(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0090723
(43) 공개일자 2024년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 299/00 (2006.01) *C08C 19/04* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *C08G 65/44* (2006.01)
C08G 81/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 299/00 (2013.01)
C08C 19/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7016910
(22) 출원일자(국제) 2022년10월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월21일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2022/059793
(87) 국제공개번호 WO 2023/067443
국제공개일자 2023년04월27일
(30) 우선권주장
21204237.8 2021년10월22일
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, 델마, 셀커크
타스, 후세인
미국 뉴욕, 델마, 셀커크
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영철, 김민정, 김 순 영

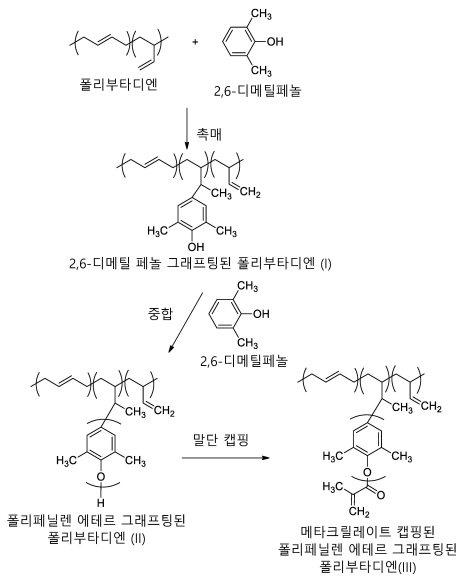
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 경화성 열경화성 조성물**

(57) 요 약

그래프트 공중합체는 그래프팅된 페닐렌 에테르 올리고머를 갖는 탄화수소 골격을 포함한다. 상기 그래프트 공중합체는 경화성 조성물, 열경화성 조성물, 및 그로부터 형성된 물품에 특히 유용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 290/062 (2013.01)
C08G 65/44 (2013.01)
C08G 81/025 (2013.01)
(72) 발명자
시스타, 프라카쉬
미국 인디아나, 에번즈빌, 마운트 버논
바나흐, 티모시 에드워드
미국 뉴욕, 스코샤, 셀커크

명 세 서

청구범위

청구항 1

그래프트 공중합체이고,

상기 그래프트 공중합체는 치환 또는 비치환된 1가 페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하고 이로부터 그래프팅된 페닐렌 에테르 올리고머를 갖는 탄화수소 골격을 포함하고,

상기 그래프트 공중합체는 상기 탄화수소 골격 및 상기 페닐렌 에테르 올리고머 사이에 연결기 $-L^1-(R)_n-L^2-$를 포함하고,

여기서 L^1은 치환 또는 비치환된 C_{1-6} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 페닐렌기 또는 -(C=O)-이고,

R은 치환 또는 비치환된 페닐렌기 또는 -(C=O)-이고,

n은 0 또는 1이고,

L^2은 단일 결합 또는 C_{1-6} 알킬렌기, 바람직하게 단일 결합 또는 메틸렌기이고;

L^1이 치환 또는 비치환된 페닐렌기라면, n은 0인, 그래프트 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체는 다음의 구조인, 그래프트 공중합체:

$A(-L^1-(R)_n-L^2-B)_m$

여기서

A는 탄화수소 골격이고,

L^1은 C_{1-6} 알킬렌기 또는 -C(O)-, 바람직하게 C_{1-2} 알킬렌기이고,

n은 0 또는 1이고,

R은 치환 또는 비치환된 페닐렌기이고,

L^2은 단일 결합 또는 C_{1-6} 알킬렌기, 바람직하게 단일 결합 또는 메틸렌기이고,

B는 페닐렌 에테르 올리고머이고;

m은 1 내지 50, 바람직하게 1 내지 25, 가장 바람직하게 1 내지 10이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 핵자기 공명 분광법으로 측정된, 20,000 그램(g)/몰(mol) 미만, 바람직하게 10,000 미만, 보다 바람직하게 600 내지 4,500 g/mol의 수평균 분자량을 갖는, 그래프트 공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 2,6-(디-C_{1-18} 알킬)페놀, 또는 2,6-디페닐페놀, 2-페닐-6-(C_{1-18} 알킬) 페놀, 2-페닐-6-(사이클로알킬) 페놀, 2,6-(디사이클로알킬) 페놀, 2--(C_{1-18} 알킬)-6-(사이클로알킬) 페놀, 또는 이들의 조합으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는, 그래프트 공중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄화수소 골격은 불포화를 포함하고, 바람직하게 상기 탄화수소 수지는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 알케닐 방향족 및 불포화 C_{4-12} 탄화수소의 공중합체 또는 이들의 조합, 보다 바람직하게 폴리(1,2-부타디엔), 폴리(1,4-부타디엔), 폴리이소프렌, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-이소프렌), 또는 이들의 조합, 보다 더 바람직하게 폴리(1,2-부타디엔), 폴리(1,4-부타디엔), 폴리이소프렌, 또는 이들의 조합을 포함하는, 그래프트 공중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체는 비닐 벤젠 에테르 말단기, 메타크릴레이트 말단기, 아크릴레이트 말단기, 에폭시 말단기, 히드록실 말단기, 시아네이트 에스테르 말단기, 아민 말단기, 말레이미드 말단기, 알릴 말단기, 스티렌 말단기, 활성화된 에스테르 말단기, 또는 무수물 말단기를 포함하는 적어도 하나의 말단기를 포함하는, 그래프트 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

선형 탄화수소 골격; 및

상기 탄화수소 골격의 사슬 말단에 그래프팅된 페닐렌 에테르 올리고머

를 포함하는, 그래프트 공중합체.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 탄화수소 골격은 폴리(1,2-부타디엔), 폴리(1,4-부타디엔), 폴리이소프렌, 알케닐 방향족 및 불포화 C_{4-12} 탄화수소의 공중합체, 부틸 고무 또는 이들의 조합을 포함하고;

상기 페닐렌 에테르 올리고머는 2,6-디메틸페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하고 6,000 그램(g)/몰(mol) 미만의 중량 평균 분자량을 갖는, 그래프트 공중합체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 그래프트 공중합체를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은

페놀-관능화된 탄화수소 수지로부터 치환 또는 비치환된 1가 페놀을 산화 중합하여 상기 그래프트 공중합체를 제조하는 단계; 또는

탄화수소 수지 및 페닐렌 에테르 올리고머를 공유적으로 커플링시키는 단계로서, 상기 탄화수소 수지 및 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 상보적인 반응기를 포함하는, 커플링 단계; 또는

에틸렌계 불포화 단량체 및 중합성 페닐렌 에테르 올리고머를 공중합하는 단계로서, 상기 중합성 페닐렌 에테르 올리고머는 메타크릴레이트 말단기, 아크릴레이트 말단기, 알릴 말단기, 스티렌 말단기, 또는 비닐 벤젠 에테르 말단기를 포함하는, 공중합 단계를 포함하는, 그래프트 공중합체 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 그래프트 공중합체를 포함하는 경화성 열경화성 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제, 또는 이들의 조합을 추가로 포함하는, 경화성 열경화성 조성물.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 난연제, 충전제, 커플링제, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함하는,

경화성 열경화성 조성물.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항의 경화성 열경화성 조성물의 경화물을 포함하는 경화된 열경화성 조성물.

청구항 14

제13항의 경화된 열경화성 조성물을 포함하는 물품으로서, 상기 물품은 복합재, 발포체, 섬유, 층 (layer), 코팅, 캡슐화제, 접착제, 밀봉제, 성형된 부품, 프리프레그, 케이싱, 주조품, 적층판 (laminate), 또는 이들의 조합이거나; 또는

상기 물품은 금속 피복 적층판, 전자 복합재, 구조적 복합재, 또는 이들의 조합인, 물품.

청구항 15

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항의 경화성 열경화성 조성물 및 용매를 포함하는 바니시 조성물로부터 제조된 물품으로서, 바람직하게 상기 물품은 섬유, 층 (layer), 코팅, 주조품, 프리프레그, 복합재, 또는 적층판 (laminate)이거나; 또는 상기 물품은 금속 피복 적층판인, 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2021년 10월 22일에 출원된, 유럽 특허 출원 제 21204237.8호에 대한 우선권 및 이익을 주장하며, 그 내용은 그 전체가 본 명세서에 참조로 포함된다.

배 경 기 술

[0003] 배경

[0004] 본 개시는 그래프트 공중합체, 이를 형성하는 방법, 이를 포함하는 경화성 열경화성 조성물, 및 이로부터 유래된 물품에 관한 것이다.

[0005] 열경화성 수지는 경화되어 극도로 단단한 플라스틱을 형성하는 재료이다. 이러한 재료는 매우 다양한 소비재 및 산업용 제품에 사용할 수 있다. 예를 들어, 열경화성 수지는 보호 코팅, 접착제, 전자 적층판 (예를 들어 컴퓨터 회로 기판 제조에 사용되는 것), 바닥재, 및 포장 응용 분야, 유리 섬유-강화 파이프, 및 자동차 부품(판 스프링, 펌프, 및 전기 부품을 포함)에 사용된다.

[0006] 폴리(페닐렌 에테르) 올리고머는 열경화성 재료의 유전 성능, 내열성, 난연성 및 흡습성을 향상시킬 수 있어, 다양한 응용 분야, 특히 전자 응용 분야에 특히 적합하다. 탄화수소 수지도 유전 성능이 우수한 것으로 알려져 있으나, 접착력, 난연성 및 내열성에 한계가 있다. 폴리(페닐렌 에테르) 올리고머는 탄화수소 수지와 결합되었지만, 재료의 호환성은 기술적 한계로 남아있다.

[0007] 따라서 경화성 열경화성 조성물에 사용하기 위한 개선된 상용성을 갖는 폴리(페닐렌 에테르) 올리고머/탄화수소 조성물을 제공하는 것이 유리할 것이다.

발명의 내용

[0008] 요약

[0009] 그래프트 공중합체이고, 상기 그래프트 공중합체는 치환 또는 비치환된 1가 페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하고 이로부터 그래프팅된 폐닐렌 에테르 올리고머를 갖는 탄화수소 골격을 포함하고, 상기 그래프트 공중합체는 상기 탄화수소 골격 및 상기 폐닐렌 에테르 올리고머 사이에 연결기 $-L^1-(R)_n-L^2-$를 포함하고, 여기서 L^1은 치환 또는 비치환된 C_{1-6} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 페닐렌기 또는 -(C=O)-이고, R은 치환 또는 비치환된 페닐렌기 또는 -(C=O)-이고, n은 0 또는 1이고, L^2은 단일 결합 또는 C_{1-6} 알킬렌기, 바람직하게 단일 결합 또는

메틸렌기이고; L^1이 치환 또는 비치환된 페닐렌기라면, n은 0인, 그래프트 공중합체.

[0010] 상기 그래프트 공중합체를 제조하는 방법은 본 개시의 다른 측면을 나타낸다.

[0011] 경화성 열경화성 (curable thermosetting) 조성물은 상기 그래프트 공중합체를 포함한다.

[0012] 경화된 열경화성 조성물은 상기 경화성 열경화성 조성물의 경화물을 포함한다.

[0013] 물품은 상기 경화된 열경화성 조성물을 포함한다.

[0014] 전술한 특징 및 다른 특징은 다음의 도면 및 상세한 설명에 의해 예시된다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도면에 대한 간략한 설명

다음 도면은 예시적인 구현예이다.

도 1은 그래프트 공중합체의 제조방법의 화학적 도식을 나타낸다.

도 2는 그래프트 공중합체의 제조방법의 화학적 도식을 나타낸다.

도 3은 그래프트 공중합체의 제조방법의 화학적 도식을 나타낸다.

도 4는 그래프트 공중합체의 제조방법의 화학적 도식을 나타낸다.

도 5는 그래프트 공중합체의 제조방법의 화학적 도식을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 상세한 설명

[0017] 본 발명자들은 그래프트 공중합체가 페닐렌 에테르 올리고머 및 탄화수소 수지로부터 제조될 수 있음을 발견하였다. 상기 그래프트 공중합체는 페닐렌 에테르 올리고머 및 탄화수소 수지 사이의 상용성을 유지하면서 유전 특성, 난연성, 및 내열성의 바람직한 조합을 갖는 경화성 열경화성 조성물을 제공하는 데 유리하게 사용될 수 있다.

[0018] 따라서, 본 개시의 일 측면은 그래프트 공중합체이다. 본 명세서에 사용된, 용어 "그래프트 공중합체"는, 선형 중합체 주쇄가 이에 부착된 하나 이상의 중합체 측쇄를 갖는 분지형 공중합체 구조를 의미한다. 상기 중합체 측쇄는 상기 중합체 주쇄와 화학적 성질이 다르다. 상기 중합체 측쇄는 주쇄를 따라 무작위로 분포될 수 있다. 주 중합체 사슬 A 및 하나 이상의 중합체 측쇄 B를 갖는 그래프트 공중합체는 $A(B)_m$으로 표시될 수 있고, 여기서 m은 하나의 중합체 주쇄 A당 중합체 측쇄 B의 수를 나타낸다. 일 측면에서, 적어도 하나의 중합체 측쇄 B는 말단 반복 단위가 아닌 중합체 주쇄 A의 반복 단위 (즉, 중합체 주쇄 A의 사슬 말단)에 그래프팅된다.

[0019] 본 개시의 그래프트 공중합체는 탄화수소 골격으로부터 그래프팅된 하나 이상의 페닐렌 에테르 올리고머를 갖는 탄화수소 골격을 포함한다. 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 $-L^1-(R)_n-L^2-$ 구조를 갖는 연결기를 통해 탄화수소 골격에 그래프팅되고, L^1이 상기 탄화수소 사슬에 직접 부착되고 L^2가 상기 페닐렌 에테르 올리고머에 직접 부착되도록 위치된다. 상기 연결기의 L^1은 치환 또는 비치환된 C_{1-6} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 페닐렌기 또는 -(C=O)-일 수 있다. 일 측면에서, L^1은 C_{1-2} 알킬렌기 또는 -(C=O)-, 바람직하게 C_{1-2} 알킬렌기일 수 있다. 상기 연결기의 R은 치환 또는 비치환된 페닐렌기 또는 (C=O)-이고, n은 0 또는 1이다. 일 측면에서, n은 0이고, R은 존재하지 않는다. L^1이 치환 또는 비치환된 페닐렌기인 경우, n은 0이다. 일 측면에서, n은 1이고, R은 치환된 페닐렌기, 바람직하게 디메틸-치환된 페닐기이다. 일 측면에서, R은 2-메톡시페놀로부터 유도된 치환된 페닐렌기일 수 있다. 상기 연결기의 L^2는 단일 결합 또는 C_{1-6} 알킬렌기, 예를 들어 2가 에틸렌 또는 메틸렌기이다. L^2가 단일 결합인 경우, R (존재하는 경우) 또는 L^1 (R이 존재하지 않는 경우)은 단일 공유 결합에 의해 상기 페닐렌 에테르 올리고머에 직접 부착되는 것으로 이해될 것이다.

[0020] 다양한 예시적인 연결기가 설명된다. 일 측면에서, L^1은 에틸렌기일 수 있고, n은 0이며 L^2는 단일 결합 (즉, L^1 기의 $-CH_2-$가 상기 페닐렌 에테르 올리고머에 직접 결합되어 있음)이다. 이러한 연결기는 도 1에서 볼 수 있다. 일 측면에서, L^1은 에틸렌기일 수 있고, n은 1이고, R은 비치환된 페닐렌기이고, L^2는 메틸렌기이다. 이러한 연결기는 도 2a에서 볼 수 있다. 일 측면에서 L^1은 에틸렌기 (예를 들어, 치환된 에틸렌기, 바람직하게 메틸 그룹 치환기를 포함하는)일 수 있고, n은 1이고, R은 -(C=O)-이며, L^2는 단일 결합이다. 이러한 연결기는 도 2b에서 볼 수 있다. 일 측면에서, L^1은 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 바람직하게 비치환된 페닐렌기일 수 있고, n은 0이고, L^2는 메틸렌기이다. 이러한 연결기는 도 3a에서 볼 수 있다. 일 측면에서, L^1은 -(C=O)-일 수 있고, n은 0이고 L^2는 단일 결합이다. 이러한 연결기는 도 3b에서 볼 수 있다. 일 측면에서, L^1은 치환 또는 비치환된 에틸렌기(예를 들어, 히드록실-치환된 에틸렌기)일 수 있고, n은 0이고 L^2는 단일 결합이다. 이러한 연결기는 도 4에서 볼 수 있다. 일 측면에서, L^1은 치환 또는 비치환된 에틸렌기(예를 들어, 카르복실산-치환된 에틸렌기)일 수 있고, n은 0이고, L^2는 단일 결합이다. 이러한 연결기는 도 5에서 볼 수 있다. 본 개시는 전술한 예시적인 연결기로 제한되지 않고, $-L^1-(R)_n-L^2-$의 가장 넓은 정의 내의 임의의 연결기가 사용될 수 있으며, 하기 실시예에서 추가로 설명될 것인 그래프트 공중합체 제조 방법에 따라 달라질 것이라는 것이 이해될 것이다.

