



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0018540
(43) 공개일자 2015년02월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/72 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) C08K 5/55 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) F17C 1/06 (2006.01)
F17C 1/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7034126
(22) 출원일자(국제) 2013년06월05일
심사청구일자 2014년12월04일
(85) 번역문제출일자 2014년12월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/065574
(87) 국제공개번호 WO 2013/183667
국제공개일자 2013년12월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-128322 2012년06월05일 일본(JP)
JP-P-2013-067300 2013년03월27일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
하라다 유키히로
일본 아이치켄 도요하시시 우시카와도리 4초메 1
반치노 2 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 도요하
시 사업소 내
오카모토 사토시
일본 아이치켄 도요하시시 우시카와도리 4초메 1
반치노 2 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 도요하
시 사업소 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 에폭시 수지 조성물

(57) 요약

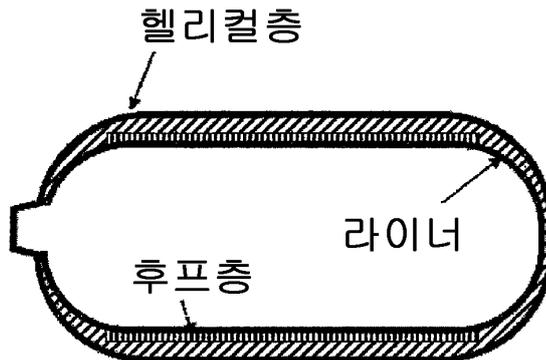
에폭시 수지 조성물로서, 이 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A1)~(C1)을 포함하고, 이 성분(B1)의 함유량은, 이 성분(A1) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며, 이 성분(C1)의 함유량은, 이 성분(A1) 100질량부에 대하여 12~110질량부인 에폭시 수지 조성물.

성분(A1): 에폭시 수지

성분(B1): 삼할로젠화붕소 아민 착체

성분(C1): 고무 입자

대표도 - 도1



(72) 발명자

나루모리 겐타

일본 아이치켄 도요하시시 우시카와도리 4쵸메 1반
치노 2 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 도요하시
사업소 내

사노 도모오

일본 아이치켄 도요하시시 우시카와도리 4쵸메 1반
치노 2 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 도요하시
사업소 내

이토 아키히로

일본 아이치켄 도요하시시 우시카와도리 4쵸메 1반
치노 2 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 도요하시
사업소 내

스기우라 마사유키

일본 아이치켄 도요하시시 우시카와도리 4쵸메 1반
치노 2 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 도요하시
사업소 내

기시카와 다츠히로

일본 아이치켄 도요하시시 우시카와도리 4쵸메 1반
치노 2 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 도요하시
사업소 내

가토 신야

일본 아이치켄 도요하시시 우시카와도리 4쵸메 1반
치노 2 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 도요하시
사업소 내

기타 사나에

일본 아이치켄 도요하시시 우시카와도리 4쵸메 1반
치노 2 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 도요하시
사업소 내

특허청구의 범위

청구항 1

에폭시 수지 조성물로서,
상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A1)~(C1)을 포함하고,
상기 성분(B1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
상기 성분(C1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 12~110질량부인 에폭시 수지 조성물.
성분(A1): 에폭시 수지
성분(B1): 삼할로젠화붕소 아민 착체
성분(C1): 고무 입자

청구항 2

제 1 항에 있어서,
30℃에서의 점도가 0.1Pa·s 이상 300Pa·s 이하인 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 에폭시 수지 조성물의 경화물 중에서의 성분(C1)의 입경이 400nm 이하인 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 성분(C1)이, 적어도 뷰타다이엔 고무를 포함하는 고무 입자인 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
추가로 성분(D1): 상기 성분(A1)~(C1)을 함유하는 에폭시 수지 조성물과 상용 가능하고, 또한 성분(D1)을 포함하는 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때, 경화물 중에서 상분리 구조를 형성하는 특성을 갖는 폴리머를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 성분(B1)이 삼염화붕소 아민 착체인 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 성분(A1)이, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지 및 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분인 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

에폭시 수지 조성물로서,
상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A2), (B2) 및 (D2)를 포함하고,
상기 성분(B2)의 함유량은, 상기 성분(A2) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,

상기 성분(D2)의 함유량은, 상기 성분(A2) 100질량부에 대하여 1~50질량부인 에폭시 수지 조성물.

성분(A2): 에폭시 수지

성분(B2): 삼할로젠화붕소 아민 착체

성분(D2): 상기 성분(A2) 및 (B2)를 함유하는 에폭시 수지 조성물과 상용 가능하고, 또한 성분(D2)를 포함하는 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때, 경화물 중에서 상분리 구조를 형성하는 특성을 갖는 폴리머

청구항 9

에폭시 수지 조성물로서,

상기 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지, 삼할로젠화붕소 아민 착체인 에폭시 수지 경화제, 및 열가소성 수지를 포함하고,

상기 에폭시 수지 조성물은, 경화되었을 때에, 경화물 중에서, 상기 에폭시 수지의 경화물상과, 상기 열가소성 수지의 상이 해도(海島) 상분리 구조인 상분리 구조 1을 형성하고,

상기 상분리 구조 1에 있어서의 섬[島] 구조를 바다[海] 구조로 하여, 추가로 해도 상분리 구조인 상분리 구조 2를 형성하는 특성을 갖는 에폭시 수지 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 에폭시 수지 경화제의 함유량이, 상기 에폭시 수지 100질량부에 대하여 8~20중량부이며,

상기 열가소성 수지의 함유량이, 상기 에폭시 수지 100질량부에 대하여 1~50중량부인 에폭시 수지 조성물.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 상분리 구조 1에 있어서의 바다 구조가 에폭시 수지의 경화물상이고, 섬 구조가 열가소성 수지의 상인 에폭시 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을, 강화 섬유속에 함침시켜 이루어지는 토우 프리프레그.

청구항 13

제 12 항에 기재된 토우 프리프레그를 이용하여 제조된 복합 재료 보강 압력 용기.

청구항 14

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 함침시킨 강화 섬유속을 이용하여, 필라멘트 와인딩 성형에 의해 제조된 복합 재료 보강 압력 용기.

청구항 15

제 12 항에 기재된 토우 프리프레그를 이용하여 형성된, 복합 재료로 이루어지는 긴장재.

명세서

기술분야

본 발명은 보온 안정성이 우수하고, 경화물의 인성 및 내열성이 우수한 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.

본원은, 2012년 6월 5일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2012-128322호, 및 2013년 3월 27일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2013-067300호에 기초하여 우선권을 주장하며, 그 내용을 여기에 원용한다.

[0001]

[0002]

배경 기술

- [0003] 자동차 등의 이동체에 탑재하는 천연 가스나 수소 가스의 저장 탱크에는 그 경량성 때문에 탱크 라이너를 강화 섬유 복합 재료로 보강한 압력 용기가 이용되고 있다. 사용되는 강화 섬유로서는 유리 섬유, 탄소 섬유 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 탄소 섬유는 비강도가 높아 압력 용기 경량화의 이점이 커서, 천연 가스의 저장 탱크보다도 높은 내압 성능이 요구되는 수소 가스의 저장 탱크에 적합하게 사용되고 있다.
- [0004] 강화 섬유 복합 재료로 보강한 압력 용기는 일반적으로 필라멘트 와인딩 성형(FW 성형)으로 제작된다. 즉, FW 성형이란, 강화 섬유속을 1본 또는 복수본 당겨 정렬하여, 그 공정 중에서 매트릭스 수지를 공급, 함침시키면서, 회전하는 탱크 라이너에 원하는 장력, 각도로 강화 섬유속을 감아 붙여 가는 성형법이다. 강화 섬유 복합 재료로서는, 강화 섬유속 대신에 미리 강화 섬유속에 수지를 함침시킨 토우 프리프레그를 사용할 수도 있다. 이 경우는, 강화 섬유속을 1본 또는 복수본 모으는 공정 중, 매트릭스 수지의 공급, 함침은 행하지 않고, 회전하는 탱크 라이너에 원하는 장력, 각도로 감아 붙여 간다.
- [0005] 압력 용기를 보강하는 강화 섬유 복합 재료에 있어서의 매트릭스 수지로서는, 고(高)물성이며, 취급이 양호한 에폭시 수지 조성물이 일반적으로 사용되고 있다. 압력 용기를 보강하는 강화 섬유 복합 재료에 있어서의 매트릭스 수지는, FW 성형에 있어서의 공정 중에서 강화 섬유속에 공급, 함침될 필요가 있다. 또한, 토우 프리프레그를 이용하는 경우도, 토우 프리프레그의 해석성(解紮性), 공정 통과성, 드레이프성을 양호하게 할 필요가 있다. 그를 위해, 압력 용기를 보강하는 강화 섬유 복합 재료에 있어서의 매트릭스 수지는, 일반적인 에폭시 수지 조성물과 비교하여 매우 저점도일 필요가 있다. 상기의 이유 때문에 에폭시 수지 조성물의 경화제로서는 산 무수물이 널리 사용되고 있다(특허문헌 1, 특허문헌 2, 특허문헌 3). 산 무수물은 저점도의 액상 경화제이며, 에폭시 수지 조성물의 점도를 낮출 수 있다.
- [0006] 그러나 산 무수물을 사용한 에폭시 수지 조성물은 그 포트 라이프가 짧아, 토우 프리프레그와 같은 중간재에 사용할 수 없는 것은 당연하다. 또한, 산 무수물을 사용한 에폭시 수지 조성물을 FW 성형의 공정 중에서 공급한 경우도, 수지를 공급하는 키스 롤이나 다이, 수지를 저장해 놓는 수지 베스나 수지 탱크, 수지를 송액하는 펌프나 배관 등, 이들 많은 설비를 바지런히 유지 보수할 필요가 있어, 생산성을 크게 떨어뜨리는 원인으로 되고 있다.
- [0007] 또한 다이사이안다이아마이드와 같은 고품의 경화제를 사용한 경우, 산 무수물과 비교하여 포트 라이프가 긴 에폭시 수지 조성물이 얻어지지만, 에폭시 수지 조성물의 점도가 높아져 버리는 문제가 생긴다. 또한, 더욱 고품의 경화제를 사용하면 강화 섬유 복합 재료에 보이드가 발생하기 쉬워져, 압력 용기의 성능을 저하시키거나 하는 원인이 된다(특허문헌 4).

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평8-219393호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2012-56980호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2012-63015호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2011-157491호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 이러한 배경에 비추어, 보존 안정성이 우수하고, 또한 경화물의 내열성 및 인성이 우수한, FW 성형과 같은 직접 성형에도, 토우 프레그와 같은 중간재에도 적합하게 사용 가능한 에폭시 수지 조성물; 해석성, 공정 통과성 및 드레이프성이 우수한 토우 프리프레그; 및 높은 내압 성능을 갖는 압력 용기를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 이하에 관한 것이다.
- [0011] [1] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0012] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A1)~(C1)을 포함하고,
- [0013] 상기 성분(B1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0014] 상기 성분(C1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 12~110질량부인 에폭시 수지 조성물.
- [0015] 성분(A1): 에폭시 수지
- [0016] 성분(B1): 삼할로젠화붕소 아민 착체
- [0017] 성분(C1): 고무 입자
- [0018] [2] 30℃에서의 점도가 0.1Pa·s 이상 300Pa·s 이하인 상기 [1]에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0019] [3] 상기 에폭시 수지 조성물은, 경화시켰을 때, 경화물 중에서의 성분(C1)의 입경이 400nm 이하인 특성을 갖는 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0020] [4] 상기 성분(C1)이, 적어도 뷰타다이엔 고무를 포함하는 고무 입자인 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0021] [5] 추가로 성분(D1): 상기 성분(A1)~(C1)을 함유하는 에폭시 수지 조성물과 상용 가능하고, 또한 성분(D1)을 포함하는 에폭시 수지 조성물을 경화시켰을 때에, 경화물 중에서 상분리 구조를 형성하는 특성을 갖는 폴리머를 포함하는, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0022] [6] 상기 성분(D1)이 트라이블록 공중합체 또는 폴리아마이드 엘라스토머인 상기 [5]에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0023] [7] 상기 성분(B1)이 삼염화붕소 아민 착체인 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0024] [8] 상기 성분(A1)이, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지 및 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분인 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0025] [9] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0026] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A2), (B2) 및 (D2)를 포함하고,
- [0027] 상기 성분(B2)의 함유량은, 상기 성분(A2) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0028] 상기 성분(D2)의 함유량은, 상기 성분(A2) 100질량부에 대하여 1~50질량부인 에폭시 수지 조성물.
- [0029] 성분(A2): 에폭시 수지
- [0030] 성분(B2): 삼할로젠화붕소 아민 착체
- [0031] 성분(D2): 상기 성분(A2) 및 (B2)를 함유하는 에폭시 수지 조성물과 상용 가능하고, 또한 성분(D2)를 포함하는 에폭시 수지 조성물을 경화시켰을 때에, 경화물 중에서 상분리 구조를 형성하는 특성을 갖는 폴리머.
- [0032] [10] 30℃에서의 점도가 0.1Pa·s 이상 300Pa·s 이하인 상기 [9]에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0033] [11] 상기 성분(D2)가 트라이블록 공중합체 또는 폴리아마이드 엘라스토머인 상기 [9] 또는 [10]에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0034] [12] 상기 성분(B2)가 삼염화붕소 아민 착체인 상기 [9]~[11] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0035] [13] 상기 성분(A2)가, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지 및 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분인 상기 [9]~[12] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0036] [14] 에폭시 수지 조성물로서,

- [0037] 상기 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지, 삼할로젠화붕소 아민 착체인 에폭시 수지 경화제, 및 열가소성 수지를 포함하고,
- [0038] 상기 에폭시 수지 조성물은 경화시켰을 때, 경화물 중에서, 상기 에폭시 수지 조성물의 경화물상과, 상기 열가소성 수지의 상이 해도(海島) 상분리 구조인 상분리 구조 1을 형성하고,
- [0039] 상기 상분리 구조 1에 있어서의 섬[島] 구조를 바다[海] 구조로 하여, 추가로 해도 상분리 구조인 상분리 구조 2를 형성하는 특성을 갖는 에폭시 수지 조성물.
- [0040] [15] 상기 에폭시 수지 경화제의 함유량이, 상기 에폭시 수지 100질량부에 대하여 8~20중량부이며,
- [0041] 상기 열가소성 수지의 함유량이, 상기 에폭시 수지 100질량부에 대하여 1~50중량부인 상기 [14]에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0042] [16] 상기 상분리 구조 1에 있어서의 바다 구조가 에폭시 수지의 경화물상이며, 섬 구조가 열가소성 수지의 상인, 상기 [14] 또는 [15]에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0043] [17] 상기 상분리 구조 2에 있어서의 섬 구조가 에폭시 수지의 경화물로 이루어지는 구상인, 상기 [14]~[16] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0044] [18] 상기 상분리 구조 1에 있어서의 섬 구조의 장변의 길이가 50nm~300 μ m인, 상기 [14]~[17] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0045] [19] 상기 상분리 구조 2에 있어서의 섬 구조의 장변의 길이(단, 해당 섬 구조가 구상인 경우는 그 직경)가 10nm~100 μ m인, 상기 [14]~[18] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0046] [20] 상기 열가소성 수지가 이하의 성분(D3)인, 상기 [14]~[19] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0047] 성분(D3): S-B-M 트라이블록 공중합체 및 M-B-M 트라이블록 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 블록 공중합체로서,
- [0048] 상기 S, B 및 M으로 표시되는 각 블록은 공유 결합에 의해서 연결되어 있고,
- [0049] 상기 블록 M은, 폴리메타크릴산 메틸의 호모폴리머, 또는 상기 블록 M의 투입량인 전체 모노머의 총 질량에 대하여, 모노머 환산으로 메타크릴산 메틸을 적어도 50질량% 함유하는 코폴리머이며,
- [0050] 상기 블록 B는, 블록 M에 비상용이고, 그 유리전이온도가 20 $^{\circ}$ C 이하인 블록이고,
- [0051] 상기 블록 S는, 블록 B 및 M에 비상용이고, 또한 그 유리전이온도가 블록 B의 유리전이온도보다도 높은 블록이다.
- [0052] [21] 추가로, 성분(C3): 고무 입자를, 상기 에폭시 수지 100질량부에 대하여 12~110질량부 함유하는, 상기 [14]~[20] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물.
- [0053] [22] 상기 [1]~[21] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물을, 강화 섬유속에 함침시켜 이루어지는 토우 프리프레그.
- [0054] [23] 상기 강화 섬유속이 탄소 섬유속인 상기 [22]에 기재된 토우 프리프레그.
- [0055] [24] 상기 탄소 섬유속은, 섬유경 3~12 μ m의 필라멘트를 1000~7000본 한데 모은 탄소 섬유속인, 상기 [23]에 기재된 토우 프리프레그.
- [0056] [25] 상기 탄소 섬유의 JIS R 7601에 준거한 스트랜드 강도가 3500MPa 이상인, 청구항 23 또는 24에 기재된 토우 프리프레그.
- [0057] [26] 상기 [22]~[25] 중 어느 하나에 기재된 토우 프리프레그를 이용하여 제조된 복합 재료 보강 압력 용기.
- [0058] [27] 상기 [1]~[21] 중 어느 하나에 기재된 에폭시 수지 조성물을 함침시킨 강화 섬유속을 이용하여, 필라멘트 와인딩 성형에 의해 제조된 복합 재료 보강 압력 용기.
- [0059] [28] 상기 에폭시 수지 조성물을 함침시킨 강화 섬유속을, 라이너에 감아 붙여, 필라멘트 와인딩 성형에 의해 제조된 복합 재료 보강 압력 용기로서, 상기 라이너가 열가소성 수지제인, 상기 [27]에 기재된 복합 재료 보강

압력 용기.

- [0060] [29] 상기 강화 섬유축이 탄소 섬유축인, 상기 [27] 또는 [28]에 기재된 복합 재료 보강 압력 용기.
- [0061] [30] 라이너의 외면을 복합 재료층이 피복하여 이루어지는 복합 재료 보강 압력 용기로서, 해당 복합 재료층이, 상기 [22]~[25] 중 어느 하나에 기재된 토우 프리프레그를 이용하여 형성된 층인, 복합 재료 보강 압력 용기.
- [0062] [31] 상기 라이너가 열가소성 수지제인, 상기 [30]에 기재된 복합 재료 보강 압력 용기.
- [0063] [32] 상기 [22]~[25] 중 어느 하나에 기재된 토우 프리프레그를 이용하여 형성된, 복합 재료로 이루어지는 긴장재.

