(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0155941
(43) 공개일자 2024년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/08 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/08 (2013.01)
C08L 65/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7032468
(22) 출원일자(국제) 2023년02월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월27일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2023/051868
(87) 국제공개번호 WO 2023/166424
국제공개일자 2023년09월07일
(30) 우선권주장
22159411.2 2022년03월01일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
에스에이치피피 글로벌 테크놀러지스 비.브이.
네덜란드 베겐 옵 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1
(72) 발명자
타킨-타스, 에일렘
미국, 뉴욕 12158, 셀커크, 노릴 에비뉴 1
시스타, 프라카쉬
미국, 인디아나 47620-9367, 마운트 버논, 렉산 레인 1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영철, 김민정, 김 순 영

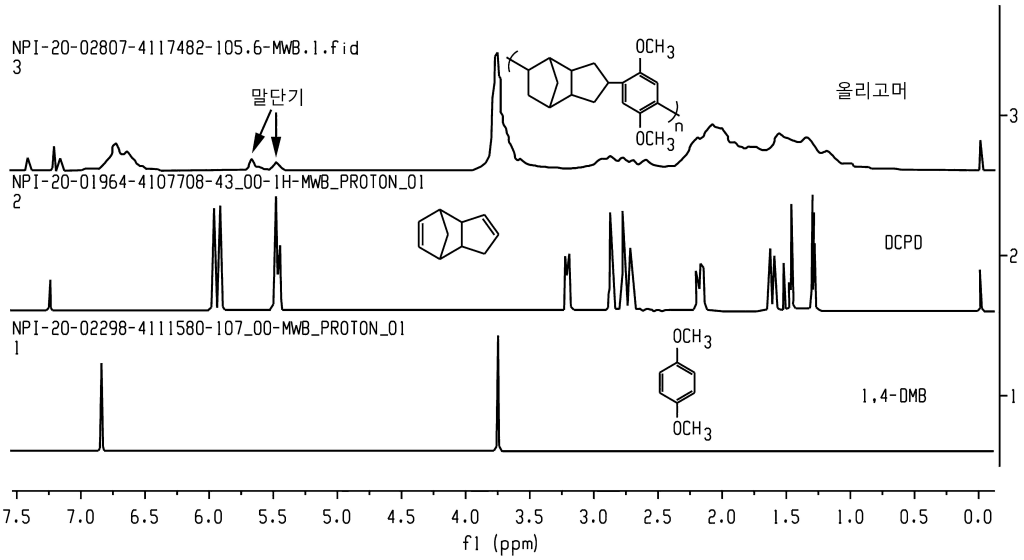
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **디사이클로펜타디엔으로부터 유래된 공중합체**

(57) 요 약

각각 디사이클로펜타디엔으로부터 유래된, 반복 단위 및 말단 단위를 포함하는, 공중합체.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C08L 71/12 (2013.01)
C08G 2261/124 (2013.01)
C08G 2261/1642 (2013.01)
C08G 2261/1644 (2013.01)
C08G 2261/342 (2013.01)
(72) 발명자
타스, 후세인
미국, 뉴욕 12158, 셀커크, 노릴 에비뉴 1
바나흐, 티모시 에드워드
미국, 뉴욕 12158, 셀커크, 노릴 에비뉴 1

명 세 서

청구범위

청구항 1

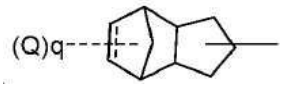
각각 디사이클로펜타디엔으로부터 유래된 반복 단위 및 말단 단위를 포함하는, 공중합체.

청구항 2

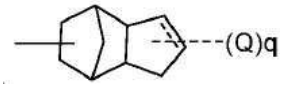
제1 단량체, 제2 단량체, 및 말단 단위 단량체로부터 유래된 공중합체이고, 상기 제1 단량체 및 말단 단위 단량체는 각각 디사이클로펜타디엔인, 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 말단 단위는 하기 화학식 E-1, 화학식 E-2, 또는 이의 조합을 포함하고,



화학식 E-1,



화학식 E-2

여기에서,

는 단일 결합 또는 이중 결합인 결합을 나타내고;

의 경우가 단일 결합일 때, q는 2이고,

Q의 각각의 경우는 단일 결합, 수소, 또는 말단 관능기를 포함하고, 및

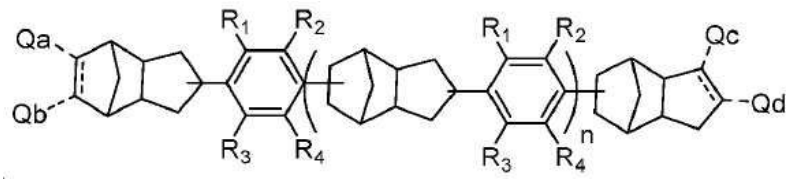
Q의 둘 모두의 경우가 각각 단일 결합일 때, Q는 연결되어 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리를 형성하는, 공중합체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 말단 단위는 선택적으로 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리와 융합되거나, 또는 선택적으로 적어도 하나의 말단 관능기로 치환되는, 공중합체.

청구항 5

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 A1의 구조를 포함하고,



화학식 A1

R_1 내지 R_4의 각각의 경우는 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 하이드로카르빌, 또는 C_1-C_{12} 하이드로카르빌옥시를 포함하고;

n은 적어도 하나의 1 내지 100이고;

는 단일 결합 또는 이중 결합인 결합을 나타내고;

의 경우가 단일 결합일 때, Q_a와 Q_b 또는 Q_c와 Q_d가 존재하고,

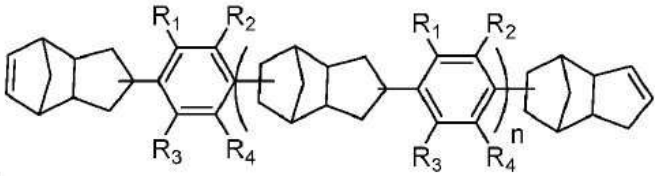
의 각각의 경우가 단일 결합일 때, Q_a 내지 Q_d가 존재하고,

여기에서 Q_a 내지 Q_d는 각각 독립적으로 단일 결합, 수소, 또는 말단 관능기를 포함하고,

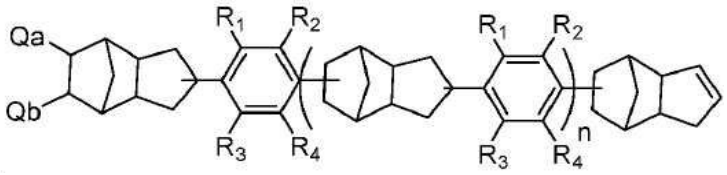
여기에서 Q_a 및 Q_b가 각각 단일 결합일 때, Q_a 및 Q_b는 연결되어 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리를 형성하고, Q_c 및 Q_d가 각각 단일 결합일 때, Q_c 및 Q_d는 연결되어 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리를 형성하는, 공중합체.

청구항 6

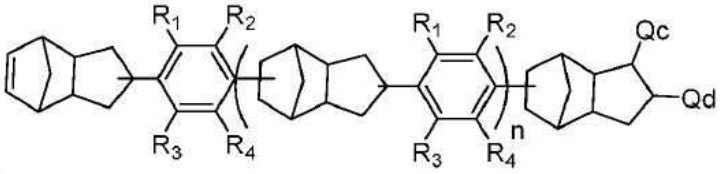
제5항에 있어서, 상기 화학식 A1의 공중합체는 하기 화학식 A1-1 내지 A1-9를 포함하고,



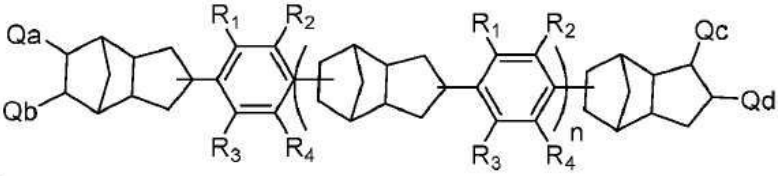
화학식 A1-1;



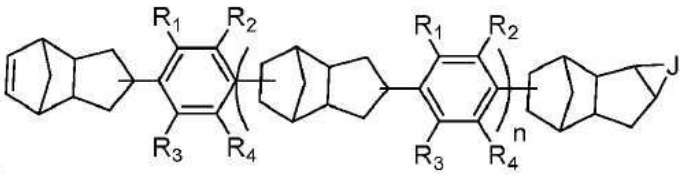
화학식 A1-2;



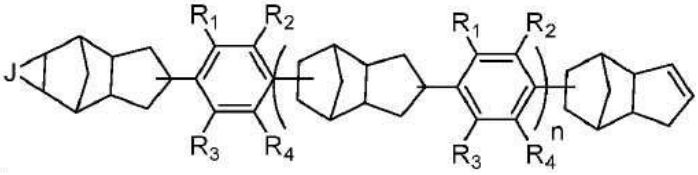
화학식 A1-3;



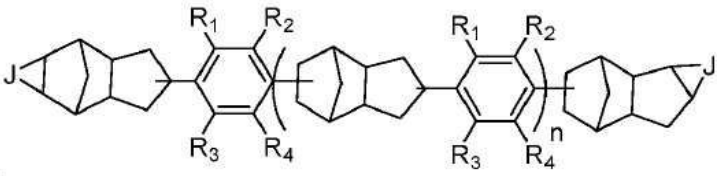
화학식 A1-4;



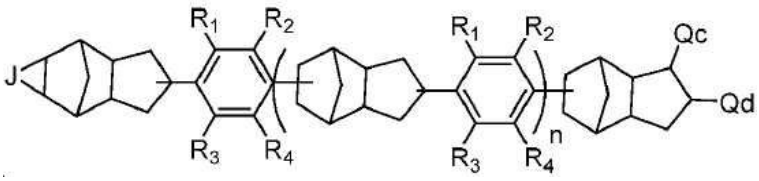
화학식 1-5



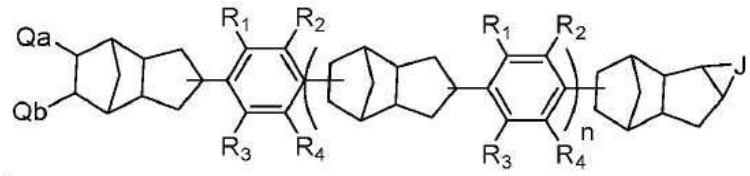
화학식 1-6;



화학식 1-7;



화학식 1-8;



화학식 1-9,

여기에서 J는 O 또는 N인, 공중합체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 화학식 A1-2 내지 A1-9의 공중합체는 각각 화학식 A1-1로부터 유래된 것인, 공중합체.

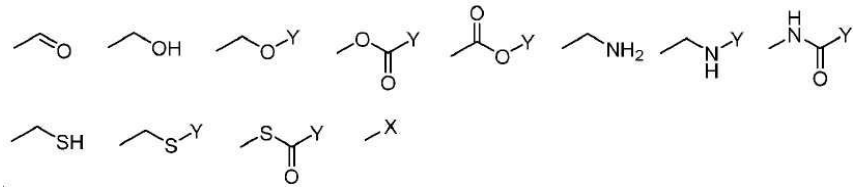
청구항 8

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 말단 관능기는 비닐 벤젠 에테르 말단 관능기, 메타크릴레이트 말단 관능기, 아크릴레이트 말단 관능기, 에폭시 말단 관능기, 하이드록실 말단 관능기, 시아네이트 에스테르 말단 관능기, 아민 말단 관능기, 말레이미드 말단 관능기, 알릴 말단 관능기, 스티렌 말단 관능기, 활성화된 에스테르 말단 관능기, 또는 무수물 말단 관능기를 포함하는, 공중합체.

청구항 9

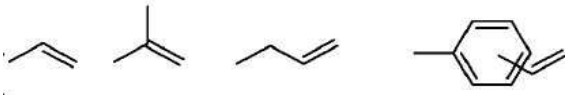
전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 말단 관능기는 하기 구조를 포함하고,



,

여기에서 X는 할로겐이고, Y의 각각의 경우는 독립적으로 하기 구조를 포함하는, 공중합체:



.

청구항 10

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, R_1 내지 R_4의 각각의 경우는 독립적으로 하기를 포함하는, 공중합체:



.

청구항 11

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항의 공중합체를 제조하는 방법이고, 상기 방법은 화학식 A1의 디사이클로펜타디엔의 이중 결합을 시약과 반응시켜 화학식 A1-2 내지 화학식 A1-9 중 적어도 하나의 공중합체 또는 화학식 A1-2 내지 화학식 A1-9 중 적어도 하나의 공중합체에 대한 합성 전구체를 제공하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 화학식 A1의 디사이클로펜타디엔의 제조를 더 포함하고, 여기에서 상기 방법은 디사이클로펜타디엔을 R_1 내지 R_4로 치환된 벤젠 단량체와 반응시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 공중합체를 포함하는, 경화 가능한 열경화성 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서,

폴리(페닐렌 에테르);

가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제, 또는 이의 조합 중 하나 이상;

난연제, 충전제, 커플링제, 또는 이의 조합 중 하나 이상;

또는 이의 조합을 포함하는, 경화 가능한 열경화성 조성물.

청구항 15

제13항 또는 제14항의 경화 가능한 열경화성 조성물의 경화된 생성물을 포함하는, 경화된 열경화성 조성물.

청구항 16

제152항의 경화된 열경화성 조성물을 포함하는 물품이고,

상기 물품은 복합재(composite), 발포체(foam), 섬유, 층, 코팅, 캡슐화제, 접착제, 밀봉제, 성형 부품, 프리프레그, 케이싱, 주조 물품(cast article), 라미네이트, 또는 이의 조합이거나; 또는

상기 물품은 금속 피복 라미네이트, 전자 복합재, 구조적 복합재 또는 이의 조합인, 물품.

청구항 17

제13항 또는 제14항의 경화 가능한 열경화성 조성물 및 용매를 포함하는 바니시 조성물.

청구항 18

제17항의 바니시 조성물로부터 제조된 물품이고, 바람직하게는 상기 물품은 섬유, 층, 코팅, 주조 물품, 프리프레그, 복합재, 또는 라미네이트이거나; 또는 상기 물품은 금속 피복 라미네이트인, 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시내용은 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene)으로부터 유래된 공중합체, 이를 형성하는 방법, 이를 포함하는 경화 가능한 열경화성 조성물, 및 이로부터 유래된 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 열경화성 수지는 경화되어 매우 단단한 플라스틱을 형성하는 물질이다. 이러한 물질은 매우 다양한 소비자 및 산업 제품에 사용될 수 있다. 예를 들어, 열경화성 물질은 보호 코팅, 접착제, 전자 라미네이트(예컨대, 컴퓨터 회로 기판의 제작에 사용되는 것), 바닥재, 및 포장 적용, 유리 섬유-강화 파이프, 및 자동차 부품(판 스프링, 펌프, 및 전기 부품 포함)에 사용된다.

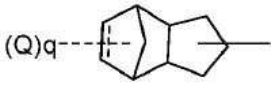
[0003] 폴리(페닐렌 에테르) 올리고머는 열경화성 물질의 유전 성능, 내열성, 난연성 및 수분 흡수를 개선하여, 이를 다양한 적용, 특히 전자 적용에 특히 매우 적합하게 만든다. 디사이클로펜타디엔은 열 성능에 해로운 영향을 미치지 않으면서 우수한 내습성, 및 유전 상수의 극적인 감소에 기여하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 경화 가능한 열경화성 조성물에 사용하기 위한 감소된 유전 성능을 갖는 폴리(페닐렌 에테르) 올리고머와 디사이클로펜타디엔의 조합을 갖는 조성물을 제공하는 것이 유리할 것이다.

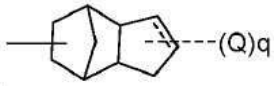
발명의 내용

[0004] 당 분야의 상기 기술된 결함 및 다른 결함은 디사이클로펜타디엔으로부터 각각 유래된 반복 단위 및 말단 단위를 포함하는 공중합체에 의해 충족된다.

[0005] 또 다른 양태에서, 공중합체는 각각 디사이클로펜타디엔으로부터 유래된 반복 단위 및 말단 단위를 포함하고, 여기서 말단 단위는 선택적으로 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리와 융합되고, 말단 단위는 선택적으로 적어도 하나의 말단 관능기로 치환된다.

[0006] 또 다른 양태에서, 공중합체는 각각 디사이클로펜타디엔으로부터 유래된 반복 단위 및 말단 단위를 포함하고, 여기서 말단 단위는 화학식 E-1, 화학식 E-2, 또는 이의 조합으로 표현된다.

[0007] 

화학식 E-1,


화학식 E-2

[0008] ═══은 단일 결합 또는 이중 결합인 결합을 나타내고; ---- 의 경우가 단일 결합일 때, q는 2이고, Q의 각각의 경우는 단일 결합, 수소, 또는 말단 관능기를 포함하고, Q의 둘 모두의 경우가 각각 단일 결합일 때, Q는 연결되어 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리를 형성한다.

[0009] 또 다른 양태에서, 공중합체는 제1 단량체, 제2 단량체, 및 말단 단위 단량체로부터 유래되고, 여기서 제1 단량체 및 말단 단위 단량체는 각각 디사이클로펜타디엔이다.

[0010] 또 다른 양태에서, 공중합체는 제1 단량체, 제2 단량체, 및 말단 단위 단량체로부터 유래되고, 여기서 제1 단량체 및 말단 단위 단량체는 각각 디사이클로펜타디엔이고, 말단 단위는 선택적으로 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리와 융합되거나, 선택적으로 적어도 하나의 말단 관능기로 치환된다.

[0011] 또 다른 양태에서, 공중합체는 제1 단량체, 제2 단량체, 및 말단 단위 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하고, 여기서 제1 단량체는 디사이클로펜타디엔을 포함하고, 제2 단량체는 하이드로카르빌기, 하이드로카르빌옥시기, 또는 이의 조합으로 선택적으로 치환된 벤젠을 포함하고, 말단 단위 단량체는 디사이클로펜타디엔이고, 여기서 말단 단위는 선택적으로 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리와 융합되거나, 선택적으로 적어도 하나의 말단 관능기로 치환된다.

[0012] 경화 가능한 조성물은 공중합체를 포함한다.

[0013] 경화된 열경화성 조성물은 경화 가능한 열경화성 조성물의 경화된 생성물을 포함한다.

[0014] 물품은 경화된 열경화성 조성물을 포함한다.

[0015] 물품은 경화 가능한 열경화성 조성물 및 용매를 포함하는 바니시 조성물로부터 제조된다.

[0016] 상기 기술된 특징 및 다른 특징은 하기 도면 및 상세한 설명에 의해 예시된다.

도면의 간단한 설명

[0017] 하기 도면은 유사한 요소가 유사하게 번호가 매겨진 예시적인 실시형태이다.

도 1은 실시예 1에 따라 제조된 공중합체, 디사이클로펜타디엔, 및 1,4-디메톡시 벤젠의 양성자 NMR 스펙트럼의 오버레이를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명자들은, 예를 들어, 경화 가능한 열경화성 조성물로서 유용한 공중합체 첨가제가 디사이클로펜타디엔 공중합체로부터 제조될 수 있다는 것을 발견하였다. 공중합체 첨가제는 유리하게는 폴리(페닐렌 에테르) 수지와 가교하여 폴리(페닐렌 에테르)와 디사이클로펜타디엔 공중합체 사이의 상용성을 유지하면서 유전 성질, 난연성, 및 열 성능의 바람직한 조합을 제공하는 데 사용될 수 있다.

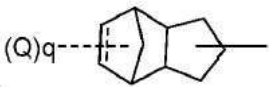
[0019] 공중합체는 경화 가능한 열경화성 조성물에서 특히 유용할 수 있다.

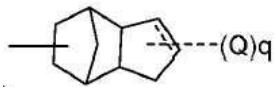
[0020] 공중합체는 각각 디사이클로펜타디엔으로부터 유래된 반복 단위 및 말단 단위를 포함한다.

[0021] 공중합체는 제1 단량체, 제2 단량체, 및 말단 단위 단량체로부터 유래되고, 여기서 제1 단량체 및 말단 단위 단량체는 각각 디사이클로펜타디엔이다.

[0022] 공중합체의 말단 단위는 선택적으로 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리와 융합되거나, 선택적으로 적어도 하나의 말단 관능기로 치환된다.

[0023] 일부 양태에서, 말단 단위는 화학식 E-1, 화학식 E-2, 또는 이의 조합으로 표현된다.

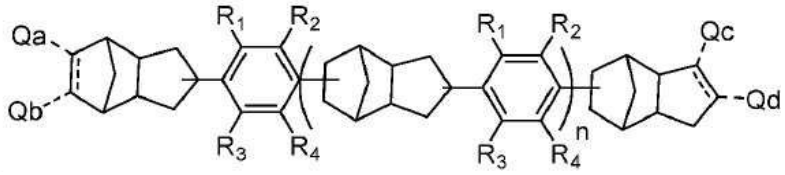
[0024] 

화학식 E-1,


화학식 E-2

[0025] 상기 식에서, ---- 은 단일 결합 또는 이중 결합인 결합을 나타내고; ---- 의 경우가 단일 결합일 때, q는 2이고, Q의 각각의 경우는 단일 결합, 수소, 또는 말단 관능기를 포함하고, Q의 둘 모두의 경우가 각각 단일 결합일 때, Q는 연결되어 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리를 형성한다.

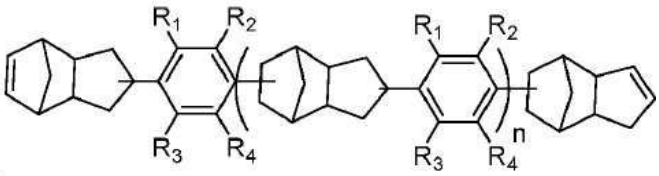
[0026] 공중합체 첨가제는 화학식 A1의 구조를 포함할 수 있다.

[0027] 

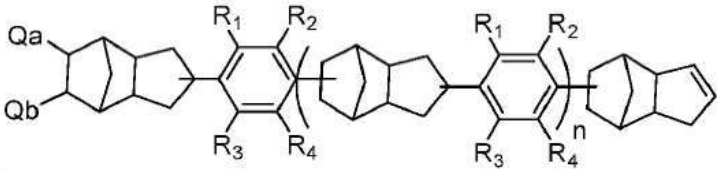
화학식 A1.

[0028] R_1 내지 R_4의 각각의 경우는 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 하이드로카르빌, 또는 C_1-C_{12} 하이드로카르빌옥시를 포함하고; n은 적어도 하나의 1 내지 100이고; ---- 은 단일 결합 또는 이중 결합인 결합을 나타내고; ---- 의 경우가 단일 결합일 때, Q_a 및 Q_b 또는 Q_c 및 Q_d가 존재하고, ---- 의 각각의 경우가 단일 결합일 때, Q_a 내지 Q_d가 존재하고, 여기서 Q_a 내지 Q_d는 각각 독립적으로 단일 결합, 수소, 또는 말단 관능기를 포함하고, 여기서 Q_a 및 Q_b가 각각 단일 결합일 때, Q_a 및 Q_b는 연결되어 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리를 형성하고, Q_c 및 Q_d가 각각 단일 결합일 때, Q_c 및 Q_d는 연결되어 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리를 형성한다.

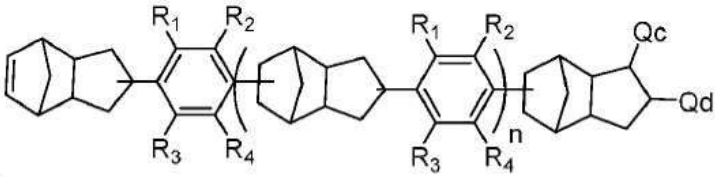
[0029] 화학식 A1의 공중합체는 화학식 A1-1 내지 A1-9를 포함할 수 있다.