[0021] 따라서 그래프트 공중합체는 $A(-L^1-(R)_n-L^2-B)_m$ 구조를 가질 수 있고, 여기서 L^1, L^2, R 및 n은 위에서 정의한 바와 같고, A는 탄화수소 골격이고, B는 페닐렌 에테르 올리고머이고, m은 1 내지 50, 바람직하게 1 내지 25, 가장 바람직하게 1 내지 10이다.

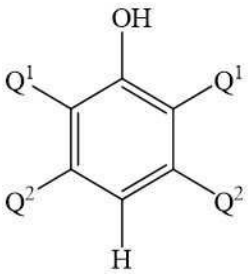
[0022] 상기 그래프트 공중합체의 탄화수소 수지 골격은 탄소 및 수소 원자를 포함하고 탄소 및 수소 이외의 원자는 제외된다. 상기 탄화수소 수지는 포화 또는 불포화된 것일 수 있다. 일 측면에서, 상기 탄화수소 수지는, 예를 들어, 탄소-탄소 이중 결합 형태의 불포화를 포함한다. 일 측면에서, 상기 그래프트 공중합체를 제조하는 데 사용되는 탄화수소 수지는 초기에 불포화를 포함할 수 있고, 페닐렌 에테르 올리고머를 그래프팅한 후, 상기 탄화수소 수지는 페닐렌 에테르 올리고머와의 반응으로 인해 감소된 양의 불포화를 가지거나 완전히 포화될 수 있다. 상기 불포화는 상기 탄화수소 수지 (예를 들어, 폴리(1,4-부타디엔) 반복 단위에서와 같이)의 주쇄 (즉, 중합체 골격)에, 탄화수소 수지를 따라 펜던트 그룹 (예를 들어, 폴리(1,2-부타디엔) 반복 단위에서와 같이)으로, 탄화수소 수지의 사슬 말단, 또는 이들의 조합에 존재할 수 있다. 상기 탄화수소 수지는 바람직하게 방향족 기나 고리형 탄화수소를 포함하지 않는다.

[0023] 일 측면에서, 상기 탄화수소 수지는 불포화 C_{4-12} 탄화수소, 바람직하게 C_{4-6} 탄화수소로부터 유도된 반복 단위를 포함한다. 일 측면에서, 상기 탄화수소 수지의 반복 단위는 디엔-함유 탄화수소 및 이들의 조합으로부터 유도된다. 이러한 탄화수소의 대표적인 예는, 치환되거나 비치환된 부텐 (예를 들어, 2-메틸-1-부텐, 2,3-디메틸-1-부텐, 2,3-디메틸-2-부텐, 3,3-디메틸-1-부텐); 치환 또는 비치환된 펜텐 (예를 들어, 1-펜텐, 2-펜텐, 2-메틸-1-펜텐, 2-메틸-2-펜텐, 3-메틸-2-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸 -2-펜텐); 치환 또는 비치환된 헥센 (예를 들어, 2-헥센); 치환 또는 비치환된 디엔 (예를 들어, 1,3-부타디엔 및 이소프렌)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 일 측면에서, 상기 탄화수소 수지는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 또는 이들의 조합과 같은 치환 또는 비치환 디엔으로부터 유도된 반복 단위를 포함한다. 일 측면에서, 상기 탄화수소 수지는 폴리(1,2-부티디엔), 폴리(1,4-부타디엔), 폴리이소프렌 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.

[0024] 일 측면에서, 상기 탄화수소 수지는 불포화 C_{4-12} 탄화수소 및 C_{4-12} 탄화수소와 다른 단량체, 예를 들어 알케닐 방향족 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 예시적인 알케닐 방향족 단량체는 스티렌이다. 따라서, 일 측면에서, 상기 탄화수소 수지는 알케닐 방향족 및 불포화 C_{4-12} 탄화수소의 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소 수지는 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-이소프렌), 등을 포함할 수 있다. 일 측면에서, 상기 탄화수소 수지는 스티렌 및 부타디엔 (예를 들어, 1,2-부타디엔, 1,4-부타디엔, 또는 이들의 조합)의 블록 공중합체를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 탄화수소 중합체 골격 외에, 상기 그래프트 공중합체는 상기 탄화수소 중합체 골격에 그래프팅된 적어도 하나의 페닐렌 에테르 올리고머를 포함한다. 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 치환 또는 비치환된 1가 페놀로부

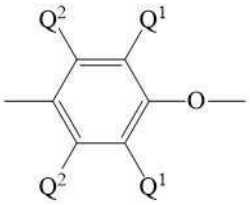
터 유도된 반복 단위를 포함한다. 상기 치환 또는 비치환된 1가 페놀은 다음 구조를 가질 수 있으며



[0026]

[0027] 여기서 Q^1의 각 경우는 독립적으로 할로겐, 비치환 또는 치환된 C_{1-12} 1차 또는 2차 히드로카빌, C_{1-12} 히드로카빌티오, C_{1-12} 히드로카빌옥시, 또는 C_{2-12} 할로히드로카빌옥시이고 여기서 적어도 2개의 탄소 원자는 할로겐 및 산소 원자를 분리하며; Q^2의 각 경우는 독립적으로 수소, 할로겐, 비치환 또는 치환된 C_{1-12} 1차 또는 2차 히드로카빌, C_{1-12} 히드로카빌티오, C_{1-12} 히드로카빌옥시, 또는 C_{2-12} 할로히드로카빌옥시이고 여기서 적어도 2개의 탄소 원자는 할로겐 및 산소 원자를 분리한다. 일 측면에서, 상기 치환 또는 비치환된 1가 페놀은 2,6-(디-C_{1-6} 알킬) 페놀을 포함한다. 일 측면에서, Q^1의 각 경우는 메틸이고 Q^2의 각 경우는 수소이며 상기 1가 페놀은 2,6-자일레놀 (2,6-디메틸페놀 또는 "DMP"라고도 함)이다.

[0028] 따라서 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 다음 화학식의 반복 단위를 포함하며



[0029]

[0030] 여기서 Q^1 및 Q^2는 위에서 설명한 바와 같을 수 있다. 일 측면에서, 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 2,6-(다이-C_{1-18} 알킬) 페놀, 또는 2,6-디페닐페놀, 2-페닐-6-(C_{1-18} 알킬) 페놀, 2-페닐-6-(사이클로알킬) 페놀, 2,6-(디사이클로알킬) 페놀, 2--(C_{1-18} 알킬)-6-(사이클로알킬) 페놀, 또는 이들의 조합을 포함하는 1가 페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있다. 일 측면에서, 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 2,6-디메틸페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함한다.

[0031] 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 20,000 그램(g)/몰(mol) 미만, 또는 10,000 g/mol 미만, 또는 5,000 g/mol 미만, 또는 600 내지 4,500 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 분자량은 폴리스티렌 표준과 비교하여 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정될 수 있다. 당업자는 선형 블록 공중합체가 탄화수소 수지로부터 페닐렌 에테르 올리고머의 산화 중합을 포함하는 방법에 의해 제조되는 경우 GPC를 사용하여 페닐렌 에테르 올리고머의 분자량 특성화가 불가능할 것임을 인식하고 있다. 이러한 경우, 수평균 분자량은 핵자기 공명(NMR) 분광법을 사용하여 결정된 중합도로부터 계산될 수 있다.

[0032] 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 하나의 자유 사슬 말단을 포함한다. 본 명세서에서 사용된, 용어 "자유 사슬 말단"은 상기 탄화수소 골격에 부착되지 않은 사슬 말단을 의미한다. 상기 자유 사슬 말단은 관능기, 예를 들어 비닐 벤젠 에테르 말단기, 메타크릴레이트 말단기, 아크릴레이트 말단기, 에폭시 말단기, 히드록실 말단기, 시아네이트 에스테르 말단기, 아민 말단기, 말레이미드 말단기, 알릴 말단기, 스티렌 말단기, 활성화된 에스테르 말단기, 또는 무수물 말단기를 포함할 수 있다. 일 측면에서, 상기 페닐렌 에테르 올리고머의 사슬 말단은 메타크릴레이트 기를 포함한다. 일 측면에서, 상기 그래프트 공중합체는 탄화수소 수지에 공유 결합된 비닐 벤젠 에테르 말단기, 메타크릴레이트 말단기, 아크릴레이트 말단기, 에폭시 말단기, 히드록실 말단기, 시아네이트 에스테르 말단기, 아민 말단기, 말레이미드 말단기, 알릴 말단기, 스티렌 말단기, 활성화된 에스테르 말단기, 또는 무수물 말단기를 포함할 수 있다.

[0033] 일 측면에서, 상기 그래프트 공중합체는 바람직하게 폴리(1,2-부타디엔), 폴리(1,4-부타디엔), 부틸 고무, 폴리이소프렌, 또는 이들의 조합으로부터 유도된, 선형 탄화수소 수지를 포함하는 골격을 포함하고, 및 2,6-디메틸

페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 그래프팅된 페닐렌 에테르 올리고머를 포함한다.

[0034] 상기 그래프트 공중합체는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 일 측면에서, 상기 그래프트 공중합체는 페놀-관능화된 탄화수소 수지로부터 치환 또는 비치환된 1가 페놀을 산화 중합시켜 상기 그래프트 공중합체를 제공함으로써 제조될 수 있다.

[0035] 상기 산화 중합은 유기 용매의 존재하에 수행될 수 있다. 적합한 유기 용매는 알코올, 케톤, 지방족 및 방향족 탄화수소, 클로로탄화수소, 니트로탄화수소, 에테르, 에스테르, 아미드, 혼합 에테르-에스테르, 설폭사이드 등이 포함될 수 있고, 이들이 산화 반응을 방해하거나 산화 반응에 들어가지 않아야 한다. 고분자량 폴리(페닐렌 에테르)는 반응 혼합물의 점도를 크게 증가시킬 수 있다. 따라서, 고분자량 중합체를 형성할 때까지 저분자량 중합체가 용액에 남아 있도록 허용하면서 침전을 유발하는 용매 시스템을 사용하는 것이 때때로 바람직하다. 상기 유기 용매는, 예를 들어, 톨루엔, 벤젠, 클로로벤젠, ortho-디클로로벤젠, 니트로벤젠, 트리클로로에틸렌, 에틸렌 디클로라이드, 디클로로메탄, 클로로포름, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 바람직한 용매는 방향족 탄화수소를 포함한다. 일 측면에서, 상기 유기 용매는 톨루엔, 벤젠, 자일렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 또는 이들의 조합, 바람직하게 톨루엔을 포함한다.

[0036] 상기 1가 페놀은 상기 1가 페놀, 상기 탄화수소 수지, 및 상기 용매의 총 중량을 기준으로, 5 내지 90 중량%, 또는 10 내지 85 중량%, 또는 40 내지 60 중량%로 산화 중합 반응 혼합물에 존재할 수 있다. 상기 1가 페놀 대 페놀-말단 탄화수소 수지의 몰비는 페닐렌 에테르 올리고머의 원하는 분자량에 기초하여 결정될 수 있다. 예를 들어, 1가 페놀 대 페놀-말단 탄화수소 수지의 몰비는 1:1 내지 50:1일 수 있다.

[0037] 상기 산화 중합은 구리-아민 촉매의 존재 하에 추가로 수행된다. 상기 구리 아민 촉매용 구리 공급원은 할로겐화물, 산화물 및 탄산염을 포함하는, 구리 또는 구리 이온의 염을 포함할 수 있다. 대안적으로, 구리는 알킬렌 디아민 리간드의 미리-형성된 염의 형태로 제공될 수 있다. 바람직한 구리염은 할로겐화 제1구리 (cuprous halide), 할로겐화 제2구리 (cupric halide), 및 이들의 조합을 포함한다. 브롬화 제1구리, 브롬화 제2구리, 및 이들의 조합이 특히 바람직하다.

[0038] 바람직한 구리-아민 촉매는 2차 알킬렌 디아민 리간드를 포함한다. 적합한 2차 알킬렌 디아민 리간드는 Hay의 미국 특허 제4,028,341호에 기재되어 있으며 다음 식으로 표시되며

[0039] R^b-NH-R^a-NH-R^c

[0040] 여기서 R^a는 치환 또는 비치환된 2가 잔기이고 여기서 2개 또는 3개의 지방족 탄소 원자는 2개의 디아민 질소 원자 사이에 가장 가까운 연결을 형성하고; R^b 및 R^c는 각각 독립적으로 이소프로필 또는 치환 또는 비치환된 C_{4-8} 3차 알킬기이다. R^a의 예는 에틸렌, 1,2-프로필렌, 1,3-프로필렌, 1,2-부틸렌, 1,3-부틸렌, 2,3-부틸렌, 두 개의 유리 밸런스(free valance)를 분리하는 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. 바람직하게, R^a는 에틸렌이다. R^b 및 R^c의 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^c의 매우 바람직한 예는 t-부틸이다. 예시적인 2차 알킬렌 디아민 리간드는 N,N'-디-t-부틸에틸렌디아민 (DBEDA)이다. 구리 대 2차 알킬렌 디아민의 적절한 몰비는 1:1 내지 1:5, 바람직하게 1:1 내지 1:3, 보다 바람직하게 1:1.5 내지 1:2이다.

[0041] 2차 알킬렌 디아민 리간드를 포함하는 바람직한 구리-아민 촉매는 2차 모노아민을 추가로 포함할 수 있다. 적합한 2차 모노아민 리간드는 일반적으로 양도된 Bennett et al.의 미국 특허 제4,092,294호에 기재되어 있으며 다음 식으로 표시되며

[0042] R^d-NH-R^e

[0043] 여기서 R^d 및 R^e는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{1-12} 알킬기, 및 바람직하게 치환 또는 비치환된 C_{3-6} 알킬기이다. 상기 2차 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 2차 모노아민은 디-n-부틸아민(DBA)이다. 구리 대 2차 모노아민의 적절한 몰비는 1:1 내지 1:10, 바람직하게 1:3 내지 1:8, 보다 바람직하게는 1:4 내지 1:7이다.

[0044] 2차 알킬렌 디아민 리간드를 포함하는 바람직한 구리-아민 촉매는 3차 모노아민을 추가로 포함할 수 있다. 적합한 3차 모노아민 리간드는 상기 언급된 Hay 미국특허 제4,028,341호 및 Bennett의 미국특허 제4,092,294호에 기재되어 있고 작은 단면적을 갖는 적어도 2개의 기에 부착된 아민 질소를 갖는 것을 특징으로 하는 헤테로사이클릭 아민 및 특정 트리알킬 아민을 포함한다. 트리알킬아민의 경우, 알킬기 중 적어도 2개가 메틸이고 세 번째가 1차 C_{1-8} 알킬기 또는 2차 C_{3-8} 알킬기인 것이 바람직하다. 제3 치환기가 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 것이 특히 바람직하다. 매우 바람직한 3차 아민은 디메틸부틸아민 (DMBA)이다. 구리 대 3차 아민의 적절한 몰비는 1:20 미만, 바람직하게 1:15 미만, 바람직하게 1:1 내지 1:15 미만, 보다 바람직하게 1:1 내지 1:12이다.

[0045] 구리-아민 촉매 (금속의 몰로 측정됨) 대 폴리(페닐렌 에테르) 올리고머 출발 물질의 적절한 몰비는 1:50 내지 1:400, 바람직하게 1:100 내지 1:200, 보다 바람직하게 1: 100 내지 1:180이다.

[0046] 구리-아민 촉매의 존재 하에 수행되는 반응은 선택적으로 브롬화물 이온의 존재 하에 수행될 수 있다. 브롬화물 이온은 브롬화 제1구리 또는 브롬화 제2구리 염으로 공급될 수 있다는 것은 이미 언급한 바 있다. 브롬화물 이온은 2,6-디메틸-4-브로모페놀과 같은, 4-브로모페놀을 첨가하여 공급될 수도 있다. 추가적인 브롬화물 이온은 브롬화 수소산, 알칼리 금속 브롬화물, 또는 알칼리 토금속 브롬화물의 형태로 공급될 수 있다. 브롬화 나트륨 및 브롬화 수소산은 매우 바람직한 브롬화물 공급원이다. 브롬화물 이온 대 구리 이온의 적절한 비율은 2 내지 20, 바람직하게 3 내지 20, 보다 바람직하게 4 내지 7이다.

[0047] 일 측면에서, 상기 구리-아민 촉매의 상기 전술된 성분들 각각은 동시에 산화 중합 반응에 첨가된다.

[0048] 상기 산화 중합은 선택적으로 저급 알칸올 또는 글리콜, 소량의 물, 또는 상 전이제를 포함하는, 하나 이상의 추가 성분의 존재하에 추가로 수행될 수 있다. 일반적으로 반응 동안 반응 부산물을 제거할 필요는 없다.

