

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. B29B 15/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년07월05일 10-0597525 2006년06월29일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7004807	(65) 공개번호	10-2001-0031742
(22) 출원일자	2000년05월03일	(43) 공개일자	2001년04월16일
번역문 제출일자	2000년05월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/IB1998/001738	(87) 국제공개번호	WO 1999/22920
국제출원일자	1998년11월02일	국제공개일자	1999년05월14일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨,

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

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

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

(30) 우선권주장 97810826.4 1997년11월04일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 머티리알스 테크닉스 소시에떼 아노님 홀딩
 룩셈부르크 엘-1613 뤼 클레센느 35

(72) 발명자 카라마로로 렌스
 프랑스에프-01480살렝생장드보

 라뮈르제라르
 프랑스에프-01700베이노스트세망드몽드루113로티세멩"르자르딘"

(74) 대리인 박종혁
 장용식

심사관 : 서상용

(54) 섬유 또는 필라멘트 어레이에 분말을 함침시키는 방법, 특히 복합재를 제조하는 방법

요약

본 발명은 특히, 섬유 또는 필라멘트 어레이 및 상기 어레이가 밀접하게 접촉되는 경질 또는 연질의 연속 매트릭스를 포함하는 복합재를 제조하기 위한 함침 방법에 관한 것이다. 이 방법은 상기 매트릭스를 어레이에 분말 형태로 혼입시킨 후, 연속 매트릭스를 구성하도록 변형시킴을 특징으로 한다. 이는 분말 및 상기 섬유 또는 필라멘트 어레이를 20kV 이상의 교류 전압을 갖는 정전기장에 5초 이상 배치하는 것으로 이루어진다.

색인어

함침, 복합체, 섬유, 필라멘트, 정전기장, 매트릭스

명세서

기술분야

본 발명은 섬유 또는 필라멘트 망조직에 분말을 함침시키는 방법, 특히 상기 망조직이 긴밀하게 접촉된 경질 또는 연질의 연속 매트릭스를 포함하는 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 이러한 방법으로 수득된 복합체 뿐만 아니라, 이러한 방법에 따라서 수득된 복합체를 위한 예비성형품에 관한 것이다.

배경기술

열가소성 매트릭스에 매립된 섬유에 의해 보강된 복합체는 매우 유용한 범주의 물질이므로, 이에 의해 특히 금속보다 실질적으로 불량한, 매스에 대해 우수한 기계적 특성을 갖는 물질을 생성시킬 수 있다. 또한, 이들 물질은, 보강 섬유 또는 필라멘트를 복합체의 매트릭스를 형성시킬 목적의 열가소성 수지로 피복한 후, 간단히 성형시켜 수득한다. 물론, 이렇게 수득된 복합체의 기계적 특성은 보강 섬유 또는 필라멘트 및 매트릭스 사이의 계면의 품질에 따라 다르다.

따라서, 이에 의해 섬유 또는 필라멘트 및 매트릭스 사이의 포함성이 우수한 것으로 추정된다. 두가지 요인이 이러한 포함성을 필수적으로 결정한다; 이들은, 한편으로는 수지 및 보강 섬유 또는 필라멘트 사이의 접촉 특성, 즉 매트릭스를 형성하려는 물질의 선택이고, 다른 한편으로는 복합체내의 공극 함량이다. 이러한 두번째 요인은 명백히 섬유 또는 섬유상 매스의 필라멘트 사이로 수지의 침투능으로부터 유래한다. 이는 매트릭스에 매립되지 않은 각각의 섬유 또는 필라멘트, 또는 섬유 또는 필라멘트의 각 부분이 복합체의 기계적 특성에 공헌하지 않거나 부분적으로만 공헌하기 때문이다. 결국, 공극 함량은 복합체의 기계적 특성에 상응하여 감소한다.

열가소성 수지를 섬유 또는 필라멘트 매스에 혼입하기 위해서 제안된 통상적인 방법에서, 수지는 이를 액체 상태로, 함침되는 섬유 또는 필라멘트 매스에 침투시키기 위해서 이를 용융시키고, 이후에, 이렇게 함침된 섬유 매스는 수득하기에 바람직한 복합체 성분의 형상을 이에 제공하기 위해서 성형시킬 수 있다. 이 방법의 단점은 용융된 수지를 섬유 또는 필라멘트 사이로 완전히 침투시키는 데에 있어서 이들 수지의 점성에 기인하는 난점으로부터 유래한다.

이러한 단점을 개선하려고 사용되는 방법중에서, 적합한 용매중에 열가소성 매트릭스를 함유하는 욕을 통과시킴에 의한 직물의 후-함침은 이미 제안되어 있다. 이 방법의 단점은 익히 공지되어 있으며, 용매의 사용, 즉 용매를 회수할 필요성[원문 그대로]과 연관된 것이며, 이를 완전히 회수하지 못하는 것과 위생 문제의 위험이 있다. 또한, 아마도 가장 곤란한 것은 주요 용매에 대해 불활성인 것이 최고 성능 수지라는 것이다.