발명의 효과

- [0064] 본 발명에 의하면, 보존 안정성이 우수하고, 경화물의 인성 및 내열성이 우수한 에폭시 수지 조성물이 제공된다. 이 에폭시 수지 조성물은, 강화 섬유 복합 재료에 있어서의 매트릭스 수지로서도 적합하게 사용할 수 있다. 즉, 이 에폭시 수지 조성물은, 스포츠 용품, 자동차, 압력 용기, 항공기, 긴장재 등의 일반 산업 용도에 이용할 수 있다. 특히, 이 에폭시 수지 조성물은, 압력 용기나 긴장재에 이용한 경우, 높은 성능을 나타내는 것을 특징으로 한다. 또한, 이 에폭시 수지 조성물은, 강화 섬유 복합 재료에 있어서의 매트릭스 수지로서 이용하는 경우, 이 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유와 조합하여 프리프레그나 토우 프리프레그와 같은 중간 재료에 적용할 수도 있다. 특히, 이 에폭시 수지 조성물을 토우 프리프레그에 적용한 경우, 보빈으로부터의 헤어나 공정 통과성이 양호하고, 또한 드레이프성이 우수하다. 본 발명에 있어서의 에폭시 수지 조성물은, RTM 성형(Resin Transfer Molding), 필라멘트 와인딩 성형(FW 성형), 인발 성형 등, 중간 재료를 개재하지 않는 성형에 사용할 수도 있고, 본 발명에 있어서의 에폭시 수지 조성물을 사용한 토우 프리프레그를, 필라멘트 와인딩 성형, 인발 성형 등에 사용할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

- [0065] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 있어서의 에폭시 수지 조성물을 이용하여 제조되는 복합 재료 보강 압력 용기의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.
 도 2는 본 발명의 실시예에 있어서의 <경화물의 유리전이온도 측정> 방법을 설명하는 그래프도이고, 상기 경화물(경화판)의 logG'를 온도에 대하여 플로팅하여, logG'가 전이하기 전의 평탄 영역의 근사 직선과 G'가 전이하는 영역의 근사 직선의 교점으로부터 G'-Tg를 구하는 일례를 나타내는 그래프도이다.
 도 3은 본 발명의 실시예에 있어서의, 경화물의 해도 상분리 구조의 상태를 나타내는 LSM 사진이다.
 도 4는 본 발명의 제 3 태양에 있어서의 섬 구조의 장변의 길이의 측정 방법을 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0066] [제 1 태양]
- [0067] 본 발명의 제 1 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물은, 성분(A1): 에폭시 수지, 성분(B1): 삼할로젠화붕소 아민 착체, 및 성분(C1): 고무 입자를 함유하는 에폭시 수지 조성물이다. 이하, 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0068] <성분(A1)>
- [0069] 성분(A1)은 에폭시 수지이다.
- [0070] 통상, 에폭시 수지라는 용어는 열경화성 수지의 하나의 카테고리의 명칭, 및 분자 내에 복수의 1,2-에폭시기를 갖는 화합물이라는 화학 물질의 카테고리의 명칭으로서 이용되지만, 본 발명에 있어서는 후자의 의미로 이용된다. 또한, 에폭시 수지 조성물이라는 용어는 에폭시 수지와 경화제, 경우에 따라 다른 성분을 포함하는 조성물을 의미한다.
- [0071] 상기 에폭시 수지는, 분자 내에 2 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지이면 특별히 제한은 없지만, 경화물에서의 내열성 부여의 관점에서, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지, 및 분자 내에 지방족환을 갖는 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 에폭시 수지인 것이 바람직하다.
- [0072] 성분(A1)로서는, 분자 내에 방향족환을 갖는 2작용의 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 분자 내에 방향족환을 갖는 2작용의 에폭시 수지를 사용하는 것에 의해, 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 점도를 취급에 적

합한 범위로 조정할 수 있다. 또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 경화물의 기계적 특성을 적절한 범위로 조정할 수 있다.

- [0073] 한편, 여기서 말하는 「2작용의 에폭시 수지」란, 분자 내에 2개의 에폭시기를 갖는 화합물을 의미한다.
- [0074] 분자 내에 방향족환을 갖는 2작용의 에폭시 수지에 있어서의 방향족환으로서는, 예컨대, 벤젠환, 나프탈렌환, 플루오렌환 등을 들 수 있다.
- [0075] 분자 내에 방향족환을 갖는 2작용의 에폭시 수지로서는, 예컨대, 비스페놀 A 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 F 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 S 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 레조르신 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 하이드로퀴논 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 테레프탈산 다이글리시딜 에스터형 에폭시 수지, 비스페놀시에탄올플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스크레졸플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니고, 추가로 2종 이상의 에폭시 수지를 병용해도 좋다.
- [0076] 그 중에서도, 분자 내에 방향족환을 갖는 2작용의 에폭시 수지로서는, 에폭시 수지 조성물의 점도를 낮출 수 있기 때문에 취급이나 강화 섬유속에의 함침이 용이하고, 또한 경화물의 내열성도 우수한 점에서, 특히 에폭시 당량이 170g/eq 이상 200g/eq 이하인 액상의 비스페놀 A 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지가 바람직하다.
- [0077] 성분(A1)로서는, 분자 내에 방향족환을 갖는 3작용이나 4작용의 에폭시 수지를 사용해도 좋다. 성분(A1)로서, 분자 내에 방향족환을 갖는 3작용이나 4작용의 에폭시 수지를 사용하는 것에 의해, 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 취급, 및 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 경화물의 내열성을 적절한 범위로 조정할 수 있다.
- [0078] 한편, 여기서 말하는 「3작용, 4작용의 에폭시 수지」란, 분자 내에 3개 또는 4개의 에폭시기를 갖는 화합물을 의미한다.
- [0079] 분자 내에 방향족환을 갖는 3작용이나 4작용의 에폭시 수지에 있어서의 방향족환으로서는, 예컨대 「2작용의 에폭시 수지」가 가질 수 있는 방향족환과 마찬가지로의 환을 들 수 있다.
- [0080] 분자 내에 방향족환을 갖는 3작용 에폭시 수지로서는, 구체적으로는, 노볼락형 에폭시 수지, N,N,O-트라이글리시딜-p- 또는 -m-아미노페놀형 에폭시 수지, N,N,O-트라이글리시딜-4-아미노-m- 또는 -5-아미노-o-크레졸형 에폭시 수지, 1,1,1-(트라이글리시딜옥시페닐)메테인형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0081] 분자 내에 방향족환을 갖는 4작용 에폭시 수지로서는, 예컨대, 글리시딜아민형 에폭시 수지를 들 수 있다. 구체적으로는, 다이아미노다이페닐메테인형, 다이아미노다이페닐설폰형, 메타자일렌다이아민형 등의 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0082] 그 중에서도 에폭시 수지 조성물의 점도를 비교적 낮출 수 있기 때문에, 강화 섬유속에의 함침이나 취급이 용이해지고, 또한 경화물의 내열성도 우수하기 때문에, 에폭시 당량이 110g/eq 이상 130g/eq 이하인 N,N,N',N'-테트라글리시딜다이아미노다이페닐메테인(TGDDM)형 에폭시 수지가 특히 바람직하게 이용된다.
- [0083] 분자 내에 방향족환을 갖는 3작용 에폭시 수지 및 4작용 에폭시 수지는, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 2종 이상의 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지를 병용해도 좋다.
- [0084] 한편, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지로서, 2작용 에폭시 수지와 3작용이나 4작용 에폭시 수지를 병용하는 경우, 이들의 비율은, 질량비로 3작용 및 4작용 에폭시 수지로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 에폭시 수지:2작용 에폭시 수지가 10:90~40:60인 것이 바람직하고, 15:85~60:40인 것이 보다 바람직하다.
- [0085] 2작용 에폭시 수지의 함유량이 현저하게 많으면, 경화물의 유리전이온도가 150℃ 이상인 비교적 높은 내열성을 부여하기 곤란하다고 하는 문제가 생기는 경우가 있다. 반대로, 2작용 에폭시 수지의 함유량이 현저하게 적으면, 경화물이 현저하게 취성이 되어 버리거나, 에폭시 수지 조성물이 비교적 고점도로 되어, 취급이나 강화 섬유속에의 함침이 곤란해진다고 하는 문제가 생길 가능성이 있다. 또한 3작용이나 4작용 에폭시 수지의 함유량이 현저하게 많으면, 에폭시 수지 조성물이 비교적 고점도로 되어, 취급이나 강화 섬유속에의 함침이 곤란해진다고 하는 문제가 생기는 경우가 있다. 반대로, 3작용이나 4작용 에폭시 수지의 함유량이 현저하게 적으면, 경화물의 유리전이온도가 150℃ 이상인 비교적 높은 내열성을 부여하기 곤란하다고 하는 문제가 생길 가능성이 있다.
- [0086] 성분(A1)로서는, 분자 내에 지방족환을 갖는 2~4작용의 에폭시 수지를 사용해도 좋다. 상기 에폭시 수지로서

는, 지방족환에 에폭시환이 축합한 화합물이나, 지방족환에 글리시딜기 등의 에폭시기를 포함하는 치환기가 결합한 화합물 등을 들 수 있다. 지방족환에 에폭시환이 축합한 화합물에 있어서의 지방족환으로서는, 탄소수 6의 지방족환이 바람직하고, 구체적으로는 사이클로헥세인환 등을 들 수 있다.

[0087] 지방족환에 에폭시환이 축합한 화합물로서는, 예컨대 3,4-에폭시사이클로헥실메틸카복실레이트 등을 들 수 있다.

[0088] 성분(A1)로서 이들을 사용하는 경우, 에폭시 수지 조성물의 점도를 낮출 수 있기 때문에, 취급이나 강화 섬유속에의 함침이 용이해지고, 또한 경화물의 내열성도 우수하기 때문에, 바람직하다. 또한, 섬유 강화 복합 재료를 제작한 경우, 매트릭스 수지와 강화 섬유의 표면의 접착의 강도를 적절히 조정할 수 있는 효과도 얻어지기 때문에, 바람직하다. 또한, 지방족환에 글리시딜기 등의 에폭시기를 포함하는 치환기가 결합한 화합물에 있어서의 지방족환으로서는, 탄소수 6의 지방족환이 바람직하고, 구체적으로는 사이클로헥세인환 등을 들 수 있다.

[0089] 지방족환에 글리시딜기 등의 에폭시기를 포함하는 치환기가 결합한 화합물로서는, 예컨대 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터, 메틸테트라하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터 등을 들 수 있다. 성분(A1)로서 이들을 사용하는 경우, 에폭시 수지 조성물의 점도를 낮출 수 있기 때문에, 취급이나 강화 섬유속에의 함침이 용이해지고, 또한 섬유 강화 복합 재료를 제작한 경우, 매트릭스 수지와 강화 섬유의 표면의 접착의 강도를 적절히 조정할 수 있기 때문에, 바람직하다. 상기, 분자 내에 지방족환을 갖는 에폭시 수지는, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0090] 또한, 성분(A1)로서, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지와 분자 내에 지방족환을 갖는 에폭시 수지를 병용하여 이용해도 좋다.

[0091] 이와 같이, 본 발명의 성분(A1)로서는 여러 가지 에폭시 수지를 사용할 수 있지만, 경화물에의 내열성 부여의 관점에서, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지가 바람직하다. 특히, 성분(A1) 100질량부 중, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지가 30~100질량부인 것이 바람직하고, 40~100질량부인 것이 보다 바람직하고, 50~100질량부인 것이 더 바람직하고, 더욱이 60~100질량부인 것이 가장 바람직하다.

[0092] 구체적으로는, 상기 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지로서는, 에폭시 당량이 170g/eq 이상 200g/eq 이하인 액상의 비스페놀 A 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지가 바람직하고, 이들을 (A1) 100질량부 중, 30~100질량부로 이용하는 것이 바람직하다.

[0093] 한편, 성분(A1)로서는, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위로, 전술한 것 이외의 에폭시 수지를 함유하고 있어도 좋다.

[0094] <성분(B1)>

[0095] 성분(B1)은 삼할로젠화붕소 아민 착체이다.

[0096] 삼할로젠화붕소 아민 착체로서는, 삼염화붕소나 삼불화붕소 등의 할로젠화붕소와 유기 아민으로 이루어지는 착체가 바람직하다. 즉, 성분(B1)로서는, 삼염화붕소 아민 착체나 삼불화붕소 아민 착체가 바람직하다.

[0097] 구체적으로는, 예컨대 삼불화붕소 아닐린 착체, 삼불화붕소 p-클로로아닐린 착체, 삼불화붕소 에틸아민 착체, 삼불화붕소 아이소프로필아민 착체, 삼불화붕소 벤질아민 착체, 삼불화붕소 다이메틸아민 착체, 삼불화붕소 다이에틸아민 착체, 삼불화붕소 다이부틸아민 착체, 삼불화붕소 피페리딘 착체, 삼불화붕소 다이벤질아민 착체, 이들에 있어서의 불소 원자가 염소 원자로 치환된 화합물, 및 삼염화붕소 다이메틸옥틸아민 착체 등을 들 수 있다.

[0098] 이들 착체 중에서도 특히 에폭시 수지에 대한 용해성이 우수하고, 함유하는 조성물의 포트 라이프가 우수하며, 공업적으로 입수가 용이한 삼불화붕소 피페리딘 착체 또는 삼염화붕소다이메틸옥틸아민 착체를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0099] 이들 착체를 경화제로서 사용하는 것에 의해 제작된 섬유 강화 복합 재료는, 매트릭스 수지와 강화 섬유의 표면의 접착의 강도에 있어서, 우수한 인장 강도를 발현하는 데 적합한 강도를 얻을 수 있다. 또한, 성분(C1)을 병용했을 때에, 매트릭스 수지의 인성 향상에 의해, 이들 착체를 경화제로서 사용하는 것에 의해 제작된 섬유 강화 복합 재료는, 우수한 인장 강도 발현 효과를 얻을 수 있다. 또한 삼불화붕소 피페리딘 착체, 삼염화붕소다이메틸옥틸아민 착체와 같은 에폭시 수지에 대한 용해성이 우수한 착체를 사용한 경우, 제작한 섬유 강화 복합 재료에의 보이드 발생을 억제할 수 있다. 이것에 의해, 섬유 강화 복합 재료는 우수한 인장 강도 발현 효과를 얻을 수 있다.

- [0100] 상기 성분(A1)로서, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지 및 지방족환에 글리시딜기 등의 에폭시기를 포함하는 치환기가 결합한 화합물(특히 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용하는 경우는, 보다 저온에서 단시간에 경화될 수 있기 때문에, 성분(B1)로서 삼불화붕소 아민 착체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0101] 한편, 상기 성분(A1)로서, 지방족환에 에폭시환이 축합한 화합물을 사용하는 경우에는, 보다 저온에서 단시간에 경화될 수 있기 때문에, 성분(B1)로서 삼불화붕소 아민 착체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0102] 성분(B1)의 바람직한 배합량은, 본 발명의 에폭시 수지 조성물 중에 포함되는 성분(A1) 100질량부에 대하여, 통상 8질량부 이상, 바람직하게는 9질량부 이상이며, 또한 통상 20질량부 이하, 바람직하게는 18질량부 이하, 보다 바람직하게는 17질량부 이하이다.
- [0103] 즉, 성분(B1)의 바람직한 배합량은, 성분(A1) 100질량부에 대하여, 8질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 8질량부 이상 18질량부 이하가 보다 바람직하고, 9질량부 이상 18질량부 이하가 보다 더 바람직하고, 9질량부 이상 17질량부 이하가 특히 바람직하다. 성분(B1)의 배합량이 현저하게 많거나, 또는 현저하게 적은 경우, 경화 수지의 내열성이 낮아져 버릴 가능성이 있다.
- [0104] <성분(C1)>
- [0105] 성분(C1)은 고무 입자이며, 경화 후의 에폭시 수지 조성물의 인성 향상을 위해 배합된다. 성분(C1)로서는, 가교 고무 입자, 및 가교 고무 입자의 표면에 가교 고무 입자를 구성하는 폴리머와는 다른 폴리머를 그래프트 중합한 코어셸형 고무 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 고무 입자가 바람직하게 이용된다.
- [0106] 가교 고무 입자에 대해서는, 고무의 종류는 제한되지 않고, 예컨대 뷰타다이엔 고무, 아크릴 고무, 실리콘 고무, 뷰틸 고무, NBR, SBR, IR, EPR 등이 이용된다.
- [0107] 가교 고무 입자의 예로서는, 제품명: YR-500 시리즈(도토화성(주)(Tohto Kasei Co., Ltd.)제) 등을 들 수 있다.
- [0108] 「코어셸형 고무 입자」란, 가교된 고무상 폴리머를 주성분으로 하는 입자상 코어 성분의 표면에, 코어 성분과는 이종(異種)의 셸 성분 폴리머를 그래프트 중합함으로써 입자상 코어 성분의 표면의 일부 또는 전체를 셸 성분으로 피복한 고무 입자이다.
- [0109] 코어셸형 고무 입자를 구성하는 코어 성분으로서, 상기 가교 고무 입자와 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 그 중에서도 스타이렌과 뷰타다이엔으로 구성되는 가교 고무상 폴리머가, 인성 향상 효과가 높아 바람직하다.
- [0110] 코어셸형 고무 입자를 구성하는 셸 성분은, 상기한 코어 성분에 그래프트 중합되어 있고, 코어 성분을 구성하는 폴리머와 화학 결합하고 있는 것이 바람직하다. 한편, 여기서 말하는 「화학 결합」이란, 원자 또는 이온을 연결시켜, 분자 또는 결합을 형성시키는 원자 사이의 결합을 의미한다. 특히, 여기서의 화학 결합은 전자쌍이 두 개의 원자에 공유되는 것에 의해 형성되는 공유 결합을 의미한다.
- [0111] 이러한 셸 성분을 구성하는 성분으로서, 예컨대 아크릴산 에스터계 모노머, 및 메타크릴산 에스터계 모노머, 및 방향족계 바이닐 모노머 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 중합한 중합체를 이용할 수 있다. 코어 성분으로서 스타이렌과 뷰타다이엔으로 구성되는 가교 고무상 폴리머를 사용하는 경우, 셸 성분으로서, (메트)아크릴산 에스터인 메타크릴산 메틸과 방향족 바이닐 화합물인 스타이렌의 혼합체를 적합하게 이용할 수 있다.
- [0112] 또한, 상기 셸 성분에는 분산 상태를 안정화시키기 위해서, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 구성하는 성분(A1)과 반응하는 작용기가 도입되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 작용기로서는, 예컨대 하이드록실기, 카복실기, 에폭시기를 들 수 있고, 그 중에서도 에폭시기가 바람직하다. 에폭시기를 도입하는 방법으로서, 상기한 셸 성분에, 예컨대 메타크릴산 2,3-에폭시프로필을 병용하여, 코어 성분에 그래프트 중합하는 방법이 있다.
- [0113] 구체적인 시판품으로서, 아크릴 고무를 사용한 제품명: W-5500 또는 제품명: J-5800(미쓰비시레이온(주)(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)제), 실리콘·아크릴 복합 고무를 사용한 제품명: SRK-200E(미쓰비시레이온(주)제), 뷰타다이엔·메타크릴산 알킬·스타이렌 공중합물로 이루어지는 제품명: 파라로이드(Paraloid) EXL-2655(구레하화학공업(주)(Kureha Chemical Industry Co., Ltd.)제), 아크릴산 에스터·메타크릴산 에스터 공중합체로 이루어지는 제품명: 스타필로이드(Staphyloid) AC-3355 또는 제품명: TR-2122(다케다약품공업

(주)(Takeda Pharmaceutical Company Limited)제), 아크릴산 뷰틸·메타크릴산 메틸 공중합물로 이루어지는 제품명: PARALOID EXL-2611 또는 제품명: EXL-3387(Rohm&Haas사제) 등을 들 수 있다.

[0114] 고무 입자는, 에폭시 수지 조성물의 조제 시에 교반기나 롤 밀 등을 사용하여 성분(A1) 중에 분산시켜도 좋지만, 고무 입자가 미리 에폭시 수지에 분산된 마스터배치형의 고무 입자 분산 에폭시 수지를 이용하면, 에폭시 수지 조성물의 조제 시간을 단축할 뿐만 아니라, 에폭시 수지 조성물 중의 고무 입자의 분산 상태를 양호하게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한 고무 입자와 에폭시 수지 성분이 화학 결합 또는 물리 결합하고 있는 것이 특히 바람직하다.

