



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0059302
(43) 공개일자 2020년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/20 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 59/20 (2013.01)
C08G 59/5006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7013340
(22) 출원일자(국제) 2018년10월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년05월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/054662
(87) 국제공개번호 WO 2019/074795
국제공개일자 2019년04월18일
(30) 우선권주장
62/569,856 2017년10월09일 미국(US)

(71) 출원인
사이텍 인더스트리스 인코포레이티드
미합중국 뉴저지주 08540 프린스턴 카네기 센터
504
(72) 발명자
아스핀 이안
영국 더비셔 벨퍼 킬번 벨퍼 로드 1씨
드레우레스 니콜라스
미국 엔쥐9 5에이치더블유 노팅엄 크로프톤 로드
72
미간 조나단
영국 체스터 씨에이지2 1엘티 업튼 엔드슬레이 가
든스 19
(74) 대리인
특허법인차

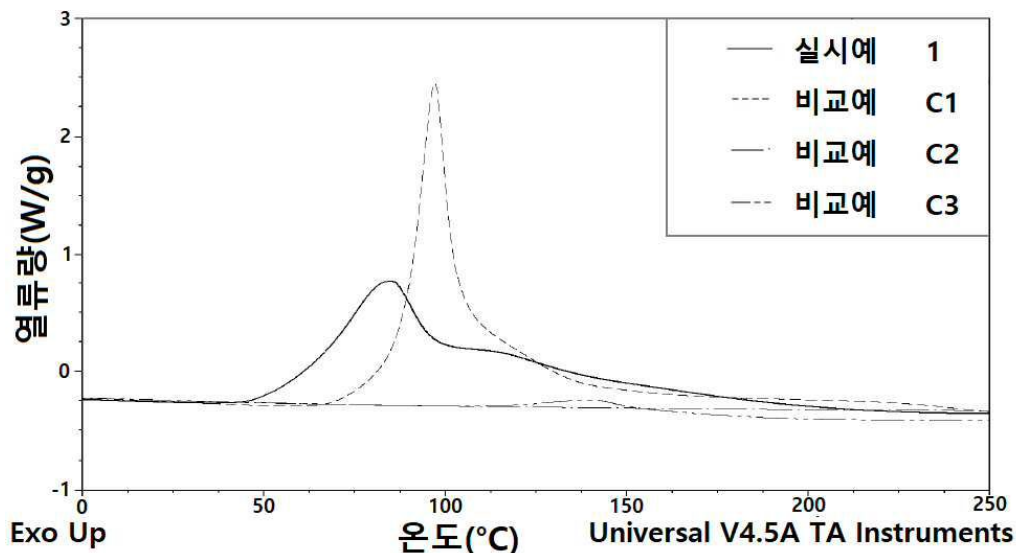
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 경화성 수지 조성물 및 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료

(57) 요약

경화성 수지 조성물은 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물, 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물, 또는 이의 혼합물을 포함하는 경화성 수지, 루이스 산:루이스 염기 착물로부터 선택되는 하나 이상의 경화제, 및 경화 촉진량의 하나 이상의 무수물 화합물을 포함한다. 경화성 수지 조성물의 경화를 촉진시키는 방법은 비방향족 에폭시 화합물 또는 비방향족 옥세탄 화합물을 하나 이상 포함하는 경화성 수지 및 하나 이상의 루이스 산-염기 착물을 포함하는 경화제를 포함하는 경화성 수지 조성물에 경화 촉진량의 하나 이상의 무수물 화합물을 첨가하는 것을 포함한다. 상기 조성물 및 방법은 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품을 제조하는데 유용하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 59/5073 (2013.01)

C08J 5/04 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

경화성 수지 조성물로서,

(a) 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물, 하나 이상의 비방향족(non-aromatic) 옥세탄 화합물 또는 이의 혼합물을 포함하고, 상기 화합물들이 에폭사이드 기, 옥세타노 기 또는 이의 혼합 기를 몰 당량(molar equivalent)의 양으로 보유하는 것인, 경화성 수지,

(b) 루이스 산:루이스 염기 착물의 몰 당량 대 에폭사이드 기, 옥세타노 기 또는 이의 혼합 기의 몰 당량이 1:25 내지 1:2, 바람직하게는 1:20 내지 1:5의 비율인, 루이스 산:루이스 염기 착물로부터 선택되는 하나 이상의 경화제의 양, 및

(c) 상기 수지 조성물 중 무수물 기의 몰 당량 대 상기 루이스 산:루이스 염기 착물 성분의 몰 당량이 최대 1:1, 바람직하게는 1:20 내지 1:1의 비율인, 하나 이상의 무수물 화합물의 경화 촉진량

을 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 수지 조성물이 100℃ 내지 180℃의 온도에서 20 분 이하의 시간 기간 동안 경화 후에 85% 이상의 경화 전환율 및 210℃ 이상의 유리 전이 온도를 나타내는, 경화성 수지 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 조성물이, 상기 수지 조성물 100 pbw를 기준으로, 50 내지 80 pbw의 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물 및 선택적으로, 30 pbw 이하의 하나 이상의 방향족 에폭시 화합물 및/또는 모노에폭사이드 화합물의 총량을 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 무수물 화합물이 약 500 g/mol 이상의 분자량 및 분자 당 하나 이상의 무수물 작용기를 갖는 무수물 중합체 또는 올리고머인, 경화성 수지 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 수지 조성물이 100℃ 내지 180℃의 온도에서 초기 경화율을 나타내고, 상기 초기 경화율을 지연시키기에 효과적인 이미다졸 화합물 및 3차 아민 화합물로부터 바람직하게 선택되는 질소 염기 화합물의 양을 추가로 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 6

제 1항에 따른 경화성 수지 조성물에 함침된 섬유를 포함하는, 경화성 섬유 강화 수지 매트릭스 복합체.

청구항 7

제 6항의 물품을 경화시켜 제조한, 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품.

청구항 8

제 1항에 따른 경화성 수지 조성물에 섬유를 함침시키는 것을 포함하는, 경화성 수지 함침 섬유 재료를 제조하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 경화성 수지 조성물은 상기 수지 조성물에 용해성인 하나 이상의 열가소성 중합체를, 상

기 열가소성 중합체의 부재 하에 상기 수지 조성물의 점도가 50 푸아즈(Poise) 이하인 상기 수지 조성물의 점도를 500 푸아즈 이상으로 증가시키기에 효과적인 양으로 추가로 포함하며,

상기 섬유를 함침시키는 단계는,

상기 열가소성 중합체를 상기 루이스 산:루이스 염기 및 무수물 성분 외에 상기 경화성 수지 조성물의 다른 성분들과 30℃ 내지 150℃의 온도에서 블렌딩하는 단계,

상기 블렌딩된 열가소성 중합체와 수지 조성물에 상기 루이스 산:루이스 염기 및 무수물 성분을 약 40℃ 내지 70℃의 온도에서 첨가하여 상기 경화성 수지 조성물을 형성시키는 단계,

상기 경화성 수지 조성물을 압출시키는 단계, 및

상기 압출된 경화성 수지 조성물과 섬유를 접촉시켜 상기 경화성 수지 조성물에 의해 섬유를 함침시키는 단계를 포함하는 것인, 방법.

청구항 10

제 9항의 경화성 수지 조성물에 의해 함침된 섬유를 2층 이상 적층시키고, 상기 적층된 층들을 100℃ 내지 180℃의 온도로 20분 이하의 시간 기간 동안 가열하여 상기 경화성 수지 조성물을 경화시켜 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품을 형성시키는 것을 포함하는, 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품을 제조하는 방법.

청구항 11

제 8항에 있어서, 상기 수지, 경화제 및 경화 촉진제가 초기에 배합되는 경우, 상기 경화성 수지 조성물은 40℃에서 50 푸아즈 이하의 점도를 나타내며,

상기 경화성 수지 조성물에 섬유 토우(tow)를 함침시키는 단계,

상기 경화성 수지 조성물-함침된 섬유 토우(tow)를 맨드릴(mandrel) 주위에 권선시켜 필라멘트 권선된 섬유 강화 수지 매트릭스 복합재를 형성시키는 단계,

상기 필라멘트 권선된 섬유 강화 수지 매트릭스 복합재를 실온에서 4 내지 7 시간 동안 반응시켜, 상기 경화성 수지 조성물이 50,000 내지 300,000 푸아즈의 점도를 나타내도록 하는 단계, 및

상기 필라멘트 권선된 섬유 강화 수지 매트릭스 복합재를 상기 맨드릴로부터 제거하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 12

제10항의 필라멘트 권선된 섬유 강화 수지 매트릭스 복합재를 100℃ 내지 180℃의 온도에서 20 분 이하의 시간 기간 동안 프레스 성형하여 상기 필라멘트 권선된 섬유 강화 수지 매트릭스 복합재를 성형하고, 상기 경화성 수지 조성물을 경화시켜 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품을 형성시키는 것을 포함하는, 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품을 제조하는 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 수지, 경화제 및 경화 촉진제가 초기에 배합되는 경우, 상기 경화성 수지 조성물은 50 푸아즈 이하의 점도를 나타내고, 주형 내의 경화성 수지 조성물에 섬유 프리폼(preform)을 함침시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 14

제15항의 경화성 수지 조성물 함침된 섬유 프리폼을 100℃ 내지 180℃의 온도로 20 분 이하의 시간 기간 동안 가열하여 상기 경화성 수지 조성물을 경화시켜 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품을 형성시키는 것을 포함하는, 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품을 제조하는 방법.

청구항 15

하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물, 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물 또는 이의 혼합물을 포함하는 경화

성 수지, 및 하나 이상의 루이스 산-염기 착물을 포함하는 경화제를 포함하는 경화성 수지 조성물에 하나 이상의 무수물 화합물의 경화 촉진량을 첨가하는 것을 포함하는, 경화성 수지 조성물의 경화를 촉진시키는 방법.

청구항 16

하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물, 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물 또는 이의 혼합물을 포함하는 경화성 수지, 및 하나 이상의 루이스 산-염기 착물을 포함하는 경화제를 포함하는 경화성 수지 조성물에, 다른 중합체성 강인화제의 실질적인 부재 하에, 하나 이상의 중합체성 무수물 화합물의 경화 촉진량을 첨가하는 것을 포함하는, 수지 조성물을 강인화시키는 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 수지 조성물은, 100℃ 내지 180℃의 온도에서 20 분 이하의 시간 기간 동안 경화시킨 후, ASTM D-5045-99에 따른 노치성 충격(notched impact) 시험으로 측정 시에, $0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상의 파괴 인성을 나타내는, 방법.

청구항 18

경화성 수지 조성물로서,

(a) 분자 당 하나 이상의 에폭사이드 기를 포함하는 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물, 분자 당 하나 이상의 옥세타노 기를 포함하는 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물, 또는 상기 화합물들의 혼합물을 포함하는, 경화성 수지,

(b) 상기 수지 조성물 100 중량부 당 하나 이상의 경화제 1 내지 20 중량부의 양인, 루이스 산:루이스 염기 착물로부터 선택되는 하나 이상의 경화제, 및

(c) 하나 이상의 무수물 화합물로서, 상기 화합물의 분자 당 하나 이상의 무수물 기를, 에폭사이드 기, 옥세탄 기 또는 이의 혼합물의 몰 당량 당 무수물 기 0.5 몰 당량 미만의 경화 촉진량으로 각각 포함하는 하나 이상의 무수물 화합물

을 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 19

(a) 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물, 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물, 또는 이의 혼합물을 포함하는 경화성 수지,

(b) 루이스 산:루이스 염기 착물로부터 선택되는 하나 이상의 경화제, 및

(c) 분자 당 하나 이상의 무수물 작용기를 갖고 약 500 g/mol 이상의 분자량을 갖는, 경화 촉진량의 하나 이상의 무수물 중합체 또는 올리고머

를 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 20

제 20항에 있어서, 상기 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물이 상기 화합물의 분자 당 하나 이상의 에폭사이드 기를 포함하고, 상기 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물이 상기 화합물의 분자 당 하나 이상의 옥세탄 기를 포함하며, 상기 하나 이상의 무수물 중합체 또는 올리고머는 각각 상기 화합물의 분자 당 하나 이상의 무수물 기를 포함하고,

상기 수지 조성물은,

상기 수지 조성물 100 중량부 당 1 내지 20 중량부의 양으로 존재하는 상기 하나 이상의 경화제, 및

상기 에폭사이드 기, 상기 옥세탄 기, 또는 이의 혼합물의 몰 당량 당 무수물 기가 0.5 몰 당량 미만의 경화 촉진량으로 존재하는 상기 하나 이상의 무수물 중합체 또는 올리고머를 포함하는 것인,

경화성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 수지, 섬유 및 상기 경화성 수지를 포함하는 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료, 및 이에 의해 제조된 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소 및/또는 유리 강화 탄소 섬유 복합 재료는 고성능 응용예, 예를 들어 경량의 고성능이 요구되는 항공우주 응용예 및 자동차 응용예에 사용된다.

