



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0114295
 (43) 공개일자 2012년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) *C08G 59/18* (2006.01)
C08G 59/22 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7017666
 (22) 출원일자(국제) 2010년12월02일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년07월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/058695
 (87) 국제공개번호 WO 2011/071745
 국제공개일자 2011년06월16일
 (30) 우선권주장
 61/267,947 2009년12월09일 미국(US)

(71) 출원인
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
 (72) 발명자
 막스 마우리스 제이
 미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 주니퍼 307
 (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 예폭시 수지 조성물

(57) 요 약

본 발명은 다이비닐아렌 다이옥사이드, 예를 들어, 다이비닐벤젠 다이옥사이드를 포함하되, 상기 다이비닐아렌 다이옥사이드가 약 15 중량% 미만의 불순물 농도의 스티렌 불순물(예컨대, 에틸스티렌)을 갖는 예폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 이러한 제조된 다이비닐아렌 다이옥사이드는 다이비닐아렌 다이옥사이드, 및 다이비닐아렌 다이옥사이드와 상이한 하나 이상의 또다른 예폭시 수지의 배합물; 및 (i) 다이비닐아렌 다이옥사이드의 예폭시 수지 및 다이비닐아렌 다이옥사이드와 상이한 하나 이상의 예폭시 수지의 배합물; (ii) 하나 이상의 경화제; 및 (iii) 선택적으로 하나 이상의 촉매를 포함하는 경화성 예폭시 수지 조성물을 포함하는, 경화성 예폭시 수지 조성물 또는 제형을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드 중 스티렌 불순물의 매우 낮은 농도는 낮은 점도, 더 좋은 저장 안정성 및 더 좋은 열 안정성을 갖는 예폭시 수지 조성물을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

다이비닐아렌 다이옥사이드를 포함하되, 상기 다이비닐아렌 다이옥사이드가 약 15 중량% 미만의 농도의 스티렌 불순물을 갖는 에폭시 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

약 83℃ 초과의 5 중량% 손실의 온도를 갖는 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

(a) 제 1 항에 정의된 다이비닐아렌 다이옥사이드; 및

(b) 성분 (a)의 다이비닐아렌 다이옥사이드와 상이한 하나 이상의 에폭시 수지의 배합물을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

약 11일 이상의 결정화 내성을 갖는 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

(a) 제 3 항에 따른 에폭시 수지 조성물; 및

(b) 하나 이상의 경화제

를 포함하는 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

사용 시, 경화 후 생성된 경화된 생성물의 비중의 변화가 약 2.2% 미만인 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항, 제 3 항 및 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

다이비닐아렌 다이옥사이드가 다이비닐벤젠 다이옥사이드인 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항, 제 3 항 및 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

다이비닐아렌 다이옥사이드의 농도가 약 1 중량% 내지 약 99 중량%인 에폭시 수지 조성물.

청구항 9

제 3 항에 있어서,

성분 (a)의 다이비닐아렌 다이옥사이드와 상이한 하나 이상의 에폭시 수지인 성분 (b)가 다작용성 알콜, 폐놀, 지환족 카복실산, 방향족 아민 또는 아미노페놀과 에파클로로하이드린의 반응 생성물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 10

제 3 항 또는 제 5 항에 있어서,

성분 (a)의 다이비닐아렌 다이옥사이드와 상이한 하나 이상의 에폭시 수지의 농도가 약 1 중량% 내지 약 99 중량%인 에폭시 수지 조성물.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

경화제가 무수물, 카복실산, 아민 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 12

제 5 항에 있어서,

경화제의 농도가 약 0.1 중량% 내지 약 90 중량%인 에폭시 수지 조성물.

청구항 13

제 5 항에 있어서,

농도가 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%인 경화 촉매를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

경화 촉매가 아민, 포스핀, 헤테로사이클릭 질소, 암모늄, 포스포늄, 아르소늄, 설포늄 잔기 또는 이들의 혼합물을 함유하는 촉매 화합물을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 15

(a) 제 1 항에 정의된 다이비닐아렌 다이옥사이드; 및

(b) 성분 (a)의 다이비닐아렌 다이옥사이드와 상이한 하나 이상의 에폭시 수지를 배합하는 단계를 포함하는 에폭시 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 16

(i) 제 3 항에 따른 에폭시 수지 조성물; 및

(ii) 하나 이상의 경화제

를 혼합하는 단계를 포함하는 경화성 에폭시 수지 조성물의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 에폭시 수지 조성물 및 더욱 구체적으로 낮은 점도 액체 에폭시 수지 조성물 및 그것으로부터 유도된 열경화성 수지, 특히 에폭시 수지 조성물이 약 15 중량% 미만의 불순물 농도의 스티렌 불순물을 갖는 다이비닐아렌 다이옥사이드를 기제로 하는 열경화성 수지; 상기 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

지방족 및 단일-방향족 수지는 낮은 점도를 갖지만, 대부분의 다작용성 방향족 글리시딜 에터 에폭시 수지는 비교적 점성의 액체(예를 들어, 25°C에서 100 mPa·s 초과의 점도)이고, 종종 열경화성 수지 적용에서 에폭시 수지를 제조하기 위해 이러한 에폭시 수지의 점도(예를 들어, 500 mPa·s 미만)를 낮추기 위한 희석제의 사용을 필요로 한다.

[0003]

미국특허 제2,982,752호(이하 "'752 특허")는 방향족 글리시딜 에터 및 다이비닐벤젠 다이옥사이드(DVBDO)의 혼

합물을 포함하는 에폭시 수지 조성물을 개시한다. '752 특허는 다가 폐놀의 폴리글리시딜 폴리에터의 점도가 DVBDO의 양과 함께 혼입됨으로써 특정 적용에 적합하도록 효율적으로 감소될 수 있고, 경화 시 생성된 혼합물이 향상된 물질적 특성을 보인다는 것을 개시한다. '752 특허는 또한 에폭시 수지 조성물을 제조하기 위해 '752 특허의 공정에서 사용된 DVBDO가 피아세트산을 사용하여 제조된다는 것을 교시한다. '752 특허는 DVBDO가 최대 83% 순수하다는 것을 추가로 개시한다. '752 특허의 DVBDO 중 불순물은 에틸스티렌으로서 확인되었다.

