

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C03C 25/02		(45) 공고일자 2002년11월25일	
		(11) 등록번호 10-0352544	
		(24) 등록일자 2002년08월30일	
(21) 출원번호	10-1996-0701082	(65) 공개번호	특1996-0704816
(22) 출원일자	1996년03월04일	(43) 공개일자	1996년10월09일
번역문제출일자	1996년03월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR1995/00892	(87) 국제공개번호	WO 1996/01233
(86) 국제출원일자	1995년07월04일	(87) 국제공개일자	1996년01월18일
(81) 지정국	국내특허 : 브라질 캐나다 체코 일본 대한민국 EA 유라시아특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 핀란드		슬로바키아 미국 중국
(30) 우선권주장	94/08224 1994년07월05일 프랑스(FR)		
(73) 특허권자	생-고뱅 베뜨로텍스 프랑스 에스. 아. 프랑스 에프-73000 상베리 아브뉴 데 폴라즈 130		
(72) 발명자	파트릭 므와로 프랑스공화국 에프-73190 쿠리엥 리오-디 "르 베르나이"		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 양인수

(54) 유리섬유용호제조성물, 이를 사용하는 방법 및 이로부터 제조한 제품

명세서

발명의 상세한 설명

- <1> 본 발명은 유리 섬유(glass fiber)용 호제 조성물(sizing composition)에 관한 것이며, 이 조성물은 열의 작용 하에서 반응한다. 또한, 본 발명은 특히, 유기 물질 및/또는 무기 물질을 강화시키는데 사용되는 호제 처리된 유리 섬유의 제조 방법(이 방법은 위에서 언급한 조성물을 사용한다) 및 또한 수득된 유리 섬유와 이 섬유로 제조된 복합재에 관한 것이다.
- <2> 명세서에서, "중합", "중합시키다", "중합시킬 수 있는" 등은 각각 "중합 및 /또는 가교결합", "중합시키고/시키거나 가교결합시키다", "중합시킬 수 있고/있거나 가교결합시킬 수 있는" 등을 의미하는 것으로 이해해야 한다.
- <3> 강화 유리 섬유의 제조는 하나 이상의 다이 플레이트의 오리피스로부터 흘러나오는 용융 유리의 스트림으로부터 시작하여 공지된 방식으로 수행한다. 이러한 스트림은 연속적인 필라멘트 형태로 기계적으로 연신시킨 다음, 필라멘트를 하나 이상의 기본 섬유로 집속시키고 이어서 이동 지지체상에 수집하거나 목적하는 적용분야에 따라 수집하기 전에 다른 처리를 수행한다.
- <4> 이들을 섬유 형태로 집속시키기 전에, 필라멘트를 연속적으로 공급되는 호제 부재를 통과시킴으로써 호제(size)로 피복시킨다. 호제의 부착은 섬유를 수득하기 위해서 필요하며, 섬유가 유기 물질 및/또는 무기 물질과 같은 다른 물질과 함께 복합재를 형성할 수 있도록 한다.
- <5> 호제는 주로 윤활제로서 작용하고, 위에서 언급한 공정 동안에 가이드 부재(guide member)와 같은 각종 부재와 섬유의 고속 마찰로 발생하는 마모로부터 섬유를 보호한다.
- <6> 대다수의 경우에, 호제는 또한 상술된 섬유의 일체성(integrity), 즉 섬유를 구성하는 필라멘트의 상호연결을 보장한다. 특히 섬유에 부착된 호제를 중합시킨 후에 수득된 이러한 일체성은 일반적으로 섬유가 큰 기계적 응력을 받기 쉬운 직물 제품 적용에 요구된다. 섬유를 구성하는 필라멘트는 서로 일체가 잘 되지 않을 경우, 이들은 이러한 적용 과정에서 더욱 쉽게 파단되고, 직물 기계의 작동을 방해한다. 일반적으로, 일체성을 나타내지 않는 섬유가 다루기 어렵다고 생각되므로 섬유의 일체성은 종종 바람직하다.
- <7> 호제는 강화시킬 물질로 섬유를 습윤 및/또는 함침시키는 것을 촉진시키고 섬유와 물질간의 결합의 생성에 기여함으로써 복합재 부품의 제조에 있어서 강화시킬 각종 물질과의 결합 가능성을 섬유에 부여한다. 특히, 상기 물질과 섬유로부터 수득된 복합재의 기계적 특성은 섬유에 대한 물질의 접착 특성과 섬유가 물질로 습윤 및/또는 함침되는데 있어서의 적합성에 의존한다.
- <8> 사용된 공정에 적합한 호제의 제공은 충분히 안정하고 호제 조성물을 통과해야 하는 필라멘트의 연신 속도(초당 수십 미터)에 적합한 호제 조성물을 찾는 것을 포함한다. 특히, 호제는 필라멘트의 통과로 인해 발생된 전단을 견딜 수 있어야 하고 상기 속도에서 필라멘트의 표면을 습윤시켜야만 한다. 사용된 호제가 열의 작용 하에 중합되는 경우, 호제는 또한 다이 플레이트 하에서 안정하게 유지되도록 충분히 높은 반응 온도를 가질 필요가 있다. 일정한 특성을 갖는 호제 처리된 유리 섬유가 수득되는 것(낮은

전환도를 나타내는 호제는 시간이 지남에 따라 변할 수 있다)을 보장하기 위해서 그리고 직물 제품 적용에 있어서 호제의 손실을 최소화하기 위해서 이러한 호제가 중합 후에 상당한 전환도(이 전환도는 열처리 후에 호제에서 반응한 관능기의 수와 열처리 전에 호제 중의 반응성 관능기의 수 간의 비에 상응한다)를 나타내는 것이 또한 바람직하다. 더구나, 몇몇 경우에, 높은 전환도는 기계적 특성과 같은 섬유 특성을 개선시키는데 기여한다.