[0003] 자동차 산업은 자동차, 특히 고성능 자동차 및 트럭의 부품에 수 년간 섬유 강화 복합재(FRC)를 사용하고 있다. 고속 제조 기술의 사용은 탄소 섬유 강화 플라스틱(carbon fiber reinforced plastic; CFRP) 복합 재료를 연속 생산 차량 내로 이동시킬 수 있다. 이러한 기술 중 하나는 고속 경화 프레스 성형이다. 이 공정에 사용되는 기관은 프리프레그 유래 또는 필라멘트 권선 재료에서 유래될 수 있다. 후자의 경우, 수지로 미리 함침되거나, 보다 일반적으로 인라인(in-line)으로 함침된 탄소 섬유의 토우(tow)는 회전 맨드릴 주위에 권선된다. 권선 헤드 가 맨드릴을 따라 앞뒤로 이동함으로써, 다수의 연동 각도를 갖는 다양한 제직물이 제작될 수 있다. 맨드릴로부터 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료의 제거는 프리프레그 재료와 유사한 방식으로 고속 프레스 경화시키기 위한 기관으로서 사용될 수 있는 직사각형 "블랭크(blank)"를 생성한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0004] 제 1 측면에서, 본 발명은 하기를 포함하는 경화성 수지 조성물에 관한 것이다:
- [0005] (a) 하나 이상의 비방향족(non-aromatic) 에폭시 화합물, 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물 또는 이의 혼합물을 포함하는 경화성 수지,
- [0006] (b) 루이스 산 : 루이스 염기 착물로부터 선택되는 하나 이상의 경화제, 및
- [0007] (c) 경화 촉진량의 하나 이상의 무수물 화합물.
- [0008] 수지 조성물의 일 실시형태에서, 상기 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물은 상기 화합물의 분자 당 하나 이상의 에폭사이드 기를 포함하고, 상기 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물은 상기 화합물의 분자 당 하나 이상의 옥세타노(oxetano) 기를 포함하며, 상기 하나 이상의 무수물 화합물은 각각 상기 화합물의 분자 당 하나 이상의 무수물기를 포함하고, 상기 수지 조성물은 하기를 포함한다:
- [0009] 루이스 산 : 루이스 염기 착물의 몰 당량 대 에폭사이드 기, 옥세타노 기, 또는 이러한 기들의 혼합물의 몰 당량을 1:25 내지 1:2, 바람직하게는 1:20 내지 1:5의 비율로 제공하는데 효과적인 하나 이상의 경화제의 양, 및
- [0010] 상기 수지 조성물의 상기 무수물 기의 몰 당량 대 상기 루이스 산 : 루이스 염기 착물 성분의 몰 당량을 최대 1:1, 바람직하게는 1:20 내지 1:1의 비율로 제공하는데 효과적인 상기 하나 이상의 무수물 화합물의 양.
- [0011] 다른 실시형태에서, 상기 경화성 수지 조성물은 하기를 포함한다:
- [0012] (a) 경화성 수지 조성물로서, 분자 당 하나 이상의 에폭사이드 기를 포함하는 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물, 분자 당 하나 이상의 옥세타노 기를 포함하는 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물, 또는 상기 화합물들의 혼합물을 포함하는 경화성 수지,
- [0013] (b) 상기 수지 조성물 100 중량부 당 하나 이상의 경화제의 1 내지 20 중량부의 양인, 루이스 산 : 루이스 염기 착물로부터 선택되는 하나 이상의 경화제, 및
- [0014] (c) 하나 이상의 무수물 화합물로서, 분자 당 하나 이상의 무수물 기를, 에폭사이드 기, 옥세탄 기 또는 이의 혼합물의 몰 당량 당 무수물 기 0.5 몰 당량 미만의 촉진량으로 각각 포함하는 하나 이상의 무수물 화합물.

- [0015] 다른 실시형태에서, 상기 무수물 화합물은 약 500 g/mol 이상의 분자량 및 분자 당 하나 이상의 무수물 작용기를 갖는 무수물 중합체 또는 올리고머이다.
- [0016] 제 2 측면에서, 본 발명은 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물, 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 경화성 수지, 및 하나 이상의 루이스 산-루이스 염기 착물을 포함하는 경화제를 포함하는 경화성 수지 조성물에 하나 이상의 무수물 화합물의 경화 촉진량을 첨가하는 것을 포함하여, 경화성 수지 조성물의 경화를 촉진시키는 방법에 관한 것이다.
- [0017] 상기 촉진된 경화는 상기 하나 이상의 루이스 산-루이스 염기 착물 또는 하나 이상의 무수물 성분 중 어느 한 성분이 없는 유사 수지 조성물과 비교했을 때, 본 발명의 수지 조성물이 후경화(post cure)를 필요로 함이 없이, 더 낮은 온도, 전형적으로 60℃ 이상, 더욱 전형적으로 100℃ 내지 180℃, 특히 더 전형적으로 120℃ 내지 160℃의 온도에서 더 짧은 시간 기간 동안, 전형적으로 20 분 이하의 시간 기간 동안, 더욱 전형적으로 1 분 내지 15 분, 특히 더 전형적으로 1 분 내지 10 분 동안 완전 경화될 수 있게 한다.
- [0018] 제 3 측면에서, 본 발명은 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물, 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 경화성 수지, 및 하나 이상의 루이스산-염기 착물을 포함하는 경화제를 포함하는 경화성 수지 조성물에, 임의의 다른 중합체성 강인화제(toughening agent)의 실질적인 부재(absence) 하에, 경화 촉진량의 하나 이상의 중합체성 무수물 화합물을 첨가하는 것을 포함하는, 경화된 수지 조성물을 강인화시키는 방법에 관한 것이다.
- [0019] 상기 경화성 수지 조성물은 중간 온도에서 고속 경화될 수 있다. 하나의 실시형태에서, 상기 수지 조성물은 60℃ 이상, 더욱 전형적으로 100℃ 내지 180℃, 특히 더 전형적으로 120℃ 내지 160℃의 온도에서 20 분 이하, 더욱 전형적으로 1 분 내지 15 분, 및 특히 더 전형적으로 1 분 내지 10 분의 시간 기간 동안 경화 후에 DSC(잔류 엔탈피)에 의해 측정되는 고도의 경화 전환율이 전형적으로 85% 이상, 더욱 전형적으로 90% 이상, 특히 더 전형적으로 95% 이상인 것, 및 DMA(저장 탄성률 전이)에 의해 측정되는 높은 유리전이온도가, 전형적으로 210℃ 이상, 더욱 전형적으로 215℃ 이상, 특히 더 전형적으로 220℃ 이상인 것, 뿐만 아니라 우수한 기계적 강도를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 C1-C3의 수지 조성물들의 경화 동안 시차주사열량측정법에 의해 측정된 열류량(W/g) 대 온도의 플롯을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1, 5, 6, 7, 8 및 비교예 C1의 수지 조성물들의 경화 동안 시차주사열량측정법에 의해 측정된 열류량(W/g) 대 온도의 플롯을 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 9 및 비교예 C4의 수지 조성물들의 경화 동안 시차주사열량측정법에 의해 측정된 열류량(W/g) 대 온도의 플롯을 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1 및 12의 수지 조성물의 경화 동안 시차주사열량측정법에 의해 측정된 열류량(W/g) 대 온도의 플롯을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 유기 화합물과 관련하여 본 명세서에 사용된, 용어 "지방족"은 상기 유기 화합물이 선형 또는 분지형 사슬 구조를 가지며 임의의 아릴 또는 지환족 고리 모이어티가 없으며, 상기 사슬들이 각각 단일 결합, 이중 결합 또는 삼중 결합에 의해 연결된 탄소 원자를 포함하고, 전형적으로 산소, 질소 및 황의 헤테로원자들로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자가 선택적으로 중재될 수 있으며, 상기 사슬들의 탄소 원자 구성원들은 임의의 아릴 고리 또는 지환족 고리 모이어티가 없는, 전형적으로 알킬, 알콕실, 하이드록시알킬, 사이클로알킬, 알콕시알킬, 할로알킬로부터 선택되는 하나 이상의 유기 기에 의해 각각 선택적으로 치환될 수 있는 것을 의미한다.
- [0022] 본 명세서에 사용된, 용어 "아실"은 유기 치환 기, 전형적으로 알킬, 알케닐 또는 아릴 기를 보유하는 탄소 원자, 및 상기 탄소 원자에 이중 결합에 의해 연결된 산소 원자로 이루어지는 1가 유기 라디칼을 의미한다.
- [0023] 유기 화합물과 관련하여 본 명세서에 사용된, 용어 "지환족"은 상기 화합물이 하나 이상의 비방향족 고리 모이어티를 포함하고 임의의 아릴 고리 모이어티가 없는 것을 의미하며, 상기 하나 이상의 비방향족 고리 모이어티의 구성원은 탄소 원자를 포함하고, 상기 하나 이상의 비방향족 고리 모이어티에는 각각 전형적으로 산소, 질소

및 황 헤테로원자로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자들이 선택적으로 중재되어 있을 수 있으며, 상기 하나 이상의 비방향족 고리 모이어티의 탄소 원자 구성원은 각각 전형적으로 알킬, 알콕실, 하이드록시알킬, 사이클로알킬, 알콕시알킬, 할로알킬로부터 선택되는 하나 이상의 비-아릴 유기 기들에 의해 선택적으로 치환될 수 있다.

[0024] 본 명세서에 사용된, 용어 "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는, 불포화 선형, 분지형, 또는 환형 탄화수소 라디칼, 더욱 전형적으로 불포화 선형, 분지형 또는 환형 (C_2-C_{22}) 탄화수소 라디칼을 의미하며, 예컨대 에텐일, n-프로펜일, 아이소-프로펜일 및 사이클로펜텐일이 있다.

[0025] 본 명세서에 사용된, 용어 "알콕시"는 포화 선형 또는 분지형 알킬 에테르 라디칼, 더욱 전형적으로 (C_1-C_{22}) 알킬 에테르 라디칼을 의미하며, 예컨대 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 아이소프로폭시, n-부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜톡시, 및 노녹시가 있다.

[0026] 본 명세서에 사용된, 용어 "알콕시알킬"은 하나 이상의 알콕시 치환체에 의해 치환된 알킬 라디칼, 더욱 전형적으로 (C_1-C_{22}) 알킬옥시 (C_1-C_6) 알킬 라디칼을 의미하며, 예컨대 메톡시메틸, 및 에톡시부틸이 있다.

[0027] 본 명세서에 사용된, 용어 "알킬"은 1가 선형 또는 분지형 포화 탄화수소 라디칼, 더욱 전형적으로 1가 선형 또는 분지형 포화 (C_1-C_{22}) 탄화수소 라디칼을 의미하며, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, tert-부틸, n-헥실, n-옥틸 및 n-헥사데실이 있다.

[0028] 본 명세서에 사용된, 용어 "알킬렌"은 메틸렌, 폴리메틸렌 및 알킬 치환된 폴리메틸렌 라디칼을 포함하는 2가 비환형 포화 탄화수소 라디칼을 의미하며, 예컨대 다이메틸렌, 테트라메틸렌, 및 2-메틸트라이메틸렌이 있다.

[0029] 본 명세서에 사용된, 용어 "알킬닐"은 라디칼당 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 불포화 선형 또는 분지형 탄화수소 라디칼, 더욱 전형적으로 불포화 선형 또는 분지형 (C_2-C_{22}) 탄화수소 라디칼을 의미하며, 예컨대, 에타인일 및 프로파일이 있다.

[0030] 유기 화합물 또는 라디칼과 관련하여 본 명세서에 사용된, 용어 "무수물"은 환형 구조를 형성하기 위하여 2개의 아실 기의 각각의 탄소 원자들이 연결될 수 있는 동일한 산소 원자에 2개의 아실 기가 결합되어 있는 화합물 또는 라디칼이며, 예컨대, 말레산 무수물, 석신산 무수물, 프탈산 무수물이 있다.

[0031] 본 명세서에 사용된, 용어 "아르알킬"은 하나 이상의 아릴 기에 의해 치환된 알킬 기, 더욱 전형적으로는 하나 이상의 (C_6-C_{14}) 아릴 치환체에 의해 치환된 (C_1-C_{18}) 알킬을 의미하며, 예컨대 페닐메틸, 페닐에틸, 및 트라이페닐메틸이 있다.

