



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0094549  
(43) 공개일자 2014년07월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C08J 3/02** (2006.01) **C08K 7/10** (2006.01)  
**C08K 9/04** (2006.01) **C08L 79/08** (2006.01)  
**C08J 5/00** (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7013462  
(22) 출원일자(국제) 2012년10월24일  
    심사청구일자 **없음**  
(85) 번역문제출일자 2014년05월20일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/061609  
(87) 국제공개번호 WO 2013/063057  
    국제공개일자 2013년05월02일  
(30) 우선권주장  
    61/550,671 2011년10월24일 미국(US)

- (71) 출원인  
**쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니**  
    미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
    스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자  
**넬슨 제임스 엠**  
    미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
    피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
**톰슨 웬디 엘**  
    미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
    피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
**술츠 월리엄 제이**  
    미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
    피스 박스 33427 쓰리엠 센터
- (74) 대리인  
**김영, 양영준**

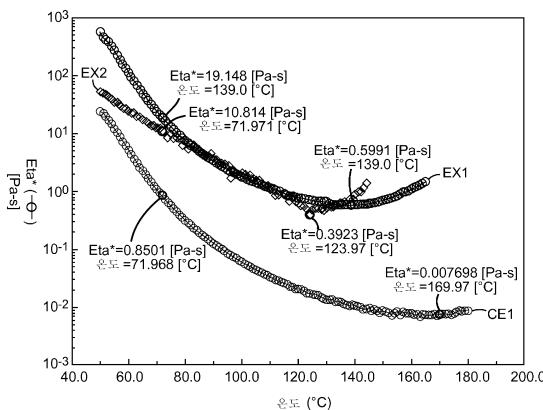
전체 청구항 수 : 총 38 항

(54) 발명의 명칭 **나노실리카 함유 비스말레이미드 조성물**

### (57) 요 약

경화성 비스이미드 수지 중의 실질적으로 구형인 나노실리카 입자의 본질적으로 휘발 물질이 존재하지 않는 콜로이드 분산액을 포함하는 경화성 수지 콜(curable resin sol)을 제공하며, 상기 입자는 상기 입자가 상기 경화성 비스이미드 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기 기를 갖는다. 또한, 상기 경화성 수지 콜 및 보강 섬유(reinforcing fiber)를 포함하는 조성물, 이러한 조성물의 제조 방법, 및 이러한 경화성 수지 콜 및 조성물을 사용하여 제조된 각종 물품을 제공한다.

**대 표 도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

경화성 비스이미드 수지 중의 실질적으로 구형인 나노실리카 입자의 본질적으로 휘발 물질이 존재하지 않는 콜로이드 분산액을 포함하며, 상기 입자는, 상기 입자가 상기 경화성 비스이미드 수지와 상용성이도록 하는, 표면-결합 유기 기를 갖는, 경화성 수지 콜(curable resin sol).

### 청구항 2

제1항에 있어서, 나노실리카 입자의 중량 백분율이 30 중량% 이상인, 콜.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 입자가 이온 교환된 실질적으로 구형인 나노실리카 입자인, 콜.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 나노실리카 입자를 포함하지 않은 동일한 경화성 비스이미드 수지보다 점도가 더 큰, 콜.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 나노실리카 입자를 포함하지 않은 동일한 경화성 비스이미드 수지에 비해서 점도 증가가 10% 이상인, 콜.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 약 2 중량% 미만의 휘발성 물질을 함유하는, 콜.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노실리카 입자의 평균 입경이 약 1 나노미터 내지 약 1000 나노미터 범위인, 콜.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 나노실리카 입자의 평균 입경이 약 60 나노미터 내지 약 200 나노미터 범위인, 콜.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 비스이미드 수지가 비스말레이미드 수지를 포함하는, 콜.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 경화성 비스이미드 수지가 에폭시 수지, 이미드 수지, 비닐 에스테르 수지, 아크릴 수지, 비스 벤조사이클로부탄 수지, 및 폴리시아네이트 에스테르 수지 중 적어도 하나로부터 선택된 적어도 하나의 추가 경화성 수지를 포함하는, 콜.

### 청구항 11

(a) 경화성 비스이미드 수지 중의 실질적으로 구형인 나노실리카 입자의 콜로이드 분산액을 포함하며, 상기 나노실리카 입자는 상기 나노실리카 입자가 상기 경화성 비스이미드 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기 기를 갖는, 경화성 수지 콜; 및 (b) 보강 섬유(reinforcing fiber)를 포함하는, 조성물.

### 청구항 12

제11항에 있어서, 나노실리카 입자의 중량 백분율이 경화성 수지 콜의 30 중량% 이상인, 조성물.

### 청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 입자가 이온 교환된 실질적으로 구형인 나노실리카 입자인, 조성물.

### 청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 졸의 점도가 나노실리카 입자를 포함하지 않은 동일한 경화성 비스이미드 수지보다 더 큰, 조성물.

### 청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 졸의 점도 증가가 나노실리카 입자를 포함하지 않은 동일한 비스이미드 수지에 비해서 10% 이상인, 조성물.

### 청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 약 2 중량% 미만의 휘발성 물질을 함유하는, 조성물.

### 청구항 17

제11항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노실리카 입자의 평균 입경이 약 1 나노미터 내지 약 1000 나노미터 범위인, 조성물.

### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 나노실리카 입자의 평균 입경이 약 60 나노미터 내지 약 200 나노미터 범위인, 조성물.

### 청구항 19

제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 비스이미드 수지가 비스말레이미드 수지를 포함하는, 조성물.

### 청구항 20

제11항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 비스이미드 수지가 에폭시 수지, 이미드 수지, 비닐 에스테르 수지, 아크릴 수지, 비스벤조사이클로부탄 수지, 및 폴리시아네이트 에스테르 수지 중 적어도 하나로부터 선택된 적어도 하나의 추가 경화성 수지를 포함하는, 조성물.

### 청구항 21

제11항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면-결합 유기 기가 유기실란인, 조성물.

### 청구항 22

제11항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보강 섬유가 연속식인, 조성물.

### 청구항 23

제11항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보강 섬유가 탄소, 유리, 세라믹, 봉소, 탄화규소, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에틸렌, 또는 이들의 조합을 포함하는, 조성물.

### 청구항 24

제11항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보강 섬유가 개별 연속 섬유, 제직물(woven fabric), 편직물(knitted fabric), 얀(yarn), 로빙(roving), 브레이디드 구조물(braided construction), 또는 부직 매트(non-woven mat)의 비방향성 어레이를 포함하는, 조성물.

### 청구항 25

제23항에 있어서, 보강 섬유가 61 부피%를 차지하는 경우, 경화성 비스이미드 수지 함량이 조성물의 총 중량을 기준으로 32 부피% 이하인, 조성물.

**청구항 26**

제23항에 있어서, 보강 섬유가 50 부피%를 차지하는 경우, 경화성 비스이미드 수지 함량이 조성물의 총 중량을 기준으로 41 부피% 이하인, 조성물.

**청구항 27**

제11항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 경화제, 경화 가속화제, 촉매, 가교결합제, 염료, 난연제, 안료, 충격 개질제, 및 유동 제어제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는, 조성물.

**청구항 28**

제11항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 프리프레그(prepreg).

**청구항 29**

제11항 내지 제27항 중 어느 한 항의 경화된 조성물을 포함하는 복합물.

**청구항 30**

제29항에 있어서, 나노실리카 입자가 경화된 조성물 전체에 균일하게 분포된, 복합물.

**청구항 31**

(a) 경화성 비스이미드 수지 중의 실질적으로 구형인 나노실리카 입자의 콜로이드 분산액을 포함하며, 상기 나노실리카 입자는 상기 나노실리카 입자가 상기 경화성 비스이미드 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기 기를 갖는, 경화성 수지 콜; 및 (b) 보강 섬유를 포함하는 경화된 조성물을 포함하며, 경화성 수지 콜의 총 중량을 기준으로 적어도 30 중량%의 나노실리카 입자를 포함하는, 두꺼운 물품(thick article).

**청구항 32**

제31항에 있어서, 나노실리카 입자가 경화된 조성물 전체에 균일하게 분포된, 두꺼운 물품.

**청구항 33**

(a) 경화성 비스이미드 수지 및 적어도 하나의 유기콜을 포함하는 혼합물을 형성하고, 상기 유기콜은 휘발성 액체 및 실질적으로 구형인 나노실리카 입자를 포함하고, 상기 나노실리카 입자는 상기 나노실리카 입자가 상기 경화성 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기 기를 갖는 단계; (b) 경화성 수지 콜을 형성하도록 상기 혼합물로부터 상기 휘발성 액체를 제거하는 단계; 및 (c) 본질적으로 휘발 물질이 존재하지 않는 섬유-함유 조성물을 형성하도록 상기 혼합물 또는 상기 경화성 수지 콜을 보강 섬유와 조합하는 단계를 포함하는, 섬유-함유 조성물의 제조 방법.

**청구항 34**

제33항에 있어서, 상기 섬유-함유 조성물을 경화시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 35**

제33항에 있어서, 상기 조합 단계를 수지 전달 성형(resin transfer molding), 인발(pultrusion), 및 필라멘트 권취(filament winding)로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법에 따라서 수행하는, 방법.

**청구항 36**

제33항의 방법에 의해서 제조된 프리프레그.

**청구항 37**

제33항의 방법에 의해서 제조된 복합물.

**청구항 38**

제37항의 복합물을 포함하는 물품.

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 명세서는 경화성 수지를 포함하는 조성물, 이로부터 유래된 섬유-보강 복합물(fiber-reinforced composite), 및 섬유-보강 복합물의 기계적 특성을 개선시키기 위한 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

발전된 구조 복합물은 높은 강도 대 중량 비를 요구하는 다수의 응용, 예를 들어 자동차, 스포츠 용품 및 항공 우주 산업에서의 응용에 유용한 고 모듈러스, 고강도 물질이다. 이러한 복합물은 전형적으로 경화된 수지 매트릭스 내에 포함된 보강 섬유(reinforcing fiber) (예를 들어, 탄소 또는 유리)를 포함한다.

[0003]

발전된 복합물의 많은 결함은 복합물의 제조에 사용되는 매트릭스 수지의 한계로부터 유발된다. 수지-의존성 특성에는 복합물 압축 강도 및 전단 모듈러스 (이는 수지 모듈러스에 의존함) 및 충격 강도 (이는 수지 파괴 인성(fracture toughness)에 의존함)가 포함된다. 이러한 수지-의존성 복합물 특성을 개선시키는 다양한 방법이 시도되고 있다. 예를 들어, 엘라스토머성 충전제 (예컨대, 카르복실-, 아미노-, 또는 셀프하이드릴-말단 폴리아크릴로니트릴-부타디엔 엘라스토머)를 혼입하고, 열가소물 (예컨대, 폴리에테르 이미드 또는 폴리솔폰)을 혼입하고, 보다 큰 분자량 또는 보다 낮은 작용가의 단량체를 사용함으로써 매트릭스 수지의 가교결합 밀도를 감소시킨다. 이러한 방법은 수지 파괴 인성 및 복합물 충격 강도를 증가시키는데 상당히 효과적이다. 그러나, 불행히도, 상기 방법은 또한 수지 모듈러스의 감소를 유발하기 때문에 수지로부터 제조된 복합물의 압축 강도 및 전단 모듈러스를 감소시킨다. 방법은 마찬가지로 복합물의 높은 온도 특성을 저하시키는 경향이 있다. 따라서, 이러한 방법에 의해서 제조된 복합물은 다양한 응용에 요구되는 압축 및 전단 강도를 나타내기 위해서 더 두꺼워야 하고, 따라서 더 무겁다.

