(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 59/38
C08L 63/00

(45) 공고일자 2003년01월14일
(11) 등록번호 10-0341666
(24) 등록일자 2002년06월11일

(21) 출원번호	10-1996-0706977	(65) 공개번호	특1997-0703378
(22) 출원일자	1996년12월06일	(43) 공개일자	1997년07월03일
번역문제출일자	1996년12월06일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB1995/01303	(87) 국제공개번호	WO 1995/33785
(86) 국제출원일자	1995년06월06일	(87) 국제공개일자	1995년12월14일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국 미국 멕시코 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 9411367.7 1994년06월07일 영국(GB)

(73) 특허권자 파이버리트 아이엔씨.
미국, 아리조나 85043, 템프, 2055 이스트 테크놀로지 써클

(72) 발명자 맥그레일 패트릭 테런스
영국, 클리블랜드 티에스13 5엘엑스, 쏠트번-바이-더-씨, 마이클비, 화이트홀 팜
젠킨스 스테펀 데릭
영국, 클리블랜드 티에스9 5피엔, 미들스브루, 스토우크슬리, 71더 패덕
카터 제프리 토마스
영국, 클리블랜드 티에스8 9오알, 미들스브루, 브래스 캐슬 레인, 329 이글파크
시리스시올리 피터 로버트
미국 아리조나 85044, 피닉스, 3447 이. 그래나이트 뷰드라이브
루카스 스코트 더글라스
미국, 아리조나 85257, 스코츠데일, 8712 이. 루이스 애버뉴
매스켈 로버트 켈빈
미국, 아리조나 85224, 챈들러, 1-2007, 1586 떠블유.매지오 웨이

(74) 대리인 목돈상, 목영동

심사관 : 백승준

(54) 경화성조성물

명세서

<1> 본 발명은 경화성 조성물에 관한다.

<2> 보강되거나 보강되지 않은 에폭시, 시아네이트, 패놀류등의 수지와 같은 경화성 조성물의 사용은 광범위한 상업적이거나 군사적인 용도로 오랫동안 공지되어 왔다. 항공기 꼬리 부품 및 날개 구조물과 같은 항공기 부품과 같은 구조적인 응용품에 방향성없이 직조된 연속 심유로 보강시킨 수지를 사용하는 것이 특히 중요하다. 이러한 다수의 응용품들은 디아민 경화제 사용하여 경화된 테트라글리시딜 화합물과 같은 다관능 에폭시 수지의 사용을 포함한다.

<3> 그러나, 이들 수지로부터 제조한 복합 재료는 비교적 높은 탄성율 (Tg) 을 가질지라도 이것은 부서지기 쉽다. 섬유로 보강시킨 라미네이팅된 복합 재료의 박층간 부분 및 벌크 수지 시스템에서 수지 시스템의 기계적 특성을 개선시키기 위하여 다수의 방법을 사용하여 왔다. 일반적으로 인성을 개신시키기 위하여 예를 들어 이들 수지 시스템은 종종 고무, 열가소성 수지, 입상 충전재, 박층간 인성 증대제등을 조성물에 가하는 것을 포함한다.

<4> 인성이 증대된 수지 시스템의 예는 제US-A-4482660호, 제US-A-4500660호, 제US-A-4680076화, 제US-A-4783506호, 제US-A-4883787호, 제US-A-4977215호, 제US-A-4977218호, 제EP-A-71197호 및 제EP-A-559437호에서 찾아볼 수 있다. 이들 문헌 기술내용의 간단한 세부사항을 아래에 기술하기로 하겠다.

<5> 제US-A-4482660호 및 제US-A-4500660호는 둘다 에폭시 수지, 카복실 그룹을 갖는 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체 및 에폭시 수지의 반응 생성물 및 디싸이클로디아민 또는 4,4'-디아미노디페닐설폰과 같은 경화제로부터 유도되는 에폭시 수지 시스템에 대하여 기술하고 있다. 구체적인 세부사항은 기재되어 있지 않을 지라도 두 문헌은 에폭시 수지 및 고체 고무의 반응 생설물을 사용하는 것은 경화성 조성

물 또는 이로부터 제조된 경화 제품에 유용한 특성을 제공하지는 못한다고 기술하고 있다. 여기에 예를 들어 카복실 그룹을 갖는 니티릴 고무와 같은 고체 고무 미립물질을 가하여 경화성 조성물의 점도를 조절할 수 있음을 밝히고 있다.

<6> 제US-A-4680076호는 폴리에폭시 수지, 방향족 올리고머(즉, 열가소성 수지), 방향족 디아민 경화제 및 반응성 액체 고무로부터 유도된 상-전화된 형태를 갖는 인성이 큰 경화 수지 시스템에 대하여 기술하고 있다.

<7> 제US-A-4783506호 및 제US-A-4863787호는 폴리에폭시 수지, 방향족 올리고머, 에폭시 수지용 디아민 경화제 및 10-75μ의 평균 크기를 가지면서 불용성 미립물질로 존재하는 반응성(예를 들어 카독실 관능) 고체 고무를 주요 성분으로 하는 경화성 조성물에 대하여 기술하고 있다. 고무를 불용성 미립물질로 전환시키는 공정은 바람직하게는 에폭시/올리고머/고무 혼합물을 가여시키면서 상기 혼합물로부터 용매를 제거시켜 제자리에서 수행한다. 섬유로 보강시킨 복합 재료를 제조하는데 상기 조성물을 사용할 때 상기 미립물질의 대부분은 섬유에 의하여 여과되어 수지 침투 가공재 표면 상에 남아 박층간 인성 증대제로 작용한다. 이와는 다르게, 아마도 미리 제조한 상기 미립물질을 수지 침투 가공재의 표면에 직접 가할 수 있을 것이다.

<8> 제US-A-4977215호 및 제US-A-4977218호는 제US-A-4783506호 및 제 US-A-4863787호와 유사한 수지 시스템에 대하여 기술하고 있으나 여기서는 15℃이상의 Tg 를 갖고 크기가 1-75μ이며 가교결합되고 카복실화된 디엔 고무 또는 카복실화된 아크릴 고무로 구성되는 불용성 고무 미립물질을 미리 제조한다. 다시, 섬유로 보강시킨 복합 재료를 제조하는데 상기 조성물을 사용하면 전부는 아닐지라도 대부분의 미립물질이 수지 침투 가공재 표면 상에 남아 박층간 인성증대제로 작용한다.

<9> 제EP-A-71197호는 주로 경화성 조성물용 신규한 디아민 경화제에 관한 것이 나다시 고무 및 열가소성 수지와 같은 탄성중합 조성물 또는 유연제로 칭하는 것의 사용에 대하여 기술하고 있다.

<10> 제EP-A-559437호는 수지를 함침시킨 직물로 덮은 벌집모양의 보강 구조물을 제조할때 발생하는 특정한 문제점들, 즉 상기 함침시킨 직물을 압착시켜 본원에서 정하는 바와 같은 혹종의 커버 계수(K_p)를 얻는 문제를 해결하는 직물에서 공극의 문제에 관한다. 제EP-A-559437호 액체 고무 시스템에대하여 기술하고 있다. 제EP-A-559437호는 반응성 그룹이 없는 또는 반응성 그룹이 있는 고체 고무, 예비-경화제 및 에폭시 수지의 조성물로 함침시킨 직물을 압착시키는 것에 대하여 기술하고 있다. 바람직한 조성물은 약간 가교결합된 상태로 고체 고무에 가해진다.

<11> 이들 공지된 수지 시스템에서, 인성증대 효과는 경화시 에폭시 수지로부터 상분리되는 비교적 큰 불용성 고무 미립물질을 생성시킴으로써 얻는다. 예를 들어 제US-A-4977215호 및 제US-A-4977218호와 같이 미리 제조한 고무 미립물질을 함유하는 경화성 조성물을 수지 침투 가공제를 제조하는데 사용할 경우, 따라서, 고무 인성 증대제가 존재함으로써 이러한 복합 재료의 박층 내부의 특성은 증대된다.

<12> 더우기, 제EP-A-559437호와 관련하여 언급하자면, 부하물을 함유하고 있는 것과 같은 벌집모양의 구조물의 제작에는 특별한 어려움이 존재한다. 이렇게 제안된 벌집모양 구조물의 응용품 중의 하나에는 예를 들어 벌집모양의 보강제 상에 연속적인 스킨을 헝성시키기 위하여 수지 침투 가공재를 사용하는 항공기 꼬리 부품과 같은 항공기 부품이 포함된다. 이러한 구조적인 부품은 특히 고온 및 저온에서 인장 강도를 갖는 것이 필요하다. 상기 언급한 바와 같이 제EP-A-559437S는 섬유를 압착시킴으로써 공극 문제를 극복하는 것을 제안하고 있다. 그러나, 모든 경우에, 벌집모양의 재료가 압착되는 것을 피하기 위하여 예를 들어 약 0.3MPa의 비교적 낮은 성형 압력을 사용할 필요가 있다.

<13> 따라서, 이러한 용도로 고려되는 경화성 조성물의 유동학적인 특성은 엄격한데 점도가 너무 높으면 수지가 가압하에 에어 포켓으로 유동하는 것을 막아서 갇힌 휘발성 증기가 핵을 이루어 공극을 형성할 것이고 점도가 너무 낮으면 가장 온건하게 가압하여도 수지가 섬유의 밖으로 유동되게 할 것이기 때문이다.

<14> 상기 언급한 공지되어 있는 제안된 경화성 조성물은 이러한 용도를 고려할때 심각한 단점들을 가진다. 예를 들어, 열가소성 인성 증대제를 사용하면 조성물의 점도를 상당히 증가시키므로 조성물의 탄성을 증대시킨다. 액체 고무 단독으로는 이것을 포함하고 있는 조성물의 점도에 중요한 영향을 미치지 않으므로 탄성에도 마찬가지이다. 불용성 미립물질을 단독으로 사용하는 것은 조성물의 점도에 별 영향을 미치지 않으므로 탄성 또한 낮다. 가교결합할수있는, 즉 불용성 미립물질이 제자리에서 형성되는 고체 고무를 사용하면 고무가 반응할 수 있도록 조성물을 충분히 가열시킬때 다시 비교적 높은 점도가 얻어진다. 예를 들어 제EP-A-559437호에서와 같이 약간 가교결합된 고체 고무를 사용하면 또한 높은 점도의 조실물이 얻어지므로 광범위하게 덮기 위하여 고압하에직물을 압착시킬 필요가 있다. 또, 제EP-A-559437호에서는, 비반응성 고체 고무를 사용하는 것은 특별히 촘촘하게 짜인 직물의 사용을 요하므로 함침시키기 위하여는 직물을 압착할 필요가 있다. 또, 제EP-A-559437호의 압착시킨 직물에 있어서, 저압은 조성물의 충분한 유동을 막아 벌집모양의 벽으로 묶어둠으로써 벌집모양 구조물에 대한 직물의 결합력을 약하게 할 수 있을 것이다.

