(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0065498
(43) 공개일자 2017년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/42 (2006.01) *C08G 59/24* (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01) *C08K 5/1539* (2006.01)
C08K 5/3445 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08L 81/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 59/42 (2013.01)
C08G 59/245 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7006497
(22) 출원일자(국제) 2015년08월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년03월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/074201
(87) 국제공개번호 WO 2016/047357
국제공개일자 2016년03월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-195129 2014년09월25일 일본(JP)

(71) 출원인
디아이씨 가부시끼가이샤
일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3쵸메 35-58
(72) 발명자
고바야시 아츠코
일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12 디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
마츠이 시게키
일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12 디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
문두현

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **에폭시 수지 조성물, 경화물, 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 수지 성형품, 및 섬유 강화 수지 성형품의 제조 방법**

(57) 요 약

저점도이면서, 얻어지는 경화물에 있어서 우수한 기계 강도와 내열성과 내습열 특성을 발현시킬 수 있는 에폭시 수지 조성물, 상기 성능을 갖는 경화물, 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 수지 성형품, 및 섬유 강화 수지 성형품의 제조 방법을 제공한다. 구체적으로는, 평균 관능기 수가 2.3 이상의 에폭시 수지(a-1) 또는 지환식 에폭시 수지(a-2)인 에폭시 수지(a)와, 산무수물(b)과, 분자 중에 2 이상의 알코올성 수산기를 가지며, 또한 수산기 당량이 30g/eq~650g/eq인 폴리올 화합물(c)과, 경화촉진제(d)를 갖는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물, 그 경화물, 및 이것을 사용해서 이루어지는 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 수지 성형품, 섬유 강화 수지 성형품의 제조 방법을 제공하는 것이다.

(52) CPC특허분류
C08G 59/3227 (2013.01)
C08J 5/04 (2013.01)
C08K 5/053 (2013.01)
C08K 5/1539 (2013.01)
C08K 5/3445 (2013.01)
C08L 23/26 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
C08L 81/06 (2013.01)

(72) 발명자
다니이 쇼타
일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12
디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
가와사키 아키토
일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12
디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
모리나가 구니히로
일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12
디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
기무라 마코토
일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12
디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
하야시 고지
일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12
디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

평균 관능기 수가 2.3 이상의 에폭시 수지(a-1) 또는 지환식 에폭시 수지(a-2)인 에폭시 수지(a)와, 산무수물(b)과, 분자 중에 2 이상의 알코올성 수산기를 가지며, 또한 수산기 당량이 30g/eq~650g/eq인 폴리올 화합물(c)과, 경화촉진제(d)를 갖는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에폭시 수지(a-1)가, 평균 관능기 수가 2.3 이상 5 이하의 에폭시 수지인 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 에폭시 수지(a-1)가, 트리페닐메탄형 에폭시 수지 또는 글리시딜아민형 에폭시 수지인 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

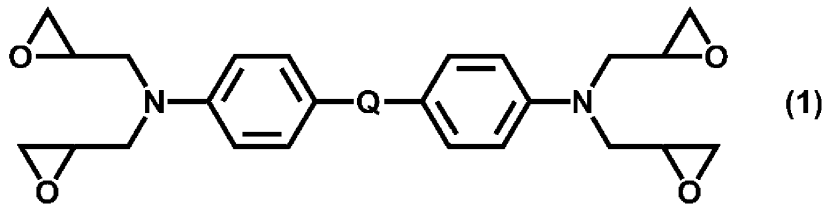
제3항에 있어서,

에폭시 수지(a)로서, 트리페닐메탄형 에폭시 수지와 지환식 에폭시 수지(a-2)를 병용하는 것인 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 글리시딜아민형 에폭시 수지가, 하기 구조식(1)



(1)

[구조식(1) 중, Q는 -CO-, $-SO_2-$, $-CH_2-$, -O-, -S-, $-CH(CH_3)-$ 또는 $-C(CH_3)_2-$이다]

으로 표시되는 것인 에폭시 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올 화합물(c)이, 분자 내에 적어도 방향환 또는 시클로환을 갖는 화합물인 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 폴리올 화합물(c)이, 분자 내에 적어도 폴리알킬렌옥사이드를 갖는 화합물인 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 폴리알킬렌옥사이드를 구성하는 알킬렌옥사이드의 반복 단위수의 평균값이, 1~9인 에폭시 수지 조성물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 폴리알킬렌옥사이드가, 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리프로필렌옥사이드인 에폭시 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

또한, 산 변성 폴리부타디엔(e-1) 또는 폴리에테르설폰 수지(e-2)를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 산 변성 폴리부타디엔(e-1)이, 무수말레산 변성 폴리부타디엔인 에폭시 수지 조성물.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 에폭시 수지(a)와, 상기 산무수물(b)과, 상기 산 변성 폴리부타디엔(e-1)과의 합계 질량을 100질량부로 했을 때, 상기 산 변성 폴리부타디엔(e-1)을 1질량부~40질량부의 비율로 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 에폭시 수지(a)와, 상기 산무수물(b)과, 상기 폴리에테르설폰 수지(e-2)와의 합계 질량을 100질량부로 했을 때, 상기 폴리에테르설폰 수지(e-2)를 1질량부~30질량부의 비율로 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화물.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물과, 강화 섬유를 필수 성분으로 하는 섬유 강화 복합 재료.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 강화 섬유의 체적 함유율이 40%~85%의 범위 내인 섬유 강화 복합 재료.

청구항 17

제14항에 기재된 경화물과 강화 섬유를 필수 성분으로 하는 섬유 강화 수지 성형품.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 강화 섬유의 체적 함유율이 40%~85%의 범위 내인 섬유 강화 수지 성형품.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서,

전선 케이블의 코어 부재인, 섬유 강화 수지 성형품.

청구항 20

제15항 또는 제16항에 기재된 섬유 강화 복합 재료를 열경화시키는 섬유 강화 수지 성형품의 제조 방법.

청구항 21

제15항 또는 제16항에 기재된 섬유 강화 복합 재료를 인발(引抜) 성형하는 섬유 강화 수지 성형품의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 저점도이면서, 얻어지는 경화물에 있어서 우수한 기계 강도, 내열성, 내습열성을 발현시킬 수 있는 에폭시 수지 조성물, 상기 성능을 갖는 경화물, 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 수지 성형품, 및 섬유 강화 수지 성형품의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 강화 섬유로 강화한 섬유 강화 수지 성형품은, 경량이면서 기계 강도가 우수하다는 특징이 주목되어, 자동차나 항공기의 케이싱, 또는 각종 부재를 비롯해서, 다양한 구조체 용도에서의 이용이 확대되고 있다.

[0003] 섬유 강화 수지 성형품은, 섬유 강화 복합 재료에 필라멘트 와인딩법, 프레스 성형법, 핸드 레이업법, 풀트루전법, RTM법 등 성형 방법을 적용하여 제조할 수 있다.

[0004] 섬유 강화 복합 재료는, 강화 섬유에 수지를 함침시킨 구성으로 이루어지고, 섬유 강화 복합 재료에 사용되는 수지로서는, 통상적으로, 상온에서의 안정성과 경화물의 내구성이나 강도가 필요하므로 일반적으로는 열경화성 수지가 다용되고 있다.

[0005] 또, 섬유 강화 복합 재료용의 수지로서 열경화성 수지를 사용할 경우, 섬유 강화 복합 재료용의 수지는, 상기와 같이 강화 섬유에 함침할 수 있는 것이 필수이기 때문에, 열경화성 수지에는, 저점도인 것이 요구된다.

[0006] 또한, 섬유 강화 수지 성형품이 엔진 등의 구조 부품이나 전선 코어재에 사용되는 경우에 있어서는, 섬유 강화 수지 성형품이 과혹한 사용 환경에 장기간 견딜 수 있도록, 열경화성 수지에는, 얻어지는 경화물에 있어서 우수한 기계 강도, 내열성, 및 내습열 특성을 발현하는 것이 요구된다.

[0007] 이와 같은 용도에 사용될 수 있는 재료로서, 예를 들면, (a) 에폭시 수지, (b) 음이온 중합개시제, (c) 프로톤 공여체를 구성 요소로 하며, (c)의 배합량이 (a) 100중량부에 대해서 1~30중량부이고, 에폭시 수지가 액체이며 또한 (b) 및 (c)가 에폭시 수지에 대해서 균일하게 용해하고 있는 에폭시 수지 조성물이 제공되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 그러나, 상기 특허문헌 1에서 제공되고 있는 에폭시 수지 조성물은, 시장이 요구하는 점도보다도 높은 점도를 가져, 섬유 강화 복합 재료용의 수지로서 사용하는 것은 곤란하였다.

