

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2015년 5월 28일 (28.05.2015)



(10) 국제공개번호  
**WO 2015/076533 A1**

- (51) 국제특허분류:  
D01F 9/155 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)  
C10C 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/010967
- (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 글로벌 테크놀로지, Daejeon (KR). 박성범 (PARK, Sung Bum); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌 테크놀로지, Daejeon (KR). 유동준 (YOO, Dong Joon); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌 테크놀로지, Daejeon (KR). 신웅철 (SHIN, Woong Chul); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌 테크놀로지, 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, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 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).

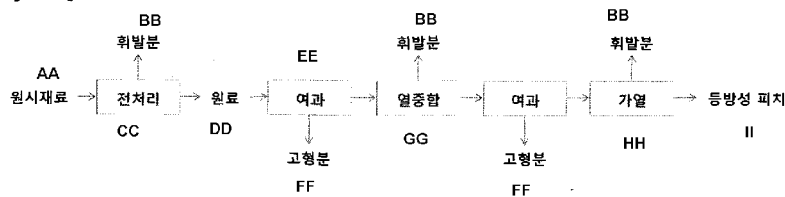
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ISOTROPIC PITCH FOR MANUFACTURING CARBON FIBER

(54) 발명의 명칭: 탄소섬유 제조용 등방성 피치의 제조방법

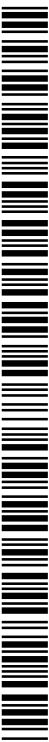
【도 1】



AA ... Primitive material  
BB ... Volatile matter  
CC ... Pretreatment  
DD ... Raw material  
EE ... Filtration  
FF ... Solid  
GG ... Thermal polymerization  
HH ... Heating  
II ... Isotropic pitch

(57) Abstract: The present invention relates a method for preparing an isotropic pitch through a preparation method suitable for a primitive material having contents of particular compounds, a ratio thereof, and physical properties thereof, and a raw material generated in an intermediate step. The isotropic pitch prepared according to the present invention has excellent spinning and physical properties, and thus a high strength and high elastic carbon fiber can be prepared.

(57) 요약서: 본 발명은 특정 화합물의 함량, 이들의 비 및 물성을 가지는 원시재료 및 중 간단계에서 생성되는 원료에 적합한 제조방법을 통해 등방성피치를 제조하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따라 제조된 등방성 피치는 우수한 방사성 및 물성을 가져 고강도, 고탄성 탄소섬유를 제조할수 있다.



WO 2015/076533 A1

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

탄소섬유 제조용 등방성 피치의 제조방법

## 【기술분야】

- <1> 본 발명은 등방성 피치의 제조방법으로서, 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 하나 이상을 포함하는 원시재료 및 제조단계에서 생성되는 원료에 포함되는 특정 화합물의 함량 및 이들의 비가 매우 제한적인 조건을 만족하고, 이에 적합한 제조방법으로 제조된 등방성 피치는 물성 및 방사성이 뛰어나 고탄성, 고강도 탄소섬유를 제조하는데 사용될 수 있다.

## 【배경기술】

- <2> 탄소섬유는 상대적으로 강한 강도에 비해 무게가 가벼워 스포츠 용품, 항공 산업, 자동차 등 다양한 분야에 사용될 수 있어, 고강도 및 고탄성의 탄소섬유를 얻기 위해 많은 연구가 거듭되고 있다. 주로 고강도, 고탄성의 탄소섬유는 주로 PAN계 공중합 고분자 섬유를 산화안정화 및 탄화하여 제조된다. 또한 이방성 피치를 사용해 고강도, 고탄성의 탄소섬유를 제조할 수는 있으나 원하는 강도 및 탄성 수준에 이르는 탄소섬유 제조를 위해서는 제조공정이 번거로워 비용이 증가하는 문제가 있다. 이로 인해, 최근에는 등방성 피치를 사용하여 고강도, 고탄성의 탄소섬유 제조에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- <3> 피치계 탄소섬유 제조를 위해 나프타 분해 잔사유(naphtha cracker bottom oil, NCB oil)가 주목받고 있는데, 나프타 분해 잔사유는 나프타 분해 공정에서 생기는 부산물로서 여기에 포함되어 있는 화합물들의 방향족화도가 높고 황 및 불용분의 함량이 적어 탄소재료 제조에 적합한 것으로 알려져있다. 나프타 분해 잔사유는 열처리시 조건에 따라서 피치계 탄소섬유 제조를 위한 등방성 피치 또는 이방성 피치로 제조될 수 있다. 이 중 등방성 피치는 무정형으로서 이로부터 제조된 탄소섬유는 강도가 낮기 때문에 고강도, 고탄성의 탄소섬유 제조를 위해서는 이방성 피치가 주로 사용된다. 나프타 분해 잔사유 외에도 석유계 중질유, 유분, 석탄 타르 또한 탄소재료 제조에 사용되고 있다.
- <4> 고강도, 고탄성의 탄소섬유를 제조하기 위해서는 등방성 피치의 물성 및 조성이 중요하다. 특히 일정한 범위 및 수준의 분자량, 연화점 및 점도 등을 가지는 탄소섬유 제조용 등방성 피치를 사용하여야 고강도의 탄소섬유를 제조할 수 있다. 종래 일본 특개 1996-144131의 경우 일정 범위의 분자량을 가지는 탄소섬유 제조용 등방성 피치를 발명하였으나 이로부터 제조된 탄소섬유는 인장강도가 낮아 기존의 등방성피치계 탄소섬유 같이 범용 재료 정도로만 사용될 수 있었다. 또한, 최근에

는 촉매를 이용한 등방성 피치의 제조방법이 제시되고 있으나, 이로부터 제조된 탄소섬유의 구체적인 물성에 대하여 알려진 바가 없는 것으로 보인다.

<5> 대부분의 종래 발명은 탄소섬유용 등방성 피치를 제조하기 위해 촉매를 사용하는 등 제조방법에 주로 주목하였고, 원료의 분석에서부터 그에 맞는 제조방법에 대한 연구는 찾아보기 어려웠다.

<6> 이러한 문제를 인식하고 본 발명자들은 탄소섬유 제조용 등방성 피치의 원료 분석에서부터 그에 맞는 제조방법에 대한 연구를 하였고, 그 결과 고강도, 고탄성의 탄소섬유를 제조할 수 있는 등방성 피치 및 이의 제조방법을 발명하기에 이르렀다.

<7> 「(특허문헌1) 일본등록특허 3695077」

#### 【발명의 상세한 설명】

#### 【기술적 과제】

<8> 본 발명은 뛰어난 물성 및 방사성을 가지고 고강도, 고탄성 탄소섬유의 제조에 사용될 수 있는 등방성 피치의 제조방법의 제공하며, 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질유 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료 및 중간단계에서 생성되는 원료의 분석과 이에 적합한 제조방법에 의해 달성될 수 있다.

#### 【기술적 해결방법】

<9> 본 발명은 등방성 피치의 제조방법에 관한 것으로 특정 범위의 물성, 화합물 함량 및 이들의 비를 만족하는 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질유 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료 및 중간단계에서 생성되는 원료와 이에 적합한 제조방법을 제공한다.

<10> 본 발명에서 상기 원료는 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질유 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료를 전처리하여 얻을 수 있다.

<11> 본 발명에서 상기 전처리는 가열 및 분획과정을 포함할 수 있다.

<12> 본 발명은 등방성 피치 제조방법의 중간단계에서 생성되는 원료가 원자비, 방향족화도, 평균분자량 그리고 포함된 화합물의 함량 및 이들의 비가 특정 범위를 만족하는 제조방법을 제공한다.

<13> 본 발명에서 상기 원료가 열중합 및 가열단계를 거치는 등방성 피치 제조방법을 제공한다.

<14> 본 발명에 따라 제조된 등방성 피치를 제공한다.

#### 【유리한 효과】

<15> 본 발명에 따른 제조방법은 특징적인 물성을 가지고 방사성이 뛰어난 등방성 피치를 고수율로 제조할 수 있고, 제조된 등방성 피치를 사용하여 탄소복합재에 사

용할 수 있을 정도의 고강도 및 고탄성의 탄소섬유를 제조할 수 있다.

**【도면의 간단한 설명】**

<16> 도 1은 원시재료인 NCB oil로부터 등방성 피치의 원료 및 등방성 피치를 제조하는 공정을 나타낸다.

<17> 도 2는 원시재료 및 중간단계에서 생성되는 원료의 대표 조성을 나타낸다.

**【발명의 실시를 위한 최선의 형태】**

<18> 본 발명에 대한 설명에서 따로 정의하지 않는 용어는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진자가 본 발명의 내용을 이해하기에 적합하도록 이해될 수 있으며, 설명 및 첨부된 도면에서 발명의 요지를 흐릴 수 있는 공지 내용에 대하여는 따로 기재하지 않을 수 있다.

**【발명의 실시를 위한 형태】**

<19> 본 발명에 대한 설명에서 따로 정의하지 않는 용어는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진자가 본 발명의 내용을 이해하기에 적합하도록 이해될 수 있으며, 설명 및 첨부된 도면에서 발명의 요지를 흐릴 수 있는 공지 내용에 대하여는 따로 기재하지 않을 수 있다.

<20> 본 발명은 나프타 분해 잔사유(naphta cracking botto oil, NCBO), 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료를 전처리하여 얻은 원료를 열중합 및 가열하는 등방성 피치 제조방법이다.

<21> 본 발명은 나프타 분해 잔사유(naphta cracking botto oil), 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료를 전처리하여 얻은 원료를 열중합 및 가열하는 등방성 피치 제조방법이다.

<22> 나프타 분해 잔사유는 나프타 분해공정 잔사유의 일종인 열분해 연료유(pyrolized fuel oil, PFO)를 포함할 수 있다. PFO는 나프타 크래킹 공정의(naphta cracking center; NCC) 탑저부위(bottom)에서 생성되는 것으로 방향화도가 높고 수지의 함량이 풍부하다. 또한, PFO에는 포화화합물뿐만 아니라 벤젠류(benzene)류, 나프탈렌(naphthalene)류, 인덴(indene)류 및 비페닐(biphenyl)류 등과 같은 다양한 방향족 탄화수소류가 포함되어 있다.

<23> 나프타 분해 잔사유뿐만 아니라 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 역시 포화화합물 및 다양한 방향족 탄화수소류가 포함되어 있어 피치 및 탄소섬유의 제조에 사용될 수 있다.

<24> 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료의 전처리 조건에 따라 등방성 피치 제조의 원료의 물성 및 조성을 조절할 수 있고, 상기 원료의 물성 및 조성은 고강도, 고탄성의 탄소섬유

제조를 위한 등방성 피치 제조에 중요한 영향을 미친다.