[0030] 

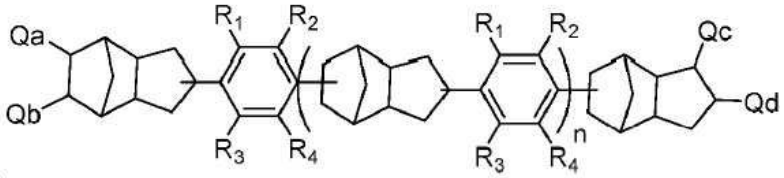
화학식 A1-1;

[0031] 

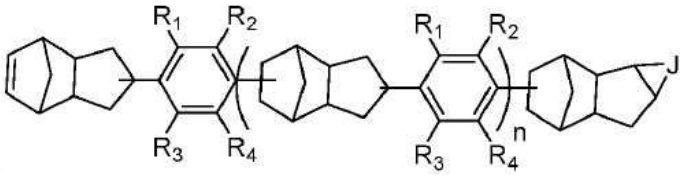
화학식 A1-2;

[0032] 

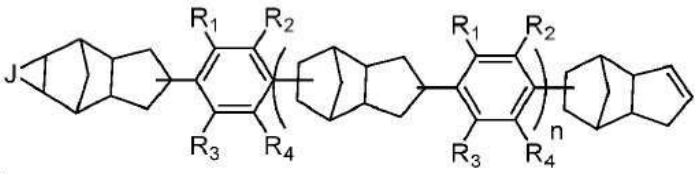
화학식 A1-3;

[0033] 

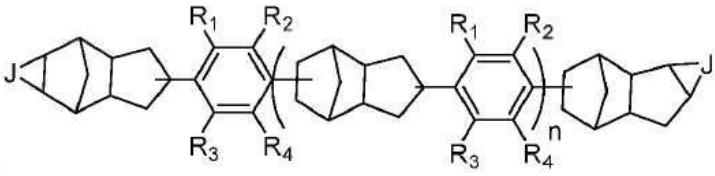
화학식 A1-4;

[0034] 

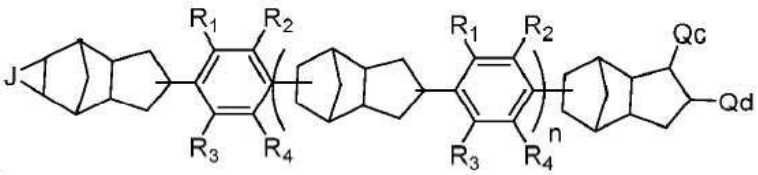
화학식 1-5;

[0035] 

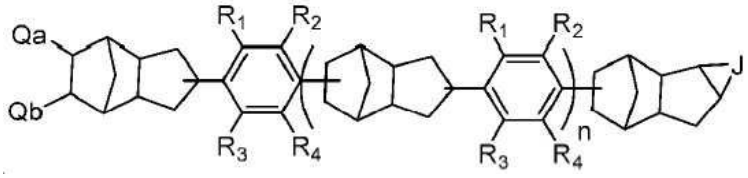
화학식 1-6;

[0036] 

화학식 1-7;

[0037] 

화학식 1-8;

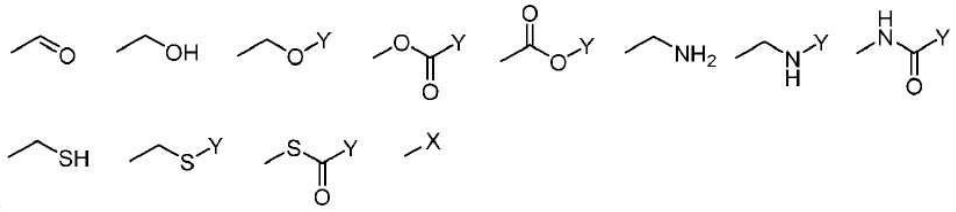
[0038] 

화학식 1-9

[0039] 상기 식에서, R_1 내지 R_4 및 Q_a 내지 Q_d는 상기 기재된 바와 같고, J는 N 또는 O이다.

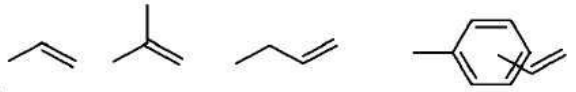
[0040] 화학식 A1의 공중합체는 적어도 하나의 말단 관능기를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 "말단 관능기"는 단량체, 올리고머, 또는 중합체의 상보적 관능기와 반응을 겪을 수 있는 기를 포함하고, 또한 단량체, 올리고머, 또는 중합체의 상보적 관능기와 반응을 겪을 수 있는 기의 합성 전구체를 포함한다. 예를 들어, 말단 관능기는 비닐, 아크릴레이트, 또는 스티릴기와 가교될 수 있는 비닐, 아크릴레이트, 또는 스티릴기를 포함할 수 있다. 또 다른 예에서, 말단 관능기는 알코올에 대한 합성 전구체일 수 있는, 예를 들어, 에테르 형성 반응을 통한 에테르 말단 관능기 또는 에스테르 형성 반응을 통한 에스테르 말단 관능기와 같은 다른 관능기에 대한 합성 전구체일 수 있는 에폭사이드일 수 있다. 또 다른 예에서, 말단 관능기는 알데하이드 관능기일 수 있고, 이는 또한, 예를 들어, 환원성 아민화 반응을 통해 아민에 대한 합성 전구체일 수 있다. 이들 예로부터 생성된 에테르, 에스테르, 및 아민 관능기는 단량체, 올리고머, 또는 중합체의 상보적인 관능기와 반응을 겪을 수 있거나, 이는 또 다른 관능기에 대한 합성 전구체로서 작용할 수 있다. 전술한 것은 단지 예시의 목적으로 의도된 것이며, 어떠한 방식으로든 공중합체를 제한하려는 것이 아니다.

[0041] 말단 관능기는 알데하이드, 알코올, 에테르, 에스테르, 티올, 티오에테르, 티오에스테르, 일차 아민, 이차 아민, 아미드, 또는 알켄을 포함할 수 있다. 말단 관능기는 하기 구조를 포함할 수 있다.

[0042] 

,

[0043] 상기 식에서, X는 할로겐이고, Y의 각각의 경우는 독립적으로 하기 구조를 포함한다.

[0044] 
.

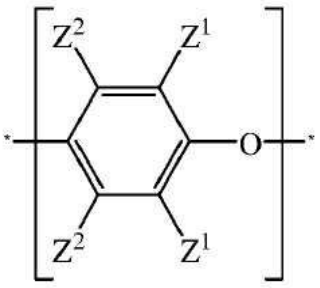
[0045] 말단 관능기의 비제한적인 예는 비닐 벤젠 에테르 말단 관능기, 메타크릴레이트 말단 관능기, 아크릴레이트 말단 관능기, 에폭시 말단 관능기, 하이드록실 말단 관능기, 시아네이트 에스테르 말단 관능기, 아민 말단 관능기, 말레이미드 말단 관능기, 알릴 말단 관능기, 스티렌 말단 관능기, 활성화된 에스테르 말단 관능기, 또는 무수물 말단 관능기를 포함한다.

[0046] Q_a 내지 Q_d 중 적어도 하나가 말단 관능기인 경우, 화학식 A1의 공중합체는 상보적인 말단 관능기를 갖는 또 다른 중합체와 가교할 수 있다. 화학식 A1-2에서, Q_a 및 Q_b 중 적어도 하나는 말단 관능기일 수 있다. 화학식 A1-3에서, Q_c 및 Q_d 중 적어도 하나는 말단 관능기일 수 있다. 화학식 A1-4에서, Q_a 내지 Q_d 중 적어도 하나는 말단 관능기일 수 있다. 화학식 A1-4에서, Q_a 및 Q_b 중 적어도 하나 및 Q_c 및 Q_d 중 적어도 하나는 말단 관능기일 수 있다.

[0047] 화학식 A1에서, R_1 내지 R_4의 각각의 경우는 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 하이드로카르빌, 또는 C_1-C_{12} 하이드로카르빌옥시를 포함한다. 일부 양태에서, R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 또는 알콕시를 포함한다. 일부 양태에서, R_2 및 R_3 은 둘 모두 수소일 수 있고, R_1 및 R_4는 C_1-C_{12} 하이드로카르빌 또는 C_1-C_{12} 하이드로카르빌옥시일 수 있다. 일부 양태에서, R_1 및 R_4는 각각 독립적으로 메톡시, 이소프로필, t-부틸, 비닐 또는 알릴이고, R_2 및 R_3 은 각각 수소이다.

[0048] 예를 들어, 화학식 A1-2 내지 A1-9와 같이, 적어도 하나의 ---- 기가 이중 결합이 아니라 단일 결합인 화학식 A1-1의 공중합체는 둘 모두의 ---- 기가 이중 결합인 화학식 A1-1로부터 유래될 수 있다. 화학식 A1-1의 공중합체는, 촉매(예를 들어, 루이스산 촉매)의 존재 하에 디사이클로펜타디엔을 R_1 내지 R_4로 치환된 벤젠 단량체와 반응시켜 화학식 A1-1의 공중합체를 제공하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 하나의 말단 관능기를 또 다른 말단 관능기로 변환시키기 위한 적합한 반응 조건(예를 들어, 하나 이상의 합성 단계를 필요로 할 수 있음)은 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 일부 양태에서, 화학식 A1-1의 공중합체는 에폭시화 반응을 거쳐 화학식 A1-5 내지 A1-9(여기서, J는 O임)의 에폭시 공중합체 중 하나 이상을 제공한다. 이어서, 에폭시 공중합체(들)는 상보적인 관능기(예를 들어, 산, 무수물, 아민, 티올)와 반응을 겪을 수 있다. 일부 양태에서, 화학식 A1-1의 공중합체는 하이드로포르밀화 반응을 거쳐 화학식 A1-2 내지 A1-4(여기서, Q_a 내지 Q_d 중 1개 또는 2개는 알데하이드기임) 중 하나 이상을 제공한다. 이어서, 1개 또는 2개의 알데하이드기를 갖는 공중합체는 알코올 관능기를 제공하기 위한 환원; 1개 또는 2개의 아민 말단 관능기를 제공하기 위한 환원성 아민화; 또는 1개 또는 2개의 아민 말단 관능기를 제공하기 위한 촉매의 존재 하에 아자이드와의 반응을 거칠 수 있다. 전술한 양태는 예시의 목적을 위한 것이고, 본 개시내용의 방법은 기재된 특정 관능기 변환으로 제한되지 않는다. 예시적인 합성은 하기 실시예에서 추가로 기재된다.

[0049] 공중합체는 경화 가능한 조성물을 제공하기 위해 중합체 조성물과 조합하여 존재할 수 있다. 일부 양태에서, 경화 가능한 조성물은 폴리(페닐렌 에테르)를 포함한다. 적합한 폴리(페닐렌 에테르)는 화학식 (1)의 반복 구조 단위를 포함하는 것을 포함한다:

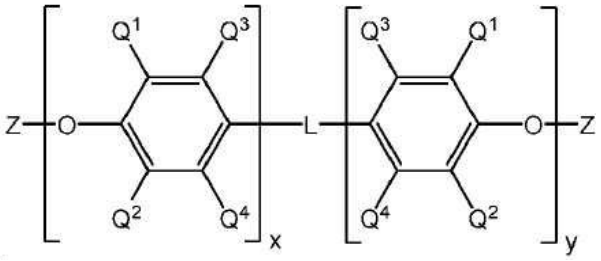
[0050]  (1)

[0051] 상기 식에서, Z^1의 각각의 경우는 독립적으로 할로겐, 비치환되거나 치환된 C_1-C_{12} 하이드로카르빌을 포함하고, 단 하이드로카르빌기는 삼차 하이드로카르빌, C_1-C_{12} 하이드로카르빌티오, C_1-C_{12} 하이드로카르빌옥시, 또는 C_2-C_{12} 할로하이드로카르빌옥시가 아니고, 여기서 적어도 2개의 탄소 원자는 할로겐과 산소 원자를 분리하고; Z^2의 각각의 경우는 독립적으로 수소, 할로겐, 비치환되거나 치환된 C_1-C_{12} 하이드로카르빌을 포함하고, 단, 하이드로카르빌기는 삼차 하이드로카르빌, C_1-C_{12} 하이드로카르빌티오, C_1-C_{12} 하이드로카르빌옥시, 또는 C_2-C_{12} 할로하이드로카르빌옥시가 아니고, 여기서 적어도 2개의 탄소 원자는 할로겐과 산소 원자를 분리한다. 본원에서 사용되는 용어 "하이드로카르빌"은 그 자체로 사용되든, 또 다른 용어의 접두사, 접미사 또는 단편으로서 사용되든, 탄소 및 수소만을 함유하는 잔기를 지칭한다. 잔기는 지방족 또는 방향족, 직쇄, 사이클릭, 바이사이클릭, 분지형, 포화 또는 불포화일 수 있다. 이는 또한 지방족, 방향족, 직쇄, 사이클릭, 바이사이클릭, 분지형, 포화, 및 불포화 탄화수소 모이어티의 조합을 함유할 수 있다. 그러나, 하이드로카르빌 잔기가 치환된 것으로 기술되는 경우, 이는 선택적으로 치환기 잔기의 탄소 및 수소 구성원 외에 헤테로 원자를 함유할 수 있다. 따라서, 치환된 것으로 특히 기술되는 경우, 하이드로카르빌 잔기는 또한 하나 이상의 카르보닐기, 아미노기, 하이드록실기 등을 함유할 수 있거나, 이는 하이드로카르빌 잔기의 백본 내에 헤테로 원자를 함유할 수 있다. 일례로서, Z^1은 말단 3,5-디메틸-1,4-페닐기와 산화성 중합 촉매의 디-n-부틸아민 성분의 반응에 의해 형성된 디-n-부틸아미노메틸기일 수 있다.

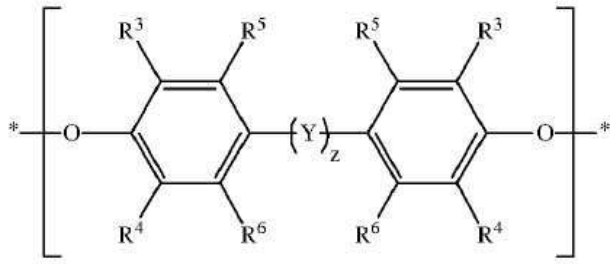
[0052] 본원에서 사용되는 용어 "폴리(페닐렌 에테르)"는 또한 저분자량 페닐렌 에테르 올리고머를 지칭할 수 있다. 일부 실시형태에서, 페닐렌 에테르 올리고머는 2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위, 2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위, 또는 이의 조합을 포함한다. 일부 실시형태에서, 페닐렌 에테르 올리고머는 우베로데(Ubbelohde) 점도계를 사용하여 클로로포름에서 25℃에서 측정되는 경우, 그램당 0.03 내지 0.13 데시리터, 또는 그램당 0.05 내지 0.1 데시리터, 또는 그램당 0.1 내지 0.15 데시리터의 고유 점도를 가질 수 있다. 페닐렌 에테르 올리고머는 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되는 경우, 몰당 500 내지 7,000 그램의 수 평균 분자량, 및 몰당 500 내지 15,000 그램의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되는 경우, 수 평균 분자량은 몰당 750 내지 4,000 그램일 수 있고, 중량 평균 분자량은 몰당 1,500 내지 9,000 그램일 수 있다.

[0053] 페닐렌 에테르 올리고머는 일관능성 또는 이관능성일 수 있다. 일부 실시형태에서, 페닐렌 에테르 올리고머는 일관능성일 수 있다. 예를 들어, 이는 중합체 사슬의 한 말단에 관능기를 가질 수 있다. 관능기는, 예를 들어, 하이드록실기 또는 (메트)아크릴레이트기, 바람직하게는 (메트)아크릴레이트기일 수 있다. 일부 실시형태에서, 페닐렌 에테르 올리고머는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르)를 포함한다.

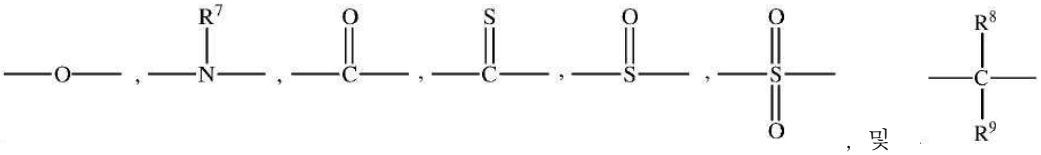
[0054] 일부 실시형태에서, 페닐렌 에테르 올리고머는 이관능성일 수 있다. 예를 들어, 이는 올리고머 사슬의 양쪽 말단에 관능기를 가질 수 있다. 페닐렌 에테르 올리고머는 화학식 A1의 공중합체의 말단 관능기에 상보적인 적어도 하나의 말단 관능기를 가질 수 있다. 일부 양태에서, 관능기는, 예를 들어, 하이드록실기 또는 (메트)아크릴레이트기, 바람직하게는 (메트)아크릴레이트기일 수 있다. 중합체 사슬의 양쪽 말단에 관능기를 갖는 이관능성 중합체는 또한 "텔레켈릭(telechelic)" 중합체로 지칭된다. 일부 실시형태에서, 페닐렌 에테르 올리고머는 화학식 (2)의 구조를 갖는 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머를 포함한다:

[0055]  (2)

[0056] 상기 식에서, Q^1 및 Q^2는 각각 독립적으로 할로겐, 비치환되거나 치환된 C_1-C_{12} 일차 또는 이차 하이드로카르빌, C_1-C_{12} 하이드로카르빌티오, C_1-C_{12} 하이드로카르빌옥시, 및 C_2-C_{12} 할로하이드로카르빌옥시를 포함하고, 여기서 적어도 2개의 탄소 원자는 할로겐과 산소 원자를 분리하고, Q^3 및 Q^4의 각각의 경우는 독립적으로 수소, 할로겐, 비치환되거나 치환된 C_1-C_{12} 일차 또는 이차 하이드로카르빌, C_1-C_{12} 하이드로카르빌티오, C_1-C_{12} 하이드로카르빌옥시, 및 C_2-C_{12} 할로하이드로카르빌옥시를 포함하고, 여기서 적어도 2개의 탄소 원자는 할로겐과 산소 원자를 분리하고; Z는 수소 또는 (메트)아크릴레이트이고; x 및 y는 독립적으로 0 내지 30, 특히 0 내지 20, 보다 특히 0 내지 15, 더욱 더 특히 0 내지 10, 더욱 더 특히 0 내지 8이고, 단 x와 y의 합은 적어도 2, 특히 적어도 3, 보다 특히 적어도 4이고; L은 화학식 (3)의 구조를 갖고,

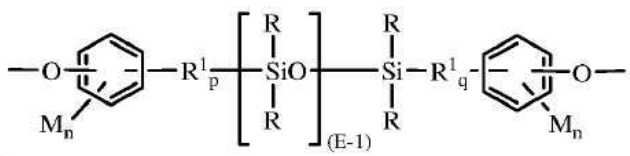
[0057]  (3)

[0058] 상기 식에서, R^3 및 R^4 및 R^5 및 R^6의 각각의 경우는 독립적으로 수소, 할로겐, 비치환되거나 치환된 C_1-C_{12} 일차 또는 이차 하이드로카르빌, C_1-C_{12} 하이드로카르빌티오, C_1-C_{12} 하이드로카르빌옥시, 및 C_2-C_{12} 할로하이드로카르빌옥시를 포함하고, 여기서 적어도 2개의 탄소 원자는 할로겐과 산소 원자를 분리하고; z는 0 또는 1이고; Y는 하기를 포함하는 구조를 갖고,

[0059]  , 및

[0060] 상기 식에서, R^7의 각각의 경우는 독립적으로 수소 및 C_1-C_{12} 하이드로카르빌을 포함하고, R^8 및 R^9 의 각각의 경우는 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 하이드로카르빌, 및 C_1-C_6 하이드로카르빌렌을 포함하고, 여기서 R^8 및 R^9 은 합하여 C_4-C_{12} 알킬렌기를 형성한다.

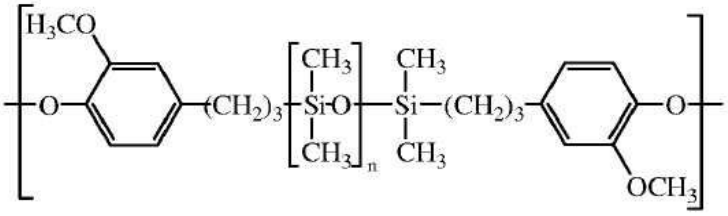
[0061] 또 다른 양태에서, 화학식 (3)의 L은 화학식 (4)이다.

[0062]  (4)

[0063] 상기 식에서, E는 6 내지 100, 또는 11 내지 80, 또는 11 내지 60이고; R의 각각의 경우는 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_{1-13} 알킬, C_{1-13} 알콕시, C_{3-6} 사이클로알킬, C_{3-6} 사이클로알콕시, C_{6-14} 아릴, C_{6-10} 아릴옥시, C_{7-13}

아릴알킬렌, 또는 C_{7-13} 알킬아릴렌이다. 상기 기는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 또는 이의 조합으로 완전히 또는 부분적으로 할로겐화될 수 있다. 화학식 (4)에서 추가로, 각각의 p 및 q는 독립적으로 0 또는 1이고; R^1은 이가 C_{2-8} 지방족기이고, M의 각각의 경우는 독립적으로 할로겐, 시아노, 니트로, C_{1-8} 알킬티오, C_{1-8} 알킬, C_{1-8} 알콕시, C_{2-8} 알케닐, C_{2-8} 알케닐옥시, C_{3-8} 사이클로알킬, C_{3-8} 사이클로알콕시, C_{6-10} 아릴, C_{6-10} 아릴옥시, C_{7-12} 아르알킬, C_{7-12} 아르알콕시, C_{7-12} 알킬아릴, 또는 C_{7-12} 알킬아릴옥시이고, 여기서 각각의 n은 독립적으로 0, 1, 2, 3, 또는 4이다. 바람직하게는 화학식 4에서, E는 5 내지 60이고; R의 각각의 경우는 독립적으로 C_{1-6} 알킬, C_{3-6} 사이클로알킬, 또는 C_{6-14} 아릴, 더욱 바람직하게는 메틸이고; p 및 q는 각각 1이고; R^1은 이가 C_{2-8} 지방족기이고, M은 수소, 시아노, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 알콕시, C_{6-10} 아릴, C_{7-12} 아르알킬, 또는 C_{7-12} 알킬아릴, 더욱 바람직하게는 메틸 또는 메톡시이고; 각각의 n은 독립적으로 0, 1, 또는 2이다.

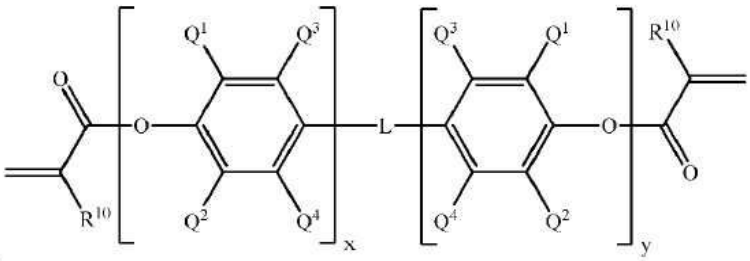
[0064] 일부 양태에서, L은 화학식 (4a)이다.



[0065] (4a)

[0066] 상기 식에서, n은 5 내지 100, 또는 10 내지 80, 또는 10 내지 60의 평균 값이다.

[0067] 일 실시형태에서, 폐닐렌 에테르 올리고머는 하기 구조를 갖는 이관능성 폐닐렌 에테르 올리고머를 포함한다.

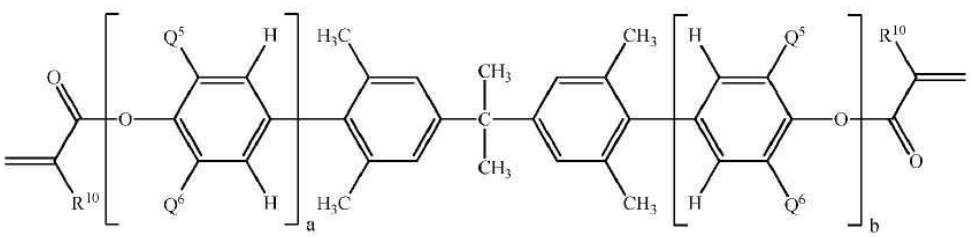


[0068]

[0069] 상기 식에서, Q^1, Q^2, Q^3, Q^4, L, x 및 y는 상기 정의된 바와 같고, R^{10}은 메틸 또는 수소이다.