[0008] 또한, 저점도의 열경화성 수지 조성물로서, (a) 에폭시 수지, (b) 산무수물, 및, (c) 이미다졸 유도체를 포함하는 인발(引抜) 성형용 에폭시 수지 조성물로서, (a) 에폭시 수지가, 25℃에 있어서의 점도가 3000mPa·s 이하인 2관능 에폭시 수지를 전에폭시 수지 100중량부 중에 60~100중량부 포함하는 에폭시 수지이고, (c) 이미다졸 유도체가, 1위치에 치환기를 갖는 이미다졸 유도체를 포함하는 이미다졸 유도체인 것을 특징으로 하는 인발 성형품용 에폭시 수지 조성물이 제공되고 있다(예를 들면 특허문헌 2 참조). 그러나, 상기 특허문헌 2에서 제공되고 있는 에폭시 수지 조성물은, 얻어지는 경화물에 있어서 내열성이 부족하다는 문제가 있었다.

[0009] 즉, 저점도이면서, 경화물에 있어서 우수한 기계 강도와 내열성과 내습열 특성을 발현시킬 수 있는 열경화성 수지를 얻는 것은 곤란하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 국제공개 제2002/081540호

(특허문헌 0002) 일본 특개2008-38082호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 발명이 해결하려고 하는 과제는, 저점도이면서, 얻어지는 경화물에 있어서 우수한 기계 강도, 내열성, 내습열성을 발현시킬 수 있는 에폭시 수지 조성물, 상기 성능을 갖는 경화물, 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 수지 성형품, 및 섬유 강화 수지 성형품의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여, 예의 검토한 결과, 소정의 에폭시 수지와, 산무수물과, 소정의 폴리올 화합물과, 경화촉진제를 갖는 에폭시 수지 조성물을 사용함에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하는데 이르렀다.

[0013] 즉, 본 발명은, 평균 관능기 수가 2.3 이상인 에폭시 수지(a)와, 산무수물(b)과, 분자 중에 2 이상의 알코올성 수산기를 가지며, 또한 수산기 당량이 30g/eq~650g/eq인 폴리올 화합물(c)과, 경화촉진제(d)를 갖는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물, 그 경화물, 또한 강화 섬유를 필수로 하는 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 수지 성형품 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 저점도이면서, 얻어지는 경화물에 있어서 우수한 기계 강도, 내열성, 내습열성을 발현시킬 수 있는 에폭시 수지 조성물, 상기 성능을 갖는 경화물, 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 수지 성형품, 및 섬유 강화 수지 성형품의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지(a)로서, 평균 관능기 수가 2.3 이상인 에폭시 수지(a-1) 또는 지환식 에폭시 수지(a-2)를 사용하고, 또한 산무수물(b)과, 분자 중에 2 이상의 알코올성 수산기를 가지며, 또한 수산기 당량이 30g/eq~650g/eq인 폴리올 화합물(c)과, 경화촉진제(d)를 갖는 에폭시 수지 조성물이다.

[0016] ·에폭시 수지(a)

[0017] 상기 에폭시 수지(a)로서는, 평균 관능기 수가 2.3 이상인 에폭시 수지(a-1) 또는 지환식 에폭시 수지(a-2)이면 특히 한정되지 않는다. 상기 에폭시 수지(a-1)로서는, 작업성의 관점에서, 평균 관능기 수가 2.3 이상 5 이하의 에폭시 수지인 것이 바람직하고, 특히 평균 관능기 수가 2.3~4.0의 범위의 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 에폭시 수지를 복수종 혼합해서 사용하는 경우는, 그 평균 관능기 수가 2.3 이상으로 되도록 사용하는 것, 또는, 지환식 에폭시 수지(a-2)를 복수종 사용하는 것이 바람직하고, 상기 에폭시 수지(a-1)와 지환식 에폭시 수지(a-2)를 병용하는 것도 바람직한 것이다.

[0018] 상기 평균 관능기 수가 2.3 이상인 에폭시 수지(a-1)로서는, 예를 들면, 노볼락형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 부가 반응형 에폭시 수지, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 분자 구조 중에 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 저점도이며, 또한 얻어지는 경화물의 내열성이 한층 더 높아지는 관점에서, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

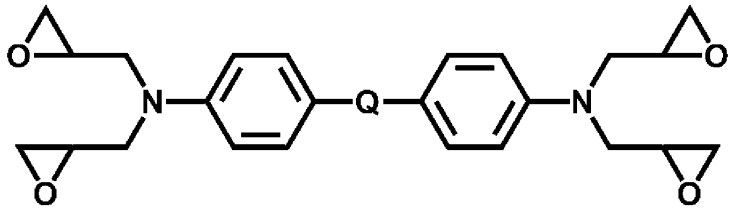
[0019] 상기 노볼락형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀A노볼락형 에폭시 수지, 비페닐노볼락형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0020] 상기 트리페닐메탄형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 페놀류와 페놀성 수산기를 갖는 방향족 알데히드와의 축합물을 에폭시화한 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0021] 상기 분자 구조 중에 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지로서는, 예를 들면 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨-페놀 공축 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨-크레졸 공축 노볼락형 에폭시 수지, 디글리시딜옥시나프탈렌, 1,1-비스(2,7-디글리시딜옥시-1-나프틸)알칸 등을 들 수 있다.

[0022] 상기 글리시딜아민형 에폭시 수지로서는, 특히 한정되지 않지만, 얻어지는 경화물에 있어서 내열성과 기계 강도가 향상한다는 관점에서, 3관능 이상의 글리시딜아민형 에폭시 수지가 바람직하다.

[0023] 3관능 이상의 글리시딜아민형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 하기 구조식(1)으로 표시되는 에폭시 수지를 들 수 있다.

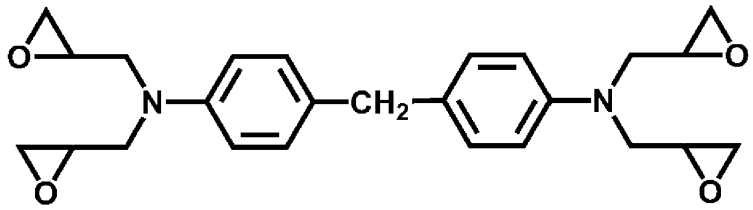


(1)

[0024]

[0025] 식 중, Q는 -CO-, $-SO_2-$, $-CH_2-$, -O-, -S-, $-CH(CH_3)-$, 또는 $-C(CH_3)_2-$이다.

[0026] 이들 중에서도, 글리시딜아민형 에폭시 수지로서는, 작업성이 양호하며, 또한 얻어지는 경화물의 내열성이 한층 더 높아지는 관점에서, 하기 구조식(2)으로 표시되는 디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지가, 섬유 강화 복합 재료나 섬유 강화 수지 성형품을 제조할 때의 작업성과, 얻어지는 경화물에 있어서의 내열성과 기계 강도의 밸런스가 우수하므로 특히 바람직하다.



(2)

[0027]

[0028] 이와 같은 디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지의 시판품으로서는, 예를 들면, 스미에폭시ELM434(스미토모가가쿠가부시키가이샤제)나, 아랄다이트MY720, 아랄다이트MY721, 아랄다이트MY9512, 아랄다이트MY9612, 아랄다이트MY9634, 아랄다이트MY9663(이상 헌츠맨어드밴스트머티어리얼사제), 에피코트604(재팬에폭시레진샤제) 등을 들 수 있으며, 이들 시판품을 그대로 사용할 수 있다.

[0029] 상기 지환식 에폭시 수지(a-2)로서는, 예를 들면, 지환식 구조를 가지며 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 수지, 예를 들면, 3',4'-에폭시시클로헥실메틸3,4-에폭시시클로헥산카복실레이트, 비닐시클로헥센디에폭시드, ε-카프로락톤 변성 3',4'-에폭시시클로헥실메틸3,4-에폭시시클로헥산카복실레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 얻어지는 경화물의 내열성이 한층 더 높아지는 관점에서, 3',4'-에폭시시클로헥실메틸3,4-에폭시시클로헥산카복실레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0030] 또, 상기 에폭시 수지(a)가, 한 종류의 에폭시 수지로 구성되는 경우는, 작업성과 경화물의 내열성의 관점에서, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지 중 어느 하나로 구성되는 것이 바람직하다.

[0031] 또한 상기 에폭시 수지(a)로서, 복수종의 에폭시 수지로 구성되는 경우는, 강화 섬유에의 함침성, 작업성, 및 얻어지는 경화물의 내열성이 보다 우수한 점으로부터, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지로부터 선택되는 적어도 1개 이상의 에폭시 수지와 지환식 에폭시 수지로 구성되는 것이 바람직하고, 트리페닐메탄형 에폭시 수지와 지환식 에폭시 수지로 구성되는 것이 특히 바람직하다.

