(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0048230
(43) 공개일자 2025년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/24 (2006.01) *A01K 87/00* (2006.01)
A63B 53/10 (2015.01) *C08G 59/18* (2006.01)
C08G 59/22 (2006.01) *C08G 59/24* (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08L 63/04 (2006.01) *C08L 71/10* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/24 (2023.05)
A01K 87/00 (2022.02)
(21) 출원번호 10-2025-7000779
(22) 출원일자(국제) 2023년06월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/023765
(87) 국제공개번호 WO 2024/029233
국제공개일자 2024년02월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-123191 2022년08월02일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
오무라, 야스유키
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠츠이 1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고죠 내
히라노, 마사노리
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠츠이 1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고죠 내
사노, 겐타로
일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠츠이 1515반치 도레이 카부시키가이샤 에히메 고죠 내
(74) 대리인
장수길, 홍미란, 박보현

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **프리프레그, 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 복합 재료제 관상체, 골프 클럽 샤프트 및 낚싯대**

(57) 요 약

본 발명은 탄성률과 내열성이 우수하고, 또한 내후성이나 투명성과 같은 외관도 우수한 수지 조성물을 포함하는 프리프레그, 그리고 해당 프리프레그를 사용한, 기계 특성이나 내열성, 외관성이 우수한 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 복합 재료제 관상체, 골프 클럽 샤프트, 낚싯대를 제공하는 것을 과제로 하고, 그 해결 수단으로서, 강화 섬유와 수지 조성물을 포함하는 프리프레그이며, 해당 수지 조성물은, 다음 성분 [A] 내지 성분 [D]을 포함하고, 하기 조건 (1) 내지 조건 (5)를 만족시키는, 프리프레그를 제공하려고 하는 것이다.

성분 [A]: 노볼락형 에폭시 수지 성분

성분 [B]: 옥사졸리돈형 에폭시 수지 성분

성분 [C]: 소르비톨형 에폭시 수지 및 글리세롤형 에폭시 수지의 어느 것 또는 양쪽 성분

성분 [D]: 디시안디아미드

조건 (1): 성분 [A]의 함유량이, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 20 내지 50질량부이다.

조건 (2): 성분 [B]의 함유량이, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 10 내지 40질량부이다.

조건 (3): 성분 [C]의 함유량이, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 10 내지 40질량부이다.

조건 (4): 전체 에폭시 수지 100질량부 중, 성분 [B]와 성분 [C]를 합계로 40질량부 이상 포함한다.

조건 (5): 성분 [E]: 글리시딜아민형 에폭시 수지를 포함하지 않거나, 포함했다고 해도 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 10질량부 이하이다.

(52) CPC특허분류
A63B 53/10 (2021.08)
C08G 59/18 (2013.01)
C08G 59/226 (2013.01)
C08G 59/245 (2013.01)
C08G 59/4021 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
C08L 63/04 (2013.01)
C08L 71/10 (2020.05)
C08J 2363/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

강화 섬유와 수지 조성물을 포함하는 프리프레그이며, 해당 수지 조성물은, 다음의 성분 [A] 내지 성분 [D]를 포함하고, 또한, 하기 조건 (1) 내지 조건 (5)를 만족시키는, 프리프레그.

성분 [A]: 노볼락형 에폭시 수지

성분 [B]: 옥사졸리돈형 에폭시 수지

성분 [C]: 소르비톨형 에폭시 수지 및 글리세롤형 에폭시 수지의 어느 것 또는 양쪽

성분 [D]: 디시안디아미드

조건 (1): 성분 [A]의 함유량이, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 20 내지 50질량부이다.

조건 (2): 성분 [B]의 함유량이, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 10 내지 40질량부이다.

조건 (3): 성분 [C]의 함유량이, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 10 내지 40질량부이다.

조건 (4): 전체 에폭시 수지 100질량부 중, 성분 [B]와 성분 [C]를 합계로 40질량부 이상 포함한다.

조건 (5): 성분 [E]: 글리시딜아민형 에폭시 수지를 포함하지 않거나, 포함했다고 해도 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 10질량부 이하이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 성분 [E]를 포함하지 않거나, 포함했다고 해도 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 1질량부 이하인, 프리프레그.

청구항 3

제1항에 있어서, 추가로, 성분 [F]: 비점이 130℃ 이상, 또한, 분자량 m이 50 이상 250 이하의 화합물이며, 분자 내에 에폭시기를 갖지 않고, 또한 에폭시 수지의 경화능을 갖지 않는 화합물을 포함하는, 프리프레그.

청구항 4

제1항에 있어서, 열가소성 수지로서, 성분 [G]: 페녹시 수지를 포함하는, 프리프레그.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그를 경화시켜 이루어지는, 섬유 강화 복합 재료.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그를 성형하여 이루어지는, 섬유 강화 복합 재료제 관상체.

청구항 7

제6항에 기재된 섬유 강화 복합 재료제 관상체를 사용하여 이루어지는, 골프 클럽 샤프트.

청구항 8

제6항에 기재된 섬유 강화 복합 재료제 관상체를 사용하여 이루어지는, 낚싯대.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 항공 우주 용도, 일반 산업 용도 및 스포츠 용도 등의 섬유 강화 복합 재료에 적합하게 사용되는 프리프레그, 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 복합 재료제 관상체에 관한 것이고, 또한, 해당 섬유 강화 복합 재

료제 관상체를 사용하여 이루어지는 골프 클럽 샤프트나 낚싯대에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 섬유나 아라미드 섬유 등을 강화 섬유로서 사용한 섬유 강화 복합 재료는, 그 높은 비강도, 비탄성률을 이용하여, 항공기나 자동차 등의 구조 재료나, 테니스 라켓, 골프 클럽 샤프트, 낚싯대, 자전거, 하우징 등의 스포츠, 일반 산업 용도 등에 널리 이용되고 있다. 이 섬유 강화 복합 재료에 사용되는 수지 조성물로서는, 내열성이나 생산성의 관점에서 주로 열경화성 수지가 사용되고, 그 중에서 강화 섬유와의 접착성 등의 역학 특성의 관점에서 에폭시 수지가 바람직하게 사용된다.

[0003] 근년, 더한층의 경량화가 요구되는 골프 클럽 샤프트, 낚싯대, 자전거 등의 용도에 섬유 강화 복합 재료를 적용하기 위해서는 각종 물성의 향상이 요구되도록 되어 왔다. 예를 들어, 골프 클럽 샤프트나 낚싯대 등의 관상체에 있어서 우수한 굽힘 강도를 발현시키기 위해서는, 사용하는 섬유 강화 복합 재료에 높은 섬유 방향 강도 및 비섬유 방향 강도가 필요해지지만, 그것들은 매트릭스 수지로서 사용하는 에폭시 수지 자체의 강도나 탄성률이 크게 영향을 미친다. 또한, 섬유 강화 복합 재료를 최종 제품으로 가공할 때에, 가공 열에 견딜 수 있는 것만큼의 높은 내열성도 요구되고 있다. 또한, 섬유 강화 복합 재료 표면을 클리어 도장함으로써 강화 섬유의 크로스 무늬 등을 의장으로서 사용하는 경우도 증가하고 있다. 그 때문에, 매트릭스 수지로서 사용되는 에폭시 수지에는, 경화물이 우수한 기계 특성이나 내열성을 나타내는 것에 추가하여, 경화물의 내후성이나 투명성과 같은 외관에 대해서도 중요시되도록 되어 왔다.

