(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0042844
(43) 공개일자 2023년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08G 59/62* (2006.01) *C08G 59/22* (2006.01)
*C08G 59/56* (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C08G 59/62* (2013.01)
*C08G 59/22* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0125569
(22) 출원일자 2021년09월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**한국재료연구원**
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
**김상우**
경기도 고양시 일산서구 가좌2로 22
**이진우**
경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**이원희**

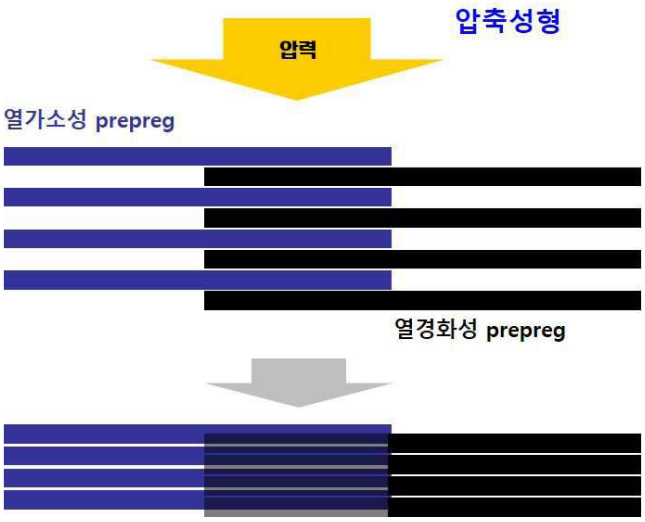
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **열가소성 에폭시 수지 조성물 및 이를 이용한 열가소성/열경화성 복합재료 일체화 성형 방법**

## (57) 요 약

분자 중에 1개 이상의 에폭시기를 포함하는 에폭시 수지; 분자 중에 1개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올 화합물; 분자 중에 1개 이상의 2차 아민 또는 1개 이상의 3차 아민을 포함하는 경화 촉진제; 및 유기 용매;를 포함하는 열가소성 에폭시 수지 조성물이 개시된다.

*대 표 도* - 도2



(52) CPC특허분류
*C08G 59/56* (2013.01)
*C08L 63/00* (2013.01)
(72) 발명자
**오영석**
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원 가음 한화 꿈에그린)
**김정수**
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원가음한화꿈에그린)
**박병호**
울산광역시 울주군 범서읍 점촌1길 2-14
**엄문광**
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774 (상남동, 성원아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711139430
과제번호 PNK7670
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 한국재료연구원 운영비지원사업
연구과제명 열가소성-열경화성 탄소복합재 일체성형용 소재 및 공정 기술 개발(1/3)
기 여 율 80/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711134889
과제번호 2021M3H4A1A0303959611
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노 및 소재 기술개발사업-미래기술연구실
연구과제명 동적공유결합 고분자 적용한 탄소복합재 성형기술 및 물성복원가능 복합재 부품 적용기술 개발(1단계)(1/2)
기 여 율 20/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2021.04.26 ~ 2021.12.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

분자 중에 1개 이상의 에폭시기를 포함하는 에폭시 수지;

분자 중에 1개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올 화합물;

분자 중에 1개 이상의 2차 아민 또는 1개 이상의 3차 아민을 포함하는 경화 촉진제; 및

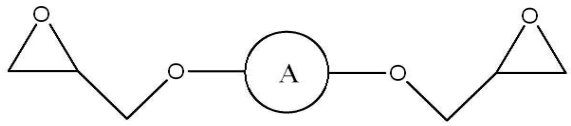
유기 용매;를 포함하는 열가소성 에폭시 수지 조성물.

