(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0170675
(43) 공개일자 2023년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/48 (2006.01) *C08G 65/44* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *C08L 71/12* (2006.01)
C09D 171/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 65/48 (2013.01)
C08G 65/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7034631
(22) 출원일자(국제) 2022년04월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년10월10일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2022/053659
(87) 국제공개번호 WO 2022/224144
국제공개일자 2022년10월27일
(30) 우선권주장
21169518.4 2021년04월20일
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
다히르 야세르
미국 뉴욕 12158 셀커크 노릴 에비뉴 1
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **페닐렌 에테르 올리고머 및 페닐렌 에테르 올리고머를 포함하는 경화형 열경화성 조성물**

(57) 요 약

선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머는 2-메틸-6-시클로헥실페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, (메트)아크릴레이트 말단기를 갖는다. 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머는 경화형 조성물, 열경화성 조성물 및 이로부터 형성된 물품에 특히 유용할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08J 5/24 (2023.05)
C08L 71/126 (2013.01)
C09D 171/12 (2013.01)
C08J 2371/12 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

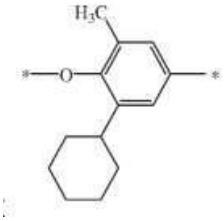
2-메틸-6-시클로헥실페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하며 (메트)아크릴레이트 말단기를 갖는 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머가 2- 및 6- 위치에 동일한 치환기를 갖는 1가 페놀로부터 유도된 반복 단위 30 중량% 미만을 포함하는, 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머.

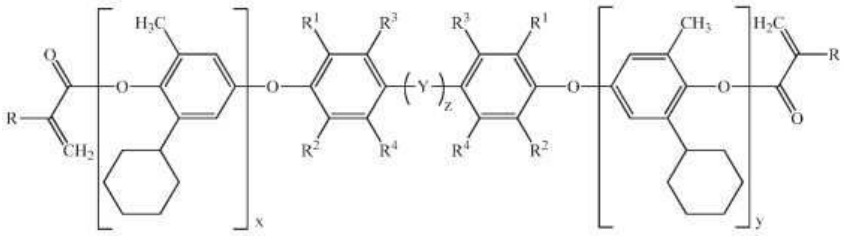
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 2-메틸-6-시클로헥실페놀로부터 유도된 상기 반복 단위가 하기 구조를 갖는, 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머:



청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머가 하기 구조를 갖는, 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머:



상기 식에서,

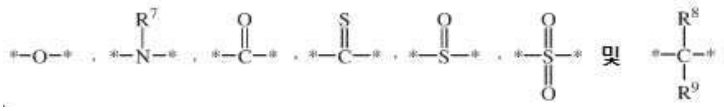
R은 메틸 또는 수소이고;

x 및 y는 독립적으로 0 내지 30이며, 단, x 및 y의 합은 적어도 2이고;

R^1, R^2, R^3 및 R^4의 각각의 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} 할로히드로카빌옥시를 포함하며, 여기서 적어도 2개의 탄소 원자는 할로겐 및 산소 원자를 분리하고;

z는 0 또는 1이고;

Y는 하기 구조를 갖고;



여기서, R^7의 각각의 경우는 독립적으로 수소 및 C_{1-12} 히드로카빌을 포함하고, R^8 및 R^9 각각의 경우는 각각 독

립적으로 수소, C_{1-12} 히드로카빌 또는 C_{1-6} 히드로카빌렌이며, 여기서 R^8 및 R^9는 집합적으로 C_{4-12} 알킬렌 기를 형성하고;

바람직하게는, R^1 및 R^2의 각각의 경우는 메틸이고, R^3 및 R^4의 각각의 경우는 수소이고, z는 1이고, Y는 이소프로필리덴 기이다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법은

촉매의 존재 하에 2-메틸-6-시클로헥실 페놀을 산화 중합시켜 페닐렌 에테르 올리고머를 제공하는 단계; 및

상기 페닐렌 에테르 올리고머를 (메트)아크릴레이트-함유 화합물과 반응시켜 상기 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머를 제공하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 산화 중합 단계가 추가로 비스페놀, 바람직하게는 테트라메틸 비스페놀 A의 존재 하에 수행되는, 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머를 포함하는 경화형 열경화성 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함하는 경화형 열경화성 조성물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 난연제, 충전제, 커플링제 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함하는 경화형 열경화성 조성물.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 경화형 열경화성 조성물의 경화된 생성물을 포함하는 경화된 열경화성 조성물.

청구항 11

제10항의 경화된 열경화성 조성물의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법은 상기 경화형 열경화성 조성물을 바람직하게는 50 내지 250℃의 온도에서 경화시키는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 12

제10항의 경화된 열경화성 조성물을 포함하는 물품으로서,

바람직하게는

상기 물품은 복합재, 발포체, 섬유, 층, 코팅, 캡슐화제, 접착제, 밀봉재, 성형된 부품, 프리프레그(prepreg), 케이싱(casing), 캐스트(cast) 물품, 라미네이트(laminate) 또는 이들의 조합이거나; 또는

상기 물품은 금속 클래드 라미네이트(metal clad laminate), 전자 복합재, 구조용 복합재 또는 이들의 조합인, 물품.

청구항 13

바니시(varnish) 조성물로서,

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 경화형 열경화성 조성물; 및

용매를 포함하는, 바니시 조성물.

청구항 14

제13항의 바니시 조성물로부터 제조된 물품으로서, 바람직하게는 상기 물품은 섬유, 층, 코팅, 캐스트 물품, 프리프레그, 복합재, 라미네이트 또는 금속 클래드 라미네이트인, 물품.

청구항 15

제14항의 물품의 제조 방법으로서, 상기 바니시 조성물을 기재 내로 함침시켜 프리프레그를 형성하는 단계; 및 상기 바니시 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 말단 캡핑된 페닐렌 에테르 올리고머, 이의 형성 방법, 이를 포함하는 경화형 열경화성 조성물 및 이로부터 얻어진 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 열경화성 수지는, 경화되어 매우 단단한 플라스틱을 형성하는 재료이다. 이들 재료는 매우 다양한 소비자 및 산업 제품에 사용될 수 있다. 예를 들어, 열경화물은 보호 코팅, 접착제, 전자 라미네이트 (예컨대, 컴퓨터 회로 기판의 제조에 사용되는 것), 바닥재 및 포장(paving) 적용, 유리 섬유-강화된 파이프 및 자동차 부품 (리프 스프링(leaf spring), 펌프 및 전기 부품을 포함함)에 사용된다. 폴리(아릴렌 에테르) 코폴리머는 일반적으로 우수한 유전 성질을 갖는다. 특히 인쇄 회로 기판용 라미네이트와 같은 전자 적용에서의 이들의 광범위한 용도로 인하여, 유전 상수, 유전 정접(dissipation factor), 내열성 및 수분 흡수를 유지하거나 또는 개선하면서 더 낮은 점도를 갖는 폴리(아릴렌 에테르) 코폴리머를 포함하는 경화형 열경화성 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 따라서, 경화형 열경화성 조성물에 사용하기 위한 성질의 바람직한 세트를 갖는 말단 캡핑된 아릴렌 에테르 폴리머 및 올리고머에 대한 필요성이 당업계에 남아있다. 캡핑된 아릴렌 에테르 재료가 개선된 유전 상수, 유전 정접, 내열성 및 수분 흡수를 갖는 경화형 열경화성 조성물을 제공할 수 있는 경우 추가 이점이 될 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 2-메틸-6-시클로헥실페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하며 (메트)아크릴레이트 말단기를 갖는 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머가 제공된다.

[0005] 또한, 촉매의 존재 하에 2-메틸-6-시클로헥실 페놀을 산화 중합시켜 페닐렌 에테르 올리고머를 제공하는 단계; 및 상기 페닐렌 에테르 올리고머를 (메트)아크릴레이트-함유 화합물과 반응시켜 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머를 제공하는 단계를 포함하는, 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머를 형성하기 위한 방법이 제공된다.

[0006] 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머를 포함하는 경화형 열경화성 조성물 및 상기 경화형 열경화성 조성물로부터 얻은 물품이 또한 제공된다.

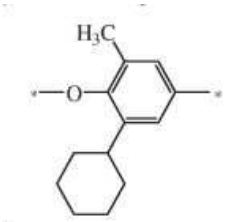
[0007] 상술한 특징 및 다른 특징은 하기의 상세한 설명에 의해 예시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명자들은, 2-메틸-6-시클로헥실페놀로부터 유도되며 (메트)아크릴레이트 기로 말단-캡핑된 페닐렌 에테르 올리고머가 경화형 열경화성 조성물에 포함되어, 2-메틸-6-시클로헥실페놀로부터 유도된 반복 단위 없이 페닐렌

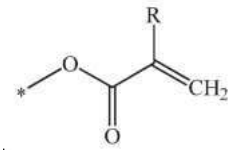
에테르 올리고머를 포함하는 열경화성 조성물에 비해 개선된 성질을 달성할 수 있다는 것을 유리하게 발견하였다. 예를 들어, 2-메틸-6-시클로헥실페놀로부터 유도된 페닐렌 에테르 올리고머는 용액 점도, 유전 정접, 수지 흐름 및 유전 상수와 같은 성질의 개선된 조합을 제공할 수 있다.

[0009] 따라서, 본 개시의 일 측면은 2-메틸-6-시클로헥실페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머이다. 따라서, 페닐렌 에테르 올리고머는 하기 구조를 갖는 반복 단위를 포함한다:

[0010] 

[0011] 올리고머는 2-메틸-6-시클로헥실페놀로부터 유도된 상기 반복 단위로 이루어질 수 있거나 또는 2-메틸-6-시클로헥실페놀과 상이한 1가 페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있다. 올리고머가 추가적인 반복 단위를 포함하는 경우, 페닐렌 에테르 올리고머는 2- 및 6- 위치에 동일한 치환기를 갖는 1가 페놀 (예를 들어, 2,6-디메틸페놀, 2,3,6-디메틸페놀 등 또는 이들의 조합)로부터 유도된 반복 단위 30 중량% 미만 (페닐렌 에테르 올리고머의 총 중량을 기준으로 함)을 포함한다. 바람직하게는, 페닐렌 에테르 올리고머는 2- 및 6- 위치에 동일한 치환기를 갖는 1가 페놀로부터 유도된 반복 단위를 20 중량% 미만, 또는 15 중량% 미만, 또는 10 중량% 미만, 또는 5 중량% 미만, 또는 2 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만, 또는 0.5 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 미만으로 포함한다. 올리고머는 2- 및 6- 위치에 동일한 치환기를 갖는 1가 페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하지 않을 수 있다. 일 측면에서, 본 개시의 페닐렌 에테르 올리고머는 2-시클로헥실페놀로부터 유도된 반복 단위를 제외한다.

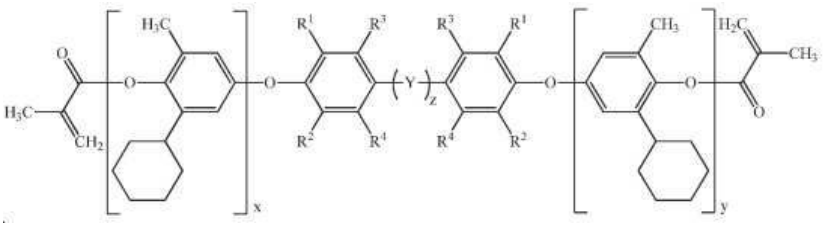
[0012] 페닐렌 에테르 올리고머는 (메트)아크릴레이트 말단기를 추가로 포함한다. 따라서, 페닐렌 에테르 올리고머는 하기 구조를 갖는 말단기를 갖는다:

[0013] 

[0014] 상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이다. 일 측면에서, R은 메틸 기이고, 페닐렌 에테르 올리고머는 메타크릴레이트 말단기를 포함한다. 일 측면에서, R은 수소이고, 페닐렌 에테르 올리고머는 아크릴레이트 말단기를 포함한다.

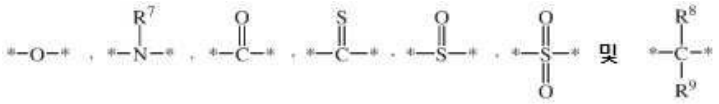
[0015] 페닐렌 에테르 올리고머는 선형 구조를 가지며, 이관능성이다. 본원에 사용된 "이관능성"은 페닐렌 에테르 올리고머가 올리고머 사슬의 양쪽 말단에 관능기를 갖는다는 것을 의미한다. 올리고머 사슬의 양쪽 말단에 관능기를 갖는 이관능성 올리고머는 "텔레켈릭(telechelic)" 올리고머로서 지칭된다. 따라서, 페닐렌 에테르 올리고머는 올리고머 사슬당 평균 2개의 관능성 말단기 (즉, (메트)아크릴레이트 기)를 갖는다. 예를 들어, 이관능성 올리고머는 분자당 적어도 1.5 내지 2개, 또는 적어도 1.70 내지 2개, 또는 적어도 1.8 내지 2개, 또는 적어도 1.9 내지 2개, 또는 적어도 1.95 내지 2개의 (메트)아크릴레이트 기, 또는 분자당 최대 1.99개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는다.

