



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0079994
(43) 공개일자 2020년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/24 (2006.01) C08G 59/42 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 59/24 (2013.01)
C08G 59/4215 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0169780
(22) 출원일자 2018년12월26일
심사청구일자 2018년12월26일

(71) 출원인
국도화인캡(주)
부산광역시 강서구 녹산산단290로 27-15 (송정동)
(72) 발명자
박종수
서울특별시 양천구 목동동로 339, 17층 A-1701호
(목동, 목동트윈빌)
전종범
부산광역시 동래구 시실로 49, 104동 1702호(명륜
동, 명륜2차아이파크아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박철근

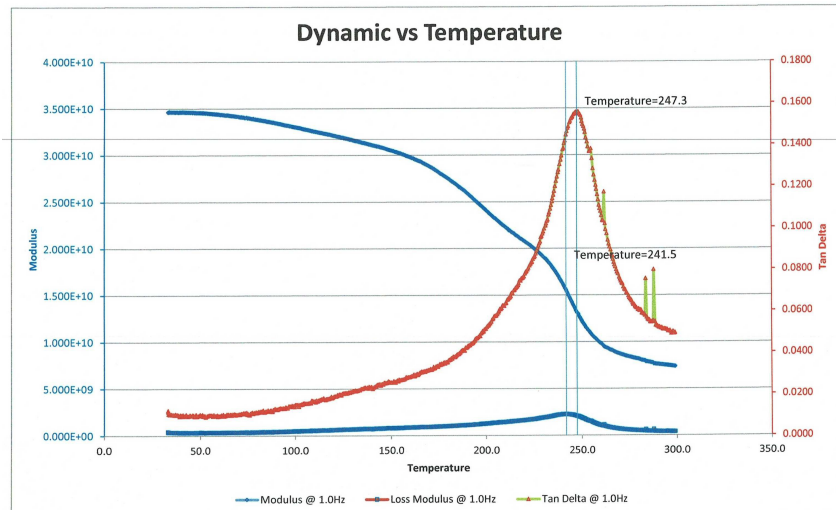
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 강인화된 사이클로알리파틱계 에폭시 수지 경화 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 사이클로알리파틱계 에폭시 수지 및 나노실리카로 변성된 에폭시 수지 및 경화제, 경화촉진제의 경화 조성물에 관한 것으로, 상기 발명은 사이클로알리파틱계 에폭시 수지 2종과 나노실리카 변성 에폭시 수지, 경화제, 경화촉진제의 혼합물의 점도가 상온에서 100~500cps인 특징으로 하는 혼합물이 경화되어 형성되고, 혼합물의 점도가 120℃에서 5~30cps 이며, 경화 후 인장강도가 50MPa 이상이고 파괴인성강도가 $1.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, DMA 손실모듈러스 최대값 기준 유리전이온도가 230℃ 이상인 것을 특징으로 한다. 이에 의해 본 발명은 사이클로알리파틱계 에폭시 수지와 나노실리카로 변성된 사이클로 알리파틱계 변성 에폭시 수지를 사용하고 고내열 및 고인성을 특성을 가지는, 종래 수지이송성형용 수지보다도 저점도로 가공성이 우수하면서 유리전이온도가 230℃ 이상으로 고내열성을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 59/4284 (2013.01)

C08G 59/5073 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

(72) 발명자

손성훈

부산광역시 사하구 하신번영로 400, 113동 402호(하단동, 하단동에스케이뷰아파트)

우영화

부산광역시 부산진구 양연로6번길 18, 아젤리아동 502호(양정동, 아젤리아)

김정환

부산광역시 해운대구 좌동순환로217번길 7, 108동 1403호(좌동, 동신아파트)

김민영

경기도 부천시 신흥로389번길 65, 102동 303호(삼정동)

전영호

서울특별시 금천구 시흥대로123길 78, 코스모스 505호(독산동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415160178

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품산업전문기술개발사업(R&D)

연구과제명 Radial Braiding기술을 이용한 항공기용 6ft급 CFRP Stringer 개발

기 여 율 1/1

주관기관 주식회사티포엘

연구기간 2018.09.01 ~ 2019.06.30

명세서

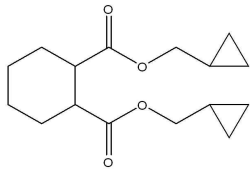
청구범위

청구항 1

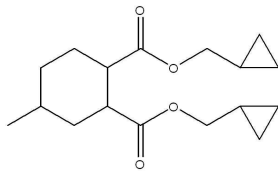
사이클로알리파딕계 에폭시 수지 경화 조성물에 있어서,

주제는 하기의 화학식 1 또는 하기의 화학식 2의 구조식을 갖는 사이클로알리파딕계 에폭시 수지를, 강화제로 20nm의 나노실리카가 혼합된 사이클로알리파딕계 에폭시 수지, 경화제는 하기의 화학식 3의 구조를 갖는 메틸나딕산무수물을, 경화촉진제로 2-에틸-4-메틸이미다졸을 혼합/경화한 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 경화 조성물.

