(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월21일
(11) 등록번호 10-1562421
(24) 등록일자 2015년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/56 (2006.01) *C07C 279/00* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7003919
(22) 출원일자(국제) 2009년07월17일
심사청구일자 2014년07월17일
(85) 번역문제출일자 2011년02월21일
(65) 공개번호 10-2011-0044241
(43) 공개일자 2011년04월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/059210
(87) 국제공개번호 WO 2010/010045
국제공개일자 2010년01월28일
(30) 우선권주장
08160857.2 2008년07월22일
유럽특허청(EPO)(EP)
PCT/EP2009/058700 2009년07월08일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2004020506 A1
WO2002042349 A1

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 데-67056 루드빅샤펜
(72) 발명자
다운, 그레고르
독일 69151 넥카르게뮌트 임 비엔가르텐 29
비텐베허, 라르스
독일 40545 뒤쎌도르프 뒤쎌도르퍼 스트라쎄 12
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **구아니딘 유도체를 가진 아민의 혼합물**

(57) 요 약

본 발명은 적어도 3개의 경화제 성분 a1), a2) 및 b)를 함유하고, 경화제 성분 a1) 대 a2)의 비가 0.1 내지 10 대 1의 범위이고, 경화제 성분 b)가 혼합물에 대해 5 내지 55 중량%로 존재하는 혼합물, 상기 혼합물의 제조 방법, 에폭시 수지를 경화시키기 위한 본 발명에 따른 혼합물의 용도, 접착제로서 에폭시 수지를 가진 본 발명에 따른 혼합물의 용도, 및 본 발명에 따른 혼합물로 경화된 에폭시 수지에 관한 것이다.

(72) 발명자

헨닝젠, 미카엘

독일 67227 프랑켄탈 툴펜스트라쎄 7

플릭, 디에터

독일 67459 뵐-이겔하임 안네-프랑크-스트라쎄 44

가이즐러, 외르크-페터

독일 55441 빙겐 프리에다-나디크-스트라쎄 10아

쉴갈리에스, 위르겐

독일 47445 모에르스 크레젠스트라쎄 3

자코비, 에르하르트

독일 65510 휀스테텐 쇠네 아우씨흐트 10

명 세 서

청구범위

청구항 1

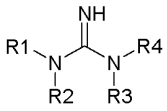
경화제 성분 a1), 경화제 성분 a2) 및 경화제 성분 b)를 포함하고, 여기서

사용된 경화제 성분 a1)이 2 이상의 관능성을 가진 폴리에테르아민이고,

사용된 경화제 성분 a2)가 2 이상의 관능성을 가진 추가의 아민이고,

사용된 경화제 성분 b)가 혼합물을 기준으로 하여 5 중량% 내지 55 중량%의 화학식 I의 화합물이고,

<화학식 I>



[상기 식에서, R1 내지 R3, R5 및 R6는 각각 독립적으로 수소 및 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 유기 라디칼의 군에서 선택되고, R4는 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 유기 라디칼 및 기 -C(NH)NR5R6의 군에서 선택됨]

a1) 대 a2)의 비가 0.1 내지 10:1의 범위인 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

사용된 경화제 성분 a1)이,

3,6-디옥사-1,8-옥탄디아민, 4,7,10-트리옥사-1,13-트리데칸디아민, 4,7-디옥사-1,10-데칸디아민, 4,9-디옥사-1,12-도데칸디아민, 트리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 148의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 176의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 기재로 하고 4000의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 2003의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 600의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 디에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 220의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1400의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 적어도 3가 알콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르트리아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 알콜을 아미노화시켜 제조되고 219의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 펜타에리트리톨 및 프로필렌 옥사이드를 기재로 하고 600의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 2000의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 트리메틸올프로판과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 403의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드와 글리세롤을 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 5000의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 및 250의 평균 몰 질량을 가진 폴리THF를 아미노화시켜 제조되고 400의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민의 군으로부터 선택되는, 2 이상의 관능성을 가진 폴리에테르아민이고,

사용된 경화제 성분 a2)가

1,12-디아미노도데칸, 1,10-디아미노데칸, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,2-프로판디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시

클로헥산, 1,3-프로판디아민, 1-메틸-2,4-디아미노시클로헥산, 2,2'-옥시비스(에틸아민), 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 4,4'-메틸렌디아닐린, 4-에틸-4-메틸아미노-1-옥틸아민, 디에틸렌트리아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 이소포론디아민, 멘텐디아민, 크실릴렌디아민, N-아미노에틸피페라진, 네오펜탄디아민, 노르보르난디아민, 옥타메틸렌디아민, 피페라진, 4,8-디아미노트리시클로[5.2.1.0]데칸, 톨릴렌디아민, 트리에틸렌테트라민, 및 트리메틸헥사메틸렌디아민의 군에서 선택되는, 2 이상의 관능성을 가진 추가의 아민인 혼합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 경화제 성분 a1)의 폴리에테르아민이, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 2000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 디에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 220의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 트리메틸올프로판과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 403의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1400의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 적어도 3가 알콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르트리아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 알콜을 아미노화시켜 제조되고 219의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 글리세롤과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 5000의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민의 군에서 선택되는 것인 혼합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 경화제 성분 b)가 테트라메틸구아니딘, o-톨릴비구아니딘 및 펜타메틸비구아니딘의 군에서 선택되는 것인 혼합물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 경화제 성분 a1)이 폴리에테르아민 D230, 폴리에테르아민 D400, 폴리에테르아민 T403, 폴리에테르아민 T5000의 군에서 선택되고, 경화제 성분 a2)가 이소포론디아민, 아미노에틸피페라진, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산 및 트리에틸렌테트라아민의 군에서 선택되고, 경화제 성분 b)가 테트라메틸구아니딘이고, 경화제 성분 a1) 대 경화제 성분 a2)의 비가 1.5 내지 10:1의 범위인 혼합물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용된 경화제 성분 a1)이 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민이고, 사용된 경화제 성분 a2)가 이소포론디아민이고, 사용된 경화제 성분 b)가 테트라메틸구아니딘인 혼합물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 섬유-강화 물질 또는 충진제 또는 둘 다를 더욱 포함하는 혼합물.

청구항 8

160 ℃ 미만에서 경화제 성분 a1), a2) 및 b)를 함께 혼합하는 것을 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 혼합물의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 따른 혼합물을, 에폭시 수지를 경화시키기 위해 사용하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 혼합물이 프리프레그(prepreg) 또는 VARTM, 필라멘트 와인딩(winding), 인발성형(pultrusion) 또는 습식 레이-업(lay-up) 시스템에서 경화제로서 사용되는 것인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 따른 혼합물을 포함하는 구조적 접착제.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 혼합물이 에폭시 수지와 함께 사용되는 것인 구조적 접착제.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 따른 혼합물과 에폭시 수지를 반응시켜 수득가능한 경화된 에폭시 수지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 적어도 3개의 경화제 성분 a1), a2) 및 b)를 포함하고, 경화제 성분 a1) 대 a2)의 비가 0.1 내지 10:1의 범위이고, 경화제 성분 b)가 혼합물을 기준으로 하여 5 내지 55 중량%로 존재하는 혼합물, 이러한 혼합물의 제조 방법, 에폭시 수지를 경화하기 위한 본 발명의 혼합물의 용도, 에폭시 수지를 가진 본 발명의 혼합물의 접착제로서의 용도, 및 본 발명의 혼합물로 경화된 에폭시 수지를 제공한다.

배 경 기 술

[0002] 에폭시 수지의 아민 경화는 다양한 종류의 분야에서 사용된다. 예를 들어, 특별한 금형에서 주조 수지의 경화를 위해, 그리고 표면 및 성분을 환경의 영향으로부터 보호하기 위해 밀봉하기 위해, 에폭시 수지의 아민 경화가 접착제에서 사용된다.

[0003] 에폭시 수지의 아민 경화의 한 가지 특별한 큰 적용 분야는 섬유-강화 플라스틱을 제조하는 것이다. 섬유-강화 플라스틱은 자동차, 비행기, 선박 및 보트를 위해, 스포츠 물품을 위해, 그리고 풍력 터빈의 회전자 블레이드를 위해 구조 재료로서 사용된다.