### 청구항 2

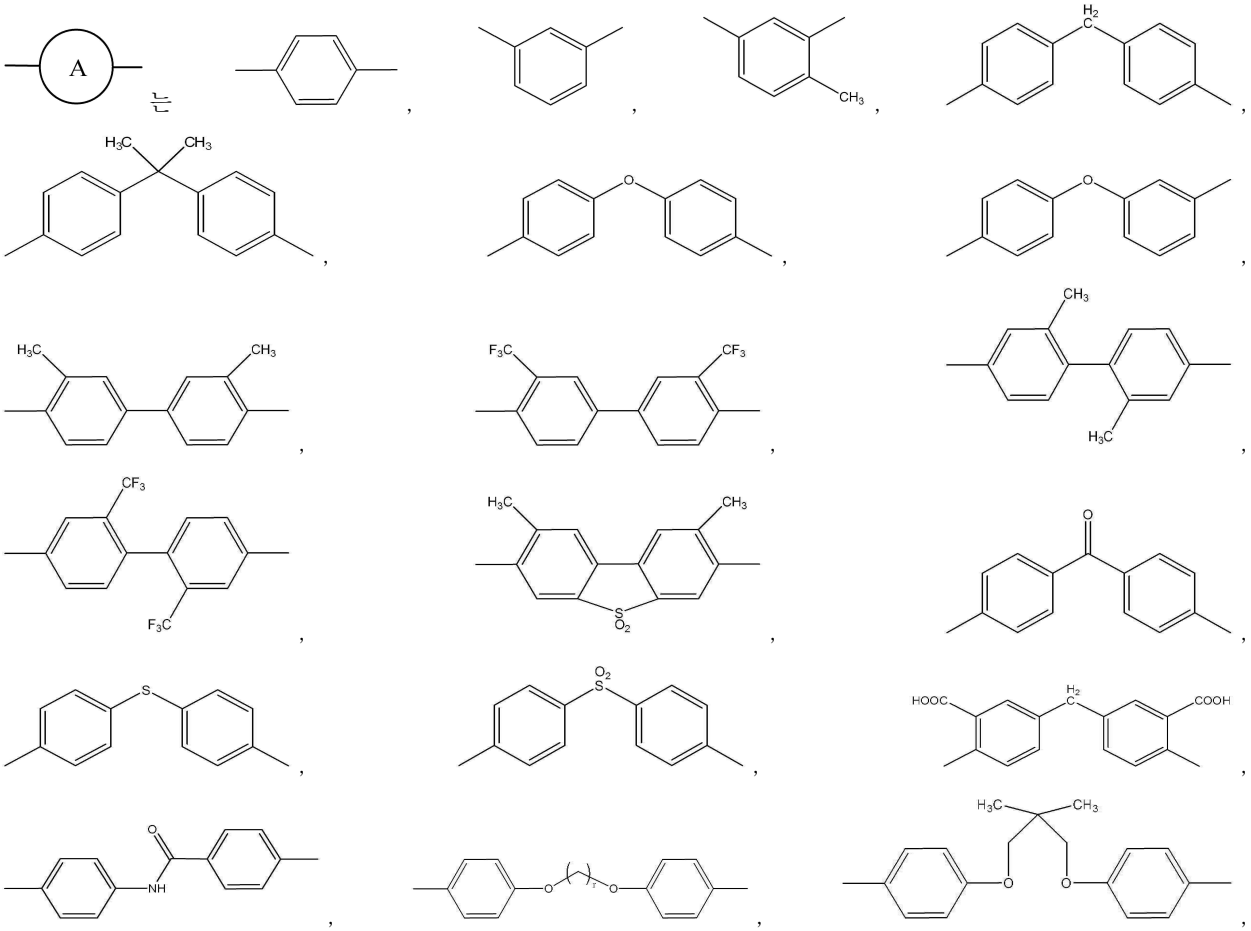
제1항에 있어서,

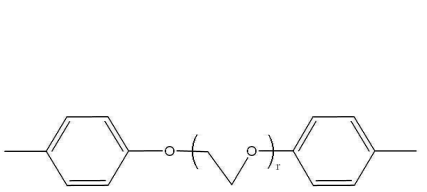
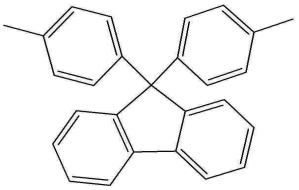
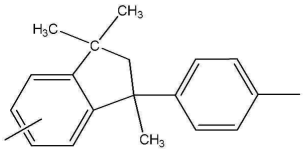
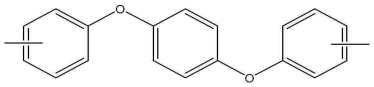
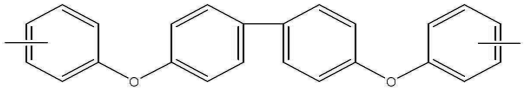
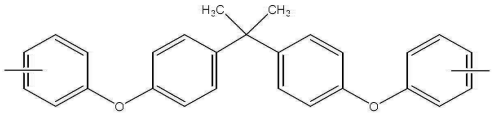
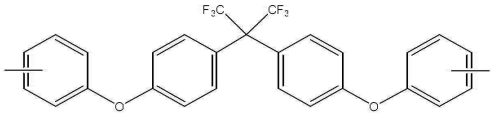
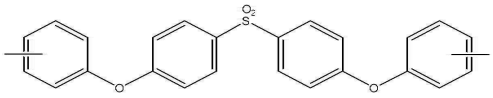
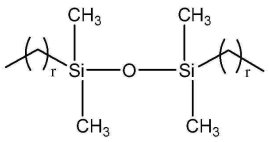
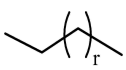
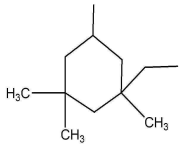
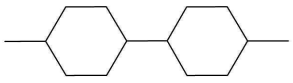
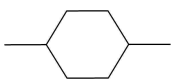
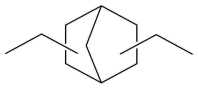
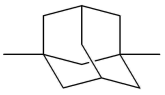
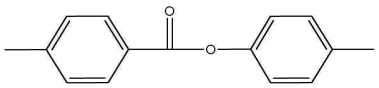
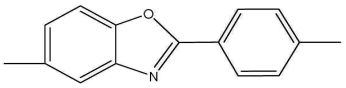
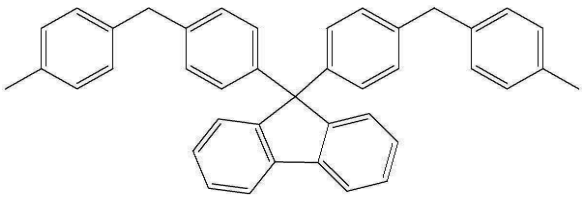
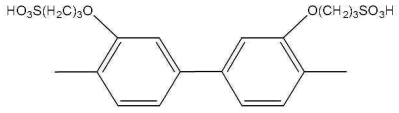
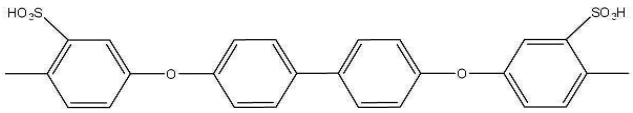
상기 에폭시 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 가지는 열가소성 에폭시 수지 조성물:

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서,




,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이다).

**청구항 3**

제1항에 있어서,

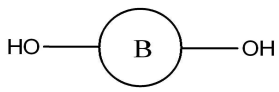
상기 에폭시 수지는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 에폭시 수지, 비스페놀 S의 디글리시딜 에테르 에폭시 수지, 비스페놀 FL의 디글리시딜 에테르 에폭시 수지 및 페닐 글리시딜 에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 열가소성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 4**

