

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C03C 25/02

(11) 공개번호 특1998-701234  
(43) 공개일자 1998년05월 15일

(21) 출원번호	특1997-704623		
(22) 출원일자	1997년07월05일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR 96/001693	(87) 국제공개번호	WO 97/017304
(86) 국제출원출원일자	1996년 10월 29일	(87) 국제공개일자	1997년 05월 15일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 아일랜드 이태리 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 폴란드 그리스 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 체코 헝가리 일본 대한민국 멕시코 노르웨이 슬로바키아 터키 우크라이나 미국 폴란드		
(30) 우선권주장	95/13128 1995년 11월 07일 프랑스(FR) 96/000067 1996년 01월 05일 프랑스(FR)		
(71) 출원인	비트로텍스 프랑스 윌러 르네		
(72) 발명자	프랑스 에프-73000 샹베리 아브뉴 데 폴라 130 모아로 빠트릭 프랑스 에프-73190 꾸리엔느 리유-디 베르네이 레르 안		
(74) 대리인	프랑스 에프-73000 샹베리 포부르 몽멜리앙 456 이병호, 최달용		

**심사청구 : 없음**

**(54) 유리 스트랜드 호제 조성물, 이를 사용하는 방법 및 수득되는 생성물 Glass yarn sizing composition, method using same and resulting products**

**요약**

본 발명은 점도가 400cP 이하이고 5중량% 미만의 용매와 하나 이상의 열중합 가능한 염기 시스템을 포함하는 용액을 포함하는 유리 스트랜드 호제 조성물을 기술한다. 당해 염기 시스템은 분자량이 750 미만인 성분을 60중량% 이상 및 하나 이상의 에폭시 반응성 작용 그룹을 갖는 하나 이상의 성분과 하나 이상의 무수물 반응성 작용 그룹을 갖는 하나 이상의 성분의 혼합물을 60중량% 이상 포함한다. 본 발명은 당해 조성물을 사용하는 방법 및 당해 조성물로 피복 생성된 스트랜드도 또한 기술한다.

**명세서**

[발명의 명칭]

유리 스트랜드 호제 조성물, 이를 사용하는 방법 및 수득되는 생성물

본 발명은 유리 스트랜드용 호제 조성물에 관한 것으로, 당해 조성물은 열에 반응성이다. 본 발명은 또한 당해 조성물을 사용하여 강화성 유리 스트랜드를 제조하는 방법 뿐만 아니라 수득된 유리 스트랜드 및 이 스트랜드로부터 제조된 복합재에 관한 것이다.

본문 내용에서, 중합, 중합하는, 중합가능한 등은 각각 중합 및/또는 가교결합, 중합하고/하거나 가교결합하는, 중합가능한 및/또는 가교결합가능한으로 이해된다.

강화성 유리 스트랜드는 공지된 방법으로 다이 오리피스로부터 유동하는 용융된 유리 스트림으로부터 제조된다. 이러한 스트림은 연속 필라멘트의 형태로 연신된 후에 이러한 필라멘트는 염기 스트랜드로 게더링되어 수집된다.

이들을 스트랜드 형태로 게더링 하기 전에, 필라멘트는 호제 장치를 통과시켜 호제로 피복시킨다. 이러한 침착은 스트랜드 제조에 필요하고, 이들을 다른 유기 물질 및/또는 무기 물질과 배합하여 복합재를 제조할 수 있다.

제1위치에서, 호제는 윤활제로서 작용하고 상기한 공정 동안 다양한 장치에 걸쳐 스트랜드의 고속 마찰에 의한 마모로부터 스트랜드를 보호한다.

호제는 또한, 특히 중합 후에, 상기한 스트랜드의 결합성, 즉 스트랜드 내에서 필라멘트 서로의 결합력을 보장할 수 있다. 이러한 결합성은 특히 스트랜드에 강한 기계적 응력이 가해지는 텍스타일 응용 후에 추구된다. 정말로 필라멘트가 서로 거의 결합되지 않는다면, 텍스타일 기계를 보다 쉽게 차단하여 중단시킨다. 결합성을 나타내지 않는 스트랜드는 취급하기가 한층 더 어렵다.

호제는 또한 강화된 물질에 의해 스트랜드의 습윤 및/또는 침지를 촉진시키고 상기한 스트랜드와 상기한

물질 사이에 결합의 형성을 돕는다. 이러한 물질 및 스트랜드로부터 수득한 복합재의 물리적 특성은 특히 상기한 스트랜드에 대한 상기한 물질의 점착력의 품질 및 상기한 물질에 의해 습윤되고/되거나 침지되는 상기한 스트랜드의 능력에 따른다.

호제 조성물은 충분히 안정해야 하고 이들을 통과해야 하는 필라멘트의 연신율(수십 m/s)과 일치해야 한다. 이들은 특히 필라멘트의 통과로 발생하는 전단에 내성이어야 하고 상기한 비율에서 이들의 표면을 적절하게 습윤시켜야 한다. 이들이 열충합되는 경우, 이들은 다이에서 안정하게 존재할 수 있을 정도로 충분히 높은 반응 온도를 나타내어야 한다. 또한, 이러한 조성물이 중합 후에, 최대의 전환도(호제에서, 반응할 수 있는 반응성 작용 그룹을 열처리하기 전에, 레벨까지 열처리한 후 호제에서 반응된 작용성 그룹의 레벨의 비율에 상응하는 정도)를 나타내어 특히 일정한 품질의 스트랜드가 수득된다(시간에 따라서 변화될 수 있다고 기대된 이론적인 정도보다 훨씬 이하의 전환도를 나타내는 호제)는 것을 보장하는 것이 바람직하다.

일반적으로 사용되는 대부분의 호제는 보다 효과적이기 위해서 필라멘트 상에 대량으로 침착되지만 취급하기가 용이한 수성 호제이다. 일반적으로 물은 상기한 호제의 90중량%(특히 점도때문에)이고, 이는 이들이 강화제로서 사용되기 전에 스트랜드의 건조에 필요하고, 물은 스트랜드와 강화되는 물질 사이의 우수한 점착력에 유해할 수 있다. 상기한 건조 작업은 길고 비경제적이며, 스트랜드의 제조조건에 적응해야 하며 이들의 효율은 항상 최적이지는 않다. 이들이 스트랜드 연신 작업 동안(즉, 필라멘트와 함께 게더링 함으로써 수득된 스트랜드를 수집하기전) 필라멘트 상(WO 제92/05122호) 또는 스트랜드 상(US-A 제 3,853,605호)에서 수행될 경우, 이들은 각 다이에 건조 장치의 설치를 필요로 하고, 이들이 스트랜드 권취 용기 상에서 수행될 경우, 이들은 권취 용기 내에 호제 성분의 불균일하고/하거나 선택적인 이동의 위험(이들의 특성 때문에, 이미 스트랜드 상에 불균일하게 분포되는 경향을 갖는 수성 호제)과 스트랜드를 착색하거나 권취 용기를 변형시키는 현상을 유발할 수 있다. 권취 용기의 변형은, 건조시키지 않고, 수성 호제로 피복된 파인(fine) 스트랜드(즉, 300 내지 600tex(g/km) 미만의 계수 또는 단위 길이당 질량을 나타낸다)의 직선자의 권취 용기 상에서 관찰된다.

