



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0115861  
(43) 공개일자 2015년10월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B29B 9/14* (2006.01) *B29B 15/12* (2006.01)  
*B29B 9/06* (2006.01) *B29B 9/16* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*B29B 9/14* (2013.01)  
*B29B 15/122* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7023679
- (22) 출원일자(국제) 2014년01월28일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년08월31일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/051574
- (87) 국제공개번호 WO 2014/118144  
 국제공개일자 2014년08월07일
- (30) 우선권주장  
 13000500.2 2013년02월01일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인  
 사우디 베이식 인터스트리즈 코퍼레이션  
 사우디아라비아 리야드 11422 피.오.박스 5101
- (72) 발명자  
 비몬트, 제라드 얀 에두아르트  
 네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 켈린 피.오. 박스  
 3008 사빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내  
 투파노, 카멜라  
 네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 켈린 피.오. 박스  
 3008 사빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내
- (74) 대리인  
 차윤근

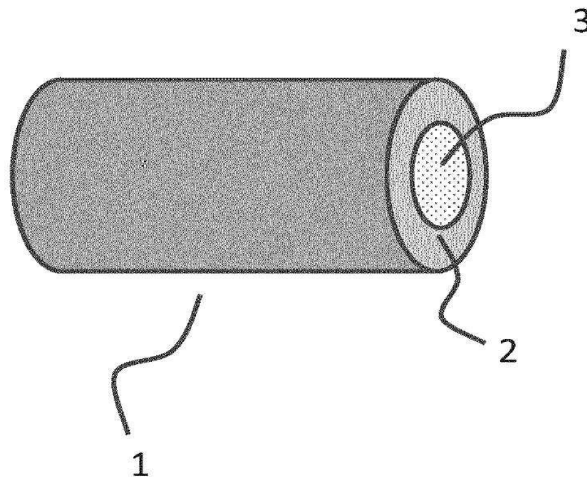
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 펠릿의 처리 및 제조 방법

(57) 요약

함침체에 의해 적어도 일부가 커버되어 있고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트(3)와 이를 둘러싼 열가소성 중합체 외피(2)를 함유하는 펠릿(1)의 처리 방법으로서, 상기 펠릿을 승온에서 일정 기간 동안 유지시키는 것을 포함하는 방법. 이 방법은 펠릿에 유리 필라멘트의 함침을 향상시켜, (a) 펠릿이 반복적인 기계적 하중을 받을 때 펠릿으로부터 분리되는 유리의 양을 저하시키고, (b) 펠릿으로부터 제조된 성형 산물에서 유리 필라멘트의 응집을 저하시킨다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**B29B 9/06** (2013.01)

**B29B 9/16** (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

함침제로 적어도 일부가 커버되어 있고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트와 이를 둘러싼 열가소성 중합체 외피를 함유하는 펠릿의 처리 방법으로서, 최소 함침제 용점인 승온에서 일정 시간 동안 펠릿을 유지시키는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 펠릿이 승온에서 최소 15분, 바람직하게는 최소 30분, 더욱 바람직하게는 최소 60분 동안 유지되는 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 함침제의 용점이 열가소성 중합체 외피의 용점보다 낮고, 승온이 열가소성 중합체 외피의 용점보다 낮은 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 중합체 외피가 폴리올레핀 조성물인 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 필라멘트가 두께가 5 내지 50 $\mu\text{m}$ , 10 내지 30 $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 15 내지 25 $\mu\text{m}$ 인 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 필라멘트가 이 유리 필라멘트의 총 중량을 기준으로 최대 2wt%의 사이징 조성물을 함유하는 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 함침제가 비휘발성이고, 용점이 열가소성 중합체 외피의 용점보다 최소 20 $^{\circ}\text{C}$  이하이고, 점도가 적용 온도에서 2.5 내지 100 cS인 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 펠릿이 길이가 5 내지 50mm, 바람직하게는 5 내지 30mm, 더욱 바람직하게는 10 내지 20mm, 가장 바람직하게는 12 내지 15mm인 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 수득할 수 있는 펠릿으로서, 함침제에 의해 적어도 일부가 커버되어 있고 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트와 이를 둘러싼 열가소성 중합체 외피를 함유하는 펠릿.

#### 청구항 10

펠릿을 성형하고, 바람직하게는 펠릿을 사출성형하여 제조한 성형 부품에서 유리 필라멘트의 응집을 감소시키기 위해 사용되는, 제9항에 기재된 펠릿의 용도.

#### 청구항 11

함침제에 의해 적어도 일부가 커버되어 있고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트와 이를 둘러싼 열

가소성 중합체 외피를 함유하는 펠릿의 생산 방법으로서,

- a) 유리 필라멘트의 하나 이상의 연속 가닥을 준비하는 단계,
- b) 상기 가닥에 함침제를 적용하는 단계,
- c) 단계 b)의 가닥 주위에 열가소성 중합체 외피를 적용하여 상기 함침제로 적어도 일부가 커버된 유리 필라멘트의 외피화된 연속 가닥을 형성시키는 단계,
- d) 상기 함침제로 적어도 일부가 커버된 유리 필라멘트의 외피화된 연속 가닥을 펠릿으로 절단하는 단계, 및
- e) 이 펠릿을 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 처리하는 단계를 함유하는 방법.

**청구항 12**

함침제로 적어도 일부가 커버되고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트와 이를 둘러싼 열가소성 중합체 외피를 함유하는 펠릿을 성형하여 제조된 성형 부품에서 유리 필라멘트의 응집을 감소시키는 방법으로서,

- a) 유리 필라멘트의 하나 이상의 연속 가닥을 준비하는 단계,
- b) 상기 가닥에 함침제를 적용하는 단계,
- c) 단계 b)의 가닥 주위에 열가소성 중합체의 외피를 적용하여, 상기 함침제로 적어도 일부가 커버된 유리 필라멘트의 외피화된 연속 가닥을 형성시키는 단계,
- f) 상기 함침제로 적어도 일부가 커버된 유리 필라멘트의 외피화된 연속 가닥을 펠릿으로 절단하는 단계,
- g) 이 펠릿을 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법으로 처리하는 단계를 함유하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 적어도 일부가 함침제(impregnating agent)에 의해 커버(cover)되어 있고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트 및 이를 둘러싸고 있는 열가소성 중합체 외피(sheath)를 함유하는 펠릿의 처리 방법에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 이 방법에 의해 수득되는 펠릿 및 이의 용도에 관한 것이다.

