



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월21일
(11) 등록번호 10-2102191
(24) 등록일자 2020년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/24 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/24 (2013.01)
C08G 59/4021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7020162
(22) 출원일자(국제) 2014년01월07일
심사청구일자 2018년08월08일
(85) 번역문제출일자 2015년07월24일
(65) 공개번호 10-2015-0104120
(43) 공개일자 2015년09월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/010497
(87) 국제공개번호 WO 2014/107725
국제공개일자 2014년07월10일
(30) 우선권주장
61/749,703 2013년01월07일 미국(US)
61/911,386 2013년12월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010053278 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
2조메 1-1
(72) 발명자
휴즈, 조나단 씨.
미국 98446 워싱턴주 타코마 피프티쓰 애비뉴 이
스트 19002
사카타, 히로아키
미국 98446 워싱턴주 타코마 피프티쓰 애비뉴 이
스트 19002
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 21 항

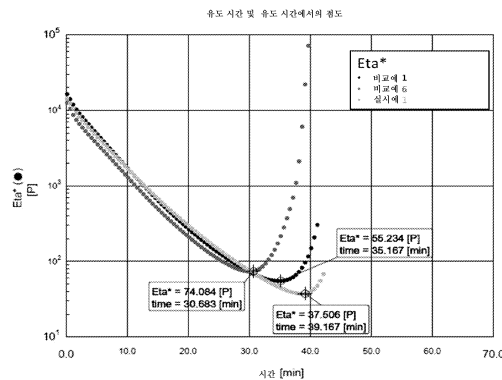
심사관 : 김준일

(54) 발명의 명칭 에폭시 수지 조성물, 프리프레그, 섬유 강화 플라스틱 물질, 및 섬유 강화 플라스틱 물질 제조 방법

(57) 요약

한 실시양태는 비스페놀 에폭시; 디시안디아미드; 및 방향족 우레아를 함유하는 수지 조성물이며, 여기서 테트라글리시딜 아민은 110 g/eq 내지 140 g/eq의 EEW를 갖고, 수지 조성물 중 전체 에폭시 수지 100 PHR당 30 내지 60 PHR의 양이고; 수지 조성물을 143℃에서 3분 동안 경화시에 적어도 160℃의 Tg를 갖고, 또한 177℃에서 1분 이상 동안 경화시에 160℃ 초과 Tg를 유지하는 수지 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 59/5013 (2013.01)

C08J 5/04 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 테트라글리시딜 아민;
 - (b) 제1 비스페놀 에폭시;
 - (c) 디시안디아미드; 및
 - (d) 1개 초과와 우레아 기를 갖는 방향족 우레아
- 를 포함하는 수지 조성물이며,

여기서 테트라글리시딜 아민은 110 g/eq 내지 140 g/eq의 EEW를 갖고, 수지 조성물 중 전체 에폭시 수지 100 PHR당 30 내지 60 PHR의 양이고;

수지 조성물은 143℃에서 3분 동안 경화시에 적어도 160℃의 Tg를 갖고, 또한 177℃에서 1분 이상 동안 경화시에 160℃ 초과와 Tg를 유지하는 것인 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 비스페놀 에폭시의 EEW가 500 내지 1500 g/eq이고, 제1 비스페놀 에폭시의 양이 전체 에폭시 수지 100 PHR당 10 내지 25 PHR인 수지 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 150 내지 200 g/eq의 EEW를 갖는 제2 비스페놀 에폭시를 추가로 포함하는 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1 비스페놀 에폭시의 EEW가 500 내지 1000 g/eq이고, 제1 비스페놀 에폭시의 양이 전체 에폭시 수지 100 PHR당 10 내지 40 PHR인 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 55℃ 내지 140℃의 온도 범위에서 최소 G" 값의 측정시에 경화된 후의 수지 조성물의 최대 G' 값과 최소 G" 값 사이의 차이가 15 MPa 이하인 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 방향족 우레아의 양이 전체 에폭시 수지 100 PHR당 0.5 내지 7 PHR 범위인 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 디시안디아미드의 양이 전체 에폭시 수지 100 PHR당 3 내지 7 PHR 범위인 수지 조성물.

청구항 8

제1항의 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 9

제2항의 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 10

제3항의 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 11

제4항의 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 12

제5항의 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 13

제6항의 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 14

제7항의 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 15

제8항의 프리프레그를 포함하는 A급 표면을 가지며, 여기서 프리프레그는 경화된 것인 섬유 강화 플라스틱 물질.

청구항 16

제9항의 프리프레그를 포함하는 A급 표면을 가지며, 여기서 프리프레그는 경화된 것인 섬유 강화 플라스틱 물질.

청구항 17

제10항의 프리프레그를 포함하는 A급 표면을 가지며, 여기서 프리프레그는 경화된 것인 섬유 강화 플라스틱 물질.

청구항 18

제11항의 프리프레그를 포함하는 A급 표면을 가지며, 여기서 프리프레그는 경화된 것인 섬유 강화 플라스틱 물질.

청구항 19

제12항의 프리프레그를 포함하는 A급 표면을 가지며, 여기서 프리프레그는 경화된 것인 섬유 강화 플라스틱 물질.

청구항 20

제13항의 프리프레그를 포함하는 A급 표면을 가지며, 여기서 프리프레그는 경화된 것인 섬유 강화 플라스틱 물질.

청구항 21

제1항에 있어서, (d) 1개 초과인 우레아기를 갖는 방향족 우레아가 톨루엔 비스(디메틸우레아)인 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

<참조 포함>

[0001]

[0002]

2013년 1월 7일에 출원된 발명의 명칭 "EPOXY RESIN Composition, Prepreg, Fiber Reinforced Composite Material, 및 Manufacturing Method for Fiber Reinforced Composite Material"의 미국 가출원 번호 61/749,703 (발명자: 조나단 씨. 휴즈(Jonathan C. Hughes), 히로아키 사카타(Hiroaki Sakata); 대리인 문서 번호 089377-0419726) 및 2013년 12월 3일에 출원된 발명의 명칭: "EPOXY RESIN Composition, Prepreg, Fiber Reinforced Composite Material, and Manufacturing Method for Fiber Reinforced Composite Material"의 미

국 가출원 번호 61/911,386 (발명자: 조나단 씨. 휴즈 및 히로아키 사카타, 대리인 문서 번호 089377-0428594)의 개시내용은 그 전문이 모든 목적을 위해 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 본 출원은 경화된 에폭시 매트릭스 복합체의 잔류 응력을 감소시키면서 내열성, 표면 품질 또는 기계적 특성의 손실이 없는 최신 신속 경화 가열 시스템과 함께 사용될 수 있는 섬유 강화 플라스틱 물질을 위한 급속 경화 에폭시 수지 조성물, 뿐만 아니라 매트릭스 수지로서 상기를 기재로 하는 프리프레그 및 섬유 강화 플라스틱 물질을 제공한다.

배경 기술

[0004] 강화 섬유 및 매트릭스 수지를 포함하는 섬유 강화 플라스틱 (FRP) 물질은 우수한 기계적 특성, 예컨대 강도 및 강직성을 가지며 경량이고, 따라서 항공기 부재, 우주선 부재, 자동차 부재, 철도 차량 부재, 선박 부재, 스포츠 장비 부재, 및 컴퓨터 부재, 예컨대 랩탑용 하우징으로서 널리 사용되고, 해마다 수요가 증가하고 있다.

[0005] 특히, FRP 물질은 최근에는 산업적 응용분야, 예컨대 자동차 부재, 윈드밀 부재 및 압력 용기 부재용으로 개발되었다. 그러나, 제조 및 원료 물질의 높은 비용으로 인해, 이들 현행 물질의 비용이 이들 응용분야에 대해 너무 높다.

[0006] 저비용 제조 방법으로서 수지 이송 성형 방법이 개발되었다. 수지 이송 성형 방법은 강화 섬유 베이스 물질을 액체 열경화성 수지 조성물로 직접 함침시키고 경화시키는 방법이다. 이러한 방법은 중간 생성물, 예컨대 프리프레그를 수반하지 않기 때문에, 성형 비용 감소를 위한 큰 잠재력을 갖는다. 그러나, 이러한 방법으로 얻은 FRP 물질은 낮은 섬유 함량으로 인해 낮은 강도 및 낮은 강성도를 갖는 경향이 있다.

[0007] 프리프레그 적층 및 성형 방법은 우수한 기계적 강도 및 강성도를 갖는 FRP 물질을 제조할 수 있다. 프리프레그 적층 및 성형 방법은 강화 섬유 베이스 물질을 열경화성 수지 조성물로 함침시킴으로써 생성된 프리프레그 또는 프리프레그들을 성형 및 적층하고, 이어서 형성 및 적층된 프리프레그/프리프레그들에 대한 열 및 압력의 인가를 통해 수지를 경화시켜 섬유 강화 플라스틱 물질을 얻는 방법이다.

[0008] 특허문헌 1 및 2는 급속 경화 특성을 갖는 프리프레그를 위한 매트릭스 수지를 개시한다. 그러나, 이들로부터 얻은 FRP 물질은 자동차 산업의 페인팅 공정의 일부에서 불충분한 내열성을 갖는다. 게다가, 이들 매트릭스 수지의 최소 점도는 너무 높고, 최소 점도에 도달하는 시간 (겔화 시간)은 너무 짧다. 그 결과, A급 표면을 갖는 FRP 물질을 복잡한 경화 사이클 없이 제조하기에는 수지의 유동성이 불충분하다.

