



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2011-0081237  
 (43) 공개일자 2011년07월13일

(51) Int. Cl.  
*C08L 63/00* (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)  
*C08G 59/50* (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7009749  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년09월29일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2011년04월28일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/066877  
 (87) 국제공개번호 WO 2010/035859  
 국제공개일자 2010년04월01일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2008-249840 2008년09월29일 일본(JP)  
 JP-P-2009-075888 2009년03월26일 일본(JP)

(71) 출원인  
**도레이 카부시키가이샤**  
 일본 103 도쿄도 주오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메  
 1방 1고  
 (72) 발명자  
**미즈끼, 마끼**  
 일본 4558502 아이찌켄 나고야시 미나토꾸 오에쥬  
 9반지 1 도레이 카부시키가이샤 나고야 지교쥬 내  
**도미오까, 노부유키**  
 일본 4558502 아이찌켄 나고야시 미나토꾸 오에쥬  
 9반지 1 도레이 카부시키가이샤 나고야 지교쥬 내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**박보현, 장수길**

전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 에폭시 수지 조성물, 프리프레그 및 섬유 강화 복합 재료**

**(57) 요약**

본 발명은 구성 요소로서, [A] 에폭시 수지, [B] 아민계 경화제 및 [C] 블록 공중합체를 포함하는 에폭시 수지 조성물로서, [A] 에폭시 수지가 [Aa] 축합다환 골격, 비페닐 골격 및 옥사졸리돈환의 골격으로부터 선택되는 적어도 하나의 골격을 갖는 에폭시 수지; 및 [Ab] [Ab1] 다관능 아민형 에폭시 수지 및 [Ab2] 액상 비스페놀형 에폭시 수지로부터 선택된 에폭시 수지를 포함하고, 또한 [C] 블록 공중합체가 S-B-M, B-M 및 M-B-M으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 블록 공중합체인 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 내열성, 탄성률이 높고, 또한 인성이 우수한 경화물을 제공하는 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

(72) 발명자

**이마오카, 다카유키**

일본 7913193 에히메켄 이요군 마사끼쵸 오자쯔쵸  
이 1515반지 도레이 카부시키키가이샤 에히메 고쵸  
내

**혼다, 시로**

일본 4558502 아이찌켄 나고야시 미나토꾸 오에쵸  
9반지 1 도레이 카부시키키가이샤 나고야 지쵸쵸 내

**히라노, 노리유키**

일본 7913193 에히메켄 이요군 마사끼쵸 오자쯔쵸  
이 1515반지 도레이 카부시키키가이샤 에히메 고쵸  
내

**미스미, 준**

일본 7913193 에히메켄 이요군 마사끼쵸 오자쯔쵸  
이 1515반지 도레이 카부시키키가이샤 에히메 고쵸  
내

**나리마쯔, 가오리**

일본 7913193 에히메켄 이요군 마사끼쵸 오자쯔쵸  
이 1515반지 도레이 카부시키키가이샤 에히메 고쵸  
내

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

구성 요소로서, [A] 에폭시 수지, [B] 아민계 경화제 및 [C] 블록 공중합체를 포함하는 에폭시 수지 조성물로서, [A] 에폭시 수지가 하기 [Aa] 및 [Ab]를 포함하고, [C] 블록 공중합체가 하기의 블록 공중합체인 에폭시 수지 조성물:

[Aa] 축합다환 골격, 비페닐 골격 및 옥사졸리돈환의 골격으로부터 선택되는 적어도 하나의 골격을 갖는 에폭시 수지;

[Ab] [Ab1] 다관능 아민형 에폭시 수지 및 [Ab2] 액상 비스페놀형 에폭시 수지로부터 선택된 에폭시 수지;

[C] S-B-M, B-M 및 M-B-M으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 블록 공중합체;

여기서, 상기 각 블록은 공유 결합에 의해서 연결되거나, 또는 한쪽의 블록에 하나의 공유 결합을 통해 결합되고 다른쪽의 블록에 다른 공유 결합을 통해 결합된 중간 분자에 의해서 연결되어 있고, 블록 M은 폴리메타크릴 산메틸의 단독 중합체 또는 메타크릴산메틸을 적어도 50 중량% 포함하는 공중합체로 이루어지는 블록이고, 블록 B는 블록 M에 비상용이며, 그의 유리 전이 온도가 20℃ 이하인 블록이고, 블록 S는 블록 B 및 M에 비상용이며, 그의 유리 전이 온도가 블록 B의 유리 전이 온도보다도 높은 블록이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 구성 요소 [Aa]에 있어서, 축합다환 골격이 나프탈렌 골격, 플루오렌 골격 및 디시클로펜타디엔 골격으로부터 선택되는 적어도 하나의 골격이고, 구성 요소 [B]가 디아미노디페닐술폰인 에폭시 수지 조성물.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 구성 요소 [Aa]가 옥사졸리돈환의 골격 또는 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지인 에폭시 수지 조성물.

**청구항 4**

제2항 또는 제3항에 있어서, 구성 요소 [A]가 구성 요소 [A] 100 질량% 중에 구성 요소 [Aa] 80 내지 30 질량%, 구성 요소 [Ab1] 20 내지 70 질량%를 포함하고 있고, 구성 요소 [C]가 구성 요소 [A] 100 질량부에 대하여 1 내지 10 질량부 포함되어 있는 에폭시 수지 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 구성 요소 [A]가 구성 요소 [Ab2] 10 내지 40 질량%를 더 포함하고 있는 에폭시 수지 조성물.

**청구항 6**

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 구성 요소 [Aa]가 에폭시 당량이 300 내지 500의 범위에 있고, 옥사졸리돈환의 골격을 갖는 에폭시이고, 구성 요소 [B]의 활성 수소량이 구성 요소 [A] 중의 에폭시기량의 0.6 내지 1.2배인 에폭시 수지 조성물.

**청구항 7**

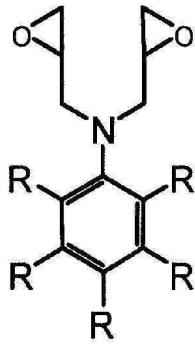
제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 경화시킨 에폭시 수지 경화물이며, 굽힘 탄성률이 3.6 GPa 이상이고, 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 에폭시 수지 경화물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 구성 요소 [Aa]가 비페닐 골격을 갖는 비페닐형 에폭시 수지이고, 구성 요소 [Ab]가 이하의 구성 요소 [Ab1'], [Ab2] 및 [Ab3]을 포함하고, 구성 요소 [B]가 디시안디아미드인 에폭시 수지 조성물:

[Ab1'] 하기 화학식 I로 표시되는 디글리시딜아닐린 유도체;

<화학식 I>



(식 중, R은 동일하거나 상이할 수도 있으며, 수소, 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지 알킬기, 및 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지 알콕시기로부터 선택된 기를 나타냄)

[Ab2] 액상 비스페놀형 에폭시 수지; 및

[Ab3] 고형 비스페놀형 에폭시 수지.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 구성 요소 [Ab1']에 있어서, 화학식 I로 표시되는 디글리시딜아닐린 유도체가 디글리시딜아닐린 또는 디글리시딜톨루이딘인 에폭시 수지 조성물.

**청구항 10**

제8항 또는 제9항에 있어서, 구성 요소 [A]에 있어서, 전체 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량이 200 내지 400인 에폭시 수지 조성물.

**청구항 11**

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 구성 요소 [A]가 구성 요소 [A] 100 질량% 중에 구성 요소 [Aa] 20 내지 50 질량%, 및 구성 요소 [Ab1'] 5 내지 20 질량%를 포함하고, 구성 요소 [Ab2]를 구성 요소 [Ab1']와 구성 요소 [Ab2]의 합이 20 내지 40 질량%가 되도록 포함하고, 구성 요소 [Ab3]를 구성 요소 [Aa]와 구성 요소 [Ab3]의 합이 60 내지 80 질량%가 되도록 포함하고, 구성 요소 [C]가 구성 요소 [A] 100 질량부에 대하여 1 내지 10 질량부 포함되어 있는 에폭시 수지 조성물.

**청구항 12**

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 구성 요소 [C]의 블록 B가 폴리1,4-부타디엔, 폴리(부틸아크릴레이트) 및 폴리(2-에틸헥실아크릴레이트)로부터 선택된 중합체로 이루어지는, 에폭시 수지 조성물.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 구성 요소 [C]가 M-B-M으로 표시되는 블록 공중합체이고, M 블록이 메타크릴산메틸보다도 SP값이 높은 단량체를 공중합 성분으로서 함유하는, 에폭시 수지 조성물.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유에 함침시켜 이루어지는 프리프레그.

**청구항 15**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 경화시킨 경화물 및 강화 섬유 기재를 포함하는 섬유 강화 복합 재료.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 스포츠 용도, 항공 우주 용도, 및 일반 산업 용도에 적합한 섬유 강화 복합 재료의 매트릭스 수지로서 이용되는 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근 들어, 탄소 섬유나 아라미드 섬유 등의 강화 섬유를 이용한 섬유 강화 복합 재료는, 그의 높은 비강도·비탄성률을 이용하여 항공기나 자동차의 구조 재료나, 테니스 라켓, 골프 샤프트, 낚시대 등의 스포츠 용도, 일반 산업 용도 등에 이용되어 왔다. 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서, 강화 섬유에 미경화의 매트릭스 수지가 함침된 시트상 중간 재료인 프리프레그를 이용하여, 그것을 복수매 적층한 후, 가열 경화시키는 방법이나, 몰드 중에 배치한 강화 섬유에 액상의 수지를 흘려넣은 후, 수지를 가열 경화시키는 수지 이동 성형법(Resin Transfer Molding) 등이 이용되고 있다.

[0003] 이들 제조 방법 중, 프리프레그를 이용하는 방법은 강화 섬유의 배향을 엄밀하게 제어할 수 있고, 또한 적층 구성의 설계 자유도가 높기 때문에, 고성능의 섬유 강화 복합 재료를 얻기 쉽다는 이점이 있다. 이 프리프레그에 이용되는 매트릭스 수지로서는, 내열성이나 생산성 측면에서, 주로 열경화성 수지가 이용되고, 그 중에서도 수지와 강화 섬유와의 접착성이나 치수 안정성, 및 얻어지는 복합 재료의 강도나 강성과 같은 역학 특성 측면에서 에폭시 수지가 바람직하게 이용된다.

[0004] 종래, 에폭시 수지의 인성을 향상시키는 방법으로서, 인성이 우수한 고무 성분이나 열가소성 수지를 배합하여 에폭시 수지와 상분리 구조를 형성시키는 방법 등이 실시되어 왔다. 그러나, 이들 방법에서는, 탄성률 또는 내열성의 저하나, 증점에 의한 공정성의 악화, 공극 발생 등의 품위 저하와 같은 문제가 있었다. 예를 들면, 페녹시 수지나 폴리에테르술폰을 대량으로 배합하고, 이들을 상분리시킴으로써 인성을 크게 향상시키는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1). 그러나, 열가소성 수지의 배합은 점도 상승의 영향이 크기 때문에, 공정성을 나쁘게 하는 경향이 있어, 특히 항공기 1차 구조재용 프리프레그용 에폭시 수지 조성물로서 이용하는 경우, 공정성에 악영향이 없도록 열가소성 수지의 배합량은 적게 해야만 해서, 에폭시 수지에 충분한 강인성을 부여할 수 없는 경향이 있었다.

[0005] 이에 비하여, 최근 들어, 더블록 또는 트리블록으로 이루어지는 블록 공중합체를 사용하여 나노 크기의 상분리 구조를 형성시킴으로써, 인성이나 내충격성을 향상시키는 수법이 발견되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 2 내지 5와 같이, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-부타디엔-메타크릴산 공중합체 또는 부타디엔-메타크릴산 공중합체를 특정한 에폭시 수지와 조합하여 이용함으로써 인성을 향상시키는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 이들 방법에서는, 수지 경화물의 내열성이나 탄성률이 항공기 용도로서는 불충분하였다.

[0006] 인성 향상을 위해 에폭시 수지 조성물의 성분비를 조절하고, 블록 공중합체의 상분리 구조를 제어하여 인성을 향상시키는 기술이 제안되어 있다(특허문헌 6). 또한, 가교 밀도가 높은 아민형 에폭시 수지의 사용에 의해, 고탄성률, 고내열성 또한 고인성인 에폭시 수지 조성물을 얻는 기술이 제안되어 있다(특허문헌 7). 이들 기술은, 골프 샤프트 등, 비틀림 강도와 내충격성이 동시에 요구되는 용도에서 특히 유효하다. 한편, 예를 들면 자전거의 프레임이나 배트 등, 보다 높은 내충격성이 요구되는 용도에서는, 복합 재료의 내충격성이 부족한 경향이 있었다. 또한, 높은 내열성을 필요로 하는 항공기 용도로의 적용은 곤란하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2007-314753호 공보
- (특허문헌 0002) 국제 공개 2006/077153호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공표 2008-527718호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2007-154160호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2008-007682호 공보
- (특허문헌 0006) 국제 공개 2008/001705호 공보

(특허문헌 0007) 국제 공개 2008/143044호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명의 목적은 이러한 종래 기술의 결점을 개량하여, 인성, 내열성 및 탄성률이 우수한 경화물을 제공하는 에폭시 수지 조성물을 제공하는 데에 있다. 나아가서는, 이러한 에폭시 수지 조성물을 이용함으로써 내충격성, 내열성 및 정적 강도 특성이 우수한 섬유 강화 복합 재료를 제공하는 데에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명은 이러한 과제를 해결하기 위해서 이하의 구성을 갖는다. 즉, 구성 요소로서, [A] 에폭시 수지, [B] 아민계 경화제 및 [C] 블록 공중합체를 포함하는 에폭시 수지 조성물로서, [A] 에폭시 수지가 하기 [Aa] 및 [Ab]를 포함하고, 또한 [C] 블록 공중합체가 하기의 블록 공중합체인 에폭시 수지 조성물:

[0010] [Aa] 축합다환 골격, 비페닐 골격 및 옥사졸리돈환의 골격으로부터 선택되는 적어도 하나의 골격을 갖는 에폭시 수지;

[0011] [Ab] [Ab1] 다관능 아민형 에폭시 수지 및 [Ab2] 액상 비스페놀형 에폭시 수지로부터 선택된 에폭시 수지;

[0012] [C] S-B-M, B-M 및 M-B-M으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 블록 공중합체;

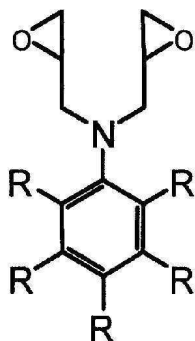
[0013] 여기서, 상기 각 블록은 공유 결합에 의해서 연결되거나, 또는 한쪽의 블록에 하나의 공유 결합을 통해 결합되고 다른쪽의 블록에 다른 공유 결합을 통해 결합된 중간 분자에 의해서 연결되어 있고, 블록 M은 폴리메타크릴산메틸의 단독 중합체 또는 메타크릴산메틸을 적어도 50 중량% 포함하는 공중합체로 이루어지는 블록이고, 블록 B는 블록 M에 비상용이며, 또한 그의 유리 전이 온도가 20℃ 이하인 블록이고, 블록 S는 블록 B 및 M에 비상용이며, 또한 그의 유리 전이 온도가 블록 B의 유리 전이 온도보다도 높은 블록이다.

[0014] 본 발명의 바람직한 양태는, 상기 구성 요소 [Aa]에 있어서, 축합다환 골격이 나프탈렌 골격, 플루오렌 골격 및 디시클로펜타디엔 골격으로부터 선택되는 적어도 하나의 골격이고, 또한 구성 요소 [B]가 디아미노디페닐술폰인 에폭시 수지 조성물.

[0015] 또한 본 발명의 별도의 바람직한 양태는, 상기 구성 요소 [Aa]가 비페닐 골격을 갖는 비페닐형 에폭시 수지이고, 구성 요소 [Ab]가 이하의 구성 요소 [Ab1'], [Ab2] 및 [Ab3]을 포함하고, 또한 구성 요소 [B]가 디시아미드인 에폭시 수지 조성물:

[0016] [Ab1'] 하기 화학식 I로 표시되는 디글리시딜아닐린 유도체;

[0017] <화학식 I>



[0018]

[0019] (식 중, R은 동일하거나 상이할 수도 있으며, 수소, 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지 알킬, 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지 알콕시를 나타냄)

[0020] [Ab2] 액상 비스페놀형 에폭시 수지;

[0021] [Ab3] 고휘형 비스페놀형 에폭시 수지.