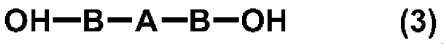
[0032] ·산무수물(b)

[0033] 본 발명에서 사용하는 산무수물(b)은, 분자 중에 산무수물기를 갖고, 에폭시 수지를 경화시킬 수 있는 화합물(소위 에폭시 수지용 경화제)이면 되며, 특히 한정되는 것은 아니다. 그와 같은, 산무수물(b)로서는, 예를 들면, 환상 지방족 산무수물, 방향족 산무수물, 무수말레산 등의 불포화카르복시산무수물 등을 들 수 있다. 상기 환상 지방족 산무수물로서는, 무수테트라히드로프탈산, 무수메틸테트라히드로프탈산, 무수헥사히드로프탈산, 무수메틸헥사히드로프탈산, 무수메틸엔도에틸렌테트라히드로프탈산, 무수트리알킬테트라히드로프탈산, 무수메틸나딕산 등을 들 수 있다. 상기 방향족 산무수물로서는, 무수프탈산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산 등을 들 수 있다. 상기 불포화카르복시산무수물로서는, 무수말레산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 기계 물성이 보다 우수한 경화물이 얻어지는 점으로부터 환상 지방족 산무수물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 에폭시 수지 조성물이 강화 섬유에의 함침성이 우수하게 되는 점으로부터, 상기 환상 지방족 산무수물 중에서도, 25℃에 있어서의 점도가 500mPa·s 이하인 화합물이 보다 바람직하다.

[0034] · 폴리올 화합물(c)

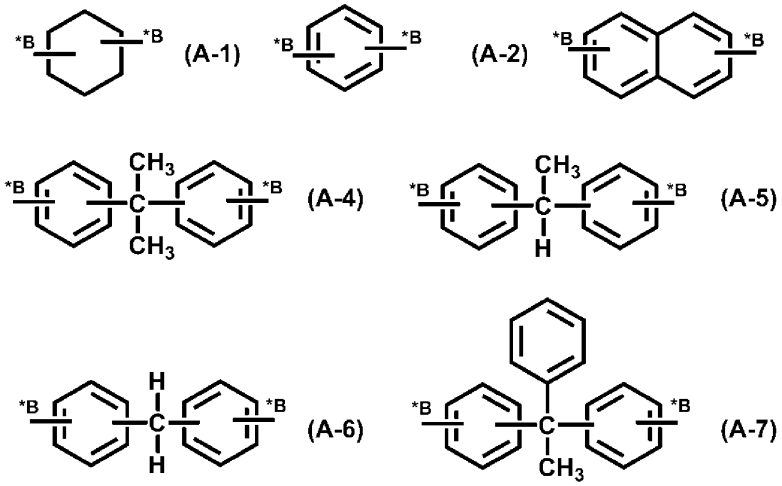
[0035] 본 발명에서 사용하는 폴리올 화합물(c)로서는, 분자 중에 2 이상의 알코올성 수산기를 갖고, 수산기 당량이 30g/eq~650g/eq이면 되며, 특히 한정되는 것은 아니다. 그와 같은 폴리올 화합물(c)로서는, 예를 들면, 2가의 알코올 화합물로서, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 분자 중에 방향환 또는 시클로환과 2개의 알코올성 수산기를 갖는 화합물 등을 들 수 있고, 3가의 알코올 화합물로서는, 트리메틸올프로판, 글리세린 등을 들 수 있고, 4가의 알코올 화합물로서는 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.

[0036] 이들 중에서도, 에폭시 수지 조성물이 보다 저점도이면서, 얻어지는 경화물의 내열성, 내습열성이 보다 우수한 것으로 되는 관점에서, 2가의 알코올 화합물을 사용하는 것이 바람직하며, 그 중에서도 분자 중에 방향환 또는 시클로환과 2개의 알코올성 수산기를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 그 중에서도 경화물의 기계 강도가 더 우수한 점으로부터, 상기 폴리올 화합물(c)로서는, 분자 중에 방향환 또는 시클로환과, 폴리알킬렌옥사이드쇄와, 2개의 알코올성 수산기를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그와 같은 화합물로서는, 예를 들면 일반식(3)으로 나타낼 수 있다.

[0037] 

[0038] 단, 식(3) 중의 A는 방향환 또는 시클로환을 포함하는 2가의 연결기를 나타내고, B는 폴리알킬렌옥사이드를 포함하는 2가의 연결기를 나타내고, OH는 알코올성 수산기를 나타낸다.

[0039] 상기 일반식(3) 중의 A로서는, 상기와 같이 방향환 또는 시클로환을 포함하는 2가의 연결기이면 특히 한정되지 않지만, 하기 구조식(A-1)~(A-7)으로 표시되는 구조로 나타나는 2가의 연결기인 것이, 얻어지는 경화물의 내열성의 관점, 및 성형성이 양호한 점으로부터 바람직하다.

[0040] 

[0041] 단, 구조식(A-1)~(A-7) 중, *B는 구조식(3)에 있어서의 B와의 결합점을 나타낸다.

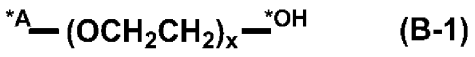
[0042] 또한, 상기 일반식(3) 중의 A로서는, 상기 구조식(A-1)~(A-7)으로 표시되는 2가의 연결기 중에서도, 얻어지는 에폭시 수지 조성물이, 보다 저점도이면서, 얻어지는 경화물에 있어서 보다 높은 기계적인 강도와 내열성을 발현시킬 수 있는 점으로부터, 상기 구조식(A-4)~(A-7)으로 표시되는 2가의 연결기인 것이 보다 바람직하고, 그 중에서도 (A-4)으로 표시되는 2가의 연결기인 것이 특히 바람직하다.

[0043] 상기 일반식(3) 중의 B로서는, 상기와 같이 폴리알킬렌옥사이드를 포함하는 2가의 연결기이면 특히 한정되지 않지만, 기계 강도가 더 높은 경화물이 얻어지는 점으로부터, 1분자 중의 2개의 폴리알킬렌옥사이드쇄의 반복 단위수의 평균값이 1~9의 범위인 것이 바람직하고, 평균값이 1~3인 것이 보다 바람직하다. 상기 폴리알킬렌옥사이드쇄는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 반복 단위로서 갖는 것이고, 동일 구조의 것으로 이루어지는 것이어도 되며, 반복 단위마다 서로 다른 것이어도 되고, 또는 블록 중합 형식을 취하는 것이어도 된다.

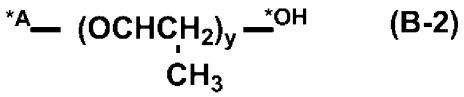
[0044] 상기 폴리알킬렌옥사이드쇄의 반복 단위 중의 알킬렌 부분의 탄소수에 대해서는, 특히 제한은 없지만, 바람직하

게는 탄소수가 2~12이고, 보다 바람직하게는 탄소수가 2~6이고, 더 바람직하게는 탄소수가 2~4이고, 특히 바람직하게는 탄소수가 2~3인 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드이다.

[0045] 즉, 상기 일반식(3) 중의 B로서는, (B-1), (B-2)으로 표시되는 폴리알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 2가의 연결기가 특히 바람직하다.



(B-1)

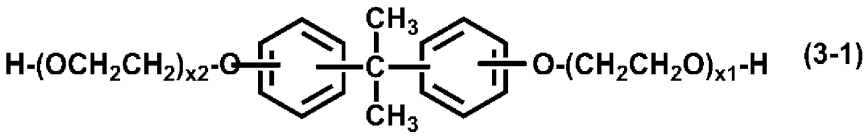


(B-2)

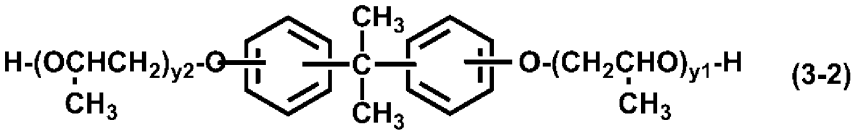
[0046]

[0047] 상기 식(B-1), (B-2)에 있어서, x, y는 반복 단위수이며, 각각 독립해서 1 이상의 정수를 나타내고, 그 평균값은 1~9의 범위인 것이 바람직하다. 또, 식(B-1), (B-2) 중의 *A와, *OH는, 상기 식(3)에 있어서, 각각 A, OH와의 결합점을 나타낸다.

