

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2019-0120184
(43) 공개일자 2019년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/56 (2006.01) *C08G 59/28* (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 59/56 (2013.01)
C08G 59/28 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7022535
(22) 출원일자(국제) 2018년02월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년07월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/007114
(87) 국제공개번호 WO 2018/159574
국제공개일자 2018년09월07일

(30) 우선권주장
JP-P-2017-038990 2017년03월02일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시카가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메 1-1

(72) 발명자
미스미, 준
일본국 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자 쓰쯔이 1515 도레이 카부시카가이샤 에히메 플랜트 내
사카타, 히로아키
일본국 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자 쓰쯔이 1515 도레이 카부시카가이샤 에히메 플랜트 내

(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 에폭시 수지 조성물, 프리프레그 및 섬유 강화 복합 재료**(57) 요약**

본 발명의 목적은, 내열성이 우수한 에폭시 수지 경화물을 얻을 수 있어 제조 프로세스 온도에서의 양호한 포트 라이프와 단시간에 경화하는 우수한 경화성을 겸비한 에폭시 수지 조성물, 이것을 사용한 프리프레그 및 섬유 강화 복합 재료를 제공하는 것에 있다. 이러한 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 이하의 구성을 가진다. 즉, 적어도 다음의 구성요소[A] ~ [C]를 포함하고, 구성요소[B]의 아미노기와 구성요소[A]의 에폭시기의 관능기의 당량비가 0.7 ~ 1.5이고, 구성요소[A] 100질량부에 대해서, 구성요소[C]의 배합량이 1 ~ 10질량부인 에폭시 수지 조성물, 및 이를 이용한 프리프레그, 섬유 강화 복합 재료이다. [A] 에폭시 수지, [B] 아민 경화제, [C] 특성의 구조를 가지는 페놀 화합물 중 어느 하나 이상으로 구성되는 페놀 화합물

(52) CPC특허분류

C08G 59/623 (2013.01)

C08J 5/04 (2013.01)

C08J 5/24 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 다음의 구성요소[A] ~ [C]를 포함하고, 구성요소[B]의 아미노기와 구성요소[A]의 에폭시기의 관능기의 당량비가 0.7 ~ 1.5이고, 구성요소[A] 100질량부에 대해서, 구성요소[C]의 배합량이 1 ~ 10질량부인, 에폭시 수지 조성물.

[A] 에폭시 수지

[B] 아민 경화제

[C] 다음의 (c1) ~ (c3) 중 어느 하나 이상으로 구성되는 페놀 화합물

(c1) 1분자 내에 카르보닐기를 1개 이상 가지는 페놀 화합물

(c2) 1분자 내에 설포닐기를 2개 이상 가지는 페놀 화합물

(c3) 1분자 내에 설포닐기를 1개 및 방향환을 3개 이상 가지는 페놀 화합물

청구항 2

제1항에 있어서,

구성요소[A]는 전체 에폭시 수지 100질량부에 대해서 글리시딜아민형 에폭시 수지를 40 ~ 100질량부 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

구성요소[B]는 디아미노디페닐설폰 또는 디아미노디페니케톤을 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

구성요소[C]는 다음의 (c4)로 구성되는 페놀 화합물인, 에폭시 수지 조성물.

(c4) 1분자 내에 카르보닐기를 1개 및 페놀성 히드록실기를 1개 가지는 페놀 화합물

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

180℃에서 2시간 경화하여 얻어지는 경화물의 유리전이온도가 190℃ 이상인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

80℃에서 2시간 유지한 경우의 점도가 80℃에서 초기 점도의 4.0배 이하인, 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유에 함침시켜서 이루어지는 프리프레그.

청구항 8

제7항에 기재된 프리프레그를 경화시켜서 이루어지는 섬유 강화 복합 재료.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 경화시켜서 이루어지는 에폭시 수지 경화물, 및 강화 섬유를 포함하여 이루어지는 섬유 강화 복합 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에폭시 수지 조성물, 프리프레그 및 섬유 강화 복합 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 탄소섬유, 유리 섬유 등의 강화 섬유와, 에폭시 수지, 페놀 수지 등의 열경화성 수지로 이루어지는 섬유 강화 복합 재료는 경량이면서 강도나 강성 등의 역학 특성이나 내열성, 또한 내식성이 우수하기 때문에, 항공·우주, 자동차, 철도 차량, 선박, 토목 건축 및 스포츠 용품 등의 수많은 분야에 응용되어 왔다. 특히, 고성능이 요구되는 용도에서는 연속 강화 섬유를 이용한 섬유 강화 복합 재료가 이용되고, 강화 섬유로서는 비강도, 비탄성률이 우수한 탄소섬유가, 그리고 매트릭스 수지로서는 열경화성 수지, 그 중에서도 특히 탄소섬유와의 접착성, 내열성, 탄성률 및 내약품성을 가지고, 경화 수축이 최소한으로 되는 에폭시 수지가 많이 이용되고 있다. 최근, 섬유 강화 복합 재료의 사용예가 증가함에 따라 그 요구 특성이 엄격해지고 있다. 특히 항공 우주 용도나 차량 등의 구조재료에 적용하는 경우는, 고온 및/또는 고습 조건하에서도 물성을 충분히 유지하는 것이 요구된다. 그러나, 일반적으로 폴리머계 복합 재료는 경량이라는 이점을 가지지만 내열성이 높지는 않아 적용할 수 있는 용도가 제한되는 경우가 있었다.

[0003] 에폭시 수지의 경화제로서 내열성이 필요로 되는 항공 우주 용도에는, 방향족 아민 화합물, 산 무수물, 페놀노블락 화합물이 사용되는 경우가 많다. 그렇지만, 이러한 경화제는 성형시에 180℃ 부근의 높은 경화온도에서 장시간의 가열이 필요로 되는 경향이 있다. 이와 같이 에폭시 수지 조성물의 반응성이 낮으면 성형에 장시간을 필요로 하고, 성형시의 에너지 코스트가 높아지는 등의 결점이 표면화된다. 이 때문에, 저온·단시간에 에폭시 수지 조성물을 경화할 수 있도록 하는 기술이 요구되고 있었다.

[0004] 여기서, 특허문헌 1, 2에서는, 3 불화 붕소-아민착체 또는 실포늄염 등의 양이온 중합성 경화 촉진제를 이용함으로써 에폭시 수지의 경화시간을 단축할 수 있는 것이 나타나 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 3에서는, 마이크로캡슐화된 이미다졸화합물을 경화 촉진제로서 이용함으로써 25℃에서의 양호한 포트라이프를 나타내면서 경화시간의 단축이 이루어지는 것이 나타나 있다.

[0006] 특허문헌 4에서는, 마이크로캡슐화된 인계 경화 촉진제를 이용함으로써 50℃에서의 양호한 포트라이프를 유지하면서 높은 내열성을 가지는 경화물이 얻어지고 있다.

