

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 5월 28일 (28.05.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/076535 A1

- (51) 국제특허분류:
D01F 9/155 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
C10C 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/010969
- (22) 국제출원일: 2014년 11월 14일 (14.11.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0140340 2013년 11월 19일 (19.11.2013) KR
- (71) 출원인: 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO., LTD.) [KR/KR]; 110-728 서울시 종로구 종로 26, Seoul (KR). 에스케이종합화학 주식회사 (SK GLOBAL CHEMICAL CO., LTD.) [KR/KR]; 110-728 서울시 종로구 종로 26, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김진홍 (KIM, Jin Hong); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 조민호 (CHO, Min Ho); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 조원준 (CHO, Won Joon); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 조대희 (CHO, Dae Hee); 305-

712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 정희영 (JEONG, Hee Yeong); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).

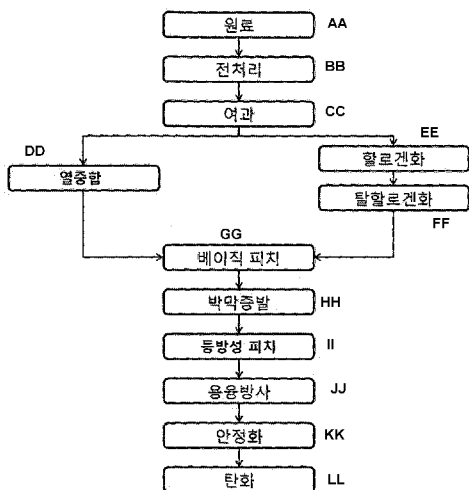
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CARBON LONG FIBER USING ISOTROPIC OIL PITCH AND CARBON LONG FIBER PREPARED BY SAME

(54) 발명의 명칭 : 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법 및 이로부터 제조된 탄소장섬유



AA ... Raw material
BB ... Pretreatment
CC ... Filtration
DD ... Thermal polymerization
EE ... Halogenation
FF ... Dehalogenation
GG ... Basic pitch
HH ... Thin film vaporization
II ... Isotropic pitch
JJ ... Melt-spinning
KK ... Stabilization
LL ... Carbonization

(57) Abstract: The present invention relates to a carbon long fiber and a method for preparing the same, and a high-strength, high-elastic carbon long fiber having maximized mechanical properties can be prepared. Such a feature can be used for a carbon composite material requiring high strength and high elasticity, and thus the carbon long fiber is expected to be a substitute for existing PAN-based and anisotropic pitch based carbon fibers.

(57) 요약서: 본 발명은 탄소장섬유 및 이의 제조방법에 대한 발명으로 고강도 및 고탄성의 극대화된 기계적 물성을 가지는 탄소장섬유를 제조할 수 있고, 이러한 특징은 고강도 및 고탄성을 요구하는 탄소복합체에 사용될 수 있어, 기존의 PAN계, 이방성 피치계 탄소섬유를 대체할 수 있을 것으로 기대된다.



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법 및 이로부터 제조된 탄소장섬유

【기술분야】

- <1> 본 발명은 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법 및 이로부터 제조된 탄소장섬유에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 특정 범위의 연화점을 가지는 베이직 피치 및 등방성 피치로부터 섬유를 제조하여, 기존 등방성 탄소섬유에 비해 월등한 물성을 가지는 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법 및 이로부터 제조된 탄소장섬유에 관한 것이다.

【배경기술】

- <2> 자동차의 저연비화는 석유자원의 고갈과 가격 인상 및 환경문제 등으로 더욱 요구되고 있다. 워킹그룹 보고서에 의하면 2020년에는 지금보다 에너지효율이 600% 이상 증대될 것으로 예견하고 있는데, 엔진의 하이브리드화를 통해 가장 큰 효과가 있으며, 엔진효율 개선, 차체의 경량화, 에너지의 전달효율 개선 순으로 효과가 있음을 언급하고 있다. 특히 미국에너지국(DOE)에 따르면, 차체 무게를 10% 감소시키면 대략 7%의 연료 절감이 가능하다고 밝히고 있어, 차체의 경량화에 대한 기술개발이 더욱 요구되는 실정이다.
- <3> 차체 경량화는 고장력강, 알루미늄 합금 등의 사용으로도 달성할 수 있으나, 탄소섬유 강화 플라스틱(carbon fiber reinforced plastic)적용이 효과가 크며, 자동차에서 엔진후드, 프로펠러 샤프트 및 수소탱크 등에 이미 사용하고 있는 추세이다. CFRP를 차체구조의 주요재료로 사용하는 경우, 50% 가량의 중량경감이 가능하며, 여기에 충돌에너지 흡수성능도 향상된다. 무엇보다도, 현재 이용 가능한 재료 중에 제일 가벼운 차체를 제조할 수 있어 세계 각국에서 연구가 활발하다.
- <4> 그러나 CFRP에도 약점이 있는데, 인장강도가 압축에 비해 약하며, 충격에 의해 층간 박리가 발생하기 쉬어, 충격 후 압축강도가 급격히 감소하게 된다. 또한 제조비용이 비싸 많은 적용이 어렵다는 단점이 있다.
- <5> 일반적으로 CFRP에 포함되는 탄소섬유는 전구체에 따라 레이온계, PAN계, 피치계 등으로 나눌 수 있으며, 이 중 피치계는 전구체인 피치의 종류에 따라 액정 피치계 탄소섬유와 등방성 피치계 탄소섬유로 나눌 수 있다. 그 중에서도 등방성 피치계 탄소섬유는 고성능 그레이드에 비해 저렴한 가격을 가져 범용 탄소섬유라고 불리고 있으며, 멜트 블로운(melt blown) 방식에 의해 스테이플 형태의 탄소섬유로 생산되어 고온 단열재나 필터용 활성 탄소섬유로 사용되고 있다.

<6> 석유, 콜 타르, 또는 화학 피치를 원료로 하여 탄소섬유를 제조하는 것은 많은 이점이 있는데, 그 이유 중 하나는 이들 원료의 탄소 대 수소 비가 높다는 것이다. 예를 들어, PAN 수지로부터 제조되는 탄소섬유의 이론 수득률은 50%정도에 그치지만, 잘 정제된 피치로부터 제조되는 탄소섬유의 이론 수득률은 90%에 달한다. 그러나, 우주, 항공 분야 등에 복합재로 사용 가능한 충분한 인장강도와 모듈러스를 갖춘 피치계 탄소섬유는 액정 피치로부터 제조되며, 석유, 콜 타르, 또는 화학 피치로부터 액정 피치를 제조하기 위해서는 전처리, 수소화 퀴놀린 불용분의 분리 등의 복잡한 공정이 필요하며, 이에 따라 생산 비용이 증가하여 가격이 비싸다는 단점이 있다.

<7> 등방성 피치계 탄소섬유 또는 탄소섬유 제조를 위한 등방성 피치에 관한 종래기술로는 대한민국 공개특허 10-2013-0059174, 일본 공개특허 1996-144131 등이 있다. 이중 10-2013-0059174에서는 고연화점을 갖는 탄소섬유용 전구체 제조법을 기재하고 있으나, 피치의 가열온도가 360℃ 이상으로 부분적으로 불용고형분이 생성되거나 메조페이즈가 생성되어, 그 결과 제조된 탄소섬유의 물성이 떨어지는 단점이 있다.

<8> 또한 일본 공개특허 1996-144131에서는 특정범위의 분자량을 가지는 탄소섬유 제조용 등방성 피치를 청구하고 있으나, 피치의 연화점이 180 내지 200℃로 낮으며, 피치로부터 제조된 탄소섬유의 인장강도가 89.3 kg/mm²(약 0.893GPa)로 차량용 강판 등을 목적으로 한 CFRP용도로 사용되기에는 낮은 물성을 보이고 있다.

<9> 이처럼 CFRP에 사용될 수 있는 필요 물성을 모두 만족하면서 낮은 생산비용으로 대량 생산이 가능한 등방성 피치를 이용한 탄소섬유 제조기술의 개발이 강력히 요구되고 있다.

<10> 「(특허문헌 1)대한민국 공개특허 10-2013-0059174 (2013년 06월 05일)」

<11> 「(특허문헌 2)일본 특허공개공보 1996-144131(1996년 06월 04일)」

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<12> 본 발명자들은 상기 문제점을 해소하기 위해 연구를 거듭한 결과, 아스팔텐(Asphaltene)형태의 탄소층이 적층된 특정 결정구조를 포함하는 탄소장섬유를 제조 방법 및 이로부터 제조된 탄소장섬유를 제공한다.

【기술적 해결방법】

<13> 본 발명은 등방성 석유계 피치, 화학계 피치, 석탄계 피치를 이용한 특정 결정구조를 포함하는 탄소장섬유 및 이의 제조방법을 제공한다.

<14> 본 발명은 축합방향족 고리 화합물 층이 형성하는 적층 구조의 평균 직경

(L_c), 적층 구조에서 축합방향족 고리 화합물 층간 평균 거리(d_m), 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 직경(L_a), 축합방향족 고리 화합물에 연결된 지방족 사슬간 평균 거리(d_y) 및 $(L_c/d_m)+1$ 로 나타낼 수 있는 상기 적층 구조에 포함된 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 개수(M)로 표현되는 구조를 포함하는 탄소장섬유를 제공한다.

<15> 본 발명은 석유계 중질유, 고비점 잔사유, 석탄 타르 유분, 방향족 탄화수소 단물질 및 나프타 분해공정 잔사유에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 원료로부터 등방성 피치를 제조하는 단계, 상기 등방성 피치를 용융방사하는 피치섬유 제조단계, 상기 피치섬유를 탄화하는 단계를 포함하는 등방성 석유 피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법을 제공한다.

【유리한 효과】

<16> 본 발명은 피치 내에 불용고형분과 메조페이즈(mesophase)의 생성을 최대한 억제하고 저온의 탄화공정으로 에너지소비를 최소화 할 수 있으면서도 기계적 물성이 뛰어난 탄소장섬유의 제조방법을 제공하며, 제조된 탄소장섬유는 고강도 및 고탄성의 탄소장섬유로서 탄소섬유 강화 플라스틱(carbon fiber reinforced plastic, CFRP)에 적용이 가능하여 기존의 PAN계, 이방성 피치계 탄소섬유를 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

【도면의 간단한 설명】

<17> 도 1은 본 발명의 탄소장섬유 제조공정을 나타낸 흐름도이다.