[0049] 일 측면에서, 상 전이제가 존재한다. 적합한 상 전이제는, 예를 들어, 4차 암모늄 화합물, 4차 포스포늄 화합물, 3차 설포늄 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 바람직하게, 상 전이제는 화학식 $(R^3)_4Q^+X$일 수 있으며, 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 전이 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 $CH_3(CH_3(CH_2)_2)_3NX$을 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 중량%, 또는 0.5 내지 2 중량%일 수 있다. 일 측면에서, 상 전이제는 존재하고 *N,N,N′N′*-디데실디메틸암모늄 클로라이드를 포함한다.

[0050] 상기 산화 중합은 20 내지 70℃, 바람직하게 30 내지 60℃, 보다 바람직하게 45 내지 55℃의 온도에서 수행될 수 있다. 선택된 정확한 반응 조건에 따라, 총 중합 반응 시간, 즉 산화 중합 시작 및 산화 중합 종료 사이의 경과 시간은, 달라질 수 있지만, 일반적으로 100 내지 250분, 구체적으로 145 내지 210분이다.

[0051] 상기 방법은 상기 산화 중합을 종결하여 종결 후 반응 혼합물을 형성하는 것을 추가로 포함한다. 반응 용기로의 산소 흐름이 중단되면 반응이 종료된다. 상기 반응 용기 상부 공간의 잔류 산소는 질소와 같은, 무산소 가스로 세척하여 제거된다.

[0052] 상기 중합 반응이 종료된 후, 중합 촉매의 구리 이온은 반응 혼합물로부터 분리된다. 이는 킬레이트화 혼합물을 형성하기 위해 킬레이트제를 종결 후 반응 혼합물과 결합함으로써 달성된다. 상기 킬레이트제는 아미노폴리카르복실산의 알칼리 금속 염, 바람직하게 아미노아세트산의 알칼리 금속 염, 보다 바람직하게 니트릴로트리아세트산, 에틸렌 디아민 테트라아세트산, 또는 이들의 조합의 알칼리 금속 염, 보다 더 바람직하게 니트릴로트리아세트산의 나트륨 염, 에틸렌 디아민 테트라아세트산의 나트륨 염, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일 측면에서, 상기 킬레이트제는 니트릴로트리아세트산의 알칼리 금속 염을 포함한다. 일 측면에서, 상기 킬레이트제는 니트릴로트리아세트산의 나트륨 또는 칼륨 염, 구체적으로 니트릴로트리아세트산 삼나트륨이다. 상기 킬레이트화 혼합물을 교반한 후, 혼합물은 킬레이트화된 구리 이온을 포함하는 수상 및 용해된 폴리(페닐렌 에테르)를 포함하는 유기상을 포함한다. 상기 킬레이트화 혼합물은 Cooper et al.의 미국특허 제4,110,311호에 의해 요구되는 2가 페놀, Cooper et al.의 미국특허 제4,116,939호에 의해 요구되는 방향족 아민, 및 Cooper et al.의 미국특허

제4,110,311호의 약한 환원제를 배제할 수 있으며, 이는 이산화황, 아황산, 중아황산 나트륨, 티오나이트 나트륨, 염화주석(II), 황산철(II), 황산크롬(II), 염화티타늄(III), 히드록실아민 및 이들의 염, 인산염, 글루코스, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 킬레이트화 혼합물은 40 내지 55℃, 구체적으로 45 내지 50℃의 온도에서, 5 내지 100분, 구체적으로 10 내지 60분, 보다 구체적으로 15 내지 30분 동안, 유지된다. 이러한 온도 및 시간의 조합은 구리 격리 및 폴리(페닐렌 에테르)의 분자량 저하도 최소화에도 효과적이다. 킬레이트화 단계는 상기 킬레이트화 혼합물의 수상 및 유기상을 분리하는 것을 포함한다 (그리고 이것으로 종결된다). 이 분리단계는 40 내지 55℃, 구체적으로 45 내지 50℃의 온도에서 수행된다. 상기 킬레이트화 혼합물을 40~55℃에서 유지하기 위한 5 내지 100분의 시간 간격은 종결 후 반응 혼합물이 킬레이트제와 처음 결합되는 시간부터 수상 및 유기상의 분리가 완벽해지는 시간까지 측정된다.

[0053] 일 측면에서, 상기 그래프트 공중합체는 탄화수소 수지 및 페닐렌 에테르 올리고머를 공유적으로 커플링하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있으며, 여기서 상기 탄화수소 수지 및 페닐렌 에테르 올리고머는 상보적인 반응기를 포함한다. 일 측면에서, 상기 탄화수소 수지는 적어도 하나의 말단 탄소-탄소 이중 결합을 포함할 수 있고, 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 에틸렌성 불포화를 갖는 말단기를 포함할 수 있으며, 교차-복분해(cross-metathesis) 반응은 상기 탄화수소 수지 및 상기 페닐렌 에테르 올리고머를 커플링하는 데 사용될 수 있다.

[0054] 일 측면에서, 상기 그래프트 공중합체는 불포화 탄화수소 단량체 및 사슬 말단 중합성 기, 예를 들어, 메타크릴레이트 말단기, 아크릴레이트 말단기, 알릴 말단기, 스티렌 말단기, 또는 비닐 벤젠 에테르 말단기를 포함하는 페닐렌 에테르 올리고머를 공중합하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0055] 상기 그래프트 공중합체는, 예를 들어, 상기 블록 공중합체에 적합한 비용매, 예를 들어, 메탄올에 침전시켜 분리될 수 있다.

[0056] 상기 그래프트 공중합체의 제조 방법은 적어도 하나의 그래프팅된 페닐렌 에테르 올리고머 (예를 들어, 히드록실-말단 페닐렌 에테르 올리고머)를 포함하는 블록 공중합체를 상기 페닐렌 에테르 올리고머 그래프트의 사슬 말단의 원하는 작용기, 예를 들어 비닐 벤젠 에테르 말단기, 메타크릴레이트 말단기, 아크릴레이트 말단기, 에폭시 말단기, 히드록실 말단기, 시아네이트 에스테르 말단기, 아민 말단기, 말레이미드 말단기 , 알릴 말단기, 스티렌 말단기, 활성화된 에스테르 말단기, 또는 무수물 말단기를 제공하도록 선택된 화합물과 반응시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 상기 원하는 작용기 및 히드록실-말단 페닐렌 에테르 올리고머에 대해 반응성인 기를 포함하는 적합한 화합물은 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 반응은 용매 중에서 수행될 수 있다. 일 측면에서, 상기 그래프트 공중합체는 상기 원하는 작용기를 포함하는 화합물 및 용매와 후속적으로 조합되는 분말로서 얻어질 수 있다. 일 측면에서, 상기 그래프트 공중합체는 용매를 제거하지 않고 중합으로부터 용액으로 얻어질 수 있고, 상기 그래프트 공중합체는 반응을 수행하기 전에 분리되지 않는다.

[0057] 상기 그래프트 공중합체의 다양한 제조 방법은 하기 실시예에서 추가로 설명된다.

[0058] 또한, 상기 그래프트 공중합체를 포함하는 경화성 열경화성 조성물이 제공된다. 예를 들어, 상기 그래프트 공중합체는 상기 경화성 열경화성 조성물에 상기 경화성 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 내지 95 중량%(wt%), 또는 5 내지 95 중량%, 또는 10 내지 85 중량%, 또는 20 내지 80 중량%, 30 내지 70 중량%, 또는 5 내지 30 중량%, 또는 5 내지 15 중량%로 존재할 수 있다.

[0059] 상기 그래프트 공중합체 이외에, 본 개시의 경화성 열경화성 조성물은 가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 일 측면에서, 상기 경화성 열경화성 조성물은 난연제, 충전제, 커플링제, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 경화성 열경화성 조성물은 가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 포함할 수 있고; 난연제, 충전제, 커플링제, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0060] 경화성 수지, 가교제, 및 커플링제 사이에는 상당한 중첩이 있다. 본 명세서에서 사용된, 용어 "가교제"는 열경화성 수지, 가교제, 커플링제, 또는 이들의 조합으로 사용될 수 있는 화합물을 포함한다. 예를 들어, 어떤 경우에는 열경화성 수지인 화합물이 가교제, 커플링제, 또는 둘 다로도 사용될 수 있다.

[0061] 상기 열경화성 수지는 특별히 제한되지 않으며, 열경화성 수지는 단독으로 또는 2종 이상의 열경화성 수지의 조합 (예를 들어, 1종 이상의 보조 열경화성 수지를 포함함)으로 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, 퍼플루오

로비닐 에테르 수지, 경화성 불포화 (예를 들어, 비닐 작용기)를 갖는 단량체, 올리고머 또는 중합체 등, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0062] 상기 에폭시 수지는 일반적으로 열경화성 수지에 사용하기에 적합한 임의의 에폭시 수지일 수 있다. 본 문맥에서 용어 "에폭시 수지"는, 예를 들어, C. A. May, Epoxy Resins, 2.sup.nd Edition, (New York & Basle: Marcel Dekker Inc.), 1988에 기재된 바와 같은 옥시란 고리-함유 화합물의 경화성 조성물을 의미한다. 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A로부터 얻어지는 것과 같은 비스페놀 A형 에폭시 수지 및 비스페놀 A의 2-위치, 3-위치 및 5-위치 중 적어도 하나의 위치를 할로겐 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기로 치환하여 얻어진 수지; 비스페놀 F로부터 얻어지는 것과 같은 비스페놀 F형 에폭시 수지 및 비스페놀 F의 2-위치, 3-위치 및 5-위치 중 적어도 하나의 위치를 할로겐 원자, 탄소수 6 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기로 치환하여 얻어진 수지; 히드로퀴논, 레조르시놀, 트리스-4-(히드록시페닐)메탄 및 1,1,2,2-테트라키스(4-히드록시페닐)에탄과 같은 2가 또는 3가 이상의 페놀로부터 유도된 글리시딜 에테르 화합물; 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지 및 크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 포함하는, 페놀 및 o-크레졸와 같은 페놀류 및 포름알데히드의 반응 생성물인 노볼락 수지로부터 유도된 노볼락형 에폭시 수지; 2,2-비스(3,4-에폭시사이클로헥실)프로판, 2,2-비스[4-(2,3-에폭시프로필)사이클로헥실]프로판, 비닐사이클로헥센 디옥사이드, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카르복실레이트와 같은 고리형 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-트리메틸린단, 6-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸-인단 등으로부터 유도된 아민형 에폭시 수지; 헤테로-사이클릭 에폭시 화합물, 및 예를 들어, p-옥시벤조산, m-옥시벤조산, 테레프탈산 및 이소프탈산과 같은 방향족 카르복실산의 글리시딜 에스테르로부터 유도된, 글리시딜 에스테르형 에폭시 화합물을 포함할 수 있다. "에폭시 수지"는 또한 2개 이상의 에폭시 기를 함유하는 화합물 및 방향족 디히드록시 화합물의 반응물을 포함할 수 있으며, 이는 선택적으로 할로겐-치환될 수 있고 단독으로 또는 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0063] 시아네이트 에스테르는 제한되지 않으며, 중합되어 복수의 시아네이트 에스테르(-OCN) 작용기를 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 혼합물), 단독중합체, 및 시아네이트 에스테르 전구체를 사용하여 제조된 공중합체, 및 이들 화합물의 조합. 예를 들어, 시아네이트 에스테르는 "Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins", by Ian Hamerton, Blackie Academic and Professional; 미국 특허 제3,553,244호, 및 JP-A-7-53497호에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다. 예시적인 시아네이트 에스테르 수지는 2,2-비스(4-시아나토페닐)-프로판, 비스(4-시아나토페닐)에탄, 비스(3,5-디메틸-4-시아나토페닐)메탄, 2,2-비스(4-시아나토페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, α,α'-비스(4-시아나토페닐)-m-디이소프로필-벤젠, 디사이클로펜타디엔-페놀 공중합체로부터 제조된 시아네이트 에스테르 수지, 및 이들 단량체로부터 제조된 프리폴리머를 포함한다. 프리폴리머의 예는 PRIMASET BA-230S (Lonza)이다. 상기 시아네이트 에스테르 프리폴리머는 단독중합체일 수 있거나 다른 단량체를 포함하는 공중합체일 수 있다. 이러한 공중합체의 예는 시아네이트 에스테르 단량체 및 비스말레이미드 단량체로 제조된 프리폴리머인, BT 2160 및 BT2170과 같은, Mitsubishi Gas Chemical에서 입수할 수 있는 BT 수지를 포함한다. 기타 시아네이트 에스테르 중합체, 단량체, 프리폴리머, 및 시아네이트 에스테르 단량체와 다른 비시아네이트 에스테르 단량체의 혼합물은 US 7393904, US 7388057, US 7276563, 및 US 7192651에 개시된다.

[0064] 비스말레이미드 수지는 단량체성 비스말레이미드와 디아민, 아미노페놀, 또는 아미노 벤즈히드라지드와 같은 친핵체의 반응에 의해, 또는 비스말레이미드와 디알릴 비스페놀 A의 반응에 의해 생성될 수 있다. 예시적인 비스말레이미드 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'-에틸렌비스말레이미드,

N,N'-헥사메틸렌비스말레이미드, N,N'-m-페닐렌-비스말레이미드, N,N'-p-페닐렌비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐-에테르비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐설폰비스말레이미드, N,N'-4,4'-디사이클로헥실메탄-비스말레이미드, N,N'-α,α'-4,4'-디메틸렌사이클로헥산비스말레이미드, N,N'-m-메타크실렌-비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐사이클로헥산비스말레이미드, 및 N,N'-메틸렌-비스(3-클로로-p-페닐렌)비스말레이미드, 뿐만 아니라 US 3,562,223; US 4,211,860; 및 US 4,222861에 개시된 것, 또는, 예를 들어, US 3,018,290에 개시된 방법으로 제조된 것을 포함한다.

[0065] 상기 벤족사진 화합물은 분자 내에 벤족사진 고리를 갖는다. 예시적인, 벤족사진 단량체는 용매가 있거나 없는 알데히드, 페놀, 및 1차 아민의 반응으로부터 제조될 수 있다. 벤족사진을 형성하는 페놀성 화합물은 페놀계 및 폴리페놀계를 포함한다. 벤족사진 형성에 반응성인 2개 이상의 히드록실기를 갖는 폴리페놀계의 사용은 분지형, 가교형, 또는 분지형 및 가교형 생성물의 조합을 생성할 수 있다. 페놀기를 페놀에 연결하는 그룹(기)은 폴리벤족사진의 분기점 또는 연결기일 수 있다.

[0066] 벤족사진 단량체의 제조에 사용하기 위한 예시적인 페놀은 페놀, 크레졸, 레조르시놀, 카테콜, 히드로퀴논, 2-알릴페놀, 3-알릴페놀, 4-알릴페놀, 2,6-디히드록시나프탈렌, 2,7-디히드로옥시나프탈렌, 2-(디페닐-포스포릴)히드로퀴논, 2,2'-비페놀, 4,4-비페놀, 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-히드록시페닐)-2,2-디클로로에틸렌, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-(사이클로펜틸리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로헥실리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로도데실리덴)디페놀, 4,4'-(비사이클로[2.2.1]헵틸리덴)디페놀, 4,4'-(9H-플루오렌-9,9-디일)디페놀, 이소프로필리덴-비스(2-알릴페놀), 3,3-비스(4-히드록시페닐)이소벤조푸란-1(3H)-온, 1-(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-2,3-디히드로-1H-인덴-5-올, 3,3,3',3'-테트라메틸-2,2',3,3'-테트라히드로-1,1'-스피로비-[인덴] 5,6'-디올, 디히드록시벤조페논, 트리스(4-히드록시페닐)메탄, 트리스(4-히드록시-페닐)에탄, 트리스(4-히드록시페닐)프로판, 트리스(4-히드록시페닐)부탄, 트리스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 테트라키스(4-히드록시페닐)에탄 디사이클로펜타디에닐비스(2,6-디메틸 페놀), 디사이클로펜타디에닐 비스 (ortho-크레졸), 디사이클로펜타디에닐 비스페놀, 등을 포함한다.

[0067] 벤족사진을 형성하는 데 사용되는 알데히드는 임의의 알데히드, 예를 들어 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알데히드일 수 있다. 예를 들어, 상기 알데히드는 포름알데히드일 수 있다. 벤족사진을 형성하는데 사용되는 아민은 방향족 아민, 지방족 아민, 알킬 치환 방향족, 또는 방향족 치환 알킬 아민일 수 있다. 상기 아민은 예를 들어, 가교용 다관능성 벤족사진 단량체를 제조하기 위한 폴리아민일 수 있다.

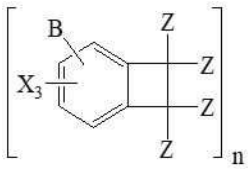
[0068] 벤족사진을 형성하기 위한 아민은 방향족 고리를 포함하지 않는 한 1 내지 40개의 탄소 원자를 가지며, 그 경우에는 6 내지 40개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 이관능성 또는 다관능성 아민은 하나의 폴리벤족사진을 다른 폴리벤족사진에 연결하는 분기점이 될 수 있다.