[0115] 이와 같은 마스터배치형의 가교 고무 입자 분산 에폭시 수지로서는, 아크릴 고무를 함유한 제품명: BPF307 또는 제품명: BPA328(닛폰쇼쿠바이(주)(Nippon Shokubai Co., Ltd.)제); 스타이렌 및 뷰타다이엔의 공중합체의 코어 성분과 메타크릴산 메틸을 포함하고, 또한 에폭시 수지와 반응하는 작용기를 갖는 셸 성분으로 이루어지는 코어 셸 고무 입자를 함유한 제품명: MX-113 또는 제품명: MX-416; 뷰타다이엔 고무를 함유한 제품명: MX-156; 실리콘 고무를 함유한 제품명: MX-960(가네카(주)(Kaneka Corporation)제) 등을 들 수 있다.

[0116] 한편, 경화 후의 에폭시 수지 조성물의 인성 향상을 위해, 특히 후술하는 압력 용기에 사용한 경우의 파괴 압력의 향상 효과를 위해서는, 성분(C1)은 뷰타다이엔 고무를 포함하는 고무 입자인 것이 바람직하다. 즉, 뷰타다이엔 고무 입자나, 뷰타다이엔 고무 입자를 코어 성분으로 하는 코어셸형 고무 입자가 바람직하고, 뷰타다이엔 고무 입자를 코어 성분으로 하는 코어셸형 고무 입자가 특히 바람직하다.

[0117] 또한, 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 경화물 중에서의 성분(C1)의 입경은, 50nm 이상 400nm 이하인 것이 바람직하고, 50nm 이상 300nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 경화물 중의 성분(C1)의 입경은, 이하의 방법으로 측정할 수 있다.

[0118] <성분(C1)의 입경을 주사형 전자 현미경(SEM)으로 확인 가능한 경우>

[0119] ASTM D 5045에 준거하여 경화 수지의 파괴 인성치를 측정했을 때의 시험체 파면(破面)의 임의의 100 μm^2 의 범위를 SEM을 이용하여 관찰하여, 확인된 성분(C1)의 입경, 또는 성분(C1)이 탈락된 오목부의 직경을 임의의 10개소 측정하여 그 평균치를 성분(C1)의 입경으로 한다.

[0120] <성분(C1)의 입경을 SEM으로 확인 곤란한 경우>

[0121] 경화 수지판을 다이클로로메테인에 침지하여 성분(C1)을 용출시킨다. 성분(C1)을 용출시킨 경화 수지판의 임의의 100 μm^2 의 범위를 주사형 프로브 현미경으로 관찰하여, 확인된 성분(C1)이 용출된 오목부의 직경을 임의의 10개소 측정하여 그 평균치를 성분(C1)의 입경으로 한다.

[0122] 경화물 중의 입경을 상기 범위 내로 하기 위해서는, 바람직하게는 일차 입자의 체적 평균 입자경이 〇〇nm 이상 400nm 이하, 보다 바람직하게는 〇〇nm 이상 300nm 이하인 성분(C1): 고무 입자를 사용하여, 교반기나 롤 밀 등을 사용하여 성분(A1) 중으로 분산시키거나, 또는 성분(C1)이 미리 성분(A1)에 분산된 마스터배치형의 고무 입자 분산 에폭시 수지를 이용하여, 에폭시 수지 조성물을 조제하는 것에 의해, 상기 에폭시 수지 조성물의 경화물 중에서의 성분(C1)의 입경을 상기 범위 내로 제어할 수 있다. 한편, 고무 입자의 일차 입자의 체적 평균 입자경은, 레이저 회절·산란식 입도 분석계 등으로 측정할 수 있다.

[0123] 성분(C1)의 바람직한 배합량은, 본 발명의 에폭시 수지 조성물 중에 포함되는 성분(A1) 100질량부에 대하여, 통상 12질량부 이상, 바람직하게는 16질량부 이상, 더 바람직하게는 20질량부 이상이며, 또한 통상 110질량부 이하, 바람직하게는 100질량부 이하, 더 바람직하게는 80질량부 이하이다.

[0124] 즉, 성분(C1)의 바람직한 배합량은, 성분(A1) 100질량부에 대하여, 통상 12질량부 이상 110질량부 이하가 바람직하고, 16질량부 이상 100질량부 이하가 보다 바람직하고, 20질량부 이상 80질량부 이하가 특히 바람직하다.

[0125] 성분(C1)이 현저하게 많은 경우는 에폭시 수지에의 분산이 곤란해지거나, 에폭시 수지 조성물이 고점도로 되어 버려, 취급이나 강화 섬유속에서의 함침이 곤란해지는 문제가 생기는 경우가 있다. 반대로, 성분(C1)이 현저하게 적은 경우는, 경화 후의 에폭시 수지 조성물의 인성 향상이 불충분하여, 본 발명의 효과가 얻어지지 않는다고 하는 문제가 생길 가능성이 있다.

[0126] <성분(D1)>

[0127] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 추가로 성분(D1): 상기 성분(A1)~(C1)을 함유하는 에폭시 수지 조성물과 상

용 가능하고, 또한 성분(D1)을 포함하는 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때에 상분리 구조를 형성하는 특성을 갖는 폴리머를 함유해도 좋다. 에폭시 수지 조성물의 경화물의 인성은 성분(C1)의 고무 입자에 의해 향상되지만, 성분(D1)을 가함으로써 더욱 인성을 향상시킬 수 있다.

[0128] 성분(D1)로서는, 예컨대, M-B-M 트라이블록 공중합체, S-B-M 트라이블록 공중합체(단, 블록 M은 폴리메타크릴산 메틸의 호모폴리머, 또는 상기 블록 M의 투입량인 전체 모노머의 총 질량에 대하여, 모노머 환산으로 메타크릴산 메틸을 적어도 50질량% 함유하는 코폴리머이고; 블록 B는 모노머로서 뷰타다이엔, 아이소프렌, 2,3-다이메틸-1,3-뷰타다이엔, 1,3-펜타다이엔, 2-페닐-1,3-뷰타다이엔 및 (메트)아크릴산 에스터로부터 선택된 1 이상의 모노머를 중합하여 이루어지는 폴리머이며; 블록 S는 모노머로서 스타이렌, α -메틸스타이렌 및 바이닐톨루엔으로부터 선택된 1 이상의 모노머를 중합하여 이루어지는 폴리머이다.) 등의 트라이블록 공중합체; 또는 폴리아마이드 엘라스토머 등을 들 수 있다.

[0129] 트라이블록 공중합체 M-B-M의 구체예로서는, 메타크릴산 메틸-뷰틸 아크릴레이트-메타크릴산 메틸로 이루어지는 공중합체를 들 수 있고, 구체적으로는, Nanostrength M22(아르케마사(Arkema K.K.)제), 극성 작용기를 갖는 Nanostrength M22N(아르케마사제) 등을 들 수 있다.

[0130] 트라이블록 공중합체 S-B-M의 구체예로서는, 스타이렌-뷰타다이엔-메타크릴산 메틸로 이루어지는 공중합체를 들 수 있고, 구체적으로는, Nanostrength 123, Nanostrength 250, Nanostrength 012, Nanostrength E20, Nanostrength E40(이상, 아르케마사제) 등을 들 수 있다.

[0131] 폴리아마이드 엘라스토머로서는, 폴리에테르에스테리아마이드 블록 공중합체, 또는 폴리에스테리아마이드 블록 공중합체를 들 수 있고, 구체적으로는, 예컨대 TPAE 시리즈(TPAE12, TPAE31, TPAE32, TPAE38, TPAE8, TPAE10, TPAE100, TPAE23, TPAE63, TPAE200, TPAE201, 및 TPAE260)(이상, T&K TOKA사제)를 들 수 있다.

[0132] 성분(D1)로서는, 각종 폴리머를 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상의 폴리머를 병용해도 좋다.

[0133] 성분(D1)의 바람직한 배합량은, 본 발명의 에폭시 수지 조성물 중에 포함되는 성분(A1) 100질량부에 대하여, 통상 1~50질량부이고, 더 바람직하게는 5~25중량부이다. 성분(D1)이 지나치게 많으면 에폭시 수지 조성물이 고점도로 되어 취급이나 강화 섬유속의 함침이 곤란해진다고 하는 문제가 생기는 경우가 있다. 반대로, 성분(D1)이 지나치게 적으면 성분(D1)을 함유시키는 것에 의한 효과가 충분히 얻어지지 않을 가능성이 있다.

[0134] <첨가제>

[0135] 추가로, 본 발명의 에폭시 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위로, 실리카 분말, 아에로질, 마이크로벨론, 삼산화안티몬, 알루미늄나, 산화타이타늄 등의 무기 입자; 인 화합물 등의 난연제; 카본 블랙, 활성탄 등의 탄소 입자; 또한, 소포제; 습윤제 등의 첨가제를 목적에 따라서 배합해도 좋다. 이들 첨가제의 함유량은, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위이면 되고, 본 발명의 제 1 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물 100중량부에 대하여 0.1중량부 이상 20중량부 이하인 것이 바람직하다.

[0136] <에폭시 수지 조성물>

[0137] 본 발명의 제 1 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물은 하기의 성분(A1)~(C1)을 필수 성분으로 한다.

[0138] 성분(A1): 에폭시 수지

[0139] 성분(B1): 삼할로젠화붕소 아민 착체

[0140] 성분(C1): 고무 입자

[0141] 또 본 발명의 제 1 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물은, 상기 성분(A1)~(C1) 이외에도, 전술한 바와 같이 성분(D1): 상기 성분(A1)~(C1)을 함유하는 에폭시 수지 조성물과 상용 가능하고, 또한 성분(D1)을 포함하는 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때에 상분리 구조를 형성하는 특성을 갖는 폴리머나, 각종 첨가제 등을 함유하고 있어도 좋다.

[0142] 이와 같은 에폭시 수지 조성물은, 공지된 방법에 따라서 조제하면 되고, 예컨대 일본 특허공개 2012-25892호 공보나, WO 2011/037239호 공보 등에 기재된 방법에 준하여 조제하면 된다.

[0143] 본 발명의 제 1 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물의 30℃에서의 점도는 300Pa·s 이하인 것이 바람직하고, 150Pa·s 이하가 보다 바람직하다. 점도가 300Pa·s를 초과하면 에폭시 수지 조성물이 고점도로 되기 때문에 취급이나 강화 섬유속의 함침이 곤란해지거나, 토우 프리프레그로 한 경우에 보빈으로부터의 해서, 공정 통과

성, 드레이프성에 문제가 생기는 경우가 있다.

- [0144] 또 점도의 하한치는, 토우 프리프레그가 공정을 통과할 때나 FW 성형할 때에, 강화 섬유속에 공급한 에폭시 수지 조성물이 탈락한다고 하는 문제가 생기거나, FW 성형으로 맨드렐이나 라이너에 토우 프리프레그나 수지가 공급된 강화 섬유속을 감아 붙여 갈 때에, 라이너나 복합 재료 보강 압력 용기에 에폭시 수지 조성물이 늘어져 떨어진다고 하는 문제가 생기거나 하는 이유 때문에, 통상 0.1Pa·s 정도이다.
- [0145] 즉, 본 발명의 제 1 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물의 30℃에서의 점도는, 0.1Pa·s 이상 300Pa·s 이하인 것이 바람직하고, 0.1Pa·s 이상 150Pa·s 이하가 보다 바람직하다.
- [0146] 한편, 본 발명의 제 1 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물의 30℃에서의 점도의 범위는, 측정 대상을 30℃로 했을 때의 점도가 상기 범위이면 되고, 30℃ 이외의 측정 조건에 있어서 상기 범위 밖의 점도를 나타내는 에폭시 수지 조성물이어도, 30℃로 했을 때의 점도가 상기 범위에 있는 에폭시 수지이면 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0147] 조성물의 점도를 상기 범위 내로 하기 위해서, 상기 성분(A1)~(C1)을 각각전술한 비율로 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0148] 에폭시 수지 조성물의 점도는, 이하의 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0149] <에폭시 수지 조성물의 점도 측정 방법>
- [0150] 수지 조성물의 승온 시의 점도를 이하의 측정 조건에서 측정하여, 30℃ 시의 점도를 구한다.
- [0151] 측정 조건
- [0152] 장치: AR-G2(티·에이·인스트루먼트사(TA Instruments)제)
- [0153] 사용 플레이트: 35mmΦ 패럴렐 플레이트
- [0154] 플레이트 갭: 0.5mm
- [0155] 측정 주파수: 10rad/sec
- [0156] 승온 속도: 2℃/min
- [0157] 스트레스: 3000dynes/cm²
- [0158] [제 2 태양]
- [0159] 본 발명의 제 2 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물은, 하기의 성분(A2), (B2) 및 (D2)를 포함하는 에폭시 수지 조성물로서, 상기 성분(A2) 100질량부에 대하여, 성분(B2)를 12~110질량부, 및 성분(D2)를 1~50질량부 포함하는 에폭시 수지 조성물이다.
- [0160] 성분(A2): 에폭시 수지
- [0161] 성분(B2): 삼할로젠화붕소 아민 착체
- [0162] 성분(D2): 상기 성분(A2) 및 (B2)를 함유하는 에폭시 수지 조성물과 상용 가능하고, 또한 경화 후에 상분리 구조를 형성하는 폴리머
- [0163] 이하, 각 성분에 대해 설명한다.
- [0164] 본 발명의 제 2 태양에 있어서의 성분(A2)는, 에폭시 수지이며, 상기 제 1 태양에 있어서 든 성분(A1)과 동일한 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0165] 성분(A2)로서는, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지 및 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분이 바람직하다.
- [0166] 본 발명의 제 2 태양에 있어서의 성분(B2)는, 삼할로젠화붕소 아민 착체이며, 상기 제 1 태양에 있어서 든 성분(B1)과 동일한 삼할로젠화붕소 아민 착체를 들 수 있다.
- [0167] 성분(B2)로서는, 삼염화붕소 아민 착체나 삼불화붕소 아민 착체를 들 수 있고, 삼염화붕소 아민 착체가 바람직하다.

- [0168] 본 발명의 제 2 태양에 있어서의 성분(D2)는, 상기 성분(A2) 및 (B2)를 함유하는 에폭시 수지 조성물과 상용 가능하고, 또한 성분(D2)를 포함하는 에폭시 수지가 경화되었을 때에, 경화물 중에서 상분리 구조를 형성하는 특성을 갖는 폴리머이다.
- [0169] 성분(D2)로서는, 상기 제 1 태양에 있어서 든 성분(D1)과 동일한 폴리머를 들 수 있다.
- [0170] 성분(D2)로서는, 트라이블록 공중합체 및 폴리아마이드 엘라스토머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분인 것이 바람직하다.
- [0171] 성분(B2)의 바람직한 배합량은, 성분(A2) 100질량부에 대하여, 8질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 8질량부 이상 18질량부 이하가 보다 바람직하고, 9질량부 이상 18질량부 이하가 보다 더 바람직하고, 9질량부 이상 17질량부 이하가 특히 바람직하다.
- [0172] 성분(D2)의 바람직한 배합량은, 성분(A2) 100질량부에 대하여, 1~50질량부가 바람직하고, 5~25중량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0173] 본 발명의 제 2 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위로, 추가로 첨가제를 함유해도 좋다. 첨가제로서는, 상기 제 1 태양에 있어서 든 첨가제와 동일한 첨가제를 들 수 있다.
- [0174] 첨가제의 함유량은 본 발명의 제 2 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물 100중량부에 대하여, 20중량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0175] 본 발명의 제 2 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물의 30℃에서의 점도는, 0.1Pa·s 이상 300Pa·s 이하인 것이 바람직하고, 0.1Pa·s 이상 150Pa·s 이하가 보다 바람직하다.
- [0176] [제 3 태양]
- [0177] 본 발명의 제 3 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지, 에폭시 수지 경화제 및 열가소성 수지를 포함하는 에폭시 수지 조성물이며, 상기 에폭시 수지 조성물은, 경화되었을 때에, 경화물 중에서, 상기 에폭시 수지의 경화물상과, 상기 열가소성 수지의 상이 해도 상분리 구조(즉, 상분리 구조 1)를 형성하고, 상기 상분리 구조 1에 있어서의 섬 구조를 바다 구조로 하여, 추가로 해도 상분리 구조(상분리 구조 2)를 형성하는 특성을 갖는 에폭시 수지 조성물이다.
- [0178] 한편, 본원 명세서 및 청구의 범위에 있어서의 「해도 상분리 구조」란 상분리 구조의 1종이다. 예컨대 2종류의 수지를 혼합하여 경화시켰을 때에, 혼합 비율에 치우침이 있으면, 대량 성분이 연속상, 소량 성분이 고립상이 되는 구조로 된다. 이 때, 연속상을 「바다 구조」, 고립상을 「섬 구조」라고 칭한다.
- [0179] 본 발명의 제 3 태양에 따른 에폭시 수지 조성물에 있어서는, 경화되었을 때에, 경화물이 이와 같이 특수한 상분리 구조를 형성하는 것에 의해, 높은 인성 및 내열성을 가질 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 제 3 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물은, 상기 제 1 및 제 2 태양에 따른 에폭시 수지 조성물과 마찬가지로, 강화 섬유 복합 재료에 있어서의 매트릭스 수지로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0180] 상기 상분리 구조 1에 있어서는, 바다 구조가 에폭시 수지의 경화물상이며, 섬 구조가 열가소성 수지의 상인 것이 바람직하다. 또한 상기 상분리 구조 2에 있어서는, 섬 구조가 에폭시 수지의 경화물상인 것이 바람직하고, 구상인 것이 특히 바람직하다.
- [0181] 바다 구조 및 섬 구조가, 각각 이와 같은 상인 것에 의해, 높은 인성 및 내열성을 가질 수 있다고 생각된다. 한편, 「에폭시 수지의 경화물상」은, 그 상을 파괴하지 않는 범위로, 에폭시 수지 및 에폭시 수지 경화제 유래의 성분 이외의 성분을 함유하고 있어도 좋고, 「열가소성 수지의 상」도 마찬가지로, 그 상을 파괴하지 않는 범위로, 열가소성 수지 이외의 성분을 함유하고 있어도 좋다.
- [0182] 상기 상분리 구조 1에 있어서의 섬 구조의 장변의 길이는, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 50nm~300 μm, 보다 바람직하게는 50nm~200 μm, 더 바람직하게는 50nm~100 μm이다.
- [0183] 이 범위인 것에 의해, 상기 에폭시 수지 조성물의 경화물에 있어서의 균열이 섬상으로 진전하기 쉬워져, 균열 진전 거리가 신장되어, 경화물의 인성치가 향상된다고 하는 이점이 있다. 또한 상분리 구조 2에 있어서의 섬 구조의 장변의 길이(단, 상기 섬 구조가 구상인 경우는 그 직경)는, 상기 상분리 구조 1의 섬 구조(즉, 상분리 구조 2의 바다 구조)의 사이즈를 초과하지 않는 한 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 10nm~100 μm, 보다 바람직하게는 10nm~50 μm이며, 더 바람직하게는 10nm~30 μm이다.

