



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0079769
(43) 공개일자 2016년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/06 (2006.01) B29B 11/10 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 5/06 (2013.01)
B29B 11/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7005753
(22) 출원일자(국제) 2014년10월24일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2016년03월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/078291
(87) 국제공개번호 WO 2015/064485
국제공개일자 2015년05월07일

(30) 우선권주장
JP-P-2013-224131 2013년10월29일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
도레이 카부시카가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
2쵸메 1-1

(72) 발명자
사노, 켄타로
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠
즈이 1515반치 도레이 카부시카가이샤 에히메고쵸
내
이노세, 게이스케
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠
즈이 1515반치 도레이 카부시카가이샤 에히메고쵸
내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **성형 재료, 그의 제조 방법, 및 그것에 이용하는 마스터 배치**

(57) 요약

하기 성분 (A) 내지 (C)의 합계를 100질량부로 하여, 사이징제(s)가 부착된 강화 섬유 (A) 5 내지 50질량부, 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1)을 포함하는 성분 (B) 1 내지 20질량부, 주쇄의 반복 단위 구조 중에 탄소 이외의 원소를 포함하는 열가소성 수지 (C) 30 내지 94 질량부를 포함하는 성형 재료이고, 성분 (A)에 성분 (B)가 함침된 복합 섬유 다발 (D)가 성분 (C)로 피복된 복합체인 성형 재료, 그것을 얻기 위한 제조 방법, 및 그 제조 방법에 적절하게 이용되는 마스터 배치.

(52) CPC특허분류

C08J 3/22 (2013.01)
C08J 5/042 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2013-271329 2013년12월27일 일본(JP)
JP-P-2013-271330 2013년12월27일 일본(JP)

(72) 발명자

이마이, 나오키치

일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠
즈이 1515번치 도레이 카부시기가이샤 에히메교쵸
내

츠치야, 아츠키

일본 4558502 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쵸
9번치 1 도레이 카부시기가이샤 나고야지교쵸 내

명세서

청구범위

청구항 1

하기 성분 (A) 내지 (C)의 합계를 100질량부로 하여,

사이징제(s)가 부착된 강화 섬유 (A) 5 내지 50질량부,

50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1) 또는 50℃에서 고형상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)를 포함하는 성분 (B) 1 내지 20질량부,

주쇄의 반복 단위 구조 중에 탄소 이외의 원소를 포함하는 열가소성 수지 (C) 30 내지 94질량부

를 포함하는 성형 재료이며, 성분 (A)에 성분 (B)가 함침된 복합 섬유 다발 (D)가 성분 (C)로 피복된 복합체인 성형 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 길이가 1 내지 50mm인, 성형 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (A)와 성분 (B)가 성분 (A)/성분 (B)=5/1 내지 3/1(질량비)의 범위 내인, 성형 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B) 중 성분 (B-1) 또는 (B-2)를 20 내지 100질량% 포함하는, 성형 재료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1) 또는 (B-2)가 지방족계 폴리카르보디이미드인, 성형 재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (C)가 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴렌술피드, 폴리아미드, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지인, 성형 재료.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (C)가 카르복실기, 수산기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기를 분자 중에 적어도 1개 갖는 열가소성 수지인, 성형 재료.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A)에 부착된 사이징제(s)가 카르복실기, 수산기, 아미노기 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기를 1분자 내에 2개 이상 갖는 화합물인, 성형 재료.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A)가 탄소 섬유인, 성형 재료.

청구항 10

성분 (A)에 50 내지 300℃의 용융 상태로 성분 (B)를 접촉시키고, 이어서 가열하여 성분 (B)의 공급량의 80 내지 100질량%를 성분 (A)에 함침시킨 복합 섬유 다발 (D)에 성분 (C)을 접촉시켜 복합체를 얻는 공정을

포함하는,

제1항의 성형 재료의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 복합 섬유 다발 (D)에 성분 (C)를 접촉시켜 복합체를 얻은 후에, 1 내지 50mm의 길이로 절단하는 공정을 포함하는, 성형 재료의 제조 방법.

청구항 12

성분 (C)로서 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴렌술퍼드, 폴리아미드, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지를 40 내지 90질량%, 성분 (B')로서 카르보다이미드기를 1분자 내에 2개 이상 갖는 폴리카르보다이미드 화합물을 10 내지 60질량% 포함하여 구성되는 마스터 배치이며, 하기 (i) (ii) 중 어느 하나를 만족하는 마스터 배치를 이용하는 제1항의 성형 재료의 제조 방법.

(i) 성분 (C)에 성분 (B')가 분산된 해도 구조의 모르폴로지이고, 성분 (B')의 분산 입자의 평균 입자 직경이 1 내지 100 μ m이다.

(ii) 성분 (B')가 연속 구조의 모르폴로지이고, 연속상의 평균 두께가 1 내지 100 μ m이다.

청구항 13

성분 (C)로서 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴렌술퍼드, 폴리아미드, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지를 40 내지 90질량%, 성분 (B')로서 카르보다이미드기를 1분자 내에 2개 이상 갖는 폴리카르보다이미드 화합물을 10 내지 60질량% 포함하여 구성되는 마스터 배치이며, 성분 (C)에 성분 (B')가 분산된 해도 구조의 모르폴로지이고, 성분 (B')의 분산 입자의 평균 입자 직경이 1 내지 100 μ m인 마스터 배치.

청구항 14

성분 (C)로서 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴렌술퍼드, 폴리아미드, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지를 40 내지 90질량%, 성분 (B')로서 카르보다이미드기를 1분자 내에 2개 이상 갖는 폴리카르보다이미드 화합물을 10 내지 60질량% 포함하여 구성되는 마스터 배치이며, 성분 (B')가 연속 구조의 모르폴로지이고, 연속상의 평균 두께가 1 내지 100 μ m인 마스터 배치.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 마스터 배치의 표면적(S)에서 차지하는 상기 마스터 배치의 표면에 나타나는 폴리카르보다이미드 화합물 (B')의 면적(Sb)의 노출도(Sb/S)와, 상기 마스터 배치의 부피(V)에서 차지하는 상기 마스터 배치 중의 폴리카르보다이미드 화합물 (B')의 부피(Vb)의 비율(Vb/V)이 다음 식 (1) 및 (2)의 관계를 나타내는, 마스터 배치.

[수 1]

$$(S_b / S) \leq 0.3 \dots (1)$$

[수 2]

$$(S_b / S) < (V_b / V) \dots (2)$$

청구항 16

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 성형 재료, 제10항 내지 제12항 중 어느 한 항의 방법으로 얻어진 성형 재료, 또는 제13항 내지 제15항 중 어느 한 항의 마스터 배치를 이용한 수지 조성물 또는 섬유 강화 수지 조성

물이 성형되어 이루어지는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 강화 섬유 다발에의 수지의 함침성이 양호하고, 제조시의 프로세스 안정성이 우수하고, 우수한 역학 특성을 갖는 성형품을 얻을 수 있는 성형 재료 및 그의 제조 방법, 및 그것을 이용한 성형품, 나아가 고온 성형 프로세스에 있어서 취급성과 보관시의 기능 안정성이 우수한 마스터 배치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 강화 섬유와 열가소성 수지를 포함하는 성형 재료는 경량이고 우수한 역학 특성을 갖기 때문에, 스포츠 용품 용도, 항공 우주 용도 및 일반 산업 용도에 널리 이용되고 있다. 이들 성형 재료에 사용되는 강화 섬유는 그 사용 용도에 따라 다양한 형태로 성형품을 강화하고 있다. 이들 강화 섬유에는 알루미늄 섬유나 스테인리스 섬유 등의 금속 섬유, 아라미드 섬유나 PBO 섬유 등의 유기 섬유, 및 실리콘 카바이드 섬유 등의 무기 섬유나 탄소 섬유 등이 사용되고 있지만, 비강도, 비강성 및 경량성의 밸런스의 관점에서 탄소 섬유가 적합하고, 그 중에서 도 폴리아크릴로니트릴계 탄소 섬유가 적절하게 이용된다.

[0003] 또한, 연속한 강화 섬유 다발과 열가소성 수지를 매트릭스로 하는 성형 재료로서 열가소성의 프리프레그, 안, 유리 매트(GMT) 등 다종다양한 형태가 공지이다. 이러한 성형 재료는 열가소성 수지의 특성을 살려 성형을 쉽게 하고, 열경화성 수지와 같은 저장의 부하를 필요로 하지 않고, 또한 얻어지는 성형품의 인성이 높고, 리사이클성이 우수하다는 특징이 있다. 특히 펠릿상으로 가공한 성형 재료는 사출 성형이나 스탬핑 성형 등의 경제성, 생산성이 우수한 성형법에 적용할 수 있고, 공업 재료로서 유용하다.

[0004] 그러나, 성형 재료를 제조하는 과정에서 열가소성 수지를 연속한 강화 섬유 다발에 함침시키기 위해서는 경제성, 생산성의 면에서 문제가 있어 그다지 널리 이용되지 않는 것이 현 상황이다. 예를 들어 수지의 용융 점도가 높을수록 강화 섬유 다발에의 함침은 어렵다고 여겨지는 것은 잘 알려져 있다. 인성이나 신도 등의 역학 특성이 우수한 열가소성 수지는 특히 고분자량체이고, 열경화성 수지에 비하여 점도가 높고, 또한 프로세스 온도도 보다 고온을 필요로 하기 때문에, 성형 재료를 용이하고, 생산성 높게 제조하는 것에는 부적합하였다.

[0005] 한편, 함침의 용이함으로부터 저분자량의, 즉 저점도의 열가소성 수지를 매트릭스 수지에 이용하면, 얻어지는 성형품의 역학 특성이 대폭 저하된다는 문제가 있다.

[0006] 특허문헌 1에는 저분자량의 열가소성 중합체와 연속한 강화 섬유를 포함하는 복합체에 고분자량의 열가소성 수지가 접하도록 배치되어 이루어지는 성형 재료가 개시되어 있다.

[0007] 이 성형 재료에서는 연속한 강화 섬유 다발에의 함침에는 저분자량체, 매트릭스 수지에는 고분자량체를 구분지어 사용함으로써, 경제성, 생산성과 역학 특성의 양립을 도모하고 있다. 또한, 이 성형 재료를 사출 성형법에 의한 성형을 행하면, 성형시의 재료 가소화의 단계에서 강화 섬유의 파손을 최소한으로 억제하면서 매트릭스 수지와 용이하게 혼합되고, 섬유의 분산성이 우수한 성형품을 제조할 수 있다. 따라서, 얻어진 성형품은 강화 섬유의 섬유 길이를 종래보다도 올릴 수 있고, 양호한 역학 특성과 우수한 외관 품질을 겸비할 수 있다.

[0008] 그러나, 최근 섬유 강화 복합 재료의 주목도가 커지고, 또한 용도도 여러 방면으로 세분화되게 됨으로써, 보다 성형성, 취급성, 얻어지는 성형품의 역학 특성이 우수한 성형 재료가 요구되게 되고, 또한 공업적으로도 보다 높은 경제성, 생산성이 필요하게 되었다. 예를 들어 저분자량체의 함침성을 보다 높임으로써, 공정상의 부하를 저감하거나, 내열성을 보다 높인 성형 재료를 제안하거나, 성형시의 섬유 분산성을 보다 향상시킴으로써 섬유 길이를 더 올려 역학 특성을 높이거나, 표면 외관의 한층 더한 향상을 도모하는 등, 다종다양한 기술 개발이 필요하게 되었다.

[0009] 특허문헌 2에는 폴리아릴렌술피드 예비 중합체와 연속한 강화 섬유를 포함하는 복합체에 고분자량의 열가소성 수지가 접하도록 배치되어 이루어지는 성형 재료가 개시되어 있다. 폴리아릴렌술피드 예비 중합체는 강화 섬유 다발에 용이하게 함침하기 때문에 성형 재료의 생산성을 높이고, 또한 성형 공정에 있어서 매트릭스 수지에 용이하게 분산 또는 상용함으로써 강화 섬유의 성형품에의 분산을 높이는 우수한 재료이다. 그러나, 폴리아릴렌술피드 예비 중합체는 용융 온도가 200 내지 260℃ 정도로 고온이고, 강화 섬유에의 함침에는 200℃ 이상의 고온이 필요하였다. 함침 온도가 200℃ 이상의 고온이 된 경우, 함침 공정에 있어서 강화 섬유 보풀이 발생하기 쉬운 경우가 있고, 보풀에 의한 실 끊어짐이나 보풀의 제거 때문에 생산성을 떨어뜨리는 경우가 있었다. 이 성

형 재료의 생산성 향상을 위해서는 폴리아릴렌술피드 예비 중합체를 대신하는 용융 온도가 낮은 물질을 사용하는 것이 하나의 방법으로서 생각된다.

- [0010] 특허문헌 3에는 특정 조건을 만족하는 에폭시 수지를 가열 용융하여 강화 섬유 다발에 함침한 강화 섬유 다발에 열가소성 수지가 접착되어 있는 성형 재료가 개시되어 있다. 개시되어 있는 에폭시 수지는 용융 온도가 비교적 낮고, 강화 섬유에 150℃ 정도에서 함침하고, 특허문헌 2의 기술과 비교하면 생산성의 개량이 이루어져 있다. 그러나, 성형 재료를 성형하여 얻어지는 성형품의 역학 특성은 충분하지 않고, 생산성과 높은 역학 특성을 양립하는 성형 재료의 개발이 요구되고 있었다.
- [0011] 또한, 특히 매트릭스 수지 중에서도 내열성이 높은 수지, 예를 들어 유리 전이 온도가 140℃ 이상인 폴리카르보네이트나 슈퍼 엔지니어링 플라스틱으로 분류되는 내열성이 매우 높은 열가소성 수지가, 자동차 분야에서는 차체 경량화의 목적으로서 금속의 대체 재료에 사용되고, 전기·전자 분야에서는 환경면에서 납 프리 뿔납의 사용이 많아지고, 뿔납을 용융시키기 위해서 보다 고온이 필요해지고, 그 결과 사용하는 수지 재료에는 보다 엄격한 내열성이 요구되는 경우가 많아진 점에서 사용되는 기회가 증가하고 있다.
- [0012] 내열성 수지의 사용이 넓어지는 한편, 이들 수지를 성형하는 경우, 당연히 높은 프로세스 온도가 필요하고, 이러한 프로세스에 있어서도 작업성이나 취급성이 양호한 성형 재료가 필요하게 되었다.
- [0013] 특허문헌 2에는 폴리아릴렌술피드 예비 중합체와 연속한 강화 섬유를 포함하는 복합체에 고분자량의 열가소성 수지가 접하도록 배치되어 이루어지는 성형 재료가 개시되어 있다. 폴리아릴렌술피드 예비 중합체는 강화 섬유 다발에 용이하게 함침하기 때문에 성형 재료의 생산성을 높이고, 또한 성형 공정에 있어서 매트릭스 수지에 용이하게 분산 또는 상용함으로써 강화 섬유의 성형품에의 분산을 높이는 우수한 재료이다. 그러나, 강화 섬유와 매트릭스 수지의 계면 강도의 점에서는 과제가 남고, 한층더 역학 특성의 향상이 요망되고 있었다.
- [0014] 또한, 이들 성형 재료에 이용하는 마스터 배치는 강도, 충격, 난연, 착색 등의 기능 부여를 위한 첨가제를 미리 수지에 배합하고, 매트릭스 수지에 소량 배합하는 것만으로 기능 발현시키는 것이 가능한 성형 재료이다. 첨가제의 대부분은 분말 형상이나 잔 플레이크 형상이기 때문에 취급성이 어려운 것이 많고, 사용시에는 마스터 배치화한 쪽이 취급성이 용이하기 때문에, 수지의 개질이나 기능성 부여에 폭넓게 이용되고 있다.
- [0015] 최근에는 매트릭스 수지 중에서도 내열성이 높은 수지, 예를 들어 유리 전이 온도가 140℃ 이상인 폴리카르보네이트나 슈퍼 엔지니어링 플라스틱으로 분류되는 내열성이 매우 높은 열가소성 수지가, 자동차 분야에서는 차체 경량화의 목적으로서 금속의 대체 재료에 사용되고, 전기·전자 분야에서는 환경면에서 납 프리 뿔납의 사용이 많아지고, 뿔납을 용융시키기 위해서 보다 고온이 필요해지고, 그 결과 사용하는 수지 재료에는 보다 엄격한 내열성이 요구되는 경우가 많아진 점에서 사용되는 기회가 증가하고 있다.
- [0016] 내열성 수지의 사용이 넓어지는 한편, 이 수지를 성형하는 경우, 당연히 높은 프로세스 온도가 필요하고, 이러한 프로세스에 있어서도 작업성이나 취급성이 양호한 마스터 배치가 필요해진다.
- [0017] 예를 들어 열가소성 수지와 강화 섬유를 포함하는 섬유 강화 열가소성 수지는 경량성과 역학 특성의 밸런스가 우수한 점에서, 항공기나 자동차, 선박 등의 구조용 부재, 전기·전자 기기 하우징이나 스포츠 용도, 건축재 등의 공업 재료로서 폭넓게 이용되고 있지만, 한층 더한 내열성 요구로부터 고온에서도 매트릭스 수지의 개질이나 기능성 부여, 강화 섬유와의 접착성 개선이 가능한 마스터 배치가 요구되고 있다.
- [0018] 특허문헌 4에는 폴리에스테르에 카르보디이미드 화합물을 포함하는 말단 밀봉제가 첨가되고, 압출기에 의해 용융 혼련된 마스터 펠릿이 개시되어 있다. 이 마스터 펠릿은 폴리에스테르 이외의 수지에 대해서는 매트릭스 수지가 상이하기 때문에 마스터 배치로서는 적용에는 큰 제한이 있었다.
- [0019] 한편, 특허문헌 5 및 특허문헌 6에는 폴리페닐렌술피드에 카르보디이미드 화합물을 첨가한 마스터 배치를 이용한 수지 조성물 및 섬유가 개시되어 있다. 이들 문헌에 기재되어 있는 마스터 배치는, 카르보디이미드 화합물의 마스터 배치 중에서의 존재 상태에 관한 기재는 없고 단순히 카르보디이미드 화합물을 첨가한 것만으로는, 일단 개봉한 주머니 내에서 보관하면 카르보디이미드 화합물이 흡수되어 목적으로 하는 기능 발현이 저하되는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0020] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평10-138379호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-231291호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2012-57277호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2013-49790호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 평5-86291호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 평10-251918호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 본 발명은 종래 기술이 갖는 문제점을 감안하여, 200℃ 이하에서 강화 섬유 다발에의 함침성이 양호하고, 높은 생산성을 달성할 수 있는 성형 재료로서, 고 역학 특성의 성형품을 제조할 수 있는 성형 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 고 역학 특성의 성형품을 제조할 수 있는 성형 재료로서, 내블로킹성이 우수하고, 취급성이 우수한 성형 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 나아가, 특히 300℃ 이상의 고온 성형 프로세스에 있어서 취급성의 향상 및 보관시의 기능 안정성이 우수한 마스터 배치를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 상기 과제를 해결할 수 있는 다음의 성형 재료 및 그의 제조 방법을 발명하기에 이르렀다. 또한, 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 특정한 조성에서 얻어진 마스터 배치의 모르폴로지를 제어함으로써, 고온 성형 프로세스에 있어서도 블로킹이나 브리징의 발생을 억제하고, 보관시의 기능 안정성도 우수한 것을 알아내고, 본 발명의 마스터 배치를 완성시키기에 이르렀다.

[0023] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 성형 재료는 다음의 구성을 갖는다. 즉, 하기 성분 (A) 내지 (C)의 합계를 100질량부로 하여,

[0024] 사이징제(s)가 부착된 강화 섬유 (A) 5 내지 50질량부,

[0025] 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1) 또는 50℃에서 고형상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)를 포함하는 성분 (B) 1 내지 20질량부,

[0026] 주쇄의 반복 단위 구조 중에 탄소 이외의 원소를 포함하는 열가소성 수지 (C) 30 내지 94질량부

[0027] 를 포함하는 성형 재료이며, 성분 (A)에 성분 (B)가 함침된 복합 섬유 다발 (D)가 성분 (C)로 피복된 복합체인 성형 재료이다.

[0028] 또한, 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은 다음의 어느 하나의 구성을 갖는다.

[0029] · 성분 (A)에 50 내지 300℃의 용융 상태로 성분 (B)를 접촉시키고, 이어서 가열하여 성분 (B)의 공급량의 80 내지 100질량%를 성분 (A)에 함침시킨 복합 섬유 다발 (D)에 성분 (C)을 접촉시켜 복합체를 얻는 공정을 포함하는, 상기 성형 재료의 제조 방법.

[0030] · 상기 성형 재료의 제조 방법에 있어서, 성분 (C)로서 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리아미드, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지를 40 내지 90질량%, 성분 (B')로서 카르보디이미드기를 1분자 내에 2개 이상 갖는 폴리카르보디이미드 화합물을 10 내지 60질량% 포함하여 구성되는 마스터 배치이며, 하기 (i) (ii) 중 어느 하나를 만족하는 마스터 배치를 이용하는 성형 재료의 제조 방법.

