



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2014-0103902

(43) 공개일자

2014년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 59/40 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2014-7009585

(22) 출원일자(국제)

2012년11월14일

심사청구일자

없음

(85) 번역문제출일자

2014년04월10일

(86) 국제출원번호

PCT/EP2012/072593

(87) 국제공개번호

WO 2013/072356

국제공개일자

2013년05월23일

(30) 우선권주장

10 2011 118 760.3 2011년11월15일 독일(DE)

(71) 출원인

알즈캠 아게

독일 트로스트버그 83308 닥터-알버트-프랑크-쉬트라쎌 32

(72) 발명자

아이히호른 토르슈텐

독일 83278 트라운슈타인 헤르초그-빌헬름-쉬트라쎌 9

빈클러 클라우디아

독일 83352 알텐마르크트 피하우젠 1

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭

N,N' -(디메틸)-우론의 용도 및 에폭시 수지 조성물의 경화 방법

(57) 요약

본 발명은 제어된 방법으로 에폭시 수지 조성물을 경화시키기 위한 비스- 또는 다관능성 N,N' -(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물의 경화제로서의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

에브너 마르틴

독일 86438 키싱 토마즈-만-쉬트라쎄 12

크리머 한즈-페터

독일 84558 키르히바이다흐 비젠쉬트라쎄 3

특허청구의 범위

청구항 1

일반식 (I)의 비스- 또는 다관능성 N,N' -(디메틸)-우론(N,N' -(dimethyl)-urone) 또는 이들의 혼합물의, 에폭시 수지 조성물의 제어된 경화를 위한 경화제로서의 용도로서,



식 중

R = 선형 또는 분지형 지방족 라디칼, 또는

지환족 라디칼, 또는

비치환, 할로-치환 및/또는 알킬-치환된 방향족 라디칼, 및

n = 2 내지 20의 수

상기 에폭시 수지 조성물은 1종 이상의 경화성 에폭시 수지를 포함하고, 상기 에폭시 수지 조성물은 60℃ 내지 180℃의 온도에서의 경화 동안에, (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g의 상기 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름(maximum heat flow)을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 양으로 상기 일반식 (I)의 N,N' -(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함하는 용도.

청구항 2

경화제로서 1종 이상의 일반식 (I)의 비스- 또는 다관능성 N,N' -(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물에 의한, 에폭시 수지 조성물의 제어된 경화 방법으로서,



식 중

R = 선형 또는 분지형 지방족 라디칼, 또는

지환족 라디칼, 또는

비치환, 할로-치환 및/또는 알킬-치환된 방향족 라디칼, 및

n = 2 내지 20의 수

상기 에폭시 수지 조성물은 60℃ 내지 180℃의 온도에서의 경화 동안에, (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g의 상기 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 양으로 상기 일반식 (I)의 N,N' -(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에폭시 수지 조성물은 상기 일반식 (I)의 N,N' -(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 제외하고 추가적인 경화제, 보조 경화제(co-curing agent), 경화 촉진제 또는 기타 에폭시 수지의 경화용 촉매들을 포함하지 않고, 상기 에폭시 수지 조성물은 60℃ 내지 180℃의 온도에서의 경화 동안에, (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g의 상기 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 양으로 상기 일반식 (I)의 N,N' -(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 용도 또는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지 조성물은 4 mm 이상, 특히 10 mm 이상, 특히 가장 바람직하게는 20 mm 이상의 층 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 용도 또는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지로서 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A)의 글리시딜 폴리에테르, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A)의 브롬 치환된 유도체(테트라브로모비스페놀 A)의 글리시딜 폴리에테르, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-메탄(비스페놀 F)의 글리시딜 폴리에테르 및/또는 노볼락 수지의 글리시딜 폴리에테르에 기초한 에폭시 수지의 군에서 선택된 1종 이상의 에폭시 수지가 사용되는 것을 특징으로 하는 용도 또는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론으로서, 비스[4-(N,N-디메틸우레아)-시클로헥실]메탄(H12MDI-우론), 1,1'-헥사메틸렌비스[3,3-디메틸우레아](HDI-우론), N,N"-1,5-나프탈렌디일비스[N',N'-디메틸우레아](NDI-우론), 1,1'-m-자일렌렌비스(3,3-디메틸우레아)(MXDI-우론), N,N"-1,4-페닐렌비스[N',N'-디메틸우레아](PDI-우론), 4,4'-메틸렌디페닐렌 비스(디메틸우레아)(MDI-우론) 및/또는 1-(N,N-디메틸우레아)-3-(N,N-디메틸우레아메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥산(IPDI-우론)이 사용되는 것을 특징으로 하는 용도 또는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 2종 이상의 상이한 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론이 경화제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 용도 또는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지 조성물이(상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.01 내지 10 wt%의 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 용도 또는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지 조성물이 4 내지 1000 mm의 층 두께 또는 벽을 갖는, 몰딩(moulding), 특히 중공 물품을 제조하기 위해 사용되는 용도 또는 방법.

청구항 10

몰딩을 제조하기 위한 에폭시 수지 조성물로서,

a) 1종 이상의 경화성 에폭시 수지, 및

b) 일반식 (I)의 비스- 또는 다관능성 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물의 군에서 선택된 1종 이상의 에폭시 수지용 경화제



식 중

R = 선형 또는 분지형 지방족 라디칼, 또는

지환족 라디칼, 또는

비치환, 할로-치환 및/또는 알킬-치환된 방향족 라디칼, 및

n = 2 내지 20의 수

를 포함하고,

상기 에폭시 수지 조성물은 60℃ 내지 180℃의 온도에서의 경화 동안에, (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g의 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 양으로 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물의 군에서 선택된 경화제를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 에폭시 수지 조성물은 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물의 군에서 선택된 경화제 이외에 추가적인 경화제, 보조 경화제, 경화 촉진제 또는 기타 에폭시 수지의 경화용 촉매를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 경화성 에폭시 수지는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A)의 글리시딜 폴리에테르, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A)의 브롬 치환된 유도체(테트라브로모 비스페놀 A)의 글리시딜 폴리에테르, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-메탄(비스페놀 F)의 글리시딜 폴리에테르 및/또는 노볼락 수지의 글리시딜 폴리에테르에 기초한 에폭시 수지의 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지 조성물이 (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.01 내지 10 wt%의 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 14

보강 및/또는 운반 재료 및 제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 에폭시 수지 조성물을 포함하는 복합 재료.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 에폭시 수지 조성물의 제어된 경화를 위한 경화제로서의 비스- 또는 다관능성 N,N'-(디메틸)-우론의 용도, 에폭시 수지 조성물의 제어된 경화 방법, 및 몰딩(moulding)의 제조를 위한 비스- 또는 다관능성 N,N'-(디메틸)-우론을 포함하는 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 열경화성 에폭시 수지의 용도는 이들의 양호한 내화학성, 이들의 매우 양호한 열적 및 동력학적-기계적 물성 및 이들의 높은 전기 절연 용량 때문에 광범위하다. 또한, 에폭시 수지는 많은 기재에 대한 양호한 흡착력을 나타내고 이에 따라 섬유 복합체에 사용하기에 매우 적합하다. 섬유 복합체에 사용하는 경우, 상기 섬유의 양호한 젖음성, 즉, 상기 복합체를 제조하기 위해 선택된 수지 배합물의 낮은 점도 및 우수한 기계적 물성이 모두 선호된다.

[0003] 다양한 공정, 예를 들면 프리프레그(prepreg) 공정, 다양한 주입(infusion) 또는 사출 공정, 특히 RTM 공정(resin transfer moulding; 수지 이송 몰딩)이 섬유 복합체로부터 몰딩을 제조하기 위해 사용된다. 이러한 공정들 중에서, 특히 주입 또는 사출 공정이 지난 몇 년 동안 중요해졌다. 예를 들면, 주입 공정에서, 개방형 몰드 내에 위치한 건조 보강 재료, 예를 들면 섬유 매트, 부직포, 직포 또는 편성포(knitted fabrics)를 불투과성(impervious) 진공 필름으로 덮고, 진공을 인가한 이후에, 분배 채널(distributor channel)에 의해 수지 배합물로 함침시킨다. 이러한 공정은 복잡한 구조를 갖는 대형 요소를 단시간 내에 몰딩할 수 있다는 이점을 갖는다.