[0009] 특허문헌 3은 특정 경화 사이클을 사용한 높은 Tg를 갖는 프리프레그를 위한 매트릭스 수지를 개시한다. 그러나, 수지 시스템의 긴 겔화 시간으로 인해, 매트릭스 수지는 프리프레그로부터 너무 많은 유동을 가져, FRP의 표면 상에 건조 반점 및 수지 결핍 영역을 생성시킬 것이다. 이는 A급 표면이 없는 FRP 물질을 제조할 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 미국 특허 US 7,005,185 B2
(특허문헌 0002) 미국 공개 US 2003/82385 A1
(특허문헌 0003) 국제 공개 WO 2012/064662FRP

발명의 내용

[0011] 문제 해결에 목표를 둔 집중적인 연구의 결과로, 본 발명자들은 본원에서 에폭시 수지 조성물으로도 칭하며 하기 기재된 구성성분을 갖는 수지 조성물을 발명하였다. 즉, 한 실시양태는 하기에 관한 것이다:

[0012] (1) (a) 테트라글리시딜 아민;

[0013] (b) 제1 비스페놀 에폭시;

[0014] (c) 디시안디아미드; 및

[0015] (d) 방향족 우레아

- [0016] 를 포함하는 수지 조성물이며,
- [0017] 여기서 테트라글리시딜 아민은 110 g/eq 내지 140 g/eq의 에폭시당 당량(EEW)을 갖고, 수지 조성물 중 전체 에폭시 수지 100 PHR당 30 내지 60 PHR의 양이고;
- [0018] 경화된 에폭시 수지 조성물은 143℃에서 2 3분 동안 가열 후에 적어도 160℃의 Tg를 갖고, 또한 177℃에서 1분 이상 동안 경화시에 160℃ 초과 Tg를 유지하는 것인 수지 조성물.
- [0019] (2) 항목 (1)의 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.
- [0020] (3) 항목 (2)의 프리프레그를 포함하는 A급 표면을 가지며, 여기서 프리프레그는 경화된 것인 섬유 강화 플라스틱 물질.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 실시예 3 및 비교예 2 및 3의 경화 시간의 함수로서 에폭시 수지 조성물의 점도를 나타낸다.
도 2는 실시예 1 및 8의 에폭시 수지 조성물의 점성 탄성률을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본원에 사용된 "거의", "약" 및 "실질적으로"라는 용어는 여전히 요망되는 기능을 수행하거나 또는 요망되는 결과를 달성하는 명시된 양에 근접한 양을 나타낸다. 예를 들어, "거의", "약" 및 "실질적으로"라는 용어는 명시된 양의 10% 미만 이내, 5% 미만 이내, 1% 미만 이내, 0.1% 미만 이내 및 0.01% 미만 이내인 양을 의미할 수 있다.
- [0023] 본원에 사용된 "실온"이라는 용어는 통상의 기술자에게 공지된 그의 보통의 의미를 갖고, 약 15℃ 내지 43℃ 범위 내의 온도를 포함할 수 있다.
- [0024] "전체 에폭시 수지"라는 용어는 수지 조성물에 존재하는 모든 에폭시 수지를 의미한다.
- [0025] 한 실시양태는, 하기 언급된 바와 같은 구성성분 (a) 내지 (d)를 포함하는 에폭시 수지 조성물이며, 여기서 경화된 에폭시 수지 조성물은 143℃에서 3분 동안 또는 163℃에서 2분 동안 가열한 후에 적어도 160℃의 유리 전이 온도 (Tg)를 갖고, 또한 177℃에서 1분 이상 동안 경화시에 160℃ 초과 Tg를 유지하는 것인 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다:
- [0026] (a) 테트라글리시딜 아민;
- [0027] (b) 제1 비스페놀 에폭시;
- [0028] (c) 디시안디아미드; 및
- [0029] (d) 방향족 우레아.
- [0030] 이러한 실시양태에서, 테트라글리시딜 아민은 110 g/eq 내지 140 g/eq, 또는 110 g/eq 내지 130 g/eq의 EEW를 갖고, 전체 에폭시 수지 100 PHR당 30 내지 60 PHR 또는 40 내지 60 PHR의 양으로 함유된다. EEW가 적어도 100 g/eq이면, 에폭시 수지 조성물이 높은 저장 안정성을 갖는다. EEW가 140 g/eq 이하이면, 경화된 에폭시 수지 조성물이 높은 내열성을 갖는다. 양이 적어도 30이면, 경화된 에폭시 수지 조성물이 높은 내열성을 갖는다. 양이 60 이하이면, 경화된 에폭시 수지 조성물이 높은 내충격성을 갖는다.
- [0031] 높은 내열성은 경화된 에폭시 수지 조성물의 Tg가 적어도 160℃임을 의미한다. Tg가 적어도 160℃이면, 예를 들어 FRP 물질은 장기 지속 품질 코팅을 요구하는 자동차, 항공우주 및 다른 산업에서 사용되는 고온 페인팅 공정에서 전환되기 어렵다.
- [0032] 테트라글리시딜 아민의 예는 테트라글리시딜 디아미노디페닐메탄, 테트라글리시딜 디아미노디페닐에테르, 테트라글리시딜 디아미노디페닐술폰, 테트라글리시딜 디아미노디페닐아미드, 테트라글리시딜 크실릴렌디아민, 및 그의 할로겐 치환 생성물, 알킨을 치환 생성물, 수소화 생성물 등이다. 게다가, 이들 에폭시 수지 중 적어도 1종의 에폭시 수지가 사용될 수 있다.
- [0033] 테트라글리시딜 디아미노디페닐 메탄의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 "스미에폭시(Sumiepoxy)(등록상표)" ELM434 (스미토모 케미칼 캄파니, 리미티드(Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 제조), YH434L (니폰 스틸 케

미칼 캄파니, 리미티드(Nippon Steel Chemical Co., Ltd.) 제조), "jER (등록상표)" 604 (미즈비시 케미칼 코포레이션(Mitsubishi Chemical Corporation) 제조), 및 "아랄다이트(Araldite)(등록상표)" MY9655, MY720 및 MY721 (헌츠만 어드밴스드 머티리얼즈(Huntsman Advanced Materials) 제조)을 포함한다.

- [0034] 테트라글리시딜 디아미노디페닐술폰의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 TG3DAS (코니쉬 케미칼 인더스트리즈 캄파니, 리미티드(Konishi Chemical Ind. Co., Ltd.) 제조)를 포함한다.
- [0035] 테트라글리시딜 크실릴렌디아민 및 그의 수소화 생성물의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 테트라드 (TETRAD)-X 및 테트라드-C (미즈비시 가스 케미칼 캄파니, 인크.(Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) 제조)를 포함한다.
- [0036] 한 실시양태에서, 제1 비스페놀 에폭시가 에폭시드화 비스페놀인 물질이면, 제1 비스페놀 에폭시는 특별히 제한되지는 않는다.
- [0037] 제1 에폭시 수지의 예는 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 S 에폭시 수지, 비스페놀 R 에폭시 수지, 및 그의 할로겐 치환 생성물, 알킨을 치환 생성물, 수소화 생성물 등을 포함한다. 게다가, 이들 에폭시 수지 중 적어도 1종의 에폭시 수지가 사용될 수 있다.
- [0038] 비스페놀 A 에폭시 수지의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 "jER (등록상표)" 825, 828, 834, 1001, 1002, 1003, 1003F, 1004, 1004AF, 1005F, 1006FS, 1007, 1009 및 1010 (미즈비시 케미칼 코포레이션 제조), "에폰 (Epon)(등록상표)" 825, 826, 827, 828, 830, 1001F, 1002F, 1004F, 1007F, 1009F, 2002, 2003, 2004, 2005, 2014, 2024, 2041 및 3002 (모멘티브 스페셜티 케미칼스 인크.(Momentive Specialty Chemicals Inc.) 제조)를 포함한다. 브로민화된 비스페놀 A 에폭시 수지의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 "jER(등록상표)" 505, 5050, 5051, 5054 및 5057 (미즈비시 케미칼 코포레이션 제조)을 포함한다. 수소화 비스페놀 A 에폭시 수지의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 ST5080, ST4000D, ST4100D 및 ST5100 (니폰 스틸 케미칼 캄파니, 리미티드 제조)을 포함한다.
- [0039] 비스페놀 F 에폭시 수지의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 "jER(등록상표)" 806, 807, 4002P, 4004P, 4007P, 4009P 및 4010P (미즈비시 케미칼 코포레이션 제조), 및 "에포토토(Epotohto)(등록상표)" YDF2001 및 YDF2004 (니폰 스틸 케미칼 캄파니, 리미티드 제조)를 포함한다. 테트라메틸-비스페놀 F 에폭시 수지의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 YSLV-80XY (니폰 스틸 케미칼 캄파니, 리미티드 제조)이다.
- [0040] 비스페놀 S 에폭시 수지의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 "에피클론(Epiclon)(등록상표)" EXA-154 (디아이씨 코포레이션(DIC Corporation) 제조)를 포함한다.
- [0041] 일부 실시양태에서, 제1 비스페놀 에폭시는 500 g/eq 내지 1500 g/eq의 EEW를 가질 수 있고, 전체 에폭시 수지 100 PHR당 10 내지 40 PHR, 및 다른 실시양태에서는 10 내지 25 PHR의 양으로 함유될 수 있다. EEW가 적어도 500 g/eq이면, 경화된 에폭시 수지 조성물이 높은 신율 특성 및 높은 내충격성을 가질 수 있다. EEW가 1500 g/eq 이하이면, 경화된 에폭시 수지 조성물이 높은 내열성을 가질 수 있다.
- [0042] 다른 실시양태에서, 500 g/eq 내지 1500 g/eq의 EEW를 갖는 제1 비스페놀 에폭시는 500 g/eq 내지 1500 g/eq의 EEW를 갖는 비스페놀 에폭시 자체일 수 있으며, 각각 500 초과와 EEW 및 500 g/eq 내지 1500 g/eq의 평균 EEW를 갖는 2종 초과와 비스페놀 에폭시의 조합물일 수 있다. 평균 EEW 계산 방법은 하기 설명한다. Ex (g/eq)의 에폭시 Wx PHR, Ey (g/eq)의 에폭시 Wy PHR 및 Ez (g/eq)의 에폭시 Wz PHR을 조합한 예에 대해, 평균 EEW는 하기 기재된 방정식에 의해 계산될 수 있다.
- [0043]
$$\text{평균 EEW} = (Wx + Wy + Wz) / (Wx / Ex + Wy / Ey + Wz / Ez)$$
- [0044] 상기 식에서, W는 각 에폭시의 중량 퍼센트와 같고, E는 상응하는 에폭시의 EEW를 의미한다.
- [0045] 게다가, 500 g/eq 내지 1500 g/eq의 EEW를 갖고 전체 에폭시 수지 100 PHR당 10 내지 40 PHR 또는 대안적으로 10 내지 25 PHR의 양으로 함유되는 제1 비스페놀은, 150 내지 200의 EEW를 갖는 제2 비스페놀 에폭시와 함께 사용될 수 있다. 제2 비스페놀 에폭시가 에폭시 조성물에 함유되면, 조성물이 섬유 내로 함침되기가 더 용이해져서 높은 강도를 갖는 섬유 강화 플라스틱이 얻어질 것이다.
- [0046] 게다가, 제2 비스페놀 에폭시가 에폭시 수지 조성물에 함유되면, 제1 비스페놀 에폭시가 테트라글리시딜 아민 및/또는 열가소성 물질과 상용성일 수 있고, 높은 내열성을 갖는 경화된 에폭시 수지 조성물을 높은 내열성을 갖는 섬유 FRP 물질과 함께 얻을 수 있다. 게다가, 150 내지 200의 EEW를 갖는 적어도 1종의 에폭시 수지가 제

2 비스페놀 에폭시로서 사용될 수 있다.