몇몇 예외적인 특허가 비수성 호제를 기술하지만, 이러한 호제는 일반적으로 취급하기에 문제가 있고, 이들의 독성 때문에, 주변 사람들의 건강에 유해하고/하거나 이러한 호제를 가열(미국 제4,604,325호)하거나 적합한 제제를 첨가한(미국 제4,609,591호)으로써 해결할 수 있는 정도의 문제를 갖는 유기 용매를 포함한다. 이러한 호제는 또한 각 다이 아래에 특정 장치의 설치를 자주 필요로 하고, 이는 특히 스트랜드가 권취 용기의 형태로 수집될 경우, 권취 용기를 수득하기 전에 스트랜드를 처리하여 각각의 권취 용기의 회전이 서로 고착시키는 것을 방지하는 것이 필요하며, 이러한 고착 현상은 스트랜드를 해사시키는 것을 어렵게 한다. 작업 조건에 따른 상기한 처리의 효율은, 예를 들어 가화된 스트랜드를 방사선 처리하여 이들에 만족스러운 결합성을 부여하고 이들을 취급할 수 있도록 함(미국 특허 제5,049,407호)으로써 호제를 중합시킴을 포함한다. 그러나, 중합된 호제는 필라멘트가 서로에 대해 활주되는 것을 방지하고, 이러한 유동성의 부재는, 이들이 절단된 경우, 호제의 기계적 퇴화에 의해 스트랜드를 산란시키고 유동성의 부재는 사용된 스트랜드가 결합성을 나타내고 가요성이어야 하는 텍스타일 응용에서 문제를 발생시킬 수 있다.

본 발명의 대상은 상기한 결점을 나타내지 않는 개선된 호제 조성물이고, 이러한 조성물은 유리 스트랜드를 피복하고 가열하에 중합될 수 있고, 심지어는 중합전에 가화된 스트랜드를 용이하게 취급할 수 있도록 하며 이들에게 이들의 후속적인 처리에 적합한 가요성을 부여하고, 중합후에 스트랜드 상에 우수한 결합성을 부여하며 높은 전환도를 나타내고, 마모로부터 스트랜드를 효율적으로 보호하는 것외에, 특히 다이에서 특히 안정하고 필라멘트의 연신율에 적합한 우수한 기계적 특성을 나타내는 복합 제품 제조용 강화된 여러 물질과 배합될 가능성을 부여한다.

본 발명의 또 하나의 대상은 가화된 유리 스트랜드의 개선된 제조방법 및 취급이 용이하고 개선된 특성을 나타내는 가화된 유리 스트랜드로, 이러한 스트랜드는 복합재 제조용 유기 및/또는 무기 물질을 효율적으로 강화할 수 있다.

본 발명에 따르는 호제 조성물은 점도가 400cP 이하이고, 5중량% 미만의 용매와 분자량이 750 미만인 성분을 60중량% 이상 및 하나 이상의 에폭시 반응성 작용 그룹인 성분(들)과 하나 이상의 무수물 반응성 작용 그룹인 성분(들)의 혼합물을 60중량% 이상 포함하는 열충합가능한 염기 시스템을 포함하는 용액을 포함한다.

본 발명은 또한 하나 또는 다수의 다이의 기재에 정렬된 다수의 오리피스로부터 유동하는 다수의 용융된 유리 스트림을 하나 또는 다수의 연속 필라멘트의 시이트 형태로 연신시킨 다음, 필라멘트를 이동성 지지체 상에서 수집된 하나 또는 다수의 스트랜드와 함께 게더링하여 가화된 유리 스트랜드를 제조하는 방법에 관한 것으로, 이 방법은 연신 동안 및 필라멘트와 함께 스트랜드로 게더링하기 전에, 필라멘트의 표면에 상기한 호제 조성물을 침착시킴을 포함한다.

본 발명은 또한 상기한 조성의 호제로 피복되고 상기한 방법에 따라서 수득된 스트랜드에 관한 것이다.

이어서, 에폭시 성분(들) 및 무수물 성분(들)은 각각 하나 이상의 에폭시 반응성 작용 그룹인 성분(들) 및 하나 이상의 무수물 반응성 작용 그룹인 성분(들)으로 이해된다.

본 발명에 따르는 조성물에 있어서, 가능한 용매는 필수적으로 특정 중합가능한 화합물을 용해시키는데 필요한 유기 용매이다. 제한된 양으로 존재하는 이러한 용매는 이들을 제거하기 위한 특정 처리를 필요로 하지 않고, 대부분의 경우 본 발명에 따르는 호제는 또한 용매, 즉 용액에서 단지 용매로서 작용하는 화합물을 전혀 포함하지 않는다.

이의 저점도(400cP 이하, 바람직하게는 200cP 이하) 때문에, 본 발명에 따르는 호제 조성물은 직접 공정에 의해 유리 스트랜드로 제조하는 조건에 적합하며, 당해 조성물의 점도는 연신율과 이를 통과하여 발생하는 필라멘트의 직경의 함수로서 선택된다. 본 발명에 따르는 조성물은 스트랜드 상에서 스트랜드의 연신율과 상용성인 습윤율도 나타낸다.

본 발명에 따르는 열중합가능한 염기 시스템은 가호하는데 필수적이고 중합된 호제의 구조에 참여하는 필수적인 함수를 갖는 화합물 또는 화합물들을 의미하고, 이러한 화합물은 열중합가능하다. 일반적으로, 염기 시스템은 본 발명에 따르는 호제 조성물의 60 내지 100중량%, 주로 당해 조성물의 70 내지 99.5중량%, 대부분의 경우, 당해 조성물의 75 내지 90중량%를 나타낸다.

염기 시스템은 대부분 에폭시 성분(들)과 무수물 성분(들)으로 구성되고(대부분의 경우, 바람직하게는 80 내지 100중량% 이하), 이러한 성분의 혼합물의 사용으로 중합후에, 중합된 호제의 구조에 주된 참여제로서 에폭시 무수물(폴리에스테르) 공중합체를 수득할 수 있고, 가호된 스트랜드의 특성은 이러한 구조에 직접 따른다.

또한, 염기 시스템은 대부분 분자량이 750 미만인 성분(들)을 포함하고(바람직하게는 70 내지 75중량% 이상 내지 100중량% 이하), 이/이들 성분(들)은 통상적으로 상기한 에폭시와 무수물 성분의 일부를 주로(대부분의 경우, 전적으로) 형성한다.

본 발명에 따라서 바람직하고 일반적으로, 분자량이 750 미만인 상기한 성분의 분자량은 500 미만이다. 마찬가지로, 본 발명에 따르는 대부분의 경우 바람직하게, 이러한 성분은 단량체(후속적으로 설명되는 바와 같이, 1작용성 또는 다작용성)이지만, 염기 시스템도 분자량이 750 미만인 성분을 올리고머 또는 부분 중합된 작용성 그룹을 함유하는 중합체의 형태로 포함할 수 있다.

특정 양태에 따라서, 본 발명에 따르는 염기 시스템은 중합된 호제의 구조에 참여하는 성분(들)을 소량 포함하지만, 에폭시 또는 무수물 작용성 그룹을 나타내지 않고/않거나 보다 높은 분자량을 나타내지 않는다.

특히 만족스러운 결과를 수득하도록 하는 본 발명의 바람직한 양태에 따라서, 염기 시스템은 단지 하나 이상의 에폭시 또는 무수물 반응성 작용 그룹인 성분을 포함하고/하거나, 단지 분자량이 750 미만인 성분을 포함할 수 있다.

염기 시스템에 사용될 수 있는 에폭시 또는 무수물 성분은 에폭시와 무수물 작용성 그룹 사이에 하나(1작용성 성분) 또는 다수의 동일한 반응성 작용 그룹(다작용성 그룹)을 나타낼 수 있다.