[0004] 특허문헌 1에서는, 기계 특성과 내열성을 양립시킬 수 있는 점에서, 옥사졸리돈형 에폭시 수지와 노볼락형 에폭시 수지를 배합한 조성이 검토되고 있다. 또한, 특허문헌 2에서는, 평행 광선 투과율이 30% 이상의 에폭시 수지 조성물을 사용함으로써, 흡습에 의한 백탁이 없고, 섬유 강화 복합 재료의 외관이 우수한 프리프레그를 검토하고 있다. 또한, 특허문헌 3에서는, 경화제로서 사용하는 디시안디아미드가 녹아 남아서 결함이 되는 것을 저감하기 위하여 소르비톨형 에폭시 수지 등의 용해 촉진제를 배합하고, 수지 조성물의 파괴 변형이나 투명도가 우수한 토우프레그를 검토하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2020/080474호

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2003-261744호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2020-158594호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 특허문헌 1의 기술을 사용한 경우, 탄성률과 내열성은 양립시킬 수 있지만, 내후성이나 투명성과 같은 외관에 대하여 전혀 고려되어 있지 않고, 우수한 외관이 안정적으로 얻어지지 않았다. 또한, 특허문헌 2의 기술을 사용한 경우, 우수한 투명성을 갖는 수지 경화물이나 흡습에 의한 백탁이 없는 성형품이 얻어지지만, 수지 경화물의 탄성률이 낮고, 섬유 강화 복합 재료에 있어서 반드시 우수한 기계 특성이 얻어지는 것은 아니었다. 또한, 특허문헌 2에서는 내후성에 대하여 전혀 고려되고 있지 않고, 내후성의 점에서도 개선의 여지가 있었다. 특허문헌 3에서는, 우수한 투명성을 갖는 수지 경화물이 얻어지지만, 수지 경화물의 탄성률이나 내열성이 낮고, 섬유 강화 복합 재료에 있어서 반드시 우수한 기계 특성이나 내열성이 얻어지는 것은 아니었다. 또한, 특허문헌 3에 대해서도, 내후성에 대하여 전혀 고려되어 있지 않고, 우수한 내후성이 안정적으로 얻어지는 것은 아니었다.

[0007] 그래서 본 발명은 탄성률과 내열성이 우수하고, 또한 내후성이나 투명성과 같은 외관도 우수한 수지 조성물을 포함하는 프리프레그, 그리고 해당 프리프레그를 사용한, 기계 특성이나 내열성, 외관성이 우수한 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 복합 재료제 관상체, 골프 클럽 샤프트, 낚싯대를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 1. 강화 섬유와 수지 조성물을 포함하는 프리프레그이며, 해당 수지 조성물은, 다음의 성분 [A] 내지 성분 [D]를 포함하고, 또한, 하기 조건 (1) 내지 조건 (5)를 만족시키는, 프리프레그.

[0009] 성분 [A]: 노볼락형 에폭시 수지

[0010] 성분 [B]: 옥사졸리돈형 에폭시 수지

[0011] 성분 [C]: 소르비톨형 에폭시 수지 및 글리세롤형 에폭시 수지의 어느 것 또는 양쪽

[0012] 성분 [D]: 디시안디아미드

[0013] 조건 (1): 성분 [A]의 함유량이, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 20 내지 50질량부이다.

[0014] 조건 (2): 성분 [B]의 함유량이, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 10 내지 40질량부이다.

[0015] 조건 (3): 성분 [C]의 함유량이, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 10 내지 40질량부이다.

[0016] 조건 (4): 전체 에폭시 수지 100질량부 중, 성분 [B]와 성분 [C]를 합계로 40질량부 이상 포함한다.

[0017] 조건 (5): 성분 [E]: 글리시딜아민형 에폭시 수지를 포함하지 않거나, 포함했다고 해도 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 10질량부 이하이다.

[0018] 2. 상기 성분 [E]를 포함하지 않거나, 포함했다고 해도 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 1질량부 이하인, 상기 1에 기재된 프리프레그.

[0019] 3. 성분 [F]: 비점이 130℃ 이상, 또한, 분자량 m이 50 이상 250 이하의 화합물이며, 분자 내에 에폭시기를 갖지 않고, 또한 에폭시 수지의 경화능을 갖지 않는 화합물을 포함하는, 상기 1 또는 2에 기재된 프리프레그.

[0020] 4. 열가소성 수지로서, 성분 [G]: 페녹시 수지를 포함하는, 상기 1 내지 3의 어느 것에 기재된 프리프레그.

[0021] 5. 상기 1 내지 4의 어느 것에 기재된 프리프레그를 경화시켜 이루어지는, 섬유 강화 복합 재료.

[0022] 6. 상기 1 내지 4의 어느 것에 기재된 프리프레그를 성형하여 이루어지는, 섬유 강화 복합 재료제 관상체.

[0023] 7. 상기 6에 기재된 섬유 강화 복합 재료제 관상체를 사용하여 이루어지는, 골프 클럽 샤프트.

[0024] 8. 상기 6에 기재된 섬유 강화 복합 재료제 관상체를 사용하여 이루어지는, 낚싯대.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 탄성률과 내열성이 우수하고, 또한 내후성이나 투명성과 같은 외관도 우수한 수지 조성물을 포함하는 프리프레그, 그리고 해당 프리프레그를 사용한, 기계 특성이나 내열성, 외관성이 우수한 섬유 강화 복합 재료, 섬유 강화 복합 재료제 관상체, 골프 클럽 샤프트, 낚싯대를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[0027] 본 발명의 프리프레그는, 수지 조성물과 강화 섬유를 포함한다. 수지 조성물과 강화 섬유를 포함하는 것이 바람직하다. 수지 조성물은, 성분 [A] 내지 성분 [D]를 필수 성분으로서 포함한다.

[0028] 본 발명에 있어서의 성분 [A]는, 노볼락형 에폭시 수지이다. 성분 [A]를 포함함으로써, 내후성을 손상시키는 일 없이 수지 경화물의 탄성률이나 내열성이 향상되고, 우수한 기계 특성이나 내열성, 외관을 갖는 섬유 강화 복합 재료가 얻어진다.

[0029] 수지 조성물에 포함되는 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 성분 [A]를 20 내지 50질량부 포함할 필요가 있다. 하한에 대해서는 25질량부 이상인 것이 바람직하고, 30질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상한에 대해서는 45질량부 이하인 것이 바람직하고, 40질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 성분 [A]를 이 범위에서 포함함으로써, 수지 경화물의 투명성이 우수하고, 기계 특성이나 내열성, 외관의 밸런스가 양호해진다.

[0030] 또한, 수지 경화물의 굽힘 탄성률과 내열성의 밸런스가 좋은 것으로 하기 위해서, 노볼락형 에폭시 수지는, 그 연화점이, 하한에 대해서는 50℃ 이상인 것이 바람직하고, 60℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 연화점은,

상한에 대해서는, 120℃ 이하인 것이 바람직하고, 110℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0031] 성분 [A]로서는, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0032] 페놀 노볼락형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "jER(등록 상표)" 152, 154(이상, 미쓰비시 케미컬(주)제), EPPN-201(닛폰 가야쿠(주)제), "EPICLON(등록 상표)" N-740, N-770(연화점: 70℃), N-775(연화점: 75℃, 이상, DIC(주)제) 등을 들 수 있다.

[0033] 크레졸 노볼락형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "EPICLON(등록 상표)" N-660(연화점: 66℃), N-665(연화점: 70℃), N-670(연화점: 73℃), N-673(연화점: 78℃), N-680(연화점: 87℃), N-690(연화점: 93℃), N-695(연화점: 95℃, 이상, DIC(주)제) 등을 들 수 있다.