[0069] 일부 예에서, 150 내지 300℃에서의 열 중합은 벤족사진 단량체를 중합하기 위해 사용될 수 있다. 상기 중합은 대량으로, 용액으로부터, 또는 다른 방식으로 수행될 수 있다. 카르복실산과 같은, 촉매는, 중합 온도를 낮추거나 동일한 온도에서 중합 속도를 가속화하는 데 사용될 수 있다.

[0070] 비닐 벤질 에테르 수지는 비닐 벤질 클로라이드와 같은, 비닐 벤질 할라이드와 페놀의 축합으로부터 제조될 수 있다. 비스페놀-A 및 트리스페놀 및 폴리페놀은 일반적으로 가교된 열경화성 수지를 생산하는 데 사용될 수 있는 폴리(비닐벤질 에테르)를 생산하는 데 사용된다. 예시적인 비닐 벤질 에테르는 비닐벤질 할라이드와 레조르시놀, 카테콜, 히드로퀴논, 2,6-디히드록시나프탈렌, 2,7-디히드록시나프탈렌, 2-(디페닐-포스포릴)히드로퀴논, 비스(2,6-디메틸페놀) 2,2'-비페놀, 4,4-비페놀, 2,2',6,6'-테트라메틸비페놀, 2,2',3,3',6,6'-헥사메틸비페놀, 3,3',5,5'-테트라브로모-2,2'6,6'-테트라메틸비페놀, 3,3'-디브로모-2,2',6,6'-테트라메틸비페놀, 2,2',6,6'-테트라메틸-3,3'5-디브로모비페놀, 4,4'-이소-프로필리덴디페놀, 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디브로모페놀), 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디메틸페놀)(테라메틸비스페놀 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-페닐렌디이소프로일리덴)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'-설피닐-디페놀, 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴)비스페놀, 4,4'(1-페닐에틸리덴)비스

페놀 , 비스(4-히드록시페닐)-2,2-디클로로-에틸렌, 비스(4-히드록시-페닐)메탄, 비스(2,6-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-(사이클로펜틸리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로헥실리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로도데실리덴)디페놀 4,4'-(비사이클로[2.2.1]헵틸리덴)디페놀, 4,4'-(9H-플루오렌-9,9-디일)디페놀, 3,3-비스(4-히드록시페닐)-이소벤조푸란-1(3H)-온, 1-(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-2,3-디히드로-1H-인덴-5-올, 1-(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)-1,3,3,4,6-펜타메틸-2,3-디히드로-1H-인덴-5-올, 3,3,3',3'-테트라메틸-2,2',3,3'-테트라히드로-1,1'-스피로비[인덴]-5,6'-디올, 디히드록시벤조페논, 트리스(4-히드록시페닐)메탄, 트리스(4-히드록시페닐)에탄, 트리스(4-히드록시페닐)-프로판, 트리스(4-히드록시페닐)부탄, 트리스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 트리스(3,5-디메틸-4-히드록시-페닐)메탄, 테트라키스(4-히드록시페닐)에탄, 테트라키스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-에탄, 비스(4-히드록시페닐)페닐포스핀 옥사이드, 디사이클로펜타디에닐-비스(2,6-디메틸 페놀), 디사이클로펜타디에닐 비스페놀, 등의 반응으로부터 생성된 비닐벤질 에테르를 포함할 수 있다.

[0071] 아릴사이클로부텐은 다음 구조의 화합물로부터 유도된 것들을 포함하며

[0072] 

[0073] 여기서 B는 원자가 n의 유기 또는 무기 라디칼 (카르보닐, 설포닐, 설피닐, 설피드, 옥시, 알킬포스포닐, 아릴포스포닐, 이소알킬리덴, 사이클로알킬리덴, 아릴알킬리덴, 디아릴메틸리덴, 메틸리덴 디알킬실라닐, 아릴알킬실라닐, 디아릴실라닐 및 C_{6-20} 페놀성 화합물을 포함)이고; X의 각 경우는 독립적으로 히드록시 또는 C_{1-24} 히드로카르빌 (선형 및 분지형 알킬 및 사이클로알킬을 포함)이고; Z의 각 경우는 독립적으로 수소, 할로겐, 또는 C_{1-12} 히드로카르빌이고; n은 1 내지 1000, 또는 1 내지 8, 또는 n은 2, 3, 또는 4이다. 다른 예시적인 아릴사이클로부텐 및 아릴사이클로부텐 합성 방법은 US 4,743,399, US 4,540,763, US 4,642,329, US 4,661,193, US 4,724,260 및 5391,650에서 발견될 수 있다.

[0074] 퍼플루오로비닐 에테르는 전형적으로 페놀계 및 브로모테트라플루오로에탄으로부터 합성된 후 아연 촉매 환원 제거에 의해 ZnFBr 및 원하는 퍼플루오로비닐에테르를 생성한다. 이 경로를 통해 비스, 트리스, 및 기타 폴리페놀은 비스-, 트리스- 및 폴리(퍼플루오로비닐에테르)를 생성할 수 있다. 합성에 유용한 페놀은 레조르시놀, 카테콜, 히드로퀴논, 2,6-디히드록시 나프탈렌, 2,7-디히드록시나프탈렌, 2-(디페닐-포스포릴)히드로퀴논, 비스(2,6-디메틸페놀) 2,2'-비페놀, 4,4-비페놀, 2,2',6,6'-테트라메틸비페놀, 2,2',3,3',6,6'-헥사메틸비페놀, 3,3',5,5'-테트라브로모-2,2'6,6'-테트라-메틸비페놀, 3,3'-디브로모-2,2',6,6'-테트라메틸비페놀, 2,2',6,6'-테트라메틸-3,3'5-디브로모비페놀, 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-페닐렌디이소프로일리덴)-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-히드록시페닐)-2,2-디클로로에틸렌, 비스(4-히드록시페닐)-메탄, 비스(2,6-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-(사이클로펜틸리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로헥실리덴)디페놀, 4,4'-(사이클로도데실리덴)디페놀 4,4'-(비사이클로[2.2.1]헵틸리덴)-디페놀, 4,4'-(9H-플루오렌-9,9-디일)디페놀, 3,3-비스(4-히드록시페닐)이소벤조푸란-1(3H)-온, 1-(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-2,3-디히드로-1H-인덴-5-올, 1-(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)-1,3,3,4,6-펜타메틸-2,3-디히드로-1H-인덴-5-올, 3,3,3',3'-테트라메틸-2,2',3,3'-테트라히드로-1,1'-스피로비[인덴]-5,6'-디올(스피로비인단), 디히드록시벤조페논, 트리스(4-히드록시페닐)메탄, 트리스(4-히드록시페닐)에탄, 트리스(4-히드록시페닐)프로판, 트리스(4-히드록시페닐)부탄, 트리스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 트리스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 테트라키스(4-히드록시페닐)에탄, 테트라키스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)에탄, 비스(4-히드록시페닐)-페닐포스핀 옥사이드, 디사이클로펜타디에닐비스(2,6-디메틸 페놀), 디사이클로펜타디에닐 비스(2-메틸페놀), 디사이클로펜타디에닐 비스페놀, 등을 포함한다.

[0075] 보조 가교제도 포함하는, 가교제는, 특별히 제한되지 않는다. 상기 가교제는 단독으로 또는 2종 이상의 다른 가교제의 조합으로 사용될 수 있다. 예시적인 가교제 및 보조 가교제는 경화성 비닐 작용기를 갖는 올리고머 또는 중합체를 포함한다. 이러한 재료는 가교결합성 불포화를 갖는 올리고머 및 중합체를 포함한다. 예로는 부타디엔

을 기반으로 불포화 결합을 갖는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 부타디엔 고무(BR), 및 니트릴 부타디엔 고무(NBR); 이소프렌을 기반으로 불포화 결합을 갖는 천연고무 (NR), 이소프렌고무 (IR), 클로로프렌고무 (CR), 부틸고무 (IIR), 및 할로겐화 부틸고무; 디사이클로펜타디엔 (DCPD), 에틸리덴 노르보르넨 (ENB), 또는 1,4-디헥사디엔 (1,4-HD)을 기반으로 불포화 결합을 갖는 에틸렌-α-올레핀 공중합체 엘라스토머 (예를 들어, 에틸렌을 공중합하여 얻어지는 에틸렌-α-올레핀 공중합체, α-올레핀, 및 디엔, 예컨대 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체 (EPDM) 및 에틸렌-부텐-디엔 삼원공중합체(EBDM))를 포함한다. 예는 또한 수소화 니트릴 고무, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로펜 공중합체 및 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로펜 공중합체와 같은 플루오로카본 고무, 에피클로로히드린 단독중합체 (CO), 에피클로로히드린 및 에틸렌 옥사이드로부터 제조된 공중합체 고무 (ECO), 에피클로로히드린 알릴 글리시딜 공중합체, 프로필렌 옥사이드 알릴 글리시딜 에테르 공중합체, 프로필렌 옥사이드 에피클로로히드린 알릴 글리시딜 에테르 삼원공중합체, 아크릴 고무 (ACM), 우레탄 고무 (U), 실리콘 고무 (Q), 클로로설폰화 폴리에틸렌 고무 (CSM), 폴리황화물 고무 (T) 및 에틸렌 아크릴 고무를 포함한다. 추가적인 예는 다양한 액상 고무, 예를 들어 여러 유형의 액상 부타디엔 고무, 및 음이온 리빙 중합에 의해 제조된 1,2-비닐 연결을 갖는 부타디엔 중합체인 액상 어택틱 부타디엔 고무를 포함한다. 또한 액상 스티렌 부타디엔 고무, 액상 니트릴 부타디엔 고무 (Ube Industries, Ltd.에 의한 CTBN, VTBN, ATBN 등), 액상 클로로프렌 고무, 액상 폴리이소프렌, 디사이클로펜타디엔계 탄화수소 폴리머, 및 폴리노보넨 (예를 들어, Elf Atochem에서 판매)을 사용할 수 있다.

[0076] 높은 수준의 1,2 첨가를 함유하는 폴리부타디엔 수지는 열경화성 매트릭스에 바람직하다. 예는 Ricon Resins, Inc.에서 상표명 RICON, RICACRYL, 및 RICOBOND 수지로 판매되는 관능화된 폴리부타디엔 및 폴리(부타디엔-스티렌) 랜덤 공중합체를 포함한다. 이들은 RICON 130, 131, 134, 142와 같은 낮은 비닐 함량을 함유하는 부타디엔; RICON 150, 152, 153, 154, 156, 157, 및 P30D과 같은높은 비닐 함량을 함유하는 폴리부타디엔; RICON 100, 181, 184, 및 말레산 무수물 그래프트된 폴리부타디엔을 포함하는 스티렌 및 부타디엔의 랜덤 공중합체 및 RICON 130MA8, RICON MA13, RICON 130MA20, RICON 131MAS, RICON 131MA10, RICON MA17, RICON MA20, RICON 184MA 및 RICON 156MA17와 같은 이로부터 유도된 알코올 축합물을 포함한다. 또한 RICOBOND 1031, RICOBOND 1731, RICOBOND 2031, RICACRYL 3500, RICOBOND 1756, RICACRYL 3500을 포함하여 접착력을 향상시키는 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); 폴리부타디엔 디아크릴레이트 및 폴리부타디엔 디메타크릴레이트와 같은 (메트)아크릴 관능화된 폴리부타디엔이 포함된다. 이들 재료는 상표명 RICACRYL 3100, RIACRYL 3500, 및 RICOBOND 3801로 판매된다. 또한, 예를 들어, RICON 150D, 152D, 153D, 154D, P30D, RICOBOND 0 1731 HS, 및 RICOBOND 1756HS를 포함하는 관능성 폴리부타디엔 유도체의 분말 분산액도 포함된다. 추가적인 부타디엔 수지는 폴리(부타디엔-이소프렌) 블록 및 랜덤 공중합체, 예를 들어 분자량이 3,000 내지 50,000 g/mol인, 랜덤 공중합체 및 분자량이 3,000 내지 50,000 g/mol인 폴리부타디엔 단독중합체를 포함한다. 또한 말레산 무수물 관능기, 2-히드록시에틸말레산 관능기, 또는 히드록실화 관능기로 관능화된 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 및 폴리부타디엔-이소프렌 공중합체도 포함된다.

[0077] 경화성 비닐 작용기를 갖는 올리고머 및 중합체의 추가적인 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 수지, 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 폴리에틸렌 폴리티올 수지를 포함한다. 예를 들어, 가교제. 다른 예시적인 가교결합제는 단량체 분자당 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 모이어티를 갖는 (메트)아크릴레이트 단량체와 같은 다관능성 가교결합 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(히드록시에틸)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)알릴 글리시딜 에테르, 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(머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트) 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, 테트라아세톡시-실란, 메틸트리아세톡시실란, 에틸트리아세톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 디-t-부톡시-디아세톡시실란, 메틸트리스(에틸 락테이트)실란, 비닐트리스(에틸 락테이트)실란, 등과 같은 실란; N-(3-디메틸아미노프로필)-N'-에틸카르보디이미드 히드로클로라이드, 디사이클로헥실카르보디이미드, 등과 같은 카르보디이미드; 또는 이들의 조합을 포함한다. 경화성 열경화성 조성물은 선택적으로 카르복실산 염과 같은, 가교 촉매를 포함할 수 있다.

[0078] 상기 경화성 열경화성 조성물이 가교제를 포함하는 경우, 상기 가교제는 상기 경화성 열경화성 수지 총 중량을 기준으로, 1 내지 60 중량%, 또는 5 내지 45 중량%, 또는 10 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[0079] 상기 경화성 열경화성 조성물은 하나 이상의 경화제를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용된, 용어 "경화제"는 경화제(curing agent), 경화제(hardener) 등 또는 둘 다로서 다양하게 기재되는 화합물을 포함한다.

[0080] 예시적인 경화제(curing agent) 및 경화제(hardener)는 아민, 알코올, 페놀, 카르복실산, 산 무수물, 등을 포함한다. 예를 들어, 페놀계 경화제는 노볼락형 페놀 수지, 레졸형 페놀 수지, 크레졸 노볼락 수지, 아랄킬형 페놀 수지, 페놀 아랄킬 수지, 크레졸 아랄킬 수지, 나프톨 아랄킬 수지, 디사이클로펜타디엔형 페놀 수지, 테르펜 변형 페놀 수지, 비페닐형 페놀 수지, 비페닐-변형 페놀 아랄킬 수지, 비스페놀, 트리페닐메탄형 페놀 수지, 테트라페닐올 에탄 수지, 나프톨 노볼락 수지, 나프톨-페놀 공축합 노볼락 수지, 나프톨-크레졸 공축합 노볼락 수지, 아미노 트리아진 변형 페놀 수지, 또는 그 조합을 포함한다. 무수물 경화제의 예는 메틸헥사히드로프탈산 무수물 (MHHPA), 메틸테트라히드로프탈산 무수물, 스티렌-말레산 무수물 공중합체 (SMA), 및 말레산 무수물 그래프트된 폴리에틸렌, 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌, 또는 이들의 조합과 같은 올레핀-말레산 무수물 공중합체를 포함한다. 기타 경화제(curing agent) 및 경화제(hardener)는 디시안디아미드, 폴리아미드, 아미도아민, 페날카민, 만니히(Mannich) 염기, 무수물, 페놀-포름알데히드 수지, 아민-포름알데히드 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 카르복실산 작용성 폴리에스테르, 폴리설피드, 폴리메르캅탄, 이소시아네이트, 시아네이트 에스테르 화합물, 또는 이들의 조합과 같은 화합물을 포함한다. 기타 예시적인 경화제는 3차 아민, 루이스산, 및 불포화 올리고머 또는 중합체를 포함한다.

[0081] 상기 경화성 열경화성 조성물이 경화제를 포함하는 경우, 상기 경화제는 상기 경화성 열경화성 조성물 총 중량을 기준으로, 0.01 내지 50 중량%, 또는 0.1 내지 30 중량%, 또는 0.1 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[0082] 상기 경화성 열경화성 조성물은 경화 촉매를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용된, 용어 "경화 촉매(curing catalyst)"는 경화 촉진제(curing accelerator), 경화 촉진제(curing promoter), 경화 촉매, 및 경화 조촉매로서 다양하게 기재되는 화합물을 포함한다.