- <9> 이러한 기술적 고려 외에 경제적인 고려 및 호제가 사용될 수 있는 용이성을 생각할 수 있다. 특히, 후자의 이유 때문에, 현재 사용되는 대부분의 호제는 취급하기에는 용이하지만 효과적이기 위해서 다량으로 필라멘트에 부착시켜야 하는 수성 호제이다. 이러한 호제는 상당량의 물(호제의 90중량%, 특히 점도상의 이유 때문에 물은 6 내지 12중량% 함유하는 호제 처리된 섬유는 초래한다)을 포함하는데, 이로 인해 물이 섬유와 물질 사이의 양호한 접착을 손상시킬 수 있기 때문에, 섬유를 사용하여 유기 물질 및/또는 무기 물질을 강화시키기 전에 섬유를 건조시키는 단계의 제공이 필요하다. 이러한 건조 작업은 오래 걸리고 비용이 많이 들며, 섬유의 제조 조건에 적합해야 하며(작업은 사용된 호제 조성물, 건조될 섬유의 중량 등에 의존한다), 효율성은(특히, 섬유의 롤 또는 "매트"로 공지된 교락된 섬유의 시트와 관련하여) 항상 최적인 것은 아니다. 또한, 필라멘트(국제특허공보 제 92/05122호) 또는 섬유(미국 특허원 제 3,853,605호)에 대해서, 섬유 형성 작업 동안(즉, 필라멘트를 집속시켜 수득된 섬유를 수집하기 전에) 건조 작업이 수행될 경우, 각 다이 플레이트 아래에 건조 장치를 설치하는 것이 필요하고, 건조 작업이 섬유의 완성된 롤 상에서 수행될 경우, 롤 속에서 호제 성분이 불규칙적으로 및/또는 선택적으로 이동(수성 호제는 이들의 특성 때문에 부착되자마자 불규칙적으로 섬유에 전개되는 경향을 이미 갖고 있다)하는 위험 외에, 특정 경우에는 섬유가 착색되거나 롤이 변형되는 현상을 수반한다.
- <10> 롤의 변형은 건조시키지 않는 경우에도 수성 호제로 피복된 미세한 섬유(즉, 300 내지 600tex(g/km) 이하의 직선 중량(섬도)을 갖는 섬유)의 직선 모서리를 갖는 롤(로빙)에서도 관찰되며, 이 롤은 일반적으로 견고성이 불충분하다(이러한 롤의 견고성은 교차각이 큰 경우에만 가능하며 호제 처리된 섬유를 제조하는 통상적인 방법으로는 얻기 어렵다. 교차각은 두 연속 층에 속하는 섬유의 턱과 롤 축에 직각을 이루는 평면에 들어 있는 이등분 선 사이에 존재하는 각으로 이해해야 한다).
- <11> 소수의 특허는 비수성 호제를 사용함으로써 호제 처리된 필라멘트 또는 섬유를 건조시키는 문제를 감소시키는 해결책을 제안하지만 이들 특허에 기술된 호제는 일반적으로 취급하기 어렵고 독성 및/또는 점도 문제 때문에 인접한 사람의 건강을 손상시킬 수 있는 유기 용매를 사용하는데, 이들 문제는 호제를 가열시킴(미국 특허 제4,604,325호)으로써 또는 적합한 제제를 첨가시킴(미국 특허 제4,609,591호)으로써 편리하게 해결될 수 있다.
- <12> 다수의 경우에 있어서, 이러한 호제를 사용할 경우에는 또한 특정 장치를 각 다이 플레이트 아래에 설치할 필요가 있고; 이 호제로 피복된 섬유를 롤의 형태로 수집할 경우에는 특히 완성된 롤을 수득하기 전에 섬유를 처리하여 섬유의 해사를 어렵게 하는 각 롤의 턱 사이의 주요 접착을 방지하는 것이 필요하다. 효과가 작업 조건에 의존하는 이들 처리법은, 예를 들면, 섬유 상의 호제를 중합시키는데 있어서 섬유를 이들 경로의 적어도 일부에 걸쳐 자외선의 작용을 받게 하여 충분한 일체성을 부여하고 취급될 수 있도록 하는데 있다(미국 특허원 제5,049,407호). 그러나, 이 경우에, 중합된 호제는 필라멘트가 서로 미끄러지는 것을 방지하고, 이러한 이동성의 부족은 섬유의 절단에 불리하며(섬유는 호제의 기계적 분해 때문에 절단시에 파단된다) 사용된 섬유가 일체성 및 유연성(호제 처리된 섬유의 유연성은 호제의 유연성과 연관된다)을 나타내야 할 경우 직물 제품 적용시에 문제를 발생시킬 수 있다.
- <13> 순수한 유기 호제로 피복된 취급이 용이한 섬유는 중합 처리를 하지 않고서 수득할 수 있다. 미국 특허원 제4,530,860호는 상당한 비율(%)의 필름 형성제를 포함하며 접촉제로서 작용하고 섬유에 일체성을 부여하고 쉽게 취급할 수 있도록 하는 호제를 기술하고 있다.
- <14> 본 발명은 위에서 언급된 단점을 갖지 않는 개선된 호제 조성물에 관한 것이며, 이 조성물은 유리 섬유를 피복시킬 수 있고 열의 작용 하에 중합시킬 수 있으며, 이 조성물은 중합 전에도 호제 처리된 섬유를 쉽게 취급할 수 있게 하고, 후처리에 적합한 유연성을 부여하며, 이 조성물은 중합 후에 섬유에 양호한 일체성을 부여하고 상당한 전환도를 나타내며, 이 조성물은 또한 섬유의 마모를 효과적으로 방지하고 섬유가 강화시킬 각종 물질과 결합할 수 있게 하며, 양호한 기계적 특성을 갖는 복합재 부품을 생산하는데 있어서, 특히 다이 플레이트 하에서 특히 안정하며, 필라멘트의 연신 속도에 적합하다.
- <15> 본 발명은 또한 호제 처리된 유리 섬유의 개선된 제조 방법 및 취급하기 쉽고 개선된 특성을 갖는 호제 처리된 유리 섬유에 관한 것이며, 이 섬유는 복합재 제조에 있어서 유기 물질 및/또는 무기 물질을 효과적으로 강화시킬 수 있다.
- <16> 본 발명에 따르는 호제 조성물은 5중량% 미만의 용매를 함유하고 열 중합시킬 수 있는 하나 이상의 기재 시스템(base system)을 함유하는 점도 400cP 이하의 용액을 포함하는 조성물로서, 이때 기재 시스템은 분자량이 750 미만, 바람직하게는 500 미만이고 하나 이상의 반응성 에폭시 관능기를 갖는 하나 이상의 성분을 60 중량% 이상 포함한다.
- <17> 본 발명에 따른 조성물의 한가지 형태에 있어서, 기재 시스템은 또한 분자량이 크고 하나 이상의 반응성 에폭시 관능기를 갖는 하나 이상의 성분 및/또는 반응성 하이드록시 관능기 및/또는 반응성 비닐 에테르 관능기를 갖는 하나 이상의 성분을 포함한다.
- <18> 본 발명에 따르는 조성물의 바람직한 형태에 있어서, 조성물은 또한 하나 이상의 루이스 산 또는 루이스 염기 열 개시제를 포함한다.
- <19> 본 발명은 또한 하나 이상의 다이 플레이트의 저부에 배열된 다수의 오리피스로부터 흘러나오는 다수의 용융 유리 스트림을 연속적인 필라멘트의 하나 이상의 팬 형태로 연신시킨 다음, 이 필라멘트를 하나 이상의 섬유로 집속시켜 이동 지지체 상에서 수집하고, 이때 연신 작업 동안 필라멘트를 섬유로 집속시키기 전에 상기 정의된 호제 조성물을 필라멘트의 표면에 부착시키는 호제 처리된 유리 섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