[0003] 또한, 본 발명은 적어도 일부가 함침제에 의해 커버되어 있고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트 및 이를 둘러싸고 있는 열가소성 중합체 외피(sheath)를 함유하는 펠릿의 생산 방법에 관한 것이다.

[0004] 또한, 본 발명은 적어도 일부가 함침제에 의해 커버되어 있고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트 및 이를 둘러싸고 있는 열가소성 중합체 외피(sheath)를 함유하는 펠릿으로부터, 이 펠릿들이 반복적인 기계적 하중을 받을 때, 또는 배관 시스템을 통해 펠릿이 수송될 때, 또는 진동형 컨베이어 수단을 이용하여 수송될 때, 분리되는 유리 필라멘트의 양을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

[0005] 또한, 본 발명은 적어도 일부가 함침제에 의해 커버되어 있고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트 및 이를 둘러싸고 있는 열가소성 중합체 외피(sheath)를 함유하는 펠릿을 성형하여 제조한 성형 부품에 유리 필라멘트의 응집물(agglomerate)을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0006] 일반적으로, 본 발명은 긴 유리 필라멘트 강화된 열가소성 중합체의 기술 분야에 관한 것이다.

[0007] 적어도 일부가 함침제에 의해 커버되어 있고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트 및 이를 둘러싸고 있는 열가소성 중합체 외피(sheath)를 함유하는 펠릿은 사우디 베이직 인더스트리스 코포레이션으로부터 상표명 Stamax로 입수할 수 있다.

[0008] 이러한 펠릿을 제조하는 방법은 WO 2009/080281에 공지되어 있고, 이 방법은

[0009] a) 최대 2 질량%의 사이징(sizing) 조성물을 함유하는 하나 이상의 연속 유리 다중필라멘트 가닥 패키지로부터 권출하고;