[0034] 본 발명에 있어서의 성분 [B]는, 옥사졸리돈형 에폭시 수지이다. 성분 [B]를 포함함으로써, 내후성을 손상시키는 일 없이 수지 경화물의 내열성의 향상이 가능하다. 또한, 성분 [B]를 포함함으로써, 성분 [D]인 디시안디아미드의 용해를 촉진하고, 수지 경화물의 투명성을 향상시킬 수 있다. 즉, 성분 [B]를 포함함으로써, 우수한 내열성이나 외관을 갖는 섬유 강화 복합 재료가 얻어진다.

[0035] 수지 조성물에 포함되는 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 성분 [B]를 10 내지 40질량부 포함할 필요가 있다. 하한에 대해서는 15질량부 이상인 것이 바람직하고, 20질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상한에 대해서는 35질량부 이하인 것이 바람직하고, 30질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 성분 [B]의 함유량이, 상기 하한값 이상이라면 수지 경화물의 내열성이나 투명성이 우수하고, 상기 상한값 이하라면 수지 경화물의 굽힘 탄성률이 손상되는 일이 없다. 즉, 성분 [B]를 이 범위에서 포함함으로써, 수지 경화물의 투명성이나 내열성, 굽힘 탄성률의 밸런스가 양호해진다.

[0036] 성분 [B]의 시판품으로서는, AER4152, AER4151(이상, 아사히 가세이 이머티리얼즈(주)제), "D.E.R.(등록 상표)" 852, 858(이상, 다우・케미컬(주)제), TSR-400(DIC(주)제), ACR1348(ADEKA(주)제) 등을 사용할 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서의 성분 [C]는, 소르비톨형 에폭시 수지 및 글리세롤형 에폭시 수지의 어느 것 또는 양쪽이다. 또한, 소르비톨형 에폭시 수지와 글리세롤형 에폭시 수지의 양쪽을 포함하는 경우에는 합쳐서 성분 [C]로 한다. 이들은, 단독으로 사용해도 되고, 양자를 조합하여 사용해도 된다. 성분 [C]를 포함함으로써, 내후성을 손상시키는 일 없이 수지 경화물의 굽힘 탄성률의 향상이 가능하다. 또한, 성분 [C]는 분자 구조 중에 수산기를 갖는 점에서 극성이 높고, 성분 [D]인 디시안디아미드의 용해를 촉진하고, 수지 경화물의 투명성을 향상시킬 수 있다. 즉, 성분 [C]를 포함함으로써, 우수한 굽힘 탄성률이나 외관을 갖는 섬유 강화 복합 재료가 얻어진다.

[0038] 수지 조성물에 포함되는 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 성분 [C]를 10 내지 40질량부 포함할 필요가 있다. 하한에 대해서는 15질량부 이상인 것이 바람직하고, 20질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상한에 대해서는 35질량부 이하인 것이 바람직하고, 30질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 성분 [C]의 함유량이, 상기 하한값 이상이라면 수지 경화물의 굽힘 탄성률이나 투명성이 우수하고, 상기 상한값 이하라면 수지 경화물의 내열성이 손상되는 일이 없다. 즉, 성분 [C]를 이 범위에서 포함함으로써, 수지 경화물의 투명성이나 내열성, 굽힘 탄성률의 밸런스가 양호해진다.

[0039] 성분 [C]의 글리세롤형 에폭시 수지로서는, 모노글리세롤형 에폭시 수지, 디글리세롤형 에폭시 수지, 폴리글리세롤형 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0040] 소르비톨형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "데나콜(등록 상표)" EX-612, EX-614, EX-614B, EX-622(이상, 나가세 켐텍스(주)제) 등을 들 수 있다.

[0041] 글리세롤형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "데나콜(등록 상표)" EX-313, EX-314(이상, 나가세 켐텍스(주)제) 등을 들 수 있다. 디글리세롤형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "데나콜(등록 상표)" EX-421(나가세 켐텍스(주)제) 등을 들 수 있고, 폴리글리세롤형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "데나콜(등록 상표)" EX-512, EX-521(이상, 나가세 켐텍스(주)제) 등을 들 수 있다.

[0042] 본 발명에 있어서의 조건 (4)로서, 성분 [B]와 성분 [C]의 함유량이 합계로, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 40질량부 이상인 것이 필요하다. 하한에 대해서는 45질량부 이상인 것이 바람직하고, 50질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상한에 대해서는, 조건 (2)와 조건 (3)에 있어서의 각각의 성분의 상한의 합계인 80질량부 이하가 되지만, 70질량부 이하인 것이 바람직하고, 60질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 전체 에폭시 수지 100질량부에 대한 성분 [B]와 성분 [C]의 합계의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 수지 경화물의 투

명성이 현저히 향상되고, 우수한 외관을 갖는(백탁이 개선된) 섬유 강화 복합 재료가 얻어진다.

[0043] 본 발명에 있어서의 조건 (5)로서, 성분 [E]인 글리시딜아민형 에폭시 수지를 포함하지 않거나, 포함했다고 해도 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 10질량부 이하인 것이 필요하다. 또한, 성분 [E]를 포함했다고 해도 5질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 1질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 성분 [E]의 배합량을 10질량부 이하로 함으로써, 수지 경화물의 내후성의 향상이 방해되는 일 없이, 우수한 내후성을 갖는 섬유 강화 복합 재료가 얻어진다.

[0044] 성분 [E]의 글리시딜아민형 에폭시 수지로서는, 방향환을 갖는 글리시딜아민형 에폭시 수지, 지방족의 글리시딜아민형 에폭시 수지가 있고, 디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지, 디아미노디페닐술폰형 에폭시 수지, 아미노페놀형 에폭시 수지, 메타크실렌디아민형 에폭시 수지, 1,3-비스아미노메틸시클로헥산형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0045] 디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지의 시판품으로서는, ELM434(스미토모 가가꾸(주)제), "아랄다이트(등록 상표)" MY720, MY721, MY9512, MY9663(이상, 헌츠맨·어드밴스트·머티리얼즈(주)제), "에포토토(등록 상표)" YH-434(닛테츠 케미컬&머티리얼(주)제), "jER(등록 상표)" 604(미쓰비시 케미컬(주)제) 등을 들 수 있다.

[0046] 디아미노디페닐술폰형 에폭시 수지의 시판품으로서는, TG3DAS(미쓰이 가가쿠 파인(주)제) 등을 들 수 있다.

[0047] 아미노페놀형 에폭시 수지의 시판품으로서는, ELM120, ELM100(이상, 스미토모 가가꾸(주)제), "jER(등록 상표)" 630(미쓰비시 케미컬(주)제), "아랄다이트(등록 상표)" MY0500, MY0510, MY0600, MY0610(이상, 헌츠맨·어드밴스트·머티리얼즈(주)제) 등을 들 수 있다.

[0048] 메타크실렌디아민형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "TETRAD(등록 상표)" -X(미쯔비시 가스 가가꾸(주)제)를 들 수 있다.

[0049] 1,3-비스아미노메틸시클로헥산형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "TETRAD(등록 상표)"-C(미쯔비시 가스 가가꾸(주)제)를 들 수 있다.

[0050] 본 발명에 사용하는 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 이외의 에폭시 수지도 적절히 배합할 수 있다. 구체적으로는, 비스페놀형, 이소시아누르산형, 디시클로펜타디엔형, 히단토인형, 트리메틸올프로판형, 펜타에리트리톨형, 트리스히드록시페닐메탄형 및 테트라페닐올에탄형의 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0051] 그 중에서도, 비스페놀 A형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "jER(등록 상표)" 825, 828, 834, 1001, 1002, 1003, 1003F, 1004, 1004AF, 1005F, 1006FS, 1007, 1009, 1010(이상, 미쓰비시 케미컬(주)제), "EPICLON(등록 상표)" 850(DIC(주)제), "에포토토(등록 상표)" YD-128(닛테츠 케미컬&머티리얼(주)제) 및 "D.E.R.(등록 상표)"-331, 332(이상, 다우·케미컬(주)제) 등을 들 수 있다.

