-BPTMDSCP를 완전히 용해시킬 때까지 혼합하였다. 이어서 층상 실리케이트(LS1 또는 LS4)를 용액에 첨가하고, 용액 중 분산될 때까지, 1 시간 동안 셰이커 상에서 혼합되도록 하였다. 명시되는 경우, HCl을 점토 함유 용액에 첨가하고, 상기 최종 용액을 셰이커 상에서 72 시간 동안 혼합되도록 하였다. 생성된 용액의 분취물 샘플을 추출하고, 상기 용매를 진공 오븐에서 제거하였다.

비교예 C-D 및 실시예 6-7을 XRD를 통해 분석하고, 표 3(하기)에 나타내었다.

【표 3】

	P(I)-BPTMDSCP, g	톨루엔, g	THF, g	HCl, mL	LS1, g	LS4, g	XRD d-층 간격, nm
비교예 C	35	70	240	-	35	-	2.4
실시예 6	35	70	240	5	35	-	2.8
비교예 D	35	70	240	-	-	35	2.4
실시예 7	35	70	240	5	-	35	2.6

본 발명의 다양한 수정예 및 변경예가 본 발명의 범위 및 사상으로부터 이탈함 없이 당업자에 의해 제시될 수 있으며, 본 발명에서 앞서 언급한 예시적 실시예는 본 발명을 과도하게 한정하지 않는 것으로 이해되어야 한다.