



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2019-0018491  
 (43) 공개일자 2019년02월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 8/80* (2006.01) *C09D 161/06* (2006.01)  
*C09D 183/04* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C09K 8/805* (2013.01)  
*C09D 161/06* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2019-7001089  
 (22) 출원일자(국제) 2016년07월13일  
 심사청구일자 2019년01월11일  
 (85) 번역문제출일자 2019년01월11일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/066681  
 (87) 국제공개번호 WO 2018/010788  
 국제공개일자 2018년01월18일

(71) 출원인  
**와커 헤미 아게**  
 독일연방공화국 81737 문헨 한스-사이델-플라츠 4  
 (72) 발명자  
**크뇌르 제바스티안**  
 독일 84547 에머팅 슈미트슈트라세 18  
**칼리멘트 다니엘**  
 미국 48176 미시간주 살린 램브록 드라이브 737  
**슐로서 아른트**  
 독일 84533 스타햄 암 와이허펠트 8  
 (74) 대리인  
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **프로판트의 코팅 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 소위 수압 파쇄법(hydraulic fracturing)(프래킹(fracking))에 사용되는 코팅된 프로판트(proppant)의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류  
*C09D 183/04* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

코팅된 프로판트(proppant)의 제조 방법으로서,

상기 방법에서, 코팅은,

i) 반응성 하이브리드 수지 (Z), 또는 2개 이상의 반응성 하이브리드 수지 (Z)들의 혼합물을,

ii) 하나 이상의 반응성 수지 (A)와 함께 또는 없이

프로판트에 적용하고, 그 후에 경화시킴으로써 수득되며,

상기 반응성 하이브리드 수지 (Z)는:

- (A) 80 내지 99.5 중량%의 하나 이상의 반응성 수지, 및

- (B) 0.5 내지 20 중량%의 하나 이상의 선형 또는 환식 오르가노폴리실록산

의 반응에 의해 제조되며,

단,

- (B)는 3개 이상의 연속적인 Si-O 단위를 가지며,

- (B)는 (A)와 반응하여 공유 결합을 형성하기에 적합한 하나 이상의 R<sup>1</sup> 라디칼을 가지고,

- (B)는 20°C에서 자유-유동성 형태로 존재하거나, 또는 250°C 이하의 온도 범위 내에서 가열에 의해 용융될 수 있고 따라서 자유-유동성 형태로 전환될 수 있는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반응성 하이브리드 수지 (Z) 및 상기 반응성 수지 (A)가 둘 다, 하나 이상의 경화제 (C)와 함께 또는 없이, 및 하나 이상의 첨가제 (D)와 함께 또는 없이, 자유-유동성 형태,

- 즉, 20°C에서 이미 자유-유동성이거나, 또는

- 250°C까지 가열에 의해 용융되고, 따라서, 자유-유동성이거나, 또는

- 적합한 용매 내에서 용해되고, 따라서, 자유-유동성인 형태

로 상기 프로판트에 적용되고, 그 후에, 경화되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 반응성 수지 (A)가 페놀-포름알데하이드 수지로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 (B)가 에폭시, 무수물, 산 할라이드, 카르보닐, 카르복실, 알콕시, 알콕시-Si, 할로겐 및 이소시아네이트 기로부터 선택되는 친전자성 R<sup>1</sup> 기를 함유하는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 (B)가 -(NH)- 및 -OH로부터 선택되는 친핵성 R<sup>1</sup> 기를 함유하는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법으로부터 수득 가능한, 코팅된 프로판트.

**청구항 7**

광유(mineral oil) 및 천연 가스용 프래킹(fracking) 생산 방법에서, 제6항에 따른 코팅된 프로판트의 용도.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 수압 파쇄법(hydraulic fracturing)(= 프래킹(fracking))에 사용되는 코팅된 프로판트(proppant)의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 프래킹 방법은 광유(mineral oil) 및 천연 가스 생산에 사용되고, 지하 심층의 매장물 암석에 균열(crack)을 발생시키며, 넓히고, 안정화시키는 방법으로서, 매장물 박스(deposit box)의 투과성을 증가시키는 것을 목적으로 한다. 그 결과, 그 안에 존재하는 기체 또는 액체가 웰(well)까지 더 쉽고 더욱 안정한 방식으로 흘러, 생산될 수 있다.

[0003] 발생된 균열은 프로판트를 이용하여 열려진 채로 유지되어야 한다. 현재 입수 가능한 코팅된 또는 비코팅된 프로판트는 부서지기 쉽고, 심부(high depth)에서 생산에 필요한 압축 강도를 갖지 않는다. 고압 하에 프로판트의 파쇄는, 균열을 막아 오일 또는 가스 생산율을 감소시키는 미립자를 방출시킨다.

[0004] 선행 기술에 따라 입수 가능한 코팅된 프로판트는 비코팅된 프로판트와 비교하여 향상된 안정성을 가진다. 그러나, 예를 들어 유기 수지를 이용한 코팅의 효과는, 이용 가능한 코팅 자체가 매우 부서지기 쉽고 마찬가지로 파쇄 또는 파편화되는 경향을 갖고 있다는 사실에 의해 제한된다.

**배경 기술**

[0006] W02008088449 A2는 이러한 입자의 코팅의 취성(brittleness)을 감소시키는 수단을 개시하고 있으며, 여기서, 열경화성(thermally curing) 반응성 수지, 예를 들어 에폭시 수지가 블록 공중합체 및 접착 촉진제와 혼합되어 따라서 코팅의 내충격성의 향상을 달성한다. 이들 2개의 첨가제의 사용뿐만 아니라, 인성 향상제(toughness improver)가 고비용 블록 공중합체이며, 제조하기 어렵다는 점은 추가의 단점이다.

[0007] US2012088699A는 2개 이상의 친유성 및 소수성 수지, 예를 들어 에폭시 수지 및 실리콘 수지를 이용하여 입자를 코팅시키는 것을 제안하고 있다. 이렇게 해서 코팅된 입자는 오일 수율을 향상시키고, 생산되는 물의 양을 감소시킨다. 실리콘 수지의 사용은 이들 입자를 고비용으로 만든다.

[0008] US8852682B2는, 함께 끼워진(interleafed) 다수의 부분 코트들을 갖는 프로판트 물질로서 사용하기 위한 입자를 개시하고 있다. 충전제는 개별 공정 단계 동안 확실하게 계량된다. 단점은 복잡한 공정이라는 점이다. 다양한 수지들, 예를 들어 흡드 실리카(fumed silica)를 예를 들어 보강 충전제로서 함유하는 페놀 수지가 코팅에 사용된다.

[0009] US5422183A는 프래킹 방법에서 적절한 물질로서 사용하기 위한 입자를 개시하고 있으며, 이는 마찬가지로 수지로 구성된 2-층 코팅을 가진다. 예를 들어, 페놀 수지가 코팅에 사용되며, 여기서, 흡드 실리카가 마찬가지로 충전제로서 사용된다. 이러한 충전제는 제1 코팅 단계 이후에 개별 층들의 사이상(interphase) 내로 도입된다. 두 문헌 모두에서의 단점은, 고비용이고 조절이 추가로 어려운 매우 복잡한 다단계 공정이라는 점이다.

[0010] US20140124200A는 적절한 물질의 코팅을 위한, 유기 수지와 실리콘 수지의 화학 결합에 의해 제조되는 하이브리드 물질의 용도를 개시하고 있다. 이 문헌에서 단점은, 2개의 분지형 중합체들의 반응의 경우 고비용 실리콘 수지의 사용 및 생성물 품질 조절의 어려움이다.

