



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0081164
(43) 공개일자 2008년09월08일

(51) Int. Cl.

C03C 25/24 (2006.01) C03C 25/28 (2006.01)
D06M 15/263 (2006.01) C03C 25/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7015982

(22) 출원일자 2008년06월30일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년06월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/048130

국제출원일자 2006년12월15일

(87) 국제공개번호 WO 2007/078900

국제공개일자 2007년07월12일

(30) 우선권주장

11/322,331 2005년12월30일 미국(US)

(71) 출원인

오씨브이 인텔렉추얼 캐피탈 엘엘씨

미국 43659 오하이오주 톨레도 원 오웬스 코닝 파크웨이

(72) 발명자

포스탕 마르끄 알

벨기에 비-4650 에르베 뒤 울도 30

앙리온 장 마르끄 피

벨기에 비-4910 퇴 슈맹 데 오브벤 넘버-4

(74) 대리인

특허법인코리아나

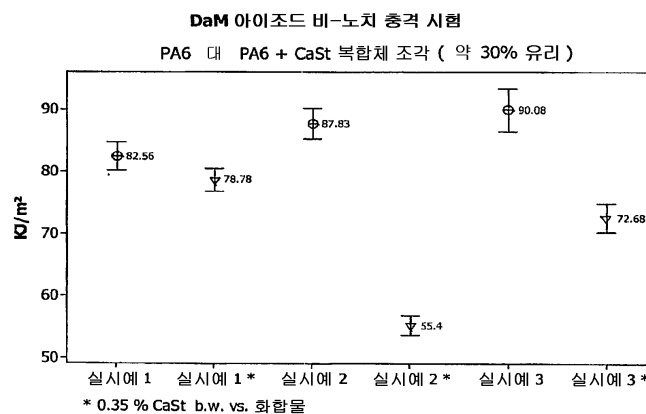
전체 청구항 수 : 총 45 항

(54) 강화 섬유용 2-부 사이징 조성물

(57) 요약

사이징 조성물 및 결합제 조성물을 포함하는 개선된 강도의 강화 복합체를 부여하는 2-부 사이징 제형이 제공된다. 사이징 조성물은 하나 이상의 커플링제 및 하나 이상의 필름 형성 제제를 포함할 수 있다. 결합제 조성물은 말레산 무수물 또는 말레산 및 하나 이상의 다른 원하는 단량체의 중합으로부터 형성된 고 산가 공중합체, 및/또는 고 산가 폴리카르복실산을 포함한다. 바람직한 실시태양에 있어서, 결합제 조성물은 에틸렌 말레산 무수물 공중합체의 가수분해에 의해 형성된 에틸렌-말레산 공중합체를 포함한다. 사이징 조성물은 결합제 사이징 재료가 적용되기 전 강화 섬유재에 적용될 수 있다. 2-부 사이징 조성물은 상화 섬유재에 적용되어 강화 섬유 제품을 형성한 다음, 치밀화되거나 압축되어 펠렛과 같은, 치밀화된 강화 섬유 제품을 형성할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

2-양이온 또는 보다 높은 원자가 양이온을 포함하는 중합체와 합해지는 경우 복합체 제품을 형성하는데 사용되는 강화 섬유 사이징용 2-부 사이징 제형으로서, 상기 2-부 사이징 제형이 하기를 포함하는 제형:

사이즈 조성물; 및

산 부분을 함유하는 하나 이상의 고 산가(acid number) 다중산을 포함하고, 상기 산 부분이 상기 중합체에 존재하는 상기 2-양이온 또는 상기 보다 높은 원자가 양이온의 양보다 많은 양으로 존재하는 결합제 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 산 부분의 양이 상기 복합체 재료를 형성하는 경우 상기 2-양이온 또는 상기 보다 높은 원자가 양이온과 상호작용한 후 상기 산 부분의 일부 이상을 유지하는데 충분한, 2-부 사이징 제형.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가 다중산이 강열-감량(loss-on-ignition)을 약 2.0% 이하로 제공하는데 충분한 양으로 상기 강화 섬유 상에 존재하는, 2-부 사이징 제형.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가 다중산이, 말레산 무수물과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 고 산가 공중합체, 말레산과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 공중합체, 및 고 산가 폴리카르복실산으로부터 선택되는 다중산인, 2-부 사이징 제형.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가 다중산이 에틸렌-말레산 공중합체인, 2-부 사이징 제형.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 고 산가가 약 300 내지 약 950 인, 2-부 사이징 제형.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 사이즈 조성물이 커플링제 및 제 1 필름 형성 제제를 포함하는, 2-부 사이징 제형.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 조성물이 제 2 필름 형성 제제를 추가로 포함하고, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제가 서로 동일하거나 상이한, 2-부 사이징 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제의 하나 이상이 비-블록화된 이소시아네이트 기재 폴리우레탄 필름 형성 제제인, 2-부 사이징 조성물.

청구항 10

2-양이온 또는 보다 높은 원자가 양이온을 포함하는 중합체와 합해지는 경우 복합체 재료를 형성하는데 사용되는 강화 섬유 사이징용 2-부 사이징 제형으로서, 상기 2-부 사이징 제형이 하기를 포함하는 제형:

제 1 필름 형성제를 함유하는 사이즈 조성물; 및

말레산 무수물과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 공중합체, 말레산과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 공중합체, 및 고 산가 폴리카르복실산으로부터 선택되는 하나 이상의 고 산가 다중산을 포함하는 결합제 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가 다중산이 산 부분을 함유하고, 상기 산 부분이 상기 중합체에 존재하는 상기 2-양이온 또는 상기 보다 높은 원자가 양이온의 양보다 많은 양으로 존재하는, 2-부 사이징 제형.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 고 산가가 약 300 내지 약 950 인, 2-부 사이징 제형.

청구항 13

제 10 항에 있어서, 상기 고 산가 다중산이 강열-감량을 약 2.0% 이하로 제공하는데 충분한 양으로 상기 강화 섬유 상에 존재하는, 2-부 사이징 제형.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 결합제 조성물이 제 2 필름 형성 제제를 추가로 포함하고, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제가 서로 동일하거나 상이한, 2-부 사이징 제형.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제의 하나 이상이 비-블록화된 이소시아네이트 기재 폴리우레탄 필름 형성 제제인, 2-부 사이징 제형.

청구항 16

하기를 포함하는 강화 복합체 제품:

2-양이온 또는 보다 높은 원자가 양이온을 함유하는 중합체 매트릭스; 및

스트랜드가 하기를 포함하는, 복수의 강화 섬유의 스트랜드:

사이즈 조성물의 내부 코팅; 및

산 부분을 포함하는 하나 이상의 고 산가 다중산을 포함하고, 상기 산 부분이 상기 중합체 매트릭스에 존재하는 상기 2-양이온 또는 상기 보다 높은 원자가 양이온의 양보다 많은 양으로 존재하는 결합제 조성물의 외부 코팅.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가 다중산이 말레산 무수물과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 공중합체, 말레산과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 공중합체, 및 폴리카르복실산으로부터 선택되는 다중산인, 강화 복합체 제품.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가 다중산이 강열-감량을 약 2.0% 이하로 제공하는데 충분한 양으로 상기 강화 섬유 상에 존재하는, 강화 복합체 제품.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가 다중산이 에틸렌-말레산 공중합체인, 강화 복합체 제품.

청구항 20

제 16 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가가 약 300 내지 약 950 인, 강화 복합체 제품.

청구항 21

제 16 항에 있어서, 상기 사이즈 조성물이 제 1 필름 형성 제제를 포함하는, 강화 복합체 제품.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 상기 결합제 조성물이 제 2 필름 형성 제제를 추가로 포함하고, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제가 서로 동일하거나 상이한, 강화 복합체 제품.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제의 하나 이상이 비-블록화된 이소시아네이트 기재 폴리우레탄 필름 형성 제제인, 강화 복합체 제품.

청구항 24

2-양이온 또는 보다 높은 원자가 양이온을 포함하는 중합체와 합해지는 경우 복합체 제품을 형성하는데 사용되는 사이즈된 강화 섬유로서, 상기 사이즈된 강화 섬유가 하기를 포함하는 강화 섬유:

2-부 사이징 제형이 하기를 포함하는, 상기 2-부 사이징 제형으로 적어도 부분적으로 코팅된 강화 섬유:

사이즈 조성물; 및

산 부분을 함유하는 하나 이상의 고 산가 다중산을 포함하고, 상기 산 부분이 상기 중합체에 존재하는 2-양이온 또는 상기 보다 높은 원자가 양이온의 양보다 많은 양으로 존재하는 결합제 조성물.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 산 부분의 양이 상기 복합체 재료를 형성하는 경우 상기 2-양이온 또는 상기 보다 높은 원자가 양이온과 상호작용한 후 상기 산 부분의 일부 이상을 유지하는데 충분한, 사이즈된 강화 섬유.

청구항 26

제 24 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가 다중산이 강열-감량을 약 2.0% 이하로 제공하는데 충분한 양으로 상기 강화 섬유 상에 존재하는, 사이즈된 강화 섬유.

청구항 27

제 24 항에 있어서, 상기 고 산가가 약 300 내지 약 950 인, 사이즈된 강화 섬유.

청구항 28

제 24 항에 있어서, 상기 사이즈 조성물이 커플링제 및 제 1 필름 형성 제제를 포함하는, 사이즈된 강화 섬유.

청구항 29

제 28 항에 있어서, 상기 결합제 조성물이 제 2 필름 형성 제제를 추가로 포함하고, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제가 서로 동일하거나 상이한, 사이즈된 강화 섬유.

청구항 30

제 28 항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제의 하나 이상이 비-블록화된 이소시아네이트 기재 폴리우레탄 필름 형성 제제인, 사이즈된 강화 섬유.

청구항 31

제 24 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가 다중산이 말레산 무수물과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 공중합체, 말레산과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 공중합체, 및 고 산가 폴리카르복실산으로부터 선택되는 다중산인, 사이즈된 강화 섬유.

청구항 32

하기를 포함하는 사이즈된 강화 섬유:

2-부 사이징 제형이 하기를 포함하는, 상기 2-부 사이징 제형으로 적어도 부분적으로 코팅된 강화 섬유:

제 1 필름 형성제를 함유하는 사이즈 조성물; 및

말레산 무수물과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 공중합체, 말레산

과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 공중합체, 및 고 산가 폴리카르복실산으로부터 선택되는 하나 이상의 고 산가 다중산을 포함하는 결합제 조성물.

청구항 33

제 32 항에 있어서, 상기 고 산가가 약 300 내지 950 인, 사이즈된 강화 섬유.

청구항 34

제 32 항에 있어서, 상기 고 산가 다중산이 강열-감량을 약 2.0% 이하로 제공하는데 충분한 양으로 상기 강화 섬유 상에 존재하는, 사이즈된 강화 섬유.

청구항 35

제 32 항에 있어서, 상기 결합제 조성물이 제 2 필름 형성 제제를 추가로 포함하고, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제가 서로 동일하거나 상이한, 사이즈된 강화 섬유.

청구항 36

제 32 항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제의 하나 이상이 비-블록화된 이소시아네이트 기재 폴리우레탄 필름 형성 제제인, 사이즈된 강화 섬유.

청구항 37

하기를 포함하는, 2-양이온 또는 보다 높은 원자가 양이온을 함유하는 복합물 강화용 사이즈된 강화 섬유의 제조 방법:

사이즈 조성물을 강화 섬유의 일부 이상에 적용하여 코팅된 강화 섬유재를 형성하는 단계; 및

결합제 조성물을 상기 코팅된 강화 섬유재에 적용하는 단계로서, 상기 결합제 조성물이 산 부분을 함유하는 하나 이상의 고 산가(acid number) 다중산을 포함하고, 상기 산 부분이 상기 복합물에 존재하는 2-양이온 또는 상기 보다 높은 원자가 양이온의 양보다 많은 양으로 존재하는 단계.

청구항 38

제 37 항에 있어서, 상기 사이즈 조성물이 필름 형성 제제를 포함하는 방법.

청구항 39

제 38 항에 있어서, 상기 산 부분의 양이 상기 2-양이온 또는 상기 보다 높은 원자가 양이온과 상호작용한 후 상기 산 부분의 일부 이상을 유지하는데 충분한 방법.

청구항 40

제 37 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가 다중산이 강열-감량을 약 2.0% 이하로 제공하는데 충분한 양으로 상기 강화 섬유 상에 존재하는 방법.

청구항 41

하기를 포함하는, 강화 섬유 펠렛의 형성 방법:

강화 섬유를 사이즈 조성물로 적어도 부분적으로 코팅하여 코팅된 강화 섬유를 형성하는 단계로서, 상기 사이즈 조성물이 제 1 필름 형성 제제를 포함하는 단계;

코팅된 강화 섬유를 절단하여 감소된 길이의 코팅된 강화 섬유를 제조하는 단계;

상기 감소된 길이의 코팅된 강화 섬유를 결합제 조성물로 적어도 부분적으로 코팅하여 결합제-코팅된 감소된 길이의 강화 섬유를 형성하는 단계로서, 상기 결합제 조성물이 말레산 무수물과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 공중합체, 말레산과 이와 공중합되는 하나 이상의 다른 단량체의 중합으로부터 형성되는 공중합체, 및 고 산가 폴리카르복실산으로부터 선택되는 하나 이상의 고 산가 다중산을 포함하는 단계; 및

결합제-코팅된 감소된 길이의 강화 섬유를 펠렛화하여 강화 섬유 펠렛을 형성하는 단계.

청구항 42

제 41 항에 있어서, 상기 강화 섬유 펠렛을 치밀화하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 43

제 42 항에 있어서, 상기 하나 이상의 고 산가 다중산이 강열-감량을 약 2.0% 이하로 제공하는데 충분한 양으로 상기 결합제-코팅된 감소된 길이의 강화 섬유 상에 존재하는 방법.

청구항 44

제 43 항에 있어서, 상기 결합제 조성물이 제 2 필름 형성 제제를 추가로 포함하고, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제가 서로 동일하거나 상이한 방법.

청구항 45

제 44 항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 필름 형성 제제의 하나 이상이 비-블록화된 이소시아네이트 기재 폴리우레탄 필름 형성 제제인 사이즈된 강화 섬유.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 일반적으로 섬유재 강화용 사이징 조성물, 보다 구체적으로는, 사이징 조성물 및 결합제(binder) 조성물을 포함하는 강화 복합체(composite)에 개선된 강도를 부여하는 2-부(two-part) 사이징 제형에 관한 것이다. 2-부 사이징 제형으로 사이징된 강화 섬유재로부터 형성된 복합물(composite article) 또한 제공된다.

