



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0080503  
(43) 공개일자 2014년06월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/04 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)  
C08K 7/02 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)  
C08F 265/06 (2006.01) B29C 70/06 (2006.01)  
B29C 70/48 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7010610
- (22) 출원일자(국제) 2012년10월19일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년04월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/004381
- (87) 국제공개번호 WO 2013/056845  
국제공개일자 2013년04월25일
- (30) 우선권주장  
1159553 2011년10월21일 프랑스(FR)

- (71) 출원인  
아르끄마 프랑스  
프랑스 에프-92700 끌롱브 튀 데스티엔느 도르브 420
- (72) 발명자  
제라르 피에르  
프랑스 에프-64230 당갱 튀 데 마그놀리아 8  
그로맹 미셸  
프랑스 에프-92210 생-클루 불르바르 드 라 르페 블리끄 160 바띠명 에이1-레지딩스 보솔레이  
오쉬스떼뜨 질  
프랑스 에프-27300 베르나이 튀 자끄 다비엘 13
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

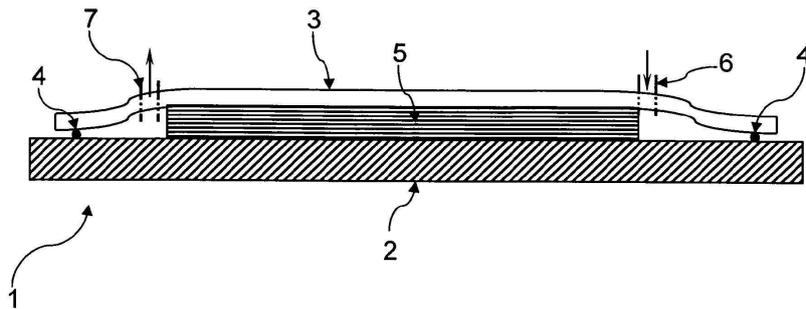
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 (메트) 아크릴 수지의 제자리 중합을 통한 복합 물질 및 그 용도

(57) 요약

본 발명은 열가소성 수지와 섬유 물질과의 제자리 중합에 의해 수득한 복합 물질에 관한 것이다. 더 특히, 본 발명은 긴 섬유를 포함하는 섬유 물질 및 열가소성 (메트) 아크릴 수지의 제자리 중합에 의해 수득한 중합체 성 복합 물질 및 그 용도, 상기와 같은 복합 물질 및 상기 중합체 성 복합 물질을 포함하는 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기를 포함하는 중합체성 복합 물질:

- (a) 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스,
- (b) 보강물로서의 섬유 물질,

이때, 섬유 물질은 1000 이상의 섬유의 형상비를 갖는 섬유를 포함하거나, 또는 섬유 물질은 2 차원의 거시 구조를 가짐.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 섬유 물질 및 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스를 중합 이전에 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴의 형성을 위한 단량체를 포함하는 액체 시럽을 사용하는 섬유 물질의 습윤 단계에 의해 접촉시키고, 액체 시럽의 25 °C 에서의 동점도가 10 mPa\*s 내지 10000 mPa\*s, 바람직하게는 50 mPa\*s 내지 5000 mPa\*s, 유리하게는 100 mPa\*s 내지 1000 mPa\*s 인 중합체성 복합물.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스가 메틸 메타크릴레이트의 단일- 또는 공중합체, 또는 그 혼합물로부터 선택되는 중합체성 복합물.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스가 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 단일중합체, 또는 70 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 유리하게는 90 중량% 이상, 더 유리하게는 95 중량% 이상의 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 공중합체로부터 선택되는 중합체성 복합물.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스가 MMA 의 하나 이상의 단일중합체 및 하나 이상의 공중합체의 혼합물, 또는 상이한 중량 평균 분자량을 갖는 MMA 의 2 개 이상의 단일중합체 또는 2 개의 공중합체의 혼합물, 또는 상이한 단량체 조성물과 MMA 와의 2 개 이상의 공중합체의 혼합물로부터 선택되는 중합체성 복합물.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 의 공중합체가 80 중량% 내지 99.7 중량%, 유리하게는 90 중량% 내지 99.7 중량%, 더 유리하게는 90 중량% 내지 99.5 중량% 의 메틸 메타크릴레이트, 및 0.3 중량% 내지 20 중량%, 유리하게는 0.3 중량% 내지 10 중량%, 더 유리하게는 0.5 중량% 내지 10 중량% 의, 메틸 메타크릴레이트와 공중합될 수 있는 하나 이상의 에틸렌성 불포화를 갖는 하나 이상의 단량체를 포함하는 중합체성 복합물.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 섬유 물질이 식물 섬유, 목재 섬유, 동물 섬유, 광물 섬유, 합성 중합체성 섬유, 유리 섬유, 탄소 섬유 또는 그 혼합물로부터 선택되는 중합체성 복합물.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 섬유 물질이 섬유 매트, 부직포, 직조 로빙 (roving) 또는 섬유 번들 (또한, 브레이드 (braded) 될 수 있음), 또는 그 혼합물 형태인 중합체성 복합물.

### 청구항 9

중합 단계 이전에 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴의 형성을 위한 단량체 또는 단량체들을 포함하는 액체 시럽을 사용하는 섬유 물질의 습윤 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 중합체성 복합 물질의 제조 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 액체 시럽의 25 °C 에서의 동점도가 10 mPa\*s 내지 10000 mPa\*s, 바람직하게는 50 mPa\*s 내지 5000 mPa\*s, 유리하게는 100 mPa\*s 내지 1000 mPa\*s 인 중합체성 복합 물질의 제조 방법.

**청구항 11**

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 액체 시럽이 단량체 또는 단량체들 중에 용해된 올리고머 또는 중합체를 포함하는 중합체성 복합 물질의 제조 방법.

**청구항 12**

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 섬유 물질의 습윤 단계가 밀폐 몰드에서 행해지는 중합체성 복합 물질의 제조 방법.

**청구항 13**

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 섬유 물질의 습윤 단계가 수지 전이 성형 또는 주입에 의해 밀폐 몰드에서 행해지는 중합체성 복합 물질의 제조 방법.

**청구항 14**

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴레이트가 80 중량% 내지 99.7 중량%, 유리하게는 90 중량% 내지 99.7 중량%, 더 유리하게는 90 중량% 내지 99.5 중량% 의 메틸 메타크릴레이트, 및 0.3 중량% 내지 20 중량%, 유리하게는 0.3 중량% 내지 10 중량%, 더 유리하게는 0.5 중량% 내지 10 중량% 의, 메틸 메타크릴레이트와 공중합될 수 있는 하나 이상의 에틸렌성 불포화를 갖는 하나 이상의 단량체를 포함하는 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 의 공중합체인, 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴레이트의 형성을 위한 단량체가 선택되는 중합체성 복합 물질의 제조 방법.

**청구항 15**

제 11 항에 있어서, 용해된 올리고머 또는 중합체가 PMMA 또는 스티렌 말레산 무수물 공중합체로부터 선택되는 중합체성 복합 물질의 제조 방법.

**청구항 16**

제 11 항에 있어서, 용해된 올리고머 또는 중합체가 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 단일중합체, 또는 70 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 유리하게는 90 중량% 이상, 더 유리하게는 95 중량% 이상의 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 공중합체인 중합체성 복합 물질의 제조 방법.