[0011] 또한, 코팅의 취성 감소를 초래하는 방법들이 선행 기술에 보편적으로 공지되어 있다. W02010060861A1은 예를 들어, 경화된 열경화성 물질(thermoset)로서 화학적 특성에서 파쇄 인성 및 내충격성의 향상을 보여주는, 균질

한 반응 수지를 기재하고 있다. 이러한 경우, 예를 들어 하나 이상의 오르가노폴리실록산은, 분산제로서 역할을 하는 실리콘 오르가노공중합체의 도움을 받아, 비경화된(unhardened) 에폭시 수지 내에서 균질하게 분포된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 저비용의 프로판트 코팅 방법, 및 코팅된 프로판트 자체를 제공하는 것이었다. 코팅 및 경화 이후에, 이들 프로판트는, 코팅의 파쇄 또는 파편화가 없도록 하기 위해, 필요한 경도를 갖고 동시에 탄성, 예컨대 양호한 내충격성을 보여줘야 한다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 이러한 주제는 놀랍게도, 코팅된 프로판트의 제조를 위한 본 발명의 방법에 의해 달성되며, 상기 방법에서, 코팅은,

[0014] i) 반응성 하이브리드 수지 (Z), 또는 2개 이상의 반응성 하이브리드 수지 (Z)들의 혼합물을,

[0015] ii) 하나 이상의 반응성 수지 (A)와 함께 또는 없이

[0016] 프로판트에 적용하고, 그 후에 경화시킴으로써 수득되며,

[0017] 상기 반응성 하이브리드 수지 (Z)는:

[0018] - (A) 80 내지 99.5 중량%의 하나 이상의 반응성 수지, 및

[0019] - (B) 0.5 내지 20 중량%의 하나 이상의 선형 또는 환식 오르가노폴리실록산

[0020] 의 반응에 의해 제조되며,

[0021] 단,

[0022] - (B)는 3개 이상의 연속적인 Si-O 단위를 가지며,

[0023] - (B)는 (A)와 반응하여 공유 결합을 형성하기에 적합한 하나 이상의 R<sup>1</sup> 라디칼을 가지고,

[0024] - (B)는 20°C에서 자유-유동성 형태로 존재하거나, 또는 250°C 이하의 온도 범위 내에서 가열에 의해 용융될 수 있고 따라서 자유-유동성 형태로 전환될 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0025] 반응성 하이브리드 수지 (Z)는 주위 온도에서 단단하며 비-점착성인 코팅을 형성해야 한다. 이는, 코팅된 입자가 자유-유동성인 채로 남아 있어서, 이들 입자가 정상적인 저장 조건 하에 응집되지 않도록 하기 위해 필요하다. 코팅은 본질적으로, 시추공 내에서 조건 하에 가교가 거의 일어나지 않거나 또는 전혀 일어나지 않도록 경화될 수 있다. 코팅은 또한, 다른 반응성 기와 함께 단지 부분적으로 경화되거나 또는 제공될 수 있어서, 공유 가교가 시추공 내에서 조건 하에 발생한다. 반응성 하이브리드 수지 (Z)는 프로판트 입자의 코팅 동안 완전히 경화되거나 또는 단지 부분적으로 경화될 수 있다. 단지 부분적으로 경화된 코팅을 갖는 프로판트는, 이들이 프래킹 동안 더 깊은 지층(strata) 내로 도입되었을 때까지는, 경화되지 않는다.

**[0026] 구성성분 (A)**

[0027] 본 발명에 따른 적합한 반응성 수지 (A)는, 경화 반응에 적합한 충분한 수의 반응성 기가 제공된 모든 중합체성 또는 올리고머성 유기 화합물이다. 열경화성으로 처리될 수 있는 선행 기술에 공지된 모든 반응성 수지는, 각각의 반응성 수지의 경화에서 진행되는 각각의 가교 기전과는 상관 없이, 적합하다. 원칙적으로, 이들은 첨가, 축합 또는 유리-라디칼 중합에 의해 가교 기전의 성질에 따라 3개의 그룹으로 나뉘질 수 있다.

[0028] 증첨가-가교된 반응성 수지 (A)의 제1 그룹으로부터, 하나 이상의 에폭시 수지, 우레탄 수지 및/또는 천연 건조 알키드 수지를 출발 물질로서 선택하는 것이 바람직하다. 에폭시 수지 및 우레탄 수지는 일반적으로, 화학양론적 양의, 하이드록실, 아미노, 카르복실 또는 카르복실산 무수물 기를 함유하는 경화제의 첨가에 의해 가교되며, 상기 경화 반응은 수지 내의 옥시란 또는 이소시아네이트 기를 경화제 내의 상응하는 기 상에 첨가함으로써 수행된다. 에폭시 수지의 경우, 촉매 경화(catalytic hardening)가 또한, 옥시란기 자체의 증첨가에 의해 가능하다. 천연 건조 알키드 수지는 자가산화물을 통해 대기중 산소와 가교한다. 첨가-경화 실리콘 수지가

또한 공지되어 있으며, 바람직하게는 추가의 유리(free) 실란이 존재하는 것들이 공지되어 있다.

