



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0079331
 (43) 공개일자 2014년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 63/00 (2006.01) C08K 7/02 (2006.01)
 C08J 5/04 (2006.01) C08G 59/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0158611
 (22) 출원일자 2013년12월18일
 심사청구일자 2013년12월18일
 (30) 우선권주장
 14/041,139 2013년09월30일 미국(US)
 61/738,653 2012년12월18일 미국(US)

(71) 출원인
에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드
 미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해
 밀턴 블라바아드 7201
 (72) 발명자
파텔, 프리데시 쥬.
 미국 18031 펜실베니아 브레이닝스빌 애쉬 레인
 8577
티즈마, 에드제 잔
 네덜란드 3703 비브이 제이스트 고트프리트 반 세
 이제스탄 94
 (74) 대리인
특허법인 남앤드남

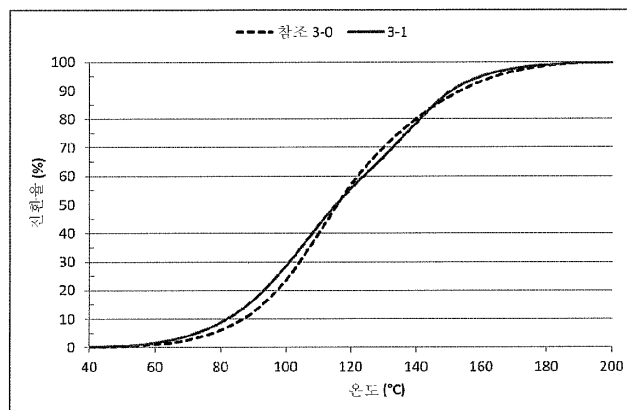
전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 발명의 명칭 **용매화된 고휘물을 사용한 에폭시 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 경화 성분과 에폭시 성분을 지니는 에폭시 수지 조성물을 개시하고 있다. 경화 성분은 조성물의 약 8 중량% 내지 약 70 중량%의 제 1 경화제와, 조성물의 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%의 제 2 경화제를 포함한다. 본 개시내용은 고휘물의 제 2 경화제, 특히 용매화된 제 2 경화제의 사용 및 그러한 용매화된 고휘물을 포블레이팅 하여 액체 경화 성분을 생성시키는 방법을 포함한다. 에폭시 조성물은 또한 조성물의 약 30중량% 내지 약 92 중량%의 에폭시 성분을 포함한다. 경화 성분 중의 반응성 경화성 기의 당량수가 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.50 내지 0.98 배이다. 에폭시 수지 조성물로부터 형성된 에폭시 제품이 또한 개시된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

경화 성분; 캐리어(carrier); 및 에폭시 성분을 포함하는 에폭시 수지 조성물로서

경화 성분이 조성물의 약 8 중량% 내지 약 70 중량%의 제 1 경화제와, 조성물의 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%의 제 2 경화제를 포함하고,

에폭시 성분이 조성물의 약 30중량% 내지 약 92 중량%이며;

경화 성분 중의 반응성 경화성 기의 당량수가 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.50 내지 0.98 배인 에폭시 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 경화 성분 중의 반응성 경화성 기의 당량수가 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.70 내지 0.95 배인 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 경화 성분 중의 반응성 경화성 기의 당량수가 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.80 배인 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 제 1 경화 성분이 조성물의 약 15 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 제 2 경화 성분이 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 2.5 중량%의 양으로 존재하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, 보강 섬유(reinforcing fiber)를 추가로 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서, 보강 섬유가 직포(woven) 또는 논-크림프 패브릭(non-crimp fabrics), 부직포 웹 또는 매트, 파이버 스탠드(fiber stand) 또는 연속 또는 불연속 섬유로 형성된 스테이플 섬유(staple fiber) 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

제 6항에 있어서, 보강 섬유가 유리섬유, 탄소 섬유, 카본 나노튜브, 나노 복합 섬유, 폴리아라미드 섬유, 폴리(p-페닐렌 벤조비스옥사졸) 섬유, 초고분자량 폴리에틸렌 섬유, 고밀도 및 저밀도 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 나일론 섬유, 셀룰로오스 섬유, 천연 섬유, 생분해성 섬유 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 에폭시 수지 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서, 제 1 경화제가 지방족 폴리아민; 아릴지방족 폴리아민; 지환족 폴리아민; 방향족 폴리아민; 알콕시 기가 옥시에틸렌, 옥시프로필렌, 옥시-1,2-부틸렌, 옥시-1,4-부틸렌 또는 이들의 코폴리머인 헥테로사이클릭 폴리아민 폴리알콕시폴리아민; 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 에폭시 수지 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서, 제 1 경화제가 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사메틸렌디아민, N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민, N,N'-1,2-에탄디일비스-1,3-프로판디아민, 디프로필렌트리아민, m-자일렌디아민, p-자일렌디아민, 1,3-비스아미노사이클로헥실아민, 이소포론 디아민, 또는 4,4'-메틸렌비스사이클로헥산아민, 4,4'-메틸렌비스-(2-메틸-사이클로헥산아민), m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐설펜, N-아미노에틸피페라진, 3,9-비스(3-아미노프로필)2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸, 4,7-디옥사데칸-1,10-디아민, 1-프로판아민, 3,3'-(옥시비스(2,1-에탄디일옥시))비스 (디아미노프로필화된 디에틸렌 글리콜), 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)), 알파-(2-아미노메틸에틸) 오메가-(2-아미노메틸에톡시), 트리에틸렌글리콜디아민, 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)), 알파,알파'-(옥시디-2,1-에탄디일)비스(오메가-(아미노메틸에톡시)), 비스(3-아미노프로필)폴리테트라하이드로푸란, 비스(3-아미노프로필)폴리테트라하이드로푸란 750, 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)), 2-에틸-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판디올과의 a-하이드로-w-(2-아미노메틸에톡시) 에테르, 디아미노프로필 디프로필렌 글리콜 및 이들의 조합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 에폭시 수지 조성물.

청구항 11

제 1항에 있어서, 제 1 경화제가 지방족 폴리아민; 아릴지방족 폴리아민; 지환족 폴리아민; 방향족 폴리아민; 헤테로사이클릭 폴리아민; 알콕시 기가 옥시에틸렌, 옥시프로필렌, 옥시-1,2-부틸렌, 옥시-1,4-부틸렌 또는 이들의 코폴리머인 폴리알콕시폴리아민; 및 이들의 조합물로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 12

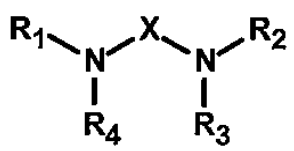
제 1항에 있어서, 제 1 경화제가 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 1,3-비스아미노사이클로헥실아민, 4,7-디옥사데칸-1,10-디아민, 이소포론디아민, 4,4'-메틸렌비스사이클로헥산아민, 3,3'-디메틸 4,4'-메틸렌비스사이클로헥산아민, N-아미노에틸피페라진, 4,7-디옥사데칸-1,10-디아민, 1-프로판아민, 3,3'-(옥시비스(2,1-에탄디일옥시))비스 (디아미노프로필화된 디에틸렌 글리콜), 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)), 알파-(2-아미노메틸에틸) 오메가-(2-아미노메틸에톡시) 트리에틸렌 글리콜 디아민, 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일))알파,알파'-(옥시(디-2,1-에탄디일))비스 (오메가-(아미노메틸에톡시)) 및 이들의 조합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 에폭시 수지 조성물.

청구항 13

제 1항에 있어서, 제 1 경화제가 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사메틸렌디아민, N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민, N,N'-1,2-에탄디일비스-1,3-프로판디아민, 디프로필렌트리아민, m-자일렌디아민, p-자일렌디아민, 1,3-비스아미노사이클로헥실아민, 이소포론 디아민, 또는 4,4'-메틸렌비스사이클로헥산아민, 4,4'-메틸렌비스-(2-메틸-사이클로헥산아민), m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐설펜, N-아미노에틸피페라진, 3,9-비스(3-아미노프로필)2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸, 4,7-디옥사데칸-1,10-디아민, 1-프로판아민, 3,3'-(옥시비스(2,1-에탄디일옥시))비스(디아미노프로필화된 디에틸렌 글리콜), 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)), 알파-(2-아미노메틸에틸) 오메가-(2-아미노메틸에톡시), 트리에틸렌글리콜디아민, 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)), 알파,알파'-(옥시디-2,1-에탄디일)비스(오메가-(아미노메틸에톡시)), 비스(3-아미노프로필)폴리테트라하이드로푸란, 비스(3-아미노프로필)폴리테트라하이드로푸란 750, 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)), 2-에틸-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판디올과의 a-하이드로-w-(2-아미노메틸에톡시) 에테르, 디아미노프로필 디프로필렌 글리콜 및 이들의 조합물로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 14

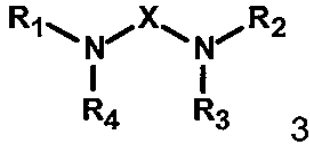
제 1항에 있어서, 제 1 경화제가 하기 구조식 3의 하나 이상의 다작용성 아민을 포함하는 폴리아민인 에폭시 수지 조성물:



상기 식에서, R₁은 CH₂CH₂CH₂NH₂이고; R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소 또는 CH₂CH₂CH₂NH₂이고; X는 CH₂CH₂ 또는 CH₂CH₂CH₂이다. 한 가지 구체예에서, R₂ 및 R₃은 동시에 H가 아니다.

청구항 15

제 1항에 있어서, 제 1 경화제가 하기 구조식 3의 하나 이상의 다작용성 아민을 포함하는 하나 이상의 폴리아민을 포함하는 에폭시 수지 조성물:



상기 식에서, R₁은 CH₂CH₂CH₂NH₂이고; R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소 또는 CH₂CH₂CH₂NH₂이고; X는 CH₂CH₂ 또는 CH₂CH₂CH₂이다.

청구항 16

제 1항에 있어서, 제 2 경화제가 1-메틸 이미다졸, 2-메틸 이미다졸, 알킬 기가 10 내지 18 개의 탄소원자를 지니는 알킬일 수 있는 2-알킬 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-페닐 이미다졸 및 1-페닐-2-메틸 이미다졸, 2-헵타데실이미다졸; 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸-트리멜리테이트, 2-(β-(2'-메틸이미다조일-(1')))-에틸-4-6-디아미노-s-트리아진, 2,4-디메틸이미다졸 2-운데실이미다졸, 2-헵타데세닐-4-메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-페닐-4-벤질이미다졸, 2-비닐이미다졸, 1-비닐-2-메틸이미다졸, 1-프로필-2-메틸이미다졸, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸, 부틸이미다졸 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-구안아미노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-이소프로필이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-아미노에틸-2-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-벤질-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-메틸-4,5-디페닐이미다졸, 2,3,5-트리페닐이미다졸, 2-스티릴이미다졸, 1-(도데실 벤질)-2-메틸이미다졸, 2-(2-하이드록실-4-t-부틸페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(3-하이드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(p-디메틸-아미노페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-하이드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 디(4,5-디페닐-2-이미다졸)-벤젠-1,4, 2-나프틸-4,5-디페닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-p-메톡시스티릴이미다졸 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 이미다졸인 에폭시 수지 조성물.