**청구항 17**

제 9 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 시럽의 단량체 또는 단량체들이 40 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량%, 유리하게는 55 중량%, 더 유리하게는 60 중량% 로 존재하는 중합체성 복합 물질의 제조 방법.

**청구항 18**

하기 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 복합 물질을 포함하는 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품의 제조 방법:

- a) 섬유 기관을 액체 시럽으로 함침시키고,
- b) 상기 섬유 기관을 함침시킨 액체 시럽을 중합시킴.

**청구항 19**

제 17 항에 있어서, 단계 a) 의 섬유 기관의 함침이 밀폐 몰드에서 행해지고, 유리하게는 단계 a) 및 단계 b)

가 동일한 밀폐 몰드에서 행해지는 제조 방법.

**청구항 20**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 중합체성 복합 물질을 포함하는 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품.

**청구항 21**

제 9 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 중합체성 복합 물질의 제조 방법에 따른 중합체성 복합 물질을 포함하는 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품.

**청구항 22**

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서, 본질적으로 어떠한 기공도 포함하지 않는 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품.

**청구항 23**

자동차 적용, 해양 적용, 철도 적용, 스포츠, 항공 및 항공우주 적용, 광발전 적용 또는 풍력 에너지 적용에서의, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 중합체성 복합 물질 또는 제 9 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되는 중합체성 복합 물질의 용도.

**청구항 24**

자동차 적용, 선박 적용, 철도 적용, 스포츠, 항공 및 항공우주 적용, 광발전 적용, 컴퓨터 관련 적용, 전기통신 적용 및 풍력 에너지 적용에서의, 제 20 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 따른 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품의 용도.

**청구항 25**

제 20 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서, 자동차 부품, 보트 부품, 열차 부품, 스포츠 제품, 항공기 또는 헬리콥터 부품, 우주선 또는 로켓 부품, 광발전 모듈 부품, 풍력 터빈 부품, 가구 부품, 건축 또는 빌딩 부품, 전화 또는 휴대폰 부품, 컴퓨터 또는 텔레비전 부품, 인쇄기 및 복사기 부품인 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품.

**청구항 26**

액체 시럽이 어떠한 추가적인 자발적 첨가되는 용매도 포함하지 않는, 제 2 항 및 제 9 항 내지 제 11 항 및 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 액체 시럽.

**청구항 27**

액체 시럽이 중합 반응을 촉매적 가속화하기 위한 활성화제로서의 금속 첨가제, 특히 주석 클로라이드로서의 주석 기재 화합물을 포함하지 않는, 제 2 항 및 제 9 항 내지 제 11 항 및 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 액체 시럽.

**명세서**

**기술분야**

- [0001] 본 발명은 열가소성 수지와 섬유 물질과의 제자리 중합에 의해 수득한 복합 물질에 관한 것이다.
- [0002] 더 특히, 본 발명은 긴 섬유를 포함하는 섬유 물질 및 열가소성 (메트) 아크릴 수지의 제자리 중합에 의해 수득한 중합체성 복합 물질 및 그 용도, 상기와 같은 복합 물질 및 상기 중합체성 복합 물질을 포함하는 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0003] 복합 물질은 2 개 이상의 비혼화성 물질의 거시적 조합이다. 복합 물질은 기계적 특성을 위해서는 각종 건축에 사용되는 보강 물질 및 구조의 응집을 위해서는 연속상을 형성하는 매트릭스 물질을 적어도 구성한다.
- [0004] 복합 물질의 사용 목적은 단독으로 사용시에는 그 개별 성분으로부터 이용가능하지 않는 복합 물질로부터의 성

능을 달성하는 것이다. 그 결과, 복합 물질은, 균일 물질과 비교되는, 특히 그 보다 양호한 기계적 성능 (보다 높은 인장 강도, 보다 높은 인장 탄성률, 보다 높은 파괴 인성) 및 그 저밀도로 인해, 예를 들어 빌딩, 자동차, 항공우주, 수송, 레저, 전자 및 스포츠와 같은 수개의 산업 분야에서 널리 사용된다.

- [0005] 상공 스케일 부피의 관점에서 가장 중요한 부류는 유기 매트릭스를 갖는 복합물이며, 이때 매트릭스 물질은 일반적으로 중합체이다. 중합체성 복합 물질의 주요 매트릭스 또는 연속상은 열가소성 중합체 또는 열경화성 중합체이다.
- [0006] 열경화성 중합체는 가교된 3 차원 구조로 이루어진다. 가교는 소위 예비중합체 내 반응성 기를 경화시켜 수득된다. 예를 들어, 경화는 중합체 사슬을 가열하여 물질을 영구적으로 가교 및 경화시킴으로써 수득될 수 있다. 중합체성 복합 물질의 제조를 위해, 예비중합체를 기타 성분 (예를 들어, 특정 복합물을 위해서는 유리 비드, 또는 섬유 복합물을 위해서는 단섬유) 과 혼합하거나, 또는 기타 성분을 적시거나 또는 함침시킨 후 (예를 들어, 직조 네트), 경화시킨다. 열경화성 중합체를 위한 예비중합체 또는 매트릭스 물질에 대한 예는 불포화 폴리에스테르, 비닐에스테르, 에폭시 또는 페놀성 중합체이다.
- [0007] 열경화성 중합체 매트릭스의 단점은 그 강직성이다. 매트릭스는 기타 형태로 용이하게 성형될 수 없다. 중합체가 경화되면, 그 형태는 고정된다. 상기는 또한 시멘트 공장에서 태우거나, 또는 폐기물 처리장에 버려짐으로 열경화성 복합 물질의 재순환을 곤란하게 만든다.
- [0008] 열가소성 중합체는 가교되지 않은 선형 또는 분지형 중합체로 이루어진다. 열가소성 중합체를 가열하여 복합 물질의 제조에 필수적인 2 개의 성분을 혼합하고, 경화를 위해 냉각한다. 복합 물질의 제조를 위해 열가소성 중합체를 사용하는데 있어서의 한계는 용융 상태에서의 그 고점도이다. 열가소성 수지가 충분히 유체인 경우, 열가소성 중합체에 의해 섬유를 적시거나, 또는 올바르게 함침시키는 것이 단지 달성될 수 있다. 충분한 유동성 또는 저점도의 열가소성 중합체를 갖도록, 사슬 길이 (분자량) 가 축소될 수 있다. 그러나, 매우 저분자량은 복합 물질의 성능, 특히 기계적 특성에 악영향을 미친다. 다른 한편으로, 열가소성 중합체의 온도를 증가시켜 중요한 방식으로 점도를 감소시킬 수 있다. 그 결과, 연속 작업 온도는 200 °C 초과로 비교적 높아지는데, 높은 에너지 비용을 의미하기 때문에, 복합 물질의 경제 (비용) 에 직접 영향을 미친다. 추가로, 열가소성 중합체는 온도가 너무 높은 경우, 분해되는 경향이 있는데, 이는 특히 예를 들어 폴리아미드 (예를 들어, PA6.6), 폴리에테르술폰 (PES), 폴리에테르이미드 (PEI), 폴리에테르에테르케톤 (PEEK) 또는 폴리페닐렌 술폰 (PPS) 로서 높은 용점을 갖는 반결정형 열가소성 중합체의 경우에는 사실이다. 상기 열 유도되는 분해는 복합 물질의 응집에 중요한 중합체 매트릭스의 분자량의 감소를 유도한다.
- [0009] 섬유 기관의 함침을 위한 또 다른 방식은 열가소성 중합체를 유기 용매 중에 용해시키는 것이다. 그러나, 상기 방법은 증발되어야 하는 많은 용매를 필요로 한다. 에너지 및 오염의 관점에서, 대량의 용매의 사용은 환경 문제로 이어진다.
- [0010] 이들은 특히 연속 보강물을 갖는 열가소성 복합물의 제조에 대한 한계 또는 단점이다. 섬유 물질의 함침을 위한 낮은 초기 점도 및 또한 복잡한 기하학 구조 및 연속 제조 하에 짧은 제조 사이클 시간을 가져야 한다는 점에서, 열경화성 복합물로서 공정에 의해 제조될 수 있는 열가소성 복합물이 요구된다.
- [0011] 본 발명의 목적은 상기 언급된 단점들을 해결하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 목적은 용이하게 제조되고, 변형되고, 형태로 성형될 수 있는 만족스런 기계적 특성을 갖는 중합체성 복합 물질을 갖는 것으로, 이때 중합체성 매트릭스는 고분자량을 갖는다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은 보강물로서 연속 섬유를 갖는 중합체성 복합 물질을 갖는 것으로서, 대형 조각은 신속하고 용이하게 제조될 수 있고 (짧은 사이클 시간), 중합체성 매트릭스는 용이하게 재순환되고, 보수될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 목적은 대형의 및/또는 복잡한 형태의 대상체의 수득을 위해, 섬유 물질이 올바르게 및 완전히 적셔지고, 연속 섬유를 갖는 중합체성 복합 물질이 신속하게 제조될 수 있는 방법을 갖는 것이다.
- [0015] 본 발명의 추가적인 목적은 높은 강성 및 15 GPa 이상의 탄성률과 같은 만족스런 기계적 특성을 갖는 열가소성 복합 물질을 포함하는 구조부를 갖는 것이다.
- [0016] 본 발명의 추가적인 목적은 함침시 완전히, 올바르게 및 균일한 방식으로 섬유 기관을 적시는 것이다. 예를 들어, 버블 (bubble) 및 보이드 (void) 에 의한 적신 섬유의 임의의 결함은 복합 물질의 기계적 성능을 감소시