[0083] 예시적인 경화 촉진제는 1 내지 4개의 고리 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환 C_{3-6} 헤테로사이클과 같은 헤테로사이클릭 촉진제를 포함하며, 여기서 각 헤테로원자는 독립적으로 동일하거나 상이하고, 질소, 산소, 인, 규소, 또는 황이다. 헤테로사이클릭 촉진제는 벤조트리아졸; 트리아진; 아미노에틸피페라진, N-(3-아미노프로필)피페라진, 등과 같은 피페라진; 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 3-메틸 이미다졸, 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-디히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐-4,5-디(2-시아노에톡시)메틸이미다졸과 같은 이미다졸; 4-디아자비사이클로(2,2,2)옥탄, 디아자비사이클로운데센, 2-페닐 이미다졸린, 등과 같은 고리형 아미딘; N,N-디메틸아미노피리

딘; 설파미데이트; 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0084] 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, 디시아나미드, 디아미드 디페닐메탄, 디아미드 디페닐설폰산 (아민 부가물), 4,4'-메틸렌디아닐린, 디에틸톨루엔디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 멜라민 포름알데히드 수지, 우레아 포름알데히드 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-디미노사이클로헥실메탄, 4,4'-디아미논디사이클로헥실메탄, 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-자일릴렌디아민, 또는 디에틸 톨루엔 디아민; 또는 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸아닐린, 디에틸아닐린, 벤질디메틸아민 (BDMA), α-메틸벤질디메틸아민, N,N-디메틸 아미노 피리딘, *N,N*-디메틸아미노에탄올, *N,N* 디메틸아미노크레졸, 또는 트리(*N,N*-)디메틸아미노메틸)페놀과 같은 3급 아민 경화촉진제; 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0085] 상기 경화 촉진제는, 예를 들어, 디아릴요오도늄 염, 포스폰산 에스테르, 설폰산 에스테르, 카르복실산 에스테르, 포스폰일리드, 트리아릴설포늄 염, 벤질설포늄 염, 아릴디아조늄 염, 벤질피리디늄 염, 벤질암모늄 염, 이속사졸륨 염 등, 또는 이들의 조합을 포함하는 잠재성 양이온 경화 촉매일 수 있다. 디아릴요오도늄 염은 $[(R^{10})(R^{11})I]^{+}X^{-}$ 구조를 가질 수 있으며, 여기서 R^{10} 및 R^{11}은 각각 독립적으로 선택적으로 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알콕시, 니트로, 및 클로로 중에서 선택된 1 내지 4개의 1가 라디칼로 치환된, C_{6-14} 1가 방향족 탄화수소 라디칼이고; 여기서 X^{-}는 음이온이다. 추가적인 경화 촉진제는 $[(R^{10})(R^{11})I]^{+}SbF_6^{-}$ 구조를 가질 수 있으며, 여기서 R^{10} 및 R^{11}은 각각 독립적으로 선택적으로 1 내지 4개의 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알콕시, 니트로, 또는 클로로로 치환된, C_{6-14} 1가 방향족 탄화수소; 예를 들어, 4-옥틸옥시페닐 페닐 요오도늄 헥사플루오로안티모네이트이다.

[0086] 상기 경화 촉진제는, 아세테이트, 스테아레이트, 글루코네이트, 시트레이트, 벤조에이트, 및 이들의 혼합물의 구리(II), 주석(II), 및 알루미늄(III) 염으로부터 선택된 지방족 또는 방향족 카르복실산의 구리(II), 알루미늄(III), 아연, 코발트, 주석 염과 같은, 금속 염 착물일 수 있다. 예를 들어, 상기 경화 촉진제는 β-디케토네이트의 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 이들의 조합일 수 있다.

[0087] 상기 경화성 열경화성 조성물이 경화 촉매를 포함하는 경우, 상기 경화 촉매는 상기 경화성 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 또는 0.05 내지 5 중량%, 또는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0088] 상기 경화성 열경화성 조성물은 선택적으로 과산화물 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 히드로퍼옥사이드, t-부틸 벤젠 히드로퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥토에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼옥시 2-에틸헥실 카보네이트, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디히드로퍼옥사이드, 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 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0089] 상기 경화성 열경화성 조성물이 경화 개시제를 포함하는 경우, 상기 경화 개시제는 상기 경화성 열경화성 수지의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 또는 0.5 내지 5 중량%, 또는 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0090] 난연제는, 예를 들어, 인, 브롬, 또는 염소를 포함하는 유기 화합물을 포함한다. 비브롬화 및 비염소화된 인-함유 난연제는 규제상의 이유로 특정 용도, 예를 들어 인-질소 결합을 함유한 유기 인산염 및 유기 화합물에서 선

호될 수 있다.

[0091] 인계 난연제의 예는 포스페이트, 포스파젠, 포스파이트 에스테르, 포스핀, 포스피네이트, 폴리포스페이트, 및 포스포늄 염을 포함한다. 포스페이트는 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 이소프로필화 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-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 (DOPO), 테트라페닐디 포스페이트 (RDP), 방향족 축합 포스페이트 화합물과 같은 축합 포스페이트 화합물; 및 사이클릭 포스페이트 화합물, 히드로퀴논의 비스(디페닐) 포스페이트, 비스페놀 A의 비스(디페닐) 포스페이트 등, 또는 이들의 올리고머 또는 중합체 대응물, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0092] 상기 포스파젠 화합물의 예는 고리형 및 사슬형 포스파젠 화합물을 포함한다. 고리형 포스파젠 화합물 (사이클로포스파젠)은 인-질소 이중 결합이 분자 내에 존재하는 고리 구조를 가지고 있다. 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 함유한 난연성 화합물은 포스포니트릴 클로라이드, 인 에스테르 아미드, 인산 아미드, 포스폰산 아미드, 포스핀산 아미드, 및 트리스(아지리디닐) 포스핀 옥사이드를 포함한다.

[0093] 할로겐화 물질, 예를 들어 2,2-비스-(3,5-디클로로페닐)-프로판과 같은 비스페놀; 비스-(2-클로로페닐)-메탄; 비스(2,6-디브로모페닐)-메탄; 1,1-비스-(4-요오도페닐)-에탄; 1,2-비스-(2,6-디클로로페닐)-에탄; 1,1-비스-(2-클로로-4-요오도페닐)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-히드록시페닐)-프로판, 2,2 비스-(3-브로모-4-히드록시페닐)-프로판도 난연제로서 사용될 수 있다. 기타 할로겐화 물질은 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디브로모벤젠, 1,3-디클로로-4-히드록시벤젠, 및 2,2'-디클로로비페닐, 폴리브롬화 1,4-디페녹시벤젠, 2,4'-디브로모비페닐과 같은 비페닐, 및 2,4'-디클로로비페닐뿐만 아니라 데카브로모비페닐 에테르, 데카브로모디페닐에탄뿐만 아니라, 브롬화 스티렌, 4,4-디브로모비페닐, 에틸렌-비스(테트라브로모프탈이미드), 또는 비스페놀 A의 코폴리카보네이트 및 테트라브로모비스페놀 A과 같은 올리고머 및 중합체성 할로겐화 방향족 화합물 및 탄산염 전구체, 예를 들어, 포스겐을 포함한다. 금속 상승제 (metal synergist), 예를 들어 산화 안티몬도, 난연제와 함께 사용될 수 있다.

[0094] 무기 난연제, 예를 들어 퍼플루오로부탄 설포네이트 칼륨 (리마르 염), 퍼플루오로옥탄 설포네이트 칼륨, 테트라에틸암모늄 퍼플루오로헥산 설포네이트, 및 디페닐설폰 설포네이트 칼륨과 같은 C_{1-16} 알킬 설포네이트 염; Na_2CO_3, K_2CO_3, $MgCO_3$, $CaCO_3$, 및 $BaCO_3$와 같은 염, 또는 Li_3AlF_6, $BaSiF_6$, KBF_4, K_3AlF_6, $KAlF_4$, K_2SiF_6, 또는 Na_3AlF_6과 같은 플루오로-음이온 착물의 염의 염도 사용될 수 있다.

[0095] 상기 경화성 열경화성 조성물이 난연제를 포함하는 경우, 상기 난연제는 상기 경화성 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 초과, 1 내지 20 중량%, 또는 5 내지 20 중량% 로 포함될 수 있다.

[0096] 상기 경화성 열경화성 조성물은, 미립자 충전제, 섬유상 충전제, 등 또는, 이들의 조합과 같은, 무기 또는 유기 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 당업계에 알려진 것을 포함하는, 임의의 무기 및 유기 충전제가 제한 없이 사용될 수 있다.

[0097] 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(용융 실리카, 퓸드 실리카, 구형 실리카, 및 결정질 실리카를 포함), 질화 붕소(구형 질화 붕소를 포함), 질화 알루미늄, 질화 규소, 마그네시아, 규산 마그네슘, 삼산화 안

티몬, 유리 섬유(잘게 잘린 것, 분쇄된 것, 또는 직물), 유리 매트, 유리 버블, 중공 유리 미소구체, 아라미드 섬유, 석영, 등 또는, 이들의 조합을 포함한다. 기타 예시적인 무기 충전제는 바륨, 납, 스트론튬, 칼슘, 비스무트, 마그네슘 등의 티탄산염 중 어느 하나와 같은 분말형 티타늄 세라믹을 포함한다. 무기 충전제는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 제올라이트, 및 히드로탈사이트와 같은 수화물을 또한 포함한다. 일 측면에서, 상기 충전제는 본 명세서에 개시된 바와 같이 커플링제와 함께 처리될 수 있다.

[0098] 유리 섬유는 석영뿐만 아니라, E, A, C, ECR, R, S, D 및 NE 유리 기반의 섬유를 포함한다. 상기 유리 섬유는 2 내지 30 마이크로미터(μm), 또는 5 내지 25 μm, 또는 5 내지 15 μm와 같은, 임의의 적합한 직경을 가질 수 있다. 컴파운딩 전 유리 섬유의 길이는 제한되지 않으며 2 내지 7 밀리미터(mm), 또는 1.5 내지 5mm일 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.

[0099] 상기 유기 충전제는, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 폴리페닐렌 설피드 분말, 및 폴리(에테르 설폰) 분말, 폴리(페닐렌 에테르) 분말, 폴리스티렌, 디비닐벤젠 수지, 등 또는, 이들의 조합일 수 있다.

[0100] 상기 충전제는 열팽창계수 (CTE) 및 열전도도 요구사항을 기반으로 선택될 수 있다. 예를 들어, Al_2O_3, BN, AlN, 또는 이들의 조합은, 열전도율이 높은 전자 모듈에 사용될 수 있다. 예를 들어, MgO는 열전도도 증가 및 CTE 증가를 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, SiO_2 (예를 들어, 비정질 SiO_2)는 CTE가 낮고 유전율이 작은 경량 모듈에 사용될 수 있다.

[0101] 상기 경화성 열경화성 조성물이 충전제를 포함하는 경우, 상기 충전제는 상기 경화성 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 초과, 또는 1 내지 50 중량%, 또는 1 내지 30 중량%, 또는 10 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[0102] 접착 촉진제라고도 불리는, 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 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예시적인 실란은 에폭시실란 화합물, 아미노실란 화합물, 메타크릴옥시실란 화합물, 비닐실란 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0103] 아미노실란 커플링제의 예는 γ-아미노프로필트리메톡시-실란, γ-아미노프로필트리에톡시실란, N-베타(아미노에틸) γ-아미노프로필메틸-디메톡시실란, N-베타(아미노에틸) γ-아미노프로필트리메톡시실란, 및 N-베타(아미노에틸)γ-아미노프로필트리에톡시실란이다. 예시적인 에폭시실란 커플링제는 γ-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란, 및 γ-글리시독시프로필트리에톡시실란을 포함한다. 메타크릴옥시실란 커플링제의 예는 γ-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필디에톡시실란, 및 γ-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란을 포함한다.

[0104] 기타 예시적인 실란 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 테트라설피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 트리설피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 디설피드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸) 테트라설피드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필) 테트라설피드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸) 테트라설피드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토에틸트리메톡시실란, 2-머캅토에틸트리-에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카바모일 테트라설피드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카바모일 테트라설피드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카바모일 테트라설피드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴 테트라설피드, 3-트리에톡시실릴프로필벤졸릴 테트라설피드, 3-트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트 모노설피드, 3-트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 모노설피드, 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필) 테트라설피드, 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란, 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오-카르바모일 테트라설피드, 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴 테트라설피드 등, 또는, 이들의 조합을 포함한다. 상기 실란 커플링제는 폴리설피드 가교를 형성하는 2 내지 4개의 황 원자를 갖는 폴리설피드 실란 커플링제일 수 있다. 예를 들어, 상기 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 디-, 트리-, 또는 사황화물일 수 있다.

[0105] 상기 경화성 열경화성 조성물이 커플링제를 포함하는 경우, 상기 커플링제는 상기 경화성 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.01 내지 5 중량%, 또는 0.05 내지 5 중량%, 또는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0106] 상기 경화성 열경화성 조성물은 선택적으로 용매를 포함할 수 있다. 상기 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 시안화물, 또는 이들의 조합일 수 있다. 특정 케톤 용매는, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정 C_{4-8} *N,N*-디알킬아미드 용매는, 예를 들어, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, *N*-메틸-2-피롤리돈, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정 디알킬 에테르 용매는, 예를 들어, 테트라히드로푸란, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디옥산, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정 방향족 탄화수소 용매는, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 스티렌, 디비닐벤젠, 또는 이들의 조합을 포함한다. 상기 방향족 탄화수소 용매는 비-할로겐화될 수 있다. 특정 C_{3-6} 알킬 알카노에이트는, 예를 들어, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정 C_{2-6} 알킬 시안화물은, 예를 들어, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정 C_{2-6} 알킬 시안화물은, 예를 들어, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 또는 이들의 조합을 포함한다. 예를 들어, 상기 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, 테트라히드로푸란, γ-부티로락톤, γ-카프로락톤, 디메틸설폭시드, 벤조페논, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 사이클로헥사논, 디글림, 트리글림, 테트라글림, N,N-디메틸에틸렌우레아, N,N-디메틸프로필렌우레아, 테트라메틸우레아, 프로필렌 글리콜 페닐 에테르, 아니솔, 베라트롤, o-디클로로벤젠, 클로로벤젠, 트리클로로에탄, 메틸렌 클로라이드, 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 이들의 조합일 수 있다.

[0107] 용매가 사용되는 경우, 상기 경화성 열경화성 조성물은 상기 경화성 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 2 내지 99 중량%의 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 용매 양은 상기 경화성 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 5 내지 80 중량%, 또는 10 내지 60 중량%, 또는 20 내지 50 중량%일 수 있다. 상기 용매는, 부분적으로, 상기 경화성 열경화성 조성물의 점도를 조정하기 위해 선택될 수 있다. 따라서, 상기 용매의 양은 그래프트 공중합체의 유형 및 양, 경화 첨가제와 같은 기타 성분의 유형 및 양, 임의의 보조 열경화성 수지의 유형 및 양, 및 상기 경화성 열경화성 조성물의 임의의 후속 공정, 예를 들어, 복합체 제조를 위한 경화성 열경화성 조성물로 강화 구조물의 함침 공정에 사용되는 공정 온도를 포함한 변수에 따라 달라질 수 있다. 상기 용매는 무수일 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 상기 용매의 총 중량을 기준으로 100 백만분율 (ppm) 미만, 또는 50ppm 미만, 또는 10ppm 미만의 물을 포함할 수 있다.

[0108] 상기 경화성 열경화성 조성물은, 예를 들어, 단관능성 스티렌계 화합물(예를 들어, 스티렌), 단관능성 (메트)아크릴계 화합물 등, 또는, 이들의 조합을 포함할 수 있는, 경화성 불포화 단량체 조성물을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 경화성 불포화 단량체 조성물은 알켄-함유 단량체 또는 알킨-함유 단량체일 수 있다. 예시적인 알켄- 및 알킨-함유 단량체는 Yeager et al.의 미국 특허 제6,627,704호에 기재된 것들을 포함하고, Heilman et al.의 미국 특허 제4,304,705호에 개시된 바와 같은 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, 및 비닐아잘락톤을 포함한다. 예시적인 단관능성 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, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, N-비닐카프로락탐, N-비닐피롤리돈, (메트)아크릴로니트릴, 등 또는, 이들의 조합을 포함한다.

[0109] 상기 경화성 열경화성 조성물은, 선택적으로, 하나 이상의 추가 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 추가 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, 기재 접착제, 이형제, 강화제, 저 프로파일 첨가제, 응력-완화 첨가제, 등 또는, 이들의 조합을 포함한다. 존재하는 경우, 상기 추가 첨가제는 임의의 유효량, 예를 들어, 상기 경화성 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.01 내지 20 중량%, 또는 0.01 내지 10 중량%, 또는 0.01 내지 5 중량%, 또는 0.01 내지 1 중량%로 포함될 수 있다.

[0110] 상기 경화성 열경화성 조성물은 임의의 적합한 방법을 사용하여 그래프트 공중합체 및 본 명세서에 개시된 다른 선택적인 성분들을 조합함으로써 제조될 수 있다.

[0111] 또한, 상기 경화성 열경화성 조성물의 경화물을 포함하는 경화된 열경화성 조성물이 제공된다. 상기 경화성 열경화성 조성물을 경화시킬 수 있는 방법에는 특별한 제한이 없다. 상기 경화성 조성물은, 예를 들어, 열적으로 경화되거나, UV 조사 또는 전자빔 조사를 포함하는 조사 기술을 사용하여 경화될 수 있다. 예를 들어, 본 명세

서에 정의된 상기 경화성 열경화성 조성물을 용매를 증발시키고 경화시키기에 충분한 시간 및 온도 동안 가열함으로써 경화물을 얻을 수 있다. 열경화를 사용하는 경우 온도는 30 내지 400℃, 또는 50 내지 250℃, 또는 100 내지 250℃일 수 있다. 상기 가열은 1분 내지 24시간, 또는 1분 내지 6시간, 또는 3시간 내지 5시간일 수 있다. 상기 경화는 부분적으로 경화되고 종종 점착성이 없는 수지를 생성하도록 단계화될 수 있으며, 그런 다음 전술한 범위 내에서 더 긴 기간 또는 온도로 가열함으로써 완전히 경화된다. 본 명세서에 사용된, 용어 "경화된"은 부분적으로 경화되거나 완전히 경화된 생성물을 포함한다.

