

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) . Int. Cl. <sup>8</sup>		(45) 공고일자	2006년01월24일
C03C 25/24 (2006.01)		(11) 등록번호	10-0545526
B29B 15/12 (2006.01)		(24) 등록일자	2006년01월17일

(21) 출원번호	10-2004-7020407(분할)	(65) 공개번호	10-2005-0008825
(22) 출원일자	2004년12월15일	(43) 공개일자	2005년01월21일
(62) 원출원	특허10-1999-7001215		
변역문 제출일자	원출원일자 : 1999년02월12일 2004년12월15일	심사청구일자	2002년05월09일
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/013915	(87) 국제공개번호	WO 1998/06551
국제출원일자	1997년08월07일	국제공개일자	1998년02월19일

## (81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 오스트레일리아, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 북한, 대한민국, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 리투아니아, 라트비아, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 루마니아, 세르비아 앤 몬테네그로, 시에라리온, 싱가포르,

AP ARIPO특허 : 캐냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	08/695,504	1996년08월12일	미국(US)
	08/695,909	1996년08월12일	미국(US)

(73) 특허권자	오웬스 코닝
	미국 오하이오주 43659 토레도 원 오웬스 코닝 파크웨이

(72) 발명자	우드사이드앤드류비.
	미국 오하이오주 43147 피커링턴 툼와터 밸리 코트 7760

(74) 대리인	특허법인코리아나
----------	----------

심사관 : 고흥열

---

**(54) 복합물의 제조 방법**

---

## 요약

한 가지 일반적인 측면에서, 본 발명은 화학적 처리제를 섬유 (10), 예컨대 복합품의 제조에 적합한 강화 섬유 (12)에 적용하여 섬유를 사이징 및/또는 예비함침시키는 것에 관한 것이다. 화학적 처리제는 상대적 저점도를 갖고 실질적으로 무용매 및 무광경화성이다. 열에너지를 사용하여 점도를 낮추고 적용된 처리제의 가습성을 개선하고/거나 처리제의 분자량을 증가시키거나, 그밖에 본질적으로 용매 증기의 발생없이 처리제를 경화시킬 수 있다. 처리된 섬유 (32)를 사용하여 복합스트랜드 (14)를 형성하고, 이것을 계속해서 인라인 또는 오프라인으로 중합체성 매트릭스에 배치된 섬유를 갖는 복합품으로 가공시킬 수 있다. 또다른 일반적인 측면은 실 또는 펠렛 형태의 봉입 복합스트랜드, 및 이들을 제조하기 위한 유선피복 방법 및 장치에 관한 것이다. 스트랜드는 섬유 강화 열가소성 복합품으로 성형가능하다. 처리제를 실질적으로 모든 섬유 간에 배치시키기 위해 화학적 처리제로 함침되는 강화 섬유 및 선택적으로 매트릭스 재료의 섬유를 포함하는 섬유로부터 각 스트랜드를 제조한다.

## 대표도

도 1

## 명세서

### 도면의 간단한 설명

도 1은 용융 재료로부터 연속적으로 형성된 섬유를 화학적으로 처리하고 복합품을 제조하는데 적합한 장치의 구현예의 투시도이다.

도 2는 화학적 처리 섬유용 계의 또다른 구현예의 투시도이고, 여기에서 열보유기를 섬유형성 기구와 화학적 처리제 도포기 사이에 배치한다.

도 3은 용융 재료 및 패키지로부터 인발된 예비형성 섬유로부터 연속적으로 형성된 섬유의 화학적 처리용 장치의 부가 구현예의 투시도이다.

도 4는 예비함침된 강화 섬유의 열가소성봉입 복합 스트랜드를 섬유강화 열가소성 복합품으로 성형하는데 적합한 다수의 펠렛으로 제조후 절단하는 장치의 한가지 구현예의 투시도이다.

도 5는 열가소성봉입 복합 스트랜드를 섬유강화 열가소성 복합품으로 성형하는데 적당한 실의 패키지로 감기용 감기 장치의 평면도이다.

도 6은 예비함침된 섬유의 열가소성봉입 복합 스트랜드를 섬유강화 열가소성 복합품으로 성형하는데 적합한 다수의 펠렛으로 제조후 절단하는 장치의 한가지 구현예의 투시도이다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 화학적 처리제를 복합물로 가공하는데 적합한 섬유에 적용하는 것에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 화학적 처리제가 저점도이고 비반응성 용매가 실질적으로 없는 섬유에 화학적 처리제를 적용하는 것에 관한 것이다. 더더욱 특히, 본 발명은 열에너지를 이용하여 점도를 낮추고 섬유에 적용된 후 화학적 처리제의 가습성을 개선하고/거나 휘발성 유기 탄소(VOC)의 분자량을 증가시키거나 휘발성 유기 탄소의 생성을, 만일 있다면, 매우 적게 적용된 화학적 처리제를 경화시키는 것에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 통상 섬유강화 복합품의 제조, 특히, 섬유강화 복합품의 성형에 사용되는 유선피복 섬유/중합체 복합 스트랜드에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 섬유강화 열가소성 복합품으로 성형가능한 열가소성봉입 섬유/중합체 복합 실 및 펠렛에 관한 것이다.

섬유 및 섬유 재료를 종종 복합 재료에서 강화재로서 사용한다. 세라믹을 용융 형태로 부싱(bushing)에 공급하고, 부싱으로부터 섬유를 신장하고, 신장된 세라믹 섬유에 화학적 처리제, 예컨대 사이즈(size)를 사용한후 사이징(sizing)된 섬유를 토우(tow) 또는 스트랜드로 게더링(gathering)하여 유리 및 기타 세라믹 섬유를 통상 제조한다. 본래 화학적 처리제의 3 가지 공기 형태 - 용매 기재계, 용융기재계 및 광경화기재계가 있다.

광범위한 의미에서, 용매기재 화학적 처리제는 수용액(즉, 물에 용해, 혼탁 또는 그밖에 분산됨)인 유기 재료, 뿐만 아니라 유기 용매에 용해된 것들을 포함한다. 미국 특허 제 5,055,119 호, 제 5,034,276 호 및 제 3,473,950 호는 상기 화학적 처리제의 예를 기재한다. 용매(즉, 물, 유기 용매 또는 기타 적당한 용매)를 사용하여 화학적 처리제의 점도를 낮추어 유리 섬유의 가습을 촉진시킨다. 용매는 화학적 처리제의 기타 성분과 실질적으로 비반응성이고 유리 섬유의 가습후 화학적 처리제 밖으로 내보내진다. 용매 기재 화학적 처리제를 적용하는 각 방법에서, 열의 외부원 또는 섬유 외부의 일부 기타 장치를 사용하여 적용된 화학적 처리제로부터 물 또는 기타 용매를 증발 또는 그밖에 제거시켜, 유리 섬유상에 유기 재료의 피복물을 이탈시킨다. 용매기재 방법에 대한 한가지 단점은 용매 제거의 첨가된 단계가 제조 비용을 증가시킨다는 것이다. 게다가, 일부 유기 용매는 증기 형태에서 매우 가연성이고 화재 위험에 노출된다. 용매 기재계로의 또다른 문제점은 적용된 화학적 처리제로부터 모든 용매를 제거하는 것이, 불가능하지 않다면, 매우 어렵다는 것이다. 그러므로, 용매기재 화학적 처리제는 섬유상에 잔류하는 유기 재료의 피복후에 남아있는 임의 잔류 용매가 상당히 역효과를 갖지 않는 계에, 실용 방법으로서, 제한된다.

종래 용융기재 화학적 처리제로, 열가소성형 유기 고체를 용융시키고 유리 섬유에 적용한다. 미국 특허 제 4,567,102 호, 제 4,537,610 호, 제 3,783,001 호 및 제 3,473,950 호는 상기 화학적 처리제의 예를 기재한다. 종래 용융기재 방법의 한 가지 단점은 화학적 처리제의 용융에 관한 에너지 비용이다. 종래 용융기재 계와 사용된 유기 고체를 상대적으로 고온에서 용융시키 용융된 유기 고체를 유리 섬유에 적용한다. 고온이 필요한 것은 과거에 사용된 유기 고체가 상대적으로 고분자량을 갖기 때문이다. 상기 고용융 온도는 또한 플라스틱 재료의 용융에 사용되는 장비 및 용융 플라스틱 재료 자체에 의해 작업자가 화상을 입을 위험에 노출된다. 게다가, 특수 장비가 고온 용융 플라스틱 재료를 적용하고 그밖에 조작하는데 전형적으로 필요하다.

광경화기재 화학적 처리제는 광개시제를 경유하여 자외선 조사로 경화된, 용매가 있거나 없는, 전형적인 아크릴레이트기재 유기 화학약품이다. 미국 특허 제 5,171,634 호 및 제 5,011,523 호는 상기 화학적 처리제의 예를 기재한다. 상기 화학적 처리제를 이용하는 방법에 대한 주요 단점은 사용된 광, 예컨대 자외선, 및 적용된 화학적 처리제, 예컨대 아크릴레이트가 상대적으로 위험하다는 것이고, 종종 특별한 조작 및 안전 예방이 필요하다. 상기 방법의 일부, 예컨대 미국 특허 제 5,171,634 호는 최대 혜택을 얻기 위해 수회 반복되는 광경화를 필요로 한다. 각 첨가 광경화 단계는 관련된 위험을 증가시키고 방법에 부가 비용을 첨가시킨다. 더욱이, 광경화성 열경화(thermoset) 플라스틱, 및 이의 필수 광개시제는 열경화화학의 매우 특정 영역을 나타낸다. 결국, 상기 광경화 화학적 처리제는 값비싸고 매트릭스 수지의 다양한 종류와 통상 사용가능하지 않다.

복합물 부분을 제조하기 위해, 유리 섬유의 스트랜드를 종종 추가로 오프라인 함침법에서 중합체 수지로 화학적으로 처리한다. 수지는 1부분 또는 2부분 열경화성 또는 열가소성일 수 있다. 한 예에서, 예비형성 (preform)되고 사이징된 연속 유리 섬유를 열경화성 수지로 함침시킨후 가열된 인발성형 다이를 통해 인발시켜 수지를 경화시키고 복합품, 예컨대 사다리레이를 제조한다. 상기 오프라인 방법에서, 연속 유리 섬유를 어떤 방식으로 반드시 분리시켜 섬유사이에 수지를 함침시키고 그 다음 재결합시켜야 한다. 상기 필수 단계는 거의 항상 첨가 하드웨어, 예컨대 도포판, 함침조, 및 건조 또는 경화 오븐을 사용하게 한다. 상기 형태의 방법은 상기 방법에 비용 및 복잡성을 첨가하는 단점을 갖는다. 게다가, 유리 섬유의 결과적인 추가 조작이 개별 유리 필라멘트의 파괴를 발생시키고, 이에 의해 복합품의 특성을 악화시킬 수 있다. 그러므로, 상기 오프라인 방법이 효과적인 반면, 시간낭비적이고 비효율적(즉, 부가 가공 단계가 필요)이며, 따라서 고가이다.

따라서, 본 기술에서 유리 섬유에 화학적 처리제를 적용하는데 더 안전하고, 더 효율적이며 더 비용효율이 좋은 방법이 필요하고, 여기에서 화학적 처리제의 점도가 충분히 낮아 용매에 대한 필요없이 유리 섬유를 충분히 가습시키고, 화학적 처리제가 광경화가 필요하지 않으며 적용된 화학적 처리제의 점도가 물, 휘발성 유기 탄소(VOC) 또는 용매 증기의 발생을, 만일 있다면, 매우 적게 증가시키고, 화학적으로 처리된 생성 유리 섬유가 복합품으로 후속 가공하는데 적합하다. 또한 상기 방식으로 화학적으로 처리된 다수의 연속적으로 형성된 유리 섬유로부터 예비 함침된 유리 복합 스트랜드를 형성하는 인라인 방법이 필요하고, 여기에서 생성 프리프레그(prepreg) 스트랜드는 복합품으로 후속 인라인 또는 오프라인 가공하는데 적합하다.

섬유강화 중합체 매트릭스를 갖는 복합물의 용도는 광범위하다. 섬유강화 중합체 복합물을 각종 방법 및 재료를 이용하여 제조하여 왔다. 상기에 대한 참조로서, 한 가지 방법은 강화 섬유(예를 들어, 유리 섬유, 합성 섬유 또는 일부 기타 강화 섬

유)의 하나 이상의 스티랜드 또는 뮤음을 열가소성 재료에 함침시키는 것과, 생성 복합 스티랜드를 이용하여 복합품을 성형하는 것을 포함한다. 상기 복합 스티랜드를 연속실(즉, 장(長)길이 스티랜드) 및 분리 펠렛(즉, 단(短)길이 스티랜드)의 형태로 사용하여 왔다. 복합 스티랜드로부터의 섬유는 강화성을 제공하고 열가소성 재료는 복합품에 있어서 매트릭스의 적어도 일부를 형성한다.

각 섬유 스티랜드를 열가소성 매트릭스 재료로 완전히 함침시키는 것, 즉, 열가소성 재료를 섬유의 각 뮤음 및 섬유사이에 필수적으로 완전히 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다. 모든 섬유가 매트릭스 재료에 의해 둘러싸여 개시되기 때문에, 완전히 함침된 섬유 스티랜드를 덜 비싸고 더 효율적으로 성형시킬 수 있고 상응하는 복합품이 개선된 특성을 나타낼 수 있다. 그러나, 섬유 스티랜드를 전형적인 열가소성 매트릭스 재료(예, 엔지니어링 열가소성 수지)로 완전히 함침시키는 것은 어렵고 시간 낭비이다. 고산출율로, 특히 연속적으로 형성된 유리 강화 섬유의 제조 동안 전형적으로 겪게 되는 산출율로 스티랜드를 완전히 함침시키는 것은 특히 어렵다.

연속적으로 형성된 유리 섬유 스티랜드를 완전히 함침시키기 위해, 각 스티랜드를 형성하는데 사용되는 섬유의 수(즉, 섬유 밀도)를 약 2000 섬유/스티랜드의 전형밀도에서 1200 섬유/스티랜드 이하로 감소시켜, 각 섬유 스티랜드를 함침시키는데 걸린 시간을 감소시켜 왔다. 그러나, 주어진 시간에서 가공되는 각 스티랜드에서 섬유의 수를 감소시켜, 생산량 및 가공의 비용 효율에 역으로 영향을 끼칠 수 있다. 게다가, 상당히 낮은 밀도의 스티랜드에서도 완전히 함침시키는 것은 여전히 충분히 시간 낭비적이어서 저밀도 스티랜드가 연속 유리 강화 섬유의 생산에 전형적으로 근접된 고산출율로 완전히 함침되고 가공되는 것을 방해한다.

고산출량을 수득하기 위해, 한가지 종래 방법은 열가소성 수지로 섬유의 중심핵을 함침시키지 않고, 섬유 스티랜드를 단지 부분적으로 함침시키고 열가소성 매트릭스 재료의 균일층으로 스티랜드를 피복한다. 상기 피복 및 스티랜드의 부분 함침은 소위 "유선피복" 장치로서 참조되는 장치를 통해 스티랜드를 인발시켜 달성한다. 유선피복 장치, 예컨대 미국 특허 제 5,451,355 호에 기재된 것은 전형적으로 용융 열가소성 매트릭스 재료를 공급하는 압출기 및 입구, 출구 및 이들 사이에 위치한 피복실을 갖는 다이를 포함한다. 압출기는 피복실에 용융 열가소성 재료를 공급한다. 스티랜드가 피복실을 통과할 때 스티랜드를 열가소성 매트릭스 재료로 피복하고 부분적으로 함침시키고, 피복된 스티랜드가 다이의 출구를 통과할 때 피복이 균일층으로 형성된다. 생성 피복 스티랜드를 실의 형태(예, 압축성형 도포물)로 사용하거나 분리 펠렛(예, 사출성형 도포물)로 자른다. 스티랜드를 열가소성 매트릭스 재료로 단지 부분적으로 함침시키기 때문에, 스티랜드를 상대적으로 고산출량으로 가공시킬 수 있다.

그러나, 상기 부분적으로 함침된 유선피복 스티랜드가 비함침 섬유의 중심핵 때문에 또한 다수의 문제를 나타낸다. 펠렛의 형태인 경우, 비함침 중심핵에서 섬유는 열가소성 피복에서 이탈하는 경향이 있다. 스티랜드가 실의 형태인 경우, 핵섬유는 쉽게 이탈하지 않지만, 상기 유선피복 실의 핵을 여전히 어느 정도 함침시켜 생성 복합품의 특성을 최적화시켜야 한다. 성형 작업동안 상기 유선피복실의 중심핵을 함침시키는 것은 실용적인 물질로서 불가능하지 않다면 어렵고 시간 낭비이다. 그래서, 상기 유선피복실로 성형하는 것은 원하는대로 증가시키기 보다는 전체 생산율을 감소시킬 수 있다.

그러므로, 각 스티랜드가 상대적으로 고섬유 밀도를 갖는 경우에도, 완전 함침 섬유 스티랜드를 고산출율로 생산하는 방법이 필요하고, 여기에서 실 또는 펠렛 형태로 생성 복합 스티랜드는 섬유강화 열가소성 제품의 성형에 적합하다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 실질적으로 비반응성 용매가 없는 섬유, 예컨대 유리 섬유용 화학적 처리제를 수득하는 것이다. 또 다른 목적은 실질적으로 비광경화성인 무용매 화학적 처리제를 수득하는 것이다. 본 발명의 부가 목적은 강화된 가습성을 갖는 화학적 처리제를 제공하는 것이다. 추가 목적은 경화될 수 있거나 섬유상에 피복된 화학적 처리제에 열에너지자를 적용하여 이의 점도를 감소시킬 수 있는 무용매 화학적 처리제를 제공하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 섬유에 화학적 처리제를 적용하여, 피복된 섬유를 복합품으로 형성하는데 유용한 복합 스티랜드로 제조할 수 있는 유리한 방법을 제공하는 것이다. 부가 목적은 화학적 처리제로 완전히 함침된 섬유를 생산하는 방법을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 목적은 그 자체로 복합물, 예컨대 복합 스티랜드 또는 상기 스티랜드 생성물로부터 제조된 성형품의 제조 방법에 의해 달성되고, 상기 방법은 통상 매트릭스 재료에 배치시키는 열가소성봉입 복합 스티랜드 재료를 제조하는 것을 포함한다. 열가소성봉입 복합물을 하기 단계로 제조한다: 강화 섬유를 함유하는 다수의 섬유를 모두 실질적으로 피복하는데 충분한 양으로 화학적 처리제를 적용하여 예비 함침된 섬유를 형성하는 단계(화학적 처리제는 매트릭스 재료와 상용가능하다); 예비 함침된 섬유를 실질적으로 다수의 섬유 모두 사이에 배치한 화학적 처리제를 갖는 예비 함침된 스티랜드로 게더링하는

단계; 및 예비 함침된 스트랜드를 열가소성 재료로 유선피복시켜 열가소성 피복물을 형성하는 것과 열가소성 피복물을 열가소성 덮개로 형성시켜 열가소성봉입 복합 스트랜드를 형성하는 것을 포함하는 방법으로 예비 함침된 스트랜드를 봉입시키는 단계. 바람직한 구현예에서, 열가소성봉입 복합 스트랜드를 길이를 절단시켜 다수의 펠렛을 형성한다. 대신, 열가소성봉입 복합 스트랜드를 실로서 패키징시킬 수 있다. 한 구현예에서, 강화 섬유는 예비형성된 강화 섬유를 포함한다. 다수의 섬유는 또한 매트릭스 섬유를 함유할 수 있다. 상기 방법은 또한 추가로 용융 유리로부터 강화 섬유의 연속 형성 또는 중합체 재료로부터 매트릭스 섬유의 예비형성을 포함하는 방법으로 강화 섬유를 제조하는 것과 같은 단계를 포함할 수 있다. 선택적으로, 상기 방법은 용융 유리 재료로부터 강화 섬유를 연속적으로 형성하는 것을 포함하는 방법으로 강화 섬유를 인라인으로 제조하는 것을 포함할 수 있다. 상기 방법에서 적용되는 화학적 처리제는 예비함침된 스트랜드에 유기 재료 함량 약 2 중량% 내지 약 25 중량% 를 제공하는 양으로 물 및 유기 재료를 함유할 수 있고, 화학적 처리제내 실질적으로 모든 물을 제거하는 단계 이전에 증발시킨다. 유기 재료는 물에 분산 또는 에멀션화된 고체 또는 액체일 수 있다. 더욱 바람직하게, 유기 재료 함량은 약 2 중량% 내지 약 15 중량% 이고, 증발 단계는 적용 단계후 화학적 처리제의 가열을 포함하고, 더욱 바람직하게 유기 재료 함량은 약 6 중량% 내지 7 중량% 이며, 가열은 외부원 또는 다수의 섬유로부터 열에너지로 화학적 처리제에 공급하는 것을 포함한다. 한 구현예에서, 화학적 처리제는 열경화성이고, 열가소성봉입 복합 스트랜드 재료의 제조는 추가로 적용 단계후 화학적 처리제를 적어도 부분적으로 경화시키는 단계를 포함한다. 화학적 처리제는 바람직하게 실질적으로 무용매이고 실질적으로 무광경화성이고, 유기 재료는 박막형성제 및 커플링제를 포함한다. 한 구현예에서, 화학적 처리제는 열가소성이고, 박막형성제는 저분자량 열가소성 중합체를 포함하고, 커플링제는 작용화 유기 물질을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 화학적 처리제는 열경화성이고, 박막형성제는 하나 이상의 다작용성 단량체 및 저분자량 단일작용성 단량체를 포함하고, 커플링제는 작용화 유기 물질을 포함한다. 상기 방법은 추가로 열가소성봉입 복합 스트랜드를 매트릭스 재료와 결합하여 복합 배합물을 형성하는 것과, 복합 배합물을 성형시키는 것을 포함할 수 있다. 더욱이, 상기 방법은 열가소성봉입 복합 스트랜드를 펠렛으로 형성하는 것과, 수지성 매트릭스 재료와 결합된 펠렛을 성형시켜 섬유강화 복합물을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 제조된 생성물에 관한 것이다.

부가적으로, 본 발명은 매트릭스 재료를 함유하는 섬유강화 복합물을 형성하는데 유용한 다수의 열가소성봉입 복합 스트랜드를 포함하는 복합물에 관한 것이고, 각 열가소성봉입 복합 스트랜드는 매트릭스 재료와 상용가능한 열가소성 또는 열경화성 화학적 처리제로 실질적으로 피복된 강화 섬유를 포함하는 다수의 게더링된 섬유를 함유하는 예비함침된 스트랜드를 함유한다. 한 구현예에서, 복합물은 화학적 처리제가 다수의 게더링된 섬유를 모두 펠렛의 형태로 유지하는, 복합 스트랜드로부터 절단된 펠렛을 포함한다. 대신, 복합 스트랜드를 실형태로 패키징시킬 수 있다. 바람직하게, 다수의 게더링된 섬유의 수는 약 1,500 내지 약 10,000, 더욱 바람직하게 약 2,000 내지 약 4,000의 범위이다. 다수의 게더링된 섬유는 선택적으로 열가소성 재료로부터 제조된 매트릭스 섬유를 포함할 수 있다. 한 구현예에서, 화학적 처리제는 유기 재료를 포함하고, 각 예비함침된 스트랜드는 약 2 중량% 내지 약 25 중량%, 더욱 바람직하게 약 2 중량% 내지 15 중량%, 및 더욱 바람직하게 6 중량% 내지 7 중량%의 유기 재료 함량을 갖는다. 화학적 처리제는 열가소성, 실질적으로 무용매, 및 실질적으로 무광경화성일 수 있고, (i) 저분자량 열가소성 중합체 재료를 함유하는 박막형성제 및 (ii) 작용화 유기 물질을 함유하는 커플링제를 함유할 수 있다. 대신, 화학적 처리제는 열경화성, 실질적으로 무용매, 및 실질적으로 무광경화성일 수 있고, (i) 하나 이상의 다작용성 단량체 및 저분자량 단일작용성 단량체를 함유하는 박막형성제 및 (ii) 작용화 유기 물질을 함유하는 커플링제를 함유할 수 있다. 다수의 복합 스트랜드를 매트릭스 재료와 성형시킬 수 있다.