또한, 열가소성 매트릭스를 "코밍글(Comingle)"이란 명칭으로 공지된 직조법을 사용하여 혼입시키는 것이 제안되었으며, 여기에서 보강 섬유 및 매트릭스 섬유의 혼합물이 직조된다. 직조 후, 존재하는 매트릭스를 섬유 용융물 형태로 제조하기 위해서 직물을 가열한 다음에, 목적하는 성분을 수득하기 위해서 이를 압축시킨다. 가열하는 동안에 및 압축하는 동안에, 보강 섬유 사이로 침투시키기 위해서 섬유 형태의 매트릭스를 용융시킨 다음에 이동시키는 것이 필요하다. 매트릭스의 균질한 분포를 이 방식으로 수득하는 방법은 명백하지 않다.

많은 해결책이 이러한 단점을 해소하고 공극 함량을 감소시키려고 제안되었다. 따라서, EP-B1-제0,226,420호, EP-B1-제0,354,139호 및 EP-B1-제0,466,618호에 보강 섬유 또는 필라멘트(예: 유리, 아라미드 또는 탄소 보강 섬유 또는 필라멘트)와 열가소성 섬유의 혼합물을 포함하는 사를 생성시키는 것이 제안되었다. 일단 이들 사를 바람직한 보강 구조를 형성하도록 주형에 배치하면, 사의 열가소성 물질이 용융되어 매트릭스를 형성함으로써, 열가소성 섬유와 혼합된 보강 섬유 또는 필라멘트가 열가소성 매트릭스에 매립된다. 열가소성 섬유가 복합사에서 보강 섬유 또는 필라멘트와 긴밀하게 혼합하는 경우, 수득된 복합체의 공극 함량은 낮다.

이 해결책의 단점은 복합사의 제조 비용이 높아서, 이것이 몇가지 최고 범위 제품 또는 진보된 기술을 요하는 제품을 위한 드문 적용에 바로 가장 많이 준비된 해결책이다. 한편, 이의 비용은 이 해결책이 상기 통상적인 피복 기술이 계속 사용되는 대부분의 적용에 경쟁성이 없게 한다.

분말 형태의 매트릭스를 사로 또는 직물 또는 부직포로 이루어진 섬유 매스로 도입하는 것은 이미 제안되었다. 따라서, 분말이 현탁액으로 유지되는 유동 베드중에 작은 입자 크기의 분말을 사용하여 사를 함침시키는 방법이 제안되었다. 다음에, 분말-피복된 사를 분말의 것과 본래 상용성인 열가소성 물질의 시이드로 피복한다. FIT라는 명칭으로 공지된 이 방법은 직조가능한 연질 프레프레그의 제조에 사용된다. 그러나 프레프레그의 유연성은 압출된 시이드의 두께에 따라 다르다. 이러한 시이드가 매우 얇은 경우, 프레프레그는 실제로 연질이지만, 시이드가 메짐성이 있고; 시이드가 두꺼운 경우, 이는 메짐성이 덜 하지만, 프레프레그는 덜 연질이다.

이러한 프레프레그가 이의 유연성을 보유하도록, 분말은 시이드 내부에서 용융되지 않아야 한다. 결국, 이는 사내에 취급 작업 동안에 이동할 수 있다. 시이드를 구성하고 최종 생성물에서 매트릭스의 형성에 공헌하는 중합체는, 보강 섬유 사이로 충분히 이동하지 않는 한 그리고 충분히 높은 압축을 받지 않는 한, 최종 생성물의 포함성에 공헌하지 못한다.

다른 범주의 기술은 특히 유리섬유 매트를 사용한다. 이들 매트는, 열가소성 막을 압연시켜, 수지 막 및 매트의 압축 성형에 의해, 용융된 중합체를 두개의 압연된 중합체 막에 의해 삽입된 두개의 매트 사이에서 유연시켜 또는 달리 분말상 수지를 매트상에 정전 분무한 다음에, 매트릭스를 용융시키고 조립물을 압축시켜 용융된 중합체를 사용하여 함침시킨다.

FR 제2,258,254호에서 분말을 섬유 물질로 도입하기 위한 DC 정전 분무 방법이 제안되었다. 이러한 방법은 정전 도장 방법과 유사하다. 분말은 마주치는 제1 섬유에 결합되어 급속히 망조직에서의 기공을 차단하고 이의 침투를 방지한다. 이는 이 문헌의 저자에 의해 시험된 건본의 낮은 섬유 함량으로 확인된다.

오. 알. 유르케비치(O. R. Yurkevitch)는 "중합성 매트릭스를 사용하여 제조된 복합체의 처리에서 전기력의 역할에 대하여"라는 제목의 문헌에서[참조: Polymer Engineering & Science, Vol. 36, No.8, April 1, 1996, pages 1087-1091], 유동 베드가 함침되는 분말로부터 형성되고 이 분말이 동시에 정전기장에서 하전되는 함침 방법을 기술했다. 분말은 유동 베드에 의해 이동하여 유지되고, 이동 입자상에 유도되는 전하는 피복되는 필라멘트에 의해 흡인되어, 분말이 더욱 잘 침투된다. 그러나 이 문헌에 따라서 시험된 건본은 복합체를 생성하기 위해서 열간 압축된 10개의 층적된 예비함침 층으로부터 형성됨을 주의해야 하고, 이 방법이 실제로 수행되는가의 여부를 알 수 없게 하는 상황에 의해 분말이 섬유 망조직의 중심으로 침투가능하다.