청구항 17

제 1항에 있어서, 제 2 경화제가 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디에틸아미노프로필아민, 벤질디메틸아민, m-자일릴렌디(디메틸아민), N,N'-디메틸피페라진, N-메틸피롤리딘, N-메틸 하이드록시피페리딘, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노에탄, N,N,N',N',N'-헵타메틸디에틸렌트리아민, 트리부틸 아민, 트리메틸 아민, 디에틸테실 아민, 트리에틸렌 디아민, N-메틸 모르폴린, N,N,N'-테트라메틸 프로판 디아민, N-메틸 피페리딘, N,N'-디메틸-1,3-(4-피페리디노)프로판, 피리딘, 1,8-디아조바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔, 1,8-디아조바이사이클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 4-(N-피롤리디노)피리딘, 트리에틸 아민 및 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 3차 아민인 에폭시 수지 조성물.

청구항 18

제 1항에 있어서, 제 2 경화제가 포스핀 유도체를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 19

제 1항에 있어서, 제 2 경화제가 캐리어와 접촉되기 전에 고형 성분인 에폭시 수지 조성물.

청구항 20

제 19항에 있어서, 접촉되는 것이 적합한 캐리어에 고형의 제 2 경화제를 사전-용해시킴을 포함하는 에폭시 수

지 조성물.

청구항 21

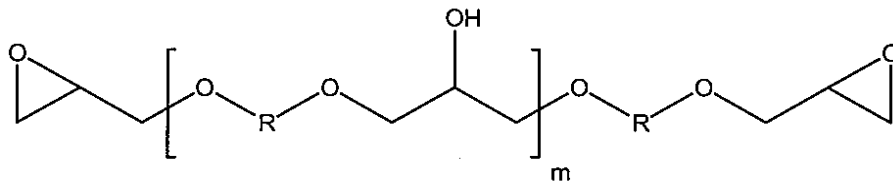
제 20항에 있어서, 적합한 캐리어가 용매, 가스체 또는 또 다른 화합물로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 22

제 1항에 있어서, 에폭시 성분이 다가 페놀의 글리시딜 에테르를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 23

제 1항에 있어서, 에폭시 성분이 하기 구조식의 어드밴스드 이가 페놀을 포함하는 에폭시 수지 조성물:



상기 식에서, m은 정수이고, R은 이가 페놀의 이가 탄화수소 라디칼이고, m은 0 내지 약 7의 평균 값을 지닌다.

청구항 24

제 1항에 있어서, 에폭시 성분이 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-프로판, 비스-(4-하이드록시페닐)-메탄 및 이들의 조합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 에폭시 수지 조성물.

청구항 25

제 1항에 있어서, 에폭시 성분이 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르, 비스페놀-F의 디글리시딜 에테르, 에폭시 노블락 수지, 및 이들의 조합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 다가 에폭시인 에폭시 수지 조성물.

청구항 26

제 1항에 있어서, 에폭시 성분이 지환족 에폭사이드; 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리테트라하이드로푸란로부터의 폴리올 폴리글리시딜 에테르; 및 이들의 조합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 에폭시 수지 조성물.

청구항 27

제 1항에 있어서, 에폭시 성분이 2,2'-메틸렌 디아닐린, m-자일렌 디아닐린, 히단토인, 및 이소시아네이트 중 하나 이상으로부터의 폴리글리시딜 아민인 에폭시 수지 조성물.

청구항 28

제 1항에 있어서, 스티렌 옥사이드; 사이클로헥센 옥사이드; 페놀, 크레졸, 및 3차-부틸페놀의 글리시딜 에테르; 부탄올; 2-헥사놀; C₄ 내지 C₁₄ 알코올; 및 다른 알코올 또는 에스테르 및 이들의 조합물로 이루어진 균으로부터 선택된 희석제를 추가로 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 29

경화 성분; 약 30 중량% 내지 약 99.9 중량%의 캐리어; 및 에폭시 성분을 포함하는 에폭시 수지 조성물의 반응 생성물을 포함하는 에폭시 제품으로서,

경화 성분이 조성물의 약 8 중량% 내지 약 70 중량%의 제 1 경화제와, 조성물의 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%의 제 2 경화제를 포함하고;

에폭시 성분이 조성물의 약 30중량% 내지 약 92 중량%이며;

경화 성분 중의 반응성 경화성 기의 당량수가 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.50 내지 0.98

배인 에폭시 제품.

청구항 30

제 29항에 있어서, 경화 성분 중의 반응성 경화성 기의 당량수가 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.70 내지 0.95 배인 에폭시 제품.

청구항 31

제 29항에 있어서, 경화 성분 중의 반응성 경화성 기의 당량수가 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.80 배인 에폭시 제품.

청구항 32

제 29항에 있어서, 보강 섬유를 추가로 포함하는 에폭시 제품.

청구항 33

제 32항에 있어서, 보강 섬유가 직포(woven) 또는 논-크림프 패브릭(non-crimp fabric), 부직포 웹 또는 매트, 파이버 스탠드(fiber stand) 또는 연속 또는 불연속 섬유로 형성된 스테이플 섬유(staple fiber) 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 에폭시 제품.

청구항 34

제 32항에 있어서, 보강 섬유가 유리섬유, 탄소 섬유, 카본 나노튜브, 나노 복합 섬유, 폴리아라미드 섬유, 폴리(p-페닐렌 벤조비스옥사졸) 섬유, 초고분자량 폴리에틸렌 섬유, 고밀도 및 저밀도 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 나일론 섬유, 셀룰로오스 섬유, 천연 섬유, 생분해성 섬유 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 에폭시 제품.

청구항 35

제 29항에 있어서, 에폭시 제품의 유리전이온도가 약 170℃ 초과인 에폭시 제품.

청구항 36

제 29항에 있어서, 에폭시 제품의 유리전이온도가 약 220℃ 초과인 에폭시 제품.

청구항 37

제 29항에 있어서, 에폭시 제품의 유리전이온도가 약 280℃ 초과인 에폭시 제품.

청구항 38

제 29항에 있어서, 에폭시 제품이 접착제, 라미네이트(laminate), 코팅, 캐스팅(casting), 회로 기판, 바니쉬(vernish), 봉지재(encapsulant), 반도체, 일반적인 성형 분말, 필라멘트 감긴 파이프(filament wound pipe), 저장 탱크 및 라이너(liner)로 이루어진 군으로부터 선택된 제품인 에폭시 제품.

청구항 39

제 15항에 있어서, R₂ 및 R₃이 동시에 H가 아닌 에폭시 수지 조성물.

청구항 40

제 18항에 있어서, 유도체가 트리페닐 포스핀을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

명세서

기술분야

본 출원은 2012년 12월 18일자 출원된 미국특허출원 제61/738653호의 우선권 이익을 주장한다. 미국특허출원 제61/738653호의 전체내용이 본원에서 참조로 포함된다.

[0001]

- [0002] 관련 출원에 대한 상호 참조
- [0003] 본원에서 참조로 포함되는 2011년 6월 24일자 출원되고 발명의 명칭이 "Epoxy Resin Compositions"인 계류중이고 일반 양도된 미국특허출원 제13/168174호는 일반적으로 컴포지트 부분을 제조하기 위한 에폭시 수지 조성물, 더욱 특히, 경화된 에폭시 및 에폭시 컴포지트 부분의 열적, 기계적 및 화학적 성질을 증가시키는 액체 경화 성분에 관한 것이다. 특히, 상기 특허 출원은 높은 유리전이온도 및 양호한 화학적 내성을 지니는 생성물을 제공하기 위한 액체 제 2 경화제의 사용과 함께, 경화제의 사용 수준을 감소시키기 위한 방법을 개시하고 있다.
- 배경 기술**
- [0004] 발명의 배경
- [0005] 본 발명은 일반적으로 컴포지트 부분(composite part)을 제조하기 위한 에폭시 수지 조성물, 더욱 특히, 경화된 에폭시 및 에폭시 컴포지트 부분의 열적, 기계적 및 화학적 성질을 증가시키는 경화 성분에 관한 것이다.
- [0006] 폴리머 컴포지트는 그러한 폴리머 컴포지트가 경량이며, 높은 특성의 강성 및 강도를 지니며, 제조가 용이하고, 여러 적용을 위한 수지의 화학조성, 강화 섬유 및 설계 용통성을 변화시킴으로써 성질을 조정하는 것이 가능하고, 또한 낮은 열팽창 계수를 지닌다는 점에서 금속 및 세라믹에 비해서 몇 가지 이점을 제공한다. 아민 또는 폴리아민(들)을 기반으로 한 적절한 경화제와 에폭시에 의한 가교 반응을 통해서 제조된 폴리머 컴포지트, 특히 열경화성 폴리머 물질은 바람직하게는 이하 성질을 지닌다: (a) 경화 반응이 5 내지 150°C의 온도에서 수행될 수 있는 낮은 경화 온도로부터 높은 경화 온도까지의 경화 온도; (b) 경화된 에폭시 수지의 부피 수축률이 전형적으로는 1 내지 3%이어서 섬유 매트릭스 컴포지트내에서의 낮은 내부 응력을 생성시키는 낮은 부피 수축률; (c) 섬유와 매트릭스 사이의 양호한 전단 강도를 제공하는 양호한 습윤 부착성; (d) 양호한 절연 성질; (e) 양호한 화학 내성; 및 (f) 양호한 열 내성.
- [0007] 경화된 에폭시 시스템의 성질은 다양한 분야에서의 이들의 사용을 가능하게 하며, 이들은 접착제, 코팅 및 컴포지트 적용과 같은 산업에서 광범위하게 사용된다.
- [0008] 많은 컴포지트 적용은 열에 대한 고도의 내성을 필요로 한다. 에폭시 아민 시스템은 높은 온도(약 150°C)에서 경화되는 때에 비교적 높은 유리전이온도(Tg)(약 150°C)를 나타낸다. 그러나, 중금속 및 금속 합금을 성공적으로 대체하기 위한 많은 적용의 경우에 더 높은 Tg(170°C 초과)가 요구된다. 그러한 Tg를 달성하기 위해서, 대규모 가교가 요구되는데, 그러한 가교는 일반적으로 메짐성(embrittlement)을 유발시키는 경향이 있다.
- [0009] 전형적으로는, 높은 Tg는 일반적으로 높은 화학적 내성을 제공할 것이지만, 모든 화학물질이 그러한 것은 아니다. 예를 들어, 아세톤과 메탄올은 가교된 네트워크(예, 섬유에 대한 매트릭스의 침투)를 방해할 수 있다.
- [0010] 방향족, 지환족, 지방족, 헤테로사이클릭 및 폴리에테르 폴리아민이 과거에 에폭시 수지의 경화를 위해서 사용되었다. 방향족 아민은 지환족 및 지방족 또는 다른 폴리아민 보다 더 우수한 화학적 내성 및 열적 안정성을 제공하는 것으로 공지되어 있다. 에폭시 포플레이션의 유리전이온도 및 화학적 내성을 증가시키기 위한 몇 가지 방법이 고려되고 있다. 구조적 적용의 경우에, 특히, 강화된 컴포지트의 경우에, 전체 컴포지트 성능을 위한 기계적 성질을 유지시키면서, 높은 Tg, 개선된 화학적 내성을 지니는 에폭시를 생성시키는 것이 바람직하다. 더 높은 Tg는 에폭시 수지, 예컨대, 비스페놀-A(BPA), 비스페놀-F(BPF)를 에폭시 노블락과 포플레이팅(formulating)함으로써 달성될 수 있다. 이러한 방법에서의 주된 단점은 포플레이션의 점도의 큰 증가이다. 높은 점도는 처리 문제를 유도하고 수지의 매우 높은 점도로 인한 컴포지트 매트릭스에서의 결함을 증가시킨다. 다른 성질을 희생시키지 않으면서 Tg 및 화학적 내성을 증가시키는 데는 많은 기술적 과제가 있다.
- [0011] 에폭시 수지(예, 디시안아미드(DICY), 무수물, 및 방향족 아민)과의 매우 느린 반응성을 지니는 경화제를 가속시키기 위해서 사용하기 위한 촉진제가 일반적으로 공지되어 있다. 에폭시 수지 시스템은 일반적으로는 액체 경화제의 에폭시 시스템의 Tg를 증가시키도록 포플레이팅되는 것으로 알려져 있지 않다. 포플레이션(formulation)에 포함되는 촉진제 화합물을 지니는 공지된 에폭시 시스템은 단일 성분(1K) 시스템이고, 이는 잠재된 에폭시 시스템내의 아민의 반응성을 증가시키기 위해서 촉진제를 사용하는 접착제 및 분말 코팅에서 전형적으로 사용된다.
- [0012] 본원에서 그 전체내용이 참조로 포함되는 미국특허 제5,512,372호는 경화 가능 또는 중합 가능 에폭시 수지-기반 조성물로서, 이의 경화제 시스템이 단지 약 75°C 초과의 온도에서 에폭시 수지의 중합을 단독으로 유발시킬 수 있는 상승작용 양의 하나 이상의 이미다졸의 조합물을 포함함을 특징으로 하는 경화 가능 또는 중합 가능 에폭시 수지-기반 조성물을 개시하고 있다. 제5,512,372호 특허는 한 성분 폴리아민, 예컨대, 디시안아미드