[0022] 본 발명은 상기한 에폭시 수지 조성물을 경화하여 얻어지는 에폭시 수지 경화물, 상기한 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유에 함침시켜 이루어지는 프리프레그, 상기 프리프레그를 경화시킨 섬유 강화 복합 재료, 및 상기한 에폭시 수지 조성물을 경화시킨 경화물 및 강화 섬유 기재를 포함하는 섬유 강화 복합 재료를 포함한다.

**발명의 효과**

[0023] 본 발명에 따르면, 인성, 내열성 및 탄성률이 우수한 경화물을 제공하는 에폭시 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한 에폭시 수지 조성물의 경화물과 강화 섬유를 조합함으로써, 내충격성, 내열성 및 정적 강도 특성이 우수한 섬유 강화 복합 재료를 얻을 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0024] 본 발명의 발명자는, 후술하는 구성 요소 [Aa] 및 [Ab]의 특정한 조합으로 이루어지는 에폭시 수지와 구성 요소 [C]를 조합함으로써, 높은 인성, 높은 내열성 및 높은 탄성률을 갖는 수지 조성이 얻어지는 것을 발견하였다. 상세한 메카니즘에 대해서는, 아직 명확하지 않지만, 구성 요소 [Aa] 및 [Ab]의 특정한 배합비에서 유래되는 구성 요소 [A] 성분의 극성과 구성 요소 [C] 성분의 극성의 차, 또는 구성 요소 [Aa] 및 [Ab]의 특정한 배합비에서 유래되는 구성 요소 [A] 성분의 SP값과 구성 요소 [C] 성분의 SP값과의 차의 영향에 의해 미세한 상분리 구조를 형성할 수 있었기 때문이라고 추정된다.

[0025] 또한, 섬유 복합 재료에 있어서는, 상분리 구조가 강화 섬유끼리의 간격보다도 충분히 작은 크기이기 때문에, 강화 섬유의 직선성을 손상시키지 않고, 높은 정적 기계 강도와 내충격성을 양립할 수 있다.

[0026] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 [A] 에폭시 수지 중에 [Aa] 축합다환 골격, 비페닐 골격, 및 옥사졸리돈환의 골격으로부터 선택되는 적어도 하나의 골격을 갖는 1종 이상의 에폭시 수지를 포함할 필요가 있다. 이러한 에폭시 수지는 얻어지는 수지 경화물의 인성이 매우 높다. 이들로부터 선택되는 에폭시 수지를 1종 이상 포함함으로써, 수지 경화물의 내열성을 유지하면서 가교 밀도를 저하시켜 인성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0027] 여기서 축합다환 골격이란 2개 이상의 단환이 각각의 변을 서로 공유하여 형성되는 환상 탄화수소, 또는 헤테로 원자를 포함하는 환상 화합물이다. 이러한 단환은 포화 결합으로 이루어지는 환이거나, 불포화 결합을 갖는 환일 수도 있다. 불포화 결합이란 탄소-탄소 2중 결합, 탄소-질소 2중 결합 및 탄소-탄소 3중 결합으로부터 선택되는 결합이다. 이러한 축합다환 골격의 구체예로서, 나프탈렌, 플루오렌, 디시클로펜타디엔, 안트라센, 크산텐, 피렌 등을 들 수 있다.

[0028] 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지의 시판품으로서는, "에피클론(등록상표)" HP4032, HP4032D, HP4700, HP4770 (이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조), NC-7000, NC-7300(이상, 닛본 가야꾸(주) 제조), ESN-175, 360 (이상, 도토 가세이(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0029] 플루오렌 골격을 갖는 에폭시 수지의 시판품으로서는, "온코트(등록상표)" EX-1010, EX-1011, EX-1012, EX-1020, EX-1030, EX-1040, EX-1050, EX-1051(나가세 산교(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0030] 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "에피클론(등록상표)" HP7200, HP7200L, HP7200H(이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조), Tactix558(헨츠맨 어드밴스드 머티리얼사 제조), XD-1000-1L, XD-1000-2L(이상, 닛본 가야꾸(주) 제조), XD-1000-1L, XD-1000-2L(이상, 닛본 가야꾸(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0031] 안트라센 골격을 갖는 에폭시 수지의 시판품으로서는, "jER(등록상표)" YX8800(이상, 재팬 에폭시 레진(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0032] 또한, 비페닐 골격을 갖는 에폭시 수지의 시판품으로서는, "jER(등록상표)" YX4000H, YX4000, YL6616, YL6121H, YL6640, YL6677(이상, 재팬 에폭시 레진(주) 제조), NC3000(닛본 가야꾸(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0033] 또한, 옥사졸리돈환의 골격을 갖는 에폭시 수지의 시판품으로서는, AER4152, XAC4151(이상, 아사히 가세이 에폭시(주) 제조) 등을 들 수 있다. 또한, 옥사졸리돈환의 골격을 갖는 에폭시 수지는, 예를 들면 일본 특허 공개 제2003-119253 등에 기재된 방법, 즉 에폭시 수지와 이소시아네이트 화합물을 촉매의 존재 하에서 반응시킴으로써 얻을 수도 있다. 원료가 되는 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 그외 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 아민형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 또 이소시아네이트 화합물로서는, 방향족 또는 지방족의 디이소시아네이트 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물 등을 들

수 있다. 여기서 폴리소시아네이트 화합물이란 1 분자 중에 3개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이다. 높은 내열성을 발현하기 위해서는 방향족 디이소시아네이트 화합물 또는 방향족 폴리소시아네이트가 바람직하다. 방향족 디이소시아네이트 화합물의 시판품으로서는, 디페닐메탄디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트(이상, 도쿄 가세이 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다. 방향족 폴리소시아네이트 화합물의 시판품으로서는, "밀리오네이트(등록상표)" MR-100, MR-200, MR-300, MR-400(이상, 닛본 폴리우레탄 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다. 옥사졸리돈환의 골격을 갖는 에폭시 수지의 제조에 사용되는 촉매로서는, 에폭시기와 이소시아네이트기로부터 옥사졸리돈환의 골격을 생성하는 촉매이면 특별히 한정되지 않지만, 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라부틸암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄염 등이 바람직하게 이용된다.

[0034] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 [A] 에폭시 수지 중에, [Ab1] 다관능 아민형 에폭시 수지 및 [Ab2] 액상 비스페놀형 에폭시 수지로부터 선택된 에폭시 수지를 포함할 필요가 있다.

[0035] [Ab1] 다관능 아민형 에폭시 수지란 적어도 2개의 글리시딜기가 결합한 아미노기를 분자 내에 적어도 1 이상 갖는 에폭시 수지를 말한다. 이러한 구조를 갖는 것에 의해, 경화물로 한 경우에 가교 밀도가 높은 가교 구조가 되기 때문에, 고내열 또한 고탄성률의 특성이 얻어진다. 이것에 [C] 블록 공중합체를 조합함으로써 경화물의 내열성이나 인성을 유지하면서 탄성률을 향상할 수 있다.

[0036] 이러한 다관능 아민형 에폭시 수지로서는, 예를 들면 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 트리글리시딜아미노페놀, 트리글리시딜아미노크레졸, 디글리시딜아닐린, 디글리시딜톨루이딘, 테트라글리시딜크실릴렌디아민이나, 이들의 할로겐 치환체, 알킬 치환체, 아릴 치환체, 아릴옥시 치환체, 수소 첨가품 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 트리글리시딜아미노페놀, 디글리시딜아닐린 및 디글리시딜톨루이딘은, 탄성률과 소성 변형 능력, 양자의 균형 향상에 추가로, 높은 인성을 제공하기 때문에 바람직하게 이용된다.

[0037] 상기 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄의 시판품으로서는, "스미에폭시(등록상표)" ELM434(스미또모 가가꾸 고교(주) 제조), YH434L(도토 가세이(주) 제조), "jER(등록상표)" 604(재팬 에폭시 레진(주) 제조), "아랄다이트(등록상표)" MY720, MY721(헨츠맨 어드밴스드 머터리얼즈사 제조) 등을 사용할 수 있다. 트리글리시딜아미노페놀 또는 트리글리시딜아미노크레졸의 시판품으로서는, "스미에폭시(등록상표)" ELM100, ELM120(스미또모 가가꾸 고교(주) 제조), "아랄다이트(등록상표)" MY0500, MY0510, MY0600(헨츠맨 어드밴스드 머터리얼즈사 제조), "jER(등록상표)" 630(재팬 에폭시 레진(주) 제조) 등을 사용할 수 있다. 디글리시딜아닐린의 시판품으로서는, GAN(닛본 가야꾸(주) 제조) 등을 사용할 수 있다. 디글리시딜톨루이딘의 시판품으로서는, GOT(닛본 가야꾸(주) 제조) 등을 사용할 수 있다. 테트라글리시딜크실릴렌디아민 및 그의 수소 첨가품의 시판품으로서는, "TETRAD(등록상표)"-X, "TETRAD(등록상표)"-C(미즈비시 가스 가가꾸(주) 제조) 등을 사용할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 구성 요소 [Ab2] 액상 비스페놀형 에폭시 수지를 포함하면, 경화물의 인성이나 에폭시 수지 조성물의 취급성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0039] 액상 비스페놀형 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지 및 비스페놀 F형 에폭시 수지가 바람직하다. 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지로서, "jER(등록상표)" 825, 826, 827, 828, 828EL, 828XA(이상 재팬 에폭시 레진(주) 제조), "에포토토(등록상표)" YD-127, YD-128, YD-128G, YD-128S(이상 도토 가세이(주) 제조), "에피클론(등록상표)" 840, 840-S, 850, 850-S, 850-CRP, 850-LC(이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조), "스미에폭시(등록상표)" ELA128(스미또모 가가꾸(주) 제조), DER331(다우 케미컬사 제조) 등, 사용할 수 있다. 또한, 비스페놀 F형으로서, "jER(등록상표)" 806, 806L, 807(이상 재팬 에폭시 레진(주) 제조), "에포토토(등록상표)" YDF-170(이상 도토 가세이(주) 제조), 에피클론(등록상표)" 830, 830-S, 835(이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 사용할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물에는, 점도를 조정하여 취급성을 향상시키거나, 수지 경화물의 탄성률이나 내열성을 향상시킬 목적으로 다른 에폭시 수지를 첨가할 수 있다. 이들은 1 종류 뿐만아니라, 복수종 조합하여 첨가할 수도 있다. 구체적으로는, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락 에폭시 수지, 레조르시놀형 에폭시 수지, 페놀아르알킬형 에폭시 수지, 트리페닐 메탄형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 페놀노볼락형 에폭시 수지의 시판품으로서는 "jER(등록상표)" 152, 154(이상, 재팬 에폭시 레진(주) 제조), "에피클론(등록상표)" N-740, N-770, N-775(이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0041] 크레졸노볼락형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "에피클론(등록상표)" N-660, N-665, N-670, N-673, N-695(이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조), EOCN-1020, EOCN-102S, EOCN-104S(이상, 닛본 가야꾸(주)

제조) 등을 들 수 있다.

- [0042] 레조르시놀형 에폭시 수지의 구체예로서는, "테나콜(등록상표)" EX-201(나가세 캠펙스(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0043] 트리페닐 메탄형 에폭시 수지의 시판품으로서 "Tactix" 742(헌츠맨 어드밴스드 머티리얼즈사 제조), EPPN-501H, EPPN-502H(이상, 닛본 가야꾸(주) 제조) 등을 들 수 있다. 테트라페닐에탄형 에폭시 수지로서는 "jER(등록상표)" 1031S(재팬 에폭시 레진(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0044] 본 발명에서의 구성 요소 [B] 아민계 경화제는 에폭시 수지를 경화시키기 위해서 필요한 성분이다. 아민계 경화제란 분자 중에 질소 원자를 포함하고, 에폭시기와 반응하여 경화시키는 화합물을 말한다. 이러한 경화제로서는, 예를 들면 테트라메틸구아니딘, 이미다졸 또는 그의 유도체, 카르복실산히드라지드류, 3급 아민, 방향족 아민, 지방족 아민, 디시안디아미드 또는 그의 유도체 등을 들 수 있다. 이미다졸 유도체로서는, 예를 들면 2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등을 들 수 있다. 카르복실산히드라지드 유도체로서는, 아디프산히드라지드나 나프탈렌카르복실산히드라지드 등을 들 수 있다. 3급 아민으로서는, N,N-디메틸아닐린, N,N-디메틸벤질아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 등을 들 수 있다. 방향족 아민으로서는, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, m-페닐렌디아민, m-크실릴렌디아민, 디에틸톨루엔디아민 등을 들 수 있다. 지방족 아민으로서, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 이소포론디아민, 비스(아미노메틸)노르보르난, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 폴리에틸렌이민의 다이머산에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 방향족 아민 및 지방족 아민과 같이 활성 수소를 갖는 아민에, 에폭시 화합물, 아크릴로니트릴, 페놀과 포름알데히드, 티오요소 등의 화합물을 반응시켜 얻어지는 변성 아민도 포함된다.
- [0045] 또한, 아민계 경화제 [B]로서는, 수지 조성물의 보존 안정성이 우수해진다는 점에서, 잠재성 경화제도 바람직하게 이용된다. 잠재성 경화제란 열이나 광 등의 일정한 자극에 의해 상 변화나 화학 변화를 일으키는 것 등에 의해 활성을 발현하는 경화제이다. 잠재성 경화제에는, 아민 어덕트형 잠재성 경화제, 마이크로캡슐형 잠재성 경화제, 디시안디아미드 또는 그의 유도체 등을 들 수 있다. 아민 어덕트형 잠재성 경화제란, 1급, 2급 또는 3급 아미노기를 갖는 화합물이나, 다양한 이미다졸 유도체 등의 활성 성분을, 이들의 화합물과 반응할 수 있는 화합물과 반응시킴으로써 고분자량화하여, 보존 온도에서 불용화한 것을 말한다. 마이크로캡슐형 잠재성 경화제란 경화제를 핵으로 하여, 이것을 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리스티렌계, 폴리이미드 등의 고분자 물질이나 시클로텍스트린 등을 셸로서 피막함으로써, 에폭시 수지와 경화제와의 접촉을 감소시킨 것을 말한다. 디시안디아미드의 유도체란, 디시안디아미드에 각종 화합물을 결합시킨 것이고, 에폭시 수지와 반응물, 비닐 화합물이나 아크릴 화합물과의 반응물 등을 들 수 있다.
- [0046] 아민 어덕트형 잠재성 경화제의 시판품으로서, "아미큐어(등록상표)" PN-23, PN-H, PN-40, PN-50, PN-F, MY-24, MY-H(이상, 아지노모토 파인테크노(주) 제조), "아데카 하드너(등록상표)" EH-3293S, EH-3615S, EH-4070S(이상, ADEKA(주) 제조) 등을 들 수 있다. 마이크로캡슐형 잠재성 경화제의 시판품으로서, "노바큐어(등록상표)" HX-3721, HX-3722(이상, 아사히 가세이 케미컬즈(주) 제조) 등을 사용할 수 있다. 디시안디아미드의 시판품으로서, DICY-7, DICY-15(이상 재팬 에폭시 레진(주) 제조) 등을 들 수 있다. 이들 아민계 경화제는 단독으로 이용하거나, 2종 이상 병용하더라도 상관없다.
- [0047] 본 발명에서의 [C]의 S-B-M, B-M, 및 M-B-M으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 블록 공중합체(이하 생략하여, 블록 공중합체라고 기재하는 경우도 있음)는, 에폭시 수지 조성물이 우수한 내열성을 유지하면서 인성이나 내충격성을 향상시키기 위해서 필수적인 성분이다.
- [0048] 여기서 상기 S, B, 및 M으로 표시되는 각 블록은, 공유 결합에 의해서 연결되거나, 또는 한쪽의 블록에 하나의 공유 결합을 통해 결합되고 다른쪽의 블록에 다른 공유 결합을 통해 결합된 중간 분자에 의해서 연결되어 있다.
- [0049] 블록 M은 폴리메타크릴산메틸의 단독 중합체 또는 메타크릴산메틸을 적어도 50 중량% 포함하는 공중합체로 이루어지는 블록이다.
- [0050] 블록 B는 블록 M에 비상용이며, 그의 유리 전이 온도 Tg(이후, Tg라고만 기재하는 경우도 있음)가 20℃ 이하인 블록이다.
- [0051] 블록 B의 유리 전이 온도 Tg는 에폭시 수지 조성물 및 블록 공중합체 단체 중의 어느 하나를 이용한 경우에도, RSAII(레오메트릭스사 제조)를 이용하여 DMA법에 의해 측정할 수 있다. 즉, 1×2.5×34 mm의 판형의 샘플을 -60 내지 250℃의 온도에서 1 Hz의 건인 주기(traction cycle)를 가하여 DMA법에 의해 측정하고, tan δ 값을 유리 전이 온도 Tg로 한다. 여기서, 샘플의 제작은 다음과 같이 하여 행한다. 에폭시 수지 조성물을 이용한 경

우에는, 미경화의 수지 조성물을 진공 중에서 탈포한 후, 1 mm 두께의 "테플론(등록상표)"제 스페이서에 의해 두께 1 mm가 되도록 설정한 몰드 중에서 130℃의 온도에서 2시간 경화시킴으로써 공극이 없는 판형 경화물이 얻어진다. 블록 공중합체 단체를 이용한 경우에는, 2축 압출기를 이용함으로써 마찬가지로 공극이 없는 판이 얻어진다. 이들 판을 다이아몬드 커터에 의해 상기 크기로 추출하여 평가할 수 있다.