[0004] 에폭시 수지 생성물의 동일한 열 및 기계적 특성을 유지하면서, 낮은 점도, 더 좋은 열 안정성 및 더 좋은 결정화 내성을 갖는 에폭시 수지 혼합물; 및 향상된 열 안정성, 및 열경화성 수지 적용에 사용을 위해 요구된 다른 이로운 특성을 갖는, 에폭시 수지 혼합물로부터 유도된 열경화성 수지를 제조하기 위해 다시 사용될 수 있는 더욱 순수한 DVBDO 수지를 제조하기 위해 DVBDO 및 낮은 농도의 에틸스티렌과 같은 불순물을 갖는 다른 다이비닐아렌 다이옥사이드를 제공하는 것이 바람직할 수 있다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 일 실시양태는 다이비닐아렌 다이옥사이드, 예를 들어, DVBDO를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명에서, DVBDO와 같은 다이비닐아렌 다이옥사이드는 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 유용한 다이비닐아렌 다이옥사이드를 제공하기 위한 다이비닐아렌 및 수소 페옥사이드의 반응에 의해 제조된다. 생성된 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물은 약 15 중량% 미만의 스티렌 불순물, 예컨대 에틸스티렌을 함유한다. 이러한 제조된 다이비닐아렌 다이옥사이드는 에폭시 조성물 또는 제형을 생성하기 위해 전형적으로 사용된 통상적인 에폭시 수지 성분을 위한 치환기로서 사용될 수 있다. 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드 중 스티렌 불순물의 매우 낮은 농도는 낮은 점도 및 더 좋은 열 안정성을 갖는 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

[0006] 본 발명의 또 다른 실시양태는 낮은 불순물을 갖는 상기 에폭시 수지 조성물로부터 유도된 열경화성 수지에 관한 것이고, 이때 생성된 열경화성 수지는 매우 향상된 열 안정성을 갖는다.

[0007] 일 실시양태에서, 다이비닐아렌 다이옥사이드를 기제로 하는 경화 가능한 에폭시 수지 열경화성 제형이 경화되어 열경화성 수지를 형성할 수 있다. 생성된 경화 가능한 열경화성 수지 제형은 다양한 적용, 예를 들어, 코팅, 접착제, 복합물, 전자 장치 등에서 사용될 수 있다.

[0008] 본 발명의 또 다른 실시양태는 (a) 제 1 공단량체로서의 다이비닐아렌 다이옥사이드, 예를 들어, 낮은 불순물을 갖는 DVBDO; 및 (b) 제 2 공단량체로서의 하나 이상의 에폭시 수지, 예를 들어, 비스페놀 A의 디이글리시딜 에터의 혼합물을 포함하는 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 다이비닐아렌 및 수소 페옥사이드 또는 다른 산화제로부터 제조된 다이비닐아렌 다이옥사이드와 에폭시 수지의 혼합물은 또한 경화 전 매우 낮은 점도 및 좋은 결정화 내성을 갖고; 경화 후 더 좋은 열 안정성 및 높은 내열성을 갖는다.

[0009] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 기재된 낮은 불순물을 갖는 에폭시 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 광범위한 범주에서, 본 발명은 에폭시 수지 조성물을 포함하되, 상기 조성물의 에폭시 성분은 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드를 단독으로, 또는 에폭시 수지 조성물 및 제형을 형성하기 위해 전형적으로 사용된 다른 에폭시 수지와의 조합으로 포함한다. 본 발명의 생성된 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물은 약 15 중량% 미만의 스티렌 불순물을 포함한다.

[0011] 본원의 "스티렌 불순물"은 예를 들어 스티렌 및/또는 에틸 스티렌을 포함하는 다이비닐아렌 다이옥사이드가 아닌 다이비닐아렌 다이옥사이드와의 조합으로 존재하는 임의의 하나 이상의 목적하지 않은 화합물을 의미한다. 이러한 스티렌 불순물은 에폭시 수지 경화 촉매 또는 공반응 경화제와 중합되지 않고; 다이비닐아렌 다이옥사이드보다 더욱 휘발성이다.

[0012] 본원의 "결정화 내성"은 액체 에폭시 수지 또는 이의 혼합물이 상기된 바와 같이 산업 표준 시험에 따른 고체 형성에 기인하는 능력의 유출을 중지하는 일 단위의 시간을 의미한다.

[0013] 본원의 "열 안정성"은 통상적인 온도까지 가열되었을 때 지나친 중량 손실을 생성하지 않은 에폭시 수지 또는 에폭시 수지의 혼합물의 성질을 의미한다.

[0014] 본원의 "열 무결성"은 방치 시 상 분리되지 않은 제형, 또는 경화 온도까지 가열 시 공동을 형성하지 않은 열경화성 수지를 의미한다. 적절한 열 무결성을 갖은 열경화성 수지는 또한 경화 시 비중의 현저한 감소를 나타낸다.

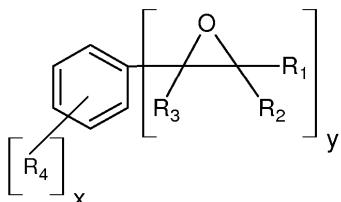
[0015] 본 발명에 유용한 다이비닐아렌 다이옥사이드, 특히 예를 들어 DVBDO와 같은 다이비닐벤젠으로부터 유도된 것들은 통상적인 에폭시 수지보다 비교적 낮은 액체 점도를 갖지만 더욱 높은 강성을 갖는 다이에폭사이드의 계열이다.

[0016] 본 발명에 유용한 다이비닐아렌 다이옥사이드는, 예를 들어, 임의의 고리 위치에 2개의 비닐 기를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아렌 핵을 포함할 수 있다. 다이비닐아렌 다이옥사이드의 아렌 부분은 벤젠, 치환된 벤젠, (치환된) 환-환상 벤젠 또는 균일하게 결합된 (치환된) 벤젠 또는 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다. 다이비닐아렌 다이옥사이드의 다이비닐벤젠 부분은 오르토, 메타 또는 파라 이성질체 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 부가적인 치환기는 포화된 알킬, 아릴, 할로겐, 니트로, 이소시아네이트 또는 RO-(이때, R은 포화된 알킬 또는 아릴일 수 있음)를 포함하는 H₂O₂-내성 기로 이루어질 수 있다. 환-환상 벤젠은 나프탈렌, 테트라하이드로나프탈렌 등으로 이루어질 수 있다. 균일하게 결합된 (치환된) 벤젠은 바이페닐, 다이페닐에터 등으로 이루어질 수 있다.