[0032] 유기 화합물과 관련하여 본 명세서에 사용된, 용어 "방향족"은 하나 이상의 아릴 모이어티를 포함하는 유기 화합물, 전형적으로 산소, 질소 및 황 헤테로원자로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자에 의해 각각 선택적으로 중재될 수 있고, 상기 하나 이상의 아릴 모이어티의 탄소 원자 중 하나 이상은 전형적으로 알킬, 알콕실, 하이드록시알킬, 사이클로알킬, 알콕시알킬, 할로알킬, 아릴, 알크아릴, 아르알킬로부터 선택되는 하나 이상의 유기 기에 의해 선택적으로 치환될 수 있는 것을 의미한다.

[0033] 본 명세서에 사용된, 용어 "아릴"은 탈국재화된 공액(conjugated) π 계를 갖는 환형의 동일평면상의 5원 또는 6원 유기 기를 의미하는 것으로서, 상기 π 전자의 수는 $4n+2$ 와 같고, 상기 n은 0 또는 양의 정수이며, 그 예로는 벤젠과 같이 고리 구성원 각각이 탄소 원자인 화합물, 고리 구성원 중 하나 이상이 전형적으로 산소, 질소 및 황 원자로부터 선택되는 헤테로원자인 화합물, 예컨대 푸란, 피리딘, 이미다졸, 및 티오펜, 및 융합된 고리계, 예컨대 나프탈렌, 안트라센, 및 플루오렌을 포함하고, 이때 하나 이상의 상기 고리 탄소는 전형적으로 알킬, 알콕실, 하이드록시알킬, 사이클로알킬, 알콕시알킬, 할로알킬, 아릴, 알크아릴, 할로 기로부터 선택되는 하나 이상의 유기 기에 의해 치환될 수 있으며, 예컨대 페닐, 메틸페닐, 트라이메틸페닐, 노닐페닐, 클로로페닐, 또는 트라이클로로메틸페닐이 있다.

[0034] 본 명세서에 사용된, 유기 기에 대한 언급에서 용어 " (C_n-C_m) "은 n과 m이 각각 정수인 것으로서, 이 기가 기마다 n개의 탄소 원자부터 m개의 탄소 원자를 함유할 수 있음을 나타낸다.

[0035] 본 명세서에 사용된, 용어 "경화시킨다" 및 "경화"는 경화성 수지 조성물의 중합 및/또는 가교를 포함할 수 있다.

- [0036] 본 명세서에 사용된, 용어 "경화제"는 본 발명의 경화성 수지 조성물의 경화성 수지 성분의 중합을 개시시킬 수 있는 하나 이상의 종을 제공하기 위해 해리될 수 있는 화합물 또는 착물을 의미한다.
- [0037] 본 명세서에 사용된, 용어 "사이클로알케닐"은 단일 환형 고리 및 고리 탄소들 사이에 적어도 탄소-탄소 이중 결합을 갖고 1 내지 3개의 알킬 기에 의해 선택적으로 치환될 수 있는 환형 (C_5-C_{22}) 알케닐 라디칼을 의미하며, 예컨대, 사이클로펜트-3-엔일, 사이클로헥스-2-엔일, 및 사이클로옥트-3-엔일이 있다.
- [0038] 본 명세서에 사용된 용어 "사이클로알킬"은 하나 이상의 환형 알킬 고리를 포함하는 포화 (C_5-C_{22}) 탄화수소 라디칼을 의미하며, 예컨대 사이클로펜틸, 사이클로옥틸, 및 아다만탄일이 있다.
- [0039] 본 명세서에 사용된, "에폭사이드 기"는 인접 에폭시 기, 즉 1,2-에폭시 기를 의미한다.
- [0040] 본 명세서에 사용된 용어 "섬유(fiber)"는 본 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 일반적인 의미인 것이고, 복합재(composite)의 보강에 적합한 하나 이상의 섬유 재료를 포함할 수 있으며, 이는 입자, 플레이크(flake), 위스커(whisker), 단섬유, 연속 섬유, 시트(sheet), 플라이(ply) 및 이들의 조합 중 임의의 형태를 취할 수 있다.
- [0041] 본 명세서에 사용된 용어 "섬유 프리폼(fiber preform)"은 수지 주입 공정에서 액체 경화성 수지 조성물을 수용 하도록 구성된 섬유, 섬유 층, 직물 또는 직물 플라이 층의 조립체(assembly)를 의미한다.
- [0042] 본 명세서에 사용된 용어 "할로"는 클로로, 플루오로, 브로모 또는 요오도, 보다 전형적으로 클로로를 의미한다
- [0043] 본 명세서에 사용된 용어 "할로알킬"은 클로로에틸 및 트라이클로로메틸과 같은 하나 이상의 할로 치환체에 의해 치환된 알킬 라디칼을 의미한다.
- [0044] 본 명세서에 사용된 용어 "하이드록시알킬"은 하나 이상의 하이드록실 기에 의해 치환되는, 알킬 라디칼, 보다 전형적으로 (C_1-C_{22}) 알킬 라디칼을 의미하며, 예컨대, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시데실이 있다.
- [0045] 본 명세서에 사용된 용어 "루이스 산:루이스 염기 착물"은 BF_3 , $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, 및 $AlCl_3$, $YbCl_3$, BCl_3 , AlF_3 과 같은 루이스산과, 지방족 또는 방향족 아민, 아세토나이트릴, 다이에틸에테르레이트, 테트라하이드로푸란, 아세톤, 에틸 아세테이트, 다이메틸 아세트아미드, 테트라하이드로티오펜, 트라이메틸포스핀, 트라이페닐포스핀 과 같은 루이스 염기의 결합에 의해, 이탈기의 동시 상실 없이 형성된 분자를 의미한다.
- [0046] 본 명세서에 사용된 용어 "비방향족(non-aromatic) 에폭시 화합물"은 분자 당 하나 이상, 보다 전형적으로 2개 이상의 에폭사이드 기를 포함하는 비방향족 화합물을 의미한다.
- [0047] 본 명세서에 사용된 "비방향족 옥세탄 화합물"은 분자 당 하나 이상, 몇몇 실시형태에서는 2개의 옥세타노 기를 포함하는 비방향족 화합물을 의미한다.
- [0048] 본 명세서에 사용된 "비권축 직물(non-crimp fabric)" 또는 "NCF"는 단일방향성 섬유들의 2 이상의 플라이(ply)를 포함하는 직물을 의미하며, 이의 섬유들은 스티치 섬유, 편직 섬유, 편조(braided) 섬유, 불연속 섬유, 또는 접착 결합된 초핑된 섬유 매트일 수 있다.
- [0049] 본 명세서에 사용된 "옥시알킬렌"은 옥시 기에 의해 치환된 알킬렌 라디칼을 포함하는 이가 라디칼을 의미하며, 예컨대 옥시메틸렌, 및 옥시다이메틸렌이 있다.
- [0050] 본 명세서에 사용된, 용어 "프리프레그(prepreg)"는 경화성 수지 조성물에 의해 완전히 또는 부분적으로 예비함침된 섬유 강화재, 또는 수지 경화성 수지 조성물에 의해 예비함침된 섬유의 직조된 토우로 제조된 직물을 의미한다.
- [0051] 본 발명의 상기 경화성 수지 조성물은 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물, 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물, 또는 이의 혼합물을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 수지 조성물은 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 수지 조성물은 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 수지 조성물은 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물 및 하나 이상의 비방향족 옥세탄 화합물을 포함한다.
- [0052] 적합한 지환족 에폭시 화합물은 분자 당 2개 이상의 에폭사이드 기를 갖는 지환족 화합물을 포함하며, 예컨대 비스(2,3-에폭시-사이클로펜틸)에테르, 비스(2,3-에폭시-사이클로펜틸)에테르와 에틸렌 글리콜의 공중합체, 다

이사이클로펜타다이엔 다이에폭사이드, 4-비닐사이클로헥센다이옥사이드, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸, 3,4-에폭시사이클로헥산 카복실레이트, 1,2,8,9-다이에폭시 리모넨(리모넨 다이옥사이드), 3,4-에폭시-6-메틸-사이클로헥실메틸, 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥산 카복실레이트, 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸)아디페이트, 2-(7-옥사바이사이클로[4.1.0]헵트-3-일)스피로[1,3-다이옥산-5,3'-[7]옥사바이사이클로[4.1.0]헵탄], 알릴사이클로펜텐일 에테르의 다이에폭사이드, 1,4-사이클로헥사다이엔 다이에폭사이드, 1,4-사이클로헥산메탄올 다이글리시딜 에테르, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸) 아디페이트, 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥산 카복실레이트, 다이글리시딜 1,2-사이클로헥산 카복실레이트, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 메타크릴레이트, 3-(옥시란-2-일)-7-옥사바이사이클로[4.1.0]헵탄, 비스(2,3-에폭시프로필)사이클로헥스-4-엔-1,2-다이카복실레이트, 4,5-에폭시테트라하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터, 폴리[옥시(옥시란일-1,2-사이클로헥산다이일)]- α -하이드로- ω -하이드록시-에테르, 바이-7-옥사바이사이클로[4.1.0]헵탄과 같은 공지된 화합물을 포함한다.

[0053] 일 실시형태에서, 상기 지환족 에폭시 화합물은 지환족 에폭시 화합물의 하나 이상의 에폭사이드 기가 상기 지환족 에폭시 화합물의 지방족 고리 중 2개의 탄소 원자 구성원 각각에 결합된 산소 원자를 포함하는, 하나 이상의 지환족 에폭시 화합물을 포함하고, 예컨대 다이사이클로펜타다이엔 다이에폭사이드, 비스(2,3-에폭시사이클로펜틸)에테르, 비스(2,3-에폭시-사이클로펜틸)에테르와 에틸렌 글리콜의 공중합체, 4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트, 및 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥산 카복실레이트와 같은 공지된 화합물을 포함한다.

[0054] 적합한 지방족 에폭시 화합물은 분자 당 2개 이상의 에폭사이드 기를 갖는 지방족 화합물이고, 예컨대 부탄다이올 다이글리시딜 에테르, 에폭시화된 폴리부타디엔, 다이펜텐 다이옥사이드, 트라이메틸올프로판 트라이글리시딜 에테르, 비스[2-(2-부톡시에티옥시)에틸]에틸아디페이트, 헥산다이올 다이글리시딜 에테르, 및 수소화된 비스페놀 A 에폭시 수지와 같은 공지된 화합물을 포함한다.

[0055] 적합한 비방향족 옥세탄 화합물은 예컨대 3-에틸-3-[[3-에틸옥세탄-3-일]메톡시]메틸옥세탄, 옥세탄-3-메탄올, 3,3-비스-(하이드록시메틸) 옥세탄, 3-부틸-3-메틸 옥세탄, 3-메틸-3-옥세탄메탄올, 3,3-다이프로필 옥세탄, 및 3-에틸-3-(하이드록시메틸) 옥세탄과 같은 공지된 화합물을 포함한다.

[0056] 일 실시형태에서, 본 발명의 수지 조성물은 3,4-에폭시사이클로헥실메틸, 3,4-에폭시사이클로헥산 카복실레이트와 같은 지방족 고리를 함유하는 지환족 에폭시 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물을 포함한다.

[0057] 적합한 비방향족 에폭시 화합물 및 비방향족 옥세탄 화합물은 공지된 시판 화합물, 예컨대 3',4'-에폭시사이클로헥산메틸-3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation) 및 ARADITE CY 179(Huntsman Advanced Materials)), 바이-7-옥사바이사이클로[4.1.0]헵탄(CELLOXIDE™ 8010 (Daicel Corporation)), 폴리[옥시(옥시란일-1,2-사이클로헥산다이일)], α -하이드로- ω -하이드록시-에테르와 2-에틸-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판다이올의 3:1 혼합물(EHPE 3150 (Daicel))을 포함한다.

[0058] 일 실시형태에서, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 수지 조성물 100 중량부("pbw")를 기준으로, 20 내지 95 pbw, 보다 전형적으로 30 내지 80 pbw, 특히 보다 전형적으로 50 내지 80 pbw의 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물을 포함한다.

[0059] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 비방향족 수지 성분 이외에, 상기 수지 조성물 100 pbw를 기준으로, 하나 이상의 방향족 에폭시 화합물 및/또는 모노에폭사이드 화합물을 50 pbw 이하, 보다 전형적으로 30 pbw 이하, 특히 보다 전형적으로 1 내지 20 pbw의 총량으로 추가로 포함할 수 있다.