<18> 도 2는 제조방법에서 나프타 분해 잔사유의 분자량분포를 TOF-MS로 측정하여 도시한 것으로 피크의 폭이 매우 좁아 분자량이 균일한 것을 나타낸다.

<19> 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 탄소장섬유의 표면을 SEM으로 촬영한 것이다.

<20> 도 4는 탄소섬유의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. (a)는 할로겐화법으로 베이직 피치를 제조한 탄소섬유의 분석결과이고, (b)는 열중합법으로 베이직 피치를 제조한 탄소섬유의 분석결과이고, (c)는 PAN계 탄소섬유 분석결과이며, (d)는 이방성 피치계 탄소섬유 분석결과이다.

<21> 도 5은 X-선 회절분석을 통한 탄소섬유의 결정구조 해석 그림이다. L_a 는 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 직경이고, L_c 는 축합방향족 고리 화합물 층이 형성하는 적층 구조의 평균 직경이고, d_m 는 적층 구조에서 축합방향족 고리 화합물 층간 거리이고, d_y 는 축합방향족 고리 화합물에 연결된 지방족 사슬간의 평균 거리이며, M 은 상기 적층 구조에 포함된 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 개수이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

- <22> 이하 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법 및 이로부터 제조된 탄소장섬유를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- <23> 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략할 수 있다.
- <24> 본 발명은 탄소장섬유 및 이의 제조방법에 관한 것으로 축합방향족 고리 화합물 층이 적층구조를 형성하고, 축합방향족 고리 화합물이 지방족 사슬로 연결된 구조를 포함하는 탄소장섬유 및 이의 제조방법을 제공한다.
- <25> 상기 축합방향족 고리 화합물 층이란 바람직하게는 방향족고리들이 축합된 화합물로 이루어진 층이나 축합방향족 화합물이 포함된 화합물 층일 수 있고 이들이 지방족 사슬에 의하여 연결되어 있을 수 있다. 이러한 구조는 다수의 방향족 고리가 포함된 축합 고리 또는 축합방향족 고리를 중심으로 바깥쪽의 지방족사슬에 의해 이들이 연결된 화학적 구조를 가진 고분자인 아스팔텐(Asphaltene)형태의 탄소층을 형성할 수 있다.
- <26> 본 발명의 탄소장섬유는 고강도 및 고탄성의 기계적 물성이 극대화된 것으로 탄소섬유 강화 플라스틱(carbon fiber reinforced plastic, CFRP)에 적용이 가능하여 기존의 PAN계, 이방성 피치계 탄소섬유를 대체하여 사용될 수 있다.
- <27> 먼저, 본 발명의 탄소장섬유에 대하여 자세히 설명한다.
- <28> 본 발명의 탄소장섬유는 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)에서 $16 < 2\theta < 19$ 에서 지방족사슬(aliphatic chain)의 감마 밴드(γ -band)가 나타나고, $19 < 2\theta < 26$ 에서 (002)면 밴드가 나타나며, $43 < 2\theta < 48$ 에서 (10)면 밴드가 나타나는 축합방향족 고리 화합물이 지방족 사슬로 연결된 구조를 포함하는 등방성 피치이다.
- <29> 상기 구조는 축합방향족 고리 화합물 층이 형성하는 적층 구조의 평균 직경(L_c), 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 직경(L_a), 적층 구조에서 축합방향족 고리 화합물 층간 평균 거리(d_m) 및 $(L_c/d_m)+1$ 로 나타낼 수 있는 적층 구조에 포함된 축

합방향족 고리 화합물 층의 평균 개수(M)로 설명될 수 있으며, 축합방향족 고리 화합물들은 지방족 사슬로 연결되어 있고 축합방향족 고리 화합물에 연결된 지방족 사슬간의 평균 거리(d_v)도 상기 구조를 설명하는데 더해질 수 있다. 그리고, 상기 축합방향족 고리 화합물 층이 형성하는 적층 구조는 나노 클러스터(nano cluster)라고 표현될 수 있다. 상기 결정구조의 각 측정결과는 XRD 측정결과, 브래그식(Bragg) 및 scherrer식에 의해 나타낼 수 있다.

<30> 구체적으로, 축합방향 고리 화합물 층이 형성하는 적층 구조의 평균 직경(L_c)은 30 내지 60, 바람직하게는 30 내지 50이고, 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 직경(L_a)은 10 내지 50, 바람직하게는 15 내지 40이고, 적층 구조에서 축합방향족 고리 화합물 층간 평균 거리(d_m)는 3.50 내지 4.20, 바람직하게는 3.70 내지 4.00이고, 축합방향족 화합물에 연결된 지방족 사슬간의 평균 거리(d_v)는 4.00 내지 6.00, 바람직하게는 4.50 내지 5.50이며, 적층 구조에 포함된 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 개수(M)은 9.0 내지 18.0, 바람직하게는 9.5 내지 14.5이다.

<31> 본 발명에서 제조된 탄소장섬유는 결정구조가 상기 범위를 만족해야 고강도 및 고탄성의 물성을 가지게 된다. 상기 범위를 벗어나는 경우 인장강도가 현저히 감소하거나, 신장률이 낮아지거나 지나치게 높아져 탄성률이 좋지 못하다.

<32> 본 발명의 탄소장섬유는 결정구조 분석결과에 따라 아래와 같이 나타낼 수 있다.

<33> 본 발명의 탄소장섬유는 X-선 회절분석(XRD)에서 회절각 $19 < 2\theta < 26$ 에서 (002)면 밴드가 나타나고, 축합방향족 고리 화합물이 지방족 사슬로 연결된 하기 식 (1)~(4)를 만족하는 결정구조를 포함하는 탄소장섬유이다.

<34> $30 \leq L_a \leq 60 \text{ \AA}$ --- (1)

<35> $10 \leq L_c \leq 50 \text{ \AA}$ --- (2)

<36> $3.50 \leq d_m \leq 4.20 \text{ \AA}$ --- (3)

<37> $9.0 \leq M \leq 18.0$ --- (4)

<38> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 식 (1), (2) 및 (3)을 만족하여도 (4)를 만족하지 않으면 탄소장섬유의 인장강도가 현저히 감소하거나 신장률이 낮아진다. 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 식 (2) 및 (3)을 만족하여도 (1) 및 (4)를 만족하지 않으면 인장강도가 현저히 감소하거나 신장률이 지나치게 높아져 탄성률이 떨어진다. 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 식 (1) 및 (2)를

만족하여도 (3) 및 (4)를 만족하지 않으면 인장강도 및 신장률이 현저히 감소한다.

<39> 상기 탄소장섬유에 포함되는 구조에 축합방향족 고리 화합물에 연결된 지방족 사슬간의 평균 거리(d_v)를 추가로 표현하여 보다 상세히 탄소장섬유를 나타낼 수 있다.

<40> 본 발명의 상기 식 (1) 내지 (4) 및 축합방향족 고리 화합물에 연결된 지방족 사슬간의 평균 거리(d_v)가 각각 바람직한 범위로 더 구체화된 보다 우수한 물성을 가지는 탄소장섬유가 제조될 수 있다.

<41> 본 발명의 탄소장섬유는 직경 1 내지 20 μ m, 인장강도가 최소 1.5GPa 이상이고 신장률이 2% 이상인 고강도, 고탄성의 탄소장섬유이다.

<42> 다음으로, 본 발명의 탄소장섬유 제조방법에 대하여 자세히 설명한다.

<43> 먼저 본 발명에 일 실시예에 따른 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법은,

<44> a) 석유계 중질유, 고비점 잔사유 및 나프타 분해공정 잔사유에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 원료로부터 등방성 피치를 제조하는 단계;

<45> b) 상기 등방성 피치를 용융방사하는 피치섬유 제조 단계;

<46> c) 상기 방사된 피치섬유를 열처리하여 안정화하는 단계; 및

<47> d) 상기 피치섬유를 탄화하는 단계;

<48> 를 포함할 수 있다.

<49> 원료는 석유계 중질유, 고비점 잔사유, 석탄 타르 유분, 나프탈렌, 메틸나프탈렌 또는 안트라센 등의 방향족 탄화수소 단물질, 또는 나프타 분해공정 잔사유 등을 포함할 수 있다. 또한 넓은 분자량 분포를 가지는 열분해 중질 잔사유도 사용할 수 있다.

<50> 원료로 더욱 상세하게는 나프타 분해 잔사유의 일종인 열분해 연료유(PFO)를 포함할 수 있다. PFO는 나프타 크래킹 공정(naphtha cracking center; NCC)의 탑저부위(bottom)에서 생성되는 것으로 방향화도가 높고 수지의 함량이 풍부하여 본 발명의 원료로 사용될 수 있다.

<51> 열분해 연료유는 납사크래킹 공정의 탑저부위에서 생성되는 것으로, 다양한 방향족 탄화수소류를 포함할 수 있다. 방향족 탄화수소류의 구체예로는 에틸벤젠(ethylbenzene), 1-에테닐-3-메틸벤젠(1-ethenyl-3-methyl benzene), 인덴(Indene), 1-에틸-3-메틸벤젠(1-ethyl-3-methyl benzene), 1-메틸에틸벤젠(1-methylethylbenzene), 2-에틸-1,3-디메틸벤젠(2-ethyl-1,3-dimethyl benzene), 프

로필벤젠(propylbenzene), 1-메틸-4-(2-프로페닐)-벤젠(1-methyl-4-(2-propenyl)benzene), 1,1a,6,6a-테트라히드로-시클로프로파인덴(1,1a,6,6a-tetrahydro-cycloprop[a]indene), 2-에틸-1H-인덴(2-ethyl-1H-indene), 1-메틸-1H-인덴(1-methyl-1H-indene), 4,7-디메틸-1H-인덴(4,7-dimethyl-1H-indene), 1-메틸-9H-플루오렌(1-methyl-9H-fluorene), 1,7-디메틸 나프탈렌(1,7-dimethyl naphthalene), 2-메틸인덴(2-methylindene), 4,4'-디메틸비페닐(4,4'-dimethyl biphenyl), 나프탈렌(naphthalene), 4-메틸-1,1'-비페닐(4-methyl-1,1'-biphenyl), 안트라센(Anthracene), 2-메틸나프탈렌(2-methylnaphthalene) 및 1-메틸나프탈렌(1-methylnaphthalene) 등이 있을 수 있다.

