



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월10일
(11) 등록번호 10-1602200
(24) 등록일자 2016년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 15/564 (2006.01) D06M 15/53 (2006.01)
D06M 101/40 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7018214
(22) 출원일자(국제) 2011년01월06일
심사청구일자 2014년02월26일
(85) 번역문제출일자 2012년07월12일
(65) 공개번호 10-2012-0118464
(43) 공개일자 2012년10월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/050069
(87) 국제공개번호 WO 2011/089929
국제공개일자 2011년07월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-009755 2010년01월20일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003247127 A
JP2006144168 A

(73) 특허권자
도레이 카부시카가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌
2쪼메 1-1
(72) 발명자
히라노 노리유키
일본국 에히메켄 이요군 마사키초 오아자츠츠이
1515 도레이 카부시카가이샤 에히메 코쥬 나이
츠치야 아츠키
일본국 에히메켄 이요군 마사키초 오아자츠츠이
1515 도레이 카부시카가이샤 에히메 코쥬 나이
혼마 마사토
일본국 에히메켄 이요군 마사키초 오아자츠츠이
1515 도레이 카부시카가이샤 에히메 코쥬 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 이근완

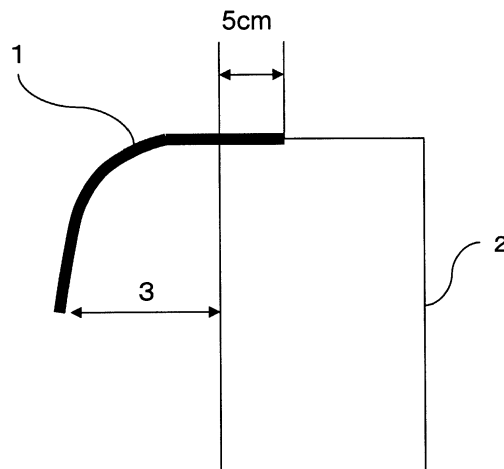
(54) 발명의 명칭 탄소섬유다발

(57) 요약

탄소섬유와 사이징제를 가지고 이루어지는 탄소섬유다발에 있어서, 상기 사이징제는 SP값이 11.2~13.3인 수용성 폴리우레탄 수지로 이루어지고, 상기 사이징제가 상기 탄소섬유에 0.5~7질량%의 비율로 부착되어 있는 탄소섬유다발.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



탄소섬유와 사이징제를 가지고 이루어지는 탄소섬유다발에 있어서, 상기 사이징제는 하기 (A)에 나타내어지는 성분과, (B1) 또는 (B2)에 나타내어지는 성분으로 구성되는 폴리우레탄 수지로 이루어지고, 상기 사이징제가 상기 탄소섬유에 0.5~7질량%의 비율로 부착되어 있는 탄소섬유다발.

(A) 폴리옥시알킬렌 유닛 73~98질량%

(B1) 방향족 에스테르 유닛 0.5~15질량%, 방향족 우레탄 유닛 1.5~10질량%

(B2) 방향족 에스테르 유닛 0.5~10질량%, 지방족 우레탄 유닛 1.5~11질량%

섬유다발을 제조, 가공할 때의 취급성이 양호하고, 집속성이 뛰어나며, 또한 고농도에서도 수계 분산매 내의 개섭성이 우수한 탄소섬유다발을 제공한다.

(30) 우선권주장

JP-P-2010-009756 2010년01월20일 일본(JP)

JP-P-2010-009757 2010년01월20일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

탄소섬유와 사이징제를 가지고 이루어지는 탄소섬유다발에 있어서, 상기 사이징제는 하기 (A)에 나타내어지는 성분과, (B1)에 나타내어지는 성분으로 구성되는 폴리우레탄 수지로 이루어지고, 상기 사이징제는 상기 탄소섬유에 0.5~7질량%의 비율로 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

(A) 폴리옥시알킬렌 유닛 85~97질량%

(B1) 방향족 에스테르 유닛 0.8~9질량%, 방향족 우레탄 유닛 2.2~6.5질량%

청구항 3

탄소섬유와 사이징제를 가지고 이루어지는 탄소섬유다발에 있어서, 상기 사이징제는 하기 (A)에 나타내어지는 성분과, (B2)에 나타내어지는 성분으로 구성되는 폴리우레탄 수지로 이루어지고, 상기 사이징제는 상기 탄소섬유에 0.5~7질량%의 비율로 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

(A) 폴리옥시알킬렌 유닛 83~95.8질량%

(B2) 방향족 에스테르 유닛 0.62~9질량%, 지방족 우레탄 유닛 2.40~8.5질량%

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 폴리우레탄 수지는 폴리옥시알킬렌 유닛 89~94질량%, 방향족 에스테르 유닛 3~6질량%, 지방족 우레탄 유닛 3~5질량%로 구성되는 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 방향족 우레탄 유닛은 톨릴렌디이소시아네이트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

청구항 6

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 사이징제의 230℃, 15분에 있어서의 열중량 감소가 30% 이하인 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 3 항에 있어서,

상기 폴리우레탄 수지는 폴리옥시알킬렌 유닛 88~92질량%, 방향족 에스테르 유닛 3.03~6질량%, 지방족 우레탄 유닛 4.54~6.5질량%로 구성되는 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

청구항 9

제 3 항에 있어서,

상기 지방족 우레탄 유닛은 이소포론디아소시아네이트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

청구항 10

제 2 항 내지 제 5 항 및 제 8 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리옥시알킬렌 유닛은 중량 평균 분자량이 4,000 이상 21,000 이하의 폴리알킬렌글리콜로 이루어지는 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

청구항 11

제 2 항 내지 제 5 항 및 제 8 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리옥시알킬렌 유닛은 폴리에틸렌글리콜로 이루어지는 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

청구항 12

제 2 항 내지 제 5 항 및 제 8 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 에스테르 유닛은 테레프탈산 비스(2-히드록시에틸) 또는 이소프탈산 비스(2-히드록시에틸)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

청구항 13

제 2 항 내지 제 5 항 및 제 8 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

드레이프값이 2~20cm인 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

청구항 14

제 2 항 내지 제 5 항 및 제 8 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소섬유다발은 1,000~60,000개의 단섬유로 이루어지는 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

청구항 15

제 2 항 내지 제 5 항 및 제 8 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소섬유다발은 섬유길이 1~20mm의 촛드 섬유인 것을 특징으로 하는 수계 프로세스용 탄소섬유다발.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 촛드 섬유로의 가공성, 촛드 섬유의 취급성에 적합한 집속성, 및 초지 프로세스로 대표되는 물을 매체로 하는 프로세스에 적합한 개섬성을 갖는 탄소섬유다발에 관한다.

배경 기술

[0002] 탄소섬유를 매트릭스 수지와 복합시킨 탄소섬유 강화 복합재료는 경량성, 역학 특성, 도전성 및 치수 안정성 등에 뛰어나기 때문에 자동차, 항공기, 전기·전자기기, 광학기기, 스포츠 용품, 건축재료 등의 폭넓은 분야에서 활용되고 있다.

[0003] 탄소섬유 복합재료에는 많은 성형 방법이 알려져 있지만, 성형에 사용되는 기재를 얻는 방법의 하나로서 탄소섬유를 습식 초지 프로세스로 대표되는 수계 프로세스에 의해 가공하는 방법이 있다. 예를 들면, 촛드 섬유를 수계 매체 중에 분산시켜서 종이나 부직포로 가공한 후, 각종 수지를 모재로 해서 복합재료 기재로 하는 것이다. 연료전지의 전극 기재 등이 이 초지 프로세스에 의해 제조된다.

- [0004] 습식 초지 프로세스에서는 촉드 섬유를 수계 분산매에 분산시켜서 초지한다. 초지품의 품질을 높이기 위해서는 탄소섬유의 집속성과 수계 분산매 중에서의 개섬성이 요구된다. 집속성은 커팅시의 섬유길이의 균일화나, 촉드 섬유를 피드할 때의 프로세스성에 있어서 중요하다. 개섬성은 섬유다발이 단섬유 레벨로 분산되기 위한 특성이며, 초지 품질에 직접적으로 영향을 준다. 탄소섬유다발의 집속성과 개섬성이 우수할수록 탄소섬유 강화 복합재료의 역학 특성이나 도전 특성이 향상된다.
- [0005] 이러한 배경으로부터 수계 프로세스에 사용하는 탄소섬유다발에서는, 통상 특정 수지를 사이징제로서 부착시켜서 집속성 및 개섬성의 개선을 도모하고 있다.
- [0006] 특허문헌 1에서는 계면활성제를 주성분으로 하는 사이징제를 부착시킨 수계 프로세스용 탄소섬유가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에서는 폴리옥시알킬렌과 지방족 탄화수소로 이루어지는 친수성 화합물을 사이징제로서 부착시킨 초지용 탄소섬유가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는 HLB값 9~17의 계면활성제 및 폴리비닐알콜계 수용성 열가소 수지로 이루어지는 사이징제를 부착시킨 탄소섬유가 개시되어 있다.
- [0007] 그런데, 우레탄 수지는 탄성, 강인성, 접착성 등에 뛰어나기 때문에 섬유의 사이징제로 종종 사용된다. 예를 들면, 특허문헌 4에는 폴리에테르 폴리우레탄 또는 폴리에스테르 폴리우레탄 수지를 사이징제로서 사용한 탄소섬유다발이 개시되어 있다.
- [0008] 또한, 특허문헌 5에는 방향족 폴리우레탄과 비방향족 폴리우레탄의 혼합물을 사이징제로서 사용하여 취급성, 복합재료의 기계 특성 및 도전성이 우수한 탄소섬유 촉드 스트랜드가 개시되어 있다.
- [0009] 또한, 특정 용해도 파라미터(SP값)를 갖는 사이징제를 탄소섬유에 부착시킨 탄소섬유다발이 특허문헌 6에 개시되어 있다. 특정 범위의 SP값을 갖는 사이징제를 사용함으로써 고무 함유 수지와와의 접착성을 향상시키고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 국제공개 제2006/019139호 팜플릿
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2006-219808호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 2000-54269호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 2007-231441호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 2003-165849호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 2003-247127호 공보

발명의 내용

- [0011] 그러나, 특허문헌 1~3의 기술에서는 집속성과 개섬성의 양립은 용이하지 않고, 특히 수계 분산매 중의 탄소섬유 농도를 높여서 단위중량이 높은 초지를 얻으려고 하면 섬유의 개섬성이 불충분하거나, 재응집되거나 해서 기재의 품위가 떨어지고, 성형품의 역학 특성을 충분하게 발휘할 수 없는 문제가 있었다.
- [0012] 특허문헌 4의 섬유다발에서는 과단신도가 400% 이하인 폴리에스테르계 폴리우레탄 수지를 부착시킴으로써 열가소 수지와와의 접착성 향상을 피하고 있지만, 수계 프로세스에서 뛰어난 성질을 나타내는 것은 개시도 시사도 되어 있지 않다.
- [0013] 또한, 특허문헌 5의 탄소섬유 촉드 스트랜드가 수계 프로세스에서 뛰어난 성질을 나타내는 것은 개시도 시사도 되어 있지 않다.
- [0014] 또한, 특허문헌 6의 사이징제가 부여된 탄소섬유다발이 수계 프로세스에서 뛰어난 성질을 나타내는 것은 개시도 시사도 되어 있지 않다.
- [0015] 이와 같이, 집속성과 수계 분산매에서의 개섬성을 양립한 탄소섬유다발이 요구되고 있다. 탄소섬유 강화 복합재료의 경우 탄소섬유의 비율이 많을수록 역학 특성이나 도전성이 뛰어나기 때문에 높은 탄소섬유 농도로 가공할 수 있으면 보다 뛰어난 기재를 얻을 수 있다. 또한, 섬유다발을 제조, 가공할 때의 취급성도 중요하고, 보빈으

로의 권취나 가공시의 프로세스성은 섬유다발에 항상 요구되는 특성이다.