- [0029] 중축합에 의해 가교되는 반응성 수지 (A)의 제2 그룹의 예는 바람직하게는, 알데하이드, 예를 들어 포름알데하이드와, 아미노기를 함유하는 지방족 또는 방향족 화합물, 예를 들어 우레아 또는 멜라민, 또는 방향족 화합물, 예컨대 페놀, 레조르시놀, 크레졸 등, 및 또한 순수한 및 수지, 포화된 폴리에스테르 수지 및 축합-경화성 실리콘 수지와 축합 생성물이다. 본원에서 경화는 통상, 물, 저분자량 알코올 또는 다른 저분자량 화합물의 제거와 함께 증가하는 온도를 통해 수행된다.
- [0030] 유리-라디칼 중합체 의해 가교되는 반응성 수지의 제3 그룹으로부터, 본 발명에 따라 변형되는 반응성 수지에 대한 바람직한 출발 수지는 아크릴산 및/또는 메타크릴산 또는 이의 에스테르의 하나 이상의 동중중합체 또는 공중합체, 및 또한 불포화된 폴리에스테르 수지, 비닐 에스테르 수지 및/또는 말레이미드 수지이다. 이들 수지는 중합 가능한 이중 결합이며, 이의 중합 또는 공중합은 3차원 가교를 유발한다. 사용되는 출발제는 유리 라디칼을 형성할 수 있는 화합물, 예를 들어 퍼옥사이드, 퍼옥소 화합물, 또는 아조기를 함유하는 화합물이다.
- [0031] 가교 반응을 고-에너지 방사선, 예컨대 UV 또는 전자 빔에 의해 개시하는 것이 또한 가능하다.
- [0032] 상기 언급된 반응성 수지 (A)뿐만 아니라 열경화성 물질의 제조에 적합한 다른 모든 것들은 본 발명에 따라 제안된 방식으로 변형되고, 가교 및 경화 후, 상당히 향상된 파쇄 및 내충격성을 갖는 열경화성 물질을 초래할 수 있으며, 이때, 열경화성 물질의 다른 필수적인 특성, 예컨대 강도, 열 비틀림 저항성(heat distortion resistance) 및 내화학성은 본질적으로 변하지 않는 방식으로 보유된다.
- [0033] 바람직한 반응성 수지 (A)는 중축합-가교된 페놀-포름알데하이드 수지이다. 이들 반응성 수지 (A)는 레졸(resol) 유형의 열-경화성 페놀 수지 및 페놀-노볼락 수지를 포함하며, 이들은 촉매 및 포름알데하이드의 첨가에 의해 열적 반응성으로 될 수 있다.
- [0034] 특히 바람직한 반응성 수지 (A)는 페놀-노볼락 수지이다. 이들 수지는 예를 들어, 미국 쉬보이건 소재의 Plastics Engineering Company사로부터 수지 14772 명칭 하에 취득 가능하다. 이러한 반응성 수지가 사용되는 경우, 반응성 수지의 후속 경화를 유발하기 위해 가교제 (C)를 혼합물에 첨가하는 것이 필수적이다. 핵사메틸렌-테트라민은 이러한 기능을 위한 (C)로서 바람직한 물질인데, 그 이유는 이것이 촉매 및 포름알데하이드 공급원 둘 다로서 역할을 하기 때문이다.
- [0035] (A)는 (B)와의 반응을 위해, 80-99.5 중량%, 바람직하게는 88-99 중량%, 특히 바람직하게는 94-98 중량%의 양으로 사용된다.
- [0036] 바람직한 반응성 수지 (A)는 20°C에서 자유-유동성 형태로 존재하거나, 또는 250°C 이하의 온도 범위 내에서 가열에 의해 용융될 수 있고 따라서 자유-유동성 형태로 전환될 수 있다.
- [0037] **구성성분 (B)**
- [0038] 선형 또는 환식 오르가노폴리실록산 (B)는 3개 이상, 바람직하게는 5개 이상, 보다 바람직하게는 10개 이상의 연속적인 Si-O- 단위를 가진다.
- [0039] 선형 또는 환식 (B)는 유기 라디칼에 의해 최소의 분지도 또는 최소의 가교도를 가질 수 있다. 1개 분자 당 분지 부위들의 가교의 평균 수는 바람직하게는 4 이하, 보다 바람직하게는 2 이하, 특히 바람직하게는 1 이하, 가장 바람직하게는 1 미만이다.
- [0040] (B)는 바람직하게는, 선형 폴리오르가노실록산이다.
- [0041] 1개의 분자 (B) 당 실리콘(silicon) 원자의 평균 수는 바람직하게는 1,000 미만, 보다 바람직하게는 200 미만이다.
- [0042] (B)는 (A)와의 반응을 위해, 0.5-20 중량%, 바람직하게는 1-12 중량%, 특히 바람직하게는 2-6 중량%의 양으로 사용된다.
- [0043] (B)가 20°C에서 자유-유동성 형태로 존재하거나, 또는 250°C 이하의 온도 범위 내에서 가열에 의해 용융될 수 있고 따라서 자유-유동성 형태로 전환될 수 있다는 것이 (B)의 추가의 중요한 특성이다.
- [0044] (B)에 대한 "자유-유동성 형태"의 정의:
- [0045] 100 g의 (B)를 1 mm의 메쉬 크기를 갖는 체(sieve)의 10 cm<sup>2</sup> 면적에 걸쳐 분포시킨다. 72시간 이내에, 상당 부

분의 물질, 즉, 90% 이상이 체를 통해 유동한다. 주격으로 끊어낼 수 있는 체 메쉬 위의 (B)의 물질은, 상기 체를 통해 흐르지 않은 잔여물인 것으로 간주된다. 이러한 잔여물은, (B)가 자유-유동성인지 결정하기 위해, 칭량된다.

[0046] 반응성 수지 (A)에 따라, 오르가노폴리실록산 (B)는, 이것이 가교 기전의 성질에 따라 적합한 반응성 R<sup>1</sup> 라디칼을 갖도록 선택된다. 당업자는, 중첨가, 중축합 또는 유리-라디칼 중합을 통해 가교하는 반응성 수지에 대해 적합한 R<sup>1</sup> 라디칼을 오랫동안 알아 왔다.

[0047] 중축합을 통해 가교하는 반응성 수지 (A)의 사용의 경우 사용될 수 있는 오르가노폴리실록산 (B)에서 반응성 R<sup>1</sup> 라디칼에 대해 적합한 예가 하기에 존재한다.

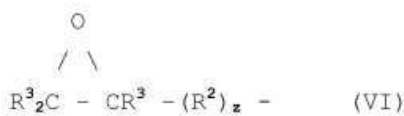
[0048] 중축합을 통해 가교하는 반응성 수지 (A), 특히 바람직한 폐놀 수지가 사용되는 경우, (B)에 적합한 화학종 (species)은, 친전자성 또는 친핵성 기를 갖는 반응성 R<sup>1</sup> 라디칼을 가진 것들이다. 친전자성 기가 바람직하다. 이는, 반응을 가속화하기 위해 촉매가 필요한 경우일 수 있다. 이는, 당업자에게 공지되어 있다(유리 화학의 통상적인 방법에 따라).

[0049] R<sup>1</sup>에서 적합한 친핵성 기의 예는 -SH, -OH 및 -(NH)-, 바람직하게는 -(NH)- 및 -OH, 보다 바람직하게는 -OH이다.

[0050] R<sup>1</sup>에서 적합한 친전자성 기의 예는 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 바람직하게는 에폭시, 무수물, 산 할라이드, 카르보닐, 카르복실, 알콕시, 알콕시-Si, 할로젠 또는 이소시아네이트 기이다. 에폭시, 무수물, 카르보닐, 알콕시, 카르복실이 바람직하고, 에폭시, 알콕시 및 무수물이 특히 바람직하다.

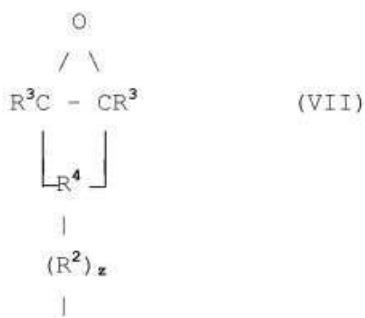
[0051] 바람직한 반응성 R<sup>1</sup> 라디칼은 무수물, 예컨대 말레산 무수물 기 또는 숙신산 무수물 기, 특히 프로필 라디칼 또는 운데실 라디칼을 통해 결합된 무수물이다.