[0031] (i) 성분 (C)에 성분 (B')가 분산된 해도 구조의 모르폴로지이고, 성분 (B')의 분산 입자의 평균 입자 직경이 1 내지 100 μm 이다.

[0032] (ii) 성분 (B')가 연속 구조의 모르폴로지이고, 연속상의 평균 두께가 1 내지 100 μm 이다.

- [0033] 또한, 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 마스터 배치는 다음의 어느 하나의 구성을 갖는다.
- [0034] · 성분 (C)로서 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리아미드, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르 이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지를 40 내지 90질량%, 성분 (B')로서 카르보다이미드기를 1분자 내에 2개 이상 갖는 폴리카르보다이미드 화합물을 10 내지 60질량% 포함하여 구성되는 마스터 배치이며, 성분 (C)에 성분 (B')가 분산된 해도 구조의 모르폴로지이고, 성분 (B')의 분산 입자의 평균 입자 직경이 1 내지 100 μm 인 마스터 배치.
- [0035] · 성분 (C)로서 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리아미드, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르 이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지를 40 내지 90질량%, 성분 (B')로서 카르보다이미드기를 1분자 내에 2개 이상 갖는 폴리카르보다이미드 화합물을 10 내지 60질량% 포함하여 구성되는 마스터 배치이며, 성분 (B')가 연속 구조의 모르폴로지이고, 연속상의 평균 두께가 1 내지 100 μm 인 마스터 배치.
- [0036] 또한, 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 성형품은 다음의 구성을 갖는다. 즉, 상기한 성형 재료, 상기한 방법으로 얻어진 성형 재료, 또는 상기한 마스터 배치를 이용한 수지 조성물 또는 섬유 강화 수지 조성물이 성형되어 이루어지는 성형체이다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명의 성형 재료는 제조시에 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서도 강화 섬유 다발에의 함침성이 양호하고, 높은 생산성을 달성할 수 있다. 또한, 본 발명의 성형 재료를 성형한 성형품은 매우 높은 역학 특성을 갖는다.
- [0038] 또한, 본 발명의 성형 재료는 내블로킹성이 우수하고, 취급성이 우수하다. 또한, 본 발명의 성형 재료를 성형한 성형품은 매우 높은 역학 특성을 갖는다.
- [0039] 그리고, 본 발명의 마스터 배치는 고온 성형 프로세스에 있어서 취급성이 우수하고, 보관시에 발생하는 흡수·흡습에 의한 기능 저하를 억제하는 것이 가능하다.
- [0040] 또한, 본 발명의 마스터 배치에서는 첨가제의 농도를 고농도화하는 것도 가능하고, 마스터 배치를 이용한 수지 조성물이나 섬유 강화 수지 조성물에 있어서 첨가제의 함유 농도 조정 범위가 넓다.
- [0041] 본 발명을 이용하여 성형된 성형품은 전기·전자 기기, OA 기기, 가전 기기 또는 자동차의 부품, 내부 부재 및 하우징 등의 각종 부품·부재에 매우 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 본 발명에서 얻어지는 복합 섬유 다발의 횡단면 형태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 성형 재료의 바람직한 중단면 형태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 성형 재료의 바람직한 중단면 형태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 성형 재료의 바람직한 중단면 형태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 성형 재료의 바람직한 중단면 형태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 6은 본 발명의 성형 재료가 바람직한 횡단면 형태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 7은 본 발명의 성형 재료가 바람직한 횡단면 형태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 8은 본 발명의 성형 재료가 바람직한 횡단면 형태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 9는 본 발명의 성형 재료가 바람직한 횡단면 형태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 10은 본 발명에 따른 성형 재료 또는 마스터 배치의 내블로킹성의 측정 방법을 설명하기 위한 모식도이고, (a) 메스실린더 내에 계량한 성형 재료 또는 마스터 배치를 투입한 상태를 나타내는 모식도, (b) 추를 얹고, 성형 재료 또는 마스터 배치에 하중을 부하한 상태를 나타내는 모식도, (c) 추를 빼고, 내블로킹성의 측정 개시 전의 상태를 나타내는 모식도, (d) 메스실린더를 반전시키고, 내블로킹성의 측정 개시 직후의 상태를 나타내는 모식도이다.

도 11은 제1 실시 형태에 따른 마스터 배치의 모르폴로지의 모식도이다.

도 12는 제2 실시 형태에 관한 마스터 배치의 모르폴로지의 모식도이다.

도 13은 본 발명에 따른 마스터 배치의 흐름 시간의 측정 방법을 설명하기 위한 모식도이고, (a) 흐름 시간의 측정 개시 전의 상태를 나타내는 모식도, (b) 흐름 시간의 측정 개시 직후의 상태를 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 먼저, 본 발명의 성형 재료에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0044] 본 발명의 성형 재료는 하기 성분 (A) 내지 (C)의 합계를 100질량부로 하여, 사이징제(s)가 부착된 강화 섬유 (A) 5 내지 50질량부, 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1) 또는 50℃에서 고형상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)를 포함하는 성분 (B) 1 내지 20질량부, 주쇄의 반복 단위 구조 중에 탄소 이외의 원소를 포함하는 열가소성 수지 (C) 30 내지 94질량부를 포함하며, 성분 (A)에 성분 (B)가 함침된 복합 섬유 다발 (D)가 성분 (C)로 피복된 복합체이다. 먼저, 이들 구성 요소에 대하여 설명한다.
- [0045] 또한, 본 발명에 있어서 복합 섬유 다발 (D)란 강화 섬유 (A)에 성분 (B)(이하 피함침제라고도 함)가 함침된 것을 말한다.
- [0046] 본 발명에 이용되는 성분 (A)를 구성하는 강화 섬유로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 알루미늄 섬유, 탄화 규소 섬유, 보론 섬유, 금속 섬유, PBO 섬유, 고강력 폴리에틸렌 섬유 등의 고강도, 고탄성을 섬유를 사용할 수 있고, 이들은 1종 또는 2종 이상을 병용하여도 된다. 그 중에서도 PAN계, 피치계, 레이온계 등의 탄소 섬유가 역학 특성의 향상, 성형품의 경량화 효과의 관점에서 바람직하고, 얻어지는 성형품의 강도와 탄성률의 밸런스의 관점에서 PAN계 탄소 섬유가 더욱 바람직하다. 또한, 도전성을 부여하는 목적에서는 니켈이나 구리나 이테르븀 등의 금속을 피복한 강화 섬유를 이용할 수도 있다.
- [0047] 또한, 탄소 섬유로서는 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 섬유 표면의 산소(O)와 탄소(C)의 원자수의 비인 표면 산소 농도비[O/C]가 0.05 내지 0.5인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.08 내지 0.4이고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.3이다. 표면 산소 농도비가 0.05 이상인 것에 의해, 탄소 섬유 표면의 관능기량을 확보할 수 있고, 열가소성 수지와 보다 견고한 접착을 얻을 수 있다. 또한, 표면 산소 농도비의 상한에는 특별히 제한은 없지만, 탄소 섬유의 취급성, 생산성의 밸런스로부터 일반적으로 0.5 이하로 하는 것을 예시할 수 있다.
- [0048] 탄소 섬유의 표면 산소 농도비는 X선 광전자 분광법에 의해 다음 수순에 따라 구하는 것이다. 먼저, 용제로 탄소 섬유 표면에 부착되어 있는 사이징제 등을 제거한 탄소 섬유 다발을 20mm로 커팅하여 구리제 시료 지지대에 펴서 배열한 후, X선원으로서 AlK $\alpha_{1,2}$ 를 이용하고, 시료 챔버 안을 1×10^8 Torr로 유지한다. 측정시의 대전에 수반하는 피크의 보정값으로서 C_{1s}의 주피크의 운동 에너지 값(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.
- [0049] 여기서, 표면 산소 농도비란, 상기 O_{1s} 피크 면적과 C_{1s} 피크 면적의 비로부터 장치 고유의 감도 보정값을 이용하여 원자수비로서 산출한다. X선 광전자 분광법 장치로서 고쿠사이텐키사 제조 모델 ES-200을 이용하는 경우에는 감도 보정값을 1.74로 한다.
- [0050] 표면 산소 농도비[O/C]를 0.05 내지 0.5로 제어하는 수단으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 전해 산화 처리, 약액 산화 처리 및 기상 산화 처리 등의 방법을 취할 수 있고, 그 중에서 전해 산화 처리가 바람직하다.
- [0051] 또한, 강화 섬유의 평균 섬유 직경은 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 성형품의 역학 특성과 표면 외관의 관점에서 1 내지 20 μ m의 범위 내인 것이 바람직하고, 3 내지 15 μ m의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 강화 섬유 다발의 단섬유 수에는 특별히 제한은 없고, 100 내지 350,000개의 범위 내에서 사용할 수 있고, 특히 1,000 내지 250,000개의 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 따르면, 단섬유 수가 많은 강화 섬유 다발이어도 충분히 함침된 복합 섬유 다발을 얻을 수 있기 때문에 20,000 내지 100,000개의 범위에서 사용하는 것이 생산성의 관점에서도 바람직하다.
- [0053] 또한, 성분 (A)는 사이징제(s)가 부착되어 있는 것이 필요하다. 사이징제(s)가 부착되어 있음으로써, 집속성,

내굴곡성이나 내찰과성을 개량하고, 성분 (B)의 함침 공정에 있어서 보풀, 실 끊어짐의 발생을 억제할 수 있고, 생산성을 향상시킬 수 있다. 특히, 탄소 섬유인 경우, 사이징제를 부여함으로써, 탄소 섬유 표면의 관능기 등의 표면 특성에 적합하게 하여 접착성 및 콤퍼짓 종합 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0054] 사이징제의 부착량은 특별히 한정하지 않지만, 강화 섬유만의 질량에 대하여 0.01 내지 10질량%가 바람직하고, 0.05 내지 5질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.1 내지 2질량% 부여하는 것이 더욱 바람직하다. 0.01질량% 미만에서는 접착성 향상 효과가 드러나기 어렵고, 10질량%를 초과하는 부착량에서는 성분 (B)의 함침성에 영향을 미치고, 성형품의 물성을 저하시키는 경우가 있다.
- [0055] 또한, 사이징제의 질량은 성분 (B)의 질량 1에 대하여 0.001 내지 0.5인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.1이고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.05이다. 사이징제의 질량을 이 범위 내에서 이용함으로써, 계면 접착성, 섬유 분산성, 기계 특성을 밸런스 좋게 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0056] 사이징제(s)로서는 성분 (B)의 함침 공정에 있어서 보풀, 실 끊어짐의 발생을 억제할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않지만, 강화 섬유와 매트릭스 수지의 접착성을 높이는 관점에서 카르복실기, 수산기, 아미노기 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 상기 관능기는 1분자 중에 2종류 이상이 혼재하여도 되고, 1종의 관능기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물을 2종류 이상 병용하여도 된다. 사이징제(s)는 지방족 화합물인 것이 바람직하다. 사이징제(s)를 지방족 화합물로 함으로써, 성분 (A) 및 성분 (B)와의 친화성이 높아지기 때문에 역학 특성이 우수한 성형품이 얻어지므로 바람직하다.
- [0057] 사이징제(s)의 구체예로서는 다관능 에폭시 수지, 아크릴산계 중합체, 다가 알코올, 폴리에틸렌이민 등을 들 수 있고, 특히 성분 (A)의 표면 관능기나 성분 (B)의 양쪽과의 반응성이 높은 다관능 에폭시 수지가 바람직하다.
- [0058] 다관능 에폭시 수지로서는 3관능 이상의 지방족 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 지방 카르보디이미드 화합물과의 친화성의 관점에서 3관능 이상의 지방족 에폭시 수지가 바람직하다. 또한, 3관능 이상의 지방족 에폭시 수지란, 1분자 중에 에폭시기를 3개 이상 갖는 지방족 에폭시 수지를 의미한다.
- [0059] 3관능 이상의 지방족 에폭시 수지의 구체예로서는 예를 들어 글리세롤트리글리시딜에테르, 디글리세롤폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르, 소르비톨폴리글리시딜에테르, 아라비톨폴리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨폴리글리시딜에테르 등의 지방족 다가 알코올의 폴리글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 이들 지방족 에폭시 수지 중에서도 반응성이 높은 에폭시기를 1분자 중에 많이 포함하고, 또한 수용성이 높고, 강화 섬유 (A)에의 도포가 용이한 점에서, 글리세롤트리글리시딜에테르, 디글리세롤폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르가 본 발명에서는 바람직하게 이용된다.
- [0060] 아크릴산계 중합체로서는 아크릴산, 메타크릴산 및 말레산의 중합체로서, 1분자 중에 카르복실기를 3개 이상 함유하는 중합체의 총칭이다. 구체적으로는 폴리아크릴산, 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체, 아크릴산과 말레산의 공중합체, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 또한, 아크릴산계 중합체는 상기 관능기의 수가 1분자 중에 3개 이상이 되는 한, 카르복실기를 알칼리로 부분적으로 중화한(즉, 카르복실산염으로 한) 것이어도 된다. 상기 알칼리로서는 예를 들어 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물, 수산화암모늄 등을 들 수 있다. 아크릴산계 중합체로서는 카르복실기를 1분자 중에 보다 많이 포함하는 폴리아크릴산이 바람직하게 이용된다.
- [0061] 다가 알코올의 구체예로서는 폴리비닐알코올, 글리세롤, 디글리세롤, 폴리글리세롤, 소르비톨, 아라비톨, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다. 그 중에서도 수산기를 1분자 중에 보다 많이 포함하는 폴리비닐알코올이 바람직하게 이용된다.
- [0062] 폴리에틸렌이민으로서의 에틸렌이민을 개환 중합하여 얻어지는 1급, 2급, 3급 아미노기에 의한 분지 구조를 갖는 폴리아민을 들 수 있고, 그 중에서도 아미노기를 1분자 중에 보다 많이 포함하는 폴리에틸렌이민이 바람직하게 이용된다.
- [0063] 사이징제(s)는 그의 질량 평균 분자량을 1분자 중의 상기 관능기의 수(카르복실기, 수산기, 아미노기 및 에폭시기의 총수)로 나눈 값이 40 내지 150인 것이 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써, 강화 섬유 (A)의 표면 관능기나 성분 (B)의 관능기와의 반응점의 밀도를 보다 균일하게 할 수 있고, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 굽힘 강도와 같은 역학 특성을 보다 높일 수 있다.

- [0064] 사이징제(s)의 부여 수단으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 롤러를 통하여 사이징액에 침지하는 방법, 사이징액이 부착된 롤러에 접하는 방법, 사이징액을 안개 상태로 하여 분사하는 방법 등이 있다. 또한, 배치식, 연속식 어느 것이어도 되지만, 생산성이 좋아 변동을 작게 할 수 있는 연속식이 바람직하다. 이때, 강화 섬유에 대한 사이징제 유효 성분의 부착량이 적정 범위 내에서 균일하게 부착되도록 사이징액 농도, 온도, 사조 장력 등을 컨트롤하는 것이 바람직하다. 또한, 사이징제 부여시에 강화 섬유를 초음파로 가진시키는 것은 보다 바람직하다.
- [0065] 건조 온도와 건조 시간은 화합물의 부착량에 따라 조정해야 하지만, 사이징제의 부여에 이용하는 용매의 완전한 제거, 건조에 필요로 하는 시간을 짧게 하고, 한편 사이징제의 열 열화를 방지하고, 사이징제가 부착된 강화 섬유 (A)가 단단해져서 다발의 확장성이 악화되는 것을 방지하는 관점에서, 건조 온도는 150℃ 이상 350℃ 이하인 것이 바람직하고, 180℃ 이상 250℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0066] 사이징제의 부여에 사용하는 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 아세톤 등을 들 수 있지만, 취급이 용이하고 방재의 관점에서 물이 바람직하다. 따라서, 물에 불용 또는 난용의 화합물을 사이징제로서 이용하는 경우에는 유화제, 계면 활성제를 첨가하고, 수분산하여 이용하는 것이 좋다. 구체적으로는 유화제, 계면 활성제로서는 스티렌-무수말레산 공중합체, 올레핀-무수말레산 공중합체, 나프탈렌술폰산염의 포르말린 축합물, 폴리아크릴산 소다 등의 음이온계 유화제, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐이미다졸린 등의 양이온계 유화제, 노닐페놀에틸렌옥시드 부가물, 폴리비닐알코올, 폴리옥시에틸렌에테르에스테르 공중합체, 소르비탄에스테르에틸옥사이드 부가물 등의 비이온계 유화제 등을 이용할 수 있지만, 상호 작용이 작은 비이온계 유화제가 다관능 화합물의 접착성 효과를 저해하기 어려우므로 바람직하다.
- [0067] 여기서, 성분 (A)의 함유량은 성분 (A) 내지 (C)의 합계를 100질량부로 하여 5 내지 50질량부인 것이 필요하다. 바람직하게는 10 내지 40질량부이고, 보다 바람직하게는 13 내지 33질량부이다. 성분 (A)를 이 범위 내에서 이용함으로써, 성형 재료를 성형 가공하여 얻어지는 성형품의 역학 특성이 높고, 성형 가공시의 유동성도 충분해 지므로 바람직하다.
- [0068] 성분 (B)는 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1) 또는 50℃에서 고형상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)를 포함하는 것이다.
- [0069] 여기서 말하는 50℃에서 액상이란, 50℃에서 충분히 유동성을 갖고 있는 상태이고, 여기서 말하는 50℃에서 고형상이란, 50℃에서 유동성을 갖지 않는 상태이다.
- [0070] 유동성의 유무의 관점으로서 용융 점도가 지표가 된다. 본 발명에서는 점탄성 측정기를 이용하고, 40mm의 패럴렐 플레이트에서 0.5Hz로 50℃에서의 용융 점도 측정을 하였을 때의 점도가 10000Pa·s 이하인 경우에 충분히 유동성을 갖고 있고, 50℃에서 액체로 판정하고, 한편 이러한 점도가 10000Pa·s를 초과하는 경우에 유동성을 갖지 않고, 50℃에서 고형상으로 판정한다.
- [0071] 또한, 50℃에서 액상이기 위해서는 융점 또는 연화점은 50℃보다도 낮은 것이 필요하고, 융점 또는 연화점이 50℃ 이상인 화합물은 50℃에서 액상이 아니라고 하여도 된다. 또한, 50℃에서 고형상이기 위해서는 융점 또는 연화점은 50℃보다도 높은 것이 바람직하다.
- [0072] 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1) 또는 (B-2)로서는 지방족계 폴리카르보디이미드, 방향족계 폴리카르보디이미드를 들 수 있다.
- [0073] 지방족계 폴리카르보디이미드란, 화학식 $-N=C=N-R_1-$ (식 중, R_1 은 시클로헥실렌 등의 지환식 화합물의 2가의 유기기, 또는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 메틸에틸렌 등의 지방족 화합물의 2가의 유기기, 크실릴렌 등의 질소 원자와 결합한 탄소 원자가 불포화 결합을 갖지 않는 2가의 유기기를 나타냄)로 표시되는 반복 단위를 주요 구성 단위로 하는, 바람직하게는 당해 반복 단위를 70몰% 이상, 보다 바람직하게는 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 95몰% 이상 함유하는 단독 중합체 또는 공중합체이다.
- [0074] 방향족계 폴리카르보디이미드란, 화학식 $-N=C=N-R_2-$ (식 중, R_2 는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센 등의 환상 불포화 화합물의 2가의 유기기를 나타냄)로 표시되는 반복 단위를 주요 구성 단위로 하는, 바람직하게는 당해 반복 단위를 70몰% 이상, 보다 바람직하게는 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 95몰% 이상 함유하는 단독 중합체 또는 공중합체이다.
- [0075] 지방족계 폴리카르보디이미드와 방향족계 폴리카르보디이미드는 구조가 유사하지만, 화학식 $-N=C=N-$ 로 표시되는

카르보다이미드기의 반응성이 크게 상이하다. 카르보다이미드기 주변의 치환기에 의한 입체 장애의 효과도 있기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 일반적으로는 공명 안정화 효과가 있기 때문에 방향족계 폴리카르보다이미드는 지방족 폴리카르보다이미드보다도 반응성이 떨어지는 것이 알려져 있다. 본 발명에 있어서는 열가소성 수지 (C)와의 반응성의 관점에서 폴리카르보다이미드 화합물 (B-1) 또는 (B-2)로서 지방족계 폴리카르보다이미드가 바람직하게 이용된다.