[0004] 가공 수명 동안에 섬유가 적절하게 습윤되지 않거나 에폭시 수지가 더 이상 가공될 수 없게 되기 전에 금형이 완전히 충진되지 않도록 점도가 아주 급격하게 올라가지 않도록 해야 하기 때문에, 큰 부품의 제조는 경화제 또는 경화제 혼합물에 특별한 요건을 부여한다. 동시에, 주기 시간 (가공 및 경화)에 어떠한 좋지 않은 효과가 있어서도 안 된다. 그 결과, 어떠한 시스템에서도 에폭시 수지의 경화를 정확하게 조절하고 설정할 수 있는 혼합물이 매우 요구되고 있다.

[0005] 문헌 [H.Klein, in "Huntsman Amine Overview", Huntsman, June 19, 2007, Beijing Epoxy Conference]은, 에폭시 수지를 경화시키기 위하여 1차 및 2차 디아민 및 폴리에테르아민이 일반적으로 어떻게 사용될 수 있는지를 설명하고 있다. 그러나, a1) 대 a2)의 비가 0.1 내지 10:1의 범위인, 3개의 상이한 경화제 성분 a1), a2) 및 b)의 혼합물은 설명되어 있지 않다.

[0006] 문헌 [B.Burton, D.Alexander, H.Klein, A.Garibay Vasquez, and C.Henkee, in the product brochure "Epoxy formulations using Jeffamine Polyetheramines", Huntsman, April 21, 2005]은, 에폭시 수지의 아민 경화의 특별한 형태로서 폴리에테르아민, 또는 폴리에테르아민과 이소포론디아민(IPDA)과 같은 다른 디아민의 혼합물의 화학양론적 사용을 설명하고 있다. 당해 시스템은, 에폭시드에 활성 에폭시드 관능기가 존재할 때 아민 혼합물에 실제로 동일한 수의 활성 아민 관능기를 포함하는 양으로, 경화 직전에 아민 또는 아민 혼합물을 에폭시 수지에 첨가하는 2-성분 시스템이다.

[0007] 폴리에테르아민 및 IPDA를 포함하는 경화제 제형에서, 후자의 효과는 한편으로는 높은 경화 속도이고 다른 한편으로는 경화된 수지에서 높은 유리 전이 온도의 관찰이고, 순수한 폴리에테르아민을 사용하는 비교가능한 온도에서 경화되는 경우에 비하여, - 예를 들어 회전자 블레이드의 제조와 같은 특정한 응용을 위해 요구되는 바와 같이 - 경화된 생성물의 부품에 더욱 높은 온도 안정성을 유도한다.

[0008] 그러나, 폴리에테르아민에 의한 에폭시 수지의 경화에 비하여, IPDA의 첨가는 경화된 수지의 부품에 대해 더 높은 유리 전이 온도뿐만 아니라 더욱 빠른 경화를 가져오고, 이는 점도의 더욱 빠른 증가를 수반한다. 그 결과, 에폭시 수지와 경화제/경화제 혼합물의 배합물이 처리될 수 있는 시간이 감소된다. 따라서, 이러한 종류의 경화제 혼합물 시스템의 단점은, 점도의 발생 때문에 주입 공정이 여전히 불완전하기 때문에, 회전자 블레이드와 같은 큰 부품의 제조가 성공하지 못할 수도 있다는 것이다.

[0009] 아민에 의한 에폭시 수지의 화학양론적 경화 속도는 배합물에 3차 아민을 첨가함으로써 증가될 수 있고, 이것이 촉진제로서 작용한다. 이러한 첨가는 실온에서의 더욱 빠른 점도 증가와 더욱 짧은 가사 시간을 유도한다. 가사 시간 또는 겔화 시간은 상이한 수지/경화제 조합 및/또는 수지/경화제 혼합물 조합의 반응성을 비교하기 위해 사용되는 변수이다. 가사 시간/겔화 시간(To)의 측정은 ASTM D2471-99의 규정에 따라 설명되고, 온도 측정에 의해 적층 시스템의 반응성을 특징화하는 방법이다. 응용에 의존하여, 여기에 설명된 매개변수로부터의 편차 (양, 시험 조건, 및 측정 방법)가 설정되고 그 결과 가사 시간 A (ToA) 및 가사 시간 B (ToB)가 얻어진다.

[0010] 가사 시간 A (ToA)는 다음과 같이 결정된다:

[0011] 에폭시 수지 및 경화제 또는 경화제 배합물을 포함하는 배합물 100 g을 용기 (전형적으로, 판자 상자)에 도입한다. 온도 센서를 이 배합물에 침지시키고, 정해진 시간 간격에서 온도를 측정하고 저장한다. 이 배합물이 고화되자 마자, 측정을 끝내고 최대 온도를 달성하는데 걸린 시간을 결정한다. 배합물의 반응성이 너무 낮으면, 높은 온도에서 이 측정을 수행한다. 가사 시간뿐만 아니라 시험 온도를 기록하는 것도 항상 필요하다.

[0012] 가사 시간 B (ToB)는 다음과 같이 결정된다:

[0013] 에폭시 수지 및 경화제/경화제 혼합물을 포함하는 배합물 5 g을 주어진 시험 온도 (단열이 아님)에서 5 ml 페니실린 병에 도입한다. 원형 다이 (φ11.8 ㎜)가 배합물에서 위 아래로 움직인다 (1 ㎜/sec). 상응하는 저항성 (약 5 kPa)에 이르를 때, 스톱워치를 멈춘다.

[0014] US-A 4,948,700, 컬럼 10에 규정된 상기 기재된 촉진제의 예는 트리에탄올아민, 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 및 테트라메틸구아니딘이다. 에폭시 수지 혼합물의 경화제로서 테트라- 및 펜타-알킬구아니딘의 기본 적합성은 US 3,308,094에 기재되어 있다. 매우 낮은 촉매 활성을 가진 3차 아민으로서 테트라메틸구아니딘의 사용이 US-A 6,743,375, 컬럼 19에 언급되어 있다. 그러나, US-A 6,743,375는 테트라메틸구아니딘이 비교적 느린 촉진제임을 교시하고 있다. 상호간 비율이 0.1 내지 10:의 범위인, 2개의 추가의 경화제 성분 a1) 및 a2)을 포함하는 혼합물에서 테트라메틸구아니딘의 사용은 기재되어 있지 않다.

[0015] 에폭시드와 아민의 경화를 사용하는 기술 중에는 주입 기술이 있다. 이러한 경우에, 디에폭시 및 폴리에폭시 수지를 주입 절차 직전에 아민 및 폴리에테르아민과 혼합하여 배합물을 형성하고, 배합물을 흡인 하에서 20 내지 50 ℃의 온도에서 개개의 금형 내에 넣고 이어서 55 내지 90 ℃의 성형 온도에서 반응시키고 그 결과로서 배합물을 경화시킨다. 전체 공정 속도는 주입 단계 자체의 지속 시간 및 경화 지속 시간에 의존된다. 배합물의 점도가 낮을수록, 주입 절차가 더욱 빨리 일어날 수 있다. 주어진 배합물의 점도를 감소시키는 것은 주입 절차 과정에서 온도를 상승시킴으로써 달성될 수 있고, 이에 의해 원리적으로 더욱 빨리 일어난다. 그러나, 점도를 감소시키기 위해 주입 절차 동안에 온도를 상승시키는 것은 예를 들어 폴리에테르아민과 같이 낮은 반응성의 아민에서만 의미가 있다. 예를 들어 폴리에테르아민과 같은 낮은 반응성의 아민을 단독 사용하는 단점은 에폭시 수지와 이러한 성분의 느린 반응이고, 그 결과 경화 절차가 느리다. 경화 지속 시간은 예를 들어 IPDA와 같은 특히 반응성 아민의 사용을 통해 단축될 수 있다. 그러나, 이러한 반응성 아민이 존재하는 경우에, 40 ℃ 초과의 온도에서 폴리에테르아민과 IPDA의 혼합물의 점도가 너무 빨리 상승해서 섬유 매트의 완전한 함침을 더 이상 보장할 수 없기 때문에, 주입이 낮은 온도에서 일어나야 한다.

