(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0077674
(43) 공개일자 2021년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/24 (2006.01) *B29C 70/46* (2018.01)
C08G 59/50 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/24 (2021.05)
B29C 70/465 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7009972
(22) 출원일자(국제) 2019년10월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년04월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/040933
(87) 국제공개번호 WO 2020/080474
국제공개일자 2020년04월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-195636 2018년10월17일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
가와무라 나오
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
데라니시 다쿠야
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **프리프레그, 섬유 강화 복합 수지 성형체, 관상 성형체의 제조 방법, 에폭시 수지 조성물 및 관상 성형체**

(57) 요 약

저온에서도 단시간에 경화가 완료되고, 굽힘 탄성률, 굽힘 강도, 파단 변형 등의 기계 물성 및 내열성이 우수한 섬유 강화 복합 수지 성형체를 얻을 수 있는 프리프레그를 제공한다.

본 발명의 프리프레그는, 에폭시 수지 조성물과 강화 섬유를 함유하고, 상기 에폭시 수지 조성물은, 성분 (A) : 옥사졸리돈형 에폭시 수지, 성분 (B) : 노볼락형 에폭시 수지, 성분 (C) : 우레아 화합물, 및 성분 (D) : 경화제를 함유하고, 상기 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량에 대해, 상기 성분 (A) 의 함유량이 40 ~ 70 질량% 이고, 상기 성분 (B) 의 함유량이 15 ~ 40 질량% 이다.

(52) CPC특허분류
C08G 59/50 (2013.01)
C08J 5/042 (2021.05)
C08K 5/21 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

에폭시 수지 조성물과 강화 섬유를 함유하는 프리프레그로서,

상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분 (A), 성분 (B), 성분 (C) 및 성분 (D) 를 함유하고,

상기 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량에 대해, 상기 성분 (A) 의 함유량이 40 ~ 70 질량% 이고, 상기 성분 (B) 의 함유량이 15 ~ 40 질량% 인, 프리프레그.

성분 (A) : 옥사졸리돈형 에폭시 수지

성분 (B) : 노볼락형 에폭시 수지

성분 (C) : 우레아 화합물

성분 (D) : 경화제

청구항 2

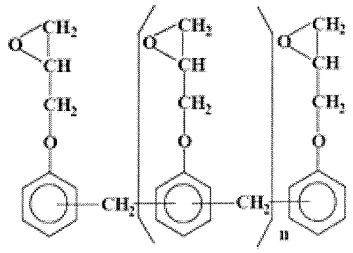
제 1 항에 있어서,

상기 에폭시 수지 조성물 중에 있어서의 상기 성분 (B) 의 함유량에 대한 상기 성분 (A) 의 함유량의 질량비 (성분 (A) 의 함유량/성분 (B) 함유량) 가 1.2 이상인, 프리프레그.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 성분 (B) 가 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 유래하는 구조 단위를 갖는, 프리프레그.



· · · (2)

(식 (2) 중, n 은 1 ~ 30 의 정수를 나타낸다.)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 강화 섬유가 탄소 섬유인, 프리프레그.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분 (D) 가 아민형의 경화제인, 프리프레그.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분 (C) 가 페닐디메틸우레아인, 프리프레그.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량부) 에 대해, 상기 성분 (C) 의 함유량이 1 ~ 10 질량부인, 프리프레그.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량부) 에 대해, 상기 성분 (D) 의 함유량이 2 ~ 15 질량부인, 프리프레그.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그의 2 장 이상이 적층된 적층체의 경화물인, 섬유 강화 복합 수지 성형체.

청구항 10

관상 성형체의 제조 방법으로서,

수지 조성물과 강화 섬유를 함유하는 관상의 프리프레그를 금형에 배치하는 공정,

130 ℃ 이상에서 상기 관상의 프리프레그를 가열하는 공정,

상기 관상의 프리프레그 내부로부터 매체가 팽창함으로써 상기 관상의 프리프레그를 금형에 밀어눌러 성형하는 공정을 포함하고,

상기 수지 조성물은, 하기 성분 (A), 성분 (B), 및 성분 (D) 를 함유하는, 관상 성형체의 제조 방법.

성분 (A) : 옥사졸리돈형 에폭시 수지

성분 (B) : 노볼락형 에폭시 수지

성분 (D) : 경화제

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 관상 성형체는 환상의 만곡부를 갖고,

상기 관상의 프리프레그를 환상으로 만곡시키는 공정을 포함하는, 관상 성형체의 제조 방법.

청구항 12

에폭시 수지 및 경화제를 함유하고, 유리 전이점이 140 ℃ 이상인 에폭시 수지 조성물로서,

상기 에폭시 수지 조성물을 130 ℃ ~ 150 ℃ 에서 가열하여 경화 수지판으로 했을 때의, 이하의 측정 방법에 있어서의 경화 완료 시간이 12 분 이하이고,

상기 경화 수지판은, 굽힘 강도가 174 ㎫ 이상, 굽힘 탄성률이 3.6 ㎬ 이상, 파단 변형이 9 % 이상인, 에폭시 수지 조성물.

(측정 방법)

JIS K 6300 에 준하여, 다이 온도 140 ℃ 에서의 토크값 (N·m) 의 변화를 측정하여, 토크-시간 곡선을 얻는다.
얻어진 토크-시간 곡선의 접선의 기울기가 최대치가 된 후, 그 기울기가 최대치의 1/30 이 될 때의 시간을 경화 완료 시간으로 한다.

청구항 13

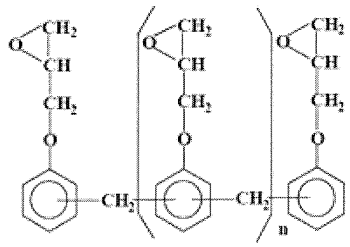
제 12 항에 있어서,

상기 에폭시 수지가 고리 구조를 갖는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 에폭시 수지가 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 유래하는 구조 단위를 갖는, 에폭시 수지 조성물.



· · · (2)

(식 (2) 중, n 은 1 ~ 30 의 정수를 나타낸다.)

청구항 15

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에폭시 수지가 우레아 화합물을 함유하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 16

만곡부를 갖는 관상 성형체로서,

수지 조성물의 경화물과 탄소 섬유를 함유하고,

상기 수지 조성물은, 하기 성분 (A), 성분 (B), 및 성분 (D) 를 함유하는, 관상 성형체.

성분 (A) : 옥사졸리돈형 에폭시 수지

성분 (B) : 노볼락형 에폭시 수지

성분 (D) : 경화제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 프리프레그, 섬유 강화 복합 수지 성형체, 관상 (管狀) 성형체의 제조 방법, 에폭시 수지 조성물 및 관상 성형체에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2018년 10월 17일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2018-195636호에 근거하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배 경 기 술

[0003] 섬유 강화 복합 재료의 하나인 섬유 강화 복합 수지 성형체는, 경량이고, 고강도, 고강성인 점에서, 스포츠 · 레저 용도부터, 자동차나 항공기 등의 산업 용도까지 폭넓게 사용되고 있다. 섬유 강화 복합 수지 성형체 중에서도, 섬유 강화 복합 수지 관상체는, 예를 들어, 낚싯대, 골프 클럽용 샤프트, 스키 폴, 자전거 프레임 등의 스포츠 · 레저 용도에 다용되고 있다.

[0004] 섬유 강화 복합 수지 성형체의 제조 방법으로는, 강화 섬유 등의 장섬유로 이루어지는 보강재에 매트릭스 수지를 함침시킨 중간 재료, 즉 프리프레그를 사용하는 방법이 있다. 이 방법에 의하면, 섬유 강화 복합 수지 성형체 중의 강화 섬유의 함유량을 관리하기 쉬움과 함께, 그 함유량을 높지막하게 설계하는 것이 가능하다는 이점이 있다.

[0005] 프리프레그로부터 섬유 강화 복합 수지 성형체를 얻는 구체적인 방법으로는, 예를 들어, 오토클레이브를 사용한 성형 방법, 프레스 성형, 내압 성형, 오븐 성형 등을 들 수 있다. 이들 어느 방법에 있어서도, 통상적으로는, 프리프레그를 2 장 이상 적층하고, 목적하는 형상으로 부형 후, 가열 경화할 때, 경화까지 약 160 ℃ 이상

의 조건에서 약 2 ~ 6 시간 정도의 시간이 필요하다. 즉, 섬유 강화 복합 수지 성형체의 제조에는, 고온 및 장시간의 처리가 필요시되고 있다.

[0006] 성형 사이클을 향상시키기 위해서는, 100 ~ 140 ℃ 정도의 비교적 저온에서, 수 분 내지 수십 분 정도의 단시간에 성형할 수 있는 것이 요구된다.

[0007] 또, 섬유 강화 복합 수지 성형체를 금형으로부터 꺼낼 때의 변형을 피하기 위해, 섬유 강화 복합 수지 성형체에는 내열성이 요구된다. 구체적으로는, 경화 후의 프리프레그, 즉 섬유 강화 복합 수지 성형체의 유리 전이 온도가, 성형시의 금형의 온도보다 높은 것이 요망된다.

[0008] 프리프레그에 사용되는 매트릭스 수지로는, 기계 물성, 내열성, 취급성이 우수한 에폭시 수지 조성물이 널리 사용된다. 특히, 스포츠·레저 용도나 산업 용도 등에 사용되는 에폭시 수지 조성물은, 파단 변형과 내열성의 양립이 요구되고 있다. 에폭시 수지 조성물의 파단 변형을 향상시키려면, 예를 들어 에폭시 수지 조성물의 가교 밀도를 낮게 하는 것이 유효하다. 그러나, 에폭시 수지 조성물의 가교 밀도를 낮게 하면, 경화물의 유리 전이 온도가 낮아져, 내열성이 저하되기 쉬워진다. 에폭시 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도가 낮아지면, 섬유 강화 복합 수지 성형체의 유리 전이 온도도 낮아진다. 그 때문에, 섬유 강화 복합 수지 성형체의 파단 변형과 내열성의 양립은 곤란하다.