[0052] 비스페놀 F형 에폭시 수지의 시판품으로서는, "아랄다이트(등록 상표)" GY282(헌츠맨·어드밴스트·머티리얼즈(주)제), "jER(등록 상표)" 806, 807, 4005P, 4007P, 4010P(이상, 미쓰비시 케미컬(주)제), "EPICLON(등록 상표)" 830(DIC(주)제) 및 "에포토토(등록 상표)" YD-170(닛테츠 케미컬&머티리얼(주)제) 등을 들 수 있다.

[0053] 본 발명에 있어서의 성분 [D]는, 디시안디아미드이다. 디시안디아미드는, 에폭시 수지의 경화물에 높은 기계 특성이나 내열성을 부여하는 점에서 우수하고, 여러 가지의 에폭시 수지의 경화제로서 널리 사용되고 있다. 또한, 에폭시 수지 조성물의 내후성이나 보존 안정성이 우수하다는 점에서, 적합하게 사용할 수 있다. 이러한 디시안디아미드의 시판품으로서는, DICY7, DICY15(이상, 미쓰비시 케미컬(주)제) 등을 들 수 있다.

[0054] 또한 본 발명에서는, 수지 경화물의 기계 특성이나 내열성, 투명성의 밸런스가 우수하다는 점에서, 성분 [D]의 함유량이 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 4 내지 12질량부인 것이 바람직하다. 하한에 대해서는 5질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 상한에 대해서는 10질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0055] 본 발명의 프리프레그에 사용하는 수지 조성물은, 수지 조성물의 점도나, 프리프레그의 태크를 컨트롤한다는 관점에서, 성분 [G]인 페녹시 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 페녹시 수지는, 수지 경화물의 내후성을 손상시키는 일 없이, 수지 조성물의 점도나, 프리프레그의 태크를 향상시킬 수 있기 때문에, 취급성이 우수한 프리프레그를 제작함에 있어서 배합되는 것이 바람직하다.

[0056] 페녹시 수지의 시판품으로서는, "페노토토(등록 상표)" YP-50, YP-50S, YP-70(이상, 닛테츠 케미컬&머티리얼(주)제) 등을 들 수 있다.

[0057] 본 발명의 프리프레그에 사용하는 수지 조성물에는, 경화 속도를 컨트롤한다는 관점에서 경화 촉진제를 배합해도 된다. 경화 촉진제로서는, 우레아 화합물, 이미다졸 화합물 등을 들 수 있고, 수지 조성물의 보관 안정성의 관점에서 특히 우레아 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0058] 우레아 화합물로서는, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 3-(4-클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 페닐디메틸우레아, 톨루엔비스디메틸우레아 등을 들 수 있다. 또한, 방향족 우레아 화합물의 시판품으로서는, DCMU99(호도가야 가가꾸 고교(주)제), "Omicure(등록 상표)" 24(피·티·아이·재팬(주)제) 등을 사용할 수 있다.

[0059] 본 발명에 사용하는 수지 조성물은, 수지 경화물의 탄성률이 높아지는 점에서, 성분 [F]인 비점이 130℃ 이상, 또한, 분자량 m이 50 이상 250 이하의 화합물이며, 분자 내에 에폭시기를 갖지 않고, 또한, 에폭시 수지의 경화능을 갖지 않는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 여기서, 에폭시 수지와 부가 반응할 수 있는 아민이나 페놀, 에폭시 수지와 공중합할 수 있는 산 무수물, 에폭시 수지의 자기 중합 반응 개시제가 될 수 있는 이미다졸, 방향족 우레아 화합물, 3급 아민 화합물 등의 화합물은, 에폭시 수지의 경화능을 갖는 화합물이고, 성분 [F]에는 포함되지 않는다. 또한 여기서, 「에폭시 수지의 경화능을 갖지 않는다」란, 에폭시 수지와 화학 반응하지 않고, 또한, 에폭시 수지의 자기 중합에 관여하지 않는 성질을 말한다.

[0060] 성분 [F]는, 에폭시 수지와 디시안디아미드가 반응하여 형성되는 가교 구조에 있어서, 가교 구조에 도입되는 일없이, 그 공극부에 존재하고, 에폭시 수지의 경화 후도 그 상태가 유지된다고 생각되고, 이에 의해, 얻어지는 수지 경화물의 탄성률이 높아진다고 생각된다. 또한, 놀랍게도, 상기 성분 [F]를 배합함으로써, 고탄성률뿐만 아니라, 고신도로 고강도의 수지 경화물이 얻어진다.

[0061] 또한, 성분 [F]의 비점은 130℃ 이상, 보다 바람직하게는 180℃ 이상임으로써, 수지 조성물이 경화될 때의 성분 [F]의 휘발을 억제할 수 있고, 기계 특성이 우수한 수지 경화물이나 섬유 강화 복합 재료가 얻어진다. 또한, 성분 [F]의 비점을 이러한 범위로 함으로써, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 있어서의 보이드의 발생이나 기계 특성의 저하를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 성분 [F]의 비점의 상한은 특별히는 없지만, 본 발명에 통상 사용되는 화합물의 비점은, 400℃ 이하의 것이 많다.

[0062] 성분 [F]는, 전체 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 1 내지 15질량부 포함되는 것이 바람직하고, 2 내지 10질량부 포함되는 것이 바람직하고, 3 내지 6질량부 포함되는 것이 더욱 바람직하다.

[0063] 성분 [F]의 분자량 m은 50 이상 250 이하이고, 보다 바람직하게는 70 이상 120 이하이다. 성분 [F]의 분자량을 이러한 범위로 함으로써, 성분 [F]는 에폭시 수지와 디시안디아미드가 반응하여 형성되는 가교 구조의 공극부에 적절하게 유지되고, 탄성률이나 강도, 신도가 우수한 경화물이 얻어진다.

[0064] 본 발명에 있어서, 성분 [F]는, 분자 내에 아미드기, 케톤기, 수산기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 관능기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 성분 [F]가 분자 내에 상기와 같은 고극성의 관능기를 갖는 경우, 에폭시 수지와 디시안디아미드로 형성되는 가교 구조 중의 수산기와 성분 [F] 사이에 강한 분자 간 상호 작용이 작용하고, 성분 [F]가 가교 구조의 공극부에 적절하게 유지되기 쉬워지기 때문에, 특히 우수한 신도나 강도의 향상 효과가 얻어진다. 또한, 성분 [F]는 상기와 같은 고극성의 관능기를 갖는 경우, 성분 [D]인 디시안디아미드의 용해를 촉진하고, 수지 경화물의 투명성을 향상시킬 수 있다.

[0065] 이러한 성분 [F]로서는, N-메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, 2-피롤리돈, N-메틸프로피온아미드, N-에틸아세트아미드, N-메틸아세트아닐리드, N,N'-디페닐아세트아미드 등의 아미드류 및 에탄디올, 프로판디올, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올 등의 디올류 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 적절히 배합하여 사용해도 된다.

[0066] 본 발명의 프리프레그 및 섬유 강화 복합 재료에 사용하는 강화 섬유로서는, 탄소 섬유, 흑연 섬유, 아라미드 섬유, 유리 섬유 등을 바람직하게 들 수 있지만, 탄소 섬유가 특히 바람직하다. 강화 섬유의 형태나 배열에 대해서는 한정되지 않고, 예를 들어 일방향으로 정렬된 장섬유, 단일의 토우, 직물, 니트 및 끈목 등의 섬유 구조물이 사용된다. 강화 섬유로서, 2종류 이상의 탄소 섬유나, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 보론 섬유, PBO 섬유, 고강력 폴리에틸렌 섬유, 알루미나 섬유 및 탄화규소 섬유 등을 조합하여 사용해도 상관없다.

