(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0141158
(43) 공개일자 2024년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) *C08G 59/40* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *F17C 1/16* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C08G 59/4071 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7016261
(22) 출원일자(국제) 2022년11월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/082161
(87) 국제공개번호 WO 2023/088977
국제공개일자 2023년05월25일
(30) 우선권주장
FR2112167 2021년11월17일 프랑스(FR)

(71) 출원인
꼼미사리아 아 레네르지 아토미끄 에뜨 옥스 에너지스 앨터네이티브즈
프랑스 파리 에프-75015 바띠멍 르 뽀낭 데 뤼 르블랑 25
엥스띠뛰 나씨오날 데 씨앙스 아쁠리께 드 리용
프랑스 에프-69621 빌뢰르반 세덱스 (69266) 아브뉘 알베르 아인슈타인 20
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
마그니어 크리스토프
프랑스 37260 몬츠 비피 16 씨이에이 르 리폴트
빌라롱가 스테판
프랑스 37260 몬츠 비피 16 씨이에이 르 리폴트
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **수소 기체의 탑재 저장을 위한 복합 IV형 압력 탱크의 제조를 가능하게 하는 반제품의 제조를 위한 신속 경화 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 조성물(C)에 관한 것으로서, 조성물에 존재하는 100 중량부의 수지당

(A) 70 내지 95 중량부의, 20℃ 내지 25℃의 온도에서 1 Pa.s 내지 150 kPa.s의 점도를 갖는 에폭사이드 수지, 및

(B) 5 내지 30 중량부의, 수지에 분산된 경화제

를 포함하며, 경화제는 포스포늄 양이온을 함유하는 이온성 액체이다. 본 발명은 또한 섬유(F)의 다발(bundle) 및 조성물(C)를 포함하는 반제품(semi-finished product) 또는 토우프레그(towpreg)에 관한 것이다. 본 발명은 또한 기체 수소의 탑재(on-board) 저장을 위해 복합 물질로 만들어진 수소 탱크, 특히 IV형 압력 탱크의 제조를 위한 본 발명에 따른 조성물(C) 또는 반제품의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08J 5/24 (2023.05)
F17C 1/16 (2013.01)
C08J 2363/00 (2013.01)
F17C 2203/0604 (2013.01)
F17C 2203/066 (2013.01)
F17C 2203/0663 (2013.01)
F17C 2203/0675 (2013.01)
F17C 2221/012 (2013.01)
F17C 2223/0123 (2013.01)

(71) 출원인
바이테크 컴퍼지츠
프랑스 37800 쎙뜨-모흐-드-투렌 루트 드 셉메스 70
쌩뜨레 나티오날 데 라 르세르쉬 생띠끄
프랑스 75016 파리 뤼 미셸 엔지 3
위니베르시테 끌로드 베르나르 리옹 Ⅰ
프랑스 빌뢰르반 에프-69100, 불바르 뒤 11 노바브르 1918 43
유니베르시떼 쟝 모네, 생떼띠엔
프랑스 42100 생떼띠엔 10 뤼 트레필르히 매종 드 엘'유니베르시떼

(72) 발명자
제구 마르틴
프랑스 95810 에론빌 체즈 미스터 엣 마담 레시 뤼 드 네슬레 3
리비 세바스티앵
프랑스 69100 빌뢰르반 뤼 조르주 쿠르틀린 5
제라르 장-프랑수아
프랑스 69500 브론 비스 애비뉴 데 콜롱브 8
두셰-루메오 자닉
프랑스 01600 생트-유페미 뤼 드 라 메리 380
드마렛 프레데리크
프랑스 37800 푸자이 르 플레시 6

명 세 서

청구범위

청구항 1

조성물(C)로서,

조성물에 존재하는 100 질량부의 수지당

(A) 70 내지 95 질량부의, 20℃ 내지 25℃의 온도에서 1 Pa.s 내지 150 kPa.s의 점도를 갖는 에폭시 수지, 및

(B) 5 내지 30 질량부의, 수지에 분산된 경화제(hardener)

를 포함하며,

경화제는 화학식 $P(R_1R_2R_3R_4)^+$의 포스포늄 양이온을 함유하는 이온성 액체이고, 동일하거나 상이한 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 수소 원자, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼을 나타내며, 상기 알킬 및 아릴 라디칼은 선택적으로 치환되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

포스포늄 양이온은 PH_4^+, $P(CH_3)_4^+$, $P(Ph)_4^+$, $P(CH_3)(Ph)_3^+$, $P(CH_2OH)_4^+$, $P(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})^+$ 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