- <20> 본 발명에 따른 방법의 유리한 양태에 있어서, 호제 조성물은 이 조성물로 피복된 섬유를 수집하는 동안 또는 후에 하나 이상의 루이스 산 또는 루이스 염기열 개시제의 존재 하에 열 처리할 수 있다.
- <21> 본 발명은 또한 위에서 정의된 조성을 갖는 호제로 피복되고/되거나 위에서 언급된 방법에 따라 수득된 섬유에 관한 것이다.
- <22> 본 발명에 따르는 조성물에 있어서, 사용할 수 있는 용매는 기본적으로 특정의 중합가능한 화합물을 용해시키는데 필요한 유기 용매이다. 이들 용매가 한정량으로 존재할 경우에는 이를 제거하기 위해 특별한 처리를 할 필요가 없고; 대다수의 경우에, 더구나 본 발명에 따르는 호제는 용매, 즉 용액에서 용매로서만 작용하는 화합물이 전혀 없다.
- <23> 호제 조성물의 낮은 점도(400cP 이하, 바람직하게는 200cP 이하)때문에, 본 발명에 따르는 호제 조성물은 직접 공정에 요구되는 유리 섬유의 수득 조건에 적합하다. 즉, 이는 이를 통과할 때 발생하는 필라멘트의 연신 속도(초당 수십 미터)와 필라멘트의 직경에 관계없이 만족스럽게 사용할 수 있다. 이 조성물은 또한 섬유의 연신 속도에 적합한 섬유 상에서의 습윤 속도를 갖는다.
- <24> 본 발명에 따라 "열 중합시킬 수 있는 기재 시스템"이란 호제 및 호제의 구조에 관여하는 화합물의 주된 관능기에 불가결한 화합물을 의미하는 것으로 이해해야 하며, 이들 화합물은 열 중합시킬 수 있다. 기재 시스템은 일반적으로 본 발명에 따르는 호제 조성물의 60 내지 100중량%, 바람직하게는 70 내지 90중량%를 구성한다.
- <25> 반응성 에폭시 관능기(들)를 갖고 기재 시스템에 사용될 수 있는 성분은 일반적으로 알킬, 사이클로알킬, 방향족 등의 그룹에 그래프트되는 1 내지 4개의 옥시란 관능기를 포함하며 에테르 및/또는 하이드록시 및/또는 에스테르 및/또는 3급 아민 등의 관능기도 포함할 수 있다.
- <26> 이들 성분은 하나 이상의 다음 성분일 수 있다: C₄ 내지 C₁₆ 지방족쇄를 갖는 알킬 글리시딜 에테르, 또는 크레실- 또는 페닐- 또는 노닐페닐-, 또는 p-3급-부틸페닐- 또는 2-에틸헥실- 등의 글리시딜 에테르, 에폭시 리모넨, 모노-옥시사이클로헥센 등과 같은 일관능성 성분; 1,4-부탄디올- 또는 네오펜틸 글리콜- 또는 레졸시놀- 또는 디메탄올-사이클로헥산- 또는 1,6-헥산디올- 또는 디브로모네오펜틸글리콜 등의 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A 또는 F의 디에폭시 유도체, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로-헥산카복실레이트, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실)아디페이트, 디에폭시 폴리글리콜, 헥사하이드로프탈산 무수물의 디글리시딜 에스테르, 디글리시딜 히단토인 등과 같은 이관능성 성분; 트리메틸올에탄-, 또는 트리메틸올프로판- 등의 트리글리시딜 에테르, 피마자유 트리글리시딜 에테르, 파라-아미노페놀 트리글리시딜 에테르, 테트라(파라글리시딜옥시페닐)에탄, 4,4'-(디글리시딜아미노)디페닐에탄, 지방족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르, 에폭시폴리부타디엔, 에폭시페놀 노볼락 수지 또는 에폭시크레졸 노볼락 수지 등과 같은 2개 이상의 동일 반응성 관능기를 갖는 성분.
- <27> 750(또는 500) 미만의 분자량을 갖고 하나 이상의 반응성 에폭시 관능기를 갖는 성분 외에, 기재 시스템은 하나 이상의 열 중합시킬 수 있는 기타 화합물, 특히, 분자량이 크고 하나 이상의 반응성 에폭시 관능기를 갖는 하나 이상의 성분 및/또는 하나 이상의 반응성 하이드록시 관능기 및/또는 반응성 비닐 에테르 관능기를 갖는 하나 이상의 성분을 포함할 수 있다.
- <28> 바람직하게는, 기재 시스템에서, 하나 이상의 반응성 하이드록시 관능기를 갖지만 반응성 에폭시 관능기를 갖지 않는 성분(들)의 비율은 시스템의 40중량% 이하이고, 이러한 성분은 호제의 중합 속도를 지연시킬 수 있으며, 물 또는 화학 첨가제에 대한 호제의 저항을 감소시킬 수 있다.
- <29> 또한 바람직하게는, 기재 시스템에서, 하나 이상의 반응성 비닐 에테르 관능기를 갖지만 반응성 에폭시 관능기를 갖지 않는 성분(들)의 비율은 시스템의 40중량% 이하이다.
- <30> 반응성 하이드록시 관능기(들)를 갖고 기재 시스템에 사용될 수 있는 성분은 기본적으로 알콜 또는 폴리올이고 이들의 공간 배치 및 이들의 다수의 반응성 그룹의 작용 때문에 유연제 및/또는 가교결합제(가교결합제는 호제의 가교결합도를 증가시킨다)로서 사용될 수 있다.
- <31> 이러한 하이드록시 성분은 하나 이상의 다음 성분일 수 있다: 폴리올 카프로락톤 또는 이의 유도체, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜에서 유도된 폴리올, 에폭시화 또는 프로폭시화된 트리메틸올프로판, 에폭시화 또는 프로폭시화된 펜타에리트리톨, 폴리옥시프로필렌 테트롤, 하이드록실화된 폴리부타디엔 등.
- <32> 반응성 비닐 에테르 관능기(들)를 갖는 성분은 하나 이상의 다음 성분일 수 있다: 하이드록시알킬 비닐 에테르, 비닐 에테르 말단 그룹을 갖는 지방족 또는 방향족 에스테르 단량체, 1,4-디메탄올-사이클로헥산 모노비닐 에테르 등과 같은 일관능성 성분; 디메탄올-사이클로헥산- 또는 트리메틸렌 글리콜 등의 디비닐 에테르, 비닐 에테르 말단 그룹을 갖는 지방족 또는 방향족 우레탄 올리고머 등과 같은 다관능성 성분.
- <33> 에폭시 및/또는 하이드록시 및/또는 비닐 에테르 관능기(들)를 갖고 본 발명에 따르는 조성물의 기재 시스템에서 사용되는 성분(들)은 하나(일관능성 성분) 또는 다수의 동일 반응성 관능기(다관능성 성분) 또는 에폭시, 하이드록시 및 비닐 에테르 관능기 중에서 상이한 반응성 관능기를 가질 수 있다. 바람직하게는, 기재 시스템에서 일관능성 성분(들)의 비율은 기재 시스템의 0 내지 75중량%이고 다관능성 성분(들)의 비율은 기재 시스템의 10 내지 100중량%이며 둘 이상의 동일 반응성 관능기를 포함하는 성분(들)의 비율은 기재 시스템의 0 내지 70중량%이다.
- <34> 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 본 발명에 따르는 조성물의 기재 시스템은 하나 이상의 반응성 에폭시 관능기를 갖는 하나 이상의 성분 및 임의로, 하나 이상의 반응성 하이드록시 관능기 및/또는 하나 이상의 반응성 비닐 에테르 관능기를 갖는 하나 이상의 성분으로 구성된다.
- <35> 본 발명의 또 다른 양태에 있어서, 기재 시스템은 분자량이 750 미만, 바람직하게는 500 미만인 하나 이상의 성분으로 구성된다.