(DICY), 및 개질된 폴리아민 ANCAMINE[®] 2014에 대한 촉진제로서 이미다졸의 사용을 나타내고 있으며, 어떠한 열적, 기계적 또는 화학적 내성 개선을 개시하지 못하고 있다. 제5,512,372호 특허는 한 성분 시스템을 개시하고 있으며, 잠재적 경화제에 특이적이다. 추가로, 제5,512,372호 특허는 단지 21일 초과 동안 실온에서 잠재적인 폴리아민을 지닌 한 성분 시스템을 개시하고 있으며, 실시예 중 어느 실시예도 실온에서 에폭시 수지와 활성인 아민을 개시하지 못하고 있다. 제5,512,372호 특허에서 개시된 한 성분 시스템은 이미다졸의 높은 부하 및 경화된 포물레이션에 대한 바람직하지 않은 낮은 Tg를 포함한다. 또한 제5,512,372호 특허는 에폭시에 대한 경화제의 오프-화학양론적 비율(off-stoichiometric ratio)을 포함하는 조성 범위를 개시하지 못하고 있다.

[0013] 본원에서 그 전체내용이 참조로 포함되는 국제특허출원 공보 W02009/089145호는 지환족 에폭시 수지, 지환족 무수물 경화제 및 촉매를 포함하는 에폭시 수지 혼합물을 개시하고 있다. W02009/089145호는 추가로 경화 가능한 조성물을 형성시키기 위해서 하나 이상의 지환족 에폭시 수지와 에폭시 노볼락 수지를 포함하는 둘 이상의 에폭시 수지와 지환족 무수물 경화제를 첨가하고; 150℃ 이상의 온도에서 조성물을 열적으로 경화시켜서 약 210℃의 유리전이온도를 지닌 열경화 수지를 생성시킴을 개시하고 있다. 그러나, W02009/089145호는 어떠한 열적, 기계적 또는 화학적 내성 개선을 개시하지 못하고 있다. W02009/089145호의 개시내용은 지환족 무수물 및 촉진제와의 에폭사이드(지환족과 높은 작용성 에폭시 노볼락 수지)의 혼합물의 Tg를 향상시키기 위한 공지된 방법을 예시하고 있다. 그러나, W02009/089145호는 에폭시에 대한 경화제의 오프-화학양론적 비율을 포함하는 조성 범위를 개시하지 못하고 있다. W02009/089145호는 무수물 경화제, 예컨대, 특정의 경화 조건을 사용하여 경화시키는 경우에 더 높은 Tg를 제공하는 것으로 공지된 나딕 메틸 무수물(nadic methyl anhydride)을 사용하고 있다. 다작용성 수지가 W02009/089145호에서 사용되어 Tg를 증가시키고 있지만, 무수물 경화제를 사용하는 개시된 기계적 성질은 바람직하지 않게 낮다.

[0014] 본원에서 그 전체내용이 참조로 포함되는 미국특허 제4,540,750호는 디에틸톨루엔디아민(DETDA)을 사용한 부가물을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 제4,540,750호 특허는 폴리아민 경화제로서 DETDA를 개시하고 있다. DETDA와의 에폭시 반응이 매우 느리기 때문에, 제4,540,750호 특허는 DETDA의 반응성을 증가시키기 위한 부가물의 사용을 개시하고 있다. 이러한 발명의 실시예 A에서, 1-메틸 이미다졸(AMI-1)이 DETDA 부가물과 함께 사용되었지만; 혼합물로부터 생성되는 Tg를 포함한 열적 성질은 이미다졸의 사용이 없는 실시예에 비해서 바람직하게 않게 낮으며 기계적인 성질에 대한 효과를 개시하지 못하고 있다.

[0015] 본원에서 그 전체내용이 참조로 포함되는 미국특허 제4,528,308호는 에폭시 수지 포물레이션, 특히 대량의 이미다졸이 사용되며 폴리에테르아민이 가요성/인성을 향상시키기 위해서 첨가되는 경화제 포물레이션을 개시하고 있다. 1-메틸 이미다졸(AMI-1) 및 2-에틸 4-메틸 이미다졸(EMI-24)이 그러한 포물레이션에서 높은 부하량으로 사용되는 것으로 개시되어 있다. 이미다졸은 에폭시 수지의 경화를 개시시키기 위해서 사용되며, 매우 적은 양의 폴리에테르 아민이 다시 포물레이션에 첨가되어 가요성(즉, 신장률 %)을 개선시킨다. 제4,528,308호 특허에서, 이미다졸은 제 1 반응물로서 사용되며, 폴리에테르 아민이 제 2 반응물로서 사용되어 시스템의 가요성/인성을 개선시킨다. 미국특허 제4,528,308호는 유리전이온도 또는 화학적 내성 개선을 개시하지 못하고 있다.

[0016] 본원에서 그 전체내용이 참조로 포함되는 미국특허 제5,672,431호는 에폭시 수지, 더욱 특히, 크롬 아세틸아세토네이트(Cr(acac)₃)와 함께 이미다졸 촉진제가 포함된 에폭시 수지를 개시하고 있다. 제5,672,431호 특허는 이미다졸 및 사작용성 수지와 함께 4,4'-디아미노디페닐 설펜(DDS)의 고휘형 아민 경화제를 개시하고 있다. 생성되는 경화된 수지는 증가된 파괴인성(fracture toughness)을 지니지만, 유리전이온도는 현저하게 감소되었다. 제5,672,431호 특허는 더 높은 파괴인성 및 층간 전단 성질을 달성하기 위해서 방향족 아민과 함께 다작용성 수지를 개시하고 있지만, 강도 및 Tg는 바람직하게 않게 낮다.

[0017] 상기 단점을 나타내지 않으면서 바람직한 물리적, 열적 및 화학적 성질을 지닌 에폭시 조성물, 에폭시 생성물 및 에폭시 컴포지트 생성물이 본 분야에서 바람직할 것이다. 이들 요구는 이하 기재되고 하기 청구범위에 의해서 정의된 바와 같은 본 발명의 구체예에 의해서 해결된다.

발명의 내용

[0018] 발명의 간단한 요약

[0019] 본 발명의 한 가지 양태는 경화 성분과 에폭시 성분을 지니는 에폭시 수지 조성물을 포함한다. 경화 성분은 조성물의 약 8 중량% 내지 약 70 중량%의 양의 제 1 경화제 및 조성물의 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%의 양의 제 2 경화제를 포함한다. 고휘형의 제 2 경화제, 특히, 용매화된 제 2 경화제의 사용, 및 그러한 용매화된 고휘형

물을 포물레이팅하여 액체 경화 성분을 생성시키는 방법을 포함한다. 에폭시 조성물은 또한 약 30 중량% 내지 약 92 중량%의 에폭시 성분을 포함한다. 경화 성분에 존재하는 반응성 경화성 기의 당량수는 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.50 내지 0.98 배이다.

[0020] 본 발명의 또 다른 양태는 경화 성분과 에폭시 성분을 포함하는 에폭시 수지 조성물의 반응 생성물을 포함하는 에폭시 생성물을 포함한다. 경화 성분은 조성물의 약 8 중량% 내지 약 70 중량%의 제 1 경화제 및 조성물의 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%의 제 2 경화제를 포함한다. 에폭시 성분은 조성물의 약 30 중량% 내지 약 92 중량%의 에폭시 성분을 포함한다. 에폭시 수지 조성물은 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.50 내지 0.98 배의 경화 성분에 존재하는 반응성 경화성 기의 당량수를 포함한다.

[0021] 본 발명의 추가의 양태는 접착제, 라미네이트(laminate), 코팅, 캐스팅(casting), 회로 기판, 바니쉬(vernish), 봉지재(encapsulant), 반도체, 일반적인 성형 분말, 필라멘트 감긴 파이프(filament wound pipe), 저장 탱크 및 라이너(liner)로 이루어진 군으로부터 선택된 에폭시 제품을 포함한다.

[0022] 본 발명의 다른 특징 및 이점은, 본 발명의 원리를 예를 들어서 설명하고 있는 첨부된 도면과 함께, 바람직한 구체예에 대한 하기 더욱 상세한 설명으로부터 자명해질 것이다. 본 발명의 구체예 및 특징은 단독으로 또는 서로 조합으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 표 3에 나타낸 본 발명의 한 양태에 대한 시간의 함수로서 에폭시 수지 전환율을 설명하고 있는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 발명의 상세한 설명

[0025] 바람직한 열적, 물리적 및 화학적 성질을 지니는 에폭시 수지 조성물, 에폭시 제품 및 에폭시 컴포지트 제품이 제공된다. 에폭시 수지 조성물은 하나 이상의 에폭시 수지, 및 하나 이상의 제 1 경화제, 예컨대, 폴리아민, 및 열적 성질, 다양한 시약에서의 화학적 성질을 향상시키면서 구조적 컴포지트 부분에 필요한 기계적인 성질을 유지시키기 위한 하나 이상의 제 2 경화제, 예컨대, 이미다졸을 포함하는 경화 성분을 포함한다. 추가로, 에폭시 수지 조성물은 컴포지트 제작에 전형적으로 요구되는 낮은 점도 및 포물레이션의 저장 수명을 유지한다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 필라멘트 와인딩(filament winding), 수지 주입, 핸드 레이-업(hand lay-up), 진공 보조된 수지 전달 공정, 인발성형(pultrusion) 및 프리프레그(prepreg)에 의한 컴포지트 부분을 제작하기에 적합하다. 특수 부분, 예컨대, 파이프, 피팅(fitting), 탱크(tank), 고압 용기, 윈드 블레이드(wind blade), 보우트, 컴포지트 도구 및 자동차 및 항공우주 적용을 위한 그 밖의 구조적 컴포지트.

