

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)****(11) 공개번호** 10-2025-0067798  
**(43) 공개일자** 2025년05월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*DO6M 15/55* (2006.01) *B29B 15/14* (2006.01)  
*DO6M 13/17* (2006.01) *DO6M 15/53* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*DO6M 15/55* (2013.01)  
*B29B 15/14* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7003291  
(22) 출원일자(국제) 2023년07월14일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2025년02월03일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/025977  
(87) 국제공개번호 WO 2024/057700  
국제공개일자 2024년03월21일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-144237 2022년09월12일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**마쓰모토유시세이야쿠 가부시키키가이샤**  
일본국 오사카후, 야오시 시부카와초 2초메 1-3
- (72) 발명자  
**토리부치, 타이토**  
5810075 일본국 오사카후, 야오시 시부카와초 2초메 1-3 마쓰모토유시세이야쿠 가부시키키가이샤 내  
**시미즈, 요시히코**  
5810075 일본국 오사카후, 야오시 시부카와초 2초메 1-3 마쓰모토유시세이야쿠 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인  
**특허법인필앤은지**

전체 청구항 수 : 총 8 항

**(54) 발명의 명칭** **섬유용 사이즈제 및 그 용도****(57) 요약**

섬유속의 경시 변화를 억제할 수 있는 섬유용 사이즈제를 제공한다. 에폭시 수지 (A) 및 계면 활성제 (B)를 함유하는 섬유용 사이즈제로서, 25℃, 변형률 0.005, 주파수 1Hz에서의 상기 사이즈제의 불휘발분의 복소 점도가  $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이며, 120℃, 변형률 1, 주파수 1Hz에서의 상기 사이즈제의 불휘발분의 손실 탄성률이 1~15Pa인 섬유용 사이즈제. 상기 에폭시 수지 (A)가 하기의 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물 (a1)을 함유하는 청구항 1항에 기재된 섬유용 사이즈제인 것이 바람직하다.

(52) CPC특허분류

*D06M 13/17* (2013.01)

*D06M 15/53* (2013.01)

*D10B 2505/02* (2013.01)

---

**명세서**

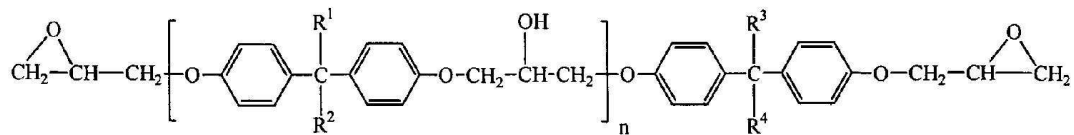
**청구범위**

**청구항 1**

에폭시 수지 (A) 및 계면 활성제 (B)를 함유하는 섬유용 사이즈제로서,  
 25℃, 변형률 0.005, 주파수 1Hz에서의 상기 사이즈제의 불휘발분의 복소 점도가  $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이며,  
 120℃, 변형률 1, 주파수 1Hz에서의 상기 사이즈제의 불휘발분의 손실 탄성률이 1~15Pa인 섬유용 사이즈제.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 상기 에폭시 수지 (A)가 하기의 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물 (a1)을 함유하는 섬유용 사이즈제.  
 [화학식 1]



...(1)

(식 (1) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. n는 0 이상의 정수이다.)

**청구항 3**

제2항에 있어서,  
 상기 사이즈제의 불휘발분에 차지하는 상기 에폭시 수지 (A)의 중량 비율이 20중량% 이상이며, 상기 화합물 (a1)이, 상기 n이 2 이상인 화합물을 함유하는 섬유용 사이즈제.

**청구항 4**

제2항 또는 제3항에 있어서,  
 상기 화합물 (a1)이, 상기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 수소 원자인 화합물을 함유하는 섬유용 사이즈제.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 사이즈제의 불휘발분에 차지하는, 비닐에스테르 수지, 포화 폴리에스테르 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 및 로진 에스테르 수지의 합계의 함유량이 20중량% 이하인 섬유용 사이즈제.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 섬유용 사이즈제를 부착시킨 섬유 스트랜드.

**청구항 7**

매트릭스 수지와 제6항에 기재된 섬유 스트랜드를 포함하는 섬유 강화 복합 재료.

**청구항 8**

제7항에 있어서,  
 상기 매트릭스 수지가 열강화성 수지인 섬유 강화 복합 재료.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 섬유용 사이즈제 및 그 용도에 관한 것이다. 상세하게는, 섬유용 사이즈제, 이를 이용한 섬유 스트랜드 및 섬유 강화 복합 재료에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 자동차 용도, 항공·우주 용도, 스포츠·레저 용도, 일반 산업 용도 등에, 플라스틱 재료(매트릭스 수지라고 불림.)를 각종 합성 섬유로 보강한 섬유 강화 복합 재료가 폭넓게 이용되고 있다. 이러한 복합 재료에 사용되는 강화 섬유로서는, 탄소 섬유, 유리 섬유, 세라믹 섬유 등의 각종 무기 섬유, 아라미드 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유 등의 각종 유기 섬유를 들 수 있다. 이들 각종 섬유는 통상 필라멘트 형상으로 제조되며, 그 후 핫 멜트법이나 드럼 와인딩법 등에 의해 일방향 프리프레그로 불리는 시트 형상의 중간 재료에 가공되거나 필라멘트 와인딩법에 의해 가공되거나, 경우에 따라서는 직물 또는 칩 파이버(chopped fiber) 형상으로 가공되는 등, 각종 고차 가공 공정을 거쳐 사용되고 있다.

[0003] 섬유 강화 복합 재료의 매트릭스 수지로서는 에폭시 수지가 널리 사용되고 있다. 에폭시 수지 이외에도 래디칼 중합계의 매트릭스 수지로서 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 아크릴 수지 등이 사용되고 있다.

[0004] 섬유 강화 복합 재료의 기계 강도를 향상시키기 위해서는, 매트릭스 수지와 섬유의 젖음성이나 접착성이 중요하며, 상기의 에폭시 수지, 래디칼 중합계의 매트릭스 수지에 대하여, 섬유의 젖음성이나 접착성이 향상되는 사이즈제가 제안되고 있다.

[0005] 각종 고차 가공 공정에서, 각종 섬유는, 실의 끊김이나 보풀에 의한 각종 물성 또는 품질의 저하를 억제하기 위해 집속성이 요구된다. 또한, 품질이 높은 컴포지트를 제조하기 위해, 형상을 유지한 채로 틈새없이 균일하게 스트랜드폭을 넓히는 개섩성이 필요하다.

[0006] 특허문헌 1 또는 특허문헌 2에 기재된 사이즈제는, 실 절단이나 보풀에 의한 각종 물성이나 품질의 저하를 억제하기 위해 집속성을 향상시키고 있다. 그러나, 이들 사이즈제가 부착된 섬유속은 사이즈제 부여 직후에는 문제가 일어나지 않아도, 일정 기간 보관한 섬유속을 사용하면 개섩성이 저하하고, 품질이 높은 컴포지트를 얻을 수 없는 경우가 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2015-190067호 공보  
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2016-089276호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명자는 상기 문제의 원인을 조사한 결과, 사이즈제가 부착된 섬유속이 경시적으로 경화함으로써 개섩성이 저하되는 것을 밝혀냈다.

[0009] 본 발명이 해결하려고 하는 과제는, 사이즈제가 부착된 섬유속의 경시 변화를 억제할 수 있는 섬유용 사이즈제, 이를 이용한 섬유 스트랜드 및 섬유 강화 복합 재료를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

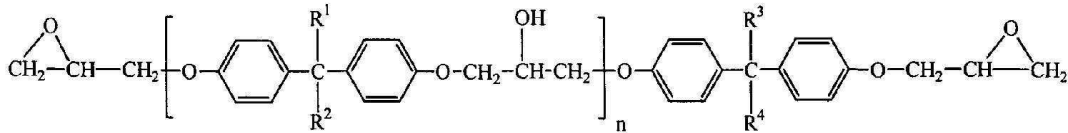
[0010] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위한 예의 검토 결과, 에폭시 수지 (A) 및 계면 활성제를 함유하고, 복소 점도 및 손실 탄성률이 특정 값인 섬유용 사이즈제일 경우, 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하였다.

[0011] 즉, 본 발명의 섬유용 사이즈제는 이하의 양태가 포함된다.

[0012] <1> 에폭시 수지 (A) 및 계면 활성제 (B)를 함유하는 섬유용 사이즈제로서, 25℃, 변형률 0.005, 주파수 1Hz에서의 상기 사이즈제의 불휘발분의 복소 점도가  $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이며, 120℃, 변형률 1, 주파수 1Hz에서의 상기 사이즈제의 불휘발분의 손실 탄성률이 1~15Pa인 섬유용 사이즈제.

[0013] <2> 상기 에폭시 수지 (A)가 하기의 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물 (a1)을 함유하는 <1>에 기재된 섬유용 사이즈제.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] ... (1)

[0017] (식 (1) 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. n는 0 이상의 정수이다.)

