



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0010308  
(43) 공개일자 2017년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D06M 15/227 (2006.01) B29B 15/12 (2006.01)  
C08J 5/04 (2006.01) C08J 5/06 (2006.01)  
C08J 5/24 (2006.01) D06M 15/263 (2006.01)  
D06M 15/277 (2006.01) D06M 15/507 (2006.01)  
D06M 15/564 (2006.01) D06M 15/59 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
D06M 15/227 (2013.01)  
B29B 15/12 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7031630  
(22) 출원일자(국제) 2015년05월07일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2016년11월11일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2015/051218  
(87) 국제공개번호 WO 2015/173496  
국제공개일자 2015년11월19일  
(30) 우선권주장  
1454210 2014년05월12일 프랑스(FR)

(71) 출원인  
아르코마 프랑스  
프랑스 에프-92700 폴롱브 뒤 데스티엔느 도르브 420  
데옹드 테크놀로지스  
프랑스 에프-76330 노트르 담 드 그라몽송 뒤 드 니 파팽 95  
(72) 발명자  
피노 캉뎅  
프랑스 에프-27000 에브뢰 뒤 까미유 끌로텔 13  
호호슈데터 질  
프랑스 에프-94240 라이 레 로즈 뒤 데 릴라 4  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 수성 분산물 중 중합체를 이용한 천연 섬유의 함침 방법 및 복합재 내 상기 섬유의 용도

(57) 요약

본 발명은 하기의 연속 단계들을 이용하는 천연 섬유의 가닥 또는 단책상(strip)을 함침하는 방법에 관한 것이다: i) 미세 수성 중합체 분산물을 함유하는 배스에서 침지에 의한 가닥 또는 단책상의 함침 단계; 이후 ii) 물의 점진적인 제거 및 중합체의 완전한 용융과 함께, 가열 시스템을 이용하는 가닥 또는 단책상의 건조, 및 가닥 또는 단책상, 및 섬유 사이 결합제로서의 가닥 또는 단책상의 코어 내 혼입된 용융 중합체의 코팅 단계; iii) 임의로는, 처리된 가닥 또는 단책상의 그들의 최종 형상으로서의 형성 단계; 및 iv) 처리된 가닥 또는 단책상의 냉각 단계. 상기 수성 중합체 분산물은 하나 이상의 반결정질 또는 무정형 중합체를 포함하고, 무정형 중합체의 경우 이는 50℃ 내지 175℃의 가변적인 Tg를 갖고, 반결정질 중합체의 경우 이는 70℃ 내지 220℃ 미만의 용융점을 가지며, 분산물 내 중합체의 중량 농도는 5 내지 50% 이고, 입자는 10000 nm 미만의 평균 크기를 갖는다. 본 발명은 또한 처리된 섬유 및 복합재 내 이의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08J 5/04* (2013.01)  
*C08J 5/06* (2013.01)  
*C08J 5/24* (2013.01)  
*D06M 15/263* (2013.01)  
*D06M 15/277* (2013.01)  
*D06M 15/507* (2013.01)  
*D06M 15/564* (2013.01)  
*D06M 15/59* (2013.01)

(72) 발명자

**오테네르 마르크**

프랑스 에프-27300 베르네 뒤 오귀스트 셀로 11

**데옹드 기**

프랑스 에프-76170 오베르비유 라 캉빠뉴 뒤 뒤 샤  
또 20

**필리쁘 에두아르**

프랑스 에프-76600 르 아브르 뒤 뒤 디제마르 63

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 하기의 연속적인 단계들을 포함하는 것을 특징으로 하는, 천연 섬유, 특히 아마 섬유의 로빙 또는 리본을 일렬로 합침하는 방법:

- i) 미세 수성 중합체 분산물을 함유하는 배스에서 침지에 의해 또는 상기 수성 분산물의 분무에 의해 상기 섬유의 상기 로빙 또는 상기 리본을 합침하는 단계, 상기 합침 후,
- ii) 상기 로빙 또는 상기 리본의 가열 시스템에 의한 건조 단계로서, 이때 상기 건조 동안 물의 점진적인 제거 및 상기 건조가 진행됨에 따른 상기 중합체의 용융과 더불어, 상기 섬유를 서로 결합하는 상기 로빙 또는 상기 리본의 섬유속의 코어에 혼입된 상기 용융 중합체로, 상기 로빙 또는 상기 리본을 코팅하는 단계,
- iii) 임의로는, 그에 따라 처리된 상기 로빙 또는 리본을, 바람직하게는, 납작하게 된, 원통형 횡단면을 갖는 단일방향의 리본 또는 로빙 형태로, 또는 예비합침된 페브릭의 형태로, 또는 리본 집합체의 형태로 (특히 모재 제조를 위함) 최종적으로 형성하는 단계,
- iv) 그에 따라 처리된 상기 로빙 또는 상기 리본을 냉각하는 단계,

이때, 상기 수성 중합체 분산물은 하나 이상의 무정형 또는 반결정질 중합체를 포함하고, 무정형 중합체의 경우, 상기 중합체의 Tg 범위는 50℃ 내지 175℃, 바람직하게 80℃ 내지 150℃ 이고, 반결정질 중합체의 경우, 상기 중합체의 용융점 범위는 70℃ 내지 220℃ 미만, 바람직하게 90℃ 초과 190℃ 이하, 더욱 바람직하게 100℃ 내지 170℃ 이고, 상기 분산물은 5% 내지 50% 범위의 상기 중합체의 중량에 의한 함량을 포함하고, 분산물 중 입자의 수평균 크기는 10 000 nm 미만, 바람직하게 50 내지 5000 nm, 더욱 바람직하게 50 내지 500 nm 인 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 중합체는 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법: (코)폴리아미드, (코)폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리(메트)아크릴레이트, 플루오르화 중합체 또는 폴리올레핀.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 중합체는 산 관능기로 관능화된 폴리(메트)아크릴레이트 (공중합체 포함) 또는 반응성 관능기와 그래프팅된 플루오르화 중합체 (공중합체 포함)로부터 선택되고, 상기 수성 분산물이 계면활성제의 존재 하에서 에멀전 중합에 의해 수득된 수성 분산물이고, 상기 반응성 관능기가 상기 천연 섬유, 더욱 특히 아마 섬유와 반응할 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 중합체는 수성 매질 중에서 사슬 연장과 함께 수중에 분산된 이온성 기를 포함하는 폴리이소시아네이트 예비중합체로부터 형성된 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 중합체는 계면활성제 없이 수성 매질 중 분말 형태로 분산가능하고 (또는 분산되고), 바람직하게 상기 분말 상태의 중합체는 특히 상기 분산물의 제조 동안 수 중 중성화에 의해 이온성 기 또는 이온성 기의 전구체인 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 중합체는 바람직하게는 술폰산 카르복시 말단 기 또는 아민 말단 기를 포함하고, 더 바람직하게는 상기 기의 함량이 50 내지 500  $\mu\text{eq/g}$ , 특히 100 내지 250  $\mu\text{eq/g}$  범위인 코폴리아미드인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 코폴리아미드는 산, 바람직하게는 브린스테드 산 (이는 더 바람직하게는 인을 포함함)에 의해 암모늄 형태로 중성화된, 아민 기, 바람직하게는 1차 아민 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 코폴리아미드는 염기에 의해 염 형태로 중성화되는 카르복시 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코폴리아미드가 150 °C 이하의 용융점을 갖는 반결정질인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코폴리아미드는 하기 단위들 중 하나 이상을 포함하고: 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 9, 10.6, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 11, 12, 12.6, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 6.6/6, 11/10.10 및 그의 혼합물, 바람직하게는 11, 12, 10.10, 6, 6.10, 6.12, 10.12, 6.14 및/또는 6.6/6, 11/10.10 및 그의 혼합물 중에서 하나 이상의 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체는 하기로부터 선택된 코폴리아미드인 것을 특징으로 하는 방법: PA 6/6.6/12, PA 6/6.6/11/12, PA 6/12, PA 6.9/12, PA Pip.9/Pip.12/11, PA 6/IPD.6/12, PA IPD.9/12, PA6/MPMD.12/12, PA 6/6.12/12, PA 6/6.10/12, PA 6/Pip.12/12, PA 6/6.6/6.10/6.I, PA 6.10/Pip.10/Pip.12, PA 6/11/12, PA Pip.12/12, PA IPD.10/12, PA Pip.10/12, PA 6/11, PA Pip.10/11/Pip.9, PA 6/6.6/6.10, PA 6/6.10/6.12 및 그의 혼합물.

