



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월10일

(11) 등록번호 10-1528115

(24) 등록일자 2015년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/06 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01) C08L 81/02 (2006.01)

D06M 15/55 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7007473

(22) 출원일자(국제) 2012년09월21일

심사청구일자 2014년08월25일

(85) 번역문제출일자 2014년03월21일

(65) 공개번호 10-2014-0080486

(43) 공개일자 2014년06월30일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/074215

(87) 국제공개번호 WO 2013/051404

국제공개일자 2013년04월11일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-219847 2011년10월04일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성09217281 A

KR1020040021649 A

KR100333246 B1

(73) 특허권자

도레이 카부시키가이샤

일본국 도요교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1

(72) 발명자

나카야마, 요시후미

일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠즈이 1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 교쵸 내

가마에, 도시야

일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠즈이 1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 교쵸 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물, 성형 재료, 프리프레그, 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 우수하며, 역학 특성이 우수한 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물, 성형 재료, 프리프레그, 및 이들의 제조 방법을 제공한다. 본 발명은 하기의 (A), (B) 성분, 탄소 섬유 및 열가소성 수지를 포함하는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다:

(A) 성분: 2관능 이상의 에폭시 화합물 (A1), 및/또는 1관능 이상의 에폭시기를 갖고, 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 및 술폰기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 관능기를 갖는 에폭시 화합물 (A2),

(B) 성분: (A) 성분 100질량부에 대하여, [a] 특정한 3급 아민 화합물(염) (B1), [b] 특정한 4급 암모늄염 (B2) 및 [c] 4급 포스포늄염 및/또는 포스핀 화합물 (B3)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 반응 촉진제 0.1 내지 25질량부.

(72) 발명자

고바야시, 다이코

일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠
즈이 1515반치 도레이 카부시카이가이샤 에히메 고쵸
내

엔도, 마코토

일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠
즈이 1515반치 도레이 카부시카이가이샤 에히메 고쵸
내

(30) 우선권주장

JP-P-2011-266149	2011년12월05일	일본(JP)
JP-P-2011-266225	2011년12월05일	일본(JP)
JP-P-2011-266226	2011년12월05일	일본(JP)
JP-P-2011-266228	2011년12월05일	일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 (A), (B) 성분, 탄소 섬유 및 열가소성 수지를 포함하여 이루어지는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물:

(A) 성분: 2관능 이상의 에폭시 화합물 (A1), 및/또는 1관능 이상의 에폭시기를 갖고, 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰일기 및 술폰기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 관능기를 갖는 에폭시 화합물 (A2),

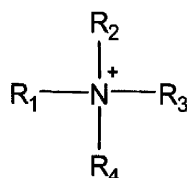
(B) 성분: (A) 성분 100질량부에 대하여, 하기 [a], [b] 및 [c]로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 반응 촉진제 0.1 내지 25질량부:

[a] 분자량이 100g/mol 이상인 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염 (B1),

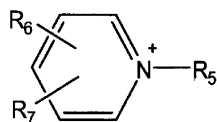
[b] 하기 화학식 (I) 또는 (II) 중 어느 하나로 표시되는 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염 (B2),

[c] 4급 포스포늄염 및/또는 포스핀 화합물 (B3).

<화학식 (I)>



<화학식 (II)>



(상기 화학식 중, R_1 내지 R_5 는 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R_6 및 R_7 은 각각 수소, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타냄)

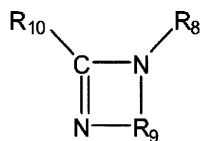
청구항 2

제1항에 있어서, (B) 성분이 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.001 내지 0.3질량부 포함되는 것인 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

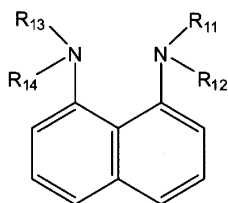
제1항에 있어서, 상기 [a]의 (B1) 분자량이 100g/mol 이상인 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염이, 하기 화학식 (III), 하기 화학식 (IV), 하기 화학식 (V) 또는 하기 화학식 (VI)으로 표시되는 화합물이 적어도 1개 이상의 분지 구조를 가지며 적어도 1개 이상의 수산기를 포함하는 것인 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

<화학식 (III)>



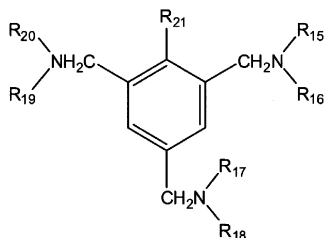
(화학식 중, R₈은 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R₉는 탄소수 3 내지 22의 알킬렌기이며 불포화기를 포함할 수도 있고, R₁₀은 수소 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내거나, 또는 R₈과 R₁₀은 결합하여 탄소수 2 내지 11의 알킬렌기를 형성함)

<화학식 (IV)>



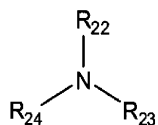
(화학식 중, R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타냄)

<화학식 (V)>



(화학식 중, R₁₅ 내지 R₂₀은 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R₂₁은 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기, 수산기 중 어느 하나를 나타냄)

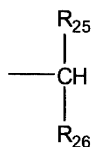
<화학식 (VI)>



(화학식 중, R₂₂ 내지 R₂₄는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와

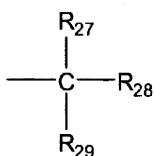
수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R_{22} 내지 R_{24} 중 어느 하나에, 화학식 (VII) 또는 (VIII)로 표시되는 분지 구조를 포함함)

<화학식 (VII)>



(화학식 중, R_{25} , R_{26} 은 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기, 수산기 중 어느 하나를 나타냄)

<화학식 (VIII)>



(화학식 중, R_{27} 내지 R_{29} 는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기, 수산기 중 어느 하나를 나타냄)

청구항 4

제3항에 있어서, 화학식 (III)으로 표시되는 화합물이 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨 또는 그의 염, 또는 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센 또는 그의 염인 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서, 화학식 (VI)으로 표시되는 화합물이 적어도 2개 이상의 분지 구조를 갖는 것인 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 화학식 (VI)으로 표시되는 화합물이 트리이소프로판올아민 또는 그의 염인 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 [b]의 화학식 (I)의 R_1 과 R_2 가 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R_3 과 R_4 가 탄소수 2 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 2 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 2 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 2 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기를 나타내고, 화학식 (II)의 R_5 가 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R_6 및 R_7 이 각각 수소, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내는 것인 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물.

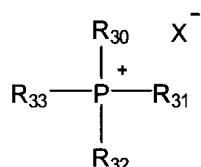
청구항 8

제1항에 있어서, 상기 [b]의 (B2) 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염의 음이온 부위가 할로젠이온인 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

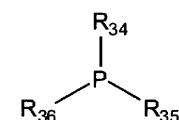
청구항 9

제1항에 있어서, 상기 [c]의 (B3) 4급 포스포늄염 및/또는 포스핀 화합물이, 하기 화학식 (IX), (X)으로 표시되는 어느 하나의 4급 포스포늄염 또는 포스핀 화합물인 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

<화학식 (IX)>



<화학식 (X)>



(상기 화학식 중, R₃₀ 내지 R₃₆은 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, 음이온 부위 X⁻는 불화물 음이온, 염화물 음이온, 브롬화물 음이온 및 요오드화물 음이온의 할로젠 이온, 수산화물 음이온, 아세트산 음이온, 옥살산 음이온, 황산 음이온, 벤젠술폰산 음이온, 테트라페닐보레이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 이온 및 톨루엔술폰산 음이온 중 어느 하나를 나타냄)

청구항 10

제1항에 있어서, (A) 성분이 하기 (α) 내지 (γ)의 적어도 하나를 만족시키는 것인 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물:

(α) 에폭시 당량이 360g/mol 미만임,

(β) 3관능 이상의 에폭시 화합물임,

(γ) 분자 내에 방향환을 포함하는 것임.

청구항 11

제1항에 있어서, (A1) 성분이 페놀노블락형 에폭시 수지, 크레졸노블락형 에폭시 수지, 또는 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 중 어느 하나인 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 12

제3항에 있어서, (A1) 성분이 페놀노블락형 에폭시 수지, 크레졸노블락형 에폭시 수지, 또는 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 중 어느 하나인 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 13

제5항에 있어서, (A1) 성분이 페놀노블락형 에폭시 수지, 크레졸노블락형 에폭시 수지, 또는 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 중 어느 하나인 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 열가소성 수지가 폴리아릴렌술피드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리옥시메틸렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트 수지, 스티렌계 수지 및 폴리올레핀계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지인 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 탄소 섬유의 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 표면 산소 농도(O/C)가 0.05 내지 0.5인 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제가 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 10질량부 부착되어 이루어지는 사이징제 도포 탄소 섬유 1 내지 80질량%, 및 열가소성 수지 20 내지 99질량%를 포함하는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 17

제10항에 있어서, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제가 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 10질량부 부착되어 이루어지는 사이징제 도포 탄소 섬유 1 내지 80질량%, 및 열가소성 수지 20 내지 99질량%를 포함하는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 18

제11항에 있어서, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제가 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 10질량부 부착되어 이루어지는 사이징제 도포 탄소 섬유 1 내지 80질량%, 및 열가소성 수지 20 내지 99질량%를 포함하는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서, 탄소 섬유 100질량부에 대하여, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제를 0.1 내지 10질량부 부착해서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유 1 내지 80질량%와, 열가소성 수지 20 내지 99질량%를 용융 혼련하여 얻어지는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 20

제1항에 있어서, 탄소 섬유가, 알칼리성 전해액 중에서 액상 전해 산화된 후, 또는 산성 전해액 중에서 액상 전해 산화된 후, 이어서 알칼리성 수용액으로 세정된 것인 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 기재된 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 성형품.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 기재된 (A), (B) 성분을 적어도 포함하는 사이징제가 도포되어 이루어지는 사이징제 도포 탄소 섬유와 열가소성 수지를 포함하는 프리프레그.

청구항 33

제32항에 있어서, 프리프레그의 폭이 1 내지 50mm인 프리프레그.

청구항 34

제32항에 기재된 프리프레그를 성형하여 이루어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 항공기 부재, 우주선 부재, 자동차 부재 및 선박 부재 등에 바람직하게 이용되는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물, 및 그것을 성형하여 이루어지는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소 섬유는 경량이면서 강도 및 탄성률이 우수하기 때문에, 각종 매트릭스 수지와 조합한 복합 재료가 항공기 부재, 우주선 부재, 자동차 부재, 선박 부재, 토목 건축재 및 스포츠 용품 등의 많은 분야에 이용되고 있다. 탄소 섬유를 이용한 복합 재료에 있어서 탄소 섬유의 우수한 특성을 살리기 위해서는, 탄소 섬유와 매트릭스 수지의 계면 접착성이 우수한 것이 중요하다.

[0003] 탄소 섬유와 매트릭스 수지의 계면 접착성을 향상시키기 위해서, 통상 탄소 섬유에 기상 산화나 액상 산화 등의 산화 처리를 실시하여 탄소 섬유 표면에 산소 함유 관능기를 도입하는 방법이 행해지고 있다. 예를 들면 탄소 섬유에 전해 처리를 실시함으로써, 계면 접착성의 지표인 층간 전단 강도를 향상시키는 방법이 제안되어 있다 (특허문헌 1 참조). 그러나, 근년 복합 재료에 대한 요구 특성의 수준이 향상됨에 따라서, 이러한 산화 처리만으로 달성할 수 있는 계면 접착성으로는 불충분해지고 있다.

[0004] 한편, 탄소 섬유는 취약하고 집속성 및 내마찰성이 부족하기 때문에, 고차 가공 공정에서 보푸라기나 실 끊어짐이 발생하기 쉽다. 이 때문에, 통상 탄소 섬유에 사이징제를 도포하는 방법이 행해지고 있다.

- [0005] 예를 들면, 사이징제로서 비스페놀 A의 디글리시딜에테르를 탄소 섬유에 도포하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 2 및 3 참조). 또한, 사이징제로서 비스페놀 A의 폴리알킬렌옥사이드 부가물을 탄소 섬유에 도포하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 4 및 5 참조). 또한, 사이징제로서 비스페놀 A의 폴리알킬렌옥사이드 부가물에 에폭시기를 부가시킨 것을 탄소 섬유에 도포하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 6 및 7 참조). 또한, 사이징제로서 폴리알킬렌글리콜의 에폭시 부가물을 탄소 섬유에 도포하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 8, 9 및 10 참조).
- [0006] 또한 별도로, 사이징제로서 에폭시기와 4급 암모늄염을 갖는 우레탄 화합물을 탄소 섬유에 도포하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 11 참조). 이 제안의 방법에서도 집속성과 내마찰성은 향상되지만, 탄소 섬유와 매트릭스 수지의 계면 접착성을 향상시킬 수는 없었다.
- [0007] 이들 방법에 따르면, 탄소 섬유의 집속성과 내마찰성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이들 종래의 제안에는 사이징제에 의해 탄소 섬유와 매트릭스 수지의 계면 접착성을 적극적으로 향상시킨다는 기술적 사상은 없으며, 실제로 탄소 섬유와 매트릭스 수지의 계면 접착성을 대폭 향상시킬 수는 없었다.
- [0008] 한편, 매트릭스 수지의 탄소 섬유에 대한 함침성 향상을 목적으로 하여, 탄소 섬유에 특정한 사이징제를 도포하는 방법이 행해지고 있다.
- [0009] 예를 들면, 사이징제로서 표면 장력 40mN/m 이하이면서 80℃에서의 점도가 200mPa·s 이하인 양이온형 계면 활성제를 탄소 섬유에 도포하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 12 참조). 또한, 사이징제로서 에폭시 수지, 수용성 폴리우레탄 수지 및 폴리에테르 수지를 탄소 섬유에 도포하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 13 참조). 이들 방법에 따르면, 탄소 섬유의 집속성과 매트릭스 수지의 탄소 섬유에 대한 함침성의 향상이 관찰되었다. 그러나, 이들 종래의 제안에도 사이징제에 의해 탄소 섬유와 매트릭스 수지의 계면 접착성을 적극적으로 향상시킨다는 기술적 사상은 없으며, 실제로 탄소 섬유와 매트릭스 수지의 계면 접착성을 대폭 향상시킬 수는 없었다.
- [0010] 이와 같이 사이징제는 종래, 이른바 풀 제제로서 고차 가공성을 향상시키려는 목적이나 매트릭스 수지의 탄소 섬유에 대한 함침성 향상을 목적으로 사용되고 있으며, 사이징제에 의해 탄소 섬유와 매트릭스 수지의 계면 접착성을 향상시킨다는 검토는 거의 이루어지지 않았다. 또한, 검토되어 있는 예에서도 계면 접착성의 향상 효과가 불충분하거나, 또는 특수한 탄소 섬유와의 조합인 경우에만 효과가 발현된다고 하는 한정된 것이었다.
- [0011] 예를 들면, 사이징제로서 N,N,N',N'-테트라글리시딜메타크실릴렌디아민을 탄소 섬유에 도포하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 14 참조). 그러나, 이 제안의 방법에서는 비스페놀 A의 글리시딜에테르를 이용한 경우와 비교하여, 계면 접착성의 지표인 층간 전단 강도가 향상되는 것이 나타나 있지만, 계면 접착성의 향상 효과는 여전히 불충분하였다. 또한, 이 제안에서 이용되는 N,N,N',N'-테트라글리시딜메타크실릴렌디아민은 골격 내에 지방족 3급 아민을 포함하여 친핵성을 갖기 때문에 자기 중합 반응이 일어나는 결과, 경시적으로 탄소 섬유 다발이 딱딱해져 고차 가공성이 저하된다는 문제가 있었다.
- [0012] 또한, 사이징제로서 글리시딜기를 갖는 비닐 화합물 단량체와 에폭시 수지용 아민 경화제의 혼합물을 탄소 섬유에 도포하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 15 참조). 그러나, 이 제안의 방법에서는 아민 경화제를 이용하지 않는 경우에 비해 계면 접착성의 지표인 층간 전단 강도가 향상되는 것이 나타나 있지만, 계면 접착성의 향상 효과는 여전히 불충분하였다. 또한, 사이징제의 건조 공정에서 글리시딜기와 아민 경화제가 반응하여 고분자량 화되기 때문에, 그 결과 탄소 섬유 다발이 딱딱해져 고차 가공성이 저하되고, 또한 탄소 섬유 사이의 공극이 좁아져서 수지의 함침성이 저하된다는 문제가 있었다.
- [0013] 에폭시계 화합물과 아민 경화제를 병용한 사이징제를 이용하는 방법은 그 외에도 제안되어 있다(특허문헌 16 참조). 그러나, 이 제안에 따르면 섬유 다발의 취급성과 함침성이 향상되는 한편, 탄소 섬유 표면에서의 고분자량화된 사이징제의 막 형성에 의해, 탄소 섬유와 에폭시 매트릭스 수지의 접착이 저해되는 경우가 있었다.
- [0014] 또한, 아민 화합물을 탄소 섬유에 도포하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 17 참조). 그러나, 이 제안의 방법에서는 아무것도 도포하지 않는 경우에 비해 계면 접착성의 지표인 층간 전단 강도가 향상되는 것이 나타나 있지만, 계면 접착성의 향상 효과는 여전히 불충분하였다. 이 제안 중에는 접착 향상 메커니즘의 상세한 기재는 없지만, 대략 다음의 메커니즘이라 추정되고 있다. 즉, 이 제안에 있어서 아민 화합물로서 1급 아미노기를 포함하는 디에틸렌트리아민, 크실렌디아민, 2급 아미노기를 포함하는 피페리딘, 이미다졸이 이용되고 있는데, 모두 분자 내에 활성 수소를 포함하기 때문에 이 활성 수소가 에폭시 매트릭스 수지에 작용하여 경화 반응을 촉진시키는 것이라 생각되며, 예를 들면 에폭시 매트릭스와 상기 아민 화합물의 반응에 의해 생성된 수산기가 탄소 섬유 표면의 카르복실기 및 수산기 등과 수소 결합성의 상호 작용을 형성하여 접착 향상되는 것이라 생각된다. 그러나, 상술한 대로 이 제안에서는 계면 접착성의 향상 효과는 여전히 불충분하여, 근년의 복합 재료에 요구되

는 요구를 만족시키는 것이라고는 할 수 없다.

[0015] 또한, 사이징제로서 아민 화합물을 이용한 다른 예로서는, 열경화성 수지와 아민 화합물의 경화물을 이용하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 18 참조). 이 제안에 있어서 아민 화합물이란, 에폭시기와 반응할 수 있는 활성기를 갖는 화합물이라 정의되어 있고, 1급 아미노기를 포함하는 m-크실렌디아민, 2급 아미노기를 포함하는 피페라진이 이용되고 있다. 이 제안의 목적은 아민 화합물에 포함되는 활성 수소와 에폭시 수지로 대표되는 열경화성 수지를 적극적으로 반응시켜 경화물로 함으로써, 탄소 섬유 다발의 집속성, 취급성을 향상시키는 것이었다. 이 탄소 섬유 다발은 촛(chopped) 용도에 한정되며, 열가소성 수지와 용융 혼련 후의 성형품의 계면 접착성에 관한 역학 특성은 여전히 불충분한 것이었다.

[0016] 또한, 탄소 섬유로서 표면 산소 농도(O/C), 표면 수산기 농도 및 카르복실기 농도가 특정한 범위 내인 것을 이용하여, 사이징제로서 복수개의 에폭시기를 갖는 지방족 화합물을 탄소 섬유에 도포하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 19 참조). 그러나, 이 제안의 방법에서는 계면 접착성의 지표인 EDS가 향상되는 것이 나타나 있지만, 탄소 섬유와 매트릭스 수지의 계면 접착성의 향상 효과는 역시 불충분하고, 또한 계면 접착성의 향상 효과는 특수한 탄소 섬유와 조합한 경우에만 발현되는 것처럼 한정된 것이었다.

[0017] 이상과 같이, 종래의 기술에서는 탄소 섬유와 매트릭스 수지의 계면 접착성은 불충분하고, 특히 열가소성 수지를 이용한 경우, 탄소 섬유와의 계면 접착성이 부족하여 한층 더한 계면 접착성 향상 기술이 필요하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0018] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (평)04-361619호 공보
(특허문헌 0002) 미국 특허 제3,957,716호 명세서
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 (소)57-171767호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 (평)07-009444호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2000-336577호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허 공개 (소)61-028074호 공보
(특허문헌 0007) 일본 특허 공개 (평)01-272867호 공보
(특허문헌 0008) 일본 특허 공개 (소)57-128266호 공보
(특허문헌 0009) 미국 특허 제4,555,446호 명세서
(특허문헌 0010) 일본 특허 공개 (소)62-033872호 공보
(특허문헌 0011) 미국 특허 제4,496,671호 명세서
(특허문헌 0012) 일본 특허 공개 제2010-31424호 공보
(특허문헌 0013) 일본 특허 공개 제2005-320641호 공보
(특허문헌 0014) 일본 특허 공개 (소)52-059794호 공보
(특허문헌 0015) 일본 특허 공개 (소)52-045673호 공보
(특허문헌 0016) 일본 특허 공개 제2005-146429호 공보
(특허문헌 0017) 일본 특허 공개 (소)52-045672호 공보
(특허문헌 0018) 일본 특허 공개 (평)09-217281호 공보
(특허문헌 0019) 미국 특허 제5,691,055호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 그러므로 본 발명의 목적은 상기한 종래 기술에서의 문제점을 감안하여, 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 우수하고, 역학 특성이 우수한 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물, 성형 재료, 프리프레그, 및 이들의 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명자들은, 탄소 섬유와 열가소성 수지를 포함하는 조성물 중에 (A) 특정한 에폭시 화합물, (B) 특정한 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염, 4급 암모늄염, 4급 포스포늄염 및/또는 포스핀 화합물을 특정 비율로 배합함으로써, 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성을 높일 수 있고, 역학 특성이 우수한 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물이 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명에 상도하였다.

[0021] 즉, 본 발명은 하기의 (A), (B) 성분, 탄소 섬유 및 열가소성 수지를 포함하여 이루어지는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물이다.

[0022] (A) 성분: 2관능 이상의 에폭시 화합물 (A1), 및/또는 1관능 이상의 에폭시기를 갖고, 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 및 술포기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 관능기를 갖는 에폭시 화합물 (A2)

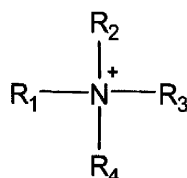
[0023] (B) 성분: (A) 성분 100질량부에 대하여, 하기 [a], [b] 및 [c]로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 반응 촉진제 0.1 내지 25질량부

[0024] [a] 분자량이 100g/mol 이상인 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염 (B1)

[0025] [b] 하기 화학식 (I) 또는 (II) 중 어느 하나로 표시되는 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염 (B2)

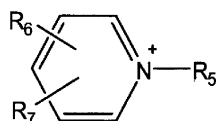
[0026] [c] 4급 포스포늄염 및/또는 포스핀 화합물 (B3)

[0027] <화학식 (I)>



[0028]

[0029] <화학식 (II)>



[0030]

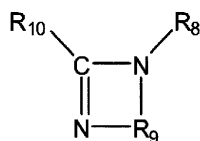
[0031] (상기 화학식 중, R₁ 내지 R₅는 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R₆ 및 R₇은 각각 수소, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타냄)

[0032] 본 발명의 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, (B) 성분이 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.001 내지 0.3질량부 포함된다.

[0033] 본 발명의 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, 상기 [a]의 (B1) 분자량이 100g/mol 이상인 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염이, 하기 화학식 (III), 하기 화학식 (IV), 하기 화학식 (V) 또는 하기 화학식 (VI)로 표시되는 화합물이 적어도 1개 이상의 분자 구조를 가지며 적어도 1개 이상의 수

산기를 포함한다.

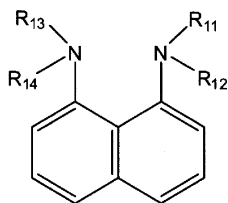
[0034] <화학식 (III)>



[0035]

[0036] (화학식 중, R₈은 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R₉는 탄소수 3 내지 22의 알킬렌기이며 불포화기를 포함할 수도 있고, R₁₀은 수소 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내거나, 또는 R₈과 R₁₀은 결합하여 탄소수 2 내지 11의 알킬렌기를 형성함)

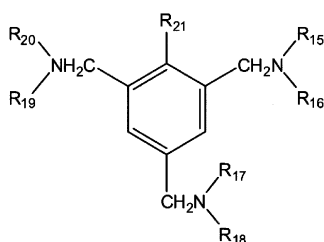
[0037] <화학식 (IV)>



[0038]

[0039] (화학식 중, R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타냄)

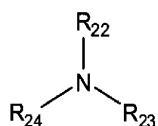
[0040] <화학식 (V)>



[0041]

[0042] (화학식 중, R₁₅ 내지 R₂₀은 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R₂₁은 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기, 수산기 중 어느 하나를 나타냄)

[0043] <화학식 (VI)>

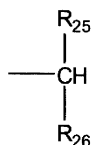


[0044]

[0045] (화학식 중, R₂₂ 내지 R₂₄는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포

함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R_{22} 내지 R_{24} 중 어느 하나에, 화학식 (VII) 또는 (VIII)로 표시되는 분지 구조를 포함함)

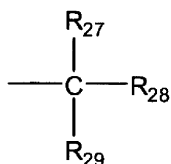
[0046] <화학식 (VII)>



[0047]

[0048] (화학식 중, R_{25} , R_{26} 은 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기, 수산기 중 어느 하나를 나타냄)

[0049] <화학식 (VIII)>



[0050]

[0051] (화학식 중, R_{27} 내지 R_{29} 는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기, 수산기 중 어느 하나를 나타냄)

[0052] 본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, 화학식 (III)으로 표시되는 화합물이 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨 또는 그의 염, 또는 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센 또는 그의 염이다.

[0053] 본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, 화학식 (VI)으로 표시되는 화합물이 적어도 2개 이상의 분지 구조를 갖는다.

[0054] 본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, 화학식 (VI)으로 표시되는 화합물이 트라이소프로판올아민 또는 그의 염이다.

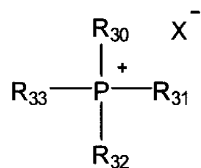
[0055] 본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, 상기 [b]의 화학식 (I)의 R_1 과 R_2 가 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R_3 과 R_4 가 탄소수 2 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 2 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 2 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 2 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기를 나타내고, 화학식 (II)의 R_5 가 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R_6 과 R_7 이 각각 수소, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타낸다.

[0056] 본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, 상기 [b]의 (B2) 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염의 음이온 부위가 할로젠 이온이다.

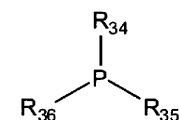
[0057] 본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, 상기 [c]의 (B3) 4급 포스포늄염 및/또는 포스핀 화합물이 하기의 화학식 (IX), (X)으로 표시되는 어느 하나의 4급 포스포늄염 또는 포스핀 화합

물이다.

[0058] <화학식 (IX)>



[0060] <화학식 (X)>



(상기 화학식 중, R₃₀ 내지 R₃₆은 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, 음이온 부위 X⁻는 불화물 음이온, 염화물 음이온, 브롬화물 음이온 및 요오드화물 음이온의 할로겐 이온, 수산화물 음이온, 아세트산 음이온, 옥살산 음이온, 황산 음이온, 벤젠술폰산 음이온, 테트라페닐보레이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 비스(트리플루오로메틸술폰닐)이미드 이온 및 톨루엔술폰산 음이온 중 어느 하나를 나타냄)

본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, (A) 성분이 하기의 (α) 내지 (γ)의 적어도 하나를 만족시킨다.

(α) 에폭시 당량이 360g/mol 미만이다.

(β) 3관능 이상의 에폭시 화합물이다.

(γ) 분자 내에 방향환을 포함하는 것이다.

본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, (A1) 성분이 페놀노블락형 에폭시 수지, 크레졸노블락형 에폭시 수지 또는 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 중 어느 하나이다.

본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, 열가소성 수지가 폴리아릴렌술폰피드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리옥시메틸렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트 수지, 스티렌계 수지 및 폴리올레핀계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 열가소성 수지이다.

본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, 탄소 함유의 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 표면 산소 농도(O/C)가 0.05 내지 0.5이다.

본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제가 탄소 함유 100질량부에 대하여 0.1 내지 10질량부 부착되어 이루어지는 사이징제 도포 탄소 함유 1 내지 80질량%, 및 열가소성 수지 20 내지 99질량%를 포함한다.

본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, 탄소 함유 100질량부에 대하여 (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제를 0.1 내지 10질량부 부착해서 얻어진 사이징제 도포 탄소 함유 1 내지 80질량%와, 열가소성 수지 20 내지 99질량%를 용융 혼련하여 얻어진다.

본 발명의 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물의 바람직한 양태에 따르면, 탄소 함유가 알칼리성 전해액 중에서 액상 전해 산화된 후, 또는 산성 전해액 중에서 액상 전해 산화된 후, 이어서 알칼리성 수용액으로 세정된 것이다.

또한, 본 발명은 상기 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 탄소 함유 강화 열가소성 수지 성형품이다.

- [0074] 또한, 본 발명은 상기 (A), (B) 성분, 탄소 섬유 및 열가소성 수지로 구성되는, 하기 성형 재료 (P), (Q) 및 (R) 중 어느 하나인 성형 재료이다.
- [0075] 성형 재료 (P): 기둥상을 이루는 성형 재료로서, 탄소 섬유가 축심 방향에 거의 평행하게 배열되며, 탄소 섬유의 길이가 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 성형 재료 (P)
- [0076] 성형 재료 (Q): 탄소 섬유가 단섬유상으로 실질적으로 2차원 배향되어 있는 성형 재료 (Q)
- [0077] 성형 재료 (R): 탄소 섬유가 다발상으로 실질적으로 2차원 배향되어 있는 성형 재료 (R)
- [0078] 본 발명의 성형 재료 (P)의 바람직한 양태에 따르면, 성형 재료 (P)의 형태가 하기의 (δ) 내지 (ζ)의 적어도 하나를 만족시킨다.
- [0079] (δ) 탄소 섬유를 주성분으로 하는 구조 B가 코어 구조이고, 열가소성 수지를 주성분으로 하는 구조 A가 시스 구조이며, 구조 B의 주위를 구조 A가 피복한 코어-시스 구조를 갖는다.
- [0080] (ϵ) 기둥상을 이루는 성형 재료의 길이가 1 내지 50mm이다.
- [0081] (ζ) 장섬유 펠릿이다.
- [0082] 본 발명의 성형 재료 (P)의 바람직한 양태에 따르면, 성형 재료 (P)의 열가소성 수지, 및 상기 성형 재료 (P)에 더 포함되는 (D) 성분이 하기의 (η) 내지 (κ) 중 어느 하나를 만족시킨다.
- [0083] (η) 열가소성 수지가 폴리아릴렌술피드 수지이며, (D) 성분으로서, [d] 질량 평균 분자량이 10,000 이상이며 질량 평균 분자량/수 평균 분자량으로 표시되는 분산도가 2.5 이하인 폴리아릴렌술피드를 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부 포함한다.
- [0084] (θ) 열가소성 수지가 폴리아미드 수지이며, (D) 성분으로서, [e] 페놀계 중합체를 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부 포함한다.
- [0085] (ι) 열가소성 수지가 폴리올레핀계 수지이며, (D) 성분으로서, [f] 테르펜계 수지를 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부 포함한다.
- [0086] (κ) 열가소성 수지가 폴리올레핀계 수지이며, (D) 성분으로서, [g] 제1 프로필렌계 수지 및 [h] 아실기를 측쇄에 갖는 제2 프로필렌계 수지의 혼합물을 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부 포함한다.
- [0087] 본 발명의 성형 재료 (P)의 바람직한 양태에 따르면, 성형 재료 (P)의 (D) 성분의 일부 또는 전부가 탄소 섬유에 함침되어 이루어진다.
- [0088] 본 발명의 성형 재료 (Q)의 바람직한 양태에 따르면, 성형 재료 (Q)의 열가소성 수지의 형상은 입자상, 섬유상 및 필름상으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나이다.
- [0089] 본 발명의 성형 재료 (Q)의 바람직한 양태에 따르면, 성형 재료 (Q)의 형상은 웹상, 부직포상 및 펠트상으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나이다.
- [0090] 또한, 본 발명은 적어도 하기의 제1 공정, 제2 공정 및 제3 공정을 포함하는, 성형 재료 (Q)의 제조 방법이다.
- [0091] 제1 공정: 탄소 섬유를, 웹상, 부직포상, 펠트, 매트로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 시트상의 생지로 가공하는 공정
- [0092] 제2 공정: 제1 공정에서 얻어진 생지 100질량부에 대하여, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 결합제를 0.1 내지 10질량부 부여하는 공정
- [0093] 제3 공정: 제2 공정에서 결합제가 부여된 생지 1 내지 80질량%와, 열가소성 수지 20 내지 99질량%를 부여하고, 가열 용융시켜 복합화하는 공정
- [0094] 본 발명의 성형 재료 (R)의 바람직한 양태에 따르면, 성형 재료 (R)의 형상은 시트상이다.
- [0095] 또한, 본 발명은 적어도 하기의 제1 공정, 제2 공정 및 제3 공정을 포함하는, 성형 재료 (R)의 제조 방법이다.
- [0096] 제1 공정: 탄소 섬유 100질량부에 대하여, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제를 0.1 내지 10질량부 부착해서 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻는 공정
- [0097] 제2 공정: 제1 공정에서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유를 1 내지 50mm로 커팅하는 공정

- [0098] 제3 공정: 제2 공정에서 커팅된 사이징제 도포 탄소 섬유 1 내지 80질량%와, 매트릭스 수지 20 내지 99질량%를 혼합하고 복합화하는 공정
- [0099] 또한, 본 발명은 상기 성형 재료를 성형하여 이루어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료이다.
- [0100] 또한, 본 발명은 상기 (A), (B) 성분을 포함하는 사이징제가 도포되어 이루어지는 사이징제 도포 탄소 섬유와 열가소성 수지를 포함하는 프리프레그이다.
- [0101] 본 발명의 프리프레그의 바람직한 양태에 따르면, 프리프레그의 폭이 1 내지 50mm이다.
- [0102] 또한, 본 발명은 상기 프리프레그를 성형하여 이루어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료이다.

발명의 효과

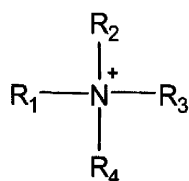
- [0103] 본 발명에 따르면, 탄소 섬유와 열가소성 수지를 포함하는 조성물 중에, (A) 특정한 에폭시 화합물, (B) 특정한 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염, 4급 암모늄염, 4급 포스포늄염 및/또는 포스핀 화합물을 배합함으로써, 탄소 섬유 표면에 원래 포함되는 산소 함유 관능기, 또는 산화 처리에 의해 도입되는 카르복실기 및 수산기 등의 산소 함유 관능기의 수소 이온이, (B) 특정한 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염, 4급 암모늄염, 4급 포스포늄염 및/또는 포스핀 화합물에 의해 인출되어 음이온화되고, 이 음이온화된 관능기와 (A)에 포함되는 에폭시기의 공유 결합 형성이 촉진된다. 그 결과, 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 높아지고, 역학 특성이 우수한 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물이 얻어진다.
- [0104] 또한, 본 발명의 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형품은 경량이면서 강도, 탄성률이 우수하기 때문에, 항공기 부재, 우주선 부재, 자동차 부재, 선박 부재, 토목 건축재 및 스포츠 용품 등의 많은 분야에 바람직하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0105] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 따른 성형 재료 (P)의 일례를 나타내는 사시도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시 형태에 따른 성형 재료 (P)의 다른 일례를 나타내는 사시도이다.

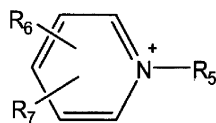
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0106] 이하, 더욱 상세하게 본 발명의 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물을 실시하기 위한 형태에 대해서 설명을 한다. 본 발명은 하기의 (A), (B) 성분, 탄소 섬유 및 열가소성 수지를 포함하여 이루어지는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물이다.
- [0107] (A) 성분: 2관능 이상의 에폭시 화합물 (A1), 및/또는 1관능 이상의 에폭시기를 갖고, 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 및 술폰기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 관능기를 갖는 에폭시 화합물 (A2)
- [0108] (B) 성분: (A) 성분 100질량부에 대하여, 하기 [a], [b] 및 [c]로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 반응 촉진제 0.1 내지 25질량부
- [0109] [a] 분자량이 100g/mol 이상인 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염 (B1)
- [0110] [b] 하기 화학식 (I) 또는 (II) 중 어느 하나로 표시되는 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염 (B2)
- [0111] [c] 4급 포스포늄염 및/또는 포스핀 화합물 (B3)
- [0112] <화학식 (I)>



[0113]

[0114] <화학식 (II)>



[0115]

[0116] (상기 화학식 중, R₁ 내지 R₅는 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R₆ 및 R₇은 각각 수소, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타냄)

[0117] 본 발명에서 이용되는 (A) 성분이란, (A1) 분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물, 및/또는 (A2) 1관능 이상의 에폭시기를 갖고, 수산기, 아마이드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 및 술폰기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 관능기를 갖는 에폭시 화합물을 가리킨다.

[0118] 본 발명에서 이용되는 (B) 성분이란, (B1) 분자량이 100g/mol 이상인 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염, (B2) 화학식 (I) 또는 (II) 중 어느 하나로 표시되는 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염, (B3) 4급 포스포늄염 및/또는 포스포늄 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 가리킨다.

[0119] 탄소 섬유와 열가소성 수지를 포함하는 조성물 중에 (A) 성분과 (B) 성분을 배합함으로써 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 향상되어, 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물의 역학 특성이 향상되는 메커니즘은 확실하지 않지만, 우선 (B) 성분이 탄소 섬유의 카르복실기 및 수산기 등의 산소 함유 관능기에 작용하여, 이들 관능기에 포함되는 수소 이온을 인출하여 음이온화된 후, 이 음이온화된 관능기와 (A) 성분에 포함되는 에폭시기가 친핵 반응하는 것이라고 생각된다. 이에 따라, 탄소 섬유와 에폭시의 강고한 결합이 형성된다. 한편, 열가소성 수지와와의 관계에 있어서는 (A1), (A2) 각각에 대하여 이하와 같이 설명된다.

[0120] (A1)의 경우, 본 발명에서 이용되는 탄소 섬유와의 공유 결합에 관여하지 않는 나머지 에폭시기가 열가소성 수지 함유 관능기와 반응하여 공유 결합을 형성하거나, 또는 수소 결합을 형성하는 것이라고 생각된다. 또한, (A1)의 구조 중에 1개 이상의 불포화기를 포함하는 것이 바람직하고, 열가소성 수지 중에 불포화기를 포함하는 경우, (A1)의 불포화기와 열가소성 수지의 불포화기가 라디칼 반응하여 강고한 계면을 형성하는 것이 가능하다.

[0121] (A2)의 경우, (A2)의 에폭시기는 탄소 섬유의 카르복실기 및 수산기 등의 산소 함유 관능기와 공유 결합을 형성하지만, 나머지의 수산기, 아마이드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기는 열가소성 수지의 종류에 따라서 공유 결합이나 수소 결합 등의 상호 작용을 형성하는 것이라고 생각된다. 특히, 본 발명에 이용되는 열가소성 수지가 폴리아릴렌설피드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리옥시메틸렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트 수지, 스티렌계 수지 및 폴리올레핀계 수지(특히 산 변성된 것)이면, (A2)의 수산기, 아마이드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와, 이들 열가소성 수지의 주쇄, 측쇄 및 말단에 포함되는 티올기, 아마이드기, 에스테르기, 에테르기, 술폰드기, 산 무수물기, 카르복실기, 수산기, 아미노기 등과의 상호 작용에 의해, 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0122] 즉, (A1)의 경우에서 탄소 섬유와의 공유 결합에 관여하지 않는 나머지의 에폭시기가, (A2)의 경우에서 수산기, 아마이드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기에 상당하는 기능을 갖는다고 생각된다.

[0123] 본 발명에서 (B) 성분이 탄소 섬유 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.001 내지 0.3질량부, 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.2질량부, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.1질량부 포함되는 것이 바람직하다. (B) 성분이 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.001 내지 0.3질량부인 경우, 탄소 섬유의 카르복실기 및 수산기 등의 산소 함유 관능기와 (A) 에폭시 화합물과의 반응이 촉진되어 접착 향상 효과가 커진다.

[0124] 본 발명에서, (A) 에폭시 화합물의 에폭시 당량은 360g/mol 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 270g/mol 미만이고, 더욱 바람직하게는 180g/mol 미만이다. 에폭시 당량이 360g/mol 미만이면, 고밀도로 공유 결합이 형성되고, 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 더욱 향상된다. 에폭시 당량의 하한은 특별히 없지만, 90g/mol 미만에서 계면 접착성이 포화되는 경우가 있다.

[0125] 본 발명에서, (A) 에폭시 화합물이 3관능 이상의 에폭시 수지인 것이 바람직하고, 4관능 이상의 에폭시 수지인

것이 보다 바람직하다. (A) 에폭시 화합물이 분자 내에 3개 이상의 에폭시기를 갖는 3관능 이상의 에폭시 수지이면, 1개의 에폭시기가 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기와 공유 결합을 형성한 경우에도, 나머지 2개 이상의 에폭시기가 열가소성 수지 함유 관능기와 공유 결합 또는 수소 결합을 형성할 수 있어 계면 접착성이 더욱 향상된다. 에폭시기의 개수의 상한은 특별히 없지만, 10개 이상에서는 계면 접착성이 포화되는 경우가 있다.

[0126] 본 발명에서, (A) 에폭시 화합물은 분자 내에 방향환을 1개 이상 갖는 것이 바람직하고, 방향환을 2개 이상 갖는 것이 보다 바람직하다. 탄소 섬유와 열가소성 수지를 포함하는 복합 재료에 있어서, 탄소 섬유 근방의 이온 바 계면층은 탄소 섬유 또는 사이징제의 영향을 받아, 열가소성 수지와는 다른 특성을 갖는 경우가 있다. (A) 에폭시 화합물이 방향환을 1개 이상 가지면 강직한 계면층이 형성되고, 탄소 섬유와 열가소성 수지의 사이의 응력 전달 능력이 향상되어, 복합 재료의 0° 인장 강도 등의 역학 특성이 향상된다. 또한, 방향환을 갖는 에폭시 화합물은 내열성이 높기 때문에, 폴리아릴렌술피드 수지로 대표되는 성형 온도가 높은 열가소성 수지의 경우에도 열 분해에 의해 소실되지 않고, 본래의 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기와 반응 및 열가소성 수지와 상호 작용의 기능을 유지하는 것이 가능하다. 방향환의 개수의 상한은 특별히 없지만, 10개 이상에서는 역학 특성이 포화되는 경우가 있다.

[0127] 본 발명에서, (A1) 에폭시 화합물은 페놀노블락형 에폭시 수지, 크레졸노블락형 에폭시 수지 또는 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 중 어느 하나인 것이 바람직하다. 이들 에폭시 수지는 에폭시기의 개수가 많고, 에폭시당량이 작으며, 2개 이상의 방향환을 갖고 있어, 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성을 향상시킬 뿐 아니라, 복합 재료의 0° 인장 강도 등의 역학 특성을 향상시킨다. 2관능 이상의 에폭시 수지는 보다 바람직하게는 페놀노블락형 에폭시 수지 및 크레졸노블락형 에폭시 수지이다.