[0009] 따라서, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되어 하이사이클 성형이 가능하고, 또한 우수한 기계 물성, 특히 우수한 파단 변형과 내열성을 구비한 섬유 강화 복합 수지 성형체가 얻어지는 에폭시 수지 조성물이나 프리프레그가 요구되고 있다.

[0010] 강도가 우수한 골프 샤프트용 프리프레그로서, 특허문헌 1 에는, 파단 변형이 우수한 잠재성 경화제로서 디시안디아미드를 사용하고, 열가소성 수지 엘라스토머로서 폴리비닐포르말을 사용한 에폭시 수지 조성물을 매트릭스 수지로 하는 프리프레그가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2015-12996호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 그러나, 특허문헌 1 에 기재된 에폭시 수지 조성물이 강화 섬유에 함침된 프리프레그는, 130 ℃ 에 있어서 2 시간의 경화 시간을 필요로 하여, 상기 서술한 요구에 합치하는 것은 아니다.

[0013] 본 발명은, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되고, 굽힘 탄성률, 굽힘 강도, 파단 변형 등의 기계 물성 및 내열성이 우수한 섬유 강화 복합 수지 성형체를 얻을 수 있는 프리프레그와, 굽힘 탄성률, 굽힘 강도, 파단 변형 등의 기계 물성 및 내열성이 우수한 섬유 강화 복합 수지 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 이하의 양태를 갖는다.

[0015] [1] 에폭시 수지 조성물과 강화 섬유를 함유하는 프리프레그로서,

[0016] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분 (A), 성분 (B), 성분 (C) 및 성분 (D) 를 함유하고,

[0017] 상기 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량에 대해, 상기 성분 (A) 의 함유량이 40 ~ 70 질량% 이고, 상기 성분 (B) 의 함유량이 15 ~ 40 질량% 인, 프리프레그.

[0018] 성분 (A) : 옥사졸리돈형 에폭시 수지

[0019] 성분 (B) : 노볼락형 에폭시 수지

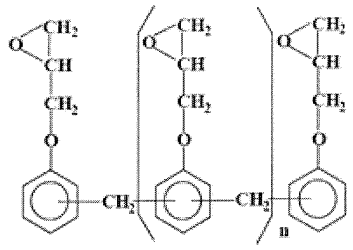
[0020] 성분 (C) : 우레아 화합물

[0021] 성분 (D) : 경화제

[0022] [2] 상기 에폭시 수지 조성물 중에 있어서의 상기 성분 (B) 의 함유량에 대한 상기 성분 (A) 의 함유량의 질량비 (성분 (A) 의 함유량/성분 (B) 함유량) 가 1.2 이상인, [1] 에 기재된 프리프레그.

[0023] [3] 상기 성분 (B) 가 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 유래하는 구조 단위를 갖는, [1] 또는 [2] 에 기재된 프리프레그.

[0024] [화학식 1]



... (2)

[0025]

[0026] (식 (2) 중, n 은 1 ~ 30 의 정수를 나타낸다.)

[0027] [4] 상기 강화 섬유가 탄소 섬유인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 프리프레그.

[0028] [5] 상기 성분 (D) 가 아민형의 경화제인, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 프리프레그.

[0029] [6] 상기 성분 (C) 가 페닐디메틸우레아인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 프리프레그.

[0030] [7] 상기 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량부) 에 대해, 상기 성분 (C) 의 함유량이 1 ~ 10 질량부인, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 프리프레그.

[0031] [8] 상기 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량부) 에 대해, 상기 성분 (D) 의 함유량이 2 ~ 15 질량부인, [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 프리프레그.

[0032] [9] [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 프리프레그의 2 장 이상이 적층된 적층체의 경화물인, 섬유 강화 복합 수지 성형체.

[0033] [10] 관상 성형체의 제조 방법으로서,

[0034] 수지 조성물과 강화 섬유를 함유하는 관상의 프리프레그를 금형에 배치하는 공정,

[0035] 130 ℃ 이상에서 상기 관상의 프리프레그를 가열하는 공정,

[0036] 상기 관상의 프리프레그 내부로부터 매체가 팽창함으로써 상기 관상의 프리프레그를 금형에 밀어눌러 성형하는 공정을 포함하고,

[0037] 상기 수지 조성물은, 하기 성분 (A), 성분 (B), 및 성분 (D) 를 함유하는, 관상 성형체의 제조 방법.

[0038] 성분 (A) : 옥사졸리돈형 에폭시 수지

[0039] 성분 (B) : 노볼락형 에폭시 수지

[0040] 성분 (D) : 경화제

[0041] [11] 상기 관상 성형체는 환상 (環狀) 의 만곡부를 갖고,

[0042] 상기 관상의 프리프레그를 환상으로 만곡시키는 공정을 포함하는, [10] 에 기재된 관상 성형체의 제조 방법.

[0043] [12] 에폭시 수지 및 경화제를 함유하고, 유리 전이점이 140 ℃ 이상인 에폭시 수지 조성물로서,

[0044] 상기 에폭시 수지 조성물을 130 ℃ ~ 150 ℃ 에서 가열하여 경화 수지판으로 했을 때의, 이하의 측정 방법에 있어서의 경화 완료 시간이 12 분 이하이고,

[0045] 상기 경화 수지판은, 굽힘 강도가 174 ㎫ 이상, 굽힘 탄성률이 3.6 ㎬ 이상, 파단 변형이 9 % 이상인, 에폭시 수지 조성물.

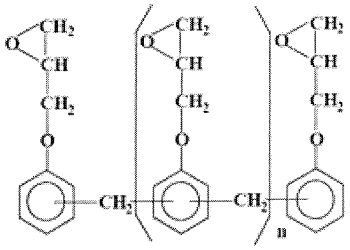
[0046] (측정 방법)

[0047] JIS K 6300 에 준하여, 다이 온도 140 ℃ 에서의 토크값 (N·m) 의 변화를 측정하여, 토크-시간 곡선을 얻는다. 얻어진 토크-시간 곡선의 접선의 기울기가 최대치가 된 후, 그 기울기가 최대치의 1/30 이 될 때의 시간을 경화 완료 시간으로 한다.

[0048] [13] 상기 에폭시 수지가 고리 구조를 갖는, [12] 에 기재된 에폭시 수지 조성물.

[0049] [14] 상기 에폭시 수지가 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 유래하는 구조 단위를 갖는, [12] 또는 [13] 에 기재된 에폭시 수지 조성물.

[0050] [화학식 2]



· · · (2)

[0051]

[0052] (식 (2) 중, n 은 1 ~ 30 의 정수를 나타낸다.)

[0053] [15] 상기 에폭시 수지가 우레아 화합물을 함유하는, [12] ~ [14] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.

[0054] [16] 만곡부를 갖는 관상 성형체로서,

[0055] 수지 조성물의 경화물과 탄소 섬유를 함유하고,

[0056] 상기 수지 조성물은, 하기 성분 (A), 성분 (B), 및 성분 (D) 를 함유하는, 관상 성형체.

[0057] 성분 (A) : 옥사졸리돈형 에폭시 수지

[0058] 성분 (B) : 노볼락형 에폭시 수지

[0059] 성분 (D) : 경화제

발명의 효과

[0060] 본 발명의 프리프레그는, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되고, 굽힘 탄성률, 굽힘 강도, 파단 변형 등의 기계 물성 및 내열성이 우수한 섬유 강화 복합 수지 성형체를 얻을 수 있다.

[0061] 본 발명의 섬유 강화 복합 수지 성형체는, 굽힘 탄성률, 굽힘 강도, 파단 변형 등의 기계 물성 및 내열성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062] [프리프레그]

[0063] 본 발명의 프리프레그는, 에폭시 수지 조성물과 강화 섬유를 함유한다.

[0064] <에폭시 수지 조성물>

[0065] 에폭시 수지 조성물은, 이하에 나타내는 성분 (A), 성분 (B), 성분 (C), 및 성분 (D) 를 함유한다. 또, 에폭시 수지 조성물은, 성분 (A), 성분 (B), 성분 (C) 및 성분 (D) 이외의 성분 (임의 성분) 을 함유하고 있어도 된다.

[0066] (성분 (A))

[0067] 성분 (A) 는, 옥사졸리돈형 에폭시 수지이다. 옥사졸리돈형 에폭시 수지는, 옥사졸리돈 고리 구조를 갖는 에폭시 수지이다.

[0068] 에폭시 수지 조성물이 성분 (A) 를 함유함으로써, 프리프레그의 상온에서의 작업성이 양호해진다. 또, 에폭

시 수지 조성물의 경화물 (이하, 「수지 경화물」이라고도 한다) 의 내열성, 파단 변형, 및 강화 섬유와의 접착성이 높아져, 내열성 및 파단 변형이 우수한 섬유 강화 복합 수지 성형체가 얻어진다.

[0069] 또한, 본 명세서에 있어서 「상온」이란, 30 ℃ 를 의미한다.

[0070] 옥사졸리돈 고리 구조는, 이소시아네이트기와 에폭시기의 부가 반응에 의해 생성된다.