어떠한 경우에도, 또한 섬유 망조직을 유효하게 함침시킬 수 있는 경우에조차, 본 발명자들이 모르는 것, 예를 들어, 고전압 정전기장에서 유동 베드를 사용하는 공정을 제어하기는 곤란하다. 따라서, 두가지 기술의 조합은 명백히 복잡성을 가지므로, 이 방법을 산업상 적용하는 동안에 문제를 야기시킨다.

최종적으로, 섬유의 절단 및 이를 분말상 열가소성 수지를 사용하여 다량의 물에 분산시킨 다음에, 물을 여과시켜 펠트를 수득하는 것으로 이루어진 제지 기술을 언급할 수 있다. 수지를 용융시키기 위해서, 이 펠트를 가열하고 압축시킨다. 그러나 이 기술은 단섬유의 사용으로 제한되어, 기계적 특성이 장섬유보다 불량한 복합체를 제공한다.

정전기장을 사용하여, 기질이 다공성인 경우, 분말을 기질상에 또는 기질에 분포시키는 것이 이미 제안되어 있다.

따라서, 특허 WO-제92/15404호는 전자 회로용 기관의 제조 방법에 관한 것이며, 여기에서 섬유 속(bundle)은 열가소성 분말을 사용하여 정전 피복되고, 이 분말은 액상 물질이 속으로 침투하고 필라멘트를 매립하도록 용융시킨다. 필라멘트의 전기 전도성을 증가시키기 위해서, 이들을 습윤시킨다. 수지의 양은 복합체의 35 내지 70중량%이다.

알 수 있는 바와 같이, 액체 상태의 플라스틱을 침투시킴으로써 플라스틱을 침투시키는 경우, 이 방법에 의해 분말을 섬유 또는 필라멘트 사이로 도입시키지 못하며, 이는 상기한 모든 문제를 갖는다.

US 제3,817,211호에는, 연속 필라멘트 속이 정전기로 하전된 분말의 유동 베드로 도입되며, 필라멘트 자체를 동일한 전위이지만 분말의 것과 반대 부호로 하전시키기 위해서, 전극 위로 통과시킨다. 이렇게 정전기로 하전된 필라멘트는 서로 반발하며, 이에 의해 흡인된 분말이 필라멘트 사이로 침투하고 이에 접촉되도록 한다. 필라멘트의 정전성 하전을 개선시키기 위해서, 이를 습윤시킨다. 따라서, 필라멘트 속에서 각각의 필라멘트는 개별적으로 피복될 수 있다. 이 문헌에 따라서, 분말로 이렇게 피복된 필라멘트가 속에 배열된 다음에, 이들 분말 피복된 속을 사용하여 직물이 제조될 수 있다. 따라서, 이러한 방법은 직물 또는 부직포에 직접 적용할 수 없다. 이는 또한 섬유 방적 사에 적용하지 못하지만, 연속 필라멘트에만 적용할 수 있다.

US-제2,820,716호에는 결합체를 부직포에 도입하는 것이 이미 제안되어 있으며, 여기에서 분말은 특정 전위로 하전시키고 분말 및 전극 사이에 부직포를 삽입하여 반대 전위의 전극에 향하게 하여 전극에 의해 흡인된 분말이 이의 통로에 놓인 부직포로 침투하도록 한다. 여기에서, 분말은 바람직하게는, 부직포 직물의 섬유를 함께 결합시키도록 가열에 의해 연화시킨 다음에, 냉각시킨 열가소성 결합체이다. 이 발명에 의해 수행되는 목적을 염두에 두고, 부직포에 혼입된 결합체의 양은 어떠한 경우에도 복합체용 매트릭스를 제조하기에 적합한 비율로 수행할 수 없으며, 달리 부직포의 섬유 또는 필라멘트는 결합체에 의해 결합되지 않지만, 결합체에 매립된다. 이후에, 이는 더 이상 부직포가 아니며, 결합체의 역할은, 이의 이름이 지시하는 바와 같이, 섬유 또는 필라멘트를 접촉 지점으로 결합시켜 부직포의 포함성을 제공할 뿐이다.

복합체를 소결시키는 방법은 또한 EP-B1-제0,502,900호에 제안되어 있으며, 여기에서 금속 분말이 첨가되는 중합체 물질 및/또는 무기 물질의 분말은 정전기로 하전되고 혼합된다. 보강 섬유는 이러한 분말 혼합물로, 가능하게는 퇴적된 다수의 연속 분말-피복된 층으로 분말-피복시키고, 분말을 섬유 망조직으로 침투시키기 위해서, 새로운 정전기 처리를 수행한다.

이 방법은 본래 상이한 분말의 혼합물에만 적용된다는 사실과는 별도로, 무엇보다도 분말을 먼저 하전시킬 필요가 있으며, 다음에 직물을 이 분말을 사용하여 분말-피복하고, 이렇게 분말-피복된 직물의 여러 층을 퇴적시킨 다음에, 분말을 제조할 목적으로 정전기장을 받게하고, 여러 층을 분말 피복에 의해 도포하고, 섬유 망조직으로 침투시킨다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은, 선행 기술의 공지된 해결책의 단점을 적어도 부분적으로 해소할 수 있는 경제적인 고성능 방법을 제공하도록, 분말상 물질, 특히 섬유 또는 필라멘트에 의해 보강된 복합체의 매트릭스를 형성하려는 분말상 물질을 섬유 또는 필라멘트 매스내에 분포시킬 수 있는 해결책을 제공하는 것이다.