배경기술

- <2> 유리 섬유는 각종 기술분야에 유용하다. 예를 들어, 유리 섬유는 중합체 매트릭스 중 강화제로서 사용되어 유리 섬유 강화 플라스틱 또는 복합체를 형성한다. 유리 섬유는 중합체를 강화시키기 위해 연속 또는 절단(chopped) 필라멘트, 스트랜드, 로빙(roving), 직포, 부직포, 그물(mesh), 및 스크림(scrim)의 형태로 사용되어 왔다. 강화 섬유 표면이 사이징 조성물로 적절하게 개질되는 경우, 강화되지 않은 중합체 복합체에 비하여 유리 섬유 강화된 중합체 복합체가 높은 기계적 특성을 갖는다는 점은 당업계에 공지되어 있다. 따라서, 유리 섬유 강화 복합체로 보다 양호한 치수 안정성, 인장 강도 및 모듈러스(modulus), 굽힘 강도 및 모듈러스, 내충격성, 및 내크리프성을 달성할 수 있다.
- <3> 절단 유리 섬유는 보통 강화 복합체에서 강화 재료로서 사용된다. 통상적으로, 유리 섬유는 부싱(bushing) 또는 오리피스로부터 용융된 유리 재료의 스트림(stream)을 가늘게 함으로써 형성된다. 유리 섬유는 모아진 필라멘트를 패키지로 수합하는 권취기(winder), 또는 섬유가 수합되고 절단되기 전 섬유를 당기는 물리에 의해 가늘게 될 수 있다. 수성 사이징 조성물, 또는 화학 처리는 전형적으로 섬유가 부싱으로부터 인취(draw)된 후 이들에 적용된다. 섬유가 수성 사이징 조성물로 처리된 후, 이들은 패키지 또는 절단 스트랜드 형태로 건조될 수 있다.
- <4> 절단 스트랜드 단편(segment)은 중합성 수지와 혼합되고, 압축- 또는 사출-성형기에 공급되어 유리 섬유 강화 복합체로 형성될 수 있다. 전형적으로, 절단 스트랜드 단편은 압출기에서 열가소성 중합체 수지의 펠렛과 혼합된다. 한 통상적인 방법에서, 중합체 펠렛은 이축 스크류 압출기의 제 1 포트(port)에 공급되고, 절단 유리 섬유는 용융된 중합체와 함께 압출기의 제 2 포트에 공급되어 섬유/수지 혼합물이 형성된다. 다르게는, 중합체 펠렛 및 절단 스트랜드 단편이 건조 혼합되고, 수지가 용융되는 단축 스크류 압출기에 함께 공급되고, 유리 섬유 스트랜드의 일체성(integrity)이 파괴되고, 섬유 스트랜드가 용융 수지 전체에 걸쳐 분산되어 섬유/수지 혼합물을 형성한다. 다음으로, 섬유/수지 혼합물이 탈기(degassed)되고, 펠렛을 형성한다. 그 다음 이러한 건조 섬유 스트랜드/수지 분산 펠렛은 성형기에 공급되고, 복합물 전체에 걸쳐 실질적으로 균일한 유리 섬유 스트랜드의 분산물을 갖는 성형된 복합물로 형성된다.
- <5> 불행히도, 절단 유리 섬유는 종종 벌키(bulky)하고, 자동화 장비에서 잘 흐르지 않는다. 그 결과, 절단 섬

유 스트랜드는 봉형 다발(bundle) 또는 펠렛으로 압축(compact)되어 이의 유동성을 개선하고, 예를 들어, 펠렛을 수송하고 펠렛을 중합체 수지와 혼합하기 위한 것과 같은, 자동화 장비의 사용을 가능하게 한다. Hi11 등의 미국 특허 5,578,535 호는 유리 섬유 펠렛을 제조하는 개별 유리 스트랜드보다 약 20% 내지 30% 정도 밀집되고, 직경이 대략 5 내지 15 배인 유리 섬유 펠렛이 개시되어 있다. 섬유 스트랜드 단편이 개별 필라멘트로 분리되는 것을 방지할 정도로 충분하나, 섬유 스트랜드 단편이 덩어리(clump)로 응집되도록 하기에는 불충분한 수화 레벨로, 절삭(cut) 섬유 스트랜드 단편을 수화시킴으로써 이러한 펠렛이 제조된다. 그 다음 수화된 스트랜드 단편은 스트랜드 단편이 펠렛을 형성하는데 충분한 기간의 시간 동안 혼합된다. 적절한 혼합 방법은 섬유를 텀블링(tumbling), 휘저음(agitating), 배합(blending), 커밍글링(commingling), 교반(stirring) 및/또는 인터밍글링(intermingling)하는 것과 같이, 섬유들 서로 간의 이동을 지속하는 방법을 포함한다.

<6> 강화 복합체에 사용되는 것과 같은, 사이징 조성물은 당업계에 주지되어 있고, 통상적으로 다중산 중합성 성분, 필름 형성 중합성 성분, 커플링제, 및 윤활제를 포함한다. 다중산 사이징 조성물은 전형적으로 유리 섬유에 첨가되어 상호 필라멘트 마모가 감소되고, 유리 섬유를 유리 섬유가 강화시키려고 하는 중합성 매트릭스와 상용성(compatible)이 되도록 한다. 사이징 조성물은 또한 유리 섬유의 스트랜드의 일체성, 예를 들어, 스트랜드를 형성하는 유리 필라멘트의 상호연결을 가능케 한다.

<7> 강화 복합체에서 사용된 통상적인 다중산 사이징 조성물과 관련한 한 기본적인 문제점은 강화 복합체를 형성하는데 사용된 중합체에서, 2-양이온성 중, 예컨대 장쇄 카르복실산의 금속 염이 존재한다는 점이다. 2-양이온성 윤활제와 통상적인 다중산 사이징 조성물의 상호작용은 기계적 강도에서의 감축을 초래한다. 예를 들어, 히드로-노화된(hydro-aged) 복합체 조각 상에서 시험이 수행되는 경우, 통상적인 사이징 조성물로 강화된 폴리아미드 복합체는 종종 충격 강도 (예를 들어, 샤르피(Charpy) 또는 아이조드(Izod), 비-노치(notched) 또는 노치)에서의 감소뿐만 아니라 인장 강도 및 파단 연신율에서의 감소를 나타낸다. 따라서, 2-양이온성 윤활제를 함유하는 강화 복합체에 대한 개선된 기계적 강도를 부여하는 사이징 조성물이 당업계에서 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

<8> 발명의 요약

<9> 본 발명의 목적은 복합체가 2-양이온성 또는 칼슘 스테아레이트 윤활제와 같은 보다 높은 원자가 양이온 첨가제를 함유하는 경우에도, 개선된 건조-성형(dry-as-molded; DaM) 기계적 특성 및 내가수분해성을 강화 중합체 복합체 (예를 들어, 강화 폴리아미드 복합체)에 부여하는 2-부 사이징 제형을 제공하는 것이다. 2-부 사이징 제형은 사이즈 조성물 및 결합제 조성물을 포함한다. 사이즈 조성물은 결합제 조성물이 적용되기 전, 강화 섬유에 적용될 수 있다. 강화 섬유는 하나 이상의 유리 스트랜드 (예를 들어, Advantex[®] 유리), 천연 섬유, 탄소 섬유, 또는 하나 이상의 합성 중합체일 수 있다. 본 발명의 하나 이상의 예시적 실시태양에 따르면, 사이즈 조성물은 하나 이상의 커플링제 및 하나 이상의 수지성 필름 형성 제제(forming agent)를 포함한다. 바람직하게는, 커플링제는 아미노실란 또는 디아미노실란이다. 또한, 사이즈 조성물은 윤활제, 습윤제, pH 조절제, 항산화제, 소포제, 가공 보조제, 대전 방지제, 및/또는 비-이온성 계면활성제와 같은 통상적인 첨가제를 임의로 포함할 수 있다.

<10> 결합제 조성물은 말레산 무수물 또는 말레산 및 하나 이상의 다른 원하는 단량체의 중합으로부터 형성된 고 산가(acid number)의 공중합체 및/또는 고 산가의 폴리카르복실산을 포함한다. 말레산 무수물 또는 산 공중합체는 순수한 공중합체 또는 무수물, 산, 염 또는 부분-에스테르, -아미드, 또는 -이미드 형태인 유도체일 수 있다. 적절한 공중합체는 C₂-C₅ α-올레핀, 예컨대 부타디엔-, 에틸렌-, 프로필렌- 또는 (이소)부틸렌-말레산 공중합체, 및 메틸 비닐 에테르-말레산 공중합체를 포함한다. 바람직한 실시태양에 있어서, 결합제 조성물은 에틸렌-말레산 무수물 공중합체의 가수분해에 의해 형성된 에틸렌-말레산 공중합체를 포함한다. 결합제 조성물은 또한 사이즈 조성물에서의 필름 형성 제제와 동일하거나 상이할 수 있는, 필름 형성 제제를 포함한다. 윤활제, 계면활성제, 및 대전 방지제와 같은 통상적인 첨가제 또한 결합제 조성물에 포함될 수 있다.

<11> 본 발명의 또 다른 목적은 치밀화된(densified) 강화 섬유 제품의 제조 방법을 제공하는 것이다. 치밀화된 강화 섬유 제품의 제조 방법은, 상기한 바와 같은 2-부 사이징 제형을 강화 섬유의 스트랜드에 적용하는 단계, 사이즈된 강화 섬유의 스트랜드를 단편으로 절단하는 단계, 상기한 바와 같은 결합제 조성물을 단편에 적용하는 단계, 및 단편을 펠렛화 및/또는 치밀화하여 치밀화된 강화 섬유 제품을 형성하는 단계를 포함하는 인라인(in-line) 방법일 수 있다. 펠렛 형성 및 치밀화(densification)는 개별 텀블링 장치, 예컨대 회전 드럼 (예를 들어, 펠레타이저(pelletizer)) 및 회전 지그-재그 튜브 (예를 들어, 덴시파이어(densifier))에서 발

생할 수 있다. 다르게는, 펠렛 형성 및 치밀화는 단일 장치, 예컨대 Patterson Kelly 로부터 시판되는 "Zig-Zag" 블렌더 내에서 개별 영역에서 발생할 수 있다. 사이즈 조성물은 이들이 형성되는 섬유에 적용될 수 있고, 결합제 조성물은 펠레타이저에서 사이즈된 섬유에 적용될 수 있다. 펠레타이저에서 결합제 조성물을 적용함으로써, 결합제 조성물에 대해 대략 95% 내지 100%의 적용 효율이 수득될 수 있다. 또한, 섬유-형성 환경 외부에서 사이즈 조성물로부터 개별적으로 결합제 조성물을 적용하는 것은, 안전성, 인화성(flammability), 자극성(irritation), 안정성, 아미노실란과의 저 상용성(compatibility), 점성, 독성, 청정도(cleanliness), 냄새, 비용, 및/또는 전단 감도(shear sensitivity) 때문에 섬유-형성 공정 중 원치 않게 적용되었던 재료의 함입(inclusion)을 허용한다.

- <12> 본 발명의 잇점은, 사이징 조성물에서 고 강열-감량(loss-on-ignition; LOI)의 고 산가 말레산 무수물 공중합체, 에틸렌 말레산 공중합체, 또는 폴리카르복실산이, 개선된 건조-성형 기계적 특성 및 개선된 내가수분 해성을 제공한다는 점이다.
- <13> 본 발명의 다른 잇점은, 복합물을 형성하는 경우 사이징 조성물에 존재하는 폴리우레탄 필름 형성제(former)가 폴리아미드 매트릭스와 양호한 상용성을 나타내어, (예를 들어, 압출 공정 또는 사출 성형 공정에서) 용융물 중 강화 섬유 다발의 분산을 개선하는데 도움을 준다는 점이다. 이러한 증가된 섬유 분산은 최종 제품에서 가시 결함과 같은 결함의 감소, 가공 중단(processing break), 및/또는 최종 물품에서의 낮은 기계적 특성의 감소를 유도할 수 있다.
- <14> 본 발명의 추가 잇점은, 사이징 조성물에 존재하는 폴리우레탄 분산액이 사이징 조성물과 중합체를 함유하는 2-양이온성 종과의 상용성을 개선하여 복합물을 형성하는 추가 공정에서 섬유의 분산을 개선한다는 점이다.
- <15> 또 다른 잇점은, 본 발명이 복합체 부분, 또는 산업적으로 가공가능하고 용이하게 분산가능한 펠렛으로부터 형성된 복합체에 대해 가혹한 가수분해 조건에서 복합체 부분을 노화시킨 후의, 개선된 물리적 특성, 예컨대 개선된 복합체 부분의 건조-성형 (DaM) 기계적 특성을 부여한다는 점이다.
- <16> 또한 본 발명의 잇점은 2-부 사이징 제형이 동일한 혼합물 중 아미노실란 및 다중산을 함유하는 통상적인 사이징 제형에 비해 개선된 안정성을 갖는다는 점이다.
- <17> 본 발명의 전술한 그리고 다른 목적, 특징 및 잇점은 하기에 고려된 상세한 설명으로부터 보다 완전하게 이하에 나타낼 것이다.

도면의 간단한 설명

- <18> 특히 첨부된 도면과 관련하여 취해지는 경우, 본 발명의 잇점은 하기 고려된 본 발명의 상세한 개시로서 명백할 것이다:
- <19> 도 1 은 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6/칼슘 스테아레이트 복합체 조각에 대한 건조-성형 (DaM) 아이조드 비-노치 충격 시험의 도식적인 예시이고;
- <20> 도 2 는 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6/칼슘 스테아레이트 복합체 조각에 대한 건조-성형 (DaM) 샤르피 비-노치 충격 시험의 도식적인 예시이고;
- <21> 도 3 은 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6/칼슘 스테아레이트 복합체 조각의 히드로-노화 후 샤르피 비-노치 충격 시험의 도식적인 예시이고;
- <22> 도 4 는 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6/칼슘 스테아레이트 복합체 조각에 대한 건조-성형 (DaM) 샤르피 비-노치 충격 시험의 도식적인 예시이고; 및
- <23> 도 5 는 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6/칼슘 스테아레이트 복합체 조각에 대한 건조-성형 (DaM) 샤르피 비-노치 충격 시험의 도식적인 예시이다.

발명의 상세한 설명 및 바람직한 실시태양

- <24> 달리 정의되지 않는다면, 본원에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 발명이 속하는 분야에서의 당업자에 의해 보통 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본원에 기재된 것들과 유사한 또는 균등한 임의의 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에 사용될 수 있다고 하더라도, 바람직한 방법 및 재료가 본원에 기재된다. 간행된 또는 대응 미국 또는 외국 특허 출원, 허여된 미국 또는 외국 특허, 및 임의의 다른 참고문헌을 포함하는, 본원에 인용된 모든 참고문헌은, 인용된 참고문헌에 나타난 모든 데이터, 표, 도면, 및 내용을 포함하여,

이들 전체로서 각각 참조로 도입된다. 용어 "필름 형성 제제" 및 "필름 형성제" 는 본원에서 상호교환적으로 사용될 수 있다. 또한, 용어 "강화 섬유제" 및 "강화 섬유" 는 본원에서 상호교환적으로 사용될 수 있다.

<27> 본 발명은 강화 복합체의 기계적 성능을 개선하는 2-부 사이징 제형에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 2-부 사이징 제형은, 복합체가 2-양이온성 또는 칼슘 스테아레이트 윤활제와 같은 보다 높은 원자가 첨가제를 함유하는 경우에도, 중합체 강화 복합체, 예컨대 폴리아미드 강화 복합체에 대해 개선된 건조-성형 기계적 특성 및 내가수분해성을 부여한다. 비록 임의의 2-양이온 또는 보다 높은 원자가 이온이 본 발명에 적용가능할 수 있다고 하더라도, 논의의 편의를 위해 2-양이온은 본원에 상세하게 논의된다는 것이 이해되어야 한다. 2-부 사이징 제형은 사이즈 조성물 및 결합제 조성물을 포함한다. 2-부 사이징 제형은 강화 섬유제에 적용되어 강화 섬유 제품을 형성할 수 있고, 그 다음 치밀화 또는 압축되어 치밀화된 강화 섬유 제품, 예컨대 펠렛을 형성할 수 있다. 치밀화된 펠렛은 복합체 구조에서 강화 재료로서 사용되는 절단 섬유의 저장 및 취급에 편리한 형태로 제공된다.

<28> 사이즈 조성물은 결합제 조성물이 적용되기 전 강화 섬유제에 적용될 수 있다. 강화 섬유제는 가열된 부싱을 통해 용융 유리를 인취함으로써 실질적으로 연속인 유리 섬유를 형성하는 것과 같은, 통상적인 기술에 의해 형성된 하나 이상의 유리의 스트랜드일 수 있다. 이어서 이러한 섬유는 유리 스트랜드로 수합될 수 있다. 임의의 유형의 유리, 예컨대 A-형 유리, C-형 유리, E-형 유리, S-형 유리, 또는 ECR-형 유리 예컨대 Owens Corning 의 Advantex[®] 유리 섬유일 수 있다. 바람직하게는, 강화 섬유제는 E-형 유리 또는 Advantex[®] 유리이다.

<29> 다르게는, 강화 섬유제는 폴리에스테르, 폴리아미드, 아라미드, 및 이들의 혼합물과 같은 하나 이상의 합성 중합체의 스트랜드일 수 있다. 중합체 스트랜드는 강화 섬유제로서 단독으로 사용될 수 있거나, 이들은 상기한 것들과 같은 유리 스트랜드와 조합으로 사용될 수 있다. 또 다르게는, 천연 섬유가 강화 섬유제로서 사용될 수 있다. 본 발명과 관련하여 사용된 용어 "천연 섬유" 는 줄기, 씨, 잎, 뿌리 또는 체관부를 포함하나, 이에 제한되지 않는, 식물의 임의의 부분으로부터 추출된 식물 섬유를 말한다. 강화 섬유제로서 사용되기 적합한 천연 섬유의 예는 황마(jute), 대나무(bamboo), 모시(ramie), 바가스(bagasse), 대마(hemp), 코이어(coir), 리넨(linen), 케나프(kenaf), 사이잘(sisal), 아마(flax), 헤네켄(henequen), 및 이들의 조합을 포함한다. 탄소 또는 폴리아라미드 섬유 또한 강화 섬유제로서 사용될 수 있다.

<30> 강화 섬유제는 약 6 마이크론 내지 약 24 마이크론의 직경을 갖는 섬유를 포함할 수 있고, 길이가 대략 1 mm 내지 약 50 mm 인 단편으로 절삭될 수 있다. 바람직하게는, 섬유는 약 7 마이크론 내지 약 14 마이크론인 직경 및 약 3 mm 내지 약 6 mm 인 길이를 갖는다. 가장 바람직하게는 섬유는 대략 10 마이크론인 직경을 갖는다. 후술할 바와 같이 강화 섬유의 치밀화에 앞서, 각 스트랜드는 대략 500 섬유 내지 대략 8,000 섬유를 함유할 수 있다.