[0128] 본 발명에서, (A1) 2관능 이상의 에폭시 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 폴리올로부터 유도되는 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 복수 활성 수소를 갖는 아민으로부터 유도되는 글리시딜아민형 에폭시 수지, 폴리카르복실산으로부터 유도되는 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 및 분자 내에 복수의 2중 결합을 갖는 화합물을 산화하여 얻어지는 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0129] 글리시딜에테르형 에폭시 수지로서는, 예를 들면 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 AD, 비스페놀 S, 테트라브로모비스페놀 A, 페놀노블락, 크레졸노블락, 히드로퀴논, 레조르시놀, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸비페닐, 1,6-디히드록시나프탈렌, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 트리스(p-히드록시페닐)메탄 및 테트라키스(p-히드록시페닐)에탄과 에피클로로히드린과의 반응에 의해 얻어지는 글리시딜에테르형 에폭시 수지를 들 수 있다. 또한, 글리시딜에테르형 에폭시 수지로서, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 테트라프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 폴리부틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 수소 첨가 비스페놀 A, 수소 첨가 비스페놀 F, 글리세롤, 디글리세롤, 폴리글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨 및 아라비톨과 에피클로로히드린과의 반응에 의해 얻어지는 글리시딜에테르형 에폭시 수지도 예시된다. 또한, 글리시딜에테르형 에폭시 수지로서, 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 및 비페닐아르알킬 골격을 갖는 글리시딜에테르형 에폭시 수지도 예시된다.

[0130] 글리시딜아민형 에폭시 수지로서는, 예를 들면 N,N-디글리시딜아닐린, N,N-디글리시딜-o-톨루이딘, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, m-크실릴렌디아민, m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄 및 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌을 들 수 있다.

[0131] 또한, 예를 들면 글리시딜아민형 에폭시 수지로서, m-아미노페놀, p-아미노페놀 및 4-아미노-3-메틸페놀의 아미노페놀류의 수산기와 아미노기의 양쪽을, 에피클로로히드린과 반응시켜 얻어지는 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0132] 글리시딜에스테르형 에폭시 수지로서는, 예를 들면 프탈산, 테레프탈산, 헥사히드로프탈산 및 2량체산을, 에피클로로히드린과 반응시켜 얻어지는 글리시딜에스테르형 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0133] 분자 내에 복수개의 2중 결합을 갖는 화합물을 산화시켜 얻어지는 에폭시 수지로서는, 예를 들면 분자 내에 에폭시시클로헥산환을 갖는 에폭시 수지를 들 수 있다. 또한, 이 에폭시 수지로서는 에폭시화 대두유를 들 수 있다.

[0134] 본 발명에 사용하는 (A1) 에폭시 화합물로서, 이들 에폭시 수지 이외에도 트리글리시딜이소시아누레이트와 같은 에폭시 수지를 들 수 있다. 또한, 상기에 예를 든 에폭시 수지를 원료로 해서 합성되는 에폭시 수지, 예를 들면 비스페놀 A 디글리시딜에테르와 톨릴렌디아미노시아네이트로부터 옥사졸리돈환 생성 반응에 의해 합성되는 에

폭시 수지를 들 수 있다.

- [0135] 본 발명에서, (A2) 1관능 이상의 에폭시기를 갖고, 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 및 술폰기에서 선택되는 적어도 하나 이상의 관능기를 갖는 에폭시 화합물의 구체예로서, 예를 들면 에폭시기와 수산기를 갖는 화합물, 에폭시기와 아미드기를 갖는 화합물, 에폭시기와 이미드기를 갖는 화합물, 에폭시기와 우레탄기를 갖는 화합물, 에폭시기와 우레아기를 갖는 화합물, 에폭시기와 술폰닐기를 갖는 화합물, 에폭시기와 술폰기를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0136] 에폭시기와 수산기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 소르비톨형 폴리글리시딜에테르 및 글리세롤형 폴리글리시딜에테르 등을 들 수 있으며, 구체적으로는 "테나콜(상표 등록)" EX-611, EX-612, EX-614, EX-614B, EX-622, EX-512, EX-521, EX-421, EX-313, EX-314 및 EX-321(나가세 캄텍스 가부시끼가이샤 제조) 등을 들 수 있다.
- [0137] 에폭시기와 아미드기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 글리시딜벤즈아미드, 아미드 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 아미드 변성 에폭시는 디카르복실산아미드의 카르복실기에 2관능 이상의 에폭시 수지의 에폭시기를 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0138] 에폭시기와 이미드기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 글리시딜프탈이미드 등을 들 수 있다. 구체적으로는 "테나콜(상표 등록)" EX-731(나가세 캄텍스 가부시끼가이샤 제조) 등을 들 수 있다.
- [0139] 에폭시기와 우레탄기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 우레탄 변성 에폭시 수지를 들 수 있으며, 구체적으로는 "아테카레진(상표 등록)" EPU-78-13S, EPU-6, EPU-11, EPU-15, EPU-16A, EPU-16N, EPU-17T-6, EPU-1348 및 EPU-1395(가부시끼가이샤 ADEKA 제조) 등을 들 수 있다. 또는, 폴리에틸렌옥시드모노알킬에테르의 말단 수산기에, 그의 수산기량에 대한 반응 당량의 다가 이소시아네이트를 반응시키고, 이어서 얻어진 반응 생성물의 이소시아네이트 잔기에 다가 에폭시 수지 내의 수산기를 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 여기서, 이용되는 다가 이소시아네이트로서는, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 메타페닐렌다이소시아네이트, 파라페닐렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 노르보르난다이소시아네이트, 트리페닐메탄트리이소시아네이트 및 비페닐-2,4,4'-트리이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0140] 에폭시기와 우레아기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 우레아 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 우레아 변성 에폭시는 디카르복실산우레아의 카르복실기에 2관능 이상의 에폭시 수지의 에폭시기를 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0141] 에폭시기와 술폰닐기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 비스페놀 S형 에폭시 등을 들 수 있다.
- [0142] 에폭시기와 술폰기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 p-톨루엔술포산글리시딜 및 3-니트로벤젠술포산글리시딜 등을 들 수 있다.
- [0143] 이하, (B) 성분의 (B1) 내지 (B3)에 대해서 순서대로 설명한다.
- [0144] 본 발명에서 이용되는 (B1) 분자량이 100g/mol 이상인 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염은, (A) 에폭시 화합물 100질량부에 대하여 0.1 내지 25질량부 배합할 필요가 있고, 0.5 내지 20질량부 배합하는 것이 바람직하고, 2 내지 15질량부 배합하는 것이 보다 바람직하고, 2 내지 8질량부 배합하는 것이 더욱 바람직하다. 배합량이 0.1질량부 미만이면, (A) 에폭시 화합물과 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기 사이의 공유 결합 형성이 촉진되지 않아, 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 불충분해진다. 한편, 배합량이 25질량부를 초과하면, (B1)이 탄소 섬유 표면을 덮어 공유 결합 형성이 저해되어, 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 불충분해진다.
- [0145] 본 발명에서 이용되는, (B1) 분자량이 100g/mol 이상인 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염은, 그 분자량이 100g/mol 이상일 것이 요구되고, 분자량은 100 내지 400g/mol의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 내지 300g/mol의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 100 내지 200g/mol의 범위 내이다. 분자량이 100g/mol 이상이면, 휘발이 억제되어 소량으로도 큰 계면 접착성 향상 효과가 얻어진다. 한편, 분자량이 400g/mol 이하이면 분자 중에서의 활성 부위의 비율이 높아, 역시 소량으로도 큰 계면 접착성 향상 효과가 얻어진다.
- [0146] 본 발명에서 이용되는 3급 아민 화합물이란, 분자 내에 3급 아미노기를 갖는 화합물을 나타낸다. 또한, 본 발명에서 이용되는 3급 아민염이란, 3급 아미노기를 갖는 화합물을 양성자 공여체로 중화시킨 염을 나타낸다. 여기서 양성자 공여체란, 3급 아미노기를 갖는 화합물에 양성자로서 공여할 수 있는 활성 수소를 갖는 화합물을 가리킨다. 또한, 활성 수소란, 염기성의 화합물에 양성자로서 공여되는 수소 원자를 가리킨다.

- [0147] 양성자 공여체로서는, 무기산, 카르복실산, 술폰산 및 페놀류 등의 유기산, 알코올류, 머캅탄류 및 1,3-디카르보닐 화합물 등을 들 수 있다.
- [0148] 무기산의 구체예로서는, 황산, 아황산, 과황산, 염산, 과염소산, 질산, 인산, 아인산, 차아인산, 포스폰산, 포스핀산, 피로인산, 트리폴리인산 및 아미드황산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 황산, 염산, 질산 및 인산이 바람직하게 이용된다.
- [0149] 카르복실산류로서는, 지방족 폴리카르복실산, 방향족 폴리카르복실산, S 함유 폴리카르복실산, 지방족 옥시카르복실산, 방향족 옥시카르복실산, 지방족 모노카르복실산 및 방향족 모노카르복실산으로 분류되며, 이하의 화합물을 들 수 있다.
- [0150] 지방족 폴리카르복실산의 구체예로서는, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운텐칸2산, 도데칸2산, 트리데칸2산, 테트라데칸2산, 펜타데칸2산, 메틸말론산, 에틸말론산, 프로필말론산, 부틸말론산, 펜틸말론산, 헥실말론산, 디메틸말론산, 디에틸말론산, 메틸프로필말론산, 메틸부틸말론산, 에틸프로필말론산, 디프로필말론산, 메틸숙신산, 에틸숙신산, 2,2-디메틸숙신산, 2,3-디메틸숙신산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 3-메틸-3-에틸글루타르산, 3,3-디에틸글루타르산, 3,3-디메틸글루타르산, 3-메틸아디프산, 말레산, 푸말산, 이타콘산 및 시트라콘산 등을 들 수 있다.
- [0151] 방향족 폴리카르복실산의 구체예로서는, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산 및 피로멜리트산 등을 들 수 있다.
- [0152] S 함유 폴리카르복실산의 구체예로서는, 티오디프로피온산 등을 들 수 있다.
- [0153] 지방족 옥시카르복실산의 구체예로서는, 글리콜산, 락트산, 타르타르산 및 피마자유 지방산 등을 들 수 있다.
- [0154] 방향족 옥시카르복실산의 구체예로서는, 살리실산, 만델산, 4-히드록시벤조산, 1-히드록시-2-나프토산, 3-히드록시-2-나프토산 및 6-히드록시-2-나프토산 등을 들 수 있다.
- [0155] 지방족 모노카르복실산의 구체예로서는, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 옥틸산, 펠라르곤산, 라우르산, 미리스트산, 스테아르산, 베헨산, 운데칸산, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 올레산 등을 들 수 있다.
- [0156] 방향족 모노카르복실산의 구체예로서는, 벤조산, 신남산, 나프토산, 톨루일산, 에틸벤조산, 프로필벤조산, 이소프로필벤조산, 부틸벤조산, 이소부틸벤조산, 제2부틸벤조산, 제3부틸벤조산, 메톡시벤조산, 에톡시벤조산, 프로폭시벤조산, 이소프로폭시벤조산, 부톡시벤조산, 이소부톡시벤조산, 제2부톡시벤조산, 제3부톡시벤조산, 아미노벤조산, N-메틸아미노벤조산, N-에틸아미노벤조산, N-프로필아미노벤조산, N-이소프로필아미노벤조산, N-부틸아미노벤조산, N-이소부틸아미노벤조산, N-제2부틸아미노벤조산, N-제3부틸아미노벤조산, N,N-디메틸아미노벤조산, N,N-디에틸아미노벤조산, 니트로벤조산 및 플루오로벤조산 등을 들 수 있다.
- [0157] 이상의 카르복실산류 중, 방향족 폴리카르복실산, 지방족 모노카르복실산, 방향족 카르복실산이 바람직하게 이용되며, 구체적으로는 프탈산, 포름산, 옥틸산이 바람직하게 이용된다.
- [0158] 술폰산으로서, 지방족 술폰산과 방향족 술폰산으로 분류할 수 있고, 이하의 화합물을 들 수 있다.
- [0159] 지방족 술폰산 중에서도 1가의 포화 지방족 술폰산의 구체예로서는, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 이소프로필술폰산, 부탄술폰산, 이소부틸술폰산, tert-부틸술폰산, 펜탄술폰산, 이소펜틸술폰산, 헥산술폰산, 노난술폰산, 데칸술폰산, 운데칸술폰산, 도데칸술폰산, 트리데칸술폰산, 테트라데칸술폰산, n-옥틸술폰산, 도데실술폰산 및 세틸술폰산 등을 들 수 있다.
- [0160] 지방족 술폰산은 불포화 지방족 술폰산일 수도 있고, 1가의 불포화 지방족 술폰산의 구체예로서는, 에틸렌술폰산 및 1-프로펜-1-술폰산 등을 들 수 있다.
- [0161] 지방족 술폰산 중에서도 2가 이상의 지방족 술폰산의 구체예로서는, 메티오닌산, 1,1-에탄디술폰산, 1,2-에탄디술폰산, 1,1-프로판디술폰산, 1,3-프로판디술폰산 및 폴리비닐술폰산 등을 들 수 있다.
- [0162] 지방족 술폰산은 수산기를 갖는 옥시 지방족 술폰산일 수도 있고, 옥시 지방족 술폰산의 구체예로서는 이세티온산 및 3-옥시-프로판술폰산 등을 들 수 있다.
- [0163] 지방족 술폰산은 술포 지방족 카르복실산일 수도 있고, 술포 지방족 카르복실산의 구체예로서는 술포아세트산 및 술포숙신산 등을 들 수 있다.

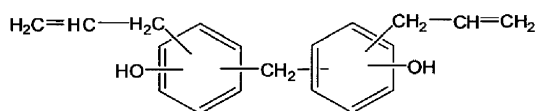
- [0164] 지방족 술폰산은 술폰 지방족 카르복실산에스테르일 수도 있고, 술폰 지방족 카르복실산에스테르의 구체예로서는 디(2-에틸헥실)술폰숙신산 등을 들 수 있다.
- [0165] 지방족 술폰산은 플루오로술폰산일 수도 있고, 플루오로술폰산의 구체예로서는, 트리플루오로메탄술폰산, 퍼플루오로에탄술폰산, 퍼플루오로프로판술폰산, 퍼플루오로이소프로필술폰산, 퍼플루오로부탄술폰산, 퍼플루오로이소부틸술폰산, 퍼플루오로tert-부틸술폰산, 퍼플루오로펜탄술폰산, 퍼플루오로이소펜틸술폰산, 퍼플루오로헥산술폰산, 퍼플루오로노난술폰산, 퍼플루오로데칸술폰산, 퍼플루오로운데칸술폰산, 퍼플루오로도데칸술폰산, 퍼플루오로트리데칸술폰산, 퍼플루오로테트라데칸술폰산, 퍼플루오로n-옥틸술폰산, 퍼플루오로도데실술폰산 및 퍼플루오로세틸술폰산 등을 들 수 있다.
- [0166] 방향족 술폰산 중에서도 1가의 방향족 술폰산의 구체예로서는, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, o-톨루엔술폰산, m-톨루엔술폰산, o-크실렌-4-술폰산, m-크실렌-4-술폰산, 4-에틸벤젠술폰산, 4-프로필벤젠술폰산, 4-부틸벤젠술폰산, 4-도데실벤젠술폰산, 4-옥틸벤젠술폰산, 2-메틸-5-이소프로필벤젠술폰산, 2-나프탈렌술폰산, 부틸나프탈렌술폰산, t-부틸나프탈렌술폰산, 2,4,5-트리클로로벤젠술폰산, 벤질술폰산 및 페닐에탄술폰산 등을 들 수 있다.
- [0167] 방향족 술폰산 중에서도 2가 이상의 방향족 술폰산의 구체예로서는, m-벤젠디술폰산, 1,4-나프탈렌디술폰산, 1,5-나프탈렌디술폰산, 1,6-나프탈렌디술폰산, 2,6-나프탈렌디술폰산, 2,7-나프탈렌디술폰산, 1,3,6-나프탈렌트리술폰산 및 술폰화 폴리스티렌 등을 들 수 있다.
- [0168] 방향족 술폰산은 옥시 방향족 술폰산일 수도 있고, 옥시 방향족 술폰산의 구체예로서는, 페놀-2-술폰산, 페놀-3-술폰산, 페놀-4-술폰산, 아니솔-o-술폰산, 아니솔-m-술폰산, 페넨톨-o-술폰산, 페넨톨-m-술폰산, 페놀-2,4-디술폰산, 페놀-2,4,6-트리술폰산, 아니솔-2,4-디술폰산, 페넨톨-2,5-디술폰산, 2-옥시톨루엔-4-술폰산, 피로카테킨-4-술폰산, 베아트톨-4-술폰산, 레조르신-4-술폰산, 2-옥시-1-메톡시벤젠-4-술폰산, 1,2-디옥시벤젠-3,5-디술폰산, 레조르신-4,6-디술폰산, 히드로퀴논술폰산, 히드로퀴논-2,5-디술폰산 및 1,2,3-트리옥시벤젠-4-술폰산 등을 들 수 있다.
- [0169] 방향족 술폰산은 술폰 방향족 카르복실산일 수도 있고, 술폰 방향족 카르복실산의 구체예로서는, o-술폰벤조산, m-술폰벤조산, p-술폰벤조산, 2,4-디술폰벤조산, 3-술폰프탈산, 3,5-디술폰프탈산, 4-술폰이소프탈산, 2-술폰테레프탈산, 2-메틸-4-술폰벤조산, 2-메틸-3,5-디술폰벤조산, 4-프로필-3-술폰벤조산, 2,4,6-트리메틸-3-술폰벤조산, 2-메틸-5-술폰테레프탈산, 5-술폰살리실산 및 3-옥시-4-술폰벤조산 등을 들 수 있다.
- [0170] 방향족 술폰산은 티오 방향족 술폰산일 수도 있고, 티오 방향족 술폰산의 구체예로서는, 티오페놀술폰산, 티오 아니솔-4-술폰산 및 티오페넨톨-4-술폰산 등을 들 수 있다.
- [0171] 방향족 술폰산 중에서도 기타 관능기를 갖는 구체예로서는, 벤즈알데히드-o-술폰산, 벤즈알데히드-2,4-디술폰산, 아세트페논-o-술폰산, 아세트페논-2,4-디술폰산, 벤조페논-o-술폰산, 벤조페논-3,3'-디술폰산, 4-아미노페놀-3-술폰산, 안트라퀴논-1-술폰산, 안트라퀴논-2-술폰산, 안트라퀴논-1,5-디술폰산, 안트라퀴논-1,8-디술폰산, 안트라퀴논-2,6-디술폰산 및 2-메틸안트라퀴논-1-술폰산 등을 들 수 있다.
- [0172] 이상의 술폰산류 중 1가의 방향족 술폰산이 바람직하게 이용되며, 구체적으로는 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, o-톨루엔술폰산 및 m-톨루엔술폰산이 바람직하게 이용된다.
- [0173] 또한, 페놀류로서는 1 분자 중에 1개의 활성 수소를 포함하는 것의 구체예로서, 페놀, 크레졸, 에틸페놀, n-프로필페놀, 이소프로필페놀, n-부틸페놀, sec-부틸페놀, tert-부틸페놀, 시클로헥실페놀, 디메틸페놀, 메틸-tert-부틸페놀, 디-tert-부틸페놀, 클로로페놀, 브로모페놀, 니트로페놀, 메톡시페놀 및 살리실산메틸 등을 들 수 있다.
- [0174] 1 분자 중에 2개의 활성 수소를 포함하는 페놀류의 구체예로서는, 히드로퀴논, 레조르시놀, 카테콜, 메틸히드로퀴논, tert-부틸히드로퀴논, 벤질히드로퀴논, 페닐히드로퀴논, 디메틸히드로퀴논, 메틸-tert-부틸히드로퀴논, 디-tert-부틸히드로퀴논, 트리메틸히드로퀴논, 메톡시히드로퀴논, 메틸레조르시놀, tert-부틸레조르시놀, 벤질레조르시놀, 페닐레조르시놀, 디메틸레조르시놀, 메틸-tert-부틸레조르시놀, 디-tert-부틸레조르시놀, 트리메틸레조르시놀, 메톡시레조르시놀, 메틸카테콜, tert-부틸카테콜, 벤질카테콜, 페닐카테콜, 디메틸카테콜, 메틸-tert-부틸카테콜, 디-tert-부틸카테콜, 트리메틸카테콜, 메톡시카테콜, 비페놀, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸비페닐, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라-tert-부틸비페닐 등의 비페놀류, 비스페놀 A, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸비스페놀 A, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라-tert-부틸비스페놀 A, 비스페놀 F,

4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸비스페놀 F, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라-tert-부틸비스페놀 F, 비스페놀 AD, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸비스페놀 AD, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라-tert-부틸비스페놀 AD, 화학식 (XI) 내지 (XVII)로 표시되는 비스페놀류 등, 테르펜페놀, 화학식 (XVIII), (XIX)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 1 분자 중에 3개의 활성 수소를 포함하는 것의 구체예로서는, 트리히드록시벤젠 및 트리스(p-히드록시페닐)메탄 등을 들 수 있다. 1 분자 중에 4개의 활성 수소를 포함하는 것의 구체예로서, 테트라키스(p-히드록시페닐)에탄 등을 들 수 있다. 또한, 그 이외의 구체예로서, 페놀, 알킬페놀 및 할로겐화 페놀 등의 페놀류의 노볼락을 들 수 있다.

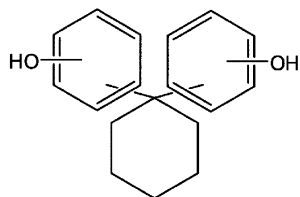
[0175] 이상의 페놀류 중, 페놀 및 페놀노볼락이 바람직하게 이용된다.

[0176] 또한, 알코올류로서는, 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,1-디메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 도데카히드로비스페놀 A, 화학식 (XX)으로 표시되는 비스페놀 A의 에틸렌옥시드 부가물, 화학식 (XXI)로 표시되는 비스페놀 A의 프로필렌옥시드 부가물, 화학식 (XXII)로 표시되는 도데카히드로비스페놀 A의 에틸렌옥시드 부가물, 화학식 (XXIII)으로 표시되는 도데카히드로비스페놀 A의 프로필렌옥시드 부가물, 글리세린, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판 등을 들 수 있다. 또한, 1 분자 중에 4개의 수산기를 포함하는 것의 구체예로서는, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.

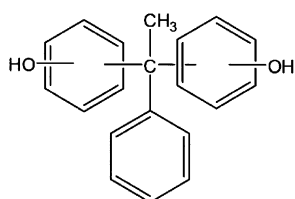
[0177] <화학식 (XI)>



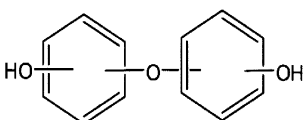
[0178] <화학식 (XII)>



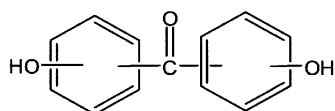
[0181] <화학식 (XIII)>



[0183] <화학식 (XIV)>

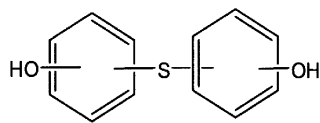


[0185] <화학식 (XV)>



[0187]

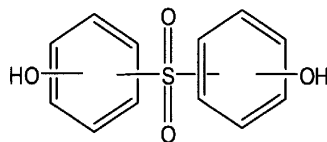
<화학식 (XVI)>



[0188]

[0189]

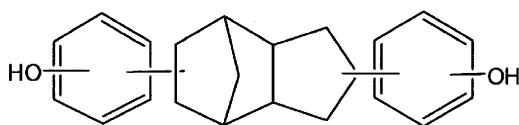
<화학식 (XVII)>



[0190]

[0191]

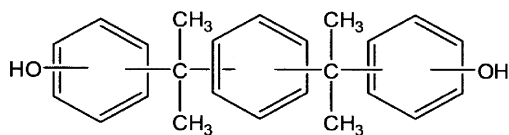
<화학식 (XVIII)>



[0192]

[0193]

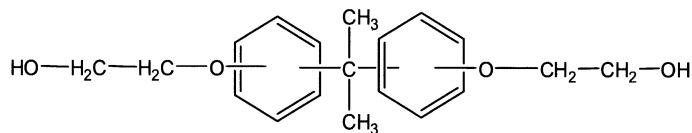
<화학식 (XIX)>



[0194]

[0195]

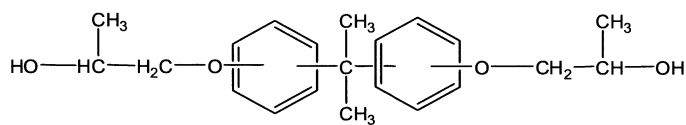
<화학식 (XX)>



[0196]

[0197]

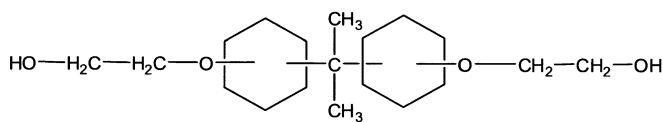
<화학식 (XXI)>



[0198]

[0199]

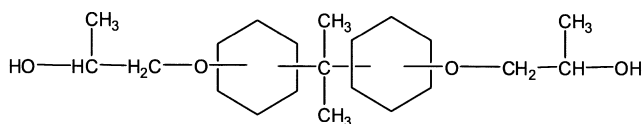
<화학식 (XXII)>



[0200]

[0201]

<화학식 (XXIII)>



[0202]

[0203]

또한, 머캅탄류로서는, 1 분자 중에 1개의 활성 수소를 포함하는 것의 구체예로서 메탄티올, 에탄티올, 1-프로판티올, 2-프로판티올, 1-부탄티올, 2-메틸-1-프로판티올, 2-부탄티올, 2-메틸-2-프로판티올, 1-펜탄티올, 1-헥산티올, 1-헵탄티올, 1-옥탄티올, 시클로펜탄티올, 시클로헥산티올, 벤질머캅탄, 벤젠티올, 톨루엔티올, 클로로벤젠티올, 브로모벤젠티올, 니트로벤젠티올 및 메톡시벤젠티올 등을 들 수 있다. 1 분자 중에 2개의 활성 수소를 포함하는 것의 구체예로서는, 1,2-에탄디티올, 1,3-프로판디티올, 1,4-부탄디티올, 1,5-펜탄디티올, 2,2'-옥시디에탄티올, 1,6-헥산디티올, 1,2-시클로헥산디티올, 1,3-시클로헥산디티올, 1,4-시클로헥산디티올, 1,2-벤젠디티올, 1,3-벤젠디티올 및 1,4-벤젠디티올 등을 들 수 있다.

[0204]

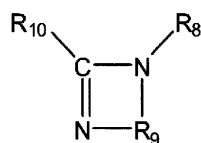
또한, 1,3-디카르보닐 화합물류로서는, 2,4-펜타디온, 3-메틸-2,4-펜타디온, 3-에틸-2,4-펜타디온, 3,5-헵타디온, 4,6-노난디온, 2,6-디메틸-3,5-헵타디온, 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타디온, 1-페닐-1,3-부탄디온, 1,3-디페닐-1,3-프로판디온, 1,3-시클로펜타디온, 2-메틸-1,3-시클로펜타디온, 2-에틸-1,3-시클로펜타디온, 1,3-시클로헥산디온, 2-메틸-1,3-시클로헥산디온, 2-에틸-1,3-시클로헥산디온, 1,3-인단디온, 아세토아세트산에틸 및 말론산디에틸 등을 들 수 있다.

[0205]

본 발명에서 이용되는, (B1) 분자량이 100g/mol 이상인 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염은, 하기 화학식 (III), 하기 화학식 (IV), 하기 화학식 (V) 또는 하기 화학식 (VI)으로 표시되는 화합물이 적어도 1개 이상의 분지 구조를 가지며 적어도 1개 이상의 수산기를 포함한다.

[0206]

<화학식 (III)>



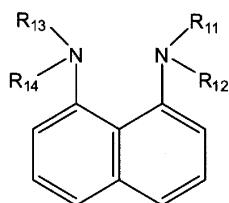
[0207]

[0208]

(화학식 중, R₈은 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R₉는 탄소수 3 내지 22의 알킬렌기이고, 불포화기를 포함할 수도 있고, R₁₀은 수소 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내거나, 또는 R₈과 R₁₀은 결합하여 탄소수 2 내지 11의 알킬렌기를 형성함)

[0209]

<화학식 (IV)>



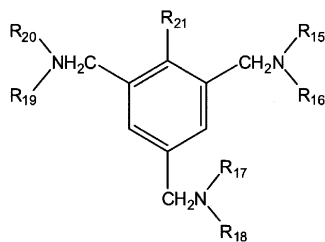
[0210]

[0211]

(화학식 중, R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타냄)

[0212]

<화학식 (V)>



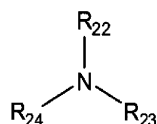
[0213]

[0214]

(화학식 중, R₁₅ 내지 R₂₀은 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R₂₁은 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기, 수산기 중 어느 하나를 나타냄)

[0215]

<화학식 (VI)>



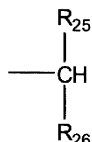
[0216]

[0217]

(화학식 중, R₂₂ 내지 R₂₄는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, R₂₂ 내지 R₂₄ 중 어느 하나에, 화학식 (VII) 또는 (VIII)로 표시되는 분지 구조를 포함함)

[0218]

<화학식 (VII)>



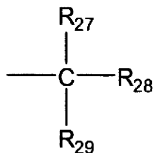
[0219]

[0220]

(화학식 중, R₂₅, R₂₆은 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기, 수산기 중 어느 하나를 나타냄)

[0221]

<화학식 (VIII)>



[0222]

[0223]

(화학식 중, R₂₇ 내지 R₂₉는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기, 수산기 중 어느 하나를 나타냄)

[0224]

본 발명에서, 화학식 (VI)으로 표시되는 화합물은 적어도 1개 이상의 분지 구조를 가지며 적어도 1개 이상의 수산기를 포함할 필요가 있다. 또한, 적어도 2개 이상의 분지 구조를 갖는 것이 바람직하고, 3개 이상의 분지 구

조를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 분자 구조를 가짐으로써 입체 장애성이 높아져서, 에폭시환끼리의 반응을 억제하여 탄소 섬유 표면의 관능기와 에폭시의 반응 촉진 효과를 높일 수 있다. 또한, 적어도 1개 이상의 수산기를 가짐으로써 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기에 대한 상호 작용이 높아져, 효율적으로 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기의 수소 이온을 인출하여 에폭시와의 반응성을 높일 수 있다.

[0225] 본 발명에서, 상기 화학식 (III) 내지 (V)의 R_8 , R_{11} 내지 R_{20} 은 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나이다. 탄소수를 1 내지 22 사이로 함으로써, 분자 구조의 입체 장애가 적절히 작아 반응 촉진 효과가 높아져서 계면 접착성이 향상된다. 보다 바람직하게는 1 내지 14의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 8의 범위 내이다. 한편, 탄소수가 22를 초과하는 경우, 분자 구조의 입체 장애가 약간 커서 반응 촉진 효과가 낮아지는 경우가 있다.

[0226] 본 발명에서, 상기 화학식 (V)의 R_{21} 은 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기, 수산기 중 어느 하나이다. 탄소수를 1 내지 22 사이로 함으로써, 분자 구조의 입체 장애가 적절히 작아 반응 촉진 효과가 높아져서 계면 접착성이 향상된다. 보다 바람직하게는 1 내지 14의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 8의 범위 내이다. 한편, 탄소수가 22를 초과하는 경우, 분자 구조의 입체 장애가 약간 커서 반응 촉진 효과가 낮아지는 경우가 있다.

[0227] 본 발명에서, 상기 화학식 (III)의 R_9 는 탄소수 3 내지 22의 알킬렌기이고, 불포화기를 포함할 수도 있다. 탄소수를 3 내지 22 사이로 함으로써, 분자 구조의 입체 장애가 적절히 작아 반응 촉진 효과가 높아져서 계면 접착성이 향상된다. 보다 바람직하게는 3 내지 14의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 8의 범위 내이다. 한편, 탄소수가 22를 초과하는 경우, 분자 구조의 입체 장애가 약간 커서 반응 촉진 효과가 낮아지는 경우가 있다.

[0228] 본 발명에서, 상기 화학식 (III)의 R_{10} 은 수소 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나이다. 탄소수를 1 내지 22의 사이로 함으로써, 분자 구조의 입체 장애가 적절히 작아 반응 촉진 효과가 높아져서 계면 접착성이 향상된다. 보다 바람직하게는 1 내지 14의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 8의 범위 내이다. 한편, 탄소수가 22를 초과하는 경우, 분자 구조의 입체 장애가 약간 커서 반응 촉진 효과가 낮아지는 경우가 있다.

[0229] 본 발명에서, 상기 화학식 (VI)의 R_{22} 내지 R_{24} 는 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나이고, R_{22} 내지 R_{24} 중 어느 하나에, 화학식 (VII) 또는 (VIII)로 표시되는 분자 구조를 포함한다. 탄소수를 1 내지 22의 사이로 함으로써, 분자 구조의 입체 장애가 적절히 작아 반응 촉진 효과가 높아져서 계면 접착성이 향상된다. 보다 바람직하게는 1 내지 14의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 8의 범위 내이다. 한편, 탄소수가 22를 초과하는 경우, 분자 구조의 입체 장애가 약간 커서 반응 촉진 효과가 낮아지는 경우가 있다.

[0230] 여기서 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기란, 탄소 원자와 수소 원자만으로 이루어지는 기로, 포화 탄화수소기 및 불포화 탄화수소기 중 어느 것이라도 되고, 환 구조를 포함할 수도 포함하지 않을 수도 있다. 탄화수소기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 올레일기, 도코실기, 벤질기 및 페닐기 등을 들 수 있다.

[0231] 또한, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기로서는, 직쇄상의 것으로서, 예를 들면 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 부톡시메틸기, 페녹시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, 프로폭시에틸기, 부톡시에틸기, 페녹시에틸기, 메톡시에톡시메틸기, 메톡시에톡시에틸기, 폴리에틸렌글리콜기 및 폴리프로필렌글리콜기 등의 폴리에테르기를 들 수 있다. 환상의 것으로서, 예를 들면 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란, 옥세판, 1,3-디옥솔란 등을 들 수 있다.

[0232] 또한, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기로서는, 예를 들면 아세톡시메틸기, 아세톡시에틸기, 아세톡시프로필기, 아세톡시부틸기, 메타크로일옥시에틸기 및 벤조일옥시에틸기 등을 들 수 있다.

- [0233] 또한, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기로서는, 예를 들면 히드록시메틸기, 히드록시에틸기, 히드록시프로필기, 히드록시부틸기, 히드록시펜틸기, 히드록시헥실기, 히드록시시클로헥실기, 히드록시옥틸기, 히드록시데실기, 히드록시도데실기, 히드록시테트라데실기, 히드록시헥사데실기, 히드록시옥타데실기, 히드록시올레일기 및 히드록시도코실기 등을 들 수 있다.
- [0234] 본 발명에서, 상기 화학식 (III)으로 표시되는 화합물의 구체예로서, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센(DBU), 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨(DBN), 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 및 5,6-디부틸아미노-1,8-디아자-비시클로[5,4,0]운데센-7(DBA) 또는 이들의 염을 들 수 있다. DBU 염으로서, 구체적으로는, DBU의 페놀염(U-CAT SA1, 산아프로 가부시끼가이샤 제조), DBU의 옥틸산염(U-CAT SA102, 산아프로 가부시끼가이샤 제조), DBU의 p-톨루엔술포산염(U-CAT SA506, 산아프로 가부시끼가이샤 제조), DBU의 포름산염(U-CAT SA603, 산아프로 가부시끼가이샤 제조), DBU의 오르토프탈산염(U-CAT SA810), 및 DBU의 페놀노볼락 수지염(U-CAT SA810, SA831, SA841, SA851, 881, 산아프로 가부시끼가이샤 제조) 등을 들 수 있다.
- [0235] 본 발명에서, 상기 화학식 (III)으로 표시되는 화합물이 탄소 함유의 카르복실기 및 수산기 등의 산소 함유 관능기의 수소 이온을 인출하여 열가소성 수지와 친핵 반응을 촉진시킨다는 관점에서, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨 또는 그의 염, 또는 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센 또는 그의 염인 것이 바람직하다. 상기 화학식 (III)으로 표시되는 화합물은 환상 구조를 갖고 있기 때문에, 동일하게 환상의 탄소망 면을 갖는 탄소 함유와의 친화성이 높아진다고 생각되며, 이것이 탄소 함유 표면의 산소 함유 관능기의 수소 이온의 인출을 효율적이면서도 효과적으로 행하는 것을 가능하게 하고 있다고 생각된다.
- [0236] 본 발명에서, 상기 화학식 (IV)로 표시되는 화합물의 구체예로서, 예를 들면 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌, 1,8-비스(디에틸아미노)나프탈렌, 1,8-비스(디프로필아미노)나프탈렌, 1,8-비스(디부틸아미노)나프탈렌, 1,8-비스(디펜틸아미노)나프탈렌, 1,8-비스(디헥실아미노)나프탈렌, 1-디메틸아미노-8-메틸아미노-퀴놀리진, 1-디메틸아미노-7-메틸-8-메틸아미노-퀴놀리진, 1-디메틸아미노-7-메틸-8-메틸아미노-이소퀴놀린, 7-메틸-1,8-메틸아미노-2,7-나프틸리딘 및 2,7-디메틸-1,8-메틸아미노-2,7-나프틸리딘 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌인 것이 바람직하다.
- [0237] 본 발명에서, 상기 화학식 (V)로 표시되는 화합물의 구체예로서, 예를 들면 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디에틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디프로필아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디부틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디펜틸아미노메틸)페놀 및 2,4,6-트리스(디헥실아미노메틸)페놀 등을 들 수 있다.
- [0238] 본 발명에서, 상기 화학식 (VI)로 표시되는 화합물의 구체예로서, 디이소부틸메탄올아민, 디터셔리부틸메탄올아민, 디(2-에틸헥실)메탄올아민, 디이소프로필메탄올아민, 디이소부틸메탄올아민, 디터셔리부틸메탄올아민, 디(2-에틸헥실)메탄올아민, 디이소프로필프로판올아민, 디이소부틸프로판올아민, 디터셔리부틸프로판올아민, 디(2-에틸헥실)프로판올아민, 이소프로필디메탄올아민, 이소부틸디메탄올아민, 터셔리부틸디메탄올아민, (2-에틸헥실)디메탄올아민, 이소프로필디메탄올아민, 이소부틸디메탄올아민, 터셔리부틸디메탄올아민, (2-에틸헥실)디메탄올아민, 디메틸이소프로판올아민, 디에틸이소프로판올아민, 메틸디이소프로판올아민, 에틸디이소프로판올아민, 프로필디이소프로판올아민, 부틸디이소프로판올아민, 트리이소프로판올아민을 들 수 있다.
- [0239] 본 발명에서, 상기 화학식 (VI)로 표시되는 화합물이 트리이소프로판올아민 또는 그의 염인 것이 바람직하다. 트리이소프로판올아민은 3개의 수산기를 갖고 있기 때문에 탄소 함유 표면의 산소 함유 관능기에 대한 상호 작용이 높아져서, 효율적으로 탄소 함유 표면의 산소 함유 관능기의 양성자를 인출하여 에폭시와의 반응성을 높일 수 있다. 또한, 3개의 분지 구조를 갖고 있기 때문에 입체 장애성이 높아져서, 에폭시환끼리의 반응을 억제하여 탄소 함유 표면의 산소 함유 관능기와 에폭시의 반응성을 높일 수 있다.
- [0240] 본 발명에서, (B1)의 3급 아민 화합물은 그의 공액산의 산해리 상수(pKa)가 9 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 11 이상인 것이다. 산해리 상수(pKa)가 9 이상인 경우, 탄소 함유 표면의 관능기와 에폭시의 반응이 촉진되어 접착 향상 효과가 커진다. 이러한 3급 아민 화합물로서 구체적으로는 DBU(pKa 12.5), DBN(pKa 12.7)이나 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌(pKa 12.3) 등이 해당된다.
- [0241] 본 발명에서, (B1)의 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염은 비점이 160℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 160 내지 350℃의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 160 내지 260℃의 범위 내이다. 비점이 160℃ 미만인 경우, 탄소 함유 강화 열가소성 수지 조성물을 제조하는 과정에서 휘발이 심해져서 반응 촉진 효과가 저하되는 경우가 있다.
- [0242] 본 발명에서 이용되는 (B1)의 3급 아민 화합물 및/또는 3급 아민염으로서, 지방족 3급 아민류, 방향족 함유

지방족 3급 아민류, 방향족 3급 아민류 및 복소환식 3급 아민류와, 이들의 염을 들 수 있다. 다음에 구체예를 든다.

[0243]

지방족 3급 아민류의 구체예로서는, 예를 들면 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리아소프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리스클로헥실아민, 트리옥틸아민, 디메틸프로필아민, 디메틸부틸아민, 디메틸펜틸아민, 디메틸헥실아민, 디메틸시클로헥실아민, 디메틸옥틸아민, 디메틸데실아민, 디메틸도데실아민, 디메틸테트라데실아민, 디메틸헥사데실아민, 디메틸옥타데실아민, 디메틸올레일아민, 디메틸도코실아민, 디메틸프로필아민, 디메틸부틸아민, 디메틸펜틸아민, 디메틸헥실아민, 디메틸시클로헥실아민, 디메틸옥틸아민, 디메틸데실아민, 디메틸도데실아민, 디메틸테트라데실아민, 디메틸헥사데실아민, 디메틸옥타데실아민, 디메틸올레일아민, 디메틸도코실아민, 디프로필메틸아민, 디이소프로필메틸아민, 디프로필에틸아민, 디프로필부틸아민, 디부틸메틸아민, 디부틸에틸아민, 디부틸프로필아민, 디헥실메틸아민, 디헥실에틸아민, 디헥실프로필아민, 디헥실부틸아민, 디시클로헥실메틸아민, 디시클로헥실에틸아민, 디시클로헥실프로필아민, 디시클로헥실부틸아민, 디옥틸메틸아민, 디옥틸에틸아민, 디옥틸프로필아민, 디데실메틸아민, 디데실에틸아민, 디데실프로필아민, 디데실부틸아민, 디도데실메틸아민, 디도데실에틸아민, 디도데실프로필아민, 디도데실부틸아민, 디테트라데실메틸아민, 디테트라데실에틸아민, 디테트라데실프로필아민, 디테트라데실부틸아민, 디헥사데실메틸아민, 디헥사데실에틸아민, 디헥사데실프로필아민, 디헥사데실부틸아민, 트리메탄올아민, 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민, 트리부탄올아민, 트리헥산올아민, 디에틸메탄올아민, 디프로필메탄올아민, 디이소프로필메탄올아민, 디부틸메탄올아민, 디이소부틸메탄올아민, 디터셔리부틸메탄올아민, 디(2-에틸헥실)메탄올아민, 디메틸에탄올아민, 디에틸에탄올아민, 디프로필에탄올아민, 디이소프로필에탄올아민, 디부틸에탄올아민, 디이소부틸에탄올아민, 디터셔리부틸에탄올아민, 디(2-에틸헥실)에탄올아민, 디메틸프로판올아민, 디에틸프로판올아민, 디프로필프로판올아민, 디이소프로필프로판올아민, 디부틸프로판올아민, 디이소부틸프로판올아민, 디터셔리부틸프로판올아민, 디(2-에틸헥실)프로판올아민, 메틸디메탄올아민, 에틸디메탄올아민, 프로필디메탄올아민, 이소프로필디메탄올아민, 부틸디메탄올아민, 이소부틸디메탄올아민, 터셔리부틸디메탄올아민, (2-에틸헥실)디메탄올아민, 메틸디에탄올아민, 에틸디에탄올아민, 프로필디에탄올아민, 이소프로필디에탄올아민, 부틸디에탄올아민, 이소부틸디에탄올아민, 터셔리부틸디에탄올아민, (2-에틸헥실)디에탄올아민, 디메틸아미노에톡시에탄올 등을 들 수 있다.