염기 시스템의 에폭시 성분 또는 성분들은 특히 다음과 같은 성분 하나 이상일 수 있다: C<sub>4-16</sub> 지방족쇄를 갖는 알킬 글리시딜 에테르 등; 크레실- 또는 페닐- 또는 노닐페닐- 또는 p-3급-부틸페닐- 또는 2-에틸헥실-글리시딜 에테르 등; 리모넨 에폭사이드; 사이클로헥센 모노옥사이드; 다용도산 또는 네오데칸산의 글리시딜 에테르; 및 기타(1작용성 성분인 상기한 성분); 1,4-부탄디올 또는 네오펜틸 글리콜 또는 레조르시놀 또는 사이클로헥산디메탄올 또는 1,6-헥산디올 또는 디브로모네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르 등; 비스페놀 A 또는 F의 디에폭시화 유도체; 3,4-에폭시사이클로헥실미탈 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트; 비스(3,4-에폭시사이클로헥실)아디페이트; 폴리글리콜 디에폭사이드; 헥사하이드로프탈산 무수물의 디글리시딜 에스테르; 디글리시딜하이드엔도인; 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)-5,5-스피로-(3,4-에폭시사이클로헥실)-m-디옥산, 비닐사이클로헥센 디옥사이드; 트리메틸올레탄 또는 트리메틸올프로판 또는 트리 스페닐올레탄 트리글리시딜 에테르 등; 야자유의 트리글리시딜 에테르; p-아미노페놀의 트리글리시딜 에테르; 테트라(p-글리시독시페닐)에탄; 4,4'-(디글리시딜아미노)디페닐에탄; 지방족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르, 에폭시화 폴리부타디엔; 에폭시크레졸 노볼락 또는 에폭시페놀 노볼락 수지; 트리글리시딜 이소시아누레이트; N,N,N',N'-테트라글리시딜- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -비스(4-아미노페닐)- 또는 N,N,N',N'-테트라글리시딜- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -비스(4-아미노-3,5-디메틸페닐)-p-디이소프로필벤젠 등; 및 기타(다작용성 성분인 상기한 성분).

일반적으로 본 발명에 따라서, 염기 시스템의 에폭시 성분(들)의 비율은 호제 조성물의 15 내지 85중량%, 주로 호제 조성물의 약 25 내지 약 70중량%이다. 대부분의 경우, 호제 조성물의 35 내지 60중량%이다.

염기 시스템의 무수물 성분 또는 성분들은 특히 다음과 같은 성분 하나 이상일 수 있다: 메틸비사이클로 [2.2.1]헵텐-2,3-디카복실산 무수물; 헥사하이드로프탈산 무수물; 도데실석신산 무수물; 프탈산 무수물; 1,4,5,6,7,7-헥사클로로비사이클로 [2.2.1]헵텐-5-엔-2,3-디카복실산 무수물; 엔도-시스-비사이클로 [2.2.1]헵텐-2,3-디카복실산 무수물; 테트라클로로프탈산 무수물; 피로멜리트산 이무수물; 1,2,3,4-사이클로펜탄테트라카복실산 이무수물; 폴리아젤라산 다가무수물; 폴리세박산 무수물; 글루타르산 무수물; 또는 교대로 기타 폴리에스테르 무수물; ; 브로모-또는 디브로모프탈산 무수물; ; 사이클릭 설포피발산 무수물; 비사이클로디카복실산 무수물; ; 디페녹시포스피닐석신산 무수물; 2-알킬렌글루타르산 무수물; 폴리(지환족 무수물); 스티렌-말레산 무수물; 사이클로옥타디엔-말레산 무수물; 퍼클로로쿠말린-말레산 무수물; 미르센 모노에폭사이드-말레산 무수물; 사이클로헥사디엔-디카복실산-말레산 무수물; 폴리(사이클로필라렌트펜타디에닐)-말레산 무수물; 트리멜리트산 무수물 유도체(네오펜틸 글리콜의 비스트리멜리트산 무수물, 트리카복실산 무수물 및 에스테르 또는 아민의 애시돌리시스의 생성물, 트리멜리트산 무수물의 옥시알킬화 유도체); 페닐렌비스(3-부탄디카복실산)의 유도체; 벤조페논테트라카복실산의 이무수물; 페닐알킬-펜탄테트라카복실산의 이무수물; 알킬 치환된 트리사이클로데칸카복실산의 이무수물 및 디카복시테트라하이드로나프탈렌석신산의 이무수물 등.

본 발명에 따라서 일반적으로, 염기 시스템의 무수물 성분(들)의 비율은 호제 조성물의 5 내지 65중량%, 주로 호제 조성물의 약 10 내지 55중량%이다. 대부분의 경우, 호제 조성물의 15 내지 45중량%이다.

바람직하게는, 본 발명에 따라서, 염기 시스템의 성분 및 염기 시스템 내의 이들의 레벨(또는 비율 또는 양)은 무수물 반응성 위치의 수 대 대조적인 에폭시 반응성 위치의 수의 비(r)가 0.2 내지 6(하나의 에폭시 작용성 그룹은 하나의 에폭시 반응성 위치로 계수되고 하나의 무수물 작용성 그룹은 두개의 무수물 반응성 위치로 계수된다)이도록 선택하여, 특히 중합 열처리 동안 에폭시-무수물(폴리에스테르) 공중합체를 형성시켜 호제 조성물의 만족스러운 중합을 가능하게 한다. 본 발명에 따르는 대부분의 경우, 상기한 비(r)는 0.3 내지 4이고, 바람직하게는 약 0.4 초과 내지 약 2.0 이하로 보다 안정한 디에스테르 형태의 에폭시-무수물 공중합체의 형성을 촉진시킨다(그러나, 비(r)가 1을 초과할 경우, 모노에스테르 형태의 공중합체의 형성이 제외되지 않고, 모노에스테르 형태의 공중합체의 형성은 특정 매트릭스의 강화에서 잇점을 나타낼 수 있다.

본 발명의 한 양태에서, 호제 조성물은 염기 시스템외에, 주로 염기 시스템의 무수물 성분 또는 성분들이 거의 반응성이 없는 경우 및/또는 임의로, 염기 시스템에 지환족 에폭시 성분이 결합된 경우, 무수물 및/또는 에폭시 작용성 그룹의 개방을 촉진시킴으로써 가열하여 호제의 중합을 촉진시키는 하나 이상의 특정 촉매를 포함한다. 이러한 촉매는 바람직하게는 아미노 유도체(예: 트리알킬아민, 헥사메틸렌테트라아민, 아닐린/포름알데히드 축합 생성물, 치환된 아닐린/지환족 알데히드(엔하이드로부터리알데히드/톨루이딘) 축합물, 에폭시-아민(N-(2,3-디에폭시프로필)아닐린), 염기성 3급 아민, N,N-디알킬알칸올아민, 다가산의 아미노 염, 4급 암모늄 염, 4급 이미다졸린 염, 디시아노디아미드 등), 또는 붕소 및 인의 유도체(예: 암모늄 유기붕소 염, 트리알칸올아민 보레이트, 플루오로보레이트, 유기치환된 포스핀 등), 또는 금속 유도체(예: 사염화주석(SnCl<sub>4</sub>), 2가 주석 염, 에폭사이드 그룹, 마그네슘, 바륨, 아연 또는 카드뮴 산화물을 함유하는 금속 킬레이트 등), 또는 알콜로부터 교대로 선택된다.

에폭시와 무수물 성분의 중합은 물의 존재(심지어 소량)로, 호제 성분의 하이드록실 또는 카복실 그룹(예를 들어, 가수분해된 실란의 존재)에 의해, 주위 공기 중의 수분 등에 의해서 개시될 수도 있다. 상기한 바와 같은 촉매의 부재시, 비(r)는 또한 일반적으로 3 미만이고, 바람직하게는 2 미만이다.

호제 조성물에서 단독으로 촉매로서 작용하는 상기한 특정 성분의 레벨은 호제 조성물의 3중량% 미만이고, 대부분의 경우 1중량% 미만이며, 바람직하게는 호제 조성물의 0.5중량% 이하이다. 하기에 설명되는 바와 같이, 무수물 성분의 개방을 촉진시키는 촉매의 존재는 반응성이 보다 낮은 무수물을 사용하게 하고 호제의 중합 온도를 낮출 수 있다. 대조적으로, 매우 반응성 무수물 성분(예: 프탈산 무수물, 말레산 무수물 또는 석신산 무수물)인 경우, 촉매의 존재는 일반적으로 회피된다.

염기 구조 및 특정 촉매(들)외에, 본 발명에 따르는 조성물은 소량의 첨가제를 포함할 수 있고, 이러한 첨가제는 염기 시스템과는 대조적으로, 호제의 구조에는 필수적인 참여제는 아니지만 호제 조성물에 특이한 특성을 제공한다. 비록 이러한 첨가제들이 염기 시스템과 상이할지라도, 그럼에도 불구하고 첨가제들은 염기 시스템의 화합물과 같이 열중합가능하다.