킨다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은 품질 표준에 부합하지 않는 복합 물질, 또는 닳아 해진 구조부의 재순환이다. 재순환은 적어도 사용된 원재료 부분을 회수하는 것으로 여겨진다. 상기는 열가소성 중합체의 분쇄 및 재사용을 의미한다. 상기는 또한 예를 들어 복합 물질의 열가소성 매트릭스로부터의 단량체가 회수될 수 있는 것을 의미한다.

**배경 기술**

[0018] 문헌 US2009/0169867 은 복합 물질 및 상기의 제조 방법을 기재한다. 중합체 매트릭스는 (메트) 아크릴 에스테르 단량체를 포함하는 에틸렌성 불포화 단량체의 에멀진 중합의 중합체 입자를 포함하는 수성 바인더 (binder) 조성물을 경화 또는 건조시켜 수득된다. 복합물의 기관 물질은 섬유로부터 선택될 수 있다.

[0019] 문헌 US 7,723,408 은 매트릭스 물질이 바람직하게는 PMMA 를 포함하는 열가소성 중합체인 복합 물질을 기재한다. 충전제 물질은 금속 코팅된 유리 섬유를 포함한다. 매트릭스 및 충전제 물질은 건식 혼합 또는 용액 혼합에 의해 혼합된다.

[0020] 문헌 EP0134973 은 섬유 매트 보강된 폴리아릴렌 술폰드 복합물 및 그 제조 방법을 기재한다. 압력 하에 2 개의 성분을 가열하여 섬유를 열가소성 중합체와 접촉시키거나, 또는 섬유 매트를 담체 액체 중의 폴리페닐렌 술폰드의 슬러리로 함침시킨 후, 액체 제거를 위한 건조 단계 다음에는 또한 가열 단계 처리한다.

[0021] 문헌 US 2002/0115748 은 아미노실란 커플링제를 포함하는 유리 섬유 보강된 스티렌성 열가소성 복합물을 기재한다. 스티렌-공중합체는 커플링제 및 유리 섬유와 혼합되어 매트릭스 수지 및 유리 섬유 사이의 표면 접촉을 개선한다. 상기 방법은 한편으로 섬유 물질 및 다른 한편으로 중합체 매트릭스와 호환가능해야 하는 제 3 성분을 필요로 한다.

[0022] 문헌 CN1548168 은 골격 회수를 위한 연속 탄소 섬유 보강된 복합 물질을 기재한다. 섬유는 풀트루전 (pultrusion) 공정 또는 본체 구조에 의해 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 또는 올리고머로 함침된다. 유연성 장쇄 아크릴 단량체가 MMA 에 5 wt% 이상으로 첨가되어 물질의 취성을 극복한다.

[0023] 문헌 FR1374046 은 아크릴 단량체; 더 특히 주석 클로라이드 및 유기 과산화물의 존재 하에 (메트) 아크릴 단량체-중합체 시럽으로부터의 경화품의 중합 방법을 기재한다.

[0024] 선행기술은 PMMA 가 섬유 복합물을 위한 열가소성 중합체 매트릭스로서 언급되거나, 또는 아크릴 단량체 또는 관능기가 열경화성 매트릭스의 가교에 사용되는 것을 보여준다. 본 발명에 따른 메타크릴 매트릭스 기재의 열가소성 섬유 복합 물질은 기재되어 있지 않다.

[0025] 섬유 물질 및 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스가 본 발명에 따른 최종 중합 단계 이전에 접촉되는, 열가소성 복합 물질은 기재되어 있지 않다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0026] 놀랍게도,
- [0027] (a) 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스, 및
- [0028] (b) 보강물로서의 섬유 물질
- [0029] 을 포함하는 복합 물질이 만족스런 기계적 특성을 갖는 것으로 밝혀졌는데, 이때 섬유 물질은 적어도 1000 이상의 섬유의 형상비 또는 2 차원 이상의 거시 구조를 갖는다.
- [0030] 놀랍게도,
- [0031] (a) 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스, 및
- [0032] (b) 보강물로서의 섬유 물질
- [0033] 을 포함하는 복합 물질이, 중합 이전에 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴의 형성을 위한 단량체를 포함하는 액체 시럽을 사용하는 섬유 물질의 습윤 단계에 의해 섬유 물질 및 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스를

접촉시키며, 이때 액체 시럽의 25 °C 에서의 동점도가 10 mPa\*s 내지 10000 mPa\*s, 바람직하게는 50 mPa\*s 내지 5000 mPa\*s, 유리하게는 100 mPa\*s 내지 1000 mPa\*s 인 방법에 의해 용이하게 제조될 수 있는 것으로 또한 밝혀졌는데, 이때 섬유 물질은 적어도 1000 이상의 섬유의 형상비 또는 2 차원 이상의 거시 구조를 갖는다.