[0016] 큰 부품을 제조하기 위하여 진공 보조 수지 전달 성형(VARTM) 기술과 같은 주입 기술을 사용할 때, 에폭시 수지 및 아민을 포함하는 배합물의 부품에서 문제점이 없는 주입 절차를 보장하기 위하여 실온에서 수 시간 동안 더욱 긴 가사 시간이 필요할 수도 있다. WO-A 2004/020506, 14-17면에 기재된 바와 같이 낮은 반응성의 폴리에테르아민을 사용함으로써 이러한 긴 가사 시간이 달성될 수 있다. 주입 기술의 현재 기술상태에서, IPDA와 같은 활성 경화제의 단독 사용이 큰 부품을 위해 알려져 있지 않다. 주입 기술에서 낮은 반응성의 폴리에테르아민을 예외적으로 사용하는 단점은 높은 온도에서 상당히 긴 경화 시간에 있고, 이것은 생산성 증가를 막고 동시에 에너지의 사용 증가를 필요로 한다.

[0017] 주입 절차 동안에 배합물의 점도가 낮을 때, 또는 개선된 배합물의 일부에서 비교적 긴 가사 시간의 결과로서

에폭시 수지, 폴리에테르아민 및 IPDA의 기존의 배합물에 대한 경우에 비해 주입 절차가 높은 온도에서, 따라서 낮은 점도에서 일어날 수 있을 때, 에폭시 수지 및 아민을 포함한 배합물을 사용하는 주입 기술의 개선이 일어난다.

발명의 내용

[0018] 이러한 성형물을 제조하는 개선된 방법의 목적은 예를 들어 60 ℃ 이상의 온도에서 선행 기술에 비해 필적하거나 더 높은 경화 속도를 나타내는 방법이다.

[0019] 필적하거나 더 짧은 경화 속도와 함께, 실온에서의 가공 시간이 연장되거나 높은 온도에서 가공이 가능하고, 배합물의 조기 경화 없이, 따라서 완전하고 균일한 경화가 가능하기 때문에, 이러한 방법은 큰 부품의 제조를 위해 매우 적합하다.

[0020] 따라서, 본 발명의 목적은, 에폭시 수지 및 혼합물을 포함하는 배합물에 도입될 때, 금형의 완전한 충진 및 적절하다면 기존의 섬유 물질의 균일한 함침이 더 이상 가능하지 않는 방식으로 가공 동안에 배합물의 점도를 동시에 증가시키지 않으면서 경화 속도를 상승시킬 수 있는 혼합물을 제공하는 데 있다.

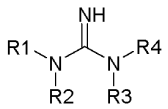
[0021] 이 목적은 경화제 성분 a1), 경화제 성분 a2) 및 경화제 성분 b)를 포함하는 혼합물에 의해 달성되며, 여기서

[0022] 사용된 경화제 성분 a1)은 2 이상의 관능성을 가진 적어도 하나의 폴리에테르아민이고,

[0023] 사용된 경화제 성분 a2)는 2 이상의 관능성을 가진 적어도 하나의 추가의 아민이고,

[0024] 사용된 경화제 성분 b)는 혼합물을 기준으로 하여 5 내지 55 중량%의 화학식 I의 화합물이고,

[0025] <화학식 I>

[0026] 

[0027] [상기 식에서, R1 내지 R3, R5 및 R6는 각각 독립적으로 수소 및 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 유기 라디칼의 군에서 선택되고, R4는 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 유기 라디칼 및 기 -C(NH)NR5R6의 군에서 선택됨]

[0028] a1) 대 a2)의 비율은 0.1 내지 10:1의 범위이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 사용된 경화제 성분 a1)이,

[0030] 3,6-디옥사-1,8-옥탄디아민, 4,7,10-트리옥사-1,13-트리데칸디아민, 4,7-디옥사-1,10-데칸디아민, 4,9-디옥사-1,12-도데칸디아민, 트리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 148의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 176의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 기재로 하고 4000의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 2003의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 600의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 디에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 220의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1400의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 적어도 3가 알콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르트리아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 알콜을 아미노화시켜 제조되고 219의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 펜타에리트리톨 및 프로필렌 옥사이드를 기재로 하고 600의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 2000의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이

드를 트리메틸올프로판과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 403의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드와 글리세롤을 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 5000의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 및 250의 평균 몰 질량을 가진 폴리THF를 아미노화시켜 제조되고 400의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민의 군으로부터 선택되는, 2 이상의 관능성을 가진 폴리에테르아민이고,

[0031] 사용된 경화제 성분 a2)가

[0032] 1,12-디아미노도데칸, 1,10-디아미노데칸, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,2-프로판디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,3-프로판디아민, 1-메틸-2,4-디아미노시클로헥산, 2,2'-옥시비스(에틸아민), 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 4,4'-메틸렌디아닐린, 4-에틸-4-메틸아미노-1-옥틸아민, 디에틸렌트리아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 이소포론디아민, 멘텐디아민, 크실릴렌디아민, N-아미노에틸피페라진, 네오펜탄디아민, 노르보르난디아민, 옥타메틸렌디아민, 피페라진, 4,8-디아미노트리시클로[5.2.1.0]데칸, 톨릴렌디아민, 트리에틸렌테트라민, 및 트리메틸헥사메틸렌디아민의 군에서 선택되는, 2 이상의 관능성을 가진 추가의 아민인,

[0033] 본 발명의 혼합물이 유리하다.

[0034] 경화제 성분 a1)의 폴리에테르아민이, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 2000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 디에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 220의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 트리메틸올프로판과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 403의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1400의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 적어도 3가 알콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르트리아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 알콜을 아미노화시켜 제조되고 219의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 글리세롤과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 5000의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민의 군에서 선택되는, 본 발명의 혼합물이 유리하다.

[0035] 경화제 성분 b)가 테트라메틸구아니딘, o-톨릴구아니딘 및 펜타메틸비구아니딘의 군에서 선택되는 본 발명의 혼합물이 유리하다.

[0036] 경화제 성분 a1)이 폴리에테르아민 D230, 폴리에테르아민 D400, 폴리에테르아민 T403, 폴리에테르아민 T5000의 군에서 선택되고, 경화제 성분 a2)가 이소포론디아민, 아미노에틸피페라진, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산 및 트리에틸렌테트라아민의 군에서 선택되고, 경화제 성분 b)가 테트라메틸구아니딘이고, 경화제 성분 a1) 대 경화제 성분 a2)의 비가 1.5 내지 10:1의 범위인 본 발명의 혼합물이 유리하다.

[0037] 사용된 경화제 성분 a1)이 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민이고, 사용된 경화제 성분 a2)가 이소포론디아민이고, 사용된 경화제 성분 b)가 테트라메틸구아니딘인 본 발명의 혼합물이 유리하다.

[0038] 혼합물이 섬유-강화 물질 및/또는 충진제를 더욱 포함하는 본 발명의 혼합물이 유리하다.

[0039] 본 발명은 경화제 성분 a1), a2) 및 b)를 160 ℃ 미만에서 함께 혼합하는 것을 포함하는 본 발명의 혼합물의 제조 방법을 더욱 제공한다.

[0040] 에폭시 수지를 경화시키기 위한 본 발명의 혼합물의 용도가 본 발명에 의해 더욱 제공된다.

[0041] 프리프레그(prepreg) 및 VARTM, 필라멘트 와인딩(winding), 인발성형(pultrusion) 및 습식 레이-업(lay-up) 시스템에서의 경화제로서의 본 발명의 용도가 유리하다.

[0042] 본 발명은 접착제로서 에폭시 수지와 본 발명의 혼합물의 용도를 더욱 제공한다.

[0043] 본 발명은 본 발명의 혼합물을 포함하는 접착제를 더욱 제공한다.