- [0052] 블록 S는 블록 B 및 M에 비상용이며, 그의 유리 전이 온도 Tg는 블록 B보다도 높은 것이다.
- [0053] 또한, 블록 공중합체가 S-B-M인 경우에는 S, B 및 M 중 어느 하나의 블록이, 블록 공중합체가 B-M 또는 M-B-M인 경우에는 B 및 M 중 어느 하나의 블록이, 에폭시 수지와 상용하는 것은 인성의 향상 측면에서 바람직하다.
- [0054] 이러한 [C] 블록 공중합체의 배합량은 역학 특성이나 콤포지트 제작 공정에 대한 적합성 측면에서, 에폭시 수지 조성물 중의 전체 에폭시 수지 100 질량부에 대하여 1 내지 10 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 7 질량부, 더욱 바람직하게는, 3 내지 6 질량부의 범위이다. 배합량이 1 질량부에 미치지 않는 경우, 경화물의 인성 및 소성 변형 능력이 저하되어, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 내충격성이 낮아진다. 배합량이 10 질량부를 초과하는 경우, 경화물의 탄성률이 현저히 저하되어, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 정적 강도 특성이 낮아지는 데다가, 성형 온도에서의 수지 흐름이 부족하여, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료가 공극을 포함하는 경향이 된다.
- [0055] 상기 블록 M에, 메타크릴산메틸 이외의 단량체를 공중합 성분으로서 도입하는 것은, 에폭시 수지와 상용성 및 경화물의 각종 특성 제어 측면에서 바람직하게 실시된다. 이러한 단량체 공중합 성분은 특별히 한정되는 것은 아니고, 적절하게 선택 가능한데, SP값이 높은 에폭시 수지와 상용성을 얻기 위해서, 메타크릴산메틸보다도 SP값이 높은 단량체, 특히 수용성의 단량체가 바람직하게 사용된다. 그 중에서도, 아크릴아미드 유도체를 바람직하게 사용할 수 있고, 특히 디메틸아크릴아미드를 바람직하게 사용할 수 있다. 또한 반응성의 단량체도 적용 가능하다.
- [0056] 여기서, SP값이란, 일반적으로 알려져 있는 용해성 매개변수로서, 용해성 및 상용성의 지표가 된다. 증발열 등의 물성으로부터 SP값을 산출하는 방법과, 분자 구조로부터 SP값을 추산하는 방법이 있다. 여기서는, 문헌 [Polym. Eng. Sci., 14(2), 147-154(1974)]에 기재된 페도르스(Fedors)의 방법에 기초하여, 분자 구조로부터 산출한 SP값을 이용하는 것으로 하고, 그 단위는  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 을 이용하는 것으로 한다.
- [0057] 또한, 반응성 단량체란, 에폭시 분자의 옥시란기 또는 경화제의 관능기와 반응 가능한 관능기를 갖는 단량체를 의미한다. 예를 들면, 옥시란기, 아민기 또는 카르복실기 등의 반응성 관능기를 갖는 단량체를 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 반응성 단량체로서는, (메트)아크릴산(본 명세서에 있어서, 메타크릴산과 아크릴산을 총칭하여 「(메트)아크릴산」이라고 약기함), 또는 가수분해 가능하여 (메트)아크릴산을 얻는 것이 가능한 단량체를 이용할 수도 있다. 반응성의 단량체를 이용함으로써 에폭시 수지와 상용성이나 에폭시-블록 공중합체 계면에서의 접착이 양호하게 되기 때문에 바람직하게 이용된다.
- [0058] 블록 M을 구성할 수 있는 다른 단량체의 예로서는, 메타크릴산글리시딜 또는 tert-부틸메타크릴레이트를 들 수 있는데, 블록 M은 적어도 60%가 신디오택틱 PMMA(폴리메타크릴산메틸)로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0059] 블록 B의 유리 전이 온도 Tg는 20℃ 이하, 바람직하게는 0℃ 이하, 보다 바람직하게는 -40℃ 이하이다. 이러한 유리 전이 온도 Tg는 인성의 측면에서는 낮으면 낮을수록 바람직하는데, -100℃를 하회하면 섬유 강화 복합 재료로 했을 때에 절삭면이 황폐해지는 등의 가공성에 문제가 생기는 경우가 있다.
- [0060] 블록 B는 엘라스토머 블록인 것이 바람직하고, 이러한 엘라스토머 블록을 합성하는 데 이용되는 단량체는 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로부터 선택되는 디엔이 바람직하다. 특히 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이들의 랜덤 공중합체 또는 부분적 또는 완전히 수소화된 폴리디엔류 중에서 선택하는 것이 인성 측면에서 바람직하다. 폴리부타디엔 중에서는 1,2-폴리부타디엔(Tg: 약 0℃) 등도 들 수 있지만, 유리 전이 온도 Tg가 가장 낮은 예를 들면 1,4-폴리부타디엔(Tg: 약 -90℃)을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 유리 전이 온도 Tg가 보다 낮은 블록 B를 이용하는 것은 내충격성이나 인성 측면에서 유리하기 때문이다. 블록 B는 수소화되어 있을 수도 있다. 이 수소화는 통상의 방법에 따라서 실행된다.
- [0061] 블록 B를 구성하는 단량체로서는, 알킬(메트)아크릴레이트도 또 바람직하다. 구체예로서는, 아크릴산에틸(-24℃), 부틸아크릴레이트(-54℃), 2-에틸헥실아크릴레이트(-85℃), 히드록시에틸아크릴레이트(-15℃) 및 2-에틸헥실메타아크릴레이트(-10℃)를 들 수 있다. 여기서, 각 아크릴레이트의 명칭 다음의 괄호 중에 나타낸 수치는 각각의 아크릴레이트를 이용한 경우에 얻어지는 블록 B의 Tg이다. 이 중에서는, 부틸아크릴레이트를 이용하는

것이 바람직하다. 이들 아크릴레이트 단량체는 메타크릴산메틸을 적어도 50 중량% 포함하는 블록 M의 아크릴레이트와는 비상용이다.

- [0062] 이들 중에서도 B 블록으로서는, 1,4-폴리부타디엔, 폴리부틸아크릴레이트 및 폴리(2-에틸헥실아크릴레이트)로부터 선택된 중합체로 이루어지는 블록이 바람직하다.
- [0063] [C] 블록 공중합체로서 트리블록 공중합체 S-B-M을 이용하는 경우, 블록 S는 블록 B 및 M에 비상용이며, 그의 유리 전이 온도 Tg는 블록 B보다도 높다. 블록 S의 Tg 또는 용점은 23℃ 이상인 것이 바람직하고, 50℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 블록 S의 예로서 방향족 비닐 화합물, 예를 들면 스티렌, α-메틸스티렌 또는 비닐톨루엔으로부터 얻어지는 것, 알킬쇄가 1 내지 18의 탄소 원자를 갖는 알킬산 및/또는 메타크릴산의 알킬에스테르로부터 얻어지는 것을 들 수 있다. 알킬쇄가 1 내지 18의 탄소 원자를 갖는 알킬산 및/또는 메타크릴산의 알킬에스테르로부터 얻어지는 것은, 메타크릴산메틸을 적어도 50 중량% 포함하는 블록 M과는 서로 비상용이다.
- [0064] [C] 블록 공중합체로서 트리블록 공중합체 M-B-M을 이용하는 경우, 트리블록 공중합체 M-B-M의 두개의 블록 M은 서로 동일하거나 상이할 수도 있다. 또한, 동일 단량체에 의한 것이고 분자량이 상이한 것으로 할 수도 있다.
- [0065] [C] 블록 공중합체로서 트리블록 공중합체 M-B-M과 디블록 공중합체 B-M을 병용하는 경우에는, 이 트리블록 공중합체 M-B-M의 블록 M은 디블록 공중합체 B-M의 M 블록과 동일하거나, 상이할 수도 있고, 또한 M-B-M 트리블록의 블록 B는 디블록 공중합체 B-M과 동일하거나 상이할 수도 있다.
- [0066] [C] 블록 공중합체로서 트리블록 공중합체 S-B-M과 디블록 공중합체 B-M 및/또는 트리블록 공중합체 M-B-M을 병용하는 경우에는, 이 트리블록 공중합체 S-B-M의 블록 M과, 트리블록 공중합체 M-B-M의 각 블록 M과, 디블록 공중합체 B-M의 블록 M은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 트리블록 공중합체 S-B-M과, 트리블록 공중합체 M-B-M과, 디블록 공중합체 B-M과의 각 블록 B는 서로 동일하거나 상이할 수도 있다.
- [0067] [C] 블록 공중합체는 음이온 중합에 의해서 제조할 수 있고, 예를 들면 유럽특허 제EP524,054호 공보나 유럽 특허 제EP749,987호 공보에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.
- [0068] 트리블록 공중합체 S-B-M의 구체예로서는, 스티렌-부타디엔-메타크릴산메틸로 이루어지는 공중합체로서, 아르케마사 제조의 나노스트렝스(Nanostrength) 123, 나노스트렝스 250, 나노스트렝스 012, 나노스트렝스 E20, 나노스트렝스 E40을 들 수 있다. 트리블록 공중합체 M-B-M의 구체예로서는, 메타크릴산메틸-부틸아크릴레이트-메타크릴산메틸로 이루어지는 공중합체로서, 아르케마사 제조의 나노스트렝스 M22이나, 상기 아르케마사 제조의 나노스트렝스 M22를 베이스로 SP값이 높은 단량체를 공중합한 나노스트렝스 M22N을 들 수 있다. 그 중에서도, SP값이 높은 단량체를 공중합한 나노스트렝스 M22N은, 미세한 상분리 구조를 형성하여 높은 인성을 제공하기 때문에 바람직하게 이용된다.
- [0069] 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 하나의 바람직한 양태로서, 구성 요소 [B]의 아민계 경화제가 디아미노디페닐술포인 경우에는, 에폭시 수지 [Aa]에 있어서의 축합다환 골격으로서, 나프탈렌 골격, 플루오렌 골격 및 디시클로펜타디엔 골격으로부터 선택되는 적어도 하나의 골격이 바람직하다. 그 중에서도 에폭시 수지 [Aa]로서, 옥사졸리돈환의 골격 또는 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지가 탄성률과 인성의 균형이 양호하기 때문에 바람직하게 이용된다.
- [0070] 디아미노디페닐술포와 이러한 골격을 갖는 에폭시 수지를 조합함으로써 높은 내열성 및 높은 탄성률을 양립하고, 또한 인성이 우수한 수지가 얻어진다. 그 중에서도, 옥사졸리돈환의 골격을 갖는 에폭시 수지가 가장 바람직하다.
- [0071] [B] 아민계 경화제가 디아미노디페닐술포인 경우에는, 구성 요소 [Aa]의 함유 비율은 구성 요소 [A] 100 질량% 중 30 내지 80 질량%인 것이 바람직하고, 30 내지 70 질량%인 것이 보다 바람직하고, 30 내지 60 질량%인 것이 더욱 바람직하다. 함유 비율이 30 질량%에 미치지 않는 경우, 수지 경화물의 내열성의 향상이 낮아지고, 또한 [C] 블록 중합체가 조대 상분리하기 때문에, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성이 낮아진다. 함유 비율이 80 질량%를 초과하는 경우, 에폭시 수지 조성물의 점도가 너무 높아져, 프리프레그를 제조하는 경우의 생산성, 및 프리프레그를 성형하는 경우의 성형성이 나빠지는 경우가 있다.
- [0072] [B] 아민계 경화제가 디아미노디페닐술포인 경우에는, [Ab1] 다관능 아민형 에폭시 수지의 함유 비율은 [A] 100 질량% 중 20 내지 70 질량%가 바람직하고, 25 내지 50 질량%가 보다 바람직하고, 30 내지 50 질량%가 더욱 바람직하다. [Ab1]의 함유 비율이 20 질량%에 미치지 않는 경우, 경화물의 탄성률이 낮아져서, 섬유 강화 복합 재료의 정적 강도 특성이 저하된다. 함유 비율이 70 질량%를 초과하는 경우, 소성 변형 능력이 낮아지고,

또한 [C] 블록 공중합이 조대 상분리하기 때문에, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성이 저하된다.

[0073] [B] 아민계 경화제가 디아미노디페닐술포이고, [Ab2] 액상 비스페놀형 에폭시 수지를 더 포함하는 경우에는, 구성 요소 [A] 100 질량% 중 10 내지 40 질량%의 [Ab2] 액상 비스페놀형 에폭시 수지를 포함하는 것이, 우수한 인성이나 취금성 측면에서 바람직하다. 함유 비율은 보다 바람직하게는, 15 내지 35 질량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 30 질량%이다. 함유 비율이 10 질량%에 미치지 않는 경우, [C] 블록 공중합이 조대 상분리하여, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성이 저하되는 경우가 있다. 함유 비율이 40 질량%를 초과하는 경우, 섬유 강화 복합 재료의 내열성이 저하되는 경우가 있다.

[0074] [B] 아민계 경화제의 배합량은 내열성이나 역학 특성 측면에서, 활성 수소량을 [A] 에폭시 수지 중의 에폭시기량의 0.6 내지 1.2배로 하는 것이 바람직하고, 0.9 내지 1.1배가 보다 바람직하다. 활성 수소량이 에폭시기량의 0.6배에 미치지 않는 경우, 경화물의 가교 밀도가 충분하지 않기 때문에, 탄성률이 저하되어, 섬유 강화 복합 재료의 정적 강도 특성이 낮아진다. 활성 수소량이 에폭시기량의 1.2배를 초과하는 경우, 경화물의 가교 밀도가 높아져서, 조성 변형 능력이 작아져, 섬유 복합 재료의 내충격성이 저하되는 경우가 있다.

[0075] 또한, 본 발명에서의 구성 요소 [Aa]의 평균 에폭시 당량은 특별히 한정은 되지 않지만, [B] 아민계 경화제가 디아미노디페닐술포인 경우에는, 에폭시 당량이 300 내지 500의 범위이면 에폭시 수지의 가교 밀도가 저하되어, 인성 및 내충격성이 우수한 수지 조성물이 얻어지기 때문에 바람직하다. 이러한 에폭시 당량은 공지된 적정 시험에 의해 구할 수 있지만, 에폭시 당량이 기지인 복수의 에폭시 수지를 병용하는 경우, 이하와 같이 어렵셈 가능하다. 예로서 3품종을 병용하는 경우를 고려할 수 있다. 예를 들면, 에폭시 당량이 Ex(g/eq)인 에폭시 수지 X를 Wx 질량%, 에폭시 당량이 Ey(g/eq)인 에폭시 수지 Y를 Wy 질량%, 에폭시 당량이 Ez(g/eq)인 에폭시 수지 Z를 Wz 질량% 배합하는 경우, 그 평균 에폭시 당량은 이하의 계산식으로 구해진다.

[0076] 
$$\text{평균 에폭시 당량} = (W_x + W_y + W_z) / (W_x / E_x + W_y / E_y + W_z / E_z)$$

[0077] 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 특히 항공기 1차 구조재용 프리프레그에 이용하는 경우, 180℃ 2시간으로 경화시킨 경화물의 굽힘 탄성률이 3.6 GPa 이상이고, 또한 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 것이 바람직하다. [B] 아민계 경화제로서 디아미노디페닐술포를 이용함으로써, 이러한 높은 굽힘 탄성률과 유리 전이 온도를 높은 수치로 양립시킬 수 있어, 습열 환경 하에서의 높은 유공판 압축 강도가 얻어진다.