[0018] <3> 상기 사이즈제의 불휘발분에 차지하는 상기 에폭시 수지 (A)의 중량 비율이 20중량% 이상이며, 상기 화합물 (a1)이, 상기 n이 2 이상인 화합물을 함유하는 <2>에 기재된 섬유용 사이즈제.

[0019] <4> 상기 화합물 (a1)이, 상기  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 가 수소 원자인 화합물을 함유하는. <2>~<3> 중 어느 하나에 기재된 섬유용 사이즈제.

[0020] <5> 상기 사이즈제의 불휘발분에 차지하는, 비닐에스테르 수지, 포화 폴리에스테르 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 및 로진 에스테르 수지의 합계의 함유량이 20중량% 이하인 <1>~<4> 중 어느 하나에 기재된 섬유용 사이즈제.

[0021] <6> <1>~<5> 중 어느 하나에 기재된 섬유용 사이즈제를 부착시킨 섬유 스트랜드.

[0022] <7> 매트릭스 수지와 <6>에 기재된 섬유 스트랜드를 포함하는 섬유 강화 복합 재료.

[0023] <8> 상기 매트릭스 수지가 열강화성 수지인 <7>에 기재된 섬유 강화 복합 재료.

**발명의 효과**

[0024] 본 발명의 섬유용 사이즈제는 섬유속의 경시 변화를 억제할 수 있다. 본 발명의 강화 섬유 스트랜드를 사용함으로써, 우수한 물성을 가지는 강화 섬유 복합 재료를 얻을 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0025] 본 발명의 섬유용 사이즈제의 각 성분에 대해 상세하게 설명한다.

[0026] [에폭시 수지 (A)]

[0027] 에폭시 수지 (A)는 본 발명의 섬유용 사이즈제의 성분이다.

[0028] 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀형 에폭시 수지, 비스페놀 노볼락형 에폭시 수지, 아민형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 레조르시놀형 에폭시 수지, 페놀 아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨 아랄킬형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 비페닐 골격을 가지는 에폭시 수지, 이소시아네이트 변성 에폭시 수지, 테트라페닐 에탄형 에폭시 수지, 트리페닐 메탄형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0029] 여기서, 비스페놀형 에폭시 수지란, 비스페놀 화합물의 2개의 페놀성 수산기가 글리시딜화된 것으로, 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 비스페놀 AD형, 비스페놀 S형, 또는 이들 비스페놀의 할로겐, 알킬 치환체, 산변성체, 수소 첨가품 등을 들 수 있다. 또한, 단량체에 한정하지 않고, 복수의 반복 단위를 가지는 고분자량체도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0030] 아민형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 트리글리시딜아미노페놀, 트리글리시딜아미노크레졸, 테트라글리시딜크실릴렌디아민 또는 이들의 할로겐, 알킬 치환체, 수소 첨가품 등을 들 수

있다.

[0031] 에폭시 수지 (A)의 액폭시 당량은, 경시 변화 억제 측면에서 100~2,500g/eq가 바람직하다. 상기 액폭시 당량의 상한은, 보다 바람직하게는 2,000g/eq, 더 바람직하게는 1,600g/eq이다. 한편, 상기 액폭시 당량의 하한은, 보다 바람직하게는 200g/eq, 더 바람직하게는 300g/eq이다. 한편, 액폭시 당량이란, JIS-K-7236에 준거한 것을 말한다. 또한, 예를 들면 200~2,000g/eq가 보다 바람직하고, 300~1,600g/eq가 더 바람직하다.

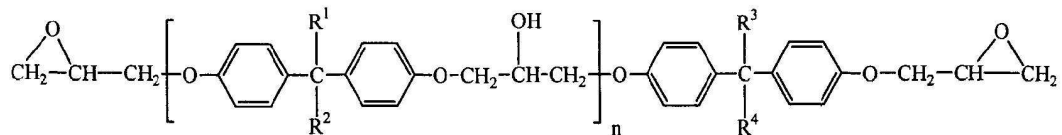
[0032] 에폭시 수지 (A)의 중량 평균 분자량은, 내열성의 측면 및 후술하는 본 발명의 복소 점도 및 손실 탄성률의 범위를 만족하기 쉬운 점에서, 100~10,000이 바람직하다. 상기 평균 분자량의 상한은, 보다 바람직하게는 8,000, 더 바람직하게는 6,000이다. 한편, 상기 평균 분자량의 하한은, 보다 바람직하게는 400, 더 바람직하게는 600이다. 또한, 예를 들면 400~8,000이 보다 바람직하고, 600~6,000이 더 바람직하다.

[0033] 에폭시 수지는, 강화 섬유와 매트릭스 수지의 접착성 향상의 측면에서, 분자 구조 중에 방향 고리를 가지는 방향족 에폭시 수지가 바람직하다.

[0034] 상기 방향족 에폭시 수지로서는, 하이드로퀴논, 레조르신, 피로카테콜 등의 다핵 다가 페놀 화합물의 폴리글리시딜에테르 화합물; 디히드록시나프탈렌, 비페놀, 비스페놀 F, 비스페놀 A, 페놀 노볼락, 오르소크레졸 노볼락, 레조르신 노볼락, 비스페놀 F 노볼락, 비스페놀 A 노볼락, 디시클로펜타디엔 변성 페놀, 트리페닐메탄, 테트라페닐에탄 등의 다핵 다가 페놀 화합물의 폴리글리시딜에테르 화합물 등을 들 수 있다.

[0035] 이들 방향족 에폭시 수지 중에서도, 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물 (a1)을 포함하면, 본원 효과의 관점에서 더욱 바람직하다.

[0036] [화학식 2]



[0037]

[0038] ... (1)

[0039] (식 (1) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. n는 0 이상의 정수이다.)

[0040] 또한, 상기 화합물 (a1) 중에서도, 개점성의 측면 및 후술하는 본 발명의 복소 점도 및 손실 탄성률의 범위를 만족하기 쉬운 점에서 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 각각 수소 원자인 비스페놀 F형 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하고, 복합 재료 물성의 측면에서 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 각각 메틸기인 비스페놀 A형 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하고, 경시 변화 억제 측면에서, 비스페놀 F형 에폭시 수지 및 비스페놀 A형 에폭시 수지에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.

[0041] 화합물 (a1)은 경시 변화를 억제할 수 있으며, 후술하는 본 발명의 복소 점도 및 손실 탄성률의 범위를 만족하기 쉬운 점에서, 일반식 (1)에 대해 n이 2 이상인 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, n이 3 이상인 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0042] 상술한 에폭시 수지의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 방법을 채용할 수 있다. 또한, 상술한 에폭시 수지는 일반적으로 시판되고 있는 것으로, 본 발명의 섬유용 사이즈제로는 시판하는 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

[0043] [계면 활성제(B)]

[0044] 계면 활성제(B)는 에폭시 수지 (A)와 병용됨으로써, 에폭시 수지 (A)가 물 중에 용이하게 분산되며, 섬유용 사이즈제 취급성이나 장기 안정성이 우수하다.