[0048] 따라서, 상기 폴리올 화합물로서는, 하기 구조식(3-1)~(3-2)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물인 것이, 특히 바람직하다.



(3-1)



(3-2)

[0049]

[0050] 구조식(3-1)~(3-2)에 있어서, x1, x2, y1, y2는 각각 독립해서 1 이상의 정수이며, 그 평균값은 1~9이다.

[0051] 상기와 같은 구조를 갖는 폴리올 화합물로서는, 예를 들면, 2,2-비스(4-폴리옥시에틸렌-옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4-폴리옥시프로필렌-옥시페닐)프로판 등을 들 수 있다. 또, 이들 중에서도, 얻어지는 경화물이 내열성, 내습열성이 한층 더 우수한 관점에서, 2,2-비스(4-폴리옥시프로필렌-옥시페닐)프로판이 특히 바람직하다.

[0052] 본 발명에서 사용하는 폴리올 화합물(c)의 수산기 당량은, 조성물의 포트 라이프가 충분히 확보되는 관점과, 얻어지는 경화물의 파괴인성과의 밸런스를 취하는 점으로부터, 30g/eq~650g/eq의 범위인 것을 필수로 하는 것이고, 특히 그들의 성능이 한층 더 발현되는 점으로부터 30g/eq~450g/eq의 범위인 것이 바람직하다.

[0053] 또한, 상기 폴리올 화합물은, 상압에 있어서의 비점이, 100℃ 이상, 바람직하게는 140℃ 이상, 보다 바람직하게는 180℃ 이상인 것이 바람직하다. 상기 폴리올 화합물의 비점이 너무 낮은 경우는, 섬유 강화 수지 성형품을 제조할 경우, 에폭시 수지 조성물을 금형 내에 주입하는 과정이나, 에폭시 수지 조성물이 경화하는 과정에서 상기 폴리올 화합물이 기화하여, 얻어지는 섬유 강화 수지 성형품 중에 보이드가 생기는 경우가 있다. 또, 복수종의 상기 폴리올 화합물을 배합할 경우, 어느 것이라도 상기한 조건을 충족시키는 것이 바람직하다.

[0054] · 경화촉진제(d)

[0055] 본 발명에서 사용하는 경화촉진제(d)는, 에폭시 수지 조성물 중에 포함되는 상기 산무수물 등의 경화 활성을 향상시킬 수 있는 화합물이다. 그와 같은 경화촉진제로서는, 에폭시기와 산무수물이나 카르복시기의 반응을 촉진하는 것이면 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 요소 유도체, 이미다졸 유도체, 인계 화합물, 제3급아민, 유기산 금속염, 루이스산, 아민 착염 등을 들 수 있다. 상기와 같은 경화촉진제를 사용하면, 에폭시 수지 조성물은, 경화촉진제를 사용하지 않은 경우와 비교해서, 낮은 온도 또는 신속히 경화 반응이 진행한다. 예를 들면, 150℃~170℃, 2분~10분 정도로 경화물을 얻을 수 있고, 그 경화물에 있어서 내열성이

향상하는 경우도 있다.

[0056] 특히, 에폭시/산무수물 경화계에 있어서 일반적으로 사용되는 경화촉진제(d)로서는, 이미다졸 유도체를 들 수 있다. 구체적으로는 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸 등을 들 수 있다. 그 외에, 고도의 저장안정성을 필요로 하는 경우에는, 이미다졸 화합물과 아인산, 아인산모노에스테르, 및 아인산디에스테르 등 수산기를 갖는 화합물과의 혼합물인 잠재성 촉매도 사용할 수 있다.

[0057] · 에폭시 수지 조성물

[0058] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 상술의 에폭시 수지(a)와, 산무수물(b)과, 분자 중에 2 이상의 알코올성 수산기를 가지며, 또한 수산기 당량이 30g/eq~650g/eq인 폴리올 화합물(c)과, 경화촉진제(d)를 필수로 하면 되고, 그 외에 있어서는 특히 한정되는 것은 아니지만, 에폭시 수지 조성물이 저점도여서, 강화 섬유에의 함침성이 양호하게 되는 것과, 경화 반응이 신속히 진행하여, 생산성이 양호하게 되고, 또한 얻어지는 경화물의 기계 강도가 보다 양호하게 되는 것을 밸런스 좋게 겸비시킬 수 있는 관점에서, 상기 경화촉진제(d)는, 상기 에폭시 수지(a)와 상기 산무수물(b)과 상기 폴리올 화합물(c)과 상기 경화촉진제(d)와의 합계 질량을 100질량부로 했을 때, 0.1질량부~5.0질량부의 비율로 포함되는 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 있어서, 저점도임과 함께, 얻어지는 경화물의 내열성도 보다 우수한 관점에서, 상기 디올 화합물(c)은, 상기 에폭시 수지(a), 상기 산무수물(b), 상기 경화촉진제(d)와의 합계 질량을 100질량부로 했을 때, 1질량부~20질량부의 비율로 포함되는 것이 바람직하다.

[0060] 또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 있어서, 상기 에폭시 수지(a), 상기 산무수물(b), 상기 디올 화합물(c)의 배합비로서는, 상기 에폭시 수지(a) 및 상기 디올 화합물의 합계 관능기 당량과 상기 산무수물의 관능기 당량의 비가 1.0/0.7~1.0/1.0인 것이 바람직하다.

[0061] · 그 밖의 수지

[0062] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에는, 상술한 필수 성분 이외의 화합물을 함유할 수도 있다. 그와 같은 화합물로서는, 산 변성 폴리부타디엔(e-1), 폴리에테르설폰 수지(e-2), 폴리카보네이트 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 페놀 수지 등을 들 수 있다. 특히, 얻어지는 경화물의 내열성, 기계적 강도를 한층 더 높일 수 있는 관점에서, 산 변성 폴리부타디엔(e-1), 폴리에테르설폰 수지(e-2)를 병용하는 것이 바람직하다. 이하에서 이들 화합물에 대하여 설명한다.

[0063] · 산 변성 폴리부타디엔(e-1)

[0064] 산 변성 폴리부타디엔(e-1)은, 에폭시 수지와의 반응성을 가지므로, 에폭시 수지 조성물의 경화 반응 시에 그 가교 네트워크에 포함되는 화합물이다. 그 때문에, 산 변성 폴리부타디엔(e-1)을 병용하면, 얻어지는 경화물에 있어서 보다 우수한 기계 강도, 내열성, 및 내습열성을 발현시킬 수 있다.

[0065] 상기 산 변성 폴리부타디엔(e-1)으로서는, 부타디엔 골격에, 1,3-부타디엔이나, 2-메틸-1,3-부타디엔 유래의 골격을 갖는 것을 들 수 있다. 1,3-부타디엔 유래의 것으로서는, 1,2-비닐형, 1,4-트랜스형, 1,4-시스형 중 어느 하나의 구조를 갖는 것이나 이들 구조를 2종 이상 갖는 것을 들 수 있다. 2-메틸-1,3-부타디엔 유래의 것으로서는, 1,2-비닐형, 3,4-비닐형, 1,4-시스형, 1,4-트랜스형 중 어느 하나의 구조를 갖는 것이나, 이들 구조를 2종 이상 갖는 것을 들 수 있다.

[0066] 상기 산 변성 폴리부타디엔(e-1)의 산 변성 성분으로서는, 특히 한정되지 않지만, 불포화카르복시산을 들 수 있다. 불포화카르복시산으로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수말레산, 이타콘산, 무수이타콘산이 바람직하고, 반응성의 점으로부터 무수이타콘산, 무수말레산이 바람직하고, 무수말레산이 더 바람직하다.

[0067] 상기 산 변성 폴리부타디엔(e-1) 중의 불포화카르복시산의 함유량은, 에폭시 수지(a), 폴리올 화합물(c)과의 반응성의 관점에서, 산 변성 폴리부타디엔이 1,3-부타디엔 유래의 것으로 구성되는 경우에는, 그 산가는 5㎎KOH/g~400㎎KOH/g인 것이 바람직하고, 20㎎KOH/g~300㎎KOH/g인 것이 보다 바람직하고, 50㎎KOH/g~200㎎KOH/g인 것이 더 바람직하다.

[0068] 산가가 5㎎KOH/g 이상이면, 에폭시 수지 등과의 반응성이 우수하여, 얻어지는 경화물에 있어서 내열성, 및 내습열성이 향상한다. 한편, 산가가 400㎎KOH/g 이하이면, 에폭시 수지 등과 적당히 반응함에 의해, 얻어지는 경화물에 있어서 신장 특성 등의 기계 강도가 향상한다.

[0069] 또한, 불포화카르복시산 성분은, 산 변성 폴리부타디엔 중에 공중합되어 있으면 되며, 그 형태는 한정되지 않는다. 예를 들면, 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합(그래프트 변성) 등을 들 수 있다.