[0004]

다른 방법은 복합물 압축 및 전단 특성을 증가시키기 위한 수단으로서 매트릭스 수지의 모듈러스 증가에 초점을 맞추고 있다. 예를 들어, "강화제(fortifier)" 또는 비가소제(antiplasticizer)를 사용하였다. 이러한 물질은 경화된 에폭시 네트워크의 모듈러스를 증가시키지만, 또한 유리 전이 온도를 상당히 감소시키고, 수분 흡수를 증가시킨다. 따라서, 물질은 고성능 복합물 매트릭스 수지에서 사용하기에 불만족스럽다.

[0005]

종래의 충전제 (입도가 1 마이크로미터보다 큰 충전제)를 또한 사용하여 경화된 열경화성 수지 네트워크의 모듈러스를 증가시킬 수 있지만, 이러한 충전제는 하기 이유로 인해서 발전된 복합물의 제조에 사용되기에 부적합하다. 섬유-함유 복합물 조성물의 경화 동안, 포획된(trapped) 공기의 조성물을 제거하기에 충분한 수지 유동 (이로 인해서 공극이 존재하지 않는 복합물의 제조가 가능해짐)이 필요하다. 수지가 유동하는 동안, 더 미세한 데니어의 섬유가 여과 매질로서 작용하여, 종래의 충전제 입자를 수지로부터 분리할 수 있으며, 이는 허용가능하지 않은 충전제 및 경화된 수지의 불균일한 분포를 유발한다. 종래의 충전제는 또한 섬유의 표면을 자주 스크래치내기 때문에, 섬유 강도를 감소시킨다. 이것은 생성된 복합물의 강도를 심각하게 감소시킨다.

[0006]

비결정성 실리카 마이크로섬유 또는 위스커(wisker)를 또한 열경화성 매트릭스 수지에 첨가하여 이로부터 유래된 복합물의 내충격성 및 모듈러스를 개선시켰다. 그러나, 이러한 마이크로섬유의 높은 종횡비는 수지 점도를 허용가능하지 않게 증가시킬 수 있고, 이는 가공을 어렵게 만들고 또한 매트릭스 수지에 첨가될 수 있는 마이크로섬유의 양을 제한한다.

[0007]

수지 중의 충전제로서 나노입자를 사용하는 것이 다양하게 개시되어 있다. 그러나, 이를 개시물의 대부분은 비충전된 수지의 점도를 유지시키는 것에 초점을 맞추고 있다. 일부 경우에, 수지의 비충전 점도는 종래의 장비를 사용하여 가공하기에 너무 낮다.

[0008]

따라서, 파괴 인성 및 모듈러스 모두가 높아서, 높은 인성뿐만 아니라 높은 압축 및 전단 특성을 나타내는 복합물을 제공하는 매트릭스 수지 시스템을 제조하는 방법이 필요하다. 이러한 방법은 또한 종래의 수지 시스템의 점도 증가 및 용이한 가공성을 제공해야 한다. 추가로, 산업적인 노력은 경화 온도를 감소시켜서, 구조물이 더 낮은 열 응력에 노출되는 더 낮은 온도의 탈오토클레이브(out-of-autoclave) 가공 방법을 가능하게 하는데 초점을 맞추고 있다.

### 발명의 내용

- [0009] 경화성 비스이미드 수지는 경화 동안 과도한 유동을 유발하는 이들의 낮은 점도 및 종래의 가공 기술에 대한 정교한 개질 필요성에 관련된 문제가 존재한다. 이러한 개질의 예에는 경화 댐(damming) 절차가 포함된다. 경화 동안 수지 유동의 감소는 더 높은 품질의 부품을 생성하고, 더 양호한 복합물 설계 정확도를 가능하게 한다. 추가로, 더 낮은 경화 온도를 갖는 경화성 비스이미드 수지 줄이 바람직한데, 그 이유는 이러한 더 낮은 경화 온도가 사용될 수 있는 복합물 제조 방법, 예컨대 탈오토클레이브 선택의 범위를 증가시키기 때문이다. 더 낮은 경화 온도는 또한 생성된 부품 품질에 영향을 미칠 수 있으며, 더 낮은 열 팽창 및 더 낮은 열 응력을 제공한다. 기계적 특성 개선을 제공하지만, 이러한 더 낮은 경화 온도는 본 발명에서 사용되는 실리카의 크기 (약 100 nm)로 인해서 입자를 여과하지 않으면 종래의 미세 충전제를 사용할 때 발생되는 단점을 유발한다.
- [0010] 일 측면에서, 본 명세서는 경화성 비스이미드 수지 중의 실질적으로 구형인 나노실리카 입자의 본질적으로 휘발 물질이 존재하지 않는 콜로이드 분산액을 포함하며, 상기 입자는 상기 입자가 상기 경화성 비스이미드 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기 기를 갖는, 경화성 수지 줄(curable resin sol)을 제공한다. 일부 실시양태에서, 나노실리카 입자의 중량 백분율은 수지 줄의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이상이다. 일부 실시양태에서, 입자는 이온 교환된 실질적으로 구형인 나노실리카 입자이다. 일부 실시양태에서, 줄은 나노실리카 입자를 포함하지 않은 경화성 비스이미드 수지보다 점도가 더 크다. 예를 들어, 일부 예에서, 줄은 나노실리카 입자를 포함하지 않은 동일한 경화성 비스이미드 수지에 비해서 점도 증가 변화가 10% 이상이다.
- [0011] 일부 실시양태에서, 줄은 약 2 중량% 미만의 휘발성 물질을 함유한다. 일부 실시양태에서, 나노실리카 입자의 평균 입경은 약 1 나노미터 내지 약 1000 나노미터 범위이다. 일부 실시양태에서, 나노실리카 입자는 평균 입경이 약 60 나노미터 내지 약 200 나노미터 범위이다.
- [0012] 일부 실시양태에서, 경화성 비스이미드 수지는 비스말레이미드 수지를 포함한다. 일부 실시양태에서, 경화성 비스이미드 수지는 에폭시 수지, 이미드 수지, 비닐 에스테르 수지, 아크릴 수지, 비스벤조사이클로부탄 수지, 및 폴리시아네이트 에스테르 수지 중 적어도 하나로부터 선택된 적어도 하나의 추가 경화성 수지를 포함한다.
- [0013] 다른 측면에서, 본 명세서는 (a) 경화성 비스이미드 수지 중의 실질적으로 구형인 나노실리카 입자의 콜로이드 분산액을 포함하며, 상기 나노실리카 입자는 상기 나노실리카 입자가 상기 경화성 비스이미드 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기 기를 갖는, 경화성 수지 줄; 및 (b) 보강 섬유를 포함하는 조성물을 제공한다. 일부 실시양태에서, 나노실리카 입자의 중량 백분율은 경화성 수지 줄의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이상이다. 일부 실시양태에서, 입자는 이온 교환된 실질적으로 구형인 나노실리카 입자이다. 일부 실시양태에서, 줄은 나노실리카 입자를 포함하지 않은 경화성 비스이미드 수지보다 점도가 더 크다. 예를 들어, 일부 경우에, 줄은 나노실리카 입자를 포함하지 않은 동일한 경화성 비스이미드 수지에 비해서 점도 증가가 10% 이상 증가한다.
- [0014] 일부 실시양태에서, 표면-결합 유기 기는 유기실란이다. 일부 실시양태에서, 보강 섬유는 연속식이다. 일부 실시양태에서, 보강 섬유는 탄소, 유리, 세라믹, 봉소, 탄화규소, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에틸렌, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 보강 섬유는 개별 연속 섬유, 제직물(woven fabric), 편직물(knitted fabric), 얀(yarn), 로빙(roving), 브레이디드 구조물(braided construction), 또는 부직 매트(non-woven mat)의 비방향성 어레이를 포함한다.
- [0015] 일부 실시양태에서, 보강 섬유가 61 부피%를 차지하는 경우, 경화성 비스이미드 수지 함량은 조성물의 총 중량을 기준으로 32 부피% 이하이다. 일부 실시양태에서, 보강 섬유가 50 부피%를 차지하는 경우, 경화성 비스이미드 수지 함량은 조성물의 총 중량을 기준으로 41 부피% 이하이다. 일부 실시양태에서, 조성물은 경화제, 경화 가속화제, 촉매, 가교결합제, 염료, 난연제, 안료, 충격 개질제, 및 유동 제어제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함한다.
- [0016] 다른 측면에서, 본 명세서는 상기에 개시된 조성물 중 임의의 것을 사용하여 제조된 프리프레그(prepreg)를 제공한다. 다른 측면에서, 본 명세서는 상기에 개시된 조성물 중 임의의 것을 사용하여 제조된 복합물을 제공한다. 일부 실시양태에서, 나노실리카 입자는 경화된 조성물 전체에 균일하게 분포된다.
- [0017] 다른 측면에서, 본 명세서는 (a) 경화성 비스이미드 수지 중의 실질적으로 구형인 나노실리카 입자의 콜로이드 분산액을 포함하며, 상기 나노실리카 입자는 상기 나노실리카 입자가 상기 경화성 비스이미드 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기 기를 갖는, 경화성 수지 줄; 및 (b) 보강 섬유를 포함하는 경화된 조성물을 포함하는 두꺼운 물품(thick article)을 제공하며, 여기서 두꺼운 물품은 적어도 30 중량%의 나노실리카 입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 나노실리카 입자는 경화된 조성물 전체에 균일하게 분포된다.
- [0018] 또 다른 측면에서, 본 명세서는 (a) 경화성 비스이미드 수지 및 적어도 하나의 유기줄을 포함하는 혼합물을 형

성하고, 상기 유기졸은 휘발성 액체 및 실질적으로 구형인 나노실리카 입자를 포함하고, 상기 나노실리카 입자는 상기 나노실리카 입자가 상기 경화성 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기 기를 갖는 단계; (b) 경화성 수지 졸을 형성하도록 상기 혼합물로부터 상기 휘발성 액체를 제거하는 단계; 및 (c) 본질적으로 휘발 물질이 존재하지 않는 섬유-함유 조성물을 형성하도록 상기 혼합물 또는 상기 경화성 수지 졸을 보강 섬유와 조합하는 단계를 포함하는 섬유-함유 조성물의 제조 방법을 제공한다. 일부 실시양태에서, 방법은 상기 섬유-함유 조성물을 경화시키는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 조합 단계를 수지 전달 성형(resin transfer molding), 인발(pultrusion), 및 필라멘트 권취(filament winding)로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법에 따라서 수행한다. 일부 실시양태에서, 프리프레그는 상기에 언급된 방법에 의해서 제조된다. 일부 실시양태에서, 복합물은 상기에 언급된 방법에 의해서 제조된다. 일부 실시양태에서, 물품은 상기에 언급된 방법에 의해서 제조된 복합물을 사용하여 제조된다.

[0019]

본 발명의 상기 개요는 본 발명의 각각의 실시양태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태의 상세 사항이 또한 하기의 구체적인 내용에서 설명된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점은 하기의 상세한 설명과 특허청구범위로부터 명백하게 될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0020]

<도 1>

도 1은 실시예 1 (EX1), 실시예 2 (EX2) 및 비교예 1 (CE1)의 유동학적 프로파일의 그라프 설명이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021]

본 명세서에 사용된 바와 같이, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수치를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4, 및 5 등을 포함한다).