- <25> 본 발명에서 등방성 피치 제조방법은,
- <26> (a) 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료를 전처리하여 원료를 생성하는 단계; 및
- <27> (b) 상기 (a)에서 제조된 원료를 열중합 및 가열하는 단계;
- <28> 를 포함하는 등방성 피치의 제조방법이다.
- <29> 제조방법에서 전처리는 가열 및 분획과정을 포함할 수 있고 열중합 반응에 의해 올리고머를 생성할 가능성이 낮은 저분자물질을 제거할 수 있으며, 동시에 다양한 반응을 수반하여 원시재료에 포함된 반응성이 강하며 불안정한 화합물을 제거할 수 있다. 예를 들어, 등방성 피치 합성 단계에서 부정적인 부반응을 유발할 수 있는 알케닐 벤젠류나 인덴류와 같은 하나의 벤젠고리를 포함하는 화합물을 보다 안정적이며 등방성 피치의 제조에 유효한 화합물로 전환하는 것을 주요 목적 중 하나로 볼 수 있다. 전처리는 원시재료를 150 내지 260℃, 바람직하게는 160 내지 240℃, 더 바람직하게는 175 내지 235℃의 온도에서 더 이상 휘발분이 발생하지 않을 때까지 상압에서 가열 및 분획하여 진행할 수 있다.
- <30> 상기 전처리는 가압 또는 감압 하에서도 진행할 수 있다. 감압하에서는 보다 낮은 온도에서 공정을 진행할 수 있으며, 가압하는 경우에는 보다 높은 온도를 필요로 하지만 장치의 설계를 보완하여 보다 정밀하게 분획할 수 있는 장점이 있다. 전처리 과정은 상압과 동일한 효과를 얻을 수 있는 범위 내에서 압력 및 온도를 자유롭게 조절할 수 있다. 또한, 증류 후 필요에 따라 상압, 가압 또는 감압하에서 여과 과정이 진행될 수 있다.
- <31> 상기 여과단계는 고상 물질을 제거하며 상기 고상 물질은 금속, 황, 질소 등의 불순물이 포함된 고체상의 잔류물로서 등방성 피치로부터 제조되는 탄소섬유의 구조에서 크래커(cracker)로 작용하여 강도저하를 유발할 수 있다.
- <32> 여과단계는 당업계에서 통상적으로 수행하는 방식, 예를 들어 여과, 원심분리, 침강, 흡착, 추출 등으로 수행할 수 있다.
- <33> 본 발명의 제조방법의 중간단계에서 생성되는 원료의 주요 물성은 중요하다. 상기 주요 물성 중에서도 탄소와 수소의 원자비, 방향족화도, 평균분자량 등이 있는데, 특정범위의 물성을 가지는 것이 등방성 피치의 제조방법 및 나아가 고강도 고탄성 탄소섬유를 제조하는데 있어 큰 영향을 미친다.
- <34> 원료의 방향족화도(fa)는 0.70 내지 0.95, 바람직하게는 0.75 내지 0.90 일 수 있다. 방향족화도가 낮은 경우 탄화 수율이 저하될 수 있다. 방향족화도가 높은 경우에 대해서는 특별한 제한은 없으나, 상기 바람직한 범위 이상인 경우 본 발명

에서 개시한 등방성 피치의 제조가 용이하지 않을 수 있다.

<35> 원료의 평균분자량(Mw)는 150 내지 300, 바람직하게는 185 내지 290, 더 바람직하게는 190 내지 245의 분포를 가질 수 있다. 원료의 적정 분자량의 범위는 제조되는 등방성 피치의 분자량에 영향을 미치고, 등방성 피치의 특정 분자량의 범위는 고강도, 고탄성 탄소섬유를 제조하는데 중요한 영향을 미친다. 분자량이 낮을 경우 제조된 등방성 피치의 분자량도 낮아져 원하는 강도의 탄소섬유를 제조하기 어려울 수 있으며, 분자량이 높은 경우는 고강도 탄소섬유의 제조를 위해 정밀하게 제어되는 열중합 및 가열에 의한 효과가 낮을 수 있다.

<36> 본 발명의 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료 및 중간단계에서 생성되는 원료에 포함된 화합물은 방향족 고리의 수에 따라, 포화화합물, 한 개의 방향족고리를 포함하는 화합물, 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물, 세 개의 방향족고리를 포함하는 화합물, 네 개 이상의 방향족고리 이상을 포함하는 화합물로 구성될 수 있다. 상기 화합물들은 축합다환화합물 구조가 포함되거나 비페닐과 같이 방향족 고리가 단일 또는 다중 결합으로 연결된 다환화합물 구조가 포함된 화합물일 수 있다. 예를 들어, 이러한 화합물들로는 벤젠류, 인덴류, 나프탈렌류, 비페닐류, 안트라센류 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니며 방향족 고리를 포함하는 매우 다양한 화합물 및 유도체가 존재할 수 있다.

<37> 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료 및 중간단계에서 생성되는 원료에서 방향족 고리를 포함하는 화합물의 종류는 매우 다양하나, 이 중에서 본 발명이 목적하는 등방성 피치의 제조를 위해서는 상기 원시재료 및 원료에 포함된 화합물 중 함량이 조절될 필요가 있는 주요 화합물이 존재한다.

<38> 한 개의 방향족고리를 포함하는 화합물 중에서는 특히 알케닐 벤젠, 인덴류의 함량이 중요하고, 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물 중에서는 특히 비페닐류 및 나프탈렌류의 함량을 조절하는 것이 중요하며, 세 개의 방향족 고리 이상을 포함하는 화합물의 함량은 전체적으로 조절되어야 물성 및 방사성이 뛰어난 등방성 피치를 제조할 수 있고, 최종적으로 고탄성 및 고강도 물성을 지닌 탄소섬유를 제조할 수 있다. 그 이유는 피치 합성 단계에서 반응에 참여하지 않거나 지나치게 반응성이 큰 화합물들에 의해 불용고형분 또는 합성된 피치에 부분적으로 메조페이스를 생성하기 때문이다. 이러한 불용고형분과 메조페이스 부분은 피치의 물성 및 방사성과 탄소섬유의 기계적 물성을 저하시키는 주요 요인이 되어 본 발명에서 목적하는 고강도 탄소섬유 제조용 등방성 피치를 수득할 수 없게 된다.

- <39> 즉, 고강도, 고탄성 탄소섬유 제조용 등방성 피치는 매우 제한된 조건을 만족하여야 제조가 가능하다.
- <40> 본 발명에서는 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료 및 중간단계에서 생성되는 원료에 포함된 화합물의 함량 및 이들의 함량비가 특정범위에 포함될 때 상기의 매우 제한된 조건을 만족하며 이를 통해 고강도, 고탄성 탄소섬유 제조용 등방성 피치를 제조할 수 있다.
- <41> 우선, 본 발명에서 목적하는 등방성 피치 제조를 위해 중간단계에서 생성되는 원료의 함량에 대하여 구체적으로 설명한다.
- <42> 한 개의 방향족고리를 포함하는 화합물은 원료의 총량 대비 20.0 내지 45.0%, 바람직하게는 30.0 내지 40.0%, 더 바람직하게는 35.0 내지 40.0%이다. 이 중에서 인덴류는 매우 강한 반응성을 가진 물질로서 장기간 보관이나 고온에서 진행되는 피치의 합성 과정 중 다양한 부반응을 수반하고, 피치의 중합 단계에서 불용고형분이나 부분적으로 생선된 메조페이즈를 생성할 수 있게 하므로 함량을 제한할 필요가 있다. 인덴류의 함량은 한 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 총량 대비 75.0%이하, 바람직하게는 35.0 내지 75.0%이고, 원료의 총량 대비 5.0 내지 30.0%, 바람직하게는 15.0 내지 25.0%이며, 나프탈렌류 함량과 특정 범위의 비를 만족하도록 조절될 수 있다. 그리고, 올레핀인 알케닐 벤젠류 역시 인덴류와 유사하게 매우 강한 반응성을 가지며, 피치의 중합 단계에서 주위 화합물에 양성자와 전자를 제공하여 매우 다양한 부반응을 유발하게 되어 원하는 물성의 등방성 피치를 제조하기 어려운데 알케닐 벤젠류의 경우 전처리 과정에서 대부분 휘발시켜 제거할 수 있다.
- <43> 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물은 원료의 총량 대비 50.0 내지 70.0%, 바람직하게는 55.0 내지 65.0%, 더 바람직하게는 55.0 내지 60.0%이다. 이 중에서 나프탈렌류의 함량은 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 총량 대비 30.0%이상, 바람직하게는 35.0%이상이고, 원료의 총량 대비 15.0 내지 75.0%, 바람직하게는 20.0 내지 60.0%, 더 바람직하게는 30.0 내지 50.0%이다. 비페닐류는 중합 반응에 크게 기여하지 못하므로 그 함량이 낮을수록 좋은데 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 총량 대비 15.0%이하, 바람직하게는 10.0%이하이고, 더 바람직하게는 측정할 수 없을 정도로 극소량이 포함되거나 없는 것이 좋고, 원료의 총량 대비 10.0%이하, 바람직하게는 5.0%이하, 더 바람직하게는 측정할 수 없을 정도로 극소량이 포함되거나 없는 것이 좋다.
- <44> 세 개의 방향족고리를 포함하는 화합물 및 네 개 이상의 방향족고리를 포함

하는 화합물은 중합반응에 참여하지 않거나 알케닐 벤젠과 같은 올레핀과 인덴과 같은 납센계 화합물의 영향으로 과도하게 많은 고리 수를 가지는 축합방향족고리 화합물을 형성할 수 있다. 이러한 축합방향족고리 화합물은 쉽게 적층구조를 만들고 불용고형분 또는 합성된 피치에 부분적으로 메조페이스를 생성하게 되어 세 개 및 네 개 이상의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량도 조절할 필요가 있다. 세 개의 방향족고리를 포함하는 화합물은 원료의 총량 대비 10.0%이하, 바람직하게는 5.0%이하, 더 바람직하게는 측정할 수 없을 정도로 극소량이 포함되거나 없는 것이 좋다. 네 개 이상의 방향족고리를 포함하는 화합물은 원료의 총량 대비 5.0%이하, 바람직하게는 3.0%이하, 더 바람직하게는 측정할 수 없을 정도로 극소량이 포함되거나 없는 것이 좋다.

<45> 본 발명에서 목적하는 등방성 피치 제조를 위해서는 상기와 같이 원료에 포함된 화합물들이 각각의 함량을 만족하면서, 이와 함께 이들이 특정 함량비를 만족해야 하는데 이에 대하여 구체적으로 설명한다.

<46> 본 발명의 중간단계에서 생성되는 원료에 포함된 화합물의 함량비는 다음을 만족해야 한다.

<47> 방향족고리를 포함한 화합물의 각 함량비는  $Ar_1/Ar_2$ 에 있어서  $0.30 < Ar_1/Ar_2 < 0.75$ , 바람직하게는  $0.40 < Ar_1/Ar_2 < 0.70$ , 더 바람직하게는  $0.65 < Ar_1/Ar_2 < 0.70$ 이다. 다음으로  $Ar_1/Ar_3$ 에 있어서  $2.00 < Ar_1/Ar_3 < 12.00$ , 바람직하게는  $4.00 < Ar_1/Ar_3 < 10.00$ , 더 바람직하게는  $8.00 < Ar_1/Ar_3 < 9.00$ 이다. 그리고  $Ar_3/Ar_2$ 에 있어서  $Ar_3/Ar_2 < 0.20$ , 바람직하게는  $Ar_3/Ar_2 < 0.15$ , 더 바람직하게는  $Ar_3/Ar_2 < 0.10$ 이다. 상기 함량비에서  $Ar_1$ 는 원료의 총량 대비 한 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량이고,  $Ar_2$ 는 원료의 총량 대비 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량이며,  $Ar_3$ 는 원료의 총량 대비 세 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량을 나타낸다. 또한 원료의 총량 대비 네 개 이상의 방향족고리를 포함하는 화합물은  $Ar_4$ 로 나타낼 수 있다.

<48> 원료의 총량 대비 인덴류와 나프탈렌류의 함량비는  $0.10 < \text{인덴류/나프탈렌류} < 2.00$ , 바람직하게는  $0.15 < \text{인덴류/나프탈렌류} < 1.50$ , 더 바람직하게는  $0.50 < \text{인덴류/나프탈렌류} < 0.80$ 이다.

<49> 원료의 총량 대비 비페닐류와 나프탈렌류의 함량비는 낮을수록 좋은데 비페닐류/나프탈렌류  $< 0.20$ , 바람직하게는 비페닐류/나프탈렌류  $< 0.15$ 로 이와 같이 조절

되는 것이 특히 중요하다. 중간단계에서 생성되는 상기 원료의 비페닐류와 나프탈렌류의 함량비가 0.20 이상이 되는 경우 이유는 명확하지 않으나, 제조되는 등방성 피치의 방사성 및 물성이 좋지 못하고 탄소섬유 제조시 인장강도가 현저히 감소한다.

