(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0143864
(43) 공개일자 2015년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 3/08 (2006.01) *C09C 1/04* (2006.01)
C09C 1/34 (2006.01) *C09C 1/36* (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01) *C09C 1/62* (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01) *C09C 3/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09C 3/08 (2013.01)
C09C 1/043 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7034142(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년04월17일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2010-7026319
원출원일자(국제) 2009년04월17일
심사청구일자 2014년02월04일
(85) 번역문제출일자 2015년11월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/040947
(87) 국제공개번호 WO 2009/131910
국제공개일자 2009년10월29일
(30) 우선권주장
61/047,849 2008년04월25일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
넬슨 제임스 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
아치발드 매튜 엔
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

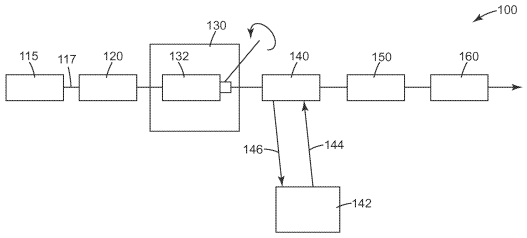
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **입자의 표면 개질 방법**

(57) 요 약

작용화된 입자의 제조 방법은 입자와, 상기 입자와 반응하는 표면 처리제와, 용매로 제조된 공급 재료를 제공하는 단계를 포함한다. 공급 재료를 마이크로파 방사선에 노출시켜 공급 재료를 가열하고 입자를 표면 처리제와 반응시켜, 약 60분 미만 내에 작용화된 입자를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09C 1/346 (2013.01)
C09C 1/3684 (2013.01)
C09C 1/407 (2013.01)
C09C 1/62 (2013.01)
C09C 3/10 (2013.01)
C09C 3/12 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)
C01P 2006/22 (2013.01)
(72) 발명자
톰슨 웬디 엘
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
티펜브룩 그랜트 에프
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명 세 서

청구범위

청구항 1

입자와, 상기 입자와 반응하는 표면 처리제와, 용매를 포함하는 공급 재료를 제1 온도에서 제공하는 단계; 및

공급 재료를 가열하고 입자를 표면 처리제와 반응시켜, 약 60분 미만 내에 작용화된 입자를 제공하도록, 공급 재료를 마이크로파 방사선에 노출시키는 단계를 포함하는, 작용화된 입자의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 마이크로파 반응기를 사용하여, 입자와 표면 처리제 사이에 반응을 개시하여, 작용화된 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 예를 들어, 금속 산화물 입자와 같은 소정의 입자가 혼입된 복합 재료는 입자가 주위 매트릭스 재료, 대개 유기 중합체와 상용성일 경우 유용할 수 있다. 상용성을 달성하기 위한 한 가지 기술은 입자 표면의 화학적 개질에 의한 것이다.

[0003] 입자의 표면 개질을 이루는 기술은 공지되어 있다. 예를 들어, 가수분해된 알콕시실란은 입자의 표면 상의 하이드록실기와 반응되어 실란 작용화된 입자를 제공할 수 있다. 용매 용액(예를 들어, 물과 알코올의 혼합물)의 비점 이하의 온도에서 작동하는 배치 반응기 시스템(batch reactor system)에서, 이들 반응은 완료 시간이 2시간에서 최대 약 24시간 정도 걸릴 수 있다. 이러한 표면 개질 공정에 대한 긴 반응 시간은 제조 비용을 높게 유지하였다. 이러한 높은 비용 때문에, 작용화된 입자의 경제적인 사용은 제한되어 왔다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 작용화된 입자의 개선된 제조 방법을 제공한다. 일 태양에서, 본 발명은

[0005] 입자와,

[0006] 상기 입자와 반응하는 표면 처리제와,

[0007] 용매를 포함하는 공급 재료를 제1 온도에서 제공하는 단계; 및

[0008] 공급 재료를 마이크로파 방사선에 노출시켜 공급 재료를 가열하고 입자를 표면 처리제와 반응시켜, 약 60분 미만 내에 작용화된 입자를 제공하는 단계를 포함하는, 작용화된 입자의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 태양을 설명하기 위해서 본 명세서에 사용되는 다양한 용어는 당업자에게 알려진 것과 동일한 의미를 갖는 것으로 이해될 것이다. 명확하게 하기 위하여, 소정 용어는 본 명세서에서 설명된 의미를 갖는 것으로 이해될 것이다.

[0010] "유기 매트릭스"는 중합체 재료나 또는 중합체 재료에 대한 전구체(예를 들어, 단량체 또는 올리고머)를 말한다.

[0011] "마이크로파"는 1 ㎜ 내지 1 m의 전자기 스펙트럼 내의 파장에 의해 특징지워지고, 100 내지 5,000 ㎒의 주파수에 상응하는 전자기 에너지의 형태를 말한다.

[0012] "사실상 대칭인 입자"는 길이, 폭 및 높이의 측정값이 사실상 동일하고 그러한 입자의 평균 종횡비가 대략 1인 비교적 대칭인 입자를 말한다.

[0013] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를

포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4 및 5를 포함한다).

[0014] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 부정 관사("a" 또는 "an") 뒤에 오는 명사의 단수형은 그 내용이 명백하게 달리 나타내지 않는 한 복수형을 포함하는 것으로 간주된다.

[0015] 달리 지시하지 않는 한, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용되는 양 또는 성분, 특성의 측정 등을 표현하는 모든 숫자는 모든 경우에 "약"이라는 용어에 의해 수정되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 표시되지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 기술된 수치 파라미터는 본 기술분야의 당업자가 본 발명의 교시를 이용하여 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 아무리 적더라도 각 수치 파라미터는 보고된 중요한 자리 수에 비추어 그리고보통의 반올림법에 의해 적어도 해석되어야 한다. 넓은 범주의 본 발명을 설명하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정 실시예에 개시된 수치값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나, 어떤 수치 값이라도 그 개개의 시험 측정에서 발견되는 표준 편차로부터 필수적으로 생기는 오차를 본질적으로 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 본 발명의 실시 형태들을 설명함에 있어서, 이들 실시 형태의 구성요소들이 도면 부호로 식별되고 동일한 도면 부호가 동일한 구성요소를 나타내는 도면을 참고한다.

<도 1>

도 1은 본 발명의 실시 형태에 따른 연속 마이크로파 반응기 시스템의 개략도.

당업자는 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용, 실시예 및 첨부된 특허청구범위를 포함한 본 명세서의 나머지에 기재된 실시 형태들을 한층 더 고려하면 본 발명의 특징을 이해할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 미처리 입자의 표면 상의 작용기와 반응성인 하나 이상의 표면 처리제(들)를 사용하여 작용화된 입자를 제조하는 방법을 제공한다. "반응성"은 표면 처리제(들)가 공유 결합, 이온 결합, 수소 결합 등 중 어느 하나를 통하여 미처리 입자의 표면 상의 작용기와 상호작용함을 의미한다. 본 발명의 방법은 반응물들의 신속한 프로세싱을 촉진시켜 입자를 표면 처리제(들)와 신속히 반응시키고, 이로써 입자의 표면 처리에 대한 종래의 합성 접근법과 비교할 때 단축된 기간 내에 마이크로입자 및 나노입자를 비롯한 작용화된 입자를 제공하게 된다. 본 발명의 방법은 반응 성분들의 밀폐형 용기 마이크로파 가열을 이용하여, 작용화된 입자의 제조에서 가속된 반응 속도를 제공한다.