[0071] 옥사졸리돈형 에폭시 수지의 제조 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 이소시아네이트 화합물과 에폭시 수지를, 옥사졸리돈 고리 형성에 사용되는 촉매의 존재하에서 반응시킴으로써, 거의 이론량으로 얻을 수 있다. 이소시아네이트 화합물과 에폭시 수지는, 당량비 (이소시아네이트 화합물 : 에폭시 수지) 1 : 2 ~ 1 : 10 의 범위에서 반응시키는 것이 바람직하다. 이소시아네이트 화합물과 에폭시 수지의 당량비가 상기 범위이면, 수지 경화물의 내열성 및 내수성이 보다 양호해지는 경향이 있다.

[0072] 성분 (A) 의 원료가 되는 이소시아네이트 화합물로는 특별히 한정되지 않지만, 옥사졸리돈 고리 구조를 에폭시 수지의 골격에 편입시키기 위해서는, 복수의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 화합물이 바람직하다. 또, 수지 경화물이 높은 내열성을 갖기 위해서는, 강직한 구조를 갖는 디이소시아네이트가 바람직하다.

[0073] 이소시아네이트 화합물의 구체예로는, 메탄디이소시아네이트, 부탄-1,1-디이소시아네이트, 에탄-1,2-디이소시아네이트, 부탄-1,2-디이소시아네이트, 트랜스비닐렌디이소시아네이트, 프로판-1,3-디이소시아네이트, 부탄-1,4-디이소시아네이트, 2-부텐-1,4-디이소시아네이트, 2-메틸부텐-1,4-디이소시아네이트, 2-메틸부탄-1,4-디이소시아네이트, 펜탄-1,5-디이소시아네이트, 2,2-디메틸펜탄-1,5-디이소시아네이트, 헥산-1,6-디이소시아네이트, 헵탄-1,7-디이소시아네이트, 옥탄-1,8-디이소시아네이트, 노난-1,9-디이소시아네이트, 데칸-1,10-디이소시아네이트, 디메틸실란디이소시아네이트, 디페닐실란디이소시아네이트, ω,ω'-1,3-디메틸벤젠디이소시아네이트, ω,ω'-1,4-디메틸벤젠디이소시아네이트, ω,ω'-1,3-디메틸시클로헥산디이소시아네이트, ω,ω'-1,4-디메틸시클로헥산디이소시아네이트, ω,ω'-1,4-디메틸나프탈렌디이소시아네이트, ω,ω'-1,5-디메틸나프탈렌디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 3-이소시아나토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 1,3-페닐렌디이소시아네이트, 1,4-페닐렌디이소시아네이트, 1-메틸벤젠-2,4-디이소시아네이트, 1-메틸벤젠-2,5-디이소시아네이트, 1-메틸벤젠-2,6-디이소시아네이트, 1-메틸벤젠-3,5-디이소시아네이트, 디페닐에테르-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐에테르-2,4'-디이소시아네이트, 나프탈렌-1,4-디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 2,3'-디메톡시비스페닐-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디메톡시디페닐메탄-3,3'-디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트, 디페닐술파이트-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐술폰-4,4'-디이소시아네이트 등의 2 관능 이소시아네이트 화합물 ; 폴리메틸렌폴리페닐이소시아네이트, 트리페닐메탄트리이소시아네이트 등의 3 관능 이상의 이소시아네이트 화합물 ; 상기 이소시아네이트 화합물의 2 량체나 3 량체 등의 다량체, 알코올이나 페놀에 의해 마스크된 블록 이소시아네이트 및 비스우레탄 화합물 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0074] 이들 이소시아네이트 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0075] 상기 이소시아네이트 화합물 중에서도, 수지 경화물의 내열성이 보다 향상되는 경향이 있는 관점에서, 2 관능 이소시아네이트 화합물 또는 3 관능 이소시아네이트 화합물이 바람직하고, 2 관능 이소시아네이트 화합물이 보다 바람직하고, 이소포론, 벤젠, 톨루엔, 디페닐메탄, 나프탈렌, 노르보르넨폴리메틸렌폴리페닐렌폴리페닐, 헥사메틸렌에서 선택되는 골격을 갖는 2 관능 이소시아네이트 화합물이 더욱 바람직하다.

[0076] 이소시아네이트 화합물의 관능기수가 적당히 많으면, 에폭시 수지 조성물의 저장 안정성이 저하되기 어려워진다. 이소시아네이트 화합물의 관능기수가 적당히 적으면, 수지 경화물의 내열성이 저하되기 어려워진다.

[0077] 성분 (A) 의 원료가 되는 에폭시 수지로는, 각종 에폭시 수지를 사용할 수 있지만, 옥사졸리돈 고리 구조를 효율적으로 에폭시 수지의 골격에 편입시키기 위해서는, 분자의 양 말단에 에폭시기를 갖는 에폭시 수지가 바람직하다.

[0078] 에폭시 수지의 구체예로는, 비스페놀 A 형, 비스페놀 F 형, 비스페놀 AD 형, 비스페놀 S 형, 테트라메틸 비스페놀 A 형, 테트라메틸 비스페놀 F 형, 테트라메틸 비스페놀 AD 형, 테트라메틸 비스페놀 S 형, 테트라브로모 비스페놀 A 형, 비페닐형 등의 2 가 페놀류 유래의 에폭시 수지 ; 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 4,4-[1-[4-[1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀 등의 트리

스(글리시딜옥시페닐)알칸류 등에서 유래하는 에폭시 수지 ; 페놀 노볼락형, 크레졸 노볼락형, 비스페놀 A 노볼락형 등의 노볼락 유래의 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0079] 이들 에폭시 수지는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0080] 에폭시 수지로는, 성분 (A) 의 점도가 과도하게 상승하는 것을 억제할 수 있는 관점에서, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지가 바람직하다.

[0081] 이소시아네이트 화합물로서, 톨릴렌디이소시아네이트와 같은 톨루엔 골격을 갖는 2 관능 이소시아네이트 (예를 들어, 1-메틸벤젠-2,4-디이소시아네이트, 1-메틸벤젠-2,5-디이소시아네이트, 1-메틸벤젠-2,6-디이소시아네이트, 1-메틸벤젠-3,5-디이소시아네이트) 1 분자와, 에폭시 수지로서 비스페놀 A 디글리시딜에테르 2 분자를, 혼합 반응시켜 얻어지는 부가 반응물은, 프리프레그의 상온에서의 작업성과 수지 경화물의 내열성을 양호한 것으로 하기 위해서 특히 바람직하다.

[0082] 성분 (A) 의 시판품으로는, 예를 들어, AER4152, AER4151, LSA3301, LSA2102 (모두 상품명, 아사히 가세이 이매터리얼즈 주식회사 제조) ; ACR1348 (상품명, 주식회사 ADEKA 제조) ; DER (등록상표. 이하 동일.) 의 852, 858 (모두 상품명, 다우 · 케미컬 일본 주식회사 제조) ; TSR-400 (상품명, DIC 주식회사 제조) ; YD-952 (상품명, 신닛테츠 스미킨 화학 주식회사 제조) 등을 들 수 있다. 모두가 본 발명에 바람직하게 사용되지만, AER4152 나 TSR-400 이 특히 바람직하다.

[0083] 성분 (A) 는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0084] 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량%) 에 대한 성분 (A) 의 함유량은 40 질량% 이상이고, 41 질량% 이상이 바람직하며, 42 질량% 이상이 보다 바람직하다. 또, 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량%) 에 대한 성분 (A) 의 함유량은 70 질량% 이하이고, 65 질량% 이하가 바람직하고, 60 질량% 이하가 보다 바람직하며, 55 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0085] 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량%) 에 대한 성분 (A) 의 함유량은, 예를 들어, 40 ~ 70 질량% 가 바람직하고, 40 ~ 65 질량% 가 보다 바람직하고, 41 ~ 60 질량% 가 더욱 바람직하며, 42 ~ 55 질량% 가 한층 더 바람직하다.

[0086] 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량%) 에 대한 성분 (A) 의 함유량이 상기 하한치 이상이면, 수지 경화물의 내열성이나 탄소 섬유에 대한 접착성, 기계 물성이 향상되는 경향이 있어, 내열성과 기계 물성을 양립시킨 섬유 강화 복합 수지 성형체가 얻어진다. 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량%) 에 대한 성분 (A) 의 함유량이 상기 상한치 이하이면, 택이나 드레이프성이 우수한 프리프레그를 얻을 수 있음과 함께, 파단 변형이 높고 보이드가 없는 수지 경화물을 얻을 수 있는 경향이 있다.

[0087] (성분 (B))

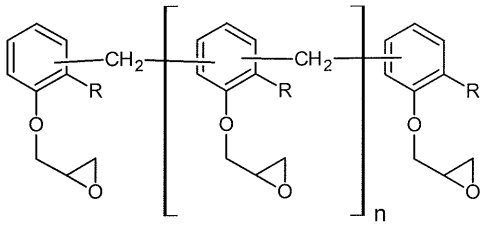
[0088] 성분 (B) 는, 노볼락형 에폭시 수지이다.

[0089] 에폭시 수지 조성물이 성분 (B) 를 함유함으로써, 수지 경화물의 내열성을 양호하게 유지하는 것이 가능해진다. 추가로, 에폭시 수지 조성물의 속(速)경화성이 향상되어, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되는 프리프레그가 얻어진다.

[0090] 성분 (B) 로는, 예를 들어, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0091] 성분 (B) 가 하기 식 (1) 로 나타내는 구조에서 유래하는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하고, 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 유래하는 구조 단위를 갖는 것이 내열성의 관점에서 보다 바람직하다.