[0078] 여기서 말하는 굽힘 탄성률이란 두께 2 mm의 수지 경화물을 폭 10 mm, 길이 60 mm의 시험편으로 하고, 스패น 사이 32 mm의 3점 굽힘을 측정하고, JIS K7171-1994에 따라서 구한 값이다. 또한, 여기서 말하는 유리 전이 온도란 DSC를 이용하여, 30 내지 350℃ 온도 범위를 승온 속도 10℃/분으로 측정을 행하고, 유리 전이 영역의 중점을 유리 전이 온도 Tg로 하여 구한 값이다.

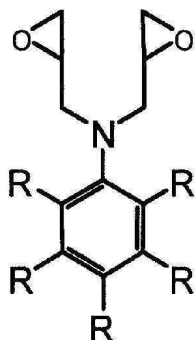
[0079] 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 별도의 하나의 바람직한 양태로서, [B] 아민계 경화제로서 디시안디아미드를 사용하는 경우, 구성 요소 [Aa]가 비페닐형 에폭시 수지이고, 또한 구성 요소 [Ab]로서, 하기 구성 요소 [Ab1'], [Ab2] 및 [Ab3]을 포함하는 것이 바람직하다.

[0080] [Ab1'] 하기 화학식 I로 표시되는 디글리시딜아닐린 유도체

[0081] [Ab2] 액상 비스페놀형 에폭시 수지

[0082] [Ab3] 고형 비스페놀형 에폭시 수지

[0083] <화학식 I>



[0084]

- [0085] (식 중, R은 동일하거나 상이할 수도 있으며, 수소, 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지 알킬기, 및 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지 알콕시기로부터 선택된 기를 나타냄)
- [0086] [B] 아민계 경화제로서 디시안디아미드를 사용하는 경우, 구성 요소 [Aa]의 비페닐형 에폭시 수지는 비페닐 구조의 강직성에 의해 높은 내열성을 제공한다. 한편 비페닐 구조는 직선성이 높고, 경화물로 한 경우에 직선성이 높은 네트워크를 형성하기 때문에, 소성 변형 능력도 높다. 또한, 비페닐형 에폭시 수지는 경화물로 한 때에 [C] 블록 공중합체와의 미세한 상분리 구조를 얻는 데에 있어서 유효하다.
- [0087] 이러한 비페닐형 에폭시 수지의 비페닐 구조에는, 할로젠 치환체, 알킬 치환체나 수소 첨가품 등을 이용할 수도 있다. 특히, 취급성면에서 메틸 치환체가 바람직하게 이용된다.
- [0088] [Ab1'] 디글리시딜아닐린 유도체는 저점도로서, 수지 조성물 전체의 점도를 저하시키기 때문에 공정성이 우수하다. 또한 경화물로 한 때에 벤젠환이 가교 구조 사이에 연장하기 때문에 자유 부피가 감소하여, 탄성률이 향상된다. 또한, 디글리시딜아닐린 유도체는 경화물로 한 때에 [C] 블록 공중합체와의 미세한 상분리 구조를 얻는 데에 있어서 유효하다. 디글리시딜아닐린 유도체 중에서도, 디글리시딜아닐린 또는 디글리시딜톨루이딘이 바람직하게 이용된다.
- [0089] 디글리시딜아닐린 유도체는 대응하는 아닐린 유도체와 에피클로로히드린을 염기성 조건 하에서 반응시켜서, 탈염화수소화함으로써 합성할 수 있다. 원료가 되는 아닐린 유도체로서는, 아닐린, 톨루이딘, 4-n-부틸아닐린, 4-t-부틸아닐린, 2,6-디에틸아닐린, 2,4-디메톡시아닐린 등을 사용할 수 있다.
- [0090] 구성 요소 [Ab2]는 액상 비스페놀형 에폭시 수지이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 또는 이들의 알킬 치환체 등이 이용된다. 또한, 액상이면, 단량체에 한하지 않고, 고분자량체도 사용할 수 있다.
- [0091] 구성 요소 [Ab3]은 고품 비스페놀형 에폭시 수지이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 또는 이들의 할로젠 치환체, 알킬 치환체, 수소 첨가품 등이 이용된다. 또한, 단량체에 한하지 않고, 고분자량체도 바람직하게 사용할 수 있다. 인성 및 [C] 블록 공중합체와의 상분리 측면에서, 고분자량체의 사용이 바람직하다.
- [0092] 고품 비스페놀 A형 에폭시 수지의 시판품으로서, "jER(등록상표)" 1001, 1002, 1003, 1004, 1004AF, 1005, 1006FS, 1007, 1009, 1010(이상, 재팬 에폭시 레진(주) 제조), "에포토토(등록상표)" YD-011, YD-012, YD-013, YD-014, YD-017, YD-019, YD-020G(이상, 도토 가세이(주) 제조), "에피클론(등록상표)" 860, 1050, 1055, 3050, 4050, 7050(이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다. 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지로서는, "jER(등록상표)" 5046B80, 5047B75, 5050, 5050T60, 5051(이상, 재팬 에폭시 레진(주) 제조), "에피클론(등록상표)" 152, 153(이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0093] 고품 비스페놀 F형 에폭시 수지의 시판품으로서 "jER(등록상표)" 806, 807, 4002P, 4004P, 4007P, 4009P(이상, 재팬 에폭시 레진(주) 제조), "에포토토(등록상표)" YDF-2001, YDF-2004(이상, 도토 가세이(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0094] 비스페놀 S형 에폭시 수지로서는, "에피클론(등록상표)" EXA-1514(다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0095] [B] 아민계 경화제가 디시안디아미드인 경우, 각 구성 요소의 함유 비율은 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 구성 요소 [Aa]는 구성 요소 [A] 100 질량% 중에 20 내지 50 질량% 포함되는 것이 바람직하고, 25 내지 40 질량%이면 보다 바람직하다. 구성 요소 [Aa]가 구성 요소 [A]에 대하여 20 질량% 미만인 경우, 경화물의 유리 전이 온도가 낮아지고, 섬유 강화 복합 재료의 내열성이 저하된다. 구성 요소 [Aa] 50 질량%를 초과하는 경우, 에폭시 수지 조성물의 점도가 높아져서, 취급성에 문제가 생기는 경우가 있다.
- [0096] 구성 요소 [Ab1']의 디글리시딜아닐린은 구성 요소 [A] 100 질량% 중에 5 내지 20 질량% 포함되는 것이 바람직하고, 10 내지 20 질량%가 보다 바람직하다. 구성 요소 [Ab1']가 구성 요소 [A]에 대하여 5 질량% 미만인 경우, 수지 조성물의 점도가 높아, 취급성에 문제가 생기거나, [C] 블록 공중합체의 상분리 구조가 조대화하여, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성이 저하될 가능성이 있다. 또한, 구성 요소 [Ab1']가 20 질량%를 초과하는 경우, 경화물의 소성 변형 능력이 저하되어, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성이 저하될 가능성이 있다.
- [0097] 구성 요소 [Ab2]의 액상 비스페놀형 에폭시 수지는 구성 요소 [A] 100 질량% 중에 구성 요소 [Ab1']와 구성 요소 [Ab2]의 합이 20 내지 40 질량%가 되도록 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 내지 40 질량%

이다. 구성 요소 [Ab1']와 구성 요소 [Ab2]의 합이 20 질량% 미만인 경우, 수지 조성물의 점도가 높아지기 때문에, 취급성에 문제가 생기는 경우가 있다. 구성 요소 [Ab1']와 구성 요소 [Ab2]의 합이 40 질량%를 초과하는 경우, 경화물의 인성이 저하되고, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성이 저하될 가능성이 있다. 또한, [C] 블록 공중합체의 상분리 구조의 크기가 커져, 섬유 강화 복합 재료의 기계 특성 및 내충격성이 저하될 가능성이 있다.

[0098] 구성 요소 [Ab3]의 고휘 비스페놀형 에폭시 수지는 구성 요소 [A] 100 질량% 중에 구성 요소 [Aa]와 구성 요소 [Ab3]의 합이 60 내지 80 질량%가 되도록 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 내지 75 질량%이다. 구성 요소 [Aa]와 구성 요소 [Ab3]의 합이 60 질량% 미만인 경우, 수지의 인성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 경화물로 한 때에 [C] 블록 공중합체의 조대한 상분리를 형성하는 경우가 있다. 이들은, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성을 저하시킨다. 구성 요소 [Aa]와 구성 요소 [Ab3]의 합이 80 질량%를 초과하는 경우, 수지 조성물의 점도가 높아져서, 취급성에 문제가 생기는 경우가 있다.

[0099] [B] 아민계 경화제로서 디시안디아미드를 사용하는 경우, 그 배합량은 내열성이나 역학 특성 측면에서, 에폭시 수지 조성물 중의 전체 에폭시 수지 100 질량부에 대하여 1 내지 10 질량부인 것이 바람직하고, 2 내지 8 질량부인 것이 보다 바람직하다. 디시안디아미드의 배합량이 1 질량부에 미치지 않는 경우, 경화물의 소성 변형 능력이 저하되어, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성이 낮아진다. 디시안디아미드의 배합량이 10 질량부를 초과하는 경우, [C] 블록 공중합체가 조대한 상분리를 형성하여, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성이 저하되는 경우가 있다. 디시안디아미드를 분체로 하여 수지에 배합하는 것은, 실온에서의 보존 안정성이나, 프리프레그화 시의 점도 안정성 측면에서 바람직하다. 디시안디아미드를 분체로 하여 수지에 배합하는 경우, 그의 평균 입경은 10  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 7  $\mu\text{m}$  이하이다. 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하면, 예를 들면 프리프레그 용도로 사용하는 경우, 가열 가압에 의해 강화 섬유 다발에 수지 조성물을 함침시킬 때, 디시안디아미드가 강화 섬유 다발 중에 들어가지 않고, 섬유 다발 표층에 남겨지는 경우가 있다.

[0100] 디안디아미드는 단독으로 사용할 수도 있고, 디시안디아미드의 경화 촉매나, 그 밖의 에폭시 수지의 경화제와 조합하여 이용할 수도 있다. 조합하는 디시안디아미드의 경화 촉매로서는, 우레아류, 이미다졸류, 루이스산 촉매 등을 들 수 있다. 에폭시 수지의 경화제로서는, 방향족 아민 경화제나, 지환식 아민 경화제, 산 무수물 경화제 등을 들 수 있다. 우레아류의 시판품으로서, DCMU99(호도가야 가가꾸(주) 제조), Omicure24, Omicure52, Omicure94(이상 CVC Specialty Chemicals, Inc. 제조) 등을 들 수 있다. 이미다졸류의 시판품으로서, 2MZ, 2PZ, 2E4MZ(이상, 시코쿠 가세이(주) 제조) 등을 들 수 있다. 루이스산 촉매로서는, 3불화 붕소·피페리딘 착체, 3불화 붕소·모노에틸아민 착체, 3불화 붕소·트리에탄올아민 착체, 삼염화붕소·옥틸아민 착체 등의, 할로겐화붕소와 염기의 착체를 들 수 있다.

[0101] [B] 아민계 경화제로서 디시안디아미드를 사용하는 경우, 구성 요소 [A]의 전체 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량은 200 내지 400인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 200 내지 300이다. 평균 에폭시 당량이 200에 미치지 않는 경우, 수지 경화물의 소성 변형 능력 및 인성이 저하될 가능성이 있다. 또한, [C] 블록 공중합체의 조대 상분리에 의해, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성이 저하되는 경우가 있다. 평균 에폭시 당량이 400을 초과하는 경우, 수지 경화물의 내열성이 저하되거나, 탄성률이 저하되어 기계 강도가 저하되는 경우가 있다.

[0102] 또한, 에폭시 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 잃지 않는 범위에서, 구성 요소 [A] 내지 [C] 이외의 성분을 포함하더라도 상관없다. 예를 들면, 점탄성을 제어하여, 프리프레그의 테크나 드레이크 특성을 개량하거나, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성 등의 역학 특성을 개량하기 위해서 에폭시 수지에 가용인 열가소성 수지나, 고무 입자 및 열가소성 수지 입자 등의 유기 입자나, 무기 입자 등을 배합할 수 있다.

[0103] 에폭시 수지에 가용인 열가소성 수지로서, 알코올성 수산기, 아미드 결합, 술폰기 등의 수소 결합성의 관능기를 갖는 열가소성 수지를 배합하면, 수지와 강화 섬유와의 접착성 개선 효과를 기대할 수 있기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 알코올성 수산기를 갖는 열가소성 수지로서는, 폴리비닐포르말이나 폴리비닐부티랄 등의 폴리비닐아세탈 수지, 폴리비닐알코올, 페녹시 수지를 들 수 있다. 아미드 결합을 갖는 열가소성 수지로서는, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리비닐피롤리돈을 들 수 있다. 술폰기를 갖는 열가소성 수지로서는, 폴리술폰을 들 수 있다. 폴리아미드, 폴리아미드 및 폴리술폰은 주쇄에 에테르 결합, 카르보닐기 등의 관능기를 가질 수도 있다. 폴리아미드는 아미드기의 질소 원자에 치환기를 가질 수도 있다. 에폭시 수지에 가용이고, 수소 결합성 관능기를 갖는 열가소성 수지의 시판품은 폴리비닐아세탈 수지로서, 덴카 부티랄 및 "덴카 포르말(등록상표)"(덴카 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조), "비닐렉(등록상표)"(닛소(주) 제조)를, 페녹시 수지로서, "UCAR(등록상표)" PKHP(유니온 카바이드사 제조)를, 폴리아미드 수지로서 "매크로벨트(등록상표)"(헨켈루 하쿠스이 가부시

끼가이샤 제조), "아밀란(등록상표)" CM400(도레이 가부시끼가이샤 제조)를, 폴리이미드로서 "울템(등록상표)"(제너럴 일렉트릭사 제조), "Matrimid(등록상표)" 5218(치바사 제조)를, 폴리술폰으로서 "Victrex(등록상표)"(미쓰이 가가꾸 가부시끼가이샤 제조), "UDEL(등록상표)"(유니온 카바이드사 제조)를, 폴리비닐피롤리돈으로서, "루비스콜(등록상표)"(BASF 재팬(주) 제조)를 들 수 있다.

[0104] 또한, 에폭시 수지에 가용인 열가소성 수지로서, 상기한 외에도 아크릴계 수지가 에폭시 수지와 상용성이 높아, 점탄성 제어를 위해 바람직하게 이용된다. 아크릴 수지의 시판품으로서, "다이아날(등록상표)" BR 시리즈(미즈비시 레이온(주) 제조), "마쯔모토 마이크로스피어(등록상표)" M, M100, M500(마쯔모토 유시 세이야꾸(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0105] 고무 입자로서는, 가교 고무 입자, 및 가교 고무 입자의 표면에 이중 중합체를 그래프트 중합한 코어셸 고무 입자가 취급성 등 측면에서 바람직하게 이용된다.

[0106] 가교 고무 입자의 시판품으로서, 카르복실 변성의 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체의 가교물로 이루어지는 FX501P(닛본 고우세이 고무 고교사 제조), 아크릴고무 미립자로 이루어지는 CX-MN 시리즈(니혼 쇼쿠바이(주) 제조), YR-500시리즈(도토 가세이(주) 제조) 등을 사용할 수 있다.

[0107] 코어셸 고무 입자의 시판품으로서, 예를 들면 부타디엔·메타크릴산알킬·스티렌 공중합물로 이루어지는 "파라로이드(등록상표)" EXL-2655(쿠레하 가가꾸 고교(주) 제조), 아크릴산에스테르·메타크릴산에스테르 공중합체로 이루어지는 "스타필로이드(등록상표)" AC-3355, TR-2122(다케다 야구형 고교(주) 제조), 아크릴산부틸·메타크릴산메틸 공중합체로 이루어지는 "PARALOID(등록상표)" EXL-2611, EXL-3387(Rohm&Haas사 제조), "가네 에이스(등록상표)" MX 시리즈(가네카(주) 제조) 등을 사용할 수 있다.

[0108] 열가소성 수지 입자로서는, 폴리아미드 입자나 폴리이미드 입자가 바람직하게 이용된다. 폴리아미드 입자의 시판품으로서, SP-500(도레이(주) 제조), "오르가솔(등록상표)"(아르케마사 제조) 등을 사용할 수 있다.

[0109] 고무 입자 및 열가소성 수지 입자 등의 유기 입자의 배합량은, 얻어지는 수지 경화물의 탄성률과 인성을 양립시키는 점에서, 구성 요소 [A] 100 질량부에 대하여, 0.1 내지 30 질량부가 바람직하고, 1 내지 15 질량부가 더욱 바람직하다.