- <36> 바람직하게는, 본 발명에 따르는 조성물의 기재 시스템에 존재하는 분자량 750(또는 500) 미만의 성분(들)은 (위에서 설명한 일관능성 또는 다관능성) 단량체이지만, 이 기재 시스템은 임의로 부분적으로 중합된 관능기를 갖는 올리고머 또는 중합체 형태로 분자량이 750 미만인 성분을 포함할 수 있다.
- <37> 위에서 지적했듯이, 호제 조성물은 바람직하게는 기재 시스템 외에 열의 작용 하에 호제를 중합 시키는 하나 이상의 루이스 산 또는 염기 열 개시제를 포함한다. 이 개시제는 또한 본 발명에 따르는 방법에 있어서 이후에 언급하는 바와 같이, 중합 전에 호제 처리된 유리 섬유와 결합된 물질에 의해서 조성물에 도입시킬 수 있다.
- <38> 본 발명에 따르는 "루이스 산 또는 염기 열 개시제"는 루이스 산 또는 염기 및 더욱 일반적으로는 열의 작용 하에 루이스 산 또는 염기를 생성시킬 수 있는 모든 화합물을 의미하고, 이러한 산 또는 염기는 열의 작용 하에 에폭시 성분 및, 적합한 경우에는 하이드록시 및/또는 비닐 에테르 성분의 양이온성 또는 음이온성 중합을 일으키는 것으로 이해해야 한다. 이러한 개시제는 또한 "양이온성 또는 음이온성 촉매"로 지칭된다. 언급될 수 있는 루이스 산 열 개시제의 예는 Sn, Al, Zn, B, Si, Fe, Ti, Mg, Sb의 할로겐 유도체 또는 할로겐화된 금속 또는 메탈로이드계 착물, 예를 들면, BF₃ 또는 BC₁₃의 디에틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 지방족 아민 또는 방향족 아민 등의 착물, 또는 PF₅ 또는 AsF₅의 아민 착물 등이며; 루이스 염기 열 개시제는 바람직하게는 사이클릭 3급 또는 2급 아민 또는 방향족 환을 갖는 3급 또는 2급 아민(피리딘, 2,4,6-트리스디메틸아미노에틸페놀, 벤질디메틸아민, 피페리딘, 이미다졸 유도체, 2-에틸-4-메틸이미다졸, N-C₁-C₁₂-알킬이미다졸, 벤즈이미다졸, 아미노옥사디아졸, 디아자 방향족 3급 아민(메틸 피라진), 디알릴테트라하이드로-디피리딜 등) 또는 이중 결합을 갖는 3급 또는 2급 아민(테트라메틸구아니딘, 헨타메틸이소부쿠아이드 등) 중에서 선택되거나, 착물 혼합물(금속의 알콕시 유도체, 트리에탄올아민 보레이트 또는 킬레이트화된 금속을 갖는 에스테르 보레이트 등) 또는 기타 적합한 아민 또는 아민 유도체(트리에틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 3급 아민 산화물 등) 중에서 또한 선택될 수 있다. 루이스 산 개시제는 프로필렌 카보네이트 또는 γ -부티로락톤과 같은 촉진제로서 작용하는 수소 공여체와 결합될 수 있다. 호제 조성물에 존재하고/하거나 중합이 잘 이루어지도록 하기 위해서 조성물에 도입한 루이스 산 또는 염기 열 개시제의 양은 조성물의 0.5 내지 6중량%, 바람직하게는 1.5 내지 5중량%이다.
- <39> 임의로, 호제 조성물은 호제가 중합될 수 있도록 하는 기타 화합물을 포함할 수 있다.
- <40> 본 발명에 따르는 조성물은 또한 소량의 첨가제를 포함할 수 있고, 이들 첨가제는 호제 조성물에 특별한 특성을 부여하지만 기본적으로는 기재 시스템과는 다르게 호제의 구조에 관여하지는 않는다. 이들 첨가제가 기재 시스템과 구별되는 경우에도 기재 시스템의 화합물처럼 열 중합시킬 수 있다.
- <41> 본 발명에 따르는 조성물은 첨가제로서 호제가 유리에 커플링될 수 있도록 하는 하나 이상의 커플링제를 포함할 수 있고, 커플링제(들)의 비율은 호제의 0 내지 20중량%이며 바람직하게는 호제의 15중량% 이하이다. 이러한 커플링제는 바람직하게는 분자량이 500 미만이고 1급 아민 관능기를 갖지 않는다. 이러한 커플링제는 하나 이상의 다음 성분일 수 있다: γ -글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 폴리메톡시프로폭시트리메톡시실란, γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 등과 같은 실란, 티타네이트, 지르코네이트, 실록산 등.
- <42> 본 발명에 따르는 조성물은 또한 첨가제로서 활착제로만 작용하고 섬유 형성을 촉진하는 하나 이상의 필름 형성제를 0 내지 15중량%, 바람직하게는 10중량% 이하의 비율로 포함할 수 있다. 이러한 필름 형성제(들)의 존재는 필라멘트가 고속(40m/s 이상)으로 연신되고/되거나 필라멘트가 매우 미세할 경우에 필라멘트와 호제 장치간의 주된 마찰을 막아 주지만, 이러한 필름 형성제는 고가이고 복합재의 기계적 특성을 저하시킬 수도 있다. 섬유 형성제는 하나 이상의 다음 성분일 수 있다: 실리콘, 실록산 또는 폴리실록산(예: 글리시딜(n)폴리디메틸실록산, α , ω -아크릴옥시폴리디메틸실록산 등), 실리콘 오일과 같은 실리콘 유도체 등.
- <43> 본 발명에 따르는 조성물은 또한 첨가제로서 기본적으로 윤활제로서 작용하는 하나 이상의 텍스타일제를 0 내지 15중량%, 바람직하게는 0 내지 10중량%의 비율로 포함할 수 있다. 이러한 텍스타일제는 바람직하게는 하나 이상의 다음 성분이다. (임의로 에톡시화되거나 프로폭시화된) 지방산 에스테르, 글리콜 유도체(특히 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 유도체), 예를 들면, 이소프로필 또는 세틸 팔미테이트, 이소부틸 스테아레이트, 데실 라우레이트, 에틸렌 글리콜 아디페이트, 분자량이 2000 미만인 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜, 이소프로필 스테아레이트 등.
- <44> 호제는 또한 첨가제로서 특히 접착 시멘팅 물질의 경우에 강화시킬 물질에 적합시키기 위한 하나 이상의 제제를 포함할 수 있다.
- <45> 본 발명에 따르는 호제 조성물은 섬유를 마모로부터 효과적으로 보호하고, 특히 다이 플레이트 하에서 안정하며(본 발명에 따르는 조성물은 100°C 미만에서 사실상 중합되지 않고 다이 플레이트 하에서 70°C를 초과하지 않는 온도에 노출된다), 필라멘트의 연신 속도에 적합하고, 중합전의 건조 작업 또는 섬유 상에 부착시키는 작업과 호제 처리된 섬유를 수집하는 작업 사이에 특별한 처리를 필요로 하지 않는다.
- <46> 또한, 본 발명에 따르는 조성물을 필라멘트가 연신됨에 따라 필라멘트에 부착시킬 경우, 조성물은 매우 급속히 전체 표면에 전개되어 각 필라멘트에 적절한 보호 필름을 형성한다. 필라멘트를 집속시켜 수득되고 열 처리되지 않은 조성물(즉, 미리 중합되지 않은 조성물)로 피복된 섬유는 서로 미끄러질 수 있는 외장 필라멘트의 속(束)을 포함하고, 섬유는 상당한 유연도를 나타내는데 이는 특히 섬유를 절단할 때 유리하며, 필라멘트의 외장은 또한 마모에 대해 추가의 보호를 제공한다. 이러한 섬유는 그 말이 지닌 일반적인 의미로 볼 때 일체성을 나타내지 않는다. 즉, 이 섬유는 호제에 상당량으로 존재하는 필름 형성제에 의해 제공될 수 있는 것과 같은 특히, 호제의 하나 이상의 성분에 의해 제공된 접착성 결합 때문에 서로 고정된 필라멘트로 구성되어 있지 않다. 이런 점에도 불구하고, 미리 중합되지 않은 조성물로 피복된 섬유는 취급하기가 용이하며 롤의 형태로 권취시킬 때 사전 호제 중합 처리를 하지 않고도 롤에서 쉽게 풀어진다. 미리 중합되지 않은 호제 조성물로 피복된 섬유는 또한 강화시킬 물질로 습윤 및 함침시키기 매우 적합하여 함침을 더 신속히 할 수 있으며(생산성 증가) 이렇게 수득된 복합재는 더 균일한 외

관 및 어느 정도 개선된 기계적 특성을 갖는다.