- [0016] 본 발명의 목적은 섬유다발을 제조, 가공할 때의 취급성이 양호하고, 집속성이 뛰어나며, 또한 고농도에서도 수계 분산매 중의 개점성이 우수한 탄소섬유다발을 제공하는 것에 있다.
- [0017] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 상기 과제를 달성할 수 있는 다음 탄소섬유다발을 찾아냈다. 본 발명은 이하에 나타내는 2가지의 형태를 갖는다.
- [0018] 제 1 형태는 탄소섬유와 사이징제를 가지고 이루어지는 탄소섬유다발에 있어서, 상기 사이징제는 SP값이 11.2~13.3의 수용성 폴리우레탄 수지로 이루어지고, 상기 사이징제가 상기 탄소섬유에 0.5~7질량%의 비율로 부착되어 있는 탄소섬유다발이다.
- [0019] 제 2 형태는 탄소섬유와 사이징제를 가지고 이루어지는 탄소섬유다발에 있어서, 상기 사이징제는 하기 (A)에 나타내어지는 성분과, (B1) 또는 (B2)에 나타내어지는 성분으로 구성되는 폴리우레탄 수지로 이루어지고, 상기 사이징제가 상기 탄소섬유에 0.5~7질량%의 비율로 부착되어 있는 수계 프로세스용 탄소섬유다발이다.
- [0020] (A) 폴리옥시알킬렌 유닛
- [0021] (B1) 방향족 에스테르 유닛, 방향족 우레탄 유닛
- [0022] (B2) 방향족 에스테르 유닛, 지방족 우레탄 유닛
- [0023] 본 발명의 탄소섬유다발은 상기 폴리우레탄 수지가 폴리옥시알킬렌 유닛 85~97질량%, 방향족 에스테르 유닛 0.8~9질량%, 방향족 우레탄 유닛 2.2~6.5질량%로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 탄소섬유다발에 사용하는 폴리우레탄 수지로 이루어지는 사이징제는 상기 폴리우레탄 수지가 폴리옥시알킬렌 유닛 89~94질량%, 방향족 에스테르 유닛 3~6질량%, 방향족 우레탄 유닛 3~5질량%로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명의 탄소섬유다발에 사용하는 폴리우레탄 수지로 이루어지는 사이징제는 상기 방향족 우레탄 유닛이 톨릴렌디이소시아네이트로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 탄소섬유다발에 사용하는 폴리우레탄 수지로 이루어지는 사이징제는 230℃, 15분에 있어서의 열중량 감소가 30% 이하인 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 탄소섬유다발에 사용하는 폴리우레탄 수지로 이루어지는 사이징제는 상기 폴리우레탄 수지가 폴리옥시알킬렌 유닛 83~95.8질량%, 방향족 에스테르 유닛 0.62~9질량%, 지방족 우레탄 유닛 2.40~8.5질량%로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 탄소섬유다발에 사용하는 폴리우레탄 수지로 이루어지는 사이징제는 상기 폴리우레탄 수지가 폴리옥시알킬렌 유닛 88~92질량%, 방향족 에스테르 유닛 3.03~6질량%, 지방족 우레탄 유닛 4.54~6.5질량%로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 탄소섬유다발에 사용하는 폴리우레탄 수지로 이루어지는 사이징제는 상기 지방족 우레탄 유닛이 이소포론디이소시아네이트로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 탄소섬유다발은 상기 폴리옥시알킬렌 유닛이 중량 평균 분자량이 4,000 이상 21,000 이하의 폴리알킬렌글리콜로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 탄소섬유다발에 사용하는 폴리우레탄 수지로 이루어지는 사이징제는 상기 폴리옥시알킬렌 유닛이 폴리에틸렌글리콜로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0032] 본 발명의 탄소섬유다발에 사용하는 폴리우레탄 수지로 이루어지는 사이징제는 상기 방향족 에스테르 유닛이 테레프탈산 비스(2-히드록시에틸) 또는 이소프탈산 비스(2-히드록시에틸)로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 탄소섬유다발은 드레이프값이 2~20cm인 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 탄소섬유다발은 상기 탄소섬유다발이 1,000~60,000개의 단섬유로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 탄소섬유다발은 상기 탄소섬유다발이 섬유길이 1~20mm의 촘드 섬유인 것이 바람직하다.
- [0036] (발명의 효과)
- [0037] 본 발명의 탄소섬유다발은 섬유다발을 제조, 가공할 때의 취급성이 뛰어나고, 또한 섬유의 집속성과 수계 분산

매 중의 개섭성을 양립한 것이며, 탄소섬유 농도를 높인 경우에도 단섬유 레벨의 균일 분산이 가능하며, 역확 특성 및 도전성이 우수한 초지 기재를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 탄소섬유다발의 드레이프값의 측정법을 설명하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 우선, 본 발명의 탄소섬유다발의 구성 요소에 대하여 설명한다.

[0040] [탄소섬유]

[0041] 탄소섬유는 PAN계, 피치계, 레이온계 등을 사용할 수 있지만, 얻어지는 성형품의 강도와 탄성율의 밸런스의 관점으로부터 PAN계 탄소섬유가 바람직하다. 이것들은 시판품으로서 입수 가능하다. 또한, 사이징제로의 부착성을 높여 균일한 피막을 형성시키기 위해서 탄소섬유에는 표면처리가 실시되어서 있어도 좋다. 표면처리로서는 액상 내에서의 약액 산화나 전해 산화, 또는 기상 산화를 들 수 있지만, 전해질 수용액 중에서 탄소섬유를 양극으로서 산화 처리하는 전해 산화가 간편하고 또한 강도 저하를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 전해 처리액은 특별하게 한정되지 않지만, 황산, 질산 등의 무기산이나, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 무기염기, 또는 황산 암모늄, 탄산 암모늄, 탄산 나트륨 등의 무기염을 들 수 있다.

[0042] 탄소섬유다발이란 탄소섬유의 단섬유(필라멘트)가 집속된 형태이며, 통상 필라멘트수는 1,000~60,000개 정도이다. 탄소섬유의 취급성 및 개섭성의 관점으로부터 3,000~40,000개가 바람직하다. 보다 바람직하게는 6,000~24,000개이다.

[0043] 탄소섬유다발을 구성하는 탄소섬유(필라멘트)의 지름은 3~15 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~10 μ m이다.

[0044] 또한, 본 발명의 탄소섬유다발에는 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서 소량의 다른 섬유종이 포함되어 있어도 좋다. 다른 섬유종으로서, 예를 들면 탄소섬유, 유리섬유, 아라미드섬유, 알루미늄섬유, 탄화규소섬유, 붕소섬유, 금속섬유 등의 고강도 고탄성율 섬유를 들 수 있고, 이것들을 1종 이상 함유해도 좋다.

[0045] [사이징제]

[0046] 본 발명의 제 1 형태에 있어서, 사이징제는 수용성 폴리우레탄 수지로 이루어지고, 상기 수용성 폴리우레탄 수지는 폴리올 유닛과 우레탄 유닛으로 구성된다. 이 수용성 폴리우레탄 수지는 디이소시아네이트에 폴리올을 축합해서 얻을 수 있고, 폴리올은 폴리올 유닛을, 디이소시아네이트는 우레탄 유닛을 구성한다. 수용성이라고 하는 관점으로부터 폴리올로서는 폴리알킬렌글리콜이 포함될 필요가 있다. 또한, 폴리올은 폴리알킬렌글리콜에 추가하여 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올에서 선택되는 1종 또는 복수종을 병용할 수 있다. 디이소시아네이트와 폴리올의 축합은 중부가(부가축합) 반응이며, 저분자의 생성·분리를 수반하지 않기 때문에 본 발명의 사이징제를 구성하는 폴리올 유닛 및 우레탄 유닛의 질량비에는 각각의 유닛을 구성하는 원료의 질량비가 반영된다. 즉, 본 발명에 있어서의 각 유닛의 질량%는 원료인 폴리올과 디이소시아네이트의 합계 질량에 대한 각 원료의 질량%이다. 폴리올의 질량%로서는 94~99.2질량%가 바람직하다.

[0047] 본 발명의 제 1 형태에서 사용할 수 있는 폴리알킬렌글리콜은 수계 분산매 중에서 탄소섬유다발이 높은 개섭성을 나타내기 위해서 친수성일 필요가 있고, 예를 들면 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리프로필렌글리콜(PPG), PEG/PPG 블록 중합체, PEG/PPG 랜덤 중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도 폴리에틸렌글리콜이 바람직하다. 특히, 탄소섬유다발의 취급성, 집속성 및 수계 분산매에서의 개섭성의 밸런스의 관점으로부터 이 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량을 4,000 이상 21,000 이하로 하는 것이 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜 성분은 분자량에 따라 친수성이나 피막의 유연성이 변화된다. 분자량이 적절한 범위에 있음으로써 높은 개섭성을 나타내면서 보다 집속성이나 취급성이 우수한 사이징제를 얻을 수 있다.

[0048] 또한, 폴리알킬렌글리콜 성분은 다른 중량 평균 분자량을 갖는 복수종을 혼합해서 사용할 수도 있다. 그 경우의 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량은 다음 계산식으로 구할 수 있다.

$$Mw = \frac{W_1}{\sum W_n} Mw_1 + \frac{W_2}{\sum W_n} Mw_2 + \dots + \frac{W_n}{\sum W_n} Mw_n$$

[0049]

- [0050] 여기서, M_w 는 중량 평균 분자량을 나타내고, W 는 폴리알킬렌글리콜 성분의 질량%를 나타낸다.
- [0051] 또한, 폴리올 성분으로서 폴리알킬렌글리콜에 추가하여 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올에서 선택되는 1종 또는 복수종을 병용할 수 있다.
- [0052] 폴리에스테르 폴리올은 글리콜과 카르복실산의 탈수 축합에 의해 얻을 수 있다. 탈수 축합에 사용할 수 있는 글리콜로서는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-시클로헥산디올 등을 들 수 있다. 또한, 디카르복실산 성분으로서는 아디프산, 숙신산, 아젤라산, 세바스산, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 디펜산, 우비도산, 2-메틸테레프탈산, 4-메틸프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0053] 폴리카프로락톤 폴리올은 ϵ -카프로락톤과 각종 알코올을 원료로 하는 폴리올이다. 예를 들면, DIC(주)제 폴리라이트 OD-X-2155, OD-X-640, OD-X-2586, 다이 셀 카가쿠(주)제 프락셀 205, 210, 220, 303, 305 등이 시판품으로서 입수 가능하다.
- [0054] 폴리카보네이트 폴리올은 분자쇄 중에 카보네이트 구조를 갖는 폴리올이다. 예를 들면 다이셀 카가쿠(주)제 프락셀 CD205, CD210, CD220 등이 시판품으로서 입수 가능하다.
- [0055] 또한, 사이징제의 취급성, 집속성 및 개섵성을 손상하지 않는 범위에서 물을 제외한 다른 히드록실기를 갖는 화합물을 함유할 수 있다. 이러한 화합물로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세린, 펜타에리스리톨, 트리메티롤프로판, 소르비톨, 카테콜, 비스페놀A 등을 들 수 있다.
- [0056] 본 발명의 제 1 형태에서 사용할 수 있는 디이소시아네이트로서는 페닐디이소시아네이트, 메틸렌디페닐렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 다이머산 디이소시아네이트, 노르보넨디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 피막의 유연성과 강인성의 관점으로부터 톨릴렌디이소시아네이트 또는 이소포론디이소시아네이트가 바람직하다.
- [0057] 이와 같이, 본 발명에 있어서 사이징제에 사용하는 폴리우레탄 수지를 구성하는 우레탄 유닛은 톨릴렌디이소시아네이트 또는 이소포론디이소시아네이트로 구성되는 것이 바람직하지만, 여기에서 설명되는 「톨릴렌디이소시아네이트 또는 이소포론디이소시아네이트로부터 이루어진다」라고 하는 것은 상기 디이소시아네이트 성분이 전체 디이소시아네이트 성분의 90질량% 이상인 것을 의미한다.
- [0058] 본 발명의 제 2 형태에서 사용하는 사이징제는 디이소시아네이트에 폴리알킬렌글리콜 및 방향족 에스테르를 함유하는 폴리올을 축합해서 얻을 수 있다. 여기에서, 방향족 에스테르를 함유하는 폴리올이란 글리콜 성분과 방향족 디카르복실산 성분을 탈수 축합해서 얻어지는 것이다. 디이소시아네이트와, 폴리알킬렌글리콜 및 방향족 에스테르를 함유하는 폴리올이 축합함으로써 디이소시아네이트는 우레탄 유닛을, 폴리알킬렌글리콜은 폴리옥시알킬렌 유닛을, 방향족 에스테르를 갖는 폴리올은 방향족 에스테르 유닛을 구성한다.
- [0059] 이소시아네이트와 알코올의 축합은 중부가(부가중합) 반응이며, 저분자의 생성·분리를 수반하지 않기 때문에 본 발명의 사이징제를 구성하는 폴리옥시알킬렌 유닛, 방향족 에스테르 유닛 및 우레탄 유닛의 질량비에는 각각의 유닛을 구성하는 원료의 질량비가 반영된다. 즉, 본 발명에 있어서의 각 유닛의 질량%는 상기 3종의 원료의 합계 질량에 대한 각 원료의 질량%이다.
- [0060] 본 발명의 제 2 형태에서 사용할 수 있는 폴리알킬렌글리콜은 상기한 본 발명의 제 1 형태에서 사용할 수 있는 폴리알킬렌글리콜과 같이 수계 분산매 중에서 탄소섬유다발이 높은 개섵성을 나타내기 위해서 친수성일 필요가 있고, 예를 들면 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리프로필렌글리콜(PPG), PEG/PPG 블록 중합체, PEG/PPG 랜덤 중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도 폴리에틸렌글리콜이 바람직하다.
- [0061] 또한, 사이징제의 취급성, 집속성 및 개섵성을 손상하지 않는 범위에서 물을 제외한 다른 히드록실기를 갖는 화합물을 함유할 수 있다. 이러한 화합물로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세린, 펜타에리스리톨, 트리메티롤프로판, 소르비톨, 카테콜, 비스페놀A 등을 들 수 있다.
- [0062] 또한, 상술한 바와 같이 본 발명에 있어서 사이징제에 사용하는 폴리우레탄 수지를 구성하는 폴리옥시알킬렌 유닛은 폴리에틸렌글리콜로 구성되는 것이 바람직하지만, 여기에서 설명되는 「폴리에틸렌글리콜로 이루어진다」라는 것은 폴리에틸렌글리콜이 전체 알킬렌글리콜 성분의 90질량% 이상인 것을 의미한다.
- [0063] 탄소섬유다발의 취급성, 집속성 및 수계 분산매에서의 개섵성의 밸런스의 관점으로부터 폴리알킬렌글리콜의 중

량 평균 분자량은 4,000 이상 21,000 이하가 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜 성분은 분자량에 따라 친수성이나 피막의 유연성이 변화된다. 분자량이 적절한 범위에 있으므로 높은 개선편성을 나타내면서 보다 집속성이나 취급성이 우수한 사이징제를 얻을 수 있다.

[0064] 또한, 폴리알킬렌글리콜 성분은 다른 중량 평균 분자량을 갖는 복수종을 혼합해서 사용할 수도 있다. 그 경우의 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량은 상술의 계산식으로 구할 수 있다.