[0244]

지방족 3급 아민류는 3급 아민을 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물일 수도 있고, 3급 아민을 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물로서, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판디아민, N,N,N',N'-테트라에틸-1,3-프로판디아민, N,N-디에틸-N',N'-디메틸-1,3-프로판디아민, 테트라메틸-1,6-헥사디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르 및 트리메틸아미노에틸에탄올아민 등을 들 수 있다.

[0245]

방향족 함유 지방족 3급 아민류의 구체예로서는, 예를 들면 N,N'-디메틸벤질아민, N,N'-디에틸벤질아민, N,N'-디프로필벤질아민, N,N'-디부틸벤질아민, N,N'-디헥실벤질아민, N,N'-디시클로헥실벤질아민, N,N'-디옥틸벤질아민, N,N'-디도데실벤질아민, N,N'-디올레일벤질아민, N,N'-디벤질메틸아민, N,N'-디벤질에틸아민, N,N'-디벤질프로필아민, N,N'-디벤질부틸아민, N,N'-디벤질헥실아민, N,N'-디벤질시클로헥실아민, N,N'-디벤질옥틸아민, N,N'-디벤질도데실아민, N,N'-디벤질올레일아민, 트리벤질아민, N,N'-메틸에틸벤질아민, N,N'-메틸프로필벤질아민, N,N'-메틸부틸벤질아민, N,N'-메틸헥실벤질아민, N,N'-메틸시클로헥실벤질아민, N,N'-메틸옥틸벤질아민, N,N'-메틸도데실벤질아민, N,N'-메틸올레일벤질아민, N,N'-메틸헥사데실벤질아민, N,N'-메틸옥타데실벤질아민, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디에틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디프로필아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디부틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디펜틸아미노메틸)페놀 및 2,4,6-트리스(디헥실아미노메틸)페놀 등을 들 수 있다.

[0246]

방향족 3급 아민류의 구체예로서는, 예를 들면 트리페닐아민, 트리(메틸페닐)아민, 트리(에틸페닐)아민, 트리(프로필페닐)아민, 트리(부틸페닐)아민, 트리(헥실페닐)아민, 트리(벤질페닐)아민, 디페닐메틸아민, 디페닐에틸아민, 디페닐프로필아민, 디페닐부틸아민, 디페닐헥실아민, 디페닐시클로헥실아민, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, N,N-디프로필아닐린, N,N-디부틸아닐린, N,N-디헥실아닐린, N,N-디시클로헥실아닐린, (메틸페닐)디메틸아민, (에틸페닐)디메틸아민, (프로필페닐)디메틸아민, (부틸페닐)디메틸아민, 비스(메틸페닐)메틸아민, 비스(에틸페닐)메틸아민, 비스(프로필페닐)메틸아민, 비스(부틸페닐)메틸아민, N,N-디(히드록시에틸)아닐린, N,N-디(히드록시프로필)아닐린, N,N-디(히드록시부틸)아닐린 및 디이소프로판올-p-톨루이딘 등을 들 수 있다.

[0247]

복소환식 3급 아민류의 구체예로서는, 예를 들면 피콜린, 이소퀴놀린, 퀴놀린 등의 피리딘계 화합물, 이미다졸계 화합물, 피라졸계 화합물, 모르폴린계 화합물, 피페라진계 화합물, 피페리딘계 화합물, 피롤리딘계 화합물,

시클로아미딘계 화합물, 및 양성자 스폰지 유도체, 힌더드아민계 화합물을 들 수 있다.

[0248] 피리딘계 화합물로서는, N,N-디메틸-4아미노피리딘, 비피리딘 및 2,6-루티딘 등을 들 수 있다. 이미다졸계 화합물로서는, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸류트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸류트리멜리테이트, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-(2-히드록시에틸)이미다졸, 1-벤질-2-포르밀이미다졸, 1-벤질-이미다졸 및 1-알릴이미다졸 등을 들 수 있다. 피라졸계 화합물로서는, 피라졸이나 1,4-디메틸피라졸 등을 들 수 있다. 모르폴린계 화합물로서는, 4-(2-히드록에틸)모르폴린, N-에틸모르폴린, N-메틸모르폴린 및 2,2'-디모르폴린디에틸에테르 등을 들 수 있다. 피페라진계 화합물로서는, 1-(2-히드록시에틸)피페라진이나 N,N-디메틸피페라진 등을 들 수 있다. 피페리딘계 화합물로서는, N-(2-히드록시에틸)피페리딘, N-에틸피페리딘, N-프로필피페리딘, N-부틸피페리딘, N-헥실피페리딘, N-시클로헥실피페리딘 및 N-옥틸피페리딘 등을 들 수 있다. 피롤리딘계 화합물로서는, N-부틸피롤리딘 및 N-옥틸피롤리딘 등을 들 수 있다. 시클로아미딘계 화합물로서는, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센(DBU), 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨(DBN), 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 및 5,6-디부틸아미노-1,8-디아자-비시클로[5,4,0]운데센-7(DBA)을 들 수 있다. 그 밖의 복소환식 아민류로서, 헥사메틸렌테트라민, 헥사에틸렌테트라민 및 헥사프로필테트라민을 들 수 있다.

[0249] 상기한 DBU 염으로서, 구체적으로 DBU의 페놀염(U-CAT SA1, 산아프로 가부시끼가이샤 제조), DBU의 옥틸산염(U-CAT SA102, 산아프로 가부시끼가이샤 제조), DBU의 p-톨루엔술포산염(U-CAT SA506, 산아프로 가부시끼가이샤 제조), DBU의 포름산염(U-CAT SA603, 산아프로 가부시끼가이샤 제조), DBU의 오르토프탈산염(U-CAT SA810), 및 DBU의 페놀노블락 수지염(U-CAT SA810, SA831, SA841, SA851, 881, 산아프로 가부시끼가이샤 제조) 등을 들 수 있다.

[0250] 상기 양성자 스폰지 유도체의 구체예로서는, 예를 들면 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌, 1,8-비스(디에틸아미노)나프탈렌, 1,8-비스(디프로필아미노)나프탈렌, 1,8-비스(디부틸아미노)나프탈렌, 1,8-비스(디펜틸아미노)나프탈렌, 1,8-비스(디헥실아미노)나프탈렌, 1-디메틸아미노-8-메틸아미노-퀴놀리진, 1-디메틸아미노-7-메틸-8-메틸아미노-퀴놀리진, 1-디메틸아미노-7-메틸-8-메틸아미노-이소퀴놀린, 7-메틸-1,8-메틸아미노-2,7-나프틸리딘 및 2,7-디메틸-1,8-메틸아미노-2,7-나프틸리딘 등을 들 수 있다.

[0251] 이들 3급 아민 화합물 및 3급 아민염 중에서도, 탄소 함유 표면의 산소 함유 관능기와 에폭시 수지의 반응 촉진 효과가 높으며 에폭시화반응의 반응을 억제할 수 있다는 관점에서, 트리이소프로필아민, 디부틸에탄올아민, 디에틸에탄올아민, 트리이소프로판올아민, 디이소프로필에틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 2,6-루티딘, DBU, DBU 염, DBN, DBN 염 및 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌이 바람직하게 이용된다.

[0252] 또한, 힌더드아민계 화합물로서는, 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)(예를 들면, LA-52(ADEKA사 제조)), 세바스산비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)(예를 들면, LA-72(ADEKA사 제조), TINUVIN 765(BASF사 제조)), 탄산=비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-운데실옥시피페리딘-4-일)(예를 들면, LA-81(ADEKA사 제조)), 메타크릴산1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐(예를 들면, LA-82(ADEKA사 제조)), 말론산-2-((4-메톡시페닐)메틸렌), 1,3-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)에스테르, Chimassorb 119, 2-도데실-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)숙신이미드, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산1-헥사데실2,3,4-트리스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐), 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산1,2,3-트리스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)4-트리데실, 데칸2산1-메틸10-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐), 4-(에테닐옥시)-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 2-((3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)메틸)-2-부틸프로판2산비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐), 4-히드록시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, LA-63P(ADEKA사 제조), LA-68(ADEKA사 제조), TINUVIN 622LD(BASF사 제조), TINUVIN 144(BASF사 제조) 등을 들 수 있다.

[0253] 이들 3급 아민 화합물과 3급 아민염은 단독으로 사용할 수도 있고, 복수종을 병용할 수도 있다.

[0254] 다음으로, (B2)에 대해서 설명한다.

[0255] 본 발명에서 이용되는 (B2) 상기한 화학식 (I) 또는 (II) 중 어느 하나로 표시되는, 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염은, (A) 에폭시 화합물 100질량부에 대하여 0.1 내지 25질량부 배합할 필요가 있고, 0.1 내지 10질량부 배합하는 것이 바람직하고, 0.1 내지 8질량부 배합하는 것이 보다 바람직하다. 배합량이 0.1질량부 미만이면, (A) 에폭시 화합물과 탄소 함유 표면의 산소 함유 관능기 사이의 공유 결합 형성이 촉진되지 않아, 탄소 함유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 불충분해진다. 한편, 배합량이 25질량부를 초과하면, (B2)가 탄소 함유 표면을

덜어 공유 결합 형성이 저해되어, 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 불충분해진다.

[0256] 본 발명에서 이용되는 (B2) 상기한 화학식 (I) 또는 (II) 중 어느 하나로 표시되는, 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염의 배합에 의해 공유 결합 형성이 촉진되는 메커니즘은 명확하지 않지만, 특정한 구조를 갖는 4급 암모늄염만으로 이러한 효과가 얻어진다. 따라서, 상기 화학식 (I) 또는 (II)의 R_1 내지 R_5 가 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나일 것이 요구된다. 탄소수가 23 이상이 되면, 이유는 명확하지 않지만 계면 접착성이 불충분해진다.

[0257] 여기서, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기란 탄소 원자와 수소 원자만으로 이루어지는 기로, 포화 탄화수소기 및 불포화 탄화수소기 중 어느 것이라도 되고, 환 구조를 포함할 수도 포함하지 않을 수도 있다. 탄화수소기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 올레일기, 도코실기, 벤질기 및 페닐기 등을 들 수 있다.

[0258] 또한, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기로서는, 예를 들면 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 부톡시메틸기, 페녹시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, 프로폭시에틸기, 부톡시에틸기, 페녹시에틸기, 메톡시에톡시메틸기, 메톡시에톡시에틸기, 폴리에틸렌글리콜기 및 폴리프로필렌글리콜기 등의 폴리에테르기를 들 수 있다.

[0259] 또한, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기로서는, 예를 들면 아세톡시메틸기, 아세톡시에틸기, 아세톡시프로필기, 아세톡시부틸기, 메타크로일옥시에틸기 및 벤조일옥시에틸기 등을 들 수 있다.

[0260] 또한, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기로서는, 예를 들면 히드록시메틸기, 히드록시에틸기, 히드록시프로필기, 히드록시부틸기, 히드록시펜틸기, 히드록시헥실기, 히드록시시클로헥실기, 히드록시옥틸기, 히드록시데실기, 히드록시도데실기, 히드록시테트라데실기, 히드록시헥사데실기, 히드록시옥타데실기, 히드록시올레일기, 히드록시도코실기 등을 들 수 있다.

[0261] 그 중에서도, (B2) 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염의 R_1 내지 R_6 의 탄소수는 1 내지 14의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 8의 범위 내이다. 탄소수가 14 미만이면, 4급 암모늄염이 반응 촉진제로서 기능할 때에, 입체 장애가 적절히 작아 반응 촉진 효과가 높아져서 계면 접착성이 더욱 향상된다.

[0262] 또한, 본 발명에서 상기 화학식 (I)로 표시되는 (B2) 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염의 R_3 과 R_4 의 탄소수는 2 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 이상이고, 더욱 바람직하게는 4 이상이다. 탄소수가 2 이상이면, 4급 암모늄염이 개시제로서 기능하는 것으로 인한 에폭시 수지의 단독 중합이 억제되어, 계면 접착성이 더욱 향상된다.

[0263] 또한, 본 발명에서 상기 화학식 (II)로 표시되는 (B2) 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염의 R_6 과 R_7 은 각각 수소, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기 중 어느 하나인 것이 바람직하다. 수소 또는 탄소수가 8 미만이면, 분자 중에서의 활성 부위의 비율이 높아 소량으로도 큰 계면 접착성 향상 효과가 얻어진다.

[0264] 본 발명에서, (B2) 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염의 양이온 부위의 분자량은 100 내지 400g/mol의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 내지 300g/mol의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 100 내지 200g/mol의 범위 내이다. 양이온 부위의 분자량이 100g/mol 이상이면, 열 처리 중에도 휘발이 억제되어 소량으로도 큰 계면 접착성 향상 효과가 얻어진다. 한편, 양이온 부위의 분자량이 400g/mol 이하이면, 분자 중에서의 활성 부위의 비율이 높아 역시 소량으로도 큰 계면 접착성 향상 효과가 얻어진다.

[0265] 본 발명에서, 상기 화학식 (I)로 표시되는 4급 암모늄염의 양이온 부위로서는, 예를 들면 테트라메틸암모늄, 에틸트리메틸암모늄, 트리메틸프로필암모늄, 부틸트리메틸암모늄, 트리메틸펜틸암모늄, 헥실트리메틸암모늄, 시클로헥실트리메틸암모늄, 트리메틸옥틸암모늄, 데실트리메틸암모늄, 도데실트리메틸암모늄, 테트라데실트리메틸암모늄, 헥사데실트리메틸암모늄, 트리메틸옥타데실암모늄, 트리메틸올레일암모늄, 도코실트리메틸암모늄, 벤질트리메틸암모늄, 트리메틸페닐암모늄, 디에틸디메틸암모늄, 디메틸디프로필암모늄, 디부틸디메틸암모늄, 디메틸디펜틸암모늄, 디헥실디메틸암모늄, 디시클로헥실디메틸암모늄, 디메틸디옥틸암모늄, 디데실디메틸암모늄, 에틸데실디메틸암모늄, 디도데실디메틸암모늄, 에틸도데실디메틸암모늄, 디테트라데실디메틸암모늄, 에틸테트라데실디메틸암모늄, 디헥사데실디메틸암모늄, 에틸헥사데실디메틸암모늄, 디메틸디옥타데실암모늄, 에틸옥타데실디메틸암모늄, 디메틸디올레일암모늄, 에틸디메틸올레일암모늄, 디도코실디메틸암모늄, 도코실에틸디메틸암모늄, 디벤

질디메틸암모늄, 벤질에틸디메틸암모늄, 벤질디메틸프로필암모늄, 벤질부틸디메틸암모늄, 벤질데실디메틸암모늄, 벤질도데실디메틸암모늄, 벤질테트라데실디메틸암모늄, 벤질헥사데실디메틸암모늄, 벤질옥타데실디메틸암모늄, 벤질디메틸올레일암모늄, 디메틸디페닐암모늄, 에틸디메틸페닐암모늄, 디메틸프로필페닐암모늄, 부틸디메틸페닐암모늄, 데실디메틸페닐암모늄, 도데실디메틸페닐암모늄, 테트라데실디메틸페닐암모늄, 헥사데실디메틸페닐암모늄, 디메틸옥타데실페닐암모늄, 디메틸올레일페닐암모늄, 테트라에틸암모늄, 트리에틸메틸암모늄, 트리에틸프로필암모늄, 부틸트리에틸암모늄, 트리에틸펜틸암모늄, 트리에틸헥실암모늄, 트리에틸시클로헥실암모늄, 트리에틸옥틸암모늄, 데실트리에틸암모늄, 도데실트리에틸암모늄, 테트라데실트리에틸암모늄, 헥사데실트리에틸암모늄, 트리에틸옥타데실암모늄, 트리에틸올레일암모늄, 벤질트리에틸암모늄, 트리에틸페닐암모늄, 디에틸디프로필암모늄, 디부틸디에틸암모늄, 디에틸디펜틸암모늄, 디에틸디헥실암모늄, 디에틸디시클로헥실암모늄, 디에틸디옥틸암모늄, 디데실디에틸암모늄, 디도데실디에틸암모늄, 디테트라데실디에틸암모늄, 디에틸디헥사데실암모늄, 디에틸디옥타데실암모늄, 디에틸디올레일암모늄, 디벤질디에틸암모늄, 디에틸디페닐암모늄, 테트라프로필암모늄, 메틸트리프로필암모늄, 에틸트리프로필암모늄, 부틸트리프로필암모늄, 벤질트리프로필암모늄, 페닐트리프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리부틸메틸암모늄, 트리부틸에틸암모늄, 트리부틸프로필암모늄, 벤질트리부틸암모늄, 트리부틸페닐암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄, 테트라헵틸암모늄, 테트라옥틸암모늄, 메틸트리옥틸암모늄, 에틸트리옥틸암모늄, 트리옥틸프로필암모늄, 부틸트리옥틸암모늄, 디메틸디옥틸암모늄, 디에틸디옥틸암모늄, 디옥틸디프로필암모늄, 디부틸디옥틸암모늄, 테트라데실암모늄, 테트라도데실암모늄, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄, 2-히드록시에틸트리에틸암모늄, 2-히드록시에틸트리프로필암모늄, 2-히드록시에틸트리부틸암모늄, 폴리옥시에틸렌트리메틸암모늄, 폴리옥시에틸렌트리부틸암모늄, 폴리옥시에틸렌트리프로필암모늄, 폴리옥시에틸렌트리부틸암모늄, 비스(2-히드록시에틸)디메틸암모늄, 비스(2-히드록시에틸)디에틸암모늄, 비스(2-히드록시에틸)디프로필암모늄, 비스(2-히드록시에틸)디부틸암모늄, 비스(폴리옥시에틸렌)디메틸암모늄, 비스(폴리옥시에틸렌)디에틸암모늄, 비스(폴리옥시에틸렌)디프로필암모늄, 비스(폴리옥시에틸렌)디부틸암모늄, 트리스(2-히드록시에틸)메틸암모늄, 트리스(2-히드록시에틸)에틸암모늄, 트리스(2-히드록시에틸)프로필암모늄, 트리스(2-히드록시에틸)부틸암모늄, 트리스(폴리옥시에틸렌)메틸암모늄, 트리스(폴리옥시에틸렌)에틸암모늄, 트리스(폴리옥시에틸렌)프로필암모늄 및 트리스(폴리옥시에틸렌)부틸암모늄을 들 수 있다.

[0266] 또한, 상기 화학식 (II)로 표시되는 4급 암모늄염의 양이온 부위로서는, 예를 들면 1-메틸피리디늄, 1-에틸피리디늄, 1-에틸-2-메틸피리디늄, 1-에틸-4-메틸피리디늄, 1-에틸-2,4-디메틸피리디늄, 1-에틸-2,4,6-트리메틸피리디늄, 1-프로필피리디늄, 1-부틸피리디늄, 1-부틸-2-메틸피리디늄, 1-부틸-4-메틸피리디늄, 1-부틸-2,4-디메틸피리디늄, 1-부틸-2,4,6-트리메틸피리디늄, 1-펜틸피리디늄, 1-헥실피리디늄, 1-시클로헥실피리디늄, 1-옥틸피리디늄, 1-데실피리디늄, 1-도데실피리디늄, 1-테트라데실피리디늄, 1-헥사데실피리디늄, 1-옥타데실피리디늄, 1-올레일피리디늄, 1-도코실피리디늄 및 1-벤질피리디늄을 들 수 있다.

[0267] 본 발명에서, (B2) 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염의 음이온 부위로서는, 예를 들면 불화물 음이온, 염화물 음이온, 브롬화물 음이온 및 요오드화물 음이온의 할로젠 이온을 들 수 있다. 또한, 예를 들면 수산화물 음이온, 아세트산 음이온, 옥살산 음이온, 황산 음이온, 벤조산 음이온, 요오드산 음이온, 메틸술폰산 음이온, 벤젠술폰산 음이온 및 톨루엔술폰산 음이온을 들 수 있다.

[0268] 그 중에서도 상대 이온으로서, 크기가 작고, 4급 암모늄염의 반응 촉진 효과를 저해하지 않는다는 관점에서 할로젠 이온이 바람직하다.

[0269] 본 발명에서, 이들 4급 암모늄염은 단독으로 사용할 수도 있고, 복수종을 병용할 수도 있다.

[0270] 본 발명에서, (B2) 양이온 부위를 갖는 4급 암모늄염으로서, 예를 들면 트리메틸옥타데실암모늄클로라이드, 트리메틸옥타데실암모늄브로마이드, 트리메틸옥타데실암모늄히드록시드, 트리메틸옥타데실암모늄아세테이트, 트리메틸옥타데실암모늄벤조산염, 트리메틸옥타데실암모늄-p-톨루엔술포네이트, 트리메틸옥타데실암모늄염산염, 트리메틸옥타데실암모늄테트라클로로요오드산염, 트리메틸옥타데실암모늄황산수소염, 트리메틸옥타데실암모늄메틸술포에이트, 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 벤질트리메틸암모늄브로마이드, 벤질트리메틸암모늄히드록시드, 벤질트리메틸암모늄아세테이트, 벤질트리메틸암모늄벤조산염, 벤질트리메틸암모늄-p-톨루엔술포네이트, 테트라부틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄브로마이드, 테트라부틸암모늄히드록시드, 테트라부틸암모늄아세테이트, 테트라부틸암모늄벤조산염, 테트라부틸암모늄-p-톨루엔술포네이트, (2-메톡시에톡시메틸)트리에틸암모늄클로라이드, (2-메톡시에톡시메틸)트리에틸암모늄브로마이드, (2-메톡시에톡시메틸)트리에틸암모늄히드록시드, (2-메톡시에톡시메틸)트리에틸암모늄-p-톨루엔술포네이트, (2-아세톡시에틸)트리메틸암모늄클로라이드, (2-아세톡시에틸)트리메틸암모늄브로마이드, (2-아세톡시에틸)트리메틸암모늄히드록시드, (2-아세톡시에틸)트리메틸암모늄-

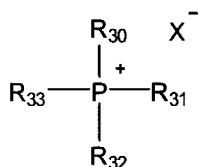
p-톨루엔술포네이트, (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄클로라이드, (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄브로마이드, (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄히드록시드, (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄-p-톨루엔술포네이트, 비스(폴리옥시에틸렌)디메틸암모늄클로라이드, 비스(폴리옥시에틸렌)디메틸암모늄브로마이드, 비스(폴리옥시에틸렌)디메틸암모늄히드록시드, 비스(폴리옥시에틸렌)디메틸암모늄-p-톨루엔술포네이트, 1-헥사데실피리디늄클로라이드, 1-헥사데실피리디늄브로마이드, 1-헥사데실피리디늄히드록시드, 및 1-헥사데실피리디늄-p-톨루엔술포네이트 등을 들 수 있다.

[0271] 다음으로, (B3)에 대해서 설명한다.

[0272] 본 발명에서 이용되는 (B3) 4급 포스포늄염 및/또는 포스핀 화합물은, (A) 에폭시 화합물 100질량부에 대하여 0.1 내지 25질량부 배합할 필요가 있고, 0.1 내지 10질량부 배합하는 것이 바람직하고, 0.1 내지 8질량부 배합하는 것이 보다 바람직하다. 배합량이 0.1질량부 미만이면, (A) 에폭시 화합물과 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기 사이의 공유 결합 형성이 촉진되지 않아, 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 불충분해진다. 한편, 배합량이 25질량부를 초과하면, (B3)이 탄소 섬유 표면을 덮어 공유 결합 형성이 저해되어 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 불충분해진다.

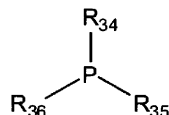
[0273] 본 발명에서 이용되는 (B3) 4급 포스포늄염 또는 포스핀 화합물은 바람직하게는 하기의 화학식 (IX), (X)으로 표시되는 어느 하나의 4급 포스포늄염 또는 포스핀 화합물이다.

[0274] <화학식 (IX)>



[0275]

[0276] <화학식 (X)>



[0277]

[0278] (상기 화학식 중, R₃₀ 내지 R₃₆은 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나를 나타내고, 음이온 부위 X⁻는 불화물 음이온, 염화물 음이온, 브롬화물 음이온 및 요오드화물 음이온의 할로젠 이온, 수산화물 음이온, 아세트산 음이온, 옥살산 음이온, 황산 음이온, 벤젠술포산 음이온, 테트라페닐보레이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 이온 및 톨루엔술포산 음이온 중 어느 하나를 나타냄)

[0279] 상기 화학식 (IX) 또는 (X)의 R₃₀ 내지 R₃₆이 각각 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기 중 어느 하나인 것이 바람직하다. 탄소수가 23 이상이 되면, 이유는 명확하지 않지만 계면 접착성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0280] 여기서, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소기란 탄소 원자와 수소 원자만으로 이루어지는 기로, 포화 탄화수소기 및 불포화 탄화수소기 중 어느 것이라도 되고, 환 구조를 포함할 수도 포함하지 않을 수도 좋다. 탄화수소기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 올레일기, 도코실기, 비닐기, 2-프로피닐기, 벤질기, 페닐기, 신나밀기 및 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.

[0281] 또한, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기로서는, 직쇄상의 것으로서, 예를 들면 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 부톡시메틸기, 페녹시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, 프로폭시에틸기, 부톡시에틸기, 페녹시에틸기, 메톡시에톡시메틸기, 메톡시에톡시에틸기, 폴리에틸렌글리콜기 및 폴리프로

필렌글리콜기 등의 폴리에테르기를 들 수 있다. 또한, 환상의 것으로서, 예를 들면 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란, 옥세판 및 1,3-디옥솔란 등을 들 수 있다.

[0282] 또한, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기로서는, 예를 들면 아세톡시메틸기, 아세톡시에틸기, 아세톡시프로필기, 아세톡시부틸기, 메타크로일옥시에틸기 및 벤조일옥시에틸기 등을 들 수 있다.

[0283] 또한, 탄소수 1 내지 22의 탄화수소와 수산기를 포함하는 기로서는, 예를 들면 히드록시메틸기, 히드록시에틸기, 히드록시프로필기, 히드록시부틸기, 히드록시펜틸기, 히드록시헥실기, 히드록시시클로헥실기, 히드록시옥틸기, 히드록시데실기, 히드록시도데실기, 히드록시테트라데실기, 히드록시헥사데실기, 히드록시옥타데실기, 히드록시올레일기 및 히드록시도코실기 등을 들 수 있다.

[0284] 그 중에서도, (B3) 4급 포스포늄염 또는 포스핀 화합물의 R_{30} 내지 R_{36} 의 탄소수는 1 내지 14의 범위 내인 것이 바람직하다. 탄소수가 14 미만이면, 4급 암모늄염이 반응 촉진제로서 기능할 때에, 입체 장애가 적절히 작아 반응 촉진 효과가 높아져서 계면 접착성이 더욱 향상된다.

[0285] 또한, 본 발명에서 상기 화학식 (IX)로 표시되는 (B3) 4급 포스포늄염의 R_{30} 내지 R_{33} 의 탄소수는 2 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 이상이고, 더욱 바람직하게는 4 이상이다. 탄소수가 2 이상이면, 4급 포스포늄염이 개시제로서 기능하는 것으로 인한 에폭시 수지의 단독 중합이 억제되어 계면 접착성이 더욱 향상된다.

[0286] 또한, 본 발명에서 상기 화학식 (IX)로 표시되는 (B3) 4급 포스포늄염의 음이온 부위 X^- 는 크기가 작고, 4급 암모늄염의 반응 촉진 효과를 저해하지 않는다는 관점에서, 할로젠 이온이 바람직하다.

[0287] 또한, 본 발명에서 상기 화학식 (X)으로 표시되는 (B3) 포스핀 화합물의 R_{34} 와 R_{35} 는 각각 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에테르 구조를 포함하는 기, 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소와 에스테르 구조를 포함하는 기 중 어느 하나인 것이 바람직하다. 탄소수가 8 미만이면, 분자 중에서의 활성 부위의 비율이 높아 소량으로도 큰 계면 접착성 향상 효과가 얻어진다.

[0288] 본 발명에서, (B3) 4급 포스포늄염의 양이온 부위의 분자량은 100 내지 400g/mol의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 내지 300g/mol의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 100 내지 200g/mol의 범위 내이다. 양이온 부위의 분자량이 100g/mol 이상이면, 열 처리 중에도 휘발이 억제되어 소량으로도 큰 계면 접착성 향상 효과가 얻어진다. 한편, 양이온 부위의 분자량이 400g/mol 이하이면, 분자 중에서의 활성 부위의 비율이 높아 역시 소량으로도 큰 계면 접착성 향상 효과가 얻어진다.

[0289] 본 발명에서, 상기 화학식 (IX)로 표시되는 지방족계 4급 포스포늄염의 양이온 부위로서는, 예를 들면 테트라메틸포스포늄, 테트라에틸포스포늄, 테트라프로필포스포늄, 테트라부틸포스포늄, 메틸트리에틸포스포늄, 메틸트리프로필포스포늄, 메틸트리부틸포스포늄, 디메틸디에틸포스포늄, 디메틸디프로필포스포늄, 디메틸디부틸포스포늄, 트리메틸에틸포스포늄, 트리메틸프로필포스포늄, 트리메틸부틸포스포늄, (2-메톡시에톡시메틸)트리메틸포스포늄, (2-아세톡시에틸)트리메틸포스포늄클로라이드, (2-아세톡시에틸)트리메틸포스포늄, (2-히드록시에틸)트리메틸포스포늄, 트리부틸-n-옥틸포스포늄, 트리부틸도데실포스포늄, 트리부틸헥사데실포스포늄, 트리부틸(1,3-디옥솔란-2-일메틸)포스포늄, 디-t-부틸디메틸포스포늄, 트리헥신테트라데실포스포늄 및 비스(폴리옥시에틸렌)디메틸포스포늄 등을 들 수 있다.

[0290] 또한, 상기 화학식 (IX)로 표시되는 방향족계 4급 포스포늄염의 양이온 부위로서는, 테트라페닐포스포늄, 트리페닐메틸포스포늄, 디페닐디메틸포스포늄, 에틸트리페닐포스포늄, 테트라페닐포스포늄, n-부틸트리페닐포스포늄, 벤질트리페닐포스포늄, 이소프로필트리페닐포스포늄, 비닐트리페닐포스포늄, 알릴트리페닐포스포늄, 트리페닐프로파르길포스포늄, t-부틸트리페닐포스포늄, 헵틸트리페닐포스포늄, 트리페닐테트라데실포스포늄, 헥실트리페닐포스포늄, (메톡시메틸)트리페닐포스포늄, 2-히드록시벤질트리페닐포스포늄, (4-카르복시부틸)트리페닐포스포늄, (3-카르복시프로필)트리페닐포스포늄, 신나밀트리페닐포스포늄, 시클로프로필트리페닐포스포늄, 2-(1,3-디옥산-2-일)에틸트리페닐포스포늄, 2-(1,3-디옥솔란-2-일)에틸트리페닐포스포늄, 2-(1,3-디옥솔란-2-일)메틸트리페닐포스포늄, 4-에톡시벤질트리페닐포스포늄 및 에톡시카르보닐메틸(트리페닐)포스포늄 등을 들 수 있다.

[0291] 본 발명에서, 이들 4급 포스포늄염은 단독으로 사용할 수도 있고, 복수종을 병용할 수도 있다.

[0292] 본 발명에서, (B3) 4급 포스포늄염으로서, 예를 들면 트리메틸옥타데실포스포늄클로라이드, 트리메틸옥타데실포스포늄브로마이드, 트리메틸옥타데실포스포늄히드록시드, 트리메틸옥타데실포스포늄아세테이트, 트리메틸옥타

데실포스포늄벤조산염, 트리메틸옥타데실포스포늄-p-톨루엔술포네이트, 트리메틸옥타데실포스포늄염산염, 트리메틸옥타데실포스포늄황산수소염, 트리메틸옥타데실포스포늄메틸술포네이트, 벤질트리메틸포스포늄클로라이드, 벤질트리메틸포스포늄브로마이드, 벤질트리메틸포스포늄히드록시드, 벤질트리메틸포스포늄아세테이트, 벤질트리메틸포스포늄벤조산염, 벤질트리메틸포스포늄-p-톨루엔술포네이트, 테트라부틸포스포늄클로라이드, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 테트라부틸포스포늄히드록시드, 테트라부틸포스포늄아세테이트, 테트라부틸포스포늄벤조산염, 테트라부틸포스포늄-p-톨루엔술포네이트, (2-메톡시에톡시메틸)트리메틸포스포늄클로라이드, (2-메톡시에톡시메틸)트리메틸포스포늄브로마이드, (2-메톡시에톡시메틸)트리메틸포스포늄히드록시드, (2-메톡시에톡시메틸)트리메틸포스포늄-p-톨루엔술포네이트, (2-아세톡시에틸)트리메틸포스포늄클로라이드, (2-아세톡시에틸)트리메틸포스포늄브로마이드, (2-아세톡시에틸)트리메틸포스포늄히드록시드, (2-아세톡시에틸)트리메틸포스포늄-p-톨루엔술포네이트, (2-히드록시에틸)트리메틸포스포늄클로라이드, (2-히드록시에틸)트리메틸포스포늄브로마이드, (2-히드록시에틸)트리메틸포스포늄히드록시드, (2-히드록시에틸)트리메틸포스포늄-p-톨루엔술포네이트, 비스(폴리옥시에틸렌)디메틸포스포늄클로라이드, 비스(폴리옥시에틸렌)디메틸포스포늄브로마이드, 비스(폴리옥시에틸렌)디메틸포스포늄히드록시드, 비스(폴리옥시에틸렌)디메틸포스포늄-p-톨루엔술포네이트, 테트라페닐포스포늄브로마이드 및 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트 등을 들 수 있다.

[0293]

또한, 상기 화학식 (IX) 이외의 (B3) 4급 포스포늄염으로서, 아세토닐트리페닐포스포늄클로라이드, 1H-벤조트리아졸-1-일옥시트리페닐리노포스포늄헥사플루오로포스페이트, 1H-벤조트리아졸-1-일옥시트리스(디메틸아미노)포스포늄헥사플루오로포스페이트, 트랜스-2-부텐-1,4-비스(트리페닐포스포늄클로라이드), (4-카르복시부틸)트리페닐포스포늄브로마이드, (4-카르복시프로필)트리페닐포스포늄브로마이드, (2,4-디클로로벤질)트리페닐포스포늄클로라이드, 2-디메틸아미노에틸트리페닐포스포늄브로마이드, 에톡시카르보닐메틸(트리페닐)포스포늄브로마이드, (포르밀메틸)트리페닐포스포늄클로라이드, N-메틸아닐리노트리페닐포스포늄요오디드, 및 페나실트리페닐포스포늄브로마이드 등을 들 수 있다.

[0294]

또한, 상기 화학식 (X)으로 표시되는 포스핀 화합물로서는, 예를 들면 트리에틸포스핀, 트리프로필포스핀, 트리부틸포스핀, 트리-t-부틸포스핀, 트리펜틸포스핀, 트리헥실포스핀, 트리스클로펜틸포스핀, 트리스클로헥실포스핀, 트리옥틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리(2-푸릴)포스핀, 디메틸프로필포스핀, 디메틸부틸포스핀, 디메틸펜틸포스핀, 디메틸헥실포스핀, 디메틸시클로헥실포스핀, 디메틸옥틸포스핀, 디메틸데실포스핀, 디메틸도데실포스핀, 디메틸테트라데실포스핀, 디메틸헥사데실포스핀, 디메틸옥타데실포스핀, 디메틸올레일포스핀, 디메틸도코실포스핀, 디메틸프로필포스핀, 디메틸부틸포스핀, 디메틸펜틸포스핀, 디메틸헥실포스핀, 디메틸시클로헥실포스핀, 디메틸옥틸포스핀, 디메틸데실포스핀, 디메틸도데실포스핀, 디메틸테트라데실포스핀, 디메틸헥사데실포스핀, 디메틸옥타데실포스핀, 디메틸올레일포스핀, 디메틸도코실포스핀, 디메틸페닐포스핀, 에틸디페닐포스핀, 디프로필메틸포스핀, 디프로필에틸포스핀, 디프로필부틸포스핀, 디부틸메틸포스핀, 디부틸에틸포스핀, 디부틸프로필포스핀, 디헥실메틸포스핀, 디헥실에틸포스핀, 디헥실프로필포스핀, 디헥실부틸포스핀, 디시클로헥실메틸포스핀, 디시클로헥실에틸포스핀, 디시클로헥실프로필포스핀, 디시클로헥실부틸포스핀, 디시클로헥실페닐포스핀, 디옥틸메틸포스핀, 디옥틸에틸포스핀, 디옥틸프로필포스핀, 디데실메틸포스핀, 디데실에틸포스핀, 디데실프로필포스핀, 디데실부틸포스핀, 디도데실메틸포스핀, 디도데실에틸포스핀, 디도데실프로필포스핀, 디도데실부틸포스핀, 디테트라데실메틸포스핀, 디테트라데실에틸포스핀, 디테트라데실프로필포스핀, 디테트라데실부틸포스핀, 디헥사데실메틸포스핀, 디헥사데실에틸포스핀, 디헥사데실프로필포스핀, 디헥사데실부틸포스핀, 트리메탄올포스핀, 트리에탄올포스핀, 트리프로판올포스핀, 트리부탄올포스핀, 트리헥산올포스핀, 디에틸메탄올포스핀, 디프로필메탄올포스핀, 디이소프로필메탄올포스핀, 디부틸메탄올포스핀, 디이소부틸메탄올포스핀, 디-t-부틸메탄올포스핀, 디(2-에틸헥실)메탄올포스핀, 디메틸에탄올포스핀, 디에틸에탄올포스핀, 디프로필에탄올포스핀, 디이소프로필에탄올포스핀, 디부틸에탄올포스핀, 디이소부틸에탄올포스핀, 디-t-부틸에탄올포스핀, 디-t-부틸페닐포스핀, 디(2-에틸헥실)에탄올포스핀, 디메틸프로판올포스핀, 디에틸프로판올포스핀, 디프로필프로판올포스핀, 디이소프로필프로판올포스핀, 디부틸프로판올포스핀, 디이소부틸프로판올포스핀, 디-t-부틸프로판올포스핀, 디(2-에틸헥실)프로판올포스핀, 메틸디메탄올포스핀, 에틸디메탄올포스핀, 프로필디메탄올포스핀, 이소프로필디메탄올포스핀, 부틸디메탄올포스핀, 이소부틸디메탄올포스핀, (2-에틸헥실)디메탄올포스핀, 메틸디에탄올포스핀, 에틸디에탄올포스핀, 프로필디에탄올포스핀, 이소프로필디에탄올포스핀, 부틸디에탄올포스핀, 이소부틸디에탄올포스핀, t-부틸디에탄올포스핀, (2-에틸헥실)디에탄올포스핀, 이소프로필페닐포스핀, 메톡시디페닐포스핀, 에톡시디페닐포스핀, 트리페닐포스핀, 디페닐메틸포스핀, 디페닐에틸포스핀, 디페닐시클로헥실포스핀, 디페닐프로필포스핀, 디페닐부틸포스핀, 디페닐-t-부틸포스핀, 디페닐펜틸포스핀, 디페닐헥실포스핀, 디페닐옥틸포스핀, 디페닐벤질

포스핀, 페녹시디페닐포스핀, 디페닐-1-피레닐포스핀, 페닐디메틸포스핀, 트리메틸포스핀, 트리-n-옥틸포스핀, 트리-o-톨릴포스핀, 트리-m-톨릴포스핀 및 트리스-2,6-디메톡시페닐포스핀 등을 들 수 있다.

[0295] 또한, 상기 화학식 (X) 이외의 (B3) 포스핀 화합물로서, 페닐-2-피리딜포스핀, 트리페닐포스핀옥사이드, 1,4-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,4-비스(디페닐포스피노)프로판, 및 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄 등을 들 수 있다.

[0296] 본 발명에서 이용되는 열가소성 수지로서는, 예를 들면 「폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리티리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 액정 폴리에스테르 등의 폴리에스테르계 수지; 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌, 산 변성 폴리에틸렌(m-PE), 산 변성 폴리프로필렌(m-PP), 산 변성 폴리부틸렌 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리아미드(PA), 폴리페닐렌술퍼드(PPS) 등의 폴리아릴렌술퍼드 수지; 폴리케톤(PK), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤케톤(PEKK), 폴리에테르니트릴(PEN); 폴리에테르플루오로에틸렌 등의 불소계 수지; 액정 중합체(LCP)」 등의 결정성 수지, 「폴리스티렌(PS), 아크릴로니트릴스티렌(AS), 아크릴로니트릴부타디엔스티렌(ABS) 등의 스티렌계 수지, 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리염화비닐(PVC), 미변성 또는 변성된 폴리페닐렌에테르(PPE), 폴리아미드(PI), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리술폰(PSU), 폴리에테르술폰, 폴리아릴레이트(PAR)」 등의 비결정성 수지; 페놀계 수지, 페녹시 수지, 또한 폴리스티렌계 엘라스토머, 폴리올레핀계 엘라스토머, 폴리우레탄계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 폴리부타디엔계 엘라스토머, 폴리이소프렌계 엘라스토머, 불소계 수지 및 아크릴로니트릴계 엘라스토머 등의 각종 열가소성 엘라스토머 등, 이들의 공중합체 및 변성체 등에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지가 바람직하게 이용된다. 그 중에서도, 폴리아릴렌술퍼드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리옥시메틸렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트 수지, 스티렌계 수지 및 폴리올레핀계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지이면, (A1) 및/또는 (A2)와의 상호작용이 커서 강고한 계면을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 열가소성 수지로서는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 이들 열가소성 수지를 복수종 포함하는 열가소성 수지 조성물을 이용할 수도 있다.

[0297] 본 발명에서, (A1)의 경우에서의 탄소 섬유와의 공유 결합에 관여하지 않는 나머지 에폭시기, (A2)의 경우에서의 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰기 또는 술폰기는 열가소성 수지의 주쇄에 있는 에테르기, 에스테르기, 술퍼드기, 아미드기, 측쇄에 있는 산 무수물기, 시아노기, 및 말단에 있는 수산기, 카르복실기, 아미노기 등의 관능기와 공유 결합이나 수소 결합 등의 상호작용을 형성하여, 계면 접착성을 향상시키는 것이라고 생각된다.

[0298] 이하, 상기 바람직한 열가소성 수지를 이용한 경우의 (A)와의 상호작용에 대해서 설명한다.