[0060] 적합한 방향족 에폭시 화합물은 분자 당 2 개 이상의 에폭사이드 기를 갖는 방향족 화합물, 예컨대 페놀의 폴리글리시딜 에테르 및 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르, 예컨대 다이글리시딜 레조닐, 1,2,2-테트라키스(글리시딜옥시페닐)에탄, 또는 1,1,1-트리스(글리시딜옥시페닐)메탄, 비스페놀 A(비스(4-하이드록시페닐)-2,2-프로판), 비스페놀 F(비스(4-하이드록시페닐)메탄), 비스페놀 C(비스(4-하이드록시페닐)-2,2-다이클로로에틸렌), 및 비스페놀 S(4,4'-설폰다이페놀)의 다이글리시딜 에테르, 및 이의 올리고머, 플루오렌 고리 보유 에폭시 화합물, 나프탈렌 고리 보유 에폭시 화합물, 다이사이클로펜타다이엔-변형된 페놀계 에폭시 화합물, 에폭시화된 노볼락 화합물, 및 에폭시화된 크레졸 노볼락 화합물, 아민의 폴리글리시딜 부가생성물(adduct), 예컨대 N,N-다이글리시딜 아닐린, N,N,N',N'-테트라글리시딜 다이아미노다이페닐메탄(TGDDM), 트라이글리시딜 아미노페놀(TGAP), 트라이글리시딜 아미노크레졸, 또는 테트라글리시딜 자일렌다이아민, 또는 아미노 알코올, 예컨대 트라이글리시딜 아미노페놀, 폴리카복시산의 폴리글리시딜 부가생성물, 예컨대 다이글리시딜 프탈레이트, 폴리글리시딜 시아누

레이트, 예컨대 트라이글리시딜 시아누레이트, 공중합성 비닐 화합물과 글리시딜(메트)아크릴레이트의 공중합체, 예컨대 스티렌 글리시딜 메타크릴레이트와 같은 공지된 화합물을 포함한다.

- [0061] 적합한 모노에폭사이드 화합물로는 분자 당 하나의 에폭사이드 기를 보유하는 방향족, 지방족, 및 지환족 화합물을 포함하며, 예컨대 포화 지환족 모노에폭사이드, 예컨대 3,3'-비스(클로로메틸)옥사사이클로부탄, 아이소부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 올레핀계 모노에폭사이드, 예컨대 사이클로도데카다이엔 모노에폭사이드, 3,4-에폭시-1-부텐과 같은 공지된 화합물을 포함한다.
- [0062] 일 실시형태에서, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르 및 이의 올리고머, 비스페놀 F 및 이의 올리고머, 테트라글리시딜 다이아미노 다이페닐 메탄, 트라이-글리시딜 아미노페놀, 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 및 페놀 노볼락 에폭시 수지로부터 선택되는 하나 이상의 방향족 에폭시 화합물을 포함한다.
- [0063] 적합한 방향족 에폭시 화합물은 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르(EPON™ 828, (Hexion), 및 ALRALDITE™ LY 1556(Huntsman Advanced Materials)), 및 에폭시 노볼락 수지(ARALDITE™ ECN 1138 에폭시 노볼락 수지(Huntsman Advanced Materials))와 같은 공지된 시판 화합물을 포함한다.
- [0064] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 하나 이상의 루이스 산:루이스 염기 착물을 경화제로서 포함한다. 적합한 루이스 산:루이스 염기 착물은 예컨대 BCl_3 :아민 착물, BF_3 :아민 착물, 예컨대 BF_3 :모노에틸아민, BF_3 :프로필아민, BF_3 :아이소프로필 아민, BF_3 :벤질 아민, BF_3 :클로로벤질 아민, BF_3 :트라이메틸아민, BF_3 :피리딘, BF_3 :THF, $AlCl_3$:THF, $AlCl_3$:아세트나이트릴, 및 $ZnCl_2$:THF의 착물들을 포함한다.
- [0065] 일 실시형태에서, 상기 경화제는 BF_3 :모노에틸아민, BF_3 :벤질아민, BF_3 :아이소프로필 아민으로부터 선택되는 하나 이상의 루이스 산:루이스 염기 착물을 포함한다.
- [0066] 적합한 루이스 산:루이스 염기 착물은 공지된 화합물이고, BCl_3 :아민 착물(DY9577 착물(Huntsman)), BF_3 :MEA 착물(Ato-Tech), 벤질아민 및 아이소프로필 아민에 의해 착물화된 BF_3 (ANCHOR™ 1040 착물(Evonik Industries)), 아이소프로필 아민 부가생성물에 의해 착물화된 BF_3 (ANCHOR™ 1115 착물(Evonik Industries)), 클로로벤질 아민에 의해 착물화된 BF_3 (ANCHOR™ 1170 착물(Evonik Industries)), 및 BF_3 : Cl_3 착물(OMNICURE™ BC-120 착물(CVC Thermoset Specialties))과 같이 시중에서 입수용이하다.
- [0067] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 하나 이상의 루이스 산:루이스 염기 착물을 상기 경화성 수지 조성물이 의도된 경화 조건에 노출될 때 상기 경화성 에폭시 수지 조성물의 경화를 개시시키기에 효과적인 양으로 포함한다.
- [0068] 일 실시형태에서, 상기 경화성 수지 조성물은 상기 수지 조성물 100 pbw를 기준으로 1 내지 20 pbw, 보다 전형적으로 1 내지 16 pbw, 특히 보다 전형적으로 2 내지 12 pbw의 하나 이상의 루이스 산:루이스 염기 착물을 포함한다.
- [0069] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 경화 촉진제로서 하나 이상의 무수물 화합물을 포함한다.
- [0070] 경화 촉진제로서 적합한 무수물 화합물은 예를 들어, 도데세닐 석신산 무수물, 석신산 무수물, 말레산 무수물과 같은 지방족 무수물; 메틸 테트라하이드로프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복실산 무수물, 시스-1,2-사이클로헥산다이카복실산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸 헥사하이드로프탈산 무수물, 클로렌드산 무수물과 같은 지환족 무수물; 프탈산 무수물, 파이로멜리트산 이무수물, 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카복실산 이무수물, 4,4'-옥시다이프탈산 무수물과 같은 방향족 무수물, 및 중합체성 무수물을 포함한다.
- [0071] 일 실시형태에서, 상기 무수물은 분자 당 하나 이상의 무수물 작용기를 갖고 분자량이 약 500 g/mol 이상인 무수물 중합체 또는 올리고머이다.
- [0072] 상기 무수물 중합체는 전형적으로 중량평균분자량이 겔 투과 크로마토그래피로 측정 시에, 1,000 g/mol 초과, 보다 전형적으로 2,000 내지 20,000 g/mol, 특히 보다 전형적으로 3,000 내지 10,000 g/mol인 것이다.
- [0073] 일 실시형태에서, 상기 무수물 중합체는 용점이 50℃ 이하, 보다 전형적으로 40℃ 이하인 것이다. 일 실시형태

에서, 상기 무수물 중합체는 상기 경화성 수지 조성물의 수지 화합물 성분에 용해성이거나 상기 수지 화합물 성분과 혼화성이다.

- [0074] 상기 무수물 중합체는 전형적으로 상기 중합체 100 몰 퍼센트를 기준으로, 1 내지 50, 보다 전형적으로 5 내지 30, 특히 보다 전형적으로 5 내지 15 몰 퍼센트의 무수물 작용기를 포함한다. 상기 무수물 중합체는 전형적으로 상기 중합체 1000 g을 기준으로 0.01 내지 20, 보다 전형적으로 0.1 내지 10, 특히 보다 전형적으로 0.5 내지 5 몰 당량의 무수물을 포함한다.
- [0075] 일 실시형태에서, 상기 중합체성 무수물은 기관 중합체 사슬(중합체 "백본(backbone)") 상에 하나 이상의 펜던트 환형 무수물 기가 그래프트된 무수물 그래프트 공중합체이며, 상기 중합체 백본은 합성 중합체, 예컨대 합성 단일중합체, 또는 공중합체, 예컨대 랜덤 공중합체, 교대 공중합체, 또는 블록 공중합체, 또는 천연 발생의 중합체, 예컨대 천연 오일일 수 있다.
- [0076] 적합한 무수물 그래프트 공중합체는 불포화 다이카복실산의 하나 이상의 무수물, 예컨대 말레산 무수물, 석신산 무수물, 시트라콘산 무수물, 또는 아이타콘산 무수물이 상기 중합체 백본 상에 그래프트되어 상기 무수물 그래프트 공중합체의 펜던트 환형 무수물 기를 형성하는 것을 포함한다.
- [0077] 적합한 중합체 백본은 폴리아이덴 단일중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리부타디엔, 폴리(아이소프렌), 폴리(클로로프렌), 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(부타디엔-아크릴로니트릴-스티렌)공중합체, 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌) 트라이블록 중합체, 및 (스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌) 블록 공중합체, 및 폴리알킬렌 단일중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(프로필렌-아크릴산) 공중합체, 폴리(프로필렌-스티렌) 공중합체 일 수 있다.
- [0078] 또한, 천연 오일은 무수물 기와 그래프트될 수 있으며, 예를 들어 코코넛 오일, 팜유, 피마자유, 올리브유, 땅콩유, 평지씨유, 대두유, 해바라기유, 면실유를 포함한다.
- [0079] 일 실시형태에서, 상기 무수물 중합체는 하기를 포함하는 랜덤, 교대, 또는 블록 공중합체이다:
- [0080] (a) 하나 이상의 환형 무수물-작용기성 단량체 단위, 및
- [0081] (b) 하나 이상의 제2 단량체 단위로서, 각각 임의의 환형 무수물-작용기가 없는 단위.
- [0082] 상기 무수물 중합체의 상기 환형 무수물-작용기성 단량체 단위가 유래되는 적합한 불포화 다이카복실산 무수물은 불포화, 보다 전형적으로는 단일-불포화된, 다이카복실산 무수물, 예컨대 말레산 무수물, 석신산 무수물, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물, 에틸 말레산 무수물, 페닐 말레산 무수물, 벤질 말레산 무수물, 다이메틸 말레산 무수물, 다이벤질 말레산 무수물, 클로로말레산 무수물, 및 이의 혼합물, 보다 전형적으로 말레산 무수물 또는 석신산 무수물을 포함한다.
- [0083] 상기 제2 단량체성 단위가 유래되는 적합한 불포화 단량체는, 상기 무수물 중합체의 상기 환형 무수물 단량체 단위가 유래되는 상기 불포화 다이카복실산 무수물(들)과 공중합할 수 있는 불포화 부위를 분자 당 하나 이상 갖는 유기 화합물을 포함하며, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 부타디엔, 아이소프렌 및 클로로프렌과 같은 올레핀계 공단량체, 스티렌, 클로로스티렌과 같은 비닐-작용기성 공단량체. 및 아크릴산, 메타크릴산, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트와 같은 불포화 카복시산 및 이의 에스테르를 포함한다.
- [0084] 적합한 무수물 중합체는 공지된 방법으로 합성할 수 있으며, 예컨대 폴리프로필렌-그래프트-말레산 무수물 공중합체, 폴리부타디엔-그래프트-말레산 무수물 공중합체, 폴리(스티렌-co-부타디엔)-그래프트-말레산 무수물 공중합체, 폴리(아크릴로니트릴-co-부타디엔-co-스티렌)-그래프트-말레산 무수물 공중합체, 폴리(프로필렌-co-아크릴산)-그래프트-말레산 무수물 공중합체, 폴리(프로필렌-스티렌)-그래프트-말레산 무수물 공중합체, 폴리(스티렌-co-말레산 무수물)공중합체, 폴리(스티렌-co-부타디엔-co-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(스티렌-co-이타콘산 무수물) 중합체, 및 폴리(스티렌-co-시트라콘산 무수물)을 포함한다.
- [0085] 적합한 무수물 중합체는 공지된 시판 화합물, 예컨대 말레산 무수물 작용기화된 1,4-시스 폴리부타디엔 (POLYVESTTM MA 75 중합체성 무수물(Evonik Industries), RICONTM 184MA6 말레인화된 부타디엔 스티렌 공중합체 (Cray Valley USA, LLC))를 포함한다.
- [0086] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 경화성 수지 조성물이 의도되는 경화 조건에 노출될 때 하나 이상의 무수물 화합물이 없는 다른 유사한 경화성 수지 조성물에 비해 상기 경화성 수지 조성물의 경화를 촉진시키기에 효

과적인 하나 이상의 무수물 화합물의 양을 포함한다.