[0065] 방향족 에스테르를 함유하는 폴리올은 글리콜과 방향족 카르복실산의 탈수 축합에 의해 얻을 수 있다. 탈수 축합에 사용할 수 있는 글리콜로서는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-시클로헥산디올 등을 들 수 있다. 또한, 방향족 디카르복실산 성분으로서는 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 디벤산, 우비도산, 2-메틸테레프탈산, 4-메틸프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있다. 집속성과 개선편성의 밸런스가 우수한 사이징제를 얻을 수 있는 것으로부터, 글리콜 성분으로서는 에틸렌글리콜이 바람직하고, 방향족 디카르복실산 성분으로서는 테레프탈산 또는 이소프탈산이 바람직하다. 따라서, 방향족 에스테르를 함유하는 폴리올로서는 이것들의 축합체인 테레프탈산 비스(2-히드록시에틸) 또는 이소프탈산 비스(2-히드록시에틸)이 바람직하다.

[0066] 또한, 사이징제의 취급성, 집속성 및 개선편성을 손상하지 않는 범위에서 다른 글리콜, 방향족 카르복실산 및 그 탈수 축합체를 함유할 수 있다. 이러한 화합물로서는, 예를 들면 방향족 에스테르를 함유하는 폴리올을 얻기 위해서 사용할 수 있는 상기 글리콜 및 방향족 카르복실산 성분을 들 수 있다.

[0067] 또한, 상술한 바와 같이 본 발명을 구성하는 방향족 에스테르 유닛은 테레프탈산 비스(2-히드록시에틸) 또는 이소프탈산 비스(2-히드록시에틸)로 구성되는 것이 바람직하지만, 여기에서 설명되는 「테레프탈산 비스(2-히드록시에틸) 또는 이소프탈산 비스(2-히드록시에틸)로 이루어진다」라고 하는 것은, 상기 방향족 에스테르 성분이 전체 방향족 에스테르 성분의 90질량% 이상인 것을 의미한다.

[0068] 본 발명의 제 2 형태에서 사용할 수 있는 디이소시아네이트에는 방향족 디이소시아네이트, 및 지방족 디이소시아네이트가 포함된다. 방향족 디이소시아네이트는 구조 중에 방향환을 포함하는 디이소시아네이트를 의미하고, 축합에 의해 방향족 우레탄 유닛을 구성한다. 방향족 디이소시아네이트로서는 페닐디이소시아네이트, 메틸렌디페닐렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 보다 유연성과 강인성이 우수한 피막을 얻을 수 있는 것으로부터 톨릴렌디이소시아네이트가 바람직하다.

[0069] 이와 같이, 본 발명에 있어서 사이징제에 사용하는 폴리우레탄 수지를 구성하는 방향족 우레탄 유닛은 톨릴렌디이소시아네이트로 구성되는 것이 바람직하지만, 여기에서 설명되는 「톨릴렌디이소시아네이트로 이루어진다」라고 하는 것은 톨릴렌디이소시아네이트가 전체 방향족 디이소시아네이트 성분의 90질량% 이상인 것을 의미한다.

[0070] 본 발명에 있어서 사이징제에 사용하는 폴리우레탄 수지를 구성하는 지방족 디이소시아네이트는 직쇄 또는 분기 알킬, 또는 시클로알킬을 주골격으로 하는 디이소시아네이트를 의미한다. 지방족 디이소시아네이트로서는 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌디이소시아네이트, 노르보넨디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 피막의 유연성과 강인성의 관점으로부터 이소포론디이소시아네이트가 바람직하다.

[0071] 이와 같이, 본 발명에 있어서 사이징제에 사용하는 폴리우레탄 수지를 구성하는 지방족 우레탄 유닛은 이소포론디이소시아네이트로 구성되는 것이 바람직하지만, 여기에서 설명되는 「이소포론디이소시아네이트로 이루어진다」라고 하는 것은 이소포론디이소시아네이트가 전체 지방족 디이소시아네이트 성분의 90질량% 이상인 것을 의미한다.

[0072] [사이징제 부착 탄소섬유다발]

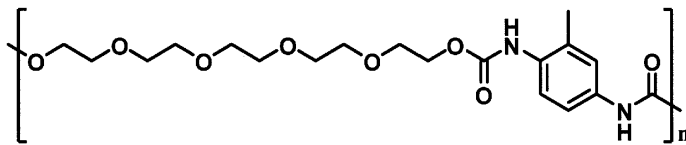
[0073] 본 발명의 제 1 형태에 있어서 수계 분산매 중에서 탄소섬유다발이 고농도이어도 높은 개선편성을 나타내기 위해서는 사이징제가 수용성이며, 또한 SP값이 11.2~13.4의 범위에 있는 것이 중요하다. 여기에서, 수용성이란 물에 분자 레벨로 「용해」, 즉 균일한 액상이 되는 것을 나타낸다. 폴리우레탄계의 사이징제에서는, 예를 들면 특허문헌 4에 기재되어 있는 바와 같이 폴리우레탄 수지를 물에 분산시킨 것이 범용된다. 구체적으로는, 폴리우레탄 수지를 자기유화, 또는 계면활성제에 의해 유화시킨다. 여기에서, 유화란 서로 용해되지 않는 2액체의 한 쪽이 미립자가 되어서 다른쪽의 액체 내에 분산되어 에멀전을 생성하는 현상(일본 규격협회 JIS 공업용어 대사 전 제3판, p-1352)이다. 즉, 폴리우레탄 수지가 물에 「유화」되어 있는 상태와 「용해」되어 있는 상태는 크게 다르다.

[0074] 물에 유화시킨 폴리우레탄계 사이징제에서는 폴리우레탄 자신은 물과의 친화성이 낮기 때문에 탄소섬유다발 표면에 피막을 형성한 후에 수계 분산매 내에서 처리해도 거의 개섬성을 나타내지 않는다. 양호한 개섬성을 나타내기 위해서는 사이징제와 물이 상용성을 나타내는 것이 중요하고, 수용성의 폴리우레탄계 사이징제를 사용할 필요가 있다.

[0075] 한편으로, 예를 들면 계면활성제 등 높은 수용성을 갖는 사이징제를 탄소섬유에 부착시켰을 경우, 사이징제의 물로의 용해가 지나치게 빨라서 개섬성이 부족되거나, 탄소섬유 표면으로부터 사이징제가 신속하게 소실되어 재응집하거나 해서, 특히 높은 단위중량의 초지를 행하였을 경우 품위가 저하한다. 즉, 초지의 고무계화에는 사이징제의 수용성이 적절하게 제어되어 있는 것이 중요하다.

[0076] SP값(용해도 파라미터)은 체적당의 증발열의 평방근으로 정의되지만, 2성분의 용해도의 목표로서 사용되는 수치이다. 양자의 SP값의 차가 작을수록 용해도는 커진다. 본 발명의 탄소섬유다발에 있어서 수용성 폴리우레탄 수지의 SP값이 11.2~13.4의 범위에 있으면 수용성이 적절하게 제어되어 높은 개섬성을 나타낸다. 바람직하게는 12.3~13.3이다. 이 범위 밖인 경우 수용성이 부족되거나, 지나치게 높아지거나 해서 개섬성이 저하된다.

[0077] 본 발명에 있어서 SP값은 Fedors의 방법(Polymer Engineering and Science, vol.14, No.2, p-147(1974))에 의해 계산한다. 예를 들면, 다음의 화학식으로 나타내어지는 폴리우레탄 수지의 SP값은 이하와 같이 해서 계산한다.



[0078] [0079] 상기 화학식으로 나타내어지는 폴리우레탄 수지에는 반복단위 중에 메틸기(-CH₃)가 1개, 메틸렌기(-CH₂-)가 10개, 에테르(-O-)가 6개, 아미드(-CONH-)가 2개, 페닐렌이 1개 포함되어 있다. 각각의 유닛의 몰 증발열(Δei) 및 몰 체적(Δvi)은 상기 문헌에 의하면 각각 표 1과 같이 기재되어 있다.

표 1

유닛	몰 증발열 Δei (cal/mol)	몰 체적 Δvi (cm ³ /mol)	반복단위당 의 유닛수	Σ Δei (cal/mol)	Σ Δvi (cm ³ /mol)
CH ₃	1125	33.5	1	1125	33.5
CH ₂	1180	16.1	10	11800	161
O	800	3.8	6	4800	22.8
CONH	8000	9.5	2	16000	19
페닐렌	7630	52.4	1	7630	52.4
합계				41355	288.7

[0080] [0081] 여기에서, SP값은 이하의 식으로 나타내어진다.

$$\delta \text{ (SP값)} = \sqrt{\frac{\sum \Delta ei}{\sum \Delta vi}}$$

[0082] [0083] Σ Δei 및 Σ Δvi의 값은 표 1과 같이 때문에 SP값은 각각의 값을 상기 식에 적용시켜서 11.969로 구해진다.

[0084] 본 발명의 제 2 형태에 있어서 탄소섬유다발의 집속성과 개섬성의 양립에는 폴리우레탄 수지를 구성하는 성분인 폴리옥시알킬렌 유닛, 방향족 에스테르 유닛 및 우레탄 유닛의 구성비가 중요하다. 폴리옥시알킬렌 유닛은 사이징제에 친수성을 부여하고, 탄소섬유다발의 수계 분산매에의 개섬성을 향상시킨다. 개섬성의 향상에 필요한 폴리옥시알킬렌 유닛의 함유량은 우레탄 유닛의 구조에 의하지 않고, 각 유닛의 합계 질량에 대하여 73~98질량%이다.

- [0085] 이 하한값 미만의 경우, 사이징제의 친수성이 부족되기 때문에 사이징제의 분산액 자체를 제조할 수 없거나, 수계 분산매 중에서 충분한 개선편을 나타내지 않거나 한다. 또한 이 상한치를 초과하는 경우에는 취급성이나 집속성이 부족된다.
- [0086] 또한, 개선편의 향상에 바람직한 폴리옥시알킬렌 유닛의 함유량은 우레탄 유닛의 구조에 따라 다르다. 우레탄 유닛이 방향족 우레탄으로 구성될 경우, 바람직하게는 85~97질량%이며, 보다 바람직하게는 89~94질량%이다.
- [0087] 우레탄 유닛이 지방족 우레탄으로 구성될 경우, 개선편의 향상에 바람직한 폴리옥시알킬렌 유닛의 함유량은 각 유닛의 합계 질량에 대하여 바람직하게는 78~95.8질량%, 보다 바람직하게는 83~95.8%이며, 더욱 바람직하게는 88~92%이다.
- [0088] 방향족 에스테르 유닛은 탄소섬유다발의 내열성 및 집속성을 향상시킨다. 개선편의 향상에 필요한 방향족 에스테르 유닛의 함유량은 우레탄 유닛의 구조에 따라 다르다.
- [0089] 우레탄 유닛이 방향족 우레탄으로 구성될 경우, 방향족 에스테르 유닛은 각 유닛의 합계 질량에 대하여 0.5~15질량% 포함할 필요가 있다. 이 하한값 미만이면 탄소섬유다발의 내열성이 저하해서 공정 통과성에 영향을 보이거나, 집속성이 저하하거나 한다. 또한, 이 상한값을 초과하면 사이징제의 친수성이 부족되기 때문에 충분한 개선편을 나타내지 않는다. 바람직하게는 0.8~9질량%이며, 보다 바람직하게는 3~6질량%이다.
- [0090] 우레탄 유닛이 지방족 우레탄으로 구성될 경우, 방향족 에스테르 유닛의 함유량은 각 유닛의 합계 질량에 대하여 0.5~10질량% 포함될 필요가 있다. 바람직하게는 0.62~9질량%이며, 보다 바람직하게는 0.62~6질량%이다.
- [0091] 우레탄 유닛은 탄소섬유 표면에 형성되는 피막을 유연·강인한 것으로 해서 취급성 및 집속성을 향상시킨다.
- [0092] 우레탄 유닛이 방향족 우레탄으로 구성될 경우, 상기 방향족 우레탄 유닛의 함유량은 각 유닛의 합계 질량에 대하여 1.5~10질량% 포함할 필요가 있다. 이 하한값 미만이면 사이징제의 유연성 및 강인성이 소실되어 피막이 물러지고, 취급성 및 집속성이 저하한다. 이 상한값을 초과하면 사이징제의 친수성이 부족되기 때문에 충분한 개선편을 나타내지 않는다. 바람직하게는 2.3~6.5질량%이며, 보다 바람직하게는 3~5질량%이다.
- [0093] 우레탄 유닛이 지방족 우레탄으로 구성될 경우, 상기 지방족 우레탄 유닛의 함유량은 각 유닛의 합계 질량에 대하여 1.5~11질량% 포함할 필요가 있다. 이 하한값 미만이면 사이징제의 유연성 및 강인성이 소실되어 피막이 물러지고, 취급성 및 집속성이 저하한다. 이 상한값을 초과하면 사이징제의 친수성이 부족되기 때문에 충분한 개선편을 나타내지 않는다. 바람직하게는 2.40~8.5질량%이며, 보다 바람직하게는 2.40~6.5질량%이다.
- [0094] 이와 같이, 탄소섬유다발이 양호한 취급성, 집속성 및 개선편을 나타내기 위해서는 폴리옥시알킬렌 유닛, 방향족 에스테르 유닛 및 우레탄 유닛이 특정의 구성 비율로 포함되는 것이 중요하다. 이들 유닛의 구성 비율에 대해서는 원료의 중량비 이외에도, 예를 들면 IR 스펙트럼의 흡수 파장과 강도로부터 측정할 수 있다. 예를 들면, 폴리옥시알킬렌 유닛은 1070~1150cm⁻¹(C-O-C 신축)에, 방향족 에스테르 유닛은 1717~1750cm⁻¹(에스테르 C=O 신축)에, 방향족 우레탄 유닛은 1690~1720cm⁻¹(우레탄 C=O 신축)에 특징적인 흡수를 나타내기 때문에, 이것들의 흡수율 등으로부터 폴리옥시알킬렌 유닛, 방향족 에스테르 유닛 및 우레탄 유닛의 구성 비율을 알 수 있다.
- [0095] [첨가제 등]
- [0096] 제 1 형태, 제 2 형태를 막론하고, 본 발명에 있어서 사이징제에 사용하는 폴리우레탄 수지의 구성 성분에는 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서 소량의 다른 유닛을 포함하고 있어도 좋다. 다른 유닛으로서, 예를 들면 저분자량 알킬렌글리콜, 시클로헥산디올, 헥사메틸렌디아민 등의 폴리아민 등을 들 수 있다.
- [0097] 또한, 본 발명에 있어서 사용하는 사이징제에는 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서 소포제, 유화제, 방부제, 슬라임 방지제, 가교제, 산화방지제, 내열 안정제, 예폭시 수지, 아크릴 수지나 여러가지 열가소성 수지 등의 성분을 함유해도 좋다. 또한 공지의 사이징제를 첨가할 수도 있다.
- [0098] [사이징제의 조제법]
- [0099] 본 발명의 제 1 형태에 있어서 사이징제는, 예를 들면 폴리올 성분에 디이소시아네이트를 첨가해서 중부가(부가중합) 반응을 진행시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0100] 본 발명의 제 2 형태에 있어서 사용하는 사이징제는, 예를 들면 이하의 방법으로 얻을 수 있다. 즉, 방향족 디카르복실산과 알킬렌글리콜을 가열하고 탈수 축합시켜서 방향족 에스테르를 함유하는 폴리올을 생성시키고, 이것에 폴리알킬렌글리콜을 첨가해서 적당한 온도까지 냉각한 후 디이소시아네이트를 첨가해서 중부가(부가중합)

반응을 진행시켜서 목적으로 하는 사이징제를 얻을 수 있다.