[0044] 본 발명은 에폭시 수지와 본 발명의 혼합물을 반응시켜 수득가능한 경화된 에폭시 수지를 더욱 제공한다.

[0045] 본 발명의 배합물은 적어도 하나 및/또는 2개 이상의 에폭시 수지 및 경화제 성분 a) 및 경화제 성분 b)의 혼합물을 포함한다. 바람직하게 사용하기 위한 에폭시 수지 및/또는 에폭시 수지 혼합물은, 비스페놀 A 비스글리시딜 에테르 (DGEBA), 비스페놀 F 비스글리시딜 에테르, 비스페놀 S 비스글리시딜 에테르 (DGEBS), 테트라글리시딜메틸렌디아닐린 (TGMDA), 에폭시 노볼락 (에피클로로히드린 및 페놀 수지의 반응 생성물 (노볼락)), 및 지환족 에폭시 수지, 예컨대 3,4-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트 및 디글리시딜 헥사히드로프탈레이트의 군에서 선택되는 에폭시 수지를 포함한다.

[0046] 또한, 에폭시 수지는 추가의 반응성 희석제를 포함할 수도 있다. 이러한 희석제는 1,4-부탄디올 비스글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 비스글리시딜 에테르, 글리시딜 네오데카노에이트, 글리시딜 베르사테이트, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, C_8-C_{10} 알킬 글리시딜 에테르, C_{12}-C_{14} 알킬 글리시딜 에테르, p-tert-부틸 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 노닐페닐 글리시딜 에테르, p-tert-부틸페닐 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, o-크레실 글리시딜 에테르, 폴리옥시프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 트리메틸롤프로판 트리글리시딜 에테르(TMP), 글리세롤 트리글리시딜 에테르 및 트리글리시딜-파라아미노페놀(TGPAP)의 군에서 선택된다.

[0047] 선행 기술에 따르면, 에폭시 수지의 경화를 위하여 실제로 화학양론적 양이 사용된다 (에폭시 수지에 의존하여, 0.9-1.1 당량의 경화제/에폭시 수지 당량). 그러나, 에폭시 수지를 경화시키기 위해 본 발명의 혼합물이 사용된다면, 10 내지 60 몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 40 몰%를 첨가하는 것이 바람직하고, 혼합물의 아민 관능기에서 활성 에폭시 기의 반응을 위해 필요한 것보다 더 적은 양의 본 발명의 혼합물을 에폭시 수지에 첨가한다. 선행 기술의 혼합물에 비해서 가사 시간의 증가 및 필적하거나 개선된 에폭시 수지의 경화를 얻기 위하여, 사용된 에폭시 수지의 에폭시드 당량 당 총 0.3 내지 0.9 아민 당량, 바람직하게는 0.4 내지 0.7 아민 당량의 경화제 성분 a1) 및 a2)가 혼합물에 첨가된다면 특히 바람직하다. 본 발명의 배합물을 위하여, 경화제 성분 a)의 비율은 사용된 에폭시 수지의 에폭시드 당량 당 0.3 내지 0.9, 바람직하게는 0.4 내지 0.7의 아민 당량이다.

[0048] 본 발명의 배합물을 제조하고 본 발명의 방법을 위하여, 혼합물을 경화제 성분 a)의 초기 경화 온도 미만의 온도에서 에폭시 수지와 혼합한다. 초기 경화 온도는, 2 이상의 관능성을 가진 2 이상의 경화제 성분의 혼합물에서, 첫 번째 경화제 성분을 에폭시 수지와 반응시키는 온도이다. 이 온도는 DIN 53765에 따라 T_{RO}^{E}로서 DSC에 의해 결정될 수 있다.

[0049] 본 발명의 방법을 위하여 본 발명의 배합물에서 경화제 성분 a)는 2 이상의 관능성을 가진 하나 이상의 아민을 포함하고, 적어도 하나의 아민은 100 g 회분에서 에폭시 수지와 화학양론적으로 혼합될 때 24 시간 미만의 경화 시간까지 실온에서 유도된다.

[0050] 경화제 성분 a)의 2 이상의 관능성을 가진 아민은 당업자에게 공지되고 2 이상의 관능성을 가진 모든 아민이다. 바람직하게는, 이들은 3,6-디옥사-1,8-옥탄디아민, 4,7,10-트리옥사-1,13-트리데칸디아민, 4,7-디옥사-1,10-데칸디아민, 4,9-디옥사-1,12-도데칸디아민, 트리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 148의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 176의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 기재로 하고 4000의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 2003의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 600의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 디에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 220의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1000의 평균 분자량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1400의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 적어도 3가 알콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르트리아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 알콜을 아미노화시켜 제조되고 219의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 펜타에리트리톨 및 프로필렌 옥사이드를 기재로 하고 600의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 2000의 평균 몰 질량을

가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 트리메틸올프로판과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 403의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 글리세롤과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 5000의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 및 250의 평균 몰 질량을 가진 폴리THF를 아미노화시켜 제조되고 400의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민, 1,12-디아미노도데칸, 1,10-디아미노데칸, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,2-프로판디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,3-프로판디아민, 1-메틸-2,4-디아미노시클로헥산, 2,2'-옥시비스(에틸아민), 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 4-에틸-4-메틸아미노-1-옥틸아민, 디에틸렌트리아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 이소포론디아민, 멘텐디아민, 크실릴렌디아민, N-아미노에틸피페라진, 네오펜탄디아민, 노르보르난디아민, 옥타메틸렌디아민, 피페라진, 4,8-디아미노트리시클로[5.2.1.0]데칸, 톨릴렌디아민, 트리에틸렌테트라민 및 트리메틸헥사메틸렌디아민의 군에서 선택된다.

[0051] 특히 바람직하게는, 경화제 성분 a)는 적어도 2개의 경화제 성분 a1) 및 a2)를 포함하고, 양쪽 모두 2 이상의 관능성을 가진 아민을 포함한다. 매우 특히 바람직하게는, 경화제 성분 a1)은 폴리에테르아민을 포함하고 경화제 성분 a2)는 2 이상의 관능성을 가진 아민을 더욱 포함한다.

[0052] 사슬에 산소를 가진 폴리아민이 폴리에테르아민으로 언급된다.

[0053] 2 이상의 관능성을 가진 폴리에테르아민이 본 발명의 배합물에서, 경화제 성분 a)로서 본 발명의 방법에서, 그리고 경화제 성분 a1)으로서 본 발명의 혼합물에서 사용될 수 있다. 이들은 특히 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 펜틸렌 옥사이드와 같은 알킬렌 옥사이드, 폴리THF 또는 1,4-부탄디올 및 각각의 경우에 암모니아를 기준으로 하여 제조될 수 있고, 몰 중량 분포를 갖는다. 사용된 알킬렌 옥사이드는 분자당 동일하거나 상이할 수도 있다. 유형 D, ED 및 EDR의 폴리에테르아민은 디아민 (D 유형)이고, ED는 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 기재로 하고 디아민을 나타내고, EDR은 PEG를 기재로 하고 반응성 디아민을 나타내고; T 유형은 알킬렌 옥사이드(들)과 그라프트되고 3개의 말단의 각각에 아미노 기를 보유하는 트리올이다. XTJ는 시험을 위한 생성물을 위해 사용된다. 폴리에테르아민의 이름에서, XTJ 생성물에 대한 것 이외에는, 문자 코드 다음의 숫자는 폴리에테르아민의 평균 몰 질량을 제공한다. 본 발명의 혼합물에서, 본 발명의 배합물에서, 그리고 본 발명의 방법에서 사용되는 폴리에테르아민은 2 이상의 관능성을 갖는다.

[0054] 경화제 성분 a1)의 폴리에테르아민의 전형적인 예는 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 2000의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 기재로 하고 4000의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 트리메틸올프로판과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 403의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드와 글리세롤을 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 5000의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민의 군에서 선택된다. 이러한 화합물은 컴퍼니 BASF (폴리에테르아민) 및 헌츠만 (제파민)의 제품이고 하기 상표명으로 입수가능하다:

[0055] 폴리에테르아민 D230/제파민® D230:

[0056] 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민을 포함한다.