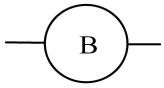
제1항에 있어서,

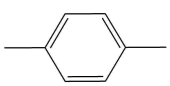
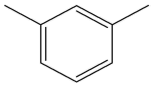
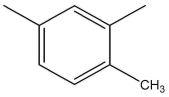
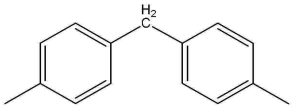
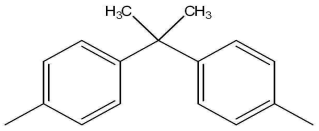
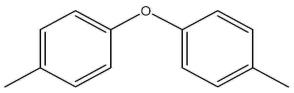
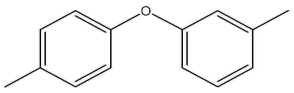
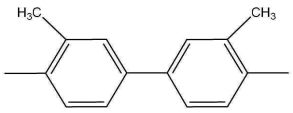
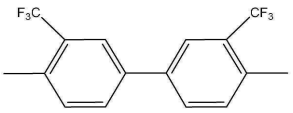
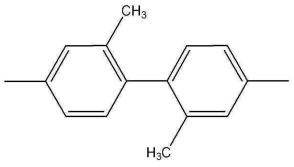
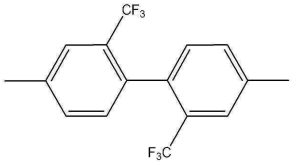
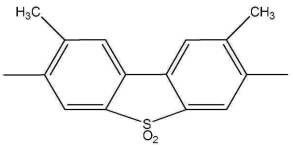
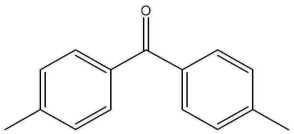
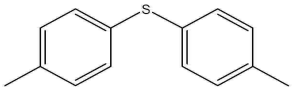
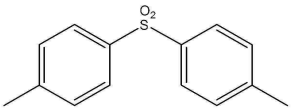
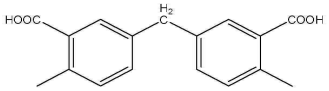
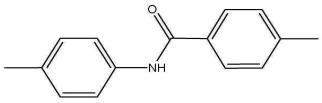
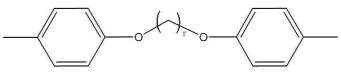
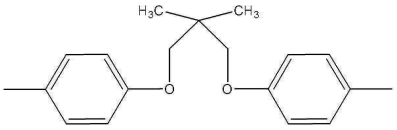
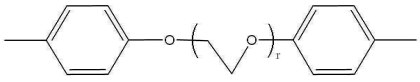
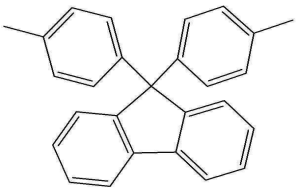
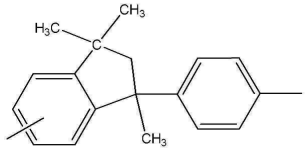
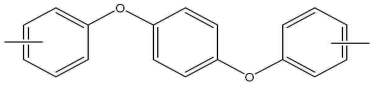
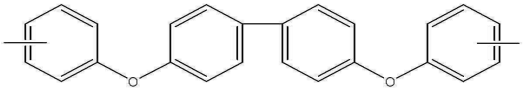
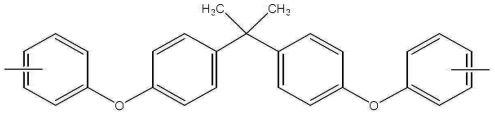
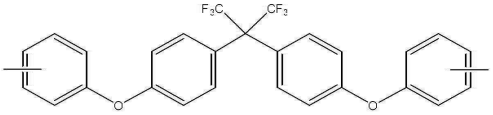
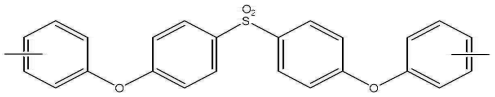
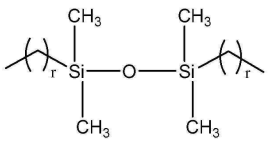
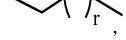
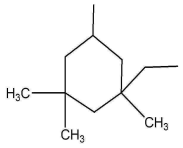
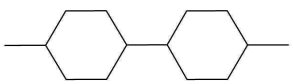
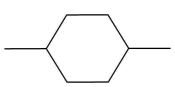
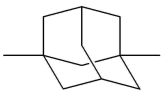
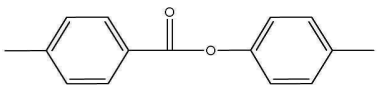
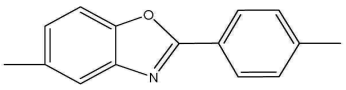
상기 알코올 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 가지는 열가소성 에폭시 수지 조성물:

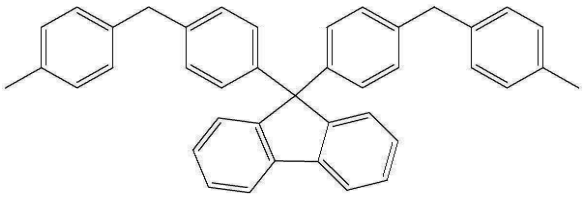
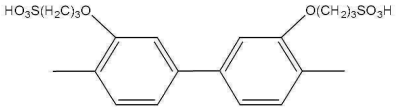
<화학식 2>

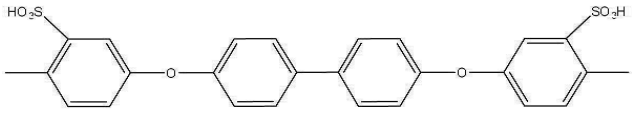


(상기 화학식 2에서,


B

는  ,  , 
CH3
, 
H2
C
, 
H3C
CH3
, 
O
, 
O
, 
H3C
CH3
, 
F3C
CF3
, 
CH3
H3C
, 
CF3
F3C
, 
H3C
CH3
S
O2
, 
O
, 
S
, 
O2
S
, 
HOOC
H2
C
COOH
, 
O
NH
, 
O
r
O
, 
H3C
CH3
O
O
, 
O
O
r
, 
, 
H3C
C
CH3
CH3
, 
O
O
, 
O
O
, 
H3C
CH3
O
O
, 
F3C
CF3
O
O
, 
O2
S
O
O
, 
CH3
r
Si
O
Si
r
CH3
CH3
, 
r
, 
H3C
CH3
CH3
, 
, 
, 
, 
, 
O
O
, 
O
N
,


,


및


로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이다).

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 알코올 화합물은 비스페놀 A, 비스페놀 S, 비스페놀 FL 및 페놀로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 열가소성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 열가소성 에폭시 수지 조성물은 알코올 화합물을 에폭시 수지 1 당량에 대하여 0.8 내지 1.2 당량 포함하는 열가소성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 경화 촉진제는 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylaminopyridine; DMAP), 벤질디메틸아민(Benzyldimethylamine; BDMA), 카프로락탐(Caprolactam; CL), N-아세틸 카프로락탐(N-acetyl Caprolactam; N-acetyl CL), 디에탄올아민(Diethanolamine; DEA) 및 폴리아미드계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 열가소성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 경화 촉진제의 함량은 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부인 열가소성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 다이에틸 에테르, 클로로폼, 다이클로로메탄 및 아세톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 열가소성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 열가소성 에폭시 수지 조성물은 유기 용매의 함량이 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 100 중량부 내지 10000 중량부인 열가소성 에폭시 수지 조성물.

**청구항 11**

제1항의 열가소성 에폭시 수지 조성물을 포함하는 열가소성 에폭시 수지.

**청구항 12**

제11항의 열가소성 에폭시 수지가 함침된 열가소성 프리프레그를 준비하는 단계;

열경화성 수지가 함침된 열경화성 프리프레그를 준비하는 단계; 및

상기 열가소성 프리프레그 및 상기 열경화성 프리프레그를 교대로 적층시킨 후, 일체화 성형을 수행하는 단계;를 포함하는 열가소성/열경화성 복합재의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 열가소성 에폭시 수지 조성물 및 이를 이용한 열가소성/열경화성 복합재료 일체화 성형 방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0003] 섬유강화 플라스틱(FRP)은 탄소섬유, 유리섬유, 아라미드섬유 등과 같은 섬유재와 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 결합하여 만들어진 복합 소재의 한 종류이다. FRP는 전기전자 분야의 인쇄회로기판, 휴대폰 케이스, IT 기기 케이스 등의 원료로 사용되고 있다. 또한 FRP는 경량화 추세에 적합한 재료적 특징을 가지고 있어서, 최근에는 자동차 분야, 스포츠 레저 분야와 여러 공업 부품에서 큰 관심을 받고 있는 소재이다.