<50> 본 발명에서 목적하는 등방성피치를 제조하기 위해서 상기에서 설명한 화합물의 함량 및 이들의 비를 만족하는 원료가 중간단계에서 생성되어야 한다. 예를 들어  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ 의 함량 및  $Ar_1/Ar_2$ 의 조절을 통해서 등방성 피치를 제조할 수 있고, 여기에 보다 구체적으로 인텐류, 나프탈렌류, 비페닐류의 함량 및 이들의 비가 추가로 조절되어 본 발명에서 목적하는 등방성 피치를 제조할 수 있다.

<51> 상기에서 설명한 화합물의 함량 및 이들의 비를 부분적으로 만족하는 원료가 중간단계에서 생성되는 경우 등방성 피치의 방사성이 좋지 못하고 최종적으로 제조되는 탄소섬유의 강도가 급격히 감소할 수 있으며 신장률도 감소할 수 있다. 예를 들어, 함량비에 있어 비페닐류/나프탈렌류가 중요한데 상기 바람직한 범위를 벗어나는 경우 다른 조건을 만족하여도 등방성 피치의 물성과 방사성이 좋지 못하고 이로부터 제조되는 탄소섬유의 강도가 급격히 감소할 수 있다.

<52> 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 함량 및 이들의 비를 부분적으로 만족하는 원료가 중간단계에서 생성되는 경우 제조되는 등방성 피치는 용융방사가 가능하나 단사빈도가 높아 방사성이 좋지 않다. 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 단사빈도가 높지 않더라도 상기 등방성 피치로부터 제조되는 탄소섬유는 강도 및 신장률이 좋지 않다. 반면, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 함량 및 이들의 만족하는 원료가 중간단계에서 생성되는 경우 최소 1.5GPa 이상의 강도를 가지며 신장률이 2%이상인 탄소섬유를 제조할 수 있는 용융방사 가능하며 방사시 단사빈도가 없는 등방성 피치를 제조할 수 있다.

<53> 이상에서 설명한 원료의 화합물 함량 및 이들의 비를 만족하는 원료가 중간단계에서 생성되는 경우 방사성이 매우 우수한 물성을 가지는 등방성 피치를 제조할 수 있고, 이로부터 제조되는 탄소섬유는 고강도, 고탄성의 물성을 만족한다.

<54> 본 발명에서 제조되는 등방성피치는 연화점이(℃) 250 내지 280, 바람직하게는 260 내지 270이고, 평균분자량(Mw)은 1450 내지 2850, 바람직하게는 1600 내지 2600, 더 바람직하게는 1700 내지 2500이다. 이러한 본 발명의 등방성 피치의 물성은 우수한 방사성 및 이로부터 제조되는 탄장섬유의 물성에 영향을 미치며, 상기과 같은 물성을 지니면서 나타나는 등방성 피치의 특이적인 성상 역시 방사성 및 이로부터 제조되는 탄소섬유의 물성에 중요한 요인이다.

- <55> 본 발명에서 제조되는 등방성 피치는 용융방사(melt spinning)가 가능하고, 섬유 방사시 단사가 일어나지 않거나 극히 드문 우수한 방사성을 가진다. 용융방사는 고분자 물질이나 피치를 용융하여 연속 섬유로 제조하는 방법으로 섬유 방사시 필요한 고가의 용매를 사용할 필요가 없어, 방사 공정의 구성을 단순화시킬 수 있고 비용을 현저히 감소시킬 수 있는 매우 경제적인 방법이다. 탄소섬유 제조를 위한 상기 용융방사가 가능하기 위해서는 피치의 방사성이 우수해야 하는데 본 발명에 따라 제조되는 등방성 피치는 방사성이 매우 우수하여 탄소섬유 제조를 위한 용융방사가 가능하면서 단사가 극히 드물거나 일어나지 않는다. 또한, 본 발명의 용융방사가 가능한 등방성 피치는 기존의 멜트-블로잉(melt-blowing)을 통해 단섬유를 제조하는데 그치던 등방성 피치에 비해 방사성이 매우 뛰어나 이로부터 고강도, 고탄성의 탄소섬유를 제조할 수 있다.
- <56> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 700rpm, 20분 연속으로 용융방사 중 끊김의 빈도를 단사빈도로 하여 측정한 결과 단사빈도가 0에 해당하여 방사성이 매우 우수하다.
- <57> 본 발명에서 제조되는 등방성 피치는 고강도, 고탄성의 탄소섬유를 제조할 수 있고, 기존의 탄소섬유보다 강도가 매우 우수하고 신장률도 높다. 기존의 등방성피치계 탄소섬유는 낮은 강도로 인해 범용 탄소섬유로 사용되었으나, 본 발명의 등방성 피치로부터 제조되는 탄소섬유는 강도가 매우 우수하고 신장률도 높아 이방성피치계 탄소섬유 또는 PAN계 탄소섬유를 사용하던 탄소강화복합재에도 사용될 수 있다.
- <58> 본 발명의 일 실시예에 따르면 본 발명의 제조방법으로 제조된 등방성 피치로 1.5GPa이상의 매우 고강도이고 신장률이 2%이상인 탄소섬유를 제조할 수 있다. 이러한 물성을 가지는 탄소섬유는 탄소복합체, 재료, 소재 등에 응용될 수 있는 강도를 만족하는 것으로 넓은 활용범위를 가진다.
- <59> 즉, 용융방사 가능하여 매우 경제적이고 고강도, 고탄성의 탄소섬유를 제조할 수 있는 본 발명의 등방성 피치는 기존의 등방성 피치로부터 얻을 수 없던 효과를 가진다.
- <60> 이상에서 설명한 중간단계에서 생성된 원료는 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료를 전처리하는 방법 또는 이와 함께 특정 범위의 화합물 조성을 포함하는 원시재료를 사용하여 중간단계에서 생성될 수 있다.
- <61> 상기 원시재료를 전처리하는 방법은 상압에서 가열 및 분획과정을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 가열은 160 내지 240℃, 바람직하게는 175 내지 235℃의 온

도에서 더 이상 휘발분이 발생하지 않을 때까지 가열하고 분획하여 진행할 수 있다. 상기 온도에서 가열하는 경우 본 발명의 제조방법의 중간단계에서 생성되는 원료가 등방성 피치 제조를 위한 화합물의 함량 및 이들의 비를 만족할 수 있다. 구체적으로, 상기 온도를 벗어나는 경우 인덴류가 나프탈렌류로 충분히 전환되지 않아 나프탈렌류의 함량이 부족할 수 있다. 그리고, 인덴류나 세 개 이상의 방향족고리를 포함하는 화합물 또는 그외 기타 화합물의 함량이 지나치게 감소하거나 증가할 수 있다. 또한, 비페닐류의 함량이 지나치게 증가하여 제조하고자 하는 물성 및 방사성을 지닌 등방성 피치에 적합하지 않은 원료가 중간단계에서 생성될 수 있다.

<62>           이상에서 설명한 중간단계에서 생성되는 원료의 조건을 만족하는 등방성 피치의 제조방법은,

<63>           (a) 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료를 160 내지 240℃에서 전처리하여 하기 식 (1)~(4)를 만족하는 원료를 준비하는 단계; 및

<64>            $20.0\% \leq Ar_1 \leq 45.0\%$  --- (1)

<65>            $50.0\% \leq Ar_2 \leq 70.0\%$  --- (2)

<66>            $0.0\% \leq Ar_3 \leq 10.0\%$  --- (3)

<67>            $0.30 < Ar_1/Ar_2 < 0.75$  --- (4)

<68>           (b) 상기 (a)에서 제조된 원료를 열중합 및 가열하는 단계를 포함하는 등방성 피치의 제조방법으로 나타낼 수 있다.

<69>           본 발명의 일 실시예에 따르면 전처리 온도가 150℃이하 경우 상기 식 (1) 및 (4)를 만족하지 못하고, 인덴류 함량이 지나치게 많은 반면 나프탈렌류의 함량은 지나치게 적었다. 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 전처리 온도가 250℃이상인 경우 상기 식 (4)를 만족하지 못하고, 비페닐류의 함량이 지나치게 많은 반면 나프탈렌류의 함량이 지나치게 적었다.

<70>           본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (1), (2) 및 (3)을 만족하여도 함량비를 나타내는 상기 (4)를 만족하지 못하면 등방성 피치의 용융방사시 단사빈도가 높고, 제조되는 탄소섬유의 강도가 1.0GPa에도 미치지 못한다. 다른 일 실시예에 따르면, 상기 (1) 및 (2)를 만족하고 함량비인 상기 (4)를 만족하여도 상기 (3)을 만족하지 못하면 등방성 피치로부터 제조되는 탄소섬유의 강도가 1.0GPa에 미치지 못하고 신장률이 2%미만으로 떨어진다. 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 (2) 및 (4)를 만족하여도 상기 (1) 또는 (3)을 만족하지 못하면 등방성 피치의 용융방사시 단사빈도가 높고, 제조되는 탄소섬유의 신장률이 2%미만으로 떨어진다.

<71> 상기 제조방법의 (1) 내지 (4)를 만족하면서 중간단계에서 생성되는 원료의 나프탈렌류 함량은 원료의 총량 대비 20.0 내지 60.0%, 비페닐류 함량은 5.0% 이하이고 이들의 함량비인 비페닐류/나프탈렌류는 0.20미만인 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 나프탈렌류, 비페닐류 함량 및 이들의 함량비가 상기 바람직한 범위를 만족하여도 상기 제조방법의 (1) 내지 (4)를 만족하지 않는 경우 등방성피치의 용융방사시 단사빈도가 높을 수 있고, 제조되는 탄소섬유의 강도가 현저히 낮아지거나 신장률이 떨어진다. 다른 일 실시예에 따르면, 나프탈렌류 및 비페닐류 함량비가 상기 바람직한 범위를 만족하여도 나프탈렌류 또는 비페닐류의 함량이 상기 바람직한 범위를 만족하지 못하는 경우에도 등방성 피치의 용융방사시 단사빈도가 높을 수 있고, 제조되는 탄소섬유의 강도가 현저히 낮아지거나 신장률이 떨어진다.

<72> 다음으로, 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료에 포함된 화합물의 함량 및 이들의 함량비에 따라서도 본 발명의 제조방법에서 등방성 피치 제조를 위한 원료가 중간단계에서 생성될 수 있다.

<73> 구체적으로, 한 개의 방향족고리를 포함하는 화합물은 상기 원시재료의 총량 대비 30.0 내지 60.0%가 바람직하다. 이 중에서 인텐류는 전처리 과정 동안 일부가 나프탈렌류로 전환될 수 있으나 강한 반응성을 가진 물질이므로 이후 제조되는 등방성피치의 물성 및 방사성에 악영향을 미칠 수 있어 함량을 제한할 필요가 있다. 인텐류의 함량은 한 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 총량 대비 25.0 내지 70.0%, 바람직하게는 30.0 내지 65.0%이고, 상기 원시재료의 총량 대비 5.0 내지 50.0%, 바람직하게는 10.0 내지 40.0%이다. 그리고, 올레핀인 알케닐 벤젠류 역시 인텐류와 유사하게 매우 강한 반응성을 가져 이후 제조되는 등방성피치의 물성 및 방사성에 악영향을 미칠 수 있으나, 전처리 과정 중 대부분 휘발되어 함량이 크게 제한되지 않으며 바람직하게는 3.0%이하이다.

<74> 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물은 원시재료의 총량 대비 30.0%이상, 바람직하게는 35.0 내지 80.0%, 더 바람직하게는 55.0 내지 70.0%이다. 이 중에서 나프탈렌류의 함량은 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 총량 대비 30.0%이상, 바람직하게는 35.0%이상이고 상기 원시재료의 총량 대비 5.0 내지 60.0%, 바람직하게는 10.0 내지 45.0%이어야 이 후 충분한 나프탈렌류가 포함된 원료를 중간단계에서 생성할 수 있다. 비페닐류는 중합 반응에 크게 기여하지 못하므로 그 함량이 낮을수록 좋은데 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 총량 대비 15.0%이하, 바람직하게는 10.0% 이하이고 상기 원시재료의 총량 대비 10.0%이하, 바람직하

계는 5.0%이하, 더 바람직하게는 측정할 수 없을 정도로 극소량이거나 없는 것이 좋다.