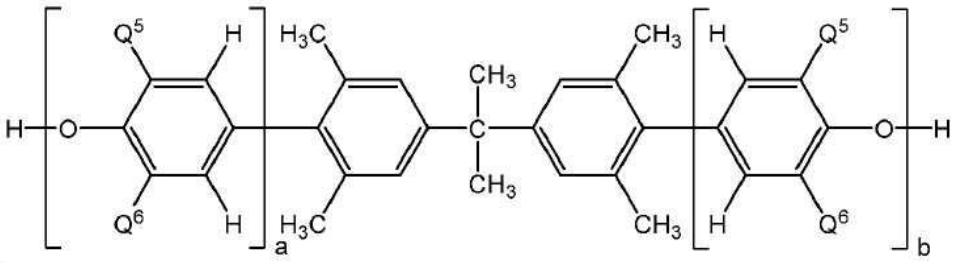
[0070] 상기 (메트)아크릴레이트-종결된 폐닐렌 에테르 구조에서, 이관능성 폐닐렌 에테르 올리고머의 2개의 상이한 위치에서 폐닐렌 에테르 반복 단위의 수에 상응하는 변수 x 및 y에 대한 제한이 있다. 이 구조에서, x 및 y는 독립적으로 0 내지 30, 특히 0 내지 20, 보다 특히 0 내지 15, 훨씬 더 특히 0 내지 10, 더욱 더 특히 0 내지 8이다. x와 y의 합은 적어도 2, 특히 적어도 3, 보다 특히 적어도 4이다. 폐닐렌 에테르 올리고머는 이러한 한계가 평균적으로 충족되는지 여부를 결정하기 위해 양성자 핵 자기 공명 분광법(^{1}H NMR)에 의해 분석될 수 있다. 특히, ^{1}H NMR은 내부 및 말단 폐닐렌 에테르기, 다가 페놀의 내부 및 말단 잔기, 및 마찬가지로 말단 잔기와 회합된 양성자를 구별할 수 있다. 따라서, 분자당 폐닐렌 에테르 반복 단위의 평균 수, 및 2가 페놀로부터 유래된 내부 및 말단 잔기의 상대적 존재비를 결정하는 것이 가능하다.

[0071] 일부 실시형태에서, 폐닐렌 에테르 올리고머는 하기 구조를 갖는 이관능성 폐닐렌 에테르 올리고머를 포함한다.



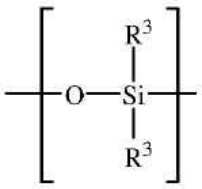
[0072]

[0073] 여기서, Q^5 및 Q^6의 각각의 경우는 독립적으로 메틸, 디-n-부틸아미노메틸, 또는 모르폴리노메틸을 포함하고; a 및 b의 각각의 경우는 독립적으로 0 내지 20이고, 단 a와 b의 합은 적어도 2이고; R^{10}의 각각의 경우는 메틸 또는 수소이다. 일부 실시형태에서, 폐닐렌 에테르 올리고머는 하기 구조를 갖는 이관능성 폐닐렌 에테르 올리고머를 포함한다.

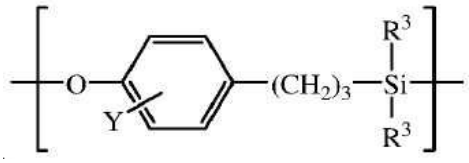
[0074] 

[0075] 상기 식에서, Q^5 및 Q^6의 각각의 경우는 독립적으로 메틸, 디-n-부틸아미노메틸, 또는 모르폴리노메틸을 포함하고; a 및 b의 각각의 경우는 독립적으로 0 내지 20이고, 단 a와 b의 합은 적어도 2이다.

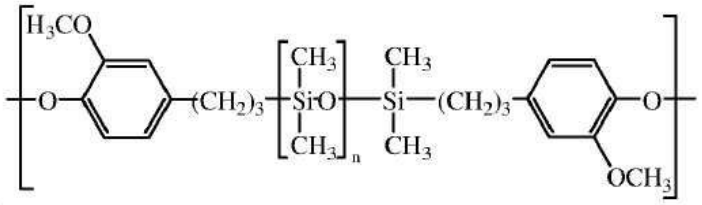
[0076] 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머는 추가로 화학식 (1)에서 상기 기재된 바와 같은 단위를 포함하는 폴리(페닐렌 에테르) 블록, 화학식 (2)에 기재된 바와 같은 말단기 Z, 및 화학식 (5)의 반복 실록산 단위를 갖는 아릴옥시-종결된 폴리실록산 블록을 포함하는 블록 공중합체일 수 있다:

[0077]  (5)

[0078] 상기 식에서, R^3의 각각의 경우는 독립적으로 C_{1-12} 하이드로카르빌 또는 C_{1-12} 할로하이드로카르빌이고; 폴리실록산 블록은 화학식 (6)의 말단 단위를 추가로 포함한다.

[0079]  (6)

[0080] 상기 식에서, Y는 수소, 할로겐, C_{1-12} 하이드로카르빌, 또는 C_{1-12} 하이드로카르빌옥시이고, R^3의 각각의 경우는 독립적으로 수소, C_{1-12} 하이드로카르빌, 또는 C_{1-12} 할로하이드로카르빌이다. 바람직하게는 Y는 수소, 할로겐, C_{1-6} 하이드로카르빌, 또는 C_{1-6} 하이드로카르빌옥시이고, R^3의 각각의 경우는 독립적으로 수소, C_{1-6} 하이드로카르빌, 또는 C_{1-6} 할로하이드로카르빌이다. 더욱 더 바람직하게는, Y는 수소, 메틸, 또는 메톡시이고, 각각의 R^3은 메틸이다. 일부 양태에서, 폴리실록산 블록은 화학식 (7)이다.

[0081]  (7)

[0082] 상기 식에서, n은 5 내지 80 또는 10 내지 60의 평균 값을 갖는다. 일 양태에서, 블록 공중합체는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르) 블록, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르-코-2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌 에테르) 블록, 또는 이의 조합; 평균 10 내지 100개의 화학식 (7)의 실록산 반복 단위를 포함하는 폴리실록산 블록; 및 화

학식 (2)에 기재된 바와 같은 말단 Z기, 바람직하게는 (메트)아크릴레이트기를 포함한다. 하이드록실-종결된 블록 공중합체의 제조는, 예를 들어, 미국 특허 US 8722837호에 기재되어 있다. 기 Z를 제공하기 위한 말단 하이드록실기 중 하나 또는 둘 모두의 유도체화는 당 분야에 공지된 방법에 의해 이루어질 수 있다.

[0083] 일부 양태에서, 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머에는 혼입된 디페노퀴논 잔기가 본질적으로 없다. 맥락에서, "본질적으로 없는"은 1 중량 퍼센트(wt%) 미만의 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머 분자가 디페노퀴논의 잔기를 포함함을 의미한다. Hay에게 허여된 미국 특허 US 3306874호에 기재된 바와 같이, 1가 페놀의 산화 중합에 의한 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머의 합성은 원하는 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머뿐만 아니라 부산물로서 디페노퀴논을 제공한다. 예를 들어, 1가 페놀이 2,6-디메틸페놀인 경우, 3,3',5,5'-테트라메틸디페노퀴논이 생성된다. 전형적으로, 디페노퀴논은, 중합 반응 혼합물을 가열하여 말단 또는 내부 디페노퀴논 잔기를 포함하는 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머를 제공함으로써 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머로 "재평형화된다"(즉, 디페논퀴논이 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머 구조로 혼입된다). 예를 들어, 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머가 2,6-디메틸페놀의 산화 중합에 의해 제조되어 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르) 및 3,3',5,5'-테트라메틸디페노퀴논을 제공하는 경우, 반응 혼합물의 재평형화는 혼입된 디페노퀴논의 말단 및 내부 잔기를 갖는 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머를 생성할 수 있다. 그러나, 이러한 재평형은 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머의 분자량을 감소시킨다. 따라서, 더 높은 분자량의 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머가 요망되는 경우, 디페노퀴논을 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머 사슬로 재평형화시키기보다 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머로부터 디페노퀴논을 분리하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 분리는, 예를 들어, 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머가 불용성이고 디페노퀴논이 가용성인 용매 또는 용매 혼합물 중 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머의 침전에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머가 톨루엔 중 2,6-디메틸페놀의 산화 중합에 의해 제조되어 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르) 및 3,3',5,5'-테트라메틸디페노퀴논을 포함하는 톨루엔 용액을 제공하는 경우, 디페노퀴논이 본질적으로 없는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르)가 1 내지 4 부피의 메탄올 또는 메탄올/물 혼합물과 1 부피의 톨루엔 용액을 혼합함으로써 수득될 수 있다. 대안적으로, 산화 중합 동안 생성된 디페노퀴논 부산물의 양은 최소화될 수 있고/있거나(예를 들어, 10 wt% 미만의 1가 페놀의 존재 하에 산화 중합을 개시하고 적어도 50분 동안 적어도 95 wt%의 1가 페놀을 첨가함으로써), 디페노퀴논의 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머 사슬로의 재평형화는 최소화될 수 있다(예를 들어, 산화 중합 종료 후 200분 이내에 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머를 분리함으로써). 이러한 접근법은 Delsman 등의 국제공개 WO2009/104107 A1호에 기재되어 있다. 톨루엔 중 디페노퀴논의 온도-의존성 가용성을 이용하는 대안적인 접근법에서, 디페노퀴논 및 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머를 함유하는 톨루엔 용액은 25℃의 온도로 조정될 수 있으며, 여기서 디페노퀴논은 난용성이지만 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머는 가용성이고, 불용성 디페노퀴논은 고체-액체 분리(예를 들어, 여과)에 의해 제거될 수 있다.

[0084] 본원에서 유용한 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머는 저분자량 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머이다. 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머는 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되는 경우 몰당 500 내지 7,000 그램/몰(g/mol)의 수 평균 분자량, 및 500 내지 15,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 일부 양태에서, 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되는 경우, 수 평균 분자량은 750 내지 4,000 g/mol일 수 있고, 중량 평균 분자량은 1,500 내지 9,000 g/mol일 수 있다.

[0085] 일부 양태에서, 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머는 그램당 0.03 내지 1 데시리터의 고유 점도를 갖는다. 예를 들어, 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머는 각각 우벨로데 점도계를 사용하여 클로로포름 중 25℃에서 측정되는 경우 그램당 0.25 내지 1 데시리터(dl/g), 또는 0.25 내지 0.7 dl/g, 또는 0.35 내지 0.55 dl/g, 0.35 내지 0.50 dl/g의 고유 점도를 가질 수 있다. 다른 양태에서, 폴리(폴리페닐렌 에테르) 올리고머는 우베로데 점도계를 사용하여 클로로포름 중 25℃에서 측정되는 경우 0.03 내지 0.13 dl/g, 또는 0.05 내지 0.1 dl/g, 또는 0.1 내지 0.15 dl/g의 고유 점도를 가질 수 있다. 폴리(페닐렌 에테르)-폴리실록산 블록 공중합체는 우베로데 점도계에 의해 클로로포름 중 25℃에서 측정되는 경우 적어도 0.1 dl/g의 고유 점도를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 고유 점도는 0.1 내지 0.5 dl/g이다.

[0086] 산화 중합은 유기 용매의 존재 하에 수행될 수 있다. 적합한 유기 용매는 알코올, 케톤, 지방족 및 방향족 탄화수소, 클로로탄화수소, 니트로탄화수소, 에테르, 에스테르, 아미드, 혼합된 에테르-에스테르, 설폭사이드 등을 포함할 수 있으며, 단, 이들은 산화 반응을 방해하지 않거나 이에 관여하지 않는다. 고분자량 폴리(페닐렌 에테르)는 반응 혼합물의 점도를 크게 증가시킬 수 있다. 따라서, 때때로 더 낮은 분자량 중합체가 더 높은 분자량의 중합체를 형성할 때까지 용액에 남아있게 하는 동안 이들이 침전되게 할 용매 시스템을 사용하는 것이 바람직하다. 유기 용매는, 예를 들어, 톨루엔, 벤젠, 클로로벤젠, 오르토-디클로로벤젠, 니트로벤젠, 트리클로로에

틸렌, 에틸렌 디클로라이드, 디클로로메탄, 클로로포름, 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 바람직한 용매는 방향족 탄화수소를 포함한다. 일 양태에서, 유기 용매는 톨루엔, 벤젠, 자일렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 또는 이의 조합, 바람직하게는 톨루엔을 포함한다.

[0087] 산화 중합은 구리-아민 촉매의 존재 하에 추가로 수행된다. 구리 아민 촉매를 위한 구리 공급원은 할라이드, 옥사이드 및 카보네이트를 포함하는 제2구리 또는 제1구리 이온의 염을 포함할 수 있다. 대안적으로, 구리는 알킬렌 디아민 리간드의 사전-형성된 염의 형태로 제공될 수 있다. 바람직한 구리 염은 제1구리 할라이드, 제2구리 할라이드, 및 이의 조합을 포함한다. 특히 바람직한 것은 브롬화 제1구리, 브롬화 제2구리, 및 이의 조합이다.

[0088] 바람직한 구리-아민 촉매는 이차 알킬렌 디아민 리간드를 포함한다. 적합한 이차 알킬렌 디아민 리간드는 Hay에게 허여된 미국 특허 제4,028,341호에 기재되어 있으며, 하기 화학식에 의해 표현된다.

[0089] R^{b}-NH-R^{a}-NH-R^{c}

[0090] 상기 식에서, R^{a}는 2개 또는 3개의 지방족 탄소 원자가 2개의 디아민 질소 원자 사이에 가장 가까운 연결을 형성하는 치환되거나 비치환된 2가 잔기이고; R^{b} 및 R^{c}는 각각 독립적으로 이소프로필 또는 치환되거나 비치환된 C_{4-8} 3차 알킬기이다. R^{a}의 예는 에틸렌, 1,2-프로필렌, 1,3-프로필렌, 1,2-부틸렌, 1,3-부틸렌, 2,3-부틸렌, 2개의 자유 원자가를 분리시키는 2 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 다양한 펜틸렌 이성질체, 페닐에틸렌, 톨릴에틸렌, 2-페닐-1,2-프로필렌, 사이클로헥실에틸렌, 1,2-사이클로헥실렌, 1,3-사이클로헥실렌, 1,2-사이클로프로필렌, 1,2-사이클로부틸렌, 1,2-사이클로펜틸렌 등을 포함한다. 바람직하게는, R^{a}는 에틸렌이다. R^{b} 및 R^{c}의 예는 이소프로필, t-부틸, 2-메틸-부트-2-일, 2-메틸-펜트-2-일, 3-메틸-펜트-3-일, 2,3-디메틸-부트-2-일, 2,3-디메틸펜트-2-일, 2,4-디메틸-펜트-2-일, 1-메틸사이클로펜틸, 1-메틸사이클로헥실 등을 포함할 수 있다. R^{b} 및 R^{c}의 매우 바람직한 예는 t-부틸이다. 예시적인 이차 알킬렌 디아민 리간드는 N,N'-디-t-부틸에틸렌디아민(DBEDA)이다. 구리 대 이차 알킬렌 디아민의 적합한 몰비는 1:1 내지 1:5, 바람직하게는 1:1 내지 1:3, 더욱 바람직하게는 1:1.5 내지 1:2이다.

[0091] 이차 알킬렌 디아민 리간드를 포함하는 바람직한 구리-아민 촉매는 이차 모노아민을 추가로 포함할 수 있다. 적합한 이차 모노아민 리간드는 일반 양도된 Bennett 등에게 허여된 미국 특허 제4,092,294호에 기재되어 있으며, 하기 화학식으로 표현된다.

[0092] R^{d}-NH-R^{e}

[0093] 상기 식에서, R^{d} 및 R^{e}는 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 C_{1-12} 알킬기, 및 바람직하게는 치환되거나 비치환된 C_{3-6} 알킬기이다. 이차 모노아민의 예는 디-n-프로필아민, 디-이소프로필아민, 디-n-부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디-t-부틸아민, N-이소프로필-t-부틸아민, N-sec-부틸-t-부틸아민, 디-n-펜틸아민, 비스(1,1-디메틸프로필)아민 등을 포함한다. 매우 바람직한 이차 모노아민은 디-n-부틸아민(DBA)이다. 구리 대 이차 모노아민의 적합한 몰비는 1:1 내지 1:10, 바람직하게는 1:3 내지 1:8, 및 더욱 바람직하게는 1:4 내지 1:7이다.

[0094] 이차 알킬렌 디아민 리간드를 포함하는 바람직한 구리-아민 촉매는 삼차 모노아민을 추가로 포함할 수 있다. 적합한 삼차 모노아민 리간드는 상기 언급된 Hay의 미국 특허 제4,028,341호 및 Bennett의 미국 특허 제4,092,294호에 기재되어 있으며, 작은 단면적을 갖는 적어도 2개의 기에 부착된 아민 질소를 갖는 것을 특징으로 하는 특정 트리알킬 아민 및 헤테로사이클릭 아민을 포함한다. 트리알킬아민의 경우, 알킬기 중 적어도 2개는 메틸이고, 세 번째는 일차 C_{1-8} 알킬기 또는 이차 C_{3-8} 알킬기인 것이 바람직하다. 제3 치환기는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 것이 특히 바람직하다. 매우 바람직한 삼차 아민은 디메틸부틸아민(DMBA)이다. 구리 대 삼차 아민의 적합한 몰비는 1:20 미만, 바람직하게는 1:15 미만, 바람직하게는 1:1 내지 1:15 미만, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:12이다.

[0095] 구리-아민 촉매(금속의 몰로 측정됨) 대 폴리(페닐렌 에테르) 올리고머 출발 물질의 적합한 몰비는 1:50 내지 1:400, 바람직하게는 1:100 내지 1:200, 더욱 바람직하게는 1:100 내지 1:180이다.

[0096] 구리-아민 촉매의 존재 하에 수행되는 반응은 선택적으로 브로마이드 이온의 존재 하에 수행될 수 있다. 브로마이드 이온은 브롬화 제1구리 또는 브롬화 제2구리 염으로서 공급될 수 있음이 이미 언급되었다. 브로마이드 이온은 또한 4-브로모페놀, 예컨대, 2,6-디메틸-4-브로모페놀의 첨가에 의해 공급될 수 있다. 추가적인 브로마이

드 이온은 브롬화수소산, 알칼리 금속 브로마이드, 또는 알칼리 토금속 브로마이드의 형태로 공급될 수 있다. 소듐 브로마이드 및 브롬화수소산이 매우 바람직한 브로마이드 공급원이다. 브로마이드 이온 대 구리 이온의 적합한 비율은 2 대 20, 바람직하게는 3 대 20, 더욱 바람직하게는 4 대 7이다.

[0097] 일 양태에서, 구리-아민 촉매의 상기 기재된 각각의 성분은 동시에 산화 중합 반응에 첨가된다.

[0098] 산화 중합은 선택적으로 저급 알칸올 또는 글리콜, 소량의 물, 또는 상 전이제를 포함하는 하나 이상의 추가 성분의 존재 하에 추가로 수행될 수 있다. 일반적으로 반응 동안 반응 부산물인 물을 제거할 필요는 없다.

[0099] 일 양태에서, 상 전이제가 존재한다. 적합한 상 전이제는, 예를 들어, 4차 암모늄 화합물, 4차 포스포늄 화합물, 3차 설포늄 화합물, 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상 전이제는 화학식 $(R^3)_4Q^+X$일 수 있고, 여기서 각각의 R^3은 동일하거나 상이하고, C_{1-10}알킬이고, Q는 질소 또는 인 원자이고; X는 할로겐 원자 또는 C_{1-8} 알콕시 또는 C_{6-18} 아릴옥시이다. 예시적인 상 전이제 촉매는 $(CH_3(CH_2)_3)_4NX$, $(CH_3(CH_2)_3)_4PX$, $(CH_3(CH_2)_5)_4NX$, $(CH_3(CH_2)_6)_4NX$, $(CH_3(CH_2)_4)_4NX$, $CH_3(CH_3(CH_2)_3)_3NX$, 및 $CH_3(CH_3(CH_2)_2)_3NX$를 포함하고, 여기서 X는 Cl^-, Br^-, C_{1-8} 알콕시 또는 C_{6-18} 아릴옥시이다. 상 전이제의 유효량은 각각 반응 혼합물의 중량을 기준으로 0.1 내지 10 wt%, 또는 0.5 내지 2 wt%일 수 있다. 일 양태에서, 상 전이제가 존재하고, *N,N,N′N′*-디데실디메틸 암모늄 클로라이드를 포함한다.

[0100] 산화 중합은 20 내지 70℃, 바람직하게는 30 내지 60℃, 더욱 바람직하게는 45 내지 55℃의 온도에서 수행될 수 있다. 선택된 정확한 반응 조건에 따라, 총 중합 반응 시간 - 즉, 산화 중합 개시와 산화 중합 종료 사이에 경과된 시간 - 은 다양할 수 있지만, 이는 전형적으로 100 내지 250분, 특히 145 내지 210분이다.

[0101] 방법은 산화 중합을 종결시켜 종결-후 반응 혼합물을 형성하는 것을 추가로 포함한다. 반응 용기로의 산소의 흐름이 중단되면 반응이 종료된다. 반응 용기 헤드스페이스의 잔류 산소는 질소와 같은 무산소 가스로 플러싱함으로써 제거된다.

[0102] 중합 반응이 종료된 후, 중합 촉매의 구리 이온이 반응 혼합물로부터 분리된다. 이는 킬레이트제를 종결-후 반응 혼합물과 조합하여 킬레이트화 혼합물을 형성함으로써 달성된다. 킬레이트제는 아미노폴리카르복실산의 알칼리 금속 염, 바람직하게는 아미노아세트산의 알칼리 금속 염, 더욱 바람직하게는 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민 테트라아세트산, 또는 이의 조합의 알칼리 금속 염, 훨씬 더 바람직하게는 니트릴로트리아세트산의 나트륨 염, 에틸렌 디아민 테트라아세트산의 나트륨 염, 또는 이의 조합을 포함한다. 일 양태에서, 킬레이트제는 니트릴로트리아세트산의 알칼리 금속 염을 포함한다. 일 양태에서, 킬레이트제는 니트릴로트리아세트산의 나트륨 또는 칼륨 염, 특히 트리소듐 니트릴로트리아세테이트이다. 킬레이트화 혼합물의 교반 후, 혼합물은 킬레이트화된 구리 이온을 포함하는 수성 상, 및 용해된 폴리(페닐렌 에테르)를 포함하는 유기 상을 포함한다. 킬레이트화 혼합물은 Cooper 등에게 허여된 미국 특허 제4,110.311호에 의해 요구되는 2가 페놀, Cooper 등에게 허여된 미국 특허 제4,116,939호에 의해 요구되는 방향족 아민, 및 Cooper 등에게 허여된 미국 특허 제4,110.311호의 약한 환원제를 배제할 수 있고, 이는 이산화황, 아황산, 소듐 바이설파이트, 소듐 티오나이트, 주석(II) 클로라이드, 철(II) 설페이트, 크롬(II) 설페이트, 티타늄(III) 클로라이드, 하이드록실아민 및 이의 염, 포스페이트, 글루코스, 및 이의 혼합물을 포함한다. 킬레이트화 혼합물은 40 내지 55℃, 특히 45 내지 50℃의 온도에서 5 내지 100분, 특히 10 내지 60분, 보다 특히 15 내지 30분 동안 유지된다. 온도와 시간의 조합은 폴리(페닐렌 에테르)의 분자량 저하를 최소화하면서도 구리 격리에 효과적이다. 킬레이트화 단계는 킬레이트화 혼합물의 수성 상 및 유기 상을 분리하는 것을 포함한다(그리고 이로써 완료된다). 이러한 분리 단계는 40 내지 55℃, 특히 45 내지 50℃의 온도에서 수행된다. 킬레이트화 혼합물을 40 내지 55℃에서 유지하기 위한 5 내지 100분의 시간 간격은 종결-후 반응 혼합물이 킬레이트제와 처음 조합되는 시간으로부터 수성 상 및 유기 상의 분리가 완료되는 시간까지 측정된다.

[0103] 또한, 공중합체를 포함하는 경화 가능한 열경화성 조성물이 제공된다. 예를 들어, 공중합체는 경화 가능한 열경화성 조성물에 경화 가능한 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 95 중량 퍼센트(wt%), 또는 5 내지 95 wt%, 또는 10 내지 85 wt%, 또는 20 내지 80 wt%, 30 내지 70 wt%, 또는 5 내지 30 wt%, 또는 5 내지 15 wt%의 양으로 존재할 수 있다.