<52> 본 발명의 일 실시예에 따른 원료는 고비점 유분이 더 포함될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 고비점 유분은 원유를 분별 증류하여 얻을 수 있는 성분 중 비점이 높고 탄소수가 많은 성분을 뜻하는 것으로, 주로 탄소수 5이상, 바람직하게는 7 이상의 경질 또는 중질 방향족 나프타를 포함할 수 있다.

<53> 고비점 유분으로 더욱 상세하게는 탄소수 9의 유분이 포함될 수 있다. 구체적으로 예를 들면 스티렌, 비닐톨루엔, 인덴, 알파메틸스티렌 및 벤젠/톨루엔/크실렌(BTX) 등으로 이루어질 수 있다.

<54> 탄소수 9의 유분으로 바람직하게는 인덴이 포함될 수 있다. 인덴은 원료 중 아로마틱 성분의 추출과 결합하여 용융방사 후 안정화 단계에서 아로마틱 성분의 추출이 산화함에 따라 탈수결합하여 에테르(ether)화 되려는 경향을 방지할 수 있어, 결과적으로 탄화온도 및 시간을 낮추는데 기여할 수 있다.

<55> 고비점 유분은 전체 원료 100 중량%에 대하여 5 내지 15 중량% 포함되는 것이 바람직하며, 5 중량% 미만의 경우에는 그 효과가 미미할 수 있으며, 15 중량%를 초과하는 경우에는 증가된 양에 대해 효과가 뚜렷하지 않을 수 있다.

<56> 원료의 방향족화도(fa)는 0.7 내지 0.9 일 수 있다. 방향족화도가 0.7 미만인 경우 탄화 수율이 저하될 수 있다. 방향족도가 0.9보다 높은 경우에 대해서는 특별한 제한은 없으나, 방향족도가 0.9이상인 경우 본 발명에서 개시한 일련의 피치 합성 방법에 의한 효과가 크지 않을 수 있다.

<57> 원료의 분자량은 75 내지 350의 분포를 가질 수 있으며, 바람직하게는 100 내지 250의 분포를 가질 수 있다.

<58> 본 발명의 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법 중 상기 a) 단계는 구체적으로,

<59> a1) 원료를 열처리 및 분획하는 전처리 단계;

<60> a2) 전처리된 원료에서 고상 물질을 제거하는 여과단계;

- <61> a3) 여과된 원료로 베이직 피치를 제조하는 단계; 및
- <62> a4) 베이직 피치를 가열하여 등방성 피치를 제조하는 단계;
- <63> 를 포함할 수 있다.
- <64> a1)단계에서 전처리하는 가열 및 분획 과정을 포함할 수 있으며, 중합 반응에 의해 올리고머를 생성할 가능성이 낮은 저분자 물질을 제거하는 단계이며, 동시에 반응을 수반하여 원시재료에 포함된 반응성이 강하며 불안정한 화합물을 보다 안정적이며 등방성 피치의 제조에 유효한 화합물로 전환하는 데 그 목적을 두고 있다.
- <65> 전처리 단계는 130 내지 240℃, 바람직하게는 150 내지 230℃, 보다 바람직하게는 190 내지 220℃의 온도에서 휘발분이 발생하지 않을 때까지 상압 증류하여 진행할 수 있다. 전처리 단계에서 가열온도는 원료의 조성비, 방향족화도 등 베이직피치 및 등방성 피치의 물성, 나아가서는 탄소섬유의 기계적인 물성에 영향을 줄 수 있다. 또한 전처리 단계는 상압에서도 진행할 수 있으나, 감압 하에서 진행할 수 있다. 이때 감압을 통해 보다 낮은 온도에서 전처리 공정을 진행할 수 있으며, 상압과 동일한 효과를 얻을 수 있는 범위 내에서 압력 및 온도를 자유롭게 조절할 수 있다.
- <66> a2)여과단계는 고상 물질을 제거하는 공정으로, 이들 고상 물질은 금속, 황, 질소 등의 불순물이 포함된 고체상의 잔류물로서 탄소섬유의 구조에 크래커(cracker)로 작용하여 강도저하를 유발할 수 있다.
- <67> 여과단계는 당업계에서 통상적으로 수행하는 방식, 예를 들어 여과, 원심분리, 침강, 흡착, 추출 등으로 수행할 수 있다.
- <68> 여과단계는 등방성 피치 중간체인 베이직피치의 중합 이 후 수행할 수도 있으며, 경우에 따라서는 전처리 단계 다음 및 베이직피치 중합 단계 다음에 모두 수행할 수 있다. 즉, 상기 제조방법에서 (a1) 단계 이 후에 수행할 수 있으며, 경우에 따라서는 (a1) 및 (a3) 단계 이 후에 각각 수행할 수도 있다.
- <69> a3)베이직 피치 제조단계는 여과단계를 거친 원료를 가열과 동시에 반응시켜 메조페이즈의 생성 없이 고연화점을 가지는 베이직 피치를 제조하는 단계로, 할로젠화법 또는 열중합법으로 진행할 수 있다.
- <70> 할로젠화법은 할로젠화합물 및 라디칼개시제를 더 첨가한 후 가열하여 진행할 수 있으며, 바람직하게는 라디칼개시제를 첨가한 후 할로젠화합물을 첨가하고 혼합하여 진행할 수 있다.
- <71> 할로젠화합물은 염소(Cl_2), 티오닐클로라이드(SOCl_2), 설푸릴클로라이드(SO_2Cl_2), 브롬(Br_2), 요오드(I_2) 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 그룹

중에서 선택된 것이 사용될 수 있다.

- <72> 라디칼개시제는 벤조일퍼옥사이드(Benzoyl peroxide), 디부틸히드로퍼옥사이드(di-t-butyl hydroperoxide), 아세틸퍼옥사이드(Acetyl peroxide) 등의 유기과산화물(Organic Peroxide)과, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN ; α, α' -Azobisisobutyronitrile), 아조비스메틸이소부틸레이트(α, α' -Azobismethyl isobutyrate) 등의 아조화합물, 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 것이 사용될 수 있다.
- <74> 라디칼개시제는 할로젠화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부 포함될 수 있으나 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량부 포함될 수 있다.
- <75> 할로젠화법은 100 내지 120°C에서 0.5 내지 2시간 할로젠화반응을 진행하여 방향족 알킬그룹 내 수소를 할로젠으로 치환한 후, 300 내지 330°C에서 2 내지 4시간 탈할로젠화반응에 의한 중합을 진행할 수 있다. 또한 탈할로젠화반응은 후속공정으로서, 반응 후에 베이직피치 중에 잔존할 수 있는 할로젠화합물과 라디칼개시제를 분해시켜 제조되는 베이직피치의 순도를 더욱 높일 수 있다. 특히 탈할로젠화반응에서 반응온도가 330°C를 넘지 않는 것이 좋은데, 330°C 초과 시에는 할로젠화합물 및 라디칼개시제의 분해가 활발히 일어나지만 과도한 중합에 따른 베이직피치의 이방성화 또는 코크스화가 진행하여 결과적으로 탄소장섬유의 기계적인 물성이 크게 떨어지게 된다.
- <76> 할로젠화법에 의해 제조된 베이직피치는 연화점이 70 내지 130°C, 바람직하게는 115 내지 125°C일 수 있다.
- <77> 열중합법은 350 내지 380°C에서 0.1 내지 2시간 진행할 수 있다. 중류법은 진행 시 불활성기체 분위기에서 진행할 수 있으며, 질소와 폴리콘덴세이션(polycondensation) 진행 중에 발생하는 기체 부산물을 분취하여 진행할 수 있다. 또한 열중합법에서도 할로젠화법과 마찬가지로 반응온도가 380°C를 넘지 않는 것이 좋은데, 반응온도가 380°C를 초과하는 경우, 할로젠화법과 마찬가지로 본 발명에서 목적으로 하는 균일한 이방성 피치의 범위를 초과하는 과량의 메조페이즈가 생성되거나 또는 코크스화가 진행되어 불균일한 탄소섬유가 생성될 수 있다.
- <78> 열중합법에 의해 제조된 베이직피치는 연화점이 85 내지 140°C, 바람직하게는 115 내지 125°C일 수 있다.
- <79> 등방성 피치의 제조 공정에서 구성상의 편의에 따라 베이직 피치의 물성을 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 제조방법의 (c)단계에서 (d)단계를 연속적으로 흐르는 유체의 흐름을 원할히 할 목적으로 공정을 구성할 경우, 상기 (c)단계로부터 제조된 베이직 피치 중 축합방향족 고리 화합물이 연결된 올리고머의 절대양에

큰 영향을 주지 않는 범위에서 비점이 낮은 화합물을 추가로 포함할 수도 있다. 이러한 효과는 (c)단계를 가압 상태에서 수행하는 경우에 얻어질 수 있으며, 이 때 베이직 피치의 연화점은 공정 구성의 편의에 따라 최종 제조되는 등방성 피치의 물성, 분자구조 및 적층구조에 영향을 주지 않는 범위에 내에서 자유롭게 조절할 수 있다.

<80> 등방성 피치 제조단계는 통상적인 박막증류법으로 진행할 수 있으며, 이를 통해 메조페이스의 생성을 억제하고 불용 고형분을 제거하는 추가적인 공정이 필요하지 않다는 장점이 있다. 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 등방성 피치 제조단계는 다단계의 박막증류장치를 구비하여 제조되는 등방성 피치의 조성 및 상태변화에 대응할 수 있다.

<81> 등방성 피치 제조단계는 진공분위기, 300 내지 350℃에서 0.1 내지 1시간 동안 가열하여 진행할 수 있다. 특히 가열온도가 350℃를 초과하면, 부분적으로 메조페이즈가 생성되며, 계속된 가열에 의해 불용성 탄소 고형분이 생성될 수 있으므로, 가열온도 및 가열시간을 준수하는 것이 바람직하다.