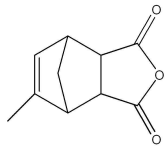
[화학식1]



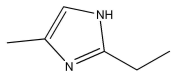
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 경화 조성물은 에폭시 수지 100중량부에 대해서, 20nm의 실리카가 변성된 에폭시 수지를 20중량부 혼합하여 파괴인성강도를 향상시키는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 경화 조성물은 점도가 수지 주입 온도인 100℃에서 1~20cps이며, 경화 후 인장강도가 50MPa 이상이고 파괴인성강도가 $1.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 유리전이온도가 230℃ 이상인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 경화 조성물.

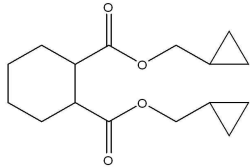
청구항 4

사이클로알리파딕계 에폭시 수지 경화 조성물의 제조방법에 있어서,

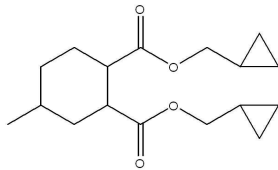
하기의 화학식 1 또는 하기의 화학식 2의 구조식을 갖는 사이클로알리파딕계 에폭시 수지를 100중량부에, 20nm의 나노실리카로 변성된 에폭시 수지 10~50중량부, 경화제로써 화학식 4를 갖는 메틸나딕산무수물 95~105 중량부를 혼합하는 단계; 및

160~200℃에서 1시간~3시간동안 가열하여 경화하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 경화 조성물의 제조방법.

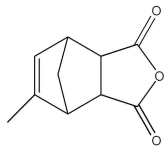
[화학식 1]



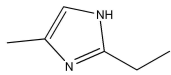
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 경화제는 상온에서 100~500cps의 액상으로 존재하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 경화 조성물의 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 경화하는 단계는