- [0087] 일 실시형태에서, 상기 경화성 수지 조성물은 상기 수지 조성물 100 pbw를 기준으로, 1 내지 50 pbw, 보다 전형적으로 5 내지 45 pbw, 특히 보다 전형적으로 10 내지 40 pbw의 상기 하나 이상의 무수물 화합물을 포함한다.
- [0088] 일 실시형태에서, 상기 경화성 수지 조성물은 에폭사이드 기 및/또는 옥세탄 기의 몰 당량 당 무수물 기 0 초과, 또는 0.005, 또는 0.01, 또는 0.015, 또는 0.02 몰 당량부터 에폭사이드 기 및/또는 옥세탄 기의 몰 당량 당 무수물 기 0.5 미만, 또는 0.4, 또는 0.3, 또는 0.25, 또는 0.2 몰 당량까지를 포함한다.
- [0089] 일 실시형태에서, 상기 경화성 수지 조성물은 에폭사이드 기 및/또는 옥세탄 기의 몰 당량 당 0 초과 내지 0.5 미만, 또는 0.005 내지 0.4, 또는 0.01 내지 0.3, 또는 0.015 내지 0.3, 또는 0.02 내지 0.25, 또는 0.02 내지 0.2 몰 당량의 무수물 기를 포함한다.
- [0090] 일 실시형태에서, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 수지 조성물 중 루이스 산:루이스 염기 착물 성분 100 pbw 당 20 내지 50 pbw, 보다 전형적으로 20 내지 40 pbw, 특히 보다 전형적으로 25 내지 35 pbw의 하나 이상의 무수물 화합물을 포함한다.
- [0091] 일 실시형태에서, 상기 경화성 수지 조성물은 상기 루이스 산:루이스 염기 착물의 양을, 상기 수지 조성물 중 상기 루이스 산:루이스 염기 착물의 몰 당량 대 상기 수지 성분 중 에폭사이드 기 및/또는 옥세타노 기의 몰 당량이 약 1:2 이하, 전형적으로 1:25 내지 1:2, 보다 전형적으로 1:20 내지 1:5, 특히 보다 전형적으로 1:15 내지 1:5인 비율로 포함한다.
- [0092] 일 실시형태에서, 상기 경화성 수지 조성물은 상기 중합체 무수물의 양을, 상기 수지 조성물 중 무수물 기의 몰 당량 대 루이스 산:루이스 염기 착물 성분의 몰 당량이 약 1:1 이하, 전형적으로 1:20 내지 1:1, 보다 전형적으로 1:15 내지 1:3, 특히 보다 전형적으로 1:5 내지 1:10인 비율로 포함한다.
- [0093] 일 실시형태에서, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 하기 성분을 포함한다:
- [0094] 상기 수지 조성물 100 pbw 당 하나 이상의 비방향족 에폭시 화합물 20 내지 95 pbw,
- [0095] 선택적으로 상기 수지 조성물 100 pbw 당 하나 이상의 방향족 에폭시 화합물 및/또는 모노에폭사이드 화합물 50 pbw 이하의 총량,
- [0096] 상기 수지 조성물 중 상기 루이스 산:루이스 염기 착물의 몰 당량 대 상기 수지 성분의 에폭사이드 및/또는 옥세타노 기의 몰 당량이 1:25 내지 1:2, 보다 전형적으로 1:20 내지 1:5, 특히 보다 전형적으로 1:15 내지 1:5의 비율인 상기 루이스 산:루이스 염기 착물의 양, 및
- [0097] 상기 수지 조성물 중 무수물 기의 몰 당량 대 루이스 산:루이스 염기 착물 성분의 몰 당량이 약 1:1 이하, 전형적으로 1:20 내지 1:1, 보다 전형적으로 1:15 내지 1:3, 특히 보다 전형적으로 1:5 내지 1:10의 비율인 상기 중합체성 무수물의 양.
- [0098] 일 실시형태에서, 상기 루이스 산:루이스 염기 착물의 양은 상기 수지 조성물 중 상기 루이스 산:루이스 염기 착물의 몰 당량 대 상기 수지 성분의 에폭사이드 및/또는 옥세타노 기의 몰 당량이 1:20 내지 1:5의 비율인 것이고, 상기 중합체성 무수물의 양은 상기 수지 조성물 중 무수물 기의 몰 당량 대 루이스 산:루이스 염기 착물 성분의 몰 당량이 약 1:1 이하, 전형적으로 1:20 내지 1:1의 비율인 것이어서, 에폭사이드 기의 몰 당량 당 무수물 기 0.2 몰 당량 이하, 보다 전형적으로 0.0025 내지 0.2 몰 당량의 양을 제공한다.
- [0099] 일 실시형태에서, 상기 루이스 산:루이스 염기 착물의 양은 상기 수지 조성물 중 상기 루이스 산:루이스 염기 착물의 몰 당량 대 상기 수지 성분의 에폭사이드 및/또는 옥세타노 기의 몰 당량이 1:15 내지 1:3의 비율인 것이고, 상기 중합체성 무수물의 양은 상기 수지 조성물 중 상기 무수물 기의 몰 당량 대 상기 루이스 산:루이스 염기 착물 성분의 몰 당량이 약 1:3 이하, 전형적으로 1:15 내지 1:3의 비율인 것이어서, 에폭사이드 기 몰 당량 당 0.167 이하, 보다 전형적으로 0.0027 내지 0.167 몰 당량의 무수물 기의 양을 제공한다.
- [0100] 일 실시형태에서, 본 발명의 수지 조성물은, 바람직하게는 경화 시간을 유의적으로 연장시키거나 또는 경화된 수지 조성물의 성질을 변경시키지 않고, 상기 수지 조성물의 초기 경화율을 지연시키기에 효과적인 양의 질소 염기 화합물을 추가로 포함한다. 상기 질소 염기 화합물의 첨가는 본 발명의 수지 조성물의 경화율을 미세 조정할 수 있게 한다.
- [0101] 적합한 질소 염기 화합물은 이미다졸 화합물, 예컨대 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미

다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-메틸 이미다졸, 4-메틸 이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-(3-아미노프로필)이미다졸, 1,2-다이메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 및 4,5-비스[(2-시아노에톡시)메틸]-2-페닐-1H-이미다졸-1-프로피오노니트릴, 및 이의 혼합물을 포함하고, 비-이미다졸 질소 염기는 지방족, 방향족 및 알킬-아릴 아민, 특히 3차 지방족 아민, 예컨대 다이메틸벤질아민, 트라이메틸아민, 트라이부틸아민, 트라이페닐아민 메틸다이페닐아민, 다이에틸페닐아민, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0102] 상기 경화 시간을 유의적으로 연장시키거나 또는 상기 경화된 수지 조성물의 성질을 변경시키지 않아, 상기 수지 조성물의 초기 경화율을 지연시키기에 효과적인 이미다졸 화합물의 양은 질소 염기 화합물과 루이스 산:루이스 염기 착물의 합산량 100 pbw 당, 전형적으로 6 pbw 이하, 보다 전형적으로 0.1 초과 내지 5 pbw, 보다 전형적으로 0.1 내지 4 pbw의 양이다.

[0103] 하나 이상의 첨가제는 상기 미경화된 조성물 또는 상기 경화된 복합 구조에 특정 성질을 부여하기 위하여 상기 경화성 수지 조성물에 첨가될 수 있다. 상기 첨가제는 상기 경화된 또는 경화성 수지 조성물의 기계적, 유동학적, 전기적, 광학적, 화학적, 난연성 및/또는 열적 성질 중 하나 이상에 영향을 미치기 위해 첨가될 수 있다. 이러한 첨가제의 예는 난연제, 자외선(UV) 안정제, 무기 충전제, 전도성 입자 또는 플레이트크, 유동 개질제, 열 증강제, 밀도 개질제, 강인화 첨가제(예컨대, 코어-셸 입자, 열가소성 중합체), 및 단섬유(무기 또는 유기)를 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0104] 상기 조성물의 무수물 성분이 중합체성 무수물을 포함하는 일 실시형태에서, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 순수 수지로서 경화 시에, 즉 강화 섬유의 부재 시에, 임의의 다른 강인화 첨가제의 실질적인 부재 하에 향상된 파괴 에너지(ASTM D-5045-99에 따른 노치성 충격(notched impact) 시험으로 측정)에 의해 표시되는 바와 같이, 상기 중합체성 무수물 성분이 없는 유사 조성물에 비해 향상된 인성을 나타낸다. 예를 들어, 본 발명의 경화성 수지 조성물의 실시형태는 100°C 내지 180°C의 온도에서 20분 이하의 시간 기간 동안 경화 후, ASTM D-5045-99에 따른 노치성 충격 시험에 의해 측정되는, 0.3 메가파스칼·미터^{1/2}(MPa·m^{1/2}) 이상, 보다 전형적으로 0.5 메가파스칼·미터^{1/2}(MPa·m^{1/2}) 이상의 파괴 인성(K_{IC})을 나타낸다.

[0105] 일 실시형태에서, 본 발명의 경화성 수지 조성물의 수지, 경화제 및 경화 촉진제가 초기에 배합되는 경우, 상기 조성물은 50 푸아즈(Poise) 이하의 점도를 나타내고, 상기 조성물을 약 20°C 내지 30°C의 온도, 보다 전형적으로 실온에서 4 내지 7 시간 동안 반응시킨 후에 상기 조성물은 50,000 내지 300,000 푸아즈의 점도를 나타낸다.

[0106] 상기 경화성 수지 조성물은 경화성 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료, 즉 제1항에 따른 경화성 수지 조성물에 의해 함침된 섬유를 포함하는 재료를 위한 매트릭스(matrix)로서 유용하다.

[0107] 상기 경화성 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료의 섬유 성분으로서 사용하기에 적합한 섬유는 예를 들어, 탄소 섬유, 그래파이트 섬유, 유리 섬유, 예컨대 E 유리 섬유, 세라믹 섬유, 예컨대 탄화규소 섬유, 합성 중합체 섬유, 예컨대 방향족 폴리아미드 섬유, 폴리아미드 섬유 및 폴리벤족사졸 섬유를 포함한다. 이러한 섬유의 단면적 또는 단일 층의 면적 중량은 50 내지 600 g/m²일 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 섬유는 탄소 섬유, 유리 섬유 또는 탄소 섬유와 유리 섬유 모두를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 섬유는 탄소 섬유, 예를 들어 3.5 기가파스칼("GPa") 이상의 인장 강도 및 200 GPa 이상의 인장탄성률을 나타내는 탄소 섬유를 포함한다. 적합한 탄소 섬유는 시중에서 입수할 수 있는 공지된 물질이며, 예컨대 Tenax E STS40 F13 24k 섬유(Toho Tenax Co., Ltd.), 및 Torayca T800S 섬유(Toray)이다.

[0108] 본 발명의 경화성 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료는 상기 경화성 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료 100 pbw를 기준으로, 50 내지 80 pbw, 보다 전형적으로 60 내지 70 pbw의 섬유를 포함한다.

[0109] 상기 경화성 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료는 본 발명의 경화성 수지 조성물과 섬유를 배합함으로써 제조된다. 일 실시형태에서, 상기 섬유는 본 발명의 경화성 수지 조성물에 의해 예비함침되어 프리프레그를 형성한다. 다른 실시형태에서, 상기 섬유는 필라멘트 권선 공정에 의하여 본 발명의 경화성 수지 조성물에 의해 예비함침된다. 다른 실시형태에서, 섬유 프리폼은 수지 주입 공정에 의하여 경화성 수지 조성물에 의해 함침된다. 각 경우에 상기 경화성 수지 조성물은 상기 경화성 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료의 성질을 선택된 시도에 맞게 조정하도록, 예를 들어 상기 재료로부터 상기 수지 조성물의 유동을 최소화하도록, 및/또는 선택된 점착성(tack) 또는 강성도(stiffness)를 갖는 재료를 제공하도록 배합 및/또는 부분 경화된다.

[0110] 본 발명에서, 상기 수지, 루이스 산:루이스 염기 착물, 및 무수물 촉진제는 함께 혼합된 후, 상기 섬유에 상기 경화성 수지 조성물을 결합시킨다. 상기 수지는 적절할 때 미혼합 점도 및 혼합 점도를 조정하기 위해 예비가열

될 수 있다. 이어서 상기 혼합된 수지 조성물은 상기 섬유 토우 상에 상기 혼합된 경화성 수지 조성물을 직접 적용하는 정적 또는 동적 혼합 노즐을 통해 분배될 수 있다.

[0111] 수지, 루이스 산:루이스 염기 착물, 무수물 촉진제, 및 선택적으로 질소 염기 화합물의 혼합 비율은 다양한 범위 내에서 조정될 수 있어, 혼합 수지의 성질을 조정할 수 있도록 한다. 또한, 최종 경화 전인 반경화(B-stage) 물질의 점착성 및 가요성의 양은 상기 수지 조성물의 상기 에폭사이드-작용기성 또는 옥세탄-작용기성 수지 성분, 상기 루이스 산:루이스 염기 착물, 및 상기 무수물 촉진제의 상대적 양을 조정하여 조절할 수 있다.