<75> 세 개의 방향족고리를 포함하는 화합물 및 네 개 이상의 방향족고리를 포함하는 화합물은 중합반응에 참여하지 않거나 알케닐 벤젠과 같은 올레핀과 인덴과 같은 납센계 화합물의 영향으로 과도하게 많은 고리 수를 가지는 축합방향족 고리 화합물을 형성할 수 있다. 즉, 등방성피치 제조방법에서 원하는 원료가 등방성 피치의 중간단계에서 생성되지 않을 수 있다. 세 개의 방향족고리를 포함하는 화합물은 원시재료의 총량 대비 8.0%이하, 바람직하게는 5.0%이하, 더 바람직하게는 측정할 수 없을 정도로 극소량이거나 없는 것이 좋으며, 네 개 이상의 방향족고리를 포함하는 화합물은 3.0%이하, 바람직하게는 측정할 수 없을 정도로 극소량이 포함되거나 없는 것이 좋다.

<76> 방향족고리를 포함한 화합물의 각 함량비는  $Ar'_1/Ar'_2$ 에 있어서  $0.50 < Ar'_1/Ar'_2 < 2.00$ , 바람직하게는  $0.55 < Ar'_1/Ar'_2 < 1.75$ 이다. 다음으로  $Ar'_1/Ar'_3$ 에 있어서  $5.00 < Ar'_1/Ar'_3 < 30.00$ , 바람직하게는  $8.00 < Ar'_1/Ar'_3 < 25.00$ 이다. 그리고  $Ar'_3/Ar'_2$ 에 있어서  $5.00 < Ar'_3/Ar'_2 < 20.00$ , 바람직하게는  $10.00 < Ar'_3/Ar'_2 < 15.00$ 이다. 상기 함량비에서  $Ar'_1$ 는 상기 원시재료의 총량 대비 한 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량이고,  $Ar'_2$ 는 상기 원시재료의 총량 대비 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량이며,  $Ar'_3$ 는 상기 원시재료의 총량 대비 세 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량을 나타낸다. 또한 상기 원시재료의 총량 대비 네 개 이상의 방향족고리를 포함하는 화합물은  $Ar'_4$ 로 나타낼 수 있다.

<77> 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료의 총량 대비 인덴류와 나프탈렌류의 함량비는  $0.20 < \text{인덴류} / \text{나프탈렌류} < 4.00$ , 바람직하게는  $0.25 < \text{인덴류} / \text{나프탈렌류} < 3.50$ 이다.

<78> 원시재료에서 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 총량 대비 비페닐류와 나프탈렌류의 함량비는  $\text{비페닐류} / \text{나프탈렌류} < 0.15$ , 바람직하게는  $\text{비페닐류} / \text{나프탈렌류} < 0.10$ 이다.

<79> 상기 원시재료에 포함된 화합물의 함량 및 이들의 비를 만족하는 원시재료를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어  $Ar'_1$ ,  $Ar'_2$ 의 함량 및  $Ar'_1/Ar'_2$ 의 조절을 통해서 본 발명의 중간단계에서 생성되는 원료를 만족할 수 있다. 그리고 여기에 보다 구체적으로 인덴류, 나프탈렌류, 비페닐류 등 구체적인 화합물의 함량 및 비의

범위가 더 조절될 수 있다.

<80> 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 원시재료에 포함된 화합물의 함량 및 이들의 비를 부분적으로 만족하는 나프타 분해 잔사유를 사용하는 경우 중간단계에서 생성되는 원료의 함량 및 비가 적절하지 못할 수 있다. 예를 들어, 상기 원시재료의 함량비에 있어 인덴류/나프탈렌류가 중요한데 상기 바람직한 범위를 벗어나는 경우 다른 조건을 만족하여도 중간단계에서 생성되는 원료의 함량 및 비가 적절하지 못할 수 있다.

<81> 본 발명에서 원료 생성 후 진행되는 열중합은 350 내지 380℃에서 0.1 내지 2시간 진행할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 열중합법은 진행 시 불활성기체 분위기에서 진행할 수 있으며, 질소와 폴리콘덴세이션(poly-condensation) 진행 중에 발생하는 기체 부산물을 분취하여 진행할 수 있다. 반응온도는 380℃를 넘지 않는 것이 좋은데, 반응온도가 380℃를 초과하는 경우, 불용 고형분이 생성되거나, 균일한 등방성 피치의 범위를 초과하는 과량의 메조페이즈가 생성되거나 또는 코크스화가 진행되어 탄소섬유 제조시 불균일한 탄소섬유가 생성될 수 있다.

<82> 다음으로, 가열은 증발을 촉진하여 메조페이즈 생성을 억제하고, 방사가 가능한 등방성 피치를 제조하는 공정일 수 있다. 가열은 통상적인 박막증류법으로 진행될 수 있으며, 이를 통해 메조페이즈의 생성을 억제할뿐만 아니라 불용 고형분을 제거하는 추가적인 공정이 필요하지않는 장점이 있다.

<83> 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 등방성 피치는 특정범위의 분자량, 고연화점 및 방사성이 뛰어나 이로부터 고강도, 고탄성을 가지는 탄소장유를 제조할 수 있다.

<84> 탄소섬유의 제조는 용융방사 후 안정화 단계와 탄화단계를 거쳐 제조될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 탄소섬유 제조단계에서 섬유간 점착 방지를 위한 집속제를 사용할 수 있고, 탄화 단계 후 표면처리 및 사이징 단계를 추가하여 복합재 제조 시 매트릭스 레진과의 부착성을 향상시킬 수 있다. 또한, 방사조건은 방사기의 홀 수나 제조 설비의 용량에 따라 자유롭게 변경될 수 있다.

<85> 이하에서 실시예를 통해 본 발명에 따른 등방성 피치 제조방법에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 하기 실시예에서 각 실시예 및 비교예는 본 발명을 바람직하게 실시하기 위한 예시에 해당하며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

<86> 물성 측정 방법

<87> 1. 탄소와 수소 원자비(H/C)

<88> CHNS 원소분석기로 분석

<89> 2. 방향족화도(fa)

<90>  $^{13}\text{C}$  NMR로 분석(ASTM D5292)

<91> 3. 원시재료 및 원료의 조성

<92> 2D-GC로 분석

<93> 4. 평균분자량( $M_w$ )

<94> 평균분자량은 TOF-MS로 분석, 피치의 평균 분자량은 GPC로 분석

<95> 5. 점도( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )

<96> 점도는 TMA(Thermo Mechanical Analyzer)로 측정

<97> 6. 연화점( $^{\circ}\text{C}$ )

<98> 연화점은 TMA(Thermo Mechanical Analyzer)로 측정

<99> 7. 수율

<100> 수율은 투입된 나프타 분해 잔사유 중량 대비 최종 수득된 피치의 중량에 의해 계산되었다.

<101> 8. 기계적 물성

<102> 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.

<103> <실시에 1-4> 및 <비교예 1-3>

<104> 하기 표 1 내지 2의 조성 및 방향족화도를 가지는 Naphtha Cracker Bottom Oil(NCBO)를 원시재료로 준비하였다.

<105> 【표 1】

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

<106> 【표 2】

| 지방족 탄화물(%)                                    |                 | 방향족 탄화물(%)      |       |                | 방향<br>족화<br>도(fa<br>) |
|-----------------------------------------------|-----------------|-----------------|-------|----------------|-----------------------|
| 메틸카본<br>( $\text{CH}_3$ , Ar- $\text{CH}_3$ ) | 메틸렌카본<br>(나프탈렌) | 미치환카본<br>(Ar-H) | 사차탄소  | 치환카본<br>(Ar-C) |                       |
| 5.85                                          | 16.86           | 49.70           | 12.38 | 15.21          | 0.74                  |

<107> 실시예 1-4는 준비된 NCBO를 각각  $190^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $210^{\circ}\text{C}$ ,  $220^{\circ}\text{C}$ 에서 상압증류로 전처리하였고, 비교예 1은 전처리하지 않았으며, 비교예 2-3는 준비된 NCBO를

각각 150℃, 250℃에서 전처리하여 원료를 생성하였다. 각각의 실시예 및 비교예에 따라 중간단계에서 생성된 상기 원료의 물성은 하기 표 3에 나타내었다.

<108> 【표 3】

|       | 원자비<br>(H/C) | 방향족화도<br>(fa) | 평균 분자량<br>(Mw) |
|-------|--------------|---------------|----------------|
| 비교예 1 | 0.95         | 0.74          | 170            |
| 비교예 2 | 0.95         | 0.75          | 180            |
| 실시예 1 | 0.95         | 0.78          | 195            |
| 실시예 2 | 0.94         | 0.84          | 220            |
| 실시예 3 | 0.94         | 0.86          | 245            |
| 실시예 4 | 0.96         | 0.88          | 260            |
| 비교예 3 | 0.94         | 0.91          | 295            |

<109> 각각의 실시예 및 비교예에 따라 상기 중간단계에서 생성된 원료에 포함된 화합물의 조성은 하기 표 4 내지 표 7에 나타내었다.

<110> 【표 4】

|       | 전처리(℃) | 포화<br>탄화물 | 방향족고<br>리<br>1개 포함<br>(Ar <sub>1</sub> ) | 방향족고<br>리<br>2개 포함<br>(Ar <sub>2</sub> ) | 방향족고<br>리<br>3개 포함<br>(Ar <sub>3</sub> ) | 방향족고<br>리<br>4개 이상<br>포함<br>(Ar <sub>4</sub> ) | 총량<br>(%) |
|-------|--------|-----------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------|
| 비교예 1 | -      | 1.8       | 51.8                                     | 43.0                                     | 3.4                                      | 0.0                                            | 100       |
| 비교예 2 | 150    | 1.6       | 48.3                                     | 46.3                                     | 3.8                                      | 0.0                                            |           |
| 실시예 1 | 190    | 1.3       | 38.0                                     | 56.2                                     | 4.5                                      | 0.0                                            |           |
| 실시예 2 | 200    | 1.3       | 30.0                                     | 61.4                                     | 7.3                                      | 0.0                                            |           |
| 실시예 3 | 210    | 2.6       | 33.1                                     | 57.2                                     | 7.1                                      | 0.0                                            |           |
| 실시예 4 | 220    | 1.8       | 30.2                                     | 59.7                                     | 8.3                                      | 0.0                                            |           |
| 비교예 3 | 250    | 1.5       | 27.4                                     | 55.3                                     | 13.8                                     | 2.1                                            |           |

<111> 【표 5】

|       | 전처리(℃) | 방향족 고리 1개 포함 화합물 |        |               |      |      |       |
|-------|--------|------------------|--------|---------------|------|------|-------|
|       |        | 알킬 벤젠            | 알케닐 벤젠 | 인단(indan) 유도체 | 인덴류  | 기타   | 총량(%) |
| 비교예 1 | -      | 7.0              | 5.5    | 3.3           | 52.6 | 31.6 | 100   |
| 비교예 2 | 150    | 5.7              | 0.0    | 4.2           | 54.1 | 36.0 |       |
| 실시예 1 | 190    | 2.6              | 0.0    | 5.7           | 65.9 | 25.8 |       |
| 실시예 2 | 200    | 8.3              | 0.0    | 13.3          | 56.7 | 21.7 |       |
| 실시예 3 | 210    | 10.0             | 0.0    | 9.4           | 58.4 | 22.2 |       |
| 실시예 4 | 220    | 8.4              | 0.0    | 11.7          | 44.3 | 35.6 |       |
| 비교예 3 | 250    | 9.3              | 0.0    | 16.4          | 33.2 | 41.1 |       |