- [0184] 이 범위인 것에 의해, 상기 에폭시 수지 조성물의 경화물에 있어서의 균열이 섬상으로 진전하기 쉬워지고, 또한, 작은 섬상폭이 큰 섬상보다도 균열 진전 거리가 신장되어, 경화물의 인성치가 향상된다고 하는 이점이 있다.
- [0185] 이와 같은 특정한 해도 구조를 형성하기 위한, 상기 수지 조성물의 경화 조건에 특별히 제한은 없지만, 예컨대 승온 속도를 1℃/분간 이하로 하고, 경화 온도를 110~135℃ 정도로 하면, 조성물의 경화 속도가 적절해져, 원하는 상분리 구조를 얻기 쉬워진다.
- [0186] 한편, 여기서 말하는 「장변의 길이」란, 섬 구조의 최장 부분의 길이를 의미한다.
- [0187] 장변의 길이를 측정하기 위해서는, 본원 실시예에 기재된 바와 같이, 우선 에폭시 수지 조성물을 이용하여 경화판을 제작하고, 그 단면을 레이저 스캔 현미경으로 관찰하여, 섬 구조의 각 단면에서의 최단 거리를 이어서, 그 중심을 선으로 연결한 길이를 장변으로 했다. 섬 구조의 장변의 길이의 측정예를 도 4에 나타낸다.
- [0188] 본 발명의 제 3 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물은, 상기 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 상기 에폭시 수지 경화제를 8~20중량부, 상기 열가소성 수지를 1~50중량부 함유하는 것이 바람직하다.
- [0189] 특히, 조성물에 포함되는 각 성분이, 이하에 기술하는 종류 및 양인 것이 바람직하다.
- [0190] 이하, 각 성분에 대해 순차적으로 설명한다.
- [0191] 본 발명의 제 3 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물에 포함되는 에폭시 수지(이하, 성분(A3)으로 칭하는 경우가 있다.)로서는, 상기 제 1 태양에 있어서 든 성분(A1)과 동일한 에폭시 수지를 들 수 있다. 성분(A3)으로서 는, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지 및 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터로부터 선택되는 적어도 하나의 성분이 바람직하다.
- [0192] 본 발명의 제 3 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물에 포함되는 에폭시 수지 경화제(이하, 성분(B3)으로 칭하는 경우가 있다.)로서는, 상기 제 1 태양에 있어서 든 성분(B1)과 동일한 삼할로젠화붕소 아민 착체를 들 수 있다. 성분(B3)으로서 는, 삼염화붕소 아민 착체나 삼불화붕소 아민 착체를 들 수 있고, 삼염화붕소 아민 착체가 바람직하다.
- [0193] 성분(B3)의 바람직한 배합량은, 성분(A3) 100질량부에 대하여, 8질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 8질량부 이상 18질량부 이하가 보다 바람직하고, 9질량부 이상 18질량부 이하가 보다 더 바람직하고, 9질량부 이상 17질량부 이하가 특히 바람직하다.
- [0194] 본 발명의 제 3 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물에 포함되는 열가소성 수지로서는, 성분(D3): 상기 성분(A3) 및 (B3)을 함유하는 에폭시 수지 조성물과 상용 가능하고, 또한 성분(D3)을 포함하는 에폭시 수지를 경화시켰을 때에, 경화물 중에서, 상분리 구조를 형성하는 특성을 갖는 폴리머를 들 수 있다.
- [0195] 성분(D3)으로서 는, 구체적으로는, S-B-M 트라이블록 공중합체, 및 M-B-M 트라이블록 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 블록 공중합체가 바람직하다.
- [0196] 여기서, 상기 S, B 및 M으로 표시되는 각 블록은, 공유 결합에 의해서 연결되어 있다.
- [0197] 블록 M은, 폴리메타크릴산 메틸의 호모폴리머, 또는 상기 블록 M의 투입량인 전체 모노머의 총 질량에 대하여, 모노머 환산으로 메타크릴산 메틸을 적어도 50질량% 함유하는 코폴리머이다.
- [0198] 블록 B는, 블록 M에 비상용이고, 그 유리전이온도가 20℃ 이하인 블록이며, 뷰타다이엔, 아이소프렌, 2,3-다이메틸-1,3-뷰타다이엔, 1,3-펜타다이엔, 2-페닐-1,3-뷰타다이엔 및 (메트)아크릴산 에스터로부터 선택되는 적어도 하나의 모노머를 중합하여 이루어지는 폴리머이다.
- [0199] 블록 S는, 블록 B 및 M에 비상용이고, 또한 그 유리전이온도가 블록 B의 유리전이온도보다도 높은 블록이며, 스타이렌, α -메틸스타이렌 및 바이닐톨루엔으로부터 선택되는 적어도 하나의 모노머를 중합하여 이루어지는 폴리머이다.
- [0200] 트라이블록 공중합체 M-B-M의 구체예로서는, 메타크릴산 메틸-뷰틸 아크릴레이트-메타크릴산 메틸로 이루어지는 공중합체를 들 수 있고, 구체적으로는, Nanostrength M22(아르케마사제), 극성 작용기를 갖는 Nanostrength M22N(아르케마사제) 등을 들 수 있다.
- [0201] 트라이블록 공중합체 S-B-M의 구체예로서는, 스타이렌-뷰타다이엔-메타크릴산 메틸로 이루어지는 공중합체를 들

수 있고, 구체적으로는, Nanostrength 123, Nanostrength 250, Nanostrength 012, Nanostrength E20, Nanostrength E40(이상, 아르케마사제) 등을 들 수 있다.

- [0202] 성분(D3)으로서는, 각종 폴리머를 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상의 폴리머를 병용해도 좋다.
- [0203] 성분(D3)의 바람직한 배합량은, 본 발명의 제 3 에폭시 수지 조성물 중에 포함되는 성분(A3) 100질량부에 대하여, 통상 1~50질량부이며, 더 바람직하게는 5~25중량부이다.
- [0204] 본 발명의 제 3 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물은, 추가로 성분(C3): 고무 입자를 함유해도 좋다.
- [0205] 성분(C3)으로서는, 상기 제 1 태양에 있어서 든 (C1)성분과 동일한 고무 입자를 들 수 있다.
- [0206] 성분(C3)의 바람직한 배합량은, 성분(A3) 100질량부에 대하여, 12질량부 이상 110질량부 이하가 바람직하고, 16질량부 이상 100질량부 이하가 보다 바람직하고, 20질량부 이상 80질량부 이하가 특히 바람직하다.
- [0207] 본 발명의 제 3 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위로, 추가로 첨가제를 함유해도 좋다. 첨가제로서는, 상기 제 1 태양에 있어서 든 첨가제와 동일한 첨가제를 들 수 있다.
- [0208] 첨가제의 함유량은 본 발명의 제 3 태양에 있어서의 에폭시 수지 조성물 100중량부에 대하여, 20중량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0209] <토우 프리프레그>
- [0210] 토우 프리프레그란, 수천~수만본의 필라멘트가 1방향으로 배열된 강화 섬유속에 수지 조성물을 함침시켜 얻어지는 세폭의 중간 기재이다. 본 발명의 토우 프리프레그는, 전술한 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유속에 함침시키는 것에 의해 얻어진다. 이 강화 섬유속을 구성하는 필라멘트의 섬유경 및 본수에 특별히 제한은 없지만, 섬유경은 3~100 μm 인 것이 바람직하고, 본수는 1,000~70,000본인 것이 바람직하다.
- [0211] 또 본 발명에 있어서의 「섬유경」이란, 각각의 섬유의 단면의 등면적 원상당 직경이다.
- [0212] 섬유경이 3 μm 미만이면, 예컨대 필라멘트가, 각종 가공 프로세스에 있어서, 롤이나 보빈 등의 표면에서 횡이동을 일으킬 때에, 절단되거나 보풀 문치가 생기거나 하는 경우가 있고, 100 μm 를 초과하면 필라멘트가 딱딱해져, 굴곡성이 저하되는 경향이 있다.
- [0213] 본 발명에 있어서의 강화 섬유속으로서는 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 흑연 섬유, 보론 섬유 등, 통상의 섬유 강화 복합 재료에 사용되는 강화용 섬유를 사용할 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 JIS R 7601에 준거한 스트랜드 강도가 3500MPa 이상인 탄소 섬유, 흑연 섬유; 보다 바람직하게는 스트랜드 강도4500MPa 이상의 탄소 섬유, 흑연 섬유; 더 한층 바람직하게는 스트랜드 강도가 5000MPa 이상인 탄소 섬유이다. 스트랜드 강도는, 강할수록 바람직하다.
- [0214] 한편, 강화 섬유속에 탄소 섬유속인 경우, 필라멘트의 섬유경은 3~12 μm , 본수는 1,000~70,000인 것이 바람직하다.
- [0215] 섬유경이 3 μm 미만이면, 예컨대 필라멘트가, 각종 가공 프로세스에 있어서, 롤이나 보빈 등의 표면에서 횡이동을 일으킬 때에, 절단되거나 보풀 문치가 생기거나 하는 경우가 있다. 상한에 대해서는, 탄소 섬유의 제조상의 곤란성에서, 통상 12 μm 정도이다.
- [0216] <에폭시 수지 조성물의 함유량>
- [0217] 토우 프리프레그에 포함되는 에폭시 수지 조성물의 함유량은, 20중량% 이상 40중량% 이하가 바람직하다. 20중량% 이상이면, 강화 섬유속 중에 충분히 에폭시 수지 조성물을 용이하게 널리 퍼지게 할 수 있고, 40중량% 이하이면, 강화 섬유 복합 재료의 섬유 함유 체적률이 높기 때문에, 기계 특성을 효과적으로 발현할 수 있다. 기계 특성의 성능을 보다 효과적으로 발현시키기 위해서는, 20중량% 이상 30중량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0218] <에폭시 수지 조성물의 경화 방법>
- [0219] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 공지된 수단으로 경화시킬 수 있다. 그 중에서도 열풍로 등의, 에폭시 수지 조성물의 주위를 균일하게 가열할 수 있는 가열 수단을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직한 경화 온도 및 경화 시간은, 성분(A) 및 성분(B)의 종류에 따라 다르지만, 통상 110℃~135℃ 정도에서 2시간 정도 가열하는 것에 의해 경화시킬 수 있다.
- [0220] 본 발명의 토우 프리프레그는 어느 공지된 제조 방법으로도 제작할 수 있다. 그 중에서도 이하의 순서로 제작

하는 것이 바람직하다.

[0221] <바람직한 토우 프리프레그 제조 방법>

[0222] (1) 강화 섬유속의 적어도 편면에 에폭시 수지 조성물을 공급하기 전에, 미리 토우를 가열, 확폭(擴幅)한다.

[0223] (2) 강화 섬유속의 적어도 편면에 에폭시 수지 조성물을 공급한다.

[0224] (3) 공급한 에폭시 수지 조성물을 강화 섬유속에 균일하게 함침시킨다.

[0225] (4) 토우 프리프레그의 온도를 실온 정도까지 냉각한다.

[0226] (5) 토우 프리프레그를 지관(紙管) 등에 권취한다.

[0227] 강화 섬유속은 확폭되어 편평 형상인 것이 에폭시 수지 조성물과의 접촉 면적이 넓어지기 때문에 바람직하다. 확폭시키는 방법으로서, 원통 바(bar)로 찰과(擦過)시키는 방법, 진동을 가하는 방법, 및 찌그러뜨리는 방법 등을 들 수 있다. 또한 강화 섬유속을 확폭할 때는, 강화 섬유속에 도포된 사이징제를 연화시켜 확폭하기 쉽게 하기 위해서 가열해 둔다. 도포된 사이징제의 연화점 정도까지 강화 섬유속을 가열하는 것이 바람직하다. 또한 토우의 예비 가열은, 수지와와의 접촉 후, 강화 섬유속 내로의 수지의 침투 시에 수지 온도가 저하되지 않도록, 미리 강화 섬유속의 온도를 상승시켜 놓는 의미도 있다. 가열에 의해 강화 섬유속의 온도를 접촉 전의 수지 온도 이상으로 해두면, 강화 섬유속과 수지의 접촉 후의 강화 섬유속의 온도는 접촉 전의 수지 온도보다 낮아지는 일은 없다. 가열 방법으로서, 가열체와의 접촉 가열, 및 통전 가열, 유전 가열, 적외선 가열, 분위기 가열 등의 비접촉 가열법을 어느 것도 사용 가능하다.

[0228] 본 발명에 있어서, 강화 섬유속의 확폭은 인라인으로 실시해도 오프라인으로 실시해도 좋다. 예컨대 시판되는 확폭된 테이프상 강화 섬유속은 오프라인으로 확폭된 강화 섬유속으로 간주된다.

[0229] 에폭시 수지 조성물의 공급 방법으로서, 레진 배쓰법; 회전 롤법; 지상(紙上) 전사법; 일본 특허공개 평09-176346호 공보, 일본 특허공개 2005-335296호 공보 및 일본 특허공개 2006-063173호 공보에 기재된 노즐 적하법; 일본 특허공개 평08-073630호 공보, 일본 특허공개 평09-031219호 공보, 및 일본 특허공개 평8-73630호 공보에 기재된 수지 접촉 및 토우 이동법을 들 수 있다.

[0230] 그 중에서도 에폭시 수지 조성물의 공급량의 제어나 실시의 용이함을 위해, 회전 롤법이나, 수지 접촉 및 토우 이동법이, 에폭시 수지 조성물의 공급 방법으로서 바람직하다. 또한 강화 섬유속의 폭은 통상 안정화되어 있지 않아, 그 확대 방식에는 편차가 있다. 따라서 일본 특허공개 평8-73630호 공보에 기재된 바와 같이, 강화 섬유속을 확폭한 후, 수지 접촉 직전 또는 수지 접촉 시에 토우 폭을 좁혀 안정화시키는 것이 효과적이다. 구체예로서, 수지 토출구부 또는 그 직전의 위치에 소정 폭의 홈[溝]을 설치하여, 상기 홈 내에 강화 섬유속을 주형시켜 강화 섬유속의 폭을 좁히는 방법이 있다.

[0231] 에폭시 수지 조성물의 강화 섬유속에의 함침 방법은 공지된 함침 방법을 사용할 수 있다. 그 중에서도 가열 롤이나 열판 등의 가열체에 찰과시키는 방법; 에폭시 수지 조성물이 공급된 강화 섬유속이 공주(空走)할 때에 가열로를 통과시키는 방법; 공기 전열 가열, 통전 가열, 유전 가열, 적외선 가열 등의 비접촉 가열 수단으로 가열하는 방법이 바람직하다. 강화 섬유속으로 에폭시 수지 조성물이 공급되고 나서 가열체에 의해 가열되기까지의 동안, 및 가열체와 가열체 사이에서 강화 섬유속이나 에폭시 수지 조성물의 온도가 낮아지지 않도록 비접촉 가열 수단으로 가열해 두는 것이 더한층 바람직하다.

[0232] 또한 추가로 수지 함침 공정에서, 강화 섬유속에 외력을 가하여 강화 섬유속을 구성하는 필라멘트를 횡방향(긴 방향과 직교하는 방향)으로 움직여, 필라멘트 사이의 상대 위치를 변화시켜 수지와 필라멘트의 접촉 기회를 늘리는 공정을 추가하는 것이 바람직하다. 단순한 가압이나 모세관 현상에 의한 함침 효과 이상의 균일한 함침 효과를 높일 수 있다.

[0233] 구체적으로는, 강화 섬유속을 절첩(折疊)하는, 강화 섬유속을 확폭하는, 강화 섬유속을 축폭(縮幅)하는, 또는 강화 섬유속을 가연(加燃)하는 등의 적어도 하나의 수단으로 행한다. 이들 수단에 있어서, 절첩 수단과 가연 수단은, 폭축소 수단과 마찬가지로 강화 섬유속의 폭을 좁히는 경향이 있다. 그리고 강화 섬유속의 폭을 좁히는 작용을 갖는 수단과 강화 섬유속의 폭을 확대하는 수단을 병용하면 균일 함침의 효과가 높아진다. 한편, 가연은 수지 함침 시에 행하면 되고, 함침 후에 꼬임이 없는 상태가 필요하다면 함침 후에 꼬임 되돌림[撚戻]을 하면 된다. 또한 가연(假燃)이면 꼬임 되돌림을 할 필요는 없어, 꼬임이 없는 강화 섬유속이 필요한 경우에는 바람직하다. 또한 가연과 동시에 또는 직후에 찰과를 가하면 강화 섬유속의 폭이 넓어지는 경향으로 되고, 또한

수지의 두께 방향의 이동 때문에, 함침의 균일성은 높아진다.

- [0234] 필라멘트의 횡방향 이동의 균일 함침에 있어서, 강화 섬유속의 주행 속도 미만의 주속(周速)으로 회전하는 회전체에 강화 섬유속을 접촉시켜 찰과시키는 것은, 보풀의 퇴적이나 물의 클리닝 등에 있어서 유용하다. 찰과되어 있으면 강화 섬유속은 회전체 표면에서 얽혀 붙는 일도 없고, 또한 회전체는 강화 섬유속으로 문질러지고 또한 회전하고 있기 때문에 강화 섬유속과 접촉하는 면은 항상 클리닝되어 있는 상태로 되어, 제조 환경의 향상에도 유용하다. 단 회전체의 주속은 강화 섬유속의 주행 속도의 50% 이상 99% 이하로 하는 것이 바람직하다. 회전체의 주속이 강화 섬유속의 주행 속도에 대하여 1/2 이상이면, 강하게 찰과됨으로써 강화 섬유속이 보풀이 일기가 어려워, 후의 공정에서의 감아 붙이거나 지관에 권취된 토우 프리프레그를 해서할 때에 문제가 생기기 어렵다.
- [0235] 에폭시 수지 조성물이 강화 섬유속에 균일하게 함침되면, 제작한 강화 섬유 복합 재료의 기계적 특성이 향상되어, 본 발명의 효과가 충분히 얻어진다.
- [0236] 에폭시 수지 조성물을 균일하게 함침시킨 강화 섬유속은, 지관에의 권취 공정까지 냉각체에의 찰과나 비접촉 냉각 수단 등의 공지된 냉각 수단을 사용하여 실온 정도까지 냉각해 두는 것이 바람직하다. 충분히 냉각하지 않은 상태로 권취해 버리면, 에폭시 수지 조성물이 저점도이기 때문에, 권취할 때에 미끄러짐이 생겨 감김 형태가 흐트러지거나, 한번 권취해 버리면 중심부에서는 열이 빠져나가기 어려워 온도가 높은 상태가 비교적 장시간 계속되기 때문에, 에폭시 수지 조성물의 포트 라이프가 짧아질 가능성이 있다.
- [0237] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 토우 프리프레그는 보빈으로부터의 해서, 공정 통과성, 드레이프성이 우수하다고 하는 장점(특색)이 있기 때문에, 필라멘트 와인딩 성형이나 인발 성형 등에 적합하다.
- [0238] <복합 재료 보강 압력 용기>
- [0239] 「복합 재료 보강 압력 용기」란, 복합 재료로 보강한 압력 용기를 의미한다. 「복합 재료」란, 섬유 강화 복합 재료를 의미하고, 본 발명에 있어서는, 본 발명의 토우 프리프레그를 가열(및 필요에 따라 가압)하여 경화시킨 후, 냉각하여 얻어지는 경화물이나, 또는 강화 섬유속을 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 함침시킨 후, 프리프레그를 거치지 않고서 가열(및 필요에 따라 가압)하여 경화시킨 후, 냉각하여 얻어지는 경화물을 의미한다.
- [0240] 본 발명의 복합 재료는, 스포츠 용품, 자동차, 압력 용기, 항공기, 긴장재 등의 일반 산업 용도에 이용할 수 있지만, 특히 압력 용기나 긴장재에 이용한 경우, 높은 성능을 나타내는 것을 특징으로 한다. 특히, 수소 저장용의 압력 용기나 자동차 등의 이동체에 탑재하는 압력 용기로서 사용한 경우에, 소량의 복합 재료에 의한 보강으로 압력 용기로서 충분한 성능을 얻을 수 있기 때문에, 보다 경량인 압력 용기를 얻을 수 있어, 그 장점이 가장 살아난다.
- [0241] 본 발명의 복합 재료 보강 압력 용기(이하, 간단히 「본 발명의 압력 용기」라고 칭하는 경우가 있다)는, 통상, 그 내층에 수지제나 금속제의 라이너를 이용하고, 이 라이너의 외면을 복합 재료층이 덮는 것에 의해 형성되어 있다.
- [0242] <라이너>
- [0243] 본 발명의 복합 재료 보강 압력 용기의 제조 방법에 이용하는 라이너는, 용도에 따라서 수지제 또는 금속제를 선택하여 이용할 수 있다.
- [0244] 한편, 본원 명세서 및 청구의 범위에 있어서의 「라이너」란, 통형상의 몸통과 몸통의 양단 개구부를 폐쇄하는 경판(鏡板)으로 이루어지고, 통상 양단의 경판 중 하나는 구금(口金) 부착부를 갖고, 다른 쪽은 구금 부착부를 갖지 않는다.
- [0245] 수소 저장용의 압력 용기나 자동차 등의 이동체에 탑재하는 압력 용기에서는, 보다 경량화할 수 있기 때문에 수지제 라이너를 사용하는 것이 바람직하다. 수지제 라이너로서는, 고밀도 폴리에틸렌 등의 열가소성 수지를 회전 성형이나 블로우 성형으로 용기 형상으로 부형하고, 금속제의 구금을 붙인 라이너를 사용할 수 있다. 수지제 라이너는 내열성이 비교적 낮기 때문에 에폭시 수지 조성물을 경화시킬 때의 반응 발열을 낮게 억제할 필요가 있다. 본 발명은 고무 입자 등의 에폭시 수지나 경화제 이외의 발열 반응을 일으키지 않는 성분을 비교적 많이 포함하기 때문에, 경화 시의 발열이 작아, 라이너가 수지제여도 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 금속제의 라이너는, 파이프 형상이나 판 형상의 알루미늄 합금이나 강철 등을 스피닝 가공 등에 의해 용기 형상으로 부형한 후에, 구금 형상을 부여하여 얻어진다.