상기 에폭시 수지와 상기 경화제를 혼합한 조성물을 120℃에서 수지 성형장치에 충전하는 단계,

160~200℃로 가열하는 단계 및 160~200℃로에서 1시간~3시간동안 가열하여 경화하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 경화 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 강인화된 사이클로알리파딕계 에폭시 수지 경화 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 저점도의 가공성이 우수하고 파괴인성강도가 뛰어나며 유리전이온도가 높아 고내열성, 고강인성의 특성을 지니는 에폭시 수지 경화 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 에폭시 수지는 일반적으로 열적 물성이 우수하면서 기계적인 물성이 뛰어난 성질을 가지고 있기 때문에 복합재료분야에 널리 적용되고 있다. 일반적으로 사용되는 에폭시 수지는 비스페놀 A형의 수지이지만 이 수지는 내열도가 높지 구현되는 경화제를 사용한다고 하더라도 대부분 200℃ 이하의 내열도를 가지기 때문에 연구의 목적에 맞지 않아 내열도가 우수한 수지의 사용이 필요하다.
- [0003] 일반적으로 내열도가 높은 에폭시 수지는 노볼락계 에폭시 수지, 사이클로알리파틱계 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지 등이 있다.
- [0004] 이들 중 사이클로알리파틱계 에폭시 수지는 헥사하이드로프탈산무수물, 메틸헥사하이드로프탈산무수물 등의 사이클로알리파틱계 산무수물을 에피클로로하이드린과의 반응을 통해 만드는 에폭시가 하나의 종류로 여러 가지 구조의 제품이 상품화되어 판매되고 있다.
- [0005] 글리시딜아민형 에폭시 수지는 디글리시딜아닐린 형, 디글리시딜톨루이딘 형, 테트라글리시딜 디메틸디아미노메탄 형, 테트라글리시딜 디아미노디페닐 설펜 형, 트리글리시딜 아미노페놀 형, 메타트리글리시딜 아미노페놀 형 등이 있다.
- [0006] 그러나 사이클로알리파틱계 에폭시 수지와 글리시딜아민형 에폭시 수지는 내열성은 뛰어 나지만 강인성이 약하기 때문에 사용하기 어려운 경우가 많다. 따라서 이를 해결하기 위해 반응성 고무, 열가소성 수지, 아크릴코어셀, 블락공중합체 등을 변성하여 사용하고 있으나, 점도가 크게 상승하여 수지이송성형 등 저점도가 요구되는 공정에 사용상에 제약이 따르게 된다.
- [0007] 수지이송성형은 원하는 형상의 금형안을 진공으로 유지하면서 열과 압력을 가해 수지를 주입(함침) 시킨 후 경화시켜 제품을 성형하는 방법이다. 수지이송성형법은 다른 성형법에 비해 사용범위가 광범위하다 할 수 있고, 장치 및 설비비가 저렴하고, 복잡한 형상의 대형 부품을 쉽게 성형할 수 있으며, 보강재의 양과 방향성을 조절하여 제품의 기계적인 성질을 향상시킬 수 있는 등의 특성을 가지는 성형법이다. 이러한 장점으로 생산대수가 많지 않고 고품질의 물성이 요구되는 항공우주 분야에 많이 적용되고 있으며, 특히 고내열의 에폭시 수지가 요구되고 있다.
- [0008] 일반적으로 수지이송성형에 적용할 수 있는 에폭시 수지로는 비스페놀 A 형의 에폭시 수지가 주로 사용되며, 경화제로는 산무수물, 특히 메틸헥사하이드로프탈릭 안하이드라이드, 나딕메틸안하이드라이드, 헥사하이드로프탈릭 안하이드라이드 등이 많이 사용되며, 아민계 경화제로는 4,4'-메틸렌디아민(MDA), 디에틸톨루엔디아민(DETDA), 메타 페닐렌 디아민, 파라페닐렌 디아민, 이소프론디아민(IPDA), 메타자일렌디아민(MXDA), 폴리테타아민류 등이 많이 사용된다.
