



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2009-0119908  
 (43) 공개일자 2009년11월20일

(51) Int. Cl.  
*C08G 18/18* (2006.01) *B29C 39/00* (2006.01)  
*C08L 63/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-7019244  
 (22) 출원일자 2008년02월05일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2009년09월15일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2008/052973  
 (87) 국제공개번호 WO 2008/100730  
 국제공개일자 2008년08월21일  
 (30) 우선권주장  
 60/902,035 2007년02월16일 미국(US)

(71) 출원인  
**다우 글로벌 테크놀로지스 인크.**  
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040  
 (72) 발명자  
**샤피 아스야드**  
 미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 로즈마리 105  
**버기스 니컬 이펜**  
 미국 미시건주 48359 레이크 오리온 고트윅 드  
 라이브 4131  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김창세, 장성구**

전체 청구항 수 : 총 40 항

**(54) 에폭시 수지 제형을 포함하는 복합재 형성 방법**

**(57) 요약**

에폭시 복합재는 에폭시 수지 및 경화제를 각각 별도로 예열하는 단계; 상기 예열된 에폭시 수지 및 상기 예열된 경화제를 혼합하여 뜨거운 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 뜨거운 반응 혼합물을 강화제의 존재하에 경화하여 150℃ 이상의 유리전이온도를 갖는 중합체 상을 갖는 복합재를 형성하는 단계에 의해 제조된다.

(72) 발명자

**제임스 앨런**

미국 미시건주 48371 옥스포드 루드윅 로드 5975

**펜카라 존 조셉**

미국 미시건주 48706 베이 시티 휠러 로드 2371

**버 스콧**

미국 미시건주 48371 옥스포드 그레이트 파인스 드  
라이브 102

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 에폭시 수지 및 경화제를 각각 별도로 예열하는 단계;  
 (b) 상기 예열된 에폭시 수지 및 상기 예열된 경화제를 혼합하여 뜨거운 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및  
 (c) 상기 뜨거운 반응 혼합물을 하나 이상의 강화제의 존재하에 경화하여 150℃ 이상의 유리전이온도를 갖는 중합체 상을 갖는 복합재를 형성하는 단계

를 포함하며, 이때 상기 단계 b) 및 c)는 상기 뜨거운 반응 혼합물이 항상 상기 중합체 상의 순간  $T_g$  초과로 유지되도록 수행되는, 복합재 형성 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,  
 상기 단계 b)에서, 상기 뜨거운 반응 혼합물이 처음 형성되었을 때 80℃ 이상의 온도를 갖는, 형성 방법.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,  
 상기 단계 c)를, 상기 뜨거운 반응 혼합물을 밀폐된 몰드 내로 도입하고, 상기 밀폐된 몰드 내에서 상기 뜨거운 반응 혼합물을 경화함에 의해 수행하는, 형성 방법.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,  
 상기 몰드를 130℃ 이상으로 가열한 후 상기 뜨거운 반응 혼합물을 상기 몰드 내로 도입하는, 형성 방법.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,  
 상기 몰드를 160℃ 이상으로 가열하면서 상기 뜨거운 반응 혼합물을 상기 몰드 내에서 경화하는, 형성 방법.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 뜨거운 반응 혼합물이 상기 에폭시 수지의 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하의 촉매를 함유하는, 형성 방법.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 뜨거운 반응 혼합물이 1 중량% 이하의 용매를 함유하는, 형성 방법.

**청구항 8**

제 3 항에 있어서,  
 상기 강화제가 섬유 예비성형물인, 형성 방법.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서,  
 상기 예비성형물을 상기 뜨거운 반응 혼합물을 도입하기 전의 상기 몰드 내에 위치시키고, 상기 예비성형물 및 상기 몰드를 각각 150℃ 이상으로 가열한 후 상기 뜨거운 반응 혼합물을 상기 몰드 내로 도입하는, 형성 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,  
상기 몰드를 160℃ 이상으로 가열하면서 상기 반응 혼합물을 상기 몰드 내에서 경화하는, 형성 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,  
상기 뜨거운 반응 혼합물이 상기 에폭시 수지의 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하의 촉매를 함유하는, 형성 방법.

**청구항 12**

제 10 항에 있어서,  
상기 뜨거운 반응 혼합물이 1 중량% 이하의 용매를 함유하는, 형성 방법.

**청구항 13**

제 11 항에 있어서,  
상기 뜨거운 반응 혼합물이 1 중량% 이하의 용매를 함유하는, 형성 방법.

**청구항 14**

제 3 항에 있어서,  
상기 강화제가 단(short) 섬유들을 포함하는, 형성 방법.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서,  
상기 뜨거운 반응 혼합물을 상기 몰드 내로 도입하기 전에 상기 단 섬유들을 상기 뜨거운 반응 혼합물 내로 도입하는, 형성 방법.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서,  
상기 뜨거운 반응 혼합물이 상기 에폭시 수지의 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하의 촉매를 함유하는, 형성 방법.

**청구항 17**

제 15 항에 있어서,  
상기 뜨거운 반응 혼합물이 1 중량% 이하의 용매를 함유하는, 형성 방법.

**청구항 18**

제 16 항에 있어서,  
상기 뜨거운 반응 혼합물이 1 중량% 이하의 용매를 함유하는, 형성 방법.

**청구항 19**

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 에폭시 수지가 분자당 2.0 내지 3.0개의 에폭사이드 기의 평균 작용기 및 170 내지 250의 에폭사이드 당량을 갖는, 형성 방법.

**청구항 20**

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에폭시 수지가 다가(polyhydric) 페놀 화합물의 다이글리시딜 에터인, 형성 방법.

**청구항 21**

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화제가 분자당 2.0 내지 4.0개의 에폭사이드 반응성 기 및 에폭사이드-반응성 기당 30 내지 250의 당량을 갖는, 형성 방법.

**청구항 22**

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화제가 방향족 아민 경화제인, 형성 방법.

**청구항 23**

a) 에폭시 수지 및 경화제를 각각 별도로 예열하는 단계;

b) 상기 예열된 에폭시 수지 및 상기 예열된 경화제를 혼합하여 뜨거운 반응 혼합물을 형성하는 단계;

c) 상기 뜨거운 반응 혼합물을 하나 이상의 섬유 예비성형물을 함유하는 밀폐된 몰드 안으로 도입하는 단계; 및

d) 상기 뜨거운 반응 혼합물을 하나 이상의 강화제의 존재하에 상기 몰드에서 경화하여 150℃ 이상의 유리전이 온도를 갖는 중합체 상을 갖는 복합체를 형성하는 단계

를 포함하며, 이때 상기 단계 b), c) 및 d)는 상기 뜨거운 반응 혼합물이 항상 상기 중합체 상의 순간  $T_g$  초과로 유지되도록 수행되는, 복합체 형성 방법.

**청구항 24**

제 23 항에 있어서,

상기 단계 b)에서, 상기 뜨거운 반응 혼합물이 처음 형성되었을 때 80℃ 이상의 온도를 갖는, 형성 방법.

**청구항 25**

제 24 항에 있어서,

상기 뜨거운 반응 혼합물이 상기 에폭시 수지의 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하의 촉매를 함유하는, 형성 방법.

**청구항 26**

제 25 항에 있어서,

상기 뜨거운 반응 혼합물이 1 중량% 이하의 용매를 함유하는, 형성 방법.

**청구항 27**

제 24 항에 있어서,

상기 뜨거운 반응 혼합물이 1 중량% 이하의 용매를 함유하는, 형성 방법.

**청구항 28**

제 23 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에폭시 수지가 분자당 2.0 내지 3.0개의 에폭사이드 기의 평균 작용기 및 170 내지 250의 에폭사이드 당량을 갖는, 형성 방법.

**청구항 29**

제 23 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에폭시 수지가 다가 페놀 화합물의 다이글리시딜 에터인, 형성 방법.

**청구항 30**

제 23 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화제가 분자당 2.0 내지 4.0개의 에폭사이드 반응성 기 및 에폭사이드-반응성 기당 30 내지 250의 당량을 갖는, 형성 방법.

**청구항 31**

제 23 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화제가 방향족 아민 경화제인, 형성 방법.

**청구항 32**

제 2 항에 있어서,

상기 단계 c)가, 상기 뜨거운 반응 혼합물을 수지 욕조 내로 도입하고, 상기 수지 욕조를 통해 연속 섬유들을 인발하여 상기 섬유들이 상기 뜨거운 반응 혼합물로 코팅되도록 한 다음, 상기 코팅된 섬유들을 하나 이상의 가열된 다이를 통해 인발하여 상기 코팅된 섬유들이 고결되어 특정 단면 형상으로 형성되고 상기 뜨거운 반응 혼합물이 경화하여 150℃ 이상의 T<sub>g</sub>를 갖는 중합체를 형성하도록 함에 의해 수행되는, 형성 방법.