[0022]

달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 실시양태에서 사용되는 양 또는 성분, 특성의 측정값 등을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 상기의 명세서 및 실시양태의 첨부된 목록에 기재된 수치 파라미터는 본 발명의 교시를 이용해 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 최소한, 그리고 청구된 실시양태의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려고 시도함이 없이, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효 숫자의 숫자의 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0023]

본 발명의 조성물에서 사용하기에 적합한 경화성 수지는 예를 들어, 열경화성 수지 및 방사선-경화성 수지 등의 수지이며, 이들은 경화되어 유리질 네트워크 중합체를 형성할 수 있다. 적합한 수지에는 예를 들어, 에폭시 수지, 경화성 이미드 수지 (특히 말레이미드 수지 뿐만 아니라, 예를 들어, 시판 K-3 폴리이미드 (듀폰(duPont)으로부터 입수가능함) 및 말단 반응성 기, 예컨대 아세틸렌, 다이아세틸렌, 페닐에티닐, 노르보르넨, 네드이미드(nadimide), 또는 벤조사이클로부탄을 갖는 폴리이미드를 포함함), 비닐 에스테르 수지 및 아크릴 수지 (예를 들어, 폴리올, 에폭시 및 아민의 (메트)아크릴 에스테르 또는 아미드), 비스벤조사이클로부탄 수지, 폴리시아네이트 에스테르 수지, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 수지는 단량체 또는 예비중합체의 형태로 이용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 경화성 수지에는 경화성 비스이미드 수지가 포함된다. 이들 경화성 비스이미드 수지를 다른 경화성 수지, 예컨대 에폭시 수지, 말레이미드 수지, 폴리시아네이트 에스테르 수지, 및 이들의 혼합물과 볼렌딩 할 수 있다.

[0024]

본 명세서에서 유용한 경화성 비스이미드 수지에는 말레이미드 수지가 포함된다. 본 명세서의 조성물에서 사용하기에 적합한 말레이미드 수지에는 비스말레이미드, 폴리말레이미드, 및 폴리아미노비스말레이미드가 포함된다. 그러한 말레이미드는 말레산 무수물 또는 치환된 말레산 무수물을 다이- 또는 폴리아민(들)과 조합함으로써 편리하게 합성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 유용한 비스이미드는 N,N'-비스말레이미드이며, 이것은 예를 들어 미국 특허 제 3,562,223호 (바게인(Bargain) 등), 제3,627,780호 (보나드(Bonnard) 등), 제3,839,358호 (바게인), 및 제4,468,497호 (베클레이(Beckley) 등) (이들의 내용은 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 방법에 의해서 제조될 수 있고, 다수는 상업적으로 입수가능하다.

[0025]

적합한 N,N'-비스말레이미드의 대표적인 예에는 1,2-에탄다이아민, 1,6-헥산다이아민, 트라이메틸-1,6-헥산다이아민, 1,4-벤zen다이아민, 4,4'-메틸렌비스벤젠아민, 2-메틸-1,4-벤젠다이아민, 3,3'-메틸렌비스벤젠아민, 3,3'-설포닐비스벤젠아민, 4,4'-설포닐비스벤젠아민, 3,3'-옥시비스벤젠아민, 4,4'-옥시비스벤젠아민, 4,4'-메틸렌비스사이클로헥산아민, 1,3-벤zen다이메탄아민, 1,4-벤zen다이메탄아민, 4,4'-사이클로헥산비스벤젠아민, 및 이들의

혼합물의 N,N'-비스말레이미드가 포함된다.

[0026]

다양한 비스말레이미드 화합물은 미국 특허 제5,985,963호에 기재되어 있고, 이들의 전문은 참고로 본 발명에 포함된다. 본 명세서에서 사용될 수 있는 비스말레이미드의 비제한적인 예에는 N,N'-에틸렌비스말레이미드, N,N'-헥사메틸렌비스말레이미드, N,N'-도데카메틸렌비스말레이미드, N,N'-(2,2,4-트라이메틸헥사메틸렌)비스말레이미드, N,N'-(옥시-다이프로필렌)비스말레이미드, N,N'-(아미노다이프로필렌)-비스말레이미드, N,N'-(에틸렌다이옥시다이프로필렌)-비스말레이미드, N,N'-(1,4-사이클로헥실렌)비스말레이미드, N,N'-(1,3-사이클로헥실렌)비스말레이미드, N,N'-(메틸렌-1,4-다이사이클로헥실렌)비스말레이미드, N,N'-(아이소프로필리덴-1,4-다이사이클로헥실렌)비스말레이미드, N,N'-(옥시-1,4-다이사이클로헥실렌)비스말레이미드, N,N'-(m-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(p-(페닐렌)-비스말레이미드, N,N'-(o-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(1,3-나프틸렌)비스말레이미드, N,N'-(1,4-나프틸렌)-비스말레이미드, N,N'-(1,5-나프틸렌)비스말레이미드, N,N'-(3,3'-다이메틸-4,4'-다이페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(3,3-다이클로로-4,4'-바이페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(2,4-페리딜)비스말레이미드, N,N'-(2,6-페리딜)-비스말레이미드, N,N'-(m-토일렌)비스말레이미드, N,N'-(p-토일렌)비스말레이미드, N,N'-(4,6-다이메틸-1,3-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(2,3-다이메틸-1,4-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(4,6-다이클로로-1,3-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(5-클로로-1,3-페닐렌)-비스말레이미드, N,N'-(5-하이드록시-1,3-페닐렌)-비스말레이미드, N,N'-(5-메톡시-1,3-페닐렌)-비스말레이미드, N,N'-(m-자일렌)비스말레이미드, N,N'-(p-자일렌)비스말레이미드, N,N'-(메틸렌다이-p-페닐렌)-비스말레이미드, N,N'-(아이소프로필리덴다이-p-페닐렌)-비스말레이미드, N,N'-(옥시다이-p-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(티오다이-p-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(다이티오다이-p-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(설포다이-p-페닐렌)-비스말레이미드, N,N'-(카르보닐다이-p-페닐렌)-비스말레이미드,  $\alpha$ -비스-(4-말레이미도페닐)-메타-다이아이소프로필벤젠,  $\alpha$ -비스-(4-p-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-m-자일렌-비스-시트라콘 이미드 및  $\alpha$ -비스-(4-말레이미도페닐)-파라-다이아이소프로필벤젠이 포함된다. 일부 실시양태에서, 비스말레이미드는 듀폰으로부터 상표명 "HVA" 하에 입수 가능한 N,N'-(m-페닐렌)비스말레이미드이다.

[0027]

비스말레이미드와 함께 사용하기 위한 공-반응물은 임의의 매우 다양한 불포화 유기 화합물, 특히 에틸렌계, 아세틸렌계, 또는 둘 모두인 다중 불포화도를 갖는 것들을 포함할 수 있다. 예에는 (메트)아크릴산 및 (메트)아크릴아미드 및 이들의 유도체, 예를 들어, (메틸)메트아크릴레이트; 다이시아노에틸렌; 테트라시아노에틸렌; 알릴 알코올; 2,2'-다이알릴비스페놀 A; 2,2'-다이프로페닐비스페놀 A; 다이알릴프탈레이트 트라이알릴아이소시아누레이트; 트라이알릴시아누레이트; N-비닐-2-페롤리디논; N-비닐 카프로락탐; 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트; 다이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트; 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트; 트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트; 웬타에리트리톨 테트라메타크릴레이트; 4-알릴-2-메톡시페놀; 트라이알릴 트라이엘리레이트; 다이비닐 벤젠; 다이사이클로펜타다이에닐 아크릴레이트; 다이사이클로펜타다이에닐옥시에틸 아크릴레이트; 1,4-부탄다이올 다이비닐 에테르; 1,4-다이하이드록시-2-부텐; 스티렌;  $\alpha$ -메틸 스티렌; 클로로스티렌; p-페닐스티렌; p-메틸스티렌; t-부틸스티렌; 및 페닐 비닐 에테르가 포함된다. 비스(알케닐페놀)과 조합으로 비스말레이미드를 사용하는 수지 시스템이 특히 흥미롭다. 이러한 유형의 전형적인 수지 시스템의 설명은 미국 특허 제4,100,140호 (자히어(Zahir) 등)에서 발견되며, 이의 내용은 본 발명에 참고로 포함된다. 일부 실시양태에서, 특히 유용한 성분은 4,4'-비스말레이미도다이페닐메탄 및 o,o'-다이알릴 비스페놀 A이다.

[0028]

본 발명에 개시된 비스말레이미드 수지와 블렌딩하는데 유용한 에폭시 수지는 본 기술 분야에 널리 공지된 에폭시 수지, 예컨대 하기 구조식의 하나 이상의 에폭시 기를 함유하는 화합물 또는 화합물의 혼합물을 포함하는 것이다.

[0029]

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$$
 화합물은 포화 또는 불포화, 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로사이클릭일 수 있거나 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 하나를 초과하는 에폭시 기를 함유하는 화합물 (즉, 폴리에폭사이드)가 일부 실시양태에서 유용하다.

[0030]

본 발명의 조성물에서 사용될 수 있는 폴리에폭사이드에는 예를 들어, 지방족 및 방향족 폴리에폭사이드 모두가 포함되지만, 방향족 폴리에폭사이드가 고온 응용에 유용하다. 방향족 폴리에폭사이드는 적어도 하나의 방향족 고리 구조, 예를 들어, 벤젠 고리, 및 하나를 초과하는 에폭시 기를 포함하는 화합물이다. 일부 실시양태에서, 방향족 폴리에폭사이드에는 다가 폐놀의 폴리글리시딜 에테르 (예를 들어, 비스페놀 A 유도체 수지, 에폭시 크레졸-노볼락 수지, 비스페놀 F 유도 수지, 에폭시 폐놀-노볼락 수지), 방향족 카르복실산의 글리시딜 에스테르, 및 방향족 아민의 글리시딜 아민이 포함된다. 일부 실시양태에서, 유용한 방향족 폴리에폭사이드는 다가 폐놀

의 폴리글리시딜 에테르이다.

[0031] 본 발명의 조성물에서 사용될 수 있는 지방족 폴리에폭사이드의 대표적인 예에는 3',4' 에폭시사이클로헥실메틸-3,4 에폭시사이클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시사이클로헥실옥시란, 2-(3',4'-에폭시사이클로헥실)-5,1"-스피로-3",4"-에폭시사이클로헥산-1,3-다이옥산, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트, 리놀레익이랑체 산의 글리시딜 에스테르, 1,4-비스(2,3-에폭시프로포시)부탄, 4-(1,2-에폭시에틸)-1,2-에폭시사이클로헥산, 2,2-비스(3,4-에폭시사이클로헥실)프로판, 지방족 폴리올, 예컨대 글리세롤 또는 수소화 4,4'-다이하이드록시다이페닐-다이메틸메탄의 폴리글리시딜 에테르, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0032] 본 발명의 조성물에 이용될 수 있는 방향족 폴리에폭사이드의 대표적인 예에는 방향족 카르복실산의 글리시딜 에스테르, 예를 들어, 프탈산 다이글리시딜 에스테르, 아이소프탈산 다이글리시딜 에스테르, 트라이멜리트산 트라이글리시딜 에스테르, 및 파이로멜리트산 테트라글리시딜 에스테르, 및 이들의 혼합물; N-글리시딜아미노벤젠, 예를 들어, N,N-다이글리시딜벤젠아민, 비스(N,N-다이글리시딜-4-아미노페닐)메탄, 1,3-비스(N,N-다이글리시딜아미노)벤젠, 및 N,N-다이글리시딜-4-글리시딜옥시벤젠아민, 및 그의 혼합물; 및 다가 폐놀의 폴리글리시딜 유도체, 예를 들어, 2,2-비스-[4-(2,3-에폭시프로포시)페닐]프로판, 다가 폐놀의 폴리글리시딜 에테르, 예컨대 테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄, 파이로카테콜, 레소르시놀, 하이드로퀴논, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 메탄, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 디아메틸 메탄, 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이메틸다이페닐 메탄, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 메틸 메탄, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 사이클로헥산, 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이메틸다이페닐 프로판, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 설폰, 및 트리스-(4-하이드록시페닐)메탄, 노볼락 (산 촉매의 존재 하에서 1가 또는 다가 폐놀과 알데히드의 반응 생성물)의 폴리글리시딜 에테르, 및 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제3,018,262호 (쇼더(Schoeder)) 및 제3,298,998호 (쿠버(Coover) 등)에 기재된 유도체, 뿐만 아니라 문헌 [Handbook of Epoxy Resins by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)] 및 [Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Second Edition, edited by C. May, Marcel Dekker, Inc., New York (1988)]에 기재된 유도체, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 일부 실시양태에서, 본 발명에 개시된 조성물에 유용한 다가 폐놀의 폴리글리시딜 에테르의 부류는 웬던트 카르보사이클릭 기를 갖는 비스페놀의 다이글리시딜 에테르, 예를 들어 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제3,298,998호 (쿠버 등)에 기재된 것이다. 이러한 화합물의 예에는 2,2-비스[4-(2,3-에폭시프로포시)페닐]노르캄판 및 2,2-비스[4-(2,3-에폭시프로포시)페닐]데카하이드로-1,4,5,8-다이메타노나프탈렌이 포함된다. 일부 실시양태에서, 9,9-비스[4-(2,3-에폭시프로포시)페닐]플로린이 사용된다.