- [0076] 한편, 성분 (B)의 용융 안정성의 관점에서는 폴리카르보다이미드 화합물 (B-1) 또는 (B-2)로서 방향족계 폴리카르보다이미드가 바람직하게 이용된다. 물론, 지방족계 폴리카르보다이미드와 방향족계 폴리카르보다이미드를 혼합하여 이용할 수도 있다. 이 경우, 혼합비는 열가소성 수지 (C)와의 반응성과 성분 (B)의 용융 안정성의 균형을 잡아 적절히 선택할 수 있다.
- [0077] 성분 (B)에는 50℃에서 액상인 폴리카르보다이미드 화합물 (B-1) 또는 50℃에서 고형상인 폴리카르보다이미드 화합물 (B-2)를 포함할 필요가 있다.
- [0078] 성분 (B)에 50℃에서 액상인 폴리카르보다이미드 화합물 (B-1)을 포함하는 경우, 성분 (B)의 용융 점도를 상대적으로 낮게 할 수 있고, 성분 (B)를 강화 섬유 (A)에 함침시키는 공정에 있어서 상대적으로 낮은 온도에서 함침시킬 수 있기 때문에, 성형 재료의 생산성이 우수한 이점이 있음과 함께, 성형 재료를 성형하여 얻어지는 성형품의 역학 특성을 높게 할 수 있는 이점이 있다.
- [0079] 또한, 성분 (B)에 50℃에서 고형상인 폴리카르보다이미드 화합물 (B-2)를 포함하는 경우, 성형 재료의 내블로킹성을 높게 할 수 있음과 함께, 성형 재료의 취급성을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.
- [0080] 폴리카르보다이미드 화합물 대신에 카르보다이미드기를 분자 내에 1개만 갖는 모노카르보다이미드 화합물, 예를 들어 N,N'-디시클로헥실카르보다이미드 등을 이용한 경우에는 높은 역학 특성과 고생산성을 양립하는 성형 재료가 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0081] 폴리카르보다이미드 화합물의 합성법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 유기 폴리이소시아네이트를 이소시아네이트기의 카르보다이미드화 반응을 촉진하는 촉매(이하 「카르보다이미드화 촉매」라고도 함)의 존재 하에서 반응시킴으로써 폴리카르보다이미드 화합물을 합성할 수 있다.
- [0082] 이 폴리카르보다이미드 화합물의 합성에 이용되는 유기 폴리이소시아네이트로서는 유기 디이소시아네이트가 바람직하다. 이러한 유기 디이소시아네이트로서는 예를 들어 시클로부틸렌-1,3-디이소시아네이트, 시클로펜틸렌-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥실렌-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥실렌-1,4-디이소시아네이트, 1-메틸시클로헥실렌-2,4-디이소시아네이트, 1-메틸시클로헥실렌-2,6-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로hexan, 시클로hexan-1,3-비스(메틸이소시아네이트), 시클로hexan-1,4-비스(메틸이소시아네이트), 디시클로헥실메탄-2,4'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 에틸렌디가소시아네이트, 테트라메틸렌-1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 도데카메틸렌-1,12-디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트메틸에스테르 등이나, 이들 유기 디이소시아네이트의 화학양론적 과잉량과 2관능성 활성 수소 함유 화합물의 반응에 의해 얻어지는 양쪽 말단 이소시아네이트 예비 중합체 등을 들 수 있다. 이들 유기 디이소시아네이트는 1종 단독으로 사용할 수도, 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0083] 또한, 경우에 따라 유기 디이소시아네이트와 함께 사용되는 다른 유기 폴리이소시아네이트로서는 예를 들어 시클로hexan-1,3,5-트리이소시아네이트, 시클로hexan-1,3,5-트리스(메틸이소시아네이트), 3,5-디메틸시클로hexan-1,3,5-트리스(메틸이소시아네이트), 1,3,5-트리메틸시클로hexan-1,3,5-트리스(메틸이소시아네이트), 디시클로헥실메탄-2,4,2'-트리이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-2,4,4'-트리이소시아네이트 등의 3관능 이상의 유기 폴리이소시아네이트나, 이들 3관능 이상의 유기 폴리이소시아네이트의 화학양론적 과잉량과 2관능 이상의 다관능성 활성 수소 함유 화합물의 반응에 의해 얻어지는 말단 이소시아네이트 예비 중합체 등을 들 수 있다.
- [0084] 상기 다른 유기 폴리이소시아네이트는 1종 단독으로 사용할 수도, 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있고, 그 사용량은 유기 디이소시아네이트 100질량부당 바람직하게는 0 내지 40질량부이고, 보다 바람직하게는 0 내지 20질량부이다.
- [0085] 또한, 폴리카르보다이미드 화합물의 합성시에는 필요에 따라 유기 모노이소시아네이트를 첨가함으로써, 얻어지는 지방족 카르보다이미드 화합물의 분자량을 적절하게 제어할 수 있다.
- [0086] 이러한 유기 모노이소시아네이트로서는 예를 들어 메틸이소시아네이트, 에틸이소시아네이트, n-프로필이소시아네이트, n-부틸이소시아네이트, 라우릴이소시아네이트, 스테아릴이소시아네이트 등의

알킬모노이소시아네이트류, 시클로헥실이소시아네이트, 4-메틸시클로헥실이소시아네이트, 2,5-디메틸시클로헥실이소시아네이트 등의 시클로알킬모노이소시아네이트류를 들 수 있다.

- [0087] 이들 유기 모노이소시아네이트는 1종 단독으로 사용할 수도, 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있고, 그 사용량은 폴리카르보디이미드 화합물의 원하는 분자량 등에 따라 바뀌지만, 유기 폴리이소시아네이트 성분 100 질량부당 바람직하게는 0 내지 40질량부이고, 보다 바람직하게는 0 내지 20질량부이다.
- [0088] 또한, 카르보디이미드화 촉매로서는 예를 들어 1-페닐-2-포스포렌-1-옥시드, 1-페닐-3-메틸-2-포스포렌-1-옥시드, 1-페닐-2-포스포렌-1-술피드, 1-페닐-3-메틸-2-포스포렌-1-술피드, 1-에틸-2-포스포렌-1-옥시드, 1-에틸-3-메틸-2-포스포렌-1-옥시드, 1-에틸-2-포스포렌-1-술피드, 1-에틸-3-메틸-2-포스포렌-1-술피드, 1-메틸-2-포스포렌-1-옥시드, 1-메틸-3-메틸-2-포스포렌-1-옥시드, 1-메틸-2-포스포렌-1-술피드, 1-메틸-3-메틸-2-포스포렌-1-술피드, 1-메틸-3-메틸-2-포스포렌-1-옥시드, 1-메틸-2-포스포렌-1-술피드, 1-메틸-3-메틸-2-포스포렌-1-술피드나, 이들 3-포스포렌 이성체 등의 포스포렌 화합물, 펜타카르보닐철, 노나카르보닐2철, 테트라카르보닐 니켈, 헥사카르보닐티스텐, 헥사카르보닐크롬 등의 금속 카르보닐 착체, 베릴륨, 알루미늄, 지르코늄, 크롬, 철 등의 금속의 아세틸아세톤 착체, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리아소프로필포스페이트, 트리-*t*-부틸포스페이트, 트리페닐포스페이트 등의 인산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0089] 상기 카르보디이미드화 촉매는 1종 단독으로 사용할 수도, 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다. 이 촉매의 사용량은 유기 폴리이소시아네이트 성분 100질량부당 바람직하게는 0.001 내지 30질량부이고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 10질량부이다.
- [0090] 폴리카르보디이미드 화합물의 합성 반응의 온도는 유기 폴리이소시아네이트나 유기 모노이소시아네이트, 카르보디이미드화 촉매의 종류에 따라 적절히 선정되지만, 통상 20 내지 200℃이다. 폴리카르보디이미드 화합물의 합성 반응시에 유기 폴리이소시아네이트 및 유기 모노이소시아네이트 성분은 반응 전에 전량 첨가하여도 또는 그 일부 또는 전부를 반응 중에 연속적 또는 단계적으로 첨가하여도 된다.
- [0091] 또한, 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 화합물을 폴리카르보디이미드 화합물의 합성 반응의 초기부터 후기에 이르는 적절한 반응 단계에서 첨가하여 폴리카르보디이미드 화합물의 말단 이소시아네이트기를 밀봉하고, 얻어지는 지방족 카르보디이미드 화합물의 분자량을 조절할 수도 있고, 또한 지방족 카르보디이미드 화합물의 합성 반응의 후기에 첨가하여 얻어지는 폴리카르보디이미드 화합물의 분자량을 소정 값으로 규제할 수도 있다. 이러한 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 화합물로서는 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 시클로헥산올, 폴리에틸렌글리콜 등의 알코올류, 디메틸아민, 디에틸아민, 벤질아민 등의 아민류를 들 수 있다.
- [0092] 또한, 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1)로서는 닛신보케미컬사 제조 “카르보딜라이트(등록 상표)” V-02B, V-04B, V-05, “엘라스토스텝(등록 상표)” H01 등이 있다.
- [0093] 또한, 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1)에 물을 포함하는 것으로서, 닛신보케미컬사 제조 “카르보딜라이트(등록 상표)” V-02, V-04, V-06, V-02-L2, E-01, E-02, E-03, E-04, E-05 등이 있다.
- [0094] 성분 (B)가 물을 포함하고 있는 경우에는 합침 공정이나 피복 공정에 있어서 수증기가 발생하고, 생산성을 저하시킬 가능성이 있기 때문에, 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1)로서는 물을 포함하지 않는 쪽이 바람직하고, 물을 함유하고 있는 경우에는 이들을 탈수하여 이용하거나 또는 물을 포함하지 않는 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0095] 또한, 50℃에서 고형상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)에 관하여 방향족계 폴리카르보디이미드로서는 라인케미사 제조 “스타박솔(등록 상표)” P나 라인케미사 제조 “스타박솔(등록 상표)” P400 등이 있고, 지방족계 폴리카르보디이미드로서는 닛신보케미컬사 제조 “카르보딜라이트(등록 상표)” H MV-15CA, H MV-8CA, LA-1, 10M-SP 등이 있다.
- [0096] 또한, 성분 (B)의 150℃에서의 용융 점도는 바람직하게는 0.001 내지 10Pa·s이고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 8Pa·s이다. 또한, 바람직하게는 0.1 내지 5Pa·s이다. 150℃에서의 용융 점도가 0.001Pa·s 미만에서는 성분 (B)의 기계 강도가 낮기 때문에 성형품의 기계 특성을 손상시키는 경우가 있고, 10Pa·s를 초과하는 경우에는 성분 (B)의 점도가 높고, 높은 생산성을 얻을 수 없는 경우가 있다.
- [0097] 또한, 성분 (B)의 150℃에서의 2시간 가열 후의 점도 변화율은 바람직하게는 1.5 이하이고, 보다 바람직하게는 1.3 이하이다. 150℃에서 2시간 가열 후의 점도 변화율이 2를 초과하는 경우에는 제조 안정성을 확보할 수 없고, 부착 불균일이 발생하는 경우가 있다. 이러한 점도 변화율을 2 이하로 함으로써, 안정된 제조를 확보할 수 있다.

- [0098] 여기서, 150℃에서 2시간 가열 후의 점도 변화율이란 다음 식으로부터 얻어진다.
- [0099] 점도 변화율=150℃에서 2시간 가열 후의 150℃에서의 용융 점도/150℃에서 2시간 가열 전의 150℃에서의 용융 점도
- [0100] 성분 (B)에는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1) 또는 50℃에서 고형인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2) 이외의 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제의 예로서는 열경화성 수지, 열가소성 수지, 또는 무기 충전제, 난연제, 도전성 부여제, 결정핵제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 제진제, 향균제, 방충제, 방취제, 착색 방지제, 열 안정제, 이형제, 대전 방지제, 가소제, 활제, 착색제, 안료, 염료, 발포제, 제포제, 점도 조정제, 또는 커플링제를 들 수 있다.
- [0101] 특히 성분 (B)를 강화 섬유 (A)에 함침시키는 공정에 있어서 용융 점도를 조정하는 관점에서 점도 조정제를 첨가하는 것은 바람직하다.
- [0102] 점도 조정제로서는 특별히 한정되지 않지만, 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1) 또는 50℃에서 고형인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)와 상용성이 양호하고, 또한 150℃에서의 반응성이 비교적 낮은 에폭시 수지가 적절하게 이용된다.
- [0103] 여기서 말하는 에폭시 수지란 글리시딜기를 갖는 화합물이다. 또한, 여기서 말하는 에폭시 수지에는 실질적으로 경화제가 포함되지 않고, 가열하여도 소위 삼차원 가교에 의한 경화를 하지 않는 것을 말한다.
- [0104] 여기서, 글리시딜기를 갖는 화합물로서는 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0105] 글리시딜에테르형 에폭시 수지로서는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 할로겐화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 레조르시놀형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0106] 글리시딜에스테르형 에폭시 수지로서는 헥사히드로프탈산글리시딜에스테르, 다이머산디글리시딜에테르 등을 들 수 있다.
- [0107] 글리시딜아민형 에폭시 수지로서는 트리글리시딜이소시아누레이트, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 테트라글리시딜메타크실렌디아민, 아미노페놀형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0108] 지환식 에폭시 수지로서는 3,4에폭시-6메틸시클로헥실메틸카르복실레이트, 3,4에폭시시클로헥실메틸카르복실레이트 등을 들 수 있다.
- [0109] 성분 (B)에 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1) 또는 50℃에서 고형인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2) 이외의 첨가제를 포함하는 경우, 성분 (B) 중 성분 (B-1) 또는 성분 (B-2)는 20 내지 100질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 내지 100질량%이고, 더욱 바람직하게는 50 내지 100질량%이다. 즉, 성분 (B-1) 또는 성분 (B-2)의 양이 20질량% 이상인 경우, 높은 역학 특성을 갖는 성형품이 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0110] 또한, 성분 (B)의 함유량은 성분 (A) 내지 (C)의 합계를 100질량부로 하여 1 내지 20질량부인 것이 필요하다. 바람직하게는 2 내지 15질량부이고, 보다 바람직하게는 4 내지 12질량부이다. 성분 (B)를 이 범위 내에서 이용함으로써, 성형 가공시에 성분 (A)의 유동성이 양호하고, 높은 역학 특성을 갖는 성형품이 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0111] 또한, 성분 (A)와 성분 (B)가 성분 (A)/성분 (B)=5/1 내지 3/1(질량비)의 범위 내인 것이 효율적으로 섬유 분산성을 향상시킬 수 있고, 높은 역학 특성을 갖는 성형품이 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0112] 열가소성 수지 (C)는 극성을 높여 강화 섬유 (A)나 성분 (B)와의 친화성을 크게 하는 관점에서, 주쇄의 반복 단위 구조 중에 탄소 이외의 원소를 포함하는 것이 필요하고, 강화 섬유와의 계면 접착성이나 섬유 강화 복합 재료의 성형성의 관점에서, 보다 구체적으로는 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴렌술퍼드, 폴리아미드, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 및 폴리에테르케톤케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지인 것이 바람직하다. 또한, 열가소성 수지 (C)는 강화 섬유 (A)나 성분 (B)와의 접착성의 관점에서 카르복실기, 수산기 및 아미노기로 이루어지는 군에서

선택되는 적어도 1종의 관능기를 분자 중에 적어도 1개 갖는 것이 바람직하다.

- [0113] 열가소성 수지 (C)는 그의 질량 평균 분자량이 바람직하게는 10,000 내지 80,000이고, 보다 바람직하게는 10,000 내지 60,000이고, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 40,000이다. 질량 평균 분자량이 작은 열가소성 수지 (C)일수록 용융 점도가 낮고, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료가 성형 가공성이 우수하기 때문에 바람직하다.
- [0114] 또한, 본 발명의 성형 재료는 질량 평균 분자량이 작은 열가소성 수지 (C)일수록 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 굽힘 강도와 같은 역학 특성이 향상되는 경향이 있다. 그 이유는 성형 재료의 성형 공정에 있어서 열가소성 수지 (C)가 갖는 관능기가 폴리카르보다이미드 화합물 (B-1) 또는 성분 (B-2)의 관능기와 화학 반응하고 있고, 질량 평균 분자량이 작은 열가소성 수지 (C)일수록 말단에 존재하는 관능기가 상대적으로 증가하고, 폴리카르보다이미드 화합물 (B-1) 또는 성분 (B-2)와의 반응점이 증가하기 때문이라고 추측된다. 이러한 이유로부터 본 발명의 성형 재료에 있어서 열가소성 수지 (C)의 질량 평균 분자량을 10,000 내지 40,000의 범위로 하는 것이 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 역학 특성을 고레벨로 달성할 수 있고, 성형 가공성과 양립할 수 있기 때문에 특히 바람직하다.
- [0115] 또한, 열가소성 수지 (C)의 질량 평균 분자량은 사이즈 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 측정할 수 있다. SEC에서는 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량을 산출함으로써 구할 수 있다.
- [0116] 여기서, 성분 (C)의 함유량은 성분 (A) 내지 (C)의 합계를 100질량부로 하여 30 내지 94질량부인 것이 필요하다. 바람직하게는 45 내지 88질량부이고, 보다 바람직하게는 55 내지 83질량부이다. 이 범위 내에서 이 용함으로써 역학 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.
- [0117] 여기서, 본 발명의 성형 재료는 성분 (A)에 성분 (B)가 함침된 복합 섬유 다발 (D)가 성분 (C)로 피복된 복합체일 필요가 있다.
- [0118] 여기서, 복합 섬유 다발 (D)의 제조 공정은 성분 (A)에 성분 (B)를 공급하고, 성분 (A)에 50 내지 300℃의 용융 상태로 성분 (B)를 접촉시키는 공정 (I)과, 성분 (B)와 접촉하고 있는 성분 (A)를 가열하여 성분 (B)의 공급량의 80 내지 100질량%를 성분 (A)에 함침시키는 공정 (II)를 갖는다. 이러한 복합 섬유 다발 (D)의 제조 공정을 포함함으로써 본 발명의 성형 재료를 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0119] 공정 (I)로서는 공지된 제조 방법을 이용할 수 있고, 그 중에서도 디핑 또는 코팅이 바람직하고, 구체적인 코팅으로서 리버스 롤, 정회전 롤, 키스 롤, 스프레이, 커튼이 바람직하게 이용된다.
- [0120] 여기서, 디핑이란, 펌프로 성분 (B)를 용융 베스에 공급하고, 해당 용융 베스 내에서 성분 (A)를 통과시키는 방법을 말한다. 성분 (A)를 성분 (B)의 용융 베스에 침지함으로써, 확실하게 성분 (B)를 성분 (A)에 부착시킬 수 있다. 또한, 리버스 롤, 정회전 롤, 키스 롤이란, 펌프로 용융시킨 성분 (B)를 롤에 공급하고, 성분 (A)에 성분 (B)의 용융물을 도포하는 방법을 말한다. 또한, 리버스 롤은 2개의 롤이 서로 역방향으로 회전하고, 롤 위에 용융한 성분 (B)를 도포하는 방법이고, 정회전 롤은 2개의 롤이 동일한 방향으로 회전하고, 롤 위에 용융한 성분 (B)를 도포하는 방법이다. 통상, 리버스 롤, 정회전 롤에서는 성분 (A)를 사이에 두고, 롤을 더 설치하고, 성분 (B)를 확실하게 부착시키는 방법이 이용된다. 한편, 키스 롤은 성분 (A)와 롤이 접촉하고 있는 것만으로 성분 (B)를 부착시키는 방법이다. 그 때문에, 키스 롤은 비교적 점도가 낮은 경우의 사용이 바람직하지만, 어느 롤의 방법을 이용하여도 가열 용융한 성분 (B)의 소정량을 도포시키고, 성분 (A)를 접촉시키면서 달리게 함으로써, 섬유 다발의 단위 길이당 소정량의 성분 (B)를 부착시킬 수 있다. 스프레이는 분무기의 원리를 이용한 것으로, 용융한 성분 (B)를 안개 상태로 하여 성분 (A)에 분사하는 방법이고, 커튼은 용융한 성분 (B)를 작은 구멍으로부터 자연 낙하시켜 도포하는 방법, 또는 용융조로부터 오버플로우시켜 도포하는 방법이다. 도포에 필요한 양을 조절하기 쉽기 때문에 성분 (B)의 손실을 적게 할 수 있다.
- [0121] 또한, 성분 (B)가 50℃에서 액상인 폴리카르보다이미드 화합물 (B-1)을 포함하는 경우, 공급할 때의 용융 온도로서는 50 내지 150℃가 바람직하다. 50℃ 미만에서는 성분 (B)의 점도가 높아지고, 공급할 때에 부착 불균일이 발생하는 경우가 있다. 또한, 150℃를 초과하면, 공정 (II)에 있어서 강화 섬유 보풀이 발생하기 쉬운 경우가 있고, 보풀에 의한 실 끊어짐이나 보풀의 제거 때문에 생산성을 떨어뜨리는 경우가 있다. 성분 (B)가 50℃에서 고형인 폴리카르보다이미드 화합물 (B-2)를 포함하는 경우, 공급할 때의 용융 온도로서는 100 내지 300℃가 바람직하다. 100℃ 미만에서는 성분 (B)의 점도가 높아지고, 공급할 때에 부착 불균일이 발생하는 경우가 있다. 또한, 300℃를 초과하면 장시간에 걸쳐 제조한 경우에 성분 (B)가 열분해할 가능성이 있다.
- [0122] 계속해서, 공정 (II)로서 공정 (I)에서 얻어진 성분 (B)와 접촉한 상태의 성분 (A)를 가열하여 성분 (B)의 공급량의 80 내지 100질량%를 성분 (A)에 함침시킨다. 구체적으로는 성분 (B)와 접촉한 상태의 성분 (A)에 대하

여 성분 (B)가 용융하는 온도에서 물이나 바로 장력을 가하고, 폭 확대, 집속을 반복하고, 압력이나 진동을 가하는 등의 조작으로 성분 (B)를 성분 (A)의 내부까지 함침하도록 하는 공정이다. 보다 구체적인 예로서 가열된 복수의 물이나 바의 표면에 섬유 다발을 접촉하도록 통과시켜 폭 확대 등을 행하는 방법을 들 수 있고, 그 중에서도 스퀴즈 구금, 스퀴즈 롤, 롤 프레스, 더블 벨트 프레스를 이용하여 함침시키는 방법이 적절하게 이용된다. 여기서, 스퀴즈 구금이란, 진행 방향을 향하여 구금 직경이 좁아지는 구금이고, 강화 섬유 다발을 집속시키면서 여분으로 부착된 성분 (B)를 끊어냄과 동시에 함침을 재촉하는 구금이다. 또한, 스퀴즈 롤이란, 롤러로 강화 섬유 다발에 장력을 가함으로써 여분으로 부착된 성분 (B)를 끊어냄과 함께 함침을 재촉하는 롤러이다. 또한, 롤 프레스는 2개의 롤 간의 압력으로 연속적으로 강화 섬유 다발 내부의 공기를 제거하는 것과 동시에 함침을 재촉하는 장치이고, 더블 벨트 프레스란, 강화 섬유 다발의 상하로부터 벨트를 통하여 프레스함으로써 함침을 재촉하는 장치이다.

