



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0091196  
(43) 공개일자 2010년08월18일

(51) Int. Cl.

C08L 23/00 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)  
C09J 123/00 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7011473

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년10월22일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년05월26일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/080677

(87) 국제공개번호 WO 2009/055403

국제공개일자 2009년04월30일

(30) 우선권주장

60/982,904 2007년10월26일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

몰나 아틸라

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

넬슨 제임스 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

드소우자 앤드류 에스

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 수성 결합제 또는 사이징 조성물

(57) 요약

유리와 같은 SiO 함유 기재와 폴리프로필렌과 같은 매트릭스 중합체 사이의 접합의 개선된 가수분해 안정성을 나타내는 결합제 또는 사이징 조성물이 제공되며, 이는 강화 플라스틱에 특히 유용하다. 적어도 하나의 아미노-작용성 커플링제, 및 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀, 및 에폭시 작용성 화합물을 함유하는 수계 조성물이 제공된다. 이 조성물은 유리와 중합체 사이에 강한 접합을 제공하기 위한 유리 결합제 또는 사이징으로서 유용하다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(a) 적어도 하나의 아미노-작용성 커플링제,

(b) 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀, 및

(c) 2.0개 이하의 작용기를 갖는 에폭시 작용성 화합물의 수성 혼합물을 포함하며,

산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀이 수성 혼합물의 총 고형물 함량을 기준으로 적어도 45 중량%의 양으로 존재하고,

수성 혼합물의 총 고형물을 기준으로 한 에폭시 작용성 화합물과 성분 (b)의 개질된 폴리올레핀의 중량 분율의 곱이 적어도 0.150인 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 4일 동안 95℃의 탈이온수에 침지 후, 적어도 0.5 N/mm의 수정된 ASTM D3167에 따른 박리 강도를 나타내는 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 에폭시 작용성 화합물은 폴리비스페놀 A 에폭시 수지, 에폭시 노볼락 수지, 또는 블록 공중합체로부터 선택되는 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 아미노-작용성 커플링제는 일반식  $X_n-Si-Y_{(4-n)}$  (여기서, X는 알킬 아미노 기이고, Y는 기체 (substrate) 반응성 기이고, n은 1 내지 3임)로 나타내어지는 조성물.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 아미노-작용성 커플링제는  $\gamma$ -아미노프로필트라이에톡시실란인 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 폴리올레핀 함유 화합물은 말레산 무수물 개질된 폴리올레핀 또는 말레산 무수물 개질된 폴리프로필렌으로부터 선택되는 조성물.

### 청구항 7

(a) 적어도 하나의 아미노-작용성 커플링제,

(b) 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀, 및

(c) 에폭시 작용성 화합물의 수성 혼합물을 포함하며,

산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀은 수성 혼합물의 총 고형물 함량을 기준으로 적어도 45 중량%의 양으로 존재하고,

수성 혼합물의 총 고형물을 기준으로 한 에폭시 작용성 화합물과 성분 (b)의 개질된 폴리올레핀의 중량 분율의 곱이 0.150 내지 0.20인 조성물.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 4일 동안 95℃의 탈이온수에 침지 후, 적어도 0.5 N/mm의 수정된 ASTM D3167에 따른 박리 강도를 나타내는 조성물.

### 청구항 9

제7항에 있어서, 에폭시 작용성 화합물은 폴리비스페놀 A 에폭시 수지, 에폭시 노볼락 수지, 또는 블록 공중합

체로부터 선택되는 조성물.

#### 청구항 10

제7항에 있어서, 아미노-작용성 커플링제는 일반식  $X_n-Si-Y_{(4-n)}$  (여기서, X는 알킬 아미노 기이고, Y는 기재 반응성 기이고, n은 1 내지 3임)로 나타내어지는 조성물.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 아미노-작용성 커플링제는  $\gamma$ -아미노프로필트라이에톡시실란인 조성물.

#### 청구항 12

제7항에 있어서, 폴리올레핀 함유 화합물은 말레산 무수물 개질된 폴리올레핀 또는 말레산 무수물 개질된 폴리프로필렌으로부터 선택되는 조성물.

#### 청구항 13

(a) 중합체 매트릭스; 및

(b) (i) 적어도 하나의 아미노-작용성 커플링제, (ii) 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀, 및 (iii) 2.0개 이하의 작용기를 갖는 에폭시 작용성 화합물의 사이징(sizing) 조성물에 의해 중합체 매트릭스에 접합된 기재를 포함하며,

산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀은 수성 혼합물의 총 고형물 함량을 기준으로 적어도 45 중량%의 양으로 존재하고,

수성 혼합물의 총 고형물을 기준으로 한 에폭시 작용성 화합물과 성분 (ii)의 개질된 폴리올레핀의 중량 비율의 값이 적어도 0.150인 물질.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 기재는 중합체 매트릭스를 통해 분산된 강화 화합물인 물질.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 중합체 매트릭스는 폴리올레핀 또는 폴리올레핀들의 블렌드를 포함하는 물질.