<31> 강화 섬유가 형성된 후, 및 이들의 스트랜드로의 수합 이전에, 이들은 사이즈 조성물로 코팅될 수 있다. 본 발명의 하나 이상의 예시적 실시태양에 따른 적절한 사이즈 조성물은 하나 이상의 커플링제 및 하나 이상의 필름 형성 제제를 포함한다. 임의로, 이에 제한되지는 않는, 윤활제, 습윤제, pH 조절제, 항산화제, 소포제, 가공 보조제, 대전 방지제, 및 비-이온성 계면활성제와 같은 통상적인 첨가제가 사이즈 조성물에 존재할 수 있다. 사이즈 조성물은 건조된 섬유에 대해 약 0.05% 내지 약 1.0% 인 강열 감량(LOI)을 달성하는데 충분한 양, 바람직하게는 약 0.15% 내지 약 0.40% 인 양으로 강화 섬유에 적용될 수 있다. LOI 는 섬유로부터 유기 사이즈를 연소 또는 열분해시키는데 충분한 온도로 섬유를 가열한 후의, 섬유에 대한 중량 감소로 측정된, 유리 섬유 표면 상에 침착된 유기 고체 물질의 백분율로서 정의될 수 있다.

<32> 사이즈 조성물은 하나 이상의 커플링제를 포함한다. 바람직하게는, 커플링제는 실란 커플링제이다. 강화 섬유의 표면 및 플라스틱 매트릭스를 커플링시키는 역할 외에도, 실란은 또한 강화 섬유에 대한 폴리카르복실산 성분의 접착을 증진시키고, 후속 공정 중, 보풀(fuzz), 또는 깨진 섬유 필라멘트의 레벨을 감소시키는 작용을 한다. 본 사이즈 조성물에서 사용될 수 있는 실란 커플링제의 예는 관능기 아미노, 에폭시, 비닐, 메타크릴옥시, 우레이도, 이소시아나토, 및 아자미도로 특성화될 수 있다. 바람직한 실시태양에 있어서, 실란 커플링제는 아민 (1 차, 2 차, 3 차, 및 4 차), 아미노, 이미노, 아미도, 이미도, 우레이도, 이소시아나토, 또는 아자미도와 같은 관능기 하나 이상을 갖는 하나 이상의 질소 원자를 함유하는 실란을 포함한다.

<33> 적절한 실란 커플링제는 아미노실란, 실란 에스테르, 비닐 실란, 메타크릴옥시 실란, 에폭시 실란, 황 실란, 우레이도 실란, 및 이소시아나토 실란을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 본 발명에서 사용하기 위한 실란

丑 1

실란	라벨	화학적식
실란 에스테르		
옥틸트리에톡시실란	A-137	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
메틸트리에톡시실란	A-162	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
메틸트리메톡시실란	A-163	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
독점(proprietary)	A-1230	독점
트리스-[3-(트리메톡시실릴)프로필] 이소시아누레이트	Y-11597	---
비닐 실란		
독점	RC-1	독점
비닐트리에톡시실란	A-151	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
비닐트리메톡시실란	A-171	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$
비닐-트리스-(2-메톡시에톡시) 실란	A-172	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$
메타크릴옥시 실란		
γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란	A-174	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

실란	라벨	화합식
에폭시 실란		
β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란	A-186	
γ -글리시독시프로필트리메톡시실란	A-187	
황 실란		
γ -메르캅토프로필트리메톡시실란	A-189	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
독점 폴리술폰아이드실란	RC-2	독점
아미노 실란		
γ -아미노프로필트리에톡시실란	A-1101 A-1102	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
아미노알킬 실리콘	A-1106	$(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_n$
개질된 아미노유기실란	A-1108	---
γ -아미노프로필트리메톡시실란	A-1110	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란	A-1120	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
개질된 아미노유기실란	A-1126	---
개질된 아미노실란	A-1128	---
트리아미노관능성 실란	A-1130	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
비스-(γ -트리메톡시실릴프로필)아민	A-1170	
유기개질된 폴리디메틸실록산	Y-11343	$\text{CH}_3\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[_m][\text{CH}_3\text{SiO}[_n]\text{NR}_2][\text{CH}_3\text{SiO}[_l]\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ NR_2 $\text{NHR}'\text{Si}(\text{OR}')_3$

폴리아자미드 실릴화 실란	A-1387	---
우레이도 실란		
γ -우레이도프로필트리알콕시실란	A-1160	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{3-x}$
γ -우레이도프로필트리메톡시실란	Y-11542	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
이소시아나토 실란		
γ -이소시아나토프로필트리에톡시실란	A-1310	$\text{O}=\text{C}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

<36> 적절한 실란 커플링제의 추가 예는 하기 표 1A 에 나타난 상표명을 갖는 Chisso 사의 제품을 포함한다.

<37> [표 1A]

S-310	n-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란
S-320	n-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란
S-350	n-[2-(비닐벤질아미노)에틸]-3-아미노프로필-트리메톡시실란 모노히드로클로라이드 (메탄올 용액)
S-510	3-글리시독시프로필트리메톡시실란
S-610	3-클로로프로필메틸디메톡시실란
S-620	3-클로로프로필트리메톡시실란

<39> 본 발명에 사용된 실란 커플링제는 다른 커플링제 또는 혼합물로 대체될 수 있다. 예를 들어, A-1387 은 메탄올 용매가 에탄올로 대체되는 버전으로 대체될 수 있다. 메탄올 용액 중 계면활성제에 의해 개질된 디아미노실란 대략 24 중량%의 혼합물을 포함하는 아미노실란 커플링제인, A-1126 (GE Silicone) 는 트리메톡시-실릴-프로필-에틸렌-디아민 (Dow Corning 의 Z-6020) 으로 대체될 수 있다. A-1120 또는 Z-6020 는 예비-가수분해된 버전으로 치환될 수 있다. Z-6020 는 알코올 용매가 결여되고, 24% 고체 농도에서 물 중 33% 디아미노실란을 포함하는 예비-가수분해된 버전인, Z-6137 로 대체될 수 있다. 또한, A-1100 은 이의 가수분해된 형태인 Y-9244 로 대체되어, 에탄올 방출을 감소 또는 제거할 수 있다.

<40> 바람직하게는, 실란 커플링제는 아미노실란 또는 디아미노실란이다. 사이즈 조성물은 전술한 커플링제 하나 이상을 포함할 수 있다. 커플링제는 건조된 섬유 상에 약 0.02% 내지 약 0.30%, 바람직하게는 약 0.04% 내지 약 0.08% 인 양의 강열 감량 (LOI) 을 달성하는데 충분한 양으로 섬유에 적용될 수 있다.

<41> 또한, 사이즈 조성물은 하나 이상의 수지성 필름 형성 제제를 포함할 수 있다. 당업계에 공지된 임의의 통상적인 필름 형성 제제가 사이즈 조성물에 이용될 수 있다. 또한, 필름 형성제는 이하에서 상세하게 기재되는 결합제 조성물에 존재하는 필름 형성 제제와 동일하거나 상이할 수 있다. 사이즈 조성물에서, 필름 형성제는 중합성 결합 제제로서 작용하여, 강화 섬유에 대한 추가적 보호를 제공하고, 고속 절단에 의해 생성된 보풀의 감소와 같은, 가공성을 개선한다. 필름 형성 제제는 0% 내지 약 1.0% 인 LOI 를 제공하는데 충분한 양으로 강화 섬유 상에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 필름 형성 제제는 약 0.15% 내지 약 0.60% 인 LOI 를 제공하는데 충분한 양으로 섬유 상에 존재한다.

<42> 본 발명의 다른 실시태양에 있어서, 사이즈 조성물은 필름 형성 제제 대신에, 또는 이외에 윤활제를 함유하여 제조를 촉진시킨다. 적절한 윤활제의 예는 수용성 에틸렌글리콜 스테아레이트 (예를 들어, 폴리에틸렌글리콜 모노스테아레이트, 부톡시에틸 스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노올레에이트, 및 부톡시에틸스테아레이트), 에틸렌글리콜 올레에이트, 에톡시화 지방 아민, 글리세린, 에멀전화된 광유, 및 유기폴리실록산 에멀전과 같은 윤활제를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 윤활제의 다른 예는 알킬 이미다졸린 유도체 (예를 들어, 고체 함량 대략 90% 를 갖고, Th. Goldschmidt AG 로부터 시판되는 양이온성 연화제), 스테아르성 에탄올아미드 (예를 들어, Lubesize K12 (AOC)), 및 Cognis 로부터 상표명 Emery 6760 하에 50% 활성 고체로 시판되는 폴리에틸렌이민 폴리아미드 염을 포함한다. 윤활제는 약 0.10% 이하인 LOI 를 제공하는데 충분한 양으로 섬유 상에 존재할 수 있다.

<43> 사이즈 조성물이 임의의 pH 레벨에서 유효하다고 하더라도, pH 는 바람직하게는 7 내지 11 의 범위 내에 있다. pH 는 의도된 적용에 따라 조절될 수 있고, 또는 사이즈 조성물의 성분의 상용성을 촉진시킬 수 있다. 임

의 적절한 pH 조절제 (예를 들어, 아세트산과 같은 약한 유기산 또는 암모니아와 같은 염기)가 원하는 레벨로 pH를 조절하는데 충분한 양으로 사이즈 조성물에 첨가될 수 있다.

- <44> 사이즈 조성물은 각 성분들이 휘저음(agitation)되며 예비 혼합물(premix)에 용해됨으로써 제조될 수 있다. 그 다음 개별 예비 혼합물을 탈이온수와 합하여 주 혼합물을 형성하고, 적절한 농도를 달성하고, 고체의 혼합을 제어할 수 있다. 예비 혼합물은 임의의 순서로 첨가될 수 있다. 필요하다면, 주 혼합물의 pH는 원하는 레벨로 조절될 수 있다. 예비 혼합물은 개별적으로 첨가될 수 있거나, 또는 동시에 첨가되어 주 혼합물을 형성할 수 있다.
- <45> 상기한 바와 같은, 2-부 사이징 제형은 또한 결합제 조성물을 포함한다. 결합제 조성물은 말레산 무수물 또는 말레산과 하나 이상의 다른 원하는 단량체로부터 형성된 고 산가 공중합체 및/또는 고 산가 다중산을 포함한다. 본원에서 사용되는 바와 같은, 문구 "고 산가"는 약 300 초과 산가 또는 산값(acid value)을 갖는 다중산을 지칭하도록 의도된다. 또한, 결합제 조성물은 당업자에 의해 인정되는 임의의 적절한 첨가제, 예를 들어, 접착성 필름 형성 중합체, 윤활제, 계면활성제 또는 계면활성제, 대전 방지제, 및 가교제(crosslinking agent)의 혼합물과 같은 것들을 포함할 수 있다. 결합제 조성물은 원하는 적용에 따라, 약 0.20% 내지 약 2.0% 인 LOI를 갖는 섬유에 적용될 수 있다.
- <46> 말레산 무수물 또는 말레산 공중합체는 순수한 공중합체 또는 무수물, 산, 부분-염, 부분-에스테르, 부분-아미드, 또는 부분-이미드 형태인 유도체일 수 있다. 적절한 공중합체는 C₂-C₅ α-올레핀, 예컨대 에틸렌-, 프로필렌-, (이소)부틸렌-, 또는 부타디엔-말레산 공중합체, 및 메틸 비닐 에테르-말레산 공중합체를 포함한다. 공중합체는 실온에서 물 중에 분산되는 경우 잘 용해되지 않으나, 대략 90 °C 초과인 온도로 가열되는 경우, 중합체의 무수물 군의 가수분해에 의해 용해되어 해당 다중산을 형성한다. 이러한 반응에 있어서, 1 몰의 무수물은 발열 반응으로 2 몰의 이(二)산으로 가수분해된다. 그 다음 가수분해에 의해 형성된 수성 용액은 결합제 조성물을 제제화하는데 사용된다. 물 중 암모니아 또는 아민, 또는 비-반응성 용매 중 알코올 또는 아민을 사용하여, 각각 부분-암모늄 염, 부분-에스테르, 부분-아미드, 또는 부분-이미드 유도체의 용액을 형성하는데, 유사한 반응이 이용될 수 있다.
- <47> 바람직한 실시태양에 있어서, 결합제 조성물은 에틸렌-말레산 무수물 공중합체의 가수분해에 의해 형성된 에틸렌-말레산 (EMA) 공중합체를 포함한다. 에틸렌-말레산 무수물 공중합체는 퍼옥사이드 촉매의 존재 하에 에틸렌과 말레산 무수물의 라디칼 공중합에 의해 형성될 수 있다. 이러한 공중합은 에틸렌-말레산 공중합체에 높은 다중산 관능성을 부여하는 고 레벨의 말레산 단위(maleic unit)를 포함하는 교대 공중합체를 유도한다.
- <48> 하나 이상의 예시적 실시태양에 있어서, 공중합체는 말레산 무수물의 교대 블록 공중합체의 다중산, (부분) 암모늄 염, 부분-에스테르, 부분-아미드, 또는 부분-이미드 유도체의 수성 용액, 또는 이들의 혼합물이다. 상이한 에틸렌 말레산 공중합체 또는 말레산 무수물 공중합체와 아크릴산 또는 말레산과 같은 다른 고 산가 폴리 카르복실산 단일- 또는 공-중합체 또는 전술한 것들과 같은 이들의 유도체의 혼합물이 결합제 조성물에 사용되어, 강화 섬유 제품에서의 개선된 강도 또는 개선된 섬유 가공성과 같은 원하는 특성을 달성하고, 또한 총 결합제 비용을 감소시킬 수 있다.
- <49> 앞에서 논의한 바와 같이, 결합제 조성물은 말레산 무수물 또는 말레산 공중합체와 다르게, 또는 이외에 고 산가 (예를 들어, 고 산값) 다중산을 포함할 수 있다. 바람직하게, 다중산은 폴리 카르복실산이다. 결합제 조성물에서 사용되기 위한 적절한 폴리 카르복실산 중합체는 다수의 펜던트(pendant) 카르복실산 기를 함유하고 고 산가를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 중합체이다. 물질의 산가 또는 산값은 유리(free) 산 함량을 측정함으로써 기해질 수 있고, 물질 1 그램에 존재하는 유리 산에 의해 중화되는 수산화칼륨의 밀리그램의 수로서 표시될 수 있다. 결합제 조성물에 있어서, 고 산가 다중산은 약 300 이상의 산가를 가질 수 있다. 하나 이상의 예시적 실시태양에 있어서, 결합제 조성물은 약 300 내지 약 950의 산가를 갖는다.
- <50> 폴리 카르복실산 중합체는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산, 신남산, 2-메틸말레산, 이타콘산, 2-메틸이타콘산, 및 α, β-메틸렌글루타르산을 포함하나, 이에 제한되지 않는 불포화 카르복실산으로부터 제조된 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 다르게는, 폴리 카르복실산 중합체는 불포화 무수물, 예컨대 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 아크릴산 무수물, 메타크릴산 무수물, 및 이들의 혼합물로부터 제조될 수 있다. 이러한 산 및 무수물을 중합시키는 방법은 통상의 당업자에 공지되어 있고, 본원에서 상세하게 논의되지는 않을 것이다. 또한, 폴리 카르복실산 중합체는 전술한 불포화 카르복실산 또는 무수물 하나 이상과, 스티렌, α-에틸스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트,

글리시딜 메타크릴레이트, 비닐 메틸 에테르, 비닐 아세테이트, 1-올레핀 (예를 들어, 에틸렌, 이소부텐) 비닐 및 알릴 알킬 에테르 (예를 들어, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르), 치환된 아크릴아미드, 및 술폰 및 술포네이트 단량체 (예를 들어, 알릴술폰산, 비닐술폰산) 를 포함하나, 이에 제한되지 않는, 비닐 화합물 하나 이상의 공중합체를 포함할 수 있다. 이러한 다중산은 본원에 그 전체가 참조로 도입되는, Cossement 등의 미국 특허 5,236,982 호에 상세하게 기재되어 있다.