[0034] 또한, 중합 이전에 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴의 형성을 위한 단량체를 포함하는 액체 시럽을 사용하는 섬유 물질의 습윤 단계를 포함하는,

[0035] (a) 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스 및

[0036] (b) 보강물로서의 섬유 물질

[0037] 을 포함하는 중합체성 복합 물질의 제조 방법이 만족스런 기계적 특성을 갖고, 복합 물질에 요구되는 기타 특성을 갖는 복합물을 제공하는 것으로 또한 밝혀졌다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0038] 제 1 양태에서, 본 발명은 하기를 포함하는 복합 물질에 관한 것이다:

[0039] (a) 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스, 및

[0040] (b) 보강물로서의 섬유 물질,

[0041] 이때, 섬유 물질은 적어도 1000 이상의 섬유의 형상비 또는 2 차원 이상의 거시 구조를 가짐.

[0042] 제 2 양태에서, 본 발명은 하기를 포함하는 복합 물질에 관한 것이다:

[0043] (a) 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스, 및

[0044] (b) 보강물로서의 섬유 물질,

[0045] 이때, 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스는 메틸 메타크릴레이트의 단일중합체 또는 공중합체, 또는 그 혼합물로부터 선택됨.

[0046] 제 3 양태에서, 본 발명은 중합 이전에 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴의 형성을 위한 단량체를 포함하는 액체 시럽에 의한 섬유 물질의 습윤 단계를 포함하는, 하기를 포함하는 중합체성 복합 물질의 제조 방법에 관한 것이다:

[0047] (a) 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스, 및

[0048] (b) 보강물로서의 섬유 물질.

[0049] 제 4 양태에서, 본 발명은 자동차 적용, 해양 적용, 철도 적용, 스포츠, 항공 적용, 광발전 적용 및 풍력 에너지 적용 분야에서의, 하기를 포함하는 복합 물질의 용도에 관한 것이다:

[0050] (a) 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스, 및

[0051] (b) 보강물로서의 섬유 물질,

[0052] 이때, 섬유 물질은 적어도 1000 이상의 섬유의 형상비 또는 2 차원 이상의 거시 구조를 가짐.

[0053] 제 5 양태에서, 본 발명은 상기와 같은 중합체성 복합 물질을 포함하는 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품에 관한 것이다.

[0054] 사용되는 용어 "(메트) 아크릴" 은 모든 종류의 아크릴 및 메타크릴 단량체로 지시된다.

[0055] 사용되는 용어 "PMMA" 는 메틸메타크릴레이트 (MMA) 의 단일- 및 공중합체로 지시되고, MMA 의 공중합체의 경우, PMMA 내 MMA 의 중량비는 70 wt% 이상이다.

[0056] 사용되는 용어 "열가소성 중합체" 는 가열시 액체가 되거나, 또는 더 액체가 되거나, 또는 덜 점성이 있게 되고, 열 및 압력의 적용에 의해 새로운 모양으로 취해질 수 있는 중합체로 지시된다.

[0057] 사용되는 용어 "열경화성 중합체" 는 경화에 의해 비가역적으로 불용성, 비가용성 중합체 네트워크로 바뀌는 연결 고체 또는 점성 상태의 예비중합체로 지시된다.

[0058] 사용되는 용어 "중합체 복합물" 은 하나 이상의 유형의 상 영역이 연속상이고, 하나 이상의 성분이 중합체인 다

중의 상이한 상 영역을 포함하는 다성분 물질로 지시된다.

- [0059] 사용되는 용어 "함침" 은 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 액체 또는 그 혼합물의 섬유 어셈블리 내의 침투로 지시된다.
- [0060] 사용되는 용어 "프리프레그(prepreg)" 는 경화성 예비중합체, 또는 액체 반응물 또는 열가소체로 함침되었고, 라미네이트 (laminate) 제조를 위해 준비된 기판 시이트로 지시된다.
- [0061] 사용되는 용어 "습윤" 은 고체 및 기체 사이의 접점이 동일한 고체 및 액체 사이의 접점으로 대체되는 공정으로 지시된다.
- [0062] 본 발명에 사용되는 용어 "고분자량" 은 GPC 에 의해 측정된 바와 같은 중량 평균 분자량  $M_w$  가 >50000 g/mol 인 것으로 지시된다.
- [0063] 본 발명에 사용되는 섬유에서의 용어 "형상비" 는 섬유의 길이 및 직경 사이의 비로 지시된다.
- [0064] 본 발명에 사용되는 섬유 물질에서의 용어 "2 차원 구조" 는 섬유가 단일은 아니지만, 예를 들어 부직포, 또는 네트 (net) 또는 패브릭 (fabric) 형태의 2 차원 이상의 구조를 형성하도록 서로 접촉되어 있는 것으로 지시된다.
- [0065] 본 발명에 사용되는 용어 "제자리 중합" 은 복합 물질의 중합체성 열가소성 매트릭스의 최종 중합이 섬유 보강 물질 주변에서 일어나 직접 열가소성 복합 물질을 수득하는 것으로 지시된다.
- [0066] 열가소성 (메타) 아크릴 매트릭스에 관하여, 폴리 알킬 메타크릴레이트 또는 폴리 알킬 아크릴레이트로서 열가소성 중합체를 언급할 수 있다. 알킬기, 또는 상응하는 알킬 메타크릴레이트 또는 알킬 아크릴레이트 단량체는 C1 - C12 알킬기로 이루어진다.
- [0067] 바람직한 구현예에서, 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스는 폴리 메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 이다.
- [0068] 용어 "PMMA" 는 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 단일중합체, 또는 70 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 유리하게는 90 중량% 이상, 더 유리하게는 95 중량% 이상의 메틸 메타크릴레이트, 또는 MMA 의 하나 이상의 단일중합체 및 하나 이상의 공중합체의 혼합물, 또는 상이한 평균 분자량을 갖는 MMA 의 2 개 이상의 단일중합체 또는 2 개의 공중합체의 혼합물, 또는 상이한 단량체 조성물과 MMA 와의 2 개 이상의 공중합체의 혼합물을 포함하는 공중합체를 지시한다.
- [0069] 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 의 공중합체는 70 내지 99.7 중량% 의 메틸 메타크릴레이트 및 0.3 내지 30 중량% 의, 메틸 메타크릴레이트와 공중합될 수 있는 하나 이상의 에틸렌성 불포화를 갖는 하나 이상의 단량체를 포함한다. 이들 단량체는 익히 공지되어 있고, 특히 스티렌, 알파-메틸스티렌, 아크릴 및 메타크릴산 및 알킬 (메트) 아크릴레이트를 언급할 수 있으며, 이때 알킬기는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는다. 예로서, 메틸 아크릴레이트 및 에틸, 부틸 또는 2-에틸헥실 (메트) 아크릴레이트를 언급할 수 있다. 바람직하게는, 공단량체는 알킬기가 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트이다.
- [0070] 바람직한 구현예에서, 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 의 공중합체는 80 중량% 내지 99.7 중량%, 유리하게는 90 중량% 내지 99.7 중량%, 더 유리하게는 90 중량% 내지 99.5 중량% 의 메틸 메타크릴레이트, 및 0.3 중량% 내지 20 중량%, 유리하게는 0.3 중량% 내지 10 중량%, 더 유리하게는 0.5 중량% 내지 10 중량% 의, 메틸 메타크릴레이트와 공중합될 수 있는 하나 이상의 에틸렌성 불포화를 갖는 하나 이상의 단량체를 포함한다. 바람직하게는, 공단량체는 메틸 아크릴레이트 또는 에틸 아크릴레이트, 또는 그 혼합물이다.
- [0071] 열가소성 (메타) 아크릴 매트릭스의 중량 평균 분자량은 높아야 하는데, 이는 50 000 g/mol 초과, 바람직하게는 100 000 g/mol 초과를 의미한다.
- [0072] 중량 평균 분자량은 크기 배제 크로마토그래피 (SEC) 에 의해 측정될 수 있다.
- [0073] 보강 물질에 관하여, 섬유 물질을 언급할 수 있다. 섬유 물질은 상이한 형태 및 1 차원, 2 차원 또는 3 차원의 차원을 가질 수 있다.
- [0074] 1 차원 형태는 선형의 긴 섬유이다. 섬유는 불연속 또는 연속일 수 있다. 섬유는 무작위 또는 서로 평행하는 연속 필라멘트로서 배열될 수 있다. 섬유는 섬유의 길이 및 직경 사이의 비인 그 형상비로 한정된다. 본 발명에 사용되는 섬유는 긴 섬유 또는 연속 섬유이다. 섬유의 형상비는 1000 이상, 바람직하게는 1500 이상, 더 바람직하게는 2000 이상, 유리하게는 3000 이상, 가장 유리하게는 5000 이상이다.