[0016] 일 측면에서, 페닐렌 에테르 올리고머는 하기 구조를 갖는다:

[0017] 

[0018] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 할로겐, 비치환 또는 치환된 C_{1-12} 1차 또는 2차 히드로카빌, C_{1-12} 히

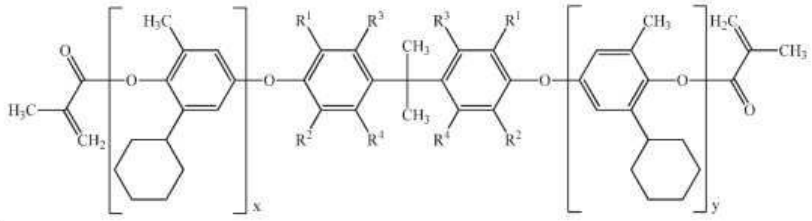
드로카빌티오, C_{1-12} 히드로카빌옥시 또는 C_{2-12} 할로히드로카빌옥시이며, 여기서 적어도 2개의 탄소 원자는 할로겐 및 산소 원자를 분리하고; R^3 및 R^4의 각각의 경우는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 비치환 또는 치환된 C_{1-12} 1차 또는 2차 히드로카빌, C_{1-12} 히드로카빌티오, C_{1-12} 히드로카빌옥시 또는 C_{2-12} 할로히드로카빌옥시이며, 여기서 적어도 2개 이상의 탄소 원자는 할로겐 및 산소 원자를 분리하고; x 및 y는 독립적으로 0 내지 30, 바람직하게는 0 내지 20, 보다 바람직하게는 0 내지 15, 보다 더 바람직하게는 0 내지 10, 훨씬 더 바람직하게는 0 내지 8이며, 단, x 및 y의 합은 적어도 2, 바람직하게는 적어도 3, 보다 바람직하게는 적어도 4이고; Y는 하기를 포함하는 구조를 갖는다:



[0019]

[0020] 여기서, R^7의 각각의 경우는 독립적으로 수소 또는 C_{1-12} 히드로카빌이고, R^8 및 R^9의 각각의 경우는 독립적으로 수소, C_{1-12} 히드로카빌 또는 C_{1-6} 히드로카빌렌이며, 여기서 R^8 및 R^9는 집합적으로 C_{4-12} 알킬렌 기를 형성하고; z는 0 또는 1이다.

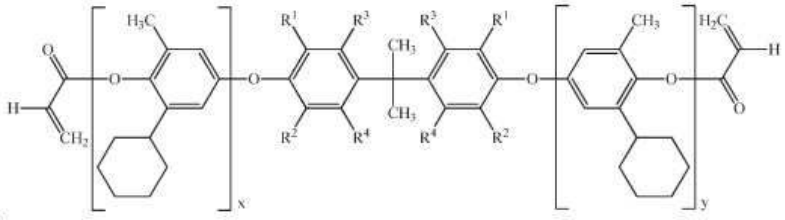
[0021] 일 측면에서, 페닐렌 에테르 올리고머는 하기 구조를 갖는다:



[0022]

[0023] 상기 식에서, R^1 내지 R^4는 상기 정의된 바와 같다.

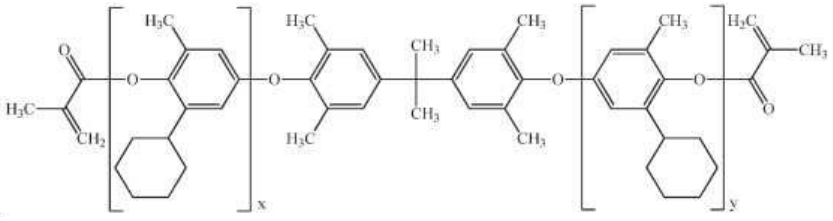
[0024] 일 측면에서, 페닐렌 에테르 올리고머는 하기 구조를 갖는다:



[0025]

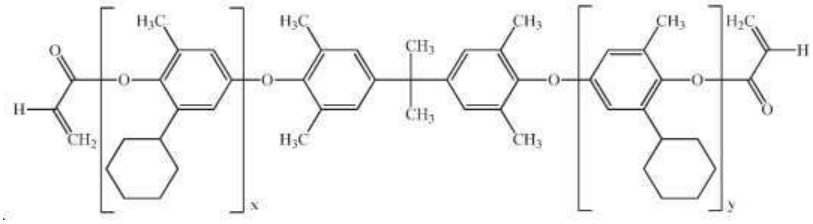
[0026] 상기 식에서, R^1 내지 R^4는 상기 정의된 바와 같다.

[0027] 일 측면에서, R^1 및 R^2의 각각의 경우는 메틸이고, R^3 및 R^4의 각각의 경우는 수소이고, z는 1이고, Y는 이소프로필리덴 기이고, 페닐렌 에테르 올리고머는 하기 구조를 갖는다:



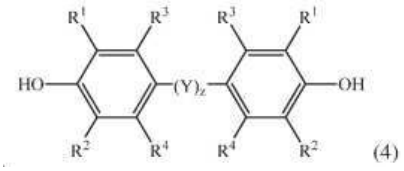
[0028]

[0029] 일 측면에서, R^1 및 R^2의 각각의 경우는 메틸이고, R^3 및 R^4의 각각의 경우는 수소이고, z는 1이고, Y는 이소프로필리덴 기이고, 페닐렌 에테르 올리고머는 하기 구조를 갖는다:

[0030] 

[0031] 본 개시의 페닐렌 에테르 올리고머는 촉매의 존재 하에 2-메틸-6-시클로헥실 페놀을 산화 중합시켜 페닐렌 에테르 올리고머를 제공함으로써 제조될 수 있다. 페닐렌 에테르 올리고머는 2-메틸-6-페닐페놀 및 2가 페놀을 포함하는 모노머들, 용매 및 중합 촉매를 포함하는 반응 혼합물에 산소를 연속적으로 첨가함으로써 상기 모노머들의 중합에 의해 형성될 수 있다.

[0032] 2가 페놀은 하기 구조를 갖는다:

[0033] 

[0034] 상기 식에서, R^1 내지 R^4, Y^1 및 z는 상기 정의된 바와 같다.

[0035] 예를 들어, 2가 페놀은 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시-페닐) 에탄, 1,1-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-에탄, 1,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)-1,2-디페닐에탄, 1,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-1,2-디페닐에탄, 1,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)에탄, 2,2'-비나프톨, 2,2'-비페놀, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조-페논, 2,2'-디히드록시벤조페논, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-브로모-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-페닐-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)-1-페닐-에탄, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)-1-페닐프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)헥산, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)펜탄, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시나프틸)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-1-페닐프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)헥산, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)펜탄, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(1-메틸시클로헥실)페놀], 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비페놀, 3,3'-디메틸-4,4'-비페놀, 비스(2-히드록시페닐)-메탄, 비스(4-히드록시-2,6-디메틸-3-메톡시페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스-(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)-시클로헥실메탄, 비스(4-히드록시-3,5-디메틸-페닐)페닐메탄, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)시클로헥실메탄, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)페닐메탄, 2,2',3,3',5,5'-헥사메틸-4,4'-비페놀, 옥타플루오로-4,4'-비페놀, 2,3,3',5,5'-펜타메틸-4,4'-비페놀, 1,1-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)시클로헥산, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)시클로헥산, 테트라브로모비스페놀, 테트라브로모비스페놀 A, 테트라브로모비스페놀 S, 2,2'-디알릴-4,4'-비스페놀 A, 2,2'-디알릴-4,4'-비스페놀 S, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비스페놀 술피드, 3,3'-디메틸 비스페놀 술피드, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비스페놀 술폰 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0036] 분자 산소 (O_2)는 공기 또는 순수 산소로서 제공될 수 있다. 중합 촉매는 전이 금속 양이온을 포함하는 금속 착물이다. 금속 양이온은 주기율표의 VIB족, VIIB족, VIIIB족 또는 IB족 또는 이들의 조합으로부터의 이온을 포함할 수 있다. 이들 중, 크롬, 망간, 코발트, 구리 및 이들 이온 중 적어도 하나를 포함하는 조합이 사용될 수 있다. 일 측면에서, 금속 이온은 구리 이온 (Cu^+ 및 Cu^{2+})이다. 금속 양이온의 공급원으로서 작용할 수 있는 금속 염은 염화 제1구리, 염화 제2구리, 브롬화 제1구리, 브롬화 제2구리, 요오드화 제1구리, 요오드화 제2구리, 황산 제1구리, 황산 제2구리, 황산 테트라아민 제1구리, 황산 테트라아민 제2구리, 아세트산 제1구리, 아세트산 제2구리, 프로피온산 제1구리, 부티르산 구리, 라우르산 구리, 팔미트산 구리, 벤조산 구리 및 상응하는 망간 염 및 코발트 염을 포함한다. 상기 예시된 금속 염 중 임의의 것의 사용 대신에, 금속 또는 금속 산화물, 및 무기산, 유기산 또는 이러한 산의 수용액을 첨가하고, 상응하는 금속 염 또는 수화물을 *계내(in situ)* 형성

하는 것이 또한 가능하다. 예를 들어, 산화 제1구리 및 브롬화수소산을 첨가하여 브롬화제1구리를 계내 생성할 수 있다.

[0037] 중합 촉매는 적어도 하나의 아민 리간드를 추가로 포함한다. 아민 리간드는, 예를 들어 모노아민, 알킬렌 디아민 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합일 수 있다. 모노아민은 디알킬모노아민 (예컨대, 디-n-부틸아민 또는 DBA) 및 트리알킬모노아민 (예컨대, N,N-디메틸부틸아민 또는 DMBA)을 포함한다. 디아민은 알킬렌디아민, 예컨대 N,N'-디-tert-부틸에틸렌디아민 또는 DBEDA를 포함한다. 적합한 디알킬모노아민은 디메틸아민, 디-n-프로필아민, 디-n-부틸아민, 디-sec-부틸 아민, 디-tert-부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디옥틸아민, 디데실아민, 디벤질아민, 메틸에틸아민, 메틸부틸아민, 디시클로헥실아민, N-페닐에탄올아민, N-(p-메틸)페닐에탄올아민, N-(2,6-디메틸)페닐에탄올아민, N-(p-클로로)페닐에탄올아민, N-에틸아닐린, N-부틸 아닐린, N-메틸-2-메틸아닐린, N-메틸-2,6-디메틸아닐린, 디페닐아민 등 또는 이들의 조합을 포함한다. 적합한 트리알킬모노아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 부틸디메틸아민, 페닐디에틸아민 등 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0038] 적합한 알킬렌디아민은 하기 화학식을 갖는 것을 포함한다:

[0039] $(R^d)_2N\text{-}R^c\text{-}N(R^d)_2$

[0040] 상기 식에서, R^c는 치환 또는 비치환된 2가 잔기이고; 각각의 R^d는 독립적으로 수소 또는 C_{1-8} 알킬이다. 일부 예에서, 상기 화학식 중에서, 2개 또는 3개의 지방족 탄소 원자는 2개의 디아민 질소 원자 사이에 가장 가까운 연결을 형성한다. 특정 알킬렌디아민 리간드는 R^c가 디메틸렌 ($-CH_2CH_2-$) 또는 트리메틸렌 ($-CH_2CH_2CH_2-$)인 것을 포함한다. R^d는 독립적으로 수소, 메틸, 프로필, 이소프로필, 부틸 또는 C_{4-8} 알파-3차 알킬 기일 수 있다. 알킬렌디아민 리간드의 예는 N,N,N',N' 테트라메틸에틸렌 디아민 (TMED), N,N'-디-tert-부틸에틸렌디아민 (DBEDA), N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-디아미노프로판 (TMPD), N-메틸-1,3-디아미노프로판, N,N'-디메틸-1,3-디아미노프로판, N,N,N'-디메틸-1,3-디아미노프로판, N-에틸-1,3-디아미노프로판, N-메틸-1,4-디아미노부탄, N,N'-트리메틸-1,4-디아미노부탄, N,N,N'-트리메틸-1,4-디아미노부탄, N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-디아미노부탄, N,N,N',N'-테트라메틸-1,5-디아미노펜탄 또는 이들의 조합을 포함한다. 일 측면에서, 아민 리간드는 디-n-부틸아민 (DBA), N,N-디메틸부틸아민 (DMBA), N,N'-디-tert-부틸에틸렌디아민 (DBEDA) 또는 이들의 조합이다. 촉매는 금속 이온 공급원 (예를 들어, 산화 제1구리 및 브롬화수소산) 및 아민 리간드를 혼합함으로써 계내 제조될 수 있다. 일 측면에서, 중합 촉매는 구리 이온, 브로마이드 이온 및 N,N'-디-tert-부틸에틸렌디아민을 포함한다.

[0041] 관능화된 페닐렌 에테르 올리고머의 제조 방법은 페닐렌 에테르 올리고머 (예를 들어, "캡핑되지 않은" 히드록실-말단 페닐렌 에테르 올리고머)를 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 화합물과 반응시켜 관능화된 페닐렌 에테르 올리고머를 제공하는 단계를 추가로 포함한다. 예를 들어, 상기 방법은 히드록실-말단 페닐렌 에테르 올리고머를 (메트)아크릴로일 클로라이드와 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 페닐렌 에테르 올리고머 및 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 화합물 사이의 반응은 용매 중에서 이루어질 수 있다. 일부 측면에서, 페닐렌 에테르 올리고머는, (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 화합물 및 용매와 후속적으로 조합되는 분말로서 얻어질 수 있다. 다른 측면에서, 캡핑되지 않은 페닐렌 에테르 올리고머는, 용매를 제거하지 않으면서 산화 중합 반응으로부터 용액으로서 얻어질 수 있고, 캡핑되지 않은 페닐렌 에테르 올리고머는 용매 용액으로부터 분말로서 단리되지 않는다. 예를 들어, (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 화합물은, 용매 중에서 2-메틸-6-시클로헥실페놀 및 2가 페놀을 산화 중합시키는 것으로부터 직접 얻은 캡핑되지 않은 페닐렌 에테르 올리고머의 용액에 직접 첨가될 수 있으며, 여기서 용매는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 화합물과 반응하기 전에 반응 생성물로부터 제거되지 않는다. 예시적인 합성은 하기 작업 실시예에서 추가로 기술된다. (메트)아크릴레이트 기 및 히드록실-말단 페닐렌 에테르 올리고머에 대해 반응성인 기를 포함하는 적합한 화합물은 당업계의 통상의 기술자에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

[0042] 페닐렌 에테르 올리고머는 600 내지 5,000 g/몰, 예를 들어 600 내지 3,500 g/몰, 또는 1,000 내지 5,000 g/몰, 또는 1,000 내지 3,500 g/몰의 수 평균 분자량 (Mn)을 가질 수 있다. 수평균 분자량은, 예를 들어 폴리스티렌 표준물에 대해 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있다.