따라서, 본 발명에 따르는 조성물은 첨가제로서, 호제를 유리에 부착시킬 수 있는 하나 이상의 커플링제를 포함할 수 있고, 커플링제 또는 제제들의 비율은 호제의 0 내지 25중량%, 바람직하게는 호제의 20중량% 이하이다. 이러한 제제는 다음과 같은 성분 중의 하나 이상일 수 있다: 실란(예:  $\gamma$ -글리시옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴로일옥시-프로필트리메톡시실란, 폴리에톡실화-프로폭시화 트리메톡시실란,  $\gamma$ -아실로일옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 페닐아미노프로필트리메톡시실란 등), 티타네이트, 지르코네이트 및 실록산 등.

본 발명에 따르는 조성물은, 첨가제로서, 단지 활주제로서 작용하고 스트랜드 연신을 촉진시키는 필름 형성제를 0 내지 10중량%, 바람직하게는 5중량% 이하의 비율로 포함할 수도 있다. 이러한 제제 또는 제제들이 존재하면 필라멘트가 고속(40m/s 이상)으로 연신되고/되거나 이들이 매우 미세할 경우, 호제 장치 상에서 필라멘트의 상당한 마찰을 방지하지만, 이러한 제제들은 비싸고 복합재의 기계적 특성을 감소시킬 수 있다. 이러한 스트랜드 연신제는 다음과 같은 성분 중의 하나 이상일 수 있다: 실리콘, 실록산 또는 폴리실록산(예: 글리시딜(린)폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -아실로일옥시폴리디메틸실록산 등) 및 실리콘 유도체(예: 실리콘 오일 등).

본 발명에 따르는 조성물은, 첨가제로서, 필수적으로 윤활제로서 작용하는 하나 이상의 텍스타일 가공제를 0 내지 15중량%, 바람직하게는 0 내지 8중량%의 비율로 포함할 수도 있다. 이러한 텍스타일제는 다음과 같은 성분 중의 하나 이상일 수 있다: 지방 에스테르(임의로 에톡실화 또는 프로폭실화됨), 글리콜 유도체(특히, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜의 유도체)(예: 이소프로필 또는 세틸 팔미테이트, 이소부틸 스테아레이트, 데실 라우레이트, 에틸렌 글리콜 아디페이트, 분자량이 2000 미만인 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜, 이소프로필 스테아레이트 등).

당해 호제는, 첨가제로서, 강화되는 물질에, 특히 시멘트 물질에 적용하기 위한 하나 이상의 제제를 포함할 수도 있다.

마모로부터 스트랜드를 효율적으로 보호하는 본 발명에 따르는 호제 조성물은 특히 다이에서 안정하고(본 발명에 따르는 조성물은 100°C 전에는 전혀 중합되지 않고, 온도가 70°C를 초과하지 않는 다이에 적용한다), 필라멘트의 연신율에 적합하며, 중합 전에 건조 작업에 따른 필요가 없거나 스트랜드 상에 침착과 가호된 스트랜드를 수집하는 작업 사이의 특정 처리에 따른 필요가 없다.

또한, 본 발명에 따르는 조성물이 연신 동안 필라멘트 상에 침착되는 경우, 이들의 표면 전체에 걸쳐 매우 빠르게 전개되어 이들 각각에 대한 진정한 보호성 필름을 형성한다. 따라서, 필라멘트와 함께 게더링하여 수득하고 열적으로 처리되지 않은 조성물(즉, 아직 중합되지 않음)로 피복된 스트랜드는 서로 활주될 수 있는 한 다발의 피복된 필라멘트로 구성된 다음, 이어서, 이러한 스트랜드는 높은 가요성을 나타내는데, 이 가요성은 스트랜드가 절단되는 경우에 특히 유리하고, 필라멘트의 피복은 또한 마모로부터 추가로 보호한다. 이러한 스트랜드가 통상적인 의미의 용어로 결합성을 나타내지 않는다는 것은, 다시 말해 호제에 소량으로 존재하는 필름 형성제를 고착시킴으로써 발생할 수 있는 것과 같은 호제의 구성 성분 하나 또는 다수에 의해 발생하는 접착력에 의해서 서로 부착되는 필라멘트로 구성되지 않는다는 것이다. 이럼에도 불구하고, 아직 중합되지 않은 조성물로 피복된 이러한 스트랜드는 취급하기 용이하고, 권취 용기의 형태로 권취될 경우, 이것은 중합 처리 전에 호제를 적용하지 않고 권취 용기로부터 쉽게 추출할 수 있다. 아직 중합되지 않은 호제 조성물로 피복된 스트랜드는 또한 강화되는 물질에 의한 습윤 및 침지에 대하여 매우 우수한 경향을 가져서 침지가 보다 더 빠르게 일어나고 이렇게 수득된 복합재는 보다 균질한 외관 및 다수의 개선된 기계적 특성을 나타낸다.

이들을 구성하는 필라멘트의 접착력에 의한 스트랜드의 적절한 결합성은 호제 조성물을 가열하여 중합한 후에 수득된다. 이러한 결합성은 강한 기계적 응력을 받아야 하는 스트랜드, 예를 들어 텍스타일 응용(스트랜드가 편직될 경우, 조성물의 비(r)가 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2이다)에 관하여, 또는 경우에 따라, 절단 후에 유기 및/또는 무기 물질을 강화시키는 컷 스트랜드에 관하여 추구된다. 이러한 경우에, 각각 텍스타일 응용에 스트랜드를 사용하거나 컷 스트랜드를 강화되는 물질과 배합시키기 전에 호제를 중합

시키는 것이 바람직하다.

특히 호제의 중합 후에 수득된 결합성은 중요한 반면, 스트랜드 상의 호제의 레벨은 상대적으로 낮다(호제 조성물로 피복되고/되거나 본 발명의 방법에 따라서 수득된 스트랜드의 정화시의 손실은 3중량%를 초과하지 않는다). 효과적이기 위해서 스트랜드 상에 침착되어야 하는 호제 조성물의 양은 유리하게는 중요하지는 않지만, 결합성을 포함하여 매우 우수한 특성을 나타내는 스트랜드를 수득할 수 있도록 한다(수득된 결합성은 0.6중량% 정도의 필라멘트 상의 호제 레벨만큼 높다).

본 발명에 따르는 호제 조성물은 또한 중합 후에 최대 전환도, 예를 들어 무수물 성분의 전환도가 비(r)가 약 1 미만일 경우, 거의 100%임을 나타낸다.

또한, 놀랍게도 본 발명에 따르는 스트랜드의 인장 강도와 같은 특성이 스트랜드를 노화시키기 전보다 습윤성 환경에서 노화를 시작한 후가 더 낮다는 것이 관찰된다.

유리하게도 본 발명에 따르는 스트랜드는 우수한 기계적 특성을 나타내는 복합재를 제조하기 위해서 강화되는 다수의 물질과 배합될 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물은 스트랜드가 강화되는 물질, 특히 유기 물질 및 특히 에폭시 물질과 상용성이고 시멘트 물질과 같은 무기 물질과도 상용성하도록 한다. 이는 또한 강화되는 물질에 의한 가화된 스트랜드를 침지시킬 수 있도록 한다. 본 발명의 조성물은 로빙, 케이크, 콤 및 매트 형태로 수집된 연속 스트랜드 제조 또는 컷 스트랜드 제조에 특히 적합하고, 이들 상이한 스트랜드는 직경 범위가 약 5 내지 24 $\mu$ 일 수 있는 필라멘트로 구성된다. 본 발명에 따르는 호제 조성물은 통상적인 수성 호제와는 대조적으로 로빙 형태로 수집된 파인 스트랜드(600tex 미만의 수)의 제조에 특히 적합하다.