- [0047] 일부 실시양태에서, 제1 비스페놀 에폭시는 500 g/eq 내지 1000 g/eq 또는 500 g/eq 내지 750 g/eq의 EEW를 가질 수 있고, 전체 에폭시 수지 100 PHR당 10 내지 40 PHR의 양으로 함유될 수 있다. 제1 비스페놀 에폭시가 사용되면, 제1 비스페놀 에폭시가 테트라글리시딜 아민 및/또는 열가소성 물질과 상용성일 수 있고, 높은 내열성을 갖는 경화된 에폭시 수지 조성물 및 높은 내열성을 갖는 FRP 물질을 얻을 수 있다.
- [0048] 일부 다른 실시양태에서, 500 g/eq 내지 1000 g/eq의 EEW를 갖는 제1 비스페놀 에폭시는 500 g/eq 내지 1000 g/eq의 EEW를 갖는 비스페놀 에폭시 자체일 수 있거나, 또는 각각 500의 EEW 및 500 g/eq 내지 1000 g/eq의 평균 EEW를 갖는 2종 초과 비스페놀 에폭시의 조합물일 수 있다. 평균 EEW 계산 방법은 상기 언급된 바와 같다.
- [0049] 본원의 실시양태에서는, 테트라글리시딜 아민, 제1 비스페놀 에폭시 및 제2 비스페놀 에폭시 이외의 임의의 에폭시 수지가 첨가될 수 있다. 이러한 에폭시 수지의 예는 디글리시딜 아민, 트리글리시딜 아민, 페놀-노볼락 에폭시 수지, 크레졸-노볼락 에폭시 수지, 레조르시놀 에폭시 수지, 나프탈렌 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 에폭시 수지, 비페닐 골격을 갖는 에폭시 수지, 이소시아네이트로 개질된 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지, 및 그의 할로겐 치환 생성물, 알킨을 치환 생성물, 수소화 생성물 등을 포함한다. 게다가, 이들 에폭시 수지 중 적어도 1종의 에폭시 수지가 사용될 수 있다.
- [0050] 디글리시딜 아민의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 GAN 및 GOT (니폰 가야쿠 캄파니, 리미티드(Nippon Kayaku Co., Ltd.) 제조)를 포함한다.
- [0051] 트리글리시딜 아민의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 "스미에폭시(등록상표)" ELM100 (스미토모 케미칼 캄파니, 리미티드 제조), "아랄다이트(등록상표)" MY0500, MY0510 및 MY0600 (헨츠만 어드밴스드 머티리얼즈 제조) 및 "jER(등록상표)" 630 (미츠비시 케미칼 코포레이션 제조)를 포함한다.
- [0052] 페놀 노볼락 에폭시 수지의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 "jER(등록상표)" 152 및 154 (미츠비시 케미칼 코포레이션 제조), "에피클론(등록상표)" N-740, N-770 및 N-775 (디아이씨 코포레이션 제조), 및 "아랄다이트(등록상표)" EPN1138 (헨츠만 스페셜티 케미칼스 제조)를 포함한다.
- [0053] 크레졸-노볼락 에폭시 수지의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 "에피클론(등록상표)" N-660, N-665, N-670, N-673 및 N-695 (디아이씨 코포레이션 제조), 및 EOCN-1020, EOCN-102S 및 EOCN-104S (니폰 가야쿠 캄파니, 리미티드 제조)를 포함한다.
- [0054] 레조르시놀 에폭시 수지의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 "테나콜(Denacol)(등록상표)" EX-201 (나가세 캄텍스 코포레이션(Nagase chemteX Corporation) 제조)이다.
- [0055] 나프탈렌 에폭시 수지의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 HP-4032, HP4032D, HP-4700, HP-4710, HP-4770, EXA-4701, EXA-4750, EXA-7240 (디아이씨 코포레이션 제조)를 포함한다.
- [0056] 디시클로펜타디엔 에폭시 수지의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 "에피클론(등록상표)" HP7200, HP7200L, HP7200H 및 HP7200HH (디아이씨 코포레이션 제조), "택티스(Tactix)(등록상표)" 558 (헨츠만 어드밴스드 머티리얼즈 제조), 및 XD-1000-1L 및 XD-1000-2L (니폰 가야쿠 캄파니, 리미티드 제조)를 포함한다.
- [0057] 비페닐 골격을 갖는 에폭시 수지의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 "jER(등록상표)" YX4000H, YX4000 및 YL6616 (미츠비시 케미칼 코포레이션 제조), 및 NC-3000 (니폰 가야쿠 캄파니, 리미티드 제조)를 포함한다.
- [0058] 이소시아네이트로 개질된 에폭시 수지의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 옥사졸리돈 고리를 각각 갖는 AER4152 (아사히 가세이 에폭시 캄파니, 리미티드(Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd.) 제조) 및 ACR1348 (아데카 코포레이션(ADEKA Corporation) 제조)를 포함한다.
- [0059] 지방족 에폭시 수지의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 "테나콜(Denacol)(등록상표)" EX-111, 121, 141, 145, 146, 147, 171, 192, 201, 211, 212, 252, 313, 314, 321, 411, 421, 512, 521, 611, 612, 614, 614B, 622, 810, 811, 821, 830, 832, 841, 850, 851, 861, 911, 920, 931 및 941 (나가세 캄텍스 코포레이션 제조)를 포함한다.
- [0060] 본원의 일부 실시양태에서는, 디시안디아미드가 경화제로서 사용된다. 디시안디아미드가 경화제로서 사용되면, 에폭시 수지 조성물이 높은 저장 안정성을 갖고, 경화된 에폭시 수지 조성물이 높은 내열성을 갖는다.

- [0061] 디시안디아미드의 양은 전체 에폭시 수지 100 PHR당 3 내지 7 PHR 범위일 수 있다. 디시안디아미드의 양이 적어도 3 PHR이면, 경화된 에폭시 수지 조성물이 높은 내열성을 가질 수 있다. 디시안디아미드의 양이 7 PHR 이하이면, 경화된 에폭시 수지 조성물이 높은 신율을 가질 수 있다.
- [0062] 디시안디아미드의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 DICY-7 및 DICY-15 (미즈비시 케미칼 코포레이션 제조) 및 "디하드(Dyhard)(등록상표)" 100S (알즈켄 트로스트베르크 게엠베하(AlzChem Trostberg GmbH) 제조)를 포함한다. 본원의 다른 실시양태에서는, 디시안디아미드 이외의 임의의 경화제가 첨가될 수 있다.
- [0063] 경화제의 예는 폴리아미드, 아미도아민 (예를 들어, 방향족 아미도아민, 예컨대 아미노벤즈아미드, 아미노벤즈아닐리드, 및 아미노벤젠술포아미드), 방향족 디아민 (예를 들어, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술포 [DDS]), 아미노벤조에이트 (예를 들어, 트리메틸렌 글리콜 디-p-아미노벤조에이트 및 네오펜틸 글리콜 디-p-아미노-벤조에이트), 지방족 아민 (예를 들어, 트리에틸렌테트라민, 이소포론디아민), 시클로지방족 아민 (예를 들어, 이소포론 디아민), 이미다졸 유도체, 구아니딘, 예컨대 테트라메틸구아니딘, 카르복실산 무수물 (예를 들어, 메틸헥사히드로프탈산 무수물), 카르복실산 히드라지드 (예를 들어, 아디프산 히드라지드), 페놀-노볼락 수지 및 크레졸-노볼락 수지, 카르복실산 아미드, 폴리페놀 화합물, 폴리술폰 및 메르캅탄, 및 루이스산 및 염기 (예를 들어, 보론 트리플루오라이드 에틸아민, 트리스-(디에틸아미노메틸)페놀)을 포함한다. 게다가, 이들 경화제 중 적어도 1종의 경화제가 사용될 수 있다.
- [0064] 본원의 일부 실시양태에서는, 방향족 우레아가 에폭시 수지와 경화제의 반응 및/또는 에폭시 수지의 자기중합을 위한 가속화제로서 사용된다. 방향족 아민이 가속화제로서 사용되면, 에폭시 수지 조성물이 높은 저장 안정성을 갖고, 경화된 에폭시 수지 조성물이 높은 내열성을 갖는다.
- [0065] 방향족 우레아의 양은 전체 에폭시 수지 100 PHR당 0.5 내지 7 PHR 범위일 수 있다. 방향족 우레아의 양이 적어도 0.5 PHR이면, 경화된 에폭시 수지 조성물이 높은 내열성을 가질 수 있다. 방향족 우레아의 양이 7 PHR 이하이면, 에폭시 수지 조성물이 높은 저장 안정성을 갖는다.
- [0066] 방향족 우레아의 예는 N,N-디메틸-N'-(3,4-디클로로페닐)우레아, 톨루엔 비스(디메틸우레아), 4,4'-메틸렌 비스(페닐 디메틸우레아) 및 3-페닐-1,1-디메틸우레아를 포함한다. 방향족 우레아의 상업적으로 입수가능한 제품의 예는 DCMU99 (호도가야 케미칼 캄파니, 리미티드(Hodogaya Chemical Co., Ltd.) 제조), 및 "오미큐어(Omicure)(등록상표)" 24,24M, 52 및 94 (씨브이씨 서모셋 스페셜티즈(CVC Thermoset Specialties) 제조)를 포함한다. 이들 중에서도, 급속 경화 특성의 관점에서, 1개 초과 우레아 기를 갖는 방향족 우레아가 사용될 수 있다.
- [0067] 본원의 다른 실시양태에서는, 방향족 우레아 이외의 임의의 가속화제가 첨가될 수 있다.
- [0068] 가속화제의 예는 술포네이트 화합물, 보론 트리플루오라이드 피페리딘, p-t-부틸카테콜, 술포네이트 화합물 (예를 들어, 에틸 p-톨루엔술포네이트 또는 메틸 p-톨루엔술포네이트), 3급 아민 또는 그의 염, 이미다졸 또는 그의 염, 인 경화 가속화제, 금속 카르복실레이트, 및 루이스 또는 브뢴스테드 산 또는 그의 염을 포함한다.
- [0069] 이미다졸 화합물 또는 그의 유도체의 상업적으로 입수가능한 생성물의 예는 2MZ, 2PZ 및 2E4MZ (시고쿠 케미칼스 코포레이션(Shikoku Chemicals Corporation) 제조)를 포함한다. 루이스산 촉매의 예는 붕소 트리할라이드 및 염기의 착물, 예컨대 붕소 트리플루오라이드 피페리딘 착물, 붕소 트리플루오라이드 모노에틸 아민 착물, 붕소 트리플루오라이드 트리에탄올 아민 착물, 붕소 트리클로라이드 옥틸 아민 착물, 메틸 p-톨루엔술포네이트, 에틸 p-톨루엔술포네이트 및 이소프로필 p-톨루엔술포네이트를 포함한다.
- [0070] 본원의 실시양태를 위해, 임의의 열가소성 수지가 첨가될 수 있다. 열가소성 수지의 예는 에폭시 수지에 용해될 수 있는 열가소성 수지 및 유기 입자, 예컨대 고무 입자 및 열가소성 수지 입자를 포함한다. 에폭시 수지에 용해될 수 있는 열가소성 수지로는, 수지와 강화 섬유 사이의 접착을 개선하는 효과를 가질 것으로 예상되는 수소 결합 관능기를 갖는 열가소성 수지가 사용될 수 있다. 에폭시 수지에 용해될 수 있는 수소 결합 관능기를 갖는 열가소성 수지의 예는 알콜성 히드록시 기를 갖는 열가소성 수지, 아미드 결합을 갖는 열가소성 수지 및 술폰 기를 갖는 열가소성 수지를 포함한다.
- [0071] 히드록실 기를 갖는 열가소성 수지의 예는 폴리비닐 아세탈 수지, 예컨대 폴리비닐 포르말 및 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 알콜 및 폐녹시 수지를 포함한다. 아미드 결합을 갖는 열가소성 수지의 예는 폴리아미드, 폴리이미드 및 폴리비닐 피롤리돈을 포함한다. 술폰 기를 갖는 열가소성 수지의 예는 폴리술폰이다. 폴리아미드, 폴리이미드 및 폴리술폰은 그의 주쇄에 관능기, 예컨대 에테르 결합 및 카르보닐 기를 가질 수 있다. 폴리아미드는

