(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0062034
(43) 공개일자 2021년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/22 (2006.01) *C08G 59/24* (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01) *C08G 59/68* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C08L 81/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 59/226 (2013.01)
C08G 59/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7010899
(22) 출원일자(국제) 2019년09월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년04월13일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2019/001051
(87) 국제공개번호 WO 2020/058765
국제공개일자 2020년03월26일
(30) 우선권주장
62/734,541 2018년09월21일 미국(US)
62/897,633 2019년09월09일 미국(US)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
탄툰 스웨진
미국 워싱턴주 98446 타코마 50번가 이스트 19002 도레이 컴포지트 머티리얼스 아메리카 인코포레이티드 내
휴스 조나단
미국 워싱턴주 98446 타코마 50번가 이스트 19002 도레이 컴포지트 머티리얼스 아메리카 인코포레이티드 내
아라이 노부유키
미국 워싱턴주 98446 타코마 50번가 이스트 19002 도레이 컴포지트 머티리얼스 아메리카 인코포레이티드 내
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **에폭시 수지 조성물, 프리프레그 및 섬유 강화 복합재료**

(57) 요 약

본 발명은 하기 구성 성분(A), (B) 및 (C)을 함유하는 섬유 강화 복합재료를 위한 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 성분(A)은 적어도 하나의 폴리나프탈렌계 에폭시 수지를 함유하고, 성분(B)은 적어도 하나의 지환식 에폭시 수지 및/또는 디비닐아렌 디에폭시드 수지를 함유하고, 또한 성분(C)은 적어도 하나의 아민 경화제를 함유한다. 특정 유형의 에폭시 수지와 경화제의 특정 조합을 함유하는 이 에폭시 수지 조성물은 극한 환경 조건하에서 높은 내열성 및 높은 굴곡 탄성률을 제공한다. 보다 구체적으로는, 에폭시 수지 조성물에 의해 제조된 경화된 수지는 항공기 부품, 우주선 부품, 자동차 부품, 인공위성 부품, 공업용 부품 등에 유용한 섬유 강화 복합재료의 제조에 적합한 균형잡힌 기계적 특성을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08G 59/245 (2013.01)
C08G 59/5033 (2013.01)
C08G 59/504 (2013.01)
C08G 59/687 (2013.01)
C08J 5/04 (2021.05)
C08J 5/24 (2021.05)
C08L 63/00 (2013.01)
C08L 81/06 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

성분(A), 성분(B) 및 성분(C)을 포함하고, 경화된 경우 적어도 205℃의 습윤 Tg 및 적어도 2.3GPa의 열/습윤 굴곡 탄성률을 갖는 섬유 강화 복합재료를 위한 에폭시 수지 조성물로서:

상기 성분(A)은 적어도 하나의 폴리나프탈렌계 에폭시 수지를 포함하고;

상기 성분(B)은 25℃에서의 점도가 1Pa.s 미만인 적어도 하나의 액상 에폭시 수지를 포함하고; 또한

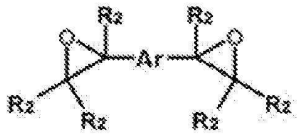
상기 성분(C)은 적어도 하나의 아민 경화제를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 성분(B)은 (B1) 에폭시 수지 조성물 중의 전체 에폭시 수지의 최대 15PHR의 양으로 존재하는, 일반식(I)으로 표시되는 적어도 하나의 지환식 에폭시 수지, 또는 (B2) 에폭시 수지 조성물 중의 전체 에폭시 수지의 최대 40PHR의 양으로 존재하는, 일반식(II)으로 표시되는 적어도 하나의 디비닐아렌 디옥시드 중 적어도 하나를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

일반식 (I)



일반식 (II)

[식 중, n은 0 또는 1의 정수이고; A는 각각 독립적으로 탄소원자 4~8개의 시클로알킬기 및 시클로알케닐기로 이루어진 군에서 선택되는 지환식기이고; X는 각각 독립적으로 수소원자, 및 지환식기의 인접한 탄소원자와 결합하여 에폭시기를 형성하는 산소원자로 이루어진 군에서 선택되고; Y는 존재하는 경우 직접결합, $-SO_2-$, -C(=O)O-, -C(=O)-, -O-, -C(=O)NH-, C_1~C_6 알킬기, C_1~C_6 알콕실기, 시클로알킬기 및 아릴옥실기로 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 이들 기는 필요에 따라 개별적으로 사용되거나 또는 상이한 기가 필요에 따라 조합되어 Y로서 사용되고; R_1은 각각 독립적으로 수소원자, 글리시딜기, 글리시딜에테르기, 글리시딜에스테르기, 및 A기 중 적어도 하나에 직접 결합된 탄소원자 4~7개의 시클로알킬기에서 선택되고; Ar은 아릴기로 이루어진 군에서 선택되고; 또한 R_2는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 아랄킬기로 이루어진 군에서 선택되고, 단 일반식(I)으로 표시되는 지환식 에폭시 수지는 1분자당 적어도 2개의 에폭시기를 함유한다.]

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 성분(B)은 일반식(I)으로 표시되는 적어도 하나의 지환식 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 성분(B)은 일반식(II)으로 표시되는 적어도 하나의 디비닐아렌 디옥시드를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 성분(B)은 디비닐벤젠 디옥시드, 디비닐나프탈렌 디옥시드, 디비닐비페닐 디옥시드, 디비닐디페닐에테르 디옥시드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 디비닐아렌 디옥시드를 포함하는 에폭시

수지 조성물.

청구항 6

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(B1) 및 성분(B2)은 성분(B1):성분(B2)의 비율을 전체 에폭시 수지의 0:40～15:0PHR로 제공하는데 유효한 양으로 존재하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(B1)은 전체 에폭시 수지의 3～15PHR의 양으로 존재하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(B2)은 전체 에폭시 수지의 3～40PHR의 양으로 존재하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(A)은 전체 에폭시 수지의 20～60PHR의 양으로 존재하는, 150g/eq를 초과하는 EEW를 갖는 적어도 하나의 폴리나프탈렌계 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(C)은 적어도 하나의 방향족 폴리아민을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 성분(C)은 AEW/EEW 비율을 0.4～1.0로 제공하는 양으로 존재하는 적어도 하나의 디아미노디페닐술폰으로 이루어진 에폭시 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

성분(D) 및 성분(E)을 더 포함하고,

상기 성분(D)은 적어도 하나의 잠재성 산 촉매를 포함하고; 또한

상기 성분(E)은 일반식(1)에 따른 지환식 에폭시 수지 또는 일반식(II)에 따른 디비닐렌아렌 디옥시드가 아닌, 1분자당 적어도 2개의 에폭시기를 함유하는 적어도 하나의 글리시딜에테르 에폭시 수지 또는 글리시딜아민 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 13

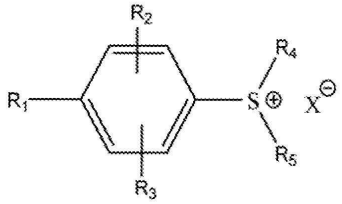
제 12 항에 있어서,

상기 성분(D)은 적어도 하나의 오늄염 촉매를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 14

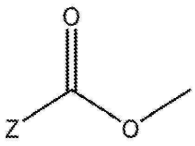
제 12 항에 있어서,

상기 성분(D)은 일반식(III)으로 표시되는 적어도 하나의 오늄염 촉매를 포함하는 에폭시 수지 조성물.



일반식 (III)

[식 중, R_1은 수소원자, 히드록실기, 알콕실기, 또는 일반식(IV)으로 표시되는 기를 나타낸다:



일반식 (IV)

식 중, Z는 알킬기, 알콕실기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타내고, 이들 모두는 하나 이상의 치환기를 가질 수 있고, R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자 또는 알킬기를 나타내고, R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들 각각은 하나 이상의 치환기를 가질 수 있고, 또한 X^-는 SbF_6^-, PF_6^-, AsF_6^- 또는 BF_4^-를 나타낸다.]

청구항 15

제 12 항에 있어서,

에폭시 수지 조성물은 상기 성분(D)을 에폭시 수지 조성물 중의 전체 에폭시 수지의 0.1~5PHR인 양으로 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

에폭시 수지 조성물은 상기 성분(E)을 에폭시 수지 조성물 중의 전체 에폭시 수지의 최대 70PHR인 양으로 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 열가소성 수지를 추가로 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 열가소성 수지는 폴리에테르술폰을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 19

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

에폭시 수지 조성물은 경화된 경우 3.3중량% 미만의 수분 흡수율을 갖는 에폭시 수지 조성물.

청구항 20

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물이 함침된 탄소섬유를 포함하는 프리프레그.

청구항 21

제 20 항에 기재된 프리프레그를 경화시킴으로써 얻어지는 탄소섬유 강화 복합재료.

청구항 22

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물 및 탄소섬유를 포함하는 혼합물을 경화시킴으로써 얻어지는 수지 경화물을 포함하는 탄소섬유 강화 복합재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] (관련 출원에 대한 상호 참조)

[0002] 본 출원은 2018년 9월 21일에 출원된 미국 가출원번호 62/734,541호 및 2019년 9월 9일에 출원된 미국 가출원번호 62/897,633호에 대한 우선권을 주장하며, 이들 각각의 개시 내용은 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 본 출원은 항공우주 용도, 스포츠 용도 및 일반적 산업 용도에 매우 적합한 섬유 강화 복합재료를 위한 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

배 경 기 술

[0004] 강화 섬유 및 매트릭스 수지를 포함하는 섬유 강화 복합(FRC; fiber-reinforced Composite) 재료는 경량이면서 강도 및 강성 등의 기계적 특성이 우수하므로, 항공기 부재, 우주선 부재, 자동차 부재, 철도 차량 부재, 선박 부재, 스포츠 기구 부재, 및 랩탑용 컴퓨터 하우징과 같은 전자장치 부재로서 널리 사용된다.

[0005] 열경화성 수지 또는 열가소성 수지는 섬유 강화 복합재료용의 매트릭스 수지로서 사용되지만, 그 가공 용이성으로 인하여 열경화성 수지가 주로 사용된다. 이들 중에서, 높은 내열성, 높은 탄성률, 상대적 인성, 낮은 경화 수축률, 및 높은 내화학약품성과 같은 우수한 특성을 제공하는 에폭시 수지가 가장 많이 사용된다. 에폭시 수지 경화제로서, 아민, 폴리아민, 무수물, 이미다졸 유도체 등이 사용된다. 폴리아민은 그 우수한 결합 특성 및 우수한 성능 때문에 긴 사용의 역사를 가지며, 따라서 섬유 강화 복합재료를 위한 에폭시 수지 조성물을 위한 경화제로서 널리 사용되어 왔다. 강화 섬유는 직물 또는 연속 필라멘트의 형태일 수 있다. 이들 섬유 강화 복합재료는 필라멘트 권취 방법, 프리프레그 적층 방법, 성형 방법, 펄트루젼 방법 등을 사용하여 제조될 수 있다. 이들 방법 중에서, 고성능의 복합재료를 얻기 위해 프리프레그 적층 방법이 주로 사용된다. 프리프레그 적층은 열경화성 수지 조성물을 강화 섬유에 함침함으로써 제조된 프리프레그(들)를 형성 및 적층한 후, 열경화성 수지 조성물을 가열 및 가압을 통해 경화시켜서 섬유 강화 복합재료를 얻는 방법이다.

[0006] 섬유 강화 조성물이 프리프레그에 사용됨에 따라, 상기 재료의 성능이 기계적 특성, 내화학약품성 및 내열성, 열안정성, 취급 및 가공성 등의 관점에서 측정된다. 기계적 특성은 강화 섬유와 매트릭스 수지 양방에 의존한다. 중요한 설계 특성은 인장 강도 및 인장 탄성률, 압축 강도 및 압축 탄성률, 내충격성, 손상 허용성 및 인성을 포함한다. 일반적으로, 섬유 강화 복합재료는 그 특성의 대부분을 좌우하는 약 55중량%의 강화 섬유로 구성되며, 반면에 매트릭스 수지는 압축 강도 및 횡단 인장 특성에 가장 큰 영향을 미친다. 기존의 섬유 강화 복합재료는 높은 강도 및 인성을 제공할 목적에서의 사용에 적합하지만, 다른 환경 조건, 보다 구체적으로는 120℃ 를 초과하는 사용 온도 하에서 훨씬 더 높은 수준의 압축 강도를 갖는 재료에 대한 요구가 계속되고 있다.

[0007] 고성능 복합재에 있어서의 최첨단 에폭시 매트릭스 수지 시스템은 일반적으로 N,N,N',N'-테트라글리시딜 4,4'-디아미노디페닐메탄과 4,4'-디아미노디페닐술폰을 기초로 하고, 이들의 조합은 높은 인장 강도와 압축 탄성률을 생성한다. 그러나, 이러한 유형의 에폭시 수지 복합재는 수분 흡수량이 많아서, 특히 120℃를 초과하는 온도에서 시험시 열/습윤 특성이 손상된다.

[0008] 디시클로펜타디엔계 에폭시 수지, 나프탈렌계 에폭시 수지, 및 일부 페놀노볼락 에폭시 수지와 같은 에폭시 수

지는 수분 흡수율을 효과적으로 저감시킬 수 있다. 미국 특허 제 5312878호에 개시된 바와 같이, 경화제로서 디시클로펜타디엔 변성 페놀과 함께 나프탈렌계 에폭시 수지를 사용하는 에폭시 수지 시스템은 높은 내열성, 낮은 수분 흡수율 및 양호한 접착성을 제공한다. 부가적으로, 일본특허공개 JPH 10330513호 및 WO 2017038880에 개시된 바와 같이, 디시클로펜타디엔계 에폭시 수지 또는 나프탈렌계 에폭시 수지를 각각 아민 경화제와 함께 사용하는 에폭시 수지 조성물은 우수한 내수성, 우수한 드레이프성/성형성 및 높은 열/습윤 성능을 제공한다. 그러나, 이들 에폭시 수지 조성물의 섬유 강화 복합 성능은 120℃를 초과하는 온도에서 시험된 열/습윤 조건 하에서 기계적 특성의 대폭 감소가 나타났다.