<51> 결합제 조성물 중 고 산가 말레산 무수물 공중합체, 고 산가 에틸렌 말레산 공중합체, 또는 고 산가 폴리카르복실산은 약 2.0% 이하, 바람직하게는 약 0.10% 내지 약 2.0%, 및 보다 더욱 바람직하게는 약 0.40% 내지 약 1.0% 인 LOI 를 제공하는데 충분한 양으로 섬유 상에 존재할 수 있다. 고 산가 말레산 무수물 공중합체, 고 산가 에틸렌 말레산 공중합체, 또는 고 산가 폴리카르복실산이 2-양이온을 함유하는 중합체와 접촉하게 되는 경우, 카르복실산 부분과 2-양이온 간에 상호작용이 있어, 카르복실산 부분이 소비되거나 그렇지 않다면 중합체 매트릭스와 우호적으로 상호작용할 수 없게 되는 것으로 이해된다. 이론에 구애받지 않기를 희망하나, 다중산 부분과 2-양이온의 상호작용 후 2:1 (각각 다중산의 카르복실산 균등물:2-양이온 균등물) 초과인 비율로 카르복실산 부분이 존재하도록 유지된다고 여겨진다. 따라서, 2-양이온에 의해 소비되는 다중산을 상쇄하기 위해 사이즈/결합제 조성물에 카르복실산 부분이 과량으로 존재하여, 개선된 건조-성형 기계적 특성 및 개선된 내가수분해성이 달성될 수 있는 것이 바람직하다. 그러나, 과량 (및 개선된 물리적 특성) 을 달성하는데 필요한 결합제 조성물에 존재하는 카르복실산 부분의 특정 양은 중합체에 존재하는 2-양이온의 양에 의존한다. 이는 말레산 무수물 공중합체, 에틸렌 말레산 공중합체, 또는 고 산가 폴리카르복실산의 % LOI 를 목표로 하는, 강화 섬유 상에 존재하는 카르복실산 부분의 균등물의 수와 중합체에 존재하는 2-양이온성 첨가제의 균등물의 수 간의 차이인 것으로 여겨진다. 고 LOI 다중산을 사용하는 것이 윤활제/이형제(demolding agent)로서의 1차 역할에서 칼슘 스테아레이트의 효율을 변경하지 않는다는 점을 주목한다.

<52> 말레산 무수물 공중합체, 에틸렌 말레산 공중합체, 또는 고 산가 폴리카르복실산 이외에, 결합제 조성물은 또한 하나 이상의 필름 형성 제제를 포함할 수 있다. 필름 형성제는 강화 섬유 간에 개선된 접착을 생성하여, 개선된 스트랜드 일체성을 유발하는 제제이다. 적절한 필름 형성제는 사이징 조성물의 접착을 촉진시키는 열경화성 및 열가소성 중합체를 포함한다. 폴리우레탄 필름 형성제는 이들이 폴리아미드 매트릭스와 양호한 상용성을 나타내고, 복합물을 형성하는 경우 (예를 들어, 압출 공정 또는 사출 성형 공정에서) 용융물에서 유리 섬유 다발의 분산을 개선하는 것을 돕기 때문에, 결합제 조성물에 사용되는데 바람직한 종류의 필름 형성제이고, 강화 섬유의 불량한 분산에 의해 초래되는 최종 물품에서의 결함 (예를 들어, 가시 결함, 가공 중단 및/또는 낮은 기계적 특성) 의 감소 또는 제거를 유도한다. 본 발명의 2-부 사이징 제형에 이용되는 폴리우레탄 분산액은 블록화된 이소시아네이트 기재의 또는 부재의 분산액의 일부일 수 있다. 또한, 앞에서 논의한 바와 같이, 결합제 조성물에 존재하는 필름 형성제는 사이즈 조성물에 존재하는 필름 형성제와 동일하거나 동일하지 않을 수 있다.

<53> 결합제 조성물에 사용될 수 있는 블록화된 이소시아네이트 부재인 적절한 우레탄 필름 형성제의 예는 Baybond[®] XP-2602 (비-이온성 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.)); Baybond[®] PU-401 및 Baybond[®] PU-402 (음이온성 우레탄 중합체 분산액 (Bayer Corp.)); Baybond[®] VP-LS-2277 (음이온성/비-이온성 우레탄 중합체 분산액 (Bayer Corp.)); Aquathane 518 (비-이온성 폴리우레탄 분산액 (Dainippon, Inc.)); 및 Witcobond 290H (폴리우레탄 분산액 (Witco Chemical Corp.)) 를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 결합제 조성물에 사용하기 위한 적절한 필름 형성 제제의 다른 예는 폴리비닐피롤리돈 단일- 및 공-중합체 및 폴리아미드, 폴리비닐포름아미드, 또는 폴리아크릴아미드와 같은 아미드-유사 관능성을 지니는 다른 중합체를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 하나 이상의 예시적 실시태양에 있어서, 필름 형성 제제는 폴리우레탄 및 블록화된 이소시아네이트를 포함하는 분산액의 일부가 아닌 수성 폴리우레탄 분산액이다.

<54> 결합제 조성물에 사용될 수 있는 블록화된 이소시아네이트 기재의 적절한 우레탄 필름 형성제의 예는 Baybond[®] XW-116; Baybond[®] XP-055; Baybond[®] PU-330; Baybond[®] PU-400-S; Baybond[®] PU-401 (블록화된 이소시아네이트 기재 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.로부터 입수가 가능)); Baybond[®] VP-LS-2277 및 Baybond[®] VP-LS-2297 (음이온성/비-이온성 우레탄 중합체 분산액 (Bayer Corp.)); Baybond[®] PU-130 (음이온성/비-이온성 우레탄 중합체 분산액 (Bayer Corp.)); Baybond[®] PU-403 (a 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.)); Baybond[®] PU-239 (가교가능한 음이온성/비-이온성 우레탄 중합체 분산액 (Bayer Corp.)); Baybond[®] PU-2435 (음이온성/비-이온성 우레탄

중합체 분산액 (Bayer Corp.); 및 Witcobond 296B (수성 블록화된 폴리우레탄 분산액, Baxenden Chemicals 로부터 입수가능) 을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

- <55> 필름 형성제(들) 은 약 1.0% 이하, 및 바람직하게는 약 0.10% 내지 약 0.40% 인 LOI 를 제공하는데 충분한 양으로 결합제 조성물에 존재할 수 있다. 2-부 사이징 제형에 존재하는 필름 형성제의 양은, 2-부 사이징 제형이 강화 섬유 및 중합체 매트릭스에 원하는 레벨의 상용성을 제공하여, 가공 중 섬유 분산을 도와서, 건조-성형 및 히드로-노화된 기계적 특성을 개선하기 위해 다중산 부분의 긍정적인 효과에 영향을 미치지 않고, 그리고 강화 섬유 제품에서 정지(static) 및/또는 원치 않는 색상의 발생 없이 복합체 부분을 형성하게 하는 것이 바람직하다.
- <56> 결합제 조성물은 원하는 고 산가 다중산(들) (열수(熱水) 중 모(母) 폴리무수물의 가수분해에 의해 수득된 폴리카르복실산) 의 용액과 필름 형성 제제의 용액을 혼합함으로써 형성될 수 있다. 임의로, 용액은 물로 희석될 수 있다. 다중산 용액을 필름 형성제 용액과 혼합하기 전, 다중산 용액의 pH 를 염기로 조절하여 불안정화 현상의 발생을 감소하거나 제거하는 것이 필수적일 수 있다. 임의의 적절한 pH 조절제는 결합제 조성물에 첨가되어 원하는 레벨로 pH 를 조절할 수 있다; 그러나, 암모니아 (NH₄) 가 첨가되어 pH 를 조절하는 것이 바람직하다. 결합제 조성물의 pH 는 2.5 ~ 10 의 범위에 해당할 수 있다.
- <57> 강화 섬유재 상에서 2-부 사이징 제형에 대한 총 LOI 는 약 0.25% 내지 약 2.05%, 바람직하게는 약 0.60% 내지 약 1.10% 일 수 있다.
- <58> 본 발명의 2-부 사이징 제형의 한 잇점은 2-부 사이징 제형을 적용하여 유도되는 제품은, 약 2.0% 이하인 LOI 의 고 산가 말레산 무수물 공중합체, 고 산가 에틸렌 말레산 공중합체, 또는 고 산가 폴리카르복실산을 함유할 수 있고, 폴리아미드 매트릭스가 칼슘 스테아레이트와 같은 2-양이온 첨가제를 함유하는 경우에도, 개선된 기계적 특성을 제공한다는 점이다.
- <59> 또한, 본 발명의 2-부 사이징 제형은 개선된 물리적 특성, 예컨대 가혹한 가수분해 조건에서 복합체 부분을 노화시킨 후 복합체 부분의 개선된 건조-성형 (DaM) 기계적 특성을, 산업적으로 가공가능하고 용이하게 분산가능한 펠렛으로부터 형성된 복합체에 부여한다.
- <60> 본 발명은 또한 2-부 사이징 제형에 존재하는 폴리우레탄 필름 형성제가 2-양이온성 윤활제를 함유하는 중합체 매트릭스 (예컨대 폴리아미드 매트릭스) 와 양호한 상용성을 나타내고, 복합물을 형성하는 경우 (예를 들어, 압출 공정 또는 사출 성형 공정에서) 용융물 중 강화 섬유 다발의 분산을 개선하는데 도움을 준다는 점에서 유리하다. 이러한 증가된 강화 섬유의 분산은 최종 제품에서 가시 결합과 같은 결합, 가공 중단, 및/또는 낮은 기계적 특성의 감소를 유도한다.
- <61> 또한, 본 발명의 2-부 사이징 제형은 동일한 혼합물 중 아미노실란 및 다중산을 함유하는 통상적인 사이징 제형에 대하여 개선된 안정성을 갖는다. 아미노실란 및 다중산 모두를 함유하는 혼합물은 두 화합물 간의 화학적 상호작용 때문에 안정하지 않을 수 있다. 사이즈 조성물에 아미노실란 및 결합제 조성물에 다중산을 실질적으로 모두 (아니면 모두) 배치함으로써, 사이즈 조성물 및 결합제 조성물 모두 증가된 저장 수명(shelf life)을 갖는다.
- <62> 치밀화된 강화 섬유 제품의 제조 방법은 사이즈 조성물의 적용, 유리 섬유의 절단, 결합제 조성물의 적용, 및 강화 섬유 재료의 펠렛화를 가능하게 하는 인-라인 방법일 수 있다. 이러한 인-라인 방법은 복합체로 통합하는 경우 (예를 들어, 당업계에 이미 공지된 방법에 의해 제조된 펠렛과 비교하는 경우), 개선된 강도와 같은, 우수한 물리적 특성을 나타내는 펠렛 제품을 형성한다. 이론에 구애받지 않기를 희망하나, 이러한 우수한 특성은 강화 섬유재의 보다 양호한 코팅을 가능하게 하는, 사이즈 조성물 및 결합제 조성물의 개선된 상용성 때문이라고 여겨진다.
- <63> 본 발명에 따른 치밀화된 강화 섬유 제품의 제조 방법은 하기를 포함하는 장치를 이용할 수 있다: (a) 연속 섬유재에 사이즈 조성물을 적용하는 장치; (b) 유리 섬유 스트랜드를 절단하여 절단 스트랜드 단편을 형성하는 장치; (c) 절단 스트랜드 단편을 제 1 텀블링 장치로 운송하는 장치; (d) 결합제 조성물을 절단 스트랜드 단편에 적용하는 장치; (e) 절단 스트랜드 단편에 텀블링 작용을 부여하여 결합제 조성물을 분산시키고 절단 스트랜드 단편을 정렬하고 펠렛에 유착시키는 제 1 텀블링 장치; (f) 임의로, 펠렛을 제 2 텀블링 장치로 운송하는 장치; (g) 임의로, 제 펠렛을 텀블링시켜 이들을 압축하고 이들의 밀도를 증가시키는 제 2 텀블링 장치; (h) 치밀화된 펠렛을 건조 장치로 운송하는 장치; 및 (i) 펠렛을 받고 건조하도록 채택된 건조 장치.

- <64> 초기에, 사이즈 조성물은 키스 롤(kiss roll), 딥-드로우(dip-draw), 및 슬라이드 또는 스프레이 도포기(applicator)를 포함하는 임의의 통상적인 수단에 의해 강화 섬유재에 적용될 수 있다. 바람직하게는, 키스 롤 도포기 상에 강화 섬유재, 예를 들어, 유리 또는 중합체의 스트랜드를 통과시킴으로써 전구체 사이즈가 적용될 수 있다. 사이즈 조성물은 바람직하게는 약 8 중량% 내지 약 13 중량%, 보다 바람직하게는 약 10% 내지 약 11 중량% 인 수분 함량을 갖는 스트랜드를 제공하는데 충분한 양으로 스트랜드에 적용될 수 있다.
- <65> 그 다음 사이즈된 스트랜드는 스트랜드 단편으로 절단될 수 있다. 스트랜드 단편은 대략 2 mm 내지 대략 50 mm 인 길이를 갖는다. 바람직하게는 스트랜드는 약 3 내지 약 4 mm 인 길이를 갖는다. 유리 섬유 스트랜드를 단편으로 절단하기 위한 당업자에 공지된 임의의 적절한 방법 또는 장치가 이용될 수 있다.
- <66> 다음으로, 결합제 조성물은 절단 스트랜드 단편에 적용될 수 있다. 그 다음 코팅된 절단 스트랜드 단편은 예를 들어, 펠레타이저에서 절단 스트랜드 단편의 텀블링 또는 그렇지 않다면 휘젓는 것과 같은, 통상의 당업자에 공지된 임의의 적절한 방법에 의해 펠렛화된다. 절단 스트랜드 단편을 펠렛화하는데 적절한 방법은 그 전체가 모두 참조로 도입되는, Strait 등의 미국 특허 5,868,982, 5,945,134, 6,365,090, 및 6,659,756 호, 및 Hill 등의 미국 특허 5,693,378 호에 개시되어 있다. 결합제 조성물 중 수분의 양은 스트랜드 단편이 펠레타이저에서 텀블링되는 경우, 펠렛의 형성에 적절한 레벨로 스트랜드 단편의 수분 함량을 조절하도록 제공된다. 스트랜드 단편의 수분 함량이 펠레타이저로의 이들의 도입에 앞서 조절될 수 있더라도, 단편은 펠레타이저 자체에서 펠렛 형성에 적절한 수분 함량까지 수화되는 것이 바람직하다.
- <67> 바람직하게는 펠레타이저 중 절단 스트랜드 단편의 수분 함량은 결합제-사이즈된, 절단 스트랜드 단편의 총량에 기초하여, 약 12 중량% 내지 약 16 중량%, 및 보다 바람직하게는 약 13 중량% 내지 약 14 중량% 이다. 수분 함량이 너무 낮으면, 스트랜드 단편은 펠렛과 합해지지 않는 경향이 있고, 스트랜드 형태로 잔류할 것이다. 반면에, 수분 함량이 너무 높으면, 스트랜드는 응집되거나 덩어리가 되거나 큰 직경과 불규칙한, 비-원통형 형상을 갖는 펠렛을 형성하는 경향이 있다.
- <68> 결합제 조성물은 절단 스트랜드 단편이 펠레타이저에 진입할 때, 또는 절단 단편이 펠레타이저에 배치된 후 그러나 텀블링에 앞서, 절단 스트랜드 단편에 적용된다. 또 다른 실시태양에 있어서, 결합제 조성물은 스트랜드가 절단되기 전 스트랜드 상에 스프레이될 수 있다. 이러한 다른 실시태양에 있어서, 배플(baffle)과 같은 텀블링 수단이 특별하게 장착된 펠레타이저를 사용하여 적절한 텀블링 및 펠렛의 형성을 가능케 한다.
- <69> 절단 단편의 양호한 도포를 가능하게 하기 위해, 결합제 조성물은 바람직하게는, 절단 스트랜드 단편이 펠레타이저에 진입할 때 그러나 이들이 펠렛으로 유착되는 것을 시작하기 전, 절단 스트랜드 단편에 적용된다. 결합제 조성물이 펠레타이저 내에 다른 위치에서 적용되는 경우, 펠렛은 스트랜드 단편이 결합제 조성물로 완전하게 코팅되기 전에 형성될 수 있고, 결합제 조성물로 코팅되지 않은 섬유를 함유하는 펠렛이 초래된다. 이러한 펠렛이 섬유 강화 복합물의 제조에 사용되는 경우, 코팅되지 않은 섬유는 양호한 강화 특징을 제공하는데 필요한 계면 코팅이 결여되고, 생성 복합물은 최적보다 열등한 특성을 갖게될 것이다. 바람직하게는, 펠레타이저는 스트랜드 단편이 펠레타이저에 진입할 때 결합제 사이즈를 스트랜드 단편 위에 스프레이 하기 위해, 스트랜드 단편 입구(inlet) 근처에 위치한, 스프레이 노즐이 장착된다.
- <70> 펠레타이저는 하기와 같은 방법으로 스트랜드 단편의 텀블링을 가능하게 하는 임의의 장치일 수 있다: (1) 이들을 실질적으로 균일하게 결합제 조성물로 코팅하는 단계, 및 (2) 다중 절단 스트랜드 단편을 정렬하고 원하는 치수를 갖는 펠렛으로 유착시키는 단계. 이러한 텀블링 장치는 스트랜드 단편이 결합제 사이즈로 실질적으로 코팅되고 펠렛을 형성하는 것을 가능하게 하는데 충분하나, 펠렛이 마모를 통해 (예를 들어, 서로 문지름) 손상 또는 파괴되는 데는 불충분한 평균 체류 시간을 가져야 한다. 바람직하게는, 텀블링 장치에서 체류 시간은 약 1 분 내지 약 10 분이다. 보다 바람직하게는, 텀블링 장치에서 체류 시간은 약 1 분 내지 약 3 분이다.
- <71> 바람직한 펠레타이저는 상기 본원에서 참조한 바와 같은 미국 특허 5,868,982 호에 개시된 것과 같은, 회전 드럼이다. 미국 특허 5,868,982 호에는 바람직하게는 각종 공정 파라미터를 모니터링 및/또는 조절하는 시스템이 제공되는, 강화 섬유 펠렛의 제조 장치가 개시되어 있다. 유입되는 스트랜드 단편의 수분 함량은 적절한 방법을 사용하여 모니터링 및 제어될 수 있다. 한 실시태양에 있어서, 스트랜드 단편이 펠레타이저에 배치되기 전, 결합제 조성물이 스트랜드 단편에 적용되고, 회전 드럼은 이들이 드럼에 진입할 때 스트랜드 단편에 결합제 조성물을 적용하기 위한 스프레이 헤드가 설치되도록 채택된다. 결합제 조성물 및 물과 같은, 용매는 한 유체 스트림으로 합해지고 노즐 오리피스를 통해 분산될 수 있다. 이러한 스트림은 대략 180 도로 떨어져 있고 스트림 흐름 방향에 대해 60 도의 각도로 위치한 두 개의 공기 분출(jet)과 합해진다. 공기 스트

림으로 강제된 결합제 조성물의 혼합은 드럼에서 텀블링 스트랜드 단편의 표면 상에서 분사된(propelled) 미스트를 생성한다.