#### 청구항 12

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리아미드는 반방향족 무정형이고 하기 식에 상응하는 것을 특징으로 하는 방법:

- 6.I, 8.I, 9.I, 10.I, 11.I, 12.I, 6.I/9.I, 9.I/10.I, 9.I/11.I, 9.I/12.I, 9/6.I, 10/6.I, 11/6.I, 12/6.I, 10/9.I, 10/10.I, 10/11.I, 10/12.I, 11/9.I, 11/10.I, 11/11.I, 11/12.I, 12/9.I, 12/10.I, 12/11.I, 12/12.I, 6.10/6.I, 6.12/6.I, 9.10/6.I, 9.12/6.I, 10.10/6.I, 10.12/6.I, 6.10/9.I, 6.12/9.I, 10.I/6.I, 10.10/9.I, 10.12/9.I, 6.10/10.I, 6.12/10.I, 9.10/10.I, 9.12/10.I, 10.10/10.I, 10.12/10.I, 6.10/12.I, 6.12/12.I, 9.10/12.I, 9.12/12.I, 10.10/12.I, 11/6.I/9.I, 11/6.I/10.I, 11/6.I/11.I, 11/6.I/12.I, 11/9.I/10.I, 11/9.I/11.I, 11/9.I/12.I, 11/10.I/11.I, 11/10.I/12.I, 11/11.I/12.I, 6.I/10.I, 6.I/11.I, 6.I/12.I, 10.I/11.I, 10.I/12.I, 11.I/12.I, 12/6.I/10.I, 12/6.I/11.I, 12/6.I/12.I, 12/9.I/10.I, 12/9.I/11.I, 12.9.I/12.I, 12/10.I/11.I, 12/10.I/12.I, 12/11.I/12.I, 12/11.I/12.I,

- 12/ 가 9/, 10/, 6.10/, 6.12/, 10.6/, 10.10/, 10.12/, 9.10/ 및 9.12/ 로 대체되는, 상기 삼원중합체 폴리아미드,

- 이소프탈산 (I) 이 테레프탈산 (T), 나프탈렌-2,6-디카르복시산 및/또는 1,3- 또는 1,4-CHDA (시클로헥산디카르복시산) 으로 40 mol% 이하로 일부 대체되고, 선형 지방족 디아민 모두 또는 이 중 일부가 가능하게는 분지형 지방족 디아민, 바람직하게는 그 중에서 트리메틸헥사메틸렌디아민 TMD, 메틸헥타메틸렌디아민 MPMD, 메틸옥타메틸렌디아민 (MOMD) 으로 대체되거나, 시클로지방족 디아민, 바람직하게는 그 중에서 BMACM, BACM 및/또는 IPD, 또는 아릴지방족 디아민, 바람직하게는 m- 또는 p-자일릴렌디아민으로 대체되는, 상기 언급된 모든 폴리아미드,

- 이소프탈산 (I) 이 선형 또는 분지형 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>18</sub> 지방족 2산으로 일부 또는 완전히 대체되고, 동시에 지방족 디아민이 시클로지방족 디아민, 그 중에서 BMACM, BACM 및/또는 IPD 로 완전 또는 일부 대체되는, 상기 언급된 모든 폴리아미드.

### 청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체는 90 °C 초과, 바람직하게는 100 °C 이상의 용융 점  $M_p$  를 갖는 반결정질이고, 상기 분산물의 입자가 50 내지 5000 nm, 바람직하게는 50 내지 500 nm 범위의 수-평균 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 섬유의 건조 중량에 대한 상기 중합체의 건조 중량에 의한 함량은 0.5 % 내지 50 % 미만의 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 중량에 의한 함량은 0.5 % 내지 10 % 범위이고, 상기 함침이 사이징에 더하여 상기 섬유의 서로에 대한 강화로 제한되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 16

제 14 항에 있어서, 상기 함량은 25 % 초과 및 50 % 미만, 바람직하게는 30 % 내지 45 % 이고, 상기 강화에 더하여 상기 함침이 복합체 제조에 별도로 또는 연속해서 이용될 수 있거나 이용되는 상기 섬유의 프리프레그를 도모하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분산물의 23 °C 에서의 점도는 10 내지 1000 mPa.s 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체는 바이오기반이고, 특히 바이오기반 단량체를 기반으로 하는 (코)폴리아미드인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 섬유는 L/D 가 2000 초과인 긴 섬유, 특히 긴 아마 섬유인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 로빙 또는 리본은 10 내지 10 000, 바람직하게는 100 내지 4000, 보다 더 바람직하게는 500 내지 1500 범위의 텍스를 갖는 아마 섬유를 기반으로 하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, i) 에 따른 함침 단계 및 ii) 에 따른 건조 단계의 하나 이상의 추가적인 단계 시리즈를, i) 에 따른 함침 단계 및 ii) 에 따른 건조 단계의 제 1 시리즈 후, 상기 중합체 분산물이 앞서의 시리즈의 것과 상이한 경우, 즉 상기 중합체의 성질 측면에서 상이하거나 (그러나, 상기 중합체는 앞서의 수지의 상기 중합체와 여전히 상용성임), 또는 상기 동일한 것인 상기 중합체의 함량 측면에서 상이한 경우, 상이한 침지 함침 배스 또는 상이한 분산물을 갖는 분무 장치를 통과하고 상이한 건조 시스템을 통하는 연속의 통과를 거치면서 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 22

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, i) 에 따른 함침 단계 및 ii) 에 따른 건조 단계의 하나 이상의 추가적인 단계 시리즈를, i) 에 따른 함침 단계 및 ii) 에 따른 건조 단계의 제 1 시리즈 후, 상기 분산물이 동일하게 유지되는 경우, 제 1 단계 시리즈의 동일 함침 배스 내 또는 동일 분무 장치 내 및 동일 건조 시스템 내 적어도 한 루프에서 통과되면서 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 23

제 15 항에 있어서, 또한 함침 및 용융 상태의 중합체를 이용한 용융 상태로의 코팅의, 상기 건조 단계 ii) 후의 추가적인 단계를, 임의로는 단계 iv) 에 따른 냉각 후, 그에 따라 처리된 상기 섬유의 크기를 감소시키는 시스템을 통과시키는 것과 함께 포함하는 것을 특징으로 하는 방법으로서, 상기 중합체는 상기 수성 분산물의 상기 중합체와 상이하나 상용성이고, 바람직하게 상기 중합체는 압출기 다이를 통한 상기 로빙 또는 상기 리본의 통과에 의해 용융 상태로 퇴적되는 방법.