[0101] 제 1 형태, 제 2 형태를 막론하고, 본 발명에 있어서 사이징제의 탄소섬유로의 부착량은 집속성과 개섬성의 밸런스의 관점에서부터 탄소섬유다발 100질량%에 대하여 0.5~7질량%의 범위인 것이 중요하다. 부착량이 이 하한값 미만이면 피막 형성이 불충분하게 되고, 탄소섬유다발의 집속성 및 개섬성이 부족된다. 또한, 이 상한값을 초과하면 섬유다발이 단단하여 취급성이 불충분하게 되고, 비용면에서도 불리하게 된다. 바람직하게는 1~5질량%이며, 보다 바람직하게는 1.2~3질량%이다.

[0102] 탄소섬유의 사이징 처리는, 통상 사이징제의 수계 매체에 대한 용액 또는 분산액(사이징액)에 연속 탄소섬유다발을 침지하거나, 사이징액을 탄소섬유에 적하, 산포 또는 분무한 후에 분산매를 건조·제거함으로써 행한다.

[0103] 본 발명의 제 2 형태에 있어서 에스테르 유닛에 방향족 에스테르, 우레탄 유닛에 방향족 우레탄을 사용한 탄소섬유다발에서는 건조 온도가 180℃ 이상이면 보다 집속성 및 개섬성이 우수하다. 그 이유는 명확하지는 않지만, 휘발분이 제거된 사이징제가 유동성을 나타내고, 섬유를 균일하게 피복하기 때문이라 생각된다. 건조 공정의 온도를 높이기 위해서는 사이징제에 방향족 에스테르 유닛 및 방향족 우레탄 유닛이 포함되어 있을 필요가 있다. 방향족 에스테르 유닛 및 방향족 우레탄 유닛은 사이징제의 내열성을 향상시켜서 건조 공정에서의 열분해를 억제한다. 방향족 에스테르 유닛이 포함되지 않을 경우 사이징제의 열분해가 진행되고, 피막의 형성에 불균일이 생기기 때문에 집속성 및 개섬성이 저하한다.

[0104] 사이징제의 내열성은 사이징제 순분의 열중량 감소(TG) 측정으로 알 수 있다. 열중량 감소 측정은 시료를 특정의 온도 조건 하에 정치했을 때의 중량 변화를 측정하는 것이며, 내열성이 부족되어서 열분해가 진행되면 중량 감소가 커진다. 230℃, 15분 처리에서의 사이징제의 열중량 감소가 30% 이하이면 상기 건조 공정의 온도 범위에서도 열분해가 억제되어 보다 높은 집속성을 얻을 수 있다.

[0105] 본 발명의 탄소섬유다발을 초지 프로세스에 사용할 경우에는 상기 사이징제가 부착된 연속 섬유인 로빙(rovings)을 길로틴 커터 등의 공지의 절단기로 커팅한 촛드 섬유로 한다. 이 촛드 섬유의 길이는 특별하게 한정되지 않지만, 1~20mm 정도로 커팅하는 것이 바람직하다. 커팅 길이를 이 범위로 함으로써 초지의 프로세스성과, 역학 특성 및 도전 특성의 밸런스가 우수한 기재를 얻을 수 있다.

[0106] 또한, 본 발명에 있어서 사용하는 사이징제는 수계 분산매 중의 탄소섬유를 고농도로 한 경우에도 개섬성이 유지되고, 또한 일단 분산된 단섬유의 재응집을 막을 수 있다. 사이징제가 수계 분산매에 높은 친화성을 나타냄과 동시에 탄소섬유로의 친화성에도 뛰어나기 때문에 우수한 개섬성이 발현되었다고 생각된다. 즉, 친수성인 폴리옥시알킬렌 유닛과, 소수성인 방향족 에스테르 유닛 및 방향족 우레탄 유닛이 적절한 비율로 폴리우레탄 수지를 구성함으로써 폴리옥시알킬렌 유닛의 친수성과, 방향족 에스테르 및 방향족 우레탄 유닛의 탄소섬유로의 친화성의 밸런스가 양호하게 제어되어 뛰어난 개섬성이 발현되었다고 생각된다.

[0107] (실시예)

[0108] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0109] 본 발명의 설명에서 사용된 탄소섬유의 여러가지 특성의 측정 방법은 이하와 같다.

[0110] (1) 사이징제의 부착량

[0111] 사이징제가 부착되어 있는 탄소섬유를 약 5g 채취하고, 내열제의 용기에 투입했다. 이어서 이 용기를 120℃에서 3시간 건조하여 흡습되지 않도록 주의하면서 실온까지 냉각한 후 칭량한 탄소섬유의 중량을 W₁(g)로 하고, 계속해서 용기와 함께 질소분위기 중, 450℃에서 15분간 가열한 후 흡습되지 않도록 주의하면서 실온까지 냉각하여 칭량한 탄소섬유의 중량을 W₂(g)로 했다. 이상의 처리를 거쳐서 탄소섬유로의 사이징제의 부착량을 다음 식에 의해 구했다.

[0112] **부착량(중량%)=100×{(W₁-W₂)/W₂}**

[0113] (2) 집속성 평가

[0114] 탄소섬유다발을 커팅하고, 촛드 섬유 약 70g[칭량값 M(g)]을 채취하여 500mL의 메스실린더에 투입하고, 이어서 이 메스실린더를 두께 4mm의 고무 시트 위에서 높이 2.54cm로부터 60회 태핑(tapping) 처리한 후에 메스실린더 내의 촛드 섬유의 용량 V(mL)를 판독했다. 이 처리를 거쳐서 충전 부피밀도 D를 다음 식에 의해 구했다.

- [0115] **D=M/V**
- [0116] 측정 횟수는 3회로 하고, 충전 부피밀도를 측정 횟수로 나눈 평균 부피밀도를 A~D의 4단계로 평가했다. A~C가 합격, D가 불합격이다.
- [0117] A : 평균 부피밀도가 0.35 이상
- [0118] B : 평균 부피밀도가 0.25 이상 0.35 미만
- [0119] C : 평균 부피밀도가 0.2 이상 0.25 미만
- [0120] D : 평균 부피밀도가 0.2 미만
- [0121] (3) 개섬성 평가
- [0122] (i) 개섬성 평가(통상)
- [0123] 6mm 길이로 커팅한 흡드 섬유 0.05g을 물 300mL에 투입하여 20초간 천천히 교반한 후에 20초간 정치한다. 탄소 섬유의 분산 상태를 육안으로 관찰하고, 개섬성을 A~D의 4단계로 평가했다. A~B가 합격, C~D가 불합격이다.
- [0124] A : 미개섬 다발수가 2개 미만
- [0125] B: 미개섬 다발수가 2개 이상 5개 미만
- [0126] C: 미개섬 다발수가 5개 이상 10개 미만
- [0127] D: 미개섬 다발수가 10개 이상
- [0128] (ii) 개섬 평가(고농도)
- [0129] 6mm 길이로 커팅한 흡드 섬유 2g을 물 1,000mL가 들어간 지름 150mm의 용기에 투입하고, 60초간 천천히 교반한 후에 60초간 정치한다. 물을 여과 선별하여 제거하고, 얻어진 시트 형상의 탄소섬유로부터 2cm×2cm의 소편을 3개 잘라내어 현미경 관찰에 의해 미개섬 다발수를 측정했다. 관찰은 소편의 표리 양면에 대해서 행하고, 미개섬 다발수의 합계로부터 개섬성을 A~D의 4단계로 평가했다. A~C가 합격, D가 불합격이다.
- [0130] A : 미개섬 다발수가 5개 미만
- [0131] B: 미개섬 다발수가 5개 이상 9개 미만
- [0132] C: 미개섬 다발수가 10개 이상 19개 미만
- [0133] D: 미개섬 다발수가 20개 이상
- [0134] (4) 내열성 평가(열중량 감소)
- [0135] 상명식(上皿式) 차동형 시차열분석(TG-DTA)을 사용하고, 사이징제 순분 30mg에 대해서 공기분위기 하, 230℃에서 정온 열중량 감소 측정을 실시하고, 15분 후의 TG(%)를 측정했다. 중량 감소의 비율로부터 내열성을 A~D의 5단계로 평가했다. 내열성이 부족되면 열분해물의 발생에 따르는 프로세스성의 저하나 탄소섬유다발의 집속성 저하 뿐만 아니라 안전·환경면에서도 바람직하지 못하다.
- [0136] A : 열중량 감소가 10% 이하
- [0137] B : 열중량 감소가 10%를 초과하고, 20% 이하
- [0138] C : 열중량 감소가 20%를 초과하고, 30% 이하
- [0139] D : 열중량 감소가 30%를 초과한다
- [0140] (4) 드레이프값의 측정
- [0141] 23±5℃의 분위기 하, 직육면체의 토대(base)의 끝에 30cm로 절단한 탄소섬유다발을 고정하고, 이 때 탄소섬유다발은 토대의 끝으로부터 25cm 돌출되도록 고정했다. 즉, 도 1에 나타내는 바와 같이 탄소섬유다발의 끝으로부터 5cm의 부분이 토대의 끝에 오도록 했다. 이 상태에서 30분간 정치한 후에 토대에 고정하지 않은 쪽의 탄소 섬유의 선단과 토대의 측면의 최단 거리를 측정하여 드레이프값으로 했다. 측정 개수는 n=5로 하고, 평균값을 채용했다.

- [0142] (5) 사이징제 용출량의 측정
- [0143] 사이징제를 물로 희석해서 4중량%의 수용액 또는 수 분산액을 조정했다. 이것에 여과지(ADVANEC사제 No.2 여과지, 지름 90mm)를 1분간 담근 후에 60℃, 2시간으로 감압 건조해서 여과지에 사이징제를 부착시켰다. 사이징제 부착 전후의 여과지 중량으로부터 사이징제의 부착량을 산출했다. 이어서, 여과지를 물 250mL에 담그어서 사이징제를 용출시켰다. 1분 후 및 5분 후의 여과지 건조 중량을 측정하고, 사이징제의 여과지로부터의 용출량(중량%)을 산출했다.
- [0144] (참고예 1 : 사이징제 수용액(a-1)의 조제)
- [0145] 에틸렌글리콜 2몰과 테레프탈산 1몰을 180℃에서 가열 교반하고, 산가가 1 이하가 될 때까지 탈수 축합하여 테레프탈산 비스(2-히드록시에틸)(BHET)을 얻었다.
- [0146] 폴리에틸렌글리콜(PEG)(중량 평균 분자량 6,200) 96.2중량부, BHET 0.99중량부를 120℃로 가열하고, 톨릴렌디이소시아네이트(TDI) 2.86중량부를 첨가해서 교반하여 알킬렌글리콜/방향족 에스테르/방향족 우레탄 중부가체를 얻었다.
- [0147] 얻어진 중부가체를 물에 의해 농도 10%로 희석하여 사이징제 수용액(a-1)을 얻었다.
- [0148] (참고예 2 : 사이징제 수용액(a-2)의 조제)
- [0149] PEG(중량 평균 분자량 6,200)를 93.7중량부, BHET를 2.56중량부, TDI를 3.72중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-2)을 얻었다.
- [0150] (참고예 3 : 사이징제 수용액(a-3)의 조제)
- [0151] PEG(중량 평균 분자량 6,200)를 89.2중량부, BHET를 5.49중량부, TDI를 5.31중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-3)을 얻었다.
- [0152] (참고예 4 : 사이징제 수용액(a-4)의 조제)
- [0153] PEG(중량 평균 분자량 6,200)를 85.1중량부, BHET를 8.14중량부, TDI를 6.76중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-4)을 얻었다.
- [0154] (참고예 5 : 사이징제 수용액(a-5)의 조제)
- [0155] PEG(중량 평균 분자량 7,000)를 96.6중량부, BHET를 0.88중량부, TDI를 2.55중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-5)을 얻었다.
- [0156] (참고예 6 : 사이징제 수용액(a-6)의 조제)
- [0157] PEG(중량 평균 분자량 7,000)를 90.3중량부, BHET를 4.92중량부, TDI를 4.76중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-6)을 얻었다.
- [0158] (참고예 7 : 사이징제 수용액(a-7)의 조제)
- [0159] PEG(중량 평균 분자량 7,000)를 80.0중량부, BHET를 11.62중량부, TDI를 8.43중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-7)을 얻었다.
- [0160] (참고예 8 : 사이징제 수용액(a-8)의 조제)
- [0161] PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 97.6중량부, BHET를 0.62중량부, TDI를 1.80중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-8)을 얻었다.
- [0162] (참고예 9 : 사이징제 수용액(a-9)의 조제)
- [0163] PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 93.0중량부, BHET를 3.55중량부, TDI를 3.43중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-9)을 얻었다.
- [0164] (참고예 10 : 사이징제 수용액(a-10)의 조제)
- [0165] PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 90.2중량부, BHET를 5.35중량부, TDI를 4.44중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-10)을 얻었다.