본 발명은 추가로 복합물을 제조하는 방법에 관한 것이고, 상기 방법은 하기 단계로 이루어진다: 열경화성 또는 열가소성 화학적 처리제를 유리 또는 합성 강화 섬유를 포함하는 다수의 섬유에 적용하여 적용된 화학적 처리제로 피복된 섬유를 형성하는 단계(화학적 처리제는 실질적으로 무용매이고 실질적으로 무광경화성이다); 적용된 화학적 처리제를 가열시켜 적용된 화학적 처리제의 적어도 일부의 점도를 낮추거나 적용된 화학적 처리제를 적어도 부분적으로 경화시키거나 또는 두 가지 모두로, 피복된 섬유를 형성하는 단계. 화학적 처리제를 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 적용하여 다수의 섬유를 사이징시킬 수 있거나, 약 2 중량% 내지 약 25 중량%의 양으로 적용하여 다수의 섬유를 예비함침시킬 수 있다. 섬유는 추가로 중합체성 매트릭스 섬유를 포함할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 강화 섬유는 유리 강화 섬유를 포함하고 가열 단계는 열에너지를 유리 강화 섬유로부터 유출되는 적용된 화학적 처리제에 공급하는 것을 포함하고, 유리 강화 섬유는 적용 단계도중, 바람직하게 약 150 °C 내지 약 350 °C, 더욱 바람직하게 약 200 °C 내지 약 300 °C의 온도이다. 강화 섬유는 예비형성 강화 섬유를 포함할 수 있고, 상기 방법은 추가로 예비형성 강화 섬유의 예비가열 단계를 포함할 수 있다. 또한, 강화 섬유는 유리 섬유를 포함할 수 있고, 상기 방법은 추가로 용융 유리 강화 재료의 원으로부터 유리 섬유를 형성하는 단계를 포함하고, 여기에서 가열 단계는 형성 단계로부터 유리 강화 섬유에 남아있는 열에너지를 적용된 화학적 처리제에 공급하는 것을 포함한다. 가열 단계는 외부원으로부터 적용된 화학적 처리제 열에너지를 다수의 섬유에 공급하는 것을 포함할 수 있다. 한 바람직한 구현예에서, 화학적 처리제는 열경화성이고 가열 단계는 적용된 화학적 처리제의 적어도 부분적으로 일부를 경화시킨다. 대신, 화학적 처리제는 열가소성이고 가열 단계는 적용된 화학적 처리제의 적어도 일부의 점도를 낮춘다. 상기 방법은 추가로 피복된 섬유를 복합 스트랜드속에 게더링하는 단계를 포함할 수 있고, 가열 단계가 게더링 단계후 발생할 수 있다. 화학적 처리제는 유기 재료를 함유할 수 있고, 복합 스트랜드는 약 2 중량% 내지 25 중량%의 유기 재료 함량을 갖는다. 상기 방법은 또한 복합 스트랜드를 적용된 화학적 처리제에 의해 적어도 부분적으로 형성된 매

트릭스에 배치된 다수의 섬유를 갖는 복합품으로 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 다수의 섬유는 선택적으로 복합품의 매트릭스의 적어도 일부를 형성하는 중합체성 매트릭스 섬유를 포함한다. 형성 단계를 제더링 단계와 함께 인라인으로 실행시킬 수 있다. 부가적으로, 강화 섬유 및 매트릭스 섬유를 혼합시켜 다수의 섬유를 제공할 수 있다. 적용 단계는 동시에 강화 섬유 및 매트릭스 섬유를 화학적 처리제로 피복시키는 것을 포함할 수 있다.

부가적으로, 본 발명은 상기 방법을 실행시키는 장치에 관한 것이다.

본 발명은 또한 매트릭스 재료에 배치시키는데 유용한 복합 스트랜드로 가공시켜 섬유 강화 복합품을 형성하기 위해 섬유에 적용하는 화학적 처리제에 관한것이고, 화학적 처리제는 하기를 함유한다: 하나 이상의 다작용성 단량체 및 저분자량의 단일작용성 단량체를 함유하는 박막형성제; 및 작용화 유기 재료를 함유하는 커플링제. 화학적 처리제는 열경화성, 적어도 부분적으로 열 경화성, 실질적으로 무용매, 및 실질적으로 무광경화성이다. 선택적으로, 처리제는 가공 조제, 예컨대 에폭시작용성 점도조정제 또는 부특시에틸스테아레이트를 포함할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 화학적 처리제는 약 150 °C 내지 약 350 °C 의 온도에서 열경화성이다. 박막형성제는 폴리에스테르 알키드, 에폭시 수지, 및 글리시딜 에테르 작용기를 함유하는 화합물로부터 선택된 단량체를 포함할 수 있다. 박막형성제는 또한 우레탄, 비닐 에스테르, 암산, 딜스 알더(Diels Alder) 반응종, 및 코우프(Cope)재배열 화합물로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게, 화학적 처리제는 약 93 °C 내지 약 110 °C 의 온도 범위에서 약 300 cps(centipoise) 이하의 점도를 갖는다.

더욱이, 본 발명은 매트릭스 재료에 배치시키는데 유용한 복합 스트랜드로 가공시켜 섬유 강화 복합품을 형성하기 위해 섬유에 적용하는 화학적 처리제에 관한것이고, 화학적 처리제는 하나 이상의 저분자량 열가소성 중합체 재료를 함유하는 박막형성제 및 작용화 유기 재료를 함유하는 커플링제를 함유하고, 여기에서 화학적 처리제는 열가소성, 실질적으로 무용매, 및 실질적으로 무광경화성이다. 선택적으로, 처리제는 가공 조제를 함유할 수 있다. 저분자량 열가소성 중합체는 열분해된 폴리에스테르 또는 폴리아미드를 포함할 수 있고, 폴리에스테르 또는 폴리아미드는 바람직하게 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 나일론으로부터 선택된다. 바람직한 구현예에서, 처리제는 디-n-부틸 테레프탈레이트, 1,4-부탄디올의 디벤조에이트 에스테르, 디에틸 테레프탈레이트, 에틸렌 글리콜의 디벤조에이트 에스테르, 카프로락톤, 아디폴리클로라이드 및 n-아미노헥산의 부가물, 및 1,6-헥산디아민 및 헥사노일클로라이드의 부가물로부터 선택된 단량체 등가물을 포함하는 가공 조제를 함유한다. 바람직하게, 화학적 처리제는 약 93 °C 내지 약 110 °C 의 온도 범위에서 약 300 cps 이하의 점도를 갖는다.

본 발명의 기타 목적, 특징 및 각종 측면에서의 이점이 본 발명의 상세한 설명 및 이의 수행 도면과 함께 바람직한 구현예에서 분명해질 것이다.

#### [발명의 상세한 설명]

본 발명의 한가지 일반적 특징은 섬유에 적용하여 복합품으로 가공시키는 본래 무용매 화학적 처리제에 관한 것이다. 하나 이상의 화학적 처리제를 예컨대 하나 이상의 종래 도포기로 섬유에 적용하여 충분한 수의 강화 섬유를 사이징 및/또는 예비함침시켜 원하는 복합물 특성을 수득할 수 있다.

더욱 특히, 섬유 또는 필라멘트를 화학적 처리제로 사이징 및/또는 예비함침시킨다. 화학적 처리제는 저점도이고, 실질적으로 비반응성 용매가 없고, 화학선에 의해 경화되지 않는다. 화학적 처리제용 상대적 저분자량 성분을 선택하여 저점도를 수득할 수 있다.

열에너지를 사용하여 점도를 낮추고 섬유에 처리제를 적용한후 화학적 처리제의 가습성을 개선시킬 수 있다. 부가적으로 또는 대신, 열에너지를 적용된 화학적 처리제의 분자량을 증가시키거나, 그밖에 경화(즉, 가교 또는 그밖에 적용된 화학적 처리제의 분자량의 증가)시키는데 사용할 수 있다. 대신, 열에너지를 적용된 화학적 처리제에 공급하지 않을 수 있다. 가열의 사용 여부에 관계없이, 만일 있다 하더라도, 수증기, 휘발성 유기 탄소(VOC) 증기 또는 기타 용매 증기의 발생은 거의 없다.

화학적으로 처리된 생성 섬유는 복합 스트랜드, 즉 예비함침된 스트랜드("프리프래그")를 형성하는데 적합하다. 복합 스트랜드는 인라인 또는 오프라인으로 계속해서 가공시켜 중합체성 매트릭스 재료에 배치시키는 강화 섬유를 갖는 복합품이 될 수 있다.

하나 이상의 복합 스트랜드를 섬유강화 열가소성 복합품으로 성형하는데 적합한 실 또는 펠렛 형태로 제조하는데 적합한 장치는 강화 섬유의 원, 및 선택적으로 하나 이상의 기타 형태의 섬유의 원을 포함한다. 한가지 상기 원은 연속 강화 섬유를 충분한 수로 신장시켜, 만일 있다면, 스트랜드의 적어도 일부를 형성할 수 있는 용융 강화 재료(예, 유리)의 부싱이다.

또한 강화 섬유의 원이 하나 이상의 스풀(spool) 또는 예비형성 강화 섬유의 기타 패키지인 것이 바람직할 수 있다. 예비형성 강화 섬유의 원을 연속 형성 강화 섬유의 원과 결합하여 사용할 수 있다. 섬유의 원은 또한 예를 들어 부싱 또는 스피너(spinner)로부터 연속적으로 제조되고/거나 예비형성되고 적당한 패키징, 예컨대 스풀로 제공되는 매트릭스 섬유를 포함할 수 있다.

유리 강화 섬유가 형성되는 경우, 섬유형성 기구는 용융 유리 섬유 재료, 예컨대 종래 유리 섬유형성 부싱의 원으로부터 섬유를 형성한다. 섬유형성 작업을 장치로부터 오프라인 또는 장치와 나란히 인라인으로 실행시킬 수 있다. 형성된 섬유가 유리 강화 섬유인 경우, 섬유 형성 기구는 용융 유리 강화 섬유 재료의 원으로부터 섬유를 형성한다. 한 구현예에서, 섬유 형성 기구는 섬유를 형성하고, 섬유는 형성된 후 잠시 열에너지를 유출시킨다.

도포기는 화학적 처리제를 실질적으로 모든 섬유에 적용하는데 사용된다. 도포기는 화학적 처리제의 원하는 형태 및 양을 적용하는데 적합한 종래 또는 임의 기타 구조일 수 있다. 화학적 처리제를 섬유에 적용하기 위해 도포기를 섬유형성 기구와 인라인으로 배치시켜 다수의 피복된 섬유를 형성할 수 있다. 도포기는 실질적으로 용매가 없고 실질적으로 무광경화성인 화학적 처리제를 사용한다.

장치의 한가지 구현예는 섬유가 적용된 화학적 처리제의 온도보다 고온에 있는 경우 화학적 처리제를 적용하는 도포기 계를 포함한다. 화학적 처리제를 적용하는 경우, 섬유는 충분한 열에너지를 제공하기에 충분한 고온이어서 적용된 화학적 처리제가 이의 점도를 낮추거나 적어도 부분적으로(예를 들어, 만일 화학적 처리제가 열경화성이면) 열경화시키거나, 또는 모두를 발생시킬 수 있다. 그러나, 화학적 처리제를 적용하는 경우, 섬유의 온도는 불충분하여 적용된 화학적 처리제의 상당한 분해를 발생시킨다. 적용된 화학적 처리제 및 처리제를 적용한 섬유의 온도 차이를 열 보유기를 도포기 계의 일부로서 포함하여 수득할 수 있다. 상기 온도 차이를 또한 도포기를 섬유형성 기구에 충분히 밀접하게(예를 들어, 근접해서) 배치시켜 화학적 처리제를 적용하는 경우 화학적 처리제보다 충분히 고온으로 있게 한다. 상기 도포기 계는 화학적 처리제를 적용하는 동안 및/또는 적용한 후, 섬유의 온도를 유지하는 것을 돋거나 적어도 온도 저하율을 감소시키기 위해 배치시킨 열 보유기를 포함할 수 있다.

게더링 슈(shoe) 또는 일부 기타 게더링기 또는 묶음기를 처리된 섬유를 적어도 하나의 스트랜드로 게더링하는데 사용한다. 그 다음 스트랜드를 적당한 중합체성 재료, 바람직하게 열가소성중합체 재료로 피복 또는 봉입시키고, 원하는 복합품으로 형성시킬 수 있다.

화학적으로 처리된 스트랜드를 피복 또는 봉입시키는데 사용되는 재료를 용융 열가소성 재료의 원, 예컨대 압출기로부터 제공할 수 있다. 처리된 스트랜드를 피복하고 봉입된 복합 스트랜드를 형성하기 위해, 처리된 스트랜드를 인발 또는 그밖에 적당한 피복 장치를 통과시킬 수 있다. 예를 들어, 봉입된 복합 스트랜드를 인발 또는 그밖에 다수의 스트랜드를 대응 수의 다이를 통과시켜 형성할 수 있고, 각 다이는 사이징된 하나 이상의 출구를 가져 피복물을 원하는(예를 들어, 약 30:70 내지 약 70:30의 열가소물 대 유리 중량비를 생산하는) 두께의 열가소성 덮개로 형성한다.

바람직하게, 유선 피복기를 스트랜드를 봉입시키는데 사용한다. 유선 피복기는 하나 이상의 스트랜드를 플라스틱 재료로 피복시켜 각 스트랜드상에 상대적으로 균일한 두께의 덮개를 형성할 수 있는 장치 또는 장치군이다. 바람직하게, 유선 피복기는 덮개를 원하는 균일한 두께 및/또는 획단면으로 성형시키는 다이의 일부 형태를 포함한다.

스트랜드를 적당한 장치를 이용하는 피복 장치에 공급 또는 통과시킨다. 예를 들어, 인발기를 사용하여 유선 피복기에 스트랜드를 인발시킨다. 상기 인발기를 유선 피복기 또는 이의 일부로부터 분리시킬 수 있다. 절단기를 또한 인발기로서 작용시키거나 스트랜드를 유선 피복기에 인발시키는데 있어서 인발기를 돋는데 채택할 수 있다.

생성 피복 또는 봉입 복합 스트랜드를 절단 또는 분리 길이로 분리시켜 다수의 봉입 복합 펠렛을 형성시키거나, 감거나 그밖에 패키징시켜 봉입 복합 실을 형성할 수 있다. 화학적 처리제는 각 중합체 봉입 복합 펠렛 또는 실로 섬유를 묶는데 도움을 준다.

복합품을 하나 이상의 봉입 복합 스트랜드, 예를 들어, 펠렛, 실 또는 기타 형태로 성형시켜 제조할 수 있다. 봉입 복합 스트랜드의 덮개는 성형되는 복합품의 매트릭스의 적어도 일부를 형성하거나, 모두를 형성시킬 수 있다. 복합품을 형성하는데 사용하는 예시적인 성형법은 사출성형, 압축성형 및 기타 적당한 성형 기술을 포함한다.

도 1~3은 복합품을 제조하는데 적당한 다수의 섬유 10을 화학적으로 처리하는 바람직한 구현예를 설명한다. 전형적인 복합품은 중합체성 재료의 매트릭스에 배치시킨 다수의 강화 섬유 12를 포함한다.

강화 섬유 12 이외에, 섬유 10은 복합품의 제조에 적당한 기타 형태의 섬유, 예컨대 매트릭스 섬유 13을 또한 포함할 수 있다. 매트릭스 섬유 13은 바람직하게 중합체성 매트릭스 재료로부터 제조되고 매트릭스의 적어도 일부를 형성한다. 강화 섬유 12는 용융 유리 강화 재료의 원(예를 들어, 도 1 및 2에 나타낸 것과 같은 종래 유리 섬유형성 부싱)으로부터 연속적으로 신장시킬 수 있는 유리일 수 있다. 연속적으로 형성된 유리 강화 섬유가 특히 유리한 것은 형성 방법에서부터 유리 섬유에 잔류하는 열에너지를 사용하여 열을 적용된 화학적 처리제에 효과적으로 제공할 수 있기 때문이다. 연속적으로 형성된 유리 섬유의 사용 이외 또는 대신, 강화 섬유 12는 유리 및/또는 합성 강화 재료로부터 제조된 예비형성 강화 섬유를 포함할 수 있다.

용어 "예비형성"은 본 발명에 따라 화학적 처리제로 공급 또는 제공되기 전 오프라인으로 형성된 섬유를 참조한다. 용어 "유리"는 냉각시 단단하고, 비결정성 상태로 고체화되는 용해물의 무리 생성물을 의미하고, 강화 섬유, 예컨대 보로실리케이트 유리, 유리면, 암면, 광재면 및 광물면의 제조에 적당한 일반 실리케이트 유리 뿐만 아니라 유리질 광물 재료를 포함하도록 의도된다. 대조적으로, "합성" 강화 재료는 비유리 재료, 예컨대 Kevlar(등록상표), 탄소 또는 흑연, 탄화규소(SiC), 및 적당한 강화 특성을 갖는 비유리 재료이다. 상이한 재료로부터 제조된 섬유를 사용하는 경우, 동일 또는 상이한 화학적 처리제를 각종 형태의 섬유에 사용할 수 있다는 것을 고려한다.

한가지 구현예에서, 열에너지를 사용하여 적용된 화학제에서 두가지 변화중 하나 이상에 영향을 미치는 방법 및 사용 장치에 따라 화학적 처리제를 적용한다. 열에너지를 사용하여 점도를 낮출수 있고, 이것은 섬유에 이용되어온 화학적 처리제의 가습성을 개선시킨다. 대신 또는 부가적으로, 열에너지를 사용하여 적용된 화학적 처리제의 분자량을 증가시키거나, 그 밖에 경화시킬 수 있다. 도 1 및 2는 화학적 처리제를 적용하는 장치 및 방법의 예시적인 구현예를 기재한다.

섬유 10을 피복하는데 사용하는 화학적 처리제는 매트릭스 재료에 비해 상대적으로 저분자량 및 저점도를 갖고, 또한 실질적으로 비반응성 용매가 없다. "비반응성 용매"(예를 들어, 물 및 임의 유기 용매)는 화학적 처리제의 성분 또는 매트릭스 재료와 반응하기 보다 열에너지의 존재하에서 화학적 처리제 밖으로 증발하는 용매이다. 화학적 처리제는 실질적으로 "무용매" 즉, 본래 상기 실질적으로 비반응성인 용매가 없다. 그래서, 화학적 처리제에 비반응성 용매의 미량이 있을 수 있지만, 존재하는 용매의 양은 그 자체로 화학적 처리제의 점도를 충분히 낮출만큼(즉, 섬유를 가습시키기 위한 화학적 처리제의 성능에 영향을 미칠만큼) 충분하지 않다. 게다가, 적용된 화학적 처리제는 임의 비반응성 용매가 충분히 없어서 복합품의 성형동안을 포함하여 화학적 처리제를 가열시키는 경우, 수증기, VOC 증기, 또는 기타 용매 증기의 상당한 양을 발생시키지 않는다. 무용매로 인해, 본 화학적 처리제는 질량의 상당한 저하없이 이의 점도를 감소 및/또는 열경화시킬 수 있다. 그래서, 섬유 10에 적용하는 대부분의 화학적 처리제가 섬유에 잔류한다.

그러나, 화학적 처리제가 무용매라는 것은, 가용 또는 기타 성분(예를 들어, 커플링제)과 상용가능한 화학적 처리제에서 하나 이상의 첨가제의 용도를 배제하지 않는다. 예를 들어, 상용가능한 점도조정제, 예컨대 쉘사(Shell Chemical Company)로부터 이용가능한 HELOXY(등록상표)(에폭시 작용 조정제) 제품, 예를 들어, 1,4-부탄디올의 디클리시딜 에테르(HELOXY 조정제 67) 또는 피마자유의 폴리글리시딜 에테르(HELOXY 조정제 505)를 박막형성제계에 사용하여 하나 이상의 기타 성분을 상호작용 또는 반응시켜 열에너지의 존재의 경우 증기 형태로 제거하는 대신, 화학적 처리제의 점도를 낮출 수 있다.

또한, 임의 상당한 정도로 화학선에 의해 화학적 처리제를 경화시키지 못한다(즉, 무광경화성이다). 즉, 화학적 처리제는 광화학적으로 반응시켜 화학선의 영향으로 인해 경화시키거나 또는 점도를 상당히 증가시키지 못한다.

자연에서 열경화성 또는 열가소성일 수 있는 화학적 처리제를 원하는 복합특성을 수득하는데 필요한 강화 섬유 12의 수를 사이징 및/또는 예비함침시키는데 사용한다. 화학적 처리제를 또한 기타 형태의 섬유 10, 예컨대 중합체성 매트릭스 재료로부터 제조된 섬유 13의 사이징 및/또는 예비함침시키는데 사용한다.

매트릭스 섬유를 인라인으로 연속적으로 형성시키거나 예비형성시킬 수 있고, 계속해서 사용하여 복합품의 매트릭스의 일부 또는 모두를 형성할 수 있다. 매트릭스 섬유를 사용하는 경우, 화학적 처리제의 적용 단계는 매트릭스 섬유를 강화 섬유에 적용한 것 이외에 동일 또는 상이한 화학적 처리제로 사이징 및/또는 예비함침시키는 것을 포함할 수 있다.

대부분의 경우 예비함침 뿐만 아니라 사이징이 바람직하고, 그러므로 동일한 화학적 처리제를 섬유 10의 사이징 및 예비함침 모두에 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 선택적으로, 하나의 화학적 처리제를 사용하여 강화 및/또는 매트릭스 섬유를 사이징시킬 수 있고, 또다른 화학적 처리제를 사용하여 강화 및/또는 매트릭스 섬유를 예비함침시킬 수 있다. 만일 상이한 형태의 매트릭스 섬유를 사용하면, 상이한 화학적 처리제를 각종 형태의 매트릭스 섬유에 적용하는 것이 바람직할 수 있다.

섬유를 사이징하는 것은 각종 섬유표면상에 화학적 처리제의 적어도 단일층을 적용하는 것에 관련한다. 처리된 섬유의 전체 중량에 대해 약 0.1 중량% 내지 1 중량%, 예를 들어, 약 0.5 중량% 정도의 화학적 처리제 함량을 섬유 12 상에 적용하는 경우, 유리 강화 섬유 12를 사이징된 것으로 고려한다. 예비함침은 충분한 양의 화학적 처리제를 다수의 섬유에 피복 또는 그밖에 적용하여 섬유 10을 뮤음 또는 스트랜드 14로 형성하는 경우 섬유 사이의 공간을 상당히 채우는 것에 관한 것이다. 유리 강화 섬유 12의 뮤음 또는 스트랜드 14를 스트랜드 14가 약 2 중량% 내지 25 중량%의 화학적 처리제 함량을 갖는 경우 예비함침된 것으로 통상 고려한다.

예를 들어, 화학적 처리제를 소량으로 적용하는 경우 및/또는 충분히 낮은 점도를 갖는 경우, 섬유를 동시에 예비함침시키지 않고 사이징시킬 수 있다. 화학적 처리제의 점도를 이의 온도를 조정시켜 조정할 수 있다. 예를 들어, 처리제의 점도를 섬유에서 존재하는 열을 이용하여 적용한후 적당히 조절할 수 있다.