[0007] 특허문헌 5에서는, 에폭시 수지에 마이크로캡슐형의 양이온 중합개시제를 배합함으로써 양호한 포트라이프를 유지하면서 경화시간의 단축이 이루어지는 것이 나타나 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허공개 2001-261783호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허공개 2002-003581호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 국제 공개 제 01/081445호
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본 특허공개 평 8-73566호 공보
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5 : 일본 특허공개 2012-140574호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그러나, 특허문헌 1, 2에 기재되는 경화 촉진제를 이용한 경우는, 포트라이프(점도 상승의 억제)가 부족하고, 수지 혼련공정이나 프리프레그 등의 중간 기재 제조 공정 등에서 에폭시 수지의 경화 반응이 진행되어 버리기 때문에, 작업성이나 에폭시 수지 경화물의 물성을 저하시킨다고 하는 결점이 있어 모두 실용성이 부족한 것이었다.
- [0010] 또한, 특허문헌 3에 나타나는 기술에서는, 이미다졸과 에폭시의 반응이 일어나기 때문에, 얻어진 에폭시 수지 경화물의 내열성은 낮은 값이었다. 또한, 80℃ 을 초과하는 고온에서의 포트라이프는 충분하지 않았다.
- [0011] 특허문헌 4에 대해서도, 에폭시 수지 조성물의 경화시간의 단축은 충분하지 않고, 속(速) 경화성에 과제가 있었다.
- [0012] 또한, 특허문헌 5에 대해서도, 에폭시 수지의 양이온 중합에 의한 경화 반응이기 때문에, 얻어진 에폭시 수지 경화물의 내열성은 낮은 값이었다.
- [0013] 여기서, 본 발명의 목적은, 내열성이 우수한 에폭시 수지 경화물을 얻을 수 있어 제조 프로세스 온도에서의 양호한 포트라이프와 단시간에 경화하는 우수한 경화성을 겸비한 에폭시 수지 조성물, 이것을 사용한 프리프레그 및 섬유 강화 복합 재료를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 발명자들은, 이러한 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 거듭하여, 에폭시 수지와 아민 경화제를 포함하는 에폭시 수지 조성물에, 하기 구성요소[C]의 화합물을 경화 촉진제로서 함유함으로써 단시간에 경화하는 우수한 경화성과 프리프레그 제조 프로세스 온도에서의 양호한 포트라이프를 양립할 수 있는 것을 찾아냈다. 또한, 구성요소[C]의 화합물을 이용함으로써, 아민 경화제 중의 아미노기의 에폭시기에의 구핵반응이 촉진되기 때문에, 및 구성요소[C]의 화합물이 강직한 화학구조를 가지기 때문에, 에폭시 수지 조성물을 경화한 에폭시 수지 경화물이 높은 내열성을 가지는 것을 찾아냈다. 이러한 식견에 기초하여 완성된 발명은 다음의 구성을 가지는 것이다. 즉, 적어도 다음의 구성요소[A] ~ [C]를 포함하고, 구성요소[B]의 아미노기와 구성요소[A]의 에폭시기의 관능기의 당량비가 0.7 ~ 1.5이고, 구성요소[A] 100질량부에 대해서, 구성요소[C]의 배합량이 1 ~ 10질량부인 에폭시 수지 조성물이다.

- [0015] [A] 에폭시 수지
- [0016] [B] 아민 경화제
- [0017] [C] 다음의 (c1) ~ (c3) 중 어느 하나 이상으로 구성되는 페놀 화합물
- [0018] (c1) 1분자 내에 카르보닐기를 1개 이상 가지는 페놀 화합물
- [0019] (c2) 1분자 내에 설포닐기를 2개 이상 가지는 페놀 화합물
- [0020] (c3) 1분자 내에 설포닐기를 1개 및 방향환을 3개 이상 가지는 페놀 화합물.
- [0021] 본 발명의 프리프레그는, 상기의 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유에 함침시켜서 이루어진다.
- [0022] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제1형태는, 상기의 프리프레그를 경화시켜서 이루어다.
- [0023] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제2형태는, 상기의 에폭시 수지 조성물을 경화시켜서 이루어지는 에폭시 수지 경화물, 및 강화 섬유를 포함해서 이루어진다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 내열성이 우수한 에폭시 수지 경화물을 얻을 수 있어 제조 프로세스 온도에서의 양호한 포트라이프와 단시간에 경화하는 우수한 경화성을 겸비한 에폭시 수지 조성물, 이것을 사용한 프리프레그 및 섬유 강화 복합 재료를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 다음의 구성을 가지는 것이다.

- [0026] 적어도 구성요소[A] ~ [C]를 포함하고, 구성요소[B]의 아미노기와 구성요소[A]의 에폭시기의 관능기의 당량비가 0.7 ~ 1.5이고, 구성요소[A] 100질량부에 대해서, 구성요소[C]의 배합량이 1 ~ 10질량부인 에폭시 수지 조성물.
- [0027] [A] 에폭시 수지
- [0028] [B] 아민 경화제
- [0029] [C] 다음의 (c1) ~ (c3) 중 어느 하나 이상으로 구성되는 페놀 화합물
- [0030] (c1) 1분자 내에 카르보닐기를 1개 이상 가지는 페놀 화합물
- [0031] (c2) 1분자 내에 설포닐기를 2개 이상 가지는 페놀 화합물
- [0032] (c3) 1분자 내에 설포닐기를 1개 및 방향환을 3개 이상 가지는 페놀 화합물.
- [0033] 본 발명에서 이용되는 구성요소[A]는 1분자 중에 2개 이상의 글리시딜기를 가지는 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 1분자 중에 글리시딜기가 2개 미만의 에폭시 수지인 경우, 후술하는 경화제와 혼합한 혼합물을 가열 경화하여 얻어지는 경화물의 유리전이온도가 낮아지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0034] 본 발명에서 이용되는 에폭시 수지로서는, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀 A 디글리시딜에테르 등의 브롬화 에폭시 수지, 비페닐 골격을 가지는 에폭시 수지, 나프탈렌 골격을 가지는 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 골격을 가지는 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지, N,N,O-트리글리시딜-m-아미노페놀, N,N,O-트리글리시딜-p-아미노페놀, N,N,O-트리글리시딜-4-아미노-3-메틸페놀, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-메틸렌디아닐린, N,N,N',N'-테트라글리시딜-2,2'-디에틸-4,4'-메틸렌디아닐린, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실릴렌 디아민, N,N-디글리시딜아닐린, N,N-디글리시딜-o-톨루이딘 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지, 레졸신 디글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트 등을 들 수 있다.
- [0035] 그 중에서도, 구성요소[A]는 전체 에폭시 수지 100질량부에 대해서 글리시딜아민형 에폭시 수지를 40 ~ 100질량부 포함하는 것이 바람직하다. 글리시딜아민형 에폭시 수지를 이러한 비율로 포함함으로써, 보다 높은 유리전이온도를 가지는 에폭시 수지 경화물(이하, 단지 수지 경화물이라고 하는 경우가 있다), 즉, 내열성이 우수한 에폭시 수지 경화물이 얻어지기 쉬워진다.
- [0036] 이러한 에폭시 수지는 단독으로 이용해도 좋고, 복수종을 조합하여 이용해도 좋다. 임의의 온도에서 유동성을 나타내는 에폭시 수지와, 임의의 온도에서 유동성을 나타내지 않는 에폭시 수지를 조합하여 이용하는 것은, 얻어진 프리프레그를 열 경화시킬 때에 매트릭스 수지의 유동성 제어에 유효하다. 예를 들면, 열 경화시에, 매트릭스 수지가 겔화될 때까지 나타나는 유동성이 크면, 강화 섬유 배향에 혼란을 일으키거나 매트릭스 수지가 계 외로 흐르기 시작하여 섬유 질량 함유율이 소정의 범위에서 벗어나는 경우가 있다. 그 결과, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 역학 물성이 저하될 가능성이 있다. 또한, 임의의 온도에서 다양한 점탄성 거동을 나타내는 에폭시 수지를 복수종 조합하는 것은 얻어지는 프리프레그의 텍성(tackiness properties)이나 드레이프성(drapability)을 적절한 것으로 하기 위해서도 유효하다.
- [0037] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에는, 내열성이나 기계 물성에 대해서 현저한 저하를 미치지 않는 범위이면, 구성요소[A] 이외의 에폭시 수지, 예를 들면 1분자 중에 1개만의 에폭시기를 가지는 모노에폭시 수지나, 지환식 에폭시 수지 등을 적절히 함유시킬 수 있다.
- [0038] 본 발명에 포함되는 구성요소[B]의 아민 경화제로서는, 예를 들면, 디시안디아미드, 히드라지드 화합물, 아민 화합물 등을 들 수 있다.
- [0039] 그 중에서도, 구성요소[B]의 경화제로서 방향족 아민 화합물을 이용함으로써 내열성이 양호한 에폭시 수지 경화물이 얻어지기 쉬워진다. 방향족 아민 화합물로서는, 예를 들면, 3,3'-디이소프로필-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디-t-부틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3',5,5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디이소프로필-4,4'-디아미노디페닐케톤, 3,3'-디-t-부틸-4,4'-디아미노디페닐케톤, 3,3',5,5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디페닐케톤, 4,4'-디아미노디페닐케톤, 3,3'-디아미노디페닐케톤, 3,3'-디이소프로필-4,4'-디아미노디페닐설포, 3,3'-디-t-부틸-4,4'-디아미노디페닐설포, 3,3',5,5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디페닐설포, 4,4'-디아미노디페닐설포, 3,3'-디아미노디페닐설포, m-페닐렌디아민, m-크실릴렌디아민, 디에틸톨루엔디아민 등을 들 수 있다.