[0112] 상기 경화된 열경화성 조성물은 하나 이상의 바람직한 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 열경화성 조성물은 165℃ 이상, 바람직하게 170℃ 이상, 보다 바람직하게 165 내지 180℃ 의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 상기 열경화성 조성물은 또한 유리하게는 낮은 유전 상수(Dk), 낮은 소산 인자(Df), 및 감소된 흡습성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 열경화성 조성물은 10 GHz의 주파수에서 3.0 미만, 바람직하게 2.75 미만, 보다 바람직하게 2.6 미만의 유전 상수를 가질 수 있다. 상기 열경화성 조성물은 10 GHz의 주파수에서 0.01 미만, 또는 0.005 미만의 소산 인자를 가질 수 있다. 따라서, 본 개시의 선형 블록 공중합체를 포함하는 상기 열경화성 조성물은 특히 전자 응용 분야에 사용하기에 매우 적합할 수 있다.

[0113] 상기 경화성 열경화성 조성물 및 경화된 열경화성 조성물은 통상적인 열경화성 조성물이 사용되는 임의의 적용을 포함하여, 다양한 적용 및 용도로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 경화성 열경화성 조성물 또는 상기 경화된 열경화성 조성물을 포함하는 유용한 물품은 복합재, 발포체, 섬유, 층, 코팅, 캡슐화제, 접착제, 밀봉제, 성형된 부품, 프리프레그, 케이싱, 적층판, 금속 피복 적층판, 전자 복합재, 구조적 복합재, 또는 이들의 조합의 형태일 수 있다. 예시적인 용도 및 적용은 보호 코팅, 실란트, 내후성 코팅, 긁힘 방지 코팅, 및 전기 절연 코팅과 같은 코팅; 접착제(adhesive); 바인더; 접착제(glue); 탄소 섬유 및 유리 섬유 강화제를 사용하는 것과 같은 복합 재료를 포함한다. 코팅으로 사용되는 경우, 개시된 화합물 및 조성물은 다양한 밑에 있는 기재의 표면에 침착될 수 있다. 예를 들어, 상기 성물은 금속, 플라스틱, 유리, 섬유 사이징, 세라믹, 석재, 목재, 또는 이들의 임의 조합의 표면에 침착될 수 있다. 개시된 조성물은 페인트 및 표면 피복 산업에서 포장 및 봉쇄에 일반적으로 사용되는 것과 같은, 금속 용기(예를 들어, 알루미늄 또는 강철) 표면의 코팅으로 사용될 수 있다. 상기 경화성 열경화성 조성물 및 그로부터 유래된 경화된 열경화성 조성물은 또한 전기 부품 및 컴퓨터 부품을 형성하는데 사용하기에 특히 매우 적합할 수 있다.

[0114] 복합재를 형성하는 방법은 강화 구조물을 경화성 열경화성 조성물로 함침시키는 단계; 상기 경화성 열경화성 조성물을 부분적으로 경화시켜 프리프레그를 형성하는 단계; 및 다수의 프리프레그를 적층하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 강화 구조물은 섬유질 프리폼 또는 기재와 같은 다공성 기본 재료, 또는 세라믹, 중합체, 유리, 탄소, 또는 이들의 조합을 포함하는 기타 다공성 재료일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 기재는 직조 또는 부직 유리 직물, 유리 섬유 직물, 또는 탄소 섬유일 수 있다. 상기 물품이 섬유질 프리폼을 포함하는 경우, 상기 물품 제조 방법은 프리폼을 상기 경화성 조성물로 코팅하거나 함침시킴으로써 상기 경화성 열경화성 조성물로부터 물품을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 함침된 섬유질 프리폼은 선택적으로 용매를 제거하기 전이나 후에 성형될 수 있다. 일 측면에서, 상기 경화성 열경화성 조성물 층은 직조 또는 부직 유리 직물을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 경화성 층은 상기 유리 직물에 경화성 조성물을 함침시키고 상기 함침된 유리 직물로부터 용매를 제거함으로써 제조될 수 있다. 예시적인 강화 구조물은, 예를 들어, Anonymous (Hexcel Corporation), "Prepreg Technology", March 2005, Publication No. FGU 017b; Anonymous (Hexcel Corporation), "Advanced Fibre Reinforced Matrix Products for Direct Processes", June 2005, Publication No. ITA 272; 및 Bob Griffiths, "Farnborough Airshow Report 2006", CompositesWorld.com, September 2006에 기재되어 있다. 상기 강화 구조물의 무게 및 두께는 섬유 강화 수지 복합재의 생산의 당업자에게 잘 알려진 기준을 사용하여 복합재의 의도된 용도에 따라 선택된다. 상기 강화 구조물은 상기 경화성 열경화성 조성물의 열경화성 성분에 적합한 다양한 마감재를 함유할 수 있다.

[0115] 상기 경화성 열경화성 조성물로부터 상기 물품을 제조하는 방법은 상기 경화성 열경화성 조성물을 부분적으로 경화시켜 프리프레그를 형성하거나, 상기 경화성 열경화성 조성물을 완전히 경화시켜 복합 물품을 형성하는 것을 포함할 수 있다. "경화된 조성물"의 특성에 대한 본 명세서에서의 언급은 실질적으로 완전히 경화된 조성물을 의미한다. 예를 들어, 프리프레그로부터 형성된 적층판의 수지는 일반적으로 실질적으로 완전히 경화된다. 열경화성 기술 분야의 당업자는 과도한 실험 없이 샘플이 부분적으로 경화되었는지 또는 실질적으로 완전히 경화되었는지를 결정할 수 있다. 상기 경화는 상기 경화성 조성물로부터 용매를 제거하기 전 또는 후일 수 있다. 또한, 상기 물품은 용매 제거 전 또는 용매 제거 후, 경화 전, 부분 경화 후, 또는 완전 경화 후, 예를 들어 열성형에 의해 추가로 성형될 수 있다. 일 측면에서, 상기 물품이 형성되고, 상기 용매가 제거되고; 상기 물품이

부분적으로 경화되고(B 단계); 선택적으로 성형되고; 그런 다음 추가로 경화된다.

[0116] 복합재를 형성하는 상업적-규모의 방법은 당업계에 공지되어 있으며, 본 명세서에 기술된 상기 경화성 열경화성 조성물은 기존 공정 및 장비에 용이하게 적용 가능하다. 예를 들어, 프리프레그는 종종 처리기에서 생산된다. 처리기의 주요 구성 요소는 피더 롤러, 수지 함침 탱크, 처리 오븐, 및 리시버 롤러를 포함한다. 상기 강화 구조물 (예를 들어, E-유리)는 일반적으로 대형 스풀에 감겨 있다. 그런 다음 상기 스풀은 상기 강화 구조물을 회전시켜 천천히 굴리는 피더 롤러 위에 놓인다. 상기 강화 구조물은 이후 상기 경화성 열경화성 조성물을 함유하는, 수지 함침 탱크를 통해 이동한다. 상기 경화성 조성물은 상기 강화 구조물을 함침시킨다. 탱크에서 나온 후, 상기 코팅된 강화 구조물은 일반적으로 온도가 175 내지 200℃인, 수직 처리 오븐을 통해 위쪽으로 이동하고, 용매는 증발된다. 이때 수지는 중합되기 시작한다. 복합재가 타워에서 나오면 웹이 젖거나 끈적거리지 않도록 충분히 경화된다. 그러나, 상기 경화 공정은, 완료되기 전에 중단되므로 적층판을 만들 때 추가 경화가 발생할 수 있다. 그런 다음 웹은 프리프레그를 리시버 롤 위로 굴린다.

[0117] 상기 경화성 열경화성 조성물을 포함하거나 그로부터 유래된 전기 및 전자 물품이 또한 제공된다. 물품은 의료 또는 항공우주 산업에 사용되는 인쇄 회로를 포함하는 물품을 포함한다. 또 다른 물품은 안테나 및 유사한 물품을 포함한다. 인쇄 회로 기판과 같은 물품은, 예를 들어, 조명, 태양 에너지, 디스플레이, 카메라, 오디오 및 비디오 장비, 개인용 컴퓨터, 휴대폰, 전자 메모장, 및 유사한 장치, 또는 사무 자동화 장비에 사용된다. 예를 들어, 전기 부품은 적층판을 포함하는 인쇄 회로 기판에 장착될 수 있다. 다양한 적용을 위한 상기 경화성 조성물로부터 제조된 다른 예시적인 물품은 구리 피복 적층판 (CCL), 예를 들어 금속 코어 구리 피복 적층판 (MCCCL), 복합 물품, 및 코팅된 물품, 예를 들어 다층 물품을 포함할 수 있다.

[0118] 상기 경화성 열경화성 조성물로부터 제조될 수 있는 유전층은 회로 조립체, 예를 들어, 구리 피복 적층판과 같은 금속-피복 적층판에서 유용할 수 있다. 예를 들어, 적층판은 유전층, 유전층 상에 배치된 전도성 금속 회로층, 및 선택적으로, 상기 전도성 금속층 반대편의 유전층 상에 배치된 방열 금속 매트릭스 층을 포함할 수 있다. 상기 유전층은 선택적으로 섬유질 프리폼 (예를 들어, 직물층)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유전층은 유리 직물층을 추가로 포함할 수 있다.

[0119] 상기 전도성 금속층은 회로 형태일 수 있으며, 구리, 아연, 주석, 황동, 크롬, 몰리브덴, 니켈, 코발트, 알루미늄, 스테인레스 강철, 철, 금, 은, 백금, 티타늄, 등, 또는 이들의 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 2중층 및 INVAR 단일층으로부터 유래된 삼중금속, 및 구리 2중층 및 몰리브덴 1층으로부터 유래된 삼중금속을 포함한다. 예시적인 금속층은 구리 또는 구리 합금을 포함한다. 대안적으로, 단조 구리 호일을 사용할 수 있다. 전도성 금속층의 두께는 2 내지 200 마이크로미터(㎛), 또는 5 내지 50 ㎛, 또는 5 내지 40 ㎛일 수 있다.

[0120] 방열 금속 매트릭스 층은 알루미늄, 질화붕소, 질화알루미늄, 구리, 철, 강철 등, 또는, 이들의 조합과 같은 열전도성 금속일 수 있다. 상기 금속이 금속 회로층으로부터 전기적으로 절연되어 있다면 열 전도성, 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.

[0121] 상기 전도성 금속 층 및 상기 지지 금속 매트릭스 층은 유전층에 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. 상기 유전 층은 접착제를 사용하지 않고도 전도성 금속 층 또는 방열층에 견고하게 접착될 수 있거나, 접착제를 사용하여 유전 층을 전도성 금속 층 또는 방열층에 대한 접착력을 향상시킬 수 있다. 복합 시트를 금속에 접착하는데 사용되는 예시적인 접착제는 폴리이미드 접착제, 아크릴 접착제, 에폭시, 등 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0122] 상기 구리 피복 적층판은 열경화성 접착제를 사용하지 않고 압력 하에서, 하나 이상의 유전 층, 하나 이상의 전도성 금속층, 및 지지 금속 매트릭스 층을 열 적층함으로써 제조될 수 있다. 상기 유전 층 (dielectric layer)은 상기 경화성 열경화성 조성물로부터 제조될 수 있고 층을 형성하기 위한 용매 캐스팅 공정에 의한 열적층 단계 이전에 제조될 수 있다. 예를 들어, 유전 층, 전도성 금속층, 및 방열층은 무접착 공정에 의해 압력 하에서 함께 열적층되어 적층판을 형성할 수 있다. 상기 전기 전도성 금속 층은 선택적으로 적층 전에 회로의 형태일 수 있거나, 상기 전도성 금속 층은 선택적으로 에칭되어 적층 후에 전기 회로를 형성할 수 있다. 상기 적층은 핫 프레스 또는 롤 캘린더링 방법, 예를 들어, 롤투롤(roll-to-roll) 방법에 의한 것일 수 있다. 구리 피복 적층판의 상기 전도성 금속 층은 추가로 패턴화되어 인쇄 회로 기판을 제공할 수 있다. 또한, 구리 피복 적층판은

시트, 튜브, 또는 로드 형태를 갖는 회로 기판을 제공하도록 성형될 수 있다.

[0123] 대안적으로, 회로 조립체용 적층판은 상기 경화성 열경화성 조성물이 상기 전기 전도성 금속층 상에 직접 캐스팅된 후, 열 소산 금속 매트릭스 층에 적층시키는 용액 캐스팅 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 경화성 열경화성 조성물은 열 소산 금속 매트릭스 층 상에 직접 캐스팅된 후, 전기 전도성 금속 층에 적층될 수 있다.

[0124] 추가 층을 포함하는 다층 적층판은 또한 열 프레스 또는 롤 캘린더링 방법과 같은 공정에 의해 한 단계로 또는 두 개 이상의 연속 단계로 열적층에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 적층판에는 7개 이하, 또는 16개 이하의 층이 존재할 수 있다. 일 측면에서, 적층판은 직물-열경화성-금속-열경화성-직물-열경화성-금속 호일의 연속적인 층 또는 더 적은 수의 층을 갖는 이들의 하위 조합을 사용하여 한 단계 또는 2개 이상의 연속 단계로 형성될 수 있어, 상기 적층판은 임의의 금속 호일 층 및 임의의 직물 층 사이에 열경화성 필름 층을 포함한다. 다른 측면에서, 제1 적층판은 열경화성의 2개 층 사이에 하나의 직물 층, 예를 들어 열경화성의 2개 층 사이에 하나의 직조 유리 직물 층을 갖는 한 단계 또는 두 개 이상의 연속 단계로 형성될 수 있다. 이어서 상기 제1 적층판의 열경화성 측면에 금속 호일 (metal foil)을 적층함으로써 제2 라미네이트를 제조할 수 있다.

[0125] 상기 경화성 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, 상기 인쇄 회로 기판은 발광 다이오드(LED) 응용 분야에 사용하기 위한 금속 코어 인쇄 회로 기판 (MCPCB)일 수 있다.

[0126] 상기 경화성 열경화성 조성물은, 예를 들어 다층 물품의 제조에서 코팅으로서 사용될 수 있다. 상기 코팅을 제조하는 방법은 상기 경화성 열경화성 조성물과 선택적으로 플루오로중합체를 조합하고 기재 상에 코팅을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 경화성 열경화성 조성물을 포함하는 층을 형성하고, 상기 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 이들의 조합을 포함하는 제2 층을 상기 프라이머 층 상에 형성하여 다층 물품을 제공하고, 선택적으로 상기 다층 물품을 열 처리하여 상기 경화성 열경화성 조성물을 경화시킴으로써 다층 물품을 제조할 수 있다. 일 측면에서, 제2 층은 상기 경화성 열경화성 조성물을 추가로 포함할 수 있다.

[0127] 상기 경화성 열경화성 조성물에 대한 추가적인 응용은, 예를 들어, 산욕 용기; 중화 탱크; 항공기 부품; 교량빔; 교량 데크; 전해전지; 배기 스택; 스크러버; 스포츠 장비; 계단 케이스; 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-운드 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 접시; 표지판; 태양 에너지 패널; 전화 스위치기어 하우징; 트랙터 부품; 변압기 커버; 펜더, 후드, 차체, 운전실, 및 베드와 같은 트럭 부품; 접지절연, 턴절연, 및 상분리절연을 포함하는 회전기계용 전열재; 정류자; 심선 절연체, 코드, 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 열차단 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 응용의 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; 적층 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 응용을 포함한다.

[0128] 상기 물품 및 재료를 제조하는 데 유용한 공정은 열경화성 수지 가공 분야에 일반적으로 알려진 공정이 포함된다. 이러한 공정은, 예를 들어, 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 "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, 1956과 같은 문헌에 설명되어 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 적층; 원통형 접촉 성형을 포함하는, 접촉 성형도 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; Seeman's Composite Resin Infusion Manufacturing Processing (SCRIMP); 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.