- [0246] <필라멘트 와인딩(FW) 성형>
- [0247] 본 발명의 압력 용기에 있어서의 복합 재료층의 형성 공정에서, 전술한 토우 프리프레그나, 에폭시 수지 조성물을 함침시킨 강화 섬유층을 라이너에 감아 붙이기 위한 대표적인 방법으로서, 필라멘트 와인딩(FW)법이 있다.
- [0248] 필라멘트 와인딩(FW)법은, 강화 섬유층을 1본 또는 복수본 당겨 정렬하여, 매트릭스 수지를 공급, 함침시키면서, 회전하는 탱크 라이너에 원하는 장력, 각도로 강화 섬유층을 감아 붙여 가는 것, 또는 토우 프리프레그를 사용하는 경우는, 강화 섬유층을 1본 또는 복수본 당겨 정렬하여, 매트릭스 수지의 공급, 함침은 행하지 않고, 회전하는 탱크 라이너에 원하는 장력, 각도로 감아 붙여 가는 것을 포함하는 성형법이다.
- [0249] 본 발명에서 이용하는 필라멘트 와인딩 장치(FW기)는 종래 공지된 FW기로 좋고, 단지 1본의 강화 섬유층, 또는 토우 프리프레그를 심금(芯金) 또는 심금에 고정된 라이너에 감아 붙일 수 있는 FW기여도, 복수본의 강화 섬유층, 또는 토우 프리프레그를 동시에 감아 붙일 수 있는 FW기여도 상관없다.
- [0250] FW 성형 중에 강화 섬유층으로 에폭시 수지 조성물을 공급, 함침시키는 경우, 닥터 블레이드 등을 사용하여 원주상의 드럼에 일정 두께의 에폭시 수지 조성물을 도포하고, 그 위에 섬유를 접촉시켜 에폭시 수지 조성물을 공급하고, 롤러 등에 의해 에폭시 수지 조성물을 내부에 함침시키는 방법; 에폭시 수지 조성물의 욕(浴)에 섬유를 담근 후, 바나 가이드 등에 의해 불필요한 에폭시 수지 조성물을 깎아 떨어내는 방법; 디스펜서와 같은 것으로 정량적으로 에폭시 수지 조성물을 송액하여 도포하는 방법 등을 들 수 있지만, 특별히 한정하지 않는다. 강화 섬유층에 여분의 수지를 부여하지 않고, 목표량으로 정확히 관리하여 도포하는 방법으로서, 드럼이나 디스펜서를 사용하는 방법이 바람직하다.
- [0251] 본 발명의 복합 재료 보강 압력 용기는, 강화 섬유층을 1본 또는 복수본 당겨 정렬하여, 매트릭스 수지를 공급, 함침시키면서, 회전하는 탱크 라이너에 원하는 장력, 각도로 강화 섬유층을 감아 붙여 가는 공정, 또는 토우 프리프레그를 사용하는 경우는, 강화 섬유층을 1본 또는 복수본 당겨 정렬하여, 매트릭스 수지의 공급, 함침은 행하지 않고, 회전하는 탱크 라이너에 원하는 장력, 각도로 감아 붙여 가는 공정과, 상기 탱크 라이너에 감아 붙인 강화 섬유층 또는 토우 프리프레그를 가열(및 필요에 따라 가압)하여 경화시키는 공정
- [0252] 을 포함하는 제조 방법에 의해 제조되는 복합 재료 보강 압력 용기이다.
- [0253] 본 발명의 복합 재료 보강 압력 용기의 제조에 있어서, 라이너 외주에 형성되는 복합 재료 중간체는, 그 이방성 재료로서의 특질을 살리기 위해서 층구조를 형성한다.
- [0254] 본 발명에 있어서는, 그 층구조의 구성, 각 층의 두께, 강화 섬유층, 또는 토우 프리프레그를 라이너에 감아 붙이는 각도, 및 장력은, 용기의 용도나 형상, 내용물의 종류 등에 따라서 자유롭게 선택할 수 있다.
- [0255] 본 발명의 복합 재료 보강 압력 용기는, 소량의 복합 재료에 의한 보강으로 압력 용기로서 충분한 성능이 얻어지기 때문에, 경량이며, 특히 수소 저장용의 압력 용기나 자동차 등의 이동체에 탑재하는 압력 용기로서 적합하게 사용된다.
- [0256] <그 밖의 용도>
- [0257] 본 발명의 에폭시 수지 조성물이나 이것을 사용한 토우 프리프레그로부터 제작되는 복합 재료는, 인장 강도 발현이 우수하기 때문에, 전술한 압력 용기 용도 외에 긴장재 용도에도 적합하다.
- [0258] 본 발명의 일 태양으로서,
- [0259] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0260] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A1)~(C1)을 포함하고,
- [0261] 상기 성분(B1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0262] 상기 성분(C1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 12~110질량부인 에폭시 수지 조성물.
- [0263] 성분(A1): 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지, 및 분자 내에 지방족환을 갖는 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 에폭시 수지
- [0264] 성분(B1): 삼염화붕소 아민 착체 및 삼염화붕소 아민 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나
- [0265] 성분(C1): 가교 고무 입자, 및 가교 고무 입자의 표면에 가교 고무 입자를 구성하는 폴리머와는 다른 폴리머를

그래프트 중합한 코어셸형 고무 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 고무 입자

- [0266] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는,
- [0267] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0268] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A1)~(C1)을 포함하고,
- [0269] 상기 성분(B1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0270] 상기 성분(C1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 12~110질량부인 에폭시 수지 조성물.
- [0271] 성분(A1): 분자 내에 2작용의 방향족환을 갖는 에폭시 수지, 분자 내에 3작용의 방향족환을 갖는 에폭시 수지, 분자 내에 4작용의 방향족환을 갖는 에폭시 수지, 지방족환에 에폭시환이 축합한 화합물, 및 지방족환에 글리시딜기 등의 에폭시기를 포함하는 치환기가 결합한 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0272] 성분(B1): 삼불화붕소 아닐린 착체, 삼불화붕소 p-클로로아닐린 착체, 삼불화붕소 에틸아민 착체, 삼불화붕소 아이소프로필아민 착체, 삼불화붕소 벤질아민 착체, 삼불화붕소 다이메틸아민 착체, 삼불화붕소 다이에틸아민 착체, 삼불화붕소 다이부틸아민 착체, 삼불화붕소 피페리딘 착체, 삼불화붕소 다이벤질아민 착체, 상기 아민 착체에 있어서의 불소 원자가 염소 원자로 치환된 화합물, 및 삼염화붕소다이메틸옥틸아민 착체 성분으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0273] 성분(C1): 뷰타다이엔 고무, 아크릴 고무, 실리콘 고무, 부틸 고무, NBR, SBR, IR, EPR, 및 코어셸형 고무 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분이며,
- [0274] 상기 코어셸형 고무 입자는, 코어 성분이 바이닐 모노머, 공액 다이엔계 모노머, 아크릴산 에스터계 모노머, 및 메타크릴산 에스터계 모노머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 모노머가 중합한 폴리머, 또는 실리콘 수지이고; 셸 성분이, 아크릴산 에스터계 모노머, 메타크릴산 에스터계 모노머, 및 방향족계바이닐 모노머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 모노머가 중합한 중합체이다.
- [0275] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는,
- [0276] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0277] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A1)~(C1)을 포함하고,
- [0278] 상기 성분(B1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0279] 상기 성분(C1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 12~110질량부인 에폭시 수지 조성물.
- [0280] 성분(A1): 비스페놀 A 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 F 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 S 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 레조르신 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 하이드로퀴논 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 테레프탈산 다이글리시딜 에스터형 에폭시 수지, 비스페놀시에탄올플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스크레졸플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, N,N,0-트라이글리시딜-p- 또는 -m-아미노페놀형 에폭시 수지, N,N,0-트라이글리시딜-4-아미노-m- 또는 -5-아미노-o-크레졸형 에폭시 수지, 1,1,1-(트라이글리시딜옥시페닐)메테인형 에폭시 수지, 및 글리시딜아민형 에폭시 수지, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸카복실레이트, 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터, 및 메틸테트라하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0281] 성분(B1): 삼불화붕소 피페리딘 착체, 및 삼염화붕소다이메틸옥틸아민 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0282] 성분(C1): 뷰타다이엔 고무; 및 코어 성분이 스타이렌 및 뷰타다이엔으로 구성되는 가교 고무상 폴리머이며, 셸 성분이 메타크릴산 메틸과 스타이렌의 공중합체인 코어셸형 고무 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0283] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는,
- [0284] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0285] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A1)~(C1)을 포함하고,

- [0286] 상기 성분(B1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0287] 상기 성분(C1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 12~110질량부인 에폭시 수지 조성물.
- [0288] 성분(A1): 비스페놀 A 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 F 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, N,N,N',N'-테트라글리시딜다이아미노다이페닐메테인, 및 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0289] 성분(B1): 삼염화붕소 피페리딘 착체, 및 삼염화붕소다이메틸옥틸아민 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0290] 성분(C1): 뷰타다이엔 고무; 및 코어 성분이 스타이렌 및 뷰타다이엔으로 구성되는 가교 고무상 폴리머이며, 셀 성분이 메타크릴산 메틸과 스타이렌의 공중합체인 코어셀형 고무 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0291] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는,
- [0292] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0293] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A1)~(C1)을 포함하고,
- [0294] 상기 성분(B1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0295] 상기 성분(C1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 12~110질량부인 에폭시 수지 조성물.
- [0296] 성분(A1): 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지 및 지방족환에 에폭시기를 포함하는 치환기가 결합한 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0297] 성분(B1): 삼염화붕소 아민 착체
- [0298] 성분(C1): 가교 고무 입자, 및 가교 고무 입자의 표면에 가교 고무 입자를 구성하는 폴리머와는 다른 폴리머를 그래프트 중합한 코어셀형 고무 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 고무 입자
- [0299] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는,
- [0300] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0301] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A1)~(C1)을 포함하고,
- [0302] 상기 성분(B1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0303] 상기 성분(C1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 12~110질량부이고,
- [0304] 상기 성분(D1)의 함유량은, 성분(A1) 100질량부에 대하여 1~50질량부인 에폭시 수지 조성물.
- [0305] 성분(A1): 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지, 및 분자 내에 지방족환을 갖는 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 에폭시 수지
- [0306] 성분(B1): 삼염화붕소 아민 착체 및 삼염화붕소 아민 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나
- [0307] 성분(C1): 가교 고무 입자, 및 가교 고무 입자의 표면에 가교 고무 입자를 구성하는 폴리머와는 다른 폴리머를 그래프트 중합한 코어셀형 고무 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 고무 입자
- [0308] 성분(D1): 상기 성분(A1)~(C1)을 함유하는 에폭시 수지 조성물과 상용 가능하고, 또한 성분(D1)을 포함하는 에폭시 수지 조성물이 경화되었을 때에 상분리 구조를 형성하는 특성을 갖는 폴리머
- [0309] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는,
- [0310] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0311] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A1)~(C1)을 포함하고,
- [0312] 상기 성분(B1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0313] 상기 성분(C1)의 함유량은, 상기 성분(A1) 100질량부에 대하여 12~110질량부이고,
- [0314] 상기 성분(D1)의 함유량은, 성분(A1) 100질량부에 대하여 1~50질량부인 에폭시 수지 조성물.

- [0315] 성분(A1): 비스페놀 A 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 F 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, N,N,N',N'-테트라글리시딜다이아미노다이페닐메테인, 및 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0316] 성분(B1): 삼불화붕소 피페리딘 착체, 및 삼염화붕소다이메틸옥틸아민 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0317] 성분(C1): 뷰타다이엔 고무; 및 코어 성분이 스타이렌 및 뷰타다이엔으로 구성되는 가교 고무상 폴리머이며, 셀 성분이 메타크릴산 메틸과 스타이렌의 공중합체인 코어셀형 고무 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0318] 성분(D1): 트라이블록 공중합체 및 폴리아마이드 엘라스토머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분이다.
- [0319] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는
- [0320] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0321] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A2), (B2) 및 (D2)를 포함하고,
- [0322] 상기 성분(B2)의 함유량은, 상기 성분(A2) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0323] 상기 성분(D2)의 함유량은, 상기 성분(A2) 100질량부에 대하여 1~50질량부인 에폭시 수지 조성물.
- [0324] 성분(A2): 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지, 및 분자 내에 지방족환을 갖는 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 에폭시 수지
- [0325] 성분(B1): 삼염화붕소 아민 착체 및 삼염화붕소 아민 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나
- [0326] 성분(D2): 상기 성분(A2) 및 (B2)를 함유하는 에폭시 수지 조성물과 상용 가능하고, 또한 성분(D2)를 포함하는 에폭시 수지가 경화되었을 때, 경화물 중에서 상분리 구조를 형성하는 특성을 갖는 폴리머
- [0327] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는
- [0328] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0329] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A2), (B2) 및 (D2)를 포함하고,
- [0330] 상기 성분(B2)의 함유량은, 상기 성분(A2) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0331] 상기 성분(D2)의 함유량은, 상기 성분(A2) 100질량부에 대하여 1~50질량부인 에폭시 수지 조성물.
- [0332] 성분(A2): 분자 내에 2작용의 방향족환을 갖는 에폭시 수지, 분자 내에 3작용의 방향족환을 갖는 에폭시 수지, 분자 내에 4작용의 방향족환을 갖는 에폭시 수지, 지방족환에 에폭시환이 축합한 화합물, 및 지방족환에 글리시딜기 등의 에폭시기를 포함하는 치환기가 결합한 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0333] 성분(B2): 삼불화붕소 아닐린 착체, 삼불화붕소 p-클로로아닐린 착체, 삼불화붕소 에틸아민 착체, 삼불화붕소 아이소프로필아민 착체, 삼불화붕소 벤질아민 착체, 삼불화붕소 다이메틸아민 착체, 삼불화붕소 다이에틸아민 착체, 삼불화붕소 다이부틸아민 착체, 삼불화붕소 피페리딘 착체, 삼불화붕소 다이벤질아민 착체, 상기 아민 착체에 있어서의 불소 원자가 염소 원자로 치환된 화합물, 및 삼염화붕소다이메틸옥틸아민 착체 성분으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0334] 성분(D2): 트라이블록 공중합체 및 폴리아마이드 엘라스토머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분이다.
- [0335] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는
- [0336] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0337] 상기 에폭시 수지 조성물은, 하기 성분(A2), (B2) 및 (D2)를 포함하고,
- [0338] 상기 성분(B2)의 함유량은, 상기 성분(A2) 100질량부에 대하여 8~20질량부이며,
- [0339] 상기 성분(D2)의 함유량은, 상기 성분(A2) 100질량부에 대하여 1~50질량부인 에폭시 수지 조성물.

- [0340] 성분(A2): 비스페놀 A 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 F 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 S 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 레조르신 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 하이드로퀴논 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 테레프탈산 다이글리시딜 에스터형 에폭시 수지, 비스페놀옥시에탄올플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스크레졸플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, N,N,O-트라이글리시딜-p- 또는 -m-아미노페놀형 에폭시 수지, N,N,O-트라이글리시딜-4-아미노-m- 또는 -5-아미노-o-크레졸형 에폭시 수지, 1,1,1-(트라이글리시딜옥시페닐)메테인형 에폭시 수지, 및 글리시딜아민형 에폭시 수지, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸카복실레이트, 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터, 및 메틸테트라하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0341] 성분(B2): 삼불화붕소 아닐린 착체, 삼불화붕소 p-클로로아닐린 착체, 삼불화붕소 에틸아민 착체, 삼불화붕소 아이소프로필아민 착체, 삼불화붕소 벤질아민 착체, 삼불화붕소 다이메틸아민 착체, 삼불화붕소 다이에틸아민 착체, 삼불화붕소 다이부틸아민 착체, 삼불화붕소 피페리딘 착체, 삼불화붕소 다이벤질아민 착체, 상기 아민 착체에 있어서의 불소 원자가 염소 원자로 치환된 화합물, 및 삼염화붕소다이메틸옥틸아민 착체 성분으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분
- [0342] 성분(D2): M-B-M 트라이블록 공중합체, S-B-M 트라이블록 공중합체, 및 폴리아마이드 엘라스토머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분이고,
- [0343] 상기 블록 M은 폴리메타크릴산 메틸의 호모폴리머, 또는 상기 블록 M의 투입량인 전체 모노머의 총 질량에 대하여, 모노머 환산으로 메타크릴산 메틸을 적어도 50질량% 함유하는 코폴리머이며;
- [0344] 상기 블록 B는 모노머로서 뷰타다이엔, 아이소프렌, 2,3-다이메틸-1,3-뷰타다이엔, 1,3-펜타다이엔, 2-페닐-1,3-뷰타다이엔 및 (메트)아크릴산 에스터로부터 선택된 1 이상의 모노머를 중합하여 이루어지는 폴리머이고;
- [0345] 상기 블록 S는 모노머로서 스타이렌, α-메틸스타이렌 및 바이닐톨루엔으로부터 선택된 1 이상의 모노머를 중합하여 이루어지는 폴리머이다.
- [0346] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는
- [0347] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0348] 상기 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지, 삼할로젠화붕소 아민 착체인 에폭시 수지 경화제, 및 열가소성 수지를 포함하고,
- [0349] 상기 에폭시 수지는, 분자 내에 방향족환을 갖는 에폭시 수지, 및 분자 내에 지방족환을 갖는 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 에폭시 수지이며,
- [0350] 상기 삼할로젠화붕소 아민 착체인 에폭시 수지 경화제는, 삼염화붕소 아민 착체 및 삼염화붕소 아민 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고,
- [0351] 상기 열가소성 수지는, S-B-M 트라이블록 공중합체 및 M-B-M 트라이블록 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 블록 공중합체이며,
- [0352] 상기 S, B 및 M으로 표시되는 각 블록은 공유 결합에 의해서 연결되어 있고,
- [0353] 상기 블록 M은, 폴리메타크릴산 메틸의 호모폴리머, 또는 상기 블록 M의 투입량인 전체 모노머의 총 질량에 대하여, 모노머 환산으로 메타크릴산 메틸을 적어도 50질량% 함유하는 코폴리머이며,
- [0354] 상기 블록 B는, 블록 M에 비상용이고, 그 유리전이온도가 20℃ 이하인 블록이고,
- [0355] 상기 블록 S는, 블록 B 및 M에 비상용이고, 또한 그 유리전이온도가 블록 B의 유리전이온도보다도 높은 블록이며;
- [0356] 상기 에폭시 수지 조성물은, 경화되었을 때에, 경화물 중에서, 상기 에폭시 수지의 경화물상과, 상기 열가소성 수지를 포함하는 상이 해도 상분리 구조인 상분리 구조 1을 형성하고,
- [0357] 상기 상분리 구조 1에 있어서의 섬 구조를 바다 구조로 하여, 추가로 해도 상분리 구조인 상분리 구조 2를 형성하는 특성을 갖는 에폭시 수지 조성물.
- [0358] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는