- [0040] 그 중에서도, 항공, 우주기 용도 등의 경우, 내열성, 탄성률이 우수하고, 또한 선팅창 계수 및 흡수에 의한 내열성의 저하가 작은 경화물이 얻어지기 쉬워지기 때문에, 구성요소[B]는 디아미노디페닐설폰 또는 디아미노디페닐 케톤을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 방향족 아민 화합물은 단독으로 이용해도 좋고, 적절히 2 종류 이상 혼합하여 이용해도 좋다. 또한, 그 외 성분과의 혼합시에는 분체, 액체 어느 형태이어도 좋고, 분체와 액체의 방향족 아민 화합물을 혼합하여 이용해도 좋다.
- [0041] 본 발명에서의 구성요소[C]는, 상술의 (c1) ~ (c3) 중 어느 하나 이상으로 구성되는 페놀 화합물이다. 구성요소[C]는 구성요소[A]의 에폭시 수지와 구성요소[B]의 아민 경화제와의 반응의 촉진제로서 이용된다. 구성요소[C]의 화합물은 산성을 가지기 때문에, 구성요소[A] 중의 에폭시기의 개환을 촉진하고, 구성요소[B] 중의 아미노기의 구성요소[A] 중의 에폭시기에의 구핵반응이 촉진되기 때문에, 경화 반응이 완료될 때까지 필요한 시간을 단축할 수 있게 되는 것으로 추측된다. 또한, 구성요소[C]의 페놀 화합물은 강산성은 아니기 때문에, 반응 촉진 효과가 적절히 억제되어 프리프레그 제조 프로세스 온도에서의 양호한 포트라이프가 얻어지는 것으로 추측된다. 산성이 강한 페놀 화합물을 경화 촉진제로서 이용한 경우는, 경화시간의 단축은 가능하게 되지만, 프리프레그 제조 프로세스 온도에서의 양호한 포트라이프가 얻어지지 않는다. 또한 구성요소[C]의 페놀 화합물은 강직한 화학구조를 가지기 때문에, 높은 내열성을 가지는 에폭시 수지 경화물이 얻어진다.
- [0042] 구성요소[C]의 페놀 화합물에서, (c1)에 해당하는 것으로는, 4,4'-디히드록시벤조페논, 2,4'-디히드록시벤조페논, 3,3'-디히드록시벤조페논, 3,4'-디히드록시벤조페논, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸벤조페논, 2,4'-디히드록시-3,3'-디메틸벤조페논, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라에틸벤조페논, 2,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라에틸벤조페논, 4-히드록시벤조페논, 3-히드록시벤조페논, 2-히드록시벤조페논, 4-히드록시-3-메틸벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0043] 구성요소[C]의 페놀 화합물에서 (c2)에 해당하는 것으로는, 2,4-비스(페닐설폰닐)페놀, 2,5-비스(페닐설폰닐)페놀, 3,5-비스(페닐설폰닐)페놀, 2-메틸-4,6-비스(페닐설폰닐)페놀 등을 들 수 있다.
- [0044] 구성요소[C]의 페놀 화합물에서 (c3)에 해당하는 것으로는, 3,3'-디페닐-4,4'-디히드록시디페닐설폰, 4,4'-디페닐-3,3'-디히드록시디페닐설폰, 3,3'-디페닐-4-히드록시디페닐설폰, 4,4'-디페닐-3-히드록시디페닐설폰 등을 들 수 있다.
- [0045] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에서 구성요소[C]는 다음의 (c4)로 구성되는 페놀 화합물인 것이 바람직하다. 이러한 경우, 보다 양호한 포트라이프가 얻어지기 쉬워진다.
- [0046] (c4) 1분자 내에 카르보닐기를 1개 및 페놀성 히드록실기를 1개 가지는 페놀 화합물
- [0047] (c4)에 해당하는 페놀 화합물은 (c1)에 해당하는 페놀 화합물의 일부이다. 즉, (c4)에 해당하는 페놀 화합물은 (c1)에도 해당한다. (c4)에 해당하는 페놀 화합물로서는, 4-히드록시벤조페논, 3-히드록시벤조페논, 2-히드록시벤조페논, 4-히드록시-3-메틸벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0048] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 다음의 (1)과 (2)를 동시에 만족하는 것이다.
- [0049] (1) 구성요소[B]의 아미노기와 구성요소[A]의 에폭시기의 관능기의 당량비가 0.7 ~ 1.5이다.
- [0050] (2) 구성요소[C]의 함유량이, 구성요소[A] 100질량부에 대해서, 1 ~ 10질량부이다.
- [0051] 구성요소[B]의 아미노기와 구성요소[A]의 에폭시기의 관능기의 당량비를, 0.7이상 1.5 이하로 함으로써, 우수한 경화성과 내열성이 얻어진다. 또한, 구성요소[A] 100질량부에 대한 구성요소[C]의 함유량을 1질량부 이상으로 함으로써 에폭시 수지 조성물의 경화 반응을 촉진하는 효과가 얻어지고, 10질량부 이하로 함으로써 에폭시 수지 조성물의 포트라이프의 악화를 억제할 수 있다. 여기서, 구성요소[B]의 아미노기와 구성요소[A]의 에폭시기의 관능기의 당량비는 이하와 같이 계산한다.
- [0052] $\text{당량비} = (\text{구성요소[B]의 질량부 수} / \text{구성요소[B]의 활성수소 당량}) / (\text{구성요소[A]의 질량부 수} / \text{구성요소[A]의 에폭시 당량})$.
- [0053] 구성요소[A] 또는 구성요소[B]를 2성분 이상 포함하는 경우는, 각 성분의 관능기의 몰 수의 합계로 계산한다. 예를 들면, 2성분을 포함하는 경우는, 이하와 같이 계산한다.
- [0054] $\text{당량비} = (\text{구성요소[B] 성분 1의 질량부 수} / \text{구성요소[B] 성분 1의 활성수소 당량} + \text{구성요소[B] 성분 2의 질량부 수} / \text{구성요소[B] 성분 2의 활성수소 당량}) / (\text{구성요소[A] 성분 1의 질량부 수} / \text{구성요소[A] 성분 1의 에폭시 당량} + \text{구성요소[A] 성분 2의 질량부 수} / \text{구성요소[A] 성분 2의 에폭시 당량})$.