**청구항 33**

a) 에폭시 수지 및 경화제를 각각 별도로 예열하는 단계;

b) 상기 예열된 에폭시 수지 및 상기 예열된 경화제를 혼합하여 80℃ 이상의 온도를 갖는 뜨거운 반응 혼합물을 형성하는 단계;

c) 상기 뜨거운 반응 혼합물을 하나 이상의 섬유 예비성형물을 함유하는 밀폐된 몰드 안으로 도입하되, 이때 상기 몰드 및 섬유 예비성형물은 상기 혼합물이 상기 몰드 내로 도입될 때 온도가 160℃ 이상인, 단계; 및

d) 상기 혼합물을 160℃ 이상의 온도에서 상기 몰드 내에서 경화하여 150℃ 이상의 유리전이온도를 갖는 중합체를 갖는 복합체를 형성하는 단계

를 포함하는, 수지 전달 몰딩 방법.

**청구항 34**

제 33 항에 있어서,

상기 뜨거운 반응 혼합물이 상기 에폭시 수지의 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하의 촉매를 함유하는, 몰딩 방법.

**청구항 35**

제 34 항에 있어서,

상기 뜨거운 반응 혼합물이 1 중량% 이하의 용매를 함유하는, 몰딩 방법.

**청구항 36**

제 35 항에 있어서,

상기 뜨거운 반응 혼합물이 1 중량% 이하의 용매를 함유하는, 몰딩 방법.

**청구항 37**

제 33 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에폭시 수지가 분자당 2.0 내지 3.0개의 에폭사이드 기의 평균 작용기 및 170 내지 250의 에폭사이드 당량을 갖는, 몰딩 방법.

**청구항 38**

제 33 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 에폭시 수지가 다가 페놀 화합물의 다이글리시딜 에터인, 몰딩 방법.

**청구항 39**

제 33 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 경화제가 분자당 2.0 내지 4.0개의 에폭사이드 반응성 기 및 에폭사이드-반응성 기당 30 내지 250의 당량을 갖는, 몰딩 방법.

**청구항 40**

제 33 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 경화제가 방향족 아민 경화제인, 몰딩 방법.

**명세서**

**기술분야**

- <1> 본 발명은 에폭시 수지 제형을 사용하여 복합재를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 관련 출원에 대한 참조
- <3> 본원은 2007년 2월 16일자로 출원된 미국 가특허출원 제 60/902,035 호를 우선권으로 주장한다.

**배경기술**

- <4> 에폭시 수지 제형은 강화 복합재를 형성하기 위한 많은 공정에 사용된다. 이들 공정의 예로는 몰딩 공정 예컨대 수지 전달 몰딩(RTM), 진공-보조 수지 전달 몰딩(VARTM), 수지 필름 주입(RFI) 및 시만(seeman) 복합재 수지 주입 몰딩(SCRIMP) 뿐만 아니라 인발 및 기타 공정을 포함한다. 이들 공정의 공통점은 에폭시 수지 제형이 강화제에 적용되어 상기 강화제의 존재하에 경화된다는 점이다. 강화제가 분산된 (상기 경화된 에폭시 수지로부터 형성된) 연속 중합체 상을 갖는 복합재가 형성된다.
- <5> 다양한 공정을 사용하여 다양한 범위의 제품을 제조할 수 있다. 상기 몰딩 공정들(예컨대, RTM, VARTM, RFI 및 SCRIMP)을 사용하여 예를 들어 좌석, 차체 판넬 및 항공기 구성요소에 사용되는 고강도 부품을 제조한다. 이들 공정에서, 직조 또는 매트처리된(matted) 섬유 예비성형물이 몰드 공동부(cavity) 내로 삽입된다. 몰드를 밀폐시키고 수지를 몰드 안으로 주입한다. 수지는 몰드 내에서 경화되어 복합재를 형성한 다음에 탈형된다.
- <6> 인발 공정은 균일한 단면을 갖는 복합재 물품을 형성하는 데 사용된다. 이들의 예로는 강화봉, 빔, "C" 부분, "I" 부분, 튜브 및 기타 길이방향의 중공형 물품, 테이프 및 기타 형상을 포함한다. 인발 공정은 몰드를 사용하지 않기 때문에 위에 기재된 몰딩 공정들과 다르다. 대신, 연속된 강화 섬유들이 수지 욕조(여기서 상기 섬유들이 수지로 코팅됨)로부터 인발된 다음에, 하나 이상의 다이를 통과하게 되며, 여기서 상기 수지/섬유 혼합물이 일정한 단면을 갖는 긴 물품으로 계속해서 형성된다.
- <7> 많은 다른 제조 공정의 경우에서와 같이, 이들 복합재 제조 공정의 경제성은 가동률에 크게 의존한다. 몰딩 공정의 경우, 가동률은 종종 "사이클 시간(cycle time)"으로 표현된다. "사이클 시간"은 몰드 상에서 부품을 생산하고 그 다음 부품을 제조하기 위해 몰드를 준비하는 데 필요한 시간을 나타낸다. 사이클 시간은 단위 시간당 몰드 상에서 제조될 수 있는 부품 개수에 직접적으로 영향을 준다. 사이클 시간이 길어지면 제조 비용이 증가하는데, 왜냐하면 제조 부품당 간접 비용(특히, 장치 및 노동)이 더 크기 때문이다. 더 많은 생산량이 필요한 경우, 자본 비용 역시 증가하는데, 이는 더 많은 몰드 및 다른 공정 장치가 필요하기 때문이다. 이러한 이유로, 흔히 가능하면 사이클 시간을 단축시키기를 원한다.
- <8> 위에 기재된 몰딩 공정에 에폭시 수지를 사용하는 경우, 사이클 시간의 주요 요소는 수지를 경화시키는 데 필요

한 시간량이다. 특히, 부품이 크거나 복잡한 경우, 15분 이상의 경화 시간이 종종 필요하다. 따라서, 수지를 경화시키는 데 필요한 시간을 단축시킬 수만 있다면, 사이클 시간 및 생산 비용을 줄일 수 있다. 인발 공정에서, 더 빠른 경화는 더 높은 가동률과 관계가 있다.

<9> 경화 시간은 많은 경우에 수지를 높은 유리전이온도( $T_g$ )로 발달시키는 데 필요한 시간량으로 표시된다. 많은 용도에서, 150°C 이상의  $T_g$ 가 필요하다. 에폭시 수지의  $T_g$ 는 특정 에폭시 수지 및 경화제의 사용을 비롯한 다수의 인자에 의존하지만,  $T_g$ 의 주요 결정인자는 중합체의 가교결합 밀도이다. 더 고도로 가교결합된 수지가 더 높은 유리전이온도를 갖는 경향이 있다. 가교결합 밀도는, 출발 재료들, 및 이러한 출발 재료들이 반응하여 고 분자량의 고도로 가교결합된 중합체로 발달될 수 있는 정도에 의존한다. 에폭시 수지에서, 중합체  $T_g$ 는 경화 공정을 통해 중합체 분자량 및 가교결합 밀도의 증가에 따라 증가한다.

<10>  $T_g$ 를 발달시킬 수 있는 정도는 종종 "유리화(vitrification)"로 알려진 경우로 제한된다. 유리화는 경화가 완료되기 전 경질 유리질 중합체 덩어리의 형성을 지칭한다. 일단 경질 중합체 덩어리가 형성되면, 유리 에폭사이드 기 및 경화제 분자 상의 반응 분위가 서로를 "발견"하고 반응하기 때문에 경화를 완료하는 것이 어렵다. 따라서, 에폭시 수지가 사용되는 경우, 중합체  $T_g$ 는 때때로 예상한 것만큼 발달되지 않는다.

<11> 보다 빠른 경화는 촉매 및, 몇몇 경우에는, 고도로 반응성인 경화제의 사용을 통해 촉진될 수 있다. 이와 같은 보다 빠른 경화 시스템과 관련된 다른 문제들이 있다. 한 가지 문제는 단순하게 비용 문제인데, 촉매 및 특수 경화제는 나머지 원료에 비해 상대적으로 비싼 경향이 있다. 또한, 보다 빠르게 경화하는 시스템은 짧은 "개방 시간(open time)"을 가질 수 있다. "개방 시간"이란 개략적으로는 성분들을 혼합한 후 중합체 시스템이 액체로서 더 이상 쉽게 흐를 수 없을 정도의 분자량 및 가교결합 밀도를 생성하는 데 걸리는 시간(이 시간대에서는 상기 중합체 시스템이 합리적인 조건을 사용하여 더 이상 가공될 수 없다)을 지칭한다. 개방 시간은 두 가지 주요 이유로 복잡제-제조 공정에 중요하다. 첫째, 상기 혼합된 성분들을 몰드 또는 다이 내로 옮겨야 한다. 이는 중합체 분자량 및 가교결합 밀도가 증가함에 따라 점도가 증가하기 때문에 어렵거나 불가능하다. 둘째, 상기 혼합된 성분들은 강화 섬유 주위 및 그 사이에서 쉽게 흐를 수 있을 만큼 충분히 낮은 점도를 가져야 한다. 중합체 시스템의 점도가 너무 높으면, 섬유 주위로 쉽게 흐를 수 없고, 그 생성 복잡제는 틈새(void) 또는 다른 결함들을 가질 것이다.