[0112] 프리프레그에 사용하기에 적합한 상기 경화성 수지 조성물의 실시형태는 전형적으로 상기 수지 조성물에 용해성인 열가소성 중합체를, 상기 경화성 수지 조성물의 점도를 전형적으로 약 5,000 내지 30,000 Pas로 증가시키기에 효과적인 양으로 추가로 포함한다. 일 실시형태에서, 프리프레그는 상기 루이스 산:루이스 염기 및 무수물 성분 이외에 다른 상기 조성물의 성분들과 상기 열가소성 중합체를 30℃ 내지 150℃, 보다 전형적으로 50℃ 내지 100℃의 온도에서 열간 용융 블렌딩하고, 이어서, 필요한 경우 상기 블렌딩된 수지와 중합체를 냉각한 후, 상기 블렌딩된 수지와 중합체가 약 40℃ 내지 70℃의 온도에 있을 때 상기 블렌딩된 수지와 중합체에 상기 루이스 산:루이스 염기 및 무수물 성분을 첨가하고, 그 다음 즉시 또는 이후 단계에서 단일방향성 섬유 또는 직물 상에 압밀(consolidation)될 수 있는 필름으로서 상기 수지 조성물을 압출시켜 제조한다. 대안적 실시형태에서, 프리프레그는 상기 경화성 수지 조성물의 성분들을 용매에 용해시키고, 이 용액을 상기 섬유 또는 직물에 적용한 후, 이어서 용매를 증발에 의해 제거하여 제조한다. 상기 섬유의 함침이 가능할 수 있도록 열 또는 용매를 사용하여 상기 경화성 수지 조성물의 점도를 낮춘다. 상기 경화성 수지 조성물에 의해 함침된 프리프레그는 냉각될 때, 또는 대안적 실시형태에서는 상기 용매가 제거될 때, 상기 프리프레그로부터 상기 수지 조성물의 임의의 흐름이 최소화되어 수득되는 프리프레그는 더욱 쉽게 취급될 수 있을 정도로 상기 경화성 수지 조성물의 점도는 증가한다.

[0113] 프리프레그 응용예에 사용하기에 적합한 본 발명의 경화성 수지 조성물의 일 실시형태에서, 상기 경화성 수지 조성물은 상기 수지 조성물에 용해성인 하나 이상의 열가소성 중합체를 상기 경화성 수지 조성물 100 pbw 당 5 내지 50 pbw, 보다 전형적으로 10 내지 40 pbw의 총량으로 포함한다. 적합한 용해성 열가소성 중합체는 상기 경화성 수지 조성물에 용해성이고 승온, 예컨대 150℃ 이하의 온도에서 안정성을 유지하는 열가소성 중합체를 포함하고, 그 예로는 폴리스플론 중합체, 폴리에테르스플론 중합체, 폴리에테르에테르스플론 중합체, 폴리에테르이미드 중합체, 폴리페닐렌 옥사이드 중합체, 아크릴로나이트릴과 부타디엔의 공중합체, 아크릴로나이트릴/부타디엔 공중합체에 다른 화합물에 의한 부가생성물, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0114] 전형적으로, 프리프레그의 층들은 적층 배열로 서로 인접 배치된다. 특정 실시형태에서, 상기 적층, 또는 "레이업" 내의 프리프레그는 서로에 대해 선택된 배향으로 위치할 수 있다. 상기 프리프레그는 선택적으로 선택된 배향으로부터 상대적 움직임을 억제하기 위하여 실 재료에 의해 함께 봉합할 수 있다.

[0115] 레이업은 완전 함침된 프리프레그 및 부분 함침된 프리프레그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 프리프레그 레이업(prepreg layup)은 전형적으로 수동 레이업, 자동 테이프 레이업(automated tape layup; ATL), 및/또는 자동 섬유 배치(automated fiber placement; AFP)에 의해 제조된다.

[0116] 상기 프리프레그 접근법에 대한 대안으로서, 상기 복합 재료의 섬유는, 섬유의 토우들이 직렬 공정을 사용하여 함침되고 이어서 맨드렐을 따라 전후로 이동하는 권선 헤드를 통해 회전 맨드렐 주위에 권선되는, 필라멘트 권선에서 본 발명의 경화성 수지 조성물에 의해 함침된다. 이 기술은 다양한 섬유 배향을 가능하게 하고, 결과적으로 매우 다양한 연동 각의 섬유들이 제작될 수 있게 한다.

[0117] 상기 필라멘트 권선 응용예에서는 저 점도의 수지 조성물이 필요하며, 따라서 프리프레그에 사용될 상기 수지 조성물의 개조에 사용되는 상기 열가소성 중합체 성분이 생략된다. 본 발명에 따른 필라멘트 권선된 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료는 상기 수지 조성물이 주위 온도에서 4 내지 8 시간 동안 반응하게 함으로써 "반경화" 상태일 수 있고, 이 시간 동안 상기 수지 조성물은 상기 재료로부터 상기 수지 조성물의 흐름을 최소화하여 상기 필라멘트 권선된 재료가 더욱 쉽게 취급될 수 있도록 하는 점도, 전형적으로 약 50,000 내지 300,000 푸아즈에 도달할 것이다. 상기 맨드렐로부터 상기 필라멘트 권선된 재료의 제거는 전술한 프리프레그 재료의 사용과 유사한 방식으로 기관으로서 사용될 수 있는 "블랭크(blank)"를 창출해낸다.

[0118] 전형적으로, 레이업은 가열, 진공화, 및 인가된 압력 중 하나 이상의 작용 하에 압밀되어 상기 경화성 수지 조성물은 흘러서 상기 레이업 공극 공간으로부터 기체를 제거하고, 상기 프리프레그 내에 있는 섬유 사이의 공극 공간 및 프리프레그 레이업 사이의 공극 공간을 채우고, 이상적으로는 완전히 충전시킨다.

- [0119] 일 실시형태에서, 상기 프리프레그 레이업은 진공 백(vacuum bag)에서 압밀된다. 이러한 접근법에서, 상기 경화성 프리프레그 레이업은 기구에 접촉되게 배치되고, 그 후 불투과성 막에 의해 밀봉된다. 상기 기구는 비교적 평평한 표면, 곡면, 또는 다른 3차원 구성을 가질 수 있다. 일 실시형태에서, 비함침된 섬유유리 시트와 같은 브리더(breather) 층은 표면 호흡을 위해 상기 레이업의 적어도 하나의 수평면에 인접 배치된다. 상기 기구와 막 사이에는 거의 진공 기밀성 봉인을 창출하기 위하여 필요에 따라 실란트 테이프가 전형적으로 사용된다. 상기 레이업의 가장자리 인접에는 상기 레이업의 외측으로 상기 경화성 수지 조성물이 흐르지 않도록 하거나, 또는 기체 흐름을 향상시키기 위하여 하나 이상의 댐(dam)이 배치될 수 있다. 천공된 이형 필름, 예컨대 천공된 폴리에스터 필름은 상기 브리더 층과 상기 프리프레그 레이업 사이에 삽입될 수 있고, 또한 상기 프리프레그 레이업과 상기 기구 사이에는 솔리드 이형 필름, 예컨대 (비천공된) 폴리에스터 필름이 삽입될 수 있어 상기 장치로부터 상기 압밀된 복합재의 제거가 용이하도록 할 수 있다.
- [0120] 상기 밀봉된 체적은 탈기되고 상기 레이업은 그 다음 압밀을 유발하기 위해 가열된다. 가열은 상기 진공 백 장치를 오븐에 또는 오토클레이브에서 압력 하에, 전형적으로 약 90 파운드/in² 게이지 압력 하에 배치함으로써 적용될 수 있다. 상기 가열은 상기 매트릭스의 점도를 낮추고 상기 매트릭스 수지 조성물이 흐르도록 하는 압력차를 유도하기 위해서, 압력 하에, 예를 들어 오토클레이브에서 수행되거나 또는 압력 없이, 예를 들어 오븐에서 수행될 수 있다. 압밀된 레이업은 이어서 동일한 오토클레이브 또는 오븐에서 보다 높은 승온에서 경화되어 최종 복합 부품을 생성한다.
- [0121] 대안적 실시형태에서, 경화성 복합 재료는 예를 들어 레이업 또는 맨드렐로부터 제거 직후에 압밀 단계의 필요 없이 전술한 온도 조건과 약 90 파운드/in²의 압력 하에 프레스 경화될 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따라 필라멘트 권선에 의해 제조된 경화성 복합 재료는 경화된 복합 부품을 제조하기 위한 고속 프레스 성형 공정들에 사용될 수 있다. 이것은 일반적으로 2 단계로 수행된다. 섬유 토우에 수지를 적용한 후, 전술한 필라멘트 권선 공정으로 맨드렐 주위에 상기 토우를 권선시킨다. 적당한 권선 패턴의 다층 두께가 달성되는 즉시, 상기 함침된 제직 구성을 상기 맨드렐로부터 제거하여 평평하게 놓는다. 경화의 제1 부분은 수지의 점도를 증가시키기 위한 수지의 반경화이므로, 프리프레그 유사 블랭크, 즉 낮은 수지 흐름, 보호 필름으로의 낮은 수지 전이, 및 경화성 프리프레그 복합 재료와 유사한 양의 유연성 및 점착성의 유지를 나타내는 경화성 복합 재료가 수득된다.
- [0122] 일 실시형태에서, 프리프레그 및 필라멘트에 권선된 블랭크 재료는 -18℃ 미만, 보다 전형적으로 -25 내지 -15℃의 온도에서 보관될 때, 1 내지 30 일, 보다 전형적으로 1 내지 10 일의 저장수명을 갖는다.
- [0123] 상기 필라멘트 권선된 재료는 반경화 전에 또는 보다 전형적으로는 반경화 후에 취급의 곤란성 및 섬유 배치와 배향의 왜곡을 피하기 위해, 최종 부품으로 경화될 수 있다. 반경화는 상기 경화성 필라멘트 권선된 복합 재료를, 상기 경화성 수지 조성물에 따라 시간 길이 및 온도에서 반응시켜, 상기 경화성 수지 조성물의 점도가 바람직한 프리프레그 유사 성질을 갖는 블랭크가 수득되는 정도까지 증가할 수 있게 하는 것을 포함한다. 예를 들어, 본 출원의 실시예 1의 조성물은 주위 온도에서 5 내지 8 시간 후 적당한 프리프레그 유사 상태까지 반경화될 수 있다.
- [0124] 상기 프리프레그 또는 필라멘트 권선된 블랭크는 높은 경화 전환율로 경화되어, 프레스(압축 성형), 오토클레이브에서 또는 진공 백-오븐 방법에 의해 경화된 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품을 형성할 수 있다. 상기 경화 사이클은 상기 프레스 또는 다른 장비의 온도 뿐만 아니라 조성물에 의존적이다. 예를 들면, 본 출원의 실시예 1의 조성물은 145℃에서 5 분의 경화 사이클을 사용하여 프레스 경화시킬 수 있다.
- [0125] 일 실시형태에서, 섬유 프리폼은 수지 주입 공정을 사용하여 경화성 수지 조성물에 의해 함침된다.
- [0126] 섬유 프리폼은 예를 들어 연속 섬유, 즉 단일방향성 연속 섬유 테이프의 플라이(ply), 3 차원성 제직물, 부직성 불연속 섬유 매트(mat), 또는 비권축성 직물을 포함할 수 있다.
- [0127] 일 실시형태에서, 섬유 프리폼은 종래의 수지 주입 기술을 사용하여 본 발명의 경화성 수지 조성물에 의해 주입되어 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료를 형성하며, 이어서 100℃ 내지 180℃의 온도에서 20 분 이하의 시간 동안 경화되어, 경화된 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품을 형성한다.
- [0128] 일 실시형태에서, 상기 수지 주입 공정은 2-부분의 수지 전이 성형(resin transfer molding; RTM) 공정, 또는 고압 수지 전이 성형(HP-RTM) 공정이다. 상기 RTM(및 HP-RTM) 공정은 건조 섬유 프리폼이 담긴 밀폐 금형 내에 수지 조성물을 도입시키는 공정이다. 상기 섬유 프리폼은 연속 섬유 또는 제직물의 층 형태를 취할 수 있는 강화 섬유로 구성된다. 상기 섬유 프리폼은 복합 부품의 제작에 적합한 바람직한 3 차원 형상으로 성형될 수

있다. 상기 경화성 수지 조성물은 낮은 압력 또는 진공 하에 유지되는 금형 내로 주입된다. 상기 섬유 프리폼에 최적의 금형 충전 및 습윤화를 수득하기 위해, 주입 온도에서 비교적 낮은 점도, 예컨대, RTM인 경우 50 내지 100℃의 주입 온도에서 1 푸아즈 이하의 점도를 나타내는 수지 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 수지계는 금형을 완전히 채워서 섬유 프리폼에 주입되기에 충분한 시간 기간 동안 상기 낮은 점도를 유지해야 한다. RTM 가공 동안, 상기 시간은 주어진 온도에서 수지가 5 푸아즈에 도달하는데 필요한 시간으로서 정의될 수 있는 상기 수지의 가용 시간(pot life) 측면에서 종종 측정된다. 상기 금형이 채워진 후, 상기 수지 조성물-주입된 섬유 프리폼은 적당한 경화 스케줄에 따라 가열되어 경화성 수지 조성물을 경화시킨다. 수득되는 성형된 부품은 이어서 금형에서 제거되고, 필요한 경우 후경화될 수 있다.