[0110] 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 제조에는, 혼련기, 플라네타리 믹서, 3축 롤 및 2축 압출기 등이 바람직하게 이용된다. [A] 에폭시 수지에 [C] 블록 공중합체를 가하여, 혼련한 후, 교반하면서 조성물의 온도를 130 내지 180℃의 임의의 온도까지 상승시킨 후, 이 온도에서 교반하면서 [C] 블록 공중합체를 에폭시 수지에 용해시킨다. [C] 블록 공중합체를 에폭시 수지에 용해시킨 투명한 점조액을 얻은 후, 교반하면서 바람직하게는 120℃ 이하, 보다 바람직하게는 100℃ 이하의 온도까지 낮추고, [B] 아민계 경화제 및 경화 촉매를 첨가하고, 혼련하는 방법은 [C] 블록 공중합체의 조대한 분리가 발생하기 어렵고, 또한 수지 조성물의 보존 안정성도 우수하기 때문에 바람직하게 이용된다.

[0111] 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 프리프레그의 매트릭스 수지로서 이용하는 경우, 태크나 드레이크 등의 공정성 측면에서, 80℃에서의 점도가 0.1 내지 200 Pa·s인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 100 Pa·s, 더욱 바람직하게는 1 내지 50 Pa·s의 범위이다. 80℃에서의 점도가 0.1 Pa·s에 미치지 않는 경우, 프리프레그의 형상 유지성이 낮아져서, 균열이 발생하는 경우가 있고, 또한 성형 시의 수지 플로우가 많이 발생하여, 섬유 함유량에 변동을 발생시키거나 하는 경우가 있다. 80℃에서의 점도가 200 Pa·s를 초과하는 경우, 수지 조성물의 필름화 행정에서 비백을 발생시키거나, 강화 섬유에의 함침 행정에서 미함침 부분이 발생하는 경우가 있다.

[0112] 또한, 특히, 항공기 1차 구조재용 프리프레그에 이용하는 경우, 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 최저 점도는 0.05 내지 20 Pa·s인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 Pa·s의 범위이다. 최저 점도가 0.05 Pa·s에 미치지 않는 경우, 프리프레그의 형상 유지성이 낮아지고, 균열이 발생하는 경우가 있고, 또한 성형 시의 수지 플로우가 많이 발생하여, 강화 섬유 함유량에 변동을 발생시키거나 하는 경우가 있다. 최저 점도가 20 Pa·s를 초과하는 경우, 에폭시 수지 조성물의 필름화 공정에서 비백을 발생시키거나, 강화 섬유에의 함침 공정에서 미함침 부분이 발생하는 경우가 있다.

[0113] 여기서 말하는 점도란 동적 점탄성 측정 장치(레오미터 RDA2: 레오메트릭스사 제조)를 이용하고, 직경 40 mm의 병렬 플레이트를 이용하여, 승온 속도 2℃/분으로 단순 승온하고, 주파수 0.5 Hz, Gap 1 mm로 측정을 행한 복소 점탄성을  $\eta^*$ 를 가리키고 있다.

- [0114] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 그 경화 과정에서 [C] 블록 공중합체가 상분리하여, 미세한 상분리 구조가 형성된다. 정확하게는, 상분리 구조는 [C] 블록 공중합체 중의 복수의 블록 중, 에폭시 수지에 대하여 상용성이 낮은 블록이 경화중에 상분리하여 생성되는 것이다.
- [0115] 여기서, 상분리 구조의 크기는 다음과 같이 정의하는 것으로 한다. 또한, 상분리 구조에는, 양상 연속 구조와 해도 구조가 있기 때문에 각각에 대하여 정의한다.
- [0116] 해도 구조의 경우, 상분리 구조의 크기는 도상(島相)의 직경으로 정의된다. 도상이 타원형인 때에는 장경을 취하고, 부정형인 경우에는 외접하는 원의 직경을 이용한다. 또한, 2층 이상의 원 또는 타원으로 되어 있는 경우에는, 최외층의 원의 직경 또는 타원의 장경을 이용하는 것으로 한다. 소정의 영역 내에 존재하는 모든 도상의 장경을 측정하고, 이들의 수 평균값을 상분리 구조의 크기로 한다. 이러한 소정의 영역이란 현미경 사진을 기초로 이하와 같이 하여 설정하는 것으로 한다. 상분리 구조의 크기가 10 nm 오더(10 nm 이상 100 nm 미만)라고 예상되는 경우, 배율을 20,000배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 4 mm 사방의 영역(샘플 상 200 nm 사방의 영역) 3개소를 선출한다. 동일하게 하여, 상분리 구조의 크기가 100 nm 오더(100 nm 이상 1000 nm 미만)라고 예상되는 경우, 배율을 2,000배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 4 mm 사방의 영역(샘플 상 2 μm 사방의 영역) 3개소를 선출한다. 상분리 구조의 크기가 1 μm 오더(1 μm 이상 10 μm 미만)라고 예상되는 경우, 배율을 200배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 4 mm 사방의 영역(샘플 상 20 μm 사방의 영역) 3개소를 선출한다. 만약에 측정된 상분리 구조의 크기가 예상한 오더로부터 벗어나 있었던 경우, 해당하는 오더에 대응하는 배율로 대응하는 영역을 재차 측정하고, 이것을 채용한다. 또한, 사진 상에서의 측정 시에는, 0.1 mm 이상의 상을 도상으로서 측정하는 것으로 한다.
- [0117] 또한 상분리 구조가 양상 연속 구조가 되는 경우, 상분리 구조의 크기는 구조 주기로 정의된다. 여기서 구조 주기는 다음과 같이 정의된다. 즉, 현미경 사진 상에 소정의 길이의 직선을 긋고, 그 직선과 상계면의 교점을 추출하고, 인접하는 교점 사이의 거리를 측정하고, 이들의 수 평균값을 구조 주기로 한다. 이러한 소정의 길이는 현미경 사진을 기초로 이하와 같이 하여 설정하는 것으로 한다. 구조 주기가 10 nm 오더(10 nm 이상 100 nm 미만)라고 예상되는 경우, 배율을 20,000배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 20 mm의 길이(샘플 상 1000 nm의 길이) 3개를 선출한다. 동일하게 하여, 구조 주기가 100 nm 오더(100 nm 이상 1000 nm 미만)라고 예상되는 경우, 배율을 2,000배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 20 mm의 길이(샘플 상 10 μm의 길이) 3개를 선출한다. 구조 주기가 1 μm 오더(1 μm 이상 10 μm 미만)라고 예상되는 경우, 배율을 200배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 20 mm의 길이(샘플 상 100 μm의 길이) 3개를 선출한다. 만약에 측정된 구조 주기가 예상한 오더로부터 벗어나 있었던 경우, 해당하는 오더에 대응하는 배율로 대응하는 길이를 재차 측정하고, 이것을 채용한다. 또한, 사진 상에서의 측정 시에는, 0.1 mm 이상의 상을 구조 주기로 측정하는 것으로 한다.
- [0118] 현미경 사진은 수지 경화물의 단면을 주사형 전자현미경 또는 투과형 전자현미경에 의해 촬영할 수 있다. 필요에 따라서, 오스뎀 등으로 염색할 수도 있다. 염색은 통상의 방법으로 행해진다.
- [0119] 상분리 구조의 크기는 10 내지 1000 nm의 범위에 있는 것이 바람직하고, 10 내지 200 nm가 더욱 바람직하다. 특히 구성 요소 [B]가 디시안디아미드인 경우, 상분리 구조의 크기는 50 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 상분리 구조의 크기가 10 nm에 미치지 않는 경우, 경화물은 거의 균일하다고 간주할 수 있어, [C] 블록 공중합체의 분산에 의한 인성 향상 효과가 나타나지 않는다. 또한, 상분리 구조의 크기가 1000 nm를 초과하는 조대한 상분리이면, 경화물의 소성 변형 능력이나 인성이 저하되고, 섬유 강화 복합 재료의 내충격성이 저하되는 경우가 있다.
- [0120] [C] 블록 공중합체의 분산에 의한 인성 향상 효과는, 균열이 분산상에 도달했을 때에, (i) 분산상의 응력 집중에 의한 캐비테이션, (ii) 캐비테이션에 기초하는 수지의 전단 변형, (iii) 분산상 자체의 변형에 의한 에너지 흡수, 및 (iv) 분산상에 의한 균열 성장 억제 발생함으로써 발현한다. 이 중, (i)과 (ii)의 기여가 크다. 분산상이 캐비테이션을 발생시키기 위해서는, 분산상의 크기가 균열 선단의 소성 변형 영역의 직경보다도 작을 필요가 있다.
- [0121] 본 발명에서 이용되는 강화 섬유로서는, 유리 섬유, 탄소 섬유, 흑연 섬유, 아라미드 섬유, 보론 섬유, 알루미늄 섬유 및 탄화규소 섬유 등을 들 수 있다. 이들 강화 섬유를 2종 이상 혼합하여 이용하더라도 상관없다. 보다 경량이고, 보다 내구성이 높은 성형품을 얻기 위해서, 탄소 섬유나 흑연 섬유를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0122] 용도에 따라서 모든 종류의 탄소 섬유나 흑연 섬유를 이용하는 것이 가능한데, 내충격성이 우수하고, 높은 강성 및 기계 강도를 갖는 복합 재료를 얻을 수 있는 점에서, JIS R 7601에 기재된 방법에 의한 스트랜드 인장 시험

에 있어서의 인장 탄성률이 150 내지 900 GPa인 탄소 섬유가 바람직하다. 이러한 강화 섬유를 이용함으로써 본 발명의 효과가 특히 현저하게 나타나는 경향이 있다.

[0123] 강화 섬유의 형태는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 한 방향으로 정렬시킨 장섬유, 토우, 직물, 매트, 니트, 끈목(braid), 10 mm 미만의 길이로 톱핑(chopping)된 단섬유 등이 이용된다. 여기서 말하는, 장섬유란 실질적으로 10 mm 이상 연속한 단섬유 또는 섬유 다발을 가리킨다. 또한, 단섬유란 10 mm 미만의 길이로 절단된 단섬유 또는 섬유 다발이다. 또한, 특히, 비강도와 비탄성률이 높을 것이 요구되는 용도에는, 강화 섬유가 단일 방향으로 정렬된 배열이 가장 적합한데, 취급이 용이한 클로스(직물) 상의 배열도 본 발명에는 적합하다.

[0124] 본 발명의 프리프레그는, 매트릭스 수지로서 이용되는 상기 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유에 함침시킴으로써 얻어진다. 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유에 함침시키는 방법으로서, 웨트법이나 핫멜트법(드라이법) 등을 사용할 수 있다.

[0125] 웨트법은 에폭시 수지 조성물을 메틸에틸케톤이나 메탄올 등의 용매에 용해하여 저점도화하고, 강화 섬유에 에폭시 수지 조성물의 용액에 침지한 후, 끌어올리고, 오븐 등을 이용하여 용매를 증발시키는 방법이다. 핫멜트법(드라이법)은 가열에 의해 저점도화한 에폭시 수지 조성물을 직접 강화 섬유에 함침시키는 방법, 또는 일단 에폭시 수지 조성물을 이형지 등의 위에 코팅한 필름을 제조해두고, 이어서 강화 섬유의 양쪽측 또는 한쪽측으로부터 상기 필름을 중첩하고, 가열 가압함으로써, 강화 섬유에 에폭시 수지 조성물을 함침시키는 방법이다. 핫멜트법에 따르면, 프리프레그 중에 잔류하는 용매가 실질상 전혀 없게 되기 때문에, 본 발명에서는 바람직한 양태이다.

[0126] 얻어진 프리프레그를 적층한 후, 적층물에 압력을 가하면서 매트릭스 수지를 가열 경화시키는 방법 등에 의해 본 발명의 섬유 강화 복합 재료를 제작할 수 있다. 여기서 열 및 압력을 가하는 방법에는, 프레스 성형법, 오토클레이브 성형법, 백킹 성형법(backing molding), 랩핑 테이프법 및 내압 성형법 등이 채용된다.

[0127] 오토클레이브 성형법은 소정의 형상의 틀판에 프리프레그를 적층하고, 백킹 필름으로 덮고, 적층물 내를 탈기하면서 가압, 가열 경화시키는 방법으로서, 섬유 배향을 정밀하게 제어할 수 있고, 또한 공극의 발생이 적기 때문에, 역학 특성이 우수하고, 또한 고품위의 성형체가 얻어진다.

[0128] 랩핑 테이프법은 만드렐 등의 코어에 프리프레그를 권회하여 섬유 강화 복합 재료체의 관상체를 성형하는 방법으로서, 골프 샤프트, 낚싯대 등의 막대 형상체를 제작할 때에 바람직한 방법이다. 보다 구체적으로는, 만드렐에 프리프레그를 권회하고, 프리프레그의 고정 및 압력 부여를 위해 프리프레그의 외측에 열가소성 필름으로 이루어지는 랩핑 테이프를 권회하고, 오븐 중에서 수지를 가열 경화시킨 후, 만드렐을 발취하여 관상체를 얻는 방법이다.

[0129] 또한, 내압 성형법은 열가소성 수지제의 튜브 등의 내압 부여체에 프리프레그를 권회한 프리폼을 금형 중에 세트하고, 이어서 내압 부여체에 고압의 기체를 도입하여 압력을 가함과 동시에 금형을 가열시켜서 성형하는 방법이다. 본 방법은 자전거 프레임, 골프 샤프트, 배트와 같은 관상체 뿐만아니라, 테니스나 배드민턴 등의 라켓과 같은 복잡한 형상물을 성형하는 때에도 바람직하게 이용된다.

[0130] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료는 프리프레그를 통하지 않고, 에폭시 수지 조성물을 직접 강화 섬유에 함침시킨 후, 가열 경화시키는 방법, 예를 들면 핸드 레이업법, 필라멘트 와인딩법, 인발 성형법(pultrusion), 수지 주입 성형법(resin injection molding), 및 수지 이동 성형법 등의 성형법에 의해서도 제작할 수 있다. 이들 방법에서는, 에폭시 수지를 포함하는 주요제와 에폭시 수지 경화제와의 2액을 사용 직전에 혼합하여 에폭시 수지 조성물을 제조하는 것이 바람직하다.

[0131] 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 매트릭스 수지로서 이용한 섬유 강화 복합 재료는 스포츠 용도, 항공기 용도 및 일반 산업 용도에 바람직하게 이용된다. 보다 구체적으로는, 항공 우주 용도에서는, 주날개, 뒷날개 및 플로어빔 등의 항공기 일차 구조재 용도, 플랩, 에일러론, 카울(cowl), 페어링 및 내장재 등의 이차 구조재 용도, 로켓트 모터 케이스 및 인공위성 구조재 용도 등에 바람직하게 이용된다. 이러한 항공 우주 용도 중에서도, 내충격성이 필요하고 또한 고도 비행 중에 저온에 노출되기 때문에 저온에서의 인장 강도가 필요한 항공기 일차 구조재 용도, 특히 동체 스킨이나 주날개 스킨에 있어서, 본 발명에 의한 섬유 강화 복합 재료가 특히 바람직하게 이용된다. 또한, 스포츠 용도로서는, 자전거, 골프 샤프트, 배트, 낚싯대, 테니스, 배드민턴 및 스쿼시 등의 라켓 용도, 하키 등의 스틱 용도, 및 스키폴 용도 등에 바람직하게 이용된다. 또한 일반 산업 용도로서는, 자동차, 선박 및 철도차량 등의 이동체의 구조재, 구동축, 판스프링, 풍차 블레이드, 압력 용기, 플라이 휠,

제지용 롤러, 지봉재, 케이블, 보강근, 및 보수 보강 재료 등의 토목·건축재료 용도 등에 바람직하게 이용된다.