<15> 전체적으로 고무가 실질적으로 분산되어 있어 균질하거나 미세한 미립물질 형태를 보이는 경화된 중합체 매트릭스를 얻게 하는, 고체 고무를 사용한 경화성 조성물을 제공하는 것이 본 발명의 주요 목적이다.

<16> 또한 선택된 용도에 요구되는 유동학적 특성을 보이는 이러한 경화성 조성물을 제공하는 것이 본 발명의 제2의 목적이다.

<17> 고체 고무를, 조성물내에 존재하는 에폭시 수지의 최소한 일부와 제자리에 서 미리 반응시킨 경화성 조성물을 제공하여 본 발명의 목적들을 달성한다.

<18> 특히, 본 발명에서, 경화성 조성물은 (a) 3이상, 바람직하게는 4이상의 에폭시 관능가를 갖는 하나 이상의 제1 에폭시 수지 단량체 성분 (b) 1이상 3이하의 에폭시 관능가를 갖는 하나 이상의 제2 에폭시 수지 단량체 성분으로 구성되며 0.05중량% (에폭시 수지를 기준으로 함) 이상의 올리고머 에폭시 종을

갖는 에폭시 수지; 하나 이상의 상기 에폭시 수지용 경화제; 및 상기 에폭시 수지와의 반응생성물이 생성되는 반응 혼합물에 가용성이거나 이로 인하여 팽윤될 수 있는, 1중량% 이상의 반응성 그룹을 갖는 고체 고무 및 상기 올리고머 종을 포함하는 상기 에폭시 수지의 최소한 일부 사이에서 제자리 생성된 반응 생성물로서 고무와 에폭시 수지의 비가 1:1-1:20인 반응 생성물로 구성된다.

<19> 경화성 조성물의 나머지 성분을 가하기 전에 고무를 에폭시 수지 성분과 반응시킴으로써 얻어진 경화성 조성물은 보기에 실질적으로 균질함을, 즉 고무를 육 안으로 검출할 수 없음을 알았다. 본 발명 조성물을 경화시켜 얻은 매트릭스에서, 그 형태는 일반적으로 균질하나 고무가 검출되더라도 즉 미립물질 형태일지라도 그것은 실질적으로 5μ미만, 더 구체적으로는 1μ이하인 매우 미세한 입자이다.

<20> 또, 더 상세히 후술하는 바와 같이 경화성 조성물의 점탄성 특성을 조절하여 함침 및 이후 섬유로 보강시킨 벌집모양의 구조물의 제작이 이루어지는 것을 가능하게 할 수 있다.

<21> 반응 생성물을 생성시키는 반응은 주로 에폭시 수지내에 존재하는 올리고머에폭시 종 및 고무 사이에서 일어난다. 이러한 올리고머 에폭시 종이 존재할 경우, 반응 생성물은 상기 에폭시 수지 성분들의 혼합물의 최소한 일부와 반응된 고무 또는 이와는 다르게 하나의 또는 기타의 에폭시 수지 성분들의 최소한 일부와 반응된 고무로 구성된다. 본 발명의 특히 바람직한 형태에서 반응 생성물은 상기 제1 에폭시 수지 성분의 최소한 일부와만 반응한 고무로 구성된다.

<22> 에폭시 수지에 존재하는 이러한 올리고머 종의 양은 0.05중량% 이상, 바람직하게는 0.5중량% 이상이다. 그러나, 실제로는 에폭시 수지 시스템은 상기 수지 제조시 생성되는 상당한 양의 올리고머 종을 함유한다. 상기 언급한 올리고머 종의 최소량은 가능한 반응 메카니즘을 기준으로 하여 화학양론적인 요구량을 고려하여 돌출한다. 그러나, 에폭시 수지내에 존재하는 올리고머 종의 형태는 제조 루트에 따라 수지마다 다를 수 있을 것이므로 더 많은 양의 올리고머 종(충분한 양의 적절한 반응성 종의 존재를 확보하기 위하여)이 요구될 수도 있을 것이다. 따라서, 실제로는 시판되는 에폭시 수지를 기준으로 할 때 에폭시 수지가 5중량% 이상, 바람직하게는 7.5중량% 이상, 특히 15중량% 이상의 올리고머 종을 갖는 것이 바람직하다.

<23> 반응 생성물의 제조시, 고무와 에폭시 수지의 비는 1:1-1:20, 바람직하게는 1:2.5-1:17, 특히 1:2.5-1:16.5이다. 에폭시 수지는 바람직하게는 방향족 디아민, 방향족 모노프라이머리 아민, 아미노페놀, 다가 페놀, 다가 알콜, 폴리카복실산 중 하나 이상의 글리시딜 유도체로 구성된다.

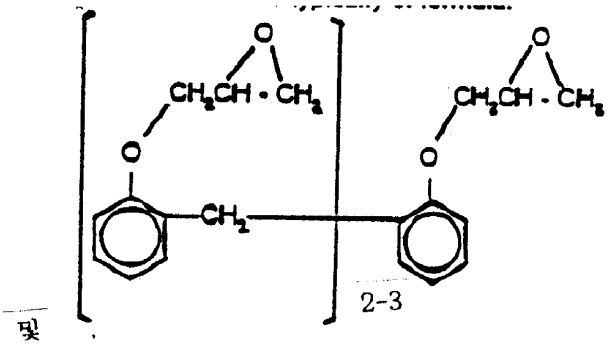
<24> 상기 제1 에폭시 수지 성분으로 유용한 화합물의 에에는

<25> - N,N,N'N''-테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 예를 들어 Ciba-Geigy 사 제품인 "MY 9663"

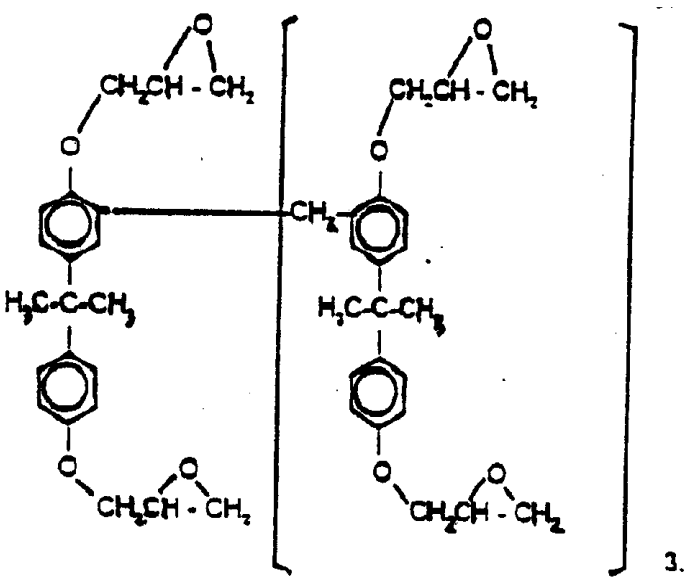
<26> - N,N,N'N''-테트라글리시딜-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소-프로필벤젠, 예를들어 Shell Chemical Co 사 제품인 Epon 1071, 110℃에서 점도 18-22Poisc;

<27> - N,N,N'N''-테트라글리시딜-비스(4-아미노-3.5-디메틸페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, 예를 들어 Shell Chemical Co 사 제품인 Epon 1071, 110℃에서 점도 30-40Poise;

<28> - 페놀 노볼락 수지의 글리시딜 에테르, 예를 들어 Dow사 제품인 "DEN 438".



<30> - 일반적으로 하기식의 비스페놀 A 노볼락 수지의 글리시딜 에테르



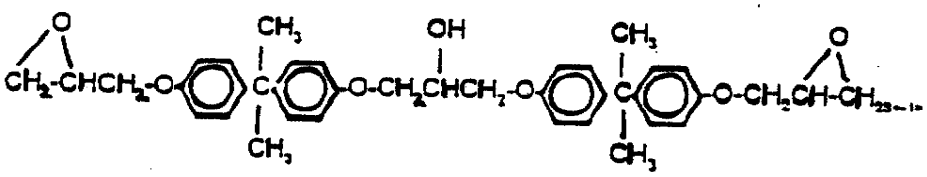
3.

<32> 가 있다.

<33> 에폭사이드 당량이 112-125.5인 N,N,N'N''-테트라글리시딜디아미노디페닐메탄이 상기 제1 에폭시 수지 성분으로서 특히 바람직하다.

<34> 상기 제2 에폭시 수지 성분으로 유용한 클리시딜 유도체의 예에는

<35> - 비스페놀 A를 주로 하는 물질의 디글리시딜 에테르, 예를 들어 Dow사 제품인 DER 661



<37> - 4-아미노페놀의 트리글리시딜 에테르(예를 들어 Ciba-Geigy사 제품인 "My0510"), 25℃에서 점도 0.55-0.85Pa s

<38> - 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(예를 들어 Shell사 제품인 "Epikote"), 25℃에서 점도 8-20Pa s

<39> - 디글리시딜 1,2-프탈레이트, 예를 들어 GLY CEL A-100

<40> 가 있다.

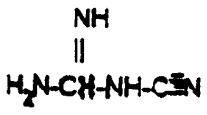
<41> 에폭사이드 당량이 188-500이고 위의 식을 갖는, 비스페놀 A를 주로 하는 물질의 디글리시딜 에테르가 상기 제2 에폭시 성분으로서 특히 바람직하다.

<42> 바람직하게는 둘 이상의 경화제를 사용하는데 제1 경화제는 에폭시 그룹과 반응하여 하이드록실 그룹 및 에폭시 그룹 사이의 반응을 촉진시킬 수 있는 것이다.

<43> 경화제는 바람직하게는 예를 들어 방향족 아민 또는 구아니딘 유도체와 같이 아미노 그룹당 500 이하의 분자량을 갖는 아미노 화합물이다.