[0057] 폴리에테르아민 D400/제파민® XTJ 582:

[0058] 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 이관능성, 1차 폴리에테르아민을 포함한다.

[0059] 폴리에테르아민 D2000/제파민® D2000/제파민® XTJ 578:

[0060] 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 2000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 이관능성 1차 폴리에테르아민을 포함한다.

[0061] 폴리에테르아민 D4000:

[0062] 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 4000의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민을 포함한다.

[0063] 폴리에테르아민 T403/제파민® T403:

[0064] 프로필렌 옥사이드를 트리메틸올프로판과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 403의 평균 몰 질

량을 가진 폴리에테르아민을 포함한다.

[0065] 폴리에테르아민 T5000/제파민® T5000:

[0066] 프로필렌 옥사이드를 글리세롤과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 5000의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민을 포함한다.

[0067] 제파민® ED-600/제파민® XTJ 501:

[0068] 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜로부터 구성되고 600의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민을 포함한다.

[0069] 제파민® ED-900:

[0070] 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜로부터 구성되고 900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민을 포함한다.

[0071] 제파민® ED-2003:

[0072] 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜로부터 구성되고 2000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민을 포함한다.

[0073] 제파민® HK-511:

[0074] 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 디에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 220의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민을 포함한다.

[0075] 제파민® XTJ-542:

[0076] 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민을 포함한다.

[0077] 제파민® XTJ-548:

[0078] 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민을 포함한다.

[0079] 제파민® XTJ-559:

[0080] 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1400의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민을 포함한다.

[0081] 제파민® XTJ-566:

[0082] 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 적어도 3가 알콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르트리아민을 포함한다.

[0083] 제파민® XTJ-568:

[0084] 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 알콜을 아미노화시켜 제조되고 219의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민을 포함한다.

[0085] 제파민® XTJ-616:

[0086] 펜타에리트리톨 및 프로필렌 옥사이드를 기재로 하고 600의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민을 포함한다.

[0087] 제파민® EDR-148:

[0088] 트리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 148의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민을 포함한다.

[0089] 제파민® EDR-176:

[0090] 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 176의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민을 포함한다.

[0091] 폴리THF-아민 350:

[0092] 250의 평균 몰 질량을 가진 폴리THF를 아미노화시켜 제조되는 폴리에테르아민을 포함한다. 얻어지는 폴리THF-아민은 400의 평균 분자량을 갖는다.

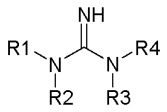
[0093] 경화제 성분 a1)의 폴리에테르아민은 바람직하게는 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 디에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 220의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 1900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1400의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 적어도 3가 알콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르트리아민, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 알콜을 아미노화시켜 제조되고 219의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 프로필렌 옥사이드를 트리메틸올프로판과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 403의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 및 프로필렌 옥사이드 및 글리세롤을 기재로 하고 5000의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민의 군에서 바람직하게 선택된다. 매우 특히 바람직한 폴리에테르아민은 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민, 예컨대 폴리에테르아민 D230 또는 제파민® D230이다.

[0094] 사용된 경화제 성분 a2)는, 1,12-디아미노도데칸, 1,10-디아미노데칸, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,2-프로판디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,3-프로판디아민, 1-메틸-2,4-디아미노시클로헥산, 2,2'-옥시비스(에틸아민), 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 4,4'-메틸렌디아닐린, 4-에틸-4-메틸아미노-1-옥틸아민, 디에틸렌트리아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 이소포론디아민, 멘텐디아민, 크실릴렌디아민, N-아미노에틸피페라진, 네오펜탄디아민, 노르보르난디아민, 옥타메틸렌디아민, 피페라진 4,8-디아미노트리시클로[5.2.1.0]데칸, 톨릴렌디아민, 트리에틸렌테트라민, 및 트리메틸헥사메틸렌디아민의 군에서 선택되는, 2 이상의 관능성을 가진 아민이다.

[0095] 본 발명의 혼합물, 본 발명의 배합물 및 본 발명의 방법에서, 촉진제가 또한 존재할 수도 있다. 이들은 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸이미다졸과 같은 치환된 이미다졸, 2-페닐이미다졸린과 같은 이미다졸린, N,N-디메틸벤질아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀(DMP30), 비스페놀 A, 비스페놀 F, 노닐페놀, p-tert-부틸페놀, 노볼락 유형의 페놀 수지, 살리실산, p-톨루엔술폰산, 1,4-디아자비시클로[2.2.0]옥탄 (DABCO), 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데스-7-엔 (DBU), S-트리아진 (루프라겐 N600), 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르 (루프라겐 N206), 펜타메틸디에틸렌트리아민 (루프라겐 N301), 트리메틸아미노에틸에탄올아민 (루프라겐 N400), 테트라메틸-1,6-헥산디아민 (루프라겐 N500), 아미노에틸모르폴린, 아미노프로필모르폴린, 아미노에틸에틸렌우레아, 케티민, 예컨대 에피-큐어(Epi-Kure) 3502 (에틸렌디아민과 메틸 이소부틸 케톤의 반응 생성물), 우론, 예컨대 3-(4-클로로페닐)-1,1-디메틸우레아 (몬우론), 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아 (디우론), 3-페닐-1,1-디메틸우레아 (펜우론) 및 3-(3-클로로-4-메틸페닐)-1,1-디메틸우레아 (클로로톨루론), 톨릴-2,4-비스-N,N-디메틸카르바미드 (아미큐어 UR2T), 디시안디아미드 (DICY), 만니히 염기 또는 2차 아민, 예컨대 디알킬아민, 예컨대 디(2-에틸헥실)아민, 디부틸아민, 디프로필아민, 디트리데실아민, N,N'-디이소프로필이소포론디아민 (제프링크® XTJ-584), N,N'-디이소부틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 (클리어링크 1000), N-(히드록시에틸)아닐린, 및 디(2-메톡시에틸)아민의 군에서 선택된다.

[0096] 경화제 성분 a) 또는 a1) 및 a2)에 추가로, 본 발명의 혼합물, 본 발명의 배합물 및 본 발명의 방법은 화학식 I의 경화제 성분 b)를 더욱 포함한다.

[0097] <화학식 I>

[0098] 

[0099] 본 발명의 혼합물, 본 발명의 배합물 및 본 발명의 방법의 경화제 성분 b)에서 화학식 I의 라디칼 R1 내지 R3, R5 및 R6은 각각 독립적으로 1 내지 20개 탄소를 가진 유기 라디칼 및 수소의 군에서 선택된다. 유기 라디칼은 헤테로원자를 보유하지 않은 모든 포화, 불포화, 고리형 또는 비고리형 탄소원자 라디칼을 의미한다. 특히 바

람직하게는, 유기 라디칼이 1 내지 10개 탄소 원자를 갖는다.

[0100] 불포화 및 고리형인 유기 라디칼은 방향족 기를 포함한다. 바람직한 방향족 탄화수소 라디칼은 페닐, 벤질, 크실렌, o-톨릴, 하나 이상의 C_2-C_4 알킬 기로 치환된 페닐기 및 벤질 기의 군에서 선택된다. 특히 바람직한 방향족 탄화수소 라디칼은 페닐 기이다. 지방족 탄화수소 라디칼은 고리형 및 비고리형 탄화수소 라디칼의 군에서 선택된다. 비고리형 지방족 탄화수소 라디칼이 바람직하다. 이 경우에, C_1-C_{10} 원자를 가진 것, 더욱 바람직하게는 C_1-C_4 원자를 가진 것을 탄화수소 라디칼로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0101] 매우 특히 바람직하게는, R1 내지 R3, R5 및 R6을 위한 라디칼은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 페닐 및 o-톨릴 라디칼의 군에서 선택된다. 더욱 특별하게 매우 특히 바람직하게는, 라디칼 R1 내지 R3, R5 및 R6을 위해 선택된 라디칼은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸 또는 sec-부틸 기로부터 선택된 지방족 탄화수소 라디칼이다. 더욱 특별하게 매우 특히 바람직한 것은 메틸, 에틸, n-프로필 및 n-부틸 기이다.