[0009] 분자당 2개를 초과하는 에폭시 관능기를 함유하는 고형 에폭시 수지의 사용은 높은 수준의 내열성을 제공하지만, 이러한 제제는 더 높은 점도를 가져서 가공하기 어렵다. 따라서, 액상 에폭시 수지는 가공 점도를 조절하는데 사용되어 왔다. 미국 특허공개 US20030064228 및 WO2017033056에 개시되 바와 같이, 아민 경화제와 함께 지환식 에폭시를 사용하는 에폭시 수지 조성물은 우수한 고저항 및 열/습윤 성능을 제공하고, 수지 전사 성형에 적합한 점도를 갖는다. 그러나, 이들 에폭시 수지 조성물은 120℃를 초과하는 온도에서 시험된 열/습윤 성능을 대폭으로 감소시키는 액상 에폭시 수지를 대량 포함한다. 부가적으로, 강성의 가교 구조의 형성은 굴곡 신도(flexural elongation)에 악영향을 미쳐서, 파괴 인성에 있어서 불리하다. 미국특허 US 9617413호에 개시된 더욱 개발에 있어서, 아민 경화제와 함께 디비닐아렌 디옥시드 에폭시 수지 및 고체 노볼락 에폭시 수지를 이용한 에폭시 수지 조성물은 높은 내열성, 높은 탄화율, 및 우수한 내용매성을 제공한다. 그러나, 이들 에폭시 수지 조성물의 섬유 강화 복합물의 성능도 또한 120℃를 초과하는 온도에서 시험된 열/습윤 조건 하에서 기계적 특성의 대폭 감소가 나타났다.

발명의 내용

[0010] 따라서, 본 발명은 경화된 경우 수지 탄성률, 굴곡 강도 및 내열성에 대해서 균형잡힌 특성을 갖는 에폭시 수지 조성물을 제공하고자 한다. 다른 목적은 120℃ 초과, 특히 150℃ 초과 온도에서 시험된 열/습윤 조건 하에서의 성능이 우수한 섬유 강화 복합재료를 제공하는 것이다. 또한, 강화 섬유의 함침에 사용하기에 적합한 섬유 강화 복합재료를 위한 에폭시 수지 조성물을 제공하며; 보다 구체적으로는, 본 발명은 가열하여 얻어진 경화재가 높은 수준의 내열성을 가져서 항공기 부품 등으로서 사용하기에 적합한 섬유 강화 복합재료를 위한 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

[0011] 상술한 문제를 고려하여 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 섬유 강화 복합재료 용도에 있어서, 적어도 하나의 폴리나프탈렌계 에폭시 수지, 25℃에서의 점도가 1Pa.s 미만인 하나 이상의 액상 에폭시 수지(특히, 적어도 하나의 지환식 에폭시 수지 및/또는 적어도 하나의 디비닐아렌 디옥시드 에폭시 수지), 및 적어도 하나의 아민 경화제를 혼합함으로써 형성된 에폭시 수지 조성물을 사용함으로써 상술한 문제가 해결되는 것을 발견했다.

[0012] 본 발명은 다음의 구성 성분(A), (B), (C), (D) 및 (E)를 포함하거나, 주성분으로 하거나, 이루어지는 섬유 강화 복합재료를 위한 에폭시 수지 조성물에 관한 것이고, 여기서 성분(D) 및 (E)는 필요에 따른다:

[0013] (A) 적어도 하나의 폴리나프탈렌계 에폭시 수지;

[0014] (B) 25℃에서의 점도가 1Pa.s 미만인 적어도 하나의 액상 에폭시 수지;

[0015] (C) 적어도 하나의 아민 경화제;

[0016] (D) 필요에 따라, 적어도 하나의 오늄염 촉매; 및

[0017] (E) 필요에 따라, 분자당 2개 이상의 에폭시기를 갖는 적어도 하나의 글리시 딜에테르 에폭시 수지 또는 글리시 딜아민 에폭시 수지.

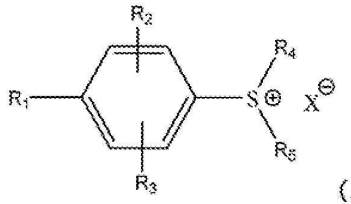
[0018] 일 실시형태에 있어서, 에폭시 수지 조성물의 성분(A)은 분자당 2개 이상의 에폭시 관능기(에폭시기)를 갖는 분자당 2개 이상의 나프탈렌 부위를 함유하는 적어도 하나의 에폭시 수지(본원에서 "폴리나프탈렌계 에폭시 수지"라고 칭함)를 포함한다. 일 실시형태에 있어서, 폴리나프탈렌계 에폭시 수지의 양은 에폭시 수지 조성물 중의 전체 에폭시 수지의 20~60PHR(수지 백분율)일 수 있다.

[0019] 일 실시형태에 있어서, 에폭시 수지 조성물의 성분(B)은 분자당 2개 이상의 에폭시 관능기를 갖는 적어도 하나의 지환식 에폭시 수지를 포함한다. 다른 실시형태에 있어서, 성분(B)은 분자당 2개 이상의 에폭시 관능기를 함유하는 적어도 하나의 디비닐아렌 디옥시드를 포함한다.

[0020] 일 실시형태에 있어서, 에폭시 수지 조성물의 성분(C)은 디아미노디페닐술폰과 같은 적어도 하나의 방향족 폴리

아민을 포함한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "방향족 폴리아민"이란 적어도 하나의 방향족 부위(예를 들면 벤젠환) 및 1급 또는 2급 아미노기인 2개 이상의 아미노기를 함유하는 화합물을 의미한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "방향족 아민"이란 적어도 하나의 방향족 부위(예를 들면 벤젠환), 및 1급 또는 2급 아미노기인 적어도 하나의 아미노기를 함유하는 화합물을 의미한다.

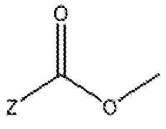
[0021] 일부 실시형태에 있어서, 에폭시 수지 조성물의 필요에 따른 성분(D)은 적어도 하나의 오늄염 촉매를 포함할 수 있다. 오늄염 촉매는 일반식(III)으로 표시될 수 있다:



(III)

[0022]

[0023] 식 중, R_1은 수소원자, 히드록실기, 알콕실기, 또는 일반식(IV)으로 표시되는 기를 나타낸다:



(IV)

[0024]

[0025] 식 중, Z는 알킬기, 알콕실기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타내고, 이들 모두는 하나 이상의 치환기를 가질 수 있고, R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자 또는 알킬기를 나타내고, R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들 각각은 하나 이상의 치환기를 가질 수 있고, 또한 X^-는 SbF_6^-, PF_6^-, AsF_6^- 또는 BF_4^-를 나타낸다.

[0026] 일부 실시형태에 있어서, 에폭시 수지 조성물의 필요에 따른 성분(E)은 적어도 하나의 글리시딜에테르 에폭시 수지 또는 글리시딜아민 에폭시 수지(성분(A) 또는 (B)에 상응하지 않음, 즉 1분자당 적어도 2개 이상의 에폭시 관능기를 갖는 25℃에서의 점도가 1Pa.s 미만인 폴리나프탈렌계 에폭시 수지 또는 액상 에폭시 수지가 아님)를 포함할 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 에폭시 수지 조성물은 폴리에테르술폰과 같은 적어도 하나의 열가소성 수지를 추가로 포함할 수 있다.

[0027] 따라서, 본 발명은 경화된 경우 수지 탄성률, 굴곡 강도 및 내열성 사이에서 균형잡힌 특성을 갖는 에폭시 수지 조성물을 제공하고자 한다. 종래기술에 기재된 에폭시 수지 조성물을 능가하는 또 다른 이점은 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 사용하여 제조된 섬유 강화 복합재료는 120℃를 초과하는 온도에서 시험된 열/습윤 조건 하에서 우수한 성능을 갖는다는 것이다. 놀랍게도, 소량의 지환식 에폭시 수지 및/또는 디비닐아렌 디옥시드 에폭시 수지 또는 25℃에서의 점도가 1Pa.s 미만인 다른 액상 에폭시 수지를, 1분자당 적어도 2개의 나프탈렌 부위 및 1분자당 적어도 2개의 글리시딜에테르기를 갖는 폴리나프탈렌계 에폭시 수지 및 아민 경화제(특히 방향족 폴리아민 경화제)와 조합함으로써, 경화된 경우 우수한 내열성, 굴곡 탄성률, 굴곡 강도 및 낮은 수분 흡수율을 나타내는 에폭시 수지 조성물이 제공된다는 것을 발견했다. 일부 실시형태에 있어서, 촉매 및 글리시딜아민 에폭시 수지 및/또는 글리시딜에테르 에폭시 수지는 에폭시 수지 조성물의 경화를 촉진하고, 또한 취급성을 개선시키는데 사용될 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명은 상술한 실시형태 중 어느 하나에 따른 에폭시 수지 조성물이 함침된 탄소섬유를 포함하는 프리프레그, 및 이러한 프리프레그를 경화시켜 얻어진 탄소섬유 강화 복합재료를 제공한다. 본 발명의 또 다른 실시형태는 상술한 실시형태 중 어느 하나에 따른 에폭시 수지 조성물로 구성된 혼합물 및 탄소섬유를 경화시켜 얻어지는 수지 경화물을 포함하는 탄소섬유 강화 복합재료를 제공한다. 이 에폭시 수지 조성물은 섬유 강화 복합재료의 성형에 유용하다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 가열함으로써 얻어지는 경화재가 높은 수준의 내열성 및 강도 특성을 갖는 섬유 강화 복합재료를 위한 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것을 가능하게 할 수 있다. 본 발명의 분야에 있어서, 높은 수준의 내열성을 갖는 재료는 열/습윤 유리전이온도가 200℃를 초과하고 또한 150℃의 온도 또는 그 근접한 온도에서 양호한 기계적 특성을 갖는 재료로 정의된다.

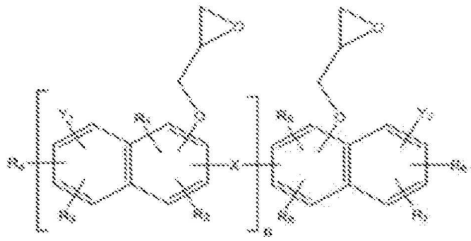
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 있어서, 성분(A)은 1분자당 적어도 2개의 나프탈렌 부위 및 1분자당 적어도 하나의 글리시딜에테르기를 함유하는 하나 이상의 에폭시 수지를 포함한다. 이러한 에폭시 수지는 본원에서 "폴리나프탈렌계 에폭시 수지"라고 칭해진다. 본원에서 사용되는 용어 "나프탈렌"은 서로 직접적으로 컨쥬게이트(또는 축합)된 2개의 벤젠환의 구조를 말한다. 임의의 폴리나프탈렌계 모노머 전구체(예를 들면 하이드록실 치환 폴리나프탈렌)는 적합한 폴리나프탈렌계 에폭시 수지로 형성될 수 있다. 상기 글리시딜에테르기는 염기성 촉매의 존재 하에 상기 전구체와 에피클로로히드린을 반응시킴으로써 형성될 수 있다.

[0030] 이론에 구속되는 것을 바라지 않지만, 본원에 기재된 바와 같은 에폭시 수지 조성물의 일부를 형성하는 폴리나프탈렌계 에폭시 수지는 에폭시 수지 조성물이 경화되는 즉시 낮은 수분 흡수율, 높은 굴곡 탄성률 및 높은 내열성을 제공한다. 상술한 성분(A)은 특히 고온/습식 조건 하에서 우수한 성능을 성공적으로 제공하기 위한 에폭시 수지 조성물의 필수 성분이다.

[0031] 상기 폴리나프탈렌계 에폭시 수지는 적어도 하나의 글리시딜에테르 치환기가 결합된 하나의 폴리나프탈렌 부위를 포함할 수 있다. 1개를 초과하는 글리시딜에테르 치환기는 임의의 적합한 조합으로 임의의 적합한 위치에서 폴리나프탈렌 부위에 결합될 수 있다. 또한, 폴리나프탈렌 부위는 임의의 나프탈렌환의 임의의 비글리시딜에테르(non-glycidyl ether) 치환 부분에 결합된 비글리시딜에테르 치환기를 가질 수 있다. 적합한 비글리시딜에테르 치환기는, 한정하지 않지만, 수소원자, 할로겐원자, C1~C6 알킬기, C1~C6 알콕실기, C1~C6 플루오로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 및 아릴옥실기, 및 이들의 조합을 포함한다. 이러한 비글리시딜에테르 치환기는 직쇄상, 분기상, 환상 또는 다환식 치환기일 수 있으며, 여기서 이들 기는 필요에 따라 개별적으로 사용되거나 또는 상이한 기가 필요에 따라 조합되어 사용된다.