- <47> 섬유를 구성하고 있는 필라멘트의 접촉으로 수득된 섬유 고유의 일체성은 열의 작용으로 호제 조성물을 중합시킨 후에 수득된다. 이러한 일체성은 고도의 기계적 응력을 받아야 하는 섬유에 바람직한데, 예를 들면, 직물 분야에 적용하는 경우에 또는 유기 물질 및/또는 무기 물질을 강화시키는 절단된 섬유의 경우에 바람직하다. 이러한 경우에 직물 분야에 있어서는 섬유를 사용하기 전에 또는 절단된 섬유를 강화시킬 물질과 결합시키기 전에 각각 호제를 중합시키는 것이 바람직하다.
- <48> 호제를 중합시킨 후에 수득된 일체성은 상당한 반면, 섬유 상에 중합된 호제의 양은 비교적 적다 (호제 조성물로 피복되고/되거나 본 발명의 방법에 따라 수득된 섬유의 가열에 따른 손실은 3중량%를 초과하지 않는다). 섬유 상에 부착시켜야 하는 호제 조성물의 유효량은 아주 소량인 것이 유리하며, 일체성 (수득된 일체성은 필라멘트 상에 부착된 호제의 양이 0.6중량%인 경우에도 높다)을 포함하여 매우 양호한 특성을 갖는 섬유가 수득된다. 루이스 산 개시제의 존재 하에 또는 특히, 루이스 염기 개시제의 존재 하에 본 발명에 따르는 조성물을 중합시킴으로써 수득되는 일체성은 대다수의 통상적인 호제 조성물과 동일한 조건하에서 수득되는 일체성보다 우수하다.
- <49> 본 발명에 따르는 호제 조성물은 또한 중합 후에 상당한 전환도를 나타낸다.
- <50> 놀랍게도, 본 발명에 따르는 섬유의 인장 강도와 같은 특성은 섬유가 숙성되기 전보다 섬유가 숙성된 후에 더 우수한 것으로 밝혀졌다. 또한, 루이스 염기를 포함하는 본 발명에 따르는 호제로 피복된 섬유의 기계 저항 특성은 강열 감량이 더 적기 때문에 루이스 산을 포함하는 본 발명에 따르는 호제로 피복된 섬유의 특성보다 우수한 것으로 나타났다.
- <51> 본 발명에 따르는 섬유는 양호한 기계적 특성을 갖는 복합재 부품을 제조하기 위해 강화시키는 각종 물질과 유리하게 결합될 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물은 강화시킬 물질, 특히 유기 물질 및 특히 에폭시 물질뿐만 아니라 접착 시멘팅 물질과 같은 광물질에 섬유를 특히 적합하게 한다. 이 조성물은 또한 호제 처리된 섬유가 강화시킬 물질로 함침될 수 있게 하며, 이러한 함침은 중합되지 않은 형태의 조성물로 피복된 섬유의 경우에 촉진된다. 호제 조성물은 로빙, 케이크, 콧, 매트 등의 형태로 수집된 연속 섬유의 제조 또는 절단된 섬유의 제조에 특히 적합하고, 이러한 각종 섬유는 직경이 5 내지 약 24 μ 인 필라멘트로 구성되어 있다. 본 발명에 따르는 호제 조성물은 통상적인 수성 호제와는 달리, 로빙 형태로 수집된 (섬도가 600tex 미만인) 미세 섬유의 제조에 특히 적합하다.
- <52> 본 발명에 따르는 호제 조성물은 유리하게는 본 발명에 따르는 공정 중에 섬유로 집속시킬 필라멘트 상에 유리하게 부착된 다음 열처리의 작용 하에 중합되며, 이 처리는 섬유 형성 작업과는 독립적으로 수행되며(따라서 각 다이 플레이트 아래에 장치가 필요치 않음) 섬유 형성후의 각종 공정 단계의 어느 단계에서도 수행되며, 열 처리되지 않은 호제 처리된 섬유는 열 중합 처리 전에 건조시키는 것과 같은 특별한 처리를 필요치 않는다.
- <53> 열 처리는 수집된 섬유 상에서 또는 호제 처리된 섬유와 유기 물질을 결합시켜 복합재를 제조하는 동안에 수행할 수 있다. 본 발명의 방법엔 따라 필라멘트상에 부착된 호제 조성물이 하나 이상의 루이스 산 또는 루이스 염기 열 개시제 및/또는 호제를 중합시키는 기타 화합물을 포함하고 수득된 섬유가 롤의 형태로 수집될 경우에, 열 처리는 특히 직물 분야에 있어서 섬유가 사용되기 전에 섬유의 롤 상에서 수행될 수 있다. 열 처리가 섬유를 해사하기 전에 섬유의 롤 상에서 수행될 경우, 롤을 형성하는 섬유 띠가 1.5° 이상의 교차각을 가져서 섬유의 해사를 어렵게 만들 수 있는 스피랄이 중합된 호제에 의해 함께 접착되는 것을 방지하는 것이 바람직하다.
- <54> 루이스 산 또는 염기 개시제의 존재 하에서 열 처리를 충분히 오래하여 개시제가 분해되도록 해야 한다. 따라서, 몇 kg으로 측정된 로빙의 형태로 수집된 섬유의 처리 시간은 로빙의 형태 및 중량에 따라 160°C에서 3 내지 6시간일 수 있다. 그러나, 대부분의 처리 시간은 단지 롤에 함유된 유리 매스의 온도를 증가시키는데 소비된다(비교로서, 160°C의 오븐에 놓여진 초기 온도가 25°C인 본 발명에 따르는 호제 샘플 50g을 처리하는 데에는 일반적으로 15 내지 45분이 걸린다).
- <55> 필라멘트를 집속시킨 후에 수득된 섬유는 회전 지지체 상에서 롤 형태로 수집될 수 있을 뿐만 아니라 병진 운동하는 수송 지지체 상에서 수집될 수도 있다. 섬유는 이를 연신하는데 사용되기도 하는 부재에 의해서 방출되는 섬유의 방향을 가로질러 이동하는 수집 표면으로 방출됨으로써 "매트"로 공지된 교락된 연속 섬유 시트를 수득할 수 있고, 이 경우에 열 처리는 수집 표면에 전개된 섬유 상에서 수행할 수 있다. 적합한 경우에, 루이스 산 또는 염기 개시제와 같은 호제를 중합시킬 수 있는 화합물을 임의로 포함하고 이를 호제에 도입할 수 있는 결합제는 전체가 열 처리되기 전에 매트 상에서 분쇄될 수 있고, 열 처리는 결합제 및 호제를 둘다 중합시킬 수 있다.
- <56> 섬유는 이를 연신시키는데도 사용되는 부재에 의해 수집 전에 절단할 수도 있고, 절단된 섬유는 병진 운동하는 수송 지지체 상에 수집될 수도 있는데, 이 경우에 열 처리는 수송 지지체에 분포된 절단된 섬유(하나 이상의 루이스 산 또는 염기 열 개시제를 유리하게 포함하는 경우에 필라멘트에 부착된 호제) 상에서 수행하는 것이 바람직하다.
- <57> 섬유가 병진 운동하는 지지체(들) 상에서 수집되고 열 처리가 지지체(들) 상에서 수행될 때, 처리 시간은 15 내지 20분이다.
- <58> 섬유를 열처리하지 않고서 수집하여 나중에 열 처리를 수행할 수도 있다. 특히, 섬유를 롤 형태로 수집한 다음 추가의 처리를 수행하기 위해서(예를 들면, 섬유를 기계적으로 연행하는 역할도 하는 부재로 절단하기 위해서) 롤에서 풀 수 있고, 추가의 처리 전에, 처리 중에 또는 처리 후에 섬유 상에서 열 처리를 수행할 수 있다(특히 절단시킬 경우에, 열 처리는 절단된 섬유 등의 수집을 위한 부재 상에서 수행될 수 있다).
- <59> 호제 처리된 섬유는 열 처리하지 않고서 수집한 다음 복합재 제조 중에 유기 물질과 결합시킨 후에 열 처리할 수도 있고, 필라멘트에 부착된 호제가 호제를 중합시키는 화합물을 포함하지 않고, 임의로 호제가 중합될 수 있도록 하는 하나 이상의 화합물을 함유하는 경우에 유기 물질은 특히 하나 이상의 루

이스 산 또는 염기 열 개시제를 포함하고 호제 처리된 섬유와 상기 물질의 결합 중에 상기 화합물을 호제 속으로 도입한다. 사용된 유기 물질 및 임의로 이 물질에 존재하는 개시제(들) 및/또는 촉매(들)에 따라 열 처리는 자외선 처리, 전자 빔 처리 등을 수반할 수 있다. 복합재를 제조하는 동안의 열 처리 시간은 일반적으로 2시간 이상이다.

<60> 본 발명에 따르는 호제로 피복되고/되거나 본 발명의 방법에 따라 수득된 유리 섬유는 종합되지 않은 호제 또는 열 처리 후에 종합된 호제로 피복된다. 이러한 섬유는 강열 감량이 3중량% 미만, 바람직하게는 1.5% 미만인 것이 유리하다. 섬유에 부착된 소량의 호제는 섬유가 서로 접촉하는 문제를 상당히 감소시키고, 특히 롤의 형태로 수집할 경우, 강화될 물질에 함침시키는 동안 섬유의 오픈링(opening)을 개선시키고 경제적으로 유리하다.

<61> 본 발명에 따라 수득된 섬유는 취급이 용이하고, 수집 후에 추가의 섬유 처리 단계를 필요로 하거나 필요로 하지 않는 각종 형태로 존재할 수 있는데, 이들 단계는 섬유의 열 처리 및/또는 수집 전이나 후에 수행한다. 유리 섬유는 연속 섬유 또는 절단된 섬유의 형태로 존재할 수 있고, 브레이딩(braiding), 리본, 매트 또는 제직 또는 부직 메쉬의 형태로 어셈블리될 수 있다.

<62> 본 발명에 따른 적어도 일부의 유리 섬유 및 하나 이상의 유기 물질 및/또는 무기 물질을 결합시켜 유리하게 수득한 복합재는 이하의 실시예에서 설명되는 바와 같이 우수한 기계적 특성을 갖는다.

<63> 본 발명의 기타 장점 및 특징은 본 발명에 따르는 호제 조성물의 예를 제시하는 다음 실시예와 이 조성물로 피복된 섬유의 특성 또는 이 섬유를 포함하는 복합재의 특성을 통해서 명백해질 것이다.

<64> 실시예 1

<65> 본 발명의 방법에 따라 용융 유리의 스트림을 연신시켜 수득한 직경 14 μ 의 필라멘트를 중량%로 나타낸 다음 조성을 갖는 호제로 피복시킨다.

분자량이 750 미만인 기재 시스템의 성분

· 1,2-에폭시헥사데칸 ⁽¹⁾	23%
· 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르 ⁽²⁾	26%
· 에폭시화된 비스페놀 A-타입 수지 ⁽³⁾	30%

루이스 산 개시제

· 삼불화붕소/에틸아민 착물 ⁽⁴⁾	3%
· 프로필렌 카보네이트	3%

첨가제

· γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 커플링제 ⁽⁵⁾	10%
· 이소프로필 팔미데이트 텍스타일제	5%

<67> 이 조성물은 20°C에서의 점도가 40cP이다. 필라멘트를 섬유로 집속시키고, 질량이 약 20kg인 로빙의 형태로 3600초 동안 권취한 다음 로빙을 180분 동안 160°C로 가열한다.

<68> 섬유를 롤에서 풀어서 ISO 표준 3341에 정의된 조건하에서 강도 및 인장 파단 강도를 측정한다. 8 내지 10개의 견본에 대한 결과를 첨부된 비교표 I에 나타내고(괄호안은 표준 편차를 나타낸다), 비교표 I은 수득된 섬유의 섬유도 및 강열 감량도 제시한다.