[0102] 본 발명의 혼합물, 본 발명의 배합물 및 본 발명의 방법을 위한 R4는, R1 내지 R3, R5 및 R6과는 독립적으로, 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 유기 라디칼 및 기 -C(NH)NR5R6-의 군에서 선택된다. 특히 바람직하게는, R4는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 페닐 및 o-톨릴 라디칼의 군에서 선택된다. 더욱 특별하게 매우 특히 바람직한 것은 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸 및 o-톨릴 라디칼이다.

[0103] 하나의 특히 바람직한 구현양태에서, R1 내지 R4는 서로 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸 및 sec-부틸 라디칼의 군에서 선택되는 유기 지방족 탄화수소이다. 더욱 특별하게 매우 특히 바람직한 것은 메틸, 에틸, n-프로필 및 n-부틸 기이다.

[0104] 더욱 특별하게는, 매우 특히 바람직하게는 화학식 I의 화합물이 테트라메틸구아니딘이다.

[0105] 본 발명의 배합물 및 본 발명의 방법에서 화학식 I의 화합물의 비율은 사용된 에폭시 수지의 양을 기준으로 하여 0.5 내지 25 중량%의 범위이다.

[0106] 본 발명의 혼합물에서 화학식 I의 비율은 혼합물의 양을 기준으로 하여 5 내지 55 중량%, 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 25 중량%이다.

[0107] 본 발명의 바람직한 혼합물 및 본 발명의 배합물은, 테트라메틸구아니딘에 추가로, 3,6-디옥사-1,8-옥탄디아민, 4,7,10-트리옥사-1,13-트리데칸디아민, 4,7-디옥사-1,10-데칸디아민, 4,9-디옥사-1,12-도데칸디아민, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 2000의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® D-2000, 제파민® XTJ-578 및 폴리에테르아민 D2000, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® D-230 및 폴리에테르아민 D230, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® D-400, 제파민® XTJ-582 및 폴리에테르아민 D400, 프로필렌 옥사이드를 기재로 하고 4000의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® D-4000, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 2003의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® ED-2003, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® ED-900, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 2000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® ED-2003, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 600의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어, 제파민® ED-600 및 제파민® XTJ 501, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 디에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 220의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® HK-511, 프로필렌 옥사이드를 트리메틸올프로판과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 403의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® T-403 및 폴리에테르아민 T403, 프로필렌 옥사이드와 글리세롤을 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 5000의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® T-5000 및 폴리에테르아민 T5000, 및 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® XTJ-542, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® XTJ-548, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1400의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® XTJ-559, 부틸렌 옥

사이드로 그라프트된 적어도 3가 알콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르트리아민, 예를 들어 제파민® XTJ-566, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 알콜을 아미노화시켜 제조되고 219의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® XTJ-568, 펜타에리트리톨 및 프로필렌 옥사이드를 기재로 하고 600의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® XTJ-616, 트리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 148의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® EDR148, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 176의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® EDR176, 및 250의 평균 몰 질량을 가진 폴리THF를 아미노화시켜 제조되고 400의 평균 몰 질량을 가진 폴리에테르아민, 예를 들어 폴리THF 아민 350의 군에서 선택되는 폴리에테르아민을 더욱 포함하는 것이다.

[0108] 본 발명의 특히 바람직한 혼합물 및 본 발명의 배합물은, 먼저, 테트라메틸구아니딘 이외에도, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® D-230 및 폴리에테르아민 D230, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® D-400, 제파민® XTJ-582 및 폴리에테르아민 D400, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 디에틸렌 글리콜을 아미노화시켜 제조되고 220의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® HK-511, 프로필렌 옥사이드를 트리메틸올프로판과 반응시킨 다음 말단 OH 기를 아미노화시켜 제조되고 403의 평균 몰 질량을 가진 삼관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® T-403 및 폴리에테르아민 T403, 프로필렌 옥사이드로 그라프트된 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하고 900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® ED-900, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1000의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® XTJ-542, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1900의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® XTJ-548, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) 및 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체를 기재로 하고 1400의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® XTJ-559, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 적어도 3가 알콜을 기재로 하고 400의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르트리아민, 예를 들어 제파민® XTJ-566, 부틸렌 옥사이드로 그라프트된 알콜을 아미노화시켜 제조되고 219의 평균 몰 질량을 가진 지방족 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® XTJ-568의 군에서 선택되는 폴리에테르아민을 더욱 포함하고, 추가로 이소포론디아민, 1,2-디아미노시클로헥산, 1-메틸-2,4-디아미노시클로헥산 및 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산의 군에서 선택되는 디아민을 포함한다. 본 발명의 매우 특히 바람직한 혼합물은 테트라메틸구아니딘, 폴리프로필렌 글리콜을 기재로 하고 230의 평균 몰 질량을 가진 이관능성 1차 폴리에테르아민, 예를 들어 제파민® D-230 및 폴리에테르아민 D230 및 이소포론디아민을 포함하는 혼합물이다.

[0109] 본 발명의 혼합물 및 본 발명의 바람직한 배합물의 경우에, 화학식 I의 화합물에 추가로, 폴리에테르아민 및 2 이상의 관능성을 가진 추가의 아민이 사용되고, 폴리에테르아민은 추가의 아민에 대해 0.1 내지 10:1, 바람직하게는 1.5 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 2.0 내지 5.0:1의 범위의 비로 존재한다. 본 발명의 특히 바람직한 혼합물 및 테트라메틸구아니딘, 폴리에테르아민 D230/제파민® D230 및 이소포론디아민을 포함하는 더욱 특히 바람직한 배합물에서, 폴리에테르아민 D230/제파민® D230 대 이소포론디아민의 바람직한 혼합비는 2.2 내지 2.6:1, 더욱 바람직하게는 2.3 내지 2.5:1의 범위이다.

[0110] 본 발명의 혼합물은 각각의 성분으로부터 당업자에게 공지된 기계적 방법에 의해 160 ℃ 미만, 바람직하게는 5 내지 30 ℃ 범위의 온도에서 혼합된다.

[0111] 에폭시 수지를 경화시키기 위해 본 발명의 혼합물이 사용될 때, 경화 속도는 선행 기술로부터의 경화 시스템에 관해 필적하거나 더 양호하다.

[0112] 예를 들어 US 3,379,591에 기재된 것과 같은 수지 주입, 수지 전달 성형(RTM), 진공 보조 수지 전달 성형(VARTM)과 같은 주입 기술에서 본 발명의 혼합물을 사용하는 것 이외에도, 고온에서의 빠른 경화와 함께 15 ℃ 내지 45 ℃의 온도에서의 충분한 가공 수명을 필요로 하는 에폭시 수지의 경화를 위하여 에폭시 수지의 경화를 위한 추가의 기술을 위해 본 발명의 혼합물 및 본 발명의 배합물이 또한 사용될 수 있다. 이러한 기술은 US 3,379,591 및 US 5,470,517에 기재된 것과 같은 필라멘트 와인딩, 인발성형, 핸드 레이-업 및 프레프레그의 군에서 선택된다. 핸드 레이-업 방법에서, 섬유 재료를 에폭시 수지로 수동으로 또는 기계적으로 습윤시키고, 이러한 매트를 금형 내에 삽입하고, 2 이상의 층이 사용되는 경우에, 롤러 또는 유사한 장치로 고화시킨다. 재료를 고화시키고 정확한 에폭시 수지 함량이 경화되도록 하기 때문에 경화는 종종 진공 백에서 수행된다.