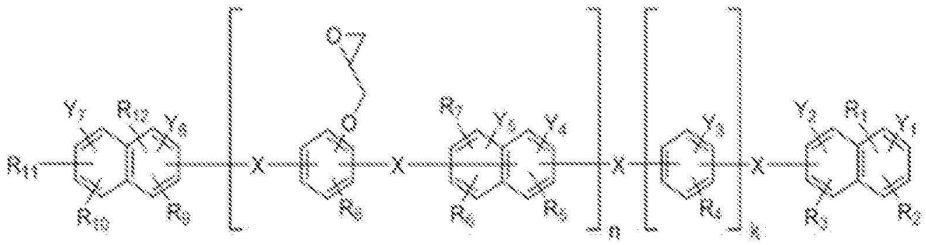
[0032] 상기 폴리나프탈렌계 에폭시 수지는 서로 직접적으로 또는 메틸렌기(-CH_2-)와 같은 연결(가교) 부위를 통해 연결된 2개, 3개, 4개 이상의 나프탈렌환을 포함할 수 있으며, 나프탈렌환(또는 2개 이상의 글리시딜에테르기가 존재하는 경우에는 다수의 나프탈렌환)에는 적어도 하나의 글리시딜에테르기(바람직하게는 적어도 2개의 글리시딜에테르기)가 결합(또는 치환)되어 있다. 다수의 나프탈렌환은 필요에 따라 상술한 유형의 임의의 치환기를 포함한, 하나 이상의 추가 치환기로 치환될 수 있다. 따라서, 본 발명의 다양한 실시형태에 있어서, 성분(A)은 하기 일반식(V)으로 표시되는 하나 이상의 폴리나프탈렌계 에폭시 수지로 구성될 수 있다:

[0033] 

일반식 (V)

[0034] 식 중, n은 반복단위의 수를 나타내고, 1 이상의 정수(예를 들면 1~5)이고; R_1~R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, C1~C6 알킬기, C1~C6 알콕실기, C1~C6 플루오로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 아릴옥실기로 이루어진 군에서 선택되고(이들 기는 필요에 따라 개별적으로 사용되거나 또는 상이한 기가 필요에 따라 조합되어 각각의 R_1~R_8로서 사용됨); Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 수소원자 및 글리시딜에테르기로 이루어진 군에서 선택되고; 또한 X는 각각 독립적으로 직접결합, -CH_2-, -$C(CH_3)_2$-, -S-, -SO_2-, -O-, -C(=O)O-, -C(=O)NH-, C1~C6 알킬기, C1~C6 알콕실기, 시클로알킬기, 아릴기 및 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된다(이들 기는 필요에 따라 개별적으로 사용되거나 또는 상이한 기가 필요에 따라 조합되어 X로서 사용됨).

[0035] 또 다른 실시형태에 있어서, 성분(A)은 하기 일반식(VI)으로 표시되는 하나 이상의 에폭시 수지로 구성될 수 있다:



일반식 (VI)

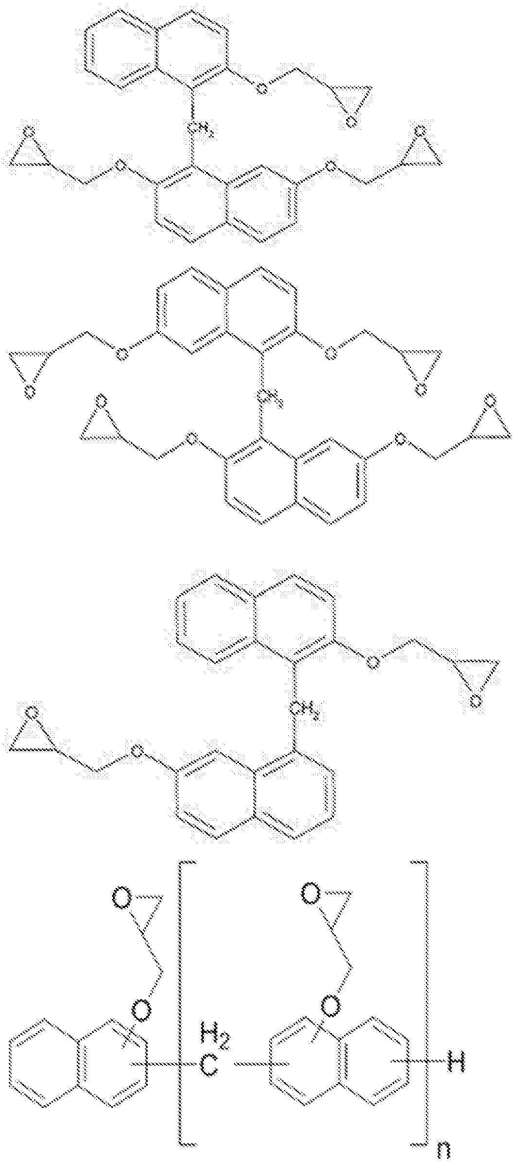
[0036]

[0037] 식 중, R_1~R_{12}는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, C1~C10 알킬기, C1~C10 알콕실기, C1~C10 플루오로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 및 글리시독시기로 이루어진 군에서 선택되고, Y_1~Y_7은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, C1~C10 알킬기, C1~C10 알콕실기, C1~C10 플루오로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 및 글리시독시기로 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 각각의 벤젠핵은 하나 이상의 Y기로 치환될 수 있고, n은 0 또는 1~5의 정수이고, k는 0 또는 1~3의 정수이고, 여기서 Y기는 각각의 나프탈렌핵 중 어느 하나의 환 또는 양방의 환에 결합될 수 있고; X는 각각 독립적으로 직접결합, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, -S-, $-SO_2-$, -O-, -C(=O)O-, -C(=O)-, -C(=O)NH-, C1~C6 알킬렌기, C1~C6 알콕실렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기 및 아릴옥틸렌기로 이루어진 군에서 선택된다(이들 기는 필요에 따라 개별적으로 사용되거나 또는 상이한 기가 필요에 따라 조합되어 X로서 사용됨),

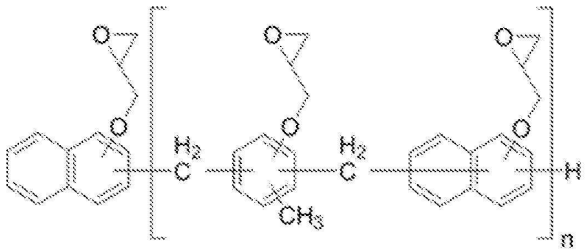
[0038] 나프탈렌 부위의 글리시딜에테르기(들)는 임의의 조합으로 각각의 나프탈렌환의 임의의 탄소원자에 결합될 수 있다. 따라서, 글리시딜에테르기는 임의의 존재하는 나프탈렌환의 2, 3, 4, 5, 6 및/또는 7위치에 존재해도 좋고, 또한 하나를 초과하는 글리시딜에테르기가 있을 경우, 임의의 적합한 조합으로 에폭시 수지의 임의의 나프탈렌환 상에 존재해도 좋다.

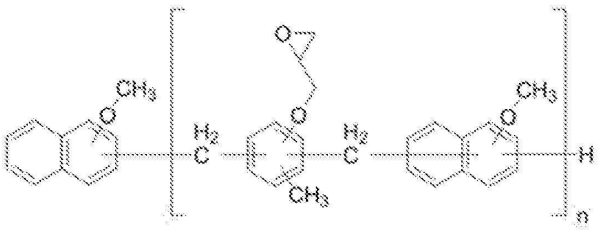
[0039] 분자당 2개 이상의 나프탈렌 부위를 갖는 폴리나프탈렌계 에폭시 수지의 제조에 사용될 수 있는 구체적인 전구체는, 예를 들면 1-(2-히드록시-나프탈렌-1-일메틸)-나프탈렌-2-올, 1-(2-히드록시-나프탈렌-1-일메틸)-나프탈렌-2,7-디올, 1-(2-히드록시-나프탈렌-1-일메틸)-나프탈렌-7-올, 1-(7-히드록시-나프탈렌-1-일메틸)-나프탈렌-7-올, 1-(2,7-디히드록시-나프탈렌-1-일메틸)-나프탈렌-2,7-디올, 또는 그 임의의 조합을 포함한다. 이러한 전구체는 염기 촉매를 사용하여 에피클로로히드린과 반응하여, 전구체의 히드록실기가 에피클로로히드린과 반응한 결과로서 소망한 글리시딜에테르기가 도입될 수 있다.

[0040] 본 발명에 사용하기에 적합한 구체적인 예시적(비제한적) 폴리나프탈렌계 에폭시 수지의 화학 구조를 이하에 나타낸다. 본 발명의 실시형태에 유용한 성분(A)의 에폭시 당량(EEW)은 바람직하게는 150g/eq를 초과한다.



[0041]





[0042]

[0043] 식 중, n은 반복단위의 수이고, 또한 1 이상의 정수(예를 들면 1~5의 정수)이다.

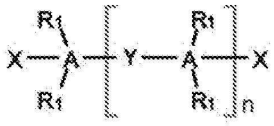
[0044] 성분(A)으로서 사용하기에 적합한 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 "Epiclon(등록상표)" HP4700, HP4710,

HP4770, HP5000, EXA4701, EXA4750, 및 EXA7240(DIC Co., Ltd. 제품), NC-7000L 및 NC-7300(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제품) 및 ESN-175 및 ESN-375(Tohto Kasei Epoxy Co., Ltd. 제품) 등, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0045] 성분(A)의 양은 에폭시 수지 조성물 중의 전체 에폭시 수지의 20~60PHR(수지 백분율)의 범위 내일 수 있다. 소정 실시형태에 있어서, 폴리나프탈렌계 에폭시 수지의 양은 전체 에폭시 수지의 25~45PHR 또는 30~40PHR의 범위 내일 수 있다. 그 양이 20PHR을 초과하면, 경화된 에폭시 수지 조성물 중의 수분 흡수율이 낮을 것이고, 열/습윤 굴곡 탄성률이 높을 것이다. 상기 양이 60PHR 미만이면, 수지 점도는 섬유 강화 복합(FRC) 재료의 취급 및 가공을 개선할 만큼 충분히 낮게 유지된다.

[0046] 본 발명에 따르면, 에폭시 수지 조성물은 성분(B)을 더 포함하며, 여기서 성분(B)은 성분(A)의 폴리나프탈렌계 에폭시 수지와는 다른, 액상이고 또한 25℃에서 1Pa.s 미만의 점도를 갖는 하나의 에폭시 수지 또는 하나를 초과하는 에폭시 수지를 포함한다. 바람직하게는, 이러한 에폭시 수지는 분자당 2개 이상의 에폭시기를 함유한다. 특히, 성분(B)은 서로 다른 에폭시 수지인 성분(B1) 및/또는 성분(B2)을 포함할 수 있고, 여기서 성분(B1)은 적어도 하나의 지환식 에폭시 수지(분자당 적어도 하나의 지방족환 및 적어도 2개의 에폭시기를 함유하는 화합물)를 포함하고, 성분(B2)은 적어도 하나의 디비닐아렌 디옥시드(적어도 2개의 에폭시기(비닐옥시드기)에 직접 결합되는 방향족핵을 갖는 화합물)를 포함한다. 이론에 구속되는 것을 바라지 않지만, 성분(B)은 경화된 경우 높은 가교성 및 높은 내열성을 갖고, 또한 미경화 상태에서는 취급성 및 점착성을 위한 저점도 수지인 에폭시 수지 조성물을 제공한다고 생각된다. "취급성"은 에폭시 수지를 쉽게 취급하고 가공하는 능력을 나타낸다.

[0047] 일 실시형태에 있어서, 성분(B1)은 하기 일반식(I)으로 표시되는 적어도 하나의 지환식 에폭시 수지를 포함한다:

[0048] 

일반식 (I)

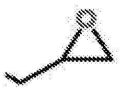
[0049] 식 중, n은 반복단위의 수이고, 0 또는 1의 정수이고; A는 각각 독립적으로 탄소원자 4~8개의 시클로알킬기 및 시클로알케닐기로 이루어진 군에서 선택되는 지환식기이고(여기서, 이들 기는 필요에 따라 개별적으로 사용되고 또는 상이한 기가 필요에 따라 조합되어 각각의 A로서 사용됨); X는 각각 독립적으로, 에폭시기를 형성하기 위해서 지환식기의 인접한 탄소원자에 결합되는(이 경우, 예를 들면 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르) 수소원자 또는 산소원자로 이루어진 군에서 선택되고; Y는 각각 독립적으로 직접결합, $-SO_2-$, -C(=O)O-, -C(=O)-, -O-, -C(=O)NH-, C1~C6 알킬기(예를 들면 $-(CH_2)_m-$, 여기서 m은, 예를 들면 1~6의 정수임), C1~C6 알콕실기, 시클로알킬기, 디카르복실레이트 및 아릴옥실기(여기서 이들 기는 필요에 따라 개별적으로 사용되거나 또는 상이한 기가 필요에 따라 조합되어 Y로서 사용됨); R_1은 각각 독립적으로 수소원자, 비닐옥시드기, 글리시딜기, 글리시딜에테르기, 글리시딜에스테르기, 상기 A기 중 적어도 하나에 직접 결합된(예를 들면 디시클로펜타디엔 디에폭시드에서와 같이 축합환 구조를 형성함) C1~C7 시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0050] 일반식(I)에서 A로서 존재할 수 있는 적합한 지환식기는 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸과 같은 지방족환 내에 탄소원자 4~8 개의 시클로알킬기 및 시클로알케닐기를 포함한다. 따라서, A는 4~8원의 지방족환일 수 있다. 바람직하게는, 지환식기는 포화(즉, 시클로알킬기)이지만, 다른 실시형태에 있어서는 불포화(즉 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 시클로알케닐기)일 수 있다. 여기서, n=1인 경우, 상기 A기는 서로 같거나 또는 다를 수 있다.

[0051] 비닐옥시드기는 하기 기본 구조를 갖고:

[0052]

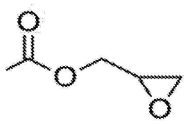
[0053] 글리시딜기는 하기 기본 구조를 갖고;

[0054] 

[0055] 글리시딜에테르기는 하기 기본 구조를 갖고:

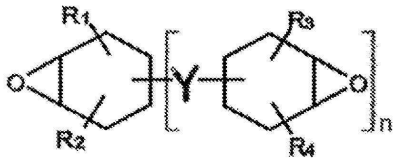
[0056]

[0057] 글리시딜에스테르기는 하기 기본 구조를 갖는다:

[0058] 

[0059] 상기 기본 구조에 있어서 하나 이상의 탄소원자 상의 수소원자는 알킬기(예를 들면 메틸기)와 같은 다른 치환기로 치환될 수 있다.

