



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0091388
 (43) 공개일자 2015년08월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 70/46 (2006.01) *B29B 15/10* (2006.01)
B29K 77/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B29C 70/46 (2013.01)
B29B 15/105 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7017619
- (22) 출원일자(국제) 2013년12월03일
 심사청구일자 空
- (85) 번역문제출일자 2015년07월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/075333
- (87) 국제공개번호 WO 2014/086757
 국제공개일자 2014년06월12일
- (30) 우선권주장
 12195514.0 2012년12월04일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
巴斯프 에스이
 독일 루드비히afen, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
 67056)
- (72) 발명자
테스보이스 필리페
 독일 68535 에센-네카르하우젠 에디스트라쎄 22
비에다세크 실케
 독일 68159 만하임 에7 27
- (74) 대리인
 김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 섬유 보강 복합 재료의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 폴리아미드 매트릭스를 갖는 섬유 보강 복합 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
B29K 2077/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) A) 하나 이상의 락탐,
- B) 하나 이상의 촉매, 및
- C) 이소시아네이트, 무수불, 아실 할라이드, A)와 이들의 반응 생성물, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 활성제

를 포함하는 고체의 중합가능한 조성물을 제공하는 단계,

- b) 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물을 고체의, 자유 유동(free-flowing) 형태로 섬유 재료에 적용하는 단계,

c) 적용된 중합가능한 조성물을 갖는 단계 b)에서 얻어지는 섬유 재료를 성분 A), B), 및 C)의 혼합물이 유동가능한(flowable) 온도에서 그리고 고압(elevated pressure)에서 처리하는 단계로서, 혼합물이 섬유 재료를 둘러싸고 침투하는 것인 단계,

- d) 단계 c)에서 얻어지는 생성물을 냉각하는 단계

에 의해 폴리아미드 매트릭스를 갖는 섬유 보강 복합 재료의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 추가로

- e) 단계 d)에서 얻어지는 생성물에 대해 테일러링(tailoring)을 실시하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 추가로

- f) 단계 d)에서 얻어지는 생성물 또는 테일러링 후 단계 e)에서 얻어지는 생성물에 대해 성형 공정을 실시하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로

50 내지 99.7 중량부의 하나 이상의 락탐 A),

0.1 내지 3.6 중량부의 하나 이상의 촉매 B), 및

0.2 내지 8.0 중량부의 하나 이상의 활성제 C)를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 ε -카프로락탐, 2-피페리돈, 2-피롤리돈, 카프릴로락탐, 에난토락탐, 라우릴로락탐, 라우로락탐, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 락탐 A)를 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 나트륨 카프로락타메이트, 칼륨 카프로락타메이트, 마그네슘 브로마이드 카프로락타메이트, 마그네슘 클로라이드 카프로락타메이트, 마그네슘 비스카프로락타메이트, 수소화나트륨, 나트륨, 수산화나트륨, 나트륨 메탄올레이트, 나트륨 에탄올레이트, 나트륨 프로판올레이트, 나트륨 부탄올레이트, 수소화칼륨, 칼륨, 수산화칼륨, 칼륨 메탄올레이트, 칼륨 에탄올레이트, 칼륨 프로판올레이트, 칼륨 부탄올레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 촉매

B)를 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 헥사메틸 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌디오일 브로마이드, 헥사메틸렌디오일 클로라이드, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 활성제 C)를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 성분 A), B), 및 C)만으로 이루어지는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 평균 직경이 1 내지 2000 μm , 바람직하게는 10 내지 1000 μm , 특히 바람직하게는 50 내지 500 μm , 특히 더 바람직하게는 100 내지 200 μm 범위인 입자의 형태를 취하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물을 제공하기 위해, 성분 A), B), 및 C)를 고온에서 액체 형태로 배합하고, 배합된 성분을 혼합한 다음, 혼합물을 냉각에 의해 경화시키는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 성분 A), B), 및 C)의 배합된 혼합물의 형성에서 경화까지의 시간은 1 밀리초 내지 10 분, 바람직하게는 2 밀리초 내지 5 분, 특히 5 밀리초 내지 1 분인 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 성분 A), B), 및 C)의 배합된 혼합물의 온도가 상기 혼합물의 융점보다 최대 20 °C, 바람직하게는 최대 10°C, 특히 바람직하게는 최대 5°C, 특히 최대 1°C 높은 것인 방법.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 중합가능한 조성물을 제공하기 위해

- 성분 A), B), 및 C)를 별도로 용융시켜 배합하거나,
 - 촉매 B)와 하나 이상의 락탐 A)로 제조된 제1 용융물(melt), 활성제 C)와 하나 이상의 락탐 A)로 제조된 제2 용융물, 및 경우에 따라, 추가로, 하나 이상의 락탐 A)로 제조된 제3 용융물을 배합하고,
- 배합된 성분을 혼합한 다음, 혼합물을 냉각에 의해 경화시키는 것인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 중합가능한 조성물의 제공은 하기 단계를 포함하는 것인 방법:

- a1) 성분 A), B), 및 C)를 성분 A), B), 및 C)만으로 이루어진 혼합물의 융점과 동일하거나 이보다 높은 온도에서 혼합하는 단계,
- a2) 혼합물을 비말(droplet) 형태로 전환하는 단계,
- a3) 단계 a2)에서 얻어지는 비말을 혼합물의 융점보다 적어도 10°C 낮은 온도로 냉각하는 단계;
- a4) 경우에 따라 냉각된 혼합물을 과립화하는 단계.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 사용되는 섭유 재료는 연속 필라멘트 섭유를 포함하거

나, 연속 필라멘트 섬유로 이루어지는 것인 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 사용되는 섬유 재료는, 각 경우에 연속 필라멘트 섬유로 제조된, 섬유 다발, 직물, 편물, 레이드 스크림(laid scrim), 또는 부직포로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 처리는 락탐 A)가 실질적으로 중합 완료하는 조건 하에 이루어지는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 단계 c)에서 온도는 80 내지 250°C 범위, 특히 바람직하게는 90 내지 200°C 범위, 특히 100 내지 170°C 범위인 방법.

청구항 19

제17항 또는 제8항에 있어서, 단계 c)에서 얻어지는 생성물은 락탐 A)의 잔류 함량이 단계 a)에서 사용되는 중합가능한 조성물 중 락탐 A)의 중량을 기준으로 최대 5 중량%, 특히 바람직하게는 최대 2.5 중량%, 특히 최대 1 중량%인 방법.

청구항 20

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 처리는 락탐 A)가 실질적으로 중합 완료하지 않는 조건 하에 이루어지는 것인 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 단계 c)에서 처리는 성분 A), B), 및 C)의 혼합물의 용점보다 1 내지 20°C, 바람직하게는 3 내지 15°C, 특히 5 내지 10°C 높은 온도에서 이루어지는 것인 방법.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 단계 c)에서 얻어지는 생성물은 중합체 성분의 함량이 단계 a)에서 사용되는 고체의 중합가능한 조성물 중 중합가능한 화합물의 총 중량을 기준으로 최대 50 중량%, 특히 바람직하게는 최대 30 중량%, 특히 최대 15 중량%인 방법.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 처리 중 압력은 5 내지 300 bar, 특히 바람직하게는 7 내지 200 bar, 특히 10 내지 100 bar 범위인 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 섬유 보강 복합 재료.

청구항 25

제24항에 있어서, 섬유 및 충전제의 함량이 섬유 보강 복합 재료의 총 중량을 기준으로 30 내지 90 중량%, 특히 40 내지 80 중량%, 바람직하게는 50 내지 75 중량% 범위인 섬유 보강 복합 재료.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 폴리아미드 매트릭스를 가진 섬유 보강 복합 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 보강 섬유 구조와 열가소성 중합체로 제조된 둘러싸는 매트릭스(enclosing matrix)로 이루어지고, 하류 열성형 공정으로 처리할 수 있는 복합 재료는 산업적 응용 분야가 광범위하다. 텍스타일 보강재를 완전히 둘러싸는 중합체 매트릭스가 있는 이러한 형태의 복합 제품은 양호한 성능 특성, 예컨대 치수 안정성, 실질적으로 일정한 특성(적어도 습기가 배제되는 경우), 및 수성 시스템, 지방, 오일, 연료, 및 알코올에 대해 높은 저항성을 특징으로 하며, 환경 영향에 대해 내성이 있으며, 일반적으로 또한 적당한 열 안정성이 있다. 복합 재료의 산업적 생산에서는 실질적으로 연속 프로파일(profile)을 생산하는 인발 성형 공정을 사용하거나, 중합체 매트릭스가 섬유 재료를 함침시키고, 가압 하에 성형시키는 압축 공정을 사용한다.

[0003] 한 구체적인 실시형태에서, 복합 재료의 생산에서 섬유 재료를 중합체 매트릭스의 형성에 적합한 반응성 전구체로 또는 열가소성 물질로 포화시키며, 따라서 후에 고화되는 반완성 섬유 제품을 제조하는, "프리프레그"(prepreg)로서 알려진 것을 사용한다. 복합 재료의 고화는 일반적으로 고압 및 고온에서 일어난다. 반응성 전구체가 사용된 경우, 여기서 부분 또는 완전 중합이 일어날 수 있다. 고화는 공기 함유물의 형성을 방지하거나 줄이며, 보강재의 개별 층 사이에 양호한 접착을 나타낸다. 하류 열성형 공정으로 처리할 수 있는 함침되고, 고화된 섬유 보강 복합 재료에 사용되는 또 다른 용어는 "오르가노페널"(Organopanel)이다. 이들은 최종 제품의 제조를 위해, 임의로 오랜 저장 후 성형 공정으로 처리할 수 있다.

[0004] 섬유 보강 복합 재료의 제조에 사용되는 매트릭스 중합체가 이미 종합 완료된 폴리아미드를 포함하는 경우, 흔히 직면하는 문제점은 높은 점도, 즉 용접에서 중합체의 낮은 유동성이다. 그럼에도 양호한 기계적 특성이 있는 제품을 얻기 위해, 비교적 높은 온도 및/또는 비교적 높은 압력을 사용할 필요가 있으며, 심지어 그 후 함침/포화에 필요한 체류 시간은 비교적 길다. 보강 섬유의 함침이 불충분한 경우, 생성된 복합 재료는 기계적 특성이 비교적 좋지 않다. 따라서 이들 면에서 개선되고, 폴리아미드 매트릭스가 있는 섬유 보강 복합 재료를 제조할 수 있는 공정이 필요하다.