아미드 기의 질소 원자 상에 치환기를 가질 수 있다.

- [0072] 에폭시 수지에 용해될 수 있는 수소 결합 관능기를 갖는 열가소성 수지의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 폴리비닐 아세탈 수지인 "덴카부티랄(Denkabutryal)(등록상표)" 및 "덴카포르말(Denkaformal)(등록상표)" (덴키 가가쿠 고교 가부시키 가이샤(Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) 제조) 및 "비닐렉(Vinylec)(등록상표)" (제이엔씨 코포레이션(JNC Corporation) 제조); 페녹시 수지인 "유카(UCAR)(등록상표)" PKHP (유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corporation) 제조); 폴리아미드 수지인 "마크로멜트(Macromelt)(등록상표)" (헨켈-하쿠수이 코포레이션(Henkel-Hakusui Corporation) 제조) 및 "아밀란(Amilan)(등록상표)" CM4000 (도레이 인더스트리즈 인크.(Toray Industries Inc.) 제조); 폴리아미드인 "울템(Ultem)(등록상표)" (제너럴 일렉트릭 캄파니, 리미티드(General Electric Co., Ltd.) 제조) 및 "마트리미드(Matrimid)(등록상표)" 5218 (시바 인크.(Ciba Inc.) 제조); 폴리술폰인 "스미카엑셀(Sumikaexcel)(등록상표)" (스미토모 케미칼 캄파니, 리미티드(Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 제조) 및 "유델(UDEL)(등록상표)" (솔베이 어드밴스드 폴리머즈 가부시키 가이샤(Solvay Advanced Polymers Kabushiki Kaisha) 제조); 및 폴리비닐피롤리돈인 "루비스콜(Luviskol)(등록상표)" (바스프 재팬 리미티드(BASF Japan Ltd.) 제조)을 포함한다.
- [0073] 아크릴 수지는 에폭시 수지와 높은 비상용성을 갖고, 따라서 점탄성 조절에 적합하게 사용될 수 있다. 아크릴 수지의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 "디아날(Dianal)(등록상표)" BR 시리즈 (미즈비시 레이온 캄파니, 리미티드(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) 제조), "마츠모토 마이크로스피어(Matsumoto Microsphere)(등록상표)" M, M100 및 M500 (마츠모토 유시-세이야쿠 캄파니, 리미티드(Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.) 제조), 및 "나노스트렝쓰(Nanostrength)(등록상표)" E40F, M22N 및 M52N (아르케마(Arkema) 제조)을 포함한다.
- [0074] 고무 입자가 또한 첨가될 수 있다. 고무 입자에 대해서는, 취급 특성의 관점에서, 가교된 고무 입자, 및 가교된 고무 입자의 표면 상에서의 상이한 중합체의 그래프트 중합에 의해 생성된 코어-셸 고무 입자가 사용될 수 있다.
- [0075] 가교된 고무 입자의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 카르복실 개질된 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체의 가교된 생성물을 포함하는 FX501P (재팬 신테틱 러버 코포레이션(Japan Synthetic Rubber Corporation) 제조) 및 아크릴 고무 마이크로입자를 각각 포함하는 CX-MN 시리즈 (니폰 쇼쿠바이 캄파니, 리미티드(Nippon Shokubai Co., Ltd.) 제조) 및 YR-500 시리즈 (니폰 스틸 케미칼 캄파니, 리미티드 제조)를 포함한다.
- [0076] 코어-셸 고무 입자의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 부타디엔-알킬 메타크릴레이트-스티렌 공중합체를 포함하는 "파라로이드(Paraloid)(등록상표)" EXL-2655 (구레하 코포레이션(Kureha Corporation) 제조), 아크릴산 에스테르-메타크릴산 에스테르 공중합체를 각각 포함하는 "스타필로이드(Staphyloid)(등록상표)" AC-3355 및 TR-2122 (다케다 파마슈티칼 캄파니, 리미티드(Takeda Pharmaceutical Co., Ltd.) 제조), 부틸 아크릴레이트-메틸 메타크릴레이트 공중합체를 각각 포함하는 "파라로이드(PARALOID)(등록상표)" EXL-2611 및 EXL-3387 (롬 앤드 하스(Rohm & Haas) 제조), 및 "카네 에이스(Kane Ace)(등록상표)" MX 시리즈 (가네카 코포레이션(Kaneka Corporation) 제조)를 포함한다.
- [0077] 열가소성 수지 입자에 대해서는, 폴리아미드 입자 및 폴리아미드 입자가 사용될 수 있다. 폴리아미드 입자의 상업적으로 입수가 가능한 제품의 예는 SP-500 (도레이 인더스트리즈 인크. 제조) 및 "오르가졸(Orgasol)(등록상표)" (아르케마 제조)을 포함한다.
- [0078] 본원의 실시양태를 위해, 임의의 무기 입자가 첨가될 수 있다. 무기 입자의 예는 금속 산화물 입자, 금속 입자 및 광물 입자를 포함한다. 게다가, 이들 무기 입자 중 적어도 1종의 무기 입자가 사용될 수 있다. 무기 입자는 경화된 에폭시 수지 조성물의 몇몇 기능을 개선하고 경화된 에폭시 수지 조성물에 몇몇 기능을 부여하기 위해 사용될 수 있다. 기능의 예는 표면 경도, 블로킹방지 특성, 내열성, 장벽 특성, 전도도, 대전방지 특성, 전자기파 흡수, UV 차폐, 인성, 내충격성, 낮은 선형 열팽창 계수를 포함한다.
- [0079] 금속 산화물의 예는 규소 산화물, 티타늄 산화물, 지르코늄 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 인듐 산화물, 알루미늄 산화물, 안티모니 산화물, 세륨 산화물, 마그네슘 산화물, 철 산화물, 주석-도핑된 인듐 산화물(ITO), 안티모니-도핑된 주석 산화물 및 플루오린-도핑된 주석 산화물을 포함한다.
- [0080] 금속의 예는 금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 철, 아연 및 스테인리스를 포함한다. 광물의 예는 몬모릴로나이트, 활석, 운모, 보에마이트, 카올린, 스�멕타이트, 조노트라이트, 버미큘라이트 및 세리사이트를 포함한다.
- [0081] 다른 무기 물질의 예는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀, 수산화알루미늄, 수산화

마그네슘, 유리 비드, 유리 플레이크 및 유리 벌룬을 포함한다.