[0299] 폴리아릴렌술퍼드 수지의 경우, 말단에 있는 티올기나 카르복실기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 술퍼드기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0300] 또한, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌에테르 수지 또는 폴리옥시메틸렌 수지의 경우, 말단에 있는 수산기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 에테르기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0301] 또한, 폴리아미드 수지의 경우, 말단에 있는 카르복실기나 아미노기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 아미드기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0302] 또한, 폴리에스테르계 수지나 폴리카보네이트 수지의 경우, 말단에 있는 카르복실기나 수산기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 에스테르기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0303] 또한, ABS 수지와 같은 스티렌계 수지의 경우, 측쇄에 있는 시아노기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0304] 또한, 폴리올레핀계 수지 중에서 특히 산 변성된 폴리올레핀계 수지의 경우, 측쇄에 있는 산 무수물기나 카르복실기와, (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우

레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

- [0305] 또한, 본 발명에서 이용되는 열가소성 수지는 내열성의 관점에서 폴리아릴렌술폰 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지가 바람직하다. 치수 안정성의 관점에서는 폴리페닐렌에테르 수지가 바람직하다. 마찰·마모 특성의 관점에서는 폴리옥시메틸렌 수지가 바람직하다. 강도의 관점에서는 폴리아미드 수지가 바람직하다. 표면 외관의 관점에서는 폴리카보네이트나 스티렌계 수지와 같은 비정질성 수지가 바람직하다. 경량성의 관점에서는 폴리올레핀계 수지가 바람직하다.
- [0306] 본 발명에서 탄소 섬유로서는, X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 그 섬유 표면의 산소(O)와 탄소(C)의 원자수의 비인 표면 산소 농도(O/C)가 0.05 내지 0.5의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.06 내지 0.3의 범위 내의 것이고, 더욱 바람직하게는 0.07 내지 0.2의 범위 내의 것이다. 표면 산소 농도(O/C)가 0.05 이상임으로써, 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기를 확보하여 열가소성 수지와 강고한 접착을 얻을 수 있다. 또한, 표면 산소 농도(O/C)가 0.5 이하임으로써, 산화에 의한 탄소 섬유 자체의 강도의 저하를 억제할 수 있다.
- [0307] 탄소 섬유의 표면 산소 농도는 X선 광전자 분광법에 의해 다음의 순서에 따라서 구한 것이다. 우선, 용제로 탄소 섬유 표면에 부착되어 있는 사이징제 등을 제거한 탄소 섬유를 20mm로 커팅하고, 구리제의 시료 지지대에 펼쳐서 배열한 후, X선원으로서는 $AlK\alpha_{1,2}$ 를 이용하고, 시료 챔버 내를 1×10^{-8} Torr로 유지시킨다. 측정시의 대전에 따른 피크의 보정치로서 C_{1s} 의 주피크의 운동 에너지값(K.E.)을 1202eV에 맞춘다. C_{1s} 피크 면적을, K.E.로서 1191 내지 1205eV의 범위에서 직선의 베이스 라인을 그음으로써 구한다. O_{1s} 피크 면적을, K.E.로서 947 내지 959eV의 범위에서 직선의 베이스 라인을 그음으로써 구한다.
- [0308] 여기서 표면 산소 농도란, 상기한 O_{1s} 피크 면적과 C_{1s} 피크 면적의 비로부터 장치 고유의 감도 보정치를 이용하여 원자수비로서 산출한 것이다. X선 광전자 분광법 장치로서, 울박·파이(주) 제조 ESCA-1600을 이용하였고, 상기 장치 고유의 감도 보정치는 2.33이었다.
- [0309] 다음으로, 본 발명의 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물을 제조하기 위한 바람직한 양태에 대해서 설명한다.
- [0310] 본 발명의 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물을 제조하는 방법으로서, 예를 들면 탄소 섬유, 열가소성 수지, (A) 성분, (B) 성분을 동시에 용융 혼련하는 방법, 열가소성 수지와 (A) 성분의 용융 혼련물에 탄소 섬유 및 (B) 성분을 용융 혼련하는 방법, 열가소성 수지와 (B) 성분의 용융 혼련물에 탄소 섬유 및 (A) 성분을 용융 혼련하는 방법, 열가소성 수지와 (A) 성분 및 (B) 성분의 용융 혼련물에 탄소 섬유를 용융 혼련하는 방법, (A) 성분을 포함하는 사이징제를 부착해서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유와 (B) 성분 및 열가소성 수지를 용융 혼련하는 방법, (B) 성분을 포함하는 사이징제를 부착해서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유와 (A) 성분 및 열가소성 수지를 용융 혼련하는 방법, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하는 사이징제를 부착해서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유와 열가소성 수지를 용융 혼련하는 방법을 들 수 있으며, 어느 것이든 사용할 수 있다.
- [0311] 상기 용융 혼련의 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 가열 용융 혼합 장치를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 단축 압출기, 이축 압출기, 이들이 조합된 이축 압출기, 니더·루더(kneader·ruder) 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 혼합력의 관점에서 이축 압출기를 이용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 혼련 구역이 2개소 이상 있는 이축 압출기를 이용하는 것이다.
- [0312] 탄소 섬유 또는 사이징제 도포 탄소 섬유를 상기 가열 용융 혼합 장치에 투입할 때의 형태는, 연속 섬유상, 특정한 길이로 절단한 불연속 섬유상 중 어느 것이라도 사용할 수 있다. 연속 섬유상으로 직접 가열 용융 혼합 장치에 투입한 경우(다이렉트 로빙(direct roving)의 경우), 탄소 섬유의 파손이 억제되고 성형품 내에서도 섬유 길이를 확보할 수 있기 때문에, 역학 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다. 또한, 탄소 섬유를 절단하는 공정을 생략할 수 있기 때문에 생산성이 향상된다.
- [0313] 본 발명에서, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제가 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 10질량부 부착되어 이루어지는 사이징제 도포 탄소 섬유 1 내지 80질량%, 및 열가소성 수지 20 내지 99질량%를 포함하는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물인 것이 바람직하다. (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제를 탄소 섬유에 미리 도포한 후, 열가소성 수지를 혼합하여 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물로 한 경우, 탄소 섬유의 주위에 (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제가 국재화되기 때문에, 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기와 (A) 성분에 포함되는 에폭시기의 반응 효율이 높아져, (A) 성분 및 (B) 성분이 소량이라 하더라도 높은 효과를 얻을 수 있다. 사이징제의 부착량은 보다 바람직하게는 0.2 내지 3질량부의 범위이다. 사이징제의 부착량이 0.1질량부 이상이면, 사이징제 도포 탄소 섬유가 공정을 통과할 때 통

과하는 금속 가이드 등에 의한 마찰에 견딜 수 있어, 보푸라기 발생이 억제되고 품질이 우수하다. 또한, 사이징제의 부착량이 10질량부 이하이면, 탄소 섬유 다발 주위의 사이징제 막에 저해되지 않고 열가소성 수지가 탄소 섬유 다발 내부에 함침되어, 얻어지는 복합 재료에 있어서 공극 생성이 억제되어, 복합 재료의 품질이 우수하고 동시에 역학 특성이 우수하다.

[0314] 본 발명에서, 탄소 섬유 100질량부에 대하여 (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제를 0.1 내지 10질량부 부착해서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유 1 내지 80질량%와, 열가소성 수지 20 내지 99질량%를 용융 혼련하여 얻어지는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물인 것이 바람직하다. 사이징제 도포 탄소 섬유와 열가소성 수지를 용융 혼련함으로써, 탄소 섬유가 균일하게 분산될 수 있어 역학 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

[0315] 상기 사이징제는 (A) 성분과, (B) 성분 이외의 성분을 1종 이상 포함할 수도 있다. 예를 들면, 폴리에틸렌옥시드나 폴리프로필렌옥시드 등의 폴리알킬렌옥시드, 고급 알코올, 다가 알코올, 알킬페놀 및 스티렌화 페놀 등에 폴리에틸렌옥시드나 폴리프로필렌옥시드 등의 폴리알킬렌옥시드가 부가된 화합물, 및 에틸렌옥시드와 프로필렌옥시드의 블록 공중합체 등의 비이온계 계면 활성제가 바람직하게 이용된다. 또한, 본 발명의 효과에 영향을 주지 않는 범위에서, 적절하게 폴리에스테르 수지 및 불포화 폴리에스테르 화합물 등을 첨가할 수도 있다.

[0316] 본 발명에서, 상기 사이징제를 용매로 희석하여 사용할 수 있다. 이러한 용매로서는, 예를 들면 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드를 들 수 있는데, 그 중에서도 취급이 용이하고, 안전성의 관점에서 유리한 점에서 물이 바람직하게 이용된다.

[0317] 본 발명에서 탄소 섬유에 도포되고 건조된 사이징제 층의 두께는 2 내지 20nm의 범위 내이며, 두께의 최대치가 최소치의 2배를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 두께가 균일한 사이징제층에 의해 안정적으로 큰 계면 접촉성 향상 효과가 얻어지며, 안정적으로 고차 가공성이 우수하다.

[0318] 본 발명에서 탄소 섬유로서는, 예를 들면 폴리아크릴로니트릴(PAN)계, 레이온계 및 피치계의 탄소 섬유를 들 수 있다. 그 중에서도 강도와 탄성률의 균형이 우수한 PAN계 탄소 섬유가 바람직하게 이용된다.

[0319] 다음으로, PAN계 탄소 섬유의 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0320] 탄소 섬유의 전구체 섬유를 얻기 위한 방사 방법으로서, 습식, 건식 및 건습식 등의 방사 방법을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 고강도의 탄소 섬유가 얻어지기 쉽다는 관점에서 습식 또는 건습식 방사 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 방사 원액에는 폴리아크릴로니트릴의 단독 중합체 또는 공중합체의 용액이나 현탁액 등을 사용할 수 있다.

[0321] 상기한 방사 원액을 구급에 통과시켜 방사, 응고, 수세, 연신하여 전구체 섬유로 하고, 얻어진 전구체 섬유를 내염화 처리와 탄화 처리하고, 필요에 따라서는 흑연화 처리를 더 함으로써 탄소 섬유를 얻는다. 탄화 처리와 흑연화 처리의 조건으로서, 최고 열 처리 온도가 1100℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1400 내지 3000℃이다.

[0322] 본 발명에서, 강도와 탄성률이 높은 탄소 섬유를 얻을 수 있다는 관점에서 세섬도의 탄소 섬유가 바람직하게 이용된다. 구체적으로는, 탄소 섬유의 단섬유 직경이 7.5 μ m 이하인 것이 바람직하다. 단섬유 직경의 하한은 특별히 없지만, 4.5 μ m 이하에서는 공정에서의 단섬유 절단이 일어나기 쉬워 생산성이 저하되는 경우가 있다.

[0323] 얻어진 탄소 섬유는 열가소성 수지와와의 계면 접촉성을 향상시키기 위해서, 통상 산화 처리가 실시되어 산소 함유 관능기가 도입된다. 산화 처리 방법으로서, 기상 산화, 액상 산화 및 액상 전해 산화가 이용되는데, 생산성이 높고, 균일 처리를 할 수 있다는 관점에서 액상 전해 산화가 바람직하게 이용된다.

[0324] 본 발명에서, 액상 전해 산화에서 이용되는 전해액으로서, 산성 전해액 및 알칼리성 전해액을 들 수 있다.

[0325] 산성 전해액으로서, 예를 들면 황산, 질산, 염산, 인산, 붕산 및 탄산 등의 무기산, 아세트산, 부티르산, 옥살산, 아크릴산 및 말레산 등의 유기산, 또는 황산암모늄이나 황산수소암모늄 등의 염을 들 수 있다. 그 중에서도, 강산성을 나타내는 황산과 질산이 바람직하게 이용된다.

[0326] 알칼리성 전해액으로서 구체적으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘 및 수산화바륨 등의 수산화물의 수용액, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨 및 탄산암모늄 등의 탄산염의 수용액, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소마그네슘, 탄산수소칼슘, 탄산수소바륨 및 탄산수소암모늄 등의 탄산수소염의 수용액, 암모니아, 수산화테트라알킬암모늄 및 히드라진의 수용액 등을 들 수 있다. 그 중에

서도 알칼리 금속을 포함하지 않는다는 관점에서, 탄산암모늄 및 탄산수소암모늄의 수용액, 또는 강알칼리성을 나타내는 수산화테트라알킬암모늄의 수용액이 바람직하게 이용된다.

[0327] 본 발명에서, (A) 에폭시 화합물과 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기와 공유 결합 형성이 촉진되어 계면 접착성이 더욱 향상된다는 관점에서, 탄소 섬유를 알칼리성 전해액으로 전해 처리한 후, 또는 산성 수용액 중에서 전해 처리하고 이어서 알칼리성 수용액으로 세정한 후, 사이징제를 도포하는 것이 바람직하다. 전해 처리한 경우, 탄소 섬유 표면에서 지나치게 산화된 부분이 취약층이 되어 계면에 존재하여, 복합 재료로 한 경우에 파괴의 기점이 되는 경우가 있기 때문에, 지나치게 산화된 부분을 알칼리성 수용액으로 용해 제거함으로써 공유 결합 형성이 촉진되는 것이라고 생각된다. 또한, 탄소 섬유 표면에 산성 전해액의 잔사가 존재하면, 잔사 중의 양성자가 (B) 성분에 보충되어, 본래 해야 할 역할인 (B) 성분에 의한 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기의 수소 이온의 인출 효과가 저하되는 경우가 있다. 이 때문에, 산성 수용액 중에서 전해 처리하고 이어서 알칼리성 수용액으로 산성 전해액을 중화 세정하는 것이 바람직하다. 상기한 이유로부터, 특정한 처리를 실시한 탄소 섬유와 사이징제의 조합에 의해 한층 더한 접착 향상을 얻을 수 있다.

[0328] 본 발명에서 이용되는 전해액의 농도는 0.01 내지 5몰/리터의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1몰/리터의 범위 내이다. 전해액의 농도가 0.01몰/리터 이상이면, 전해 처리 전압이 낮아져서 운전 비용적으로 유리해진다. 한편, 전해액의 농도가 5몰/리터 이하이면, 안전성의 관점에서 유리해진다.

[0329] 본 발명에서 이용되는 전해액의 온도는 10 내지 100℃의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 40℃의 범위 내이다. 전해액의 온도가 10℃ 이상이면, 전해 처리의 효율이 향상되어 운전 비용적으로 유리해진다. 한편, 전해액의 온도가 100℃ 이하이면, 안전성의 관점에서 유리해진다.

[0330] 본 발명에서, 액상 전해 산화에서의 전기량은 탄소 섬유의 탄화도에 맞춰서 최적화하는 것이 바람직하고, 고탄성률의 탄소 섬유에 처리를 실시하는 경우, 보다 큰 전기량이 필요하다.

[0331] 본 발명에서, 액상 전해 산화에서의 전류 밀도는 전해 처리액 내의 탄소 섬유의 표면적 1m²당 1.5 내지 1000암페어/m²의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 500암페어/m²의 범위 내이다. 전류 밀도가 1.5암페어/m² 이상이면, 전해 처리의 효율이 향상되어 운전 비용적으로 유리해진다. 한편, 전류 밀도가 1000암페어/m² 이하이면, 안전성의 관점에서 유리해진다.

[0332] 본 발명에서, (A) 에폭시 화합물과 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기와 공유 결합 형성이 촉진되어 계면 접착성이 더욱 향상된다는 관점에서, 산화 처리 후, 탄소 섬유를 알칼리성 수용액으로 세정하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 산성 전해액으로 액상 전해 처리하고 이어서 알칼리성 수용액으로 세정하는 것이 바람직하다.

[0333] 본 발명에서, 세정에 이용되는 알칼리성 수용액의 pH는 7 내지 14의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 14의 범위 내이다. 알칼리성 수용액으로서 구체적으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘 및 수산화바륨 등의 수산화물의 수용액, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨 및 탄산암모늄 등의 탄산염의 수용액, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소마그네슘, 탄산수소칼슘, 탄산수소바륨 및 탄산수소암모늄 등의 탄산수소염의 수용액, 암모니아, 수산화테트라알킬암모늄 및 히드라진의 수용액 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 알칼리 금속을 포함하지 않는다는 관점에서 탄산암모늄, 탄산수소암모늄의 수용액, 또는 강알칼리성을 나타내는 수산화테트라알킬암모늄의 수용액이 바람직하게 이용된다.

[0334] 본 발명에서 탄소 섬유를 알칼리성 수용액으로 세정하는 방법으로서, 예를 들면 침지법과 스프레이법을 사용할 수 있다. 그 중에서도 세정이 용이하다는 관점에서, 침지법을 이용하는 것이 바람직하고, 나아가서는 탄소 섬유를 초음파로 진동을 가하면서 침지법을 이용하는 것이 바람직한 양태이다.

[0335] 본 발명에서, 탄소 섬유를 전해 처리 또는 알칼리성 수용액으로 세정한 후, 수세 및 건조하는 것이 바람직하다. 이 경우, 건조 온도가 너무 높으면 탄소 섬유의 최외측 표면에 존재하는 관능기는 열 분해에 의해 소실되기 쉽기 때문에, 가능한 한 낮은 온도에서 건조시키는 것이 바람직하고, 구체적으로는 건조 온도가 바람직하게는 250℃ 이하, 더욱 바람직하게는 210℃ 이하에서 건조시키는 것이 바람직하다.

[0336] 사이징제의 탄소 섬유에 대한 부여(도포) 수단으로서, 예를 들면 롤러를 통해 사이징액에 탄소 섬유를 침지시키는 방법, 사이징액이 부착된 롤러에 탄소 섬유를 접하는 방법, 사이징액을 안개 형상으로 하여 탄소 섬유에 분무하는 방법 등이 있다. 또한, 사이징제의 부여 수단은 회분식과 연속식 중 어느 것이어도 되지만, 생산성이 양호하고 편차를 작게 할 수 있는 연속식이 바람직하게 이용된다. 이때, 탄소 섬유에 대한 사이징제 유효 성분

의 부착량이 적정 범위 내에서 균일하게 부착되도록, 사이징액 농도, 온도 및 사조(絲條) 장력 등을 제어하는 것이 바람직하다. 또한, 사이징제 부여시에 탄소 섬유를 초음파로 진동시키는 것도 바람직한 양태이다.

[0337] 본 발명에서는 탄소 섬유에 사이징제를 도포한 후, 사이징제의 에폭시 화합물과 탄소 섬유 표면의 산소 함유 관능기 사이의 공유 결합 형성을 촉진시키는 관점에서, 160 내지 260℃의 온도 범위에서 30 내지 600초간 열 처리하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 170 내지 250℃의 온도 범위에서 30 내지 500초간, 더욱 바람직하게는 180 내지 240℃의 온도 범위에서 30 내지 300초간이다.

[0338] 또한, 상기 열 처리는 마이크로파 조사 및/또는 적외선 조사로 행하는 것도 가능하다. 마이크로파 조사 및/또는 적외선 조사에 의해 탄소 섬유를 가열 처리한 경우, 마이크로파가 탄소 섬유 내부에 침입하여 흡수(吸收)됨으로써, 단시간에 피가열물인 탄소 섬유를 원하는 온도로 가열할 수 있다. 또한, 마이크로파 조사 및/또는 적외선 조사에 의해 탄소 섬유 내부의 가열도 빠르게 행할 수 있기 때문에, 탄소 섬유 다발의 내측과 외측의 온도차를 작게 할 수 있어 사이징제의 접착 불균일을 작게 하는 것이 가능해진다.

[0339] 본 발명에서, 얻어진 탄소 섬유 다발의 스트랜드 강도가 3.5GPa 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4GPa 이상이고, 더욱 바람직하게는 5GPa 이상이다. 또한, 얻어진 탄소 섬유 다발의 스트랜드 탄성률이 220GPa 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 240GPa 이상이고, 더욱 바람직하게는 280GPa 이상이다.

[0340] 본 발명에서, 상기한 탄소 섬유 다발의 스트랜드 인장 강도와 탄성률은 JIS-R-7608(2004)의 수지 함침 스트랜드 시험법에 준거하여, 다음 순서에 따라서 구할 수 있다. 수지 처방으로서는, "셀록사이드(등록상표)" 2021P(다이셀 가가꾸 고교사 제조)/3불화붕소모노에틸아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조)/아세톤=100/3/4(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서는 상압, 130℃, 30분을 이용한다. 탄소 섬유 다발의 스트랜드 10개를 측정하여, 그 평균치를 스트랜드 인장 강도 및 스트랜드 탄성률로 하였다.

[0341] 본 발명의 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물에는, 역학 특성을 저해하지 않는 범위에서 용도 등에 따라 상기 이외의 기타 성분이 포함되어 있을 수도 있으며, 충전제나 첨가제 등이 포함되어 있을 수도 있다. 충전제 또는 첨가제로서는, 무기 충전제, 난연제, 도전성 부여제, 결정 핵제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 제진제, 향균제, 방충제, 방취제, 착색 방지제, 열 안정제, 이형제, 대전 방지제, 가소제, 윤활제, 착색제, 안료, 발포제 및 커플링제 등을 들 수 있다.

[0342] 첨가제로서, 특히 난연성이 요구되는 용도용에는 난연제의 첨가나, 도전성이 요구되는 용도용에는 도전성 부여제의 첨가가 바람직하게 채용된다. 난연제로서는, 예를 들면 할로겐 화합물, 안티몬 화합물, 인 화합물, 질소 화합물, 실리콘 화합물, 불소 화합물, 페놀 화합물 및 금속 수산화물 등의 난연제를 사용할 수 있다. 그 중에서도 환경 부하를 억제한다는 관점에서, 폴리인산암모늄, 폴리포스파젠, 포스페이트, 포스포네이트, 포스피네이트, 포스핀옥시드 및 적린 등의 인 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0343] 도전성 부여제로서는, 예를 들면 카본 블랙, 비정질 카본 분말, 천연 흑연 분말, 인조 흑연 분말, 팽창 흑연 분말, 피치 마이크로 비드, 기상 성장 탄소 섬유 및 카본 나노튜브 등을 채용할 수 있다.

[0344] 본 발명의 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물은 펠릿, 스탬퍼블 시트 및 프리프레그 등의 성형 재료의 형태로 사용할 수 있다. 가장 바람직한 성형 재료는 펠릿이다. 펠릿은 일반적으로 열가소성 수지 펠릿과 연속상 탄소 섬유 또는 특정한 길이로 절단한 불연속 탄소 섬유(축 탄소 섬유)를 압출기 중에서 용융 혼련하고, 압출, 펠릿화함으로써 얻어진 것을 가리킨다.

[0345] 상기 성형 재료의 성형 방법으로는, 예를 들면 사출 성형(사출 압축 성형, 가스 어시스트(gas assist) 사출 성형 및 인서트 성형 등), 블로우 성형, 회전 성형, 압출 성형, 프레스 성형, 트랜스퍼 성형 및 필라멘트 와인딩 성형을 들 수 있다. 그 중에서도, 생산성의 관점에서 사출 성형이 바람직하게 이용된다. 이들 성형 방법에 의해 성형품을 얻을 수 있다.

[0346] 본 발명의 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형품의 용도로서는, 예를 들면 퍼스널 컴퓨터, 디스플레이, OA 기기, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기, 팩시밀리, 콤팩트 디스크, 휴대용 MD, 휴대용 라디오 카세트, PDA(전자수첩 등의 휴대 정보 단말기), 비디오 카메라, 디지털 스틸 카메라, 광학 기기, 오디오, 에어컨, 조명 기기, 오락 용품, 완구 용품, 기타 가전 제품 등의 전기, 전자 기기의 하우징 및 트레이나 새시 등의 내부 부재나 그의 케이스, 기구 부품, 패널 등의 건재 용도, 모터 부품, 교류 발전기 터미널, 교류 발전기 커넥터, IC 레귤레이터, 조광기(light dimmer)용 포텐서미터 베이스, 서스펜션 부품, 배기가스 밸브 등의 각종 밸브, 연료 관계, 배기계 또는 흡기계 각종 파이프, 에어 흡기 노즐 스노클, 흡기 매니폴드, 각종 암(arm), 각종 프레임, 각종 힌지, 각종 베어링, 연료 펌프, 가솔린 탱크, CNG 탱크, 엔진 냉각수 조인트, 카뷰레

이터 메인 바디, 카뷰레이터 스페이서, 배기가스 센서, 냉각수 센서, 기름 온도 센서, 브레이크 패드 웨어 센서(brake pad wear sensor), 스로틀 포지션(throttle position) 센서, 크랭크 샤프트 포지션 센서, 에어플로우 미터, 브레이크 패드 마모 센서, 에어컨용 서모스탯 베이스, 난방 온풍 유량 조절 밸브, 라디에이터 모터용 브러시 홀더, 워터 펌프 임펠러, 터빈 날개, 와이어 모터 관계 부품, 디스트리뷰터, 스타터 스위치, 스타터 릴레이, 트랜스미션용 배선, 윈도우 워셔 노즐, 에어컨 패널 스위치 기관, 연료 관계 전자기 밸브용 코일, 퓨즈용 커넥터, 배터리 트레이, AT 브래킷(bracket), 헤드 램프 서포트, 페달 하우징, 핸들, 도어빔, 프로텍터, 새시, 프레임, 암레스트(arm rest), 혼 터미널, 스텝 모터 로터, 램프 소켓, 램프 리플렉터, 램프 하우징, 브레이크 피스톤, 노이즈 쉴드, 라디에이터 서포트, 스페어타이어 커버, 시트셀, 솔레노이드 보빈, 엔진오일 필터, 점화 장치 케이스, 언더 커버, 스커프 플레이트(scuff plate), 필라 트림(pillar trim), 추진축, 휠, 펜더(fender), 페이스(fascia), 범퍼, 범퍼빔, 본넷, 에어로 파츠(aero parts), 플랫폼, 카울 루버(cowl louver), 루프, 인스트루먼트 패널, 스포일러 및 각종 모듈 등의 자동차, 이륜차 관련 부품, 부재 및 외관이나 랜딩 기어 포트, 윙렛, 스포일러, 엣지, 래더, 엘리베이터, 페어링(fairing), 리브 등의 항공기 관련 부품, 부재 및 외관, 풍차의 날개 등을 들 수 있다. 특히, 항공기 부재, 풍차의 날개, 자동차 외관 및 전자 기기의 하우징 및 트레이나 새시 등에 바람직하게 이용된다.

- [0347] 또한, 본 발명은 상기 (A), (B) 성분, 탄소 함유 및 열가소성 수지로 구성되는, 하기 성형 재료 (P), (Q) 및 (R) 중 어느 하나의 성형 재료이다.
- [0348] 성형 재료 (P): 기동상을 이루는 성형 재료로서, 탄소 함유가 축심 방향에 거의 평행하게 배열되며, 탄소 함유의 길이가 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 성형 재료 (P)
- [0349] 성형 재료 (Q): 탄소 함유가 단섬유상으로 실질적으로 2차원 배향되어 있는 성형 재료 (Q)
- [0350] 성형 재료 (R): 탄소 함유가 다발상으로 실질적으로 2차원 배향되어 있는 성형 재료 (R)
- [0351] 우선, 성형 재료 (P)에 대해서 설명한다.
- [0352] 본 발명에 따른 성형 재료 (P)는 상술한 사이징제 도포 탄소 함유와 열가소성 수지로 구성된다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 성형 재료(1)는 원기동상을 이루고, 복수의 탄소 함유(2)가 원기동의 축심 방향에 거의 평행하게 배열되고, 탄소 함유의 주위는 열가소성 수지(3)로 덮여 있다. 즉, 탄소 함유(2)가 원기동의 코어 구조를 구성하고, 열가소성 수지(3)가 탄소 함유(2)를 포함하는 코어 구조를 피복하는 시스 구조를 이루고 있다. 본 발명의 성형 재료(1)는 탄소 함유(2)와 열가소성 수지(3)에 의해 코어-시스 구조를 구성하면, 원기동상 외에, 각기동상, 타원기동상 등 그 형상에는 상관없다. 또한, 본 명세서에서 「거의 평행하게 배열」이란, 탄소 함유의 장축의 축선과 성형 재료(1)의 장축의 축선이 동일한 방향을 지향하고 있는 상태를 의미하며, 축선끼리의 각도의 어긋남이 바람직하게는 20° 이하이고, 보다 바람직하게는 10° 이하이고, 더욱 바람직하게는 5° 이하이다.
- [0353] 또한, 본 발명의 성형 재료(1)에 있어서, 탄소 함유의 길이와 성형 재료의 길이(L)가 실질적으로 동일한 장섬유 펠릿인 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 「길이 실질적으로 동일하다」란, 펠릿상의 성형 재료(1)에 있어서 펠릿 내부의 도중에서 탄소 함유(2)가 절단되어 있거나, 성형 재료(1)의 전장보다 유의하게 짧은 탄소 함유(2)가 실질적으로 포함되거나 하지 않는 것을 의미하고 있다. 특히, 성형 재료(1)의 길이(L)보다 짧은 탄소 함유의 양에 대해서 한정할 필요는 없지만, 성형 재료(1)의 길이(L)의 50% 이하의 길이의 탄소 함유의 함유량이 30질량% 이하인 경우에는, 성형 재료(1)의 전장보다 유의하게 짧은 탄소 함유 다발이 실질적으로 포함되어 있지 않다고 평가한다. 또한, 성형 재료(1)의 전장의 50% 이하의 길이의 탄소 함유의 함유량은 20질량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 성형 재료(1)의 전장이란, 성형 재료(1) 중의 탄소 함유 배향 방향의 길이(L)이다. 탄소 함유(2)가 성형 재료(1)와 동등한 길이를 가짐으로써 성형품 중의 탄소 함유 길이를 길게 할 수 있기 때문에, 우수한 역학 특성을 얻을 수 있다.
- [0354] 본 발명의 성형 재료 (P)는 바람직하게는 1 내지 50mm의 범위의 길이로 절단해서 이용된다. 상기 길이로 제조함으로써, 성형시의 유동성, 취급성을 충분히 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 성형 재료는 연속, 장척 그대로라도 성형법에 따라서는 사용 가능하다. 예를 들면, 열가소성 안(yarn) 프리프레그로 하여, 가열하면서 만드렐에 감아 풀상 성형품을 얻거나 할 수 있다.
- [0355] 본 발명의 성형 재료 (P)에 사용하는 열가소성 수지(3)로서는, 예를 들면 「폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 액정 폴리에스테르 등의 폴리에스테르계 수지; 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌, 산 변성 폴리에틸렌(m-PE),

산 변성 폴리프로필렌(m-PP), 산 변성 폴리부틸렌 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리아미드(PA), 폴리페닐렌술폰(PPS) 등의 폴리아릴렌술폰계 수지; 폴리케톤(PK), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤케톤(PEKK), 폴리에테르니트릴(PEN); 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지; 액정 중합체(LCP)」 등의 결정성 수지, 「폴리스티렌(PS), 아크릴로니트릴스티렌(AS), 아크릴로니트릴부타디엔스티렌(ABS) 등의 스티렌계 수지, 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리염화비닐(PVC), 미변성 또는 변성된 폴리페닐렌에테르(PPE), 폴리아미드(PI), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리술폰(PSU), 폴리에테르술폰, 폴리아릴레이트(PAR)」 등의 비정질성 수지; 페놀계 수지, 페녹시 수지, 또한 폴리스티렌계 엘라스토머, 폴리올레핀계 엘라스토머, 폴리우레탄계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 폴리부타디엔계 엘라스토머, 폴리이소프렌계 엘라스토머, 불소계 수지 및 아크릴로니트릴계 엘라스토머 등의 각종 열가소성 엘라스토머 등, 이들의 공중합체 및 변성체 등에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지가 바람직하게 이용된다. 또한, 열가소성 수지로서는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 이들 열가소성 수지를 복수종 포함하는 열가소성 수지 조성물이 이용될 수도 있다.

[0356] 또한, 본 발명의 성형 재료 (P)로서, 탄소 섬유(2)와 열가소성 수지(3) 사이에 함침 보조제를 둔 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 도 2는 본 발명에 따른 성형 재료(1A)의 사시도이다. 성형 재료(1A)는 복수의 탄소 섬유(2)가 원기둥의 축심 방향에 거의 평행하게 배열되고, 탄소 섬유(2)의 주위를 함침 보조제(4)로 덮음과 동시에, 함침 보조제(4) 주위를 열가소성 수지(3)로 피복하는 구성을 이룬다. 성형 재료를 성형하여 얻은 성형품의 역학 특성을 향상시키기 위해서는 일반적으로 고분자량의 열가소성 수지를 사용하는 것이 바람직한데, 고분자량의 열가소성 수지는 용융 점도가 높고, 탄소 섬유 다발 중에 함침되기 어렵다는 문제를 갖고 있다. 한편, 탄소 섬유 다발 중으로의 열가소성 수지의 함침성을 향상시키기 위해서는 용융 점도가 낮은 저분자량의 열가소성 수지를 사용하는 것이 바람직하지만, 저분자량의 열가소성 수지를 사용한 성형품은 역학 특성이 대폭 저하된다.

[0357] 따라서, 비교적 저분자량의 수지(예비 중합체)를 함침 보조제(4)로서 탄소 섬유(2) 다발 중에 함침시킨 후, 비교적 고분자량의 열가소성 수지(3)를 매트릭스 수지로서 사용함으로써, 역학적 특성이 우수한 성형 재료 (P)를 양호한 생산성으로 제조할 수 있다.

[0358] 이하, 함침 보조제를 사용하는 성형 재료 (P)에 대한 바람직한 형태를 설명한다.

[0359] 열가소성 수지로서 폴리아릴렌술폰 수지를 사용하는 경우, 함침 보조제, 즉 (D) 성분으로서, 질량 평균 분자량이 10,000 이상이며, 질량 평균 분자량/수 평균 분자량으로 표시되는 분산도가 2.5 이하인 폴리아릴렌술폰 [d](이하, PAS 라 약칭함)를 사용하는 것이 바람직하고, 함침 보조제인 PAS는 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부가 되게 사용하는 것이 바람직하다.

[0360] 함침 보조제인 PAS의 분자량은 질량 평균 분자량으로 10,000 이상, 바람직하게는 15,000 이상, 보다 바람직하게는 18,000 이상이다. 질량 평균 분자량이 10,000 미만이면, 보다 고온(예를 들면, 360℃)에서의 성형 가공시에 저분자량 성분이 열 분해 반응을 일으켜, 분해 가스를 발생시켜서 성형 설비 주변의 환경오염을 야기하는 경우가 있다. 질량 평균 분자량의 상한에 특별히 제한은 없지만, 1,000,000 이하를 바람직한 범위로서 예시할 수 있고, 보다 바람직하게는 500,000 이하, 더욱 바람직하게는 200,000 이하이고, 이 범위 내에서는 높은 함침성 및 성형 가공성을 얻을 수 있다.

[0361] PAS의 분자량 분포의 넓이, 즉 질량 평균 분자량과 수 평균 분자량의 비(질량 평균 분자량/수 평균 분자량)로 표시되는 분산도는 2.5 이하이고, 2.3 이하가 바람직하고, 2.1 이하가 보다 바람직하고, 2.0 이하가 더욱 바람직하다. 분산도가 커짐에 따라 PAS에 포함되는 저분자 성분의 양이 많아지는 경향이 있어, 상기와 마찬가지로 성형 설비 주변의 환경오염을 야기하는 경우가 있다. 또한, 상기 질량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은 예를 들면 시차 굴절률 검출기를 구비한 SEC(크기 배제 크로마토그래피)를 사용하여 구할 수 있다.

[0362] PAS는 탄소 섬유 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 10 내지 70질량부, 더욱 바람직하게는 15 내지 30질량부로 한다. PAS를 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부로 함으로써, 고역학 특성의 성형품을 양호한 생산성으로 제조할 수 있다.

[0363] 열가소성 수지로서 폴리아미드 수지를 사용하는 경우, 함침 보조제, 즉 (D) 성분으로서, [e] 페놀계 중합체를 사용하는 것이 바람직하고, [e] 페놀계 중합체를 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부가 되게 사용하는 것이 바람직하다.

[0364] 함침 보조제로서 사용하는 페놀계 중합체로서는, 예를 들면 페놀 또는 페놀의 치환기 유도체(전구체 a)와, 이중 결합을 2개 갖는 탄화수소(전구체 b)의 축합 반응에 의해 얻어지는 페놀계 중합체를 들 수 있다.

- [0365] 상기 전구체 a로서는, 페놀의 벤젠환 상에 알킬기, 할로젠 원자, 수산기에서 선택되는 치환기를 1 내지 3개 갖는 것이 바람직하게 이용된다. 구체적으로는, 크레졸, 크실레놀, 에틸페놀, 부틸페놀, t-부틸페놀, 노닐페놀, 3,4,5-트리메틸페놀, 클로로페놀, 브로모페놀, 클로로크레졸, 히드로퀴논, 레조르시놀, 오르시놀 등의 예를 들 수 있고, 이들은 1종으로 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다. 특히, 페놀, 크레졸이 바람직하게 이용된다.
- [0366] 상기 전구체 b로서는, 부타디엔, 이소프렌, 펜타디엔, 헥사디엔 등의 지방족 탄화수소, 시클로헥사디엔, 비닐시클로헥센, 시클로헥타디엔, 시클로옥타디엔, 2,5-노르보르나디엔, 테트라히드로인덴, 디시클로펜타디엔, 단환식 모노테르펜(디펜텐, 리모넨, 테르피놀렌, 테르피넨, 펠란드렌(phellandrene)), 2환식 세스퀴테르펜(카디넨(cadinene), 셀리넨(selinene), 카리오필렌(caryophyllene)) 등의 지방족 탄화수소를 들 수 있고, 이들은 1종으로 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다. 특히, 단환식 모노테르펜, 디시클로펜타디엔이 바람직하게 이용된다.
- [0367] 페놀계 중합체는 탄소 함유 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 10 내지 70질량부, 더욱 바람직하게는 15 내지 30질량부로 한다. 페놀계 중합체를 탄소 함유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부로 함으로써, 고역학 특성의 성형품을 양호한 생산성으로 제조할 수 있다.
- [0368] 열가소성 수지로서 폴리올레핀계 수지를 사용하는 경우, 함침 보조제, 즉 (D) 성분으로서, [f] 테르펜계 수지를 사용하는 것이 바람직하고, [f] 테르펜계 수지를 탄소 함유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부가 되게 사용하는 것이 바람직하다.
- [0369] 함침 보조제로서 사용하는 테르펜계 수지로서, 유기 용매 중에서 프리델-크래프트형 촉매 존재하에, 테르펜 단량체 단독, 또는 테르펜 단량체와 방향족 단량체 등과 공중합체하여 얻어지는 중합체를 포함하는 수지를 들 수 있다.
- [0370] 테르펜계 수지는 폴리올레핀계 수지보다 용융 점도가 낮은 열가소성 중합체이고, 사출 성형이나 프레스 성형 등의 최종 형상으로의 성형 공정에서, 수지 조성물의 점도를 낮추어 성형성을 향상시키는 것이 가능하다. 이때, 테르펜계 수지는 폴리올레핀계 수지와 상용성이 양호하므로 효과적으로 성형성을 향상시킬 수 있다.
- [0371] 테르펜 단량체로서는, α-피넨, β-피넨, 디펜텐, d-리모넨, 미르센(myrcene), 알로오시멘(allo-ocimene), 오시멘, α-펠란드렌, α-테르피넨, γ-테르피넨, 테르피놀렌, 1,8-시네올, 1,4-시네올, α-테르피네올, β-테르피네올, γ-테르피네올, 사비넨(sabinene), 파라멘타디엔(para-menthadiene)류, 카렌류 등의 단환식 모노테르펜을 들 수 있다. 또한, 방향족 단량체로서는 스티렌, α-메틸스티렌 등을 들 수 있다.
- [0372] 그 중에서도 α-피넨, β-피넨, 디펜텐, d-리모넨이 폴리올레핀계 수지와 상용성이 양호하여 바람직하고, 나아가 상기 화합물의 단독 중합체가 보다 바람직하다. 또한, 상기 테르펜계 수지를 수소 첨가 처리하여 얻어진 수소화 테르펜계 수지가, 폴리올레핀계 수지와 상용성이 보다 양호해지기 때문에 바람직하다.
- [0373] 또한, 테르펜계 수지의 유리 전이 온도는 30 내지 100℃인 것이 바람직하다. 이것은 본 발명의 수지 조성물의 취급성을 양호하게 하기 때문이다. 유리 전이 온도가 30℃ 이하이면, 성형 가공시에 테르펜계 수지가 반고형 또는 액상이 되어 정량적으로 재료를 투입할 수 없는 경우가 있다. 또한, 유리 전이 온도가 100℃ 이상이면, 성형 가공시의 테르펜계 수지의 고화가 빨라 성형성을 향상시킬 수 없는 경우가 있다.
- [0374] 또한, 테르펜계 수지의 수 평균 분자량은 500 내지 5000인 것이 바람직하다. 수 평균 분자량이 500 이하에서는 테르펜계 수지의 기계 강도가 낮기 때문에, 성형품의 기계 특성을 손상시키는 경우가 있다. 또한, 5000 이상에서는 테르펜계 수지의 점도가 높아져 성형성을 향상시킬 수 없는 경우가 있어, 본 발명의 성형 재료를 이용하여 성형 가공을 행할 때에 함침 보조제의 수 평균 분자량을 낮게 함으로써, 함침 보조제가 탄소 함유, 함침 보조제, 폴리올레핀 수지의 혼합물 내를 크게 유동하여 이동하기 쉽게 하기 위해서이다.
- [0375] 또한, 테르펜계 수지는 폴리올레핀계 수지 조성물의 성형성을 효과적으로 향상시키기 위해서 폴리올레핀계 수지와 상용할 필요가 있다. 여기서, 폴리올레핀계 수지의 SP치는 종류에 따라 다르지만 이 값은 통상 8 내지 9 정도이므로, 테르펜계 수지의 SP치는 6.5 내지 9.5일 것이 요구된다. 보다 바람직하게는 7.5 내지 9이다. SP치가 6.5 내지 9.5의 범위 이외에서는, 폴리올레핀계 수지와 상용하기 어려운 경향이 있어 성형성을 향상시키기 어렵다.
- [0376] 여기서 SP치란 용해도 파라미터로, 2 성분의 SP치가 가까울수록 용해도가 커지는 것이 경험적으로 얻어지고 있다. SP치의 결정법은 몇 가지 종류가 알려져 있는데, 비교에 있어서는 동일한 결정법을 이용하면 좋다. 구체적으로는, Fedors의 방법을 이용하는 것이 바람직하다(참조: 문헌[SP치 기초·응용과 계산, 2005년 3월 31일 제 1권, 발행자 타니구치 아키토시, 발행 가부시끼가이샤 죠호 키코, 66 내지 67페이지]).