#### 청구항 16

제13항에 있어서, 중합체 매트릭스는 비-개질된 폴리올레핀이고, 기재는 봉규산업 유리이며, 상기 물질은 3 N/mm 초과, 그리고 4일 동안 95℃의 탈이온수에 침지 후 0.5 N/mm 초과의 수정된 ASTM D3167에 따른 접합 강도를 나타내는 물질.

#### 청구항 17

(a) 중합체 매트릭스; 및

(b) (i) 적어도 하나의 아미노-작용성 커플링제, (ii) 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀, 및 (iii) 에폭시 작용성 화합물의 사이징 조성물에 의해 중합체 매트릭스에 접합된 기재를 포함하며,

산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀은 수성 혼합물의 총 고형물 함량을 기준으로 적어도 45 중량%의 양으로 존재하고,

수성 혼합물의 총 고형물을 기준으로 한 에폭시 작용성 화합물과 개질된 폴리올레핀(ii)의 중량 비율의 값이 0.150 내지 0.20인 물질.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 기재는 중합체 매트릭스를 통해 분산된 강화 화합물인 물질.

#### 청구항 19

제17항에 있어서, 중합체 매트릭스는 폴리올레핀 또는 폴리올레핀들의 블렌드를 포함하는 물품.

#### 청구항 20

제17항에 있어서, 중합체 매트릭스는 비-개질된 폴리올레핀이고, 기재는 봉규산업 유리이며, 상기 물품은 3 N/mm 초과, 그리고 4일 동안 95℃의 탈이온수에 침지 후 0.5 N/mm 초과의 수정된 ASTM D3167에 따른 접합 강도를 나타내는 물품.

#### 청구항 21

적어도 하나의 아미노-작용성 커플링제, (ii) 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀, 및 (iii) 2.0개 이하의 작용기를 갖는 에폭시 작용성 화합물의 수성 사이징 조성물로 기재를 코팅하는 단계를 포함하며,

산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀은 수성 혼합물의 총 고형물 함량을 기준으로 적어도 45 중량%의 양으로 존재하고,

수성 혼합물의 총 고형물을 기준으로 한 에폭시 작용성 화합물과 성분 (ii)의 개질된 폴리올레핀의 중량 비율의 값이 적어도 0.150인 방법.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 기재는 SiO 함유 기재, 섬유, 비드(bead), 중공구체(hollow sphere), 분말 또는 그 조합으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 23

제21항에 있어서, 기재는 강화 화합물이며, 상기 방법은 강화 화합물을 중합체 매트릭스에 첨가하기 전에, 코팅된 강화 화합물을 건조시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 수성 결합제 또는 사이징(sizing) 조성물.

#### 배경기술

[0002] 폴리올레핀 및 기타 중합체들은 흔히 그들의 강성(stiffness) 및 인장 강도(tensile strength)를 증가시키기 위해 유리 섬유로 충전된다. 유리 매트릭스 폴리올레핀 수지 사이의 접합은 강화 효과를 제공한다. 그러나, 유리 강화된 폴리올레핀 복합체가 고온의 습한 환경에 노출될 때, 유리-매트릭스 접합이 손상되고, 결과적으로 복합체 강성 및 인장 강도가 열화된다. 이는 흔히 가수분해 안정성으로 불리며, 이는 강화 플라스틱에 대한 중요한 관심사이다.

#### 발명의 내용

[0003] 본 발명은 유리와 같은 SiO 함유 기재(substrate)와 폴리프로필렌과 같은 중합체 매트릭스 수지 사이의 접합의 개선된 가수분해 안정성을 나타내는 결합제 또는 사이징 조성물에 관한 것이다. 적어도 하나의 아미노-작용성 커플링제(coupling agent), 및 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀, 및 에폭시 작용성 화합물을 함유하는 수계(water-based) 조성물이 제공된다. 이 조성물은 유리(예를 들어, 유리 섬유)와 폴리올레핀(예를 들어, 폴리프로필렌) 사이에 강한 접합을 제공하기 위한 유리 결합제 또는 사이징으로서 유용하다. 이러한 사이징이 유리에 적용될 때 유리와 폴리프로필렌 사이에 형성되는 접합이 강하며, 일부 경우에는 종래의 유리 사이징 제형보다 더 강하다는 것이 밝혀졌다. 더 중요하게는, 이러한 접합이 많은 유리 강화 플라스틱 응용에서 중요한 고온수 침지(soaking)를 견딘다는 것이 밝혀졌다.

[0004] 사이징 조성물은 (i) 적어도 하나의 아미노-작용성 커플링제, (ii) 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀, 및 (iii) 2.0개 이하의 작용기를 갖는 에폭시 작용성 화합물의 수성 혼합물로서, 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀이 수성 혼합물의 총 고형물 함량을 기준으로 적어도 45 중량%의 양으로 존재하는 수성 혼합물이다. 본 발명에 따르면, 수성 혼합물의 총 고형물을 기준으로 한 에폭시 작용성 화합물과 개질된 폴리올레핀의 중량 비율

의 곱이 적어도 0.150이다.