- [0009] 이 중 우주항공 분야에서 내열도를 높이기 위해 가장 많이 사용되는 시스템은 에폭시 당량 180~190 g/eq의 비스페놀 A형 에폭시 수지와 메틸렌디아닐린을 사용하며 이 경화물의 유리전이온도는 대략 160~180℃, 인장강도는 40~70MPa 정도의 범위이다.
- [0010] 수지이송성형법은 섬유 매트 또는 프리폼을 금형 내 위치시키고 수지를 주입하여 일정 온도에서 성형하는 것으로 재료의 점도에 영향을 많이 받을 수 밖에 없다. 따라서, 상온에서 에폭시 수지와 경화제 혼합물의 점도가 낮아 섬유에 침투될수 있는 점도의 에폭시 수지 시스템을 이용하거나, 에폭시 수지와 경화제를 미리 가열하여 주입온도를 인위적으로 높여 수지이송성형을 가능하게 하여야 하며, 이를 위해 에폭시 수지와 경화물의 점도는 100cps 미만을 유지하는 것이 가장 바람직하다.
- [0011] 통상적으로 고내열을 발휘하기 위해 사이클로알리파틱계 에폭시 수지와 사용될 수 있는 경화제로는 메틸나딕산무수물(methylnadic anhydride), 수첨 메틸나딕산무수물(Hydrorized methylnadic anhydride)등의 액상 경화제로 수지이송성형을 하기 위해 온도를 높여서 경화하는 것이 바람직하다.
- [0012] 그러나, 사이클로알리파틱계 에폭시 수지와 산무수물 경화제에 의한 경화물은 충격에 매우 취약하기 때문에 강인성 향상을 위해 일반적으로 다양한 반응성 고무(CTBN, ATBN등), 공중합체 (ABS Block Copolymer), 아크릴 코어셀등을 혼합, 반응하여 물성을 향상시키고 있으나, 상기 강인화제들을 에폭시 수지와 혼합했을 때 점도가 과다하게 상승하고 유리전이온도가 떨어지는 단점이 있다.

선행기술문헌

[0013] (특허문헌 1) KR10-1462449 B1 (2014.11.11.)

발명의 내용

해결하려는 과제

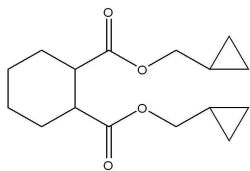
[0014] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 점도가 낮고 고내열 특성을 나타내는 에폭시 수지를 사용함과 동시에 점도가 낮으면서 내열도를 손상하지 않는 강인화제를 에폭시 수지와 혼합함으로써 성형이 용이하면서 고내열성, 고강인성을 가지고, 수지이송성형이 가능한 저점도의 사이클로알리파딕계 에폭시 수지 경화 조성물을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 지닌 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

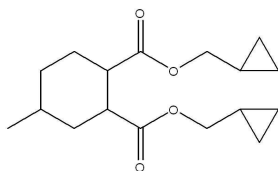
[0016] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 사이클로알리파딕계 에폭시 수지 경화 조성물은 하기의 화학식 1 또는 하기의 화학식 2의 구조식을 갖는 사이클로알리파딕계 에폭시 수지를, 강인화제로는 실리카 나노입자로 변성된 사이클로알리파딕계 에폭시 수지, 경화제는 하기의 화학식 3의 구조를 갖는 메틸나딕산무수물(Methylnadic anhydride) 경화제, 하기의 화학식 4의 구조를 갖는 경화촉진제로 2-에틸-4-메틸이미다졸을 혼합/경화하여 제조된다.