- [0010] b) 상기 하나 이상의 연속 유리 다중필라멘트 가닥에 함침제 0.5 내지 20질량%를 적용하여 함침된 연속 다중필라멘트 가닥을 형성시키며;
- [0011] c) 상기 함침된 연속 다중필라멘트 가닥 주위에 열가소성 중합체 외피를 적용하여 외피에 싸인 연속 다중필라멘트 가닥을 형성시키는 순차 단계들을 포함하고,
- [0012] 상기 함침제가 비휘발성이고 용점이 열가소성 매트릭스의 용점보다 적어도 20℃ 이하이고 적용 온도에서 점도가 2.5 내지 100 cS이며 강화될 열가소성 중합체와 용화성인 것을 특징으로 한다.
- [0013] WO 2009/080281에 따르면, 외피화된 연속 유리 다중필라멘트 가닥은 길이가 2 내지 50mm, 바람직하게는 5 내지 30mm, 더욱 바람직하게는 6 내지 20mm, 가장 바람직하게는 10 내지 15mm인 펠릿으로 절단될 수 있다.
- [0014] 펠릿은 적당한 성형 기술, 예컨대 사출성형, 압축성형, 압출 및 압출압축성형에 의해 물품을 생산하는데 사용될 수 있다. 사출 성형은 범퍼와 같은 자동차 외장 부품, 기구 베널과 같은 자동차 내장 부품, 또는 본넷 아래의 자동차 부품과 같은 물품을 생산하는데 널리 사용된다.
- [0015] EP 0491043은 성형 재료로서 사용하기에 적당한 섬유-강화된 폴리아미드 수지 조성물을 생산하는 방법을 개시한다. 수득된 조성물은 강화 섬유와 수지 사이에 높은 접착제 강도를 나타내고, 성형 제품에 우수한 성질을 부여한다.
- [0016] WO 99/65661은 성형 물품의 제조에 적당한 코팅된 장섬유 강화 복합재 구조의 연속 제조 방법을 개시한다. 이 방법은 복수의 강화 섬유 가닥의 연속 길이를 제1 열가소성 수지 물질로 함침시키면서, 섬유 가닥을 연속적으로 인출시켜 장섬유 강화 복합재 구조를 생산하고, 그 다음 이 장섬유 강화 복합재 구조 위에 제2 열가소성 수지 물질 함유 첨가제를 코팅하여, 코팅된 장섬유 강화 복합재 구조를 생산하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] WO 2007/008633은 전기 전도성 연속 섬유 가닥을 수성 용융-반죽된 열가소성 분산액으로 코팅하고, 건조한 뒤 잘게 썬(chopped), 전기전도성 장섬유 열가소성 농축제를 제조하는 방법을 개시한다.
- [0018] DE 3806661은 단섬유로 강화된 가소성 물품을 제조하는 방법으로서, 무엇보다 사실상 무한 길이의 섬유가 가소제(plastics)에 싸이고, 이와 같이 싸인 섬유로부터 과립이 생산되고, 이 과립이 섬유 강화된 가소제 물품으로 가공되는 방법을 개시한다.
- [0019] US 2008/118728은 유리-함유 기재의 적어도 일부에 1층 이상의 화합물이 배치되어 있는 물품을 개시하며, 여기서 화합물은 변형 온도가 110℃ 미만인 폴리올레핀과 분산 안정제를 포함하며, 이 화합물은 기재에 변형된 성질을 부여하고, 기재는 형성력이 있는 것이다.
- [0020] 당업자는 WO 2009/080281에 따라 생산된 펠릿 형태의 유리 필라멘트가 외피(sheath)의 열가소성 중합체에 (아직) 분산되어 있지 않다는 것을 인식할 수 있을 것이다. 본 발명자들은 이로써 이러한 펠릿들이 반복적인 기계적 하중을 받을 때 유리 필라멘트가 펠릿으로부터 분리될 수 있게 한다는 것을 발견했다. 이러한 반복적인 기계적 하중은 진동형 컨베이어 벨트와 같은 진동형 컨베이어 수단 또는 배관 시스템을 통한 펠릿의 수송 동안 일어날 수 있다. 또한, 반복적인 기계적 하중은 다수의 펠릿들이 진탕되거나, 교반될 때, 또는 펠릿들이 옥타빈(octabin)과 같은 적당한 수송 용기에 충전될 때 일어난다. 이 외에도, 수송 용기는 펠릿으로부터 유리 필라멘트가 분리되는 다른 원인일 수 있는 수송 동안 진동을 받을 수 있다. 상기 예들의 여러 변형들도 반복적인 기계적 하중으로서 간주될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 반복적인 기계적 하중은 일반적으로 무작위적 성질이다.
- [0021] 특히, 배관 시스템을 통한 펠릿의 수송 동안 유리 필라멘트가 펠릿으로부터 분리되는 것이 중요한데, 그 이유는 이와 같이 분리된 필라멘트가 배관 시스템 및/또는 이 배관 시스템에 사용되는 필터, 밸브, 배출구 등의 차단을 유발할 수 있기 때문이다. 이러한 차단은 장치의 가동중단 시간 및 생산 능력의 손실 가능성을 초래할 수 있다.
- [0022] 본 발명자들은 일반적으로 상기 문제점들을 "자유 유리(free glass)" 문제라 지칭한다. "자유 유리"란 용어는 펠릿으로부터 분리되는 유리 필라멘트의 양에 대한 대안적 용어로서 본 명세서 전반에 사용될 수 있다.
- [0023] 펠릿으로부터 분리되는 유리 필라멘트와 관련된 문제점 외에도, 본 발명자들은 WO 2009/080281에 따라 생산된 펠릿의 종류가 때로 최종 산물, 예컨대 사출성형 부품의 표면에서 볼 수 있는 소위 "백색 반점(white spots)"을 산출할 수 있다는 것을 관찰했다. 본 발명자들은 이러한 "백색 반점"이 유리 필라멘트의 응집물이고 이러한 "백색 반점"의 존재는 유리 필라멘트의 함침이 불충분하여 성형된 제품에 균일하게 분산되기 보다는 응집된 상태로 남아 있게 한 것임을 시사한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0024] 본 발명의 목적은 자유 유리 현상과 관련된 문제점들에 대한 해법을 제공하는 것이다.
- [0025] 더 구체적으로, 본 발명의 목적은 적어도 일부가 함침제(impregnating agent)에 의해 커버되어 있고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트 및 이를 둘러싸고 있는 열가소성 중합체 외피(sheath)를 함유하는 펠릿으로서, 이 펠릿이 반복적인 하중을 받을 때 펠릿으로부터 분리되는 유리 필라멘트의 양이 최소로 감소되는 펠릿을 제공하는 것이다.
- [0026] 본 발명의 다른 목적은 적어도 일부가 함침제(impregnating agent)에 의해 커버되어 있고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트 및 이를 둘러싸고 있는 열가소성 중합체 외피(sheath)를 함유하는 펠릿으로서, 이 펠릿이 공기 드래그(drag) 등을 이용하여 배관 시스템을 통해 수송될 때, 또는 펠릿이 컨베이어 벨트와 같은 진동형 컨베이어 수단을 통해 펠릿이 수송될 때, 펠릿으로부터 분리되는 유리 필라멘트의 양이 최소로 감소되는 펠릿을 제공하는 것이다.
- [0027] 본 발명의 다른 목적은 "백색 반점"의 수가 최소로 감소되도록 펠릿에 유리 필라멘트의 함침을 향상시키기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0028] 그 정도로 본 발명자들은 펠릿이 함침제의 최소한 용점인 승온에서 일정 기간 동안 유지된다면, 이러한 펠릿이 수송되고 반복적인 기계적 하중을 받을 때 펠릿으로부터 분리되는 유리 필라멘트의 양이 유의적으로 감소된다는 것을 발견했다. 이로써, 본 발명은 적어도 일부가 함침제(impregnating agent)에 의해 커버되어 있고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트 및 이를 둘러싸고 있는 열가소성 중합체 외피(sheath)를 함유하는 펠릿의 처리 방법으로서, 펠릿을 최소 함침제의 용점인 승온에서 일정 기간 동안 유지시키는 것을 포함하는 방법을 제공한다.
- [0029] 또한, 본 발명자들은 본 발명의 방법이 상기 처리된 펠릿으로부터 제조된 성형 부품에 "백색 반점"의 형성 위험을 저하시킨다는 것을 발견했다.
- [0030] 여기에 국한하려는 것은 아니지만, 본 발명자들은 승온에서의 처리가 2가지 효과를 확고히 한다고 생각한다.
- [0031] 첫째, 승온 처리는 함침제가 펠릿의 코어를 형성하는 유리 필라멘트와 이 유리 필라멘트 주위를 둘러싸는 열가소성 중합체 외피 사이에 기계적 커플링을 향상시킬 수 있게 한다.
- [0032] 둘째, 승온 처리는 함침제가 유리 필라멘트 사이에 커플링을 향상시키는 유리 필라멘트 간의 공간에 더 확산되도록 한다. 이러한 다른 방식으로, 본 발명은 유리 필라멘트의 함침을 향상시킨다.
- [0033] 이에 따라, 본 발명은 함침제에 의해 적어도 일부가 커버되고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트와 이를 둘러싼 열가소성 중합체 외피를 함유하는 펠릿의 제조를 가능하게 하며, 이때 유리 필라멘트들은 서로, 그리고 열가소성 중합체 외피에 커플링되어 있고, 이의 조합은 펠릿으로부터 분리되는 유리 필라멘트의 양을 감소시키고, "백색 반점"의 양을 감소시킨다.
- [0034] 따라서, 본 발명에 따르면, 전술한 목적의 적어도 하나가 충족된다.
- [0035] 바람직한 양태에 따르면, 펠릿은 승온에서 적어도 15분, 바람직하게는 적어도 30분, 더욱 바람직하게는 적어도 60분의 기간 동안 유지된다. 처리 동안의 승온인 처리 온도는 최소 함침제의 용점과 동등한데, 그 이유는 이것이 함침제를 유리 필라멘트와 열가소성 중합체 외피 사이의 계면을 따라, 그리고 유리 필라멘트들 사이를 따라 이동하게 하기 때문이다. 처리 동안의 승온은 높을수록, 처리 시간이 더 짧아지면서 자유 유리 및/또는 "백색 반점"에 대한 유사한 효과를 수득할 수 있다.
- [0036] 실제로, 본 발명은 펠릿을 예컨대 용기 벽의 가열에 의해 및/또는 용기에 예열된 가스의 퍼징 등에 의해 가열할 수 있는 적당한 처리 용기에 넣어 수행할 수 있다. 이러한 양태들에서, 펠릿은 직접 가열되는 것이 아니라 간접 가열되고, 펠릿을 원하는 온도까지 가열하는 데에는 약간의 시간이 필요하다. 다른 양태에 따르면, 펠릿은 IR선을 이용하여 가열할 수도 있다. 본 발명은 이러한 가열 방법이나 가열 방법의 임의의 조합에 어떠한 식으로든지 제한되는 것은 아니다.