[0005] 독일특허 출원 제196 02 638 A1호에서는 하류 열성형 공정으로 처리할 수 있고 보강 섬유 구조를 둘러싸는 폴리락탐으로 제조된 매트릭스를 갖는 복합 재료의 제조 방법을 기재하고 있다. 활성제 및 촉매 혼합물이 여기서 음이온성 락탐 중합이 일어나는 조건 하에 사용되고 있다. 락탐 용융물이 여전히 낮은 점도 상태로 있지만, 이것은 보강 섬유 구조를 둘러싸고 침투(penetrate)하며, 이어서 중합된 고체 상태로 복합 재료의 중합체 매트릭스를 형성한다. 상기 매트릭스는 열가소성이며, 복합 재료를 하류 성형 공정으로 처리할 수 있게 한다. 중합 후 즉시 포화가 이어지므로, 중합 단계는 생산율을 제한하며, 따라서 오르가노페널의 구성 요소의 효과적인 대량 생산을 막는다.

[0006] 국제특허 출원 공개 제2003/053661호에서는 활성화 음이온성 락탐 중합을 통해, 보강재와 매트릭스로서 열가소성 폴리아마드로 제조된 복합 재료의 제조 방법을 기재하고 있다. 이 공정에서는 활성화 락탐이 실질적으로 중합되지 않고 남아 있는 온도에서 보강재를 함침시키는 음이온성 중합을 위해 활성화된 락탐 용융물을 사용한다. 음이온성 중합을 위해 활성화된 락탐 용융물은 락탐 또는 락탐 혼합물을 우선 용융시켜 단량체 용융물을 제공함으로써 제조된다. 활성제와 촉매를 용액에 함께 포함하는 액체 개시제는 실질적으로 보강재의 함침 공정 바로 전에 단량체 용융물과 혼화된다. 그 후 함침된 보강재를 몰드(mold)를 통과시키지 않고, 가열 장치에서 가열하고, 중합시킨다.

[0007] 국제특허 출원 PCT/EP2012/053246호에서는 하기 단계를 포함하는 편평한 섬유 보강 반완성 제품의 제조 방법을 기재한다:

[0008] a) 용융 락탐, 촉매, 및 경우에 따라 하나 이상의 활성제를 포함하는 혼합물에 의한 텍스타일 구조의 포화 단계,

[0009] b) 포화된 텍스타일 구조의 냉각 단계, 및

[0010] c) 편평한 반완성 제품을 제공하도록 냉각된, 포화 텍스타일 구조의 추가 처리 단계.

[0011] 상기 문헌에서는 포일(foil)을 포화 텍스타일 구조의 상부 면 및 하부 면에 도포할 수 있거나, 이 구조를 전체로 포일에 결합할 수 있다고 언명하고 있다. 이는 생성된 반완성 제품이 중합 완료하지 않거나, 전체적으로 중합 완료하지 않은 경우 특히 필요하며, 그 이유는 음이온성 락탐 중합에 사용되는 촉매가 일반적으로 가수분해되기 쉽기 때문이다. 반완성 제품을 둘러싸는데 포일의 사용은 그의 저장 능력을 증가시킨다. 락탐 혼유 반완성 제품이 포일에 접합되지 않는 한, 국제특허 출원 PCT/EP2012/053246호의 내용에 따라 바람직하지 못한 수분 흡수를 피하기 위해 5 분 이내에 추가 처리를 수행하는 것이 필요하며, 그 결과는 촉매 불활성화 및 그 후 락탐이 전체적으로 중합 완료하지 못하는 것이다.

[0012] 국제특허출원 공개 제2012/045806호에서는 락탐 및/또는 락톤 단량체와 함께, 개시제와 촉매를 포함하는 안정한 단량체 조성물의 제조 방법을 기재하고 있다. 성분의 용융과 냉각을 통해 상기 단량체 조성물을 얻을 수 있으며, 여기서 특히 결정적인 요인은 단량체(락탐 및/또는 락톤)의 급속 결정화이고, 이는 처음에 중합에 관해 안정하다. 이들 단량체 조성물은 수개월 동안 저장될 수 있으며, 폴리아미드 제조를 위해 후속 시점에 사용될 수 있다. 섬유 보강 복합 재료의 제조를 위해 구체적인 사용에 대한 설명, 및 구체적으로 락탐이 여전히 실질적으로 단량체의 형태를 취하는 건조 적용 공정에 대한 설명이 없다.

[0013] 국제특허출원 PCT/EP2012/062792호에서는 50 내지 99.7 중량부의 하나 이상의 락탐 A), 0.2 내지 8 중량부의 하나 이상의 활성제 (A), 및 0.1 내지 3.6 중량부의 하나 이상의 촉매 B)를 포함하는 고체 입자를 기재하고 있다. 이들의 바람직한 제조 방법에서, 성분 A), B), 및 (A), 및 경우에 따라 다른 성분을 혼합물에 포함된 최고 용점 락탐 단량체의 용점에서 혼합물에 포함된 최고 용점 락탐 단량체의 용점보다 50°C 높은 범위의 온도에서 혼합하고, 혼합물을 비말(droplet) 형태로 전환하며, 생성된 비말을 혼합물의 용점보다 10°C 낮은 온도 내지 100°C 낮은 온도 범위의 온도로 냉각시키고, 냉각된 혼합물을 임의로 과립화한다. 다시 본 문서에서 섬유 보강 복합 재료의 제조를 위한 사용에 대한 설명, 및 구체적으로 건조 적용 공정에 대한 설명이 없다.

[0014] 섬유 재료와 하나 이상의 락탐, 하나 이상의 촉매, 및 하나 이상의 활성제를 포함하는 혼합물로 제조된 섬유 보강 복합 재료의 공지 제조 방법에 대한 개선이 여전히 필요하다.

[0015] 섬유 재료와 매트릭스를 형성하는 혼합물 사이의 접촉은 지금까지 락탐, 촉매, 및 활성제의 액체 혼합물을 사용함으로써 전적으로 달성되었다. 섬유 보강 복합 재료의 제조가 락탐, 촉매, 및 활성제의 혼합물에 대한 생산자의 전제로 일어나지 않고, 대신 추가 처리를 수행하는 공장에서 일어난다면, 상기 공장은 섬유 재료에 적용하기 전에, 고체 상태로 이동되고, 저장된 혼합물을 액화하는데 적합한 장치의 재고품을 보유해야 한다.

[0016] 락탐 함유 용융물이 포화 공정에 사용되는 경우, 상당한 중합이 이미 일어날 수 있는 온도 범위 내에서 활성화 락탐이 다루어져야 하는 기간은 장기이다. 이러한 형태의 용융물은 더구나 습한 조건에 의해 악영향을 받을 수 있다.

[0017] 유기 용매 중 락탐 조성물의 용액이 사용되는 경우, 제기되는 문제점은 적용 공정 후 용매의 제거와 재생/처리이다.

[0018] 락탐, 촉매, 및 활성제의 저 점도 액체 혼합물이 사용되는 경우, 또한 섬유 재료가 모든 락탐 조성물을 흡수하지 않는 위험, 및 나머지를 분리시켜, 재생 또는 처리하여야 하는 위험이 있다. 용융물의 제공은 또한 최종 사용자에게 장치 비용 증가가 수반된다.

[0019] 폴리아미드 매트릭스가 있는 섬유 보강 복합 재료를 제조할 수 있고, 선행 기술로부터 알려진 공정의 단점을 피하는 공정이 계속 필요하다.

[0020] 의외로, 폴리아미드 매트릭스가 있는 섬유 보강 복합 재료의 제조에 특히 유리하게 적합한 고체의 중합가능한 조성물은 하나 이상의 락탐, 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 활성제를 포함하며, 보강을 필요로 하는 섬유 재료에 고체의, 자유 유동 형태로 적용된다고 이제 밝혀졌다. 더구나 바람직하게는 평균 직경이 1 내지 2000 μm 범위인 구체적으로 고체의 입자가 상기 공정에 사용하는데 적합하다고 밝혀졌다.

발명의 내용

[0021] 본 발명은 하기 단계에 의해 폴리아미드 매트릭스를 갖는 섬유 보강 복합 재료의 제조 방법을 제공한다:

[0022] a) 고체의 중합가능한 조성물을 제공하는 단계로서, 조성물이

[0023] A) 하나 이상의 락탐,

[0024] B) 하나 이상의 촉매, 및

[0025] C) 이소시아네이트, 무수물, 아실 할라이드, A)와 이들의 반응 생성물, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 활성제를 포함하는 것인 단계,

[0026] b) 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물을 고체의, 자유 유동(free-flowing) 형태로 섬유 재료에 적용하는 단계,

[0027] c) 적용된 중합가능한 조성물을 갖는 단계 b)에서 얻어지는 섬유 재료를 성분 A), B), 및 C)의 혼합물이 유동가

능한(flowable) 온도 및 고압에서 처리하는 단계로서, 이것이 섬유 재료를 둘러싸고 침투하는 것인 단계,

[0028] d) 단계 c)에서 얻어지는 생성물을 냉각하는 단계.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1에서 좌측 사진은 비교예 2의 섬유 보강 복합 재료에 대한 횡단면을 보여주지만, 우측 사진은 본 발명의 실시예 2의 섬유 보강 복합 재료에 대한 횡단면을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명의 방법은 하기 장점이 있다:

[0031] - 본 발명에서 사용되고, 이미 락탐 단량체, 촉매, 및 활성제, 및 또한 임의로 다른 첨가제를 포함하는 고체의 중합가능한 조성물을 고체 형태로 섬유 재료, 예를 들어 텍스타일 지지체(textile backing)에 적용한 다음, 유동성을 부여하고, 분배하고, 임의로 일부 또는 전체로 중합시킬 수 있다. 따라서 저장할 수 있는 단일 성분 조성물을 시판 형태로 제공할 수 있다. 그 후 섬유 보강 복합 재료의 제조를 위해 처리 공장에서, 상기 공장이 액화에 이용가능한 장치를 가질 필요 없이, 이를 사용할 수 있다.

[0032] - 중합가능한 락탐 조성물은 섬유 재료에 적용을 위해 액화될 필요가 없으며, 적용 전 또는 동안 바람직하지 못한 중합을 피하도록 엄격한 온도 조절된다.

[0033] - 임의의 유기 용매의 제거는 적용이 용액으로부터 일어날 경우의 조건이지만, 이를 필요로 하지 않는다.

[0034] - 섬유 재료가 락탐, 촉매, 및 활성제의 저 접도 액체 혼합물 모두를 흡수하지 않을 위험, 및 나머지가 분리되어야 하고, 순환 또는 처리되어야 할 위험이 없다.