- <72> 드럼의 회전이 습식 스트랜드 단편이 서로 텀블링되도록 유도하는 반면, 습식 사이징 또는 코팅에 의해 생성된 표면 장력은 이들의 실질적인 길이 부분에서 서로 접촉시켜 서로 정렬시키고 원통형으로 형성된 펠렛으로 유착되도록 유도한다. 이러한 작용에 의해, 절단 조작 중에 생성된 임의의 미세한 또는 단일 섬유는 형성 펠렛과 재조합되고 도입되어 생성 펠렛으로부터 개별 미세 섬유를 본질적으로 제거한다.
- <73> 바람직하게는, 드럼은 약간 기울어져 펠렛이 배출되는 드럼의 말단이 이들이 진입되는 말단보다 낮게하여 드럼에서 형성된 펠렛이 과도한 기간의 시간 동안 드럼 내에 잔류되지 않도록 한다.
- <74> 드럼에서 형성된 펠렛의 사이즈는 스트랜드 단편의 수분 함량에 의해 일차적으로 제어된다. 수분 함량이 고 레벨로 유지되는 경우, 다수의 스트랜드 단편이 펠렛과 유착할 것이고 펠렛은 보다 큰 직경을 가질 것이다. 반면에, 수분이 저 레벨로 유지되는 경우, 미량의 스트랜드 단편이 펠렛과 유착할 것이고 펠렛은 보다 작은 직경을 가질 것이다. 스트랜드 위에 배출되는 결합제 조성물의 양은 펠레타이저에 진입하는 습식 유리의 질량을 모니터링하고 결합제 조성물의 양을 조절하는 컴퓨터에 의해 제어되어, 약 0.25% 내지 약 2.05 중량% 인 스트랜드 교체 함량을 갖는 미세한 절단 스트랜드를 수득할 수 있다.
- <75> 바람직하게는 형성된 펠렛은 이들 길이의 약 20% 내지 약 65% 인 직경을 갖는다. 이러한 펠렛은 전형적으로 각각 스트랜드 당 약 500 개별 필라멘트 내지 스트랜드 당 약 8000 개별 필라멘트를 함유하는, 약 70 스트랜드 단편 내지 약 175 스트랜드 단편을 포함함으로써 형성된다.
- <76> 펠렛의 크기는 또한 드럼 처리량(throughput)에 의해 영향받을 수 있다. 예를 들어, 드럼 처리량이 많으면 많을수록, 드럼에서의 스트랜드 단편의 체류 시간이 짧아진다. 그 결과, 결합제 조성물이 스트랜드에 적절하게 분산되지 않아 스트랜드가 펠렛과 유착되지 않게 할 수 있기 때문에, 보다 작은 펠렛이 형성될 수 있다. 또한, 보다 짧은 기간의 시간 동안 드럼에서 형성된 펠렛은 보다 긴 기간의 시간 동안 드럼에서 형성된 펠렛보다 보다 덜 압축된다.
- <77> 형성된 펠렛의 일부 압축이 펠레타이저에서 변함없이 발생한다고 하더라도, 전형적으로 최적 유동성을 제공하는 레벨로 펠렛 밀도를 증가시키기에는 불충분하다. 이러한 이유로, 펠레타이저에서 이들이 형성된 후, 펠렛은 임의로 펠렛이 추가로 압축되고 치밀화되는, 제 2 텀블링 장치 또는 텐시파이어에 공급될 수 있다. 마모를 통한 펠렛의 파괴 또는 그렇지 않다면 펠렛의 손상 없이 펠렛을 압축하게 되는 임의의 저-충격 텀블링 장치가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 텐시파이어는 Strait 등의 미국 특허 5,868,982, 5,945,134, 6,365,090, 및 6,659,756 호에 개시된 바와 같은, 이의 종축에 대해 회전하도록 채택된 지그-재그 튜브일 수 있다.
- <78> 바람직하게는, 텐시파이어는 펠렛의 파괴를 최소소화하는 펠레타이저보다 부드럽고, 덜 격렬한 텀블링 작용을 할 수 있다. 지그-재그 튜브가 회전할 때, 이에 배치된 펠렛은 이들이 중력에 의해 튜브를 통하여 당겨지며 튜브의 회전에 의해 부드럽게 텀블링된다. 전술한 회전 드럼에서와 같이, 지그-재그 튜브 텐시파이어는 바람직하게는 근소한 각도로 기울어져 펠렛이 과도한 체류 시간 없이 장치를 통해 흐르는 것을 가능하게 한다. 게다가, 텐시파이어는 바람직하게는 대략 5 분 미만의 평균 체류 시간을 가져 발생할 수 있는 임의의 마모를 감소시킨다. 바람직하게는, 텐시파이어에서의 평균 체류 시간은 약 1 분 내지 약 2 분이다.
- <79> 펠렛 형성 및 치밀화가 컨베이어(conveyor)로 연결된 개별 회전 드럼 및 회전 지그-재그 튜브와 같은 개별 장치에서 발생할 수 있다고 하더라도, 펠렛화 공정은 임의의 적절한 장치를 사용하여 달성될 수 있다. 예를 들어, 펠렛 형성 및 치밀화는 단일 장치 내의 개별 텀블링 영역 또는 구역에서 발생할 수 있다. 이러한 장치의 바람직한 예는 Patterson Kelly 에서 시판되는 "Zig-Zag" 블렌더이다. 이러한 장비의 바람직한 실시태양에 있어서, 드럼에는 내부 배플이 장착되어 드럼의 회전 중 유리 펠렛 및 스트랜드 단편의 자유-낙하 거리를 감소시킨다. 이러한 거리를 감소시킴으로써, 충격 및 마모를 통한 유리 섬유 및 펠렛의 열화(deterioration)가 감소되어, 이로부터 제조된 유리 섬유 강화 성형 물품에서의 개선된 물리적 특성을 유도한다.
- <80> 치밀화 후, 펠렛은 컨베이어 벨트 위로 운반되고, 예를 들어, 열풍(hot air) 및 냉풍(cooling air)이 공급되는 후드 오븐(oven) 또는 당업자에 의해 용이하게 인정되는 임의의 적절한 건조 장치를 사용하여 건조된다. 상업적인 대량 생산을 위해 허용가능한 레벨로 건조 시간을 감소시키기 위해, 섬유를 유동화-베드 오븐에서 대략 260 °C 까지 상승된 온도에서 건조시키는 것이 바람직하다. 건조 후, 치밀화된 펠렛은 스크린 또는 다른 적절한 장비를 사용하여 크기에 의해 분류될 수 있다.
- <81> 스트랜드 단편의 처리량 및 수분 함량을 다양하게 함으로써, 유리 섬유 펠렛은 상응하는 펠렛화되지 않은 스트

랜드 단편보다 약 13% 내지 약 60% 더 치밀하고, 직경이 약 10 배 내지 약 65 배 더 크게 제조될 수 있다. 예를 들어, 14 마이크론 (직경) 섬유로 이루어진 2000 필라멘트 스트랜드의 절단된 4 mm (길이) 단편은 전형적으로 약 33 lb/ft^3 (528.66 kg/m^3) 내지 36 lb/ft^3 (576.72 kg/m^3) 의 벌크 밀도를 갖는다. 본 발명의 방법에 따라, 전술한 바와 같이 수분 함량 약 13% 내지 약 14% 로 수화되고, 치밀화된 펠렛으로 형성된 후, 생성 건조 펠렛은 전형적으로 약 40 lb/ft^3 (640.8 kg/m^3) 내지 약 55 lb/ft^3 (881.1 kg/m^3) 인 벌크 밀도를 갖는다. 이들의 증가된 직경-대-길이 비율 및 증가된 밀도로 인하여, 생성 펠렛은 펠렛화되지 않은 절단 스트랜드 제품과 비교하여 현저하게 개선된 유동성을 나타낸다.

<82> 사이즈 조성물 및 결합제 조성물은 섬유를 형성하는 것을 포함하는 연속 공정 중, 강화 섬유재, 예를 들어, 유리를 처리하는 것뿐만 아니라, 후속 가공 또는 취급을 촉진시킨다. 펠레타이저에서 결합제 조성물을 적용하는 것에 의해, 결합제 조성물에 대해 약 95% 내지 약 100% 인 적용 효율을 획득할 수 있다. 이러한 높은 적용 효율은 공장에서의 폐수 오염을 감소시킨다. 또한, 결합제 조성물이 효율적으로 적용될 수 있기 때문에, 결합제 조성물은 비용을 감소시키며 적용될 수 있다.

<83> 또한, 섬유-형성 환경 외부에서 사이징 조성물로부터 개별적으로 결합제 조성물을 적용함으로써, 독성, 안전성, 인화성, 자극성, 안정성, 아미노실란과의 저 상용성, 점성, 독성, 청정도, 냄새, 비용, 및/또는 전단 감도 때문에 섬유-형성 공정 중 원치 않게 적용되었던 재료가 유리 섬유에 적용될 수 있도록 허용한다. 또한, 결합제 조성물 중 다중산이 이들이 형성되는 유리 스트랜드에 직접 적용되는 경우보다, 펠레타이저에서 보다 농축된 형태로 유리 섬유에 적용될 수 있기 때문에, 통상적인 인-라인 방법과 비교하여 섬유 로깅(logging) 및 폐기가 감소된다.

<84> 본 발명이 상기한 바와 같이, 인-라인 제조 공정에 매우 적절하다고 하더라도, 사이즈 조성물 및 결합제 조성물이 미리 형성되고 패키징(packaged)된 강화 섬유재에 적용되거나, 사이즈 조성물 및 결합제 조성물이 상이한 시간에 강화 섬유재에 적용되는, 오프-라인(off-line) 공정에도 사용될 수 있다. 예를 들어, 사이즈 조성물이 형성된 섬유 스트랜드에 적용된 다음, 스트랜드가 후속 권출(unwinding)되고, 단편으로 절단되고 결합제 조성물이 적용되기 전 권취되고 저장될 수 있다.

<85> 일반적으로 본 발명을 기재함에 있어서, 이하에 예시하는 임의의 특정 실시예의 참조에 의해 추가로 이해될 수 있고, 이들은 단지 예시의 목적으로 제공되며 달리 언급되지 않는다면 이에 포함된다거나 제한하려는 의도는 아니다.

실시예

<86> 2-부 사이징 제형

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
사이즈 조성물											
AX-1100 Silane ^(a)	0.07	0.07	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.06	0.06
Lubsize K-12 ^(b)								0.02			
Zonyl FS-300 ^(c)								0.005			
Baybond PU403 ^(d)				0.31	0.31	0.31	0.31		0.18		
Witcobond 296B ^(e)	0.53	0.53	0.53								
Baybond XP-2602 ^(f)										0.16	0.16
결합제 조성물											
Glascol E5 ^(g)		0.28			0.40	0.65	0.95		0.14		
Glascol C95 ^(h)								0.04			0.12
ZeMac E400 ⁽ⁱ⁾			0.30					0.24	0.47		0.38
ZeMac E60 ^(j)										0.40	
Ammonia											
Baybond PU-403 ^(d)				0.40							
Baybond XP-2602 ^(e)										0.21	
Aquathane 518 ^(k)								0.19			
AX-1100 Silane ^(a)								0.02			
Jeffamine ED2003 ^(l)								0.09			
Pluronic F-77 ^(m)								0.0008			
Pluronic PE-103 ⁽ⁿ⁾								0.0022			
Pluronic L-101 ^(o)								0.0009			
Triton X-100 ^(p)								0.0022			
다중산 LOI	0.00	0.28	0.30	0.00	0.40	0.65	0.95	0.28	0.61	0.40	0.50
총 LOI (%)	0.60	0.88	0.90	0.75	0.75	0.95	1.30	0.65	0.86	0.83	0.72

(a) AX-1100 Silane γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)

(b) K12 Lubsize 스테아르산과 반응된 테트라에틸렌헥트아민 (AOC)

(c) Zonyl FS-300 플루오로알킬 알코올 치환된 폴리에틸렌 글리콜 (DuPont)

(d) Baybond PU-403 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.)

(e) Witcobond 296B 블록화된 폴리우레탄 분산액 (Baxenden Chemicals)

(f) Baybond XP-2602 비이온성 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.)

(g) Glascol E5 저 분자량(Mw) 아크릴산 단일중합체 용액 (Ciba)

(h) Glascol C95 암모니아 용액으로 부분적으로 중화된 저 분자량 아크릴산 단일중합체 용액 (Ciba)

(i) ZeMac E400 대략 분자량 400,000 인 에틸렌과 말레산 무수물의 교대 공중합체 (Zeeland Chemicals)

(j) ZeMac E60 대략 분자량 60,000 인 에틸렌과 말레산 무수물의 교대 공중합체 (Zeeland Chemicals)

(k) Aquathane 518 폴리우레탄 분산액 (D.I.C.)

(l) Jeffamine ED2003 프로필렌 옥사이드-캡핑된 폴리(에틸렌옥사이드)로부터 유도된 수용성 지방족 디아민 (Huntsman Corp.)

(m) Pluronic F-77 옥시란 (EO-PO 공중합체) (BASF)

(n) Pluronic PE-103 옥시란 (EO-PO 공중합체) (BASF)

(o) Pluronic L-101 옥시란 (EO-PO 공중합체) (BASF)

(p) Triton X-100 옥틸페녹시폴리에톡시에탄올 (Union Carbide Corp.)

<104> 표 2 에 나타낸 2-부 사이징 조성물을 후술하는 바와 같이 제조하였다.

<105> **표 2 의 실시예 1 ~ 3 의 제조**

<106> 실시예 1 ~ 3 에서, 표 3 의 성분을 혼합하여 사이즈 조성물을 제조하였다. 사이즈 조성물을 10 μm Advantex® 유리 섬유에 적용하여 유리 섬유 상에 스트랜드 강열-감량(Loss-On-Ignition; LOI) 0.60% 를 달성하였다. 통상적인 강열 감량 (LOI) 방법, ASTM 2854, 을 사용하여 유리 섬유 상에 적용되는 사이즈 조성물이 얼마나 되는지 측정하였다. 그 다음 유리 섬유를 스트랜드로 수합하고 절단기(chopper)로 대략 4 mm 길이의 단편으로 습식 인-라인 절단하였다.