[0092] [화학식 3]



· · · (1)

[0093]

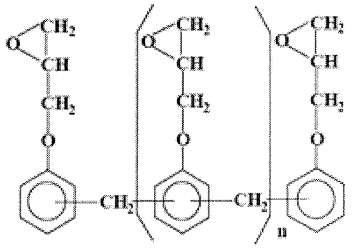
[0094] (식 (1) 중, R 은 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 또는 아릴기를 나타내고, n 은 1 ~ 30 의 정수를 나타낸다.)

[0095] 식 (1) 의 R 에 있어서의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기를 들 수 있고, 메틸기가 바람직하다.

[0096] 식 (1) 의 R 에 있어서의 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기를 들 수 있고, 메톡시기가 바람직하다.

[0097] 식 (1) 의 R 에 있어서의 아릴기로는, 페닐기, 나프틸기를 들 수 있고, 페닐기가 바람직하다.

[0098] [화학식 4]



· · · (2)

[0099]

[0100] (식 (2) 중, n 은 1 ~ 30 의 정수를 나타낸다.)

[0101] 페놀 노볼락형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, jER (등록상표. 이하 동일.) 의 152, 154 (모두 상품명, 미츠비시 케미컬 주식회사 제조) ; 에피크론 (등록상표. 이하 동일.) 의 N-740, N-775 (모두 상품명, DIC 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[0102] 크레졸 노볼락형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, 에피크론의 N-660, N-665 (모두 상품명, DIC 주식회사 제조) ; EOCN-1020, EOCN-102S (모두 상품명, 닛폰 화약 주식회사 제조) ; YDCN-700, YDCN-701 (모두 상품명, 신닛테츠 스미킨 화학 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[0103] 성분 (B) 는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0104] 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량%) 에 대한 성분 (B) 의 함유량은 15 질량% 이상이고, 20 질량% 이상이 바람직하다. 또, 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량%) 에 대한 성분 (B) 의 함유량은 40 질량% 이하이고, 35 질량% 이하가 바람직하고, 30 질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0105] 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량%) 에 대한 성분 (B) 의 함유량은, 예를 들어, 15 ~ 40 질량% 가 바람직하고, 15 ~ 35 질량% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 35 질량% 가 더욱 바람직하고, 20 ~ 30 질량% 가 한층 더 바람직하다.

[0106] 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량%) 에 대한 성분 (B) 의 함유량이 상기 하한치 이상이면, 수지 경화물의 내열성이 향상되는 경향이 있어, 내열성이 우수한 섬유 강화 복합 수지 성형체가 얻어진다. 추가로, 에폭시 수지 조성물의 속경화성이 향상되어, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되는 프리프레그가 얻어진다. 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량%) 에 대한 성분 (B) 의 함유량이 상기 상한치 이하이면, 수지 경화물의 기계 물성이 향상되는 경향이 있어, 기계 물성이 우수한 섬유 강화 복합 수지 성형체가 얻어진다. 추가로, 파단 변형이 높고 보이드가 없는 수지 경화물을 얻을 수 있는 경향이 있다. 또, 에폭시 수지 조성물의 점도가 과도하게 상승하는 것을 억제할 수 있어, 에폭시 수지 조성물의 조제가 용이해진다.

[0107] 내열성의 관점에서, 에폭시 수지 조성물 중에 있어서의 성분 (B) 의 함유량에 대한 성분 (A) 의 함유량의 질량비 (성분 (A) 의 함유량/성분 (B) 의 함유량) 는 1.2 이상이 바람직하고, 1.6 이상이 보다 바람직하다.

[0108] 인성 및 강도의 관점에서, 에폭시 수지 조성물 중에 있어서의 성분 (B) 의 함유량에 대한 성분 (A) 의 함유량의 질량비 (성분 (A) 의 함유량/성분 (B) 의 함유량) 는 5.0 이하가 바람직하고, 4.0 이하가 보다 바람직하다.

[0109] (성분 (C))

[0110] 성분 (C) 는, 우레아 화합물이다.

[0111] 에폭시 수지 조성물이 성분 (C) 를 함유함으로써, 에폭시 수지 조성물의 속경화성이 향상되어, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되는 프리프레그가 얻어진다. 추가로, 수지 경화물의 파단 변형을 포함한 기계 물성의 저하를 억제할 수 있다.

[0112] 우레아 화합물로는, 3-페닐-1,1-디메틸우레아, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아 (DCMU), 3-(3-클로로-4-메틸페닐)-1,1-디메틸우레아, 2,4-비스(3,3-디메틸우레이도)톨루엔 등을 들 수 있다.

[0113] 인성과 강도를 양립시키는 관점에서, 우레아 화합물로는 페닐디메틸우레아 (PDMU) 인 것이 바람직하다.

[0114] 우레아 화합물의 시판품으로는, 예를 들어, 2,4-비스(3,3-디메틸우레이도)톨루엔 (TBDMU) 은, 오미큐어 (등록상표. 이하 동일.) 24 (피이 · 티 · 아이 · 재팬 주식회사 제조) 등을 들 수 있고, 페닐디메틸우레아 (PDMU) 는, 오미큐어 94 (피이 · 티 · 아이 · 재팬 주식회사 제조) 등을 들 수 있고, 4,4'-메틸렌비스(페닐디메틸우레아) (MDMU) 는, 오미큐어 52, 오미큐어 54 (이상, 피이 · 티 · 아이 · 재팬 주식회사 제조) 등을 들 수 있고, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아는, DCMU99 (호도가야 화학 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[0115] 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량부) 에 대한 성분 (C) 의 함유량은 1 ~ 10 질량부가 바람직하고, 2 ~ 8 질량부가 보다 바람직하다.

[0116] 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량부) 에 대한 성분 (C) 의 함유량이 상기 하한치 이상이면, 경화 촉진 기능이 충분히 얻어진다. 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량부) 에 대한 성분 (C) 의 함유량이 상기 상한치 이하이면, 에폭시 수지 조성물의 저장 안정성이 높아진다.

[0117] (성분 (D))

[0118] 성분 (D) 는, 경화제이다.

[0119] 성분 (D) 로는, 아민형의 경화제가 바람직하다. 아민형의 경화제는, 입자 형상의 열 활성형의 잠재성 경화제이고, 다른 성분과 조합함으로써, 비교적 저온에서의 경화가 가능해진다. 또, 아민형의 경화제는 분산성이 뛰어나기 때문에, 경화 반응의 속도가 빨라진다.

[0120] 아민형의 경화제로는, 예를 들어, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰 등의 방향족 아민, 지방족 아민, 이미다졸 유도체, 디시안디아미드, 테트라메틸구아니딘, 티오우레아 부가 아민, 및 이들의 이성체, 변성체 등을 들 수 있다. 아민형의 경화제로는, 프리프레그의 보존성이 우수한 관점에서, 디시안디아미드가 특히 바람직하다.

[0121] 이들 아민형의 경화제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0122] 성분 (D) 의 시판품으로는, 예를 들어, DICYANEX (등록상표. 이하 동일.) 1400F (상품명, 에보닉 재팬 주식회사 제조) ; jER 큐어 (등록상표) 의 DICY7, DICY15 (모두 상품명, 미츠비시 케미컬 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[0123] 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량부) 에 대한 성분 (D) 의 함유량은 2 ~ 15 질량부가 바람직하고, 5 ~ 9 질량부가 보다 바람직하다.

[0124] 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량부) 에 대한 성분 (D) 의 함유량이 상기 하한치 이상이면, 경화 반응이 충분히 진행된다. 에폭시 수지 조성물에 함유되는 전체 에폭시 수지의 총질량 (100 질량부) 에 대한 성분 (D) 의 함유량이 상기 상한치 이하이면, 에폭시 수지 조성물의 저장 안정성이 높아지는 것과 함께, 수지 경화물의 물성을 양호하게 유지할 수 있다.

[0125] 반응성의 관점에서, 에폭시 수지 조성물 중에 있어서의 성분 (D) 의 함유량에 대한 성분 (C) 의 함유량의 질량

비 (성분 (C) 의 함유량/성분 (D) 의 함유량) 는 0.2 이상이 바람직하고, 0.4 이상이 보다 바람직하다.

[0126] 저장 안정성의 관점에서, 에폭시 수지 조성물 중에 있어서의 성분 (D) 의 함유량에 대한 성분 (C) 의 함유량의 질량비 (성분 (C) 의 함유량/성분 (D) 의 함유량) 는 1.0 이하가 바람직하고, 0.8 이하가 보다 바람직하다.

[0127] (임의 성분)

[0128] 임의 성분으로는, 성분 (A) 및 성분 (B) 이외의 에폭시 수지 (이하, 「기타 에폭시 수지」라고도 말한다.), 열가소성 수지, 첨가제 등을 들 수 있다.

[0129] 기타 에폭시 수지로는, 예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 이것들을 변성한 에폭시 수지 등의 2 관능 에폭시 수지 ; 나프탈렌형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 이들 에폭시 수지를 변성한 에폭시 수지 등의 3 관능 이상의 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지는 않는다.

[0130] 이들 기타 에폭시 수지는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0131] 2 관능 에폭시 수지의 시판품으로는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있다.