이온성 액체는 디시안아미드 음이온 $(C_2N_3)^-$를 함유하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

조성물에 존재하는 100 질량부의 에폭시 수지당 10 내지 30 질량부의 이온성 액체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

이온성 액체는 화학식 $(PO_2R_5R_6)$의 포스피네이트 음이온을 함유하며, 동일하거나 상이한 R_5 및 R_6은 수소 원자, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼을 나타내고, 상기 알킬 및 아릴 라디칼은 선택적으로 치환되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

포스피네이트 음이온은 $(PO_2H_2)^-$, $(PO_2(CH_3)_2)^-$, $(PO_2(C_7H_{30})_2)^-$, $(PO_2Ph_2)^-$, $(PO_2(CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)_3)_2)^-$ 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

조성물에 존재하는 100 질량부의 에폭시 수지당 5 내지 20 질량부의 이온성 액체를 포함하는 것을 특징으로 하

는, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

에폭시 수지(A)는 25℃에서 16.9 kPa.s(+/- 20%) 및 20℃에서 113.0 kPa.s의 점도를 갖는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 9

반제품(semi-finished product)으로서,

- 탄소, 유리, 아라미드, 실리콘 카바이드(silicon carbide), 유기 섬유 중에서 선택되는 섬유 다발(bundle)(F), 및

- 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 조성물(C)

를 포함하며,

상기 섬유 다발은 상기 조성물에 의해 함침되고,

(F)의 부피 함량은 40% 내지 70%이며, (C)의 부피 함량은 30% 내지 60%인 것을 특징으로 하는, 반제품.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 조성물(C) 또는 제9항에 따른 반제품의 용도로서,

기체 수소의 탑재(on-board) 저장을 위해 복합 물질로 만들어진 수소 용기, 특히 IV형 압력 용기의 제조를 위한, 용도.

청구항 11

복합 물질로 만들어진 구조물로서,

제9항에 따른 중합된 반제품 또는 토우프레그(towpreg)를 포함하는, 구조물.

청구항 12

제11항에 있어서,

기체 수소의 탑재 저장을 위한 IV형 압력 용기인 것을 특징으로 하는, 구조물.

청구항 13

수소 용기, 특히 IV형 압력 용기를 제조하는 방법으로서,

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른, 중합되지 않은 조성물의 원하는 형상을 달성하는 단계, 이어서 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 원하는 형상으로 중합하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 14

수소 용기, 특히 IV형 압력 용기를 제조하는 방법으로서,

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 중합된 조성물을 원하는 형상으로 달성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 15

수소 용기, 특히 IV형 압력 용기를 제조하는 방법으로서,

제9항에 따른 반제품의 원하는 형상을 달성하는 단계, 이어서 제9항에 따른 반제품을 형상으로 중합하는 단계를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고정식 적용과 이동식 적용 둘 다, 예를 들어 수소 저장 인프라, 연료 보급을 위한 수소 수송, 수소 철도 차량, 버스, 트럭, 비행기, 보트 및 다른 수소 차량 및 수소 자동차를 위한 기체 수소의 저장을 위한, 복합 물질로 만들어진 IV형 압력 용기를 제조하는 분야에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 운송 용도를 위한 압력 용기에 기체 수소를 저장하기 위한 탑재(on-board) 시스템이 현재 존재하지만, 소수의 제조업체만이 연간 수천 개의 승인된 용기를 판매한다. 저탄소 이동성 및 압력 저장과 관련된 시장의 출현으로 합리적인 비용으로 대량 제조(년간 수백만 단위)에 적합한 공급망(원료 및 구성요소(component)를 최종 소비자에게 전달되는 완제품(finished product)으로 변환)은 없다. 예를 들어, 700 bar 미만의 기체 수소를 컴팩트하고 신뢰할 만하며 안전하고 경제적으로 저장하는 것은 연료 전지 전기 자동차(FCEV) 및 다른 연료 전지 적용의 광범위한 상용화에 있어 주요 과제이다. 2015년부터 주행 거리가 500 km가 넘는 일부 경량 FECV가 등장하였지만, 저렴한 탑재 수소 저장은 여전히 주요 장애물로 남아 있으며 제조된 용기의 수량도 여전히 적다. 수소 저장 프로그램에 대한 대부분의 노력은 개선된 에너지 밀도(6%에 가까운 중량 측정 용량, 즉 저장 시스템 질량의 6%가 수소임)를 갖춘 비용 효과적인 수소 저장 기술을 개발하는 데 중점을 둔다.