- [0166] (참고예 11 : 사이징제 수용액(a-11)의 조제)
- [0167] PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 85.1중량부, BHET를 8.65중량부, TDI를 6.28중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-11)을 얻었다.
- [0168] (참고예 12 : 사이징제 수용액(a-12)의 조제)
- [0169] PEG(중량 평균 분자량 20,000)를 96.4중량부, BHET를 1.84중량부, TDI를 1.78중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-12)을 얻었다.
- [0170] (참고예 13 : 사이징제 수용액(a-13)의 조제)
- [0171] PEG(중량 평균 분자량 20,000)를 91.9중량부, BHET를 4.67중량부, TDI를 3.39중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-13)을 얻었다.
- [0172] (참고예 14 : 사이징제 수용액(a-14)의 조제)
- [0173] PEG(중량 평균 분자량 6,200)를 97.7중량부와 TDI를 2.33중량부 사용하고, BHET를 사용하지 않고 참고예 1과 같은 조건으로 중부가해서 사이징제 수용액(a-14)을 얻었다.
- [0174] (참고예 15 : 사이징제 수용액(a-15)의 조제)
- [0175] PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 98.1중량부, BHET를 0.28중량부, TDI를 1.61중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-15)을 얻었다.
- [0176] (참고예 16 : 사이징제 수용액(a-16)의 조제)
- [0177] PEG(중량 평균 분자량 20,000)를 98.8중량부, BHET를 0.31중량부, TDI를 0.91중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-16)을 얻었다.
- [0178] (참고예 17 : 사이징제 수용액(a-17)의 조제)
- [0179] PEG(중량 평균 분자량 4,000)를 69.5중량부, BHET를 17.67중량부, TDI를 12.83중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-17)을 얻었다.
- [0180] (참고예 18 : 사이징제 수용액(a-18)의 조제)
- [0181] 특허문헌 1(국제공개 제 2006/019139호 팜플릿)의 참고예 1에 따라, 하기 화학식(I)으로 나타내어지는 수평균 분자량 600, HLB 11.3의 폴리옥시에틸렌올레일에테르 80중량부와, 하기 화학식(II)으로 나타내어지는 수평균 분자량 1300, HLB 17의 폴리옥시에틸렌알킬에테르 20중량부를 혼합한 계면활성제(A)를 농도 20중량% 수용액으로 조제하고, 사이징제 수용액(a-18)을 얻었다.
- [0182] $C_{18}H_{35}O-(CH_2CH_2O)_8-H$ (I)
- [0183] $C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_{25}-H$ (II)
- [0184] (참고예 19 : 사이징제 수용액(a-19)의 조제)
- [0185] PEG(중량 평균 분자량 2,000)를 89.0중량부, BHET를 2.8중량부, TDI를 8.2중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-19)을 얻었다.
- [0186] (참고예 20 : 사이징제 수용액(a-20)의 조제)
- [0187] PEG(중량 평균 분자량 4,000)를 94.2중량부, BHET를 1.5중량부, TDI를 4.3중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-20)을 얻었다.
- [0188] (참고예 21 : 사이징제 수용액(a-21)의 조제)
- [0189] PEG(중량 평균 분자량 4,000)를 90.6중량부, BHET를 3.8중량부, TDI를 5.6중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-21)을 얻었다.
- [0190] (참고예 22 : 사이징제 수용액(a-22)의 조제)
- [0191] PEG(중량 평균 분자량 25,750)를 93.6중량부, BHET를 3.7중량부, TDI를 2.7중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1

과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-22)을 얻었다.

- [0192] (참고예 23 : 사이징제 수용액(a-23)의 조제)
- [0193] PEG(중량 평균 분자량 25,750)를 87.2중량부, BHET를 7.8중량부, TDI를 5.0중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-23)을 얻었다.
- [0194] (참고예 24 : 사이징제 수용액(a-24)의 조제)
- [0195] PEG(중량 평균 분자량 31,500)를 94.7중량부, BHET를 3.1중량부, TDI를 2.2중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-24)을 얻었다.
- [0196] (참고예 25 : 사이징제 수용액(a-25)의 조제)
- [0197] PEG(중량 평균 분자량 31,500)를 89.3중량부, BHET를 6.5중량부, TDI를 4.2중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-25)을 얻었다.
- [0198] (참고예 26 : 사이징제 수용액(a-26)의 조제)
- [0199] PEG 대신에 폴리프로필렌글리콜(PPG)(중량 평균 분자량 6,200)을 96.2중량부 사용하고, BHET를 0.99중량부, TDI를 2.86중량부를 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-26)을 얻었다.
- [0200] (참고예 27 : 사이징제 수용액(a-27)의 조제)
- [0201] TDI 대신에 메틸렌디페닐렌디이소시아네이트(MDI)를 6.62중량부 사용하고, PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 88.2중량부, BHET를 5.23중량부 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-27)을 얻었다.
- [0202] (참고예 28 : 사이징제 수용액(a-28)의 조제)
- [0203] 에틸렌글리콜 2몰과 이소프탈산 1몰을 180℃에서 가열 교반하고, 산가가 1 이하가 될 때까지 탈수 축합하여 이소프탈산 비스(2-히드록시에틸)(m-BHET)을 얻었다.
- [0204] 폴리에틸렌글리콜(PEG)(중량 평균 분자량 10,000) 90.2중량부와 m-BHET 5.35중량부를 120℃로 가열하고, 톨릴렌디이소시아네이트(TDI) 4.44중량부를 첨가해서 교반하여 알킬렌글리콜/방향족 에스테르/방향족 우레탄 중부가체를 얻었다.
- [0205] 얻어진 중부가체를 물에 의해 농도 10%로 희석해서 사이징제 수용액(a-28)을 얻었다.
- [0206] (참고예 29 : 사이징제 수용액(a-29)의 조제)
- [0207] 에틸렌글리콜 2몰과 테레프탈산 1몰을 180℃에서 가열 교반하고, 산가가 1 이하가 될 때까지 탈수 축합하여 테레프탈산 비스(2-히드록시에틸)(BHET)을 얻었다.
- [0208] 폴리에틸렌글리콜(PEG)(중량 평균 분자량 6,200) 95.2중량부와 BHET 0.98중량부를 120℃로 가열하고, 이소포론디이소시아네이트(IPDI) 3.84중량부를 첨가해서 교반하여 알킬렌글리콜/방향족 에스테르/지방족 우레탄 중부가체를 얻었다.
- [0209] 얻어진 중부가체를 물에 의해 농도 10%로 희석하여 사이징제 수용액(a-29)을 얻었다.
- [0210] (참고예 30 : 사이징제 수용액(a-30)의 조제)
- [0211] PEG(중량 평균 분자량 6,200)를 92.5중량부, BHET를 2.53중량부, IPDI를 4.97중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-30)을 얻었다.
- [0212] (참고예 31 : 사이징제 수용액(a-31)의 조제)
- [0213] PEG(중량 평균 분자량 6,200)를 87.6중량부, BHET를 5.39중량부, IPDI를 7.06중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-31)을 얻었다.
- [0214] (참고예 32 : 사이징제 수용액(a-32)의 조제)
- [0215] PEG(중량 평균 분자량 6,200)를 83.1중량부, BHET를 7.95중량부, IPDI를 8.94중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-32)을 얻었다.

- [0216] (참고예 33 : 사이징제 수용액(a-33)의 조제)
- [0217] PEG(중량 평균 분자량 7,000)를 95.7중량부, BHET를 0.87중량부, IPDI를 3.42중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-33)을 얻었다.
- [0218] (참고예 34 : 사이징제 수용액(a-34)의 조제)
- [0219] PEG(중량 평균 분자량 7,000)를 88.8중량부, BHET를 4.84중량부, IPDI를 6.35중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-34)을 얻었다.
- [0220] (참고예 35 : 사이징제 수용액(a-35)의 조제)
- [0221] PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 97.0중량부, BHET를 0.62중량부, IPDI를 2.42중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-35)을 얻었다.
- [0222] (참고예 36 : 사이징제 수용액(a-36)의 조제)
- [0223] PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 91.9중량부, BHET를 3.50중량부, IPDI를 4.60중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-36)을 얻었다.
- [0224] (참고예 37 : 사이징제 수용액(a-37)의 조제)
- [0225] PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 88.8중량부, BHET를 5.27중량부, IPDI를 5.92중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-37)을 얻었다.
- [0226] (참고예 38 : 사이징제 수용액(a-38)의 조제)
- [0227] PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 83.2중량부, BHET를 8.46중량부, IPDI를 8.32중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-38)을 얻었다.
- [0228] (참고예 39 : 사이징제 수용액(a-39)의 조제)
- [0229] PEG(중량 평균 분자량 20,000)를 95.8중량부, BHET를 1.83중량부, IPDI를 2.40중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-39)을 얻었다.
- [0230] (참고예 40 : 사이징제 수용액(a-40)의 조제)
- [0231] PEG(중량 평균 분자량 20,000)를 90.8중량부, BHET를 4.62중량부, IPDI를 4.54중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-40)을 얻었다.
- [0232] (참고예 41 : 사이징제 수용액(a-41)의 조제)
- [0233] PEG(중량 평균 분자량 2,000)를 86.4중량부, BHET를 2.75중량부, IPDI를 10.81중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-41)을 얻었다.
- [0234] (참고예 42 : 사이징제 수용액(a-42)의 조제)
- [0235] PEG(중량 평균 분자량 4,000)를 92.7중량부와 IPDI를 1.47중량부 사용하고, IPDI를 5.80중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-42)을 얻었다.
- [0236] (참고예 43 : 사이징제 수용액(a-43)의 조제)
- [0237] PEG(중량 평균 분자량 4,000)를 88.8중량부, BHET를 3.76중량부, IPDI를 7.40중량부를 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-43)을 얻었다.
- [0238] (참고예 44 : 사이징제 수용액(a-44)의 조제)
- [0239] PEG(중량 평균 분자량 25,750)를 92.7중량부, BHET를 3.66중량부, IPDI를 3.60중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-44)을 얻었다.
- [0240] (참고예 45 : 사이징제 수용액(a-45)의 조제)
- [0241] PEG(중량 평균 분자량 25,750)를 85.7중량부, BHET를 7.62중량부, IPDI를 6.66중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-45)을 얻었다.

- [0242] (참고예 46 : 사이징제 수용액(a-46)의 조제)
- [0243] PEG(중량 평균 분자량 31,500)를 94.0중량부, BHET를 3.03중량부, IPDI를 2.98중량부를 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-46)을 얻었다.
- [0244] (참고예 47 : 사이징제 수용액(a-47)의 조제)
- [0245] PEG(중량 평균 분자량 31,500)를 88.0중량부, BHET를 6.39중량부, IPDI를 5.59중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-47)을 얻었다.
- [0246] (참고예 48 : 사이징제 수용액(a-48)의 조제)
- [0247] IPDI 대신에 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 3.81중량부를 사용하고, PEG(중량 평균 분자량 6,200)를 93.6중량부, BHET를 2.56중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-48)을 얻었다.
- [0248] (참고예 49 : 사이징제 수용액(a-49)의 조제)
- [0249] PEG(중량 평균 분자량 7,000)를 90.2중량부, BHET를 4.91중량부, HDI를 4.87중량부 사용한 것 이외에는 참고예 48과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-49)을 얻었다.
- [0250] (참고예 50 : 사이징제 수용액(a-50)의 조제)
- [0251] PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 90.1중량부, BHET를 5.35중량부, HDI를 4.54중량부 사용한 것 이외에는 참고예 48과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-50)을 얻었다.
- [0252] (참고예 51 : 사이징제 수용액(a-51)의 조제)
- [0253] PEG 대신에 폴리프로필렌글리콜(PPG)(중량 평균 분자량 10,000) 88.8중량부를 사용하고, BHET를 5.27중량부, IPDI를 5.92중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-51)을 얻었다.
- [0254] (참고예 52 : 사이징제 수용액(a-52)의 조제)
- [0255] 에틸렌글리콜 2몰과 이소프탈산 1몰을 180℃에서 가열 교반하고, 산가가 1 이하가 될 때까지 탈수 축합하여 이소프탈산 비스(2-히드록시에틸)(mBHET)을 얻었다.
- [0256] 폴리에틸렌글리콜(PEG)(중량 평균 분자량 10,000) 88.8중량부와 mBHET 5.27중량부를 120℃로 가열하고, 이소포론디이소시아네이트(IPDI) 5.92중량부를 첨가해서 교반하여 알킬렌글리콜/방향족 에스테르/지방족 우레탄 중부가체를 얻었다.
- [0257] 얻어진 중부가체를 물에 의해 농도 10%로 희석하여 사이징제 수용액(a-52)을 얻었다.
- [0258] (참고예 53 : 사이징제 수용액(a-53)의 조제)
- [0259] PEG(중량 평균 분자량 6,200)를 96.9중량부와 IPDI를 3.13중량부 사용하고, BHET를 사용하지 않고 참고예 29와 같은 조건으로 중부가해서 사이징제 수용액(a-53)을 얻었다.
- [0260] (참고예 54 : 사이징제 수용액(a-54)의 조제)
- [0261] PEG(중량 평균 분자량 10,000)를 97.6중량부, BHET를 0.28중량부, IPDI를 2.17중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-54)을 얻었다.
- [0262] (참고예 55 : 사이징제 수용액(a-55)의 조제)
- [0263] PEG(중량 평균 분자량 20,000)를 98.5중량부, BHET를 0.31중량부, IPDI를 1.23중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-55)을 얻었다.
- [0264] (참고예 56 : 사이징제 수용액(a-56)의 조제)
- [0265] PEG(중량 평균 분자량 7,000)를 77.6중량부, BHET를 11.28중량부, IPDI를 11.09중량부 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-56)을 얻었다.
- [0266] (참고예 57 : 사이징제 수용액(a-57)의 조제)
- [0267] 폴리에틸렌글리콜(PEG)(중량 평균 분자량 2,000) 1몰(91.99중량부)을 120℃로 가열하고, 톨릴렌디이소시아네이트(TDI) 1몰(8.01중량부)을 첨가해서 교반하여 PEG-TDI 중부가체를 얻었다. 얻어진 중부가체를 물에 의해 농도

10질량%로 희석해서 사이징제 수용액(a-57)을 얻었다.