<82> 본 발명의 일 실시예에 따른 등방성 피치는 연화점이 255 내지 275℃, 바람직하게는 260 내지 270℃일 수 있다. 또한 본 발명의 등방성 피치 평균분자량(Mw)은 1500 내지 3000, 바람직하게는 1700 내지 2850일 수 있다. 등방성 피치의 평균 분자량 및 연화점은 제조되는 탄소섬유의 물성에 큰 영향을 줄 수 있으므로 제조공정의 조건을 준수하는 것이 바람직하다.

<83> 피치섬유 제조단계는 용융방사를 통해 제조할 수 있으며, 이때 질소분위기, 온도 300 내지 320℃, 압력 0.01 내지 10 kgf/cm², 권취속도 500 내지 1,500 rpm의 조건에서 진행할 수 있다.

<84> 피치섬유 제조단계로 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2 kgf/cm²일 수 있다. 다만 방사압력의 경우, 방사구금 및 방사구금궤의 개수, 방사구금의 직경, 방사구금의 길이, 방사용액의 점도 및 온도 등에 따라 바뀔 수 있으므로, 본 발명의 방사압력이 이에 한정되는 것은 아니며, 일 예로 상업 규모에서는 100 kgf/cm² 이상 일 수도 있다.

<85> 안정화단계는 방사된 등방성 피치섬유의 산화안정화와 열안정화가 동시에 진행되는 단계로 수축과 팽창을 조절하여 사다리 구조의 고분자화가 이루어지는 공정으로, 사다리 구조를 가짐으로써 탄화공정 시 고온의 열에도 탄소장섬유가 안정할 수 있다.

- <86> 안정화단계는 단계는 180 내지 300℃에서 회분식의 경우 1 내지 5시간 동안 진행할 수 있으며, 이때 승온속도는 1 내지 5 °C/min일 수 있다. 연속식의 경우 체류시간이 1에서 10시간 일 수 있다. 또한 산화제로 사용되는 기체 분위기는 특별히 한정하지 않으며 통상적인 공기 분위기에서 수행할 수 있고, 공급속도 등도 한정하지 않으나, 산화제로 사용되는 기체로 희석된 산소를 사용하는 경우 산소의 농도는 산화성 기체의 총 부피 중 1~20% 사이일 수 있다.
- <87> 탄화단계는 고온 열처리에 의해 분자간 반응을 유도하여 사다리 구조의 고분자 사이에 가교를 진행시키는 것으로, 더욱 정렬된 흑연구조가 생성되어 고강도의 탄소장섬유를 제조할 수 있다.
- <88> 탄화단계는 불활성기체분위기, 700 내지 1,500℃에서 0.05 내지 2시간 동안 유지하여 진행할 수 있으며. 회분식인 경우 승온속도는 1 내지 5 °C/min일 수 있다. 연속식인 경우에는 체류 시간이 0.05 내지 2시간 일 수 있다. 다만 탄화공정시 불활성기체의 주입량은 한정하지 않으며, 제조되는 탄소장섬유의 물성을 해치지 않는 범위 내에서 자유롭게 조절할 수 있다.
- <89> 통상의 탄소섬유의 경우, 1,700℃ 이상의 온도에서 진행되며, 여러 번의 탄화공정을 통해 섬유가 제조된다. 이와 달리 본 발명의 탄화단계는 기존의 탄소섬유 제조를 위한 탄화단계 보다 낮은 온도에서 진행이 가능하며, 탄화 진행시간이 짧은 이점이 있고, 제조 비용의 절감이 가능하다. 안정화 및 탄화단계는 통상의 장치를 이용하여 수행할 수 있으며, 예를 들어 관형 전기로에 피치섬유를 장입한 후, 공기 또는 불활성기체를 주입하고, 가열하여 진행할 수 있다.
- <90> 탄소장섬유는 방사조건에 따라 차이가 있을 수 있으나, 섬유직경 1 내지 20 μm , 인장강도 1.5 GPa 이상, 신장율 2% 이상일 수 있다. 특히 본 발명에 따른 탄소장섬유는 인장강도 1.5 GPa 이상, 더욱 상세하게는 1.5 내지 3.5GPa까지 이를 수 있다. 상기 인장강도가 1.5 GPa 미만인 경우, 본 발명의 주 목적인 탄소섬유강화플라스틱 분야에서 요구하는 물성에 미치지 못하며, 3.5 GPa 초과인 경우, 공정 진행시 많은 시간이 소요되어 생산속도가 저하될 수 있으며, 이에 따른 생산비용 증가가 발생할 수 있다. 다만 상기 탄소장섬유의 인장강도, 섬유직경 및 신장율은 원료의 종류, 조성비, 열처리온도, 베이직피치 제조방법, 피치의 연화점 등 원료의 제조공정 및 방사공정의 조건에 따라 상기 범위 이상의 물성을 가질 수도 있다.
- <91> 본 발명의 제조방법에 따르면 아스팔텐 형태 구조를 포함한 등방성 피치의 구조가 유지되면서 인장강도가 1.5GPa이상이고 신장률이 2% 이상인 탄소장섬유를 제공할 수 있다. 이러한 구조는 탄화단계에서 700 내지 1500℃이하의 낮은 온도에서 탄화시 가능하며, 보다 구체적으로는 800℃에서 1200℃이하의 낮은 탄화온도로

인해 탄화 과정에서의 에너지 소비를 최소화할 수 있다.

<92> 인장강도 1.5GPa 이상의 수치를 보여 고강도를 요구하는 탄소섬유강화플라스틱(carbon fiber reinforced plastic, CFRP)에 적용이 가능하며, 그 뛰어난 물성으로 기존 PAN(polyacrylonitrile)계 탄소섬유를 포함하는 CFRP를 대체할 수 있을 것으로 보인다.

<93> 이하 실시예 및 비교예를 통해 본 발명에 따른 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법 및 이로부터 제조된 탄소장섬유에 대해 더욱 상세히 설명한다. 다만 다음에 서술하는 실시예 및 비교예는 본 발명의 이해 또는 실시를 돕기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 실시예 및 비교예에 제한되는 것은 아니다.

<94> 실시예 및 비교예를 통해 측정된 물성의 측정방법은 다음과 같다.

<95> 물성 측정 방법

<96> 1. 탄소와 수소 원자비(H/C)

<97> CHNS 원소분석기로 분석

<98> 2. 방향족화도(fa)

<99> ^{13}C NMR 로 분석(ASTM D5292)

<100> 3. 원료의 조성

<101> 2D-GC로 분석

<102> 4. 점도(Pa · s)

<103> 점도는 TMA (Thermo Mechanical Analyzer)로 측정

<104> 5. 연화점(°C)

<105> 연화점은 TMA (Thermo Mechanical Analyzer)로 측정

<106> 6. 수율

<107> 수율은 투입된 나프타 분해 잔사유 중량 대비 최종 수득된 피치의 중량에 의해 계산되었다.

<108> 7. 기계적 물성

<109> 인장강도(GPa)와 신장율(%)을 산출하기 위해 탄소섬유의 샘플에 대해 2N의 로드셀을 장착한 UTM (Universal Test Machine)으로 Stress-Strain 커브를 측정하였고, 인장강도는 상기 측정 결과와 전자현미경에 의해 분석된 섬유의 직경으로부터 계산되었다.

<110> 8. 피치의 분자 조성

<111> 피치의 분자 조성은 GC-AED로 분석하였고 분자량의 분포는 GPC로 측정하였고 그 결과로부터 평균분자량을 구했다.

<112> 9. X선 회절 분석

<113> 등방성 피치의 분자 구조 분석을 위한 X선 회절분석기는 Cu음극을 사용하고, K- α_1 파장은 1.540598, X선 발생장치의 전압은 40KV, 튜브 전류는 30mA이었다.

<114> 10. TOF-MS 분석

<115> 분자구조를 해석하기 위해 JEOL사의 TOF-MS를 사용하였다. 레이저 소스는 Nd:YAG, 레이저 강도는 50%, 질량범위는 10~3,000, 스파이럴 측정 모드를 사용하여 분석하였다.

<116>

<117> <실시에 1~4> 및 <비교예 1~3> 베이직피치 제조단계에서 할로젠화법을 이용한 탄소장섬유의 제조

<118> 조성 및 방향족화도가 표 1 내지 3과 같은 Naphtha Cracker Bottom Oil(NCBO)를 원료로 준비하였다.

<119> 【표 1】

탄소(C, 중량%)	수소(H, 중량%)	질소(N, 중량%)	황(S, 중량%)	H/C(원자비)
92.48	7.32	0.10	0.13	0.95

<120> 【표 2】

지방족 탄화물(%)		방향족 탄화물(%)			방향족 화도(fa)
메틸카본 (CH ₃ , Ar-CH ₃)	메틸렌카본 (나프탈렌)	미치환카본 (Ar-H)	사차탄소	치환카본 (Ar-H)	
5.85	16.86	49.70	12.38	15.21	0.74

<121> 【표 3】

NCBO 화합물 조성	함량(%)
포화탄소화합물	1.8
방향족 고리를 한 개 포함하는 화합물	51.8
방향족 고리를 두 개 포함하는 화합물	43.1
방향족 고리를 세 개 포함하는 화합물	3.3
방향족 고리를 네 개 이상 포함하는 화합물	0
총합	100

<122> 실시예 1~4는 준비된 준비된 NCBO를 각각 190, 200, 210, 220℃에서 비교예 2는 120℃, 비교예 3은 250℃에서, 상압 증류로 각각 전처리 단계를 수행하였고 이후 여과를 통해 고상 물질을 제거하였다. 비교예 1은 전처리 단계를 수행하지 않고 여과를 통해 고상 물질을 제거하였다.

<123> 여과 단계 이후 중간단계에서 생성된 원료 100 중량부에 대하여 브롬 20 중량부 첨가하였다. 그리고 110℃에서 1시간 동안 브롬화반응을 진행한 후, 다시 320

℃에서 3시간 동안 탈브롬화반응을 진행하여 베이직 피치를 제조하였다. 베이직 피치 제조 공정이 종료된 후 연화점 및 수율을 측정하였고 표 4는 측정결과를 나타낸다.