[0129] 상기 경화성 열경화성 조성물로부터 유래된 물품이 또한 제공되며, 여기서 물품은 복합재, 발포체, 섬유, 층, 코팅, 캡슐화제, 접착제, 밀봉제, 성형된 부품, 프리프레그, 케이싱, 주조품, 적층판, 또는 이들의 조합이거나; 상기 물품은 금속 피복 적층판, 전자 복합재, 구조적 복합재, 또는 이들의 조합이다. 물품은, 예를 들어, 주조, 성형, 압출 등에 의해, 그리고 형성된 물품으로부터 용매를 제거함으로써 본 명세서에 개시된 바와 같이 제조될 수 있다. 일 측면에서, 상기 물품은 층일 수 있고, 상기 경화성 조성물을 기재 상에 캐스팅하여 캐스팅 층을 형성함으로써 형성될 수 있다. 상기 용매는 캐스트 층을 가열, 열 및 압력 하에서 캐스트 층을 가열, 예를 들어 캐스트 층을 다른 기재에 적층하는 것을 포함하는, 임의의 수의 수단에 의해 제거될 수 있다. 일부 측면에서, 전술한 방법에 의해 제조된 물품은 접착제, 포장재, 축전기 필름, 또는 회로 기판 층을 포함할 수 있다. 일부 측면에서, 상기 경화성 조성물로부터 제조된 물품은 유전 층, 또는 기재 상에 배치된 코팅, 예를 들어 와이어 또는 케이블 코팅일 수 있다. 예를 들어, 상기 물품은, 예를 들어 조명 또는 통신 분야에서, 사용되는, 예를 들어, 인쇄 회로 기판과 같은 회로 재료의 유전 층일 수 있다. 상기 경화성 조성물로부터 제조된 기타 예시적인 물품은 하나 이상의 도장된 층일 수 있다. 상기 경화성 조성물은 다른 경화성 열경화성 조성물을 위해 본 명세서에 개시된 물품을 제조하는데 사용될 수 있다.

[0130] 본 개시내용은 비제한적인, 하기 실시예에 의해 추가로 예시된다.

[0131] 실시예

[0132] 예언예 1: 폴리페닐렌 에테르-그래프팅된 폴리부타디엔(PPE-g-PBD)의 제조 접근법으로부터의 그래프팅을 이용한 폴리페닐렌 에테르-그래프팅된 폴리부타디엔의 제조가 도 1에 예시되어 있다.

[0133] *2,6-디메틸 페놀 그래프팅된 폴리부타디엔(I)의 합성*: 2,6-디메틸 페놀과 폴리부타디엔의 알킬화는 $AlCl_3$와 같은 루이스산 촉매를 사용하여 달성될 것이다. 사용될 수 있는 다른 촉매는 보론트리플로라이드 페놀 착물, p-톨루엔 설폰산, 메탄 설폰산, 양이온 교환 촉매, 황산, 인산 등을 포함할 수 있다. 폴리부타디엔은 과량의 2,6-디메틸 페놀에 용해되고 촉매가 첨가될 것이다. 반응 온도를 140~150℃로 높이고 4~6시간 동안 유지될 것이다. 재료는 메탄올에 침전시켜 분리될 것이다.

[0134] *폴리페닐렌 에테르 그래프팅된 폴리부타디엔(II)의 합성*: 2,6-디메틸 페놀-그래프팅된 폴리부타디엔(I)은 산화적 커플링 중합에 의해 2,6-디메틸 페놀과 중합될 것이다. 2,6-디메틸 페놀-그래프팅된 폴리부타디엔 및 2,6-디메틸 페놀은 500 ml 유리 반응기에서 톨루엔에 용해될 것이다. 이 용액에 디메틸부틸 아민, 디부틸 아민, 디tert-부틸에틸아민, Maquat™ 및 Cu_2O 및 HBr(aq)의 혼합물이 첨가될 것이다. 25~40℃의 온도에서 2시간 동안 반응을 통해 산소가 버블링될 것이다. 산소 흐름이 중단된 후, 트리니트릴로아세트산의 삼나트륨염 수용액이 첨가될 것이다. 온도를 60℃로 올리고 2시간 동안 유지될 것이다. 톨루엔 상은 분리되고 PPE-g-PBD 공중합체는 메탄올에 침전되어 분리될 것이다. 생성물은 진공 및 질소하에 건조될 것이다.

[0135] *메타크릴레이트 캡핑된 폴리페닐렌 에테르 그래프팅된 폴리부타디엔(III)의 합성*: PPE-g-PBD 공중합체는 톨루엔에 용해될 것이다. 공비 증류를 수행하기 위해 온도를 120℃로 높일 것이다. 온도를 75℃로 낮추고 반응 용액에 디메틸 아미노피리딘을 첨가할 것이다. DMAP가 용해되면 메타크릴산 무수물을 반응 혼합물에 천천히(20분) 첨가할 것이다. 첨가 후, 온도를 110℃로 올려 부드럽게 환류시킬 것이다. 재료는 메탄올에 침전시켜 분리될 것이다.

[0136] 대안적으로, 상기 PPE-g-PBD 공중합체는 강염기 촉매의 존재하에 비닐 벤질 클로라이드 또는 알릴 브로마이드로 캡핑될 수 있다.

[0137] 예언예 2: 폴리페닐렌 에테르-그래프팅된 폴리부타디엔 (PPE-g-PBD)의 제조

[0138] 접근법으로의 그래프팅을 이용한 폴리페닐렌 에테르-그래프팅된 폴리부타디엔의 제조를 도 2에 나타내었다.

[0139] *스티렌 캡핑된 폴리페닐렌 에테르 (Ia)의 합성*: 단관능성 저분자량 폴리페닐렌 에테르 공중합체가 톨루엔에 용해될 것이다. 이 용액에 50% NaOH (aq) 용액 및 상전이제가 추가될 것이다. 비닐 벤질 클로라이드는 실온에서 적가될 것이다. 온도를 75℃로 올리고 4시간 동안 유지할 것이다. 실온으로 식힌 후, 상기 용액을 추출 깔대기로 옮기고 0.1N HCl 수용액으로 중화시킨 후 DI 수로 세척할 것이다. 유기상은 분리되고, 생성물은 메탄올에 침전되어 분리될 것이다. 생성물은 실온에서 진공 및 질소하에 건조될 것이다.

[0140] *자유 라디칼 커플링을 통한 폴리페닐렌 에테르-그래프팅된 폴리부타디엔 (IIa)의 합성*: 스티렌-캡핑된 폴리페닐렌 에테르 및 폴리부타디엔은 톨루엔에 용해될 것이다. 압력하에 반응 온도를 140℃로 올리고 5시간 동안 유지할 것이다. 생성물을 메탄올에 침전시키고, 여과하고, 건조시킬 것이다.

[0141] 대안적으로, 아크릴레이트-, 메타크릴레이트- 또는 알릴-캡핑된 폴리페닐렌 에테르를 합성하여 (I)로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리부타디엔에 그래프팅하기 위해 사용되는 메타크릴레이트-캡핑된 페닐렌 에테르 올리고머가 도 2b에 도시되어 있다.

[0142] 예언예 3: 폴리페닐렌 에테르-그래프팅된 폴리부타디엔 (PPE-g-PBD)의 제조

[0143] 공중합을 이용한 폴리페닐렌 에테르-그래프팅된 폴리부타디엔의 제조가 도 3a에 도시되어 있다.

[0144] *스티렌 캡핑된 폴리페닐렌 에테르 (Ia)의 합성*: 단관능성 저분자량 폴리페닐렌 에테르 공중합체가 톨루엔에 용해될 것이다. 이 용액에 50% NaOH(aq) 용액과 상전이제가 추가될 것이다. 비닐 벤질 클로라이드는 실온에서 적가될 것이다. 온도를 75℃로 올리고 4시간 동안 유지할 것이다. 실온으로 식힌 후, 상기 용액을 추출 깔대기로 옮기고 0.1N HCl 수용액으로 중화시킨 후 DI 수로 세척할 것이다. 유기상은 분리되고, 생성물은 메탄올에 침전되어 분리될 것이다. 생성물은 실온에서 진공 및 질소하에 건조될 것이다.

[0145] *폴리페닐렌 에테르 그래프팅된 공중합체 (IIa)의 합성*: 스티렌 캡핑된 폴리페닐렌 에테르 (Ia) 및 부타디엔의 음이온 공중합은 50℃의 건조 질소 하에 3방향 밸브가 장착된 유리 튜브에서 다양한 조성으로 수행될 것이다. 정제된 부타디엔을 필요한 양의 THF와 함께 건조된 톨루엔에 스티렌 캡핑된 폴리페닐렌 에테르 (I)의 5-10wt% 용액에 첨가될 것이다. 그런 다음 필요한 양의 s-BuLi 용액을 생성된 혼합물에 첨가하여 공중합을 시작하고 이어서 목표 전환율에 따라 다양한 반응 시간 동안 상기 중합 혼합물을 교반할 것이다. 소량의 메탄올을 첨가하여 공중합이 종료될 것이고 상기 중합 혼합물을 과량의 메탄올에 침전시킨 다음 진공 오븐에서 건조시켜 최종 생성물을 분리할 것이다.

[0146] 대안적으로, 아크릴레이트-, 메타크릴레이트- 또는 알릴-캡핑된 폴리페닐렌 에테르를 합성하여 (I)로서 사용할 수 있다. 이소프렌은 공단량체로 사용될 수 있으며 공중합 반응은 자유 라디칼 또는 니트록사이드 매개 중합을 사용하여 수행될 수 있다. 부타디엔과의 공중합에 사용되는 메타크릴레이트-캡핑된 페닐렌 에테르 올리고머의 예가 도 3b에 도시되어 있다.

[0147] 예언예 4: 접근법으로의 그래프팅을 이용한 폴리페닐렌 에테르 그래프팅된 폴리부타디엔의 제조

[0148] 에폭시화 폴리부타디엔으로부터 폴리페닐렌 에테르-그래프팅된 폴리부타디엔의 제조가 도 4에 도시되어 있다.

[0149] *폴리페닐렌 에테르 그래프팅된 폴리부타디엔의 합성*: 에폭시화된 폴리부타디엔 및 폴리페닐렌 에테르 올리고머 (단관능성 또는 이관능성)는 용매 (톨루엔, 클로로포름)에 용해될 것이다. 이 용액에 촉매를 실온에서 첨가할 것이다. 반응은 환류 하에 4시간 동안 수행될 것이다. 폴리페닐렌 에테르-그래프팅된 폴리부타디엔은 비용매 (예를 들어, 메탄올)에 침전시켜 분리될 것이다.

[0150] 예언예 5: 접근법으로의 그래프팅을 이용한 폴리페닐렌 에테르 그래프팅된 폴리부타디엔의 제조

[0151] 말레산 무수물 관능화된 폴리부타디엔으로부터 폴리페닐렌 에테르-그래프팅된 폴리부타디엔의 제조가 도 5에 도시되어 있다.

[0152] *폴리페닐렌 에테르-그래프팅된 폴리부타디엔의 합성*: 말레산 무수물 그래프팅된 폴리부타디엔 및 폴리페닐렌 에테르 올리고머 (단관능성 또는 이관능성)는 용매 (톨루엔, 클로로포름)에 용해될 것이다. 이 용액에 촉매를 실온에서 첨가할 것이다. 반응은 환류 하에 4시간 동안 수행될 것이다. 폴리페닐렌 에테르 그래프팅된 폴리부타디엔은 비용매 (메탄올)에 침전되어 분리될 것이다.

[0153] 본 개시는 다음의 측면을 추가로 포함한다.

[0154] 측면 1: 그래프트 공중합체이고, 상기 그래프트 공중합체는 치환 또는 비치환된 1가 페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하고 이로부터 그래프팅된 페닐렌 에테르 올리고머를 갖는 탄화수소 골격을 포함하고, 상기 그래프트 공중합체는 상기 탄화수소 골격 및 상기 페닐렌 에테르 올리고머 사이에 연결기 $-L^1-(R)_n-L^2-$를 포함하고, 여기서, L^1은 치환 또는 비치환된 C_{1-6} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 페닐렌기 또는 -(C=O)-이고, R은 치환 또는 비치환된 페닐렌기 또는 -(C=O)-이고, n은 0 또는 1이고, L^2은 단일 결합 또는 C_{1-6} 알킬렌기, 바람직하게 단일 결합 또는 메틸렌기이고; L^1이 치환 또는 비치환된 페닐렌기라면, n은 0인, 그래프트 공중합체.

[0155] 측면 2: 측면 1에 있어서, 상기 그래프트 공중합체는 $A(-L^1-(R)_n-L^2-B)_m$의 구조인, 그래프트 공중합체: 여기서 A는 탄화수소 골격이고, L^1은 C_{1-6} 알킬렌기 또는 -C(O)-, 바람직하게 C_{1-2} 알킬렌기이고, n은 0 또는 1이고, R은 치환 또는 비치환된 페닐렌기이고, L^2은 단일 결합 또는 C_{1-6} 알킬렌기, 바람직하게 단일 결합 또는 메틸렌기이고, B는 페닐렌 에테르 올리고머이고; m은 1 내지 50, 바람직하게 1 내지 25, 가장 바람직하게 1 내지 10이다.

[0156] 측면 3: 측면 1 또는 2에 있어서, 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 핵자기 공명 분광법으로 측정된, 20,000 그램(g)/몰(mol) 미만, 바람직하게 10,000 미만, 보다 바람직하게 600 내지 4,500 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는, 그래프트 공중합체.

[0157] 측면 4: 측면 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 2,6-(디-C_{1-18} 알킬)페놀, 또는 2,6-디페닐페놀, 2-페닐-6-(C_{1-18} 알킬) 페놀, 2-페닐-6-(사이클로알킬) 페놀, 2,6-(디사이클로알킬) 페놀, 2--(C_{1-18} 알킬)-6-(사이클로알킬) 페놀, 또는 이들의 조합으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는, 그래프트 공중합체.

[0158] 측면 5: 측면 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄화수소 수지는 불포화를 포함하고, 바람직하게 상기 탄화수소 수지는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 알케닐 방향족 및 불포화 C_{4-12} 탄화수소의 공중합체 또는 이들의 조합, 보다 바람직하게 폴리(1,2-부타디엔), 폴리(1,4-부타디엔), 폴리이소프렌, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-이소프렌), 또는 이들의 조합, 보다 더 바람직하게 폴리(1,2-부타디엔), 폴리(1,4-부타디엔), 폴리이소프렌, 또는 이들의 조합을 포함하는, 그래프트 공중합체.

[0159] 측면 6: 측면 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체는 비닐 벤젠 에테르 말단기, 메타크릴레이트 말단기, 아크릴레이트 말단기, 에폭시 말단기, 히드록실 말단기, 시아네이트 에스테르 말단기, 아민 말단기, 말레이미드 말단기, 알릴 말단기, 스티렌 말단기, 활성화된 에스테르 말단기, 또는 무수물 말단기를 포함하는 적어도 하나의 말단기를 포함하는, 그래프트 공중합체.

[0160] 측면 7: 측면 1에 있어서, 선형 탄화수소 골격; 및 상기 탄화수소 골격의 사슬 말단에 그래프팅된 페닐렌 에테르 올리고머를 포함하는, 그래프트 공중합체.

[0161] 측면 8: 측면 7에 있어서, 상기 탄화수소 골격은 폴리(1,2-부타디엔), 폴리(1,4-부타디엔), 폴리이소프렌, 알케닐 방향족 및 불포화 C_{4-12} 탄화수소의 공중합체, 부틸 고무 또는 이들의 조합을 포함하고; 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 2,6-디메틸페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하고 6,000 그램(g)/몰(mol) 미만의 중량 평균 분자

량을 갖는, 그래프트 공중합체.

[0162] 측면 9: 측면 1 내지 8 중 어느 하나의 그래프트 공중합체를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 페놀-관능화된 탄화수소 수지로부터 치환 또는 비치환된 1가 페놀을 산화 중합하여 상기 그래프트 공중합체를 제조하는 단계; 또는 탄화수소 수지 및 페닐렌 에테르 올리고머를 공유적으로 커플링시키는 단계로서, 상기 탄화수소 수지 및 상기 페닐렌 에테르 올리고머는 상보적인 반응기를 포함하는, 커플링 단계; 또는 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합성 페닐렌 에테르 올리고머를 공중합하는 단계로서, 상기 중합성 페닐렌 에테르 올리고머는 메타크릴레이트 말단기, 아크릴레이트 말단기, 알릴 말단기, 스티렌 말단기, 또는 비닐 벤젠 에테르 말단기를 포함하는, 공중합 단계를 포함하는, 그래프트 공중합체 제조방법.

[0163] 측면 10: 측면 1 내지 8 중 어느 하나의 그래프트 공중합체를 포함하는 경화성 열경화성 조성물.

[0164] 측면 11: 측면 10에 있어서, 가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제, 또는 이들의 조합을 추가로 포함하는, 경화성 열경화성 조성물.

[0165] 측면 12: 측면 10 또는 11에 있어서, 난연제, 충전제, 커플링제, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 경화성 열경화성 조성물.

[0166] 측면 13: 측면 10 내지 12 중 어느 하나의 경화성 열경화성 조성물의 경화물을 포함하는 경화된 열경화성 조성물.

[0167] 측면 14: 측면 13의 경화된 열경화성 조성물을 포함하는 물품으로서, 상기 물품은 복합재, 발포체, 섬유, 층, 코팅, 캡슐화제, 접착제, 밀봉제, 성형된 부품, 프리프레그, 케이싱, 주조품, 적층판, 또는 이들의 조합이거나; 상기 물품은 금속 피복 적층판, 전자 복합재, 구조적 복합재, 또는 이들의 조합인, 물품.