[0018] 본 발명의 일부 실시 형태에서, 입자는 사실상 대칭 마이크로입자 또는 나노입자이다. 예로서, 사실상 대칭인 입자에는 사실상 구형, 사실상 정육면체 등인 것들이 포함된다. 다른 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 입자는 모든 3개의 공간적 측정값에서 대칭이 아니다. 그러한 비대칭 입자는, 예를 들어 개개의 입자가 종축 및 횡축을 포함하며 종축이 횡축보다 길다는 점에서 니들형(needle-like)이거나 세장형(oblong)일 수 있다. 달리 말하면, 사실상 대칭인 입자는 전형적으로 사실상 동일한 길이, 폭 및 높이를 나타내는 반면, 비대칭 입자는 적어도 하나의 공간적 측정치가 다른 두 가지보다 크거나 작다.

[0019] 본 발명의 방법은, 주위 압력에서 작동하는 개방형 반응 용기에서보다 더욱 신속하게, 작용화된 입자, 일부 실시 형태에서는 작용화된 나노입자를 제공한다. 본 발명의 방법에 의해 생성된 작용화된 입자는, 예를 들어 내마모성 코팅, 고굴절률 코팅, 또는 자외 방사선의 영향에 저항성을 갖는 코팅으로서 사용되는 복합 재료 내로 혼입될 수 있다. 게다가, 본 발명의 방법은 빠른 반응 속도, 반응의 개선된 제어 및 높은 처리량의 가능성을 조장한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 표면 개질된 입자의 제조는 배치(batch) 방식의 합성으로 달성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 방법은 충전 복합체의 제조를 위한 연속 공정에 이용되는데, 여기서 작용화된 입자는 먼저 용매를 제거하거나 또는 작용화된 입자를 건조시킬 필요 없이 유기 매트릭스(예를 들어, 중합체)와 혼합된다. 본 발명에 따라 제조된 작용화된 나노입자는, 예로서 섬유유리 수지 복합체 및 양질의 광학 필름을 비롯한 임의의 다양한 복합 재료에 사용하기에 적합하다.

[0020] 본 발명의 방법을 위한 출발 재료는 초기에, 미반응 입자, 용매 및 하나 이상의 표면 처리제(들)를 포함하는 공급 재료를 제공하도록 혼합된다. 수성 매질에서(예를 들어, 물이 주 용매임), 미반응 입자는 표면 처리제가 첨가된 하이드로졸을 형성한다. 표면 처리제(들)와 수성 졸을 상용화하는 데 공용매가 필요한 경우, 선택적인 공용매가 수성 공급 재료의 제형에 포함될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 입자는 유기 용매 내에 분산되어 유기

졸을 제공한다. 또 다른 실시 형태에서, 입자는 (액체 매질이 물과 유기 액체 둘 모두를 포함하는) 혼합 졸 내에 분산된다.

[0021] 졸의 제형에서, 미반응 입자가 용매에 첨가된다. 본 발명의 실시 형태에서, 입자는 크기가 상대적으로 균일하며, 졸 형태로 포함될 때 비응집성이다. 유용한 입자는 작용화된 최종 생성물의 원하는 용도에 따라 임의의 다양한 크기일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 입자는 그의 평균 두께가 1 마이크로미터 이상이라는 점에서 마이크로입자이다. 일부 실시 형태에서, 입자는 최대 약 30 마이크로미터의 평균 두께를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 입자는 그의 평균 두께(예를 들어, 길이, 폭 또는 높이)가 약 1 마이크로미터 미만, 일부 실시 형태에서는 약 500 nm 미만, 일부 실시 형태에서는 약 100 nm 미만, 그리고 일부 실시 형태에서는 약 50 nm 미만이라는 점에서 나노입자이다. 일부 실시 형태에서, 입자는 사실상 대칭이다.

[0022] 미반응 입자는 임의의 다양한 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 입자는 유기 재료를 포함하며, 다른 실시 형태에서, 입자는 무기 재료를 포함한다. 본 발명의 실시 형태에서, 입자는, 예를 들어 금속, 무기 산화물, 무기 황화물, 무기 안티몬화물, 무기 염, 무기 질화물, 금속 입자, 금속 코팅 입자가 제한 없이 포함되는 무기 재료의 넓은 카테고리로부터 선택될 수 있다. 적합한 유기 재료에는, 예를 들어 카본 블랙 및 유기 안료가 포함된다. 무기 안료가 또한 사용될 수 있다.

[0023] 무기 입자를 이용하는 본 발명의 실시 형태에서, 이러한 입자에는, 예를 들어 금, 백금, 은, 니켈의 입자 및 이들의 둘 이상의 조합과 같은 금속 입자가 포함될 수 있다.

[0024] 일부 실시 형태에서, 카본 블랙 및 유기 안료와 같은 유기 입자가 본 발명의 방법에 유용하다. 적색 산화철, 황색 763ED(크롬산납), 녹색 Co (Al, Cr)$_2$O$_4$, 나트륨 알루미노 설포실리케이트(울트라마린 블루), 탄산스트론튬, 인산아연, 수산화탄산마그네슘 및 이들의 둘 이상의 조합과 같은 무기 안료가 또한 사용될 수 있다.

[0025] 무기 산화물이 본 발명의 방법에 사용하기에 적합할 수 있다. 적합한 산화물에는 지르코니아, 산화알루미늄, 이산화티타늄, 산화철, 산화아연, 이산화규소(실리카), 삼산화안티몬, 산화붕소, 아산화붕소, 산화비스무트(III), 산화구리(I), 산화구리(II), 산화크롬(III), 산화철(II), 산화철(III), 산화마그네슘 - MgO, 산화망간(IV)(이산화망간 - MnO$_2$)이 포함된다.

[0026] 일부 실시 형태에서, 적합한 입자에는, 황화구리(I) - Cu$_2$S, 황화구리(II) - CuS 및 황화아연 - ZnS를 제한 없이 포함할 수 있는 무기 황화물의 입자가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 적합한 입자에는 인화인듐, 인화알루미늄, 황동, 금속 코팅 유리, 탄화붕소 - B$_4$C, 질화붕소 - BN, 탄화칼슘 - CaC$_2$, 수산화칼슘, 수산화구리(II), 수산화리튬, 수산화마그네슘, 알루미늄, 수산화알루미늄, 황산알루미늄, 황산칼슘, 탄산코발트(II), 탄산구리(II), 질산구리(II), 황산구리(II), 탄산리튬, 질산리튬 - LiNO$_3$, 황산리튬 - Li$_2$SO$_4$, 탄산마그네슘 - MgCO$_3$, 인산마그네슘 - Mg$_3$(PO$_4$)$_2$, 황산마그네슘 - MgSO$_4$, 황산망간(II) 1수화물 - MnSO$_4$.H$_2$O, 인산망간(II) - Mn$_3$(PO$_4$)$_2$, 탄산니켈(II) - NiCO$_3$, 수산화니켈(II) - Ni(OH)$_2$, 질산니켈(II) - Ni(NO$_3$)$_2$, 이산화규소 - SiO$_2$, 이산화티타늄(산화티타늄(IV)) - TiO$_2$, 탄산아연 - ZnCO$_3$, 산화아연 - ZnO, 황산아연 - ZnSO$_4$가 포함된다.