[0052] 추가의 바람직한 반응성 R<sup>1</sup> 라디칼은 하기 식 (VI) 및 (VII)의 에폭시 라디칼이며:



[0053]

[0054] 또는



[0055]

[0056] 여기서,

[0057] R<sup>2</sup>는 2가 하이드로카르빌 라디칼이며, 이는 1개 라디칼 당 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖고, 에테르 산소 원자에 의해 간섭을 받을 수 있으며,

[0058] R<sup>3</sup>은 수소 원자, 또는 1가 하이드로카르빌 라디칼이며, 이는 1개 라디칼 당 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖고 에테르 산소 원자에 의해 간섭을 받을 수 있으며,

[0059] R<sup>4</sup>는 1개 라디칼 당 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 3가 하이드로카르빌 라디칼이고,

- [0060] z는 0 또는 1이다.
- [0061] 이러한 에폭시 라디칼 R<sup>1</sup>의 예는
- [0062] 글리시독시프로필,
- [0063] 3,4-에폭시사이클로헥실에틸,
- [0064] 2-(3,4-에폭시-4-메틸사이클로헥실)-2-메틸에틸,
- [0065] 3,4-에폭시부틸,
- [0066] 5,6-에폭시헥실,
- [0067] 7,8-에폭시데실,
- [0068] 11,12-에폭시도데실 및
- [0069] 13,14-에폭시테트라데실 라디칼이다.
- [0070] 바람직한 에폭시 라디칼은 글리시독시프로필 라디칼 및 3,4-에폭시사이클로헥실에틸 라디칼이다.
- [0071] 추가의 바람직한 반응성 R<sup>1</sup> 라디칼은 일반식 (VIII)의 아미노 라디칼이며:
- [0072]  $-R^6-[NR^7-R^8]_nNR^7_2$  (VIII)
- [0073] 여기서,
- [0074] R<sup>6</sup>은 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 2가 선형 또는 분지형 하이드로카르빌 라디칼, 바람직하게는 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼이며,
- [0075] R<sup>7</sup>은 수소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 또는 아실 라디칼, 예컨대 아세틸 라디칼, 바람직하게는 수소 원자이며,
- [0076] R<sup>8</sup>은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 2가 하이드로카르빌 라디칼, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼이고,
- [0077] n은 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 0 또는 1이다.
- [0078] 추가의 바람직한 반응성 R<sup>1</sup> 라디칼은 일반식 (IX)의 폴리에테르 라디칼이며:
- [0079]  $-CH_2CH_2(CH_2)_uO(C_2H_4O)_v(C_3H_6O)_w(C_4H_8O)_x-H$  (IX)
- [0080] 여기서,
- [0081] u는 0, 또는 1 내지 16, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며,
- [0082] v는 0, 또는 1 내지 35, 바람직하게는 1 내지 25의 정수이며,
- [0083] w는 0, 또는 1 내지 35, 바람직하게는 1 내지 25의 정수이고,
- [0084] x는 0, 또는 1 내지 35, 바람직하게는 1 내지 25의 정수이되,
- [0085] 단, v+w+x의 총 합계는 1 내지 70, 바람직하게는 1 내지 50이다.
- [0086] 추가의 바람직한 치환된 R<sup>1</sup> 라디칼은, 폴리실록산-함유 공중합체의 형성과 함께 유기 중합체 라디칼이다. 이들 공중합체는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체일 수 있다. 적합한 유기 모이어티의 예는 폴리카프로락톤, 폴리에스테르, 폴리비닐 아세테이트, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트이지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 유기 모이어티는 바람직하게는, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 지방족 폴리에스테르의 (공)중합체이다. 이는 보다 바람직하게는 폴리카프로락톤이다.
- [0087] 블록 공중합체는 1,000-10,000 g/mol, 바람직하게는 1,500-5,000 g/mol, 보다 바람직하게는 2,000-4,000 g/mol의 분자량을 갖는 실록산 단위를 함유한다.



- [0088] 특히 바람직한 라디칼은 알콕시 라디칼, 특히 Si-결합된 알콕시 라디칼, 예컨대 메톡시 라디칼 및 에톡시 라디칼, 하이드록실 라디칼, 특히 3-하이드록시프로필 라디칼, 무수물 라디칼, 예컨대 숙신산 무수물 라디칼, 특히 프로필 라디칼 또는 운데실 라디칼을 통해 결합된 무수물 라디칼, 아미노 라디칼, 특히 3-아미노프로필 라디칼 및 (2-아미노에틸)-3-아미노프로필 라디칼, 폴리에테르 라디칼, 에폭시 라디칼, 특히 바람직하게는 글리시독시프로필 라디칼 및 3,4-에폭시사이클로헥실에틸 라디칼, 및 유기 중합체 라디칼, 특히 바람직하게는 폴리카프로락톤 라디칼이다.
- [0089] 특히 바람직한 R<sup>1</sup> 라디칼은 유기 하이드록실 라디칼, 특히 3-하이드록시프로필 라디칼 또는 폴리에테르 라디칼, 에폭시 라디칼, 특히 글리시독시프로필 라디칼 및 3,4-에폭시사이클로헥실에틸 라디칼이며; 여기서, 에폭시 라디칼 및 폴리에테르 라디칼이 매우 특히 바람직하고, 에폭시 라디칼이 특히 바람직하다.
- [0090] **촉매**
- [0091] 사용되는 반응성 수지 (A)에 따라, (A)와 (B)의 반응을 가속화하기 위해, 적합한 촉매가 또한 사용된다. 중첨가 및 중축합을 통해 가교하는 반응성 수지 (A)에 적합한 촉매는 당업계에 오랫동안 공지되어 왔다.
- [0092] **용매**
- [0093] (A)와 (B)의 반응은 용매와 함께 또는 없이 수행될 수 있다. 적합한 용매는 당업자에게 공지되어 있고, 반응성 수지 (A)에 따라 선택된다. 페놀 수지의 경우, 적합한 용매는 예를 들어, 에틸 아세테이트 및 아세톤이다. 어떤 용매가 반응성 수지에 적합한지는 예를 들어, 하기 교과서: Polymer Handbook, Volume 2, 4th ed.; J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke; John Wiley & Sons, Inc., 1999 (ISBN 0-471-48172-6)에 기재되어 있다.
- [0094] 적합한 혼합기는 예를 들어, 실험실 혼합기, 플래너터리(planetary) 혼합기 또는 용해기, 로터-스테이터(rotor-stator) 시스템 또는 심지어 압출기, 롤, 3-롤 밀(mill) 등이다.
- [0095] 반응성 하이브리드 수지 (Z)의 제조 방법에 대한 설명이 후속된다.
- [0096] 일 실시형태에서, 이는 (B)를 20°C에서 자유-유동성인 (A)와 혼합하거나, 또는 250°C 이하까지 미리 가열됨으로써 자유-유동성으로 된 (A)와 혼합하거나, 또는 적합한 용매 내에 용해된 (A)와 혼합하고, 그 후에, 이를 적합한 촉매의 첨가와 함께 또는 없이 반응시킴으로써 수행된다. 용매가 사용된 경우, 이러한 용매는 이후에 증발될 수 있다.
- [0097] 당업자는, 프로판트를 선행 기술의 수지를 이용하여 코팅시키는 다양한 방식을 알고 있을 것이다. 이들 공정은 프로판트를 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z)를 이용하여 코팅시키는 데에 유사하게 사용될 수 있다.
- [0098] 바람직한 실시형태에서, 자유-유동성 형태로 존재하는, 즉,
- [0099] - 20°C에서 이미 자유-유동성이거나, 또는
- [0100] - 250°C까지 가열에 의해 용융되고, 이후에 자유-유동성이거나, 또는
- [0101] - 적합한 용매 내에 용해되고, 이후에 자유-유동성인
- [0102] 반응성 하이브리드 수지 (Z) 및 반응성 수지 (A)는 둘 다, 하나 이상의 경화제 (C)와 함께 또는 없이, 및 하나 이상의 첨가제 (D)와 함께 또는 없이, 함께 프로판트에 적용되고, 그 후에 경화된다.
- [0103] 특히 바람직한 실시형태에서, 반응성 하이브리드 수지 (Z) 및 반응성 수지 (A)는 둘 다, 250°C까지 가열에 의해 용융되고, 하나 이상의 경화제 (C)와 함께 또는 없이, 및 하나 이상의 첨가제 (D)와 함께 또는 없이, 함께 프로판트에 예를 들어 분무 또는 혼합에 의해 적용되고, 그 후에 경화된다.
- [0104] 추가로 언급된 사항들은 용매에 적용 가능하다.
- [0105] 특히 바람직한 가능한 실시형태에서, 적합한 프로판트, 예를 들어 모래(sand)가 약 170-260°C까지 예열된다. 그 후에, 혼합기에, 반응성 하이브리드 수지 (Z) 및 반응성 수지 (A), 적합한 경화제 (C) 및 선택적으로 다양한 첨가제 (D)가 첨가된다.
- [0106] 층의 제조는 하기와 같이 이해되어야 한다: 다수의 층들이 다수의 연속 코팅 및 경화 사이클에서 제조된다. 즉, 프로판트의 표면을 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z) 및 임의의 반응성 수지 (A)로 습윤시킨 후, 이러한 층을 우선, 부분적으로 또는 전체적으로 경화시킨다. 후속적으로, 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z)

및 임의의 반응성 수지 (A)의 새로운 층을 적용하고, 다시 부분적으로 또는 전체적으로 경화시킨다.