[0003] 자동차 적용, 버스, 트럭, 기차, 비행기 및 보트용 수소 용기가 이미 존재하지만, 대량 생산 수소 동력 시스템 측면에서 제조업체의 모든 기대를 아직 충족시키지 못하고 있다. 이는 H_2 용기 제조와 관련하여 사실일 뿐만 아니라 연료전지 운송 수단의 배치 및 사용에도 해당된다.

[0004] 기체 수소의 탑재 저장을 위해 복합 물질로 만들어진 IV형 압력 용기의 제조비용은 저장 시스템 비용의 약 10% 내지 30%에 불과하지만, 대량 생산 용량은 자동차 인테그레이터(integrator)에 주요한 과제이다. 고압에 대한 저항성을 보장하는 복합 물질 매트릭스의 중합(또는 경화) 단계는 현재 용기 제조 속도를 제한하는 주요 단계이다. 복합 압력 용기의 복합 물질 매트릭스는 일반적으로 에폭시 매트릭스이다.

[0005] 연간 수백만 대의 차량을 생산하려면, IV형 용기를 위한 복합 물질 매트릭스의 중합(또는 경화) 시간이 상당히 단축되어야 한다.

[0006] 현재, 에폭시 매트릭스의 경우, 700 bar 압력 용기의 중합(또는 경화) 공정의 지속기간은 약 12시간 내지 16시간이며, 이는 자동차 산업에 필요한 것과 같은 대량 생산에는 너무 길다.

[0007] 따라서, 대량 생산에 효율적이고 산업적으로 관련성이 있는 기체 수소의 탑재 저장을 위해 복합 물질로 만들어진 IV형 압력 용기의 제조가 실제로 필요하다.

[0008] 특히, 용기 제조를 위한 사이클 시간을 최소화하기 위해 복합 물질 매트릭스의 중합(또는 경화) 단계의 지속시간을 크게 단축시켜야 할 필요성이 실제로 존재한다.

[0009] 이를 달성하기 위해, 본 발명은 탑재 수소 저장을 위한 고압 복합 용기와 관련된 기술 및 규제 제한을 고려한 복합 물질에 대한 신규 조성물을 제안한다.

발명의 내용

[0010] 본 발명은 조성물(C)에 관한 것으로서, 조성물에 존재하는 100 질량부의 수지당

[0011] (A) 70 내지 95 질량부의, 20℃ 내지 25℃의 온도에서 1 Pa.s 내지 150 kPa.s의 점도를 갖는 에폭시 수지, 및

[0012] (B) 5 내지 30 질량부의, 수지에 분산된 경화제(hardener)

[0013] 를 포함하며,

[0014] 경화제는 화학식 $P(R_1R_2R_3R_4)^+$의 포스포늄 양이온을 함유하는 이온성 액체이고, 동일하거나 상이한 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 수소 원자, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼을 나타내며, 상기 알킬 및 아릴 라디칼은 선택적으로 치환되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 복합 물질로 만들어진 IV형 고압 용기는 일반적으로 열가소성 물질인 블래더(bladder) 또는 라이너(liner)라고 하는 중합체 물질의 내부층을 포함하며, 한쪽 또는 양쪽 말단은 보스(boss)라고 하는 금속 커넥터가 있다. 보

스는 용기와 저장 시스템 사이의 연결을 제공한다. 라이너는 수소 기밀성을 제공한다. 이러한 조립체(assembly)는 내부 압력 하에, 통상 열경화성 매트릭스, 일반적으로 에폭시 수지 및 일반적으로 장섬유(long fiber), 예를 들어 탄소 또는 유리 섬유에 기초한 강화재를 포함하는, 구조화를 보장하는 구조화 복합 물질로 덮여 있다.

[0016] 따라서, 본 발명은 특히 용기의 복합 물질의 조성, 더 정확하게는 일반적으로 10시간 초과의 기간에 걸쳐 제조 속도에 상당한 영향을 미치는 수지와 이의 중합 반응에 초점을 맞춤으로써, 앞서 언급한 기술의 향후 대량 배치를 예상하기 위해 증강된 압력 용기 내 기체 수소(CGH_2 압축 기체 수소, CPV 복합 압력 용기)를 위한 탑재 저장 시스템의 개발을 뒷받침하는 것을 목표로 한다.

[0017] 본 발명의 조성물은 현재 사용되는 에폭시 매트릭스에 기초한 조성물과 비교하여 중합(또는 경화)이 빠르기 때문에 특히 유리하며, 이는 특히 경화제와 같은 인(phosphorous) 이온성 액체의 사용 덕분이다. 실제로, 본 발명에 따른 조성물 내 에폭시 매트릭스의 중합(또는 경화) 지속기간은 12시간 미만, 10시간 미만, 특히 8시간 미만, 더욱 특히 6시간 미만이다.