[0017] [화학식 1]



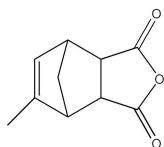
[0018]

[0019] [화학식 2]



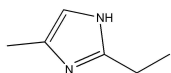
[0020]

[0021] [화학식 3]



[0022]

[0023] [화학식 4]

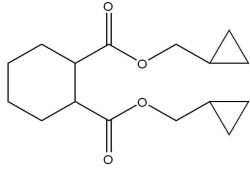


[0024]

[0025] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 경화 조성물은 에폭시 수지 100중량부에 대해서, 상기 화학식 3을 갖는 메틸나딕산무수물 90~110중량부와 평균입자 20nm의 나노실리카로 강화된 사이클로알리파딕 에폭시 수지를 10~40 중량부를 혼합한다.

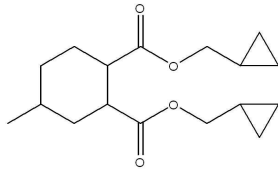
[0026] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 경화 조성물은 점도가 수지 주입 온도인 100℃에서 1~50cps이며, 160~200℃경에서 1~3 시간 동안 가열하여 경화한 후 인장강도가 50Pa 이상이고 파괴인성강도는 $1.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상, DMA 손실모듈러스 최대값 기준 유리전이온도는 230℃ 이상이다.

[0027] [화학식1]



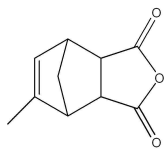
[0028]

[0029] [화학식 2]



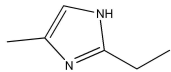
[0030]

[0031] [화학식 3]



[0032]

[0033] [화학식 4]



[0034]

[0035] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 경화하는 단계는 상기 에폭시 수지와 상기 경화제를 혼합한 조성물을 상온~100℃에서 수지 성형장치에 충전하는 단계, 160~200℃로 가열하는 단계, 및 160~200℃로에서 1시간~3시간동안 가열하여 경화하는 단계,를 포함한다.

발명의 효과

[0036] 상술한 바와 같이, 본 발명의 사이클로알리파딕계 에폭시 수지 경화 조성물은 에폭시 수지 중에서 점도가 낮은 헥사하이드로프탈 산무수물 또는 메틸헥사하이드로프탈 산무수물인 화학식 1 또는 화학식 2의 구조를 가지는 주제가 사용됨으로 본 발명의 에폭시 수지 경화조성물은 상온에서 저점도로서 가공성이 우수한 장점이 있으며, 고내열 특성을 가지는 화학식 3의 구조를 갖는 메틸나딕산무수물(NMA)를 혼합한 경화제를 적용하여 종래 수지이송 성형 수지보다도 저점도로 가공성이 우수하면서 유리전이온도가 230℃ 이상으로 고내열성을 가질 수 있다는 장점이 있다. 따라서 점도가 낮고 고내열 특성을 나타내는 에폭시 수지의 사용과 동시에 점도가 낮고 내열성이 우수한 산무수물 경화제를 사용하는 것이 효과적이다. 또한 에폭시 수지의 취성을 개선하기 위해 평균 약 20나노미터의 나노실리카로 보강함으로써 점도를 큰폭으로 상승시키지 않으면서 강인화를 구현할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 실시예 1의 내열도를 설명하기 위한 조합(formulation)에 따른 DMA 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2의 내열도를 설명하기 위한 조합(formulation)에 따른 DMA 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 비교예 1의 내열도를 설명하기 위한 조합(formulation)에 따른 DMA 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 비교예 2의 내열도를 설명하기 위한 조합(formulation)에 따른 DMA 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0039] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0040] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0041] 본 실시예에 따른 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0042] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로알리파틱계 에폭시 수지 경화 조성물은 화학식 1 또는 화학식 2의 화학 구조식을 갖는 사이클로알리파틱계 에폭시 수지와 화학식 3의 산무수물 경화제, 화학식 4의 경화촉진제 및 평균 20nm의 나노실리카가 20~50% 포함된 사이클로알리파틱계 에폭시 수지의 혼합물이 혼합되고 경화되어 형성된다.
- [0044] [화학식 1]
-
- [0045]
- [0046] [화학식 2]
-
- [0047]
- [0048] [화학식 3]
-
- [0049]
- [0050] [화학식 4]
-
- [0051]
- [0052] 상기 경화 조성물은 에폭시 수지 100중량부에 대해서, 상기 화학식 3의 구조를 갖는 메틸나딧산무수물 경화제

95~105중량부를 혼합한다. 또한 평균입자 20nm가 20~50% 포함된 사이클로알리파틱계 에폭시 수지를 10~40% 혼합하고, 화학식 4의 경화촉진제를 0.2~2중량부를 혼합한다.