### 청구항 24

제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 건조 단계 ii) 의 상기 가열 수단이 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법: 적외선 (IR) 방사, 마이크로웨이브, 인덕션 또는 물 추출을 갖는 오븐에 의한 것, 펄스식-공기 오븐 또는 가열 롤 상 캘린더링에 의한 것.

### 청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 2000 mm 미만, 바람직하게 200 mm 미만, 특히 3 내지 50 mm 의 너비를 갖는 리본의 형상으로 상기 섬유를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 26

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서, 복합재 제조 라인에 연속해서 통합되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 27

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에서 정의된 함침 방법을 통해 수득되는 것을 특징으로 하는, 함침된 천연 섬유, 특히 아마 섬유.

### 청구항 28

제 27 항에 있어서, 섬유속의 코어에서 섬유를 서로 결합하는 강화 바인더로서 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에서 정의된 중합체, 특히 제 6 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에서 정의된 반결정질 코폴리아미드를, 바람직하게 상기 섬유 + 중합체에 대한 중합체의 건조 중량에 의한 함량으로 0.5% 내지 10% 범위로 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유.

### 청구항 29

제 27 항 또는 제 28 항에 있어서, 복합물, 특히 열가소성 복합물, 바람직하게 폴리아미드 열가소성 매트릭스, 더욱 바람직하게 PA 11, PA10.10 및 PA 6.10 및 PA 10I/6.I 기반의 폴리아미드 매트릭스를 위한 보강 섬유인 것을 특징으로 하는 섬유.

### 청구항 30

제 27 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서, 단일방향 (UD) 또는 양방향 또는 3D 의 직조 또는 부직조, 섬유 집합체 형태 또는 모재 형태인 것을 특징으로 하는 섬유.

### 청구항 31

특히 상기 수성 분산물의 상기 중합체와 상용성인, 열가소성 또는 열경화성 중합체 기반의 중합체 매트릭스 및 섬유 기반의 섬유 보강물에 의한 복합재로 제조된 부품 제작에서의 제 27 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에서 정의된 섬유의 용도.

### 청구항 32

제 27 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에서 정의된 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 천연 섬유로 보강된 복합재.

### 청구항 33

천연 섬유로 보강된 물품, 특히 성형 부품으로서, 상기 섬유가 제 27 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에서 정의된 것을 특징으로 하는, 천연 섬유로 보강된 물품, 특히 성형 부품.

## 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은 섬유속 (fibre bundle) 의 코어 (core) 에서 섬유를 강화하고 (consolidation), 꼬일 필요 없이 이의 기계적 강도 개선을 위한 특정 중합체의 수성 분산물로 천연 섬유, 특히 아마 섬유의 로빙 (roving) 또는 리본을 함침하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 처리된 섬유 및 이의 복합재에서의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 천연 섬유, 예컨대 아마, 대마 또는 사이잘 섬유, 특히 아마 섬유는 연속 섬유는 아니지만, 횡 원섬유 (transverse fibril) 에 의해 서로 연결된 불연속 섬유이다. 이러한 사실로 인해, 연속적인 유리 또는 탄소 섬유의 경우와 대조적으로, 천연 섬유의 로빙 또는 방적사 (yarn) 또는 리본의 기계적 강도를 보강하는 수단에 대한 연구의 필요성이 대두된다. 텍스타일 산업용 섬유의 경우, 천연 섬유는 의도된 용도에 충분한 기계적 강도를 갖는 방적사를 이루도록 꼬여진다. 과제는 섬유를 꼬지 않으면서 섬유 로빙의 이러한 개선된 기계적 강도를 얻는 것이다. 복합물 제작을 위해 천연 보강물을 찾을 때, 천연 섬유, 특히 아마 섬유의 고유한 품질은 가능한 한 많이 보존되는 것이 추구하고, 이러한 이유로 섬유는 꼬여지지 않는다: 섬유 로빙, 즉 천연 섬유의 섬유속 또는 천연 섬유의 리본은 이때 텍스타일 용도의 섬유보다 더 양호한 기계적 특성을 갖는 기술적 용도의 섬유로 이루어지는데, 이는 이것이 텍스타일 용도의 섬유 제조에 사용된 꼬임 단계에 의해 손상되지 않았기 때문이다. 이에 따라, 이러한 로빙 또는 리본의 제작 작업 동안 파괴되지 않도록, 충분히 저항성인 기술적 천연 섬유의 로빙 또는 리본을 수득하는 일은, 유리 또는 탄소 섬유에 의해 이루어지는 것보다 훨씬 더 높은 텍스 (tex) 로 표현된 높은 평량 (grammage) 의 섬유의 로빙 또는 리본의 제조를 필요로 한다. 1 텍스는 1 g/km 또는  $10^{-6}$  kg/m 인 평량 또는 선형 중량 (길이의 단위 당) 에 해당한다. 이러한 높은 평량은, 결합을 포함하고, 이에 따라 아마 섬유와 같은 천연 섬유를 포함하는 복합물의 최종 기계적 강도에 영향을 주는, 조립 질인 단방향 섬유 보강물 또는 부직조물 또는 직조물을 야기한다. 또한, 매우 작은 두께의 천연-섬유 복합물, 특히 아마-섬유 복합물의 스킨 (skin) 을 포함하는 경량 샌드위치 패널의 제조가 이러한 유형의 천연 섬유 기반 보강물을 사용해서는 불가능하다. 따라서, 더 낮은 평량의 아마 섬유 리본 또는 로빙의 목적은 더 큰 기계적 강도의 사실상 연속적 천연 섬유를 포함하는 복합물을 제조하고 기술적 천연 섬유 기반의 복합 보강물을 포함하는 경량 샌드위치 패널을 제조하는 것이며, 이는 텍스타일 섬유로부터 제조된 것보다 높은 성능 수준을 갖는다. 이에 따라, 로빙의 기계적 강도를 개선하기에 충분한 응집력으로 섬유를 서로 결합시키기 위해 상기 섬유의 로빙의 코어에 침투될 수 있는 결합제를 찾으면서 그리고 섬유의 꼬임에 의지하지 않는 상기 섬유 로빙의 강화 및 보강에 대한 요구가 존재한다.
- [0003] 이의 매트릭스로 인해, 열가소성 복합물은 재활용가능하고 쉽게 가공될 수 있거나 용이한 형태의 열경화성-매트릭스 복합물을 뛰어 넘는 이점을 이미 갖는다. 천연 섬유에 의한 보강은 섬유의 식물 기원인 재활용성에 대한 추가 이점을 부가한다: 이는 환경 친화적 재생성 원료 물질을 사용하는 것이 목적인 생태학적 맥락에서 고려되는 중요한 요소이다. 또한, 유리 섬유 보강에 의한 열가소성 복합물에 비해, 천연 기원의 섬유 보강에 의한 열가소성 복합물 (특히 아마 섬유 기반) 은 동등한 성능 수준에 있어 상기 복합물을 가볍게 만들 수 있다. 이는 아마 섬유의 밀도 (1.5) 가 유리 섬유의 것보다 약 40 % 낮기 때문이고, 이에 따라, 꼬임 없이 개선된 기계적 강도를 갖고 섬유속 섬유간 강화된 천연 섬유, 특히 아마 섬유의 로빙 또는 리본에 대해 관심 및 요구가 증가하고 있다.
- [0004] 출원 GB 512558 은 인장 기계적 강도를 위하여 면 방적사를 꼬일 필요 없이, 2 % 내지 10 % 범위의 낮은 중합체 함량을 가진 고무 또는 합성 수지의 분산물에 의한 면 섬유의 처리를 기재하고 있다. 압력 하 함침 이후, 과잉 분산물은 가압 에어 제트에 의해 제거되고, 과잉물의 제거 및 섬유의 건조 이후 섬유 상에는 적은 중합체 입자가 남는다. 섬유 사이에 남는 중합체 함량에 대한 데이터 조각은 명시되지 않았고, 제조 조건에 관하여 및 얻어진 특정 결과에 관하여 언급된 특정 실시예는 없었다. 더구나, 상기 문헌은 열가소성 복합체의 열가소성 매트릭스의 보강의 필요성에 관하여 상기 나타난 바와 같이 천연 섬유 예컨대 아마 섬유를 사용하는 특정 문제점을 기재하거나, 상기 문제에 대한 구체적 해결책을 제안하고 있지 않다.