- [0082] 임의의 크기의 무기 입자가 사용될 수 있고, 예를 들어 1 nm 내지 10 μ m 범위의 무기 입자가 사용될 수 있고, 임의의 형상의 무기 입자가 사용될 수 있고, 예를 들어 구형, 바늘형, 판형, 풍선형 또는 중공형 무기 입자가 사용될 수 있다. 무기 입자는 단지 분말로서 및 용매 중 분산물, 예를 들어 졸 또는 콜로이드로서 사용될 수 있다.
- [0083] 게다가, 무기 입자의 표면은, 분산성 및 에폭시 수지와와의 계면 친화성을 개선하기 위해 커플링제로 처리될 수 있다.
- [0084] 본원의 실시양태를 위해, 에폭시 수지 조성물은 상기 언급된 물질을 제외한 임의의 다른 물질을 함유할 수 있다. 다른 물질의 예는 이형제, 표면 처리제, 난연제, 항박테리아제, 평활제, 소포제, 요변성제, 열안정화제, 광 안정화제, UV 흡수제, 안료, 커플링제 및 금속 알콕시드를 포함한다.
- [0085] 이러한 실시양태에서, 경화된 에폭시 수지 조성물은 143℃에서 3분 동안 가열한 후에 적어도 160℃의 Tg를 갖는다. 또한, 경화 온도가 증가함에 따라 Tg가 손실되는 일부 비교예와 달리, 177℃에서 1분 이상 동안 경화시에 상기 Tg가 유지되거나 또는 더 크다. 게다가, 143℃에서 3분 동안 가열한 경화된 에폭시 수지 조성물의 Tg가 적어도 160℃이면, 에폭시 수지 조성물의 경화도가 70% 이상일 수 있고, 예를 들어 FRP 물질이 장기 지속 품질 코팅을 요구하는 자동차, 항공우주 및 다른 산업에서 사용되는 고온 페인팅 공정에서 전환되기 어렵다.
- [0086] 본 명세서의 경화된 에폭시 수지 조성물의 Tg는 하기 기재된 방법으로 측정된다. 경화된 에폭시 수지 조성물 판으로부터 폭 10 mm 및 길이 60 mm의 시편을 절단한다. 이어서, 시편을 SACMA SRM 18R-94에 따라서 5℃/min의 속도로 50℃로부터 250℃의 온도까지 가열함으로써 동적 점탄성 측정 장치 (ARES, 티에이 인스트루먼트(TA Instruments) 제조)를 사용하여 1.0 Hz 비틀림 모드로 시편의 Tg를 측정한다. 유리 전이 온도는 온도-저장 탄성률 곡선에서 유리 영역의 접선과, 유리 영역으로부터 고무 영역으로의 전이 영역의 접선 사이의 교점을 구함으로써 결정하고, 그 교점에서의 온도를 G' Tg라고도 부르는 유리 전이 온도인 것으로 간주한다.
- [0087] 경화된 에폭시 수지 조성물의 실시양태는 하나 이상의 점성 탄성률 (G'') 피크를 가질 수 있다. 각 피크의 높이는 MPa 단위의 피크 높이에서 그 피크 앞에 있는 상응하는 밸리를 차감함으로써 계산한다. 이들 피크 중 어느 하나의 높이가 15 MPa 미만이면, G' 곡선에서의 상응하는 전이는 Tg 계산에 사용되지 않는다.
- [0088] 143℃에서 3분 동안 가열한 경화된 에폭시 수지 조성물을 하기 기재된 방법으로 성형한다. 진공 및 고전단 혼합 하에 탈포시킨 후, 에폭시 수지 조성물을 2 mm 두께 테플론(Teflon)(등록상표) 스페이서를 사용하여 2 mm 두께로 설정된 몰드에 사출한다. 이어서, 온도를 50℃/min의 속도로 실온으로부터 143℃까지 증가시키고, 143℃에서 3분 동안 유지시켜 2 mm 두께 판형의 경화된 에폭시 수지 조성물을 얻는다.
- [0089] 177℃에서 1분 동안 가열한 경화된 에폭시 수지 조성물을 상기 기재된 것과 동일한 방법으로 성형한다.
- [0090] 에폭시 수지 조성물의 실시양태를 위해, 경화된 에폭시 수지 조성물의 경화도는 하기 기재된 방법으로 결정한다. 비경화 에폭시 수지 조성물의 열량 (H₀)은 시차 주사 열량 측정 장치 (DSC) (Q2000: 티에이 인스트루먼트 인크. 제조)를 사용하여 10℃/min의 온도 증가 속도로 실온으로부터 250℃까지 가열함으로써 측정한다. 상응하는 경화된 에폭시 수지 조성물의 열량 (H₁)은 경화된 에폭시 수지 조성물과 동일한 방법으로 측정한다. 이어서, 경화된 에폭시 수지 조성물의 경화도는 하기 기재된 방정식으로 계산한다.
- [0091] 경화도 (%) = [(H₀ - H₁) x 100 / H₀]
- [0092] 도 2에 나타난 바와 같이, 55℃ 내지 140℃ 범위에서의 경화된 에폭시 수지 조성물의 최대 G'' 값과 최소 G'' 값 사이의 차이 값은 15 MPa 이하일 수 있다. G'' 값은 경화된 에폭시 수지 조성물 Tg 측정 방법과 동일한 방법으로 측정한다. 차이 값이 15 MPa 이하이면, 에폭시 수지 조성물로 제조된 FRP 물질의 Tg가 경화된 에폭시 수지 조성물의 Tg에 근접한 Tg를 갖고, 높은 내열성을 가질 것이다.
- [0093] FRP 물질의 Tg는 경화된 에폭시 수지 조성물 Tg 측정 방법과 동일한 방법으로 거의 0.6 mm의 두께를 갖는 FRP 물질을 사용하여 측정한다.
- [0094] 에폭시 수지 조성물이 프리프레그의 매트릭스 수지로서 사용되는 경우에, 점착성 및 드레이프성을 포함해서 가공성 관점에서, 80℃에서의 점도가 0.5 내지 200 Pa · s일 수 있고, 일부 실시양태에서는 5 내지 50 Pa · s일 수 있다.

- [0095] 에폭시 수지 조성물이 프리프레그의 매트릭스 수지로 사용되는 경우에, FRP 물질의 A급 표면의 관점에서, 에폭시 수지 조성물의 최소 점도는 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하일 수 있다. 게다가, FRP 물질의 A급 표면의 관점에서, 에폭시 수지 조성물의 최소 점도에 도달하는 시간은 적어도 36분이어야 한다.
- [0096] "점도"라는 용어는 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 온도의 단조 증가시에 동적 점탄성 측정 장치 (ARES, 티에이 인스트루먼츠 제조) 및 직경 40 mm의 원형 평행 판을 사용하여 0.5 Hz의 주파수 및 1 mm의 갭 길이에서 측정되는 복소 점탄성 계수 η^* 를 의미한다.
- [0097] 에폭시 수지 조성물이 프리프레그의 매트릭스 수지로 사용되는 경우에, FRP 물질의 A급 표면의 관점에서, 에폭시 수지 조성물의 겔화점에 도달하는 시간 (겔화 시간)은 4분 이하일 수 있다. 겔화 시간은 JIS K-7071에 따른 방법으로 측정하고, 온도는 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 단조 증가시킨다.
- [0098] 최소 점도가 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하이고 최소 점도에 도달하는 시간이 적어도 36분이면, 에폭시 수지 조성물이 성형 도구 표면을 침윤시킬 수 있다. 게다가, $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 이상의 속도로 가열시에 겔화 시간이 4분 이하이면, 에폭시 수지 조성물이 FRP 물질로부터 과다하게 유출되어 FRP 물질의 표면 상에 수지 결핍 영역이 생성되는 것이 방지된다. 그 결과, 에폭시 수지 조성물은 A급 표면을 갖는 경화된 FRP 물질을 제공해야 한다.
- [0099] 경화된 에폭시 수지 조성물의 실시양태는 2.5 내지 5.0 GPa의 탄성률을 갖는 경화된 에폭시 수지 조성물을 생성하는 것일 수 있다. 탄성률이 적어도 2.5이면, FRP 물질이 높은 강도를 가질 수 있다. 탄성률이 5.0 이하이면, FRP 물질이 높은 내충격성을 가질 수 있다.
- [0100] 경화된 에폭시 수지 조성물의 실시양태는 적어도 $0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 및 다른 실시양태에서는 적어도 $0.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 의 수지 인성 (K_{Ic})을 가질 수 있다. 수지 인성이 적어도 $0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이면, FRP 물질은 높은 내충격성을 가질 수 있다.
- [0101] 본원의 에폭시 수지 조성물의 실시양태의 제조에서는, 혼련기, 유성형 혼합기, 삼중 롤 밀, 이축 스크류 압출기 등이 유리하게 사용될 수 있다. 에폭시 수지를 배치한 후, 에폭시 수지가 균일하게 용해되도록 혼합물을 교반하면서 130°C 내지 180°C 로부터 선택된 온도로 가열한다. 이러한 공정 동안, 경화제 및 경화 가속화제를 제외한 다른 성분 (예를 들어, 열가소성 물질, 무기 입자)을 에폭시 수지에 첨가하고 그와 함께 혼련할 수 있다. 그 후, 혼합물을 교반하면서 일부 실시양태에서는 100°C 이하, 일부 실시양태에서는 80°C 이하 또는 또 다른 일부 실시양태에서는 60°C 이하의 온도로 냉각시킨 다음, 경화제 및 경화 가속화제를 첨가하고, 혼련하여 이들 성분을 분산시킨다. 이러한 방법은 우수한 저장 안정성을 갖는 에폭시 수지 조성물을 제공하기 때문에 사용될 수 있다.
- [0102] 다음에는, FRP 물질을 설명한다. 강화 섬유에 함침시킨 후의 에폭시 수지 조성물의 실시양태를 경화시킴으로써, 경화된 생성물의 형태로 에폭시 수지 조성물의 실시양태를 매트릭스 수지로서 함유하는 FRP 물질을 얻을 수 있다.
- [0103] 사용되는 강화 섬유의 유형에 구체적 제한 또는 제약은 없으며, 유리 섬유, 탄소 섬유, 흑연 섬유, 아라미드 섬유, 붕소 섬유, 알루미늄 섬유 및 탄화규소 섬유를 비롯한 매우 다양한 섬유가 사용된다. 이들 강화 섬유 중 적어도 1종의 강화 섬유를 혼합하고, 사용하도록 할 수 있다. 탄소 섬유는 특히 경량이고 강성인 FRP 물질을 제공할 수 있다. 모든 탄소 섬유 중에서, 230 내지 800 GPa의 인장 탄성률을 갖는 탄소 섬유가 사용될 수 있다. 230 내지 800 GPa의 높은 탄성률을 갖는 탄소 섬유의 경우가 FRP 물질의 강성도, 강도 및 내충격성의 균형의 관점에서 에폭시 수지 조성물과 조합된다.
- [0104] 강화 섬유의 형태에 구체적 제한 또는 제약은 없으며, 예를 들어 장섬유 (한 방향으로 연신), 토우, 직물, 매트, 편성물, 브레이드, 및 단섬유 (10 mm 미만의 길이로 초핑)를 비롯한 다양한 형태를 갖는 섬유가 사용될 수 있다. 여기서, 장섬유는 적어도 10 mm에 걸쳐 효과적으로 연속인 단일 섬유 또는 섬유 다발을 의미한다. 한편, 단섬유는 10 mm 미만의 길이로 초핑된 섬유 다발이다. 강화 섬유 다발이 동일 방향으로 정렬된 섬유 구성은 높은 비강도 및 비탄성률이 요구되는 응용분야에 적합할 수 있다.
- [0105] FRP 물질은 프리프레그 적층 및 성형 방법, 수지 이송 성형 방법, 수지 필름 주입 방법, 핸드 레이업 방법, 시트 성형 컴파운드 방법, 필라멘트 권취 방법 및 인발성형 방법과 같은 방법을 사용하여 제조될 수 있지만, 이러한 관점에 대해 구체적 제한 또는 제약이 적용되지는 않는다.
- [0106] 수지 이송 성형 방법은 강화 섬유 수지 베이스 물질을 액체 열경화성 수지 조성물로 직접 함침시키고 경화시키

는 방법이다. 이러한 방법은 중간 생성물, 예컨대 프리프레그를 수반하지 않기 때문에, 성형 비용 감소에 큰 잠재력을 갖고, 우주선, 항공기, 철도 차량, 자동차, 해양 선박 등의 구조 물질의 제조에 유리하게 사용된다.