- [0037] 당업자는 승온이 처리 기간 동안 일정할 수 있지만, 변동될 수도 있다는 것을 이해할 것이다.
- [0038] 처리는 특히 비교적 다량의 유리 필라멘트를 함유하는 펠릿, 즉 적어도 40wt%, 바람직하게는 적어도 50wt%의 유리 필라멘트를 함유하는 펠릿에 중요한데, 그 이유는 이러한 펠릿이 "자유 유리" 및 "백색 반점"의 문제점에 더 민감하기 때문이다.
- [0039] 처리 동안 펠릿이 함께 용융되지 않도록 하기 위해, 승온은 열가소성 중합체 외피의 열가소성 중합체의 용점보다 낮은 것이 바람직하다.
- [0040] 따라서, 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 함침제는 열가소성 중합체 외피의 용점보다 낮은 용점을 보유하고, 승온은 열가소성 중합체 외피의 용점보다 낮은 것이다.
- [0041] 펠릿은 길이가 5 내지 50mm, 바람직하게는 5 내지 30mm, 더욱 바람직하게는 10 내지 20mm, 가장 바람직하게는 12 내지 15mm인 것이 바람직하다. 길이가 20mm 이상인 펠릿은 사출성형 장치에서 가공하기에 더 어려울 수 있고 (또는) 이러한 장치의 변형을 필요로 할 수 있다. 더 긴 펠릿, 예컨대 20mm 내지 50mm는 압축성형 기술에 적합할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따라 사용된 펠릿은 펠릿의 중량을 기준으로 하여 10 내지 70wt%, 바람직하게는 20 내지 60wt%의 유리 필라멘트를 함유하는 것이 바람직하다. 보통, 펠릿에 함유된 유리 필라멘트는 유리 다중필라멘트에서 유래하며, 때로 유리 로빙(roving)이라고도 지칭한다. 이러한 로빙은 유리 필라멘트들이 사이징 조성물에 의해 도포되어 함께 유지되는 유리 필라멘트들의 연속 가닥이다. 의심의 여지가 없도록 하기 위해, 이러한 연속 가닥 또는 로빙에서 유리 필라멘트들도 역시 연속적인 것으로 이해되어야 한다.
- [0043] 본 발명의 펠릿에 함유된 유리 필라멘트는 두께가 5 내지 50 $\mu$ m, 바람직하게는 10 내지 30 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 15 내지 25 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 보통, 유리 필라멘트는 횡단면이 원형으로, 이는 앞서 정의한 두께가 유리 필라멘트의 직경일 수 있음을 의미한다.
- [0044] 펠릿에 함유된 유리 필라멘트의 길이는 일반적으로 펠릿의 길이에 대응한다. 그럼에도 불구하고, 적용된 펠릿 절단 기술로 인해 또는 열가소성 중합체 외피의 압출후 수축으로 인해 펠릿과 유리 필라멘트 간에 길이의 작은 차이가 일어날 수 있다. 하지만, 이러한 차이는 작고, 일반적으로 펠릿 길이의 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 더욱 바람직하게는 2% 미만이다. 유리 필라멘트는 서로 평행하게 존재한다. 의심의 여지가 없도록 하기 위해, 본 발명에 사용된 유리 필라멘트는 열가소성 중합체 외피에 매립된 것이 아닌 것으로 이해하는 것이 좋다.
- [0045] 유리 필라멘트는 이 유리 필라멘트의 총 중량을 기준으로 최대 2wt%의 사이징 조성물을 함유하는 것이 바람직하다. 사이징 조성물의 적당한 예로는 용매계 조성물, 예컨대 수용액에 용해되거나 또는 물과 용융- 또는 방사선 경화-기반의 조성물에 분산된 유리 물질을 포함한다. 더 구체적으로, 수성 사이징 조성물은 통상적으로 개개의 유리 필라멘트들에 적용된다. 당해 기술분야에 이미 개시된 바와 같이, 예컨대 문헌 EP 1460166A1, EP 0206189A1 또는 US 4,338,233에서, 수성 사이징 조성물은 일반적으로 필름 형성제, 커플링제 및 다른 추가 성분들을 포함한다. 필름 형성제는 일반적으로 필라멘트간 마모로부터 유리 필라멘트를 보호하고 유리 필라멘트 가닥들이 건조된 후 이 가닥들의 무결성(integrity) 및 가공성(processability)을 제공하기에 효과적인 양으로 존재한다. 적당한 필름 형성제는 강화되기 위한 중합체와 혼화성인 것이 좋다. 예를 들어, 폴리프로필렌을 강화시키고자 할 때, 적당한 필름 형성제는 일반적으로 폴리올레핀 왁스를 함유한다. 커플링제는 일반적으로 열가소성 중합체 외피 사이에 접착성을 향상시키는데 사용되며, 성형 물품에서 열가소성 중합체 매트릭스와 유리 필라멘트 강화를 구축할 것이다. 유리 필라멘트에 사용되는 것으로서 당업계에 공지된 커플링제의 적당한 예로는 유기 작용기성 실란을 포함한다. 당업자에게 공지된 다른 임의의 추가 성분도 사이징 조성물에 존재할 수 있다. 적당한 예로는 윤활제, 대전방지제, 가교제, 가소제, 계면활성제, 핵형성제, 산화방지제, 안료 및 이의 임의의 배합물을 포함한다.
- [0046] 열가소성 중합체 외피는 폴리올레핀 조성물, 예컨대 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌을 기반으로 하는 조성물이 바람직하다. 더 바람직하게는, 본 발명에 따른 펠릿에서 열가소성 중합체 외피 물질은 결정형 폴리프로필렌, 예컨대 프로필렌 단독중합체, 랜덤 공중합체 또는 프로필렌과 에틸렌 및/또는 다른 알파-올레핀의 이종상(heterophasic) 공중합체이다. 열가소성 중합체 외피는 UV 안정제, 산화방지제, 가공 보조제, 충격-조정제, 난연제, 산 스캐빈저, 무기 충전제, 착색제 또는 강화된 화합물의 성질을 더 증진시키는 성분, 예컨대 중합체와 유리 필라멘트 사이의 계면 결합을 증진시키는 화합물과 같은 하나 이상의 첨가제를 함유할 수 있다. 마지막 화합물의 한 예는 작용기화된 폴리올레핀, 예컨대 말레산염화된 폴리프로필렌이고, 이 경우 열가소성 중합체는 폴