[0018] 본 발명의 또 다른 목적은 토우프레그(towpreg)라고 하는 반제품(semi-finished product)으로서,

[0019] - 탄소, 유리, 아라미드, 실리콘 카바이드(silicon carbide), 유기 섬유 중에서 선택되는 섬유 다발(bundle)(F), 및

[0020] - 본 발명에 따른 조성물(C)

[0021] 를 포함하며,

[0022] 상기 섬유 다발은 상기 조성물에 의해 함침되고,

[0023] (F)의 부피 함량은 40% 내지 70%이며, (C)의 부피 함량은 30% 내지 60%이다.

[0024] 섬유 다발은 시트 형태 또는 부직포의 느슨한 섬유의 집합체 형태(aggregate), 또는 직조(woven) 형태일 수 있다.

[0025] 반제품 또는 토우프레그는 섬유(F)가 조성물(C)에 의해 함침된 후에 중합될 수 있다.

[0026] 반제품 또는 토우프레그는 섬유(F)가 조성물(C)에 의해 함침된 후에 그리고 이의 중합(또는 경화) 후에 스풀(spool)에 선택적으로 감길(wound) 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 조성물(C) 및 반제품 또는 토우프레그는 고정식 적용과 이동식 적용 둘 다, 예를 들어 수소 저장 인프라, 연료 보급을 위한 수소 수송, 수소 철도 차량, 버스, 트럭, 비행기, 보트 및 다른 수소 차량 및 수소 자동차를 위한 기체 수소의 탑재 저장을 위한, 복합 물질로 만들어진 IV형 압력 용기의 제조에 사용될 수 있다.

[0028] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따른 조성물(C) 또는 반제품의 용도로서, 기체 수소의 탑재 저장을 위해 복합 물질로 만들어진 수소 용기, 특히 IV형 압력 용기의 제조를 위한 용도이다.

[0029] 본 발명의 또 다른 목적은 중합된 반제품 또는 토우프레그를 포함하는, 복합 물질로 만들어진 구조물이다.

[0030] 보다 구체적으로, 구조는 압력 용기이다.

[0031] 바람직하게는, 용기는 기체 수소의 탑재 저장을 위한 IV형 압력 용기이다.

[0032] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 수소 용기, 특히 IV형 압력 용기를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른, 중합되지 않은 조성물의 원하는 형상을 달성하는 단계, 이어서 이러한 조성물을 원하는 형상으로 중합하는 단계를 포함한다.

[0033] 그러나, 본 발명에 따른 수소 용기, 특히 IV형 압력 용기를 제조하는 또 다른 방법은 본 발명에 따라 이미 중합된 조성물을 원하는 형상으로 달성하는 단계를 포함한다.

[0034] 본 발명에 따른 수소 용기, 특히 IV형 압력 용기를 제조하는 또 다른 방법은 본 발명에 따른 반제품의 원하는 형상을 달성하는 단계, 이어서 이러한 반제품을 형상으로 중합하는 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명은 조성물(C)에 관한 것으로서, 조성물에 존재하는 100 질량부의 수지당

[0036] (A) 70 내지 95 질량부의, 20℃ 내지 25℃의 온도에서 1 Pa.s 내지 150 kPa.s의 점도를 갖는 에폭시 수지, 및

[0037] (B) 5 내지 30 질량부의, 수지에 분산된 경화제

[0038] 를 포함하며,

[0039] 경화제는 화학식 $P(R_1R_2R_3R_4)^+$의 포스포늄 양이온을 함유하는 이온성 액체이고, 동일하거나 상이한 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 수소 원자, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼을 나타내며, 상기 알킬 및 아릴 라디칼은 선택적으로 치환되는 것을 특징으로 한다.

[0040] 본 발명에 따른 용어 "알킬"은 1 내지 18개의 탄소 원자, 예를 들어 1 내지 14개의 탄소 원자, 예를 들어 1 내지 12개의 탄소 원자, 예를 들어 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형, 분지형 또는 환형의 포화된, 선택적으로 치환된 탄소 라디칼을 의미한다. 포화된, 선형 또는 분지형 알킬의 예는 라디칼 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실(C_{11}, 도데카닐(또는 도데실(C_{12})), 트리데실(C_{13}), 테트라데실(C_{14}) 및 이들의 분지형 이성질체를 포함한다. 환식 알킬의 예는 라디칼 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 비(bi)사이클로[2,1,1]헥실, 비사이클로[2,2,1]헵틸을 포함한다.