- [0075] 2 차원 형태는 섬유 매트 또는 부직포 보강물, 또는 직조 로빙 (roving) 또는 섬유 번들이며, 이는 또한 브레이드 (braded) 될 수 있다.
- [0076] 3 차원 형태는, 예를 들어 쌓이거나 접힌 섬유 매트 또는 부직포 보강물, 또는 섬유 번들 또는 그 혼합물, 제 3 차원의 2 차원 형태 어셈블리이다.
- [0077] 섬유 물질의 기원은 천연 또는 합성 기원일 수 있다. 천연 물질로서, 식물 섬유, 목재 섬유, 동물 섬유 또는 광물 섬유를 언급할 수 있다.
- [0078] 천연 섬유는, 예를 들어 사이잘 (sisal), 황마, 대마, 아마, 목화, 코코넛 섬유 및 바나나 섬유이다. 동물 섬유는, 예를 들어 울 (wool) 또는 헤어 (hair) 이다.
- [0079] 합성 물질로서, 열경화성 중합체, 열가소성 중합체 또는 그 혼합물의 섬유로부터 선택되는 중합체성 섬유를 언급할 수 있다.
- [0080] 중합체성 섬유는 폴리아미드 (지방족 또는 방향족), 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌, 불포화 폴리에스테르, 에폭시 수지 및 비닐에스테르로 만들어질 수 있다.
- [0081] 광물 섬유는 또한 특히 유형 E, R 또는 S2 의 유리 섬유, 탄소 섬유, 붕소 섬유 또는 실리카 섬유로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 섬유 물질은 식물 섬유, 목재 섬유, 동물 섬유, 광물 섬유, 합성 중합체성 섬유, 유리 섬유, 탄소 섬유 또는 그 혼합물로부터 선택된다.
- [0082] 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스의 수득을 위한 중합 방법에 관하여, 라디칼, 음이온성 중합 또는 광중합을 언급할 수 있다.
- [0083] 열가소성 아크릴 매트릭스는 가교되지 않는다. 비가교는 단량체 내에 2 개 이상의 중합가능기를 갖는 2 관능성 이상의 단량체가 사용되지 않는 것을 의미한다. 본 발명의 범위에서는, 일부 매우 몇몇의 중합체 사슬에서 일부 가교점을 포함하는 그래프팅 (grafting) 또는 분지 반응이 발생할 수 있도록, 2 차 반응이 중합 동안 발생할 수 있는 것이다. 다시 말해, 비가교는 3 차원 네트워크가 수득되지 않고; 중합체 매트릭스가 각각의 중합체를 위한 양호한 용매 중에서 팽창가능하지 않지만, 중합체 매트릭스가 용매 중에 여전히 가용성인 것으로 여겨진다.
- [0084] 라디칼 개시제에 관하여, 디아실 과산화물, 퍼옥시 에스테르, 디알킬 과산화물, 퍼옥시아세탈 또는 아조 화합물로부터 선택될 수 있다. 적합할 수 있는 라디칼 개시제는, 예를 들어 이소프로필 카르보네이트, 벤조일 과산화물, 라우로일 과산화물, 카프로일 과산화물, 디쿠밀 과산화물, tert-부틸 퍼벤조에이트, tert-부틸 퍼 (2-에틸헥사노에이트), 쿠밀 히드로퍼옥시드, 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산, tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트, tert-부틸 퍼아세테이트, tert-부틸 퍼피발레이트, 아밀 퍼피발레이트, tert-부틸 퍼옥도 에이트, 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 아조비스이소부티르아미드, 2,2'-아조-비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 또는 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산) 이다. 상기 리스트로부터 선택되는 라디칼 개시제의 혼합물을 사용하는 것이 본 발명의 범위를 벗어나지는 않을 것이다. 바람직한 라디칼 개시제는 아조비스이소부티로니트릴이다.
- [0085] 라디칼 개시제의 함량은 몰드 내에서 주조되는 혼합물 단량체들에 대해 100 내지 2000 ppm (중량 기준), 바람직하게는 200 내지 1000 ppm (중량 기준) 으로 가변적이다.
- [0086] 또 다른 성분은 분자량의 조절을 위한 사슬-제한제, 예를 들어  $\gamma$ -테르피넨 또는 테르피놀렌 (혼합물 단량체들에 대해 그 함량은 0 내지 500 ppm, 바람직하게는 0 내지 100 ppm 임) 일 수 있다.
- [0087] 중합 반응을 촉매적 가속화하기 위한 활성화제로서의 첨가제를 포함하는 금속은 첨가되지 않는다. 이들은 특히 주석 클로라이드로서 주석 기재 화합물에 관한 것이다.
- [0088] 본 발명에 따른 중합체성 복합물은 섬유 물질 및 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스를 포함한다. 이 2 개를 중합 이전에 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴의 형성을 위한 단량체를 포함하는 액체 시럽을 사용하는 섬유 물질의 습윤 단계에 의해 접촉시킨다.
- [0089] 단순 단량체 또는 단량체 혼합물은 본 발명의 중합체성 복합 물질의 각각의 제조 방법, 특히 섬유 물질의 울바르고 완전한 습윤 및 함침에 있어서 너무 액체이다. 따라서, 점도를 증가시킴으로써 점도가 조정되어야 한다.