[0070] 산 변성 폴리부타디엔(e-1)의 평균 몰 질량은, 산 변성 폴리부타디엔이 1,3-부타디엔 유래의 것으로 구성될 경우, 1,000~8,000인 것이 바람직하고, 2,000~7,000인 것이 보다 바람직하다. 산 변성 폴리부타디엔이, 2-메틸-1,3-부타디엔 유래의 것으로 구성되는 경우는, 1,000~60,000인 것이 바람직하고, 15,000~40,000인 것이 보다 바람직하다. 평균 몰 질량은 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 사용해서 측정할 수 있다.

[0071] 산 변성 폴리부타디엔(e-1)은, 폴리부타디엔을 불포화카르복시산 변성해서 얻어지지만, 시판의 것을 그대로 사용해도 된다. 시판의 것으로서는, 예를 들면, 에보닉·데구사사제 무수말레산 변성 액상 폴리부타디엔(polyvest MA75, Polyvest EP MA120 등), 크라레샤제 무수말레산 변성 폴리이소프렌(LIR-403, LIR-410) 등을 사용할 수 있다.

[0072] 또, 상기 산 변성 폴리부타디엔(e-1)으로서는, 얻어지는 경화물의 신장, 내열성, 내습열성이 양호하게 되는 점으로부터, 에폭시 수지 조성물에 있어서의 에폭시 수지(a), 산무수물(b), 산 변성 폴리부타디엔(e-1)의 합계 질량을 100질량부로 했을 때, 1질량부~40질량부의 비율로 포함하고 있는 것이 바람직하고, 3질량부~30질량부의 비율로 포함하고 있는 것이 더 바람직하다.

[0073] ·폴리에테르설폰 수지(e-2)

[0074] 폴리에테르설폰 수지(e-2)는, 열가소성 수지이고, 에폭시 수지의 경화 반응에 있어서, 가교 네트워크에는 포함되지 않지만, 고(高)Tg를 갖는 우수한 개질제 효과에 의해, 얻어지는 경화물에 있어서, 더 우수한 기계 강도와 내열성을 발현시킬 수 있다.

[0075] 또, 상기 폴리에테르설폰 수지(e-2)로서는, 얻어지는 경화물의 기계 강도와, 내열성이 양호하게 되는 점으로부터, 에폭시 수지 조성물에 있어서의 에폭시 수지(a), 산무수물(b), 폴리에테르설폰 수지(e-2)의 합계 질량을 100질량부로 했을 때, 1질량부~30질량부의 비율로 포함하고 있는 것이 바람직하고, 3질량부~20질량부의 비율로 포함하고 있는 것이 더 바람직하다.

[0076] ·폴리카보네이트 수지

[0077] 폴리카보네이트 수지로서는, 예를 들면, 2가 또는 2관능형의 페놀과 할로겐화카르보닐과의 중축합물, 또는, 2가 또는 2관능형의 페놀과 탄산디에스테르를 에스테르 교환법에 의해 중합시킨 것을 들 수 있다.

[0078] 여기에서, 폴리카보네이트 수지의 원료인 2가 또는 2관능형의 페놀로서는, 예를 들면, 4,4'-디히드록시비페닐, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설피드, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폭시드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 하이드로퀴논, 레조르신, 카테콜 등을 들 수 있다. 이들 2가의 페놀 중에서도, 비스(히드록시페닐)알칸류가 바람직하고, 또한, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 주원료로 한 것이 특히 바람직하다.

[0079] 한편, 2가 또는 2관능형의 페놀과 반응시키는 할로겐화카르보닐 또는 탄산디에스테르로서는, 예를 들면, 포스겐; 2가 페놀의 디할로포르메이트, 디페닐카보네이트, 디톨릴카보네이트, 비스(클로로페닐)카보네이트, m-크레질카보네이트 등의 디아릴카보네이트; 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디이소프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 디아밀카보네이트, 디옥틸카보네이트 등의 지방족 카보네이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0080] 또한, 상기 폴리카보네이트 수지는, 그 폴리머쇄의 분자 구조가 직쇄 구조인 것 외에, 이것에 분기 구조를 갖고 있어도 된다. 이러한 분기 구조는, 원료 성분으로서, 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)에탄, α,α',α"-트리스(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리이소프로필벤젠, 플로로글루신, 트리멜리트산, 이사틴비스(o-크레졸) 등을 사용함에 의해 도입할 수 있다.

[0081] ·폴리페닐렌에테르 수지

[0082] 폴리페닐렌에테르 수지로서는, 예를 들면, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-14-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-n-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디-n-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-n-부틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-이소프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-히드록시에틸-1,4-페닐렌)에테르 등을 들 수 있다.

[0083] 이 중에서도, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 바람직하고, 2-(디알킬아미노메틸)-6-메틸페닐렌에테르 유닛이나 2-(N-알킬-N-페닐아미노메틸)-6-메틸페닐렌에테르 유닛 등을 부분 구조로서 포함하는 폴리페닐렌에테르여도 된다.

[0084] 상기 폴리페닐렌에테르 수지는, 그 수지 구조에 카르복시기, 에폭시기, 아미노기, 메르캅토기, 실릴기, 수산기, 무수디카르복시기 등의 반응성 관능기를, 그래프트 반응이나, 공중합 등 어느 방법으로 도입한 변성 폴리페닐렌에테르 수지도 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 사용할 수 있다.

[0085] · 페놀 수지

[0086] 페놀 수지로서는, 예를 들면, 레졸형 페놀 수지, 노볼락형 페놀 수지 등이나, 페놀아랄킬 수지, 폴리비닐페놀 수지, 멜라민 또는 벤조구아나민으로 변성된 트리아진 변성 페놀노볼락 수지 등을 들 수 있다.

[0087] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 상기와 같은 폴리카보네이트 수지나 폴리페닐렌에테르 수지를 함유함으로써, 얻어지는 경화물에 있어서 보다 우수한 기계 강도를 발현할 수 있게 되고, 상기와 같은 페놀 수지를 함유함으로써, 얻어지는 경화물에 있어서, 보다 우수한 난연성을 발현할 수 있게 된다.

[0088] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 난연제/난연조제, 충전재, 첨가제, 유기 용제를 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 함유할 수 있다. 에폭시 수지 조성물을 제조할 때의 배합 순서는, 본 발명의 효과를 달성할 수 있는 방법이면 특히 한정되지 않는다. 즉, 모든 성분을 미리 혼합해서 사용해도 되며, 적의(適宜) 차례로 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 배합 방법은, 예를 들면, 압출기, 가열 롤, 니더, 롤러 믹서, 밴버리 믹서 등의 혼련기(混練機)를 사용해서 혼련 제조할 수 있다. 이하에서, 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 함유 가능한 각종 부재에 대하여 설명한다.

[0089] · 난연제/난연조제

[0090] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 난연성을 발휘시키기 위해서, 실질적으로 할로겐 원자를 함유하지 않는 비할로겐계 난연제를 함유하고 있어도 된다.

[0091] 상기 비할로겐계 난연제로서는, 예를 들면, 인계 난연제, 질소계 난연제, 실리콘계 난연제, 무기계 난연제, 유기 금속염계 난연제 등을 들 수 있으며, 그들의 사용에 있어서도 하등 제한되는 것은 아니고, 단독으로 사용해도 되며, 동일계의 난연제를 복수 사용해도 되고, 또한, 서로 다른 계의 난연제를 조합해서 사용하는 것도 가능하다.

[0092] 상기 인계 난연제로서는, 무기계, 유기계 모두 사용할 수 있다. 무기계 화합물로서는, 예를 들면, 적린(赤燐), 인산일암모늄, 인산이암모늄, 인산삼암모늄, 폴리인산암모늄 등의 인산암모늄류, 인산아미드 등의 무기계 함질소인 화합물을 들 수 있다.

[0093] 또한, 상기 적린은, 가수 분해 등의 방지를 목적으로 해서 표면 처리가 실시되어 있는 것이 바람직하고, 표면 처리 방법으로서는, 예를 들면, (i) 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화아연, 수산화티타늄, 산화비스무트, 수산화비스무트, 질산비스무트 또는 이들의 혼합물 등의 무기 화합물로 피복 처리하는 방법, (ii) 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화아연, 수산화티타늄 등의 무기 화합물, 및 페놀 수지 등의 열경화성 수지의 혼합물로 피복 처리하는 방법, (iii) 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화아연, 수산화티타늄 등의 무기 화합물의 피막의 위에 페놀 수지 등의 열경화성 수지로 이중으로 피복 처리하는 방법 등을 들 수 있다.