[0104] 경화 가능한 열경화성 조성물은 가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제, 또는 이의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 일 양태에서, 경화 가능한 열경화성 조성물은 난연제, 충전제, 커플링제, 또는 이의 조합

중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 경화 가능한 열경화성 조성물은 가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제, 또는 이의 조합 중 하나 이상을 포함할 수 있고; 난연제, 충전제, 커플링제, 또는 이의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0105] 열경화성 수지, 가교제, 및 커플링제 사이에는 상당한 중복이 있다. 본원에서 사용되는 용어 "가교제"는 열경화성 수지, 가교제, 커플링제, 또는 이의 조합으로서 사용될 수 있는 화합물을 포함한다. 예를 들어, 일부 경우에, 열경화성 수지인 화합물은 또한 가교제, 커플링제, 또는 둘 모두로서 사용될 수 있다.

[0106] 열경화성 수지는 특별히 제한되지 않으며, 열경화성 수지는 단독으로 또는 둘 이상의 열경화성 수지(예를 들어, 하나 이상의 보조 열경화성 수지를 포함함)의 조합으로 사용될 수 있다. 예시적인 열경화성 수지는 에폭시 수지, 시아네이트 에스테르 수지, (비스)말레이미드 수지, (폴리)벤족사진 수지, 비닐 수지(예를 들어, 비닐 벤질 에테르 수지), 페놀 수지, 알키드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 아릴사이클로부텐 수지, 퍼플루오로비닐 에테르 수지, 경화 가능한 불포화 부분(예를 들어, 비닐 관능기)을 갖는 단량체, 올리고머 또는 중합체 등, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0107] 에폭시 수지는 일반적으로 열경화성 수지에 사용하기에 적합한 임의의 에폭시 수지일 수 있다. 이러한 맥락에서 용어 "에폭시 수지"는, 예를 들어, 문헌[C. A. May, Epoxy Resins, 2.sup.nd Edition, (New York & Basle: Marcel Dekker Inc.), 1988]에 기재된 바와 같은 옥시란 고리-함유 화합물의 경화 가능한 조성물을 지칭한다. 에폭시 수지는, 비스페놀 A로부터 얻어진 수지 및 비스페놀 A의 2-위치, 3-위치 및 5-위치 중 적어도 한 위치를 할로겐 원자, 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기로 치환하여 얻어진 수지와 같은 비스페놀 A형 에폭시 수지; 비스페놀 F로부터 얻어진 수지 및 비스페놀 F의 2-위치, 3-위치 및 5-위치 중 적어도 한 위치를 할로겐 원자, 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기로 치환하여 얻은 수지와 같은 비스페놀 F형 에폭시 수지; 하이드로퀴논, 레조르시놀, 트리스-4-(하이드록시페닐)메탄 및 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄과 같은 이가 또는 삼가 이상의 페놀로부터 유래된 글리시딜 에테르 화합물; 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지 및 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 포함하는, 페놀 및 o-크레졸과 같은 페놀류와 포름알데하이드 간의 반응 생성물인 노볼락 수지로부터 유래된 노볼락형 에폭시 수지; 2,2-비스(3,4-에폭시사이클로헥실)프로판, 2,2-비스[4-(2,3-에폭시프로필)사이클로헥실]프로판, 비닐사이클로헥센디옥사이드, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카르복실레이트와 같은 사이클릭 지방족 에폭시 화합물; 디사이클로펜타디엔-함유 폴리에폭사이드; 아닐린, p-아미노페놀, m-아미노페놀, 4-아미노-m-크레졸, 6-아미노-m-크레졸, 4,4'-디아미노디페닐-에탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)-벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)-벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 2,2-비스(4-아미노-페녹시페닐)프로판, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-톨루엔디아민, 2,6-톨루엔디아민, p-자일릴렌-디아민, m-자일릴렌디아민, 1,4-사이클로헥산-비스(메틸아민), 5-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 6-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸-인단 등으로부터 유래된 아민형 에폭시 수지; 헤테로사이클릭 에폭시 화합물 및 글리시딜 에스테르형 에폭시 화합물, 예를 들어 p-옥시벤조산, m-옥시벤조산, 테레프탈산 및 이소프탈산과 같은 방향족 카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 유래된 것을 포함할 수 있다. "에폭시 수지"는 또한 2개 이상의 에폭시기를 함유하는 화합물과 방향족 디하이드록시 화합물의 반응 생성물을 포함할 수 있으며, 이는 선택적으로 할로겐-치환될 수 있고, 단독으로 또는 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0108] 시아네이트 에스테르는 제한되지 않으며, 중합되어 복수의 시아네이트 에스테르(-OCN) 관능기를 함유하는 중합체를 형성하는 시아네이트 에스테르 단량체로 구성된 임의의 수지가 사용될 수 있다. 시아네이트 에스테르 단량체, 프리폴리머(즉, 부분적으로 중합된 시아네이트 에스테르 단량체 또는 시아네이트 에스테르 단량체의 블렌드), 호모폴리머, 및 시아네이트 에스테르 전구체를 사용하여 제조된 공중합체, 및 이들 화합물의 조합. 예를 들어, 시아네이트 에스테르는 문헌["Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins", by Ian Hamerton, Blackie Academic and Professional]; 미국 특허 제3,553,244호 및 일본 공개특허공보 JP-A-7-53497에 개시된 바와 같은 방법에 따라 제조될 수 있다. 예시적인 시아네이트 에스테르 수지는 2,2-비스(4-시아네이토페닐)-프로판, 비스(4-시아네이토페닐)에탄, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이토페닐)메탄, 2,2-비스(4-시아네이토페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, α,α'-비스(4-시아네이토페닐)-m-디이소프로필-벤젠, 디사이클로펜타디엔-페놀 공중합체로부터 제조된 시아네이트 에스테르 수지, 및 이들 단량체로부터 제조된 프리폴리머를 포함한다. 프리폴리머의 예는 PRIMASET BA-230S(Lonza)이다. 시아네이트 에스테르 프리폴리머는 호모폴리머일 수 있거나 다른 단량체를 혼입하는 공중합체일 수 있다. 이러한 공중합체의 예는 시아네이트 에스테르 단량체 및 비스말레이미드 단량체로 제조된 프리폴리머인 BT 2160 및 BT2170과 같은 Mitsubishi Gas Chemical로부터 입수

가능한 BT 수지를 포함한다. 다른 시아네이트 에스테르 중합체, 단량체, 프리폴리머, 및 시아네이트 에스테르 단량체와 다른 비-시아네이트 에스테르 단량체의 블렌드는 미국 특허 US 7393904호, US 7388057호, US 7276563호, 및 US 7192651호에 개시되어 있다.

[0109] 비스말레이미드 수지는 단량체 비스말레이미드와 친핵체, 예컨대, 디아민, 아미노페놀, 또는 아미노 벤즈하이드라지드의 반응에 의해, 또는 비스말레이미드와 디알릴 비스페놀 A의 반응에 의해 생산될 수 있다. 예시적인 비스말레이미도 수지는 1,2-비스말레이미도에탄, 1,6-비스말레이미도헥산, 1,3-비스말레이미도벤젠, 1,4-비스말레이미도-벤젠, 2,4-비스말레이미도톨루엔, 4,4'-비스말레이미도디페닐메탄, 4,4'-비스말레이미도-디페닐에테르, 3,3'-비스말레이미도디페닐설폰, 4,4'-비스말레이미도-디페닐설폰, 4,4'-비스말레이미도디사이클로헥실메탄, 3,5-비스(4-말레이미도페닐)피리딘, 2,6-비스말레이미도-피리딘, 1,3-비스(말레이미도메틸)사이클로헥산, 1,3-비스(말레이미도메틸)벤젠, 1,1-비스(4-말레이미도페닐)사이클로헥산, 1,3-비스(디클로로말레이미도)벤젠, 4,4'-비스(시트라콘-이미도)디페닐메탄, 2,2-비스(4-말레이미도페닐)프로판, 1-페닐-1,1-비스(4-말레이미도-페닐)에탄, N,N-비스(4-말레이미도페닐)톨루엔, 3,5-비스말레이미도-1,2,4-트리아졸 N,N'-에틸렌비스말레이미도, N,N'-헥사메틸렌비스말레이미도, N,N'-m-페닐렌-비스말레이미도, N,N'-p-페닐렌비스말레이미도, N,N'-4,4'-디페닐메탄비스말레이미도, N,N'-4,4'-디페닐-에테르비스말레이미도, N,N'-4,4'-디페닐설폰비스말레이미도, N,N'-4,4'-디사이클로헥실메탄-비스말레이미도, N,N'-α,α'-4,4'-디메틸렌사이클로헥산비스말레이미도, N,N'-m-메타자일렌-비스말레이미도, N,N'-4,4'-디페닐사이클로헥산비스말레이미도, 및 N,N'-메틸렌-비스(3-클로로-p-페닐렌)비스말레이미도뿐만 아니라 미국 특허 US 3,562,223호; US 4,211,860호; 및 US 4,211,861호에 기재된 바와 같은, 또는 예를 들어, 미국 특허 US 3,018,290호에 기재된 바와 같은 방법에 의해 제조된 바와 같은 것을 포함한다.

[0110] 벤족사진 화합물은 분자에 벤족사진 고리를 갖는다. 예시적인 벤족사진 단량체는 용매와 함께 또는 용매 없이 알데하이드, 페놀, 및 일차 아민의 반응으로부터 제조될 수 있다. 벤족사진을 형성하기 위한 페놀계 화합물은 페놀 및 폴리페놀을 포함한다. 벤족사진을 형성하는 데 반응성인 2개 이상의 하이드록실기를 갖는 폴리페놀의 사용은 분지형, 가교형, 또는 분지형 및 가교형 생성물의 조합을 생성할 수 있다. 페놀기를 페놀에 연결하는 기는 폴리벤족사진에서 분지점 또는 연결기일 수 있다.

[0111] 벤족사진 단량체의 제조에 사용하기 위한 예시적인 페놀은 페놀, 크레졸, 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 2-알릴페놀, 3-알릴페놀, 4-알릴페놀, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌, 2-(디페닐-포스포릴)하이드로퀴논, 2,2'-바이페놀, 4,4-바이페놀, 4,4'-이소프로필리덴디페놀, 4,4'-이소프로필리덴비스(2-메틸-페놀), 4,4'-이소프로필리덴비스(2-알릴페놀), 4,4'(1,3-페닐렌디이소프로필리덴)비스페놀 (비스페놀 M), 4,4'-이소프로필리덴비스(3-페닐페놀), 4,4'-(1,4-페닐렌디이소프로필리덴)-비스페놀, 4,4'-에틸리덴디페놀, 4,4'-옥시디페놀, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 4,4'-설피닐디페놀, 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴)비스페놀, 4,4'(1-페닐에틸리덴)-비스페놀, 비스(4-하이드록시페닐)-2,2-디클로로에틸렌, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 4,4'-(사이클로펜틸리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로헥실리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로도데실리덴)디페놀 4,4'-(바이사이클로[2.2.1]헵틸리덴)디페놀, 4,4'-(9H-플루오렌-9,9-디일)디페놀, 이소프로필리덴-비스(2-알릴페놀), 3,3-비스(4-하이드록시페닐)이소벤조푸란-1(3H)-온, 1-(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸-2,3-디하이드로-1H-인덴-5-올, 3,3,3',3'-테트라메틸-2,2',3,3'-테트라하이드로-1,1'-스피로바이-[인덴]5,6'-디올, 디하이드록시벤조페논, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 트리스(4-하이드록시-페닐)에탄, 트리스(4-하이드록시페닐)프로판, 트리스(4-하이드록시페닐)부탄, 트리스(3-메틸-4-하이드록시페닐)메탄, 테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄 디사이클로펜타디에닐비스(2,6-디메틸 페놀), 디사이클로펜타디에닐 비스(오르토-크레졸), 디사이클로펜타디에닐 비스페놀 등을 포함한다.

[0112] 벤족사진을 형성하는 데 사용되는 알데하이드는 임의의 알데하이드, 예컨대, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알데하이드일 수 있다. 예를 들어, 알데하이드는 포름알데하이드일 수 있다. 벤족사진을 형성하는 데 사용되는 아민은 방향족 아민, 지방족 아민, 알킬 치환된 방향족, 또는 방향족 치환된 알킬 아민일 수 있다. 아민은, 예를 들어, 가교를 위한 다관능성 벤족사진 단량체를 제조하기 위한 폴리아민일 수 있다.

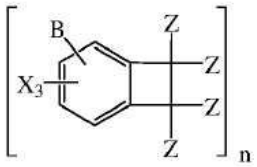
[0113] 벤족사진을 형성하기 위한 아민은 이들이 방향족 고리를 포함하지 않는 한 1 내지 40개의 탄소 원자를 가지며, 이후 6 내지 40개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 이관능성 또는 다관능성 아민은 하나의 폴리벤족사진을 또 다른 폴리벤족사진에 연결하기 위한 분지점일 수 있다.

[0114] 일부 예에서, 150 내지 300℃에서의 열 중합이 벤족사진 단량체를 중합시키기 위해 사용될 수 있다. 중합은 벌크로, 용액으로부터, 또는 다른 방식으로 수행될 수 있다. 카르복실산과 같은 촉매는 중합 온도를 감소시키거나

동일한 온도에서 중합 속도를 가속화하는 데 사용될 수 있다.

[0115] 비닐 벤질 에테르 수지는 페놀과 비닐 벤질 할라이드, 예컨대, 비닐 벤질 클로라이드의 축합으로부터 제조될 수 있다. 비스페놀-A 및 트리스페놀 및 폴리페놀은 일반적으로 가교된 열경화성 수지를 제조하는 데 사용될 수 있는 폴리(비닐벤질 에테르)를 제조하는 데 사용된다. 예시적인 비닐 벤질 에테르는 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌, 2-(디페닐-포스포릴)하이드로퀴논, 비스(2,6-디메틸페놀) 2,2'-바이페놀, 4,4-바이페놀, 2,2',6,6'-테트라메틸바이페놀, 2,2',3,3',6,6'-헥사메틸바이페놀, 3,3',5,5'-테트라브로모-2,2'6,6'-테트라메틸바이페놀, 3,3'-디브로모-2,2',6,6'-테트라메틸바이페놀, 2,2',6,6'-테트라메틸-3,3'5-디브로모바이페놀, 4,4'-이소-프로필리덴디페놀, 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디브로모페놀), 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디메틸페놀) (테트라메틸비스페놀 A), 4,4'-이소프로필리덴비스(2-메틸페놀), 4,4'-이소프로필리덴비스(2-알릴페놀), 4,4'(1,3-페닐렌디이소프로필리덴)비스페놀, 4,4'-이소프로필리덴비스(3-페닐페놀) 4,4'-(1,4-페닐렌디이소프로필리덴)비스페놀, 4,4'-에틸리덴디-페놀, 4,4'-옥시디페놀, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-티오비스(2,6-디메틸페놀), 4,4'-설포닐디-페놀, 4,4'-설포닐비스(2,6-디메틸페놀) 4,4'-설피닐-디페놀, 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴)비스페놀, 4,4'(1-페닐에틸리덴) 비스페놀, 비스(4-하이드록시페닐)-2,2-디클로로-에틸렌, 비스(4-하이드록시-페닐)메탄, 비스(2,6-디메틸-4-하이드록시페닐)메탄, 4,4'-(사이클로펜틸리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로헥실리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로도데실리덴)디페놀 4,4'-(바이사이클로 [2.2.1]헵틸리덴)디페놀, 4,4'-(9H-플루오렌-9,9-디일)디페놀, 3,3-비스(4-하이드록시페닐)-이소벤조푸란-1(3H)-온, 1-(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸-2,3-디하이드로-1H-인덴-5-올, 1-(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)-1,3,3,4,6-펜타메틸-2,3-디하이드로-1H-인덴-5-올, 3,3,3',3'-테트라메틸-2,2',3,3'-테트라하이드로-1,1'-스피로바이[인덴]-5,6'-디올, 디하이드록시벤조-페논, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 트리스(4-하이드록시페닐)-프로판, 트리스(4-하이드록시페닐)부탄, 트리스(3-메틸-4-하이드록시페닐)메탄, 트리스(3,5-디메틸-4-하이드록시-페닐)메탄, 테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄, 테트라키스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-에탄, 비스(4-하이드록시페닐)페닐포스핀 옥사이드, 디사이클로펜타디에닐-비스(2,6-디메틸 페놀), 디사이클로펜타디에닐 비스페놀 등과 비닐벤질 할라이드의 반응으로부터 생성된 비닐벤질 에테르를 포함할 수 있다.

[0116] 아릴사이클로부텐은 하기 구조의 화합물로부터 유래된 것을 포함한다.

[0117] 

[0118] 상기 식에서, B는 원자가 n의 유기 또는 무기 라디칼(카르보닐, 설포닐, 설피닐, 설파이드, 옥시, 알킬포스포닐, 아릴포스포닐, 이소알킬리덴, 사이클로알킬리덴, 아릴알킬리덴, 디아릴메틸리덴, 메틸리덴 디알킬실라닐, 아릴알킬실라닐, 디아릴실라닐 및 C_{6-20} 페닐계 화합물 포함)이고; X의 각각의 경우는 독립적으로 하이드록실 또는 C_{1-12} 하이드로카르빌(선형 또는 분지형 알킬 및 사이클로알킬 포함)이고; Z의 각각의 경우는 독립적으로 수소, 할로겐, 또는 C_{1-12} 하이드로카르빌이고; n은 1 내지 1000, 또는 1 내지 8이고, n은 2, 3, 또는 4이다. 다른 예시적인 아릴사이클로부텐 및 아릴사이클로부텐 합성의 방법은 미국 특허 US 4,743,399호, US 4,540,763호, US 4,642,329호, US 4,661,193호, US 4,724,260호, 및 5391,650호에서 찾아볼 수 있다.

[0119] 퍼플루오로비닐 에테르는, 전형적으로 페놀 및 브로모테트라플루오로에탄 및 후속하는 아연 촉매화된 환원성 제거로 ZnFBr 및 요망되는 퍼플루오로비닐에테르가 생성된다. 이러한 경로에 의해 비스, 트리스, 및 다른 폴리페놀이 비스-, 트리스- 및 폴리(퍼플루오로비닐에테르)를 생산할 수 있다. 이들의 합성에 유용한 페놀은 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 2,6-디하이드록시 나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌, 2-(디페닐-포스포릴)하이드로퀴논, 비스(2,6-디메틸페놀) 2,2'-바이페놀, 4,4-바이페놀, 2,2',6,6'-테트라메틸바이페놀, 2,2',3,3',6,6'-헥사메틸바이페놀, 3,3',5,5'-테트라브로모-2,2'6,6'-테트라-메틸바이페놀, 3,3'-디브로모-2,2',6,6'-테트라메틸바이페놀, 2,2',6,6'-테트라메틸-3,3'5-디브로모바이페놀, 4,4'-이소프로필리덴디페놀(비스페놀 A), 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디브로모페놀), 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디메틸페놀), 4,4'-이소프로필리덴비스(2-메틸페놀), 4,4'-이소프로필리덴비스(2-알릴페놀), 4,4'(1,3-페닐렌디이소프로필리덴)-비스페놀, 4,4'-이소프로필리덴비스(3-페닐페놀), 4,4'-(1,4-페닐렌디이소프로필리덴)-비스페놀, 4,4'-에틸리덴디페놀, 4,4'옥시디페놀, 4,4'티오디페놀, 4,4'티오비스(2,6-디메틸페놀), 4,4'-설포닐디페놀, 4,4'-설포닐비스(2,6-디메틸페놀), 4,4'-

설피닐디페놀, 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴)비스페놀, 4,4'(1-페닐에틸리덴)-비스페놀, 비스(4-하이드록시페닐)-2,2-디클로로에틸렌, 비스(4-하이드록시페닐)-메탄, 비스(2,6-디메틸-4-하이드록시페닐)메탄, 4,4'-(사이클로펜틸리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로헥실리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로도데실리덴)디페놀 4,4'-(바이사이클로[2.2.1]헵틸리덴)-디페놀, 4,4'-(9H-플루오렌-9,9-디일)디페놀, 3,3-비스(4-하이드록시페닐)이소벤조푸란-1(3H)-온, 1-(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸-2,3-디하이드로-1H-인덴-5-올, 1-(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)-1,3,3,4,6-펜타메틸-2,3-디하이드로-1H-인덴-5-올, 3,3,3',3'-테트라메틸-2,2',3,3'-테트라하이드로-1,1'-스피로바이[인덴]-5,6'-디올 (스피로바이인단), 디하이드록시벤조페논, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 트리스(4-하이드록시페닐)프로판, 트리스(4-하이드록시페닐)부탄, 트리스(3-메틸-4-하이드록시페닐)메탄, 트리스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)메탄, 테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄, 테트라키스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)에탄, 비스(4-하이드록시페닐)-페닐포스핀 옥사이드, 디사이클로펜타디에닐비스(2,6-디메틸 페놀), 디사이클로펜타디에닐 비스(2-메틸페놀), 디사이클로펜타디에닐 비스페놀 등을 포함한다.

[0120] 보조 가교제를 또한 포함하는 가교제는 특별히 제한되지 않는다. 가교제는 단독으로 또는 둘 이상의 상이한 가교제의 조합으로 사용될 수 있다. 예시적인 가교제 및 보조 가교제는 경화 가능한 비닐 관능기를 갖는 올리고머 또는 중합체를 포함한다. 이러한 물질은 가교성 불포화를 갖는 올리고머 및 중합체를 포함한다. 예는, 부타디엔을 기반으로 불포화 결합을 갖는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 부타디엔 고무(BR) 및 니트릴 부타디엔 고무(NBR); 이소프렌을 기반으로 불포화 결합을 갖는 천연 고무(NR), 이소프렌 고무(IR), 클로로프렌 고무(CR), 부틸 고무(IIR) 및 할로겐화부틸 고무; 디사이클로펜타디엔(DCPD), 에틸리덴 노르보르넨(ENB) 또는 1,4-디헥사디엔(1,4-HD)을 기반으로 불포화 결합을 갖는 에틸렌-α-올레핀 공중합체 엘라스토머(예를 들어, 에틸렌-프로필렌-디엔 터폴리머(EPDM) 및 에틸렌-부텐-디엔 터폴리머(EBDM)와 같은, 에틸렌, α-올레핀 및 디엔을 공중합하여 얻어진 에틸렌-α-올레핀 공중합체)를 포함한다. 또한, 예는 수소화 니트릴 고무, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로펜 공중합체 및 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로펜 공중합체와 같은 플루오로카본 고무, 에피클로로하이드린 호모폴리머(CO), 에피클로로하이드린과 에틸렌 옥사이드로부터 제조된 공중합체 고무(ECO), 에피클로로하이드린 알릴 글리시딜 공중합체, 프로필렌 옥사이드 알릴 글리시딜 에테르 공중합체, 프로필렌 옥사이드 에피클로로하이드린 알릴 글리시딜 에테르 터폴리머, 아크릴 고무(ACM), 우레탄 고무(U), 실리콘 고무(Q), 클로로설폰화 폴리에틸렌 고무(CSM), 폴리황화물 고무(T), 및 에틸렌 아크릴 고무를 포함한다. 추가적인 예는 다양한 액체 고무, 예를 들어, 여러 유형의 액체 부타디엔 고무, 및 음이온성 리빙 중합에 의해 제조된 1,2-비닐 연결을 갖는 부타디엔 중합체인 액체 어택틱 부타디엔 고무를 포함한다. 또한, 액체 스티렌 부타디엔 고무, 액체 니트릴 부타디엔 고무(Ube Industries, Ltd.에 의한 CTBN, VTBN, ATBN 등), 액체 클로로프렌 고무, 액체 폴리이소프렌, 디사이클로펜타디엔 유형 탄화수소 중합체, 및 폴리노르보르넨(예를 들어, Elf Atochem에 의해 판매됨)을 사용하는 것이 가능하다.