- [0359] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0360] 상기 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지, 삼할로젠화붕소 아민 착체인 에폭시 수지 경화제, 및 열가소성 수지를 포함하고,
- [0361] 상기 에폭시 수지는, 비스페놀 A 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 F 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 S 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 레조르신 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 하이드로퀴논 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 테레프탈산 다이글리시딜 에스터형 에폭시 수지, 비스페놀옥시에탄올플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스크레졸플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 노블락형 에폭시 수지, N,N,O-트라이글리시딜-p- 또는 -m-아미노페놀형 에폭시 수지, N,N,O-트라이글리시딜-4-아미노-m- 또는 -5-아미노-o-크레졸형 에폭시 수지, 1,1,1-(트라이글리시딜옥시페닐)메테인형 에폭시 수지, 및 글리시딜아민형 에폭시 수지, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸카복실레이트, 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터, 및 메틸테트라하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분이며,
- [0362] 상기 삼할로젠화붕소 아민 착체인 에폭시 수지 경화제는, 삼불화붕소 아닐린 착체, 삼불화붕소 p-클로로아닐린 착체, 삼불화붕소 에틸아민 착체, 삼불화붕소 아이소프로필아민 착체, 삼불화붕소 벤질아민 착체, 삼불화붕소 다이메틸아민 착체, 삼불화붕소 다이에틸아민 착체, 삼불화붕소 다이부틸아민 착체, 삼불화붕소 피페리딘 착체, 삼불화붕소 다이벤질아민 착체, 상기 아민 착체에 있어서의 불소 원자가 염소 원자로 치환된 화합물, 및 삼염화붕소다이메틸옥틸아민 착체 성분으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분이고,
- [0363] 상기 열가소성 수지는, S-B-M 트라이블록 공중합체 및 M-B-M 트라이블록 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 블록 공중합체이며,
- [0364] 상기 S, B 및 M으로 표시되는 각 블록은 공유 결합에 의해서 연결되어 있고,
- [0365] 상기 블록 M은, 폴리메타크릴산 메틸의 호모폴리머, 또는 상기 블록 M의 투입량인 전체 모노머의 총 질량에 대하여, 모노머 환산으로 메타크릴산 메틸을 적어도 50질량% 함유하는 코폴리머이며,
- [0366] 상기 블록 B는, 블록 M에 비상용이고, 그 유리전이온도가 20°C 이하인 블록이고,
- [0367] 상기 블록 S는, 블록 B 및 M에 비상용이고, 또한 그 유리전이온도가 블록 B의 유리전이온도보다도 높은 블록이며;
- [0368] 상기 에폭시 수지 조성물은, 경화되었을 때에, 경화물 중에서, 상기 에폭시 수지의 경화물상과, 상기 열가소성 수지를 포함하는 상이 해도 상분리 구조인 상분리 구조 1을 형성하고,
- [0369] 상기 상분리 구조 1에 있어서의 섬 구조를 바다 구조로 하여, 추가로 해도 상분리 구조인 상분리 구조 2를 형성하는 특성을 갖는 에폭시 수지 조성물.
- [0370] 본 발명의 그 밖의 태양으로서는
- [0371] 에폭시 수지 조성물로서,
- [0372] 상기 에폭시 수지 조성물은, 에폭시 수지, 삼할로젠화붕소 아민 착체인 에폭시 수지 경화제, 열가소성 수지, 및 고무 입자를 포함하고,
- [0373] 상기 에폭시 수지는, 비스페놀 A 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 F 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 S 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 레조르신 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 하이드로퀴논 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 테레프탈산 다이글리시딜 에스터형 에폭시 수지, 비스페놀옥시에탄올플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스크레졸플루오렌 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 노블락형 에폭시 수지, N,N,O-트라이글리시딜-p- 또는 -m-아미노페놀형 에폭시 수지, N,N,O-트라이글리시딜-4-아미노-m- 또는 -5-아미노-o-크레졸형 에폭시 수지, 1,1,1-(트라이글리시딜옥시페닐)메테인형 에폭시 수지, 및 글리시딜아민형 에폭시 수지, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸카복실레이트, 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터, 및 메틸테트라하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분이며,
- [0374] 상기 삼할로젠화붕소 아민 착체인 에폭시 수지 경화제는, 삼불화붕소 아닐린 착체, 삼불화붕소 p-클로로아닐린 착체, 삼불화붕소 에틸아민 착체, 삼불화붕소 아이소프로필아민 착체, 삼불화붕소 벤질아민 착체, 삼불화붕소

다이메틸아민 착체, 삼불화붕소 다이에틸아민 착체, 삼불화붕소 다이부틸아민 착체, 삼불화붕소 피페리딘 착체, 삼불화붕소 다이벤질아민 착체, 상기 아민 착체에 있어서의 불소 원자가 염소 원자로 치환된 화합물, 및 삼염화붕소다이메틸옥틸아민 착체 성분으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분이고,

[0375] 상기 열가소성 수지는, S-B-M 트라이블록 공중합체 및 M-B-M 트라이블록 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 블록 공중합체이며,

[0376] 상기 S, B 및 M으로 표시되는 각 블록은 공유 결합에 의해서 연결되어 있고,

[0377] 상기 블록 M은, 폴리메타크릴산 메틸의 호모폴리머, 또는 상기 블록 M의 투입량인 전체 모노머의 총 질량에 대하여, 모노머 환산으로 메타크릴산 메틸을 적어도 50질량% 함유하는 코폴리머이며,

[0378] 상기 블록 B는, 블록 M에 비상용이고, 그 유리전이온도가 20℃ 이하인 블록이고,

[0379] 상기 블록 S는, 블록 B 및 M에 비상용이고, 또한 그 유리전이온도가 블록 B의 유리전이온도보다도 높은 블록이며,

[0380] 상기 고무 입자는, 뷰타다이엔 고무; 및 코어 성분이 스타이렌 및 뷰타다이엔으로 구성되는 가교 고무상 폴리머이며, 셸 성분이 메타크릴산 메틸과 스타이렌의 공중합체인 코어셸형 고무 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분이고;

[0381] 상기 에폭시 수지 조성물은, 경화되었을 때에, 경화물 중에서, 상기 에폭시 수지의 경화물상과, 상기 열가소성 수지를 포함하는 상이 해도 상분리 구조인 상분리 구조 1을 형성하며,

[0382] 상기 상분리 구조 1에 있어서의 섬 구조를 바다 구조로 하여, 추가로 해도 상분리 구조인 상분리 구조 2를 형성하는 특성을 갖는 에폭시 수지 조성물.

[0383] **실시예**

[0384] 이하, 실시예, 비교예에 의해 본 발명을 더욱 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0385] <실시예 및 비교예>

[0386] 각 예에서 이용한 수지 조성물의 원료, 조제 방법, 및 각 물성의 측정 방법을 이하에 나타낸다. 각 에폭시 수지 조성물의 조성, 및 물성의 측정 결과를 실시예는 표 1, 비교예는 표 2에 정리하여 나타낸다. 한편, 표 1 및 표 2 중의 각 성분의 수치는, 에폭시 수지 조성물에 배합하는 각 성분의 질량부수를 나타낸다.

[0387] <원료>

[0388] 실시예, 비교예에 있어서는 이하의 원료를 사용했다.

[0389] <성분(A)>

[0390] jER828

[0391] 「제품명」 jER828

[0392] 「성분」 비스페놀 A형 에폭시 수지(2작용 에폭시 수지)(에폭시 당량: 189g/eq, 120포아즈/25℃)

[0393] 「메이커」 미쓰비시화학주식회사(Mitsubishi Chemical Co., Ltd.)

[0394] jER807

[0395] 「제품명」 jER807

[0396] 「성분」 비스페놀 F형 에폭시 수지(2작용 에폭시 수지)(에폭시 당량: 175g/eq, 45포아즈/25℃)

[0397] 「메이커」 미쓰비시화학주식회사

[0398] jER1002

[0399] 「제품명」 jER1002

[0400] 「성분」 비스페놀 A형 에폭시 수지(2작용 에폭시 수지)(에폭시 당량: 700g/eq, 연화점: 78℃)

[0401] 「메이커」 미쓰비시화학주식회사

- [0402] jER604
- [0403] 「제품명」 jER604
- [0404] 「성분」 테트라글리시딜다이아미노다이페닐메테인(TGDDM)형 에폭시 수지(4작용 에폭시 수지)(에폭시 당량: 130g/eq, 100포아즈/50℃)
- [0405] 「메이커」 미쓰비시화학주식회사
- [0406] YDF-2001
- [0407] 「제품명」 YDF-2001
- [0408] 「성분」 비스페놀 F형 에폭시 수지(2작용 에폭시 수지, 에폭시 당량: 475g/eq)
- [0409] 「메이커」 신닛테츠스미킨화학주식회사(Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.)
- [0410] 2021P
- [0411] 「제품명」 셀록사이드(Celloxide) 2021P
- [0412] 「성분」 3,4-에폭시사이클로헥실메틸카복실레이트(2작용 에폭시 수지, 에폭시 당량: 137g/eq)
- [0413] 「메이커」 주식회사다이셀(Daicel Corporation)
- [0414] CY-184
- [0415] 「제품명」 ARALDITE CY-184
- [0416] 「성분」 헥사하이드로프탈산 다이글리시딜 에스터형 에폭시 수지(에폭시 당량: 151g/eq)
- [0417] 「메이커」 헌즈만·재팬주식회사(Huntsman Japan K.K.)
- [0418] <성분(C)를 성분(A)인 에폭시 수지에 분산시킨 마스터배치형의 고무 입자 분산 에폭시 수지>
- [0419] MX-125
- [0420] 「제품명」 카네에이스(Kane Ace) MX-125
- [0421] 「성분」 비스페놀 A형 에폭시 수지(2작용 에폭시 수지, 에폭시 당량: 189g/eq): 75질량% 뷰타다이엔계 코어셀형 고무 입자(체적 평균 입경: 100nm): 25질량%
- [0422] 「메이커」 주식회사가네카
- [0423] MX-113
- [0424] 「제품명」 카네에이스 MX-113
- [0425] 「성분」 비스페놀 A형 에폭시 수지(2작용 에폭시 수지, 에폭시 당량: 189g/eq): 66질량% 뷰타다이엔계 코어셀형 고무 입자(체적 평균 입경: 100nm): 33질량%
- [0426] 「메이커」 주식회사가네카
- [0427] MX-154
- [0428] 「제품명」 카네에이스 MX-154
- [0429] 「성분」 비스페놀 A형 에폭시 수지(2작용 에폭시 수지, 에폭시 당량: 189g/eq): 60질량% 뷰타다이엔계 코어셀형 고무 입자(체적 평균 입경: 100nm): 40질량%
- [0430] 「메이커」 주식회사가네카
- [0431] MX-416
- [0432] 「제품명」 카네에이스 MX-416
- [0433] 「성분」 TGDDM형 에폭시 수지(4작용 에폭시 수지, 에폭시 당량: 112g/eq): 75질량% 뷰타다이엔계 코어셀형 고무 입자(체적 평균 입경: 100nm): 25질량%

- [0434] MX-960
- [0435] 「제품명」 카네에이스 MX-960
- [0436] 「성분」 비스페놀 A형 에폭시 수지(2작용 에폭시 수지. 에폭시 당량: 189g/eq): 75질량% 실리콘계 코어셀형 고무 입자(체적 평균 입경: 300nm): 25질량%
- [0437] 「메이커」 주식회사가네카
- [0438] BPA328
- [0439] 「제품명」 아크리세트(Acryset)
- [0440] BPA328
- [0441] 「성분」 비스페놀 A형 에폭시 수지(2작용 에폭시 수지. 에폭시 당량: 189g/eq): 83.3질량% 아크릴 고무 입자(체적 평균 입경: 300nm): 16.7질량%
- [0442] 「메이커」 주식회사닛폰쇼쿠바이
- [0443] BPF307
- [0444] 「제품명」 아크리세트 BPF307
- [0445] 「성분」 비스페놀 F형 에폭시 수지(2작용 에폭시 수지. 에폭시 당량: 175g/eq): 83.3질량% 아크릴 고무 입자(체적 평균 입경: 300nm): 16.7질량%
- [0446] 「메이커」 주식회사닛폰쇼쿠바이
- [0447] <성분(B)>
- [0448] DY9577
- [0449] 「제품명」 DY9577
- [0450] 「성분」 삼염화붕소 아민 착체
- [0451] 「메이커」 현즈만·재팬주식회사
- [0452] 앵커(Anchor) 1115
- [0453] 「제품명」 앵커 1115
- [0454] 「성분」 삼불화붕소 아민 착체
- [0455] 「메이커」 PTI 재팬주식회사
- [0456] <성분(C)>
- [0457] J-5800
- [0458] 「제품명」 메타블렌(Metablen) J-5800
- [0459] 「성분」 아크릴계 코어셀 고무 입자(체적 평균 입경: 500-600nm)
- [0460] 「메이커」 미쓰비시레이온주식회사
- [0461] W-5500
- [0462] 「제품명」 메타블렌 J-5800
- [0463] 「성분」 아크릴계 코어셀 고무 입자(체적 평균 입경: 500-600nm)
- [0464] 「메이커」 미쓰비시레이온주식회사
- [0465] SRK-200E
- [0466] 「제품명」 메타블렌 SRK-200E

- [0467] 「성분」 실리콘계 코어셸 고무 입자(체적 평균 입경: 100-300nm)
- [0468] 「메이커」 미쓰비시레이온주식회사
- [0469] AC-4030
- [0470] 「제품명」 스타필로이드 AC-4030
- [0471] 「성분」 아크릴계 코어셸 고무 입자(체적 평균 입경: 500nm)
- [0472] 「메이커」 아이카공업주식회사(AICA Kogyo Co., Ltd.)
- [0473] <성분(D)>
- [0474] M52N
- [0475] 「제품명」 Nanostrength M52N
- [0476] 「성분」 메타크릴산 메틸과 뷰틸 아크릴레이트의 블록 공중합
- [0477] 「메이커」 아르케마주식회사
- [0478] TPAB-32
- [0479] 「제품명」 TPAB-32
- [0480] 「성분」 폴리아마이드 엘라스토머
- [0481] 「메이커」 주식회사 T&K TOKA
- [0482] YP50S
- [0483] 「제품명」 YP50S
- [0484] 「성분」 페폭시 수지
- [0485] 「메이커」 신닛테즈스미킨화학주식회사
- [0486] <그 밖의 원료>
- [0487] (경화제)
- [0488] DICY7
- [0489] 「제품명」 jER 큐어 DICY7
- [0490] 「성분」 다이사이안다이아마이드
- [0491] 「메이커」 미쓰비시화학주식회사
- [0492] PN-23J
- [0493] 「제품명」 아미큐어(Amicure) PN-23J
- [0494] 「성분」 에폭시 수지 아민 어덕트
- [0495] 「메이커」 아지노모토파인테크노주식회사(Ajinomoto Fine-Techno Co., Ltd.)
- [0496] MY-24
- [0497] 「제품명」 아미큐어 MY-24
- [0498] 「성분」 에폭시 수지 아민 어덕트
- [0499] 「메이커」 아지노모토파인테크노주식회사
- [0500] 2E4MZ
- [0501] 「제품명」 큐어졸(Curezol) 2E4MZ
- [0502] 「성분」 2-에틸-4-메틸이미다졸

- [0503] 「메이커」 시코쿠화성공업주식회사(Shikoku Chemicals Corporation)
- [0504] 2P4MHZ
- [0505] 「제품명」 큐어졸 2P4MHZ-PW
- [0506] 「성분」 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸
- [0507] 「메이커」 시코쿠화성공업주식회사
- [0508] HX-3722
- [0509] 「제품명」 노바큐어(Novacure) HX-3722
- [0510] 「성분」 비스페놀 A형 액상 에폭시 수지: 65질량%
- [0511] 마이크로 캡슐화된 아민계 경화제: 35질량%
- [0512] 「메이커」 아사히화성케미칼주식회사(Asahi Kasei Chemicals Corporation)
- [0513] (경화 조제)
- [0514] DCMU99
- [0515] 「제품명」 DCMU99
- [0516] 「성분」 2,4-톨루엔비스(다이메틸유레아)
- [0517] 「메이커」 호도가야화학(Hodogaya Chemical Co., Ltd.)
- [0518] 오미큐어 24
- [0519] 「제품명」 오미큐어(Omicure) 24
- [0520] 「성분」 2,4-톨루엔비스(다이메틸유레아)
- [0521] 「메이커」 PTI 재팬주식회사
- [0522] <실시에 1의 수지 조성물 조제>
- [0523] 표 1에 기재된 조성의 에폭시 수지 조성물을 조제했다.
- [0524] CY-184와 M52N을 플라스크에 칭량한 후, 오일 베스로 145℃~155℃로 가온하면서 플라스크의 내용물이 균일해질 때까지 교반했다. 그 후, 플라스크를 오일 베스로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 60℃ 이하로 될 때까지 방냉하고, 나머지 원료를 플라스크에 칭량 추가했다. 계속해서 물 베스로 55℃~65℃로 가온하면서 플라스크의 내용물이 균일해질 때까지 교반하여, 에폭시 수지 조성물을 얻었다.
- [0525] <비교예 1의 수지 조성물 조제>
- [0526] 표 1에 기재된 조성의 에폭시 수지 조성물을 조제했다.
- [0527] DICY7, 오미큐어 24의 전량을 jER828의 일부에 3분 물을 이용하여 분산시켰다. DICY7, 오미큐어 24를 분산시킨 jER828과 나머지 jER828을 플라스크에 투입하고, 40℃~50℃로 가온하면서 내용물이 균일해질 때까지 교반했다.
- [0528] 실시예 1 및 비교예 1에서 얻어진 에폭시 수지 조성물에 대해, 이하의 방법으로 보존 안정 및 경화성을 측정하고, 각 조성물의 경화 후의 수지에 대해, 유리전이온도 및 K1c를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0529] <보존 안정성의 확인>
- [0530] 에폭시 수지 조성물을 하기의 조건에 폭로하기 전후의, 에폭시 수지 조성물의 23℃에서의 점도와 탁의 변화를 측정함으로써, 보존 안정성을 확인했다.
- [0531] 폭로 조건
- [0532] 온도: 23℃
- [0533] 습도: 50% RH