[0027] 상기 미립자 재료들의 임의의 둘 이상의 조합은 본 발명의 범주 내에서 고려된다.

[0028] 본 발명의 소정 실시 형태에서, 미반응 입자는 이산화규소(SiO$_2$ 또는 "실리카")를 포함한다. 적합한 이산화규소 입자는 나노입자 또는 마이크로입자로서 제공될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이산화규소 입자는 중실 입자(예를 들어, 중공이 아님)이다. 일부 실시 형태에서, 이산화규소 입자는 중공 유리 미소구체로서 제공될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 이산화규소 입자는 중실(예를 들어, 중공이 아님) 유리 비드로서 제공될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 콜로이드성 실리카가 바람직하다. 콜로이드성 티타니아, 콜로이드성 알루미나, 콜로이드성 지르코니아, 콜로이드성 바나디아, 콜로이드성 크로미아, 콜로이드성 산화철, 콜로이드성 산화안티몬, 콜로이드성 산화주석, 및 이들의 둘 이상의 혼합물과 같은 다른 콜로이드성 금속 산화물이 이용될 수 있다. 적합한 콜로이드성 입자는 실리카와 같은 단일 산화물을 본질적으로 포함할 수 있거나, 또는 한 가지 유형의 산화물의 코어 - 다른 유형의 산화물이 그 위에 침착됨 - 를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 적합한 콜로이드성 입자는 금속 산화물이 위에 침착된 금속 산화물과 다른 재료의 코어를 포함한다.

[0029] 콜로이드성 마이크로입자 또는 나노입자는 바람직하게는 크기가 상대적으로 균일하며, 응집, 침전, 젤화, 또는 졸 점도의 극적인 증가를 피하기 위해서 사실상 응집되지 않은 상태로 유지된다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 사용하기에 특히 바람직한 부류의 입자에는 무기 입자의 졸(예를 들어, 액체 매질 중 무기 입자의 콜로이드

성 분산물), 특히 비정질 실리카의 졸이 포함된다. 이들 졸은 다양한 기술에 의해 다양한 형태로 제조될 수 있고 그 예로는 하이드로졸(여기서 물은 액체 매질로서 사용함), 오르가노졸(여기서 유기 액체가 사용됨), 및 졸 혼합물(여기서 액체 매질은 물과 유기 액체 둘 모두를 포함함)이 있다. 예를 들어, 미국 특허 제2,801,185호(아일러(Iler)) 및 제4,522,958호(다스(Das) 등)를 참조한다. 또한, 문헌[R. K. Iler in The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York (1979)]을 참조한다.

[0030] 적합한 실리카 하이드로졸이 다양한 입자 크기 및 농도로 구매가능하며, 예를 들어 미국 일리노이주 나퍼빌 소재의 온데오 날코 케미칼 컴퍼니(Ondeo Nalco Chemical Company)로부터 상표명 "날코(Nalco) 2329" 및 "날코 2327"로 입수가능한 것들이 있다. 적합한 실리카 졸의 다른 공급원이 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 닛산 케미칼 아메리카 코포레이션(Nissan Chemical America Corporation)으로부터 상표명 "닛산(Nissan) MP2040"으로 구매가능하다. 실리카 하이드로졸은, 예를 들어 알칼리 금속 규산염의 수용액을 산을 사용하여 pH가 약 8 또는 9로 되도록 부분적으로 중화시켜 (용액의 결과적인 나트륨 함량이 산화나트륨을 기준으로 약 1 중량% 미만이 되도록) 제조될 수 있다. 실리카 하이드로졸을 제조하는 다른 방법, 예를 들어 전기투석, 규산나트륨의 이온 교환, 규소 화합물의 가수분해, 및 원소상 규소의 용해가 알려져 있다.

[0031] 본 발명에서, 공급 재료는 입자를 표면 처리제와 조합함으로써, 전형적으로 졸 형태로 제조된다. 본 발명의 방법은 유기 중합체와 같은 유기 매트릭스 재료와 상용성인 작용화된 입자를 제공한다. 적합한 표면 처리제에는 유기실란, 유기티타네이트, 유기지르코네이트, 유기산, 유기아민, 유기티올, 포스핀산 및 그의 조합이 제한 없이 포함된다.

[0032] 입자가 콜로이드성 이산화규소, 산화지르코늄, 이산화티타늄을 포함하는 응용에서, 졸 내의 입자의 농도는 전형적으로 약 60 내지 약 20 중량%, 일부 실시 형태에서는 55 내지 30 중량%, 일부 실시 형태에서는 약 35 내지 45 중량%이다.

[0033] 추가적으로, 입자 크기가 상이한 입자들의 혼합물이 본 발명에 따라 표면 처리될 수 있다. 입자 크기들의 몇몇 적합한 조합의 예에는 두께가 약 20 ㎚인 입자와 두께가 약 142 ㎚인 입자와 같은 다른 더 큰 입자의 혼합물이 포함된다. 추가적으로, 20 ㎚ 입자는 200 ㎚ 입자와 조합될 수 있고, 20 ㎚ 입자는 500 ㎚ 입자와 조합될 수 있다. 상기 조합된 입자 크기들의 적합한 중량비는 넓은 범위 내에 있을 수 있으며, 일부 실시 형태에서는 1/20 내지 20/1이다.

[0034] 본 발명의 실시 형태에서, 입자의 표면 상의 반응성 기(예를 들어, 하이드록실 기)는 표면 처리제(들)와 상호작용하여 작용화된 입자를 형성하는 데 이용된다. 소정 실시 형태에서, 입자의 표면 상의 반응성 기(예를 들어, 하이드록실 기)는 표면 처리제(들)와 공유 결합한다. 일부 실시 형태에서, 입자의 표면 상의 반응성 기는 표면 처리제(들)와 이온 결합한다.

[0035] 산화물 입자(예를 들어, 이산화규소, 이산화티타늄, 이산화지르코늄 등)를 이용하는 본 발명의 실시 형태에서, 적합한 표면 처리제에는 입자의 표면을 따라 하이드록실 기와 반응하는 것들이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 적합한 표면 처리제에는 유기실란이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 적합한 유기실란은 1개의 유기 치환기 및 3개의 가수분해성 치환기를 포함한다. 예시적인 유기 실란에는 [2-(3-사이클로헥세닐) 에틸] 트라이메톡시실란, 트라이메톡시(7-옥텐-1-일) 실란, 아이소옥틸 트라이메톡시-실란, N-(3-트라이에톡시실릴프로필) 메톡시에톡시에톡시에틸 카르바메이트, N-(3-트라이에톡시실릴프로필) 메톡시에톡시에톡시에틸 카르바메이트, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시실란, 알릴 트라이메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시) 프로필메틸다이메톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필)메틸다이메톡시실란, - 9 -3-(메타크릴로일옥시)프로필다이메틸에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시) 프로필다이메틸에톡시실란, 비닐다이메틸에톡시실란, 페닐트라이메톡시실란, n-옥틸트라이메톡시실란, 도데실트라이메톡시실란, 아이소옥틸트라이메톡시실란, 옥타데실트라이메톡시실란, 프로필트라이메톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 비닐메틸다이아세톡시실란, 비닐메틸다이에톡시실란, 비닐트라이아세톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이아이소프로폭시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이페녹시실란, 비닐트라이-t부톡시실란, 비닐트리스-아이소부톡시실란, 비닐트라이아이소프로페녹시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 스티릴에틸트라이메톡시실란, 메르캅토프로필트라이메톡시실란, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란, 헵타메틸(2-[트리스(2-메톡시에톡시)실릴]에틸)트라이실록산(예를 들어, 미국 특허 제7,033,975호에 기재된 바와 같음), 폴리다이메틸실록산, 예를 들어 치환 및 비치환 아릴실란을 포함하는 아릴실란, 예를 들어 메톡시 및 하이드록시 치환된 알킬 실란을 포함하는, 예를 들어 치환 및 비치환 알킬 실란을 포함하는 알킬실란, 및 이들의 둘 이상의 조합이 포함된다.