[0053] 바람직하게는, 상기 경화 조성물은 사이클로알리파틱계 에폭시 수지가 에폭시 당량이 164 g/eq인 헥사하이드로프탈산무수물 에폭시 수지로 마련되고, 경화제는 메틸나딕산무수물로 산무수물당량은 178 g/eq이다. 또한 강인화제로 나노실리카 40%가 혼합된 사이클로알리파틱(EVONIK사의 NANOPOX F 631)을 20중량부를 혼합, 이의 전체 혼합물의 상온에서의 혼합 점도는 100~500cps의 액상의 저전도의 혼합물로 마련될 수 있다.

[0054] 상기 경화 조성물은 상온에서의 주입이 가능할 정도이며, 점도가 수지 주입공정 온도인 100℃에서 1~50cps이며, 경화 후 인장강도가 50MPa, 파괴인성강도가 $1.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상이고 DMA 기기에 의한 손실모듈러스 최대값 기준 유리전이온도가 230℃ 이상인 것을 특징으로 한다.

[0055] 사이클로알리파틱계 에폭시 수지 경화 조성물의 제조방법을 상세히 설명하기로 한다.

[0056] 먼저, 상기의 화학식 1 또는 상기의 화학식 2의 구조식을 갖는 사이클로알리파틱계 에폭시 수지를 100중량부에, 상기의 화학식 3의 구조를 갖는 메틸나딕산무수물 경화제 90~130중량부를 혼합한다. 주제는 상기의 화학식 1 또는 상기의 화학식 2의 구조식을 갖는 사이클로알리파틱계 에폭시 수지가 선택적으로 사용되며, 혼합되어 사용되는 것도 본 발명의 권리범위에 속한다. 주제인 사이클로알리파틱계 에폭시 수지 경화 조성물은 낮은 점도를 갖고 가공성이 우수하다. 그리고 강인화제로 40%의 20nm 크기의 나노실리카가 혼합된 사이클로 알리파틱계 수지(Evonik사의 NANOPOF F631)을 20중량부를 혼합하고, 경화 촉진제로 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4MZ)를 혼합한다.

[0057] 에폭시 주제와 경화제를 혼합한 다음으로, 경화하는 단계이다.

[0058] 경화단계는 약 160~200℃의 온도에서 약 1시간~3시간동안 가열하여 경화한다. 바람직하게는 약 180℃에서 2시간의 경화조건이 바람직하다.

[0059] 보다 상세하게는 상기 경화하는 단계는 상기 에폭시 수지와 상기 경화제를 혼합한 조성물을 100℃에서 수지 성형장치에 충전하고, 160~200℃로 가열한 후, 및 160~200℃에서 1시간~3시간동안 가열하여 경화하게 된다. 바람직하게는 100℃에서 수지 성형장치에 충전하고, 180℃로 가열한 후, 약 180℃에서 2시간의 경화조건이 바람직하다.

[0060] 표 1은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1, 비교예 2에 따른 사이클로알리파틱계 에폭시 수지 경화 조성물의 제조 조건과 물성을 표로서 나타내는 도표이다.

표 1

[0061]

	실시예 1	실시예2	비교예1	비교예2
하이드로프탈산무수물에폭시수지 (ES-602, 국도화인켄)	100		100	
메틸하이드로프탈산무수물에폭시수지 (ES-604, 국도화인켄)		100		
나노실리카 사이클로알리파틱 에폭시 (NANOPOX F 631, Evonik)	20	20		
비스페놀A계 에폭시 수지(KFR-502, 국도화학)				100
메틸나딕산무수물 (NMA)	100	100	100	90
2-에틸-4-메틸이미다졸 (2E4MZ, BASF)	0.5	0.5	0.5	0.5
25℃에서의 혼합점도(cps)	230	275	152	409
인장강도(MPa)	52	53	42	61
유리전이온도 (℃, DMA 손실모듈러스 최대값 기준)	241.5	231.6	259.6	155.7
파괴인성강도(K_{IC} , $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	1.30	1.32	0.75	1.09

[0062] 표 1에서 나타낸 바와 같이, 주제인 헥사하이드로프탈 산무수물 에폭시 수지로는 국도화인켄의 ES-602이고 당량이 165, 메틸헥사하이드로프탈산무수물 에폭시 수지로는 국도화인켄의 ES-604를 사용하였으며 에폭시 당량이 175 g/eq인 제품이다.