바람직하게 적어도 스트랜드 섬유 10의 강화 섬유 12를 (처리된 섬유의 중량에 대해) 약 2 중량% 내지 약 15 중량%, 더욱 바람직하게 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 및 더더욱 바람직하게 약 8 중량%의 화학적 처리제로 피복시킨다. 종래 LOI(loss on ignition)법을 사용하여 적용된 화학적 처리제의 얼마만큼의 양이 섬유 12, 바람직하게 유리에 있어야 하는지를 결정할 수 있다.

바람직한 LOI 범위 또는 값은 최소 비용으로 원하는 복합 스트랜드 특성을 제공하는 것이다. 8 %의 LOI 값에서, 샘플 스트랜드 14는 양호하게 함침되지만 접촉으로는 가습되지 않는다는 것을 발견하였다. 너무 낮은 LOI 값은 후속 인라인 또는 오프라인 가공 및 조작에서 스트랜드 14의 푸징(fuzzing)(즉, 스트랜드에서 다수의 개별 유리 섬유의 절단)을 일으킨다. 그러나 화학적 처리제를 더욱더 첨가할수록, 최종 생성물은 더욱더 비쌀 것이다. 높은 LOI 값은 스트랜드 14로부터 저점도 성분이 또한 블리드되게 할 수 있다. 임의 경우에서, 약 25 중량% 내지 약 40 중량%의 LOI 값이 복합 스트랜드 14로 제공되는 모든 매트릭스 중합체로 복합품을 제조하는데 바람직하다.

그래서, 섬유 10을 본 발명에 따라 화학적으로 처리하여 프리프레그(예비함침된 복합 스트랜드) 14, 또는 단지 사이징된 섬유 10을 함유하는 복합 스트랜드 14를 형성할 수 있다. 하나 이상의 복합 스트랜드 14를 인라인 또는 오프라인으로 계속해서 가공시켜 다양한 복합품을 제조할 수 있다. 예를 들어, 복합 스트랜드를 형성하는 단계를 게더링 단계에서 인라인으로 달성할 수 있다. 스트랜드 14로 형성할 수 있는 예시적 복합품은 매트, 직물, 시이트, 패널, 필라멘트감긴 파이프, 인발품(인발성형품), 또는 스프레이업(spray-up) 제품(건로빙(gun roving)을 포함한다. 스트랜드 14가 또한 사출 또는 기타 성형법에서 사용하는데 적당한 길이 또는 펠렛으로 절단하여 복합품을 형성할 수 있다.

일반적으로, 본 발명에 따른 화학적 처리제는 박막형성제 및 커플링제를 포함한다. 박막형성제는 화학적 처리제로 피복된 각 섬유 주위에 중합체성 재료의 층을 형성한다. 커플링제는 하나 이상의 강화 섬유에 박막 형성제를 결합시키거나 기타 커플링시킨다. 커플링제는, 만일 적당하다면, 또한 박막형성제가 중합체성 매트릭스 재료와 반응하거나 상호작용하는데 선택될 수 있다.

적용된 화학적 처리제는 열경화성수지 또는 열가소성수지로서 작용한다. 또한, 처리제는 열경화성 및 열가소성 성분을 모두 가질 수 있고, 예를 들어, 처리제는 열경화/경화 반응에서 참가할 수 있는 반응성 말단기를 지닌 실질적인 열가소성 중합체를 함유할 수 있다. 화학적 처리제의 어느 한쪽에서 사용되는 박막형성제는 복합 매트릭스로 사용되는 것과 동일한 중합체성 재료일 수 있다.

열경화성 형태의 화학적 처리제는 부분적 또는 완전 열경화성이고 실질적으로 비광경화성이며, 열경화성이거나 열가소성이 중합체성 매트릭스와 사용할 수 있다. 만일 화학적 처리제가 열경화성수지로 작용하면, 적용된 열에너지는 적어도 부분적으로 경화시킬 수 있고 경화되는 적용된 화학적 처리제의 적어도 일부의 점도를 증가시킬 수 있다. 바람직한 화학적 처리제는 약 350 °C(662 °F) 이하의 온도에서 열경화성이다.

예시적 열경화성 형태의 화학적 처리제에서, 박막형성제는 바람직하게는 하나 이상의 상대적 저분자량 단일작용성 단량체, 하나 이상의 상대적 저분자량 또는 고분자량 다작용성 단량체 또는 이의 혼합물을 포함한다. 단일작용성 단량체는 분자당 하나의 반응 위치를 갖고, 다작용성 단량체는 분자당 2 이상의 작용 위치를 갖는다. 단량체는 수증기, 휘발성 유기 탄소 증기, 또는 기타 용매 증기의 상당한 양을 발생시키지 않고 열경화성이다. 예를 들어, 열경화성 형태의 화학적 처리제의 박막형성제는 예를 들어 폴리에스테르 알키드, 에폭시 수지, 및 각 층에 박막을 형성하지만 에폭시 수지를 구성하지 않는 데 충분한 글리시딜 에테르 작용기의 혼합물을 포함하는 군으로부터 하나 이상의 저분자량 작용성 단량체를 포함할 수 있

다. 박막형성제의 전부 또는 일부로서 사용하는 기타 적당한 작용성 단량체는 우레탄, 비닐 에스테르, 암산, 딜스알더 반응종(예컨대 디엔 또는 친디엔체) 및 코우프 재배열시킬 수 있는 분자를 포함한다. 작용성 단량체의 분자량은 저 점도를 갖는 화학적 처리제를 수득하기 위해 매트릭스 재료와 비교하여 적당히 낮다.

예시적 열가소성 형태의 화학적 처리제에서, 박막형성제는 바람직하게 상승된 온도에서 상대적으로 저점도를 갖는 하나 이상의 저분자량 열가소성 중합체성 재료를 포함한다. 열가소성수지는 통상 전형적인 비경화 열경화성수지에 비해 상대적으로 고분자량 및 그래서 고점도를 갖는다. 그러나, 만일 열분해되거나 그 밖에 충분히 저분자량으로 가공되면 상기 고분자량 열가소성수지를 여전히 열가소성 형태의 화학적 처리제의 박막형성제에서 사용할 수 있다. 고분자량 열가소성수지, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 기타 폴리에스테르, 및 폴리아미드 예컨대 나일론을 상기 목적을 위해 적당히 열분해시킬 수 있다.

열분해되는 경우에서도 일부 열가소성수지는 바람직하지 않게 고점도를 가질 수 있다. 상기 경우, 가공 조제 또는 점도조정제를 박막형성제 계에서 사용할 수 있다. 예를 들어, 열가소성 재료의 단량체 등가물, 또는 단량체 등가물 및 올리고머(예를 들어, 열분해된 열가소성 재료)의 혼합물을 고분자량 열가소성수지를 갖는 가공 조제로서 사용할 수 있다. 예시적 열가소성 단량체 등가물은 PBT 용 디-n-부틸 테레프탈레이트 및 1,4-부탄디올의 디벤조에이트 에스테르; PET 용 디에틸 테레프탈레이트 및 에틸렌 글리콜의 디벤조에이트 에스테르; 및 카프로락톤, 아디폴리클로라이드 및 n-아미노헥산의 부가물, 및 1,6-헥산디아민 및 나일론용 헥사노일클로라이드의 부가물을 포함한다. 상기 예에서, 단량체 등가물 분자는 가공 조제로서 작용하여 고분자량 열가소성수지 예컨대 PBT, PET 및 나일론이 화학적 처리제에서 박막형성제의 적어도 일부를 형성하게 할 수 있다.

상기 예시적 단량체 등가물 가공 조제를 기타 열가소성수지와 사용할 수 있고/거나, 이들을 반응성으로 제조하고 열경화성수지 또는 열가소성수지와 사용할 수 있다. 열경화성 매트릭스에 대한 하기 실시예에 기재된 BES 함유 화학적 처리제에서 가공 조제로서 부톡시에틸스테아레이트(BES)를 이용하여 만족스런 결과를 수득한다. 바람직하게, 상기 가공 조제는 매트릭스 중합체로서 동일한 종류의 작용기를 함유한다. 단량체 등가물 가공 조제로서 유용할 수 있는 무수한 문자 및/또는 문자들의 결합물이 있을 수 있다.

만일 화학적 처리제가 열경화성수지로서 작용하는 경우, 가열 단계를 바람직하게 사용하여 적용된 화학적 처리제를 적어도 부분적으로 경화시키고 경화되는 적용된 화학적 처리제의 적어도 일부(즉, 열에 가장 직접적으로 노출된 부분)의 점도를 증가시키게 한다. 상기 점도 증가를 열경화성 형태의 화학적 처리제를 경화시 분자량 증가에 의해 발생시킬 수 있다. 열경화성 형태의 박막형성제는 가열시 상당한 양의 용매 증기의 발생없이 열경화성이다. 바람직하게, 영구적 악화의 위험이 약 350 °C(662 °F) 초과의 온도에서 다수의 화학적 처리제에 대해 바람직하지 않은 정도로 증가하기 때문에, 박막형성제에 사용되는 작용성 단량체는 약 350 °C(662 °F) 이하의 온도에서 열경화성이다.

만일 적용된 화학적 처리제가 열가소성수지로 작용하는 경우, 가열은 열에 가장 직접적으로 노출된 적용된 화학적 처리제의 적어도 일부(예를 들어, 열섬유에 인접한)의 점도를 감소시킬 수 있다. 만일 점도가 가열 단계도중 낮으면, 바람직하게 점도를 충분히 낮추어 적용된 열가소성 형태의 화학적 처리제의 성능을 원하는 대로 개선시켜 섬유 10을 가습(섬유를 펴 복시키고 섬유 표면과 상호작용)시킨다. 섬유 10 상에 적용된 화학적 처리제의 가습은 점도 저하가 섬유 표면에 인접하여 배치한 적용된 화학적 처리제의 적어도 일부에서 발생하는 경우 더욱 개선하기 용이하다. 가열하는동안 영구 악화의 기회를 감소시키기 위해, 또한 특히 열가소성 형태의 박막형성제, 및 대체로 열가소성 형태의 화학적 처리제가 약 350 °C(662 °F) 이하의 온도에서 충분히 낮은 점도를 나타내는 것이 바람직하다.

화학적 처리제의 두 형태의 점도는 낮아서 만일 전부가 아니면, 적어도 부분적으로, 화학적 처리제를 초기에 적용하는 경우 섬유 10을 충분히 가습시킨다. 섬유 10, 특히 유리 섬유를 상당히 다수로 파단시키지 않고 종래 기술(예를 들어, 단식 또는 복식률을 도포기 26으로)을 사용하여 화학적 처리제를 적용하기 위해, 화학적 처리제는 바람직하게 적용하기 전에 약 1000 cps 이하의 점도를 갖는다. 적용하는 화학적 처리제의 점도가 낮을수록, 섬유 10을 상당한 섬유 파단 발생없이 더 빨리 가공시킬 수 있다. 그래서, 더욱 바람직하게 적용하기 전 화학적 처리제는 약 300 cps 이하의 점도를 갖는다. 섬유 10의 유리한 가공용 바람직한 구현예에서, 적용하는 경우 화학적 처리제는 종래 점도계(예를 들어, 브룩필드(Brookfield) 또는 ICI 점도계)로 측정시, 약 50 cps 정도, 더욱 바람직하게 약 10 cps 정도의 점도를 갖는다.

하기는 2 개의 주 카테고리로 나누어진 박막형성제의 구체적인 예이다: 액체 및 용융성. "액체" 카테고리에서, 합성된 말레산염기재 박막형성제의 3 개의 예가 있다. 게다가, 상용 성분으로부터 제조된 12 개의 에폭시기재 박막형성제가 있다. 열경화성 형태 또는 열가소성 형태의 화학적 처리제로 사용될 수 있는 또다른 액체 박막형성제(알릴 프로포실레이트 우레탄)

가 있다. "용융성" 카테고리에서 각각이 상용 폴리카프로락톤 및 액체 박막형성제의 하나로부터 제조되는, 2 개의 박막형성제 계가 있다. 예시적 폴리카프로락톤 계는 실온에서 고체 중합체이다. 상기 예시적 박막형성제는 본 발명에 따라 모두 가능하다.

### [실시예]

#### 실시예 1~6: 액체 박막형성제

##### 실시예 1 프로필렌 글리콜-푸마르산염:

종래 10 갤론(gallon)(38 L) 스테인레스강 반응기를 프로필렌 글리콜 17.02 kg(오하이오, 콜롬버스의 Ashland Chemical Company 제) 및 푸마르산 12.98 kg (유타, 솔트레이크시의 Huntsman Specialty Chemical 제)으로 채운다. 안정성을 위해, 반응기속에 톨루히드로퀴논(THQ) 3.62 g (120 ppm) (위스콘신, 밀워키의 Aldrich Chemical Company 제)을 첨가한다. 투입량의 몰비는 2:1 프로필렌 글리콜(PG) 대 푸마르산(FA)이다. 혼합물을 질소 대기하에서 380 °F (193 °C)에서 5 시간 동안 가열시킨다. 반응의 종말점을 PG-FA 생성물의 점도로 측정하고, 이것은 원뿔판(cone-and-plate) 점도계, 예컨대 멜라웨이, 월밍턴의 ICI 제조품으로 측정시 120 °F(49 °C)에서 360 내지 450 cps이다. 반응 종말점에서 산가를 전형적으로 측정하면 알키드 10 내지 36 Meq KOH/g (알키드 g 당 수산화칼륨의 밀리당량)이다. 상기 재료를 직접 박막형성제로서 사용할 수 있다.

##### 실시예 2 프로폭시화 비스페놀-A-말레산염:

50 갤론 (189 L) 스테인레스강 반응기에 프로폭시화 비스페놀-A 159.68 kg (사우스 캐롤라이나, 인만의 Milliken Chemical 제) 및 말레산 무수물 20.33 kg (Huntsman Specialty Chemical 제)을 투입한다. 안정성을 위해, 반응기속에 히드로퀴논(HQ) 18 g (100 ppm) (Aldrich Chemical Company 제)을 첨가한다. 혼합물을 질소 대기하에서 2.5 시간 동안 175 °F (79 °C)에서, 그 다음 3.5 시간 동안 275 °F (135 °C)에서 가열시킨다. 상기 반응의 종말점을 산가로 결정하고, 산가가 알키드의 63.6 Meq KOH/g의 수준에 도달하고 더 이상의 말레산 무수물이 적외선 분광법으로 측정되지 않는 경우 반응을 종결된 것으로 판단한다. 상기 생성물의 점도는 ICI 원뿔판 점도계로 측정시 200 °F (93 °C)의 온도에서 100 내지 130 cps 범위이다. 상기 재료를 직접 박막형성제로서 사용할 수 있다.

##### 실시예 3 프로폭시화 알릴 알콜-말레산염:

15 갤론 (57 L) 스테인레스강 반응기에 프로폭시화 알릴 알콜 15.49 kg (펜실버니아, 뉴타운 스퀘어의 Arco Chemical Company 제) 및 말레산 무수물 9.88 kg (Huntsman Specialty Chemical 제)을 투입한다. 안정성을 위해, HQ 2.53 g (100 ppm)을 반응기속에 첨가한다. 혼합물을 질소 대기하에서 250 ~ 300 °F (121 ~ 149 °C)에서 4 시간 동안 가열시킨다. 반응 종말점은 산가가 알키드의 263.4 Meq KOH/g의 수준에 도달하고 더 이상의 말레산 무수물이 적외선 분광법으로 측정되지 않는 경우이다. 상기 생성물의 점도는 ICI 원뿔판 점도계로 측정시 200 °F (93 °C)의 온도에서 100 내지 130 cps 범위이다. 상기 재료를 직접 박막형성제로서 사용할 수 있다.

##### 실시예 4A~K 저점도 에폭시계

전형적인 에폭시기재 박막형성제는 Shell Chemical Company 제품인 하나 이상의 에폭시, 예컨대 EPON 수지 8121, EPON 수지 SU-2.5, EPON 수지 160, HELOXY 조정제 62 (크레실 글리시딜 에테르), HELOXY 조정제 67 (1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르), 및 HELOXY 조정제 505 (피마자유의 폴리글리시딜 에테르)를 함유한다. 하기 모든 에폭시기재 박막형성제 계는 실온에서 50 cps 미만의 점도를 갖는다. 기재 백분율은 중량%이다(본 명세서 전반에 제공된 백분율 및 비율은 특별한 언급이 없는 한, 중량비이다).

- (A) 100 % HELOXY 조정제 67
- (B) 98 % HELOXY 조정제 67, 2 % HELOXY 조정제 62
- (C) 90 % HELOXY 조정제 67, 10 % HELOXY 조정제 62
- (D) 98 % HELOXY 조정제 67, 2 % EPON 수지 160

(E) 90 % HELOXY 조정제 67, 10 % EPON 수지 160

(F) 98 % HELOXY 조정제 67, 2 % EPON 수지 SU-2.5

(G) 90 % HELOXY 조정제 67, 10 % EPON 수지 SU-2.5

(H) 97 % HELOXY 조정제 67, 3 % HELOXY 조정제 505

(I) 100 % HELOXY 조정제 62

(J) 70 % HELOXY 조정제 62, 30 % EPON 수지 8121

(K) 65 % HELOXY 조정제 62, 30 % EPON 수지 8121, 5 % EPON 수지 SU-2.5

#### 실시예 5 고점도 에폭시

상기 에폭시계 이외에, 예시적 고온, 고점도 에폭시 박막형성제 계는 DER 337 에폭시 수지(Dow Chemical 제) 및 Araldite GT7031 (스위스의 CibaGeigy Corp. 제)의 1 대 1 혼합물이다. 박막형성제는 브룩필드 점도계를 이용하여 측정 시 200 °F (93 °C)에서 350 내지 450 cps 의 점도를 갖는다.

#### 실시예 6 알릴 프로폭시화 우레탄:

가열 맨틀(mantle), 프리드리히(Freidrich) 냉각기, 1 리터 부가 깔폐기, 전기 오버헤드 교반기, 및 열전기상 온도 탐침을 갖춘 12 리터 3 목, 등근 바닥 유리 반응기에 Desmodur H 3.63 kg (21.6 몰) (헥사메틸렌디이소시아네이트, 펜실버니아, 피츠버그의 Bayer Chemical 제) 을 투여한다. 상기에 디부틸 주석 디라우레이트 0.5 g (50 ppm) (Aldrich Chemical Company 제) 을 첨가한다. 그 다음, ARCAL Allyl Proproxylate 1375 6.37 kg (43.6 몰) (프로폭시화 알릴 알콜, Arco Chemical Company 제) 을 부가 깔폐기를 경유하여 첨가한다. 알릴 프로폭실레이트를 적가하고, 첨가 비율 및 가열 맨틀의 온도를 변화시켜 온도를 80 °C 로 유지한다. 첨가를 완결하였을 경우, 반응기 내용물의 온도를 80 °C 에서 3 시간 또는 Desmodur H 의 이소시아네이트기에 대응하는 반응 혼합물의 적외선 스펙트럼에서 2200 파수 피크가 사라질때까지의 시간 동안 유지한다. 상기 박막형성제를 임의 정제 또는 추가 조작없이 직접 사용할 수 있다.

#### 실시예 7 및 8: 용융가능한 박막형성제

##### 실시예 7 프로폭시화 비스페놀-A 말레산염/TONE 0260

실시예 2로부터 프로폭시화 비스페놀-A 말레산염을 1 대 1의 중량비로 TONE 0260 (유니온 카바이드(Union Carbide) 제 폴리카프로락톤 중합체) 과 혼합시킨다. 상기 혼합물은 실온에서 고체이지만, 200 ~ 230 °F (93 ~ 110 °C)의 온도에서 50 ~ 250 cps 의 점도를 갖는다.

##### 실시예 8 프로폭시화 알릴 알콜 말레산염/TONE 0260

실시예 3으로부터 프로폭시화 알릴 알콜 말레산염을 1:1의 중량비로 TONE 0260 과 혼합시킨다. 상기 혼합물은 실온에서 고체이지만, 200 ~ 230 °F (93 ~ 110 °C)의 온도에서 50 ~ 250 cps 의 점도를 갖는다.

#### 임의성분

기타 점도조정제 예컨대 상기의 것들 이외 또는 대신에, n-부틸 암산을 또한 열가소성 또는 열경화성 재료와 적당히 반응하여 박막형성제 및 전체 화학적 처리제의 점도를 낮추는 조정제로서 사용할 수 있다. 바람직한 암산 반응성 조정제를 하기와 같이 제조한다:

가열 맨틀, 프리드리히 냉각기, 1 리터 부가 깔폐기, 전기 오버헤드 교반기, 및 열전기상 온도 탐침을 갖춘 2 리터 3 목, 등근 바닥 유리 반응기에 말레산 무수물 150 g (1.53 몰) (Huntsman Specialty Chemical 제) 및 히드로퀴논 0.02 kg (Aldrich Chemical Co. 제) 을 투여한다. 상기 고체를 아세톤 350 ml (Aldrich Chemical 제 고순도급) 의 첨가로 용해시

친다. 말레산 무수물 및 히드로퀴논의 용액을 반응기에서 교반시킨다. 아세톤 150 ml 내 n-부틸 아민 111 g (1.51 몰) (Aldrich Chemical 제)의 용액을 반응기에 첨가한다. n-부틸 아민 용액을 적가하고, 첨가율 및 가열 맨틀의 온도를 변화시켜 온도를 55 °C에서 유지한다. 일단 첨가를 완결하면, 반응기 및 내용물의 온도를 60 °C에서 3시간 동안 유지시킨다. 그 다음 아세톤을 감압 및 60 °C에서 회전 증발에 의해 제거시킨다. 고체 n-부틸 암산 생성물을 90 °C에서 액체로서 반응기로부터 제거하고, 이를 추가 정제 또는 조작없이 직접 사용할 수 있다. 제조된 소량의 n-부틸 암산을 아세톤으로부터 재결정시킨다. 재결정 재료의 융점은 DSC (Differential scanning calorimetry)에 의해 74.9 °C이다.

### 커플링제

열경화성 또는 열가소성 화학적 처리제로서, 커플링제는 작용화 유기 물질 (즉, 유기 물질에 결합된 하나 이상의 유기 작용기)을 포함한다. 작용화 유기 물질의 예시적 형태는 알콜, 아민, 에스테르, 에테르, 탄화수소, 실록산, 실라잔, 실란, 락탐, 락톤, 무수물, 카르벤, 니트렌, 오르토에스테르, 이미드, 엔아민, 아민, 아미드, 이미드 및 올레핀을 포함한다. 작용화 유기 물질은 강화 섬유와 매트릭스 재료간의 충분한 커플링 또는 결합을 생성하여 원하는 특성을 이룩하기 위해 상승된 온도(바람직하게, 약 100 °C (212 °F) 내지 약 350 °C (662 °F))에서 섬유의 표면과 상호작용 및/또는 반응할 수 있다. 상호작용은 친화력, 예컨대 수소결합 또는 반데르발스 결합으로부터 생성되는 결합에 관련한다. 반응은 화학적 결합, 전형적으로 공유 결합에 관련한다. 작용화 유기 물질을 또한 매트릭스 재료와 상호작용 또는 반응시킬 수 있다. 예시적 커플링제는 실란 예컨대 감마아미노프로필트리에톡시실란 (A-1100), 감마메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 (A-174) 및 감마글리시도시프로필트리메톡시실란 (A-187) (모두 일리노이, 시카고의 Witco Chemical Company 제이다)을 포함한다. 비실란 커플링제를 또한 사용할 수 있다. 커플링제 계용 하나 이상의 적당한 작용화 유기 물질을 선택하여, 복합품에서 강화 섬유 및 매트릭스 재료간의 원하는 기계적 특성을 수득할 수 있다.