[0107] 이는, 개별 부분들의 임의의 실질적인 중간 경화 없이 다단계에서 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z) 및 임의의 반응성 수지 (A)를 나누어서 적용하는 것과 대조적이며, 단지 말미에만, 부분적 또는 완전한 경화가 존재한다. 따라서, 이는 단일층만 초래한다.

[0108] **프로판트**

[0109] 적합한 프로판트는 선행 기술로부터 당업자에게 오랫동안 공지되어 왔고, 본 발명의 코팅에 사용될 수 있다. 프로판트는 전형적으로, 고강도의 단단한 입자이며, 예를 들어 암석, 예컨대 석회석, 대리석, 백운석, 화강암 등으로 구성된 모래 또는 자갈, 뿐만 아니라 유리 비드, 세라믹 입자, 세라믹 구체(sphere) 등이고, 이러한 목록은 예시적이고 비제한적이다. 바람직하게는, 프로판트 입자는 본질적으로 구형의, 즉, 볼-모양의 형태를 나타내는데, 원유 또는 기체가 지나서 유동할 수 있도록 충분한 사이공간(interspace)을 남겨 두기 때문이다. 따라서, 조립질 모래, 유리 비드 및 중공 유리 구체(마이크로볼룬(microballoon)으로 지칭됨)가 프로판트로서 바람직하다. 모래를 프로판트로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0110] 바람직하게는, 프로판트 입자는 50 내지 5,000  $\mu\text{m}$ 의 평균 크기, 보다 바람직하게는 100 내지 1,500  $\mu\text{m}$ 의 평균 크기를 가진다. 또한, 이들 입자는 바람직하게는 길이 : 폭의 변장비(side ratio)를 2:1 이하로 가진다.

[0111] **경화제 (C)**

[0112] 적합한 경화제는 선행 기술로부터 당업자에게 오랫동안 공지되어 왔고, 사용되는 반응성 수지에 따라 선택된다. 노볼락에 바람직한 경화제 (C)는 유로트로핀(urotropin)이다. (C), 따라서 유로트로핀은 전형적으로, 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z) 및 존재하는 임의의 반응성 수지 (A)의 양을 기준으로, 8 내지 20 중량%의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 유로트로핀은 반응성 수지의 용융물에 수용액으로서 적용된다. 이러한 종류의 방법은 마찬가지로, 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 US4732920에 기재되어 있다.

[0113] **첨가제 (D)**

[0114] 적합한 첨가제 (D)는 마찬가지로, 선행 기술로부터 당업자에게 오랫동안 공지되어 왔다. 비-배제적인 예는 정전기 방지제, 분리제, 접착 촉진제 등이다.

[0115] 적합한 프로판트, 경화제 (C) 및 첨가제 (D)는 예를 들어, US4732920 및 US2007/0036977 A1에 기재되어 있다.

[0116] 본 발명에 따라 코팅되는 프로판트의 최적의 성능을 위해, 프로판트의 유형 및 사양, 반응성 하이브리드 수지 (Z), 반응성 수지 (A), 오르가노폴리실록산 (B), 경화제 (C) 및 임의의 첨가제 (D)의 유형 및 사양, 혼합 및 코팅 공정의 유형, 구성성분의 첨가 순서 및 혼합 시간이 특정 적용의 요건에 따라 서로 매칭되어야 한다. 일부 상황에서는, 프로판트 내에서의 임의의 변화는 코팅 공정 및/또는 사용되는 경화제 (C) 및 첨가제 (D)의 조정을 필요로 한다.

[0117] 따라서, 본 발명은 또한, 본 발명에 따라 코팅되었으며 상기 기재된 방법에 의해 수득 가능한 **코팅된 프로판트**를 **추가로 제공한다**.

[0118] 본 발명의 프로판트에서, 프로판트의 표면은 전체적으로 또는 부분적으로 코팅되었을 수 있다. 바람직하게는, 주사 전자 현미경에 의한 검사 시, 프로판트의 가시적인 표면 중 20% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상은 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z) 및 임의의 반응성 수지 (A)로 코팅되었다.

[0119] 바람직하게는, 주사 전자 현미경에 의한 검사 시, 5% 이상, 보다 바람직하게는 10% 이상의 프로판트 입자가 이들의 가시적인 면 상에서 완전히 코팅된다.

[0120] 본 발명의 프로판트 상의 대부분의 코팅은 0.1 내지 100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.1 내지 30  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 1 내지 20  $\mu\text{m}$  두께이다.

[0121] 바람직하게는, 본 발명의 프로판트는 본 발명의 반응성 수지 조성물의 3개 미만의 층, 보다 바람직하게는 단지 1개의 층으로 코팅되었다.

[0122] 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z)는 프로판트의 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.1-20 중량%, 바람직하게는 0.5-10 중량%, 특히 바람직하게는 1-5 중량%의 양으로 사용된다.

[0123] 본 발명은 **광유(mineral oil) 및 천연 가스에 대한 프래킹 생산 방법**에서 본 발명에 따라 코팅된 프로판트의 용

도를 추가로 제공한다.