[0094] 상기 유기 인계 화합물로서는, 예를 들면, 인산에스테르 화합물, 포스폰산 화합물, 포스핀산 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 포스포란 화합물, 유기계 함질소인 화합물 등의 범용 유기 인계 화합물 외에, 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌=10-옥사이드, 10-(2,5-디히드로옥시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌=10-옥사이드, 10-(2,7-디히드로옥시나프틸)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌=10-옥사이드 등의 환상 유기 인 화합물을 들 수 있다.

[0095] 또한 상기 인계 난연제를 사용할 경우, 당해 인계 난연제에 하이드로탈사이트, 수산화마그네슘, 붕소 화합물, 산화지르코늄, 흑색 염료, 탄산칼슘, 제올라이트, 몰리브덴산아연, 활성탄 등을 병용해도 된다.

[0096] 상기 질소계 난연제로서는, 예를 들면, 트리아진 화합물, 시아누르산 화합물, 이소시아누르산 화합물, 페노티아진 등을 들 수 있으며, 트리아진 화합물, 시아누르산 화합물, 이소시아누르산 화합물이 바람직하다.

[0097] 상기 트리아진 화합물로서는, 예를 들면, 멜라민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 멜론, 멜람, 숙시노구아나민, 에틸렌디멜라민, 폴리인산멜라민, 트리구아나민 등 외에, 예를 들면, 황산구아닐멜라민, 황산멜렘, 황산멜람 등

의 황산아미노트리아진 화합물, 상기 아미노트리아진 변성 페놀 수지, 및 당해 아미노트리아진 변성 페놀 수지를 추가로 동유, 이성화아마인유 등으로 변성한 것 등을 들 수 있다.

[0098] 상기 시아누르산 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 시아누르산, 시아누르산멜라민 등을 들 수 있다.

[0099] 상기 질소계 난연제의 배합량으로서는, 질소계 난연제의 종류, 에폭시 수지 조성물 외의 성분, 원하는 난연성의 정도에 따라서 적의 선택되는 것이지만, 예를 들면, 에폭시 수지, 경화제, 비할로겐계 난연제 및 그 밖의 충전재나 첨가제 등 모두를 배합한 에폭시 수지 조성물 100질량부 중, 0.05질량부~10질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하고, 특히 0.1질량부~5질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하다.

[0100] 또한 상기 질소계 난연제를 사용할 때, 금속 수산화물, 몰리브덴 화합물 등을 병용해도 된다.

[0101] 상기 실리콘계 난연제로서는, 규소 원자를 함유하는 유기 화합물이면 특히 제한이 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면, 실리콘 오일, 실리콘 고무, 실리콘 수지 등을 들 수 있다.

[0102] 상기 실리콘계 난연제의 배합량으로서는, 실리콘계 난연제의 종류, 에폭시 수지 조성물 외의 성분, 원하는 난연성의 정도에 따라서 적의 선택되는 것이지만, 예를 들면, 에폭시 수지, 경화제, 비할로겐계 난연제 및 그 밖의 충전재나 첨가제 등 모두를 배합한 에폭시 수지 조성물 100질량부 중, 0.05질량부~20질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하다. 또한 상기 실리콘계 난연제를 사용할 때, 몰리브덴 화합물, 알루미나 등을 병용해도 된다.

[0103] 상기 무기계 난연제로서는, 예를 들면, 금속 수산화물, 금속 산화물, 금속 탄산염 화합물, 금속분, 붕소 화합물, 저융점 유리 등을 들 수 있다.

[0104] 상기 금속 수산화물의 구체예로서는, 예를 들면, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 돌로마이트, 하이드로탈사이트, 수산화칼슘, 수산화바륨, 수산화지르코늄 등을 들 수 있다.

[0105] 상기 금속 산화물의 구체예로서는, 예를 들면, 몰리브덴산아연, 삼산화몰리브덴, 주석산아연, 산화주석, 산화알루미늄, 산화철, 산화티타늄, 산화망간, 산화지르코늄, 산화아연, 산화몰리브덴, 산화코발트, 산화비스무트, 산화크롬, 산화니켈, 산화구리, 산화텅스텐 등을 들 수 있다.

[0106] 상기 금속 탄산염 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 탄산아연, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨, 염기성 탄산마그네슘, 탄산알루미늄, 탄산철, 탄산코발트, 탄산티타늄 등을 들 수 있다.

[0107] 상기 금속분의 구체예로서는, 예를 들면, 알루미늄, 철, 티타늄, 망간, 아연, 몰리브덴, 코발트, 비스무트, 크롬, 니켈, 구리, 텅스텐, 주석 등을 들 수 있다.

[0108] 상기 붕소 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 붕산아연, 메타붕산아연, 메타붕산바륨, 붕산, 붕사 등을 들 수 있다.

[0109] 상기 저융점 유리의 구체예로서는, 예를 들면, 시프리(보쿠스이·브라운샤), 수화 유리 SiO_2-MgO-H_2O, PbO-B_2O_3계, ZnO-P_2O_5-MgO계, P_2O_5-B_2O_3-PbO-MgO계, P-Sn-O-F계, PbO-V_2O_5-TeO_2계, Al_2O_3-H_2O계, 붕규산납계 등의 유리상 화합물을 들 수 있다.

[0110] 상기 무기계 난연제의 배합량으로서는, 무기계 난연제의 종류, 에폭시 수지 조성물 외의 성분, 원하는 난연성의 정도에 따라서 적의 선택되는 것이지만, 예를 들면, 에폭시 수지, 경화제, 비할로겐계 난연제 및 그 밖의 충전재나 첨가제 등 모두를 배합한 에폭시 수지 조성물 100질량부 중, 0.05질량부~20질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하고, 특히 0.5질량부~15질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하다.

[0111] 상기 유기 금속염계 난연제로서는, 예를 들면, 페로센, 아세틸아세토네이트 금속 착체, 유기 금속 카르보닐 화합물, 유기 코발트염 화합물, 유기 설폰산 금속염, 금속 원자와 방향족 화합물 또는 복소환 화합물이 이온 결합 또는 배위 결합한 화합물 등을 들 수 있다.

[0112] 상기 유기 금속염계 난연제의 배합량으로서는, 유기 금속염계 난연제의 종류, 에폭시 수지 조성물 외의 성분, 원하는 난연성의 정도에 따라서 적의 선택되는 것이지만, 예를 들면, 에폭시 수지, 경화제, 비할로겐계 난연제 및 그 밖의 충전재나 첨가제 등 모두를 배합한 에폭시 수지 조성물 100질량부 중, 0.005질량부~10질량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하다.

[0113] ·충전재

[0114] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 충전재를 함유하고 있어도 된다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물이 충전재를 함유하면, 얻어지는 경화물에 있어서 우수한 기계 특성을 발현시킬 수 있게 된다.

[0115] 충전재로서는, 예를 들면, 산화티타늄, 유리 비드, 유리 플레이크, 유리 섬유, 탄산칼슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산바륨, 티탄산칼륨, 붕산알루미늄, 붕산마그네슘, 용융 실리카, 결정 실리카, 알루미나, 질화규소, 수산화알루미늄이나, 케나프 섬유, 탄소 섬유, 알루미나 섬유, 석영 섬유 등의 섬유상 보강제나, 비섬유상 보강제 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 이들은, 유기물이나 무기물 등으로 피복되어 있어도 된다.

[0116] 또한, 충전재로서 유리 섬유를 사용할 경우, 장섬유 타입의 러빙, 단섬유 타입의 촙스트랜드, 밀드파이버 등으로부터 선택해서 사용할 수 있다. 유리 섬유는 사용하는 수지용으로 표면 처리한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 충전재는 배합됨에 의해서, 연소 시에 생성하는 불연층(또는 탄화층)의 강도를 한층 더 향상시킬 수 있다. 연소 시에 한번 생성한 불연층(또는 탄화층)이 파손되기 어려워져, 안정된 단열 능력을 발휘할 수 있게 되어, 보다 큰 난연 효과가 얻어진다. 또한, 재료에 높은 강성도 부여할 수 있다.

[0117] · 첨가제

[0118] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물이 첨가제를 함유하면, 얻어지는 경화물에 있어서 강성이나 치수안정성 등, 다른 특성이 향상한다. 첨가제로서는, 예를 들면 가소제, 산화방지제, 자외선흡수제, 광안정제 등의 안정제, 대전방지제, 도전성 부여제, 응력완화제, 이형제, 결정화촉진제, 가수분해억제제, 윤활제, 충격부여제, 접동성(摺動性) 개량제, 상용화제, 핵제, 강화제, 보강제, 유동조정제, 염료, 증감재, 착색용 안료, 고무질 중합체, 증점제, 침강방지제, 늘어짐방지제, 소포제, 커플링제, 방청제, 항균·방곰팡이제, 방오제, 도전성 고분자 등을 첨가하는 것도 가능하다.