리프로필렌이다.

- [0047] 열가소성 중합체 외피는 단일 층으로 이루어지는 것이 바람직하지만, 본 발명은 이러한 양태에 제한되지 않는다. 그 정도로, 유리 필라멘트를 둘러싼 열가소성 중합체 외피는 열가소성 중합체 외피 위에 직접 압출되고, 이로써 열가소성 중합체 외피와 직접 접촉하는 하나 이상의 열가소성 중합체(들) 층으로 둘러싸일 수 있다. 의심의 여지가 없도록 하기 위해, 열가소성 중합체 외피는 함침제에 의해 적어도 부분적으로 커버되어 있는 유리 필라멘트를 직접적으로 둘러싸고 있는 것으로 이해되어야 한다. 본원에 사용된, 직접적으로 둘러싸고 있는 이란 용어는 열가소성 중합체 외피가 적어도 부분적으로 커버된 유리 필라멘트를 함유하는 코어와 거의 대부분 접촉하고 있음을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 상기 다른 방식에서, 외피는 유리 필라멘트를 함유하는 코어와 외피의 내면 사이에 의도적인 갭이 전혀 없는 방식으로 적용된다.
- [0048] 다른 관점으로서, 본 발명은 함침제에 의해 적어도 일부가 커버되고 펠릿의 중방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트와 이를 둘러싼 열가소성 중합체 외피를 함유하는 펠릿이 반복적인 기계적 하중을 받거나 배관 시스템을 통해 또는 진동형 컨베이어 수단을 이용하여 수송 시, 상기 펠릿으로부터 분리되는 유리 필라멘트의 양을 감소시키는 방법으로서,
- [0049] a) 유리 필라멘트의 하나 이상의 연속 가닥을 준비하는 단계;
- [0050] b) 상기 가닥에 함침제를 적용하는 단계,
- [0051] c) 단계 b)의 가닥 주위에 열가소성 중합체의 외피를 적용하여 상기 함침제로 적어도 일부가 커버된 유리 필라멘트의 외피화된 연속 가닥을 형성시키는 단계,
- [0052] d) 상기 함침제로 적어도 일부가 커버된 유리 필라멘트의 외피화된 연속 가닥을 펠릿으로 절단하는 단계,
- [0053] e) 이 펠릿을 본 발명에 따른 방법으로 처리하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0054] 또 다른 관점에서, 본 발명은 함침제로 적어도 일부가 커버되고 펠릿의 중방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트와 이를 둘러싼 열가소성 중합체 외피를 함유하는 펠릿을 성형하여 제조한 성형 부품에서 유리 필라멘트의 응집을 감소시키는 방법으로서,
- [0055] a) 유리 필라멘트의 하나 이상의 연속 가닥을 준비하는 단계;
- [0056] b) 상기 가닥에 함침제를 적용하는 단계,
- [0057] c) 단계 b)의 가닥 주위에 열가소성 중합체의 외피를 적용하여 상기 함침제로 적어도 일부가 커버된 유리 필라멘트의 외피화된 연속 가닥을 형성시키는 단계,
- [0058] d) 상기 함침제로 적어도 일부가 커버된 유리 필라멘트의 외피화된 연속 가닥을 펠릿으로 절단하는 단계,
- [0059] e) 이 펠릿을 본 발명에 따른 방법으로 처리하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0060] 유리 필라멘트의 연속 가닥 주위에 열가소성 중합체의 외피를 적용하는 방법은 당업계에 공지된 임의의 방법이 사용될 수 있다. 외피화(sheathing) 또는 와이어-코팅(wire-coating)법은 일반적으로 다이에서 열가소성 중합체 용융물을 통해 통과할 때 연속 유리 가닥의 외면에 열가소성 중합체 층이 적용되는 것을 수반한다. 문헌 EP 092191981 및 EP 099497881은 외피화 또는 와이어 코팅법을 개시한다. 본 발명에 따르면, 최종적으로 수득되는 유리 필라멘트의 외피화된 연속 가닥은 함침제에 의해 적어도 일부가 커버된 유리 필라멘트를 함유하는 코어 및 이 유리 필라멘트를 직접적으로 둘러싼 외피를 함유한다.
- [0061] 때로 로빙이라고도 지칭되는 유리 필라멘트의 연속 가닥은 보통 이 가닥이 권선되어 있는 보빈(bobbin)으로부터 제공된다. 최대 2wt%의 사이징 조성물을 함유하는 유리 필라멘트의 연속 가닥이 본 발명의 방법에 이용된다. 강 열감량(LOI)으로 측정 시, 0.1 내지 1wt%의 사이징 조성물을 함유하는 유리 필라멘트의 연속 가닥이 사용되는 것이 바람직하다. LOI의 측정은 유리 필라멘트 상의 사이징제의 양을 측정하는데 잘 알려져 있다. 유리 필라멘트 연속 가닥의 유리 필라멘트 밀도는 변동될 수 있다. 유리 필라멘트의 연속 가닥은 가닥당 500 내지 10000개의 유리 필라멘트를 함유하는 것이 바람직하고, 가닥당 2000 내지 5000개의 유리 필라멘트를 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 가닥의 선형 밀도는 1000미터당 1000 내지 5000g에 해당하는 1000 내지 5000 tex이다. 유리 필라멘트의 두께는 5 내지 50 $\mu$ m가 바람직하고, 10 내지 30 $\mu$ m가 더욱 바람직하며, 특히 15 내지 25 $\mu$ m가 더욱 바람직하다. 보통, 유리 필라멘트는 횡단면이 원형이고, 이것은 앞서 정의된 두께가 직경을 나타낼 수 있음을 의미한다.