[0067] 탄소 섬유로서는, 구체적으로는 아크릴계, 피치계 및 레이온계 등의 탄소 섬유를 들 수 있고, 특히 인장 강도가 높은 아크릴계의 탄소 섬유가 바람직하게 사용된다.

[0068] 탄소 섬유의 형태로서는, 유연사, 해연사 및 무연사 등을 사용할 수 있지만, 유연사의 경우에는 탄소 섬유를 구성하는 필라멘트의 배향이 평행이 아니기 때문에, 얻어지는 탄소 섬유 강화 복합 재료의 역학 특성의 저하의 원

인이 되는 점에서, 탄소 섬유 강화 복합 재료의 성형성과 강도 특성의 밸런스가 좋은 해연사 또는 무연사가 바람직하게 사용된다.

[0069] 탄소 섬유는, 인장 탄성률이 200 내지 440GPa의 범위인 것이 바람직하다. 탄소 섬유의 인장 탄성률은, 탄소 섬유를 구성하는 흑연 구조의 결정도에 영향받고, 결정도가 높을수록 탄성률은 향상된다. 이 범위이면 탄소 섬유 강화 복합 재료의 강성, 강도의 모두가 높은 레벨로 밸런스가 잡히기 때문에 바람직하다. 보다 바람직한 탄성률은, 230 내지 400GPa의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 260 내지 370GPa의 범위 내이다. 여기서, 탄소 섬유의 인장 탄성률은, JIS R7601(2006)을 따라 측정된 값이다.

[0070] 본 발명의 프리프레그는, 다양한 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 유기 용매를 사용하지 않고, 수지 조성물을 가열에 의해 저점도화하고, 강화 섬유에 함침시키는 핫 멜트법에 의해, 프리프레그를 제조할 수 있다.

[0071] 핫 멜트법에서는, 가열에 의해 저점도화한 수지 조성물을, 직접, 강화 섬유에 함침시키는 방법, 혹은 일단 수지 조성물을 이형지 등 위에 코팅한 수지 필름이 구비된 이형지 시트를 먼저 제작하고, 이어서 강화 섬유의 양측 또는 편측으로부터 수지 필름을 강화 섬유측에 겹치고, 가열 가압함으로써 강화 섬유에 수지 조성물을 함침시키는 방법 등을 사용할 수 있다.

[0072] 프리프레그 중의 강화 섬유의 함유율은, 바람직하게는 30 내지 90질량% 이고, 보다 바람직하게는 35 내지 85질량%이고, 더욱 바람직하게는 65 내지 85질량%이다. 섬유질량 함유율이 작으면, 수지의 양이 너무 많고, 비강도와 비탄성률이 우수한 섬유 강화 복합 재료의 이점이 얻어지기 어렵다. 또한, 섬유 강화 복합 재료의 성형 시, 경화 시의 발열량이 너무 높아지는 경우가 있다. 한편, 섬유 질량 함유율이 너무 크면, 수지의 함침 불량이 발생하고, 얻어지는 복합 재료는 보이드가 많은 것이 될 우려가 있다. 또한 프리프레그의 점착성을 손상시킬 우려가 있다.

[0073] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료, 또는 섬유 강화 복합 재료제 관상체는, 상술한 본 발명의 프리프레그를 소정의 형태로 적층하고, 가압·가열하여 수지를 경화시키는 방법을 일례로서, 제조할 수 있다. 여기서 열 및 압력을 부여하는 방법에는, 프레스 성형법, 오토클레이브 성형법, 배깅 성형법, 랩핑 테이프법, 내압 성형법 등이 채용된다.

[0074] 섬유 강화 복합 재료제 관상체의 성형 방법에는, 랩핑 테이프법이 특히 바람직하게 사용된다. 랩핑 테이프법은, 맨드릴 등의 코어 금속에 프리프레그를 감고, 원통상 성형체를 얻는 방법이다. 구체적으로는, 맨드릴에 프리프레그를 권착하고, 프리프레그의 고정 및 압력 부여를 위해, 그 외주에 열가소성 수지 필름을 포함하는 랩핑 테이프를 권착하고, 오븐 내에서 수지를 가열 경화시킨 후, 코어 금속을 뽑아서 제거함으로써 원통상 성형체를 얻는 방법이고, 골프 클럽 샤프트, 낚싯대 등의 관상체를 제작할 때에 적합하다.

[0075] 본 발명에 관한 수지 조성물을 사용하면, 그 경화물은 우수한 기계 특성이나 내후성, 투명도를 갖는 점에서, 본 발명의 섬유 강화 복합 재료제 관상체는 우수한 굽힘 강도나 내후성, 외관성을 발현한다.

[0076] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료 또는 섬유 강화 복합 재료제 관상체는, 항공 우주 용도, 일반 산업 용도 및 스포츠 용도에 넓게 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 일반 산업 용도에서는, 자동차, 선박 및 철도 차량 등의 구조체 등에 적합하게 사용된다. 스포츠 용도에서는, 골프 클럽 샤프트, 낚싯대, 테니스나 배드민턴의 라켓 용도에 적합하게 사용된다. 그 중에서도, 본 발명의 섬유 강화 복합 재료제 관상체는, 골프 클럽 샤프트나 낚싯대에 적합하게 사용할 수 있다.

[0077] 이상으로 기재한 수치 범위의 상한 및 하한은, 특별히 언급하지 않는 한, 임의로 조합할 수 있다.

[0078] **실시예**

[0079] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 단, 본 발명의 범위는 이들 실시예에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 또한, 조성비의 단위 「부」는, 특별히 주석이 없는 한 질량부를 의미한다. 또한, 각종 특성(물성)의 측정은, 특별히 주석이 없는 한 온도 23℃, 상대 습도 50%의 환경 하에서 행하였다. 또한, 표에 있어서 각 성분의 양의 단위는 모두 질량부이다.

[0080] <실시예 및 비교예에서 사용한 재료>

[0081] (1) 강화 섬유

[0082] "토레카(등록 상표)" T1100G-24K(섬유수 24000개, 인장 탄성률: 324GPa, 밀도: 1.8g/㎤, 도레이(주)제)

[0083] (2) 에폭시 수지

[0084] · 성분 [A]: 노볼락형 에폭시 수지

[0085] [A]-1 "EPICLON(등록 상표)" N-775(페놀 노볼락형 에폭시 수지, 에폭시 당량: 189, DIC(주)제)

[0086] [A]-2 "EPICLON(등록 상표)" N-695(크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 에폭시 당량: 214, DIC(주)제)

[0087] · 성분 [B]: 옥사졸리돈형 에폭시 수지

[0088] [B]-1 "D.E.R.(등록 상표)" 858(에폭시 당량: 400, 다우 · 케미컬(주)제)

[0089] · 성분 [C]: 소르비톨형 에폭시 수지, 글리세롤형 에폭시 수지

[0090] [C]-1 "데나콜(등록 상표)" EX-614B(소르비톨형 에폭시 수지, 에폭시 당량: 173, 나가세 켐텍스(주)제)

[0091] [C]-2 "데나콜(등록 상표)" EX-512(폴리글리세롤형 에폭시 수지, 에폭시 당량: 168, 나가세 켐텍스(주)제)