[0036] 폴리우레탄 환경 내에서 실리카 입자의 포함에 적합한 표면 처리제는 적합한 2작용성 또는 3작용성 폴리올과 3-트라이에톡시실릴 프로필 아이소시아네이트의 반응에 의해 생성되어, 우레탄 결합을 가져올 수 있다. 적합한 폴리올에는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리카프로락톤 폴리올(예를 들어, 톤(Tone) 2221, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical)로부터 입수가능함), 하이드록실-종결된 폴리부타디엔 및 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜이 포함된다.

[0037] 산화물 입자와 함께 사용하기에 적합한 다른 표면 처리제에는 아크릴산, 메타크릴산, 올레산, 스테아르산, 도데칸산, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]아세트산(MEEAA), 베타카르복시에틸아크릴레이트, 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메톡시페닐 아세트산, 및 이들의 둘 이상의 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 상표명 "실퀘스트(Silquest) A1230"(미국 코네티컷주 윌톤 소재의 모멘티브 스페셜티즈(Momentive Specialties)로부터 구매가능함)으로 확인되는 독점적 실란 표면 개질제가 사용될 수 있다.

[0038] 일부 실시 형태에서, 적합한 표면 처리제에는 알킬 아민 및/또는 아릴 아민이 포함된다. 소정 실시 형태에서, C_1 내지 C_{30} 알킬 및 아릴 아민을 포함하는 표면 처리제가 사용될 수 있으며, 특히 폴리에틸렌 글리콜-작용성 아민(예를 들어, 제파민(jeffamine) 재료), 스테아릴 아민, 베헤닐 아민, 및 그의 조합이 포함된다. 다른 실시 형태에서, 적합한 표면 처리제에는 티올과, 특히 C_1 내지 C_{30} 알킬 및 아릴 티올을 포함하는 것들이 포함된다. 다른 실시 형태에서, 카르복실산을 포함하는 표면 처리제가 요구될 수 있으며, 특히 C_1 내지 C_{30} 알킬 및 아릴 카르복실산을 포함하는 것들이 요구될 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 포스핀산을 포함하는 표면 처리제가 요구될 수 있으며, 특히 C_1 내지 C_{30} 알킬 및 아릴 포스핀산을 포함하는 것들이 요구될 수 있다.

[0039] 주 용매로서 물이 사용되는 실시 형태에서, 유기 공용매가 선택적으로 졸에 첨가되어 표면 처리제뿐만 아니라 작용화된 입자의 용해성을 촉진할 수 있다. 적합한 공용매는 임의의 다양한 수-혼화성 유기 용매를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 공용매(들)는, 예를 들어 1-메톡시-2-프로판올, 에탄올, 아이소프로판올, 에틸렌 글리콜, N,N-다이메틸아세트아미드, 에틸 아세테이트, 및/또는 1-메틸-2-피롤리디논, 다이메틸 포름아미드, 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르(다이글림), 메탄올, 메톡시(에톡시(에톡시))에탄올뿐만 아니라 이들의 둘 이상의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0040] 카본 블랙과 같은 탄소질 입자는 톨루엔, 벤젠 또는 에틸 벤젠과 같은 용매 중에서 표면 처리될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 그러한 탄소질 입자에 대한 입자 농도는 약 5 내지 약 25 중량%의 범위 내에 있으며, 표면 처리 로딩은 약 0.05 내지 약 0.1 중량%이다. 일부 실시 형태에서, 표면 처리제는 지르코네이트, 티타네이트 및 유기 아릴/알킬아민 뿐만 아니라 그의 조합으로부터 선택된다.

[0041] 공급 재료는 마이크로파 공급원을 사용하여, 공급 재료 내의 미처리된 입자 및 표면 처리제(들)를 표면-작용화된 입자로 변환시키기에 충분한 시간 동안 가열된다. 마이크로파 필드(microwave field) 내에서의 공급 재료의 체류 시간은 공급 재료가 노출되는 마이크로파 필드 세기, 반응 용기 내의 공급 재료의 부피, 원하는 표면 처리의 정도 등을 비롯한 알려진 인자들에 의해 결정된다. 일부 실시 형태에서, 체류 시간은 적어도 2분이고 2시간 이하이다.

[0042] 마이크로파 가열을 사용하여 입자 표면의 작용화를 용이하게 하기 위한 시스템의 일 실시 형태가 도 1에 개략적으로 도시되어 있다. 시스템(100)은 연속 모드로 작동한다. 표면 처리제(들) 및 미처리된 입자(예를 들어, 콜로이드성 실리카 나노입자)를 졸 형태로 포함하도록 공급 재료가 제조되어 용기(115) 내에 넣어진다. 용기(115)는 관 또는 파이프(117)에 의해 펌프(예를 들어, 격막 펌프)(120)에 연결된다. 관 또는 파이프(117)는, 예를 들어 중합체 재료 또는 세라믹 재료와 같은 임의의 적합한 (예를 들어, 비반응성) 재료로 구성될 수 있다. 폴리에틸렌 관 또는 폴리프로필렌 관이 시스템(100)의 가열되지 않고/않거나 고압 하에 있지 않은 부분들에 적합할 수 있다. 펌프(120)는 공급 재료를 용기(115)로부터 마이크로파 공동(130)내의 반응 용기(132) 내로 펌핑하도록 구성되어 있다. 마이크로파 공동(130) 내로의 공급 재료의 유동은 펌프(120)에 의해 제어되고 일정한 유량일 수 있거나 또는 일정하지 않거나 또는 펄스형인 유량일 수 있다.

[0043] 일단 공급 재료가 마이크로파 공동(130) 내에 있게 되면, 이는 미반응 입자를 표면-작용화된 입자로 변환시키기에 충분한 소정 시간 동안 마이크로파 방사선에 노출된다. 반응기(132)에는 공급 재료가 마이크로파 방사선에 노출되는 동안 반응기(132) 내의 공급 재료를 교반하기/휘젓기 위해서 기계식 모터(도시되지 않음)에 결합될 수 있는 선택적인 교반 축(134)이 구비될 수 있다. 표면 작용화 반응의 완료 후, 반응 생성물이 반응기(132)로부터 관(117)을 통해 그리고 냉각된 열교환기(140) 내로 유입된다. 재순환기(142)는 유동 라인(144)을 통해 냉매

(예를 들어, 냉각된 물)를 열교환기(140)로 전달하고, 복귀 라인(146)을 통해 냉매를 되돌린다.