[0017] 일 실시양태에서, 본 발명에 사용된 다이비닐아렌 다이옥사이드는, 예를 들어, 참고로서 본원에 혼입된, 마크스(Marks) 등에 의해 2008년 12월 30일자 출원된 미국특허 제61/141,457호에 개시된 방법에 의해 제조될 수 있다.

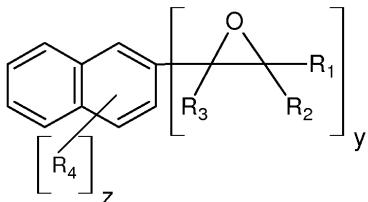
[0018] 본 발명의 조성물을 제조하기 위해 사용된 다이비닐아렌 다이옥사이드는 하기 화학식 I 내지 IV에 의해 통상적으로 예시된다:

[0019] [화학식 I]



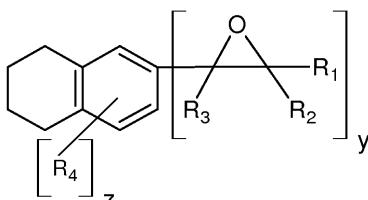
[0020]

[화학식 II]



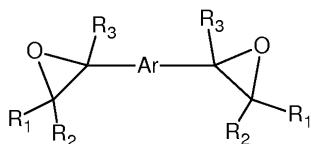
[0022]

[화학식 III]



[0024]

[화학식 IV]



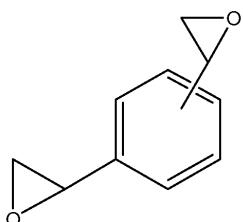
[0026]

[0027] 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드 공단량체의 상기 화학식 I 내지 IV에서, 각각의 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 개별적으로 수소, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아르알킬 기이거나; 또는 예를 들어 할로겐, 니트로, 이소시아네이트 또는 RO 기를 포함하는 H₂O₂-내성 기일 수 있고, 이때 R은 알킬, 아릴 또는 아르알킬일 수 있고; x는 0 내지 4의 정수일 수 있고; y는 2 이상의 정수일 수 있고; x+y는 6 이하의 정수일 수 있고; z는 0 내지 6의 정수일 수 있고; z+y는 8 이하의 정수일 수 있고; Ar은 예를 들어, 1,3-페닐렌 기를 포함하는 아렌 단편이다.

[0028] 또 다른 실시양태에서, 본 발명에 유용한 다이비닐아렌 다이옥사이드는 예를 들어, 다이비닐벤젠 다이옥사이드, 다이비닐나프탈렌 다이옥사이드, 다이비닐바이페닐 다이옥사이드, 다이비닐다이페닐에터 다이옥사이드 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 예폭시 수지 제형에 사용된 다이비닐아렌 다이옥사이드는 예를 들어 DVBDO일 수 있다. 가장 바람직하게는, 본 발명에 유용한 다이비닐아렌 다이옥사이드 성분은 예를 들어, 하기 화학식 V에 의해 예시된 DVBDO를 포함한다:

[0030] [화학식 V]



[0031]

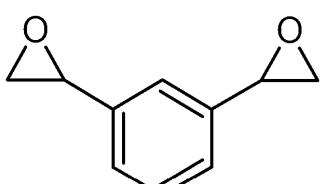
[0032] 상기 DVBDO 화합물의 화학식은 다음과 같을 수 있다:

[0033] C₁₀H₁₀O₂; DVBDO의 분자량은 약 162.2이고; 약 81 g/mol의 예폭사이드 당량을 갖는 DVBDO의 원소 분석은 대략적으로 C, 74.06; H, 6.21; 및 O, 19.73이다.

[0034] 다이비닐아렌 다이옥사이드, 특히 예를 들어, DVBDO와 같은 다이비닐벤젠으로부터 유도된 것은, 통상적인 예폭시 수지보다 비교적 낮은 액체 점도를 갖지만 더 높은 강성을 및 가교 결합 밀도를 갖는 다이에폭사이드의 계열이다.

[0035] 하기 화학식 VI은 본 발명에 유용한 DVBDO의 바람직한 화학 구조의 실시양태를 예시한다:

[0036] [화학식 VI]



[0037]

[0038] 하기 화학식 VII은 본 발명에 유용한 DVBDO의 바람직한 화학 구조의 또 다른 실시양태를 예시한다:

[0039] [화학식 VII]



[0040]

[0041] DVBDO가 당해 분야에 공지된 방법에 의해 제조되었을 때, 3개의 가능한 이성질체(오르토, 메타 및 파라) 중 하나를 수득할 수 있다. 따라서, 본 발명은 개별적으로 또는 이의 혼합물로서 상기 화학식 중 임의의 하나로 예시된 DVBDO를 포함한다. 상기 화학식 VI 및 VII은 DVBDO의 메타(1,3-DVBDO) 이성질체 및 DVBDO의 파라(1,4-DVBDO) 이성질체를 각각 나타낸다. 오르토 이성질체는 드물고, 통상적으로 DVBDO는 주로 약 9:1 내지 약 1:9의 범위의 파라 이성질체(화학식 VII)에 대한 메타 이성질체(화학식 VI)의 비로 일반적으로 생성된다. 본 발명은 바람직하게는 약 6:1 내지 약 1:6의 범위의 화학식 VII에 대한 화학식 VI의 비를 일 실시양태로서 포함하고, 다

른 실시양태에서, 화학식 VII에 대한 화학식 VI의 비는 약 4:1 내지 약 1:4 또는 약 2:1 내지 약 1:2의 범위일 수 있다.

[0042] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 다이비닐아렌 다이옥사이드는 소정량(예컨대, 약 20 중량% 미만)의 치환된 아렌을 포함할 수 있다. 치환된 아렌의 양 및 구조는 다이비닐아렌 다이옥사이드를 위한 다이비닐아렌 전구체의 제조에서 사용된 제조 방법에 따라 다르다. 예를 들어, 다이에틸벤젠(DEB)의 탈수소화에 의해 제조된 다이비닐벤젠(DVB)은 소정량의 에틸비닐벤젠(EVB) 및 DEB를 포함할 수 있다. 수소 페옥사이드와의 반응 시, EVB는 에틸비닐벤젠 모노옥사이드를 생성하는 반면에 DEB는 변하지 않고 남아있다. 이러한 화합물의 존재는 순수 화합물보다 더 높은 값으로 다이비닐아렌 다이옥사이드의 에폭사이드 당량을 증가시킬 수 있다.