[0060] 일부 실시형태에 있어서, 성분(B1)은 하기 일반식(VII)으로 표시되는 적어도 하나의 1,2-에폭시시클로알칸을 포함한다:



일반식 (VII)

[0061]

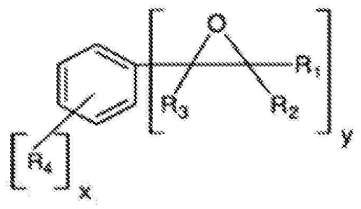
[0062] 식 중, n은 반복단위의 수이고, 0 또는 1의 정수이고; Y는 직접결합, $-SO_2-$, -C(=O)O-, -C(=O)-, -O-, -C(=O)NH-, C_1~C_6 알킬기, C_1~C_6 알콕실기, 시클로알킬기, 아릴기 및 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되고(이들 기는 필요에 따라 개별적으로 사용되거나 또는 상이한 기가 필요에 따라 조합되어 Y로서 사용되고, 예를 들면 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트); 및 R_1~R_4는 독립적으로 수소원자, 글리시딜기, 글리시딜에테르기, 및 글리시딜에스테르기로 이루어진 군에서 선택되고(여기서, 이들 기는 필요에 따라 개별적으로 사용되고 또는 상이한 기가 필요에 따라 조합되어 각각의 R_1~R_4로서 사용됨), 단 1,2-에폭시시클로알칸은 1분자당 적어도 2개의 에폭시기(일 실시형태에 따르면, 분자당 총 2개의 에폭시기)를 함유한다.

[0063] 성분(B1)으로서 유용한 적합한 지환식 에폭시 수지의 예는 비닐시클로헥센 디에폭시드, 3',4'-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 비스(2,3-에폭시프로필)시클로헥스-4-엔-1,2-디카르복실레이트, 디글리시딜 1,2-시클로헥산디카복실레이트, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트, 디시클로펜타디엔 디에폭시드, 디펜텐 디옥시드, 1,4-시클로옥타디엔 디에폭시드, 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르 등이다. 성분(B1)으로서 사용하기에 적합한 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 "Celloxide(등록상표)" 2021P(Daicel Chemical Industries 제품), "Araldite(등록상표)" CY179, CY184 및 CY192(Huntsman Advanced Materials 제품), "Epotec(등록상표)" YDH184(Aditya Birla Chemicals 제품) 등, 및 이들의 조합을 포함한다.

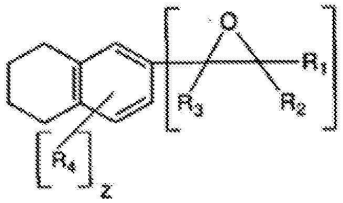
[0064] 일 실시형태에 있어서, 성분(B2)은 적어도 하나의 디비닐아렌 디옥시드(예를 들면 에폭시화에 의해, 비닐기가 에폭시기로 변환된 아렌핵에 2개의 비닐기가 결합되어 있는 화합물)을 포함한다. 성분(B2)은, 예를 들면 임의의 환 위치에서 하나 이상의 에폭시화 비닐(비닐옥시드)기를 갖는 임의의 치환 또는 미치환 아렌핵을 포함할 수 있다. 예를 들면, 디비닐아렌 디옥시드의 아렌 부분은 미치환 벤젠(여기서, 이 문맥에서 "미치환"이란, 벤젠핵이 수소 및 에폭시화 비닐기 이외의 임의의 치환기로 치환되어 있지 않은 것을 의미함), 치환 벤젠, (치환) 환고리화(ring-annulated) 벤젠 또는 동종 결합(치환) 벤젠, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 디비닐아렌 디옥시드의 디비닐벤젠 부분은 오르토, 메타 또는 파라 이성질체(즉, 벤젠핵에 치환된 비닐옥시드기는 서로에 대해 오르토, 메타 또는 파라일 수 있음) 또는 이들의 임의의 혼합물일 수 있다. 추가의 치환기는, 예를 들면 각각 독립적으로 탄소원자 1~약 20개의 포화 알킬기 또는 아릴기, 할로겐, 니트로, 이소시아네이트, 또는 RO-기를 포함하는 H_2O_2-내성기로 이루어질 수 있고, 여기서 R은 각각 독립적으로 탄소원자 1~약 20개의 포화 알킬 또는 아릴일 수 있다. 환고리화 벤젠은, 예를 들면 나프탈렌, 테트라히드로나프탈렌 등을 포함할 수 있다. 동종

결합(치환) 벤젠은, 예를 들면 비페닐, 디페닐에테르 등을 포함할 수 있다.

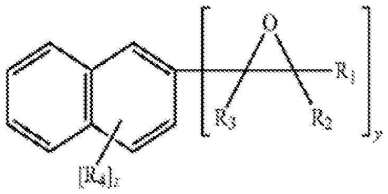
[0065] 본 발명의 다양한 실시형태에 사용된 디비닐아렌 디옥시드는 다음과 같은 임의의 화학적 구조를 가질 수 있다:



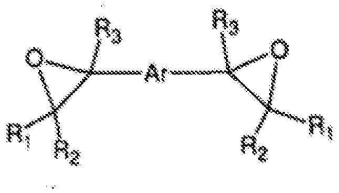
일반식 (VIII)



일반식 (IX)



일반식 (X)



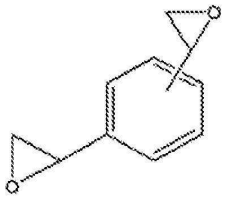
일반식 (XI)

[0066]

[0067] 디비닐아렌 디옥시드의 상기 일반식(VIII)~(XI)에 있어서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로(즉, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 같거나 또는 다르고, 독립적으로 선택되는) 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기; 또는 예를 들면 할로겐, 니트로, 이소시아네이트 또는 RO기를 포함하는 H_2O_2-내성기(여기서 R은 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기일 수 있음)일 수 있고; x는 0~4의 정수일 수 있고; y는 2 이상의 정수일 수 있고; x+y는 6 이하의 정수일 수 있고; z는 0~6의 정수일 수 있고; z+y는 8 이하의 정수일 수 있고; 또한 Ar은, 예를 들면 1,3-페닐렌기를 포함하는 아렌 단편이고, 단 디비닐아렌 디옥시드는 1분자당 적어도 2개의 에폭시기를 함유한다. 또한, R_4는, 예를 들면 에폭시드, 이소시아네이트 또는 임의의 다른 반응성기를 포함하는 반응성기일 수 있고; 또한 Z는 치환 패턴에 따라 다른 0~6의 정수일 수 있다. 소정 실시형태에 따르면, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소이다.

[0068] 소정 실시형태에 있어서, 디비닐아렌 디옥시드는, 예를 들면 디비닐벤젠 디옥시드, 디비닐나프탈렌 디옥시드, 디비닐비페닐 디옥시드, 디비닐디페닐에테르 디옥시드, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0069] 다른 실시형태에 있어서, 디비닐아렌 디옥시드는, 예를 들면 디비닐벤젠 디옥시드(DVBDO)일 수 있다. 예를 들면, 디비닐벤젠 디옥시드는 하기 일반식(XII)으로 표시되는 디비닐벤젠 디옥시드를 포함할 수 있다:

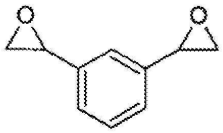


일반식 (XII)

[0070]

[0071] 디비닐아렌 디옥시드, 특히 디비닐벤젠으로부터 유도된 것들, 예를 들면 DVBDO는 비교적 낮은 액체 점도를 갖지만(경화시), 종래의 에폭시 수지보다 높은 강성 및 가교 밀도를 갖는 디에폭시드의 부류이다.

[0072] 하기 일반식(XIII) 및 (XIV)는 DVBDO의 바람직한 화학 구조의 실시형태를 예시한다:



일반식(XIII)

일반식 (XIV)

[0073]

[0074] 당업계에 공지된 방법에 의해 DVBDO를 제조하는 경우, 3개의 가능한 이성질체: 오르토, 메타 및 파라 중 하나를 얻을 수 있다. 따라서, 개별적으로 또는 이들의 조합으로서 상기 일반식 중 어느 하나로 예시되는 DVBDO는 본 발명에 사용되기에 적합하다. 일반식(XIII) 및 (XIV)는 각각 DVBDO의 메타(1,3-DVBDO) 이성질체 및 파라(1,4-DVBDO) 이성질체를 나타낸다. 상기 오르토 이성질체는 드물고; 보통 DVBDO가 일반적으로 메타(일반식(XIII)) 이성질체와 파라(일반식(XIV)) 이성질체의 비가 약 9:1~약 1:9의 범위 내인 혼합물로서 대부분 제조된다.

[0075] 글리시딜에테르 및 글리시딜아민 에폭시 수지와 같이, 디비닐아렌 디옥시드 에폭시 수지도 또한 폴리아민과 잘 반응한다. 이것에 의해 디비닐아렌 디옥시드 에폭시 수지의 에폭시 구조와 아민의 바람직한 반응이 가능하게 됨으로써, 얻어지는 폴리머쇄의 분자 운동이 제한되게 되고, 얻어진 경화물의 내열성 및 탄성률이 증가된다.

[0076] 성분(B1)의 양은 에폭시 수지 조성물 중의 전체 에폭시 수지의 15PHR 이하를 포함할 수 있다. 소정 실시형태에 있어서, 성분(B1)의 양은 에폭시 수지 조성물 중의 전체 에폭시 수지의 3~13PHR 또는 5~10PHR의 범위 내일 수 있다. 상기 양이 3PHR을 초과하면, 수지 탄성률이 증가할 것이고, FRC 재료의 고온/습식 성능이 향상될 것이다. 성분(B1)의 양이 15PHR 미만이면, 내열성이 높을 것이다. 성분(B2)의 양은 에폭시 수지 조성물 중의 전체 에폭시 수지의 40PHR을 포함할 수 있다. 소정 실시형태에 있어서, 성분(B2)의 양은 전체 에폭시 수지의 5~30PHR 또는 10~20PHR의 범위 내일 수 있다. 성분(B2)의 양이 5PHR을 초과하면, 수지 탄성률이 증가할 것이고, FRC 재료의 열/습윤 성능이 향상될 것이다. 상기 양이 40PHR 미만이면, 굴곡 신도가 양호할 것이고, 경화된 에폭시 수지 조성물의 열 안정성이 충분할 것이다. 다른 실시형태에 있어서, 성분(B)은 성분(B1)과 성분(B2)의 조합을 포함할 수 있다. 성분(B1)과 성분(B2)의 비는 전체 에폭시 수지의 0:40~15:0PHR(예를 들면 1:39~14:1PHR)의 범위 내일 수 있다.

[0077] 본 발명에 따르면, 에폭시 수지 조성물은 또한 하나 이상의 아민 경화제로 구성되는 성분(C)을 포함한다. 상기 아민 경화제는 분자 내에 적어도 하나의 질소 원자를 함유하는 화합물(즉, 아민 경화제)이고, 경화를 위해 상기 에폭시 수지 중의 에폭시기와 반응할 수 있다. 아민 경화제는 바람직하게는 분자당 1개, 2개, 3개, 4개 이상의 활성 수소를 함유한다. 질소 원자(들)는 1급 및/또는 2급 아미노기의 형태일 수 있다. 이론에 구속되는 것을 바라지 않지만, 본 발명에서 사용되는 아민 경화제는 높은 내열성 및 저장 안정성을 갖는 경화된 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것을 돕는다고 생각된다.

[0078] 상술한 바와 같이, 성분(C)은 적어도 하나의 아민 경화제, 바람직하게는 방향족 아민 경화제 또는 방향족 폴리아민 경화제를 포함한다. 성분(C)에 대한 아민 경화제의 하나의 적합한 유형은 방향족 폴리아민 경화제의 일례인 디아미노디페닐술폰이다. 적합한 디아미노디페닐술폰의 구체적인 예시적인 예는 4,4'-디아미노디페닐술폰(4,4'-DDS) 및 3,3'-디아미노디페닐술폰(3,3'-DDS) 및 이들의 조합을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 소정 실시형태에 있어서, 성분(C)은 하나 이상의 디아미노디페닐술폰으로 이루어지거나 또는 주성분으로 한다. 이러한 실시형태에 있어서, 디아미노디페닐술폰은 에폭시 수지 조성물 중에 존재하는 유일한 유형의 경화제이거나, 또는 경화제의 전체량의 적어도 90중량%, 적어도 95중량%, 또는 적어도 99중량%를 구성한다. 이들 경화제는 분말로서 공급될 수 있고, 액상 에폭시 수지 조성물과의 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.

[0079] 성분(C)으로서 사용하기에 적합한 상업적으로 입수가능한 방향족 폴리아민 제품의 예는 "Aradur(등록상표)" 9664-1 및 9791-1(Huntsman Advanced Materials 제품)이다.

[0080] 다른 실시형태에 있어서는, 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한, 에폭시 수지 조성물에, 상기 디아미노디페닐술폰과는 다른 또는 추가하여 임의의 하나 이상의 경화제가 첨가될 수 있다. 예를 들면 소정 실시형태에 따르면, 성분(C)은 디아미노디페닐술폰에 추가하여 또는 그 대신에, 하나 이상의 아민 경화제(예를 들면 방향족 아민 경화제 또는 비방향족 아민 경화제)로 구성된다. 다른 실시형태에 있어서, 성분(C)은 적어도 하나의 아민 경화제, 예를 들면 방향족 아민 경화제 또는 방향족 폴리아민 경화제, 및 적어도 하나의 비아민 경화제(즉, 임의의 질소 원자를 함유하지 않는 경화제)로 구성된다.