[0033] 적합한 에폭시 수지는 예를 들어, 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,522,958호 (다스(Das) 등)에 기재된 바와 같이 에피클로로하이드린을 폴리올과 반응시킴으로써 뿐만 아니라 상기 리(Lee) 및 네빌(Neville)의 문헌 및 메이(May)의 문헌에 기재된 다른 방법에 의해서 제조될 수 있다. 다수의 에폭시 수지가 또한 상업적으로 입수 가능하다.

[0034] 본 발명에 개시된 블렌드 조성물에서 사용하기에 적합한 폴리시아네이트 에스테르 수지는 시아노겐 클로라이드 또는 브로마이드를 알코올 또는 폐놀과 조합함으로써 제조될 수 있다. 이러한 수지의 제조 방법 및 폴리시아누레이트를 제조하기 위한 폴리사이클로트라이머리제이션(policyclotrimerization)의 사용은 참고로 본 명세서에 포함된 미국 특허 제4,157,360호 (정(Chung) 등)에 기재되어 있다. 적합한 폴리시아네이트 에스테르 수지의 대표적인 예에는 1,2-다이시아네이토벤젠, 1,3-다이시아네이토벤젠, 1,4-다이시아네이토벤젠, 2,2'-다이시아네이토다이페닐메탄, 3,3'-다이시아네이토다이페닐메탄, 4,4'-다이시아네이토다이페닐메탄, 및 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 비스페놀 S로부터 제조된 다이시아네이트가 포함된다. 트라이- 및 더 높은 작용가의 시아네이트 수지가 또한 적합하다.

[0035] 일부 실시양태에서, 본 명세서에서 유용한 수지 함량은 조성물에서 사용되는 보강 섬유의 유형에 따라서 달라질 수 있다. 예를 들어, 보강 섬유가 탄소를 포함하는 경우, 본 명세서에서 유용한 수지 함량은 조성물의 총 중량을 기준으로 35 중량% 이하의 경화성 수지 함량을 포함한다. 일부 실시양태에서, 보강 섬유가 유리를 포함하는 경우, 본 명세서에서 유용한 수지 함량은 조성물의 총 중량을 기준으로 25 중량% 이하인 경화성 비스이미드 수지 함량을 포함한다.

[0036] 본 발명에 개시된 조성물 및 물품에 사용하기에 적합한 나노입자는 화학 조성물 중에서 형상이 실질적으로 구형이고, 크기가 콜로이드성 (예를 들어, 평균 입경이 약 1 나노미터 (1 밀리미크론) 내지 약 1 마이크로미터 (1 미크론))이고, 실질적으로 무기물이다. 콜로이드성 실리카가 유용하지만, 다른 콜로이드성 산화금속, 예를 들어, 콜로이드성 티타니아, 콜로이드성 알루미나, 콜로이드성 지르코니아, 콜로이드성 바나디아, 콜로이드성 크

로미아, 콜로이드성 산화철, 콜로이드성 산화안티몬, 콜로이드성 산화주석, 및 이들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 콜로이드성 나노입자는 본질적으로 단일 산화물, 예를 들어 실리카를 포함할 수 있거나, 또는 한 가지 유형의 산화물의 코어 (또는 산화금속 이외의 물질의 코어) - 상기 코어 상에는 다른 유형의 산화물이 침적됨 - 를 포함할 수 있다. 일반적으로, 나노입자는 크기 (평균 입경)가 약 1 나노미터 내지 약 1000 나노미터, 바람직하게는 약 60 나노미터 내지 약 200 나노미터 범위일 수 있다.

[0037] 또한, 콜로이드성 나노입자는 크기가 상대적으로 균일하고, 실질적으로 응집되지 않은 채 남아있는 것이 유용한데, 그 이유는 나노입자 응집이 침전, 결화 또는 졸 점도의 극적인 증가로 이어질 수 있기 때문이다. 따라서, 본 발명의 조성물의 제조에서 사용하기에 특히 바람직한 부류의 나노입자는 무기 나노입자의 졸 (예를 들어, 액체 매질 중 무기 나노실리카 입자의 콜로이드 분산액), 특히 비결정성 실리카의 졸을 포함한다. 이들 졸은 다양한 기술에 의해 다양한 형태로 제조될 수 있고 그 예로는 하이드로졸 (여기서 물은 액체 매질로서 역할한다), 유기졸 (여기서 유기 액체가 사용된다), 및 졸 혼합물 (여기서 액체 매질은 물과 유기 액체 둘 모두를 포함한다)을 포함한다. 예를 들어, 내용이 본 발명에 참고로 포함된 미국 특허 제2,801,185호 (일러(Iller)) 및 제4,522,958호 (다스 등)에 주어진 기술 및 형태의 기재, 뿐만 아니라 문헌 [R. K. Iller in *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York (1979)]에 주어진 것을 참조한다.

[0038] 이들의 표면 화학 및 상업적 입수성으로 인해서, 실리카 하이드로졸이 본 발명의 조성물을 제조하는데 유용하다. 이러한 하이드로졸은 예를 들어, 니아콜 프로덕츠, 인크.(Nyacol Products, Inc.) (미국 메릴랜드주 애쉬랜드 소재); 날코 케미컬 컴퍼니(Nalco Chemical Company) (미국 일리노이주 오크브룩 소재); 및 이. 아이. 듀퐁 드 네모아스 앤드 컴퍼니(E. I. duPont de Nemours and Company) (미국 델라웨어주 월밍تون 소재)로부터 다양한 입도 및 농도로 입수 가능하다. 수 중의 약 10 내지 약 50 중량%의 실리카 농도가 일반적으로 유용하며, 약 23 내지 약 56 부피% (30 내지 약 50 중량%)의 농도가 일부 실시양태에서 유용하다 (제거될 물이 더 적은 양으로 존재하기 때문). 바람직한 경우, 실리카 하이드로졸은 예를 들어, 알칼리 금속 실리케이트의 수용액을 산을 사용하여 pH가 약 8 또는 9가 되도록 부분적으로 중화시켜 (용액의 결과 나트륨 함량이 산화나트륨을 기준으로 약 1 중량% 미만이 되도록) 제조될 수 있다. 실리카 하이드로졸을 제조하는 다른 방법, 예를 들어, 전기투석, 나트륨 실리케이트의 이온 교환, 규소 화합물의 가수분해 및 원소 규소의 용해가 상기 일러의 문헌에 기재되어 있다. 일부 실시양태에서, 본 발명에 개시된 나노실리카 입자의 유용한 제조 방법은, 이를 경화성 수지 졸 중에 포함시키기 전에 입자를 이온 교환하는 것을 포함한다.

[0039] 본 발명에 개시된 조성물의 제조에서, 경화성 수지 졸을 일반적으로 먼저 제조하고, 이어서 보강 섬유와 조합할 수 있다. 경화성 수지 졸의 제조 방법은 일반적으로 수지 중에서의 나노실리카 입자의 분산성에 도움을 주도록 무기 나노실리카 입자의 표면의 적어도 일부를 개질하는 것이 필요하다. 이러한 표면 개질은 본 기술 분야에 공지된 다양한 상이한 방법에 의해서 수행될 수 있다 (예를 들어, 내용이 본 발명에 참고로 포함된 미국 특허 제2,801,185호 (일러) 및 제4,522,958호 (다스 등)에 기재된 표면 개질 기술 참고).

[0040] 예를 들어, 실리카 나노입자는 입자의 표면 상의 실란을 기가 하이드록실 기와 화학적으로 결합하여 표면-결합된 에스테르 기를 생성하도록 하는 조건 하에서 1가 알코올, 폴리올 또는 이들의 혼합물 (바람직하게는 포화 1차 알코올)로 처리될 수 있다. 실리카 (또는 다른 산화금속) 입자의 표면은 또한 유기실란, 예를 들어, 알킬 클로로실란, 트라이알콕시 아릴실란, 또는 트라이알콕시 알킬실란으로 처리될 수 있거나, 또는 화학 결합 (공유 결합 또는 이온 결합)에 의해서 또는 강한 물리 결합에 의해서 입자의 표면에 부착될 수 있고, 선택된 수지 (들)와 화학적으로 상용성인 다른 화학 화합물, 예를 들어, 유기티타네이트로 처리될 수 있다. 일부 실시양태에서, 유기실란으로의 처리가 유용하다. 방향족 고리-함유 에폭시 수지가 사용되는 경우, 또한 적어도 하나의 방향족 고리를 함유하는 표면 처리제가 일반적으로 수지와 상용성이다.

[0041] 경화성 수지 졸의 제조 시에, 하이드로졸 (예를 들어, 실리카 하이드로졸)을 일반적으로 수-혼화성 유기 액체 (예를 들어, 알코올, 에테르, 아미드, 케톤 또는 니트릴) 및 임의로는 (알콜이 유기 액체로서 사용되는 경우), 표면 처리제, 예컨대 유기실란 또는 유기티타네이트와 조합할 수 있다. 알코올 및/또는 표면 처리제는 일반적으로 (하기, 경화성 수지와 조합 시에) 안정한 경화성 수지 졸을 형성할 수 있도록 나노입자의 표면의 적어도 일부가 충분히 개질되는 양으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 알코올 및/또는 처리제의 양은 적어도 약 50 중량%의 산화금속 (예를 들어, 실리카), 보다 바람직하게는, 적어도 약 75 중량%의 산화금속이 존재하는 입자를 제공하도록 선택된다 (알코올은 희석제 및 처리제의 역할을 하도록 알코올에 대해서 충분한 양으로 첨가될 수 있다). 이어서, 생성된 혼합물을 가열하여 증류에 의해서 또는 공비 증류에 의해서 물을 제거할 수 있고, 이어서 예를 들어, 약 100°C의 온도에서 예를 들어, 약 24시간 동안 유지시켜서, 나노입자의 표면 상에 화학 기를 알코올 및/또는 다른 표면 처리제와 반응 (또는 다른 상호작용)시킬 수 있다. 이것은 표면-부착 또는 표면-결

합 유기 기 ("실질적인 무기" 나노입자)를 갖는 나노입자를 포함하는 유기줄을 제공한다.