[0132] 비스페놀 A 형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, jER 의 825, 826, 827, 828, 834, 1001 (모두 상품명, 미츠비시 케미컬 주식회사 제조) ; 에피크론 850 (상품명, DIC 주식회사 제조) ; 에포토토 (등록상표. 이하 동일.) YD-128 (상품명, 신닛테츠 스미킨 화학 주식회사 제조) ; DER 의 331, 332 (모두 상품명, 다우 · 케미컬 일본 주식회사 제조) ; Bakelite (등록상표. 이하 동일.) 의 EPR154, EPR162, EPR172, EPR173, EPR174 (모두 상품명, Bakelite AG 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0133] 비스페놀 F 형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, jER 의 806, 807, 1750 (모두 상품명, 미츠비시 케미컬 주식회사 제조) ; 에피크론 830 (상품명, DIC 주식회사 제조) ; 에포토토의 YD-170, YD-175 (모두 상품명, 신닛테츠 스미킨 화학 주식회사 제조) ; Bakelite EPR169 (상품명, Bakelite AG 사 제조) ; GY281, GY282, GY285 (모두 상품명, 헌츠맨 · 어드밴스트 · 머티리얼사 제조) 등을 들 수 있다.

[0134] 3 관능 이상의 에폭시 수지의 시판품으로는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있다.

[0135] 나프탈렌형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, HP-4032, HP-4700 (모두 상품명, DIC 주식회사 제조) ; NC-7300 (상품명, 닛폰 화약 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[0136] 글리시딜아민형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, jER630 (상품명, 미츠비시 케미컬 주식회사 제조), 아랄다이트 (등록상표) 의 MY0500, MY0510, MY0600 (모두 상품명, 헌츠맨 · 어드밴스트 · 머티리얼사 제조) 등을 들 수 있다.

[0137] 열가소성 수지로는, 예를 들어, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술파이드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르, 폴리올레핀, 액정 폴리머, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리아크릴로니트릴스티렌, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS 수지), 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-디엔-스티렌 공중합체 (AES 수지), 아크릴로니트릴-스티렌-알킬(메트)아크릴레이트 공중합체 (ASA 수지), 폴리염화비닐, 폴리비닐포르말, 페녹시 수지, 블록 폴리머 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0138] 이들 열가소성 수지는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0139] 상기 열가소성 수지 중에서도, 수지 플로 제어성 등이 우수한 관점에서, 페녹시 수지, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 폴리비닐포르말, 블록 폴리머가 바람직하다.

[0140] 특히, 페녹시 수지, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드를 사용하면, 수지 경화물의 내열성이나 난연성이 보다 높아진다. 폴리비닐포르말을 사용하면, 수지 경화물의 내열성을 해치지 않고, 얻어지는 프리프레그의 택을 적절한 범위로 용이하게 제어할 수 있다. 추가로, 강화 섬유와 수지 경화물의 접착성이 보다 높아진다. 블록 폴리머를 사용하면, 수지 경화물의 인성이나 내충격성이 향상된다.

[0141] 페녹시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, YP-50, YP-50S, YP70, ZX-1356-2, FX-316 (모두 상품명, 신닛테츠 스미킨 화학 주식회사 제조) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0142] 폴리비닐포르말의 시판품으로는, 예를 들어, 비니렉 (등록상표) 의 K (평균 분자량 : 59,000), L (평균 분자량 : 66,000), H (평균 분자량 : 73,000), E (평균 분자량 : 126,000) (모두 상품명, JNC 주식회사 제조) 등을 들

수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0143] 수지 경화물에 180 ℃ 를 초과하는 내열성이 필요하게 되는 경우, 열가소성 수지로는 폴리에테르술폰이나 폴리에테르이미드가 바람직하게 사용된다.

[0144] 폴리에테르술폰의 시판품으로는, 예를 들어, 스미카엑셀 (등록상표) 의 3600P (평균 분자량 : 16,400), 5003P (평균 분자량 : 30,000), 5200P (평균 분자량 : 35,000), 7600P (평균 분자량 : 45,300) (모두 상품명, 스미토모 화학 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[0145] 폴리에테르이미드의 시판품으로는, 예를 들어, ULTEM (등록상표) 의 1000 (평균 분자량 : 32,000), 1010 (평균 분자량 : 32,000), 1040 (평균 분자량 : 20,000) (모두 상품명, SABIC 이노베이티브 플라스틱스 재팬 합동 회사 제조) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0146] 블록 폴리머의 시판품으로는, 예를 들어, Nanostrength (등록상표) 의 M52, M52N, M22, M22N, 123, 250, 012, E20, E40 (모두 상품명, ARKEMA 사 제조), TPAE-8, TPAE-10, TPAE-12, TPAE-23, TPAE-31, TPAE-38, TPAE-63, TPAE-100, PA-260 (모두 상품명, 주식회사 T&K TOKA 제조) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0147] 첨가제로는, 예를 들어, 에폭시 수지의 경화 촉진제, 무기질 충전재, 내부 이형제, 유기 안료, 무기 안료 등을 들 수 있다.

[0148] (에폭시 수지 조성물의 제조 방법)

[0149] 에폭시 수지 조성물은, 예를 들어, 상기 서술한 각 성분을 혼합함으로써 얻어진다.

[0150] 각 성분의 혼합 방법으로는, 3 개 롤 밀, 플래너터리 믹서, 니더, 호모게나이저, 호모디스퍼 등의 혼합기를 사용하는 방법을 들 수 있다.

[0151] 에폭시 수지 조성물은, 예를 들어, 후술하는 바와 같이, 강화 섬유의 집합체에 함침시켜 프리프레그의 제조에 사용할 수 있다. 그 밖에도, 에폭시 수지 조성물을 이형지 등에 도포하고 경화시킴으로써, 에폭시 수지 조성물의 필름을 얻을 수 있다.

[0152] 이렇게 해서 얻어지는 에폭시 수지 조성물은, 저온에서도 단시간에 경화가 완료된다. 구체적으로는, 에폭시 수지 조성물의 완전 경화 시간은 12 분 이내가 되기 쉽다.

[0153] 또, 30 ℃ 에 있어서의 에폭시 수지 조성물의 점도는, 100 ~ 1,000,000 Pa·s 가 되기 쉬워, 프리프레그 표면의 택의 조정이나 작업성이 우수하다.

[0154] 또, 에폭시 수지 조성물의 경화물 (수지 경화물) 은, 굽힘 탄성률, 굽힘 강도, 파단 변형 등의 기계 물성 및 내열성이 우수하다. 예를 들어, 140 ℃, 30 분 동안 경화시켜 얻어진 에폭시 수지 조성물의 경화물의 굽힘 탄성률은 3.6 ㎬ 이상이 되기 쉽고, 굽힘 강도는 174 ㎫ 이상이 되기 쉽고, 파단 변형은 9 % 이상이 되기 쉽다. 또, 동일 조건에서 얻어진 에폭시 수지 조성물의 경화물의 내열성의 지표가 되는 유리 전이 온도는 140 ℃ 이상이 되기 쉽다.

[0155] 또한, 본 발명의 일 양태에 있어서, 「저온」이란, 100 ~ 140 ℃ 의 온도를 의미한다. 또, 「단시간」이란, 10 ~ 30 분간을 의미한다.

[0156] <강화 섬유>

[0157] 강화 섬유는, 프리프레그 안에서 강화 섬유 기재 (강화 섬유의 집합체) 로서 존재하고, 시트상인 것이 바람직하다.

[0158] 강화 섬유는, 강화 섬유가 단일 방향으로 배열한 것이어도 되고, 랜덤 방향으로 배열한 것이어도 된다.

[0159] 강화 섬유의 형태로는 강화 섬유의 직물, 강화 섬유의 부직포, 강화 섬유의 장섬유가 일방향으로 가지런하게 된 시트 등을 들 수 있다. 강화 섬유는, 비강도나 비탄성률이 높은 섬유 강화 복합 재료를 성형할 수 있다는 관점에서는, 장섬유가 단일 방향으로 가지런한 강화 섬유의 다발로 이루어지는 시트인 것이 바람직하고, 취급이 용이하다는 관점에서는, 강화 섬유의 직물인 것이 바람직하다.

[0160] 강화 섬유의 재질로는, 유리 섬유, 탄소 섬유 (흑연 섬유를 포함한다.), 아라미드 섬유, 보론 섬유 등을 들 수 있다.

[0161] 섬유 강화 복합 수지 성형체의 기계 물성 및 경량화의 관점에서, 강화 섬유로는 탄소 섬유가 바람직하다.

즉, 강화 섬유는 탄소 섬유를 함유하는 강화 섬유 기재가 바람직하다.

[0162] 탄소 섬유의 섬유 직경은, 3 ~ 12 ㎛ 가 바람직하다.

[0163] 탄소 섬유의 섬유 직경이 상기 하한치 이상이면, 탄소 섬유를 가공하기 위한 프로세스, 예를 들어, 콤 (comb), 롤 등의 프로세스에 있어서, 탄소 섬유가 횡이동하여 탄소 섬유끼리가 스치거나, 탄소 섬유와 롤 표면 등이 스치거나 할 때에, 탄소 섬유가 절단되거나, 보풀이 생기거나 하기 어렵다. 이 때문에, 안정적인 강도의 섬유 강화 복합 재료를 바람직하게 제조할 수 있다. 탄소 섬유의 섬유 직경이 상기 상한치 이하이면, 통상적인 방법으로 탄소 섬유를 제조할 수 있다.

[0164] 탄소 섬유속에 있어서의 탄소 섬유의 개수는, 1,000 ~ 70,000 개가 바람직하다.

[0165] 섬유 강화 복합 수지 성형체의 강성의 관점에서, 탄소 섬유의 스트랜드 인장 강도는 1.5 ~ 9 ㎬ 가 바람직하고, 탄소 섬유의 스트랜드 인장 탄성률은 150 ~ 260 ㎬ 가 바람직하다.

[0166] 탄소 섬유의 스트랜드 인장 강도 및 스트랜드 인장 탄성률은, JIS R 7601 : 1986 에 준거하여 측정되는 값이다.