[0107] 프리프레그 적층 및 성형 방법은 강화 섬유 베이스 물질을 열경화성 수지 조성물로 함침시킴으로써 생성된 프리프레그 또는 프리프레그들을 형성 및/또는 적층하고, 이어서 성형 및/또는 적층된 프리프레그/프리프레그들에 대한 열 및 압력의 인가를 통해 수지를 경화시켜 FRP 물질을 얻는다.

[0108] 필라멘트 권취 방법은 미리 결정된 각도로 장력 하에 회전 금속 코어 (맨드렐) 둘레에 1 내지 수십 개의 강화 섬유 로빙을 랩핑함에 따라, 1 내지 수십 개의 강화 섬유 로빙을 함께 한 방향으로 연신시키고 열경화성 수지 조성물로 함침시키는 방법이다. 로빙의 랩이 미리 결정된 두께에 도달한 후, 이를 경화시키고, 이어서 금속 코어를 제거한다.

[0109] 인발성형 방법은 강화 섬유를 열경화성 수지 조성물로 함침시키기 위해 액체 열경화성 수지 조성물로 충전된 함침 탱크, 이어서 성형 및 경화를 위한 스퀴즈 다이 및 가열 다이를 통해 연속적으로 통과시키고, 인장 기계를 사용하여 연속적으로 연신시키는 방법이다. 이러한 방법은 FRP 물질을 연속적으로 성형한다는 이점을 제공하기 때문에, 낚싯대, 막대, 파이프, 시트, 안테나, 건축 구조재 등을 위한 FRP 물질의 제조에 사용된다.

[0110] 이들 방법 중, 얻어진 FRP 물질에 우수한 강성도 및 강도를 제공하기 위해서는 프리프레그 적층 및 성형 방법이 사용될 수 있다.

[0111] 프리프레그는 에폭시 수지 조성물 및 강화 섬유의 실시양태를 함유할 수 있다. 이러한 프리프레그는 강화 섬유 베이스 물질을 본원에 개시된 에폭시 수지 조성물로 함침시킴으로써 얻을 수 있다. 함침 방법은 습식 방법 및 핫멜트 방법 (건식 방법)을 포함한다.

[0112] 습식 방법은 먼저, 에폭시 수지 조성물을 용매, 예컨대 메틸 에틸 케톤 또는 메탄올에 용해시킴으로써 생성된 에폭시 수지 조성물의 용액에 강화 섬유를 침지시키고, 회수하고, 이어서 오븐 등에 의한 증발을 통해 용매를 제거하여 강화 섬유를 에폭시 수지 조성물로 함침시키는 방법이다. 핫멜트 방법은 미리 가열함으로써 유체로 된 에폭시 수지 조성물로 직접 강화 섬유를 함침시키거나, 또는 먼저 수지 필름으로서 사용하기 위해 이형지 조각 또는 조각들을 에폭시 수지 조성물로 코팅한 다음, 필름을 편평한 형상으로 구성된 강화 섬유의 한면 또는 양면에 배치하고, 이어서 열 및 압력을 인가하여 강화 섬유를 수지로 함침시킴으로써 실시될 수 있다. 핫멜트 방법은 사실상 어떠한 잔류 용매도 갖지 않는 프리프레그를 제공할 수 있다.

[0113] 프리프레그의 강화 섬유 단면 밀도는 50 내지 200 g/m²일 수 있다. 단면 밀도가 적어도 50 g/m²이면, FRP 물질의 성형시에 미리 결정된 두께를 고정하기 위해 적은 수의 프리프레그를 적층하는 것을 필요로 할 수 있고, 이는 적층 작업을 단순화시킬 수 있다. 한편, 단면 밀도가 200 g/m² 이하이면, 프리프레그의 드레이프성이 우수할 수 있다. 프리프레그의 강화 섬유 질량 분율은 일부 실시양태에서는 60 내지 90 질량%, 일부 실시양태에서는 65 내지 85 질량% 또는 심지어 또 다른 실시양태에서는 70 내지 80 질량%일 수 있다. 강화 섬유 질량 분율이 적어도 60 질량%이면, 충분한 섬유 함량이 존재하며, 이는 우수한 비강도 및 비탄성률의 관점에서 FRP 물질의 이점을 제공할 뿐만 아니라 FRP 물질이 경화 시간 동안에 지나치게 많은 열을 발생하는 것을 방지할 수 있다. 강화 섬유 질량 분율이 90 질량% 이하이면, 수지 함침이 만족스러울 수 있고, FRP 물질에 많은 공극이 형성될 위험을 감소시킨다.

[0114] 프리프레그 적층 및 성형 방법 하에 열 및 압력을 인가하기 위해, 프레스 성형 방법, 오토클레이브 성형 방법, 배깅(bagging) 성형 방법, 랩핑 테이프 방법, 내부 압력 성형 방법 등이 적절하게 사용될 수 있다.

[0115] 오토클레이브 성형 방법은 미리 결정된 형상의 도구 판 상에 프리프레그를 적층한 다음, 배깅 필름으로 덮고, 이어서 적층체로부터 공기를 빼내면서 열 및 압력을 인가하여 경화를 수행하는 방법이다. 이는 섬유 배향의 정밀한 조절을 허용할 수 있을 뿐만 아니라, 최소의 공극 함량 때문에 우수한 기계적 특성을 갖는 고품질 성형 물질을 제공한다. 성형 공정 동안 인가되는 압력은 0.3 내지 1.0 MPa일 수 있고, 한편, 성형 온도는 90 내지 200 °C 범위일 수 있다.

[0116] 랩핑 테이프 방법은 맨드렐 또는 어떤 다른 심이 제거된 막대 둘레를 프리프레그로 랩핑하여 관형 FRP 물질을 형성하는 방법이다. 이러한 방법은 골프 샤프트, 낚싯대 및 다른 막대형 제품을 제조하는데 사용될 수 있다. 더 구체적인 표현으로, 이러한 방법은 맨드렐 둘레를 프리프레그로 랩핑하고, 프리프레그를 고정할 목적으로 장력 하에 프리프레그 위에 열가소성 필름으로 제조된 랩핑 테이프로 랩핑하고, 이에 압력을 인가하는 것을 포함한다. 오븐 내부에서 가열을 통해 수지를 경화시킨 후, 심이 제거된 막대를 제거하여 관형체를 얻는다. 랩핑

테이프로 랩핑하는데 사용되는 장력은 20 내지 78 N일 수 있다. 성형 온도는 80 내지 200℃ 범위일 수 있다.

- [0117] 내부 압력 성형 방법은 열가소성 수지 관 또는 어떤 다른 내부 압력 가압기 둘레를 프리프레그로 랩핑함으로써 얻은 예비성형품을 금속 몰드 내부에 배치하고, 이어서 내부 압력 가압기 안에 고압 기체를 도입하여 압력을 인가하고, 이에 동반하여 동시에 금속 몰드를 가열하여 프리프레그를 성형하는 방법이다. 이러한 방법은 복잡한 형상을 갖는 물체, 예컨대 골프 샤프트, 배트, 및 테니스 또는 배드민턴 라켓을 형성할 때 사용될 수 있다. 성형 공정 동안 인가되는 압력은 0.1 내지 2.0 MPa일 수 있다. 성형 온도는 실온 내지 200℃ 또는 80 내지 180℃ 범위일 수 있다.
- [0118] 프리프레그로부터 생성된 FRP 물질은 위에서 언급한 바와 같은 A급 표면을 가질 수 있다. A급 표면은 미적 흠 및 결함이 없는 극도로 높은 마감 품질 특성을 나타내는 표면을 의미한다.
- [0119] 에폭시 수지 조성물로부터 얻어진 경화된 에폭시 수지 조성물 및 강화 섬유를 함유하는 FRP 물질은 스포츠 응용 분야, 일반 산업 응용분야 및 항공 및 우주 응용분야에서 유리하게 사용된다. 이러한 물질이 유리하게 사용되는 구체적인 스포츠 응용분야는 골프 샤프트, 낚시대, 테니스 또는 배드민턴 라켓, 하키 스틱 및 스키 폴을 포함한다. 이러한 물질이 유리하게 사용되는 구체적인 일반 산업 응용분야는 차량, 예컨대 자동차, 자전거, 해양 선박 및 철도 차량의 구조 물질, 구동 샤프트, 리프 스프링, 윈드밀 블레이드, 압력 용기, 플라이휠, 제지 롤러, 지붕 물질, 케이블 및 수리/강화 물질을 포함한다.
- [0120] 프리프레그를 관형 형상으로 경화시킴으로써 생성된 관형 FRP 물질은 골프 샤프트, 낚시대 등에 유리하게 사용된다.
- [0121] 실시예
- [0122] 이제 본 실시양태를 예로서 더 상세하게 기술한다. 다양한 특성의 측정은 하기 기재된 방법을 사용하여 수행하였다. 다르게 언급되지 않으면, 그 특성들은 23℃의 온도 및 50%이 상대습도를 포함하는 환경 조건 하에서 측정하였다. 실시예 및 비교예에서 사용되는 성분은 하기와 같다.
- [0123] <에폭시 수지>
- [0124] 테트라글리시딜 디아미노디페닐메탄, 아랄다이트(등록상표) MY9655, EEW 126g/eq (헨즈만 어드밴스드 머티리얼즈 제조)
- [0125] 비스페놀 A 에폭시 수지, "에폰(등록상표)" 1001F, EEW 480 g/eq (모멘티브 스페셜티 케미칼스 제조)
- [0126] 비스페놀 A 에폭시 수지, "에폰(등록상표)" 3002, EEW 555 g/eq (모멘티브 스페셜티 케미칼스 제조)
- [0127] 비스페놀 A 에폭시 수지, "에폰(등록상표)" 2014, EEW 800 g/eq (모멘티브 스페셜티 케미칼스 제조)
- [0128] 비스페놀 A 에폭시 수지, "에폰(등록상표)" 2024, EEW 900 g/eq (모멘티브 스페셜티 케미칼스 제조)
- [0129] 비스페놀 A 에폭시 수지, "에폰(등록상표)" 2005, EEW 1300 g/eq (모멘티브 스페셜티 케미칼스 제조)
- [0130] 비스페놀 A 에폭시 수지, "에폰(등록상표)" 828, EEW 187 g/eq (모멘티브 스페셜티 케미칼스 제조)
- [0131] 페놀 노볼락 에폭시 수지, "아랄다이트 EPN(등록상표)" 1138, EEW 178 g/eq (헨즈만 어드밴스드 머티리얼즈 제조)
- [0132] <경화제>
- [0133] 디시안디아미드, "디하드(등록상표)" 100S (알즈캠 트로스트베르크 게엠베하 제조)
- [0134] 4,4'-디아미노디페닐술포(DDS)(와카야마 세이카 코교 캠퍼니, 리미티드 제조)
- [0135] <가속화제>
- [0136] 2,4'-톨루엔 비스 디메틸 우레아, "오미큐어(등록상표)" U-24M (씨브이씨 서모셋 스페셜티즈 제조)
- [0137] <열가소성 수지>
- [0138] 폴리 비닐 포르말, "비닐렉(등록상표)" PVF-K (제이엔씨 코포레이션 제조)
- [0139] <탄소 섬유>
- [0140] 탄소 섬유, "도레이카(Torayca)(등록상표)" T700G-24K-31E, 섬유 필라멘트 카운트 24000, 인장 강도 4.9 GPa,

인장 탄성 240 GPa, 및 인장 신율 2.0% (도레이 인더스트리즈 인크. 제조)

[0141] 각 실시예의 에폭시 수지 조성물, 프리프레그 및 FRP 물질을 측정하기 위해 하기 측정 방법을 사용하였다.