[0035] - 열가소성 매트릭스 중합체와 같이, 이미 중합 완료된 폴리아미드의 사용과 관련한 단점으로서, 일예는 함침/포화 공정을 위해 비교적 높은 온도 및/또는 비교적 높은 압력 및/또는 비교적 긴 체류 시간을 사용할 필요성인 단점의 회피.

[0036] - 본 발명의 방법은 비용 효과가 좋은 생산 시간으로 보강 섬유의 완전한 함침, 및 기계적 특성이 양호한 제품의 형성을 가능하게 한다.

[0037] - 본 발명의 방법은 섬유 및 존재하는 경우, 충전제의 함량이 높은 섬유 보강 복합 재료를 제조할 수 있다.

[0038] - 원료로서 중합가능한 조성물을 사용하여 활성화 음이온성 락탐 중합을 통해 섬유 보강 복합 재료의 제조를 위한 본 발명의 방법은 에너지와 시간의 사용에서 고 효율을 특징으로 한다.

[0039] 본 발명의 목적상, 표현 "고체의 중합가능한 조성물(solid polymerizable composition)"은 실온에서 표준 조건 (20°C, 1013 mbar) 하에 고체인 조성물을 의미한다. 본 발명에서 사용되는 중합가능한 조성물은 또한 비교적 높은 온도에서 고체로 유지되는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 중합가능한 조성물은 적어도 50°C의 온도에서, 특히 바람직하게는 적어도 60°C의 온도에서 고체로 유지되는 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명의 목적상, 표현 "용융물(melt)"은 또한 하나 이상의 용융 성분과 여기에 용해된 하나 이상의 다른 성분, 예를 들어 용융 락탐 A)와 여기에 용해된 촉매 B) 및 활성제 C)를 포함하는 액체 조성물을 포함한다. 본 발명의 목적상, 표현 "용융하는"은 엄격한 물리화학적 의미가 없지만, 또한 유동성 상태로 전환과 동의어로 사용된다. 본 발명의 목적상, 표현 "용접"은 또한 (부분적으로) 고체의, 비유동성 상태에서 용융 상태로 전이를 포함하며, 이는 또한 다른 곳에서 경화점으로 칭한 전이이다.

[0041] 중합체는 더 이상 유동성이 없을 때 "치수 안정성"이 있다.

[0042] 본 발명의 목적상, "반완성 제품(semifinished products)" 또는 "오르가노페널"은 하류 열성형 공정으로 처리할 수 있는 함침되고, 고화된 섬유 보강 복합 재료이다. 이들은 이들 전체가 중합 원료될 수 있거나, 여전히 중합 가능한 락탐 A), 및 또한 촉매 B), 활성제 C)를 포함할 수 있으며, 여기서 이들은 열 후처리를 통해 중합된다.

[0043] 본 발명의 목적상, "단섬유"의 길이는 0.1 내지 1 mm이고, "장섬유"의 길이는 1 내지 50 mm이며, "연속 필라멘트 섬유"의 길이는 50 mm를 초과한다. 연속 필라멘트 섬유는 텍스타일 구조의 형태로, 예를 들어 직물, 편물, 레이드 스크립, 또는 부직포의 형태로 섬유 보강 복합 재료의 제조에 사용된다. 연속 필라멘트 섬유를 사용하는 구성 요소는 일반적으로 강성과 강도에 대해 최고치를 달성한다.

[0044] 단계 a)에 사용되는 본 발명의 중합가능한 조성물의 제조 중에, 및 본 발명에서 센유 보강 복합 재료의 제조 중에, 중합가능한 조성물 또는 센유 보강 복합 재료의 제조에 관련 없는 성분의 함량을 최소로 하는 것이 유리할 수 있다. 이들 중에는 구체적으로 물, 이산화탄소, 및/또는 산소가 있다. 구체적인 일 실시형태에서, 따라서 사용되는 성분과 장치는 실질적으로 물, 이산화탄소, 및/또는 산소를 포함하지 않는다. 사용되는 성분의 저장을 위해, 및/또는 압축 장치에 재료의 적재 중에, 및/또는 중합 중에 불활성 가스 분위기를 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 불활성 가스의 일예는 질소와 아르곤이다. 많은 일예에서 완전 비활성화에 대해 필요하지 않으며, 충분한 과정은 단지 불활성 가스가 사용된 컨테이너, 몰드, 등을 덮는 것이다.

단계 a)

[0046] 단계 a)에 제공되는 중합가능한 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로

[0047] - 50 내지 99.7 중량부의 하나 이상의 락탐 A),

[0048] - 0.1 내지 3.6 중량부의 하나 이상의 촉매 B), 및

[0049] - 0.2 내지 8.0 중량부의 하나 이상의 활성제 C)를 포함한다.

[0050] 조성물의 총 중량을 기준으로, 70 내지 98 중량부, 특히 바람직하게는 80 내지 95 중량부의 하나 이상의 락탐 A)를 포함하는 중합가능한 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.2 내지 8 중량부, 바람직하게는 2.4 내지 8 중량부, 특히 바람직하게는 3.2 내지 5.6 중량부의 하나 이상의 활성제 C)를 포함하는 중합가능한 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0052] 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 3.6 중량부, 바람직하게는 0.54 내지 3.6 중량부, 특히 바람직하게는 0.64 내지 3 중량부의 하나 이상의 촉매 B)를 포함하는 중합가능한 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0053] 실온에서, 단계 a)에 제공되는 중합가능한 조성물은 안정하며, 고체이다. 특히, 본 발명에서 사용되는 중합가능한 조성물은 락탐 성분의 용점 이하에서 중합하지 않으며, 따라서 바람직하지 못한 미성숙 중합에 관해 안정하다. 본 발명에서 사용되는 중합가능한 조성물은 수개월 동안 저장될 수 있으며, 폴리아미드의 제조를 위해 임의의 바람직한 시기에 사용될 수 있다.

[0054] 특히 적합한 락탐은 ε-카프로락탐, 2-피페리돈(8-발레로락탐), 2-피롤리돈(γ-부티로락탐), 카프릴로락탐, 에난토락탐, 라우릴로락탐, 라우로락탐, 및 이들의 혼합물이다. 카프로락탐, 라우릴로락탐, 및 이들의 혼합물이 바람직하다. 락탐으로서 오로지 카프로락탐 또는 오로지 라우릴로락탐을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0055] 본 발명의 방법에서 사용하는데 적합한 촉매 B)는 음이온성 중합에 통상 사용되는 친숙한 촉매이다.

[0056] 이러한 형태의 촉매는 예로서 문헌[Kunststoff-Handbuch(Plastics handbook), volume 3/4, Technische Thermoplaste, Polyamide(Engineering thermoplastics, Polyamides), Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, 1998, 특히 p.48 et seq]에 개시되어 있다. 촉매 B)가 나트륨 카프로락타메이트, 칼륨 카프로락타메이트, 마그네슘 브로마이드 카프로락타메이트, 마그네슘 클로라이드 카프로락타메이트, 마그네슘 비스카프로락타메이트, 수소화나트륨, 나트륨, 수산화나트륨, 나트륨 메탄올레이트, 나트륨 에탄올레이트, 나트륨 프로판올레이트, 나트륨 부탄올레이트, 수소화칼륨, 칼륨, 수산화칼륨, 칼륨 메탄올레이트, 칼륨 에탄올레이트, 칼륨 프로판올레이트, 칼륨 부탄올레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 1종이 바람직하다.

[0057] 수소화나트륨, 나트륨, 및 나트륨 카프로락타메이트로부터 선택되는 촉매 B)를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 특히, 나트륨 카프로락타메이트가 촉매 B)로서 사용된다. 구체적인 일 실시형태에서, 카프로락탐 중 나트륨 카프로락타메이트의 용액이 사용되며, 예를 들어 카프로락탐에 17 내지 19 중량%의 나트륨 카프로락타메이트를 포함하는, 브뤼게만(Brueggemann)사제 Brueggolen® C10이다. 마그네슘 브로마이드 카프로락타메이트, 예를 들어 브뤼게만사제 Brueggolen® C1이 촉매 B)로서 특히 동등하게 적합하다.

[0058] 락탐 A) 대 촉매 B)의 몰 비는 광범위하게 달라질 수 있으며, 일반적으로 1:1 내지 10,000:1, 바람직하게는 5:1 내지 1000:1, 특히 바람직하게는 1:1 내지 500:1이다.

[0059] 본 발명에서 사용되는 중합가능한 조성물은 음이온성 중합을 위한 하나 이상의 활성제 C)를 포함한다.

[0060] 활성제 C)로서 적합한 화합물은 일반적으로 이소시아네이트, 무수물, 및 아실 할라이드, 및 이들과 락탐 단량체의 반응 생성물이다. 적합한 활성제의 다른 일예는 락탐 A)와 함께 계 내에서 활성화 락탐을 형성하는 전구체이며, 일예는 N-아실락탐이다. 성장하는 사슬 수는 활성제의 양에 좌우된다.

[0061] 적합한 활성제 C)는 특히 지방족 디이소시아네이트, 예컨대 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 테카메틸렌 디이소시아네이트, 운데카메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 메틸렌비스(사이클로헥실 4-이소시아네이트), 이소포론 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트, 예컨대 톨릴렌 디이소시아네이트, 또는 메틸렌비스(메틸 4-이소시아네이트), 또는 폴리이소시아네이트(예, 헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 유도된 이소시아네이트), 또는 알로파네이트(예, 에틸 알로파네이트)이다. 특히, 언급된 화합물의 혼합물이 활성제 C)로서 사용될 수 있다.

[0062] 다른 적합한 활성제 C)는 지방족 디아실 할라이드, 예컨대 부틸렌디오일 클로라이드, 부틸렌디오일 브로마이드, 헥사메틸렌디오일 클로라이드, 헥사메틸렌디오일 브로마이드, 옥타메틸렌디오일 클로라이드, 옥타메틸렌디오일 브로마이드, 테카메틸렌디오일 클로라이드, 테카메틸렌디오일 브로마이드, 도데카메틸렌디오일 클로라이드, 도데카메틸렌디오일 브로마이드, 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실오일 클로라이드), 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실오일 브로마이드), 이소포론 디오일 클로라이드, 이소포론 디오일 브로마이드, 및 또한 방향족 디아실 할라이드, 예컨대 톨릴메틸렌디오일 클로라이드, 톨릴메틸렌디오일 브로마이드, 4,4'-메틸렌비스(페닐) 아실 클로라이드, 및 4,4'-메틸렌비스(페닐) 아실 브로마이드이다. 특히, 언급된 화합물의 혼합물이 활성제 C)로서 사용될 수 있다.