[0121] 상승된 수준의 1,2 첨가를 함유하는 폴리부타디엔 수지는 열경화성 매트릭스에 바람직하다. 예로는 Ricon Resins, Inc.에 의해 상표명 RICON, RICACRYL, 및 RICOBOND 수지로 판매되는 관능화된 폴리부타디엔 및 폴리(부타디엔-스티렌) 랜덤 공중합체가 포함된다. 이들은 둘 모두 RICON 130, 131, 134, 및 142와 같은 낮은 비닐 함량을 함유하는 부타디엔; RICON 150, 152, 153, 154, 156, 157, 및 P30D와 같은 높은 비닐 함량을 함유하는 폴리부타디엔; RICON 100, 181, 및 184를 포함하는 스티렌과 부타디엔의 랜덤 공중합체, 및 말레산 무수물 그래프트된 폴리부타디엔 및 이로부터 유래된 알코올 축합물, 예컨대, RICON 130MA8, RICON MA13, RICON 130MA20, RICON 131MAS, RICON 131MA10, RICON MA17, RICON MA20, RICON 184MA6 및 RICON 156MA17을 포함한다. 또한, RICOBOND 1031, RICOBOND 1731, RICOBOND 2031, RICACRYL 3500, RICOBOND 1756, 및 RICACRYL 3500을 포함하는 접착력을 개선하는 데 사용될 수 있는 폴리부타디엔; 폴리부타디엔 RICON 104(헵탄 중 25% 폴리부타디엔), RICON 257(스티렌 중 35% 폴리부타디엔), 및 RICON 257(스티렌 중 35% 폴리부타디엔); (메트)아크릴 관능화된 폴리부타디엔, 예컨대, 폴리부타디엔 디아크릴레이트 및 폴리부타디엔 디메타크릴레이트이 포함된다. 이들 물질은 상표명 RICACRYL 3100, RICACRYL 3500, 및 RICACRYL 3801로 판매된다. 또한, 예를 들어, RICON 150D, 152D, 153D, 154D, P30D, RICOBOND 0 1731 HS, 및 RICOBOND 1756HS를 포함하는 관능성 폴리부타디엔 유도체의 분말 분산액이 포함된다. 추가적인 부타디엔 수지는 폴리(부타디엔-이소프렌) 블록 및 랜덤 공중합체, 예컨대, 3,000 내지 50,000 g/mol의 분자량을 갖는 것 및 3,000 내지 50,000 g/mol의 분자량을 갖는 폴리부타디엔 호모폴리머를 포함한다. 또한, 말레산 무수물 관능기, 2-하이드록시에틸말레산 관능기, 또는 하이드록실화 관능기로 관능화된 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 및 폴리부타디엔-이소프렌 공중합체가 포함된다.

[0122] 경화 가능한 비닐 관능기를 갖는 올리고머 및 중합체의 추가 예는 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산 및 시트라콘산을 기반으로 하는 불포화 폴리에스테르 수지; 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 함유하는 불포화 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지; 비닐 또는 알릴기를 함유하는 불포화 에폭시 수지, 우레탄 (메트)아크릴레이트 수

지, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트 수지, 폴리알코올 (메트)아크릴레이트 수지, 알키드 아크릴레이트 수지, 폴리에스테르 아크릴레이트 수지, 스피로아세탈 아크릴레이트 수지, 디알릴 프탈레이트 수지, 디알릴 테트라브로모프탈레이트 수지, 디에틸렌글리콜 비스알릴카보네이트 수지, 및 폴리에틸렌폴리티올 수지를 포함한다. 예를 들어, 가교제. 다른 예시적인 가교제는 다관능성 가교결합 단량체, 예컨대, 단량체 분자당 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 모이어티를 갖는 (메트)아크릴레이트 단량체를 추가로 포함한다. 예시적인 다관능성 단량체는 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 프로폭실레이트 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 에톡실레이트 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 프로폭실레이트 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 에톡실레이트 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 글리세롤 디(메트)아크릴레이트 등과 같은 디(메트)아크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리(메트)아크릴레이트 등과 같은 트리(메트)아크릴레이트; 트리(메트)알릴 시아누레이트, 트리(메트)알릴 이소시아누레이트, 시트르산의 트리(메트)알릴 에스테르, 인산의 트리(메트)알릴 에스테르, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리(메트)아크릴레이트 등과 같은 트리(메트)알릴; 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트 등과 같은 테트라(메트)아크릴레이트; 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트 등과 같은 펜타(메트)아크릴레이트; 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사(메트)아크릴레이트 등과 같은 헥사(메트)아크릴레이트; 글리시딜(메트)아크릴레이트, (메트)알릴글리시딜에테르, 1-클로로-2,3-에폭시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-브로모-3,4-에폭시부틸 (메트)아크릴레이트, 2-(에폭시에틸옥시)-에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(3,4-에폭시부틸옥시)-에틸 (메트)아크릴레이트 등과 같은 글리시딜 화합물; 트리메틸올프로판 트리스(메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트) 등과 같은 폴리티올 화합물; 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란, 비닐트리스(메틸에틸옥시미노)실란, 비닐트리스(아세톡심)실란, 메틸트리스(메틸에틸옥시미노)실란, 메틸트리스(아세톡심)실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 비닐트리스(이소프로페녹시)실란, 테트라아세톡시실란, 메틸트리아세톡시실란, 에틸트리아세톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 디-t-부톡시-디아세톡시실란, 메틸트리스(에틸 락테이트)실란, 비닐트리스(에틸 락테이트)실란 등과 같은 실란; N-(3-디메틸아미노프로필)-N'-에틸 카르보디이미드 하이드로클로라이드, 디사이클로헥실카르보디이미드 등과 같은 카르보디이미드; 또는 이의 조합을 포함한다. 경화 가능한 열경화성 조성물은 선택적으로 가교 촉매, 예컨대, 카르복실산 염을 포함할 수 있다.

[0123] 경화 가능한 열경화성 조성물이 가교제를 포함하는 경우, 가교제는 경화 가능한 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 60 wt%, 또는 5 내지 45 wt%, 또는 10 내지 30 wt%의 양으로 포함될 수 있다.

[0124] 경화 가능한 열경화성 조성물은 하나 이상의 경화제를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "경화제"는 경화제, 굳힘제(hardener) 등, 또는 이 둘 모두로서 다양하게 기재된 화합물을 포함한다.

[0125] 예시적인 경화제 및 굳힘제는 아민, 알코올, 페놀, 카르복실산, 산 무수물 등을 포함한다. 예를 들어, 페놀계 굳힘제는 노볼락 유형 페놀 수지, 레졸 유형 페놀 수지, 크레졸 노볼락 수지, 아르알킬 유형 페놀 수지, 페놀 아르알킬 수지, 크레졸 아르알킬 수지, 나프톨 아르알킬 수지, 디사이클로펜타디엔 유형 페놀 수지, 테르펜 변형된 페놀 수지, 바이페닐 유형 페놀 수지, 바이페닐-변형된 페놀 아르알킬 수지, 비스페놀, 트리페닐메탄 유형 페놀 수지, 테트라페닐올 에탄 수지, 나프톨 노볼락 수지, 나프톨-페놀 공축합된 노볼락 수지, 나프톨-크레졸 공축합된 노볼락 수지, 아미노 트리아진 변형된 페놀 수지, 또는 이의 조합을 포함한다. 무수물 굳힘제의 예는 메틸헥사하이드로프탈산 무수물(MHHPA), 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 스티렌-말레산 무수물 공중합체(SMA), 및 올레핀-말레산 무수물 공중합체, 예컨대, 말레산 무수물 그래프트된 폴리에틸렌, 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌, 또는 이의 조합을 포함한다. 다른 경화제 및 굳힘제는 디시안디아미드, 폴리아미드, 아미도아민, 페날카민, 만니히(Mannich) 염기, 무수물, 페놀-포름알데하이드 수지, 아민-포름알데하이드 수지, 페놀-포름알데하이드 수지, 카르복실산 관능성 폴리에스테르, 폴리설파이드, 폴리머캅탄, 이소시아네이트, 시아네이트 에스테르 화합물, 또는 이의 임의의 조합과 같은 화합물을 포함한다. 다른 예시적인 경화제는 3차 아민, 루이스 산, 및 불포화 부분을 갖는 올리고머 또는 중합체를 포함한다.

[0126] 경화 가능한 열경화성 조성물이 경화제를 포함하는 경우, 경화제는 경화 가능한 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 50 wt%, 또는 0.1 내지 30 wt%, 또는 0.1 내지 20 wt%의 양으로 포함될 수 있다.

[0127] 경화 가능한 열경화성 조성물은 경화 촉매를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "경화 촉매"는 경화 촉진제, 경화 증진제, 경화 촉매, 및 경화 공촉매로서 다양하게 기재된 화합물을 포함한다.

[0128] 예시적인 경화 촉진제는 헤테로사이클릭 촉진제, 예컨대, 1 내지 4개의 고리 헤테로 원자를 포함하는 치환되거나 비치환된 C_{3-6} 헤테로사이클을 포함하고, 여기서, 각각의 헤테로 원자는 독립적으로 동일하거나 상이하고, 질소, 산소, 인, 규소, 또는 황이다. 헤테로사이클릭 촉진제는 벤조트리아졸; 트리아진; 피페라진, 예컨대, 아미노에틸피페라진, N-(3-아미노프로필)피페라진, 등; 이미다졸, 예컨대, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 3-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, 5-메틸이미다졸, 1-에틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 3-에틸이미다졸, 4-에틸이미다졸, 5-에틸이미다졸, 1-n-프로필이미다졸, 2-n-프로필이미다졸, 1-이소프로필이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 1-n-부틸이미다졸, 2-n-부틸이미다졸, 1-이소부틸이미다졸, 2-이소부틸이미다졸, 2-운데실-1H-이미다졸, 2-헵타데실-1H-이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1,3-디메틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-페닐이미다졸, 2-페닐-1H-이미다졸, 4-메틸-2-페닐-1H-이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 2-페닐-4,5-디하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐-4,5-디(2-시아노에톡시)메틸이미다졸; 사이클릭 아미딘, 예컨대, 4-디아자바이사이클로(2,2,2)옥탄, 디아자바이사이클로운데센, 2-페닐 이미다졸린, 등; N,N-디메틸아미노피리딘; 설파미데이트, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0129] 아민 경화 촉진제는 이소포론디아민, 트리에틸렌테트라아민, 디에틸렌트리아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 2,2-디메틸프로필렌디아민, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 1,12-디아미노도데칸, 4-아자헵타메틸렌디아민, N,N'-비스(3-아미노프로필)부탄-1,4-디아민, 디시안아미드, 디아미드 디페닐메탄, 디아미드 디페닐설폰산 (아민 부가물), 4,4'-메틸렌디아닐린, 디에틸톨루엔디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 멜라민 포름알데하이드 수지, 우레아 포름알데하이드 수지, 테트라에틸렌펜타민, 3-디에틸아미노프로필아민, 3,3'-이미노비스프로필아민, 2,4-비스(p-아미노벤질)아닐린, 테트라에틸렌펜타민, 3-디에틸아미노프로필아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노사이클로헥산, 1,4-디아미노-3,6-디에틸사이클로헥산, 1,2-디아미노-4-에틸사이클로헥산, 1,4-디아미노-3,6-디에틸사이클로헥산, 1-사이클로헥실-3,4-디이미노사이클로헥산, 4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄, 4,4'-디아미노디사이클로헥실프로판, 2,2-비스(4-아미노사이클로헥실)프로판, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄, 3-아미노-1-사이클로헥산아미노프로판, 1,3- 및 1,4-비스(아미노메틸)사이클로헥산, m- 및 p-자일렌디아민, 또는 디에틸 톨루엔 디아민; 또는 삼차 아민 굳힘 촉진제, 예컨대, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸아닐린, 디에틸아닐린, 벤질디메틸아민(BDMA), α-메틸벤질디메틸아민, N,N-디메틸 아미노 피리딘, *N,N*-디메틸아미노에탄올, *N,N*-디메틸아미노크레졸, 또는 트리(*N,N*-디메틸아미노메틸)페놀; 또는 이의 조합을 포함한다.

[0130] 경화 촉진제는, 예를 들어, 디아릴요오도늄 염, 포스폰산 에스테르, 설폰산 에스테르, 카르복실산 에스테르, 포스폰 일리드, 트리아릴설포늄 염, 벤질설포늄 염, 아릴디아조늄 염, 벤질피리디늄 염, 벤질피리디늄 염, 벤질암모늄 염, 이속사졸륨 염 등, 또는 이의 조합을 포함하는 잠재성 양이온 경화 촉매일 수 있다. 디아릴오도늄 염은 구조 $[(R^{10})(R^{11})I]^+ X^-$을 포함할 수 있고, 여기서 R^{10} 및 R^{11}은 각각 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알콕시, 니트로, 및 클로로로부터 선택된 1 내지 4개의 일가 라디칼로 선택적으로 치환된 C_{6-14} 일가 방향족 탄화수소 라디칼이고; X-는 음이온이다. 추가적인 경화 촉진제는 구조 $[(R^{10})(R^{11})I]^+ SbF_6^-$를 가질 수 있고, 여기서 R^{10} 및 R^{11}은 각각 독립적으로 1 내지 4개의 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알콕시, 니트로, 또는 클로로로 선택적으로 치환된 C_{6-14} 일가 방향족 탄화수소; 예를 들어, 4-옥틸옥시페닐 페닐 이오도늄 헥사플루오로안티모네이트이다.

[0131] 경화 촉진제는 아세테이트, 스테아레이트, 글루코네이트, 시트레이트, 벤조에이트, 및 이의 혼합물의 구리(II), 주석(II), 및 알루미늄(II) 염으로부터 선택된 지방족 또는 방향족 카르복실산의 구리(II), 알루미늄(III), 아연, 코발트, 주석 염과 같은 금속 염 착물일 수 있다. 예를 들어, 경화 촉진제는 β-다이케토네이트의 구리(II) 또는 알루미늄(III) 염; 아세틸아세토네이트의 구리(II), 철(II), 철(III), 코발트(II), 코발트(III) 또는 알루미늄(III) 염; 옥토에이트의 아연(II), 크롬(II) 또는 망간(II) 염; 또는 이의 조합일 수 있다.

[0132] 경화 가능한 열경화성 조성물이 경화 촉매를 포함하는 경우, 경화 촉매는 경화 가능한 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5 wt%, 또는 0.05 내지 5 wt%, 또는 0.1 내지 5 wt%의 양으로 포함될 수 있다.

[0133] 경화 가능한 열경화성 조성물은 선택적으로 퍼옥사이드 화합물과 같은 경화 개시제를 포함할 수 있다. 예시적인 퍼옥사이드 경화 개시제는 벤조일 퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드, 사이클로헥사논 퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 벤젠 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥

토에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼옥시 2-에틸헥실 카보네이트, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드, 부틸-4,4-비스(tert-부틸디옥시)발레레이트, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-헥스-3-인, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸쿠밀 퍼옥사이드, α,α'-비스(t-부틸퍼옥시-m-이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 디쿠밀퍼옥사이드, 디(t-부틸퍼옥시 이소프탈레이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)옥탄, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 1,1-디-(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 디(트리메틸실릴)퍼옥사이드, 트리메틸실릴페닐트리페닐실릴 퍼옥사이드 등, 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.

[0134] 경화 가능한 열경화성 조성물이 경화 개시제를 포함하는 경우, 경화 개시제는 경화 가능한 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 wt%, 또는 0.5 내지 5 wt%, 또는 1 내지 5 wt%의 양으로 포함될 수 있다.

[0135] 난연제는, 예를 들어, 인, 브롬, 또는 염소를 포함하는 유기 화합물을 포함한다. 비-브롬화 및 비-염소화 인-함유 난연제는 규제상의 이유로 특정 적용, 예를 들어 인-질소 결합을 함유한 유기 포스페이트 및 유기 화합물에서 바람직할 수 있다.

[0136] 인계 난연제의 예는 포스페이트, 포스파젠, 포스파이트 에스테르, 포스핀, 포스피네이트, 폴리포스페이트 및 포스포늄 염을 포함할 수 있다. 포스페이트는 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 이소프로필화된 트리페닐 포스페이트, 페닐 비스(도데실) 포스페이트, 페닐 비스(네오펜틸) 포스페이트, 페닐 비스(3,5,5'-트리메틸헥실) 포스페이트, 에틸 디페닐 포스페이트, 2-에틸헥실 디(p-톨릴) 포스페이트, 비스(2-에틸헥실) p-톨릴 포스페이트, 트리톨릴 포스페이트, 비스(2-에틸헥실) 페닐 포스페이트, 트리(노닐페닐) 포스페이트, 비스(도데실) p-톨릴 포스페이트, 디부틸 페닐 포스페이트, 2-클로로에틸 디페닐 포스페이트, p-톨릴 비스(2,5,5'-트리메틸헥실) 포스페이트, 2-에틸헥실 디페닐 포스페이트, 자일레닐-디페닐 포스페이트; 크레실-디페닐 포스페이트; 1,3-페닐렌비스(디-2,6-자일레닐 포스페이트); 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(DOPO), 테트라페닐 디포스페이트(RDP), 축합된 포스페이트 화합물, 예컨대, 방향족 축합된 포스페이트 화합물; 및 사이클릭 포스페이트 화합물, 하이드로퀴논의 비스(디페닐) 포스페이트, 비스페놀 A의 비스(디페닐) 포스페이트 등, 또는 이의 올리고머 또는 중합체 대응물, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0137] 포스파젠 화합물의 예는 사이클릭 및 사슬 포스파젠 화합물을 포함한다. 사이클릭 포스파젠 화합물(사이클로포스파젠)은 인-질소 이중 결합이 분자에 존재하는 사이클릭 구조를 갖는다. 포스피네이트 화합물의 예는 알루미늄 디알킬포스피네이트, 알루미늄 트리스-(디에틸포스피네이트), 알루미늄 트리스-(메틸에틸포스피네이트), 알루미늄 트리스-(디페닐포스피네이트), 아연 비스-(디에틸포스피네이트), 아연 비스-(메틸포스피네이트), 아연 비스-(디페닐포스피네이트), 티타닐 비스-(디에틸포스피네이트), 티타닐 비스-(메틸에틸포스피네이트), 및 티타닐 비스-(디페닐포스피네이트)를 포함한다. 폴리포스페이트 화합물의 예는 멜라민 폴리포스페이트, 멜람 폴리포스페이트, 및 멜렘 폴리포스페이트를 포함한다. 포스포늄 염 화합물의 예는 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트를 포함한다. 포스파이트 에스테르 화합물의 예는 트리메틸포스파이트 및 트리에틸포스파이트를 포함한다. 인-질소 결합을 함유하는 난연성 화합물은 포스포니트릴 클로라이드, 인 에스테르 아미드, 인산 아미드, 포스폰산 아미드, 포스핀산 아미드, 및 트리스(아지리디닐) 포스핀 옥사이드를 포함한다.

[0138] 할로겐화 물질, 예를 들어, 비스페놀, 예컨대, 2,2-비스-(3,5-디클로로페닐)-프로판; 비스-(2-클로로페닐)-메탄; 비스(2,6-디브로모페닐)-메탄; 1,1-비스-(4-아이오도페닐)-에탄; 1,2-비스-(2,6-디클로로페닐)-에탄; 1,1-비스-(2-클로로-4-아이오도페닐)에탄; 1,1-비스-(2-클로로-4-메틸페닐)-에탄; 1,1-비스-(3,5-디클로로페닐)-에탄; 2,2-비스-(3-페닐-4-브로모페닐)-에탄; 2,6-비스-(4,6-디클로로나프틸)-프로판; 및 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-하이드록시페닐)-프로판 2,2 비스-(3-브로모-4-하이드록시페닐)-프로판이 또한 난연제로서 사용될 수 있다. 다른 할로겐화 물질은 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디브로모벤젠, 1,3-디클로로-4-하이드록시벤젠, 및 2,2'-디클로로바이페닐, 폴리브롬화 1,4-디페녹시벤젠, 2,4'-디브로모바이페닐 및 2,4'-디클로로바이페닐뿐만 아니라 데카브로모바이페닐 에테르, 데카브로모디페닐에탄과 같은 바이페닐뿐만 아니라 브롬화 스티렌, 4,4-디브로모바이페닐, 에틸렌비스(테트라브로모프탈이미드) 또는 비스페놀 A와 테트라브로모비스페놀 A와 카보네이트 전구체, 예를 들어 포스겐의 코폴리카보네이트와 같은 올리고머 및 중합체 할로겐화 방향족 화합물을 포함한다. 금속 상승제, 예를 들어, 안티몬 옥사이드가 또한 난연제와 함께 사용될 수 있다.

[0139] 무기 난연제, 예를 들어, 포타슘 퍼플루오로부탄 설포네이트(리마르(Rimar) 염), 포타슘 퍼플루오로옥탄 설포네이트, 테트라에틸암모늄 퍼플루오로헥산 설포네이트 및 포타슘 디페닐설폰 설포네이트와 같은 C_{1-16} 알킬 설포네이트 염; Na_2CO_3, K_2CO_3, $MgCO_3$, $CaCO_3$, 및 $BaCO_3$, 또는 플루오로-음이온 착물, 예컨대, Li_3AlF_6, $BaSiF_6$, KBF_4,

K_3AlF_6, $KAlF_4$, K_2SiF_6, 또는 Na_3AlF_6의 염이 또한 사용될 수 있다.

[0140] 경화 가능한 열경화성 조성물이 난연제를 포함하는 경우, 난연제는 경화 가능한 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 wt% 초과, 또는 1 내지 20 wt%, 또는 5 내지 20 wt%의 양으로 포함될 수 있다.

[0141] 경화 가능한 열경화성 조성물은 무기 또는 유기 충전제, 예컨대, 미립자 충전제, 섬유상 충전제 등, 또는 이의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 당 분야에 공지된 것을 포함하는 임의의 무기 및 유기 충전제가 제한 없이 사용될 수 있다.

[0142] 예시적인 충전제는, 예를 들어, 점토, 활석, 카올린, 규회석, 운모, 탄산칼슘, 탄산마그네슘; 알루미나, 티오우레아, 유리 분말, 붕산 아연, 주석산 아연 및 수산화 주석산 아연과 같은 B계 또는 Sn계 충전제; 산화아연 및 산화주석과 같은 금속 산화물; 알루미나, 실리카(융합 실리카, 흄드 실리카, 구형 실리카 및 결정질 실리카를 포함), 질화붕소(구형 질화붕소를 포함), 질화알루미늄, 질화규소, 마그네시아, 규산마그네슘, 삼산화안티몬, 유리 섬유(잘게 잘린 것, 분쇄된 것, 또는 천), 유리 매트, 유리 버블, 중공 유리 미소구체, 아라미드 섬유, 석영 등, 또는 이의 조합을 포함한다. 다른 예시적인 무기 충전제는 바륨, 납, 스트론튬, 칼슘, 비스무트, 마그네슘 등의 티탄산염 중 어느 하나와 같은 분말화된 티타늄 세라믹을 포함한다. 또한, 무기 충전제는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 제올라이트 및 하이드로탈사이트와 같은 수화물을 또한 포함한다. 일 양태에서, 충전제는 본원에 개시된 바와 같이 커플링제로 처리될 수 있다.

[0143] 유리 섬유는 E, A, C, ECR, R, S, D 및 NE 유리뿐만 아니라 석영 기반의 섬유를 포함한다. 유리 섬유는 2 내지 30 마이크로미터(μm), 5 내지 25 μm 또는 5 내지 15 μm와 같은 임의의 적합한 직경을 가질 수 있다. 배합 전의 유리 섬유의 길이는 제한되지 않으며, 2 내지 7 밀리미터(mm), 또는 1.5 내지 5 mm일 수 있다. 대안적으로, 더 긴 유리 섬유 또는 연속 유리 섬유가 사용될 수 있다. 적합한 유리 섬유는 Owens Corning, Nippon Electric Glass, PPG, 및 Johns Manville과 같은 공급업체로부터 상업적으로 입수 가능하다.

[0144] 유기 충전제는, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 폴리페닐렌 설파이드 분말 및 폴리(에테르 설폰) 분말, 폴리(페닐렌 에테르) 분말, 폴리스티렌, 디비닐벤젠 수지 등, 또는 이의 조합일 수 있다.