[0092] · 성분 [E]: 글리시딜아민형 에폭시 수지

[0093] [E]-1 "아랄다이트(등록 상표)" MY0600(아미노페놀형 에폭시 수지, 에폭시 당량: 118, 헌츠맨 · 어드밴스트 · 머티리얼즈(주)제)

[0094] · 성분 [H]: 그 밖의 에폭시 수지

[0095] [H]-1 "EPICLON(등록 상표)" 830(비스페놀 F형 에폭시 수지, 에폭시 당량: 172, DIC(주)제)

[0096] [H]-2 "데나콜(등록 상표)" EX-411(펜타에리트리톨형 에폭시 수지, 에폭시 당량: 229, 나가세 켐텍스(주)제)

[0097] (3) 성분 [D]: 디시안디아미드

[0098] [D]-1 DICY7(디시안디아미드, 미쓰비시 케미컬(주)제)

[0099] (4) 성분 [F]: 비점이 130℃ 이상, 또한, 분자량 m이 50 이상 250 이하의 화합물이며, 분자 내에 에폭시기를 갖지 않고, 또한 에폭시 수지의 경화능을 갖지 않는 화합물

[0100] [F]-1 2-피롤리돈(비점: 245℃, 분자량 m: 85, 도꾜 가세이 고교(주)제)

[0101] [F]-2 1,2-프로판디올(비점: 188℃, 분자량 m: 76, 도꾜 가세이 고교(주)제)

[0102] (5) 성분 [G]: 페녹시 수지

[0103] [G]-1 "페노토토(등록 상표)" YP-70(닛테츠 케미컬＆머티리얼(주)제)

[0104] (6) 경화 촉진제

[0105] DCMU99(3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아, 호도가야 가가쿠 고교(주)제).

[0106] <수지 조성물의 조제 방법>

[0107] (1) 경화제 마스터의 조제

[0108] 상온에서 액상의 에폭시 수지([C]-1, [C]-2, [H]-1, [H]-2가 이것에 해당한다)를 10질량부(모든 에폭시 수지 100질량부에 대하여 10질량부) 준비하였다. 이것에 성분 [D]인 디시안디아미드를 각각 첨가하고, 실온에서 혼련하였다. 혼합물을 3개 롤 밀로 2회 통과함으로써, 경화제 마스터를 조제하였다.

[0109] (2) 수지 조성물의 조제

[0110] 상기 (1)에서 사용한 액상의 에폭시 수지 10질량부를 제외한, 전체 에폭시 수지 90질량부를 비커에 투입하였다. 혼련하면서, 150℃까지 승온한 후, 성분 [G]: 페녹시 수지를 투입하고, 150℃의 온도에서 1시간 가열 혼련을 행하고, 용해시켰다. 이어서, 혼련을 계속한 채 55 내지 65℃의 온도까지 강온한 후, 상기 (1)에서 조제한 경화제 마스터와, 표에 나타내는 성분과 양의 성분 [F], 경화 촉진제를 투입하고, 동일 온도에서 30분간 혼련함으로써, 수지 조성물을 얻었다. 표 1 내지 5에 각 실시예 및 비교예의 조성을 나타내었다.

[0111] <수지 경화물의 제작 방법>

[0112] 상기 <수지 조성물의 조제 방법>을 따라 조제한 수지 조성물을 진공 중에서 탈포한 후, 2㎜ 두께의 "테플론(등

록 상표)"제 스페이서에 의해 두께 2㎜가 되도록 설정한 몰드 중에서, 30℃로부터 속도 1.7℃/분으로 승온하여, 90℃의 온도에 도달하고 나서 1시간 유지한 후, 속도 2.0℃/분으로 승온하여, 135℃의 온도에 도달하고 나서 2시간 경화시켜, 두께 2㎜의 판상의 수지 경화물을 얻었다.

[0113] 또한, 외관 평가용에는, 1㎜ 두께의 "테플론(등록 상표)"제 스페이서에 의해 두께 1㎜가 되도록 설정한 몰드 중에서, 상기 경화 반응을 행하고, 두께 1㎜의 판상의 수지 경화물을 얻었다.

[0114] <프리프레그의 제작 방법>

[0115] 상기 <수지 조성물의 조제 방법>을 따라 조제한 수지 조성물을, 나이프 코터를 사용하여 이형지 상에 도포하고, 수지 단위 면적당 중량이 31g/㎡의 수지 필름을 2매 제작하였다. 이어서, 섬유 단위 면적당 중량이 125g/㎡의 시트상이 되도록 일 방향으로 배열시킨 강화 섬유(상기의 "토레카(등록 상표)" T1100G-24K)의 양면의 각각에, 상기 수지 필름을 겹쳐, 온도 110℃, 최대 압력 2MPa의 조건에서 가열 가압하여 수지 조성물을 함침시켜, 프리프레그를 얻었다.

[0116] <각종 평가 방법>

[0117] (1) 수지 경화물의 3점 굽힘 측정

[0118] 상기 <수지 경화물의 제작 방법>을 따라 제작한 두께 2㎜의 수지 경화물로부터, 폭 10㎜, 길이 60㎜의 시험편을 잘라내고, 인스트론 만능 시험기(인스트론사제)를 사용하여, 스팬을 32㎜, 크로스헤드 속도를 2.5㎜/분, 샘플수 n=6으로 하고, JIS K7171(1994)을 따라서 3점 굽힘을 실시했을 때의, 탄성률의 평균값을 각각 수지 경화물의 굽힘 탄성률로 하였다.

[0119] (2) 수지 경화물의 유리 전이 온도 측정

[0120] 상기 <수지 경화물의 제작 방법>을 따라 제작한 두께 2㎜의 수지 경화물로부터, 폭 12.7㎜, 길이 55㎜의 시험편을 잘라내었다. 이 시험편에 대해서, 점탄성 측정 장치(ARES, 티·에이·인스트루먼트사제)를 사용하고, 비틀림 진동 주파수 1.0Hz, 승온 속도 5.0℃/분의 조건 하에서, 40 내지 250℃의 온도 범위에서 DMA 측정을 행하고, 유리 전이 온도를 판독하였다. 유리 전이 온도는, 저장 탄성률 G' 곡선에 있어서, 유리 상태에서의 접선과 전이 상태에서의 접선의 교점에 있어서의 온도로 하였다.

[0121] (3) 수지 경화물의 투명도 평가

[0122] 상기 <수지 경화물의 제작 방법>을 따라 제작한 두께 1㎜의 수지 경화물을, 문자가 쓰여진 종이 위에 두고, 란돌트환을 사용하여 측정되는 시력 1.0 정도의 시력을 갖는 측정자가, 수지 경화물의 투명도를 확인하였다. 수지 경화물을 두기 전과 마찬가지로 문자를 명확하게 읽을 수 있는 경우를 A, 어렴풋하게 읽을 수 있는 경우를 B, 문자를 읽을 수 없는 경우를 C로 표기하였다.

[0123] (4) 수지 경화물의 내후성 시험

[0124] 상기 <수지 경화물의 제작 방법>을 따라 제작한 두께 1㎜의 수지 경화물로부터, 폭 37㎜, 길이 68㎜의 시험편을 잘라내었다. 이 시험편을 대상으로 하여, 촉진 내후성 시험기(수퍼 크세논 웨더 미터 SX-75, 스가 시껭끼(주)제)를 사용하여, 강도 180W/㎡, 블랙 패널 온도 63℃, 습도 50% RH의 조건에서, 물 분사 없는 조사 102분간과, 강도 180W/㎡, 조 내 온도 28℃, 습도 99% RH의 조건에서, 물 분사하면서의 조사 18분간을 1사이클로 하고, 이것을 12회(즉 24시간) 반복하는 내후성 시험을 행하였다.