이러한 목적으로, 본 발명의 주제는 섬유 또는 필라멘트의 망조직 및 상기 망조직이 긴밀하게 접촉된 경질 또는 연질 매트릭스를 포함하는 복합체의 제조 방법이며, 이 방법에서 상기 매트릭스는 제1항에 따라서, 상기 망조직에 분말 형태로 혼입된 후, 상기 매트릭스를 형성하도록 전환된다. 본 발명의 주제는 또한 제14항의 방법에 따라서 수득된 열가소성 매트릭스를 갖는 복합체에 대한 예비성형품 뿐만 아니라 제15항에 따라서 수득된 복합체이다.

예상외로, 본 발명자들은 본 발명의 주제를 구성하는 방법을 밝혀냈으며, 여기에서 경질 또는 연질 복합체용 매트릭스를 형성할 수 있는 분말의 양을 직물 또는 부직포의 섬유 또는 필라멘트 망조직에, 20kV 이상의 AC 전압에서 5초 이상의 시간동안 분말 및 섬유 또는 필라멘트 망조직을 정전기장을 동시에 받게함으로써 침투시킬 수 있다.

선행 기술의 문헌에 의해 유도할 수 있다고 믿어지는 것과는 대조적으로, 적당한 양의 분말을 섬유 또는 필라멘트 물질에, 이 물질이 비교적 두꺼운 경우에조차, 직물 또는 부직포에 대해 직접, 적어도 특정한 종류의 직물 및 부직포에 대해 바로 도입할 수 있다.

수득된 결과에 의해 기계적 특성이 통상적인 방법으로 수득된 생성물에 즉시 비교되는 복합체의 제조를 예상할 수 있다. 그러나 라인에서 수행될 수 있는 이 방법을 수행하여 물질의 제조 및 처리 비용을 감소시키는 것이 가능하다.

인가된 정전기장의 전압은 바람직하게는 20 내지 150kV의 AC 전압이다. 유리하게는, 분말의 입자 크기는 200 μ m 미만, 바람직하게는 60 μ m 미만이다. 또한, 본 발명의 설명에서 섬유 또는 필라멘트 망조직이란 명칭으로 언급되는 부직포, 직물, 편직물, 편조물, 조방사 또는 다른 조립물 형태의, 적합한 기공률을 갖는 구조의 직물 표면 또는 용적을 사용하는 것이 바람직하다.

제안된 해결책의 잇점은 특히 섬유 매스에 분말을 함침시키는 작업을 1회 작업으로 수행할 수 있다는 사실에 있다. 일단 섬유 또는 필라멘트 매스가 함침되면, 다음에 필요한 것은 모두 이를 분말상 열가소성 물질이 용융되는 온도에서 가열 작업에 맡겨둘 다음에, 냉각시키는 것이다. 물론, 복합체 성분의 바람직한 형상에 따라서, 가열 작업은 이 복합체에 바람직한 성분의 형상을 제공할 목적의 주형에서 수행할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 함침을 예비성형된 섬유 또는 필라멘트 매스상에서 수행하는 것을 완전히 고려할 수 있다. 분말을 섬유 매스에 함침시키기 위해서, 열가소성 매트릭스 물질이 본 발명의 주제를 구성하는 정전 함침 작업 동안에 섬유 또는 필라멘트 매스내에 이미 분포된 경우, 용융된 열가소성 물질을 이러한 가열 작업 동안에 유동시키기 위해서, 약간의 압력이 성형 동안에 미쳐질 것이다.

본 발명의 다른 특징 및 잇점은 뒤따르는 설명 및 이를 예시하는 실시예를 검토하여 명백해진다.

다음에 기술되는 실시예는 모두 정전기 발생기의 각각의 두개의 극에 연결되고 따라서 이들 사이에 정전기장을 발생시킬 목적의 전극 두개를 형성하는 두개의 겹쳐진 평행 금속판을 사용하는 원형(prototype) 플랜트를 사용하여 제조한다. 이들 금속 판이 각각 서로 면하도록 배치된 각각의 면을 유전성 판, 예를 들어, 유기-세라믹 판으로 덮는다. 복합체를 형성하기 위해서, 섬유 또는 필라멘트의 망조직을 함침시킬 목적의 분말은 바람직하게는 하부 금속 판을 덮는 절연 판 위에 균일하게 분포시킨다. 이는 또한 섬유 망조직 위에 분포시켜 자체를 함침시킬 수 있다. 섬유 또는 필라멘트의 망조직은 두개의 전극 사이에서 분말의 상부에 배치된다.

전극을 형성하는 금속 판 사이의 거리는 1 내지 50mm로 변할 수 있다. 이 현상은 장에 민감하며, 전압은 전극 사이의 공간에 적합되어야 한다. 전극 상호간의 거리는 전류를 5 내지 50mA로 변화시킬 수 있다. 이는 전극 상호간의 거리가 증가하는 경우, 두개의 금속 판에 의해 형성되는 커패시터의 용량이 감소하고, 이에 의해 하전량, 따라서 전류를 감소시키기 때문이다.