[0123] 또한, 공정 (II)에 있어서 성분 (B)의 공급량의 80 내지 100질량%가 성분 (A)에 함침되어 있는 것이 바람직하다. 수율에 직접 영향을 미치기 때문에 경제성, 생산성의 관점에서 높을수록 바람직하다. 보다 바람직하게는 85 내지 100질량%이고, 더욱 바람직하게는 90 내지 100질량%이다. 또한, 80질량% 미만에서는 경제성의 관점에서뿐만 아니라 성분 (B)가 공정 (II)에 있어서 휘발 성분을 발생시킬 가능성이 있고, 성분 (A) 내부에 보이드가 존재하는 경우가 있다.

[0124] 또한, 공정 (II)에 있어서 성분 (B)가 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-1)을 포함하는 경우, 성분 (B)의 최고 온도가 50 내지 200℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 150℃이다. 50℃ 미만에서는 성분 (B)를 충분히 용융할 수 없고, 함침 부족의 강화 섬유 다발이 될 가능성이 있고, 200℃를 초과하면 강화 섬유 보풀이 발생하기 쉬운 경우가 있고, 보풀에 의한 실 끊어짐이나 보풀의 제거 때문에 생산성을 떨어뜨리는 경우가 있다. 성분 (B)가 50℃에서 고형인 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)를 포함하는 경우, 성분 (B)의 최고 온도가 150 내지 400℃인 것이 바람직하다. 바람직하게는 150 내지 350℃이고, 보다 바람직하게는 150℃ 내지 300℃이다. 150℃ 미만에서는 성분 (B)를 충분히 용융할 수 없고, 함침 부족의 강화 섬유 다발이 될 가능성이 있고, 400℃ 이상에서는 성분 (B)의 가교 반응이나 분해 반응을 일으키는 등의 바람직하지 않은 부반응이 발생하는 경우가 있다.

[0125] 공정 (II)에서의 가열 방법으로는 특별히 한정하지 않지만, 구체적으로는 가열한 챔버를 이용하는 방법이나 핫 롤러를 이용하여 가열과 가압을 동시에 행하는 방법을 예시할 수 있다.

[0126] 또한, 성분 (B)의 가교 반응이나 분해 반응 등의 바람직하지 않은 부반응의 발생을 억제하는 관점에서, 비산화성 분위기하에서 가열하는 것이 바람직하다. 여기서, 비산화성 분위기는, 산소 농도가 5부피% 이하, 바람직하게는 2부피% 이하, 더욱 바람직하게는 산소를 함유하지 않는 분위기, 즉 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것을 가리키고, 이 중에서도 특히 경제성 및 취급의 용이함의 면에서 질소 분위기가 바람직하다.

[0127] 또한, 복합 섬유 다발 (D)의 인취 속도는 공정 속도에 직접 영향을 미치기 때문에, 경제성, 생산성의 관점에서 높을수록 바람직하다. 구체적으로는 인취 속도로서는 10 내지 100m/분이 바람직하다. 보다 바람직하게는 20 내지 100m/분이고, 더욱 바람직하게는 30 내지 100m/분이다. 인취 방법으로는 닢 롤러로 인출하는 방법이나 드럼 와인더로 권취하는 방법이나 직접 스트랜드 커터 등으로 일정 길이로 절단하면서 복합 섬유 다발 (D)를 인취하는 방법을 들 수 있다.

[0128] 도 1은 본 발명에 있어서의 복합 섬유 다발 (D)의 횡단면 형태의 일례를 나타내는 개략도이다. 도 1에 있어서 부호 1은 흑색 부분을 가리키고 있고, 부호 2는 백색 부분을 가리키고 있다. 또한, 본 발명에 있어서 횡단면이란, 축심 방향에 직교하는 면에서의 단면을 의미한다. 공정 (I), (II)로부터 얻어지는 복합 섬유 다발 (D)는 성분 (A)에 성분 (B)를 도포, 함침시켜 형성되어 있다. 이 복합 섬유 다발 (D)의 형태는 도 1에 도시하는 바와 같은 것이고, 성분 (A)의 각 단섬유 간에 성분 (B)가 채워져 있다. 즉, 성분 (B)의 바다에 성분 (A)의 각 단섬유가 섬과 같이 분산하고 있는 상태이다.

[0129] 성분 (B)가 성분 (A)에 양호하게 함침한 복합 섬유 다발 (D)로 함으로써, 예를 들어 열가소성 수지 (C)와 함께 사출 성형하면, 사출 성형기의 실린더 내에서 용융 혼련된 성분 (B)가 성분 (C)에 확산하고, 성분 (A)가 성분 (C)에 분산하는 것을 돕고, 동시에 성분 (C)가 성분 (A)에 치환, 함침하는 것을 돕는, 소위 함침 보조제·분산 보조제로서의 역할을 갖는다.

[0130] 또한, 복합 섬유 다발 (D)에 있어서는 성분 (A)가 성분 (B)에 의해 완전히 함침되어 있는 것이 바람직하지만, 현실적으로 그것은 어렵고, 복합 섬유 다발 (D)에는 어느 정도의 공극(성분 (A)도 성분 (B)도 존재하지 않는 부

분)이 존재한다. 특히 성분 (A)의 함유율이 큰 경우에는 공극이 많아지지만, 어느 정도의 공극이 존재하는 경우에서도 함침·섬유 분산 촉진의 효과는 나타난다. 단, 공극률이 40%를 초과하면 현저하게 함침·섬유 분산 촉진의 효과가 작아지므로 공극률은 40% 미만이 바람직하다. 더 바람직한 공극률의 범위는 20% 이하이다. 공극률은 복합 섬유 다발 (D)를 ASTM D2734(1997) 시험법에 의해 측정하거나, 또는 복합 섬유 다발 (D) 또는 복합체의 횡단면에 있어서 성분 (A)와 성분 (B)에 의해 형성되는 복합부의 전체 면적과 공극부의 전체 면적으로부터 다음 식을 이용하여 산출할 수 있다.

[0131] 공극률(%)=공극부의 전체 면적/(복합부의 전체 면적+공극부의 전체 면적)×100.

[0132] 본 발명의 성형 재료는 상기와 같이 하여 얻어진 복합 섬유 다발 (D)가 성분 (C)로 피복되어 복합체로서 형성되어 있다. 또한, 본 발명에 있어서 성형 재료란, 성형품을 사출 성형 등으로 성형할 때에 이용하는 원재료를 의미한다.

[0133] 복합 섬유 다발 (D)를 성분 (C)로 피복하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 압출기와 전선 피복법용 코팅 다이를 이용하여 연속적으로 복합 섬유 다발 (D)의 주위에 성분 (C)를 피복하는 방법이나, 롤 등으로 편평화한 복합 섬유 다발 (D)의 양면으로부터 압출기와 T 다이를 이용하여 용융한 필름 형상의 성분 (C)를 배치하고, 롤 등으로 일체화시키는 방법을 들 수 있다.

[0134] 도 2는 본 발명의 성형 재료의 바람직한 종단면 형태의 일례를 나타내는 개략도이다. 도 2에 있어서 부호 1은 흑색 부분을 가리키고 있고, 부호 2는 백색 부분을 가리키고 있다. 또한, 본 발명에 있어서 종단면이란 축심 방향을 포함하는 면에서의 단면을 의미한다. 본 발명의 성형 재료의 일례는 도 2에 도시한 바와 같이 성분 (A)가 성형 재료의 축심 방향에 거의 평행하게 배열되고, 또한 성분 (A)의 길이는 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 길이이다.

[0135] 여기서 말하는 「거의 평행하게 배열되어」 있다란, 성분 (A)의 장축의 축선과 성형 재료의 장축의 축선이 동일 방향을 지향하고 있는 상태를 나타내고, 축선끼리의 각도의 어긋남이 바람직하게는 20° 이하이고, 보다 바람직하게는 10° 이하이고, 더욱 바람직하게는 5° 이하이다. 또한, 「실질적으로 동일한 길이」란, 예를 들어 펠릿상의 성형 재료에 있어서 펠릿 내부의 도중에서 성분 (A)가 절단되어 있거나, 펠릿 전체 길이보다도 유의미하게 짧은 성분 (A)가 실질적으로 포함되어거나 하지 않는 것이다. 특히, 그 펠릿 전체 길이보다도 짧은 성분 (A)의 양에 대하여 규정되고 있는 것은 아니지만, 펠릿 전체 길이의 50% 이하의 길이의 성분 (A)의 함유량이 30질량% 이하인 경우에는 펠릿 전체 길이보다도 유의미하게 짧은 성분 (A)가 실질적으로 포함되어 있지 않다고 평가한다. 또한, 펠릿 전체 길이의 50% 이하의 길이의 성분 (A)의 함유량은 20질량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 펠릿 전체 길이란 펠릿 중의 성분 (A) 배향 방향의 길이이다. 성분 (A)가 성형 재료와 동등한 길이를 가지므로써, 성형품 중의 강화 섬유 길이를 길게 할 수 있기 때문에 우수한 역학 특성을 얻을 수 있다.

[0136] 도 3 내지 5는 각각 본 발명의 성형 재료의 종단면 형태의 일례를 모식적으로 나타낸 것이고, 도 6 내지 9는 각각 본 발명의 성형 재료의 횡단면 형태의 일례를 모식적으로 나타낸 것이다.

[0137] 성형 재료의 단면 형태는 성분 (A)와 성분 (B)를 포함하는 복합 섬유 다발 (D)가 성분 (C)로 피복되어 있으면 도면에 나타난 것에 한정되지 않지만, 바람직하게는 도 3 내지 5에 나타나는 바와 같이 복합 섬유 다발 (D)가 코어재가 되어 성분 (C)로 층 형상으로 끼워져서 배치되어 있는 구성이 바람직하다.

[0138] 또한, 도 6 내지 8에 나타나는 바와 같이 복합 섬유 다발을 코어 구조로 하여 그 주위를 성분 (C)로 피복되도록 하는 코어 셸 구조로 배치되어 있는 구성이 바람직하다. 또한, 도 9에 나타나는 바와 같은 복수의 복합 섬유 다발이 성분 (C)로 피복되는 경우, 복합 섬유 다발 (D)의 수는 2 내지 6 정도가 바람직하다.

[0139] 복합 섬유 다발 (D)와 성분 (C)의 경계는 접촉되고, 경계 부근에서 부분적으로 성분 (C)가 복합 섬유 다발 (D)의 일부에 인입하고, 복합 섬유 다발 (D)를 구성하는 성분 (B)와 상용하고 있도록 하는 상태, 또는 강화 섬유 (A)에 함침하고 있도록 하는 상태로 되어 있어도 된다.

[0140] 본 발명의 성형 재료는 1 내지 50mm의 범위의 길이인 것이 바람직하고, 그 때문에 상기한 제조 방법에서는 복합 섬유 다발 (D)에 성분 (C)를 접촉시켜 복합체를 얻은 후에, 1 내지 50mm의 길이로 절단하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 이 길이로 제조함으로써, 성형시의 유동성, 취급성을 충분히 높일 수 있다. 이와 같이 적절한 길이로 절단되어 이루어지는 성형 재료로서 특히 바람직한 형태는 사출 성형용 장섬유 펠릿을 예시할 수 있다.

[0141] 본 발명에서 얻어지는 성형 재료를 이용한 성형 방법으로서 특별히 한정하지 않지만, 사출 성형, 오토콜레이브 성형, 프레스 성형, 스탬핑 성형 등의 생산성이 우수한 성형 방법에 적용할 수 있고, 이들을 조합하여 이용

할 수도 있다. 또한, 인서트 성형, 아웃서트 성형 등의 일체화 성형도 용이하게 실시할 수 있다. 또한, 성형 후에도 가열에 의한 교정 처치나, 열 용착, 진동 용착, 초음파 용착 등의 생산성이 우수한 접착 공법을 활용할 수도 있다.

[0142] 이어서, 본 발명의 마스터 배치에 대하여 상세하게 설명한다.

[0143] 본 발명의 마스터 배치는 열가소성 수지 (C)와 폴리카르보디이미드 화합물 (B')를 포함하여 구성된다. 먼저 각 성분에 대하여 설명한다.

[0144] <열가소성 수지 (C)>

[0145] 본 발명의 마스터 배치에 있어서의 열가소성 수지 (C)는 내열성이 높은 수지를 대상으로 하고 있고, 유리 전이 온도가 140℃ 이상인 수지나 슈퍼 엔지니어링 플라스틱을 들 수 있다. 구체적으로는 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴렌술피드, 폴리아미드, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가소성 수지이다. 이들 공중합체, 변성체, 및 2종류 이상 블렌드한 수지 등이어도 된다.

[0146] <폴리카르보네이트>

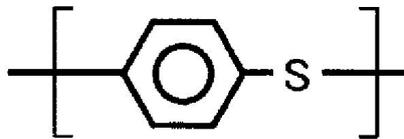
[0147] 폴리카르보네이트로서는 방향족 폴리카르보네이트, 지방족 폴리카르보네이트, 지환식 폴리카르보네이트, 방향족-지방족 폴리카르보네이트를 이용할 수 있다.

[0148] <폴리아릴렌술피드>

[0149] 폴리아릴렌술피드로서는 폴리페닐렌술피드가 대표적이다.

[0150] 폴리페닐렌술피드는 하기 구조식으로 표시되는 구조 단위를 70몰% 이상, 보다 바람직하게는 90몰% 이상 포함하는 중합체이다.

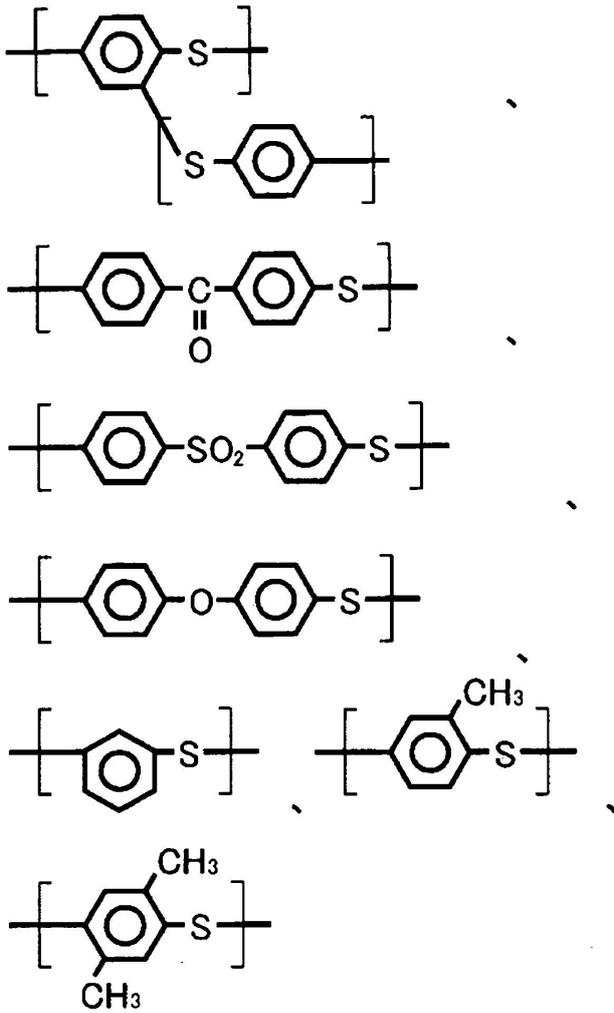
[0151] [식 1]



[0152]

[0153] 또한, 구조 단위의 30몰% 미만을 하기 구조식으로 표시되는 구조 단위로 구성하는 것이 가능하다.

[0154] [식 2]



[0155]

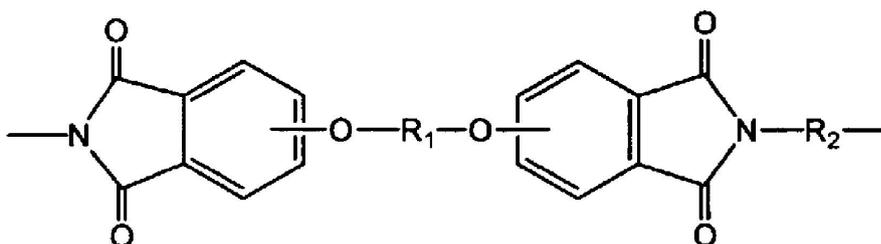
[0156] 이들 폴리페닐렌설파이드의 용융 점도는 용융 혼련이 가능하면 특별히 제한은 없지만, 마스터 배치화를 할 때에 폴리카르보디이미드 화합물을 보다 많이 배합하는 관점에서 저점도인 것이 바람직하고, 구체적으로는 10 내지 50,000포아즈(300℃, 전단 속도 1,000/초)의 범위인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 10 내지 5,000포아즈의 범위이다.

[0157] <폴리에테르이미드>

[0158] 폴리에테르이미드란 지방족, 지환족 또는 방향족계의 에테르 단위와 환상 이미드기를 반복 단위로서 함유하는 중합체이다. 용융 성형성을 갖는 중합체이면 특별히 한정되지 않는다. 또한, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면, 폴리에테르이미드의 주쇄에 환상 이미드, 에테르 결합 이외의 구조 단위, 예를 들어 에스테르 단위, 옥시카르보닐 단위 등이 함유되고 있어도 된다.

[0159] 구체적인 폴리에테르이미드로서는 하기 화학식으로 표시되는 중합체가 바람직하게 사용된다.

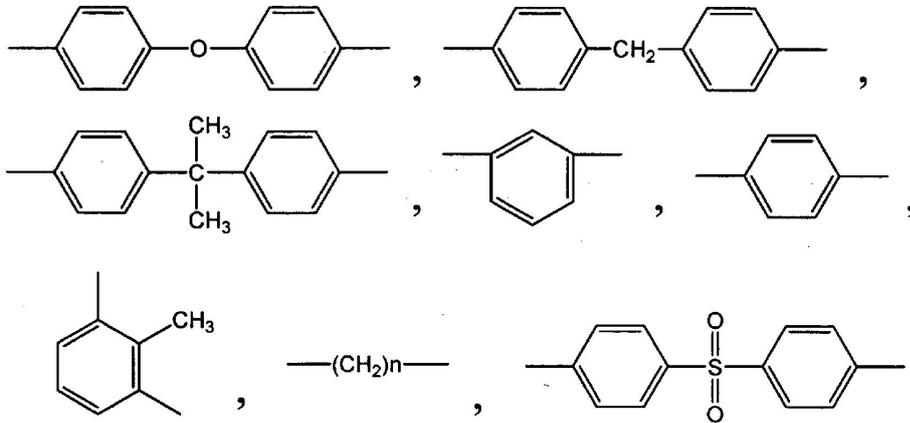
[0160] [식 3]



[0161]

[0162] 단, 상기 식 중 R₁은 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 2가의 방향족 잔기, R₂는 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 2가의 방향족 잔기, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌기, 및 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기로 연쇄 정지된 폴리디오르가노실록산기로 이루어지는 군에서 선택된 2가의 유기기이다. 상기 R₁ 및 R₂로서는 예를 들어 하기 식 군에서 선택된 기가 바람직하게 사용된다.

[0163] [식 4]



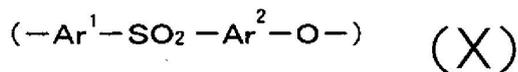
[0164]

[0165] 폴리에테르이미드의 분자량에는 특별히 제한은 없지만, GPC-MALLS로 측정된 질량 평균 분자량으로 바람직하게는 3만 내지 12만, 보다 바람직하게는 4만 내지 11만, 특히 바람직하게는 5만 내지 10만의 범위 폴리에테르이미드를 이용하는 것이 보다 우수한 인성, 특히 저온에서도 우수한 인성을 발현하는 점, 및 고온 크리프 특성이 대폭 향상되는 점에서 바람직하다.

[0166] <폴리에테르술폰>

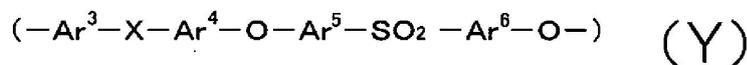
[0167] 폴리에테르술폰이란 방향족 기가 술폰기 및 에테르기에 의해 결합된 골격을 갖는 것을 총칭한다. 예를 들어 하기 화학식 (X) 내지 (Z)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 포함하는 폴리에테르술폰을 들 수 있다.