- [0268] (참고예 58 : 사이징제 수용액(a-58)의 조제)
- [0269] 중량 평균 분자량 4,000의 PEG를 사용한 것 이외에는 참고예 57과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-58)을 얻었다. 또한, PEG-TDI 중부가체를 얻을 때의 원료비는 PEG 1몰(95.83중량부), TDI 1몰(4.17중량부)이었다.
- [0270] (참고예 59 : 사이징제 수용액(a-59)의 조제)
- [0271] 중량 평균 분자량 6,200의 PEG를 사용한 것 이외에는 참고예 57과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-59)을 얻었다. 또한, PEG-TDI 중부가체를 얻을 때의 원료비는 PEG 1몰(97.27중량부), TDI 1몰(2.73중량부)이었다.
- [0272] (참고예 60 : 사이징제 수용액(a-60)의 조제)
- [0273] 중량 평균 분자량 7,000의 PEG를 사용한 것 이외에는 참고예 57과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-60)을 얻었다. 또한, PEG-TDI 중부가체를 얻을 때의 원료비는 PEG 1몰(97.57중량부), TDI 1몰(2.43중량부)이었다.
- [0274] (참고예 61 : 사이징제 수용액(a-61)의 조제)
- [0275] 중량 평균 분자량 10,000의 PEG를 사용한 것 이외에는 참고예 57과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-61)을 얻었다. 또한, PEG-TDI 중부가체를 얻을 때의 원료비는 PEG 1몰(98.29중량부), TDI 1몰(1.71중량부)이었다.
- [0276] (참고예 62 : 사이징제 수용액(a-62)의 조제)
- [0277] 중량 평균 분자량 20,000의 PEG를 사용한 것 이외에는 참고예 57과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-62)을 얻었다. 또한, PEG-TDI 중부가체를 얻을 때의 원료비는 PEG 1몰(99.14중량부), TDI 1몰(0.86중량부)이었다.
- [0278] (참고예 63 : 사이징제 수용액(a-63)의 조제)
- [0279] 중량 평균 분자량 25,750의 PEG를 사용한 것 이외에는 참고예 57과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-63)을 얻었다. 또한, PEG-TDI 중부가체를 얻을 때의 원료비는 PEG 1몰(99.33중량부), TDI 1몰(0.67중량부)이었다.
- [0280] (참고예 64 : 사이징제 수용액(a-64)의 조제)
- [0281] 중량 평균 분자량 31,500의 PEG를 사용한 것 이외에는 참고예 57과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-64)을 얻었다. 또한, PEG-TDI 중부가체를 얻을 때의 원료비는 PEG 1몰(99.45중량부), TDI 1몰(0.55중량부)이었다.
- [0282] (참고예 65 : 사이징제 수용액(a-65)의 조제)
- [0283] 중량 평균 분자량 10,000의 PEG 1몰(97.56중량부)과, 메틸렌디페닐렌디이소시아네이트(MDI) 1몰(2.44중량부)을 참고예 57과 마찬가지로 해서 중부가시키고, 10질량%로 물에 의해 희석해서 사이징제 수용액(a-65)을 얻었다.
- [0284] (참고예 66 : 사이징제 수용액(a-66)의 조제)
- [0285] 중량 평균 분자량 10,000의 PEG 1몰(98.35중량부)과, 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 1몰(1.65중량부)을 참고예 57과 마찬가지로 해서 중부가시키고, 10질량%로 물에 의해 희석해서 사이징제 수용액(a-66)을 얻었다.
- [0286] (참고예 67 : 사이징제 수용액(a-67)의 조제)
- [0287] 중량 평균 분자량 2,000의 PEG 대신에 중량 평균 분자량 10,000의 폴리프로필렌글리콜(PPG) 1몰(98.29중량부)을 사용하고, TDI량을 1몰(1.71중량부)로 해서 PEG-TDI 중부가체를 얻은 것 이외에는, 참고예 57과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-67)을 얻었다.
- [0288] (참고예 68 : 사이징제 수용액(a-68)의 조제)
- [0289] 에틸렌글리콜 1.2몰과 테레프탈산 0.6몰을 180℃에서 가열 교반하고, 산가가 1 이하가 될 때까지 탈수 축합하여 테레프탈산 비스(2-히드록시에틸)(BHET)을 얻었다.
- [0290] 중량 평균 분자량 10,000의 PEG 0.4몰(92.45중량부)과 BHET 0.6몰(3.53중량부)의 혼합물을 120℃로 가열하고, TDI 1몰(4.03중량부)을 첨가해서 교반하여 PEG/BHET-TDI 중부가물을 얻었다. 얻어진 중부가체를 물에 의해 농도 10질량%로 희석하여 사이징제 수용액(a-68)을 얻었다.
- [0291] (참고예 69 : 사이징제 수용액(a-69)의 조제)
- [0292] 중량 평균 분자량 7,000의 PEG를 사용한 것 이외에는 참고예 68과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-69)을 얻

었다. 또한, PEG/BHET-TDI 중부가체를 얻을 때의 원료비는 PEG 0.4몰(89.55중량부), BHET 0.6몰(4.88중량부), TDI 1몰(5.57중량부)이었다.

- [0293] (참고예 70 : 사이징제 수용액(a-70)의 조제)
- [0294] 에틸렌글리콜 1.2몰과 아디프산 0.6몰을 180℃에서 가열 교반하고, 산가가 1 이하가 될 때까지 탈수 축합하여 아디프산 비스(2-히드록시에틸)(BHEA)을 얻었다.
- [0295] 중량 평균 분자량 10,000의 PEG 0.4몰(92.71중량부)과 BHEA 0.6몰(3.26중량부)의 혼합물을 120℃로 가열하고, TDI 1몰(4.04중량부)을 첨가해서 교반하여 PEG/BHEA-TDI 중부가체를 얻었다. 얻어진 중부가체를 물에 의해 농도 10질량%로 희석하여 사이징제 수용액(a-70)을 얻었다.
- [0296] (참고예 71 : 사이징제 수용액(a-71)의 조제)
- [0297] 에틸렌글리콜 1.2몰과 숙신산 0.6몰을 180℃에서 가열 교반하고, 산가가 1 이하가 될 때까지 탈수 축합하여 숙신산 비스(2-히드록시에틸)(BHES)을 얻었다.
- [0298] 중량 평균 분자량 10,000의 PEG 0.4몰(93.07중량부)과 BHES 0.6몰(2.88중량부)의 혼합물을 120℃로 가열하고, TDI 1몰(4.05중량부)을 첨가해서 교반하여 PEG/BHES-TDI 중부가체를 얻었다. 얻어진 중부가체를 물에 의해 농도 10질량%로 희석하여 사이징제 수용액(a-71)을 얻었다.
- [0299] (참고예 72 : 사이징제 수용액(a-72)의 조제)
- [0300] 디이소시아네이트로서 이소포론디이소시아네이트(IPDI) 1몰을 사용한 것 이외에는 참고예 68과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-72)을 얻었다. 또한, PEG/BHET-IPDI 중부가체를 얻을 때의 원료비는 PEG 0.4몰(91.43중량부), BHET 0.6몰(3.49중량부), IPDI 1몰(5.08중량부)이었다.
- [0301] (참고예 73 : 사이징제 수용액(a-73)의 조제)
- [0302] 디이소시아네이트로서 이소포론디이소시아네이트(IPDI) 1몰을 사용한 것 이외에는 참고예 57과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-73)을 얻었다. 또한, PEG-IPDI 중부가체를 얻을 때의 원료비는 PEG 1몰(97.83중량부), IPDI 1몰(2.17중량부)이었다.
- [0303] (참고예 74 : 사이징제 수용액(a-74)의 조제)
- [0304] 중량 평균 분자량 10,000의 PEG 0.1몰(71.28중량부)과 BHET 0.9몰(16.31중량부)을 이용하여 BHET를 얻고, TDI를 1몰(12.41중량부) 사용해서 PEG/BHET-TDI 중부가체를 얻은 것 이외에는 참고예 71과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액(a-74)을 얻었다.
- [0305] (실시예 1)
- [0306] 참고예 1의 사이징제 수용액(a-1)을 농도 3.5%로 조정된 수용액에 탄소섬유연속 다발[도레이(주)제 T700S-12K]을 침지해서 사이징제를 부착시키고, 열풍건조기에 의해 210℃에서 1분간 건조했다. 얻어진 사이징제를 부착한 탄소섬유다발은 6mm 길이로 커팅하여 칩드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0307] (실시예 2)
- [0308] 사이징제 수용액으로서 참고예 2의 사이징제(a-2)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 칩드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0309] (실시예 3)
- [0310] 사이징제 수용액으로서 참고예 3의 사이징제(a-3)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 칩드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0311] (실시예 4)
- [0312] 사이징제 수용액으로서 참고예 4의 사이징제(a-4)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 칩드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬

유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.

- [0313] (실시예 5)
- [0314] 사이징제 수용액으로서 참고예 5의 사이징제(a-5)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0315] (실시예 6)
- [0316] 사이징제 수용액으로서 참고예 6의 사이징제(a-6)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0317] (실시예 7)
- [0318] 사이징제 수용액으로서 참고예 7의 사이징제(a-7)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0319] (실시예 8)
- [0320] 사이징제 수용액으로서 참고예 8의 사이징제(a-8)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0321] (실시예 9)
- [0322] 사이징제 수용액으로서 참고예 9의 사이징제(a-9)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0323] (실시예 10)
- [0324] 사이징제 수용액으로서 참고예 10의 사이징제(a-10)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0325] (실시예 11)
- [0326] 사이징제 수용액으로서 참고예 11의 사이징제(a-11)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0327] (실시예 12)
- [0328] 사이징제 수용액으로서 참고예 12의 사이징제(a-12)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0329] (실시예 13)
- [0330] 사이징제 수용액으로서 참고예 13의 사이징제(a-13)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0331] (실시예 14)
- [0332] 참고예 10의 사이징제 수용액(a-10)을 농도 2.0%로 조정한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은 1.5질량%이었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0333] (실시예 15)

- [0334] 참고예 10의 사이징제 수용액(a-10)을 농도 1.2%로 조정한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 사이징제의 부작량은 0.8질량%이었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0335] (실시예 16)
- [0336] 사이징제 수용액으로서 참고예 19의 사이징제(a-19)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0337] (실시예 17)
- [0338] 사이징제 수용액으로서 참고예 20의 사이징제(a-20)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0339] (실시예 18)
- [0340] 사이징제 수용액으로서 참고예 21의 사이징제(a-21)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0341] (실시예 19)
- [0342] 사이징제 수용액으로서 참고예 22의 사이징제(a-22)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 약간 단단했지만 보빈 권취는 가능했다. 또한, 보풀 등에 문제는 없었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0343] (실시예 20)
- [0344] 사이징제 수용액으로서 참고예 23의 사이징제(a-23)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 약간 단단했지만 보빈 권취는 가능했다. 또한 보풀 등에 문제는 없었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0345] (실시예 21)
- [0346] 사이징제 수용액으로서 참고예 24의 사이징제(a-24)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 약간 단단했지만 보빈 권취는 가능했다. 또한, 보풀 등에 문제는 없었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0347] (실시예 22)
- [0348] 사이징제 수용액으로서 참고예 25의 사이징제(a-25)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 약간 단단했지만 보빈 권취는 가능했다. 또한, 보풀 등에 문제는 없었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0349] (실시예 23)
- [0350] 사이징제 수용액으로서 참고예 26의 사이징제(a-26)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 단단했지만 보빈 권취는 가능했다. 또한, 보풀 등에 문제는 없었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0351] (실시예 24)
- [0352] 사이징제 수용액으로서 참고예 27의 사이징제(a-27)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 단단했지만 보빈 권취는 가능했다. 또한, 보풀 등에 문제는 없었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.
- [0353] (실시예 25)
- [0354] 사이징제 수용액으로서 참고예 28의 사이징제(a-28)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 또한, 보풀

등에 문제는 없었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 2에 나타냈다.