[0044] 시스템(100) 및 반응기(132) 내부의 압력은, 일반적으로 열교환기(140) 뒤에 위치된 배압 밸브(150)에 의해 적어도 부분적으로 제어된다. 배압 밸브(150)는 시스템(100)의 출구에서 압력을 제어하며, 반응기(132) 내의 압력을 제어하는 데 도움이 된다. 배압은 종종 적어도 0.7 MPa(100 PSI, 제곱인치당 100 파운드), 적어도 1.4 MPa(200 PSI), 적어도 2.1 MPa(300 PSI), 적어도 2.8 MPa(400 PSI), 적어도 3.5 MPa(500 PSI), 적어도 4.2 MPa(600 PSI), 또는 적어도 4.9 MPa(700 PSI)이다. 일부 실시 형태에서, 배압은 약 4.9 Mpa(700 PSI)보다 크다. 배압은 전형적으로 반응기(132) 내의 비등을 방지하기에 충분히 높아야 한다.

[0045] 본 발명의 실시 형태에서, 반응기(132) 내의 공급 재료는 표면 처리제(들)의 가수분해 및 축합 반응 온도보다 높은 온도로 유지된다. 마이크로파 가열은 공급 재료의 온도를 적어도 130℃, 적어도 140℃, 또는 적어도 150℃까지 상승시킬 수 있다. 온도가 너무 높으면, 반응기의 압력도 또한 용인할 수 없게 높을 수 있다. 온도는 전형적으로 230℃ 이하, 225℃ 이하, 또는 220℃ 이하이다. 많은 실시 형태에서, 반응 온도는 130℃ 내지 230℃의 범위, 140℃ 내지 220℃의 범위, 140℃ 내지 200℃의 범위, 150℃ 내지 200℃의 범위, 또는 150℃ 내지 180℃의 범위에 있도록 선택된다.

[0046] 반응기(132) 내의 공급 재료의 체류 시간은 시스템(100)을 통과하는 공급 재료의 유량을 변경시킴으로써 변화될 수 있다. 실시 형태에서, 공급 재료가 마이크로파 방사선에 노출되는 반응기(132) 내에서의 체류 시간은 약 2분 미만이다. 다른 실시 형태에서, 노출 시간은 적어도 2분, 적어도 4분, 적어도 6분, 적어도 8분, 또는 적어도 10분이다. 공급 재료가 마이크로파 방사선에 노출되는 체류 시간은 전형적으로 2시간 이하, 90분 이하, 60분 이하, 또는 50분 이하이다. 많은 실시 형태에서, 공급 재료는 2 내지 90분의 범위 또는 2 내지 60분의 범위의 시간 동안 마이크로파 방사선에 노출된다.

[0047] 반응기(132)로부터의 반응 생성물 또는 유출물은 수집 용기(160)에 수집될 수 있다. 유출물 내의 용매(예를 들어, 물)의 적어도 일부는 (예를 들어, 입자를 유기 매트릭스에 첨가함으로써) 작용화된 입자를 추가로 사용하기 전에 제거될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유출물은 승온에서 건조되어 용매의 제거를 용이하게 할 수 있다.

[0048] 유기 매트릭스는 용매가 제거되기 전 또는 후에 표면 처리된 입자에 첨가될 수 있다. 유기 매트릭스가 용매(예를 들어, 물)의 제거 전에 첨가되고 유기 매트릭스의 비점이 물의 비점보다 클 경우, 물은 증류, 회전 증발 또는 오븐 건조와 같은 방법을 사용하여 제거될 수 있다.

[0049] "유기 매트릭스"는 전형적으로 중합성 기를 갖는 단량체 또는 올리고머와 같은 중합체 재료에 대한 전구체 또는 중합체 재료를 포함한다. 작용화된 입자를 유기 매트릭스와 조합하기 위하여 임의의 적합한 기술이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유기 매트릭스가 중합체 재료에 대한 전구체일 경우, 작용화된 입자는 중합 반응 전에 첨가될 수 있다. 중합체 재료가 열가소성 중합체일 경우, 중합체 재료 및 작용화된 입자는 압출, 밀링(milling) 또는 브라벤더(Brabender) 혼합과 같은 적합한 혼합 공정을 사용하여 조합될 수 있다. 중합체 재료의 전구체를 포함하는 복합 재료는 종종 중합 전에 형상화되거나 코팅된다.

[0050] 단량체의 대표적인 예에는 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 에폭시 등이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 반응성 올리고머의 대표적인 예에는 (메트)아크릴레이트화 폴리에스테르, (메트)아크릴레이트화 폴리우레탄 또는 아크릴이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 중합체 재료의 대표적인 예에는 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트 및 폴리이미드가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0051] 복합 재료의 형성을 위한 한 가지 예시적인 공정은 증류 또는 회전 증발, 강하 경막 증발(falling film evaporation), 와이핑 경막 증발(wiping film evaporation), 갭 건조, 스프레이 건조 등과 같은 방법을 사용하여 열수 반응기로부터의 유출물을 약 40% 또는 그 이상의 고형물로 농축시키는 것을 포함한다. 공용매 및 표면 개질제가 상기 농축물에 첨가될 수 있다. 유기 매트릭스의 첨가 후, 공용매 및 물이 제거된다. 용해된 카르복실산 및/또는 그의 음이온 중 적어도 일부분은 농축 단계 동안 또는 표면 개질 후에 제거될 수 있다.

[0052] 작용화된 입자를 유기 매트릭스, 예를 들어 중합체 재료에 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 작용화된 입자는 중합체 재료의 인장 강도를 증가시키기 위하여 첨가될 수 있거나 또는 증점제로서 유기 매트릭스에 첨가될 수 있다. 작용화된 입자는 가시광의 파장보다 더 작을 수 있기 때문에, 유기 매트릭스 내에 그의 존재는 종종 육안으로 감지될 수 없다. 즉, 유기 매트릭스의 인장 강도 또는 두께는 유기 매트릭스의 외양에 영향을 주지 않고서 증가될 수 있다. 예를 들어, 작용화된 입자는 높은 광 투과율이 요구되는 응용을 위해 유기 매트릭스 중에 현탁 또는 분산될 수 있다.

[0053] [실시예]

[0054] 본 발명의 추가의 실시 형태가 후속하는 비제한적인 실시예에서 설명되어 있다.

[0055] 절차 1: 연속 유동 마이크로파 열수 반응기

[0056] (미국 코네티컷주 셸톤 소재의 밀레스톤, 인크.(Milestone, Inc.)로부터 획득되는 상표명 플로우신쓰(FLOWSYNTH)로 구매가능한) 연속 유동 마이크로파 반응기 시스템을 사용하여 작용화된 입자를 제공하였다. 플로우신쓰 시스템은 격막 펌프, 0.18 리터 교반 반응기 공동 및 물 재순환기의 사용을 통해 냉각된 냉각 출구 포트로 이루어졌다. 공급 재료를 플라스틱 용기로부터 격막 펌프의 입구 내로, 그리고 마이크로파 공동 내에 배치된 용적이 0.18 리터로 이루어진, 교반 탱크 반응기 기하학적 형상과 일치하는 관형 반응기 내로 중력 공급하였다. 배압 조절기(미국 미네소타주 엘크 리버 소재의 테스콤 인더스트리얼 컨트롤즈(TESCOM Industrial Controls))는 압력 제어를 제공하였다. 공급 재료를 관형 반응기를 통하여 펌핑하였고, 반응기 내에서 소정 시간을 보낸 후(반응기 부피/반응물 유량으로부터 계산됨), 반응 생성물이 반응기 프로파일의 냉각된 섹션을 경유함에 따라, 외부 냉각기를 사용하여 반응된 생성물을 즉시 냉각시켰다. 생성물을 적합한 용기에 수집하였다.