[0145] 충전제는 열팽창 계수(CTE) 및 열 전도도 요건에 기초하여 선택될 수 있다. 예를 들어, Al_2O_3, BN, AlN, 또는 이의 조합은 높은 열 전도도를 갖는 전자 모듈에 사용될 수 있다. 예를 들어, MgO는 증가된 열 전도도 및 증가된 CTE를 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, SiO_2(예를 들어, 무정형 SiO_2)는 낮은 CTE 및 작은 유전 상수를 갖는 경량 모듈에 사용될 수 있다.

[0146] 경화 가능한 열경화성 조성물이 충전제를 포함하는 경우, 충전제는 경화 가능한 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 wt% 초과, 또는 1 내지 50 wt%, 또는 1 내지 30 wt%, 또는 10 내지 30 wt%의 양으로 포함될 수 있다.

[0147] 접착 촉진제로도 언급되는 커플링제는 크롬 착물, 실란, 티타네이트, 지르콘-알루미네이트, 올레핀-말레산 무수물 공중합체, 반응성 셀룰로스 에스테르 등을 포함한다. 예시적인 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 말레산 무수물 그래프트된 폴리에틸렌, 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌, 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 예시적인 실란은 에폭시실란 화합물, 아미노실란 화합물 메타크릴옥시실란 화합물, 비닐실란 화합물, 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.

[0148] 아미노실란 커플링제의 예로는 γ-아미노프로필트리메톡시-실란, γ-아미노프로필트리에톡시실란, N-베타(아미노에틸) γ-아미노프로필메틸-디메톡시실란, N-베타(아미노에틸) γ-아미노프로필트리메톡시실란, 및 N-베타(아미노에틸)γ-아미노프로필트리에톡시실란이 있다. 예시적인 에폭시실란 커플링제는 γ-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란, 및 γ-글리시독시프로필트리에톡시실란을 포함한다. 메타크릴옥시실란 커플링제의 예는 γ-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필디에톡시실란, 및 γ-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란을 포함한다.

[0149] 다른 예시적인 실란 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 트리설파이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 디설파이드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸) 테트라설파이드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸) 테트라설파이드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토에틸트리메톡시실란, 2-머캅토에틸트리에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일 테트라설파이드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일 테트라설파이드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일 테트라설파이드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조

티아졸릴 테트라설파이드, 3-트리에톡시실릴프로필벤졸릴 테트라설파이드, 3-트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트 모노설파이드, 3-트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 모노설파이드, 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필) 테트라설파이드, 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란, 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오-카르바모일 테트라설파이드, 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴 테트라설파이드 등, 또는 이의 조합을 포함한다. 실란 커플링제는 폴리설파이드 브릿지를 형성하는 2 내지 4개의 황 원자를 갖는 폴리설파이드 실란 커플링제일 수 있다. 예를 들어, 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 디-, 트리-, 또는 테트라설파이드일 수 있다.

[0150] 경화 가능한 열경화성 조성물이 커플링제를 포함하는 경우, 커플링제는 경화 가능한 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5 wt%, 또는 0.05 내지 5 wt%, 또는 0.1 내지 5 wt%의 양으로 포함될 수 있다.

[0151] 경화 가능한 열경화성 조성물은 선택적으로 용매를 포함할 수 있다. 용매는, 예를 들어, C_{3-8} 케톤, C_{3-8} *N,N*-디알킬아미드, C_{4-16} 디알킬 에테르, C_{6-12} 방향족 탄화수소, C_{1-3} 염소화 탄화수소, C_{3-6} 알킬 알카노에이트, C_{2-6} 알킬 시아나이드, 또는 이의 조합일 수 있다. 특정 케톤 용매는, 예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 또는 이의 조합을 포함한다. 특정 C_{4-8} *N,N*-디알킬아미드 용매는, 예를 들어, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, *N*-메틸-2-피롤리돈, 또는 이의 조합을 포함한다. 특정 디알킬 에테르 용매는, 예를 들어, 테트라하이드로푸란, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디옥산, 또는 이의 조합을 포함한다. 특정 방향족 탄화수소 용매는, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 스티렌, 디비닐벤젠, 또는 이의 조합을 포함한다. 방향족 탄화수소 용매는 비할로겐화될 수 있다. 특정 C_{3-6} 알킬 알카노에이트는, 예를 들어, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 또는 이의 조합을 포함한다. 특정 C_{2-6} 알킬 시아나이드는, 예를 들어, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 또는 이의 조합을 포함한다. 특정 C_{2-6} 알킬 시아나이드는, 예를 들어, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 또는 이의 조합을 포함한다. 예를 들어, 용매는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸메톡시아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-사이클로헥실피롤리디논, N-메틸카프로락탐, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 테트라하이드로푸란, γ-부티로락톤, γ-카프로락톤, 디메틸술폭시드, 벤조페논, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 사이클로헥사논, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, N,N-디메틸에틸렌우레아, N,N-디메틸프로필렌우레아, 테트라메틸우레아, 프로필렌 글리콜 페닐 에테르, 아니솔, 베라트롤, o-디클로로벤젠, 클로로벤젠, 트리클로로에탄, 염화메틸렌, 클로로포름, 피리딘, 피콜린, 에틸 락테이트, n-부틸 아세테이트, 부틸 셀로솔브 아세테이트, 부틸 카르비톨 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 카르비톨 아세테이트, 프로필렌 카보네이트, 설포란, 이온성 액체, 또는 이의 조합일 수 있다.

[0152] 용매가 사용될 경우, 경화 가능한 열경화성 조성물은 경화 가능한 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 2 내지 99 wt%의 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 용매 양은 경화 가능한 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 80 wt%, 또는 10 내지 60 wt%, 또는 20 내지 50 wt%일 수 있다. 용매는, 부분적으로, 경화 가능한 열경화성 조성물의 점도를 조정하기 위해 선택될 수 있다. 따라서 용매의 양은 유형 및 공중합체, 경화 첨가제와 같은 기타 성분의 유형 및 양, 임의의 보조 열경화성 수지(들)의 유형 및 양, 경화 가능한 열경화성 조성물의 임의의 후속 처리 공정, 예를 들어 복합체의 제조를 위하여 경화 가능한 열경화성 조성물로 강화 구조물을 함침시키는 공정에 사용되는 임의의 가공 온도를 포함하는 변수에 따라 달라질 수 있다. 용매는 무수일 수 있다. 예를 들어, 용매는 용매의 총 중량을 기준으로 100 백만분율(ppm) 미만, 또는 50 ppm 미만, 또는 10 ppm 미만의 물을 포함할 수 있다.

[0153] 경화 가능한 열경화성 조성물은, 예를 들어, 일관능성 스티렌 화합물(예를 들어, 스티렌), 일관능성 (메트)아크릴 화합물 등, 또는 이의 조합을 포함할 수 있는 경화 가능한 불포화 단량체 조성물을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 경화 가능한 불포화 단량체 조성물은 알켄-함유 단량체 또는 알킨-함유 단량체일 수 있다. 예시적인 알켄- 및 알킨-함유 단량체는 Yeager 등에게 허여된 미국 특허 제6,627,704호에 기재된 것을 포함하고, Heilman 등의 미국 특허 제4,304,705호에 개시된 바와 같은 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, 및 비닐아자락톤을 포함한다. 예시적인 일관능성 단량체는 모노(메트)아크릴레이트, 예컨대, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, N-비닐카프로락탐, N-비닐피롤리돈, (메트)아크릴로니트릴 등, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0154] 경화 가능한 열경화성 조성물은 선택적으로 하나 이상의 추가적인 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 추가적인

첨가제는, 예를 들어, 염료, 안료, 착색제, 산화방지제, 열 안정제, 광 안정제, 가소제, 소포제, 윤활제, 분산제, 유동 조절제, 적하 지연제, 블로킹 방지제, 대전 방지제, 유동 촉진제, 가공 보조제, 기질 접착제, 몰드 이형제, 강인화제, 저프로파일 첨가제, 응력 완화 첨가제 등, 또는 이의 조합을 포함한다. 존재하는 경우, 추가적인 첨가제는 경화 가능한 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 임의의 유효량으로, 예를 들어, 0.01 내지 20 wt%, 또는 0.01 내지 10 wt%, 또는 0.01 내지 5 wt%, 또는 0.01 내지 1 wt%의 양으로 포함될 수 있다.

[0155] 경화 가능한 열경화성 조성물은 임의의 적합한 방법을 이용하여 본원에 개시된 공중합체와 다른 선택적인 성분을 조합함으로써 제조될 수 있다.

[0156] 또한, 경화 가능한 열경화성 조성물의 경화된 생성물을 포함하는 경화된 열경화성 조성물이 제공된다. 경화 가능한 열경화성 조성물이 경화될 수 있는 방법에는 특별한 제한이 없다. 경화 가능한 조성물은, 예를 들어, 열적으로 또는 UV 조사 또는 전자 빔 조사를 포함하는 조사 기술을 사용하여 경화될 수 있다. 예를 들어, 경화된 생성물은 본원에서 정의된 경화 가능한 열경화성 조성물을, 용매를 증발시키고 경화를 일으키기에 충분한 시간 및 온도 동안 가열함으로써 수득될 수 있다. 열 경화가 사용될 때, 온도는 30 내지 400℃, 또는 50 내지 250℃, 또는 100 내지 250℃일 수 있다. 가열은 1분 내지 24시간, 또는 1분 내지 6시간, 또는 3시간 내지 5시간 동안일 수 있다. 경화는 부분적으로 경화되고 종종 무점착 수지를 생산하기 위해 단계화될 수 있고, 이는 이후 상기 언급된 범위 내의 더 긴 기간 또는 온도 동안 가열함으로써 완전히 경화된다. 본원에서 사용되는 용어 "경화된"은 부분적으로 경화되거나 완전히 경화된 생성물을 포함한다.

[0157] 경화된 열경화성 조성물은 하나 이상의 바람직한 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 열경화성 조성물은 165℃ 이상, 바람직하게는 170℃ 이상, 더욱 바람직하게는 165 내지 180℃의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 열경화성 조성물은 또한 유리하게는 낮은 유전 상수(Dk), 낮은 소산 인자(Df), 및 감소된 수분 흡수도를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 열경화성 조성물은 10 GHz의 주파수에서 3.0 미만, 바람직하게는 2.75 미만, 더욱 바람직하게는 2.6 미만의 유전 상수를 가질 수 있다. 열경화성 조성물은 10 GHz의 주파수에서 0.01 미만, 또는 0.005 미만의 소산 계수를 가질 수 있다. 따라서, 본 개시내용의 공중합체를 포함하는 열경화성 조성물은 전자 분야에서의 사용에 특히 매우 적합할 수 있다.

[0158] 경화 가능한 열경화성 조성물 및 경화된 열경화성 조성물은 통상적인 열경화성 조성물이 사용되는 임의의 적용을 포함하여 다양한 적용 및 용도에 사용될 수 있다. 예를 들어, 경화 가능한 열경화성 조성물 또는 경화된 열경화성 조성물을 포함하는 유용한 물품은 복합재, 발포체, 섬유, 층, 코팅, 캡슐화제, 접착제, 밀봉제, 성형 부품, 프리프레그, 케이싱, 라미네이트, 금속 피복 라미네이트, 전자 복합재, 구조적 복합재 또는 이의 조합의 형태일 수 있다. 예시적인 용도 및 적용으로는, 보호 코팅, 실런트, 내후성 코팅, 긁힘 방지 코팅 및 전기 절연 코팅과 같은 코팅; 접착제; 바인더; 아교; 탄소 섬유 및 유리 섬유 강화재를 사용하는 것과 같은 복합 재료를 포함한다. 코팅으로서 활용되는 경우, 개시된 화합물 및 조성물은 다양한 하부 기재의 표면 상에 침착될 수 있다. 예를 들어, 조성물은 금속, 플라스틱, 유리, 섬유 사이징, 세라믹, 석재, 목재 또는 이의 임의의 조합의 표면 상에 침착될 수 있다. 개시된 조성물은 페인트 및 표면 피복 산업에서 포장 및 봉쇄에 일반적으로 사용되는 것과 같은 금속 컨테이너(예를 들어, 알루미늄 또는 강철)의 표면에 대한 코팅으로서 사용될 수 있다. 경화 가능한 열경화성 조성물 및 이로부터 유래된 경화된 열경화성 조성물은 또한 전기 부품 및 컴퓨터 부품을 형성하는 데 사용하기에 특히 매우 적합할 수 있다.

[0159] 복합체를 형성하는 방법은 강화 구조물을 경화 가능한 열경화성 조성물로 함침시키는 단계; 경화 가능한 열경화성 조성물을 부분적으로 경화시켜 프리프레그를 형성하는 단계; 및 다수의 프리프레그를 라미네이션하는 단계를 포함할 수 있다. 강화 구조물은 섬유질 예비성형체(preform) 또는 기재와 같은 다공성 기초 재료, 또는 세라믹, 중합체, 유리, 탄소 또는 이의 조합을 포함하는 기타 다공성 재료일 수 있다. 예를 들어, 다공성 기초 재료는 직조 또는 부직 유리 직물, 유리 섬유 직물 또는 탄소 섬유일 수 있다. 물품이 섬유질 예비성형체를 포함하는 경우, 물품의 제조 방법은 예비성형체를 경화 가능한 조성물로 코팅하거나 함침시킴으로써 경화 가능한 열경화성 조성물로부터 물품을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 함침된 섬유질 예비성형품은 선택적으로 용매를 제거하기 전이나 용매를 제거한 후에 형상화될 수 있다. 일부 양태에서, 경화 가능한 열경화성 조성물 층은 직조 또는 부직 유리 직물을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 경화 가능한 층은 유리 직물을 경화 가능한 조성물로 함침시키고 함침된 유리 직물로부터 용매를 제거함으로써 제조될 수 있다. 예시적인 강화 구조물은, 예를 들어, 문헌[Anonymous (Hexcel Corporation), "Prepreg Technology", 2005년 3월, 출판 번호 FGU 017b]; 문헌[Anonymous (Hexcel Corporation), "Advanced Fibre Reinforced Matrix Products for Direct Processes", 2005년 6월, 출판 번호 ITA 272]; 및 문헌[Bob Griffiths, "Farnborough Airshow Report 2006", CompositesWorld.com, 2006년 9월]에 기재되어 있다. 강화 구조물의 중량과 두께는 섬유 강화 수지 복합체의 제

조에 있어서 당업자에게 널리 알려진 기준을 사용하여 복합체의 의도된 용도에 따라서 선택된다. 강화된 구조물은 경화 가능한 열경화성 조성물의 열경화성 성분에 적합한 다양한 마감재를 포함할 수 있다.

[0160] 경화 가능한 열경화성 조성물로부터 물품을 제조하는 방법은 경화 가능한 열경화성 조성물을 부분적으로 경화시켜 프리프레그를 형성하거나, 또는 경화 가능한 열경화성 조성물을 완전히 경화시켜 복합 물품을 형성하는 것을 포함할 수 있다. "경화된 조성물"의 특성이란 본원을 참조하면 실질적으로 완전히 경화된 조성물을 지칭한다. 예를 들어, 프리프레그로부터 형성된 라미네이트의 수지는 전형적으로 실질적으로 완전히 경화된다. 열경화성 기술 분야의 당업자라면 과도한 실험 없이 샘플이 부분적으로 경화되었는지 또는 실질적으로 완전히 경화되었는지를 결정할 수 있다. 경화는 경화 가능한 조성물로부터 용매를 제거하기 전 또는 용매를 제거한 후에 이루어질 수 있다. 또한, 물품은, 예를 들어 열성형에 의해, 용매의 제거 전, 용매의 제거 후, 경화 전, 부분 경화 후, 또는 완전 경화 후에 추가로 형상화될 수 있다. 일 양태에서, 물품이 형성되고, 용매가 제거되고; 물품이 부분적으로 경화되고(B 단계); 선택적으로 형상화되고; 그다음 추가로 경화된다.

[0161] 복합체를 형성하는 상업적 규모의 방법은 당업계에 공지되어 있으며, 본원에 기재된 경화 가능한 열경화성 조성물은 기존 공정 및 장비에 용이하게 적용 가능하다. 예를 들어, 프리프레그는 종종 처리기 상에서 생산된다. 처리기의 주요 구성 요소는 피더 롤러(feeder roller), 수지 함침 탱크, 처리 오븐 및 리시버 롤러(receiver roller)를 포함한다. 강화 구조물(예를 들어, E-유리)은 일반적으로 대형 스풀(spool)에 감겨 있다. 이어서, 스풀은 강화 구조물을 회전시켜 천천히 굴리는 피더 롤러 위에 놓인다. 이어서, 강화 구조물은 경화 가능한 열경화성 조성물이 들어 있는 수지 함침 탱크를 통해 이동한다. 경화 가능한 조성물은 강화 구조물을 함침시킨다. 탱크로부터 나온 후 코팅된 강화 구조물은, 전형적으로 온도가 175 내지 200℃인 수직 처리 오븐을 통해 위쪽으로 이동하고 용매가 증발된다. 이때, 수지는 중합하기 시작한다. 복합체가 타워에서 나오면, 복합체는 웹이 젖었거나 끈적거리지 않도록 충분히 경화된다. 그러나, 경화 공정은 완료되지 않은 상태에서 중단되므로 라미네이트를 제조할 때 추가적인 경화가 발생할 수 있다. 이어서, 웹은 프리프레그를 리시버 롤러 위로 굴린다.

[0162] 경화 가능한 열경화성 조성물을 포함하거나 그로부터 유래된 전기 및 전자 물품도 또한 제공된다. 물품은 의료 또는 항공우주 산업에서 사용되는 인쇄 회로를 포함하는 물품을 포함한다. 또 다른 물품은 안테나 및 유사 물품을 포함한다. 인쇄 회로 기판과 같은 물품은, 예를 들어 조명, 태양 에너지, 디스플레이, 카메라, 오디오 및 비디오 장비, 개인용 컴퓨터, 휴대폰, 전자 노트패드 및 유사한 장치 또는 사무 자동화 장비에 사용된다. 예를 들어, 전기 부품은 라미네이트를 포함하는 인쇄 회로 기판에 장착될 수 있다. 다양한 적용을 위해 경화 가능한 조성물로부터 제조된 다른 예시적인 물품은 구리 피복 라미네이트(CCL), 예를 들어, 금속 코어 구리 피복 라미네이트(MCCCL), 복합 물품, 및 코팅된 물품, 예를 들어, 다층 물품을 포함할 수 있다.

[0163] 유전 층은 경화 가능한 열경화성 조성물로부터 제조될 수 있으며, 회로 조립체, 예를 들어, 구리 피복 라미네이트와 같은 금속-피복 라미네이트에서 유용할 수 있다. 예를 들어, 라미네이트는 유전 층, 유전 층 상에 배치된 전도성 금속 회로 층, 및 선택적으로 전도성 금속 층 반대측의 유전 층 상에 배치된 방열 금속 매트릭스 층을 포함할 수 있다. 유전 층은 선택적으로 섬유질 예비성형체(예를 들어, 직물 층)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 유전 층은 유리 직물 층을 더 포함할 수 있다.

[0164] 전도성 금속 층은 회로 형태일 수 있으며, 구리, 아연, 주석, 황동, 크롬, 몰리브덴, 니켈, 코발트, 알루미늄, 스테인레스강, 철, 금, 은, 백금, 티타늄 등, 또는 이의 조합일 수 있다. 기타 금속은 구리 몰리브덴 합금, Carpenter Technology Corporation에서 구입할 수 있는 KOVAR와 같은 니켈-코발트 철 합금, National Electronic Alloys, Inc.에서 구입할 수 있는 INVAR와 같은 니켈-철 합금, 이중금속, 삼중금속, 구리 이중 층 및 INVAR 단일 층으로부터 유래된 삼중금속, 및 구리 이중 층 및 몰리브덴 단일 층으로부터 유래된 삼중금속을 포함한다. 예시적인 금속 층은 구리 또는 구리 합금을 포함한다. 대안적으로, 단조 구리 호일을 사용할 수 있다. 전도성 금속 층의 두께는 2 내지 200 마이크로미터(㎛), 또는 5 내지 50 ㎛, 또는 5 내지 40 ㎛일 수 있다

[0165] 방열 금속 매트릭스 층은 알루미늄, 질화붕소, 질화알루미늄, 구리, 철, 강철 등, 또는, 이의 조합과 같은 열전도성 금속일 수 있다. 금속이 금속 회로 층으로부터 전기적으로 절연되어 있다면 열 전도성 및 전기 전도성 금속을 사용할 수 있다. 바람직한 지지 금속 매트릭스 층은 0.1 내지 20 마이크로미터(㎜), 또는 0.5 내지 10 ㎜, 또는 0.8 내지 2 ㎜의 두께를 가질 수 있다.

[0166] 전도성 금속 층 및 지지 금속 매트릭스 층은 유전 층에 대한 접착력 향상을 위해 높은 표면 거칠기를 갖도록 전처리될 수 있다. 처리 방법은, 예를 들어 금속 층의 접착력을 강화하기 위한 세척, 화염 처리, 플라즈마 방전, 코로나 방전, 등을 포함한다. 유전 층은 접착제를 사용하지 않고도 전도성 금속 층 또는 방열 층에 견고하게 접

착될 수 있거나, 접착제를 사용하여 유전 층의 전도성 금속 층 또는 방열 층에 대한 접착력을 개선할 수 있다. 복합 시트를 금속에 접착하는 데 사용되는 예시적인 접착제는 폴리이미드 접착제, 아크릴 접착제, 에폭시, 등 또는 이의 조합을 포함한다.

[0167] 구리 피복 라미네이트는 열경화성 접착제를 사용하지 않고 압력 하에서, 하나 이상의 유전 층, 하나 이상의 전도성 금속 층, 및 지지 금속 매트릭스 층을 열적 라미네이션함으로써 제조될 수 있다. 유전 층은 경화 가능한 열경화성 조성물로부터 제조될 수 있고, 층을 형성하기 위한 용매 캐스팅 공정에 의한 열적 라미네이션 단계 이전에 제조될 수 있다. 예를 들어, 유전 층, 전도성 금속 층, 및 방열 층은 무접착 공정에 의해 압력 하에서 함께 열적 라미네이션되어 라미네이트를 형성할 수 있다. 전기 전도성 금속 층은 선택적으로 라미네이션 전에 회로의 형태일 수 있거나, 전도성 금속 층은 선택적으로 에칭되어 라미네이션 후에 전기 회로를 형성할 수 있다. 라미네이션은 핫 프레스 또는 롤 캘린더링 방법, 예를 들어, 롤-투-롤 방법에 의해 이루어질 수 있다. 구리 피복 라미네이트의 전도성 금속 층은 추가로 패턴화되어 인쇄 회로 기판을 제공할 수 있다. 또한, 구리 피복 라미네이트는 시트, 튜브, 또는 로드 형태를 갖는 회로 기판을 제공하도록 형상화될 수 있다.

[0168] 대안적으로, 회로 조립체용 라미네이트는 경화 가능한 열경화성 조성물을 전기 전도성 금속 층 상에 직접 캐스팅한 후, 방열 금속 매트릭스 층에 라미네이션시키는 용액 캐스팅 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 경화 가능한 열경화성 조성물은 방열 금속 매트릭스 층 상에 직접 캐스팅된 후, 전기 전도성 금속 층에 라미네이션될 수 있다.

[0169] 추가 층을 포함하는 다층 라미네이트는 또한 열 프레스 또는 롤 캘린더링 방법과 같은 공정에 의해 한 단계로 또는 두 개 이상의 연속 단계로 열적 라미네이션에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 라미네이트에는 7개 이하, 또는 16개 이하의 층이 존재할 수 있다. 일 양태에서, 라미네이트는 직물-열경화성-금속-열경화성-직물-열경화성-금속 호일의 순차적인 층 또는 더 적은 수의 층을 갖는 이의 하위 조합을 사용하여 한 단계 또는 2개 이상의 연속 단계로 형성될 수 있어, 라미네이트는 임의의 금속 호일 층과 임의의 직물 층 사이에 열경화성 필름 층을 포함한다. 또 다른 양태에서, 제1 라미네이트는 열경화성의 2개 층 사이에 하나의 직물 층, 예컨대, 열경화성의 2개 층 사이에 하나의 직조 유리 직물 층을 갖는 한 단계 또는 두 개 이상의 연속 단계로 형성될 수 있다. 이어서, 제1 라미네이트의 열경화성 측면에 금속 호일을 라미네이션함으로써 제2 라미네이트를 제조할 수 있다.