- [0062] 본 발명에 따라 펠릿을 생산하는 방법은 함침제를 상기 하나 이상의 연속 가닥에 적용하는 단계를 함유한다. 함침제의 양은 펠릿에 함유된 유리 필라멘트(사이징 조성물을 포함함)의 합산 중량을 기준으로 0.5 내지 20wt%이다. 함침제를 적용하는 단계는 사이징 조성물을 함유하는 유리 필라멘트의 패키지와된 연속 가닥을 권출한 후, 유리 다중필라멘트 가닥 주위에 열가소성 중합체 외피를 적용하는 단계와 나란히 수행한다. "나란히"는 어떠한 중간 단계, 예컨대 보관 또는 냉각 단계 없이, 함침제를 적용하는 단계와 열가소성 중합체 외피를 적용하는 단계 사이에 수행하는 것을 의미한다. 실제로, 두 단계는 각 단계 직후에 수행될 수 있고, 이것은 예컨대 함침제가 여전히 비교적 고온이라는 것을 의미한다.
- [0063] 함침제는 2가지 이상의 기능을 한다. 첫째, 함침제는 유리 필라멘트를 적어도 부분적으로, 서로 그리고 열가소성 중합체 외피에 커플링시킨다. 이 기능은 펠릿이 반복적 기계적 하중을 받을 때 또는 배관 시스템을 통한 펠릿의 수송 시, 예컨대 공기 드래그를 이용하거나 또는 컨베이어 벨트와 같은 진동형 컨베이어 수단을 이용하여 수송 시, 펠릿으로부터 분리되는 유리 필라멘트의 양을 감소시킨다는 관점에서 중요하다. 둘째, 함침제는 펠릿이 물품으로 성형되는 성형 공정 동안 열가소성 중합체 매트릭스에 유리 필라멘트의 분산을 증진시키는 화합물이다. 이러한 기능들에 비추어볼 때, 펠릿의 제조 동안 함침제가 유리 필라멘트를 더 잘 함침시킬수록 최종 산물(즉, 사출성형된 부품)에 유리 필라멘트의 분산이 더욱 양호해져 "백색 반점"이 더 적어진다. 또한, 자유 유리 문제도 최소로 감소된다. 본 발명의 처리 방법은 함침을 더욱 향상시킨다.
- [0064] 함침제는 용점이 열가소성 중합체 외피의 용점보다 최소 약 20°C 이하이며, 적용 온도에서 점도는 2.5 내지 100 cS이다.
- [0065] 함침제의 점도는 적용 온도에서 100 cS 이하, 바람직하게는 75 cS 이하, 더욱 바람직하게는 25 cS 이하이다. 함침제의 점도는 적용 온도에서 2.5 cS 이상, 바람직하게는 5 cS 이상, 더욱 바람직하게는 7 cS 이상이다. 점도가 100 cS 이상인 함침제는 유리 필라멘트의 연속 가닥에 적용하기가 어렵다. 유리 필라멘트의 양호한 습윤화 성능을 도모하기 위해서는 낮은 점도가 필요하지만, 점도가 2.5 cS 이하인 함침제는 취급하기가 어렵고, 예컨대 적용해야 하는 양을 조절하기가 어렵다. 함침제의 용점은 열가소성 중합체 외피의 용점보다 최소 약 20°C 이하, 바람직하게는 최소 25°C 또는 최소 30°C 이하이다. 함침제의 적용 온도는 원하는 점도 범위가 수득되도록 선택한다. 적용되는 함침제의 양은 특히 외피에 사용되는 열가소성 중합체, 연속 가닥의 유리 필라멘트의 크기(직경), 및 유리 필라멘트의 표면에 존재하는 사이징의 종류에 따라 달라진다. 본 발명에 따르면, 유리 필라멘트의 연속 가닥에 적용된 함침제의 양은 유리 필라멘트의 중량(사이징 조성물 포함)을 기준으로 0.5wt% 이상, 바람직하게는 2wt% 이상, 더욱 바람직하게는 4wt% 이상, 더욱 바람직하게는 6wt% 이상인 것이 좋다. 함침제의 양은 20wt% 이하, 바람직하게는 18wt% 이하, 더욱 바람직하게는 15wt% 이하, 더욱 바람직하게는 12wt% 이하인 것이 좋다. 성형 동안 열가소성 중합체 매트릭스에 유리 필라멘트들의 균질한 분산을 돕기 위해서는 함침제가 임의의 최소량으로 필요하다. 과량의 함침제는 성형 물품의 기계적 성질을 저하시킬 수 있다. 외피 재료로서 폴리프로필렌과 함께 사용하기에 적당한 함침제의 예는 고분지화된 폴리(알파-올레핀), 예컨대 폴리에틸렌 왁스, 변형 저분자량 폴리프로필렌, 광유, 예컨대 파라핀 또는 실리콘, 및 이 화합물들의 임의의 혼합물을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 함침제는 고분지화된 폴리(알파-올레핀)를 함유하고, 더욱 바람직하게는 함침제는 고 분지화된 폴리에틸렌 왁스이다. 이 왁스는 경우에 따라 탄화수소 오일 또는 왁스, 예컨대 파라핀 오일과 혼합하여 원하는 점도로 만들 수 있다. WO 2009/080281은 함침제로서, 30wt% Vybar 260(초분지화된 중합체, Baker Petrolite 제품)와 70wt% Paralux 오일(파라핀, Chevron 제품)의 블렌드를 개시한다. 본 발명에 따르면 함침제는 비휘발성이고, 실질적으로 무용매성이다. 비휘발성은 함침제가 적용 시, 및 적용된 가공 조건 하에 증발하지 않는다는 것을 의미한다. 본 발명의 정황에서, "실질적으로 무용매성"은 함침제가 10질량% 미만의 용매, 바람직하게는 5질량% 미만의 용매를 함유하는 것을 의미한다. 가장 바람직하게는, 함침제는 용매를 함유하지 않는 것이다. 함침제는 추가로 당업계에 공지된 다른 첨가제, 예컨대 윤활제, 대전방지제, UV 안정제, 가소제, 계면활성제, 핵형성제, 산화방지제, 안료, 염료, 접착촉진제, 예컨대 말레산염화된 폴리프로필렌과 혼합될 수 있고, 단 점도가 바람직한 범위 내에 남아 있어야 한다.
- [0066] 당업계에 공지된 임의의 방법은 액체 함침제를 유리 필라멘트의 연속 가닥에 적용하는데 사용될 수 있다. 함침제를 적용하기에 적당한 방법은 벨트, 롤러 및 고온 용융 어플리케이션을 보유하는 어플리케이션을 포함한다. 이러한 방법들은 예컨대 문헌 EP 0921919, EP 0994978B1, EP 0397505B1 및 여기에 인용된 참고문헌에 개시되어 있다.
- [0067] 또한, 본 발명은 함침제에 의해 적어도 일부가 커버되고 펠릿의 중방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트와 이를 둘러싼 열가소성 중합체 외피를 함유하는 펠릿을 함유하는 수송 용기를 충전시키는 방법으로서, 본 발명의 방법을 사용하여 펠릿을 생산한 후 펠릿을 처리하는 단계, 그 다음 펠릿을 배관 시스템을 통해 충전 구역으로