[0004] 에폭시 수지의 경화는 다양한 메커니즘에 의해 일어난다. 페놀 또는 무수물로의 경화 이외에, 경화는 종종 아민으로 수행된다. 이러한 물질은 주로 액체이고 에폭시 수지와 매우 잘 혼합될 수 있다. 이들의 높은 반응성과 그에 따른 매우 낮은 잠복성(latency) 때문에, 이러한 에폭시 수지 조성물은 2성분 형태로 제조된다. 이는 수지(A 성분) 및 경화제(B 성분)가 분리되어 저장되고 사용 직전까지 정확한 비율로 혼합되지 않음을 의미한다. 여기서 "잠복성의(latent)"란 개별 성분들의 혼합물이 규정된 저장 조건 하에서 안정적임을 의미한다. 또한, 이러한 2성분 수지 배합물은 상온 경화성 수지 배합물로 지칭되며, 이를 위해 사용되는 경화제는 주로 아민 또는 아미도아민의 군으로부터 선택된다.

[0005] 대조적으로, 단일 성분, 고온 경화성 에폭시 수지 배합물은 즉시 사용 가능한(ready for use) 형태로 미리 제조

된다. 즉, 에폭시 수지 및 경화제는 제조업자에 의해 혼합된다. 따라서, 현장에서 사용하는 동안 개별 성분들의 혼합 오차가 배제된다. 이의 전체 조건은 실온에서 에폭시 수지와 반응하지 않으나 (저장 가능) 에너지 유입에 따라 가열될 경우 쉽게 반응하는, 잠복성 경화제 시스템이다. 이러한 단일 성분 에폭시 수지 배합물에 특히 적당하고 또한 저렴한 경화제는, 예를 들면 디시안디아미드이다. 대기 조건하에서, 상응하는 수지/경화제의 혼합물은 12 개월까지 사용 가능하게 저장될 수 있다.

[0006] 우론(urone)은 에폭시 수지의 촉진 경화를 위한 경화 촉진제로서 오랜 기간 알려져 왔다. 따라서, 우론은 잠복성 경화제, 예를 들면 디시안디아미드와 함께 많은 응용 분야에 사용된다. 따라서, 경화 촉진제로서 매우 다양한 종류의 우론과 함께 잠복성 경화제로서의 디시안디아미드의 용도는 다수의 특허출원에 또한 기술된다. 이러한 문맥에서, 예를 들면 다음의 문헌 EP 603131 A1, EP 429395 A2, US 2,993,044 A, US 3,386,956 A, US 3,789,071, EP 2295483 A1, WO 2004/106402 A1, WO 2007/062853 A1에 대하여 인용이 이루어질 수 있다.

[0007] 불행하게도, 높은 잠복성의 디시안디아미드 또는 기타 높은 잠복성 경화제를 갖는 에폭시 수지 혼합물은, 이러한 에폭시 수지 혼합물이 매우 빠르고 높은 열 출력, 즉 많은 양의 에너지 방출과 함께 경화된다는 단점을 갖는다. 이러한 효과는 디시안디아미드 및 경화 촉진제 예를 들면, 우론이 에폭시 수지 혼합물의 경화를 위해 사용되는 경우, 더욱더 뚜렷하다. 이러한 사실은, 층 두께에 따라, 몰딩은 방출되는 에너지와 함께 내부 응력을 얻기 때문에, 몰딩의 건설 및 제조와 관련된 전문가에게 상당한 문제를 나타낸다. 이러한 내부 응력은 몰딩에서의 크랙(crack)을 초래하고, 그 결과 몰딩은 요구된 기계적 안정성을 달성하지 못한다. 열 출력이 층 두께에 의존하여 너무 높을 경우, 예외적인 경우에는 심지어 탄화가 관찰될 수 있고, 그 결과 상기 성형품은 완전히 사용할 수 없게 된다.

[0008] 예를 들면, 풍력 발전소에서 금속 또는 목재 성분의 대체물로서 복합체 성분의 용도가 점점 더 중요해지고 있다. 예를 들면, 풍력 발전소의 제조업자는 더 큰 회전날개(rotor blade)에 의해 구동되는, 더 큰 장치를 계획하고 있다. 이러한 회전날개의 제조시, 제조 공정에서 형성된 열은 상기 부품이 제조 공정 동안에 열적으로 손상되지 않도록 가능한 한 효율적이고 균일하게 소산되어야 한다. 이는 경화 시스템으로서 경화제로서 디시안디아미드 및 경화 촉진제로서 우론을 포함하는 에폭시 수지 조성물을 사용할 경우, 이러한 시스템은 매우 빠르게 반응하고 매우 짧은 시간 내에 다량의 열을 방출하기 때문에, 단지 불충분하게 보장될 수 있을 뿐이다. 낮은 온도에서 경화함으로써 반응 속도가 어느 정도까지 제어될 수 있지만, 불충분한 열 소산의 결과로서 열의 강화(build-up)가, 큰 층 두께의 에폭시 수지를 갖는 크고 고형인 부품, 예를 들면, 회전날개에서 매우 빠르게 관찰된다. 이로 인해 경화 반응은 제어되지 않은 방식으로 촉진된다. 결국, 이는 상기 부품에 열 손상을 초래한다.

[0009] 크고 고형인 구조 부품의 무응력 제조를 위해, 이들은 가능한 한 균일하게 그리고 또한 더 천천히 경화되어야 한다. 이는 촉진제로서 우론 및 경화제로서 디시안디아미드를 포함하는 종래의 경화 시스템으로 단지 제한된 범위까지 달성될 수 있는데, 그 이유는 열의 국소 강화 및 이에 따른 불균일한 경화는 불균일한 열 소산의 결과로서 일어날 수 있기 때문이다. 이러한 위험은 특히 불규칙한 부품의 경우에 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명의 기저를 이루는 목적은 특히 큰 층 두께의 에폭시 수지를 갖는 고형 부품을 위한 에폭시 수지 조성물의 제어된 경화 방법, 및 이를 위해 요구되는 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것이다. 이러한 방법에 의하면, 심지어 주어진 시간에 걸친 경화가 제조 대상 몰딩 또는 부품에서의 내부 응력의 발생 또는 기타 열 손상 없이 가능하다.

[0011] 이러한 목적은 본 발명의 제1항 및 제2항에 따른 방법 및 용도에 의해 달성된다.

과제의 해결 수단

[0012] 따라서, 제1 구현예에 따르면, 본 발명은 일반식 (I)의 비스- 또는 다관능성 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물의, 에폭시 수지 조성물의 제어된 경화를 위한 경화제로서의 용도로서,

[0013]
$$R-(NH-CO-N(CH_3)_2)_n$$
 식 (I)