[0041] 용어 "아릴"은 6 내지 20개의 탄소 원자, 예를 들어 6 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 단환식 또는 다환식 방향족 치환기를 나타낸다. 표시로서, 예는 페닐, 벤질, 나프틸 및 페난트레닐기를 포함한다.

[0042] 알킬 및 아릴 라디칼은 선택적으로 하나 이상의 하이드록실기(-OH), 하나 이상의 알콕시기(-O-알킬); 하나 이상의 아릴옥시기(-O-아릴); 불소, 염소, 브롬 및 요오드 원자 중에서 선택되는 하나 이상의 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있으며; 본 발명의 맥락에서 정의된 바와 같은 알킬 및 아릴과 함께 사용될 수 있다.

[0043] 일 실시형태에서, 포스포늄 양이온에서, 동일하거나 상이한 R_1, R_2, R_3 및 R_4는,

[0044] 수소 원자,

[0045] 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 도데실, 트리데실, 테트라데실 및 이들의 분지형 이성질체 중에서 선택되는 알킬 라디칼,

[0046] 페닐, 벤질로부터 선택되는 아릴 라디칼

[0047] 을 나타내며,

[0048] 상기 알킬 및 아릴 라디칼은 선택적으로 치환된다.

[0049] 포스포늄 양이온은 PH_4^+, $P(CH_3)_4^+$, $P(Ph)_4^+$, $P(CH_3)(Ph)_3^+$, $P(CH_2OH)_4^+$ 중에서 선택될 수 있다.

[0050] 포스포늄 양이온은 또한 PH_4^+, $P(CH_3)_4^+$, $P(Ph)_4^+$, $P(CH_3)(Ph)_3^+$, $P(CH_2OH)4^+$, $P(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})^+$ 중에서 선택될 수 있다.

[0051] 더 구체적으로, 포스포늄 양이온은 트리헥실(테트라데실)포스포늄 또는 $P(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})^+$이다.

[0052] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 조성물에서 이온성 액체는 디시안아미드 음이온(C_2N_3)을 함유한다.

[0053] 본 실시형태에 있어서, 조성물(C)은 조성물에 존재하는 100 질량부의 에폭시 수지당 10 내지 30 질량부의 이온성 액체를 포함한다.

[0054] 본 발명의 모든 변형 및 실시형태에서, 조성물(C)는 원하는 적용 및 원하는 특성에 따라 온도의 영향 하에 중합될 수 있다. 당업자는 이들 조건을 선택하고 조정하는 방법을 알 것이다.

[0055] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따르면, 조성물은 화학식 ($PO_2R_5R_6$)의 포스피네이트 음이온을 함유하는 이온성 액체를 포함하며, 상기 화학식에서, 동일하거나 상이한 R_5 및 R_6이 수소 원자, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼이고, 상기 알킬 및 아릴 라디칼은 선택적으로 치환된다.

[0056] 이러한 다른 실시형태에서, 포스피네이트 음이온에서, 동일하거나 상이한 R_5 및 R_6은,

[0057] 수소 원자,

[0058] 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸 및 이들의 분지형 이성질체 중에서 선택되는 알킬 라디칼,

[0059] 페닐, 벤질 중에서 선택되는 아릴 라디칼

[0060] 을 나타내며,

[0061] 상기 알킬 및 아릴 라디칼은 선택적으로 치환된다.

[0062] 포스피네이트 음이온은 $(PO_2H_2)^-$, $(PO_2(CH_3)_2)^-$, $(PO_2(C_7H_{30})_2)^-$, $(PO_2Ph_2)^-$ 중에서 선택될 수 있다.

[0063] 포스피네이트 음이온은 또한 $(PO_2H_2)^-$, $(PO_2(CH_3)_2)^-$, $(PO_2(C_7H_{30})_2)^-$, $(PO_2Ph_2)^-$, 비스(2,4,4-트리메틸펜틸)포스피네이트 또는 $(PO_2(CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)_3)_2)^-$ 중에서 선택될 수 있다.

[0064] 이러한 다른 실시형태에서, 이온성 액체가 전술된 바와 같이 포스핀산 음이온을 함유하는 경우, 조성물은 조성물에 존재하는 100 질량부의 에폭시 수지당 5 내지 20 질량부의 이온성 액체를 포함한다.

[0065] 조성물에 존재하는 에폭시 수지(A)는 예를 들어 비스페놀 A, 비스페놀 B, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 오르토-, 메타-, 파라-크레졸 노볼락과 같은 비스페놀 유형일 수 있다.