[0142] (1) 에폭시 수지 점도

[0143] 경화제 및 경화 가속화제 이외의 모든 성분의 규정된 양을 혼합기에서 용해함으로써 혼합물을 생성하였고, 이어서 이러한 혼합물에 규정된 양의 경화제를 규정된 양의 가속화제와 함께 혼합하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0144] 에폭시 수지 조성물을 100%의 변형률, 0.5 Hz의 주파수 및 1 mm의 판 간격으로 2℃/min의 속도로 50℃로부터 170℃까지 온도를 단순 증가시키면서 평행한 판을 사용하여 동적 점탄성 측정 장치 (ARES, 티에이 인스트루먼트 제조)를 사용하여 측정하였다.

[0145] (2) 경화된 에폭시 수지 조성물의 유리 전이 온도

[0146] 경화된 에폭시 수지 조성물을 하기 기재된 방법으로 성형하였다. 진공 및 고전단 혼합 하에서 변형한 후, (1)에서 제조한 에폭시 수지 조성물을 2 mm 두께 "테플론(등록상표)" 스페이서를 사용하여 2 mm 두께를 위해 설정된 몰드에 사출하였다. 이어서, 에폭시 수지 조성물을 하기 기재된 조건에서 경화시켜 2 mm 두께 판형의 경화된 수지 조성물을 얻었다.

[0147] 조건 1: 에폭시 수지 조성물을 50℃/min의 속도로 실온으로부터 143℃까지 가열한 다음, 143℃에서 3 분 동안 유지하였다.

[0148] 조건 2: 에폭시 수지 조성물을 50℃/min의 속도로 실온으로부터 163℃까지 가열한 다음, 163℃에서 2 분 동안 유지하였다.

[0149] 조건 3: 에폭시 수지 조성물을 50℃/min의 속도로 실온으로부터 177℃까지 가열한 다음, 177℃에서 2 분 동안 유지하였다.

[0150] 이어서, SACMA SRM 18R-94에 따라서 5℃/min의 속도로 50℃로부터 250℃의 온도까지 시편을 가열함으로써 동적 점탄성 측정 장치 (ARES, 티에이 인스트루먼트 제조)를 사용하여 1.0 Hz 비틀림 모드로 시편의 Tg를 측정하였다.

[0151] Tg는 온도-저장 탄성률 곡선에서 유리 영역의 접선과, 유리 영역으로부터 고무 영역으로의 전이 영역의 접선 사이의 교점을 구함으로써 결정하였고, 그 교점에서의 온도를 G' Tg으로도 칭하는 유리 전이 온도인 것으로 간주하였다.

[0152] 그러나, 경화된 수지 조성물이 하나 이상의 점성 탄성률(G'') 피크를 가질 때는 Tg를 하기 방법으로 결정하였다. 각 피크의 높이는 MPa 단위의 피크 높이에서 그 피크 앞에 있는 상응하는 밸리를 차감함으로써 계산하였다. 이들 피크 중 어느 하나의 높이가 15 MPa를 초과하면, G' 곡선에서의 상응하는 전이를 사용하여 Tg를 계산한다.

[0153] (3) 경화된 에폭시 수지 조성물의 경화도

[0154] 비경화 에폭시 수지 조성물의 열량(H₀)은 시차 주사 열량 측정 장치(DSC)(Q2000: 티에이 인스트루먼트 인크. 제조)를 사용하여 10℃/min의 온도 증가 속도로 실온으로부터 250℃까지 가열함으로써 측정하였다. 상응하는 경화된 에폭시 수지 조성물의 열량(H₁)을 경화된 에폭시 수지 조성물과 동일한 방법으로 측정하였다. 이어서, 경화된 에폭시 수지 조성물의 경화도를 하기 기재된 방정식으로 계산하였다.

[0155]
$$\text{경화도 (\%)} = [(H_0 - H_1) \times 100 / H_0]$$

[0156] (4) 에폭시 수지 조성물의 겔 특성

[0157] (1)에서 제조된 에폭시 수지 조성물의 겔화 시간 및 겔화 온도를 ASTM D3532/R2004 또는 JIS K-7071["Test Method of Prepreg Made of Carbon Fiber and Epoxy Resin"]을 사용하여 결정하였다. 겔화 시간 및 겔화 온도를 결정하는데 사용되는 경화 사이클은 (2)에 기재된 것과 동일하였다.

[0158] (5) 경화된 에폭시 수지 조성물의 인성

[0159] (2)에서 얻은 경화된 에폭시 수지 조성물로부터 12.7 mm x 150 mm 크기의 시편을 절단하였다. 이어서, 시편을

가공하고, ASTM D5045(1999)에 따라서 인스트론 유니버설(Instron universal) 시험 기계 (인스트론(Instron) 제조)을 사용하여 시험하였다. 시편에 초기 균열 도입은 액체 질소 온도까지 냉각된 면도날을 시편에 맞대어 배치하고 블레이드의 등을 해머로 때려서 충격력을 가함으로써 수행하였다. 여기서, 수지 인성은 변형 모드 I의 임계 응력을 의미한다(개방 모드). 5 개의 시편이 있고, 평균 측정값($n = 5$)을 수지 인성 값으로 채택하였다.

[0160] (6) FRP 물질의 유리 전이 온도

[0161] (1)에서 제조된 에폭시 수지 조성물을 나이프 코터를 사용하여 이형지 상에 도포하여 52.0 g/m^2 의 수지 필름 시트 2장을 제조하였다. 이어서, 위에서 언급한 제작된 수지 필름 시트 2장을 시트 형태의 1.8 g/cm^2 의 밀도를 갖는 일방향으로 배향된 탄소 섬유 (T700G-24K-31E)의 양면 위에 배치하고, 100°C 의 롤러 온도 및 0.07 MPa 의 롤러 압력을 사용하여 에폭시 수지 조성물을 함침시켜서 190 g/m^2 의 탄소 섬유 면적 중량 및 35.4%의 에폭시 수지 조성물 중량 분율을 갖는 일방향성 프리프레그를 제조하였다.

[0162] 일방향성 프리프레그 3겹을 균일한 섬유 배향으로 적층하였다. 적층된 프리프레그를 갭이 없게 나일론 필름으로 덮었고, 프레스에서 1 MPa 의 압력 하에서 50°C/min 의 속도로 실온으로부터 143°C 까지 가열한 다음, 143°C 에서 3분 동안 유지시켜서 0.6 mm 두께의 FRP 판을 얻었다.

[0163] FRP 판의 T_g 의 측정 방법은 0.6 mm 두께의 FRP 판을 사용하는 것을 제외하고는 (2)와 동일하였다.

[0164] (7) FRP 물질의 표면 품질

[0165] (6)에서 제조된 FRP 물질의 표면 품질을 하기 방법으로 평가하였다. 강화 섬유의 정렬 무질서도, 경화된 에폭시 수지 조성물의 결합 부분 및 FRP 물질 표면 상의 공극을 시각적으로 관찰하였다. 이러한 결함이 없는 표면은 고품질 표면이다. 한편으로, 이러한 결함이 적어도 하나 있는 표면은 결함 표면이다.

[0166] 실시예 1 - 15 및 비교예 1 - 6

[0167] 각 예의 다양한 양을 표 1 내지 3에 명시하였다. 표 1 내지 3에 나타난 에폭시 수지 조성물은 (1)에 기재된 방법에 따라서 제조하였다.

[0168] 제조된 에폭시 수지 조성물을 (2)에 기재된 방법으로 경화시켰다. 각 시험의 결과를 표 1 내지 3에 명시하였다.

[0169] FRP 물질을 (6)에 기재된 방법으로 성형하였다. 각 시험의 결과를 표1 및 3에서 명시하였다.

[0170] 실시예 1 내지 15는 우수한 결과를 제공하였다.

[0171] 실시예 1의 경화된 에폭시 수지 조성물은 조건 1을 사용하여 경화시에 실시예 13의 경화된 에폭시 수지 조성물보다 높은 T_g 를 가졌다. 한편, 실시예 1의 제1 비스페놀 에폭시의 EEW가 1000 초과이고 실시예 13의 제1 비스페놀 에폭시의 EEW가 500 내지 1000이기 때문에, 실시예 1의 FPC 물질은 조건 1을 사용하여 경화시에 실시예 13보다 낮은 T_g 를 가졌다.

[0172] 실시예 1의 제1 비스페놀 에폭시의 평균 EEW가 500 내지 1500이기 때문에, 실시예 1의 경화된 에폭시 수지 조성물은 실시예 10의 경화된 에폭시 수지 조성물보다 높은 인성을 가졌다.

[0173] 비교예 1에서는, 조성물에 테트라글리시딜 아민이 함유되지 않기 때문에, 조건 1 내지 3에서 얻은 경화된 에폭시 수지 조성물이 160°C 미만의 T_g 를 가졌다. 이때, 도 1에 나타난 바와 같이, 최소 점도가 실시예 1보다 높고, $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 초과였다. 게다가, 도 1에 나타난 바와 같이, 최소 점도에 도달하는 시간이 실시예 1보다 짧고, 36분 미만이었다. 이러한 점도 특성에서는, FRP 물질의 표면이 결함을 가질 것이다.