[0168] [식 5]



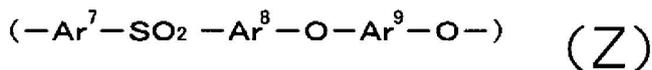
[0169]

[0170] [식 6]



[0171]

[0172] [식 7]



[0173]

[0174] 식 (5) 중, Ar¹ 및 Ar²는 동일 또는 상이한 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기이다. 식 (6) 중, Ar³ 내지 Ar⁶은 동일 또는 상이한 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기, X는 탄소수 1 내지 15의 2가의 탄화수소기이다. 식 (7) 중, Ar⁷ 내지 Ar⁹는 동일 또는 상이한 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기이다.

[0175] 상기 폴리에테르술폰은 공지된 방법으로 중합하여 얻을 수 있다. 예를 들어 알칼리 금속 탄산염의 존재하, 비프로톤성 극성 용매 중에서 수산기 및 할로젠기를 말단에 갖는 단량체를 중축합함으로써 얻을 수 있다. 예를 들어 이 폴리에테르술폰은 “레테루(등록 상표)”의 상표로 솔베이 어드밴스트 폴리머즈사로부터, “울트라존

(등록 상표)”의 상표로 BASF사로부터, “스미카엑셀(등록 상표)”의 상표로 스미토모가가쿠사로부터 시판되고 있는 것을 이용할 수 있다.

- [0176] <폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤>
- [0177] 폴리에테르케톤 및 폴리에테르에테르케톤으로서는 예를 들어 “VICTREX(등록 상표)”의 상표로 빅트렉스사로부터 시판되고 있는 것을 이용할 수 있다. 또한, 폴리에테르케톤케톤으로서는 예를 들어 “OXPEKK(등록 상표)”의 상표로 옥스포드 퍼포먼스 머티리얼즈사로부터 시판되고 있는 것을 이용할 수 있다.
- [0178] 이들 중에서도 고내열성이라는 관점에서는 폴리페닐렌술퍼드, 폴리에테르술폰 및 폴리에테르케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 열가소성 수지 (C)로서 이용하는 것이 바람직하다.
- [0179] <폴리카르보디이미드 화합물 (B')>
- [0180] 폴리카르보디이미드 화합물 (B')는 카르보디이미드기를 1분자 내에 2개 이상 갖는 폴리카르보디이미드 화합물이고, 지방족 폴리카르보디이미드 및 방향족 폴리카르보디이미드를 예시할 수 있다. 상기한 성분 (B-1) 및 성분 (B-2)도 성분 (B')에 해당한다. 폴리카르보디이미드 화합물 (B')는 지방족 폴리카르보디이미드, 방향족 폴리카르보디이미드 중 어느 것에 한정되는 것은 아니지만, 카르보디이미드기의 반응성이 높고, 이들을 함유하는 마스터 배치를 이용하여 얻어지는 수지 조성물 및 성형품의 역학 특성이 우수하기 때문에 지방족 폴리카르보디이미드인 것이 바람직하다. 지방족 폴리카르보디이미드 및 방향족 폴리카르보디이미드가 의미하는 바는 상기한 바와 같다.
- [0181] 방향족 폴리카르보디이미드로서는 라인케미사 제조 “스타박솔(등록 상표)” P나 라인케미사 제조 “스타박솔(등록 상표)” P400 등을 들 수 있다.
- [0182] 폴리카르보디이미드 화합물 (B')는 그의 질량 평균 분자량이 바람직하게는 1,000 내지 40,000이고, 보다 바람직하게는 2,000 내지 5,000이다. 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 질량 평균 분자량이 이 범위에 있으면, 마스터 배치를 첨가한 수지 조성물이나 성형품의 역학 특성의 향상 효과가 커서 바람직하다. 또한, 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 질량 평균 분자량은 SEC(사이즈 배제 크로마토그래피) 등의 분석 방법에 의해 구할 수 있다. 이용하는 폴리카르보디이미드 화합물의 합성법으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 앞에 기재한 성형 재료의 설명에서 예로 든 합성법 등이 이용된다.
- [0183] 본 발명의 마스터 배치에 있어서 열가소성 수지 (C)와 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 배합비는 (A):(B')=40 내지 90질량%:10 내지 60질량%이다. 마스터 배치 본래의 목적인 고농도의 첨가제를 함유하고, 원하는 매트릭스 수지에 소량의 마스터 배치를 첨가함으로써 충분한 효과를 얻는 관점에서, 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 함유율이 20 내지 50질량%가 바람직하고, 30 내지 40질량%가 보다 바람직하다. 10질량% 미만에서는 소량의 첨가로는 충분한 첨가제의 효과를 얻는 것이 엄밀히 어렵다. 또한, 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 함유율이 60질량%를 초과하면, 고온 성형 프로세스에 있어서 블로킹이나 브리징이 발생하고, 마스터 배치의 취급성이 저하된다. 또한, 마스터 배치 표면에 존재하는 폴리카르보디이미드 화합물 (B')가 증가하는 점에서, 보관 중에 흡수·흡습에 의해 폴리카르보디이미드 화합물 본래의 첨가 효과를 발현할 수 없게 되는 점과, 보관 조건에 대해서도 진공 보관이나 밀봉 보관을 할 필요가 있는 등 제약이 발생한다.
- [0184] 본 발명의 마스터 배치를 얻기 위한 일례로서 압출기를 이용하여 용융 혼련을 행하는 방법을 예시할 수 있다. 압출기로서는 단축 압출기나 2축 압출기를 예시할 수 있고, 그 중에서 혼련성이 우수한 2축 압출기를 바람직하게 이용할 수 있다. 2축 압출기로서는 스크루 길이 L과 스크루 직경 D의 비 L/D가 20 내지 100인 것을 예시할 수 있다. 또한, 2축 압출기의 스크루는 일반적으로 풀 플라이트나 니딩 디스크 등의 길이나 형상적 특징이 상이한 스크루 세그먼트가 조합되어 구성되지만, 혼련성을 향상시키고, 시간 단축의 관점에서 1개 이상의 니딩 디스크를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 용융 혼련시의 실린더 온도로서는 혼련성 향상의 점으로부터 300 내지 400℃가 바람직하고, 320 내지 400℃가 보다 바람직하다.
- [0185] 본 발명의 마스터 배치의 제1 형태에 있어서는 열가소성 수지 (C)의 바다에 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 섬이 분산된 해도 구조의 모르폴로지를 형성하여 이루어지고, 이때의 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 분산 입자의 평균 입자 직경이 1 내지 100 μ m이다. 2종 이상의 재료를 일체화하고, 취급성을 향상시키는 관점에서, 분산 입자의 평균 입자 직경이 10 내지 90 μ m인 것이 바람직하고, 20 내지 80 μ m인 것이 보다 바람직하다. 분산 입자의 평균 입자 직경이 1 μ m 미만에서는 열가소성 수지 (C)에 폴리카르보디이미드 화합물 (B')와 열가소성 수지 (C)의 화학 반응이 과도하게 진행되고, 마스터 배치에 함유되는 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 카르보디이미드기가 감소하여 첨가제에 의한 성형품의 역학 특성 향상 효력을 저감시킨다. 또한, 분산 입자의 평균 입

자 직경이 100 μ m를 초과하면, 상대적으로 마스터 배치 표면에 노출되는 폴리카르보디이미드 화합물 (B')도 많아지고, 마스터 배치의 블로킹이나 브리징 발생의 가능성을 높이고, 취급성이 저하된다.

[0186] 본 발명의 마스터 배치의 제2 형태에 있어서는 열가소성 수지 (C)에 폴리카르보디이미드 화합물 (B')가 연속 구조의 모르폴로지를 형성하여 이루어지고, 이때 폴리카르보디이미드 화합물 (B')를 포함하는 연속상의 평균 두께가 1 내지 100 μ m이다. 여기서 말하는 「연속상의 평균 두께」란, 임의의 열가소성 수지(Cn)로부터 폴리카르보디이미드 화합물 (B')를 지나 가장 근접하는 열가소성 수지(Cm)까지의 최단 거리를 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 연속상의 두께로 하고, 그 연속층의 두께를 복수 개소에서 측정하여 평균한 것이다. 2종 이상의 재료를 일체화하고, 취급성을 향상시키는 관점에서, 연속상의 평균 두께가 10 내지 90 μ m인 것이 바람직하고, 20 내지 80 μ m인 것이 보다 바람직하다. 연속상의 평균 두께가 1 μ m 미만에서는 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 함유량을 증가시키는 것이 어렵고, 마스터 배치 본래의 목적을 달성할 수 없다. 또한, 연속상의 평균 두께가 100 μ m를 초과하면, 반대로 분산 상태가 불균일해지고, 취급시에 마스터 배치의 형상이 무너지고, 블로킹이나 브리징 발생의 가능성을 높이고, 취급성이 저하된다. 이러한 모르폴로지를 관찰하기 위한 방법으로는 투과형 전자현미경으로 관찰하는 방법을 예시할 수 있다.

[0187] 마스터 배치의 표면적(S)에 있어서 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 표면에 드러나는 면적(Sb)의 노출도(Sb/S)와, 상기 마스터 배치의 총 부피(V)에서 차지하는 상기 마스터 배치 중의 성분 (B')의 부피(Vb)의 비율(Vb/V)이 다음 식 (1), (2)를 만족하는 것이 바람직하다.

[0188] [수 1]

$$(S_b / S) \leq 0.3 \dots (1)$$

[0189]

[0190] [수 2]

$$(S_b / S) \leq (V_b / V) \dots (2)$$

[0191]

[0192] 즉, 고온 성형 프로세스에 이용하는 성형기의 재료 투입구(호퍼) 부근에는 블로킹 발생을 억제하는 관점에서, 냉각수의 순환이나 투입구 부근의 설정 온도를 낮추는 등의 고안이 일반적으로 이용되고 있지만, 고온 성형 프로세스에 있어서는 내열성이 높은 열가소성 수지를 용융시키기 위해서 설정 온도를 높게 할 필요가 있고, 열전도에 의해 재료 투입구 부근의 표면 온도가 고온이 되기 때문에, 마스터 배치 표면에 존재하는 폴리카르보디이미드 화합물 (B')가 적은 것이 바람직하고, 상기 식 (1), (2)를 만족하는 마스터 배치가 이것을 실현할 수 있음을 의미한다.

[0193] 함유하는 폴리카르보디이미드 화합물 (B')는 열가소성 수지 (C)와 비교하여 저융점의 것이 많고, 고온 성형 프로세스에 있어서 블로킹 발생을 저감시켜 취급성을 향상시키는 관점에서, 면적(Sb)의 노출도(Sb/S)는 0.2 이하가 바람직하고, 0.1 이하가 보다 바람직하다. 마찬가지로 면적(Sb)의 노출도(Sb/S)와 부피(Vb)의 비율(Vb/V)의 관계는 (0.8 \times (Vb/V)) 미만이 바람직하고, (0.5 \times (Vb/V)) 미만이 보다 바람직하다. 이때 부피(Vb)의 비율(Vb/V)은 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 구성비에 비례한 역치이고, 함유하는 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 비율에 대하여 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 노출도(Sb/S)가 이 값 미만인 것은 고온 프로세스에 있어서 블로킹 발생을 저감시키는 관점에서 바람직하다.

[0194] 마스터 배치의 형상으로서서는 기둥 형상체가 바람직하고, 저면의 형상을 원형으로 한 경우, 원기둥, 원뿔 기둥, 곡원기둥, 잘록한 부분이 존재하는 원기둥 등이 예시된다. 그 중에서도 취급성과 생산성의 관점에서 단면 형상이 변화하지 않는 기둥 형상체(저면의 형상이 원인 경우에는 원기둥)가 보다 바람직하다. 또한, 저면의 형상으로서서는 원형, 타원형, 삼각형, 정사각형, 직사각형, 다각형, 성형 등이 예시된다. 브리징의 발생 억제의 관점에서 원형이나 타원형의 저면 형상이 바람직하다.

[0195] 마스터 배치의 형상에 있어서 단면의 긴 직경이 1 내지 10mm인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 「단면의 긴 직경」이란, 마스터 배치로 펠릿을 형성하였을 때에 펠릿의 길이 방향과 직각 방향에 있어서 외접원을 그렸을 때의 직경을 가리킨다. 바람직하게는 1 내지 8mm이고, 보다 바람직하게는 2 내지 5mm이다. 또한, 마스터 배치를 첨가하는 매트릭스 수지 펠릿의 단면의 긴 직경과 맞추는 것이 보다 바람직하다.

[0196] 마스터 배치의 형상에 있어서 애스펙트비가 1 내지 10인 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 「애스펙트비」란, 후술하는 마스터 배치의 단면의 긴 직경 Dm과 길이 Lm의 비를 가리킨다. 성형 프로세스에 있어서 브리징의 발

생 억제제의 관점에서, 에스펙트비는 1 내지 8이 바람직하고, 1 내지 5가 보다 바람직하다.

- [0197] 마스터 배치의 형상에 있어서 단면의 긴 직경/짧은 직경의 비가 1 내지 2인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 「단면의 짧은 직경」이란, 마스터 배치의 길이 방향과 직각 방향에 있어서 내접원을 그렸을 때의 직경을 가리킨다. 성형 프로세스에 있어서 브리징의 발생 억제제의 관점에서, 단면의 긴 직경/짧은 직경의 비는 1 내지 1.8이 바람직하고, 1.2 내지 1.5가 보다 바람직하다.
- [0198] 열가소성 수지 (C)가 갖는 관능기로서는 티올기, 에폭시기, 카르복실기, 카르복실기의 금속염, 아미노기, 수산기, 이소시아네이트기, 옥사졸린기, 술폰산기 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도 카르보디이미드기와의 반응성의 면에서 티올기, 에폭시기, 카르복실기, 카르복실기의 금속염, 아미노기, 수산기가 마스터 배치로서 사용할 때에 얻어지는 성형품의 강도를 향상시키는 목적으로서 바람직하고, 티올기, 카르복실기, 수산기가 특히 바람직하다.
- [0199] 폴리카르보디이미드 화합물 (B')에 있어서 마스터 배치로서 사용할 때에 얻어지는 성형품의 강도를 향상시키는 목적으로서 350℃에서의 열 질량 감소가 5% 이하인 것이 바람직하다. 열 질량 감소가 4% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0200] 본 발명의 마스터 배치에 있어서 우레아 구조를 1분자 내에 2개 이상 갖는 폴리우레아 화합물 (E)를 0 내지 30 질량% 더 포함하여도 된다. 본 발명의 마스터 배치를 이용하여 얻어지는 수지 조성물 및 성형품의 수지나 강화 섬유와의 접착성을 보다 높이는 것이 가능하게 된다.
- [0201] 우레아 구조를 갖는 화합물로서는 디이소시아네이트를 복수의 아미노기를 포함하는 화합물(예를 들어 히드라진, 디히드라지드 등)을 포함하는 디아민과 반응시킴으로써 얻어진 것을 사용할 수 있다. 다른 방법으로서 폴리우레아는 이소시아네이트를 물과 반응시켜 불안정한 카르바민산을 형성함으로써 합성할 수 있다. 카르바민산은 분해하여 이산화탄소를 발생하고, 즉시 과잉의 이소시아네이트와 반응하여 우레아 가교를 형성하는 아미노기를 형성한다. 또한, 우레아 구조를 갖는 화합물은 카르보디이미드 구조를 갖는 화합물을 물로 처리하여 카르보디이미드를 우레아와 반응시킴으로써도 얻어진다.
- [0202] <그 밖의 첨가제>
- [0203] 본 발명의 마스터 배치에는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 엘라스토퍼 또는 고무 성분 등의 내충격성 향상제, 다른 충전재나 첨가제를 함유하여도 된다. 첨가제의 예로서는 난연제, 도전성 부여제, 결정핵제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 제진제, 향균제, 방충제, 방취제, 착색 방지제, 열 안정제, 이형제, 대전 방지제, 가소제, 활제, 착색제, 안료, 염료, 발포제, 또는 제포제를 들 수 있다.
- [0204] 본 발명의 마스터 배치는 다른 열가소성 수지나 섬유 강화 수지 조성물에 첨가하여 이용할 수 있다. 이때, 다른 열가소성 수지는 특별히 한정되지 않지만, 마스터 배치에 이용한 열가소성 수지 (C)와 동일한 수지 조성물이 바람직하고, 폴리카르보디이미드 화합물 (B')와 반응하는 관능기를 가진 열가소성 수지 조성물이나 강화 섬유를 함유한 섬유 강화 수지 조성물이 바람직하다.
- [0205] 본 발명의 마스터 배치를 첨가한 섬유 강화 수지 조성물에 이용하는 강화 섬유로서는 특별히 한정되지 않지만, 상기한 성분 (A)를 구성하는 강화 섬유와 마찬가지로의 것을 이용할 수 있다. 성형품의 경량화나 고강성화, 비탄성률, 비강도가 우수한 탄소 섬유가 특히 바람직하다. 또한, 이들 강화 섬유는 표면 처리가 실시되어 있는 것이어도 된다. 표면 처리로서는 금속의 피착 처리, 커플링제에 의한 처리, 사이징제에 의한 처리, 첨가제의 부착 처리 등을 들 수 있다. 이러한 사이징제로서는 상기한 사이징제(s)와 마찬가지로의 것을 이용할 수 있다. 또한, 강화 섬유의 형태로서는 예를 들어 일방향으로 정렬된 장섬유, 단일의 토, 직물, 니트, 부직포, 매트, 끈끈 등의 섬유 구조물을 이용할 수 있다.
- [0206] <성형 재료를 성형하여 얻어지는 성형품, 및 마스터 배치를 이용한 수지 조성물의 적용 성형품>
- [0207] 본 발명의 성형 재료를 성형하여 얻어지는 성형품, 및 본 발명의 마스터 배치를 이용한 수지 조성물, 특히 섬유 강화 수지 조성물을 적용한 성형품은 다음과 같은 용도에 적절하게 사용된다.
- [0208] 상기 성형품은 전자 기기 하우징으로서 적합하고, 컴퓨터(퍼스널 컴퓨터를 포함함), 휴대 전화, 텔레비전, 카메라, 오디오 플레이어 등의 하우징에 적절하게 사용되고, 또한 퍼스널 컴퓨터의 내부에서 키보드를 지지하는 부재인 키보드 지지체로 대표되는 바와 같은 전기·전자 기기용 부재에도 적절하게 사용된다. 특히 강화 섬유로서 도전성을 갖는 탄소 섬유 다발을 사용한 경우, 이러한 전기·전자 기기용 부재에서는 전자파 실드성이 부여

되기 때문에 보다 바람직하게 사용된다.

- [0209] 상기 성형품은 전기 전자 부품 용도에 적합하고, 커넥터, LED 램프, 소켓, 광픽업, 단자관, 프린트 기관, 스피커, 소형 모터, 자기 헤드, 파워 모듈, 발전기, 전동기, 변압기, 변류기, 전압 조정기, 정류기, 인버터 등에 적절하게 사용된다.
- [0210] 상기 성형품은 가정·사무 전기 제품 부품에 적합하고, 전화, 팩시밀리, VTR, 복사기, 텔레비전, 전자레인지, 음향 기기, 화장품류 용품, 레이저 디스크(등록 상표), 냉장고, 에어컨 등에 적절하게 사용된다.
- [0211] 상기 성형품은 자동차용 부품이나 차량 관련 부품, 부재 및 외관에 적합하고, 안전벨트 부품, 인스트루먼트 패널, 콘솔박스, 필터, 루프 레일, 펜더, 범퍼, 도어 패널, 루프 패널, 후드 패널, 트렁크 리드, 도어 미러 스테이, 스포일러, 후드 루버, 휠커버, 휠캡, 가니쉬, 인테이크 매니폴드, 연료 펌프, 엔진 냉각수 조인트, 윈도우 워셔 노즐, 와이퍼, 배터리 주변 부품, 와이어 하니스 커넥터, 램프 하우징, 램프 리플렉터, 램프 소켓, 도어 빔, 언더 커버, 페달 하우징, 라디에이터 서포트, 스페어 타이어 커버, 프론트엔드, 실린더 헤드 커버, 베어링 리테이너, 페달 등에 적절하게 사용된다.
- [0212] 상기 성형품은 항공기 관련 부품, 부재 및 외관에 적합하고, 랜딩 기어 포드, 윙렛, 스포일러, 예지, 러더, 페어링, 리브 등에 적절하게 사용된다.
- [0213] 상기 성형품은 건축재로서 적합하고, 토목 건축물의 벽, 지붕, 천정재 관련 부품, 창재 관련 부품, 단열재 관련 부품, 바닥재 관련 부품, 먼진 제진 부재 관련 부품, 라이프 라인 관련 부품 등에 적절하게 사용된다.
- [0214] 상기 성형품은 공구류로서 적합하고, 멍키, 렌치 등에 적절하게 사용된다.
- [0215] 상기 성형품은 스포츠 용품으로서 적합하고, 골프 클럽의 샤프트, 골프 볼 등의 골프 관련 용품, 테니스 라켓이나 배드민턴 라켓 등의 스포츠 라켓 관련 용품, 아메리칸 풋볼이나 야구, 소프트 볼 등의 마스크, 헬멧, 가슴받이, 팔꿈치 보호대, 무릎 보호대 등의 스포츠용 신체 보호 용품, 낚시대, 릴, 루어 등의 낚시 도구 관련 용품, 스키, 스노보드 등의 겨울 스포츠 관련 용품 등에 적절하게 사용된다.