- [0377] 테르펜계 수지는 탄소 함유 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 10 내지 70질량부, 더욱 바람직하게는 15 내지 30질량부로 한다. 테르펜계 수지를 탄소 함유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부로 함으로써, 고역학 특성의 성형품을 양호한 생산성으로 제조할 수 있다.
- [0378] 또한 열가소성 수지가 폴리올레핀계 수지를 사용하는 경우, 함침 보조제, 즉 (D) 성분으로서, [g] 제1 프로필렌계 수지 및 [h] 아실기를 측쇄에 갖는 제2 프로필렌계 수지의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하고, [g] 제1 프로필렌계 수지와 [h] 아실기를 측쇄에 갖는 제2 프로필렌계 수지의 혼합물을 탄소 함유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부로 하는 것이 바람직하다.
- [0379] 함침 보조제로서 사용하는 [g] 제1 프로필렌계 수지는 프로필렌의 단독 중합체, 또는 프로필렌과 적어도 1종의 α -올레핀, 공액 디엔, 비공액 디엔 등과의 공중합체를 들 수 있다.
- [0380] α -올레핀을 구성하는 단량체 반복 단위에는, 예를 들면 에틸렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 1-노넨, 1-옥텐, 1-헵텐, 1-헥센, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센 등의 프로필렌을 제외한 탄소수 2 내지 12의 α -올레핀을, 공액 디엔, 비공액 디엔을 구성하는 단량체 반복 단위에는 부타디엔, 에틸리덴노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 1,5-헥사디엔 등을 들 수 있으며, 이들 그 밖의 단량체 반복 단위에는 1종 또는 2종 이상을 선택할 수 있다.
- [0381] [g] 제1 프로필렌계 수지의 골격 구조로서는 프로필렌의 단독 중합체, 프로필렌과 상기 그 밖의 단량체 중의 1종 또는 2종 이상의 랜덤 또는 블록 공중합체, 또는 다른 열가소성 단량체와의 공중합체 등을 들 수 있다. 예를 들면, 폴리프로필렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 프로필렌·1-부텐 공중합체, 에틸렌·프로필렌·1-부텐 공중합체 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0382] 특히, 폴리올레핀계 수지와와의 친화성을 높이기 위해서, [g] 제1 프로필렌계 수지는 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 50몰% 이상 가져 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, [g] 제1 프로필렌계 수지의 결정성을 떨어뜨리고 [h] 제2 프로필렌계 수지와와의 친화성을 높이고, 얻어지는 성형품의 강도를 높이기 위해서, [g] 제1 프로필렌계 수지는 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 50 내지 99몰% 가져 이루어지는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 55 내지 98몰%, 더욱 바람직하게는 60 내지 97몰%를 가져 이루어지는 것이다.
- [0383] 프로필렌계 수지에서의 상기 단량체 반복 단위의 동정에는, IR, NMR, 질량 분석 및 원소 분석 등의 통상의 고분자 화합물의 분석 수법을 이용하여 행할 수 있다.
- [0384] [h] 제2 프로필렌계 수지의 원료로서는, 폴리프로필렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 프로필렌·1-부텐 공중합체, 에틸렌·프로필렌·1-부텐 공중합체로 대표되는, 프로필렌과 α -올레핀의 단독 또는 2종 이상과의 공중합체에, 중화되어 있거나 중화되어 있지 않은 아실기를 갖는 단량체 및/또는 비누화되어 있거나 비누화되어 있지 않은 카르복실산에스테르를 갖는 단량체를 그래프트 중합함으로써 얻을 수 있다. 상기 프로필렌과 α -올레핀의 단독 또는 2종 이상과의 공중합체의 단량체 반복 단위 및 골격 구조는, [g] 제1 프로필렌계 수지와 마찬가지로 생각할 수 있다.
- [0385] 여기서, 중화되어 있거나 중화되어 있지 않은 아실기를 갖는 단량체, 및 비누화되어 있거나 비누화되어 있지 않은 카르복실산에스테르를 갖는 단량체로서는, 예를 들면 에틸렌계 불포화 카르복실산, 그의 무수물을 들 수 있고, 또한 이들의 에스테르, 나아가 올레핀 이외의 불포화 비닐기를 갖는 화합물 등도 들 수 있다.
- [0386] 에틸렌계 불포화 카르복실산으로서, (메트)아크릴산, 말레산, 푸말산, 테트라히드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 이소크로톤산 등이 예시되고, 그의 무수물로서는, 나트산(등록상표)(엔도시스-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복실산), 무수 말레산, 무수 시트라콘산 등을 예시할 수 있다.
- [0387] 탄소 함유와의 상호 작용을 높이는 관점에서, [h] 제2 프로필렌계 수지의 중합체쇄에 결합한 카르복실산염의 함유량은, [h] 제2 프로필렌계 수지 1g당 $-C(=O)-O-$ 로 표시되는 아실기 환산으로 총량 0.05 내지 5밀리몰 당량인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.1 내지 4밀리몰 당량, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 3밀리몰 당량이다. 상기한 바와 같은 카르복실산염의 함유량을 분석하는 수법으로서, ICP 발광 분석으로 염을 형성하고 있는 금속 종의 검출을 정량적으로 행하는 방법이나, IR, NMR 및 원소 분석 등을 이용하여 카르복실산염의 카르보닐 탄소의 정량을 행하는 방법을 들 수 있다.
- [0388] 본 발명의 성형 재료 (P)에 있어서, [g] 제1 프로필렌계 수지 및 [h] 제2 프로필렌계 수지의 혼합물을 탄소 함유 다발에 함침시킴으로써, 본 발명의 성형 재료를 사출 성형하면, 사출 성형기의 실린더 내에서 용융 혼련된 [g] 제1 프로필렌계 수지 및 [h] 제2 프로필렌계 수지의 혼합물이 폴리올레핀계 수지에 확산되어 탄소 함유 다

발이 폴리올레핀계 수지로 분산되는 것을 돕고, 동시에 폴리올레핀계 수지가 탄소 섬유 다발에 치환, 함침되는 것을 돕는다. 이 역할을 달성하는 데에 있어서, [g] 제1 프로필렌계 수지, [h] 제2 프로필렌계 수지, 폴리올레핀계 수지의 질량 평균 분자량의 서열이 폴리올레핀계 수지>[g] 제1 프로필렌계 수지>[h] 제2 프로필렌계 수지이면, [g] 제1 프로필렌계 수지, [h] 제2 프로필렌계 수지 성분이 용이하게 폴리올레핀계 수지 중에 확산 가능해진다.

[0389] 상기한 함침성·분산성을 발휘하는 관점, 및 [g] 제1 프로필렌계 수지와 [h] 제2 프로필렌계 수지의 분자쇄끼리의 얽힘을 형성하여 [g] 제1 프로필렌계 수지와 [h] 제2 프로필렌계 수지의 상호 작용을 높이는 관점에서, [h] 제2 프로필렌계 수지의 질량 평균 분자량(Mw)은 1,000 내지 50,000인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 2,000 내지 40,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 30,000이다. 또한 질량 평균 분자량의 측정은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정한다.

[0390] 또한, [g] 제1 프로필렌계 수지는 상기한 함침성·분산성을 발휘하는 관점 및 폴리올레핀계 수지와 [h] 제2 프로필렌계 수지의 친화성의 관점에서, 질량 평균 분자량(Mw)이 30,000 이상 150,000 미만인 프로필렌계 수지(g-1)를 30 내지 100질량%와, 질량 평균 분자량(Mw)이 150,000 이상 500,000 이하인 프로필렌계 수지(g-2)를 0 내지 70질량% 가져 이루어지는 것이 바람직하다. 프로필렌계 수지(g-2)의 질량 평균 분자량(Mw)이 너무 커지면 함침성·분산성을 발휘하는 것이 곤란해지는 경우가 있어, 상기하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0391] [g] 제1 프로필렌계 수지와 [h] 아실기를 측쇄에 갖는 제2 프로필렌계 수지의 혼합물은, 탄소 섬유 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 10 내지 70질량부, 더욱 바람직하게는 15 내지 30질량부로 한다. [g] 제1 프로필렌계 수지와 [h] 아실기를 측쇄에 갖는 제2 프로필렌계 수지의 혼합물을 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부로 함으로써, 고역학 특성의 성형품을 양호한 생산성으로 제조할 수 있다.

[0392] 이하, 상기 바람직한 열가소성 수지를 이용한 경우의 (A) 성분과의 상호 작용에 대해서 설명한다.

[0393] 폴리아릴렌술피드 수지의 경우, 말단에 있는 티올기나 카르복실기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 술피드기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0394] 또한, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌에테르 수지 또는 폴리옥시메틸렌 수지의 경우, 말단에 있는 수산기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 에테르기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0395] 또한, 폴리아미드 수지의 경우, 말단에 있는 카르복실기나 아미노기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 아미드기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0396] 또한, 폴리에스테르계 수지나 폴리카보네이트 수지의 경우, 말단에 있는 카르복실기나 수산기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 에스테르기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0397] 또한, ABS 수지와 같은 스티렌계 수지의 경우, 측쇄에 있는 시아노기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0398] 또한, 폴리올레핀계 수지 중에서 특히 산 변성된 폴리올레핀계 수지의 경우, 측쇄에 있는 산 무수물기나 카르복실기와, (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0399] 또한, 본 발명에서 이용되는 열가소성 수지는 내열성의 관점에서 폴리아릴렌술피드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지가 바람직하다. 치수 안정성의 관점에서는 폴리페닐렌에테르 수지가 바람직하다. 마찰·마모 특성의 관점에서는 폴리옥시메틸렌 수지가 바람직하다. 강도의 관점에서는 폴리아미드 수지가 바람직하다. 표면 외관의 관점에서는 폴리카보네이트나 스티렌계 수지와 같은 비정질성 수지가 바람직하다. 경량성의 관점에서는 폴리올레핀계 수지가 바람직하다.

- [0400] 다음으로, 본 발명의 성형 재료 (P)를 제조하기 위한 바람직한 양태에 대해서 설명한다.
- [0401] 본 발명의 성형 재료를 제조하는 방법으로서, 예를 들면 사이징제를 도포한 탄소 섬유를 당기면서 열가소성 수지를 탄소 섬유에 함침시키는 인발 성형법(pultrusion)이 예시된다. 인발 성형법에서는, 열가소성 수지에 필요에 따라서 수지 첨가제를 가하고, 연속 탄소 섬유를 크로스헤드 다이를 통해 당기면서, 열가소성 수지를 압출기로부터 용융 상태로 크로스헤드 다이에 공급하여 연속 탄소 섬유에 열가소성 수지를 함침시키고, 용융 수지가 함침된 연속 탄소 섬유를 가열하고, 냉각시킨 후, 인발 방향과 직각으로 절단하여 성형 재료(1)를 얻는다. 성형 재료(1)는 길이 방향으로 탄소 섬유가 동일 길이로 평행 배열되어 있다. 인발 성형은 기본적으로 연속된 탄소 섬유 다발을 당기면서 열가소성 수지를 함침시키는 것이고, 상기 크로스헤드의 안을 탄소 섬유 다발을 통과시키면서 압출기 등으로부터 크로스헤드에 열가소성 수지를 공급하여 함침시키는 방법 외에, 열가소성 수지의 에멀전, 서스펜션 또는 용액을 넣은 함침욕 내를 탄소 섬유 다발을 통과시켜 함침시키는 방법, 열가소성 수지의 분말을 탄소 섬유 다발에 분무하거나 분말을 넣은 조(槽)내에 탄소 섬유 다발을 통과시켜 탄소 섬유에 열가소성 수지 분말을 부착시킨 후, 열가소성 수지를 용융하여 함침시키는 방법 등도 사용할 수 있다. 특히 바람직한 것은 크로스헤드 방법이다. 또한, 이들 인발 성형에서의 수지의 함침 조작은 1단으로 행하는 것이 일반적이는데, 이것을 2단 이상으로 나눌 수도 있으며, 함침 방법을 달리하여 행하여도 상관없다.
- [0402] 또한, 함침 보조제, 즉 (D) 성분을 갖는 성형 재료는 (D) 성분을 사이징제 도포 탄소 섬유에 함침시킨 후, (D) 성분이 함침된 탄소 섬유를 상기한 인발 성형법에 의해 열가소성 수지로 피복함으로써 제조된다.
- [0403] 다음으로, 성형 재료 (Q) 및 그의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0404] 성형 재료 (Q)에 있어서는, 상기 (A), (B) 성분을 포함하는 사이징제를 결합제라 표기한다.
- [0405] 본 발명에 따른 성형 재료 (Q)는, 성형 재료 (Q)의 열가소성 수지의 형상이 입자상, 섬유상 및 필름상으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0406] 또한, 성형 재료 (Q)의 형상은 웹상, 부직포상 및 펠트상으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0407] 성형 재료 (Q)는 하기의 제1 공정, 제2 공정 및 제3 공정에 의해 제조된다.
- [0408] 제1 공정: 탄소 섬유를 웹상, 부직포상, 펠트, 매트로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 시트상의 생지로 가공하는 공정
- [0409] 제2 공정: 제1 공정에서 얻어진 생지 100질량부에 대하여, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 결합제를 0.1 내지 10질량부 부여하는 공정
- [0410] 제3 공정: 제2 공정에서 결합제가 부여된 생지 1 내지 80질량%와, 열가소성 수지 20 내지 99질량%를 부여하고, 가열 용융시켜 복합화하는 공정
- [0411] 제1 공정에서는, 탄소 섬유를 웹상, 부직포상, 펠트, 매트로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 시트상의 생지로 가공한다. 웹상 등의 탄소 섬유의 생지는 탄소 섬유 다발을 분산 가공하여 제조될 수 있다. 탄소 섬유 다발은 상술한 탄소 섬유이면, 연속된 탄소 섬유로 구성되는 것 또는 불연속인 탄소 섬유로 구성되는 것 중 어느 것이어도 되지만, 보다 양호한 분산 상태를 달성하기 위해서는 불연속인 탄소 섬유가 바람직하고, 촘 탄소 섬유가 보다 바람직하다.
- [0412] 탄소 섬유의 분산은 습식법 또는 건식법 중 어느 하나에 의해 할 수 있다. 습식법이란, 탄소 섬유 다발을 수중에서 분산시켜 초조(抄造)하는 방법이고, 건식법이란 탄소 섬유 다발을 공기 속에서 분산시키는 방법이다.
- [0413] 습식법의 경우, 탄소 섬유 다발의 분산을 수중에서 행하여 얻어지는 슬러리를 초조하여 시트상의 탄소 섬유 생지를 얻을 수 있다.
- [0414] 탄소 섬유 다발을 분산시키는 물(분산액)은 통상의 수돗물 외에, 증류수, 정제수 등의 물을 사용할 수 있다. 물에는 필요에 따라서 계면 활성제를 혼합할 수 있다. 계면 활성제는 양이온형, 음이온형, 비이온형, 양쪽성의 각종으로 분류되는데, 이 중 비이온성 계면 활성제가 바람직하게 이용되고, 그 중에서도 폴리옥시에틸렌라우릴 에테르가 보다 바람직하게 이용된다. 계면 활성제를 물에 혼합하는 경우의 계면 활성제의 농도는 통상 0.0001 질량% 이상 0.1질량% 이하, 바람직하게는 0.0005질량% 이상 0.05질량% 이하이다.
- [0415] 물(분산액)에 대한 탄소 섬유 다발의 첨가량은 물(분산액) 1ℓ에 대한 양으로서 통상 0.1g 이상 10g 이하, 바람

직하게는 0.3g 이상 5g 이하의 범위에서 조정할 수 있다. 상기 범위로 함으로써, 탄소 섬유 다발이 물(분산액)에 효율적으로 분산되어, 균일하게 분산된 슬러리를 단시간에 얻을 수 있다. 물(분산액)에 대하여 탄소 섬유 다발을 분산시킬 때에는 필요에 따라서 교반을 행한다.

[0416] 슬러리란 고체 입자가 분산되어 있는 현탁액을 말하며, 본 발명에서는 수계 슬러리인 것이 바람직하다. 슬러리에서의 고형분 농도(슬러리 중의 탄소 섬유의 질량 함유량)는 0.01질량% 이상 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.03질량% 이상 0.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위임으로써 초조를 효율적으로 행할 수 있다.

[0417] 슬러리의 초조는 상기 슬러리로부터 물을 흡인하여 행할 수 있다. 슬러리의 초조는 이른바 초지법에 따라 행할 수 있다. 일례를 들어 설명하면, 바닥부에 초지면을 갖고 물을 바닥부로부터 흡인할 수 있는조에, 슬러리를 유입시키고 물을 흡인하여 행할 수 있다. 상기 조로서는, 구마가야리키 고교 가부시끼가이샤 제조, No.2553-I(상품명), 바닥부에 폭 200mm의 초지면을 갖는 메쉬 컨베이어를 구비하는 조가 예시된다. 이와 같이 하여 탄소 섬유 시트가 얻어진다.

[0418] 건식법의 경우, 탄소 섬유 다발을 기상 중에서 분산시켜 탄소 섬유 시트를 얻을 수 있다. 즉, 탄소 섬유 다발을 기상 중에서 분산시키고, 분산 후의 탄소 섬유 다발을 퇴적시켜 탄소 섬유 시트를 얻을 수 있다.

[0419] 탄소 섬유 다발의 기상 중에서의 분산은, 탄소 섬유 다발을 비접촉식으로 개섵하고, 개섵한 탄소 섬유 다발을 퇴적시켜 행하는 방법(비접촉식법), 탄소 섬유 다발에 공기 흐름을 맞춰 개섵하고, 개섵한 탄소 섬유 다발을 퇴적시켜 행하는 방법(공기 흐름을 이용하는 방법), 탄소 섬유 다발의 기상 중에서의 분산을, 탄소 섬유 다발을 접촉식으로 개섵하고, 개섵한 탄소 섬유 다발을 퇴적시켜 행하는 방법(접촉식법)의 3 종류가 있다.

[0420] 비접촉식법은 탄소 섬유 다발에 고체나 개섵 장치를 접촉시키지 않고 개섵시키는 방법이다. 예를 들면, 공기나 불활성 가스 등의 기체를 강화 섬유 다발에 분무하는 방법, 그중에서도 비용면에서 유리한 공기를 가압하여 분무하는 방법을 바람직하게 들 수 있다.

[0421] 공기 흐름을 이용하는 방법에 있어서, 탄소 섬유 다발에 대하여 공기 흐름을 당게 하는 조건은 특별히 한정되지 않는다. 일례를 들면, 가압 공기(통상 0.1MPa 이상 10MPa 이하, 바람직하게는 0.5MPa 이상 5MPa 이하의 압력이 걸리는 공기 흐름)를 탄소 섬유 다발이 개섵될 때까지 당게 한다. 공기 흐름을 이용하는 방법에 있어서 사용할 수 있는 장치는 특별히 한정되지 않지만, 공기관을 구비하여 공기 흡인이 가능하고, 탄소 섬유 다발을 수용할 수 있는 용기를 예시할 수 있다. 이러한 용기를 이용함으로써, 탄소 섬유 다발의 개섵과 퇴적을 하나의 용기 내에서 행할 수 있다.

[0422] 접촉식법이란, 탄소 섬유 다발에 고체나 개섵 장치를 물리적으로 접촉시켜 개섵시키는 방법이다. 접촉식법으로서는, 카딩(carding), 니들 펀치, 롤러 개섵이 예시되는데, 이 중 카딩, 니들 펀치에 의한 것이 바람직하고, 카딩에 의한 것이 보다 바람직하다. 접촉식법의 실시 조건은 특별히 한정되지 않으며, 탄소 섬유 다발이 개섵되는 조건을 적절하게 정할 수 있다.

[0423] 상기한 바와 같이 하여 제조한 시트상의 탄소 섬유 생지의 단위 면적당 중량은 10 내지 500g/m²인 것이 바람직하고, 50 내지 300g/m²인 것이 보다 바람직하다. 10g/m² 미만이면 기재의 찢어짐 등 취급성에 문제점이 생길 우려가 있고, 500g/m²를 초과하면 습식법에서는 기재의 건조에 장시간이 걸리는 점이나, 건식법에서는 시트가 두껍게 되는 경우가 있어, 그 후의 공정에서 취급성이 어려워질 우려가 있다.

[0424] 제2 공정에서는, 제1 공정에서 얻어진 생지인 탄소 섬유 시트 100질량부에 대하여, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 결합제를 0.1 내지 10질량부 부여한다. (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 결합제는, 공정 중에서의 탄소 섬유의 취급성을 높이는 관점 및 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성에 대해 중요하다. 결합제가 0.1질량부보다 적어지면, 탄소 섬유를 인취하는 것이 곤란하여 성형 재료의 생산 효율이 나빠진다. 또한, 10질량부보다 많아지면, 탄소 섬유와 열가소성 수지의 계면 접착성이 떨어지게 된다.

[0425] 탄소 섬유 시트에 대한 결합제의 부여는 결합제를 포함하는 수용액, 에멀전 또는 서스펜션을 이용하여 행하는 것이 바람직하다. 수용액이란, (A) 성분 및 (B) 성분이 물에 거의 완전히 용해된 상태의 용액을 의미한다. 에멀전이란, 분산매인 액체 중에 (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하는 액체가 미세 입자를 형성하여 분산되어 있는 상태를 의미한다. 서스펜션이란, 고체의 (A) 성분 및 (B) 성분이 물에 현탁된 상태를 의미한다. 액 내의 성분 입경의 크기는 수용액<에멀전<서스펜션의 순서이다. 결합제를 탄소 섬유 시트에 부여하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 결합제 수용액, 에멀전 또는 서스펜션에 탄소 섬유 시트를 침지시키는 방법, 결합제 수용액, 에멀전 또는 서스펜션을 탄소 섬유 시트에 샤워하는 방법 등에 의할 수 있다. 부여 후에는, 예를 들면

흡인 제거하는 방법 또는 흡수지 등의 흡수체에 흡수시키는 방법 등으로, 과잉분의 수용액, 에멀전 또는 서스펜션을 제거해 두는 것이 바람직하다.

[0426] 제2 공정에서 탄소 섬유 시트는 결합제의 부여 후에 가열되는 것이 바람직하다. 이에 따라, 결합제가 부여된 후의 탄소 섬유 시트에 포함되는 수분을 제거하여, 제3 공정에 필요한 시간을 단축시켜 성형 재료를 단시간에 얻을 수 있다. 가열 온도는 적절하게 설정할 수 있으며, 100℃ 이상 300℃ 이하인 것이 바람직하고, 120℃ 이상 250℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0427] 결합제가 부여된 탄소 섬유 시트를 단시간에 많이 제조하기 위해서는 인취를 행하는 것이 바람직하다. 또한 그때, 탄소 섬유 시트에 주름, 느슨함이 발생하지 않도록 인장 강력이 1N/cm 이상인 상태로 해서 인취하는 것이 바람직하다. 인장 강력은 보다 바람직하게는 3N/cm 이상, 더욱 바람직하게는 5N/cm 이상이다. 탄소 섬유 시트에 걸 수 있는 인장 강력은 결합제의 종류나 부여량을 조정함으로써 제어할 수 있으며, 부여량을 많게 하면 인장 강력을 높게 할 수 있다. 또한, 걸리는 인장 강력이 1N/cm 미만인 상태가 되면 탄소 섬유 시트가 찢어지기 쉬운 상태이며, 탄소 섬유 시트의 취급성 관점에서도 인장 강력이 1N/cm 이상인 것이 바람직하다. 인장 강력의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 100N/cm나 되면 탄소 섬유 시트의 취급성도 충분히 만족시킬 수 있는 상태이다.

[0428] 제3 공정에서는, 제2 공정에서 얻어지는 (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 결합제가 부여된 탄소 섬유 시트에 열가소성 수지를 함침시키고, 탄소 섬유 시트와 열가소성 수지를 복합화하여 성형 재료를 얻는다. 여기서 열가소성 수지로서는, 예를 들면 「폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 액정 폴리에스테르 등의 폴리에스테르계 수지; 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌, 산 변성 폴리에틸렌(m-PE), 산 변성 폴리프로필렌(m-PP), 산 변성 폴리부틸렌 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리아미드(PA), 폴리페닐렌술폰(PPS) 등의 폴리아릴렌술폰계 수지; 폴리케톤(PK), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤(PEKK), 폴리에테르니트릴(PEN); 폴리에테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지; 액정 중합체(LCP)」 등의 결정성 수지, 「폴리스티렌(PS), 아크릴로니트릴스티렌(AS), 아크릴로니트릴부타디엔스티렌(ABS) 등의 스티렌계 수지, 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리염화비닐(PVC), 미변성 또는 변성된 폴리페닐렌에테르(PPE), 폴리아미드(PI), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리술폰(PSU), 폴리에테르술폰, 폴리아릴레이트(PAR)」 등의 비정질성 수지; 페놀계 수지, 페녹시 수지, 또한 폴리스티렌계 엘라스토머, 폴리올레핀계 엘라스토머, 폴리우레탄계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 폴리부타디엔계 엘라스토머, 폴리이소프렌계 엘라스토머, 불소계 수지 및 아크릴로니트릴계 엘라스토머 등의 각종 열가소성 엘라스토머 등, 이들의 공중합체 및 변성체 등에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지가 바람직하게 이용된다. 또한, 열가소성 수지로서는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 이들 열가소성 수지를 복수종 포함하는 열가소성 수지 조성물이 이용될 수도 있다.

[0429] 이하, 상기 바람직한 열가소성 수지를 이용한 경우의 (A)와의 상호 작용에 대해서 설명한다.

[0430] 폴리아릴렌술폰 수지의 경우, 말단에 있는 티올기나 카르복실기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 술폰기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0431] 또한, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌에테르 수지 또는 폴리옥시메틸렌 수지의 경우, 말단에 있는 수산기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 에테르기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0432] 또한, 폴리아미드 수지의 경우, 말단에 있는 카르복실기나 아미노기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 아미드기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0433] 또한, 폴리에스테르계 수지나 폴리카보네이트 수지의 경우, 말단에 있는 카르복실기나 수산기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 에스테르기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0434] 또한, ABS 수지와 같은 스티렌계 수지의 경우, 측쇄에 있는 시아노기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포

함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0435] 또한, 폴리올레핀계 수지 중에서 특히 산 변성된 폴리올레핀계 수지의 경우, 측쇄에 있는 산 무수물기나 카르복실기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0436] 또한, 본 발명에서 이용되는 열가소성 수지는 내열성의 관점에서 폴리아릴렌술폰 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지가 바람직하다. 치수 안정성의 관점에서는 폴리페닐렌에테르 수지가 바람직하다. 마찰·마모 특성의 관점에서는 폴리옥시메틸렌 수지가 바람직하다. 강도의 관점에서는 폴리아미드 수지가 바람직하다. 표면 외관의 관점에서는 폴리카보네이트나 스티렌계 수지와 같은 비정질성 수지가 바람직하다. 경량성의 관점에서는 폴리올레핀계 수지가 바람직하다.

[0437] 본 발명의 성형 재료에 대한 탄소 함유, 결합제 및 열가소성 수지의 함유량은, 탄소 함유가 1 내지 70질량%, 결합제가 0.1 내지 10질량%, 열가소성 수지가 20 내지 98.9질량%이다. 이 범위로 함으로써, 탄소 함유의 보강을 양호한 효율로 발휘 가능한 성형 재료가 얻어지기 쉽다. 보다 바람직하게는, 탄소 함유가 10 내지 60질량%, 결합제가 0.5 내지 10질량%, 열가소성 수지가 30 내지 89.5질량%이다. 더욱 바람직하게는, 탄소 함유가 20 내지 60질량%, 결합제가 1 내지 8질량%, 열가소성 수지가 32 내지 79질량%이다.

[0438] 열가소성 수지와 결합제가 부여된 탄소 함유 시트와의 복합화는 열가소성 수지를 탄소 함유 시트에 접촉시킴으로써 행할 수 있다. 이 경우의 열가소성 수지의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 포백, 부직포 및 필름에서 선택되는 적어도 1종의 형태인 것이 바람직하다. 접착의 방식은 특별히 한정되지 않지만, 열가소성 수지의 포백, 부직포 또는 필름을 2장 준비하여, 결합제가 부여된 탄소 함유 시트의 상하 양면에 배치하는 방식이 예시된다.

[0439] 열가소성 수지와 결합제가 부여된 탄소 함유 시트와의 복합화는 가압 및/또는 가열에 의해 행해지는 것이 바람직하고, 가압과 가열의 양쪽이 동시에 행해지는 것이 보다 바람직하다. 가압의 조건은 0.01MPa 이상 10MPa 이하인 것이 바람직하고, 0.05MPa 이상 5MPa 이하인 것이 보다 바람직하다. 가열의 조건은, 이용하는 열가소성 수지가 용융 또는 유동 가능한 온도인 것이 바람직하고, 온도 영역으로는 50℃ 이상 400℃ 이하인 것이 바람직하고, 80℃ 이상 350℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 가압 및/또는 가열은 열가소성 수지를 결합제가 부여된 탄소 함유 시트에 접촉시킨 상태에서 행할 수 있다. 예를 들면, 열가소성 수지의 포백, 부직포 또는 필름을 2장 준비하여, 결합제가 부여된 탄소 함유 시트의 상하 양면에 배치하고, 양면에서 가열 및/또는 가열을 행하는 방법(더블벨트 프레스 장치로 사이에 끼우는 방법 등)을 들 수 있다.

[0440] 또는, 제3 공정에서 열가소성 수지 대신에, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 결합제가 부여된 탄소 함유 시트에 열경화성 수지를 함침시키고, 탄소 함유 시트와 열경화성 수지를 복합화하여 성형 재료를 얻을 수도 있다. 여기서 열경화성 수지로서는, 예를 들면 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 요소 수지, 시아네이트에스테르 수지 및 비스말레이미드 수지 등을 들 수 있다. 그중에서도, 기계 특성의 균형이 우수하고 경화 수축이 작다는 이점을 갖기 때문에, 에폭시 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 인성 등을 개량할 목적으로, 열경화성 수지에 후술하는 열가소성 수지 또는 이들의 올리고머를 포함시킬 수 있다.

[0441] 상기한 바와 같이 하여 제조된 본 발명의 성형 재료에 있어서, 탄소 함유는 단섬유상으로 실질적으로 2차원 배향이다. 「2차원 배향이다」란, 성형 재료를 구성하는 탄소 함유 단섬유와 가장 근접하는 다른 탄소 함유 단섬유로 형성되는 2차원 배향각의 평균치가 10 내지 80° 인 것을 의미한다. 성형 재료를 광학 현미경 또는 전자현미경으로 관찰함으로써 2차원 배향각을 측정할 수 있다. 성형 재료에 있어서, 400개의 탄소 함유의 2차원 배향각을 측정하여 평균치를 취한다. 「실질적으로」 탄소 함유가 2차원 배향이라는 것은, 상기 400개의 탄소 함유 중 통상 개수로 70% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 모든 탄소 함유가 2차원 배향인 것을 의미한다.

[0442] 다음으로, 성형 재료 (R)에 대해서 설명한다.

[0443] 본 발명에 따른 성형 재료 (R)는 상술한 사이징제 도포 탄소 함유와 열가소성 수지로 구성된다.

[0444] 본 발명에 따른 성형 재료 (R)의 형상은 시트상인 것이 바람직하다. 여기서 시트상이란, 실질적으로 2차원 배향된 다발상의 탄소 함유에, 필름상, 입자상, 섬유상의 열가소성 수지가 복합화된 상태를 말한다.

- [0445] 본 발명에 따른 성형 재료 (R)의 제조 방법에 대해서 설명한다. 본 발명에 따른 성형 재료는 하기의 제1 공정, 제2 공정 및 제3 공정에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0446] 제1 공정: 탄소 섬유 100질량부에 대하여 (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제를 0.1 내지 10 질량부 부착해서 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻는 공정
- [0447] 제2 공정: 제1 공정에서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유를 1 내지 50mm로 커팅하는 공정
- [0448] 제3 공정: 제2 공정에서 커팅된 사이징제 도포 탄소 섬유 1 내지 80질량%와, 열가소성 수지 20 내지 99질량%를 혼합하여 복합화하는 공정
- [0449] 제1 공정에서는, 탄소 섬유 100질량부에 대하여 (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하여 이루어지는 사이징제를 0.1 내지 10질량부 부착해서 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻는다. 사이징제의 탄소 섬유에 대한 부여 방법은, 상기한 바와 같이 풀러를 통해 사이징액에 탄소 섬유를 침지시키는 방법, 사이징액이 부착된 풀러에 탄소 섬유를 접하는 방법, 사이징액을 안개 형상으로 해서 탄소 섬유에 분무하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0450] 제2 공정에서는, 제1 공정에서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유를 1 내지 50mm로 커팅한다. 탄소 섬유의 길이는 1 내지 50mm로 하는 것이 바람직하다. 1mm 미만이면 탄소 섬유에 의한 보강 경화를 효율적으로 발휘하는 것이 곤란해질 우려가 있고, 50mm를 초과하면 분산을 양호하게 유지하는 것이 곤란해질 우려가 있기 때문이다. 커팅은 길로틴 커터(guillotine cutter)나, 로빙 커터(roving cutter) 등의 회전식 커터 등 공지된 방법으로 행할 수 있다.
- [0451] 제3 공정에서는, 제2 공정에서 커팅된 사이징제 도포 탄소 섬유와 매트릭스 수지를, 사이징제 도포 탄소 섬유가 1 내지 80질량%, 열가소성 수지가 20 내지 99질량%가 되도록 혼합하여 복합화한다. 사이징제 도포 탄소 섬유와 열가소성 수지의 배합 비율은, 사이징제 도포 탄소 섬유가 1 내지 80질량%, 열가소성 수지가 20 내지 99질량%로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 사이징제 도포 탄소 섬유가 10 내지 70질량%, 매트릭스 수지가 30 내지 90질량%, 더욱 바람직하게는 사이징제 도포 탄소 섬유가 20 내지 60질량%, 매트릭스 수지가 40 내지 80질량%이다.
- [0452] 본 발명의 성형 재료 (R)에 사용하는 열가소성 수지로서는, 예를 들면 「폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리티리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 액정 폴리에스테르 등의 폴리에스테르계 수지; 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌, 산 변성 폴리에틸렌(m-PE), 산 변성 폴리프로필렌(m-PP), 산 변성 폴리부틸렌 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리아미드(PA), 폴리페닐렌설파이드(PPS) 등의 폴리아릴렌설파이드 수지; 폴리케톤(PK), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤케톤(PEKK), 폴리에테르니트릴(PEN); 폴리에테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지; 액정 중합체(LCP)」 등의 결정성 수지, 「폴리스티렌(PS), 아크릴로니트릴스티렌(AS), 아크릴로니트릴부타디엔스티렌(ABS) 등의 스티렌계 수지, 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리염화비닐(PVC), 미변성 또는 변성된 폴리페닐렌에테르(PPE), 폴리아미드(PA), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리술폰(PSU), 폴리에테르술폰, 폴리아릴레이트(PAR)」 등의 비결정성 수지; 페놀계 수지, 페녹시 수지, 또한 폴리스티렌계 엘라스토머, 폴리올레핀계 엘라스토머, 폴리우레탄계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 폴리부타디엔계 엘라스토머, 폴리이소프렌계 엘라스토머, 불소계 수지 및 아크릴로니트릴계 엘라스토머 등의 각종 열가소성 엘라스토머 등, 이들의 공중합체 및 변성체 등에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지가 바람직하게 이용된다. 또한, 열가소성 수지로서는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 이들 열가소성 수지를 복수종 포함하는 열가소성 수지 조성물이 이용될 수도 있다.
- [0453] 또한, 성형시의 유동성을 확보하기 위해서 열가소성 수지의 중합성 단량체를 배합할 수 있다. 열가소성 수지의 중합성 단량체는 탄소 섬유 강화 복합 재료로 성형할 때의 성형성을 높이도록 작용한다. 또한, 중합성 단량체는 탄소 섬유에 대한 습윤성을 높이기 때문에, 보다 다량의 탄소 섬유를 성형 재료 중에 함유시킬 수 있다. 중합성 단량체는 중합시에 열가소성 중합체를 형성할 수 있는 것이다. 이러한 중합성 단량체는, 예를 들면 라디칼 중합 가능한 탄소-탄소 이중 결합을 분자 내에 하나 가지며 분자량 1000 이하의 분자이다. 탄소-탄소 이중 결합을 분자 내에 하나 갖는 중합성 단량체를 이용함으로써, 이를 함유하는 성형 재료를 중합 경화시켜 이루어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료는 비가교 중합체를 포함하여, 열가소성을 발현한다.
- [0454] 열가소성 수지의 중합성 단량체는 구체적으로 스티렌 등의 방향족 비닐, 아세트산비닐, 염화비닐, 무수 말레산, 말레산, 푸마르산, 푸마르산에스테르, 메틸메타크릴레이트나 메타크릴산 등의 (메트)아크릴계 단량체를 사용예로서 들 수 있다. 이들 단량체는 필요에 따라서 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 또한, 열가소성

수지의 중합성 단량체는 성형 재료에 적합한 유동성을 부여할 수 있는 한, 상기 중합성 단량체 등의 올리고머의 형태일 수도 있다. 그 중에서도, 경화 후의 내후성이 양호한 (메트)아크릴계 단량체가 특히 바람직하다.

[0455] 열가소성 수지는, 열경화성 수지와 마찬가지로 이형 필름상에 균일하게 용융 수지를 도포한 필름상 등의 시트로서 사용한다. 중합성 단량체를 배합한 열가소성 수지를 사용하는 경우, 이형 필름의 옆으로부터 액 흘러내림이 발생하지 않는 점도로 하는 것이 바람직하다. 열가소성 수지를 도포한 시트상에 제2 공정에서 커팅한 다발상의 사이징제 도포 탄소 섬유를 균일하게 낙하 또는 산포한 후, 마찬가지로 용융 수지를 도포한 시트를 접합시켜 탄소 섬유를 끼워 복합화한다.

[0456] 상기한 바와 같이 하여 제조된 본 발명의 성형 재료에 있어서, 탄소 섬유는 다발상으로 실질적으로 2차원 배향이다. 「2차원 배향이다」란, 성형 재료를 구성하는 탄소 섬유 다발과 가장 근접하는 다른 탄소 섬유 다발로 형성되는 2차원 배향각의 평균치가 10 내지 80° 인 것을 의미한다. 성형 재료를 광학 현미경 또는 전자 현미경으로 관찰함으로써 2차원 배향각을 측정할 수 있다. 성형 재료에 있어서, 400개의 탄소 섬유의 2차원 배향각을 측정하여 평균치를 취한다. 「실질적으로」 탄소 섬유가 2차원 배향이라는 것은, 상기 400개의 탄소 섬유 다발 중 통상 개수로 70% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 모든 탄소 섬유 다발이 2차원 배향인 것을 의미한다.

[0457] 또한, 본 발명은 상기 (A), (B) 성분을 포함하는 사이징제가 도포되어 이루어지는 사이징제 도포 탄소 섬유 및 열가소성 수지를 포함하는 프리프레그이다.

[0458] 본 명세서에서, 사이징제 도포 탄소 섬유와 열가소성 수지를 포함하는 프리프레그란, 탄소 섬유 다발을 한 방향으로 정렬시킨 한 방향 프리프레그를 의미하며, 한 방향으로 정렬시킨 탄소 섬유 다발과 함께 프리프레그를 구성하는 열가소성 수지의 형태는 필름상, 입자상, 섬유상 등 어느 것이든 상관없다.

[0459] 본 발명의 프리프레그는 프리프레그의 폭이 1 내지 50mm인 것이 바람직하다.

[0460] 본 발명의 프리프레그에 사용하는 열가소성 수지로서는, 예를 들면 「폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 액정 폴리에스테르 등의 폴리에스테르계 수지; 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌, 산 변성 폴리에틸렌(m-PE), 산 변성 폴리프로필렌(m-PP), 산 변성 폴리부틸렌 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리아미드(PA), 폴리페닐렌술폰(PPS) 등의 폴리아릴렌술폰 수지; 폴리케톤(PK), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤(PEKK), 폴리에테르니트릴(PEN); 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지; 액정 중합체(LCP)」 등의 결정성 수지, 「폴리스티렌(PS), 아크릴로니트릴스티렌(AS), 아크릴로니트릴부타디엔스티렌(ABS) 등의 스티렌계 수지, 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리염화비닐(PVC), 미변성 또는 변성된 폴리페닐렌에테르(PPE), 폴리아미드(PI), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리술폰(PSU), 폴리에테르술폰, 폴리아릴레이트(PAR)」 등의 비정질성 수지; 페놀계 수지, 페녹시 수지, 또한 폴리스티렌계 엘라스토머, 폴리올레핀계 엘라스토머, 폴리우레탄계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 폴리부타디엔계 엘라스토머, 폴리이소프렌계 엘라스토머, 불소계 수지 및 아크릴로니트릴계 엘라스토머 등의 각종 열가소성 엘라스토머 등, 이들의 공중합체 및 변성체 등에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지가 바람직하게 이용된다. 또한, 열가소성 수지로서는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 이들 열가소성 수지를 복수종 포함하는 열가소성 수지 조성물이 이용될 수도 있다.

[0461] 본 발명의 프리프레그에 사용되는 열가소성 수지로서 폴리아릴렌술폰 수지는, 말단에 있는 티올기나 카르복실기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 술폰기와의 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각되기 때문에, 본 발명의 열가소성 수지로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0462] 또한, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌에테르 수지 또는 폴리옥시메틸렌 수지는, 말단에 있는 수산기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 에테르기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각되기 때문에, 본 발명의 열가소성 수지로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0463] 또한, 폴리아미드 수지는, 말단에 있는 카르복실기나 아미노기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 아미드기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각되기 때문에, 본 발명의 열가소성 수지로서 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0464] 또한, 폴리에스테르계 수지나 폴리카보네이트 수지는, 말단에 있는 카르복실기나 수산기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, 주쇄에 있는 에스테르기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각되기 때문에, 본 발명의 열가소성 수지로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0465] 또한, ABS 수지와 같은 스티렌계 수지는, 측쇄에 있는 시아노기와 (A1)에 포함되는 에폭시기나 (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각되기 때문에, 본 발명의 열가소성 수지로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0466] 또한, 폴리오레핀계 수지 중에서 특히 산 변성된 폴리오레핀계 수지는, 측쇄에 있는 산 무수물기나 카르복실기와 (A1)에 포함되는 에폭시기와의 공유 결합, (A2)에 포함되는 수산기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 우레아기, 술폰닐기 또는 술폰기와의 수소 결합에 의해 강고한 계면을 형성할 수 있다고 생각되기 때문에, 본 발명의 열가소성 수지로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0467] 본 발명에서 이용되는 열가소성 수지는 내열성의 관점에서 폴리아릴렌술폰이드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지가 바람직하게 사용된다. 치수 안정성의 관점에서는 폴리페닐렌에테르 수지가 바람직하게 사용된다. 마찰·마모 특성의 관점에서는 폴리옥시메틸렌 수지가 바람직하게 사용된다. 강도의 관점에서는 폴리아미드 수지가 바람직하다. 표면 외관의 관점에서는 폴리카보네이트나 스티렌계 수지와 같은 비정질성 수지가 바람직하다. 경량성의 관점에서는 폴리오레핀계 수지가 바람직하게 사용된다.
- [0468] 필름상의 열가소성 수지로서는 용융 수지를 이형지 상에 도포하여 제작한 코팅 필름 외에, 열가소성 수지를 방사하여 섬유화하고, 절단하여 단섬유화한 후, 상기 단섬유를 액체에 분산시키고, 상기 분산액으로부터 섬유가 랜덤 배향된 단섬유 웹을 초지한 것도 사용 가능하다.
- [0469] 한 방향으로 정렬시킨 탄소 섬유 다발을, 열가소성 수지의 코팅 필름이나 단섬유 웹에 의해 양측에서 끼우고 가열함으로써 본 발명의 프리프레그를 제조할 수 있다.
- [0470] 또한, 입자상의 열가소성 수지를 포함하는 프리프레그로서는, 열가소성 수지의 분말을 물에 현탁시킨 수지 슬러리 중에 한 방향으로 정렬시킨 탄소 섬유 다발을 통과시켜 탄소 섬유 다발에 수지 슬러리를 부가하고, 탄소 섬유 다발에 부착된 물을 증발시킨 후, 입자상의 열가소성 수지의 용점 이상으로 가열하여 탄소 섬유 중에 수지를 함침시킬 수 있다.
- [0471] 상기한 수지 슬러리용 예들 들면 수용액 내에 입자상의 수지를 4 내지 30질량%의 범위로 포함하고, 입자상의 수지와 물의 혼합을 촉진시키는 계면 활성제를 0.05 내지 0.25질량% 포함하고 있을 수도 있다.
- [0472] 또한, 섬유상의 열가소성 수지를 포함하는 프리프레그로서는, 탄소 섬유 다발과 열가소성 수지의 섬유를 혼섬한 것이 예시된다. 혼섬은, 보빈 래크(bobbin rack) 등에 장착된 열가소성 수지의 중합체 섬유를 섬유 가이드 등을 거쳐 고데 롤(godet roll)에 보내고, 고데 롤을 나온 후, 개개의 섬유를 더 섬유 가이드를 거쳐 섬유 콤에 통과시킨다. 한편, 탄소 섬유 다발은 섬유 가이드 등을 거쳐 고데 롤에 보내진 후, 더 섬유 가이드를 거쳐 에어 개섬 장치에서 탄소 섬유 토우(tow)의 폭을 균일화하고, 섬유 콤을 통과한 중합체 섬유와 혼합용 고정 로드로 혼합되고, 혼섬된 프리프레그에 치수 안정성과 혼합 상태를 유지시키기 위해서 콤을 거쳐 트위스트 가이드에 보내지고 인취된다. 프리프레그의 완전한 혼섬 상태를 확보하기 위해서는 중합체 섬유와 탄소 섬유를 전체 너비에 걸쳐 균일하게 넓히고, 또한 양자의 너비 폭을 실질적으로 동일하게 하여 행하는 것이 바람직하다.
- [0473] 또한 본 발명의 프리프레그는 인발 성형법에 의해 제조할 수도 있다. 인발 성형법에서는, 예를 들면 열가소성 수지에 필요에 따라서 수지 첨가제를 가하고, 압출기로부터 용융 상태로 함침 다이에 공급한다. 탄소 섬유 다발을 함침 다이를 통과시키고 당김으로써, 함침 다이에 공급된 용융 수지를 탄소 섬유 다발에 부가하고, 가열하여 함침시키고, 용융 수지가 함침된 탄소 섬유 다발을 인취하면서 냉각시키고, 폭 확대하여 테이프상의 프리프레그로 할 수 있다.
- [0474] 상기한 바와 같이 하여 제작된 본 발명에 따른 프리프레그는 원하는 금형에 한 방향으로 정렬시킨 후, 가열형 프레스기 등에 의해 가열하면서 프레스 성형됨으로써 탄소 섬유 강화 복합 재료로 할 수 있다. 또한, 원하는 금형에 한 방향으로 정렬시킨 후, 별도의 프리프레그를 섬유축 방향의 각도를 어긋나게 하면서 복수장 적층시킨 후, 가열형 프레스기 등에 의해 가열하면서 프레스 성형됨으로써 탄소 섬유 강화 복합 재료로 할 수도 있다.
- [0475] <실시예>
- [0476] 다음으로, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 의해 제한되는 것이 아니

다.