[0045] 계면 활성제(B)로서는 특별히 한정되지 않으며, 비이온계 계면 활성제, 음이온계 계면 활성제, 양이온계 계면 활성제 및 양쪽성 계면 활성제로부터, 공지의 것을 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 계면 활성제 (B)는 비이온계 계면 활성제 및 음이온계 계면 활성제로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 비이온계 계면 활성제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 계면 활성제는 1종 또는 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0046] 비이온계 계면 활성제란, 친수기와 소수기를 가지는 유기 화합물이며, 친수기로서는, 폴리옥시에틸렌기, 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 랜덤 공중합기를 들 수 있다. 소수기로서는, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알킬아릴기, 다환 아릴기, 폴리프로필렌옥사이드기 등을 들 수 있다.
- [0047] 비이온계 계면 활성제로서는, 예를 들면, 알킬렌옥사이드 부가 비이온계 계면 활성제(고급 알코올, 고급 지방산, 알킬페놀, 스티렌화 페놀, 벤질페놀, 비스페놀, 소르비탄, 소르비탄에스테르, 피마자유일, 경화 피마자유 등에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드(2종 이상의 병용 가능)를 부가한 것), 폴리알킬렌글리콜에 고급 지방산 등을 부가한 것, 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드 공중합체 등을 들 수 있다. 비이온계 계면 활성제 중에서도, 복수의 말단에 폴리옥시에틸렌기를 가지는 비이온계 계면 활성제가, 본원의 효과를 갖는 관점에서 바람직하다. 복수의 말단에 폴리옥시에틸렌기를 가지는 비이온계 계면 활성제로서는, 소르비탄, 소르비탄에스테르, 피마자유, 경화 피마자유에 에틸렌옥사이드를 부가한 것, 폴리프로필렌글리콜에 에틸렌옥사이드를 부가한 것(이른바, 플루로닉(등록상표)형 계면 활성제) 등을 들 수 있다.
- [0048] 소수기를 구성하는 알킬기 또는 알케닐기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 데실기, 라우릴기, 이소데실기, 트리데실기, 세틸기, 스테아릴기, 올레일기, 베헤닐기 등을 들 수 있으며, 제1급, 제2급, 제3급 중 어느 하나일 수 있으며, 직쇄이거나 분기 구조를 가질 수 있다.
- [0049] 소수기를 구성하는 알킬아릴기로서는, 톨릴기, 크실릴기, 쿠밀기, 옥틸페닐기, 2-에틸헥실페닐기, 노닐페닐기, 데실페닐기, 메틸나프틸기 등을 들 수 있으며, 알킬기의 위치, 수는 한정되지 않는다.
- [0050] 소수기를 구성하는 다환 아릴기로서는, 스티릴페닐기, 스티릴메틸페닐기, 스티릴노닐페닐기, 알킬스티릴페닐기, 디스티릴페닐기, 디스티릴메틸페닐기, 트리스티릴페닐기, 벤질페닐기, 디벤질페닐기, 알킬디페닐기, 디페닐기, 쿠밀페닐기, 나프틸기, 비스페놀기 등을 들 수 있으며, 치환기의 위치나 수는 한정되지 않는다.
- [0051] 상기 고급 지방산으로서, 카프르산, 라우린산, 미리스틴산, 팔미틴산, 스테아린산, 베헨산, 몬탄산, 올레인산, 리놀산, 리놀렌산, 엘레오스테아린산, 리시놀레인산, 에루크산, 야자유 지방산, 팜유 지방산, 팜핵유 지방산, 우지 지방산, 피마자유 지방산, 카놀라유 지방산 등을 들 수 있다.
- [0052] 비이온계 계면 활성제 중에서도, 본원의 효과를 나타내는 관점에서, 바람직하게는, 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드 공중합체를 포함할 수 있다. 비이온계 계면 활성제의 평균 분자량은, 형태 유지성의 점에서 2,000~18,000이 바람직하고, 3,000~6,000이 더욱 바람직하다.
- [0053] 한편, 본 발명에서의 중량 평균 분자량은, 도소(주)제의 고속 겔퍼미에이션크로마토그래피 장치 HLC-8220 GPC를 이용하여, 시료 농도 3mg/cc로, 쇼와덴코(주) 제의 분리 컬럼 KF-402HQ, KF-403HQ에 주입하고, 시차 굴절률 검출기로 측정된 피크로부터 산출하였다.
- [0054] 음이온계 계면 활성제로서는, 예를 들면, 유기 카복실산염, 고급 알코올·고급 알코올 에테르의 설페이트염, 유기 술포산염, 고급 알코올·고급 알코올 에테르의 포스페이트염 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 유기 설페이트염, 유기 포스페이트염이다.
- [0055] 구체적으로는, 알킬설페이트염, 알킬아릴설페이트염, 다환아릴설페이트염, 폴리옥시알킬렌알킬에테르설페이트염, 폴리옥시알킬렌알킬아릴에테르설페이트염(폴리옥시알킬렌노닐페닐에테르설페이트염 등), 폴리옥시알킬렌 다환아릴설페이트염(폴리옥시알킬렌트리스티릴페닐에테르설페이트염, 폴리옥시알킬렌디스티릴페닐에테르설페이트염, 폴리옥시알킬렌스티릴페닐에테르설페이트염, 폴리옥시알킬렌스티릴메틸페닐에테르설페이트염, 폴리옥시알킬렌트리스티릴메틸페닐에테르설페이트염, 폴리옥시알킬렌벤질페닐에테르설페이트염, 폴리옥시알킬렌디벤질페닐에테르설페이트염, 폴리옥시알킬렌쿠밀페닐에테르설페이트염, 폴리옥시알킬렌디쿠밀페닐에테르설페이트염, 폴리옥시알킬렌나프틸에테르설페이트염 등), 폴리옥시알킬렌알킬다가알코올에테르설페이트염, 알킬술포네이트염, α-올레핀술포네이트염, 알킬아릴술포네이트염, 알킬아릴디술포네이트염(알킬디페닐디술포네이트염 등), 비스(폴리옥시알킬렌스티릴페닐에테르)호박산에스테르술포네이트염, 알킬술포호박산염, 알킬포스페이트염, 알킬아릴포스페이트염, 폴리옥시알킬렌알킬에테르포스페이트염, 폴리옥시알킬렌알킬아릴에테르포스페이트염, 다환아릴에테르포스페이트염, 폴리옥시알킬렌다환아릴에테르포스페이트염, 폴리옥시알킬렌알킬다가알코올에테르포스페이트염, 방향족 술포산염(알킬나프탈렌술포산염, 나프탈렌술포산염 등), 방향족 술포산 포르말린 축합물염(알킬나프탈렌술포산 포르말린 축합물염, 나프탈렌 술포산 포르말린 축합물염, 크레오소트유 술포산염계 포르말린 축합물 등), 멜라민술포산염 축합물, 비스페놀술포산염계 축합물, 알킬카르복시레이트염, 폴리옥시알킬렌알킬에테르카르복시레이트염, 폴리카복실산염, 로트유, 리그닌술포산염 등을 들 수 있다.

- [0056] 상기 음이온 계면 활성제가 염인 경우, 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염, 암모늄염, 유기 아민염, 4급 암모늄염 등일 수 있다. 알칼리 금속으로서, 나트륨, 칼륨, 리튬 등을 들 수 있다. 알칼리 토류 금속으로서, 마그네슘, 칼슘, 바륨 등을 들 수 있다. 유기 아민으로서, 알킬아민(트리메틸아민, 트리에틸아민, 모노메틸아민, 디메틸아민 등), 알칸올아민(모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모노이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트리이소프로판올아민, 디메틸에탄올아민, 디에틸에탄올아민 등)등을 들 수 있다. 4급 암모늄으로서, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라메탄올암모늄, 테트라에탄올암모늄 등을 들 수 있다. 이들 음이온 계면 활성제는 1종 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0057] 매트릭스에 대한 친화성이 우수하기 때문에, 바람직하게는, 암모늄염, 유기 아민염, 4급 암모늄염이다.
- [0058] 양이온계 계면 활성제로서는, 예를 들면, 제4급 암모늄염형 양이온계 계면 활성제(라우릴트리메틸암모늄클로라이드, 올레일메틸에틸암모늄에토설페이트 등), 아민염형 양이온계 계면 활성제(폴리옥시에틸렌라우릴아민유산염 등)등을 들 수 있다.
- [0059] 양쪽성 계면 활성제로서는, 예를 들면, 아미노산형 양쪽성 계면 활성제(라우릴아미노프로피온산 나트륨 등), 베타인형 양쪽성 계면 활성제(스테아릴디메틸베타인, 라우릴디히드록시에틸베타인 등) 등을 들 수 있다.
- [0060] [그 외의 수치]
- [0061] 본 발명의 섬유용 사이즈제가, 비닐에스테르 수치, 포화 폴리에스테르 수치, 불포화 폴리에스테르수치 및 로진 에스테르 수치로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다. 상기 사이즈제의 불휘발분에 차지하는 이들 수치의 합계의 중량 비율이 20중량% 이하이면, 경시 변화가 억제되기 때문에 바람직하다. 상기 중량 비율의 상한은 15중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10중량% 이하인 것이 더 바람직하고, 5중량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 한편, 상기 중량 비율의 하한은 0중량%가 바람직하다.
- [0062] 구조중에 중합성 이중 결합을 가지는 수치이면, 형태 유지성이 우수하고, 매트릭스 수치와의 친화성을 높이는 역할을 가지기 때문에 더욱 바람직하다. 예를 들면, 비닐에스테르 수치, 불포화 폴리에스테르수치 및 로진에스테르 수치를 들 수 있다.
- [0063] 비닐에스테르 수치로서는, 예를 들면, 상기 에폭시 수치와  $\alpha, \beta$ -불포화 모노카복실산을 에스테르화함으로써 얻어지는 에폭시(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.  $\alpha, \beta$ -불포화모노카복실산으로서, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 티글산 및 계피산 등을 들 수 있으며, 이들의 2종 이상을 병용할 수 있다. 비닐에스테르 수치의 구체적인 예로서는, 예를 들면, 비스페놀형 에폭시 수치(메타)아크릴레이트 변성물(비스페놀 A형 에폭시 수치의 에폭시기와 (메타)아크릴산의 카복실기가 반응하여 얻어지는 말단 (메타)아크릴레이트 변성 수치 등)등을 들 수 있다.
- [0064] 포화 폴리에스테르 수치로서는, 예를 들면, 지방족 폴리에스테르 수치, 방향족 폴리에스테르 수치 등을 들 수 있다. 통상적으로는, 방향족 폴리에스테르 수치, 예를 들면, 폴리알킬렌아릴레이트 수치 또는 포화 방향족 폴리에스테르 수치가 사용된다.
- [0065] 방향족 폴리에스테르 수치로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 등의 폴리C2-4알킬렌테레프탈레이트; 이 폴리알킬렌테레프탈레이트에 대응하는 폴리C2-4알킬렌나프탈레이트(예를 들면, 폴리에틸렌나프탈레이트 등); 1,4-시클로헥실디메틸렌테레프탈레이트(PCT)) 등을 들 수 있다. 방향족 폴리에스테르 수치는, 알킬렌아릴레이트 단위를 주성분(예를 들면, 50중량% 이상)으로 포함하는 코폴리에스테르일 수 있으며, 공중합 성분에는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 헥산디올 등의 C2-6알킬렌글리콜, 폴리옥시C2-4알킬렌글리콜, 프탈산, 이소프탈산 등의 비대칭 방향족 디카복실산 또는 그 산무수물, 아디프산 등의 지방족 디카복실산 등을 들 수 있다. 또한, 소량의 폴리올 및/또는 폴리카복실산을 이용하여 선상 폴리에스테르에 분기쇄 구조를 도입할 수 있다. 또한, 변성 화합물로 변성한 변성 폴리에스테르계 수치(예를 들면, 아미노기 및 옥시알킬렌기에서 선택된 적어도 1종을 가지는 방향족 폴리에스테르 수치를 이용할 수 있다. 변성 화합물로서는, 폴리아민류(에틸렌디아민, 트리메틸렌디아민, 프로필렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄 등의 탄소수 2~10 정도의 직쇄 또는 분기쇄형 알킬렌디아민 등의 지방족 디아민류; 이소포론디아민, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 비스(아미노메틸)시클로헥산 등의 지환족 디아민류; 예를 들면, 페닐렌디아민, 크실렌디아민, 디아미노디페닐메탄 등의 방향족 디아민류; 등), 폴리올류(예를 들면, (폴리)옥시에틸렌글리콜, (폴리)옥시트리메틸렌글리콜, (폴리)옥시프로필렌글리콜, (폴리)옥시테트라메틸렌글리콜 등의 (폴리)옥시C2-4알킬렌글리콜류 등) 등을 들 수 있다. 변성은, 예를 들면, 폴리에스테르 수치와 변성 화합물을 가열 혼합하여, 아미드화, 에스테르