[0066] 에폭시 수지(A)는 20℃ 내지 25℃의 온도에서 1 Pa.s 내지 150 kPa.s의 점도를 갖는다. 에폭시 수지(A)는, 예를 들어 25℃에서 16.9 kPa.s(+/- 20%) 및 20℃에서 113.0 kPa.s의 점도를 갖는 수지일 수 있다.

[0067] 점도는 TA® Instruments 사의 ARES Rheometer 장치, BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC 사의 Brookfield LV DV I+를 사용하여 20℃ 내지 25℃ 사이의 온도에서 측정된다. ARES 레오미터는 25 mm(상부 기하학) 및 40 mm(하부 기하학)의 알루미늄 디스크를 이용한 평면/평면 기하학을 사용한다. 조성물은 기하학적 형상에 가열물(hot)(60℃)을 도포한 후 20℃ 내지 25℃의 온도로 냉각시켜 점도 측정을 수행한다. "DFS" 동적 주파수 스윕(변형 제어) 1 내지 100 rad/s 테스트는 약 1%의 변형으로 수행된다. 점도 측정은 1 rad/s의 주파수로 기록된다.

[0068] 본 발명에 따른 조성물은 실시예에 나타낸 바와 같이 구성요소(A)와 구성요소(B)를 혼합함으로써 제조될 수 있다. 특히, 이 방법은 균질한 조성이 얻어질 때까지 (A)의 중합 개시를 필요로 하지 않는 온도에서 위에 정의된 에폭시 수지(A)와 이온성 액체(B)를 혼합하는 것으로 구성된다.

[0069] 조성물은 교반 블레이드가 제공되고 공기의 존재 하에 간단한 반응기(유리로 제조됨)에서 제조될 수 있다. 온도는 히터 플레이트와 실리콘 오일 배쓰로 제어될 수 있다.

[0070] 연속 혼합은 성분을 혼합 구역에 직접 연속적으로 분배하고 결과적으로 혼합기 출구에서 혼합 생성물의 연속 흐름을 생성하는 방법이다. 이 원리는 성분이 만나는 지점을 완벽하게 제어하여 혼합 생성물의 고유한 유통 품질을 보장한다. 따라서, 얻은 생성물은 균질한 혼합물의 형태이다. 당업자에게 공지된 임의의 연속 혼합기가 조성물 제조에 적합할 수 있다.

[0071] 이론에 얽매이고자 하지 않고, 발명자들은 본 발명에 따른 조성물에서 경화제로서 이온성 액체를 사용하면 첨가 기전이 아닌 촉매 기전을 통해 가교가 가능하다는 점에 주목하였다. 쿠킹 시간 단축 외에도 이온성 액체를 사용하면 에폭시 매트릭스의 완전한 가교에 필요한 중합(또는 경화)제의 양을 줄일 수 있다(즉, 표준 아민 시스템의 경우 100부의 수지 또는 phr당 20 내지 50부). 실제로 이온성 액체는 온도로 인해 이 기능의 α 탄소에 대한 음이온의 친핵성 공격 덕분에 옥시란 고리가 열리도록 허용한다.

[0072] 이러한 소위 활성화 반응은 다른 에폭시 모티프에 대한 반응성 기능인 알콕사이드의 형성을 유도한다. 제2 소위 전파 단계는 옥시란 고리에 형성된 알콕사이드 모티프의 단독중합으로 구성된다.

[0073] 적합한 온도 조건 하에, 이 반응은 에폭시 매트릭스의 완전한 가교가 달성될 때까지 계속된다(전환 > 95%).

[0074] 본 발명의 또 다른 목적은 토우프레그라고도 하는 반제품이며, 이는

[0075] - 탄소, 유리, 아라미드, 실리콘 카바이드, 유기 섬유 중에서 선택되는 섬유 다발(F)

[0076] - 본 발명에 따른 조성물(C)

[0077] 을 포함하며,

[0078] 상기 섬유 다발은 상기 조성물에 의해 함침되고,

[0079] (F)의 부피 함량은 40% 내지 70%이고, (C)의 부피 함량은 30% 내지 60%인 것을 특징으로 한다.

[0080] "반제품"과 "토우프레그"라는 용어는 서로 교환 가능하며 동일한 생성물을 설명하기 위해 같은 의미로 사용될 수 있다.

[0081] 유기 섬유는 탄소-기초 및 수소-기초 섬유를 의미한다. 이는 천연(셀룰로스, 실크, 린넨), 셀룰로스로부터 유래된 것(셀룰로스 아세테이트 등), 합성(폴리에스테르, 폴리에틸렌 등)일 수 있다.