<69> 이 섬유로부터 평행 섬유를 갖는 복합재 플레이트를 NF 표준 57152에 따라 제조한다. 강화된 수지는 폴리에스테르 수지 100중량부당 시바 가이기가 "F 8010 C"로 시판하는 연화제 20중량부, 스티렌

16.5중량부 및 시바 가이기가 "THM 60"으로 시판하는 촉진제 1.5중량부가 첨가된 시바 가이기가 시판하는 폴리에스테르 수지 M 402이다.

<70> 굴곡 및 전단과 관련하여 이들 플레이트가 나타내는 기계적 특성은 숙성 전에 및 98℃에서 24시간 동안 물에 플레이트를 침지시킨 후에 표준 ISO 178 및 ISO 4585에 따라 각각 측정한다. 8 내지 10개의 견본에서 수득된 결과를 첨부된 비교 표 11에 나타내며, 생성된 플레이트 속의 유리의 중량 함량, 플레이트에 사용된 수지의 타입, 숙성 전과 후의 위에서 언급된 유리 함량 및 100%로 증가된 유리 함량에 대한 굴곡 파단 응력 및 숙성 전과 숙성 후의 전단 파단 응력도 제시한다. 표준 편차는 괄호 안에 나타낸다.

<71> 실시예 2

<72> 열 처리된 섬유를 풀을 실시예 1에서와 같이 수득한다. 섬유를 풀에서 풀어서 마찰 저항을 측정한다. 마찰 저항은 섬유가 일련의 로드 위를 통과한 후에 형성된 잔털의 양을 측정하여 평가한다. 실시예 1에 기술된 중합된 호제로 피복시킨 각종 섬유에 대해서, 시험 마지막에 측정하여 시험된 섬유 1kg당 잔털 mg으로 나타낸 잔털의 양은 15mg/섬유 kg이다.

<73> 비교로써, 에폭시 수지, 실란 및 계면활성제의 유제를 기재로 하는 수성 호제로 피복되고 기존 방법에 따라 건조된 섬유는 섬유 kg당 잔털 200mg 또는 500mg을 형성할 수 있다.

<74> 성도가 약 326tex이고 강열 강량이 약 0.54%인 수득한 섬유로부터 NF 표준 57152에 따라 복합재 플레이트를 제조한다. 강화된 수지는 에폭시 수지 100중량부 당, 시바 가이기가 "HT 972"로 시판하는 경화제 32중량부가 첨가된, 시바 가이기가 시판하는 에폭시 수지 CY 205이다.

<75> 수득한 플레이트의 기계적 특성을 실시예 1에서와 같이 숙성 전과 98℃에서 72시간 동안 플레이트를 물 속에 침지시킨 후에 측정한다(표 11).

<76> 실시예 3

<77> 본 발명에 따라 수득된 직경 10 μ의 필라멘트를 다음 조정(중량%)을 갖는 호제로 피복시킨다.

분자량이 750 미만인 기재 시스템의 성분

· 크레실 글리시딜 에테르 ⁽⁶⁾	22%
· 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르 ⁽²⁾	27%
· 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르 ⁽⁷⁾	38%

루이스 산 개시제

· 삼불화붕소/에틸아민 착물 ⁽⁴⁾	3%
--------------------------------	----

첨가제

· γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 커플링제 ⁽⁵⁾	10%
--	-----

<79> 이 조성물은 25℃에서의 점도가 102cP이다. 필라멘트를 섬유로 집속시키고 권취하여 질량이 약 6.5kg인 케이크를 수득한 다음 160℃에서 180분 동안 가열한다. 이 섬유를 풀에서 풀어서 강도 및 인장 파단 강도를 실시예 1에서와 같이 측정한다(표 1).

<80> 실시예 4

<81> 본 발명에 따라 수득된 직경 14 μ 의 필라멘트를 다음 조성(중량%)을 갖는 호제로 피복시킨다.

분자량이 750 미만인 기재 시스템의 성분

· 1,2-에폭시헥사데칸 ⁽¹⁾	21%
· 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르 ⁽²⁾	26%
· 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4- 에폭시사이클로헥산카복실레이트 ⁽⁸⁾	37%

루이스 산 개시제

· 삼불화붕소/에틸아민 착물 ⁽⁴⁾	3%
· 프로필렌 카보네이트	3%

첨가제

· γ -글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 커플링제 ⁽⁹⁾	10%
--	-----

<83> 필라멘트를 섬유로 접속시키고 질량이 약 13kg인 로빙의 형태로 2400초 동안 권취한다. 수집된 섬유를 열 처리하지 않는다.

<84> 수득된 롤에서 쉽게 풀어지는 섬유로부터 복합재 플레이트를 실시예 2의 방법과 동일하게 제조한 다음 열 처리하고, 실시예 2의 조건과 동일한 조건하에서 측정된 복합재 플레이트의 기계적 특성을 표 11에 나타낸다.

<85> 실시예 5

<86>

본 발명에 따라 수득된 직경 9 μ 의 필라멘트를 다음 조성(중량%)을 갖는 호재로 피복시킨다.

분자량이 750 미만인 기재 시스템의 성분

· 1,2-에폭시헥사데칸 ⁽¹⁾	15%
· 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르 ⁽²⁾	24%
· 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4- 에폭시사이클로헥산카복실레이트 ⁽⁸⁾	30%

루이스 산 개시제

· 삼불화붕소/에틸아민 착물 ⁽⁴⁾	3%
--------------------------------	----

첨가제

· γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 커플링제 ⁽⁵⁾	5%
· γ -글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 커플링제 ⁽⁹⁾	9%
· α, ω -글리시딜옥시-알킬-폴리디메틸실록산 필름 형성제 ⁽¹⁰⁾	10%
· 에틸렌 글리콜 아디페이트 텍스타일제 ⁽¹¹⁾	4%

<88>

이 조성물은 25 $^{\circ}$ C에서의 점도가 36cP이다. 필라멘트를 섬유로 집속시키고 질량이 약 4.3kg인 케이크의 형태로 1200초 동안 권취한 다음 케이크를 160 $^{\circ}$ C에서 180분 동안 가열한다.

<89>

섬유를 롤에서 풀어서 실시예 1에서와 같이 강도 및 인장 파단 강도를 측정한다(표 1).

<90>

섬유의 마찰 저항을 실시예 2에서와 같이 측정한다. 시험 마지막에 측정된 잔털의 양은 100mg/섬유 kg이다.

<91>

실시예 6

<92>

본 발명에 따라 수득된 직경 14 μ 의 필라멘트를 다음 조성(중량%)을 갖는 호제로 피복시킨다.

분자량이 750 미만인 기재 시스템의 성분

· 크레실 글리시딜 에테르 ⁽⁶⁾	22%
· 디메탄올-사이클로헥산 디비닐 에테르 ⁽¹²⁾	25%
· 에폭시화된 비스페놀 A-타입 아크릴레이트 수지 ⁽¹³⁾	35%

루이스 산 개시제

· 삼불화붕소/에틸아민 착물 ⁽⁴⁾	3%
--------------------------------	----

첨가제

· γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 커플링제 ⁽⁵⁾	10%
· γ -글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 커플링제 ⁽⁹⁾	5%

<94>

이 조성물은 20℃에서의 점도가 84cP이다. 필라멘트를 섬유로 집속시키고 질량이 약 13kg인 로빙의 형태로 2400초 동안 권취한 다음 160℃에서 180분 동안 가열한다. 섬유의 강도 및 인장 파단 강도를 실시예 1에서와 같이 측정한다(표 1).

<95>

섬유의 마찰 저항을 실시예 2에서와 같이 측정한다. 시험 마지막에 측정된 잔털의 양은 5.8mg/섬유 kg이다.

<96>

수득된 섬유로부터 복합재 플레이트를 실시예 1에서와 같이 제조하고 실시예 1에서와 같이 측정된 복합재 플레이트의 기계적 특성을 비교표 11에 나타낸다.

<97>

실시예 7

<98>

본 발명에 따라 수득된 필라멘트를 다음 조성(중량%)을 갖는 호제로 피복시킨다.