[0174] 비교예 2에서는, 조성물에 디시안디아미드가 함유되지 않기 때문에, 조건 1 내지 3에서 얻은 경화된 에폭시 수지 조성물이 160°C 미만의 T_g 를 가졌다.

[0175] 비교예 3에서는, 에폭시 수지 조성물에 방향족 우레아가 함유되지 않기 때문에, 에폭시 수지 조성물이 조건 1 내지 3을 사용하여 경화될 수 없었다.

[0176] 비교예 4에서는, 에폭시 수지 조성물이 제1 비스페놀 에폭시를 함유하지 않고, 따라서 조건 1 내지 3으로부터 얻은 경화된 에폭시 수지 조성물이 70% 미만이었다. 게다가, 최소 점도에 도달하는 시간이 36분 미만이기 때문에, 경화된 FRP 물질의 표면이 결함을 함유하였다.

- [0177] 비교예 5에서는, 경화 조건 1 내지 3으로부터 얻은 경화된 에폭시 수지 조성물이 160℃ 미만의 Tg를 가졌다.
- [0178] 비교예 6에서는, 경화 조건 1 내지 3으로부터 얻은 경화된 에폭시 수지 조성물이 160℃ 미만의 Tg를 가졌다. 또한, 도 1에 나타난 바와 같이, 최소 점도가 실시예 1보다 높고, 50 mPa·s 초과이기 때문에, FRP 물질의 표면이 결함을 함유하였다.
- [0179] <표 1>

항목	EEW	실시예									
		단위	1	2	3	4	5	6	7	8	
에폭시 수지	MY6655T	중량부	50	60	30	30	50	50	60	60	
	에폰 828	중량부	30	20	50	0	40	10	20	20	
	에폰 1001F	중량부				70					
	에폰 3002	중량부									
	에폰 2014	중량부									
	에폰 2024	중량부									
	에폰 2005	중량부	20	20	20		10	40	20	20	
	EPN1138	중량부									
경화제	4,4-DDS	중량부									
	디시안디아미드	중량부	5	5	5	5	5	5	7	4	
방향족 우레아 열가소성 수지	U-24M	중량부	3	3	3	3	3	3	4	4	
	PVF-K	중량부	5	5	5	5	5	5	5	5	
500 초과의 EEW를 갖는 비스페놀 에폭시의 조합물의 EEW		g / eq	1300	1300	1300	480	1300	1300	1300	1300	
수지 특성	(143℃ x 3 min.)	경화 시간	분	3.7	3.8	3.7	3.9	3.8	3.7	3.6	3.9
		경화 온도	℃	143	143	143	143	143	143	143	143
		경화된 수지Tg	℃	198	185	175	178	185	185	179	176
		경화도	%	76	78	80	76	72	79	79	75
		밀타G"	MPa	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15
	(163℃ x 2 min.)	K ₂	MPa·m ^{1/2}	0.8							
		경화 시간	분	3.5	3.5	3.5	3.4	3.6	3.5	3.3	3.6
		경화 온도	℃	163	163	163	163	163	163	163	163
		경화된 수지Tg	℃	182	176	168	167	168	172	169	165
		경화도	%	94	96	96	94	93	95	96	93
(177℃ x 2 min.)	밀타G"	MPa	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	≤15	
	경화 조건 3*	℃	181	175	167	165	167	170	168	164	
	경화도	%	98	98	96	99	97	98	99	96	
수지 특성	2℃/min으로 가열시의 점도	mPa·s	43	48	38	82	29	51	52	36	
	최소 점도에 도달하는 시간	분	33	32	33	32	32	33	32	34	
FRP 물질 특성	경화 조건 1* (143℃ x 3 min.)	Tg	℃	163	-	-	-	-	-	-	
	표면 특성	-	높음	높음	높음	높음	높음	높음	높음	높음	

[0180]

항목	EiW	설치예									
		단위	9	10	11	12	13	14	15		
에폭시 수지	MY9655T	중량부	50	50	50	50	50	50	50		
	에포 828	중량부	30	30	30	30	30	30			
	에포 1001F	중량부		20	15						
	에포 3002	중량부					20				
	에포 2014	중량부				10					
	에포 2024	중량부			5			20			
경화제	에포 2005	중량부	20								
	EPN138	중량부				10					
	4,4-DDS	중량부									
	디시안다아미드	중량부	5	5	5	5	5	5			
	U-24M	중량부	7	3	3	3	3	3			
	PVF-K	중량부	5	5	5	5	5	5			
500 조파의 EEW를 갖는 비스페놀 에폭시의 조합물의 EEW		g / eq	1300	480	543	990	555	800	900		
수지 특성	(143 °C × 3 min.)	젤화 시간	분	4.0	3.8	3.7	3.8	3.6	3.8		
		젤화 온도	°C	143	143	143	143	143	143		
		경화된 수지 Tg	°C	180	195	198	195	176	201		
		경화도	%	81	78	79	75	74	77		
		젤라G*	MPa	≦15	≦15	≦15	≦15	≦15	≦15		
	(163 °C × 2 min.)	K _g	MPa·m ^{1/2}	0.6							
		젤화 시간	분	3.2	3.5	3.5	3.5	3.5	3.4		
		젤화 온도	°C	162	163	163	163	163	163		
		경화된 수지 Tg	°C	171	179	182	181	169	182		
		경화도	%	97	95	95	94	94	94		
(177 °C×2 min.)	젤라G*	MPa	≦15	≦15	≦15	≦15	≦15	≦15			
	경화된 수지 Tg	°C	170	177	180	179	168	180			
	경화도	%	99	98	98	97	98	97			
	2°C/min으로 가열시의 점도	최소 점도	mPa·s	48	15	22	45	21	32		
		최소 점도에 도달하는 시간	분	31	32	32	33	32	33		
FRP 물성 특성	경화 조건1*	Tg	°C	-	-	-	190	169	-		
	표면 특성	-	높음	높음	높음	높음	높음	높음	높음		

2> 3>

[0181]

[0182]

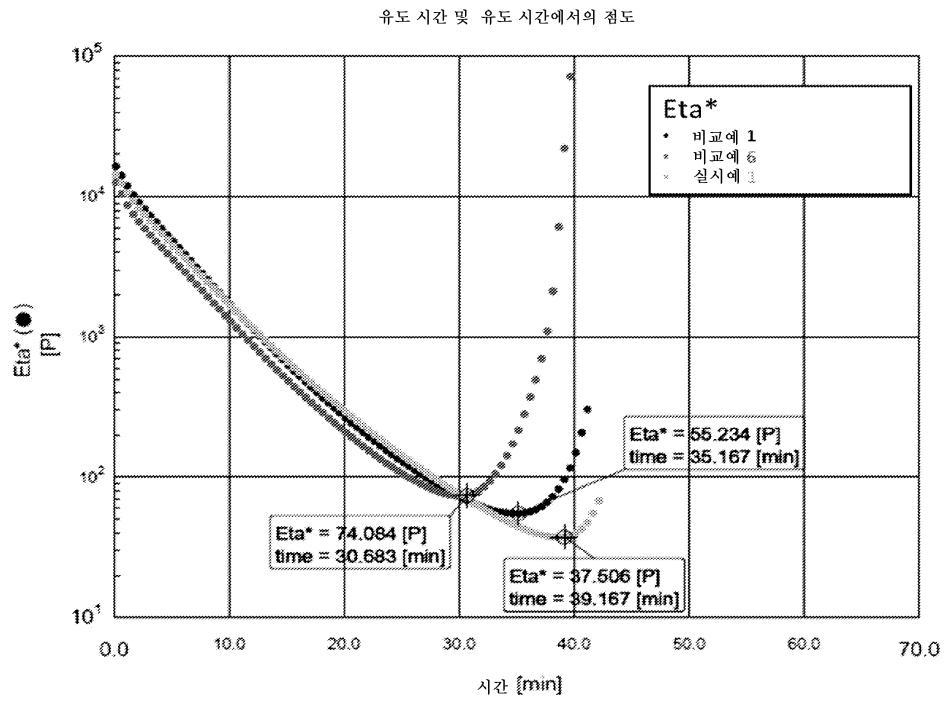
항목	EEW	단위	비교예						
			1	2	3	4	5	6	
에폭시 수지	MY9655T	126	중량부	0	60	60	50	50	0
	에포 828	187	중량부	40	20	20	50	30	40
	에포 1001F	480	중량부						
	에포 3002	555	중량부						
	에포 2014	800	중량부						
	에포 2024	900	중량부						
	에포 2005	1300	중량부	20	20	20		20	20
경화제	EPN1138	178	중량부	40					40
	4,4-DDS		중량부		40				10
방향족 우레아 열가소성 수지	U-24M		중량부	5		5	6	2.5	3
	PVF-K		중량부	3	4		5	3	5
수지 특성	500 초과의 EEW를 갖는 비스페놀 에폭시의 조합물의 EEW		중량부	5	5	5	5	5	5
			g / eq	1300	1300	1300	---	1300	1300
		경화 시간	분	3.5	5.0	--	3.6	5.0	3.7
		경화 온도	°C	143	143	--	143	143	143
		경화된 수지 Tg	°C	130	110	--	200	140	110
	(143 °C × 3 min.)	경화도	%	75	50	--	50	60	65
		밀타G"	MPa	≤15	≤15	--	≤15	≤15	≤15
		K _{ic}	MPa·m ^{1/2}				0.5		
		경화 시간	분	3.5	4.5	--	3.2	3.9	3.5
		경화 온도	°C	163	163	--	163	163	163
수지 특성	(163 °C × 2 min.)	경화된 수지 Tg	°C	141	130	--	234	154	121
		경화도	%	95	80	--	69	90	97
		밀타G"	MPa	≤15	≤15	--	≤15	≤15	≤15
		경화된 수지 Tg	°C	121	136	--	235	158	125
		경화도	%	98	83	--	69	92	98
FRP 물결 특성	2T/min으로 가열시의 점도	mPa·s	55	23	5	5	32	55	
	경화 조건 1* (143 °C × 3 min.)	Tg	°C	-	-	-	-	-	-
표면 특성				결함 있음	결함 있음	-	결함 있음	결함 있음	결함 있음

0183

0184

도면

도면1



도면2