성요소[A] 성분 2의 질량부 수/구성요소[A] 성분 2의 에폭시 당량).

- [0055] 또한 상술한 바와 같이, 구성요소[C]는 (c1)에 해당하는 페놀 화합물의 일부인 (c4)로 구성되는 페놀 화합물인 것이 바람직하지만, 이 경우에도, 구성요소[C]로서 이용되는 (c4)가 포함되는 경우에는, 그 이외의 (c1)(다만, (c4)에 해당하는 것을 제외한다), (c2), (c3)의 합계의 배합량이 구성요소[A] 100질량부에 대해서 1 ~ 10질량부 일 필요가 있다.
- [0056] 본 발명에서의 구성요소[C] 외에, 에폭시 수지 조성물의 내열성과 열안정성을 손상시키지 않는 범위에서 다른 경화 촉진제와 병용해도 좋다. 다른 경화 촉진제로서는, 예를 들면, 양이온 중합개시제, 제3아민, 이미다졸화합물, 요소 화합물, 히드라지드 화합물 등을 들 수 있다.
- [0057] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에서는, 열가소성 수지를 함유시키는 것도 바람직한 형태 중의 하나이다. 열가소성 수지는, 얻어지는 프리프레그의택성의 제어, 프리프레그를 가열 경화할 때의 매트릭스 수지의 유동성의 제어 및 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 내열성이나 탄성률을 손상시키지 않고 인성을 부여하기 위해서 함유시킬 수 있다. 이러한 열가소성 수지로서는, 폴리아릴에테르 골격으로 구성되는 열가소성 수지가 바람직하고, 예를 들면, 폴리설펜, 폴리페닐설펜, 폴리에테르설펜, 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌에테르, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르에테르설펜 등을 들 수 있다. 이러한 폴리아릴에테르 골격으로 구성되는 열가소성 수지는 단독으로 이용해도 좋고, 적절히 병용하여 이용해도 좋다. 그 중에서도, 폴리에테르설펜 및 폴리에테르이미드는 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 내열성이나 역학 물성을 저하하지 않고 인성을 부여할 수 있기 때문에, 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0058] 이러한 폴리아릴에테르 골격으로 구성되는 열가소성 수지의 말단 관능기로서는, 제1급 아민, 제2급 아민, 수산기, 카르복실기, 티올기, 산 무수물이나 할로젠기(염소, 브롬) 등의 것을 사용할 수 있다. 이 중, 에폭시 수지와 반응성이 적은 할로젠기의 경우, 포트라이프가 우수한 프리프레그를 얻을 수 있다. 한편, 할로젠기 이외의 관능기의 경우, 에폭시 수지와 높은 반응성을 가지는 것으로 인해 에폭시 수지와 상기 열가소성 수지의 접착이 우수한 에폭시 수지 조성물을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0059] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 80℃에서 2시간 유지한 경우의 점도가 80℃에서 초기 점도의 4.0배 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.0배 이하이다. 하한에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 1.0배 정도이다. 여기서, 80℃에서 2시간 유지한 경우의 증점 배율은, 80℃에서 1분간 유지한 경우의 점도(80℃에서 초기 점도) η_{1}^* , 80℃에서 2시간 유지한 경우의 점도 η_{120}^* 를 측정하여 증점 배율을 $\eta_{120}^* \div \eta_{1}^*$ 로 구한다. 여기서 점도란 동적점탄성 측정장치(ARES rheometer : TA Instruments 사 제)를 이용하고, 직경 40 mm의 패러렐 플레이트를 이용하여 주파수 0.5 Hz, Gap 1mm로 측정을 행한 복소 점성율 η^* 를 가리킨다.
- [0060] 80℃에서 유지한 경우의 증점 배율은 에폭시 수지 조성물의 혼련공정이나 프리프레그의 제조 공정에서의 에폭시 수지 조성물의 포트라이프의 지표로 할 수 있다. 즉, 80℃에서 유지한 경우의 증점 배율이 작을수록, 포트라이프가 양호하게 된다. 에폭시 수지 조성물을 80℃에서 2시간 유지한 경우의 증점 배율이 4.0배 이하이면, 에폭시 수지 조성물의 열안정성이 높고, 프리프레그 제조 공정에서 강화 섬유에의 수지의 함침성이 저하되기 어려우며, 성형물에 보이드가 생기기 어렵다.
- [0061] 항공 우주 용도나 차량 등의 구조재료에 적용하는 경우, 에폭시 수지 경화물이 높은 내열성을 가질 필요가 있다. 내열성은 동적점탄성 측정에 의해 유리전이온도를 측정함으로써 평가할 수 있다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 180℃에서 2시간 경화하여 얻어진 경화물의 유리전이온도가 190℃ 이상인 것이 바람직하다. 경화물의 유리전이온도의 상한에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 높으면 높을수록 바람직하지만, 통상, 300℃ 정도이다. 에폭시 수지 조성물의 유리전이온도가 높을수록, 보다 높은 내열성이 요구되는 부재에의 적용이 가능해지기 때문에 바람직하다.
- [0062] 본 발명에서는 열가소성 수지를 주성분으로 하는 입자(이하, 열가소성 수지 입자라고 하는 경우가 있다)를 함유시키는 것도 적합하다. 열가소성 수지 입자를 함유시킴으로써, 섬유 강화 복합 재료로 한 경우에, 섬유 강화 복합 재료의 강화 섬유로 이루어지는 층과 층의 사이에 형성되는 수지층(이후, 「층간 수지층」이라고 나타내기도 한다)의 인성이 향상되기 때문에, 내충격성이 향상된다.
- [0063] 열가소성 수지 입자의 열가소성 수지로서는, 에폭시 수지 조성물에 혼합되어 이용할 수 있는 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 폴리아미드가 가장 바람직하고, 폴리아미드 중에서도, 폴리아미드 12, 폴리아미드 6, 폴리아미드 11, 폴리아미드 6/12 공중합체나 일본 특허공개 2009-221460호 공보의 실시예 1 ~ 7에 기재된

에폭시 화합물로 세미 IPN(고분자 상호 침입 망목 구조)화된 폴리아미드(세미 IPN 폴리아미드)는 특히 양호한 에폭시 수지와와의 접착 강도를 제공한다.