- [0090] 하나의 구현예에서, 단량체의 예비중합에 의해 점도는 증가한다. 올리고머는 예비중합에 의해 수득된다.
- [0091] 또 다른 구현예에서, 용해된 올리고머 또는 중합체를 갖는 단량체 또는 단량체 혼합물을 사용해 점도는 증가한다. 상기 용액은 통상적으로 "시럽" 또는 "예비중합체" 로 칭한다. 올리고머 또는 중합체는 단량체 중에 가용성이다. 상기 올리고머 또는 중합체는 PMMA 또는 스티렌 말레산 무수물 공중합체 (SMA) 일 수 있다. 바람직하게는, 올리고머 또는 중합체는 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 단일중합체, 또는 70 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 유리하게는 90 중량% 이상, 더 유리하게는 95 중량% 이상의 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 공중합체이다.
- [0092] 중합 후에 열가소성 (메타) 아크릴 매트릭스 부분을 형성하는 시럽 중의 단량체 또는 단량체들은 전체 액체 시럽의 40 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량%, 유리하게는 55 중량%, 더 유리하게는 60 중량% 로 존재한다.
- [0093] 중합 후에 열가소성 (메타) 아크릴 매트릭스 부분을 형성하는 시럽 중의 단량체 또는 단량체들은 전체 액체 시럽의 99 중량% 이하, 바람직하게는 95 중량% 이하, 유리하게는 90 중량% 이하, 더 유리하게는 85 중량% 이하, 훨씬 더 유리하게는 82 중량% 이하, 가장 유리하게는 80 중량% 이하로 존재한다.
- [0094] 중합 후에 열가소성 (메타) 아크릴 매트릭스 부분을 또한 형성하는 시럽 중의 올리고머 또는 중합체는 전체 시럽의 1 중량% 이상, 바람직하게는 5 중량% 이상, 유리하게는 10 중량% 이상, 더 유리하게는 15 중량% 이상, 훨씬 더 유리하게는 18 중량% 이상, 가장 유리하게는 20 중량% 이상으로 존재한다.
- [0095] 중합 후에 열가소성 (메타) 아크릴 매트릭스 부분을 또한 형성하는 시럽 중의 올리고머 또는 중합체는 전체 시럽의 60 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하, 유리하게는 40 중량% 이하, 더 유리하게는 35 중량% 이하로 존재한다.
- [0096] 중합 후에 열가소성 (메타) 아크릴 매트릭스 부분을 형성하는 시럽 중의 단량체 또는 단량체들은 전체 액체 시럽의 40 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 50 중량% 내지 90 중량%, 유리하게는 55 중량% 내지 85 중량%, 더 유리하게는 60 중량% 내지 80 중량% 로 존재한다. 따라서, 중합 후에 열가소성 (메타) 아크릴 매트릭스 부분을 또한 형성하는 시럽 중의 올리고머 또는 중합체는 전체 액체 시럽의 60 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 50 중량% 내지 10 중량%, 유리하게는 15 중량% 내지 45 중량%, 더 유리하게는 20 중량% 내지 40 중량% 로 존재한다.
- [0097] 예비중합체 또는 액체 시럽의 동점도는 10 mPa\*s 내지 10000 mPa\*s, 바람직하게는 50 mPa\*s 내지 5000 mPa\*s, 유리하게는 100 mPa\*s 내지 1000 mPa\*s 이다. 시럽의 점도는 유량계로 용이하게 측정될 수 있다. 동점도는 25 °C 에서 측정된다. 동점도가 유량계의 전단 또는 점도계의 이동 속도와는 독립적이라도 액체 시럽은 뉴턴 거동을 갖는데, 이는 전단 감소되지 않는 것을 의미한다.
- [0098] 소정 온도에서의 액체 예비중합체 또는 시럽의 점도가 올바른 합침에 있어서 너무 높은 경우에는, 각각의 온도에서 상기 언급된 동점도 간격 내에서 더 액체인 시럽을 갖도록 시럽을 가열할 수 있는데, 그동안에 섬유 물질의 충분한 습윤 및 올바르게 완전한 합침을 위해 합침이 일어난다.
- [0099] 본 발명에 따른 액체 시럽은 자발적 첨가되는 어떠한 추가적 용매도 포함하지 않는다.
- [0100] 본 발명의 중합체성 복합 물질의 구조 또는 조성물에 관하여, 전체 조성물을 기준으로 20 중량% 이상의 섬유 물질, 바람직하게는 40 중량% 이상의 섬유 물질, 유리하게는 50 중량% 이상의 섬유 물질, 유리하게는 55 중량% 이상의 섬유 물질을 포함한다.
- [0101] 본 발명의 중합체성 복합 물질에 관하여, 전체 조성물을 기준으로 99 중량% 이하의 섬유 물질, 바람직하게는 95 중량% 이하의 섬유 물질, 유리하게는 90 중량% 이하의 섬유 물질, 유리하게는 80 중량% 이하의 섬유 물질을 포함한다.
- [0102] 복합물의 구조는 또한 라미네이트에 관한 것이다. 열가소성 섬유 복합 물질의 수개의 층 또는 시이트는 라미네이션 (lamination) 에 의해 함께 결합될 수 있다.
- [0103] 중합체성 복합물은 또한 기타 첨가제 및 충전제를 포함할 수 있다. 모든 첨가제 및 충전제는 습윤 및 중합 이전에 액체 시럽에 첨가될 수 있다.
- [0104] 첨가제로서, 충격 개질제 또는 블록 공중합체로서의 유기 첨가제, 열 안정화제, UV 안정화제, 윤활제 및 그 혼합물을 언급할 수 있다.