본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위해 연구되는 다른 파라미터중에서, 동일한 전압에 대해서, AC 전압을 사용하여 우수한 결과가 수득되며, DC 전압은 분말을 침투시키지 못한다. 분말의 특성 및 입자 크기 뿐만 아니라 밀도/입자 크기 비는 또한 수득된 결과에서 중요한 파라미터이다. 또한, 이러한 분말의 최선의 침투성을 섬유 또는 필라멘트의 망조직에 부여하는 것이 바람직한 경우, 분말은 응집되는 경향을 갖지 않아야 한다. 특정 분말에는, 이것에 이것의 유동능을 개선시킬 목적으로 첨가제를 가하는 것이 유용할 수 있음이 밝혀졌다. 따라서, 분말 제조업자는 분말이 응집되는 것을 방지하기 위해서 0.3%의 알루미늄을 가했으며, 이 첨가제는 상품명 Orgasol[®](제조원: Atochem)로 시판되는 나일론-12 분말에 대한 "응집방지"제로서 공지되어 있다. 또한, 입자 크기가 200 μ m를 초과하는 분말을 사용하여 우수한 결과를 수득하는 것은 더욱 곤란함이 밝혀졌다. 수행된 시험으로부터, 분말의 입자 크기가 작을수록, 물질의 밀도가 높아지는 것으로 보인다.

입증될 수 있는 다른 요인중에서, 섬유 또는 필라멘트의 망조직으로 분말의 함침은, 이들 섬유 또는 필라멘트의 사이징을 제거한 후, 이를 정전 함침 작업에 적용하는 경우에 개선된다는 것이 밝혀진 사실을 언급할 수 있다. 이는 사이징이 섬유 또는 필라멘트를 함께 점착시키고, 결국 이의 분리를 방지하는 경향이 있기 때문이다.

연구된 다른 파라미터는 처리 시간의 파라미터이다. 섬유 또는 필라멘트의 주어진 망조직에 AC 전압을 갖는 정전기장을 인가한 지 5초에서부터 혼입된 분말의 양에 있어서 인식할 만한 차이를 발견하지 못했다. 또한 주사 전자 현미경을 사용하여, 이러한 정전기장을 비교적 긴 시간동안(5분 이하) 받은 섬유의 표면에 대한 개질을 밝혀내지 못했다.

한편, 본 발명의 주제를 구성하는 방법에 따라서 분말-피복된 섬유 또는 필라멘트 망조직을 사용하여 제조된 복합체로부터, 정전기장이 정전 분말-피복 공정 동안에 인가된 시간에 따라 측정된 특성이 개선됨이 밝혀졌다. 이러한 개선은, 섬유 또는 필라멘트를 정전기장을 받게하는 경우, 섬유/매트릭스 접착성을 증가시키고, 결국 수득된 복합체의 기계적 결과를 증가시키는 섬유 또는 필라멘트의 표면 산화에 기인하거나, 또는 분말이 섬유 망조직에 시간 경과에 따라 더욱 잘 분포된다는 사실에 기인하거나 또는 달리 두가지 현상의 혼재에 기인한다고 추정할 수 있다.

본 발명자들이 상기 플랜트 및 AC 전압을 갖는 30kV 발생기를 사용하여 수행한 시험은 유전성 물질(예: 유리, 아라미드 또는 HM 폴리에틸렌(Dyneema®))의 섬유가 이들 섬유 또는 필라멘트가, 이를 일으키는 장에 반대되는 경향이 있는 표면상의 하전을 증강시킨다는 것을 나타냈다. 결과로서, 이들 섬유는 모두 동일한 전위 이하로 하전되며, 결국 서로 반발하므로 분말의 침투를 더욱 용이하게 하는 경향이 있다.

섬유(예: 탄소 섬유)를 전도시키는 경우, 섬유 또는 필라멘트의 간격에 대한 효과를 획득할 목적으로 충분한 표면 하전을 증강시키기 위해서, 전위 차이를 더욱 크게, 일반적으로 >30kV를 인가하는 것을 고려할 수 있다.

상기 토의에서 언급된 바와 같이, 분말의 섬유 또는 필라멘트의 망조직으로의 함침은 여러 요인에 따라 다르며, 이중에서 전기장을 받게한 섬유 사이의 반발에 의해 증가하거나 실제로 형성될 수 있는 섬유 사이의 간격, 및 분말의 입자 크기는 명백히 중요한 역할을 한다.

결국, 섬유 또는 필라멘트의 망조직의 구조가 특정한 역할을 한다. 따라서, 부직포는 전기장에서 분말에 의한 함침에 유리한 구조를 처음부터 갖는다. 직물중에서, 바람직하게는 섬유가 너무 가깝게 배치되지 않은 직물, 예를 들어, 조방사로 향하는 것이 적당하다. 직물이 너무 가까운 조직을 갖는 경우, 분말을 직물로 침투시키기에 충분하게 섬유를 분리하는 것은 실제로 불가능하다. 일반적으로, 사용되는 다필라멘트 사 또는 섬유 방적사가 미세할수록, 획득된 직물은 촘촘하다. 따라서, 직물 조직은 미세 사, 그러나 조악한 다필라멘트, 특히 조악한 유리 다필라멘트를 사용하는 경우에 촘촘할 수 있으며, 형질의 1/1 구조인 경우, 비교적 조악한 유리 다필라멘트로부터 매우 촘촘한 조직을 갖는 직물을 획득하지 못한다.

직물의 그램수는 이의 구조보다 중요하지 않다. 그러나 그램수가 >300g/m²인 직물을 사용하는 경우에 최상의 결과가 밝혀짐을 언급할 수 있다. 의심 없이, 이는 그램수가 이 값 미만인 직물이 빈번하게 매우 촘촘한 간격의 미세 사로 이루어진다는 사실로부터 유래한다.