[0043] 본 개시의 페닐렌 에테르 올리고머는 그램당 0.15 데시리터 미만, 또는 그램당 0.02 내지 0.15 데시리터, 또는

그램당 0.03 내지 0.10 데시리터, 또는 그램당 0.035 내지 0.075 데시리터의 고유 점도를 가질 수 있다. 고유 점도는 클로로포름 중 25℃에서 Ubbelohde 점도계에 의해 측정될 수 있다.

[0044] 또한, (메트)아크릴레이트 말단기를 갖는 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머를 포함하는 경화형 열경화성 조성물이 제공된다. 예를 들어, 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머는 경화형 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%, 또는 30 내지 70 중량%, 또는 5 내지 30 중량%, 또는 5 내지 15 중량%의 양으로 경화형 열경화성 조성물 중에 존재할 수 있다.

[0045] 경화형 열경화성 조성물은 가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 일부 측면에서, 경화형 열경화성 조성물은 난연제, 충전제, 커플링제 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 경화형 열경화성 조성물은 가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 포함할 수 있으며; 난연제, 충전제, 커플링제 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0046] 열경화성 수지, 가교제 및 커플링제 사이에 상당한 중복이 있다. 본원에 사용된 용어 "가교제"는, 열경화성 수지, 가교제, 커플링제 또는 이들의 조합으로서 사용될 수 있는 화합물을 포함한다. 예를 들어, 일부 경우에, 열경화성 수지인 화합물이 가교제, 커플링제 또는 둘 모두로서 또한 사용될 수 있다.

[0047] 열경화성 수지는 특정하게 제한되지 않으며, 열경화성 수지는 단독으로 또는 2종 이상의 열경화성 수지 (예를 들어, 1종 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, 아릴시클로부텐 수지, 퍼플루오로비닐 에테르 수지, 경화성 불포화 (예를 들어, 비닐 관능기)를 갖는 모노머, 올리고머 또는 폴리머 등 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0048] 에폭시 수지는 일반적으로, 열경화성 수지에 사용하기에 적합한 임의의 에폭시 수지일 수 있다. 이 문맥에서 용어 "에폭시 수지"는, 예를 들어 문헌 [C. A. May, Epoxy Resins, 2.sup.nd Edition, (New York & Basle: Marcel Dekker Inc.), 1988]에 기술된 바와 같은 옥시란 고리-함유 화합물의 경화형 조성물을 지칭한다. 에폭시 수지는 비스페놀 A 유형 에폭시 수지, 예컨대 비스페놀 A로부터 얻어진 것, 및 비스페놀 A의 2-위치, 3-위치 및 5-위치 중 적어도 하나의 위치를 할로겐 원자, 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 페닐 기로 치환함으로써 얻어진 수지; 비스페놀 F 유형 에폭시 수지, 예컨대 비스페놀 F로부터 얻어진 것, 및 비스페놀 F의 2-위치, 3-위치 및 5-위치 중 적어도 하나의 위치를 할로겐 원자, 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 페닐 기로 치환함으로써 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 노볼락 유형 에폭시 수지 및 크레졸 노볼락 유형 에폭시 수지를 포함하는, 페놀 및 o-크레졸과 같은 페놀 및 포름알데히드 사이의 반응 생성물인, 노볼락 수지로부터 유도된 노볼락 유형 에폭시 수지; 시클릭 지방족 에폭시 화합물, 예컨대 2,2-비스(3,4-에폭시시클로헥실)프로판, 2,2-비스[4-(2,3-에폭시프로필)-시클로헥실]프로판, 비닐 시클로헥센 디옥시드, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카복실레이트; 디시클로펜타디엔-함유 폴리에폭시드; 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-시클로헥산-비스(메틸아민), 5-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 6-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸-인단 등으로부터 유도된 아민 유형 에폭시 수지; 헤테로-시클릭 에폭시 화합물, 및 글리시딜 에스테르 유형 에폭시 화합물, 예를 들어 p-옥시벤조산, m-옥시벤조산, 테레프탈산 및 이소프탈산과 같은 방향족 카복실산의 글리시딜 에스테르로부터 유도된 것을 포함할 수 있다. "에폭시 수지"는 또한, 2개 이상의 에폭시 기를 함유하는 화합물 및 방향족 디히드록시 화합물의 반응 생성물을 포함할 수 있으며, 이는 선택적으로 할로겐-치환될 수 있고, 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0049] 시아네이트 에스테르는 제한되지 않으며, 중합되어 복수의 시아네이트 에스테르 (-OCN) 관능기를 함유하는 폴리머를 형성하는 시아네이트 에스테르 모노머로 구성된 임의의 수지가 사용될 수 있다. 시아네이트 에스테르 모노머, 프리폴리머 (즉, 부분적으로 중합된 시아네이트 에스테르 모노머 또는 시아네이트 에스테르 모노머의 블

렌드), 호모폴리머 및 시아네이트 에스테르 전구체를 사용하여 제조된 코폴리머, 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 번호 3,553,244 및 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, 디시클로펜타디엔-페놀 코폴리머로부터 제조된 시아네이트 에스테르 수지, 및 이들 모노머로부터 제조된 프리폴리머를 포함한다. 프리폴리머의 예는 PRIMASET BA-230S (Lonza)이다. 시아네이트 에스테르 프리폴리머는 호모폴리머일 수 있거나, 또는 다른 모노머를 포함하는 코폴리머일 수 있다. 이러한 코폴리머의 예는, 시아네이트 에스테르 모노머 및 비스말레이미드 모노머로 제조된 프리폴리머인 BT 2160 및 BT2170과 같은 Mitsubishi Gas Chemical로부터 입수가능한 BT 수지를 포함한다. 다른 시아네이트 에스테르 폴리머, 모노머, 프리폴리머, 및 시아네이트 에스테르 모노머와 다른 비-시아네이트 에스테르 모노머의 블렌드는 US 7393904, US 7388057, US 7276563 및 US 7192651에 개시되어 있다.

[0050] 비스말레이미드 수지는, 모노머 비스말레이미드와 친핵체, 예컨대 디아민, 아미노페놀 또는 아미노 벤즈히드라지드의 반응에 의해 또는 비스말레이미드와 디알릴 비스페놀 A의 반응에 의해 제조될 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'-비스말레이미도디페닐술폰, 4,4'-비스말레이미도디페닐술폰, 4,4'-비스말레이미도디시클로헥실메탄, 3,5-비스(4-말레이미도페닐)피리딘, 2,6-비스말레이미도-피리딘, 1,3-비스(말레이미도메틸)시클로헥산, 1,3-비스(말레이미도메틸)-벤젠, 1,1-비스(4-말레이미도페닐)시클로헥산, 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-페닐렌비스말레이미드, N,N'-p-페닐렌비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐-에테르비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐술폰비스말레이미드, N,N'-4,4'-디시클로헥실메탄-비스말레이미드, N,N'-α,α'-4,4'-디메틸렌시클로헥산비스말레이미드, N,N'-m-메타자일렌-비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐시클로헥산비스말레이미드 및 N,N'-메틸렌-비스(3-클로로-p-페닐렌)비스말레이미드, 뿐만 아니라 US 3,562,223; US 4,211,860; 및 US 4,211,861에 개시되거나 또는 예를 들어 US 3,018,290에 기술된 바와 같은 방법에 의해 제조된 그대로의 것을 포함한다.

[0051] 벤족사진 화합물은 분자 내에 벤족사진 고리를 갖는다. 예시적인 벤족사진 모노머는 용매와 함께 또는 용매 없이 알데히드, 페놀 및 1차 아민의 반응으로부터 제조될 수 있다. 벤족사진을 형성하기 위한 페놀 화합물은 페놀 및 폴리페놀을 포함한다. 벤족사진 형성에 반응성인 2개 이상의 히드록실 기를 갖는 폴리페놀의 사용은 분지형, 가교형, 또는 분지형 및 가교형 생성물의 조합을 생성할 수 있다. 페놀 기를 페놀로 연결하는 기는 폴리벤족사진에서 분지점 또는 연결 기일 수 있다.

[0052] 벤족사진 모노머의 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'-술포닐디페놀, 4,4'-술피닐디페놀, 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴)비스페놀, 4,4'(1-페닐에틸리덴)-비스페놀, 비스(4-히드록시페닐)-2,2-디클로로에틸렌, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-(시클로펜틸리덴)디페놀, 4,4'-(시클로헥실리덴)디페놀, 4,4'-(시클로도데실리덴)-디페놀, 4,4'-(비시클로[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-히드록시-페닐)메탄, 트리스(4-히드록시-페닐)에탄, 트리스(4-히드록시페닐)프로판, 트리스(4-히드록시페닐)부탄, 트리스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 테트라키스(4-히드록시페닐)에탄 디시클로펜타디에닐비스(2,6-디메틸 페놀), 디시클로펜타디에닐 비스(오르토-크레졸), 디시클로펜타디에닐 비스페놀 등을 포함한다.

[0053] 벤족사진을 형성하기 위해 사용되는 알데히드는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알데히드와 같은 임의의 알데히드일 수 있다. 예를 들어, 알데히드는 포름알데히드일 수 있다. 벤족사진을 형성하기 위해 사용되는 아민은 방향족 아민, 지방족 아민, 알킬 치환된 방향족, 또는 방향족 치환된 알킬 아민일 수 있다. 아민은, 예를 들어

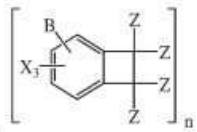
가교를 위한 다관능성 벤족사진 모노머를 제조하기 위한 폴리아민일 수 있다.

[0054] 벤족사진을 형성하기 위한 아민은 이들이 방향족 고리를 포함하지 않는 한, 1 내지 40개의 탄소 원자를 가지며, 그러면 이들은 6 내지 40개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 이관능성 또는 다관능성의 아민은 하나의 폴리벤족사진을 또 다른 폴리벤족사진에 연결하는 분지점이 될 수 있다.

[0055] 일부 예에서, 150 내지 300℃에서 열 중합은 벤족사진 모노머를 중합하기 위해 사용될 수 있다. 중합은 용액으로부터 또는 다른 방식으로 대량으로 수행될 수 있다. 촉매, 예컨대 카복실산을 사용하여, 중합 온도를 감소시키거나 또는 동일한 온도에서 중합 속도를 가속화할 수 있다.

[0056] 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, 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) (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'-에틸리덴디페놀, 4,4'-옥시디페놀, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-티오비스(2,6-디메틸페놀), 4,4'-술포닐디페놀, 4,4'-술포닐비스(2,6-디메틸페놀), 4,4'-술피닐-디페놀, 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴)비스페놀, 4,4'(1-페닐에틸리덴) 비스페놀, 비스(4-히드록시페닐)-2,2-디클로로-에틸렌, 비스(4-히드록시-페닐)메탄, 비스(2,6-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-(시클로펜틸리덴)디페놀, 4,4'-(시클로헥실리덴)디페놀, 4,4'-(시클로도데실리덴)디페놀, 4,4'-(비시클로[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, 디히드록시벤조-페논, 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 옥시드, 디시클로펜타디에닐-비스(2,6-디메틸 페놀), 디시클로펜타디에닐 비스페놀 등과 비닐벤질의 반응으로부터 제조된 이러한 비닐벤질 에테르를 포함할 수 있다.

[0057] 아릴시클로부텐은 하기 구조의 화합물로부터 유도된 것을 포함한다:

[0058] 

[0059] 상기 식에서, B는 원자가 n의 유기 또는 무기 라디칼 (이는 카보닐, 술포닐, 술피닐, 술피드, 옥시, 알킬포스포닐, 아릴포스포닐, 이소알킬리덴, 시클로알킬리덴, 아릴알킬리덴, 디아릴메틸리덴, 메틸리덴 디알킬실라닐, 아릴알킬실라닐, 디아릴실라닐 및 C_{6-20} 페놀 화합물을 포함함)이고; X의 각각의 경우는 독립적으로 히드록시 또는 C_{1-24} 히드로카빌 (이는 선형 및 분지형 알킬 및 시클로알킬을 포함함)이고; Z의 각각의 경우는 독립적으로 수소, 할로겐 또는 C_{1-12} 히드로카빌이고; n은 1 내지 1000, 또는 1 내지 8이거나, 또는 n은 2, 3 또는 4이다. 다른 예시적인 아릴시클로부텐 및 아릴시클로부텐 합성 방법은 US 4,743,399, US 4,540,763, US 4,642,329, US 4,661,193, US 4,724,260 및 US 5,391,650에서 찾을 수 있다.

[0060] 퍼플루오로비닐 에테르는 전형적으로, 페놀 및 브로모테트라플루오로에탄으로부터 합성되고, 이어서 아연 촉매화된 환원 제거가 후속되어, ZnFBr 및 목적하는 퍼플루오로비닐에테르를 제조한다. 이 경로에 의해, 비스, 트리스 및 다른 폴리페놀은 비스, 트리스 및 폴리(퍼플루오로비닐에테르)를 제조할 수 있다. 이들의 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-페닐렌디이소프로필리덴)-비스페놀, 4,4'-에틸리덴디페놀, 4,4'-옥시디페놀, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-티오비스(2,6-디메틸페놀), 4,4'-술포닐디페놀, 4,4'-술포닐비스(2,6-디메틸페놀), 4,4'-술피닐디페놀, 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'-(시클로펜틸리덴)디페놀, 4,4'-(시클로헥실리덴)디페놀, 4,4'-(시클로도데실리덴)-디페놀, 4,4'-(비시클로[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 옥시드, 디시클로펜타디에닐비스(2,6-디메틸 페놀), 디시클로펜타디닐 비스(2-메틸페놀), 디시클로펜타디에닐 비스페놀 등을 포함한다.