<44> 제2 경화제로 사용하기에 적당한 구체적인 예에는

<45> - Pacific Anchor Chemical사에서 Amicure CG 1200으로 시판되는 하기식의 디시아노디아미드



<47> - 4-클로로페닐-N,N-디메틸-우레아, 예를 들어 Monuron

<48> - 3,4-디클로로페닐-N,N-디메틸-우레아, 예를 들어 Diuron

<49> 가 있다. 상기 제2 경화제는 바람직하게는 디시아노디아미드이다.

<50> 제1 경화제로 사용하기 적당한 구체적인 예에는

<51> - 3,3' - 및 4,4'-디아미노디페닐설폰

<52> - 메틸렌디아닐린

<53> - 비스(4-아미노-3,5-디메틸페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, Shell Chemical Co사 제품인 EPON 1062

<54> - 비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, Shell Chemical Co사 제품인 EPON 1061

<55> 이 있다. 상기 제1 경화제는 바람직하게는 4,4'-디아미노디페닐설폰이다.

<56> 경화제의 총 아민 함량은 에폭시 수지 성분의 화학양론적인 요구량의 70 - 110%이다.

<57> 바란다면, 에폭시 수지 성분/경화제 반응을 위한 촉매를 또한 사용할 수 있을 것이다. 이러한 촉매를 사용할 경우, 이것은 일반적으로 편리하게는 피페리딘 또는 메틸 에틸아민과 같은 아민을 함유하는 유도체로서 예를 들어 보론 트리루오라이드와 같은 루이스 산이다. 이와는 다르게 이것은 예를 들어 이미다졸 또는 아민과 같이 염기성일 수 있을 것이다.

<58> 반응 생성물을 제조하기 위하여 사용되는 고무는 올레핀, 디엔 및 니트릴 고무 및 팬던트 반응성 그룹, 특히 카복실 그룹을 갖는 이들의 공중합체 및 삼중합체에서 선택된, 카복실 그룹을 갖는 디엔-니트릴 공중합체가 특히 바람직하다. 특히 바람직한 고무는 카복실 그룹을 갖는 아크릴로니트릴/부타디엔 고무이다. 바람직하게는, 카복실 그룹은 메타크릴산과 같은 삼단량체에 의하여 제공된다. 바람직하게는, 고무는 1중량% 이상, 바람직하게는 2중량% 이상, 더 바람직하게는 2.25중량% 이상 5중량% 이하의 카복실 그룹을 함유한다. 카복실 그룹은 카복실 그룹의 분자량에서 도출된 중량%로 표현된다.

<59> 바람직하게는, 고무의 분자량은 30000 이상, 바람직하게는 100000 이상, 특히 150000 이상이다.

<60> 바람직하게는, 고무는 에폭시 수지에 가용성이거나 최소한 에폭시 수지내에서 매우 팽윤가능하다.

<61> 바람직하게는, 경화성 조성물은 에폭시 수지, 경화제 및 상기 조성물내 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 하여 1-20중량%, 바람직하게는 1-10중량%, 더 바람직하게는 3-5중량%의 고무로 구성된다.

<62> 상기 반응 생성물이 상기 제1 에폭시 성분과 반응된 고무인 본 발명의 바람직한 경화성 조성물에서, 경화성 조성물은 고무 및 상기 제1 에폭시 수지 성분의 총 중량을 기중으로 하여 4.0-8.0중량%, 더 구체적으로는 4.5-7.0중량%의 고무로 구성된다. 이 경우, 상기 반응 생성물은 상기 제1 에폭시 수지 전부를 함유하거나, 이와는 다르게, 상기 반응 생성물은 상기 제1 에폭시 수지의 단지 일부분만을 함유할 수 있을 것이다.

<63> 상기 에폭시 수지의 최소한 일부를 함유하는 고무의 원위치 제조는 얻어지는 경화성 조성물의 점탄성 특성에 대한 상당한 정도의 조절을 가능하게 한다. 점탄성 특성은 고무와 에폭시 수지의 비율을 다양하게 함으로써 변화시킬 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 사용할 수 있는 고무와 에폭시 수지의 비율은 1:1-1:20, 바람직하게는 1:2.5-1:17, 특히 1:2.5-1:16.5이다. 놀랍게도, 고무와 에폭시 수지의 비율을 조금만 변화시켜도 얻어지는 경화성 조성물의 점탄성 특성에 상당한 영향을 미친다.

<64> 경화성 조성물의 점탄성 특성에 대한 측정은 조성물의 유동학적인 특성 또는 탄성율(G')을 측정함으로써 가능하다. 이것은 다음 실시예에서 기술하는 바와 같이 측정한다. 상당한 성형 압력을 사용할 수 없는 응용품에 사용되는 경화성 조성물에서, 경화성 조성물의 최소 G'는 20-200Pa, 바람직하게는 40-160Pa, 더 구체적으로는 80-110Pa 이내로 조절한다.

<65> 본 발명 경화성 조성물은 또한 반응성 그룹을 갖거나 갖지 않는 열기소성 수지; 발연 실리카와 같은 기타 충전제; 예를 들어 유리 용구와 같은 응집제; 폴리테트라플루오로에틸렌; 흑연; 보론 니트레이트; 운모; 탤크; 질석; 핵제; 및 안정제와 같은 기타의 인성 증대제를 또한 함유할 수 있을 것이다. 그러나, 상기의 추가적인 성분은 조성물의 점탄성 특성에 영향을 미치므로 반응 생성물의 조제시 고려하여야 한다.

<66> 바람직하게는, 본 발명은 본 발명 경화성 조성물 및 섬유 보강제로 구성되는 복합 재료를 포함한다. 섬유는 유리, 탄소 또는 유기 중합체와 같은 옥종의 적당한 섬유일 수 있으나, 바람직하게는 탄소 섬유, 특히 흑연 섬유이다. 본 발명에 있어 특히 유용하다고 판명된 흑연 섬유는 Amoco사 제품인 상표명 T650-35, T650-42 및 T300; Toray사 제품인 상표명 T800-HB; Hercules사 제품인 상표명 AS4, AU4, IM8 및 IM7이다.

<67> 섬유는 일반적으로 20㎜ 이하의, 예를 들어 약 6㎜ 이하의 평균 섬유 길이를 갖는 짧은 또는 짧게 자른 섬유일 수 있을 것이다. 이와는 다르게, 바람직하게는, 섬유는 연속적이고 예를 들어 방향없이 배열된 섬유 또는 직물일 수 있을 것인데, 즉 복합 재료는 수지 침투 가공제로 구성된다. 짧거나 및/또는 짧게 자른 섬유 및 연속 섬유를 함께 사용할 수 있을 것이다. 섬유는 크기에 따라 배열하거나 그러지 않을 수도 있을 것이다.

<68> 경화성 조성물내 상기 언급한 기타의 인성 증대제, 충전제, 응집체등의 전무 및 상기 경화성 조성물을 구성하는 흑종의 복합 재료의섬유 보강제는 경화성 조성물 또는 복합 재료가 20부피% 이상의 상기 물질 및/또는 보강 섬유를 함유할 수 있도록 존재하여야 한다. 섬유 및 상기 기타 물질의 %는 경화후 전체 조성물을 기준으로 하여 계산한다.

<69> 본 발명은 또한 예를 들어 경화성 조성물의 경화 온도 이상의 온도에서 가열시킨 롤러에 의하여 또는 오토클레이브 압축 성형에 의하여 열 및 압력을 함께 가하여 라미네이팅시킨 본 발명의 수지 침투 가공제로 구성되는 복합 재료를 포함한다.

<70> 보강 섬유가 연속적이고 방향성이 없을 경우, 얻어지는 다중-가닥 라미네이팅된 복합 재료는 섬유가 실질적으로 서로 평행하게 배합된 이방성이거나 섬유 각층이 대부분의 유사-이방성 라미네이트에서와 같이 편리하게는 45° 의 각도를 배향된 유사-이방성일 수 있을 것이나 가능하게는 예를 들어 30° 또는

60° 또는 90° 이다. 이방성 및 유사-이방성 중간의 배향 및 조합 라미네이트를 사용할 수 있을 것이다. 적당한 라미네이팅된 복합 재료는 4이상, 바람직하게는 8이상의 가닥을 가진다. 가닥 수는 예를 들어 요구되는 강도와 같이 라미네이팅된 복합 재료의 용도에 따라 달라지는데 32이상, 예를 들어 수백개의 가닥을 함유하는 라미네이팅된 복합 재료가 바람직할 수 있을 것이다. 상기 언급한 바와 같이, 박중간에 응집체가 있을 수 있을 것이다.

<71> 수지 침투 충전재가 섬유일 경우, 구조는 유사-이방성 또는 이방성과 유사-이방성의 중간일 수 있을 것이다.

<72> 본 발명은 또한 Hexel사 제품의 Nomax 벌집모양 구조물과 같은 벌집모양 보강 성분의 최소한 한 면, 바람직하게는 양면에 쌓아올린 본 발명의 수지 침투 가공재 및 임의로 수지 침투 가공재 및 벌집모양의 부품 사이의 접착제층으로 구성되는 복합 재료를 포함한다.

<73> 본 발명에서 앞서 정의한 바와 같은 경화성 조성물을 제조하는 방법은 상기 고무, 상기 에폭시 수지 성부의 최소한 일부 및 상기 고무의 반응성 그룹 및 에폭시 그룹 사이의 반응을 촉진할 수 있는 촉매 및 극성 용매의 반응 혼합물(상기 고무, 상기 에폭시 수지 및 상기 촉매는 반응 혼합물의 25-75중량%, 바람직하게는 35-65중량%, 더 구체적으로는 40-50중량%를 구성함)을 얻는 단계, 반응이 일어날 수 있도록 상기 혼합물을 가열시키는 단계, 이렇게 얻어진 혼합물을 실질적으로 주위온도까지 냉각시키는 단계 및 만약 있다면 상기 에폭시 수지 성분들 및 상기 제1 및 제2 경화제의 남은 부분을 상기 혼합물에 가하고 이로부터 실질적으로 용매를 제거시키는 단계로 구성된다.

<74> 바람직하게는, 상기 혼합물은 환류하에 40-80℃의 온도를 가열된다.

<75> 촉매는 바람직하게는 알킬 트리페닐 포스포늄 아이오다이드, 브로마이드 또는 클로라이드로 이루어지는 그룹에서 선택되는데 상기 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소-부틸, n-펜틸 또는 n-데실, 트리페닐 포스핀, 스태너스 옥토에이트, 크로뮴 옥토에이트, 보론 트리플루오라이드, 보론 트리플루오라이드 모노알킬(예를 들어 모노에틸)아민, 특히 에틸 트리페닐 포스포늄 아이오다이드이다.