[0005] 다른 실시 형태에서, 조성물은 (i) 적어도 하나의 아미노-작용성 커플링제, (ii) 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀, 및 (iii) 에폭시 작용성 화합물의 수성 혼합물로서, 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀이 수성 혼합물의 총 고형물 함량을 기준으로 적어도 45 중량%의 양으로 존재하는 수성 혼합물을 포함한다. 이 실시 형태에서, 수성 혼합물의 총 고형물을 기준으로 한 에폭시 작용성 화합물과 개질된 폴리올레핀(b)의 중량 분율의 곱은 0.150 내지 0.20이다.

[0006] 본 발명은 또한 중합체 기재와 다른 기재나 조성물 사이의 접합 강도를 향상시키기 위하여 사이징 조성물의 이용을 고려한다. 예를 들어, 사이징 조성물은 중합체 물품을 유리와 같은 다른 기재에 접합시키는 데 채용될 수 있다. 대안적으로, 사이징 조성물은 중합체 매트릭스 중에 분산된 화합물들 사이의 접합을 향상시키는 데 채용될 수 있을 것이다. 바람직한 실시 형태에서, 강화 화합물은 중합체 매트릭스 전체에 걸쳐 분산된다. 강화 화합물은 (i) 적어도 하나의 아미노-작용성 커플링제, (ii) 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀, 및 (iii) 2.0개 이하의 작용기를 갖는 에폭시 작용성 화합물의 사이징 조성물로서, 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀이 수성 혼합물의 총 고형물 함량을 기준으로 적어도 45 중량%의 양으로 존재하는 사이징 조성물로 적어도 부분적으로 코팅된다. 수성 혼합물의 총 고형물을 기준으로 한 에폭시 작용성 화합물과 개질된 폴리올레핀(ii)의 중량 분율의 곱은 적어도 0.150이다. 대안적으로, 에폭시 작용성 화합물이 2개 초과 작용기를 가지는 경우, 조성물의 총 고형물을 기준으로 한 에폭시 작용성 화합물(iii)과 개질된 폴리올레핀(ii)의 중량 분율의 곱은 0.15 내지 0.20이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 사이징 조성물은 (i) 적어도 하나의 아미노-작용성 커플링제, (ii) 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀, 및 (iii) 2.0개 이하의 작용기를 갖는 에폭시 작용성 화합물의 수성 혼합물로서, 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀이 수성 혼합물의 총 고형물 함량을 기준으로 적어도 45 중량%의 양으로 존재하는 수성 혼합물이다. 대안적으로, 수성 혼합물의 총 고형물을 기준으로 한 에폭시 작용성 화합물과 개질된 폴리올레핀(ii)의 중량 분율의 곱이 0.150 내지 0.20이라면, 에폭시 작용성 화합물은 2.0개 초과 작용기를 가질 수 있다.

[0008] 아미노-작용성 커플링제는 "실란"으로 알려진 소정 범위의 규소계 커플링제로부터 선택될 수 있다. 이들은 일반식  $X_n-Si-Y_{(4-n)}$  (여기서, X는 알킬 아미노 기이고, Y는 기재 반응성 기이고, n은 바람직하게는 1이지만 2 또는 3일 수 있음)으로 나타내어질 수 있다. 바람직하게는, Y는 가수분해되어 수성 혼합물 중에 하이드록실 기를 형성할 알콕시일 것이다. 가장 바람직하게는, 알콕시 기는 메톡시 또는 에톡시 기이다. 아미노실란은 질소를 포함하는 적어도 하나의 작용성 화학 기, 예를 들어 1차, 2차 또는 3차 아미노 기, 및 가수분해 후 규소에 부착되는 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 커플링제이다. 커플링제는, 예를 들어 모노- 또는 다이-아미노화 아미노실란, 예를 들어  $\gamma$ -아미노프로필트라이에톡시실란 또는 N- $\beta$ -(아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트라이메톡시실란 또는 임의의 다른 유사한 아미노실란일 수 있다. 예를 들어 티타늄, 크롬, 지르코늄을 포함하는, 또한 필요한 아미노 기에 기재한 커플링 작용기를 포함하는, 규소가 아닌 전이 금속 착물에 기재한 다른 커플링제가 또한 단독으로 포함되거나, 또는 규소계 아미노실란과 조합될 수 있다. 바람직한 아미노 작용성 커플링제는 미국 모리스빌 소재의 젤레스트 인크.(Gelest Inc.)로부터 입수가능한  $\gamma$ -아미노프로필트라이에톡시실란(SIA0610)이다. 아미노 작용성 커플링제는 단독으로 사용되거나, 또는 알킬 아미노 기 이외의 작용성 기들을 가질 수 있는 다른 커플링제와 조합하여 사용될 수 있다.