[0014] 식 중

- [0015] R = 선형 또는 분지형 지방족 라디칼, 또는
- [0016] 지환족 라디칼, 또는
- [0017] 비치환, 할로-치환 및/또는 알킬-치환된 방향족 라디칼, 및
- [0018] $n = 2$ 내지 20의 수
- [0019] 상기 에폭시 수지 조성물은 1종 이상의 경화성 에폭시 수지를 포함하고, 상기 에폭시 수지 조성물은 60℃ 내지 180℃의 온도에서의 경화 동안에, (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g의 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름(maximum heat flow)을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 양으로 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함하는 용도를 제공한다. 바람직하게는, 상기 에폭시 수지 조성물은 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 제외하고 추가적인 경화제, 보조 경화제, 경화 촉진제 또는 기타 에폭시 수지의 경화용 촉매를 포함하지 않는다.
- [0020] 제2 구현예에 따르면, 본 발명은 또한 에폭시 수지 조성물의 제어된 경화 방법, 및 경화제로서 1종 이상의 일반식 (I)의 비스- 또는 다관능성 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물에 의한, 복합체의 제조 방법으로서,
- [0021] $R-(NH-CO-N(CH_3)_2)_n$ 식(I)
- [0022] 식 중
- [0023] R = 선형 또는 분지형 지방족 라디칼, 또는
- [0024] 지환족 라디칼, 또는
- [0025] 비치환, 할로-치환 및/또는 알킬-치환된 방향족 라디칼, 및
- [0026] $n = 2$ 내지 20의 수
- [0027] 상기 에폭시 수지 조성물은 1종 이상의 경화성 에폭시 수지를 포함하고, 상기 에폭시 수지 조성물은 60℃ 내지 180℃의 온도에서의 경화 동안에, (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g의 상기 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 양으로 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함하는 방법을 제공한다. 바람직하게는, 상기 에폭시 수지 조성물은 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 제외하고 임의의 추가적인 경화제, 보조 경화제(co-curing agent), 경화 촉진제 또는 기타 에폭시 수지의 경화용 촉매들을 포함하지 않는다.
- [0028] 대안적인 구현예에 따르면, 본 발명은 또한 일반식 (I)의 비스- 또는 다관능성 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물의, 에폭시 수지 조성물의 제어된 경화를 위한 경화제로서의 용도, 경화제로서 1종 이상의 일반식 (I)의 비스- 또는 다관능성 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물에 의한 에폭시 수지 조성물의 제어된 경화 방법, 및 경화제로서 1종 이상의 일반식 (I)의 비스- 또는 다관능성 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물에 의한 복합체의 제조 방법으로서,
- [0029] $R-(NH-CO-N(CH_3)_2)_n$ 식(I)
- [0030] 식 중
- [0031] R = 선형 또는 분지형 지방족 라디칼, 또는
- [0032] 지환족 라디칼, 또는
- [0033] 비치환, 할로-치환 및/또는 알킬-치환된 방향족 라디칼, 및
- [0034] $n = 2$ 내지 20의 수
- [0035] 상기 에폭시 수지 조성물은 1종 이상의 경화성 에폭시 수지를 포함하고, 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 제외하고 임의의 추가적인 경화제, 보조 경화제, 경화 촉진제 또는 기타 에폭시 수지의 경화용 촉매들을 포함하지 않는 용도 또는 방법을 제공한다. 바람직하게는, 상기 에폭시 수지 조성물은 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 양으로, 및 특히 바람직하게는 60℃ 내지 180℃의 온도에서의 경화 동안에, (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g의 상기 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 양으로 상기 일반식 (I)의

N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 놀랍게도, 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을, 특히 단독 경화제로서 사용하고, 의도적으로 0.05 내지 0.99 W/g의 최대 열 유량을 설정함으로써, 특히 에폭시 수지 조성물의 저응력 경화를 허용하는 방법을 제공하는 것이 최초로 가능하다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 이러한 우론을 사용하여 제조된 몰딩에서 크랙 또는 기타 열 손상은 발견되지 않는다. 경화는 주어진 시간에 걸쳐 특히 균일하게 일어나고, 그 결과로서 국소 과열 또는 열 강화는 관찰되지 않는다. 또한, 경화가 완전히 일어날 것이라고, 즉, 상기 에폭시 수지가 완전히 경화되도록 상기 에폭시 수지의 완전한 중합이 일어날 것이라고 예측할 수는 없었다. 따라서, 제조 대상 성형품에 관하여 높은 품질 규격을 보장하는 몰딩의 제조 방법을 제공하는 것이 또한 가능하다.
- [0037] 최대 열 흐름은 본 발명에 따라 열 흐름식 시차 열량계(DSC822e, Mettler Toledo)를 사용하여 특히 등온적으로 측정되고, 피크 극대값이 최대 열 흐름으로 결정된다. 관찰되는 시험 조건은 실시예에서 언급된다.
- [0038] 따라서, 고형 성분의 빠르지만 온화한 경화 방법으로서, 단독 경화제로서 사용되는 특정 우론의 선택에 의해 열 흐름이 경화 대상 성분에 맞춰진 방법을 제공하는 것이 또한 가능하다. 대조적으로, 불규칙한 성분이 가능한 한 균일하게 그리고 이에 따라 무응력으로 경화되는 것이 또한 가능하다. 대조적으로, 경화 속도가 최적화될 수 있어서 제조 공정은 가능한 한 빠르지만 성분에 대한 열 손상이 없이 일어난다.
- [0039] 따라서, 특정 일 구현예에 따르면, 본 발명은 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론의, 에폭시 수지 조성물의 제어된 경화를 위한 경화제로서의 용도, 또는 경화제로서 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론을 사용하는 에폭시 수지 조성물의 경화 방법으로서, 상기 에폭시 수지 조성물이 0.5 mm 이상, 특히 2 mm 이상, 특히 4 mm 이상, 특히 10 mm 이상, 특히 20 mm 이상, 특히 바람직하게는 50 mm 이상, 특히 가장 바람직하게는 100 mm 이상의 총 두께를 갖는 용도 또는 방법을 제공한다. 동시에 또는 이들과 독립적으로, 상기 총 두께는 1000 mm 이하, 특히 500 mm 이하일 수 있다.
- [0040] 배합물을 위한 적당한 우론의 선택은 원하는 경화 속도, 원하는 경화 온도 및/또는 가능한 한 균일하게 형성되는 반응열의 소산 가능성에 따라 이루어진다. 방향족 우론은 높은 반응성을 가지기 때문에, 발열 반응에서 형성되는 열량이 짧은 시간 단위내에 방출된다(높은 최대 열 흐름). 대조적으로, 지방족 우론은 상당히 낮은 반응성을 가지기 때문에, 형성되는 열량이 장시간에 걸쳐 방출된다(낮은 최대 열 흐름).
- [0041] 본 발명과 관련하여, 비스- 또는 다관능성 N,N'-(디메틸)-우론은 식(I)으로 표시되는 구조를 갖는 물질인 것으로 이해되어야 한다. 관능성은 단지 디메틸우레아 치환기 또는 라디칼의 수에 의해 결정된다. 또한, 이하에서 디메틸우레아 치환기 또는 라디칼은 식 $-(NH-CO-N(CH_3)_2)$ 에 따른 라디칼 또는 치환기인 것으로 이해되어야 한다.
- [0042] 바람직한 제1 구현예에서, 본 발명에 따라 식(I)의 N,N'-(디메틸)-우론이 사용되며, 식 중 R은 선형 또는 분지형 지방족 라디칼이다. 이러한 화합물은 낮은 반응성을 가지기 때문에, 형성되는 열량이 장시간에 걸쳐 방출된다(낮은 최대 열 흐름).
- [0043] 식(I)의 화합물에서 라디칼 R은 선형 또는 분지형 지방족 라디칼일 수 있다. 본 발명에 따르면, 선형 또는 분지형 지방족 라디칼은 20개 이하의 탄소 원자의 사슬 길이를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 특히 일반식 C_xH_{2x+2-n} 을 갖는 알킬 라디칼일 수 있으며, 식 중 $x = 1$ 내지 20, 바람직하게는 $x = 1$ 내지 10이고, n 은 2 내지 20의 정수로서 디메틸우레아 치환기의 수를 나타낸다. 더 바람직하게는, 알킬 또는 이러한 지방족 라디칼은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 데실을 나타내고, 여기서 이러한 알킬 라디칼들은 더 바람직하게는 비분지형이거나, 일분지형(branched once)이거나, 다분지형(branched several time)이거나 또는 알킬 치환된 것일 수 있다.
- [0044] 이러한 알킬 라디칼 그 자체가 C1-알킬 내지 C5-알킬로 일-치환 또는 다치환된 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 C1-알킬 내지 C5-알킬은 메틸, 에틸, n-프로필, 1-메틸에틸, n-부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸에틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필 또는 1-에틸프로필을 나타낼 수 있다.
- [0045] 또한 바람직하게는, 알킬 라디칼, 특히 메틸, 에틸, 프로필, 부틸은 그 자체가 치환, 특히 C3-시클로알킬 라디칼 내지 C15-시클로알킬 라디칼로 다치환될 수 있으며, 여기서 C3-시클로알킬 내지 C15-시클로알킬은 하기에 주

어진 의미를 갖는다.

[0046] 디메틸우레아 치환기들(디메틸우레아 치환기의 수, $n = 2$ 내지 20)은 알킬 또는 기본 구조의 치환기들 이외에 C1-알킬 내지 C5-알킬 치환기 또는 C1-시클로알킬 내지 C15-시클로알킬 치환기의 치환기들일 수 있다는 것이 여기서 강조되어야 한다.

[0047] 추가의 일 구현예에서, 바람직하게는 일반식 (I)의 N,N' -(디메틸)-우론이 사용되며, 여기서 R은 지환족 라디칼을 포함한다.