<76> 연속 섬유로 구성되는 본 발명 복합 재료는 연속 섬유를 경화성 조성물로 미리 함침시킨 후 용매를 제거하여 수지 침투 가공제를 제조하고 상기 수지 침투 가공제를 임의로 님 롤러 사이에서 강화시킴으로써 제조한다.

<77> 본 발명은 이제 동봉되어 있는 도면 및 다음 실시예를 참고로 예시되어질 것이다.

<78> 도1은 다수의 에폭시 수지 시료에 대한 수지 점토를 그래프로 나타낸 것이다.

<79> 도2는 도1에 나타낸 수지를 사용하는 조제물의 수지 점도에 대한 최소 G'를 그래프로 나타낸 것이다.

<80> 도3은 수지 침투 가공재를 제조하기 위하여 사용되는 트럼감기 메카니즘의 대략적인 도면이다.

<81> 도4는 테스트용의 강화된 시료를 제조하는데 사용되는 강화 플라스틱 제법 및 도구의 대략적인 단면적도이다.

<82> 도5는 수지 침투 가공제를 제조하는데 사용되는 장치의 대략적인 도면이다.

<83> 도6은 강화시킨 벌집모양으로-보강시킨 테스트용 시료를 제조하는데 사용되는 쌓아올리기 방법의 대략적인 투시도이다.

<84> 도7은 도6에 나타낸 시료를 제조하는데 사용되는 도구 및 쌓아올리기 방법의 대략적인 횡단면도이다.

실시예

<85> [실시예 1]

<86> 제1 에폭시 수지 성분 - N,N,N'N''-테트라글리시딜디아미노디페닐메탄.

<87> Giba-Geigy사 제품의 MY 9663 76.53pbw

<88> 제2 에폭시 수지 성분 - 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, DER 661

<89> 12.72pbw

<90> 경화제 - 디시아노디아민("DICY") 6.0pbw

<91> 고무 - 아크릴로니트릴/부타디엔/메타크릴산 고무, Nippon Zeon사 제품인 HYCAR 1472, 수평균분자량=50000-53000, 중량평균분자량=156000, Tg=-18℃, 아크릴로니트릴 함량=29%, 부타디엔 함량=67% 및 메타크릴산 함량=4%

<92> pbw값이 여러가지임- 아래 표를 참조하시오

<93> 촉매-에틸 트리페닐 포스포늄 아이오다이드("ETPI") 0.5pbw

<94> 을 사용하여 경화성 조성물을 제조하였다(상기에서 pbw는 중량부임).

<95> a) 고무 및 제1 에폭시 수지 성분 전부(반응 루트 A)

<96> b) 고무 및 제1 에폭시 수지 성분 전부(반응 루트 B)

<97> c) 고무 및 제1 및 제2 에폭시 수지 성분 전부(반응 루트 C)

<98> 를 함유하는 반응 혼합물로부터의 원위치 반응 생성물을 제조한 다음 나머지 성분을 가하여 경화성 조성

물을 제조하였다. 그 방법은

<99> a) 각각의 에폭시 수지 성분(들)을 ETPI 및 고무와 함께 아세톤에 미리 용해시키는 단계;

<100> b) 상기 용액을 교반시키고 환류하에 2시간동안 가열시키는 단계;

<101> c) 상기 용액을 40℃ 미만으로 냉각시킨 다음 만약 있다면 잔류하는 제1 에폭시 수지 성분을 제2 에폭시 수지 성분과 함께 가하고 30분동안 교반시키면서 용해시키는 단계;

<102> d) 상기 혼합물에 DICY를 가하고 추가로 30분동안 교반시키는 단계; 및

<103> e) 상기 용액을 50℃, 10mmHg 미만의 진공 오븐에 30분동안 두어 용매를 제거시키는 단계

<104> 로 구성된다.

<105> 이 방법을 사용하되 반응 루트를 달리 하고 몇몇의 반응 루트 내 고무의 함량을 달리 하면서 경화성 조성물을 제조하였다.

<106> 경화성 조성물 시료의 점탄성 특성을 유동학적으로 측정하였다. Rheometrics Limited사 제품인 RMS 800 유동계를 사용하여 2ml의 시료를 평가하기 위하여 사용된 일반적인 조건은

<107>	플레이트 크기	40mm
<108>	간격	1.6mm
<109>	초기 온도	70℃
<110>	최종 온도	170℃
<111>	가열 속도	2.0℃/min
<112>	신장 속도	10.0%
<113>	진동	10rad/sec
<114>	데이타 포인트	30초마다 1개

<115> 이었다.

<116> 경화성 조성물의 세부사항 및 점탄성 특성은 아래 표1에 나타내었다.

[표 1]

시료	1	2	3	4	5	6	7	8
1/1	A	5	76.53	15.31	5	75	13	130-150
2/1	A	4.75	76.53	16.11	4.76	60	8	130-150
3/1	A	4.25	76.53	18.01	4.28	40	5.5	130-150
4/1	A	4	76.53	19.13	4.04	30	5	130-150
5/1	A	3.75	76.53	20.41	3.79	13	3.1	130-150
6/1	A	3	76.53	25.51	3.06	3.5	1.5	130-150
7/1	B	4.75	12.72	2.68	4.76	200	22	100-140
8/1	C	5	89.25	17.85	5	15	-	140
9/1	C	4.75	89.25	18.79	4.76	6	-	140
10/1	C	4.25	89.25	21	4.28	5	-	140

<118> 칼럼1 반응 루트

<119> 칼럼2 고무 함량-pbw

<120> 칼럼3 고무와 미리 반응한 에폭시 수지 성분의 양-pbw

<121> 칼럼4 칼럼2와 칼럼3의 비율

<122> 칼럼5 고무 함량-ETPI를 제외한 모든 성분을 기준으로 한 %

<123> 칼럼6 최소G' =Pa

<124> 칼럼7 ㄱ-착물 점도-Pa.S

<125> 칼럼8 최소G' 가 얻어지는 온도(℃)

<126> [실시예 2]

<127> 다음 성분 및 조제물, 즉

<128> 제1 에폭시 수지 성분 - N,N,N'N''-테트라글리시딜디아미노디페닐메탄,

<129> Ciba-Geigy사 제품의 MY 9663 63.75pbw

<130> 제2 에폭시 수지 성분 - 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, EPON 291(Shell Chemical Co사 제품의 EPON 1001F 및 EPON 828의 50:50 혼합물)

<131> 12.0pbw

<132> 제1 경화제 - 디시아노디아미드("DICY") 2.5pbw

<133> 제1 경화제 - 4,4'-디아미노디페닐설폰("DDS") 17.0pbw

<134> 고무 - 아크릴로니트릴/부타디엔/메타크릴산 고무, Nippon Zeon사 제품인 HYCAR 1472, 수평균분자량=50000-53000, 중량평균분자량=156000, Tg=-18℃, 아크릴로니트릴 함량=29%, 부타디엔 함량=67% 및 메타크릴산 함량=4%

<135> pbw값이 여러가지임- 아래 표를 참조하시오.

<136> 촉매-에틸 트리페닐 포스포늄 아이오다이드("ETPI") 0.5pbw

<137> 을 사용하여 경화성 조성물을 제조하였다.

<138> a) 고무 및 제1 에폭시 수지 성분 전부(반응 루트 A)

<139> b) 고무 및 제2 에폭시 수지 성분 전부(반응 루트 B)

<140> c) 고무 및 제1 및 제2 에폭시 수지 성분 전부(반응 루트 C)

<141> 를 함유하는 반응 혼합물로부터의 원위치 반응 생성물을 제조한 다음 나머지 성분을 가하여 경화성 조성물을 제조하였다.

<142> 실시예1에 기술한 방법을 사용하여 제1 에폭시 수지 성분의 일부 또는 전부와 고무를 미리 반응시켜 경화성 조성물을 제조하였다(DDS 및 DICY를 단계d에서 가하였음).

<143> 이 방법을 사용하여 고무 함량, 제1 에폭시 수지 성분의 양 및 고무 및 제1 에폭시 수지 성분을 달리하나 그 비를 일정하게 유지시킨 경화성 조성물 시료를 제조하였다.

<144> 상기 경화성 조성물 시료의 점탄성 특성을 실시예1에 기술한 바와 같이 유동학적으로 평가하였다.

<145> 경화성 조성물 시료의 세부사항 및 그 점탄성 특성을 아래의 표2에 나타내었다.

[표 2]

시료	1	2	3	4	5	6	7	8
1/2	4.75	63.75	13.42	4.75	6.9	150	18	100-130
2/2	4.5	63.75	14.17	4.51	6.59	100	8	100-130
3/2	4.25	63.75	15	4.27	6.25	65	-	130-150
4/2	4	63.75	15.94	4.03	5.9	40	2.5	130-150
5/2	3.75	63.75	17	3.79	5.55	22	2	130-150
6/2	3.5	63.75	18.21	3.54	5.2	15	1.5	130-150
7/2	3.25	63.75	19.62	3.3	4.85	8	1	130-150
8/2	3.25	53.63	16.5	3.3	5.71	33	3.5	130-150
9/2	3.25	43.5	13.38	3.3	6.95	62	5	120-140
10/2	3.25	36	11.08	3.3	8.28	120	5	100-130
11/2	3.25	30	9.23	3.3	9.77	180	10	100-130
12/2	3.75	50	13.33	3.3	5.55	90	10	100-130

<147> 칼럼1 고무 함량-pbw

<148> 칼럼2 고무와 미리 반응한 에폭시 수지 성분의 양-pbw

<149> 칼럼3 칼럼1와 칼럼2의 비율

<150> 칼럼4 고무 함량-ETPI를 제외한 모든 성분을 기준으로 한 %

<151> 칼럼5 고무 함량-고무+제1 에폭시 수지 성부의 총량을 기준으로 한 %

<152> 칼럼6 최소G' =Pa

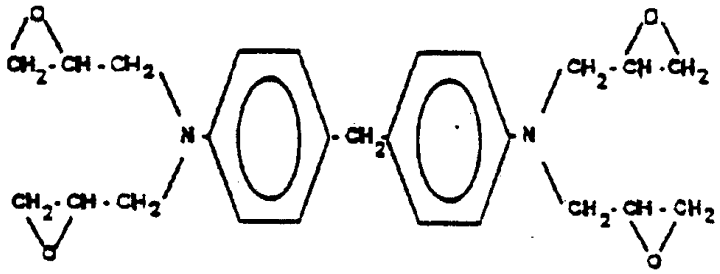
<153> 칼럼7 η-착물 점도-Pa.S

<154> 칼럼8 최소G' 가 얻어지는 온도(℃)

<155> [실시예 3]

<156> 에폭시 수지의 올리고머 함량의 효과를 다음과 같이 조사하였다.