<12> 이러한 문제들 때문에, 경화 시간이 단축되고, 우수한 품질의 복잡제가 형성되며, 복잡제의 중합체 상이 높은  $T_g$ 로 발달되는, 에폭시 수지를 이용한 복잡제의 제조 방법을 개발할 필요가 있다.

**발명의 상세한 설명**

<13> 본 발명은 (a) 에폭시 수지 및 경화제를 각각 별도로 예열하는 단계; (b) 상기 예열된 에폭시 수지 및 상기 예열된 경화제를 혼합하여 뜨거운 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 뜨거운 반응 혼합물을 하나 이상의 강화제의 존재하에 경화하여 150°C 이상의 유리전이온도를 갖는 중합체 상을 갖는 복잡제를 형성하는 단계를 포함하며, 이때 상기 단계 b) 및 c)는 상기 뜨거운 반응 혼합물이 항상 상기 중합체 상의 순간  $T_g$  초과로 유지되도록 수행되는, 복잡제 형성 방법이다.

<14> 본 발명의 방법은 다양한 유형의 복잡제 제품을 형성하는 데 유용하다. 상기 강화제는 구체적인 공정 및 제품에 따라 임의의 몇 가지 형태를 취할 수 있다. 연속, 평행 섬유, 직조 또는 매트처리된 섬유 예비성형물, 단 섬유 및 심지어는 낮은 중형비의 강화제가 본 발명의 다양한 실시양태에 사용될 수 있다.

<15> 특정의 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 (a) 에폭시 수지 및 경화제를 각각 별도로 예열하는 단계; (b) 상기 예열된 에폭시 수지 및 상기 예열된 경화제를 혼합하여 뜨거운 반응 혼합물을 형성하는 단계; (c) 상기 뜨거운 반응 혼합물을, 하나 이상의 섬유 예비성형물을 함유하는 밀폐된 몰드 안으로 도입시키는 단계; 및 d) 상기 뜨거운 반응 혼합물을 하나 이상의 강화제의 존재하에 상기 몰드 내에서 경화하여 150°C 이상의 유리전이온도를 갖는 중합체 상을 갖는 복잡제를 형성하는 단계를 포함하며, 이때 상기 단계 b), c) 및 d)는 상기 뜨거운 반응 혼합물이 항상 상기 중합체 상의 순간  $T_g$  초과로 유지되도록 수행되는, 복잡제 형성 방법이다.

<16> 본 발명의 방법은 몇 가지 이점을 제공한다. 경화 시간이 매우 짧을 수 있다. 경화 시간은 통상적으로 10분 미만이고, 종종 5분 이하이며, 이때 중합체 상  $T_g$ 는 150°C 이상으로 발달될 수 있다. 제 1 경화 단계 중, 상기 반응 혼합물은 몰드 또는 수지 욕조 안으로 쉽게 이송될 수 있을 만큼 낮은 점도를 가져, 상기 강화 입자 또는

섬유 주변으로 수월하게 흘러 틈새가 거의 없는 제품을 제조할 수 있다. 이러한 이점 때문에, 본 발명의 방법은 다양한 종류의 복합체 제품을 제조하는 데 유용하며, 대표적인 예는 자동차 및 항공기 구성요소이다.

- <17> 본 발명의 방법에서는, 에폭시 수지 및 경화제를 예열 및 혼합하여 뜨거운 반응 혼합물을 형성한다. 상기 뜨거운 반응 혼합물은 강화제의 존재하에 반응하여 복합체를 형성한다. 상기 복합체는, 이하에서 기재되는 동적 기계적 열분석(DMTA)으로 측정하였을 때, 150°C 이상의 유리전이온도를 갖는 중합체 상을 갖는다. 상기 반응은, 상기 복합체에 특정 단면 형상을 부여하는 몰드에서, 또는 인발 또는 유사 공정의 경우에는 수지 욕조 및/또는 하나 이상의 다이에서 수행될 수 있다. 본 발명의 방법을 먼저 몰딩 공정에 관해 기재한다.
- <18> 혼합 단계, 반응 혼합물을 몰드 안으로 도입하는 단계 및 경화 공정 중의 온도가 중요하다. 상기 예열된 에폭시 수지 및 예열된 경화제가 함께 혼합되는 경우, 이들은 함께 반응하기 시작하여 고분자량의 가교결합된 중합체를 형성할 것이다. 분자량이 증가하고 중합체가 더 많이 가교결합됨에 따라, 중합체의  $T_g$ 는 증가할 것이다. 혼합, 몰드-충전 및 경화 공정 중 임의의 시점에서의 상기 중합체  $T_g$ 를 본원에서는 "순간"  $T_g$ 라 칭한다. 초기 중합 단계 동안, 상기  $T_g$ 는 낮은 경향이 있지만, 가교결합 반응이 진행할수록 증가한다.
- <19> 본 발명에서, 혼합, 몰드-충전 및 경화 단계 중 상기 반응 혼합물의 온도는 적어도 상기 중합체의  $T_g$ 가 150°C에 도달할 때까지는 상기 순간  $T_g$ 보다 높게 유지된다.
- <20> 상기 에폭시 수지 및 경화제를 혼합함으로써 먼저 반응 혼합물을 형성하는 경우의 상기 반응 혼합물의 온도는 바람직하게는 80°C 이상이다. 80°C 이상의 온도는 혼합물의 점도를 감소시키고 빠른 초기 반응을 제공하는 이점을 제공한다. 이러한 초기 공정 부분 동안, 승온으로 인한 점도 감소는, 원료의 증합으로 인해 발생할 수 있는 임의의 점도 상승을 상쇄(offset)시키는 경향이 있다. 상기 반응 혼합물이 고도로 점성이거나 젤로 되기 전에 상기 몰드 안으로 도입될 수만 있으면, 상기 온도는 상기 에폭시 수지 및 경화제(또는 기타, 존재하는 경우, 임의적 성분)가 현저하게 열화 또는 휘발하는 온도 이하의 임의의 더 높은 온도일 수 있다. 일반적으로 이 시점에서 160°C보다 높은 온도를 사용하는 이점은 거의 없다. 상기 반응 혼합물이 형성되는 80 내지 130°C의 온도가 바람직하다.
- <21> 상기 에폭시 수지 및 경화제를 각각 독립적으로 실온(약 25°C)보다 높은 온도로 가열한 후 이들을 함께 혼합하면, 혼합하자마자 바로 뜨거운 반응 혼합물이 형성된다. 상기 에폭시 수지 및 경화제는 혼합 전에 각각 50°C, 바람직하게는 80°C 또는 그보다 높은 온도로 가열할 수 있다. 전술한 바와 같이, 최대 온도는 특정 화합물이 현저하게 열화 또는 휘발하지 않는 임의의 온도일 수 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 혼합 전에 상기 성분들을 160°C보다 높은 온도로 가열하는 이점은 거의 없으며, 바람직한 예열 온도는 80°C 내지 130°C이다. 바람직한 실시양태에서, 한 성분 또는 다른 성분을 언급된 온도보다 다소 더 낮은 온도로 가열할 수 있는데, 이는 다른 성분이 80°C보다 다소 더 높은 온도로 가열되는 경우이며, 따라서 혼합물이 형성되는 경우의 혼합물의 온도는 80°C 이상이다.
- <22> 이하에서 더욱 상세히 논의되는 바와 같이, 상기 뜨거운 반응 혼합물은 에폭시 수지 및 경화제 외에도 임의적 성분들을 함유할 수 있다. 경우에 따라, 이들을 에폭시 수지 또는 경화제 중 어느 하나와 블렌딩하고, 에폭시 수지 및 경화제를 함께 혼합하기 전에, 이들을 에폭시 수지 또는 경화제와 함께 예열하는 것이 종종 편리할 때가 있다. 또한, 에폭시 수지 및 경화제를 혼합함과 동시에 또는 혼합한 후에, 하나 이상의 상기 임의적 성분들을 별개로 혼합하는 것도 가능하다. 나중에 혼합되는 경우, 에폭시 수지 및 경화제를 혼합한 직후 반응 혼합물을 몰드 안으로 도입하기 전 이들을 혼합하는 것이 바람직하다. 에폭시 수지 및 경화제를 혼합한 후 임의의 임의적 성분이 상기 반응 혼합물 내로 혼합되는 경우, 임의적 성분(들)의 첨가로 상기 반응 혼합물이 앞서 기재된 온도 미만으로 냉각돼선 안 된다. 에폭시 수지 및 경화제와 별도로 혼합된 임의의 임의적 성분은 바람직하게는 예열된다. 임의적 성분들에 대한 예열 온도는 앞서 언급된 바와 같으며, 바람직하게는 80°C 이상 160°C 이하이고, 더욱 바람직하게는 80°C 내지 130°C이다.
- <23> 상기 뜨거운 반응 혼합물은, 반응 혼합물이 몰드가 충전되기 전 고도로 점성이 되거나 상당한 젤을 형성하지 않을 만큼 빠르게 몰드 안으로 도입된다. 일반적으로, 에폭시 수지 및 경화제가 처음 접촉한 후 1분 안에 반응 혼합물을 몰드로 옮기는 것이 바람직하다. 일반적으로, 더 짧은 이송 시간이 바람직하며, 반응 혼합물이 바람직하게는 에폭시 수지 및 경화제가 처음 접촉한 후 1분 내에, 더욱 바람직하게는 30초 내에, 더욱더 바람직하게는 10초 내에 몰드 안으로 이송된다.
- <24> 에폭시 수지 및 경화제가 먼저 혼합되고 그 반응 혼합물이 몰드 안으로 도입되기까지의 시간 동안, 반응 혼합물