- [0064] 열가소성 수지 입자의 형상으로서는, 구형상 입자이어도, 비구형상 입자이어도, 또한 다공질입자이어도 좋다. 수지의 유동 특성을 저하시키지 않기 때문에 점탄성이 우수하고, 또한 응력집중의 기점 없이 높은 내충격성을 제공하는 점에서, 구형상 입자가 바람직하다.
- [0065] 폴리아미드 입자의 시판품으로서, SP-500, SP-10, TR-1, TR-2, 842P-48, 842P-80(이상, Toray Industries Inc.제), "Orgasol (등록상표)" 1002D, 2001UD, 2001EXD, 2002D, 3202D, 3501D, 3502D, (이상, Arkema S.A. (주) 제) 등을 사용할 수 있다. 이러한 폴리아미드 입자는 단독으로 사용해도 복수를 병용해도 좋다.
- [0066] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서, 커플링제나, 열경화성 수지 입자, 혹은 실리카겔, 카본블랙, 클레이, 카본 나노 튜브, 그래펜, 카본입자, 금속분체라는 무기 필러 등을 함유시킬 수 있다.
- [0067] 본 발명의 프리프레그는 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유에 함침시켜서 이루어진다. 즉, 본 발명의 프리프레그는, 상술한 에폭시 수지 조성물을 매트릭스 수지로 하고, 이 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유와 복합시킨 것이다. 강화 섬유로서 탄소섬유, 흑연 섬유, 아라미드 섬유, 유리 섬유 등을 바람직하게 들 수 있다. 그 중에서도 탄소섬유가 특히 바람직하다.
- [0068] 탄소섬유의 시판품으로서, "TORAYCA(등록상표)" T800G-24K, "TORAYCA(등록상표)" T800S-24K, "TORAYCA(등록상표)" T700G-24K, "TORAYCA(등록상표)" T300-3K, 및 "TORAYCA(등록상표)" T700S-12K(이상, Toray Industries Inc. 제) 등을 들 수 있다.
- [0069] 탄소섬유의 형태나 배열에 대해서는, 한 방향으로 정렬된 장섬유나 직물 등으로부터 적절히 선택할 수 있다. 경량으로 내구성이 보다 높은 수준에 있는 탄소섬유 강화 복합 재료를 얻기 위해서는, 탄소섬유가, 한 방향으로 정렬된 긴 섬유(섬유다발)나 직물 등 연속 섬유의 형태인 것이 바람직하다.
- [0070] 본 발명의 프리프레그는 다양한 공지의 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 매트릭스 수지를 아세톤, 메틸에틸케톤 및 메탄올 등에서 선택되는 유기 용매에 용해시켜 저점도화하고, 강화 섬유에 함침시키는 웨트법, 혹은 매트릭스 수지를 유기 용매를 이용하지 않고 가열에 의해 저점도화하고, 강화 섬유에 함침시키는 핫멜트법 등의 방법에 따라 프리프레그를 제조할 수 있다.
- [0071] 웨트법에서는, 매트릭스 수지를 포함하는 액체에 강화 섬유를 침지한 후에 끌어올리고, 오븐 등을 이용하여 유기 용매를 증발시켜 프리프레그를 얻을 수 있다.
- [0072] 또한, 핫멜트법에서는, 가열에 의해 저점도화한 매트릭스 수지를 직접, 강화 섬유에 함침시키는 방법, 혹은 일단 매트릭스 수지를 이형지 등의 상에 코팅한 수지 필름 부착의 이형지 시트(이후, 「수지 필름」이라고 나타내기도 한다)를 우선 제작하고, 그 다음에 강화 섬유의 양측 혹은 일측으로부터 수지 필름을 강화 섬유 측에 적층하고, 가열 가압함으로써 강화 섬유에 매트릭스 수지를 함침시키는 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 프리프레그의 제조 방법에서는, 프리프레그 중에 잔류하는 유기 용매가 실질적으로 전무하기 때문에, 유기 용매를 이용하지 않고 매트릭스 수지를 강화 섬유에 함침시키는 핫멜트 법이 바람직하다.
- [0074] 본 발명의 프리프레그는, 단위면적당 강화 섬유량이 30 ~ 2000 g/m²인 것이 바람직하다. 이러한 강화 섬유량이 30 g/m² 이상이면, 섬유 강화 복합 재료 성형 시에 소정의 두께를 얻기 위한 적층 매수를 줄일 수 있어 작업이 간편하게 되기 쉽다. 한편, 강화 섬유량이 2000 g/m² 이하이면, 프리프레그의 드레이프성이 향상되기 쉬워진다.
- [0075] 본 발명의 프리프레그의 섬유 질량 함유율은, 바람직하게는 30 ~ 90질량%이고, 보다 바람직하게는 35 ~ 85질량%이고, 더욱 바람직하게는 40 ~ 80질량%이다. 섬유 질량 함유율이 30질량% 이상이면, 수지의 양이 지나치게 많아 지지 않고, 비강도와 비탄성률이 우수한 섬유 강화 복합 재료의 이점이 얻어지기 쉬워지고, 또한, 섬유 강화 복합 재료의 성형시, 경화시의 발열량이 지나치게 높아 지기 어렵다. 또한, 섬유 질량 함유율이 90질량% 이하이면, 수지의 함침 불량이 생기기 어렵고, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 보이드가 적게 되기 쉽다.
- [0076] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제1형태는, 본 발명의 프리프레그를 경화시켜서 이루어진다. 이 형태의 섬유 강화 복합 재료는, 상술한 본 발명의 프리프레그를 소정의 형태로 적층하고, 가압·가열하여 수지를 경화시키는 방법을 일례로서 제조할 수 있다. 여기서 열 및 압력을 부여하는 방법에는, 예를 들면, 프레스 성형법, 오토클

레이브 성형법, 배깅 성형법(bag molding method), 랩핑 테이프 법, 내압 성형법 등이 채용된다.

- [0077] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제2형태는, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 경화시켜서 이루어지는 에폭시 수지 경화물, 및 강화 섬유를 포함해서 이루어진다. 이 형태의 섬유 강화 복합 재료는 프리프레그를 이용하지 않고, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 직접 강화 섬유에 함침시킨 후에 가열 경화하는 방법, 예를 들면, 핸드·레이업법(hand lay-up method), 필라멘트·와인딩법(filament winding method), 펄트루전법(pultrusion method), 레진·인젝션·몰딩법(resin injection molding method), 레진·트랜스퍼·몰딩법(resin transfer molding method) 등의 성형법에 따라 제작할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료는, 경화 촉진제를 함유하지 않는 종래의 섬유 강화 복합 재료와 비교해 단시간에 성형이 가능해지기 때문에, 항공기 구조 부재, 풍차의 날개, 자동차 외판 및 IC 트레이나 노트북 컴퓨터의 케이스 등의 컴퓨터 용도 등의 적용 제품의 성형시간 및 성형 코스트를 크게 저감시킬 수 있다.
- [0079] 실시예
- [0080] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 범위는 이러한 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한 조성비의 단위 「부」는, 특히 주석이 없는 한 질량부를 의미한다. 또한, 각종 특성의 측정은, 특히 주석이 없는 한 온도 23℃, 상대습도 50%의 환경 하에서 행했다.
- [0081] <실시예 및 비교예에서 이용된 재료>
- [0082] (1) 구성요소[A] : 에폭시 수지
- [0083] 비스페놀 A형 에폭시 수지("jER(등록상표)" 825, Mitsubishi Chemical Corporation 제) 에폭시 당량 : 175(g/eq.)
- [0084] · 비스페놀 F형 에폭시 수지("EPICLON(등록상표)" 830, DIC(주) 제) 에폭시 당량 : 172(g/eq.)
- [0085] · 테트라글리시딜 디아미노디페닐메탄("ARALDITE(등록상표)" MY721, Huntsman Advanced Materials Corporation 제) 에폭시 당량 : 113(g/eq.)
- [0086] · 트리글리시딜-m-아미노페놀("ARALDITE(등록상표)" MY0600, Huntsman Advanced Materials Corporation 제) 에폭시 당량 : 106(g/eq.)
- [0087] · 트리글리시딜-p-아미노페놀("ARALDITE(등록상표)" MY0500, Huntsman Advanced Materials Corporation 제) 에폭시 당량 : 106(g/eq.)
- [0088] · 트리페닐메탄트리글리시딜에테르(TACTIX742, Huntsman Advanced Materials Corporation 제)
- [0089] (2) 구성요소[B] : 아민 경화제
- [0090] · 4,4'-디아미노디페닐설포(Seikacure S, WAKAYAMA SEIKA KOGYO Co., LTD. 제) 활성수소 당량 : 62(g/eq.)
- [0091] · 3,3'-디아미노디페닐설포(3,3'-DAS, MITSUI FINE CHEMICALS, Inc. 제) 활성수소 당량 : 62(g/eq.).
- [0092] (3) 구성요소[C] : (c1) ~ (c4)에 해당하는 페놀 화합물
- [0093] · 4,4'-디히드록시벤조페논(c1에 해당)
- [0094] · 4-히드록시벤조페논(c4에 해당)
- [0095] · 2,4-비스(페닐설포닐) 페놀(c2에 해당)
- [0096] · 3,3'-디페닐-4,4'-디히드록시 디페닐설포(c3에 해당).
- [0097] (4) 화합물 X : 구성요소[C] 에 포함되지 않는 페놀 화합물
- [0098] · 4,4'-디히드록시디페닐설포.
- [0099] (5) 열가소성 수지
- [0100] · 폴리에테르설포("SUMIKAEXCEL(등록상표)" PES5003P, Sumitomo Chemical Company, Limited 제).
- [0101] <에폭시 수지 조성물의 제작 방법 및 평가방법>
- [0102] 이하의 방법에서 각 실시예 및 비교예의 에폭시 수지 조성물을 제작, 측정했다.