- [0477] <탄소 섬유 다발의 스트랜드 인장 강도와 탄성률>
- [0478] 탄소 섬유 다발의 스트랜드 인장 강도와 스트랜드 탄성률은 JIS-R-7608(2004)의 수지 함침 스트랜드 시험법에 준거하여, 다음 순서에 따라서 구하였다. 수지 처방으로서는, "셀록사이드(등록상표)" 2021P(다이셀 가가꾸 고교사 제조)/3불화붕소모노에틸아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조)/아세톤=100/3/4(질량부)를 이용하고, 경화 조건으로서는, 상압, 온도 125℃, 시간 30분을 이용하였다. 탄소 섬유 다발의 스트랜드 10개를 측정하여, 그 평균치를 스트랜드 인장 강도 및 스트랜드 탄성률로 하였다.
- [0479] <탄소 섬유의 표면 산소 농도(O/C)>
- [0480] 탄소 섬유의 표면 산소 농도(O/C)는 다음의 순서에 따라서 X선 광전자 분광법에 의해 구하였다. 우선, 용매로 표면에 부착되어 있는 오염을 제거한 탄소 섬유를 약 20mm로 커팅하고, 구리제의 시료 지지대에 펼친다. 다음으로, 시료 지지대를 시료 챔버 내에 세팅하고, 시료 챔버 중을 1×10^{-8} Torr로 유지시킨다. 계속해서, X선원으로서는 $AlK\alpha_{1,2}$ 를 이용하여 광전자 탈출 각도를 90°로 해서 측정을 행하였다. 또한, 측정시의 대전에 따른 피크의 보정치로서 C_{1s} 의 주 피크의 운동 에너지값(K.E.)을 1202eV에 맞추었다. C_{1s} 피크 면적을, K.E.로서 1191 내지 1205eV의 범위에서 직선의 베이스 라인을 그음으로써 구하였다. 또한, O_{1s} 피크 면적을, K.E.로서 947 내지 959eV의 범위에서 직선의 베이스 라인을 그음으로써 구하였다. 여기서, 표면 산소 농도란, 상기한 O_{1s} 피크 면적과 C_{1s} 피크 면적의 비로부터 장치 고유의 감도 보정치를 이용하여 원자수비로서 산출한 것이다. X선 광전자 분광법 장치로서 울박·파이(주) 제조 ESCA-1600을 이용하였고, 상기 장치 고유의 감도 보정치는 2.33이었다.
- [0481] <사이징 부착량의 측정 방법>
- [0482] 약 2g의 사이징 부착 탄소 섬유 다발을 칭량(W1)(소수점 4자리까지 판독)한 후, 50밀리리터/분의 질소 기류 중, 450℃의 온도로 설정한 전기로(용량 120cm³)에 15분간 방치시켜 사이징제를 완전히 열 분해시킨다. 그리고, 20리터/분의 건조 질소 기류 중의 용기에 옮기고, 15분간 냉각시킨 후의 탄소 섬유 다발을 칭량(W2)(소수점 4자리까지 판독)하여, W1-W2에 의해 사이징 부착량을 구한다. 이 사이징 부착량을 탄소 섬유 다발 100질량부에 대한 양으로 환산한 값(소수점 3자리를 반올림함)을 부착된 사이징제의 질량부로 하였다. 측정은 2회 행하여, 그 평균치를 사이징제의 질량부로 하였다.
- [0483] 이하, 단섬유 펠렛에 관한 실시예, 비교예에 대해서 설명한다.
- [0484] <사출 성형품의 굽힘 특성 평가 방법>
- [0485] 얻어진 사출 성형품으로부터, 길이 130 ± 1 mm, 폭 25 ± 0.2 mm의 굽힘 강도 시험편을 잘라내었다. ASTM D-790(2004)에 규정하는 시험 방법에 따라서, 3점 굽힘 시험 지그(압자 10mm, 지점(支點) 10mm)를 이용하여 지지스팬을 100mm로 설정하고, 크로스헤드 속도 5.3mm/분으로 굽힘 강도를 측정하였다. 또한, 본 실시예에서는 시험기로서 "인스트론(등록상표)" 만능 시험기 4201형(인스트론사 제조)을 이용하였다. 측정수는 n=5로 하고, 평균치를 굽힘 강도로 하였다.
- [0486] 각 실시예 및 각 비교예에서 이용한 재료와 성분은 하기와 같다.
- [0487] ·(A1) 성분: A-1 내지 A-7
- [0488] A-1: "jER(등록상표)" 152(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)
- [0489] 페놀노블락의 글리시딜에테르
- [0490] 에폭시 당량: 175g/mol, 에폭시기수: 3
- [0491] A-2: "EPICLON(등록상표)" N660(DIC(주) 제조)
- [0492] 크레졸노블락의 글리시딜에테르
- [0493] 에폭시 당량: 206g/mol, 에폭시기수: 4.3
- [0494] A-3: "아랄다이트(등록상표)" MY721(헨즈만·어드밴스드·머터리얼즈사 제조)

- [0495] N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄
- [0496] 에폭시 당량: 113g/mol, 에폭시기수: 4
- [0497] A-4: "jER(등록상표)" 828(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)
- [0498] 비스페놀 A의 디글리시딜에테르
- [0499] 에폭시 당량: 189g/mol, 에폭시기수: 2
- [0500] A-5: "jER(등록상표)" 1001(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)
- [0501] 비스페놀 A의 디글리시딜에테르
- [0502] 에폭시 당량: 475g/mol, 에폭시기수: 2
- [0503] A-6: "테나콜(등록상표)" EX-810(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [0504] 에틸렌글리콜의 디글리시딜에테르
- [0505] 에폭시 당량: 113g/mol, 에폭시기수: 2
- [0506] A-7: TETRAD-X(미쯔비시 가스 가가꾸(주) 제조)
- [0507] 테트라글리시딜메타크실렌디아민
- [0508] 에폭시 당량: 100g/mol, 에폭시기수: 4
- [0509] · (A1) 성분, (A2) 성분의 양쪽에 해당: A-8
- [0510] A-8: "테나콜(등록상표)" EX-611(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [0511] 소르비톨폴리글리시딜에테르
- [0512] 에폭시 당량: 167g/mol, 에폭시기수: 4
- [0513] 수산기수: 2
- [0514] · (A2) 성분: A-9, A-10
- [0515] A-9: "테나콜(등록상표)" EX-731(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [0516] N-글리시딜프탈이미드
- [0517] 에폭시 당량: 216g/mol, 에폭시기수: 1
- [0518] 이미드기수: 1
- [0519] A-10: "아데카레진(등록상표)" EPU-6((주)ADEKA 제조)
- [0520] 우레탄 변성 에폭시
- [0521] 에폭시 당량: 250g/mol, 에폭시기수: 1 이상
- [0522] 우레탄기: 1개 이상
- [0523] · (B1) 성분: B-1 내지 B-7
- [0524] B-1: "DBU(등록상표)"(산아프로(주) 제조), (화학식 (III)에 해당)
- [0525] 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센, 분자량: 152
- [0526] B-2: N,N-디메틸벤질아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 135.21
- [0527] B-3: 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌(알드리치사 제조)
- [0528] 별칭: 양성자 스폰지, 분자량: 214.31, (화학식 (IV)에 해당)
- [0529] B-4: 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀(도쿄 가세이 고교(주) 제조)
- [0530] 별칭: DMP-30, 분자량: 265.39, (화학식 (V)에 해당)

- [0531] B-5: DBN(산아프로(주) 제조), 분자량: 124,(화학식 (III)에 해당)
- [0532] 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨
- [0533] B-6: 트리소프로판올아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 191.27, (화학식 (VI)에 해당)
- [0534] B-7: U-CAT SA506(산아프로(주) 제조)(화학식 (III)에 해당)
- [0535] DBU-p-톨루엔술포산염, 분자량: 324.44
- [0536] · (B2) 성분: B-8 내지 B-14
- [0537] B-8: 벤질트리메틸암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 7, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조)(화학식 (I)에 해당)
- [0538] B-9: 테트라부틸암모늄브로마이드(R_1 내지 R_4 의 탄소수가 각각 4, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조)(화학식 (I)에 해당)
- [0539] B-10: 트리메틸옥타데실암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 18이고, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조)(화학식 (I)에 해당)
- [0540] B-11: (2-메톡시에톡시메틸)트리메틸암모늄클로라이드(R_1 의 탄소수가 4, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 2, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조)(화학식 (I)에 해당)
- [0541] B-12: (2-아세톡시에틸)트리메틸암모늄클로라이드(R_1 의 탄소수가 4, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조)(화학식 (I)에 해당)
- [0542] B-13: (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 2, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조)(화학식 (I)에 해당)
- [0543] B-14: 1-헥사데실피리디늄클로라이드(R_5 의 탄소수가 16, R_6 과 R_7 이 각각 수소 원자, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조)(화학식 (II)에 해당)
- [0544] · (B3) 성분: B-15 내지 B-17
- [0545] B-15: 테트라부틸포스포늄브로마이드(R_{30} 내지 R_{33} 의 탄소수가 각각 4, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조) 분자량: 339(화학식 (IX)에 해당)
- [0546] B-16: 테트라페닐포스포늄브로마이드(R_{30} 내지 R_{33} 의 탄소수가 각각 6, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 419(화학식 (IX)에 해당)
- [0547] B-17: 트리페닐포스핀(R_{34} 내지 R_{36} 의 탄소수가 각각 6, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 262(화학식 (X)에 해당)
- [0548] · (C) 성분(기타 성분): C-1, C-2
- [0549] C-1: "테나콜(등록상표)" EX-141(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [0550] 페닐글리시딜에테르 에폭시 당량: 151g/mol, 에폭시기수: 1
- [0551] C-2: 헥사메틸렌디아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 116
- [0552] · 열가소성 수지
- [0553] 폴리아릴렌술폰(PPS) 수지 펠릿: "토렐리나(등록상표)" M2888(도레이(주) 제조)
- [0554] 폴리아미드 66(PA66) 수지 펠릿: "아밀란(등록상표)" CM3001(도레이(주) 제조)
- [0555] 폴리카보네이트(PC) 수지 펠릿: "렉산(등록상표)" 141R(SABIC)
- [0556] ABS 수지 펠릿(스티렌계 수지): "토요락(등록상표)" T-100A(도레이(주) 제조)
- [0557] 폴리프로필렌(PP) 수지 펠릿(폴리올레핀계 수지): 미변성 PP 수지 펠릿과 산 변성 PP 수지 펠릿의 혼합물, 미변

성 PP 수지 펠릿: "프라임 폴리프로필렌(등록상표)" J830HV((주)프라임 폴리머 제조) 50질량부, 산 변성 PP 수지 펠릿: "에드머(등록상표)" QE800(미쓰이 가가꾸(주) 제조) 50질량부

[0558] (실시예 1)

[0559] 본 실시예는 하기의 제I 내지 V의 공정을 포함한다.

[0560] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0561] 아크릴로니트릴 99몰%와 이타콘산 1몰%를 포함하는 공중합체를 방사하고, 소성하여, 총 필라멘트수 24,000개, 총 섬도 1000텍스, 비중 1.8, 스트랜드 인장 강도 6.2GPa, 스트랜드 인장 탄성률 300GPa의 탄소 섬유를 얻었다. 이어서 그 탄소 섬유를, 농도 0.1몰/l의 탄산수소암모늄 수용액을 전해액으로 해서, 전기량을 탄소 섬유 1g당 100쿨롱으로 전해 표면 처리하였다. 이 전해 표면 처리가 실시된 탄소 섬유를 이어서 수세하고, 150℃의 온도의 가열 공기 속에서 건조시켜 원료가 되는 탄소 섬유를 얻었다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 A라 하였다.

[0562] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0563] (A-4)와 (B-1)를 질량비 100:1로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[0564] · 제III 공정: 사이징제 도포 탄소 섬유의 커팅 공정

[0565] 제II 공정에서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유를 카트리지 커터로 1/4인치로 커팅하였다.

[0566] · 제IV 공정: 압출 공정

[0567] 니혼 세이코쇼(주) TEX-30 α형 2축 압출기(스크류 직경 30mm, L/D=32)를 사용하고, PPS 수지 펠릿을 메인 호퍼로부터 공급하고, 이어서 그의 하류의 사이드 호퍼로부터 전공정에서 커팅한 사이징제 도포 탄소 섬유를 공급하고, 배럴 온도 320℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를 더 행하였다. 공급은 중량 피더(feeder)에 의해 PPS 수지 펠릿 90질량부에 대하여 사이징제 도포 탄소 섬유가 10질량부가 되도록 조정하였다. 용융 수지를 다이스 입구(직경 5mm)로부터 토출시키고, 얻어진 스트랜드를 냉각시킨 후, 커터로 절단하여 펠릿상의 성형 재료로 하였다.

[0568] · 제V 공정: 사출 성형 공정

[0569] 압출 공정에서 얻어진 펠릿상의 성형 재료를 니혼 세이코쇼(주) 제조 J350EIII형 사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 330℃, 금형 온도: 80℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 230MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0570] (실시예 2 내지 5)

[0571] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0572] 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0573] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0574] 실시예 1의 제II 공정에서, (A-4)와 (B-1)의 질량비를 표 1에 나타난 바와 같이 100:3 내지 100:20의 범위로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[0575] · 제III 내지 V의 공정:

[0576] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 231 내지 234MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

- [0587] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0588] 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0589] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0590] 실시예 1의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분의 질량비를 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [0591] · 제III 내지 V의 공정:
- [0592] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 225 내지 252MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [0593] (실시예 16)
- [0594] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0595] 전해액으로서 농도 0.05몰/l의 황산 수용액을 이용하고 전기량을 탄소 섬유 1g당 20쿨롱으로 전해 표면 처리한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하였다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 B라 하였다.
- [0596] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0597] (A-4)와 (B-7)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [0598] · 제III 내지 V의 공정:
- [0599] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 220MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [0600] (실시예 17)
- [0601] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0602] 실시예 16에서 얻어진 탄소 섬유 B를 테트라에틸암모늄히드록시드 수용액(pH=14)에 침지시키고, 초음파로 진동을 가하면서 끌어올렸다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.17이었다. 이것을 탄소 섬유 C라 하였다.
- [0603] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0604] (A-4)와 (B-7)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [0605] · 제III 내지 V의 공정:
- [0606] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 228MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [0607] (비교예 6)
- [0608] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0609] 실시예 16과 마찬가지로 하였다.
- [0610] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

- [0611] (A-4)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [0612] · 제III 내지 V의 공정:
- [0613] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 202MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.
- [0614] (비교예 7)
- [0615] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0616] 실시예 17과 마찬가지로 하였다.
- [0617] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0618] (A-4)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [0619] · 제III 내지 V의 공정:
- [0620] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 208MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[0621]

[丑 2]

[illegible]

[0622]

[0623]

[0624]

[0625]

[0626]

[0627]

[0628]

[0629]

[0630] [표 3-1]

(A) 성분 질량부	(B) 성분 질량부	탄소 함유 수지	탄소 함유 강도	MPa	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26
A-4	IR828				100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-5	IR101												
B-1	DBU				3	3							
B-2	NN-디메틸페닐아민												
B-3	양성자 스폰지					3							
B-4	DMP-30						3						
B-5	DBN							3					
B-6	트리아소프로판올아민								3				
B-7	DBU-p-톨루엔술폰산염									3			
B-8	벤질트리에틸암모늄프로판아이드										3		3
탄소 함유 수지					PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
탄소 함유					A	A	A	A	A	A	A	B	C
균형 강도					233	231	230	229	231	232	228	220	227

[0631]

[0632] (실시예 25)

[0633] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0634] 전해액으로서 농도 0.05몰/l의 황산 수용액을 이용하고 전기량을 탄소 섬유 1g당 20쿨롱으로 전해 표면 처리한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하였다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 B라 하였다.

[0635] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0636] (A-4)와 (B-8)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[0637] · 제III 내지 V의 공정:

[0638] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 3-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가

220MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0639] (실시예 26)

[0640] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0641] 실시예 25에서 얻어진 탄소 섬유 B를 테트라에틸암모늄히드록시드 수용액(pH=14)에 침지시키고, 초음파로 진동을 가하면서 끌어올렸다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.17이었다. 이것을 탄소 섬유 C라 하였다.

[0642] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0643] (A-4)와 (B-8)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[0644] · 제III 내지 V의 공정:

[0645] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 3-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 227MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0646] (실시예 27 내지 35)

[0647] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0648] 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0649] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0650] 실시예 1의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분의 질량비를 표 3-2에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[0651] · 제III 내지 V의 공정:

[0652] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 3-2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 222 내지 230MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

- [0664] 니혼 세이코쇼(주) TEX-30 a 형 2축 압출기(스크류 직경 30mm, L/D=32)를 사용하여, PA66 수지 펠릿을 메인 호퍼로부터 공급하고, 이어서 그의 하류의 사이드 호퍼로부터 전공정에서 커팅한 사이징제 도포 탄소 섬유를 공급하고, 배럴 온도 280℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를 더 행하였다. 공급은 중량 피더에 의해 PA66 수지 펠릿 70질량부에 대하여 사이징제 도포 탄소 섬유가 30질량부가 되도록 조정하였다. 용융 수지를 다이스 입구(직경 5mm)로부터 토출시키고, 얻어진 스트랜드를 냉각시킨 후, 커터로 절단하여 펠릿상의 성형 재료로 하였다.
- [0665] · 제V 공정: 사출 성형 공정
- [0666] 압출 공정에서 얻어진 펠릿상의 성형 재료를 니혼 세이코쇼(주) 제조 J350EIII형 사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 300℃, 금형 온도: 70℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 4에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 342MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [0667] (실시예 37 내지 41)
- [0668] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0669] 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0670] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0671] 실시예 36의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분의 질량비를 표 4에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 36과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [0672] · 제III 내지 V의 공정:
- [0673] 실시예 36과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 4에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 329 내지 340MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [0674] (비교예 8)
- [0675] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0676] 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0677] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0678] (A-8)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [0679] · 제III 내지 V의 공정:
- [0680] 실시예 36과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 4에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 320MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[0681]

[표 4]

(A) 성분 질량부	(B) 성분 질량부	열기소성 수지	탄소섬유	굽힘 강도 MPa	실시에 36	실시에 37	실시에 38	실시에 39	실시에 40	실시에 41	비교예 8
A-8	EX-611				100	100	100	100	100	100	100
A-9	EX-731				3	3	3	3	3	3	3
B-1	DBU										
B-4	DMP-30										
B-8	펜진트리메틸암모늄브로마이드										
B-14	1-헥사메틸피리다늄클로라이드										
B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드										
B-17	트리페닐포스핀										
		PA66	A	342							
		PA66	A	340							
		PA66	A	339							
		PA66	A	335							
		PA66	A	340							
		PA66	A	329							
		PA66	A	320							

[0682]

[0683]

(실시에 42)

[0684]

본 실시예는, 다음 제I 내지 V의 공정을 포함한다.

[0685]

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0686]

실시에 1과 동일하게 하였다.

[0687]

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0688]

(A-10)과 (B-6)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[0689]

· 제III 공정: 사이징제 도포 탄소 섬유의 커팅 공정

[0690]

제II 공정에서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유를 카트리지 커터로 1/4인치로 커팅하였다.

[0691]

· 제IV 공정: 압출 공정

[0692]

니혼 세이코쇼(주) TEX-30 a형 2축 압출기(스크류 직경 30mm, L/D=32)를 사용하여, PC 수지 펠릿을 메인 호퍼로부터 공급하고, 이어서 그의 하류의 사이드 호퍼로부터 전공정에서 커팅한 사이징제 도포 탄소 섬유를

공급하고, 배럴 온도 300℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를 더 행하였다. 공급은, 중량 피더에 의해 PC 수지 펠릿 92질량부에 대하여 사이징제 도포 탄소 섬유가 8질량부가 되도록 조정하였다. 용융 수지를 다이스 입구(직경 5mm)로부터 토출시키고, 얻어진 스트랜드를 냉각시킨 후, 커터로 절단하여 펠릿상의 성형 재료로 하였다.

[0693] · 제V 공정: 사출 성형 공정:

[0694] 압출 공정에서 얻어진 펠릿상의 성형 재료를 니혼 세이코쇼(주) 제조 J350EIII형 사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 320℃, 금형 온도: 70℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 5에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 162MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0695] (실시에 43 내지 47)

[0696] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0697] 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0698] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0699] 실시예 42의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분의 질량비를 표 5에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 42와 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[0700] · 제III 내지 V의 공정:

[0701] 실시예 42와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 5에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 153 내지 160MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0702] (비교예 9)

[0703] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0704] 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0705] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0706] (A-10)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[0707] · 제III 내지 V의 공정:

[0708] 실시예 42와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 5에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 145MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[0709]

[丑 5]

(A) 성분 질량부		실시에 42	실시에 43	실시에 44	실시에 45	실시에 46	실시에 47	비교예 9
A-9	EX-731							
A-10	EPU-6	100	100	100	100	100	100	100
B-6	트리아이소프렌올아민	3						
B-7	DBUP-블루엔솔산염		3					
B-8	펜실트리아메탈인도늄브로마이드			3				
(B) 성분 질량부								
B-14	1-헥사데실파리니늄클로라이드				3			
B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드					3		
B-17	트리아세틸포스핀						3	
엘기소성 수지		PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
탄소성유		A	A	A	A	A	A	A
공압 강도	MPa	162	160	159	160	155	153	145

[0710]

[0711]

[0712]

[0713]

[0714]

[0715]

[0716]

[0717]

[0718]

[0719]

[0720]

고, 배럴 온도 250℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를 더 행하였다. 공급은, 중량 피더에 의해 ABS 수지 펠릿 92질량부에 대하여 사이징제 도포 탄소 섬유가 8질량부가 되도록 조정하였다. 용융 수지를 다이스 입구(직경 5mm)로부터 토출시키고, 얻어진 스트랜드를 냉각시킨 후, 커터로 절단하여 펠릿상의 성형 재료로 하였다.

[0721]

· 제V 공정: 사출 성형 공정

[0722]

압출 공정에서 얻어진 펠릿상의 성형 재료를 니혼 세이코쇼(주) 제조 J350EIII형 사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 260℃, 금형 온도: 60℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 6에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 115MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0723]

(실시에 49 내지 53)

[0724]

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0725]

실시에 1과 동일하게 하였다.

[0726]

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0727]

실시에 48의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분의 질량비를 표 5에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시에 48과 마찬가지로 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[0728]

· 제III 내지 V의 공정:

[0729]

실시에 48과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 6에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 109 내지 117MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0730]

(비교예 10)

[0731]

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0732]

실시에 1과 동일하게 하였다.

[0733]

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0734]

(A-1)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[0735]

· 제III 내지 V의 공정:

[0736]

실시에 48과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 6에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 101MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[0737]

[표 6]

(A) 성분 질량부	(B) 성분 질량부	열기소성 수지	탄소 함유							
			MPa	A	A	A	A	A	A	A
A-1	IER152	실시에 48	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2	N660	3								
B-1	DBU	3								
B-3	양성자 스폰지	3								
B-8	펜질트리메틸암모늄브로마이드	3								
B-14	1-헥사데실피리다늄클로라이드	3								
B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드	3								
B-17	트리메틸포스핀	3								
열기소성 수지			ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS
탄소 함유			A	A	A	A	A	A	A	A
중합 강도			115	117	112	113	110	109	101	101

[0738]

[0739]

(실시에 54)

[0740]

본 실시예는, 하기 제I 내지 V의 공정을 포함한다.

[0741]

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0742]

실시에 1과 동일하게 하였다.

[0743]

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0744]

(A-8)과 (B-6)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[0745]

· 제III 공정: 사이징제 도포 탄소 섬유의 커팅 공정

[0746]

제II 공정에서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유를 카트리지 커터로 1/4인치로 커팅하였다.

[0747]

· 제IV 공정: 압출 공정

[0748]

니혼 세이코쇼(주) TEX-30 α형 2축 압출기(스크류 직경 30mm, L/D=32)를 사용하여, PP 수지 펠릿을 메인 호퍼로부터 공급하고, 이어서 그의 하류의 사이드 호퍼로부터 전공정에서 커팅한 사이징제 도포 탄소 섬유를

공급하고, 배럴 온도 230℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를 더 행하였다. 공급은, 중량 피더에 의해 PP 수지 펠릿 80질량부에 대하여 사이징제 도포 탄소 섬유가 20질량부가 되도록 조정하였다. 용융 수지를 다이스 입구(직경 5mm)로부터 토출시키고, 얻어진 스트랜드를 냉각시킨 후, 커터로 절단하여 펠릿상의 성형 재료로 하였다.

[0749]

· 제V 공정: 사출 성형 공정:

[0750]

압출 공정에서 얻어진 펠릿상의 성형 재료를 니혼 세이코쇼(주) 제조 J350EIII형 사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 240℃, 금형 온도: 60℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 7에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 115MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0751]

(실시에 55 내지 59)

[0752]

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0753]

실시에 1과 동일하게 하였다.

[0754]

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0755]

실시에 54의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분의 질량비를 표 7에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시에 54와 마찬가지로 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[0756]

· 제III 내지 V의 공정:

[0757]

실시에 54와 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 7에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 102 내지 112MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0758]

(비교예 11)

[0759]

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0760]

실시에 1과 동일하게 하였다.

[0761]

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0762]

(A-8)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[0763]

· 제III 내지 V의 공정:

[0764]

실시에 54와 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 7에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 95MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[0765]

[표 7]

(A) 성분 질량부	(B) 성분 질량부	열기소성 수지	탄소섬유	굽힘 강도 MPa	실시에 54	실시에 55	실시에 56	실시에 57	실시에 58	실시에 59	비교예 11
					100	100	100	100	100	100	100
A-8	EX-611										
A-9	EX-731										
B-6	트리아이소프로필올아민				3						
B-7	DBU-P-플루엔술폰산염					3					
B-8	펜질트리메틸암모늄브로마이드						3				
B-14	1-헥사메틸피리디늄클로라이드							3			
B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드								3		
B-17	트리페닐포스핀									3	
열기소성 수지					PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
탄소섬유					A	A	A	A	A	A	A
굽힘 강도					115	112	110	109	110	102	95

[0766]

[0767]

[0768]

[0769]

이하, 장섬유 펠릿(성형 재료 (P))에 관한 실시예, 비교예에 대해서 설명한다.

<사출 성형품의 굽힘 특성 평가 방법>

얻어진 사출 성형품으로부터, 길이 130±1mm, 폭 25±0.2mm의 굽힘 강도 시험편을 잘라내었다. ASTM D-790(2004)에 규정하는 시험 방법에 따라서, 3점 굽힘 시험 지그(압자 10mm, 지점 10mm)를 이용하여 지지 스펠을 100mm로 설정하고, 크로스헤드 속도 5.3mm/분으로 굽힘 강도를 측정하였다. 또한, 본 실시예에서는, 시험기로서 "인스트론(등록상표)" 만능 시험기 4201형(인스트론사 제조)을 이용하였다. 측정수는 n=5로 하고, 평균치를 굽힘 강도로 하였다.

[0770]

(참고예 1)

[0771]

<폴리페닐렌술피드 예비 중합체의 제조>

[0772]

교반기가 부착된 1000리터 오토클레이브에, 47.5% 수산화나트륨 118kg(1000몰), 96% 수산화나트륨 42.3kg(1014몰), N-메틸-2-피롤리돈(이하 NMP라 하는 경우도 있음)을 163kg(1646몰), 아세트산나트륨 24.6kg(300몰), 및 이온 교환수 150kg을 투입하고, 상압에서 질소를 통하면서 240℃까지 3시간에 걸쳐서 서서히 가열하고, 경류탑을 통해 물 211kg 및 NMP 4kg을 유출(留出)시킨 후, 반응 용기를 160℃로 냉각시켰다. 또한, 이 탈액 조작 동안에 투입한 황 성분 1몰당 0.02몰의 황화수소가 계 밖으로 비산되었다.

[0773]

다음으로, p-디클로로벤젠 147kg(1004몰), NMP 129kg(1300몰)을 가하고, 반응 용기를 질소 가스 하에 밀봉하였

다. 240rpm으로 교반하면서, 0.6℃/분의 속도로 270℃까지 승온시키고, 이 온도에서 140분 유지시켰다. 물 18kg(1000몰)을 15분에 걸쳐 압입하면서 250℃까지 1.3℃/분의 속도로 냉각시켰다. 그 후 220℃까지 0.4℃/분의 속도로 냉각시키고 나서, 실온 근방까지 급냉시켜 슬러리(E)를 얻었다. 이 슬러리(E)를 376kg의 NMP로 희석하여 슬러리(F)를 얻었다.

[0774] 80℃로 가열한 슬러리(F) 14.3kg을 체(80mesh, 그물눈 크기 0.175mm)로 여과 분별하여, 조 PPS 수지와 슬러리(G)를 10kg 얻었다. 슬러리(G)를 회전식 증발기에 투입하고, 질소로 치환한 후, 감압하에 100 내지 160℃에서 1.5시간 처리한 후, 진공 건조기로 160℃, 1시간 처리하였다. 얻어진 고형물 중의 NMP 양은 3질량%였다.

[0775] 이 고형물에 이온 교환수 12kg(슬러리(G)의 1.2배량)을 가한 후, 70℃에서 30분 교반하여 재슬러리화하였다. 이 슬러리를 그물눈 크기 10 내지 16 μ m의 유리 필터로 흡인 여과하였다. 얻어진 백색 케이크에 이온 교환수 12kg을 가하고 70℃에서 30분 교반하여 재슬러리화하고, 마찬가지로 흡인 여과한 후, 70℃에서 5시간 진공 건조시켜 폴리페닐렌술피드올리고머 100g을 얻었다. 폴리페닐렌술피드 예비 중합체가 소정량에 달할 때까지 상기 조작을 반복하였다.

[0776] 얻어진 폴리페닐렌술피드올리고머를 4g 분취하여 클로로포름 120g으로 3시간 속슬렛 추출하였다. 얻어진 추출액으로부터 클로로포름을 증류 제거하여 얻어진 고체에 재차 클로로포름 20g을 가하고, 실온에서 용해시켜 슬러리상의 혼합액을 얻었다. 이것을 메탄올 250g에 교반하면서 천천히 적하하여, 침전물을 그물눈 크기 10 내지 16 μ m의 유리 필터로 흡인 여과하고, 얻어진 백색 케이크를 70℃에서 3시간 진공 건조시켜 백색 분말을 얻었다.

[0777] 이 백색 분말의 질량 평균 분자량은 900이었다. 이 백색 분말의 적외 분광 분석에서의 흡수 스펙트럼으로부터, 백색 분말은 폴리페닐렌술피드(PAS)인 것이 판명되었다. 또한, 시차 주사형 열량계를 이용하여 이 백색 분말의 열적 특성을 분석한 결과(승온 속도 40℃/분), 약 200 내지 260℃에 넓은 흡열을 나타내고, 피크 온도는 215℃인 것을 알았다.

[0778] 또한 고속 액체 크로마토그래피로부터 성분 분할된 성분의 질량 스펙트럼 분석, 또한 MALDI-TOF-MS에 의한 분자량 정보로부터, 이 백색 분말은 반복 단위수 4 내지 11의 환식 폴리페닐렌술피드 및 반복 단위수 2 내지 11의 직쇄상 폴리페닐렌술피드를 포함하는 혼합물이고, 환식 폴리페닐렌술피드와 직쇄상 폴리페닐렌술피드의 질량비는 9:1인 것을 알았다.

[0779] (참고예 2)

[0780] <프로필렌계 수지의 혼합물 PP의 조성>

[0781] 제1 프로필렌계 수지(g)로서, 프로필렌·부텐·에틸렌 공중합체(g-1)(프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위(이하 「C3」이라고도 기재함)=66몰%, Mw=90,000) 91질량부, 제2 프로필렌계 수지(h)의 원료로서, 무수 말레산 변성 프로필렌·에틸렌 공중합체(C3=98몰%, Mw=25,000, 산 함유량=0.81밀리몰 당량) 9질량부, 계면 활성제로서, 올레산칼륨 3질량부를 혼합하였다. 이 혼합물을 2축 스크류 압출기(이케가이 텃코 가부시끼가이샤 제조, PCM-30, L/D=40)의 호퍼로부터 3000g/시간의 속도로 공급하고, 동 압출기의 벤트부에 설치한 공급구로부터, 20%의 수산화칼륨 수용액을 90g/시간의 비율로 연속적으로 공급하고, 가열 온도 210℃에서 연속적으로 압출하였다. 압출한 수지 혼합물을, 동 압출기 입구에 설치한 채킷 부착 정적 믹서로 110℃까지 냉각시키고, 80℃의 온수 중에 더 투입하여 에멀전을 얻었다. 얻어진 에멀전은 고형분 농도: 45%였다.

[0782] 또한, 무수 말레산 변성 프로필렌·에틸렌 공중합체(C3=98몰%, Mw=25,000, 산 함유량=0.81밀리몰 당량)는 프로필렌·에틸렌 공중합체 96질량부, 무수 말레산 4질량부, 및 중합 개시제로서 퍼헥시 25B(닛본 유시(주) 제조) 0.4질량부를 혼합하여, 가열 온도 160℃, 2시간 동안 변성을 행하여 얻어졌다.

[0783] 각 실시예 및 각 비교예에서 이용한 재료와 성분은 하기와 같다.

[0784] · (A1) 성분: A-1 내지 A-7

[0785] A-1: "jER(등록상표)" 152(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)

[0786] 페놀노볼락의 글리시딜에테르

[0787] 에폭시 당량: 175g/mol, 에폭시기수: 3

[0788] A-2: "EPICLON(등록상표)" N660(DIC(주) 제조)

[0789] 크레졸노볼락의 글리시딜에테르

- [0790] 에폭시 당량: 206g/mol, 에폭시기수: 3
- [0791] A-3: "아랄다이트(등록상표)" MY721(헨즈맨 · 어드밴스드 · 머티리얼즈사 제조)
- [0792] N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄
- [0793] 에폭시 당량: 113g/mol, 에폭시기수: 4
- [0794] A-4: "jER(등록상표)" 828(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)
- [0795] 비스페놀 A의 디글리시딜에테르
- [0796] 에폭시 당량: 189g/mol, 에폭시기수: 2
- [0797] A-5: "jER(등록상표)" 1001(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)
- [0798] 비스페놀 A의 디글리시딜에테르
- [0799] 에폭시 당량: 475g/mol, 에폭시기수: 2
- [0800] A-6: "데나콜(등록상표)" EX-810(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [0801] 에틸렌글리콜의 디글리시딜에테르
- [0802] 에폭시 당량: 113g/mol, 에폭시기수: 2
- [0803] A-7: TETRAD-X(미쯔비시 가스 가가꾸(주) 제조)
- [0804] 테트라글리시딜메타크실렌디아민
- [0805] 에폭시 당량: 100g/mol, 에폭시기수: 4
- [0806] · (A1) 성분, (A2) 성분의 양쪽에 해당: A-8
- [0807] A-8: "데나콜(등록상표)" EX-611(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [0808] 소르비톨폴리글리시딜에테르
- [0809] 에폭시 당량: 167g/mol, 에폭시기수: 4
- [0810] 수산기수: 2
- [0811] · (A2) 성분: A-9, A-10
- [0812] A-9: "데나콜(등록상표)" EX-731(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [0813] N-글리시딜프탈이미드
- [0814] 에폭시 당량: 216g/mol, 에폭시기수: 1
- [0815] 이미드기수: 1
- [0816] A-10: "아데카레진(등록상표)" EPU-6((주)ADEKA 제조)
- [0817] 우레탄 변성 에폭시
- [0818] 에폭시 당량: 250g/mol, 에폭시기수: 1 이상
- [0819] 우레탄기: 1개 이상
- [0820] · (B1) 성분: B-1 내지 B-7
- [0821] B-1: "DBU(등록상표)"(산아프로(주) 제조)
- [0822] 1,8-디아자비스클로 [5,4,0] -7-운데센, 분자량: 152, 화학식 (III)에 해당
- [0823] B-2: N,N-디메틸벤질아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 135.21
- [0824] B-3: 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌(알드리치사 제조)
- [0825] 별칭: 양성자 스폰지, 분자량: 214.31, 화학식 (IV)에 해당

- [0826] B-4: 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀(도쿄 가세이 고교(주) 제조)
- [0827] 별칭: DMP-30, 분자량: 265.39, 화학식 (V)에 해당
- [0828] B-5: DBN(산아프로(주) 제조), 분자량: 124, 화학식 (III)에 해당
- [0829] 1,5-디아자비시클로 [4,3,0] -5-노넨
- [0830] B-6: 트리이소프로판올아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 191.27, 화학식 (VI)에 해당
- [0831] B-7: U-CAT SA506(산아프로(주) 제조), 화학식 (III)에 해당
- [0832] DBU-p-톨루엔술포산염, 분자량: 324.44
- [0833] · (B2) 성분: B-8 내지 B-14
- [0834] B-8: 벤질트리메틸암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 7, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [0835] B-9: 테트라부틸암모늄브로마이드(R_1 내지 R_4 의 탄소수가 각각 4, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [0836] B-10: 트리메틸옥타데실암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 18, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [0837] B-11: (2-메톡시에톡시메틸)트리에틸암모늄클로라이드(R_1 의 탄소수가 4, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 2, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [0838] B-12: (2-아세톡시에틸)트리메틸암모늄클로라이드(R_1 의 탄소수가 4, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [0839] B-13: (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 2, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [0840] B-14: 1-헥사데실피리디늄클로라이드(R_5 의 탄소수가 16, R_6 과 R_7 이 각각 수소 원자, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (II)에 해당)
- [0841] · (B3) 성분: B-15 내지 B-17
- [0842] B-15: 테트라부틸포스포늄브로마이드(R_{30} 내지 R_{33} 의 탄소수가 각각 4, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (IX)에 해당) 분자량: 339
- [0843] B-16: 테트라페닐포스포늄브로마이드(R_{30} 내지 R_{33} 의 탄소수가 각각 6, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (IX)에 해당), 분자량: 419
- [0844] B-17: 트리페닐포스핀(R_{34} 내지 R_{36} 의 탄소수가 각각 6, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (X)에 해당), 분자량: 262
- [0845] · (C) 성분(기타 성분): C-1, C-2
- [0846] C-1: "테나콜(등록상표)" EX-141(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [0847] 페닐글리시딜에테르 에폭시 당량: 151g/mol, 에폭시기수: 1
- [0848] C-2: 헥사메틸렌디아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 116
- [0849] · (D) 성분: D-1 내지 D-4
- [0850] D-1: 참고예 1에서 제조한 폴리페닐렌술퍼드 예비 중합체
- [0851] D-2: 테르펜페놀 중합체(단환식 모노테르펜페놀과 페놀의 부가물, 야스하라케미컬(주) 제조 YP902)
- [0852] D-3: 테르펜 수지(주성분으로서 α -피넨, β -피넨을 이용하여 중합된 중합체를 포함하는 수지, 야스하라케미컬

(주) 제조 YS 레진 PX1250 수지)

- [0853] D-4: 참고예 4에서 제조한 프로필렌계 수지의 혼합물
- [0854] · 열가소성 수지
- [0855] 폴리아릴렌술피드(PPS) 수지 펠릿: "토렐리나(등록상표)" A900(도레이(주) 제조)
- [0856] 폴리아미드 6(PA6) 수지 펠릿: "아밀란(등록상표)" CM1001(도레이(주) 제조)
- [0857] 폴리프로필렌(PP) 수지 펠릿(폴리올레핀계 수지): 미변성 PP 수지 펠릿과 산 변성 PP 수지 펠릿의 혼합물, 미변성 PP 수지 펠릿: "프라임 폴리프로필렌(등록상표)" J830HV((주)프라임폴리머 제조) 50질량부, 산 변성 PP 수지 펠릿: "에드머(등록상표)" QE800(미쓰이 가가꾸(주) 제조) 50질량부
- [0858] 폴리카보네이트(PC) 수지 펠릿: "렉산(등록상표)" 141R(SABIC)
- [0859] ABS 수지 펠릿(스티렌계 수지): "토요락(등록상표)" T-100A(도레이(주) 제조).
- [0860] (실시예 60)
- [0861] 본 실시예는, 하기의 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.
- [0862] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0863] 아크릴로니트릴 99몰%와 이타콘산 1몰%를 포함하는 공중합체를 방사하고, 소성하여, 총 필라멘트수 24,000개, 총 섬도 1,000텍스, 비중 1.8, 스트랜드 인장 강도 6.2GPa, 스트랜드 인장 탄성률 300GPa의 탄소 섬유를 얻었다. 이어서 그 탄소 섬유를, 농도 0.1몰/l의 탄산수소암모늄 수용액을 전해액으로 해서, 전기량을 탄소 섬유 1g당 100쿨롱으로 전해 표면 처리하였다. 이 전해 표면 처리가 실시된 탄소 섬유를 이어서 수세하고, 150℃의 온도의 가열 공기 속에서 건조시켜 원료가 되는 탄소 섬유를 얻었다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 A라 하였다.
- [0864] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0865] (A-4)와 (B-1)을 질량비 100:1로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [0866] · 제III 공정: 장섬유 펠릿을 제조하는 공정
- [0867] 단축 압출기의 선단 부분에, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유가 통과 가능한 파상(波狀)으로 가공한 크로스헤드 다이를 장착하였다. 이어서, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유를 5m/분의 속도로 크로스헤드 다이에 통과시키고 당김으로써, PPS 수지 펠릿을 압출기로부터 용융 상태로 크로스헤드 다이에 공급하여 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유에 PPS 수지를 함침시키고, 용융 함침물을 가열하고 냉각시킨 후, 인출 방향과 직각으로 7mm로 절단하여, 탄소 섬유가 축심 방향에 거의 평행하게 배열하면서도 탄소 섬유의 길이가 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 장섬유 펠릿(형태 A)을 얻었다. 또한, 압출기는 배럴 온도 320℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를 더 행하였다. PPS 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유 20질량부에 대하여 PPS 수지가 80질량부가 되도록 조정하였다.
- [0868] · 제IV 공정: 사출 성형 공정
- [0869] 전공정에서 얻어진 장섬유 펠릿을 니혼 세이코쇼(주) 제조 J350EIII형 사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 330℃, 금형 온도: 100℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 8에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 280MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [0870] (실시예 61 내지 64)
- [0871] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0872] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.

- [0873] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0874] 실시예 60의 제II 공정에서, (A-4)와 (B-1)의 질량비를 표 8에 나타낸 바와 같이 100:3 내지 100:20의 범위로 변경한 것 이외에는, 실시예 60과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [0875] · 제III, IV의 공정:
- [0876] 실시예 60과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 8에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 279 내지 285MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [0877] (비교예 12 내지 16)
- [0878] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0879] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.
- [0880] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0881] 실시예 60의 제II 공정에서, (A) 성분, (B) 성분, (C) 성분(기타 성분)의 질량비를 표 8에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [0882] · 제III, IV의 공정:
- [0883] 실시예 60과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 8에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 250 내지 268MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[표 8]

		실시예 60	실시예 61	실시예 62	실시예 63	실시예 64	비교예 12	비교예 13	비교예 14	비교예 15	비교예 16
(A) 성분 원료부	A-4 A-5 /ER828 /ER1001	100	100	100	100	100	100	100	100		
(B) 성분 원료부	B-1 B-2 N,N-디메틸벤질아민 C-1 EX-141 C-2 핵사메틸렌디아민	1	3	6	15	20		30			3
(C) 성분 원료부									3	100	100
원가소성 수지		PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
탄소섬유		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
사이징제 도포 탄소섬유 함유율(%)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
장섬유 펄렛		형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A
굽힘 강도	MPa	280	282	285	280	279	265	266	260	262	268

(실시예 65 내지 74)

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

실시예 60과 마찬가지로 하였다.