[0082] 섬유 다발은 시트 형태 또는 부직포 느슨한 섬유의 집합체 형태, 또는 직조 형태일 수 있다.

[0083] 강화 섬유 다발은 직경 3 내지 100 μm의 필라멘트 1000 내지 70,000개로 구성되는 것이 바람직하다.

[0084] 바람직하게는, 섬유(D)는 탄소 섬유이다. 이에 대한 예로는 Toray® 사의 TORAYCA T720 탄소 섬유가 있다.

[0085] 명칭에서 알 수 있듯이 토우프레그라고도 하는 반제품은 특히 고온 성형 후 복합 물질로 만들어진 IV형 압력 용기와 같이 복합 물질 구조의 제조에 사용하기 위한 중간 생성물이다.

[0086] 반제품 또는 토우프레그는 하기 단계를 포함하는 연속 생산 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0087] (i) 수지(A)와 이온성 액체(B)를 포함하는 조성물(C)을 40℃ 내지 60℃의 온도에서 가열하는 단계, 및

[0088] (ii) 이동하는 섬유 다발(F)에 조성물(C)을 연속적으로 함침시키는 단계.

[0089] 따라서, 연속 생산은 조성물과 섬유(F)의 연속적인 흐름에 의해 중단 없이 수행되고 단일 위치에 집중된다. 최종 제품, 즉 반제품 또는 토우프레그는 공정을 중단하지 않고 배출된다.

[0090] 조성물(C)에 의한 섬유 다발(F)의 연속적인 함침은 20℃ 내지 80℃ 범위의 온도에서 일어난다.

[0091] 이러한 함침 기간은 수 초 내지 수 분, 예를 들어 10초 내지 5분 범위일 수 있다.

[0092] 단계 (ii) 후에, 함침된 섬유는 30℃ 미만의 온도로 냉각된다.

[0093] 단계 (ii)에서, 섬유 다발(E)은 분무, 침지 또는 전달을 포함하여 당업자에게 널리 공지된 방법에 의해 여러 방식으로 조성물(C)에 의해 함침될 수 있다.

[0094] 일단 제조되면, 반제품 또는 토우프레그는 그대로 보관될 수 있다. 반제품은 예를 들어 스풀에 감길 수도 있다.

[0095] 반제품은 중합체 블래더 또는 라이너, 특히 폴리에틸렌 또는 폴리아미드 블래더 또는 라이너에 필라멘트를 감는 데 사용될 수 있다.

[0096] 블래더(또는 라이너)는 기체 수소의 탑재 저장을 위한 용기, 예를 들어 수소 용기, 특히 복합 물질로 만들어진 IV형 압력 용기의 것일 수 있다.

[0097] 본 발명은 또한 특히 고정식 적용과 이동식 적용 둘 다, 예를 들어 수소 저장 인프라, 연료 보급을 위한 수소 수송, 수소 철도 차량, 버스, 트럭, 비행기, 보트 및 다른 수소 차량 및 수소 자동차를 위한 기체 수소의 탑재 저장을 위한, 복합 물질로 만들어진 수소 용기, 특히 IV형 압력 용기의 제조를 위한, 본 발명에 따른 조성물(C), 또는 본 발명에 따른 반제품 또는 토우프레그의 용도에 관한 것이다.

[0098] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 조성물(C)을 성형하는 단계를 포함하는 수소 용기, 특히 IV형 압력 탱크의 제조 방법에 관한 것이다.

[0099] 이 방법의 제1 실시형태에서, 조성물(C)는 얻어질 수소 용기의 원하는 크기 및 형상을 갖는 몰드에 중합되지 않은 상태로 도입된 후 중합된다.

[0100] 이 방법의 제2 실시형태에서, 이미 중합된 조성물(C)에는 예를 들어 기계 가공을 통해 수소 용기의 원하는 크기 및 형상이 제공된다.

[0101] 본 발명의 또 다른 목적은 중합된 반제품 또는 토우프레그를 포함하는 복합 물질로 만들어진 구조물이다.

[0102] 중합은 당업자에게 공지된 중합 방법을 사용하여, 예를 들어 온도의 영향 하에 수행될 수 있다.

[0103] 더 구체적으로, 구조물은 압력 용기이다.

[0104] 바람직하게는, 용기는 기체 수소의 탑재 저장을 위한 IV형 압력 용기이다.

[0105] 일 실시형태에 따르면, 중합된 토우프레그는 중합체 블래더 또는 라이너, 특히 폴리에틸렌 블래더 또는 라이너에 감긴다.