[0043] 일 실시양태에서, 본 발명에 유용한 다이비닐아렌 다이옥사이드, 예를 들어, DVBDO는 낮은 점도 액체 에폭시 수지(LER) 조성물을 포함한다. 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 제조 방법에 사용된 다이비닐아렌 다이옥사이드의 점도는 25°C에서 통상적으로 약 10 mPa-s 내지 약 100 mPa-s, 바람직하게는 약 10 mPa-s 내지 약 50 mPa-s, 더욱 바람직하게는 약 10 mPa-s 내지 약 25 mPa-s의 범위이다.

[0044] 본 발명에 유용한 다이비닐아렌 다이옥사이드의 유리한 특성 중 하나는 올리고머화 및 동종 중합 없이 수시간(예를 들어, 2 시간 이상) 이하 동안 통상적인 온도(예를 들어, 약 100°C 내지 약 200°C)에서 제형화 또는 가공에 그들의 사용을 허락하는 그들의 열 안정성이다. 제형화 또는 가공 동안 올리고머화 또는 동종 중합은 점도 또는 겔화(가교 결합)에서 실질적인 증가에 의해 증명된다. 본 발명에 유용한 다이비닐아렌 다이옥사이드는 충분한 열 안정성을 갖고, 그러한 다이비닐아렌 다이옥사이드는 통상적인 온도에서의 제형화 또는 가공 동안 점도 또는 겔화에서의 실질적인 증가를 경험하지 않는다.

[0045] 본 발명에 유용한 다이비닐아렌 다이옥사이드의 또 다른 유리한 특성은, 예를 들어 그것의 강성률일 수 있다. 다이비닐아렌 다이옥사이드의 강성을 특성은 문헌[Prediction of Polymer Properties, Dekker, New York, 1993]에 개시된 바이세라노(Biserano)의 방법을 사용하여 측쇄를 제거하는 다이옥사이드의 회전 자유도의 계산된 수에 의해 측정된다. 본 발명에 사용된 다이비닐아렌 다이옥사이드의 강성률은 통상적으로 약 6 내지 약 10, 바람직하게는 약 6 내지 약 9, 더욱 바람직하게는 약 6 내지 약 8의 회전 자유도 범위일 수 있다.

[0046] 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물, 예를 들어, DVBDO는 목적하지 않은 부산물을 포함할 수 있고, 더욱 특별하게는 스티렌 불순물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 생성물에서 스티렌 불순물의 존재는 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물의 제조 동안 반응하지 않는 일부의 반응물 단량체에 근거할 수 있거나, 또는 반응하여 부산물을 제조하는 반응물 단량체에 근거할 수 있다. 스티렌 불순물의 수준은 통상적으로 미량으로 생성물에 존재한다. 통상적으로, 본 발명의 생성물에 존재하는 스티렌 불순물의 수준은 약 15 중량% 미만, 바람직하게는 약 10 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 1 중량% 미만일 수 있고, 가장 바람직하게는 0 중량%일 수 있다.

[0047] 일 실시양태에서, 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물은 약 10 ppm 내지 약 15 중량% 미만의 수준의 스티렌 불순물을 가질 수 있고; 다른 실시양태에서 수준이 약 100 ppm 내지 약 5 중량%일 수 있고, 또 다른 실시양태에서 수준이 약 1 중량% 내지 약 3 중량%일 수 있다.

[0048] 또 다른 실시양태에서, 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물은 5 중량% 손실의 이의 온도, 약 83°C 초과의 온도, 바람직하게는 약 85°C 초과의 온도, 가장 바람직하게는 약 90°C 초과의 온도에 의해 측정된 열 안정성을 가질 수 있다.

[0049] 본 발명의 광범위한 실시양태에서, (a) 제 1 공단량체로서의 다이비닐아렌 다이옥사이드, 예를 들어, DVBDO; 및 (b) 제 2 공단량체로서, 성분 (a)의 다이비닐아렌 다이옥사이드와 상이한 하나 이상의 에폭시 수지, 예를 들어, 비스페놀 A의 다이글리시딜 에터의 혼합물을 포함하는 에폭시 수지 조성물이 제조될 수 있다. 다이비닐아렌 및 수소 페옥사이드 또는 다른 산화물로부터 제조된 다이비닐아렌 다이옥사이드와 에폭시 수지의 혼합물은 또한 경화 전에 매우 낮은 점도, 향상된 결정화 내성, 및 더 높은 열 안정성을 갖고; 경화 후에 더 좋은 열 무결성 및 높은 내열성을 갖는다.

[0050] 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 점도는 25°C에서 통상적으로 약 5 mPa-s 내지 약 5000 mPa-s, 바람직하게는 약 5 mPa-s 내지 약 1000 mPa-s, 더욱 바람직하게는 약 10 mPa-s 내지 약 500 mPa-s의 범위이다.

[0051] ISO 4895에 의해 측정된, 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 결정화 내성은 통상적으로 8일 초과, 바람직하게는 10일 초과, 가장 바람직하게는 50일 초과일 수 있다.