화 또는 에스테르 교환 반응을 이용하여 행할 수 있다.

- [0066] 포화 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량은, 3,000~12,000이 바람직하고, 6,000~11,000이 더 바람직하다. 산 값은 5mgKOH/g 이하가 바람직하다. 사이즈제의 불휘발분에 차지하는 포화 폴리에스테르 수지의 중량은 20% 이하가 바람직하다.
- [0067] 불포화 폴리에스테르 수지로서는,  $\alpha, \beta$ -불포화디카복실산을 포함하는 산성분과 알코올을 반응시켜 얻어지는 불포화 폴리에스테르를 들 수 있다.  $\alpha, \beta$ -불포화 디카복실산으로서는, 예를 들면, 말레인산, 푸말산, 이타콘산 등 및 이들의 산무수물 등의 유도체 등을 들 수 있으며, 이들은 2종 이상을 병용할 수 있다. 또한, 필요에 따라서  $\alpha, \beta$ -불포화 디카복실산 이외의 산성분으로서, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 아디핀산, 세바신산 등의 포화 디카복실산 및 이들의 산무수물 등의 유도체를  $\alpha, \beta$ -불포화 디카복실산과 병용할 수 있다. 알코올로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1, 2-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올 등의 지방족글리콜, 시클로펜탄디올, 시클로헥산디올 등의 지환식 디올, 수소화 비스페놀 A, 비스페놀 A 프로필렌 옥시드(1~100몰) 부가물, 자일렌글리콜 등의 방향족 디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨 등의 다가 알코올 등을 들 수 있으며, 이들 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0068] 불포화 폴리에스테르 수지의 구체적인 예로서는, 예를 들면, 푸말산 또는 말레인산과 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드(이하, EO라고 생략함.) 부가물과의 축합물, 푸말산 또는 말레인산과 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드(이하, PO라고 생략함.) 부가물과의 축합물, 푸말산 또는 말레인산과 비스페놀 A의 EO 및 PO부가물(EO 및 PO의 부가는 랜덤이어도 블록이어도 무방함.)과의 축합물 등을 들 수 있다.
- [0069] 불포화 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량은, 3,000~12,000이 바람직하고, 3,000~8,000이 더 바람직하다. 산 값은 5mgKOH/g 이하가 바람직하다. 사이즈제의 불휘발분에 차지하는 불포화 폴리에스테르 수지의 중량은 20% 이하가 바람직하다.
- [0070] 로진에스테르 수지로서는, 로진으로부터 유도되는 에스테르화물이며, 예를 들어, 로진과 수산기 함유 화합물을 에스테르화하여 이루어지는 화합물을 들 수 있다.
- [0071] 로진은, 소나무로부터 얻어지는 천연 수지이며, 아비에트산과 그 이성체 등을 여러 가지 비율로 함유하는 혼합물이다. 아비에트산 이외의 함유물의 예로서는, 데히드로아비에트산, 디히드로아비에트산, 네오아비에트산, 피마르산, 이소피마르산, 레보피마르산, 팔루스트루산 등을 들 수 있다.
- [0072] 상기 수산기 함유 화합물은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 옥탄디올, 디프로필렌글리콜 및 비스페놀 A 등의 수산기를 2개 가지는 화합물, 글리세린, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판 등의 수산기를 3개 가지는 화합물, 펜타에리스리톨, 소르비탄 및 디글리세린 등의 수산기를 4개 가지는 화합물, 소르비톨 및 디펜타에리스리톨 등의 수산기를 6개 가지는 화합물을 들 수 있다.
- [0073] 로진에스테르로서는, 상기 에스테르화물에, 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 더 부가하여 얻어지는 화합물을 이용할 수 있다. 이들 알킬렌옥사이드의 부가는 통상의 방법에 따라 행할 수 있다. 사이즈제의 불휘발분에 차지하는 로진에스테르 수지의 중량은 20% 이하가 바람직하다.
- [0074] [그 외 성분]
- [0075] 본 발명의 섬유용 사이즈제는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 사이즈제의 성능을 유지하고, 섬유에 대한 부여성을 향상시키는 등의 점에서, 그 외의 성분으로서 물 또는 유기 용매, 평활제, 산화 방지제, 방부제 등을 포함하고 있을 수 있다.
- [0076] 본 발명의 섬유용 사이즈제의 물의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 안정성이나 취급성이 우수하기 때문에, 물을 50~95중량% 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명의 섬유용 사이즈제에 차지하는 물의 함유량의 상한은 보다 바람직하게는 75중량%, 더 바람직하게는 70중량%이다. 한편, 상기 함유량의 하한은 보다 바람직하게는 55중량%, 더 바람직하게는 60중량%이다. 또한, 예를 들면 55~75중량%가 보다 바람직하고, 60~70중량%가 더욱 바람직하다.
- [0077] 본 발명의 섬유용 사이즈제는, 취급시의 인체에 대한 안전성이나, 화재 등의 재해 방지, 자연 환경의 오염 방지 등의 관점에서, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 알코올(메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등), 글리콜(에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸글리콜, 부틸디글리콜, 이소프로필글리콜

등), 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 유기 용제를 이용할 수 있다.