유리하게는 본 발명의 호제 조성물은 본 발명의 공정 동안 스트랜드로 수집되는 필라멘트 상에 침착된 다음, 가열 처리하에 중합되고, 이러한 가열 처리는 스트랜드 연신 작업과 무관하게 발생하며(따라서 장치는 각각의 다이 아래에 필요하지는 않는다) 스트랜드 연신 후의 상이한 공정 단계에서 수행될 수 있다.

열 처리는 특히 수집된 스트랜드 상에서 또는 복합재의 제조 동안 가화된 스트랜드를 유기 물질과 배합하여 수행할 수 있다. 수득된 스트랜드가 권취 용기 형태로 수집되는 경우, 열 처리는 특히 텍스타일 응용에서 스트랜드를 사용하기 전에, 스트랜드 권취 용기 상에서 수행할 수 있다. 스트랜드를 해사하기 전에 스트랜드 권취 용기에 대하여 열 처리를 수행하는 경우, 스트랜드 회전은 중합된 호제를 통한 회전 사이에 접착력을 방지하기 위하여 상기한 권취 용기의 교차각이 1.5° 이상이도록 구성하는 것이 바람직한다. 이러한 접착력은 스트랜드의 해사를 어렵게 한다.

필라멘트와 함께 거더링 한 후에 수득한 스트랜드는 병진 운동에서 리시빙 지지체 상에 수집될 수도 있다. 이들은 실제로 매트로 공지된, 혼합된 연속 스트랜드의 시이트를 수득하기 위해서 이들을 연신하는데도 사용되는 장치에 의해 투영된 스트랜드의 방향의 가로로 이동하는 수집 표면을 향해서 투영되고, 이러한 경우에 열 처리는 수집 표면에 걸쳐 전개되는 스트랜드 상에서 수행될 수 있다. 경우에 따라서, 결합제(이러한 결합제는 임의로 상기한 촉매(들)을 포함하고 호제에 결합시킨다)는 조성물의 열 처리 전에 매트 위에 투영되고, 열 처리는 결합제와 호제를 동시에 중합시킬 수 있다.

당해 스트랜드는 이들을 연신하는데도 사용되는 장치에 의해 수집하기 전에 절단될 수도 있고, 컷 스트랜드는 열 처리가 바람직하게는 리시빙 지지체 상에 걸쳐 전개되는 컷 스트랜드에 대하여 수행되는 병진 운동에서 리시빙 지지체 상에서 수집된다.

수 kg 중량의 로빙 형태로 수집된 스트랜드의 처리 시간은 약 140°C를 초과하는 온도, 바람직하게는 160°C 정도에서 1시간 이상이고, 당해 스트랜드가 특정 촉매(들)를 포함하지 않는 본 발명에 따르는 조성물로 피복된 경우(보다 안정한 화합물의 형성을 촉진시키는 고온), 처리 시간은 로빙의 형태와 중량에 따르고 이러한 처리 시간의 대부분은 권취 용기에 함유된 유리의 중량의 온도를 상승시키는데 소요된다. 특정 촉매(들)를 포함하지 않는 본 발명에 따르는 조성물로 피복된 스트랜드가 병진 운동에서 하나 이상의 지지체 상에서 수집되는 경우 및 열 처리가 지지체 또는 지지체들 상에서 수행되는 경우, 처리 시간은 일반적으로 약 140°C를 초과하는 온도에서 15 내지 20분 정도이다. 처리 온도는, 스트랜드를 수집하는 어떤 방법으로도든, 수십도까지 감소시킬 수 있고(예를 들어 10 내지 30°C 감소되어 약 120 내지 140°C일 수 있다), 스트랜드를 피복하는 조성물이 상기한 바와 같은 하나 이상의 특정 촉매를 포함하는 경우 처리 시간은 감소된다.

당해 스트랜드는 열 처리시키지 않고 수집될 수도 있고, 열 처리는 후속적으로 수행된다. 특히, 당해 스트랜드는 권취 용기 형태로 수집한 다음, 상기한 권취 용기로부터 추출하여 추가로 처리할 수 있고(예를 들어, 이들을 기계적으로 수송하는데도 사용되는 장치에 의해 파단시키기 위해서), 열 처리는 추가의 처리 또는 처리들 전에, 처리 동안 또는 처리 후에 스트랜드 상에서 수행될 수 있다(특히, 절단을 위해서, 열 처리는 컷 스트랜드 등을 수집하는 장치 상에서 수행될 수 있다).

가화된 스트랜드는 열 처리시키지 않고 수집한 다음, 복합재의 제조 동안 상기한 바와 같은 하나 이상의 촉매를 임의로 포함하는 유기 물질과 배합시킨 후에 열처리시킬 수 있다. 사용된 유기 물질에 따라서, 열 처리는 자외선에 의한 처리, 전자 빔에 의한 처리 등으로 수행될 수 있다. 복합재의 제조 동안 열 처리 시간은 일반적으로 약 130°C를 초과하는 온도, 바람직하게는 180 내지 200°C 정도의 온도에서 2시간 이상이다.

본 발명에 따르는 호제로 피복되고/되거나 본 발명의 방법에 따라서 수득된 유리 스트랜드는 비중합된 호제 또는 열처리 후에 중합된 호제로 피복된다. 이러한 스트랜드는 정화시의 손실이 유리하게는 3중량% 미만, 바람직하게는 1.5중량% 미만이다. 스트랜드 상에 침착된 소량의 호제는 스트랜드 사이의 접착력 문제를 크게 감소시킬 수 있고, 특히 이들이 권취 용기 형태로 수집되는 경우, 강화되는 물질에 의한 침지 동안 스트랜드를 보다 더 개방시킬 수도 있고 경제적으로 유리하다.

본 발명에 따라서 수득된 스트랜드는 취급하기가 용이하고, 수집 후에, 스트랜드의 열 처리 및/또는 스트랜드를 수집하기 전 또는 후에 수행되는, 스트랜드의 추가의 처리 단계를 필요로 하거나 필요로 하지 않을 수 있는 상이한 형태일 수 있다. 따라서, 유리 스트랜드는 연속 스트랜드 형태, 컷 스트랜드 형태로

제공될 수 있고, 편직될 수 있거나 편직될 수 없는 브레이드, 테이프, 매트 또는 네트워크 등의 형태로 배합될 수 있다. 본 발명에 따르는 스트랜드는 특히 우수한 인장 강도를 나타낸다.

유리하게는 본 발명에 따르는 하나 이상의 유리 스트랜드와 하나 이상의 유기 및/또는 무기 물질을 배합하여 수득된 복합재(이러한 복합재 내의 유리의 레벨은 일반적으로 30 내지 70중량%이다)는 하기 실시예에서 예시하는 바와 같이, 우수한 기계적 특성을 나타낸다.

본 발명의 다른 잇점 및 특성은 함축된 제한 없이 설명에 의해 본 발명에 따르는 호제 조성물 및 이러한 조성물로 피복된 스트랜드의 특성 또는 상기한 스트랜드를 포함하는 복합재의 특성을 나타내는 하기 실시예의 견지에서 명백해질 것이다.

#### 실시예 1

본 발명의 방법에 따르는 용융된 유리 스트림을 연신시켜 수득한 직경이 14  $\mu$  인 필라멘트는 중량%로 나타낸 다음과 같은 조성의 호제로 피복된다:

분자량이 750 미만인 염기 시스템의 성분:

- 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르<sup>(1)</sup> 34.0%
- 1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르<sup>(2)</sup> 18.4%
- 1,2-에폭시헥사데칸<sup>(3)</sup> 29.1%
- 메틸테트라하이드로프탈산 무수물<sup>(4)</sup> 10.0%

촉매:

- 1-메틸이미다졸<sup>(5)</sup> 0.5%

첨가제:

- 폴리에톡실화 알칼실란 커플링제<sup>(6)</sup> 8.0%

이러한 조성물에서 비(r)는 0.24이다.

필라멘트는 중량이 약 13.5kg인 로빙 형태로 권취되는 스트랜드로 함께 게더링한 후에, 로빙을 140°C에서 6시간 동안 가열한다.