[0167] <프리프레그의 제조 방법>

[0168] 프리프레그는, 예를 들어, 상기 서술한 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유의 집합체에 함침시킴으로써 얻어진다. 이와 같이 하여 얻어지는 프리프레그는, 에폭시 수지 조성물이 강화 섬유의 집합체에 함침된 것이다.

[0169] 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유의 집합체에 함침시키는 방법으로는, 예를 들어 에폭시 수지 조성물을 메틸에틸케톤, 메탄올 등의 용매에 용해하여 저점도화하고 나서, 강화 섬유의 집합체에 함침시키는 웨트법 ; 에폭시 수지 조성물을 가열에 의해 저점도화하고 나서, 강화 섬유의 집합체에 함침시키는 핫멜트법 (드라이법) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0170] 웨트법은, 강화 섬유의 집합체를 에폭시 수지 조성물의 용액에 침지한 후, 끌어올리고, 오븐 등을 사용하여 용매를 증발시키는 방법이다.

[0171] 핫멜트법에는, 가열에 의해 저점도화한 에폭시 수지 조성물을 직접, 강화 섬유의 집합체에 함침시키는 방법과, 일단 에폭시 수지 조성물을 이형지 등의 기재의 표면에 도포하여 필름을 제작해 두고, 이어서 강화 섬유의 집합체의 양측 또는 편측으로부터 상기 필름을 겹치고, 가열 가압함으로써 강화 섬유의 집합체에 수지를 함침시키는 방법이 있다. 이형지 등의 기재의 표면에 도포하여 얻어지는 도포층은, 미경화인 채로 핫멜트법에 사용해도 되고, 도포층을 경화시킨 후에 핫멜트법에 사용해도 된다.

[0172] 핫멜트법에 의하면, 프리프레그 중에 잔류하는 용매가 실질상 존재하지 않기 때문에 바람직하다.

[0173] 프리프레그의 총질량 (100 질량%) 에 대한 프리프레그 중의 에폭시 수지 조성물의 함유량 (이하, 「수지 함유량」이라고도 한다.) 은 15 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 20 ~ 45 질량% 가 보다 바람직하고, 25 ~ 40 질량% 가 더욱 바람직하다.

[0174] 수지 함유량이 상기 하한치 이상이면, 강화 섬유와 에폭시 수지 조성물의 접착성을 충분히 확보할 수 있다. 수지 함유량이 상기 상한치 이하이면, 섬유 강화 복합 수지 성형체의 기계 물성이 보다 높아진다.

[0175] <작용 효과>

[0176] 이상 설명한 본 발명의 프리프레그는, 상기 서술한 에폭시 수지 조성물과 강화 섬유를 함유한다. 본 발명의 프리프레그에 함유되는 에폭시 수지 조성물은, 유리 전이 온도의 저하 및 경화 속도의 저하를 방지할 수 있다.

[0177] 따라서, 본 발명의 프리프레그는, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되고, 굽힘 탄성률, 굽힘 강도, 파단 변형 등의 기계 물성 및 내열성이 우수한 섬유 강화 복합 수지 성형체를 얻을 수 있다.

[0178] 또, 본 발명의 프리프레그를 사용하면, 섬유 강화 복합 수지 성형체의 성형에 있어서 가공 시간을 단축할 수 있기 때문에, 저비용으로 섬유 강화 복합 수지 성형체의 제조가 가능하다.

[0179] 또한, 본 발명의 프리프레그에 함유되는 에폭시 수지 조성물은, 30 ℃ 에 있어서의 점도가 제어되고 있는 점에서, 프리프레그 표면의 택의 조정이나 작업성이 우수하다.

[0180] [섬유 강화 복합 수지 성형체]

[0181] 본 발명의 섬유 강화 복합 수지 성형체는, 상기 서술한 본 발명의 프리프레그의 2 장 이상이 적층된 적층체의

경화물이다. 즉, 본 발명의 섬유 강화 복합 수지 성형체는, 프리프레그에 함유되는 에폭시 수지 조성물의 경화물과 강화 섬유를 함유한다.

[0182] 섬유 강화 복합 수지 성형체는, 예를 들어, 본 발명의 프리프레그를 2 장 이상 적층한 후, 얻어진 적층체에 압력을 부여하면서, 에폭시 수지 조성물을 가열 경화시키는 방법 등에 의해 성형하여 얻어진다.

[0183] 본 발명의 섬유 강화 복합 수지 성형체의 성형 방법으로는, 프레스 성형법, 오토클레이브 성형법, 배깅 성형법, 랩핑 테이프법, 내압 성형법, 시트랩 성형법이나, 강화 섬유의 필라멘트나 프리폼에 에폭시 수지 조성물을 함침시키고 경화하여 성형품을 얻는 RTM (Resin Transfer Molding), VaRTM (Vacuum assisted Resin Transfer Molding : 진공 수지 함침 제조법), 필라멘트 와인딩, RFI (Resin Film Infusion) 등을 들 수 있지만, 이들 성형 방법으로 한정되는 것은 아니다.

[0184] 랩핑 테이프법은, 맨드릴 등의 심금에 프리프레그를 권회 (捲回) 하고, 관상의 섬유 강화 복합 수지 성형체 (섬유 강화 복합 수지 관상체) 를 성형하는 방법으로, 골프 샤프트, 낚싯대 등의 봉상체를 제작할 때에 바람직하게 사용된다. 보다 구체적으로는, 맨드릴에 프리프레그를 권회하고, 프리프레그의 고정 및 압력 부여를 위해, 프리프레그의 외측에 열가소성 필름으로 이루어지는 랩핑 테이프를 권회하고, 오븐 중에서 프리프레그 중의 에폭시 수지 조성물을 가열 경화시킨 후, 심금을 제거하고 섬유 강화 복합 수지 관상체를 얻는 방법이다.

[0185] 내압 성형법은, 열가소성 수지제의 튜브 등의 내압 부여체에 프리프레그를 권회한 프리폼을 금형 안에 세팅하고, 이어서 내압 부여체에 고압의 기체를 도입하여 압력을 부여함과 동시에 금형을 가열시켜, 성형하는 방법이다. 가열하는 온도에도 특별히 제한은 없지만, 높은 온도일수록 성형 시간을 짧게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 구체적으로는 120 ℃ 이상이 바람직하고, 140 ℃ 이상이 보다 바람직하다. 그러나 온도가 지나치게 높으면 성형형의 온도를 내리는 데 매우 시간이 걸리거나, 또는, 온도를 내리지 않고 프리프레그를 세팅하는 경우에는 경화가 시작되어 최종 성형물의 구석구석에까지 에폭시 수지 조성물이 고르게 퍼지지 않는 경우도 있다. 본 방법은, 골프 샤프트, 배트, 테니스나 배드민턴 등의 라켓과 같은 복잡한 형상물을 성형할 때에 바람직하게 사용된다.

[0186] 이상 설명한 본 발명의 섬유 강화 복합 수지 성형체에 있어서는, 본 발명의 프리프레그의 2 장 이상이 적층된 적층체의 경화물이므로, 굽힘 탄성률, 굽힘 강도, 파단 변형 등의 기계 물성 및 내열성이 우수하다.

[0187] 본 발명의 섬유 강화 복합 수지 성형체는, 스포츠 용도, 일반 산업 용도 및 항공 우주 용도에 바람직하게 사용된다. 보다 구체적으로는, 스포츠 용도에서는, 골프 샤프트, 낚싯대, 테니스나 배드민턴의 라켓 용도, 하키 등의 스틱 용도 및 스키 폴 용도에 바람직하게 사용된다. 또한 일반 산업 용도에서는, 자동차, 선박, 및 철도 차량 등의 이동체의 구조재, 드라이브 샤프트, 판 스프링, 풍차 블레이드, 압력 용기, 플라이휠, 제지용 롤러, 지붕재, 케이블 및 보수 보강 재료 등에 바람직하게 사용된다.

[0188] [에폭시 수지 조성물]

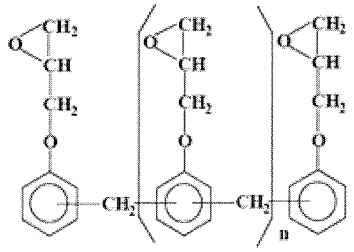
[0189] 상기에서 설명한, 본 발명의 프리프레그에 사용되는 에폭시 수지 조성물과는 다른 양태의, 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 대해, 이하에서 설명한다.

[0190] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지 및 경화제를 함유한다.

[0191] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 함유되는 에폭시 수지로는, 전술한 성분 (A), 성분 (B), 및 임의 성분으로서 열거한 기타 에폭시 수지를 들 수 있다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 함유되는 에폭시 수지는, 전술한 성분 (A) 또는 성분 (B) 를 함유하는 것이 바람직하고, 전술한 성분 (A) 및 성분 (B) 를 함유하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 있어서의 성분 (A) 및 성분 (B) 의 구체적인 성분이나 함유량, 바람직한 양태 등은 전술한 바와 같다.

[0192] 특히, 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 함유되는 에폭시 수지는, 고리 구조를 갖는 것이 바람직하고, 나프탈렌 구조, 디시클로펜타디엔 구조, 또는 하기 식 (2) 로 나타내는 구조에서 유래하는 구조 단위를 갖는 것이 내열성의 관점에서 바람직하다.

[0193] [화학식 5]



・・・ (2)

[0194]

[0195] (식 (2) 중, n 은 1 ~ 30 의 정수를 나타낸다.)