[0125] 내후성의 평가는, 내후성 시험 전후에서의 경화물의 색차(ΔE)를 다광원 분광 측색계 MSC-P(스가 시껭끼(주)제)를 사용하여 측정함으로써 행하였다. D65 광원, 10° 시야, 정반사광을 제외한 d/8의 광학 조건에 의한 반사법에 의해 3자극값(L^*, a^*, b^*)을 구하고, 내후성 시험 전후에서의 3자극값의 차분(ΔL^*, Δa^*, Δb^*)을 사용하여, 하기의 식 (I)에 의해 색차(ΔE)를 산출하였다.

[0126] $$\Delta E=\{(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad \cdots (I).$$

[0127] (5) 섬유 강화 복합 재료의 내후성 시험

[0128] 상기 <프리프레그의 제작 방법>에서 제작한 프리프레그의 섬유 방향을 정렬시켜서 20플라이 적층하고, 오토클레이브에서 0.7MPa의 압력 하, 30℃로부터 속도 1.7℃/분으로 90℃까지 승온하여, 90℃의 온도에서 60분간 유지한 후, 속도 2.0℃/분으로 135℃까지 승온하여, 135℃의 온도에서 120분간 성형하고, 두께 2㎜의 일 방향재의 CFRP

판을 제작하고, 폭 37㎜, 길이 68㎜의 시험편을 잘라내었다. 이 시험편을, 지붕이 없이 태양이 나오고 있는 동안에는 응달이 되지 않는 옥외의 장소에 설치하고, 2개월간 방치함으로써 내후성 시험을 행하였다. 내후성 시험 전후의 시험편을 옆으로 늘어놓고, 10명의 피험자에게 색의 차이를 듣고, 10명 중 8명 이상의 피험자가 「색의 변화가 없다」 또는 「색의 변화를 모른다」라고 대답한 경우를 「○」, 3명 이상의 피험자가 「색의 변화가 있다」라고 대답한 경우를 「×」로 하였다.

[0129] <실시예 1>

[0130] 에폭시 수지 중, 성분 [A]로서 "EPICLON(등록 상표)" N-775를 35질량부, 성분 [B]로서 "D.E.R.(등록 상표)" 858을 25질량부, 성분 [C]로서 "데나콜(등록 상표)" EX-614B를 20질량부, 그 밖의 에폭시 수지(성분 [H])로서 "EPICLON(등록 상표)" 830을 20질량부, 성분 [D]로서 디시안디아미드로서 DICY7을 5.8질량부, 성분 [G]: 페녹시 수지로서 "페노토토(등록 상표)" YP-70을 3질량부, 경화 촉진제로서 DCMU99를 3질량부 사용하여, 상기 <수지 조성물의 조제 방법>을 따라서 수지 조성물을 조제하였다.

[0131] 얻어진 수지 조성물로부터, <경화물의 제작 방법>을 따라, 수지 경화물을 제작하였다. 이 수지 경화물에 대하여 굽힘 탄성률, 유리 전이 온도, 투명도, 내후성(색차 ΔE)을 측정한 바, 굽힘 탄성률은 4.0GPa, 유리 전이 온도는 140℃, 투명도는 A, 색차 ΔE는 6.7이고, 수지 경화물의 물성과 외관성은 양호하였다.

[0132] 또한, 얻어진 수지 조성물로부터 <프리프레그의 제작 방법>을 따라서 프리프레그를 제작하고, <각종 평가 방법>의 「(5) 섬유 강화 복합 재료의 내후성」을 따라 측정한 바, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다.

[0133] <실시예 2 내지 14>

[0134] 조성을 표 1에 도시한 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 각 실시예에 대해서, 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 유리 전이 온도, 투명도, 내후성(색차 ΔE), 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 표 1에 기재된 대로이고, 모두 양호하였다.

[0135] <비교예 1>

[0136] 표 2에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 물성 평가 결과는 표 1에 맞춰서 나타내었다(이후의 비교예에 있어서 마찬가지). 수지 경화물의 투명도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 전체 에폭시 수지 100질량부 중, 성분 [A]의 함유량이 20질량부에 차지 않고, 조건 (1)을 만족시키지 않기 때문에, 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 유리 전이 온도가 실시예 5에 비교하여 낮았다.

[0137] <비교예 2>

[0138] 표 3에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 유리 전이 온도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 전체 에폭시 수지 100질량부 중, 성분 [A]의 함유량이 50질량부를 초과하고, 조건 (1)을 만족시키지 않기 때문에, 수지 경화물의 투명도가 실시예 6에 비교하여 불량하였다.

[0139] <비교예 3>

[0140] 표 4에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 투명도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 전체 에폭시 수지 100질량부 중, 성분 [B]의 함유량이 10질량부에 차지 않고, 조건 (2)를 만족시키지 않기 때문에, 유리 전이 온도가 실시예 8에 비교하여 낮았다.

[0141] <비교예 4>

[0142] 표 2에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 유리 전이 온도, 투명도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 전체 에폭시 수지 100질량부 중, 성분 [B]의 함유량이 40질량부를 초과하고, 조건 (2)를 만족시키지 않기 때문에, 수지 경화물의 굽힘 탄성률이 실시예 5에 비교하여 낮았다.

[0143] <비교예 5>

[0144] 표 2에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 유리 전이 온도, 투명도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 전체 에폭시 수

지 100질량부 중, 성분 [C]의 함유량이 10질량부에 차지 않고, 조건 (3)을 만족시키지 않기 때문에, 굽힘 탄성률이 실시예 5에 비교하여 낮았다.

[0145] <비교예 6>

[0146] 표 4에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 투명도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 전체 에폭시 수지 100질량부 중, 성분 [C]의 함유량이 40질량부를 초과하고, 조건 (3)을 만족시키지 않기 때문에, 수지 경화물의 유리 전이 온도가 실시예 8에 비교하여 낮았다.

[0147] <비교예 7>

[0148] 표 3에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 유리 전이 온도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 전체 에폭시 수지 100질량부 중, 성분 [B]와 성분 [C]의 함유량이 합계로 40질량부에 차지 않고, 조건 (4)를 만족시키지 않기 때문에, 수지 경화물의 투명도가 실시예 6에 비교하여 불량하였다.

[0149] <비교예 8>

[0150] 표 4에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 투명도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 전체 에폭시 수지 100질량부 중, 성분 [C]의 함유량이 40질량부를 초과하고, 조건 (3)을 만족시키지 않는 것과, 성분 [A]의 함유량이 20질량부에 차지 않고, 조건 (1)도 만족시키지 않기 때문에, 수지 경화물의 유리 전이 온도가 실시예 9에 비교하여 낮았다.

[0151] <비교예 9, 비교예 10>

[0152] 표 5에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 유리 전이 온도, 투명도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 성분 [C]가 배합되어 있지 않고, 조건 (3)을 만족시키지 않기 때문에, 굽힘 탄성률이 전체 실시예에 비교하여 낮았다.

[0153] <비교예 11>

[0154] 표 5에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 유리 전이 온도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 성분 [C]가 배합되어 있지 않고, 조건 (3)을 만족시키지 않기 때문에, 투명도가 전체 실시예에 비교하여 불량하였다.

[0155] <비교예 12>

[0156] 표 3에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 유리 전이 온도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 성분 [C]가 배합되어 있지 않고, 그 대신에 펜타에리트리톨형 에폭시 수지(수산기를 갖지 않는 지방족 에폭시 수지)가 배합되어 있지만, 이것으로는 조건 (3)을 만족시키지 않기 때문에, 투명도가 실시예 6에 비교하여 불량하였다.