- [0005] 또한, 출원 EP 0324680 은 유리 섬유로 보강된 폴리프로필렌-기반 물질과 같은 보강된 열가소성 반제품의 제조 방법을 기재하고 있다. 상기 문헌에 따르면, 보강 섬유의 습윤은 섬유가 단위 형태로 유지되고 베이직 로빙 또는 방적사의 형태가 아니라면 더 양호하다. 더욱 특히, 기재된 방법은 작은 분획으로 나뉘어진 수지 및 점도-조절제 및 임의로는 첨가제를 포함하는 수성 코팅 조성물의 첫 번째 제조 단계, 및 이후 수성 코팅 조성물에 의해 단위 형태로 분산된 보강 섬유의 매트릭스의 한 면을 코팅하는 단계, 이후 건조시켜 시트의 형태로 반제품을 수득하는 단계 및 이후 임의로는 상기 수지를 용융시키는 단계를 포함한다. 아마 섬유와 같은 천연 섬유에 관련된 기술적 문제는 언급되어 있지 않으며, 이 문헌에는 이러한 문제에 대한 임의의 해결책도 제시되어 있지 않고, 유리 섬유로 보강된 폴리올레핀 기반의 반제품의 것에 보다 관련되어 있다.
- [0006] FR 2 223 173 은 또한 증점제를 사용한 증점화 이후 분산물과 함께, 수지, 특히 열경화성 수지의 수성 분산물을 사용하여 수지로 함침된 섬유의 시트 또는 리본을 제조하는 방법을 기재하고 있다. 다시 한 번, 포함되어 있는 섬유는 아마 섬유와 같은 천연 섬유가 아니고, 문제가 제시되어 있지 않고 여기에 해결책도 제시되어 있지 않다. 유사한 방법이 EP 0013244 에 의해 기재되어 있다.
- [0007] 출원 WO 03/091006 은 유기 수지로 예비 함침된 천연 섬유로 구성되고 고체 및 가요성 방적사 또는 리본의 형태로 제공된 물질의 제작 방법을 기재하고 있다. 천연 섬유는 아마, 대마 또는 사이잘 섬유 또는 임의의 기타 섬유 식물의 섬유를 포함한다.
- [0008] FR 2781492 에는 용융 상태로 열가소성 중합체에 섬유가 혼입된 것과 같이 식물 기원의 섬유, 예컨대 아마 및/또는 대마 섬유를 포함하는 열가소성 복합체가 기재되어 있다.

## 발명의 내용

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 본 발명은 이러한 문제가 발생하는 천연 섬유의 로빙 또는 리본의 특정 함침 방법에 의해, 선행 기술에 있어 상기 제시된 기술적 문제를 해결할 수 있게 하며, 이때 이러한 함침은 특정 중합체 수성 분산물로 코어에서 일어나며, 이에 따라 상기 중합체가 상기 로빙 또는 상기 리본의 섬유를 섬유속의 코어에서 서로 결합시키고, 용융 이후 사용된 중합체의 미세 입자를 사용한 이러한 특정 함침을 통해 상기 섬유가 강화될 수 있게 한다. 이러한 함침은 복합체의 제작에 사용될 수 있는 낮은 평량의 예비함침된 섬유 보강, 로빙 또는 리본을 이후에 및 바로 생성할 수 있다.
- [0010] 본 발명의 해결책의 유연성은 노지로부터의 천연 섬유의 처리부터 예비 함침 및 보정된 로빙 또는 리본의 제작까지 이르는 범위의, 아마 섬유와 같은 천연 섬유 기반의 상기 섬유 보강물에 대한 연속 제조 라인에 이것이 통합될 수 있게 한다.
- [0011] 본 발명의 제 1 주제는 특정 수성 중합체 분산물을 이용하는, 천연 섬유, 특히 아마 섬유의 로빙 또는 리본의 함침 방법에 관한 것이다.
- [0012] 본 발명은 또한 이에 따라 처리된 섬유, 그의 용도 및 그에 따라 처리된 상기 섬유로부터 수득된 복합재 또는 물품에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명의 제 1 주제는 그에 따라 적어도 하나의 연속적인 단계들을 포함하는, 천연 섬유, 특히 아마 섬유의 로빙 또는 리본의 함침, 특히 일렬로의 (on line) 함침 방법에 관한 것이다:
- [0014] i) 미세 수성 중합체 분산물을 함유하는 배스에서 침지함으로써 또는 상기 수성 분산물을 분무함으로써 상기 섬유의 상기 로빙 또는 상기 리본을 함침하는 단계, 상기 함침 후
- [0015] ii) 상기 로빙 또는 상기 리본을 가열 시스템으로 건조시키는 단계와 함께, 상기 건조 동안, 물의 점진적 제거 및 상기 건조의 진행에 따른 상기 중합체의 용융, 상기 섬유를 서로 결합시키는 상기 로빙 또는 상기 리본의 섬유속의 코어에 혼입된 상기 용융된 중합체에 의한 상기 로빙 또는 리본의 코팅 단계,
- [0016] iii) 임의적으로, 이에 따라 처리된 상기 로빙 또는 리본의 최종 형성 단계, 바람직하게는 원통형 단면을 갖는 단일방향성 리본 또는 로빙의 납작해진 형태로, 또는 사전함침된 패브릭 형태 또는 리본의 집합체 (assembly) 형태로의 단계 (특히 모재 (preform) 를 생성하기 위한).
- [0017] iv) 이에 따라 처리된 상기 로빙 또는 상기 리본의 냉각 단계,
- [0018] 이때, 상기 수성 중합체 분산물은 하나 이상의 무정형 또는 반결정질 중합체를 포함하고, 무정형 중합체의 경우



상기 중합체는 Tg 범위가 50℃ 내지 175℃, 바람직하게 80℃ 내지 150℃ 이고, 반결정질 중합체의 경우 상기 중합체의 용융점 범위는 70℃ 내지 220℃ 미만, 바람직하게 90℃ 초과 190℃ 이하, 더욱 바람직하게 100℃ 내지 170℃ 이고, 상기 분산물은 상기 중합체를 5% 내지 50% 범위의 중량에 의한 함량으로 포함하고, 분산물 중 입자는 10 000 nm 미만, 바람직하게 50 내지 5000 nm, 더욱 바람직하게 50 내지 500 nm 의 수평균 크기를 갖는다.

[0019] 본 발명에 따른 중합체 분산물은 상기 섬유를 강화하기 위해 (이들을 서로 결합시키기 위해) 천연 섬유속의 코어에 상기 입자가 쉽게 확산되도록, 상기 입자의 크기의 제한을 통한 미세한 중합체 입자의 분산물이다.