본 발명자들이 시험한 직물중에서, 본 발명자들은 3yarns/cm를 포함하는 직물 조직을 갖는 700g/m² 유리 섬유 직물에 대해 매우 유용한 결과를 획득했으며, 분말은 여기로 철저하게 침투되어 있다. 따라서, 직물이 정전기장에 배치되는 경우, 직물 조직이 분말에 의해 잘 침투될 수 있는 매우 촘촘한 간격의사를 생성하지 않도록, 이는 조악한 사로부터 제조된 직물이다.

아라미드 섬유로부터 제조된 직물을 시험하기는 더욱 곤란한데, 이는 시장에서 입수할 수 있는 것은 일반적으로 매우 촘촘한 직물이기 때문이다. 한편, 아라미드 섬유에 대해 단독으로 수행된 시험은 직물의 유사한 조직에 대해, 분말의 양 및 분포에 대해서 유리 직물의 것에 상당하는 결과를 획득한다는 것이 나타난다.

시험된 직물 물질을 사용하여, 습도 함량이 30 내지 60%로 변할 수 있는 주위 습도의 조건하에 조절된 것에 비해서 상대 습도 함량이 65%인 대기중에 조절된 것 사이의 차이를 밝혀내지 못했다. 분말에 대해서, 습윤이 분말을 응집시키는 경향이 있는 경우, 이는 바람직하지 않다.

실시예

본 발명자들은 이제 열가소성 분말이 본 발명의 주제를 구성하는 방법을 사용하여 분말 피복에 의해 도입된 각종 보강 직물 또는 부직포로부터 제조된 복합체의 몇가지 예를 시험한다.

실시예 1

사용된 직물은 Vetrotex 회사로부터의, 직물 조직을 갖는 700g/m² 유리 섬유 직물이며, 6개의 견본을 형성시켰다. 결과는 또한, 일정한 특성을 갖는 이들 견본에 대해 획득된 평균에 상당한다. 사용된 분말은 상품명 Orgasol®(제조원: Atochem)으로 시판되는 나일론-12 분말이다. 이 분말의 입자 크기는 20μm이다. 분말 및 직물을 상기 조건하에서 전기장을 30초의 시간동안 받게하고, 분말 및 직물이 배치된 전극의 간격은 10mm이다.

정전 함침 작업을 수행한 후, 복합체의 시트는 제직된 용융물의 섬유 사이에 분포된 분말을 제조한 다음에, 조립물을 복합체가 실온에서 존재할 때까지 냉각시킨다. 두께가 2.3mm인 복합체의 작은 시트가 수득되며, 이의 벌크 밀도는 1.97g/cm^3 이고, 공극 함량은 0.4%이며, 수지의 질량 비율은 40%의 용적 함량에 상응하는 21%이다. 이들 건본에 대해 측정된 기계적 특성은 요곡 강도의 경우에 129MPa이고, 요곡 탄성률의 경우에 15.2GPa이다.

실시예 2

사용된 직물 및 분말은 실시예 1에서와 동일하고, 전극 사이의 거리는 동일하지만, 분말 및 유리 직물을 30kV AC 전압 전기장을 2분의 시간동안 받게하였다.

측정된 결과는, 하나만의 변수, 즉 시간이 본 실시예 및 상기 실시예 사이에서 변했다면, 관찰하기에 흥미롭다. 본 실시예에서, 건본의 수는 9이다. 결과의 평균은 두께 2.3mm, 벌크 밀도 1.94g/cm^3 , 수지의 질량 비율 21% 및 매트릭스의 용적 함량 39%의 경우에 거의 동일한 결과를 나타낸다. 밝혀진 것은 1.6%의 약간 더 높은 공극 함량이지만, 무엇보다도 151MPa로 증가하는 요곡 강도의 실질적 개선 뿐만 아니라 16.5GPa인 요곡 탄성률의 개선이 밝혀졌다. 본 실시예에 의해 앞에서 언급한 것, 즉 심지어 약간 더 높은 분말 함량 또는 공극 함량의 변화 없이 측정된 기계적 특성이 개선됨을 확인할 수 있으며, 이들중 어떤 것은 개선되는 섬유 및 매트릭스 사이의 접착성에 대한 것을 고려하는 경향이 있지만, 이는 수행된 시험의 현 상태에서 측정가능한 지시제에 의해 판명되지 않는다.

상기 언급된 두개의 실시예와는 별도로, 복합체의 시트가 제조되는 유리 섬유 직물을 사용하여 이의 기계적 특성을 측정하도록 제조하였고, 일련의 정전 분말-피복 시험은, 분말의 질량 비율을 섬유 물질의 질량과 비교하기 위해서, 유리 섬유 부직포에 대해 배타적으로 수행하였다. 시험은 또한, 분말을 이러한 두께의 섬유 매스에 도입할 수 있는가의 여부를 알도록 5개 이하의 부직포 층을 겹쳐 놓아 수행하였다. 시험이 수행된 부직포는 Vetrotex 회사로부터 상품명 Unifilo®로 판매되는 유리 섬유 부직포이다. 이는 바늘-천공되고 이의 여러 층이 바늘 천공에 의해 함께 결합된 330g/m^2 부직포이다.