[0170] 경화 가능한 열경화성 조성물로부터 제조된 인쇄 회로 기판은 0.1 내지 20 ㎜, 구체적으로 0.5 내지 10 ㎜의 전체 두께를 가질 수 있으며, 여기서 전체 두께는 유전 층, 전기 전도성 금속 층, 및 지지 금속 매트릭스 층의 각각의 층을 포함하는 조립체를 지칭한다. 회로 조립체의 전체 두께는 0.5 내지 2 ㎜, 구체적으로 0.5 내지 1.5 ㎜일 수 있다. 유전 층의 두께에는 특별한 제한이 없고 5 내지 1500 ㎛, 또는 5 내지 750 ㎛, 또는 10 내지 150 ㎛, 또는 10 내지 100 ㎛일 수 있다. 예를 들어, 인쇄 회로 기판은 발광 다이오드(LED) 적용에 사용하기 위한 금속 코어 인쇄 회로 기판 (MCPCB)일 수 있다.

[0171] 경화 가능한 열경화성 조성물은, 예를 들어, 다층 물품의 제조에서 코팅으로서 사용될 수 있다. 코팅을 제조하는 방법은 경화 가능한 열경화성 조성물과 선택적으로 플루오로중합체를 조합하고 기재 상에 코팅을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 다층 물품은, 경화 가능한 열경화성 조성물을 포함하는 층을 형성하고, 층으로부터 용매를 제거하고 선택적으로 경화하여 프라이머 층을 제공하고, 세라믹(예를 들어, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, Cr_2O_3, SiO_2, MgO, BeO, Y_2O_3, Al_2O_3-SiO_2, MgO-ZrO_2, SiC, WC, B_4C, TiC, Si_3N_4, TiN, BN, AlN, TiB, ZrB_2 등), 열가소성 중합체, 플루오로중합체(예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 등), 또는 이의 조합을 포함하는 제2 층을 프라이머 층 상에 형성하여 다층 물품을 제공하고, 선택적으로 다층 물품을 열 처리하여 경화 가능한 열경화성 조성물을 경화시킴으로써 제조할 수 있다. 일부 양태에서, 제2 층은 경화 가능한 열경화성 조성물을 더 포함할 수 있다.

[0172] 경화 가능한 열경화성 조성물에 대한 추가적인 적용은, 예를 들어, 산욕 용기; 중화 탱크; 항공기 부품; 교량 빔; 교량 데크; 전해전지; 배기 스택; 스크러버; 스포츠 장비; 계단; 통로; 후드 및 트렁크 리드와 같은 자동차 외장 패널; 바닥 팬; 에어 스쿠프; 히터 덕트를 포함한, 파이프 및 덕트; 산업용 팬, 팬 하우징, 및 송풍기; 산업용 믹서; 보트 선체 및 데크; 해양 터미널 펜더; 타일 및 코팅; 건축 패널; 비즈니스 기계 하우징; 케이블 트레이를 포함한, 트레이; 콘크리트 모디파이어; 식기 세척기 및 냉장고 부품; 전기 캡슐화제; 전기 패널; 전해정련 탱크, 연수기 탱크, 연료 탱크, 및 각종 필라멘트-권취된 탱크 및 탱크 라이닝을 포함하는, 탱크; 가구; 차고 문; 격자; 신체 보호 장비; 수화물; 실외 자동차; 압력 탱크; 광 도파관; 레이돔; 난간; 탱크차와 같은 철도

부품; 호퍼 자동차 커버; 자동차 문; 트럭 베드 라이너; 위성 안테나; 표지판; 태양 에너지 패널; 전화 스위치 기어 하우징; 트랙터 부품; 변압기 커버; 펜더, 후드, 차체, 운전실, 및 베드와 같은 트럭 부품; 접지 절연, 턴 절연, 및 상 분리 절연을 포함하는 회전 기계용 전열재; 정류자; 심선 절연체 및 코드 및 레이싱 테이프; 구동축 커플링; 프로펠러 블레이드; 미사일 부품; 로켓 모터 케이스; 날개 부분; 빨판 막대; 동체 섹션; 날개 스킨 및 플레어링; 엔진 나셀; 화물 도어; 테니스 라켓; 골프 클럽 샤프트; 낚싯대; 스키 및 스키 폴; 자전거 부품; 가로 판 스프링; 자동차 스모그 펌프와 같은 펌프; 전기 케이블 조인트와 같은, 전기 부품, 임베딩, 및 툴링; 와이어 권선 및 조밀하게 포장된 다중-요소 조립체; 전기 기계 장치의 밀봉; 배터리 케이스; 저항기; 퓨즈 및 열 차단 장치; 인쇄 배선판용 코팅기; 커패시터, 변압기, 크랭크케이스 히터와 같은 케이싱 품목; 코일, 콘덴서, 저항기, 및 반도체를 포함하는 소형 주조 전자 부품; 화학 처리, 펄프 및 제지, 발전, 및 폐수 처리 분야에서의 강철의 대체제; 스크러빙 타워; 구조 부재, 격자, 및 안전 레일을 포함하는, 구조적 적용의 인발 성형 부품; 수영장, 수영장 슬라이드, 온수 욕조, 및 사우나; 후드 아래 적용을 위한 구동 샤프트; 복사기용 건식 토너 수지; 해양 도구 및 복합재; 열 차폐물; 잠수함 선체; 프로토타입 생성; 실험 모델 개발; 라미네이션 트림; 드릴링 설비; 본딩 지그; 검사 설비; 산업용 금속 성형 다이; 항공기 스트레치 블록 및 해머 형태; 진공 성형 도구; 생산 및 조립 구역, 클린룸, 기계 공장, 제어실, 실험실, 주차장, 냉동고, 냉각기, 및 옥외 하역장용 바닥재를 포함하는, 바닥재; 정전기 방지 적용를 위한 전기 전도성 조성물; 장식용 바닥재용; 교량용 확장 조인트; 구조용 콘크리트의 균열의 패치 및 수리용 주사 가능한 모르타르; 타일 그라우팅; 기계 레일; 금속 다웰; 볼트 및 포스트; 석유 및 연료 저장 탱크 수리, 및 기타 다양한 적용을 포함한다.

[0173] 물품 및 재료를 제조하는 데 유용한 공정으로는 열경화성 수지 가공 분야에 일반적으로 알려진 공정이 포함된다. 이러한 공정은, 예를 들어, 문헌[Engineered Materials Handbook, Volume 1, Composites, ASM International Metals Park, Ohio, copyright 1987 Cyril A. Dostal Senior Ed, pp. 105-168 and 497-533, 및 문헌["Polyesters and Their Applications" by Bjorksten Research Laboratories, Johan Bjorksten (pres.) Henry Tovey (Ch. Lit. Ass.), Betty Harker (Ad. Ass.), James Henning (Ad. Ass.), Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956]에서와 같이 문헌에 기재되어 있다. 가공 기술은 수지 이동 성형; 시트 성형; 벌크 성형; 인발성형; 반응 사출 성형 (RIM)을 포함하는, 사출 성형; 대기압 성형 (APM); 원심 및 정적 주조 개방형 주조를 포함하는, 주조; 습식 또는 건식 레이업 및 스프레이 레이업을 포함한 라미네이션; 원통형 접촉 성형을 포함하는, 접촉 성형이 또한 포함되고; 압축 성형; 진공 보조 수지 이동 성형 및 화학적 보조 수지 이송 성형을 포함하며; 일치하는 도구 성형; 오토클레이브 경화; 공기 중 열경화; 진공 포장; 인발성형; 시맨의 복합 수지 주입 제조 공정(SCRIMP: Seeman's Composite Resin Infusion Manufacturing Processing); 개방형 성형, 수지 및 유리의 연속 조합; 및 원통형 필라멘트 권선을 포함하는, 필라멘트 권선을 포함한다. 예를 들어, 수지 이송 성형 공정을 통해 물품을 제조할 수 있다.

[0174] 경화 가능한 열경화성 조성물로부터 유래된 물품이 또한 제공되며, 여기서 물품은 복합재, 발포체, 섬유, 층, 코팅, 캡슐화제, 접착제, 밀봉제, 성형된 부품, 프리프레그, 케이싱, 주조 물품, 라미네이트, 또는 이의 조합이거나; 물품은 금속 피복 라미네이트, 전자 복합재, 구조적 복합재, 또는 이의 조합이다. 물품은, 예를 들어, 주조, 성형, 압출 등에 의해, 그리고 형성된 물품으로부터 용매를 제거함으로써 본원에 개시된 바와 같이 제조될 수 있다. 일 양태에서, 물품은 층일 수 있고, 경화 가능한 조성물을 기재 상에 캐스팅하여 캐스팅 층을 형성함으로써 형성될 수 있다. 용매는 캐스트 층을 가열, 열 및 압력 하에서 캐스트 층을 가열, 예를 들어, 캐스트 층을 다른 기재에 라미네이션하는 것을 포함하는, 임의의 수의 수단에 의해 제거될 수 있다. 일 양태에서, 전술한 방법에 의해 제조된 물품은 접착제, 포장재, 축전기 필름, 또는 회로 기판 층을 포함할 수 있다. 일 양태에서, 경화 가능한 조성물로부터 제조된 물품은 유전 층, 또는 기재 상에 배치된 코팅, 예를 들어, 와이어 또는 케이블 코팅일 수 있다. 예를 들어, 물품은, 예를 들어, 조명 또는 통신 분야에서, 사용되는, 예를 들어, 인쇄 회로 기판과 같은 회로 재료의 유전 층일 수 있다. 경화 가능한 조성물로부터 제조된 기타 예시적인 물품은 하나 이상의 도장된 층일 수 있다. 경화 가능한 조성물은 다른 경화 가능한 열경화성 조성물을 위해 본원에 개시된 물품을 제조하는 데 사용될 수 있다.

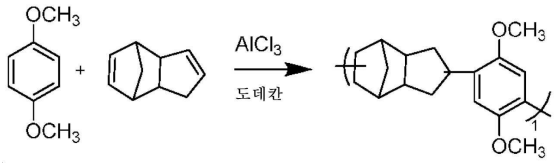
[0175] 본 개시내용은 비제한적인, 하기 실시예에 의해 추가로 예시된다.

[0176] 실시예

[0177] 실시예 1. 디사이클로펜타디엔 및 디메톡시 벤젠 공중합체의 합성:

[0178] 기계적 교반기, 응축기, 및 질소 입구가 장착된 100 mL의 3구 둥근 바닥 플라스크를 질소로 퍼지시켰다. 6.28 그램(0.045 몰)의 1,4-디메톡시 벤젠, 20 mL의 o-디클로로벤젠(ODCB), 1.33 g(0.01 몰)의 알루미늄 클로라이드

를 반응 플라스크에 충전시켰다. 반응 혼합물의 내용물을 100℃로 가열하였다. 반응 플라스크의 내용물이 평형화되면, 10 mL의 ODCB에 용해된 6.6 그램(0.05 몰)의 디사이클로펜타디엔(DCPD)을 첨가 깔때기를 통해 플라스크에 적가하였다. DCPD의 첨가 속도는 모든 DCPD 용액이 2 내지 3시간 내에 첨가되도록 유지하였다. 내용물을 16시간 동안 반응시킨 후 샘플을 제거하고 GPC를 사용하여 분자량을 시험하였다. $AlCl_3$ 촉매를 나누어 추가하여 반응의 분자량을 상승시켰다. 100 mL의 5 wt% NaOH 용액을 플라스크의 내용물에 첨가하여 양이온을 켄칭하고 1시간 동안 교반되도록 하였다. 이어서, 반응 내용물을 메탄올에서 침전시켰다. 올리고머를 부피 기준 50:50의 메탄올 및 물(실험실 진탕기 상에서 진탕)로 30분 동안 세척하고 여과하였다. 유사하게, 중합체를 메탄올로 3회 세척하고 건조 시 밝은 회색의 분말을 수득하였다. 올리고머를 NMR로 특성화하였다(도 1 참조).



[0179]

[0180] 반응식 1. 교대 공중합체의 합성

[0181] [표 1]

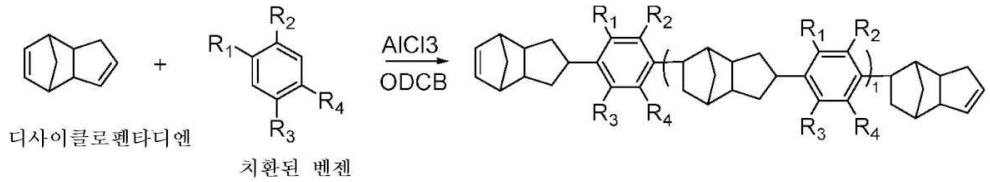
반응식 1 로부터 합성된 중합체의 특성

M_w (g/mol)	3300
M_n (g/mol)	1105
PDI	2.98
T_g (°C)	153
$T_{d,5}$ (°C) (N_2)	342
$T_{d,50}$ (°C) (N_2)	427

[0182]

[0183] 예측 실시예 2.

[0184] 실시예 1에 기재된 절차는 반응식 2에 제시된 바와 같이 DCPD 및 치환된 벤젠 단량체(들)로부터 유래된 다른 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다.

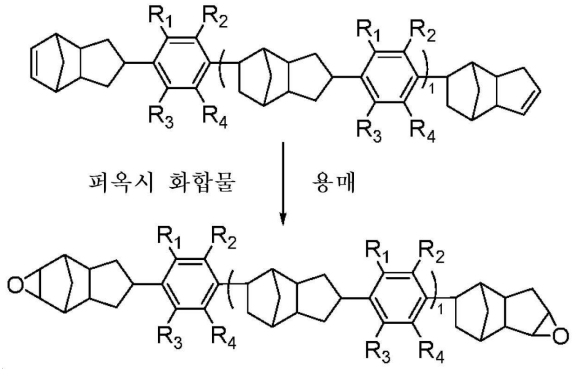


[0185]

[0186] 반응식 2. 디사이클로펜타디엔 및 치환된 벤젠 공중합체의 합성

[0187] 예측 실시예 3. 말단 DCPD기의 에폭시화

[0188] 에폭시화 반응은 반응식 3에 도시되어 있다. DCPD 및 치환된 벤젠 단량체로부터 유래된 공중합체는 클로로포름에 용해될 것이다. 이 용액에 m-클로로퍼옥시 벤조산을 첨가할 것이다. 반응 혼합물을 수 시간 동안 교반할 것이다. 부산물 m-클로로벤조산은 여과 또는 중화에 의해 제거될 것이다. 에폭시화된 교대 공중합체는 메탄올로의 침전에 의해 수득될 것이다. 생성물을 주위 온도의 질소 하에 진공 오븐에서 추가로 건조시킬 것이다.

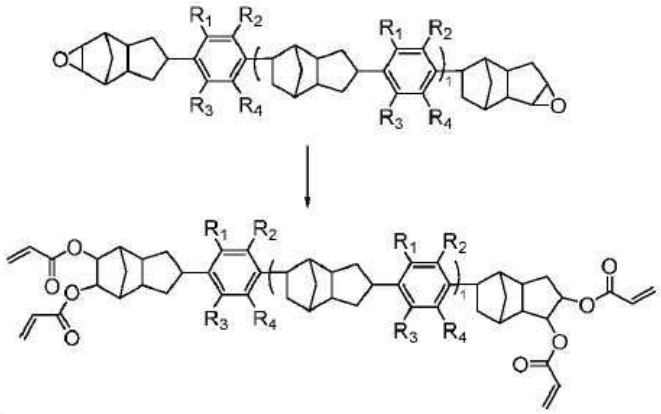


[0189]

[0190] 반응식 3. 에폭시 캡핑된 공중합체의 합성

[0191] 예측 실시예 4. 에폭시-캡핑된 공중합체의 개환 및 유도체화

[0192] 에폭시기는 산, 무수물, 아민, 티올과 추가로 반응하여 말단기를 추가로 관능화시킬 수 있다. 에폭시 캡핑된 교대 공중합체 및 아크릴산 무수물로부터 테트라 아크릴레이트 관능화된 공중합체의 합성은 하기 반응식 4에 도시되어 있다.

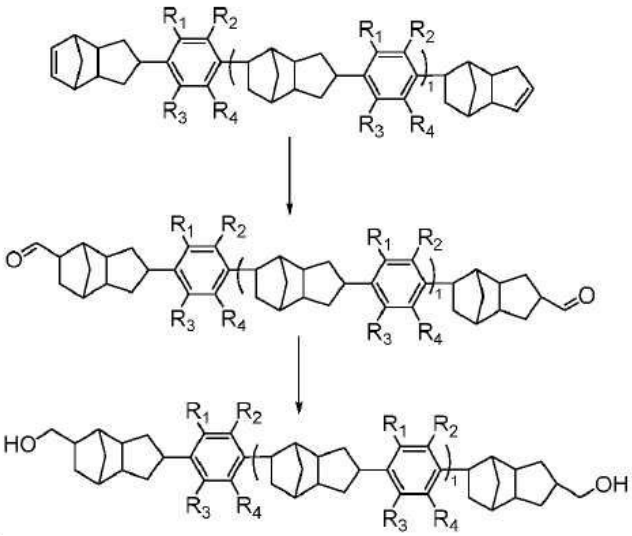


[0193]

[0194] 반응식 4. 아크릴레이트 관능화된 올리고머의 합성

[0195] 예측 실시예 5. 하이드록실-말단기의 도입

[0196] DCPD 및 치환된 벤젠 단량체로부터 유래된 공중합체는 미국 특허 US 20130108761 A1호에 기재되고 하기 제시된 반응식 5에 도시된 바와 같이 하이드로포르밀화를 거칠 수 있다.



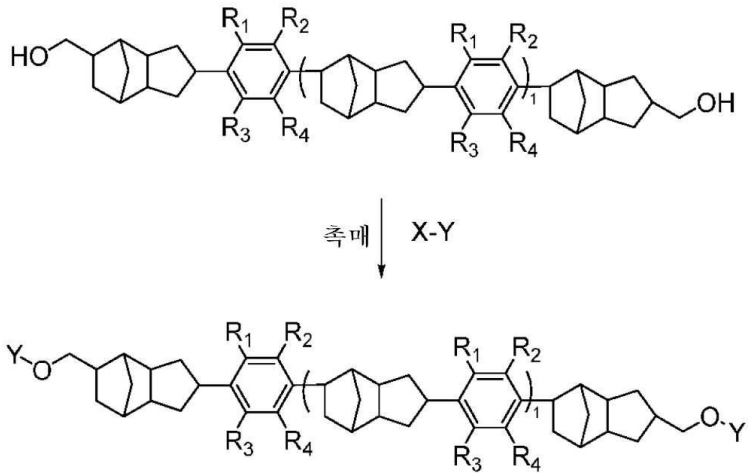
[0197]

[0198] 반응식 5. 알코올-캡핑된 공중합체의 합성

[0199] 대안적으로, DCPD 및 치환된 벤젠 단량체로부터 유래된 공중합체의 DCPD 말단기는 브롬화되고, 이어서 당업자에게 공지된 표준 합성 방법에 따라 알코올 관능기로 전환될 수 있다.

[0200] 예측 실시예 6.

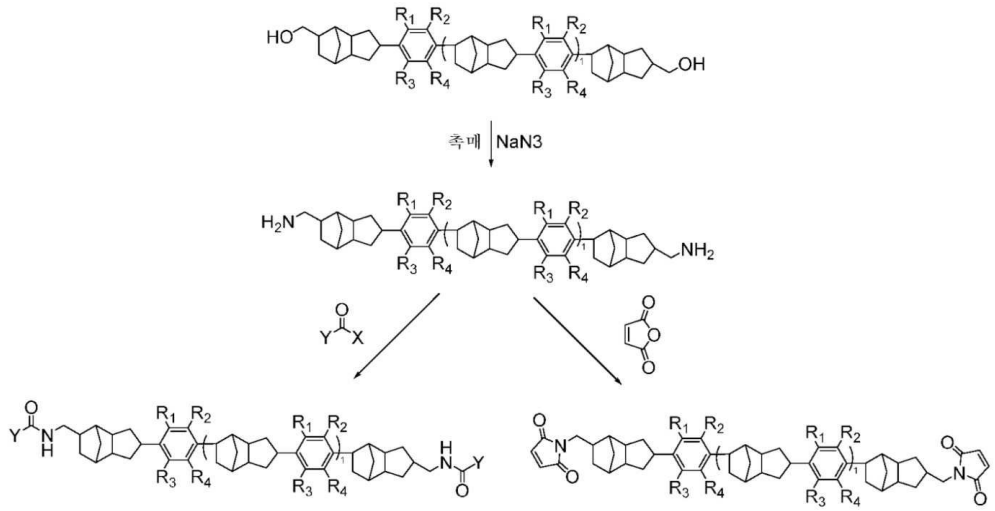
[0201] 하이드록실 캡핑된 교대 공중합체로부터 에테르, 에스테르, 또는 아민 관능화된 공중합체의 합성은 하기 반응식 6에 제시되어 있다.

[0202] 

[0203] 반응식 6. 에테르 캡핑된 공중합체의 합성

[0204] 예측 실시예 7.

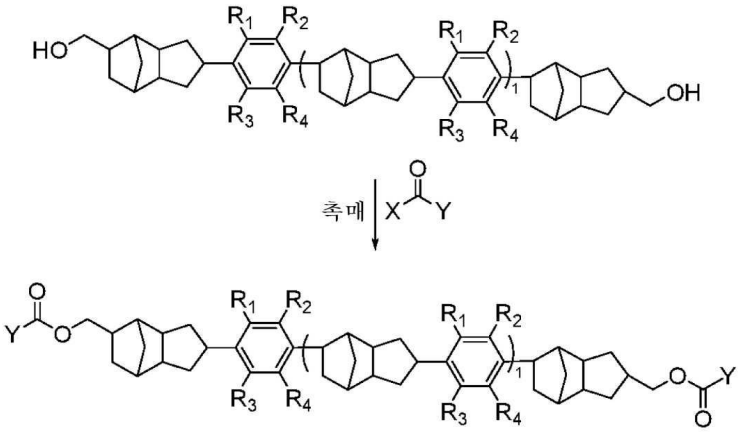
[0205] 하이드록실-캡핑된 교대 공중합체는 문헌[Synthetic Communications 30(12), 2233-2237 (2000)]에 기재되고 하기 반응식 6에 도시된 바와 같이 NaN_3을 사용하여 아민으로 전환될 수 있다. 대안적으로, 암모니아는 OH를 NH_2로 전환시키기 위해 사용될 수 있다.

[0206] 

[0207] 반응식 7. 아민, 아미드, 말레이미드 캡핑된 공중합체의 합성

[0208] 예측 실시예 8.

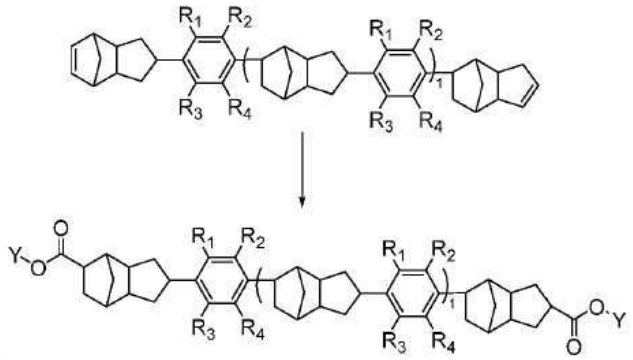
[0209] 하이드록실-캡핑된 교대 공중합체는 하기 반응식 8에 제시된 바와 같이 에스테르로 전환될 수 있다.



[0210]

[0211] 반응식 8. (메트)아실레이트 캡핑된 공중합체의 합성

[0212] 대안적으로, DCPD 종결된 교대 공중합체는 유럽 특허 EP 2 492 258 A1호에 기재된 바와 같이 반응식 9에 제시된 바와 같이 원-포트(one-pot) 반응에서 에스테르-캡핑된 공중합체로 전환될 수 있다. 실온에서, DCPD 종결된 교대 공중합체 및 메틸 포르메이트를 촉매 시스템에 첨가하고, 여기서 루테늄 화합물로서 $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$, 코발트 화합물로서 $Co_2(CO)_8$, 및 할라이드 염으로서 부틸 메틸 피롤리디늄 클로라이드를 50 ml의 내부 부피를 갖는 스테인리스강으로 제조된 고압 반응 장치에서 혼합하였다. 후속하여, 반응 장치를 0.5 MPa 질소 가스로 퍼지시키고 120℃에서 8시간 동안 유지하였다. 그 후, 반응 장치의 내부를 실온으로 냉각시키고, 감압하였다.