[0113] 본 발명은 또한 본 발명의 배합물을 경화시키거나 또는 에폭시 수지 또는 에폭시 수지 혼합물을 본 발명의 혼합물과 함께 경화시킴으로써 수득가능한 경화된 에폭시 수지를 제공한다. 이러한 목적을 위하여, 본 발명의 배합

물을 특별한 금형 내에 도입하거나 표면에 적용하고 온도를 증가시켜 경화를 유도한다. 표면으로의 적용을 위한 배합물은 배합물에 추가의 충진제를 더욱 포함할 수도 있다. 이러한 충진제는 틱소트로픽 제 (친수성 및 소수성 발연 실리카), UV 안정화제 (이산화티탄 및 산화아연과 같은 나노크기 산화물), 난연제 (폴리포스페이트 및 인), 실리케이트, 및 기계적 성질을 개선하기 위한 카보네이트의 군에서 선택된다. 사용되고 본 발명의 배합물이 도입되는 금형은 섬유-강화 재료를 포함할 수도 있거나, 또는 습기, 산소, 먼지 입자 또는 기타 공격성 물질과 같은 환경 효과 또는 영향으로부터 보호되어야 할 요소를 포함할 수도 있다.

[0114] 바람직한 경화된 에폭시 수지는 성형물에서 경화되는 수지이다. 이러한 성형물은 자동차, 비행기, 선박, 보트, 스포츠용품 및 풍력 터빈용 날개를 위한 성형물로부터 선택된다. 풍력 터빈의 회전자 날개를 위한 성형물이 특히 바람직하다.

[0115] 성형물은 섬유-강화 재료로 안을 대거나 대지 않을 수도 있고/있거나, 섬유-강화 재료를 추가로 본 발명의 배합물 및/또는 본 발명의 혼합물에 첨가할 수도 있다. 따라서, 섬유-강화 재료는 직물, 단축 및 다축 레이드 (laid) 직물, 부직포, 및 하기 섬유 재료의 단 섬유: 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, PE 섬유 (Dyneema) 및 현무암 섬유일 수도 있다. 직물 및 유리 섬유 및 탄소 섬유의 단축 및 다축 레이(lay)가 바람직하다. 유리 섬유의 단축 및 다축 레이가 특히 바람직하다. 풍력 터빈을 위한 회전자 쉘을 바람직하게는 레이드 유리 섬유 직물로 안을 댄다.

[0116] 성형물을 바람직하게는 본 발명의 방법에 의해 제조하고, 여기서 상응하는 금형을 제공하고, 본 발명의 배합물을 이 금형에 도입하고, 금형이 완전히 채워질 때에만 배합물을 완전히 경화시킨다. 본 발명의 방법의 경우에, 본 발명의 혼합물을 포함할 수도 있는 본 발명의 배합물을 바람직하게는 주입 기술에 의해 상응하는 금형 내에 도입한다. 이러한 경우에, 성형물에 진공을 적용한다. 이러한 진공은 에폭시 수지를 포함하는 배합물 및 본 발명의 혼합물을 초기 경화 온도 미만의 온도에서 흡인에 의해 금형 내로 뽑아내고, 따라서 충진 작업 동안에 점도가 실질적으로 변화없이 유지되고, 점도가 금형을 채우는 것을 불가능하게 만드는 값에 이르기 전에 성형물의 모든 영역을 배합물에 의해 채운다. 이어서, 금형에서 배합물을 완전히 경화시킨다. 완전한 경화를 위하여, 외부로부터 열원을 더욱 적용할 수 있다.

[0117] 에폭시 수지의 존재 하에서, 본 발명의 혼합물을 서로 함께 그리고 금속 및 콘크리트와 같은 구조물의 다른 재료와 함께 복합체 성분을 위한 구조적 접착제로서 사용할 수도 있다. 본 명세서에서, 본 발명의 혼합물 또는 본 발명의 배합물을 짧은 유리 섬유와 같은 섬유 충진제 및 미세 분쇄된 석영 및 실리케이트 및 백악과 같은 미네랄 아주반트와 조합할 수 있다. 선행 기술과 관련하여, 구조적 접착제가 상기 규정된 경화 조건 하에서 긴 가공 수명을 짧은 경화 시간과 조합한다.

[0118] **실시예**

[0119] 선택된 당 기술분야의 상태는 70/30의 중량비로 폴리에테르아민 D230 및 이소포론디아민의 혼합물이었다.

[0120] 본 발명의 혼합물에서 폴리에테르아민 D230 및 이소포론디아민 및 테트라메틸구아니딘이 사용되는 배합물은 82 중량%의 통상적인 비스페놀 A 비스글리시딜 에테르 (에필록스 A19-03) 및 18 중량%의 부탄디올 비스글리시딜 에테르 (에필록스 P13-21)를 포함한다.

[0121] 에폭시 수지 시스템의 경화를 위한 본 발명의 혼합물은 70/30 일정한 중량비의 폴리에테르아민 D230 및 이소포론디아민 (IPDA)의 혼합물을 포함하고, 여기에 테트라메틸구아니딘(TMG)이 다양한 양으로 혼합한다. 시험된 조합의 개요를 표 1에 나타낸다.

표 1

조사된 조합물의 조성

시험번호	초기 물질			
라인/컬럼	에폭시 수지 시스템	폴리에테르아민 D 230	IPDA	TMG
1/1	38.71 g	7.90 g	3.39 g	0.00 g
1/2	38.26 g	7.81 g	3.35 g	0.59 g
1/3	37.77 g	7.71 g	3.30 g	1.22 g
1/4	37.23 g	7.60 g	3.26 g	1.92 g
1/5	36.65 g	7.48 g	3.20 g	2.67 g
1/6	35.30 g	7.20 g	3.09 g	4.41 g
2/2	39.18 g	7.20 g	3.08 g	0.54 g
2/3	38.71 g	7.11 g	3.05 g	1.13 g
2/4	38.21 g	7.02 g	3.01 g	1.77 g
2/5	37.65 g	6.91 g	2.96 g	2.47 g
2/6	36.37 g	6.68 g	2.86 g	4.09 g
3/2	40.15 g	6.55 g	2.81 g	0.49 g
3/3	39.71 g	6.48 g	2.78 g	1.03 g
3/4	39.24 g	6.41 g	2.75 g	1.61 g
3/5	38.71 g	6.32 g	2.71 g	2.26 g
3/6	37.50 g	6.12 g	2.62 g	3.75 g
4/2	41.16 g	5.88 g	2.52 g	0.44 g
4/3	40.76 g	5.82 g	2.50 g	0.92 g
4/4	40.32 g	5.76 g	2.47 g	1.45 g
4/5	39.84 g	5.69 g	2.44 g	2.03 g
4/6	38.71 g	5.53 g	2.37 g	3.39 g
5/2	42.23 g	5.17 g	2.22 g	0.39 g
5/3	41.86 g	5.13 g	2.20 g	0.81 g
5/4	41.47 g	5.08 g	2.18 g	1.28 g
5/5	41.03 g	5.02 g	2.15 g	1.79 g
5/6	40.00 g	4.90 g	2.10 g	3.00 g
6/2	43.35 g	4.42 g	1.90 g	0.33 g
6/3	43.03 g	4.39 g	1.88 g	0.70 g
6/4	42.68 g	4.35 g	1.87 g	1.10 g
6/5	42.29 g	4.32 g	1.85 g	1.54 g
6/6	41.38 g	4.22 g	1.81 g	2.59 g
7/2	44.53 g	3.64 g	1.56 g	0.27 g
7/3	44.26 g	3.61 g	1.55 g	0.57 g
7/4	43.97 g	3.59 g	1.54 g	0.90 g
7/5	43.64 g	3.56 g	1.53 g	1.27 g
7/6	42.86 g	3.50 g	1.50 g	2.14 g
8/2	45.79 g	2.80 g	1.20 g	0.21 g
8/3	45.57 g	2.79 g	1.20 g	0.44 g
8/4	45.34 g	2.78 g	1.19 g	0.70 g

[0122]

시험번호	초기 물질			
라인/컬럼	에폭시 수지 시스템	폴리에테르아민 D 230	IPDA	TMG
8/5	45.07 g	2.76 g	1.18 g	0.99 g
8/6	44.45 g	2.72 g	1.17 g	1.67 g
9/2	47.11 g	1.92 g	0.82 g	0.14 g
9/3	46.96 g	1.92 g	0.82 g	0.30 g
9/4	46.79 g	1.91 g	0.82 g	0.48 g
9/5	46.60 g	1.90 g	0.82 g	0.68 g
9/6	46.16 g	1.88 g	0.81 g	1.15 g
10/2	48.51 g	0.99 g	0.42 g	0.07 g
10/3	48.43 g	0.99 g	0.42 g	0.16 g
10/4	48.34 g	0.99 g	0.42 g	0.25 g
10/5	48.24 g	0.98 g	0.42 g	0.35 g
10/6	48.00 g	0.98 g	0.42 g	0.60 g

[0123]

[0124] 하기 표는 60 ℃에서 방법 B에 의한 가사 시간 결정 결과를 나타낸다.