- [0132] [실시예]
- [0133] 이하, 실시예에 의해 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 대해서 더욱 상세히 설명한다. 각 실시예의 수지 조성물을 얻기 위해서, 하기의 수지 원료를 이용하였다.
- [0134] [Aa] 에폭시 수지
- [0135] · 옥사졸리돈환의 골격을 갖는 에폭시 수지, XAC4151(아사히 가세이 에폭시(주) 제조)
- [0136] · 옥사졸리돈환의 골격을 갖는 에폭시 수지, AER4152(아사히 가세이 에폭시(주) 제조)
- [0137] · 나프탈렌형 에폭시 수지("에피클론(등록상표)" HP4032D, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조)
- [0138] · 나프탈렌형 에폭시 수지("에피클론(등록상표)" HP4700, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조)
- [0139] · 나프탈렌형 에폭시 수지("에피클론(등록상표)" HP4770, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조)
- [0140] · 나프탈렌형 에폭시 수지(NC7300(닛본 가야꾸(주) 제조))
- [0141] · 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지("에피클론(등록상표)" HP7200, (다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조))
- [0142] · 비페닐형 에폭시 수지("jER"(등록상표) YX4000H, YX4000(재팬 에폭시 레진(주) 제조)
- [0143] · 플루오렌형 에폭시 수지("온코트(등록상표)" EX-1010, (나가세 산교(주) 제조))
- [0144] [Ab1] 다관능 아민형 에폭시 수지
- [0145] · 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, ELM434(스미또모 가가꾸(주) 제조)
- [0146] · 트리글리시딜아미노페놀, "아랄다이트" MY0500(헌츠맨 어드밴스드 머티리얼즈사 제조)
- [0147] · 트리글리시딜아미노페놀, "스미에폭시(등록상표)" ELM120, 스미또모 가가꾸 고교(주) 제조)
- [0148] · 디글리시딜아닐린(디글리시딜아닐린(GAN), 닛본 가야꾸(주) 제조)
- [0149] · 디글리시딜톨루이딘(디글리시딜톨루이딘(GOT), 닛본 가야꾸(주) 제조)
- [0150] [Ab2] 액상 비스페놀형 에폭시 수지
- [0151] · 비스페놀 A형 에폭시 수지, "에포토토" YD128(도토 가세이(주) 제조)
- [0152] · 비스페놀 F형 에폭시 수지("에피클론(등록상표)" 830, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조)
- [0153] · 비스페놀 A형 에폭시 수지, "jER"(등록상표) 828(재팬 에폭시 레진(주) 제조).
- [0154] [Ab3] 고품형 비스페놀형 에폭시
- [0155] · 비스페놀 A형 에폭시 수지("jER(등록상표)" 1004AF, 재팬 에폭시 레진(주) 제조)
- [0156] · 비스페놀 A형 에폭시 수지("jER(등록상표)" 1007, 재팬 에폭시 레진(주) 제조)
- [0157] · 비스페놀 F형 에폭시 수지("에포토토(등록상표)" YDF2001, 도토 가세이(주) 제조)
- [0158] · 비스페놀 F형 에폭시 수지 "jER"(등록상표) 4004P(재팬 에폭시 레진(주) 제조)
- [0159] [그외 에폭시 수지]
- [0160] · 노볼락형 에폭시 수지, "jER"(등록상표) 152(재팬 에폭시 레진(주) 제조).
- [0161] · 트리페닐 메탄형 에폭시 수지 EPPN-501H(닛본 가야꾸(주) 제조).
- [0162] [B] 에폭시 수지 경화제
- [0163] · 4,4'-DDS(4,4'-디아미노디페닐술폰, 경화제, 스미또모 가가꾸 고교(주) 제조)
- [0164] · 3,3'-DDS(3,3'-디아미노디페닐술폰, 경화제, 와카야마 세이까(주) 제조)

- [0165] · 디시안디아미드(경화제, DICY7, 재팬 에폭시 레진(주) 제조).
- [0166] [C] 블록 공중합체
- [0167] · S가 스티렌(Tg: 90℃), B가 1,4-부타디엔(Tg: -90℃), M이 메타크릴산메틸(Tg: 130℃)로 이루어지는 S-B-M의 공중합체 "나노스트렝스(Nanostrength)"(등록상표) E20, E40(아르케마(주) 제조)
- [0168] · B가 부틸아크릴레이트(Tg: -54℃), M이 메타크릴산메틸(Tg: 130℃)로 이루어지는 M-B-M의 블록 공중합체 "나노스트렝스(Nanostrength)"(등록상표) M22, "나노스트렝스(Nanostrength)"(등록상표) M22N(아르케마(주) 제조).
- [0169] [경화 촉진제]
- [0170] · DCMU99(3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 경화 촉진제, 호도가야 가가꾸 고교(주) 제조)
- [0171] [기타 성분]
- [0172] · 폴리비닐아세탈 수지("비닐렉(등록상표)" K, 칫소(주) 제조)
- [0173] 이소시아네이트 화합물
- [0174] · 디이소시아네이트 화합물(톨루엔 디이소시아네이트, 도쿄 가세이 고교(주) 제조)
- [0175] · 폴리이소시아네이트 화합물("밀리오네이트(등록상표)" MR-100, 닛본 폴리우레탄 고교(주) 제조).
- [0176] 각종 물성의 측정은 다음과 같은 조건으로 행하였다. 특별한 언급이 없는 한, 온도 23℃, 상대 습도 50%의 환경에서 측정을 행하였다.
- [0177] (1) 에폭시 수지 조성물의 제조
- [0178] 구성 요소 [Ab1]로서 디글리시딜아닐린 또는 디글리시딜톨루이딘을 이용하지 않는 경우에는, 혼련기 중에 경화제 및 경화 촉진제 이외의 성분을 소정량 가하고, 혼련하면서, 160℃까지 승온하고, 160℃, 1시간 혼련함으로써 투명한 점조액을 얻었다. 혼련하면서 80℃까지 강온시킨 후, 경화제 및 경화 촉진제를 소정량 첨가하고, 다시 혼련하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다. 또한 구성 요소 [Ab1]로서 디글리시딜아닐린 또는 디글리시딜톨루이딘을 이용하는 경우에는, 혼련기 중에, 디글리시딜아닐린, 경화제 및 경화 촉진제 이외의 성분을 소정량 가하고, 혼련하면서, 160℃까지 승온하고, 160℃, 1시간 혼련함으로써 투명한 점조액을 얻었다. 혼련하면서 80℃까지 강온시켜, 디글리시딜아닐린, 경화제 및 경화 촉진제를 소정량 첨가하고, 다시 혼련하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다.
- [0179] (2) 에폭시 수지 조성물의 점도 측정(실시에 25 내지 36, 참고 실시에 8 내지 13)
- [0180] 에폭시 수지 조성물의 점도는 동적 점탄성 측정 장치(ARES: TA 인스트루먼트사 제조)를 이용하고, 직경 40 mm의 병렬 플레이트를 이용하여, 승온 속도 2℃/분으로 단순 승온하고, 주파수 0.5 Hz, Gap 1 mm에서 측정을 행하였다.
- [0181] (3) 수지 경화물의 굽힘 탄성률 및 굽힘 휘어짐량
- [0182] (1)에서 제조한 에폭시 수지 조성물을 진공 중에서 탈포한 후, 2 mm 두께의 "테플론(등록상표)"제 스페이서에 의해 두께 2 mm가 되도록 설정한 몰드 중에 주입하였다. 디아미노디페닐술포를 에폭시 경화제로 하는 경우에는 180℃의 온도에서 2시간, 디시안디아미드를 에폭시 경화제로 하는 경우에는 130℃의 온도에서 2시간 경화시켜 두께 2 mm의 수지 경화물을 얻었다. 다음으로, 얻어진 수지 경화물의 판으로부터 폭 10 mm, 길이 60 mm의 시험편을 잘라내어, 스패 사이 32 mm의 3점 굽힘을 측정하여, JIS K7171-1994에 따라서, 굽힘 탄성률 및 굽힘 휘어짐량을 구하였다.
- [0183] (4) 수지 경화물의 내열성
- [0184] 상기 (3)에서 제작한 수지 경화물의 판으로부터 수지 경화물을 7 mg 취출하고, TA 인스트루먼트사 제조의 DSC2910(형번)을 이용하여, 30℃ 내지 350℃의 온도 범위를 승온 속도 10℃/분으로 측정을 행하고, JIS K7121-1987에 기초하여 구한 중간점 온도를 유리 전이 온도 Tg로 하여, 내열성을 평가하였다.
- [0185] (5) 수지 경화물의 인성(K<sub>IC</sub>)의 측정
- [0186] 미경화된 에폭시 수지 조성물을 진공 중에서 탈포한 후, 6 mm 두께의 테플론(등록상표)제 스페이서에 의해 두께

6 mm가 되도록 설정한 몰드 중에서, 특별한 언급이 없는 한, 디아미노디페닐술포를 에폭시 경화제로 하는 경우에는 180℃의 온도에서 2시간, 디시안디아미드를 에폭시 경화제로 하는 경우에는 130℃의 온도에서 2시간 경화시켜 두께 6 mm의 수지 경화물을 얻었다. 이 수지 경화물을 12.7×150 mm의 크기로 컷팅하여 시험편을 얻었다. 인스트론 만능 시험기(인스트론사 제조)를 이용하여, ASTM D5045(1999)에 따라서 시험편의 가공 및 실험을 행하였다. 시험편에의 초기의 예비 균열의 도입은 액체 질소 온도까지 식힌 면도기의 날을 시험편에 대고 해머로 면도기에 충격을 가함으로써 행하였다. 여기서 말하는 수지 경화물의 인성이란 변형 모드 1(개구형)의 임계 응력 강도를 가리키고 있다.

[0187]

(6) 상분리 구조의 크기의 측정

[0188]

상기 (5)에서 얻어진 수지 경화물을 염색한 후, 박절편화하고, 투과형 전자현미경(TEM)을 이용하여 하기의 조건으로 투과 전자상을 취득하였다. 염색제는 모폴로지에 충분한 콘트라스트가 생기도록 OsO<sub>4</sub>와 RuO<sub>4</sub>를 수지 조성

[0189]

· 장치: H-7100 투과형 전자현미경(히다치(주) 제조)

[0190]

· 가속 전압: 100 kV

[0191]

· 배율: 10,000배

[0192]

이에 따라, 구성 요소 [A] 리치상과 구성 요소 [C] 리치상의 구조 주기를 관찰하였다. 구성 요소 [A]와 구성 요소 [C]의 종류나 비율에 따라, 경화물의 상분리 구조는 양상 연속 구조나 해도 구조를 형성하기 때문에 각각에 대하여 이하와 같이 측정하였다.

[0193]

양상 연속 구조의 경우, 현미경 사진 상에 소정의 길이의 직선을 긋고, 그 직선과 상계면의 교점을 추출하고, 인접하는 교점 사이의 거리를 측정하고, 측정된 모든 거리의 수 평균값을 구조 주기로 하였다. 소정의 길이란 현미경 사진을 기초로 이하와 같이 하여 설정하였다. 구조 주기가 0.01 μm 오더(0.01 μm 이상 0.1 μm 미만)라고 예상되는 경우, 배율을 20,000배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 20 mm의 길이(샘플 상 1 μm의 길이) 3개를 선출하였다. 동일하게 하여, 구조 주기가 0.1 μm 오더(0.1 μm 이상 1 μm 미만)라고 예상되는 경우, 배율을 2,000배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 20 mm의 길이(샘플 상 10 μm의 길이) 3개를 선출하였다. 구조 주기가 1 μm 오더(1 μm 이상 10 μm 미만)라고 예상되는 경우, 배율을 200배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 20 mm의 길이(샘플 상 100 μm의 길이) 3개를 선출하였다. 만약에 측정된 구조 주기가 예상한 오더로부터 벗어나 있었던 경우, 해당하는 오더에 대응하는 배율로 대응하는 길이를 재차 측정하고, 이것을 채용하였다.

[0194]

또한, 해도 구조의 경우, 소정의 영역 내에 존재하는 모든 도상의 장경을 측정하고, 이들의 수 평균값을 도상의 직경으로 하였다. 여기서 소정의 영역이란 얻어진 상으로부터 도상의 직경이 100 nm 미만이라고 예상되는 경우, 배율을 20,000배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 20 mm 사방의 영역(샘플 상 1 μm 사방의 영역) 3개소를 선출하였다. 동일하게 하여, 도상의 직경이 0.1 μm 오더(0.1 μm 이상 1 μm 미만)라고 예상되는 경우, 배율을 2,000배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 20 mm 사방의 영역(샘플 상 10 μm 사방의 영역) 3개소를 선출하였다. 도상의 직경이 1 μm 오더(1 μm 이상 10 μm 미만)라고 예상되는 경우, 배율을 200배로 사진 촬영하고, 사진 상에서 랜덤하게 20 mm 사방의 영역(샘플 상 100 μm 사방의 영역) 3개소를 선출하였다. 만약에 측정된 도상의 직경이 예상한 오더로부터 벗어나 있었던 경우, 해당하는 오더에 대응하는 배율로 대응하는 영역을 재차 측정하고, 이것을 채용하였다.

[0195]

(7) 섬유 강화 복합 재료의 충격후 압축 강도와 습열 환경 하에서의 유공판 압축 강도의 시험

[0196]

실시에 1 내지 24, 및 참고 실시예 1 내지 7에 대해서 이하의 절차로 시험을 행하였다.

[0197]

<프리프레그의 제작>

[0198]

1. 상기 (1)에서 제작한 에폭시 수지 조성물을 나이프코터를 이용하여 이형지 상에 도포하여 수지 필름을 제작하였다. 다음으로, 시트 상에 한 방향으로 배열시킨 도레이(주) 제조, 탄소 섬유 "도레이카"(등록상표) T800G-24K-31E(섬유수 24000본, 인장 강도 5.9 GPa, 인장 탄성률 290 GPa, 인장 신장도 2.0%)에, 수지 필름 2매를 탄소 섬유의 양면에서 중첩하고, 가열 가압에 의해 수지를 탄소 섬유에 함침시켰다. 탄소 섬유의 단위면적당 중량이 190 g/m<sup>2</sup>, 매트릭스 수지의 중량 분율이 35.5%인 단방향 프리프레그가 얻어졌다.

- [0199] <섬유 강화 복합 재료의 제조와 충격후 압축 강도>
- [0200] 상기한 방법으로 제작한 단방향 프리프레그를, (+45° /0° /-45° /90° ) 3s 구성으로, 의사 등방적으로 24 플라이 적층하고, 오토클레이브로, 180℃의 온도에서 2시간, 0.59 MPa의 압력하, 승온 속도 1.5℃/분으로 성형하여 적층체를 제작하였다. 이 적층체로부터, 세로 150 mm×가로 100 mm의 샘플을 잘라내어, JIS K 7089-1996에 따라 샘플의 중심부에 6.7 J/mm의 낙추 충격을 가하고, 충격후 압축 강도를 구하였다.
- [0201] <섬유 강화 복합 재료의 제조와 습열 환경 하에서의 유공판 압축 강도>
- [0202] 상기한 방법으로 제작한 단방향 프리프레그를, (+45° /0° /-45° /90° ) 2s 구성으로, 의사 등방적으로 16 플라이 적층하고, 오토클레이브로 180℃의 온도에서 2시간, 0.59 MPa의 압력하, 승온 속도 1.5℃/분으로 성형하여 적층체를 제작하였다. 이 적층체로부터 세로 305 mm×가로 25.4 mm의 샘플을 잘라내어, 중앙부에 직경 6.35 mm의 구멍을 천공하여 유공판으로 가공하였다. 이 유공판을 72℃의 온도의 온수 중에 2주간 침지하고, SACMA SRM 3R-94에 따라 82℃의 온도의 분위기 하에서 압축 강도를 구하였다.
- [0203] (8) 복합 재료제 관상체의 샤르피 충격 시험
- [0204] 실시예 25 내지 36, 및 참고 실시예 8 내지 13에 대해서, 이하의 절차로 시험을 행하였다.
- [0205] <프리프레그의 제작>
- [0206] 상기 (1)에서 제작한 에폭시 수지 조성물을 나이크로터를 사용하여, 이형지 상에 도포하여 수지 필름을 제작하였다. 다음으로, 시트 상에 한 방향으로 정렬시킨 도레이(주) 제조, 탄소 섬유 "도레이카(등록상표)" T700SC-24K(섬유수 24000본인장 탄성률: 230 GPa, 인장 강도: 500 kgf/mm<sup>2</sup>)에 수지 필름 2매를 탄소 섬유의 양면에서 증착하고, 가열 가압하여 수지 조성물을 탄소 섬유에 함침시켰다. 단위 면적 부근의 탄소 섬유 중량 155 g/m<sup>2</sup>, 섬유 중량 함유율 72%의 T700SC 사용 단방향 프리프레그가 얻어졌다.
- [0207] 또한, 보강 섬유로서 탄소 섬유 도레이카 M40SC-12K(도레이(주) 제조, 인장 탄성률: 380 GPa, 인장 강도: 4900 MPa)를 사용한 것 이외에는, 동일한 절차로 단위 면적 부근의 탄소 섬유 중량 125 g/m<sup>2</sup>, 섬유 중량 함유율 75%의 M40SC 사용 단방향 프리프레그를 제작하였다.
- [0208] <샤르피 충격 시험용 복합 재료제 관상체의 제작>
- [0209] 다음 (a) 내지 (e)의 조작에 의해, T700SC 사용 단방향 프리프레그를, 섬유 방향이 원통축 방향에 대하여 45° 및 -45° 가 되도록, 각 3 플라이를 교대로 적층하고, 또한 T700SC 사용 단방향 프리프레그를, 섬유 방향이 원통축 방향에 대하여 평행하게 되도록 3 플라이를 적층하여, 내경이 6.3 mm인 복합 재료제 관상체를 제작하였다. 만드렐은 직경 6.3 mm, 길이 1000 mm의 스테인리스제 둥근 막대를 사용하였다.
- [0210] (a) 상기한 방법으로 제작한 T700SC 사용 단방향 프리프레그로부터, 세로 72 mm×가로 650 mm의 직사각형 형상(긴 변의 방향에 대하여 섬유축 방향이 45도가 되도록)으로 2매 잘라내었다. 이 2매의 프리프레그의 섬유의 방향을 상호 교차하도록, 또한 짧은 변 방향으로 10 mm(만드렐 반주분) 이동하여 접합시켰다.
- [0211] (b) 이형 처리한 만드렐에 접합시킨 프리프레그의 직사각형 형상의 긴 변과 만드렐축 방향이 동일 방향으로 되도록 만드렐을 권회하였다.
- [0212] (c) 그 위에, 상기한 T700SC 사용 단방향 프리프레그를 세로 85 mm×가로 650 mm의 직사각형 형상(긴 변 방향이 섬유축 방향이 됨)으로 잘라낸 것을, 그 섬유의 방향이 만드렐축의 방향과 동일하게 되도록 만드렐에 권회하였다.
- [0213] (d) 이어서, 그 위로부터, 랩핑 테이프(내열성 필름 테이프)를 감아서 권회물을 덮고, 경화로 중, 130℃에서 90분간, 가열 성형하였다. 또한, 랩핑 테이프의 폭은 15 mm, 장력은 3.0 kg, 권선 피치(권선시의 편차량)은 1.0 mm로 하고, 이것을 2 플라이 랩핑하였다.
- [0214] (e) 이 후, 만드렐을 발취하고, 랩핑 테이프를 제거하여 복합 재료제 관상체를 얻었다.
- [0215] <복합 재료제 관상체의 샤르피 충격 시험>
- [0216] 상기한 방법으로 얻은 복합 재료제 관상체를 길이 60 mm로 커팅하여, 내경 6.3 mm, 길이 60 mm의 시험편을 제작하였다. 칭량 300 kg·cm에서 관상체의 측면으로부터 충격을 가하여 샤르피 충격 시험을 행하였다. 샤르피 충