[0048] 또한, 식 (I)의 화합물에서 라디칼 R은 지환족 라디칼일 수 있다. 지환족 라디칼은 바람직하게는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 본 발명에 따르면, 지환족 라디칼은 특히 C3-시클로알킬 내지 C20-시클로알킬, 바람직하게는 C3-시클로알킬 내지 C15-시클로알킬을 나타낼 수 있다. R은 더 바람직하게는 3 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 시클로알킬 라디칼을 나타낼 수 있다. 특히, C3-시클로알킬 내지 C20-시클로알킬, 바람직하게는 C3-시클로알킬 내지 C15-시클로알킬은 일반식 C_xH_{2x-n} 을 갖는 시클로알킬 라디칼을 나타내며, 식 중 $x = 1$ 내지 20이고 n 은 2 내지 20의 정수로서 디메틸우레아 치환기의 수를 나타낸다. 또한 바람직하게는, C3-시클로알킬 내지 C15-시클로알킬은 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 또는 시클로헵틸을 나타낼 수 있으며, 여기서 이러한 시클로알킬 라디칼은 그 자체가 또한 바람직하게는 상기에 주어진 의미를 갖는 C1-알킬 내지 C5-알킬 라디칼로 일-치환 또는 다치환될 수 있다. 상기 디메틸우레아 치환기(디메틸우레아 치환기의 수, $n = 2$ 내지 20)는 시클로알킬 기본 구조의 치환기 이외에 C1-알킬 내지 C5-알킬 라디칼의 치환기일 수 있다는 것이 여기서 강조되어야 한다.

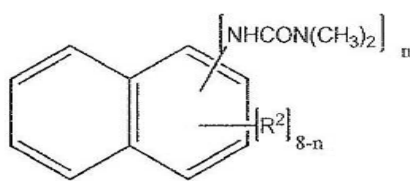
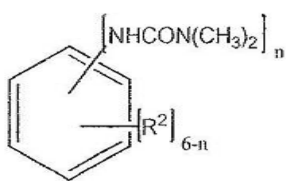
[0049] 본 발명의 추가적인 일 구현예에서, 바람직하게는 일반식 (I)의 N,N' -(디메틸)-우론이 사용되며, 여기서 R은 비치환, 할로-치환 및/또는 알킬-치환된 방향족 라디칼이다. 이러한 방향족 우론은 높은 반응성을 가지기 때문에, 형성되는 열량이 단시간에 걸쳐 방출된다 (높은 최대 열 흐름).

[0050] 또한, 식 (I)의 화합물에서 라디칼 R은 비치환, 할로-치환 및/또는 알킬-치환된 방향족 라디칼일 수 있다.

[0051] 할로젠은 특히 불소, 염소 또는 브롬을 나타낼 수 있다.

[0052] 본 발명에 따르면, 특히 1 내지 4개의 고리를 갖는, 비치환, 할로-치환 및/또는 알킬-치환된 방향족 라디칼이 사용될 수 있다. 일반식 (II) 또는 일반식 (III)에 따른 $n = 2$ 내지 4인 디메틸우레아 라디칼을 갖는 페닐 및 나프틸 라디칼이 특히 바람직하다.

[0053] 비치환, 할로-치환 및/또는 알킬-치환된 방향족 라디칼은 특히 일반식 (II) 또는 일반식 (III)의 라디칼일 수 있다.



[0054] 식 (III) 식 (II)

[0055] 식 중, 동시에 또는 독립적으로,

[0056] R^2 = 각각, 서로 독립적으로, H, 할로젠 및 알킬로부터 선택되고,

[0057] $n = 2, 3$ 또는 4이다.

[0058] 할로젠은 바람직하게는 불소, 염소 또는 브롬이다.

[0059] 알킬은 바람직하게는 C1-알킬 내지 C5-알킬이다.

[0060] 본 발명에 따르면, n 은 2 내지 20의 수를 나타낼 수 있고, 즉 2 내지 20개의 디메틸우레아 라디칼을 갖는 화합물이 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 바람직하게는 n 은 2 내지 10의 정수이고 더 바람직하게는 n 은 2 내지 8의 정수이며, 더더욱 바람직하게는 n 은 2 또는 3이다. 따라서, 특히 2, 3 또는 20개 이하의 디메틸우레아 라디칼을 갖는, 일반식 (I)의 N,N' -(디메틸)-디우론, N,N' -(디메틸)-트리우론 또는 N,N' -(디메틸)-올리고우론, 또는 이들의 혼합물이 본 발명에 따라 사용될 수 있다. $n=2$ 인 N,N' -(디메틸)-디우론 및 $n=3$ 인 N,N' -(디메

틸)-트리우론이 특히 바람직하다. 게다가, $n=4$ 내지 20인 올리고우론이 또한 바람직하며, 여기서 n 은 4 내지 20의 수일 수 있다. 기본 구조의 선택은 덜 중요하다는 것이 강조되어야 한다.

- [0061] 특히 가장 바람직하게는 비스[4-(N,N-디메틸우레아)-시클로헥실]메탄(H12MDI-우론), 1,1'-헥사메틸렌비스[3,3-디메틸우레아](HDI-우론), N,N"-1,5-나프탈렌디일비스[N',N'-디메틸우레아](NDI-우론), 1,1'-m-자일릴렌비스(3,3-디메틸우레아)(MXDI-우론), N,N"-1,4-페닐렌비스[N',N'-디메틸우레아](PDI-우론), 4,4'-메틸렌디페닐렌비스(디메틸우레아)(MDI-우론), 1-(N,N-디메틸우레아)-3-(N,N-디메틸우레아메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥산(IPDI-우론) 및/또는 이들의 혼합물의 군에서 선택된 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론이 본 발명에 따라 사용될 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따르면 2종 이상의 상이한 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론이 경화제로서 사용되는 것이 더 바람직하다.
- [0063] 특히 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론이 에폭시 수지 조성물에서 단독 경화제로서 사용될 수 있다는 것이 본 발명에 따라 밝혀졌다. 따라서, 이러한 에폭시 수지 조성물은 추가적인 경화제, 보조 경화제, 경화 촉진제 및/또는 에폭시 수지의 경화용 촉매들을 결여할 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따르면, 상기 에폭시 수지 조성물은 이러한 화합물을 결여할 수 있고, 즉 특히 상기 에폭시 수지 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 wt% 이하, 더더욱 바람직하게는 0.1 wt% 이하, 더더욱 바람직하게는 0.001 wt% 이하 그리고 더더욱 바람직하게는 0 wt%를 포함할 수 있다.
- [0065] 바람직한 일 구현예에서, 상기 에폭시 수지 조성물은 전체적으로 상기 일반식 (I)의 알킬 또는 디알킬 세미카르바존을 제외하고는 추가적인 경화제 및/또는 보조 경화제를 포함하지 않는다. 특히, 상기 에폭시 수지 조성물은 추가적인 경화제 및/또는 보조 경화제를 결여한다. 종래의 경화제 및/또는 경화 보조제는 예를 들면, 지방족, 지환족 및 방향족 아민, 폴리아민, 아미도아민, 폴리아미드, 케타민, 머캅탄, 이소시아네이트, 무수물, 카르복실산, 폴리페놀, 아미노 수지 및 페놀성 수지 및 디시안디아미드이다.
- [0066] 추가적인 경화제 및/또는 경화 보조제를 결여한다는 것은 특히 상기 시스템이 전체적으로 상기 총 에폭시 수지 조성물을 기준으로, 1 wt% 미만, 특히 0.1 wt% 미만, 더더욱 바람직하게는 0.01 wt% 미만, 특히 바람직하게는 0 wt%의 경화제 및/또는 경화 보조제로 간주될 수 있는 추가적인 화합물의 총 함량을 갖는다는 것을 의미한다.
- [0067] 추가적인 일 구현예에서, 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물은 경화 촉진제 및/또는 에폭시 수지의 경화용 촉매를 결여한다. 종래의 경화 촉진제 및/또는 에폭시 수지의 경화용 촉매는, 예를 들면, 3급 아민, 이미다졸, 우론, 보론 트리플루오라이드에 기초한 화합물, 티타네이트 화합물이다.
- [0068] 추가적인 경화 촉진제 및/또는 에폭시 수지의 경화용 촉매들을 결여한다는 것은 특히 상기 시스템이 전체적으로 상기 총 에폭시 수지 조성물을 기준으로, 1 wt% 미만, 특히 0.1 wt% 미만, 더더욱 바람직하게는 0.01 wt% 미만, 특히 바람직하게는 0 wt%의 경화 촉진제 및/또는 에폭시 수지의 경화용 촉매로 간주될 수 있는 추가적인 화합물의 총 함량을 갖는다는 것을 의미한다.
- [0069] 가장 바람직한 구현예에서, 상기 에폭시 수지 조성물은 일반식 (I)의 알킬 또는 디알킬 세미카르바존을 제외하고는 추가적인 경화제, 보조 경화제, 경화 촉진제 또는 기타 에폭시 수지의 경화용 촉매를 결여한다.
- [0070] 본 발명의 추가적인 발전 형태에서, 본 발명은 또한 a) 1종 이상의 경화성 에폭시 수지 및 b) 일반식 (I)의 비스- 또는 다관능성 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물의 군에서 선택된 1종 이상의 에폭시 수지용 경화제를 포함하는 물당의 제조를 위한 에폭시 수지 조성물을 제공한다.
- [0071] $R-(NH-CO-N(CH_3)_2)_n$ 식 (I)
- [0072] 식 중
- [0073] R = 선형 또는 분지형 지방족 라디칼, 또는
- [0074] 선형 또는 분지형 지환족 라디칼, 또는
- [0075] 비치환, 할로-치환 및/또는 알킬-치환된 방향족 라디칼, 및
- [0076] $n = 2$ 내지 20의 수이다.
- [0077] 바람직하게는, 상기 에폭시 수지 조성물은 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물의 군에