[0020] 본 발명에 따른 의미로서 상기 분산물은, "후속-에멀전" 으로 또한 나타내어질 어떠한 임의의 기술에 의해 이것이 중합된 이후에 분산제 또는 에멀전화제 또는 계면활성제를 사용하여 분산된 중합체의 분산물, 또는 이온성 관능기 또는 이온성 관능기 전구체, 예를 들어 염 형태로 중성화된 카르복시산 관능기의 존재를 통하여 분산제, 에멀전화제 또는 계면활성제가 없는 자체-분산물 모두를 포함하며, 여기서 용어 "수성 중합체 분산물" 은 또한 1 개 이상의 계면활성제를 사용하여 에멀전 중 단량체 조성물로부터 수중 에멀전 중 라디칼 중합의 사전 기술과 같은 당업자에 익히 공지된 기술에 의해 수득된 "중합체 라텍스" 또는 중합체 에멀전을 포함한다.

[0021] 상기 수성 분산물은 또한 이것이 수득되어진 후 본 발명에 따라 정의된 범위 (5 내지 50%) 내 유지된 중합체 함량으로 (또한 건조 추출물 또는 고체 함량으로 지칭) 물로 희석된 형태일 수 있다.

[0022] 더욱 특히, 상기 분산물의 중합체에 관해, 이것은 하기로부터 선택된다: (코)폴리아미드, (코)폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리(메트)아크릴레이트, 플루오로 중합체 또는 폴리올레핀. 본 발명에 따른 상기 분산물의 중합체는 2 종 이상의 단량체 또는 반복 단위 기재의 단독중합체 또는 공중합체일 수 있거나, 이들은 서로 상용성 중합체의 블렌드일 수 있다. 용어 "상용성 중합체"란 상 분리 없이 서로 혼화성임을 의미한다.

[0023] 상기 방법의 한 옵션에 따르면, 상기 중합체는 산 관능기로 관능화된, (메트)아크릴 공중합체 형태를 비롯한 폴리(메트)아크릴레이트 또는 특히 반응성 관능기와 그래프팅된 플루오르화 공중합체의 형태를 비롯한 플루오르화 중합체로부터 선택되고, 상기 수성 분산물은 계면활성제의 존재 하에서 에멀전 중합에 의해 수득된 수성 분산물 이고, (상기 관능화 중합체의) 상기 반응성 관능기는 상기 천연 섬유와 반응 가능하고 더욱 특히 아마 섬유와 반응 가능하다.

[0024] 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 (메트)아크릴 공중합체로의 분산물은 아크릴 분산물 또는 아크릴 에멀전으로서 지칭될 것이다. 본 발명에 따르면, 달리 특별히 언급되지 않는 한, 용어 "아크릴"은 일반적으로 아크릴 및/또는 메타크릴 양자를 의미한다.

[0025] 아크릴 수성 분산물의 예로서, 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트 및 아크릴 산의 공중합체 기재 분산물을 언급할 수 있다.

[0026] 플루오로 중합체의 분산물의 예로서, 특히 플루오르화된, 기타 기타 올레핀과의 VDF 의 공중합체 또는 PVDF (폴리비닐리덴 플루오라이드) 의 수성 분산물을 언급할 수 있다. 계면활성제는 또한 플루오르화 계면활성제일 수 있다. 플루오르화 계면활성제의 예로서, 퍼플루오르화 옥탄산의 암모늄염이 언급될 수 있다. 그래프 트된 플루오르화 중합체는 상기 플루오르화 중합체를 예를 들어 말레산 무수물과 그래프팅함으로서 수득될 수 있다.

[0027] 또다른 가능성에 따르면, 상기 중합체는 이온성 기를 포함하는 폴리이소시아네이트 예비중합체로부터 형성된 폴리우레탄이고, 상기 예비중합체는 수성 매질 중에서 사슬 연장과 함께 물에 분산된다. 일반적으로, 상기 예비중합체는 카르복시산 또는 술폰산 관능기를 함유하는 디올과 폴리이소시아네이트, 특히 디이소시아네이트, 및 임의로는 이온성 관능기가 없는 또다른 디올과, 특히 중발에 의해 제거되기 쉬운 용매를 갖는 유기 매질 중에서 반응시킴으로써 수득된다. 수중 분산은 무기 염기 예컨대 수성 암모니아 또는 알칼리 금속 수산화물, 또는 유기 염기 예컨대 3차 아민에 의한 상기 산 관능기의 적어도 일부 중성화 이후 수행된다. 사슬 연장은 상기 예비중합체, 예를 들어 디아민의 이소시아네이트 관능기와 반응성인 관능기를 함유하는 사슬 연장제에 의해 수행될 수 있다. 유기 용매는 중발에 의해 제거되어, 폴리우레탄의 최종 수성 분산물을 회수할 수 있고, 이의 건조 추출물은 수중 희석에 의해 조정될 수 있다.

[0028] 또 다른 가능성에 따르면, 본 발명에 따르면, 상기 중합체는 계면활성제 없이 수성 매질 중에서 분말 형태로 분산성이거나 분산되고, 바람직하게는 분말 형태의 상기 중합체는 상기 분산물의 제조 동안 특히 수중에서의 중성화에 의해 이온성 기의 전구체인 기 또는 이온성 기를 포함한다.

[0029] 특히, 상기 중합체는 바람직하게는 술폰산 카르복시 말단 기 또는 아민 말단 기를 함유하고, 더 바람직하게는

상기 기의 함량이 50 내지 500  $\mu\text{eq/g}$  (마이크로당량/g), 특히 100 내지 250  $\mu\text{eq/g}$  범위인 코폴리아미드이다.

한 옵션에 따르면, 상기 코폴리아미드는 산, 바람직하게는 브뢴스테드 산 (이는 더 바람직하게는 인을 포함함)에 의해 암모늄 형태로 중성화된, 아민 기, 바람직하게는 1차 아민 기를 포함한다.

[0030] 또다른 옵션에 따르면, 상기 코폴리아미드는 염기에 의해 염 형태로 중성화된 카르복시 기를 함유한다.

[0031] 한 특정 옵션에 따르면, 코폴리아미드는 반결정질이고, 용융점이 150 °C 이하이다.

[0032] 상기 반결정질 코폴리아미드가 본 발명에 따른 특히 바람직한 중합체 옵션이다. 상기 코폴리아미드는 하기 단위들 중 하나 이상을 포함할 수 있고: 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 9, 10.6, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 11, 12, 12.6, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 6.6/6, 11/10.10 및 이의 혼합물, 바람직하게는 하기 중 하나 이상의 단위를 포함한다: 11, 12, 10.10, 6, 6.10, 6.12, 10.12, 6.14 및/또는 6.6/6, 11/10.10 및 그의 혼합물.

[0033] 또 다른 가능성에 따르면, 상기 코폴리아미드는 하기로부터 선택될 수 있다: PA 6/6.6/12, PA 6/6.6/11/12, PA 6/12, PA 6.9/12, PA Pip.9/Pip.12/11, PA 6/IPD.6/12, PA IPD.9/12, PA6/MPMD.12/12, PA 6/6.12/12, PA 6/6.10/12, PA 6/Pip.12/12, PA 6/6.6/6.10/6.I, PA 6.10/Pip.10/Pip.12, PA 6/11/12, PA Pip.12/12, PA IPD.10/12, PA Pip.10/12, PA 6/11, PA Pip.10/11/Pip.9, PA 6/6.6/6.10, PA 6/6.10/6.12 및 이의 혼합물. IPD 는 이소포론 디아민이고, Pip 는 피페라진이다.