<157> Giba-Geigy사 제품의 여러가지 등급의 MY 에폭시 수지의 점도를 0.5의 전단율을 사용하여 50℃에서 CARIMED 점도계를 사용하여 측정하고 그 결과를 도1에 나타내었다. 에폭시 수지의 점도는 수지내 존재하는 단량체 물질의 올리고머 종, 즉 하기 식의 순수한 글리시딜 메틸렌디아닐린(에폭사이드 당량=125.5)의 올리고머의 양에 직접 공헌할 수 있다. 이것을 고압 액체 크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 확인하였다.



<159> 몇몇의 수지 63.75pbw를 5.0pbw의 NIPOL 1472(분자량=170000) 및 아세톤내 0.5pbw의 ETPI와 반응시킨 다음 45%의 미리 반응한 고체 함량을 갖는 혼합물을 얻었다. 상기 반응 혼합물을 가열하고 2시간동안 환류하에 유지시킨 다음 실온으로 냉각시켰다. 상기 혼합물에 17.0 pbw의 DDS, 2.5pbw의 DICY, 6.0pbw의 EPON 828(Dow Chemicals사 제품의 비스페놀 A를 주로 하는 이관능 에폭시 수지-에폭사이드 당량=344), 6.0pbw의 EPON 1001F(Dow Chemicals사 제품의 비스페놀 A를 주로 하는 이관능 에폭시 수지-에폭사이드 당량=500 : 이것은 분자량이 더 큰 EPON 828의 유사체임) 및 충분한 아세톤을 가하여 50중량%의 고체 함량을 갖는 수지 침투 가공재 용액을 얻었다.

<160> 유동학적인 실험을 위하여 수지 시료를 채취하고 60℃에서 30분동안 진공 오븐에 두어 아세톤을 제거하였다. 시료를 유동학적으로 테스트하여 최소 C' 를 측정하였다.

<161> 이 조사에 의하면, "더 순수한", 즉 올리고머 함량이 낮은 수지MY721이 다른 수지보다, 반응 생성물이 생성된 후에 현저하게 낮은 유동학적인 응답, 즉 최소 G'를 나타냄이 판명되었다. 이 실험을 유사한 수지를 가지고 몇몇의 NIPOL 1472(분자량을 여러가지로 함)의 배취에 대하여 반복하였다. 그 결과를 도2에 플롯하였는데 이것은 높고/낮은 모양을 나타낸다(이것은 분자량의 변화에 기인하는 것임). 도2에서는 수지 점도를 언급하므로 수지를 다음 표3으로부터 확인할 수 있다.

[표 3]

수지	점도(Pa.s)
MY721	4.4
MY9655	9.4
MY9512	11.39
MY9634	15.5
MY9663	19.2

<163> HPLC를 사용하여 몇몇의 수지를 고무와 반응시키기 전후에 조사하였다. 그 결과를 표4에 나타내었다.

<164> 표4에서, 각 열의 숫자는 수지의 여러가지 성분에 대하여 HPLC를 사용하여 얻어진 피크의 면적인데 이것은 존재하는 수지 성분의 양에 비례한다. 예를 들어 68.4 등과 같은 큰 숫자는 존재하는 단량체의 양을 나타내고, 이러한 단량체 열 위의 열들의 숫자는 단량체가 제조되는 출발물질의 나머지에서 도출되는 것이며 상기 단량체 열 아래의 열들의 숫자는 존재하는 올리고머 종에서 유래한다.

<165> 알 수 있는 바와 같이, 각 경우에, 후-반응 올리고머의 양은 전-반응 양과 비교할 때 현저하게 떨어졌다.

[표 4]

MY9663		MY9512		MY721	
예비-반응 전	예비-반응 후	예비-반응 전	예비-반응 후	예비-반응 전	예비-반응 후
0.4	0.2	0.4	0.2	1.7	1.1
2.3	1.9	0.3	0.3	1.8	1.2
68.4	74.9	1.5	1.3	1	1.5
6.2	5.3	75.4	80.1	86.6	89.1
0.4	0.2	6.3	4.7	4	3.4
17.8	14.8	2	0.8	1.1	0.6
3.9	2.5				

<167> [실시예 4]

<168> 실시예3에 기술된 절차를 사용하여 분자량(폴리스티렌 구경측정 커브 및 40℃에서 용매상으로서 테트라하이드로퓨란을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정함)을 달리하는 NIPOL 1472의 중량을 달리하여 제조한 시료에 대하여 최소 G'를 측정하였다. 그 결과를 아래 표5에 나타내었다.

<169> [실시예 5]

<170> 5.0pbw의 고무를 사용하는 것을 제외하고 실시예2에서 사용한 바와 같은 시료 1/5를, 촉매 ETPI를 빼버린 시료 2/5 및 촉매 ETPI를 빼버리고 성분들을 단순히 혼합한 시료 3/5와 함께 제조하였다. 조제물의 유동학적인 특성을 평가하여 표6에 나타내었다.

[표 5]

NIPOL 1472 배취	NIPOL 1472 배취의 분자량	최소G′ (Pa)-4.25pbw	최소G′ (Pa)-5.0pbw	최소G′ (Pa)-5.25pbw
1	155600	55.5	360	515
2	164000	46	130	200
3	170000	9.3	100	202
4	171000	38.5	-	136
5	178000	16	90	183
6	184000	17.5	86.5	136.5
7	185000	12	75	128

[표 6]

시료	최소 G′ (Pa)	η (Pa.s)
1/5	130	13
2/5	2	0.6
3/5	6	1.3

<173> [실시예 6]

<174> 여러가지 조제물을 사용하여 방향성 없는 섬유를 함침시킴으로써 쌓아올려 강화시킨 수지 침투

가공재를 제조하고 기계적인 특성을 측정한 다음 그 결과를 표8에 나타내었다(실시예8에서 얻어진 것으로 편리하게 표8에 다시 나타낸 -75°F(-60℃)에서의 인장결과를 포함함).

<175> 카복실 그룹을 블록킹시키는 방법

<176> 패들 교반기, 온도계, 질소 입구 및 응축기가 장착된 1000ml들이 반응 플라스크에 NIPOL 1472 고무(128.20g, 0.000706mols, 이것은 6.4중량%의 탤크를 포함하는 중량임) 및 950ml의 메틸에틸케톤(MEK)을 충전시켰다. 용액을 다 만든후 NIPOL 1472 고무 용액에 페닐글리시딜에테르(32.00g, 0.2131moles) 및 ETPI(5.36g, 0.0128moles)를 가하였다. 오일 조를 이용하여 반응 온도를 높여 MEK를 온건하게 환류시켰다. 상기 반응 온도를 2시간동안 유지시킨 다음 실온으로 냉각시켰다.

[표 7]

시료	조제물	최소 G′ (Pa)	η (Pa.s)
1/6	시료 1/5(즉 본 발명에 따름)	100	12
2/6	시료 2/5(즉 ETPI 없음)	2	0.7
3/6	시료 3/5(즉 배합시킴)	6	1.5
4/6	혹종의 NIPOL 1472 시료가 존재하지 않는 시료 1/6	*	*
5/6	20%의 카복실 그룹이 블록킹된 NIPOL 1472를 사용한 시료 1/6**	70	8
6/6	40%의 카복실 그룹이 블록킹된 NIPOL 1472를 사용한 시료 1/6**	3	1
7/6	55%의 카복실 그룹이 블록킹된 NIPOL 1472를 사용한 시료 1/6**	2	0.8
8/6	100%의 카복실 그룹이 블록킹된 NIPOL 1472를 사용한 시료 1/6**	2	0.6
9/6	NIPOL 1472 대신 NIPOL DN 300 W 45(Nipon Zeon사 제품:분자량=240000:반응성 관능이 없는 아크릴로니트릴/부타디엔 고무)를 사용한 시료 1/6	0.4	0.2
10/6	50중량%의 NIPOL 1472을 CTBN 1300x13(Nipon Zeon사 제품:분자량=13700:아크릴로니트릴/부타디엔/아크릴산 고무)으로 대체한 시료 1/6	0.1	0.3
11/6	NIPOL 1472 대신 CTBN 1300x13(Nipon Zeon사 제품:분자량=13700:아크릴로니트릴/부타디엔/아크릴산 고무)를 사용한 시료 1/6	0.2	0.2
12/6	NIPOL 1472 대신 E2016(ICI Acrylics사 제품:분자량=13700:0.6중량%의 카복실 그룹을 함유하는 아크릴 중합체)를 사용한 시료 1/6	1	0.35
13/6	NIPOL 1472 대신 E2016(ICI Acrylics사 제품:분자량=13700:20중량%의 카복실 그룹을 함유하는 아크릴 중합체)를 사용한 시료 1/6	2	0.35

<178> * 점도가 극히 낮아 측정할 수 없음

<179> ** 아래의 카복실 그룹의 블록킹 방법을 참고하시오

<180> 반응시, 여러가지 간격을 두고 5ml의 시료를 채취하였다. 이들 시료를 혹종의 반응 정도까지 종의 반응 정도까지 0.01N의 포타슘 하이드록사이드로 적정하였다.

<181> 실온으로 냉각시키자마자 반응 용액을 대형 결정화 접시에 부어 MEK 벌크가 증발되게 하였다. 이렇게 얻은 블록킹된 고무를 프로판-2-올로 걸러 과량의 페닐글리시딜에테르를 제거하였다. 최종적으로 블록킹된 고무를 진공 오븐에서 60℃에서 2시간동안 건조시켰다. 상기 기술한 바와 같은 적정 및 FTIR에 의하여 반응정도(이 경우 100%)를 평가하였다.

<182> 유사한 절차에 의하여 20%, 40% 및 55%의 블록킹된 고무를 얻었다.