화학적 처리제에 관해 임의 이론에 제한되는 것을 목적하지 않고, 처리제 작동 방법의 가능한 설명을 하기에 제공한다. 실란형 커플링제는 수기재 화학적 처리제에서 전형적으로 발견된다. 현재 관점하에서, 종래 실란형 커플링제로 분자의 알콕시실란 부분이 가수분해하여 히드록시실란 또는 실라놀이 되어 커플링제를 수용해시킨다. 분자의 한쪽 말단이 유리 표면과 반응 또는 상호작용하고 분자의 다른 말단이 매트릭스 재료와 반응 또는 상호작용한다. 더욱 특히, 전형적으로 유리 산업에서 사용되어온 커플링제는 유기실란이고, 이는 유기 부분이 매트릭스 중합체와 반응 또는 상호작용하고, 실란 부분 더욱 구체적으로 실라놀 부분이 유리 표면과 반응 또는 상호작용하는 것으로 여겨진다. 또한, 일부 경우에서, 일반적으로 유기실란의 유기 부분이 유리 표면과 반응(예를 들어, 공유 또는 이온 결합) 또는 상호작용(예를 들어, 수소 또는 반데르발스 결합)할 수 있다. 통상, 수소 결합 및 기타 결합은 열역학적(온화한 반응 조건하에서 가역적)방법이라고 여겨진다. 일부 경우에서, 실라놀이 유리 표면에 결합하는 경우, 화학적 결합은 열역학적 방법이라고 고려한다. 그래서, 이전 커플링제 기술로, 유리에 대한 수기재 화학적 처리제의 결합은 열역학적 방법으로서 발생한다. 상기는 종래 방법을 상대적으로 온화한 조건하에서 통상 실행하고 통상 상당한 정도 가역적이기 때문이다. 종래 방법에서, 유리 섬유를 수기재 화학적 처리제로 꾸복한후, 꾸복된 섬유를 오븐에서 패키징 및 건조시킨다. 오븐에서 커플링제의 유기 작용기의 일부가 박막형성제에서 유기 작용기의 일부와 비가역적으로 반응하는 페텐셜이 있다. 그러나, 상기는 전형적으로 사용되는 오븐 온도, 약 150 ~ 190 °F (66 ~ 88 °C)이 충분히 높지 않기 때문에, 임의 광범위로 발생하지 않는다.

대조적으로, 본 발명에 따른 무용매 화학적 처리제와 함께, 결합 또는 커플링 방법이 자연에서 더욱 활동적이다. 즉, 결합이 상대적으로 거친 조건(예를 들어, 고온)에서 발생할 수 있고 실질적으로 비가역 반응에 관련할 수 있다. 더욱이, 섬유 표면에 결합하는 커플링제 이외에, 계면상 구역을 강화 섬유와 복합품의 매트릭스 재료간에 형성할 수 있다. 계면상 구역을 적용된 화학적 처리제로 적어도 부분적으로 형성한다. 계면상 구역은 또한 전체 또는 부분적으로 화학적 처리제 및 매트릭스 재료가 서로 상호작용 및/또는 반응하는 섬유 주변 구역을 포함할 수 있다. 화학적 처리제는 또한 주변 매트릭스 재료에 완전히 분산 또는 분해될 수 있다.

비록 종래 실란 커플링제를 본 화학적 처리제에서 사용할 수 있어도, 유리 표면과의 상호작용 또는 반응의 메카니즘은 종래 방법에서 일어나는 것과 다르다. 본 방법 동안 존재하는 물이 본래 없기 때문에, 알콕시실란은 직접 유리 표면과 반응하여 실록산 결합을 제공하고 알콜을 유리시킨다. 실제로, 알콕시실란이 본 발명에 따라 가공되는 경우 노출되는 조건하에서 본 화학적 처리제에서 가수분해하지 않는 것을 제시하는 실험적 증거 (양성자 NMR 데이터)가 있다. 본 화학적 처리제에서 사용되는 커플링제의 알콕시실란기는 활동성으로 유리 표면과 반응 또는 상호작용하여 실록산 결합을 형성하고 알콜을 유리시킨다. 그래서, 알콕시실란 커플링제가 본 발명에 따른 화학적 처리제에 존재하는 경우 양호한 복합 특성을 열경화성 및 열가소성 복합물 모두에서 수득하고, 이에 반해 알콕시실란 커플링제가 화학적 처리제에 존재하지 않는 경우 덜 바람직한 복합 특성을 열경화성 및 열가소성 복합물 모두에서 수득한다는 관찰에 의해 증명되듯이, 본 방법은 열역학적이기 보다, 역학적이다.

만일 본 화학적 처리제에서 알록시실란 커플링제가 일부 역학적 방법을 경유하여 새로 형성된 유리 또는 기타 강화 섬유 표면과 반응 또는 상호작용하면, 충분히 반응성 작용기를 함유하는 분자의 기타 형태, 예컨대 상기 지적한 것들은 또한 역학적 방법을 경유하여 유리 또는 기타 강화 섬유 표면과 반응 또는 상호작용할 것이다. 추가로, 역학적 방법을 경유하여 유리 또는 기타 강화 섬유 표면과 반응 또는 상호작용하는 상기 동일 작용기는 또한 역학적 방법을 경유하여 화학적 처리제에서 유기 재료의 나머지 및/또는 매트릭스 재료와 반응 또는 상호작용할 수 있다. 그 다음 유리 또는 기타 섬유 표면 또는 근접해서 계면성 구역을 만들 수 있고, 또한 화학적 처리제의 평균 분자량을 증가시켜, 이에 의해 생성 유리 스트랜드 생성물에 바람직한 물리적 특성을 부여할 수 있다. 그래서, 본 발명의 이점은 커플링제를 광범위에서 사용하고 섬유와 매트릭스간의 계면상 구역을 만드는 유연성을 포함한다.

강화 섬유와 매트릭스 재료간의 원하는 기계적 특성을 나타내는 복합품에 있어서, 화학적 처리제는 바람직하게 복합품의 매트릭스 재료와 상용가능하다. 만일 화학적 처리제가 매트릭스 재료와 상호작용 및/또는 반응할 수 있다면, 통상, 화학적 처리제를 매트릭스 재료와 상용가능하다고 생각한다. 적용된 화학적 처리제의 어느쪽 형태의 박막형성제는 매트릭스 재료로서 동일한 중합체성 재료를 포함하고 충분한 양으로 제공되어 복합품의 매트릭스의 부분 또는 전부를 형성할 수 있다.

화학적 처리제는 전체 또는 부분적으로 매트릭스 재료와 혼화시킬 수 있고/거나, 매트릭스 재료로부터 분리상을 형성할 수 있다. 만일 분리상이면, 각 섬유 주위에 위치된 화학적 처리제는 매트릭스 재료에 분산된 다수의 분리상 구역 및/또는 이의 대응 섬유를 둘러싸는 단일, 분리상 구역을 형성할 수 있다.

복합품을 한가지 형태의 화학적 처리제 및 상이한 형태의 매트릭스 재료로 제조하는 것이 바람직한 경우, 열경화성 형태의 화학적 처리제를 바람직하게 열가소성 매트릭스와 사용한다. 저분자량 열경화성 형태의 화학적 처리제는 열가소성 방법동안 경화시킬 수 있고/거나 열가소성 매트릭스 재료의 쇄말단과 반응시킬 수 있다. 결국, 상기 형태의 분자는 열가소성 매트릭스 재료를 용이하게 가소시키지 않을 것이다. 적당한 화학적 처리제의 선택에 있어서, 열가소성 매트릭스 수지의 화학적 구조 및 저분자량 열가소성 재료가 매우 상이한 경우 일부 저분자량 열가소성 재료가 열가소성 매트릭스 수지를 가소시킬 수 있다는 것을 주목해야 한다. 상기 상이한 열가소성 재료의 예는 화학적 처리제의 부분으로서 디부틸테레프탈레이트 및 매트릭스 재료로서 폴리프로필렌이다.

선택적으로, 화학적 처리제는 추가로 화학적 처리제와 매트릭스 재료간의 상호작용 및/또는 반응을 개선하기 위해 상용화제를 포함할 수 있고, 이에 의해 그 밖에 비상용성 또는 소상용성 중합체성 성분 또는 매트릭스 재료에서 더욱 상용성(예를 들어, 더욱 혼화성)인 처리제의 성분을 제조한다. 열경화성 또는 열가소성 화학적 처리제를 열가소성 매트릭스 재료와 사용하는 경우, 예시적 상용화제는 PBT 단량체 등가물 디-n-부틸 테레프탈레이트 및 1,4-부탄디올의 디벤조에이트 에스테르; PET 단량체 등가물 디에틸 테레프탈레이트 및 에틸렌 글리콜의 디벤조에이트; 및 나일론 단량체 등가물 카프로락톤, 아디폴리클로라이드 및 n-아미노헥산의 부가물 및 1,6-헥산디아민 및 헥사노일클로라이드의 부가물을 포함한다.

화학적 처리제의 어느 형태를 열경화성 매트릭스 재료와 사용하는 경우, 더욱 반응성인 상용화제를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 폴리에스테르 또는 비닐에스테르 열경화성수지에 있어서, 적당한 상용화제는 글리시딜 메타크릴레이트 밸단봉입 이산 및 트리멜리트산 무수물 계의 에스테르이다. 폴리에스테르 및 비닐에스테르 열경화성수지에 대한 적당한 상용화제의 특정 예는 디알릴프탈레이트 (DAP, 상용가능), 글리시딜메타크릴레이트 봉입 이소프탈산, 트리멜리트산 무수물-도데시네이트, 테레프탈산의 비스알릴알콜 부가물 및  $CH_3CH_2(OCH_2CH_2)_n(CH_2)_mCO_2H$  (식중, n은 3 내지 7의 정수이고 m은 16이다(예를 들어, CBA-60, 일리노이, 시카고의 Witco Chemical 제))를 포함한다. 에폭시기재 열경화성수지에 있어서, 글리시돌에 기재한 에스테르는 적당한 상용화제, 예컨대 그 자체로 글리시딜메타크릴레이트, 아디프산의 디글리시딜에스테르 및 트리글리시딜이소시아누레이트(TGIC)일 수 있다.

화학적 처리제는 또한 하나 이상의 가공 조제를 포함하여 제조방법동안 어느 정도 화학적 처리제의 사용을 촉진하고/거나 생성 복합품의 특성을 최적화시킬 수 있다. 열경화성 형태의 화학적 처리제에 있어서, 가공 조제는 예를 들어 섬유에 적용하기 전에 열경화성 형태의 화학적 처리제의 점도를 낮추기 위한 점도 강하제를 포함할 수 있다. 점도 강하제는 실질적으로 무용매이고 바람직하게 열경화성 박막형성제의 경화를 돋는다. 열경화성 형태의 화학적 처리제에서 사용되는 가공 조제는 예를 들어 스티렌 및 퍼옥시드를 포함할 수 있다. 스티렌을 바람직하게 사용하여 박막형성제를 얇게 하고 열경화 반응에 참가시킨다. 퍼옥시드는 바람직하게 촉매 또는 경화제로서 작용한다.

선택적으로, 유리 섬유를 사이징하는데 전형적으로 사용되는 첨가제의 기타 형태의 비수성 형태를 또한 본 화학적 처리제에서 가공 조제로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 가공 조제 또는 첨가제를 사용하여 유리 토우 또는 스트랜드의 윤활성을 조절하고, 발생된 정전의 상대량을 조절하거나 유리 스트랜드 또는 토우 생성물의 조작성을 조절할 수 있다. 가공 조제 또는

윤활제, 예를 들어, 광물유내 폴리에틸렌글리콜 에스테르 에멀션(예를 들어, Emerlube 7440, 노쓰케롤라이나, 살럿의 Henkel Textile Technologies 제); 폴리에틸렌글리콜, 예를 들어, PEG-400-MO (폴리에틸렌 글리콜 모노올레이트) 및 PEG-400-모노이소스테아레이트 (헨켈사 (Henkel Corporation) 제); 및 부톡시에틸스테아레이트 (BES)를 첨가하여 윤활성을 조정할 수 있다. 상기 윤활제는 윤활제로서 작용하여 유리의 흐름성을 강화시키는데 작용하고, 현명하게 사용하는 경우, 만일 있다면, 최종 복합품의 특성에 역효과를 거의 미치지 않아야 한다. 정전 발생을 가공 조제 예컨대 폴리에틸렌이민, 예를 들어, 에머리(Emery) 6760-O 및 에머리 6760-U (헨켈사제)를 첨가하여 조절할 수 있다. 조작성을 양호한 스트랜드 집적성 및 응집성을 제공할 수 있는 가공 조제 예컨대 폴리비닐 피롤리돈 (예를 들어, PVP K90, 뉴저지, 웨인의 GAF Corporation 제), 및 섬유를 가습시키는 매트릭스 재료의 성능을 개선할 수 있는 가습제 또는 계면활성제 예컨대 Pluronic L101 및 Pluronic P105 (모두 BASF Corporation 제)로 강화시킬 수 있다. 그러나, 존재하는 임의 성분은 배합물을 갖고 화학적 처리제가 무용매로 남아 있는 양으로 첨가한다.

본 발명의 화학적 처리제를 적용하기 위한 방법 및 장치의 바람직한 구현예를 추가로 도면을 참조하여 자세히 기재할 것이다. 도 1은 화학적 처리제를 복합품의 제조에 사용되는 섬유 10에 적용하기 위한 장치 20의 한가지 구현예를 증명하고, 부식 24 위의 용융기에서 용융 유리 재료의 원으로부터 다수의 유리 강화 섬유 12를 연속적으로 형성하기 위해 공지된 기술에 따라 작업상 채택된 섬유형성 기구 22, 예컨대 종래 유리 섬유형성 부식 24를 포함한다. 상기 예시적 방법에서, 유리 강화 섬유 12는 형성된 후 잠시동안 열에너지를 유출시킨다. 하나 이상의 도포기 26, 예컨대 표준 단식 또는 복식 롤형 도포기 28 및 팬 30을 사용하여 상기 예시적 화학적 처리제중 하나를 강화 섬유 12에 적용하여 다수의 피복된 섬유 32를 형성할 수 있다. 화학적 처리제를 적용한 후 계속해서 진행하는 방법, 즉 상당수의 섬유 10을 절단하지 않고, 화학적 처리제의 점도를 적용전 충분히 낮게 또는 상기와 같이 적용후 충분한 양을 강화시킨다.

화학적 처리제를 새로 형성된 유리 섬유 12에 적용하는 2 가지 대안 방법을 후기한다. 화학적 처리제의 점도가 상대적 저온에서 상대적으로 낮은 경우 (예를 들어, 150 °F (66 °C) 이하의 온도에서 150 cps 이하의 점도) 예시적 방법 1을 사용한다. 예시적 방법 2를 고점도 화학적 처리제와 사용한다. 상기 실시예 1-4(K) 및 6으로부터 박막형성제의 하나를 포함하는 화학적 처리제를 방법 1에서 사용할 수 있다. 실시예 5, 7 및 8로부터 박막형성제의 하나를 포함하는 화학적 처리제를 방법 2에서 사용할 수 있다. 방법 1에서 사용되는 임의 화학적 처리제를 또한 방법 2에서 사용할 수 있다. 방법 1 또는 방법 2에서 사용될 수 있는 임의 화학적 처리제를 또한 또다른 예시적 개인 방법 3에서 사용할 수 있다.

#### 방법 1:

화학적 처리제를 적용하는 상기 방법은 도포기 26의 위치를 유리 섬유 12의 기류에 수직인 플래인(plane)(즉, 섬유 10의 흐름) 뿐만 아니라 섬유 10을 함유하는 플래인에 조정된 것과 같은 도포기 26 주변의 구역에서 조정된 종래 유리 강화 섬유형성 장치를 사용한다. 도포기 26을 외팔보를 이용하여 바퀴달린 손수레에 고정시킨다. 손수레를 레일위에 놓아 섬유의 흐름 방향에 대해 직각인 축을 따라 용이하게 위치시킬 수 있도록 한다. 손수레의 상부를 가위 책 및 웜기어 배치에 의해 손수레의 몸체에 연결시킨다. 이것은 도포기 26을 부식 24에 대해 올리거나 내리게 한다. 가공을 진행하면서 도포기 26의 위치를 양축에 따라 조정할 수 있다. 화학적 처리제를 금속 들통, 예컨대 5 젤론 (19 L) 버킷 (bucket)에 저장시킨다.

화학적 처리제의 가열은 선택적이다. 화학적 처리제를 가열시키기 위해, 버킷을 열판에 위치시키고/거나 버킷 가열기, 예컨대 미시건, 가든시의 OHMTEMP Corporation 제 모델 5로 둘러쌀 수 있다. 화학적 처리제의 온도는 다양한 AC 열전기 쌍기재 가열 조절기, 예컨대 Fisher Scientific 또는 VWR Scientific 과 같은 주요 실험용 공급 하우스제인 것들에 의해 원하는 정도로 유지시킨다. 화학적 처리제를 도포기 팬 30을 왕복으로 연동식 펌프, 예컨대 모두 (일리노이, 바링톤에서 콜파머의 분할지) Barnant Company 제인, 마스터플렉스 (Masterflex) 펌프 조절기 모델 # 7549-50 및 마스터플렉스 관부 # 6402-73을 장착한 마스터플렉스 모델 # 7529-8을 이용하여 펌프한다. 도포기 26은 유리 섬유형성 방법용 표준 디자인이고, 직경이 3.0 인치(7.6 cm)이고 분당 3 내지 20 퍼트(0.9 내지 6.1 m) 범위의 속도로 전기 모터에 의해 구동되는 단식 흑연 롤러 28을 지지하는 금속팬 30으로 이루어진다. 대안 펌프를 연동식 펌프, 예컨대 NC, Sanford, Zenith Pump Division, Parker Hannifin Corporation 제, Zenith 펌프 모델 # 60-20000-0939-4를 대체하는데 사용할 수 있다. 상기 대안 펌프는 가열 공급구 및 리턴 호스 조합이 장착된 기어형 펌프이고, 통상 하기 특징을 갖는다: 테프론선, 고압, 내부직경 0.222" (0.564 cm) × 길이 72" (183 cm), 12,000 psi (83 MPa) 연소, 3000 psi (21 MPa) 작업 압력, 스테인레스강, 7/16-20 실 JIC 내부 전환 장치, 120 볼트, 300 와트, 100 옴 플라티늄 RTD, 오하이오, 콜롬버스의 The Conrad Company, Inc. 제 Amphenol # 3106A-14S-06P 플러그를 지닌 72"길이 줄(가열 호스 조합은 두가지 대안(연동식 대 기어형) 펌프 계간의 차이이다).

#### 방법 2:

또 다른 예시적 방법에서, 복식률 도포기를 비수성 형태의 고점도, 상승 온도 화학적 처리제를 적용하기 위해 사용한다. 복식률 도포기를 유리형성 장치에 비례하는 위치에 고정시킨다. 복식률 도포기의 위치는 본래 표준 유리 섬유형성법에서 발견된 것과 동일하고, 이는 대략 부싱으로부터 50 인치(127 cm) 이다. 상기 방법에서 화학적 처리제에 사용되는 가열계 및 펌프계는 방법 1에 대해 상기와 동일한 것이다.

복식률 도포기는 화학적 처리제를 작은 일차 도포기 롤로 이전하고 측정하기 위해, 2개의 롤 중 큰 이차 도포기 롤을 포함한다. 화학적 처리제를 섬유에 직접 적용하는데 직접 일차 롤을 사용한다. 일차 롤의 상대적 소직경은 롤과 섬유간에 이들 간의 감소된 접촉 면적을 제공하여 견인력을 감소시킨다. 섬유에서 장력을 또한 견인력의 감소로 인해 감소시킨다. 적용된 화학적 처리제의 두께를 일차 및 이차 롤간의 갭을 조절하고 소규모 롤상에 닥터 블레이드를 제공하여 측정할 수 있다. 상기 복식률 도포기를 피터슨(Petersen)에 대해 미국 특허 제 3,817,728 호 및 스미스(Smith et al)에 대해 미국 특허 제 3,506,419 호에 기재하고, 이의 기재를 참조로서 여기에 혼입한다.

### 방법 3:

상기 바람직한 구현예에서, 방법 2의 복식률 도포기 및 방법 1의 위치 조정 성능을 화학적 처리제용 상기 가열 및 펌프 계와 함께 사용한다. 피복 섬유 32를 게더링 기구 34, 예컨대 종래 게더링 슈를 이용하여 스트랜드 14 상에 함께 게더링한다. 인발 기구 36, 예컨대 종래 반대 인발 바퀴 쌍을 본 기술에 잘 공지된 방식으로 부싱 24로부터 섬유 12를 연속적으로 인발하는데 사용한다. 스트랜드 14를 패키지(나타내지 않음)상에 감거나 원하는 길이의 조각으로 절단하고 후속 가공 오프라인을 위해 복합품으로 저장한다. 대신, 복합 스트랜드 14를 게더링 단계로 복합품 인라인으로 직접 가공시킬 수 있다.

연속적으로 형성된 강화 섬유 12 이외에, 섬유 10은 추가로 적당한 매트릭스 재료로부터 제조된 다수의 매트릭스 섬유 13을 포함할 수 있다. 만일 매트릭스 섬유 13을 사용하면, 화학적 처리제의 적용 단계는 강화 섬유 12에 적용된 동일 또는 상이한 화학적 처리제로 매트릭스 섬유 13을 사이징 및/또는 예비함침하는 것을 포함한다. 만일 상이한 형태의 매트릭스 섬유 13을 사용하면, 또한 상이한 화학적 처리제를 각 형태의 매트릭스 섬유 13에 적용하는 것이 바람직할 수 있다. 유사하게, 만일 상이한 형태의 강화 섬유 12를 사용하면, 상이한 화학적 처리제를 각 형태의 강화 섬유 12에 적용하는 것이 바람직할 수 있다. 연속적으로 형성되는 예비형성되든, 동일한 기술 및 장비를 사용하여 각 형태의 강화 섬유 및 매트릭스 섬유를 화학적으로 처리할 수 있다.

### 화학적 처리제 실시예

하기 제공된 것은 유리 강화 섬유 및 각종 매트릭스 섬유에 적용하고, PBT, 나일론 및 폴리프로필렌 매트릭스 수지와 사용하는데 적당한 화학적 처리제의 예이다. 각종 매트릭스 섬유를 대응 매트릭스 수지로서 동일한 재료로 제조한다. 명칭 "HEAT" 및 "NO HEAT"은 각각 이의 대응 섬유에 적용한 후, 나열된 화학적 처리제를 상당한 정도로 가열시키거나 가열시키지 않는 것을 의미한다. "NO HEAT"를 지닌 강화 섬유에 대한 하기 화학적 처리제를 또한 대응 매트릭스 수지로부터 제조된 매트릭스 섬유상에 사용할 수 있다. 연속적으로 형성된 유리 섬유가 종래 위치에서 도포기에 이르는 경우(예를 들어, 도포기가 용융 유리의 원으로부터 상당한 거리인 경우), 유리 섬유는 여전히 일부 잔류 열을 발산시킨다. 그러나, 부싱으로부터 상기 거리에서, 섬유로부터 발산되는 열의 양은 적용된 화학적 처리제의 일부에 임의 상당한 영향을 가질 만큼 충분하지 않을 수 있다. 명칭 "NO HEAT"는 그러므로 조건을 포함한다.

### 실시예 A

복합 매트릭스 수지: PBT.