- [0052] 에폭시의 배합물을 포함하는 에폭시 수지 조성물의 제 1 성분 (a)는, 상기 기재된 다이비닐아렌 다이옥사이드일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 에폭시 수지 혼합물에 사용된 다이비닐아렌 다이옥사이드의 농도는 통상적으로 약 99 중량% 내지 약 1 중량%; 바람직하게는 약 95 중량% 내지 약 5 중량%; 더욱 바람직하게는 약 90 중량% 내지 약 10 중량%의 범위일 수 있다. 일부 에폭시 수지 조성물에서, 예를 들어, 15 중량% 초과의 DVBDO를 갖는 DER 383은 하기 실시예에 예시된 바와 같은 초 장시간 결정화 내성을 야기한다.
- [0054] 본 발명의 에폭시 수지 조성물 배합물 또는 혼합물의 제조에서, 상기 다이비닐아렌 다이옥사이드뿐만 아니라, 혼합물은 상기 기재된 성분 (a)인 다이비닐아렌 다이옥사이드와 상이한 성분 (b)인 하나 이상의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 에폭시 수지는 하나 이상의 인접한 에폭시 기를 포함하는 화합물이다. 에폭시 수지는 포화되거나 불포화된, 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로사이클릭일 수 있고, 치환될 수 있다. 에폭시 수지는 또한 단량체성 또는 중합체성일 수 있다. 본 발명에 유용한 에폭시 수지는 당해 분야에 공지된 임의의 에폭시 수지로부터 선택될 수 있다. 본 발명에 유용한 에폭시 수지의 광범위한 목록은, 참고로서 본원에 혼입된, 문헌 [Lee, H. and Neville, K., "Handbook of Epoxy Resins." McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, Chapter 2, pages 257-307]에서 발견된다.
- [0055] 본 발명의 성분 (b)에 대해 본원에 기재된 실시양태에 사용된 에폭시 수지는 변할 수 있고, 통상적이고 상업적으로 이용할 수 있는 에폭시 수지를 포함하고, 이는 단독을 사용될 수 있거나, 또는 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 본원에 기재된 조성물을 위한 에폭시 수지의 선택에서, 고려해야 할 사항은 최종 생성물의 특성뿐만 아니라, 수지 조성물의 가공에 영향을 줄 수 있는 점도 및 다른 특성이 제공되어야 한다는 것이다.
- [0056] 숙련자에게 공지된 특히 적합한 에폭시 수지는 다작용성 알콜, 페놀, 지환족 카복실산, 방향족 아민 또는 아미노페놀과 에피클로로하이드린의 반응 생성물을 기제로 한다. 일부 비제한적인 실시양태는, 예를 들어, 비스페놀 A 디아글리시딜 에터, 비스페놀 F 디아글리시딜 에터, 레소르시놀 디아글리시딜 에터 및 파라-아미노페놀의 트라이글리시딜 에터를 포함한다. 숙련자에게 공지된 다른 적합한 에폭시 수지는 에피클로로하이드린과 o-크레솔의 반응 생성물 및 페놀 노볼락을 각각 포함한다. 또한 2개 이상의 에폭시 수지의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0057] 에폭시 수지 조성물의 제조를 위해 본 발명에 유용한 성분 (b)인 에폭시 수지는 상업적으로 이용할 수 있는 제품으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Company)로부터 이용할 수 있는 D.E.R.331(등록상표), D.E.R.332, D.E.R.334, D.E.R.580, D.E.N.431, D.E.N.438, D.E.R.736 또는 D.E.R.732 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 본 발명의 예시로서, 에폭시 수지 성분 (a)는 액체 에폭시 수지, 175 내지 185의 에폭사이드 당량, 9.5 Pa-s의 점도 및 1.16 gm/cc의 밀도를 갖는 D.E.R.383 에폭시 수지일 수 있다. 에폭시 수지 성분을 위해 사용될 수 있는 다른 시판중인 에폭시 수지는 D.E.R.330, D.E.R.354 또는 D.E.R.332 에폭시 수지일 수 있다. D.E.R은 다우 케미칼 캄파니의 상표이다.
- [0058] 성분 (b)로서 유용한 다른 적합한 에폭시 수지는, 예를 들어, 미국특허 제3,018,262호, 제7,163,973호, 제6,887,574호, 제6,632,893호, 제6,242,083호, 제7,037,958호, 제6,572,971호, 제6,153,719호 및 제5,405,688호, 국제특허출원공개 제2006/052727호; 미국특허출원공개 제2006/0293172호, 제2005/0171237호, 제2007/0221890 A1호에 기재되었고, 각각은 참고로서 본원에 혼입된다.
- [0059] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물에 유용한 에폭시 수지는 임의의 방향족 또는 지방족 글리시딜 에터 또는 글리시딜 아민 또는 지환족 에폭시 수지를 포함한다.
- [0060] 통상적으로, 본 발명에 사용된 에폭시 수지의 선택은 적용 분야에 따라 다르다. 그러나, 비스페놀 A의 디아글리시딜 에터 및 이의 유도체가 특히 바람직하다. 다른 에폭시 수지는, 비제한적으로, 예를 들어, 비스페놀 F 에폭시 수지, 노볼락 에폭시 수지, 글리시딜아민-기제 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지, 선형 지방족 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀 A 에폭시 수지 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0061] 성분 (b)의 하나 이상의 에폭시 수지는 통상적으로 약 1 중량% 내지 약 99 중량%, 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 95 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 90 중량%의 범위의 농도에서 에폭시 수지 혼합 조성물에 존재할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 또 다른 넓은 실시양태에서, 경화성 에폭시 수지 조성물은 (i) 다이비닐아렌 다이옥사이드, 및 상기 기재된 다이비닐아렌 다이옥사이드를 제외한 하나 이상의 에폭시 수지의 에폭시 배합물; 및 (ii) 하나 이상의 경화제; 및 (iii) 선택적으로 하나 이상의 촉매의 반응 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0063] 경화성 에폭시 수지 조성물의 성분 (i)은 (a) 제 1 공단량체로서 다이비닐아렌 다이옥사이드; 및 (b) 제 2 공단량체로서, 성분 (a)의 다이비닐아렌 다이옥사이드와 상이한 하나 이상의 에폭시 수지의 혼합에 의해 제조될 수 있는 상기 기재된 에폭시 수지 조성물을 포함한다.
- [0064] 경화성 에폭시 수지 조성물에 사용된 에폭시 수지 배합물의 양은 통상적으로 약 99 중량% 내지 약 1 중량%, 바람직하게는 약 95 중량% 내지 약 5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 90 중량% 내지 약 10 중량%의 범위이다. 상기 및 하기에 언급한 범위에서, 조성물의 경화는 충분히 발생하지 않는다.
- [0065] 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물에 유용한 성분 (ii)인 경화제는, 에폭시 수지 경화를 위해 당해 분야에 공지된 임의의 통상적인 경화제를 포함할 수 있다. 열경화성 수지 조성물에 유용한 경화제(경화 촉진제 또는 가교 결합제로서 또한 공지됨)는 예를 들어, 비제한적으로, 무수물, 카복실산, 아민 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 당해 분야에 널리 공지된 경화제로부터 선택될 수 있다.
- [0066] 본 발명에 유용한 선택적인 경화제의 예는 에폭시 수지 기체 조성물을 경화하는데 유용하다고 공지된 임의의 경화 물질을 포함할 수 있다. 이러한 물질은, 예를 들어, 폴리아민, 폴리아미드, 폴리아미노아미드, 다이시안다이아미드, 폴리카복실산 및 무수물과 같은 공반응성 경화제, 및 3차 아민, 4차 암모늄 할라이드와 같은 촉매 경화제 및 이들의 임의의 조합물을 등을 포함한다. 경화제의 다른 특정 예는 스티렌-말레산 무수물(SMA) 공중합체 및 이의 임의의 조합물을 포함한다. 통상적인 에폭시 경화제 중에서, 수지 및 무수물을 함유하는 아민 및 아미노 또는 아미도가 바람직하다.
- [0067] 다이시안다이아미드는 본 발명에 유용한 경화제의 하나의 바람직한 실시양태일 수 있다. 다이시안다이아미드는 지연된 경화를 제공하는 장점을 갖고; 즉, 그것의 경화 특성을 활성화하기 위해 비교적 높은 온도를 필요로 하므로, 다이시안다이아미드는 에폭시 수지에 첨가될 수 있고, 실온(약 25°C)에서 저장될 수 있다.
- [0068] 경화성 에폭시 수지 조성물에 사용된 경화제의 양은 통상적으로 약 1 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 95 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 90 중량%의 범위이다. 상기 및 하기 언급한 범위에서, 조성물의 경화는 충분히 발생하지 않는다.
- [0069] 일 부류의 첨가제, 예를 들어, 촉매, 용매, 다른 수지, 안정화제, 충전제, 가소제, 촉매 비활성제 및 이들의 혼합물이 본 발명의 조성물에 선택적으로 첨가될 수 있다.
- [0070] 예를 들어, 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물의 제조에서, 하나 이상의 경화 촉매인 성분 (iii)은 선택적으로 사용될 수 있다. 본 발명에 사용된 경화 촉매는 하나 이상의 에폭시 수지의 중합, 예컨대 동종 중합을 위해 채택될 수 있다. 다르게는, 본 발명에 사용된 경화 촉매는 사용될 경우, 하나 이상의 에폭시 수지 및 하나 이상의 경화제 사이의 반응을 위해 채택될 수 있다.
- [0071] 본 발명에 유용한 선택적인 경화 촉매인 성분 (iii)은 예를 들어, 아민, 포스핀, 헤테로사이클릭 질소, 암모늄, 포스포늄, 아르소늄, 설포늄 잔기 및 이들의 임의의 조합물을 함유하는 촉매 화합물과 같은 당해 분야에 널리 공지된 촉매를 포함할 수 있다. 본 발명의 촉매의 일부 비제한적인 예는 예를 들어, 에틸트라이페닐포스포늄 아세테이트; 벤질트라이메틸암모늄 클로라이드; 참고로서 본원에 혼입된, 미국특허 제4,925,901호에 개시된 헤테로사이클릭 질소 함유 촉매; 이미다졸; 트라이에틸아민; 및 이들의 임의의 조합물을 포함할 수 있다.
- [0072] 본 발명에 유용한 경화 촉매의 선택은 제한되지 않고 에폭시 시스템을 위해 통상적으로 사용된 촉매가 사용될 수 있다. 또한, 촉매의 첨가는 선택적이고 제조된 시스템에 따라 다르다. 촉매가 사용될 때, 촉매의 바람직한 예는 3차 아민, 이미다졸, 유기-포스핀 및 산 염을 포함한다.
- [0073] 본 발명에 사용된 가장 바람직한 촉매는 예를 들어, 트라이에틸아민, 트라이프로필아민, 트라이부틸아민, 2-메틸이미다졸, 벤질다이메틸아민, 이들의 혼합물 등과 같은 3차 아민을 포함한다.
- [0074] 본 발명에 사용된 선택적인 촉매의 농도는 통상적으로 0 중량% 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 중량% 내지 약 2 중량%의 범위일 수 있다. 상기 및 하기 언급된 범위에서, 충분한 효과가 없거나 또는 수지 특성의 일부가 저하될 수 있다.
- [0075] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 당해 분야에 널리 공지된 하나 이상의 선택적인 유기 용매가 경화성 에폭시 수지 조성물에 사용될 수 있다. 예를 들어, 자일렌과 같은 방향족, 메틸 에터 케톤과 같은 케톤, 1-메톡시-2-프로판올과 같은 알콜; 및 이들의 혼합물이 본 발명에 사용될 수 있다.