표 3

<107>

성분	성분의 양
Witcobond 296B ^(a)	탈이온수 400 L 중 수용된 78.4 kg
AX-1100 Silane ^(b)	탈이온수 500 L 중 수용된 19.91 kg
탈이온수	1000 L 까지
^(a) 블록화된 폴리우레탄 분산액 (Baxenden Chemicals)	
^(b) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)	

<108>

그 다음 절단 단편을 수합하고, 대략 1 ~ 2 일 후 랩(lab) 펠레타이저에서 회전 하에 처리하여 표 2 에 기재된 해당 결합제를 절단 단편 위에 스프레이하였다. 실시예 1 에서, 펠렛화 중 결합제는 적용하지 않았다. 실시예 2 에서, Ciba 로부터 입수가 가능한 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 25% 고체 용액, Glascol E5 를 탈이온수에 의해 15% 고체로 희석하고, 결합제로서 사용하였다. 실시예 3 에서, 결합제 조성물을 탈이온수 870 g 중, Zeeland Chemicals 로부터 입수가 가능한 에틸렌과 말레산 무수물의 교대 공중합체, ZeMac 400 132 g 에 분산시킴으로써 제조하고, 휘저음(agitation) 하에 대략 95 °C 로 가열함으로써 용해시켰다. 각종 결합제 조성물을 적용하여 표 2 에 기재한 해당 LOI % 를 달성하였다. 치밀화된 유리 펠렛을 수합하고, 220 °C 의 온도에서 대략 16 분 동안 이동 벨트 랩 오븐에서 건조시켰다.

<109>

표 2 의 실시예 4 ~ 7 의 제조

<110>

실시예 4 ~ 7 에서, 표 4 의 성분을 혼합하여 사이즈 조성물을 제조하였다. 사이즈 조성물을 10 μm Advantex® 유리 섬유에 적용하여 유리 섬유 상에 스트랜드 강열-감량(LOI) 0.35% 를 달성하였다. 통상적인 강열 감량 (LOI) 방법, ASTM 2854, 을 사용하여 유리 섬유 상에 적용되는 사이즈 조성물이 얼마나 되는지 측정하였다. 그 다음 유리 섬유를 스트랜드로 수합하고 절단기로 대략 4 mm 길이의 단편으로 습식 인-라인 절단하였다.

표 4

<111>

성분	성분의 양
Baybond PU-403 ^(a)	탈이온수 450 L 중 수용된 160.20 kg
AX-1100 Silane ^(b)	탈이온수 65 L 중 가수분해 수용된 14.5 kg
탈이온수	1400 L 까지
^(a) 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.)	
^(b) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)	

<112>

그 다음 절단 단편을 수합하고, 대략 1 ~ 2 일 후 랩 펠레타이저에서 회전 하에 처리하여 표 2 에 기재된 해당 결합제를 절단 단편 위에 스프레이하였다. 실시예 4 에서, Bayer Corp. 로부터 입수가 가능한 39% 고체 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액, Baybond PU-403 를 탈이온수에 의해 15% 고체로 희석하고, 결합제로서 사용하였다. 실시예 5 ~ 7 에서, 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 25% 고체 용액, Glascol E5 를 탈이온수에 의해 15% 고체로 희석시킴으로써 결합제를 제조하였다. 각종 결합제 조성물을 적용하여 표 2 에 기재한 해당 LOI % 를 달성하였다. 치밀화된 유리 펠렛을 수합하고, 220 °C 의 온도에서 대략 16 분 동안 이동 벨

트 랩 오븐에서 건조시켰다.

표 2 의 실시예 8 의 제조

실시예 8 의 사이즈 조성물을, 그 전체가 본원에 참조로 도입되는 Piret 등의 미국 특허 공개공보 2004/0209991 A1 호 에 기재된 표 7 의 내용에 따라 제조하였다. 특히, 표 5 에 기재된 바와 같은 사이즈 조성물을 제조하고 10 μm Advantex[®] 유리 섬유에 적용하여 연속 인-라인 공정으로 제조하였다. 그 다음 유리 섬유를 스트랜드로 형성하고, 대략 4.0 mm 의 길이를 갖는 스트랜드 단편으로 절단하였다. 대략 215 lbs/hour 에서 부싱을 통해 용융 유리를 공급하였다. 분당 15 미터에서 스트랜드의 방향에서 터닝(turning)하는 통상적인 키스 롤 유형 도포기로 사이즈 조성물을 적용하였다. 사이즈 조성물을 0.69% 의 농도에서 적용하여 유리 상에 고체 스트랜드 LOI 0.06% 를 달성하였다.

표 5

성분	활성 고체의 중량 %
AX-1100 Silane ^(a)	51
Lubsize K12 ^(b)	40
Zonyl FS-300 ^(c)	9
^(a) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) ^(b) 스테아르산과 반응된 테트라에틸렌펜타민 (AOC) ^(c) 플루오로알킬 알코올 치환된 폴리에틸렌 글리콜 (DuPont)	

그 다음 절단 단편을 표 6 에 따른 결합제 조성물을 절단 단편 위에 스프레이하는 펠레타이저에 운송하였다. 결합제 조성물을 적용하여 유리 섬유 상에 고체 스트랜드 LOI 0.59% 를 달성하였다. 유리의 총 강열-감량 (LOI) 는 0.65% 였다. 치밀화된 유리 펠렛을 건조를 위해 컨베이어-형 또는 유동화 베드 오븐에 운송하였다.

표 6

성분	활성 고체의 중량%
ZeMac E400 ^(a)	40
Jeffamine ED-2003 ^(b)	14
Glascol C95 ^(c)	7
AX-1100 Silane ^(d)	7
Aquathane 518 ^(e)	31
Pluronic F-77 ^(f)	0.13
Pluronic PE-103 ^(g)	0.36
Pluronic L-101 ^(h)	0.15
Triton X-100 ⁽ⁱ⁾	0.36

(a)	대략 분자량 400,000 인 에틸렌과 말레산 무수물의 교대 공중합체 (Zeeland Chemicals)
(b)	프로필렌 옥사이드-캡핑된 폴리(에틸렌옥사이드)로부터 유도된 수용성 지방족 디아민 (Huntsman Corp.)
(c)	암모니아 용액으로 부분적으로 중화된 저 분자량 아크릴산 단일중합체 용액
(d)	γ -아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)
(e)	폴리우레탄 분산액 (D.I.C.)
(f)	옥시란 (EO-PO 공중합체) (BASF)
(g)	옥시란 (EO-PO 공중합체) (BASF)
(h)	옥시란 (EO-PO 공중합체) (BASF)
(i)	옥틸페녹시폴리에톡시에탄올 (Union Carbide Corp.)

<118> 표 2 의 실시예 9 의 제조

<119> 실시예 9 에서, 표 7 의 성분을 혼합하여 사이즈 조성물을 제조하였다. 사이즈 조성물을 10 μ m Advantex[®] 유리 섬유에 적용하여 유리 섬유 상에 스트랜드 강열-감량(LOI) 0.25% 를 달성하였다. 통상적인 강열 감량 (LOI) 방법, ASTM 2854, 을 사용하여 유리 섬유 상에 적용되는 사이즈 조성물이 얼마나 되는지 측정하였다. 그 다음 유리 섬유를 스트랜드로 수합하고 절단기로 대략 4 mm 길이의 단편으로 습식 인-라인 절단하였다.

표 7

성분	성분의 양
Baybond PU-403 ^(a)	탈이온수 1000 L 중 수용된 131.10 kg
AX-1100 Silane ^(b)	탈이온수 1000 L 중 가수분해 수용된 33.80 kg
탈이온수	2440 L 까지
(a) 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.)	
(b) γ -아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)	

<121> 그 다음 절단 단편을 수합하고, 대략 1 ~ 2 일 후 랩 펠레타이저에서 회전 하에 처리하여 표 2 에 기재된 해당 결합제를 절단 단편 위에 스프레이하였다. 탈이온수 47.85 kg 중 ZeMac 400 EMA 분말 13.43 kg 을 분산시키고, 휘저음 하에 물을 대략 95 °C 로 가열함으로써 분말을 용해시켜 결합제 조성물을 제조하였다. ZeMac 400 EMA 분말을 용해시킨 후, 탈이온수 19 kg 을 첨가함으로써 용액을 추가로 희석시켰다. 그 다음 Ciba 로부터 입수가능한 암모니아 용액에 의해 부분적으로 중화된 저 분자량 아크릴산 단일중합체 용액, Glascol C95 18.61 kg 을 60 °C 미만의 온도에서 휘저으며 첨가하였다. 결합제 조성물을 적용하여 유리 섬유 상에 고체 스트랜드 LOI 0.61% 를 달성하였다. 유리의 총 강열-감량 (LOI) 는 0.86% 였다. 치밀화된 유리 펠렛을 수합하고, 220 °C 의 온도에서 대략 16 분 동안 이동 벨트 랩 오븐에서 건조시켰다.

<122> 표 2 의 실시예 10 의 제조

<123> 실시예 10 에서, 표 8 의 성분을 혼합하여 사이즈 조성물을 제조하였다. 사이즈 조성물을 10 μ m Advantex[®] 유리 섬유에 적용하여 유리 섬유 상에 스트랜드 강열-감량(LOI) 0.22% 를 달성하였다. 통상적인 강열 감량 (LOI) 방법, ASTM 2854, 을 사용하여 유리 섬유 상에 적용되는 사이즈 조성물이 얼마나 되는지 측정하였다. 그 다음 유리 섬유를 스트랜드로 수합하고 절단기로 대략 4 mm 길이의 단편으로 습식 인-라인 절단하였다.

표 8

성분	성분의 양
Baybond XP-2602 ^(a)	탈이온수 800 L 중 수용된 143.23 kg
AX-1100 Silane ^(b)	탈이온수 1000 L 중 가수분해 수용된 34.81 kg

탈이온수	2200 L 까지
(a) 비-이온성 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.)	
(b) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)	

<125> 그 다음 절단 단편을 펠레타이저의 챔버 입구를 통해 통과시킴에 따라 결합제를 절단 단편 위에 스프레이하는 펠레타이저에 절단 단편을 운송하였다. 탈이온수 80.80 kg 중 ZeMac 60 EMA 분말 32.00 kg 를 분산시키고, 휘저음 하에 물을 대략 95 ℃ 로 가열함으로써 분말을 용해시켜 결합제 조성물을 제조하였다. ZeMac 60 EMA 분말을 용해시킨 후, 용액을 25 ℃ 로 냉각시키고, 25% 암모니아 용액 대략 9.10 kg 를 첨가함으로써 pH 를 약 3.5 로 조절하였다. 그 다음 Bayer Corp. 로부터 입수가 가능한 비-이온성 폴리우레탄 분산액, Baybond XP-2602 52.37 kg 을 휘저으며 천천히 첨가하였다. 건조를 위해 치밀화된 유리 펠렛을 컨베이어 또는 컨베이어-형 또는 유동화 베드 오븐에 운송하였다. 결합제 조성물을 적용하여 유리 섬유 상에 고체 스트랜드 LOI 0.61% 를 달성하였다. 유리 섬유의 총 LOI 는 0.83% 였다.

<126> **표 2 의 실시예 11 의 제조**

<127> 표 11 에서, 표 9 의 성분을 혼합하여 사이즈 조성물을 제조하였다. 사이즈 조성물을 10 μm Advantex[®] 유리 섬유에 적용하여 유리 섬유 상에 스트랜드 강열-감량(LOI) 0.22% 를 달성하였다. 통상적인 강열 감량(LOI) 방법, ASTM 2854, 을 사용하여 유리 섬유 상에 적용되는 사이즈 조성물이 얼마나 되는지 측정하였다. 그 다음 유리 섬유를 스트랜드로 수합하고 절단기로 대략 4 mm 길이의 단편으로 습식 인-라인 절단하였다.

표 9

성분	성분의 양
Baybond XP-2602 ^(a)	탈이온수 800 L 중 수용된 143.23 kg
AX-1100 Silane ^(b)	탈이온수 1000 L 중 가수분해 수용된 34.81 kg
탈이온수	2200 L 까지
(a) 비-이온성 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.)	
(b) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)	

<129> 그 다음 절단 단편을 펠레타이저의 챔버 입구를 통해 통과시킴에 따라 결합제를 절단 단편 위에 스프레이하는 펠레타이저에 절단 단편을 운송하였다. 탈이온수 47.85 kg 중 ZeMac 400 EMA 분말 13.43 kg 를 분산시키고, 휘저음 하에 물을 대략 95 ℃ 로 가열함으로써 분말을 용해시켜 결합제 조성물을 제조하였다. ZeMac 400 EMA 분말을 용해시킨 후, 탈이온수 19 kg 를 첨가함으로써 용액을 추가로 희석하였다. 그 다음 Ciba 로부터 입수가 가능한 암모니아 용액에 의해 부분적으로 중화된 저 분자량 아크릴산 단일중합체 용액, Glascol C95 18.61 kg 을 60 ℃ 미만의 온도에서 휘저으며 첨가하였다. 그 다음 건조를 위해 치밀화된 유리 펠렛을 컨베이어-형 또는 유동화 베드 오븐에 운송하였다. 결합제 조성물을 적용하여 유리 섬유 상에 고체 스트랜드 LOI 0.50% 를 달성하였다. 유리의 총 강열-감량(LOI) 는 0.72% 였다.

<130> **비교 시험**

<131> 이축 스크류 공-회전 맞물림(intermeshing) 압출기 (ZSK30 Werner-Pfleiderer (Coperion)) 를 사용하여, 유리 섬유 펠렛과 폴리아미드 6 (칼슘 스테아레이트가 첨가 또는 첨가되지 않은 BASF 로부터의 Ultramid B3) 의 성형 펠렛을 배합(compound)시킨 반면, 펠렛을 압출기의 제 2 포트의 용융물에 공급하였다. 그 다음 섬유/수지 혼합물을 탈기시키고, 배합된(compounded) 유리/수지 펠렛을 형성하였다.

<132> 다음으로, 배합된 유리/수지 펠렛을 분자체(molecular sieve) 순환 열풍 건조기에 의해 95 ℃ 에서 12 시간 동안 건조시켰다. 건조 후, 펠렛을 사출-성형기 (Demag DC80 또는 Arburg 420C) 에 의해 Axxicon ISO 틀로 사출성형시켜 표준화 복합체 시편(specimen)을 형성하였다. 성형된 시편을 실리카겔을 함유하는 금속 용기(vessel)에 두어 이들이 건조되도록 유지하였다.

<133> 복합체 시편의 일부를 상이한 오토클레이브 사이에서 교차-혼합(cross-mix)시켜 각각의 복합체 시편에 대한 동일한 노화를 모사(simulate)하였다. 가수 분해 (히드로-노화) 시험 중, 복합체를 에틸렌 글리콜/물 (50/50)

혼합물에 완전하게 침지(immerse)시키고 120 ℃ 의 온도에서 500 시간 동안 가압하에 두었다. 각각의 가수 분해 시험이 완료되었을 때, 인장 강도 및 샤르피 비-노치 충격 강도를 측정하기 전 용기를 실온으로 냉각시켰다. 인장 강도, 샤르피 비-노치 충격 강도, 및 아이조드 비-노치 및 노치 충격 강도와 같은 건조-성형 (DaM) 특성을 건조, 성형된 시편에 대해 측정하였다. 결과는 후술한다.

<134> 인장 강도를 측정하는 시험은 ISO 527-4/1B/10 에 기재된 절차에 따라 수행되었다. 샤르피 비-노치 충격 강도는 ISO 179-1/1 Eu 에 기재된 절차에 따라 측정되었다. 아이조드 비-노치 및 노치 (2 mm 노치) 는 ISO 180/A 에 따라 측정되었다. 랩 조건은 ISO 291 에 기재된 바에 따라 설정되었다.