강화 섬유용 배합:

(1) HEAT 용: 83 % HELOXY 조정제 67, 10 % EPON SU-2.5, 5 % 말레산 무수물 및 2 % A-1100;

(2) NO HEAT 용: 95 % HELOXY 조정제 67, 3 % HELOXY 조정제 505 및 2 % A-1100.

매트릭스 섬유용 배합:

(1) HEAT 용: 83 % HELOXY 조정제 67, 10 % EPON 160 및 7 % DICY;

(2) NO HEAT 용: 83 % HELOXY 조정제 67, 10 % HELOXY 조정제 62 및 7 % TGIC.

#### 실시예 B

복합 매트릭스 수지: 나일론.

강화 섬유용 배합:

(1) HEAT 용: 44.5 % PG-히드록시 말단기를 갖는 푸마르산염, 44.5 % TONE 0260, 5 % DESMODUR N-100, 5 % BES 및 1 % A-1100;

(2) NO HEAT 용: (a) 47 % 프로폭시화 비스-A 말레산염, 47 % TONE 0260, 5 % BES 및 1 % A-1100; 또는 (b) 99 % 알릴프로폭실레이트 우레탄 및 1 % A-1100.

매트릭스 섬유용 배합:

(1) HEAT 용: (a) 90 % 알릴프로폭실레이트 우레탄 및 10 % 암산; 또는 (b) 90 % 알릴프로폭실레이트 우레탄, 5 % PG-푸마르산염(히드록시 말단) 및 5 % DESMODUR N-100;

(2) NO HEAT 용: 47.5 % 프로폭시화 비스-A 말레산염, 47.5 % TONE 0260 및 5 % BES.

#### 실시예 C

복합 매트릭스 수지: 폴리프로필렌.

강화 섬유용 배합:

(1) HEAT 용: (a) 68 % PG-푸마르산염, 20 % 프로폭시화 알릴알콜, 5 % 말레산 무수물, 5 % TBPP 및 2 % A-1100 또는 A-174; 또는 (b) 83 % PG-푸마르산염(히드록시 말단), 5 % DESMODUR N-100, 5 % 말레산 무수물, 5 % TBPP 및 2 % A-1100 및 A-174;

(2) NO HEAT 용: (a) 88 % 알릴프로폭실레이트 우레탄, 10 % EPON 8121 및 2 % A-1100; 또는 (b) 90 % 알릴프로폭실레이트 우레탄, 5 % 디알릴프탈레이트, 2 % 말레산 무수물, 2 % BPO 및 1 % A-1100.

매트릭스 섬유용 배합:

(1) HEAT 용: 91 % 알릴프로폭실레이트 우레탄, 5 % 디알릴프탈레이트, 2 % 말레산 무수물 및 2 % TBPP;

(2) NO HEAT 용: (a) 90 % 알릴프로폭실레이트 우레탄 및 10 % EPON 8121; 또는 (b) 91 % 알릴프로폭실레이트 우레탄, 5 % 디알릴프탈레이트, 2 % 말레산 무수물 및 2 % BPO.

약자 DICY 는 디시아노디이미드를 나타내고, 이는 에폭시 수지용 고온 아민기재 경화제이다. DICY 경화제 및 반응성 조정제 디알릴프탈레이트(점도 저하용) 모두는 Aldrich Chemical Company 제이다. DESMODUR N-100 은 Witco Chemical Company 제 폴리이소시아네이트이다. PG-푸마르산염, 프로폭시화 비스-A 말레산염(프로폭시화 비스페놀-A 말레산염), 알릴프로폭실레이트 우레탄, 프로폭시화 알릴 알콜 및 암산(즉, n-부틸 암산)을 상기와 같이 모두 제조할 수 있다. BES 는 부톡시에틸스테아레이트를 나타내고, 이는 상기 화학적 처리제에서, 전체 또는 부분적으로, 화합물 예컨대 아디폴리클로라이드 및 n-아미노헥산의 부가물 또는 1,6-디아미노헥산 및 헥사노일클로라이드의 부가물, 카프로락톤 (Aldrich Chemical Co. 제), 및 암산, 예컨대 n-부틸 암산으로 대체될 수 있고, 상기 대체 화합물은 BES 에 의해 제공된 것 이외에 기타 작용을 실행시킬 수 있다. TPBP 및 BPO 는 각각 페옥시드 t-부틸페옥시벤조에이트 및 벤조일 페옥시드이고, 일리노이, 시카고의 Akzo-Nobel Chemical Company 제이다. EPON 8121 은 Shell Chemical Company 제 비스페놀-A 형 에폭시 수지이다.

99 % 알릴프로폭실레이트 우레탄 및 1 % A 1100 의 화학적 처리제를 유리 섬유에 적용하고, 피복된 섬유를 복합 스트랜드로 형성하고, 복합 스트랜드를 나일론 열가소성 매트릭스 재료의 덮개로 피복 또는 봉입시키고, 봉입된 복합 스트랜드를 펠렛으로 절단하고, 펠렛을 복합 시험편으로 사출성형시킨다. 봉입된 복합 펠렛을 후기 기재된 본 발명의 유선 피복법을 이용하여 형성한다. 상기 복합 시험편에서 유리 섬유를 매트릭스 재료에서 완전히 분산시키지 않는다. 완성된 복합품에서 개별 스트랜드로부터 유리 섬유의 완전한 분산의 상기 부족은 화학적 처리제의 적어도 일부가 제조 공정 동안 어느 정도 충분히 반응하여 섬유를 복합품의 성형 동안 용융 매트릭스 재료로 분리 및 분산시키는 것을 방지한다는 것(즉, 스트랜드 응집을 유지한다는 것)을 의미한다. 이의 반응성을 감소(즉, 복합품 성형 공정도중 각 복합 스트랜드에서 섬유 응집을 감소)시키고 이에 의해 매트릭스 재료에서 강화 섬유의 분산을 더 많이 수득하기 위해, 알릴프로폭실레이트 우레탄을 또다른 박막형성제로 회석시킬 수 있고, 예를 들어, 나일론용 TONE 0260 (폴리카프로락톤, Union Carbide Corp. 제)을 사용할 수 있다.

하기는 본 발명에 따른 열경화성 형태 및 열가소성 형태의 화학적 처리제의 추가예이다.

#### 나일론기재 화학적 처리제:

약 9 kg 의 폴리카프로락톤, 구체적으로 TONE 0260 (Union Carbide Corporation 제), 및 약 9 kg 의 폴리에스테르 알키드, 구체적으로 프로폭시화 비스페놀-A 말레산염을 분별 5 겔론(19 L) 금속 캔속에 축적시켜 특히 바람직한 나일론기재 열가소성 형태의 화학적 처리제를 제조한다. 상기 두가지 재료의 완전한 용융 또는 액체화시, 상기를 가열된 5 겔론 (19 L) 캔에 혼합시키고 혼합물이 균질화될 때까지 교반시킨다. 완전한 혼합을 달성할 때까지(약 30 분) 계속 교반하면서 온도를 200 °F (93 °C) 이상에서 유지시킨다. 그 다음 가열을 멈추고 혼합물을 190 °F (88 °C) 로 냉각시킨다. 온도를 190 °F (88 °C)에서 유지하는 동안, 약 360 g 의 아민 실란 커플링제 A-1100 (감마아미노프로필트리에톡시실란)을 계속 교반하면서 혼합물에 첨가한다. 생성 화학적 처리제는 49 ~ 49.5 중량% TONE 0260, 49 ~ 49.5 중량% 프로폭시화 비스페놀-A 말레산염 및 1 ~ 2 중량% A-1100 을 함유한다. 상기 화학적 처리제는 약 25 °C 에서 고체이고 75 °C 에서 660 cps, 100 °C 에서 260 cps, 125 °C 에서 120 cps 및 150 °C 에서 60 cps 의 점도를 갖는다.

그 다음 화학적 처리제를 이의 용기와 함께 상기 방법 2 에 기재된 버킷 가열기로 옮기고, 적당한 도포기로 펌프시킨다. 유리 섬유 12 를 끓게 하고 도포기 률 28 을 접촉시킨다. 그 다음 약 115 °C 에서 화학적 처리제를 유리 섬유 12 상에 옮긴다. 섬유 12 를 종래 슈 34 에서 게더링하고 콜릿(collet)상에 감아서, 정사각형 모서리 패키지를 만들고 냉각시킨다.

생성 패키지는 안정하고 운반가능하며, 조방사는 밖으로 잘 흐른다. 생성 복합 스트랜드 14 를 사출성형 도포물에서 궁극적 사용을 위해 유선피복 및 펠렛으로 절단시킬 수 있다.

#### PBT기재 화학적 처리제:

17.28 kg 의 1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르 (HELOXY 67) 를 5 겔론 (19 L) 금속 캔속에 축적시켜 특히 바람직한 PBT기재 열가소성 형태의 화학적 처리제를 제조한다. 상기에 피마자유의 폴리글리시딜 에테르 540 g (HELOXY 505) 을 첨가한다. 상기 혼합물에 180 g 의 A-1100 (감마아미노프로필트리에톡시실란)을 커플링제로서 첨가한다. 생성 화학적 처리제는 96 중량% HELOXY 67, 3 중량% HELOXY 505 및 1 중량% A-1100 을 함유한다. 상기 혼합물을 균질해 질때까지 교반시킨다. 그 다음 이것을 이의 용기와 함께 버킷 가열기, 예컨대 방법 1 의 것 (비록 상기 화학적 처리제를 가공하기 위해 가열시키는 것이 불필요해도) 에 옮긴다. 상기 화학적 처리제를 적용하기 위해, 도포기 26 을 부싱 24 로부터 8 ~ 10 인치(20.32 ~ 25.4 cm)내로 상승시킨다.

#### 폴리에스테르 또는 비닐에스테르기재 화학적 처리제:

6.75 kg 의 DER 337 에폭시 (비스페놀-A 에폭시 수지, Dow Chemical Compnay 제) 를 5 겔론 (19 L) 금속 캔속에 축적시켜 특히 바람직한 폴리에스테르 또는 비닐에스테르기재 열경화성 형태의 화학적 처리제를 제조한다. 모든 고체가 완전히 액체화될 때까지 상기 재료를 220 °F (104 °C) 로 가열시키고 교반한다. 6.75 kg 의 아랄다이트 (Araldite) GT7013 에폭시 (비스페놀 A 에폭시 수지, Ciba Geigy Corporation 제) 를 상기 액체에 첨가한다. 아랄다이트를 2 시간 동안 상당한 교반과 함께 천천히 첨가한다. 아랄다이트 에폭시의 완전한 용해시, 혼합물을 공기중에서 200 °F (93 °C) 로 냉각시키고, 0.76 kg 의 Pluronic L101 (에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 공중합체 계면활성제, BASF 제) 및 2.21 kg 의 Pluronic P105 (에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 공중합체 계면활성제, 또한 BASF 제)를 첨가한다. 또한 동시에 1 kg 의 PEG 400 MO (폴리에틸렌 글리콜 모노올레이트, 헨켈사제) 및 0.5 kg 의 부톡시에틸스테아레이트(BES)(일리노이, 노스필드의 Stepan Company 제)를 첨가한다. 혼합물을 160 ~ 170 °F(71 ~ 77 °C) 의 온도에서 계속 교반하면서 추가로 냉각시키

고, 이점에서 2 kg 의 A-174 (감마메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, Witco Chemical Corporation 제) 을 첨가한다. 최종적으로, 20 g 의 Uvitex OB (뉴욕, 호손의 Ciba-Geigy 제 형광발광제) 를 혼합물에 교반하면서 첨가하여 양호한 분산을 촉진시킨다. 생성 화학적 처리제는 33.78 중량% DER 337 에폭시, 33.78 중량% 아랄다이트 GT7013 에폭시, 3.79 중량% Pluronic L101, 11.05 중량% Pluronic P105, 5 중량% PEG 400 MO, 2.5 중량% BES, 0.10 중량% Uvitex OB 및 10 중량% A-174 를 함유한다. 그 다음 화학적 처리제를 이의 용기와 함께 방법 2 에 기재된 버킷 가열기속에 옮긴다.

#### 에폭시기재 화학적 처리제:

A-187 (감마클리시독시프로필트리메톡시실란, Witco Chemical Company 제) 을 A-174 대신 사용하는 것을 제외하고 상기 예의 열경화성 형태의 화학적 처리제의 배합은 폴리에스테르 및 비닐에스테르기재 열경화성 형태의 화학적 처리제에 대해 상기와 같다.

#### 2-실란, 폴리에스테르 또는 비닐에스테르기재 화학적 처리제:

A-174 단독 대신 1.25 kg (5 중량%) A-187 및 1.25 kg (5 중량%) A-174로 구성된 실란 커플링제인 것을 제외하고, 다른 화성 (폴리에스테르, 비닐에스테르 또는 에폭시)인, 상기 예의 열경화성 형태의 처리제의 배합은 상기 폴리에스테르 또는 비닐에스테르기재 열경화성 형태의 화학적 처리제에 대해 기술한 바와 같다.

도 3 에 나타낸 바람직한 구현예에서, 매트릭스 섬유 13 을 예비형성하고 그 다음 복합 스트랜드 14 속에 게더링하기 전에 강화 섬유 12 와 혼합시킨다. 대안적으로, 매트릭스 섬유 13 을 강화 섬유 12 와 인라인으로 연속적으로 형성할 수 있다. 매트릭스 섬유 13 은 최종적으로 생성 복합품의 부분 또는 전체를 형성한다. 섬유 10 은 연속적으로 형성되고 예비형성된 강화 섬유 12 또는 단지 예비형성된 강화 섬유 모두를 포함할 수 있다. 만일 예비형성된 강화 섬유 12 를 사용하면, 이들은 단지 예비형성된 강화 섬유 12 만을 함유하는 스트랜드 14 속에 직접 가공시킬 수 있다. 상기 예비형성된 강화 섬유 12 를 또한 도 3 에 나타낸 예비형성된 매트릭스 섬유 13 에서와 동일 또는 유사한 방식으로 임의 기타 형태의 섬유와 혼합시킬 수 있다. 단지 2 개의 예비형성된 섬유의 스풀 또는 패키지를 나타내는 반면, 임의 적당한 수의 예비형성된 섬유의 패키지를 입증된 방식 또는 또다른 적당한 방식으로 공급할 수 있다.

섬유를 스트랜드 14 속에 게더링하기 전에 동일한 도포기 26 을 예비형성된 섬유 (예를 들어, 가상선 13' 에 의해 지적된 예비형성된 매트릭스 섬유) 및 연속 형성된 섬유 (예를 들어, 연속 형성된 강화 섬유 12) 모두를 화학적으로 처리하는데 사용할 수 있다. 대신, 분리 도포기 26' 를 예비형성된 섬유 (예를 들어, 예비형성된 매트릭스 섬유 13) 를 화학적으로 처리하는데 사용할 수 있다. 만일 분리 도포기 26' 를 사용하면, 게더링 기구 34 는 바 또는 롤러 39 를 포함하여 스트랜드 14 로 게더링되기 전에 섬유 12 및 13 을 혼합할 수 있다. 예비형성된 섬유 및 연속 형성된 섬유를 미국 특허 출원 시리즈 제 08/527,601 호(1995년 9 월 13 일 출원)에 기재된 것과 같이 동일한 도포기를 함께 이용하거나 상이한 도포기를 각각 이용하여 화학적으로 처리시킬 수 있고, 이의 설명을 참조로 삽입시킨다. 대신, 섬유 10 의 일부, 예를 들어, 매트릭스 섬유 13 을 화학적 처리제를 먼저 적용하지 않고 피복된 섬유 32 를 함께 게더링할 수 있다.

적용된 화학적 처리제를 섬유의 게더링 단계 전, 도중, 및/또는 후에 가열시킬 수 있다. 만일 이것이 열경화성수지로 작용하면, 적용된 화학적 처리제를 복합 스트랜드 14 의 배합도중 어느정도 부분적 또는 완전히 열경화시킬 수 있다. 적용된 열경화성 형태의 화학적 처리제를 열경화시키는 방법 및 시간은 스트랜드 14 로부터 제조되는 복합품의 형태에 달려 있다. 예를 들어, 적용된 화학적 처리제의 완전, 부분 또는 열경화없는 복합 스트랜드 14 를 다수의 짧은 분리 길이로 절단하고, 성형 화합물로 혼합하고, 복합품으로 사출성형시킬 수 있다.

절단된 길이의 스트랜드 14 에서, 적용된 화학적 처리제를 만일 있다면 충분히 경화시켜 복합 스트랜드 14 의 짧은 길이가 후속 가공 동안 응집(즉, 섬유 10 이 함께 있다)되어 있다는 것을 확인한다. 이것이 열경화성수지로서 작용하거나 그밖에 열경화성인 경우, 피복된 섬유상의 적용된 화학적 처리제를 바람직하게 복합 스트랜드 14 의 형성 동안 단지 부분적으로 경화시킨다. 적용된 화학적 처리제의 경화를 바람직하게 복합 스트랜드 14 의 복합품으로의 후속 인라인 또는 오프라인법 (예를 들어, 인발성형, 필라멘트 감기, 전이 사출 성형, 압축성형 등)으로 완결시킨다. 만일 화학적 처리제의 분자량이 복합 스트랜드 14 의 형성 도중 무한대(즉, 최대화)가 되면, 스트랜드 14 는 추가로 하기류 복합형성 도포물에서 가공시킬 수 없기 때문에, 열경화성 형태의 화학적 처리제는 바람직하게 복합품의 형성때까지 단지 부분적으로 경화된다. 복합 스트랜드 형성 가공 도중 존재하는 조건하에서 서로 완전히 반응하지 않는 성분을 선택하여 상기 부분 경화를 또한 달성할 수 있다. 화학적 처리제에서 하나 이상의 열경화성 성분 (예를 들어, 수지)이 복합품의 형성때까지 단지 부분적으로 반응 또는 경화되기 위해 화학적 처리제의 반응성 성분의 상대적인 양을 선택하여 (예를 들어, 화학적 처리제의 화학양론을 조절하여) 또

한 달성할 수 있다. 스트랜드형성 가공 도중 단지 부분적으로 반응 또는 경화될 수 있는 하나 이상의 반응성 성분을 갖는 예시적 화학적 처리제는 약 85 중량% PG-푸마르산염, 약 10 중량% 스티렌 및 약 5 중량% t-부틸페옥시벤조에이트를 함유한다.

상기 실시예 A~C에 나열된 화학적 처리제에서, 수개의 반응종이 나타난다. 대부분의 경우 일부 미반응 화학종이 스트랜드 형성 가공종료시 스트랜드 14 상에 잔류하는 것이 바람직한 반면, 일부 경우에서, 예를 들어, 이소시아네이트 또는 암산을 함유하는 상기 나열된 화학적 처리제에서 스트랜드 형태인 경우 화학종이 완전히 반응하는 것이 바람직할 수 있다. 이 소시아네이트로, 만일 더올이 충분한 양으로 존재하고(예를 들어, 이소시아네이트기의 약 20 배) 만일 화학적 처리제를 충분히 높은 섬유 표면 온도에서 적용하면, 이소시아네이트기를 복합 스트랜드 14에서 충분히 반응시킬 것이다. 유사하게, 만일 반응 조건이 올바르면(예를 들어, 고온 및 상대적 저농도), 화학적 처리제에서 암산을 완전히 이미드로 전환시킬 것이다.

약 45 중량% PG-푸마르산염, 약 50 중량% 스티렌 및 약 5 중량% t-부틸페옥시벤조에이트를 함유하는 화학적 처리제를 제조할 수 있다. 이것은 상기 방법 1 내지 3에 기재된 바와 같이 도포기 장치를 이용하여 유리 섬유에 적용할 수 있고 새로 형성된 유리 섬유로부터 유출하는 열의 첨가시 유리 섬유 스트랜드 14 상에서 경소재로 경화시킬 수 있는 폴리에스테르 수지 배합물을 나타낸다. 약 90 중량%의 스티렌을 제거하여, 상기 폴리에스테르 수지 화학적 처리제를 섬유에 적용하는 경우 단지 부분적으로 경화시킬 수 있다. 약 35 중량%의 에폭시 수지 Epon 828, Shell Chemical Company 제, 약 35 중량%의 반응성 에폭시 조정제 HELOXY 505, 약 28 중량% 말레산 무수물 및 약 2 중량% A 1100을 함유하는 첨가 화학적 처리제를 제조할 수 있다. 상기 에폭시 수지 배합물을 상기 임의 도포기 장치를 이용하여 유리 섬유에 적용할 수 있고, 새로 형성된 유리 섬유로부터 유출하는 열의 첨가시 유리 섬유 스트랜드 14 상에 경소재로 경화시킬 수 있다. 모든 말레산 무수물에 대해 약 90%를 제거하여, 상기 에폭시 수지 화학적 처리제를 섬유에 적용하는 경우 단지 부분적으로 경화시킬 수 있다.

용융 유리로부터 유출하는 열에 더욱 가까운 위치(예를 들어, 부싱 24)에 도포기 26을 올려, 도포기 롤 28 표면(즉, 롤 28이 유리 섬유 10과 접촉하는 곳)에서, 뿐만 아니라 유리 섬유 12의 표면 상에서 열가소성 형태의 화학적 처리제의 점도가 저하되는 것을 관찰하였다. 상기 공정의 단계에서 열가소성수지로서 작용하는 열경화성 형태의 화학적 처리제가 또한 이의 점도의 이같은 저하를 경험할 것이다. 화학적 처리제의 점도내 성분이 도포기 를 28의 표면을 따라 관찰되었다. 점도가 유리 섬유 10의 팬(fan)뒤에서 최저임을 발견하였고, 롤러 28의 어느쪽 끝으로 갈수록 증가한다고 나타난다.

장치 20의 도 1 구현예에 대해, 섬유 12가 충분히 고온에 있는 경우(즉, 섬유 12가 충분한 열에너지를 유출시키는 경우) 화학적 처리제를 적용하여 점도에서 원하는 저하 및/또는 가교 또는 그밖에 적용된 화학적 처리제의 문자량 증가에 의해 열경화의 원하는 정도를 발생시키는 부싱 24에 근접 또는 그밖에 충분히 밀접시켜 도포기 26을 배치한다. 동시에, 도포기 26을 부싱 24로부터 충분히 떨어져서 배치시켜 화학적 처리제를 적용하면서 섬유 12가 화학적 처리제에 상당한 손실(예를 들어, 임의 유기 화학품 또는 화합물의 분해)을 발생시키지 않는 온도에 있게 한다. 이런 식으로, 생성 스트랜드 14를 복합품으로 이후 가공하는데 바람직한 특성으로 제공한다.

화학적 처리제를 적용하기 위한 예시적 섬유 온도는 약 350 °C(662 °F) 이하이고, 일부 처리제를 고온에서 적용하는 것이 상당한 악화 또는 그밖에 손상없이 가능하다. 약 150 °C(302 °F) 만큼 낮은 섬유 온도, 또는 더욱 낮은 온도를 사용할 수 있다. 적용된 화학적 처리제를 보호하고 하나 이상의 상기 두가지 변화를 적용된 화학적 처리제에서 발생시키기 위해, 바람직하게 섬유 12는 약 200 °C(392 °F) 내지 약 300 °C(572 °F)의 온도이다. 어느쪽 형태의 화학적 처리제의 점도가 약 200 °C 내지 약 300 °C의 온도에서 약 200 cps 내지 약 400 cps로 저하하는 경우 만족스런 결과를 수득한다.