- [0076] 본 발명에 사용된 선택적인 용매의 농도는 통상적으로 0 중량% 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 80 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 70 중량%, 가장 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 60 중량%의 범위일 수 있다.
- [0077] 본 발명의 경화성 또는 열경화성 조성물은 그들의 의도된 용도에 유용한 하나 이상의 다른 첨가제를 선택적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 조성물에 유용한 선택적인 첨가제는 비제한적으로, 안정화제, 계면활성제, 흐름 개질제, 안료 또는 염료, 소광제, 탈기제, 난연제(예를 들어, 무기 난연제, 할로겐화된 난연제, 및 인-함유 물질과 같은 할로겐화 되지 않은 난연제), 개인화제, 경화 개시제, 경화 억제제, 습윤제, 착색제 또는 안료, 열가소성 물질, 가공 첨가제, 자외선 차단 화합물, 형광 화합물, 자외선 안정화제, 불활성 충전제, 섬유 강화제, 산화방지제, 열가소성 입자를 포함하는 충격 개질제 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 목록은 예시적이고 비제한적인 것으로 의도된다. 본 발명의 제형을 위해 바람직한 첨가제는 숙련자에 의해 최적화될 수 있다.
- [0078] 부가적인 첨가제의 농도는 전체 조성물의 중량을 기준으로 통상적으로 약 0 중량% 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 80 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 65 중량%, 가장 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 50 중량%이다. 상기 및 하기 언급된 범위에서, 충분한 효과가 없거나 또는 수지 특성의 일부가 저하될 수 있다.
- [0079] 본 발명의 조성물의 제조는 하기 성분, 예컨대 다이비닐아렌 다이옥사이드, 경화제, 선택적인 에폭시 수지, 선택적인 촉매, 선택적인 불활성 유기 용매, 및 선택적인 다른 첨가제를 용기에서 혼합하고, 이어서 상기 성분을 액체 에폭시 수지 조성물로 제형화함으로써 달성된다. 혼합 순서는 중요하지 않다. 즉, 본 발명의 제형 또는 조성물의 성분이 임의의 순서로 혼합되어 본 발명의 열경화성 조성물을 제공할 수 있다. 상기 언급된 임의의 선별된 제형 첨가제, 예를 들어, 충전제는 또한 조성물을 형성하기 위해 혼합되는 동안 또는 혼합되기 전에 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0080] 경화성 다이비닐아렌 다이옥사이드 수지 조성물의 모든 성분은 전형적으로 목적 적용을 위해 낮은 점도를 갖는 효과적인 경화성 다이비닐아렌 다이옥사이드 수지 조성물의 제조를 가능하게 하는 온도에서 혼합되고 분산된다. 모든 성분이 혼합되는 동안 온도는 통상적으로 약 0°C 내지 약 100°C, 바람직하게는 약 20°C 내지 약 50°C일 수 있다.
- [0081] 본 발명의 경화성 에폭시 수지 제형 또는 조성물은 열경화성 수지를 형성하는 통상적인 공정 조건 하에서 경화될 수 있다. 생성된 열경화성 수지는 하기 실시예에 예시된 바와 같이, 높은 열 안정성을 유지하는 동안, 우수한 열-기계 특성, 예를 들어, 좋은 인성 및 기계적 강도를 나타낸다.
- [0082] 본 발명의 열경화성 제품을 생산하기 위한 공정은 중력 주조, 진공 주조, 자동 가압 젤화(APG), 진공 가압 젤화(VPG), 주입, 필라멘트 와인딩(filament winding), 레이 업(lay up) 주조, 이송 성형, 프리프레깅(prepregging), 침액, 코팅, 분무, 솔질 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0083] 경화 반응 조건은, 예를 들어, 통상적으로 약 0°C 내지 약 300°C, 바람직하게는 약 20°C 내지 약 250°C, 더욱 바람직하게는 약 50°C 내지 약 200°C의 범위의 온도하에 반응을 수행하는 것을 포함한다.
- [0084] 경화 반응의 압력은, 예를 들어, 약 0.01 바 내지 약 1000 바, 바람직하게는 약 0.1 바 내지 약 100 바, 더욱 바람직하게는 약 0.5 바 내지 약 10 바의 범위에서 수행될 수 있다.
- [0085] 경화성 또는 열경화성 조성물의 경화는 예를 들어, 조성물을 경화하기 충분한 소정 기간의 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 경화 시간은 약 1분 내지 약 24시간, 바람직하게는 약 10분 내지 약 12시간, 더욱 바람직하게는 약 100분 내지 약 8시간에서 선택될 수 있다.
- [0086] 본 발명의 경화 공정은 회분식 또는 연속식 공정일 수 있다. 공정에서 사용된 반응기는 당해 분야에 널리 공지된 임의의 반응기 또는 보조 장비일 수 있다.
- [0087] 본 발명의 에폭시 수지 경화에 의해 제조된 경화되거나 또는 열경화된 생성물의 열 무결성은 유리하게는 에틸 스티렌 불순물의 상 분리의 외관을 나타내지 않거나, 또는 에틸 스티렌 불순물의 증발에 의해 형성된 공洞을 나타낸다. 일 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 약 10 ppm 미만의 에틸 스티렌 불순물을 갖는 상응하는 조성물과 비교하여 ASTM D792에 의해 측정된 약 2.2 % 미만의 낮은 비중을 갖는 열경화성 수지를 생성할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 조성물은 에폭시 열경화성 수지의 제조에 유용하거나 또는 코팅, 필름, 접착제, 적층물, 복합물, 전