&lt;112&gt;

【표 6】

|       | 전처리(℃) | 방향족 고리 2개 포함 화합물 |       |      |       |
|-------|--------|------------------|-------|------|-------|
|       |        | 비페닐류             | 나프탈렌류 | 기타   | 총량(%) |
| 비교예 1 | -      | 0.5              | 62.5  | 37.4 | 100   |
| 비교예 2 | 150    | 0.6              | 64.2  | 35.2 |       |
| 실시예 1 | 190    | 0.7              | 85.3  | 14.0 |       |
| 실시예 2 | 200    | 7.7              | 51.9  | 40.4 |       |
| 실시예 3 | 210    | 6.0              | 53.2  | 40.8 |       |
| 실시예 4 | 220    | 7.2              | 51.8  | 41.0 |       |
| 비교예 3 | 250    | 14.8             | 33.7  | 51.5 |       |

&lt;113&gt;

【표 7】

|          | 포<br>화<br>탄<br>화<br>수<br>소 | 방향족고리<br>1개 포함   |                       |             |             |      | 방향족 고리<br>2개 포함  |                       |          | 방향<br>족 고<br>리<br>3개<br>포함 | 방향<br>족 고<br>리<br>4개<br>이상<br>포함 | 총<br>량<br>(%) |
|----------|----------------------------|------------------|-----------------------|-------------|-------------|------|------------------|-----------------------|----------|----------------------------|----------------------------------|---------------|
|          |                            | 알<br>킬<br>벤<br>젠 | 알<br>케<br>닐<br>벤<br>젠 | 인<br>단<br>류 | 인<br>덴<br>류 | 기타   | 비<br>페<br>닐<br>류 | 나<br>프<br>탈<br>렌<br>류 | 기<br>타   |                            |                                  |               |
| 비교예<br>1 | 1.8                        | 3.6              | 2.8                   | 1.7         | 27.<br>2    | 16.4 | 0.2              | 26.<br>9              | 16.<br>1 | 3.4                        | 0.0                              | 10<br>0       |
| 비교예<br>2 | 1.6                        | 2.8              | 0.0                   | 2.0         | 26.<br>1    | 17.4 | 0.3              | 29.<br>7              | 16.<br>3 | 3.8                        | 0.0                              | 10<br>0       |
| 실시예<br>1 | 1.3                        | 1.0              | 0.0                   | 2.2         | 25.<br>0    | 9.8  | 0.4              | 47.<br>9              | 7.9      | 4.5                        | 0.0                              | 10<br>0       |
| 실시예<br>2 | 1.3                        | 2.5              | 0.0                   | 4.0         | 17.<br>0    | 6.5  | 4.7              | 31.<br>9              | 24.<br>8 | 7.3                        | 0.0                              | 10<br>0       |
| 실시예<br>3 | 2.6                        | 3.3              | 0.0                   | 3.1         | 19.<br>3    | 7.4  | 3.4              | 30.<br>4              | 23.<br>3 | 7.1                        | 0.0                              | 10<br>0       |
| 실시예<br>4 | 1.8                        | 2.5              | 0.0                   | 3.5         | 13.<br>4    | 10.8 | 4.3              | 30.<br>9              | 24.<br>5 | 8.3                        | 0.0                              | 10<br>0       |
| 비교예<br>3 | 1.5                        | 2.5              | 0.0                   | 4.5         | 9.1         | 11.3 | 8.2              | 18.<br>6              | 28.<br>5 | 13.8                       | 2.1                              | 10<br>0       |

<114> 이 후 상기 원료를 여과를 통해 고상 물질을 제거 한 후 100 중량부를 금속 재질의 용기에 투입하고 370℃에서 0.5시간 동안 가열하였다. 이 후 박막 증발장치에 각각 투입한 후, 진공분위기, 340℃에서 30분간 가열하여 등방성피치를 제조하였다. 제조된 등방성 피치의 평균 분자량, 연화점 및 점도는 표 23에 나타내었다.

<115>

<116> <실시예 5~7> 및 <비교예 4~5 >

<117> 하기 표 8의 물성을 가지고, 표 9 내지 12의 화합물 조성을 가지는 Naphtha Cracker Bottom Oil(NCBO)를 원시재료로 준비하였다.

<118> 【표 8】

|       | 원자비(H/<br>C) | 방향족화도(f<br>a) | 평균 분자량(Mw) |
|-------|--------------|---------------|------------|
| 비교예 4 | 1.12         | 0.60          | 120        |
| 실시예 5 | 0.96         | 0.74          | 170        |
| 실시예 6 | 1.10         | 0.65          | 140        |
| 실시예 7 | 0.93         | 0.80          | 220        |
| 비교예 5 | 0.92         | 0.85          | 260        |

<119> 【표 9】

<120>

|          | 포화<br>탄화<br>물 | 방향족고리<br>1개 포함<br>(Ar' <sub>1</sub> ) | 방향족 고리<br>2개 포함<br>(Ar' <sub>2</sub> ) | 방향족 고리<br>3개 포함<br>(Ar' <sub>3</sub> ) | 방향족 고리<br>4개 이상포함<br>(Ar' <sub>4</sub> ) | 총<br>량<br>(%) |
|----------|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|---------------|
| 비교예<br>4 | 2.3           | 62.4                                  | 33.2                                   | 2.1                                    | 0                                        | 100           |
| 실시예<br>5 | 1.8           | 51.8                                  | 43.1                                   | 3.4                                    | 0                                        |               |
| 실시예<br>6 | 1.7           | 59.8                                  | 35.7                                   | 2.8                                    | 0                                        |               |
| 실시예<br>7 | 1.4           | 34.2                                  | 59.8                                   | 4.1                                    | 0.5                                      |               |
| 비교예<br>5 | 1.5           | 29.6                                  | 56.3                                   | 8.4                                    | 4.2                                      |               |

<121> 표 9를 보면 각각의 실시예에서 Ar'<sub>1</sub>은 34.2~51.8%, Ar'<sub>2</sub>는 35.7~59.8%, Ar'<sub>3</sub>는 4.1% 미만, Ar'<sub>4</sub>는 0.5%미만에 속했다. 이들의 함량비 중 Ar'<sub>1</sub>/Ar'<sub>2</sub>는 0.57~1.67, Ar'<sub>3</sub>/Ar'<sub>2</sub>는 0.068~0.078, Ar'<sub>1</sub>/Ar'<sub>3</sub>은 8.34~21.35에 속했다.

<122> 【표 10】

|       | 방향족 고리 1개 포함 화합물 |        |               |      |      | 총량<br>(%) |
|-------|------------------|--------|---------------|------|------|-----------|
|       | 알킬 벤젠            | 알케닐 벤젠 | 인단(indan) 유도체 | 인텐류  | 기타   |           |
| 비교예 4 | 6.1              | 4.6    | 3.4           | 66.0 | 19.9 | 100       |
| 실시예 5 | 6.9              | 5.4    | 3.3           | 52.7 | 31.7 |           |
| 실시예 6 | 5.2              | 4.0    | 3.2           | 65.0 | 22.7 |           |
| 실시예 7 | 8.5              | 6.7    | 6.1           | 31.0 | 47.7 |           |
| 비교예 5 | 10.8             | 8.4    | 8.1           | 29.0 | 43.6 |           |

<123> 【표 11】

|       | 방향족 고리 2개 포함 화합물 |       |      | 총량(%) |
|-------|------------------|-------|------|-------|
|       | 비페닐류             | 나프탈렌류 | 기타   |       |
| 비교예 4 | 1.2              | 34.0  | 64.8 | 100   |
| 실시예 5 | 0.5              | 62.1  | 37.4 |       |
| 실시예 6 | 0.3              | 35.0  | 64.7 |       |
| 실시예 7 | 6.5              | 68.9  | 24.6 |       |
| 비교예 5 | 11.5             | 73.7  | 14.7 |       |

<124> 【표 12】

|          | 포<br>화<br>탄<br>화<br>물 | 방향족고리<br>1개 포함   |                       |             |             |      | 방향족 고리<br>2개 포함  |                       |          | 방향<br>족<br>고리<br>3개<br>포함 | 방향<br>족 고<br>리<br>4개<br>이상<br>포함 | 총<br>량<br>(%) |
|----------|-----------------------|------------------|-----------------------|-------------|-------------|------|------------------|-----------------------|----------|---------------------------|----------------------------------|---------------|
|          |                       | 알<br>킬<br>벤<br>젠 | 알<br>케<br>닐<br>벤<br>젠 | 인<br>단<br>류 | 인<br>덴<br>류 | 기타   | 비<br>페<br>닐<br>류 | 나<br>프<br>탈<br>렌<br>류 | 기<br>타   |                           |                                  |               |
| 비교예<br>4 | 2.3                   | 3.8              | 2.9                   | 2.1         | 41.<br>2    | 12.4 | 0.4              | 11.<br>3              | 21.<br>5 | 2.1                       | 0                                | 10<br>0       |
| 실시예<br>5 | 1.8                   | 3.6              | 2.8                   | 1.7         | 27.<br>3    | 16.4 | 0.2              | 26.<br>7              | 16.<br>1 | 3.4                       | 0                                | 10<br>0       |
| 실시예<br>6 | 1.7                   | 3.1              | 2.4                   | 1.9         | 38.<br>9    | 13.5 | 0.1              | 12.<br>5              | 23.<br>1 | 2.8                       | 0                                | 10<br>0       |
| 실시예<br>7 | 1.4                   | 2.9              | 2.3                   | 2.1         | 10.<br>6    | 16.3 | 3.9              | 40.<br>2              | 15.<br>7 | 4.1                       | 0.5                              | 10<br>0       |
| 비교예<br>5 | 1.5                   | 3.2              | 2.5                   | 2.4         | 8.6         | 12.9 | 6.5              | 41.<br>5              | 8.3      | 8.4                       | 4.2                              | 10<br>0       |

<125> 표 12를 보면 각각의 실시예에서 주요 화합물 중 인덴류의 함량은 10.6~38.9%, 나프탈렌류의 함량은 12.5~40.2%, 비페닐류 함량은 0.1~3.9%에 속했다. 이들의 함량비 중 인덴류/나프탈렌류는 0.26~3.11, 비페닐류/나프탈렌류는 0.007~0.094에 속했다.

<126> 상기 실시예 5-7 및 비교예 4~5에 해당하는 준비된 NCBO를 모두 200℃에서 상압증류로 전처리하였다. 각각의 실시예 및 비교예에 따라 전처리 후 생성된 원료의 물성은 하기 표 13에 나타내었다.

<127> 【표 13】

|       | 원자비<br>(H/C) | 방향족화도<br>(fa) | 평균 분자량<br>(Mw) |
|-------|--------------|---------------|----------------|
| 비교예 4 | 1.11         | 0.65          | 150            |
| 실시예 5 | 0.94         | 0.84          | 220            |
| 실시예 6 | 1.05         | 0.82          | 170            |
| 실시예 7 | 0.93         | 0.86          | 250            |
| 비교예 5 | 0.92         | 0.89          | 270            |

<128> 각각의 실시예 및 비교예에 따라 중간단계에서 생성된 원료에 포함된 화합물의 조성은 하기 표 14 내지 표 17에 나타내었다.