통상 처리량을 갖는 종래 부싱 24로부터 인발된 유리 강화 섬유 12에 대해, 도포기 28을 바람직하게 배치시켜 화학적 처리제를 적어도 약 3 인치(7.62 cm), 전형적으로 약 6 인치(15.24 cm)의 최소값에서, 또는 부싱 24로부터(즉, 섬유 12가 부싱을 내보내는 곳으로부터) 유리 섬유 12에 적용한다. 화학적 처리제를 부싱 24로부터 약 8 인치 내지 약 10 인치(20.32 cm 내지 25.4 cm)의 거리에서 유리 강화 섬유 12에 적용할 수 있다. 부싱 24에 비례하는 도포기 26의 정확한 위치는 예를 들어, 적용된 부싱 24의 형태(예를 들어, 부싱으로부터 인발되는 섬유의 수), 용융 유리 재료의 온도, 적용되는 화학적 처리제의 형태, 강화 섬유 12 주변 계면상 구역의 원하는 특성 및 생성 스트랜드 14 및 궁극적으로 복합품에 원하는 특성에 달려 있다.

도 2에 묘사된 대안 구현예를 참조하여, 장치 38은 예비 기재된 장치 20 및 열 보유기 40의 성분을 포함한다. 따라서, 장치 20의 것과 동일 또는 유사한 장치 38의 성분을 동일한 참조 번호로 나타낸다. 열보유기 40을 부분적 또는 완전히 적어도 섬유 12 주위에 배치하고 종래 기술을 이용하여 변조시켜 오랜 시간 동안 섬유 12의 표면 및 추가로 섬유형성 기구 22로부터 훨씬 면 거리로부터 유출하는 열에너지를 유지시킨다. 길이 약 15 인치(38.1 cm), 너비 약 3 인치(7.62 cm)

및 높이 약 16 인치 (40.64 cm)의 개폐 직사각형 박스 모양으로 형성된 시이트 금속으로부터 제조된 예시적 열보유기 40을 이용하여 저처리량 유리 섬유 부싱 24로 만족스런 결과를 수득한다. 저처리량 유리 섬유 부싱 24는 전형적으로 약 30내지 40 lbs./hr (13.62 내지 18.16 kg/hr) 이하의 속도로 유리 강화 섬유 12를 형성한다. 박스모양 열보유기 40을 박막 형성 기구 22와 도포기 26 사이에 배치시켜 적어도 섬유 12를 개폐 42 및 44를 통해 인발시킨다. 바람직하게 열보유기 40은 충분히 절연적이어서 도포기 26이 화학적 처리제를 섬유 12에 적용하는 시간까지 약 150 °C (302 °F) 내지 약 350 °C (662 °F)의 온도에서 각 섬유 12의 표면을 유지시킨다.

저처리량 연속 유리 섬유 형성 부싱 24를 사용하는 경우 상기 열보유기 40의 이용은 특히 유리하다. 저처리량 부싱 24를 이용하여 형성된 섬유 12에 의해 저장된 열에너지의 양은 통상 또는 고처리량 부싱을 이용하여 형성된 섬유 12에 의해 저장된 것 미만이다. 그래서, 열보유기 40은 저처리량 부싱을 이용하여 형성된 섬유 12가 적용된 화학적 처리제로 원하는 반응(점도 저하 및/또는 적어도 부분적 열경화)을 발생시키는데 필요한 온도로 유지하게 한다. 열보유기 40을 조정하여 도포기 26 밑의 아래선 이하 또는 훨씬 밑에 배치하는 것은 섬유 12를 도포기 26으로부터 아래선 또는 이하의 점에서 원하는 상승 표면 온도로 유지시키기 위해서이다. 예를 들어, 열보유기 40과 유사한 구조의 또다른 열보유기를 부분적 또는 완전히 피복된 섬유 32의 주변 및 도포기 26 및 게더링 기구 34 사이에 배치시킬 수 있다. 화학적 처리제의 첨가 경화가 스트랜드 14를 예를 들어 스플상에 수집하기 전, 또는 그밖에 계속해서 가공하기 전에 필요한 경우 상기 첨가 열보유기의 용도는 바람직할 수 있다. 본 발명, 특히 화학적 처리제를 섬유에 적용한 후에 열보유기와 같이 유용할 수 있는 수단의 예를 미국 특허 제 5,055,119호에 기재하고, 이의 설명을 여기에서 참조로서 혼입한다.

적용된 화학적 처리제의 가열에 사용되는 에너지를 만일 완전히가 아니면, 적어도 부분적으로, 피복된 섬유 32로부터 유출하는 열에너지를 공급할 수 있다. 예를 들어, 연속 형성된 유리 섬유로부터 유출하거나 잔류하는 잔류열이 상당한 양의 열에너지를 제공할 수 있다. 연속 형성된 중합체성 매트릭스 섬유 13으로부터 유출하는 잔류 열을 적용된 화학적 처리제에서 원하는 변화에 효과를 미치는데 유사하게 사용할 수 있다.

만일 섬유형성법으로부터 잔류열이 이용가능하지 않거나 불충분하면, 예컨대 섬유 10을 예비형성하고, 냉각시키거나 그밖에 원하는 온도에 있지 않는 경우, 섬유 10을 예비가열시켜 적용된 화학적 처리제에 대해 원하는 열에너지를 부여할 수 있다. 상기 예비가열을 종래 가열계를 이용하여 달성할 수 있다. 예를 들어, 도 2를 참조하여, 종래 개폐 퍼니스(나타내지 않음)를 열보유기 40 대신 사용하여 화학적 처리제를 적용하기 이전 원하는 온도로 적어도 섬유 12를 예비가열시킬 수 있다.

필요한 열에너지를 적어도 일부를 공급하는 섬유 32로부터 유출하는 열에너지를 이용하여, 적용된 화학적 처리제는 이의 점도를 감소시키고/거나 적용된 화학적 처리제의 적어도 일부를 통해 외부로 피복된 섬유 32의 표면으로부터 적어도 부분적으로 열경화된다. 섬유 표면으로부터 외부로의 가열이 적용된 화학적 처리제를 가열시키고 화학적 처리제와 피복된 섬유 32의 표면간의 결합의 최적화를 돋는데 특히 바람직하고 효과적인 방식이다. 게다가, 피복된 섬유 32 표면으로부터 외부로의 가열은 피복된 섬유 32 및 복합품의 매트릭스 재료 각각 간에 적용된 화학적 처리제에 의해 형성된 계면상 구역을 계획하는데 큰 변동을 허용한다. 예를 들어, 내부로부터 적용된 열가소성 형태의 화학적 처리제의 가열은 섬유의 표면에서 이의 점도가 충분히 낮아 섬유 표면의 적당한 가습을 수득하는 것을 확인하는데 도움을 준다. 게다가, 상기 방식으로 적용된 열경화 화학적 처리제의 가열은 적용된 화학적 처리제가 섬유 표면과 계면에서만 완전히 경화되고, 이에 의해 단지 부분적으로 경화되거나 미경화된 화학적 처리제의 외부 구역을 보유하게 하고, 이는 이후 가공 도중 원하는 시간 및 장소에서 완전히 경화시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 외부 구역이 부분적으로 경화되거나 경화되지 않아 화학적 처리제와 이후 적용된 매트릭스 재료간 또는 인접 섬유상에서 적용된 화학적 처리제의 접촉층간의 결합을 촉진시키는 것이 바람직할 수 있다.

바람직하게, 섬유 12로부터 유출하는 열을 적용된 화학적 처리제를 가열시키는데 사용한다. 선택적으로, 적용된 화학적 처리제를 가열하는데 사용되는 에너지를 피복된 섬유 외부의 원으로부터 유출하는 열에너지에 의해 부분적, 실질적 또는 완전히 제공할 수 있다. 예를 들어, 화학적 처리제를 적용한 후, 피복된 섬유 32를 스트랜드 14로 게더링하기 전, 도중 또는 후에 피복된 섬유 32를 종래 개폐 퍼니스(나타내지 않음)에 통과시킬 수 있다. 적용된 처리제를 또한 스트랜드 14를 복합품으로 형성하는 도중 외부적으로 가열시킬 수 있다. 이것을 외부적으로 가열시켜, 적용된 처리제는 이의 점도를 감소시키고/거나 피복된 섬유 32의 표면쪽으로 적용된 화학적 처리제로 이의 외부 표면으로부터 적어도 부분적으로 열경화된다. 그래서, 또한 적용된 화학적 처리제를 가열시키는데 사용되는 에너지를 피복된 섬유 32 및 분산된 하나 이상의 외부 열원으로부터 유출하는 열의 결합으로 제공하여 화학적 처리제를 적용하기 전 및/또는 후 적어도 강화 섬유 12를 가열시킬 수 있다.

화학적 처리제를 고반응성 성분의 사용을 허용하고 화학적 처리제의 열로 인한 악화의 위험의 감소를 돋기 위해 화학적 처리제를 섬유 12에 적용하기 전에 차갑게 유지시킬 수 있다. 적용하기 전 화학적 처리제의 온도를 동일한 이유로 인해 약

실온이하로 유지시킬 수 있다. 화학적 처리제를 임의 적당한 수단으로 원하는 온도로 유지시킬 수 있다. 예를 들어, 냉각 코일(나타내지 않음)을 화학적 처리제내에 침적시킬 수 있다. 연속 형성 유리 섬유를 형성하는 경우, 장치를 또한 화학적 처리제를 적용하기 전 불활성 대기로 유리 섬유 12를 둘러싸도록 고칠 수 있다. 불활성 대기는 습기가 섬유 12의 표면상에 축적하는 것을 방지하도록 도와서, 유리 섬유 표면상에서 잠재적 반응종의 습기유발 열분해 및 습기원인 패시베이션 (passivation)을 저해하여야 한다. 고출력 부싱을 사용하거나 유리 섬유의 온도가 충분히 높은 임의 기타 시간의 경우 불활성 대기는 바람직하지 않을 수 있다. 열보유기 40(도 2 참조) 또는 유리 섬유를 둘러싸는 유사 구조를 이용하여 섬유 12를 여기에 통과시 불활성 대기를 열보유기 40으로 파이프로 운반하여 유리 섬유 12를 불활성 대기로 둘러쌀 수 있다. 적당한 불활성 대기는 예를 들어 질소 및 아르곤 기체 중 하나 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

본 발명의 화학적 처리제의 이점은 이들을 공지 섬유, 스트랜드 및 복합품형성 장치를 이용하여 가공시킬 수 있다는 것이다. 바람직한 구현예에서, 무용매 화학적 처리제를 하기 유선피복 계에서 유리하게 사용할 수 있다.

### 봉입 스트랜드 제조

본 발명의 또 다른 일반적 측면은 적당한 강화 재료, 예컨대 유리 재료, 합성 또는 중합체성 재료, 또는 또 다른 적당한 비유리 재료로부터 제조된 섬유로 강화된 중합체성 또는 수지성 재료를 갖는 복합품으로 성형가능한 하나 이상의 플라스틱봉입 복합품의 제조용 방법 및 장치에 관한 것이다. 봉입된 복합 스트랜드는 실 형태(즉, 장길이) 또는 펠렛 형태(즉, 단길이)일 수 있다.

더욱 특히 각 봉입 복합 스트랜드는 적어도 강화 섬유 및 선택적으로 복합품에 사용되는 열가소성 매트릭스 재료로 제조된 섬유를 포함하는 다수의 섬유를 갖는다. 섬유를 스트랜드 또는 묶음으로 가공하면서, 각 스트랜드는 바람직하게 약 1,500 내지 약 10,000 섬유, 더욱 바람직하게 약 2,000 내지 약 4,000 섬유를 함유한다. 스트랜드를 형성하기 전에 상기를 화학적 처리제로 예비함침시킨다.

예비함침 복합 스트랜드를 열가소성 재료의 덮개로 봉입시킨다. 봉입 복합 스트랜드를 펠렛으로 형성하는 경우, 화학적 처리제를 충분한 양 및 충분한 수의 섬유간에 적용하여 섬유가 펠렛에서 떨어지는 것을 방지한다. 봉입 복합 스트랜드를 실제로 형성하는 경우, 화학적 처리제를 실질적으로 섬유 모두 사이에 배치시킨다.

바람직한 구현예에서, 화학적 처리제는 열가소성 형태의 중합체성 재료이다. 대신, 복합 스트랜드를 함침시키는 화학적 처리제는 완전 경화, 부분적 경화 또는 미경화 상태인 열경화성 형태의 중합체성 재료일 수 있다. 섬유 스트랜드를 선택적으로 엔지니어링 열가소성 매트릭스 재료, 예컨대 복합 스트랜드를 봉입 또는 피복하는데 사용되는 것으로 완전히 함침시킬 수 있다. 비록 일부 엔지니어링 열가소성 재료가 종래 도포기를 이용하여 엔지니어링 열가소성수지를 섬유에 적용하기가 매우 어렵거나 비실용적일 수 있는 상대적으로 고용점 및 고점도를 가져도, 당업자는 본 발명에서 화학적 처리제로서 사용하는 상기 엔지니어링 열가소성수지를 적당히 조정할 수 있다.

바람직하게, 복합 스트랜드를 봉입시키는 덮개를 복합품의 매트릭스를 형성하는데 사용되는 것과 동일한 열가소성 재료로 제조한다. 열가소성 덮개 재료는 덮개의 두께에 따라 복합품의 매트릭스의 부분 또는 전부를 형성할 수 있다. 적어도 복합품의 성형때까지, 바람직하게 화학적 처리제는 충분히 결합하거나 그밖에 덮개가 예비함침된 스트랜드에서 섬유를 묶는데 도움을 준다. 게다가, 화학적 처리제는 복합품의 열가소성 매트릭스 재료와 적어도 상용가능하다.

하나 이상의 열가소성봉입 복합 스트랜드의 바람직한 제조 방법에 있어서, 유선피복 또는 압출피복법을 사용한다. 상기 방법은 하기 단계를 포함한다: 적어도 강화 섬유를 포함하는 다수의 섬유를 제공하는 단계; 화학적 처리제를 적용하여 실질적으로 모든 섬유를 피복시키고 이에 의해 예비함침 섬유를 형성하는 단계; 피복 섬유를 예비함침 스트랜드를 형성하는 실질적으로 모든 섬유 사이에 배치된 화학적 처리제를 갖는 하나 이상의 예비함침 스트랜드로 모두 게더링 또는 그밖에 혼합시키는 단계; 예비함침 스트랜드의 적어도 외부를 열가소성 재료로 피복시켜 하나 이상의 피복 스트랜드를 형성하는 단계; 및 피복 스트랜드를 하나 이상의 유선피복 또는 그밖에 봉입 복합 스트랜드로 형성하는 단계.

용융 강화 재료의 원, 예컨대 유리로부터 강화 섬유를 연속 형성하는 것을 포함하는 인라인법을 이용하여 섬유를 제공할 수 있다. 연속 형성 강화 섬유 이외에, 제공된 섬유는 예비형성 강화 섬유, 예비형성 매트릭스 섬유, 연속 형성 매트릭스 섬유 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기가 수성 계인 경우, 섬유상에서 적용된 화학적 처리제를 가열시켜 피복된 섬유를 예비함침 스트랜드로 게더링하기 전 여기에서 습기의 상당량을 증발시킨다. 상기가 열경화성 형태인 경우, 화학적 처리제를 미경화 또는 부분적 경화 상태에서 섬유에 적용한다. 봉입 복합 스트랜드를 함침시키는 것을 멈추는 미경화 또는 부분적 경화 화학적 처리제를 가공시켜(예를 들어 가열에 의해) 복합품의 성형 도중 봉입 복합 스트랜드의 원하는 조건에 따

라 부가적인 부분적 또는 완전 경화를 유도할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 상기와 같은 무용매 화학적 처리제를 사용한다. 대신, 2 부분 비수성 화학적 처리제를 1995년 6월 7일에 출원된 미국 특허 출원 시리즈 제 08/487,948호에 설명된 대로 사용할 수 있고, 이의 내용을 참조로서 여기에 삽입시킨다.

중합체봉입 스트랜드의 형성용 예시적 계를 도면, 특히 도 4 내지 6에 증명한다. 도 4는 상기 구현예에서 강화 섬유 114로 이루어진, 섬유 113의 원 112를 포함하는 장치 110의 한가지 구현예를 나타낸다. 한가지 예시적 구현예 112는 연속 강화 섬유 114를 연신시키는 용융 강화 재료(예를 들어, 유리)의 종래 부싱 115이다.

도포기 116은 실질적으로 모든 섬유 114 상에서 화학적 처리제를 적용한다. 예시적 구현예에서, 적용되는 화학적 처리제는 수성이고, 도포기 116은 수성기재 화학적 처리제를 적용하는데 적합한 종래 형태이다. 예시적 도포기 116은 화학적 처리제를 강화 섬유 114에 적용하고, 이에 의해 예비함침 또는 피복 섬유 120을 형성하는 후면 도포기 롤러 118을 포함한다. 화학적 처리제를 섬유 114가 통과하는 경우 롤러 118과 접촉시 적용한다. 화학적 처리제를 함유하는 트러프(trough) 122를 롤러 118 아래 위치시킨다. 롤러 118은 트러프 122로 확장하고, 롤러 118을 종래 구동 장치, 예컨대 모터(나타내지 않음)로 회전시 화학적 처리제를 트러프 122로부터 섬유 114에 전이시킨다. 사이즈 또는 기타 화학적 처리제를 적용하는데 사용되는 기타 적당한 장치 또는 기술을 도포기 롤 어셈블리 116을 대신하여 사용하여 화학적 처리제를 강화 섬유 114에 적용한다.

예비함침 또는 피복 섬유 120 상에 적용된 수성기재 화학적 처리제를 가열시켜 여기에서 습기의 상당량을 증발시키고, 그 다음 피복된 섬유 120을 예비함침 복합 스트랜드 124로 게더링한다. 습기를 임의 적당한 가열 장치 125를 이용하여 적용된 수성기재 화학적 처리제에서 유출시킬 수 있다. 예를 들어, 피복된 섬유 120을 통과시키고 1994년 8월 17일에 출원된 미국 특허 출원 시리즈 제 08/291,801호 및 1994년 9월 26일에 출원된 제 08/311,817호에 기재된 열판증 하나와 실질적으로 유사한 가열 장치 125와 접촉시킬 수 있고, 이의 설명을 여기에서 참조로 혼입시킨다.

종래 게더링 슈 또는 일부 기타 형태의 게더링기 127을 사용하여 건조 섬유 120을 하나 이상의 예비함침 스트랜드 124와 게더링할 수 있다. 예비함침 스트랜드 124를 중합체 재료의 층으로 피복 또는 봉입하고 이에 의해 인발 또는 그밖에 유선피복기 128을 통해 예비함침 스트랜드 124를 통과시켜 봉입 복합 스트랜드 126으로 형성한다. 유선피복기는 하나 이상의 예비함침 섬유 스트랜드를 중합체 재료로 피복시켜 각 예비함침 스트랜드 124 상에서 중합체성 덮개를 형성할 수 있는 장치 또는 장치들, 또는 수단이다. 바람직하게, 각 스트랜드는 약 1,500 내지 약 10,000 섬유, 더욱 바람직하게 약 2,000 내지 약 4,000 섬유를 함유한다.

봉입 복합 스트랜드 126을 형성하는데 사용되는 섬유 113은 도 4에 나타낸 것과 같이 인라인법을 이용하여 제조할 수 있고, 여기에서 강화 섬유 114를 용융 강화 재료, 예컨대 유리의 부싱 115로부터 연속 연신시킨다. 연속 형성 강화 섬유 114 이외 또는 대신, 섬유 113은 예비형성 강화 섬유를 함유할 수 있다. 또한, 섬유 113은 예비형성 매트릭스 섬유 및 심지어 연속 형성 매트릭스 섬유, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 수성 화학적 처리제를 연속 및 예비형성 섬유에 적용하여 예비함침 스트랜드를 형성하는 예시적 계를 상기 혼입된 미국 특허 출원 시리즈 제 08/311,817호에 기재한다.

매트릭스 섬유는 궁극적으로 생성 복합품 또는 생성물, 예컨대 펠렛 132의 부분 또는 전체를 형성한다. 매트릭스 섬유용 적당한 중합체성 재료의 예는 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 폴리페닐렌 슬파이드를 포함한다. 연속 및 예비 형성 강화 섬유는 유리 섬유, 합성 섬유, 및/또는 임의 기타 적당한 강화 섬유, 예를 들어, 전형적인 실리케이트 유리의 섬유, 암면, 광재면, 탄소 등일 수 있다. 상이한 재료로부터 제조된 각종 섬유를 사용하는 경우, 동일 또는 상이한 화학적 처리제를 각 형태의 섬유에 대해 사용할 수 있다.

바람직하게, 유선피복기 128은 예비함침 스트랜드 124를 봉입시키는데 사용되는 재료를 제공하기 위해 용융 중합체성 재료의 원, 예컨대 종래 압출기를 포함한다. 유선피복기 128은 또한 바람직하게 덮개를 원하는 두께 및/또는 횡단면, 바람직하게 이의 길이를 따라 상대적으로 균일하게 유지되는 두께 및 횡단면으로 성형하기 위한 하나 이상의 유출구 또는 개폐기를 갖는 다이 또는 기타 적당한 수단을 포함한다. 예시적 유선피복기 128은 뉴저지, 세다 그루브(Cedar Grove)의 킬리온(Killion)에 의해 제조되고, 상기는 크로스헤드(cross-head) 피복 다이가 장착된 KN200 2인치(5cm) 압출기를 포함한다. 인발 또는 그밖에 하나 이상의 다이를 통해 하나 이상의 피복 스트랜드 124를 통과시켜 하나 이상의 봉입 복합 스트랜드 126을 형성할 수 있다. 덮개 재료는 바람직하게 열가소성이고 예를 들어 덮개의 두께에 따라 복합품의 매트릭스의 부분 또는 전체를 형성할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 복합 스트랜드 124를 봉입하는 덮개를 복합품의 매트릭스를 형성하는데 사용되는 것과 동일한 열가소성 재료로부터 제조한다.

봉입 복합 스트랜드 126이 단길이가 되기를 원하는 경우, 장치 110은 봉입 복합 스트랜드 126을 다수의 봉입 복합 펠렛 132로 절단 또는 그밖에 분리하기 위해 절단기 130과 같은 수단을 포함할 수 있다. 예시적 절단기 130은 미시건, 베이시

(Bay City)의 Conair-Jettro 에 의해 제조되는 모델 204T 절단기이다. 펠렛 132 를 형성하는 경우, 화학적 처리제는 섬유 114 를 각 봉입 복합 펠렛 132 에 모으는데 도움을 준다(상당한 수의 섬유 114 가 펠렛 132 밖으로 떨어지는 것을 방지하는데 도움을 준다).

봉입 복합 펠렛이 비록 적당한 것에 비해 더 크거나 작아도, 봉입 복합 펠렛은 바람직하게 약 3/16 인치(0.467 cm) 내지 약 11/2 인치(3.8 cm) 이다. 예시적 구현예에서, 펠렛은 약 0.5 인치(1.27 cm) 의 길이를 갖는다. 물론, 펠렛의 길이는 한 도포물에서 다른 도포물까지 다양할 수 있다. 더욱이, 봉입 복합 스트랜드의 형태는 다양하여 특정한 도포물로 맞출 수 있다.

예를 들어, 강화 섬유 114 를 부싱 115 로부터 연신시키고 예비함침 스트랜드 124 를 유선피복기 128 을 통해 인발시키는 작용을 하는 인발기 134 를 이용하여 장치 110 을 통해 섬유 114 를 인발시킬 수 있다. 상기 퀄리온 유선피복기 128 로 성공적으로 인라인으로 사용되는 예시적 인발기 134 는 4/24 High Speed Puller(또한 퀄리온에 의해 제조) 이다. 대신, 유선피복기 128 및/또는 절단기 130 을 변형시켜 인발기의 작용을 실행하거나 예비함침 스트랜드 124 를 유선피복기 128 을 통해 인발하는데 인발기를 도울 수 있다.