[0063] 사용되는 활성제 C)가 지방족 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 지방족 디아실 할라이드, 및 방향족 디아실 할라이드로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 중합가능한 조성물이 특히 바람직하다.

[0064] 바람직한 일 실시형태에서, 사용되는 활성제 C)는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌디오일 브로마이드, 헥사메틸렌디오일 클로라이드, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 활성제 C)로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0065] 활성제 C)는 고체 형태로 또는 용액의 형태로 사용될 수 있다. 특히, 활성제 C)는 카프로락탐에서 용액으로 사용될 수 있다. 적합한 활성제 C)의 일예는 카프로락탐-차단된 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트이다. 카프로락탐 중 카프로락탐-차단된 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 용액은 브뤼게만사제 Brueggolen® C20으로서 상업적으로 얻을 수 있다.

[0066] 락탐 A) 대 활성제 C)의 몰 비는 광범위하게 달라질 수 있으며, 일반적으로 1:1 내지 10,000:1, 바람직하게는 5:1 내지 2000:1, 특히 바람직하게는 20:1 내지 1000:1이다.

[0067] 단계 a)에서 본 발명에 따라 제공되는 고체의 중합가능한 조성물은 또한 상기에 언급된 성분 A), B), 및 C)와 함께, 단량체, 중합체, 충전제, 섬유상 재료, 및 다른 추가 물질로부터 선택되는 또 다른 성분을 포함할 수 있다.

[0068] 중합가능한 조성물은 하나 이상의 락탐 A) 외에, 이와 공중합가능한 하나 이상의 단량체 M)을 포함할 수 있다. 단량체 M)은 바람직하게는 락톤과 가교제로부터 선택되는 1종이다. 단량체 M)은 바람직하게는 오로지 락톤으로부터 선택되는 1종이다. 바람직한 락톤의 일예는 ε-카프로락톤 및/또는 γ-부티로락톤이다.

[0069] 단계 a)에서 본 발명에 따라 제공되는 고체의 중합가능한 조성물은 가교 단량체 M)을 포함할 수 있다. 가교 단량체는 락탐 단량체와 공중합될 수 있는 기를 하나 초과하여 포함하는 화합물일 수 있다. 이러한 형태의 기의 일예는 에폭시, 아민, 카르복실, 무수물, 옥사졸린, 카르보디이미드, 우레탄, 이소시아네이트, 및 락탐 기이다. 적합한 가교 단량체 M)의 일예는 아미노 치환 락탐, 예컨대 아미노카프로락탐, 아미노피페리돈, 아미노피콜리돈, 아미노카프릴로락탐, 아미노에난트락탐, 아미노라우로락탐, 아미노라우릴락탐, 및 이들의 혼합물이며, 아미노카프로락탐, 아미노피콜리돈, 및 이들의 혼합물이 바람직하고, 아미노카프로락탐이 특히 바람직하다.

[0070] 단량체 M)의 양은 중합에 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 최대 40 중량%인 것이 바람직하다. 단량체 M)의 함량은 중합에 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 0 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%인 것이 바람직하다.

[0071] 바람직한 일 실시형태에서, 고체의 중합가능한 조성물은 단량체로서 오로지 락탐 A)를 포함한다.

[0072] 중합가능한 조성물은 1 이상의 중합체를 포함할 수 있다. 중합체는 원칙적으로 본 발명의 중합가능한 조성물의 중합 중에 얻어지는 중합체, 이들과 상이한 중합체, 및 중합체 블렌드로부터 선택되는 1종일 수 있다.

[0073] 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는

0 내지 20 중량%, 특히 0 내지 10 중량%의, 조성물에 포함되는 락탐 A)의 중합 중 얻어지는 중합체 및, 존재하는 경우, 단량체 M)을 포함하는 것이 바람직하다. 여기서 표현 중합체는 또한 올리고며 화합물을 포함한다.

[0074] 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 더구나 조성물에 의도적으로 첨가되는 중합체를 포함할 수 있다. 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 20 중량%, 특히 0 내지 10 중량%의 첨가된 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 중합가능한 조성물이 하나 이상의 첨가된 중합체를 포함하는 경우, 이의 양은 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 적어도 0.1 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 중량%이다. 구체적인 일 실시형태에서, 중합가능한 조성물은 본 발명에서 사용되는 중합가능한 조성물의 중합 중 형성되는 중합체를 포함하지 않는다. 구체적인 또 다른 실시형태에서, 중합가능한 조성물은 첨가된 중합체를 포함하지 않는다.

[0075] 중합가능한 조성물은 바람직하게는 조성물에 중합체의 형태로 첨가되는 1 이상의 중합체를 포함할 수 있다. 제1 일 실시형태에서, 첨가된 중합체는 락탐 단량체로부터 형성되는 중합체와 블록 공중합체 및/또는 그래프트 공중합체를 형성하는데 적합한 기를 포함한다. 이러한 형태의 기의 일예는 에폭시, 아민, 카르복실, 무수물, 옥사졸린, 카르보디이미드, 우레탄, 이소시아네이트, 및 락탐 기이다.

[0076] 또 다른 실시형태에서, 중합가능한 조성물은 폴리스티렌, 스티렌 공중합체, 폴리페닐렌 옥사이드 에테르, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리에테르아민, 비닐기를 함유하는 단량체로 제조된 중합체, 및 언급된 중합체의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 첨가된 중합체를 포함한다. 바람직한 일 실시형태에서, 중합가능한 조성물은 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체(SAN), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체(ABS), 스티렌 부타디엔 공중합체(SB), 폴리에틸렌(HTPE(고온 폴리에틸렌), LTPE(저온 폴리에틸렌), 폴리프로필렌 글리콜(PEG), 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에테르 설폰(PESU 또는 PES), 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리스티렌, 충격 개질 폴리스티렌, 폴리비닐카르바졸, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알코올, 폴리이소부틸렌, 폴리부타디엔, 폴리설폰, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 중합체를 포함한다. 이들은 예로서 생성물의 특성, 성분의 양립성, 및 점도를 개선하는 역할을 한다.

[0077] 적합한 일 실시형태에서, 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 하나 이상의 충전제 및/또는 섬유상 재료를 포함한다. 본 발명의 목적상, 표현 "충전제" 및 "섬유상 재료"는 넓은 의미가 있으며, 예로서 미립자 충전제 및 섬유상 재료, 및 임의의 가능한 이행형을 포함한다. 미립자 충전제는 먼지 같은 입자에서 조립 입자까지 연장되는, 광범위한 입자 크기를 가질 수 있다. 사용될 수 있는 충전제 물질은 유기 및 무기 충전제 및/또는 유기 및 무기 섬유상 재료를 포함한다. 예로서, 하기 물질이 사용될 수 있다: 무기 충전제, 예컨대 카울린, 백악, 규화석, 텔컴 파우더(talcum powder), 탄산칼슘, 규산염, 이산화티탄, 산화아연, 흑연, 유리 입자, 예 유리 비드, 나노스케일 충전제, 예컨대 탄소 나노튜브, 카본 블랙, 나노스케일 및 다른 필로규산염, 나노스케일 산화알루미늄(Al_2O_3), 나노스케일 이산화티탄(TiO_2), 탄소 나노튜브 그래핀, 및 나노스케일 이산화규소(SiO_2).

[0078] 더구나 1 이상의 섬유상 재료를 사용할 수 있다. 이들은 바람직하게는 공자의 무기 보강 섬유, 예컨대 봉소 섬유, 유리 섬유, 탄소 섬유, 실리카 섬유, 세라믹 섬유, 및 현무암(basalt) 섬유; 유기 보강 섬유, 예컨대 아라미드 섬유, 폴리에스테르 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 및 천연 섬유, 예컨대 우드 섬유, 아마 섬유, 마 섬유, 및 사이잘(sisal) 섬유로부터 선택된다.

[0079] 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 봉소 섬유, 금속 섬유, 또는 티탄산칼륨 섬유의 사용이 특히 바람직하다. 구체적으로, 세절(chopped) 유리 섬유가 사용된다. 언급된 섬유는 바람직하게는 중합가능한 조성물에서 단섬유의 형태로 사용된다. 여기서 단섬유의 평균 섬유 길이는 바람직하게는 0.1 내지 0.4 mm 범위이다. 또한 장섬유 또는 연속 필라멘트 섬유의 형태로 섬유상 재료를 사용할 수 있다. 그러나 이를 섬유 재료는 일반적으로 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물에 사용되지 않지만, 대신에 본 발명의 섬유 보강 복합 재료의 제조에 사용되는 섬유 재료의 형태로만 사용된다.

[0080] 특히, 또한 언급된 충전제 및/또는 섬유상 재료의 혼합물을 사용할 수 있다. 사용되는 특히 바람직한 충전제 및/또는 섬유상 재료는 유리 섬유 및/또는 유리 입자, 특히 유리 비드이다.

[0081] 단계 a)에서 본 발명에 제공되는 중합가능한 조성물은 바람직하게는 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 90 중량%, 특히 1 내지 80 중량%의 하나 이상의 충전제 및/또는 섬유상 재료를 포함한다. 구체적인 일 실시형태에서, 본 발명에서 사용되는 중합가능한 조성물은 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 30 내지 50 중량%의 하나 이상의 충전제 및/또는 섬유상 재료를 포함한다. 구체적인 또 다른 실시형태에서, 본 발명에서 사

용되는 중합가능한 조성물은 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 50 내지 90 중량%의 하나 이상의 충전제 및/또는 섬유상 재료를 포함한다.

[0082] 특히, 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 충전제와 섬유상 재료를 포함하지 않는다.

[0083] 바람직한 일 실시형태에서, 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 하나 이상의 다른 추가 물질을 포함할 수 있다. 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 4 중량%, 특히 바람직하게는 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 3.5 중량%의 추가 물질의 양이 바람직하다. 첨가될 수 있는 추가 물질의 일예는 광 안정화제, PVC 안정화제, 및 다른 안정화제, 예를 들어 구리 염, 염료, 대전방지제, 이형제, 산화방지제, 윤활제, 난연제, 발포제, 충격 개질제, 핵생성제, 및 조합이다. 중합가능한 조성물이 하나 이상의 추가 물질을 포함하는 경우, 이의 양은 바람직하게는 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 0.01 중량%, 특히 바람직하게는 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 0.1 중량%, 특히 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 0.5 중량%이다.