[0026] 에폭시 수지 조성물은 에폭시 수지, 폴리아민을 포함한 제 1 경화제를 포함하는 경화 성분을 포함한다. 폴리아민은 지방족, 방향족, 지환족, 및 폴리에테르아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 구성원을 포함할 수 있다. 폴리아민의 양은 약 8 중량% 내지 약 70 중량%의 범위일 수 있다.

[0027] 에폭시 수지 조성물은 또한 열적 성질(예, 약 40 내지 약 200°C 및 전형적으로는 약 80 내지 약 160°C 초과)의 Tg를 얻기 위함), 다양한 시약중의 화학적 성질을 향상시키면서 구조적 컴포지트 부분에 필요한 기계적인 성질을 유지시키기 위한 하나 이상의 제 2 경화제, 예컨대, 이미다졸을 포함한다. 경화된 에폭시 수지 조성물의 유리전이온도(Tg)는 전형적으로는 약 40 내지 약 200°C 범위이다. T_{최대}는 전형적으로 약 50 내지 약 180°C 범위인 에폭시 경화 공정 동안에 발생하는 발열 에너지 방출에 의해서 야기되는 최대 온도에 관한 것이다. 추가로, 에폭시 수지 조성물은 낮은 점도(예, 약 100 내지 약 2,000cps 및 전형적으로는 약 100 내지 500cps) 및 컴포지트 제작에 전형적으로 요구되는 포물레이션의 저장 수명(예, 약 20분 내지 약 8 시간 및 전형적으로는 20 내지 300분의 저장 수명)을 유지한다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 필라멘트 와인딩(filament winding), 수지 주입, 핸드 레이-업, 진공 보조된 수지 전달 공정, 인발성형 및 프리프레그(prepreg)에 의한 컴포지트 부분을 제작하기에 적합하다. 특수 부분, 예컨대, 파이프, 피팅(fitting), 탱크(tank), 고압 용기, 윈드 블레이드(wind blade), 보우트, 컴포지트 도구 및 자동차 및 항공우주 적용을 위한 그 밖의 구조적 컴포지트.

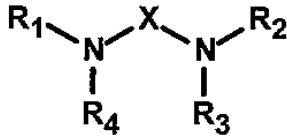
[0028] 본 발명의 또 다른 구체예는 에폭시 시스템으로 함침되고 제 1 경화제 및 개선된 섬유 컴포지트 성질을 생성시키는 제 2 경화제, 예를 들어, 이미다졸 화합물 또는 3차 아민의 혼합물을 포함하는 섬유 보강 에폭시 컴포지트를 포함한다.

- [0029] 본 발명의 수지 조성물은 점도 및 저장 수명과 같은 가공 성질을 변경시키지 않으면서 우수한 열적 및 화학적 성질을 나타낸다. 예를 들어, 우수한 섬유 습윤화 성질의 결과로서, 에폭시 수지 조성물은 섬유 매트릭스 접착, 층간 전단 강도(inter-laminar shear strength (ILSS))를 10% 또는 그 초과까지 향상시킨다.
- [0030] 본 발명의 구체예는 공지된 에폭시 시스템보다 더 높고 이-작용성 에폭시에 의해서 약 175°C보다 더 높은 Tg를 포함할 수 있는 유리전이온도(Tg)를 지니는 에폭시 제품을 포함한다. 추가로, 본 발명의 특정 양태에 따른 에폭시 제품은 공지된 에폭시 시스템의 화학적 내성보다 더 큰 화학적 내성을 지닌다.
- [0031] 본 발명의 구체예는 아민 함유 경화제에 의해서 바람직하게는 오프-화학양론을 이용하는 에폭시 수지 조성물을 포함한다. 모든 성분이 반응성 부위를 함유하는 단지 한 가지 폴리아민 또는 그러한 폴리아민들의 혼합물을 지니는 통상적인 시스템에서와는 달리, 본 발명의 구체예는 경화된 시스템의 성질을 변화시키기 위해서 사용될 수 있는 오프-화학양론적 농도를 포함하는 조성비의 성분들을 포함한다. 예를 들어, 한 구체예에서, 오프-화학양론적 조성 농도를 지니는 에폭시 수지 조성물은 반응 희석제로서 부분적으로 작용하고 더 우수한 가요성, 더 우수한 외관 및 또한 더 우수한 접착 및 마멸(abrasion)을 지니는 시스템을 생성시키는 경화제 조성물의 양을 허용한다.
- [0032] 본 발명의 구체예는 공지된 두 성분 에폭시 수지 시스템의 저장 수명과 동일하거나 그보다 더 긴 저장 수명을 지니는 에폭시 제품을 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 구체예에 따른 에폭시 제품의 저장 수명은 화학양론적 비율로 사용되고 제 2 경화제를 포함하지 않는 에폭시 시스템의 저장 수명의 2 배 또는 그 초과와 저장 수명을 지닐 수 있다.
- [0033] 본 발명의 구체예는 약 40°C 초과 내지 약 280°C 또는 그 초과와 유리전이온도를 지니는 에폭시 제품을 포함한다. 구체예는 약 170°C 초과, 또는 약 220°C 초과, 또는 약 280°C 초과와 에폭시 제품의 유리전이온도를 포함할 수 있다.
- [0034] 본 발명에서 제공되는 포플레이션은 공지된 에폭시 시스템보다 낮은 사용 비용(cost in use: CIU)을 지니며, 더 높은 점도를 지니거나 가공 문제를 유발시킬 수 있는 다작용성 수지의 사용에 대한 필요를 감소시키거나, 요구되는 경우, 제거하면서, 컴포지트 부분의 기계적인 성질(예, 개선된 층간 전단 강도(inter laminar shear strength: ILSS))을 유지한다. 요구되는 경우, 에폭시 조성물은 다작용성 수지가 실질적으로 없을 수 있다. 용어 "실질적으로 없다"는 에폭시 조성물이 약 10중량% 미만의 다작용성 수지, 전형적으로는, 약 5중량% 미만, 일부의 경우에 약 0 중량%의 다작용성 수지를 함유함을 의미한다. 추가로, 저온 경화(예, 약 150°C 미만, 전형적으로는 약 125°C 미만의 경화 온도) 및 더 빠른 처리량(throughput)은 제품을 많은 컴포지트 처리 기술에 대해 더욱 주목받게 한다(예, 도 1의 전환율 대 시간 그래프에 의해서 예시된 바와 같이, 바람직한 경화 속도로 인해서). 이러한 방법은 컴포지트 적용에 필요한 성능을 균형되게 하기 위해서 포플레이션이 조정되게 한다.
- [0035] 본 발명의 구체예는 공지된 에폭시 시스템보다 감소된 양의 가교 경화 성분을 필요로 하는 에폭시 수지 조성물을 포함한다(예, 경화 성분 중의 반응성 경화성 기의 당량수가 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.50 내지 약 0.98 배 범위일 수 있다). 추가로, 개시된 바와 같은, 제 1 경화제와 제 2 경화제의 조합의 이용은 감소된 공정 시간을 가능하게 하고 공정 처리량을 증가시킨다.
- [0036] 하기 정의 및 약어가 본 발명의 상세한 설명을 이해하는데 있어서 당업자에게 도움이 되도록 제공된다.
- [0037] AHEW - 아민 하이드로젠 당량
- [0038] AMI-2 - 2-메틸 이미다졸
- [0039] ANCAMINE[®] 2655 - 지방족 아민
- [0040] DGEBA - 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르
- [0041] EEW - 에폭시 당량
- [0042] IPDA - 이소포론 디아민
- [0043] JEFFAMINE[®] D230 - Huntsman Corp.로부터 입수 가능한 폴리(알킬렌 옥사이드)
- [0044] PHR - 수지 백 중량부 당 중량부
- [0045] PACM -4,4'-메틸렌비스사이클로헥산아민