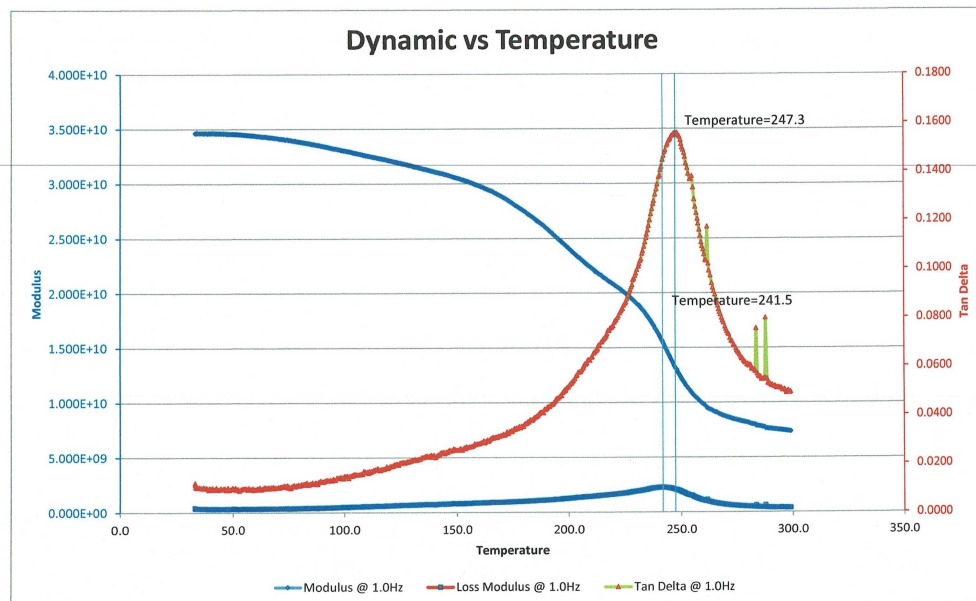
- [0063] 비교예로써 강인화제를 혼합하지 않는 경우, 그리고 일반적으로 가장 많이 사용되는 에폭시 수지인 비스페놀 A 형 에폭시 수지를 적용하여, 본 발명의 실시예와 비교하였다.
- [0064] **[실시예 1]**
- [0065] 헥사하이드로프탈산무수물 에폭시 수지(ES-602, 국도화학)를 500mL 플라스크에 100g과 나노실리카가 혼합된 사이클로알리파틱 에폭시 수지 (NANOPOX F 631, Evonik)을 20g 정량 후 60℃로 예열하고, MNA 100중량부를 당량비 1 : 1의 비율로 투입하고 경화촉진제로써 2E4MZ를 0.5중량부 투입하여 60℃로 유지시킨다. 이 혼합물을 회전교반기를 이용하여 사전에 정해진 시간인 약 10분 동안 혼합하였다. 이 혼합물의 점도는 상온에서 230cps였다.
- [0066] 본 실시예에 따른 사이클로알리파틱계 에폭시 수지 경화 조성물은 100℃로 예열된 사전에 마련된 몰드에 주입되고, 이를 180℃까지 승온시킨 후 180℃에서 2시간 경화되는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0067] 예를 들면, 유리판 위에 실리콘 고무를 이용하여 200 mm×200 mm 크기로 제조된 몰드를 100℃로 예열한 후 혼합물을 주입시킨 후, 180℃에서 2시간 경화하고, 이를 상온이 될 때까지 냉각 후 탈형하여 만든 판상의 시편으로 인장강도 시편과 유리전이온도 측정 시편을 가공하여 실험하였다.
- [0068] 그 결과, 인장강도 52MPa, 유리전이온도는 DMA 손실모듈러스 최대값 기준 241.15℃, 파괴인성 강도는 $1.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 고내열이면서 인장강도가 비교적 뛰어나고 파괴인성강도가 뛰어난 수지 조성물을 얻을 수 있었다.
- [0069] 도 1은 본 발명의 실시예 1의 내열도를 설명하기 위한 조합(formulation)에 따른 DMA 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0070] DMA는 고분자 시편에 진동하는 힘이나 변형을 가하여 탄성율과 에너지 손실을 온도나 주파수에 따라 측정하는 분석법을 의미하며, 도 1의 그래프에 의해 실시예 1에 따른 DMA 손실모듈러스 최대값 기준 유리전이온도가 241.15℃ 임을 확인하였다.
- [0071] **[실시예 2]**
- [0072] 메틸헥사하이드로프탈산무수물 에폭시 수지(ES-604, 국도화학)를 500mL 플라스크에 100g과 나노실리카가 혼합된 사이클로알리파틱 에폭시 수지 (NANOPOX F 631, Evonik)을 20g 정량 후 60℃로 예열하고, MNA 100중량부를 당량비 1 : 1의 비율로 투입하고 경화촉진제로써 2E4MZ를 0.5중량부 투입하여 60℃로 유지시킨다. 이 혼합물을 회전교반기를 이용하여 사전에 정해진 시간인 약 10분 동안 혼합하였다. 이 혼합물의 점도는 상온에서 275cps였다.
- [0073] 본 실시예에 따른 사이클로알리파틱계 에폭시 수지 경화 조성물은 100℃로 예열된 사전에 마련된 몰드에 주입되고, 이를 180℃까지 승온시킨 후 180℃에서 2시간 경화되는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0074] 예를 들면, 유리판 위에 실리콘 고무를 이용하여 200 mm × 200 mm 크기로 제조된 몰드를 100℃로 예열한 후 혼합물을 주입시킨 후, 180℃에서 2시간 경화하고, 이를 상온이 될 때까지 냉각 후 탈형하여 만든 판상의 시편으로 인장강도 시편과 유리전이온도 측정 시편을 가공하여 실험하였다.
- [0075] 그 결과, 인장강도 53MPa, 파괴인성 강도는 $1.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, DMA 손실모듈러스 최대값 기준 유리전이온도는 231.6℃로 고내열이면서 인장강도가 비교적 뛰어나고 파괴인성강도가 뛰어난 수지 조성물을 얻을 수 있었다.
- [0076] 도 2는 본 발명의 실시예 2의 내열도를 설명하기 위한 조합(formulation)에 따른 DMA 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0077] DMA는 고분자 시편에 진동하는 힘이나 변형을 가하여 탄성율과 에너지 손실을 온도나 주파수에 따라 측정하는 분석법을 의미하며, 도 2의 그래프에 의해 실시예 1에 따른 DMA 손실모듈러스 최대값 기준 유리전이온도가 222.15℃ 임을 확인하였다.
- [0078] **[비교예 1]**
- [0079] 헥사하이드로프탈산무수물 에폭시 수지(ES-602, 국도화학)를 500mL 플라스크에 100g 정량 후 60℃로 예열하고, MNA 100중량부를 당량비 1 : 1의 비율로 투입하고 경화촉진제로써 2E4MZ를 0.5중량부 투입하여 60℃로 유지시킨다. 이 혼합물을 회전교반기를 이용하여 사전에 정해진 시간인 약 10분 동안 혼합하였다. 이 혼합물의 점도는 상온에서 152cps였다.
- [0080] 본 실시예에 따른 사이클로알리파틱계 에폭시 수지 경화 조성물은 100℃로 예열된 사전에 마련된 몰드에 주입되