[0213]

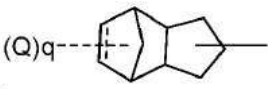
[0214] 반응식 9. 에스테르 캡핑된 공중합체의 합성

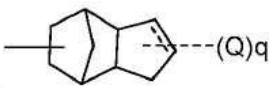
[0215] 본 개시내용은 하기 양태를 더 포함한다.

[0216] 양태 1: 각각 디사이클로펜타디엔으로부터 유래된 반복 단위 및 말단 단위를 포함하는, 공중합체.

[0217] 양태 1b: 제1 단량체, 제2 단량체, 및 말단 단위 단량체로부터 유래되는 공중합체로서, 제1 단량체 및 말단 단위 단량체는 각각 디사이클로펜타디엔인, 공중합체.

[0218] 양태 1c: 양태 1a 또는 1b에 있어서, 말단 단위는 하기 화학식 E-1, 화학식 E-2, 또는 이의 조합으로 표현되는, 공중합체:

[0219] 

화학식 E-1, 

화학식 E-2

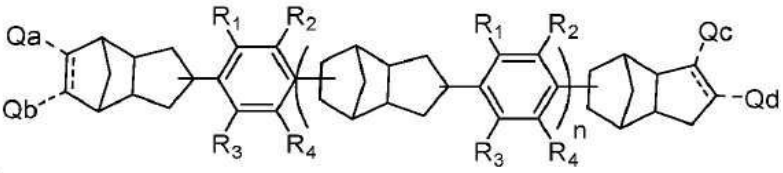
[0220] ---- 은 단일 결합 또는 이중 결합인 결합을 나타내고; ---- 의 경우가 단일 결합일 때, q는 2이고, Q의 각각의 경우는 단일 결합, 수소, 또는 말단 관능기를 포함하고, Q의 둘 모두의 경우가 각각 단일 결합일 때, Q는 연결되어 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리를 형성한다.

[0221] 양태 1d: 양태 1a, 1b, 또는 1c에 있어서, 제1 단량체, 제2 단량체, 및 말단 단위 단량체로부터 유래되고, 제1 단량체는 디사이클로펜타디엔을 포함하고, 제2 단량체는 하이드로카르빌기, 하이드로카르빌옥시기, 또는 이의

조합으로 선택적으로 치환된 벤젠을 포함하고, 말단 단위 단량체는 디사이클로펜타디엔이고, 말단 단위는 선택적으로 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리와 융합되거나, 선택적으로 적어도 하나의 말단 관능기로 치환되는, 공중합체.

[0222] 양태 1e: 양태 1a, 1b, 또는 1c에 있어서, 말단 단위는 선택적으로 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리와 융합되거나, 선택적으로 적어도 하나의 말단 관능기로 치환되는, 공중합체.

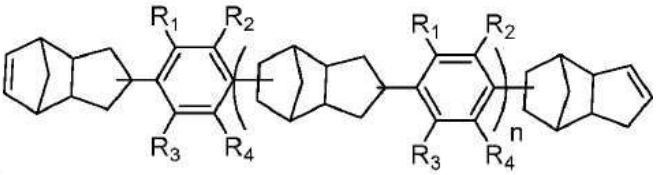
[0223] 양태 2: 양태 1a 내지 1e 중 어느 한 양태에 있어서, 화학식 A1의 구조를 포함하는, 공중합체:

[0224] 

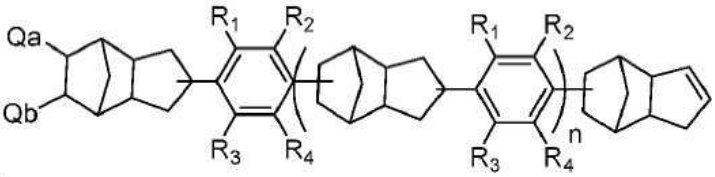
화학식 A1

[0225] R_1 내지 R_4의 각각의 경우는 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 하이드로카르빌, 또는 C_1-C_{12} 하이드로카르빌옥시를 포함하고; n은 적어도 하나의 1 내지 100이고; ---- 은 단일 결합 또는 이중 결합인 결합을 나타내고; ----의 경우가 단일 결합일 때, Q_a 및 Q_b 또는 Q_c 및 Q_d가 존재하고, ---- 의 각각의 경우가 단일 결합일 때, Q_a 내지 Q_d가 존재하고, Q_a 내지 Q_d는 각각 독립적으로 단일 결합, 수소, 또는 말단 관능기를 포함하고, Q_a 및 Q_b가 각각 단일 결합일 때, Q_a 및 Q_b는 연결되어 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리를 형성하고, Q_c 및 Q_d가 각각 단일 결합일 때, Q_c 및 Q_d는 연결되어 에폭사이드 고리 또는 아지리딘 고리를 형성한다.

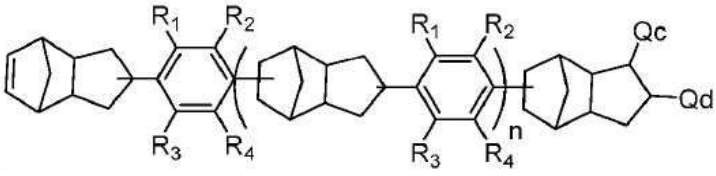
[0226] 양태 3: 양태 2에 있어서, 화학식 A1의 공중합체는 하기 화학식 A1-1 내지 A1-9를 포함하는, 공중합체:

[0227] 

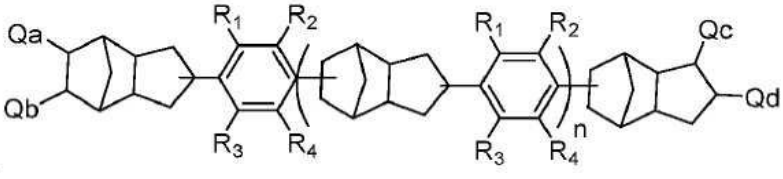
화학식 A1-1;

[0228] 

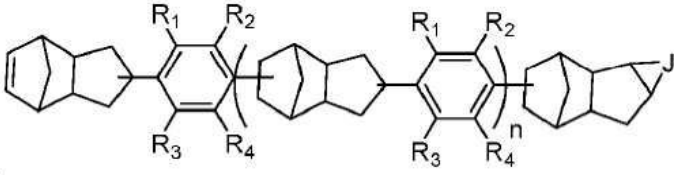
화학식 A1-2;

[0229] 

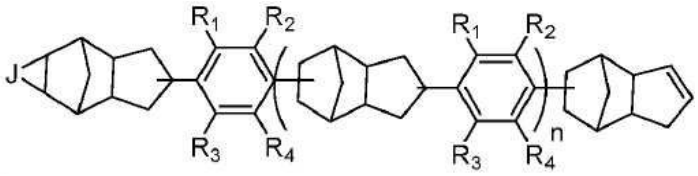
화학식 A1-3;

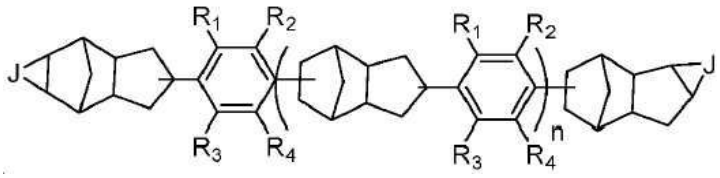
[0230] 

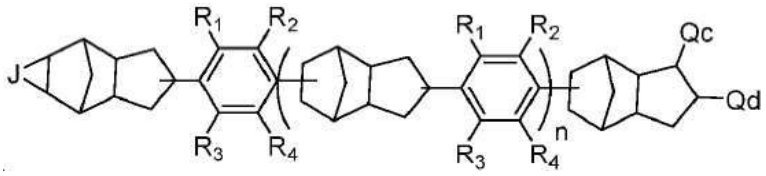
화학식 A1-4;

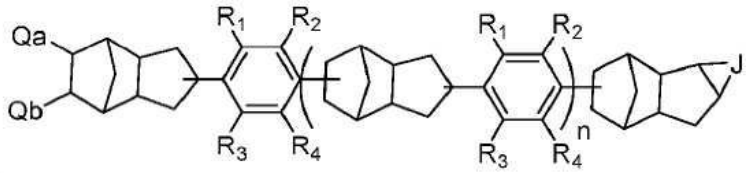
[0231] 

화학식 1-5

[0232]  화학식 1-6;

[0233]  화학식 1-7;

[0234]  화학식 1-8;

[0235]  화학식 1-9,

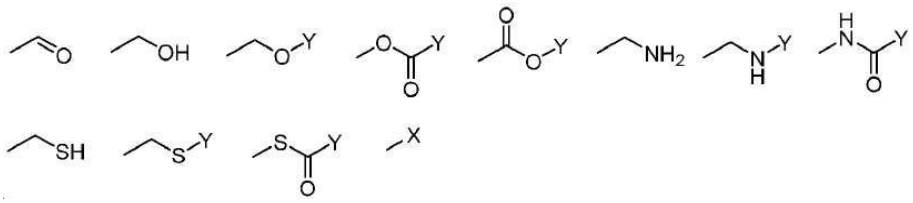
[0236] 상기 식에서, J는 O 또는 N이다.

[0237] 양태 4: 양태 3에 있어서, 화학식 A1-2 내지 A1-9의 공중합체는 각각 화학식 A1-1로부터 유래되는, 공중합체.

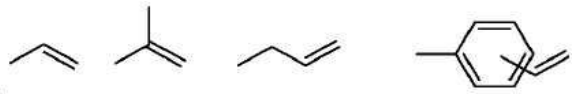
[0238] 양태 5: 전술한 양태 중 어느 한 양태에 있어서, 말단 관능기는 비닐 벤젠 에테르 말단 관능기, 메타크릴레이트 말단 관능기, 아크릴레이트 말단 관능기, 에폭시 말단 관능기, 하이드록실 말단 관능기, 시아네이트 에스테르 말단 관능기, 아민 말단 관능기, 말레이미드 말단 관능기, 알릴 말단 관능기, 스티렌 말단 관능기, 활성화된 에스테르 말단 관능기, 또는 무수물 말단 관능기를 포함하는, 공중합체.

[0239] 양태 6: 전술한 양태 중 어느 한 양태에 있어서,

[0240] 말단 관능기는 하기 구조를 포함하는, 공중합체:

[0241]  ,

[0242] 상기 식에서, X는 할로겐이고, Y의 각각의 경우는 독립적으로 하기 구조를 포함한다:

[0243]  .

[0244] 양태 7: 전술한 양태 중 어느 한 양태에 있어서, R_1 내지 R_4의 각각의 경우는 독립적으로 하기를 포함하는, 공중합체:

[0245]  .

[0246] 양태 8: 양태 2 내지 양태 7 중 어느 하나의 공중합체를 제조하기 위한 방법으로서, 화학식 A1의 디사이클로펜타디엔의 이중 결합을 시약과 반응시켜 화학식 A1-2 내지 화학식 A1-9 중 적어도 하나의 공중합체 또는 화학식

A1-2 내지 화학식 A1-9 중 적어도 하나의 공중합체에 대한 합성 전구체를 제공하는 것을 포함하는, 방법.

[0247] 양태 9: 양태 8의 공중합체를 제조하기 위한 방법으로서, 화학식 A1의 디사이클로펜타디엔의 제조를 추가로 포함하고, 방법은 디사이클로펜타디엔을 R_1 내지 R_4로 치환된 벤젠 단량체와 반응시키는 것을 포함하는, 방법.

[0248] 양태 10: 양태 1a 내지 양태 1d, 및 양태 2 내지 양태 7 중 어느 하나의 공중합체를 포함하는 경화 가능한 열경화성 조성물.

[0249] 양태 11: 양태 10에 있어서, 폴리(페닐렌 에테르); 가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제, 또는 이의 조합 중 하나 이상; 난연제, 충전제, 커플링제, 또는 이의 조합 중 하나 이상; 또는 이의 조합을 포함하는, 경화 가능한 열경화성 조성물.

[0250] 양태 12: 양태 10 또는 양태 11의 경화 가능한 열경화성 조성물의 경화된 생성물을 포함하는, 경화된 열경화성 조성물.

[0251] 양태 13: 양태 11의 경화된 열경화성 조성물을 포함하는 물품으로서, 물품은 복합재, 발포체, 섬유, 층, 코팅, 캡슐화제, 접착제, 밀봉제, 성형 부품, 프리프레그, 케이싱, 주조 물품, 라미네이트, 또는 이의 조합이거나; 물품은 금속 피복 라미네이트, 전자 복합재, 구조적 복합재 또는 이의 조합인, 물품.

[0252] 양태 14: 양태 10 또는 양태 11의 경화 가능한 열경화성 조성물 및 용매를 포함하는, 바니시 조성물.

[0253] 양태 15: 양태 14의 바니시 조성물로부터 제조된 물품으로서, 바람직하게는 물품은 섬유, 층, 코팅, 주조 물품, 프리프레그, 복합재, 또는 라미네이트이거나; 물품은 금속 피복 라미네이트인, 바니시 조성물로부터 제조된 물품.

[0254] 조성물, 방법, 및 물품은 대안적으로 본원에 개시된 임의의 적절한 재료, 단계, 또는 구성요소를 포함하거나, 구성하거나, 필수적으로 구성할 수 있다. 조성물, 방법, 및 물품은 추가적으로, 또는 대안적으로, 조성물, 방법, 및 물품의 기능 또는 목적을 달성하는 데 달리 필요하지 않은 임의의 재료(또는 종), 단계, 또는 구성요소가 없거나, 실질적으로 없도록 제형화될 수 있다.

[0255] 본원에 개시된 모든 범위는 종점을 포함하며, 종점은 서로 독립적으로 조합이 가능하다(예를 들어, "25 wt% 이하, 또는 보다 특히 5 wt% 내지 20 wt%"의 범위는 종점, 및 "5 wt% 내지 25 wt%" 범위의 모든 중간값 등을 포함함). "조합"에는 배합물(blend), 혼합물(mixture), 합금, 반응 생성물 등이 포함된다. "제1", "제2" 등의 용어는 임의의 순서, 양, 또는 중요성을 의미하지 않고, 오히려 한 요소를 또 다른 요소와 구별하는 데 사용된다. 단수 형태인 부정관사("a" 및 "an") 및 정관사("the")의 용어는 양의 제한을 의미하지 않으며 본원에서 달리 표시되거나 문맥상 명확하게 모순되지 않는 한, 단수와 복수 둘 모두를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. "또는"은 달리 명시되지 않는 한 "및/또는"을 의미한다. 본 명세서 전반에 걸쳐 "일부 실시형태", "일 실시형태" 등에 대한 언급은 실시형태와 연관하여 기재된 특정 요소가 본원에 기재된 적어도 하나의 실시형태에 포함되고 다른 실시형태에 존재할 수도 있고 존재하지 않을 수도 있는 것을 의미한다. 또한, 기재된 요소는 다양한 실시형태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있음이 이해되어야 한다. "이의 조합"은 개방형이며, 나열된 성분 또는 특성 중 적어도 하나를 선택적으로 나열되지 않은 유사 또는 등가의 성분 또는 특성과 함께 포함하는 임의의 조합을 포함한다.

[0256] 본원에서 달리 반대로 명시되지 않는 한, 모든 시험 표준은 본 출원의 출원일 현재, 또는, 우선권이 주장되는 경우, 시험 표준이 나타나는 가장 이른 우선권 출원의 출원일에 유효한 가장 최근의 표준이다.

[0257] 달리 정의되지 않는 한, 본원에 사용된 기술 및 과학 용어는 본 출원이 속하는 기술 분야의 숙련자가 일반적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 인용된 모든 특허, 특허 출원, 및 기타 참고문헌은 그 전체가 본원에 참조로 포함된다. 다만, 본 출원의 용어가 인용문헌의 용어와 모순되거나 상충되는 경우, 본 출원의 용어가 인용 문헌으로부터의 상충되는 용어보다 우선한다.

[0258] 화합물은 표준 명명법을 사용하여 설명된다. 예를 들어, 임의의 표시된 그룹에 의해 치환되지 않은 임의의 위치는 표시된 결합, 또는 수소 원자로 채워진 이의 원자가를 갖는 것으로 이해된다. 두 글자나 기호 사이에 있지 않은 대시("-")는 치환기의 부착점을 나타내는 데 사용된다. 예를 들어, -CHO는 카르보닐기의 탄소를 통해 결합된다.

[0259] 본원에 사용된, 용어 "히드로카르빌"은, 그 자체로 사용되거나, 또 다른 용어의 접두사, 접미사, 또는 단편으로 사용되든, "치환된 하이드로카르빌"로서 구체적으로 식별되지 않는 한, 탄소 및 수소만을 함유하는 잔기를 지칭

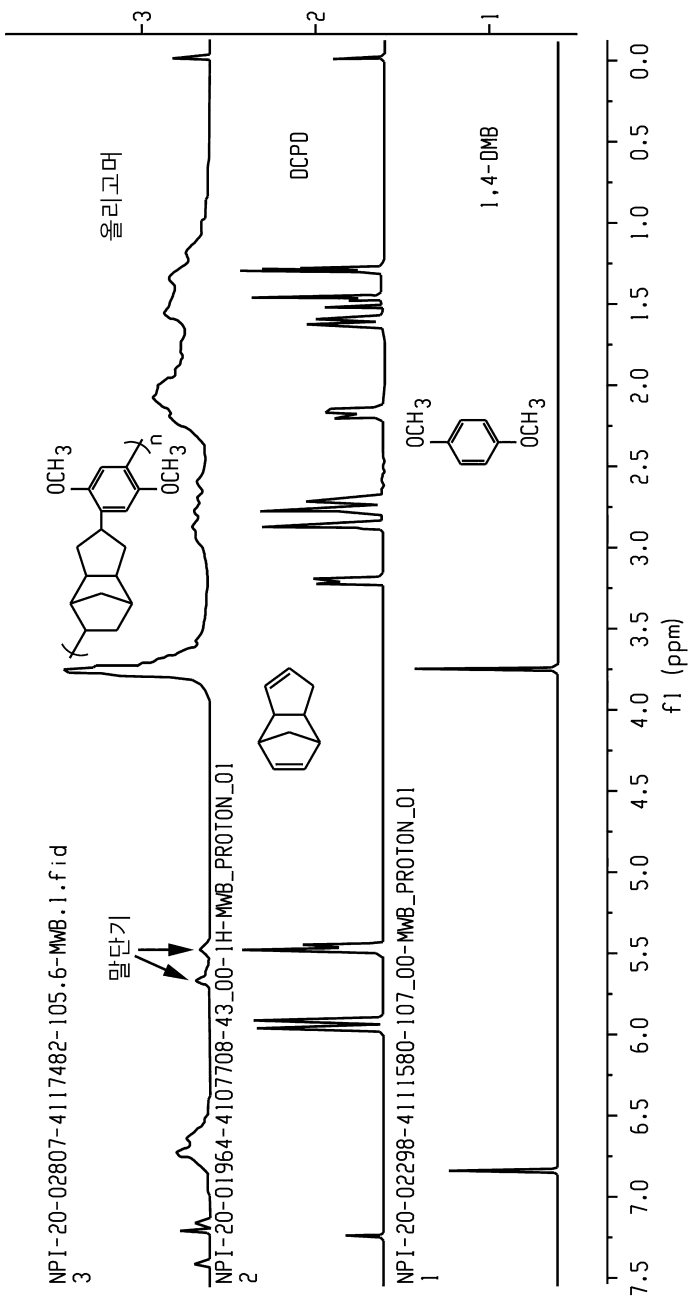
한다. 하이드로카르빌 잔기는 지방족 또는 방향족, 직쇄형, 사이클릭, 바이사이클릭, 분지형, 포화, 또는 불포화일 수 있다. 이는 또한 지방족, 방향족, 직쇄, 사이클릭, 바이사이클릭, 분지형, 포화, 및 불포화 탄화수소 모이어티의 조합을 함유할 수 있다. 하이드로카르빌 잔기가 치환된 것으로 기재되는 경우, 이는 탄소 및 수소 이외에 헤테로 원자를 함유할 수 있다.

[0260] "알킬"이라는 용어는 분지쇄 또는 직쇄 불포화 지방족 탄화수소기, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, s-펜틸, 및 n- 및 s-헥실을 의미한다. "알케닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄, 일가 탄화수소기(예를 들어, 에테닐(-HC=CH_2))를 의미한다. "알콕시"는 산소(즉, 알킬-O-)를 통해 연결된 알킬기, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 및 sec-부틸옥시기를 의미한다. "알킬렌"은 직쇄 또는 분지쇄의, 포화된 이가 지방족 탄화수소기(예를 들어, 메틸렌(-CH_2-) 또는, 프로필렌(-(CH_2)$_3$-))을 의미한다. "사이클로알킬렌"은 이가 사이클릭 알킬렌기인, -C_nH_{2n-x}를 의미하며, 여기서 x는 고리화(들)에 의해 대체된 수소의 수이다. "사이클로알케닐"은 고리 내에 하나 이상의 고리 및 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 일가 기를 의미하며, 여기서 모든 고리 멤버는 탄소이다(예를 들어, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실). "아릴"은 페닐, 트로폰, 인다닐, 또는 나프틸과 같이, 특정한 수의 탄소 원자를 함유하는 방향족 탄화수소 기를 의미한다. "아릴렌"은 이가 아릴기를 의미한다. "알킬아릴렌"은 알킬기로 치환된 아릴렌기를 의미한다. "아릴알킬렌"은 아릴기로 치환된 알킬렌기(예를 들어, 벤질)을 의미한다. 접두사 "할로"는 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 아이오도 치환기 중 하나 이상을 포함하는 기 또는 화합물을 의미한다. 서로 다른 할로기(예를 들어, 브로모 및 플루오로)의 조합, 또는 클로로 원자만 존재할 수 있다. 접두사 "헤테로"는 화합물 또는 기가 헤테로 원자인 적어도 하나의 고리 구성원(예를 들어, 1, 2, 또는 3개의 헤테로 원자(들))를 함유하고, 헤테로 원자(들)가 각각 독립적으로 N, O, S, Si, 또는 P임을 의미한다. "치환된"은 화합물 또는 기가 각각 독립적으로 수소 대신 C_{1-9} 알콕시, C_{1-9} 할로알콕시, 니트로(-NO_2), 시아노(-CN), C_{1-6} 알킬 설포닐(-S(=O)$_2$-알킬), C_{6-12} 아릴 설포닐(-S(=O)$_2$-아릴), 티올(-SH), 티오시아노(-SCN), 토실($CH_3C_6H_4SO_2$-), C_{3-12} 사이클로알킬, C_{2-12} 알케닐, C_{5-12} 사이클로알케닐, C_{6-12} 아릴, C_{7-13} 아릴알킬렌, C_{4-12} 헤테로사이클로알킬, 및 C_{3-12} 헤테로아릴일 수 있는 적어도 하나(예를 들어, 1, 2, 3, 또는 4개)의 치환기로 치환됨을 의미하며, 단, 치환된 원자의 정상 원자가는 초과되지 않아야 한다. 기에 표시된 탄소 원자의 수는 임의의 치환기를 제외한다. 예를 들어, -CH_2CH_2CN은 니트릴로 치환된 C_2 알킬기이다.

[0261] 특정 실시형태가 기술되었지만, 예측되지 않거나 현재 예측될 수 없는 대안, 수정, 변형, 개선, 및 실질적 등가물이 출원인 또는 당업자에게 발생할 수 있다. 따라서, 첨부된 청구범위는 출원된 그대로 그리고 수정될 수 있는 대로 모든 대안, 수정, 변형, 개선, 및 실질적 등가물을 포함하도록 의도되었다.

도면

도면1


NPI-20-02807-4117482-105.6-MWB.1.fid
3
말단기
올리고머
NPI-20-01964-4107708-43_00-1H-MWB_PROTON_01
2
DCPD
NPI-20-02298-4111580-107_00-MWB_PROTON_01
1
1,4-DMB
OCH3
OCH3
n
f1 (ppm)