[0009] 아미노 작용성 커플링제는 일반적으로 수성 혼합물의 총 건조 고형물을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 23 중량%의 농도로 사이징 조성물에 포함된다. 바람직하게는, 아미노 작용성 커플링제는 총 건조 고형물의 약 0.2 중량% 내지 약 15 중량%의 양으로 사용된다.

[0010] 본 발명의 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀은, 대부분의 경우에, 산 또는 무수물 개질된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 그 조합이다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 폴리올레핀은 산 또는 무수물 개질된 폴리프로필렌, 산 또는 무수물 개질된 폴리프로필렌 유도체, 또는 이들의 혼합물이다. 본 발명의 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀 성분은 또한 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀과 비-개질된 폴리올레핀의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 에멀전이 수 개의 폴리올레핀들을 포함하는 경우, 폴리올레핀들의 대부분은 이에 그래프트된 적어도 하나의 산 또는 무수물을 갖는다. 폴리올레핀 상에 그래프트된 산 또는 무수물은, 특히, 에틸렌-치환된 카르복실산 및/또는 폴리카르복실산 및/또는 산 무수물, 예를 들어 말레산, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 또는 시트라콘산 (또는 무수물)일 수 있다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀은 말레산 무수

물 개질된 폴리프로필렌이다.

- [0011] 이들 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀을 수성 상(aqueous phase) 내로 분산시켜 에멀전 또는 분산물을 형성하기 위해 공지된 다양한 방법이 있다. 이들 에멀전은, 일반적으로 압력 하에서, 그리고 폴리올레핀의 용융점보다 더 높은 온도에서, 적합한 염기 및 계면활성제의 존재 하에서, 원하는 양의 폴리올레핀(들)의 혼합을 포함하는 방법에 의해 생성된다. 염기는 그래프트된 폴리올레핀 또는 폴리올레핀들에 의해 담지된 산 기 또는 기들을 중화하는 역할을 하며, 이후에, 적합한 계면활성제가 중화된 폴리올레핀(들)의 에멀전의 형성을 허용하며, 에멀전은 이어서 냉각된다.
- [0012] 본 발명에 유용한 바람직한 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀 분산물의 예는 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌 분산물, 예를 들어 하이드로사이즈(Hydrosize) XM-10075, 하이드로사이즈 PP2-01, 하이드로사이즈 PP1-01 (모두 미국 노스캐롤라이나주 롤리 소재의 하이드로사이즈 테크놀로지, 인크.(Hydrosize Technologies, Inc.))로부터 입수가가능함) 및 미켄 에멀전(Michem Emulsion) 91735 (미국 오하이오주 신시내티 소재의 미켄만 인크.(Michelman, Inc.))로부터 입수가가능함)이다.
- [0013] 본 발명에 따른 산 또는 무수물 개질된 폴리올레핀의 양은 수성 혼합물의 총 고형물을 기준으로 45 내지 80%, 바람직하게는 50 내지 70%의 범위이다.
- [0014] 본 발명의 수성 혼합물은 하나 이상의 수용성, 분산성 또는 유화성 에폭시 작용성 화합물을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 용어 "에폭시 작용성 화합물"은 적어도 하나의 작용성 에폭시 기를 포함하는 임의의 유기 화합물을 말한다. 본 발명에 유용한 에폭시 화합물에는, 예를 들어 (i) 다가 알코올 또는 티올의 폴리글리시딜 에테르, 예를 들어 폴리비스페놀 A 에폭시 수지 또는 에폭시 노볼락 수지; 또는 (ii) 불포화 모노에폭시 화합물들의 그들 자체와의 반응물; 또는 다른 화합물, 예를 들어 단일중합되어 폴리(알릴 글리시딜 에테르)와 같은 폴리에폭시 중합체를 생성할 수 있는 불포화 모노에폭시 화합물이 포함된다. 본 발명에 유용한 에폭시 작용성 화합물에는 또한 우레탄 개질된 에폭시 수지, 예를 들어 EPI-REZ™ 5520-W-60 (미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스(Hexion Specialty Chemicals)로부터 입수가가능함)이 포함된다.
- [0015] 유용한 구매가능한 에폭시 화합물의 비-제한적인 예는 에폰(EPON)™ 826, 828 (비스페놀 A 에폭시 수지의 일례), 1002, 및 SU-3 에폭시 수지 - 미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스로부터 입수가가능함 - 이다.
- [0016] 바람직한 실시 형태에서, 에폭시 화합물은 일반적으로 에폭시 당량(equivalent weight, EW)이 170 내지 약 4,000, 바람직하게는 170 내지 1,000이다. 에폭시 당량(EW)은 1 g 당량의 에폭시 (옥시란) 작용기를 포함하는 에폭시 작용성 화합물의 그램 단위의 중량으로서 정의된다.
- [0017] 전술된 에폭시 화합물의 수성 분산물 또는 에멀전은 계면활성제 및 유화제의 도움으로 당업자에 의해 제조될 수 있다. 에폭시 화합물을 유화 및 분산시키는 데 유용한 계면활성제의 몇몇 비-제한적인 예에는 폴리옥시알킬렌 블록 공중합체, 예를 들어 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌 공중합체 (예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corporation)으로부터 입수가가능한 플루로닉(PLURONIC)(등록상표) F 108), 에톡실화 알킬 페놀 (예를 들어, 에톡실화 옥틸페녹시에탄올, 예를 들어 미국 뉴저지주 크랜버리 소재의 로디아 노베케어(Rhodia Novecare)로부터의 이제팔(IGEPAL) CA 630), 페녹시 폴리에틸렌-옥시(에탄올), 페녹시(에틸렌옥시)에탄올, 노닐 페녹시 폴리(에틸렌옥시)에탄올, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 글리콜 에테르 (예를 들어, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 입수가가능한 트리톤(TRITON) X-100), 소르비톨 에스테르의 에틸렌 옥사이드 유도체 (예를 들어, 미국 델라웨어주 뉴 캐슬 소재의 유니퀘마(Uniqema)로부터 입수가가능한 트윈(Tween) 81) 및/또는 폴리옥시에틸화 식물유 (예를 들어, 미국 일리노이주 노스필드 소재의 스텝안 컴퍼니(Stepan Company)로부터 입수가가능한 에멀포어(EMULPHOR)(등록상표) EL-719)가 포함된다. 적합한 유화제는 또한, 당업자에 의해 효과적으로 행해질 수 있는 바와 같이, 에폭시 작용성 올리고머와 하이드록실 작용성 수용성 중합체의 반응에 의해 합성될 수 있다. 에폭시 화합물을 유화하기 위해 바람직한 계면활성제는 1  $\mu$ m 미만의 입자 크기의 수성 에폭시 분산물로 되게 하는 것들이다. 본 발명에 유용한 수성 에폭시 분산물의 예는 안카레즈(Ancarez) AR550 (미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인크.(Air Products and Chemicals, Inc.)), 위트코본드(Witcobond) W-XW (켄투라(Chemtura)), EPI-REZ™ 3510-W-60 및 EPI-REZ™ 5003-W-55 (미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스)이다. 이들 분산물은 전형적으로 각각 0.5, 0.5 및 0.8  $\mu$ m의 분산된 부피 평균 입자 크기로 입수가가능하다.
- [0018] 에폭시 화합물에는 블록 공중합체의 하나 이상의 세그먼트가 적어도 하나의 에폭시 기를 함유하는 블록 공중합