- [0103] (1) 에폭시 수지 조성물의 제작
- [0104] 혼련 장치 중에, 표 1 ~ 6에 기재된 구성요소[A]에 해당하는 에폭시 수지 및 필요에 따라서 열가소성 수지를 투입하고, 가열혼련을 행하여 열가소성 수지를 용해시켰다. 그 다음에, 혼련을 계속한 채로 100℃ 이하의 온도까지 강온시켜, 표 1 ~ 6에 기재된 구성요소[B]와 구성요소[C] (다만, 비교예에서는, 구성요소[C]를 첨가하지 않는 경우나, 구성요소[C] 대신에 화합물 X를 첨가하는 경우도 있다.)을 첨가하고 교반하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다.
- [0105] (2) 에폭시 수지 조성물을 80℃에서 1분 유지한 경우의 점도 및 2시간 유지한 경우의 점도의 측정 방법
- [0106] 에폭시 수지 조성물의 점도는, 동적점탄성 측정장치 ARES rheometer(TA Instruments 사 제)를 이용했다. 상하부 측정 치구에 직경 40 mm의 평판의 패러렐 플레이트를 이용하여 패러렐 플레이트를 70℃로 가온한 후, 상부와 하부의 치구간 거리가 1 mm가 되도록 상기 에폭시 수지 조성물을 세트하고, 비틀림 모드(측정 주파수: 0.5 Hz)로 측정했다. 「70℃에서 80℃까지 2℃/분의 속도로 승온하여 80℃에 도달한 후, 1분간 유지한 경우의 점도」를 η^*_{1} , 「70℃에서 80℃까지 2℃/분의 속도로 승온해, 80℃에 도달한 후, 2시간 유지한 경우의 점도」를 η^*_{120} 으로 정해 증점 배율(포트라이프)을 $\eta^*_{120} \div \eta^*_{1}$ 로 구했다. 여기서 점도란 동적점탄성 측정에서의 복소 점성율 η^* 를 가리킨다. 포트라이프의 평가에 관한 것으로, 표 1 ~ 6에서, 증점 배율이 3.0배 이하를 A, 3.0배 초과 4.0배 이하를 B, 4.0배 초과 5.0배 이하를 C, 5.0배 초과를 D로 표기했다.
- [0107] (3) 에폭시 수지 경화물의 유리전이온도의 측정 방법
- [0108] 에폭시 수지 조성물을, 종 15 cm, 폭 13 cm, 두께 2 mm의 몰드에 주입한 후, 열풍건조기 중에서 30℃에서 속도 1.5℃/분으로 승온하고, 180℃에서 2시간 가열 경화한 후, 30℃까지 속도 2.5℃/분으로 강온해 두께 2 mm의 수지 경화판을 제작했다. 제작한 수지 경화판으로부터 폭 12.7 mm, 길이 55 mm의 시험편을 잘라, SACMA SRM18R-94에 따르고, DMA법에 따라 유리전이온도를 구했다. 저장 탄성률(G') 곡선에서, 유리 상태에서의 접선과 전이 상태에서의 접선의 교점 온도 값을 유리전이온도로 했다. 여기에서는, 승온 속도 5℃/분, 주파수 1 Hz로 측정했다. 내열성의 평가에 관한 것으로, 표 1 ~ 6에서, 유리전이온도가 190℃ 이상을 A, 180℃ 이상 190℃ 미만을 B, 170℃ 이상 180℃ 미만을 C, 170℃ 미만을 D로 표기했다.
- [0109] (4) 에폭시 수지 조성물의 겔 타임의 측정 방법
- [0110] 회전 토크의 경시 변화로부터 에폭시 수지 조성물의 경화 반응성을 평가했다. 여기에서는, Rubber Process Analyzer RPA2000(ALPHA TECHNOLOGIES 사 제)를 이용하여 직경 4 cm, 깊이 3 mm의 원형 구멍에 에폭시 수지 조성물을 4.5 g 흘려 넣고, 40℃부터 180℃까지 1.7℃/분의 속도로 승온하고, 180℃에서 2시간 가열했다. 겔 타임은, 40℃에서 가열 개시시점부터 토크가 1 dNm를 넘을 때까지의 시간으로 했다. 속 경화성의 평가에 관한 것으로, 표 1 ~ 6에서, 겔 타임이 80분 이하를 A, 80분 초과 90분 이하를 B, 90분 초과 95분 이하를 C, 95분 초과를 D로 표기했다.
- [0111] <실시에 1 ~ 4 및 비교예 1>
- [0112] 구성요소[C]로서 표 1에 기재된 (c1) ~ (c4)의 페놀 화합물을 이용한 결과, 표 5에 기재된 비교예 1(구성요소[C] 비함유)과 비교해서 증점 배율의 대폭적인 증가를 억제하면서, 겔 타임이 크게 단축되어 우수한 속 경화성을 나타냈다. 유리전이온도에 관해서는, 실시예 1 ~ 4 모두 비교예 1에 비해 대폭적인 저하 없이 190℃ 이상의 높은 값을 나타냈다.
- [0113] <실시에 5 ~ 18 및 비교예 2 ~ 6>
- [0114] 표 1, 2, 5에 나타낸 바와 같이, 다양한 에폭시 수지 조성물을 이용했다. 실시예 5 ~ 9 및 실시예 15 ~ 18에서는, 구성요소[C]로서 (c1)에 해당하는 4,4'-디히드록시벤조페논을 함유함으로써, 비교예 2 ~ 6(구성요소[C] 비함유)에 비해, 증점 배율의 대폭적인 증가를 억제하면서 겔 타임이 크게 단축되었다. 또한, 실시예 10 ~ 14에서는, 구성요소[C]로서 (c4)에 해당하는 4-히드록시벤조페논을 함유함으로써, (c1)를 이용한 실시예 5 ~ 9에 비해, 증점 배율이 작아져 바람직한 경향을 나타냈다. 실시예 5 ~ 9에 비해, 겔 타임의 약간의 증가 및 내열성의 약간의 저하를 보이지만, 실용상 문제가 없는 우수한 값을 나타냈다.
- [0115] 실시예 5 ~ 9 및 실시예 10 ~ 14에서, 1분자 중에 글리시딜기를 3개 이상 포함하는 에폭시 수지인 테트라글리시딜 디아미노디페닐메탄의 함유량이 증가함으로써 속 경화성, 포트라이프에의 악영향 없이 유리전이온도의 향상

을 보이고 있어 바람직한 경향을 나타냈다.