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

실시예 60의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분의 질량비를 표 9에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 60과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

· 제III, IV의 공정:

실시예 60과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 9에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 272 내지 303MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

(실시예 75)

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

- [0895] 전해액으로서 농도 0.05몰/l의 황산 수용액을 이용하고 전기량을 탄소 섬유 1g당 20쿨롱으로 전해 표면 처리한 것 이외에는, 실시예 60과 마찬가지로 하였다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 B라 하였다.
- [0896] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0897] (A-4)와 (B-7)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [0898] · 제III, IV의 공정:
- [0899] 실시예 60과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 9에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 271MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [0900] (실시예 76)
- [0901] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0902] 실시예 75에서 얻어진 탄소 섬유 B를 테트라에틸암모늄히드록시드 수용액(pH=14)에 침지시키고, 초음파로 진동을 가하면서 끌어올렸다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.17이었다. 이것을 탄소 섬유 C라 하였다.
- [0903] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0904] (A-4)와 (B-7)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [0905] · 제III, IV의 공정:
- [0906] 실시예 60과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 9에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 279MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [0907] (비교예 17)
- [0908] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0909] 실시예 16과 마찬가지로 하였다.
- [0910] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0911] (A-4)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [0912] · 제III, IV의 공정:
- [0913] 실시예 60과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 9에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 251MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.
- [0914] (비교예 18)
- [0915] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0916] 실시예 76과 마찬가지로 하였다.
- [0917] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0918] (A-4)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유의 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[0919] · 제III, IV의 공정:

[0920] 실시예 60과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 9에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 255MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[0921] [표 9]

(A) 성분 명칭부	(B) 성분 명칭부	실시예																	
		65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	비교예17	비교예18				
A-1	EPN32	100																	
A-2	MB60		100																
A-3	MY721																		
A-4	EPN32			100															
A-5	EPN32				100														
A-6	EPN32					100													
A-7	EPN32-X						100												
A-8	EPN32							100											
A-9	EPN32								100										
A-10	EPN32									100									
B-6	트리아이소프로판올아민																		
B-7	DBP+폴리우레탄산염																		
평가소성 수지		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
탄소섬유		PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
사이징제 도포 탄소섬유 함유율(%)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	B	C	B	C
성형 온도		302	303	295	268	260	272	290	275	273	280	271	279	251	255				

[0922]

[0923] (실시예 77 내지 83)

[0924] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0925] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.

[0926] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0927] 실시예 60의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 10-1에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예

60과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[0928] · 제III, IV의 공정:

[0929] 실시예 60과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 10-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 286 내지 300MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0930] (실시예 84)

[0931] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0932] 전해액으로서 농도 0.05몰/l의 황산 수용액을 이용하고 전기량을 탄소 섬유 1g당 20쿨롱으로 전해 표면 처리한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하였다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 B라 하였다.

[0933] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0934] (A-1)과 (B-8)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[0935] · 제III, IV의 공정:

[0936] 실시예 60과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 10-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 285MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0937] (실시예 85)

[0938] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0939] 실시예 84에서 얻어진 탄소 섬유 B를 테트라에틸암모늄히드록시드 수용액(pH=14)에 침지시키고, 초음파로 진동을 가하면서 끌어올렸다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.17이었다. 이것을 탄소 섬유 C라 하였다.

[0940] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0941] (A-1)과 (B-8)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[0942] · 제III, IV의 공정:

[0943] 실시예 60과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 10-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 292MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0944] [표 10-1]

(A) 성분 질량부		실시예 77	실시예 78	실시예 79	실시예 80	실시예 81	실시예 82	실시예 83	실시예 84	실시예 85
		100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-1	FE152									
A-2	N660									
B-1	DBU	3								
B-2	N,N'-디메틸페닐아민		3							
B-3	양성자 스펙트			3						
B-4	DMP-30				3					
B-5	DBN					3				
B-6	트리아이소프로판올아민						3			
B-8	헥실트리메틸암모늄브로마이드							3		
탄소 함유		PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
사이징제 도포 탄소 함유(wt%)		A	A	A	A	A	A	A	B	C
사이징제 도포 탄소 함유(wt%)		20	20	20	20	20	20	20	20	20
압입 강도	MPa	286	288	295	292	300	300	290	285	292

[0945]

[0946] (실시예 86 내지 94)

[0947] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[0948] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.

[0949] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[0950] 실시예 60의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 10-2에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 60과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[0951] · 제III, IV의 공정:

[0952] 실시예 60과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 10-2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 280 내지 296MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[0953] (비교예 19)

[0954] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

- [0965] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.
- [0966] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0967] (A-4)와 (B-3)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [0968] · 제III 공정: 장섬유 펠릿을 제조하는 공정
- [0969] 참고예 1에서 제조한 (D-1)을 240℃의 용융 베스 중에서 용융시키고, 기어 펌프로 키스 코터(kiss coater)에 공급한다. 230℃로 가열된 물 상에 키스 코터로부터 (D-1)을 도포하여, 피막을 형성시켰다.
- [0970] 이 물 상에 사이징제 도포 탄소 섬유를 접촉시키면서 통과시켜, 사이징제 도포 탄소 섬유의 단위 길이당 일정량의 (D-1)을 부착시켰다.
- [0971] (D-1)을 부착시킨 사이징제 도포 탄소 섬유를 350℃로 가열된 로 내에 공급하고, 베어링으로 자유롭게 회전하는, 일직선상에 상하 교대로 배치된 10개의 롤(φ50mm) 사이에 통과시키고, 또한 지그재그 형상으로 로 내에 설치된 10개의 롤바(φ200mm)를 통과시켜 (D-1)을 사이징제 도포 탄소 섬유에 충분히 함침시키면서 PAS에 고중합도체로 전파시켰다. 다음으로, 로 내에서 꺼낸 탄소 섬유 스트랜드에 에어를 분무하여 냉각시킨 후, 드럼 와인더로 권취하였다.
- [0972] 또한, 권취한 탄소 섬유 스트랜드로부터 10mm 길이의 스트랜드를 10개 커팅하고, 탄소 섬유와 폴리아릴렌술피드를 분리하기 위해서, 속슬렛 추출기를 이용하여 1-클로로나프탈렌을 이용하고 210℃에서 6시간 환류를 행하여, 추출된 폴리아릴렌술피드를 분자량의 측정에 제공하였다. 얻어진 PPS의 질량 평균 분자량(Mw)은 26,800, 수 평균 분자량(Mn)은 14,100, 분산도(Mw/Mn)는 1.90이었다. 다음으로, 추출한 폴리아릴렌술피드의 질량 감소율(ΔWr)을 측정한 결과 0.09%였다. 또한, (D-1)의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 20질량부였다.
- [0973] 계속해서, PPS 수지를 360℃에서 단축 압출기로 용융시키고, 압출기의 선단에 부착한 크로스헤드 다이 중으로 압출하는 동시에, (D-1)을 함침시킨 사이징제 도포 탄소 섬유도 상기 크로스헤드 다이 중으로 연속적으로 공급(속도: 30m/분)함으로써, 용융된 PPS 수지를 (D-1)을 함침시킨 사이징제 도포 탄소 섬유에 피복하였다. 이어서 냉각시킨 후, 인출 방향과 직각으로 7mm로 절단하여, 탄소 섬유가 축심 방향에 거의 평행하게 배열하면서도 탄소 섬유의 길이가 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 코어-시스 구조의 장섬유 펠릿(형태 B)을 얻었다. PPS 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유가 전체에 대하여 20질량%가 되도록 조정하였다.
- [0974] · 제IV 공정: 사출 성형 공정:
- [0975] 전공정에서 얻어진 장섬유 펠릿을 니혼 세이코쇼(주) 제조 J350EIII형 사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 330℃, 금형 온도: 100℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 11에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 285MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [0976] (실시예 96 내지 101)
- [0977] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0978] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.
- [0979] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0980] 실시예 95의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 11에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 95와 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [0981] · 제III, IV의 공정:
- [0982] 실시예 95와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 11에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 284

내지 290MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

(비교예 20)

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

실시예 60과 마찬가지로 하였다.

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

(A-4)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

· 제III, IV의 공정:

실시에 95와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 11에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 266MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[丑 11]

			실시예 95	실시예 96	실시예 97	실시예 98	실시예 99	실시예 100	실시예 101	비교예 20
(A) 성분 질량부	A-4	JEFR828	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-5	JEFR1001								
	B-3	양성자 스펙지	3							
	B-4	DMP-30		3						
	B-6	트리아소프로판올아민			3					
(B) 성분 질량부	B-7	DBU-P-플루엔술포산염				3				
	B-14	1-헥사데실퍼리다늄클로라이드					3			
	B-15	테트라부틸포스포르브로마이드						3		
	B-17	트리메틸포스핀							3	
(D) 성분										
열기소성 수지			D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
탄소섬유			PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
사이클레도프 탄소섬유 함유율(wt%)			A	A	A	A	A	A	A	A
강섬유 펠렛			20	20	20	20	20	20	20	20
강원 강도	Mpa		285	290	288	290	288	285	284	266

- [0992] (실시예 102)
- [0993] 본 실시예는, 하기 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.
- [0994] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [0995] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.
- [0996] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [0997] (A-8)과 (B-1)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [0998] · 제III 공정: 장섬유 펠릿을 제조하는 공정
- [0999] (D-2)를 190℃의 용융 베스 중에서 용융시키고, 기어 펌프로 키스 코터에 공급한다. 180℃로 가열된 롤 상에 키스 코터로부터 (C-2)를 도포하여, 피막을 형성시켰다.
- [1000] 이 롤 상에 사이징제 도포 탄소 섬유를 접촉시키면서 통과시켜, 사이징제 도포 탄소 섬유의 단위 길이당 일정량의 (D-2)를 부착시켰다.
- [1001] (D-2)를 부착시킨 사이징제 도포 탄소 섬유를 180℃로 가열된 롤 내에 공급하고, 베어링으로 자유롭게 회전하는, 일직선상에 상하 교대로 배치된 10개의 롤($\phi 50\text{mm}$) 사이에 통과시키고, 또한 지그재그 형상으로 롤 내에 설치된 10개의 롤바($\phi 200\text{mm}$)를 통과시켜 (D-2)를 사이징제 도포 탄소 섬유에 충분히 함침시켰다. (D-2)의 부착량은, 탄소 섬유 100질량부에 대하여 20질량부였다.
- [1002] 계속해서, PA6 수지를 300℃에서 단축 압출기로 용융시키고, 압출기의 선단에 부착한 크로스헤드 다이 중으로 압출하는 동시에, (D-2)를 함침시킨 사이징제 도포 탄소 섬유도 상기 크로스헤드 다이 중으로 연속적으로 공급(속도: 30m/분)함으로써, 용융된 PA6 수지를 (D-2)를 함침시킨 사이징제 도포 탄소 섬유에 피복하였다. 이어서 냉각시킨 후, 인출 방향과 직각으로 7mm로 절단하여, 탄소 섬유가 축심 방향에 거의 평행하게 배열하면서도 탄소 섬유의 길이가 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 코어-시스 구조의 장섬유 펠릿(형태 B)을 얻었다. PA6 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유가 전체에 대하여 30질량%가 되도록 조정하였다.
- [1003] · 제IV 공정: 사출 성형 공정
- [1004] 전공정에서 얻어진 장섬유 펠릿을 니혼 세이코쇼(주) 제조 J350EIII형 사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 300℃, 금형 온도: 70℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 12에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 381MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1005] (실시예 103 내지 107)
- [1006] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1007] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.
- [1008] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1009] 실시예 102의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 12에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 102와 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [1010] · 제III, IV의 공정:
- [1011] 실시예 102와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 12에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 372 내지 379MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1012] (비교예 21)

[1013] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1014] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.

[1015] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1016] (A-8)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1017] · 제III, IV의 공정:

[1018] 실시예 102와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 12에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 362MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1019] [표 12]

(A) 성분 질량부	(B) 성분 질량부	(D) 성분	실시예 102 실시예 103 실시예 104 실시예 105 실시예 106 실시예 107 비교예 21							
			A-8 EX-611	100	100	100	100	100	100	100
A-9 EX-731										
B-1 DBU			3							
B-4 DMP-30				3						
B-8 펜질트리메틸암모늄브로마이드					3					
B-14 1-에사데실피리디늄클로라이드						3				
B-15 테트라부틸포스포늄브로마이드							3			
B-17 트리메틸포스핀								3		
(D) 성분			D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
열가소성 수지			PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6
탄소섬유			A	A	A	A	A	A	A	A
사이징제 도포 탄소섬유 함유율(wt%)			30	30	30	30	30	30	30	30
장섬유 펠렛			형태 B	형태 B	형태 B	형태 B	형태 B	형태 B	형태 B	형태 B
굽힘 강도			381	379	372	375	373	372	362	362
			MPa							

[1020]

[1021] (실시예 108)

[1022] 본 실시예는, 하기 제I 내지 V의 공정을 포함한다.

[1023] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

- [1024] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.
- [1025] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1026] (A-8)과 (B-6)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [1027] · 제III 공정: 장섬유 펠릿을 제조하는 공정
- [1028] (D-3)을 190℃의 용융 베스 중에서 용융시키고, 기어 펌프로 키스 코터에 공급한다. 180℃로 가열된 롤 상에 키스 코터로부터 (D-3)을 도포하여, 피막을 형성시켰다.
- [1029] 이 롤 상에 사이징제 도포 탄소 섬유를 접촉시키면서 통과시켜, 사이징제 도포 탄소 섬유의 단위 길이당 일정량의 (D-3)을 부착시켰다.
- [1030] (D-3)을 부착시킨 사이징제 도포 탄소 섬유를 180℃로 가열된 롤 내에 공급하고, 베어링으로 자유롭게 회전하는, 일직선상에 상하 교대로 배치된 10개의 롤(φ50mm) 사이에 통과시키고, 또한 지그재그 형상으로 롤 내에 설치된 10개의 롤바(φ200mm)를 통과시켜 (D-3)을 사이징제 도포 탄소 섬유에 충분히 함침시켰다. (D-3)의 부착량은, 탄소 섬유 100질량부에 대하여 20질량부였다.
- [1031] 계속해서, PP 수지를 240℃에서 단축 압출기로 용융시키고, 압출기의 선단에 부착한 크로스헤드 다이 중으로 압출하는 동시에, (D-3)을 함침시킨 사이징제 도포 탄소 섬유도 상기 크로스헤드 다이 중으로 연속적으로 공급(속도: 30m/분)함으로써, 용융된 PP 수지를 (D-3)을 함침시킨 사이징제 도포 탄소 섬유에 피복하였다. 이어서 냉각시킨 후, 인출 방향과 직각으로 7mm로 절단하여, 탄소 섬유가 축심 방향에 거의 평행하게 배열하면서도 탄소 섬유의 길이가 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 코어-시스 구조의 장섬유 펠릿(형태 B)을 얻었다. PP 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유가 전체에 대하여 20질량%가 되도록 조정하였다.
- [1032] · 제IV 공정: 사출 성형 공정
- [1033] 전공정에서 얻어진 장섬유 펠릿을 니혼 세이코쇼(주) 제조 J350EIII형 사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 240℃, 금형 온도: 60℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 13-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 155MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1034] (실시예 109 내지 113)
- [1035] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1036] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.
- [1037] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1038] 실시예 108의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 13-1에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 108과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [1039] · 제III, IV의 공정:
- [1040] 실시예 108과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 13-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 145 내지 159MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1041] (비교예 22)
- [1042] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1043] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.
- [1044] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1045] (A-8)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1046] · 제III, IV의 공정:

[1047] 실시예 108과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 13-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 135MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1048] [표 13-1]

(A) 성분 질량부	(B) 성분 질량부	실시예 108							
		EX-611	100	EX-731	3	DBU-폴루엔술포산염	3	펜질트리메틸암모늄브로마이드	3
	B-6	트리아소프로판올아민							
	B-7	펜질트리메틸암모늄브로마이드							
	B-8	1-헥사데실피리다늄클로라이드							
	B-14	테트라부틸포스포늄브로마이드							
	B-15	트리페닐포스핀							
	B-17								
(D) 성분		D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3
열가소성 수지		PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
탄소섬유		A	A	A	A	A	A	A	A
사이징제 도포 탄소섬유 함유율(wt%)		20	20	20	20	20	20	20	20
장섬유 펠렛		형태 B	형태 B	형태 B	형태 B	형태 B	형태 B	형태 B	형태 B
굽힘 강도		155	159	153	150	151	145	135	135
		MPa							

[1049]

[1050] (실시예 114)

[1051] 본 실시예는, 하기 제I 내지 V의 공정을 포함한다.

[1052] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1053] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.

[1054] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1055] (A-8)과 (B-6)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소

섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1056] · 제III 공정: 장섬유 펠릿을 제조하는 공정

[1057] (D-4)의 에멀전을 고형분 농도 27질량%로 조정하여 풀러 함침법으로 부착시킨 후, 210℃에서 2분간 건조시켜 수분을 제거하여 사이징제 도포 탄소 섬유와 제1 및 제2 프로필렌계 수지와의 복합체를 얻었다. (D-4)의 부착량은, 탄소 섬유 100질량부에 대하여 20질량부였다.

[1058] 계속해서, PP 수지를 300℃에서 단축 압출기로써 용융시키고, 압출기의 선단에 부착한 크로스헤드 다이 중으로 압출하는 동시에, (D-4)를 부착시킨 사이징제 도포 탄소 섬유도 상기 크로스헤드 다이 중으로 연속적으로 공급(속도: 30m/분)함으로써, 용융된 PP 수지를 (D-4)를 부착시킨 사이징제 도포 탄소 섬유에 피복하였다. 이어서 냉각시킨 후, 인출 방향과 직각으로 7mm로 절단하여, 탄소 섬유가 축심 방향에 거의 평행하게 배열하면서도 탄소 섬유의 길이가 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 코어-시스 구조의 장섬유 펠릿(형태 B)을 얻었다. PP 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유가 전체에 대하여 20질량%가 되도록 조정하였다.

[1059] · 제IV 공정: 사출 성형 공정

[1060] 전공정에서 얻어진 장섬유 펠릿을 니혼 세이코쇼(주) 제조 J350EIII형 사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 240℃, 금형 온도: 60℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 13-2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 158MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1061] (실시에 115 내지 119)

[1062] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1063] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.

[1064] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1065] 실시예 114의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 13-2에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 114와 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[1066] · 제III, IV의 공정:

[1067] 실시예 114와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 13-2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 145 내지 162MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1068] (비교예 23)

[1069] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1070] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.

[1071] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1072] (A-8)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1073] · 제III, IV의 공정:

[1074] 실시예 114와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 13-2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 135MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1075]

[표 13-2]

		실시에 114	실시에 115	실시에 116	실시에 117	실시에 118	실시에 119	비교예 23
(A) 성분 질량부	A-8	EX-611						
	A-9	EX-731	100	100	100	100	100	100
	B-6	트리아소프로판올아민	3					
	B-7	DBUP-폴루엔술폰산염		3				
	B-8	벤질트리메틸암모늄브로마이드			3			
	B-14	1-헥사데실페리다놀클로라이드			3			
	B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드				3		
(B) 성분 질량부	B-17	트리페닐포스핀					3	
	(D) 성분							
열가소성 수지		D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4
탄소첨유		PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
사이징제 도포 탄소첨유 함유율(wt%)		A	A	A	A	A	A	A
장섬유 펠릿		20	20	20	20	20	20	20
압출 강도	MPa	158	162	155	150	152	145	135
		형태 B	형태 B	형태 B	형태 B	형태 B	형태 B	형태 B

[1076]

[1077]

(실시예 120)

[1078]

본 실시예는, 하기 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.

[1079]

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 첨유를 제조하는 공정

[1080]

실시예 60과 마찬가지로 하였다.

[1081]

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 첨유에 부착시키는 공정

[1082]

(A-10)과 (B-6)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 첨유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 첨유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 첨유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1083]

· 제III 공정: 장섬유 펠릿을 제조하는 공정

[1084]

단축 압출기의 선단 부분에, 연속된 사이징제 도포 탄소 첨유가 통과 가능한 과상으로 가공한 크로스헤드 다이를 장착하였다. 이어서, 연속된 사이징제 도포 탄소 첨유를 5m/분의 속도로 크로스헤드 다이에 통과시켜 당기면서, PC 수지 펠릿을 압출기로부터 용융 상태로 크로스헤드 다이에 공급하여 연속된 사이징제 도포 탄소 첨유에 PC 수지를 함침시키고, 용융 함침물을 가열하고 냉각시킨 후, 인출 방향과 직각으로 7mm로 절단하여, 탄소 첨유가 축심 방향에 거의 평행하게 배열하면서도 탄소 첨유의 길이가 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 장

섬유 펠릿(형태 A)을 얻었다. 또한, 압출기는 배럴 온도 300℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를 더 행하였다. PC 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유 20질량부에 대하여 PC 수지가 80질량부가 되도록 조정하였다.

· 제IV 공정: 사출 성형 공정

전공정에서 얻어진 장섬유 펠릿을 니혼 세이코쇼(주) 제조 J 350EIII 형사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 320℃, 금형 온도: 70℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 14에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 210MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

(실시에 121 내지 125)

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

실시에 60과 마찬가지로 하였다.

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

실시에 120의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 14에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시에 120과 마찬가지로 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

· 제III, IV의 공정:

실시에 120과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 14에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 200 내지 209MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

(비교예 24)

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

실시에 60과 마찬가지로 하였다.

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

(A-10)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

· 제III, IV의 공정:

실시에 120과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 14에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 190MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1101] [표 14]

(A) 성분 질량부	(B) 성분 질량부	실시에 120							
		실시에 121							
A-9	EX-731	실시에 122							
A-10	EPU-6	실시에 123							
B-6	트리아이소프로판올아민	실시에 124							
B-7	DBU-p-톨루엔술포산염	실시에 125							
B-8	벤질트리메틸암모늄브로마이드	비교예 24							
B-14	1-에사테실파리다늄클로라이드								
B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드								
B-17	트리메틸포스핀								
열기소성 수지		PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
탄소섬유		A	A	A	A	A	A	A	A
사이징제 도포 탄소섬유 함유율(wt%)		20	20	20	20	20	20	20	20
장섬유 펠릿		형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A
균일 강도		210	205	200	207	209	200	190	
		MPa							

[1102]

[1103] (실시에 126)

[1104] 본 실시예는, 하기 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.

[1105] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1106] 실시예 60과 마찬가지로 하였다.

[1107] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1108] (A-1)과 (B-1)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1109] · 제III 공정: 장섬유 펠릿을 제조하는 공정

[1110] 단축 압출기의 선단 부분에, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유가 통과 가능한 파상으로 가공한 크로스헤드 다이를 장착하였다. 이어서, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유를 5m/분의 속도로 크로스헤드 다이에 통과시켜 당기면서, ABS 수지 펠릿을 압출기로부터 용융 상태로 크로스헤드 다이에 공급하여 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유에 ABS 수지를 함침시키고, 용융 함침물을 가열하고 냉각시킨 후, 인출 방향과 직각으로 7mm로 절단하여, 탄소 섬유가 축심 방향에 거의 평행하게 배열하면서도 탄소 섬유의 길이가 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 장

섬유 펠릿(형태 A)을 얻었다. 또한, 압출기는 배럴 온도 250℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를 더 행하였다. ABS 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유 20질량부에 대하여 PC 수지가 80질량부가 되도록 조정하였다.

· 제IV 공정: 사출 성형 공정:

전공정에서 얻어진 장섬유 펠릿을 니혼 세이코쇼(주) 제조 J350EIII형 사출 성형기를 이용하여, 실린더 온도: 260℃, 금형 온도: 60℃에서 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 얻어진 시험편은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 15에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 180MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

(실시에 127 내지 131)

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

실시에 60과 마찬가지로 하였다.

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

실시에 126의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 15에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시에 126과 마찬가지로 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

· 제III, IV의 공정:

실시에 126과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 15에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 165 내지 180MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

(비교예 25)

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

실시에 60과 마찬가지로 하였다.

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

(A-1)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180 초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

· 제III, IV의 공정:

실시에 126과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 사출 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 15에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 155MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1127] [표 15]

(A) 성분 질량부	A-1	ER152	실시에 126	실시에 127	실시에 128	실시에 129	실시에 130	실시에 131	비교예 25
	A-2	N660	100	100	100	100	100	100	100
(B) 성분 질량부	B-1	DBU	3						
	B-3	양성자 스폰지		3					
	B-8	벤질트리메틸암모늄브로마이드			3				
	B-14	1-헥사데실피리디늄클로라이드				3			
	B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드					3		
열가소성 수지	B-17	트리페닐포스핀						3	
			ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS
탄소섬유			A	A	A	A	A	A	A
사이클제 도포 탄소섬유 함유율(wt%)			20	20	20	20	20	20	20
장섬유 펠렛			형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A	형태 A
굽힘 강도		MPa	180	175	174	173	180	165	155

[1128]

[1129] 이하, 탄소 단섬유의 2차원 배향재(성형 재료 (Q))에 관한 실시예, 비교예에 대해서 설명한다.

[1130] <성형품의 굽힘 특성 평가 방법>

[1131] 얻어진 성형품으로부터, 길이 $130 \pm 1\text{mm}$, 폭 $25 \pm 0.2\text{mm}$ 의 굽힘 강도 시험편을 잘라내었다. ASTM D-790(2004)에 규정하는 시험 방법에 따라서, 3점 굽힘 시험 지그(압자 10mm, 지점 10mm)를 이용하여 지지 스패를 100mm로 설정하고, 크로스헤드 속도 5.3mm/분으로 굽힘 강도를 측정하였다. 또한, 본 실시예에서는 시험기로서 "인스트론(등록상표)" 만능 시험기 4201형(인스트론사 제조)을 이용하였다. 측정수는 n=5로 하고, 평균치를 굽힘 강도로 하였다.

[1132] 각 실시예 및 각 비교예에서 이용한 재료와 성분은 하기와 같다.

[1133] · (A1) 성분: A-1 내지 A-7

[1134] A-1: "jER(등록상표)" 152(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)

[1135] 페놀노블락의 글리시딜에테르

[1136] 에폭시 당량: 175g/mol, 에폭시기수: 3

[1137] A-2: "EPICLON(등록상표)" N660(DIC(주) 제조)

[1138] 크레졸노블락의 글리시딜에테르

- [1139] 에폭시 당량: 206g/mol, 에폭시기수: 3
- [1140] A-3: "아랄다이트(등록상표)" MY721(헨즈맨 · 어드밴스드 · 머티리얼즈사 제조)
- [1141] N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄
- [1142] 에폭시 당량: 113g/mol, 에폭시기수: 4
- [1143] A-4: "jER(등록상표)" 828(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)
- [1144] 비스페놀 A의 디글리시딜에테르
- [1145] 에폭시 당량: 189g/mol, 에폭시기수: 2
- [1146] A-5: "jER(등록상표)" 1001(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)
- [1147] 비스페놀 A의 디글리시딜에테르
- [1148] 에폭시 당량: 475g/mol, 에폭시기수: 2
- [1149] A-6: "데나콜(등록상표)" EX-810(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1150] 에틸렌글리콜의 디글리시딜에테르
- [1151] 에폭시 당량: 113g/mol, 에폭시기수: 2
- [1152] A-7: TETRAD-X(미쯔비시 가스 가가꾸(주) 제조)
- [1153] 테트라글리시딜메타크실렌디아민
- [1154] 에폭시 당량: 100g/mol, 에폭시기수: 4
- [1155] · (A1) 성분, (A2) 성분의 양쪽에 해당: A-8
- [1156] A-8: "데나콜(등록상표)" EX-611(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1157] 소르비톨폴리글리시딜에테르
- [1158] 에폭시 당량: 167g/mol, 에폭시기수: 4
- [1159] 수산기수: 2
- [1160] · (A2) 성분: A-9, A-10
- [1161] A-9: "데나콜(등록상표)" EX-731(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1162] N-글리시딜프탈이미드
- [1163] 에폭시 당량: 216g/mol, 에폭시기수: 1
- [1164] 이미드기수: 1
- [1165] A-10: "아데카레진(등록상표)" EPU-6((주)ADEKA 제조)
- [1166] 우레탄 변성 에폭시
- [1167] 에폭시 당량: 250g/mol, 에폭시기수: 1 이상
- [1168] 우레탄기: 1개 이상
- [1169] · (B1) 성분: B-1 내지 B-7
- [1170] B-1: "DBU(등록상표)"(산아프로(주) 제조), 화학식 (III)에 해당
- [1171] 1,8-디아자비스클로[5,4,0]-7-운데센, 분자량: 152
- [1172] B-2: N,N-디메틸벤질아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 135.21
- [1173] B-3: 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌(알드리치사 제조)
- [1174] 별칭: 양성자 스폰지, 분자량: 214.31, 화학식 (IV)에 해당

- [1175] B-4: 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀(도쿄 가세이 고교(주) 제조)
- [1176] 별칭: DMP-30, 분자량: 265.39, 화학식 (V)에 해당
- [1177] B-5: DBN(산아프로(주) 제조), 분자량: 124, 화학식 (III)에 해당
- [1178] 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨
- [1179] B-6: 트리이소프로판올아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 191.27, 화학식 (VI)에 해당
- [1180] B-7: U-CAT SA506(산아프로(주) 제조), 화학식 (III)에 해당
- [1181] DBU-p-톨루엔술포산염, 분자량: 324.44
- [1182] · (B2) 성분: B-8 내지 B-14
- [1183] B-8: 벤질트리메틸암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 7, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [1184] B-9: 테트라부틸암모늄브로마이드(R_1 내지 R_4 의 탄소수가 각각 4, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [1185] B-10: 트리메틸옥타데실암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 18, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [1186] B-11: (2-메톡시에톡시메틸)트리에틸암모늄클로라이드(R_1 의 탄소수가 4, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 2, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [1187] B-12: (2-아세톡시에틸)트리메틸암모늄클로라이드(R_1 의 탄소수가 4, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [1188] B-13: (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 2, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [1189] B-14: 1-헥사데실피리디늄클로라이드(R_5 의 탄소수가 16, R_6 과 R_7 이 각각 수소 원자, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (II)에 해당)
- [1190] · (B3) 성분: B-15 내지 B-17
- [1191] B-15: 테트라부틸포스포늄브로마이드(R_{30} 내지 R_{33} 의 탄소수가 각각 4, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (IX)에 해당) 분자량: 339
- [1192] B-16: 테트라페닐포스포늄브로마이드(R_{30} 내지 R_{33} 의 탄소수가 각각 6, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (IX)에 해당), 분자량: 419
- [1193] B-17: 트리페닐포스핀(R_{34} 내지 R_{36} 의 탄소수가 각각 6, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (X)에 해당), 분자량: 262
- [1194] · (C) 성분(기타 성분): C-1, C-2
- [1195] C-1: "데나콜(등록상표)" EX-141(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1196] 페닐글리시딜에테르 에폭시 당량: 151g/mol, 에폭시기수: 1
- [1197] C-2: 헥사메틸렌디아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 116
- [1198] · 열가소성 수지
- [1199] 폴리아릴렌술퍼드(PPS) 수지 필름: "토렐리나(등록상표)" M2888(도레이(주) 제조)을 필름형으로 가공(단위 면적당 중량 100g/m²)
- [1200] 폴리아미드 6(PA6) 수지 필름: "아밀란(등록상표)" CM1001(도레이(주) 제조)을 필름상으로 가공(단위 면적당 중

량 $100\text{g}/\text{m}^2$)

- [1201] 폴리카보네이트(PC) 수지 필름: "렉산(등록상표)" 141R(SABIC)을 필름상으로 가공(단위 면적당 중량 $100\text{g}/\text{m}^2$)
- [1202] ABS 수지 필름(스티렌계 수지): "토요락(등록상표)" T-100A(도레이(주) 제조)를 필름상으로 가공(단위 면적당 중량 $100\text{g}/\text{m}^2$)
- [1203] 폴리프로필렌(PP) 수지 필름(폴리올레핀계 수지): 미변성 PP 수지 펠릿과 산 변성 PP 수지 펠릿을 혼합물로 하여 필름상으로 가공(단위 면적당 중량 $100\text{g}/\text{m}^2$), 미변성 PP 수지 펠릿: "프라임 폴리프로필렌(등록상표)" J830HV((주)프라임폴리머 제조) 50질량부, 산 변성 PP 수지 펠릿: "에드머(등록상표)" QE800(미쓰이 가가꾸(주) 제조) 50질량부
- [1204] (실시예 132)
- [1205] 본 실시예는, 하기 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.
- [1206] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1207] 아크릴로니트릴 99몰%와 이타콘산 1몰%를 포함하는 공중합체를 방사하고, 소성하여, 총 필라멘트수 24,000개, 총 섬도 1,000텍스, 비중 1.8, 스트랜드 인장 강도 6.2GPa, 스트랜드 인장 탄성률 300GPa의 탄소 섬유를 얻었다. 이어서, 그 탄소 섬유를, 농도 0.1몰/1의 탄산수소암모늄 수용액을 전해액으로 해서, 전기를 탄소 섬유 1g당 100쿨롱으로 전해 표면 처리하였다. 이 전해 표면 처리가 실시된 탄소 섬유를 이어서 수세하고, 150℃의 온도의 가열 공기 중에서 건조시켜 원료가 되는 탄소 섬유를 얻었다. 그 후, 얻어진 탄소 섬유를 카트리지 커터로 6mm로 커팅하였다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 A라 하였다.
- [1208] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1209] 직경 500mm의 원통형 용기에, 물과 계면 활성제(나카라이테스크(주) 제조, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(상품명))를 포함하는 농도 0.1질량%의 분산액을 넣고, 그 속에, 전공정에서 커팅한 탄소 섬유를 섬유의 질량 함유율이 0.02%가 되게 투입하였다. 5분간 교반한 후, 탈수 처리를 행하여 초지 웹을 얻었다. 이때의 단위 면적당 중량은 $67\text{g}/\text{m}^2$ 였다.
- [1210] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1211] (A-4)와 (B-1)을 질량비 100:1로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, $210^\circ\text{C} \times 180$ 초로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.
- [1212] · 제IV 공정: 초지 웹과 열가소성 수지의 복합화 공정
- [1213] 전공정에서 얻어진 초지 웹에 PPS 수지 필름(수지 단위 면적당 중량 $100\text{g}/\text{m}^2$)을 상하 방향에서 끼우고, 열 프레스 장치로, 330°C , 3.5MPa로 가열 가압한 후, 60°C , 3.5MPa로 냉각 가압하여, 초지 웹과 PPS 수지의 복합화된 성형 재료를 얻었다. 또한, 성형품의 두께가 3mm가 되도록 적층, 가열 가압, 냉각 가압을 행하였다. 얻어진 성형품의 탄소 섬유 함유율은 25질량%였다. 성형품은, 온도 23°C , 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 16에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 441MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1214] (실시예 133 내지 136)
- [1215] · 제I 내지 II의 공정:
- [1216] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.
- [1217] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1218] 실시예 132의 제III 공정에서, (A-4)와 (B-1)의 질량비를 표 16에 나타낸 바와 같이 100:3 내지 100:20의 범위로 변경한 것 이외에는, 실시예 132와 마찬가지로의 방법으로 결합제가 부여된 초지 웹을 얻었다. 결합제의 부착

량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[1219]

· 제IV 공정: 초지 웹과 열가소성 수지의 복합화 공정

[1220]

실시예 132와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 16에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 441 내지 445MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1221]

(비교예 26 내지 30)

[1222]

· 제I 내지 II의 공정:

[1223]

실시예 132와 마찬가지로 하였다.

[1224]

· 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정

[1225]

실시예 1의 제III 공정에서, (A) 성분, (B) 성분, (C) 성분(기타 성분)의 질량비를 표 16에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 결합제가 부여된 초지 웹을 얻었다. 결합제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[1226]

· 제IV 공정:

[1227]

실시예 132와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 16에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 419 내지 425MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1228]

[표 16]

		실시예 132										비교예 26	비교예 27	비교예 28	비교예 29	비교예 30
		132	133	134	135	136	137	138	139	140	141					
(A) 성분 원량부	A-4	JE R828	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
	A-5	JE R1001														
(B) 성분 원량부	B-1	DBU	1	3	6	15	20					30				3
	B-2	N,N-디메틸벤질아민														
(C) 성분 원량부	C-1	EX-141													100	100
	C-2	헥사메틸렌디아민												3		
열가소성 수지		PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
탄소섬유		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
성형 재료의 형태		펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상
굽힘 강도		MPa	441	442	445	444	441	420	425	422	421	419				

[1229]

[1230]

(실시예 137 내지 146)

[1231]

· 제I 내지 II의 공정:

[1232]

실시예 132와 마찬가지로 하였다.

[1233]

· 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정

[1234]

실시예 132의 제III 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분의 질량비를 표 17에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 132와 마찬가지로의 방법으로 결합제가 부여된 초지 웹을 얻었다. 결합제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[1235]

· 제IV 공정:

[1236]

실시예 132와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 17에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 433 내지 451MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

- [1237] (실시예 147)
- [1238] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1239] 전해액으로서 농도 0.05몰/l의 황산 수용액을 이용하고 전기량을 탄소 섬유 1g당 20쿨롱으로 전해 표면 처리한 것 이외에는, 실시예 132와 마찬가지로 하였다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 B라 하였다.
- [1240] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1241] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.
- [1242] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1243] (A-4)와 (B-7)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, 210℃×180초로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.
- [1244] · 제IV 공정:
- [1245] 실시예 132와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 17에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 434MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1246] (실시예 148)
- [1247] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1248] 실시예 147에서 얻어진 탄소 섬유 B를 테트라에틸암모늄히드록시드 수용액(pH=14)에 침지시키고, 초음파로 진동을 가하면서 끌어올렸다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.17이었다. 이것을 탄소 섬유 C라 하였다.
- [1249] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1250] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.
- [1251] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1252] (A-4)와 (B-7)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, 210℃×180초로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.
- [1253] · 제IV 공정:
- [1254] 실시예 132와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 17에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 440MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1255] (비교예 31)
- [1256] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1257] 실시예 147과 마찬가지로 하였다.
- [1258] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1259] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.
- [1260] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1261] (A-4)만을 아세톤에 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, 210℃×180초로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.

- [1262] · 제IV 공정:
- [1263] 실시에 132와 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을
상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 17에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 415MPa로,
역학 특성이 불충분한 것을 알았다.
- [1264] (비교예 32)
- [1265] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1266] 실시에 148과 마찬가지로 하였다.
- [1267] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1268] 실시에 132와 마찬가지로 하였다.
- [1269] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1270] (A-4)만을 아세톤에 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정
에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, $210^{\circ}\text{C} \times$
180초로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.
- [1271] · 제IV 공정:
- [1272] 실시에 132와 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을
상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 17에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 418MPa로,
역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

지 452MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1284] (실시예 156)

[1285] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1286] 전해액으로서 농도 0.05몰/l의 황산 수용액을 이용하고 전기량을 탄소 섬유 1g당 20쿨롱으로 전해 표면 처리한 것 이외에는, 실시예 132와 마찬가지로 하였다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 B라 하였다.

[1287] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정

[1288] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.

[1289] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정

[1290] (A-1)과 (B-8)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, $210^{\circ}\text{C} \times 180$ 초로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.

[1291] · 제IV 공정:

[1292] 실시예 132와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 18-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 435MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1293] (실시예 157)

[1294] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1295] 실시예 156에서 얻어진 탄소 섬유 B를 테트라에틸암모늄히드록시드 수용액(pH=14)에 침지시키고, 초음파로 진동을 가하면서 끌어올렸다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.17이었다. 이것을 탄소 섬유 C라 하였다.

[1296] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정

[1297] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.

[1298] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정

[1299] (A-1)과 (B-8)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, $210^{\circ}\text{C} \times 180$ 초로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.

[1300] · 제IV 공정:

[1301] 실시예 132와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 18-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 442MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

- [1323] 본 실시예는, 하기의 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.
- [1324] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1325] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.
- [1326] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1327] 직경 500mm의 원통형 용기에, 물과 계면 활성제(나카라이테스크(주) 제조, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(상품명))를 포함하는 농도 0.1질량%의 분산액을 넣고, 그 속에, 전공정에서 커팅한 탄소 섬유를 섬유의 질량 함유율이 0.02질량%가 되게 투입하였다. 5분간 교반한 후, 탈수 처리를 행하여 초지 웹을 얻었다. 이때의 단위 면적당 중량은 82g/m^2 였다.
- [1328] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1329] (A-8)과 (B-1)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, $210^{\circ}\text{C} \times 180$ 초로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.
- [1330] · 제IV 공정: 초지 웹과 열가소성 수지의 복합화 공정
- [1331] 전공정에서 얻어진 초지 웹에 PA6 수지 필름(수지 단위 면적당 중량 100g/m^2)을 상하 방향에서 끼우고, 열 프레스 장치로, 300°C , 3.5MPa로 가열 가압한 후, 60°C , 3.5MPa로 냉각 가압하여, 초지 웹과 PA6 수지의 복합화된 성형 재료를 얻었다. 또한, 성형품의 두께가 3mm가 되도록 적층, 가열 가압, 냉각 가압을 행하였다. 얻어진 성형품의 탄소 섬유 함유율은 29질량%였다. 성형품은, 온도 23°C , 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 19에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 465MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1332] (실시예 168 내지 172)
- [1333] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1334] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.
- [1335] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1336] 실시예 167과 마찬가지로 하였다.
- [1337] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1338] 실시예 167의 제III 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 19에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 167과 마찬가지로 방법으로 결합제가 부여된 초지 웹을 얻었다. 결합제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [1339] · 제IV 공정:
- [1340] 실시예 167과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 19에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 450 내지 461MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1341] (비교예 34)
- [1342] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1343] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.
- [1344] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1345] 실시예 167과 마찬가지로 하였다.
- [1346] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정

[1347] (A-8)만을 아세톤에 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, 210℃×180초로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.

[1348] · 제IV 공정:

[1349] 실시예 167과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 19에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 440MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1350] [표 19]

(A) 성분 질량부	(B) 성분 질량부	열기소성 수지	탄소섬유	성형 재료의 형태	굽힘 강도
A-7	TETRAD-X				
A-8	EX-611				
B-1	DBU				
B-4	DMP-30				
B-8	벤질트리메틸암모늄브로마이드				
B-14	1-헥사데실피리다늄클로라이드				
B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드				
B-17	트리페닐포스핀				
		PA6	A	펠상	465
		PA6	A	펠상	460
		PA6	A	펠상	461
		PA6	A	펠상	460
		PA6	A	펠상	455
		PA6	A	펠상	450
		PA6	A	펠상	440

[1351]

[1352] (실시예 173)

[1353] 본 실시예는, 하기의 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.

[1354] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1355] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.

[1356] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정

[1357] 직경 500mm의 원통형 용기에, 물과 계면 활성제(나카라이테스크(주) 제조, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(상품명))를 포함하는 농도 0.1질량%의 분산액을 넣고, 그 속에, 전공정에서 커팅한 탄소 섬유를 섬유의 질량 함유율

이 0.02질량%가 되게 투입하였다. 5분간 교반한 후, 탈수 처리를 행하여 초지 웹을 얻었다. 이때의 단위 면적당 중량은 78g/m^2 였다.

[1358] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정

[1359] (A-10)과 (B-6)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, $210^\circ\text{C} \times 180\text{초}$ 로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 함유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.