<124> 【표 4】

	전처리온도(℃)	연화점(℃)	수율(중량%)
비교예 1	-	100	51.3
비교예 2	120	100	50.2
실시예 1	190	120	51.2
실시예 2	200	130	49.8
실시예 3	210	130	57.6
실시예 4	220	70	66.9
비교예 3	250	125	68.9

<125> 제조된 베이직 피치를 박막 증발장치에 각각 투입한 후, 진공분위기, 340℃에서 30분간 베이직 피치를 가열하여 등방성 피치를 제조하였다. 공정이 종료된 후, 등방성 피치의 연화점, 점도 및 평균분자량을 측정하여 하기 표 5에 기재하였다.

<126> 【표 5】

	전처리온도(℃)	연화점(℃)	점도(Pas)	평균분자량(Mw)
비교예 1	-	265	353	1250
비교예 2	120	260	342	1300
실시예 1	190	260	320	1900
실시예 2	200	265	240	2300
실시예 3	210	270	345	2550
실시예 4	220	265	480	2800
비교예 3	250	275	365	2900

<127> 등방성 피치를 원통형의 용기에 각각 주입한 후, 질소분위기에서 0.8kgf/cm²의 압력을 가하여 방사하였다. 이때 권취기의 직경은 150 mm였으며, 권취속도는 700rpm이었다.

<128> 방사가 끝난 피치섬유는 관형 전기로에 각각 장입한 후, 공기를 150 ml/min의 유량으로 공급하였다. 또한 1℃/min의 속도로 승온하여, 290℃에 도달한 후 1시간 동안 유지하였다.

<129> 안정화단계가 끝난 피치섬유는 질소 150ml/min의 속도로 주입함과 동시에 5℃/min의 속도로 승온하여 800℃에 도달한 후 0.5시간 동안 유지하여 탄소장섬유를 제조하였다.

<130> 제조된 탄소장섬유의 구조를 X-선 회절분석기를 이용하여 분석하였고 XRD 분석 결과 16<2θ<19에서 지방족사슬(aliphatic chain)의 감마 밴드(γ-band), 19<2θ<26에서 축합방향족 고리 화합물의 적층구조에서(002)면, 43<2θ<48에서

(10)면 밴드가 나타났다(도 4). X선 회절 분석 결과 각각의 실시예 및 비교예에서 수개의 축합방향족 고리 화합물 층이 서로 다른 회절각에서 중첩되어 관찰되었다. XRD로부터 탄소장섬유 구조를 해석한 결과 도 5와 같이 4 내지 13개의 방향족고리가 포함된 축합방향족 고리 화합물이 지방족 사슬로 연결되어 형성된 층이 적층된 아스팔텐 유사 구조가 특징으로 나타났다. 도 5에 나타난 각 수치의 평균값을 표 6에 나타내었다.

<131> 제조된 탄소장섬유의 인장강도, 직경 및 신장률을 측정하였다.

<132> 하기 표 6은 제조된 탄소장섬유의 물성 및 구조 분석 결과를 나타낸다.

<133> 【표 6】

	인장강도(GPa)	직경(μm)	신장률(%)	L_c	L_a	d_m	d_y	M
비교예 1	1.3	8.71	3.2	2 8	15	3.82	5.32	8.3
비교예 2	1.1	8.2	3.1	2 7	15	3.79	5.34	8.1
실시예 1	1.8	6.85	2.4	3 3	17	3.82	5.43	9.6
실시예 2	1.9	4.30	2.4	3 8	36	3.72	4.98	11.2
실시예 3	1.6	11.40	2.7	4 3	31	3.95	5.12	11.9
실시예 4	1.5	8.15	2.1	4 6	34	3.87	5.37	12.9
비교예 3	1.0	7.60	1.9	5 3	42	14.9	3.82	5.2

<134> - $L_a(\text{\AA})$: 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 직경

<135> - $L_c(\text{\AA})$: 축합방향족 고리 화합물 층이 형성하는 적층 구조의 평균 직경

<136> - $d_m(\text{\AA})$: 적층 구조에서 축합방향족 고리 화합물 층간 평균 거리

<137> - $d_y(\text{\AA})$: 축합방향족 고리 화합물에 연결된 지방족 사슬간의 평균 거리

<138> - M: 적층 구조에 포함된 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 개수($= (L_c/d_m) + 1$)

<139>

<140> <실시예 5~8> 및 <비교예 4~6> 베이직피치 제조단계에서 열중합법을 이용한 탄소장섬유의 제조

<141> 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~3와 동일한 NCBO를 준비하였다.

<142> 실시예 5~8는 준비된 준비된 NCBO를 각각 190, 200, 210, 220℃에서 비교예

5는 120℃, 비교예 6는 250℃에서, 상압 증류로 각각 전처리 단계를 수행하였고 이후 여과를 통해 고상 물질을 제거하였다. 비교예 4은 전처리 단계를 수행하지 않고 여과를 통해 고상 물질을 제거하였다.

<143> 여과 단계 이후 중간단계에서 생성된 원료 100 중량부를 금속 재질의 용기에 투입하고 370℃에서 0.5시간 동안 가열하여 베이직 피치를 제조하였다. 베이직 피치 제조 공정이 종료된 후 연화점 및 수율을 측정하였고 표 7는 측정결과를 나타낸다.

<144> 【표 7】

	전처리온도(℃)	연화점(℃)	수율(중량%)
비교예 4	-	100	32.0
비교예 5	120	105	34.2
실시예 5	190	120	40.5
실시예 6	200	140	43.3
실시예 7	210	120	40.4
실시예 8	220	85	48.9
비교예 6	250	130	52.3

<145> 제조된 베이직 피치를 박막 증발장치에 각각 투입한 후, 진공분위기, 340℃에서 30분간 베이직 피치를 가열하여 등방성 피치를 제조하였다. 공정이 종료된 후, 등방성 피치의 연화점, 점도 및 평균분자량을 측정하여 하기 표 8에 기재하였다.

<146> 【표 8】

	전처리온도(℃)	연화점(℃)	점도(Pas)	평균분자량(Mw)
비교예 4	-	260	375	1350
비교예 5	120	263	384	1300
실시예 5	190	265	411	1750
실시예 6	200	260	342	2200
실시예 7	210	265	353	2350
실시예 8	220	260	360	2500
비교예 6	250	270	445	2950

<147> 등방성 피치를 원통형의 용기에 각각 주입한 후, 질소분위기에서 0.8kgf/cm²의 압력을 가하여 방사하였다. 이때 권취기의 직경은 150mm였으며, 권취속도는 700rpm이었다.

<148> 안정화 단계로 방사가 끝난 피치섬유를 관형 전기로에 각각 장입한 후, 공기를 150 ml/min의 유량으로 공급하였다. 또한 1℃/min의 속도로 승온하여, 290℃에 도달한 후 1시간 동안 유지하였다.

<149> 안정화단계가 끝난 피치섬유를 질소 150ml/min의 속도로 주입함과 동시에 5℃/min의 속도로 승온하여 800℃에 도달한 후 0.5시간 동안 유지하여 탄소장섬유를

제조하였다.

<150> 제조된 탄소장섬유의 구조를 X-선 회절분석기를 이용하여 분석하였고 XRD 분석 결과 $16 < 2\theta < 19$ 에서 지방족사슬 (aliphatic chain)의 감마 밴드 (γ -band), $19 < 2\theta < 26$ 에서 축합방향족 고리 화합물의 적층구조에서 (002)면, $43 < 2\theta < 48$ 에서 (10)면 밴드가 나타났다(도 4). X선 회절 분석 결과 각각의 실시예 및 비교예에서 수개의 축합방향족 고리 화합물 층이 서로 다른 회절각에서 중첩되어 관찰되었으며, XRD로부터 탄소장섬유 구조를 해석한 결과 도 5와 같이 4 내지 13개의 방향족 고리가 포함된 축합방향족 고리 화합물이 지방족 사슬로 연결되어 형성된 층이 적층된 아스팔텐 유사 구조가 특징으로 나타났다. 도 5에 나타난 각 수치의 평균값을 표 9에 나타내었다.

<151> 제조된 탄소장섬유의 인장강도, 직경 및 신장률을 측정하였다.

<152> 하기 표 9는 제조된 탄소장섬유의 물성 및 구조 분석 결과를 나타낸다.

<153> 【표 9】

	인장강도(GPa)	직경(μm)	신장률(%)	L_c	L_a	d_m	d_y	M
비교예 4	0.7	7.40	2.5	29	19	3.86	4.79	8.5
비교예 5	0.9	7.80	2.5	30	19	3.82	5.44	8.9
실시예 5	2.0	8.10	2.3	37	21	3.89	4.92	10.5
실시예 6	1.7	7.30	2.3	43	27	3.95	5.12	11.9
실시예 7	1.6	6.80	2.9	46	35	3.91	4.87	12.8
실시예 8	1.5	7.10	2.1	49	39	3.84	5.43	13.8
비교예 6	0.9	8.70	1.5	54	45	15.4	3.74	5.2

<154> - L_a (Å) : 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 직경

<155> - L_c (Å) : 축합방향족 고리 화합물 층이 형성하는 적층 구조의 평균 직경

<156> - d_m (Å) : 적층 구조에서 축합방향족 고리 화합물 층간 평균 거리

<157> - d_y (Å) : 축합방향족 고리 화합물에 연결된 지방족 사슬간의 평균 거리

<158> - M : 적층 구조에 포함된 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 개수($= (L_c/d_m) + 1$)

<159>

<160> 제조된 탄소장섬유의 물성 및 구조의 해석

<161> 제조된 탄소장섬유의 구조의 XRD 분석 결과 베이직 피치의 제조단계에서 할로젠화법 및 열중합법을 이용한 제조방법으로 제조된 탄소장섬유는 모두 $16 < 2\theta < 19$ 에서 지방족사슬 (aliphatic chain)의 감마 밴드 (γ -band), $19 < 2\theta < 26$ 에서 축합방향족 고리 화합물의 적층구조에서 (002)면, $43 < 2\theta < 48$ 에서 (10)면 밴드가 나타났다.

<162> 하기 표 10은 상기 모든 실시예 및 비교예에 따라 제조된 탄소장섬유의 물성 및 구조의 측정결과를 나타낸 것이다.