[0081] 다른 경화제의 예는 폴리아미드, 방향족 아미도아민(예를 들면 아미노벤즈아미드, 아미노벤즈아닐리드, 및 아미노벤젠 술폰아미드), 방향족 디아민(예를 들면 디아미노디페닐메탄 및 m-페닐렌디아민), 3급 아민(예를 들면 N-N-디메틸아닐린, N,N-디메틸벤질아민 및 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀), 아미노벤조에이트(예를 들면 트리메틸렌글리콜 디-p-아미노벤조에이트 및 네오펜틸글리콜 디-p-아미노-벤조에이트), 지방족 아민(예를 들면 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민,이소포론디아민, 비스(아미노메틸)노르보난, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 폴리에틸렌이민의 다이머산 에스테르), 이미다졸 유도체(예를 들면 2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸), 카르복실산 무수물(예를 들면 메틸헥사히드로프탈산 무수물), 카르복실산 히드라지드(예를 들면 아디프산 히드라지드, 나프탈렌카르복실산 히드라지드), 테트라메틸구아니딘, 카르복실산 아미드, 폴리페놀 화합물, 폴리술피드 및 메르캅탄, 및 루이스 산 및 염기(예를 들면 3불화붕소 에틸아민 및 트리스-(디에틸아미노메틸)페놀) 등을 포함한다. 예를 들면 성분(C)이 디아미노디페닐술폰으로 이루어진 실시형태에 있어서, 에폭시 수지 조성물은 필요에 따라 상술한 경화제 중 하나 이상을 추가로 함유할 수 있다. 그러나, 다른 실시형태에 있어서, 에폭시 수지 조성물은 상술한 성분(C) 이외에 어떠한 경화제도 함유하지 않는다.

[0082] 또한, 잠재성 경화제가 에폭시 수지 조성물의 저장 안정성을 우수하게 하기 때문에 사용될 수 있다. 잠재성 경화제는 열 또는 광과 같은 소정 자극에 의해 야기되는 상변화 또는 화학적 변화 등에 의한 활성을 나타낼 수 있는 경화제이다. 잠재성 경화제로서는, 아민 부가물 잠재성 경화제, 마이크로캡슐 잠재성 경화제뿐만 아니라 디시안디아미드 유도체가 사용될 수 있다. 아민 부가물 잠재성 경화제는 1급, 2급 또는 3급 아민기를 갖는 화합물 또는 임의의 다양한 이미다졸 유도체와 같은 활성 성분을 이들 화합물과 반응할 수 있는 화합물과 반응시킴으로써 얻어진, 저장 온도에서 에폭시 수지 조성물에 불용성인 고분자량의 생성물이다. 마이크로캡슐 잠재성 경화제는 에폭시 수지와 경화제 간의 접촉이 감소하도록, 핵으로서 경화제를 사용하고, 예를 들면 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리스티렌계 화합물 또는 폴리이미드 등의 고분자량 물질, 또는 시클로덱스트린과 같은 쉘로 핵을 커버함으로써 얻어지는 생성물이다. 디시안디아미드 유도체는 디시안디아미드를 임의의 다양한 화합물과 조합함으로써 얻어진다. 또한, 잠재성 경화제로서 사용하기에 적합한 것은 에폭시 수지와의 반응에 의해 얻어진 생성물 및 비닐 화합물 또는 아크릴 화합물 등과의 반응에 의해 얻어진 생성물 등이다.

[0083] 아민 부가물 잠재성 경화제인 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 "Amicure(등록상표)" PN-23, PN-H, PN-40, PN-50, PM-F, MY-24 및 MY-H(Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc. 제품), "Adeka Hardener(등록상표)" EH-3293S, EH-3615S 및 EH-4070S(Adeka Corporation 제품)을 포함한다. 적합한 마이크로캡슐 잠재성 경화제의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 "Novacure(등록상표)" HX-3721 및 HX-3722(Asahi Kasei Chemicals Corporation 제품)를 포함한다. 적합한 디시안디아미드 유도체의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 DICY-7 및 DICY-15(Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 제품)를 포함한다. 임의의 상술한 경화제는 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한, 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0084] 성분(C)의 양은 전체 에폭시 수지의 10~60PHR의 범위 내일 수 있다. 상기 양이 전체 에폭시 수지의 10PHR 미만이면, 경화도가 경화 온도에서 불충분할 수 있고, 또한 얻어진 FRC 재료의 기계적 특성이 손상될 수 있다. 상기 양이 전체 에폭시 수지의 60PHR을 초과하면, 과잉의 미반응 아민 경화제가 얻어진 FRC 재료의 기계적 특성에 악영향을 미칠 수 있다. 소정 실시형태에 있어서, 에폭시 수지 조성물 중의 경화제와 에폭시 수지의 상대적인 양은 아민 경화제의 활성 수소에 대해 상당한 몰과잉의 에폭시기가 존재하도록 선택된다. 디아미노디페닐술폰 경화제에는 총 4개의 활성 수소가 존재한다. 예를 들면 성분(A) 및 (B)는 0.4:1~1:1의 활성 수소:에폭시기의 몰비를 제공하기에 유효한 양으로 존재할 수 있다(즉, AEW/EEW 비가 0.4~1.0이고, 여기서 AEW=아민 당량 및 EEW=에폭시 당량). 0.4:1를 초과하는 몰비를 갖는 제제는 높은 내열성 및 증가된 특성을 가질 수 있는 반면, 상술한 범위의 상한보다 낮은 몰비를 갖는 제제는 높은 기계적 특성을 갖는 FRC 재료를 제공할 수 있다.

[0085] 상기 에폭시 수지 조성물은, 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한, 에폭시 수지 조성물의 경화를 촉진시키기 위해서 적어도 하나의 경화 촉매와 함께 사용될 수 있다는 것을 발견했다. 이론에 구속되는 것을 바라지 않지만, 본 실시형태에 사용되는 경화 촉매는 단기간(예를 들면 2시간) 내에 비교적 낮은 온도(예를 들면 177℃)에서 높은 경화도(예를 들면 적어도 85% 또는 적어도 90%)가 달성되는 것을 제공할 수 있다고 생각된다.

[0086] 일부 실시형태에 있어서, 에폭시 수지 조성물은 성분(D)을 포함할 수 있고,여기서 성분(D)은 적어도 하나의 잠재성 산 촉매를 포함한다. 잠재성 산 촉매는 실온 부근의 온도에서 촉매(에폭시 수지 조성물의 경화용)로서 본질적으로 기능하지 않는 화합물이지만, 에폭시 수지 조성물의 경화가 행해지는 고온 영역, 통상적으로 70~200℃에서는, 그 자체가 산 촉매로서 기능하거나 또는 산 촉매로서 작용하는 화학종을 생성한다. 산 촉매로서 작용하는 화학종을 생성하는 경우, 이것은, 예를 들면 열 반응 단독에 의해, 또는 시스템에 존재하는 에폭시 수지

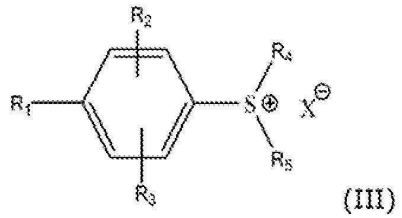
또는 아민 경화제와의 반응에 의해 일어날 수 있다.

[0087] 이러한 실시형태에 있어서, 감재성 산 촉매는 통상적으로 에폭시 수지 조성물에 완전히 용해된 상태로 사용된다. 결과적으로, 성분(D)은 성분(A), 성분(B), 또는 구성 성분(A)과 성분(B)의 혼합물에 가용성이다. 여기서, "성분(A) 또는 성분(B)에 가용성"이란 잠재성 산 촉매와 성분(A) 또는 성분(B)이 특정 조성비로 함께 혼합 및 교반되는 경우, 균일한 혼합액이 형성될 수 있다는 것을 의미한다. 여기서, 균일한 혼합액은 60℃~80℃에서 전체 에폭시 수지의 5PHR 이하로 형성된다.

[0088] 구성 성분(D)의 예는 강산의 4급 암모늄염, 4급 포스포늄염, 4급 아르소늄염, 3급 술포늄염, 3급 셀레늄염, 2급 요오도늄염, 및 디아조늄염 등의 강산의 오늄염이다. 강산은, 이들 자체의 가열에 의해, 또는 예를 들면 JP-A-54-50596에 개시된 바와 같이 디아릴요오도늄염 또는 트리아릴술포늄염과, 티오페놀, 아스코르브산 또는 페로센과 같은 환원제의 반응에 의해 또는 대안적으로 JP-A-54-50596에 개시된 바와 같이 디아릴요오도늄염 또는 트리아릴술포늄염과 구리 킬레이트의 반응에 의해 생성될 수 있다. 생성된 강산의 종은 오늄염 반대 이온에 의해 결정될 것이다. 반대 이온으로서, 실질적으로 친핵성이 아니고 그의 콘쥬게이트산이 강산인 것이 사용된다. 적합한 반대 이온의 예는 퍼클로레이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 술포네이트 이온(p-톨루엔설포네이트 이온, 메탄술포네이트 이온, 트리플루오로메탄술포네이트 이온 등), 헥사플루오로포스페이트 이온,헥사플루오로안티모네이트 이온, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 이온 등을 포함한다. 이들 반대 이온을 가지면서 이온성 염인 오늄염은 유기 화합물에서 그 용해성이 우수하여, 본 실시형태에 사용하기에 적합하다.

[0089] 지방족-에폭시 수지와 조합되는 경우, 헥사플루오로안티모네이트 및 헥사플루오로포스페이트 반대 이온을 갖는 술포늄염 착체는 높은 해리 온도에 기인하여, 미국 특허출원 공개 제20030064228호에 개시된 바와 같은 BF_3/피페리딘 착체를 포함한 강한 루이스산에 대해 우수한 레이턴시를 갖는다. 우수한 레이턴시는 섬유 강화 프리프레그의 제조성의 관점에서 유리한 특징이다.

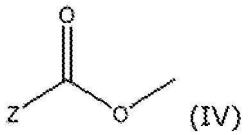
[0090] 일 실시형태에 있어서, 상기 에폭시 수지 조성물은 일반식(III)으로 표시되는 적어도 하나의 술포늄염을 함유할 수 있다:



(III)

[0091]

[0092] 식 중, R_1은 수소원자, 히드록실기, 알콕실기, 또는 하기 일반식(IV)으로 표시되는 기를 나타낸다:



(IV)

[0093]

[0094] 식 중, Z는 알킬기, 알콕실기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타내고, 이들 각각은 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다. R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자 또는 알킬기를 나타낸다. R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들 각각은 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다. X^-는 SbF_6^-, PF_6^-, AsF_6^-, 또는 BF_4^-를 나타낸다.

[0095] 필요에 따르지만, 존재하는 경우, 성분(D)의 양은 에폭시 수지 조성물 중의 에폭시 수지의 전체량의 0.1~5PHR일 수 있다. 상기 양이 0.1PHR를 초과하면, 재료의 경화에 필요한 온도 및 시간은 경화시간이 단축되도록 조정될 수 있으므로, 전체 제조시간을 단출할 수 있다. 상기 양이 5PHR 미만이면, 수지 경화 사이클을 제어할 수 있으므로, 에폭시 수지 조성물을 과열시키는 제어되지 않는 발열의 위험을 저감시킬 수 있다.

[0096] 성분(D)의 예는 [4-(아세틸옥시)페닐]디메틸술포늄, (OC-6-11)-헥사플루오로안티모네이트(1-); (4-히드록시페닐)디메틸술포늄, 헥사플루오로포스페이트(1-); (4-히드록시페닐)메틸[(2-메틸페닐)메틸]술포늄,

(OC-6-11)-헥사플루오로안티모네이트(1-); (4-히드록시페닐)메틸(페닐메틸)술포늄, (OC-6-11)-헥사플루오로안티모네이트(1-) 등 및 이들의 조합을 포함한다.

[0097] 본 발명의 소정 실시형태에 따르면, 상기 에폭시 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 열화시키지 않는 한, 성분(E)를 더 포함할 수 있으며, 상기 성분(E)은 분자당 2개 이상의 에폭시 관능기를 함유하는 적어도 하나의 글리시딜에테르 에폭시 수지 또는 글리시딜아민 에폭시 수지와 같은, 성분(A) 및 성분(B)의 일부로서 존재할 수 있는 에폭시 수지의 유형 이외의 에폭시 수지를 적어도 하나 포함한다. 이러한 글리시딜에테르 에폭시 수지 및 글리시딜아민 에폭시 수지는 본원 기재된 바와 같이 일반식(I) 또는 일반식(II)에 대응하지 않는 화학 구조를 갖는 에폭시 수지이다. 이론에 구속되는 것을 바라지 않지만, 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 성분(E)에 있어서 이러한 에폭시 수지의 사용은 가교성, 내열성 및 가공성을 향상시킬 수 있다고 생각된다.

[0098] 이들 에폭시 수지(에폭시)는 아민(예를 들면 폴리아민(예를 들면 디아민) 및 1분자당 적어도 1개의 아민기 및 적어도 1개의 히드록실기를 함유하는 화합물을 사용하여 제조된 에폭시 수지, 예를 들면 테트라글리시딜 디아미노디페닐메탄, 테트라글리시딜 디아미노디페닐에테르, 테트라글리시딜 디아미노디페닐술폰, 테트라글리시딜 디아미노디페닐아미드, 트리글리시딜-p-아미노페놀, 트리글리시딜-m-아미노페놀, 트리글리시딜 아미노크레졸 및 테트라글리시딜 크실릴렌디아민, 및 이들의 할로겐 치환물, 알킨올 치환물, 수소화물 등), 페놀(예를 들면 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 S 에폭시 수지, 비스페놀 R 에폭시 수지, 페놀-노볼락 에폭시 수지, 크레졸-노볼락 에폭시 수지, 레조르시놀 에폭시 수지 및 트리페닐메탄 에폭시 수지), 디시클로펜타디엔 에폭시 수지, 나프탈렌 에폭시 수지(분자당 단일 나프탈렌 부위만을 함유하는 에폭시 수지), 비페닐 골격을 갖는 에폭시 수지, 이소시아네이트 변성 에폭시 수지, 플루오렌 골격을 갖는 에폭시 수지, 및 탄소-탄소 이중 결합의 에폭시화에 의해 얻어진 화합물(예를 들면 성분(B1)에 사용될 수 있는 지환식 에폭시 수지 이외의 지환식 에폭시 수지)과 같은 전구체로부터 제조될 수 있다. 성분(E)에 사용하기에 적합한 에폭시 수지는 상기 실시형태에 한정되지 않는다는 것을 유의해야 한다. 또한, 이들 에폭시 수지를 할로겐화함으로써 제조된 할로겐화 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 또한, 이들 에폭시 수지 중 2개 이상과, 1개의 에폭시기를 갖는 화합물 또는 글리시딜아닐린, 글리시딜톨루이딘 또는 다른 글리시딜아민(특히 글리시딜 방향족 아민)과 같은 모노에폭시 화합물의 혼합물이 에폭시 수지 조성물의 제제에 사용될 수 있다.