이어서, 스트랜드를 권취 용기로부터 추출하여 ISO 표준 3341에 의해 정의된 조건하에 파단시의 이들의 인장 강도 및 이들의 파단 강력을 측정한다. 8 내지 10개의 시험중에 대한 결과(괄호안에 표준편차를 나타낸다)는 수득된 스트랜드의 수와 점화시의 손실량도 나타내는 첨부된 비교용 표 1에 기록한다.

#### 실시예 2

본 발명의 방법에 따라서 수득한 직경이 14  $\mu$  인 필라멘트는 다음과 같은 조성의 호제(중량%)로 피복된다:

분자량이 750 미만인 염기 시스템의 성분:

- 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트<sup>(7)</sup> 28%
- 비닐사이클로헥산 모노옥사이드를 기본으로 하는 혼합물<sup>(8)</sup> 28%
- 프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물 및

테트라하이드로프탈산 무수물의 혼합물<sup>(9)</sup> 28%

첨가제:

- $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡실실란 커플링제<sup>(10)</sup> 10%
- 이소프로필 팔미테이트 텍스타일제 6%

이러한 조성물에서 비(r)는 0.7이고, 이러한 조성물의 점도는 20°C에서 64cP이다.

필라멘트는 중량이 약 13.5kg인 로빙 형태로 권취되는 스트랜드로 게더링한다. 이렇게 수집된 스트랜드는 열 처리되지 않는다.

평형의 스트랜드를 갖는 복합 패널은 NF 표준 57152에 따라서 320tex 수의 수득된 스트랜드로부터 제조된다. 강화된 수지는 에폭시 LY 565(공급원:시바-가이거 사(Ciba-Geigy company))이고, 여기에 에폭시 수지 100중량부당 경화제 HY 917(공급원:시바-가이거 사) 90중량부와 촉진제 DY 070(공급원:시바-가이거사) 0.5중량부를 가한다.

이어서, 제조된 패널을 열 처리하고, 이러한 패널에 의해 나타나는 굴곡 작용과 전단 작용에 관한 기계적 특성은 98°C에서 24시간 동안 물에서 이러한 패널을 노화시키기 전과 침지시킨 후에, 각각 ISO 표준 178 및 ISO 표준 4585에 따라서 측정한다. 8 내지 10개의 시험중에 대하여 수득한 결과는 패널에 대하여 사용된 수지의 형태, 노화 전후에 100%로 조정된 유리의 레벨에 대한 파단시의 굴곡 강도 및 노화 전후에 파단시의 전단 강도를 나타내는 비교용 표 2에 기록한다. 표준편차는 괄호안에 나타낸다.

#### 실시예 3

방법은 실시예 2와 동일하지만, 열 처리는 복합 패널이 아닌 스트랜드 권취 용기에 대하여 수행한다. 따라서 당해 실시예 중에서, 실시예 2로부터 수득된 스트랜드 로빙을 160℃에서 8시간 동안 가열한다. 이러한 로빙의 어떤 변형도 관찰되지 않는다. 당해 실시예에서 복합 패널에 관하여 수득한 결과는 표 2에 기록한다.

실시예 1과 동일하게, 권취 용기로부터 추출된 열 처리된 스트랜드의 파단시의 인장 강도 및 파단 강력도 측정된다. 결과는 표 1에 기록된다.

#### 실시예 4

본 발명의 방법에 따라서 수득한 직경이 14  $\mu$ 인 필라멘트는 다음과 같은 조성의 호제(중량%)로 피복된다: 분자량이 750 미만인 염기 시스템의 성분:

- 3,4-에폭시사이클로헥실메틸
- 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트<sup>(7)</sup> 25.0%
- 1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르<sup>(2)</sup> 10.0%
- 2-에틸헥실 글리시딜 에테르<sup>(11)</sup> 20.0%
- 메틸-5-노르보르넨-2,3-디카복실산 무수물<sup>(12)</sup> 36.5%

촉매:

- 1-메틸이미다졸<sup>(5)</sup> 0.5%

첨가제:

- 폴리에톡실화 알킬실란 커플링제<sup>(6)</sup> 8.0%

이러한 조성물에서 비(r)는 1.30이고 이러한 조성물의 점도는 20℃에서 72cP이다.

당해 필라멘트를 중량이 약 13.5kg인 로빙 형태로 권취되는 스트랜드로 함께 게더링한 다음, 160℃에서 6시간 동안 가열한다. 이어서, 실시예 1과 같이 스트랜드의 파단시의 인장 강도와 절단 강력을 측정한다(표 1). 스트랜드의 내마모성도 또한 일련의 로드케를 거쳐 스트랜드를 통과시킨 후에 형성된 플록의 양을 칭량하여 평가한다. 중합된 호제로 피복된 상이한 스트랜드에 대하여 당해 실시예에 기술하고, 시험의 결과에서 플록의 양은 시험된 스트랜드 1kg당 1mg 정도이다.

비교하기 위해서, 수성 호제로 피복된 스트랜드는 에폭시 수지, 실란 및 계면활성제를 함유하는 에멀전을 기본으로 하고, 표준 방법에 따라서 건조된 이러한 스트랜드는 스트랜드 1kg당 200mg, 정말로 500mg의 플록을 형성한다.

#### 실시예 5

본 발명에 따라서 수득한 직경이 10  $\mu$ 인 필라멘트는 다음과 같은 조성의 호제(중량%)로 피복된다:

분자량이 750 미만인 염기 시스템의 성분:

- 노볼락 페놀 기재 상의 디글리시딜 에테르<sup>(13)</sup> 25.0%
- 1,4-부탄디올의 디글리시딜 에테르<sup>(2)</sup> 10.0%
- 2-에틸헥실 글리시딜 에테르<sup>(11)</sup> 16.5%
- 메틸테트라하이드로프탈산 무수물<sup>(4)</sup> 40.0%

촉매:

- 1-메틸이미다졸<sup>(5)</sup> 0.5%

첨가제:

- 폴리에톡실화 알킬실란 커플링제<sup>(6)</sup> 8.0%

이러한 조성물에서 비(r)는 1.57이고, 이러한 조성물의 점도는 20℃에서 104cP이다.

당해 필라멘트를 중량이 약 7kg인 케이크 형태로 권취되는 스트랜드로 함께 게더링 한 후에, 140℃에서 6시간 동안 가열한다. 이어서, 스트랜드의 파단시의 인장 강도와 파단 강력을 실시예 1에서와 같이 측정한다(표 1).

#### 실시예 6

본 발명에 따라서 수득한 필라멘트는 다음과 같은 조성의 호제(중량%)로 피복된다:

분자량이 750 미만인 염기 시스템의 성분:

- 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르<sup>(1)</sup> 24%

- 2-에틸헥실 글리시딜 에테르<sup>(11)</sup> 24%
- 메틸-5-노르보넨-2,3-디카복실산 무수물<sup>(12)</sup> 40%

첨가제:

- $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 커플링제<sup>(10)</sup> 12%

이러한 조성물에서 비(r)는 1.90이다.

당해 필라멘트는 로빙의 형태로 권취되는 스트랜드로 함께 게더링한다. 수집된 스트랜드는 열 처리되지 않는다.

복합 패널은 실시예 2와 동일한 방식으로 수득된 권취 용기로부터 쉽게 추출되는 상기한 스트랜드로부터 제조한 다음, 열 처리시키고 실시예 2에서와 동일한 조건하에 측정된 상기한 패널의 기계적 특성은 표 2에 기록한다.

실시예 7

방법은 실시예 6과 동일하고, 보다 낮은 레벨의 커플링제(12% 대신에 11.6%)를 포함하고 추가로 2,4,6-트리메틸아미노메틸페놀 형태[상표명:프로텍스(Protex) NX3, 공급원:프로텍스 사(Protex company)]의 촉매를 조성물의 0.4중량% 레벨로 포함하는 것외에는 동일한 호제 조성물을 사용한다.

결과는 표 2에 기록한다.