[0196] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 함유되는 경화제로는, 전술한 성분 (D) 를 들 수 있다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 있어서의 성분 (D) 의 구체적인 성분이나 함유량, 바람직한 양태 등은 전술한 바와 같다.

[0197] 에폭시 수지 조성물의 속경화성이 향상되어, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되는 프리프레그가 얻어지고, 추가로, 수지 경화물의 파단 변형의 저하를 억제할 수 있는 점에서, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 우레아 화합물을 함유해도 된다. 우레아 화합물로는, 전술한 성분 (C) 를 들 수 있다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 있어서의 성분 (C) 의 구체적인 성분이나 함유량, 바람직한 양태 등은 전술한 바와 같다.

[0198] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 있어서, 에폭시 수지 조성물의 경화물의 내열성의 지표가 되는 유리 전이 온도는 통상 120 ℃ 이상이고, 130 ℃ 이상이 바람직하고, 135 ℃ 이상이 보다 바람직하며, 140 ℃ 이상이 더욱 바람직하다. 또, 인성의 관점에서, 250 ℃ 이하가 바람직하고, 200 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 180 ℃ 이하가 더욱 바람직하다.

[0199] 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 130 ℃ ~ 150 ℃ 에서 가열하여 경화 수지판으로 했을 때의, 이하의 측정법에 있어서의 경화 완료 시간은 12 분 이하이고, 11 분 이하가 바람직하고, 8 분 이하가 보다 바람직하다.

[0200] (측정 방법)

[0201] JIS K 6300 에 준하여, 다이 온도 140 ℃ 에서의 토크값 (N·m) 의 변화를 측정하여, 토크-시간 곡선을 얻는다. 얻어진 토크-시간 곡선의 접선의 기울기가 최대치가 된 후, 그 기울기가 최대치의 1/30 이 될 때의 시간을 경화 완료 시간으로 한다.

[0202] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지 조성물을 130 ℃ ~ 150 ℃ 에서 가열하여 얻어지는 경화 수지판의 굽힘 강도가 174 ㎫ 이상, 바람직하게는 175 ㎫ 이상, 보다 바람직하게는 180 ㎫ 이상이고, 비용의 관점에서는 250 ㎫ 이하가 바람직하고, 굽힘 탄성률이 3.6 ㎬ 이상, 바람직하게는 3.7 ㎬ 이상, 보다 바람직하게는 3.8 ㎬ 이상이고, 비용의 관점에서는 5.0 ㎬ 이하가 바람직하며, 파단 변형이 9 % 이상, 바람직하게는 9.5 % 이상, 보다 바람직하게는 10 % 이상, 비용의 관점에서는 20 % 이하가 바람직하다.

[0203] 이와 같이, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되고, 굽힘 탄성률, 굽힘 강도, 파단 변형 등의 기계 물성 및 내열성이 우수한 수지 성형체를 얻을 수 있다. 따라서, 프리프레그에 사용되는 매트릭스 수지로서 유용하다.

[0204] [관상 성형체의 제조 방법]

[0205] 본 발명의 관상 성형체의 제조 방법은, 이하의 공정을 포함한다.

[0206] (1) 수지 조성물과 강화 섬유를 함유하는 관상의 프리프레그를 금형에 배치하는 공정,

[0207] (2) 130 ℃ 이상에서 관상의 프리프레그를 가열하는 공정,

[0208] (3) 관상의 프리프레그 내부로부터 매체가 팽창함으로써 관상의 프리프레그를 금형에 밀어눌러 성형하는 공정.

[0209] 관상의 프리프레그는, 예를 들어, 열가소성 수지제의 튜브 등의 내압 부여체에, 수지 조성물과 강화 섬유를 함유하는 프리프레그를 권회하여 얻을 수 있다.

[0210] 얻어진 관상의 프리프레그는, 금형에 세팅되고, 130 ℃ 이상, 바람직하게는 140 ℃ 이상으로 가열하여, 성형된다. 성형시에 있어서는, 내압 부여체에 고압의 기체를 도입함으로써 팽창시켜, 관상의 프리프레그 내부로부터 금형으로 밀어누름으로써 실시할 수 있다.

[0211] 본 발명의 관상 성형체의 제조 방법에 있어서 사용되는 관상의 프리프레그가 함유하는 수지 조성물은, 전술한 성분 (A), 성분 (B), 및 성분 (D) 를 함유한다. 본 발명의 관상 성형체의 제조 방법에 있어서의 성분 (A), 성분 (B), 및 성분 (D) 의 구체적인 성분이나 함유량, 바람직한 양태 등은 전술한 바와 같다.

[0212] 수지 조성물의 속경화성이 향상되어, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되는 관상의 프리프레그가 얻어지고, 추가로, 수지 경화물의 파단 변형의 저하를 억제할 수 있는 점에서, 본 발명의 관상 성형체의 제조 방법에 있어서 사용되는 관상의 프리프레그가 함유하는 수지 조성물은 우레아 화합물을 함유해도 된다. 우레아 화합물로는, 전술한 성분 (C) 를 들 수 있다. 본 발명의 관상 성형체의 제조 방법에 있어서의 성분 (C) 의 구체적인 성분이나 함유량, 바람직한 양태 등은 전술한 바와 같다.

[0213] 본 발명의 관상 성형체의 제조 방법에 있어서 사용되는 관상의 프리프레그가 함유하는 수지 조성물은, 전술한 본 발명의 에폭시 수지 조성물이어도 되고, 전술한 본 발명의 프리프레그가 함유하는 에폭시 수지 조성물이어도 된다.

[0214] 본 발명의 관상 성형체의 제조 방법에 있어서, 관상 성형체가 환상의 만곡부를 가지고 있는 경우, 관상의 프리프레그를 환상으로 만곡시키는 공정을, 추가로 포함하고 있어도 된다.

[0215] 관상 성형체가 환상의 만곡부를 갖는다란, 테니스나 배드민턴의 라켓과 같은 것을 가리킨다.

[0216] [관상 성형체]

[0217] 본 발명의 관상 성형체는, 만곡부, 바람직하게는 환상의 만곡부를 갖고, 수지 조성물의 경화물과 탄소 섬유를 함유한다.

[0218] 본 발명의 관상 성형체가 함유하는 수지 조성물은, 전술한 성분 (A), 성분 (B), 및 성분 (D) 를 함유한다. 본 발명의 관상 성형체의 제조 방법에 있어서의 성분 (A), 성분 (B), 및 성분 (D) 의 구체적인 성분이나 함유량, 바람직한 양태 등은 전술한 바와 같다. 즉, 본 발명의 관상 성형체가 함유하는 수지 조성물은, 본 발명의 관상 성형체의 제조 방법에 있어서 사용되는 관상의 프리프레그가 함유하는 수지 조성물과, 구체적인 성분이나 함유량, 바람직한 양태 등이 동일하면 된다.

[0219] **실시예**

[0220] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0221] <각 성분>

[0222] (성분 (A))

[0223] ·TSR-400 : 옥사졸리돈형 에폭시 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : TSR-400).

[0224] (성분 (B))

[0225] ·N-775 : 페놀 노볼락형 에폭시 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : 에피크론 N-775).

[0226] ·N-740 : 페놀 노볼락형 에폭시 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : 에피크론 N-740).

[0227] (성분 (C))

[0228] ·오미큐어 94 : 3-페닐-1,1-디메틸우레아 (피이·티·아이·재팬 주식회사 제조, 상품명 : 오미큐어 94).

[0229] (성분 (D))

[0230] ·1400F : 디시안디아미드 (에보닉 재팬 주식회사 제조, 상품명 : DICYANEX1400F).

[0231] (기타 에폭시 수지)

[0232] ·jER807 : 비스페놀 F 형 에폭시 수지 (미츠비시 케미컬 주식회사 제조, 상품명 : jER807).

[0233] ·jER828 : 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (미츠비시 케미컬 주식회사 제조, 상품명 : jER828, 수평균 분자량 370).

[0234] ·jER828 + DDS : 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (미츠비시 케미컬 주식회사 제조, 상품명 : jER828, 수평균 분자량 370) 100 질량부와, 4,4'-디아미노디페닐술폰 (4,4'-DDS, 와카야마 세이카 공업 주식회사 제조, 상품명 : 세이카큐어 (등록상표)-S) 9 질량부를 혼합하고, 얻어진 혼합물을 170 ℃ 로 가열하여, 1 시간 반응 (예비 반응)

시켜 얻어진 에폭시 수지 (에폭시 당량 266 g/eq, 90 ℃ 에 있어서의 점도 1.3 Pa·s).

[0235] (그 밖의 성분)

[0236] ·2MZA-PW : (시코쿠 화성 공업 주식회사 제조, 상품명 : 큐어졸 2MZA-PW)

[0237] [실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 8]

[0238] <경화 수지판의 제조>

[0239] 표 1 ~ 3 에 나타내는 배합에 따라서, 다음과 같이 하여 에폭시 수지 조성물을 조제하였다.

[0240] 먼저, 성분 (C) 및 성분 (D) 이외의 성분을 유리 플라스크에 계량하고, 100 ℃ 에서 가열 혼합함으로써 균일한 에폭시 수지 주제를 얻었다.

[0241] 얻어진 에폭시 수지 주제를 60 ℃ 이하로 냉각한 후, 성분 (C) 및 성분 (D) 를 계량하여 첨가하고, 60 ℃ 에서 가열 혼합함으로써 균일하게 분산시켜, 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0242] 이어서, 얻어진 에폭시 수지 조성물을 두께 2 ㎜ 테플론 (등록상표. 이하 동일.) 스페이서와 함께 유리판으로 사이에 끼우고 캐스팅하여, 140 ℃ 에서 30 분 가열 경화시킴으로써, 두께 2 ㎜ 의 경화 수지판 (에폭시 수지 조성물의 경화물) 을 얻었다. 얻어진 경화 수지판에 대해, 하기 측정 및 평가를 실시하였다.