&lt;129&gt; 【표 14】

|          | 포화<br>탄화<br>물 | 방향족고리<br>1개 포함<br>(Ar <sub>1</sub> ) | 방향족고리<br>2개 포함<br>(Ar <sub>2</sub> ) | 방향족고리<br>3개 포함<br>(Ar <sub>3</sub> ) | 방향족고리<br>4개 이상포<br>함<br>(Ar <sub>4</sub> ) | 총량<br>(%) |
|----------|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|-----------|
| 비교예<br>4 | 0.9           | 41.2                                 | 52.3                                 | 5.6                                  | 0                                          | 100       |
| 실시예<br>5 | 1.3           | 30.0                                 | 61.4                                 | 7.3                                  | 0                                          |           |
| 실시예<br>6 | 1.5           | 36.2                                 | 55.5                                 | 6.8                                  | 0                                          |           |
| 실시예<br>7 | 1.2           | 22.5                                 | 66.6                                 | 7.4                                  | 2.3                                        |           |
| 비교예<br>5 | 1.3           | 19.8                                 | 61.9                                 | 10.5                                 | 6.5                                        |           |

&lt;130&gt; 【표 15】

|          | 방향족 고리 1개 포함 화합물 |            |                  |      |      | 총량(%) |
|----------|------------------|------------|------------------|------|------|-------|
|          | 알킬 벤<br>젠        | 알케닐 벤<br>젠 | 인단(indan)<br>유도체 | 인덴류  | 기타   |       |
| 비교예<br>4 | 7.3              | 0          | 8.3              | 71.6 | 12.9 | 100   |
| 실시예<br>5 | 8.3              | 0          | 13.3             | 56.7 | 21.6 |       |
| 실시예<br>6 | 7.7              | 0          | 10.5             | 70.2 | 11.6 |       |
| 실시예<br>7 | 13.8             | 0          | 20.9             | 40.4 | 24.9 |       |
| 비교예<br>5 | 19.2             | 0          | 24.7             | 34.3 | 21.7 |       |

&lt;131&gt; 【표 16】

|       | 방향족 고리 2개 포함 화합물 |       |      |       |
|-------|------------------|-------|------|-------|
|       | 비페닐류             | 나프탈렌류 | 기타   | 총량(%) |
| 비교예 4 | 8.0              | 27.3  | 64.6 | 100   |
| 실시예 5 | 7.7              | 52.0  | 40.4 |       |
| 실시예 6 | 6.8              | 39.1  | 54.1 |       |
| 실시예 7 | 7.4              | 73.9  | 18.8 |       |
| 비교예 5 | 12.6             | 76.0  | 11.4 |       |

&lt;132&gt; 【표 17】

|       | 포화<br>탄화<br>수소 | 방향족고리<br>1개 포함   |                       |             |             |        | 방향족 고리<br>2개 포함  |                       |        | 방향<br>족<br>고리<br>3개<br>포함 | 방향<br>족<br>고리<br>4개<br>이상<br>포함 | 총<br>량(<br>%) |
|-------|----------------|------------------|-----------------------|-------------|-------------|--------|------------------|-----------------------|--------|---------------------------|---------------------------------|---------------|
|       |                | 알<br>킬<br>벤<br>젠 | 알<br>케<br>닐<br>벤<br>젠 | 인<br>단<br>류 | 인<br>덴<br>류 | 기<br>타 | 비<br>페<br>닐<br>류 | 나<br>프<br>탈<br>렌<br>류 | 기<br>타 |                           |                                 |               |
| 비교예 4 | 0.9            | 3.0              | 0.0                   | 3.4         | 29.5        | 5.3    | 4.2              | 14.3                  | 33.8   | 5.6                       | 0.0                             | 100           |
| 실시예 5 | 1.3            | 2.5              | 0.0                   | 4.0         | 17.0        | 6.5    | 4.7              | 31.9                  | 24.8   | 7.3                       | 0.0                             | 100           |
| 실시예 6 | 1.5            | 2.8              | 0.0                   | 3.8         | 25.4        | 4.2    | 3.8              | 21.7                  | 30.0   | 6.8                       | 0.0                             | 100           |
| 실시예 7 | 0.9            | 3.1              | 0.0                   | 4.7         | 9.1         | 5.6    | 4.9              | 49.2                  | 12.5   | 7.4                       | 2.3                             | 100           |
| 비교예 5 | 1.3            | 3.8              | 0.0                   | 4.9         | 6.8         | 4.3    | 7.8              | 47.0                  | 7.1    | 10.5                      | 6.5                             | 100           |

<133> 이 후 상기 원료를 여과를 통해 고상 물질을 제거 한 후 100 중량부를 금속 재질의 용기에 투입하고 370℃에서 0.5시간 동안 가열하였다. 이 후 박막 증발장치에 각각 투입한 후, 진공분위기, 340℃에서 30분간 가열하여 등방성 피치를 제조하였다. 제조된 등방성 피치의 평균 분자량, 연화점 및 점도는 표 23에 나타내었다.

&lt;134&gt;

<135> 중간단계에서 생성된 원료의 분석

<136> 하기 표 18은 모든 실시예 및 비교예의 중간단계에서 생성된 원료의 물성을 나타낸다.

<137> 【표 18】

|       | 원자비<br>(H/C) | 방향족화도<br>(fa) | 평균 분자량<br>(Mw) |
|-------|--------------|---------------|----------------|
| 비교예 1 | 0.95         | 0.74          | 170            |
| 비교예 2 | 0.95         | 0.75          | 180            |
| 실시예 1 | 0.95         | 0.78          | 195            |
| 실시예 2 | 0.94         | 0.84          | 220            |
| 실시예 3 | 0.94         | 0.86          | 245            |
| 실시예 4 | 0.96         | 0.88          | 260            |
| 비교예 3 | 0.94         | 0.91          | 295            |
| 비교예 4 | 1.11         | 0.65          | 150            |
| 실시예 5 | 0.94         | 0.84          | 220            |
| 실시예 6 | 1.05         | 0.82          | 170            |
| 실시예 7 | 0.93         | 0.86          | 250            |
| 비교예 5 | 0.92         | 0.89          | 270            |

<138> 표 18을 보면 각각의 실시예에서 방향족화도는 0.78 ~ 0.88에 속했고, 평균 분자량은 170 ~ 260에 속했다.

<139> 하기 표 19 내지 22는 모든 실시예 및 비교예의 중간단계에서 생성된 원료에 포함된 화합물의 조성을 나타낸다.

<140> 【표 19】

|          | 포화<br>탄화<br>물 | 방향족고리<br>1개 포함<br>(Ar <sub>1</sub> ) | 방향족고리<br>2개 포함<br>(Ar <sub>2</sub> ) | 방향족고리<br>3개 포함<br>(Ar <sub>3</sub> ) | 방향족고리<br>4개 이상포<br>함<br>(Ar <sub>4</sub> ) | 총량<br>(%) |
|----------|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|-----------|
| 비교예<br>1 | 1.8           | 51.8                                 | 43.0                                 | 3.4                                  | 0.0                                        | 100       |
| 비교예<br>2 | 1.6           | 48.3                                 | 46.3                                 | 3.8                                  | 0.0                                        |           |
| 실시예<br>1 | 1.3           | 38.0                                 | 56.2                                 | 4.5                                  | 0.0                                        |           |
| 실시예<br>2 | 1.3           | 30.0                                 | 61.4                                 | 7.3                                  | 0.0                                        |           |
| 실시예<br>3 | 2.6           | 33.1                                 | 57.2                                 | 7.1                                  | 0.0                                        |           |
| 실시예<br>4 | 1.8           | 30.2                                 | 59.7                                 | 8.3                                  | 0.0                                        |           |
| 비교예<br>3 | 1.5           | 27.4                                 | 55.3                                 | 13.8                                 | 2.1                                        |           |
| 비교예<br>4 | 0.9           | 41.2                                 | 52.3                                 | 5.6                                  | 0                                          |           |
| 실시예<br>5 | 1.3           | 30.0                                 | 61.4                                 | 7.3                                  | 0                                          |           |
| 실시예<br>6 | 1.5           | 36.2                                 | 55.5                                 | 6.8                                  | 0                                          |           |
| 실시예<br>7 | 1.2           | 22.5                                 | 66.6                                 | 7.4                                  | 2.3                                        |           |
| 비교예<br>5 | 1.3           | 19.8                                 | 61.9                                 | 10.5                                 | 6.5                                        |           |

<141> 표 19를 보면 각각의 실시예에서 방향족고리를 포함한 화합물의 함량은 Ar<sub>1</sub>은 22.5~38.0%, Ar<sub>2</sub>는 55.5~66.6%, Ar<sub>3</sub>는 4.5~8.3%, Ar<sub>4</sub>는 0.0~2.3%에 속했다. 이들의 함량비 중 Ar<sub>1</sub>/Ar<sub>2</sub>는 0.33~0.67, Ar<sub>3</sub>/Ar<sub>2</sub>은 0.08~0.13, Ar<sub>1</sub>/Ar<sub>3</sub>는 3.04~8.44에 속했다.

<142> 【표 20】

|          | 방향족 고리 1개 포함 화합물 |            |                 |              |          | 총<br>량<br>(%) |
|----------|------------------|------------|-----------------|--------------|----------|---------------|
|          | 알킬 벤<br>젠        | 알케닐 벤<br>젠 | 인단(indan)<br>도체 | 유<br>인덴<br>류 | 기<br>타   |               |
| 비교예<br>1 | 7.0              | 5.5        | 3.3             | 52.6         | 31.<br>6 | 100           |
| 비교예<br>2 | 5.7              | 0.0        | 4.2             | 54.1         | 36.<br>0 |               |
| 실시예<br>1 | 2.6              | 0.0        | 5.7             | 65.9         | 25.<br>8 |               |
| 실시예<br>2 | 8.3              | 0.0        | 13.3            | 56.7         | 21.<br>7 |               |
| 실시예<br>3 | 10.0             | 0.0        | 9.4             | 58.4         | 22.<br>2 |               |
| 실시예<br>4 | 8.4              | 0.0        | 11.7            | 44.3         | 35.<br>6 |               |
| 비교예<br>3 | 9.3              | 0.0        | 16.4            | 33.2         | 41.<br>1 |               |
| 비교예<br>4 | 7.3              | 0          | 8.3             | 71.6         | 12.<br>9 |               |
| 실시예<br>5 | 8.3              | 0          | 13.3            | 56.7         | 21.<br>6 |               |
| 실시예<br>6 | 7.7              | 0          | 10.5            | 70.2         | 11.<br>6 |               |
| 실시예<br>7 | 13.8             | 0          | 20.9            | 40.4         | 24.<br>9 |               |
| 비교예<br>5 | 19.2             | 0          | 24.7            | 34.3         | 21.<br>7 |               |

|          | 방향족 고리 2개 포함 화합물 |       |          | 총<br>량<br>(%) |
|----------|------------------|-------|----------|---------------|
|          | 비페닐류             | 나프탈렌류 | 기<br>타   |               |
| 비교예<br>1 | 0.5              | 62.5  | 37.<br>4 | 100           |
| 비교예<br>2 | 0.6              | 64.2  | 35.<br>2 |               |
| 실시예<br>1 | 0.7              | 85.3  | 14.<br>0 |               |
| 실시예<br>2 | 7.7              | 51.9  | 40.<br>4 |               |
| 실시예<br>3 | 6.0              | 53.2  | 40.<br>8 |               |
| 실시예<br>4 | 7.2              | 51.8  | 41.<br>0 |               |
| 비교예<br>3 | 14.8             | 33.7  | 51.<br>5 |               |
| 비교예<br>4 | 8.0              | 27.3  | 64.<br>6 |               |
| 실시예<br>5 | 7.7              | 52.0  | 40.<br>4 |               |
| 실시예<br>6 | 6.8              | 39.1  | 54.<br>1 |               |
| 실시예<br>7 | 7.4              | 73.9  | 18.<br>8 |               |
| 비교예<br>5 | 12.6             | 76.0  | 11.<br>4 |               |