- [0046] Tg - 유리전이온도
- [0047] 1K - 한 성분
- [0048] 2K- 두 성분
- [0049] 화학양론적 에폭시 포물레이션은 시스템 중의 각각의 에폭시 기에 대해서 경화제 중의 한 반응성 수소 원자가 존재하는 양으로 에폭시에 첨가된 경화제의 농도를 포함한다. 경화제는 일반적으로 에폭시 수지 성분 중의 각각의 에폭시 기에 대해서 경화 성분 중의 하나의 반응성 수소 원자가 존재하는 양으로 포물레이션에 첨가된다. 화학양론적 양은, 예를 들어, 성분의 화학적 구조 및 분석 데이터로부터 결정될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 포물레이션 중의 제 2 경화제로서 제공되는 이미다졸은 에폭시 기와의 경화를 위한 반응성 수소를 지니지 않을 수 있다. 어떠한 이론 또는 설명으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 제 2 경화제는 에폭시 수지에 대해서 촉매 효과를 제공하는 것으로 사료된다. 본 발명에 따른 포물레이션에서, 제 1 경화제는 에폭시 수지 성분에 대해서 오프-화학양론적 농도로 제공되며, 조절된 농도의 제 2 경화제가 추가로 첨가된다. 제 1 경화가 에폭시 성분의 가교를 제공하는 에폭시 수지 조성물이 경화된다. 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 제 2 경화제는 에폭시 성분에 대해서 촉매 효과를 제공하여 제 1 경화제의 가교와 함께 매짐 없이 바람직하게 높은 유리전이온도를 제공하면서 구조적 성능 및 다른 성질을 유지시키는 특성의 호모중합도를 생성시키는 것으로 또한 사료된다. 제 1 경화제와 본 발명에 따른 조절된 양의 제 2 경화제의 조합은 열적 성질 및 다양한 시약에서의 화학적 성질의 바람직한 조합을 생성시키면서, 구조적 컴포지트 부분에 필요한 기계적인 성질을 유지시킨다.
- [0050] 경화 성분은 하나 이상의 제 1 경화제와 하나 이상의 제 2 경화제를 포함한다. 제 1 경화제는 조성물(즉, 에폭시 성분 + 경화 성분)의 약 8 중량% 내지 약 70 중량%, 또는 조성물의 약 15 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 제공된다. 일차 아민은 단일의 아민으로 이루어지건, 이는 아민들의 혼합물일 수 있다.
- [0051] 제 1 경화제는 폴리아민을 포함할 수 있다. 폴리아민은 지방족, 방향족, 지환족 및 폴리에테르아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함할 수 있다. 폴리아민의 양은 약 8 중량% 내지 약 70 중량% 범위일 수 있다. 이들 액체 조성물은 단독으로 사용되거나 다른 제 1 경화제와 조합으로 사용될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 특성의 구체예에 따른 에폭시 수지 조성물에서, 단지, 제 1 경화제가 화학양론적 균형에 관여하는 것으로 사료된다. 제 2 경화제는 반응에 관여하는 불안정한 수소를 함유하지 않으며, 일반적으로는 화학양론적 계산에 고려되지 않는다. 그러나, 제 2 경화제는, 비록 반응성 기를 지니지는 않지만, 에폭시 성분의 호모중합에서 3차 아민의 효과를 통해서 가교제로서 작용한다. 본 발명에서, 공지된 화학양론의 조정은 바람직한 성질을 지니는 경화된 제품을 얻기 위한 경화 성분 대 에폭시 성분의 양적 균형이다. 그러한 조정은 일정량의 제 1 경화제(예, 가교제)를 상응하는 양의 제 2 경화제(예, 촉매 호모중합 성분)에 제공하여 완전하거나 거의 완전한 모든 에폭시 기를 전환시켜서 요망되는 더 높은 성능 매트릭스를 형성시킴으로써 달성될 수 있다.
- [0053] 제 2 경화제는 조성물의 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량% 또는 약 0.5 중량% 내지 약 2.5 중량%의 양으로 제공된다. 제 2 경화제는 에폭시 수지와 함께 촉매로서 작용할 수 있다. 본 발명의 특성의 구체예에 따르면, 조절된 양의 경화 성분이 제공되어 요망되는 성질을 균형되게 한다. 예를 들어, 한 가지 구체예에서, 경화 성분 중의 반응성 경화성 기의 당량수는 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.50 내지 약 0.98 배 또는 약 0.70 내지 약 0.95 배이고, 에폭시 성분에 존재하는 에폭사이드 당량수의 약 0.80 배 내지 화학양론적 양이 특히 바람직하다. 경화 성분 중의 반응성 경화성 기의 당량수는 반응성 경화성 기의 당량수를 계산하기 위한 어떠한 공지된 방법에 의해서 용이하게 결정될 수 있다. 상기 일반적인 요건에 따른 구성요소의 정확한 양은 경화된 수지가 의도되는 적용에 좌우될 것이다.
- [0054] 제 2 경화제는 액체 또는 고체일 수 있다. 고형의 제 2 경화제는 용매화되어 제 1 경화제와의 포물레이션을 가능하게 할 수 있다. 고형의 경화제는 전형적으로는 용매화되는 반면, 요망되는 경우에, 액체 경화제는 적합한 캐리어 또는 용매와 조합될 수 있다. 용매화 방법은 적합한 캐리어에 제 2 경화제를 사전-용해시키는 것일 수 있다. 그러한 캐리어의 예는 용매, 가소제 또는 또 다른 화합물일 수 있다. 적합한 캐리어의 특정 예는 에틸알코올, 벤질알코올 및 폴리에테르 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함한다. 일반적으로, 캐리어의 양은 경화된 에폭시 수지에서 요망되는 성질을 충족시키도록 조정되고(예, 하기 실시예 4 및 실시예 6 참조), 제 2 경화제 조성물의 약 30 중량% 내지 약 99.99 중량%, 전형적으로는 약 40중량% 내지 약 60 중량% 범위일 수 있다. 캐리어의 특정 양은 용매화되는 경화제에 따라서 그리고 캐리어가 제거되는지(예, 에폭시 수지를 경화시키기 전에 일시적으로 그리고 실질적으로 제거됨)에 따라서 다양할 것이다. 캐리어가 일시적인 경우에, 캐리어의 양은 전형적으로는 제 2 경화제 조성물의 약 30 중량% 내지 약 99.99 중량%, 전형적으로

로는 약 40 중량% 내지 약 60 중량% 범위이고, 전형적으로는 제 2 경화제를 완전히 용해시키는 양과 동일하거나 그보다 많다. 캐리어가 제거되는 경우에, 양은 전형적으로는 제 2 경화제 조성물의 30 중량% 내지 약 99.99 중량%, 전형적으로는 약 40 중량% 내지 약 60 중량% 범위이고, 전형적으로는 제 2 경화제를 완전히 용해시키는 양과 동일하거나 그보다 많다.

- [0055] 에폭시 성분은 에폭시 수지 조성물의 약 92중량% 내지 30중량%, 바람직하게는 약 85중량% 내지 50 중량%이다. 에폭시 수지는 단일의 수지일 수 있거나, 이는 상용성 에폭시 수지들의 혼합물일 수 있다.
- [0056] 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 기계적 및 화학적 성질의 바람직한 조합은 조성물의 가교 아민 부분과 에폭시 성분에서 호모중합을 유도하는 3차 민(이미다졸 또는 그 밖의 물질) 사이의 상호작용으로부터 생성되는 것으로 사료된다. 이러한 상호작용은 화학양론에서의 감소를 허용하고, 개선된 물리적 성질뿐만 아니라 열적 성질의 개선된 열적 성질을 유도하고, 특정의 구체예에서는, 통상의 화학양론적 아민 경화된 시스템에 비해 개선된 화학적 성질을 유도한다. 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 반응은 분자간 반응이고 매트릭스 내에서 커플링되는 것으로 사료된다.
- [0057] 제 1 경화제는 하나 이상의 아민을 포함한다. 본 발명의 특정의 구체예에서, 사용된 폴리아민은 지방족 폴리아민, 예컨대, 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라민(TETA), 테트라에틸렌헥사민(TEPA), 펜타에틸렌헥사민(PEHA), 헥사메틸렌디아민(HMDA), N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민 (N₃-아민), N,N'-1,2-에탄디일비스-1,3-프로판디아민(N₄-아민), 또는 디프로필렌트리아민; 아릴지방족 폴리아민, 예컨대, m-자일렌렌디아민(mXDA), 또는 p-자일렌렌디아민; 지환족 폴리아민, 예컨대, 1,3-비스아미노사이클로헥실아민(1,3-BAC), 이소포론 디아민(IPDA), 또는 4,4'-메틸렌비스사이클로헥산아민(PACM), 4,4'-메틸렌비스-(2-메틸-사이클로헥산아민); 방향족 폴리아민, 예컨대, m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄(DDM), 또는 디아미노디페닐설폰(DDS); 헤테로사이클릭 폴리아민, 예컨대, N-아미노에틸피페라진(NAEP), 또는 3,9-비스(3-아미노프로필)2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸; 알콕시가 옥시에틸렌, 옥시프로필렌, 옥시-1,2-부틸렌, 옥시-1,4-부틸렌 또는 이들의 코폴리머일 수 있는 폴리알콕시폴리아민, 예컨대, 4,7-디옥사데칸-1,10-디아민, 1-프로판아민,3,3'-(옥시비스(2,1-에탄디일옥시))비스(디아미노프로필화된 디에틸렌 글리콜(ANCAMINE[®] 1922A), 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)), 알파-(2-아미노메틸에틸) 오메가-(2-아미노메틸에톡시)(JEFFAMINE[®] D 230, D-400), 트리에틸렌글리콜디아민 및 올리고머(JEFFAMINE[®] XTJ-504, JEFFAMINE[®] XTJ-512), 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)), 알파,알파'-(옥시디-2,1-에탄디일)비스(오메가-(아미노메틸에톡시))(JEFFAMINE[®] XTJ-511), 비스(3-아미노프로필)폴리테트라하이드로푸란 350, 비스(3-아미노프로필)폴리테트라하이드로푸란 750, 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)), 2-에틸-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판디올와의 a-하이드로-w-(2-아미노메틸에톡시) 에테르(1:3)(JEFFAMINE[®] T-403), 및 디아미노프로필 디프로필렌 글리콜 중 하나 이상으로부터 선택된 하나 이상의 폴리아민을 포함한다. JEFFAMINE[®]은 Huntsman Petrochemical LLC의 등록상표이다.
- [0058] 특히 적합한 폴리아민은 디에틸렌트리아민 (DETA), 트리에틸렌테트라민 (TETA), 1,3-비스아미노사이클로헥실아민(1,3-BAC), 이소포론디아민(IPDA), 4,4'-메틸렌비스사이클로헥산아민(PACM), 3,3'-디메틸 PACM (ANCAMINE[®] 2049), N-아미노에틸피페라진 (NAEP), 4,7-디옥사데칸-1,10-디아민,1-프로판아민,3,3'-(옥시비스(2,1-에탄디일옥시))비스-(ANCAMINE[®] 1922A), 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)),알파-(2-아미노메틸에틸)오메가-(2-아미노메틸에톡시)(JEFFAMINE[®] D 230, D-400), 트리에틸렌 글리콜 디아민 (JEFFAMINE[®] XTJ-504), 및 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일))알파,알파'-(옥시(디-2,1-에탄디일))비스 (오메가-(아미노메틸에톡시))(JEFFAMINE[®] XTJ-511) 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 폴리아민을 포함한다. ANCAMINE[®]은 Air Products and Chemicals, Inc.의 등록상표이다.
- [0059] 선택적으로 개질된 아민을 형성시키기에 적합한 추가의 아민은 하기 구조식을 지니는 적어도 하나 이상의 다작용성 아민을 포함하는 올리아민이다:



[0060]

[0061]

상기 식에서, R₁은 CH₂CH₂CH₂NH₂이고; R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소 또는 CH₂CH₂CH₂NH₂이고; X는 CH₂CH₂ 또는 CH₂CH₂CH₂이다. 한 가지 구체예에서, R₂ 및 R₃은 동시에 H가 아니다.

[0062]

한 가지 구체예에서, 제 2 경화제는 하나 이상의 이미다졸을 포함한다. 한 가지 구체예는 치환된 이미다졸을 포함하고, 1-메틸 이미다졸, 2-메틸 이미다졸, 알킬기가 10 내지 18개의 탄소원자를 지니는 알킬 일 수 있는 2-알킬 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-페닐 이미다졸 및 1-페닐-2-메틸 이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸-트리멜리테이트, 2-(β-(2'-메틸이미다조일-(1')))-에틸-4-6-디아미노-s-트리아진, 2,4-디메틸이미다졸 2-운데실이미다졸, 2-헵타데세닐-4-메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-페닐-4-벤질이미다졸, 2-비닐이미다졸, 1-비닐-2-메틸이미다졸, 1-프로필-2-메틸이미다졸, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸, 부틸이미다졸 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-구안아미노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-이소프로필이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-아미노에틸-2-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-벤질-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-메틸-4,5-디페닐이미다졸, 2,3,5-트리페닐이미다졸, 2-스티릴이미다졸, 1-(도데실 벤질)-2-메틸이미다졸, 2-(2-하이드록실-4-t-부틸페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(3-하이드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(p-디메틸-아미노페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 2-(2-하이드록시페닐)-4,5-디페닐이미다졸, 디(4,5-디페닐-2-이미다졸)-벤젠-1,4,2-나프틸-4,5-디페닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 및 2-p-메톡시스티릴이미다졸 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.