봉입 복합 스트랜드 생성물을 실 형태로 하고자 하는 경우, 절단기 130 은, 부싱 115 로부터 강화 섬유 114 를 연신하고 예비 함침시킨 스트랜드 124 를 유선피복기 128 을 통해 인장하고, 그리고 봉입 복합 스트랜드 126 을 봉입 복합 실 140 의 스풀 또는 다른 패키지 138 내로 감는 감기 장치 136 에 의해 대체될 수 있다. 실 형태인 경우, 스트랜드 124 는 적용된 화학적 처리제로 완전히 함침되지 않는다면, 적어도 실질적으로 함침된다. 즉, 스트랜드 124 는 함침에 의해 형성된 복합품에 충분한 특성을 부여할 수 있도록 충분히 함침시킨다.

선택적으로, 감기 장치 136 은 섬유 114 를 연신하고/하거나 스트랜드 124 를 인장하는 것을 보조하는 인장기를 포함할 수 있다. 도 5 에 나타낸 예로 들 수 있는 감기 장치 136 은, 제거가능한 큰 직경의 스풀 144 가 장착된 회전가능한 구성원 또는 콜릿 142 를 포함한다. 감기 장치 136 은 또한, 연속적 복합 스트랜드 126 을 스풀 144 의 길이를 따라 분산시켜 패키지 138 을 형성하는 횡단 메카니즘 146 을 포함한다. 공기 공급 장치 (나타내지 않음) 를 제공하여, 스트랜드 126 과 충돌시킴으로써, 스트랜드 126 을 감기 전에 냉각시키는 공기 스트림을 공급할 수 있다.

오프 라인 유선피복 조작과 결합하여 사용될 수 있는, 예로 들 수 있는 감기 장치 136 은 Hall Capstan Machine #634 (인장기) 및 Hall Winder Machine #633 을 결합한다 (상기 둘은 모두 Hall Industries of Branford, Connecticut 사 제품). 이러한 오프 라인 유선피복 조작에서, 예비 함침된 스트랜드 124 는 면져 형성되어 패키지된 다음, 패키지된 스트랜드 124 는 이어서, 오프라인으로 풀어져 유선피복기 128 을 통해 인장되며, 생성된 봉입 복합 스트랜드 126 은 패키지로 다시 감긴다. 적당하다면, 인라인 유선피복 공정과 관련하여 높은 공정 속도로 조작되는, 유선 조작 및 케이블 조작 산업에서 공지된 기술을 이용하여, 상기 언급한 Hall 유선 감기 장치를 사용할 수 있다. 예를 들면, 봉입 복합 실 140 이 감겨진 스풀 144 는 큰 직경으로 제조될 수 있다.

예로 들 수 있는, 기구 110, 및 일반적으로 유선피복기 128 의 셋업 과정은, 예비 함침된 스트랜드 124 의 자유 말단을 유선피복기 128 을 통해 스파링(threading)시키거나 그 밖에 통과시키고, 스트랜드 124 를 이를 통해 충분히 인장하여, 공정을 그 자체로 진행되게 (즉, 스트랜드가 자동적으로 인장되게) 하는 것을 포함한다. 이러한 셋업 과정은 예비 함침된 스트랜드 124 의 자유 말단을 (가상선 124' 으로 표시) 예를 들어 유선피복기 128 로부터 떨어져 위치한 통상적인 한 쌍의 인장 훨 137 로써, 예비 함침된 스트랜드 124 가 유선피복기 128 을 통해 통과할 수 있도록 충분한 길이가 될 때까지 임시로 인장하는 것을 포함한다. 이어서 예비 함침된 스트랜드 124 의 이러한 길이를 유선피복기 128 을 통해 통과시키고, 이를 통해 인장기 134, 절단기 130, 감기 136 또는 이들의 조합에 의해 인장시킨다. 상기 유선피복기 128 에 있어, 공급 라인은 바람직하게는, 예비 함침된 스트랜드 124 의 자유 말단을 유선피복 다이를 통해 스파링하는 데 사용된다. 이러한 공급 라인은 스트랜드 124 의 자유 말단을 보호할 수 있는 말단을 갖는다. 예를 들면, 한쪽 말단에 후크를 갖는 유선 길이를 공급 라인으로서 사용할 수 있다. 공급 라인은 유선피복기 다이를 통해 예비 위치할 수 있고, 스트랜드 124 의 자유 말단은 이중으로 되어, 공급 라인에 의해 후크된 다음, 유선피복기 128 을 통해 연신된다. 이러한 셋업 과정은 공정 초기 도중 및 브레이크 아웃시에 (즉, 섬유 스트랜드가 끊어졌을 때) 수행되는 것이 바람직하다.

바람직하게는, 유선피복기 128 에 사용되는 다이는, 개봉가능한 배열 또는 "클램쉘 (clamshell)" 배열을 가져, 예비 함침된 스트랜드 124 가 다이를 통해 세로 방향으로 스파링되기 보다는 한쪽 끝에서 다른 끝으로 다이내로 놓이도록 한다. 이러한 개봉가능한 다이는 상기 공급라인의 필요성을 제거할 수 있다. 예로 들 수 있는 클램쉘 다이는, 다이 반쪽들을 마주하여 형성된 매칭 홀 (matching hole) 을 통해 배열된 가이드 포스트 (guide post) 또는 핀 (pin) 을 이용하여 짹을 이를 수 있는 두 개의 다이 반쪽들을 포함한다. 또는, 두 개의 반쪽 다이들은 인접한 모서리를 따라 힌지(hinge)되고, 반쪽들이 힌지되어 닫힐 때에 마주한 모서리를 따라 서로 잡겨질 수 있다. 각 다이 반쪽의 앞면은 다이 공동의 반을 한정하고, 이 공동을 통해

함침된 스트랜드가 인장된다. 다이 반쪽들이 서로 짹을 이를 때, 다이 공동은 입구와 출구가 열린다. 입구는 섬유 마모를 최소화하기 위해 크기가 봉입 복합 스트랜드 126 보다 더 큰 것이 바람직하고, 출구는 봉입 복합 스트랜드 126 의 목적하는 최종 직경 및 겉두께를 한정하는 크기인 것이 바람직하다.

다이 반쪽이 분리될 때, 스트랜드 124 는 다이 반쪽 사이에 재빨리 배치되고, 스트랜드 124 는 다이 반쪽들이 닫힘에 의해 다이 공동내에서 그 사이에 트랩된다. 다이 공동의 길이를 따라 두 개의 다이 반쪽의 마주한 면 사이에 고온 개스킷 (gasket)이 배열될 수 있다. 각각의 다이 반쪽은 하나 이상의 구멍 (즉, 관통 구멍) 을 가지며, 이 구멍을 통해, 예를 들어 압출기로부터 용융 열가소성 봉입 물질의 하나 이상의 스트립이 다이 공동으로 이동되어, 예비 함침된 스트랜드 124 가 그 사이를 통해 연신될 때, 이를 봉입한다. 각각의 다이 반쪽은 상이한 다이 공동을 통해 다듬어진 각종 삽입물을 수용하도록 사용되어, 봉입 스트랜드 126 의 단면 프로파일 (예컨대, 원형, 직사각형, 타원형, 율통불통한 모양 등) 을 다양하게 할 수 있다. 이와 같이, 삽입물이 대체가능하므로, 동일한 다이로써, 전체 다이를 대체해야 함으로써 걸리는 시간을 줄이면서, 다양한 섬유 직경을 조작할 수 있다.

바람직하게는, 화학적 처리제는, 적어도 복합물을 성형할 때까지, 덮개가 봉입 복합 스트랜드 126 내에 섬유 113 을 유지하는 것을 보조하거나 결합시키기 위해 선택한다. 복합품이 그 강화 섬유와 그 매트릭스 사이의 최적의 기계적 특성을 나타내도록 하는 것을 보조하기 위해, 화학적 처리제는 복합품의 열가소성 매트릭스 재료와 상용할 수 있어야 한다. 화학적 처리제는 생성되는 복합품의 중요한 특성, 예컨대, 인장강도, 인장계수, 굴곡강도 또는 굴곡계수를 부적합하게 하지 않는다면, 매트릭스 재료와 상용가능한 것으로 간주된다. 이러한 상용성은 화학적 처리제를 열가소성 매트릭스 재료와 상호작용 및/또는 반응할 수 있도록 제형화함으로써 달성될 수 있다. 화학적 처리제 (예컨대, 열가소성 또는 열경화성 형) 와 매트릭스 재료 사이의 상호작용 및/또는 반응은 봉입 복합 스트랜드를 제조할 때, 복합물을 성형할 때, 또는 이들 두 공정 중에 발생할 수 있다.

화학적 처리제는 전체 또는 부분적으로 매트릭스 재료와 혼화가능하고/하거나, 매트릭스 물질로부터 분리된 층을 형성할 수 있다. 분리층이 형성되는 경우, 각 섬유의 둘레에 배열된 화학적 처리제는 다수의, 매트릭스 물질 내에 배열된 분리층 부위 및/또는 해당 섬유를 둘러싼 단일 분리층 부위를 형성할 수 있다. 하기에 설명한 것들 중 하나와 같은 화학적 처리제는 복합품의 특성을 강화하기 위해 선택될 수 있다.

#### 수성 화학적 처리제

예를 들어 기구 110 을 사용하여 적용되는 수성 화학적 처리제는 하나 이상의, 수매질에 분산된 고체 분말 또는 다른 입자 형태의 중합체성 박막형성제를 함유할 수 있다. 입자 박막형성제는 열가소성 형태의 중합체, 열경화성 형태의 중합체, 또는 이들 둘의 혼합물일 수 있다. 저분자량 및/또는 고분자량 고체 열가소성 및 열경화성 중합체를 사용하여 입자 박막형성제를 형성할 수 있다. 수성 화학적 처리제는 또한, 박막형성제의 입자와 함께 수 매질에 분산된 하나 이상의 결합제를 함유할 수 있다. 결합제는 열가소성 및/또는 열경화성 액체, 저 용점 열가소성 입자, 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다.

바람직하게는, 결합제는 봉입 복합 스트랜드로부터 박막형성제의 고체 입자가 떨어지는 것을 방지할 뿐만 아니라, 스트랜드가 펠렛 형태일 때에도 복합 스트랜드로부터 섬유가 떨어지는 것을 방지한다. 이를 수행하기 위해, 열가소성 결합제 입자는 화학적 처리제로부터 물을 증발시키는 데 사용되는 열 에너지에 의해 적어도 부분적으로 용융 또는 융해될 수 있다. 또한, 액체 결합제는 필요한 정도의 점착성 또는 부착성을 가져, 박막형성제 입자 및 섬유의 결합력을 충분히 유지하도록 한다. 바람직하게는, 고용점 열가소성 박막형성제 분말을 저 용점 열가소성 결합제 입자, 예컨대, 폴리비닐 아세테이트 (PVAc) 입자, 수성 우레탄 등과 혼합하거나 변성시킨다.

수성 화학적 처리제는 또한, 수 매질에 분산된 액체 박막형성제 (예컨대, 에멀션) 를 함유할 수 있다. 액체 박막형성제는 하나 이상의 저 분자량 열가소성 중합체, 하나 이상의 열경화성 중합체, 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 수성 화학적 처리제 에멀션과 함께, 액체 박막형성제는 또한 결합제로서 작용한다. 수성 화학적 처리제는 또한, 액체-고체 분산 및 액체-액체 에멀션의 혼합물을 함유할 수 있다.

수성 화학적 처리제에 사용되는 결합제 및 열경화성 형태의 박막형성제는 부분적으로 경화된 상태에서 적용될 수 있음에도 불구하고, 바람직하게는 경화되지 않은 상태에서 섬유에 적용된다. 열경화성 형태의 화학적 처리제의 고정량 또는 경화량은, 본 발명에 따른 공정 중에 나타나는 온도에서 목적하는 정도로 경화시킬 열경화성 재료를 적당한 경화온도로 선택함으로써 조절될 수 있다. 봉입 복합 스트랜드를 함침시킬 경화되지 않은, 또는 부분적으로 경화된 열경화성 형태의 화학적 처리제는, 절단 조작, 감는 조작, 또는 복합물을 성형 도중에, 봉입 복합 스트랜드의 목적하는 조건에 따라, 추가의 경화 또는 완전 경화를 유도하도록 (예를 들어, 가열에 의해) 가공될 수 있다. 적용된 열경화성 형태의 화학적 처리제가 경화되는 정도는 그것이 수성이든 그렇지 않든 상관없이, 가열 장치 (예를 들어, 가열기 125) 를 사용함으로써 조절될 수 있다.

그러므로, 열경화성 형태의 화학적 처리제는, 복합품을 성형할 때까지, 봉입 복합 스트랜드의 결합력 및/또는 함침 정도를 유지하도록 만일 있다면, 충분한 경화를 부여하도록 처리한다. 스트랜드를 형성하는 각 섬유는 목적하는 복합품을 형성하기 위해 열가소성 매트릭스 재료 내에 분리시킬 필요는 없다. 열경화성 형태의 화학적 처리제는 이어서, 복합품을 성형하는 도중에도, 섬유들을 실질적으로 영구히 결합시킬 수 있도록 완전히 경화시킨다.

수성 용액 처리제는 섬유들을 충분히 예비 함침시킬 수 있도록 하는 양의 하나 이상의 화학적 처리제 중합체 또는 다른 유기 화합물 또는 재료(예컨대, 박막형성제, 결합제)을 함유한다. 예를 들면, 수성 화학적 처리제는, 충분량의 박막형성제, 및 만일 있다면, 섬유들을 목적하는 정도로 함침시킬 결합제 중합체를 함유한다. 수성 화학적 처리제는 하나 이상의 박막형성제, 결합제 중합체, 및/또는 다른 유기 재료를, 예비 함침된 스트랜드의 유기 재료 함량이, 적용된 화학적 처리제로부터 목적하는 양의 수분을 제거한 후, 화학적 처리제와 섬유의 총 중량에 대해 약 25 중량% 이하, 바람직하게는 약 15 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 6~7 중량% 이 되도록 충분한 농도로 함유하는 것이 바람직하다. 상기 유기 재료 함유 정도는 하기 전에 설명할 비수성 화학적 처리제에 대해서도 유용할 것이다. LOI 방법을 사용하여 섬유 상에 로드된 화학적 처리제의 적용량을 측정할 수 있다. 약 30 중량%의 유기 재료 함량을 갖는 화학적 처리제 용액을 사용하면 만족할 만한 결과가 수득된다. 이러한 유기 재료 농도로 화학적 처리제에 존재하는 유기 화합물의 5~15 중량%가 함침된 스트랜드를 수득한다.

수성 화학적 처리제의 적합한 유기 재료 농도는 화학적 처리제의 형태(즉, 분산, 액체, 액체 등)에 관계없이 일반적으로 선택될 수 있다. 또한, 예비 함침된 스트랜드 내의 유기 재료 농도는 주어진 농도에 있어서, 다수의 요인, 예컨대, 섬유가 얼마나 빨리 이동하는지, 가열 장치의 온도, 화학적 처리제가 적용되는 온도, 스트랜드에 함침된 화학적 처리제가 남는 정도(즉, 점도), 도포기 롤러의 속도(rpm), 및 프리패드(prepad) 물 분무를 사용하였는지에 따라 달라질 수 있다.

하기는 예를 들어 장치 110을 사용하여 예비 함침된 섬유에 적용될 수 있는 수성 화학적 처리제의 구체예이다.

#### 실시예 I

6000 g의 화학적 처리제를 하기 과정에 의해 제조한다. 15 g(0.25 중량%)의 아민 실란 커플링제 A-1100을 2345 g의 탈이온수에 첨가한다. 이를 수분간 교반한다. 그 다음, 1875 g(31.25%)의 박막형성제 Covinax 201 및 1500 g(25.0%)의 박막형성제 Covinax 225를 2 갤론 들이 양동이에 합한다. 그 다음, 실란 용액을 박막형성제의 혼합물과 서서히 교반하면서 혼합한다. 그 다음, 480 g(8.0%)의 Maldene 286을 실란과 박막형성제의 혼합물에 첨가한다. 마지막으로, 200 g(3.3%)의 BES 균질물(유화시켜 균질물로 만든 지방산 에스테르 KESSCO BES)을 연속적인 교반하에 첨가한다. 생성된 화학적 처리제 용액의 유기 화합물 농도는 30 중량%이다. 생성된 화학적 처리제는 유리 섬유 뿐만 아니라 폴리아미드 섬유에 적용하기에 적당하다.

#### 실시예 II

6000 g의 화학적 처리제를 하기 과정에 의해 제조한다. 15 g(0.25%)의 A-1100 실란을 1870 g의 탈이온수에 첨가한다. 이를 수분간 교반한다. 그 다음, 3450 g(57.5%)의 박막형성제 Synthemul 97903-00을 2 갤론(7.6 L) 들이 양동이에 붓는다. 그 다음, 실란 용액을 박막형성제와 서서히 교반하면서 혼합한다. 그 다음, 480 g(8.0%)의 Maldene 286을 실란과 박막형성제의 혼합물에 첨가한다. 마지막으로, 200 g(3.3%)의 BES 균질물을 연속적인 교반하에 첨가한다. 생성된 화학적 처리제 용액의 유기 화합물 농도는 30%이다. 생성된 화학적 처리제는 유리 섬유 뿐만 아니라 폴리아미드 섬유에 적용하기에 적당하다.

#### 실시예 III

6000 g의 화학적 처리제를 하기 과정에 의해 제조한다. 15 g(0.25%)의 A-1100 실란을 2325 g의 탈이온수에 첨가한다. 이를 수분간 교반한다. 그 다음, 1875 g(31.25%)의 Covinax 201 및 1500 g(25.0%)의 Covinax 225를 2 갤론(7.6 L) 들이 양동이에 합한다. 그 다음, 실란 용액을 Covinax 박막형성제의 혼합물과 서서히 교반하면서 혼합한다. 30 g(0.5%)의 테레프탈산을 30 ml의 진한 수산화 암모늄에 용해시켜 테레프탈산 용액을 제조한다. 테레프탈산 용액을 실란과 박막형성제의 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 300 g(5.0%)의 Polyemulsion 43N40을 혼합물에 첨가한다. 마지막으로, 200 g(3.3%)의 BES 균질물을 연속적인 교반하에 첨가한다. 생성된 화학적 처리제 용액의 유기 화합물 농도는 30%이다. 생성된 화학적 처리제는 유리 섬유 뿐만 아니라 폴리프로필렌 섬유에 적용하기에 적당하다.

#### 실시예 IV

6000 g 의 화학적 처리제를 하기 과정에 의해 제조한다. 15 g (0.25 %) 의 A-1100 (실란) 을 2020 g 의 탈이온수에 첨가한다. 이를 수분간 교반한다. 그 다음, 3450 g (57.5 %) 의 Synthemul 97903-00 (박막형성제) 을 2 갤론 (7.6 L) 들이 양동이에 붓는다. 그 다음, 실란 용액을 박막형성제와 서서히 교반하면서 혼합한다. 30 g (0.5 %) 의 테레프탈산을 30 mL 의 진한 수산화 암모늄에 용해시켜 테레프탈산 용액을 제조한다. 테레프탈산 용액을 실란과 박막형성제의 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 300 g (5.0 %) 의 Polyemulsion 43N40 을 혼합물에 첨가한다. 마지막으로, 200 g (3.3 %) 의 BES 균질물을 연속적인 교반하에 첨가한다. 생성된 화학적 처리제 용액의 유기 화합물 농도는 30 % 이다. 생성된 화학적 처리제는 유리 섬유 뿐만 아니라 폴리프로필렌 섬유에 적용될 수 있다.

### 실시예 V

6000 g 의 화학적 처리제를 하기 과정에 의해 제조한다. 15 g (0.25 %) 의 A-1100 을 1870 g 의 탈이온수에 첨가한다. 이를 수분간 교반한다. 그 다음, 3450 g (57.5 %) 의 Synthemul 97903-00 을 2 갤론 (7.6 L) 들이 양동이에 붓는다. 그 다음, 실란 용액을 박막형성제와 서서히 교반하면서 혼합한다. 마지막으로, 200 g (3.3 %) 의 BES 균질물을 연속적인 교반하에 첨가한다. 생성된 화학적 처리제 용액의 유기 화합물 농도는 30 % 이다. 생성된 화학적 처리제는 폴리페닐렌 술파이드 및 무기 섬유를 포함한, 다양한 재료로부터 제조된 섬유에 적용할 수 있다.

### 실시예 VI

6000 g 의 화학적 처리제를 하기 과정에 의해 제조한다. 15 g (0.25 %) 의 A-1100 을 2345 g 의 탈이온수에 첨가한다. 이를 수분간 교반한다. 그 다음, 1875 g (31.25 %) 의 Covinax 201 및 1500 g (25.0 %) 의 Covinax 225 를 2 갤론 (7.6 L) 들이 양동이에 합한다. 그 다음, 실란 용액을 박막형성제의 혼합물과 서서히 교반하면서 혼합한다. 마지막으로, 200 g (3.3 %) 의 BES 균질물을 연속적인 교반하에 첨가한다. 생성된 화학적 처리제 용액의 유기 화합물 농도는 30 % 이다. 생성된 화학적 처리제는 폴리페닐렌 술파이드 및 무기 섬유를 포함한, 다양한 재료로부터 제조된 섬유에 적용할 수 있다.

상기 실시예 I ~ VI 에 있어서, Covinax 201 및 Covinax 225 는 박막형성제로서 작용하는 열가소성 비닐 아크릴이며, 오하이오주 콜럼버스에 위치한 프랭클린 인터내셔널(Franklin International)사로부터 구입할 수 있다. Synthemul 97903-00 은 열가소성 우레탄 박막형성제이며, 북캐롤라이나주 리씨치 트라이앵글 파크에 위치한 리切尔드 케미칼(Reichold Chemicals Inc.)사로부터 구입할 수 있다. 예포시, 폴리비닐 아세테이트 및 폴리에스테르도 박막형성제로서 사용할 수 있다. A-1100 은 실란 기재의 커플링제이며, 일리노이주 시카고에 위치한 윗코 케미칼(Witco Chemical Company)사로부터 구입할 수 있다. KESSCO BES 는 윤활제로서 작용하는 지방산 에스테르이며, 일리노이주 노쓰필드에 위치한 스텝판(Stepan Co.)사로부터 구입할 수 있다. 사용될 수 있는 또 다른 윤활제는 스텝아르산과 아세트산의 혼합물이며, 오웬스 코닝사에서 상품명 K12 로 시판중이다. Polyemulsion 43N40 은 물에 분산된, 말레산 무수물로 변성된 폴리프로필렌 약스이며, 뉴저지주 이스트 러더포드에 위치한 케미칼 코포레이션 오브 아메리카(Chemical Corporation of America)사로부터 구입할 수 있다. Polyemulsion 43N40 은 커플링제와 화학적으로 반응함으로써 유리 섬유와 폴리프로필렌 매트릭스 재료 사이의 계면 부위(부착성) 를 향상시키는 계면 조정제로서 작용한다. 테레프탈산은 위스콘신주 밀워키에 위치한 알드리치 케미칼사 (Aldrich Chemical Company)로부터 구입할 수 있으며, 또한, 폴리프로필렌을 유리 표면에 가깝게 결정화하도록 유도함으로써 유리와 폴리프로필렌 매트릭스 재료 사이의 부착성을 향상시키는 계면 조정제로서 작용한다. Maldene 286 은 남캐롤라이나주 콜럼비아에 위치한 린다우 케미칼사 (Lindau Chemical Inc.)로부터 구입할 수 있는 부타디엔-말레산 공중합체의 부분 암모늄염이다. Maldene 286 은 유리 섬유와 나일론 매트릭스 재료 사이의 부착성을 향상시키는 계면 조정제로서 작용한다.