[0034] 또 다른 가능성에 의하면, 상기 코폴리아미드는 반방향족 무정형일 수 있고, 하기로부터 선택된다:

[0035] - 6.I, 8.I, 9.I, 10.I, 11.I, 12.I, 6.I/9.I, 9.I/10.I, 9.I/11.I, 9.I/12.I, 9/6.I, 10/6.I, 11/6.I, 12/6.I, 10/9.I, 10/10.I, 10/11.I, 10/12.I, 11/9.I, 11/10.I, 11/11.I, 11/12.I, 12/9.I, 12/10.I, 12/11.I, 12/12.I, 6.10/6.I, 6.12/6.I, 9.10/6.I, 9.12/6.I, 10.10/6.I, 10.12/6.I, 6.10/9.I, 6.12/9.I, 10.I/6.I, 10.10/9.I, 10.12/9.I, 6.10/10.I, 6.12/10.I, 9.10/10.I, 9.12/10.I, 10.10/10.I, 10.12/10.I, 6.10/12.I, 6.12/12.I, 9.10/12.I, 9.12/12.I, 10.10/12.I, 11/6.I/9.I, 11/6.I/10.I, 11/6.I/11.I, 11/6.I/12.I, 11/9.I/10.I, 11/9.I/11.I, 11/9.I/12.I, 11/10.I/11.I, 11/10.I/12.I, 11/11.I/12.I, 6.I/10.I, 6.I/11.I, 6.I/12.I, 10.I/11.I, 10.I/12.I, 11.I/12.I, 12/6.I/10.I, 12/6.I/11.I, 12/6.I/12.I, 12/9.I/10.I, 12/9.I/11.I, 12.9.I/12.I, 12/10.I/11.I, 12/10.I/12.I, 12/11.I/12.I, 12/11.I/12.I,

[0036] - 12/ 가 9/, 10/, 6.10/, 6.12/, 10.6/, 10.10/, 10.12/, 9.10/ 및 9.12/ 로 대체되는, 상기 삼원중합체 폴리아미드,

[0037] 이소프탈산 (I) 이 테레프탈산 (T), 나프탈렌-2,6-디카르복시산 및/또는 1,3- 또는 1,4-CHDA (시클로헥산디카르복시산) 으로 40 mol% 이하로 일부 대체되고, 선형 지방족 디아민 모두 또는 이 중 일부가 가능하게는 분지형 지방족 디아민, 바람직하게는 그 중에서 트리메틸헥사메틸렌디아민 TMD, 메틸헥타메틸렌디아민 MPMD, 메틸옥타메틸렌디아민 (MOMD) 으로 대체되거나, 시클로지방족 디아민, 바람직하게는 그 중에서 BMACM, BACM 및/또는 IPD, 또는 아릴지방족 디아민, 바람직하게는 m- 또는 p-자일릴렌디아민으로 대체되는, 상기 언급된 모든 폴리아미드,

[0038] - 이소프탈산 (I) 가 선형 또는 분지형 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>18</sub> 지방족 2산으로 일부 또는 완전히 대체되고, 동시에 지방족 디아민이 시클로지방족 디아민, 그 중에서 BMACM, BACM 및/또는 IPD 로 완전 또는 일부 대체되는, 상기 언급된 모든 폴리아미드.

[0039] BMACM 은 비스(3-메틸아미노시클로헥실)메탄이고, BACM 는 비스(아미노시클로헥실)메탄이고 IPD (또는 IPDA 로 또한 나타냄) 는 이소포론 디아민이다.

[0040] 더욱 특히, 상기 중합체는 용융점 Mp 가 90°C 초과, 바람직하게 100°C 이상인 반결정질이고, 상기 분산물의 입자는 수평균 크기 범위가 50 내지 5000 nm, 바람직하게 50 내지 500 nm 이다. 이 입자 크기는 레이저 회절법 (Coulter LS600) 에 따라 또는 주사전자현미경에 의해 측정된다.

[0041] 사용된 중합체의 유리 전이 온도 Tg 는 표준 ISO 11357-2 에 따라 제 2 차 가열 이후 시차 주사 열량계 (DSC: differential scanning calorimeter) 에 의해 측정된다. 가열 및 냉각 속도는 20 °C/분이다. 용융점 Mp 및 결정화 온도 Tc 는 표준 ISO 11357-3 에 따라 제 1 가열 작업 이후 DSC 에 의해 측정된다. 가열 및 냉각 속도는 20 °C/분이다.

- [0042] 상기 섬유의 건조 중량에 대한 상기 중합체의 건조 중량에 의한 함량과 관련하여, 이는 0.5 % 내지 50 % 미만의 범위일 수 있다.
- [0043] 더욱 특히, 상기 중량에 의한 함량은 상기 함침이 사이징 (sizing) 에 덧붙여 상기 섬유의 서로에 대한 강화를 위해 제한되는 경우 0.5% 내지 10% 범위일 수 있다. 섬유의 강화의 경우, 이의 응집 에너지는 섬유속의 코어에서 상기 섬유의 서로에 대한 결합으로 인해 증가한다. 사이징의 경우, 원하는 효과가 상이하고, 복합재의 중합체 매트릭스에 대한 섬유의 더 양호한 부착을 위해 섬유와 매트릭스의 상용성을 개선시키는 특정 중합체에 의해 섬유 주변에 생성된 계면에 의한 복합물의 중합체 매트릭스와 상기 섬유의 상용화에 관한 것이다.
- [0044] 본 발명의 방법의 한 변형에 따르면, 상기 중합체 함량은, 상기 강화에 부가적으로 상기 함침이 복합재 제조에 있어서 개별적으로 또는 연속해서, 즉 상기 함침에 대해 연속적으로 이용될 수 있는 상기 섬유의 프리프레그를 도모하는 경우, 25% 초과 50% 미만, 바람직하게 30% 내지 45% 이다.
- [0045] 바람직하게, 23℃ 에서의 상기 분산물의 점도는 10 내지 1000 mPa.s 이다. 점도 측정에 사용된 방법은 브룩필드 (Brookfield) 방법 (ISO 2555 에 따른 브룩필드 점도) 이다.
- [0046] 한 특정 경우에 따르면, 상기 중합체는 바이오키반이고 특히 바이오키반 단량체를 기반으로 하는 (코)폴리아미드이다. 용어 "~ 을 기반으로 하는 코폴리아미드"란, 여기서 이것이 바이오키반인 단량체 하나 이상을 포함함을 의미한다. 바이오키반 폴리아미드의 예로서, PA11 또는 PA10.10 단위를 포함하는 폴리아미드를 언급할 수 있다.
- [0047] 상기 천연 섬유는 바람직하게 L/D > 2000 인 긴 섬유, 특히 긴 아마 섬유이다.
- [0048] 더욱 특히, 상기 로빙 또는 리본은 10 내지 10 000 범위, 바람직하게 100 내지 4000, 더욱 바람직하게 500 내지 1500 범위의 텍스 (텍스로 표현된 선형 중량) 을 갖는 아마 섬유를 기반으로 한다.
- [0049] 본 발명에 따른 상기 방법은, i) 에 따른 함침 단계 및 ii) 에 따른 건조 단계의 제 1 시리즈 후, i) 에 따른 함침 및 ii) 에 따른 건조의 하나 이상의 부가적인 단계 시리즈를 포함하고, 이때 상기 중합체 분산물이 앞서의 시리즈의 것과 상이한 경우, 즉 상기 중합체의 성질 측면에서 상이하거나 (그러나, 상기 중합체는 앞서의 시리즈의 상기 중합체와 상용성인 채로 유지됨), 또는 앞서와 동일한 것인 상기 중합체의 함량 측면에서 상이한 경우, 상이한 침지 함침 배쓰 또는 상이한 분산물을 갖는 분무 장치를 통과하고 상이한 건조 시스템을 통하는 연속의 통과가 존재한다. 그렇지 않다면, 상기 분산물이 동일하게 유지되는 경우에는, 제 1 단계 시리즈의 동일 침지 함침 배쓰에서 또는 동일 분무 장치에서 및 동일 건조 시스템에서의 적어도 하나의 루프로 통과가 존재한다.
- [0050] 또 다른 변형에 따르면, 본 발명에 따른 방법은 상기 건조 단계 ii) 후, 함침과 용융 상태의 중합체를 이용한 용융 상태로의 코팅 (이때 상기 중합체는 상기 수성 분산물의 상기 중합체와 상이하나 상용성이고, 상기 용융 중합체는 바람직하게 압출기 다이에 상기 로빙 또는 상기 리본을 통과시킴으로써 용융 상태로 퇴적됨), 임의로는 단계 iv) 에 따른 냉각 후 그에 따라 처리된 상기 섬유의 크기를 감소시키기 위한 시스템을 통과시키는 추가적인 단계를 포함할 수 있다.
- [0051] 침지 함침 단계 i) 은 표적되는 중합체 함량에 따라 조절가능한 상기 침지 및 함침 배쓰에서의 가변적인 체류 시간으로, 연속식 또는 회분식 (batchwise) 으로 행해질 수 있는데, 이는 체류 시간이 더 짧을수록, 상기 섬유의 건조 중량에 대한 중합체 함량이 더 적음을 의미한다. 제한적 체류 시간을 정의하는 것이 가능한데, 그 말미에는 함침된 중합체 함량이 주위 온도 (20℃) 내지 70℃ 범위일 수 있는 주어진 함침 온도에 대한 한계치에 도달한다. 더 바람직하게, 상기 함침은 연속적으로 행해지며, 이 경우 체류 시간은 침지 배쓰의 통과 속도 및 상기 침지 배쓰의 길이에 따라 다를 것이다. 마찬가지로, 상기 함침은 분무기를 포함하는 분무 장치에서 상기 수성 분산물을 분무함으로써 행해질 수 있으며, 이때 상기 분무는 가능하게도 또한 연속적으로 행해질 수 있고, 중합체 함량은 가능하게도 이 분무 장치의 분무 유속 및 상기 분산물의 건조 추출을 통해 상기 장치에서의 체류 시간에 의해 조절된다.
- [0052] 건조 단계 ii) 에 관해서, 상기 단계 ii) 의 상기 가열 수단은 하기로부터 선택될 수 있다: 적외선 방사 (IR), 마이크로웨이브, 인덕션 또는 물 추출을 갖는 오븐, 펄스식-공기 오븐으로 또는 가열 롤 상 캘린더링에 의한. 냉각 단계는 그에 따라 처리된 로빙 또는 리본의 임의의 권취 (winding) 이전에 섬유의 최종적인 강화를 가능하게 한다. 최종적으로, 본 발명에 따르면, 로빙 또는 리본은 임의의 권취 이전에 섬유의 강화를 마무리하도록 냉각되게 정치된다.