[0061] 보조 가교제를 또한 포함하는 가교제는 특정하게 제한되지 않는다. 가교제는 단독으로 또는 2종 이상의 상이한 가교제의 조합으로 사용될 수 있다. 예시적인 가교제 및 보조 가교제는 경화성 비닐 관능기를 갖는 올리고머 또는 폴리머를 포함한다. 이러한 재료는 가교성 불포화를 갖는 올리고머 및 폴리머를 포함한다. 예는 스티렌 부타디엔 고무 (SBR), 부타디엔 고무 (BR), 및 부타디엔을 기반으로 하는 불포화 결합을 갖는 니트릴 부타디엔 고무 (NBR); 천연 고무 (NR), 이소프렌 고무 (IR), 클로로프렌 고무 (CR), 부틸 고무 (IIR), 및 이소프렌을 기반으로 하는 불포화 결합을 갖는 할로겐화 부틸 고무; 디시클로펜타디엔 (DCPD), 에틸리덴 노르보르넨 (ENB) 또는 1,4-디헥사디엔 (1,4-HD)를 기반으로 하는 불포화 결합을 갖는 에틸렌-α-올레핀 코폴리머 엘라스토머 (예를 들어, 에틸렌, α-올레핀 및 디엔을 공중합함으로써 얻어지는 에틸렌-α-올레핀 코폴리머, 예컨대 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원코폴리머 (EPDM) 및 에틸렌-부텐-디엔 삼원코폴리머 (EBDM))를 포함한다. 예는 또한 수소화 니트릴 고무, 플루오로카본 고무, 예컨대 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로펜 코폴리머 및 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로펜 코폴리머, 에피클로로히드린 호모폴리머 (CO), 에피클로로히드린 및 에틸렌 옥시드로부터 제조된 코폴리머 고무 (ECO), 에피클로로히드린 알릴 글리시딜 코폴리머, 프로필렌 옥시드 알릴 글리시딜 에테르 코폴리머, 프로필렌 옥시드 에피클로로히드린 알릴 글리시딜 에테르 삼원코폴리머, 아크릴 고무 (ACM), 우레탄 고무 (U), 실리콘 고무 (Q), 클로로술폰화 폴리에틸렌 고무 (CSM), 폴리술피드 고무 (T) 및 에틸렌 아크릴 고무를 포함한다. 추가의 예는 다양한 액체 고무, 예를 들어 여러 유형의 액체 부타디엔 고무, 및 음이온성 리빙 중합(living polymerization)에 의해 제조된 1,2-비닐 연결을 갖는 부타디엔 폴리머인 액체 어택틱(atactic) 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, 디시클로펜타디엔 유형의 탄화수소 폴리머 및 폴리노르보르넨 (예를 들어, Elf Atochem에 의해 판매되는 것과 같음)을 사용하는 것이 가능하다.

[0062] 상승된 수준의 1,2 첨가를 함유하는 폴리부타디엔 수지는 열경화성 매트릭스에 바람직하다. 예는 상표명 RICON, RICACRYL 및 RICOBOND 수지 하에 Ricon Resins, Inc.에 의해 판매되는 관능화된 폴리부타디엔 및 폴리(부타디엔-스티렌) 랜덤 코폴리머를 포함한다. 이들은 낮은 비닐 함량 둘 모두를 함유하는 부타디엔, 예컨대 RICON 130, 131, 134, 142; 높은 비닐 함량을 함유하는 폴리부타디엔, 예컨대 RICON 150, 152, 153, 154, 156, 157 및 P30D; 스티렌 및 부타디엔의 랜덤 코폴리머, 예컨대 RICON 100, 181, 184, 및 말레산 무수물 그라프팅된 폴리부타디엔 및 이로부터 유도된 알콜 축합물, 예컨대 RICON 130MA8, RICON MA13, RICON 130MA20, RICON 131MAS, RICON 131MA10, RICON MA17, RICON MA20, RICON 184MA6 및 RICON 156MA17을 포함한다. 또한, 접착력을 개선하는 데 사용될 수 있는 폴리부타디엔, 예컨대 RICOBOND 1031, RICOBOND 1731, RICOBOND 2031, RICACRYL 3500, RICOBOND 1756, RICACRYL 3500; 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 디메타크릴레이트가 포함된다. 이들 재료는 상표명 RICACRYL 3100, RICACRYL 3500 및 RICACRYL 3801 하에 판매된다. 또한, 예를 들어 RICON 150D, 152D, 153D, 154D, P30D, RICOBOND 0 1731 HS 및 RICOBOND 1756HS를 포함하는 관능성 폴리부타디엔 유도체의 분말 분산액이 포함된다. 추가의 부타디엔 수지는 폴리(부타디엔-이소프렌) 블록 및 랜덤 코폴리머, 예컨대 3,000 내

지 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-히드록시에틸말레산 관능기 또는 히드록실화 관능기로 관능화된 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 폴리부타디엔-이소프렌 코폴리머가 포함된다.

[0063] 경화성 비닐 관능기를 갖는 올리고머 및 폴리머의 추가 예는, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산 및 시트라콘산을 기반으로 하는 불포화 폴리에스테르 수지; 아크릴로일 기 또는 메타크릴로일 기를 함유하는 불포화 에폭시 (메트)아크릴레이트 수지; 비닐 또는 알릴 기를 함유하는 불포화 에폭시 수지, 우레탄 (메트)아크릴레이트 수지, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트 수지, 폴리알콜 (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 가교제는 다관능성 가교제 모노머, 예컨대 모노머 분자당 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 모이어티를 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머를 추가로 포함한다. 예시적인 다관능성 모노머는 디(메트)아크릴레이트, 예컨대 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 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 등; 트리(메트)아크릴레이트, 예컨대 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리(메트)아크릴레이트 등; 트리(메트)알릴, 예컨대 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 등; 테트라(메트)아크릴레이트, 예컨대 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트 등; 펜타(메트)아크릴레이트, 예컨대 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트 등; 헥사(메트)아크릴레이트, 예컨대 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥사(메트)아크릴레이트 등; 글리시딜 화합물, 예컨대 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 등; 폴리티올 화합물, 예컨대 트리메틸올프로판 트리스(머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토-프로피오네이트) 등; 실란, 예컨대 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란, 비닐트리스(메틸에틸옥시이미노)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 등; 카보디이미드, 예컨대 N-(3-디메틸아미노프로필)-N'-에틸카보디이미드 히드로클로라이드, 디시클로헥실카보디이미드 등; 또는 이들의 조합을 추가로 포함한다. 경화형 열경화성 조성물은 선택적으로 가교 촉매, 예컨대 카복실산 염을 포함할 수 있다.

[0064] 경화형 열경화성 조성물이 가교제를 포함하는 경우, 가교제는 경화형 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 60 중량%, 또는 5 내지 45 중량%, 또는 10 내지 30 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[0065] 경화형 열경화성 조성물은 하나 이상의 경화제를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 용어 "경화제"는 경화제(curing agent), 하드너(hardener) 등 또는 둘 모두로서 기술될 수 있는 화합물을 포함한다.

[0066] 예시적인 경화제 및 하드너는 아민, 알콜, 페놀, 카복실산, 산 무수물 등을 포함한다. 예를 들어, 페놀 경화제는 노볼락 유형 페놀 수지, 레졸 유형 페놀 수지, 크레졸 노볼락 수지, 아르알킬 유형 페놀 수지, 페놀 아르알킬 수지, 크레졸 아르알킬 수지, 나프톨 아르알킬 수지, 디시클로펜타디엔 유형 페놀 수지, 테르펜 개질된 페놀 수지, 비페닐 유형 페놀 수지, 비페닐-개질된 페놀 아르알킬 수지, 비스페놀, 트리페닐메탄 유형 페놀 수지, 테트라페닐올 에탄 수지, 나프톨 노볼락 수지, 나프톨-페놀 공축합 노볼락 수지, 나프톨-크레졸 공축합 노볼락 수지, 아미노 트리아진 개질된 페놀 수지 또는 이들의 조합을 포함한다. 무수물 경화제의 예는 메틸헥사히드로프탈산 무수물 (MHHPA), 메틸테트라히드로 프탈산 무수물, 스티렌-말레산 무수물 코폴리머 (SMA), 및 올레핀-말레산 무수물 코폴리머, 예컨대 말레산 무수물 그라프팅된 폴리에틸렌, 말레산 무수물 그라프팅된 폴리프로필렌 또는 이들의 조합을 포함한다. 다른 경화제 및 하드너는 디시안디아미드, 폴리아미드, 아미도아민, 페날카민, 만니히 염기(Mannich base), 무수물, 페놀-포름알데히드 수지, 아민-포름알데히드 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 카복실산 관능성 폴리에스테르, 폴리술피드, 폴리머캅탄, 이소시아네이트, 시아네이트 에스테르 화합물 또는 이들의 임의의 조합과 같은 화합물을 포함한다. 다른 예시적인 경화제는 3차 아민, 루이스산(Lewis acid), 및 불

포화를 갖는 올리고머 또는 폴리머를 포함한다.

[0067] 경화형 열경화성 조성물이 경화제를 포함하는 경우, 경화제는 경화형 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 50 중량%, 또는 0.1 내지 30 중량%, 또는 0.1 내지 20 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[0068] 경화형 열경화성 조성물은 경화 촉매를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 용어 "경화 촉매"는 경화 가속화제, 경화 촉진제, 경화 촉매 및 경화 조촉매로서 다양하게 기술된 화합물을 포함한다.

[0069] 예시적인 경화 가속화제는 헤테로시클릭 가속화제, 예컨대 1 내지 4개의 고리 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 C_{3-6} 헤테로사이클을 포함하며, 여기서 각각의 헤테로원자는 독립적으로 동일하거나 또는 상이하고, 질소, 산소, 인, 규소 또는 황이다. 헤테로시클릭 가속화제는 벤조트리아졸; 트리아진; 피페라진, 예컨대 아미노에틸피페라진, N-(3-아미노프로필)피페라진 등; 이미다졸, 예컨대 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)메틸이미다졸; 시클릭 아미딘, 예컨대 4-디아자비시클로(2,2,2)옥탄, 디아자비시클로운데센, 2-페닐이미다졸린 등; N,N-디메틸아미노피리딘; 술파미데이트; 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0070] 아민 경화 가속화제는 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 디페닐술폰산 (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-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노-3,6-디에틸시클로헥산, 1,2-디아미노-4-에틸시클로헥산, 1,4-디아미노-3,6-디에틸시클로헥산, 1-시클로헥실-3,4-디미노시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 4,4'-디아미노디시클로헥실프로판, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 3-아미노-1-시클로헥산아미노프로판, 1,3- 및 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, m- 및 p-자일릴렌디아민 또는 디에틸톨루엔 디아민; 또는 3차 아민 경화 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 이들의 조합을 포함한다.

[0071] 경화 가속화제는, 예를 들어 디아릴아이오도늄 염, 포스폰산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카복실산 에스테르, 포스폰산 일리드(ylide), 트리아릴술포늄 염, 벤질술포늄 염, 아릴디아조늄 염, 벤질피리디늄 염, 벤질암모늄 염, 이속사졸륨 염 등 또는 이들의 조합을 포함하는 잠재성(latent) 양이온성 경화 촉매일 수 있다. 디아릴아이오도늄 염은 구조식 $[(R^{10})(R^{11})I]^+ X^-$를 가질 수 있으며, 여기서 R^{10} 및 R^{11}은 각각 독립적으로, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알콕시, 니트로 및 클로로로부터 선택된 1 내지 4개의 1가 라디칼로 선택적으로 치환된 C_{6-14} 1가 방향족 탄화수소 라디칼이며; 여기서 X-는 음이온이다. 추가 경화 가속화제는 구조식 $[(R^{10})(R^{11})I]^+SbF_6^-$를 가질 수 있으며, 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} 1가 방향족 탄화수소; 예를 들어, 4-옥틸옥시페닐 페닐 아이오도늄 헥사플루오로안티모네이트이다.

[0072] 경화 가속화제는 금속 염 착물, 예컨대 아세테이트, 스테아레이트, 글루코네이트, 시트레이트, 벤조에이트 및 이들의 혼합물의 구리 (II), 주석 (II) 및 알루미늄 (III) 염으로부터 선택된 지방족 또는 방향족 카복실산의 구리 (II), 알루미늄 (III), 아연, 코발트, 주석 염일 수 있다. 예를 들어, 경화 가속화제는 β-디케토네이트의 구리 (II) 또는 알루미늄 (III) 염; 아세틸아세토네이트의 구리 (II), 철 (II), 철 (III), 코발트 (II), 코

발트 (III) 또는 알루미늄 (III) 염; 옥토에이트의 아연 (II), 크롬 (II) 또는 망간 (II) 염; 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0073] 경화형 열경화성 조성물이 경화 촉매를 포함하는 경우, 경화 촉매는 경화형 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 또는 0.05 내지 5 중량%, 또는 0.1 내지 5 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[0074] 경화형 열경화성 조성물은 선택적으로 경화 개시제, 예컨대 퍼옥시드 화합물을 포함할 수 있다. 예시적인 퍼옥시드 경화 개시제는 벤조일 퍼옥시드, 디쿠밀 퍼옥시드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 라우릴 퍼옥시드, 시클로헥사논 퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드, t-부틸 벤젠 히드로퍼옥시드, t-부틸 퍼옥토에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼옥시 2-에틸헥실 카보네이트, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥시드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디히드로퍼옥시드, 부틸-4,4-비스(tert-부틸디옥시)발레레이트, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-헥스-3-인, 디-t-부틸퍼옥시드, t-부틸쿠밀 퍼옥시드, α,α'-비스(t-부틸퍼옥시-m-이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 디쿠밀퍼옥시드, 디(t-부틸퍼옥시 이소프탈레이트), 디(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-트리메틸시클로헥산, 디(트리메틸실릴)퍼옥시드, 트리메틸실릴페닐트리페닐실릴 퍼옥시드 등 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0075] 경화형 열경화성 조성물이 경화 개시제를 포함하는 경우, 경화 개시제는 경화형 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 또는 0.5 내지 5 중량%, 또는 1 내지 5 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[0076] 난연제는, 예를 들어 인, 브롬 또는 염소를 포함하는 유기 화합물을 포함한다. 비브롬화 및 비염소화 인-함유 난연제, 예를 들어 유기 포스페이트 및 인-질소 결합을 함유하는 유기 화합물은 규제상의 이유로 특정 적용에서 선호될 수 있다.