[0084] 본 발명에서 사용되는 중합가능한 조성물이 추가 물질로서 충격 개질제를 포함하는 것이 바람직하다. 사용되는 충격 개질제가 중합체 화합물을 포함하는 경우, 이것은 상기에 언급된 중합체의 일부인 것으로 생각된다. 특히, 사용되는 충격 개질제는 폴리디엔 중합체(예, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌)를 포함한다. 이들은 바람직하게는 무수물기 및/또는 에폭시기를 포함한다. 특히, 폴리디엔 중합체의 유리 전이 온도는 0°C 이하, 바람직하게는 -10°C 이하, 특히 바람직하게는 -20°C 이하이다. 폴리디엔 중합체는 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌 아크릴레이트, 및/또는 폴리실록산과 폴리디엔 공중합체를 기재로 할 수 있으며, 친숙한 공정(예, 에멀션 중합, 혼탁 중합, 용액 중합, 기상 중합)에 의해 제조될 수 있다.

[0085] 고체의 중합가능한 조성물이 단계 a)에서 연속으로 제공되는 것이 바람직하다.

[0086] 단계 a)에서 고체의 중합가능한 조성물의 제공을 위해, 성분 A), B), 및 C)를 고온에서 액체 형태로 배합하고, 배합된 성분을 혼합한 다음, 혼합물을 냉각에 의해 경화하는 것이 바람직하다.

[0087] 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 성분 A), B), 및 C) 외에 다른 성분을 포함할 수 있다. 적합하고, 바람직한 다른 성분에 관해, 이들 성분에 관련하여 상기에 언급된 것을 참조한다. 액상으로 전환하기 위해, 성분 A), B), 및 C)를 성분 A), B), 및 C)만으로 이루어진 혼합물의 용점과 동일하거나 이보다 높은 온도로 가열한다. 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물이 설령 성분 A), B), 및 C) 외에 다른 성분을 포함할지라도, 이는 생성된 혼합물에서 성분 A), B), 및 C)의 분포는 실질적으로 균일하다는 것을 보장한다.

[0088] 구체적인 일 실시형태에서, 단계 a)에서 제공되는 고체의 중합가능한 조성물은 성분 A), B), 및 C)만으로 이루어진다. 본 발명의 목적상, 성분 A), B), 및 C)만으로 이루어진 조성물은 생산 공정의 결과로서 존재하는 통상적인 양의 통상 성분을 포함할 수 있다. 이들 중에서 예는 사용되는 단량체로부터 유도된 중합체 성분, 및 통상의 오염물이다. 그러나 성분 A), B), 및 C)와 상이한 다른 성분의 의도적인 첨가는 배제된다. 이들 중에서 예는 상기에 언급된 충전제, 섬유상 재료, 등이다.

[0089] 성분 A), B), 및 C)의 배합된 혼합물의 형성에서 경화까지의 시간은 바람직하게는 최대 10 분, 바람직하게는 최대 5 분, 특히 최대 1 분이다.

[0090] 성분 A), B), 및 C)의 배합된 혼합물의 형성에서 경화까지의 시간은 바람직하게는 1 밀리초 내지 10 분이며, 2 밀리초 내지 5 분이 바람직하고, 특히 5 밀리초 내지 1 분이다.

[0091] 성분 A), B), 및 C)의 배합된 혼합물의 온도는 상기 혼합물의 용점보다 바람직하게는 최대 20°C, 특히 바람직하게는 최대 10°C, 특히 최대 5°C, 구체적으로 최대 1°C 높다.

[0092] 상기에 기재한 수단 때문에, 락탐 A) 및, 존재하는 경우, 다른 단량체(M)는 실질적으로 중합하지 않는다는 것을 보장할 수 있다. 성분 A), B), 및 C)의 배합된 혼합물의 형성에서 경화까지의 시간 동안, 반응에서 락탐 A) 및, 존재하는 경우, 반응에서 다른 단량체(M)의 전환율이 0 내지 50%인 것이 바람직하며, 특히 바람직하게는 0 내지 30%이고, 특히 0 내지 15%이다.

[0093] 본 발명의 방법 중 바람직한 일 실시형태에서, 단계 a)에서 중합가능한 조성물을 제공하기 위해,

[0094] - 성분 A), B), 및 C)를 별도로 용융시켜 배합하거나,

[0095] - 촉매 B)와 하나 이상의 락탐 A)로 제조된 제1 용융물, 활성제 C)와 하나 이상의 락탐 A)로 제조된 제2 용융물, 및 임의로, 추가로, 하나 이상의 락탐 A)로 제조된 제3 용융물을 배합하고,

- [0096] 배합된 성분을 혼합한 다음, 혼합물을 냉각에 의해 경화시킨다.
- [0097] 성분의 혼합은 배치식으로 또는 연속으로 일어날 수 있다. 당업자는 성분의 혼합을 위한 적합한 장치를 알고 있다. 이들 중에서 예는 교반 탱크, 니더(kneader), 및 압출기이다. 혼합 장치의 온도는 바람직하게는 제어될 수 있다. 성분들을 예로서 교반 탱크에서 연속으로 및/또는 배치식으로 혼합할 수 있다. 성분들을 예로서 압출기에 연속으로 혼합할 수 있다.
- [0098] 성분들을 혼합한 후, 혼합물을 가능한 한 신속히 냉각하는 것이 바람직하다. 특히, 혼합물의 융점보다 100°C 낮은 온도 내지 혼합물의 융점보다 10°C, 바람직하게는 30°C 낮은 온도 범위의 온도로 생성된 혼합물의 냉각은 1 밀리초 내지 10 분 범위, 바람직하게는 1 밀리초 내지 5 분 범위, 특히 바람직하게는 1 밀리초 내지 1 분 범위, 특히 더 바람직하게는 1 밀리초 내지 10 초 범위의 기간 내에 일어난다. 특히, 혼합물은 냉각 기류(예, 0°C에서 질소 기류)에 의해 또는 소위 "냉각 디스크 공정"(cold-disk process)에 의해 냉각될 수 있다.
- [0099] 본 발명의 방법 중 단계 a)에서 제공되는 고체의 중합가능한 조성물은 이의 크기와 형상의 입자를 포함할 수 있다. 입자의 형상은 바람직하게는 구형 또는 거의 구형이다(이들은 프릴(prill)로서 알려져 있다). 그러나 형상은 또한 분말 입자, 플레이크, 또는 소위 펠릿의 형상일 수 있다.
- [0100] 단계 a)에서 제공되는 중합가능한 조성물은 바람직하게는 입자 형태를 취한다. 입자의 평균 직경은 일반적으로 1 내지 2000 μm , 바람직하게는 10 내지 1000 μm , 특히 바람직하게는 50 내지 500 μm , 특히 더 바람직하게는 100 내지 200 μm 이다. 여기서 평균 직경은 광 산란을 통해 또는 체 분율(sieve fraction)을 통해 측정될 수 있으며, 부피 평균 직경이다.
- [0101] 본 발명의 방법 중 단계 a)의 바람직한 일 실시형태에서, 성분 A), B), 및 C)의 액체 혼합물을 공지 공정에 의해 경화시켜 과립 또는 플레이크를 제공한다.
- [0102] 본 발명의 방법 중 단계 a)의 바람직한 또 다른 실시형태에서, 성분 A), B), 및 C)의 액체 혼합물을 공지 펠릿화 공정에 의해 성형하여 펠릿을 제공한다.
- [0103] 본 발명의 방법 중 단계 a)의 특히 바람직한 일 실시형태에서, 성분 A), B), 및 C)의 액체 혼합물을 개별 비밀로 전환한 다음, 이들을 경화시킨다. 이를 위해, 성분 A), B), 및 C)의 액체 혼합물을 예로서 노즐을 통해 컨테이너로 비밀화하거나 분무할 수 있다. 혼합물의 비밀 형태로(즉, 구형 입자를 제공하기 위해) 냉각 및 고화는 일반적으로 비밀이 컨테이너로 떨어지는 동안 일어난다. 이를 위해, 컨테이너의 온도는 성분 A), B), 및 C)의 혼합물의 융점 이하이다. 추가로, 기류는 컨테이너를 통해 냉각제로서 흐를 수 있다. 또 다른 적합한 실시형태에서, 낙하 관의 하단에 적합한 냉각제 액체를 포함하는 용액조이다.
- [0104] 본 발명의 방법 중 단계 a)의 특히 바람직한 일 실시형태에서, 성분 A), B), 및 C)의 액체 혼합물을 프릴화 공정에서 비밀 형태로 전환시키고, 경화시켜 구형 입자를 제공한다. 여기서 전체 공정의 실시는 액상에서 배합된 성분 A), B), 및 C)의 체류 시간, 즉 프릴화를 통해 경화까지 최소화하는 것이다. 프릴화를 위한 공정과 장치는 대체로 공지되어 있고, 예로서 독일 특허출원 제102007032778A1호에 기재되어 있다. 적합한 프릴화 장치는 예로서 2개 이상의 용융물 컨테이너, 성분 A), B), 및 C)의 액체 상태로 전환, 용융 물질로부터 비밀을 형성하기 위한 비밀화기, 낙하 관, 및 냉각 설비를 포함한다. 하나 이상의 성분들을 별도로 액체 상태로 전환하고, 즉 3개 성분 A), B), 및 C) 모두의 액체 혼합물을 비밀화기로 유입하기 바로 전에만 생성하는 것이 바람직하다.
- [0105] 본 발명의 방법 중 단계 a)의 바람직한 또 다른 실시형태에서, 성분 A), B), 및 C)의 액체 혼합물은 이것이 비밀 형태로 전환되는 경우 또한 분무 진조에 적합한 장치에 있으며, 경화되어 구형 입자를 제공한다. 이러한 형태의 장치는 예로서 문헌[K. Masters, Spray Drying Handbook, 5th edition, Longman, 1991, pp. 23-66]에 기재되어 있다.
- [0106] 미립자 고체의 중합가능한 조성물은 바람직하게는 온도 조절가능한 공급 용기와 온도 조절가능한 계량 라인에 있는 장치를 사용함으로써 제조된다.
- [0107] 비밀 형태로 전환 전에 반응에서 전환율은 반응성 혼합물이 처음에 존재하는 혼합 위치와 노즐 사이의 체류 시간을 통해, 및 또한 홀드업(hold-up) 섹션에서 온도 조절을 통해 0 내지 50%, 바람직하게는 0 내지 30%, 특히 바람직하게는 0 내지 10%로 조정될 수 있다.
- [0108] 본 발명의 방법에서는 1개 이상의 분무 노즐을 사용할 수 있다. 사용될 수 있는 분무 노즐에 대한 제한은 없다. 분무를 필요로 하는 액체를 가압 하에 이러한 형태의 노즐에 도입할 수 있다. 여기서 분무를 필요로 하는 액체의 분쇄는 이것이 노즐 구멍에서 특정 최소 속도에 도달한 후 액체의 감압에 유래할 수 있다. 또한 본 발명의

목적상 단일 유체 노즐을 사용할 수 있으며, 일예는 슬롯 노즐, 또는 원심분리 챔버(고체 콤(solid-comb) 노즐)(예를 들어 뒤판 철릭사(Duesen-Schlick GmbH, 독일)제, 또는 스프레이징 시스템즈 도이췰란트사(Spraying Systems Deutschland GmbH, 독일)제)이다.