실시예 8

본 발명에 따라서 수득한 필라멘트는 다음과 같은 조성의 호제(중량%)로 피복된다:

분자량이 750 미만인 염기 시스템의 성분:

- 4,4'-디아미노-디페닐메탄의 테트라글리시딜 에테르<sup>(14)</sup> 20.0%
- 크레실 글리시딜 에테르<sup>(15)</sup> 15.0%
- 사이클로헥산-디메탄올의 디글리시딜 에테르<sup>(15)</sup> 8.0%
- 메틸헥사하이드로프탈산 무수물<sup>(17)</sup> 42.0%

촉매:

- 2-프로필이미다졸<sup>(18)</sup> 0.3%

첨가제:

- $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 커플링제<sup>(10)</sup> 8.7%
- $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란 커플링제<sup>(19)</sup> 6.0%

이러한 조성물에서 비(r)는 1.68이다.

이어서, 방법은 실시예 6과 동일하고, 복합 패널의 제조에 에폭시 수지 대신 폴리에스테르 수지 M 402(공급원:시바-가이키 사)를 사용하고, 여기에 폴리에스테르 수지 100중량부당 연화제 F 8010C(공급원:시바-가이키 사) 20중량부, 스티렌 16.5중량부 및 촉진제 THM 60(공급원:시바-가이키 사) 1.5중량부를 가한다.

결과는 표 2에 기록한다.

실시예 9

발명은 실시예 6과 동일하고, 사용된 호제 조성물은 다음과 같은 조성(중량%)으로 치환된다:

분자량이 750 미만인 염기 시스템의 성분:

- 비스페놀 A 디글리시딜 에테르<sup>(20)</sup> 21.0%
- 크레실 글리시딜 에테르<sup>(15)</sup> 25.0%
- 메틸헥사하이드로프탈산 무수물<sup>(17)</sup> 42.0%

촉매:

- 폴리글리콜 중의 유기금속성 아민<sup>(21)</sup> 0.4%

첨가제:

- $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 커플링제<sup>(10)</sup> 11.6%

이러한 조성물에서 비(r)는 1.98이다.

이어서, 방법은 실시예 6 과 동일하다. 결과는 표 2에 기록한다.



## 실시예 10

본 발명에 따라서 수득한 필라멘트는 다음과 같은 조성의 호제(중량%)로 피복된다:

분자량이 750 미만인 염기 시스템의 성분:

- 사이클로헥산디메탄올의 디글리시딜 에테르<sup>(16)</sup> 10.0%
- 2-에틸헥실 글리시딜 에테르<sup>(11)</sup> 14.0%
- 메틸헥사하이드로프탈산 무수물<sup>(17)</sup> 40.0%

분자량이 750을 초과하는 염기 시스템의 성분:

- 평균 분자량이 1950인 지방족 폴리올 염기 상의

트리글리시딜 에테르<sup>(22)</sup> 22.0%

촉매:

- 2-프로필이미다졸<sup>(18)</sup> 0.4%

첨가제:

- g-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 커플링제<sup>(10)</sup> 11.6%
- 이소프로필 팔미테이트 텍스타일제 4.0%

이러한 조성물에서 비(r)는 2.96이다.

당해 필라멘트는 로빙 형태로 권취되는 스트랜드로 함께 게더링한 다음, 145°C에서 8시간 동안 가열한다. 이어서, 스트랜드의 파단시의 인장 강도 및 파단 강력을 실시예 1과 동일하게 측정한다(표 1).

복합 패넬은 권취 용기로부터 쉽게 추출되는, 수득된 스트랜드로부터 실시예 3과 동일한 방법으로 제조되지만, 수지로서 에폭시 수지 LY 565 대신 에폭시 수지 CY 205(공급원:시바-가이키 사)를 사용하고, 여기에 에폭시 수지 100중량부당 경화제 HT 972(공급원:시바-가이키 사) 32중량부를 가한다.

수득된 패넬의 기계적 특성은 실시예 2와 동일하게 98°C, 물에서 72시간 동안 패넬을 노화시키기 전 및 침지시킨 후에 측정한다(표 2).

## 실시예 11

방법은 실시예 2와 동일하고, 동일한 호제 조성물을 사용하지만, 보다 낮은 레벨의 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트(28% 대신에 9.3%), 비닐사이클로헥센 모노옥사이드를 기본으로 하는 보다 낮은 레벨의 혼합물(28% 대신에 18.7%) 및 프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물 및 테트라하이드로프탈산 무수물의 보다 높은 레벨의 혼합물(28% 대신에 58%)를 포함한다. 이러한 조성물에서 비(r)는 2.84이고, 이러한 조성물의 점도는 20°C에서 76cP이다.

결과는 표 2에 기록한다.

## 실시예 12

방법은 실시예 3과 동일하고, 실시예 11에서 설명된 호제 조성물을 사용한다.

결과는 표 1 및 2에 기록한다.

스트랜드의 내마모성도 또한 실시예 4와 동일하게 측정한다. 시험의 결과로서 칭량된 플록의 양은 스트랜드 1kg당 99mg이다.

## 실시예 13

본 발명에 따라서 수득한 직경이 14 $\mu$ 인 필라멘트는 다음과 같은 조성의 호제(중량%)로 피복된다:

분자량이 750 미만인 염기 시스템의 성분:

- 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트<sup>(7)</sup> 9.25%
- 비닐사이클로헥센 모노옥사이드를 기본으로 하는 혼합물<sup>(8)</sup> 9.25%
- 프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물 및 테트라하이드로프탈산 무수물의 혼합물<sup>(9)</sup> 55.5%

첨가제:

- $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 커플링제<sup>(10)</sup> 20%
- 이소프로필 팔미테이트 텍스타일제 6%

이러한 조성물에서 비(r)는 4.19이고, 이러한 조성물의 점도는 20°C에서 62cP이다.

당해 필라멘트는 중량의 약 13.5kg인 로빙 형태로 권취되는 스트랜드로 함께 게더링한 후에, 160°C에서 8시간 동안 가열한다. 이어서, 스트랜드 파단시의 인장 강도 및 파단 강력을 실시예 1과 동일하게 측정한다(표 1).

스트랜드의 내마모성도 또한 실시예 4와 동일하게 측정한다. 시험 결과로서 칭량된 플록의 양은 스트랜드 1kg당 57mg이다.

#### 비교예

실시예 2, 3 및 6 내지 12에서 기술한 스트랜드를 사용하여 수득한 복합재의 기계적 특성을 에폭시 수지, 실란 및 계면활성제를 함유하는 에멀전을 기본으로 하는 수성 호제로 피복된 참고 스트랜드를 사용하여 수득한 복합재의 기계적 특성과 비교하고, 후자의 복합재는 각각 실시예 8(그러나, 열 처리는 복합 패널에 관해서가 아니라 스트랜드 권취 용기에 관하여 수행한다)과 실시예 10(그러나, 스트랜드의 열 처리는 보다 높은 온도에서 수행한다)과 동일한 방식으로 제조되고, 각각 실시예 2 및 10과 동일하게 측정된 후자 복합재의 기계적 특성은 비교용 표 2에 기록한다.

선행 실시예에서, 본 발명에 따르는 호제로 피복된 스트랜드가 취급하기 용이하고, 이들이 열 처리되었는지 알되었는지 및 우수한 인장 강도 특성을 나타내는지 관찰된다. 매우 유리하게도, 본 발명에 따르는 호제로 피복된 스트랜드의 인장 강도 특성은 가호된 스트랜드의 노화 전에 수득된 것보다 습윤성 환경에서 노화를 시작한 후에 더 우수하다.

본 발명에 따라서 수득한 스트랜드는 또한 점화시 손실이 적고 우수한 내마모성을 나타내며 유기 및/또는 무기 물질을 효율적으로 강화시킬 수 있다.

스트랜드의 내마모성의 시험 동안 수득한 플록의 낮은 레벨과 스트랜드의 우수한 인장 강도 특성도 또한 본 발명에 따라서 수득한 스트랜드가 우수한 결합성을 나타낼 수 있게 한다. 수득된 섬유는 또한 우수한 텍스처링 결과를 수득한다.