- [0355] (실시예 26)
- [0356] 참고예 29의 사이징제 수용액(a-29)을 농도 3.5%로 조정한 수용액에 탄소섬유 연속 다발[도레이(주)제 T700S-12K]을 침지해서 사이징제를 부착시키고, 열풍건조기에 의해 170℃에서 2분간 건조했다. 얻어진 사이징제를 부착한 탄소섬유다발을 6mm 길이로 커팅하여 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0357] (실시예 27)
- [0358] 사이징제 수용액으로서 참고예 30의 사이징제(a-30)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0359] (실시예 28)
- [0360] 사이징제 수용액으로서 참고예 31의 사이징제(a-31)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0361] (실시예 29)
- [0362] 사이징제 수용액으로서 참고예 32의 사이징제(a-32)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0363] (실시예 30)
- [0364] 사이징제 수용액으로서 참고예 33의 사이징제(a-33)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0365] (실시예 31)
- [0366] 사이징제 수용액으로서 참고예 34의 사이징제(a-34)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0367] (실시예 32)
- [0368] 사이징제 수용액으로서 참고예 35의 사이징제(a-35)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0369] (실시예 33)
- [0370] 사이징제 수용액으로서 참고예 36의 사이징제(a-36)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0371] (실시예 34)
- [0372] 사이징제 수용액으로서 참고예 37의 사이징제(a-37)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0373] (실시예 35)
- [0374] 사이징제 수용액으로서 참고예 38의 사이징제(a-38)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0375] (실시예 36)
- [0376] 사이징제 수용액으로서 참고예 39의 사이징제(a-39)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0377] (실시예 37)
- [0378] 사이징제 수용액으로서 참고예 40의 사이징제(a-40)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0379] (실시예 38)

- [0380] 사이징제 수용액으로서 참고예 41의 사이징제(a-41)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0381] (실시예 39)
- [0382] 사이징제 수용액으로서 참고예 42의 사이징제(a-42)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0383] (실시예 40)
- [0384] 사이징제 수용액으로서 참고예 43의 사이징제(a-43)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0385] (실시예 41)
- [0386] 사이징제 수용액으로서 참고예 44의 사이징제(a-44)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0387] (실시예 42)
- [0388] 사이징제 수용액으로서 참고예 45의 사이징제(a-45)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0389] (실시예 43)
- [0390] 사이징제 수용액으로서 참고예 46의 사이징제(a-46)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0391] (실시예 44)
- [0392] 사이징제 수용액으로서 참고예 47의 사이징제(a-47)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0393] (실시예 45)
- [0394] 참고예 37의 사이징제 수용액(a-37)을 농도 2.0%로 조정한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은 1.6질량%이었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0395] (실시예 46)
- [0396] 참고예 37의 사이징제 수용액(a-37)을 농도 1.2%로 조정한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은 0.7질량%이었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0397] (실시예 47)
- [0398] 사이징제 수용액으로서 참고예 48의 사이징제(a-48)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0399] (실시예 48)
- [0400] 사이징제 수용액으로서 참고예 49의 사이징제(a-49)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0401] (실시예 49)
- [0402] 사이징제 수용액으로서 참고예 50의 사이징제(a-50)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0403] (실시예 50)
- [0404] 사이징제 수용액으로서 참고예 51의 사이징제(a-51)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.

- [0405] (실시예 51)
- [0406] 사이징제 수용액으로서 참고예 52의 사이징제(a-52)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 3에 나타냈다.
- [0407] (실시예 52)
- [0408] 참고예 57의 사이징제 수용액(a-57)을 농도 3.5%로 조정한 수용액에 탄소섬유 연속 다발[도레이(주)제 T700S-12K]을 침지해서 사이징제를 부착시키고, 열풍건조기에 의해 170℃에서 2분간 건조했다. 얻어진 사이징제를 부착한 탄소섬유다발을 6mm 길이로 커팅하여 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0409] (실시예 53)
- [0410] 사이징제 수용액으로서 참고예 58의 사이징제(a-58)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0411] (실시예 54)
- [0412] 사이징제 수용액으로서 참고예 59의 사이징제(a-59)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0413] (실시예 55)
- [0414] 사이징제 수용액으로서 참고예 60의 사이징제(a-60)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0415] (실시예 56)
- [0416] 사이징제 수용액으로서 참고예 61의 사이징제(a-61)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0417] (실시예 57)
- [0418] 사이징제 수용액으로서 참고예 62의 사이징제(a-62)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0419] (실시예 58)
- [0420] 사이징제 수용액으로서 참고예 63의 사이징제(a-63)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0421] (실시예 59)
- [0422] 사이징제 수용액으로서 참고예 64의 사이징제(a-64)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0423] (실시예 60)
- [0424] 사이징제 수용액으로서 참고예 65의 사이징제(a-65)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0425] (실시예 61)
- [0426] 사이징제 수용액으로서 참고예 66의 사이징제(a-66)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0427] (실시예 62)
- [0428] 사이징제 수용액으로서 참고예 67의 사이징제(a-67)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0429] (실시예 63)
- [0430] 사이징제 수용액으로서 참고예 68의 사이징제(a-68)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡드

섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.

- [0431] (실시예 64)
- [0432] 사이징제 수용액으로서 참고예 69의 사이징제(a-69)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0433] (실시예 65)
- [0434] 사이징제 수용액으로서 참고예 70의 사이징제(a-70)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0435] (실시예 66)
- [0436] 사이징제 수용액으로서 참고예 71의 사이징제(a-71)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0437] (실시예 67)
- [0438] 사이징제 수용액으로서 참고예 72의 사이징제(a-72)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0439] (실시예 68)
- [0440] 참고예 61의 사이징제 수용액(a-61)을 농도 2.0%로 조정한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은 1.4질량%이었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0441] (실시예 69)
- [0442] 참고예 61의 사이징제 수용액(a-61)을 농도 1.2%로 조정한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 사이징제의 부착량은 0.7질량%이었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 4에 나타냈다.
- [0443] (비교예 1)
- [0444] 사이징제 수용액으로서 참고예 14의 사이징제(a-14)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 약간 단단하여 보빈 권취를 행하기 어려웠지만 취급은 가능했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 5에 나타냈다. BHET가 존재하지 않음으로써 탄소섬유다발의 부피밀도 및 탄소섬유다발의 농도를 높였을 경우의 개섬성이 부족했다.
- [0445] (비교예 2)
- [0446] 사이징제 수용액으로서 참고예 15의 사이징제(a-15)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 5에 나타냈다. 방향족 에스테르 유닛의 양이 부족함으로써 부피밀도가 부족했다.
- [0447] (비교예 3)
- [0448] 사이징제 수용액으로서 참고예 16의 사이징제(a-16)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성에 문제는 없었지만, 섬유다발의 여기저기에 보풀이 보이고, 취급성이 저하했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 5에 나타냈다. 방향족 에스테르 유닛 및 방향족 우레탄 유닛의 양이 부족함으로써 부피밀도가 부족했다.
- [0449] (비교예 4)
- [0450] 사이징제 수용액으로서 참고예 17의 사이징제(a-17)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 줍드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 5에 나타냈다. 방향족 에스테르 유닛 및 방향족 우레탄 유닛의 양이 지나치게 많음으로써 개섬성이 저하했다.
- [0451] (비교예 5)

- [0452] 참고예 18의 사이징제 수용액(a-18)을 농도 3.5%로 조정한 수용액에 탄소섬유 연속 다발[도레이(주)제 T700S]을 침지해서 사이징제를 부착시키고, 열풍건조기에 의해 200℃에서 2분간 건조했다. 얻어진 사이징제 부착 탄소섬유 다발은 6mm 길이로 커팅하여 촘드 섬유를 얻었다. 이 때, 얻어진 촘드 섬유에 부착되어 있는 사이징제의 부착량은 2.2질량%이었다. 얻어진 탄소섬유 다발은 보빈 권취성이나 보풀 등에 문제는 없고, 취급성은 양호했다. 얻어진 탄소섬유 다발의 특성 평가는 정리해서 표 5에 나타냈다. 얻어진 탄소섬유 다발의 개섬성은 떨어져 있고, 특히 고농도에서의 개섬 부족이 현저했다.
- [0453] (비교예 6)
- [0454] 특허문헌 4(일본 특허 공개 2007-231441호 공보)의 실시예 1에 따라 사이징제에 하이드란 AP-40(DIC사제, 22.5% 현탁액)을 사용하고, 실시예 1과 마찬가지로 해서 촘드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유 다발은 상당히 단단했지만 취급은 가능했다. 얻어진 탄소섬유 다발의 특성 평가는 정리해서 표 5에 나타냈다. 얻어진 탄소섬유 다발은 거의 개섬성을 나타내지 않았다.
- [0455] (비교예 7)
- [0456] 특허문헌 4(일본 특허 공개 2007-231441호 공보)의 실시예 2에 따라 사이징제에 하이드란 AP-30F(DIC사제, 20% 현탁액)를 사용한 것 이외에는 비교예 6과 마찬가지로 해서 촘드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유 다발은 상당히 단단했지만 취급은 가능했다. 얻어진 탄소섬유 다발의 특성 평가는 정리해서 표 5에 나타냈다. 얻어진 탄소섬유 다발은 거의 개섬성을 나타내지 않았다.
- [0457] (비교예 8)
- [0458] 특허문헌 4(일본 특허 공개 2007-231441호 공보)의 실시예 3에 따라 사이징제에 하이드란 AP-20(DIC사제, 29.5% 현탁액)을 사용한 것 이외에는 비교예 6과 마찬가지로 해서 촘드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유 다발은 상당히 단단했지만 취급은 가능했다. 얻어진 탄소섬유 다발의 특성 평가는 정리해서 표 5에 나타냈다. 얻어진 탄소섬유 다발은 거의 개섬성을 나타내지 않았다.
- [0459] (비교예 9)
- [0460] 특허문헌 4(일본 특허 공개 2007-231441호 공보)의 실시예 4에 따라 사이징제에 하이드란 HW-140SF(DIC사제, 25% 현탁액)를 사용한 것 이외에는 비교예 6과 마찬가지로 해서 촘드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유 다발은 상당히 단단했지만 취급은 가능했다. 얻어진 탄소섬유 다발의 특성 평가는 정리해서 표 5에 나타냈다. 얻어진 탄소섬유 다발은 거의 개섬성을 나타내지 않았다.
- [0461] (비교예 10)
- [0462] PEG(중량 평균 분자량 10,000) 72.6중량부, BHET 16.62중량부, TDI 10.73중량부를 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 사이징제 수용액을 조제했다. 그러나, BHET의 양이 지나치게 많기 때문에 사이징제가 물에 용해되지 않고, 사이징제가 상분리되어 수용액을 조제할 수 없었다.
- [0463] (비교예 11)
- [0464] 사이징제 수용액으로서 참고예 53의 사이징제(a-53)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 촘드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유 다발의 특성 평가는 정리해서 표 6에 나타냈다. BHET가 존재하지 않음으로써 탄소섬유 다발의 부피밀도가 부족되었다.
- [0465] (비교예 12)
- [0466] 사이징제 수용액으로서 참고예 54의 사이징제(a-54)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 촘드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유 다발의 특성 평가는 정리해서 표 6에 나타냈다. 방향족 에스테르 유닛의 양이 부족함으로써 부피밀도가 부족했다.
- [0467] (비교예 13)
- [0468] 사이징제 수용액으로서 참고예 55의 사이징제(a-55)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 촘드 섬유를 얻었다. 얻어진 탄소섬유 다발의 특성 평가는 정리해서 표 6에 나타냈다. 방향족 에스테르 유닛 및 지방족 우레탄 유닛의 양이 부족함으로써 부피밀도가 부족했다.
- [0469] (비교예 14)

- [0470] 사이징제 수용액으로서 참고예 56의 사이징제(a-56)를 사용한 것 이외에는 실시예 26과 마찬가지로 해서 흡수율을 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 6에 나타냈다. 방향족 에스테르 유닛 및 지방족 우레탄 유닛의 양이 지나치게 많음으로써 개섬성이 저하했다.
- [0471] (비교예 15)
- [0472] PEG(중량 평균 분자량 6,200) 75.5중량부, BHET 12.4중량부, IPDI 12.2중량부를 사용한 것 이외에는 참고예 29와 마찬가지로 해서 사이징제 수용액을 조제했다. 그러나, 사이징제가 물에 용해되지 않고, 사이징제가 상분리되어 수용액을 조제할 수 없었다.
- [0473] (비교예 16)
- [0474] 사이징제 수용액으로서 참고예 73의 사이징제(a-73)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡수율을 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 7에 나타냈다. SP값의 범위가 벗어남으로써 특히 고농도에서의 개섬성이 부족했다.
- [0475] (비교예 17)
- [0476] 사이징제 수용액으로서 참고예 74의 사이징제(a-74)를 사용한 것 이외에는 실시예 52와 마찬가지로 해서 흡수율을 얻었다. 얻어진 탄소섬유다발의 특성 평가는 정리해서 표 7에 나타냈다. SP값의 범위가 벗어남으로써 개섬성이 대폭 부족했다.