체가 포함될 수 있다. 그러한 에폭시 화합물은, 예를 들어, 불포화 모노에폭시 화합물, 예를 들어 글리시딜메타크릴레이트와 적어도 하나의 다른 음이온 중합성 화합물, 예를 들어 아이소-스테아릴메타크릴레이트의 음이온 중합에 의해 제조될 수 있다. 에폭시 함유 블록 공중합체는 본 명세서에 언급된 것들로 한정되지 않으며, 당업계에 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0019] 본 발명의 사이징 조성물로 코팅되는 기재 또는 충전제는 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 임의의 중합체 재료에 접합하거나 중합체 재료를 강화시키기 위해서 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 조성물로 처리되고 오븐에서 건조된 유리 시트는 폴리프로필렌의 필름에 라미네이팅될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 기재, 예를 들어 충전제는 중합체 매트릭스 전체에 걸쳐 분산되어 강화 효과를 제공할 수 있다.

[0020] 적합한 중합체 매트릭스 수지에는 폴리올레핀, 개질된 폴리올레핀, 포화 또는 불포화 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 폴리이미드, 폴리에테르, 폴리비닐에테르, 폴리스티렌, 폴리옥사이드, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리설폰, 폴리무수물, 폴리이민즈에폭시, 폴리아크릴, 폴리비닐에스테르, 폴리우레탄, 말레산 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 푸란 수지 중합체 블렌드, 중합체 엘로이(alloy) 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0021] 바람직하게는, 중합체 매트릭스는 폴리올레핀이다. 폴리올레핀은 단일중합체, 공중합체일 수 있으며, 충격 개질제를 함유하거나 함유하지 않을 수 있다. 그러한 폴리올레핀의 일례는 바셀 프로팍스(Basell Profax) 6523 (네덜란드 후프도르프 소재의 바셀)으로서 구매가능한 폴리프로필렌 단일중합체이다. 배합 공정 동안에, 복합재 제형은 또한 하나 이상의 통상적으로 알려진 첨가제, 예를 들어 커플링제, 상용화제, 점착 촉진제, 난연제, 안료, 산화방지제, 윤활제, 정전기 방지제, 및 충전제 - 이들 모두는 실온에서 대개 고형물 형태임 - 를 포함할 수 있다. 배합 공정 동안에 사용되는 적합한 구매가능한 산화방지제는 상표명 HP2215 (스위스 바셀 소재의 시바 스페셜티 케미칼스 인크.(Ciba Specialty Chemicals Inc.))로 시판되는 제품이다. 커플링제, 예를 들어 크롬프톤 폴리본드(Crompton Polybond) 3200 (말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌)은 미국 미시간주 미들버리 소재의 켐투라로부터 입수가 가능하다. 전형적으로, 이들 첨가제는 사이징된 강화 섬유 및 매트릭스 수지의 총 중량의 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.2 중량% 내지 약 7.5 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.25 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 적용된다.