|          | 포<br>화<br>탄<br>화<br>수<br>소 | 방향족고리<br>1개 포함   |                       |             |             |          | 방향족 고리<br>2개 포함  |               |          | 방<br>향<br>족<br>고<br>리<br>3개<br>포<br>함 | 방<br>향<br>족<br>고<br>리<br>4개<br>이<br>상<br>포<br>함 | 총량<br>(%) |
|----------|----------------------------|------------------|-----------------------|-------------|-------------|----------|------------------|---------------|----------|---------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------|
|          |                            | 알<br>킬<br>벤<br>젠 | 알<br>케<br>닐<br>벤<br>젠 | 인<br>단<br>류 | 인<br>텐<br>류 | 기<br>타   | 비<br>페<br>닐<br>류 | 나프<br>탈렌<br>류 | 기<br>타   |                                       |                                                 |           |
| 비교예<br>1 | 1.8                        | 3.6              | 2.8                   | 1.7         | 27.<br>2    | 16.<br>4 | 0.2              | 26.9          | 16.<br>1 | 3.4                                   | 0.0                                             | 100       |
| 비교예<br>2 | 1.6                        | 2.8              | 0.0                   | 2.0         | 26.<br>1    | 17.<br>4 | 0.3              | 29.7          | 16.<br>3 | 3.8                                   | 0.0                                             | 100       |
| 실시예<br>1 | 1.3                        | 1.0              | 0.0                   | 2.2         | 25.<br>0    | 9.8      | 0.4              | 47.9          | 7.9      | 4.5                                   | 0.0                                             | 100       |
| 실시예<br>2 | 1.3                        | 2.5              | 0.0                   | 4.0         | 17.<br>0    | 6.5      | 4.7              | 31.9          | 24.<br>8 | 7.3                                   | 0.0                                             | 100       |
| 실시예<br>3 | 2.6                        | 3.3              | 0.0                   | 3.1         | 19.<br>3    | 7.4      | 3.4              | 30.4          | 23.<br>3 | 7.1                                   | 0.0                                             | 100       |
| 실시예<br>4 | 1.8                        | 2.5              | 0.0                   | 3.5         | 13.<br>4    | 10.<br>8 | 4.3              | 30.9          | 24.<br>5 | 8.3                                   | 0.0                                             | 100       |
| 비교예<br>3 | 1.5                        | 2.5              | 0.0                   | 4.5         | 9.1         | 11.<br>3 | 8.2              | 18.6          | 28.<br>5 | 13.<br>8                              | 2.1                                             | 100       |
| 비교예<br>4 | 0.9                        | 3.0              | 0.0                   | 3.4         | 29.<br>5    | 5.3      | 4.2              | 14.3          | 33.<br>8 | 5.6                                   | 0.0                                             | 100       |
| 실시예<br>5 | 1.3                        | 2.5              | 0.0                   | 4.0         | 17.<br>0    | 6.5      | 4.7              | 31.9          | 24.<br>8 | 7.3                                   | 0.0                                             | 100       |
| 실시예<br>6 | 1.5                        | 2.8              | 0.0                   | 3.8         | 25.<br>4    | 4.2      | 3.8              | 21.7          | 30.<br>0 | 6.8                                   | 0.0                                             | 100       |
| 실시예<br>7 | 0.9                        | 3.1              | 0.0                   | 4.7         | 9.1         | 5.6      | 4.9              | 49.2          | 12.<br>5 | 7.4                                   | 2.3                                             | 100       |
| 비교예<br>5 | 1.3                        | 3.8              | 0.0                   | 4.9         | 6.8         | 4.3      | 7.8              | 47.0          | 7.1<br>5 | 10.<br>5                              | 6.5                                             | 100       |

&lt;145&gt;

표 22를 보면 나프타 분해 잔사유의 전처리 과정을 통해 원료에서 알케닐벤젠은 대부분 휘발된 것을 알 수 있고, 알킬벤젠 및 인단류는 전체적으로 함량이 감소한 것을 알 수 있다. 반면 인단류, 비페닐류 및 세 개 이상의 방향족고리를 포함한 화합물은 전체적으로 소폭 증가하였고, 나프탈렌류의 함량은 전체적으로 대폭 증가하였다. 각각의 실시예에서 원료의 주요 화합물의 함량은 알케닐벤젠의 경우 측정되지 않을 정도로 모두 휘발되었고, 인단류는 2.2~4.7%, 인텐류는 9.1~25.4%, 비페닐류는 0.4~4.9%, 나프탈렌류는 21.7~49.2%에 속했다. 그리고, 각각의 실시예

에서 원료의 주요 화합물 함량의 비는 인덴류와 나프탈렌류의 비(인덴류/나프탈렌류)가 0.18~1.17이었고, 비페닐류와 나프탈렌류의 비(비페닐류/나프탈렌류)가 0.08~0.13에 속했다.

&lt;146&gt;

<147> 제조된 등방성피치의 물성 분석

<148> 아래 표 23은 모든 실시예 및 비교예에 따라 제조된 등방성 피치의 물성을 나타낸다.

<149> **【표 23】**

|       | 연화점(℃) | 평균분자량(Mw) | 점도(Pa · s) |
|-------|--------|-----------|------------|
| 비교예 1 | 265    | 1350      | 375        |
| 비교예 2 | 263    | 1400      | 382        |
| 실시예 1 | 265    | 1750      | 411        |
| 실시예 2 | 260    | 2200      | 342        |
| 실시예 3 | 265    | 2350      | 194        |
| 실시예 4 | 260    | 2500      | 360        |
| 비교예 3 | 270    | 2950      | 445        |
| 비교예 4 | 260    | 1500      | 289        |
| 실시예 5 | 265    | 2200      | 342        |
| 실시예 6 | 263    | 1800      | 324        |
| 실시예 7 | 269    | 2500      | 368        |
| 비교예 5 | 280    | 2800      | 402        |

<150> 표 23을 보면 각각의 실시예의 연화점은 265~269℃, 평균분자량은 1750~2500에 속했고, 점도는 194~411에 속했다.

<151> **【표 24】**

|       | 등방성피치     |      | 탄소섬유   |           |        |
|-------|-----------|------|--------|-----------|--------|
|       | 용융방사 가능여부 | 단사빈도 | 직경(μm) | 인장강도(GPa) | 신장률(%) |
| 비교예 1 | 0         | 0    | 7.40   | 0.7       | 2.5    |
| 비교예 2 | 0         | 0    | 7.60   | 1.1       | 2.6    |
| 실시예 1 | 0         | 0    | 8.10   | 2.0       | 2.3    |
| 실시예 2 | 0         | 0    | 7.30   | 1.7       | 2.3    |
| 실시예 3 | 0         | 0    | 6.80   | 1.6       | 2.9    |
| 실시예 4 | 0         | 0    | 7.10   | 1.5       | 2.1    |
| 비교예 3 | 0         | 0    | 8.70   | 0.9       | 1.5    |
| 비교예 4 | 0         | 7회   | 6.89   | 0.8       | 2.8    |
| 실시예 5 | 0         | 0    | 7.34   | 1.7       | 2.3    |
| 실시예 6 | 0         | 0    | 7.02   | 1.5       | 2.1    |
| 실시예 7 | 0         | 0    | 8.21   | 1.6       | 2.2    |
| 비교예 5 | 0         | 5회   | 8.32   | 1.1       | 1.9    |

단사빈도는 20분 연속 방사 중 끊김의 빈도로 측정

<152> 표 24를 보면 실시예는 모두 용융방사가 가능하면서 방사시 단사가 발생하지 않았고, 탄소섬유의 인장강도는 최소 1.5GPa이상이며 신장률도 2% 이상이었다.

반면, 비교예는 용융방사가 가능하나 단사가 발생한 것이 있었으며 단사가 발생하지 않아도, 신장률이 2.0% 미만이거나, 탄소섬유의 인장강도가 최대 1.1GPa로 나타나 실시예와 현저한 강도차이가 나타났다.

&lt;153&gt;

&lt;154&gt;

**【청구의 범위】****【청구항 1】**

(a) 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료를 160 내지 240℃에서 전처리하여 하기 식 (1)~(4)를 만족하는 원료를 준비하는 단계; 및

$$20.0\% \leq Ar_1 \leq 45.0\% \text{ --- (1)}$$

$$50.0\% \leq Ar_2 \leq 70.0\% \text{ --- (2)}$$

$$0.0\% \leq Ar_3 \leq 10.0\% \text{ --- (3)}$$

$$0.30 < Ar_1/Ar_2 < 0.75 \text{ --- (4)}$$

(b) 상기 (a)에서 제조된 원료를 열중합 및 가열하는 단계;  
를 포함하는 등방성 피치의 제조방법.

(상기  $Ar_1$ 은 원료의 총량 대비 한 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량, 상기  $Ar_2$ 는 원료의 총량 대비 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량, 상기  $Ar_3$ 는 원료의 총량 대비 세 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량이다.)

**【청구항 2】**

제 1항에 있어서,

상기 원료는 총량 대비  $20.0\% \leq \text{나프탈렌류} \leq 60.0\%$  및  $0.0\% \leq \text{비페닐류} \leq 5.0\%$ 를 만족하는 등방성 피치의 제조방법.

**【청구항 3】**

제 2항에 있어서,

상기 원료는 비페닐류/나프탈렌류  $< 0.20$ 을 만족하는 등방성 피치의 제조방법.

**【청구항 4】**

제 1항에 있어서,

상기 원료는  $Ar_4 \leq 5.0\%$ 을 만족하는 등방성 피치의 제조방법.

(상기  $Ar_4$ 는 원료의 총량 대비 네 개 이상의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량이다.)

**【청구항 5】**

제 1항에 있어서,

상기 원료는  $Ar_3/Ar_2 < 0.15$ 를 만족하는 등방성 피치의 제조방법.

**【청구항 6】**

제 1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료는 하기 식 (1)~(3)을 만족하는 등방성 피치의 제조방법.

$$30.0\% \leq Ar'_1 \leq 60.0\% \text{ --- (1)}$$

$$55.0\% \leq Ar'_2 \leq 70.0\% \text{ --- (2)}$$

$$0.55 < Ar'_1/Ar'_2 < 1.75 \text{ --- (3)}$$

(상기  $Ar'_1$ 은 상기 원시재료의 총량 대비 한 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량, 상기  $Ar'_2$ 는 상기 원시재료의 총량 대비 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량이다.)

#### 【청구항 7】

제 6항에 있어서,

상기 원시재료는 총량 대비  $10.0\% \leq \text{인덴류} \leq 40.0\%$  및  $10.0\% \leq \text{나프탈렌류} \leq 45.0\%$ 를 만족하는 등방성 피치의 제조방법.

#### 【청구항 8】

제 7항에 있어서,

상기 원시재료는  $0.25 < \text{인덴류}/\text{나프탈렌류} < 3.50$ 을 만족하는 등방성 피치의 제조방법.

#### 【청구항 9】

제 6항에 있어서,

상기 원시재료는  $Ar'_3 \leq 5.0\%$ 을 만족하는 등방성 피치의 제조방법.

(상기  $Ar'_3$ 는 상기 원시재료의 총량 대비 세 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량이다.)

#### 【청구항 10】

제 9항에 있어서,

상기 원시재료는  $Ar'_4 \leq 3.0\%$ 을 만족하는 등방성 피치의 제조방법.

(상기  $Ar'_4$ 는 상기 원시재료의 총량 대비 네 개 이상의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량이다.)

#### 【청구항 11】

제 1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 등방성 피치는 평균분자량 1450 내지 2850인 등방성 피치의 제조방법.

## 【청구항 12】

제 11항에 있어서,

상기 등방성 피치는 연화점 250 내지 280인 등방성 피치의 제조방법.