[0216] **실시예**

- [0217] 이하에 실시예를 나타내고, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예의 기재에 한정되는 것은 아니다.
- [0218] 먼저, 본 실시예에서 이용하는 각종 특성의 측정 방법에 대하여 설명한다.
- [0219] (1) 용융 점도 측정
- [0220] 피측정시료를 점탄성 측정기로 측정하였다. 40mm의 패럴렐 플레이트를 이용하고, 0.5Hz로 50℃ 또는 150℃에서의 용융 점도 측정을 하였다.
- [0221] (2) 150℃, 2시간 가열 후의 점도 변화율 측정
- [0222] 피측정시료를 150℃의 열풍 건조기에 2시간 방치 후, (1)과 마찬가지로의 용융 점도 측정을 행하고, 150℃에서의 점도 변화율을 산출하였다.
- [0223] (3) 복합 섬유 다발의 공극률의 측정
- [0224] ASTM D2734(1997) 시험법에 준거하여 복합 섬유 다발의 공극률(%)을 산출하였다. 복합 섬유 다발의 공극률의 판정은 이하의 기준으로 행하고, A 내지 C를 합격으로 하였다.
- [0225] A: 0 내지 5% 미만
- [0226] B: 5% 이상 20% 미만
- [0227] C: 20% 이상 40% 미만
- [0228] D: 40% 이상.
- [0229] (4) 성형 재료를 이용하여 얻어진 성형품의 굽힘 시험
- [0230] ASTM D790(1997)에 준거하고, 3점 굽힘 시험 지그(압자 10mm, 지지점 10mm)를 이용하여 지지 스패를 100mm로 설정하고, 크로스 헤드 속도 5.3mm/분의 시험 조건으로 굽힘 강도를 측정하였다. 시험기로서 “인스트론(등록

상표)” 만능 시험기 4201형(인스트론사 제조)을 이용하였다.

[0231] 굽힘 강도의 판정은 이하의 기준으로 행하고, A 내지 C를 합격으로 하였다.

[0232] A: 300MPa 이상

[0233] B: 270MPa 이상 300MPa 미만

[0234] C: 240MPa 이상 270MPa 미만

[0235] D: 240MPa 미만.

[0236] (5) 성형 재료의 내블로킹성의 측정

[0237] 도 10의 (a)에 나타내는 내경이 60mm의 메스실린더(5)를 이용하여 성형 재료를 300cc 계량하고, 성형 재료의 질량(m1)도 함께 측정하였다. 측정 후, 도 10의 (b)에 나타내는 바와 같이 덮개(7)를 덮어 1kg의 추(8)를 얹고, 5분간 하중을 부하한 상태로 하였다. 그 후, 도 10의 (c) 및 도 10의 (d)에 나타내는 바와 같이 메스실린더를 반전시키고, 30초 정도 방치하였다. 이때, 메스실린더에 잔존한 성형 재료의 질량(m2)을 측정하였다. 이들 질량과 다음 식으로부터 성형 재료의 내블로킹성을 측정하였다.

[0238] $(m1-m2)/m1 \times 100(\%)$

[0239] 내블로킹성의 판정은 이하의 기준으로 행하고, A 내지 C를 합격으로 하였다.

[0240] A: 100%

[0241] B: 90% 이상 100% 미만

[0242] C: 70% 이상 90% 미만

[0243] D: 70% 미만.

[0244] (6) 마스터 배치에 있어서의 폴리카르보다이미드 화합물 (B')의 분산 입자의 평균 입자 직경의 측정

[0245] 얻어진 마스터 배치의 길이 방향에 대하여 직각 방향으로 절단하고, 그 단면의 중심부로부터 -20℃에서 0.1 μ m 이하의 박편을 절삭하고, 히타치세이사쿠쇼 제조 H-7100형 투과형 전자 현미경으로 400배로 확대하여 관찰하였을 때의 임의의 50개의 성분 (B')에 대하여 도 11에 나타내는 바와 같이 먼저 각각의 외접원과 내접원의 직경을 측정하여 평균값을 그의 분산 입자 직경으로 하고, 그 후 이들의 평균값을 평균 입자 직경으로 하였다.

[0246] (7) 마스터 배치에 있어서의 폴리카르보다이미드 화합물 (B')의 연속상의 평균 두께의 측정

[0247] 폴리카르보다이미드 화합물 (B')의 분산 입자의 평균 입자 직경의 측정과 마찬가지로 하여 마스터 배치의 박편을 절삭하고, 히타치세이사쿠쇼 제조 H-7100형 투과형 전자 현미경으로 400배로 확대하여 관찰하였을 때의 임의의 50개의 열가소성 수지 (C)를 선택하고, 도 12에 나타내는 바와 같이 임의의 열가소성 수지(C_n)로부터 폴리카르보다이미드 화합물 (B')를 지나 가장 근접하는 성분(C_m)까지의 최단 거리를 성분 (B')의 연속상의 두께로 하고, 그 후 이들의 평균값을 평균 두께로 하였다.

[0248] (8) 마스터 배치의 단면의 긴 직경의 측정

[0249] 임의의 50개의 마스터 배치를 길이 방향과 직각 방향을 관찰할 수 있도록 에폭시 수지로 포매하고, 에폭시 수지의 경화 후, 관찰면의 연마를 행하고, 단면 관찰용 샘플을 제작하였다. 마스터 배치의 단면 전체를 초심도 컬러 3D 형상 측정 현미경 VK-9500(컨트롤러부)/VK-9510(측정부)(가부시키가이샤키엔스 제조)을 사용하여 확대 배율 200배로 촬영하였다. 단면 전체를 촬영한 화상으로부터 해석 애플리케이션 VK-H1A9를 사용하여 마스터 배치의 외접원의 직경을 측정하였다. 그 후, 이들의 평균값을 산출하고, 마스터 배치의 단면의 긴 직경으로 하였다.

[0250] (9) 마스터 배치의 에스펙트비의 산출

[0251] 마스터 배치의 길이 방향의 길이를 마이크로미터로 측정하고, 최댓값을 마스터 배치의 길이 Lm으로 하였다. 상기 마스터 배치의 단면의 긴 직경 Dm과 길이 Lm, 다음 식 (3)으로부터 마스터 배치의 에스펙트비 Am을 산출하였다.

[0252] [수 3]

$$A_m = \frac{L_m}{D_m} \cdot \cdot \cdot \quad (3)$$

[0253]

[0254] (10) 마스터 배치의 긴 직경/짧은 직경 비의 산출

[0255] (7)에서 제작한 단면 관찰용 샘플을 이용하고, 마찬가지로 단면 전체를 촬영한 화상으로부터 해석 애플리케이션 VK-H1A9를 사용하여 마스터 배치의 내접원의 직경을 측정하고, 평균값을 단면의 짧은 직경으로 하였다. 상기 마스터 배치의 단면의 긴 직경 D_{ml} 과 짧은 직경 D_{ms} , 다음 식 (4)로부터 마스터 배치의 긴 직경/짧은 직경 비를 산출하였다.

[0256] [수 4]

$$\text{긴 직경} / \text{짧은 직경 비} = \frac{D_{ml}}{D_{ms}} \cdot \cdot \cdot \quad (4)$$

[0257]

[0258] (11) 마스터 배치에 있어서의 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 노출도(S_b/S)의 측정

[0259] (5)와 마찬가지로 하여 임의의 점의 박편을 절삭하고, 히타치세이사쿠쇼 제조 H-7100형 투과형 전자 현미경으로 마스터 배치의 외주를 400배로 확대하여 관찰하고, 폴리카르보디이미드 화합물 (B')가 차지하는 길이(L_b)를 측정하였다. 또한, 마스터 배치의 모든 표면에 대하여 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 면적(S_b)을 측정하는 것은 상당히 시간이 걸리기 때문에, 편의적으로 마스터 배치의 임의의 단면의 외주 길이(L)와 폴리카르보디이미드 화합물 (B')가 차지하는 길이(L_b)를 측정하여도 무방하고, 이것을 이용하여 노출도를 산출하기로 하였다. 즉, 이렇게 하여 측정한 50개의 단면의 마스터 배치의 외주 길이(L)와 길이(L_b), 다음 식 (5)를 이용하여 산출한 값의 평균값을 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 노출도(S_b/S)로 하였다.

[0260] [수 5]

$$(S_b / S) = \frac{L_b}{L} \cdot \cdot \cdot \quad (5)$$

[0261]

[0262] 또한, 마스터 배치의 부피(V)에서의 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 부피(V_b)의 비율(V_b/V)은 열가소성 수지 (C)의 질량%(W_c) 및 비중 ρ_c , 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 질량%(W_b) 및 비중 ρ_b 를 이용하고, 다음 식 (6)으로부터 산출하였다.

[0263] [수 6]

$$(V_b / V) = \left(\frac{(W_b / \rho_b)}{(W_c / \rho_c) + (W_b / \rho_b)} \right) \cdot \cdot \cdot \quad (6)$$

[0264]

[0265] (12) 성분 (B')의 열 질량 감소의 측정

[0266] 열 중량 측정 장치(TA인스트루먼트사 제조)에 의해 질소 100ml/min 분위기 중, 30℃부터 400℃까지 10℃/min으로 승온시키고, 100℃일 때의 질량 M_s 를 기준으로 하여 350℃ 도달시의 질량 M_e 로부터 다음 식 (7)로부터 산출하였다.

[0267] [수 7]

$$\left(\frac{M_s - M_e}{M_s} \right) \times 100 \dots (7)$$

[0268]

[0269] (13) 마스터 배치의 흐름 시간의 측정

[0270] JIS K6935-2에 준거하고, 도 13의 (a)에 나타내는 저면부의 내경(13)이 60mm인 깔때기(12)를 준비하였다. 또한, 메스실린더를 이용하여 마스터 배치를 300cc 계량하였다. 저면부를 덮개(14)로 막고, 표면 온도를 100℃로 온도 조정된 깔때기(12) 중에 마스터 배치를 넣었다. 3분 후, 도 13의 (b)에 나타내는 바와 같이 덮개(14)를 제거하고, 깔때기(12)로부터 모든 마스터 배치가 흘러내릴 때까지의 시간을 측정하였다.

[0271] 평가는 측정에 의해 얻어진 마스터 배치의 흐름 시간이 5초 이하인 경우를 “excellent”, 5초를 초과하고 10초 이하인 경우를 “good”, 10초를 초과하고 20초 이하인 경우를 “fair”, 20초를 초과하거나 또는 모든 재료가 흐르지 않는 경우를 “bad”로 하였다.

[0272] (14) 마스터 배치에 있어서의 블로킹성의 측정

[0273] 도 10의 (a)에 나타내는 내경이 60mm인 메스실린더(5)를 이용하여 마스터 배치를 300cc 계량하고, 마스터 펠릿의 질량(M1)도 함께 측정하였다. 측정 후, 도 10의 (b)에 나타내는 바와 같이 덮개(7)를 덮어 1kg의 추(8)를 얹고, 5분간 하중을 부하한 상태로 하였다. 그 후, 도 10의 (c) 및 도 10의 (d)에 나타내는 바와 같이 메스실린더를 반전시키고, 30초 정도 방치하였다. 이때, 메스실린더에 잔존한 마스터 배치의 질량(M2)을 측정하였다. 이들 질량과 다음 식 (8)로부터 마스터 배치의 블로킹성을 측정하였다.

[0274] [수 8]

$$\left(\frac{M_1 - M_2}{M_1} \right) \times 100 \dots (8)$$

[0275]

[0276] 평가는 산출된 값이 100%인 경우를 “excellent”, 90% 이상 100% 미만인 경우를 “good”, 70% 이상 90% 미만인 경우를 “fair”, 70% 미만인 경우를 “bad”로 하였다.

[0277] (15) 마스터 배치에 있어서의 흡수·흡습에 의한 역학 특성 저하율의 측정

[0278] 300g으로 계량한 마스터 배치 1 및 마스터 배치 2를 준비하고, 마스터 배치 1은 25℃의 진공 건조기에서 건조를 행하고, 마스터 배치 2는 25℃의 상대 습도 80%의 항온 항습조에서 가속 흡습시켰다. 24시간 후, 각각의 마스터 배치를 취출하고, 매트릭스 수지와 드라이 블렌딩을 행하고, 사출 성형기(JSW사 J150EII-P)를 이용하여 ASTM D638에 준거한 Type-I의 덤벨 시험편을 성형하였다. 이때, 마스터 배치 1을 블렌드한 것을 성형품 1, 마스터 배치 2를 블렌드한 것을 성형품 2로 하였다.

[0279] 얻어진 성형품 1 및 2를 150℃에서 2시간 어닐 처리한 후에 공냉하여 시험에 제공하였다. 각 성형품을 ASTM D638에 준거하고, 얻어진 Type-I의 덤벨 시험편을 이용하고, 시험기로서 “인스트론(등록 상표)” 만능 시험기(인스트론사 제조)를 이용하였다. 인장 강도란 파단점의 하중을 단면적으로 나눈 것을 가리킨다. 이때, 성형품 1의 인장 강도를 σ_1 로 하고, 성형품 2의 인장 강도를 σ_2 로 하였다.

[0280] 얻어진 인장 강도의 값과 다음 식 (9)로부터 마스터 배치의 역학 특성 저하율을 측정하였다.

[0281] [수 9]

$$\left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_1} \right) \times 100 \dots (9)$$

[0282]

[0283] 평가는 산출된 값이 5% 미만인 경우를 “excellent”, 5% 이상 10% 미만인 경우를 “good”, 10% 이상 20% 미만인 경우를 “fair”, 20% 이상인 경우를 “bad”로 하였다.

[0284] 계속해서, 본 실시예에서 이용하는 재료에 대하여 설명한다.

- [0285] 실시예 및 비교예에 이용한 강화 섬유 (A)는 이하와 같다.
- [0286] (강화 섬유-1) 폴리아크릴로니트릴을 주성분으로 하는 공중합체를 이용하여 방사, 소성 처리 및 표면 산화 처리를 행함으로써, 총 단사수 12,000개가 연속한 탄소 섬유 스트랜드를 얻었다. 이 탄소 섬유의 특성은 다음에 나타내는 바와 같다.
- [0287] 인장 강도: 4,900MPa
- [0288] 인장 탄성률: 240GPa
- [0289] 인장 신도: 2%
- [0290] 비중: 1.8
- [0291] 단사 직경: 7 μ m
- [0292] 표면 산소 농도비[O/C]: 0.12
- [0293] 여기서, 표면 산소 농도비는 표면 산화 처리를 행한 후의 탄소 섬유를 이용하여 X선 광전자 분광법에 의해 다음 수준에 따라 구하였다. 먼저, 탄소 섬유 다발을 20mm로 커팅하여 구리제 시료 지지대에 펴서 배열한 후, X선원으로 A1K $\alpha_{1,2}$ 를 이용하고, 시료 챔버 안을 1 $\times 10^8$ Torr로 유지하였다. 측정시의 대전에 수반하는 피크의 보정값으로서 C_{1s}의 주피크의 운동 에너지 값(K.E.)을 1202eV에 맞췄다. C_{1s} 피크 면적을 K.E.로서 1191 내지 1205eV의 범위에서 직선의 베이스 라인을 그음으로써 구하였다. O_{1s} 피크 면적을 K.E.로서 947 내지 959eV의 범위에서 직선의 베이스 라인을 그음으로써 구하였다. O_{1s} 피크 면적과 C_{1s} 피크 면적의 비로부터 장치 고유의 감도 보정값을 이용하여 원자수비로서 산출하였다. X선 광전자 분광법 장치로서 고쿠사이텐키사 제조 모델 ES-200을 이용하고, 감도 보정값을 1.74로 하였다.
- [0294] 실시예 및 비교예에 이용한 사이징제(s)는 이하와 같다.
- [0295] (s)-1 글리세롤트리글리시딜에테르(와코순야쿠고교사 제조)
- [0296] 질량 평균 분자량: 260
- [0297] 1분자당 에폭시기 수: 3
- [0298] 질량 평균 분자량을 1분자당 카르복실기, 아미노기, 수산기, 에폭시기, 수산기의 총수로 나눈 값: 87
- [0299] (s)-2 비스페놀 A 디글리시딜에테르(SIGMA-ALDRICH사 제조)
- [0300] 질량 평균 분자량: 340
- [0301] 1분자당 에폭시기수: 2
- [0302] 질량 평균 분자량을 1분자당 카르복실기, 아미노기, 수산기, 에폭시기, 수산기의 총수로 나눈 값: 170
- [0303] (s)-3 (3-글리시딜옥시프로필)트리에톡시실란(SIGMA-ALDRICH사 제조)
- [0304] 질량 평균 분자량: 278
- [0305] 1분자당 에폭시기 수: 1
- [0306] 질량 평균 분자량을 1분자당 카르복실기, 아미노기, 수산기, 에폭시기, 수산기의 총수로 나눈 값: 278
- [0307] (s)-4 N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(와코순야쿠고교사 제조)(카르보디이미드기 당량 206, 질량 평균 분자량 206).
- [0308] 실시예 및 비교예에 이용한 성분 (B)를 구성하는 성분은 이하와 같다. 또한, 50℃의 점도는 측정 방법 (1)에 따라 측정하고, 연화 온도는 카탈로그 기재의 값을 나타냈다. 또한, (B-1) 및 (B-2)는 성분 (B')이기도 하다.
- [0309] (B-1) 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물
- [0310] (B-1)-1 지방족계 폴리카르보디이미드 “카르보딜라이트(등록 상표)” V-02B(닛신보케미컬사 제조)(50℃의 점도 12.8Pa·s)

- [0311] (B-1)-2 지방족계 폴리카르보디이미드 “카르보딜라이트(등록 상표)” V-04K(닛신보케미컬사 제조)(50℃의 점도 0.68Pa·s)
- [0312] (B-1)-3 지방족계 폴리카르보디이미드 “엘라스토스텝(등록 상표)” H01(닛신보케미컬사 제조)(50℃의 점도 2.81Pa·s)
- [0313] (B-2) 50℃에서 고형상인 폴리카르보디이미드 화합물
- [0314] (B-2)-1 지방족계 폴리카르보디이미드 “카르보딜라이트(등록 상표)” HMV-15CA(닛신보케미컬사 제조)(50℃에서 고형, 연화 온도 70℃)
- [0315] (B-2)-2 방향족계 폴리카르보디이미드 “스타박솔(등록 상표)” P(라인케미사 제조)(50℃에서 고형, 연화 온도 60℃ 내지 90℃)
- [0316] (B-2)-3 지방족 폴리카르보디이미드 “카르보딜라이트(등록 상표)” HMV-8CA(닛신보케미컬사 제조)(카르보디이미드기당량 278, 질량 평균 분자량 3,000)
- [0317] (B-2)-4 방향족 폴리카르보디이미드 “스타박솔(등록 상표)” P400(라인케미사 제조)(질량 평균 분자량 20,000)
- [0318] (B-3) 성분 (B)를 구성하는 그 밖의 성분
- [0319] (B-3)-1 비스페놀 A형 에폭시 수지 “jER(등록 상표)” 828(미즈비시가가쿠(주) 제조)(50℃의 점도 0.69Pa·s)
- [0320] (B-3)-2 N,N'-디시클로헥실카르보디이미드(와코준야쿠고교사 제조)(50℃의 점도 0.02Pa·s)((s)-4와 동일한 화합물)
- [0321] (B-3)-3 비스페놀 A형 에폭시 수지 “jER(등록 상표)” 828(미즈비시가가쿠(주) 제조) 100질량부에 대하여 디시안디아미드DICY7T(미즈비시가가쿠(주) 제조)를 15질량부, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아DCMU99(호도가야가가쿠구교(주) 제조)를 2질량부의 비율로 혼합한 혼합물(50℃의 점도 1.12Pa·s)
- [0322] 실시예 및 비교예에 이용한 (C)성분은 이하와 같다.
- [0323] (C)-1 용점 285℃, 질량 평균 분자량 30,000, 산 말단품, 클로로포름 추출량 0.5질량%의 폴리페닐렌술퍼드
- [0324] (C)-2 폴리카르보네이트 “유피론(등록 상표)” H-4000(미즈비시 엔지니어링 플라스틱사 제조)(유리 전이 온도 145℃, 질량 평균 분자량 34,500).
- [0325] (C)-3 용점 285℃의 폴리페닐렌술퍼드(펠릿)
- [0326] (C)-4 섬유 직경 8 μ m의 폴리페닐렌술퍼드 섬유를 포함하는 부직포
- [0327] (C)-5 섬유 직경 4 μ m의 폴리페닐렌술퍼드 섬유를 포함하는 부직포
- [0328] (C)-6 “스미카엑셀(등록 상표)” 4100G(스미토모가가쿠사 제조), 폴리에테르술폰
- [0329] (C)-7 “VICTREX(등록 상표)” HT G22(빅트렉스사 제조), 폴리에테르케톤.
- [0330] (참고예 1) 강화 섬유에의 사이징제의 부여 방법
- [0331] 강화 섬유 (A)의 섬유 다발을 연속적으로 인취하고, 사이징제(s)를 1질량% 포함하는 수계의 사이징 모액에 침지하고, 계속해서 230℃에서 가열 건조함으로써 사이징제(s)가 부착된 강화 섬유 (A)를 얻었다. 건조 후의 사이징제(s)-1의 부착량은 강화 섬유 (A) 100질량부에 대하여 0.5질량부로 조정하였다.
- [0332] (참고예 2) 복합 섬유 다발 (D)의 제조 방법
- [0333] 도포 온도로 가열된 롤 상에 피함침제(성분 (B))를 가열 용융한 액체의 피막을 형성시켰다. 롤 위에 일정한 두께의 피막을 형성하기 위해서 리버스 롤을 이용하였다. 이 롤 위를 연속한 성분 (A)를 접촉시키면서 통과시켜 피함침제를 부착시켰다. 이어서, 함침 온도로 가열된 챔버 내에서 5세트의 직경 50mm의 롤 프레스 간을 통과시켰다. 이 조작에 의해, 피함침제를 섬유 다발의 내부까지 함침시키고, 소정의 배합량으로 한 복합 섬유 다발 (D)를 형성하였다. 또한, 복합 섬유 다발 (D) 제조시의 인취 속도는 30m/분으로 하였다.
- [0334] (참고예 3) 성형 재료의 제조 방법
- [0335] 참고예 2에서 얻어진 복합 섬유 다발 (D)를 닛폰세코쇼(주) TEX-30 α 형 2축 압출기(스크루 직경 30mm, L/D=32)의 선단에 설치된 전선 피복법용 코팅 다이 중에 통과시키고, 압출기로부터 다이 내에 용융시킨 성분 (C)를 토

출시켜 복합 섬유 다발의 주위를 피복하도록 연속적으로 배치하였다. 이때, 원하는 강화 섬유 함유율이 되도록 복합 섬유 다발 (D)와 성분 (C)량을 조정하였다. 얻어진 연속 형상의 성형 재료를 냉각 후, 커터로 절단하여 7mm의 장섬유 펠릿상의 성형 재료로 하였다. 또한, 성형 재료 제조시의 인취 속도는 30m/분으로 하였다.