고, 이를 180℃까지 승온시킨 후 180℃에서 2시간 경화되는 것에 의해 형성될 수 있다.

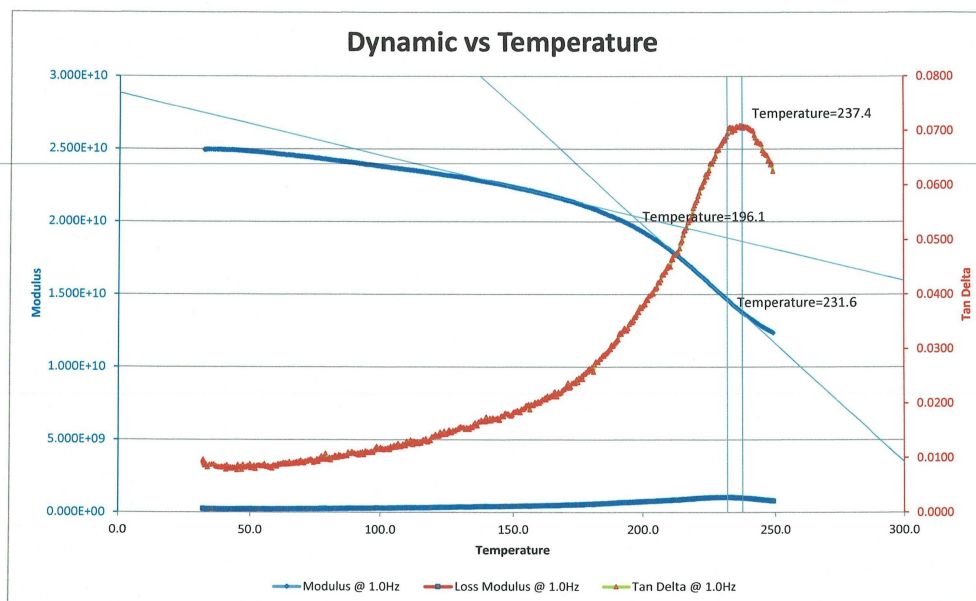
- [0081] 예를 들면, 유리판 위에 실리콘 고무를 이용하여 200 mm×200 mm 크기로 제조된 몰드를 100℃로 예열한 후 혼합물을 주입시킨 후, 180℃에서 2시간 경화하고, 이를 상온이 될 때까지 냉각 후 탈형하여 만든 판상의 시편으로 인장강도 시편과 유리전이온도 측정 시편을 가공하여 실험하였다.
- [0082] 그 결과, 인장강도 42MPa, 파괴인성 강도는 $0.75\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, DMA 손실모듈러스 최대값 기준 유리전이온도는 259.6℃로 매우 고내열이지만, 인장강도와 파괴인성강도가 떨어지는 수지 조성물을 얻었다.
- [0083] 도 3은 본 발명의 비교예 1의 내열도를 설명하기 위한 조합(formulation)에 따른 DMA 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0084] DMA는 고분자 시편에 진동하는 힘이나 변형을 가하여 탄성율과 에너지 손실을 온도나 주파수에 따라 측정하는 분석법을 의미하며, 도 3의 그래프에 의해 비교예 1에 따른 DMA 손실모듈러스 최대값 기준 유리전이온도가 259.6℃ 임을 확인하였다.
- [0085] **[비교예2]**
- [0086] 비스페놀계 에폭시 수지(KFR-503, 국도화학)를 500mL 플라스크에 100g 정량 후 60℃로 예열하고, MNA 100중량부를 당량비 1 : 1의 비율로 투입하고 경화촉진제로써 2E4MZ를 0.5중량부 투입하여 60℃로 유지시킨다. 이 혼합물을 회전교반기를 이용하여 사전에 정해진 시간인 약 10분 동안 혼합하였다. 이 혼합물의 점도는 상온에서 230cps였다.
- [0087] 본 실시예에 따른 사이클로알리파틱계 에폭시 수지 경화 조성물은 100℃로 예열된 사전에 마련된 몰드에 주입되고, 이를 180℃까지 승온시킨 후 180℃에서 2시간 경화되는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0088] 예를 들면, 유리판 위에 실리콘 고무를 이용하여 200 mm×200 mm 크기로 제조된 몰드를 100℃로 예열한 후 혼합물을 주입시킨 후, 180℃에서 2시간 경화하고, 이를 상온이 될 때까지 냉각 후 탈형하여 만든 판상의 시편으로 인장강도 시편과 DMA 손실모듈러스 최대값 기준 유리전이온도 측정 시편을 가공하여 실험하였다.
- [0089] 그 결과, 인장강도 62MPa, 파괴인성 강도는 $1.09\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, DMA 손실모듈러스 최대값 기준 유리전이온도는 160.05℃로 인장강도가 비교적 뛰어나고 파괴인성강도가 우수하지만 내열도가 크게 떨어지는 수지 조성물을 얻을 수 있었다.
- [0090] 도 4는 본 발명의 비교예 2의 내열도를 설명하기 위한 조합(formulation)에 따른 DMA 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0091] DMA는 고분자 시편에 진동하는 힘이나 변형을 가하여 탄성율과 에너지 손실을 온도나 주파수에 따라 측정하는 분석법을 의미하며, 도 4의 그래프에 의해 비교예 2에 따른 DMA 손실모듈러스 최대값 기준 유리전이온도가 155.7℃ 임을 확인하였다.

도면

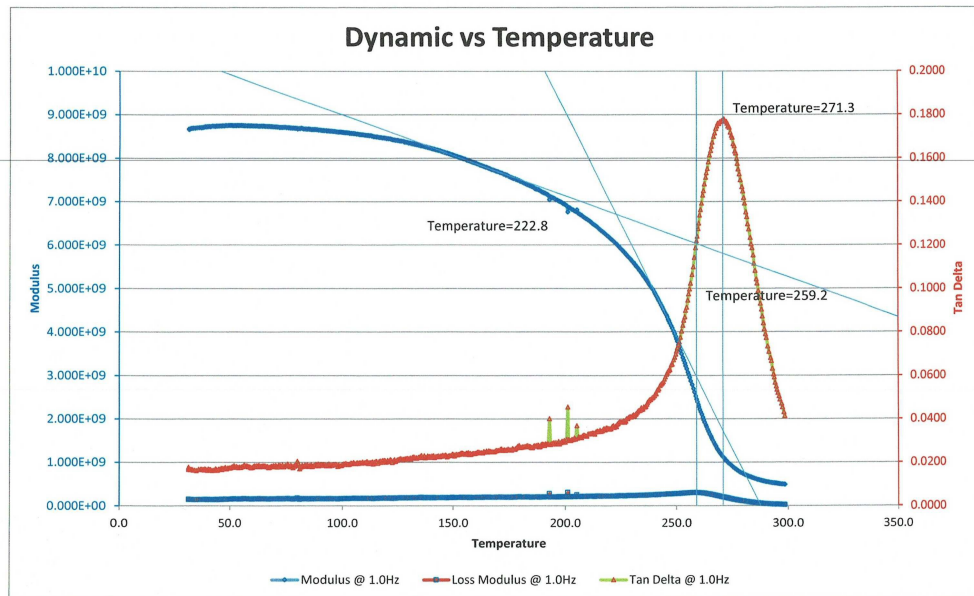
도면1



도면2



도면3



도면4