- [0078] 본 발명의 섬유용 사이즈제는 사이즈제 부착 스트랜드의 취급성을 향상시키기 위해 평활제를 포함하고 있을 수 있다. 평활제로서는, 고급 지방산과 고급 알코올의 에스테르화물, 천연 유지(야자유, 우지, 올리브유 및 카놀라유 등) 및 유동 파라핀, 왁스 등을 들 수 있다. 고급 지방산의 예는, 상기에 기재된 바와 같다. 고급 알코올의 알킬기의 예는, 소수기를 구성하는 알킬기로서 상기에 기재된 바와 같다. 왁스로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 산화 폴리에틸렌, 산화 폴리프로필렌, 변성 폴리에틸렌, 변성 폴리프로필렌, 파라핀 왁스, 칸데틸라 왁스, 카나우바 왁스, 라이스 왁스, 비즈 왁스 등을 들 수 있다.
- [0079] 평활제는, 섬유용 사이즈제의 불휘발분에 대해서 0.1~20중량%이면 바람직하고, 1~10중량%이면 더 바람직하다.
- [0080] 평활제 중에서도, 형체 유지성 및 제품 안정성의 관점에서, 탄소수 30 이상의 지방산 및/또는 알코올, 및 이들의 에스테르화물을 포함하면 바람직하다. 예를 들면, 칸데틸라 왁스, 카나우바 왁스를 들 수 있다.
- [0081] [섬유용 사이즈제]
- [0082] 본 발명의 섬유용 사이즈제는 에폭시 수지 (A) 및 계면 활성제 (B)를 함유 해, 후술 하는 사이즈제의 불휘발 분의복소점도 및 손실 탄성률이 특정의 범위내인 것으로, 섬유속의 경시 변화를 억제할 수 있다.
- [0083] 섬유속의 경시 변화를 억제할 수 있는 이유로는, 복소 점도 및 손실 탄성률이 특정 범위 내인 것으로 인해, 에폭시 수지 (A)가 단독, 또는 계면 활성제 (B)나 그 외의 성분과의 반응 및 가교를 억제하고, 저장 탄성률, 손실 탄성률의 경시 변화가 완만해지고, 복소 점도의 증대를 억제함으로써 경시 변화를 억제할 수 있는 것으로 추측하고 있다.
- [0084] 본 발명의 섬유용 사이즈제는, 25℃, 변형률 0.005, 주파수 1Hz에서의 상기 사이즈제의 불휘발분의 복소 점도가  $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이다. 상기 복소 점도의 상한은, 바람직하게는  $9 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ , 보다 바람직하게는  $7 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ , 더욱 바람직하게는  $5 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ , 특히 바람직하게는  $3.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ , 가장 바람직하게는  $1.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이다. 한편, 상기 복소 점도의 하한은, 바람직하게는  $1.5 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ , 보다 바람직하게는  $3 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ , 더욱 바람직하게는  $5 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이다. 또한, 예를 들면,  $1.5 \times 10^2 \sim 9 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 가 바람직하고,  $1.5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 가 보다 바람직하고,  $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 가 더욱 바람직하다.  $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 미만이면, 집속성이 부족하고, 사이즈제로서의 역할을 하지 못하며,  $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 를 넘으면 너무 딱딱하기 때문에 경시 변화 후의 개섬성이 악화된다.
- [0085] 한편, 본 발명에서의 불휘발분이란, 실시예에 기재된 방법에 의해 얻어진 것이다.
- [0086] 본 발명의 섬유용 사이즈제는, 120℃, 변형률 1, 주파수 1Hz에서의 상기 사이즈제의 불휘발분의 손실 탄성률이 1~15Pa이다. 상기 손실 탄성률의 상한은 14Pa가 바람직하고, 12Pa가 보다 바람직하고, 10Pa가 더욱 바람직하고, 8Pa가 특히 바람직하고, 6Pa가 가장 바람직하다. 한편, 상기 손실 탄성률의 하한은 1.5Pa가 바람직하고, 2Pa가 보다 바람직하고, 2.5Pa가 특히 바람직하다. 또한, 예를 들면, 1.5~14Pa가 바람직하고, 2~10Pa가 보다 바람직하고, 2.5~6Pa가 더욱 바람직하다. 1Pa 미만이면 집속성이 부족하다. 15Pa를 넘으면 건조시의 사이즈제의 유동성이 낮기 때문에 탄소 섬유에 대한 사이즈제의 부착이 불균일해져, 국소적으로 경시 변화가 생기기 쉬워 개섬성이 부족하다. 한편, 복소 점도 및 손실 탄성률은 레오미터를 이용하여 실시예에 기재된 방법으로 측정한다.
- [0087] 본 발명의 섬유용 사이즈제의 불휘발분에 차지하는 에폭시 수지 (A)의 중량 비율은, 복합 재료의 물성 측면 및 상술한 본 발명의 복소 점도 및 손실 탄성률의 범위를 만족하기 쉬운 점에서, 20중량% 이상인 것이 바람직하다. 상기 중량 비율의 하한은 30중량%가 보다 바람직하고, 40중량%가 더욱 바람직하다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은 90중량%가 바람직하고, 80중량%가 보다 바람직하고, 70중량%가 더 바람직하다. 또한, 예를 들면 20~90중량%가 바람직하고, 30~80중량%가 보다 바람직하고, 40~70중량%가 더욱 바람직하다.
- [0088] 본 발명의 섬유용 사이즈제의 불휘발분에 차지하는 상기 일반식 (1)에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 가 각각 수소 원자인 비스페놀 F형 에폭시 수지의 중량 비율은 경시 변화 억제 측면에서 5중량% 이상인 것이 바람직하다. 상기 중량 비율의 하한은 10중량%가 보다 바람직하고, 20중량%가 더 바람직하다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은 90중량%가 바람직하고, 80중량%가 보다 바람직하고, 70중량%가 더욱 바람직하다. 또한, 예를 들면 5~90중량%가 바람직하고, 10~80중량%가 보다 바람직하고, 20~70중량%가 더욱 바람직하다.

- [0089] 본 발명의 섬유용 사이즈제의 불휘발분에 차지하는 계면 활성제 (B)의 중량 비율은, 처리제의 안정성 측면 및 상술한 본 발명의 복소 점도 및 손실 탄성률의 범위를 만족하기 쉬운 점에서 10중량% 이상인 것이 바람직하다. 상기 중량 비율의 하한은 15중량%가 보다 바람직하고, 20중량%가 더욱 바람직하다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은 40중량%가 바람직하고, 35중량%가 보다 바람직하고, 30중량%가 더욱 바람직하다. 한편, 예를 들면 10~40중량%가 바람직하고, 15~35중량%가 보다 바람직하고, 20~30중량%가 더욱 바람직하다.
- [0090] 에폭시 수지 (A) 100중량부에 대한 계면 활성제 (B)의 중량 비율은, 처리제의 안정성 측면에서 20~100중량부인 것이 바람직하다. 상기 중량 비율의 하한은 25중량부가 보다 바람직하고, 30중량부가 더욱 바람직하다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은 90중량부가 바람직하고, 80중량부가 보다 바람직하고, 70중량부가 더욱 바람직하다. 또한, 예를 들면 25~90중량부가 보다 바람직하고, 30~80중량부가 더욱 바람직하다.
- [0091] 본 발명의 섬유용 사이즈제를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지 수법을 채용할 수 있다. 사이즈제를 구성하는 각 성분을 교반하에 수중에 투입하여 수용액, 유화물 또는 수분산물로 만드는 방법, 사이즈제를 구성하는 각 성분을 제조할 때 수용액, 유화물 또는 수분산물로 만드는 방법, 계면 활성제가 들어간 수중에, 사이즈제를 구성하는 각 성분을 교반하에 투입하여 유화 또는 분산시키는 방법, 사이즈제를 구성하는 각 성분을, 미리 유화 분산된 유화 분산액에 혼합하는 방법, 사이즈제를 구성하는 각 성분을 혼합하고, 얻어진 혼합물을 연화점 이상으로 가온한 후, 호모지나이저, 호모 믹서, 볼 밀 등을 이용하여 기계 전단력을 가하면서, 물을 서서히 투입하여 상반전 유화하는 방법, 사이즈제를 부여하는 급유속에 서 유화 분산된 유화 분산액을 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0092] 본 발명의 섬유용 사이즈제는, 물에 자기 유화 및/또는 유화 분산하여 이루어지는 것이다. 사이즈제의 평균 입자 지름은 특별히 한정되지 않으나, 형체 유지성의 관점에서 10 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 0.01~1 $\mu$ m가 보다 바람직하고, 0.01~0.5 $\mu$ m가 더 바람직하다. 한편, 본 발명에서 말하는 평균 입자 지름이란, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치(호리바제 LA-920)로 측정된 입도 분포로부터 산출된 산술 평균값을 말한다.
- [0093] 본 발명의 섬유용 사이즈제에 차지하는 불휘발분 농도는 특별히 한정되지 않지만, 취급의 용이함의 관점에서 바람직하게는 5~50중량%, 보다 바람직하게는 10~45중량%, 더욱 바람직하게는 15~40중량%이다.
- [0094] 불휘발분 농도는, 섬유용 사이즈제 2.0~3.0g을 알루미늄 시트에 평평하게 퍼트리고, 적외선 램프 조사 하에서 110 $^{\circ}$ C으로 건조하여 150초간의 휘발분의 변동폭이 0.15%가 되었을 때의 알루미늄 시트 위의 잔분의 중량을 정밀하게 칭량하여, 가열 전의 중량에 대한 가열 후의 잔존 중량의 비율(백분율)을 계산함으로써 얻을 수 있다.
- [0095] 본 발명의 섬유용 사이즈제의 25 $^{\circ}$ C에서의 점도는, 핸들링성 측면에서, 바람직하게는 10~100,000mPa $\cdot$ s, 더욱 바람직하게는 10~5,000mPa $\cdot$ s이다. 점도는 BL형 점도계를 이용하여, 25 $^{\circ}$ C의 일정한 온도 하에서 측정할 수 있다.
- [0096] 본 발명의 섬유용 사이즈제의 pH는, 배합 안정성 측면에서, 바람직하게는 2~12, 더욱 바람직하게는 4~10이다. pH는 25 $^{\circ}$ C의 일정한 온도 하에서 pH 미터를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 섬유용 사이즈제는, 비용 등의 면에서, 유통시에는 상기와 같은 고농도이며, 섬유속의 제조시에는 저농도(예를 들면, 0.05~5중량% 등)인 것이 바람직하다. 즉, 고농도로 유통함으로써 수송 비용 및 보관 비용 등을 저감시키고, 저농도로 섬유를 처리함으로써, 우수한 성형체 강도를 부여하는 섬유속을 제조할 수 있다.
- [0098] [섬유 스트랜드]
- [0099] 본 발명의 섬유 스트랜드는, 원료 섬유 스트랜드에 대해서 상기의 섬유용 사이즈제를 부착시킨 것이며, 열강화성 수지 또는 열가소성 매트릭스 수지를 보강하기 위한 섬유이다.
- [0100] 본 발명의 섬유 스트랜드의 제조 방법은, 상술한 섬유용 사이즈제를 원료 섬유 스트랜드에 부착시키고, 얻어진 부착물을 건조하는 사이징 처리 공정을 포함하는 제조 방법이다.
- [0101] 섬유용 사이즈제를 원료 섬유 스트랜드에 부착시켜 부착물을 얻는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 섬유용 사이즈제를 키스 롤러법, 롤러 침지법, 스프레이법 그 외 공지의 방법으로, 원료 섬유 스트랜드에 부착시키는 방법일 수 있다. 이들 방법 중에서도, 롤러 침지법이, 섬유용 사이즈제를 원료 섬유 스트랜드에 균일하게 부착할 수 있으므로 바람직하다.
- [0102] 얻어진 부착물의 건조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 가열 롤러, 열풍, 열판 등으로 가열 건조할 수 있다. 건조 온도는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 100~250 $^{\circ}$ C이다.
- [0103] 한편, 본 발명의 섬유용 사이즈제의 원료 섬유 스트랜드에 대한 부착에 있어서는, 섬유용 사이즈제의 구성 성분