<135> 실시예 1: 칼슘 스테아레이트의 존재 하에 다중산-기재 유리 섬유 특성의 손실

표 10

(폴리아미드 6) 대 (폴리아미드 6 + 0.35% 칼슘 스테아레이트) 복합체 조각의 건조-성형 특성						
		유리 함량 (%)	인장 강도 (MPa)	샤르피 비-노치 (KJ/m ²)	아이조드 비-노치 (KJ/m ²)	아이조드 노치 (KJ/m ²)
표 2 의 실시예 1 ^(a)	폴리아미드 6	30.1	178.4	95.1	82.6	13.6
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	30.0	175.8	90.5	78.8	13.6
	델타 ^(d)		-1.4%	-4.8%	-4.6%	0%
표 2 의 실시예 2 ^(b)	폴리아미드 6	30.1	176.8	103.5	87.8	14.2
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	29.9	150.2	64.3	55.4	9.3
	델타		-15%	-37.8%	-36.9%	-34.7%
표 2 의 실시예 3 ^(c)	폴리아미드 6	29.6	176.2	99.7	90.1	14.5
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	29.2	171.0	82.8	72.7	12.8
	델타		-3.0%	-17%	-19.3%	-11.6%
^(a) 블록화된 폴리우레탄 분산액 (Baxenden Chemicals)/ γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)						
^(b) 블록화된 폴리우레탄 분산액 (Baxenden Chemicals)/ γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 폴리아크릴산 (저 다중산 함량)						
^(c) 블록화된 폴리우레탄 분산액 (Baxenden Chemicals)/ γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + EMA (저 다중산 함량)						
^(d) [(폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트) 에서의 특성 값]-{폴리아미드 6 에서의 특성 값}/{폴리아미드 6 에서의 특성 값}						

<137> 표 10 에서, 인장 강도, 샤르피 비-노치 및 아이조드 노치 및 비-노치 충격 강도와 같은 물리적 특성에 대해 칼슘 스테아레이트의 존재로 일반적으로 부정적인 효과가 나타남을 볼 수 있다. 표 10 에서 보는 바와 같이, 칼슘 스테아레이트가 실시예 2 및 3 에서와 같이, 폴리아미드 6 에 존재하는 경우, 폴리아미드에 칼슘 스테아레이트가 부재하는 경우와 비교하여 인장, 샤르피 및 아이조드 특성이 현저하게 낮아진다. 예를 들어, 실시예 2 및 3 에서, 칼슘 스테아레이트가 존재하는 경우, 아이조드 비-노치 충격 강도는 87.8 KJ/m² 에서 55.4 KJ/m² 로 (실시예 2), 및 90.1 KJ/m² 에서 72.7 KJ/m² 로 (실시예 3) 감소하였다. 칼슘 스테아레이트가 존재하는 경우, 샤르피 비-노치 및 아이조드 노치 충격 강도에서 유사한 감소가 획득되었다. 실시예 2 및 3 에 대한 강한 음의 델타 값으로 나타나는 바와 같이, 손실은 실시예 2 에서 가장 심하였다. 실시예 3 에 대한 음의 델타 값이 덜 심하다고 하더라도, 실시예 1 의 무(free)-다중산 복합체에 대해 획득된 작은 음의 델타 값과 비교하는 경우, 이는 여전히 현저하였다. 실시예 2 및 3 이 다중산을 함유한다고 하더라도, 2-부 사이징 제형에 존재하는 다중산 부분의 양은 폴리아미드 6 에 존재하는 2-양이온의 부정적인 효과를 극복하는데 충분하지

못하다는 것에 주목한다.

<138>

표 10 으로부터, 폴리아미드 6 에 칼슘 스테아레이트가 존재하지 않는 경우, 다중산을 함유하는, 실시예 2 및 3 은 실시예 1 의 무-다중산 복합체만큼, 그리고 때로는 보다 양호하게 수행된다는 점을 볼 수 있다. 예를 들어, 실시예 2 및 3 에서 샤르피 충격 강도 및 아이조드 비-노치 및 노치 충격 시험의 결과는 실시예 1 에 대해 취득된 해당 결과보다 우수하였다. 아이조드 비-노치 충격 강도에 관하여 칼슘 스테아레이트가 없는 폴리아미드 6 에 있어서 실시예 2 및 3 의 개선된 성능은 도 1 에서 도식적으로 볼 수 있을 뿐만 아니라, 폴리아미드 6 에 칼슘 스테아레이트가 존재하는 경우 동일한 특성에서의 강한 손실을 볼 수 있다.

<139>

실시예 2: 칼슘 스테아레이트 함유 폴리아미드 6 복합체의 성능에 대한 폴리아미드 레벨의 영향

표 11

<140>

(폴리아미드 6) 대 (폴리아미드 6 + 0.35% 칼슘 스테아레이트) 복합체 조각의 건조-성형 특성						
		유리 함량 (%)	인장 강도 (MPa)	샤르피 비-노치 (KJ/m ²)	아이조드 비-노치 (KJ/m ²)	아이조드 노치 (KJ/m ²)
표 2 의 실시예 4 ^(a)	폴리아미드 6	29.7	176.6	98.4	77.3	14.4
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	30.0	180.6	90.1	78.1	14.6
	델타 ^(e)		+2.3%	-8.4%	1.0%	+1.2%
표 2 의 실시예 5 ^(b)	폴리아미드 6	29.8	181.4	98.4	87.0	14.8
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	30.0	179.4	82	72.1	14
	델타		-1.1%	-16.7%	-17.1%	-5.3%
표 2 의 실시예 6 ^(c)	폴리아미드 6	29.9	183.4	101.3	90.4	15.8
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	29.9	183.1	94.8	82.2	15.1
	델타		-0.2%	-6.4%	-9.0%	-4.3%
표 2 의 실시예 7 ^(d)	폴리아미드 6	29.7	183.9	104.0	92.9	15.2
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	29.4	183.9	94.7	84.1	14.7
	델타		0%	-8.9%	-9.5%	-3.7%
^(a) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.)						
^(b) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.) + 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 (Ciba) (저 다중산 함량)						
^(c) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.) + 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 (Ciba) (중간 다중산 함량)						
^(d) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.) + 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 (Ciba) (고 다중산 함량)						
^(e) [(폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트)에서의 특성 값] - (폴리아미드 6에서의 특성 값) / (폴리아미드 6에서의 특성 값)						

표 12

120 ℃ 에서 500 시간 동안 물/글리콜에서 노화시킨 후, (폴리아미드 6) 대 (폴리아미드 6 + 0.35% 칼슘 스테아레이트) 복합체 조각의 특성				
		유리 함량 (%)	인장 강도 (MPa)	샤르피 비-노치 (KJ/m ²)
표 2 의 실시예 4 ^(a)	폴리아미드 6	29.7	69.4	76.6
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	30.0	68.4	75.8
	델타 ^(e)		-1.3%	-1%
표 2 의 실시예 5 ^(b)	폴리아미드 6	29.8	81.0	80.1
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	30.0	66.5	65.4
	델타		-17.8%	-18.3%
표 2 의 실시예 6 ^(c)	폴리아미드 6	29.9	81.7	83.4
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	29.9	78.5	82.5
	델타		-3.9%	-1.1%
표 2 의 실시예 7 ^(d)	폴리아미드 6	29.7	79.5	87.4
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	29.4	82.3	85.9
	델타		+3.5%	-1.8%
^(a) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)/블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.) ^(b) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.) + 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 (Ciba) (저 다중산 함량) ^(c) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.) + 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 (Ciba) (중간 다중산 함량) ^(d) γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.) + 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 (Ciba) (고 다중산 함량) ^(e) [(폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트) 에서의 특성 값] - {폴리아미드 6 에 서의 특성 값} / {폴리아미드 6 에서의 특성 값}				

표 11 및 12 에 수득되고 예시된 데이터로부터, 인장 강도, 샤르피 비-노치 및 아이조드 노치 및 비-노치 충격 강도에 대해 폴리아미드 6 에서 칼슘 스테아레이트의 존재에 의해 초래되는 부정적인 효과는 본 발명의 2 부 사이징 조성물에서 적절한 양의 다중산의 존재에 의해 감소된다는 것을 볼 수 있다. 실시예 5, 6 및 7 은 단지 다중산 함량만이 상이하고, 실시예 5 (저 산 함량)로부터 실시예 6 (중간 산 함량) 내지 실시예 7 (고 산 함량) 각각 다중산 함량이 증가한다는 점을 주목한다. 표 11 을 참고하면, 폴리아미드 중 칼슘 스테아레이트의 존재에 의해 초래되는 부정적인 효과가 감소되는 일례가 실시예 6 에 나타나 있다. 칼슘 스테아레이트가 존재하는 경우, 샤르피 비-노치 충격 강도가 101.3 KJ/m² 에서 94.8 KJ/m² 로 감소된다고 하더라도, 이러한 데이터는 칼슘 스테아레이트가 존재하는 경우, 샤르피 비-노치 충격 강도가 98.4 KJ/m² 에서 90.1 KJ/m² 로 감소되는, 실시예 4 의 무-다중산 복합체의 샤르피 비-노치 충격 강도에 비하여 개선된다는 것을 나타낸다. 본 발명의 2-부 사이징 제형에서 적절한 양의 다중산을 포함함으로써, 칼슘 스테아레이트의 존재 하는, 샤르피 비-노치 충격 강도는 실시예 4 의 무-다중산 복합체의 샤르피 충격 강도 (90.1 KJ/m²) 보다 높았다 (94.8 KJ/m²). 칼슘 스테아레이트가 존재에 의한 부정적인 효과의 감소는 칼슘 스테아레이트의 존재 하에 샤르피 비-노치

충격 강도가 104.0 KJ/m^2 에서 94.7 KJ/m^2 로 감소되는, 실시예 7 에서도 나타났다. 실시예 6 및 7 으로부터 수득된 데이터는 샤르피 비-노치 충격 강도에서의 작은 차이 (실시예 6 에 대해 94.8 KJ/m^2 , 및 실시예 7 에 대해 94.7 KJ/m^2) 를 나타내며, 복합체 제품에서 개선된 건조-성형 기계적 특성을 달성하는데 필요한 다중산 부분의 수에 대한 플레이트(plateau)가 있을 수 있다는 점을 나타낸다. 다중산에서 칼슘 스테아레이트의 부정적인 효과가 감소되는 것을 나타내는 유사한 결과가 인장 강도 및 아이조드 노치 및 비-노치 충격 강도에 대해서도 수득되었다.

<143>

실시예 5 에 대하여, 상대적으로 저 레벨 다중산-함유 복합체는 실시예 4 의 2-부 사이징 제형에 의해 형성된 무-다중산, 폴리우레탄-기재 복합체보다 양호한 기계적 성능이 유도된다는 것을 볼 수 있다. 이는 건조-성형 (DaM) 아이조드 비-노치 특성 (표 11) 및 칼슘 스테아레이트가 존재하지 않는 경우 히드로-노화 후 인장 강도 특성 (표 12) 에 대해 특히 현저하다. 그러나, 폴리아미드 6 에 칼슘 스테아레이트가 존재하는 경우, 실시예 5 의 다중산-함유 복합체는 기계적 특성의 손실을 나타내었다. 예를 들어, 실시예 5 의 다중산-함유 복합체는 칼슘 스테아레이트의 부재 하에 이러한 동일한 기계적 특성과 비교하여 건조-성형 샤르피 및 아이조드 (노치 및 비-노치) 충격 강도 (표 11) 및 히드로-노화 후 인장 강도 및 샤르피 비-노치 충격 강도 (표 12) 의 손실을 나타냈다. 이러한 기계적 특성의 손실은 개별 특성과 연관된 강한 음의 델타 값에 의해 명확하게 강조된다. 이론에 구애받지 않기를 희망하나, 실시예 5 의 복합체 제품을 형성하는 2-부 사이징 제형의 결합제에 존재하는 다중산의 양은 칼슘 스테아레이트와 부정적인 상호작용에서 소비되는 카르복실산 부분에 대해 상쇄하기에 충분히 높지 않고, 그 결과, 시험된 기계적 특성이 감소된다고 여겨진다. 반면에, 앞에서 논의한 바와 같이, 실시예 6 및 7 은 실시예 5 보다 많은 함량의 다중산을 함유하고, 건조-성형 또는 히드로-노화 후 특성에 대한 보다 작은 음의 델타 값으로 나타나는 바와 같이, 칼슘 스테아레이트의 존재에 대해 덜 민감하다. 실시예 6 및 7 에 있어서, 2-부 사이징 제형에 존재하는 다중산의 양은 칼슘 스테아레이트와의 부정적인 상호작용을 상쇄하는데 충분히 높다. 다중산 부분에서의 이러한 초과는 도 2 및 3 에서 볼 수 있는 바와 같이, 개선되고 우수한 기계적 특성을 유도한다.

<144>

실시예 3: 칼슘 스테아레이트 함유 폴리아미드 6 복합체에서 많은 및 적은 다중산 함량 유리 섬유유의 성능

표 13

<145>

(폴리아미드 6) 대 (폴리아미드 6 + 0.35% 칼슘 스테아레이트) 복합체 조각의 건조-성형 특성						
		유리 함량 (%)	인장 강도 (MPa)	샤르피 비-노치 (KJ/m^2)	아이조드 비-노치 (KJ/m^2)	아이조드 노치 (KJ/m^2)
표 2 의 실시예 1 ^(a)	폴리아미드 6	29.5	180.4	95.7	83.1	13.0
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	28.9	179.4	88.4	75.4	11.9
	델타 ^(d)		-0.6%	-7.6%	-9.3%	-8.6%
표 2 의 실시예 8 ^(b)	폴리아미드 6	29.3	180.5	104.9	92.6	14.4
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	29.9	180.8	91.2	80.6	13.2
	델타		+0.2%	-13.1%	-12.9%	-8.4%
표 2 의 실시예 9 ^(c)	폴리아미드 6	29.4	186.8	109.0	95.0	15.3
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	29.6	190.4	105.4	91.2	14.6
	델타		+1.9%	-3.4%	-4.0%	-5.1%

(a)	γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)/블록화된 폴리우레탄 분산액 (Baxenden Chemicals)
(b)	γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 스테아르산과 반응된 테트라에틸렌헥트아민(AOC) + 플루오로알킬 알코올 치환된 폴리에틸렌 글리콜 (DuPont) + 암모니아로 부분적으로 중화된 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 (Ciba) + 에틸렌과 말레산 무수물의 공중합체 (Zeeland Chemicals) + 폴리우레탄 분산액 (D.I.C.) + 프로필렌 옥사이드-캡핑된 폴리(에틸렌옥사이드)로부터 유도된 수용성 지방족 디아민 (Huntsman Corp.) + 옥시란의 혼합물 (EO-PO 공중합체) (BASF) (저 다중산 함량)
(c)	γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.) + 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 (Ciba) + 에틸렌과 말레산 무수물의 교대 공중합체 (Zeeland Chemicals) (고 다중산 함량)
(d)	$\frac{[(\text{폴리아미드 6} + \text{칼슘 스테아레이트}) \text{에서의 특성 값}] - [\text{폴리아미드 6에서의 특성 값}]}{[\text{폴리아미드 6에서의 특성 값}]}$

표 14

120 °C 에서 500 시간 동안 물/글리콜에서 노화시킨 후, (폴리아미드 6) 대 (폴리아미드 6 + 0.35% 칼슘 스테아레이트) 복합체 조각의 특성				
		유리 함량 (%)	인장 강도 (MPa)	샤르피 비-노치 (KJ/m ²)
표 2 의 실시예 1 ^(a)	폴리아미드 6	29.5	56.2	63.7
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	28.9	55.6	57.6
	델타 ^(d)		-1.1%	-9.5%
표 2 의 실시예 8 ^(b)	폴리아미드 6	29.3	82.2	88.4
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	29.9	68.9	60.7
	델타		-16.5%	-31.3%
표 2 의 실시예 9 ^(c)	폴리아미드 6	29.4	83.7	88.1
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트	29.6	77.3	72.4
	델타		-7.6%	-17.8%
(a)	γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)/블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.)			
(b)	γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 스테아르산과 반응된 테트라에틸렌헥트아민(AOC) + 플루오로알킬 알코올 치환된 폴리에틸렌 글리콜 (DuPont) + 암모니아로 부분적으로 중화된 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 (Ciba) + 에틸렌과 말레산 무수물의 공중합체 (Zeeland Chemicals) + 폴리우레탄 분산액 (D.I.C.) + 프로필렌 옥사이드-캡핑된 폴리(에틸렌옥사이드)로부터 유도된 수용성 지방족 디아민 (Huntsman Corp.) + 옥시란의 혼합물 (EO-PO 공중합체) (BASF) (저 다중산 함량)			
(c)	γ-아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 블록화된 이소시아네이트 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.) + 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 (Ciba) + 에틸렌과 말레산 무수물의 교대 공중합체 (Zeeland Chemicals) (고 다중산 함량)			
(d)	$\frac{[(\text{폴리아미드 6} + \text{칼슘 스테아레이트}) \text{에서의 특성 값}] - [\text{폴리아미드 6에서의 특성 값}]}{[\text{폴리아미드 6에서의 특성 값}]}$			

표 13 및 14 에 수득되고 예시된 데이터로부터, 인장 강도, 샤르피 비-노치 및 아이조드 노치 및 비-노치 충격 강도에 대해 폴리아미드 6 에서 칼슘 스테아레이트의 존재에 의해 초래되는 부정적인 효과는 본 발명의 2 부 사 이징 조성물에서 적절한 양의 다중산의 존재에 의해 감소된다는 것을 볼 수 있다. 칼슘 스테아레이트의 부 재에 있어서, 실시예 8 의 다중산-기재 유리 섬유 복합체는 실시예 1 의 무-다중산, 폴리우레탄-기재 상용 유리 섬유에 비하여, 건조-성형 샤르피 비-노치 및 아이조드 노치 및 비-노치 충격 특성 (표 13) 및 히드로-노화 후 인장 강도 및 샤르피 비-노치 충격 강도 (표 14) 의 개선을 나타낸다. 따라서, 칼슘 스테아레이트가 없는

경우, 다중산은 기계적 특성을 개선하는 이의 기대되는 기능을 수행한다.