- [0534] <에폭시 수지 조성물의 경화성 확인>
- [0535] 직경 50mm의 알루미늄 컵에 에폭시 수지 조성물을 13g 칭량하고, 열풍로로 가열하여, 경화의 가부(可否)를 확인했다.
- [0536] 승온 조건: 실온으로부터 2℃/min으로 경화 온도까지 승온
- [0537] 경화 조건: 110℃에서 2시간 유지, 또는 135℃에서 2시간 유지
- [0538] 강온 조건: 경화 온도로부터 50℃ 이하까지 자연 방냉
- [0539] 열풍로: ETAC HT-310S(구스모토화성(Kusumoto Chemicals, Ltd.)제)
- [0540] <에폭시 수지 조성물의 경화판의 제작>
- [0541] 조제한 각 에폭시 수지 조성물을, 두께 2mm 또는 3mm의 스페이서를 끼운 2장의 유리판 사이에 주입하고, 110℃ 또는 135℃까지 2℃/분간으로 승온 후, 노 내의 온도를 110℃ 또는 135℃로 유지하여, 2시간 에폭시 수지 조성물을 경화시킴으로써 에폭시 수지 조성물의 경화판을 제작했다.
- [0542] <경화물의 유리전이온도 측정>
- [0543] 상기 <에폭시 수지 조성물의 경화판의 제작>에서 얻어진 경화판에 대해, DMA법(Dynamic Mechanical Analysis)에 의해 유리전이온도($G'-T_g$)를 측정했다. 구체적으로는 도 2의 그래프에 나타내는 대로, $\log G'$ 를 온도에 대하여 플로팅하여, $\log G'$ 가 전이하기 전의 평탄 영역의 근사 직선과 G' 가 전이하는 영역의 근사 직선의 교점으로부터 구한 온도를 $G'-T_g$ 로서 기록했다.
- [0544] 측정 조건
- [0545] 장치: ARES-RDA(타·에이·인스트루먼트사제)
- [0546] 승온 속도: 5℃/min
- [0547] 측정 주파수: 1Hz
- [0548] 변형: 0.5%
- [0549] 측정 온도 범위: 약 30℃~약 200℃
- [0550] 샘플 사이즈: 세로 55mm, 폭 12.7mm, 두께 2mm
- [0551] <경화 수지의 KIc (파괴 인성치) 측정>
- [0552] 시험편의 제작 및 시험을, 온도 20℃, 습도 50% RH(상대 습도)의 환경 하에서, ASTM D 5045에 준거한 SENB(Single Edge Notched Bend) 시험법에 준거하여 실시했다. 실시예 및 비교예의 에폭시 수지 조성물을, 경화성 확인과 동일한 가열 조건에서 경화시켜 얻은 3mm의 두께의 경화 수지판으로부터, 소정 치수(27mm×3mm×6mm)의 소편을 잘라내어, 습식 다이아몬드 커터로 노치를 넣고, MEK(메틸에틸케톤)로 탈지한 면도기를 노치의 선단에 짝 누르면서 슬라이딩시켜, 프리크랙(pre-crack)을 형성하여 시험편을 작성했다. 형성한 시험편은, 만능시험기(인스트론사(Instron Corporation)제, 4465)로 파괴 인성 시험을 행했다.
- [0553] 실시예 1의 에폭시 수지 조성물은, 110℃에서 경화되는 것이 가능하고, 또한 경화물의 내열성은 100℃ 이상, KIc 는 $0.8MPa/m^{0.5}$ 이상으로 모두 우수했다.
- [0554] 또한 23℃, 50% RH 환경 하에서 1개월 폭로한 후에도 수지 점도에 큰 변화는 보이지 않아, 보존 안정성도 양호했다.

표 1

원료			실시에1	비교예1
성분(C)를 성분(A)인 에폭시 수지에 분산시킨 마스터배치	MX-113	비스페놀 A형 에폭시 수지	22.1	0.0
	MX-416	고무 입자: 코어셀형 고무 입자 4작용 에폭시 수지 고무 입자: 코어셀형 고무 입자	10.9 12.7 4.3	0.0 0.0 0.0
성분(A)	CY184	지연식 다이글리시딜 에스터형 에폭시 수지	50.0	0.0
	JER828	비스페놀형 에폭시 수지	0.0	100.0
성분(B)	DY9577	삼염화붕소 아민 착체	10.0	0.0
성분(D)	M52N	MMA와 뷰틸 아크릴레이트의 코폴리머	7.0	0.0
그 밖의 원료	DICY7	다이사이안디아미드	0.0	4.4
	오미규이 24	2,4-톨루엔비스(다이메탈유레아)	0.0	1.5
평가 결과	110°C에서의 경화		가	불가
	110°C경화 시의 유리전이온도(°C)		103.0	-
	110°C경화 시의 Kic(Mpa/m0.5)		1.1	-
	135°C에서의 경화		가	불가
	135°C경화 시의 유리전이온도(°C)		125.0	132.0
	135°C경화 시의 Kic(Mpa/m0.5)		1.0	0.6
	보존 안정성		1개월 이상	1개월 이상

[0555]

[0556]

<실시에 2의 수지 조성물 조제>

[0557]

2리터 플라스크 중에, 성분(C)를 성분(A)인 에폭시 수지에 분산시킨 마스터배치형의 고무 입자 분산 에폭시 수지인 MX-154를 1000g 칭량한 후, 성분(B)인 DY9577을 65g 칭량하여 추가하고, 플라스크를 오일 배스로 60°C로 가온하면서, 20분간 교반하여, 균일하게 혼합했다. 플라스크를 오일 배스로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 40°C 이하로 될 때까지 방냉하여, 실시예 2의 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0558]

<실시에 3의 수지 조성물 조제>

[0559]

성분(C)를 성분(A)인 에폭시 수지에 분산시킨 마스터배치형의 고무 입자 분산 에폭시 수지인 MX-113을 2.00kg 칭량한 후, 성분(C)인 J-5800을 600g 가하고, 3분 톨 밀에 의해 혼련 분산시켰다. 이어서 2리터 플라스크 중에, 이 혼련 분산물을 1.30kg 칭량한 후, 성분(B)인 DY9577을 100g 칭량 추가하고, 플라스크를 오일 배스로 60°C로 가온하면서, 20분간 교반하여, 균일하게 혼합했다. 플라스크를 오일 배스로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 40°C 이하로 될 때까지 방냉하여, 실시예 3의 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0560]

<실시에 4의 수지 조성물 조제>

[0561]

2리터 플라스크 중에, 성분(C)를 성분(A)인 에폭시 수지에 분산시킨 마스터배치형의 고무 입자 분산 에폭시 수지인 MX-154를 500g과, 성분(A)인 JER828을 500g 칭량한 후, 성분(B)인 DY9577을 70g 칭량 추가하고, 플라스크를 오일 배스로 60°C로 가온하면서, 20분간 교반하여, 균일하게 혼합했다. 플라스크를 오일 배스로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 40°C 이하로 될 때까지 방냉하여, 실시예 3의 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0562]

<실시에 5의 수지 조성물 조제>

[0563]

2리터 플라스크 중에, 성분(C)를 성분(A)인 에폭시 수지에 분산시킨 마스터배치형의 고무 입자 분산 에폭시 수지인 MX-113을 750g과, 성분(A)인 JER828을 250g 칭량한 후, 성분(B)인 DY9577을 100g 칭량 추가하고, 플라스크를 오일 배스로 60°C로 가온하면서, 20분간 교반하여, 균일하게 혼합했다. 플라스크를 오일 배스로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 40°C 이하로 될 때까지 방냉하여, 실시예 5의 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0564]

<실시에 6의 수지 조성물 조제>

[0565]

2리터 플라스크 중에, 성분(C)를 성분(A)인 에폭시 수지에 분산시킨 마스터배치형의 고무 입자 분산 에폭시 수지인 MX-154를 1kg 칭량한 후, 성분(B)인 DY9577을 100g 칭량 추가하고, 플라스크를 오일 배스로 60°C로 가온하면서, 20분간 교반하여, 균일하게 혼합했다. 플라스크를 오일 배스로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 40°C 이하로 될 때까지 방냉하여, 실시예 6의 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0566]

<실시에 7의 수지 조성물 조제>

[0567]

2리터 플라스크 중에, 성분(C)를 성분(A)인 에폭시 수지에 분산시킨 마스터배치형의 고무 입자 분산 에폭시 수지인 MX-154를 400g과 MX-416을 100g, 성분(A)인 JER828을 150g과 JER807을 250g과 JER604를 100g 칭량한 후,

성분(B)인 DY9577을 100g 칭량 추가하고, 플라스크를 오일 베스로 60℃로 가온하면서, 20분간 교반하고, 균일하게 혼합했다. 플라스크를 오일 베스로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 40℃ 이하로 될 때까지 방냉하여, 실시예 7의 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0568]

<비교예 2의 수지 조성물 조제>

[0569]

용기에 jER828을 500g, DICY7을 200g 및 DCMU99를 75g 칭량하고, 스페큘러를 이용하여 혼합했다. 이 혼합물을 3분 롤 밀에 의해 혼련하여 DICY7과 DCMU99를 jER828 중에 균일하게 분산시킨 수지 혼합물 A를 얻었다.

[0570]

2리터 플라스크에 jER828을 900g 칭량 후, 먼저 조제한 수지 혼합물 A를 155g 칭량하여 추가했다. 이것을 20분간 교반 혼합하는 것에 의해, 비교예 2의 수지 조성물을 얻었다.

[0571]

<비교예 3의 수지 조성물 조제>

[0572]

2리터 플라스크 중에, 성분(A)인 jER1002를 100g과 jER604를 900g 칭량하고, 플라스크를 오일 베스로 120℃로 가온하면서 30분간 교반하여 균일하게 혼합했다. 내용물이 60℃ 이하로 될 때까지 방냉하고, 추가로 이 2리터 플라스크 중에 성분(B)인 DY9577을 60g 칭량 추가하고, 플라스크를 오일 베스로 60℃로 가온하면서, 20분간 교반하여, 균일하게 혼합했다. 플라스크를 오일 베스로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 40℃ 이하로 될 때까지 방냉하여, 비교예 3의 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0573]

실시에 2~7 및 비교예 2~3에서 얻어진 에폭시 수지 조성물에 대해, 전술한 바와 마찬가지로의 방법으로 보존 안정 및 경화성을 측정했다. 또한, 각 조성물을 사용하여, 복합 재료 보강 압력 용기를 작성하여, 파열 압력을 측정했다. 결과를 표 2 및 표 3에 나타낸다.

[0574]

<복합 재료 보강 압력 용기의 제작>

[0575]

평가용의 복합 재료 보강 압력 용기를 이하의 순서로 제작했다.

[0576]

에폭시 수지 조성물을 수지 함유율 24%가 되도록 함침시킨 그라필사(Grafil, Inc.)제 고강도 탄소 섬유 제품명: 37-800(인장 강도: 5300MPa, 인장 탄성률: 255GPa)(즉, 후술하는 <토우 프리프레그의 제작>에 따라서 제작된 토우 프리프레그)을, 필라멘트 와인딩 장치를 이용하여, 외경이 160mm이고, 길이가 515mm인 알루미늄 라이너(용량 9리터, 형상은 도 1을 참조할 것)에 감아 붙였다. 사용한 알루미늄 라이너는, JIS H 4040의 AG061-T6에 규정되는 알루미늄 소재에 열처리를 실시한 재료로 되어 있고, 몸통부의 두께가 약 3.3mm였다.

[0577]

토우 프리프레그는, 가이드 롤을 통해서 그 위치를 조정된 후에 알루미늄 라이너에 감아 붙였다. 우선 알루미늄 라이너의 몸통부에 접하는 제 1 층재로서, 몸통부 상에 회전축 방향에 대하여 88.6°를 이루는 후프층을 그 두께가 0.63mm로 되도록 형성했다. 그 후, 회전축 방향에 대하여 14°의 각도로 라이너의 경부(鏡部)를 보강하는 헬리컬층을 적층하고, 몸통부의 섬유 강화 수지층의 두께가 2.5mm로 되도록 감아 붙였다. 한편, 섬유 강화 수지층의 두께는 노기스로 외경을 측정하는 것에 의해 구했다.

[0578]

상기의 순서로 섬유 강화 수지층을 형성한 라이너를, 필라멘트 와인딩 장치로부터 떼어내서 열풍로 내에 매달고, 노 내의 온도를 110℃까지 2℃/분간으로 승온시켰다. 섬유 강화 수지층의 표면 온도가 110℃에 도달한 것을 확인한 후, 2시간 노 내의 온도를 110℃로 유지하여, 에폭시 수지 조성물을 경화시켰다. 그 후, 노 내 온도를 1℃/분간으로 60℃까지 냉각하여, 복합 재료 보강 압력 용기(9L 탱크)를 얻었다.

[0579]

<토우 프리프레그의 제작>

[0580]

전술한 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 에폭시 수지 조성물과, 그라필사제 고강도 탄소 섬유 제품명: 37-800(인장 강도: 5300MPa, 인장 탄성률: 255GPa.)을 이용하여 토우 프리프레그를 제작했다.

[0581]

우선, 상기 탄소 섬유를 50~100℃로 가열하여, 폭 11-15mm로 확폭시켰다.

[0582]

확폭시킨 탄소 섬유(이하, 간단히 「탄소 섬유속」이라고 칭함)에, 에폭시 수지 조성물 공급 장치를 이용하여, 65℃로 조정된 에폭시 수지 조성물을 정량적으로 공급하고, 추가로 가열 물로 구성되는 수지 함침 장치를 이용하여, 탄소 섬유속에 균일하게 함침시켰다. 에폭시 수지 조성물이 강화 섬유속에 균일하게 함침되도록 함침수단의 하나로서, 상기의 필라멘트를 횡방향으로 이동시키는 방법을 채용했다.

[0583]

이것을 실온까지 냉각한 후, 보빈에 권취했다.

[0584]

<파열 압력의 측정 방법>

[0585] 수압 파괴 시험기에 압력 용기를 세팅하고, 압력 용기 내에 물을 채운 후, 승압 속도 15MPa/분간으로 압력 용기에 수압을 부하하여, 압력 용기가 파열되었을 때의 수압을 기록하여 압력 용기의 실측 파열 압력으로 했다.

[0586] 또한, 후프 응력으로서, 라이너의 내압에 대한 저항이 없다, 즉, 라이너에 접하는 후프층의 직경 방향 응력과 압력 용기의 파괴 압력이 같다고 가정하고, 또한 헬리컬층의 둘레 방향의 탄성률이 무시할 수 있을 정도로 작다, 즉, 후프층의 최외층 표면에서의 후프 응력이 제로(0)라고 가정하는 것에 의해, 식(1)로 나타내는 후속 원통의 후프 응력의 산출식에 의해, 임의의 후프층에 있어서의 후프 응력을 얻을 수 있다.

[0587]
$$\sigma = (P \times r_1^2 \times (r_2^2 + r^2)) / (r^2 \times (r_2^2 - r_1^2)) \dots \text{식(1)}$$

[0588] σ : 후속 원통의 후프 응력(MPa)

[0589] p : 압력 용기의 내압(MPa)

[0590] r : 압력 용기의 축에 수직인 단면에 있어서의 중심으로부터의 임의의 반경(mm)

[0591] r_1 : 압력 용기의 축에 수직인 단면에 있어서의 중심으로부터 압력 용기의 내벽까지의 반경(mm)

[0592] r_2 : 압력 용기의 축에 수직인 단면에 있어서의 중심으로부터 압력 용기의 외벽까지의 반경(mm)

[0593] 여기서 상기와 같이 측정한 후프층의 두께가 0.63mm인 탱크의 실측 파열 압력(실측치)에 기초하여 산출되는 라이너에 접하는 후프층의 파괴 후프 응력과, 후프의 두께가 2.80mm인 탱크의 라이너에 접하는 후프층의 후프 응력이 같아지는 경우의 탱크 내압을, 파열 압력(환산치)으로 한다. 파열 압력(환산치)이 복합 재료 보강 압력 용기(9L 탱크)의 사양인 70MPa에 안전율 2.25배를 곱한 158MPa를 초과하는 경우를 합격이라고 판정했다.

표 2

원료		실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	
성분(A)	JER828	0	0	50	25	0	15	
	JER807	0	0	0	0	0	25	
	JER1002	0	0	0	0	0	0	
	JER604	0	0	0	0	0	10	
성분(C)를 성분(A)인 에폭시 수지에 분산시킨 마스터배치	MX-113	0	100	0	75			
	MX-154	100	0	50	0	100	40	
	MX-416	0	0	0	0		10	
성분(B)	DY9577	6.5	10	7.0	10	10	10	
성분(C)	J-5800	0	30	0	0	0	0	
실험	에폭시 수지 100질량부 당의 성분(B)	(phr)	10.8	14.9	8.8	13.3	16.7	12.3
	에폭시 수지 100질량부 당의 성분(C)	(phr)	66.7	94.0	25.0	32.9	66.7	22.7
	성분(C)의 입경	(nm)	100	100	100	100	100	100
	경화 온도	(°C)	110	110	110	110	110	110
평가 결과	110°C에서의 경화	가	가	가	가	가	가	
	135°C에서의 경화	가	가	가	가	가	가	
	보존 안정성	2주간 이상						
	파열 압력(실측치)	(MPa)	42	39	42	40	41	39
	파열 압력(환산치)	(MPa)	182	167	181	174	178	168

[0594]

표 3

원료		비교예 2	비교예 3	
성분(A)	JER828	100	0	
	JER807	0	0	
	JER1002	0	10	
	JER604	0	90	
성분(B)	DY9577	0	6.0	
그 밖의 원료(경화제)	DICY7	4.0	0	
그 밖의 원료(경화 조제)	DCMU89	1.5	0	
실험	에폭시 수지 100질량부 당의 성분(B)	(phr)	0	6.0
	에폭시 수지 100질량부 당의 성분(C)	(phr)	0	0
	경화 온도	(°C)	135	135
평가 결과	110°C에서의 경화		불가	가
	135°C에서의 경화		가	가
	보존 안정성		2주간 이상	2주간 이상
	파열 압력(실측치)	(MPa)	32	34
	파열 압력(환산치)	(MPa)	139	147

[0595]

[0596] <실시에 8, 9, 11, 12, 14~16, 18, 20, 21, 26, 27, 29, 30, 32, 37, 및 비교예 9, 10, 13, 14의 수지 조성물 조제>

[0597]

모든 원료를 플라스크에 칭량한 후, 워터 배스로 45°C~60°C로 가온하면서 플라스크에 투입한 원료가 육안으로 충분히 균일해질 때까지 교반하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0598]

<실시에 31 및 33의 수지 조성물 조제>

[0599]

성분(C)의 전량을 성분(A)와 성분(C)의 마스터배치의 일부에 3분 롤 밀을 사용하여 분산시켰다. 성분(C)의 전량을 분산시킨 성분(A)와 성분(C)의 마스터배치의 일부, 나머지의 성분(A)와 성분(C)의 마스터배치, 및 성분(B)를 플라스크에 칭량한 후, 워터 배스로 45°C~60°C로 가온하면서 플라스크에 투입한 원료가 육안으로 충분히 균일해질 때까지 교반하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0600]

<실시에 10, 22~25의 수지 조성물 조제>

[0601]

성분(C)의 전량을 성분(A)의 일부에 3분 롤 밀을 사용하여 분산시켰다. 성분(C) 분산시킨 성분(A)의 일부, 나머지 성분(A), 및 성분(B)를 플라스크에 칭량한 후, 워터 배스로 45°C~60°C로 가온하면서 플라스크에 투입한 원료가 육안으로 충분히 균일해질 때까지 교반하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0602]

<실시에 13, 17, 28, 36, 및 비교예 11의 수지 조성물 조제>

[0603]

성분(A), 성분(A)와 성분(C)의 마스터배치, 및 성분(D)를 플라스크에 칭량한 후, 오일 배스로 150°C~160°C로 가온하면서 플라스크의 내용물이 육안으로 충분히 균일해질 때까지 교반했다. 그 후, 플라스크를 오일 배스로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 60°C 이하로 될 때까지 방냉하고, 나머지 원료를 플라스크에 칭량 추가했다. 계속해서 워터 배스로 45°C~60°C로 가온하면서 플라스크의 내용물이 육안으로 충분히 균일해질 때까지 교반하여, 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0604]