의 온도는 반응 혼합물에서 형성되기 시작하는 중합체의 순간  $T_g$ 보다 높게 유지된다. 이 시간 동안, 반응 혼합물은 바람직하게는 80°C 이상, 더욱 바람직하게는 80 내지 160°C의 온도로 유지된다. 필요한 경우 또는 이 기간 동안 반응 혼합물 온도를 증가시키는 것이 바람직한 경우, 반응 혼합물을 (전형적으로 취급 장치를 통해) 가열할 수 있다.

- <25> 상기 반응 혼합물은 중합체의 순간  $T_g$ 보다 높은 온도에서 몰드 내에서 경화된다. 몰드(및, 반응 혼합물 도입 전에 몰드 내에 함유된다면, 강화제)가 방열판(heat sink)으로 작용하여 상기 반응 혼합물을 냉각시킬 수 있기 때문에, 상기 반응 혼합물을 도입하기 전에, 상기 몰드(및, 존재하는 경우, 그의 내용물)를 도입되는 반응 혼합물의 온도 이상으로, 바람직하게는 130°C 이상으로, 더욱 바람직하게는 150°C 이상으로 예열하는 것이 바람직하다. 반응 혼합물이 경화하고 상기 중합체의  $T_g$ 가 증가함에 따라 항상 상기 반응 혼합물의 온도가 상기 순간  $T_g$ 보다 높게 유지되도록 몰드(및 그의 내용물)를 점차적으로 가열하는 것이 본 발명의 범위 내에 든다. 그러나, 경화 공정 중에 단순히 몰드(및 그의 내용물)를 150°C 이상의 어떤 온도로 가열하고 이들(및 반응 혼합물)을 그 온도로 유지하는 것이 바람직하다. 상기 몰드 및 그의 내용물을 160 내지 230°C의 온도로 예열하고 복합재의 탈형이 준비될 때까지 상기 온도 범위 내로 유지하는 것이 바람직하다.
- <26> 몰드 안으로 도입되기 전 반응 혼합물의 온도가 150°C 미만인 경우, 상기 반응 혼합물을 150°C 초과로 빠르게 가열시키는 가열 조건을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 이러한 경우 상기 반응 혼합물을 50°C/분 이상의 속도로 가열하여 150°C 이상의 온도를 얻는 것이 바람직하다.
- <27> 탈형은, 복합재의 중합체 상을 충분히 경화해 150°C 이상의  $T_g$ 를 얻은 후에 수행된다. 경화된 중합체는, 복합재를 탈형시키기 전, 그의 유리전이온도 미만, 특히 유리전이온도보다 25°C 이상 낮은 온도로 냉각되는 것이 바람직하다. 대부분의 경우, 반응 혼합물은, 에폭시 수지 및 경화제가 혼합된 후 10분 안에, 바람직하게는 5분 안에, 더욱 바람직하게는 3분 안에 상기 중합체 상이 150°C 이상의  $T_g$ 로 발달되는 본 발명에 따른 조건하에 충분히 빠르게 경화한다. 따라서, 몰드내(in-mold) 체류 시간은 전형적으로 10분 이하이고, 더욱 바람직하게는 5분 이하이며, 더욱더 바람직하게는 3분 이하이다. 몰드내 체류 시간은 1분 또는 심지어는 45초만큼 짧다.
- <28> 몰드 안에서  $T_g$ 를 바로 측정하는 것은 어렵기 때문에, 대부분의 경우 그 필요한 몰드내 체류 시간은 구체적인 반응 시스템, 장치 및 경화 조건에 따라 경험적으로 수립된다.
- <29> (본 발명을 어느 특정 이론에 국한시키는 것은 아니지만) 상기 빠른 경화는 뜨거운 반응 혼합물의 형성에 의해 부분적으로 촉진되는 것으로 생각된다. 에폭시 수지 및 경화제는 혼합될 때 가열된 다음 그 뜨거움을 유지하기 때문에, 이들은 혼합된 후 빠르게 반응하여 분자량을 구축하는 경향이 있다. 중합체 네트워크의 발달은 점도를 증가시키지만, 상기 중합에 의해 부여된 점도 증가는 상기 혼합물의 승온에 의해 초기 반응 단계 중에 적어도 부분적으로 상쇄된다. 따라서, 반응 혼합물은 쉽게 가공될 만큼, 특히 예비성형물 또는 다른 섬유성 강화제의 필라멘트 주변으로 그리고 그 사이에서 흐르는 능력을 유지할 만큼 충분히 유체로 유지되는 것으로 생각된다. 전형적인 개방 시간은 15초 내지 3분, 특히 30초 내지 2분이다. 몰드가 충전된 후, 사용된 온도는 유리화를 방지하거나 적어도 지연시키는 것으로 생각된다. 높은 온도 및 유리화의 방지 결과, 상기 중합체는 높은  $T_g$ 로 빠르게 발달될 수 있고, 따라서 짧은 탈형 시간을 얻을 수 있다.
- <30> 온도 제어가 앞서 기술된 바와 같이 제공될 수 있고, 반응 혼합물이 높은 점도를 얻거나 상당량의 젤로 발전하기 전에 몰드로 옮겨질 수만 있다면, 상기 성분들을 예열하고, 이들을 혼합하고, 그 혼합물을 몰드로 이송하는데 사용되는 특정 장치는 본 발명에 중요하지 않은 것으로 생각된다. 본 발명의 방법은 RTM, VARTM, RFI 및 SCRIMP 가공 방법 및 장치뿐만 아니라 기타 방법에 따를 수 있다(몇몇 경우는 장치 변경을 통해 본 방법의 여러 단계에 필요한 가열을 제공할 수 있다).
- <31> 에폭시 수지 및 경화제는 가열된 탱크 안에 저장되는 것이 바람직하다. 또한, 에폭시 수지 및/또는 경화제를 가열된 라인을 통해 혼합 장치로 이송시키고, 이런 식으로 상기 수지 및/또는 경화제를 상기 혼합 장치로 이송하면서 이들을 가열하는 것도 가능하다.
- <32> 상기 혼합 장치는 에폭시 수지 및 경화제(및 이때 또한 혼합되는 임의의 임의적 성분들)의 고도로 균질한 혼합물을 제조할 수 있는 임의의 유형일 수 있다. 다양한 유형의 기계적 혼합기 및 교반기를 사용할 수 있다. 두 가지 바람직한 혼합기 유형은 정적(static) 혼합기 및 충돌식(impingement) 혼합기이다.
- <33> 특히 관심 있는 혼합 및 분산 장치는 충돌식 혼합기이다. 이러한 혼합기 유형은 통상적으로 폴리우레테인 및