## 【청구항 13】

나프타 분해 잔사유, 석유계 중질류 또는 석탄 타르 유분 중 적어도 하나 이상을 포함하는 원시재료를 열처리 및 분획하여 하기 식 (1) 내지 (7)를 만족하는 등방성 피치 제조용 원료로서, 상기 등방성 피치는 용융방사 가능하고 평균분자량 1450 내지 2850, 연화점 250 내지 280인 등방성 피치 제조용 원료.

$$20.0\% \leq Ar_1 \leq 45.0\% \text{ --- (1)}$$

$$50.0\% \leq Ar_2 \leq 70.0\% \text{ --- (2)}$$

$$0\% \leq Ar_3 \leq 10.0\% \text{ --- (3)}$$

$$20.0\% \leq \text{나프탈렌류} \leq 60.0\% \text{ --- (4)}$$

$$0\% \leq \text{비페닐류} \leq 5.0\% \text{ --- (5)}$$

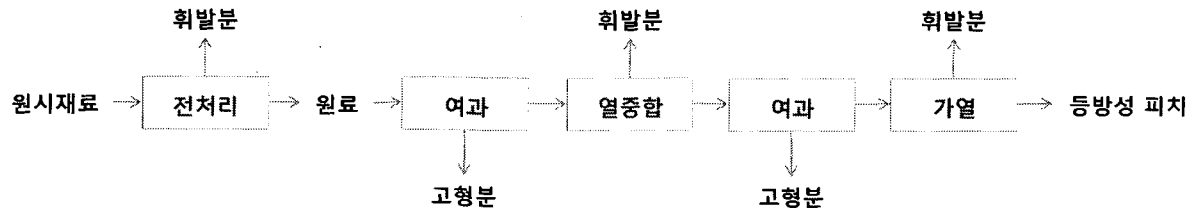
$$0.30 < Ar_1/Ar_2 < 0.75 \text{ --- (6)}$$

$$\text{비페닐류/나프탈렌류} < 0.20 \text{ --- (7)}$$

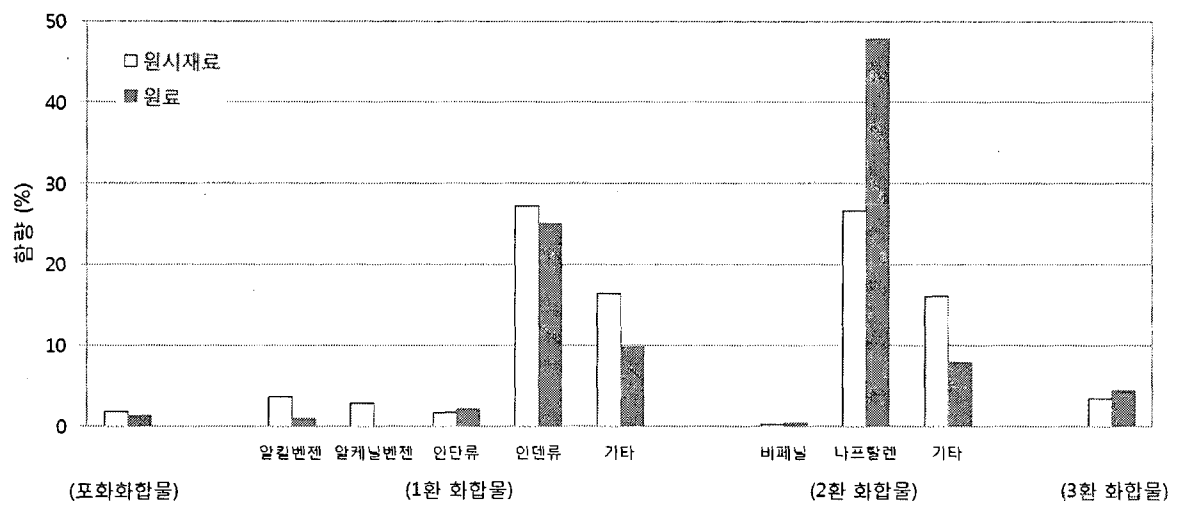
(상기  $Ar_1$ 은 원료 총량 대비 한 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량, 상기  $Ar_2$ 는 원료 총량 대비 두 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량, 상기  $Ar_3$ 는 원료 총량 대비 세 개의 방향족고리를 포함하는 화합물의 함량이고, 나프탈렌류 및 비페닐류는 원료의 총량 대비 함량이며, 비페닐류/나프탈렌류는 원료의 총량 대비 함량의 함량비이다.)

【도면】

【도 1】



【도 2】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2014/010967****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; C10C 1/00; C10C 3/04; C10C 3/02; C10C 3/00; C10C 1/20; D01F 9/145; C10C 1/18; C10C 3/08; 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) &amp; Keywords: carbon fiber, isotropic pitch, aromaticity, aromatic ring, pretreatment, softening point, tensile strength, high strength, high elasticity

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 10-2013-0059174 A (GS CALTEX CORPORATION) 05 June 2013<br>See abstract, claims 1-15, paragraphs [0009], [0020]-[0035], [0059], [0061]-[0069]. | 1-13                  |
| A         | US 5182011 A (TSUCHITANI, M. et al.) 26 January 1993<br>See abstract, claims 1, 12-14, column 11, line 51 - column 12, line 14.                  | 1-13                  |
| A         | US 4758326 A (OHSUGI, Y. et al.) 19 July 1988<br>See abstract, claims 1-6.                                                                       | 1-13                  |
| A         | KR 10-1993-0005526 B1 (MARUZEN PETROCHEM CO LTD) 22 June 1993<br>See abstract, claims 1-30.                                                      | 1-13                  |
| A         | KR 10-1993-0006813 B1 (MARUZEN PETROCHEM CO LTD) 24 July 1993<br>See abstract, claims 1-18.                                                      | 1-13                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"T" 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

"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

"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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 FEBRUARY 2015 (25.02.2015)

Date of mailing of the international search report

**26 FEBRUARY 2015 (26.02.2015)**

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/KR2014/010967**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2013-0059174 A                      | 05/06/2013          | KR 10-1315979 B1        | 08/10/2013          |
| US 05182011 A                             | 26/01/1993          | EP 0299222 A1           | 18/01/1989          |
|                                           |                     | EP 0299222 B1           | 08/04/1992          |
|                                           |                     | EP 0393724 A1           | 24/10/1990          |
|                                           |                     | EP 0393724 B1           | 12/05/1993          |
|                                           |                     | JP 04-000513 B          | 07/01/1992          |
|                                           |                     | JP 04-008474 B          | 17/02/1992          |
|                                           |                     | JP 63-317589 A          | 26/12/1988          |
|                                           |                     | KR 10-0005526 B1        | 22/06/1993          |
|                                           |                     | US 5091072 A            | 25/02/1992          |
| US 04758326 A                             | 19/07/1988          | EP 0177339 A2           | 09/04/1986          |
|                                           |                     | EP 0177339 A3           | 16/06/1987          |
|                                           |                     | EP 0177339 B1           | 01/08/1990          |
|                                           |                     | JP 03-021588 B          | 25/03/1991          |
|                                           |                     | JP 61-087790 A          | 06/05/1986          |
| KR 10-1993-0005526 B1                     | 22/06/1993          | AU 1988-70988 A         | 22/12/1988          |
|                                           |                     | AU 1990-95890 A         | 15/11/1990          |
|                                           |                     | AU 603223 B2            | 08/11/1990          |
|                                           |                     | AU 624986 B2            | 25/06/1992          |
|                                           |                     | EP 0299222 A1           | 18/01/1989          |
|                                           |                     | EP 0299222 B1           | 08/04/1992          |
|                                           |                     | EP 0393724 A1           | 24/10/1990          |
|                                           |                     | EP 0393724 B1           | 12/05/1993          |
|                                           |                     | JP 04-000513 B          | 07/01/1992          |
|                                           |                     | JP 04-008474 B          | 17/02/1992          |
|                                           |                     | JP 63-317589 A          | 26/12/1988          |
|                                           |                     | KR 10-1989-0000632 A    | 15/03/1989          |
|                                           |                     | US 5091072 A            | 25/02/1992          |
|                                           |                     | US 5182011 A            | 26/01/1993          |
| KR 10-1993-0006813 B1                     | 24/07/1993          | EP 0358048 A1           | 14/03/1990          |
|                                           |                     | EP 0358048 B1           | 11/11/1992          |
|                                           |                     | JP 04-008475 B          | 17/02/1992          |
|                                           |                     | KR 10-1990-0003335 A    | 26/03/1990          |
|                                           |                     | US 4925547 A            | 15/05/1990          |

**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; C10C 1/00; C10C 3/04; C10C 3/02; C10C 3/00; C10C 1/20; D01F 9/145; C10C 1/18; C10C 3/08; 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, 방향족화도, 방향족고리, 전처리, 연화점, 인장강도, 고강도, 고탄성

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                         | 관련 청구항 |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A     | KR 10-2013-0059174 A (지에스칼텍스 주식회사) 2013.06.05<br>요약, 청구항 1-15, 단락 [0009], [0020]-[0035], [0059], [0061]-[0069] 참조. | 1-13   |
| A     | US 5182011 A (TSUCHITANI, M. 외) 1993.01.26<br>요약, 청구항 1, 12-14, 컬럼 11, 라인 51 - 컬럼 12, 라인 14 참조.                    | 1-13   |
| A     | US 4758326 A (OHSUGI, Y. 외) 1988.07.19<br>요약, 청구항 1-6 참조.                                                          | 1-13   |
| A     | KR 10-1993-0005526 B1 (마루젠세끼유고오고 가부시끼가이샤) 1993.06.22<br>요약, 청구항 1-30 참조.                                           | 1-13   |
| A     | KR 10-1993-0006813 B1 (마루젠 세끼유 가가꾸 가부시끼가이샤) 1993.07.24<br>요약, 청구항 1-18 참조.                                         | 1-13   |

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 02월 25일 (25.02.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 02월 26일 (26.02.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

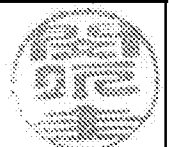
대한민국 특허청  
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌               | 공개일        |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| KR 10-2013-0059174 A  | 2013/06/05 | KR 10-1315979 B1     | 2013/10/08 |
| US 05182011 A         | 1993/01/26 | EP 0299222 A1        | 1989/01/18 |
|                       |            | EP 0299222 B1        | 1992/04/08 |
|                       |            | EP 0393724 A1        | 1990/10/24 |
|                       |            | EP 0393724 B1        | 1993/05/12 |
|                       |            | JP 04-000513 B       | 1992/01/07 |
|                       |            | JP 04-008474 B       | 1992/02/17 |
|                       |            | JP 63-317589 A       | 1988/12/26 |
|                       |            | KR 10-0005526 B1     | 1993/06/22 |
|                       |            | US 5091072 A         | 1992/02/25 |
| US 04758326 A         | 1988/07/19 | EP 0177339 A2        | 1986/04/09 |
|                       |            | EP 0177339 A3        | 1987/06/16 |
|                       |            | EP 0177339 B1        | 1990/08/01 |
|                       |            | JP 03-021588 B       | 1991/03/25 |
|                       |            | JP 61-087790 A       | 1986/05/06 |
| KR 10-1993-0005526 B1 | 1993/06/22 | AU 1988-70988 A      | 1988/12/22 |
|                       |            | AU 1990-95890 A      | 1990/11/15 |
|                       |            | AU 603223 B2         | 1990/11/08 |
|                       |            | AU 624986 B2         | 1992/06/25 |
|                       |            | EP 0299222 A1        | 1989/01/18 |
|                       |            | EP 0299222 B1        | 1992/04/08 |
|                       |            | EP 0393724 A1        | 1990/10/24 |
|                       |            | EP 0393724 B1        | 1993/05/12 |
|                       |            | JP 04-000513 B       | 1992/01/07 |
|                       |            | JP 04-008474 B       | 1992/02/17 |
|                       |            | JP 63-317589 A       | 1988/12/26 |
|                       |            | KR 10-1989-0000632 A | 1989/03/15 |
|                       |            | US 5091072 A         | 1992/02/25 |
|                       |            | US 5182011 A         | 1993/01/26 |
| KR 10-1993-0006813 B1 | 1993/07/24 | EP 0358048 A1        | 1990/03/14 |
|                       |            | EP 0358048 B1        | 1992/11/11 |
|                       |            | JP 04-008475 B       | 1992/02/17 |
|                       |            | KR 10-1990-0003335 A | 1990/03/26 |
|                       |            | US 4925547 A         | 1990/05/15 |