표 2

실시에	사이징제	유닛 질량비(질량%)						PEG 평균 분자량	열중량 감소 (%)	사이징제 부착량 (질량%)	부피밀도 (g/ml)	개섩성	
		폴리옥시알킬렌 유닛	PPG	BHET 유닛	m-BHET	방향족 우레탄 유닛	MDI					동상	고농도
1	a-1	96.2	-	0.99	-	2.86	6200	C	2	B	A	A	
2	a-2	93.7	-	2.56	-	3.72	6200	B	2.3	A	A	B	
3	a-3	89.2	-	5.49	-	5.31	6200	A	2.6	A	A	B	
4	a-4	85.1	-	8.14	-	6.76	6200	A	2.6	A	B	B	
5	a-5	96.6	-	0.88	-	2.55	7000	C	2.1	C	A	A	
6	a-6	90.3	-	4.92	-	4.76	7000	A	2.5	A	A	A	
7	a-7	80.0	-	11.62	-	8.43	7000	A	2.7	B	B	B	
8	a-8	97.6	-	0.62	-	1.80	10000	C	2.1	C	A	A	
9	a-9	93.0	-	3.55	-	3.43	10000	B	2.5	A	A	A	
10	a-10	90.2	-	5.35	-	4.44	10000	A	2.6	A	A	A	
11	a-11	85.1	-	8.65	-	6.28	10000	A	2.6	A	A	A	
12	a-12	96.4	-	1.84	-	1.78	20000	C	2.1	C	A	A	
13	a-13	91.9	-	4.67	-	3.39	20000	B	2.4	A	A	A	
14	a-10	90.2	-	5.35	-	4.44	10000	A	1.5	A	A	A	
15	a-10	90.2	-	5.35	-	4.44	10000	A	0.8	C	B	B	
16	a-19	89.0	-	2.80	-	8.20	2000	D	2	B	B	B	
17	a-20	94.2	-	1.50	-	4.30	4000	D	2.1	C	A	A	
18	a-21	90.6	-	3.80	-	5.60	4000	C	2.2	B	B	B	
19	a-22	93.6	-	3.70	-	2.70	25750	C	2.1	C	A	A	
20	a-23	87.2	-	7.80	-	5.00	25750	B	2.4	B	B	B	
21	a-24	94.7	-	3.10	-	2.20	31500	C	2.2	B	B	B	
22	a-25	89.3	-	6.50	-	4.20	31500	B	2.4	B	A	B	
23	a-26	-	96.2	0.99	-	2.86	6200	B	2.4	B	B	B	
24	a-27	88.2	-	5.23	-	-	10000	A	2.5	A	B	B	
25	a-28	90.2	-	-	5.35	4.44	10000	A	2.6	A	A	A	

표 3

원시예	사이징체	유닛 질량비(질량%)						PEG 평균 분자량	드레이프 값 (cm)	사이징체 부착량 (질량%)	부피 밀도 (g/ml)	개성성	
		PEG 유닛	PPG	BHET 유닛	m-BHET 유닛	IPDI 유닛	HDI					동상	고온도
26	a-2 9	95.2	-	0.98	-	3.84	-	6200	6.7	2.1	C	A	B
27	a-3 0	92.5	-	2.53	-	4.97	-	6200	5.9	2.3	B	A	B
28	a-3 1	87.6	-	5.39	-	7.06	-	6200	4.4	2.5	C	B	B
29	a-3 2	83.1	-	7.95	-	8.94	-	6200	3.5	2.6	C	B	C
30	a-3 3	95.7	-	0.87	-	3.42	-	7000	7.2	2.1	C	A	B
31	a-3 4	88.8	-	4.84	-	6.35	-	7000	9.2	2.6	B	A	A
32	a-3 5	97.0	-	0.62	-	2.42	-	10000	4.9	2.6	C	A	B
33	a-3 6	91.9	-	3.50	-	4.60	-	10000	1.1	2.1	A	A	A
34	a-3 7	88.8	-	5.27	-	5.92	-	10000	1.6	2.5	A	A	A
35	a-3 8	83.2	-	8.46	-	8.32	-	10000	6.3	2.5	B	A	B
36	a-3 9	95.8	-	1.83	-	2.40	-	20000	2.1	2.5	C	A	B
37	a-4 0	90.8	-	4.62	-	4.54	-	20000	1.8	2	B	A	B
38	a-4 1	86.4	-	2.75	-	10.81	-	2000	5.1	2.3	B	B	C
39	a-4 2	92.7	-	1.47	-	5.80	-	4000	7.7	2.3	C	B	C
40	a-4 3	88.8	-	3.76	-	7.40	-	4000	8.3	2.6	C	B	C
41	a-4 4	92.7	-	3.66	-	3.60	-	25750	2.2	2.3	C	A	C
42	a-4 5	85.7	-	7.62	-	6.66	-	25750	1.7	2.3	C	B	C
43	a-4 6	94.0	-	3.03	-	2.98	-	31500	2.2	2.2	C	B	B
44	a-4 7	88.0	-	6.39	-	5.59	-	31500	1.9	2.1	C	B	C
45	a-3 7	88.8	-	5.27	-	5.92	-	10000	7.6	1.6	B	A	B
46	a-3 7	88.8	-	5.27	-	5.92	-	10000	2.2	0.7	C	A	C
47	a-4 8	93.6	-	2.56	-	-	3.81	6200	1.3	2.4	B	B	C
48	a-4 9	90.2	-	4.91	-	-	4.87	7000	1.7	2.4	B	B	C
49	a-5 0	90.1	-	5.35	-	-	4.54	10000	2.0	2.5	A	B	C
50	a-5 1	-	88.8	5.27	-	5.92	-	10000	1.6	2.6	A	B	C
51	a-5 2	88.8	-	-	5.27	5.92	-	10000	1.7	2.6	A	A	B

표 4

실시예	사이징제	유닛 질량비(질량%)				다이소시아네이트			PEG 평균 분자량	SP값 (cal/cm ³)	드레이프 값 (cm)	사이징제 부착량 (질량%)	부피 밀도 (g/m ³)	개원성	
		폴리옥시알킬렌 유닛	방향족 이소타르 유닛	지방족 이소타르 유닛	BHET 유닛	TDI 유닛	MDI 유닛	HDI 유닛						IPDI 유닛	용산
52	a-5-7	91.99	-	-	-	8.01	-	-	2000	12.373	4.8	2.5	C	A	B
53	a-5-8	95.83	-	-	-	4.17	-	-	4000	12.370	6.5	2.7	B	A	B
54	a-5-9	97.27	-	-	-	2.73	-	-	6200	12.368	6.2	2.6	B	A	A
55	a-6-0	97.57	-	-	-	2.43	-	-	7000	12.368	5.5	2.7	B	A	A
56	a-6-1	98.29	-	-	-	1.71	-	-	10000	12.367	7.3	2.6	B	A	A
57	a-6-2	99.14	-	-	-	0.86	-	-	20000	12.367	11	2.6	B	A	B
58	a-6-3	99.33	-	-	-	0.67	-	-	25750	12.366	9.2	2.7	C	A	B
59	a-6-4	99.45	-	-	-	0.55	-	-	31500	12.366	13.6	2.6	C	A	B
60	a-6-5	97.56	-	-	-	-	2.44	-	10000	12.300	14.4	2.5	B	A	B
61	a-6-6	98.35	-	-	-	-	-	1.65	10000	11.751	16.1	2.6	C	A	B
62	a-6-7	-	98.29	-	-	1.71	-	-	10000	12.247	11.9	2.5	B	A	C
63	a-6-8	92.45	-	3.53	-	4.03	-	-	10000	13.113	4.9	2.7	A	A	A
64	a-6-9	89.55	-	4.88	-	5.57	-	-	7000	13.113	6.3	2.7	A	A	A
65	a-7-0	92.71	-	-	3.26	4.04	-	-	10000	12.757	10.4	2.5	B	A	C
66	a-7-1	93.07	-	-	-	4.05	-	-	10000	12.886	10.5	2.5	B	A	B
67	a-7-2	91.43	-	3.49	-	-	-	-	10000	11.779	11	2.1	A	A	A
68	a-6-1	98.29	-	-	-	1.71	-	-	10000	12.367	6.2	1.4	B	A	B
69	a-6-1	98.29	-	-	-	1.71	-	-	10000	12.367	3.5	0.7	C	B	C

표 5

비교예	사이징제	유닛 질량비(질량%)			PEG평균 분자량	열중량 감소 (%)	사이징제 부착량 (질량%)	부피 밀도 (g/ml)	개연성	
		폴리옥시알킬렌 유닛	방향족 에스테르 유닛	방향족 우레탄 유닛					물상	고용도
1	a-14	97.7	0.00	2.33	6200	D	1.7	D	A	D
2	a-15	98.1	0.28	1.61	10000	D	1.7	D	A	B
3	a-16	98.8	0.31	0.91	20000	D	1.8	D	B	D
4	a-17	69.5	17.67	12.83	4000	B	2.3	B	C	D
5	a-18	-	-	-	-	D	2.2	B	B	D
6	하이드란AP-40	-	-	-	-	-	2.5	C	D	D
7	하이드란AP-30F	-	-	-	-	-	2.6	C	D	D
8	하이드란AP-20	-	-	-	-	-	2.5	C	D	D
9	하이드란HW140SF	-	-	-	-	-	2.5	C	D	D

[0480]

표 6

비교예	사이징제	유닛 질량비(질량%)			PEG 평균 분자량	드레이프 값 (cm)	사이징제 부착량 (질량%)	부피 밀도 (g/ml)	개성성	
		폴리옥시알킬렌 유닛	방향족 에스테르 유닛	지명족 우레탄 유닛					특성	고농도
11	a-53	PEG 96.9	BHET 0.00	IPDI 3.13	6200	21	1.7	D	B	C
12	a-54	97.6	0.28	2.17	10000	10	1.8	D	B	C
13	a-55	98.5	0.31	1.23	20000	1.9	1.8	D	B	C
14	a-56	77.6	11.28	11.09	7000	9.9	2.5	B	C	D

[0481]

표 7

비교예	사이징제	유닛 질량비(질량%)						PEG 평균 분자량	SP 값 (cal/cm ³)	드레이크 값 (cm)	사이징제 부착량 (질량%)	부피 밀도 (g/ml)	개섩성	
		폴리옥시알킬렌 유닛	지방족 에스테르 유닛	방향족 우레탄 유닛	다이소시아네이트	지방족 우레탄 유닛	방향족 에스테르 유닛						물상	고유도
16	a-73	97.83	-	-	2.17	10000	11.034	12.1	2.6	C	B	D		
17	a-74	71.28	16.31	12.41	-	10000	13.485	9.8	2.7	B	D	D		

[0482]

[0483]

표 2의 실시예 및 표 5의 비교예로부터 이하의 것이 명확하다.

[0484]

즉, 실시예에 나타내어지는 폴리옥시알킬렌 유닛, 방향족 에스테르 유닛 및 방향족 우레탄 유닛이 적절하게 배합된 사이징제에서는 탄소섬유다발의 부피밀도와 개섩성이 양립되어 있고, 특히 탄소섬유다발의 농도를 높인 경우에도 양호한 개섩성을 나타낸다. 또한, 내열성이 우수한 탄소섬유다발을 얻었을 경우에는 부피밀도에도 뛰어난 것이 명확하게 되어 있다.

[0485]

표 3의 실시예 및 표 6의 비교예로부터 이하의 것이 명확하다.

[0486]

즉, 실시예에 나타내어지는 폴리알킬렌옥시 유닛, 방향족 에스테르 유닛 및 지방족 우레탄 유닛이 적절하게 배합된 사이징제에서는 탄소섬유다발의 부피밀도와 개섩성이 양립되어 있고, 특히 탄소섬유다발의 농도를 높인 경우에도 양호한 개섩성을 나타낸다. 또한, 드레이크값도 적절한 범위로 제어할 수 있기 때문에 보빈으로의 권취가 용이하며 보풀이 적으며, 취급성이 우수한 탄소섬유다발이 얻어지고 있다고 할 수 있다.

[0487]

또한, 수용성 폴리우레탄에 의한 피막이 수계 분산매 내의 개섵성에 뛰어난 것을 확인하기 위해서 사이징제 용출량의 측정을 행하였다. 결과를 표 8에 나타냈다. 수용성 사이징제는 일정한 속도로 물에 용출되어 5분 후에는 대부분이 용출되어 있으며, 사이징제에 의해 형성된 피막이 수용성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 즉, 실시예에 나타내어지는 탄소섬유다발은 사이징제의 수용성이 적절하게 제어되어 있기 때문에 높은 개섵성이 얻어진 것이라 생각된다. 한편, 비교예 6~9에서는, 사이징제를 부착한 여과지를 수중에 5분간 담근 경우에도 용출량은 작고, 일단 형성된 피막은 물에 녹기 어려운 것을 알 수 있다. 즉, 사이징제의 수용성이 낮기 때문에 물로의 친화성이 부족해서 섬유다발이 분산되지 않아 개섵성을 거의 나타내지 않았다고 생각된다.

표 8

	용출량(중량%)	
	1분 후	5분 후
실시예 5 3	55	100
실시예 5 6	54	96
실시예 6 4	40	84
비교예 6	8	12
비교예 7	12	16
비교예 8	10	19
비교예 9	1	9

[0488]

[0489]

표 4의 실시예, 표 7 및 표 8의 비교예로부터 이하의 것이 명확하다.

[0490]

즉, 실시예에 나타내어지는 SP값이 적당히 제어된 폴리우레탄계 사이징제에서는 탄소섬유의 취급성, 집속성 및 개섵성이 밸런스 좋게 제어되어 있고, 특히 탄소섬유다발의 농도를 높인 경우에도 양호한 개섵성을 나타낸다. 또한, 드레이프값도 적절한 범위로 제어할 수 있기 때문에 보빈으로의 권취가 용이하며 보풀이 적으며, 취급성이 우수한 탄소섬유다발이 얻어지고 있다고 할 수 있다.

[0491]

(산업상의 이용 가능성)

[0492]

본 발명의 사이징제가 부착된 탄소섬유다발은 집속성 및 수계 분산매 중에서의 개섵성이 우수하기 때문에 초지 공정에 의해 단섬유 레벨로 균일하게 분산된 탄소섬유 시트를 얻을 수 있다. 이 탄소섬유 시트는 전극재, 면형상 발열체, 정전기 제거 시트 등에 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 공지의 수지를 모재로 해서 역학 특성 및 도전 특성이 우수한 탄소섬유 복합재료를 만들 수 있다.

부호의 설명

[0493]

- 1 : 탄소섬유다발
- 2 : 직육면체의 토대
- 3 : 드레이프값

도면

도면1