실시예 3

본 실시예는 상기 부직포 층 및 상품명 Coathylene®(제조원: Plast-Labor S.A.)으로 판매되고, 입자 크기가 38 내지 $98\mu\text{m}$ 인 폴리프로필렌(PP) 분말로부터 제조되었다. 분말 대 부직포의 최초 질량 비는 1.35이다. 분말 및 부직포를 30kV AC 전압 정전기장을 1분동안 받게하고, 분말 및 부직포가 상기 지시된 바와 같이 사이에 배치된 전극을 분리하는 거리는 10mm이다. 부직포에서 42%의 분말 비율이 측정되며, 이는 매우 만족스러운 양이다. 또한, 부직포중의 분말의 관찰된 분포는 양호하다.

실시예 4

본 실시예는 실시예 1 및 2에 대해 사용된 각각의 상기 PA-12 분말을 사용하여 두 층의 330g/m^2 Unifilo® 부직포에 대해 제조하며, 분말은 밀링 드럼에서 분쇄하였다. 처리 조건은 실시예 3에서와 동일하였다. 최초 분말/부직포 질량 비는 1이다. 부직포에서 측정된 분말의 비율은 32.30%이고, 부직포내에서 분말의 분포는 양호하다.

실시예 5

본 실시예는 상기 실시예와 동일하지만, 이 경우에 사용되는 분말은 최초 분말/부직포 질량 비가 1.13인 PP 분말이다. 부직포에서 측정된 분말의 비율은 43%이고, 부직포내에서의 분포는 양호하다.

실시예 6

본 실시예는 본 발명의 주제를 구성하는 정전 분말-피복 방법에 따라서 최초 분말/부직포 질량 비가 1인 PP 분말을 사용하여 분말-피복된 실시예 3 내지 5의 부직포로부터 함께 바늘-천공된 3개의 겹친 층을 사용하였다. 다른 조건은 실시예 3 내지 5에서의 것과 동일한다. 직물에서 측정된 분말의 비율은 42%이고, 부직포내에서 분말의 분포는 양호하다. 본 실시예는 매우 중요한 것으로 간주될 수 있고, 이는 960g/m^2 섬유 매스에 분말을 사용하여 본 발명의 주제를 구성하는 방법에 의해 완전히 침투시킬 수 있음을 나타낸다.

실시예 7

본 실시예는 상기 실시예에서와 동일한 부직포의 5개의 겹쳐진 바늘-천공 층으로부터 제조되며, 1650g/m^2 의 질량을 나타내었다. 본 실시예에서, 최초 분말 질량은 부직포의 질량과 1/1의 비이었지만, 분말의 반은 부직포 아래에 분포되고 반은 이 위에 분포되었다. 다른 파라미터, 즉 시간 및 거리는 실시예 3 내지 6에서와 유사하였다. 측정된 분말의 비율은 44%로 증가하였고, 이는 우수하며, 층내에서 관찰된 분포는 양호하다.

본 실시예는 특히 시장에서 입수가 가능한 분말 뿐만 아니라 직물 또는 부직포에 의해 제한되었다. 그러나 지금까지 수득된 결과는 이 방법의 실행가능성을 입증하며, 본 방법을 수행하는 데에 필요한 주요 파라미터가 무엇인가를 나타낸다. 본 발명은 어떠한 방식으로든 상기 실시예로 제한되지 않지만, 대조적으로 다른 직물 물질, 특히 편직물로, 다른 보강 섬유 또는 필라멘트로 및 다른 종류의 분말(예: 소결에 의해 매트릭스를 제조하기 위한 세라믹 분말)로 확대할 수 있다.

비교하기 위해서, 표 I은 상품명 TRE로 공지된 공업용 복합체와 비교한 결과를 제공한다.

지금까지 본 발명에 따르는 방법은 한 작업에 열가소성 매트릭스를 제조하는 데에 필요한 분말의 양을 도입할 목적의 방법으로서 기술되었다.

이 방법의 변형에 따라서, 특정한 경우에, 이 매트릭스를 두 단계로 도입할 수도 있으며, 제1 단계는 반드시 정전기로 수행되지 않는 분말-피복 단계로 이루어진다. 이는 이러한 제1 단계의 역할이 매트릭스를 생성하기에 충분하지 않지만, 생성된 성분의 예비성형품을 제조하기에 충분하기 때문이며, 이 분말의 역할은 섬유 또는 필라멘트의 망조직이, 냉각 후에, 성분의 바람직한 형상을 유지하도록 하는 것이다. 다음에, 제2 단계 동안에, 이러한 예비성형품을, 매트릭스를 이 예비성형품으로 제조하는 데에 필요한 분말의 잔류량을 도입하기 위해서, 앞에서 기술한 바와 같이, 정전 함침 작업을 받게한다.

본 발명에 따르는 함침 방법의 적용은 특히 복합체를 제조하기 위한 것이지만, 이들은[원문그대로] 또한 섬유 또는 필라멘트의 망조직의 함침 동안에 다른 분말을 가하거나 또는, 복합체의 매트릭스를 이에 혼입시키는 것 이외의 다른 목적으로 이들 망조직을 함침시키는 것이 바람직한 경우, 이 망조직을 이들 다른 분말을 사용해서만 실제로 함침시킬 수 있다. 따라서, 다른 분말, 예를 들어, 무기 분말, 열경화성 중합체의 분말 또는 취입제의 분말을 사용하여 함침시킬 수 있다.