[0168] 측면 15: 측면 10 내지 12 중 어느 하나의 경화성 열경화성 조성물 및 용매를 포함하는 바니시 조성물로부터 제조된 물품으로서, 바람직하게 상기 물품은 섬유, 층, 코팅, 주조품, 프리프레그, 복합재, 또는 적층판이거나; 상기 물품은 금속 피복 적층판인, 물품.

[0169] 상기 조성물, 방법, 및 물품은 대안적으로 본 명세서에 개시된 임의의 적절한 재료, 단계, 또는 구성요소를 포함하거나, 구성하거나, 필수적으로 구성할 수 있다. 상기 조성물, 방법, 및 물품은 추가적으로, 또는 대안적으로, 상기 조성물, 방법, 및 물품의 기능 또는 목적을 달성하는 데 필요하지 않은 임의의 재료 (또는 종), 단계, 또는 구성요소가 없거나, 실질적으로 없도록 제형화될 수 있다.

[0170] 본 명세서에서 개시된 모든 범위는 종점을 포함하며, 상기 종점은 서로 독립적으로 조합이 가능하다. "조합"에는 혼합물(blend), 혼합물(mixture), 합금, 반응 생성물 등이 포함된다. "제1", "제2" 등의 용어는 순서, 양, 또는 중요성을 의미하지 않고, 오히려 한 요소를 다른 요소와 구별하는 데 사용된다. "하나(a)" 및 "하나의(an)" 및 "그(the)"의 용어는 양의 제한을 의미하지 않으며 본 명세서에서 달리 표시되거나 문맥상 명확하게 모순되지 않는 한, 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석된다. "또는"은 달리 명시되지 않는 한 "및/또는"을 의미한다. 본 명세서 전반에 걸쳐 "측면"에 대한 참조는 상기 측면과 관련하여 설명된 특정 요소가 본 명세서에서 설명된 적어도 하나의 측면에 포함되고 다른 측면에 존재할 수도 있고 존재하지 않을 수도 있는 것을 의미한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "이들의 조합"은 나열된 요소 중 하나 이상을 포함하고, 개방형이므로, 명명되지 않은 유사한 요소가 하나 이상 존재할 수 있다. 또한, 설명된 요소들은 다양한 측면에서 임의의 적절한 방식으로 결합될 수 있다는 것이 이해되어야 한다.

[0171] 본 명세서에서 다르게 명시되지 않는 한, 모든 시험 표준은 본 출원의 출원일 현재, 또는, 우선권이 주장되는 경우, 시험 표준이 나타나는 가장 빠른 우선권 출원의 출원일에 유효한 가장 최근의 표준이다.

[0172] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에 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 본 명세서에 참고로 포함된다. 다만, 본 출원의 용어가 인용문헌의 용어와 모순되거나 상충되는 경우, 본 출원의 용어가 인용문헌에 포함된 상충되는 용어보다 우선한다.

[0173] 화합물은 표준 명명법을 사용하여 설명된다. 예를 들어, 임의의 표시된 그룹에 의해 치환되지 않은 임의의 위치는 표시된 결합, 또는 수소 원자로 채워진 원자가를 갖는 것으로 이해된다. 두 글자나 기호 사이에 있지 않은 대시("-")는 치환기의 부착점을 나타내는 데 사용된다. 예를 들어, -CHO는 카르보닐기의 탄소를 통해 결합된다.

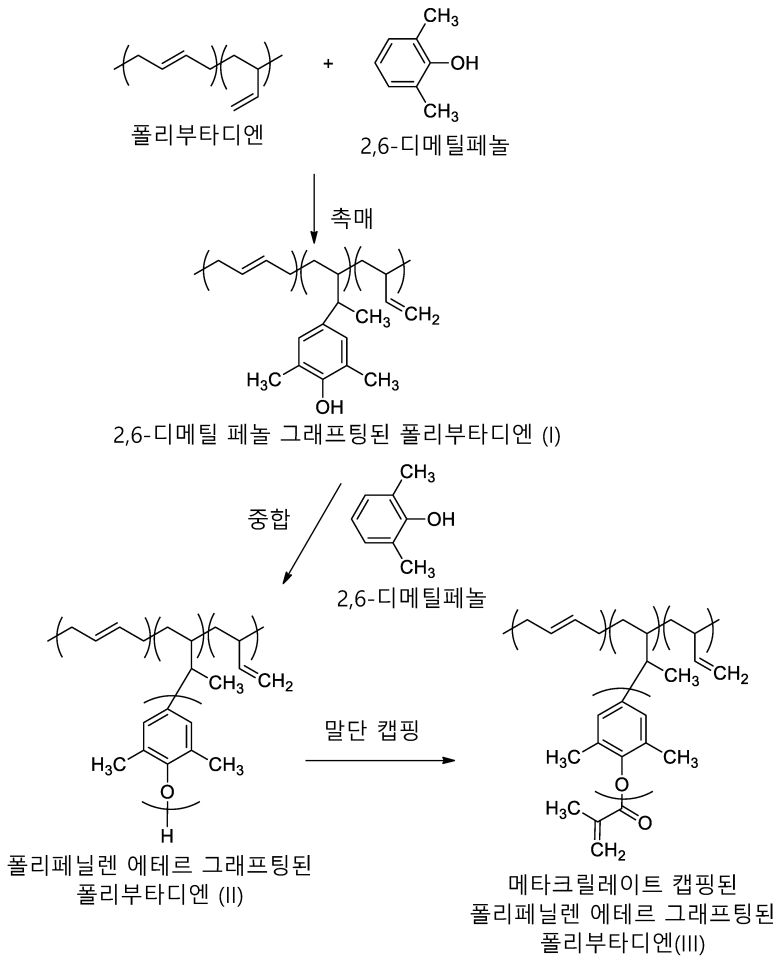
[0174] 본 명세서에 사용된, 용어 "히드로카빌"은, 그 자체로 사용되거나, 다른 용어의 접두사, 접미사, 또는 단편으로

사용되든, 탄소 및 수소만을 함유하는 잔기를 의미한다. 상기 잔기는 지방족 또는 방향족, 직쇄형, 고리형, 이중고리형, 분지형, 포화, 또는 불포화일 수 있다. 이는 또한 지방족, 방향족, 직쇄, 고리형, 이중고리형, 분지형, 포화, 및 불포화 탄화수소 모이어티의 조합을 포함할 수 있다. 그러나, 히드로카빌 잔기가 치환된 것으로 기재된 경우, 이는, 선택적으로, 치환 잔기의 탄소 및 수소 구성원 위에 헤테로원자를 함유할 수 있다. 따라서, 치환된 것으로 구체적으로 기재된 경우, 히드로카빌 잔기는 또한 하나 이상의 카보닐 기, 아미노 기, 히드록실 기, 등을 함유할 수 있거나, 히드로카빌 잔기의 골격 내에 헤테로원자를 함유할 수 있다. "알킬"이라는 용어는 분지형 또는 직쇄형, 포화 지방족 탄화수소 기, 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, 1가 탄화수소 기 (예를 들어, 에테닐 (-HC=CH_2))를 의미한다. "알콕시"는 산소 (즉, 알킬-O-)을 통해 연결된 알킬기, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 및 sec-부틸옥시 기를 의미한다. "알킬렌"은 직쇄 또는 분지쇄의, 포화된 2가 지방족 탄화수소 기 (예를 들어, 메틸렌 (-CH_2-) 또는, 프로필렌 ((CH_2)$_3$))를 의미한다. "사이클로알킬렌"은 2가 사이클릭 알킬렌 기인, -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 1가 그룹을 의미하며, 여기서 모든 고리 멤버는 탄소이다 (예를 들어, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실). "아릴"은 페닐, 트로폰, 인다닐, 또는 나프틸과 같이, 특정한 수의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 기를 의미한다. "아릴렌"은 2가 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 함유하는 그룹(기) 또는 화합물을 의미한다. 서로 다른 할로 원자 (예를 들어, 브로모 및 플루오로)의 조합, 또는 클로로 원자만 존재할 수 있다. 접두사 "헤테로"는 화합물 또는 그룹(기)이 헤테로 원자인 적어도 하나의 고리 멤버 (예를 들어, 1, 2, 또는 3 헤테로원자(들))를 함유하고, 상기 헤테로 원자(들)은 각각 독립적으로 N, O, S, Si, 또는 P임을 의미한다. "치환"은 화합물 또는 그룹이 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 4)의 치환기로 치환됨을 의미하며, 상기 치환된 원자의 정상 원자가는 초과되지 않아야 한다. 그룹에 표시된 탄소 원자의 수는 모든 치환기를 제외한다. 예를 들어 -CH_2CH_2CN은 니트릴로 치환된 C_2 알킬기이다.

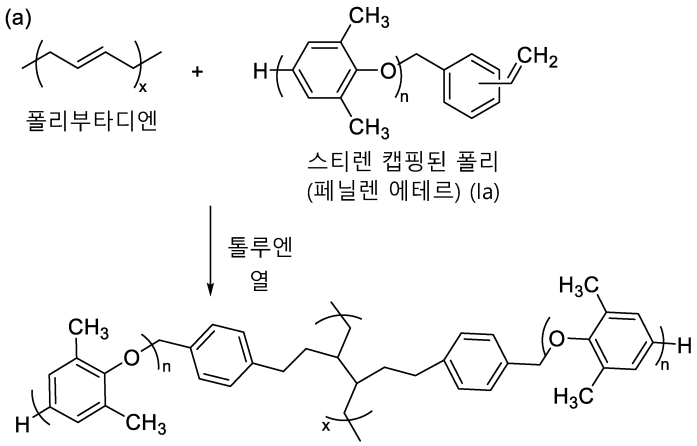
[0175] 특정 구현예가 기술되었지만, 예측되지 않거나 현재 예측될 수 없는 대안, 수정, 변형, 개선, 및 실질적 등가물이 출원인 또는 당업자에게 발생할 수 있다. 따라서, 첨부된 청구범위는 출원된 그대로 그리고 수정될 수 있는 대로 모든 대안, 수정, 변형, 개선, 및 실질적 등가물을 포함하도록 의도되었다.

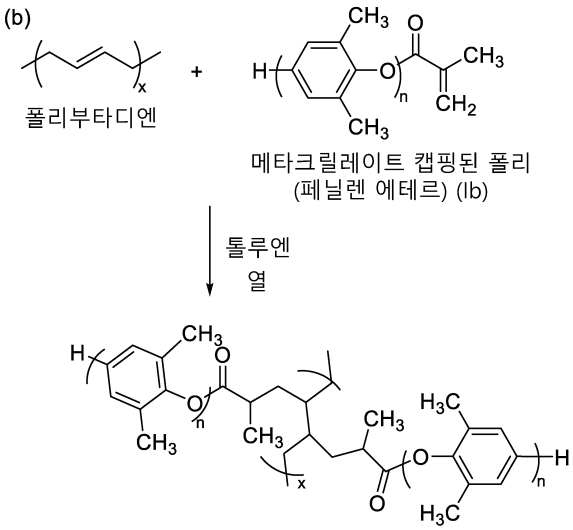
도면

도면1

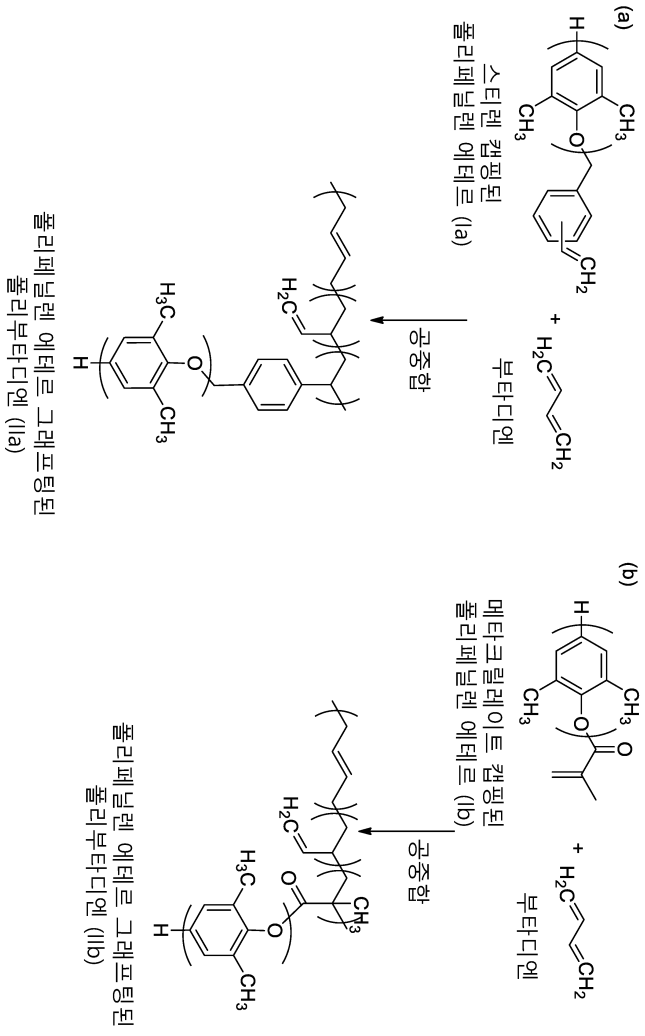

폴리부타디엔
2,6-디메틸페놀
촉매
2,6-디메틸 페놀 그래프팅된 폴리부타디엔 (I)
중합
2,6-디메틸페놀
말단 캡핑
폴리페닐렌 에테르 그래프팅된
폴리부타디엔 (II)
메타크릴레이트 캡핑된
폴리페닐렌 에테르 그래프팅된
폴리부타디엔(III)

도면2

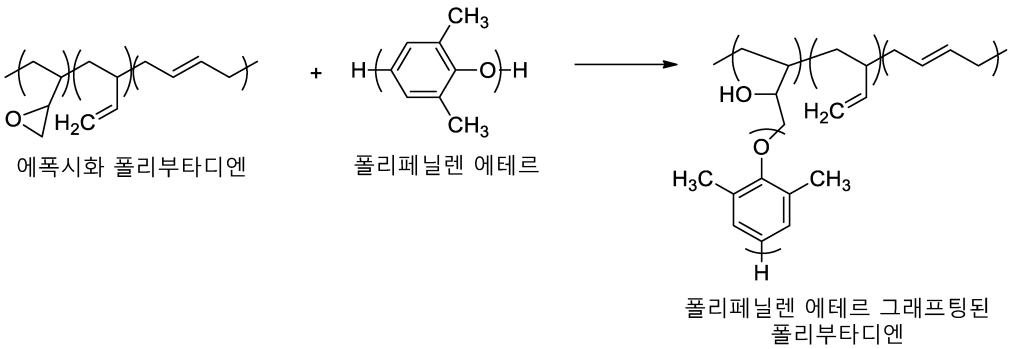

(a)
폴리부타디엔
스티렌 캡핑된 폴리
(페닐렌 에테르) (Ia)
톨루엔
열
폴리페닐렌 에테르 그래프팅된 폴리부타디엔 (IIb)


(b)
폴리부타디엔
메타크릴레이트 캡핑된 폴리
(페닐렌 에테르) (Ib)
톨루엔
열
폴리페닐렌 에테르 그래프팅된 폴리부타디엔 (IIb)

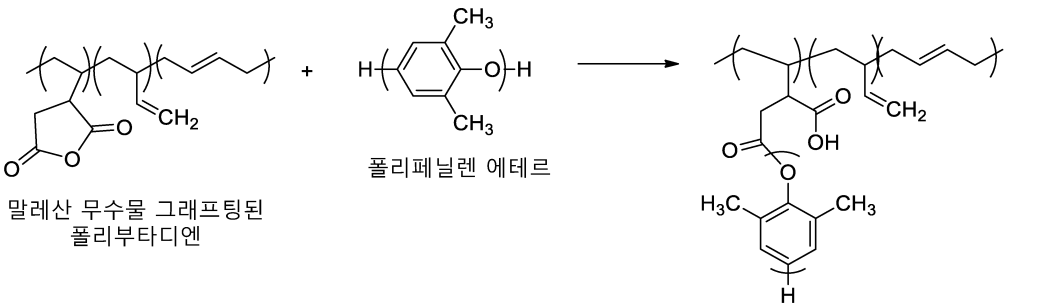
도면3


(a)
스티렌 캡핑된
폴리페닐렌 에테르 (Ia)
부타디엔
공중합
폴리페닐렌 에테르 그래프팅된
폴리부타디엔 (IIa)
(b)
메타크릴레이트 캡핑된
폴리페닐렌 에테르 (Ib)
부타디엔
공중합
폴리페닐렌 에테르 그래프팅된
폴리부타디엔 (IIb)

도면4


에폭시화 폴리부타디엔
폴리페닐렌 에테르
폴리페닐렌 에테르 그래프팅된
폴리부타디엔

도면5



말레산 무수물 그래프팅된 폴리부타디엔

폴리페닐렌 에테르

폴리부타디엔-그래프트-폴리페닐렌 에테르