전부를 혼합한 후에 부착시킬 수 있으며, 구성 성분을 따로 따로 2단계 이상으로 나누어 부착시킬 수도 있다. 또한, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 에폭시 수지, 비닐에스테르 수지, 페놀 수지 등의 열경화성 수지 및/또는 본 발명의 폴리머 성분 이외의 폴리올레핀계 수지, 나일론 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아세탈 수지, ABS 수지, 페녹시 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 폴리페닐렌설파이드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리에테르케톤 수지 등의 열가소성 수지를 원료 합성 섬유 스트랜드에 부착시킬 수 있다.

[0104] 본 발명의 섬유 스트랜드는 각종 열경화성 수지 또는 각종 열가소성 수지를 매트릭스 수지로 하는 복합 재료의 강화 섬유로서 사용되며, 사용시키는 형태로서는, 연속 섬유 상태일 수 있으며, 소정의 길이로 절단된 상태일 수도 있다.

[0105] 원료 섬유 스트랜드에 대한 섬유용 사이즈제의 불휘발분의 부착량은 적절하게 선택할 수 있으며, 합성 섬유 스트랜드가 원하는 기능을 가지기 위한 필요량으로 하면 되지만, 그 부착량은 원료 섬유 스트랜드에 대해서 0.1~20중량%인 것이 바람직하다. 연속 섬유 상태의 섬유 스트랜드에 있어서는, 그 부착량은 원료 섬유 스트랜드에 대해서 0.1~10중량%가 보다 바람직하고, 0.5~5중량%가 더 바람직하다. 또한, 소정의 길이로 절단된 상태의 스트랜드에서는 0.5~20중량%가 보다 바람직하고, 1~10중량%가 더 바람직하다.

[0106] 섬유용 사이즈제의 부착량이 적으면 형체 유지성에 관한 본 발명의 효과를 얻기 어려우며, 또한 섬유 스트랜드의 집속성이 부족하여, 취급성이 떨어질 수 있다. 또한, 섬유용 사이즈제의 부착량이 너무 많으면, 섬유 스트랜드가 너무 강직해져, 오히려 형체 유지성이 나빠지거나 컴포지트 성형시에 수지 함침성이 나빠지는 경우가 있어 바람직하지 않다.

[0107] 본 발명의 섬유용 사이즈제를 적용할 수 있는 (원료) 섬유 스트랜드의 섬유로서는, 탄소 섬유, 유리 섬유, 세라믹 섬유 등의 각종 무기 섬유, 아라미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 폴리부틸렌테레프탈레이트 섬유, 폴리에틸렌나프탈레이트 섬유, 폴리아릴레이트 섬유, 폴리아세탈 섬유, PBO 섬유, 폴리페닐렌설파이드 섬유, 폴리케톤 섬유 등의 각종 유기 섬유를 들 수 있다. 얻어지는 섬유 강화 복합 재료로서의 물성의 관점에서, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 폴리부틸렌테레프탈레이트 섬유, 폴리에틸렌나프탈레이트 섬유, 폴리아릴레이트 섬유, 폴리아세탈 섬유, PBO 섬유, 폴리페닐렌설파이드 섬유 및 폴리케톤 섬유에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 더 바람직하게는 탄소 섬유이다.

[0108] 본 발명의 섬유 스트랜드는, 이들 섬유로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 단사(필라멘트)를 3,000~10만개를 묶은 섬유 다발이다. 취급성이나 형체 유지성의 관점에서, 바람직하게는 10,000개 이상이며, 더 바람직하게는 20,000개 이상이다. 본 발명의 합성 섬유 스트랜드는 스트랜드폭을 넓히는 개섬 공정이 행해지는 경우가 있다. 개섬의 방법으로서, 예를 들면 금속면에 대한 찰과 등을 들 수 있다. 개섬 공정시의 온도는, 예를 들면 20~100℃이다.

[0109] [섬유 강화 복합 재료]

[0110] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료는 열경화성 매트릭스 수지 또는 열가소성 매트릭스 수지와 상술한 섬유 스트랜드를 포함하는 것이다. 섬유 스트랜드는 본 발명의 섬유용 사이즈제에 의해 처리되어 있으므로, 섬유 스트랜드 및 매트릭스 수지와의 친화성이 양호해져, 접착성이 우수한 섬유 강화 복합 재료가 된다.

[0111] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료는, 매트릭스 수지와 상술한 섬유 스트랜드를 포함하는 것이다. 섬유 스트랜드는 본 발명의 섬유용 사이즈제에 의해 처리되어 사이즈제가 균일하게 부착되어 있어, 섬유 스트랜드 및 매트릭스 수지와의 친화성이 양호해지고, 접착성이 우수한 섬유 강화 복합 재료가 된다. 또한, 고온 처리시의 사이즈제의 열분해를 억제할 수 있어 열분해에 기인한 매트릭스 수지와의 접착 저해를 억제할 수 있다. 여기서, 매트릭스 수지란, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지를 포함하는 매트릭스 수지를 말하며, 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있을 수 있다. 열경화성 수지로서는 특별히 제한되지 않으며, 에폭시 수지, 페놀 수지, 불포화 폴리에스테르수지, 비닐에스테르 수지, 시아네이트에스테르 수지, 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다. 열가소성 수지로서는 특별히 제한은 없으며, 폴리올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아세탈 수지, ABS 수지, 페녹시 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 폴리페닐렌설파이드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리에테르케톤 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 본 발명의 섬유용 사이즈제에 의한 접착성 향상 효과가 보다 높은 점에서 열경화성 수지가 바람직하고, 에폭시 수지, 비닐에스테르 수지가 더 바람직하다.

[0112] 이들 매트릭스 수지는 섬유 스트랜드와의 접착성을 더 향상시키는 등의 목적으로, 그 일부 또는 전부가 변성된 것이어도 무방하다.