격치는 얻어진 전체 흡수 에너지를 시험편 단면적으로 나눈 값이다.

- [0217] 샤르피 충격치( $J/m^2$ )=전체 흡수 에너지(J)/시료 단면적( $m^2$ )
- [0218] 또한, 시험편에는 노치(절결)은 도입되어 있지 않다. 10회 측정하여, 평균값로 비교하였다.
- [0219] (9) 복합 재료제 평판의 G1c 시험
- [0220] 실시예 25 내지 36, 및 참고 실시예 8 내지 13에 대해서, 이하의 절차로 시험을 행하였다.
- [0221] <개구 모드 인성(G1c) 시험용 복합 재료제 평판의 제조>
- [0222] JIS K7086에 따라서, 다음 (a) 내지 (f)의 조작에 의해 제조하였다.
- [0223] (a) 상기한 방법으로 제조한 T700SC 사용 단방향 프리프레그를, 섬유 방향을 정렬하여 20 플라이 적층하였다. 다만, 적층 중앙면(10 플라이제와 11 플라이제의 사이)에 섬유 배열 방향과 직각으로 폭 40 mm의 필름을 끼웠다.
- [0224] (b) 적층한 프리프레그를 나일론 필름으로 간극이 없도록 덮고, 오토클레이브 내에서 135℃, 내압 588 kPa에서 2시간 가열 가압하여 경화하여, 단방향 섬유 강화 복합 재료를 성형하였다.
- [0225] (c) (b)에서 얻은 단방향 섬유 강화 복합 재료를, 폭 20 mm, 길이 195 mm로 컷팅하였다. 섬유 방향은 샘플의 길이측과 평행하게 되도록 컷팅하였다.
- [0226] (d) JIS K7086에 따라서, 핀 부하용 블록(길이 25 mm, 알루미늄제)을 시험편단(필름을 끼운 측)에 접촉하였다.
- [0227] (e) 필름 삽입 부분을 나이프 등의 예리한 칼날로 벌려서, 2 mm 내지 5 mm의 예비 균열을 도입하였다.
- [0228] (f) 균열 진전을 관찰하기 쉽게 하기 위해서 시험편의 양측면에 백색 도료를 칠하였다.
- [0229] <복합 재료제 평판의 G1c 시험>
- [0230] JIS K7086(2006)에 따라서, 인스트론 만능 시험기(인스트론사 제조)를 이용하여 시험을 행하였다. 크로스헤드 속도는 균열 진전이 20 mm에 도달할 때까지는 0.5 mm/분, 20 mm 도달 후에는 1 mm/분으로 하였다. 하중, 변위 및 균열 길이로부터 G1c를 산출하였다.
- [0231] (10) 복합 재료제 평판의 90° 굽히기 시험
- [0232] 실시예 25 내지 36, 및 참고 실시예 8 내지 13에 대해서, 이하의 절차로 시험을 행하였다.
- [0233] <90° 굽히기 시험용 복합 재료제 평판의 제조>
- [0234] 다음 (a) 및 (b)의 조작에 의해 제조하였다.
- [0235] (a) 상기한 방법으로 제조한 T700SC 사용 단방향 프리프레그를, 섬유 방향을 정렬하여 21 플라이 적층하였다(두께 2 mm). 얻어진 적층체를, 상기한 G1c 시험의 (b)와 동일한 조건으로 경화시켰다.
- [0236] (b) (a)에서 얻은 단방향 섬유 강화 복합 재료를 폭 15 mm, 길이 60 mm로 컷팅하였다. 그 때, 섬유 방향이 샘플의 폭측과 평행하게 되도록 컷팅하였다.
- [0237] <복합 재료제 평판의 90° 굽히기 시험>
- [0238] JIS K7017(1999)에 따라서, 인스트론 만능 시험기(인스트론사 제조)를 이용하고, 크로스 헤드 속도 1.0 mm/분, 스캔 사이 40 mm, 압자 직경 10 mm, 지점 직경 4 mm에서 측정을 행하고, 90° 굽힘 강도를 계산하였다.
- [0239] 각 실시예의 성분 배합비, 및 상기 각 방법에 의해 각 실시예, 비교예에 대해서 특성을 측정한 결과를 표 1 내지 7에 정리하여 나타내었다.
- [0240] (참고예 1)
- [0241] 비스페놀 F형 에폭시 수지(에피클론830) 100 질량부에 테트라부틸암모늄브로마이드 0.05 질량부를 가하고, 교반하면서 175℃로 하였다. 다음으로 톨루엔디이소시아네이트 20 질량부를 3시간에 걸쳐서 투입하고, 이어서 175℃에서 4시간 교반하여, 비스페놀 F형 에폭시 수지의 이소시아네이트 변성품을 얻었다.

- [0242] 또한, 페놀노블락형 에폭시 수지(jER152)와 툴루엔 디이소시아네이트를 원료로 이용하여, 동일하게 하여 노블락형 에폭시 수지의 이소시아네이트 변성품을 얻었다.
- [0243] 또한, 폴리이소시아네이트 화합물로서 MR-100을 원료로 이용하고, 비스페놀 A형 에폭시 수지로서 YD128을 이용하여, 비스페놀 A형 에폭시의 폴리이소시아네이트 변성품을 얻었다.
- [0244] (실시예 1)
- [0245] 표 1에 나타난 바와 같이, [Aa]로서 XAC4151을 이용하고, [Ab1]로서 MY0500을 이용하고, [B] 경화제로서 4,4'-DDS를 이용하고, [C]로서 "나노스트렙스(Nanostrength)"(등록상표) E20F를 이용한 경우, 약간 조대한 상분리 구조 주기를 가졌지만, 콤포지트의 역학 특성은 양호하였다.
- [0246] (실시예 2)
- [0247] [C]로서 "나노스트렙스(Nanostrength)"(등록상표) M22를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 약간 조대한 상분리 구조 주기를 가졌지만, 콤포지트의 역학 특성은 양호하였다.
- [0248] (실시예 3)
- [0249] [C]로서 "나노스트렙스(Nanostrength)"(등록상표) M22N을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 상분리 구조의 크기가 미세하게 된 결과, 수지 굽힘 휘어짐량과 수지 인성이 향상하였고, 콤포지트 특성도 향상하였다.
- [0250] (실시예 4)
- [0251] [C]의 배합량을 1.5 질량부로 감량한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 수지 인성이 약간 저하된 결과, 콤포지트 특성의 충격후 압축 강도가 저하되었지만 문제없는 레벨이었다.
- [0252] (실시예 5)
- [0253] [C]의 배합량을 8 질량부로 증량한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 수지 탄성률이 저하된 결과, 콤포지트 특성의 유공판 압축 강도가 저하되었지만 문제없는 레벨이었다.
- [0254] (실시예 6)
- [0255] [Aa]로서 AER4152를 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 수지 물성 콤포지트의 역학 특성 모두 양호하였다.
- [0256] (실시예 7)
- [0257] [Ab1]로서 ELM434를 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 상분리 구조의 크기가 미세하게 되고, 수지 물성, 콤포지트 특성도 양호하였다.
- [0258] (실시예 8)
- [0259] [Aa]의 배합량을 30 질량부로 감량하고, 이것에 수반하여 [Ab1], [Ab2]의 배합량을 약간 변경한 것 이외에는, 실시예 7과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 수지 물성, 콤포지트 특성도 양호하였다.
- [0260] (실시예 9)
- [0261] [Ab1]의 배합량을 20 질량부로 감량하고, 이것에 수반하여 [Ab2]의 배합량을 약간 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 수지 굽힘 탄성률과 수지 인성이 모두 저하된 결과, 콤포지트 특성도 저하되었지만 문제없는 레벨이었다.
- [0262] (실시예 10)
- [0263] [Aa]의 배합량을 30 질량부로 감량하고, 이것에 수반하여 [Ab1]의 배합량을 약간 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 약간 조대한 상분리 구조를 가졌지만, 수지 탄성률이 향상하고, 콤포지트 특성도 문제없는 레벨이었다.
- [0264] (실시예 11)
- [0265] [Aa]의 배합량을 30 질량부로 감량하고, 이것에 수반하여 [Ab2]의 배합량을 약간 변경한 것 이외에는, 실시예 3

과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 수지 물성, 콤포지트 특성 모두 문제없는 레벨이었다.

- [0266] (실시예 12)
- [0267] [Aa]의 배합량을 70 질량부로 증량하고, 이에 수반하여 [Ab1], [Ab2]의 배합량을 약간 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 수지 굽힘 탄성률이 약간 저하되었지만, 수지 물성, 콤포지트의 역학 특성 모두 문제없는 레벨이었다.
- [0268] (실시예 13)
- [0269] [B]로서 3,3'-DDS를 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 내열성은 저하되었지만, 수지 탄성률과 수지 인성이 비약적으로 향상하였고, 콤포지트의 역학 특성도 양호하였다.
- [0270] (실시예 14)
- [0271] [B]로서 3,3'-DDS를 사용한 것 이외에는, 실시예 8과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 내열성은 저하되었지만, 수지 탄성률과 수지 인성이 비약적으로 향상하였고, 콤포지트의 역학 특성도 양호하였다.
- [0272] (실시예 15)
- [0273] [Aa]로서 참고예 1에서 제조한 노블락형 에폭시 수지의 이소시아네이트 변성품을 사용한 것 이외에는, 실시예 13 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 내열성이 향상하였고, 콤포지트의 역학 특성도 양호하였다.
- [0274] (실시예 16)
- [0275] [Aa]로서, 참고예 1에서 제조한 비스페놀 F형 에폭시 수지 변성품 및 HP4032D를 이용하고, [Ab1]로서 ELM120을 이용하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 상분리 구조의 크기가 약간 조대하게 되었지만, 수지 물성, 콤포지트의 역학 특성 모두 양호하였다.
- [0276] (실시예 17)
- [0277] [Aa]로서 HP4700을 [Ab2]로서 에피클론830을 이용하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 수지 물성, 콤포지트의 역학 특성 모두 양호하였다.
- [0278] (실시예 18)
- [0279] [Aa]로서 HP4770을 이용하고, 그외 에폭시 수지로서 jER152를 이용하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 수지 물성, 콤포지트의 역학 특성 모두 양호하였다.
- [0280] (실시예 19)
- [0281] [Aa]로서 NC7300을 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 수지 물성, 콤포지트의 역학 특성 모두 양호하였다.
- [0282] (실시예 20)
- [0283] [Aa]로서 YX4000H, 기타 에폭시 성분으로서 jER152를 이용하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 수지 물성, 콤포지트의 역학 특성 모두 양호하였다.
- [0284] (실시예 21)
- [0285] [Aa]로서 HP7200을 이용하고, 그외 에폭시 수지 성분으로서 EPPN-501H를 이용하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 수지 물성, 콤포지트의 역학 특성 모두 양호하였다.
- [0286] (실시예 22)
- [0287] [Aa]로서 EX-1010을 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 수지 물성, 콤포지트의 역학 특성 모두 양호하였다.
- [0288] (실시예 23)
- [0289] [Aa]로서 HP7200을 이용하고, [Ab1]로서 ELM434 및 GOT을 이용하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 내열성이 약간 저하되었지만, 수지 굽힘 탄성률이 향상하고, 콤포지트 특성도 양호하였다.

- [0290] (실시예 24)
- [0291] [Aa]로서, 참고예 1에서 제조한 비스페놀 A형 에폭시 수지의 폴리이소시아네이트 변성품을 사용한 것 이외에는, 실시예 13과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 조정하였다. 내열성이 향상하였고, 콤포지트의 역학 특성도 양호하였다.
- [0292] (실시예 25)
- [0293] [Aa] 성분으로서 YX4000, [Ab1'] 성분으로서 GAN, [Ab2]으로서 YD128, [Ab3] 성분으로서 jER1004AF와 jER1007, [B]로서 디시안디아미드, [C] 성분으로서 "나노스트렝스(Nanostrength)"(등록상표) M22N을 이용하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 복합 재료 관상체의 샤르피 충격치 및 복합 재료 평판의 G1c는 높은 값을 나타내었다.
- [0294] (실시예 26)
- [0295] [Ab3] 성분으로서 jER1007을 전부 jER1004AF로 대체한 것 이외에는, 실시예 25와 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 가교 밀도가 상승함으로써 내열성이 향상했지만, 인성이 저하하였다. 또한, 상분리 구조가 약간 커져, 복합 재료 관상체의 샤르피 충격치 및 복합 재료 평판의 G1c는 약간 저하되었지만, 문제없는 레벨이었다.
- [0296] (실시예 27)
- [0297] [Aa]의 YX4000 및 [Ab3]의 jER1004AF의 비율을 감소시키고, 그에 수반하여 jER1007을 증량한 것 이외에는, 실시예 25와 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 유리 전이 온도의 저하는 보였지만, 인성이 대폭 향상하여, 복합 재료 관상체의 샤르피 충격치 및 복합 재료 평판의 G1c가 향상하였다.
- [0298] (실시예 28)
- [0299] [Ab3]의 jER1007을 감량하고, [Aa]의 YX4000을 증량한 것 이외에는, 실시예 27과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 내열성이 향상했지만, 인성은 저하하였다. 상분리 구조는 양호하게 유지되고, 샤르피 충격치도 양호하였다.
- [0300] (실시예 29)
- [0301] [Ab3]의 jER1004AF를 에피클론830으로 대체한 것 이외에는, 실시예 27과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 점도가 저하되고, 내열성 및 탄성률이 향상하였다. 인성도 높지만, 상분리 구조가 약간 조대화하였고, 샤르피 충격치 및 G1c도 문제없는 레벨이었다.
- [0302] (실시예 30)
- [0303] [C] 블록 공중합체를 증량한 것 이외에는, 실시예 26과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 탄성률이 약간 저하되고, 휘어짐량 및 인성이 조금 향상하였다. 상분리 구조는 동등하였다. 신장도(휘어짐량) 및 인성의 향상 효과에 의해 샤르피 충격치 및 G1c가 향상하였다.
- [0304] (실시예 31)
- [0305] [Ab2]의 YD128을 감량하고, GAN을 증량한 것 이외에는, 실시예 27과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 점도가 저하되고, 탄성률이 약간 향상하였다. 샤르피 충격치 및 G1c는 양호하였다.
- [0306] (실시예 32)
- [0307] [Ab1']의 GAN을 감량하고, YD128을 증량한 것 이외에는, 실시예 27과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 점도가 상승하고, 탄성률이 저하되었지만, 휘어짐량은 향상하였다. 상분리 구조가 약간 조대화하였고, 샤르피 충격치 및 G1c는 약간 저하되었지만, 문제없는 레벨이었다.
- [0308] (실시예 33)
- [0309] [Ab1']의 GAN을 GOT로 대체한 것 이외에는, 실시예 31과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 각 특성에 큰 변화는 없었고, 샤르피 충격치 및 G1c는 양호하였다.
- [0310] (실시예 34)
- [0311] [Ab3]의 jER1004AF를 YDF2001로 대체한 것 이외에는, 실시예 27과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하

였다. 점도가 저하되고, 탄성률, 내열성은 향상했지만 인성이 저하되고, 상분리 구조가 약간 조대화하였다. 그에 수반하여, 샤르피 충격치 및 G1c는 저하되었지만, 문제없는 레벨이었다.