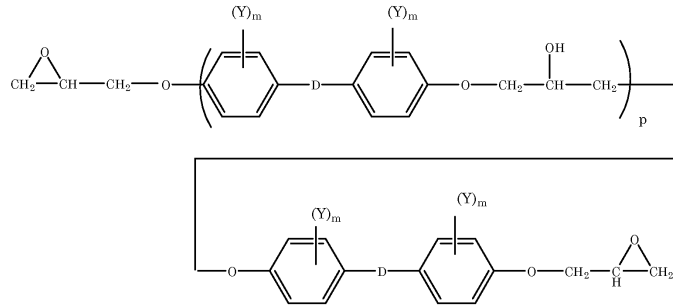
폴리우레아 몰딩물을 형성하기 위한 소위 반응 사출 몰딩 공정에서 사용된다. 에폭시 수지 및 경화제(및 이때 혼합되는 다른 성분들)는 이들이 함께 빠르게 혼합되는 혼합 헤드 안으로 압력하에 펌핑된다. 고압 기계에서의 작동 압력은 1,000 내지 2,000 psi 또는 그 이상(6.9 내지 13.8 MPa 또는 그 이상)이지만, 일부 저압 기계는 상당히 더 낮은 압력에서 작동할 수 있다. 그 생성 혼합물은 이어서 정적 혼합 장치를 통해 추가로 혼합된 다음에, 몰드 공동부 내로 이송된다. 상기 정적 혼합 장치는 몰드 안으로 설계될 수도 있다. 이렇게 하면 상기 정적 혼합 장치를 세척을 위해 쉽게 열 수 있는 이점을 갖는다. 이러한 충돌 혼합 방법을 사용하여, 상기 반응 혼합물은 통상적으로 에폭시 수지 및 경화제가 먼저 접촉하게 된 후 10초 안에 몰드 안으로 옮겨진다.

- <34> 상기 방법을 수행하기에 특히 바람직한 장치는 폴리우레테인 및 폴리우레아 몰딩물의 대량 생산 공정에 통상적으로 사용된 것과 같은 반응 사출 몰딩 기계이다. 이러한 기계는 미국의 크라우스 마파이 코포레이션(Krauss Maffei Corporation) 및 캐논(Cannon)으로부터 상업적으로 입수가능하다.
- <35> 다른 실시양태에서, 상기 뜨거운 반응 혼합물은 전술한 바와 같이 혼합된 다음, 몰드 안으로 분무된다. 온도는 상기 뜨거운 반응 혼합물의 온도가 앞서 기재된 바와 같이 유지되도록 분무 구역에서 유지된다.
- <36> 상기 몰드는 전형적으로 금속 몰드이지만, 상기 몰드가 상기 몰딩 공정의 압력 및 온도 조건을 견딜 수만 있다면, 이는 세라믹 또는 중합체 복합재일 수도 있다. 상기 몰드는, 상기 혼합기(들)와 유체 소통 관계에 있으며 상기 반응 혼합물이 도입되는 하나 이상의 유입구를 함유한다. 상기 몰드는 상기 반응 혼합물이 도입됨에 따라 가스를 배출시키기 위한 벤트를 함유할 수 있다.
- <37> 상기 몰드는 전형적으로 그 개폐를 허용하고 상기 충전 및 경화 작동 중에 닫혀 있도록 상기 몰드 상에 압력을 가할 수 있는 프레스 또는 다른 장치에 고정된다. 상기 몰드 또는 프레스는 열을 제공할 수 있는 수단으로 제공된다.
- <38> 앞서 언급된 바와 같이, 강화제는 임의의 수개의 형태를 취할 수 있다. 몰딩 공정에서, 특히 적합한 강화제는 섬유 예비성형물이다. 다르게는, 연속 섬유 로빙(roving), 절단 섬유(cut fiber) 또는 초핑 섬유(chopped fiber)를 비롯한 다양한 다른 유형의 섬유성 강화제가 사용될 수 있다. 비-섬유성 강화제도 사용될 수 있지만, 이들은 일반적으로 클래스 A 차 표면을 제조하는 것이 요망되는 몇몇 경우를 제외하고는 덜 선호된다.
- <39> 상기 강화제가 열적으로 안정하고 고 용융 온도를 가져서 상기 강화제는 몰딩 공정 중에 열화되거나 용융되지 않는다. 적합한 섬유 재료의 예로는 유리, 석영, 폴리아마이드 수지, 보론, 탄소 및 겔-스핀 폴리에틸렌 섬유가 포함된다. 비-섬유성 강화제는 중합 조건하에 고체를 유지하는 특정 재료를 포함한다. 이들의 예로는 유리 박편, 아라미드 입자, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 다양한 점토 예컨대 몬트모릴로나이트, 및 기타 미네랄 충전제 예컨대 월라스토나이트, 탈크, 운모, 이산화 티탄, 황산 바륨, 탄산 칼슘, 규산 칼슘, 수석 분말, 카보런덤, 몰리브덴 실리케이트, 모래 등이 포함된다. 월라스토나이트 및 운도가, 그 자체로 또는 클래스 A 차 표면을 필요로 하는 차체 부분과 같은 높은 이미지 선명도(DOI)를 갖는 부분을 제조하는 경우 섬유 강화제와 함께 바람직한 강화제이다.
- <40> 몇몇 충전제는 다소 전기전도성이고, 복합재내 이들의 존재는 복합재의 전기전도도를 증가시킬 수 있다. 몇몇 용도, 특히 자동차 용도에서, 상기 복합재는 바람직하게는 소위 "이-코트(e-coat)" 방법을 사용하여 복합재를 코팅할 수 있을 만큼 충분히 전기전도성이며, 이때 전하가 상기 복합재에 적용되어 그 코팅이 상기 복합재에 정전기적으로 이끌리게 된다. 이러한 유형의 전도성 충전제는 금속 입자(예컨대, 알루미늄 및 구리) 및 섬유, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 탄소 섬유, 흑연 등을 포함한다.
- <41> 바람직한 강화제 유형은 섬유 예비성형물, 즉 섬유의 웹 또는 매트이다. 상기 섬유 예비성형물은 연속 필라멘트 매트로 구성될 수 있으며, 이때 상기 연속 필라멘트는 함께 직조, 연사 또는 접착되어 최종 처리된 복합재 물품(또는 이의 부분으로서 강화제를 필요로 하는 부분)의 크기 및 형상에 가까운 예비성형물을 형성한다. 다르게는, 더 짧은 단 섬유(short fiber)가 연사 또는 접착 방법을 통해 예비성형물로 형성될 수 있다. 연속 또는 더 짧은 섬유의 매트가 전형적으로 점착제에 의해 함께 적층 및 가압되어 다양한 두께의 예비성형물을 필요에 따라 형성할 수 있다.
- <42> (연속 또는 더 짧은 섬유로부터) 예비성형물을 제조하기에 적합한 점착제는 예를 들면 미국 특허 제 4,992,228 호, 제 5,080,851 호 및 제 5,698,318 호에 개시된 바와 같은 열-연화성(heat-softenable) 중합체를 포함한다. 상기 점착제는 상기 중합체와 상기 강화 섬유 간에 우수한 접착이 있도록 상기 복합재의 중합체 상과 상용성 및/또는 반응성이어야 한다. 미국 특허 제 5,698,318 호에 개시된 바와 같이, 열-연화성 에폭시 수지 또는 이의 경화제와의 혼합물이 특히 적합하다. 상기 점착제는 다른 성분들 예컨대 하나 이상의 촉매, 열가소성 중합체,

고무 또는 기타 개선제를 함유할 수 있다.