[0129] 본 발명의 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료는 성형 및 경화되어, 경화된 섬유 강화 수지 매트릭스 물품, 예컨대 항공우주, 자동차, 유전 및 가스전, 풍력 터빈 블레이드, 및 스포츠 용품 응용예들을 위한 부품을 형성한다.

[0130] 일 실시형태에서, 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 프리프레그 및 필라멘트 권선된 블랭크는 -18℃ 미만, 보다 전형적으로 -25 내지 -15℃의 온도에서 보관될 때 저장수명이 1 내지 30일, 보다 전형적으로 1 내지 10일인 것이며, 60℃ 이상, 보다 전형적으로 100℃ 내지 180℃, 특히 보다 전형적으로 120℃ 내지 160℃의 온도에서 20 분 이하, 보다 전형적으로 1 내지 15 분, 특히 보다 전형적으로 1 분 내지 10 분의 시간 기간 동안 경화될 수 있어, 전형적으로 85% 이상, 보다 전형적으로 90% 이상, 특히 보다 전형적으로 95% 이상의 고도의 경화 전환율, 및 전형적으로 210℃ 이상, 보다 전형적으로 215℃ 이상, 특히 보다 전형적으로 220℃ 이상의 높은 유리전이온도, 뿐만 아니라 양호한 기계적 강도, 및 중합체성 무수물을 포함하는 몇몇 실시형태에서는 양호한 파괴 인성을 나타내는 수지 매트릭스를 갖는 경화된 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 물품을 제공한다.

[0131] [실시예]

[0132] 실시예 1 및 비교예 C1, C2 및 C3

[0133] 실시예 1의 수지 조성물을 75 pbw(0.5769 몰 당량의 에폭사이드 기)의 지환족 화합물 (3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation))를 9 pbw(0.0514 몰 당량의 BF₃)의 BF₃:아민 착물(BF₃:아민 착물(ANCHOR™ 1040 착물(Air Products)) 및 25 pbw(0.0356 몰 당량의 무수물 기)의 중합체성 무수물(말레산 무수물 작용기화된 1,4-시스 폴리부타디엔(POLYVEST™ MA75 중합체(Evonik Industries))과 혼합 제조하여, 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0892 몰 당량의 BF₃ 기 및 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0618 몰 당량의 무수물 기의 비율을 제공하였다.

[0134] 비교예 C1의 수지 조성물은 100 pbw(0.7692 몰 당량의 에폭사이드 기)의 지환족 수지 (3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation))를 6 pbw(0.0343 몰 당량 BF₃)의 루이스 산:루이스 염기 착물(BF₃:벤질 아민 착물, ANCHOR™ 1040 착물(Evonik Industries))과 함께 혼합하여 제조하였다.

[0135] 비교예 C2의 수지 조성물은 75 pbw(0.5769 몰 당량의 에폭사이드 기)의 지환족 수지 (3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation))를 25 pbw(0.0579 몰 당량의 무수물 기)의 중합체 무수물(말레산 무수물 작용기화된 1,4-시스 폴리부타디엔(POLYVEST™ MA75(Evonik Industries))과 함께 혼합하여 제조하였다.

[0136] 비교예 C3의 수지 조성물은 75 pbw(0.5769 몰 당량의 에폭사이드 기)의 지환족 수지 (3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation))를 1.6 pbw(0.0098 몰 당량의 이미다졸 기)의 루이스 염기(1-(시아노에틸)-2-에틸-4-메틸이미다졸) 및 25 pbw(0.0356 몰 당량의 무수물 기)의 중합체 무수물(말레산 무수물 작용기화된 1,4-시스 폴리부타디엔(POLYVEST™ MA75(Evonik Industries))과 함께 혼합하여 제조하였다. 실시예 1 및 비교예 C1, C2 및 C3의 수지 조성물의 샘플을 제조하여 하기 표 1에 나타난 경화 조건에 따라 경화시켰다.

[0137] 경화 동안의 발열은 TA Instrument Q2000을 사용하여 10℃/min 증가 속도로 시차주사열량측정법("DSC")에 의해 측정하였으며, DSC 결과의 플롯은 본 발명의 실시예 1의 수지 조성물 및 비교예 C1 내지 C3의 수지 조성물의 경화 동안 측정된, 열류량(W/g) 대 온도의 플롯으로서 도 1에 도시된다.

[0138] 경화 전환 정도는 DSC 측정에 의해 결정되는 잔류 엔탈피법으로 측정하였다.

[0139] 실시예 1 및 비교예 1의 경화된 조성물의 유리전이온도는 각각 TA Instrument Q800 Dynamic Mechanical Analysis Instrument를 사용하여 동적기계적 분석을 사용하여 측정하였다. 비교예 2의 조성물의 유리전이온도는 5℃/min의 온도 증가 동안 저장 탄성률 증가의 개시를 통해 1Hz의 주파수 및 50 미크론의 진폭으로 측정하였다. 비교예 3의 조성물의 유리전이온도는 측정하지 않았다. 표 1에 나타난 값은 200℃에서 30 분 이상 경화된 샘플에 대해 TMA에 의해 측정 시, 251℃로서 미국 특허 제5,962,586호에 보고된 것이다.

[0140] 실시예 1의 수지 조성물은 145℃에서 5 분 동안 경화시켰을 때, ASTM D-5045-99에 따라 노치성 충격 시험으로 측정 시에, $0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 파괴 인성을 나타내었다.

[0141] 경화 조건 및 결과는 이하 표 1에 DSC 피크 발열의 개시 온도, 경화 전환율(%) 및 최소 유리전이온도(℃)로 제시된다.

[0142] [표 1]

번호	DSC 발열 피크 개시 온도 (℃)	경화 사이클	경화 전환율 (%)	최소 유리전이온도 (℃)
실시예 1	49	145℃에서 5 분	96	230
비교예 C1	80	150℃에서 10 분, 및 200℃에서 30 분 후경화	98	250
비교예 C2	> 200	200℃에서 1 시간 초과	데이터 없음	200
비교예 C3	85	측정되지 않음 (115℃에서 15-45분 및 200℃에서 30분 이상 동안 후경화로 보고됨*)	측정되지 않음 (100 으로 보고됨*)	측정되지 않음 (TMA에 의해 측정 시에, 251로 보고됨*)

*US 특허 제 5,962,586 호에 보고됨

[0143]

[0144] 표 1에 제시된 결과는 실시예 1의 수지 조성물이 경화된 수지의 성질에 손상 없이 비교예 C1, C2 또는 C3보다 더욱 빠르게 경화한다는 것을 보여준다. 실시예 1의 수지 조성물은 비교예 C1, C2 또는 C3보다 더욱 쉽게, 즉 더욱 빠르게, 더 낮은 온도에서 비교예 C1, C2 및 C3과 유사한 경화 전환율로 경화되어, 비교예 C1, C2 및 C3과 유사한 유리전이온도를 갖는 중합체를 형성하였다.

[0145] 실시예 2

[0146] 실시예 1의 수지 조성물을 필라멘트 권선 공정을 이용하여 탄소 섬유 상에 적용하였다. 이 프리프레그를 부분 경화시켜 필요한 강성도 및 점착 수준을 수득하였다. 마지막으로, 상기 프리프레그 어셈블리를 프레스 경화시켜 자동차 응용예를 위한 강화 탄소 복합재를 제조하였다.

[0147] 실시예 3 내지 8

[0148] 실시예 3의 수지 조성물은 75 pbw의 지환족 화합물 (3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation))를 9 pbw의 BF₃ 아민 착물(BF₃:벤질 아민 착물(ANCHOR™ 1040 착물(Air Products)), 및 25 pbw의 중합체성 무수물(말레산 무수물 작용기화된 스티렌-부타디엔 공중합체(RICON™ 184MA6(Cray Valley USA LLC))와 혼합하여 제조하여, 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0892 몰 당량의 BF₃ 및 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0263 몰 당량의 무수물 기인 반응성 기들의 몰 비율을 제공하였다.

[0149] 실시예 4의 수지 조성물은 75 pbw의 지환족 화합물 (3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카

복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation))를 9 pbw의 BF₃ 아민 착물(BF₃:벤질 아민 착물(ANCHOR™ 1040 착물(Air Products)), 및 25 pbw의 중합체성 무수물(말레산 무수물 작용기화된 폴리부타디엔(RICON™ 131MA20(Cray Valley USA LLC))과 혼합하여 제조하여, 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0892 몰 당량의 BF₃ 및 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0875 몰 당량의 무수물 기인 반응성 기들의 몰 비율을 제공하였다.

[0150] 실시예 5의 수지 조성물은 75 pbw의 지환족 화합물 (3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation))를 9 pbw의 BF₃ 아민 착물(BF₃:벤질아민 착물(ANCHOR™ 1040 착물(Air Products)) 및 25 pbw의 중합체성 무수물(말레산 무수물 작용기화된 1,4-시스 폴리부타디엔(POLYVEST™ EP MA120(Evonik Industries))과 혼합하여 제조하여, 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0892 몰 당량의 BF₃ 및 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.1004 몰 당량의 무수물 기인 반응성 기들의 몰 비율을 제공하였다.

[0151] 실시예 6의 수지 조성물은 75 pbw의 지환족 화합물 (3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation))를 9 pbw의 BF₃ 아민 착물(BF₃:벤질아민 착물(ANCHOR™ 1040 착물(Air Products)) 및 41 pbw의 중합체성 무수물(말레산 무수물 작용기화된 1,4-시스 폴리부타디엔(POLYVEST™ EP MA120(Evonik Industries))과 혼합하여 제조하여, 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0892 몰 당량의 BF₃ 및 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.1647 몰 당량의 무수물 기인 반응성 기들의 몰 비율을 제공하였다.

[0152] 실시예 7의 수지 조성물은 75 pbw의 지환족 화합물 (3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation))를 9 pbw의 BF₃ 아민 착물(BF₃:벤질아민 착물(ANCHOR™ 1040 착물(Air Products)) 및 16.78 pbw의 중합체성 무수물(말레산 무수물 작용기화된 1,4-시스 폴리부타디엔(POLYVEST™ EP MA120(Evonik Industries))과 혼합하여 제조하여, 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0892 몰 당량의 BF₃의 반응성 기 및 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0674 몰 당량의 무수물 기인 반응성 기들의 몰 비율을 제공하였다.

[0153] 실시예 8의 수지 조성물은 75 pbw의 지환족 화합물 (3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation))를 9 pbw의 BF₃ 아민 착물(BF₃:아이소프로필 아민 착물(ANCHOR™ 1115 착물(Air Products)) 및 41 pbw의 중합체성 무수물(말레산 무수물 작용기화된 1,4-시스 폴리부타디엔(POLYVEST™ EP MA120(Evonik Industries))과 혼합하여 제조하여, 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.1229 몰 당량의 BF₃ 및 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.1004 몰 당량의 무수물 기인 반응성 기들의 몰 비율을 제공하였다.

[0154] 실시예 3 내지 8의 각 조성물은 145℃에서 5 분 동안 경화시켰다.

[0155] 경화 동안의 발열은 TA Instrument Q2000을 10℃/min의 증가 속도로 사용하는 DSC를 이용하여 측정하였고, DSC 결과의 플롯은 실시예 1, 5, 6, 7, 및 8과 비교예 C1의 수지 조성물들의 경화 동안 측정된 열류량(W/g) 대 온도의 플롯으로서 도 2에 제시하였다.

[0156] 실시예 5, 7, 및 8의 경화된 조성물의 각각의 유리전이온도는 TA Instruments Q800 Dynamic Mechanical Analysis Instrument를 사용하여 동적 기계적 분석에 의하여 측정하였다.

[0157] 실시예 3 내지 8의 조성물에 대한 사용된 BF₃:아민 착물, 에폭사이드 기에 대한 BF₃:아민 착물의 반응성 기의 몰 비율, 에폭사이드 기에 대한 무수물 기의 몰 비율, DSC 피크 발열의 개시 온도(℃) 및 경화된 조성물의 최소 유리전이온도(℃)는 이하 표 2에 제시된다.