[0077] 인 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-옥시드 (DOPO), 테트라페닐 디포스페이트 (RDP), 축합 포스페이트 화합물, 예컨대 방향족 축합 포스페이트 화합물; 및 시클릭 포스페이트 화합물, 히드로퀴논의 비스(디페닐) 포스페이트, 비스페놀 A의 비스(디페닐) 포스페이트, 또는 이들의 올리고머 또는 폴리머 대응물, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0078] 포스파젠 화합물의 예는 시클릭 및 사슬 포스파젠 화합물을 포함한다. 시클릭 포스파젠 화합물 (시클로포스파젠)은, 분자 내에 인-질소 이중 결합이 존재하는 시클릭 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 포스포니트릴산 클로라이드, 인 에스테르 아미드, 인산 아미드, 포스폰산 아미드, 포스핀산 아미드 및 트리스(아지리디닐) 포스핀 옥시드를 포함한다.

[0079] 할로겐화 재료, 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-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3-브로모-4-히드록시페닐)-프로판이 또한 난연제로서 사용될 수 있다. 다른 할로겐화 재료는 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디브로모벤젠, 1,3-디클로로-4-히드록시벤젠 및 비페닐, 예컨대 2,2'-디클로로비페닐, 폴리브롬화 1,4-디페녹시벤젠, 2,4'-디브로모비페닐, 및 2,4'-디클로로비페닐 뿐만 아니라 데카브로모비페닐 에테르, 데카브로모디페닐 에탄, 뿐만 아니라 올리고머 및 폴리머 할로겐화 방향족

화합물, 예컨대 브롬화 스티렌, 4,4-디브로모비페닐, 에틸렌-비스(테트라브로모프탈이미드), 또는 비스페놀 A 및 테트라브로모비스페놀 A의 코폴리카보네이트 및 카보네이트 전구체, 예를 들어 포스겐을 포함한다. 금속 상승제, 예를 들어 산화안티몬이 또한 난연제와 함께 사용될 수 있다.

[0080] 무기 난연제, 예를 들어 C_{1-16} 알킬 술포테이트 염의 염, 예컨대 포타슘 퍼플루오로부탄 술포네이트 (리마르 염 (Rimar salt)), 포타슘 퍼플루오로옥탄 술포네이트, 테트라에틸암모늄 퍼플루오로헥산 술포네이트, 및 포타슘 디페닐술폰 술포네이트; Na_2CO_3, K_2CO_3, $MgCO_3$, $CaCO_3$ 및 $BaCO_3$과 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 착물이 또한 사용될 수 있다.

[0081] 경화형 열경화성 조성물이 난연제를 포함하는 경우, 난연제는 경화형 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 초과, 또는 1 내지 20 중량%, 또는 5 내지 20 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[0082] 경화형 열경화성 조성물은 무기 또는 유기 충전제, 예컨대 미립자 충전제, 섬유 충전제 등 또는 이들의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 당업계에 공지되어 있는 것을 포함하는 임의의 무기 및 유기 충전제가 제한 없이 사용될 수 있다.

[0083] 예시적인 충전제는, 예를 들어 점토, 활석, 카올린, 규회석, 운모, 탄산칼슘, 탄산마그네슘; 알루미나, 티오우레아, 유리 분말, B 기반 또는 Sn 기반 충전제, 예컨대 아연 보레이트, 아연 스테네이트 및 아연 히드록시스테네이트; 금속 산화물, 예컨대 아연 옥시드 및 주석 옥시드, 알루미나, 실리카 (융합 실리카, 흄드 실리카(fumed silica), 구형 실리카 및 결정질 실리카를 포함함), 보론 니트라이드 (구형 보론 니트라이드를 포함함), 알루미늄 니트라이드, 규소 니트라이드, 마그네시아, 마그네슘 실리케이트, 안티몬 트리옥시드, 유리 섬유 (분쇄된(chopped), 밀링된(milled) 또는 클로쓰(cloth)), 유리 매트, 유리 버블, 중공 유리 미소구체, 아라미드 섬유, 석영 등 또는 이들의 조합을 포함한다. 다른 예시적인 무기 충전제는 분말형 티타늄 세라믹, 예컨대 바륨, 납, 스트론튬, 칼슘, 비스무트, 마그네슘 등의 티타네이트 중 임의의 하나를 포함한다. 무기 충전제는 또한 수화물, 예컨대 알루미늄 히드록시드, 마그네슘 히드록시드, 제올라이트 및 히드로탈사이트를 포함한다. 일부 측면에서, 충전제는 본원에 개시된 바와 같은 커플링제로 처리될 수 있다.

[0084] 유리 섬유는 E, A, C, ECR, R, S, D 및 NE 유리를 기반으로 하는 것, 뿐만 아니라 석영을 포함한다. 유리 섬유는 임의의 적합한 직경, 예컨대 2 내지 30 마이크로미터 (μm), 또는 5 내지 25 μm, 또는 5 내지 15 μm를 가질 수 있다. 배합 전 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 Manville와 같은 공급업체로부터 상업적으로 입수가능하다.

[0085] 유기 충전제는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 폴리페닐렌 술피드 분말, 및 폴리(에테르 술폰) 분말, 폴리(페닐렌 에테르) 분말, 폴리스티렌, 디비닐벤젠 수지 등 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0086] 충전제는 열 팽창 계수 (CTE) 및 열 전도도 요구사항을 기반으로 선택될 수 있다. 예를 들어, Al_2O_3, BN, AlN 또는 이들의 조합은 높은 열 전도도를 갖는 전자 모듈에 사용될 수 있다. 예를 들어, MgO는, 증가된 열 전도도 및 증가된 CTE에 사용될 수 있다. 예를 들어, SiO_2 (예를 들어, 비정질 SiO_2)는 낮은 CTE 및 작은 유전 상수를 갖는 경량 모듈에 사용될 수 있다.

[0087] 경화형 열경화성 조성물이 충전제를 포함하는 경우, 충전제는 경화형 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 초과, 또는 1 내지 50 중량%, 또는 1 내지 30 중량%, 또는 10 내지 30 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[0088] 접착 촉진제로서 또한 지칭되는 커플링제는 크롬 착물, 실란, 티타네이트, 지르콘-알루미네이트, 올레핀-말레산 무수물 코폴리머, 반응성 셀룰로오스 에스테르 등을 포함한다. 예시적인 올레핀-말레산 무수물 코폴리머는 말레산 무수물 그라프팅된 폴리에틸렌, 말레산 무수물 그라프팅된 폴리프로필렌 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예시적인 실란은 에폭시실란 화합물, 아미노실란 화합물, 메타크릴옥시실란 화합물, 비닐실란 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0089] 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.

[0090] 다른 예시적인 실란 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 테트라술피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 트리술피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 디술피드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸) 테트라술피드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필) 테트라술피드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸) 테트라술피드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토에틸트리메톡시실란, 2-머캅토에틸트리-에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카바모일 테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카바모일 테트라술피드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카바모일 테트라술피드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴 테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필벤졸릴 테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트 모노술피드, 3-트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 모노술피드, 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필) 테트라술피드, 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란, 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오-카바모일 테트라술피드, 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴 테트라술피드 등 또는 이들의 조합을 포함한다. 실란 커플링제는 폴리술피드 가교를 형성하는 2 내지 4개의 황 원자를 갖는 폴리술피드 실란 커플링제일 수 있다. 예를 들어, 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 디-, 트리- 또는 테트라술피드일 수 있다.

[0091] 경화형 열경화성 조성물이 커플링제를 포함하는 경우, 커플링제는 경화형 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 또는 0.05 내지 5 중량%, 또는 0.1 내지 5 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[0092] 경화형 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} 클로린화 탄화수소, C_{3-6} 알킬 알카노에이트, C_{2-6} 알킬 시아나이드 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. 방향족 탄화수소 용매는 비할로겐화될 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 시아나이드는, 예를 들어 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정 C_{2-6} 알킬 시아나이드는, 예를 들어 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴 또는 이들의 조합을 포함한다. 예를 들어, 용매는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸메톡시아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실피롤리디논, N-메틸카프로락탐, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 테트라히드로푸란, γ-부티로락톤, γ-카프로락톤, 디메틸술폭시드, 벤조페논, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로헥사논, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 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, 술포란, 이온성 액체 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0093] 용매가 이용되는 경우, 경화형 열경화성 조성물은 경화형 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 2 내지 99 중량%의 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 용매 양은 경화형 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 80 중량%, 또는 10 내지 60 중량%, 또는 20 내지 50 중량%일 수 있다. 용매는 부분적으로, 경화형 열경화성 조성물의 점도를 조정하기 위해 선택될 수 있다. 따라서, 용매 양은 캡핑된 폴리(아릴렌 에테르) 코폴리머의 유형 및 양, 경화 첨가제와 같은 다른 성분의 유형 및 양, 임의의 보조 열경화성 수지(들)의 유형 및 양, 및 경화형 열경화성 조성물의 임의의 후속 가공, 예를 들어 복합재의 제조를 위한 경화형 열경화성 조성물로의 강화 구조물의 함침에 사용되는 가공 온도를 포함하는 변수에 따라 달라질 수 있다. 용매는 무수물일 수 있다. 예를 들어, 용매는 용매의 총 중량을 기준으로 100 중량부 (ppm) 미만, 또는 50 ppm 미만, 또는 10 ppm 미만의 물을 포함할 수 있다.

[0094] 경화형 열경화성 조성물은 경화성 불포화 모노머 조성물을 추가로 포함할 수 있으며, 이는, 예를 들어 단관능성 스티렌 화합물 (예를 들어, 스티렌), 단관능성 (메트)아크릴 화합물 등 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 경화성 불포화 모노머 조성물은 알켄-함유 모노머 또는 알킨-함유 모노머일 수 있다. 예시적인 알켄- 및 알킨-함유 모노머는 미국 특허 번호 6,627,704 (Yeager et al.)에 기술된 것을 포함하고, 미국 특허 번

호 4,304,705 (Heilman et al.)에 개시된 바와 같은 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, N-비닐피롤리돈 및 비닐아자락톤을 포함한다. 예시적인 단관능성 모노머는 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.

[0095] 경화형 열경화성 조성물은 선택적으로 하나 이상의 추가 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 추가 첨가제는, 예를 들어 염료, 안료, 착색제, 산화방지제, 열 안정화제, 광 안정화제, 가소제, 소포제, 윤활제, 분산제, 유동 조절제, 적하 지연제, 블로킹 방지제(antiblocking agent), 정전기 방지제(antistatic agent), 유동 촉진제, 가공 보조제, 기재 접착제, 몰드 이형제(mold release agent), 강인화제(toughening agent), 로우 프로파일 첨가제(low-profile additive), 응력 완화 첨가제 등 또는 이들의 조합을 포함한다. 존재하는 경우, 추가 첨가제는 경화형 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 임의의 유효량, 예를 들어 0.01 내지 20 중량%, 또는 0.01 내지 10 중량%, 또는 0.01 내지 5 중량%, 또는 0.01 내지 1 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[0096] 경화형 열경화성 조성물은 임의의 적합한 방법을 사용하여 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머 및 본원에 개시된 다른 선택적인(optional) 성분을 조합함으로써 제조될 수 있다.

[0097] 또한, 경화형 열경화성 조성물의 경화된 생성물을 포함하는 경화된 열경화 조성물이 제공된다. 경화형 열경화성 조성물을 경화시킬 수 있는 방법에 대한 특정한 제한은 없다. 경화형 조성물은, 예를 들어 열적으로 또는 UV 조사 또는 전자 빔 조사를 포함하는 조사 기술을 사용하여 경화될 수 있다. 예를 들어, 경화된 생성물은, 용매를 증발시키고 경화를 수행하기에 충분한 시간 및 온도에서 본원에 정의된 경화형 열경화성 조성물을 가열함으로써 얻어질 수 있다. 열 경화가 사용되는 경우, 온도는 30 내지 400℃, 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 무점착성(tack-free)인 수지를 제조하기 위해 단계적으로 수행될 수 있으며, 이어서 이는 상기 언급된 범위 내의 더 긴 기간 또는 온도 동안 가열함으로써 완전히 경화된다. 본원에 사용된 용어 "경화된"은, 부분적으로 경화되거나 또는 완전히 경화된 생성물을 포함한다.