수송하는 단계, 그 다음 수송 용기를 상기 충전 구역 유래의 펠릿으로 충전시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 적당한 수송 용기는 당업자에게 공지되어 있고, 백, 점보 백, 박스, 옥타빈, 벌크 용기 등을 포함한다.

[0068] 본 발명은 이제 본 발명을 어떠한 식으로든지 제한하는 것으로 간주되지 않아야 하는 이하의 도면과 실시예를 통해 더 상세히 설명될 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0069] 도 1은 본 발명에 따른 펠릿을 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 도 1의 펠릿 중 일부 유리 필라멘트를 개략적으로 도시한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0070] 도 1은 본 발명에 따른 펠릿의 모식도(실제 크기가 아님)이다. 펠릿(1)은 함침제(도시되지 않음)에 의해 적어도 일부가 커버되고 펠릿의 종방향으로 신장되어 있는 유리 필라멘트(3)와 이를 둘러싼 열가소성 중합체 외피(2)를 함유한다. 유리 필라멘트(3)의 수는 도 2에 확대되어 있다. 유리 필라멘트(3)는 유리 코어(4)와 사이징 조성물(5)을 함유한다. 사이징 조성물(5)은 유리 코어(4)를 완전히 캡슐화하는 것으로 도시되어 있다. 그럼에도 불구하고, 당업자는 도 2가 단순한 개략적 표현으로서, 실제 유리 코어(4)는 사이징 조성물(5)에 의해 완전히 둘러싸이지 않을 수도 있음을 이해할 것이다. 또한, 사이징 조성물(5)은 하나보다 많은 유리 코어(4)를 캡슐화하는 층을 형성할 수 있다.

[0071] 함침제(도시되지 않음)는 일부 또는 전체 유리 필라멘트(3) 각각의 사이 및/또는 유리 필라멘트(3)와 열가소성 중합체 외피(2) 사이에 존재한다.

**실시예 1 내지 10**

[0073] 함침제에 의해 적어도 일부가 커버되어 있는 유리 필라멘트의 외피화된 연속 가닥은 WO 2009/080281의 방법에 따라 제조했다.

[0074] 유리 필라멘트의 연속 가닥은 선형 밀도가 3000 Tex이고 0.6wt%의 사이징 조성물을 함유했다. 이 가닥은 8wt%의 함침제를 구비했고, 이 함침제는 고 분자화된 α-올레핀과 미세결정형 왁스를 함유하고 낙하 용점(drop melting point)이 77℃이며 100℃에서 점도가 50 mPa.s인 블렌드였다.

[0075] 함침제 적용 후, MFI가 47g/10min(ISO 11330, 2.16kg @ 230℃)인 SABIC PP 579 S의 프로필렌 단독중합체 외피를, 프로필렌 단독중합체가 연속 가닥을 직접적으로 둘러싸도록 유리 필라멘트의 연속 가닥 주위에 제공했다. 이와 같이 외피화된 유리 필라멘트의 가닥은 수조에서 냉각했고, 그 다음 길이가 12mm인 펠릿으로 절단했다. 이 펠릿은 펠릿의 중량을 기준으로 60wt%의 유리 필라멘트를 함유했다.

[0076] 펠릿 샘플은 오븐에서 90℃, 110℃ 및 130℃의 온도 하에 여러 기간 동안 유지시켰다. 개요는 이하 표 1에서 찾아볼 수 있다.