[0158] [표 2]

실시예 번호	BF ₃ :아민 착물	에폭사이드 기에 대한 BF ₃ :아민 착물의 몰 비율	에폭사이드 기에 대한 무수물 기의 몰 비율	DSC 발열 피크 개시 온도(°C)	T _g (°C)
3	BF ₃ :벤질 아민	0.0892	0.0263	53	-
4	BF ₃ :벤질 아민	0.0892	0.0875	68	-
5	BF ₃ :벤질 아민	0.0892	0.1004	51	230
6	BF ₃ :벤질 아민	0.0892	0.1647	48	-
7	BF ₃ :벤질 아민	0.0892	0.0674	49	247
8	BF ₃ :아이소 프로필 아민	0.1229	0.1004	70	225

[0159]

[0160] 실시예 9

[0161] 실시예 9의 수지 조성물은 75 pbw의 지환족 에폭시 화합물(다이글리시딜 1,2-사이클로헥산다이크로실레이트(CY184, Huntsman))를 9 pbw의 BF₃ 아민 착물(BF₃:벤질아민 착물(ANCHOR™ 1040 착물(Air Products))) 및 25 pbw의 중합체성 무수물(말레산 무수물 작용기화된 1,4-시스 폴리부타디엔(POLYVEST™ MA75(Evonik Industries)))과 혼합하여 제조하여, 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.1153 몰 당량의 BF₃ 및 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0799 몰 당량의 무수물 기인 반응성 기들의 몰 비율을 제공하였다.

[0162] 비교예 C4의 수지 조성물은 100 pbw의 지환족 에폭시 화합물(다이글리시딜 1,2-사이클로헥산다이크로실레이트(CY184, Huntsman))를 3 pbw의 BF₃ 아민 착물(BF₃:벤질 아민 착물(ANCHOR 1040 착물(Air Products)))과 혼합하여 제조하여, 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0288 몰 당량의 BF₃의 비율을 제공하였다.

[0163] 실시예 9 및 비교예 C4의 조성물들은 각각 145°C에서 5 분 동안 경화시켰다.

[0164] 경화 동안의 발열은 TA Instrument Q2000을 10°C/min의 증가 속도로 사용하는 DSC를 이용하여 측정하였고, DSC 결과의 플롯은 도 3에 실시예 9 및 비교예 C4의 수지 조성물들의 경화 동안 측정된 열류량(W/g) 대 온도의 플롯으로서 도 3에 제시하였다.

[0165] 실시예 9 및 비교예 C4의 경화된 조성물의 각각의 유리전이온도는 TA Instruments Q800 Dynamic Mechanical Analysis Instrument를 사용하여 동적 기계적 분석에 의하여 측정하였다.

[0166] 실시예 9 및 비교예 C4에 대한 에폭사이드 기에 대한 상기 BF₃:아민 착물의 반응성 기들의 몰 비율, 에폭사이드 기에 대한 무수물 기의 몰 비율, DSC 피크 발열의 개시 온도(°C) 및 경화된 조성물의 최소 유리전이온도(°C)는 이하 표 3에 제시된다.

[0167] [표 3]

번호	에폭사이드 기에 대한 BF ₃ :아민 착물의 몰 비율	에폭사이드 기에 대한 무수물 기의 몰 비율	DSC 발열 피크 개시 온도(°C)	T _g (°C)
실시예 9	0.1153	0.0799	107	66
비교예 C4	0.0288	--	121	70

[0168]

[0169] **실시예 10 내지 15**

[0170] 실시예 11 내지 13의 수지 조성물은 75 pbw의 지환족 화합물(3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation)), 25 pbw의 중합체성 무수물(말레산 무수물 작용기화된 1,4-시스 폴리부타디엔(POLYVEST™ MA75(Evonik Industries))을 9 pbw의 BF₃ 아민 착물의 혼합물(BF₃:벤질아민 착물(ANCHOR™ 1040 착물(Air Products)) 및 0.0225, 0.0450, 또는 0.0900 pbw의 이미다졸 화합물(2-에틸-4-메틸-1H-이미다졸-1-프로필리트릴)과 혼합하여 제조하여, 에폭사이드 기의 몰 당량 당 각각 0.0889, 0.0887, 0.0883 몰당량의 BF₃ 및 에폭사이드 기의 몰 당량 당 0.0618 몰 당량의 무수물 기인 반응성 기들의 몰 비율 및 이하 표 4에 제시된 이미다졸 화합물의 양을 제공하였다.

[0171] 실시예 14 및 15의 조성물은 75 pbw의 지환족 화합물 (3',4'-에폭시사이클로헥산)메틸 3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트(CELLOXIDE™ 2021P 수지(Daicel Corporation)), 25 pbw의 중합체성 무수물(말레산 무수물 작용기화된 1,4-시스 폴리부타디엔(POLYVEST™ MA75(Evonik Industries))을 9 pbw의 BF₃ 아민 착물의 혼합물(BF₃:벤질아민 착물(ANCHOR™ 1040 착물(Air Products)) 및 이하 표 4에 나타낸 3차 아민(벤질다이메틸아민)의 양과 혼합하여 제조하였다.

[0172] 실시예 1, 11, 12, 및 13의 조성물들의 샘플을 각각 130°C, 140°C, 및 145°C에서 경화시켰다. 실시예 14 및 15의 조성물들의 샘플을 각각 145°C에서 경화시켰다.

[0173] 경화 동안의 발열은 TA Instrument Q2000을 10°C/min의 증가 속도로 사용하는 DSC를 이용하여 측정하였고, DSC 결과의 플롯은 본 발명의 실시예 1 및 실시예 12의 수지 조성물들의 경화 동안 시차주사 열량측정법에 의하여 측정된 열류량(W/g) 대 온도의 플롯으로서 도 4에 제시하였다. 탄성률과 저장탄성률 간의 교차점으로 나타낸, 실시예 10 내지 15의 조성물들의 각각의 겔 시간은 0.1 Hz의 주파수, 1의 변형률 및 상온부터 150°C까지 2°C/min의 온도 스위프(sweep)을 사용하는 40 mm 직경의 판간(plate to plate) 방법을 사용하여 ThermoMars 40 유동계로 측정하였다.

[0174] 실시예 1 및 11 내지 15의 경화된 조성물의 각각의 유리전이온도는 TA Instruments Q800 Dynamic Mechanical Analysis Instrument를 사용하여 동적 기계적 분석에 의하여 측정하였다.

[0175] 실시예 1 및 실시예 11 내지 15의 각 조성물에 대한 이미다졸의 양, 130°C, 140°C 및 145°C에서의 겔(gel) 시간, 및 유리전이온도(°C)는 이하 표 4에 제시된다.

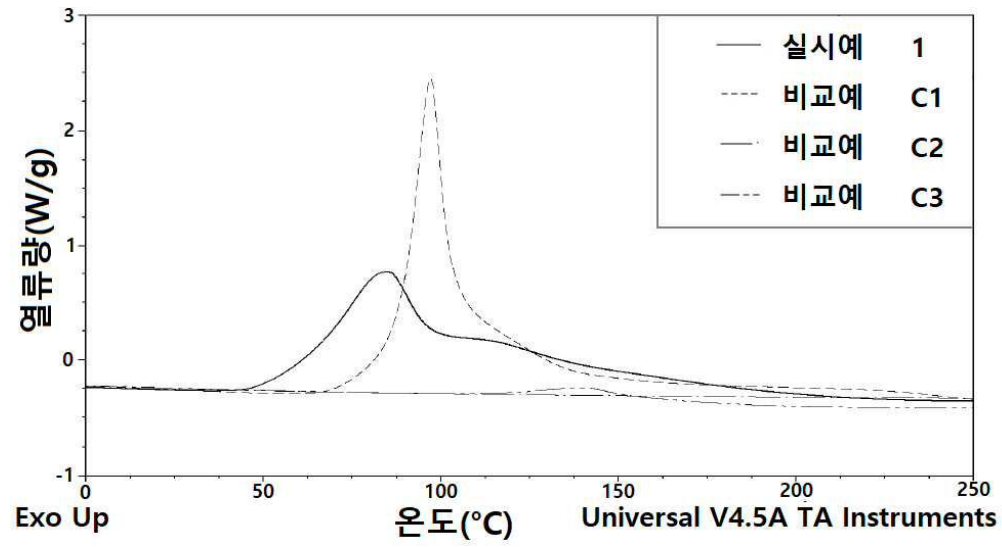
[0176] [표 4]

실시예 번호	BF ₃ 착물/이미 다졸 블렌드 중 이미다졸 %	BF ₃ 착물/3차 아민 블렌드 중 3차 아민 %	겔 시간 (s)			T _g (°C)
			130°C	140°C	145°C	
1	-	-	16	12	11	235
11	0.25	-	25	17	13	264
12	0.50	-	34	23	19	292
13	1.00	-	140	96	77	70
14	-	1.00	-	-	37	-
15	-	3.00	-	-	48	-

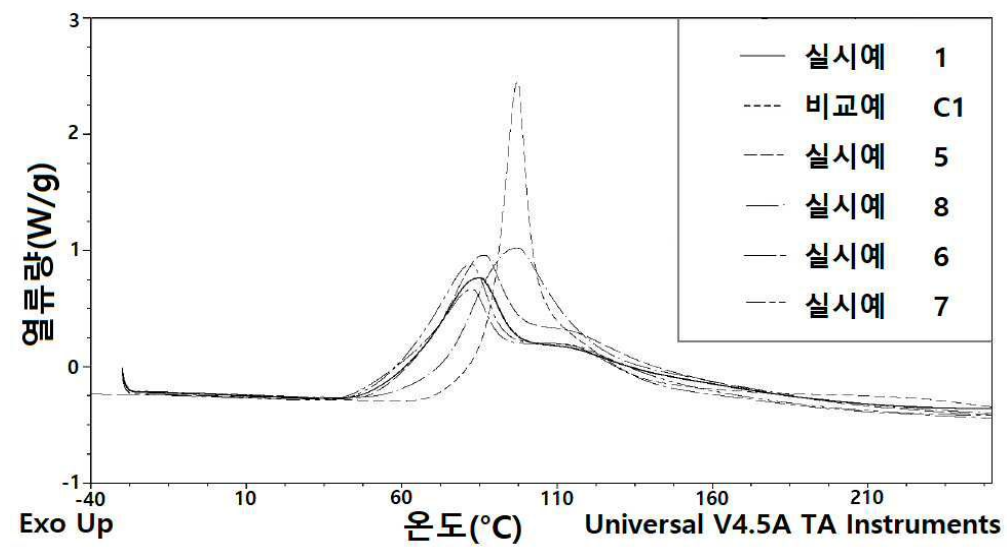
[0177]

도면

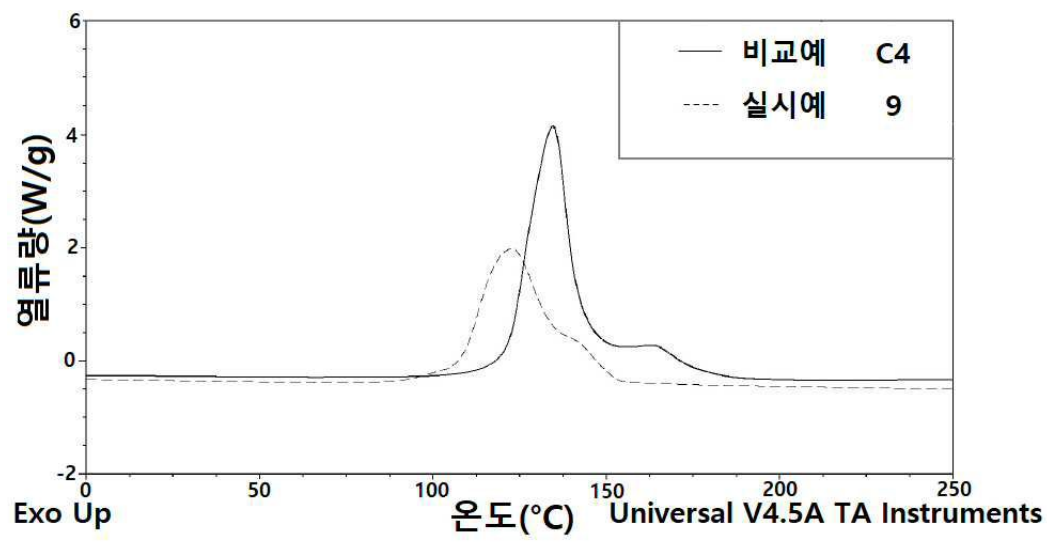
도면1



도면2



도면3



도면4