[0042] 이어서, 생성된 유기줄을 경화성 수지와 조합하고, 예를 들어, 회전식 충발기를 사용하여 유기 액체를 제거할 수 있다 (대안적으로, 유기 액체의 제거는 바람직한 경우 보강 섬유와의 조합 후까지 연기될 수 있다). 바람직하게는, 매우 강하게 결합된 휘발성 성분을 제거하기에 충분한 온도로 진공 하에서 가열함으로써 유기 액체가 제거된다. 스트리핑(stripping) 시간 및 온도는 일반적으로 수지의 노화(advancement)를 최소화하면서 휘발 물질의 제거를 최대화하도록 선택될 수 있다. 이 단계에서 휘발 물질을 적절하게 제거하지 못하면 조성물의 경화 중에 공극(void)이 형성되며, 이는 경화된 복합물의 열역학적 특성의 저하로 이어진다 (이것은, 공극의 존재가 물성에 심각한 영향을 미칠 수 있는, 구조 복합물의 제조에서 특히 상당한 문제가 된다). 제거되지 않은 휘발 물질은 또한 경화된 수지 네트워크를 가소화시킬 수 있기 때문에, 이의 온도 특성을 저하시킨다. 일반적으로, 휘발 물질 수준이 약 2 중량% 미만 (바람직하게는, 약 1.5 중량% 미만)인 수지 줄은 바람직한 열역학적 특성을 갖는 공극이 없는 복합물을 제공한다.

[0043] 상기에 기재된 표면 처리제가 경화성 수지와 상용성이도록 적절하게 선택되지 않고/거나 표면 처리제가 미세입자 표면에 강하게 결합되지 않고/거나 적절하지 않은 양의 표면 처리제가 사용되면, 휘발 물질의 제거는 (임의의 표면-결합된 휘발 물질의 손실로 인해서) 겔 형성을 유발할 수 있다. 상용성과 관련하여, 처리된 입자 및 수지는 일반적으로 양의 혼합 엔탈피 값을 가져서 안정한 줄의 형성을 가능하게 해야 한다 (종종 표면 처리제의 용해도 파라미터와 경화성 수지의 용해도 파라미터를 조정함으로써 이를 성취하도록 용해도 파라미터를 편리하게 사용될 수 있다). 휘발 물질의 제거는, 일반적으로 약 3 내지 약 50 부피% (바람직하게는, 약 4 내지 약 30 부피%)의 실질적인 무기 나노입자를 함유할 수 있는 경화성 수지 줄을 제공한다.

[0044] 본 발명에 개시된 조성물은 경화성 수지 줄을 보강 섬유 (바람직하게는, 연속식 보강 섬유)와 조합함으로써 제조될 수 있다. 적합한 섬유에는 유기 섬유 및 무기 섬유, 예를 들어, 탄소 또는 흑연 섬유, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 봉소 섬유, 탄화규소 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유 등 및 이들의 조합이 포함된다. 탄소, 유리, 또는 폴리아미드의 섬유가 비용, 물성 및 가공성의 고려사항으로 인해서 유용하다. 이러한 섬유는 개별 연속 섬유, 제직물, 편직물, 양, 로빙, 브레이디드 구조물, 또는 부직 매트의 비방향성 어레이의 형태일 수 있다. 일반적으로, 조성물은 구조적 응용 요건에 따라서, 예를 들어, 약 30 내지 약 80 (바람직하게는, 약 45 내지 약 70) 부피%의 섬유를 함유할 수 있다.

[0045] 조성물은 첨가제, 예컨대 경화제, 경화 가속화제, 촉매, 가교결합제, 염료, 난연제, 안료, 충격 개질제 (예를 들어, 고무 또는 열가소물), 및 유동 제어제를 추가로 포함할 수 있다. 에폭시 수지는 다양한 경화제에 의해서 경화될 수 있고, 이를 중 일부는 (사용될 양을 계산하는 방법과 함께) 문헌 [Lee and Neville in Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, pages 36-140, New York (1967)]에서 기재되어 있다. 유용한 에폭시 수지 경화제에는 폴리아민, 예컨대 에틸렌다이아민, 다이에틸렌트라이아민, 아미노에틸에탄올아민 등, 다이아미노다이페닐 설폰, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(3-클로로-4-(아미노페닐)플루오렌, 아미드, 예컨대 다이시안다이아미드, 폴리카르복실산, 예컨대 아디프산, 산 무수물, 예컨대 프탈산 무수물 및 클로렌드산 무수물(chlorendic anhydride), 및 폴리페놀, 예컨대 비스페놀 A 등이 포함된다. 일반적으로, 에폭시 수지 및 경화제는 화학양론적 양으로 사용되지만, 경화제는 에폭시 수지의 화학양론적 양의 약 0.1 내지 1.7배 범위의 양으로 사용될 수 있다.

[0046] 열-활성화 촉매제, 예컨대 루이스 산 및 염기, 3차 아민, 이미다졸, 착화된 루이스 산, 및 유기금속 화합물 및 염이 또한 에폭시 수지를 경화시키는데 이용될 수 있다. 열-활성화 촉매는 일반적으로 경화성 수지 조성물에 존재하는 경화성 비스이미드 수지의 양을 기준으로 약 0.05 내지 약 5 중량% 범위의 양으로 사용될 수 있다.

[0047] N,N'-비스말레이미드 수지는 다이아민 경화제, 예컨대 내용이 본 발명에 참고로 포함된 미국 특허 제3,562,223 호 (바게인 등)에 개시된 것들을 사용하여 경화될 수 있다. 일반적으로, 약 0.2 내지 약 0.8 몰의 다이아민을 N,N'-비스말레이미드 1 몰 당 사용할 수 있다. N,N'-비스말레이미드는 또한 다른 메커니즘에 의해서, 예를 들어, 방향족 올레핀 (예컨대 비스-알릴페닐 에테르, 4,4'-비스(o-프로페닐페녹시)벤조페논, 또는 o,o'-다이알릴 비스페놀 A)을 사용한 공-경화(co-cure), 또는 자기-중합 메커니즘을 통한 열 경화에 의해서 경화될 수 있다.

[0048] 폴리시아네이트 수지는 열의 인가에 의해 그리고/또는 촉매, 예를 들어 아연 옥토에이트, 주석 옥토에이트, 스테아르산아연, 스테아르산주석, 구리 아세틸아세토네이트, 및 카테콜과 같은 두자리 리간드를 갖는 철, 코발트, 아연, 구리, 망간, 및 티타늄의 퀄레이트를 사용함으로써 사이클로삼량체화될 수 있다. 그러한 촉매는 일반적으로 폴리시아네이트 에스테르 수지 100부당 약 0.001 내지 약 10 질량부의 양으로 사용될 수 있다.

- [0049] 본 명세서의 조성물의 경화성 수지 콜을 사용하여 다양한 편리한 방법, 예를 들어, 수지 전달 성형, 필라멘트 권취, 토 플레이스먼트(tow placement), 수지 주입 방법, 또는 전통적인 프리프레그 방법에 의해서 복합 부품을 제조할 수 있다. 프리프레그는 섬유 (또는 직물)의 어레이에 수지 콜 (또는 휘발성 유기 액체-함유 수지 콜)을 함침시킨 후, 함침된 테이프 또는 직물을 충화함으로써 제조될 수 있다. 이어서, 생성된 프리프레그를, 임의의 포획된 공기를 제거하기 위한 압력 또는 진공 (또는 둘 모두)의 적용과 함께, 열의 적용에 의해 경화시킬 수 있다.
- [0050] 경화성 수지 콜은 항공우주 및 자동차 산업을 위한 복합 부품을 제조하는데 널리 사용되는 수지 전달 성형 방법에 의해서 복합 부품을 제조하는데 또한 사용될 수 있다. 이 방법에서, 섬유를 먼저 예비형상(preform)으로 성형하고, 이어서 이것을 금속 주형 내에서 최종 부품 형상으로 압축한다. 이어서, 콜을 주형으로 펌핑하고, 열-경화시킬 수 있다. 입자가 분리되지 않거나 또는 예비형상이 탈형되지 않으면서, 콜이 압축된 예비형상을 통해서 짧은 시간 내에 유동하도록, 일정한 수지 점도 및 작은 입도 (평균 직경 1 마이크로미터 미만)가 이 방법에서 중요하다.
- [0051] 복합물을 또한 원형 또는 타원형 단면 형상을 갖는 원통 또는 다른 복합물을 제조하는데 전형적으로 사용되는 필라멘트 권취 방법에 의해서 경화성 수지 콜로부터 제조될 수 있다. 이 방법에서, 섬유 토 또는 토의 어레이는, 이를 수지조에서 구동시키고, 함침된 토를 만드렐 상에 즉시 권취함으로써 콜이 함침된다. 이어서, 생성된 복합물을 열-경화시킬 수 있다.
- [0052] 인발 방법 (일정한 단면 부품을 제조하기 위해서 사용되는 연속식 방법)을 또한 사용하여 경화성 수지 콜로부터 복합물을 제조할 수 있다. 이러한 방법에서, 먼저 연속식 섬유의 큰 어레이를 수지조 중에 담근다. 이어서, 생성된 습윤 어레이를 가열된 다이를 통해서 당기며, 여기서 포획된 공기는 스퀴징(squeezing)되고, 수지는 경화된다.
- [0053] 상기 가공 기술 모두에서, 나노실리카 입자를 포함하지 않은 경화성 비스이미드 수지보다 점도가 더 큰 나노실리카 입자를 함유하는 경화성 비스이미드 수지 콜을 제공하는 것이 바람직하다. 이는 종래의 가공 기술, 예컨대 경화 램 절차에 정교한 개질을 사용하지 않고, 종래의 가공 장비 상에서 비스이미드 수지 콜을 가공할 수 있도록 한다. 이러한 상대적으로 더 높은 점도로 인한 경화 동안의 경화성 비스이미드 수지 콜의 유동 감소는 더 높은 품질의 부품을 생성하고, 보다 양호한 복합물 설계 정확도를 가능하게 한다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 경화성 비스이미드 수지 콜은 나노실리카 입자를 포함하지 않은 경화성 비스이미드 수지에 비해서 점도 증가가 10%인 것이 유용하다.
- [0054] 본 명세서의 조성물은 이들이 예를 들어, 고온-용융 기술에 의해서 쉽게 가공되기에 충분한 점도를 갖는다. 조성물의 유동학적 및 경화 특징은 특정 복합물 제조 공정에 요구되는 것에 맞게 조정될 수 있다. 조성물은 열, 전자 빔 방사선, 마이크로웨이브 방사선 또는 자외선 방사선의 적용에 의해서 경화되어 (나노입자가 존재하지 않는 상응하는 경화된 조성물에 비해서) 개선된 압축 강도 및/또는 전단 모듈러스, 및 개선된 충격 거동을 나타내는 섬유-보강 복합물을 형성한다. 이것은 복합물을 구조적 완전성(integrity)을 요구하는 응용, 예를 들어 수송, 건설 및 스포츠 용품 산업의 응용에서 사용하기에 매우 적합하도록 만든다. 본 발명에 개시된 복합물이 유용한 일부 예시적인 응용에는 툴링(tooling), 성형, 고성능 도체, 중합체 복합물 도체, 송전 라인(electrical transmission line) 등이 포함된다.
- [0055] 일부 실시양태에서, 경화된 두꺼운 물품 (또는 복합물)을 제조하는데 본 발명에 개시된 경화성 수지 콜 및 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "두꺼운"은 5 cm를 초과하고, 일부 실시양태에서는 10 cm를 초과하고, 일부 실시양태에서 15 cm를 초과하는 것을 의미한다. 예시적인 두꺼운 물품에는 본 발명에 개시된 경화성 수지 콜 및 조성물을 사용하여 제조된 툴링 주형(tooling mold)이 포함된다.
- [0056] 본 발명에 개시된 두꺼운 물품을 비롯하여 본 발명에 개시된 경화된 조성물 (즉, 복합물)의 경우, 나노실리카 입자가 경화된 조성물 전체에 균일하게 분포된 것이 바람직하다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "균일하게 분포된"은, 경화된 조성물의 임의의 주어진 3차원 단면 내의 나노실리카 입자 분포가 입자 응집의 증거를 나타내지 않는 것을 의미한다. 오히려, 나노실리카 입자는 경화된 조성물의 이러한 3차원 단면 전체에서 균일한 간격으로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0057] 1. 경화성 비스이미드 수지 중의 실질적으로 구형인 나노실리카 입자의 본질적으로 휘발 물질이 존재하지 않는 콜로이드 분산액을 포함하며, 상기 입자는 상기 입자가 상기 경화성 비스이미드 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기 기를 갖는, 경화성 수지 콜.