<148>

그러나, 칼슘 스테아레이트의 존재에 있어서, 실시예 8 의 2-부 사이징 제형에 존재하는 다중산의 레벨은 폴리아미드에 존재하는 칼슘 스테아레이트의 레벨을 상쇄하는데 충분하지 않고, 그 결과, 다중산 부분은 칼슘 스테아레이트 2-양이온과 부정적인 상호작용에 의해 소비된다. 실시예 8 에 존재하는 저 다중산 레벨은 건조-성형 샤르피 비-노치 및 아이조드 (노치 및 비-노치) 충격 강도 (표 13) 및 히드로-노화 후 인장 강도 및 샤르피 비-노치 충격 강도 (표 14) 의 기대보다 낮은 성능 (예를 들어, 칼슘 스테아레이트 없는 폴리아미드 6 에서 관찰되는 결과 이하인 결과) 을 초래한다. 실시예 8 의 저 다중산 레벨의 칼슘 스테아레이트에 대한 고 민감성은 또한 이러한 특성에 대한 높은 음의 델타 값에 의해 명확하게 강조된다. 반면에 실시예 9 의 복합체 제품은 2-부 사이징 제형에서 보다 많은 레벨의 다중산을 함유한다. 표 13 및 14 로부터, 칼슘 스테아레이트가 폴리아미드 6 에 존재하는 경우, 실시예 9 의 건조-성형 샤르피 비-노치 및 아이조드 (노치 및 비-노치) 충격 강도 (표 13) 및 히드로-노화 후 인장 강도 및 샤르피 비-노치 충격 강도 (표 14) 에서 칼슘 스테아레이트에 의해 유발되는 손실은 실시예 8 의 복합체 제품과 비교하여 덜 심하다는 점을 볼 수 있다. 실시예 9 의 건조-성형 샤르피 비-노치 충격 강도의 개선은 도 4 에 도식적으로 예시되어 있다. 2-부 사이징 제형에 존재하는 과량의 다중산은 폴리아미드 6 에서의 칼슘 스테아레이트의 존재 및 부재 모두에서, 히드로-노화 전 및 후 모두에서 시험된 복합체 조각의 높은 기계적 성능을 유도한다. 실시예 9 의 복합체 제품에 의해 나타난 이러한 개선된 기계적 특성은 본 발명의 2-부 사이징 제형의 우수한 예상 외의 특성을 입증한다.

<149>

실시예 4: 다중산-기재 섬유에 의해 강화된 폴리아미드 6 의 성능에 대한 폴리아미드 6 에 존재하는 칼슘 스테아레이트 레벨의 영향

표 15

<150>

(폴리아미드 6) 대 폴리아미드 6 + 0.14% 칼슘 스테아레이트 (1) 및 폴리아미드 6 + 0.35% 칼슘 스테아레이트 (2) 복합체 조각의 건조-성형 특성					
		유리 함량 (%)	인장 강도 (MPa)	샤르피 비-노치 (KJ/m ²)	아이조드 노치 (KJ/m ²)
표 2 의 실시예 1 ^(a)	폴리아미드 6	30.3	185.9	96.8	13.3
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트 (1)	30.4	187.5	97.0	13.8
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트 (2)	30.4	186.5	93.5	13.9
	델타 ^(c)		+0.3%	-3.4%	+4.0%
표 2 의 실시예 8 ^(b)	폴리아미드 6	30.2	185.0	106.8	15.8
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트 (1)	30.2	187.6	97.2	14.6
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트 (2)	30.3	186.0	87.6	13.8
	델타		+0.5%	-17.9%	-12.8%
표 2 의 실시예 10(c)	폴리아미드 6	30.6	184.7	103.2	15.8
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트 (1)	30.4	186.5	103.1	15.4
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트 (2)	30.4	185.5	93.4	14.1
	델타		+0.4%	-9.4%	-10.8%

표 2 의 실시예 11(d)	폴리아미드 6	30.3	183.1	106.5	16.3
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트 (1)	30.2	185.1	104.4	15.4
	폴리아미드 6 + 칼슘 스테아레이트 (2)	30.2	184.6	98.8	14.8
	델타		+0.8%	-7.3%	-9.4%

<151>

(a)	γ -아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones)/ 블록화된 폴리우레탄 분산액 (Baxenden Chemicals)
(b)	γ -아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 스테아르산과 반응된 테트라에틸렌헥사민(AOC) + 플루오로알킬 알코올 치환된 폴리에틸렌 글리콜 (DuPont) + 암모니아로 부분적으로 중화된 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 (Ciba) + 에틸렌과 말레산 무수물의 공중합체 (Zeeland Chemicals) + 폴리우레탄 분산액 (D.I.C.) + 프로필렌 옥사이드-캡핑된 폴리(에틸렌옥사이드)로부터 유도된 수용성 지방족 디아민 (Huntsman Corp.) + 옥시란의 혼합물 (EO-PO 공중합체) (BASF) (저 다중산 함량)
(c)	γ -아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 비 이온성 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.) + 에틸렌과 말레산 무수물의 교대 공중합체 (Zeeland Chemicals)
(d)	γ -아미노프로필트리에톡시실란 (GE Silicones) + 비 이온성 폴리우레탄 분산액 (Bayer Corp.) + 암모니아로 부분적으로 중화된 저 분자량 아크릴산 단일중합체의 용액 + 에틸렌과 말레산 무수물의 교대 공중합체 (Zeeland Chemicals)
(e)	$\{[(\text{폴리아미드 6} + \text{칼슘 스테아레이트}(2)) \text{에서의 특성 값}] - \{ \text{폴리아미드 6 에 서의 특성 값} \} / \{ \text{폴리아미드 6 에서 의 특성 값} \}$

<152>

통상적인 무-다중산 또는 저 다중산-기재 유리 섬유에 비하여 고 다중산 함량의 유리 섬유의 결과를 예증하는 다른 방법은 증가된 레벨의 칼슘 스테아레이트를 함유하는 폴리아미드 제형에서 이들의 성능을 비교하는 것이다. 표 15 는 산업적 규모로 제조된 4 개의 상이한 유리 섬유에 기초한 폴리아미드 6 복합체 조각에서의 기계적 특성을 나타낸다. 각 실시예에 대하여, 복합체의 기계적 특성에 대한 데이터는 폴리아미드 6 (칼슘 스테아레이트가 없음), 칼슘 스테아레이트 (1) 의 화합물에 대해 0.14 중량% 를 함유하는 폴리아미드 6, 및 칼슘 스테아레이트 (2) 의 화합물에 대해 0.35중량% 를 함유하는 폴리아미드 6 에 대해 수집되었다. 다중산의 레벨 (LOI 로서) 은 실시예 1 내지 실시예 8 부터 실시예 10 내지 실시예 11 로 각각 증가되었다. 각각의 실시예에 대한 특정 LOI 는 표 2 에 기재되어 있다.

<153>

표 15 에서, 칼슘 스테아레이트가 존재하지 않는 경우, 모든 다중산-기재 제품은 실시예 1 의 무-다중산, 폴리우레탄-기재 유리 섬유만큼 (예를 들어, 인장 강도), 또는 보다 양호하게 (예를 들어, 샤르피 및 아이조드 노치 충격 강도) 수행된다는 것을 볼 수 있다. 중간 레벨의 칼슘 스테아레이트에서, 실시예 8 의 저 다중산 함량 후보의 충격 특성은 현저하게 영향받는다. 반면에, 실시예 10 및 11 의 고 다중산 함량 복합체는 중간 레벨의 칼슘 스테아레이트 하에서 뿐만 아니라, 보다 많은 양의 칼슘 스테아레이트의 존재 하에서도 허용가능한 충격 특성을 나타낸다. 이러한 결과는 도 5 에 예시되어 있으며, 상이한 레벨의 칼슘 스테아레이트를 함유하는 폴리아미드 6 복합체를 시험한 DaM 의 관련된 샤르피 비-노치 특성에서 상대적인 유리 섬유의 성능을 나타낸다. 인장 강도 특성은 화합물에 존재하는 칼슘 스테아레이트의 레벨에 덜 의존한다는 점에 주목한다.

<154>

전술한 특정 실시태양은 본 발명의 일반적인 성질을 완전하게 밝힌 것이며, 당업계의 기술 내의 지식 (본원에 인용된 참고문헌의 내용을 포함함) 을 적용함으로써, 과도한 시행착오 없이, 본 발명의 일반적 사상으로부터 벗어남 없이, 당업자라면 이러한 특정 실시태양과 같은 각종 적용을 위해 용이하게 수정 및/또는 변형할 수 있을 것이다. 따라서, 이러한 변형(adaptation) 및 수정은 본원에 나타난 교시(teaching) 및 지시(guidance)에 기초하여, 개시된 실시태양의 균등물의 의미 및 범위 내에서 의도된 것이다. 본원에서 어구(phraseology) 및 용어(terminology) 는 설명의 목적을 위한 것이지 제한을 위한 것은 아니며, 본 명세서의 용어 또는 어구는 통상의 당업자의 지식과 조합하여, 본원에 나타난 교시 및 지시를 고려하여 당업자에 의해 해석되는 것으로 이해되어야 한다.

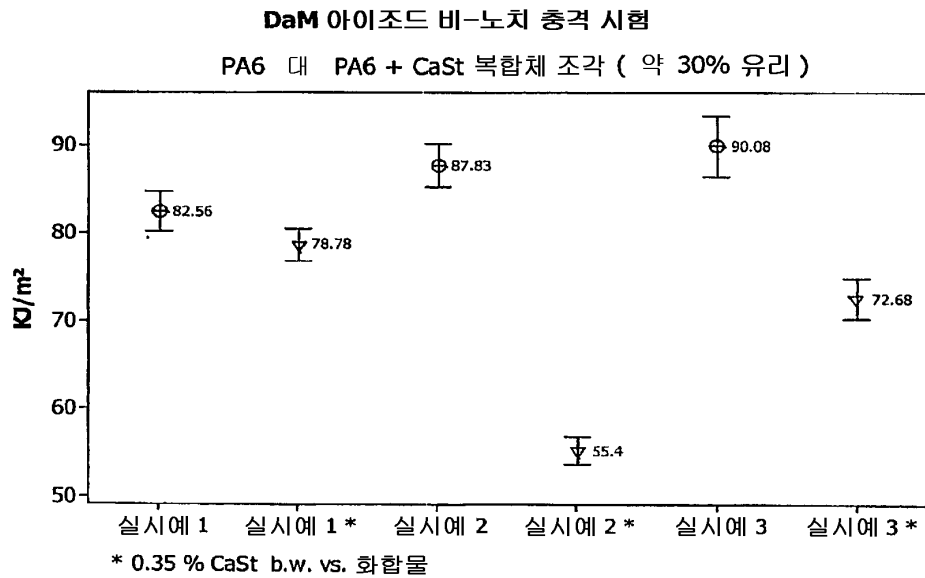
<155>

이러한 적용의 발명은 도식적으로 및 특정 실시태양 모두에 관하여 기재하였다. 본 발명이 바람직한 실시태

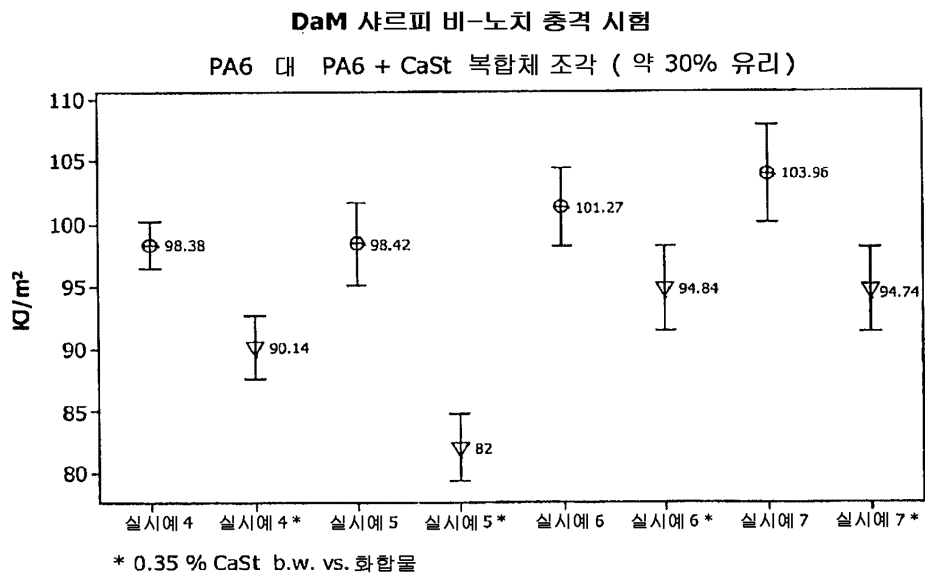
양으로 여겨지는 것에 대해 기재하였다고 하더라도, 당업자에 공지된 광범위한 대안이 총괄적인 개시 내에서 선택될 수 있다. 본 발명은 하기 청구 범위의 서술을 제외하고는, 달리 제한되지 않는다.

도면

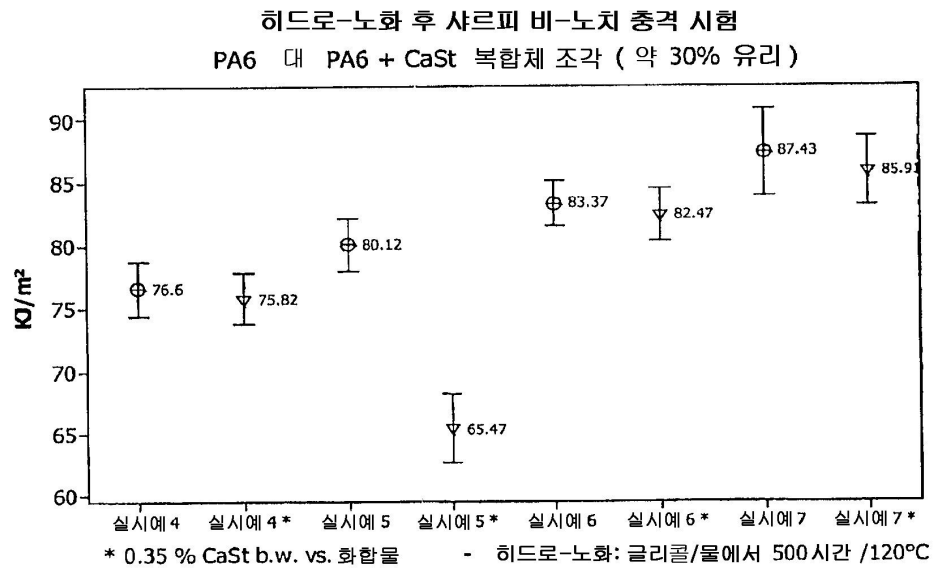
도면1



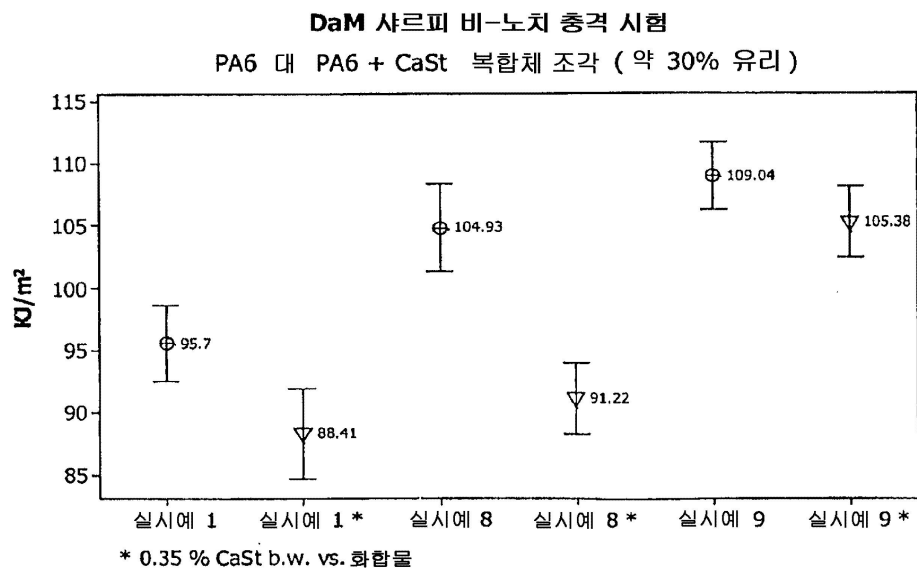
도면2



도면3



도면4



도면5