- <43> 섬유 예비성형물을 전형적으로 몰드 내에 위치시킨 후 뜨거운 반응 혼합물을 도입시킨다. 뜨거운 반응 혼합물은 상기 혼합물을 몰드 내로 주입함으로써 예비성형물을 함유하는 밀폐된 몰드 안으로 도입될 수 있으며, 여기서 반응 혼합물은 예비성형물내 섬유들 사이에 침투한 다음에 경화하여 복합재 생성물을 형성한다. 이러한 경우 반응 사출 몰딩 및/또는 수지 전달 몰딩 장치가 적합하다. 다르게는, 예비성형물은 개방형 몰드 안으로 침착될 수 있고, 뜨거운 반응 혼합물은 예비성형물 상으로 그리고 몰드 안으로 분무될 수 있다. 이런 식으로 몰드를 충전한 후, 몰드를 닫고 반응 혼합물을 경화시킨다. 어느 접근법에 따르든지, 반응 혼합물의 온도를 앞서 기재된 바와 같이 유지하기 위해서는 몰드 및 예비성형물을 반응 혼합물과 접촉하기 전에 가열하는 것이 바람직하다.
- <44> 단(short) 섬유가 섬유 예비성형물을 대신하여 또는 그에 추가하여 사용될 수 있다. 단 섬유(길이가 약 6인치 이하, 바람직하게는 2인치 이하, 더욱 바람직하게는 약 1/2인치 이하)는 뜨거운 반응 혼합물 내로 블렌딩되고 뜨거운 반응 혼합물을 갖는 몰드 내로 주입될 수 있다. 이러한 단 섬유는, 예를 들면 반응 혼합물을 가열하고 형성하기 전에 에폭시 수지 또는 경화제(또는 둘 다)와 함께 블렌딩될 수 있다. 다르게는, 단 섬유는, 에폭시 수지 및 경화제를 혼합함과 동시에, 또는 그 후에 그렇지만 뜨거운 반응 혼합물을 몰드 안으로 도입하기 전에 반응 혼합물 내로 첨가될 수 있다. 단 섬유가 에폭시 수지 및 경화제와는 별도로 반응 혼합물에 첨가되는 경우, 이들은 반응 혼합물이 앞서 기재된 온도 미만으로 냉각되는 것을 방지하기 위해 예열되는 것이 바람직하다.
- <45> 단 섬유는 몰드 안으로 분무될 수 있다. 이 경우, 단 섬유가 내부로 분무됨과 동시에 또는 그 후에 뜨거운 반응 혼합물이 또한 몰드 안으로 분무될 수 있다. 상기 섬유 및 반응 혼합물이 동시에 분무되는 경우, 이들은 분무 전에 함께 혼합될 수 있다. 다르게는, 상기 섬유 및 반응 혼합물이 별도로 그러나 동시에 몰드 안으로 분무될 수 있다. 특히 관심 있는 공정에서는, 장 섬유들을 짧은 길이로 초핑(chopping)해서, 뜨거운 반응 혼합물을 내부로 분무함과 동시에 또는 그 바로 직전에 상기 초핑된 섬유를 몰드 안으로 분무한다.
- <46> 다른 미립자 충전제들을 단 섬유에 관해 기재된 바와 같은 방식으로 반응 혼합물 내로 도입할 수 있다.
- <47> 인발 공정은 압출 방향으로 서로 평행하게 배향된 연속 섬유들을 사용한다. 인발 공정은 몰딩 공정과 유사한 방식으로 작동되는데, 그 주요한 차이는 뜨거운 반응 혼합물이 몰드 안으로 보다는 수지 욕조 내로 배달된다는 점이다. 수지 욕조는 반응 혼합물로 충전된 저장조이며, 이를 통해 연속 섬유들이 인발된다. 수지 욕조는 전형적으로 섬유들을 약간 분리해서 모든 표면을 반응 혼합물로 코팅시킬 수 있는 몇몇 수단 예컨대 일련의 핀(pin)을 갖는다. 일단 상기 섬유들이 뜨거운 반응 혼합물로 습윤되는 경우, 이들은 하나 이상의 다이를 통해 인발되며, 이때 상기 섬유들이 고결되어 원하는 단면 형상으로 형성된다. 상기 다이(들)는 앞서 기재된 바와 같은 온도로 가열되어 반응 혼합물을 경화시킴으로써 150°C 이상의  $T_g$ 를 갖는 중합체 상을 형성한다.
- <48> 에폭시 수지 및 경화제는 함께 경화하여 150°C 이상의  $T_g$ 를 갖는 경화된 중합체를 형성하도록 함께 선택된다. 에폭시 수지는 바람직하게는 분자당 2.0개의 에폭사이드 기보다 큰 평균 작용기를 갖는 화합물 또는 화합물들의 혼합물이다. 에폭시 수지 또는 이의 혼합물은 분자당 4.0개의 에폭사이드 기 이하의 평균을 가질 수 있다. 이는 바람직하게는 분자당 2.0 내지 3.0개의 에폭사이드 기의 평균을 갖는다.
- <49> 에폭시 수지는 약 150 내지 약 1,000, 바람직하게는 약 160 내지 약 300, 더욱 바람직하게는 약 170 내지 약 250의 에폭시 당량을 가질 수 있다. 에폭시 수지가 할로겐화되는 경우, 그 당량은 다소 더 높을 수 있다.
- <50> 에폭시 수지는 실온(약 22°C)에서 고체 또는 액체일 수 있지만, 80°C에서는 액체이어야 한다.
- <51> 적합한 에폭시 수지의 예로는 다가 페놀 화합물의 다이글리시딜 에터 예컨대 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 비스페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 AP(1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐 에테인), 비스페놀 F, 비스페놀 K, 테트라메틸비스페놀, 지방족 글리콜과 폴리에터 글리콜의 다이글리시딜 에터 예컨대  $C_{2-24}$  알킬렌 글리콜과 폴리(에틸렌 옥사이드) 또는 폴리(프로필렌 옥사이드) 글리콜의 다이글리시딜 에터; 페놀-포름알데하이드 노블락 수지의 폴리글리시딜 에터, 알킬-치환된 페놀-포름알데하이드 수지(에폭시 노블락 수지), 페놀-하이드록시벤즈알데하이드 수지, 크레졸-하이드록시벤즈알데하이드 수지, 다이사이클로펜타다이엔-페놀 수지 및 다이사이클로펜타다이엔-치환된 페놀 수지 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

<52> 다가 페놀의 적합한 다이글리시딜 에터는 하기 화학식(I)으로 표시되는 것들을 포함한다:



<53>

<54> 상기 식에서, 각각의 Y는 독립적으로 할로겐 원자이고; 각각의 D는 탄소수가 1 내지 약 10, 바람직하게는 1 내지 약 5, 더욱 바람직하게는 1 내지 약 3인 2가 탄화수소 기, -S-, -S-S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO<sub>3</sub>-, -CO- 또는 -O-이고; 각각의 m은 0, 1, 2, 3 또는 4일 수 있고; p는 0 내지 5, 특히 0 내지 2의 수이다.

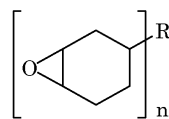
<55> 적합한 에폭시 수지의 예로는 비스페놀 A, 비스페놀 K, 비스페놀 F, 비스페놀 S 및 비스페놀 AD 및 이들의 혼합물과 같은 2가 페놀의 다이글리시딜 에터를 포함한다. 이러한 유형의 에폭시 수지는 상업적으로 입수가 가능하며, 예를 들면 비스페놀 A의 다이글리시딜 에터 수지 예컨대 상표명 D.E.R.<sup>TM</sup> 330, D.E.R.<sup>TM</sup> 331, D.E.R.<sup>TM</sup> 332, D.E.R.<sup>TM</sup> 383, D.E.R.<sup>TM</sup> 661 및 D.E.R.<sup>TM</sup> 662 수지하에 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)에 의해 시판된다.

<56> 이러한 유형의 브롬-치환된 에폭시 수지는 상표명 D.E.R.<sup>TM</sup> 542 및 D.E.R.<sup>TM</sup> 560하에 더 다우 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수가 가능하다. 다른 적합한 할로겐화된 에폭시 수지의 예는 미국 특허 제 4,251,594 호, 제 4,661,568 호, 제 4,710,429 호, 제 4,713,137 호 및 제 4,868,059 호 및 문헌[*The Handbook of Epoxy Resins* by H. Lee and K. Neville, published in 1967 by McGraw-Hill, New York]에 개시되어 있으며, 이들을 본원에 참고로 인용한다.

<57> 본원에 유용한 상업적으로 입수가 가능한 폴리글리콜의 다이글리시딜 에터로는 더 다우 케미칼 캄파니에 의해 D.E.R.<sup>TM</sup> 732 및 D.E.R.<sup>TM</sup> 736으로서 시판되는 것들을 포함한다.

<58> 적합한 에폭시 노볼락 수지로는 크레졸-포름알데하이드 노볼락 에폭시 수지, 페놀-포름알데하이드 노볼락 에폭시 수지 및 비스페놀 A 노볼락 에폭시 수지, 예를 들면 더 다우 케미칼 캄파니로부터 D.E.N.<sup>TM</sup> 354, D.E.N.<sup>TM</sup> 431, D.E.N.<sup>TM</sup> 438 및 D.E.N.<sup>TM</sup> 439로서 모두 상업적으로 입수가 가능한 것들을 포함한다.

<59> 다른 적합한 에폭시 수지는 지환족 에폭사이드이다. 지환족 에폭사이드는, 하기 화학식(II)로 표시되는 바와 같이, 탄소 고리에서 두 개의 인접 원자와 결합된 에폭시 산소를 갖는 포화된 탄소 고리를 포함한다:



<60>

<61> 상기 식에서, R은 지방족, 지환족 및/또는 방향족 기이고; n은 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 4의 수이다.