[0004] 수지의 구분에 따라 크게 두 부분으로 나눌 수 있다. 수지는 열가소성 수지(Thermoplastic resin)와 열경화성 수지(Thermoset resin)로 나누어 지는데, 열가소성 수지는 성형가공 후에 다시 열을 가하여 재가공이 가능한 것이고, 열경화성 수지는 성형가공 후에 열을 가하여도 변형이 없는 수지를 말한다.

[0005] 보통 열경화성 수지 기반의 복합재료는 우주, 항공, 풍력발전 등 특수 용도 목적으로 많이 쓰이는 반면, 열가소성 수지기반의 복합재료는 우리 일반 생활용품에서 가전, 자동차 등 그 응용분야가 넓고 다양하다. 더욱이, 각각 필요한 부분에 있어서 열가소성 수지 기반의 복합재료와 열경화성 수지 기반의 복합재료를 접합시켜 사용될 수 있다.

[0006] 예를 들어, 항공기 날개 부분에 사용되는 소재는 열경화성 수지 기반의 복합재료와 열가소성 수지 기반의 복합재료가 동시에 사용될 수 있다. 열경화성 수지 기반의 복합재료는 우수한 정적 강도가 요구되는 부분에 적용되고, 열가소성 수지 기반의 복합재료는 우수한 내충격성이 요구되는 부분에 적용된다.

[0007] 여기서, 이러한 두 종류의 복합재료가 맞닿은 부분은 접착제로 접착시키거나, 맞닿은 부분의 각 복합재료에 구멍을 뚫어 리벳(rivet) 등의 부품을 통해 연결하는 방법을 사용하여 제조된다. 그러나, 이 경우 공정이 추가 공정과 부품 등이 요구되어 비용이 상승하고, 무게가 증가하며, 복합재료가 손상될 수 있는 문제가 있다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0009] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 열가소성 수지 기반의 복합재료와 열경화성 수지 기반의 복합재료를 일체화 성형하는 공정을 제공하면서, 이러한 공정을 수행하기에 유용한 열가소성 수지 조성물을 제공하고자 한다.

## 과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

[0012] 분자 중에 1개 이상의 에폭시기를 포함하는 에폭시 수지;

[0013] 분자 중에 1개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올 화합물;

[0014] 분자 중에 1개 이상의 2차 아민 또는 1개 이상의 3차 아민을 포함하는 경화 촉진제; 및

[0015] 유기 용매;를 포함하는 열가소성 에폭시 수지 조성물이 제공된다.

[0017] 또한, 본 발명의 다른 측면에서

[0018] 상기의 열가소성 에폭시 수지 조성물을 포함하는 열가소성 에폭시 수지가 제공된다.

[0020] 나아가, 본 발명의 또 다른 측면에서

[0021] 상기의 열가소성 에폭시 수지가 함침된 열가소성 프리프레그를 준비하는 단계;

[0022] 열경화성 수지가 함침된 열경화성 프리프레그를 준비하는 단계; 및

[0023] 상기 열가소성 프리프레그 및 상기 열경화성 프리프레그를 교대로 적층시킨 후, 일체화 성형을 수행하는 단계;를 포함하는 열가소성 및 열경화성 복합재의 제조방법이 제공된다.

## 발명의 효과

[0025] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 열가소성 에폭시 수지 조성물은 열경화성 수지 또는 열경화성 수지 기반의 복합재료와 결합력이 우수하다.

[0026] 또한, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 열가소성 및 열경화성 복합재의 제조방법은 공정을 단순화시시키고, 무게를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 복합재의 손상을 최소화시킬 수 있고, 접합력이 우수하다.

## 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 열가소성 에폭시 수지 조성물의 메커니즘을 나타낸 것이고;

도 2는 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 열가소성/열경화성 복합재의 제조공정의 일례를 모식도로 나타낸 것이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 일 측면에서

[0030] 분자 중에 1개 이상의 에폭시기를 포함하는 에폭시 수지;

[0031] 분자 중에 1개 이상의 하이드록시기를 포함하는 알코올 화합물;

[0032] 분자 중에 1개 이상의 2차 아민 또는 1개 이상의 3차 아민을 포함하는 경화 촉진제; 및

[0033] 유기 용매;를 포함하는 열가소성 에폭시 수지 조성물이 제공된다.

[0035] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 열가소성 에폭시 수지 조성물에 대하여 상세히 설명한다.

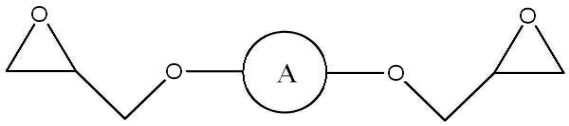
[0036] 도 1에 나타난 바와 같이, 일반적으로 에폭시기와 하이드록시기가 반응하여 화학결합을 형성함에 있어서 일반적

으로 (a) 및 (b)와 같은 가교 반응이 진행되고, 이러한 에폭시 수지 조성물은 열가소성을 띄지 못한다. 본 발명의 일 측면에서 제공되는 열가소성 에폭시 수지 조성물은 가교 반응이 최소화되어 (c)와 같은 구조의 열가소성 수지를 형성할 수 있으며, 일반적인 열경화성 에폭시와 유사한 화학반응이 발생하므로 동일한 공정을 통해 한 번에 같이 제조할 수 있다. 또한, 열경화성 에폭시와 본 발명의 일 측면에서 제공되는 열가소성 에폭시 수지 조성물을 동시에 제조할 때 서로 간에 화학반응이 일어나 공유결합을 통해 결합하게 되고, 이러한 에폭시 수지 조성물은 기존의 열가소성 수지와는 다르게 열경화성 수지와 결합력 및 호환성이 우수하다.