- [0053] 더욱 특히, 상기 방법은 2000 mm 미만, 바람직하게 200 mm 미만, 특히 3 내지 50 mm 의 너비를 갖는 리본의 형상으로 섬유를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0054] 실제로, 로빙 또는 리본의 최종 용도에 따라, 보정 다이 (calibration die) 가 상기 방법에 사용될 수 있으며, 이때 다이는 상기 리본 또는 로빙을 상기 용도에 맞는 치수로 맞추거나 보정한다.
- [0055] 하나의 이로운 옵션에 따르면, 상기 정의된 바와 같은 방법은 복합재 제조 라인에 연속해서 통합될 수 있다. 이로써, 이 라인은 본 발명의 방법에 따라 복합재 제작에서 섬유 보강물을 연속해서 공급하는 상기 보강 섬유의 함침 및 강화를 위한 라인을 포함할 수 있다.
- [0056] 본 발명에 의해 다루지는 또 다른 주제는 본 발명에 따른 상기 정의된 바와 같은 함침 방법을 통해 수득할 수 있거나 수득된 바와 같은 함침된 천연 섬유, 특히 함침된 아마 섬유에 관한 것이다.
- [0057] 더욱 특히, 이들은 상기 섬유의 섬유속의 코어에 강화 결합체로서 (상기 섬유를 서로 결합함) 본 발명에 따른 분산물에서 정의된 바와 같은 중합체, 특히 상기 정의된 바와 같은 반결정질 코폴리아미드를, 바람직하게 상기 섬유 + 중합체에 대한 중합체의 건조 중량에 의한 함량으로 0.5% 내지 10% 범위로 포함한다.
- [0058] 그에 따라 처리된 이들 섬유는 이로써 복합물, 특히 열가소성 복합물, 바람직하게 폴리아미드 열가소성 매트릭스, 더욱 바람직하게 PA 11, PA10.10 및 PA 6.10 및 PA 10.I/6.I 기재의 폴리아미드 매트릭스를 위한 보강 섬유로서 이용될 수 있다.
- [0059] 이들 섬유는 또한 단일방향 (단방향 또는 UD) 또는 양방향 또는 3D (다축성 포함) 의, 직조 또는 부직조, 섬유 집합체 형태, 또는 모재 형태일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 또 다른 주제는 상기 정의된 바와 같은 방법을 통해 수득된 섬유 또는 상기 정의된 바와 같은 섬유의, 특히 상기 수성 분산물의 상기 중합체와 상용성인, 열가소성 또는 열경화성 중합체 기반 중합체 매트릭스 및 상기 섬유 기반 섬유 보강물에 의한 복합재로 제조된 부품의 제작에 있어서의 용도에 관한 것이다.
- [0061] 본 발명은 또한 상기 정의된 바와 같은 섬유의 상기 방법을 통해 수득된 섬유를 포함하는 천연 섬유로 보강된 복합재를 다룬다.
- [0062] 최종적으로, 본 발명은 천연 섬유로 보강된 물품, 특히 성형 부품인 최종 제품을 다루며, 이때 상기 섬유는 상기 방법을 통해 수득되거나 상기 정의한 바와 같다.
- [0063] 이하의 실시예는 본 발명 및 이의 성능 수준의 설명으로써 제시되고, 본 발명의 범주를 제한하지 않는다.
- [0064] **1 - 실시예**
- [0065] 코폴리아미드의 수용액에 의한 함침 처리를 수행하기 위해, 10 l 의 여러 용액 (코폴리아미드의 수성 분산물) 을 실험실 반응기에서 제조하였다.
- [0066] 사용된 코폴리아미드는 Arkema 시판 제품 Platamid<sup>®</sup> 2592 및 Platamid<sup>®</sup> 1657 이다.
- [0067] 이의 본질적 특징은 아래 표 I 에 나타나 있다.
- [0068] 표 I
- | Platamid <sup>®</sup> | 용융점 | -COOH 관능도 (µeq/g) |
|-----------------------|-----|-------------------|
| 2592                  | 102 | 220               |
| 1657                  | 107 | 180               |
- [0069]
- [0070] 이러한 생성물을 나트륨 히드록시드 (Platamid<sup>®</sup> 에 대해 1 %) 를 갖는 수용액에 건조 분말 형태로 도입하였다. 최종 건조 추출물 (DE) 은 30 % 이다.
- [0071] 시약을 반응기에 충전하고, 이후 매질을 질소로 불활성화시켰다. 시약을 가열하여, 150 °C 의 물질 온도를 달성했다. 이러한 가열 단계는 1000 rpm 으로 교반하면서 수행했다. 100 내지 120 °C 에서, 매질은 균질하고, 백색이고, 불투명해졌다. 매질을 150 °C 에서 30 분 동안 1000 rpm 으로 교반을 유지한 후, 300 rpm 으로 교반하면서 냉각시켰다. 수득된 분산물은 유체이고, 백색이고, 불투명했다.
- [0072] 분말의 입자 크기 (입자의 크기) 는 주사 전자 현미경에 의해 이루어진 관찰에 의하여 및 또한 레이저 회절 입

자 크기 분석법을 사용하여 측정되었다. 2 개의 유형의 측정은 일치된다. 아래 표에 나타난 데이터는 레이저 회절 입자 크기 분석법에 의해 얻어졌다.