[0109] 분무 노즐당 처리량은 유리하게도 0.1 내지 10 m^3/h , 흔히 0.5 내지 5 m^3/h 이다.

[0110] 공정은 또한 반응성 혼합물이 중력 하에 단분산 비말의 형태로 낙하할 수 있는 장치에서 수행될 수 있다. 미국 특허 제5,269,980호에 예로서 기재된 장치가 이러한 목적에 적합하다.

[0111] 또한 문헌[Rev. Sci. Instr. 38 (1967) 502]에 기재된 바와 같이, 제트의 층류 파괴(laminar breakdown)를 통해 비말화를 수행할 수 있다.

[0112] 그러나 비말은 또한 공기압 인발 다이, 회전, 제트의 절단, 또는 급속 반응 마이크로밸브 다이에 의해 제조될 수 있다.

[0113] 공기압 인발 다이에서, 액체의 제트는 개구부를 통해 기류와 함께 가속된다. 액체 제트의 직경, 및 따라서 비말의 직경은 사용된 가스의 양을 통해 영향을 받을 수 있다.

[0114] 회전을 통한 비말 제조의 경우에, 액체는 회전 디스크의 개구부를 통과한다. 액체에 작용하는 원심력은 크기가 한정된 비말을 분류시킨다. 회전 비말화를 위한 바람직한 장치는 예로서 독일 특허출원 제43 08 842 A1호에 기재되어 있다.

[0115] 그러나 또한 액체의 발생 제트를 한정된 단편으로 절단하는데 회전 블레이드를 사용할 수 있다. 그 후 각 단편은 비말을 형성한다.

[0116] 마이크로밸브 다이가 사용되는 경우, 액체 부피가 한정된 비말이 직접 제조된다.

[0117] 제조된 개별 비말의 평균 직경은 일반적으로 1 내지 2000 μm , 바람직하게는 10 내지 1000 μm , 특히 바람직하게는 50 내지 500 μm , 특히 더 바람직하게는 100 내지 200 μm 이며, 여기서 비말의 직경은 광 산란에 의해 측정될 수 있으며, 부피 평균 직경이다.

[0118] 가스는 비말이 경화되는 컨테이너를 통해 흐를 수 있다. 여기서 캐리어 가스는 반응 공간을 통해 중력 하에 낙하하는 단량체 혼합물 비말에 관해 병류로 또는 역류로 안내될 수 있으며, 바람직하게는 병류로, 즉 하방으로 안내된다. 가스 통과 후, 이것은 가스 회로의 형태로 적어도 어느 정도, 바람직하게는 적어도 50% 정도, 특히 바람직하게는 적어도 75% 정도 반응 공간으로 반송되는 것이 바람직하다. 캐리어 가스의 일부, 바람직하게는 10% 이하, 특히 바람직하게는 3% 이하, 특히 더 바람직하게는 1% 이하가 통상적으로 각 패스 후 배출된다.

[0119] 캐리어 가스의 산소 함량은 바람직하게는 최대 15 부피%, 특히 바람직하게는 최대 5 부피%, 특히 더 바람직하게는 최대 0.1 부피%이다.

[0120] 캐리어 가스는 바람직하게는 산소와 함께 불활성 가스, 특히 바람직하게는 질소를 포함한다. 캐리어 가스 중 불활성 가스 함량은 바람직하게는 적어도 80 부피%, 특히 바람직하게는 적어도 90 부피%, 특히 더 바람직하게는 적어도 95 부피%이다.

[0121] 가스 속도는 바람직하게는 반응기 내 플로(flow)가 배향 플로인 방식으로 조정되며, 여기서 예를 들어 플로의 일반 방향의 반대편에 대류 소용돌이가 없으며, 이 속도는 예로서 0.01 내지 5 m/s , 바람직하게는 0.02 내지 4 m/s , 특히 바람직하게는 0.05 내지 3 m/s , 특히 더 바람직하게는 0.1 내지 2 m/s 이다.

[0122] 반응을 대기압 초과 압력에서 또는 대기압 미만 압력에서 수행할 수 있으며, 주위 압력보다 최대 100 mbar 정도 높은 대기압 초과 압력이 바람직하다.

[0123] 바람직한 일 실시형태에서, 단계 a)에서 중합가능한 조성물의 제공은 하기 단계를 포함한다:

[0124] a1) 성분 A), B), 및 C) 및 임의로 하나 이상의 다른 성분을 성분 A), B), 및 C)만으로 이루어진 혼합물의 용접과 동일하거나 이보다 높은 온도에서 혼합하는 단계,

[0125] a2) 혼합물을 비말 형태로 전환하는 단계,

[0126] a3) 단계 a2)에서 얻어지는 비말을 혼합물의 용점보다 적어도 10°C 낮은 온도로 냉각시키는 단계;

[0127] a4) 임의로 냉각된 혼합물을 과립화하는 단계.

- [0128] 단계 a1) 내지 a4)의 적합하고, 바람직한 실시형태에 관해, 이를 공정 수단에 관해 상기에 언급된 것을 참조한다.
- [0129] 단계 b)
- [0130] 본 발명의 방법 중 단계 b)에서, 단계 a)에서 제공되는 종합가능한 조성물을 고체의, 자유 유동 형태로 섬유 재료에 적용한다.
- [0131] 단계 b)는 연속 필라멘트 섬유를 포함하거나 연속 필라멘트 섬유로 이루어지는 섬유 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0132] 단계 b)에서 사용되는 섬유 재료는 연속 필라멘트 섬유로 제조된, 섬유 다발(fiber bundles), 직물(woven fabrics), 편물(knitted fabrics), 레이드 스크림(laid scrims), 및 부직포(nonwovens)로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하다.
- [0133] 평행-섬유 섬유 다발을 사용하는 것이 바람직하다. 수지 포화 섬유 다발은 또한 "조방사"(roving)로 칭한다. 섬유가 실질적으로 일방향 배열로 있는 평행-섬유 섬유 다발의 고화로부터 제조된 섬유 재료는 또한 "테이프"(tape)로 칭한다.
- [0134] 적합한 섬유 재료는 단층(겹)(ply) 또는 다층 직물, 단층 또는 다층 편물, 단층 또는 다층 브레이드(braid), 단층 또는 다층 레이드 스크림, 및 단층 또는 다층 부직포이다.
- [0135] 적합한 레이드 스크림은 평행 배향 섬유, 얀(yarn), 스레드(thread), 또는 밧줄(cordage)로 제조된, 적어도 한 층, 바람직하게는 다 층이며, 여기서 평행 배향 섬유, 얀, 스레드, 또는 밧줄의 개별 층은 서로 평행하지 않을 수 있다.
- [0136] 섬유 재료는 바람직하게는 직물의 형태를 취하거나 평행 배향 섬유, 얀, 스레드, 또는 밧줄의 층으로 제조된 레이드 스크림의 형태를 취한다.
- [0137] 2 층 이상으로 이루어진 직물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0138] 레이드 스크림의 경우에 평행 배향 섬유, 얀, 스레드, 또는 밧줄의 층이 서로 비평행 형태로 사용되는 경우, 개별 층들 사이의 회전 각도가 각각 90° (양 방향 구조)인 것이 특히 바람직하다. 사용되는 층의 수가 3 또는 3의 배수인 경우, 또한 개별 층들 사이의 회전 각도를 60° 이도록 배열할 수 있으며, 층의 수가 4 또는 4의 배수인 경우, 또한 개별 층들 사이의 회전 각도를 45° 이도록 배열할 수 있다. 더구나 동일한 배향을 가진 1 층 초과의 섬유를 제공할 수 있다. 또한 여기서 층들은 서로 평행하지 않을 수 있으며, 여기서 섬유 배향 각각에서 동일한 배향의 섬유가 있는 층 수는 상이할 수 있고, 예는 한 제1 방향으로 4개 층 및 이들 방향 사이의 회전 각도가 예를 들어 90° (우세한 방향이 있는 양 방향 구조)인 방향으로 1개 층이다. 또한 배열은 제2 층의 섬유로서 이들과 제1 층의 섬유 사이에 회전 각도가 90° 인 제2 층의 섬유이고, 더구나 제3 층의 섬유로서 이들과 제2 층의 섬유 사이의 회전 각도가 45° 인 제3 층의 섬유인 공지의 준 등방성(quasi-isotropic) 구조가 있다.
- [0139] 섬유 보강 복합 재료의 제조를 위해 2 내지 10개 층이 있는, 특히 2 내지 6개 층이 있는 섬유 재료를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0140] 사용되는 섬유 재료는 바람직하게는 섬유로서 무기 광물, 예컨대 탄소로 제조된 섬유, 예를 들어 저 탄성 탄소 섬유 또는 고 탄성 탄소 섬유의 형태로, 매우 광범위한 형태의 실리카질 및 비실리카질 유리, 봉소, 탄화규소, 티탄산칼륨, 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 및 규산염, 및 또한 유기 재료, 예컨대 천연 및 합성 중합체, 예를 들어 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 초고 연신 폴리올레핀 섬유, 폴리아미드, 폴리이미드, 아라미드, 액정 중합체, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르 캐톤, 폴리에테르 에테르 캐톤, 폴리에테르이미드, 면, 셀룰로오스, 및 다른 천연 섬유, 예컨대 아마, 사이잘, 양마, 마, 및 마닐라삼을 포함한다. 고융점 재료, 예컨대 유리, 탄소, 아라미드, 티탄산칼륨, 액정 중합체, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르 캐톤, 폴리에테르 에테르 캐톤, 및 폴리에테르이미드가 바람직하며, 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 강 섬유, 티탄산칼륨 섬유, 세라믹 섬유, 및/또는 다른 충분한 내열성 중합체 섬유 또는 필라멘트가 특히 바람직하다.
- [0141] 고체의 종합가능한 조성물은 바람직하게는 섬유 재료에 분산 공정(scattering process), 특히 연속 분산 공정을 통해 적용된다. 분산 공정을 위한 적합한 장치는 계량 롤, 진동 슈트(chute), 및 공기압 분산 공정이다. 이러한 형태의 공정은 문헌[M. Ostgathe et al., Organobleche aus Thermoplastpulver(Organopanels made of powdered thermoplastic), Kunststoffe, 1996, 86(12), pp. 1838-1840]에 기재되어 있으며, 전체 내용을 본원

에서 참조로서 원용한다. 분산 설비를 사용한 오르가노페널의 연속 제조 방법은 문현[K. Spindler, Kontinuierliches Streuen und Verpressen(Continuous scattering and pressing), Kunststoffe, 1995, 85(9), pp. 1364-1368]에 기재되었고, 전체 내용을 비슷하게 본원에서 참조로서 원용한다.