[0119] · 유기 용제

[0120] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 섬유 강화 수지 성형품을 필라멘트 와인딩법을 사용해서 제조하는 경우 등에는, 유기 용제를 함유하고 있어도 된다. 여기에서 사용할 수 있는 유기 용제로서는, 메틸에틸케톤아세톤, 디메틸포름아미드, 메틸이소부틸케톤, 메톡시프로판올, 시클로헥산온, 메틸셀로솔브, 에틸디글리콜아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다.

[0121] <에폭시 수지 조성물의 용도>

[0122] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 저점도이면서, 얻어지는 경화물에 있어서 우수한 기계 강도, 내열성, 내습열성을 발현시킬 수 있기 때문에, 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 수지 성형품, 경화물 등에 사용할 수 있다. 이하에 이들의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0123] 1. 섬유 강화 복합 재료

[0124] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료란, 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유에 함침시킨 후의 경화 전의 상태의 재료이다. 여기에서, 강화 섬유는, 유연사(有撚絲), 해연사(解撚絲), 또는 무연사(無撚絲) 등 어느 것이어도 되지만, 해연사나 무연사가, 섬유 강화 복합 재료에 있어서 우수한 성형성을 가지므로, 바람직하다. 또한, 강화 섬유의 형태는, 섬유 방향이 일방향으로 가지런하게 된 것이나, 직물을 사용할 수 있다. 직물에서는, 평직, 주자직 등으로부터, 사용하는 부위나 용도에 따라서 자유롭게 선택할 수 있다. 구체적으로는, 기계적 강도나 내구성이 우수하므로, 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 보론 섬유, 알루미나 섬유, 탄화규소 섬유 등을 들 수 있으며, 이들 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도 특히 성형품의 강도가 양호한 것으로 되는 점으로부터 탄소 섬유가 바람직하고, 이러한, 탄소 섬유는, 폴리아크릴로니트릴계, 피치계, 레이온계 등의 각종 것을 사용할 수 있다.

[0125] 본 발명의 에폭시 수지 조성물로부터 섬유 강화 복합 재료를 얻는 방법으로서는, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에폭시 수지 조성물을 구성하는 각 성분을 균일하게 혼합해서 바니시를 조정하고, 다음으로, 상기에서 얻어진 바니시에 강화 섬유를 일방향으로 가지런하게 한 일방향 강화 섬유를 침지시키는 방법(풀트루전법이나 필라멘트 와인딩법에서의 경화 전의 상태)이나, 강화 섬유의 직물을 겹쳐서 오목형으로 세팅하고, 그 후, 볼록형으로 밀폐하고 나서 수지를 주입하고 압력 함침시키는 방법(RTM법에서의 경화 전의 상태) 등을 들 수 있다.

[0126] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료는, 상기 에폭시 수지 조성물이 반드시 섬유 다발의 내부까지 함침되어 있을 필요는 없으며, 섬유의 표면 부근에 당해 에폭시 수지 조성물이 국재화(局在化)하고 있는 태양이어도 된다.

[0127] 또한, 본 발명의 섬유 강화 복합 재료는, 섬유 강화 복합 재료의 전체적에 대한 강화 섬유의 체적 함유율이 40%~85%인 것이 바람직하고, 강도의 점으로부터 50%~70%의 범위인 것이 더 바람직하다. 체적 함유율이 40% 미만일 경우, 상기 에폭시 수지 조성물의 함유량이 너무 많아서 얻어지는 경화물의 난연성이 부족하거나, 비탄성률과 비강도가 우수한 섬유 강화 복합 재료에 요구되는 제반 특성을 충족시킬 수 없거나 하는 경우가 있다. 또한, 체적 함유율이 85%를 초과하면, 강화 섬유와 수지 조성물의 접착성이 저하해 버리는 경우가 있다.

[0128] 2. 섬유 강화 수지 성형품

[0129] 본 발명의 섬유 강화 수지 성형품이란, 강화 섬유와 에폭시 수지 조성물의 경화물을 갖는 성형품이며, 섬유 강화 복합 재료를 열경화시켜서 얻어지는 것이다. 본 발명의 섬유 강화 수지 성형품으로서, 구체적으로는, 섬유 강화 성형품에 있어서의 강화 섬유의 체적 함유율이 40%~85%의 범위인 것이 바람직하고, 강도의 관점에서 50%~70%의 범위인 것이 특히 바람직하다. 그와 같은 섬유 강화 수지 성형품으로서는, 예를 들면, 프론트 서브 프레임, 리어 서브 프레임, 프론트 필러, 센터 필러, 사이드 멤버, 크로스 멤버, 사이드 실, 루프 레일, 프로펠러 샤프트 등의 자동차 부품, 전선 케이블의 코어 부재, 해저 유전용의 파이프재, 인쇄기용 롤·파이프재, 로봇 포크재, 항공기의 일차 구조재, 이차 구조재 등을 들 수 있다.

[0130] 본 발명의 에폭시 수지 조성물로부터 섬유 강화 성형품을 얻는 방법으로서는, 특히 한정되지 않지만, 인발 성형법(풀트루전법), 필라멘트 와인딩법, RTM법 등을 사용하는 것이 바람직하다. 인발 성형법(풀트루전법)이란, 섬유 강화 복합 재료를 금형 내에 도입하고, 가열 경화한 후, 인발 장치로 인발함에 의해 섬유 강화 수지 성형품을 성형하는 방법이고, 필라멘트 와인딩법이란, 섬유 강화 복합 재료(일방향 섬유를 포함한다)를, 알루미늄 라이너나 플라스틱 라이너 등에 회전시키면서 휘감은 후, 가열 경화시켜서 섬유 강화 수지 성형품을 성형하는 방법이고, RTM법이란, 오목형과 볼록형의 2종류의 금형을 사용하는 방법으로서, 상기 금형 내에서 섬유 강화 복합 재료를 가열 경화시켜서 섬유 강화 수지 성형품을 성형하는 방법이다. 또, 대형 제품이나 복잡한 형상의 섬유 강화 수지 성형품을 성형하는 경우에는, RTM법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0131] 섬유 강화 수지 성형품의 성형 조건으로서는, 섬유 강화 복합 재료를 50℃~250℃의 온도 범위에서 열경화시켜서 성형하는 것이 바람직하고, 70℃~220℃의 온도 범위에서 성형하는 것이 보다 바람직하다. 이러한 성형 온도가 너무 낮으면, 충분한 속경화성(速硬化性)을 얻을 수 없는 경우가 있고, 반대로 너무 높으면, 열변형에 의한 휘어짐이 발생하기 쉬워지거나 하는 경우가 있기 때문이다. 다른 성형 조건으로서는, 섬유 강화 복합 재료를 50℃~100℃로 예비 경화시키고, 탁프리상의 경화물로 한 후, 또한, 120℃~200℃의 온도 조건에서 처리하는 등, 2단계로 경화시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0132] 본 발명의 에폭시 수지 조성물로부터 섬유 강화 성형품을 얻는 다른 방법으로서는, 금형에 섬유 골재를 깔고, 상기 수지 조성물이나 섬유 골재를 다중 적층해 가는 핸드 레이업법이나 스프레이업법, 수형·암형 중 어느 하나를 사용하고, 강화 섬유로 이루어지는 기재에 바니시를 함침시키면서 겹쳐쌓아서 성형, 압력을 성형물에 작용시킬 수 있는 플렉서블한 형을 씌우고, 기밀 씰한 것을 진공(감압) 성형하는 진공백법, 미리 강화 섬유를 함유하는 수지 조성물을 시트상으로 한 것을 금형으로 압축 성형하는 SMC프레스법 등을 들 수 있다.

[0133] 3. 경화물

[0134] 본 발명의 에폭시 수지 조성물로부터 경화물을 얻는 방법으로서는, 일반적인 에폭시 수지 조성물의 경화 방법에 준거하면 되며, 예를 들면 가열 온도 조건은, 조합하는 경화제의 종류나 용도 등에 따라서, 적의 선택하면 된다. 예를 들면, 에폭시 수지 조성물을, 실온~250℃ 정도의 온도 범위에서 가열하는 방법을 들 수 있다. 성형 방법 등도 에폭시 수지 조성물의 일반적인 방법을 사용하는 것이 가능하며, 특히 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 특유의 조건은 불요하다.

[0135] (실시예)

[0136] 다음으로, 본 발명을 실시예, 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 이하에 있어서 「부」 및 「%」는 특히 한정하지 않는 한 질량 기준이다.