자 장치 등의 형성에서 경화된 생성물의 제조에 유용한다.

[0089] 본 발명의 예시와 같이, 통상적으로, 에폭시 수지 조성물은 주조, 포팅(potting), 캡슐화, 성형 및 툴링(tooling)에 유용할 수 있다. 본 발명은 특히 모든 유형의 전기 주조, 포팅 및 캡슐화 적용, 성형 및 플라스틱 툴링, 및 에폭시 기체 복합물 부분의 제작, 특히 주조, 포팅 및 캡슐화에 의해 생성된 큰 에폭시-기체 부분의 제조에 적합하다. 생성된 복합 물질은 일부 적용, 예를 들어, 전기 주조 적용 또는 전기 캡슐화, 주조, 성형, 포팅, 캡슐화, 주입, 수지 이동 성형, 복합물, 코팅 등과 같은 일부 적용에서 유용할 수 있다.

[0090] 실시예

[0091] 하기 실시예 및 비교 실시예는 추가로 본 발명을 상세히 예시하지만, 이들의 범주를 제한하는 것으로 간주되지 않아야 한다.

[0092] 하기 실시예에 사용된 다양한 용어 및 명칭은 본원에 다음과 같이 설명된다: "DVBDO"는 다이비닐벤젠 다이옥사이드를 나타내고; "EVBO"는 에틸비닐벤젠 옥사이드를 나타내고; "DVBDO-95"는 약 95 중량%의 DVBDO 및 약 5 중량%의 EVBO의 혼합물을 나타내고; "DVBDO-80"은 약 80 중량%의 DVBDO 및 약 20 중량%의 EVBO의 혼합물을 나타내고; "ES"는 에틸 스티렌을 나타내고; "TGA"는 열 중량 분석을 나타내고; D.E.R.383 에폭시 수지는 176 내지 183 g/당량의 EEW를 갖는 다우 케미칼 캠파니로부터 상업적으로 이용할 수 있는 에폭시 수지이고; D.E.H.20 에폭시 경화 촉진제는 약 21의 아민 수소 당량을 갖는 다우 케미칼 캠파니로부터 상업적으로 이용할 수 있는 공업용 다이에틸렌트라이아민이다.

[0093] 하기 표준 분석 장비 및 방법은 다음과 같이 본원의 실시예에 사용되었다: 점도는 30°C에서 10s⁻¹의 주파수에서 ARES 유량계를 사용하여 측정되었고; 결정화 내성은 ISO 4985에 따라 측정되었고; 비중은 ASTM D792에 따라 측정되었고; 열 안정성은 샘플이 TA 인스트루먼츠 인코포레이티드(TA Instruments, Inc.)로부터 수득한 TGA Q5000 계기 상에 10°C/분의 가열 속도를 사용하여 질소 하에 TGA에 의해 5 중량%(T₅)의 손실된 온도(°C)로서 측정되었다.