[0099] 성분(E)에 유용한 상업적으로 입수가능한 제품의 예는: YH434L(Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 제품), S-722M 및 S-722(Synasia Fine Chemical Inc. 제품), 3'3-TGDDE(Toray Fine Chemicals Co., Ltd. 제품), "jER(등록상표)" 604(Mitsubishi Chemical Corporation 제품), TG3DAS(Konishi Chemical Ind. Co., Ltd. 또는 Mitsui Fine Chemicals, Inc. 제품), "Sumiepoxy(등록상표)" ELM434 및 ELM100(Sumitomo Chemical Co., Ltd. 제품), "Araldite(등록상표)" MY9655T, MY0720, MY0721, MY0722, MY0500, MY0510, MY0600 및 MY0610(Huntsman Advanced Materials 제품), "jER(등록상표)" 630(Mitsubishi Chemical Corporation 제품), TETRAD-X 및 TETRAD-C(Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. 제품)과 같은 아민계 에폭시 수지; "jER(등록 상표)" 825, 828, 834, 1001, 1002, 1003, 1003F, 1004, 1004AF, 1005F, 1006FS, 1007, 1009 및 1010(Mitsubishi Chemical Corporation 제품), "Tactix(등록상표)" 123(Huntsman Advanced Materials 제품)과 같은 비스페놀 A 에폭시 수지; "jER(등록상표)" 505, 5050, 5051, 5054 및 5057(Mitsubishi Chemical Corporation 제품)과 같은 브롬화 비스페놀 A 에폭시 수지; ST5080, ST4000D, ST4100D 및 ST5100(Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 제품)과 같은 수소화 비스페놀 A 에폭시 수지; "jER(등록상표)" 806, 807, 4002P, 4004P, 4007P, 4009P 및 4010P(Mitsubishi Chemical Corporation 제품), 및 "Epotohto(등록상표)" YDF2001 및 YDP2004(Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 제품)과 같은 비스페놀 F 에폭시 수지; YSLV-80XY(Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 제품)과 같은 테트라메틸-비스페놀 F 에폭시 수지; "Epiclon(등록상표)" EXA-154(DIC Co., Ltd. 제품)와 같은 비스페놀 S 에폭시 수지; "jER(등록상표)" 152 및 154(Mitsubishi Chemical Corporation 제품), 및 "Epiclon(등록상표)" N-740, N-770 및 N-775(DIC Co., Ltd. 제품)과 같은 페놀-노볼락 에폭시 수지; "Epiclon(등록상표)" N-660, N-665, N-670, N-673 및 N-695(DIC Co., Ltd. 제품), 및 EOCN-1020, EOCN-102S 및 EOCN-104S(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제품)와 같은 크레졸-노볼락 에폭시 수지; "Denacol(등록상표)" EX-201(Nagase chemteX Corporation 제품)과 같은 레조르시놀 에폭시 수지; HP4032 및 HP4032D(DIC Co., Ltd. 제품), "Araldite(등록상표)" MY 0816(Huntsman Advanced Materials 제품)과 같은 나프탈렌 에폭시 수지(분자당 단일 나프탈렌 부위를 함유); "jER(등록상표)" 1032S50(Mitsubishi Chemical Corporation 제품), "Tactix(등록상표)" 742(Huntsman Advanced Materials 제품) 및 EPPN-501H(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제품)와 같은 트리페닐메탄 에폭시 수지; "Epiclon(등록상표)" HP7200, HP7200L, HP7200H 및 HP7200HH(DIC Co., Ltd. 제품), "Tactix(등록상표)" 556(Huntsman Advanced Materials 제품), 및 XD-1000-1L 및 XD-1000-2L(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제품)과 같은 디시클로펜타디엔 에폭시 수지; "jER(등록상표)" YX4000H, YX4000 및 YL6616(Mitsubishi Chemical Corporation 제품), 및 NC-

3000(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제품)과 같은 비페닐 골격을 갖는 에폭시 수지; AER4152(Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd. 제품) 및 ACR1348(ADEKA Corporation 제품)과 같은 각각 옥사졸리돈환을 갖는 이소시아네이트 변성 에폭시 수지; PG-100, CG-200 및 EG-200(Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. 제품) 및 LME10169(Huntsman Advanced Materials 제품)와 같은 플루오렌 골격을 갖는 에폭시 수지; GAN(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제품)과 같은 글리시딜아닐린, 및 GOT(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제품)과 같은 글리시딜톨루이딘을 포함한다. 또한, 이들 에폭시 중 2개 이상을 조합하여 성분(E)으로서 사용될 수 있다.

[0100] 성분(E)의 양은 에폭시 수지 조성물 중 전체 에폭시 수지의 0~70PHR의 범위내일 수 있다. 소정 실시형태에 있어서, 성분(E)의 양은 전체 에폭시 수지의 10~60PHR 또는 20~50PHR의 범위 내일 수 있다. 성분(E)의 양이 상술한 범위의 한계 내이면, 내열성을 높게 유지시킬 수 있고, 가공성 및 가공성을 용이하게 조정할 수 있다.

[0101] 또한, 본 발명에 있어서, 상술한 에폭시 수지 조성물에 열가소성 수지를 혼합 또는 용해시키는 것은 경화된 재료의 특성을 향상시키는데 바람직할 수 있다. 일반적으로, 주쇄에 탄소-탄소 결합, 아미드 결합, 이미드 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합, 카보네이트 결합, 우레탄 결합, 티오에테르 결합, 술폰 결합 및/또는 카르보닐 결합으로 이루어진 군에서 선택되는 결합을 갖는 열가소성 수지(폴리머)가 사용된다. 또한, 열가소성 수지는 부분 가교 구조를 가질 수 있고, 또한 결정질 또는 비정질일 수 있다. 특히, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥시드, 폴리페닐렌술피드, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 페닐트리메틸인단 구조를 갖는 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아라미드, 폴리에테르니트릴 및 폴리벤즈이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 열가소성 수지가 에폭시 수지에 혼합 또는 용해되는 것이 적합하다.

[0102] 양호한 내열성을 얻기 위해서, 열가소성 수지의 유리전이온도(Tg)는 적어도 150℃ 이상이고, 또는 일부 실시형태에 있어서, 열가소성 수지의 Tg는 170℃ 이상이다. 열가소성 수지의 유리전이온도가 150℃ 미만이면, 에폭시 수지 조성물로부터 얻어진 경화 물품의 사용시 열에 의해 변형되기 쉽다. 소정 실시형태에 있어서, 히드록실기, 카르복실기, 티올기, 산 무수물 등을 말단 관능기로서 갖는 열가소성 수지가 양이온 중합성 화합물과 반응할 수 있기 때문에 사용될 수 있다.

[0103] 적합한 열가소성 수지의 구체적인 예는 JP2004-506789A에 기재된 바와 같은 폴리에테르술폰 및 폴리에테르술폰-폴리에테르-에테르술폰 코폴리머 올리고머이며;폴리에테르이미드 유형의 상업적으로 입수가능한 제품 등도 사용될 수 있다. 올리고머는 대략 10~대략 100개의 유한수의 모노머 분자가 서로 결합된 비교적 저분자량을 갖는 폴리머를 나타낸다. 에폭시 수지 조성물은 열가소성 수지를 함유할 필요가 없지만, 본 발명의 다양한 실시형태에 있어서, 에폭시 수지 조성물은 에폭시 수지의 총량을 기준으로 적어도 5~최대 30PHR의 열가소성 수지로 구성된다. 이 범위는 특별히 한정되지 않으며, 취급성 및 가공성을 위해 점도를 변화시키기 위해서 필요에 따라 조정될 수 있다.

[0104] 상술한 성분 (A)~(C), 및 필요에 따라 성분(D) 및/또는 (E)를 포함하는 에폭시 수지 조성물은 완전히 경화되었을 때 적어도 230℃의 건조 Tg(유리전이온도) 및 적어도 205℃의 습윤 Tg를 가질 수 있다. 본원에 사용된 용어 "완전히 경화된" 에폭시 수지란 200℃에서 2시간 가열 후 경화도(DoC)가 90% 이상인 경화된 에폭시 수지를 의미한다. 에폭시 수지 조성물의 DoC는 시차 주사 열량계(DSC, 예를 들면 TA Instruments 제품의 DSC)에 의해 결정될 수 있다. 건조 Tg는 침지없이 시험되는 샘플의 유리전이온도를 나타내고, 습윤 Tg는 24시간 동안 비등수에 침지한 후에 시험되는 샘플의 유리전이온도를 나타낸다. 습식 Tg가 205℃를 초과하는 경우, FRC 재료는 열/습윤 조건 하에서 높은 기계적 성능을 가질 것이며, 더 높은 온도에서 보다 양호한 열 산화 안정성을 가질 것이다.

[0105] 소정 실시형태에 있어서, 경화 프로파일은 본 발명의 효과가 열화되지 않는 한 특별히 한정되지 않는다. 더 높은 Tg가 소망되는 경우, 에폭시 수지 조성물은 더 높은 온도에서 경화될 수 있다. 예를 들면, 상기 에폭시 조성물이 210℃에서 2시간 동안 경화되는 경우, 에폭시 수지 조성물은 240℃의 건조 Tg 및 210℃의 습윤 Tg를 가질 수 있다. 그러나, 에폭시 수지 조성물의 굴곡 탄성률은 Tg가 증가함에 따라 손상될 수 있기 때문에, 적정한 경화 온도를 선택하는 것이 중요하다. 경화된 에폭시 수지의 Tg는 비틀림 동적 기계적 분석기(ARES, TA Instruments 제품)에 의해 결정될 수 있다.

[0106] 상술한 성분(A)~(C), 및 필요에 따라 성분(D) 및/또는 성분(E)을 포함하는 에폭시 수지 조성물은 완전히 경화되었을 때 적어도 3.5GPa의 실온 굴곡 탄성률 및 적어도 2.3GPa의 열/습윤 굴곡 탄성률을 가질 수 있다. 실온 굴곡 탄성률은 침지없이 시험되는 샘플을 나타내고, 열/습윤 굴곡 탄성률은 24시간 동안 비등수에 침지한 후 121℃에서 시험되는 샘플을 나타낸다. 상기 열/습윤 굴곡 탄성률이 2.3GPa를 초과하는 경우, 얻어진 FRC 재료는 높은 압축 강도를 가질 수 있다. 경화된 에폭시 수지의 굴곡 탄성률은 인스트론 유니버셜 테스팅 머신(Instron

Universal Testing Machine, Instron 제품)을 사용하여 ASTM D 7264에 따른 3점 굴곡 시험에 의해 결정될 수 있다.

[0107] 섬유 강화 복합재료의 기계적 특성은 매트릭스(에폭시 수지 조성물의 경화에 의해 얻어진 생성물)의 다양한 특성에 의해 영향을 받는다. 상기 매트릭스의 탄성률은 상기 섬유 강화 복합재료의 섬유방향 압축 강도 및 인장 강도에 영향을 미치고, 그 값이 높을 수록 양호하다. 결과적으로, 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 경화물은 높은 탄성률, 높은 내열성 및 우수한 신도를 갖는다.

[0108] 상기 에폭시 수지 조성물의 제조에 있어서, 니더, 플래너터리 믹서, 트리플 롤 밀(triple roll mill), 트윈 스크류 압출기 등이 유리하게 사용될 수 있다. 상기 에폭시 수지를 상기 장치에 넣은 후, 그 혼합물을 교반하면서 80~180℃의 범위 내의 온도로 가열하여, 상기 에폭시 수지를 균일하게 용해시킨다. 이 과정에서, 열가소성 수지 및/또는 무기 입자와 같은 다른 성분을 에폭시 수지에 첨가하고 함께 혼련할 수 있다. 그 후, 혼합물을 교반하면서 일부 실시형태에 있어서는 100℃ 이하, 다른 실시형태에 있어서는 80℃ 이하, 또는 또 다른 실시형태에 있어서 60℃ 이하의 온도로 냉각시킨 후, 경화제(들) 및 촉매(들)를 포함하는 성분(C)을 첨가하고, 혼련하여 이들 성분을 분산시킨다. 이 방법은 저장 안정성이 우수한 에폭시 수지 조성물을 제공하는데 사용될 수 있다.

[0109] 다음에, 섬유 강화 복합재료에 대해서 기재한다. 에폭시 수지 조성물의 실시형태를 강화 섬유에 함침시킨 후 경화시킴으로써, 매트릭스 수지로서 에폭시 수지 조성물의 실시형태를 경화물 형태로 포함하는 섬유 강화 복합재료를 얻을 수 있다.

[0110] 본 발명에 사용되는 강화 섬유의 유형에는 특별한 제한이나 제약은 없으며, 유리 섬유, 탄소섬유, 흑연 섬유, 아라미드 섬유, 붕소 섬유, 알루미나 섬유, 탄화 규소 섬유를 포함한 다양한 섬유가 사용될 수 있다. 탄소섬유는 특히 경량이고 강성인 섬유 강화 복합재료를 제공할 수 있다. 예를 들면, 인장 탄성률이 180~800GPa인 탄소섬유가 사용될 수 있다. 180~800GPa의 고 탄성률의 탄소섬유를 본 발명의 에폭시 수지 조성물와 조합하면, 섬유 강화 복합재료에서 강성, 강도 및 내충격성의 바람직한 균형이 달성될 수 있다.