<183> 용액을 수지 침투시키기 위한 조제(시료 1/6, 3/6 및 5/6-13/6)

<184> 금속 패들 교반기, 질소 입구 및 응축기가 장착된 700ml들이 반응 플라스크에 250g의 아세톤에 용해시킨 NIPOL 1472(20.00g), ETPI(2.00g) 및 MY9663 (255.00g)을 채웠다. 추가로 80g의 아세톤을 가하여 반응 혼합물의 고체 함량이 45w/w%가 되게 하였다.

<185> 오일 조를 이용하여 반응 플라스크의 온도를 아세톤의 환류온도로 증가시켰다. 이 온도를 2시간 동안 유지시키고 가열 스위치를 꺼 온도를 40℃로 떨어뜨렸다. 이후 Epon 1001F/Epon 828 (50:50) 에폭시 혼합물(48.00g)을 가하였다. DDS (68.00g)와 DICY(10.00g)를 가하였을 때 상기 반응 플라스크의 온도를 실온으로 냉각시켰다.

<186> 추가로 10-15분동안 또는 DDS 전보가 용액이 될 때까지 상기 반응 혼합물 (DICY을 교반시켰다. 최종적으로 추가량의 아세톤을 가하여 측정한 고체 함량은 수지 밀도에 따라 54-60중량%였다.

<187> 용액을 수지 침투시키기 위한 조제(시료 2/6 및 4/6)

<188> 금속 패들 교반기, 질소 입구 및 응축기가 장착된 700ml들이 반응 플라스크에 280g에 아세톤에 용해시킨 NIPOL 1472(20.00g), MY9663(255.00g) 및 EPON 1001F/EPON 828 (50:50) 에폭시 혼합물(48.00g)을 채웠다. 추가로 50.00g의 아세톤을 가하여 반응 혼합물의 고체 함량이 45중량%가 되게 하였다.

<189> 반응 혼합물의 온도를 50℃로 올려 아세톤내 MY9663 및 Epon 에폭시 혼합물의 용해를 도왔다. 용액를 도왔다. 용액을 다 제조한 후, 열을 제거하였다. 이후 DDS(68.00g)와 DICY(10.00g)를 가하였따. DDS 전부가 용액이 될 때까지 상기 반응 혼합물을 실온에서 1/2시간동안 교반시켰다. 아세톤을 가하여 수지 침투를 위하여 요구되는 수지 고체 함량을 얻었다(50-60중량%).

<190> 드럼감기에 의한 무방향성 탄소 섬유 함침

<191> 조제한 수지 용액(1리터)를 드럼감기의 수지 펌프(도3을 참고하시오)에 부었다. 드럼감기 상의 드럼의 온도를 55℃로 하여 용매가 완전히 휘발되게 하였다. 드럼감기 상에서의 각 작동마다 1㎡의 주지 침투 가공재가 제조되었다. 조제한 시료 1/6-13/6 각각에 대하여 두 번 작동시켰다. 다음 공정 조건을 사용하여 수지 침투 가공재 상의 수지 함량이 35-42중량%(중량에 의하여 측정함)가 되게 하였다.

<192> 섬유 Amoco T300(12K)

<193> 드럼 온도 55℃

<194> 드럼 속도 10rpm

<195> 펌프 속도 5.2rpm

<196> 무방향성 복합재료 제작

<197> 수지 침투 가공재로부터 적절한 수의 가닥을 잘라내어 쌓아올렸다.

<198> 가닥 수 및 이의 치수는 실행시킬 테스트의 기계적인 형태에 따라 달리 하였다. 16가닥($[0]_{16}$) 및 6 ×4in(152.4mm ×101.6mm)의 크기를 갖는 테스트 패널은 횡단유연력(TFS), 탄성율(T_g), 쇼트 빔 쉐어(Short Beam Shear;SBS) 및 형태를 요하였다. 인성 측정은 14 ×6in(355.6mm ×152.4mm)의 치수를 갖는 20가닥의 패널($[0]_{20}$)을 필요로 하였다. 각 가닥들은 50℃에서 아이언 세트를 이용하여 실질적으로 다리면서 쌓아올렸다.

<199> 이렇게 쌓아올린 가닥들을 압력 클레이브에 삽입하고 및 도4에 도시된 배열에 따라 백에 집어 넣었다. 본 연구에서 복합 패널은 아래의 개략적인 BMS 8 256 성형 싸이클에 따라 압력클레이브시켰다.

<200> 1. 실온 출발

<201> 2. 2℃/min으로 180℃까지 조사

<202> 3. 180℃에서 120분동안 유지

<203> 4. 2℃/min으로 실온까지 조사

<204> 상기 쌓아올린 가닥들을 강화시키기 위하여 초기에 진공을 가한 다음 방출하여 패널이 빠져나갈 수 있게 하였다. 또한 초기에 45psi(0.31MPa)를 가하여 성형 싸이클 전체에 걸쳐 이 압력을 유지시켰다.

<205> 횡단 유연력은 2mm의 통상적인 두께를 갖는 $[0]_{16}$ 패널로부터 얻은 테스트 표폰을 사용하여 측정하였다. 사용된 표본 크기는 10mm ×70mm였고 이들은 다이아몬드 톱으로 자른 것이었다. 50mm의 지지 스펜을 갖는 표준 3 포인트 벤드 부품을 사용한 Instron 6022 기계를 사용하여 1mm/min의 속도로 테스트하였다. 파괴를 야기하는 스트레스를 기록하였다. 복합 시스템 각각에 대한 최종적인 TFS값을 얻기 위하여 평균 8개의 시료를 취하였다. 방향이 잘못된 섬유를 체크하기 위하여 육안으로 SEM에 의하여 단편의 표면을 조사하였다.

<206> 유연 탄성율은 2mm의 통상적인 두께를 갖는 $[0]_{16}$ 패널로부터 자른 테스트표본을 이용하여 측정하였다. 표본 크기는 140mm ×10mm였다. 100mm의 지지 스펜을 갖는 표준 3 포인트 벤드 모드로 세팅된 Instron 6022 기계를 사용하여 테스트하였으므로 스팬은 50:1의 깊이 비로 주어졌다. 1mm/min의 속도로 테스트하였다. 중간 편향이 표본 두께(약 2mm)와 같을때 손으로 테스트를 중단시켰다. 최종적인 결과로 4개의 평균 표본을 얻었다.

<207> DMTA에 의한 T_g측정 - 2℃/min의 가열 속도로 질소 대기 하에 파워 헤드 PIDMTA상에서 시료를 작동시켰다. 단일한 캔틸레버 방식을 사용하였고 시료를 한쪽에서는 클램핑시키고 다른 한쪽에서는 10Hz의 진동수로 진동시켰다.

<208> 쇼트 빔 쉐어는 3mm의 공칭 두께를 갖는 $[0]_{24}$를 사용하여 가공한 테스트 표본을 사용하여 측정하였다. 사용된 표본 크기는 25mm ×10mm(25mm 방향으로 0^0)였고 이들은 다이아몬드 톱을 사용하여 잘랐다. 15mm의 지지 스팬을 갖는 3 포인트 벤드 모드로 세팅된 Instron 6022 기계를 사용하여 테스트하였으므로 스팬은 5:1의 깊이 비로 주어졌다. 사용된 테스트 속도는 1mm/min였고 최종적인 결과를 얻기 위

하여 평균 8개의 표본을 취하였다. 파괴 모드를 또한 측정하였다.

<209> G_{1c} 테스팅

<210> G_{1c} 테스팅은 10 및 11가닥 사이에 놓인 크랙 스타터(FEP-0.02mm 두께) 3 ×6in(76.2mm × 152.4mm)를 갖는 $[0]_{20}$ 6 ×14in(152.4mm ×101.6mm)인 테스트 패널을 사용하여 측정하였다. 테스트하기 전에 패널을 C-스캐닝시킨 다음 시료를 이중 캔틸레버 빔 테스팅을 위하여 1 ×14의 크기로 잘랐다. 크랙이 FEP 크랙 스타터를 넘는 1in 길이에 도달하도록 표본에 0.05in/min의 크로스헤드 속도를 걸어 표본을 미리 크래킹시켰다. 표본을 0.05in/min의 속도로 테스트하였다. 언급된 결과는 전달 G_{1c}였다.

<211> 형태는 무방향성 패널 $[0]_{16}$을 이용하여 측정하였다. 복합재료에서 작은 시료를 잘라내어 저온 경화 에폭시 수지내에 두었다. 형태 구조를 알아보기 위하여 시료를 "초강산"(각각 부피로 5:5:2의 농축 황산:인산:희석된 물의 혼합물임)내 1중량%의 $KMnO_4$의 용액에서 에칭시켰다. 이 용액에서 시료를 10분동안 에칭시킨 다음 흐르는 물로 30분동안 세척하였다. 시료를 에폭시 수지로 잘라내어 SEM 분석을 위하여 스터브에 부착시켰다. SEM 시료를 분석하기 전에 금으로 피복하였다.

<212> [실시예 7]

<213> 아래 기술한 방법 및 편리하게는 동일한 시료 넘버링을 사용하여 실시예 6에 사용한 흑종의 조제 방법을 반복하였다.

<214> 수지 침투 가공재 용액의 조제

<215> 사용할 고무를 아세톤에 용해시켰다. 고무 용액, MY9663 및 ETPI를 균질하게 될때까지 10분동안 혼합시켰다. 상기 혼합물을 환류(약 57℃)하에 가열시키고 2시간동안 유지시켰다. 환류시 상기 용액은 약 45%의 수지 용액을 가졌다. 2시간의 환류 후 가열 장치를 제거하고 용액에 Epon 828 및 Epon 101F를 즉시 가하였다. 고체 1001F가 용액에 완전히 용해될때까지 이것을 혼합시켰다. 용액을 잘혼합하고 실온에 가깝게 냉각시키면서 DDS 및 DICY를 혼합물에 가하였다. 이 지점에서 0.01중량%의 Aerosil 974(De Gussa제품의 발연 실리카)를 또한 가하여 균질해질때까지 혼합시켰다. 용액에 들어가는 모든 부가물을 아세톤으로 세척하였다. 최종적인 용액은 약 55%의 수지 고체 함량을 가졌다. 이것을 (필요할때) 함침시 조절하였다.

<216> 이 방법을 사용하여 시료 1/6, 3/6 및 5/6-7/6을 제조하였다.

<217> MY9663 수지 및 고무 용액의 환류가 없다는 것을 제외하고 기술한 방법을 사용하여 시료 2/6 및 8/6을 제조하였다. 성분들을 모두 단순히 용기에 가하고 실온에서 혼합시켰다.