<163> 【표 10】

베이직 피치의 제조방법		인장강도 (GPa)	직경(μm)	신장률 (%)	L_c	L_a	d_m	d_y	M
할로젠화법	비교예 1	1.3	8.71	3.2	28	1 5	3.8 2	5.32	8.3
	비교예 2	1.1	8.20	3.1	27	1 5	3.7 9	5.34	8.1
	실시예 1	1.8	6.85	2.4	33	1 7	3.8 2	5.43	9.6
	실시예 2	1.9	4.30	2.4	38	3 6	3.7 2	4.98	11.2
	실시예 3	1.6	11.40	2.7	43	3 1	3.9 5	5.12	11.9
	실시예 4	1.5	8.15	2.1	46	3 4	3.8 7	5.37	12.9
	비교예 3	1.0	7.60	1.9	53	4 2	14. 9	3.82	5.2
열중합법	비교예 4	0.7	7.40	2.5	29	1 9	3.8 6	4.79	8.5
	비교예 5	0.9	7.80	2.5	30	1 9	3.8 2	5.44	8.9
	실시예 5	2.0	8.10	2.3	37	2 1	3.8 9	4.92	10.5
	실시예 6	1.7	7.30	2.3	43	2 7	3.9 5	5.12	11.9
	실시예 7	1.6	6.80	2.9	46	3 5	3.9 1	4.87	12.8
	실시예 8	1.5	7.10	2.1	49	3 9	3.8 4	5.43	13.8
	비교예 6	0.9	8.70	1.5	54	4 5	15. 4	3.74	5.2

<164> 각 실시예에서 탄소장섬유 구조의 축합방향족 고리 화합물은 최소 4 내지 최대 13개의 방향족 고리를 포함하였고, 표 10을 보면 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 면간 거리(d_m)가 3.72~3.95Å에 속했고, 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 직경(L_a)은 17~39Å에 속했고, 축합방향족 고리 화합물에 연결된 지방족사슬 간 평균 거리(d_y)는 4.87~5.43Å에 속했고, 축합방향족 고리 화합물 층이 형성하는 적층 구조의 평균 직경(L_c)은 33~49Å에 속했다. 또한, 각 실시예에서 등방성 피치 클러스터에서 적층된 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 개수(M)는 $(L_c/d_m)+1$ 로 나타낼 수 있고 9.6~13.8에 속했다.

<165> 탄소장섬유의 이러한 구조에 의해 우수한 물성을 가지게 되고, 상기 구조는 PAN계 탄소섬유 및 이방성 피치계 탄소섬유와 확연히 구분되는 구조이다.

<166> 표 10을 보면 각 실시예에서는 인장강도가 최소 1.5GPa 이상, 최대 2.0GPa에 달하는 고강도 탄소장섬유가 제조되었고, 신장률도 2.1~2.7%에 속하고, 탄소장섬유의 직경은 4.30~11.40 μ m에 속했다. 반면, 비교예 1 및 2는 신장률이 각각 3.2%, 3.1%로 지나치게 높아 탄성률이 좋지않았고, 비교예 3는 신장률이 1.9%이고, 인장강도가 1.0으로 탄소장섬유의 물성이 현저히 떨어졌고, 비교예 4 및 5는 인장강도가 0.7, 0.9로 현저히 떨어졌으며, 비교예 6은 인장강도가 신장률이 1.5%, 인장강도가 0.9로 탄소장섬유의 물성이 현저히 떨어졌다.

<167>

<168> <실시예 9>

<169> 전처리 단계를 220℃에서 수행하고, 안정화 단계 이후 온도를 1200℃로 승온하여 유지한 것 외에는 실시예 1~4 및 비교예 1~3과 동일한 방법으로 탄소섬유를 제조하였다. 표 11은 실시예 4의 탄소섬유와 물성을 비교하여 나타낸 것이다.

<170> 【표 11】

	탄화온도 (℃)	인장강도 (GPa)	직경 (μ m)	신장률 (%)
실시예 4	800	1.5	8.2	2.1
실시예 9	1200	1.9	7.6	2.0

<171> 표 11을 보면 탄화온도가 1200℃로 증가하였을 때 직경 및 신장률은 유지되면서 인장강도는 증가하였다.

<172>

<173> <실시예 10>

<174> 전처리 단계를 220℃에서 수행하고, 안정화 단계 이후 온도를 1200℃로 승온

하여 유지한 것 외에는 실시예 5~8 및 비교예 4~6과 동일한 방법으로 탄소섬유를 제조하였다. 표 12는 실시예 8의 탄소섬유와 물성을 비교하여 나타낸 것이다.

<175> 【표 12】

	탄화온도(℃)	인장강도 (GPa)	직경 (μm)	신장률 (%)
실시예 8	800	1.5	7.1	2.1
실시예 10	1200	2.2	7.8	2.1

<176> 표 12을 보면 탄화온도가 1200℃로 증가하였을 때 직경 및 신장률은 유지되면서 인장강도는 증가하였다.

<177>

【청구의 범위】

【청구항 1】

- a) 석유계 중질유, 고비점 잔사유, 방향족 탄화수소 단물질 및 나프타 분해 공정 잔사유에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 원료로부터 등방성 피치를 제조하는 단계;
- b) 상기 등방성 피치를 용융방사하는 피치섬유 제조 단계;
- c) 상기 방사된 피치섬유를 열처리하여 안정화하는 단계; 및
- d) 상기 피치섬유를 탄화하는 단계;

를 포함하는 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 탄소장섬유의 인장강도는 1.5 GPa 이상인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 3】

석유계 중질유, 고비점 잔사유, 방향족 탄화수소 단물질 및 나프타 분해공정 잔사유에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 원료로부터 제조된 등방성 피치를 이용하여 탄소장섬유를 제조하는 것을 포함하며, 상기 탄소장섬유는 인장강도가 1.5 GPa 이상인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 4】

제 3항에 있어서,

상기 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법은

- a) 석유계 중질유, 고비점 잔사유, 방향족 탄화수소 단물질 및 나프타 분해 공정 잔사유에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 원료로부터 등방성 피치를 제조하는 단계;
- b) 상기 등방성 피치를 용융방사하는 피치섬유 제조 단계;
- c) 상기 방사된 피치섬유를 열처리하여 안정화하는 단계; 및
- d) 상기 피치섬유를 탄화하는 단계;

를 포함하는 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 5】

제 1항 또는 제 3항에 있어서,

상기 탄소장섬유는 섬유직경 1 내지 20 μ m, 신장율 2% 이상인 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 6】

제 1항 또는 제 4항에 있어서,

상기 a) 단계는

a1) 상기 원료를 열처리 및 분획하는 전처리 단계;

a2) 전처리된 원료에서 고상 물질을 제거하는 여과단계;

a3) 여과된 원료로 베이직 피치를 제조하는 단계; 및

a4) 상기 베이직 피치를 가열하여 등방성 피치를 제조하는 단계;

를 포함하는 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 7】

제 6항에 있어서,

상기 전처리 단계는 원료를 130 내지 240℃로 열처리 및 분획하여 진행하는 것인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 8】

제 6항에 있어서,

상기 a3) 단계는 원료에 할로젠화합물 및 라디칼개시제를 더 첨가한 후 가열하여 제조하는 할로젠화법 또는 불활성기체 분위기에서 교반 및 가열하여 질소 및 기체부산물을 분취하는 열중합법으로 베이직 피치를 제조하는 것인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 9】

제 8항에 있어서,

상기 할로젠화법은 100 내지 120℃에서 0.5 내지 2시간 할로젠화반응을 진행시킨 후, 300 내지 330℃에서 2 내지 4시간 탈할로젠화반응을 진행하는 것인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 10】

제 8항에 있어서,

상기 할로젠화합물은 염소, 티오닐클로라이드, 설푸릴클로라이드, 브롬 및 요오드에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 11】

제 8항에 있어서,

상기 라디칼개시제는 벤조일퍼옥사이드, 디부틸히드로퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스메틸이소부틸레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 12】

제 8항에 있어서,

상기 열중합법은 350 내지 380℃에서 0.1 내지 2시간 진행하는 것인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 13】

제 8항에 있어서,

상기 할로겐화법으로 제조된 베이직 피치의 연화점은 70 내지 130℃이고, 상기 열중합법으로 제조된 베이직 피치의 연화점은 85 내지 140℃인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 14】

제 6항에 있어서,

상기 a4) 단계는 진공분위기, 300 내지 350℃에서 0.1 내지 1시간 동안 가열하여 진행하는 것인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 15】

제 14항에 있어서,

상기 등방성 피치의 연화점은 260 내지 270℃인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 16】

제 1항 또는 제 4항에 있어서,

상기 b) 단계는 질소분위기, 온도 300 내지 320℃, 압력 0.01 내지 10 kgf/cm², 권취속도 500 내지 1,500rpm의 조건으로 피치섬유를 제조하는 것인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 17】

제 1항 또는 제 4항에 있어서,

상기 c) 단계는 250 내지 300℃에서 1 내지 5시간 동안 진행하는 것인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 18】

제 1항 또는 제 4항에 있어서,

상기 d) 단계는 불활성기체분위기, 800 내지 1,200℃에서 0.5 내지 30시간 동안 진행하는 것인 등방성 석유피치를 이용한 탄소장섬유의 제조방법.

【청구항 19】

X-선 회절분석(XRD)에서 회절각 $19 < 2\theta < 26$ 에서 (002)면 밴드가 나타나고, 축합방향

족 고리 화합물이 지방족 사슬로 연결된 하기 식 (1)~(4)를 만족하는 결정구조를 포함하는 탄소장섬유.

$$30 \leq L_a \leq 60 \text{ \AA} \quad \text{--- (1)}$$

$$10 \leq L_c \leq 50 \text{ \AA} \quad \text{--- (2)}$$

$$3.50 \leq d_m \leq 4.20 \text{ \AA} \quad \text{--- (3)}$$

$$9.0 \leq M \leq 18.0 \quad \text{--- (4)}$$

(상기 식에서 L_a 는 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 직경을 의미하고, L_c 는 축합방향족 고리 화합물 층이 형성하는 적층 구조의 평균 직경을 의미하고, d_m 은 적층 구조에서 축합방향족 고리 화합물 층간 평균 거리를 의미하고, M 은 적층 구조에 포함된 축합방향족 고리 화합물 층의 평균 개수 $(L_c/d_m)+1$ 을 의미한다)

【청구항 20】

제 19항에 있어서,

상기 탄소장섬유는 인장강도 1.5GPa 이상인 탄소장섬유.