[0142] 구체적인 일 실시형태에서, 단계 b)에서 제공되는 섬유 재료는 중합가능한 조성물의 적용 전에 예열 처리한다. 상기 예열은 바람직하게는 성분 A), B), 및 C)의 혼합물이 적어도 표면 초기 용융을 수행하는 온도로 실시한다. 따라서 섬유 재료에 접착이 향상된다.

단계 c)

[0144] 본 발명의 방법 중 단계 c)에서, 적용된 중합가능한 조성물과 함께 단계 b)에서 얻어지는 섬유 재료를 고압에서 그리고 성분 A), B), 및 C)의 혼합물이 유동성이 있는 온도에서 처리하며, 여기서 이것은 섬유 재료를 둘러싸고, 침투한다. 여기서 중합체 매트릭스를 형성하는 성분들은 섬유 간격(interstices)으로 침투하고, 보강 필라멘트를 적신다. 증가한 압력 하에 처리는 예로서 복합 재료를 고화시키는 역할을 하며, 공기 함유물의 형성을 방지하거나 줄이고, 개별 보강 층들 사이에 양호한 접착을 생성한다.

[0145] 단계 c)에서, 적용된 중합가능한 조성물과 고온에서 섬유 재료의 처리와 증가한 압력 하에 처리는 연속으로, 어느 정도 동시에, 또는 전체적으로 동시에 일어날 수 있다. 제1 일 실시형태에서, 적용된 중합가능한 조성물과 섬유 재료를 고온에서 그리고 고압 하에 동시에 처리한다. 제2 실시형태에서, 성분 A), B), 및 C)의 혼합물을 유동성 상태로 전화(invert)시키기 위해, 적용된 중합가능한 조성물과 섬유 재료를 처음에 고온에서 처리한다. 그 후 고압 하 처리가 일어난다. 고압 하에, 이어지는 처리는 또한 고온에서 동시에 일어나는 것이 바람직하다.

[0146] 바람직한 제1 일 실시형태에서, 단계 c)에서 처리는 락탐 A)가 실질적으로 중합 완료하는 조건 하에 일어난다 (변형 1).

[0147] 이러한 제1 변형에서, 단계 c)에서 처리는 중합 온도보다 높은 온도에서 충분한 시간 동안 일어난다. 중합에 필요한 온도와 이 온도에서 필요한 반응 시간은 특히 사용되는 락탐 A)에 좌우된다. 온도가 80 내지 250°C 범위, 특히 90 내지 200°C 범위, 특히 100 내지 170°C인 것이 바람직하다. 특히, 락탐 성분 A)으로서 카프로락탐의 사용을 위한 온도는 85 내지 200°C, 특히 90 내지 170°C 범위이다.

[0148] 이러한 제1 변형에서, 단계 c)에서 얻어지는 생성물은 락탐 A)의 잔류 함량이 단계 a)에서 사용되는 중합가능한 조성물 중 락탐 A)의 중량을 기준으로 최대 5 중량%, 특히 최대 2.5 중량%, 특히 최대 1 중량%인 것이 바람직하다.

[0149] 바람직한 제2 실시형태에서, 단계 c)에서 처리는 락탐 A)이 실질적으로 중합 완료하지 않는 조건 하에 일어난다 (변형 2).

[0150] 이러한 제2 변형에서, 단계 c)에서 처리는 성분 A), B), 및 C)의 혼합물의 융점보다 1 내지 20°C, 특히 3 내지 15°C, 특히 5 내지 10°C 높은 온도에서 일어나는 것이 바람직하다.

[0151] 단계 c)에서 얻어지는 생성물 중 중합체 성분의 함량은 단계 a)에서 사용되는 고체의 중합가능한 조성물 중 중합가능한 화합물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 최대 50 중량%, 특히 바람직하게는 최대 30 중량%, 특히 최대 15 중량%이다. 중합가능한 화합물은 락탐 A) 및, 존재하는 경우, 다른 단량체(M)이다.

[0152] 구체적인 일 실시형태에서, 적용된 중합가능한 조성물과 단계 b)에서 얻어지는 섬유 재료를 처음에 단계 c)에서 예열 처리한다. 이러한 예열은 바람직하게는 성분 A), B), 및 C)의 혼합물이 유동성인 온도에서 일어난다. 최대 허용 온도는 락탐 A)가 이미 단계 c)에서 중합 처리되는지 아닌지에 좌우된다. 구체적인 일 실시형태에서, 예열은 성분 A), B), 및 C)의 혼합물이 유동성이 있는 조건 하에 일어나지만, 락탐 A)는 실질적으로 중합하지 않는다. 가열은 당업자에게 공지된 종래의 방법, 예를 들어 적외선 원을 통해, 가열 매체에 의해 가열된 플레이트, 등에 의해 달성될 수 있다. 적용된 중합가능한 조성물과 섬유 재료의 웨브(web)를 가열 장치를 지나 연속으로 안내하는 것이 바람직하다.

[0153] 고압 하에 적용된 중합가능한 조성물과 단계 b)에서 얻어지는 섬유 재료의 처리에 적합한 설비는 본 목적을 위해 종래에 사용된 프레스를 포함한다. 선택되는 장치의 특성은 압력 처리가 연속으로 또는 배치식으로 일어나도록 의도되는지 및 생성된 생성물이 바로 성형 처리되도록 의도되는지에 좌우된다. 배치식으로 작동하는 적합한 프레스의 일예는 다단 주광(multi-daylight) 프레스, 오토클레이브 프레스, 등이다. 단계 c)에서 압력 처리는 연속으로 일어나는 것이 바람직하다. 연속으로 작동하는 적합한 프레스의 일예는 트윈 벨트 프레스이다. 이들 중에서 예는 쿠르트 헬트사(Kurt Held GmbH, 독일 트로싱겐)제 ContiLam 트윈 벨트 프레스이며, 여기서 이들은

연속 공정으로 작동한다. 프레스의 온도는 프레스 내에 부착된 가열 및 냉각 장치에 의해 조절될 수 있다.

[0154] 단계 c)에서 처리 중 압력은 바람직하게는 5 내지 300 bar, 특히 7 내지 200 bar, 특히 10 내지 100 bar 범위이다.

단계 d)

[0156] 본 발명에 따른 단계 c) 후에, 생성된 생성물을 냉각시킨다(= 단계 d)). 이를 위해, 생성물을 일반적으로 단계 c)에서 형성되는 매트릭스가 치수 안정한 온도로 냉각시킨다. 이러한 "고화"는 그 후 추가 처리될 수 있는 유용한 복합 재료를 제공한다. 단계 c)로부터 생성물을 0 내지 80°C, 특히 10 내지 70°C, 특히 20 내지 60°C의 온도로 냉각시키는 것이 바람직하다.

[0157] 적합한 일 실시형태에서, 단계 c)에서 얻어지는 생성물을 프레스 장치에서 냉각 처리한다. 이는 적합한 냉각 장치를 통해 달성될 수 있으며, 예로서 생성물을 하나 이상의 냉각된 룰과 접촉시킬 수 있다.

[0158] 적합한 또 다른 실시형태에서, 냉각을 위해 단계 c)에서 얻어지는 생성물을 프레스 장치로부터 빼낸다. 적합한 일 실시형태에서, 생성물의 냉각은 추가로 냉각제, 예를 들어 기류와 생성물을 접촉시킴으로써 달성된다. 적합한 가스는 공기, 불활성 가스, 및 공기/불활성 가스 혼합물이다. 냉각 공정은 생성물이 치수 안정할 때 종료된다. 그 후 생성물을 하기에 기재한 바와 같이, 추가 처리할 수 있다.

[0159] 단계 a) 내지 d)를 포함하는 본 발명의 방법은 하류 열성형 공정으로 처리될 수 있는 함침되고, 고화된 섬유 보강 복합 제품을 제공한다. 이들은 이들 전체가 중합 완료될 수 있거나(변형 1), 여전히 중합가능한 락탐 A), 및 또한 촉매 B), 및 활성제 C)를 포함할 수 있으며, 여기서 이들은 열 후처리(변형 2)를 통해 중합한다. 모든 경우에, "반완성 제품" 또는 "오르가노페널"이 얻어지며, 섬유 보강 폴리아미드 성형품을 제공하는 추가 처리에 유리하게 적합하다.

[0160] 얻어지는 생성물이 여전히 중합가능한 락탐 A), 및 또한 촉매 B), 및 활성제 C)를 포함하는 한, 촉매가 수분 민감성이므로, 반완성 제품은 물의 배제로서, 즉 건조 공기 또는 무수 불활성 가스 하에 제조되고, 저장되는 것, 또는 이것을 가능한 한 신속히 추가 처리하는 것이 유리하다. 이에 대한 대안으로서, 반완성 제품의 내구성은 이를 포일 내에 결합하거나 적어도 이의 상부 면 및 하부 면을 포일로 덮음으로써 개선될 수 있다. 반완성 제품이 결합하는 사용되는 포일은 수 불 침투성인 임의의 바람직한 포일일 수 있다. 폴리아미드 포일 또는 폴리에스테르 포일을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리아미드와 상이하고, 폴리에스테르와 상이한 물질로 제조된 포일을 사용하는 경우, 일반적으로 추가 처리 전에 반완성 제품을 포일로부터 빼낼 필요가 있다. 폴리아미드 포일이 사용되는 경우, 및 임의로 또한 폴리에스테르 포일이 사용되는 경우, 반완성 제품은 일반적으로 포일과 함께 추가 처리될 수 있으며, 빼낼 필요는 없다.

단계 e)

[0162] 단계 d)에서 얻어지는 생성물은 임의로 성형 공정으로 처리되기 전에 테일러링(tailoring) 처리될 수 있다. 본 발명의 목적상, 테일러링 공정은 임의 형태의 단편화, 길이 분할, 또는 적용 배향된 단부와 크기의 특수화(specification)이다. 테일러링 공정은 당업자에게 공지된 방법, 예를 들어 톱질, 절단, 절삭(milling), 선삭(turning), 연삭, 천공, 등을 사용할 수 있다.