[0057] 절차 2: 리올로지 측정

[0058] 쿠베테 모드(Couvette mode)에서 아레스 리오메트릭 사이언티픽(Ares Rheometric Scientific)(미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼츠(TA instruments)) 유량계에서 나노복합체 샘플의 유량 분석(rheometric analysis)을 수행하였다.

[0059] 절차 3: 파괴 인성 시험을 위한 일반적 절차

[0060] 0.13 ㎝/분(0.050 인치/분)의 변경된 로딩 속도를 사용한 것을 제외하고는, 파괴 인성을 ASTM D 5045-99에 따라 측정하였다. 컴팩트 텐션 지오메트리(compact tension geometry)를 사용하였으며, 여기서 시편은 공칭 치수가 3.18 ㎝ × 3.05 ㎝ × 0.64 ㎝(1.25 인치 × 1.20 인치 × 0.25 인치)였다. 하기의 파라미터, 즉 W = 2.54 ㎝(1.00 인치); a = 1.27 ㎝(0.50 인치); B = 0.64 ㎝(0.25 인치)를 이용하였다. 측정은 시험되는 각 수지에 대하여 6 내지 10개의 샘플에 대해 이루어졌다. K_q 및 K_{IC} 둘 모두에 대한 평균값을 사용된 샘플의 개수 및 표준 편차와 함께 메가파스칼 x 미터의 제곱근, 즉 MPa($m^{1/2}$)의 단위로 기록하였다. ASTM D 5045-99의 타당성 요건을 충족시키는 샘플들만을 계산에 사용하였다.

[0061] 절차 4: 바콜(Barcol) 경도 시험을 위한 일반적 절차

[0062] 바콜 경도(H_B)를 (2001년에 재승인된) ASTM D 2583-95에 따라 측정하였다. 바콜 임프레서(Impressor)(미국 버지니아주 리스버그 소재의 바버-콜맨 컴퍼니(Barber-Colman Company)로부터 입수가능한 모델 GYZJ-934-1)를 사용하여 공칭 두께가 0.64 ㎝(0.25 인치)인 시편에 대해 측정을 행하였다. 각 샘플에 대해, 5 내지 10회의 측정을 하였으며, 그 평균값을 기록하였다.

[0063] 절차 5: 굴곡 탄성률(E') 및 유리 전이 온도(Tg)의 측정을 위한 일반적 절차

[0064] 굴곡 저장 탄성률(Flexural storage modulus)(E')은 RSA2 고형물 분석기(미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재의 리오메트릭스 사이언티픽, 인크.(Rheometrics Scientific, Inc.)로부터 획득됨)를 이중 외팔보 모드로 사용하여 측정하였다. 시편 치수는 50 ㎜의 길이 × 6 ㎜의 폭 × 1.5 ㎜의 두께의 공칭 측정치를 가졌다. 40 ㎜의 스팬(span)을 이용하였다. 두 번의 스캔을 실행하였으며, 첫 번째 스캔은 -25℃ 내지 +125℃의 온도 프로파일을 가졌고, 두 번째 스캔은 -25℃ 내지 +150℃의 온도 프로파일을 가졌다. 둘 모두의 스캔은 5℃/분의 온도 경사(ramp), 1 헤르츠의 주파수 및 0.1%의 변형률을 이용하였다. 샘플을 첫 번째 스캔 후 대략 20℃/분의 속도로 냉매를 사용하여 냉각시키고, 그 후 두 번째 스캔을 즉시 실행하였다. 두 번째 스캔에서 +25℃에서 MPa 단위로 측정한 굴곡 탄성률을 기록하였다. 두 번째 스캔의 탄젠트 델타 최고치(tan delta peak)를 유리 전이 온도(Tg)로서 기록하였다.

[0065] 표 1에 열거한 재료를 사용하여 실시예 및 비교예에서 설명한 작용화된 입자를 제조하였다.

[0066] [표 1]

재료

약어	성분 및 공급원
A-174	실퀘스트 A-174, 미국 웨스트 버지니아주 프랜들리 소재의 모멘티브로부터 입수가능한 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란
HK	HK 반투명 젤코트 베이스, 미국 노스 캐롤라이나주 히코리 소재의 에이치케이 리서치(HK Research)로부터 입수가능한 불포화 폴리에스테르/스티렌의 블렌드
실리카 졸(날코 2329)	미국 일리노이주 나퍼빌 소재의 온데오 날코 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 대략적인 입자 크기가 0.10 μm인 41 중량% 고형물의 수성 실리카 졸
실리카 졸(날코 TX-13112)	미국 일리노이주 나퍼빌 소재의 온데오 날코 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 대략적인 입자 크기가 0.21 μm인 33 중량% 고형물의 수성 실리카 졸
실리카 졸(날코 2327)	미국 일리노이주 나퍼빌 소재의 온데오 날코 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 대략적인 입자 크기가 20 nm인 41중량% 고형물의 수성 실리카 졸
실리카 졸(닛산 MP2040)	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 닛산 케미칼 아메리카 코포레이션으로부터 입수가능한 대략적인 입자 크기가 0.19 μm인 40 중량% 고형물의 수성 실리카 졸
$PhSi(OMe)_3$	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이서(Alfa Aesar)로부터 구매가능한 페닐트라이메톡시실란
A-1230	실퀘스트 A-1230, 미국 웨스트 버지니아주 프랜들리 소재의 모멘티브로부터 입수가능한 폴리에틸렌 글리콜(트라이메톡시)실란
공용매	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼스(Aldrich Chemicals)로부터 입수가능한 1-메톡시-2-프로판올
에폰 825	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스(Hexion Specialty Chemicals)로부터 구매가능한 비스페놀 A 다이글리시딜 에테르
MEKP	미국 노스 캐롤라이나주 히코리 소재의 에이치케이 리서치로부터 입수가능한 MEK 퍼옥사이드 촉매
코발트 나프테네이트	미국 노스 캐롤라이나주 히코리 소재의 에이치케이 리서치로부터 입수가능한 스티렌 중 12% 코발트 나프테네이트
에타큐어(Ethacure) 100	미국 루이지애나주 바톤 루지 소재의 알베마를(Albermarle)로부터 구매가능한 액체 방향족 아민인 에타큐어 100
CB	미국 매사추세츠주 보스턴 소재의 캐보트 코포레이션(Cabot Corporation)으로부터 구매가능한 카본 블랙
리카(LICA) 09	켄리치 페트로케미칼스 인크.(Kenrich Petrochemicals, Inc.)로부터 구매가능한 네오펜틸(다이알릴)옥시 트라이(도데실)벤젠-설포닐 티타네이트 켄-리액트 티타네이트 커플링 에이전트(Ken-React Titanate Coupling Agent) 리카 09
리카 38	미국 뉴저지주 베이온 소재의 켄리치 페트로케미칼로부터 구매가능한 티타네이트 제제(네오-알콕시 트리스 [다이옥틸파이로포스파토]티타네이트)
GMS	쓰리엠 스카치라이트 글래스 마이크로스피어스(3M Scotchlite Glass Microspheres): 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M company)로부터 입수가능한 유리 미소구체
Au	미국 로드 아일랜드주 이스트 프로비덴스 소재의 리드(READE)로부터 구매가능한 금(Au) 금속 및 분말
옥타데실아민	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 알드리치로부터 구매가능함
UB	미국 조지아주 노크로스 소재의 누비올라 유에스에이 인크.(Nubiola USA Inc.)가 제조한 울트라마린 블루(Ultramarine blue) 690(등록상표)과 같은