서 선택된 경화제를 제외하고는 추가적인 경화제, 보조 경화제, 경화 촉진제 또는 기타 에폭시 수지의 경화용 촉매를 포함하지 않는다. 또한 바람직하게는, 상기 에폭시 수지 조성물은 60℃ 내지 180℃의 온도에서의 상기 에폭시 수지 조성물의 경화 동안에, (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g의 상기 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 양으로 상기 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물의 군에서 선택된 경화제를 포함한다.

[0078] 본 발명은 상기 경화성 에폭시 수지에 관하여 어떠한 제한도 받지 않는다. 특히 통상적으로 1개 초과 1,2-에폭시드기(옥시란, oxirane)를 포함하며, 포화되거나, 불포화되거나, 지방족이거나, 지환족이거나, 방향족이거나, 또는 헤테로사이클릭일 수 있는, 모든 상업적으로 입수가 가능한 제품이 적당하다. 상기 에폭시 수지는 치환기, 예를 들면, 할로젠, 인기(phosphorus group) 및 히드록실기를 추가적으로 포함할 수 있다. 2,2-비스(4-히드록시페닐)-프로판(비스페놀 A) 및 그의 브롬 치환된 유도체(테트라브로모 비스페놀 A)의 글리시딜 폴리에테르, 2,2-비스(4-히드록시페닐)메탄(비스페놀 F)의 글리시딜 폴리에테르, 및 노볼락의 글리시딜 폴리에테르에 기초한 에폭시 수지 이외에 아닐린 또는 치환된 아닐린, 예를 들면, p-아미노페놀 또는 4,4'-디아미노디페닐메탄에 기초한 에폭시 수지가, 본 발명에 따라 상기 경화제를 사용하여 특히 잘 경화될 수 있다.

[0079] 따라서, 바람직한 에폭시 수지 조성물은 경화성 에폭시 수지로서 특히 2,2-비스(4-히드록시페닐)-프로판(비스페놀 A)의 글리시딜 폴리에테르, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-프로판(비스페놀 A)의 브롬 치환된 유도체(테트라브로모 비스페놀 A)의 글리시딜 폴리에테르, 2,2-비스(4-히드록시페닐)메탄(비스페놀 F)의 글리시딜 폴리에테르, 및 /또는 노볼락 수지의 글리시딜 폴리에테르에 기초한 에폭시 수지의 군에서 선택된 1종 이상의 에폭시 수지를 포함한다.

[0080] 본 발명에 따른 상기 경화제의 사용량은 더 바람직하게는 수지 100부당 식 (I)에 따른 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물 0.01 내지 15부, 바람직하게는 0.1 내지 15부, 바람직하게는 1 내지 15부 그리고 특히 가장 바람직하게는 2 내지 15부로 조절될 수 있다. 또한, 사용량은 수지 100부당, 식 (I)의에 따른 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물 1 내지 12부, 특히 2 내지 12부, 더 바람직하게는 3 내지 12부, 특히 바람직하게는 4 내지 12부, 그리고 특히 가장 바람직하게는 5 내지 12부인 것이 바람직하다.

[0081] 본 발명에 따른 복수의 경화제의 조합이, 특히 본 명세서에 표시된 비율로, 또한 본 발명에 포함된다.

[0082] 본 발명에 따르면 이러한 양으로 60℃ 내지 180℃의 온도에서, (에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g의 상기 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 것이 가능하다.

[0083] 따라서, 본 발명에 따르면, 에폭시 수지 조성물은 바람직하게는 (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.01 내지 10 wt%의 식 (I)에 따른 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 0.01 wt% 이상, 특히 0.1 wt% 이상, 특히 바람직하게는 1.0 wt% 이상, 그리고 동시에 10 wt% 이하, 특히 8 wt% 이하, 그리고 가장 특히 7 wt% 이하의 식 (I)에 따른 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함하는 에폭시 수지 조성물이 특히 바람직하다.

[0084] 또한, 본 명세서에 기술된 바람직한 에폭시 수지 조성물 또는 방법 또는 용도에 따르면, 상기 에폭시 수지 조성물이 60℃ 내지 180℃, 특히 60℃ 내지 160℃ 그리고 특히 가장 바람직하게는 60℃ 내지 150℃의 온도에서의 경화 동안에, (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g의 상기 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 양으로 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함하도록 본 발명에 따라 특히 규정된다. 그러나, 상기 에폭시 수지 조성물이 80℃ 내지 160℃, 특히 90℃ 내지 160℃ 그리고 특히 가장 바람직하게는 100℃ 내지 160℃의 온도에서의 경화 동안에, (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g의 상기 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 하는 양으로 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물을 포함하도록 또한 규정될 수 있다.

[0085] 동시에 또는 이들과 독립적으로, 일반식 (I)의 N,N'-(디메틸)-우론 또는 이들의 혼합물의 양은 (상기 에폭시 수지 조성물의 질량을 기준으로) 0.05 내지 0.99 W/g, 특히 0.05 내지 0.80 W/g, 특히 바람직하게는 0.05 내지 0.70 W/g 그리고 특히 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.60 W/g의 상기 에폭시 수지 조성물에서의 최대 열 흐름을 발생시켜, 상기 에폭시 수지 조성물이 완전히 경화되도록 규정될 수 있다.

[0086] 본 발명에 따르면, 상기 에폭시 수지 조성물은 완전히 경화된다. 이는 특히 상기 에폭시 수지 조성물이 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 더 바람직하게는 95% 이상, 더더욱 바람직하게는 98% 이상, 특히 99% 이상 그리고

가장 바람직하게는 100%의 범위까지 경화된다는 것을 의미한다. 따라서, 상기 경화된 에폭시 수지 조성물에서 에폭시기는 특히 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 더 바람직하게는 95% 이상, 더더욱 바람직하게는 98% 이상, 특히 99% 이상 그리고 가장 바람직하게는 100%의 범위까지 반응하였다.

[0087] 상기 경화된 에폭시 수지 조성물에서 미반응 에폭시기의 비율은 특히 20% 미만, 바람직하게는 10% 미만, 더 바람직하게는 5% 미만, 더더욱 바람직하게는 2% 미만, 특히 1% 미만 그리고 가장 바람직하게는 0%이다.

[0088] 본 발명에 따른 배합물의 경화 프로파일은 에폭시 수지의 경화에 대하여 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 알려진 바와 같이, 추가적인 상업적으로 입수 가능한 첨가제를 첨가함으로써 변화될 수 있다. 미경화된 에폭시 수지 조성물의 가공성을 향상시키거나 또는 열경화성 생성물의 열 기계적 특성을 요구사항 프로파일에 맞추기 위한 첨가제는, 예를 들면 반응성 희석제, 충전제, 유동성 첨가제(rheology additive), 예를 들면, 요변성 부여제(thixotropic agent) 또는 분산제, 소포제, 착색제, 안료, 충격 보강제(impact modifier), 충격 향상제(impact improver) 또는 방염제(fireproofing additive)를 포함한다.