[0106] 또 다른 실시형태에 따르면, 중합된 토우프레그는 중합체 블래더 또는 라이너, 특히 폴리아미드 블래더 또는 라이너에 감긴다.

[0107] 바람직하게는, 용기는 기체 수소의 탑재 저장을 위한 IV형 압력 용기이다.

[0108] 따라서, 본 발명은 또한 수소 용기, 특히 IV형 압력 용기를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 반제품을 성형하는 단계, 이어서 제9항에 따른 반제품을 형상으로 중합하는 단계를 포함한다.

[0109] 본 발명에 따른 조성물(C)은 기체 수소의 탑재 저장을 위한 IV형 압력 복합 용기의 제조 동안 빠르게(단 몇 시간) 쿠킹된다. 조성물의 신속한 쿠킹은 실질적으로 경화제로서 이온성 액체의 사용에 기인한다.

[0110] 본 발명의 조성물은 에폭시 수지(A)를 포함하는데, 이는 이러한 유형의 열경화성 중합체가 탑재 수소 저장용 압력 용기의 제조에 가장 일반적으로 사용되기 때문이다.

[0111] 예를 들면, 탄소섬유의 다발/시트에 함침시켜 핫멜트법을 이용하여 토우프레그라고 하는 반제품을 제조하는 데 필요한 특성을 갖도록 구성된다. 스풀 형태일 수 있는 이 반제품 또는 토우프레그는 용기를 제조하는 데 사용된다. 블래더 또는 라이너 주위에 대부분 필라멘트 감김을 통해 적용되면 에폭시 매트릭스는 일반적으로 오븐 또는 터널 오븐에서 중합된다. 이렇게 얻은 용기는 현재 시행 중인 규정(406 2010, R134)의 기준에 따라 승인될 수 있다.

[0112] **실시예**

[0113] **본 발명에 따른 조성물을 제조하기 위한 프로토콜**

[0114] Sicomin사가 시판하고 핫멜트형인 SR 1228 수지는 20℃에서 113 kPa.s의 점도를 가졌다. Sicomin SR 1228 수지는 실온(20℃ 내지 25℃)에서 반고체 및 비결정질이었다. 따라서, 사용하기 위해서는 약 50℃ 정도의 온도로 가열되어야 한다.

[0115] 수지를 자동 온도 조절식 반응기에 도입한 다음, Strem Chemicals사에서 판매하는 이온성 액체 Cyphos® LI 105(트리헥실(테트라데실)포스포늄 디시안아미드)를 15 중량부 phr(SR 1228 수지 100부에 대한 15부의 Cyphos® LI 105)의 양으로 첨가하였다. 혼합물을 60℃에서 대략 30분 동안 교반하였다.

[0116] 균질화되면, 본 발명에 따른 조성물이 얻어지고 강화 섬유를 함침시키는데 사용될 수 있었다. 이 단계 동안, 조성물을 최대 60℃ 내지 80℃의 온도에서 Toray®사의 TORAYCA T720 탄소 섬유 토우에 연속적으로 분무하였다.

[0117] 이어서, 조성물(수지 + 이온성 액체)로 함침된 토우를 반제품 또는 토우프레그 형태로 감고 그대로 냉각시킬 수 있었다. 최대 20℃의 온도에서 빛으로부터 보호되는 깨끗하고 건조한 장소에 보관해야 한다. 이러한 조건 하에 그리고 사용된 이온성 액체에 따라, 본 발명은 반제품 또는 토우프레그의 수명을 적어도 2주에서 최대 4주 이상 보장하는 것을 가능하게 하였다.

[0118] **쿠킹 사이클**

[0119] 쿠킹 사이클은 100℃에서 0.5시간, 이어서 120℃에서 1.5시간, 이어서 130℃에서 2시간 동안 지속되는 중합 단계를 갖는 지난 5시간 동안 위에서 제조된 조성물의 중합을 위해 제안되었다.

[0120] 요약하면, 본 발명에 따른 조성물은 IV형 수소 용기에 대한 필라멘트 감김 적용을 위해 2주 내지 4주 이내에 사용 가능한 토우프레그의 제조에 사용될 수 있다. 이러한 조성물은 두꺼운 복합 물질(> 30 mm)에 대해 5시간 미만의 중합 시간을 제공함으로써 쿠킹 시간 문제를 해결한다. 또한, 이들 조성물은 수소 용기 제조에 사용되는 2개의 주요 중합체 물질인 PE(폴리에틸렌) 및 PA(폴리아미드) 라이너와 함께 사용할 수 있다. 마지막으로, 이들 조성물은 건강에 좋지 않은 아민 경화제를 대체하는데 사용될 수 있다.