[0067]

약어	성분 및 공급원
	울트라마린 블루, 소듐 알루미노 설포실리케이트(Na8-10Al6Si6O24S2-4)
CaCO3	미국 로드아일랜드주 이스트 프로비덴스 소재의 리드로부터 구매가능한 탄산칼슘 분말
mPeg-COOH	미국 노스캐롤라이나주 윈스턴 살렘 소재의 크리에이티브 피이지웍스(Creative PEGWorks)로부터 PBL-282로 구매가능한 mPEG-COOH, 1k, 메톡시-PEG-카르복실산, MW 1000 Da
NZ39	지르코늄 IV 2,2(비스-프로페놀라토)부타놀라토, 트리스 2-프로페놀라토-O, 미국 뉴저지주 베이온 소재의 켄리치 페트로케미칼로부터 구매가능한 지르코네이트
THF	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼스로부터 구매가능한 테트라하이드로푸란
$ZrO(CH_3COO)_2$	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이서로부터 구매가능한 지르코닐 아세테이트

[0068]

[0069] 비교예 A(C.Ex. A) 및 비교예 B(C.Ex. B)

[0070] 종래의 배치 반응 시스템을 사용하여 비교예 A 및 비교예 B의 각각에 대한 복합체를 제조하였다. 실리카 졸, 실란 및 메톡시 프로판올을 표준 실험실 장비 내에서 95℃에서 22시간 동안 혼합하였다. 비교예 A의 경우, 생성된 표면 처리된 실리카 졸을 고에츠(Goetz) 등에 허여된 미국 특허 제5,648,407호에서 설명된 방법에 따라 용매 교환 및 용매의 진공 박리(vacuum stripping)에 의해 수지 시스템 내로 혼성시켰다. 비교예 B의 경우는, 생

성된 표면 처리된 실리카 졸을 발명의 명칭이 "반응성 표면-개질된 나노입자를 포함하는 수지 시스템(Resin Systems Including Reactive Surface-Modified Nanoparticles)"인 계류 중인 PCT 특허 출원 US 2007/077130호(괴너(Goenner) 등)에서 설명된 방법에 따라 용매 교환 및 용매의 진공 박리에 의해 수지 시스템 내로 혼성시켰다. 먼저 건조 표면 개질된 SiO_2를 회전자 정적 혼합기를 사용하여 용매 내에 분산시킴으로써 샘플을 제조하였다. 이어서, 적절한 수지를 첨가하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 입자를 적절한 에폭시 또는 비닐 에스테르 내로 분산시켜 상대적으로 저점도인 액체를 획득함으로써 고도의 표면 작용화를 확실하게 하였다. 비교예 A 및 비교예 B의 복합체에 대한 실제 제형이 표 2에 설명되어 있다.

[0071] [표 2]

제형 - 비교예 A 및 비교예 B

비교예	입자	입자 크기 (nm)	표면 처리제 (몰:몰비)	수지	%고형물	1 s^{-1}에서의 수지 점도 (푸아즈)
A	날코 2327	20	$PhSi(OMe)_3$/A-1230 (3:1)	제프코(Jeffco) 1401	25	100
B	날코 2329	98	A-174/A-1230 (1:1)	HK	40	110

[0072]

[0073] 비교예 C(C.Ex. C)

[0074] 공계류 중인 미국 가특허 출원 제61/040338호에 설명된 바와 같이 연속 유동 열수 반응기에서 작용화된 실리카 입자를 제조하였다. 비교예 C의 공급 재료는 실리카 졸의 교반 수성 분산물을 사용하여 제조하였다(표 3 참조). 표면 처리제(실란)를 졸에 첨가하고, 생성된 졸/실란 혼합물을 실온(23℃)에서 5분 동안 교반시켰다. 제2 표면 처리제와 공용매의 혼합물을 5분의 기간에 걸쳐 졸/실란 혼합물에 첨가하고, 생성된 분산물을 계속 교반한 후 연속 반응기에 전달하였다. 공급 재료의 제형에 사용한 반응물들의 특징이 표 3에 기재되어 있다. 표 3에 설명된 유량 및 반응기 온도에서 연속 유동 열수 반응기에 분산물을 전달하였다.

[0075] [표 3]

비교예	실리카 졸	실리카 졸의 중량 (g)	1-메톡시-2-프로판올 (g)	$PhSi(OMe)_3$ (g)	A-174 (g)	A-1230 (g)	체류 시간 (분)	온도 (℃)	유량 (mL/분)
C	날코 2329	1970	1162	-	13.0	26.2	22.0	150	22.7

[0076]

[0077] 실시예 1 내지 실시예 5

[0078] 절차 1에 설명된 바와 같이 마이크로파 연속 유동 반응기에서 작용화된 실리카 입자를 제조하였다. 실리카 졸의 교반 수성 분산물(표 4 참조)을 사용하여 공급 재료를 제조하였다. 표면 처리제(실란)를 졸에 첨가하고, 생성된 졸/실란 혼합물을 실온(23℃)에서 5분 동안 교반하였다. 제2 표면 처리제와 공용매의 혼합물을 5분의 기간에 걸쳐 졸/실란 혼합물에 첨가하고, 생성된 분산물을 계속 교반한 후 연속 반응기에 전달하였다. 분산물을 표 4에 설명된 유량 및 반응기 온도에서 마이크로파 연속 유동 열수 반응기로 전달하였다.

[0079] 실시예 1 및 실시예 3 내지 실시예 5의 표면 처리된 실리카 졸을 고에츠 등에 허여된 미국 특허 제5,648,407호에 설명된 방법에 따라 용매 교환 및 용매의 진공 박리에 의해 수지 시스템 내로 혼성시켰다. 실시예 2의 졸을 발명의 명칭이 "반응성 표면-개질된 나노입자를 포함하는 수지 시스템"인 계류 중인 PCT 특허 출원 US 2007/077130호(괴너 등)에서 약술된 방법에 따라 혼성시켰다. 입자를 적절한 에폭시 또는 비닐 에스테르 수지 내로 분산시켜 상대적으로 저점도인 액체를 획득함으로써 고도의 표면 작용화를 확실하게 하였다. 나노복합체의 조성이 표 4에 설명되어 있다.