[0063]

한 가지 구체예에서, 제 2 경화제는 하나 이상의 3차 아민을 포함할 수 있다. 예시적인 적합한 3차 아민은 메틸디에탄올아민, 트리에탄아민, 디에틸아미노프로필아민, 벤질디메틸 아민, m-자일릴렌디(디메틸아민), N,N'-디메틸피페라진, N-메틸피롤리딘, N-메틸 하이드록시피페리딘, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노에탄, N,N,N',N',N'-펜타메틸디아틸렌트리아민, 트리부틸 아민, 트리메틸 아민, 디에틸테실 아민, 트리에틸렌 디아민, N-메틸 모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸 프로판 디아민, N-메틸 피페리딘, N,N'-디메틸-1,3-(4-피페리디노)프로판, 및 피리딘 등으로부터 선택된다. 다른 3차 아민은 1,8-디아조바이사이클로[5.4.0] 운데크-7-엔, 1,8-디아조바이사이클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 4-(N-피롤리디노)피리딘, 트리에틸 아민 및 2,4,6-트리스(디메틸아미노)페놀, 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0064]

또 다른 구체예에서, 제 2 경화제는 제 2 경화제들의 조합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제 2 경화제는 3차 아민 및 이미다졸을 포함한다.

[0065]

또 다른 구체예에서, 제 2 경화제는 액체 또는 고체 형태일 수 있다. 고형의 제 2 경화제는 2-메틸 이미다졸, 2-페닐 이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 2-(β-(2'-메틸이미다조일-(1')))-에틸-4-6-디아미노-s-트리아진, 및 이들의 혼합물 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 요구되는 경우에, 용매화된 제 2 경화제는 하나 이상의 다른 제 2 경화제와 조합될 수 있다.

[0066]

고형의 제 2 경화제는 용매화되어 제 1 경화제와의 포물레이션을 향상시킬 수 있다. 용매화 방법은 적합한 캐리어에 고형의 제 2 경화제를 사전-용해시키는 것일 수 있다. 그러한 캐리어의 예는 용매, 가소제 또는 또 다른 화합물일 수 있다. 예를 들어, 용매는 에틸 알코올, 메틸 알코올, 디메틸포름아미드, 그 밖의 용매 및 이들의 조합물 중 하나로부터 선택될 수 있다. 가소제는 벤질 알코올, 그 밖의 물질 및 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 다른 화합물은 폴리(옥시(메틸-1,2-에탄디일)), 알파-(2-아미노메틸에틸) 오메가-(2-아미노메틸에톡시)(JEFFAMINE[®] D 230, D-400), 다른 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다.

[0067]

본 발명의 한 가지 양태에서, 고형의 제 2 경화제를 용매화시킨 후에, 용액은 제 1 경화제와 혼합될 수 있다. 경화 성분을 에폭시 성분과 혼합하여 에폭시 수지 조성물을 형성시키기 전에, 캐리어는 제거(일시적 캐리어)되거나 그렇지 않을(영구적 캐리어) 수 있다. 캐리어는 진공 및/또는 가열의 사용에 의하거나 그것 없이 증발에 의해서 제거될 수 있다.

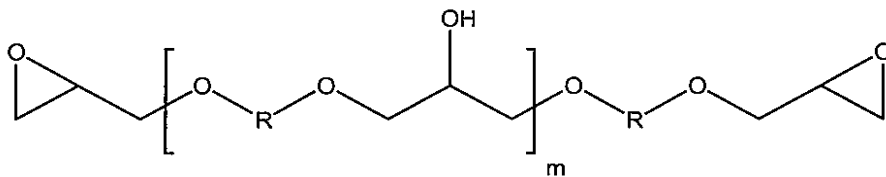
[0068]

에폭시 성분은 하나 이상의 에폭시 수지를 포함한다. 에폭시 성분은 조성물의 약 30 중량% 내지 약 92 중량%,

또는 조성물의 약 50 중량% 내지 약 85 중량%를 포함할 수 있다. 에폭시 수지는 단일의 수지로 이루어질 수 있거나, 이것은 상용성 에폭시 수지들의 혼합물일 수 있다.

[0069] 에폭시 수지는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 이-작용성 에폭사이드, 예컨대, 비스페놀-A 및 비스페놀-F 수지를 포함할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 바와 같은, 다작용성 에폭시 수지는 분자당 둘 이상의 1,2-에폭시기를 함유하는 화합물을 나타낸다. 이러한 유형의 에폭사이드 화합물은 당업자에게는 공지되어 있으며, 본원에서 그 전체 내용이 참조로 포함되는 문헌[Y. Tanaka, "Synthesis and Characteristics of Epoxides", in C. A. May, ed., Epoxy Resins Chemistry and Technology (Marcel Dekker, 1988)에 기재되어 있다.

[0070] 본 발명에서 사용하기에 적합한 에폭시 수지의 한 부류는 이가 페놀의 글리시딜 에테르를 포함한 다가 페놀의 글리시딜 에테르를 포함한다. 예시적인 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 비스-(4-하이드록시-3,5-디플루오로페닐)-메탄, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-에탄, 2,2-비스-(4-하이드록시-3-메틸페닐)-프로판, 2,2-비스-(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐) 프로판, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A로서 상업적으로 공지됨), 비스-(4-하이드록시페닐)-메탄(비스페놀-F로서 상업적으로 공지되어 있으며, 및 이는 다양한 양의 2-하이드록시페닐 이성질체를 함유할 수 있음) 등 또는 이들의 어떠한 조합의 글리시딜 에테르를 포함한다. 하기 구조의 어드밴스드(advanced) 이가 페놀이 또한 본 발명에서 유용하다:



[0071] 상기 식에서, m은 정수이고, R은 이가 페놀, 예컨대, 상기 열거된 이가 페놀의 이가 탄화수소 라디칼이다. 이러한 화학식에 따른 물질은 이가 페놀과 에피클로로하이드린의 혼합물을 중합시키거나, 이가 페놀의 디글리시딜 에테르와 이가 페놀의 혼합물을 어드밴싱(advancing)함으로써 제조될 수 있다. 어떠한 주어진 분자에서 m의 값이 정수인 반면, 물질은 반드시 정수는 아닌 m의 평균 값이 특징일 수 있는 변함없는 혼합물이다. 0 내지 약 7의 m의 평균 값을 지니는 폴리머 물질이 본 발명의 한 양태에서 사용될 수 있다. 다른 구체예에서, 에폭시 성분은 2,2'-메틸렌 디아닐린, m-자일렌 디아닐린, 하이드란토인 및 이소시아네이트 중 하나 이상으로부터의 폴리글리시딜 아민일 수 있다.

[0073] 에폭시 성분은 하나 이상의 지환족 (지환식) 에폭사이드일 수 있다. 적합한 지환족 에폭사이드의 예는 디카복실산의 지환족 에스테르의 디에폭사이드, 예컨대, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)옥살레이트, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트, 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸)아디페이트, 비닐사이클로헥센 디에폭사이드s; 리모넨 디에폭사이드; 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)피멜레이트; 디사이클로펜타디엔 디에폭사이드; 및 다른 적합한 지환족 에폭사이드를 포함한다. 디카복실산의 지환족 에스테르의 다른 적합한 디에폭사이드가, 예를 들어, 본원에서 그 전체내용이 참조로 포함되는 특허공보 WO 2009/089145 A1에 기재되어 있다.

[0074] 다른 지환족 에폭사이드는 3,3-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카복실레이트, 예컨대, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카복실레이트; 3,3-에폭시-1-메틸사이클로헥실-메틸-3,4-에폭시-1-메틸사이클로헥산 카복실레이트; 6-메틸-3,4-에폭시사이클로헥실메틸-6-메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카복실레이트; 3,4-에폭시-2-메틸사이클로헥실-메틸-3,4-에폭시-3-메틸사이클로헥산 카복실레이트를 포함한다. 다른 적합한 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카복실레이트는 본원에서 그 전체내용이 참조로 포함되는 미국특허 제2,890,194호에 기재되어 있다. 다른 구체예에서, 에폭시 성분은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라하이드로푸란 또는 이들의 조합물로부터의 폴리올 폴리글리시딜 에테르를 포함할 수 있다.

[0075] 또 다른 양태에서, 노볼락 수지의 글리시딜 에테르인 에폭시 노볼락 수지가 본 발명에 따른 다작용성 에폭시 수지로서 사용될 수 있다. 또 다른 양태에서, 하나 이상의 다작용성 에폭시 수지는 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르(diglycidyl ether of bisphenol-A: DGEBA), 어드밴스드 또는 더 높은 분자량의 DGEBA, 비스페놀-F의 디글리시딜 에테르, 에폭시 노볼락 수지 또는 이들의 어떠한 조합물이다. 더 높은 분자량의 DGEBA 또는 DGEBA의 유도체는 어드밴스먼트 공정(advancement process)에 의해서 제조되는 반면에, 과량의 DGEBA가 비스페놀-A와 반응하여 에폭시 말단 제품을 생성시킨다. 그러한 제품에 대한 에폭시 당량(epoxy equivalent weights: EEW)은 약 450 내지 3000 또는 그 초과 범위이다. 이들 제품은 실온에서 고체이기 때문에, 이들은 종종 고형의 에폭시 수

지로서 일컬어진다.