[0022] 본 발명에 사용하기에 적합한 기재 재료 또는 강화 화합물에는 아미노 작용성 커플링제와 강한 결합을 형성할 수 있는 모든 재료가 포함된다. SiO 함유 기재, 예를 들어 세라믹, 유리 및 점토가 특히 유용하다. 점토의 예는 몬트모릴로나이트 점토 (예를 들어, 서던 클레이 프로덕츠(Southern Clay Products)로부터의 클로이사이트(Cloisite) Na+)이다. 본 발명에 유용한 세라믹 및 유리 기재는 많은 상이한 형상 및 크기로 입수가 가능하다. 예를 들어, 유리는 평탄 시트, 예를 들어 봉규산염 유리 (예를 들어, 미국 켄터키주 루이스빌 소재의 스코트 노스 아메리카(Schott North America)로부터 입수가 가능한 보로플로트(Borofloat)(등록상표) 33), 섬유, 비드(bead), 중공구체(hollow sphere) 또는 분말의 형태일 수 있다. 본 발명에 유용한 섬유는 E-유리, S-유리 (예를 들어, 미국 사우스캐롤라이나주 아이켄 소재의 어드밴스트 글래스파이버 양스(Advanced Glassfiber Yarns)로부터의 S-2 글래스(등록상표)) 및 용융 실리카 섬유 (예를 들어, 미국 사우스캐롤라이나주 슬레이터 소재의 제이피에스 글래스(JPS Glass)로부터의 아스트로쿼츠(Astroquartz)(등록상표)) - 이들은 플라스틱을 강화하는 데 일반적으로 사용됨 - 이다. 이들은 연속 필라멘트 및 초핑된 스트랜드(chopped strand) 둘 모두로 입수가 가능하다. 유리 중공구체 (예를 들어, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터의 S35 스카치라이트(Scotchlight)™ 유리 버블)가 유용한 중공구체의 예이다. 유용한 세라믹 섬유의 예는 넥스텔(Nextel)(등록상표) 312 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가 가능함)이다. 유용한 SiO 함유 충전제의 비-제한적인 목록의 예는 윌라스토나이트(wollastonite), 운모, 활석, 제올라이트 (예를 들어, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터의 제오스피어스(Zeospheres)™), 건식 실리카, 용융 실리카, 및 실리카 에어로젤 (예를 들어, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝 코포레이션(Dow Corning Corporation)으로부터 입수가 가능한 다우 코닝(등록상표) VM-2260 에어로젤 비드)이다.

[0023] 사이징 조성물은 수성 조성물을 적용하기 위한 통상의 코팅 방법을 사용한 기재의 일반적인 코팅에 의해 채용될 수 있다. 예를 들어, 사이징된 유리 섬유 강화 재료의 제공 목적을 위하여 섬유 기재, 예를 들어 유리 섬유를 코팅할 때, 섬유 형성 및 사이징 응용을 위한 공지의 방법이 사용될 수 있다. 섬유 형성 및 사이징 응용의 예시적인 예가 미국 특허 제3,849,148호 (도 2)에 제공되어 있다. 미립자 기재, 예를 들어 유리 비드를 코팅할 때, 그러한 재료를 코팅하는 공지의 방법이 사용될 수 있다. 중합체 매트릭스 중에서의 분산을 위하여 강화 화합물을 이용하는 것과 같은 소정의 바람직한 응용에서는, 강화 화합물을 중합체 매트릭스에 첨가하기 전에, 코

팅된 강화 화합물을 건조시키는 것이 흔히 바람직하다.

[0024] 본 발명의 사이징 조성물의 적용은 중합체 매트릭스와 기재 사이의 접합을 향상시킨다. 예를 들어, 조성물은 "물 침지 시험"에 따라 적어도 0.5 N/mm의 박리 강도를 나타낸다. 이 시험에서는, 단계 2 후에, 그리고 단계 3에 따른 시험 전에 샘플이 컨디셔닝되는 것을 제외하고는, 실시예에 기술된 "시험 절차"에 따라 샘플이 제조되고 시험된다. 컨디셔닝 단계는 4일 동안 95℃의 탈이온수에 샘플을 침지하는 단계, 및 이어서 단계 3에 따른 시험 전에 샘플이 실온으로 냉각되게 하는 단계로 이루어진다. 단계 3 시험은 고온수로부터의 샘플의 제거의 1 시간 이내에 행해진다. 본 발명의 적용을 통해 획득되어진 향상된 특성의 다른 표시로는, 시험 수지가 비-개질된 폴리프로필렌이고, 시험 기제가 붕규산염 유리일 때, 접합 후 3 N/mm 초과, 그리고 물 침지 시험 후 0.5 N/mm 초과의 수정된 ASTM 시험 (박리 접착력)에 의해 나타내어지는 바와 같은 접합 강도를 들 수 있다.