- [0113] 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서 특별히 한정되지 않으며, 촉 파이버, 장섬유 펠릿 등에 의한 컴파운드 사출 성형, UD 시트, 직물 시트 등에 의한 프레스 성형, 그 외 필라멘트 와인딩 성형 등 공지의 방법을 채용할 수 있다.
- [0114] 섬유 강화 복합 재료중의 섬유 스트랜드의 함유량에 대해서도 특별히 한정되지 않으며, 섬유의 종류, 형태, 열가소성 매트릭스 수지의 종류 등에 따라 적절히 선택하면 되나, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 대하여 5~70중량%가 바람직하고, 20~60중량%가 보다 바람직하다.
- [0115] 실시예
- [0116] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 여기에 기재한 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 실시예에 나타나는 퍼센트(%), 「부」는 특별히 한정하지 않는 한 「중량%」, 「중량부」를 나타낸다. 각 특성값의 측정은 이하에 나타내는 방법에 기초하여 행하였다.
- [0117] <집속성>
- [0118] 사이즈제 처리된 탄소 섬유 스트랜드를 스텐레스제의 가위를 이용하여 약 5mm의 단섬유로 재단했을 때의 집속 상태(흩어짐 정도)를 아래와 같이 기준으로 육안으로 판정하였다.
- [0119] ○: 단섬유가 재단전과 거의 동일한 상태이며, 집속성이 우수하다.
- [0120] ×: 단섬유가 크게 흩어지거나, 또는 갈라짐이 생겨 집속성이 떨어진다.
- [0121] <개섬성의 평가(경시 전)>
- [0122] 사이즈제 처리된 탄소 섬유 스트랜드(길이: 약 50cm)의 개섬성을 측정 시험기(HANDLE-O-METERHOM-2 다이애이가가쿠 세이키 세이사쿠쇼(주)제, 슬릿폭 5mm)로 측정하였다. 한편, 측정은 10회 실시하고, 그 평균값이 작을수록 개섬성이 양호한 것으로 판단하였다.
- [0123] (판정 기준)
- [0124] ◎: 50g 이하, 탄소 섬유 스트랜드가 특별히 부드럽고 개섬성이 매우 양호
- [0125] ○: 50g 초과 60g 이하, 탄소 섬유 스트랜드가 부드럽고 개섬성이 양호
- [0126] ×: 60g 초과, 탄소 섬유 스트랜드가 딱딱하고 개섬성이 불량
- [0127] <개섬성의 평가(경시 후)>
- [0128] 50℃로 온도 조절한 항온기(피팩트 오븐 PV-110 타바이에스팩 가부시키가이샤제)에 사이즈제 처리된 탄소 섬유 스트랜드(길이: 약 50cm)를 1개월간 방치한 후, 상기 개섬성 측정 방법 및 기준에 의해 평가하였다. 한편, 경시 후의 개섬성이 양호했던 사이즈제는, 섬유속의 경시적인 경화를 억제할 수 있었음을 나타낸다.
- [0129] <섬유용 사이즈제의 불휘발분 시료의 제작>
- [0130] 섬유용 사이즈제 2.0~3.0g을 알루미늄 시트에 평평하게 퍼트리고 적외선 램프 조사 하에서 110℃로 건조하여, 150초간의 휘발분의 변동폭이 0.15%가 되었을 때의 알루미늄 시트 위의 잔분을 섬유용 사이즈제의 불휘발분으로 하였다.
- [0131] <복소 점도와 손실 탄성률>
- [0132] 상기 방법으로 얻어진 섬유용 사이즈제의 불휘발분을 측정 시료로 하여, 레오미터(HAAKE MARS 40, ThermoFisher SCIENTIFIC사제)를 이용하여 복소 점도 및 손실 탄성률에 대해 각각 하기의 조건으로 측정을 실시하였다.
- [0133] 복소 점도: 시료 온도 25℃, 주파수 1Hz, 변형률 0.005
- [0134] 손실 탄성률: 시료 온도를 120℃에서 1분간 유지한 후, 시료 온도 120℃, 주파수 1Hz, 변형률 1
- [0135] 실시예에 사용한 성분은 다음과 같다.
- [0136] [에폭시 수지 (A)]
- [0137] (A1-1): jER(등록상표) 807(미츠비시 케미카루 가부시키가이샤제) 비스페놀 F형 에폭시 수지(에폭시 당량:

160~175g/eq)

- [0138] (A1-2): EPOTOTE(등록상표) YD-128(닛테츠 케미카루&마테리아루 가부시키키가이샤제) 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량: 184~194g/eq)
- [0139] (A1-3): EPOTOTE(등록상표) YD-011(닛테츠 케미카루&마테리아루 가부시키키가이샤) 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량: 440~510g/eq)
- [0140] (A1-4): D.E.R.664U(Olin Corporation제) 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량: 875~955g/eq)
- [0141] (A1-5): jER(등록상표) 4005P(미즈비시 케미카루 가부시키키가이샤제) 비스페놀 F형 에폭시 수지(에폭시 당량: 950~1,200g/eq)
- [0142] (A1-6): jER(등록상표) 4007P(미즈비시 케미카루 가부시키키가이샤제) 비스페놀 F형 에폭시 수지(에폭시 당량: 2,000~2,500g/eq)
- [0143] (A2): jER(등록상표) 157 S70(미즈비시 케미카루 가부시키키가이샤제) 비스페놀 A 노블락형 에폭시 수지(에폭시 당량: 200~220g/eq)
- [0144] (A3): jER(등록상표) 872(미즈비시 케미카루 가부시키키가이샤제) 다이머산형 반고형 에폭시 수지(에폭시 당량: 600~700g/eq)
- [0145] [계면 활성제 (B)]
- [0146] (B-1): 플루로닉(등록상표) P-85(주식회사 ADEKA사제) POEO 폴리에테르
- [0147] (B-2): 플루로닉(등록상표) L-121(주식회사 ADEKA사제) POEO 폴리에테르
- [0148] (B-3): 플루로닉(등록상표) P-103(주식회사 ADEKA사제) POEO 폴리에테르
- [0149] (B-4): 플루로닉(등록상표) F-108(주식회사 ADEKA사제) POEO 폴리에테르
- [0150] (B-5): 에마르겐(등록상표) A-500(카오 가부시키키가이샤제) POE 디스티렌화 페닐에테르
- [0151] (B-6): POE 경화 피마자유 에테르(E050몰)
- [0152] 한편, POEO란, 폴리옥시프로필렌폴리옥시에틸렌을 의미한다.
- [0153] [그 외의 수지]
- [0154] (C-1): 하기에 나타내는 불포화 폴리에스테르 수지(C-1)
- [0155] (C-2): 하기에 나타내는 포화 폴리에스테르 수지(C-2)
- [0156] (C-3): 하기에 나타내는 불포화 폴리에스테르 수지(C-3)
- [0157] (C-4): 하기에 나타내는 포화 폴리에스테르 수지(C-4)
- [0158] (C-5): 리폭시(등록상표) VR-60(쇼와 덴코 가부시키키가이샤제) 비닐에스테르 수지
- [0159] (D-1): 비스페놀 A의 양단에 각 1mol의 프로필렌옥사이드가 부가된 화합물
- [0160] (D-2): 2-에틸헥실스테아레이트
- [0161] [불포화 폴리에스테르(C-1)의 합성]
- [0162] 반응기 내를 질소 가스로 치환하고, 무수 말레산 88부와 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 4몰 부가물 404부를 투입하고, 140℃에서 5시간 반응을 행하여 물을 증류 제거하여, 산값 2.5mgKOH/g의 불포화 폴리에스테르(C-1)을 얻었다. 중량 평균 분자량(Mw)은 3,550이었다.
- [0163] [포화 폴리에스테르 수지(C-2)의 합성]
- [0164] 반응기 안을 질소 가스로 치환하고, 이소프탈산 디메틸 890부, 5-나트륨술포이소프탈산 디메틸 118부, 디에틸렌 글리콜 530부, 아세트산 아연 0.5부 및 삼산화 안티몬 0.5부를 투입하고, 140~220℃에서 5시간 반응을 행하고 240~270℃에서 디에틸렌글리콜을 증류 제거하여, 산값 3.4mgKOH/g의 포화 폴리에스테르 수지(C-2)를 얻었다. 중량 평균 분자량(Mw)은 10,300이었다.

- [0165] [불포화 폴리에스테르수지(C-3)의 합성]
- [0166] 반응기 안을 질소 가스로 치환하고, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 4몰 부가물 690부, 푸말산 154부 및 테트라부톡시타타네이트 0.3부를 투입하고, 170℃에서 8시간 반응을 행하여 물을 증류 제거하여, 산값 3.9mgKOH/g의 불포화 폴리에스테르(C-3)를 얻었다. 중량 평균 분자량(Mw)은 2,120이었다.
- [0167] [포화 폴리에스테르 수지(C-4)의 합성]
- [0168] 반응기 안을 질소 가스로 치환하고, 테레프탈산 200부, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 4몰 부가물 490부, 디에틸렌글리콜 80부, 폴리에틸렌글리콜(평균 분자량 2,000) 370부, 아세트산 아연 0.5부 및 삼산화 안티몬 0.5부를 투입하고, 140~180℃에서 10시간 반응을 행하여, 산값 8.4mgKOH/g의 포화 폴리에스테르 수지(C-4)를 얻었다. 중량 평균 분자량(Mw)은 3,300이었다.
- [0169] 표 1~6에 나타내는 물 이외의 성분을 유화 장치에 투입하고, 60℃에서 교반 하수를 차례대로 가하여 상반전 유화시켜, 불휘발분 농도가 40중량%인 사이즈제 수분산체를 얻었다. 얻어진 사이즈제 수분산체를 물로 희석하여, 불휘발분 농도 3중량%의 사이즈제 희석액을 조제하고, 사이즈제 미처리 탄소 섬유 스트랜드(평균 직경 8μm, 필라멘트수 24,000개)를 침지 및 함침시킨 후, 120℃에서 5분간 열풍 건조하여, 이론 부착량이 1.0%인 사이즈제 처리 탄소 섬유 스트랜드를 얻었다. 본 사이즈제 및 본 스트랜드에 대하여, 상술한 방법에 의해 각 특성값을 평가하였다. 그 결과를 표 1~6에 나타내었다.