【청구항 21】

제 20항에 있어서,

상기 탄소장섬유는 신장률 2% 이상인 탄소장섬유.

【청구항 22】

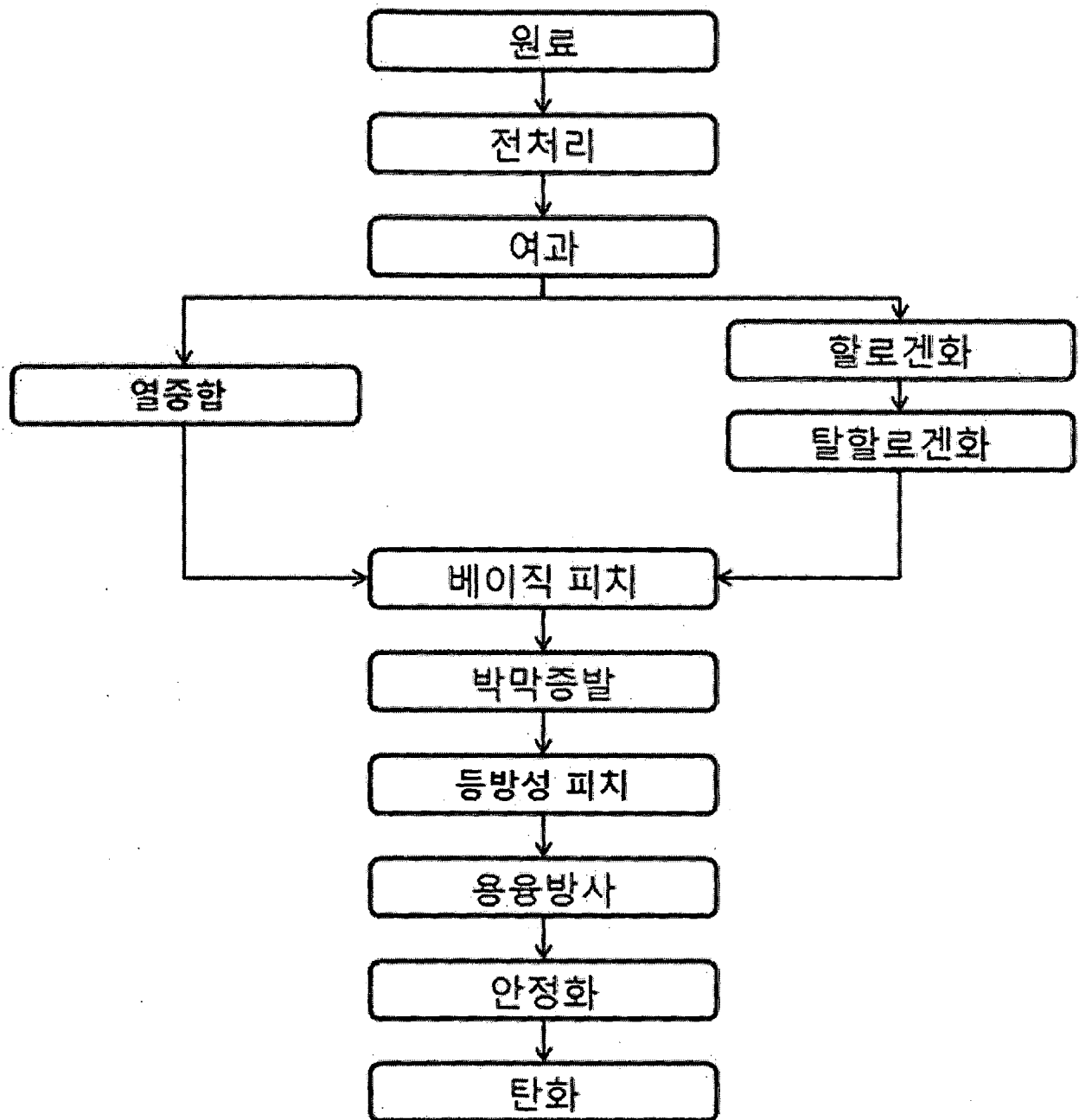
제 19항에 있어서,

$4.80 \leq d_y \leq 5.20 \text{ \AA}$ 인 탄소장섬유.

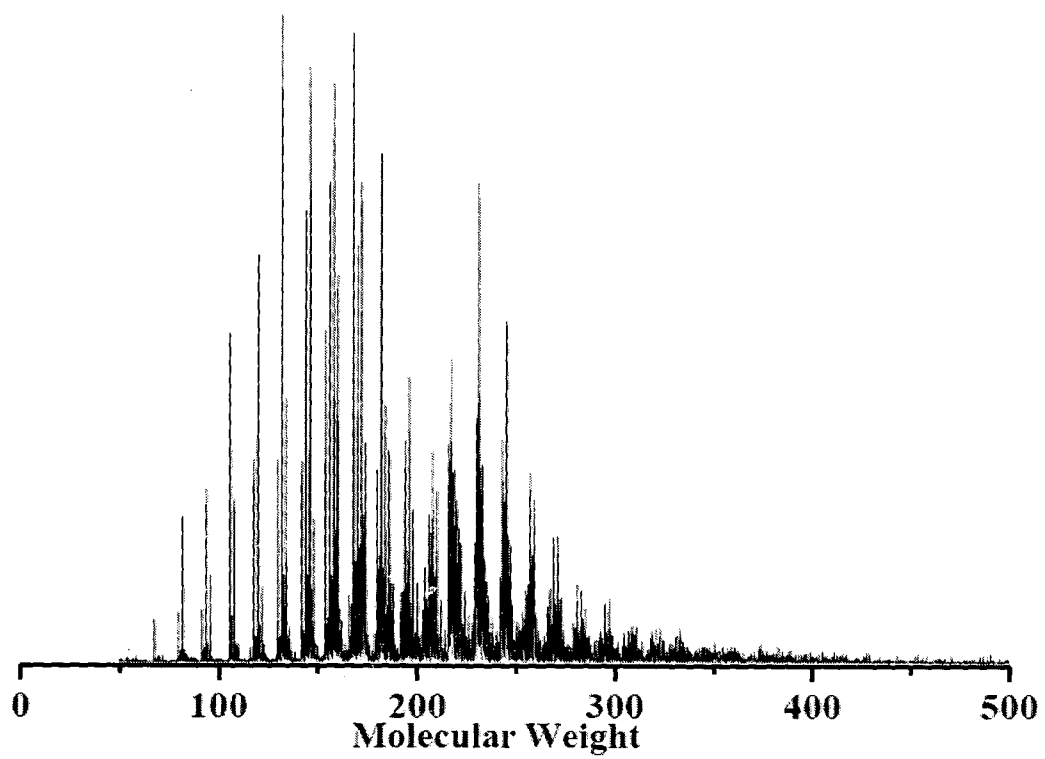
(상기 식에서 d_y 는 축합방향족 고리 화합물에 연결된 지방족사슬간 평균 거리를 의미한다.)