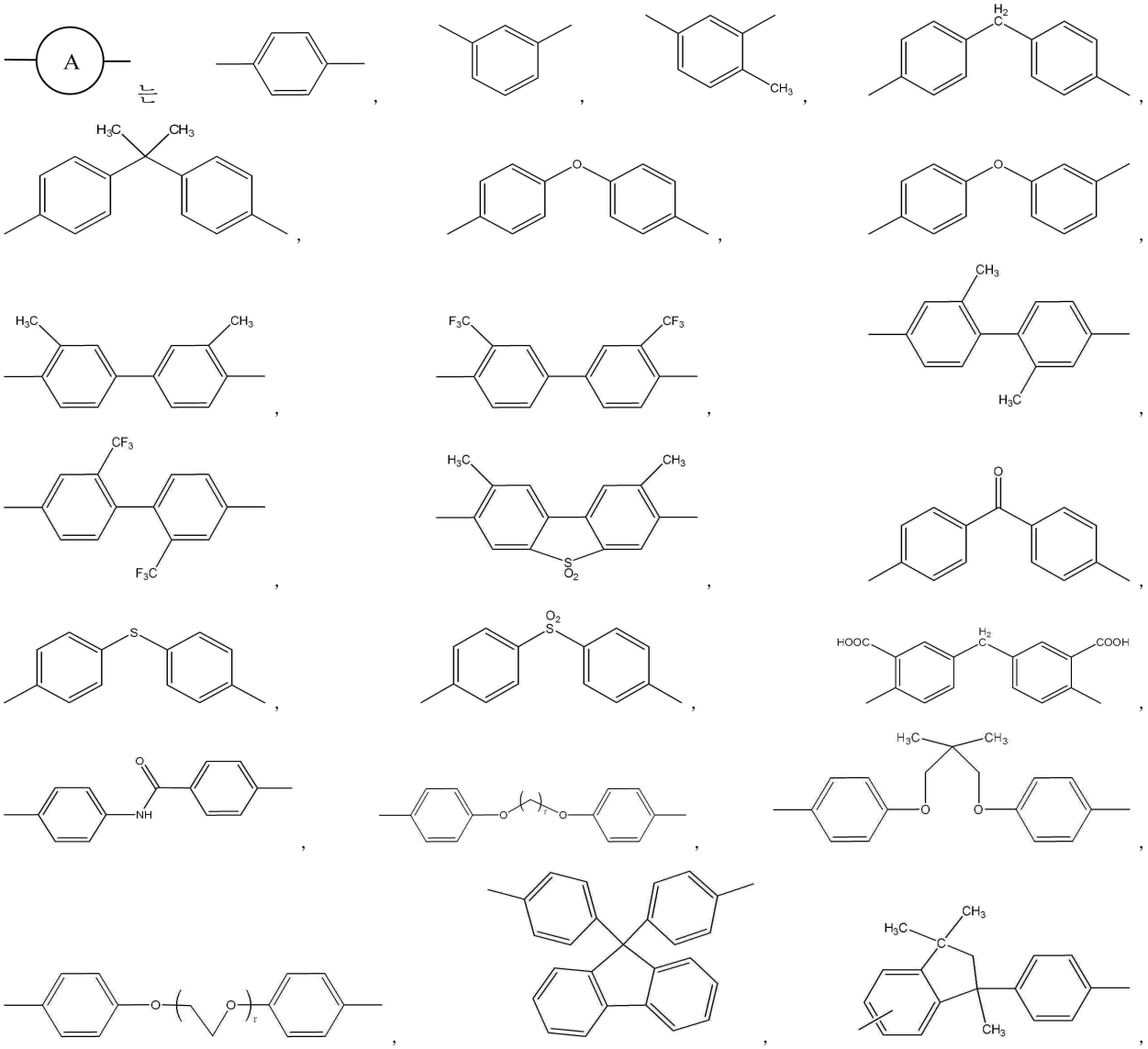
[0038] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 열가소성 에폭시 수지 조성물에 있어서, 상기 에폭시 수지는 분자 중에 1개 이상의 에폭시기를 갖는 것이 바람직하고, 분자 중에 2개의 에폭시기를 갖는 것이 더욱 바람직하다.

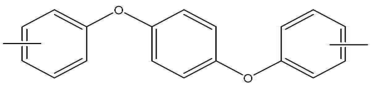
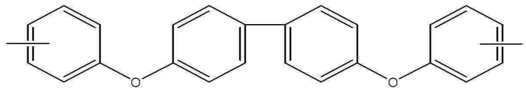
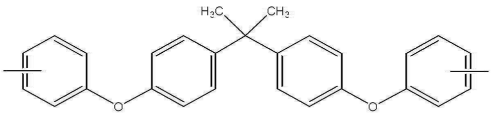
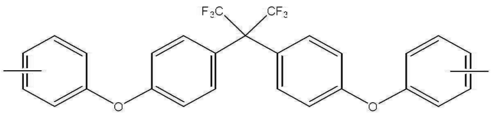
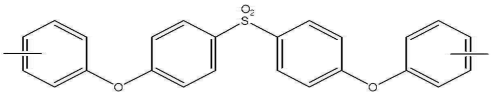
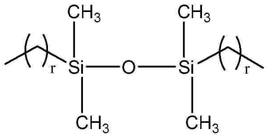
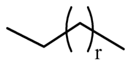
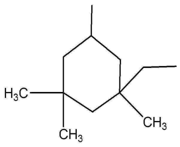
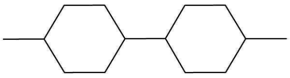
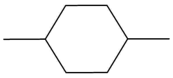
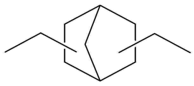
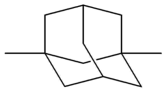
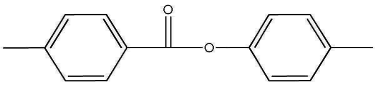
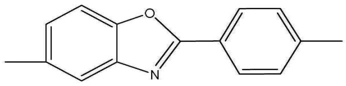
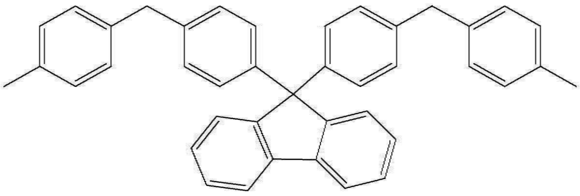
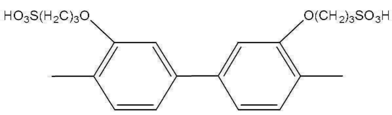
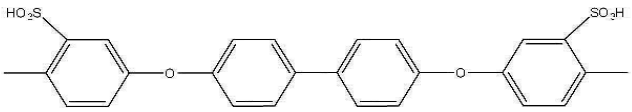
[0039] 구체적인 일례로, 상기 에폭시 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0040] <화학식 1>

[0041] 


[0042] (상기 화학식 1에서,

[0043] 

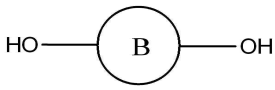
 ,
 ,
 ,
 ,
 ,  ,  ,  ,
 ,  ,  ,  ,
 ,  ,
 ,  및
 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이다.)