[0089] 본 발명에 따른 경화제를 포함하는 에폭시 수지 배합물은 수동식 및 기계식 가공 방법 모두에 적절하고 특히, 그 중에서도 G.W.Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe, 2006, 2nd edition, Carl Hanser Verlag, Munich, Chapter 5, page 148ff, and M. Reyne, Composite Solutions, 2006, JEC Publications, Chapter 5, page 51ff 의 논문에 기재된 바와 같은, 함침된 보강 섬유 및 복합체의 제조에 특히 적합하다. 프리프레그 공정에서의 용도를 제외하고는, 주입 및 사출 공정에서의 취급이 특히 바람직한 가공의 형태이다. 에폭시 수지에서 본 발명에 따른 경화제의 일반적으로 매우 양호한 혼화성은 여기서 유리하다.

[0090] 따라서, 본 발명은 또한 몰딩, 특히 중공 물품의 제조에서의 상술한 유형의 에폭시 수지 조성물의 용도를 제공한다. 이러한 용도는 4 내지 1000 mm, 특히 10 mm 이상, 바람직하게는 50 mm 이상 그리고 더더욱 바람직하게는 100 mm 이상, 그리고 특히 500 mm 이하의 층 두께 또는 벽을 갖는 몰딩, 특히 중공 물품의 제조에 관한 것이다.

[0091] 본 발명에 따른 경화제의 유리한 응용 특성과 이들의 저렴한 제조 및, 이와 관련된 유리한 비용 편익 비율(cost-benefit ratio) 때문에, 이들은 몰딩, 복합체 또는 기타 고형 성분의 제조에 특히 적합하다. 따라서, 본 발명은 또한 보강 및/또는 운반 재료 및 상술한 유형의 에폭시 수지 조성물을 포함하는 복합 재료 또는 몰딩을 제공한다.

[0092] 모든 종래의 보강 재료가 상기 보강 재료로서 사용될 수 있다. 그러나, 어떠한 제한을 의미하지 않고, 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유와 목재 섬유 및 천연 섬유가 특히 언급될 수 있다.

[0093] 본 발명이 실시예를 참조하여 하기에서 설명되지만, 본 발명이 실시예로 감축되는 것으로 해석되어서는 안된다. 대신에, 본 발명은 바람직한 구현예들의 임의의 조합을 마찬가지로 포괄한다.

[0094] 실시예

[0095] 1) 사용된 물질:

[0096] 에폭시 수지:

[0097] Epikot 828 LVEL(E.828, Momentive): 비스페놀 A 액체 수지 (EEW 182-187)

[0098] 경화제:

[0099] S1 (AlzChem AG): 비스[4-(N,N-디메틸우레아)시클로헥실]메탄

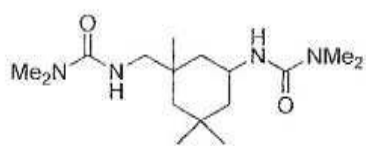
[0100] - CAS: 52188-81-5 (H12MDI-우론)

[0101] S2 (AlzChem AG): 1,1'-헥사메틸렌비스[3,3'-디메틸우레아]

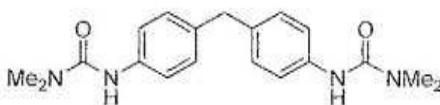
[0102] - CAS: 20575-76-2 (HDI-우론)

[0103] S4 (AlzChem AG): N,N"-1,5-나프탈렌디일비스[N',N'-디메틸우레아]

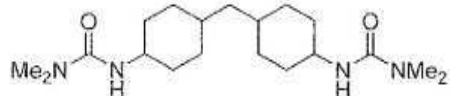
- [0104] - CAS: 73019-17-7 (NDI-우론)
- [0105] S5 (AlzChem AG): 1,1'-m-자일릴렌비스(3,3-디메틸우레아)
- [0106] - CAS: 16578-48-6 (MXDI-우론)
- [0107] S6 (AlzChem AG): N,N"-1,4-페닐렌비스[N',N'-디메틸우레아]
- [0108] - CAS: 89305-77-1 (PDI-우론)
- [0109] VP114 (AlzChem AG): 4,4'-메틸렌디페닐렌 비스(디메틸우레아)
- [0110] - CAS: 10097-09-3 (MDI-우론)
- [0111] VP115 (AlzChem AG): 1-(N,N-디메틸우레아)-3-(N,N-디메틸우레아메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥산
- [0112] - CAS: 39992-90-0 (IPDI-우론)
- [0113] DCD (DYHARD® 00S,
- [0114] AlzChem AG): 디시안디아미드 (< 10 μ m)
- [0115] - CAS: 461-58-5



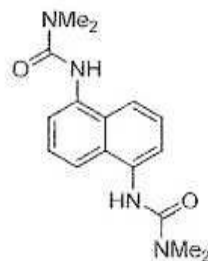
VP 115



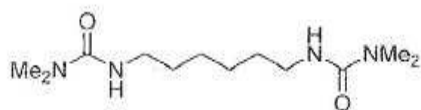
VP 114



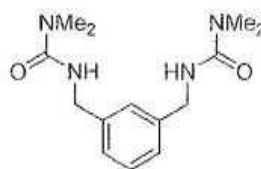
S1



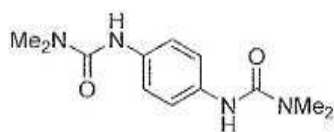
S4



S2



S5



S6

- [0116]
- [0117] 2) 하기 실시예들에서 언급된 데이터 및 측정 값들은 하기의 측정 방법들에 의해 얻어졌다.
- [0118] a. 열 흐름식 시차 열량계(DSC822e, Mettler Toldedo)에 의해 DSC 측정을 수행:

- [0119] i) 동력학적으로: 피크 온도(DSC 피크 T)를 결정하기 위한 온도 프로그램으로, 30℃에서부터 250℃까지(필요한 경우 400℃까지)의 가열을 10 K/분의 속도로 수행한다. 반응 피크에 탄젠트를 적용함으로써 상기 동일 측정으로부터 개시 온도를 결정한다. 에너지 함량은 피크 아래의 면적을 적분함으로써 상기 동일 측정으로부터 계산한다.
- [0120] ii) 등온적으로: 등온 반응 시간 및 최대 열 흐름(주어진 온도에서의 등온 DSC 측정의 경우에서의 피크)을 결정하기 위해, 샘플을 30℃에서부터 표시된 원하는 온도 T까지 20 K/분의 속도로 가열하고 이후 시간 t 동안 일정하게 유지한다. 반응은 열 흐름이 최대값 후에 다시 주어진 온도에서 베이스라인에 도달할 때 완료된다. 시간에 따른 변화의 평가에서, 양의 피크는 경화 반응의 최대 열 흐름에 상응한다. 상기 동일 측정의 피크 아래의 적분 면적은 반응의 에너지 함량이다. 반응 피크에 탄젠트를 적용함으로써 상기 동일 측정으로부터 개시 온도를 결정한다.
- [0121] iii) 유리 전이 온도(Tg)의 측정
- [0122] - 최대 유리 전이 온도(중점 Tg):
- [0123] 최대 유리 전이 온도(중점 Tg)를 결정하기 위해 겔 시간(gel time) 측정으로부터의 물질을 사용하였다. 배합물을 200℃까지 가열하고 상기 온도를 10분 동안 유지(온도 프로그램: 30℃에서 200℃까지, 가열 속도: 20 K/분, 유지: 10분)함으로써 완전히 경화시켰다. 50℃까지 냉각시킨 후에, 샘플을 20 K/분의 가열 속도로 200℃까지 2회 가열(2 × [온도 프로그램: 50℃에서 200℃까지, 가열 속도: 20 K/분, 유지: 10분], 냉각 속도: -20 K/분)하고 열 용량의 최대 변화의 변곡점에 탄젠트를 적용함으로써 중점 Tg를 결정하였다. 결정된 2개의 중점 Tg들로부터 산술 평균을 계산하였다.
- [0124] - 시험편의 유리 전이 온도(Tg):
- [0125] 주어진 온도에서 경화된 시험편의 Tg를 결정하기 위해, 상기 물질을 250℃까지 가열하였다(온도 프로그램: 30℃에서 250℃까지, 가열 속도: 10 K/분). 가열 곡선에서 열 용량의 최대 변화의 변곡점에 탄젠트를 적용함으로써 Tg를 결정하였다.
- [0126] b. 겔 시간 결정
- [0127] 약 0.5 g의 새로 제조된 배합물을 알루미늄 도가니(crucible)내로 투입하고 140℃까지 예열된 가열 블록에서 가열하였으며, 스톱워치에 의해 가열 시간을 측정하였다. 이쑤시개(toothpick)로 교반함으로써, 배합물이 겔상(gel-like)이 되고 상기 도가니가 상기 이쑤시개를 사용하여 가열 블록으로부터 들어올려 질 수 있는 시간을 측정한다.
- [0128] c. 저장 안정성 결정:
- [0129] 시작 값(0 h)으로서, 새롭게 제조된 배합물의 동력학 점도(dynamic viscosity)를 먼저 Haake 점도계(콘(1°)/플레이트 방법)에 의해 25℃에서 측정하였다. 이후, 샘플을 요구 온도(실온: 기후 캐비닛(climatic cabinet)(T = 23℃, 상대 습도 = 50%; 실온 보다 높은 온도: 표시된 온도의 오븐)에서 저장하였고 점도를 25℃에서 다시 일정한 간격으로 측정하였다.
- [0130] 3) 기계적 테스트, 열역학적 테스트 및 저장 안정성의 테스트를 위한 시험편용 수지 배합물의 제조 공정
- [0131] a. E.828 600 g 및 미분화된(micronised) UR 500(3,3'-(4-메틸-1,3-페닐렌(비스(1,1-디메틸우레아))) 48 g(0.182 몰, 8 phr)을 1리터 용해기 용기(dissolver vessel)내로 투입하였다. 상기 반응 혼합물을 용해기(Dispermat, VMA-Getzmann)를 사용하여 1500 rpm으로 30분 동안 분산시켰다. 이후, 얻어진 혼합물을 50-60 rpm으로 약 2시간 동안 진공(약 30 mbar)내에서 탈가스하였다. 상기 배합물은 그 표면 위에 더 이상 가시적인 기포가 없을 때 즉시 사용 가능하다.
- [0132] b. E.828 600 g 및 미분화된 VP 114 48 g(0.141 몰, 8 phr)을 1리터 용해기 용기내로 투입하였다. 상기 반응 혼합물을 용해기(Dispermat, VMA-Getzmann)를 사용하여 1500 rpm으로 30분 동안 분산시켰다. 이후, 얻어진 혼합물을 50-60 rpm으로 약 2시간 동안 진공(약 30 mbar)내에서 탈가스하였다. 상기 배합물은 그 표면 위에 더 이상 가시적인 기포가 없을 때 즉시 사용 가능하다.
- [0133] c. E.828 600 g 및 미분화된 VP 115 48 g(0.154 몰, 8 phr)을 1리터 용해기 용기내로 투입하였다. 상기 반응 혼합물을 용해기(Dispermat, VMA-Getzmann)를 사용하여 1500 rpm으로 30분 동안 분산시켰다. 이후, 얻어진 혼합물을 50-60 rpm으로 약 2시간 동안 진공(약 30 mbar)내에서 탈가스하였다. 상기 배합물은 그 표면 위에 더

이상 가시적인 기포가 없을 때 즉시 사용 가능하다.

[0134] d. E.828 600 g과 미분화된 VP 114 24 g(0.071 몰, 4 phr) 및 미분화된 VP 115 24g(0.077 몰, 4 phr)을 1리터 용해기 용기내로 투입하였다. 상기 반응 혼합물을 용해기(Dispermat, VMA-Getzmann)를 사용하여 1500 rpm으로 30분 동안 분산시켰다. 이후, 얻어진 혼합물을 50-60 rpm으로 약 2시간 동안 진공(약 30 mbar)내에서 탈가스하였다. 상기 배합물은 그 표면 위에 더 이상 가시적인 기포가 없을 때 즉시 사용 가능하다.

[0135] e. E.828 600 g과 미분화된 VP 114 24 g(0.071 몰, 4 phr) 및 미분화된 UR 500 24g(0.091 몰, 4 phr)을 1리터 용해기 용기내로 투입하였다. 상기 반응 혼합물을 용해기(Dispermat, VMA-Getzmann)를 사용하여 1500 rpm으로 30분 동안 분산시켰다. 이후, 얻어진 혼합물을 50-60 rpm으로 약 2시간 동안 진공(약 30 mbar)내에서 탈가스하였다. 상기 배합물은 그 표면 위에 더 이상 가시적인 기포가 없을 때 즉시 사용 가능하다.

[0136] f. E.828 600 g과 미분화된 VP 115 24 g(0.077 몰, 4 phr) 및 미분화된 UR 500 24g(0.091 몰, 4 phr)을 1리터 용해기 용기내로 투입하였다. 상기 반응 혼합물을 용해기(Dispermat, VMA-Getzmann)를 사용하여 1500 rpm으로 30분 동안 분산시켰다. 이후, 얻어진 혼합물을 50-60 rpm으로 약 2시간 동안 진공 (약 30 mbar)내에서 탈가스하였다. 상기 배합물은 그 표면 위에 더 이상 가시적인 기포가 없을 때 즉시 사용 가능하다.

[0137] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물들 및 이들의 경화 거동을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

조성물 번호 (본 발명)	수지 배합물의 조성 (부)	동력학적 DSC 피크 [℃]	동력학적 DSC 개시 [℃]	140℃에서의 젤 시간 [min:sec]	중점 T _g [℃]	온도에서의 등온 DSC 피크 [min:sec]	등온 DSC: 온도 에서의 최대 열 흐름 [W/g]
3.a. (본 발명)	E.828 + UR 500 (100:8)	177	152	14:00	96	140℃/9:05	140℃/0.35
						120℃/17:35	120℃/0.23
						100℃/36:25	100℃/0.13
						80℃/118:35	80℃/0.03
3.b. (본 발명)	E.828 + VP 114 (100:8)	184	169	18:00	97	140℃/10:35	140℃/0.39
						120℃/47:00	120℃/0.18
						100℃/141:30	100℃/0.06
						80℃/>480:00	80℃/0.01
3.c. (본 발명)	E.828 + VP 115 (100:8)	197	176	32:00	101	140℃/28:39	140℃/0.22
						120℃/130:35	120℃/0.06
						100℃/>360:00	100℃/0.01
3.d. (본 발명)	E.828 + VP 114 + VP 115 (100:4:4)	191	163	23:00	97	140℃/14:30	140℃/0.21
3.e. (본 발명)	E.828 + VP 114 + UR 500 (100:4:4)	176	153	14:15	98	140℃/8:20	140℃/0.37
3.f. (본 발명)	E.828 + VP 115 + UR 500 (100:4:4)	187	155	18:00	99	140℃/10:55	140℃/0.30
S1 (본 발명)	E.828 + H12MDI-우론 (100:8)	202	183	40:45	99	140℃/33:25	140℃/0.15
						120℃/107:50	120℃/0.07
S2 (본 발명)	E.828 + HDI-우론 (100:8)	197	175	29:50	93	140℃/29:15	140℃/0.19
						120℃/100:35	120℃/0.07
S4 (본 발명)	E.828 + NDI-우론 (100:8)	190	179	11:50	98	140℃/15:30	140℃/0.24

S5 (본 발명)	E.828 + MXDI-우론 (100:8)	190	166	22:05	93	120℃/41:00	120℃/0.12
						100℃/154:25	100℃/0.04
						140℃/20:35	140℃/0.27
S6 (본 발명)	E.828 + PDI-우론 (100:8)	200	190	34:20	96	140℃/29:50	140℃/0.24

[0139] 에폭시 수지 조성물들(비교예들) 및 이들의 경화 거동을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