[0243] 결과를 표 1 ~ 3 에 나타낸다.

[0244] [비교예 9]

[0245] 표 3 에 나타내는 배합에 따라서, 다음과 같이 하여 에폭시 수지 조성물을 조제하였다.

[0246] 먼저, 성분 (C) 및 성분 (D) 이외의 성분을 유리 플라스크에 계량하고, 100 ℃ 에서 가열 혼합함으로써 균일한 에폭시 수지 주제를 얻었다.

[0247] 얻어진 에폭시 수지 주제를 60 ℃ 이하로 냉각한 후, 성분 (C) 및 성분 (D) 를 계량하여 첨가하고, 60 ℃ 에서 가열 혼합함으로써 균일하게 분산시켜, 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0248] 이어서, 얻어진 에폭시 수지 조성물을 두께 2 ㎜ 테플론 스페이서와 함께 유리판으로 사이에 끼우고 캐스팅하여, 70 ℃ 에서 10 분 유지한 후, 140 ℃ 에서 40 분 가열 경화시킴으로써, 두께 2 ㎜ 의 경화 수지판 (에폭시 수지 조성물의 경화물) 을 얻었다. 얻어진 경화 수지판에 대해, 하기 측정 및 평가를 실시하였다.

[0249] 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0250] (경화성의 평가)

[0251] JIS K 6300 에 준하여, 이하에 나타내는 측정 조건에서 다이 온도 140 ℃ 에서의 토크값 (N·m) 의 변화를 측정하여, 토크-시간 곡선을 얻었다. 얻어진 토크-시간 곡선의 접선의 기울기가 최대치가 된 후, 그 기울기가 최대치의 1/30 이 될 때의 시간을 경화 완료 시간으로 하였다.

[0252] ·측정 기기 : JSR 트레이딩 주식회사 제조, 제품명 : 큐라스트미터 7 Type P

[0253] ·진동수 : 100 cpm

[0254] ·진동 각도 : ±1/4°

[0255] ·다이스 형상 : WP-100

[0256] (기계 물성의 평가)

[0257] 각 예에 있어서의 경화 수지판을 길이 60 ㎜ × 폭 8 ㎜ 로 가공하여 시험편으로 하였다. 얻어진 시험편에 대해, 이하에 나타내는 측정 조건에서 3 점 굽힘 시험을 실시하여, 경화 수지판의 굽힘 강도, 굽힘 탄성률, 및 파단 변형을 측정하였다.

[0258] ·측정 기기 : INSTRON 사 제조, 제품명 : INSTRON 5565

[0259] ·지그 : 압자 R = 3.2 ㎜, 서포트 R = 1.6 ㎜, 서포트간 거리 (L) 와 시험편의 두께 (d) 의 비 (L/d) = 16

[0260] ·측정 환경 : 온도 23 ℃, 습도 50 %RH

[0261] (내열성의 평가)

[0262] 각 예에 있어서의 경화 수지판을 길이 55 ㎜ × 폭 12.5 ㎜ 로 가공하여 시험편으로 하였다. 얻어진 시험편에 대해, 이하에 나타내는 측정 조건에서 저장 탄성률 (G') 을 측정하고, logG' 를 온도에 대해 플롯하여, logG' 의 평탄 영역의 근사 직선과, G' 가 전이하는 영역의 근사 직선의 교점의 온도를 유리 전이 온도 (G'-Tg) 로서 기록하였다.

[0263] · 측정 기기 : 티 · 에이 · 인스트루먼트 · 재팬 주식회사 제조, 제품명 : RES-RDA

[0264] · 주파수 : 1 Hz

[0265] · 승온 속도 5 ℃/분

표 1

[0266]

				실시예			
				1	2	3	4
수지 조성/질량부	에폭시 수지	성분(A)	TSR400	45	50	50	60
		성분(B)	N-775	20	30	20	20
			N-740				
		기타	jER807	35	20	30	20
			jER828				
			jER828+DDS				
	경화 보조제	성분(C)	오미큐어 94	3	3	3	2.8
		기타	2MZA-PW				
	경화제	성분(D)	1400F	6.8	6.8	6.5	6.3
		경화 완료 시간[min]		11.5	7.7	11.0	10.7
수지판 물성		굽힘 강도[Mpa]		176	177	180	174
		굽힘 탄성률[Gpa]		3.7	3.7	3.8	3.6
		파단 변형[%]		10.1	10.0	9.8	11.5
		G'-Tg[℃]		142	150	147	149

표 2

[0267]

				비교예			
				1	2	3	4
수지 조성/질량부	에폭시 수지	성분(A)	TSR400		50	30	35
		성분(B)	N-775	40		20	20
			N-740				
		기타	jER807		50	50	45
			jER828	20			
			jER828+DDS	40			
	경화 보조제	성분(C)	오미큐어 94	4.8	3.2	3	3
		기타	2MZA-PW				
	경화제	성분(D)	1400F	6	7	7.6	7.6
		경화 완료 시간[min]		4.46	19.65	12.9	11.3
수지판 물성		굽힘 강도[Mpa]		180	172	177	180
		굽힘 탄성률[Gpa]		3.6	3.7	3.8	3.8
		파단 변형[%]		7.8	11.8	12.2	11.4
		G'-Tg[℃]		161	131	136	135

표 3

[0268]

				비교예				
				5	6	7	8	9
수지 조성/질량부	에폭시 수지	성분(A)	TSR400	50	50	71	40	45
		성분(B)	N-775	5	10			
			N-740			15	45	35
		기타	jER807	45	40	10	12	
			jER828					20
			jER828+DDS					
	경화 보조제	성분(C)	오미큐어 94	3	3	2.7	2.8	
		기타	2MZA-PW					4
	경화제	성분(D)	1400F	6.8	6.8	6.3	7.6	2
		경화 완료 시간[min]		14.6	13.7	9.0	7.8	3.0
수지판 물성		굽힘 강도[Mpa]		164	167	169	171	143
		굽힘 탄성률[Gpa]		3.5	3.5	3.7	3.6	3.5
		파단 변형[%]		13.8	13.4	12.7	10.9	7.7
		G'-Tg[℃]		130	136	139	147	178

[0269] 실시예 1 ~ 4 에서 얻어진 에폭시 수지 조성물은, 모두 경화 완료 시간이 12 분 이내였다. 또, 이들 에폭시 수지 조성물의 경화물인 경화 수지판은, 모두 굽힘 강도가 174 ㎫ 이상, 굽힘 탄성률이 3.6 ㎬ 이상, 파단 변형이 9 % 이상으로, 기계 물성이 우수하였다. 또, 경화 수지판의 유리 전이 온도가 140 ℃ 이상으로, 내열성도 우수하였다.

[0270] 따라서, 실시예 1 ~ 4 에서 얻어진 에폭시 수지 조성물을 함유하는 프리프레그이면, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되고, 굽힘 탄성률, 굽힘 강도, 파단 변형 등의 기계 물성 및 내열성이 우수한 섬유 강화 복합 수지 성형체를 얻을 수 있는 것이 나타났다.

[0271] 성분 (A) 를 함유하지 않는 비교예 1 의 에폭시 수지 조성물은, 경화물 (경화 수지판) 의 파단 변형이 낮아, 기계 물성이 열등하였다.

[0272] 성분 (B) 를 함유하지 않는 비교예 2 의 에폭시 수지 조성물은, 경화 완료 시간이 길었다. 또, 에폭시 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도가 낮아, 내열성이 열등하였다.

[0273] 성분 (A) 의 함유량이 40 질량% 미만인 비교예 3, 4 의 에폭시 수지 조성물은, 경화물의 유리 전이 온도가 낮아, 내열성이 열등하였다. 또, 성분 (A) 의 함유량이 적기 때문에, 강화 섬유에 대한 접착성이 저하되어, 섬유 강화 복합 수지 성형체의 물성이 저하된다고 추측된다.

[0274] 성분 (B) 의 함유량이 15 질량% 미만인 비교예 5, 6 의 에폭시 수지 조성물은, 경화물의 유리 전이 온도가 낮아, 내열성이 열등하였다.

[0275] 성분 (A) 의 함유량이 70 질량% 보다 많은 비교예 7 의 에폭시 수지 조성물은, 경화물의 유리 전이 온도가 낮아, 내열성이 열등하였다. 또, 경화물의 굽힘 강도가 낮아, 기계 물성이 열등하였다.

[0276] 성분 (B) 의 함유량이 40 질량% 보다 많은 비교예 8 의 에폭시 수지 조성물은, 경화물의 굽힘 강도가 낮아, 기계 물성이 열등하였다.

[0277] 성분 (C) 를 함유하지 않는 비교예 9 의 에폭시 수지 조성물은, 굽힘 강도, 굽힘 탄성률, 파단 변형이 낮고, 기계 물성이 열등하였다.

[0278] 산업상 이용가능성

[0279] 본 발명의 프리프레그에 의하면, 저온에서도 단시간에 경화가 완료되고, 굽힘 탄성률, 굽힘 강도, 파단 변형 등의 기계 물성 및 내열성이 우수한 섬유 강화 복합 수지 성형체를 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명에 의하면, 고생산성, 고효율로, 기계 물성이 우수한 성형체, 예를 들어 골프 클럽용 샤프트 등의 스포츠·레저 용도 성형체부터 항공기 등의 산업 용도의 성형체까지, 폭넓게 제공할 수 있다.