[0025] 실시예

[0026] 시험 절차

[0027] 수정된 ASTM D3167 박리 접착력 시험

[0028] 사용된 유리 기재: 스코트 보로플로트(등록상표) 33 붕규산염 유리 (6.4 mm 두께)를 약 25 × 100 mm의 치수인 단편(piece)들로 절단한다.

[0029] 이 유리는 일반적으로 사용되는 유리-섬유의 E-유리와 조성이 유사하다.

[0030] 매트릭스 중합체는 하기에 의해 제조된다: 플라스틱 필름을 대략 300 마이크로미터의 두께로 압출하고, 이를 20 mm 폭, 100 mm 길이의 스트립으로 절단한다.

[0031] 평가를 위해 생성된 폴리프로필렌 필름은 하기의 두 가지 유형의 것이었다:

- [0032] · 필름 번호 1: 바셀 프로-팩스 6523 (100%)
- [0033] · 필름 번호 2: 바셀 프로-팩스 6523 (98%) + 크롭프론 폴리본드 3200 (2%)

[0034] 시험 단편 제조 및 시험을 위한 절차는 하기와 같다:

[0035] 단계 1:

- [0036] · 유리를 메탄올로 닦아 잔류물을 제거한다
- [0037] · 유리의 일 단부의 20 mm를 테이핑한다(코팅으로부터 마스킹하기 위함)
- [0038] · 유리를 사이징 용액에 담근다
- [0039] · 압축 공기를 사용하여 즉시 불어낸다(2초 미만)
- [0040] · 테이프를 제거한다
- [0041] · 코팅된 유리를 4분 동안 200℃의 오븐에서 컨디셔닝한다

[0042] 단계 2:

- [0043] · 코팅된 유리 슬라이드를 1분 동안 250℃에서 예열한다
- [0044] · 꺼내어, 미리 절단된 20 mm × 100 mm의 시험 필름을 고온 유리 상에 둔다
- [0045] · 필름을 갖는 유리를 3.5분 동안 232℃의 오븐에 넣는다
- [0046] · 꺼내어, 실온으로 냉각되게 한다
- [0047] · 필요하다면 단계 3 전에 시험 샘플을 컨디셔닝한다

[0048] 단계 3:

- [0049] · 13 mm 이격된(에지 효과를 제거함) 블레이드를 사용하여 유리 상의 필름을 관통하여 2개의 절결부를 만든다
- [0050] · 비-코팅된 표면(접착력 없음)으로부터 필름의 전연(leading edge)을 개시한다
- [0051] · ASTM D 3167에 따른 박리 시험을 수행한다



[0052] 실시예 1

[0053] 7.14 g의 하이드로사이즈 XM-10075를 3.64 g의 안카레즈 AR550과 혼합하고, 이어서 38.7 g의 탈이온수를 첨가하여 수성 사이징 조성물을 제조하였다. 이어서, 여기에 0.5 g의 A-1100 아미노실란을 서서히 첨가하였다. 기재의 코팅 전에, 이 용액의 교반을 적어도 1시간 동안 유지하였다. 시험에 사용된 기재는 미국 켄터키주 루이스빌 소재의 스코트 노스 아메리카, 인크.로부터 입수가능한 스코트 보로플로트(등록상표) 33 봉규산업 유리 (6.4 mm 두께)였으며, 대략  $25 \times 100$  mm의 치수인 단편들로 절단하였다.