- [0058] 2. 제1항에 있어서, 나노실리카 입자의 중량 백분율이 30 중량% 이상인, 졸.
- [0059] 3. 제1항 또는 제2항에 있어서, 입자가 이온 교환된 실질적으로 구형인 나노실리카 입자인, 졸.
- [0060] 4. 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 나노실리카 입자를 포함하지 않은 동일한 경화성 비스이미드 수지보다 점도가 더 큰, 졸.
- [0061] 5. 제4항에 있어서, 나노실리카 입자를 포함하지 않은 동일한 경화성 비스이미드 수지에 비해서 점도 증가가 10% 이상인, 졸.
- [0062] 6. 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 약 2 중량% 미만의 휘발성 물질을 함유하는, 졸.
- [0063] 7. 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노실리카 입자의 평균 입경이 약 1 나노미터 내지 약 1000 나노미터 범위인, 졸.
- [0064] 8. 제7항에 있어서, 상기 나노실리카 입자의 평균 입경이 약 60 나노미터 내지 약 200 나노미터 범위인, 졸.
- [0065] 9. 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 비스이미드 수지가 비스말레이미드 수지를 포함하는, 졸.
- [0066] 10. 제9항에 있어서, 경화성 비스이미드 수지가 에폭시 수지, 이미드 수지, 비닐 에스테르 수지, 아크릴 수지, 비스벤조사이클로부탄 수지, 및 폴리시아네이트 에스테르 수지 중 적어도 하나로부터 선택된 적어도 하나의 추가 경화성 수지를 포함하는, 졸.
- [0067] 11. (a) 경화성 비스이미드 수지 중의 실질적으로 구형인 나노실리카 입자의 콜로이드 분산액을 포함하며, 상기 나노실리카 입자는 상기 나노실리카 입자가 상기 경화성 비스이미드 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기기를 갖는, 경화성 수지 졸; 및 (b) 보강 섬유를 포함하는 조성물.
- [0068] 12. 제11항에 있어서, 나노실리카 입자의 중량 백분율이 경화성 수지 졸의 30 중량% 이상인, 조성물.
- [0069] 13. 제11항 또는 제12항에 있어서, 입자가 이온 교환된 실질적으로 구형인 나노실리카 입자인, 조성물.
- [0070] 14. 제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 졸의 점도가 나노실리카 입자를 포함하지 않은 동일한 경화성 비스이미드 수지보다 더 큰, 조성물.
- [0071] 15. 제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 졸의 점도 증가가 나노실리카 입자를 포함하지 않은 동일한 비스이미드 수지에 비해서 10% 이상인, 조성물.
- [0072] 16. 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 약 2 중량% 미만의 휘발성 물질을 함유하는, 조성물.
- [0073] 17. 제11항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노실리카 입자의 평균 입경이 약 1 나노미터 내지 약 1000 나노미터 범위인, 조성물.
- [0074] 18. 제17항에 있어서, 상기 나노실리카 입자의 평균 입경이 약 60 나노미터 내지 약 200 나노미터 범위인, 조성물.
- [0075] 19. 제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 비스이미드 수지가 비스말레이미드 수지를 포함하는, 조성물.
- [0076] 20. 제11항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 비스이미드 수지가 에폭시 수지, 이미드 수지, 비닐 에스테르 수지, 아크릴 수지, 비스벤조사이클로부탄 수지, 및 폴리시아네이트 에스테르 수지 중 적어도 하나로부터 선택된 적어도 하나의 추가 경화성 수지를 포함하는, 조성물.
- [0077] 21. 제11항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면-결합 유기 기가 유기실란인, 조성물.
- [0078] 22. 제11항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보강 섬유가 연속식인, 조성물.
- [0079] 23. 제11항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보강 섬유가 탄소, 유리, 세라믹, 봉소, 탄화규소, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에틸렌, 또는 이들의 조합을 포함하는, 조성물.
- [0080] 24. 제11항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보강 섬유가 개별 연속 섬유, 제직물, 편직물, 얀, 로빙, 브레이디드 구조물, 또는 부직 매트의 비방향성 어레이를 포함하는, 조성물.
- [0081] 25. 제23항에 있어서, 보강 섬유가 61 부피%를 차지하는 경우, 경화성 비스이미드 수지 함량이 조성물의 총 중량을 기준으로 32 부피% 이하인 조성물.

- [0082] 26. 제23항에 있어서, 보강 섬유가 50 부피%를 차지하는 경우, 경화성 비스이미드 수지 함량이 조성물의 총 중량을 기준으로 41 부피% 이하인 조성물.
- [0083] 27. 제11항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 경화제, 경화 가속화제, 촉매, 가교결합제, 염료, 난연제, 안료, 충격 개질제, 및 유동 제어제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는 조성물.
- [0084] 28. 제11항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 프리프레그.
- [0085] 29. 제11항 내지 제27항 중 어느 한 항의 경화된 조성물을 포함하는 복합물.
- [0086] 30. 제29항에 있어서, 나노실리카 입자가 경화된 조성물 전체에 균일하게 분포된, 복합물.
- [0087] 31. (a) 경화성 비스이미드 수지 중의 실질적으로 구형인 나노실리카 입자의 콜로이드 분산액을 포함하며, 상기 나노실리카 입자는 상기 나노실리카 입자가 상기 경화성 비스이미드 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기 기를 갖는, 경화성 수지 콜; 및 (b) 보강 섬유를 포함하는 경화된 조성물을 포함하며, 경화성 수지 콜의 총 중량을 기준으로 적어도 30 중량%의 나노실리카 입자를 포함하는, 두꺼운 물품.
- [0088] 32. 제31항에 있어서, 나노실리카 입자가 경화된 조성물 전체에 균일하게 분포된, 두꺼운 물품.
- [0089] 33. (a) 경화성 비스이미드 수지 및 적어도 하나의 유기콜을 포함하는 혼합물을 형성하고, 상기 유기콜은 휘발성 액체 및 실질적으로 구형인 나노실리카 입자를 포함하고, 상기 나노실리카 입자는 상기 나노실리카 입자가 상기 경화성 수지와 상용성이도록 하는 표면-결합 유기 기를 갖는 단계; (b) 경화성 수지 콜을 형성하도록 상기 혼합물로부터 상기 휘발성 액체를 제거하는 단계; 및 (c) 본질적으로 휘발 물질이 존재하지 않는 섬유-함유 조성물을 형성하도록 상기 혼합물 또는 상기 경화성 수지 콜을 보강 섬유와 조합하는 단계를 포함하는, 섬유-함유 조성물의 제조 방법.
- [0090] 34. 제33항에 있어서, 상기 섬유-함유 조성물을 경화시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.
- [0091] 35. 제33항에 있어서, 상기 조합 단계를 수지 전달 성형, 인발, 및 필라멘트 권취로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법에 따라서 수행하는, 방법.
- [0092] 36. 제33항의 방법에 의해서 제조된 프리프레그.
- [0093] 37. 제33항의 방법에 의해서 제조된 복합물.
- [0094] 38. 제37항의 복합물을 포함하는 물품.
- [0095] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이를 실시예에서 언급된 특정 재료 및 그의 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항도 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 실시예에서, 달리 언급되지 않는 한, 모든 온도는 섭씨 온도이고, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.
- [0096] 본 발명의 범위 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다.
- [0097] 시험 방법
- [0098] 유동학적 동적 분석(Rheological Dynamic Analyses) (RDA)
- [0099] 경화되지 않은 수지의 유동학적 동적 분석을 직경이 50 mm인 상부 및 하부 플레이트, 갭 설정치 1 mm, 온도 범위 50 내지 180°C, 가열 속도 2°C/분, 주파수 1 Hz, 변형률 2%를 사용하여 평행 플레이트 동적 모드로 ARES 레오미터(rheometer) (TA 인스트루먼츠(TA Instruments) (미국 텔라웨어주 뉴 캐슬 소재)) 상에서 수행하였다. 자동 변형을 사용하였다.
- [0100] 시차 주사 열량법(DSC)
- [0101] 하기와 같이 개질하여, ASTM D 3418-08에 따라서 경화되지 않은 수지의 경화 발열량을 측정하였다. TA Q2000 시차 주사 열량계 (TA 인스트루먼츠)를 사용하였고, 샘플을 밀봉된 팬 내에서 제조하고, 공기 중에서 10°C/분으로 -30°C에서 330°C로 가열하였다. 이러한 온도 범위는 ASTM D 3418-08에 규정된 온도 범위보다 작다.
- [0102] 선형 수축률
- [0103] 경화 동안 수지의 선형 수축률을 ASTM D 2566-86에 따라서 측정하였다. 직경이 2.54 cm이고 길이가 25.4 cm로 측정된 반-원통형 강철통 주형의 내면을 주형 이형제로 코팅하였다. 이어서, 주형을 150°C로 예열하고, 그 후

액체 수지를 주형에 붓고, 하기와 같이 경화시켰다. 150°C에서 30분; 이어서 0.25°C/분으로 180°C로 가열; 180°C에서 4시간; 이어서 20분에 걸쳐서 250°C로 가열; 이 온도로 20분에 걸쳐서 램핑(ramping)하면서 250°C에서 6시간 후경화. 실온으로의 냉각 시, 경화된 수지 길이 및 주형 길이를 측정하고, 선형 수축률을 계산하였다.

[0104] 열중량 분석 (TGA)

[0105] TA 인스트루먼츠 TGA 500 열중량 분석기 (TA 인스트루먼츠)를 사용하고, 공기 중에서 5 내지 10 mg의 샘플을 20°C/분으로 30°C에서 850°C로 가열하여, EX1 및 EX 2의 경화된 수지의 실리카 함량을 측정하였다. 불연성 잔류물을 수지의 본래 나노실리카 함량인 것으로 취하였다.

[0106] 동적 기계적 분석 (Dynamic Mechanical Analysis) (DMA)

[0107] 이중 컨틸레버 빔 모드(cantilever beam mode)의 RSA-2 고체 분석기 (레오메트릭스 사이언티픽, 인크 (Rheometrics Scientific, Inc) (미국 뉴저지주 피스케이타웨이 소재)를 사용하여 1 Hz의 주파수, 0.03 내지 0.10%의 변형률, 5°C/분으로 -30°C에서 300°C로의 가열로, 동적 기계적 분석 (DMA)에 의해서, 경화된 수지의 굴곡 저장 모듈러스 (flexural storage modulus) (E') 및 유리 전이 온도 ( $T_g$ )를 측정하였다. 탄젠트 엘타 곡선의 피크를  $T_g$ 로서 보고하였다.

[0108] 경도

[0109] 바콜 경도 ( $H_B$ )를 (2001년에 재승인된) ASTM D 2583-95에 따라 측정하였다. 바콜 임프레서(Barcol Impressor) (모델 GYZJ-934-1, 바버-콜만 컴퍼니(Barber-Colman Company) (미국 버지니아주 리스버그 소재)로부터 입수가능)를 사용하였다. 각 시험 시편에 대해서, 5회 내지 10회의 측정을 하였으며, 그 평균 값을 기록하였다.

[0110] 파괴 인성 ( $K_{Ic}$ )

[0111] 시험 시편의 공칭 치수가 3.18 cm × 3.05 cm × 0.64 cm이고, W = 2.54 cm, a = 1.27 cm, 및 B = 0.64 cm인, 컴팩트 인장 지오메트리(compact tension geometry)를 사용하여 ASTM D5045-99에 따라서 파괴 인성을 측정하였다. 1.3 mm/분 (0.050 인치/분)의 개질된 적재 속도를 사용하였다.