[0080] [표 4]

실시예	입자 크기 (nm)	실리카 졸 (g)	실리카 졸 (중량%)	A1230 (g)	A174 (g)	PhTMS (g)	메톡시프로판올 (g)	유량 (mL/분)	반응기 온도 (°C)	수지	1 s^{-1} 에서의 수지 점도 (푸아즈)	수지 로딩 (중량% 입자)
1	20	4932.2	40	156.7	NA	186.5	2910.0	78	165	제프코 1401	100	20
2	98	13792.0	43	192.7	95.6	NA	7861.4	78	175	HK	110	40
3	142	7500.0	33	35.1	NA	41.7	4275.0	180	132	에폰 825	142	45
4	190	1044.0	41	3.5	NA	4.1	619.1	78	175	에폰 825	120	45
5	440	1088.0	40	1.6	NA	1.8	648.5	78	175	에폰 825	100	45

[0081]

[0082] 비교예 B, 비교예 C 및 실시예 2

[0083] 물리적 특성 시험을 위한 시편의 제조를 위하여 비교예 B, 비교예 C 및 실시예 2의 경화된 샘플을 사용하였다. 1.25 중량% 나프텐산코발트와 함께 나노입자-함유 젤 코트를 광구 플라스틱 용기 내에 넣었다. 용기를 덮어 밀봉하고, 스피드믹서(SpeedMixer)™ 이중 비대칭 원심분리기(미국 사우스 캐롤라이나주 랜드럼 소재의 플라크 테크, 인코포레이티드(Flack Tek, Incorporated)로부터 입수가능한 모델 DAC 600 FVZ-sp)를 사용하여 30초 동안 2000 rpm으로 내용물을 혼합하였다. 이어서, 1.0 중량%의 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKP) 용액(약 35 중량% 용액)을 첨가하였다. 용기를 다시 밀봉하고, 내용물을 이중 비대칭 원심분리기를 사용하여 2000 rpm에서 30초 동안 혼합하였다. 혼합 후, 나노입자-함유 젤 코트를 발스파(VALSPAR) MR 225 이형 재료로 처리한 플로트 유리 주형으로 옮기고, 젤 코트를 실온에서 24시간 동안 경화시키고, 이어서 70℃에서 4시간 동안 후경화시켰다. 실시예 2 및 비교예 B에 따라 제조한 샘플을 절차 3(파괴 인성 시험을 위한 일반적 절차), 절차 4(바콜 경도 시험을 위한 일반적 절차) 및 절차 5(굴곡 탄성률(E') 및 유리 전이 온도(Tg) 측정을 위한 일반적 절차)에 따라 추가로 평가하였다. 데이터가 표 5에 설명되어 있다.

[0084] 마이크로파 반응기의 사용을 통해 생성된 실시예 2는 배치-생성된 비교예 B 및 HTR-생성된 비교예 C보다 더 높은 탄성률을 가지면서도 통계학적으로 유사한 K_{IC} 및 바콜 경도를 보여주었다.

[0085] [표 5]

실시예	H_B	K_{IC}	T_g(°C) 제 1 가열	25 °C 에서의 E' (MPa)	T_g (°C) 제 2 가열	25 °C 에서의 E' (MPa) 제 2 가열	탄성률 (ksi)	파괴 응력 (MPa (psi))	파괴 변형률 (%)
비교예 B	69	0.68	121	6.5	130	6.8	766	57.4 (8,330)	1.3
비교예 C	63	0.72	123	6.6	130	7.0	725	70.2 (10,181)	2.0
실시예 2	67	0.67	122	6.7	129	6.8	826	58.6 (8,496)	1.2

[0086]

[0087] 실시예 6 내지 실시예 10

[0088] 대략 5 내지 25 중량% 고형물로 입자 및 표면 처리제의 수성 혼합물로서 공급 재료를 제조하고(표 6), 실온에서 교반하였다. 표면 처리제의 초기 농도를 사용된 입자의 크기를 기초로 하여 결정한다. 공급 재료를 본 명세서에 기재되고 도 1에 개략적으로 도시된 것과 유사한 시스템의 일부로서의 마이크로파 반응기 내로 펌핑한다. 격막 펌프(예를 들어, 레와 에코도스(Lewa Ecodos) 시리즈 C80S 모델 펌프, 미국 매사추세츠 홀리스톤 소재의 아메리칸 레와(American LEWA))를 사용하여 공급 재료를 표 6에 기재된 다양한 유량 및 반응기 온도에서 마이크로파 반응기 내로 이동시킨다. 반응된 재료를 반응기의 출구에서 수집한다. 선택적으로, 실시예 7의 경우, 적합한 가압률의 캐니스터(canister) 내로 공급 재료 졸을 로딩하고 추진제로서 질소 가스를 사용하는 것을 포함하는 가압 공급 메커니즘을 통하여 공급 재료를 유동시키는 것이 가능하다.

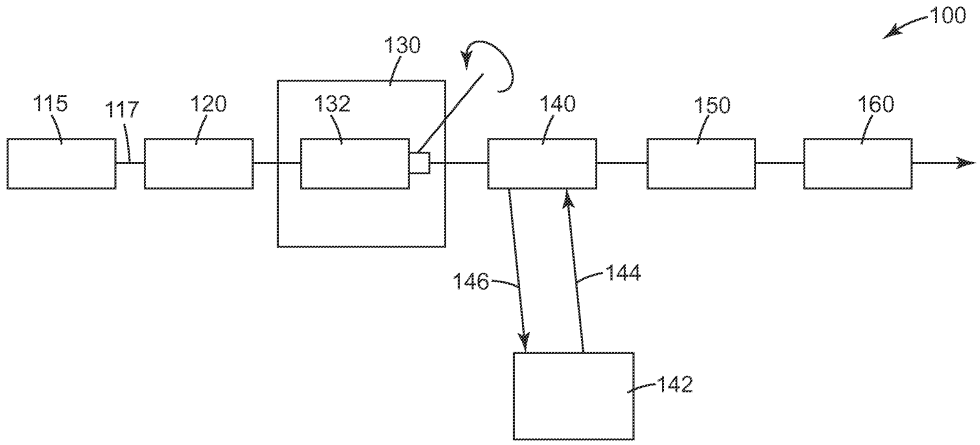
[0089] [표 6]

출발 졸의 제형에 대한 상세한 설명

실시예	입자 (양 (g))	메톡시프로판올/물 (g)	표면 처리 (입자에 대한 중량%)	온도 범위 (°C)	체류 시간 (분)	대략적인 유량 (mL/분)
6	CB (500)	750/7500	리카 09 (0.05 내지 0.1)	150 내지 200	1 내지 5	36 내지 180
7	GMS (100)	950/950	NZ39 (0.05 내지 0.1)	150 내지 200	1 내지 5	36 내지 180
8	Au (100)	950/950	옥타데실아민 (0.05 내지 0.1)	150 내지 200	1 내지 5	36 내지 180
9	UB (300)	850/850	리카 38 (0.05 내지 0.1)	150 내지 200	1 내지 5	36 내지 180
10	$CaCO_3$ (500)	750/750	mPEG-COOH (0.05 내지 0.1)	150 내지 200	1 내지 5	36 내지 180

[0090]

[0091] 본 발명의 실시 형태들이 충분히 상세하게 설명되어 있지만, 당업자는 예측가능한 그리고 예측하지 못한 변형 또는 변경이 본 발명의 사상 또는 범주로부터 벗어남이 없이 설명된 실시 형태에 대하여 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

도면

도면1