<218> 혼합물에 고무를 가하지 않는다는 것을 제외하고 시료 2/6 및 8/6과 유사하게 시료 4/6을 제조하였다. 각 성분의 %량은 고무로부터 손실된 5%를 보상하기 위하여 다음과 같이 다소 변화시켰다; MY9663-66.32; Epon 1001F-6.32; DDS-17.89; DICY-2.63; ETPI-0.53; Aerosil974-0.05

[표 8]

시료	TFS (MPa)	SBS (MPa)	탄성율 (MGa)	T_g(℃)	G_{1c} (Km^{-2})	형태	-75°F 에서의 인장강도
1/6	82.32 (9.20)	56.6 (2.10)	44.90 (0.98)	152.81	0.228 (0.026)	균질함	579.3
2/6	151.90 (6.00)	66.33 (4.40)	70.50 (0.87)	206.52	0.177 (0.019)	2-상의 미세한 미립 물질	533.9
3/6	97.24 (5.23)	87.11 (2.40)	77.00 (0.40)	204.26	0.191 (0.013)	2-상의 비교적 응집성 미립 물질	NA
4/6	90.88 (8.90)	53.66 (7.10)	87.90 (0.62)	187.83	0.371 (0.093)	균질함	498.8
5/6	110.9 (4.90)	107 (6.20)	63.20 (0.57)	201.59	0.329 (0.014)	응집성의 불규칙한 미립물질	586.2
6/6	83.02 (5.20)	50.39 (2.10)	70.40 (0.91)	191.47	0.203 (0.023)	응집성의 불규칙한 미립물질	570.3
7/6	83.23 (6.54)	51.22 (3.10)	69.60 (0.21)	201.52	0.337 (0.033)	응집성의 불규칙한 미립물질	517.4*
8/6	110.8 (6.24)	59.6 (2.40)	81.90 (0.90)	176.19	0.212 (0.046)	큰 미립물질	482.9
9/6	74.71 (0.89)	46.60 (6.80)	58.34 (0.30)	179.36	0.298 (0.056)	응집성의 불규칙한 미립물질	494.7 (80.5)
10/6	84.23 (6.10)	49.77 (3.20)	43.90 (0.90)	174.29	0.694 (0.120)	NA	NA
11/6	103.1 (7.40)	74.21 (0.10)	90.69 (0.57)	181.99	0.236 (0.039)	큰 미립물질	NA
12/6	105.6 (16.9)	77.41 (2.10)	85.80 (0.80)	184.25	0.277 (0.034)	에폭시 수지내에 대한 아크릴 중합체의 불용성으로 인한 심각한 상 분리	NA
13/6	75.2 (3.7)	72.3 (3.10)	80.70 (0.20)	166.16	0.229 (0.044)	에폭시 수지내에 대한 아크릴 중합체의 불용성으로 인한 심각한 상 분리	NA

<220> 표준 편차는 괄호안에 있음

<221> [8] 85% 블록킹된 Hycar 1472를 사용함

<222> [1] 패널은 빈약한 C-스캔 결과를 보임

<223> 섬유 함침

<224> 조제한 시료(2-5 1)를 도5에 대략적으로 나타낸 용액 함침 세미-테그티컬 유니트에 있는 함침조에 넣었다.

<225> 다음 공정 조건을 사용하여 수지 침투 가공재 상에 40%+2%의 최종적인 수치고체 함량을 얻었다.

<226> 섬유 W-322/70C, Amoco T300, 3K, 평직

<227> 넓이 30 인치(762mm)

<228> 라인 속도 18in/min(7.62mm/sec)

<229> 수지 농도 아세톤내 50중량%

<230> 수지 비중 1.000-1.005

<231> 오븐 베이 온도 베이 1 및 2는 60℃로 고정하고 베이 3은 116℃로 고정함

<232> 상기 함침시킨 직물을 테이프 라인으로 옮기고 다음 조건하에 충돌시켰다.

<233> 라인 속도 35in/min(14.8mm/sec)

<234> 첫번째 닙 온도 실온

<235> 첫번째 닙 압력 5psi(0.034MPa)

<236> 고온의 플레이트 온도 88℃

<237> 두번째 닙 온도 88℃

<238> 두번째 입 압력 20psi(0.14MPa)

<239> 수지 침투 가공재로부터 몇가닥 잘라 내어 -75°F(-60℃)에서의 인장 테스트를 위하여 12 × 12in^2(304.8mm ×304.8mm)을 사용하여 $[0.90]_8$을 제조하고 실시예6에서 제조한 테스트 조성물과 유사하게 성형하였다. 이 테스트는 9 인치(228.6mm)의 인장시험편을 사용하여 실행하였는데 즉 1.27/mm/min의 부하 속도에서 표준 테스트 기계 상에서 -75°F(-60℃)로 유지시켰다. 이 테스트의 결과는 상기 표8에서 언급하였다. 알 수 있는 바와 같이 본 발명 조성물은 놀랍게도 본 테스트에서 성능이 양호하고 항공기는 비행시 빈번히 매우 저온에 노출되므로 항공기 산업에 특히 중요하다고 사료되어진다.

<240> 도6에 예시한 바와 같이 쌓기 방법을 통하여 벌집모양의 구조물에 직물을 결합시키는 다공성 패널 또한 제조하였다. 이 패널은 도7에서와 같이 백에 넣어 오토클레이브시켜 강화시켰다. 혹종의 두드러진 공극이 발견되면 패널은 불합격이다. 그 결과를 표9에 나타내었다.

[표 9]

시료	가장자리 결합	뒷면	공구면	합격/불합격
1/6	양호, 몇개의 작은 공극이 있음	목귀-양호 3-가닥 부위-양호 2-가닥 부위-양호	3-가닥 부위-제부에 1개외 중간공극 2-가닥 부위-양호 3-가닥 부위-큰공극	합격
2/6	양호	목귀-몇개의 작은 공극 3-가닥 부위-2개의 큰 공극 2-가닥 부위-2개의 큰 공극	1개+중간공극 6개 2-가닥 부위-불량-반복적인 공극 있음	불합격
4/6	반복적인 공극이 있음	목귀, 3-가닥 및 2-가닥 부분-반복적인 공극이 있음	3-가닥 부위 및 2-가닥 부위-반복적인 공극	불합격
5/6	평균8의 공극	목귀-4개의 공극 3-가닥 부위-양호 2-가닥 부위-4개의 중간 공극	3-가닥 부위-중간공극/큰 공극 8개넘음2-가닥 부위-양호	불합격
6/6	평균2의 공극	목귀-1개의 공극 3-가닥 및 2-가닥 부분-반복적인 공극이 있음	3-가닥 부위-반복적인 공극이 10개를 넘음 2-가닥 부위-중간/작은 공극이 5개를 넘음	불합격
7/6	불량	목귀-불량 3-가닥 및 2-가닥-불량	3-가닥 부위 및 2-가닥 부위 - 불량	불합격
8/6	불량	목귀-양호 3-가닥 부위-2개의 작은 공극 2-가닥 부위-양호	3-가닥 부위 및 2-가닥 부위 - 불량	불합격
9/6	불량	목귀, 3-가닥 및 2-가닥 부위-반복적인 공극 있음	3-가닥 부위-7개의 큰 공극 2-가닥 부위-6개의 작은 공극	불합격

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 3이상, 바람지가하게는 4이상의 에폭시 관능을 가지고, (에폭시 수지를 기준으로 하여) 0.05 중량% 이상의 올리고머 에폭시 종을 가지며, 폴리글리시딜 유도체 또는 방향족 디아민, 방향족 모노프라이머리 아민 및 아미노페놀에서 선택된 하나 이상 화합물의 폴리글리시딜 유도체인 단량체들을 포함하는 하나 이상의 제1에폭시 수지 단량체 성분

(b) 1초과 3이항의 에폭시 관능을 가지는 단량체를 포함하는 하나 이상의 제2 에폭시 수지 단량체 성분

을 포함하는 에폭시 수지, 하나 이상의 상기 에폭시 수지용 경화제 및 1중량% 이상의 반응성 그룹을 가지고 반응 혼합물내에 의하여 팽윤하거나 이에 가용성인 고체 고무와의 예비-반응으로 인하여 제자리에서 생성되는 반응 생성물(고무내 제1 에폭시 수지와 에폭시 수지의 중량비는 1:1-1:20임)을 포함하는 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 에폭시 수지 성분이 방향족 디아민, 방향족 모노프라이머리 아민, 아미노페놀, 다가 페놀, 다가 알콜, 폴리카복실산 중 하나 이상의 글리시딜 유도체로 구성되는 경화성 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제1 에폭시 수지 성분이 N,N,N'N''-테트라글리시딜 디아미노 디페닐메탄, N,N,N'N''-테트라글리시딜-비스(4-아미노페닐)-디이소프로필벤젠, N,N,N'N''-테트라글리시딜-비스(4-아미노-3,5-디메틸페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, 페놀 노볼락 수지의 글리시딜 에테르, 비스페놀 A 노볼락 수지의 글리시딜 에테르로 이루어지는 그룹에서 선택되고, 바람직하게는 N,N,N'N''-테트라글리시딜 디아미노 디페닐메탄인 경화성 조성물.

청구항 4

제1항, 제2항 및 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 최소한 제1 및 제2 경화제를 사용하며 상기 제1 경화제가 3,3'- 및 4,4'- 디아미노디페닐설폰, 메틸렌디아닐린, 비스(4-아미노-3,5-디메틸페닐)-1,4-디이소프로필벤젠 및 비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠으로 이루어지는 그룹에서 선택되고, 바람직하게는 4,4'-디아미노디페닐설폰인 경화성 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제2 경화제가 디시아노디아미드, 4-클로로페닐-N,N-디메틸-우레아, 3,4-디클로로페닐-N,N-디메틸-우레아 및 보론 트리플루오라이드 모노메틸로 이루어지는 그룹에서 선택되고, 바람직하게는 디시아노아미드인 경화성 조성물.

청구항 6

제1항, 제2항, 제3항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 고무가 올레핀, 디엔 및 니트릴 고무 및 팬던트 반응성 그룹을 갖는 이의 공중합체 및 삼중합체로 이루어지는 그룹에서 선택되는 경화성 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 반응성 그룹이 카복실 그룹이고 메타크릴산 삼단량체에 의하여 제공되는 경화성 조성물.

청구항 8

제1항, 제2항, 제3항, 제4항, 제5항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 섬유 보강재를 추가로 포함하는 경화성 조성물.