[0336] (참고예 4) 성형품의 성형 방법

[0337] 얻어진 성형 재료를 140℃, 5시간 이상 진공하에서 건조시켰다. 건조시켜 얻어진 성형 재료를 닛폰세코쇼(주) 제조 J150EII-P형 사출 성형기를 이용하여 각 시험편용 금형을 이용하여 성형을 행하였다. 사출 성형 조건은 성분 (C)가 폴리페닐렌술퍼드인 경우에는 실린더 온도: 320℃, 금형 온도: 150℃에서 행하고, 성분 (C)가 폴리 카르보네이트인 경우에는 실린더 온도: 300℃, 금형 온도: 120℃에서 행하였다. 또한, 사출 성형시의 최대 압력을 사출 성형압으로 하였다. 120℃에서 3시간 어닐 처리한 후에 데시케이터 중에서 실온, 3시간 보관한 건조 상태의 시험편에 대하여 평가를 행하였다.

[0338] (실시에 1-1 내지 13, 비교예 1-1 내지 4 및 비교예 1-6 내지 10)

[0339] 표 1 및 표 2에 기재된 조성에 대하여 표 중에 나타내는 여러 조건으로 참고예 1 내지 3에 따라 장섬유 펠릿을 제작하고, 참고예 4에 따라 특성 평가용 시험편(성형품)을 사출 성형하였다. 또한, 모든 실시에·비교예에 있어서 참고예 2의 공정과 참고예 3의 공정은 연속해서 온라인으로 행하였다.

[0340] 평가 결과를 정리하여 표 1 및 표 2에 나타냈다.

[0341] 또한, 비교예 1-1에서는 성분 (B)의 점도가 높고, 복합 섬유 다발 (D)를 얻을 수 없고, 성형 재료를 얻을 수 없었다. 또한, 비교예 1-10에 있어서는 도포·함침 공정에 있어서 성분 (B)가 경화되어(150℃, 2시간 가열 후의 점도 변화율이 2를 초과) 복합 섬유 다발 (D)를 얻을 수 없고, 성형 재료를 얻을 수 없었다.

[0342] (비교예 1-5)

[0343] 표 2 기재의 조성에 대하여 표 중에 나타내는 여러 조건으로 참고예 1에 따라 사이징제를 부착시킨 강화 섬유 (A)를 성분 (B)를 사용하지 않고, 그대로 참고예 3의 복합 섬유 다발 (D) 대신에 이용하여 장섬유 펠릿의 제작을 시도하였다. 성분 (C)의 강화 섬유 다발에의 함침성이 나쁘고, 펠릿타이징시에 보풀이 대량으로 발생하고, 성형 재료를 얻을 수 없었다.

표 1

성분(A)	종류	실시예 1-1 ~ 실시예 1-13												
		강화 섬유-1	강화 섬유-1	강화 섬유-1	강화 섬유-1	강화 섬유-1	강화 섬유-1	강화 섬유-1	강화 섬유-1	강화 섬유-1	강화 섬유-1	강화 섬유-1	강화 섬유-1	
섬유(가)	사어장제(s)	(s)-1	(s)-1	(s)-1	(s)-2	(s)-3	(s)-4	(s)-1	(s)-1	(s)-1	(s)-1	(s)-1	(s)-1	
	배합량	20	20	20	20	20	20	20	7	49	20	20	20	
성분(B)	섬유(A)/섬유(B)	5	5	5	5	5	5	5	2	15	5	3	5	
		4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	3.5/1	3.3/1	4/1	4/1	6.7/1	
	150°C에서의 용융 점도	Pa·s	0.18	0.04	0.09	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.07	0.11	0.18	0.18
		150°C, 2시간 가열 후의 점도 변화율	-	1	1	1	1	1	1	1	1.1	1.2	1	1
	강변(B-1)	종류	(B-1)-1	(B-1)-2	(B-1)-3	(B-1)-1								
		점량부	5	5	5	5	5	5	5	2	15	0.5	1.5	3
	(B-1)의 50°C에서의 색상	색상	액상											
		종류	-	-	-	-	-	-	-	-	(B-3)-1	(B-3)-1	-	-
	그의 성분	점량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.5	3.5	-
		점량%	100	100	100	100	100	100	100	100	10	30	100	100
성분(B-1)의 비율	(C)-1-폴리메틸렌솔비드	75	75	75	75	75	75	75	91	34	75	75	75	
	(C)-2-폴리카르보네이트	-	-	-	-	-	-	-	75	-	-	-	-	
성분(D)의 제조 조건	성분(B)의 도포 온도	°C	150	100	120	150	150	150	150	150	120	120	150	
	공급량에 대한 성분(B)의 부피량	%	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	85	
복합 섬유 다발, 성분 재료, 성분들의 평가	중성 (D)의 최고 온도	°C	180	130	150	180	180	180	180	180	150	150	150	
	복합 섬유 다발의 공극률 ⁽¹⁾	%	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B	
	성형 재료의 형태	-	장선유 필릿											
	성형 재료의 길이	mm	7mm											
	사출 성형시의 실린더 온도	°C	320	320	320	320	320	320	300	320	320	320	320	
	사출 성형시의 금형 온도	°C	150	150	150	150	150	150	120	150	150	150	150	
	공급 강도 ⁽²⁾	-	A	A	A	B	C	C	C	B	C	B	B	

(1) A: 0 내의 5% 미만 B: 5% 이상 20% 미만 C: 20% 이상 40% 미만 D: 40% 이상
 (2) A: 300MPa 이상 B: 270MPa 이상 300MPa 미만 C: 240MPa 이상 270MPa 미만 D: 240MPa 미만

표 2

성분(A) 사이클계(9) 배합량	종류	비교예 1-1 ~ 1-10																				
		강화 섬유-1 (9)-1	강화 섬유-1 (9)-1	강화 섬유-1 (9)-1	강화 섬유-1 (9)-1	강화 섬유-1 (9)-1	강화 섬유-1 (9)-1	강화 섬유-1 (9)-1	강화 섬유-1 (9)-1	강화 섬유-1 (9)-1	강화 섬유-1 (9)-1											
성분(B)	성분(A)/성분(B) 150°C에서의 용융 점도 150°C, 2시간 가열 후의 점도 변화량 강화(B-1) 그의 성분 성분(B-1)의 비율 성분(B-1)의 비율 성분(B-1)의 비율 성분(B-1)의 비율 성분(B-1)의 비율 성분(B-1)의 비율 성분(B-1)의 비율 성분(B-1)의 비율 성분(B-1)의 비율	점량부	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
		Pa·s	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	
		점량부	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
		점량부	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
		점량부	1000	0.49	0.01	0.01	0.01	0.18	0.01	0.18	0.01	0.18	0.01	0.18	0.01	0.18	0.01	0.18	0.01	0.18	0.01	
		점량부	1.2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		점량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		점량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		점량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		성분(D)의 제조 조건	성분(D)의 도포 온도 공급량에 대한 성분(B)의 부속량 공정(II)의 최고 온도 복합 섬유 다발의 공극률(1) 성형 재료의 형태 성형 재료의 길이 사출 성형시의 실린더 온도 사출 성형시의 금형 온도 유형 강도(2)	°C	150	150	50	120	-	150	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
%	도포 불가			90	70	95	-	85	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	도포 불가	
°C	-			180	100	150	-	180	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	-	
%	-			B	D	A	-	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	
mm	-			7mm	7mm	7mm	-	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	-	
°C	-			320	320	320	-	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	-	
°C	-			150	150	150	-	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	-	
-	-			C	D	D	-	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	
-	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(1) A: 0.4% 미만 B: 5% 이상 20% 미만 C: 20% 이상 40% 미만 D: 40% 이상
(2) A: 300MPa 이상 B: 270MPa 이상 300MPa 미만 C: 240MPa 이상 270MPa 미만 D: 240MPa 미만

[0345]

[0346] 이상과 같이 실시예 1-1 내지 13에 있어서는 200°C 이하에서도 강화 섬유(A)에의 성분(B)의 함침성이 양호하고, 생산성이 우수한 성형 재료가 얻어졌다. 또한, 얻어진 성형 재료를 성형한 성형품은 높은 굽힘 강도를 나타내고, 우수한 역학 특성을 가졌다.

[0347] 한편, 비교예 1-1 내지 10에 있어서는 함침 온도가 200°C 이하에서 제조한 경우, 성형 재료를 제조할 수 없거나 또는 제조할 수 있는 경우에도 실시예 1-1 내지 13과 비교하여 성형품의 굽힘 강도가 낮고, 생산성과 양호한 역학 특성을 양립할 수 있는 성형 재료는 얻어지지 않았다.

[0348] (실시예 2-1 내지 14, 비교예 2-1 내지 3 및 비교예 2-5)

[0349] 표 3 및 표 4에 기재된 조성에 대하여 표 중에 나타내는 여러 조건으로 참고예 1 내지 3에 따라 장섬유 펠트를 제작하고, 참고예 4에 따라 특성 평가용 시험편(성형품)을 사출 성형하였다. 또한, 모든 실시예·비교예에 있어서 참고예 2의 공정과 참고예 3의 공정은 연속해서 온라인으로 행하였다.

[0350] 평가 결과를 정리하여 표 3 및 표 4에 나타냈다.

[0351] (비교예 2-4)

[0352] 표 4 기재의 조성에 대하여 표 중에 나타내는 여러 조건으로 참고예 1에 따라 사이징제를 부착시킨 강화 섬유 (A)를 성분 (B)를 사용하지 않고, 그대로 참고예 3의 복합 섬유 다발 (D) 대신에 이용하여 장섬유 펠렛의 제작을 시도하였다. 성분 (C)의 강화 섬유 다발에의 함침성이 나쁘고, 펠렛타이징시에 보풀이 대량으로 발생하고, 성형 재료를 얻을 수 없었다.

표 3

성분(A)	종류	원시예 2-1 원시예 2-2 원시예 2-3 원시예 2-4 원시예 2-5 원시예 2-6 원시예 2-7 원시예 2-8 원시예 2-9 원시예 2-10 원시예 2-11 원시예 2-12 원시예 2-13 원시예 2-14													
		(S)-1	(S)-1	(S)-1	(S)-2	(S)-3	(S)-4	(S)-1							
사이징제(S)	원량부	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	배합량	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
성분(B)	원량부	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1
	배합량	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
성분(B-2)	원량부	5	5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	배합량	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
그외 성분	원량부	-	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	1.6	1.2	-	2.4
	배합량	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
성분(C)	원량부	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	배합량	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	91	34	75	77
성분(D)의 제조조건	원량부	230	150	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	배합량	75	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	85
성형조건	원량부	250	200	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	배합량	75	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	85
성형재료	원량부	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm	7mm
	배합량	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
성형재료의 평가	원량부	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320
	배합량	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
표본 조건	원량부	B	C	A	B	C	C	B	C	B	A	A	B	B	A
	배합량	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(1) A: 100% B: 100% 이상 100% 미만 C: 70% 이상 100% 미만 D: 70% 미만

(2) A: 300kPa 미만 B: 700kPa 이상 300kPa 미만 C: 260kPa 이상 300kPa 미만 D: 260kPa 미만

[0353]

표 4

			비교예 2-1	비교예 2-2	비교예 2-3	비교예 2-4	비교예 2-5	
성분(A)	종류	—	강화 섬유-1					
	사이징제(s)		(s)-1	(s)-1	(s)-1	(s)-1	-	
	배합량	질량부	20	20	20	20	20	
성분(B)		질량부	5	5	5	-	5	
	성분(A)/성분(B)		4/1	4/1	4/1	-	4/1	
	성분(B-2)	종류		-	-	-	-	(B-2)-1
		질량부		-	-	-	-	1.0
		종류		-	-	-	-	(B-2)-2
		질량부		-	-	-	-	4.0
	그 외 성분	종류		(B-1)-2	(B-3)-1	(B-3)-2	-	-
질량부			5	5	5	-	-	
성분(B-2)의 비율	질량%		0	0	0	-	100	
성분(C)	(C)-1 폴리케닐렌술폰피드	질량부	75	75	75	80	75	
	(C)-2 폴리카르보네이트	질량부	-	-	-	-	-	
성분(D)의 제조 조건	성분(B)의 도포 온도	°C	100	120	50	-	200	
	공급량에 대한 성분(B)의 부속량	%	95	95	70	-	85	
	공정(II)의 최고 온도	°C	130	150	100	-	250	
성형 재료. 성형품의 평가	성형 재료의 형태	—	장섬유 펠릿	장섬유 펠릿	장섬유 펠릿	제조 불가	장섬유 펠릿	
	성형 재료의 길이	—	7mm	7mm	7mm	-	7mm	
	내블로킹성 ⁽¹⁾	%	D	D	D	-	A	
	사출 성형시의 실린더 온도	°C	320	320	320	-	320	
	사출 성형시의 금형 온도	°C	150	150	150	-	150	
	굽힘 강도 ⁽²⁾	—	A	D	D	-	D	

(1) A: 100% B: 90% 이상 100% 미만 C: 70% 이상 90% 미만 D: 70% 미만
 (2) A: 300MPa 이상 B: 270MPa 이상 300MPa 미만 C: 240MPa 이상 270MPa 미만 D: 240MPa 미만

[0354]

[0355]

이상과 같이 실시예 2-1 내지 14에 있어서는 내블로킹성이 양호하고, 취급성이 우수한 성형 재료가 얻어졌다. 또한, 얻어진 성형 재료를 성형한 성형품은 높은 굽힘 강도를 나타내고, 우수한 역학 특성을 가졌다.

[0356]

한편, 비교예 2-1 내지 5에 있어서는 성형 재료를 제조할 수 없거나 또는 제조할 수 있는 경우에도 실시예 2-1 내지 14와 비교하여 성형 재료의 내블로킹성 또는 성형품의 굽힘 강도가 낮고, 취급성과 양호한 역학 특성을 양립할 수 있는 성형 재료는 얻어지지 않았다.

[0357]

(실시예 3-1)

[0358]

열가소성 수지 (C-1), 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)-3을 이용하여 이하의 수순에 의해 마스터 배치를 얻었다.

[0359]

2축 압출기(JSW사 TEX-30 α, L/D=31.5)를 사용하고, 열가소성 수지 (C-1) 및 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)-3을 메인 피딩하여 용융 혼련을 행하였다. 용융 혼련은 실린더 온도 300°C, 스크루 회전수 150rpm, 토출량 10kg/시로 행하고, 토출물을 인취하면서 수냉 베스에서 냉각함으로써 거트로 하고, 상기 거트를 절단함으로써 마스터 배치를 기둥 형상체의 펠릿으로 하였다. 이때의 단면의 긴 직경이나 애스펙트비 등의 측정 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, 얻어진 마스터 배치 (M-1)의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0360]

(실시예 3-2)

[0361]

열가소성 수지 (C-2), 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)-3을 이용하여 이하의 수순에 의해 마스터 배치를 얻었다.

[0362]

110°C 가열된 물 상에 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)-3을 가열 용융한 액체의 피막을 형성시켰다. 물 위에 일정한 두께의 피막을 형성하기 위해서 키스 코터를 이용하였다. 이 물 위를 폭 3cm의 열가소성 수지 (C-2)를 접촉시키면서 통과시켜 열가소성 수지 (C-2)에 폴리카르보디이미드 화합물 (B-2)-3을 부착시켰다. 이어서, 폴

리카르보다이미드 화합물 (B-2)-3이 부착된 열가소성 수지 (C-2)에 꼬임을 가하여 막대 형상이 되도록 하여 130℃로 가열된 베어링으로 자유롭게 회전하는 일직선 상에 배치된 10개의 직경 50mm의 롤의 상하를 교대로 통과시켰다. 이 조작에 의해 폴리리카르보다이미드 화합물 (B-2)-3을 부직포의 내부까지 함침시키고, 공냉 후, 거트를 절단함으로써 마스터 배치를 기둥 형상체의 펠릿으로 하였다. 측정 및 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

- [0363] (실시예 3-3)
- [0364] 열가소성 수지 (C-2)를 열가소성 수지 (C-3)으로 변경한 것 이외에는 실시예 (3-2)와 마찬가지로 하여 마스터 배치를 얻었다. 측정 및 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0365] (실시예 3-4)
- [0366] 열가소성 수지 (C-1)을 열가소성 수지 (C-4)로 변경하고, 용융 혼련시의 실린더 온도를 330℃로 변경한 것 이외에는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 마스터 배치를 얻었다. 측정 및 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0367] (실시예 3-5)
- [0368] 열가소성 수지 (C-1)을 열가소성 수지 (C-5)로 변경하고, 폴리리카르보다이미드 화합물 (B-2)-3을 폴리리카르보다이미드 화합물 (B-2)-4로 변경하고, 용융 혼련시의 실린더 온도를 390℃로 변경한 것 이외에는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 마스터 배치를 얻었다. 측정 및 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0369] (실시예 3-6)
- [0370] 폴리리카르보다이미드 화합물 (B-2)-3을 폴리리카르보다이미드 화합물 (B-2)-2로 변경한 것 이외에는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 마스터 배치를 얻었다. 측정 및 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0371] (실시예 3-7)
- [0372] 성분 (E)로서 폴리리카르보다이미드 화합물 (B-2)-4를 80℃의 열수 중에서 5일간 침지하고, 카르보다이미드를 우레아와 반응한 폴리우레아 화합물 (E-1)을 얻었다. 또한, 카르보다이미드가 우레아와 반응한 것을 화합물의 IR 스펙트럼 측정으로 카르보다이미드의 흡수 피크가 소실함으로써 확인하였다.
- [0373] 얻어진 폴리우레아 화합물 (E-1)을 추가하고, 열가소성 수지 (C-1), 폴리리카르보다이미드 화합물 (B-2)-2와의 구성비를 표 5에 나타내는 바와 같이 변경하여 메인 피딩한 것 이외에는 실시예 3-6과 마찬가지로 마스터 배치를 얻었다. 측정 및 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0374] (비교예 3-1)
- [0375] 열가소성 수지 (C-1)과 폴리리카르보다이미드 화합물 (B-2)-3의 구성비를 표 5에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 마스터 배치를 얻었다. 측정 및 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0376] (비교예 3-2)
- [0377] 열가소성 수지 (C-1)을 압출기를 이용하여 압출 성형을 행하고, 폭 3mm의 직사각형 단면이 되는 띠 형상의 거트를 성형하였다. 계속해서, 110℃로 가열된 핫 멜트 장치의 포트에서 용융시킨 폴리리카르보다이미드 화합물 (B-2)-3을 상기한 띠 형상의 거트 상에 도포하고, 공냉 후, 거트를 절단함으로써 기둥 형상체의 펠릿으로 한 마스터 배치를 얻었다. 측정 및 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0378] (비교예 3-3)
- [0379] 스크루 회전수를 150rpm으로부터 250rpm으로 변경한 것 이외에는 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 마스터 배치를 얻었다. 측정 및 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

평가	실시예3-1		실시예3-2		실시예3-3		실시예3-4		실시예3-5		실시예3-6		실시예3-7		비교예3-1		비교예3-2		비교예3-3		
	수지종 구성비 [질량%]	C-1 70	C-2 70	C-3 70	C-4 70	C-5 70	C-1 70	(B-2)-3 30	(B-2)-4 30	C-1 70											
성분 (C)	수지종 구성비 [질량%]	(B-2)-3 30	(B-2)-3 30	(B-2)-3 30	(B-2)-3 30	(B-2)-4 30	(B-2)-2 30	(B-2)-2 20	(B-2)-3 70	(B-2)-3 30											
성분 (B)	수지종 구성비 [질량%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
성분 (E)	수지종 구성비 [질량%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
평가	모르폴로지 (구조)	헤도 구조	-	-	-	헤도 구조															
	평균 입자 직경 [nm]	30	-	-	-	30	40	50	30	40	50	30	40	300	1000	-	0.3	-	-	-	
	평균 두께 [nm]	-	50	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	(B)의 노출도 (Sb/S) x 100 [%]	10	40	20	10	10	25	20	90	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	(Vb/V) x 100 [%]	28	28	28	36	35	36	36	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	
	형상	원기둥	원기둥																		
	단면의 긴 직경 [nm]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	에스펙트비	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	긴 직경/짧은 직경의 비	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	열 중량 감소 [%]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
호름 시간	excellent	fair	good	good	excellent	excellent	excellent	good													
분포정성	excellent	good	good	good	excellent	excellent	excellent	good													
흡수-분성 치환율	excellent	fair	good	good	excellent	excellent	excellent	good													

[0380]

[0381] 표 5의 실시예 및 비교예로부터 이하의 것이 밝혀졌다.