사용된 분산물의 입자 크기, 점도 및 건조 추출물은 아래 표 II 에 나타나 있다.

표 II

참조 시험	분산액의 Platamid®	입자의 수-평균 직경 (nm)	Brookfield* 점도 @ 23°C (mPa.s)	분산물 건조 추출물 (%)
EP-063	Platamid® 2592	80	30	30
EP-064	Platamid® 1657	140	20	30

\* 측정은 60 rpm 에서 No. 1 스펀들을 사용하여 수행됨.

이에 따라 제조된 이러한 수성 분산물을 이후 아마 섬유 처리 라인에서, 비회석 또는 회석된 형태로 사용했다.

함침 방법이 명시된 실시예 7 을 제외하고는, 모든 다른 경우에서 (각 실시예에 구체적으로 명시되지 않는 한) 상기 함침은, 분무 장치 (스프레이) 를 사용하여 약 1 s 의 상기 스프레이의 제트에서의 체류 시간으로, 일렬로 (연속) 분무함으로써 수행되었다. 건조는 IR 장치를 사용한 가열에 의해 수행된다. 냉각은 개방 공기 중에서 수행된다.

시험의 제 1시리즈는 다양한 처리와 함께 2190 텍스의 평량 또는 높은 카운트의 (섬유의) 아마 로빙에 대해 수행하였다:

반례 1: 2190 텍스의 비함침 로빙.

실시예 1: EP-063 ND: Platamid® 2592 의 비회석 용액 (DE: 30 %) 을 사용한 함침.

실시예 2: EP-063 D50: Platamid® 2592 의 50% 로 회석된 분산물 (DE: 15%) 을 사용한 함침.

실시예 3: EP-064 ND: Platamid® 1657 의 비회석 분산물 (DE: 30%) 을 사용한 함침.

실시예 4: EP-064 D50: Platamid® 1657 의 50 % 로 회석된 분산물 (DE: 15%) 으로 함침.

시험의 제 2 시리즈는 다양한 함침도에서, Platamid® 1657 을 사용해 처리된 낮은 카운트 (1030 텍스) 의 아마 로빙에 대해 수행하였다.

반례 2: 낮은 카운트의 비함침 로빙 (0% 중합체).

실시예 5: DE: 7.5 % 를 갖는 4 배 회석 용액에 의한 함침.

실시예 6: 실시예 5 의 분산물로 연속으로 2 회 (2 회 통과) 함침.

실시예 7: 더 긴 체류 시간 (10 s) 으로 수성 분산물 중의 침지 (디핑) 에 의한 함침.

## 2- 인장 기계적 특성

### 2.1- 시험 조건

- 비조건화 샘플
- 온도: 23 °C

아마 로빙은 판지 프레임 상에 (Loctite® 401 글루에 의해) 접착된다 (도 1 에 따름). 참조 길이 L0 은, 아마 섬유의 평균 길이가 약 30 mm 라는 지식에서 14 mm 에서 선택되었다. 판지의 상부 및 하부 모서리를 동력계 (Zwick 기계) 의 조 (jaw) 사이에 단단히 붙들면서 측면 모서리를 절단했다. 로빙은 이후 1 mm/min 의 속도로 인장력에 적용된다 (크로스헤드의 대체).

### 2.2- 결과



[0095] 수지 (10 % 이하의 중합체) 로 약하게 함침된 로빙을 비교하기 위해, 시험된 다양한 샘플의 파단력을 측정한다. 결과를 아래 표 III 에 나타낸다.

[0096] 표 III

참조	반례 1	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4
함침 유형	비함침	EP63-ND	EP63-D50	EP64-ND	EP64-D50
수지 함량 (중량%)	0	2-10%	2-10%	2-10%	2-10%
샘플수	5	8	5	5	5
평균 파단력(N)	443	775	723	888	770
표준 편차	33	98	68	23	73

[0097]

[0098] 표 III 에서 코폴리아미드 분산물에 의한 함침은 아마 섬유 로빙의 파단력을 매우 상당히 증가시킬 수 있게 함 이 나타난다.

[0099] 두 분산물은 강화와 관련하여 맥락을 같이 하며 유사한 (반례 1 과 대조적인 실시예 2 및 3) 결과를 제공하고, 50 % 의 희석 (이는 15 % 의 건조 추출물에 해당함) 의 경우를 포함하여 제안된 강화 분산물이 작용함을 입증한 다.

[0100] 아래 표 IV 는 낮은 평량 또는 카운트 (1030 텍스) 의 로빙 및 Platamid<sup>®</sup> 1657 에 의한 다양한 함침물의 결과 를 제공한다. 7.5 % 의 최종 건조 추출물과 함께 4배 희석을 사용하면, 높은 카운트 (2190 텍스) 의 비함침 로빙에 의해 얻어진 것과 동등한 파단력이 얻어짐 (반례 1 과 실시예 5 의 비교) 에 유의해야 한다: 이에 따라 상기 정의된 코폴리아미드 분산물의 사용이 초기 로빙의 카운트의 절반 (2190 텍스에 비해 1030 텍스) 을 갖는 아마 섬유 로빙을 사용할 수 있게 하면서, 동시에 대략 동일한 기계적 강도 (대략 동일한 파단력) 를 유지함이 증명되었다.

[0101] 동일한 분산물을 사용해 (분무에 의해) 수 회 함침 통과를 수행함으로써, 최종 로빙에서의 코폴리아미드 함량이 증가됨 (실시예 5 및 6 사이의 비교) 이 또한 나타난다.

[0102] 마지막으로, 훨씬 더 긴 분무 시간 (10 s) 을 사용한 침지 (딥핑) 함침 시험에 의해 거의 40 % (중량에 의함) 의 코폴리아미드 (실시예 7) 에 의하여 로빙을 함침시킬 수 있음이 나타난다. 이러한 함량은 통상 예비-함 침된 보강물에서 발견된 수지 (중합체) 함량에 상당하며, 이에 따라 섬유 보강물을 함침시키는 추가 작업을 수 행하지 않고서 예를 들어 열압축에 의해 복합물 부분을 직접 제조할 수 있게 한다.

[0103] 본 발명에 따른 방법에 의해 사용할 준비가 된 프리프레그 유형의 복합물 반제품을 직접 제조할 가능성이 이에 따라 입증된다.

[0104] 표 IV

참조	반례 2	실시예 5	실시예 6	실시예 7
함침 유형	비함침	4 배 희석된 생성물 (DE: 7.5%)	4 배 희석된 생성물 (DE: 7.5%) , 2 회 통과	10 s 동안 침지 함침
중합체 함량 (중량%/섬유 + 중합체)	0	2.7	5.3	39.8
샘플수	5	5	5	3
평균 파단력(N)	202	449	549	948
표준 편차	15	49	65	49

[0105]

도면

도면1