[0077] 유리 필라멘트가 펠릿으로부터 분리되는 경향은 소위 "푸시 아웃(push out)" 시험을 사용하여 측정했고, 이 시험은 펠릿 배춧돌 중에서 무작위로 선택한 100개의 펠릿을 수작업으로 시험하는 것을 수반한다. 조작자는 표면적이 펠릿 코어의 표면적, 즉 유리 필라멘트들이 차지하는 표면적보다 작은, 무딘 팁(blunt tip)을 가진 니들(needle)을 사용하여 펠릿으로부터 유리 필라멘트를 밀어내도록 시도한다. 실제로, 이 목적에는 종이 클립이 사용될 수 있다. 100개의 시험 펠릿당 성공적인 "푸시 아웃"의 양을 기록한다. "푸시 아웃" 행동은 다른 방법에 의해 측정되고(또는) 실제 관찰된 자유 유리의 양과 상관성이 있는 것으로 발견되었다. 푸시 아웃 수가 높을수록 펠릿으로부터 분리되는 유리 필라멘트의 양도 높아질 것이다. 푸시 아웃 시험은 실시예들로부터 처리된 펠릿을 실온으로 냉각한 후 수행했다.

[0078] 이하 표 1은 푸시 아웃 시험의 표준화된 결과를 나타낸 것이며, 여기서 실시예 1은 참조예로서 간주되며 본 발명에 따른 것이 아니다.

표 1

	처리 시간 [min]	푸시 아웃 [-]		
		90°C	110°C	130°C
Ex. 1	-	1	1	1
Ex. 2	15	0.75	0.79	0.35
Ex. 3	30	0.56	0.55	0.20
Ex. 4	45	0.50	0.42	0.15
Ex. 5	60	0.31	0.24	0.25
Ex. 6	75	0.25	0.18	0.20
Ex. 7	90	0.19	0.12	0.10
Ex. 8	105	0.19	0.12	0.00
Ex. 9	120	0.06	0.12	0.05
Ex. 10	180	0.00	0.12	0.00

[0079]

[0080]

표 1로부터 펠릿이 특정 양의 처리 시간 동안 승온에서 유지되면 푸시 아웃이 유의적으로 향상된다는 것을 분명하게 보여준다. 또한, 더 높은 온도는 더 짧은 처리 시간에 더 양호한 푸시 아웃 행동을 초래할 것이라는 것도 관찰할 수 있다.

[0081]

**실시에 11 내지 18**

[0082]

모든 실시에 11 내지 18에서 함침제에 의해 적어도 일부가 커버된 유리 필라멘트의 외피화된 연속 가닥은 W0 2009/080281의 방법에 따라 제조되었다.

[0083]

실시에 11 내지 18은 각각 여러 생산 실험으로 이루어지고 이하의 표 2는 "푸시 아웃" 결과에 의거하여 측정된 성능의 평균 값을 제공한다. 실시에 1 내지 10의 결과들에 대한 표시와 유사하게, 푸시 아웃 결과는 표준화된다.

[0084]

유리 필라멘트의 연속 가닥은 선형 밀도가 3000 Tex이고 0.6wt%의 사이징 조성물을 함유했다. 가닥에는 8wt%의 함침제가 제공되었고, 이 함침제는 고 분지화된 α-올레핀과 미세결정형 왁스를 함유하는, 낙하 용점이 77°C이고 100°C에서 점도가 50 mPa.s인 블렌드였다.

[0085]

실시에 11 내지 18에서는 중합체의 종류와 유리 필라멘트의 양이 변동되었다. 유리 필라멘트의 양은 3000 tex 연속 가닥을 둘러싼 열가소성 중합체 시트의 두께를 변화시켜 변동시켰다. 표 2는 이러한 변화의 개요를 제공한 것이다.

[0086]

프로필렌 공중합체는 MFI가 70g/10min(ISO 1133, 2.16kg@230°C)인 SABIC PP 513 MNK 10 이었다.

[0087]

프로필렌 단독중합체는 MFI가 47g/10min(ISO 11330, 2.16kg@230°C)인 SABIC PP 579 S였다.

[0088]

유리 필라멘트의 연속 가닥 주위에 폴리프로필렌 외피를 적용한 후, 이와 같이 외피화된 유리 필라멘트의 가닥을 수조에서 냉각시켰고, 그 다음 12mm 길이의 펠릿으로 절단했다. 이 펠릿은 이하 표 2에 제시된 바와 같은 유리 필라멘트의 양을 함유했다.

[0089]

절단 후, 펠릿 샘플을 110°C 온도에서 120분 동안 유지시켰다.

표 2

	폴리프로필렌	유리 함량 [wt%]	푸시 아웃 참고문헌 [-]	푸시 아웃 110°C/120 min [-]
Ex. 11	공중합체	20	1	0.38
Ex. 12	단독중합체	20	1	0
Ex. 13	공중합체	30	1	0.44
Ex. 14	단독중합체	30	1	0.37
Ex. 15	단독중합체	40	1	0.26
Ex. 16	공중합체	60	1	0.29
Ex. 17	단독중합체	60	1	0.19

[0090]

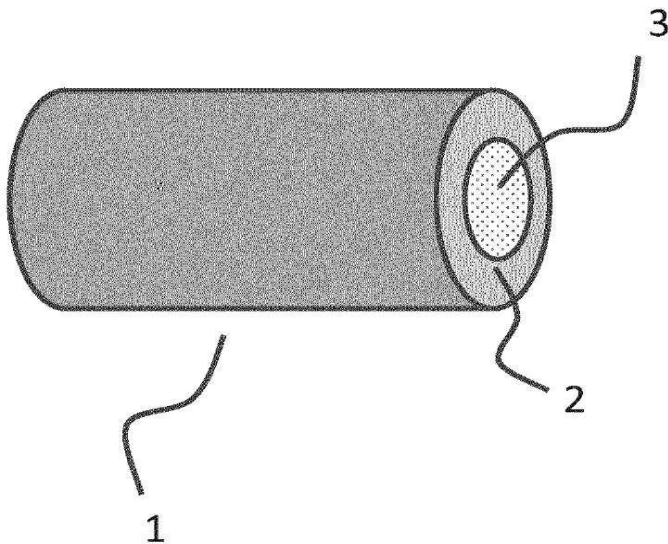
부호의 설명

[0091]

- 1: 펠릿
- 2: 열가소성 중합체 외피
- 3: 유리 필라멘트
- 4: 유리 코어
- 5: 사이징 조성물

도면

도면1



도면2