- [0116] <실시예 19 ~ 22 및 비교예 7, 8>
- [0117] 표 2, 3, 5에 나타난 바와 같이, 실시예 19 ~ 22에서는, 비교예 7, 8(구성요소[C] 비함유)에 비해, 증점 배율의 대폭적인 증가를 억제하면서, 겔 타임의 단축이 보였다. 또한 유리전이온도의 대폭적인 저하도 억제되어 있어 바람직한 특성이었다. 실시예 1, 2, 9, 14부터 실시예 19 ~ 22까지 구성요소[B]의 아민 경화제를 변경한 결과, 포트라이프 및 내열성이 약간 저하하는 경향을 보이지만, 실용상 문제가 없는 우수한 값을 나타냈다.
- [0118] <실시예 23 ~ 26>
- [0119] 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 23 ~ 26에서는, 실시예 1, 2에서의 구성요소[B]의 아민 경화제를 변경한 결과, 증점 배율의 대폭적인 증가를 억제하면서 겔 타임이 단축하고 있어 우수한 특성을 나타냈다.
- [0120] <실시예 27 ~ 34>
- [0121] 표 3, 4에 나타난 바와 같이, 실시예 27 ~ 34에서 구성요소[C]의 함유량을 변경한 결과, 함유량의 증가에 따라 겔 타임의 단축과 함께 증점 배율이 상승하는 경향을 보이지만, 실용상 문제가 없는 우수한 특성을 나타냈다.
- [0122] <실시예 35 ~ 38>
- [0123] 표 4에 나타난 바와 같이, 구성요소[B]의 아민 경화제의 함유량을 변경한 결과, 함유량의 증가에 따라 겔 타임이 단축되는 경향을 나타냈다.
- [0124] <비교예 9, 10>
- [0125] 표 5에 나타난 바와 같이, 경화 촉진제로서 구성요소[C]에 포함되지 않는 화합물 X를 이용한 결과, 증점 배율이 높아 바람직하지 않은 특성이었다.
- [0126] <비교예 11 ~ 18>
- [0127] 표 6의 비교예 11, 13, 15, 17에 나타난 바와 같이, 구성요소[A] 100질량부에 대해, 구성요소[C]의 함유량이 1 질량부 미만인 결과, 겔 타임의 단축 효과가 충분하지 않고, 바람직하지 않은 결과이었다. 비교예 12, 14, 16, 18에 나타난 바와 같이, 구성요소[A] 100질량부에 대해, 구성요소[C]의 함유량이 10질량부보다 큰 경우, 증점 배율의 상승이 현저해 바람직하지 않은 특성이었다.
- [0128] <실시예 39, 40 및 비교예 19>
- [0129] 구성요소[C]로서 표 4에 기재된 (c1)과 (c4)의 페놀 화합물을 이용한 결과, 실시예 39와 40에서는, 표 6에 기재된 비교예 19(구성요소[C] 비함유)와 비교해서 증점 배율의 대폭적인 증가를 억제하면서 겔 타임이 크게 단축되어 우수한 속 경화성을 나타냈다. 유리전이온도에 관해서는, 실시예 39, 40 모두 비교예 19에 비해 대폭적인 저하 없이 190℃ 이상의 높은 값을 나타냈다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
구성요소 [A] 에폭시 수지										
비스페놀A형 에폭시 ("JER®825")	40	40	40	40	100	80	60	20		100
비스페놀F형 에폭시 ("EPICLON®830")										
테트라클리스틸리덴디아노디메닐메탄 ("Araldite®MY721")	60	60	60	60		20	40	80	100	
트리클리스틸 - m-아미노페놀 ("Araldite®MY0600")										
트리클리스틸 - p-아미노페놀 ("Araldite®MY0500")										
트리페닐올메탄트리클리스틸에테르 (TACTIX742)										
구성요소 [B] 이민 강화제										
4, 4'-디아미노디메닐렌 (SeikacureS)	47	47	47	47	35	39	43	51	55	35
3, 3'-디아미노디메닐렌 (3, 3'-DAS)										
4, 4'-디아미노디메닐렌										
구성요소 [C] (c1)~(c4)에 해당하는 페놀 화합물										
4, 4'-디히드록시벤조페논 (c1에 해당)	3				3	3	3	3	3	3
4-히드록시벤조페논 (c4에 해당)		3								
2, 4-비스(페닐설폰닐)페놀 (c2에 해당)			3							
3, 3'-디페닐 - 4, 4'-디히드록시디메닐렌 (c3에 해당)				3						
염기수정 수지										
올리메트릭염분 ("SUMIKACXCEL®PES03P")	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
구성요소 [B]의 아미노기의 구성요소 [A]의 에폭시기의 관능기의 당량비	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
중량비율 (-)	2.8	2.3	2.6	3.0	3.5	3.3	3.0	2.6	2.5	2.9
수지조성물 특성										
포트라이프	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A
겔 타임 (min)	75	80	78	73	70	72	74	77	80	75
속경화성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
수지경화물 특성										
유리전이온도 (°C)	199	195	198	203	180	187	192	210	222	180
내열성	A	A	A	A	B	B	A	A	A	B

[0130]

표 2

	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20
구성요소 [A] 예폭시 수지	80	60	20	40	40	40			40	40
비스페놀계 예폭시 ("JER" 825)										
비스페놀계 예폭시 ("EPICLON" 830)										
테트라클로리스틸리아미노디페닐메탄 ("Araldite" MY 721)	20	40	80	100			60	60	60	100
트리클로리스틸-m-아미노페놀 ("Araldite" MY 0600)					60					
트리클로리스틸-p-아미노페놀 ("Araldite" MY 0500)						60				
트리페닐올메탄트리클로리스틸에테르 (TACTIX 742)							40			
구성요소 [B] 아민 경화제										
4, 4'-디아미노디페닐메탄 (Seikacure S)	39	43	51	55	49	48	47			
3, 3'-디아미노디페닐메탄 (3, 3'-DAS)									47	55
4, 4'-디아미노디페닐메탄										
구성요소 [C] (c1)~(c4)에 해당하는 페놀 화합물										
4, 4'-디하이드록시벤조페논 (c1에 해당)					3	3	3	3	3	3
4-히드록시벤조페논 (c4에 해당)	3	3	3	3						
2, 4-비스(페닐설폰닐)페놀 (c2에 해당)										
3, 3'-디페닐-4, 4'-디하이드록시디페닐메탄 (c3에 해당)										
열가소성 수지										
폴리에틸렌 (SUMIKACEL® PE 5003 P)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
구성요소 [B]의 아미노기와 구성요소 [A]의 예폭시기의 반응기의 당량비	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
중량배율 (-)	2.8	2.4	2.1	1.9	3.0	3.0	2.9	2.9	3.2	3.0
수지조성물 특성										
포트라이프	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
속경화성	77	79	82	85	73	74	75	75	70	74
속경화성	B	A	B	B	A	A	A	A	A	A
유리전이온도 (°C)	185	190	207	219	191	195	224	190	190	215
수지경화율 측정										
내열성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0131]