[0098] 경화된 열경화성 조성물은 하나 이상의 바람직한 성질을 가질 수 있다. 예를 들어, 열경화성 조성물은 165℃ 이상, 바람직하게는 170℃ 이상, 보다 바람직하게는 165 내지 180℃의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 열경화성 조성물은 또한 유리하게는 낮은 유전 상수 (Dk), 낮은 유전 정접 (Df) 및 감소된 수분 흡수를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 열경화성 조성물은 10 GHz의 주파수에서 3.0 미만, 바람직하게는 2.75 미만, 보다 바람직하게는 2.6 미만의 유전 상수를 가질 수 있다. 열경화성 조성물은 10 GHz의 주파수에서 0.01 미만 또는 0.005 미만의 유전 정접을 가질 수 있다. 따라서, 본 개시의 페닐렌 에테르 올리고머를 포함하는 열경화성 조성물은 전자 적용에 사용하기에 특히 매우 적합할 수 있다.

[0099] 경화형 열경화성 조성물 및 경화된 조성물은, 종래 열경화성 조성물이 사용되는 임의의 적용을 포함하는 다양한 적용 및 용도에 사용될 수 있다. 예를 들어, 경화형 열경화성 조성물 또는 경화된 열경화 조성물을 포함하는 유용한 물품은 복합재, 발포체, 섬유, 층, 코팅, 캡슐화제, 접착제, 밀봉제, 성형된 성분, 프리프레그, 케이싱, 라미네이트, 금속 클래드 라미네이트(metal clad laminate), 전자 복합재, 구조용 복합재 또는 이들의 조합의 형태일 수 있다. 예시적인 용도 및 적용은 코팅, 예컨대 보호 코팅, 밀봉제, 내후성 코팅, 내스크래치성 코팅 및 전기 절연 코팅; 접착제; 결합제; 글루(glue); 복합 재료, 예컨대 탄소 섬유 및 섬유유리 강화재를 사용하는 것을 포함한다. 코팅으로서 이용되는 경우, 개시된 화합물 및 조성물은 다양한 기저 기재의 표면 상에 침착될 수 있다. 예를 들어, 조성물은 금속, 플라스틱, 유리, 섬유 사이징(fiber sizing), 세라믹, 석재(stone), 목재 또는 이들의 임의의 조합의 표면 상에 침착될 수 있다. 개시된 조성물은 금속 용기 (예를 들어, 알루미늄 또는 강철)의 표면 상의 코팅, 예컨대 페인트 및 표면 피복 산업에서 포장 및 봉쇄에 통상적으로 사용되는 것으로서 사용될 수 있다. 경화형 열경화성 조성물 및 이로부터 얻어진 경화된 열경화 조성물은 또한, 전기 부품 및 컴퓨터 부품을 형성하는 데 사용하기에 특히 매우 적합할 수 있다.

[0100] 복합재를 형성하는 방법은 강화 구조물을 경화형 열경화성 조성물로 함침시키는 단계; 경화형 열경화성 조성물을 부분적으로 경화시켜 프리프레그를 형성하는 단계; 및 복수의 프리프레그를 적층하는 단계를 포함한다. 강화 구조물은 다공성 베이스 재료, 예컨대 섬유 예비성형체(preform), 또는 기재, 또는 세라믹, 폴리머, 유리, 탄소 또는 이들의 조합을 포함하는 다른 다공성 재료일 수 있다. 예를 들어, 다공성 베이스 재료는 직조 또는 부직 유리 직물, 섬유유리 직물 또는 탄소 섬유일 수 있다. 물품이 섬유 예비성형체를 포함하는 경우, 물품의 제조 방법은, 예비성형체를 경화형 조성물로 코팅 또는 함침시킴으로써 경화형 열경화성 조성물로부터 물품을

형성하는 단계를 포함할 수 있다. 함침된 섬유 예비성형체는 선택적으로, 용매를 제거하기 전 또는 후에 형상화될 수 있다. 일부 측면에서, 경화형 열경화성 조성물 층은 직조 또는 부직 유리 직물을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 경화성 층은, 유리 직물을 경화형 조성물로 함침시키고, 함침된 유리 직물로부터 용매를 제거함으로써 제조될 수 있다. 예시적인 강화 구조물은, 예를 들어 문헌 [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]에 기술되어 있다. 강화 구조물의 중량 및 두께는 섬유 강화 수지 복합재의 제조에서 통상의 기술자에게 잘 알려져 있는 기준을 사용하여 복합재의 의도된 용도에 따라 선택된다. 강화된 구조물은 경화형 열경화성 조성물의 열경화성 성분에 적합한 다양한 마감재를 함유할 수 있다.

[0101] 경화형 열경화성 조성물로부터 물품의 제조 방법은, 경화형 열경화성 조성물을 부분적으로 경화시켜 프리프레그를 형성하거나, 또는 경화형 열경화성 조성물을 완전히 경화시켜 복합 물품을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 본원에서 "경화된 조성물"의 성질에 대한 언급은, 실질적으로 완전히 경화된 조성물을 지칭한다. 예를 들어, 프리프레그로 형성된 라미네이트에서 수지는 전형적으로 실질적으로 완전히 경화된다. 열경화물 분야의 통상의 기술자는 과도한 실험 없이 샘플이 부분적으로 경화되었는지 또는 실질적으로 완전히 경화되었는지 여부를 결정할 수 있다. 경화는 경화형 조성물로부터 용매를 제거하기 전 또는 후에 수행될 수 있다. 또한, 물품은 용매의 제거 전 또는 용매의 제거 후, 경화 전, 부분 경화 후, 또는 예를 들어 열성형에 의한 완전 경화 후에 추가로 형상화될 수 있다. 일 측면에서, 물품이 형성되고, 용매가 제거되고; 물품이 부분적으로 경화되고 (B-단계(B-staged)); 선택적으로 형상화되고; 이어서, 추가로 경화된다.

[0102] 복합재를 형성하는 상업적 규모의 방법은 당업계에 알려져 있으며, 본원에 기술된 경화형 열경화성 조성물은 기존 공정 및 장비에 용이하게 적합화될 수 있다. 예를 들어, 프리프레그는 종종 처리기 상에서 제조된다. 처리기의 주요 성분은 공급기 롤러(feeder roller), 수지 함침 탱크, 처리기 오븐 및 수용기 롤러(receiver roller)를 포함한다. 강화 구조물 (예를 들어, E-유리)은 통상적으로 큰 스풀(spool) 내로 롤링된다. 이어서, 스풀은, 강화 구조물을 회전하고 천천히 롤 아웃(roll out)하는 공급기 롤러 상에 놓인다. 이어서, 강화 구조물은 경화형 열경화성 조성물을 함유하는 수지 함침 탱크를 통해 이동한다. 경화형 조성물은 강화 구조물을 함침시킨다. 탱크로부터 나온 후, 코팅된 강화 구조물은, 전형적으로 175 내지 200℃의 온도에 있는 수직 처리기 오븐을 통해 위쪽으로 이동하고, 용매가 증발된다. 이 때, 수지는 중합되기 시작한다. 복합재가 타워(tower)에서 나올 때, 이는 웹(web)이 습윤되거나 또는 점착성이지 않도록 충분히 경화된다. 그러나, 경화 공정이 완료되지 않고 중단되어, 라미네이트가 제조되는 경우 추가 경화가 발생할 수 있다. 이어서, 웹은 프리프레그를 수용기 롤(receiver roll) 상에 롤링한다.

[0103] 경화형 열경화성 조성물을 포함하거나 또는 이로부터 얻어진 전기 및 전자 물품이 또한 제공된다. 물품은 의료 또는 항공우주 산업에서 사용되는 바와 같은 인쇄 회로를 포함하는 것을 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, 휴대 전화, 전자 노트패드(notepad) 및 유사한 장치, 또는 사무 자동화 장비에 사용된다. 예를 들어, 전기 부품은 라미네이트를 포함하는 인쇄 회로 기판 상에 장착될 수 있다. 다양한 적용을 위한 경화형 조성물로부터 제조된 다른 예시적인 물품은 구리 클래드 라미네이트 (CCL), 예를 들어 금속 코어 구리 클래드 라미네이트 (MCCCL), 복합 물품 및 코팅된 물품, 예를 들어 다층 물품을 포함할 수 있다.

[0104] 유전체 층은 경화형 열경화성 조성물로부터 제조될 수 있으며, 회로 어셈블리, 예를 들어 금속-클래드 라미네이트, 예컨대 구리 클래드 라미네이트에서 유용할 수 있다. 예를 들어, 라미네이트는 유전체 층, 유전체 층 상에 배치된 전도성 금속 회로 층, 및 선택적으로 전도성 금속 층 대향 측 상의 유전체 층 상에 배치된 방열 금속 매트릭스 층(heat dissipating metal matrix layer)을 포함할 수 있다. 유전체 층은 선택적으로 섬유 예비성형체 (예를 들어, 직물 층)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 유전체 층은 유리 직물 층을 추가로 포함할 수 있다.

[0105] 전도성 금속 층은 회로의 형태일 수 있으며, 구리, 아연, 주석, 황동, 크롬, 몰리브덴, 니켈, 코발트, 알루미늄, 스테인리스강, 철, 금, 은, 백금, 티타늄 등 또는 이들의 조합일 수 있다. 다른 금속은 구리 몰리브덴 합금, 니켈-코발트 철 합금, 예컨대 Carpenter Technology Corporation으로부터 입수가능한 KOVAR, 니켈-철 합금, 예컨대 National Electronic Alloys, Inc.로부터 입수가능한 INVAR, 이중금속(bimetal), 삼중금속(trimetal), 2개의 구리 층 및 1개의 INVAR 층으로부터 유도된 삼중금속, 및 2개의 구리 층 및 1개의 몰리브덴 층으로부터 유도된 삼중금속을 포함한다. 예시적인 금속 층은 구리 또는 구리 합금을 포함한다. 대안적으로,

가공된 구리 포일(wrought copper foil)이 사용될 수 있다. 전도성 금속 층은 2 내지 200 마이크로미터 (μm), 또는 5 내지 50 μm, 또는 5 내지 40 μm의 두께를 가질 수 있다.

[0106] 방열 금속 매트릭스 층은 열 전도성 금속, 예컨대 알루미늄, 보론 니트라이드, 알루미늄 니트라이드, 구리, 철, 강 또는 이들의 조합일 수 있다. 열 전도성, 전기 전도성 금속은, 금속이 금속 회로 층으로부터 전기적으로 절연되는 조건으로 사용될 수 있다. 바람직한 지지 금속 매트릭스 층은 0.1 내지 20 밀리미터 (mm), 또는 0.5 내지 10 mm, 또는 0.8 내지 2 mm의 두께를 가질 수 있다.

[0107] 전도성 금속 층 및 지지 금속 매트릭스 층은 유전체 층에 대한 향상된 접착력을 위해 높은 표면 거칠기를 갖도록 전처리될 수 있다. 처리 방법은, 예를 들어 금속 층의 접착력을 향상시키기 위한 세척, 화염 처리, 플라즈마 방전, 코로나 방전 등을 포함한다. 유전체 층은, 접착제를 사용하지 않고 전도성 금속 층 또는 방열 층에 견고하게 접착될 수 있거나, 또는 접착제를 사용하여 전도성 금속 층 또는 방열 층에 대한 유전체 층의 접착력을 개선할 수 있다. 복합재 시트를 금속에 접합하는 데 사용되는 예시적인 접착제는 폴리이미드 접착제, 아크릴 접착제, 에폭시 등 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0108] 구리 클래드 라미네이트는, 열경화성 접착제를 사용하지 않고 압력 하에 하나 이상의 유전체 층, 하나 이상의 전도성 금속 층 및 지지 금속 매트릭스 층의 열 적층에 의해 제조될 수 있다. 유전체 층은 경화형 열경화성 조성물로부터 제조될 수 있고, 층을 형성하기 위한 용매 캐스팅 공정에 의해 열 적층 단계 이전에 제조될 수 있다. 예를 들어, 유전체 층, 전도성 금속 층 및 방열 층은 라미네이트를 형성하기 위해 압력 하에 접착제 무함유 공정에 의해 함께 열적으로 적층될 수 있다. 전기 전도성 금속 층은 선택적으로, 적층 전에 회로의 형태일 수 있거나, 또는 전도성 금속 층은 선택적으로 에칭되어, 적층 후에 전기 회로를 형성할 수 있다. 적층은 핫 프레스(hot press) 또는 롤 캘린더링 방법, 예를 들어 롤-투-롤(roll-to-roll) 방법에 의해 수행될 수 있다. 구리 클래드 라미네이트에서의 전도성 금속 층은 추가로 패턴화되어, 인쇄 회로 기판을 제공할 수 있다. 또한, 구리 클래드 라미네이트는 시트, 튜브 또는 막대(rod)의 형상을 갖는 회로 기판을 제공하도록 형상화될 수 있다.

[0109] 대안적으로, 회로 어셈블리를 위한 라미네이트는, 경화형 열경화성 조성물을 전기 전도성 금속 층 상에 직접 캐스팅하고, 이어서 방열 금속 매트릭스 층에 적층하는 용액 캐스팅(solution casting) 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 경화형 열경화성 조성물은 방열 금속 매트릭스 층에 직접 캐스팅될 수 있고, 이어서 전기 전도성 금속 층에 적층될 수 있다.

[0110] 추가 층을 포함하는 다층 라미네이트는 또한, 핫 프레스 또는 롤 캘린더링 방법과 같은 공정에 의해 1단계 또는 2개 이상의 연속 단계로 열 적층에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 7개 이하의 층 또는 16개 이하의 층이 라미네이트에 존재할 수 있다. 일 측면에서, 라미네이트는 라미네이트가 금속 포일의 임의의 층 및 직물의 임의의 층 사이에 열경화성 필름의 층을 포함하도록, 직물-열경화물-금속-열경화물-직물-열경화물 금속 포일의 순차적인 층 또는 더 적은 수의 층을 갖는 이들의 하위 조합으로 1단계 또는 2개 이상의 연속 단계로 형성될 수 있다. 또 다른 측면에서, 제1 라미네이트는, 열경화물의 2개의 층 사이에 직물 층, 예컨대 열경화물의 2개의 층 사이에 직조된 유리 직물의 층을 갖도록 1단계 또는 2개 이상의 연속 단계로 형성될 수 있다. 이어서, 금속 포일을 제1 라미네이트의 열경화물 측에 적층함으로써 제2 라미네이트가 제조될 수 있다.