**발명의 효과**

- [0124] 선행 기술과 비교하여, 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z)는, 고비용의 실리콘 수지보다는 비교적 저비용의 실리콘 오일이 원료로서 사용되기 때문에, 제조 비용이 상당히 덜 든다.
- [0125] 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z)는 코팅 공정에서 향상된 균등화 특성(leveling property)을 가진다. 그 결과, 표면은 보다 균일하게 코팅된다. 코팅된 프로판트 상에서 더 매끄럽고 더 광택이 나는 표면을 수득할 수 있다.
- [0126] 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z)는, 코팅된 프로판트의 점착으로 인한 거부(reject) 물질의 수준이 주목할 만하게 감소된다는 점에서, 프로판트의 코팅에 이점을 보여준다.
- [0127] 본 발명의 경화된 반응성 하이브리드 수지 (Z)는 동일한 경도에서, 향상된 인성, 탄성 및 성형성을 가진다. 그 결과, 이러한 수지는 응력, 예컨대 충격, 변형 또는 압력에 보다 저항성이고, 파쇄되는 경향이 더 낮다.
- [0128] 프로판트의 경화된 코팅제로서, 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z)는 향상된 파쇄 저항성, 인성 및 탄성을 가진다. 코팅은 감소된 파쇄 및 파편화 경향을 갖고, 프로판트를 고압 및 충격으로부터 더 효과적으로 더 오랫동안 보호한다. 따라서, 전체 프로판트의 안정성이 향상된다.
- [0129] 선행 기술에 따른 종래의 프로판트는 매우 부서지기 쉽고, 파쇄되는 경향이 높다. 프로판트의 파쇄는 미세 물질(fine)의 방출을 초래한다. 미세 물질의 방출은, 프로판트 입자들 사이의 간극이 차단된다는 점에서, 원유 또는 천연 가스가 유동 통과하는 속도에 악영향을 미친다. 이는 급속하게 오일 또는 가스 공급원을 사용할 수 없게 만든다. 새로운 웰 또는 리프래킹(refracking)이 필요하게 된다.
- [0130] 대조적으로, 본 발명에 따라 코팅된 프로판트는 응력, 예컨대 충격, 압력 형성에 보다 저항성이고, 따라서 파쇄되는 경향이 더 낮다.
- [0131] 본 발명의 코팅의 추가의 이점은 이의 성형성에 있는데, 그래서, 본 발명의 코팅은 부서지기 쉬운 프로판트 입자의 파쇄 시 그 자체가 파쇄되지 않고, 따라서, 플라스틱 셸과 같은 생성된 미세 물질을 감싸거나 함유하여, 이러한 미세 물질의 방출을 전반적으로 감소시킨다.
- [0132] 본 발명에 따라 코팅된 프로판트의 이러한 유리한 특성들은 오일 및 가스 유동을 더 오랫동안 유지시킬 수 있다. 이는, 중대한 경제적 이점 및 환경 보호를 초래한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0133] **실시예**
- [0134] 하기 실시예는 임의의 제한적인 효과를 갖지 않으면서 본 발명을 설명한다. 이하 기재된 실시예에서, 부(part) 및 퍼센트에 대해 주어진 모든 수치들은 다르게 언급되지 않는 한, 중량을 기초로 한다. 다르게 언급되지 않는 한, 후속하는 실시예는 주변 분위기의 압력, 즉, 약 1,000 hPa, 및 실온, 즉, 25°C, 또는 추가의 가열 또는 냉각 없이 실온에서 반응물들의 조합 시 구축되는 온도에서 수행된다. 이하 모든 점도 수치는 25°C의 온도에 관한 것이다.
- [0135] 사용되는 약어
- [0136] 추가로 사용되는 약어의 의미가 또한 실시예에 적용된다:
- [0137] ex = 실시예
- [0138] PTFE = 폴리테트라플루오로에틸렌
- [0139] rpm = 1분 당 회전수
- [0140] 실시예 1
- [0141] 유리 플라스크를 질소로 퍼지(purge)하고, 475 g의 노볼락 "수지 14772"(미국 쉬보이건 소재의 Plastics Engineering Company)를 충전한 다음, 질소로 다시 한번 퍼지한다. 그 후에, 교반기의 스위치를 420 rpm에서 켜었다.

- [0142] 25 g의 실리콘 오일 1(약 10-18개의 Si-O 단위 및 종결 하이드록시프로필기를 갖는  $\alpha, \omega$ -작용성 실리콘 오일; 25°C에서 동점도, Brookfield, 10-60 mPa.s) 및 5 g의 옥살산을 첨가하고, 그 후에, 혼합물을 환류 하에 130°C에서 420 rpm에서 1시간 동안 교반하였다. 그 후에, 혼합물을 180°C까지 2시간 이내에 가열하고, 발생한 축합물을 제거하였다. 이후, 180°C에서 추가의 30분 동안 증류시켰다. 액체 물질을 가열물(hot)을 PTFE 필름 상에 붓는다. 냉각 후, 고체 물질을 기계적으로 분쇄하고, 따라서 과립 물질을 제조한다.
- [0143] 실시예 2
- [0144] 실시예 1의 공정에 의해, 실리콘 오일 1보다는 25 g의 실리콘 오일 2(약 40-60개의 Si-O 단위 및 종결 4-하이드록시-3-메톡시페닐프로필기를 갖는  $\alpha, \omega$ -작용성 실리콘 오일; 25°C에서 DIN 51562에 따른 동점도(kinematic viscosity): 80-130 mPa.s)을 혼입하고, 과립 물질을 제조하였다.
- [0145] 실시예 3
- [0146] 실시예 1의 공정에 의해, 실리콘 오일 1보다는 25 g의 SIPELL® RE 63 F(글리시독시프로필메틸실록시 단위 및 약 100-160개의 Si-O 단위를 갖는 폴리디메틸실록산; 25°C에서 약 300 mPa.s의 동점도; 독일 뮌헨 소재의 Wacker Chemie AG사로부터 공급됨)를 혼입하고, 과립 물질을 제조하였다.
- [0147] 실시예 4
- [0148] 실시예 1의 공정에 의해, 실리콘 오일 1보다는 25 g의 실리콘 오일 3(1개 분자 당 약 75-85개의 Si-O 단위를 갖고, 디메틸실록시 단위 및 평균 2.5개의 글리시독시프로필메틸실록시 단위 및 평균 2.5개의 (하이드록시(폴리에틸렌옥시)(폴리프로필렌옥시)프로필)-메틸실록시 단위로 구성된 트리메틸실록시 말단-캡핑된 폴리디메틸실록산; 23°C에서 동점도, Brookfield, 2300-2500 mPa.s)을 혼입하고, 과립 물질을 제조하였다.
- [0149] 실시예 5
- [0150] 실시예 1의 공정에 의해, 실리콘 오일 1보다는 25 g의 실리콘 오일 4(약 15-20개의 Si-O 단위 및 약 10개의 반복된 에틸렌 옥사이드 단위와 함께 종결 하이드록시(폴리에틸렌옥시)기를 갖는  $\alpha, \omega$ -작용성 실리콘 오일; 25°C에서 동점도, Brookfield, 150-300 mPa.s)를 혼입하고, 과립 물질을 제조하였다.
- [0151] 실시예 6
- [0152] 옥살산을 첨가하지 않은 점을 제외하고는, 실시예 1의 공정에 의해, 실리콘 오일 1보다는 25 g의 WACKER® FINISH WT 1650(선형 아미노에틸-아미노프로필-작용성 폴리디메틸실록산; 25°C에서 동점도, 약 1000 mPa.s; 아민가, 약 0.6 ml의, 1 N HCl/g 성분; 독일 뮌헨 소재의 Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능함)을 혼입하고, 과립 물질을 제조하였다.
- [0153] 비교예 1 (V1)
- [0154] 실시예 1의 공정에 의해, 실리콘 오일 1보다는 25 g의 WACKER® AK 100 SILICONOEL, 비-작용성, 트리메틸실록시 말단-캡핑된 폴리디메틸실록산을 혼입한다.
- [0155] WACKER® AK 100 SILICONOEL은 반응성 수지와 반응에 들어가기에 적합한 임의의 작용기를 갖지 않는다. 형성되는 것은, 비-발명(noninventive) 구성성분들의 물리적 혼합물이다. 오일은 반응성 수지와 안정한 혼합물을 형성하지 않으며, 적용에 부적합하다.
- [0156] 액체 형태의 혼합물의 저장 동안 2주 이내에 제2 상의 형성을 통한 분리가 관찰되지 않는 것이, 안정한 혼합물의 특징적인 특성이다. 페놀 수지의 경우, 저장은 질소 하에 140°C에서 이루어진다.
- [0157] 비교예 2 (V2)
- [0158] 실시예 1의 공정에 의해, 25 g의 실리콘 오일 1(약 10-18개의 Si-O 단위 및 종결 하이드록시프로필기를 갖는  $\alpha, \omega$ -작용성 실리콘 오일; 25°C에서 동점도, Brookfield, 10-60 mPa.s)을 혼입하였다. 실시예 1과는 대조적으로, 옥살산을 첨가하지 않았으며, 혼합물을 140°C에서 총 10분 동안만 교반한 후, 가열(hot) 물질을 PTFE 필름 상에 붓고, 분쇄하였다.
- [0159] 실리콘 오일 1은 반응성 수지와 화학 반응에 들어가기에 적합할 작용기를 가진다. 짧은 혼합 시간 및 촉매인 옥살산의 부재는 화학 반응을 방지한다. 형성되는 것은, 구성성분들의 순수하게 물리적인 비-발명 혼합물이며, 이러한 혼합물은 실시예 1에 따른 본 발명의 하이브리드 수지와 서로 다르다. 비교예 V2에 따른 혼합물은 불안

정하고, 적용에 부적합하다.