- [0312] (실시예 35)
- [0313] [C]의 블록 공중합체를 E40으로 변경한 것 이외에는, 실시예 27과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 상분리가 약간 조대화하였고, 샤르피 충격치 및 G1c가 저하되었지만, 문제없는 레벨이었다.
- [0314] (실시예 36)
- [0315] [Ab2]의 YD128을 감량하고, YDF2001 및 GAN을 증량한 것 이외에는, 실시예 34와 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 또한, [C]의 블록 공중합체를 증량하였다. 각 특성 양호하고, 상분리 구조도 미세하게 제어되었다. 그 결과, 샤르피 충격치 및 G1c도 향상하였다.
- [0316] (참고 실시예 1)
- [0317] XAC4151의 배합량을 90 질량부로 증량하고, 이에 수반하여 MY0500의 배합량을 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 열경화성 수지 조성물을 조정하였다. 수지 점도가 너무 높아, 수지판을 성형하는 것이 곤란하였다.
- [0318] (참고 실시예 2)
- [0319] XAC4151의 배합량을 20 질량부로 감량하고, 이것에 수반하여 YD128의 배합량을 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 열경화성 수지 조성물을 조정하였다. 내열성이 저하되고, 수지 인성도 저하된 결과, 콤포지트 특성의 유공관 압축 강도가 저하되었다.
- [0320] (참고 실시예 3)
- [0321] XAC4151의 배합량을 40 질량부로 하고, MY0500의 배합량을 10 질량부로 하고, YD128의 배합량을 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 열경화성 수지 조성물을 조정하였다. 수지 굽힘 탄성률과 수지 인성이 함께 저하된 결과, 콤포지트의 역학 특성이 크게 저하되어, 불충분해졌다.
- [0322] (참고 실시예 4)
- [0323] XAC4151의 배합량을 10 질량부로 하고, MY0500의 배합량을 70 질량부로 한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 열경화성 수지 조성물을 조정하였다. 수지 경화물은 약간 조대한 상분리가 되고, 수지 인성이 저하된 결과, 콤포지트 특성의 충격후 압축 강도가 저하되었다.
- [0324] (참고 실시예 5)
- [0325] ELM434를 배합하지 않은 대신에, YD128을 50 질량부 배합한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 열경화성 수지 조성물을 조정하였다. 수지 굽힘 탄성률과 수지 인성이 함께 저하된 결과, 콤포지트의 역학 특성이 크게 저하되어, 불충분해졌다.
- [0326] (참고 실시예 6)
- [0327] XAC4151을 배합하지 않은 대신에, MY0500을 50 질량부 및 YD128을 50 질량부 배합한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 열경화성 수지 조성물을 조정하였다. 수지 인성이 저하된 결과, 콤포지트 특성의 충격후 압축 강도가 저하되었다.
- [0328] (참고 실시예 7)
- [0329] 특허문헌 4에 기재된 조성이다. 구성 요소 [B]의 경화제로서 3,3'-디아미노디페닐술폰을 이용했지만, 실시예 1 내지 22와 비교하여 수지 굽힘 탄성률, 내열성 모두 저하하였다.
- [0330] (참고 실시예 8)
- [0331] 실시예 25의 [Aa] 성분인 YX4000을, 비스페놀 F형 에폭시(YDF2001)로 대체한 에폭시 수지 조성물이다. 에폭시 수지 조성물의 취급성(점도)는 실시예 25와 그다지 달라지지 않는다. 실시예 25와 비교하여 내열성이 크게 저하하였다. 또한, 상분리 구조가 커지고, 그에 수반하여 섬유 강화 복합 재료의 G1c 및 샤르피 충격 강도가 대폭 저하하였다.
- [0332] (참고 실시예 9)

- [0333] 실시예 25의 [Ab1] 성분인 디글리시딜아닐린(GAN)과, [Ab2] 성분인 YD128을 [Ab2] 성분의 에피클론830으로 대체한 것이다. 에폭시 수지 조성물의 취급성(점도)는 실시예 25와 그다지 달라지지 않는다. 실시예 25와 비교하여 내열성이 저하하였다. 또한, 상분리가 조대화하고, 그에 수반하여 섬유 강화 복합 재료의 Glc 및 샤프피 충격치가 대폭 저하하였다.
- [0334] (참고 실시예 10)
- [0335] 실시예 25의 [Ab3] 성분인 jER1007을 [Ab2] 성분인 YD128로 대체한 것이다. 실시예 25와 비교하여 내열성은 향상되었지만, 상분리 구조는 조대화하고, 섬유 강화 복합 재료의 Glc 및 샤프피 충격치가 대폭 저하하였다.
- [0336] (참고 실시예 11)
- [0337] 실시예 25의 [C] 성분인 블록 공중합체를 첨가하지 않은 조성이다. 상분리 구조는 없고, 또한 블록 공중합체에 의한 인성 향상 효과가 없기 때문에, 섬유 강화 복합 재료의 Glc 및 샤프피 충격치는 낮은 값 밖에 얻어지지 않았다.
- [0338] (참고 실시예 12)
- [0339] 특허문헌 7에 기재된 조성이다. 상분리 구조는 50 nm 정도로 제어되지만, 섬유 강화 복합 재료의 Glc 및 샤프피 충격치가 대폭 저하하였다.
- [0340] (참고 실시예 13)
- [0341] 특허문헌 5에 기재된 조성이다. 상분리 구조는 조대화하였고, 섬유 강화 복합 재료의 Glc 및 샤프피 충격치가 대폭 저하하였다.

표 1

예폭시 수지 조성물의 조성(질량부)		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8
[Aa]	XAC4151	50	50	50	50	50	50	50	30
	AER4152						50		
[Ab1]	MY0500	30	30	30	30	30	30		
	ELM120								
[Ab2]	ELM434							30	40
	YD128	20	20	20	20	20	20	20	30
	에피클론 830								
[B]	4,4'-DDS	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.
	3,3'-DDS								
[C]	E20	4							
	M22		4						
	M22N			4	1.5	8	4	4	4
수지 특성	유리 전이 온도 (°C)	195	197	198	198	187	195	205	199
	균형 탄성률(GPa)	3.8	3.8	3.8	4.0	3.6	3.9	3.8	3.8
	균형 취이점(mm)	10	10	12	9	14	13	11	10
	인성(KIc)	1.1	1.1	1.4	1.1	1.5	1.3	1.4	1.2
컴포지트 특성	충격후 인축 강도(MPa)	348	341	367	352	373	365	369	355
	유공면 인축 강도(MPa)	303	298	305	309	287	302	301	300

[0342]

표 2

예폭시 수지 조성물의 조성(질량부)		실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16
[Aa]	XAC4151	50	30	30	70	50	30		
	노블락형 이소시아네이트 변성품							50	
	비스페놀 F형 이소시아네이트 변성품								50
[Ab1]	HP4032D								20
	MY0500	20	50	30	20	30		30	
	ELM120								
	ELM434						40		30
[Ab2]	YD128	30	20	40	10	20	30	20	
[B]	에피클론 880								
	4,4'-DDS	1당량	1당량	1당량	1당량				1당량
[C]	3,3'-DDS								
	M22N	4	4	4	4	4	4	4	4
수지 특성	유리 전이 온도 (°C)	191	218	205	203	182	180	195	196
	균형 탄성률(GPa)	3.6	4.0	3.8	3.6	4.3	4.4	4.3	3.9
	균형 취어짐(mm)	9	11	13	13	13	11	8	9
	인장(K1c)	1.3	1	1.3	1.4	1.8	1.7	1.5	1.3
	상분리 구조의 크기(nm)	40	520	20	60	40	60	50	180
	층격후 압축 강도(MPa)	358	354	368	360	378	375	364	358
컴포지트 특성	유공면 압축 강도(MPa)	295	307	301	290	329	330	325	303

표 3

에폭시 수지 조성물의 조성(질량부)		실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	
[Aa]	HP4700	50								
	HP4770		40							
	NC7300			50						
	YX4000H				50					
	HP7200					50		30		
	EX-1010						50			
[Ab1]	비스 A형 폴리이소시아네이트 변성품									
	MY0500		30	30	30	30	30	30		
	ELM120	30								
	ELM434							40		
	GOT							30		
	YD128						20		20	
[Ab2]	에피클론 830									
	IER152				20					
그외 에폭시 수지	EPPN-501H									
	4,4'-DDS	1당량		1당량	1당량	1당량	10			
[B]	3,3'-DDS									
	M22N	4	4	4	4	4	4	4	4	
수지 특성	유리 전이 온도 (°C)									
	균형 탄성률(GPa)	230	190	216	208	212	220	180	190	
	균형 휘어짐(mm)	3.9	4.4	4.0	3.6	3.7	3.8	4.2	4.2	
	인장(K1c)	8	7	8	7	9	9	7	7	
	상분리 구조의 크기(nm)	1.1	1.4	1.2	1.1	1.2	1.2	1.1	1.3	
폼포지트 특성	충격후 압축 강도(MPa)									
	유공판 압축 강도(MPa)									
		345	370	345	337	350	353	347	350	
		304	328	308	291	295	301	315	320	

[0344]

표 4

에폭시 수지 조성물의 조성(질량부)		실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29	실시예 30	
[Aa]	YX4000	35	35	30	35	30	35	
[Ab1]	GAN	15	15	15	15	15	15	
	GOT							
[Ab2]	YD128	15	15	15	15	15	15	
	에피클론 830					10		
	ER1004AF	14	35	10	10		35	
[Ab3]	ER1007	21		30	25	30		
	YDF2001							
[B]	디시안디아미드	3.97	4.08	3.71	3.95	4.17	4.08	
[C]	E40							
	M22N	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	5	
경화 촉진제		DCMU	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	
수지물성		점도(Pa.s@80℃)	27	19	44	37	16	29
		유리 전이 온도 (℃)	127	130	120	125	128	129
		균형 탄성률(GPa)	3.4	3.44	3.39	3.39	3.48	3.3
		균형 취어짐(mm)	10.5	9.9	13.3	12.2	12.9	10.6
		인성(KIc)	1.7	1.62	1.92	1.75	1.8	1.7
		상분리 구조의 크기(nm)	10	20	10	10	30	20
		샤르피 충격(관상체 J/m <sup>2</sup> )	735	702	780	729	709	730
		GIC (J/m <sup>2</sup> )	754	720	804	735	725	760
컴포지트 특성		90℃ 균일 강도(MPa)	115	119	117	110	126	125

[0345]

표 5

에폭시 수지 조성물의 조성(질량부)		실시에 31	실시에 32	실시에 33	실시에 34	실시에 35	실시에 36
[Aa]	YX4000	30	30	30	30	30	30
	GAN	20	10		15	15	20
[Ab1]	GOT			20			
	YD128	10	20	10	15	15	5
[Ab2]	에피클론 830						
	JE11004AF	10	10	10		10	
[Ab3]	JE11007	30	30	30	30	30	30
	YDF2001				10		15
[B]	디시안디아미드	3.84	3.58	3.73	3.81	3.71	3.79
	E40					4.4	
[C]	M22N	4.4	4.4	4.4	4.4		5
	DCMU	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	2
경화 촉진제							
	점도(Pa.s@80℃)	32	48	27	36	44	45
	유리 전이 온도 (℃)	122	122	122	125	117	125
수지물성							
	균질 단성률(GPa)	3.43	3.36	3.41	3.45	3.29	3.44
	균질 취어짐(mm)	11.6	14.1	11.9	10.4	10.9	13.3
	인성(K1c)	1.88	1.78	1.84	1.75	1.9	2.01
	상분리 구조의 크기(nm)	10	20	10	20	30	10
	사르피 충격(관상체 J/m <sup>2</sup> )	774	744	769	714	710	811
	GIC (J/m <sup>2</sup> )	796	752	793	736	733	849
컴포지트 특성	90℃ 균일 강도(MPa)	111	109	112	121	115	122

표 6

에폭시 수지 조성물의 조성(질량부)		참고 실시 예 1	참고 실시 예 2	참고 실시 예 3	참고 실시 예 4	참고 실시 예 5	참고 실시 예 6	참고 실시 예 7
[Aa]	XAC4151	90	20	40	10	50		
	YX4000H							50
[Ab1]	MY0500	10	30	10	70			50
	YD128	20	50	50	20	50		50
[Ab2]	에피클론 830							50
[B]	4,4'-DDS	1당량	1당량	1당량	1당량	1당량	1당량	1당량
	3,3'-DDS							1당량
	E40F							
	M22							7.5
[C]	M22N	4	4	4	4	4	4	
	유리 전이 온도 (°C)	-	160	170	185	180	185	152
	균형 탄성률(GPa)	-	3.6	3.6	3.8	3.3	3.6	3.2
	균형 취어짐(mm)	-	6	6	4	7	6	8.2
	인성(KIc)	-	0.9	0.6	0.5	0.6	0.5	1.8
	상분리 구조의 크기(nm)	-	40	70	1200	80	50	45
	항격후 압축 강도(MPa)	-	335	284	257	276	241	
	유공판 압축 강도(MPa)	-	247	258	297	265	254	
컴포지트 특성								

표 7

에폭시 수지 조성물의 조성(질량부)		참고 실시 예 8	참고 실시 예 9	참고 실시 예 10	참고 실시 예 11	참고 실시 예 12	참고 실시 예 13
[Aa]	YX4000		35	35	35		
	HP7200L						30
[Ab1]	GAN	15		15	15		
	ELM100					30	
	YD128	15		36	15		
[Ab2]	에피클론 830		30	15			
	IEER828						70
	IEER1004AF	14	14	14	14	10	
	IEER1007	21	21		21		
[Ab3]	YDF2001	35				50	
	IEER4004P					10	
[B]	다이안다아미드	2.87	3.75	4.93	3.97	3.9	5.5
	E40F						3
[C]	M22N	4.4	4.4	4.4		4	
	DCMU	1.7	1.7	1.7	1.7	2	3
경화 촉진제							
그외 성분							3
비닐레 K							
점도(Pa.s@80°C)		41	54	7	18	36	
유리 전이 온도 (°C)		102	118	133	127	120	135
상분리 구조의 크기(nm)		200	>500	>500	-	50	>500
샤르피 충격(연상체 J/m <sup>2</sup> )		587	574	529	471	601	520
GIC (J/m <sup>2</sup> )		614	630	547	422	633	539
90°C 굽힘 강도(MPa)		107	109	115	116	119	106

산업상 이용가능성

본 발명의 에폭시 수지 조성물은 인성, 내열성, 및 탄성률을 충분히 갖는 높은 경화물을 제공하기 때문에, 강화 섬유를 조합함으로써, 내충격성, 내열성 및 정적 강도 특성이 우수한 섬유 강화 복합 재료를 얻을 수 있다. 이에 따라, 지금까지 적용이 어렵던 용도나 부위에 대한 고탄성률 섬유의 적용이 가능해져, 각 방면에서 섬유 강화 복합 재료의 한층 더 경량화가 진전할 것이 기대된다.

[0348]

[0349]