[0382] 실시예 3-1 및 실시예 3-4 내지 7은 본 발명의 마스터 배치의 제1 형태에 있어서의 모든 요건을 충족시키기 때문에, 고온 성형 프로세스에 있어서 취급성이 우수하고, 또한 보관시의 기능 안정성이 우수하다.

[0383] 실시예 3-2 및 실시예 3-3은 본 발명의 마스터 배치의 제2 형태에 있어서의 모든 요건을 충족시키기 때문에, 고온 성형 프로세스에 있어서 취급성이 우수하고, 또한 보관시의 기능 안정성이 우수하다.

[0384] 실시예 3-1과 실시예 3-4, 실시예 3-5를 비교하면, 열가소성 수지 (C)를 변경한 경우에도 취급성 및 기능 안정성이 우수하기 때문에, 본 발명의 마스터 배치를 이용한 수지 조성물이나 섬유 강화 수지 조성물을 구성하는 매트릭스 수지에 적합한 열가소성 수지 (C)를 선택 가능한 것을 알 수 있다.

[0385] 실시예 3-1과 실시예 3-6을 비교하면, 폴리카르보다이미드 화합물 (B')를 변경한 경우에도 취급성 및 기능 안정

성이 우수하기 때문에, 본 발명의 마스터 배치를 이용한 수지 조성물이나 섬유 강화 수지 조성물을 구성하는 매트릭스 수지나 강화 섬유에 적합한 폴리카르보디이미드 화합물 (B')를 선택 가능한 것을 알 수 있다.

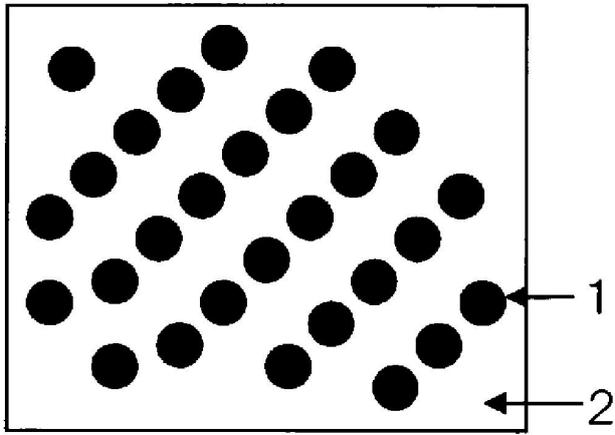
- [0386] 실시예 3-6과 실시예 3-7을 비교하면, 폴리우레아 화합물 (E)를 함유함으로써, 취급성을 유지하면서 흡습시의 물성 저하를 개선 가능한 것을 알 수 있다.
- [0387] 비교예 3-1은 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 구성비가 높고, 마스터 펠릿 표면에 있어서의 노출도도 높기 때문에, 고온 성형 프로세스에 있어서 취급성이 나쁘고, 흡습시의 물성 저하가 현저하고, 기능 안정성이 문제가 되는 것을 알 수 있다.
- [0388] 비교예 3-2는 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 평균 두께가 두껍고, 취급시에 마스터 배치가 2층으로 박리되어 블로킹이나 브리징이 발생하기 쉬워지는 것을 알 수 있다.
- [0389] 비교예 3-3은 폴리카르보디이미드 화합물 (B')의 평균 입자 직경이 작고, 반응이 과도하게 진행된 상태로 되어 있기 때문에, 취급성도 저하되고, 흡습시의 물성 저하뿐만 아니라 절전시의 물성 저하도 발생하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0390] (실시예 3-8)
- [0391] 실시예 3-1에서 제작한 마스터 배치 (M-1), 열가소성 수지 (C-1), 강화 섬유로서 탄소 섬유 “토레카(등록 상표)” T700SC-12K-50C(도레이사 제조)를 6mm의 길이로 절단한 촛드 스트랜드를 이용하고, 이하의 수순에 의해 섬유 강화 수지 조성물 및 성형품을 얻었다.
- [0392] 섬유 강화 수지 조성물에 있어서 열가소성 수지 (C) 76질량%, 폴리카르보디이미드 화합물 (B') 4질량%, 강화 섬유 20질량%의 비율이 되도록 마스터 배치 (M-1)과 열가소성 수지 (C-1)을 용기 내에 넣어 드라이 블렌딩을 행하였다. 2축 압출기(JSW사 TEX-30 α, L/D=31.5)를 사용하고, 상기 드라이 블렌딩한 수지 펠릿을 메인 피딩, 상기 촛드 스트랜드를 사이드 피딩하여 각 성분의 용융 혼련을 행하였다. 용융 혼련은 실린더 온도 300℃, 스크루 회전수 150rpm, 토출량 10kg/시로 행하고, 토출물을 인취하면서 수냉 베스에서 냉각함으로써 거트르 하고, 상기 거트르를 6mm의 길이로 절단함으로써 섬유 강화 수지 펠릿으로 하였다.
- [0393] 사출 성형기(JSW사 J150EII-P)를 사용하고, 상기 섬유 강화 수지 펠릿의 사출 성형을 행함으로써 평가용 섬유 강화 수지 성형품을 제작하였다. 사출 성형은 실린더 온도 320℃, 금형 온도 150℃에서 행하였다. 얻어진 성형품은 150℃에서 2시간 어닐 처리한 후에 공냉하여 평가에 제공하였다.
- [0394] 본 발명에서 얻어진 마스터 배치를 이용함으로써 2축 압출기로 혼련할 때, 메인 피딩의 호퍼 부근에서의 블로킹이나 브리징은 발생하지 않고, 취급성이 우수한 것을 확인하였다. 또한, 마스터 배치를 이용한 섬유 강화 수지 조성물을 포함하는 성형품도 높은 역학 특성을 발현하는 것을 확인하였다.
- [0395] [산업상 이용가능성]
- [0396] 본 발명의 성형 재료는 강화 섬유에 50℃에서 액상인 폴리카르보디이미드 화합물을 포함하는 성분이 함침된 복합 섬유 다발이 주쇄의 반복 단위 구조 중에 탄소 이외의 원소를 포함하는 열가소성 수지에 의해 피복됨으로써, 200℃ 이하에서의 강화 섬유 다발에의 함침성이 양호하고, 매우 생산성이 우수한 것이다. 또한, 본 발명의 성형 재료는 강화 섬유에 50℃에서 고형상인 폴리카르보디이미드 화합물을 포함하는 성분이 함침된 복합 섬유 다발이 주쇄의 반복 단위 구조 중에 탄소 이외의 원소를 포함하는 열가소성 수지에 의해 피복됨으로써, 성형 재료의 내블로킹성이 우수하고, 취급성이 우수한 것이다.
- [0397] 또한, 본 발명의 성형 재료는 성형 가공성이 우수하고, 역학 특성, 특히 굽힘 강도가 우수한 성형품을 얻는 것이 가능하고, 다양한 용도에 전개할 수 있다. 특히 자동차 부품, 전기·전자 부품, 가정·사무 전기 제품 부품에 적합하다.
- [0398] 본 발명의 마스터 배치는 종래품에 비하여 고온 성형 프로세스에 있어서 취급성을 비약적으로 향상시키는 것이 가능하다. 또한, 본 발명의 마스터 배치는 성분 (A)와 성분 (B')의 모르폴로지를 규정함으로써 첨가제의 함유량을 고농도화하는 것이 가능하면서 보관시의 기능 안정성도 겸비한 블로킹이나 브리징의 발생을 억제한 취급성이 우수한 마스터 배치이다. 이 때문에, 본 발명의 마스터 배치는 전자 기기 하우징, 전기 전자 부품 용도, 자동차용 부품이나 차량 관련 부품, 건축재, 스포츠 용품 등에 적절하게 사용되는 강화 섬유 수지 조성물이나 성형품에 사용할 수 있다.

부호의 설명

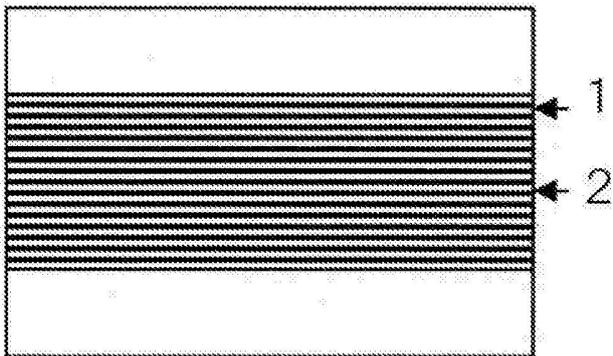
- [0399]
- 1 : 강화 섬유의 단섬유
 - 2 : 성분 (B)
 - 3 : 복합 섬유 다발 (D)
 - 4 : 열가소성 수지 (C)
 - 5 : 메스실린더
 - 6 : 성형 재료
 - 7 : 덮개
 - 8 : 추
 - 9 : 마스터 배치
 - 10 : 열가소성 수지 (A)
 - 11 : 폴리카르보디이미드 화합물 (B')
 - 12 : 내접원
 - 13 : 외접원
 - 14 : 마스터 배치
 - 15 : 열가소성 수지 (A)
 - 16 : 폴리카르보디이미드 화합물 (B')
 - 17 : 임의로 선택된 열가소성 수지(A_n)
 - 18 : 임의로 선택된 열가소성 수지(A_n)에 최근접하는 열가소성 수지(A_m)
 - 19 : 폴리카르보디이미드 화합물 (B') 연속상의 두께
 - 20 : 깔때기
 - 21 : 깔때기의 내경
 - 22 : 덮개
 - 23 : 마스터 배치
 - 24 : 용기

도면

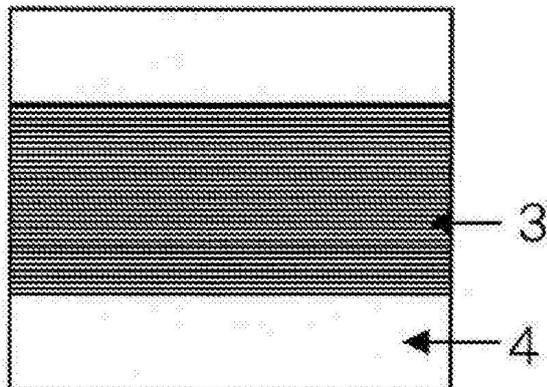
도면1



도면2



도면3



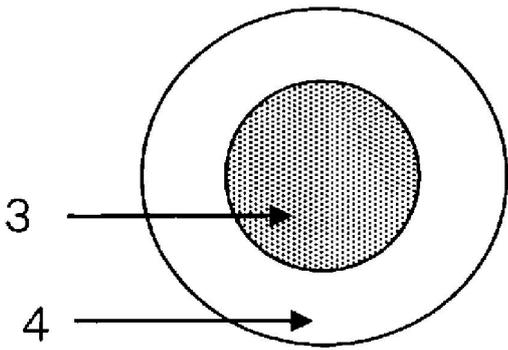
도면4



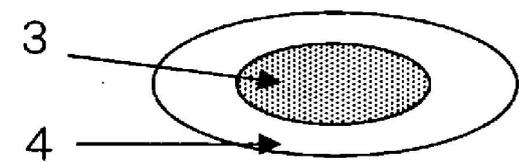
도면5



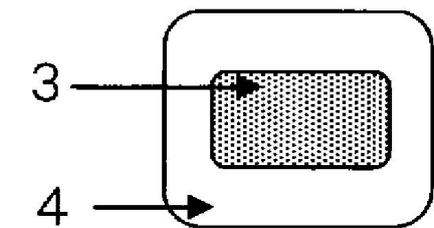
도면6



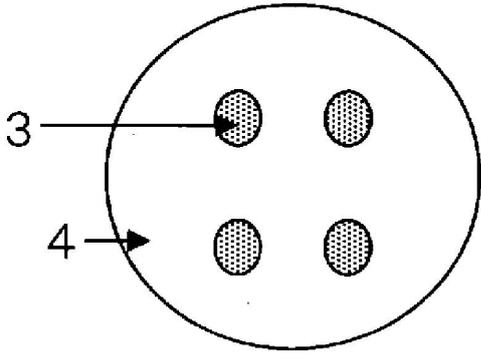
도면7



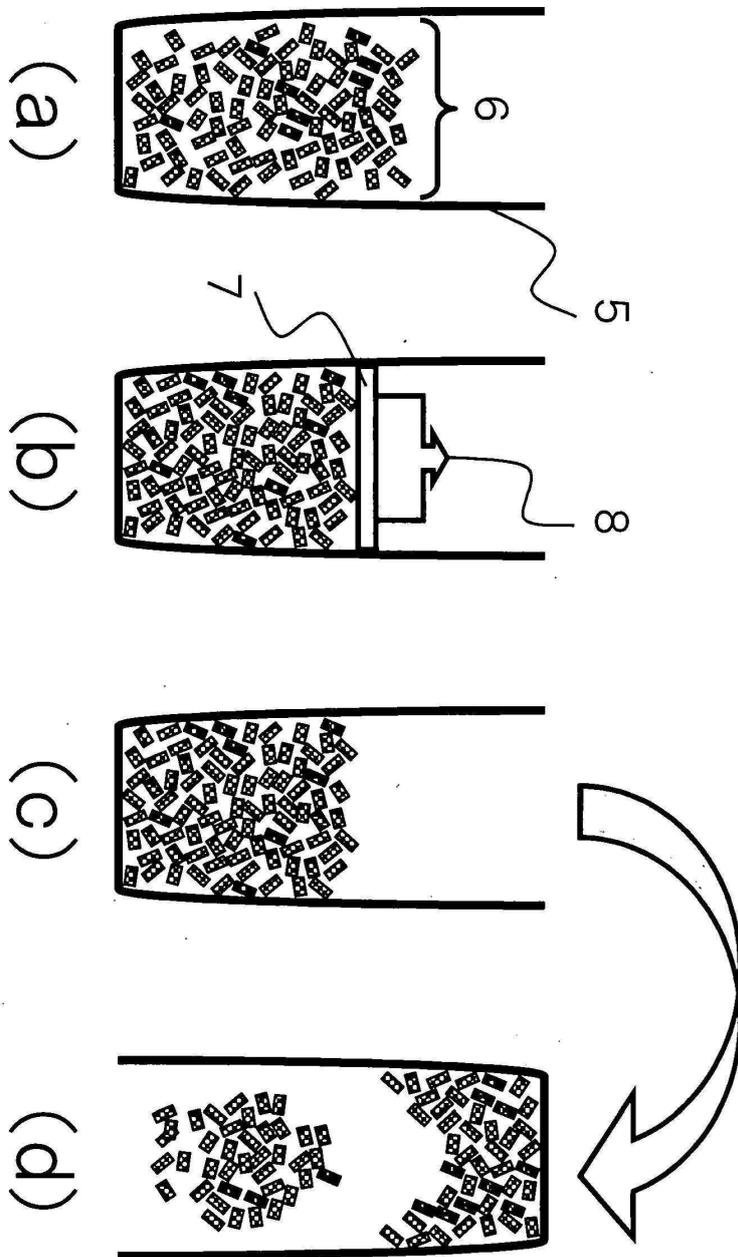
도면8



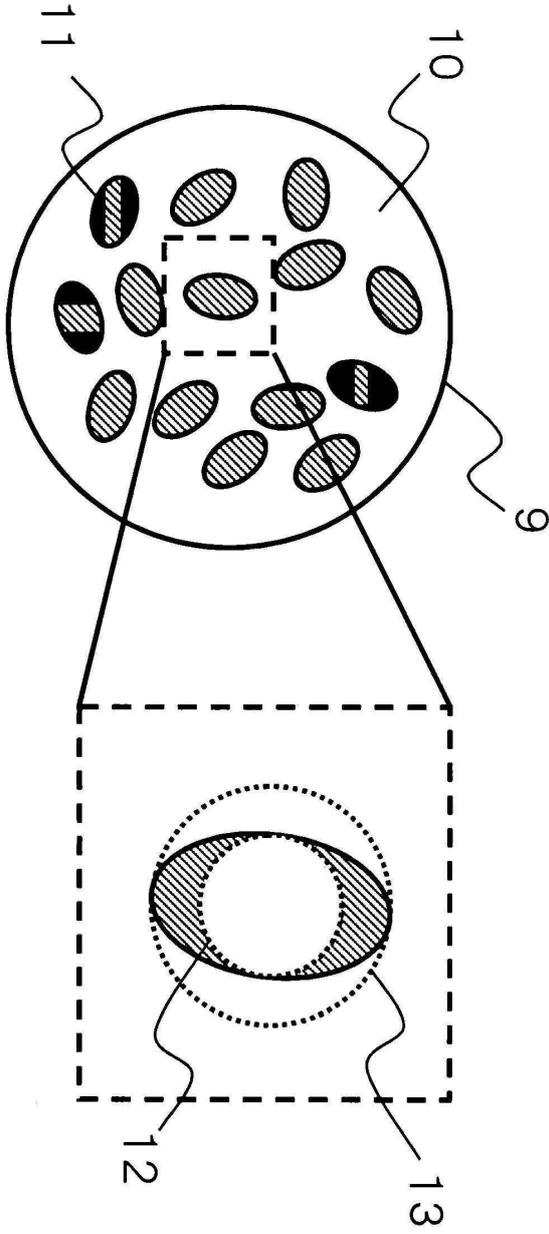
도면9



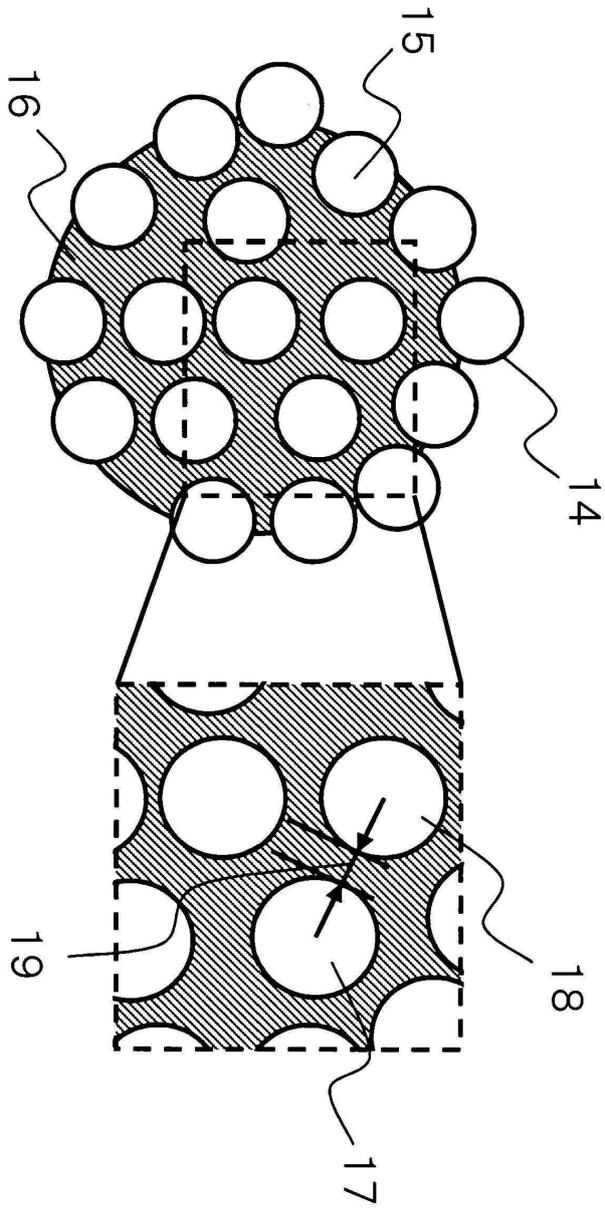
도면10



도면11



도면12



도면13