[0160] 비교예 3 (V3)

[0161] 실시예 1의 공정에 의해, 25 g의 SIPELL® RE 63 F(글리시독시프로필-메틸실록시 단위 및 약 100-160개의 Si-O 단위를 갖는 폴리디메틸실록산; 25°C에서 동점도, 약 300 mPa.s; 독일 뮌헨 소재의 Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능함)를 혼입하였다. 실시예 1과는 대조적으로, 옥살산을 첨가하지 않았으며, 혼합물을 140°C에서 총 10분 동안만 교반한 후, 가열 물질을 PTFE 필름 상에 붓고, 분쇄하였다.

[0162] SIPELL® RE 63 F는 반응성 수지와 화학 반응에 들어가기에 적합할 작용기를 가진다. 짧은 혼합 시간 및 촉매인 옥살산의 부재는 화학 반응을 방지한다. 형성되는 것은, 구성성분들의 순수하게 물리적인 비-발명 혼합물이며, 이러한 혼합물은 실시예 1에 따른 본 발명의 하이브리드 수지와 서로 다르다. 이 경우 혼합물이 안정한 것으로 확인되기는 하지만, 코팅된 프로판트의 압축 강도가 유의하게 더 불량하다.

[0163] 비교예 4 (V4)

[0164] 비교예 V4는 변형된 노볼락 "수지 14772"(미국 쉬보이건 소재의 Plastics Engineering Company)이다.

[0165] 비교예 5 (V5)

[0166] 실시예 6의 방법에 의해, 25 g의 WACKER® FINISH WT 1650(선형 아미노에틸-아미노프로필-작용성 폴리디메틸실록산; 25°C에서 동점도, 약 1000 mPa.s; 아민가, 약 0.6 ml의, 1 N HCl/g 성분; 독일 뮌헨 소재의 Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능함)을 혼입하였다. 실시예 6과는 대조적으로, 혼합물을 140°C에서 10분 동안만 교반한 후, 가열 물질을 PTFE 필름 상에 붓고, 분쇄하였다.

[0167] WACKER® FINISH WT 1650은 반응성 수지와 화학 반응에 들어가기에 적합할 작용기를 가진다. 실시예 6과 비교하여 짧은 혼합 시간은 화학 반응을 방지한다. 형성되는 것은, 구성성분들의 순수하게 물리적인 비-발명 혼합물이며, 이러한 혼합물은 실시예 6에 따른 본 발명의 하이브리드 수지와 서로 다르다. 실시예 6에 따른 하이브리드 수지와는 대조적으로, 비교예 V5에 따른 물리적 혼합물은 140°C에서 2주 동안 저장된 후, 분리되고, 따라서 적용에 부적합하다.

[0168] 실시예 7

[0169] 시험 표본의 제조 및 Q-패널 시험 시트의 코팅을 위한 반응성 하이브리드 수지 용액의 제조:

[0170] 각각의 경우, 실시예 1 내지 6의 본 발명의 변형된 페놀 수지 10 부, 또는 비교예 V2 및 V5의 비-발명 변형된 페놀 수지 10 부, 또는 순수한 변형된 페놀 수지 14772(미국 쉬보이건 소재의 Plastics Engineering Company) 10 부를 각각의 경우 유로트로핀 1 부 및 에틸 아세테이트(Bernd Kraft사, 99% 이상) 10.0 부와 함께 진탕(agitation)에 의해 밤새 용해시켰다.

[0171] 표 1은 변형된 페놀-노볼락 수지의 비교 데이터를 보여준다.

표 1

Ex.	오르가노폴리실록산 (B)	(B)의 양 [중량%]	(B)의 반응성 말단기 R <sup>1</sup>	저장 안정성 [140°C에서 2주]
1	실리콘 오일 1	5	하이드록실	안정
2	실리콘 오일 2	5	하이드록실	안정
3	SIPELL® RE 63 F	5	에폭시	안정
4	실리콘 오일 3	5	에폭시, 하이드록실	안정
5	실리콘 오일 4	5	하이드록실	안정
6	WACKER® FINISH WT 1650	5	아미노	안정
V1	WACKER® AK 100 SILICONOEL	5	n/a	불안정
V2	실리콘 오일 1	5	하이드록실	불안정
V3	SIPELL® RE 63 F	5	에폭시	안정
V4	첨가제 없음	n/a	n/a	n/a
V5	WACKER® FINISH WT 1650	5	아미노	불안정

[0173] 실시예 8

- [0174] 페놀 수지-코팅된 Q-패널 시험 시트의 제조:
- [0175] 취성 결정 실험을 위해, Q-패널 시험 시트를 솔질(brushed) 면 상에서 아세톤으로 3회 세정하고, 그 후에, 흡 후드(fume hood) 내에서 1시간 동안 플래쉬 오프(flash off)하였다. 후속적으로, 실시예 6의 3 mL의 적절한 페놀 수지 용액을 각각의 시트에 적용하고, 100 μm 코팅 바(coating bar)를 이용해 확산시키고, 그 후에, 상기 용액을 흡 후드 내에서 밤새 증발시켰다.
- [0176] 경화를 위해, 시료를 냉각 건조 캐비닛 내에 넣고, 질소로 퍼지하면서 3시간 이내에 160°C까지 가열하고, 이 온도에서 2시간 동안 유지시킨 후, 23°C까지 밤새 냉각시켰다.
- [0177] 용매의 증발은 시트 상에 약 50 μm 두께의 경화된 수지층을 제공한다.
- [0178] 실시예 9
- [0179] 내구성의 시험:
- [0180] 볼 충격 시험기에 의해, 단리된 형태의 코팅의 안정성을 검사하는 것이 가능하다. 결론은, 코팅의 탄성, 내충격성 및 파쇄 저항성의 측면에서 수득된다.
- [0181] 실시예 7 및 8에 따라, 향상된 특성, 즉, 인성, 및 충격 및 압력에 대한 내충격성의 검출을 위해, 각각의 경우 약 50 μm의 두께를 가진 실시예 1, 2, 4 및 6의 본 발명의 수지의 경화된 층을 Q-패널 시험 시트 상에서 제조하거나, 또는 비교예로서, 약 50 μm의 두께를 갖는 비변형된 수지 14772(미국 쉬보이건 소재의 Plastics Engineering Company)의 경화된 층, 및 비교예 V2 및 V5의 비-발명 수지의 경화된 층을 상기 시트 상에서 제조하였다. 코팅된 시트들을 Erichsen 볼 충격 시험기, 모델 304-ASTM 내에서 시험하였으며, 그 결과를 숙련된 시험자가 시각적으로 평가하였으며: 이를 위해, 볼을 한정된 가변적인 낙하 높이로부터 시트의 이면(reverse side) 상으로 낙하시켰다(각각의 경우 서로 다른 위치들에서 쌍둥이(twin) 실험). 충격 에너지는 낙하 중량에 의해 곱해진 낙하 높이로부터 확인되며, 인치(in) × 파운드(lbs)로 기록된다. 충격 에너지는 하기와 같이 변경된다: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40(in x lbs). 볼록 튀어 나온 충격 위치를, 금(fissure) 및 균열에 대해 시각적으로 평가하고, 참조와 비교하여 평가하였다.
- [0182] 표 2는 Q-패널 시험 시트 상의 수지 코팅, 및 볼 충격 시험기에 의한 이의 안정성의 평가를 보여준다.