청구항 9

제1항, 제2항, 제3항, 제4항, 제5항, 제6항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서의 경화성 조성물 및 연속 섬유 보강재로 구성되는 수지 침투 가공재.

청구항 10

제9항의 하나 이상의 수지 침투 가공재로 구성되는 복합재료.

청구항 11

제1항, 제2항, 제3항, 제4항, 제5항, 제6항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항의 경화성 조성물 또는 제9항의 수지 침투 가공재 또는 제10항의 복합 재료로 구성되는 조형품으로서 경화된 매트릭스의 형태가 균질하거나 미립상이고 고무가 5μ미만, 더 구체적으로는 1μ이하의 평균 크기를 갖는 입자로 존재하는 조형품.

청구항 12

상기 고무, 상기 에폭시 수지 성부의 최소한 일부 및 상기 고무의 반응성 그룹 및 에폭시 그룹

사이의 반응을 촉진할 수 있는 촉매 및 극성 용매의 반응 혼합물(상기 고무, 상기 에폭시 수지 성분 또는 성분들 및 상기 촉매는 반응 혼합물의 25-75중량%를 구성함)을 얻는 단계, 반응이 일어날 수 있도록 상기 혼합물을 가열시키는 단계, 이렇게 얻어진 혼합물을 실질적으로 주위온도까지 냉각시키는 단계 및 만약 있다면 상기 에폭시 수지 성분들 및 상기 제1 및 제2 경화제의 남은 부분을 상기 혼합물에 가하고 이로부터 실질적으로 용매를 제거시키는 단계로 구성되는 제1항, 제2항, 제3항, 제4항, 제5항, 제6항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 경화성 조성물을 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 혼합물이 바람직하게는 환류하에 40-80℃의 온도로 가열되는 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 촉매가 알킬 트리페닐 포스포늄 아이오다이드, 브로마이드 또는 클로라이드(여기서 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소-부틸, n-펜틸 또는 n-데실임), 트리페닐 포스핀, 스태너스 옥토에이트, 보론 트리플루오라이드로 이루어지는 그룹에서 선택되고, 특히 에틸 트리페닐 포스포늄 아이오다이드인 방법.

요약

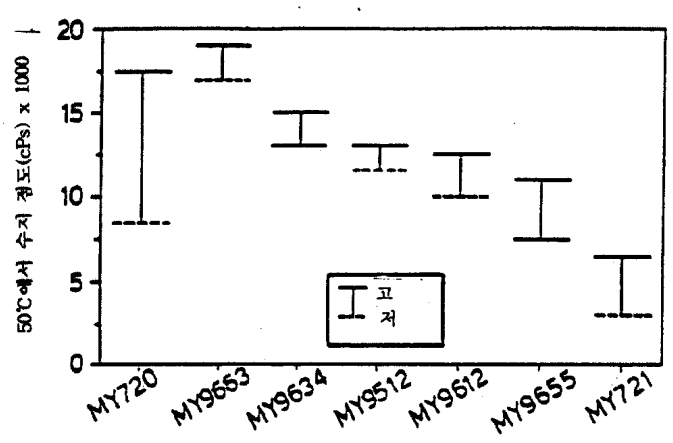
본 발명은 올리고머 에폭시 종을 함유하는 에폭시 수지 및 고체 고무 및 에폭시 수지의 방응 생성물을 함유하는 고무로 인성을 증대시킨 경화성 조성물에 관한다. 수지는 2개의 에폭시 수지 단량체 성부을 가지는데 하나는 3이상의 에폭시 수지 관능가를 갖고 다른 하나는 1이상 3이하의 에폭시 관능가를 가진다. 수지는 바람직하게는 2개의 경화제를 함께 사용하는데 에폭시 그룹과 반응하여 하이드록실 및 에폭시 그룹 사이의 반응을 촉진시킬 수 있는 것이고 다른 하나는 에폭시 그룹과 반응할 수 있는 것이다. 고체 고무는 반응성 그룹을 가지며 반응 생성물이 생성되는 반응 혼합물에 가용성이거나 이로 인하여 팽윤가능하다. 반응 생성물은 조성물내에서 원위치 생성된다.

대표도

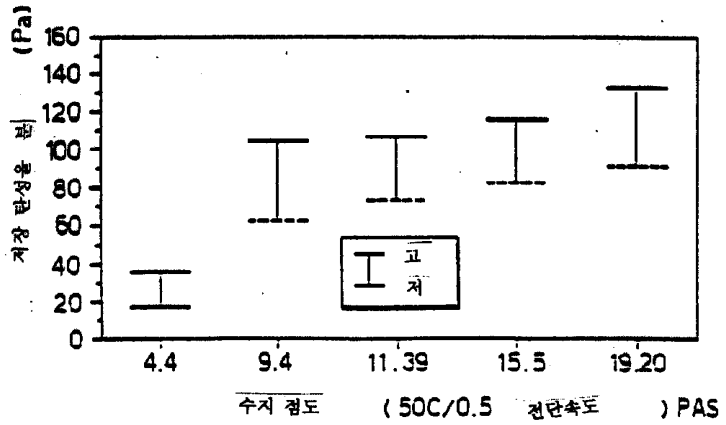
도1

도면

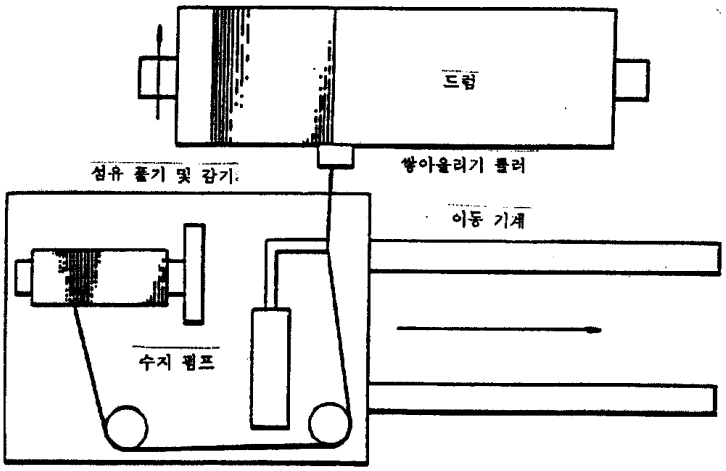
도면1



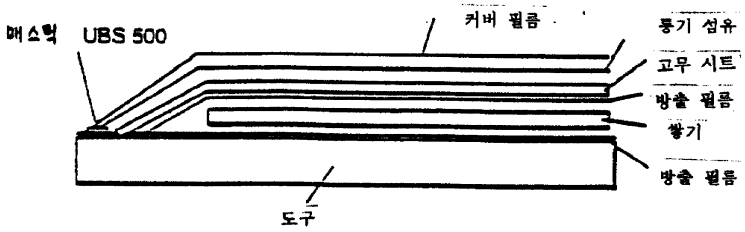
도면2



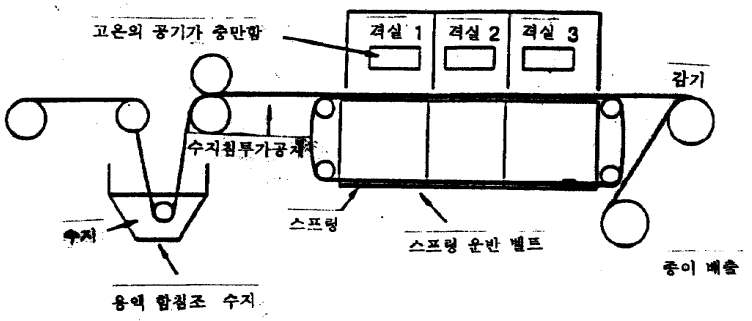
도면3



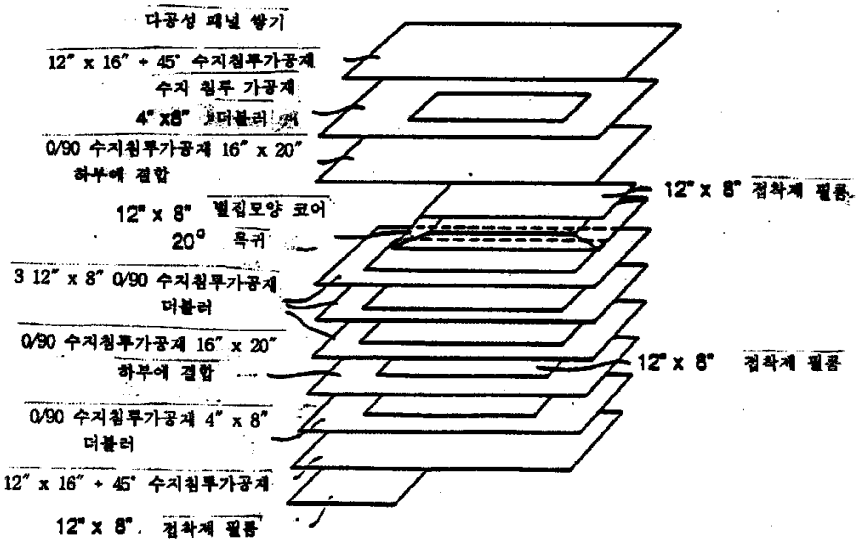
도면4



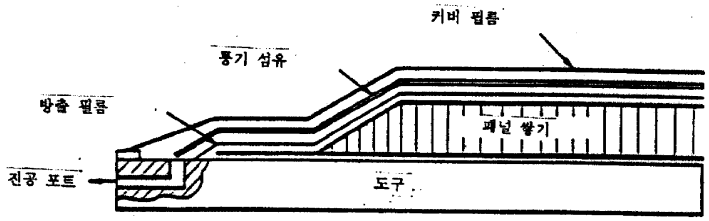
도면5



도면6


다공성 패널 쌓기
12" x 16" + 45° 수지침투가공재
수지 침투 가공재
4" x8" 더블러
0/90 수지침투가공재 16" x 20"
하부에 결합
12" x 8" 벌집모양 코어
20° 흑귀
3 12" x 8" 0/90 수지침투가공재
더블러
0/90 수지침투가공재 16" x 20"
하부에 결합
0/90 수지침투가공재 4" x 8"
더블러
12" x 16" + 45° 수지침투가공재
12" x 8" 접착제 필름
12" x 8" 접착제 필름
12" x 8" 접착제 필름

도면7


키비 필름
통기 섬유
방출 필름
패널 쌓기
진공 포트
도구