[0157] <비교예 13>

[0158] 표 3에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 유리 전이 온도, 투명도는 양호하였다. 그러나, 전체 에폭시 수지 100질량부 중, 성분 [E]의 함유량이 10질량부를 초과하고, 조건 (5)를 만족시키지 않기 때문에, 수지 경화물의 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성이 실시예 6이나 실시예 10에 비교하여 불량하였다.

[0159] <비교예 14>

[0160] 표 2에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 유리 전이 온도, 투명도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 성분 [D]가 배합되어 있지 않기 때문에, 수지 경화물의 굽힘 탄성률이 실시예 5에 비교하여 낮았다.

[0161] <비교예 15>

[0162] 표 3에 나타낸 조성으로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 경화물, 프리프레그를 제작하였다. 수지 경화물의 굽힘 탄성률, 유리 전이 온도, 내후성, 섬유 강화 복합 재료의 내후성은 양호하였다. 그러나, 전체 에폭

시 수지 100질량부 중, 성분 [B]와 성분 [C]의 함유량이 합계로 40질량부에 차지 않고, 조건 (4)를 만족시키지 않기 때문에, 수지 경화물의 투명도가 실시예 6에 비교하여 불량하였다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
성분 [A]	"EPICLON" N-775	35					45	35	35		45	35		35	
	"EPICLON" N-695		35	35		25				25			25		35
성분 [B]	"D.E.R." 858	25	25	25	35	35	25	25	15	40	25	25	35	25	25
성분 [C]	"데나콜" EX-614B	20		15	15	15	20	35	35	35	20	20	15	20	
	"데나콜" EX-512		20												20
성분 [E]	"아랄다이트" MY0600										5				
성분 [H]	"EPICLON" 830	20	20	25	15	25	10	5	15		5	20	25	20	20
	"데나콜" EX-411														
성분 [D]	DICY7	5.8	5.5	5.5	5.1	5.2	5.7	5.8	6.1	5.0	5.9	5.8	6.8	5.8	5.5
성분 [F]	2-페룰리돈													3	
	1,2-프로판디올														3
성분 [G]	"페노토토" YP-70	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		3	3	3
경화 촉진제	DCMU99	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
수지 경화물 특성	굽힘 탄성률[GPa]	4.0	3.9	4.0	3.9	3.8	4.0	4.2	4.2	4.0	4.1	4.0	4.0	4.2	4.1
	유리 전이 온도[℃]	140	138	141	143	134	142	135	130	131	146	141	138	131	130
	투명도	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	A	A	A
컴포지트 특성	내후성(ΔE)	6.7	7.2	7.3	7.0	6.8	8.2	6.5	6.5	6.2	9.3	7.5	7.0	6.5	6.9
	내후성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0163]

표 2

		실시예 1	실시예 5	실시예 12	비교예 1	비교예 4	비교예 5	비교예 14
성분[A]	"EPICLON" N-775	35						
	"EPICLON" N-695		25	25	15	25	25	25
성분[B]	"D.E.R." 858	25	35	35	35	45	35	35
성분[C]	"데나콜" EX-614B	20	15	15	15	15	5	15
	"데나콜" EX-512							
성분[E]	"아랄다이트" MY0600							
성분[H]	"EPICLON" 830	20	25	25	35	15	35	25
	"데나콜" EX-411							
성분[D]	DICY7	5.8	5.2	6.8	5.4	4.8	5.2	
성분[F]	2-피롤리돈							
	1,2-프로판디올							
성분[G]	"페노토토" YP-70	3	3	3	3	3	3	3
경화 촉진제	DCMU99	3	3	3	3	3	3	3
수지 경화물 특성	굽힘 탄성률[GPa]	4.0	3.8	4.0	3.6	3.6	3.6	3.3
	유리 전이 온도[℃]	140	134	138	125	139	137	132
	투명도	A	A	A	A	A	B	A
	내후성(ΔE)	6.7	6.8	7.0	6.4	7.3	8.3	6.6
컴포지트 특성	내후성	○	○	○	○	○	○	○

[0164]

표 3

		실시예 1	실시예 6	실시예 10	비교예 2	비교예 7	비교예 12	비교예 13	비교예 15
성분[A]	"EPICLON" N-775	35	45	45	55	45	45	45	45
	"EPICLON" N-695								
성분[B]	"D.E.R." 858	25	25	25	25	25	25	25	15
성분[C]	"데나콜" EX-614B	20	20	20	20	10		15	20
	"데나콜" EX-512								
성분[E]	"아랄다이트" MY0600			5				15	
성분[H]	"EPICLON" 830	20	10	5		20	10		20
	"데나콜" EX-411						20		
성분[D]	DICY7	5.8	5.7	5.9	5.6	5.7	5.0	6.3	6.1
성분[F]	2-피롤리돈								
	1,2-프로판디올								
성분[G]	"페노토토" YP-70	3	3	3	3	3	3	3	3
경화 촉진제	DCMU99	3	3	3	3	3	3	3	3
수지 경화물 특성	굽힘 탄성률[GPa]	4.0	4.0	4.1	4.1	3.7	4.0	4.2	4.1
	유리 전이 온도[℃]	140	142	146	147	144	136	157	134
	투명도	A	B	B	C	C	C	B	C
	내후성(ΔE)	6.7	8.2	9.3	9.1	9.1	8.5	11.3	9.3
컴포지트 특성	내후성	○	○	○	○	○	○	×	○

[0165]

표 4

		실시예 1	실시예 8	실시예 9	비교예 3	비교예 6	비교예 8
성분[A]	"EPICLON" N-775	35	35		35	35	
	"EPICLON" N-695			25			15
성분[B]	"D.E.R." 858	25	15	40	5	15	40
성분[C]	"데나콜" EX-614B	20	35	35	35	45	45
	"데나콜" EX-512						
성분[E]	"아랄다이트" MY0600						
성분[H]	"EPICLON" 830	20	15		25	5	
	"데나콜" EX-411						
성분[D]	DICY7	5.8	6.1	5.0	6.5	6.1	5.3
성분[F]	2-피롤리돈						
	1,2-프로판디올						
성분[G]	"페노토토" YP-70	3	3	3	3	3	3
경화 촉진제	DCMU99	3	3	3	3	3	3
수지 경화물 특성	굽힘 탄성률[GPa]	4.0	4.2	4.0	4.3	4.3	4.0
	유리 전이 온도[℃]	140	130	131	123	124	119
	투명도	A	A	A	B	A	A
	내후성(ΔE)	6.7	6.5	6.2	8.0	6.6	6.4
컴포지트 특성	내후성	○	○	○	○	○	○

[0166]

표 5

[0167]

		실시예 1	비교예 9	비교예 10	비교예 11
성분 [A]	"EPICLON" N-775	35	30	20	20
	"EPICLON" N-695				
성분 [B]	"D.E.R." 858	25	35	20	50
성분 [C]	"데나콜" EX-614B	20			
	"데나콜" EX-512				
성분 [E]	"아랄다이트" MY0600				
성분 [H]	"EPICLON" 830	20	35	60	30
	"데나콜" EX-411				
성분 [D]	DICY7	5.8	5.4	2.0	6.5
성분 [F]	2-피롤리돈				
	1,2-프로판디올				
성분 [G]	"페노토토" YP-70	3	3	3	3
경화 촉진제	DCMU99	3	3	3	3
수지 경화물 특성	굽힘 탄성률 [GPa]	4.0	3.6	3.3	3.7
	유리 전이 온도 [℃]	140	145	130	147
	투명도	A	B	A	C
	내후성(ΔE)	6.7	8.6	6.8	8.4
컴포지트 특성	내후성	○	○	○	○