**표 2**

실시예로부터의 수지	오르가노폴리실록산 (B)	코팅의 설명	충격 시험	볼 충격 시험 후 결과
1	실리콘 오일 1	매끄러움	++	40 인치 x lbs 이하에서 균열이 생기지 않음
2	실리콘 오일 2	매끄러움	+	25 인치 x lbs에서 균열이 생김
4	실리콘 오일 3	매우 매끄러움	++	40 인치 x lbs 이하에서 균열이 생기지 않음
6	WACKER® FINISH WT 1650	매우 매끄러움	++	40 인치 x lbs 이하에서 균열이 생기지 않음
V2	실리콘 오일 2	약간 거칠며, 불균일함	0	5 인치 x lbs로부터 균열이 생김
V4	첨가제 없음	약간 거칠며, 불균일함	0	5 인치 x lbs로부터 균열이 생김
V5	WACKER® FINISH WT 1650	약간 거칠며, 불균일함	0	5 인치 x lbs로부터 균열이 생김

- [0184] 충격 시험에 대한 값은 하기와 같이 이해되어야 한다:
- [0185] "0"은 참조와 유사한 균열 프로파일을 의미한다. 참조는 5 in × lbs로부터 최저 에너지에서도 명백한 균열을 보여준다. 균열 정도는 참조와 유사하다.
- [0186] "+"는 참조보다 양호한 균열 프로파일을 의미하며, 이는, 명백한 균열이 10-30 in × lbs 범위의 더 높은 에너지에서만 확인하거나, 또는 균열 정도가 참조와 비교하여 전반적으로 명백하게 감소됨을 의미한다.
- [0187] "++"는, 30 in × lbs 이하의 에너지에서 균열이 확인하지 않음을 의미한다.
- [0188] 본 발명의 코팅은 더 매끄러운 표면을 초래하는 것으로 확인된다. 본 발명의 경화된 코팅은 비변형된 비교예

V4 및 비-발명 변형된 비교예 V2와 비교하여, 유의하게 향상된 탄성, 내충격성 및 파쇄 저항성을 가진다. 본 발명에 따라 변형된 실시예 6의 수지와는 대조적으로, WACKER® FINISH WT 1650 오르가노폴리실록산이 반응성 수지 (A)에 화학적으로 결합되지 않는 비-발명 변형된 비교예 V5에서, 인성에서 어떠한 향상도 관찰되지 않았다.

[0189] 실시예 10

[0190] 코팅된 프로판트의 제조:

[0191] 20-40 메쉬 프래킹 모래를, 실시예 3 내지 5의 3.5%의 본 발명의 수지, 또는 비교예로서 V4를 이용하여 용융 공정에 의해 코팅시키고, 수지의 양을 기준으로 10 중량%의 유로트로핀을 이용하여 경화시켰다.

[0192] 코팅 프래킹 모래에서 주요 문제점은 반응성 수지의 경화 동안 모래 입자들의 점착성이고 영구적인 고결(caking)이다. 거친 분획은 이용될 수 없고, 고비용의 번거로운 방식으로 제거 및 폐기되어야 한다. 이는 고비용 및 수율 손실을 유발하고, 환경이 오염된다. 완전히 놀랍게도, 본 발명자들은, 본 발명의 반응성 하이브리드 수지 (Z)가 형성되는 폐기물의 양을 50% 초과만큼 감소시킴을 확인하였다. 이 연구의 결과를 표 3에서 확인할 수 있다.

표 3

실시예로부터의 수지로 코팅된 프래킹 모래	오르가노폴리실록산 (B)	코팅 공정에서 고결된 모래 입자로부터의 폐기물 [%]
3	Sipell RE 63F	3.4
4	실리콘 오일 3	2.6
5	실리콘 오일 4	3.5
V4	첨가제 없음	8.6

[0194] 표 4는 실시예 3 및 비교예 V2에 대해 변형된 수지를 이용하는 프래킹 모래의 코팅 품질을 전자 현미경(SEM)에 의해 평가한 것을 보여준다.

표 4

	비교예 V2	실시예 3
양호한 코팅	81%	89%
중간 정도로 양호한 코팅	16%	20%
불량한 코팅	3%	1

[0196] 본 발명의 반응성 수지 조성물이 프로판트의 표면의 보다 균일하고 보다 효과적인 코팅을 유도하는 것으로 확인된다.

[0197] 실시예 11

[0198] 코팅된 프로판트의 압력 안정성의 연구:

[0199] 실시예 10에 따른 코팅된 프로판트의 압력 안정성을 압력 14000 PSI에서 DIN EN ISO 13503-2에 따라 연구하였다. 그 결과를 표 5에 보여준다.

표 5

실시예로부터의 수지로 코팅된 프래킹 모래	오르가노폴리실록산 (B)	비교예 V4를 기초로, 14000 PSI에서 형성된 미세 물질의 상대량 %
3	Sipell RE 63F	85
4	실리콘 오일 3	87
5	실리콘 오일 4	92
V3	Sipell RE 63F	148
V4	첨가제 없음	100

[0201] 표 5는 압력 처리 후 형성되는 미세 물질의 상대량을, 비교예 4의 비-발명 비변형된 수지 14772(미국 쉬보이건

소재의 Plastics Engineering Company)로 코팅된 프래킹 모래와 비교하여 보여준다. 완전히 놀랍게도, 본 발명에 따라 코팅된 프로판트의 경우, 비변형된 코팅을 갖는 프로판트와 비교하여, 8-15% 더 적은 미세 물질이 형성되는 것으로 확인되었다. 구성성분들이 서로 화학적으로 반응하지 않은 비교예 V3의 수지를 이용한 비-발명 코팅을 갖는 프로판트는, 실시예 3의 수지로 본 발명에 따라 코팅된 프로판트와는 대조적으로, 비변형된 수지 14772(미국 쉬보이건 소재의 Plastics Engineering Company)와 비교하여, 사실상 압축 강도의 저하를 보여준다.

[0202]

선행 기술이, 경화된 열경화성 플라스틱의 기계적 특성, 예컨대 압축 강도 및 내충격성의 향상을 교시하고 있기는 하지만, 실리콘 오르가노공중합체의 균질한 분포에 의해, 본 발명에 따라 코팅된 프로판트의 경우 확인되는 것은 전적으로 예상치 못하게도, 구체적으로 본 발명의 오르가노폴리실록산 (B)와 반응성 수지 (A)의 화학적 결합이 특성, 예컨대 인성 및 압축 강도의 향상을 달성한다는 것이다.