### 무용매 화학적 처리제

상기에 설명한 것과 같은, 무용매 화학적 처리제를 사용하여 또한 봉입 스트랜드를 제조할 수 있다. 이와 같은 화학적 처리제를 사용하면, 예를 들어, 복합물을 성형할 때를 포함하여, 상기에 설명한 유선피복 방법에 따른 공정 (예로, 가열) 에서, 수증기, 휘발성 유기 탄소 또는 다른 용매 기체가 실질적으로 발생하지 않는 이점이 있다. 실질적으로 용매가 없으면, 화학적 처리제는 실질적인 질량 감소없이 열경화되고/되거나 점도가 감소됨으로 인해, 섬유에 적용된 화학적 처리제의 대부분이 섬유 상에 유지되도록 할 수 있다. 이와 같은 화학적 처리제는 또한, 바람직하게는, 실질적으로 광경화되지 않는다.

도 6 에는, 용매가 없는 화학적 처리제를 사용하여 하나 이상의 중합체 봉입 복합 스트랜드 126 을 제조할 수 있는 장치 150 의 구현예가 나타나 있다. 펠렛 또는 실로 형성될 수 있는, 생성된 봉입 복합 스트랜드 126 은 섬유강화 복합품으로 성형하기에도 적합하다. 앞서 설명한 장치 110 의 것과 동일하거나 유사한 장치 150 의 구조 원소 및 성분은 상기에 사용된

것과 동일한 참조 번호로 표시한다. 예시적 장치 150는 화학적 처리제를 강화 섬유 114에 적용하여 피복 섬유 120을 형성하는, 앞면 도포기 롤러 118을 가진 도포기 116을 포함한다. 통상적인 복식 롤러 도포기를 단식 롤러 118 대신 사용할 수도 있다.

화학적 처리제를 가열될 섬유상에, 섬유 113을 게더링하기 전에 적용하려 할 때에는, 예시적 장치 150은 부싱 115의 하측에 인접하여 위치한 도포기 116을 가진다. 도포기 116은 적용되는 화학적 처리제에 있어 적용되는 형태에 따라 목적하는 점도의 감소 및/또는 목적하는 열경화도 (가교 또는 그 밖에 분자량의 증가)를 가져올 수 있을 만큼, 섬유 114가 충분히 높은 온도일 때 (섬유 114는 충분한 열 에너지를 발산한다), 화학적 처리제가 사용될 수 있도록 위치한다. 동시에, 도포기 116은 섬유 114가 화학적 처리제에 유의한 손상 (예컨대, 임의 유기 화학제 또는 화합물의 분해)을 일으키지 않는 온도일 때 화학적 처리제가 적용될 수 있도록 부싱 115로부터 충분히 떨어져 위치한다. 이와 같은 방법으로, 생성된 스트랜드 126은 뒤이은 공정에서 복합품으로 제조되기 위한 특성이 부여될 수 있다.

통상 산출량을 갖는 통상적인 부싱 115로부터 연신한 유리 강화 섬유 114에 있어서, 도포기 116은 바람직하게는, 부싱 115로부터 (부싱의 섬유 출구로부터) 화학적 처리제가 유리 섬유에 최소한 약 3 인치 (7.62 cm), 바람직하게는 약 6 인치 (15.24 cm)로 적용되도록 배치된다. 부싱 115로부터 약 8 인치 내지 약 10 인치 (20.32 cm 내지 25.4 cm)에 있는 유리 강화 섬유 114에 화학적 처리제를 적용할 때 충분한 결과를 수득할 수 있다. 부싱 115로부터 도포기 116의 최적 위치는 예를 들면, 사용된 부싱의 종류 (예컨대, 부싱 115로부터 연신되는 섬유의 수), 용융 유리 재료의 온도, 적용되는 화학적 처리제의 종류, 적어도 유리 강화 섬유 14의 계면 부위의 목적하는 특성, 그리고 생성된 스트랜드 124와 최종 복합품의 목적하는 특성에 따라 달라진다.

화학적 처리제는 섬유 14에 적용하기 전에 냉소에 보관함으로써, 매우 반응성인 성분을 화학적 처리제에 사용하도록 하고, 화학적 처리제의 열로 인한 품질저하의 손실을 감소시키는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 화학적 처리제의 온도를, 적용하기 전에, 상기와 같은 이유로 약 실온 이하로 유지하는 것이 바람직할 수 있다. 적당한 방법에 의해 화학적 처리제를 목적하는 온도로 유지할 수 있다. 예를 들면, 냉각 코일을 화학적 처리제 내에 잠기게 할 수 있다. 또한, 연속적으로 형성된 유리 섬유를 형성시킬 때에는, 장치를 사용하여 화학적 처리제를 적용하기 전에 불활성 대기로 유리 섬유 114 주위를 둘러싸는 것이 바람직할 수 있다. 불활성 대기는 섬유 114의 표면에 습기가 쌓이는 것을 방지함으로써, 상기에 설명한 바와 같은, 습기로 인한 섬유 표면에 잠재적 반응성 물질의 패시베이션 및 습기로 인한 열분해를 방지하여야 한다. 그러나, 고출력 부싱을 사용하거나 유리 섬유의 온도가 충분히 높을 때에는 불활성 대기를 사용하지 않는 것이 바람직하다.

수성 기재 계를 설명한 도 4에 있어서, 용매가 없는 화학적 처리제로 피복된 섬유 113은 연속적으로 연신된 강화 섬유 114 이외의 섬유를 포함한다. 섬유 113은 예비형성된 강화 섬유 및/또는 매트릭스 섬유 152를 포함할 수 있다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 예비형성된 섬유 152는 스풀 또는 다른 패키지로부터 인발된 다음, 섬유 113 모두를 복합 스트랜드 124로 게더링하기 전에 연속적으로 형성된 강화 섬유 114와 혼합할 수 있다. 섬유 113은 예를 들어 부싱 또는 스파너로부터 연속적으로 제조되어, 강화 섬유 114와 혼합된 매트릭스 섬유를 포함할 수 있다. 예비형성된 섬유 152는 혼합되기 전에, 강화 섬유 114에 적용된 것과 동일하거나 상이한 화학적 처리제로 피복될 수 있다. 섬유 152의 형태에 따라, 화학적 처리제는 섬유 113을 혼합하기 전에 섬유 152에 적용하지 않을 수도 있다. 섬유를 연속적으로 형성하든 예비형성하든, 동일한 기술 및 장치를 사용하여 각 종류의 강화 섬유 및 매트릭스 섬유를 화학 처리할 수 있다.

섬유 113을 스트랜드 124로 게더링하기 전에, 동일한 도포기 116을 사용하여, 예비형성된 섬유 152 및 연속적으로 형성된 섬유 114를 모두 화학적으로 처리할 수 있다. 또는, 분리된 도포기 116'을 사용하여 예비형성된 섬유 152를 화학 처리할 수 있다 (가상선 152'으로 표시). 분리된 도포기 116'을 사용한다면, 게더링 메카니즘 127은 바 또는 롤러 154를 포함하여 섬유 114와 152를 스트랜드 124로 게더링하기 전에 함께 혼합하는 것을 보조할 수 있다. 상기 미국 특허 출원 시리즈 제 08/527,601 호에는, 예비형성된 섬유 및 연속적으로 형성된 섬유를, 동일한 도포기를 사용하거나 개별적으로 상이한 도포기들을 사용하여, 함께 화학 처리하는 다른 방법 및 장치가 기재되어 있다. 또는, 매트릭스 섬유 152와 같은 섬유 113의 일부를 화학적 처리제를 먼저 적용하지 않고 피복 섬유 120과 함께 게더링할 수 있다.

그 다음, 복합품을 통상적인 기술로, 예컨대, 펠렛 132, 실 140, 또는 이 둘의 형태인, 하나 이상의 봉입 복합 스트랜드 126을 성형함으로써 제조할 수 있다. 생성된 복합품은 사출 성형, 압출 성형, 이송 성형 또는 다른 임의의 적당한 성형 기술을 이용하여 형성할 수 있다. 봉입 복합 실 140은 예를 들면, 중간 제작 또는 편성 과정에 의해 직물로 형성한 후, 목적하는 복합품으로 압출 성형 또는 이송 성형할 수 있다. 이러한 직물 형성 방법 및 기구의 예는 1995년 9월 13일자로 출원된 미국 특허 시리즈 제 08/527,601 호에 기재되어 있으며, 여기에 참고로 삽입하였다.

상기 명세서 및 본 발명의 실시예를 고려하여, 숙련된 당업자에게는 본 발명의 적당한 변형도 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 상기 설명한 명세서 또는 바람직한 구현예의 설명에 의해 제한되는 것이 아니라, 하기 청구의 범위 및 그에 상응하는 것으로 정의된다.

### 발명의 효과

본 발명의 화학적 처리제를 섬유, 예컨대 복합품의 제조에 적합한 강화 섬유에 적용하여 섬유를 사이징 및/또는 예비함침 시킬 수 있으며, 상기 화학적 처리제는 상대적 저점도를 갖고 실질적으로 무용매 및 무광경화성이다. 본 발명에 의해, 열에 너지를 사용하여 점도를 낮추고 적용된 처리제의 가습성을 개선하고/거나 처리제의 분자량을 증가시키거나, 그밖에 본질적으로 용매 증기의 발생없이 처리제를 경화시킬 수 있다. 본 발명에 의해 처리된 섬유를 사용하여 복합 스트랜드를 형성하고, 이것을 계속해서 인라인 또는 오프라인으로 중합체성 매트릭스에 배치된 섬유를 갖는 복합품으로 가공시킬 수 있으며, 본 발명에 의해 실 또는 펠렛 형태의 봉입 복합 스트랜드, 및 이들을 제조하기 위한 유선피복 방법 및 장치가 제공되며, 스트랜드는 섬유 강화 열가소성 복합품으로 성형가능하다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

하기 단계를 포함하는, 복합물의 제조 방법:

박막형성제 및 커플링제를 포함하는 열경화성 또는 열가소성 화학적 처리제를 유리 또는 합성 강화 섬유를 포함하는 다수의 섬유에 적용하여, 적용된 화학적 처리제로 피복된 섬유를 형성하는 단계(화학적 처리제는 실질적으로 무용매이고 실질적으로 무광경화성임); 및

적용된 화학적 처리제의 점도를 낮추거나 적용된 화학적 처리제를 경화시키기 위해, 적용된 화학적 처리제를 가열시켜 피복된 섬유를 형성하는 단계.

#### 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 화학적 처리제를 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 적용하여 다수의 섬유를 사이징시키는, 복합물의 제조 방법.

#### 청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 화학적 처리제를 약 2 중량% 내지 약 25 중량%의 양으로 적용하여 다수의 섬유를 예비함침시키는, 복합물의 제조 방법.

#### 청구항 4.

제 1 항에 있어서, 다수의 섬유가 추가로 중합체성 매트릭스 섬유를 포함하는 것인, 복합물의 제조 방법.

#### 청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 강화 섬유가 유리 강화 섬유를 포함하고 상기 가열 단계가 유리 강화 섬유로부터 유출하는 열에너지를 적용된 화학적 처리제에 공급하는, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 적용 단계 도중 유리 강화 섬유가 약 150 °C 내지 약 350 °C 의 온도인, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 온도가 약 200 °C 내지 약 300 °C 인, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 8.

제 1 항에 있어서, 강화 섬유가 예비형성 강화 섬유를 포함하고, 추가로 예비형성 강화 섬유를 예비가열시키는 단계를 포함하는, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 9.

제 1 항에 있어서, 상기 강화 섬유가 유리 섬유를 포함하고, 용융 유리 강화 재료의 원으로부터 유리 섬유를 형성하는 단계를 추가로 포함하며, 상기 가열 단계가 상기 형성 단계로부터 유리 강화 섬유에 잔류하는 열에너지를 적용된 화학적 처리 제에 공급하는 것을 포함하는, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 10.

제 1 항에 있어서, 상기 가열 단계가 다수의 섬유 외부의 원으로부터의 열에너지를 적용된 화학적 처리제에 공급하는 것을 포함하는, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 11.

제 1 항에 있어서, 화학적 처리제가 열경화성이고 상기 가열 단계가 적어도 부분적으로 적용된 화학적 처리제의 일부를 경화시키는, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 12.

제 1 항에 있어서, 화학적 처리제가 열가소성이고 상기 가열 단계가 적용된 화학적 처리제의 적어도 일부의 점도를 저하시키는, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 13.

제 1 항에 있어서, 피복된 섬유를 모두 복합 스트랜드로 게더링시키는 단계를 추가로 포함하는, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 14.

제 13 항에 있어서, 상기 가열 단계가 상기 게더링 단계 이후에 일어나는, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 15.

제 13 항에 있어서, 화학적 처리제가 유기 재료를 함유하고 복합 스트랜드가 유기 재료 함량 약 2 중량% 내지 약 25 중량%를 갖는 것인, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 16.

제 13 항에 있어서, 복합 스트랜드를 적용된 화학적 처리제에 의해 적어도 부분적으로 형성된 매트릭스에 배치된 다수의 섬유를 갖는 복합품으로 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 17.

제 16 항에 있어서, 다수의 섬유가 복합품의 매트릭스의 적어도 일부를 형성하는 중합체성 매트릭스 섬유를 추가로 포함하는 것인, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 18.

제 16 항에 있어서, 상기 형성 단계를 상기 게더링 단계와 인라인으로 실행하는, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 19.

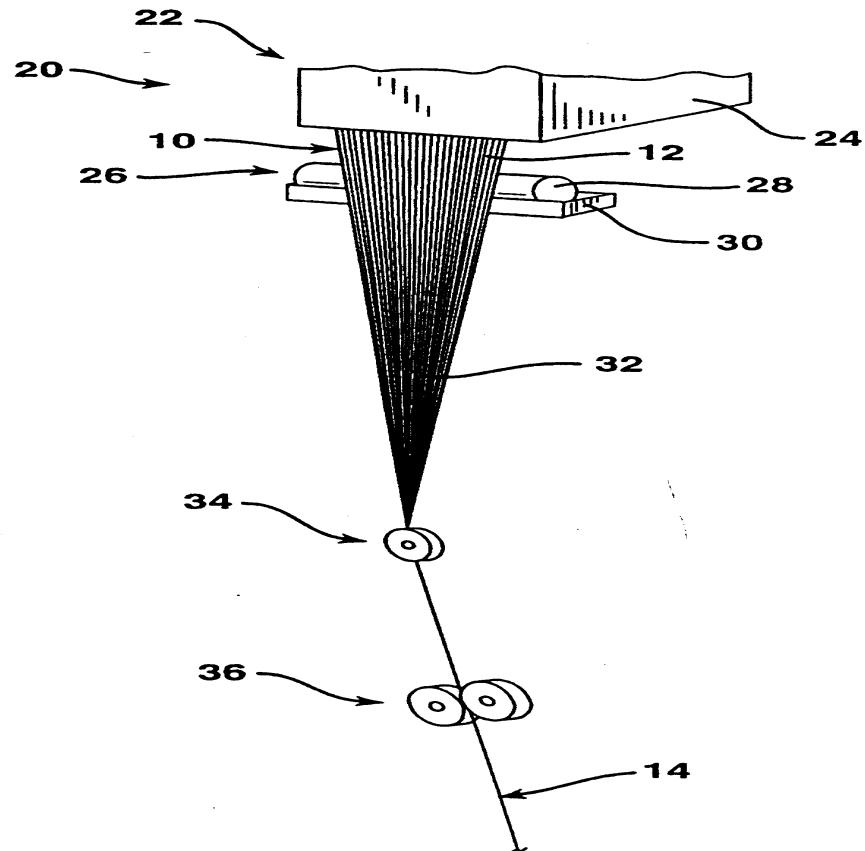
제 1 항에 있어서, 강화 섬유 및 매트릭스 섬유를 혼합시켜 다수의 섬유를 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 복합물의 제조 방법.

### 청구항 20.

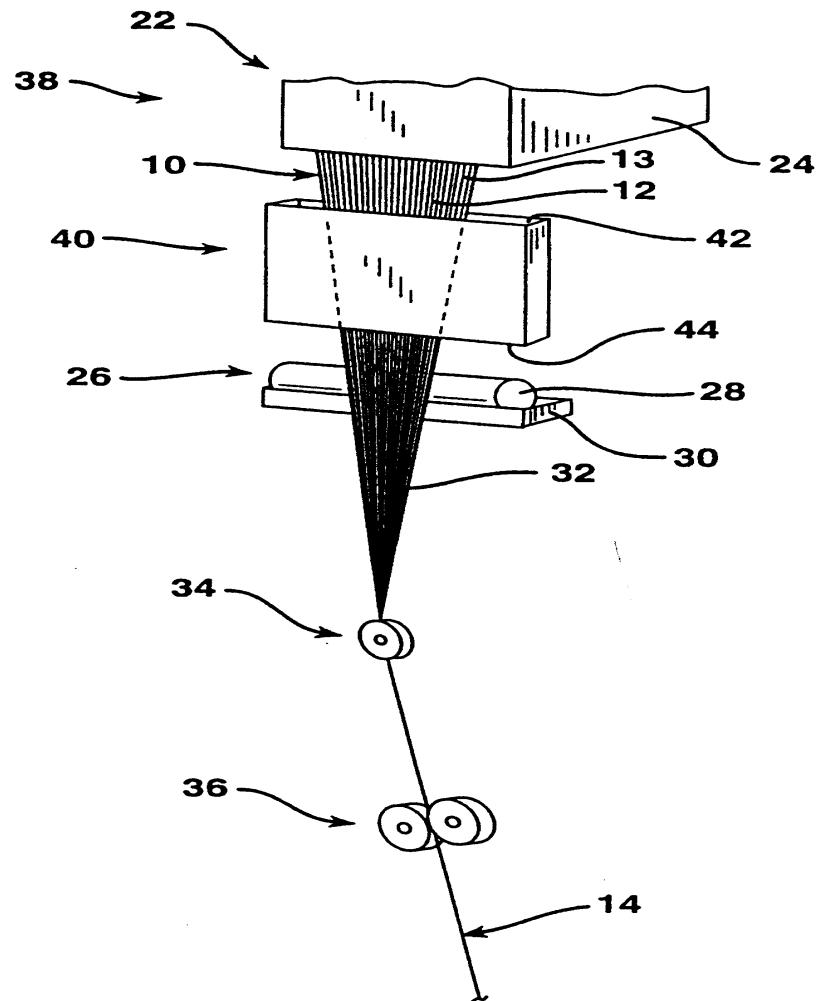
제 19 항에 있어서, 상기 적용 단계가 강화 섬유 및 매트릭스 섬유를 화학적 처리제로 동시 피복시키는 것을 포함하는, 복합물의 제조 방법.

도면

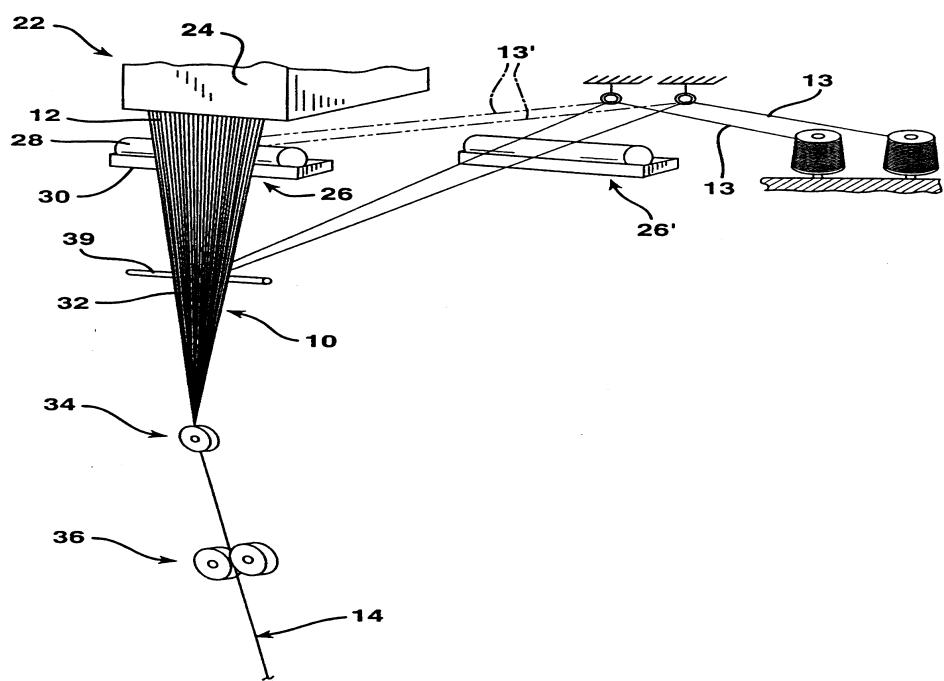
도면1



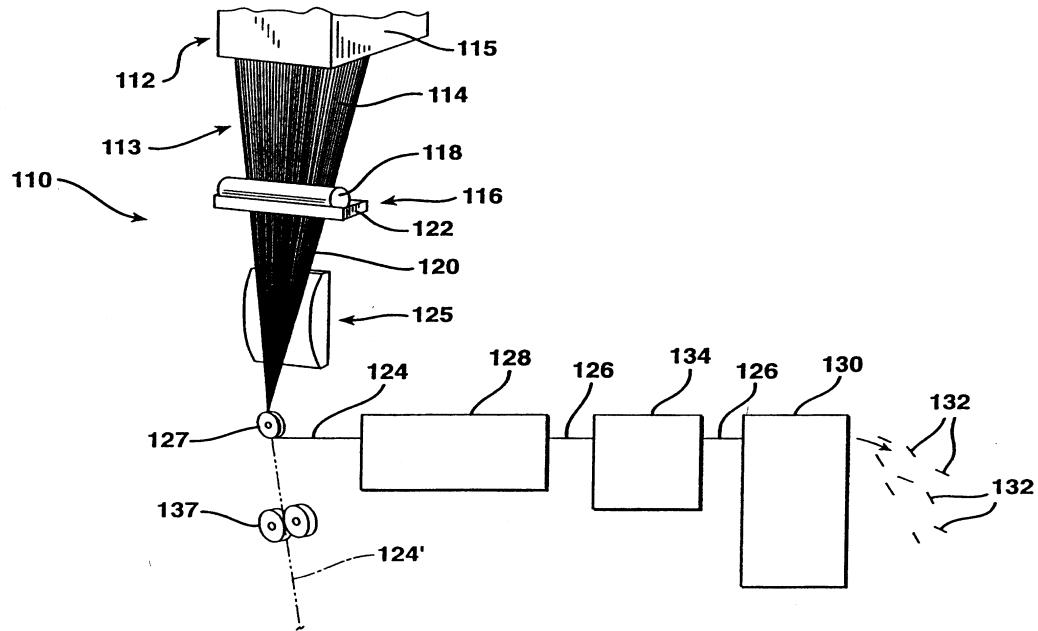
도면2



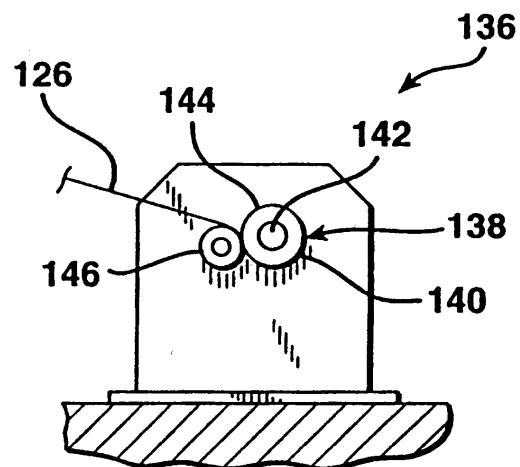
도면3



도면4



도면5



도면6