함침에 사용되는 분말은 또한 직물에 하나 이상의 추가 기능을 도입하는 데에 사용할 수 있다. 따라서, 예를 들어, 전도되는 항균성 또는 살진균성 분말을 단독으로 또는 다른 분말과의 혼합물로서 혼입시킬 수 있다. 또한, 물질에 광택 및/또는 절연 특성을 제공하는 충전제, 예를 들어, 중공 볼 또는 취입제를 도입할 수도 있다. 이들 분말 또는 충전제를 직물 구조에 고정시키기 위해서, 이를 수지로 피복할 필요가 있으며, 이중에 어떤 것은 통상적인 기술을 사용하여 수행할 수 있는 것이다.

최종적으로, 물질에 추가 기능을 도입하기 위해 사용되는 분말은 또한, 복합체의 경우에, 상기 분말을 매트릭스의 것과 혼합하여 도입할 수 있다.

분말 피복으로 제한되고, 여기에서 3 또는 4층의 Unifilo® 부직포로 이루어진 섬유 물질에 혼입되는 분말의 비율의 측정으로 제한되는 다른 실시예에 따라서, 다른 분말 또는 충전제를 혼입시켰다. 이들 시험은 10mm 분리된 판 형태의 전극 및 전압이 40 내지 50kV에서 변하는 AC 전류를 사용하여 수행하였다.

실시예 8

본 실시예에서는 정전기장을 30초동안 인가하여 42중량%의 $60\mu\text{m}$ PP가 3개의 바늘-천공된 Unifilo® 층에 혼입되었다.

실시예 9

42중량%의 중공 유리 미소구가 4개의 바늘-천공된 Unifilo® 층에 혼입되었다. 함침 방법은 정전기장을 2분동안 인가하여 수행하였다.

실시예 10

정전기장을 2분동안 인가하여 42%의 분말상 PPS가 4층의 Unifilo[®]로 이루어진 바늘-천공된 직물에 혼입되었다. 초기 분말의 72%가 넘게 혼입되었음이 주목된다.

[표 1]

견본	섬유함량 (%)	공극함량 (%)	요곡강도 (MPa)		요곡률 (GPa)	
			경사	위사	경사	위사
TRE	38	1.09	87	121	3.035	4.300
시트 1	50	4.47	134	136	6.338	6.213
시트 4	44	-0.3	137	139	5.54	5.419
시트 5	44	4.71	105	122	4.562	5.174
시트 8	44	1.19	142	144	5.732	5.747
시트 11	50	1.08	134	130	5.809	5.643
시트 12	46	0.20	127	145	5.687	6.329

(57) 청구의 범위

청구항 1.

섬유 또는 필라멘트 망조직에 분말을 정전 함침시키는 방법, 특히 상기 망조직이 긴밀하게 접촉된 경질 또는 연질 매트릭스를 포함하는 복합체를 제조하는 방법에 있어서, 한쪽에 분말 및 다른 한쪽에 섬유 또는 필라멘트의 상기 망조직을 두개의 전극 사이에 배치하고, 상기 전극을 서로 전기 분리시키고, 상기 전극을 AC 전압 정전기 발생기의 극에 각각 연결시켜 상기 전극 사이에 놓인 상기 분말 및 상기 섬유 또는 필라멘트 망조직이 AC 전압이 5kV 내지 200 kV인 정전기장을 2초 이상의 시간동안 동시에 받도록 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 5초 내지 5분의 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 분말의 입자 크기가 400 μ m 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 섬유 또는 필라멘트가 영률이 50GPa 보다 큰 물질로부터 제조됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 섬유 또는 필라멘트의 상기 망조직이 부직포 형태인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 섬유 또는 필라멘트의 상기 망조직이 직물 형태인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 섬유 또는 필라멘트의 상기 망조직이 편직물 형태인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 필라멘트의 상기 망조직이 조방사 형태인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 섬유 또는 필라멘트의 상기 망조직을 사전 탈사이징 작업을 받게 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 함께 들러붙거나 응집되는 경향을 감소시킬 목적의 첨가제를 상기 분말에 가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서, 섬유 또는 필라멘트의 상기 망조직이 분말의 두가지 공급원 사이에 배치되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 1 항에 있어서, 섬유 또는 필라멘트의 상기 망조직이 5 내지 3000g/m²인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 1 항에 있어서, 상기 연속 매트릭스가 열가소성 물질로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 1 항에 있어서, 예비성형품을 성형시킬 수 있는 분말상 열가소성 물질의 양을 혼입시킴으로써 상기 매트릭스를 먼저 혼입시킨 다음에, 매트릭스를 형성하는 데에 필요한 분말의 잔류량을 혼입시키기 위해서, 상기 예비성형품을 상기 정전기장에 상기 분말과 함께 배치하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

매트릭스의 용적 함량이 5 내지 90%인 것을 특징으로 하는, 제1항에 따르는 방법에 의해 수득된 복합체.

청구항 16.

요곡 탄성률이 12GPa 보다 크고, 요곡 강도가 120MPa 이상인 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따라서 수득된 복합체.

청구항 17.

공극 함량이 3% 미만인 것을 특징으로 하는, 제 1 항에 따라서 수득된 복합체.

청구항 18.

제 14 항의 방법에 따라서 수득된 열가소성 매트릭스를 사용하는 복합체용 예비성형품.