- [0076] DGEBA 또는 어드밴스드 DGEBA 수지는 종종 이들의 낮은 비용 및 일반적으로 높은 성능 성질의 조합으로 인해서 구조적 포플레이션에 사용된다. 약 174 내지 약 250, 더욱 일반적으로는 약 185 내지 약 195 범위의 EEW를 지니는 시판 등급의 DGEBA가 용이하게 이용 가능하다. 이들 저분자량에서, 에폭시 수지는 액체이고, 종종 액체 에폭시 수지로서 일컬어진다. 당업자라면, 대부분의 등급의 액체 에폭시 수지가 약간 중합체성이며, 그 이유는 순수한 DGEBA가 174의 EEW를 지니기 때문임을 이해한다. 어드밴스먼트 공정에 의해서 또한 일반적으로 제조된 250 내지 450의 EEW를 지닌 수지는 반-고체 에폭시 수지로서 일컬어지는데, 그 이유는 이들이 실온에서 고체 및 액체의 혼합물이기 때문이다. 일반적으로, 약 160 내지 약 750의 고형물을 기반으로 하는 EEW를 지닌 다작용성 수지가 본 발명에서 유용하다. 또 다른 양태에서, 다작용성 에폭시 수지는 약 170 내지 약 250 범위의 EEW를 지닌다.
- [0077] 최종 사용 적용에 따라서, 에폭시 성분을 개질시킴으로써 본 발명의 조성물의 점도를 감소시키는 것이 유익할 수 있다. 하나 이상의 다작용성 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 성분은 추가로 일작용성 에폭사이드를 포함한다. 모노에폭사이드의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 스티렌 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드 및 페놀, 크레졸, 3차-부틸페놀, 다른 알킬 페놀, 부탄올, 2-헥사놀, 및 C₄ 내지 C₁₄ 알코올 등, 또는 이들의 조합물의 글리시딜 에테르를 포함한다. 다작용성 에폭시 수지는 또한 물, 유기 용매, 또는 이들의 혼합물인 희석제과의 용액 또는 에멀전으로 존재할 수 있다.
- [0078] 특정의 구체예에 따르면, 컴포지트를 위한 에폭시 시스템 포플레이션은 첨가제, 예컨대, 이로 제한되는 것은 아니지만, 비-반응성 가소제(들), 충전제(들), 가공 보조제(들), 안정화제, 공기 방출제(air release agent), 점도 개질제(들), UV 흡수제, 방염제, 및/또는 충격 개질제(impact modifier)를 포함할 수 있다. 그러한 첨가제의 양은 에폭시 포플레이션의 약 0.1 내지 약 30 중량%, 전형적으로는 약 2 내지 약 5 중량% 범위일 수 있다.
- [0079] 나노물질이 일반적으로는 이차 보강제로서 사용되어 매트릭스 수지의 열적, 기계적 및 화학적 성질을 향상시킨다. 본 발명에서 사용되는 나노물질은 나노물질의 각각의 입자 또는 서브 성분이 적어도 한 치수에서 100 나노미터 또는 그 미만을 가지는 물질을 포함한다. 나노물질은, 이로 한정되는 것은 아니지만, 다중-벽 탄소 또는 봉소 니트라이드 나노튜브, 단일-벽 탄소, 탄소 또는 봉소 니트라이드 나노입자, 탄소 또는 봉소 니트라이드 나노섬유, 탄소 또는 봉소 니트라이드 나노로프(nanorope), 탄소 또는 봉소 니트라이드 나노리본, 나노클레이(nanoclay); 세관을 포함하는 나노클레이; 층상 무기 클레이 물질; 탈크; 카본 블랙; 셀룰로오스 섬유; 실리카; 및 알루미늄을 포함한다. 나노물질의 양은 약 0.1 중량% 내지 99 중량% - 약 0.1 내지 5 중량% 범위일 수 있다.
- [0080] 본 발명의 한 구체예는 에폭시 컴포지트를 포함한다. 에폭시 컴포지트를 형성시키기 위해서 에폭시 수지 조성물은 보강 섬유를 포함한다. 본 발명의 섬유 컴포지트를 위한 보강 섬유는 물질의 섬유 보강에 사용되는 통상의 섬유를 포함한다. 적합한 보강 섬유는 유기 또는 무기 섬유, 천연 섬유 또는 합성 섬유를 포함하고, 직포 또는 비-크림프 직물, 부직포 웹 또는 매트 형태에 존재할 수 있고, 또한 파이버 스탠드(fiber stand)(조방사), 또는 연속 또는 불연속 섬유로 형성된 스테이플 섬유, 예컨대, 유리섬유, E 유리섬유, S 유리섬유, S-2 GLASS[®], 섬유 또는 C 섬유, 섬유 실리콘 카바이드 또는 티탄 섬유를 함유한 디실리콘 카바이드, 탄소/그래파이트 섬유, 봉소 섬유, 석영, 알루미늄 옥사이드, 탄소 나노튜브, 나노 복합 섬유(nano composite fiber), 폴리아라미드 섬유, 예컨대, 상품명 KEVLAR[®]로 시판되는 것들, 폴리(p-페닐렌 벤조비스옥사졸) 섬유, 예컨대, 상품명 ZYLON[®]하에 시판되는 것들, 초고분자량 폴리에틸렌 섬유, 예컨대, 상품명 SPECTRA[®]하에 시판되는 것들, 고밀도 및 저밀도 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 나일론-섬유, 셀룰로오스 섬유, 천연 섬유, 생분해성 섬유 및 이들의 조합물의 형태로 존재할 수 있다. 다른 적합한 섬유는 실리콘 카바이드 섬유, 예컨대, Nippon Carbon Company로부터의 NICALON[™]; 및 티탄을 함유하는 실리콘 카바이드 섬유, 예컨대, Ube America, Inc.로부터의 TYRRANO[™]을 포함한다. S-2 GLASS[®]는 AGY Holding Corp.의 등록상표이다. KEVLAR[®]는 E. I. du Pont de Nemours and Company의 등록상표이다. ZYLON[®]는 Toyo Boseki Kabushiki Kaisha, Ta Toyobo Co., Ltd.의 등록상표이다. SPECTRA[®]는 Honeywell International Inc.의 등록상표이다.
- [0081] 이들 섬유(직포 또는 부-직포)는 표준 함침 방법, 특히, 필라멘트 와인딩, 인발압출, 시트 모울딩 컴파운드(sheet molding compound), 벌크 모울딩 컴파운드 오토클레이브 모울딩(bulk molding compound autoclave molding), 수지 주입, 진공 보조된 수지 전달 모울딩, 핸드 레이-업, 수지 함침, 프리프레그, 압축성형, 브러싱

(brushing), 스프레이(spraying), 또는 딥핑(dipping), 캐스팅(casting), 사출 성형 또는 이들의 조합에 의해서 용매 또는 용매 비함유 에폭시 수지 혼합물로 코팅될 수 있다.

[0082] 경화 성분과 에폭시 성분을 혼합하여 에폭시 수지 조성물을 형성시키는 것은 2 성분 에폭시 조성물에 대한 본 기술 분야에 공지된 어떠한 적절한 수단에 의해서 어떠한 순서로 이루어질 수 있다. 그러한 혼합은, 이로 한정되는 것은 아니지만, 자기 교반기에 의한 혼합, 고전단 혼합, 수작업 혼합, 기계적인 혼합 또는 다른 적합한 혼합 방법을 포함한 혼합을 위한 어떠한 공지된 방법에 따라서 수행될 수 있다. 경화 성분의 혼합물은 바람직하게는 0°C 내지 150°C, 바람직하게는 30°C 내지 60°C 범위의 온도에서 수행된다.

[0083] 본원에서 기재되는 경화 가능한 에폭시 수지 조성물 및 경화된 생성물은 다른 적용 중에서도 접착제, 구조적 및 전기적 라미네이트, 코팅, 캐스팅, 항공우주 산업용의 구조적 구성요소 및 전자 산업용의 회로 기판 등으로서 유용할 수 있다. 본원에서 개시되는 경화 가능한 에폭시 수지 조성물은 또한 전기적 바니쉬, 봉지재, 반도체, 일반적인 모울딩 분말, 필라멘트 감긴 파이프, 저장 탱크, 펌프용 라이너, 및 부식 내성 코팅 및 다른 적합한 에폭시 함유 제품에 사용될 수 있다.

[0084] **실시예**

[0085] **실시예 1**

[0086] 경화 성분 조성물을 제 1 경화제(지환족 디아민) 및 용매화된 고흥의 제 2 경화제(이미다졸)과 포물레이팅하여 본 발명에 따라서 사용되는 액체 경화 성분을 생성시켰다. 상업적 이미다졸이 액체 또는 고체 형태로 시판되고 있다. 지환족 디아민에의 액체 이미다졸의 용해도는 본 발명의 목적에 충분하며, 이는 액체 이미다졸이 그러한 아민과 우수한 상용성을 지닐 것임을 의미한다. 고흥의 이미다졸, 예컨대, AMI-2를 표 1에 나타난 용매와 같은 일시적인 캐리어를 사용하여 용매화시켰다. 실시예 1에서, 4,4'-메틸렌비스사이클로헥산아민(PACM)을 제 1 경화제로서 사용하였고, 2-메틸 이미다졸(AMI-2)를 제 2 경화제로서 사용하였으며, 제 2 경화제는 에틸 알코올에 용매화되었다. 포물레이션 참조 1-0 및 참조 1-1은 비교예이며, 여기서, 포물레이션 참조 1-0은 제 2 경화제가 없는 경화제 포물레이션이고, 포물레이션 참조 1-1은 비-용매화된 고흥의 제 2 경화제에 의한 경화제 포물레이션이다. 모든 예에서, 경화제 포물레이션은 Ancarez[®] 4010 (EEW=187) 에폭시 수지로 평가되었다. 비-용매화된 고흥의 제 2 경화제의 사용은 포물레이션 참조 1-1에서와 같이, 결합이 있는 결과를 생성시키는 침전물이 있는 경화제 성분을 생성시켰다. 본 개시 발명에 따른 포물레이션 1-1, 1-2 및 1-3, 즉, 용매화된 고흥의 제 2 경화제의 사용은 더 빠른 반응을 나타내는 낮은 T_{최대}와 함께 T_g의 증가를 나타냈다. T_{최대} 및 T_g는 TA DSC Q200를 사용하여 그리고 ISO 11357에 따라서 측정되었다. 동적 DSC 스캔의 경우에, 샘플(5-15 mg)을 알루미늄 팬에 밀봉하고 실온으로부터 10°C/min의 속도로 260 내지 300°C까지 가열하였다. 전형적인 경화 특성(최대 온도 T_{최대})을 첫 번째 가열 곡선으로부터 측정할 반면, 두 번째 스캔은 유리전이온도(T_g)를 측정하기 위해서 수행하였다. 그외에, 결과는 제 2 경화제의 양이 중요함을 나타냈다. 1 부의 AMI-2를 함유하는 포물레이션 1-2는 바람직한 열적 성질, 즉, 최고의 T_g와 함께 최저의 T_{최대}를 제공한다.

| 포물레이션 | 참조 1-0 | 참조 1-1 | 1-1 | 1-2 | 1-3 |
|---|--------|--------|------|-----|-----|
| 제 1 경화제 | | | | | |
| PACM (g) | 100 | 99 | 99.5 | 99 | 98 |
| 제 2 경화제 | | | | | |
| 고형의 AMI-2 (g) | | 1 | | | |
| 용매화된 AMI-2 (g) ¹ | | | 0.5 | 1 | 2 |
| 경화 성분 조성물의 외관 | 투명 | 침전물 | 투명 | 투명 | 투명 |
| LER 와의 사용 수준 EEW=187 (phr) | 28 | - | 28 | 28 | 28 |
| DSC 첫 번째 스캔 T _{최대} (°C) | 110 | - | 109 | 110 | 108 |
| DSC 두 번째 스캔 T _g (°C) | 145 | - | 155 | 153 | 138 |
| DSC T _g (°C) 2 시간 경화 @ 80 °C + 3 시간 @ 150 °C | 144 | - | 154 | 154 | 146 |

[0087]

[0088]

표 1: 에폭시와 함께 경화되는 때의 PACM-기반 경화제 성분 및 성질; ¹ 에틸 알코올중에 용해된 고형의 제 2 경화제(40중량/부피)

[0089]

실시예 2

[0090]

실시예 1과 유사한 방법을 실시예 2에서 이용하였지만, IPDA를 제 1 경화제로서 사용하였고 에틸 알코올에 용매화된 2-메틸 이미다졸(AMI-2)을 제 2 경화제로서 사용하였다. 결과를 표 2에 보고하였다. 포물레이션 참조 2-0은 제 2 경화제가 없는 비교예이다. 본 개시 발명에 따른 포물레이션 2-1 및 2-2, 즉, 용매화된 고형의 제 2 경화제의 사용은 더 빠른 반응을 나타내는 낮은 T_{최대}와 함께 T_g의 증가를 나타냈다. 그외에, 결과는 제 2 경화제의 양이 중요함을 나타냈다. 1 부의 AMI-2를 함유하는 포물레이션 2-2는 바람직한 열적 성질, 즉, 높은 T_g와 함께 낮은 T_{최대}를 제공한다.