[1360] · 제IV 공정: 초지 웹과 열가소성 수지의 복합화 공정

[1361] 전공정에서 얻어진 초지 웹에 PC 수지 필름(수지 단위 면적당 중량 100g/m^2)을 상하 방향에서 끼우고, 열 프레스 장치로, 320°C , 3.5MPa로 가열 가압한 후, 60°C , 3.5MPa로 냉각 가압하여, 초지 웹과 PC 수지의 복합화된 성형 재료를 얻었다. 또한, 성형품의 두께가 3mm가 되도록 적층, 가열 가압, 냉각 가압을 행하였다. 얻어진 성형품의 탄소 함유 함유율은 28질량%였다. 성형품은, 온도 23°C , 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 20에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 417MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1362] (실시에 174 내지 178)

[1363] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1364] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.

[1365] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정

[1366] 실시예 173과 마찬가지로 하였다.

[1367] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정

[1368] 실시예 173의 제III 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 20에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 173과 마찬가지로의 방법으로 결합제가 부여된 초지 웹을 얻었다. 결합제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 함유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[1369] · 제IV 공정:

[1370] 실시예 173과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 20에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 400 내지 414MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1371] (비교예 35)

[1372] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1373] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.

[1374] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정

[1375] 실시예 173과 마찬가지로 하였다.

[1376] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정

[1377] (A-10)만을 아세톤에 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, $210^\circ\text{C} \times 180\text{초}$ 로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 함유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.

[1378] · 제IV 공정:

[1379] 실시예 173과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 20에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 390MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1380]

[丑 20]

(A) 성분 질량부	A-9 EX-731	실시에 173	실시에 174	실시에 175	실시에 176	실시에 177	실시에 178	비교예 35
	A-10 EP-U-6	100	100	100	100	100	100	100
	B-6 트리이소프로판올아민	3						
	B-7 DBU-p-톨루엔술폰산염		3					
(B) 성분 질량부	B-8 펜질트리메틸암모늄브로마이드			3				
	B-14 1-헥사데실피리디늄클로라이드				3			
	B-15 테트라부틸포스포늄브로마이드					3		
	B-17 트리페닐포스핀						3	
엘기소성 수지		PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
탄소섬유		A	A	A	A	A	A	A
성형 재료의 형태		펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상	펠상
균열 강도	MPa	417	409	414	405	401	400	390

[1381]

[1382] (실시예 179)

[1383] 본 실시예는, 하기의 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.

[1384] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1385] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.

[1386] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정

[1387] 직경 500mm의 원통형 용기에, 물과 계면 활성제(나카라이테스크(주) 제조, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(상품명))를 포함하는 농도 0.1질량%의 분산액을 넣고, 그 속에, 전공정에서 커팅한 탄소 섬유를 섬유의 질량 함유율이 0.02질량%가 되게 투입하였다. 5분간 교반한 후, 탈수 처리를 행하여 초지 웹을 얻었다. 이때의 단위 면적당 중량은 86g/m^2 였다.

[1388] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정

[1389] (A-1)과 (B-1)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, 210℃×180초로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.

- [1390] · 제IV 공정: 초지 웹과 열가소성 수지의 복합화 공정
- [1391] 전공정에서 얻어진 초지 웹에 ABS 수지 필름(수지 단위 면적당 중량 100g/m^2)을 상하 방향에서 끼우고, 열 프레스 장치로, 260°C , 3.5MPa 로 가열 가압한 후, 60°C , 3.5MPa 로 냉각 가압하여, 초지 웹과 ABS 수지의 복합화된 성형 재료를 얻었다. 또한, 성형품의 두께가 3mm 가 되도록 적층, 가열 가압, 냉각 가압을 행하였다. 얻어진 성형품의 탄소 섬유 함유율은 30질량%였다. 성형품은, 온도 23°C , 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 21에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 352MPa 로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1392] (실시에 180 내지 184)
- [1393] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1394] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.
- [1395] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1396] 실시예 179와 마찬가지로 하였다.
- [1397] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1398] 실시예 179의 제III 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 21에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 179와 마찬가지로의 방법으로 결합제가 부여된 초지 웹을 얻었다. 결합제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [1399] · 제IV 공정:
- [1400] 실시예 179와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 21에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 338 내지 351MPa 로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1401] (비교예 36)
- [1402] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1403] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.
- [1404] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1405] 실시예 179와 마찬가지로 하였다.
- [1406] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1407] (A-1)만을 아세톤에 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, $210^\circ\text{C} \times 180\text{초}$ 로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.
- [1408] · 제IV 공정:
- [1409] 실시예 179와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 21에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 320MPa 로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1410] [표 21]

(A) 성분 질량부		실시에 179							
		100	100	100	100	100	100	100	비교예 36
A-1	JEK152								
A-2	N680								
B-1	DBU	3							
B-3	양성자 스폰지		3						
B-8	펜질트리메틸암모늄브로마이드			3					
B-14	1-헥사데실피리다늄클로라이드				3				
B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드					3			
B-17	트리메틸포스핀						3		
(B) 성분 질량부									
열가소성 수지		ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS
단소첨가		A	A	A	A	A	A	A	A
성형 재료의 형태		웹상	웹상	웹상	웹상	웹상	웹상	웹상	웹상
압력 강도		352	351	348	345	341	338	320	
		MPa							

[1411]

[1412] (실시에 185)

[1413] 본 실시예는, 하기 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.

[1414] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1415] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.

[1416] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정

[1417] 직경 500mm의 원통형 용기에, 물과 계면 활성제(나카라이테스크(주) 제조, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(상품명))를 포함하는 농도 0.1질량%의 분산액을 넣고, 그 속에, 전공정에서 커팅한 탄소 섬유를 섬유의 질량 함유율이 0.02질량%가 되게 투입하였다. 5분간 교반한 후, 탈수 처리를 행하여 초지 웹을 얻었다. 이때의 단위 면적당 중량은 103g/m²였다.

[1418] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정

[1419] (A-8)과 (B-6)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, 210℃×180초로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부였다.

- [1420] · 제IV 공정: 초지 웹과 열가소성 수지의 복합화 공정
- [1421] 전공정에서 얻어진 초지 웹에 PP 수지 필름(수지 단위 면적당 중량 100g/m^2)을 상하 방향에서 끼우고, 열 프레스 장치로, 240°C , 3.5MPa 로 가열 가압한 후, 60°C , 3.5MPa 로 냉각 가압하여, 초지 웹과 PP 수지의 복합화된 성형 재료를 얻었다. 또한, 성형품의 두께가 3mm 가 되도록 적층, 가열 가압, 냉각 가압을 행하였다. 얻어진 성형품의 탄소 섬유 함유율은 34% 였다. 성형품은, 온도 23°C , 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 22에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 320MPa 로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1422] (실시에 186 내지 190)
- [1423] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1424] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.
- [1425] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1426] 실시예 185와 마찬가지로 하였다.
- [1427] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1428] 실시예 185의 제III 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 22에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 185와 마찬가지로의 방법으로 결합제가 부여된 초지 웹을 얻었다. 결합제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100% 에 대하여 모두 0.5% 였다.
- [1429] · 제IV 공정:
- [1430] 실시예 185와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 22에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 309 내지 315MPa 로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1431] (비교예 37)
- [1432] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1433] 실시예 132와 마찬가지로 하였다.
- [1434] · 제II 공정: 초지 웹을 제조하는 공정
- [1435] 실시예 185와 마찬가지로 하였다.
- [1436] · 제III 공정: 초지 웹에 결합제를 부여하는 공정
- [1437] (A-8)만을 아세톤에 혼합하여, 결합제가 균일하게 용해된 약 1% 의 아세톤 용액을 얻었다. 이어서, 전공정에서 얻어진 초지 웹의 위에서 아세톤 용액을 산포하였다. 그 후, 잉여분의 아세톤 용액을 흡인한 후, $210^\circ\text{C} \times 180\text{초}$ 로 열 처리를 행하였다. 결합제의 부착량은 탄소 섬유 100% 에 대하여 0.5% 였다.
- [1438] · 제IV 공정:
- [1439] 실시예 185와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 22에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 295MPa 로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

- [1452] 에폭시 당량: 206g/mol, 에폭시기수: 3
- [1453] A-3: "아랄다이트(등록상표)" MY721(헨즈맨 · 어드밴스드 · 머티리얼즈사 제조)
- [1454] N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄
- [1455] 에폭시 당량: 113g/mol, 에폭시기수: 4
- [1456] A-4: "jER(등록상표)" 828(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)
- [1457] 비스페놀 A의 디글리시딜에테르
- [1458] 에폭시 당량: 189g/mol, 에폭시기수: 2
- [1459] A-5: "jER(등록상표)" 1001(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)
- [1460] 비스페놀 A의 디글리시딜에테르
- [1461] 에폭시 당량: 475g/mol, 에폭시기수: 2
- [1462] A-6: "테나콜(등록상표)" EX-810(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1463] 에틸렌글리콜의 디글리시딜에테르
- [1464] 에폭시 당량: 113g/mol, 에폭시기수: 2
- [1465] A-7: TETRAD-X(미쯔비시 가스 가가꾸(주) 제조)
- [1466] 테트라글리시딜메타크실렌디아민
- [1467] 에폭시 당량: 100g/mol, 에폭시기수: 4
- [1468] · (A1) 성분, (A2) 성분의 양쪽에 해당: A-8
- [1469] A-8: "테나콜(등록상표)" EX-611(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1470] 소르비톨폴리글리시딜에테르
- [1471] 에폭시 당량: 167g/mol, 에폭시기수: 4
- [1472] 수산기수: 2
- [1473] · (A2) 성분: A-9, A-10
- [1474] A-9: "테나콜(등록상표)" EX-731(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1475] N-글리시딜프탈이미드
- [1476] 에폭시 당량: 216g/mol, 에폭시기수: 1
- [1477] 이미드기수: 1
- [1478] A-10: "아데카레진(등록상표)" EPU-6((주)ADEKA 제조)
- [1479] 우레탄 변성 에폭시
- [1480] 에폭시 당량: 250g/mol, 에폭시기수: 1 이상
- [1481] 우레탄기: 1개 이상
- [1482] · (B1) 성분: B-1 내지 B-7
- [1483] B-1: "DBU(등록상표)"(산아프로(주) 제조), 화학식 (III)에 해당
- [1484] 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센, 분자량: 152
- [1485] B-2: N,N-디메틸벤질아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 135.21
- [1486] B-3: 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌(알드리치사 제조)
- [1487] 별칭: 양성자 스폰지, 분자량: 214.31, 화학식 (IV)에 해당

- [1488] B-4: 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀(도쿄 가세이 고교(주) 제조)
- [1489] 별칭: DMP-30, 분자량: 265.39, 화학식 (V)에 해당
- [1490] B-5: DBN(산아프로(주) 제조), 분자량: 124, 화학식 (III)에 해당
- [1491] 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨
- [1492] B-6: 트리이소프로판올아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 191.27, 화학식 (VI)에 해당
- [1493] B-7: U-CAT SA506(산아프로(주) 제조), 화학식 (III)에 해당
- [1494] DBU-p-톨루엔술포산염, 분자량: 324.44
- [1495] · (B2) 성분: B-8 내지 B-14
- [1496] B-8: 벤질트리메틸암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 7, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [1497] B-9: 테트라부틸암모늄브로마이드(R_1 내지 R_4 의 탄소수가 각각 4, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [1498] B-10: 트리메틸옥타데실암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 18, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [1499] B-11: (2-메톡시에톡시메틸)트리에틸암모늄클로라이드(R_1 의 탄소수가 4, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 2, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [1500] B-12: (2-아세톡시에틸)트리메틸암모늄클로라이드(R_1 의 탄소수가 4, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (I)에 해당)
- [1501] B-13: (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 2, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조)
- [1502] B-14: 1-헥사데실피리디늄클로라이드(R_5 의 탄소수가 16, R_6 과 R_7 이 각각 수소 원자, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (II)에 해당)
- [1503] · (B3) 성분: B-15 내지 B-17
- [1504] B-15: 테트라부틸포스포늄브로마이드(R_{30} 내지 R_{33} 의 탄소수가 각각 4, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (IX)에 해당) 분자량: 339
- [1505] B-16: 테트라페닐포스포늄브로마이드(R_{30} 내지 R_{33} 의 탄소수가 각각 6, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (IX)에 해당), 분자량: 419
- [1506] B-17: 트리페닐포스핀(R_{34} 내지 R_{36} 의 탄소수가 각각 6, 도쿄 가세이 고교(주) 제조, 화학식 (X)에 해당), 분자량: 262
- [1507] · (C) 성분(기타 성분): C-1, C-2
- [1508] C-1: "데나콜(등록상표)" EX-141(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1509] 페닐글리시딜에테르 에폭시 당량: 151g/mol, 에폭시기수: 1
- [1510] C-2: 헥사메틸렌디아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 116
- [1511] · 열가소성 수지
- [1512] 폴리아릴렌술포드(PPS) 수지 필름: "토렐리나(등록상표)" M2888(도레이(주) 제조)을 필름형으로 가공(단위 면적당 중량 100g/m²)
- [1513] (실시예 191)

- [1514] 본 실시예는, 하기 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.
- [1515] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1516] 아크릴로니트릴 99몰%와 이타콘산 1몰%를 포함하는 공중합체를 방사하고, 소성하여, 총 필라멘트수 24,000개, 총 섬도 1000텍스, 비중 1.8, 스트랜드 인장 강도 6.2GPa, 스트랜드 인장 탄성률 300GPa의 탄소 섬유를 얻었다. 이어서, 그 탄소 섬유를 농도 0.1몰/1의 탄산수소암모늄 수용액을 전해액으로 해서, 전기량을 탄소 섬유 1g당 100쿨롱으로 전해 표면 처리하였다. 이 전해 표면 처리가 실시된 탄소 섬유를 이어서 수세하고, 150℃의 온도의 가열 공기 속에서 건조시켜 원료가 되는 탄소 섬유를 얻었다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 A라 하였다.
- [1517] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1518] (A-1)과 (B-1)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [1519] · 제III 공정: 사이징제 도포 탄소 섬유의 커팅 공정
- [1520] 제II 공정에서 얻어진 사이징제 도포 탄소 섬유를 카트리지 커터로 6mm로 커팅하였다.
- [1521] · 제IV 공정: 열가소성 수지와와의 복합화 공정
- [1522] PPS 수지 필름상에 전공정에서 커팅한 사이징제 도포 탄소 섬유(단위 면적당 중량 86g/m^2)를 랜덤하게 놓고, 그 위에서 또 한 장의 PPS 수지 필름을 끼우고, 열 프레스 장치로, 330℃, 5.0MPa로 가열 가압한 후, 60℃, 5.0MPa로 냉각 가압하여, 커팅한 사이징제 도포 탄소 섬유와 PPS 수지가 복합화한 시트상의 성형 재료를 얻었다. 또한, 성형품의 두께가 3mm가 되도록 적층, 가열 가압, 냉각 가압을 행하였다. 얻어진 성형품의 탄소 섬유 함유율은 30중량%였다. 성형품은, 온도 23℃, 50% RH로 조정된 항온 항습실에 24시간 방치시킨 후에 특성 평가 시험에 제공하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 23에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 285MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1523] (실시예 192 내지 196)
- [1524] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1525] 실시예 191과 마찬가지로 하였다.
- [1526] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1527] 실시예 191의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분의 질량비를 표 23에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 191과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [1528] · 제III 내지 IV의 공정:
- [1529] 실시예 191과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 23에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 265 내지 280MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1530] (비교예 38)
- [1531] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1532] 실시예 191과 마찬가지로 하였다.
- [1533] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1534] (A-1)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1535] · 제III 내지 IV의 공정:

[1536] 실시예 191과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 23에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 251MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1537] [표 23]

(A) 성분 질량부	A-1 A-2	ER152 N660	100	100	100	100	100	100	100	100	비교예 38
(B) 성분 질량부	B-1	DBU	3								
	B-4	DMP-30		3							
	B-8	펜질트리메틸암모늄브로마이드			3						
	B-14	1-헥사메틸피리디늄브로마이드				3					
	B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드					3				
페트릭스 수지	B-17	트리페닐포스핀						3			
탄소섬유			PPS A	PPS A	PPS A	PPS A	PPS A	PPS A	PPS A	PPS A	
굽힘 강도			285	280	277	270	275	266	251		

[1538] 이하, 프리프레그에 관한 실시예, 비교예에 대해서 설명한다.

[1539] <한 방향 성형품의 90° 굽힘 특성 평가 방법>

[1540] 얻어진 한 방향 성형품을 탄소 섬유의 방향과는 수직 방향으로, 길이 130±1mm, 폭 25±0.2mm의 굽힘 강도 시험편을 잘라내었다. ASTM D-790(2004)에 규정하는 시험 방법에 따라서, 3점 굽힘 시험 지그(압자 10mm, 지점 10mm)를 이용하여 지지 스펠을 100mm로 설정하고, 크로스헤드 속도 5.3mm/분으로 굽힘 강도를 측정하였다. 또한, 본 실시예에서는 시험기로서 "인스트론(등록상표)" 만능 시험기 4201형(인스트론사 제조)을 이용하였다. 측정수는 n=5로 하고, 평균치를 굽힘 강도로 하였다.

[1542] 각 실시예 및 각 비교예에서 이용한 재료와 성분은 하기와 같다.

[1543] · (A1) 성분: A-1 내지 A-7

[1544] A-1: "jER(등록상표)" 152(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)

- [1545] 페놀노볼락의 글리시딜에테르
- [1546] 에폭시 당량: 175g/mol, 에폭시기수: 3
- [1547] A-2: "EPICLON(등록상표)" N660(DIC(주) 제조)
- [1548] 크레졸노볼락의 글리시딜에테르
- [1549] 에폭시 당량: 206g/mol, 에폭시기수: 3
- [1550] A-3: "아랄다이트(등록상표)" MY721(헌츠맨 · 어드밴스드 · 머티리얼즈사 제조)
- [1551] N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄
- [1552] 에폭시 당량: 113g/mol, 에폭시기수: 4
- [1553] A-4: "jER(등록상표)" 828(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)
- [1554] 비스페놀 A의 디글리시딜에테르
- [1555] 에폭시 당량: 189g/mol, 에폭시기수: 2
- [1556] A-5: "jER(등록상표)" 1001(미쯔비시 가가꾸(주) 제조)
- [1557] 비스페놀 A의 디글리시딜에테르
- [1558] 에폭시 당량: 475g/mol, 에폭시기수: 2
- [1559] A-6: "테나콜(등록상표)" EX-810(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1560] 에틸렌글리콜의 디글리시딜에테르
- [1561] 에폭시 당량: 113g/mol, 에폭시기수: 2
- [1562] A-7: TETRAD-X(미쯔비시 가스 가가꾸(주) 제조)
- [1563] 테트라글리시딜메타크실렌디아민
- [1564] 에폭시 당량: 100g/mol, 에폭시기수: 4
- [1565] · (A1) 성분, (A2) 성분의 양쪽에 해당: A-8
- [1566] A-8: "테나콜(등록상표)" EX-611(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1567] 소르비톨폴리글리시딜에테르
- [1568] 에폭시 당량: 167g/mol, 에폭시기수: 4
- [1569] 수산기수: 2
- [1570] · (A2) 성분: A-9, A-10
- [1571] A-9: "테나콜(등록상표)" EX-731(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1572] N-글리시딜프탈이미드
- [1573] 에폭시 당량: 216g/mol, 에폭시기수: 1
- [1574] 이미드기수: 1
- [1575] A-10: "아데카레진(등록상표)" EPU-6((주)ADEKA 제조)
- [1576] 우레탄 변성 에폭시
- [1577] 에폭시 당량: 250g/mol, 에폭시기수: 1 이상
- [1578] 우레탄기: 1개 이상
- [1579] · (B1) 성분: B-1 내지 B-7
- [1580] B-1: "DBU(등록상표)"(산아프로(주) 제조), 화학식 (III)에 해당

- [1581] 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센, 분자량: 152
- [1582] B-2: N,N-디메틸벤질아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 135.21
- [1583] B-3: 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌(알드리치사 제조), 화학식 (IV)에 해당
- [1584] 별칭: 양성자 스폰지, 분자량: 214.31
- [1585] B-4: 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 화학식(V)에 해당
- [1586] 별칭: DMP-30, 분자량: 265.39
- [1587] B-5: DBN(산아프로(주) 제조), 분자량: 124, 화학식 (III)에 해당
- [1588] 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨
- [1589] B-6: 트리아소프로판올아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 191.27, 화학식 (VI)에 해당
- [1590] B-7: U-CAT SA506(산아프로(주) 제조), 화학식 (III)에 해당
- [1591] DBU-p-톨루엔술폰산염, 분자량: 324.44
- [1592] · (B2) 성분: B-8 내지 B-14
- [1593] B-8: 벤질트리메틸암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 7, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 화학식 (I)에 해당
- [1594] B-9: 테트라부틸암모늄브로마이드(R_1 내지 R_4 의 탄소수가 각각 4, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 화학식 (I)에 해당
- [1595] B-10: 트리메틸옥타데실암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 18, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 화학식 (I)에 해당
- [1596] B-11: (2-메톡시에톡시메틸)트리메틸암모늄클로라이드(R_1 의 탄소수가 4, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 2, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 화학식 (I)에 해당
- [1597] B-12: (2-아세톡시에틸)트리메틸암모늄클로라이드(R_1 의 탄소수가 4, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 화학식 (I)에 해당
- [1598] B-13: (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄브로마이드(R_1 의 탄소수가 2, R_2 내지 R_4 의 탄소수가 각각 1, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 화학식 (I)에 해당
- [1599] B-14: 1-헥사데실피리디늄클로라이드(R_5 의 탄소수가 16, R_6 과 R_7 이 각각 수소 원자, 음이온 부위가 염화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 화학식 (II)에 해당
- [1600] · (B3) 성분: B-15 내지 B-17
- [1601] B-15: 테트라부틸포스포늄브로마이드(R_{30} 내지 R_{33} 의 탄소수가 각각 4, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 339, 화학식 (IX)에 해당
- [1602] B-16: 테트라페닐포스포늄브로마이드(R_{30} 내지 R_{33} 의 탄소수가 각각 6, 음이온 부위가 브롬화물 음이온, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 419, 화학식 (IX)에 해당
- [1603] B-17: 트리페닐포스핀(R_{34} 내지 R_{36} 의 탄소수가 각각 6, 도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 262, 화학식 (X)에 해당
- [1604] · (C) 성분(기타 성분): C-1, C-2
- [1605] C-1: "테나몰(등록상표)" EX-141(나가세 켄텍스(주) 제조)
- [1606] 페닐글리시딜에테르 에폭시 당량: 151g/mol, 에폭시기수: 1
- [1607] C-2: 헥사메틸렌디아민(도쿄 가세이 고교(주) 제조), 분자량: 116

- [1608] · 열가소성 수지
- [1609] 폴리아릴렌술피드(PPS) 수지 펠릿: "토렐리나(등록상표)" A900(도레이(주) 제조)
- [1610] 폴리아미드 6(PA6) 수지 펠릿: "아밀란(등록상표)" CM1001(도레이(주) 제조)
- [1611] 폴리프로필렌(PP) 수지 펠릿(폴리올레핀계 수지): 미변성 PP 수지 펠릿과 산 변성 PP 수지 펠릿의 중량비 1:1의 혼합물
- [1612] 미변성 PP 수지 펠릿: "프라임 폴리프로필렌(등록상표)" J830HV((주)프라임폴리머 제조)
- [1613] 산 변성 PP 수지 펠릿: "에드머(등록상표)" QE800(미쓰이 가가꾸(주) 제조)
- [1614] 폴리카보네이트(PC) 수지 펠릿: "렉산(등록상표)" 141R(SABIC)
- [1615] ABS 수지 펠릿(스티렌계 수지): "토요락(등록상표)" T-100A(도레이(주) 제조)
- [1616] (실시예 197)
- [1617] 본 실시예는, 하기 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.
- [1618] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1619] 아크릴로니트릴 99몰%와 이타콘산 1몰%를 포함하는 공중합체를 방사하고, 소성하여, 총 필라멘트수 24,000개, 총 섬도 1,000텍스, 비중 1.8, 스트랜드 인장 강도 6.2GPa, 스트랜드 인장 탄성률 300GPa의 탄소 섬유를 얻었다. 이어서, 그 탄소 섬유를 농도 0.1몰/l의 탄산수소암모늄 수용액을 전해액으로 해서, 전기를 탄소 섬유 1g당 100쿨롱으로 전해 표면 처리하였다. 이 전해 표면 처리가 실시된 탄소 섬유를 이어서 수세하고, 150℃의 온도의 가열 공기 속에서 건조시켜 원료가 되는 탄소 섬유를 얻었다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 A라 하였다.
- [1620] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1621] (A-4)와 (B-1)을 질량비 100:1로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [1622] · 제III 공정: 테이프상의 프리프레그를 제조하는 공정
- [1623] 단축 압출기의 선단 부분에, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유가 통과 가능한 파상으로 가공한 크로스헤드 다이를 장착하였다. 이어서, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유를 5m/분의 속도로 크로스헤드 다이에 통과시켜 당기면서, PPS 수지 펠릿을 압출기로부터 용융 상태로 크로스헤드 다이에 공급하여 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유에 PPS 수지를 함침시키고, 용융 함침물을 가열하고 냉각시킨 후, 권취해서 테이프상의 프리프레그를 제조하였다. 또한, 압출기는 배럴 온도 320℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를 더 행하였다. PPS 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유 66질량부에 대하여 PPS 수지 34질량부가 되도록 조정하였다.
- [1624] · 제IV 공정: 프리프레그를 적층시키고 프레스 성형하는 공정
- [1625] 전공정에서 얻어진 테이프상 프리프레그를 30cm×30cm의 금형에 한 방향으로 정렬시키고, 가열형 프레스 성형기에 의해 330℃×10분간의 조건에 의해 프레스 성형하여 30cm×30cm×3mm의 평판상의 성형품을 얻었다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 24에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 73MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1626] (실시예 198 내지 201)
- [1627] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1628] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.
- [1629] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1630] 실시예 197의 제II 공정에서, (A-4)와 (B-1)의 질량비를 표 24에 나타난 바와 같이 100:3 내지 100:20의 범위로

변경한 것 이외에는, 실시예 197과 마찬가지로 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[1631] · 제III, IV의 공정:

[1632] 실시예 197과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 24에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 70 내지 77MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1633] (비교예 39 내지 43)

[1634] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1635] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.

[1636] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1637] 실시예 197의 제II 공정에서, (A) 성분, (B) 성분, (C) 성분(기타 성분)의 질량비를 표 24에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 197과 마찬가지로 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[1638] · 제III, IV의 공정:

[1639] 실시예 197과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 24에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 55 내지 60MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1640]

[丑 24]

		설치에197	설치에188	설치에199	설치에200	설치에201	비표에39	비표에40	비표에41	비표에42	비표에43
(A) 성분 원부	A-4 JE828	100	100	100	100	100	100	100	100		
	A-5 JE81001										
(B) 성분 원부	B-1 DBI	1	3	6	15	20		30			3
	B-2 N.N-디에틸벤질아민										
(C) 성분 원부	C-1 EX-141										
	C-2 페시메틸렌디아민										
결과소정 수치		PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
판소치부		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
90°굴절 강도	MPa	73	76	75	77	70	58	55	56	58	60

[1641]

[1642]

[1643]

[1644]

[1645]

[1646]

[1647]

[1648]

[1649]

(실시예 202 내지 211)

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

실시예 197과 마찬가지로 하였다.

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

실시에 197의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분의 질량비를 표 25에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 197과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

· 제III, IV의 공정:

실시에 197과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 25에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 70 내지 85MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

(실시예 212)

- [1650] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1651] 전해액으로서 농도 0.05몰/l의 황산 수용액을 이용하고 전기량을 탄소 섬유 1g당 20쿨롱으로 전해 표면 처리한 것 이외에는, 실시예 197과 마찬가지로 하였다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 B라 하였다.
- [1652] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1653] (A-4)와 (B-7)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [1654] · 제III, IV의 공정:
- [1655] 실시예 197과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 25에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 70MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1656] (실시예 213)
- [1657] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1658] 실시예 212에서 얻어진 탄소 섬유 B를 테트라에틸암모늄히드록시드 수용액(pH=14)에 침지시키고, 초음파로 진동을 가하면서 끌어올렸다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.17이었다. 이것을 탄소 섬유 C라 하였다.
- [1659] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1660] (A-4)와 (B-7)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [1661] · 제III, IV의 공정:
- [1662] 실시예 197과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 25에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 77MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1663] (비교예 44)
- [1664] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1665] 실시예 212와 마찬가지로 하였다.
- [1666] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1667] (A-4)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유 B에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [1668] · 제III, IV의 공정:
- [1669] 실시예 197과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 25에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 50MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.
- [1670] (비교예 45)
- [1671] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1672] 실시예 213과 마찬가지로 하였다.

[1673] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1674] (A-4)탄을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유 C에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100 질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1675] · 제III, IV의 공정:

[1676] 실시예 197과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 25에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 53MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1677] [丑 25]

		월 1회	월 2회	월 3회	월 4회	월 5회	월 6회	월 7회	월 8회	월 9회	월 10회	월 11회	월 12회	연 1회	연 2회	연 3회	연 4회	연 5회
(A) 성분 질량부	A-1	IFR152																
	A-2	NR50	100															
	A-3	NY721		100														
	A-4	IFR828			100													
	A-5	IFR1001				100												
(B) 성분 질량부	A-6	IFR410					100											
	A-7	TE77A-D-X						100										
	A-8	EX-611							100									
	A-9	EX-731								100								
	A-10	FR146									100							
(B) 성분 원상부	B-6	트라이소프론탈올아민	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	B-7	DBU-D-폴부렌술폰산염	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	원소성유	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
	탄소성유	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	90T 굴림 강도	MPa	85	82	81	77	74	70	80	71	72	70	70	70	77	59	53	

[1678]

[1679] (실시예 214 내지 220)

[1680] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1681] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.

[1682] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

- [1683] 실시예 197의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 26-1에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 197과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [1684] · 제III, IV의 공정:
- [1685] 실시예 197과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 26-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 80 내지 86MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1686] (실시예 221)
- [1687] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1688] 전해액으로서 농도 0.05몰/l의 황산 수용액을 이용하고 전기량을 탄소 섬유 1g당 20쿨롱으로 전해 표면 처리한 것 이외에는, 실시예 197과 마찬가지로 하였다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.20이었다. 이것을 탄소 섬유 B라 하였다.
- [1689] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1690] (A-1)과 (B-8)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [1691] · 제III, IV의 공정:
- [1692] 실시예 197과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 26-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 72MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1693] (실시예 222)
- [1694] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1695] 실시예 221에서 얻어진 탄소 섬유 B를 테트라에틸암모늄히드록시드 수용액(pH=14)에 침지시키고, 초음파로 진동을 가하면서 끌어올렸다. 이때의 표면 산소 농도(O/C)는 0.17이었다. 이것을 탄소 섬유 C라 하였다.
- [1696] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1697] (A-1)과 (B-8)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [1698] · 제III, IV의 공정:
- [1699] 실시예 197과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 26-1에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 77MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1700] [표 26-1]

			실시에 214	실시에 215	실시에 216	실시에 217	실시에 218	실시에 219	실시에 220	실시에 221	실시에 222
(A) 성분 질량부	A-1	ERTS2	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-2	N660									
	B-1	DBU	3								
	B-2	N,N-디메틸벤질아민		3							
	B-3	양성자 스폰지			3						
	B-4	DMP-30				3					
	B-5	DBN					3				
	B-6	트리아소프로판올아민						3			
(B) 성분 질량부	B-8	벤질트리메틸암모늄브로마이드							3	3	3
탄소섬유			PPS A	PPS A	PPS A	PPS A	PPS A	PPS A	PPS A	PPS B	PPS C
90°굽힘 강도	MPa		86	80	81	80	83	85	80	72	77

[1701]

[1702]

(실시에 223 내지 231)

[1703]

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1704]

실시에 197과 마찬가지로 하였다.

[1705]

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1706]

실시에 197의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 26-2에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시에 197과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[1707]

· 제III, IV의 공정:

[1708]

실시에 197과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 26-2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 73 내지 82MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1709]

(비교예 46)

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

실시예 197과 마찬가지로 하였다.

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

(A-1)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

· 제III, IV의 공정:

실시에 197과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 26-2에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 62MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[ㄩ 26-2]

(A) 성분 원료분	A-1 JEN52	원시 제223	A-2 N680	원시 제224	원시 제225	원시 제226	원시 제227	원시 제228	원시 제229	원시 제230	원시 제231	비교제46
		100		100								100
	B-9	레프라우닐암모늄브로마이드	3									
	B-10	트리에틸옥타데실암모늄브로마이드		3								
	B-11	(2-테루스 테루스 에틸) 트리에틸암모늄브로마이드			3							
	B-12	(2-이세틸 세이 에틸) 트리에틸암모늄브로마이드				3						
	B-13	(2-헥트 테루스 에틸) 트리에틸암모늄브로마이드					3					
	B-14	1-헥트 에실 페리 디 나일 트루아이드						3				
	B-15	테트라부틸포스포브로마이드							3			
	B-16	테트라에틸포스포브로마이드								3		
	B-17	트리헥실포스핀									3	
원가소재 수지	PPS		PPS		PPS		PPS		PPS		PPS	
탄소 함유	A		A		A		A		A		A	
90° 굴절 강도	MPa	80	75	82	76	77	80	75	74	73	62	

(실시예 232)

본 실시예는, 하기 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.

- [1720] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1721] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.
- [1722] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1723] (A-8)과 (B-1)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [1724] · 제III 공정: 테이프상의 프리프레그를 제조하는 공정
- [1725] 단축 압출기의 선단 부분에, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유가 통과 가능한 과상으로 가공한 크로스헤드 다이를 장착하였다. 이어서, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유를 5m/분의 속도로 크로스헤드 다이에 통과시켜 당기면서, PA6 수지 펠릿을 압출기로부터 용융 상태로 크로스헤드 다이에 공급하여 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유에 PA6 수지를 함침시키고, 용융 함침물을 가열하고 냉각시킨 후, 권취해서, 테이프상의 프리프레그를 제조하였다. 또한, 압출기는 배럴 온도 300℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를 더 행하였다. PA6 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유 70질량부에 대하여 PA6 수지 30질량부가 되도록 조정하였다.
- [1726] · 제IV 공정: 프리프레그를 적층시키고 프레스 성형하는 공정
- [1727] 전공정에서 얻어진 테이프상 프리프레그를 30cm×30cm의 금형에 한 방향으로 정렬시키고, 가열형 프레스 성형기에 의해 300℃×10분간의 조건에 의해 프레스 성형하여 30cm×30cm×3mm의 평판상의 성형품을 얻었다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 27에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 65MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1728] (실시예 233 내지 237)
- [1729] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1730] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.
- [1731] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1732] 실시예 232의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 27에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 232와 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.
- [1733] · 제III, IV의 공정:
- [1734] 실시예 232와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 27에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 55 내지 63MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.
- [1735] (비교예 47)
- [1736] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정
- [1737] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.
- [1738] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정
- [1739] (A-8)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.
- [1740] · 제III, IV의 공정:
- [1741] 실시예 232와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 27에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 49MPa로,

역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[표 27]

(A) 성분 질량부		실시에 232						
		실시에 232	실시에 233	실시에 234	실시에 235	실시에 236	실시에 237	비교예 47
A-1	ER152							
A-8	EX-611	100	100	100	100	100	100	100
B-1	DBU	3						
B-4	DMP-30		3					
B-8	펜질트리메틸암모늄브로마이드			3				
B-14	1-헥사데실피리디늄브로마이드				3			
B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드					3		
B-17	트리메틸포스핀						3	
열기소성 수지		PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6
탄소섬유		A	A	A	A	A	A	A
90°굽힘 강도	MPa	65	63	63	60	59	55	49

(실시에 238)

본 실시예는, 하기 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

실시에 197과 마찬가지로 하였다.

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

(A-8)과 (B-6)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

· 제III 공정: 테이프상의 프리프레그를 제조하는 공정

단축 압출기의 선단 부분에, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유가 통과 가능한 파상으로 가공한 크로스헤드 다이를 장착하였다. 이어서, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유를 5m/분의 속도로 크로스헤드 다이에 통과시켜 당기면서, PP 수지 펠렛을 압출기로부터 용융 상태로 크로스헤드 다이에 공급하여 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유에 PP 수지를 함침시키고, 용융 함침물을 가열하고 냉각시킨 후, 권취해서, 테이프상의 프리프레그를 제조하였

다. 또한, 압출기는 배럴 온도 240℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를 더 행하였다. PP 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유 75질량부에 대하여 PP 수지 25질량부가 되도록 조정하였다.

[1752] · 제IV 공정: 프리프레그를 적층시키고 프레스 성형하는 공정

[1753] 전공정에서 얻어진 테이프상 프리프레그를 30cm×30cm의 금형에 한 방향으로 정렬시키고, 가열형 프레스 성형기에 의해 240℃×10분간의 조건에 의해 프레스 성형하여 30cm×30cm×3mm의 평판상의 성형품을 얻었다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 28에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 35MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1754] (실시에 239 내지 243)

[1755] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1756] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.

[1757] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1758] 실시예 238의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 28에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 238과 마찬가지로 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[1759] · 제III, IV의 공정:

[1760] 실시예 238과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 28에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 30 내지 33MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1761] (비교예 48)

[1762] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1763] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.

[1764] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1765] (A-8)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1766] · 제III, IV의 공정:

[1767] 실시예 238과 마찬가지로 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 28에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 20MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1768]

[표 28]

(A) 성분 질량부	(B) 성분 질량부	실시에 238	실시에 239	실시에 240	실시에 241	실시에 242	실시에 243	비교예 48
A-8	EX-611	100	100	100	100	100	100	100
A-9	EX-731							
B-6	트리아소프로판올아민	3						
B-7	DBU-p-톨루엔술폰산염		3					
B-8	펜질트리카메틸암모늄브로마이드			3				
B-14	1-헥사데실피리디늄클로라이드				3			
B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드					3		
B-17	트리메틸포스핀						3	
열가소성 수지		PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
탄소 함유		A	A	A	A	A	A	A
90° 굽힘 강도		35	32	30	33	32	30	20
		MPa						

[1769]

[1770]

(실시에 244)

[1771]

본 실시예는, 하기 제I 내지 IV의 공정을 포함한다.

[1772]

· 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1773]

실시에 197과 마찬가지로 하였다.

[1774]

· 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1775]

(A-10)과 (B-6)을 질량비 100:3으로 혼합하고, 아세톤을 더 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1776]

· 제III 공정: 테이프상의 프리프레그를 제조하는 공정

[1777]

단축 압출기의 선단 부분에, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유가 통과 가능한 과상으로 가공한 크로스헤드 다이를 장착하였다. 이어서, 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유를 5m/분의 속도로 크로스헤드 다이에 통과시켜 당기면서, PC 수지 펠릿을 압출기로부터 용융 상태로 크로스헤드 다이에 공급하여 연속된 사이징제 도포 탄소 섬유에 PC 수지를 함침시키고, 용융 함침물을 가열하고 냉각시킨 후, 권취해서, 테이프상의 프리프레그를 제조하였다. 또한, 압출기는 배럴 온도 300℃, 회전수 150rpm으로 충분히 혼련하고, 하류의 진공 벤트에 의해 탈기를

더 행하였다. PC 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유 69질량부에 대하여 PC 수지 31질량부가 되도록 조정하였다.

[1778] · 제IV 공정: 프리프레그를 적층시키고 프레스 성형하는 공정

[1779] 전공정에서 얻어진 테이프상 프리프레그를 30cm×30cm의 금형에 한 방향으로 정렬시키고, 가열형 프레스 성형기에 의해 320℃×10분간의 조건에 의해 프레스 성형하여 30cm×30cm×3mm의 평판상의 성형품을 얻었다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 29에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 58MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1780] (실시예 245 내지 249)

[1781] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1782] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.

[1783] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1784] 실시예 244의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 29에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 244와 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[1785] · 제III, IV의 공정:

[1786] 실시예 244와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 29에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 50 내지 59MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1787] (비교예 49)

[1788] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1789] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.

[1790] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1791] (A-10)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1792] · 제III, IV의 공정:

[1793] 실시예 244와 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 29에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 42MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

더 행하였다. ABS 수지 펠릿의 공급은, 사이징제 도포 탄소 섬유가 72질량부에 대하여 ABS 수지 28질량부가 되도록 조정하였다.

[1804] · 제IV 공정: 프리프레그를 적층시키고 프레스 성형하는 공정

[1805] 전공정에서 얻어진 테이프상 프리프레그를 30cm×30cm의 금형에 한 방향으로 정렬시키고, 가열형 프레스 성형기에 의해 260℃×10분간의 조건에 의해 프레스 성형하여 30cm×30cm×3mm의 평판상의 성형품을 얻었다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 30에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 48MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1806] (실시에 251 내지 255)

[1807] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1808] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.

[1809] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1810] 실시예 250의 제II 공정에서, (A) 성분과 (B) 성분을 표 30에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 250과 마찬가지로의 방법으로 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 모두 0.5질량부였다.

[1811] · 제III, IV의 공정:

[1812] 실시예 250과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 30에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 42 내지 49MPa로, 역학 특성이 충분히 높은 것을 알았다.

[1813] (비교예 50)

[1814] · 제I 공정: 원료가 되는 탄소 섬유를 제조하는 공정

[1815] 실시예 197과 마찬가지로 하였다.

[1816] · 제II 공정: 사이징제를 탄소 섬유에 부착시키는 공정

[1817] (A-1)만을 아세톤에 혼합하여, 사이징제가 균일하게 용해된 약 1질량%의 아세톤 용액을 얻었다. 이 사이징제의 아세톤 용액을 이용하여, 침지법에 의해 사이징제를 표면 처리된 탄소 섬유에 도포한 후, 210℃의 온도에서 180초간 열 처리를 하여 사이징제 도포 탄소 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은, 표면 처리된 탄소 섬유 100질량부에 대하여 0.5질량부가 되게 조정하였다.

[1818] · 제III, IV의 공정:

[1819] 실시예 250과 마찬가지로의 방법으로 특성 평가용 시험편을 성형하였다. 다음으로, 얻어진 특성 평가용 시험편을 상기한 성형품 평가 방법에 따라서 평가하였다. 결과를 표 30에 통합하였다. 그 결과, 굽힘 강도가 30MPa로, 역학 특성이 불충분한 것을 알았다.

[1820] [표 30]

		실시에 250	실시에 251	실시에 252	실시에 253	실시에 254	실시에 255	비교예 50
(A) 성분 질량부	A-1	IE R152	100	100	100	100	100	100
	A-2	N660						
	B-1	DBU	3					
	B-3	양성자 스폰지		3				
	B-8	벤질트리메틸암모늄브로마이드			3			
(B) 성분 질량부	B-14	1-헥사데실페리디늄클로라이드			3			
	B-15	테트라부틸포스포늄브로마이드				3		
	B-17	트리메틸포스펜					3	
	열가소성 수지	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS
탄소 함유		A	A	A	A	A	A	A
90° 굽힘 강도	MPa	48	49	48	45	44	42	30

[1821]

부호의 설명

- [1822]
- 1 : 성형 재료

2 : 탄소 함유

4 : 함침 보조제

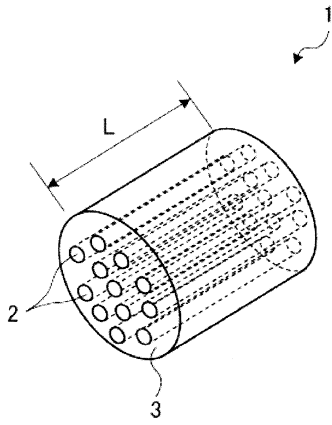
1A : 성형 재료

3 : 열가소성 수지

L : 성형 재료의 길이

도면

도면1



도면2