분자량이 750 미만인 기재 시스템의 성분

- | | |
|---|-----|
| · 디메탄올-사이클로헥산 디글리시딜 에테르 ⁽¹⁴⁾ | 35% |
| · 크레실 글리시딜 에테르 ⁽⁶⁾ | 27% |

분자량이 750을 초과하는 기재 시스템의 성분

- | | |
|--|-----|
| · 평균 분자량이 1800인 하이드록시에폭시폴리부타디엔 ⁽¹⁵⁾ | 25% |
|--|-----|

루이스 산 개시제

- | | |
|--------------------------------|----|
| · 삼불화붕소/에틸아민 착물 ⁽⁴⁾ | 3% |
|--------------------------------|----|

첨가제

- | | |
|--|-----|
| · γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 커플링제 ⁽⁵⁾ | 10% |
|--|-----|

<100>

이 조성물은 25℃에서의 점도가 186cP이다. 필라멘트를 섬유로 집속시키고 질량이 약 17kg인 로빙의 형태로 권취한 다음 로빙을 160℃에서 240분 동안 가열한다. 섬유의 강도 및 인장 파탄 강도를 실시예 10에서와 같이 측정한다(표 1).

<101>

실시예 8

<102>

본 발명에 따르는 호제는 다음 조성(중량%)을 갖는다.

분자량이 750 미만인 기재 시스템의 성분

- 정제된 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-
에폭시사이클로헥산카복실레이트⁽¹⁶⁾ 35%
- 크레실 글리시딜 에테르⁽⁶⁾ 25%
- 디메탄올-사이클로헥산 디글리시딜 에테르⁽¹⁴⁾ 10%
- Σ -카프로락톤 트리올⁽¹⁷⁾ 15%

루이스 산 개시제

- 삼불화붕소/에틸아민 착물⁽⁴⁾ 3%

첨가제

- γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 커플링제⁽⁵⁾ 12%

<104>

이 호제 조성물은 20℃에서의 점도가 92cP이다.

<105>

실시예 9

<106>

본 발명에 따르는 호제는 다음 조성(중량%)을 갖는다.

분자량이 750 미만인 기재 시스템의 성분

- 2-에틸헥실 글리시딜 에테르⁽¹⁸⁾ 25%
- 디메탄올-사이클로헥산 디글리시딜 에테르⁽¹⁴⁾ 35%

분자량이 750을 초과하는 기재 시스템의 성분

- 평균 분자량이 1220인 하이드록시폴리부타디엔⁽¹⁹⁾ 20%

루이스산 개시제

- 삼불화붕소/에틸아민 착물⁽⁴⁾ 3%

첨가제

- γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 커플링제⁽⁵⁾ 8%
- γ -글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 커플링제⁽⁹⁾ 5%
- 이소프로필 팔미테이트 텍스타일제 4%

<108>

이 호제 조성물은 20℃에서의 점도가 72cP이다.

<109>

실시예 10

<110>

본 발명에 따라 수득된 직경 14 μ 의 필라멘트를 다음 조성(중량%)을 갖는 호제로 피복시킨다.

분자량이 750 미만인 기재 시스템의 성분

· p-아미노페놀 트리글리시딜 에테르⁽²⁰⁾ 35%

· 크레실 글리시딜 에테르⁽⁶⁾ 45%

루이스 염기 개시제

· N-메틸-디에탄올아민⁽²¹⁾ 4%

첨가제

· γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 커플링제⁽⁵⁾ 10%

· 이소프로필 팔미테이트 텍스타일제 6%

<112>

이 조성물은 20 $^{\circ}$ C에서의 점도가 72cP이다. 필라멘트를 섬유로 집속시키고 질량이 약 13kg인 로빙의 형태로 2400초 동안 권취한 다음 이 로빙을 140 $^{\circ}$ C에서 8시간 동안 가열한다.

<113>

섬유를 롤에서 풀어서 강도 및 인장 파단 강도를 실시예 1에서와 같이 측정한다(표 1).

<114>

섬유의 마찰 저항도 실시예 2에서와 같이 측정한다. 시험 마지막에 측정된 잔털의 양은 1mg/섬유 kg 미만이다(미량).

<115>

실시예 11

<116>

본 발명에 따라 수득된 직경 9 μ 의 필라멘트를 다음 조성(중량%)을 갖는 호제로 피복시킨다.

분자량이 750 미만인 기재 시스템의 성분

· p-아미노페놀 트리글리시딜 에테르⁽²⁰⁾ 35%

· 크레실 글리시딜 에테르⁽⁶⁾ 45%

루이스 염기 개시제

· 2,4,6-트리디메틸아미노메틸 페놀⁽²²⁾ 4%

첨가제

· γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 커플링제⁽⁵⁾ 10%

· 이소프로필 팔미테이트 텍스타일제 6%

<118>

이 조성물은 20 $^{\circ}$ C에서의 점도가 72cP이다. 필라멘트를 섬유로 집속시키고 실시예 10에서와 같이 권취하여 가열한다.

<119>

섬유를 롤에서 풀어서 강도 및 인장 파단 강도를 실시예 1에서와 같이 측정 한다(표 1).

<120>

섬유의 마찰 저항도 실시예 2에서와 같이 측정한다. 시험 마지막에 측정된 잔털의 양은 1mg/섬유 kg 미만이다(미량).

<121>

실시예 12

<122>

본 발명에 따라 수득된 직경 14 μ 의 필라멘트를 다음 조성(중량%)을 갖는 호제로 피복시킨다.

분자량이 750 미만인 기재 시스템의 성분

· 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르 ⁽⁷⁾	30%
· 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르 ⁽²⁾	30%
· 2-에틸헥실 글리시딜 에테르 ⁽¹⁸⁾	20%

루이스 염기 개시제

· 2-프로필이미다졸	4%
-------------	----

첨가제

· γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 커플링제 ⁽⁵⁾	10%
· 이소프로필 팔미테이트 텍스타일제	6%

<124>

이 조성물은 20 $^{\circ}$ C에서의 점도가 40cP이다. 필라멘트를 섬유로 집속시키고 실시예 10에서와 같이 권취하여 가열한다.

<125>

섬유를 롤에서 풀어서 강도 및 인장 파단 강도를 실시예 1에서와 같이 측정한다(표 1).

<126>

섬유의 마찰 저항도 실시예 2에서와 같이 측정한다. 시험 마지막에 측정된 잔털의 양은 1mg/섬유 kg이다.

<127>

비교예

<128>

실시예 1, 2, 4 및 6에 기술된 섬유를 사용하여 수득된 복합재의 기계적 특성을 예폭시 수지, 실란 및 계면활성제의 유제를 기재로 하는 수성 호제로 피복된 참조 섬유를 사용하여 수득된 복합재의 기계적 특성과 비교하는데, 참조 섬유를 사용하여 수득된 복합재는 각각 실시예 1 및 2의 방법과 동일하게 제조하고 이 복합재의 기계적 특성을 각각 실시예 1 및 2에서와 같이 측정하여 비교표 11에 나타낸다.

<129>

상기 실시예에서는 본 발명에 따르는 호제로 피복된 섬유가 열 처리의 여부에 관계없이 취급하기가 용이하고 양호한 인장 강도 특성을 갖는 것으로 관찰되었다. 놀랍고 유리하게, 본 발명에 따르는 호제로 피복된 섬유의 인장 강도 특성은 호재 처리된 섬유의 숙성 전에 수득된 것보다 숙성 후에 더 우수하다.

<130>

본 발명에 따라 수축된 섬유는 강열 감량이 적고 양호한 마찰 저항을 또한 나타내고, 유기 물질 및/또는 무기 물질이 효과적으로 강화될 수 있도록 한다.

<131>

섬유 상에서 수행된 마찰 저항 시험 동안에 수득된 소량의 잔털(루이스 염기를 포함하는 조성물에서 수득된 결과는 이와 관련하여 특히 놀랍다) 및 섬유의 양호한 인장 강도 특성은 본 발명에 따라 수득된 섬유의 일체성이 우수하다는 것을 증명하며, 실제로 실시예 1 내지 3, 5 내지 7 및 10 내지 12에서 수득된 대부분의 열 처리된 호재 처리된 섬유는 특히 제직에 적합하다.

<132>

본 발명에 따르는 호제로 피복된 섬유는 통상적인 수성 호제로 피복된 섬유를 사용하여 수득한 복합재의 기계적 특성 만큼 양호한 기계적 특성을 갖는 복합재가 수득될 수 있도록 한다. 또한, 본 발명에 따르는 호제로 피복되고 열 처리되지 않은 섬유는 강화시킬 물질에 쉽게 함침시킬 수 있으며 다소 개선된 기계적 특성(예: 전단 저항)을 갖는 복합재를 수득할 수 있다.