- [0105] 충격 개질체는 엘라스토머 코어 (core) 및 하나 이상의 열가소성 셸 (shell) 을 갖는 미세 입자 형태이며, 상기 입자 크기는 일반적으로 1  $\mu\text{m}$  미만, 유리하게는 50 내지 300 nm 이다. 충격 개질체는 예멸전 중합에 의해 제조된다. 중합체성 열가소성 매트릭스 중의 충격 개질체 함량은 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 0 내지 25 중량%, 유리하게는 0 내지 20 중량% 이다.
- [0106] 충전제로서, 탄소 나노튜브 또는 미네랄 나노 충전물을 포함하는 미네랄 충전물 ( $\text{TiO}_2$ , 실리카) 을 언급할 수 있다.
- [0107] 주석과 같은 열가소성 복합 물질 중의 금속은 중합 단계에서 첨가되는 가속화제 기원인 것으로 존재하지 않는다.
- [0108] 시럽이 함침 단계에서 어떠한 추가적 용매도 포함하지 않기 때문에, 복합물은 자발적 첨가되는 어떠한 추가적 용매도 포함하지 않는다.
- [0109] 중합체성 복합 물질의 제조 방법에 관하여, 수개의 방법이 3 차원 샘플을 제조하는데 사용될 수 있다. 라미네이션, 플트루전, 주입, 진공 백 성형, 압력 백 성형, 오토클레이브 성형, 수지 전이 성형 (RTM), 보강 반응 사출 성형 (R-RIM) 및 그 변형법, 프레스 성형, 필라멘트 와인딩 (filament winding), 압축 성형 또는 습윤 레이업 (lay up) 을 언급할 수 있다.
- [0110] 모든 방법은 중합 단계 이전에 중합체성 열가소성 (메트) 아크릴 매트릭스의 형성을 위한 단량체를 포함하는 액체 시럽을 사용하는 섬유 물질의 습윤 단계를 포함한다.
- [0111] 열가소성 중합체성 매트릭스의 최종 분자량은 중합체성 복합 물질의 언급된 제조 방법 중 하나 동안에 수득된다.
- [0112] 플트루전 방법에서, 일정한 단면의 긴 연속 제품이 제조된다. 크릴 (creel) 유래 섬유는 수지 배스 (bath) 에서 액체 수지로 적셔지고 함침된 후, 예비성형, 성형 및 중합 처리된다.
- [0113] 수지 전이 성형은 복합 물질의 양쪽 표면을 형성하는 양면 몰드 세트를 사용하는 방법이다. 하부면은 강직성 몰드이다. 상부면은 강직성 또는 유연성 몰드이다. 유연성 몰드는 복합 물질, 실리콘 또는 압출 중합체 필름, 예컨대 나일론으로부터 만들어질 수 있다. 2 개의 면이 서로 잘 맞아 몰드 캐버티 (cavity) 를 생성한다. 수지 전이 성형의 두드러진 특성은, 보강 물질을 상기 캐버티에 놓고, 몰드 세트를 매트릭스 물질 도입 이전에 밀폐시키는 것이다. 수지 전이 성형은 수지를 몰드 캐버티 내의 보강물에 도입시키는 방법 역학이 상이한 수많은 변형법을 포함한다. 이들 변형법은 진공 주입에서 진공 지원형 수지 전이 성형 (VARTM) 까지의 모든 것을 포함한다. 상기 방법은 주위 온도 또는 승온에서 수행될 수 있다. 주위 온도는 10  $^{\circ}\text{C}$  내지 50  $^{\circ}\text{C}$  를 의미한다. 승온은 200  $^{\circ}\text{C}$  이하를 의미한다. 바람직하게는, 승온은 50  $^{\circ}\text{C}$  에서 160  $^{\circ}\text{C}$  이하이다.
- [0114] 주입 방법에서는, 액체 예비중합체 시럽이 중합체성 복합 물질의 제조 방법에 적당한 점도를 갖도록 해야만 한다. 시럽이 약간 진공을 적용함으로써 특별한 몰드에 존재하는 섬유 물질 내에 있도록 한다. 액체 예비중합체 시럽이 섬유 물질에 주입되고 완전히 적셔진다.
- [0115] 상기 방법의 하나의 이점은 복합물 중의 높은 양의 섬유 물질이다.
- [0116] 복합 물질의 바람직한 제조 방법은 아직 중합되지 않은 매트릭스 물질의 액체 수지가 섬유 물질, 더 바람직하게는 몰드 내에 이동되는 방법이다.
- [0117] 유리하게는, 섬유 물질의 습윤 단계는 수지 전이 성형 또는 주입에 의해 밀폐 몰드에서 행해진다.
- [0118] 더 유리하게는, 섬유 물질의 습윤 단계 및 열가소성 복합 물질의 제조가 밀폐 몰드인 동일한 몰드에서 일어난다. 몰드의 적어도 한 면은 가시 및 자외선 방사에 대하여 불투명하다.
- [0119] 밀폐 몰드는 그 밖의 것들 중에서 단량체의 증발을 방지하고, 줄이고, 환경을 보호할 것이다.
- [0120] 본 발명의 또 다른 양태는 하기 단계를 포함하는, 본 발명에 따른 열가소성 복합 물질을 포함하는 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품의 제조 방법이다:
- [0121] a) 섬유 기판을 액체 시럽으로 함침시키고,
- [0122] b) 상기 섬유 기판을 함침시킨 액체 시럽을 중합시킴.

- [0123] 바람직하게는, 단계 a) 의 섬유 기관의 함침은 밀폐 몰드에서 행해진다.
- [0124] 유리하게는, 단계 a) 및 단계 b) 는 동일한 밀폐 몰드에서 행해진다.
- [0125] 몰드의 적어도 한 면은 가시 및 자외선 방사에 대하여 불투명이다.
- [0126] 동일한 밀폐 몰드를 사용하는 것은 함침 후에 물질의 이동을 막을 것이고, 밀폐 몰드에서의 중합은 만족스런 중합 수율 및 결국에는 단량체(들) 의 증발을 갖도록 양호한 열 분포를 보장할 것이다.
- [0127] 중합체성 복합 물질의 사용에 관하여, 자동차 적용, 선박 적용, 철도 적용, 스포츠, 항공 및 항공우주 적용, 광발전 적용 및 풍력 에너지 적용을 언급할 수 있다.
- [0128] 본 발명에 따른 중합체성 복합 물질은 기계부 또는 구조부, 또는 제품, 특히 3-차원 기계부 또는 구조부의 제조에 사용된다.
- [0129] 함침시 섬유 기관의 완전하고, 올바르고, 균일한 습윤으로 인해, 예를 들어 복합 물질의 기계적 성능을 감소시키는 버블 및 보이드에 의한 적신 섬유의 결함이 존재하지 않는다.
- [0130] 본 발명에 따른 중합체성 복합 물질을 포함하는 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품은 본질적으로 어떠한 기공도 포함하지 않는다. 기공은 직경이 적어도 1  $\mu\text{m}$  이상인 구형 보이드 또는 가장 짧은 주축이 적어도 0.5  $\mu\text{m}$  이상인 오블라이트 (oblate) 형태의 길쭉한 타원형 보이드를 의미한다. "본질적으로 기공을 포함하지 않는 것" 은 기공이 열가소성 복합 물질의 전체 부피의 1 vol% 미만, 바람직하게는 0.5 vol% 미만, 더 바람직하게는 0.2 vol% 미만에 해당하는 것을 의미한다.
- [0131] 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품의 사용에 관하여, 자동차 적용, 선박 적용, 철도 적용, 스포츠, 항공 및 항공우주 적용, 광발전 적용, 컴퓨터 관련 적용, 전기통신 적용 및 풍력 에너지 적용을 언급할 수 있다.
- [0132] 특히, 3-차원 기계부 또는 구조부는 자동차 부품, 보트 부품, 열차 부품, 스포츠 제품, 항공기 또는 헬리콥터 부품, 우주선 또는 로켓 부품, 광발전 모듈 부품, 풍력 터빈 부품, 가구 부품, 건축 또는 빌딩 부품, 전화 또는 휴대폰 부품, 컴퓨터 또는 텔레비전 부품, 인쇄기 및 복사기 부품이다.
- [0133] 열가소성 복합 물질, 또는 열가소성 복합 물질을 포함하는 제조용 기계부 또는 구조부, 또는 제품의 재순환에 관해서는, 열가소성 중합체의 분쇄 또는 해중합에 의해 행해질 수 있다.
- [0134] 분쇄는 소형의 조각 부분을 수득하기 위해 기계적으로 행해진다. 구조부가 열가소성 중합체를 포함하기 때문에, 상기 중합체는 가열될 수 있고, 그 조각은 다시 특정 한도 내로 변형되어 재순환 대상체를 수득한다.
- [0135] 바람직하게는, 열가소성 복합물을 포함하는 구조부는 PMMA 의 열분해 (pyrolysis) 또는 열적 분해 (thermal decomposition) 를 수행하고, 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 를 회수하기 위해 가열된다.
- [0136] 유리하게는, 중합체에 존재하는 50 wt% 이상의 MMA 는 열적 분해에 의해 회수된다.
- [0137] 구조부는 200  $^{\circ}\text{C}$  이상 및 400  $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서 가열된다.
- [0138] **[방법]**
- [0139] 복합 물질 중의 섬유의 중량 분율을 표준 NF EN 2564 ("Serie aerospaciale - Stratifiées de fibres de carbone Determination de la teneur en fibres en resine et du taux de porosité") 로 수득한다.
- [0140] 견인력에 관한 기계적 특성은 하기 표준 ISO 527-4 ("Plastics - Determination of tensile properties - Part 4: Test conditions for isotropic and orthotropic fibre-reinforced plastic composites") 유형 3 으로 특성화된다.
- [0141] 압축에 관한 기계적 특성은 셀레나이즈 (Celanese) 유형의 세트 업을 따르는 하기 표준 ISO 14126:1999 ("Fibre-reinforced plastic composites - Determination of compressive properties in the in-plane direction") 유형 A1 에 의해 특성화된다.
- [0142] 3 점 굽힘에 관한 기계적 특성은 하기 표준 NF EN 2562 ("carbon fibre reinforced plastics. Unidirectional laminates. Flexural test parallel to the fibre direction") 유형 1 에 의해 특성화된다.
- [0143] **[실시예]**
- [0144] 도 1 은 주입 방법 및 몰드 (1) 의 개략도를 제공한다. 몰드 (1) 의 하부 (2) 는 강직성이고 불투명한 물질