[0094] 실시예 1 내지 8 및 비교 실시예 A 및 B

[0095] 실시예 1 내지 8은 각각 표 1 및 2에서 보여진 농도에서 D.E.R.383 에폭시 수지를 갖는 DVBDO-95 또는 DVBDO-80의 배합물이고; 비교 실시예 A 및 B는 DVBDO-95 또는 DVBDO-80을 포함하지 않는다.

표 1

D.E.R.383 에폭시 수지와 DVBDO-95의 배합물

실시예	DVBDO-95	점도	결정화 내성
	중량%	Pa-s	일
비교 실시예 A	0	5.2	4
실시예 1	5	2.9	11
실시예 2	10	1.8	15
실시예 3	15	1.2	>188
실시예 4	20	0.7	>188

표 2

D.E.R.383 에폭시 수지와 DVBDO-80의 배합물

실시예	DVBDO-80	점도	결정화 내성
	중량%	Pa-s	일
비교 실시예 B	0	4.8	8
실시예 5	5	2.1	12
실시예 6	10	0.9	111
실시예 7	15	0.4	>125
실시예 8	20	0.1	>125

[0098] 실시예 9 내지 11 및 비교 실시예 C 및 D

5, 10, 15 및 17 중량%의 에틸 스티렌(ES)과 DVBDO-95(이하 "에폭시 1")의 혼합물을, 병에 성분을 첨가하고 약 25°C에서 혼합함으로써 제조하였다. 이어서 DVBDO-95 및 각각의 혼합물의 부분을 화학량론적인 양의 D.E.H.20 에폭시 경화 촉진제와 혼합하였고, 다음의 일정을 사용하여 경화하였다: 실시예 9 내지 11 및 비교 실시예 C 및 D를 개별적으로 제공하기 위해 50°C에서 60분, 이어서 60°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 150°C, 180°C, 210°C 및 240°C에서 각각 30분. 표 3은 사용된 성분의 양 및 외관, 경화 후 중량 손실, 비중, 및 생성된 열경화성 수지의 % 비중 차이를 나타낸다.

표 3

[0100] 에틸 스티렌을 갖는 D.E.H.20 및 DVBDO-95(에폭시 1)의 열경화성 수지

실시예	에폭시 1 중 ES	에폭시/ES 중량	DEH 20 중 량	공동	도면	경화 중량 손실	비중	비중 변화
	중량%	g	g	유/무		중량%	g/cc	%
9	0	275.05	71.33	무	1	-	1.2409	-
10	5	2.43	0.58	무	2	0.55	1.2272	1.10
11	10	2.44	0.56	무	3	1.03	1.2197	1.71
비교 실시 예 C	15	2.47	0.53	유	4	2.42	1.2100	2.49
비교 실시 예 D	17	2.47	0.52	유	5	4.08	1.2060	2.81

[0101] 실시예 12 내지 14 및 비교 실시예 E 및 F

DVBDO-95 중 10%의 D.E.R.383 에폭시 수지의 혼합물을 제조하였다(에폭시 2). 5, 10, 15 및 17 중량%의 에틸 스티렌(ES)를 갖는 에폭시 2의 혼합물을 상기 기재된 바와 같이 제조하였다. 이어서 각각의 혼합물의 부분을 혼합하였고, 실시예 12 내지 14 및 비교 실시예 E 및 F를 각각 제공하기 위해 상기 기재된 바와 같이 화학량론적인 양의 D.E.H.20 에폭시 경화 촉진제로 경화하였다. 표 4는 사용된 성분의 양 및 외관, 경화 후 중량 손실, 비중, 및 생성된 열경화성 수지의 % 비중 차이를 나타낸다.

표 4

[0103] 에틸 스티렌을 갖는 D.E.H.20 및 DVBDO-95 중 10 중량%의 D.E.R.383(에폭시 2)의 열경화성 수지

실시예	에폭시 2 중 ES	에폭시/ES 중량	DEH 20 중 량	공동	도면	경화 중량 손실	비중	비중 변화
	중량%	g	g	유/무		중량%	g/cc	%
12	0	2.4190	0.5812	무	6	0.75	1.2314	-
13	5	2.4423	0.5580	무	7	1.63	1.2225	0.72
14	10	2.4674	0.5328	무	8	2.95	1.2143	1.39
비교 실시 예 E	15	2.4922	0.5088	유	9	5.21	1.2035	2.27
비교 실시 예 F	17	2.5024	0.4990	유	10	7.19	1.2025	2.35

[0104] 실시예 15 내지 17 및 비교 실시예 G 및 H

실시예 12 내지 14 및 비교 실시예 E 및 F의 혼합물을 25°C에서 24시간 동안 바이알에서 방치시켰다. 생성된 경화 물질을 외관 및 형태에 대해 관찰하였다(표 5).

표 5

[0106] 에틸 스티렌(ES)를 갖는 DVBDO-95 중 10 중량%의 D.E.R.383(에폭시 2)의 외관 및 형태

실시예	외관	형태	도면
15	투명	동종	11

16	투명	동종	12
17	투명	동종	13
비교 실시예 G	불투명	상 분리	14
비교 실시예 H	불투명	상 분리	15

[0107] 실시예 18 내지 20 및 비교 실시예 I 내지 K

[0108] 실시예 9 내지 11 및 비교 실시예 C 및 D의 에폭시 성분 및 ES를 표 6에 제시된 T_{-5} 의 값을 결정하기 위해 TGA에 의해 분석하였다.

표 6

DVBDO-95(에폭시 1), 에틸 스티렌(ES) 및 이의 혼합물의 T_{-5}

실시예	에폭시 1 중 ES 중량%	T_{-5} °C
18	0	120
19	5	110
20	10	91
비교 실시예 I	15	83
비교 실시예 J	17	83
비교 실시예 K	100	51

[0110] 실시예 19 및 비교 실시예 L

[0111] DVBDO-95 중 10 중량%의 D.E.R.383 에폭시 수지의 제형 및 D.E.R.383 에폭시 수지 단독의 제형을 에어 프로덕츠 인코포레이티드(Air Products, Inc.)로부터 수득한 개질된 메틸렌다이아닐린 경화제인 앤카아민(Ancamine) DL-50의 화학량론적인 양으로 완전히 경화하였다. 생성된 열경화성 수지의 특성을 표 7에 나타냈다.

표 7

열경화성 수지 특성

실시예	T_g (°C)	인장 탄성률(MPa)
19	197	3885
비교 실시예 L	188	3411