[0112] 인장 특성

[0113] "타입 I" 시편을 사용하여 ASTM D638에 따라서, 경화된 수지의 실온 인장 강도, 파단 변형률(failure strain), 및 모듈러스를 측정하였다. 적재 속도는 1.3 mm/분 (0.05 인치/분)이었다. 각각의 실리카 농도 수준에 대해서 5개의 시편을 시험하였다.

[0114] 열팽창 계수

[0115] 매크로확장 프로브(macroexpansion probe)를 갖는 TMA Q400 (TA 인스트루먼츠)을 사용하여 열팽창 계수 (CTE) 측정을 수행하였다. 1.0 N의 힘을 적용하고, 실온에서 시편 길이를 측정하였다. 시편을 25°C에서 180°C로 10회 순환시켰다. 제 5 가열 시 0°C에서 180°C로의 커브 핏(curve fit)으로서 CTE를 기록하였다.

[0116] 나노인덴테이션(nanoindentation)

[0117] MTS 나노인덴터(nanoindenter) XP를 사용하여 연속식 스티프니스 측정법(Continuous Stiffness Measurement) (CSM)을 사용하는 DCM 모듈로 나노인덴테이션 연구를 수행하였다. 인덴터 프로브의 표면으로의 하중 및 변위를 사용하여, 단일 인덴테이션에 대한 수백개의 깊이에 대한 샘플 모듈러스 및 경도를 계산하였다. 각각의 샘플을 약 17 mN의 최대 힘으로 적재하였다. 베르코비치(Berkovich) 다이아몬드 프로브를 사용하여 모듈러스 및 경도를 측정하였다. 데이터를 500 내지 1000 nm로부터의 인덴테이션 깊이에 대해서 평균내었다. 이 방법을 통해서 모듈러스, 경도 및 비커스 경도를 입수하였다.

[0118] 탄소 섬유 복합물 시험 방법

[0119] SACMA (Suppliers of Advanced Composite Materials Association) 추천 방법 SRM 1R-94 "배향 섬유-수지 복합물의 압축 특성을 위한 추천 시험 방법(Recommended Test Method for Compressive Properties of Oriented Fiber-Resin Composites)"에 따라서 복합물 라미네이트의 압축 강도를 측정하였다. [0, 90]<sub>3s</sub> 레이-업(lay-up)을 사용하여 제조된 일반적인 시판 탄소 섬유 프리프레그 테이프의 12겹 라미네이트로부터 텁(tab)을 절달하였다. 텁을 스크립(SCRIMMED) 에폭시 필름 접착제 AF163-2 (3M (미국 미네소타주 세인트 폴 소재))를 사용하여 접합하여 4.75 mm의 일정한 게이지 섹션을 수득하였다. "개질된 ASTM D695" 시험 고정부(test fixture) (요망

테스트 핏스처즈, 잉크.(Wyoming Test Fixtures, Inc.) (미국 유타주 솔트 레이크 시티 소재))를 113 N-cm의 볼트 토크로 사용하였다. 하부의 구좌형 압축판(spherically-seated platen) 및 고정된 상부 압축판을 사용하여 1.27 mm/분의 속도로 시편을 압축하였다. 각각의 라미네이트에 대해서 9개의 시편을 시험하였다. ASTM D3518 절차에 의해서 면내 전단 모듈러스(in-plane shear modulus)를 측정하였다. 각각의 패널로부터 8개의 시편을 시험하였다. 이축 신장계(biaxial extensometer)를 사용하였다. 표준에 따라서, 전단 모듈러스를 2,000 내지 6,000 마이크로-전단-변형에서의 코드 모듈러스(chord modulus)로 하였다.

## 물질

호미드(Homide) 127A	호스-테크닉 게엠 베하(HOS-Technik GmbH) (오스트리아 세인트 스페판 소재)로부터 상표명 "호미드 127A" 하에 입수 가능한 o,o'-다이알릴비스페놀 A (DABA),
MpOH	알드리치 케미컬즈(Aldrich Chemicals) (미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 입수 가능한 1-메톡시-2-프로판올
MX 660	케인 에이스(Kane Ace) MX 660, 호미드 127A 중에 25 중량%로 분산된 100 nm 입도의 코어-쉘 고무를 기재로 하는 실록산, 카네카 텍사스 코퍼레이션(Kaneka Texas Corporation) (미국 텍사스주 휴스頓 소재)
매트리미드(Matrimid) 5292A	한츠만 어드밴스트 머티어리얼즈(Huntsman Advanced Materials) (미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재)로부터 상표명 "매트리미드 5292A" 하에 입수 가능한 4,4'-비스말레이미도다이페닐메탄 5
매트리미드 5292B	한츠만 어드밴스트 머티어리얼즈 (미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재)로부터 상표명 "매트리미드 5292B" 하에 입수 가능한 o,o'-다이알릴비스페놀 A (DABA),
유기줄 1 (Os 1)	메톡시프로판올/물 (50/50 중량비) 중의 폐닐트라이메톡시실란 / 개질 날코(Nalco) 2329K (약 86 nm의 입도) (날코 케미컬 컴퍼니 (미국 일리노이주 네이퍼빌 소재))의 약 25 중량% 용액. 계류 중인 미국 특허 출원 제20110021797호에 간략히 서술된 방법에 따라서 폐닐트라이메톡시실란 개질을 수행하였다.
유기줄 2 (Os 2)	메톡시프로판올/물 (50/50 중량비) 중의 폐닐트라이메톡시실란 / 개질 날코 TX15502 (약 140 nm 입도) (날코 케미컬 컴퍼니 (미국 일리노이주 네이퍼빌 소재))의 약 22 중량% 용액. 미국 특허 출원 제20110021797호에 간략히 서술된 방법에 따라서 폐닐트라이메톡시실란 개질을 수행하였다. 10
유기줄 3 (Os 3)	메톡시프로판올/물 (50/50 중량비) 중의 폐닐트라이메톡시실란 / 개질 날코 TX15502 (약 140 nm 입도) (날코 케미컬 컴퍼니 (미국 일리노이주 네이퍼빌 소재))의 약 22 중량% 용액. 국제 특허 제W0 2009152301호에 기재된 절차에 따라서 이온 교환을 수행하였다. 계류 중인 미국 특허 출원 제20110021797호에 간략히 서술된 방법에 따라서 폐닐트라이메톡시실란 개질을 수행하였다.

[0120]

## 와이프트 필름 증발기(Wiped Film Evaporator) ("WFE")

[0122]

부스-에스엠에스-칸줄러(Buss-SMS-Canzler) (스위스 프라틀레른 소재)로부터 상표명 "필름트루더(Filmtruder)" 하에 상업적으로 입수 가능하고, 25 hp 드라이브가 장치된 1 m<sup>2</sup> 항류식(counter current) 중합제 가공 기계를 사용하여 실험을 수행하였다. 스팀 열을 적용하고, 낮은 압력 강하를 위해 설계되고, 내장 자켓 및 레벨 탱크(level tank)가 구비되고, 완전한 진공 및 -38°C를 위한 등급의 2.9 m<sup>2</sup> 스테인레스강 응축기를 사용하여 증기를 응축하였다. BP-6 시리즈 고유동 배압 조절기(BP-6 Series High Flow Back Pressure Regulator) (지오 레귤레이터(GO Regulator) (미국 사우쓰캐롤라이나주 스파르탄버그 소재))에 의해서 WFE로의 생성물 유동을 제어하였다. WFE의 바닥에 45/45 자켓이 있는 중합체 펌프 및 매그 오토매틱 인코퍼레이티드(Maag Automatik, Incorporated) (미국 노쓰캐롤라이나주 샤롯데 소재)로부터 상표명 "바코렉스(Vacorex)" 하에 상업적으로 입수 가능한 드라이브를 장치하였다. 투털 배콤 앤드 블라우어 시스템즈(Tuthill Vacuum and Blower Systems) (미국 미주리주 스프링필드 소재)로부터 상표명 "키네이(Kinney)" 하에 상업적으로 입수 가능한 KDH-130-B 진공 펌프를 사용하여 시스템에 진공을 적용하고, 로즈마운트 3051 압력 전송기(Rosemount Pressure Transmitter) (로즈마운트 인코퍼레이티드(Rosemount, Incorporated) (미국 미네소타주 찬하센 소재))를 사용하여 모니터링하였다. WFE 회전자 설계는 물질을 진공 펌프의 공급 쓰로트(feed throat)로 이송하는 연장된 회전자 장치가 구비된 물질-윤활 베어링(material-lubricated bearing)으로 구성되었다. 회전자 연장부를 사용하여 WFE로부터 탈휘발된(devolitilize) 물질을 적절하게 제거하였다. 펌프 기어로부터 회전자 연장 볼트 헤드의 바닥까지의 길이는 5.84 cm이다.

[0123] 나노입자 함유 전구체의 제조

실시예 1을 위한 전구체: 교반하면서, 380 L 케틀(kettle) 내에서 표 1에 기재된 물질 및 양을 혼합하여 0s 1/호미드 127A / MX 660의 혼합물을 제조하였다. 케틀을 60°C로 가열하고, 4시간 동안 그 온도를 유지시켰다. 이어서, 생성된 혼합물을 실온으로 냉각하고, 그 후 이것을 제니쓰 펌프(Zenith pump) (100 cc 제니쓰 비엘비 (Zenith BLB) (미국 노쓰캐롤라이나주 몬로 소재))를 사용하여 와이프트 필름 증발기 (WFE)의 상부 입구로 계량 투입하였다. WFE 회전자 속도는 340 RPM이었다. 이어서, 4.0 kPa (30 토르)의 진공을 적용하고, 표 2에 기재된 프로파일에 따라서 가열하였다. 10분 후, 용매가 존재하지 않는 나노실리카 입자를 함유하는 호미드 127A / MX 660 전구체를 수집하였다. 열중량 분석은 실리카 함량이 56.7 중량% (72.6 부피%)인 것을 나타내었다.

실시예 2 내지 4를 위한 전구체: 하기 사항을 제외하고는, EX1의 전구체에 대해서 기재된 절차를 사용하여, EX2 내지 EX4를 위해서 사용된 전구체를 제조하였다. 표 1에 기재된 양으로 출발 물질을 사용하였고, 3333 파스칼 (25 토르)의 진공을 적용하였고, 공급 및 온도 조건은 표 2에 기재하였다. EX2 내지 EX4의 열중량 분석은 실리카 함량이 표 1에 기재된 바와 같음을 나타내었다. 미국 특허 제5,648,407호 (고에츠(Goetz) 등)에 요약된 바와 같이 EX5를 제조하였다. 회전식 증발기의 사용은 66 중량%의 실리카 수준으로 0s2를 매트리미드 5292A 중에 컴파운딩하는 것을 가능하게 하였다.