【도면】

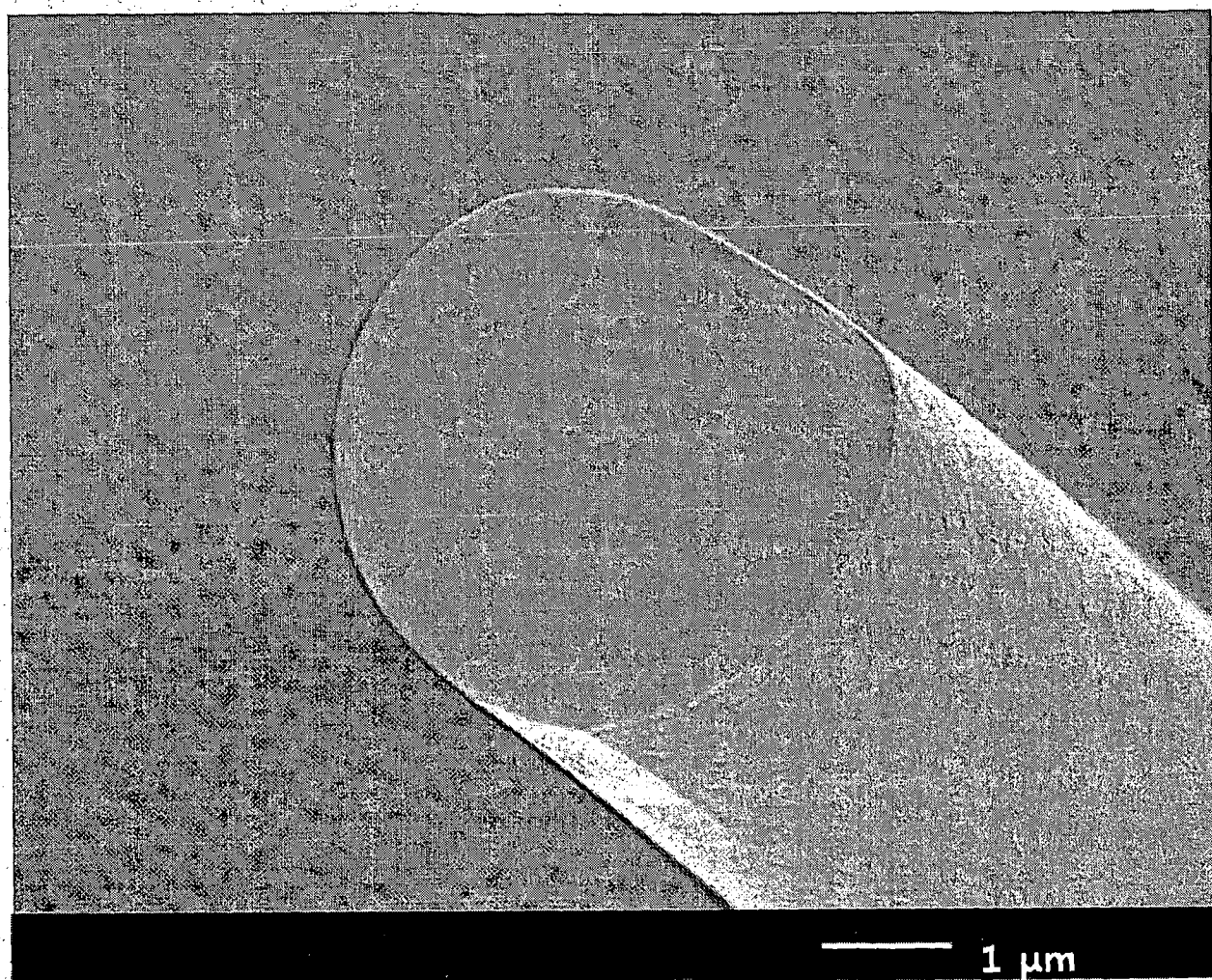
【도 1】



【도 2】

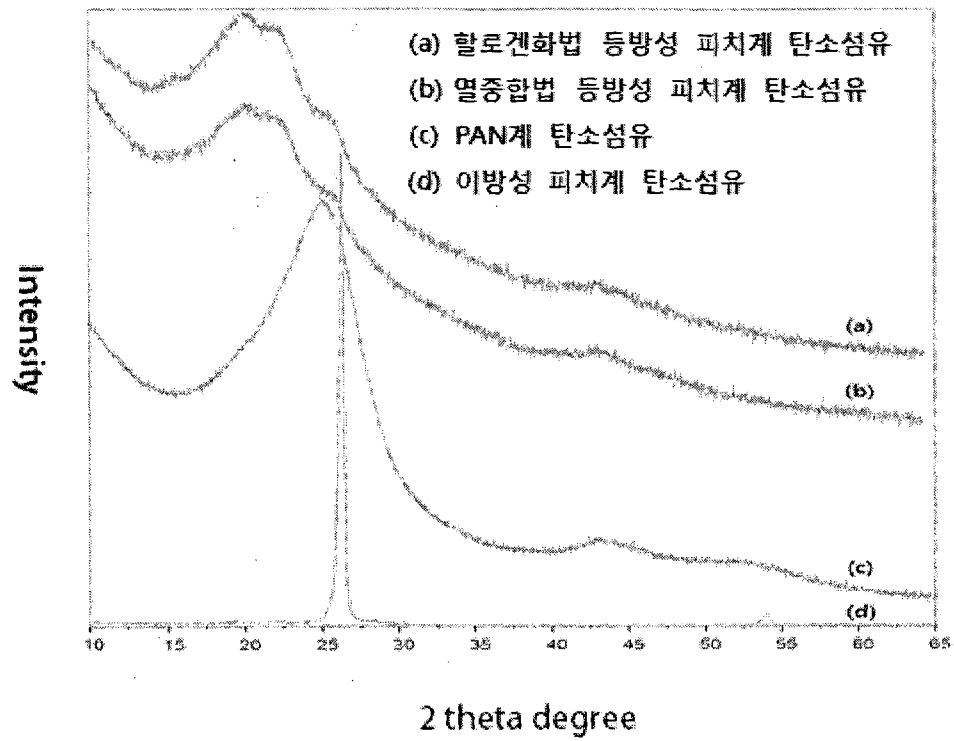


【도 3】

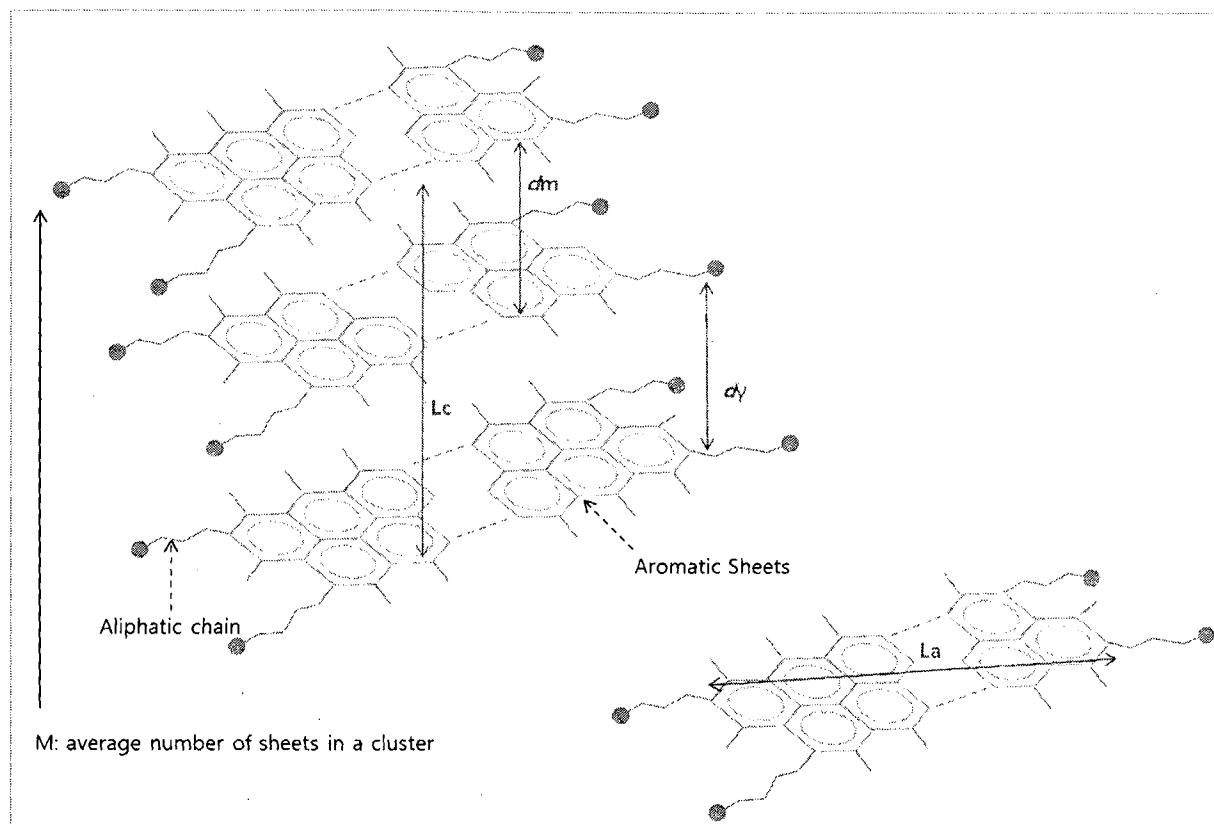


【도 4】

X-선 회절 분석 결과



【도 5】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010969**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****D01F 9/155(2006.01)i, C10C 3/00(2006.01)i, C01B 31/02(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01F 9/155; D01F 9/12; C10C 3/02; C10C 3/00; D01F 9/145; C01B 31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: carbon fiber, isotropic pitch, softening point, tensile strength, high strength, high elasticity, layer structure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0059174 A (GS CALTEX CORPORATION) 05 June 2013 See abstract, claims 1-15, paragraphs [0009], [0020], [0028]-[0035], [0059], [0061]-[0069].	1-5,16-18
Y		6-15
A		19-22
Y	KR 10-1999-012608 A (DONGBUCHEM LTD.) 25 February 1999 See abstract, claims 1-18.	6-15
A		1-5,16-22
A	KR 10-2013-0100588 A (OCI COMPANY LTD.) 11 September 2013 See abstract, claims 1-12, paragraphs [0027], [0049]-[0051].	1-22
A	KR 10-1992-0010266 B1 (HANIL CEMENT CO., LTD) 21 November 1992 See abstract, claim 1.	1-22
A	US 6303096 B1 (YAMAMOTO, I. et al.) 16 October 2001 See abstract, claims 1-6.	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

13 FEBRUARY 2013 (13.02.2015)

Date of mailing of the international search report

23 FEBRUARY 2013 (23.02.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010969

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0059174 A	05/06/2013	KR 10-1315979 B1	08/10/2013
KR 10-1999-0012608 A	25/02/1999	JP 03-015949 B2	06/03/2000
		JP 11-131076 A	18/05/1999
		KR 10-0244912 B1	15/02/2000
		KR 10-1999-0012606 A	25/02/1999
		KR 10-1999-0012607 A	25/02/1999
KR 10-2013-0100588 A	11/09/2013	KR 10-1372012 B1	12/03/2014
KR 10-1992-0010266 B1	21/11/1992	KR 10-1991-0018603 A	30/11/1991
US 6303096 B1	16/10/2001	JP 04-343312 B2	14/10/2009
		JP 2000-212840 A	02/08/2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) D01F 9/155(2006.01)i, C10C 3/00(2006.01)i, C01B 31/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) D01F 9/155; D01F 9/12; C10C 3/02; C10C 3/00; D01F 9/145; C01B 31/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 탄소섬유, 등방성 피치, 연화점, 인장강도, 고강도, 고탄성, 적층구조		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0059174 A (지에스칼텍스 주식회사) 2013.06.05 요약, 청구항 1-15, 단락 [0009], [0020], [0028]-[0035], [0059], [0061]-[0069] 참조.	1-5, 16-18
Y		6-15
A		19-22
Y	KR 10-1999-012608 A (동부한농화학 주식회사) 1999.02.25 요약, 청구항 1-18 참조.	6-15
A		1-5, 16-22
A	KR 10-2013-0100588 A (오씨아이 주식회사) 2013.09.11 요약, 청구항 1-12, 단락 [0027], [0049]-[0051] 참조.	1-22
A	KR 10-1992-0010266 B1 (한일시멘트공업 주식회사) 1992.11.21 요약, 청구항 1 참조.	1-22
A	US 6303096 B1 (YAMAMOTO, I. 외) 2001.10.16 요약, 청구항 1-6 참조.	1-22
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 02월 13일 (13.02.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 02월 23일 (23.02.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82 42 472 3473		심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326 

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/010969

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0059174 A	2013/06/05	KR 10-1315979 B1	2013/10/08
KR 10-1999-0012608 A	1999/02/25	JP 03-015949 B2	2000/03/06
		JP 11-131076 A	1999/05/18
		KR 10-0244912 B1	2000/02/15
		KR 10-1999-0012606 A	1999/02/25
		KR 10-1999-0012607 A	1999/02/25
KR 10-2013-0100588 A	2013/09/11	KR 10-1372012 B1	2014/03/12
KR 10-1992-0010266 B1	1992/11/21	KR 10-1991-0018603 A	1991/11/30
US 6303096 B1	2001/10/16	JP 04-343312 B2	2009/10/14
		JP 2000-212840 A	2000/08/02