<62> n이 1인 경우, 지환족 에폭사이드는 모노에폭사이드이다. 다이- 또는 폴리에폭사이드는 n이 2 이상인 경우 형성된다. 모노-, 다이- 및/또는 폴리에폭사이드의 혼합물이 사용될 수 있다. 미국 특허 제 3,686,359 호(이를 본원에 참고로 인용함)에 개시된 바와 같은 지환족 에폭시 수지가 본 발명에 사용될 수 있다. 특히 관심 있는 지환족 에폭시 수지는 (3,4-에폭시사이클로헥실-메틸)-3,4-에폭시-사이클로헥세인 카복실레이트, 비스-(3,4-에폭시사이클로헥실) 아디페이트, 비닐사이클로헥센 모놀사이드 및 이들의 혼합물이다.

<63> 다른 적합한 에폭시 수지로는 트리스(글리시딜옥시페닐)메테인, 테트라키스(글리시딜옥시페닐)에테인, 테트라글리시딜 다이아미노다이페닐메테인 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<64> 다른 적합한 에폭시 수지로는 미국 특허 제 5,112,932 호에 개시된 바와 같은 옥사졸리돈-함유 화합물을 포함한다. 또한, D.E.R.<sup>TM</sup> 592 및 D.E.R.<sup>TM</sup> 6508(더 다우 케미칼 캄파니)로서 상업적으로 시판되는 것들과 같은 고분자 에폭시-아이소시아네이트 공중합체가 사용될 수 있다.

<65> 경화제는 바람직하게는 분자당 평균 2.0개 이상의 에폭사이드-반응성 기를 갖는 화합물 또는 이들의

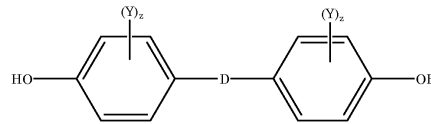
혼합물이다. 경화제는 분자당 2.0 내지 4.0개 이상의 에폭사이드-반응성 기를 가질 수 있다. 경화제는 바람직하게는 에폭사이드-반응성 기당 30 내지 1000, 더욱 바람직하게는 30 내지 250, 특히 바람직하게는 30 내지 150의 당량을 갖는다.

<66> 에폭사이드-반응성 기는 인접 에폭사이드와 반응하여 공유결합을 형성할 작용기이다. 이 기는 페놀, 무수물, 아이소시아네이트, 카복실산, 아미노 또는 카보네이트 기를 포함한다. 1차 및 2차 아미노 기가 바람직하다. 아미노기는 지방족 또는 방향족일 수 있다. 방향족 아민이 특히 바람직하다.

<67> 적합한 방향족 아민 경화제는 다이시안디아마이드, 페닐렌 다이아민(특히 메타-이성질체), 메틸렌 다이아닐린, 메틸렌 다이아닐린과 폴리메틸렌 폴리아닐린 화합물(때로는 PMDA로 칭해지며, 상업적으로 이용가능한 제품, 예를 들면 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈(Air Products and Chemicals)의 DL-50)과의 혼합물, 디에틸톨루엔 다이아이소시아네이트, 및 다이아미노 다이페닐설포를 포함한다.

<68> 적합한 지방족 아민 경화제는 에틸렌 다이아민, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라아민, 테트라에틸렌 펜타아민, 아미노에틸 피페라진, 및 아민-에폭시 수지 부가물, 예를 들면 더 다우 케미칼 캄파니에서 D.E. H.™ 52로 상업적으로 구입가능한 것을 포함한다.

<69> 적합한 페놀계 경화제로는 하기 화학식(III)으로 표시되는 것들이 포함된다:



<70> <71> 상기 식에서, 각각의 Y는 독립적으로 할로겐 원자를 나타내고; 각각의 z은 독립적으로 0 내지 4의 수이고; D는 상기 화학식 I과 관련하여 기술된 바와 같은 2가 탄화수소기이다.

<72> 적합한 페놀계 경화제의 예로는 2가 페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 K, 비스페놀 F, 비스페놀 S 및 비스페놀 AD, 및 이들의 혼합물 및 이들의 일-, 이-, 삼- 및 사-브롬화 유도체가 있다.

<73> 3개 이상의 페놀기를 가진 페놀계 경화제, 예컨대 테트라페놀에테인, 페놀 노볼락 또는 비스페놀 A 노볼락 또한 사용될 수 있다.

<74> 경화제의 또 하나의 유용한 부류로는 아미노-작용성 폴리아마이드가 있다. 이들은 헨켈(Henkel)의 버사미드(Versamide®) 100, 115, 125 및 140 및 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈의 앤카미드(Ancamide®) 100, 220, 260A 및 350A가 포함된다.

<75> 적합한 무수물 경화제로는 예를 들면 스티렌-말레산 무수물 공중합체, 메틸 나드산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물, 트라이멜리트산 무수물, 도데실 석신산 무수물, 프탈산 무수물, 메틸 테트라하이드로프탈산 무수물 및 테트라하이드로프탈산 무수물이 포함된다.

<76> 적합한 아이소시아네이트 경화제로는 톨루엔 다이아이소시아네이트, 메틸렌 다이페닐다이아이소시아네이트, 수소화된 톨루엔 다이아이소시아네이트, 수소화된 메틸렌 다이페닐다이아이소시아네이트, 폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리아이소시아네이트 (및 이들과 메틸렌 다이페닐다이아이소시아네이트의 혼합물, 통상 "중합체성 MDI"로 공지되어 있음), 아이소포론 다이아이소시아네이트 등이 포함된다.

<77> 본 발명에 유용한 다른 경화제는 공개된 미국 특허출원 제 2004/0101689 호에 기술되어 있으며, 이를 본원에 참고로 인용한다.

<78> 상기 에폭시 수지 및 경화제 외에도 상기 반응 혼합물내로 다양한 임의적인 성분들을 첨가할 수 있다. 이들의 예로는 하나 이상의 촉매, 용매 또는 희석제, 무기 충전제, 안료, 산화방지제, 방부제, 충격개선제, 습윤제 등이 포함된다.

<79> 적합한 촉매는 예를 들면 미국 특허 제 3,306,872 호, 제 3,341,580 호, 제 3,379,684 호, 제 3,477,990 호, 제 3,547,881 호, 제 3,637,590 호, 제 3,843,605 호, 제 3,948,855 호, 제 3,956,237 호, 제 4,048,141 호, 제 4,093,650 호, 제 4,131,633 호, 제 4,132,706 호, 제 4,171,420 호, 제 4,177,216 호, 제 4,302,574 호, 제 4,320,222 호, 제 4,358,578 호, 제 4,366,295 호, 및 제 4,389,520 호에 개시되어 있으며, 이들 특허 모두를 본원에 참고로 인용한다. 적합한 촉매로는, 이미다졸 예컨대 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸; 3급 아민 예컨대 트리에틸아민, 트라이프로필아민 및 트라이부틸아민; 포스포늄염 예컨대 에틸트

라이페닐포스포늄 클로라이드, 에틸트라이페닐포스포늄 브로마이드 및 에틸트라이페닐포스포늄 아세테이트; 암모늄염 예컨대 벤질트라이메틸암모늄 클로라이드 및 벤질트라이메틸암모늄 하이드록사이드; 및 이들의 혼합물이 있다.

<80> 촉매가 사용될 수도 있지만, 본 발명의 하나의 이점은, 특히 아민 경화제가 사용되는 경우, 종종 촉매를 사용하지 않거나 또는 단지 매우 소량의 촉매를 사용하여 빠른 경화 시간을 달성할 수 있다는 점이다. 촉매의 배제 또는 촉매량의 감소는 또한, 반응물이 매우 점성으로 되거나 겔을 형성하는 시간량을 증대시키는 이점을 제공한다. 이것은 혼합 및 몰드 충전 단계 중에 큰 공정 허용성을 제공한다. 따라서, 바람직한 실시양태에서는 촉매를 사용하지 않는다. 촉매를 사용하는 경우, 촉매 사용량은 일반적으로 에폭시 수지의 중량을 기준으로 약 0.001 내지 약 2 중량%이며, 바람직하게는 약 0.5 중량%를 초과하지 않는다.

<81> 용매가 또한 사용될 수도 있으나, 역시 이를 생략하는 것이 바람직하다. 용매는, 에폭시 수지와 경화제가 혼합되는 온도에서 에폭시 또는 경화제 또는 이들 둘 다가 가용성인 물질이다. 상기 용매는 중합 반응 조건하에서 에폭시 수지(들) 또는 경화제와 반응성이 없는 것이다. 상기 용매(또는 혼합물이 사용되는 경우는 용매들의 혼합물)는, 중합을 수행하는 데 사용된 온도와 적어도 동등하고 바람직하게는 그보다 높은 비점을 갖는 것이 바람직하다. 적합한 용매로는 예를 들면 글리콜 에터(예컨대 에틸렌 글리콜 메틸 에터 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에터); 글리콜 에터 에스터(예컨대 에틸렌 글리콜 모노메틸 에터 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에터 아세테이트); 폴리(에틸렌 옥사이드) 에터 및 폴리(프로필렌 옥사이드) 에터; 폴리에틸렌 옥사이드 에터 에스터 및 폴리프로필렌 옥사이드 에터 에스터; 아마이드(예컨대 N,N-다이메틸포름아마이드); 방향족 탄화수소(예컨대 톨루엔 및 자일렌); 지방족 탄화수소; 환형 에터; 할로젠화된 탄화수소; 및 이들의 혼합물이 포함된다. 상기 용매는 사용시 반응 혼합물 중량의 75 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 상기 혼합물의 30 중량% 이하를 차지할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 반응물은 5 중량% 이하의 용매, 가장 바람직하게는 1 중량% 미만의 용매를 함유한다.