표 3

		실시예 2 1	실시예 2 2	실시예 2 3	실시예 2 4	실시예 2 5	실시예 2 6	실시예 2 7	실시예 2 8	실시예 2 9	실시예 3 0
에폭시 수지 조성물	구성요소 [A] 에폭시 수지	40		40	40	40	40	40	40	40	40
	비스페놀 A형 에폭시 ("JER®825")										
	비스페놀 A형 에폭시 ("EPICLON®830")										
	테트라클라시틸디아미노디페닐메탄 ("Araldite® MY 721")	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60
	트리클라시틸-m-아미노페놀 ("Araldite® MY 0600")										
	트리클라시틸-p-아미노페놀 ("Araldite® MY 0500")										
	트리페닐올메탄트리클라시틸에테르 (TACTIX 742)										
	구성요소 [B] 아민 경화제										
	4, 4'-디아미노디페닐설폰 (Seikacure S)			41	20	41	20	47	47	47	47
	3, 3'-디아미노디페닐설폰 (3, 3'-DAS)	47	55								
4, 4'-디아미노디페닐케톤			5	25	5	25					
구성요소 [C] (c1)~(c4)에 해당하는 페놀 화합물											
4, 4'-디하이드록시벤조페논 (c1에 해당)			3	3				1	10		
4-하이드록시벤조페논 (c4에 해당)	3	3			3	3				1	
2, 4-비스(페닐설폰닐)페놀 (c2에 해당)											
3, 3'-디페닐-4, 4'-디하이드록시디페닐설폰 (c3에 해당)											
에피소성 수지											
폴리에틸렌 (SUMIKACEL® P S 5 0 0 3 P)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
구성요소 [B]의 아미노기의 구성요소 [A]의 에폭시기의 관능기의 당량비	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
중량배율 (-)	2.7	2.5	2.9	3.8	2.4	3.2	2.2	4.6	1.8	3.8	
수지조성물 특성											
포트라이프	A	A	A	B	A	B	A	C	A	A	B
겔 타임 (min)	75	79	70	60	73	64	85	65	89	71	
속경화성	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A
유리전이온도 (°C)	189	212	200	203	196	200	201	197	199	190	
수지경화율 특성											
내열성	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

표 4

	실시예 3 1	실시예 3 2	실시예 3 3	실시예 3 4	실시예 3 5	실시예 3 6	실시예 3 7	실시예 3 8	실시예 3 9	실시예 4 0
구성요소 [A] 에폭시 수지	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
비스페놀 A형 에폭시 ("JER®" 825)										
비스페놀 F형 에폭시 ("EPICLON®" 830)										
테트라클리스틸다이아미노디페닐메탄 ("Araldite®" MY 721)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
트리클리스틸-m-아미노페놀 ("Araldite®" MY 0600)										
트리클리스틸-p-아미노페놀 ("Araldite®" MY 0500)										
트리메틸올메탄트리클리스틸에테르 (TACTIX 742)										
구성요소 [B] 아민 경화제	47	47	47	47	33	57	33	57	47	47
4, 4'-디아미노디페닐설폰 (Seikacure S)										
3, 3'-디아미노디페닐설폰 (3, 3'-DAS)										
4, 4'-디아미노디페닐케톤										
구성요소 [C] (c1)~(c4)에 해당하는 페놀 화합물					3	3	3	3	3	3
4, 4'-디아민로시벤조페논 (c1에 해당)										
4-히드록시벤조페논 (c4에 해당)										
2, 4-비스(페닐설폰닐)페놀 (c2에 해당)	1	10								
3, 3'-디페닐-4, 4'-디아민로시디페닐설폰 (c3에 해당)			1	10						
열가소성 수지										
폴리에테르설폰 ("SUMIKACEL®" PES 503 P)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
구성요소 [B]의 아미노기와 구성요소 [A]의 에폭시기의 반응기의 단량비	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7	1.2	0.7	1.2	1.0	1.0
중산배율 (-)	2.0	4.0	2.4	4.9	2.5	3.5	2.0	3.0	2.8	2.3
수지조성물 특성										
포트라이프	A	B	A	C	A	B	A	A	A	A
겔 타임 (min)	87	69	83	62	80	70	83	74	75	80
수경화성	B	A	B	A	A	A	B	A	A	A
유리전이온도 (°C)	200	191	201	200	180	191	180	190	199	195
수지경화물 특성										
내열성	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A

[0133]

표 5

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10
구성요소 [A] - 에폭시 수지										
비스페놀A형 에폭시 ("JER"® 825)	40	100	60		40	40	40		40	40
비스페놀F형 에폭시 ("EPICLON"® 830)										
테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 ("Araldite"® MY 721)	60		40	100		60	60	100	60	60
트리글리시딜-m-아미노페놀 ("Araldite"® MY 0600)					60					
트리글리시딜-p-아미노페놀 ("Araldite"® MY 0500)						60				
트리페닐올메탄트리글리시딜에테르 (TACTIX 742)										
구성요소 [B] - 아민 경화제										
4, 4'-디아미노디페닐설폰 (Seikacure S)	47	35	43	55	49	49	47	55	47	47
3, 3'-디아미노디페닐설폰 (3, 3'-DAS)										
환원물 X - 구성요소 [C] 에 포함되지 않는 페놀환원물										
4, 4'-디하이드록시디페닐설폰									1	3
염기-촉진 수지										
폴리메테르질론 ("SUMIKAXCEL"® PES 03P)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
구성요소 [B]의 아미노기와 구성요소 [A]의 에폭시기의 반응기의 당량비	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
중산배율 (-)	1.2	1.4	1.3	1.1	1.4	1.4	1.2	1.1	4.1	5.1
수지 조성물 특성	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D
포트라이프										
겔 타임 (min)	105	98	103	113	100	102	105	113	85	70
속경화성	D	D	D	D	D	D	D	D	D	B
유리전이온도 (°C)	201	178	193	222	191	195	201	222	201	200
수지 경화물 특성	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A
내열성										

[0134]

표 6

		비교예 1 1	비교예 1 2	비교예 1 3	비교예 1 4	비교예 1 5	비교예 1 6	비교예 1 7	비교예 1 8	비교예 1 9	
예폭시 수지 조성물	구성요소 [A] 예폭시 수지	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
	비스페놀수정 예폭시 ("JER®825)										
	비스페놀수정 예폭시 ("EPICLON®830)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
	테트라클리스틸다이아미노디페닐메탄 ("Araldite® MY 7 2 1)										
	트리클리스틸-m-아미노페놀 ("Araldite® MY 0 6 0 0)										
	트리클리스틸-p-아미노페놀 ("Araldite® MY 0 5 0 0)										
	트리페닐올메탄트리클리스틸에테르 (TACTIX 7 4 2)										
	구성요소 [B] 아민 경화제										
	4, 4'-디아미노디페닐설폰 (Seikacure S)	47	47	47	47	47	47	47	47	47	
	3, 3'-디아미노디페닐설폰 (3, 3'-DAS)										
	구성요소 [C] (c1)~(c4)에 해당하는 페놀 화합물										
	4, 4'-디히드록시벤조페논 (c1에 해당)	0.5	15								
4-히드록시벤조페논 (c4에 해당)			0.5	15							
2, 4-비스(페닐설폰)페놀 (c2에 해당)					0.5	15					
3, 3'-디페닐-4, 4'-디히드록시디페닐설폰 (c3에 해당)							0.5	15			
열가소성 수지											
폴리에테르설폰 ("SUMIKAXCEL® P E S 0 0 3 P)	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
구성요소 [B]의 아미노기와 구성요소 [A]의 예폭시기의 반응기의 당량비	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
중질배율 (-)	1.8	5.8	1.5	5.1	1.5	5.6	1.9	6.1	1.2		
수지조성물 특성											
포트라이프	A	D	A	D	A	D	A	D	A		
겔 타임 (min)	97	60	102	65	100	65	96	59	105		
속경화성	D	A	D	A	D	A	D	A	D		
유리전이온도 (°C)	201	195	200	186	201	188	201	199	201		
수지경화물 특성											
내열성	A	A	A	B	A	B	A	A	A		

[0135]