### 표 1

실시예	0s 1 (kg)	0s 2 (kg)	0s 3 (kg)	MpOH (kg)	호미드 127A (kg)	매트리미드 5292B	MX 660 (kg)	실리카 함량 (중량%)
1	141.0	NA	26.0	26.0	10.9		18.2	56.7
2	225.1	NA	41.8	41.8	45.5		NA	55.0
3 내지 4	NA	288	NA	NA	NA	36.4	NA	63.7

### 표 2

실시예에 대한 나노실리카 함유 전구체	줄 혼합물 공급 속도 (kg/hr)	생성물 산출 속도 (kg/hr)	종류 속도 (kg/hr)	온도 프로파일 (°C)		
				구역 1	구역 2	구역 3
1	76.3	24.6	51.7	105	150	115
2	59.1	19.1	40.0	105	150	115

[0127]

[0128] 실시예 (EX1 내지 EX5) 및 비교예 (CE1) 제조

상기에 기재된 바와 같이 입수된 나노입자 함유 전구체 각각을 120°C로 가열하고, 그 후 매트리미드 5292A를 DAC 600 스피드믹서(SpeedMixer) (플랙테크(Flacktek) (미국 사우스캐롤라이나주 랜드럼 소재))를 사용하여 2350 rpm에서 45초 동안 혼합하여 잘 분산된 수지 블렌드를 제공하였다. 유사한 방식으로 매트리미드 5292A 및 매트리미드 5292B를 조합하여 비교예를 제공하였다. EX1, EX2, EX4, EX5- 및 CE1의 경우, 실리카의 양을 제외하고, 1:1 중량 비율의 매트리미드 5292A 대 매트리미드 5292B를 사용하였다. CE1은 비교 목적으로 나노실리카를 함유하지 않는다. EX1, EX2, EX4, 및 EX5의 경우, 최종 실리카 함량은 약 40 중량% (37 부피%)였다. EX3의 경우, 42 중량%인 실리카의 양을 제외하고 1:1.3 비율의 매트리미드 5292A 대 매트리미드 5292B를 사용하였다. 각각의 수지 블렌드를 주기적인 속도로 혼합하면서 추가로 2시간 동안 가열하였다.

[0130] 분말화된 BMI 수지가 용해될 때까지, EX1 및 CE1의 경화되지 않은 수지의 샘플을 이의 점도 프로파일에 대해서 유동학적으로 평가하였고, 요변성 점도(thixotropic viscosity) 프로파일을 도 1에 도시된 바와 같이 얻었고; 시험 방법에 기재된 바와 같이 경화 발열량; 및 선형 수축률을 얻었다.

[0131] 경화된 니트(neat) 수지 시험 시편 제조

[0132]

EX1 내지 EX45 및 CE1의 수지 샘플을 진공 하에서 3 내지 5분 동안 탈기하고, 그 후 이형제(mold-release)로 적절하게 미리 처리된 주형에 붓고, 경화시켜서 니트 수지 시험 시편을 제공하였다. 이를 시험 방법에 기재된 바와 같이 인장 특성, 동적 기계적 분석 (DMA), 열중량 분석 (TGA), 경도 및 파괴 인성의 평가에 사용하였다. 다음 3단계로 강제식 오븐(forced air oven)에서 경화를 수행하였다: 150°C에서 30분; 20분에 걸쳐서 180°C로 램핑 및 180°C에서 4시간 유지; 이어서 20분에 걸쳐서 250°C로 램핑 후, 250°C에서 6시간 동안 후경화. 시험 결과를 표 3 및 4에 나타낸다.

### 표 3

수지 특성	CE1	EX1	EX2	EX3
중량% 나노실리카	0	40	40	42
인장 보듈러스 (MPa (ksi))	8.8 (579)	16.1 (1058)	18.3 (1207)	18.9 (1244)
인장 강도 (MPa (psi))	76.6 (11109)	68.3 (9902)	70.6 (10,244)	69.8 (10,119)
인장 변형률 (%)	1.40	1.20	0.91	0.87
파괴 인성 (MPa · $\sqrt{m}$ )	0.64	0.68	0.96	1.52
경도 (Hb)	55	72	81	82
선형 수축률 (%)	0.66	0.35	0.36	0.29
경화 발열량 (J/g)	233	134	139	129
열팽창 계수 ( $mm/m^{\circ}C$ )	40	NA	24	NA
나노인덴터 경도 (GPa)	0.3	NA	4.0	NA
나노인덴터 모듈러스 (GPa)	0.6	NA	10.0	NA
Tg (°C)	313	313	313	270

[0133]

### 표 4

수지 특성	EX4	EX5
중량% 실리카	40	40
파괴 인성 (MPa · $\sqrt{m}$ )	0.76	1.14

[0134]

도 1은 40 중량%의 실리카를 포함함으로써 유발되는 점도 증가를 예증한다. 흥미롭게도, 샘플 EX1 중의 실리카의 존재는 또한 수지 경화의 개시에 영향을 미치며, 경화 온도를 약 30°C 낮춘다. 상기에 언급된 바와 같이,

수지 점도의 증가 및 경화 온도의 감소는 이로운 개선이다. 여기에 혼입된 실리카 수준은 종래에 사용된 것보다 높다.

[0136] 니트 수지 특성에 대한 이온 교환의 효과는, 이온 교환의 결과로서 니트 수지 파괴 인성에 대해서 높은 값을 나타내는 EX5를 EX4와 비교함으로써 알 수 있다.

#### 탄소 섬유 복합물 샘플 제조

[0138] T300-6K 탄소 능직물(twill carbon fabric)을 사용하여, 나노실리카 충전 수지 시스템 (EX2, 40 중량% Si)에 대한 직물 프리프레그 테이프를 제조하였다. 동일한 직물 상의 실리카를 함유하지 않는 프리프레그인 상업적으로 입수 가능한 사이텍 사이폼(Cytec Cyform) 450 터링 프리프레그를 대조군으로서 사용하였다.

[0139] 전형적인 진공 백 기술을 사용하여 나노실리카 BMI (EX6) 및 대조군 프리프레그 (CE2)를 위해서 복합 라미네이트를 제조하여 무-다공성(porosity-free) 샘플을 성취하였다. 0.6 MPa의 압력을 사용하여 5°C/분으로 실온에서 190°C로 라미네이트를 가열하였다. 라미네이트를 180°C에서 6시간 동안 경화시키고, 이어서 37°C 미만으로 천천히 냉각한 후 제거하였다. 생성된 라미네이트를 220°C에서 4시간 동안 자유 기립 후 경화시키고, 이어서 37°C 미만으로 천천히 냉각한 후 제거하였다.

[0140] 각각의 2×2 트윌 프리프레그로부터 2가지 유형의 라미네이트를 제조하였다. n에 대한 값은 각각 670 (12k) gsm 직물에 상응하였다: a) 370 (6k) gsm 직물에 대한 압축의 경우 [0]<sub>4</sub> 및 b) 면내 전단의 경우 45°에서 [0]<sub>4</sub> 절단. 두 프리프레그에 대한 공칭의 경화된 겹 두께는 각각 0.35, 및 0.64 mm였다. 습윤 다이아몬드 톱을 사용하여 시편을 절단하였다. 압축 시편 단부를 표면-그라인딩하여 직각 및 평행을 보장하였다.

#### 복합 라미네이트

**표 5**

특성	CE2	CE2에 대한 섬유 부피	EX6	EX6에 대한 섬유 부피
실리카 (중량%)	0	-	40	-
면내 전단 모듈러스 (GPa)	4.5	58	5.8	63
압축 강도 (GPa)	0.7	61	0.7	48.1
0° 굴곡 강도 (MPa (ksi)) <sup>a</sup>	0.86 (56.6)	0.90 (59)	0.97 (64.1)	0.84 (55)
0° 굴곡 모듈러스 (MPa (Msi)) <sup>a</sup>	9.0 (0.59)	896.8 (59)	10.6 (0.70)	851.2 (56)
모듈러스 나노인텐테이션: 수지 영역 (GPa)	4.8	59	15.3	61
모듈러스 나노인텐테이션: 섬유 영역 (GPa)	14.7	59	16.8	61
경도 나노인텐테이션: 수지 영역 (GPa)	0.3	59	0.8	61
비커스 경도: 수지 영역 (HV)	41	59	56	61
비커스 경도: 섬유 영역 (HV)	92	59	93	61
z-축 CTE $\mu\text{m}/\text{m}/\text{°C}$	33	59	28	59

[0142]

[0143] 유의하게 상이한 섬유 부피 분율의 라미네이트를 사용하여 EX6 시스템 및 대조군 CE2에 대한 압축 강도 결과를 측정하였다. 심지어 매우 낮은 섬유 부피 분율에서 나노실리카-개질된 복합물이 대조군과 동일한 강도를 갖는다는 것은 주목할 만한 것이다. 강도 값을 동일한 섬유 부피 분율로 정규화하면, CE2로부터 EX6 물질로의 변화는 30 %이다.

[0144] 추가로, 면내 전단 모듈러스는 나노실리카 함량이 증가함에 따라 증가하였다. EX 6의 40 중량%의 나노실리카에서, 충전되지 않은 대조군 CE2에 비해서 29% 증가하였다. 그러나, 이들 패널의 경우 섬유 부피 분율에는 불일치가 존재하였다. 강도 값을 동일한 섬유 부피로 정규화하면, 대조군으로부터 EX6 물질로의 변화는 18 %이다.

[0145] 표 5에 기재된 바와 같이, EX6을 CE2와 비교하면 굴곡 모듈러스 개선을 발견할 수 있다. 굴곡 모듈러스 증가는, 웨이브진 섬유 토(wavy fiber tow)로 구성된 직물에 주어진 탄성 지지체의 증가로 인해서 유발될 수 있다. 이러한 국지적인 스티프니스는 나노인텐테이션 모듈러스에서 인지된다. 라미네이트 표면의 나노인텐테이션 모듈러스는 표 4에서 인지되는 바와 같이, 표면 근처의 섬유 토에 대한 인텐테이션 위치의 근접성에 좌우된

다. 잘 분포된 뼏뻣한(stiff) 나노입자로 인해서, 나노인텐테이션 모듈러스는 충전되지 않은 대조군 라미네이트 표면 내의 임의의 상응하는 영역 (즉, CE2)에 비해서 상당히 높다.

[0146] 수지 데이터 부분에서 이미 언급된 바와 같이, 실리카 혼입 증가는 별크 수지에 대한 표면 바ળ 경도를 증가시킨다 (표 3). 니트 수지 경도 개선이 복합 라미네이트 경도의 개선으로 이어지는지를 측정하기 위해서, 비커스 경도 및 나노인텐테이션에 의한 경도 측정을 수행하여 EX6 시스템의 경도가 CE2보다 더 높은 것을 추가로 확인하였다. 라미네이트의 수지 풍부 영역 및 섬유 우세 영역을 관찰하였고, 결과를 표 5에 요약하였다.

[0147] 나노실리카-합유 EX6 라미네이트의 수지-풍부 영역에 대한 비커스 경도는 CE2 대조군에 비해서 경도가 38% 증가하였다. 이러한 부피 분율에서, 섬유 풍부 영역은 거의 동일한 비커스 경도 값을 나타내었다. 나노인텐테이션을 통해서 나노경도를 유사하게 측정한 결과, EX6 라미네이트의 경우 수지-풍부 영역에서 300%의 상당한 경도 개선을 나타내었다.

[0148] 실리카의 혼입은 또한 섬유 보강 복합물 구조의 치수 안정성, 특히 두께 관통 (z-축) 열팽창 계수 (CTE)에 영향을 미친다. z-축 CTE를 EX6 및 CE2 라미네이트에 대해서 측정하였고, 이들 시스템에 대한 평균 CTE 값을 표 5에 열거한다.

[0149] 명세서가 예시적인 소정 실시양태를 상세히 기술하고 있지만, 당업자라면 이상의 내용을 이해할 때 이들 실시양태에 대한 수정, 변형 및 그 등가물을 용이하게 안출할 수 있다는 것을 잘 알 것이다. 따라서, 본 명세서가 앞서 기술한 예시적인 실시양태로 부당하게 제한되어서는 안된다는 것을 잘 알 것이다. 또한, 본 명세서에 인용된 모든 간행물, 공개 특허 출원 및 등록된 특허는, 각각의 개별적인 간행물 또는 특허가 명시적으로 그리고 개별적으로 참고로 포함되는 것으로 나타내어지는 경우와 동일한 정도로 전체로서 참고로 포함된다. 다양한 예시적인 실시양태들에 대해 기술하였다. 이들 및 다른 실시양태들은 개시된 실시양태들의 하기 목록의 범주 내에 있게 된다.

## 도면

### 도면1