[0044] 일례로, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 에폭시 수지, 비스페놀 S의 디글리시딜 에테르 에폭시 수지, 비스페놀 FL의 디글리시딜 에테르 에폭시 수지 및 페닐 글리시딜 에테르 중 1종 이상을 사용할 수 있다. 구체적인 일례로, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

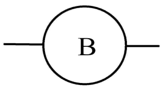
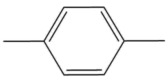
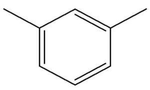
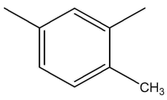
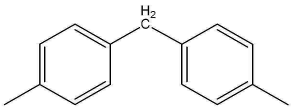
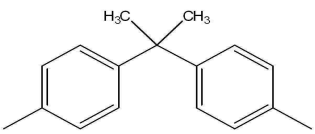
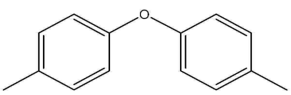
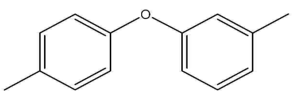
[0046] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 열가소성 에폭시 수지 조성물에 있어서, 상기 알코올 화합물은 분자 중에 1개 이상의 하이드록시기를 갖는 것이 바람직하고, 분자 중에 2개의 하이드록시기를 갖는 것이 더욱 바람직하다.

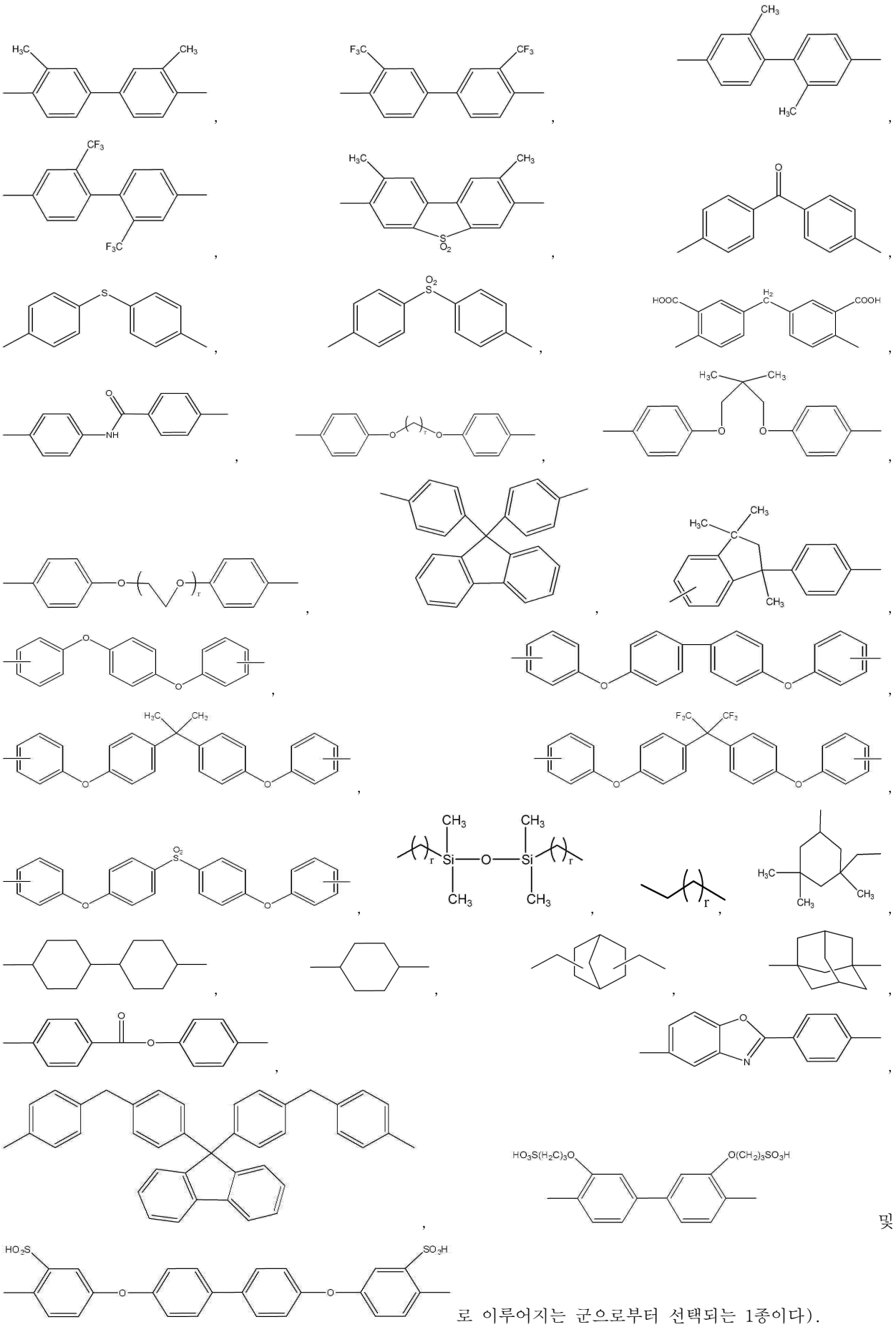
[0047] 구체적인 일례로, 상기 알코올 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 가지는 것을 사용할 수 있다.

[0048] <화학식 2>

[0049] 

[0050] (상기 화학식 2에서,

[0051]  는  ,  ,  ,  ,
 ,  ,  ,



로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이다).

[0052] 일례로, 상기 알코올 화합물은 비스페놀 A, 비스페놀 S, 비스페놀 FL 및 페놀 중 1종 이상을 사용할 수 있으며,

구체적인 일례로, 비스페놀 A(BPA)를 사용할 수 있다.

[0054] 또한, 상기 열가소성 에폭시 수지 조성물에서 알코올 화합물의 하이드록시기는 에폭시 수지의 에폭시기 1 당량에 대하여 0.8 내지 1.2 당량 포함하는 것이 바람직하고, 0.9 내지 1.1 당량 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0056] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 열가소성 에폭시 수지 조성물에 있어서, 상기 경화 촉진제는 분자 중에 1개 이상의 2차 아민 또는 1개 이상의 3차 아민을 포함하는 것이 바람직하고, 분자 중에 1개의 2차 아민 또는 1개의 3차 아민을 포함하는 것이 바람직하다.

[0057] 구체적인 일례로, 상기 경화 촉진제는 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylaminopyridine; DMAP), 벤질디메틸아민(Benzyldimethylamine; BDMA), 카프로락탐(Caprolactam; CL), N-아세틸 카프로락탐(N-acetyl Caprolactam; N-acetyl CL), 디에탄올아민(Diethanolamine; DEA) 등의 아민계 화합물과 PA-6, PA-66 등의 폴리아미드계 화합물 등을 사용할 수 있다. 바람직한 일례로, 카프로락탐계열의 화합물 또는 BDMA를 사용할 수 있다. 상기와 같은 경화 촉진제를 적용함으로써 화학반응을 통해 열경화성 수지와의 접착력이 우수한 효과가 있다.