| 포물레이션 | 참조 2-0 | 2-1 | 2-2 |
|--|--------|------|-----|
| 제 1 경화제 | | | |
| IPDA (g) | 100 | 99.5 | 99 |
| 제 2 경화제 | | | |
| 용매화된 AMI-2 (g) ¹ | - | 0.5 | 1 |
| 경화 성분 조성물의 외관 | 투명 | 투명 | 투명 |
| LER 와의 사용 수준 EEW=187 (phr) | 23 | 23 | 23 |
| DSC 첫 번째 스캔 T _{최대} (°C) | 107 | 103 | 105 |
| DSC 두 번째 스캔 T _g (°C) | 152 | 115 | 147 |
| DSC T _g (°C) 2 시간 경화 @ 80 °C + 3 시간 @ 150 °C | 138 | 132 | 155 |

[0091]

[0092]

표 2: 에폭시와 함께 경화되는 때의 IPDA-기반 경화제 성분 및 성질; ¹ 에틸 알코올중에 용해된 고품의 제 2 경화제(40중량/부피)

[0093]

실시예 3

[0094]

실시예 3은 지방족 디아민 (Ancamine[®] 2655 경화제)와의 지환족 디아민(PACM)의 혼합물을 포함하는 상이한 부류의 경화제 화학을 이용하였다. 표 3에서, PACM 및 Ancamine 2655 경화제의 배합물을 제 1 경화제로서 사용하였고, 다양한 제 2 경화제와 혼합하였다. 고품의 이미다졸, 예컨대, AMI-2 및 2-PZ를 표 1에 나타낸 용매와 같은 일시적인 캐리어를 사용하여 용매화시켰다. 경화제 둘 모두를 표 1에 나타낸 양으로 혼합하였다. 고품의 제 2 경화제의 사용을 가능하게 하기 위해서, 이들을 별도로 에틸 알코올에 사전-용해시켰다. 포물레이션 참조 3-0 및 참조 3-1은 비교예이며, 포물레이션 참조 3-0은 제 2 경화제가 없는 경화제 포물레이션이고, 포물레이션 참조 3-1은 액체 제 2 경화제에 의한 경화제 포물레이션이다. 포물레이션 참조 3-1은 포물레이션 참조 3-0에 비해서 T_g의 증가를 나타냈는데, 이는 액체 제 2 경화제의 사용에 기인하였다. 본 개시 발명에 따른 포물레이션 3-1 및 3-2, 즉, 용매화된 고품의 제 2 경화제의 사용은 더 빠른 반응을 나타내는 낮은 T_{최대}와 함께 T_g의 증가를 나타냈다.

[0095]

이제, 도 1을 참조하면, 도 1은 참조 3-0 및 3-1의 동적 전환 곡선을 나타낸다. 동적 전환은 에폭시 수지가 경화되거나 가교되거나 굳어지는 정도를 측정한다. 온도의 함수로서 전환 백분율은 DSC 스캔의 첫 번째 가열 곡선을 사용하여 측정하였다. 전환은 경화 피크의 부분 면적을 전체 면적으로 나눔으로써 측정되었다.

| 포물레이션 | 참조 3-0 | 참조 3-1 | 3-1 | 3-2 |
|---|--------|--------|-----|-----|
| 제 1 경화제 | | | | |
| PACM (g) | 90 | 89 | 89 | 89 |
| Ancamine 2655 (g) | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 제 2 경화제 | | | | |
| AMI-1 (g) | - | 1 | - | - |
| 용매화된 AMI-2 (g) ¹ | - | - | 1 | - |
| 용매화된 2-PZ (g) ¹ | - | - | - | 1 |
| 경화 성분 조성물의 외관 | 투명 | 투명 | 투명 | 투명 |
| LER 와의 사용 수준 EEW=187 (phr) | 23 | 23 | 23 | 23 |
| DSC 첫 번째 스캔 T _{최대} (°C) | 112 | 112 | 107 | 106 |
| DSC 두 번째 스캔 T _g (°C) | 119 | 150 | 153 | 143 |
| DSC T _g (°C) 2 시간 경화 @ 80 °C 3 시간 @ 150 °C | - | 163 | 155 | 147 |

[0096]

[0097]

표 3: 에폭시와 함께 경화되는 때의 경화제 성분 및 성질; ¹ 에틸 알코올중에 용해된 고휘형의 제 2 경화제(40중량/부피)

[0098]

실시예 4

[0099]

실시예 3과 유사한 방법을 실시예 4에서 이용하였지만, PACM을 제 1 경화제로서 사용하였고 폴리에테르 디아민 (Jeffamine[®] D-230)에 사전-용해된 2-메틸 이미다졸(AMI-2)을 제 2 경화제로서 사용하였다. 결과를 표 4에 보고하였다. 포물레이션 참조 4-0은 제 2 경화제가 없는 경화제 포물레이션에 의한 비교예이다. 본 개시 발명에 따른 포물레이션 4-1, 4-2 및 4-3, 즉, 용매화된 고휘형의 제 2 경화제의 사용은 T_g의 증가를 나타냈다. 결과는 제 2 경화제의 양이 중요함을 나타냈다. 0.5 부의 AMI-2를 함유하는 포물레이션 4-1은 바람직한 열적 성질, 즉, 가장 높은 T_g를 제공한다.

| 포물레이션 | 참조 4-0 | 4-1 | 4-2 | 4-3 |
|---|--------|------|-----|-----|
| 제 1 경화제 | | | | |
| PACM (g) | 90 | 89.5 | 89 | 88 |
| 제 2 경화제 | | | | |
| Jeffamine D-230 (g) | 10 | 10 | 10 | 10 |
| AMI-2 (g) ¹ | - | 0.5 | 1 | 2 |
| 경화 성분 조성물의 외관 | 투명 | 투명 | 투명 | 투명 |
| LER 와의 사용 수분 EEW=187 (phr) | 29 | 29 | 29 | 29 |
| DSC 첫 번째 스캔 T _{최대} (°C) | 110 | 114 | 114 | 111 |
| DSC 두 번째 스캔 T _g (°C) | 147 | 149 | 139 | 123 |
| DSC T _g (°C) 2 시간 경화 @ 80 °C 3 시간 @ 150 °C | 147 | 150 | 149 | 144 |

[0100]

[0101] 표 4: 에폭시와 함께 경화되는 때의 경화제 성분 및 성질; ¹ Jeffamine D-230중에 사전-용해된 고품의 제 2 경화제

[0102] 실시예 5

[0103] 앞선 실시예에서 나타내고 있는 바와 같이, 높은 열적 성질은 수지 화학을 개질시키지 않고 경화 성분 조성을 조정함으로써 달성되어 또한 에폭시 수지의 취급성을 향상시킨다. 실시예 5는 하나의 경화제 화학, 즉, PACM을 포함하고, 표 5의 결과는 에폭시 수지 조성물에 첨가된 경화 성분 조성물의 양의 효과를 나타내고 있다. 포물레이션 참조 1-0는 제 2 경화제가 없는 경화제 포물레이션에 의한 비교예이다. 포물레이션 1-2는 정확한 화학양론으로 사용된 제 2 경화제에 의한 포물레이션이다. 포물레이션 5-1 및 5-2는 에폭시에 대한 아민의 화학양론하의 제 2 경화제에 의한 것이다. 표 5의 결과는 1 부의 AMI-2를 함유하는 포물레이션 4-1 및 26 phr의 사용 수준이 바람직한 열적 성질, 즉, 더 빠른 반응을 나타내는 낮은 T_{최대}와 함께 가장 높은 T_g를 제공함을 나타내고 있다.

| 포물레이션 | 참조 1-0 | 1-2 | 5-1 | 5-2 |
|--|--------|-----|-----|-----|
| 제 1 경화제 | | | | |
| PACM (g) | 100 | 99 | 99 | 99 |
| 제 2 경화제 | | | | |
| AMI-2 (g) ¹ | - | 1 | 1 | 1 |
| LER 와의 사용 수준 EEW = 187 (phr) | 28 | 28 | 26 | 24 |
| DSC 첫 번째 스캔 T _{최대} (°C) | 110 | 110 | 108 | 107 |
| DSC 두 번째 스캔 T _g (°C) | 145 | 153 | 158 | 154 |
| DSC T _g (°C) 2 시간 경화 @ 80 ° 3 시간 @ 150 °C | 144 | 155 | 153 | 149 |

[0104]

[0105]

표 5: 에폭시와 함께 경화되는 때의 경화제 성분 및 성질; ¹ 에틸 알코올중에 용해된 고품의 제 2 경화제(40중량/부피)

[0106]

실시예 6

[0107]

실시예 4와 유사한 방법을 실시예 6에서 이용하였지만, PACM을 제 1 경화제로서 사용하였고 벤질 알코올에 사전-용해된 2-메틸 이미다졸(AMI-2)을 제 2 경화제로서 사용하였다. 결과를 표 6에 보고하였다. 포물레이션 참조 6-0은 제 2 경화제가 없는 경화제 포물레이션에 의한 비교예이다. 본 개시 발명에 따른 포물레이션 6-1, 6-2 및 6-3, 즉, 용매화된 고품의 제 2 경화제의 사용은 T_g의 증가를 나타냈다. 결과는 제 2 경화제의 양이 바람직한 열적 성질을 달성되도록 조정될 수 있음을 나타냈다. 1 부의 AMI-2를 함유하는 포물레이션 6-2는 바람직한 열적 성질, 즉, 가장 높은 T_g를 제공한다.

| 포물레이션 | 참조 6-0 | 6-1 | 6-2 | 6-3 |
|--|--------|-------|------|-----|
| 제 1 경화제 | | | | |
| PACM (g) | 50 | 49.75 | 49.5 | 49 |
| 제 2 경화제 | | | | |
| 벤질 알코올 (g) | 50 | 49.75 | 49.5 | 49 |
| AMI-2 (g) ¹ | - | 0.5 | 1 | 2 |
| 경화 성분 조성물의 외관 | 투명 | 투명 | 투명 | 투명 |
| LER과의 사용 수준 EEW=187 (phr) | 56 | 56 | 56 | 56 |
| DSC 첫 번째 스캔 T _{최대} (°C) | 97 | 97 | 98 | 97 |
| DSC T _g (°C) 주위 온도에서 경화됨 | 46 | 46 | 48 | 46 |
| DSC T _g (°C) 2 시간 경화 @ 80 °C | 44 | 49 | 50 | 49 |

[0108]

[0109]

[0110]

표 6: 에폭시와 함께 경화되는 때의 경화제 성분 및 성질; ¹ 벤질 알코올중에 용해된 고형의 제 2 경화제

본 발명이 바람직한 구체예를 참조로 하여 기재되고 있지만, 당업자라면, 다양한 변화가 이루어질 수 있으며 균등물이 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 그의 구성요소를 대체할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 본원에 개시된 구체예는 단독으로 또는 다른 구체예와 조합으로 사용될 수 있다. 또한 많은 변형이 본 발명의 교시사항의 필수 범위를 벗어나지 않으면서 그에 대한 특성의 상황 또는 재료를 구성시키도록 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 수행하기에 고려되는 최상의 방식으로 개시된 특성의 구체예로 한정되는 것이 아니며, 본 발명은 첨부된 특허청구범위의 범위내에 있는 모든 구체예를 포함할 것으로 의도된다.

도면

도면1