[0111] 강화 섬유의 형태에는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 장섬유(한 방향으로 연신됨), 토우, 직물, 매트, 편직물, 브레이드, 및 단섬유(10㎜ 미만의 길이로 쵸핑됨)를 포함한, 다양한 형태의 섬유를 사용할 수 있다. 여기서, 장섬유란 적어도 10㎜의 실질적으로 연속적인 단일 섬유 또는 섬유 다발을 의미한다. 반면에, 단섬유는 10㎜ 미만의 길이로 쵸핑된 섬유 다발이다. 강화 섬유 다발이 동일한 방향으로 정렬된 섬유 구성이 높은 특정 강도 및 특정 탄성률이 요구되는 용도에 적합할 수 있다.

[0112] 섬유 강화 복합재료는 프리프레그 적층 및 성형 방법, 수지 전사 성형 방법,수지 필름 인퓨젼 방법, 핸드 레이업 방법, 시트 성형 컴파운드 방법, 필라멘트 권취 방법 및 펄트루젼 방법과 같은 방법을 이용하여 제조될 수 있지만, 이와 관련하여 구체적인 제한 또는 제약은 없다.

[0113] 상기 수지 전사 성형 방법은 강화 섬유 기재에 액상 열경화성 수지 조성물을 직접 함침하고 경화하는 방법이다. 이 방법은 프리프레그와 같은 중간물을 포함하지 않기 때문에, 성형 비용 절감에 대한 잠재력이 크고, 우주선, 항공기, 철도 차량, 자동차, 선박 등의 구조 재료의 제조에 유리하게 사용된다.

[0114] 상기 프리프레그 적층 및 성형 방법은, 강화 섬유 기재에 열경화성 수지 조성물을 함침시킴으로써 제조된 프리프레그 또는 프리프레그들을 형성 및/또는 적층시킨 후, 상기 형성된 및/또는 적층된 프리프레그/프리프레그들에 가열과 가압을 통해 상기 수지를 경화시킴으로써, 섬유 강화 복합재료를 얻는 방법이다.

[0115] 상기 필라멘트 권취 방법은 한 방향으로 1개~수십개의 강화 섬유 로빙을 미리 결정된 각도로 장력 하에 회전 금속 코어(맨드릴) 둘레에 랩핑되어 있는 채로 함께 연신하고, 열경화성 수지 조성물을 함침시키는 방법이다. 로빙의 랩이 미리 결정된 두께에 도달한 후, 경화시키고, 이어서 금속 코어를 제거한다.

[0116] 상기 펄트루젼 방법은 강화 섬유를 액상의 열경화성 수지 조성물이 충전된 함침 탱크에 연속적으로 통과시켜서 열경화성 수지 조성물을 함침시키고, 이어서 성형 및 경화를 위한 스퀴즈 다이 및 가열 다이에 통과시킨 다음, 인장 장치를 사용하여 연속적으로 연신하는 방법이다. 이러한 방법은 섬유 강화 복합재료를 연속적으로 성형하는 이점을 제공하기 때문에, 낚싯대, 로드, 파이프, 시트, 안테나, 건축 구조물 등을 위한 섬유 강화 복합재료의 제조에 사용된다.

[0117] 이들 방법 중, 얻어진 섬유 강화 복합재료에 우수한 강성 및 강도를 부여하기 위해서는 프리프레그 적층 및 성형 방법이 사용될 수 있다.

[0118] 프리프레그는 에폭시 수지 조성물 및 강화 섬유의 소정 실시형태를 포함할 수 있다. 이러한 프리프레그는 강화

섬유 기재에 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 함침시킴으로써 얻을 수 있다. 함침 방법은 습식 방법 및 핫멜트 방법(건식 방법)을 포함한다.

[0119] 상기 습식 방법은 강화 섬유를 우선, 메틸에틸케톤 또는 메탄올과 같은 용매에 에폭시 수지 조성물을 용해시킴으로써 생성된 에폭시 수지 조성물의 용액에 침지하고, 회수한 후, 오븐 등을 통해 증발에 의해 용매를 제거하여, 강화 섬유에 에폭시 수지 조성물을 함침시키는 방법이다. 상기 핫멜트 방법은 미리 가열하여 유체로 한 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유에 직접 함침시키거나, 또는 우선 하나 또는 복수의 이형지 등을 에폭시 수지 조성물로 코팅하여 수지 필름으로 사용하고, 그 다음 편평한 형상으로 구성된 강화 섬유의 일면 또는 양면 위에 필름을 배치한 후, 열 및 압력을 가하여 강화 섬유에 에폭시 수지 조성물을 함침시킴으로써 구현될 수 있다. 핫멜트 방법은 사실상 잔류 용매가 없는 프리프레그를 제공할 수 있다.

[0120] 프리프레그의 강화 섬유 단면 밀도는 50~350g/㎡일 수 있다. 상기 단면 밀도가 적어도 50g/㎡이면, 섬유 강화 복합재료를 성형할 때 소정의 두께를 확보하기 위해서 소량의 프리프레그를 적층할 필요가 있을 수 있고, 이것은 적층 작업을 간소화할 수 있다. 반면에, 상기 단면 밀도가 350g/㎡ 이하이면, 프리프레그의 드레이프성이 양호할 수 있다. 프리프레그의 강화 섬유 질량 분율은 일부 실시형태에 있어서는 50~90질량%, 다른 실시형태에 있어서는 55~85질량%, 또는 또 다른 실시형태에 있어서는 60~80질량%일 수 있다. 강화 섬유 질량 분율이 적어도 50질량% 이상이면, 일반적으로 섬유 함량이 충분하고, 이것은 섬유 강화 복합재료가 경화시간 동안 너무 많은 열을 발생하는 것을 방지할 뿐만 아니라, 우수한 특정 강도 및 특정 탄성률의 관점에서도 섬유 강화 복합재료의 이점을 제공할 수 있다. 상기 강화 섬유 질량 분율이 90질량% 이하이면, 상기 수지로의 함침은 상기 섬유 강화 복합재료에 다수의 공극을 형성할 위험을 만족스럽게 감소시킬 수 있다.

[0121] 프리프레그 적층 및 성형 방법, 프레스 성형 방법, 오토클레이브 성형 방법, 배깅 성형 방법, 랩핑 테이프 방법, 내압 성형 방법 등 하에서 열 및 압력을 가하는 것이 적당히 사용될 수 있다.

[0122] 상기 오토클레이브 성형 방법은 미리 결정된 형상의 공구판 상에 프리프레그를 적층시킨 다음, 배깅 필름으로 덮은 후, 상기 라미네이트로부터 공기를 인출하면서 열과 압력을 가하는 것을 통해 경화를 행하는 방법이다. 이것은 최소한의 공극 함유율로 인해, 우수한 기계적 특징을 갖는 고품질의 성형물을 제공할 뿐만 아니라, 섬유 배향의 정밀 제어를 가능하게 할 수 있다. 성형 공정 동안 가해지는 압력은 0.3~1.0MPa일 수 있고, 성형 온도는 90~300℃의 범위 내일 수 있다. 본 발명의 경화된 에폭시 수지 조성물의 비상하게 높은 Tg로 인하여, 비교적 높은 온도(예를 들면 적어도 180℃ 또는 적어도 200℃의 온도)에서 프리프레그의 경화를 행하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들면, 성형 온도는 200℃~275℃일 수 있다. 대안적으로, 프리프레그를 어느 정도 낮은 온도(예를 들면 90℃~200℃)에서 성형하고, 탈형한 다음, 더욱 고온(예를 들면 200℃~275℃)에서 몰드로부터 제거한 후 후경화할 수 있다.

[0123] 랩핑 테이프 방법은 프리프레그를 맨드릴 또는 일부 다른 심금(cored bar) 둘레에 랩핑하여, 관형 섬유 강화 복합재료를 형성하는 방법이다. 이 방법은 골프 샤프트, 낚시 폴 및 다른 로드 형상의 제품을 제조하는데 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 본 방법은 맨드릴 둘레에 프리프레그를 랩핑하는 것과, 프리프레그를 고정할 목적으로 장력 하에 프리프레그 위에 열가소성 필름제의 랩핑 테이프를 랩핑하는 것과, 그들에 압력을 가하는 것을 포함한다. 오븐 내에서 가열을 통해 수지를 경화시킨 후, 심금을 제거하여 관형 보디를 얻는다. 랩핑 테이프를 랩핑하는데 사용되는 장력은 20~100N일 수 있다. 성형 온도는 80~300℃ 범위 내일 수 있다.

[0124] 상기 내압 형성 방법은 열가소성 수지 튜브 또는 일부 다른 내압 어플리케이터 둘레에 프리프레그를 랩핑함으로써 얻어진 프리폼을 금속 몰드 내에 세팅한 후, 고압 가스를 상기 내압 어플리케이터에 도입하여 압력을 가함과 아울러, 동시에 금속 몰드를 가열하여 프리프레그를 성형하는 방법이다. 이 방법은 골프 샤프트, 배트, 및 테니스 또는 배드민턴 라켓과 같은 복잡한 형상을 갖는 물체를 형성할 때 사용될 수 있다. 상기 성형 공정 동안 가해지는 압력은 0.1~2.0MPa일 수 있다. 성형 온도는 실온~300℃ 또는 180~275℃ 범위 내일 수 있다. 또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 부분적으로 경화시켜 B단계 제품을 형성하고, 이어서 B단계 제품을 나중에 완전히 경화시키는 것도 실시가능하다.

[0125] 본 발명의 에폭시 수지 조성물로부터 얻어진 경화된 에폭시 수지 조성물 및 강화 섬유를 함유하는 섬유 강화 복합재료는 스포츠 용도, 일반적 산업 용도, 및 항공 및 우주 용도에 유리하게 사용된다. 이들 재료가 유리하게 사용되는 구체적인 스포츠 용도는 골프 샤프트, 낚싯대, 테니스 또는 배드민턴 라켓, 하키 스틱 및 스키 폴을 포함한다. 이들 재료가 유리하게 사용되는 구체적인 일반적 산업 용도는 자동차, 자전거, 선박 및 철도 차량과 같은 차량, 구동 샤프트, 판 스프링, 풍차 블레이드, 압력 용기, 플라이휠, 제지 롤러, 지붕 재료, 케이블 및 보수/보강 재료용 구조 재료를 포함한다.

[0126] 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 특성에 있어서는, 탄소섬유의 인장 강도가 증가함에 따라 인장 강도가 크게 증가하였지만, 표준 인장 강도의 섬유 대신에 높은 인장 강도의 섬유를 사용해도 압축 강도의 증가는 적다. 따라서, 인장 강도보다 작기 때문에, 압축 강도에 의해 결정되는 굴곡 강도가 실용상 중요하다. 따라서 압축 강도는 압축 응력 또는 굴곡 응력이 가해지는 구조 재료의 용도에 있어서는 매우 중요하다. 특히, 압축 강도는 1차 구조 재료로 사용하기 위해 매우 중요한 특성이다. 또한, 항공기의 경우, 볼트 홀이 많기 때문에, 오픈홀 압축 강도가 중요해진다.

[0127] 또한, 기계적 특성, 특히 압축 강도는 열/습윤 조건 하에서 크게 감소하기 때문에, 열/습윤 조건 하에서 오픈홀 압축 강도가 매우 중요해진다. 고온/습식 조건 하에서 180℃에서 오픈홀 압축 강도를 고려했을 때, OHC가 수지 지배적 특성이기 때문에, 유리전이온도와 경화 매트릭스 재료의 탄성률 모두가 필수적이다.

[0128] **실시예**

[0129] 재료

[0130] 하기 시판품을 실시예의 에폭시 수지 조성물의 제조에 사용했다.

[0131] 탄소섬유

[0132] 12,000의 섬유 카운트, 4900MPa의 인장 강도, 240GPa의 인장 탄성률, 및 1.8%의 인장 신도를 갖는 Torayca T700G-12K-31E 단방향 탄소섬유(등록상표, Toray Industries Inc. 제품).

[0133] 성분[A]:

[0134] 에폭시드 당량(EEW)이 227g/eq인 NC-7000L(등록상표, Nippon Kayaku 제품).

[0135] 에폭시드 당량(EEW)이 205g/eq인 Epiclon HP-4770(등록상표, DIC Corporation 제품).

[0136] 성분[B]:

[0137] 에폭시드 당량(EEW)이 131g/eq인 Celloxide Cel-2021P(등록상표, Daicel 제품).

[0138] 에폭시드 당량(EEW)이 171g/eq인 Araldite CY 184(등록상표, Huntsman Advanced Materials 제품).

[0139] 에폭시드 당량(EEW)이 82g/eq인 XU19127(등록상표, Olin 제품).

[0140] 성분[C]:

[0141] Aradur 9664-1(등록상표, Huntsman Advanced Materials 제품).

[0142] Aradur 9791-1 (등록상표, Huntsman Advanced Materials 제품).

[0143] 성분[D]:

[0144] San-Aid SI-110 및 SI-150(등록상표, Sanshin Chemical Industry 제품).

[0145] 성분[E]:

[0146] 에폭시드 당량(EEW)이 148g/eq인 Araldite MY 816(등록상표, Huntsman Advanced Materials 제품).

[0147] 에폭시드 당량(EEW)이 112g/eq인 Araldite MY 721(등록상표, Huntsman Advanced Materials 제품).

[0148] 에폭시드 당량(EEW)이 101g/eq인 Araldite MY 0510(등록상표, Huntsman Advanced Materials 제품).

[0149] 에폭시드 당량(EEW)이 186g/eq인 DEN440(등록상표, Olin 제품).