[0111] 경화형 열경화성 조성물로부터 제조된 인쇄 회로 기판은 0.1 내지 20 mm, 구체적으로 0.5 내지 10 mm의 전체 두께를 가질 수 있으며, 여기서 전체 두께는, 유전체 층, 전기 전도성 금속 층 및 지지 금속 매트릭스 층 각각의 층을 포함하는 어셈블리를 지칭한다. 회로 어셈블리는 0.5 내지 2 mm, 구체적으로 0.5 내지 1.5의 전체 두께를 가질 수 있다. 유전체 층의 두께에 대한 특정한 제한은 없으며, 5 내지 1500 μ미터, 또는 5 내지 750 μ미터, 또는 10 내지 150 μ미터, 또는 10 내지 100 μ미터일 수 있다. 예를 들어, 인쇄 회로 기판은 발광 다이오드(LED) 적용에 사용하기 위한 금속 코어 인쇄 회로 기판 (MCPCB)일 수 있다.

[0112] 경화형 열경화성 조성물은, 예를 들어 다층 물품의 제조에서 코팅으로서 사용될 수 있다. 코팅의 제조 방법은, 경화형 열경화성 조성물 및 선택적으로 플루오로폴리머를 조합하고, 기재 상에 코팅을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 다층 물품은, 경화형 열경화성 조성물을 포함하는 층을 형성하고, 상기 층으로부터 용매를 제거하고, 선택적으로 경화시켜 프라이머(primer) 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 폴리머, 플루오로폴리머 (예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 코폴리머, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리클로로트리플루오로에틸렌,

테트라플루오로에틸렌-에틸렌 코폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드 등) 또는 이들의 조합을 포함하는 제2 층을 프라이머 층 상에 형성하여 다층 물품을 제공하고, 선택적으로 다층 물품을 열 처리하여 경화형 열경화성 조성물을 경화시킴으로써 제조될 수 있다. 일부 측면에서, 제2 층은 경화형 열경화성 조성물을 추가로 포함할 수 있다.

[0113] 경화형 열경화성 조성물에 대한 추가 적용은, 예를 들어 하기를 포함한다: 산 배스(bath) 용기; 중화 탱크; 항공기 부품; 브릿지 빔(bridge beam); 브릿지 데크(bridge decking); 전해조; 배기 스택(exhaust stack); 스크러버(scrubber); 스포츠 장비; 계단 케이스; 산책로; 자동차 외장 패널, 예컨대 후드(hood) 및 트렁크 리드(trunk lid); 바닥 팬(floor pan); 에어 스쿠프(air scoop); 가열기 덕트(duct)를 포함하는 파이프 및 덕트; 산업용 팬(fan), 팬 하우징(fan housing) 및 송풍기; 산업용 혼합기; 보트 선체 및 갑판; 해양 터미널 팬더(fender); 타일 및 코팅; 건축 패널; 비즈니스 머신 하우징(business machine housing); 케이블 트레이(cable tray)를 포함하는 트레이; 콘크리트 개질제(concrete modifier); 식기 세척기 및 냉장고 부품; 전기 캡슐화제; 전기 패널; 전기정제 탱크, 연수기 탱크, 연료 탱크 및 다양한 필라멘트-권취된 탱크 및 탱크 라이닝(lining)을 포함하는 탱크; 가구; 차고 문; 그레이팅(grating); 보호 바디 기어(protective body gear); 수화물; 야외 자동차; 압력 탱크; 광 도파관; 레이돔(radome); 난간; 철도 부품, 예컨대 탱크 카(tank car); 호퍼 자동차 커버(hopper car cover); 자동차 문; 트럭 베드 라이너(truck bed liner); 위성 접시(satellite dish); 표지판; 태양 에너지 패널; 전화 스위치기어 하우징(telephone switchgear housing); 트랙터(tractor) 부품; 변압기 커버; 트럭 부품, 예컨대 펜더, 후드, 바디, 캡 및 베드; 접지 절연, 회전 절연 및 상 분리 절연을 포함하는 회전 기계용 절연재; 정류자; 코어 절연재 및 코드(cord) 및 레이싱 테이프(lacing tape); 구동 축 커플링; 프로펠러 블레이드(propeller blade); 미사일 부품; 로켓 모터 케이스; 날개 부분; 빨판 막대; 동체 섹션; 날개 스킨 및 플레어링(flaring); 엔진 나셀(engine narcelles); 카고 도어(cargo door); 테니스 라켓; 골프 클럽 샤프트; 낚싯대; 스키 및 스키 폴(ski pole); 자전거 부품; 가로 리프 스프링(transverse leaf spring); 펌프, 예컨대 자동차 스모그 펌프(automotive smog pump); 전기 부품, 임베딩(embedding) 및 툴링(tooling), 예컨대 전기 케이블 조인트(electrical cable joint); 와이어 권선 및 조밀하게 포장된 다중 요소 어셈블리; 전기기계 장치의 밀봉; 배터리 케이스; 저항기; 퓨즈 및 열 차단 장치; 인쇄 배선판용 코팅; 캐스팅 품목, 예컨대 커패시터, 변압기, 크랭크케이스 히터(crankcase heater); 코일, 커패시터, 저항기 및 반도체를 포함하는 소형 성형된 전자 부품; 화학적 가공에서 강(steel)에 대한 대체로서, 펄프 및 제지, 발전 및 폐수 처리; 스크러빙 타워(scrubbing tower); 구조적 부재, 그레이팅 및 안전 레일을 포함하는, 구조적 적용을 위한 인발성형된 부품(pultruded part); 수영장, 수영장 슬라이드, 온수 욕조 및 사우나; 후드 아래 적용을 위한 구동 축; 복사기용 건식 토너 수지; 해양 공구 및 복합재; 방열판; 잠수함 선체; 프로토타입(prototype) 생성; 실험 모델의 개발; 적층된 트림(trim); 드릴링(drilling) 설비; 본딩 지그(bonding jig); 검사 설비; 산업용 금속 성형 다이(die); 항공기 스트레치 블록(stretch block) 및 해머 성형체(hammer forms); 진공 성형 도구; 생산 및 조립 구역, 클린 룸(clean room), 기계 공장, 제어실, 실험실, 주차장, 냉동고, 냉각기 및 실외 적재 도크(dock)를 위한 바닥재를 포함하는 바닥재; 정전기 방지 적용을 위한 전기 전도성 조성물; 장식용 바닥재; 교량용 확장 조인트(expansion joint); 구조용 콘크리트 균열의 패치(patch) 및 수리를 위한 주입가능한 모르타르(mortar); 타일을 위한 그라우팅(grouting); 기계 레일; 금속 다웰(metal dowel); 볼트(bolt) 및 포스트(post); 오일 및 연료 저장 탱크의 수리, 및 다수의 다른 적용.

[0114] 물품 및 재료의 제조에 유용한 공정은 열경화성 수지의 가공에 대해 당업계에 일반적으로 알려져 있는 것을 포함한다. 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 ["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 같은 참고문헌에 기술되었다. 가공 기술은 수지 이송 성형; 시트 성형; 벌크 성형; 인발; 반응 사출 성형 (RIM)을 포함하는 사출 성형; 대기압 성형 (APM); 원심 및 정적 캐스팅 개방형 몰드 캐스팅을 포함하는 캐스팅; 습식 또는 건식 레이업(lay up) 및 스프레이 레이업(spray lay up)을 포함하는 적층을 포함하며; 또한, 원통형 접촉 성형을 포함하는 접촉 성형; 압축 성형이 포함되며; 진공 보조된 수지 이송 성형 및 화학적 보조된 수지 이송 성형; 매칭된 도구 성형; 오토클레이브 경화; 공기중 열 경화; 진공 포장(vacuum bagging); 인발; Seeman의 복합 수지 주입 제조 공정 (Seeman's Composite Resin Infusion Manufacturing Processing; SCRIMP); 개방형 성형, 수지 및 유리의 연속 조합; 및 원통형 필라멘트 와인딩을 포함하는 필라멘트 와인딩을 포함한다. 예를 들어, 물품은 수지 이송 성형 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0115] 또한, 경화형 열경화성 조성물로부터 얻어진 물품이 제공되며, 여기서 물품은 복합재, 발포체, 섬유, 층, 코팅,

캡슐화제, 접착제, 밀봉제, 성형된 부품, 프리프레그, 케이싱, 캐스트 물품, 라미네이트 또는 이들의 조합이거나; 또는 물품은 금속 클래드 라미네이트, 전자 복합재, 구조용 복합재 또는 이들의 조합이다. 물품은, 예를 들어 캐스팅, 성형, 압출 등에 의해 그리고 형성된 물품으로부터 용매를 제거함으로써 본원에 개시된 바와 같이 제조될 수 있다. 일부 측면에서, 물품은 층일 수 있고, 경화형 조성물을 기재 상에 캐스팅하여 캐스트 층을 형성함으로써 형성될 수 있다. 용매는, 캐스트 층을 가열하는 것, 캐스트 층을 열 및 압력 하에 가열하는 것, 예를 들어 캐스트 층을 또 다른 기재에 적층하는 것을 포함하여 임의의 수의 수단에 의해 제거될 수 있다. 일부 측면에서, 상술한 방법에 의해 제조된 물품은 접착제, 포장재, 커패시터 필름 또는 회로 기판 층을 포함할 수 있다. 일부 측면에서, 경화형 조성물로부터 제조된 물품은 유전체 층, 또는 기재 상에 배치된 코팅, 예를 들어 와이어 또는 케이블 코팅일 수 있다. 예를 들어, 물품은, 예를 들어 조명 또는 통신 적용에 사용되는 인쇄 회로 기판에서의 회로 재료의 유전체 층일 수 있다. 경화형 조성물로부터 제조된 다른 예시적인 물품은 하나 이상의 페인팅된 층일 수 있다. 경화형 조성물은 다른 경화형 열경화성 조성물에 대해 본원에 개시된 바와 같은 물품을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0116] 본 개시는 비제한적인 하기 실시예에 의해 추가로 예시된다.

[0117] 실시예

[0118] 하기 실시예에 사용된 재료는 하기 표 1에 기술되어 있다.

표 1

[0119]

성분	설명	CAS#	공급업체
CMP	2-메틸-6-시클로헥실페놀	4855-68-9	SI Group
CP	2-시클로헥실페놀	119-42-6	Sigma-Aldrich
TMBPA	테트라메틸 비스페놀 A	5613-46-7	Deepak Novachem
Cu_2O	산화제1구리	1317-39-1	American Chemet Corporation
HBr	브롬화수소산	10035-10-6	Chemtura Corporation
DBEDA	디-*tert*-부틸에틸렌디아민	4062-60-6	Achiewell LLC
DBA	디-*n*-부틸아민	111-92-2	Oxea Corporation
DMBA	*N,N*-디메틸부틸아민	927-62-8	Oxea Corporation
PTC-1	50% 톨루엔 중 50% 디데실 디메틸 암모늄 클로라이드, MAQUAT로서 입수가능함	7173-51-5	Mason Chemical Company
NTA	니트릴로트리아세트산 트리소듐 염	5064-31-3	Akzo Nobel Functional Chemicals LLC
DMAP	N,N-디메틸아미노피리딘	1122-58-3	Sigma Aldrich
MAA	메타크릴산 무수물	760-93-0	Alfa Aesar
MEK	메틸 에틸 케톤	78-93-3	Fisher Scientific
톨루엔	-	108-88-3	Fisher Scientific
클로로포름	-	67-66-3	Fisher Scientific
TAIC	트리알릴 이소시아누레이트	1025-15-6	Acros Organics
DTBPIB	Perkodax 14S-FL로서 입수한 디(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠	25155-25-3	Akzo Nobel
BPBPE	Saytex 8010으로서 입수한 1,2-비스(2,3,4,5,6-펜타브로모페닐)에탄	84852-53-9	Albemarle
실리카	구형 실리카	631-86-9	Denka
TMSPMA	3-트리메톡시실릴-프로필-메타크릴레이트	2530-85-0	Fisher Scientific
PPE-2MA	2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르 반복 단위를 포함하며 메타크릴레이트 말단기를 갖는 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머		SABIC

[0120] 산화 커플링 중합 반응은 오버헤드 교반기(overhead agitator), 열전대, 질소 패드(pad) 및 산소 버블링용 딥 튜브(dip tube)가 장착된 500 ml 재킷형 유리 반응기(jacketed glass reactor)인 버블링(bubbling) 반응기에서 수행하였다. 유도체화 또는 말단 캡핑 반응은 가열 맨틀(heating mantle), 딘 스타크 응축기(dean stark condenser), 열전대 및 추가 깔때기가 장착된 500 ml 유리 반응기에서 수행하였다.

[0121] 후속 경화를 위한 경화형 조성물의 캐스팅은 Specac로부터의 수동 유압 프레스를 사용하여 수행하였다.