(2) 로 만들어지지만, 몰드 (1) 의 상부 (3) 은 몰드를 단단히 밀봉하는 조인트 (4) 의 도움으로 몰드를 밀폐하는 유연성 물질 (3) 으로 만들어진다. 몰드 (1) 의 하부 (2) 및 상부 (3) 사이에, 섬유 물질 (5) 를 둔다. 액체 수지는 몰드 안으로 들어가는 분포 라인 (6) 및 진공 라인 (7) 로 분배된다. 약간 진공을 적용함으로써, 액체 수지를 몰드 (1) 의 2 개 부분 사이에 놓인 섬유 물질 (5) 에 주입한다.

[0145] 복합 물질은 주입 공정에 의해 제조된다. 상기 공정은 강직성 밀폐 몰드 (강직성의 불투명한 유리 또는 금속 플레이트, 몰드의 하부) 및 몰드의 외부 둘레 또는 상부의 유연성 플라스틱 필름 사이에 놓인 적층된 패브릭 (섬유 물질) 을 통해 예비중합체 또는 시럽 (액체 수지) 이 주입되는 것으로 이루어진다. 상기를 행하기 위해, 진공은 0.6 bar 내지 0.95 bar 로 적용된다.

[0146] 주입 공정은 패브릭을 통한 시럽의 이동을 위해서만 진공을 필요로 한다.

[0147] **실시예 1 (본 발명)**

[0148] 차원이 30 cm x 20 cm 인 8 회 폴딩 (folding) 된 유리 패브릭 (Hexcel 사로부터의 유리 E 평직 HexForce® 01717 820 TF970 (명목상 중량 160 g/m<sup>2</sup>)) 은 두께 2 mm 의 복합물 조각의 수득을 위해 몰드로서 기여하는 유리 시이트에서 폴딩되었다.

[0149] 325 ppm AIBN (아조 비스 이소부티로니트릴) 및 35 ppm 테르피놀렌 (1,4 파라멘타디엔) 의 존재 하에 25 wt% 의 폴리메틸 메타크릴레이트 (Altuglas 로부터의 PMMA V825) 를 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 중에 용해시켜 시럽을 제조한다. 용해를 주위 온도 25 °C 에서 48 시간 동안 행한다. Brookfield 사로부터의 콘/플레이트 유량계로 주위 온도 (25 °C) 에서 측정된 시럽 용액의 점도는 513 mPa\*s 이다.

[0150] 패브릭을 통해 시럽의 이동을 가능하게 하는 진공 펌프의 도움으로 형성된 예비중합체 시럽을 주입한다. 시이트의 주입은 3 분 동안 일어나고, 주입 전면 속도는 100 mm/분이다. 주입된 시이트를 오븐에 4 시간 동안 60 °C 에서 두고, PMMA 의 완전한 중합을 위해 125 °C 에서 30 분의 추가적인 가열 단계를 행한다 (단량체의 전환율 거의 100% 에 도달)

[0151] 완전한 중합 후에 주입된 상이한 필름들을 분리하고, 탈형시켜 중합체성 복합물을 회수한다.

[0152] **실시예 2 (본 발명)**

[0153] 실시예 1 로부터의 유리 패브릭을 탄소 섬유의 패브릭 (Hexcel 사로부터의 HexForce® 46285 U 1200) 으로 대체한다.

[0154] **실시예 3 (비교예)**

[0155] 메틸 메타크릴레이트 (25 wt% PMMA 는 MMA 로 대체), AIBN 및 테르피놀렌만을 포함하는 시럽으로 실시예 1 을 반복한다. 시럽의 점도는 <5 mPa\*s 이다. 주입에 의한 함침 동안, 주입 전면 속도가 매우 빠르고 (>100 mm/분), 시럽은 유리 패브릭을 완전히 적시고 함침시킬 수 없었다. 오븐에서의 경화 후에 (60 °C 에서 4 시간 이후에 125 °C 에서 30 분), 그 다음으로 탈형시킨 후의 복합물은 불완전하고, 양호한 기계적 성능을 갖지 않는다. 건식 비습윤 유리 섬유가 복합물 중간에 존재한다.

[0156] **실시예 4 (비교예)**

[0157] 차원이 30 cm x 20 cm 인 8 회 폴딩된 유리 패브릭 (Hexcel 사로부터의 유리 E 평직 HexForce® 01717 820 TF970 (명목상 중량 160 g/m<sup>2</sup>)) 은 두께 2 mm 의 복합물 조각의 수득을 위해 몰드로서 기여하는 유리 시이트에서 폴딩되었다.

[0158] 수지의 가교를 개시하기 위해, Noerac 사로부터의 과산화물 NOROX® CHM-50 1.5 wt% 를 첨가한 Reichold 사로부터의 비닐에스테르 수지 DION(R) IMPACT 9102-75 를 패브릭에 주입한다. 수지의 점도는 200 mPa\*s 이다. 수지의 가교 반응을 24 시간 동안 주위 온도에서 행한 후, 2 시간 동안 65.5 °C 에서 및 121 °C 에서 추가적인 2 시간 동안 오븐에서 후경화를 행한다.

[0159] 완전한 중합 후에 주입된 상이한 필름들을 분리하고, 탈형시켜 중합체성 복합물을 회수한다.

[0160] **실시예 5 (비교예)**

[0161] 실시예 4 로부터의 유리 패브릭을 탄소 섬유의 패브릭 (Hexcel 사로부터의 HexForce® 46285 U 1200) 으로 대체한다.

[0162] 실시예 1, 2, 4 및 5 에 의해 수득한 시이트는 견인력, 압축 및 굽히기에 관한 기계적 특성으로 특성화된다. 실시예 3 에서 수득한 시이트는 특성화될 수 없었다.

[0163] 표 1 - 기계적 특성

		실시예 1	실시예 2	실시예 4	실시예 5
	복합물 부류	열가소체	열가소체	열경화체	열경화체
	섬유의 중량비 [%]	61,4	60,8	69,0	63,4
견인력	끈 탄성률 (변형 0.05 - 0.25%) [GPa]	16,0	55,1	20,6	48,0
	파단시 인장 응력 [MPa]	325	723	410	647
	파단시 변형률 [%]	2,38	1,34	2,53	1,33
압축	파단시 압축 응력 [MPa]	112	154	184	239
굽히기	파단시 굽힘 응력 [MPa]	178	347	239	523

[0164]

[0165] 열경화성 가교 폴리에스테르를 사용한 비교예 4 및 5 는, 본 발명에 따른 열가소성 복합물로도, 견출만한 기계적 특성을 수득할 수 있음을 보여준다.

[0166] 실시예 1 및 2 의 열가소성 매트릭스로 인해, 복합물 형태는, 예를 들어 용접에 의해 변경되고 조정될 수 있다.

**도면**

**도면1**