단계 f)

[0164] 단계 d)에서 얻어지는 생성물 또는 테일러링 후 단계 e)에서 얻어지는 생성물을 임의로 성형 공정으로 처리할 수 있다.

[0165] 적합한 성형 공정의 일예는 열성형 및 프레싱 공정이다. 부품의 제조를 위해, 단계 d)에서 얻어지는 생성물 또는 테일러링 후 단계 e)에서 얻어지는 생성물을 예로서 몰드에 넣고, 성형할 수 있다.

[0166] 성형 공정에 사용되는 반완성 제품은 여전히 중합가능한 락탐 A), 및 또한 촉매 B)와 활성제 C)를 포함하는 한, 성형 공정은 락탐 A) 및, 존재하는 경우, 단량체 M)가 중합하는 조건 하에 일어난다. 이를 위해, 예로서, 반완성 제품이 성형되어 부품을 제공하는 몰드를 락탐이 음이온으로 중합하여 폴리아미드를 제공하는 온도로 가열할 수 있다. 여기서 몰드의 온도는 바람직하게는 100 내지 200°C 범위, 더 바람직하게는 120 내지 180°C 범위, 및 특히 140 내지 170°C 범위이다.

[0167] 본 발명은 추가로 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 섬유 보강 복합 재료를 제공한다.

[0168] 본 발명의 방법을 사용하여, 섬유 및, 존재하는 경우, 충전제의 함량이 높은 섬유 보강 복합 재료를 제조할 수 있다. 특히, 본 발명의 방법에 의해 얻어지는 섬유 보강 복합 재료 중 섬유 및 충전제의 함량은 섬유 보강 복합 재료의 총 중량을 기준으로 30 내지 90 중량%, 특히 40 내지 80 중량%, 바람직하게는 50 내지 75 중량% 범위이다. 구체적인 일 실시형태에서, 섬유 보강 복합 재료 중 섬유 및 충전제의 함량은 섬유 보강 복합 재료의 총 중량을 기준으로 50 내지 90 중량% 범위이다.

[0169] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 섬유 보강 복합 재료는 특히 자동차 차체의 부품, 예를 들어 승객실 또는 휠 서라운드(wheel surround), 및 또한 프레임과 대시 보드의 외장재와 같은 자동차 부품의 제조를 위한 재료로서, 및 객실의 내장재를 위한 재료로서 사용될 수 있다. 원칙적으로, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 섬유 보강 복합 재료는 소형 전기 디바이스(device), 예를 들어 셀폰, 랩탑, 아이패드를 위한 모든 형태의 케이싱(casing), 또는 일반론으로 금속을 모방하려는 플라스틱 제품에 적합하다.

[0170] 하기 비제한적인 실시예 및 도 1은 본 발명의 추가 설명을 제공한다.

[0171] 실시예

[0172] 실시예 1

[0173] 8.44 kg/h로 운반된 ϵ -카프로락탐을 4.25 kg/h로 운반되고, 95.2 중량%의 ϵ -카프로락탐과 4.8 중량%의 나트륨 카프로락타메이트로 이루어진 용액과 85°C에 정적 막서에서 연속으로 혼합하였다. 상기 혼합물의 온도를 80°C로 조절하였다. 80 중량%의 N,N'-헥사메틸렌비스(카르바모일- ϵ -카프로락탐)과 20 중량%의 카프로락탐으로 이루어진 용액의 0.55 kg/h에서 연속 첨가 후, 생성된 혼합물을 트윈 유체 노즐에 의해 질소 불활성화 분무탑(프릴화 탑)에 분무하였다. 분무탑에서 가스 상의 온도는 25°C이었다. 이로써 평균 크기 160 μm 인 입자를 제공하였다.

[0174] 1 주일 후, 생성된 프릴화 고체를 수직 사출 장치가 있는 Arburg 270 S 사출 성형기에서 80°C의 제품 온도에 사출 성형하였다. 실린더의 온도 프로파일은 60/65/70/75°C이었고, 사출 시간은 0.8 초이었으며, 보유 압력 시간은 2 초이었다. 150°C로 가열된 몰드에 용융물을 주입하였다. 그 후 5 분간 계속 중합시켰다. 생성된 폴리아미드 성형품을 몰드로부터 꺼냈다.

[0175] 폴리아미드 제품 중 잔류 단량체(카프로락탐) 함량을 크로마토그래피로 측정하였다. 폴리아미드 제품의 고유 점도를 ISO 307에 따라 96% 황산 중 5°C에서 측정하였다. 생성된 중합체는 1.1 중량%의 잔류 카프로락탐을 포함하였고, 이의 고유 점도는 320이었다.

[0176] 실시예 2

[0177] 실시예 1에 따라 얻어진 고체의 프릴화 카프로락탐을 23°C의 온도에서 유리 섬유 매트(단위 면적당 중량이 600 g/m²)이고, 선밀도가 1200 tex인 2/2 50/50 능직 구조로서 OCV제 SE4351 (직물)에 적용하였다(50 부피%). 복합 재료를 프리모(Frimo)제 프레스에서 150°C 및 10 bar의 압력에서 3 분간 압축한 다음, 생성된 폴리아미드 성형품을 몰드에서 꺼냈다.

[0178] 생성된 섬유 보강 복합 재료는 0.8 중량%의 잔류 카프로락탐을 포함하였고, 이의 고유 점도는 350이었다.

[0179] 실시예 3

[0180] 실시예 1에 따라 얻어진 고체의 프릴화 카프로락탐을 23°C의 온도에서 유리 섬유 매트(단위 면적당 중량이 600 g/m²)이고, 선밀도가 1200 tex인 2/2 50/50 능직 구조로서 OCV제 SE4351 (직물)에 적용하였다(50 부피%). 복합 재료를 헬트(Held)제 트윈 벨트 Contilam 프레스에 의해 0.5 m/min의 웨브 속도로서, 150°C 및 20 bar의 압력에서 2.5 분간 압축한 다음, 생성된 폴리아미드 성형품을 몰드에서 꺼냈다.

[0181] 생성된 섬유 보강 복합 재료는 0.4 중량%의 잔류 카프로락탐을 포함하였고, 이의 고유 점도는 320이었다.

[0182] 실시예 4

[0183] 실시예 1에 따라 얻어진 고체의 프릴화 카프로락탐을 23°C의 온도에서 탄소 섬유 매트(단위 면적당 중량이 245 g/m²)이고, 양면 풀빼기한(desized) 2/2 50/50 능직 구조로서 ECC-크래머(Cramer)제 462 (직물)에 적용하였다(50 부피%). 복합 재료를 헬트제 트윈 벨트 Contilam 프레스에 의해 0.5 m/min의 웨브 속도로서, 150°C 및 20 bar의 압력에서 2.5 분간 압축한 다음, 생성된 폴리아미드 성형품을 몰드에서 꺼냈다.

[0184] 생성된 섬유 보강 복합 재료는 0.6 중량%의 잔류 카프로락탐을 포함하였고, 이의 고유 점도는 350이었다.

[0185] 실시예 5

[0186] 실시예 1에 따라 얻어진 고체의 프릴화 카프로락탐을 23°C의 온도에서 현무암 섬유 매트(단위 면적당 중량이 225 g/m²인 2/2 50/50 능직 구조로서 바살텍스(Basaltex)제 220.1270.T-22 직물)에 적용하였다(50 부피%). 복합 재료를 헬트제 트윈 벨트 Contilam 프레스에 의해 0.5 m/min의 웨브 속도로서, 160°C 및 20 bar의 압력에서 2.5 분간 압축한 다음, 생성된 폴리아미드 성형품을 몰드에서 꺼냈다.

[0187] 생성된 섬유 보강 복합 재료는 0.7 중량%의 잔류 카프로락탐을 포함하였고, 이의 고유 점도는 290이었다.

[0188] 실시예 6

[0189] 실시예 1에 따라 얻어진 고체의 프릴화 카프로락탐을 73°C의 온도에서 유리 섬유 매트(단위 면적당 중량이 600 g/m²이고, 선밀도가 1200 tex인 2/2 50/50 능직 구조로서 OCV제 SE4351 직물)에 적용하였다(50 부피%). 복합 재료를 헬트제 트윈 벨트 Contilam 프레스에 의해 0.5 m/min의 웨브 속도로서, 150°C 및 20 bar의 압력에서 2.5 분간 압축한 다음, 생성된 폴리아미드 성형품을 몰드에서 꺼냈다.

[0190] 생성된 섬유 보강 복합 재료는 0.5 중량%의 잔류 카프로락탐을 포함하였고, 이의 고유 점도는 310이었다.

[0191] 비교예 1(고온 및 고압에서)

[0192] BASF제 시판 PA 분말을 23°C의 제품 온도에서 유리 섬유 매트(단위 면적당 중량이 600 g/m²이고, 선밀도가 1200 tex인 2/2 50/50 능직 직물)에 적용하였다(50 부피%). 복합 재료를 헬트제 트윈 벨트 Contilam 프레스에 의해 0.5 m/min의 웨브 속도로서, 280°C 및 50 bar의 압력에서 압축하였고, 프레스에서 복합체의 체류 시간은 2.5분이었다. 생성된 폴리아미드 성형품을 몰드에서 꺼냈다.

[0193] 비교예 2:

[0194] BASF제 시판 폴리아미드 분말(Ultramid B3WFP)을 23°C의 제품 온도에서 유리 섬유 매트(단위 면적당 중량이 600 g/m²이고, 선밀도가 1200 tex인 2/2 50/50 능직 구조로서 OCV제 SE4351 직물)에 적용하였다(50 부피%). 복합 재료를 프리모제 프레스에서, 295°C 및 50 bar의 압력에서 10 분간 압축한 다음, 생성된 폴리아미드 성형품을 몰드에서 꺼냈다.

[0195] 도 1에서 좌측 사진은 비교예 2의 섬유 보강 복합 재료에 대한 횡단면을 보여주지만, 우측 사진은 본 발명의 실시예 2의 섬유 보강 복합 재료에 대한 횡단면을 보여준다.

[0196] 우측 사진은 섬유의 현저히 더 양호한 함침을 보여준다. 개별 섬유 다발의 완전한 함침을 달성하였고, 복합 재료에서 중합체의 현저히 더 양호한 균일성을 나타냈다. 따라서 기계적 특성, 구체적으로 강도와 인성에서 현저한 개선을 달성할 수 있었다.

[0197] 잔류 세공의 정도는 카프로락탐을 평가함으로써 현저히 줄어들 수 있지만, 이는 기계적 특성에 대해 어떠한 작용도 전혀 없다.

도면

도면1