본 발명에 따르는 호제로 피복된 스트랜드는 또한 통상의 수성 호제로 피복된 스트랜드로부터 수득된 복합재만큼 우수한 기계적 특성을 나타내는 복합재를 수득할 수 있도록 한다.

본 발명에 따르는 유리 스트랜드는 정경에 의한 경사의 제조와 같은 다양한 적용, 예를 들면 텍스타일 응용에, 또는 유기 물질(예를 들어, 플라스틱) 또는 무기 물질(예를 들어, 시멘트 물질)의 강화와 같은 강화성 적용에 직접 사용하여 복합재 생성물을 수득할 수 있다.

- (1) 셸 사이에 의해 헬옥시(HeLoxy) 5048로 시판됨
- (2) 셸 사에 의해 헬옥시 67로 시판됨
- (3) 유니온 카바이드 사에 의해 UVR 6216으로 시판됨
- (4) 시바-가이거 사에 의해 HY 917로 시판됨
- (5) 시바-가이거 사에 의해 DY 070으로 시판됨
- (6) OSI사에 의해 실퀘스트(Silquest) A 1230으로 시판됨
- (7) 유니온 카바이드 사에 의해 UVR 6110으로 시판됨
- (8) 유니온 카바이드 사에 의해 UVR 6200으로 시판됨
- (9) 시바-가이거 사에 의해 HY 905로 시판됨
- (10) OSI사에 의해 실퀘스트 A174로 시판됨
- (11) 셸 사에 의해 헬옥시 116으로 시판됨
- (12) 시바-가이거 사에 의해 HY 906으로 시판됨
- (13) 시바-가이거 사에 의해 아르알디트(Araldite) PY 307로 시판됨
- (14) 시바-가이거 사에 의해 아르알디트 MY 722로 시판됨
- (15) 셸 사에 의해 헬옥시 62로 시판됨
- (16) 셸 사에 의해 헬옥시 107로 시판됨
- (17) 시바-가이거 사에 의해 HY 1102 BD로 시판됨
- (18) 프로텍 사에 의해 액티론(Actiron) NXJ 60으로 시판됨
- (19) OSI사에 의해 실퀘스트 A 187로 시판됨
- (20) 시바-가이거 사에 의해 아르알디트 GY 250으로 시판됨
- (21) 시바-가이거 사에 의해 DY 071로 시판됨
- (22) 셸 사에 의해 헬옥시 84로 시판됨

[표 1]

(비교용)

	실시예 1	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 10	실시예 12	실시예 13
수(tex)	320	320	320	84	320	320	320
점화시 손실율(%)	0.93	0.58	0.82	0.56	0.42	0.39	0.40
파단시 인장 강도(kgf)	16.5	18.2	19.0	4.7	17.2	18.7	18.1
$\sigma$	(0.8)	(1.1)	(0.7)	(0.2)	(0.6)	(0.8)	(1.4)
강력 (g/tex)	48.6	57.8	57.0	53.3	53.6	55.2	56.1
$\sigma$	(2.3)	(3.4)	(2.0)	(2.8)	(2.0)	(2.3)	(4.4)

[표 2]

(비교용)

	실시예 2	실시예 3	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예	비교예
사용된 수지	에폭시	에폭시	에폭시	에폭시	폴리 에스 테르	에폭시	에폭시	에폭시	에폭시	폴리 에스 테르	에폭시
100% 유리에 대한 파단시 굴곡 강도 (MPa)											
· 노화 전 $\sigma$	2341 (65)	2122 (62)	2207 (46)	2361 (63)	2268 (68)	2274 (66)	2022 (83)	2379 (43)	2334 (49)	2440 (70)	2280 (40)
· 노화 후 $\sigma$	2241 (89)	1767 (65)	1822 (29)	1758 (81)	1406 (38)	1883 (69)	1408 (67)	2211 (99)	1977 (85)	1370 (40)	1400 (20)
파단시 전단 강도 (MPa)											
· 노화 전 $\sigma$	64.7 (1.0)	86.0 (0.5)	56.0 (0.9)	69.4 (0.8)	59.8 (0.4)	48.8 (0.8)	56.3 (0.9)	85.1 (1.4)	68.6 (1.8)	56.5 (1.0)	69.5 (1.0)
· 노화 후 $\sigma$	42.3 (5.1)	72.1 (1.3)	49.4 (1.3)	50.8 (1.4)	28.6 (0.2)	49.0 (0.5)	41.2 (0.7)	64.7 (2.1)	49.0 (1.6)	25.0 (0.5)	40.0 (0.4)

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

점도가 400cP 이하이고, 5중량% 미만의 용매와 분자량이 750 미만인 성분을 60중량% 이상 및 하나 이상의 에폭시 반응성 작용 그룹인 성분(들)과 하나 이상의 무수물 반응성 작용 그룹인 성분(들)의 혼합물을 60 중량% 이상 포함하는, 하나 이상의 열중합가능하고/하거나 가교결합가능한 염기 시스템을 포함하는 용액을 포함하는 호제 조성물로 피복된 유리 스트랜드.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 염기 시스템이 호제 조성물의 60 내지 100중량%를 특징으로 하는 유리 스트랜드.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 염기 시스템이 단지 하나 이상의 에폭시 반응성 작용 그룹 또는 하나 이상의 무수물 반응성 작용 그룹인 성분을 포함함을 특징으로 하는 유리 스트랜드.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항중의 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 가열하에 무수물 또는 에폭시 작용성 그룹의 개방을 촉진시키는 하나 이상의 촉매를 추가로 포함함을 특징으로 하는 유리 스트랜드.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항중의 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 하나 이상의 커플링제를 0 내지 25중량%의 비

율로 추가로 포함함을 특징으로 하는 유리 스트랜드.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항중의 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 하나 이상의 필름 형성제를 0 내지 10중량%의 비율로 추가로 포함함을 특징으로 하는 유리 스트랜드.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항중의 어느 한 항에 있어서, 당해 조성물이 하나 이상의 텍스타일제를 0 내지 15중량%의 비율로 추가로 포함함을 특징으로 하는 유리 스트랜드.

#### 청구항 8

점도가 400cP이고, 5중량% 미만의 용매와 분자량이 750 미만인 성분을 60중량% 이상 및 하나 이상의 에폭시 반응성 작용 그룹인 성분(들)과 하나 이상의 무수물 반응성 작용 그룹인 성분(들)의 혼합물을 60중량% 이상 포함하는, 하나 이상의 열중합가능하고/하거나 가교결합가능한 염기 시스템을 포함하는 용액을 포함하는, 유리 스트랜드용 호제 조성물.

#### 청구항 9

연신동안 및 필라멘트를 스트랜드로 함께 게더링하기 전에, 필라멘트의 표면에 제8항에 따르는 호제 조성물을 침착시킴을 포함하여, 하나 또는 다수의 다이의 기재에 정렬된 다수의 오리피스로부터 유동하는 다수의 용융된 유리 스트림을 하나 또는 다수의 연속 필라멘트 시이트의 형태로 연신시킨 다음, 필라멘트를 이동성 지지체 위에 수집된 하나 또는 다수의 스트랜드로 함께 게더링하여, 가호된 유리 스트랜드를 제조하는 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 스트랜드를 회전성 지지체 상에서 교차각이  $1.5^\circ$  이상인 권취 용기의 형태로 수집함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 호제 조성물을 당해 조성물로 피복된 스트랜드를 수집하는 동안 또는 수집한 후에 열처리함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제9항 내지 제11항중의 어느 한 항에 있어서, 수집된 가호 스트랜드를 조성물을 열처리하기 전에, 강화되는 유기 물질과 접촉시켜 복합재를 수득함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제7항중의 어느 한 항에 따르는 부분 가호된 유리 스트랜드를 하나 이상 포함함을 특징으로 하는, 하나 이상의 유기 및/또는 무기 물질과 가호된 유리 스트랜드를 포함하는 복합재.