<133>

수득된 섬유는 양호한 제직 결과를 제공함을 알아야 한다.

<134>

마지막으로, 루이스 염기를 포함하는 본 발명에 따르는 호제로 피복된 섬유의 특성은 강열 감량이 적기 때문에 루이스 산을 포함하는 본 발명에 따르는 호제로 피복된 섬유의 특성보다 우수하다.

<135>

본 발명에 따르는 유리 섬유는 각종 분야에 사용될 수 있는데, 예를 들면 휘게 하여 쇄를 제조하

는 것과 같은 직물 분야 또는 복합재 생성물을 수득하기 위해 서 유기 물질(예: 플라스틱 물질) 또는 무기 물질(예: 시멘팅 물질)을 강화시키는 것과 같은 강화 분야에 직접 사용될 수 있다.

- (1) 유니온 카바이드가 "UVR 6216"으로 시판
- (2) 켈이 "Heloxy 67"로 시판
- (3) 시바 가이기가 "Araldite GY 250"으로 시판
- (4) 시바 가이기가 "HT 973"으로 시판
- (5) 오에스아이(OSI)가 "Silquest A 174"로 시판
- (6) 켈이 "Heloxy 62"로 시판
- (7) 켈이 "Heloxy 5048"로 시판
- (8) 유니온 카바이드가 "UVR 6110"으로 시판
- (9) 오에스아이가 "Silquest A 187"로 시판
- (10) 골드슈미트가 "Tegomer Si 2130"으로 시판
- (11) 디에스엠(DSM)이 "Uraplast S 5672"로 시판
- (12) 인터내셔널 스페셜리티 프로덕츠가 "C.H.V.E."로 시판
- (13) 유니온 시미끄 벨그(UNION CHIMIQUE BELGE)가 "Ebecryl 3605"로 시판
- (14) 켈이 "Heloxy 107"로 시판

- (15) 엘프 아토캠(ELF ATOCHEM)이 "Poly Bd 600"으로 시판
- (16) 유니온 카바이드가 "UVR 6105"로 시판
- (17) 유니온 카바이드가 "Tone 0305"로 시판
- (18) 헬이 "Heloxy 116"으로 시판
- (19) 엘프 아토캠이 "Poly Bd R20LM"으로 시판
- (20) 시바 가이기가 "Araldite MY 500"으로 시판
- (21) 머크(MERCK)가 시판
- (22) 프로텍스가 "Actiron NX 3"으로 시판
- (23) 프로텍스가 "Actiron NXJ 60"으로 시판

비교표 I

	실시예 1	실시예 3	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 10	실시예 11	실시예 12
섬도(tex)	320	84	71	318	317	318	320	321
강열 감량 (%)	1.03	0.66	0.59	0.70	0.85	0.47	0.40	0.62
인장 파단력 (kgf) σ	13.3 (1.1)	3.6 (0.2)	2.7 (0.4)	11.5 (0.9)	16.7 (2.1)	18.7 (0.8)	15.9 (0.9)	17.9 (0.6)
강도 (g/tex) σ	41.6 (3.5)	43.2 (1.9)	38.5 (6.0)	36.2 (2.8)	52.8 (6.7)	59.1 (2.6)	49.7 (2.9)	55.3 (1.8)

비교표 II

	실시예 1	실시예 2	실시예 4	실시예 6	비교예	비교예
유리 함량(%)	67.3	68.7	66.0	66.0	66.5	67.3
사용된 수지	폴리 에스테르	에폭시	에폭시	폴리 에스테르	폴리 에스테르	에폭시
굴곡 파단 응력(MPa)						
· 숙성 전 σ	1224 (46)	1004 (32)	1111 (49)	1236 (62)	· ·	· ·
· 숙성 후 σ	588 (9)	869 (31)	780 (33)	750 (18)	· ·	· ·
100% 유리에 대한 굴곡 파단 응력(MPa)						
· 숙성 전 σ	2476 (92)	1929 (65)	2263 (99)	2567 (129)	2440 (70)	2280 (40)
· 숙성 후 σ	1189 (19)	1669 (59)	1588 (66)	1558 (38)	1370 (40)	1400 (20)
전단 파단 응력(MPa)						
· 숙성 전 σ	63.6 (1.1)	64.1 (0.6)	81.9 (1.1)	67.5 (1.1)	56.5 (1.0)	69.5 (1.0)
· 숙성 후 σ	· ·	53.3 (0.8)	56.7 (1.5)	37.1 (0.5)	25.0 (0.5)	40.0 (0.4)

(57) 청구의 범위**청구항 1**

용매를 5중량% 미만 함유하고, 열 중합 또는 열 가교결합시킬 수 있는 성분으로 형성된 기재 시스템[여기서, 기재 시스템은 분자량(molecular mass)이 750 미만이고 반응성 에폭시 관능기를 갖는 성분을 6 내지 100중량% 포함한다]

을 함유하는, 점도 400cP 이하의 용액을 포함하는 호제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 기재 시스템이 반응성 에폭시 관능기, 반응성 하이드록시 관능기 및 반응성 비닐 에테르 관능기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 성분을 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 커플링제를 0 내지 20중량%의 비율로 추가로 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 필름 형성제를 0 내지 15중량%의 비율로 추가로 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 텍스타일제를 0 내지 15중량%의 비율로 추가로 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 루이스 산 또는 염기 열 개시제를 추가로 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

다이 플레이트의 저부에 배열되어 있는 오리피스로부터 흘러나오는 용융된 유리 스트림을 연속적인 필라멘트의 팬 형태로 연신시키고, 필라멘트를 섬유로 집속시킨 다음, 이동 지지체 위에서 수집하는 단계를 포함하고, 이때 연신작업중 필라멘트를 섬유로 집속시키기 전에 필라멘트의 표면에 제1항에 따르는 호제 조성물을 부착시킴을 특징으로 하는, 호제 처리된 유리 섬유의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 섬유가 룰의 형태로 회전 지지체 위에서 수집됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 필라멘트를 집속시킨 후에 수득한 호제 처리된 섬유가 이를 연신시키는데 사용되는 부재에 의해서 방출되는 섬유의 방향을 가로질러 이동하는 수집 표면으로 방출됨으로써, 교락된 연속 섬유의 시트가 수득됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 필라멘트를 집속시킨 후에 수득한 호제 처리된 섬유가 이를 연신시키는데 사용되는 부재에 의해서 수집 전에 절단됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 호제 조성물이 조성물로 피복된 섬유를 수집하는 동안 또는 수집 후에 루이스 산 또는 염기 열 개시제의 존재하에 열 처리됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제7항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 수집된 호제 처리된 섬유 전체를 열 처리하기 전에, 강화시키고자 하는 유기 물질과 접촉시킴으로써 복합재를 수득함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

섬유를 형성하는 필라멘트가 중합되지 않고 가교결합되지 않은 제1항에 따르는 호제 조성물로 균일하게 피복되어 있음을 특징으로 하는 호제 처리된 유리 섬유.

청구항 14

섬유를 형성하는 필라멘트가 중합 또는 가교결합된 호제 조성물로 균일하게 피복되며 섬유가 제11항에 따르는 방법으로 수득됨을 특징으로 하는 호제 처리된 유리 섬유.

청구항 15

유기 물질, 무기 물질 또는 이들 둘 다와 호제 처리된 유리 섬유를 포함하는 복합재로서, 제13항에 따르는 호제 처리된 유리 섬유를 포함함을 특징으로 하는 복합재.

청구항 16

유기 물질, 무기 물질 또는 이들 둘 다와 호제 처리된 유리 섬유를 포함하는 복합재로서, 제14항에 따르는 호제 처리된 유리 섬유를 포함함을 특징으로 하는 복합재.

요약

본 발명은 5중량% 미만의 용매를 함유하고 열 중합 및/또는 열 가교결합시킬 수 있는 하나 이상의 기재 시스템을 함유하는 정도 400cP 이하의 용액을 포함하는 유리 드레드용 사이징 조성물에 관한 것이며, 기재 시스템은 분자량이 750 미만, 바람직하게는 500 미만이고 하나 이상의 반응성 에폭시 작용기를 갖는 하나 이상의 성분을 60중량% 이상 포함한다.

본 발명은 또한 이 조성물을 사용하는 방법 및 이 방법에 따라 수득되고 이 조성물로 피복된 드레드에 관한 것이다.