[0059] 또한, 상기 경화 촉진제의 함량은 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부인 것이 바람직하고, 0.5 중량부 내지 2 중량부인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 경화 촉진제의 함량이 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만인 경우 반응이 너무 느리게 진행되거나, 아예 진행되지 않는 문제가 있고, 10 중량부를 초과하는 경우 반응이 너무 빨리 진행되어 높은 발열량으로 수지가 타버리거나 수지의 분자량이 너무 작아 기계적 물성이 낮을 수 있는 문제가 있다.

[0061] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 열가소성 에폭시 수지 조성물에 있어서, 상기 유기 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 다이에틸 에테르, 클로로폼, 다이클로로메탄 및 아세톤 중 1종 이상을 사용할 수 있으며, 구체적인 일례로 테트라하이드로퓨란을 사용할 수 있다. 한편, 하이드록시기를 가지고 있는 양성자성 용매의 사용은 용매가 반응에 참여할 수 있어 바람직하지 않다.

[0063] 또한, 상기 열가소성 에폭시 수지 조성물은 유기 용매의 함량이 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 100 중량부 내지 10000 중량부일 수 있고, 100 중량부 내지 1000 중량부인 것이 바람직하고, 200 중량부 내지 400 중량부인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 유기 용매의 함량이 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 100 중량부 미만인 경우 에폭시 수지가 균일하게 녹지 않는 문제가 있고, 10000 중량부를 초과하는 경우 유기 용매의 제거에 너무 많은 시간이 소요되고, 증발되어 버려지는 유기 용매의 양이 너무 많은 문제가 있다.

[0065] 나아가, 본 발명의 다른 측면에서

[0066] 상기의 열가소성 에폭시 수지 조성물을 포함하는 열가소성 에폭시 수지가 제공된다.

[0067] 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 열가소성 에폭시 수지는 열경화성 수지 또는 열경화성 수지 기반의 복합재료와 결합력이 우수하다.

[0069] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서

[0070] 상기의 열가소성 에폭시 수지가 함침된 열가소성 프리프레그를 준비하는 단계;

[0071] 열경화성 수지가 함침된 열경화성 프리프레그를 준비하는 단계; 및

[0072] 상기 열가소성 프리프레그 및 상기 열경화성 프리프레그를 교대로 적층시킨 후, 일체화 성형을 수행하는 단계;를 포함하는 열가소성/열경화성 복합재의 제조방법이 제공된다.

[0073] 상기 열가소성 프리프레그 또는 열경화성 프리프레그는 복합재를 구성하는 것으로 에폭시 수지가 섬유 강화층

상에 함침되어 있는 형태로서, 함침되는 열가소성 수지는 전술한 바와 같은 열가소성 에폭시 수지 조성물을 이용하여 형성되는 열가소성 에폭시 수지를 적용한다.

[0074] 한편, 열경화성 수지로는 바람직하게는 에폭시 수지이나 이에 한정하지 아니하고, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르수지, 페놀 수지, 비닐에스테르 수지, 시안산 에스테르 수지, 우레탄 아크릴레이트 수지, 페녹시 수지, 알키드 수지, 우레탄 수지, 말레이미드 수지와 시안산 에스테르 수지의 예비 중합 수지, 비스말레이미드 수지, 아세틸렌 말단을 가지는 폴리이미드 수지 및 폴리이소이미드 수지, 나딕산(nadic acid) 말단을 가지는 폴리이미드 수지 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 내열성, 탄성률, 내약품성이 우수한 에폭시 수지나 비닐에스테르 수지가 특히 바람직하며, 수지에는 추가적으로 경화제, 경화 촉진제 이외에, 통상 이용되는 착색제나 각종 첨가제 등이 포함되는 것도 가능하다.

[0075] 상기 섬유 강화층은 유리 섬유(Glass fiber), 아라미드 섬유(Aramid fiber) 및 탄소 섬유(Carbon fiber)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 또는 2종 이상의 층을 결합 또는 접합시켜 형상을 유지한다. 섬유 강화층은 일반적으로 일정한 방향으로 배열되어 있으므로 특정한 방향에 대한 높은 기계적 물성을 구현할 수 있으며, 직조, 이축 등 다양한 형태의 직물을 사용할 경우 제조하고자 하는 부품에 요구되는 물성과 형태에 따라 기계적 물성을 최적화 시킬수 있는 장점이 있다.

[0076] 상기와 같은 소재들을 사용하여 열가소성 수지 기반의 열가소성 프리프레그 및 열경화성 수지 기반의 열경화성 프리프레그를 준비한다.

[0077] 이후, 상기 열가소성 프리프레그 및 상기 열경화성 프리프레그를 교대로 적층시킨 후, 일체화 성형을 수행하여 열가소성/열경화성 복합재를 제조할 수 있다.

[0078] 구체적인 일례로, 도 2에 나타낸 바와 같이, 열가소성 프리프레그와 열경화성 프리프레그를 적어도 일부분만 접촉되도록 교차로 적층시킨 후, 압축 성형을 통해 일체화시킬 수 있다.

[0079] 본 발명에서 제시하는 열가소성/열경화성 복합재의 제조방법은 공정을 단순화시킬 수 있을 뿐만 아니라 복합재의 손상을 최소화시킬 수 있고, 접합력이 우수하다.

[0081] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0082] 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0084] **<제조예 1> 열경화성 에폭시 수지 조성물의 제조**

[0085] 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 에폭시 수지(Bisphenol A diglycidyl ether, DGEBA), 산무수물계 경화제인 메틸테트라하이드로프탈릭 안하이드라이드 (Methyl tetrahydrophthalic anhydride, METHPA) 및 경화촉진제인 벤질디메틸아민(Benzyldimethylamine; BDMA)을 사용하여 열경화성 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 상기 조성물의 경화제 및 경화촉진제의 함량은 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 90 중량부의 경화제 및 2 중량부의 경화촉진제인 에폭시 수지 조성물이다.

[0086] 상기 열경화성 에폭시 수지 조성물에 온도별 점도 데이터를 도 3에 나타내었으며, 도 3에 나타낸 바와 같이, 열경화성 에폭시의 경화 거동을 따라 온도가 올라감에 따라 점차 가교 반응이 일어나 점도가 상승하고, 한 번 가교반응이 진행되면 더 이상 온도를 올려도 점도가 낮아지지 않음을 확인할 수 있었다.

[0088] **<실시예 1> 열가소성 에폭시 수지 조성물의 제조**

[0089] 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 에폭시 수지(Bisphenol A diglycidyl ether, DGEBA), 알코올 화합물인 비스페놀 A (Bisphenol A, BPA) 및 경화촉진제인 벤질디메틸아민(Benzyldimethylamine; BDMA)을 사용하여 열가소성 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 상기 조성물의 경화제 및 경화촉진제의 함량은 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 61 중량부의 알코올 화합물 및 2 중량부의 경화촉진제인 에폭시 수지 조성물이다.