<실시에 19, 34, 35, 38 및 비교예 12, 15의 수지 조성물 조제>

[0605]

성분(A)와 성분(D)를 플라스크에 칭량한 후, 오일 배스로 150°C~160°C로 가온하면서 플라스크의 내용물이 균일해질 때까지 교반했다. 그 후, 플라스크를 오일 배스로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 60°C 이하로 될 때까지 방냉하고, 나머지 원료를 플라스크에 칭량 추가했다. 계속해서 워터 배스로 45°C~60°C로 가온하면서 플라스크의 내용물이 균일해질 때까지 교반하여, 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0606]

<비교예 4, 5, 8의 수지 조성물 조제>

[0607]

성분(A), 또는/및 성분(A)와 성분(C)의 마스터배치의 일부에, 3분 롤 밀을 사용하여 그 밖의 원료를

분산시켰다. 그 밖의 원료를 분산시킨 성분(A), 또는/및 성분(A)와 성분(C)의 일부, 및 나머지 성분(A), 또는/및 성분(A)와 성분(C)를 플라스크에 칭량한 후, 워터 배쓰로 45℃~60℃로 가온하면서 플라스크에 투입한 원료가 육안으로 충분히 균일해질 때까지 교반하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0608]

<비교예 6, 7의 수지 조성물 조제>

[0609]

성분(A), 또는 성분(A)와 성분(C)의 마스터배치의 일부에 3분 롤 밀을 사용하여 그 밖의 원료인 2P4MHZ를 분산시켰다. 2P4MHZ를 분산시킨 성분(A), 또는 성분(A)와 성분(C)의 마스터배치의 일부, 나머지 성분(A), 또는 성분(A)와 성분(C)의 마스터배치, 및 그 밖의 원료인 HX-3722를 플라스크에 칭량한 후, 워터 배쓰로 45℃~60℃로 가온하면서 플라스크에 투입한 원료가 육안으로 충분히 균일해질 때까지 교반하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0610]

<참고예 1의 수지 조성물 조제>

[0611]

성분(A)인 jER828에, 그 밖의 원료인 DIC7, 및 DCMU99를 3분 롤 밀로 분산시켰다. 또한 플라스크에 성분(A)와 성분(C)의 마스터배치인 MX-113, 성분(A)인 jER807, YDF-2001을 칭량하고, 오일 배쓰로 120℃~130℃로 가온하면서 플라스크의 내용물이 균일해질 때까지 교반했다. 그 후, 플라스크를 오일 배쓰로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 60℃ 이하로 될 때까지 방냉하고, 그 밖의 원료인 DIC7, 및 DCMU99를 분산시킨 성분(A)인 jER828을 플라스크에 칭량 추가했다. 계속해서 워터 배쓰로 55℃~65℃로 가온하면서 플라스크의 내용물이 균일해질 때까지 교반하여, 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0612]

<참고예 2의 수지 조성물 조제>

[0613]

플라스크에 성분(A), 성분(D)를 칭량한 후, 오일 배쓰로 170℃~180℃로 가온하면서 플라스크의 내용물이 균일해질 때까지 교반했다. 그 후, 플라스크를 오일 배쓰로부터 꺼내고, 내용물의 온도가 60℃ 이하로 될 때까지 방냉하고, 나머지 원료를 플라스크에 칭량 추가했다. 계속해서 워터 배쓰로 60℃~70℃로 가온하면서 플라스크의 내용물이 균일해질 때까지 교반하여, 에폭시 수지 조성물을 얻었다.

[0614]

<실시예 8~11 및 비교예 4~10>

[0615]

표 4에 기재된 각 조성물을, 전술한 실시예 및 비교예에 준하여 조제했다.

[0616]

얻어진 조성물을 이용하여, 상기 <복합 재료 보강 압력 용기의 제작>의 방법으로 압력 용기를 제작했다. 단, 섬유 강화 수지층을 형성한 라이너는, 필라멘트 와인딩 장치로부터 떼어내서 열풍로 내에 매달고, 노 내의 온도를 표 4 중에 기재된 경화 온도까지 2℃/분간으로 승온시켰다. 섬유 강화 수지층의 표면 온도가 상기 경화 온도에 도달한 것을 확인한 후, 2시간 노 내의 온도를 경화 온도로 유지하여 에폭시 수지 조성물을 경화시켰다.

[0617]

얻어진 압력 용기에 대해, 상기 <파열 압력의 측정 방법>의 방법으로 파열 압력을 측정했다. 결과를 표 4 중에 나타낸다.

표 4

원료		실시에	실시에	실시에	실시에	실시에	비교예								
		8	9	10	11	4	5	6	7	8	9	10			
성분(A)와 성분(C)의 마스터배치	MX-113	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MX-154	0	50	0	50	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0
	BPF307	0	0	0	0	0	100	0	100	0	0	0	0	0	0
	JER828	50	50	0	50	100	0	100	0	50	50	50	100	0	0
	CY184	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
성분(A)	2021P	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	DY9577	7	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0
	엘커	0	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
	DICY7	0	0	0	0	4	4	0	0	0	4	0	0	0	0
	DCMU99	0	0	0	0	1.5	1.4	0	0	0	0	0	0	0	0
기타	PN-23J	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
	MY-24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
	2E4MZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0
	2P4MHZ	0	0	0	0	0	0	8.7	8.7	0	0	0	0	0	0
	HX-3722	0	0	0	0	0	0	5	5	0	0	0	0	0	0
성분(C)	SRK-200E	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	에폭시 수지 100칠량부 당의 성분(C)	19.8	25	20	25	0	20	0	20	25	0	25	0	0	0
시험	경화 온도	100	100	100	100	-	300	-	300	100	-	100	-	-	-
	성분(C)의 압력	110	110	110	110	135	135	135	135	110	110	110	110	150	150
	피열 압력 (실측치)	42	43	41	38	32	33	31	31	34	34	34	32	32	32
평가 결과	피열 압력 (환산치)	181	188	179	165	139	141	134	135	146	147	147	137	137	137

[0618]

[0619]

이들 실시예 및 비교예로부터 알 수 있듯이, 단지 성분(A): 에폭시 수지를 이용해도, 또는 성분(A): 에폭시 수지와 성분(B): 할로젠화붕소 아민 착체를 병용해도, 충분한 피열 압력을 나타내는 압력 용기를 얻을 수는 없고, 성분(A): 에폭시 수지, 성분(B): 할로젠화붕소 아민 착체 및 성분(C): 고무 입자를 병용하는 것에 의해, 충분한 피열 압력을 나타내는 압력 용기를 얻을 수 있다.

[0620]

<실시에 12~18 및 비교예 11~13>

[0621]

표 5에 기재된 각 조성물을, 전술한 실시예 및 비교예에 준하여 조제했다.

[0622]

얻어진 조성물을 이용하여, 상기 <에폭시 수지 조성물의 경화관의 제작>에 따라서 경화관을 제작했다. 얻어진 경화관에 대해, 상기 <경화물의 유리전이온도 측정>의 방법으로 G'-Tg를 측정했다. 결과를 표 5 중에 나타낸다.

[0623]

또한 마찬가지로 작성된 경화관을 이용하여, 이하의 <경화물의 헤도 상분리 구조의 관찰>에 기재된 방법으로 경화관의 단면 상태를 관찰했다.

[0624]

<경화물의 해도 상분리 구조의 관찰>

[0625]

경화물을 포매 수지(닛신(Nisshin) EM제, 테크노비트(Technovit) 4000)에 포매하고, 연마기(리파인테크(Refine Tec Ltd.)제, ADM-122)를 이용하여 연마하여 경화물 단면을 얻었다.

[0626]

경화물의 단면을 LSM(레이저 스캔 현미경, 올림퍼스(Olympus Corporation)제 「나노서치 레이저 현미경 LEXT3500」)으로 관찰하여, 관찰이 가능한 배율, 휘도로 조정하여 촬영을 행했다.

표 5

원료	실시에		실시에		실시에		실시에		실시에		실시에		실시에		비교예		비교예		비교예		
	12	13	14	15	16	17	18	11	12	13	14	15	16	17	18	11	12	13	14	15	
성분(A)와 성분(C)의 마스터배치	MX-154 MX-113	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
성분(A)	JER828	0	25	0	0	0	0	0	0	0	25	0	25	0	25	0	25	50	0	0	0
성분(B)	DY9577	5	6.5	6.5	8	10	15	12	5	6	15	12	5	6	15	12	5	6	15	12	15
성분(D)	M52N	0	7	0	0	0	7	0	7	0	7	0	7	0	7	0	7	7	0	0	0
에폭시 수지 100질량부 당의 성분(B)	(질량부)	8.3	8.7	10.8	13.3	16.7	20.0	20.0	6.7	7.2	25.0	20.0	6.7	7.2	25.0	20.0	6.7	7.2	25.0	20.0	25.0
실질	경화 온도	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
평가 결과	G'-Tg	94	98	105	107	108	92	97	80	89	87	94	98	105	107	108	92	97	80	89	87
	해도 상분리의 유무	무	유	무	무	무	유	무	유	무	유	무	유	무	유	무	유	무	유	무	무

[0627]

[0628]

이들 실시예 및 비교예로부터 알 수 있듯이, 성분(B): 할로젠화붕소 아민 착체의 배합량을 본 발명의 에폭시 수지 조성물 중에 포함되는 성분(A) 100질량부에 대하여, 통상 8질량부 이상, 바람직하게는 9질량부 이상, 또한 통상 20질량부 이하, 바람직하게는 18질량부 이하, 보다 바람직하게는 17질량부 이하로 하는 것에 의해, G'-Tg가 높은 경화물을 얻을 수 있다.

[0629]

<실시에 19~34 및 비교예 14>

[0630]

표 6에 기재된 각 조성물을, 전술한 실시예 및 비교예에 준하여 조제했다.

[0631] 얻어진 조성물을 이용하여, 상기 <복합 재료 보강 압력 용기의 제작>의 방법으로 압력 용기를 제작했다. 단, 섬유 강화 수지층을 형성한 라이너는, 필라멘트 와인딩 장치로부터 떼어내서 열풍로 내에 매달고, 노 내의 온도를 표 6 중에 기재된 경화 온도까지 2℃/분간으로 승온시켰다. 섬유 강화 수지층의 표면 온도가 상기 경화 온도에 도달한 것을 확인한 후, 노 내의 온도를 경화 온도로 유지하여 2시간 에폭시 수지 조성물을 경화시켰다.

[0632] 얻어진 압력 용기에 대해, 상기 <파열 압력의 측정 방법>의 방법으로 파열 압력을 측정했다. 결과를 표 6 중에 나타낸다.

[0633] 한편, 실시예 19에 대해서는, 얻어진 조성물을 이용하여 제작된 경화판의 단면의 LSM 사진을 도 3에 나타낸다.

표 6

원료	실시예														비교예			
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32		33	34	
성분(A)와 성분(C)의 마스터배치	MX-125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	MX-113	33	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	33	
	MX-154	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	
	MX-416	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17	
	MX-960	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67	0	0	
	BPA328	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	
	CY184	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	
	JEK828	0	50	50	100	100	100	100	0	0	25	17	50	0	33	0	0	
	DY9577	10	7	10	12	12	12	12	8.3	10	10	8	7	10	10	10	10	8
	J-5800	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	30	0	54	0	
W-5500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
SRK-200E	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
AC-4030	7	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
MB2N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0		
TPAE-32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7		
에폭시 수지 100점량부	11.8	8.4	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	8.3	16.7	13.3	9.0	8.8	14.9	12.0	13.3	11.8	8.0	
에폭시 수지 100점량부 당의 성분(B)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	
에폭시 수지 100점량부 당의 성분(C)	(nm)	17.8	19.8	19.8	20.0	20.0	20.0	20.0	66.7	32.9	12.2	25.0	94.0	20.1	105.3	17.8	0.0	
성분(C)의 인경	(°C)	135	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	100	300	100	100	0	
경화 온도	(MPa)	42	42	39	37	37	37	38	39	41	40	43	39	37	36	41	34	
파열 인력 (원시치)	(MPa)	181	181	169	161	161	159	165	170	178	160	188	167	160	156	178	147	
에도 상분리의 유무		유	무	무	무	무	무	무	무	유	무	무	무	무	무	무	무	

[0634] 이들 실시예 및 비교예로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 이용하는 것에 의해, 높은 파열 압력을 나타내는 압력 용기를 얻을 수 있다.

[0635] <실시예 35~37 및 비교예 1~2>

[0636] 표 7에 기재된 각 조성물을, 전술한 실시예 및 비교예에 준하여 조제했다.

- [0638] (한편, 실시예 35와 실시예 1, 실시예 36과 실시예 28, 및 실시예 37과 실시예 27의 에폭시 수지 조성물은 동일한 것이다.)
- [0639] 얻어진 에폭시 수지 조성물을 이용하여, 상기 <토우 프리프레그의 제작>에 따라서 토우 프리프레그를 제작하고, 또한 상기 <복합 재료 보강 압력 용기의 제작>에 따라서 압력 용기를 제작했다.
- [0640] 상기 <복합 재료 보강 압력 용기의 제작> 시에, 이하와 같이 <토우 프리프레그의 해서성 평가> 및 <토우 프리프레그의 공정 통과성 평가>를 행했다.
- [0641] <토우 프리프레그의 해서성 평가>
- [0642] 압력 용기를 제작할 때에, 강화 섬유속의 단사(필라멘트)가 보빈 상의 에폭시 수지 조성물에 휘감겨 끊어지는 단사 절단 등의 문제가 발생한 경우는 「B(해서성이 나쁘다)」, 문제가 일어나지 않은 경우를 「A(해서성이 좋다)」로 했다.
- [0643] <토우 프리프레그의 공정 통과성 평가>
- [0644] 압력 용기를 제작할 때에, 가이드 롤과의 찰과 등으로 토우 프리프레그 표면에 보풀 일기가 확인된 경우는 「B(공정 통과성이 나쁘다)」, 보풀 일기가 확인되지 않은 경우는 「A(공정 통과성이 좋다)」로 했다.
- [0645] 또한, 얻어진 에폭시 수지 조성물을 이용하여, 실시예 12~18 및 비교예 11~13과 마찬가지로, 경화판을 제작하여, 그 표면 상태를 관찰했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

원료		실시에35	실시에36	실시에37	참고예1	참고예2
		MX-113	33	75	0	30
성분(A)와 성분(C)의 마스터배치	MX-154	0	0	100	0	0
	MX-416	17	0	0	0	0
성분(A)	JE828	0	25	0	40	0
	JE807	0	0	0	15	40
	YDF-2001	0	0	0	15	30
	CY184	50	0	0	0	0
	DY9577	10	10	10	0	8
	DIC7	0	0	0	4.2	0
기타	DCMU99	0	0	0	2.8	0
	YP50S	0	0	0	5	10
	MS2N	7	7	0	0	0
성분(D)		7	7	0	0	0
		24	24	24	24	24
도우 프리프레그의 에폭시 수지 함유량 (질량%)		24	24	24	24	24
점도@30°C (Pa·s)		16	110	34	280	1100
도우 프리프레그의 해서성		A	A	A	A	B
도우 프리프레그의 공정 통과성		A	A	A	A	B
파열 압력 (실축치) (MPa)		42	40	41	35	-
파열 압력 (환산치) (MPa)		182	173	178	153	-
해도 상분리의 유무		유	유	무	무	무
평가 결과						

[0646]

[0647]

사용하는 에폭시 수지 조성물의 점도를 300Pa·s 이하로 함으로써 해서성, 공정 통과성이 우수한 토우 프리프레그를 얻을 수 있었다. 또 참고예 1은, 에폭시 수지 조성물의 점도가 300Pa·s 이하이기 때문에, 해서성과 공정 통과성은 우수하지만, 성분(B)가 본원발명과는 상이하기 때문에, 압력 용기의 파열 압력이 부족하다는 것을 알 수 있다.

[0648]

<실시에 38 및 비교예 15(본 발명의 제 2 태양에 대응하는 실시예)>

[0649]

표 8에 기재된 각 조성물을, 전술한 실시예 및 비교예에 준하여 조제했다.

[0650]

얻어진 에폭시 수지 조성물을 이용하여, 상기 <토우 프리프레그의 제작>에 따라서 토우 프리프레그를 제작하고, 또한 상기 <복합 재료 보강 압력 용기의 제작>에 따라서 압력 용기를 제작했다.

[0651]

얻어진 압력 용기에 대해, 상기 <파열 압력의 측정 방법>의 방법으로 파열 압력을 측정했다.

[0652]

또한, 얻어진 에폭시 수지 조성물을 이용하여, 실시예 12~18 및 비교예 11~13과 마찬가지로, 경화판을 제작하

여, 그 표면 상태를 관찰했다.

[0653] 이들의 결과를 표 8에 나타낸다.

표 8

원료		비교예 15	실시예 38	
성분(A)	JER828	50	50	
	CY184	50	50	
성분(B)	DY9577	10	10	
성분(D)	M52N	10	20	
실험	에폭시 수지 100질량부 당의 성분(B)	(질량부)	10	10
	에폭시 수지 100질량부 당의 성분(D)	(질량부)	10	20
	경화 온도	(°C)	110	110
평가 결과	파열 압력 (실측치)	(MPa)	35	39
	파열 압력 (환산치)	(MPa)	153	167
	해도 상분리의 유무		유	유

[0654]

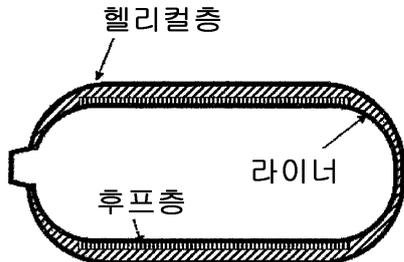
산업상 이용가능성

[0655]

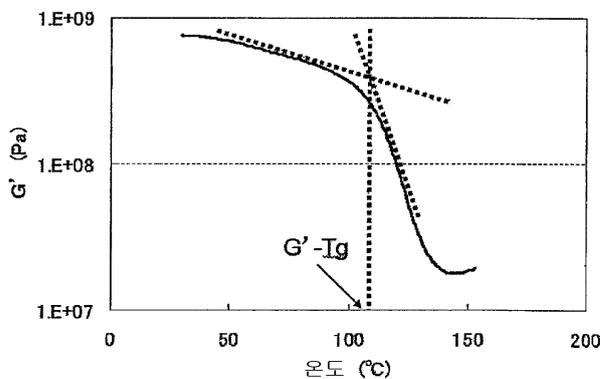
본 발명에 의하면, 보존 안정성이 우수하고, 또한 경화물의 내열성 및 인성이 우수한, FW 성형과 같은 직접 성형에도, 토우 프레그와 같은 중간재에도 적합하게 사용 가능한 에폭시 수지 조성물; 해석성, 공정 통과성 및 드레이프성이 우수한 토우 프리프레그; 및 높은 내압 성능을 갖는 압력 용기를 제공할 수 있기 때문에, 산업상 매우 유용하다.

도면

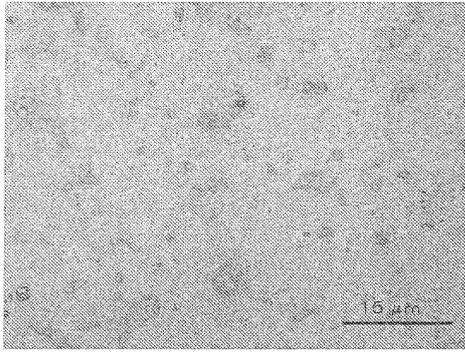
도면1



도면2



도면3



도면4