[0137] 실시예 1~10, 및 비교예 1~2

[0138] 하기 표 1~2에 나타내는 배합에 따라, 에폭시 수지, 산무수물, 폴리올 화합물, 경화촉진제, 산 변성 폴리부타디엔, 폴리에테르설폰 수지를 가마에 넣고 교반하여 균일화함으로써, 실시예 1~10, 및 비교예 21~의 에폭시 수지 조성물을 얻었다. 또, 폴리에테르설폰 수지는, 미리, 산무수물에 110℃에서 5시간 가열 용해한 후, 냉각한 것을 사용했다. 다음으로, 상기에서 얻어진 에폭시 수지 조성물을, 평가 항목에 따른 두께로 되도록 가공한

형틀 내에 흘려보내고, 10분간, 160℃의 조건에서 성형하여, 경화물을 얻었다.

[0139] 실시예 및 비교예에서 사용한 에폭시 수지, 산무수물, 폴리올 화합물, 경화촉진제, 및 그 외 병용한 화합물은 하기와 같다.

[0140] 에폭시 수지(a)

[0141] ·a-1-1 : 트리페닐메탄형 에폭시 수지 EPICLON EXA-7250(DIC가부시키가이샤제, 평균 관능기 수 3.5)

[0142] ·a-2-1 : 지환식 에폭시 수지 CEL2021P(다이셀가가쿠고교가부시키가이샤제)

[0143] ·a-1-2 : 글리시딜아민형 에폭시 수지 S-720(Synasia Ink제, 평균 관능기 수 4)

[0144] ·a-1-3 : 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 EPICLON HP-7200(DIC가부시키가이샤제, 평균 관능기 수 2.3)

[0145] ·a-1-4 : 나프탈렌형 에폭시 수지 EPICLON HP-4710(DIC가부시키가이샤제, 평균 관능기 수 5)

[0146] 산무수물(b)

[0147] ·b-1 : 테트라히드로메틸무수프탈산 B-570H(DIC가부시키가이샤제)

[0148] ·b-2 : 메틸-3,6엔도메틸렌-1,2,3,6-테트라히드로무수프탈산 MHAC-P(히타치가세이가부시키가이샤제)

[0149] ·b-3 : 3 or 4-메틸-헥사히드로무수프탈산 HN-5500E(히타치가세이가부시키가이샤제)

[0150] ·b-4 : 헥사히드로무수프탈산 리가싯드HH(신니혼리카가부시키가이샤)

[0151] 폴리올 화합물(c)

[0152] ·c-1 : 2,2-비스(4-폴리옥시프로필렌옥시페닐)프로판 BA-P13U글리콜(니혼뉴카자이가부시키가이샤제, 수산기 당량 468g/eq)

[0153] ·c-2 : 2,2-비스(4-폴리옥시에틸렌옥시페닐)프로판 BA-3U글리콜(니혼뉴카자이가부시키가이샤제, 수산기 당량 179g/eq)

[0154] ·c-3 : 2,2-비스(4-폴리옥시에틸렌옥시페닐)프로판 BA-2글리콜(니혼뉴카자이가부시키가이샤제, 수산기 당량 165g/eq)

[0155] ·c-4 : 트리메틸올프로판 TMP(미쓰비시가스가가쿠가부시키가이샤제, 수산기 당량 45g/eq)

[0156] 경화촉진제(d)

[0157] ·d-1 : 1,2-디메틸이미다졸 1,2DMZ(시코쿠가세이고교가부시키가이샤제)

[0158] ·d-2 : 1-메틸이미다졸 1MI(니혼고세이가가쿠가부시키가이샤)

[0159] ·d-3 : 아민계 에폭시 촉진제 후지큐어7000(가부시키가이샤T&K TOKA제)

[0160] 산 변성 폴리부타디엔(e-1)

[0161] ·e-1-1 : 무수말레산 변성 액상 폴리부타디엔 POLYVEST EP MA 120(에보닉데구사재팬가부시키가이샤제)

[0162] ·e-1-2 : 무수말레산 변성 액상 폴리부타디엔 POLYBEST MA75(에보닉데구사재팬가부시키가이샤제)

[0163] 폴리에테르설폰 수지(e-2)

[0164] ·e-2-1:폴리에테르설폰 수지 스미카엑셀PES5003PS(스미토모가가쿠가부시키가이샤제)

[0165] 무변성 폴리부타디엔 : POLYBEST 110(에보닉데구사재팬가부시키가이샤제)

[0166] 지방족 알킬렌옥사이드 : 아데카 플루로닉F-108(가부시키가이샤ADEKA제, 수산기 당량 8000g/eq)

[0167] <점도의 측정>

[0168] 상기에서 얻어진 에폭시 수지 조성물의 25℃에 있어서의 점도를, 점도계(TOKI SANGYO CO.LTD.VISCOMETER TV-22)를 사용해서 측정했다.

[0169] <내습열성의 측정>

[0170] 상기에서 얻어진 경화물을 두께 2㎜, 폭 10㎜, 길이 80㎜의 크기로 잘라내어, 이것을 시험편 1로 했다. 다음으로, 시험편 1을 100℃, 100%의 조건으로 설정한 습열 시험기에 24시간 넣고, 그 후, 180℃의 조건으로 설정한 건조기에 24시간 넣는 조작을 5회 반복했다. 조작 종료 후, 시험편 1의 질량 감소를 퍼센트 기준으로 측정했다.

[0171] <기계 강도의 측정>

[0172] JIS K6911에 따라서, 시험편 1의 굽힘 강도를 측정했다. 또, 측정에는, 시마즈세이사쿠쇼가부시키가이샤제의 AUTOGRAPH AG-I를 사용했다.

[0173] <내열성의 측정>

[0174] 상기에서 얻어진 경화물을 다이아몬드 커터로 두께 2㎜, 폭 5㎜, 길이 50㎜로 잘라내어, 이것을 시험편 2로 했다. 다음으로, 점탄성 측정 장치(에스아이아이·나노테크놀러지샤제 「DMS6100」)를 사용해서 시험편 2의 양쪽 지지 굽힘에 의한 동적 점탄성을 측정하고, tanδ이 최대로 되는 값의 온도(유리 전이점 온도)와, 탄성률이 저하하는 온도(저장 탄성률의 온셋 온도 : E')를 측정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다. 또, 동적 점탄성 측정의 측정 조건은, 온도 범위 : 실온~260℃, 승온 속도 : 3℃/분, 주파수 : 1Hz, 변형 진폭 : 10㎛로 했다.

[0175] [표 1]

에폭시 수지 조성물		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
에폭시 수지	a-1-1	33					33
	a-2-1	9				41	9
	a-1-2		40	42	42		
	a-1-3						
	a-1-4						
산무수물	b-1	44	55			27	44
	b-2					26	
	b-3			37	37		
	b-4			18	18		
폴리올 화합물	c-1	2	2				
	c-2				2		
	c-3			2			
	c-4					1	1
경화촉진제	d-1	1	1			2	
	d-2			1	1		
	d-3						2
산 변성 폴리부타디엔	e-1-1	12					
	e-1-2						11
폴리에테르술폰 수지	e-2-1		2	2	2	3	
POLYBEST 110							
아데카 플루로닉F-108							
평가							
점도(mPa.s)		1800	1800	1780	1900	1300	2000
중량 감소(%)		0.6	0.6	0.1	0.3	0.1	0.4
구부림 강도		100	134	131	120	110	95
유리 전이 온도(℃)		214	230	230	225	231	209
온셋 온도(℃)		192	217	215	210	211	188

[0176]

[0177] [표 2]

에폭시 수지 조성물		실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	비교예 1	비교예 2
에폭시 수지	a-1-1	30				33	33
	a-2-1	11				9	9
	a-1-2		42				
	a-1-3			50			
	a-1-4				45		
산무수물	b-1	46		42	47	44	44
	b-2						
	b-3		37				
	b-4		18				
폴리올 화합물	c-1		2				
	c-2			2	2		
	c-3						
	c-4	0.5					
경화촉진제	d-1			1	1	1	1
	d-2		1				
	d-3						
산 변성 폴리부타디엔	e-1-1	5		5	5		
	e-1-2						
폴리에테르술폰 수지	e-2-1	2	2				
POLYBEST 110						12	
아데카 플루로닉F-108							12
평가							
점도(mPa.s)		1700	1650	2100	2400	2000	2700
중량 감소(%)		0.1	0.05	0.1	0.15	5	7
구부림 강도		110	130	103	125	75	70
유리 전이 온도(℃)		210	233	193	238	195	210
온셋 온도(℃)		190	217	180	217	172	187

[0178]