[0054] 수정된 ASTM D3167 박리 점착력 시험에 따라 유리 기재를 코팅하고 건조시키고 중합체 필름과 라미네이팅하였다. 두 가지 유형의 중합체 필름을 사용하였다. 필름 번호 1은 바셀 프로-팩스 6523 폴리프로필렌을 300 마이크로미터의 필름으로 압출하고 20 mm 폭 및 100 mm 길이의 필름의 스트립들로 절단한 것이었다. 필름 번호 2는 바셀 프로-팩스 6523 (네덜란드 후프도르프 소재의 바셀) 98부와 말레화 폴리프로필렌 수지인 크롬프톤 폴리본드 3200 (미국 코네티컷주 미들버리 소재의 켐투라 코포레이션) 2부의 건조 블렌드를 300 마이크로미터의 필름으로 압출하고 20 mm 폭 및 100 mm 길이의 필름의 스트립들로 절단한 것이었다. 이들 필름을, 처리된 유리를 1.5분 동안 230℃에서 예열하고, 이어서 필름 스트립을 유리 표면 상으로 가압하며, 필름을 갖는 유리를 추가 3.5분 동안 오븐으로 다시 보내어, 중합체 필름이 용융되어 유리에 접합되게 함으로써, 처리된 기판 상에 라미네이팅하였다. 샘플들을 실온으로 냉각되게 하였다. 초기 접합 강도 측정 (표 1에서 "초기")에 대해서는, 샘플 제조(필름과의 라미네이션)의 24시간 이내에 중합체 필름을 박리 시험하였다. 실온에서 에이징된("RT 에이징") 샘플에 대해서는, 박리 점착력 시험 전에, 라미네이팅된 샘플을 23℃ 및 10% 상대 습도에서 92시간 동안 유지하였다. 접합의 가수분해 안정성(표 1의 "물 에이징") 시험에 대해서는, 샘플을 95℃로 조절된 탈이온수 중에서 87시간(필름 번호 1) 및 97시간(필름 번호 2) 동안 물 침지 시험에 처하였다. 샘플을 물에서 꺼내고, 실온으로 냉각되게 하고, 천으로 가볍게 두드려 물기를 빼고, 물 침지로부터 꺼낸 지 1시간 이내에 박리 점착력을 시험하였다. 이 사이징 조성물에 대한 결과가 표 2에 나타나 있다.

[0055] 실시예 2

[0056] 사용된 하이드로사이즈 XM-10075의 양이 9.29 g이고, 사용된 안카레즈 AR550의 양이 4.55 g인 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 수성 사이징 조성물을 제조하고, 처리하고, 시험하였다. 이들 두 분산물의 %고형물의 차이로 인해, 사이징 조성물의 최종 고형물을 10 중량% 수준으로 유지하기 위해, 물 첨가는 단지 37.9 g 이었다.

[0057] 비교예 C1 내지 비교예 C5

[0058] 사용된 하이드로사이즈 XM-10075, 안카레즈 AR550, A-1100 및 물의 양이 표 1에 나타난 바와 같은 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 비교예 C1 내지 비교예 C5를 제조하고, 처리하고, 시험하였다.

[0059] 비교예 C6

[0060] 먼저 11.14 g의 하이드로사이즈 XM-10075를 37.8 g의 탈이온수와 혼합하고, 이어서 1.1 g의 A-1100 아미노실란 중에서 혼합하여 사이징 조성물을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 비교예 C6을 제조하고, 처리하고, 시험하였다. 이 조성물의 최종 고형물은 또한 10%였다.

표 1

유리 집합용 수성 사이징 제형								
사이징 성분	예							
	C1	C2	1	2	C3	C4	C5	C6
실란 A-1100	1.0	4.0	1.0	1.0	2.5	2.5	2.0	2.2
하이드로사이즈 XM-10075	22.9	14.3	14.3	18.6	18.6	14.3	17.1	22.3
안카레즈 AR550	1.8	1.8	7.3	4.5	1.8	4.5	3.6	-
물	74.3	79.9	77.4	75.9	77.1	78.7	77.2	75.5
긴조 코팅물 분율								
실란 A-1100	0.10	0.40	0.10	0.10	0.25	0.25	0.20	0.22
하이드로사이즈 XM-10075	0.80	0.50	0.50	0.65	0.65	0.50	0.60	0.78
안카레즈 AR550	0.10	0.10	0.40	0.25	0.10	0.25	0.20	0.00
안카레즈 AR550 분율과 하이드로사이즈 XM-10075 분율의 곱	0.080	0.050	0.200	0.163	0.065	0.125	0.120	0.000
pH	10.0	11.0	9.0	9.5	10.5	10.5	10.5	11.0
%고형물	10	10	10	10	10	10	10	10
점도 (mPa.s)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

[0061]

[0062] 실란 A-1100: 지이 실리콘즈(GE Silicones)로부터 입수가능한 γ-아미노프로필트라이에톡시실란

[0063] 하이드로사이즈(등록상표) XM-10075: 하이드로사이즈 테크놀로지즈, 인크.로부터 입수가능한 무수물 개질된 폴  
리프로필렌 분산물

[0064] 안카레즈 AR550: 에어 프로덕츠로부터 입수가능한 에폭시 중합체/올리고머 분산물

표 2

수성 사이징 제형의 접합 강도 (N/mm)								
	예							
	C1	C2	1	2	C3	C4	C5	C6
필름 #1:								
초기	2.63	2.03	1.29	3.24	3.05	2.13	2.77	2.41
RT 에이징	4.75	2.76	2.36	5.61	4.57	3.10	4.05	3.46
물 에이징	0.38	nb	1.11	0.98	nb	0.06	0.10	nb
필름 #2:								
초기	4.73	6.34	3.01	3.47	4.79	5.32	4.73	5.77
RT 에이징	5.87	7.03	3.61	4.97	5.19	4.31	6.30	7.37
물 에이징	0.18	nb	0.81	2.28	0.14	0.03	0.13	0.16

[0065]