[0150] 열가소성 수지

[0151] 폴리에테르술폰으로서, 수 평균 분자량이 21,000g/mol인 "Virantage(등록상표)" VW10700RFP 폴리에테르술폰(Solvay Advanced Polymers 제품)

[0152] 방법

[0153] 1. 수지 혼합

[0154] 경화제 및 경화 촉매(선택적) 이외에 소정량의 모든 성분을 혼합기에서 용해시킴으로써 혼합물을 생성한 다음, 상기 경화 촉진제(선택적)의 양에 따라 소정량의 경화제를 혼합물에 혼합하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0155] 2. 수지 플레이트 제조

[0156] 에폭시 수지 조성물을 이 섹션에 기재된 하기 방법에 의해 경화 및 성형했다. 혼합 후, (1)에서 제조된 에폭시 수지 조성물을 2㎜ 두께의 "Teflon(등록상표)" 스페이서를 이용하여 2㎜ 두께의 몰드 세트 내에 주입했다. 그 다음, 상기 에폭시 수지 조성물을 실온으로부터 180℃로 1.7℃/분의 속도로 가열한 다음, 180℃에서 2시간 동안 유지하여, 2㎜ 두께의 경화된 에폭시 수지 조성물 플레이트를 얻었다. 그 다음, 경화된 수지 플레이트를 몰드에서 꺼내고, 컨벤셔널 오븐에서 1.7℃/분의 속도로 210℃에서 2시간 동안 추가로 후경화하여 최종 경화 플레이트를 얻었다.

[0157] 3. 경화 수지의 유리전이온도(Tg)

[0158] 본 발명의 다른 실시형태에 있어서, 상기 에폭시 수지 조성물은 소정의 Tg(유리전이온도)를 가질 수 있다. Tg는 하기 방법을 이용하여 결정될 수 있다. 방법(2)에서 얻어진 경화된 에폭시 수지 조성물로부터 12.5㎜×50㎜ 크기의 시험편을 절단한다. 그 다음, 상기 시험편에 대해 동적 점탄성 측정 장치(ARES, TA Instruments 제품)를 이용하여 1.0Hz 비틀림 모드에서 SACMA SRM 18R-94에 따라 5℃/분의 속도로 50℃~330℃의 온도 범위에 걸쳐 가열함으로써 Tg의 측정을 행한다. Tg는 온도-저장 탄성률 G' 곡선 상에서 유리 영역의 접선과 유리 영역으로부터 고무 영역까지의 전이 영역의 접선 사이의 교차점을 찾음으로써 결정되고, 그 교차점에서의 온도는 G' 온셋 Tg라고 일반적으로 칭해지는 유리전이온도(Tg)라고 간주했다.

[0159] 4. 3점 굴곡 시험

[0160] 본 발명의 다른 실시형태에 있어서, 경화된 에폭시 수지 조성물은 소정의 굴곡 특성을 가질 수 있다. 굴곡 특성은 하기 과정에 따라 측정했다. 방법(2)에서 얻어진 경화된 에폭시 수지 조성물로부터 10㎜×50㎜ 크기의 시험편을 절단한다. 그 다음, 상기 시험편을 인스트론 유니버셜 테스팅 머신(Instron 제품)을 이용하여 ASTM D7264에 따라서 3점 굴곡 시험으로 처리했다. 실온 특성의 경우에는, 시험 시험편을 침지하지 않고 실온에서 시험하여, 경화된 에폭시 수지 조성물의 RTD(실온 건조) 굴곡 특성을 얻는다. 열/습윤 특성의 경우에는, 시험편을 비등수에 24시간 침지한다. 그 다음, 시험편을 121℃에서 미리 가열된 시험 챔버에 넣고, 3분간 유지한 후 시험을 개시한다. 이것으로부터 경화된 에폭시 수지 조성물의 ETW(고온 습윤) 굴곡 특성을 얻을 수 있다.

[0161] 5. 수분 흡수율

[0162] 본 발명의 다른 실시형태에 있어서, 상기 경화된 에폭시 수지 조성물은 소정의 수분 흡수율을 가질 수 있다. 수분 흡수율은 다음과 같은 과정을 이용하여 결정된다. (2)에서 얻어진 경화된 에폭시 수지 조성물로부터 10㎜×50㎜ 크기의 시험편을 절단한다. 상기 시험편을 비등수에 24시간 동안 침지시킨다. 상기 수분 흡수율은 하기 식에 의해 계산될 수 있다:

[0163] $$\text{수분 흡수율 (중량\%)} = \frac{W_i - W_B}{W_B} \times 100$$

[0164] 여기서, W_i = 침지 전의 수지의 초기 중량

[0165] W_B = 침지 후의 수지의 초기 중량

[0166] 6. 섬유 강화 복합재료의 제조

[0167] 상기 에폭시 수지 조성물이 함침된 강화 섬유를 포함하는 프리프레그를 준비했다. 상기 방법(1)에서 얻어진 에폭시 수지 조성물을 나이프 코터를 이용하여 이형지 상에 적용하여 2매의 수지 필름을 제조했다. 다음에, 상술한 2매의 제조된 수지 필름을 밀도가 1.8g/㎤인 일방향성 탄소섬유(T700S-12K-31E)의 양면 상에 시트 형상으로 중첩하고, 에폭시 수지 조성물을 롤러를 이용하여 함침하여, 190g/㎡의 탄소섬유 면적 중량 및 35중량%의 수지 함량을 갖는 프리프레그를 제조했다.

[0168] 7. FRC의 오픈홀 압축 강도(OHC)

[0169] 일부 실시형태에 있어서, 에폭시 수지 조성물을 포함하는 FRC 라미네이트를 오픈홀 압축(OHC) 강도를 시험하기 위해 제조했다. 프리프레그를 350㎜×350㎜ 샘플로 절단했다. 16시트의 직물 프리프레그 샘플을 적층하여 $[+45, 0, -45, 90]_{2s}$ 구성 적층체를 제조한 후, 진공 배깅을 행하고, 라미네이트를 실온으로부터 180℃까지 1.7℃/분의 속도로 경화시킨 다음, 오토클레이브를 이용하여 0.59MPa의 압력 하에서 2시간 동안 유지하여, 의사등방성 FRC

재료를 얻었다. 그 다음, 경화된 FRC 재료를 오토클레이브로부터 꺼내고, 210℃의 컨벤셔널 오븐에서 1.7℃/분의 속도로 2시간 동안 더 후경화시켜서 최종 FRC 재료를 얻었다. 그 다음, 이 시험 시험편에 대해 인스트론 유니버셜 테스팅 머신을 사용하여 ASTM-D6484에 규정된 바와 같이 오픈홀 압축 시험을 실시했다. 측정은 72℃의 물에 2주 동안 침지한 후 121℃ 및 180℃의 고온 습윤(ETW) 및 실온 건식(RTD)에서 행했다.

[0170] 8. FRC의 인장 강도(TS)

[0171] 일부 실시형태에 있어서, 상기 에폭시 수지 조성물을 포함하는 FRC 라미네이트를 0° 인장 강도를 시험하기 위해서 제조했다. 프리프레그를 300㎜×300㎜ 샘플로 절단했다. 12시트의 직물 프리프레그 샘플을 적층하여 $[0^\circ]_{12}$ 구성 라미네이트를 제조한 후, 방법(7)에 기재된 바와 같이 경화시켰다. 이 시험 시험편에 대해 인스트론 유니버셜 테스팅 머신을 사용하여 ASTM-D3039에 규정된 바와 같이 인장 시험을 실시했다. 측정은 실온 건조(RTD)에서 행했다. 하기 방법을 이용하여, 각각의 실시예의 에폭시 수지 조성물, 프리프레그 및 FRC 재료를 제조 및 측정했다.

[0172] 결과의 논의

[0173] 각각의 실시예에 사용된 다양한 양의 성분은 표 1 및 2에 기재되어 있다. 표에 나타낸 에폭시 수지 조성물 및 특성은 상기 방법 섹션에 기재된 바와 같이 제조했다.

[0174] 실시예 1~11은 가공성의 관점에서 비교예 1~4와와 비교하여 양호한 결과를 제공했다. 비교예 5~7에서는 폴리나프탈렌계 에폭시 수지의 부재에 의해, 특히 120℃ 초과에서 시험했을 때 다량의 수분 흡수 및 낮은 열/습윤 굴곡 탄성률이 얻어졌다. 비교예 5~6에서와 같이 다량의 지환식 에폭시 수지 또는 디비닐아렌 디옥시드 에폭시 수지를 함유하는 에폭시 수지 조성물은 현저히 낮은 굴곡 신도, 습윤 Tg, 및 열/습윤 굴곡 탄성률을 나타냈다. 이들 비교예와 대조적으로, 본 발명의 상술한 성분을 포함하는 실시예는 높은 유리전이온도 및 가공성을 유지하면서, 보다 높은 굴곡 탄성률, 굴곡 강도, 및 우수한 수분 흡수율을 제공했다.

[0175] FRC 재료를 실시예 1~11의 상술한 방법에 의해 제조했다. 이들 에폭시 수지 조성물은 경화된 경우 낮은 수분 흡수율 및 높은 내열성을 제공하는 것에 추가해서, 특히 비교예와 비교하여 특히 열/습윤 조건하에서 경화된 경우 상당히 더 높은 오픈홀 압축 강도를 갖는다. 오픈홀 압축 강도가 향상되는 것에 추가해서, 인장 강도도 향상되었다. 이것은 가교 밀도의 증가없이 높은 Tg와 높은 인성을 제공하는 폴리나프탈렌계 에폭시 수지에 기인한다고 생각된다. 더 낮은 가교 밀도는 더 높은 인장 강도를 제공한다고 알려져 있다. 본 발명의 가교 밀도는 최신 에폭시 수지보다 낮기 때문에, 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물을 포함하는 실시예에 대해서는 더 높은 인장 강도가 예측되었다.

표 1

		단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
성분 A	NC-7000L/H	PHR	60	60	60	60	35	35	35	35	35	35	35
	HP-4770				30								
성분 B	Cel2021P/ CY 179	PHR	15					5	5				
	YDH184/ CY 184			15	15					5	5		
	디시클로펜타디엔 디에폭시드					40	40	5				5	
	XU19127												
성분 E	MY 816	PHR					10	10	10	10	10	10	10
	MY 721		20	20	55		25	25	25	25	25	25	25
	MY 0510					30	25	25	25	25	25	25	25
	DEN440												
성분 C	Aradur 9664-1 (4,4'-DDS)	AEW/EEW	0.8	0.8	0.9	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7
	Aradur 9719-1 (3,3'-DDS)	AEW/EEW									0.1	0.1	
성분 D	San-Aid SI-150	PHR	0.5			1.0		0.5					
열가소성	Virantage VW-10700RFP		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
에폭시 수지 특성													
Tg	건조	°C	233	230	230	238	230	235	228	225	228	226	220
	습윤*	°C	210	208	205	220	207	220	208	210	214	208	205
굴곡 시험	강도 @RTD	MPa	160	160	159	168	182	173	162	165	163	179	150
	탄성률@RTD	GPa	3.9	3.8	4.0	3.8	3.8	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.8
	신도 @RTD	mm	4.2	4.1	4.0	4.8	4.6	4.7	4.2	4.0	4.6	4.7	5.4
	탄성률@121°C-ETW*	GPa	2.3	2.3	2.2	2.4	2.5	2.5	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
	수분 흡수율	wt%	3.2	3.2	3.5	3.1	3.0	3.1	3.2	3.0	2.8	2.9	3.0
CFRC 특성 (vf 60%로 정규화됨)													
OHC 강도	RTD	MPa	317	314	320	314	315	317	317	317	317	316	314
	ETW** @121°C	MPa	230	230	227	234	238	237	231	229	231	229	228
	ETW** @180°C	MPa	181	181	179	184	188	187	182	180	182	170	170
0°TS	RTD	MPa	2190	2190	2188	2206	2110	2216	2194	2200	2196	2228	2170

*ETW 탄성률 및 습윤 Tg: 98°C 에서 24 시간 동안 비등수에 침지하는 조건

**ETW OHC: 72°C 에서 2 주간 물에 침지하는 조건

[0176]

표 2

		단위	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9
성분 A	NC-7000L/H	PHR									
	HP-4770		50	50	30	40			20	20	20
성분 B	Cel2021P/ CY 179	PHR									
	YDH184/ CY 184										
	디시클로펜타디엔 디에폭시드										
	XU19127						50	40			
성분 E	MY 816	PHR									
	MY 721		50	50	60	50			45	45	45
	MY 0510				70						
	DEN440							60			
성분 C	Aradur 9664-1	AEW/EEW									
	Aradur 9719-1	AEW/EEW	1.0	1.0	1.0	0.6	1.0	1.0	1.0	0.7	0.7
성분 D	San-Aid SI-150	PHR			1.0				1.0	1.0	1.0
열가소성	Virantage VW-10700RFP	PHR	10	10	15	15	15	15	15	15	15
Tg	건조	°C	220	240	235	209	230	239	200	216	195
	습윤*	°C	200	220	233	191	200	225	185	200	-
굴곡 시험	강도 @RTD	MPa	160	163	161	155	120	148	-	143	-
	탄성률 @RTD	GPa	3.9	3.7	3.6	3.9	4.0	3.6	-	4.0	-
	신도 @RTD	mm	4.6	3.8	5.6	3.3	2.0	4.0	-	3.5	-
	탄성률@121°C-ETW*	GPa	2.4	2.2	2.2	1.5	1.9	2.1	-	2.2	-
	수분 흡수율	wt%	3.8	3.5	4.0	3.9	4.5	3.5	-	3.5	-
OHC 강도	RTD	MPa	317	310	307	-	321	304	-	321	-
	ETW** @121°C	MPa	235	226	218	-	210	223	-	227	-
	ETW** @180°C	MPa	165	178	171	-	-	175	-	179	-
0°TS	RTD	MPa	2190	2196	2192	-	-	2166	-	2156	-

*ETW 탄성률 및 습윤 Tg: 98°C 에서 24 시간 동안 비등수에 침지하는 조건

**ETW OHC: 72°C 에서 2 주간 물에 침지하는 조건

[0177]