[0090] 상기 열가소성 에폭시 수지 조성물에 온도별 점도 데이터를 도 3에 나타내었으며, 도 3에 나타낸 바와 같이, 열경화성 에폭시와는 다르게 온도가 올라감에 따라 점차 반응이 일어나 점도가 상승하고, 온도가 더 상승하게 되

면 점도가 낮아지며 열가소성을 띄게 된다. 이 때 반응이 진행되어 고분자화되어 온도를 낮추더라도 기존의 점도 거동을 따르지는 않음을 확인할 수 있었다.

[0092] **<비교예 1> 열가소성 수지 조성물의 준비 (폴리에틸렌 수지)**

[0093] 일반적으로 사용되는 열가소성 수지로서 고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE)을 준비하였다.

[0095] **<실험예 1>**

[0096] 상기 실시예 1의 열가소성 에폭시 수지 및 비교예 1의 열가소성 고분자량 폴리에틸렌 수지를 사용하여 상기 제조예 1의 열경화성 에폭시 수지와의 호환성을 확인하기 위해 각각 물질과 성분별로 시차주사 열량측정법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)을 이용하여 유리전이온도(Glass Transition Temperature, Tg) 분석하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0097] 하기 표 1에서 조성물 1은 제조예 1의 열경화성 에폭시 수지 조성물을 나타낸 것이고, 조성물 2는 제조예 1의 열경화성 에폭시 수지 조성물과 비교예 1의 고분자량 폴리에틸렌 수지를 1:1의 중량비로 혼합한 조성물을 나타낸 것이고, 조성물 3은 제조예 1의 열경화성 에폭시 수지 조성물과 실시예 1의 열가소성 에폭시 수지 조성물을 1:1의 중량비로 혼합한 조성물을 나타낸 것이다.

*표 1*

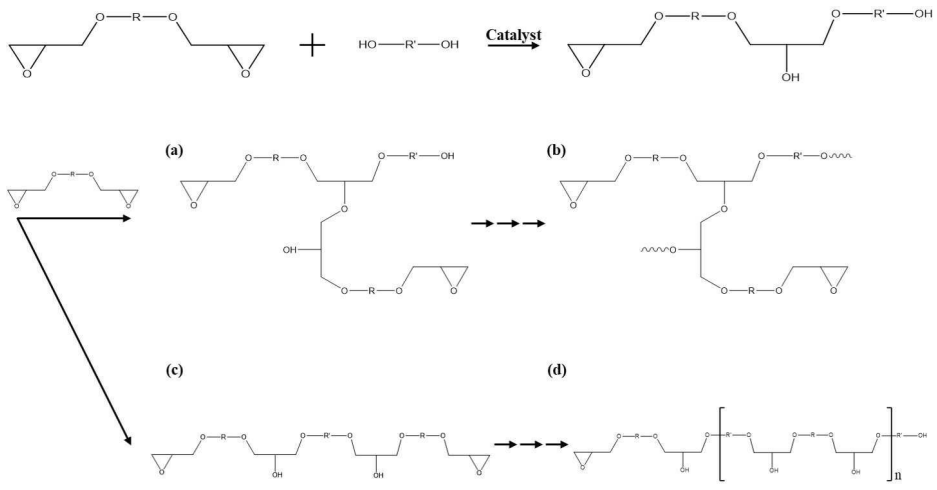
[0098]

| 유리전이온도 | 조성물 1 | 조성물 2 | 조성물 3 |
|---|---|---|---|
| 냉각 시 | 74.97℃ | 63.64℃ (-11.33℃) | 84.37℃ (+9.4℃) |
| 가열 시 | 80.98℃ | 67.66℃ (-13.32℃) | 87.58℃ (+6.6℃) |

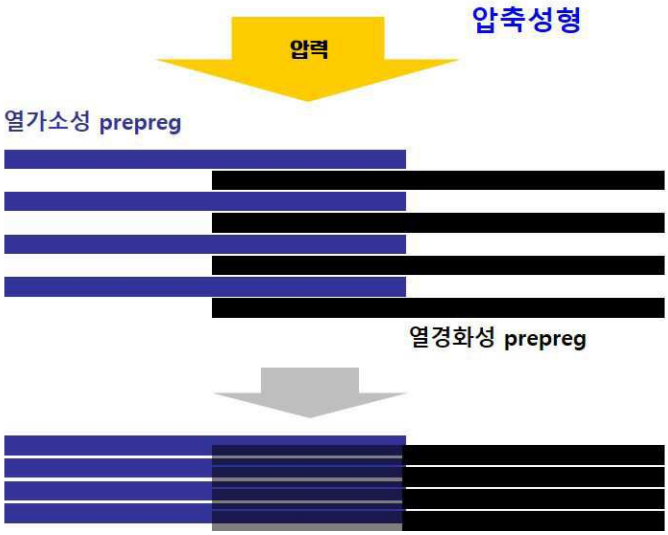
[0099] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 일반적으로 사용되는 열가소성 수지로서 고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE)이 함유된 조성물 2는 조성물 1 대비 유리전이온도가 감소하여 서로 호환성이 떨어짐을 확인하였다. 이에 반해, 본 발명의 열가소성 에폭시 수지가 함유된 조성물 3은 조성물 1 대비 유리전이온도가 상승하여 호환성이 우수함을 확인하였다.

## *도면*

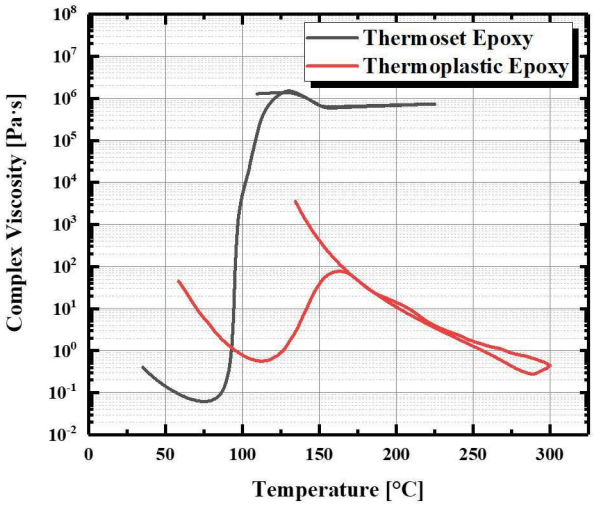
### *도면1*



도면2


압축성형
압력
열가소성 prepreg
열경화성 prepreg

도면3


Thermoset Epoxy
Thermoplastic Epoxy
Complex Viscosity [Pa·s]
Temperature [°C]
10⁸
10⁷
10⁶
10⁵
10⁴
10³
10²
10¹
10⁰
10⁻¹
10⁻²
0
50
100
150
200
250
300