<82> 적합한 충격 개선제로는 -40°C보다 낮은 T<sub>g</sub>를 가진 천연 또는 합성 중합체를 포함한다. 이들의 예로는 천연 고무, 스티리렌-부타디엔 고무, 폴리부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 코어-셸 고무 등이 포함된다. 상기 고무는 바람직하게는 복합재의 중합체 상에 분산되는 작은 입자들의 형태로 존재한다. 고무 입자들은 에폭시 수지 또는 경화제 내에 분산되어, 뜨거운 반응 혼합물을 형성하기 전에 에폭시 수지 또는 경화제와 함께 예열될 수 있다.

<83> 본 발명의 방법은 다양한 타입의 자동차 부품을 비롯하여 매우 다양한 복합재 제품 제조에 유용하다. 이들 자동차 부품의 예로는 수직 및 수평 차체 판넬, 자동차 및 트럭 샤시 요소 및 소위 "바디-인-화이트(body-in-white)" 구조적 요소가 포함된다.

<84> 차체 판넬 용도로는 펜더, 도어 스킨, 후드, 루프 스킨, 데크리드, 테일게이트 등이 포함된다. 차체 판넬은 종종 높은 이미지 선명도(DOI)를 가진 소위 "클래스 A" 자동차 표면을 필요로 한다. 이러한 이유로, 많은 차체 판넬 용도에서 충전제는 마이카 또는 윌라스토나이트와 같은 물질을 포함할 것이다. 또한, 이들 부품은 종종 소위 "이-코트" 공정으로 코팅되며, 그러한 이유로 다소 전기전도성이어야 한다. 따라서, 차체 판넬 용도에는 상술한 바와 같은 전기전도성 충전제가 사용되어 부품의 전기전도성을 증진시킬 수 있다. 차체 판넬 용도는 종종 부품의 인성을 높이기 위해 상술한 충격 개선제를 필요로 한다. 일반적으로 차체 판넬 제조의 경제성 면에서 짧은 사이클 시간이 매우 중요하다. 이러한 이유로, 이러한 용도에는 매우 고반응성의 에폭시 수지 및 경화제가 바람직하며, 예열 온도는 80°C보다 다소 높을 수도 있다. 차체 판넬 사이클 시간은 3분 이하인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 2분 이하, 더욱더 바람직하게는 1분 이하이다.

<85> 본 발명에 따라 제조된 자동차 및 트럭 샤시 요소는 강철(steel)에 비해 상당히 감소된 중량을 부여한다. 이 이점은, 중량 절감이 보다 큰 차량 수익하중(payload)으로 되는 큰 트럭 제품에 있어서 가장 중요하다. 자동차 샤시 요소는 구조적 강도를 제공할 뿐 아니라 많은 경우(예를 들면 바닥 모듈) 진동 및 소음 경감을 제공한다. 통상적으로 강철 바닥 모듈 및 기타 샤시 부품에 경감재(dampening material)의 층을 적용하여 상기 부품을 통한 소음 및 진동 전달을 감소시킨다. 본 발명에 따라 제조된 복합재 바닥 모듈에 유사하게 그러한 경감재가 적용될 수 있다.

<86> 하기 실시예는 본 발명의 예시하기 위해 제공되는 것이지만 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다. 모든 부 및 퍼센트는 달리 기재되지 않으면 중량에 의한다.

**실시예**

<87> 복합재 라미네이트의 제조

<88> 플러저 및 공동 유형의 7" x 8" (18 x 18 cm) 몰드에 몰드 이형제를 분무하였다. 상기 몰드내로 평직 E-유리 직물(18 g)의 층을 적재하고 상기 몰드와 유리 직물을 180°C로 예열하였다.

<89> 보관 탱크에서 약 180의 에폭사이드 당량을 가진 에폭시 수지(더 다우 케미칼 컴퍼니의 DER(상표명)383)를 80°C로 예열하였다. 별도의 보관 탱크에서 메틸렌 다이아닐린과 폴리메틸렌 폴리아닐린의 혼합물(엔카민(ANCAMINE®) DL50, 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈)을 역시 80°C로 예열하였다. 상기 두 물질 스트림을, 125°C로 예열된 펌프를 사용하여 별도로 정적 혼합기로 옮기고, 여기에서 이들을 경화제 27.4 중량부 및 에폭시 수지 72.6 중량부의 중량비로 신속하게 혼합하였다. 생성된 뜨거운(약 125°C) 혼합물을 이어서 바로, 상기 예열된 몰드로 보냈다. 상기 몰드를 신속하게 닫고, 180°C에서 5분간 유지하였다. 이어서, 상기 몰드를 냉각시키고 열어서, 생성 복합재를 제거하였다. 생성 복합재는 대략 0.13 인치의 두께이었다.

<90> 약 2.5 g의 라미네이트 조각을 칭량하고 도가니에 넣어 오븐에서 공기 중에 600°C로 가열하여 유기상을 연소시켰다. 이어서, 상기 샘플을 냉각시키고 다시 칭량하였다. 연소후 얻어진 섬유 중량을 원래의 샘플 중량으로 나눔으로써 섬유 중량 분획을 산출하였다.

<91> 중합체 상의 T<sub>g</sub>를 시차주사열량계(DSC)로 측정하였다. T<sub>g</sub> 시험은 또한 약 12 mm 폭과 25 mm 길이의 장방형 샘플에 대한 동적 기계적 열분석(DMTA)에 의해서도 평가하였다. 상기 DMTA 분석은 고상 장방형 샘플 고정부를 사용하여 레오메트릭스(Rheometrics) ARES 레오미터 상에서 수행하였다. 고정된 주파수(1 Hz)의 토션 모드(torsional-mode) 실험을, 30°C에서 출발하여 250°C까지 3°C/분의 안정된 온도 경사를 적용하여 수행하였다.

<92> ASTM D790에 따라 실온 굴곡변형 시험을 수행하였다. 수냉 원형 타일 톱을 사용하여 라미네이트로부터 0.5 인치 폭과 3.5 인치 길이를 가진 시편을 절단하고 600 그릿 사포지를 사용하여 모서리를 연마한 후 표준 환경하에 두었다. 이어서, 상기 시편을, 2 인치(약 5.1 cm)의 지지 스패 및 0.054 인치/분(약 0.023 mm/s)의 부하속도를 가진 3-포인트 굴곡 고정부 상에 적재하였다.

<93> 1인치(2.5 cm) 폭과 6인치(15 cm) 길이를 가진 똑바른 에지(edge) 시편에 대해 실온 인장 시험을 수행하였다. 상기 시험은, 10,000 파운드(44480 N) 하중 셀로 피팅된 인스트론(Instron) 4505 시험 프레임을 사용하여 수행하였다. 시편은, 자가 밀착 그립 및 각 측에서 1.5 인치(3.8 cm)의 그립 길이를 사용하여 고정되었다. 하중부하 속도는 0.2 인치(0.5cm)/초였다. 상기 시험중에 변형을 모니터링하기 위해 2인치(5.1 cm) 게이지 길이를 가진 신장계(extensometer)를 사용하였다.

<94> 전술한 시험의 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

<95>

특성	값
경화 시간(분)	5
섬유 함량(중량%)	47
섬유 함량(부피%)	29
T <sub>g</sub> (DMTA 방법)(°C)	183
인장 모듈러스(Mpsi(GPa))	2.3(16)
인장 강도(kpsi(MPa))	32(221)
굴곡 모듈러스(Mpsi(GPa))	1.6(11)
굴곡 강도(kpsi(MPa))	48(330)
파단 신율(%)	3.6

<96> 본 실시예에 사용된 특정 에폭시 수지는, 제조자가 느린 경화를 제공하도록 배합한 것이었다. 그럼에도 불구하고, 중합체 상은 5분 미만내에 150°C 이상의 T<sub>g</sub>로 경화되었다. 보다 반응성인 에폭시 수지는 더 짧은 경화 시간을 제공할 것으로 기대된다.