표 2

60 ℃에서 방법 B에 의한 가사 시간의 결정

60 ℃에서 방법 B에 의한 가사 시간 결정							
		혼합물에서 TMG의 중량부						라인
		0	5	10	15	20	30	
퍼센트 아민 경화	100	75 min	80 min	85 min	100 min	120 min	125 min	1
	90		90 min	90 min	100 min	115 min	130 min	2
	80		110 min	110 min	145 min	135 min	130 min	3
	70		150 min	135 min	140 min	140 min	155 min	4
	60		170 min	160 min	140 min	140 min	135 min	5
	50		195 min	185 min	165 min	160 min	155 min	6
	40		270 min	220 min	190 min	175 min	160 min	7
	30		---	285 min	220 min	200 min	180 min	8
	20		---	---	290 min	270 min	250 min	9
	10		---	---	---	---	330 min	10
컬럼		1	2	3	4	5	6	

[0125]

[0126] 선행 기술을 위하여 75분의 가사 시간 (ToB)가 발견되었다.

[0127] 시험은 폴리에테르아민 D230 및 IPDA의 혼합물에 TMG를 첨가하고 폴리에폭시드를 경화하기 위해 본 발명의 혼합물을 사용하면 가사 시간이 증가됨을 나타낸다 (라인 1). 본 발명의 혼합물에서 30 중량% 비율의 TMG가 가사 시간을 약 66%로 상승할 수도 있다. 또한, 시험 (컬럼 3)은, 에폭시드 당량 당 0.3 내지 0.9 아민 당량 범위로 폴리에테르아민 D230 및 IPDA (퍼센트 아민 경화)의 비율 감소가, 폴리에테르아민 D230 및 IPDA의 화학양론적 혼합물에 TMG를 첨가하는 경우에 비해서 가사 시간을 더욱 상당히 증가시킴을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 혼합물에서 30%의 폴리에테르아민 D230 및 IPDA (아민 경화) 및 10 중량%의 TMG의 조합을 위하여, 380% 만큼 가사 시간의 증가가 달성된다.

[0128] 추가로, 실험은 본 발명의 실시예와 비교예 간의 경화 속도가 필적하거나 더 양호함을 나타낸다. 이러한 효과는 일부 선택된 시스템 (1/1; 2/4; 3/2; 4/2; 5/3; 6/3; 6/4; 7/4; 8/4; 9/6)을 위하여 유리질화 시간을 결정함으로써 입증될 수 있다 (도 3). 유리질화 시간은 특정한 열 용량의 단계적 전이의 1/2 높이에서의 시간으로서 MDSC에 의해 결정된다. 이 방법은 문헌 [Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques." (Polymer, 41 (2000) 5949 ff.)에 기재되어 있다. 본 발명의 혼합물은 선행 기술에 비하여 70 ℃의 경화 온도에서 유리질화 시간을 6시간 초과에서 3 시간 이하로 낮춘다.

[0129] 혼합물의 조성물이 반응성에 영향을 미칠 뿐만 아니라 유리 전이 온도 및 기계적 특징과 같은 다른 매개변수를 위한 결과를 갖기 때문에, 표 1에 규정된 시스템을 위하여 상응하는 조사를 수행한다.

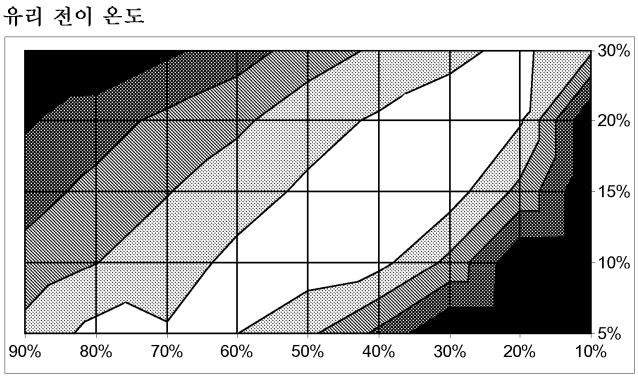
[0130] 유리 전이 온도 (도 1)을 조성물의 함수로서 나타낸다. X-축 위에, 폴리에테르아민 D230 및 IPDA (아민 경화)의 합의 비율을 나타내고 (선에 상응), y-축 위에 TMG (경화 성분 b))의 중량비를 나타낸다 (컬럼에 상응). 색은 달성되는 유리 전이 온도의 함수로서 변한다. 흰색은 높은 유리 전이 온도를 나타내고 검은색은 낮은 유리 전이 온도를 나타낸다.

[0131] 굴곡 강도 (도 2)를 조성물의 함수로서 나타낸다. X-축 위에, 폴리에테르아민 D230 및 IPDA (아민 경화)의 합의 비율을 나타내고 (선에 상응), y-축 위에 TMG (경화 성분 b))의 중량비를 나타낸다 (컬럼에 상응). 색은 달성되는 굴곡 강도의 함수로서 변한다. 흰색은 높은 굴곡 강도를 나타내고 검은색은 낮은 굴곡 강도를 나타낸다.

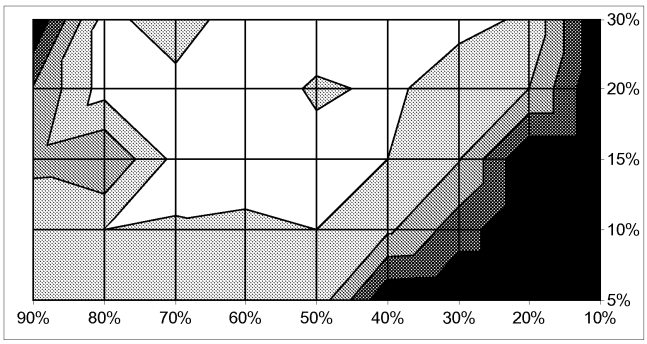
[0132] 이 모든 결과를 고려하여, 본 발명의 혼합물은 모든 매개변수: 가공, 경화 시간 및 기계적 및 열적 성질의 최적의 조합을 나타냄이 명백하다.

도면

도면1

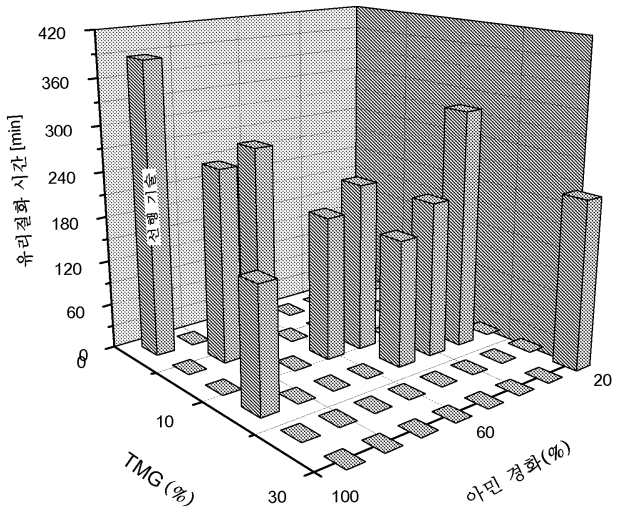


도면2



도면3

유리질화 시간


420
360
300
240
180
120
60
0
유리질화 시간 [min]
선행 기술
0
10
30
TMG (%)
20
60
100
아민 경화(%)