조성물 번호 (본 발명)	수지 배합물의 조성 (부)	동력학적 DSC 피크 [℃]	동력학적 DSC 개시 [℃]	140℃에서의 젤 시간 [min:sec]	중점 T _g [℃]	온도에서의 등온 DSC 피크 [min:sec]	등온 DSC: 온도 에서의 최대 열흐름 [W/g]
3.g. (본 발명 아님)	E.828 + DYHARD 100S (100:6.5)	198	192	>120:00	169	170℃/14:30	170℃/0.29
3.h. (본 발명 아님)	E.828 + DCD + UR 500 (100:6.5:3)	143	135	2:45	134	140℃/1:17	140℃/3.4
						120℃/5:50	120℃/0.95
						100℃/26:10	100℃/0.22
						80℃/165:40	80℃/0.03
3.i. (본 발명 아님)	E.828 + DCD + VP 114 (100:6.5:3)	152	146	3:50	143	140℃/2:10	140℃/2.79
						120℃/14:30	120℃/0.63
						100℃/72:55	100℃/0.15
						80℃/>480:00	80℃/n.a.
3.j. (본 발명 아님)	E.828 + DCD + VP 115 (100:6.5:3)	162	152	5:45	138	140℃/3:45	140℃/1.54
						120℃/18:25	120℃/0.26

[0141] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물 및 이들의 경화 거동 - 140℃의 경화 온도에서 경화제 비율의 변동을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

조성물 번호 (본 발명)	수지 배합물의 조성 (부)	동력학적 DSC 피크 [℃]	동력학적 DSC 개시 [℃]	140℃에서의 젤 시간 [min:sec]	중점 T _g [℃]	온도에서의 등온 DSC 피크 [min:sec]	등온 DSC: 온도 에서의 최대 열흐름 [W/g]
4.a. (본 발명)	E.828 + VP 114 (100:6)	182	163	23:30	98	140℃/10:50	140℃/0.28
4.b. (본 발명)	E.828 + VP 114 (100:7)	182	163	19:45	99	140℃/11:25	140℃/0.28
4.c. (본 발명)	E.828 + VP 114 (100:9)	182	163	16:30	96	140℃/10:30	140℃/0.46

4.d. (본 발명)	E.828 + VP 114 (100:10)	181	163	16:00	98	140℃/10:50	140℃/0.48
4.e. (본 발명)	E.828 + VP 114 (100:11)	180	163	14:50	94	140℃/10:30	140℃/0.60
4.f. (본 발명)	E.828 + VP 115 (100:6)	197	176	44:00	100	140℃/35:15	140℃/0.12
4.g. (본 발명)	E.828 + VP 115 (100:7)	197	176	37:00	100	140℃/29:30	140℃/0.16
4.h. (본 발명)	E.828 + VP 115 (100:9)	198	178	34:00	100	140℃/29:05	140℃/0.20
4.i. (본 발명)	E.828 + VP 115 (100:10)	196	176	32:30	99	140℃/28:05	140℃/0.23
4.j. (본 발명)	E.828 + VP 115 (100:11)	196	176	31:45	101	140℃/26:20	140℃/0.25
4.k. (본 발명)	E.828 + UR 500 (100:6)	174	149	18:05	98	140℃/7:15	140℃/0.24
4.l. (본 발명)	E.828 + UR 500 (100:7)	174	151	15:20	98	140℃/7:25	140℃/0.44
4.m. (본 발명)	E.828 + UR 500 (100:9)	175	151	12:05	97	140℃/6:35	140℃/0.54
4.n. (본 발명)	E.828 + UR 500 (100:10)	173	151	10:45	95	140℃/6:35	140℃/0.60
4.o. (본 발명)	E.828 + UR 500 (100:11)	174	150	9:50	94	140℃/6:15	140℃/0.73

[0143] 조성물 3.a 내지 3.f에 대해 상술한 바와 같이, 표 4의 조성물 4.a. 내지 4.o.를 상응하게 준비하였다.

[0144] 결과의 요약

[0145] 1) 3.a 내지 3.c의 수지 배합물의 경화 프로파일

[0146] i. 포인트 3.a 내지 3.c에 따라 제조된 수지 배합물은 이들이 또한 단독 경화제로서 사용될 수 있다는 것을 동력학적 DSC 측정에서 보여준다. 실시예 UR 500에 의해 보여진 바와 같이, 상기 반응은 이미 100℃에서 시작할 수 있음을 볼 것이다. 경화제로서 우론을 갖는 수지 배합물의 더 넓지만 덜 높은 곡선은 더 느린 경화 반응은 나타내고, 상기 반응에서 방출된 에너지는 우론이 DCD와 함께 촉진제로서 사용되는 수지 배합물의 경우보다 더 큰 온도 범위에 걸쳐 분배된다.

[0147] ii. 포인트 3.a 내지 3.c에 따라 제조된 수지 배합물은 사용된 우론이 DCD 없이 단독 경화제로서 사용될 수 있다는 것을 등온 DSC 측정에서 보여준다. DCD의 촉진제로서 우론이 사용된 것과 대조적으로, DCD가 없는 우론이 더 느리게 반응하고 방출되는 열량이 더 장시간에 걸쳐 분배된다는 이점이 있다. 사용된 우론에 따라, 경화는 80℃ 미만에서 일어날 수 있으며, 최대 열 흐름은 (예로서 수지 혼합물의 질량을 기준으로) 0.99 W/g를 초과하

지 않는다.

[0148] 2) 3.d 내지 3.f의 수지 배합물의 경화 프로파일

[0149] 포인트 3.d 내지 3.f에 따른 상이한 우론들의 혼합물로부터 제조된 수지 배합물은, 동력학적 DSC 측정 및 등온 DSC 측정(140℃에서의 실시예) 모두에서, 경화제로서 단지 1종의 우론을 갖는 수지 배합물들 사이에서 경화 프로파일이 조절될 수 있으며, 등온 DSC 측정에서의 열 흐름은 0.99 W/g 미만임을 보여준다.

[0150] 3) 4.a 내지 4.o의 수지 배합물의 경화 프로파일

[0151] i. 포인트 4.a 내지 4.o에 따라 제조된 수지 배합물은 동력학적 DSC 측정에서, 경화제의 비율과 독립적으로, 더 느린 반응을 보여주며, 상기 반응에서 방출되는 에너지는 우론이 DCD와 함께 촉진제로서 사용되는 수지 배합물의 경우보다 더 큰 온도 범위에 걸쳐 분배된다.

[0152] ii. 포인트 4.a 내지 4.o에 따라 제조된 수지 배합물은 실시예 4.o에서 가장 반응성 있는 우론인 UR 500에서 볼 수 있는 바와 같이, 사용된 우론이 경화제의 비율과 독립적으로 (예폭시 수지 혼합물의 질량을 기준으로) 0.99 W/g 미만의 최대 열 흐름을 달성한다는 것을 140℃에서의 등온 DSC 측정에서 보여준다.

[0153] 특히 4 mm를 초과하는 두께를 갖는 두꺼운 밧/또는 불균일한 두께의 성분은 경화되기 어렵다. 과정은 발열 경화 공정 동안에 형성되는 열, 또는 예를 들면, 디시안디아미드 및 우론 촉진제, 예를 들면, DYHARD UR 500으로 경화하는 경우에 특히 짧은 시간 내에 형성되는 열 흐름의 충분한 밧/또는 균일한 소산이다. 따라서, 열의 강화는 10 mm 초과 내지 1000 mm의 두께를 갖는 특히 두꺼운 성분에서 일어날 수 있고, 이는 상기 성분을 열적으로 손상시키며, 극단적인 경우 부분적인 또는 완전한 탄화를 일으킨다. 또한, 4 mm를 초과하는 특히 불균일한 두께를 갖는 성분에서 너무 높은 열 흐름은 상기 성분 내에 불균일하게 빠른 경화를 초래하고, 그 결과로서 특히 큰 내부 응력이 강화된다. 특히 두꺼운 밧/또는 불균일한 두께의 몰딩 또는 중공 물품들의 예는, 예를 들면, 풍력 발전소의 경우에 리딩 에지(leading edge)(4 mm 초과 내지 15 mm 초과), 특히 웹(web)과 스파(spar)(25 mm 초과) 및 특히 블레이드 루트(blade root)(10 mm 초과 내지 250 mm 초과)이다. 본 발명의 적절한 경화제를 선택함으로써 경화된 몰딩 또는 중공 물품의 내부 응력이 가능한 한 낮고 열 손상 밧/또는 부분적인 또는 완전한 탄화가 경화 공정 동안 일어나지 않도록 열 흐름을 조절하는 것이 가능하다.