표 1

		실시예										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
불휘발성 조성 (중량%)	A1-1	40	40	40	40				35	35	35	
	A1-2					40	40	40				
	A1-3	40										
	A1-4		40			40			35			
	A1-5			40			40			35		
	A1-6				40			40			35	
	A2											
	A3											
	B-1								15	15	15	
	B-2											
	B-3								15	15	15	
	B-4											
	B-5	15	15	15	15	15	15	15				
	B-6											
C-2												
C-5												
D-1												
D-2		5	5	5	5	5	5	5				
에폭시 수지 비율(중량%)		80	80	80	80	80	80	80	70	70	70	
일반식 (1)에서의 R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> 가 수소 원자인 화합물의 비율(중량%)		40	40	80	80	0	40	40	35	70	70	
복소 점도(×10 <sup>2</sup> )(Pa·s)		2.8	7.8	8	31	8.7	9.5	39	4.7	5.2	18	
손실 탄성률(Pa)		1.6	2.8	1.8	3.6	3	2.2	4.5	2.5	1.4	3	
평가 결과	집속성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	개섬성	경시전 평가	18	22.2	26.3	36	24.7	28.9	39.1	18.8	21.9	28
		경시전 판정	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		경시후 평가	21.3	26	29.5	40.1	29.7	33.2	44.1	22.6	24.2	31.6
		경시후 판정	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0170]

표 2

		실시예									
		11	12	13	15	16	17	18	19	20	
불휘발성 조성 (중량%)	A1-1										
	A1-2	35	35	35							
	A1-3						35				
	A1-4	35			35			35			
	A1-5		35			35			35		
	A1-6			35							
	A2				35	35				40	
	A3						35	35	35	40	
	B-1	15	15	15			10	10	10		
	B-2				10	10					
	B-3	15	15	15							
	B-4									20	
	B-5				10	10	10	10	10		
	B-6				10	10	10	10	10		
	C-2										
	C-5										
D-1											
D-2											
에폭시 수지 비율(중량%)		70	70	70	70	70	70	70	70	80	
일반식 (1)에서의 R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> 가 수소 원자인 화합물의 비율(중량%)		0	35	35	0	35	0	0	35	0	
복소 점도( $\times 10^3$ )(Pa · s)		5.3	5.9	21	54	58	6.1	30	33	55	
손실 탄성률(Pa)		2.8	2.2	3.2	8.3	6.8	2.9	10.8	7.9	8.4	
평가 결과	집속성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	개섬성	경시전 평가	20.1	24.5	31.1	41.7	43	28.8	37.2	39.7	40.5
		경시전 판정	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		경시후 평가	24.7	28.6	35	50.2	49.8	34.6	45.3	47.6	52.6
		경시후 판정	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○

[0171]

표 3

		실시예										
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
불휘발성 조성 (중량%)	A1-1											
	A1-2											
	A1-3				70	60	60	60	50	50	10	
	A1-4	35				10			20		40	
	A1-5		35				10			20		
	A1-6			35				10				
	A2											
	A3											
	B-1											
	B-2				15	15	15	15	15	15		
	B-3				15	15	15	15	15	15		
	B-4	10	10	10							30	
	B-5											
	B-6	20	20	20								
	C-2											
C-5												
D-1	35	35	35							20		
D-2												
예폭시 수지 비율(중량%)		35	35	35	70	70	70	70	70	70	50	
일반식 (1)에서의 R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> 가 수소 원자인 화합물의 비율(중량%)		0	35	35	0	0	10	10	0	20	0	
복소 점도( $\times 10^2$ )(Pa · s)		11	12	32	42	59	63	98	82	84	24	
손실 탄성률(Pa)		3.2	2.5	4.3	5.4	9.7	7.6	10.2	11.4	9.4	5.1	
평가 결과	집속성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	개섬성	경시전 평가	20.6	25	28.8	38.8	40.1	42.3	49.7	48.6	49	30.2
		경시전 판정	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		경시후 평가	24	26.5	31.2	46.7	49	50.2	58.9	57.2	56.5	40.1
		경시후 판정	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎

[0172]

표 4

		실시예										
		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	
불휘발성 조성 (중량%)	A1-1				40	40		35				
	A1-2						40		35	20	20	
	A1-3	10	10									
	A1-4			45	15					45		
	A1-5	40				15	15	10	10		45	
	A1-6		40									
	A2											
	A3			25								
	B-1			10	15	15	15	15	15	15	15	
	B-2											
	B-3				15	15	15	15	15	15	15	
	B-4	30	30									
	B-5			10								
	B-6			10								
	C-2				15	15	15	25	25			
C-5									5	5		
D-1	20	20										
D-2												
예폭시 수지 비율(중량%)		50	50	70	60	60	60	50	50	65	65	
일반식 (1)에서의 R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> 가 수소 원자인 화합물의 비율(중량%)		40	40	0	40	55	15	45	10	0	45	
복소 점도( $\times 10^2$ )(Pa · s)		24	84	64	17.2	18.8	20	27	28	27	29	
손실 탄성률(Pa)		3.8	9.7	14.2	4	3.9	4.1	5.8	5.4	6.4	6.1	
평가 결과	집속성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	개섬성	경시전 평가	33.4	46.3	49.3	26.7	29.9	31.2	38.8	40.3	34.6	36.2
		경시전 판정	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		경시후 평가	38.9	52.4	59.1	38.6	39.8	41.3	54	57.8	44	42.5
		경시후 판정	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎

[0173]

표 5

		비교예							
		1	2	3	4	5	6	7	
불휘발성 조성 (중량%)	A1-2	35	35			20			
	A1-3	35	30	35		10	80		
	A1-4			35	70	50		40	
	A3							45	
	B-1	15	15					5	
	B-2			15	15				
	B-3	15	15	15	15				
	B-4					5			
	B-5						10	5	
	B-6					15	10	5	
	C-1								
	C-2		5						
	C-3								
	C-4								
	C-5								
에폭시 수지 비율(중량%)		70	65	70	70	80	80	85	
일반식 (1)에서의 R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> 가 수소 원자인 화합물의 비율(중량%)		0	0	0	0	0	0	0	
복소 점도( $\times 10^2$ )(Pa · s)		0.7	1.1	150	1400	490	1000	84	
손실 탄성률(Pa)		0.4	0.8	13.2	37.8	24.8	24.3	19.5	
평가 결과	집속성	×	×	○	○	○	○	○	
	개섬성	경시전 평가	-	-	58.4	108	84	57.6	54.3
		경시전 판정	-	-	○	×	×	○	○
		경시후 평가	-	-	70.4	140	114	86	87.6
		경시후 판정	-	-	×	×	×	×	×

[0174]

표 6

		비교예						
		8	9	10	11	12	13	
불휘발성 조성 (중량%)	A1-2	35	20	35				
	A1-3		15		20			
	A1-4				15			
	A3							
	B-1	15				100		
	B-2							
	B-3	15	30					
	B-4				30			
	B-5			30				
	B-6						30	
	C-1		35					
	C-2							
	C-3				35			
	C-4			35				
	C-5	35					70	
에폭시 수지 비율(중량%)		35	60	35	35	0	0	
일반식 (1)에서의 R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> 가 수소 원자인 화합물의 비율(중량%)		0	0	0	0	0	0	
복소 점도( $\times 10^2$ )(Pa · s)		37	105	107	134	< 0.1	1500	
손실 탄성률(Pa)		27.6	10.8	4.2	13.7	< 0.1	44.4	
평가 결과	집속성	○	○	○	○	×	○	
	개섬성	경시전 평가	48	54.4	47.3	52.9	-	180
		경시전 판정	◎	○	◎	○	-	×
		경시후 평가	89	98.4	100	89.4	-	310
		경시후 판정	×	×	×	×	-	×

[0175]

[0176]

표 1~6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1~40의 섬유용 사이즈제는 에폭시 수지 (A) 및 계면 활성제 (B) 를 함유하는 섬유용 사이즈제이며, 25℃, 변형률 0.005, 주파수 1Hz에서의 상기 사이즈제의 불휘발분의 복소 점도가  $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이며, 120℃, 변형률 1, 주파수 1Hz에서의 상기 사이즈제의 불휘발분의 손실 탄성률이 1~15Pa이기 때문에, 섬유속의 경시 변화를 억제할 수 있다.

[0177]

한편, 상기 복소 점도가  $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 의 범위에 없는 경우(비교예 3 및 비교예 9~11), 상기 손실 탄성률이 1~15Pa의 범위에 없는 경우(비교예 2, 7 및 8), 상기 복소 점도 및 손실 탄성률이 모두 상기 범위에 없는 경우(비교예 1, 4~6) 및 에폭시 수지 (A)를 포함하지 않는 경우(비교예 12, 13)에는, 집속성이 부족하기 때문에 사이즈제로 사용할 수 없거나, 또는 섬유속의 경시 변화를 억제하는 과제를 해결하지 못하였다.

**산업상 이용가능성**

[0178]

매트릭스 수지를 강화 섬유로 보강한 섬유 강화 복합 재료는, 자동차 용도, 항공·우주 용도, 스포츠·레저 용도, 일반 산업 용도 등에 이용된다. 강화 섬유로서는, 탄소 섬유, 유리 섬유, 세라믹 섬유 등의 각종 무기 섬유, 아라미드 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유 등의 각종 유기 섬유를 들 수 있다.