[0122] PPE-CMP 올리고머는 하기 절차에 따라 합성하였다. 톨루엔 (42.45 g), CMP (42.3 g), TMBPA (5.76 g), DMBA

(4.32 g), DBA (0.28 g), 및 DBEDA (0.075 g), PTC-1 (0.04 g) 및 톨루엔 (0.13 g)의 혼합물을 500 ml 버블링 중합 용기에 충전하고, 질소 하에 교반하였다. 촉매 용액 (0.02 g의 Cu_2O 및 0.33 g의 48% HBr)을 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 촉매 용액의 첨가 후, 산소 흐름을 시작하였다. 온도는 15분 내에 25℃로부터 32℃로 상승하였고, 115분에 이는 49℃로 증가하였다. 산소 흐름을 1500분 동안 유지하였고, 이 시점에서 산소 흐름을 중단하고, NTA 0.46 g 및 물 5.68 g을 반응 혼합물에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 2시간 동안 60℃에서 교반하였다. 원심분리에 의해 층을 분리하고, 톨루엔의 제거에 의해 가벼운 상을 단리하였다. 밤새 질소 하에 진공 오븐 내 110℃에서 건조시킨 후 올리고머를 얻었다.

[0123] PPE-CMP-2MA 올리고머는 하기 절차에 따라 합성하였다. PPE-CMP 올리고머 (36 g)를 가열 맨틀, 딘-스타크 응축기, 교반기 및 열전대가 장착된 500 ml 3구 둥근 바닥 플라스크에서 톨루엔 (75 g) 중에 용해시켰다. 용액을 120℃로 가열하여 공비 증류에 의해 물을 제거하였다. 물의 제거 후, 반응 혼합물을 85℃로 냉각시키고, DMAP (0.36 g)를 첨가하였다. DMAP의 완전한 용해 후, 첨가 깔때기를 사용하여 MAA (6.63 g)를 20분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 온도를 110℃로 상승시키고, 반응물을 4시간 동안 교반하였다. PPE-CMP-2MA를 메탄올 내로의 침전에 의해 단리하였다. 분말을 밤새 110℃에서 진공 및 질소 하에 추가로 건조시켰다.

[0124] PPE-CMP-2MA를 클로로포름 중에 용해시킴으로써 경화형 조성물을 제조하였다. 건조된 분말이 얻어질 때까지 진공 및 질소 하에 클로로포름을 제거하였다. 건조된 분말을 화학유변학(chemorheology)에 사용하였으며, 성능 평가를 위해 추가로 경화시켰다. 조성물을 부분적으로 (예를 들어, 겔 시간까지) 경화시킴으로써 경화된 캐스팅물(castings)을 제조하였다. 부분적으로 경화된 조성물을 40 밀리미터 직경의 다이(die)로 옮기고, 다이를 고온 다이 프레스에 위치시켰다. 압력 (1 ton) 하에 온도를 150℃로 증가시킴으로써 샘플을 경화시켰다. 온도가 150℃에 도달하면, 이어서 샘플을 70℃로 냉각시키고, 다이를 오븐으로 옮기고, 샘플을 진공 하에 120분 동안 200℃에서 경화시켰다.

[0125] 하기 시험 절차를 사용하여 조성물을 특성분석하였다.

[0126] 핵 자기 공명 (NMR) 분광학 분석: 올리고머의 화학 구조 및 조성을 NMR 분석에 의해 결정하였다. 모든 ^1H NMR 스펙트럼은 400.14 MHz의 관찰 주파수에서 작동하는 Varian Mercury Plus 400 장비 상에서 획득하였다.

[0127] 겔 투과 크로마토그래피는 폴리스티렌 표준물에 대해 수행하였으며, 수 평균 분자량 (Mn) 및 중량 평균 분자량 (Mw)을 결정하는 데 사용하였다.

[0128] 용액 점도 측정: 저점도 재료용 UL 어댑터가 장착된 DV2+ pro Brookfield 점도계를 사용하였다. 물 재킷(water jacket)에 의해 제어되는 25℃에서 스핀들 00을 사용하여 MEK 중 50 중량% 올리고머의 용액 점도를 결정하기 위해 측정을 수행하였다.

[0129] 시차 주사 열량계 (DSC): TA Instruments 시차 주사 열량계를 사용하여 20℃/분 온도 램프(ramp)에서 25℃부터 300℃까지 올리고머의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다. 분석은 질소 하에 수행하였다. 모든 샘플 중량은 8 내지 11 밀리그램의 범위였다. T-zero 팬(pan)을 사용하였다.

[0130] 발열성 열 및 경화 정도는 또한 10℃/분의 온도 램프에서 25℃에서 300℃까지의 온도 램프를 가지면서 DSC를 사용하여 결정하였다. 모든 샘플 중량은 8 내지 11 밀리그램 범위였다. 경화 정도는 미경화 조성물 및 부분적으로 경화된 (B-단계) 조성물로부터의 발열성 열의 비(ratio)에 의해 결정하였다.

[0131] 겔 시간은 1 mm의 목표 간격을 갖는 25 mm 평행 플레이트를 사용하여 질소 분위기 하에 TA Instruments로부터의 Ares G2 레오미터(Rheometer)를 사용하여 측정하였다. 진동 온도 램프는 30%의 일정한 변형률 및 10 Rad/s의 각 주파수와 함께 80℃의 시작 온도 및 5℃/분의 램프 속도로 사용하였다.

[0132] 점도 측정 (하기 표에서 "수지 흐름"으로서 지칭됨)은 1 mm의 목표 간격을 갖는 25 mm 평행 플레이트를 사용하여 질소 분위기 하에 TA Instruments로부터의 Ares G2 레오미터를 사용하여 수행하였다. 진동 온도 램프는 1%의 일정한 변형률 및 10 Rad/s의 각 주파수와 함께 80℃의 시작 온도 및 3℃/분의 램프 속도로 사용하였다.

[0133] 경화된 샘플의 분해를 특성분석하기 위해 열 중량 분석 (TGA)을 수행하였다. 25℃로부터 시작하여 800℃로 램핑 시 10℃/분의 온도 램프 속도를 사용하였다.

[0134] 유전 측정은 10 GHz에서 유전 상수 (Dk) 및 유전 정접 (Df)의 측정을 위해 분할 포스트 유전체 공진기 (split post dielectric resonator; SPDR) 고정장치가 장착된 Agilent Technologies E5071C 네트워크 분석기를 사용하여 수행하였다.

[0135] 수분 흡수는 캐스팅물을 50℃에서 수조 내에 위치시킴으로써 특성분석하였다. 샘플을 수조로부터 제거하여, 습기 건조시키고, 24시간마다 중량을 측정하였다.

[0136] 실시예 1

[0137] PPE-CMP-2MA를 상술한 합성에 따라 제조하였다. PPE-CMP-2MA의 구조를 용액 NMR 분광법에 의해 확인하였다. ^{1}H NMR 분광법은 또한, 올리고머의 말단기가 2의 평균 관능도를 갖는 이관능성 올리고머를 생성하는 메타크릴레이트 단위임을 확인하였다.

[0138] 하기 표 2는 실시예 1의 PPE-CMP-2MA 올리고머의 성질 중 일부를 나타낸다.

표 2

[0139]

성질	단위	실시예 1
물리적 형태	--	분말
평균 관능도	--	2
Tg	℃	147
Mn	g/mol	2978
Mw	g/mol	4752
용해도, 톨루엔 (주위)	중량%	>50
용해도, MEK (주위)	중량%	>50
용액 점도 (MEK, 25℃, 50 rpm)	cP	60

[0140] 경화형 조성물은 하기 표 3에 따라 제조하였다. 제형의 유변학적 및 경화 거동은 용매 제거 후에 측정하였다. 경화된 재료의 성능 또한 하기 표 3에 나타냈다. 실시예 1의 올리고머를 포함하는 조성물의 성능을 2,6-디메틸페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 이관능성 PPE-메타크릴레이트 올리고머 (비교예 1로서 나타냄)와 비교하였다.

표 3

[0141]

성분	단위	실시예 2	비교예 1
PPE-CMP-2MA (실시예 1로부터)	중량%	68	
PPE-2MA	중량%		68
TAIC	중량%	29	29
DTBPIB	중량%	3	3
성질			
발열성 열	J/g	177	204
겔 시간	초	800	485
수지 흐름 (B-단계 전)	Pa-s	22.20 ± 0.19	273
수지 흐름 (B-단계 후)	Pa-s	6569 ± 233	1566 4
경화 정도	%		
Tg	℃	197	225
개시 분해 온도	℃	455	469
유전 상수	--	2.57±0.0072	2.83±0.03
유전 정접 x10^{3}	--	3.58±0.023	5.75±0.083
평형 수분 흡수	중량%	0.54	0.79

표 4

[0142]

성분	단위	실시예 3	비교예 1
PPE-CMP-2MA (실시예 1로부터)	중량%	49	
PPE-2MA	중량%		49
TAIC	중량%	21	21
DTBPIB	중량%	2	2

BPBPE	중량%	8	8
실리카	중량%	20	20
TMSPMA	중량%	0.3	0.3
성질			
발열성 열	J/g	177	204
겔 시간	초	786	446 813
수지 흐름 (B-단계 전)	Pa-s	17	273
수지 흐름 (B-단계 후)	Pa-s	8185.7	1566 4
경화 정도	%	10	9.1
Tg	℃	198	228
유전 상수	--	2.70±0.021	2.83±0.03
유전 정접 $x10^{3}$	--	3.34±0.0 3	5.75±0.083
개시 분해 온도	℃	390	400
평형 수분 흡수	중량%	0.54	0.79

[0143] 표 3에 나타낸 바와 같이, PPE-CMP-2MA 올리고머는 유전 성능에서의 개선을 나타냈다. 따라서, 본원에 기술된 재료는 전자 재료, 특히 인쇄 회로 기판용 프리프레그 라미네이트 및 금속 클래드 라미네이트에 사용하기에 매우 적합한 것으로 간주된다.

[0144] 비교예 2

[0145] 상술한 CMP-PPE 올리고머와의 비교를 위해 하기 절차에 따라 CP-PPE 올리고머를 합성하였다. 톨루엔 (168 g), CP (49 g), TMBPA (6.40 g), DMBA (1.68 g), DBA (0.56 g), 및 DBEDA 0.088 g, PTC-1 0.047 g 및 톨루엔 0.15 g의 혼합물을 500 밀리리터의 버블링 중합 용기에 충전하고, 질소 하에 교반하였다. 촉매 용액 (0.42 g; 0.03 g의 Cu_2O 및 0.39 g (48%)의 HBr)을 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 촉매 용액의 첨가 후, 산소 흐름을 시작하였다. 온도는 15분 내에 25℃로부터 39.4℃로 상승하였고, 70분에 이는 48.9℃로 증가하였다. 산소 흐름을 130분 동안 유지하였고, 이 시점에서 산소 흐름을 중단하였으며, NTA 1.0 g 및 물 6.0 g을 반응 혼합물에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 2시간 동안 60℃에서 교반하였다. 원심분리에 의해 층을 분리하고, 메탄올 내로의 침전에 의해 가벼운 상을 단리하였다. 침전된 입자를 여과하고, 밤새 질소 하에 진공 오븐 내 110℃에서 건조시킨 후 분석하였다.

[0146] CP-PPE 올리고머를 ^{1}H 및 ^{31}P NMR 분광법에 의해 특성화하였다. 모든 ^{1}H NMR 스펙트럼은 599.90 MHz의 관찰 주파수에서 작동하는 Agilent DD2 600 기기 상에서 획득하였다. 모든 샘플에 대한 스펙트럼은 정량적 조건 하에 수집하였다. 약 30 mg의 2-시클로헥실 페놀 최종 ppt 샘플을 1 밀리리터의 1,1,2,2-테트라클로로에탄- d_2에 첨가하였다. 스펙트럼 파라미터는 9615 Hz 스펙트럼 폭, 1.7초 획득 시간 (16 K 데이터 포인트), 4.20 μs 펄스 폭 (45° 플립 각(flip angle)) 및 15초 펄스 지연을 포함하였다. s2pul 펄스 시퀀스(pulse sequence)를 이용하였다. 전형적으로, 우수한 신호-대-노이즈(noise)를 달성하는 데 32회의 획득이 적합하였다. 데이터 가공은 0.25 Hz 선 확장 및 다항식 기준선 수정 루틴(polynomial baseline correction routine)을 갖는 NetNMR 소프트웨어를 사용하여 수행하였다.

[0147] ^{31}P-NMR 분광법은 다양한 폴리머 샘플에서 페놀 관능성의 확인 및 정량화에 사용하였다. 이 기술은 2-클로로-1,3,2-디옥사포스폴란을 사용한 폴리머 페놀 잔기의 유도체화를 포함한다. 이 반응은, 방향족 고리 치환만 상이한, 구조적으로 유사한 다양한 2-아릴옥시-1,3,2-디옥사포스폴란을 생성한다. 이의 전자 환경에 대한 ^{31}P-핵의 민감성으로 인하여, 다양한 페놀 말단기가 이들의 상응하는 포스페이트 유도체의 ^{31}P-화학적 이동으로부터 확인될 수 있다. 페놀 말단기에 더하여, 이 방법은 또한 다수의 수지에서 알콜 및 산성 관능도를 정량화할 수 있다. 내부 표준물인 2,4-디브로모페놀의 사용을 통해, 폴리머 수지의 히드록실 말단기 관능도의 정량화가 결정될 수 있다.

[0148] 모든 스펙트럼은 ^{31}P에 대해 242.84 MHz에서 작동하는 Agilent DD2 600 분광계 상에서 획득하였다. 기기에 5mm OneNMR™ PFG 프로브(probe)가 장착되었다. 약 80mg의 샘플을 0.95mg/ml의 2,4-디브로모페놀 (내부 표준물) 및 15mg/ml의 $Cr(acac)_3$ (데이터 획득 시간을 감소시키기 위한 T1 이완 향상 시약)을 함유하는 4.0 ml의 클로

로포름-d 중에 용해시켰다. 또한, 산 제거제로서 피리딘을, $CDCl_3$ 내부 표준물 원액 100ml당 피리딘 1ml로 첨가하였다. 샘플 및 내부 표준물 중량을 소수점 이하 4자리까지 기록하였다. NOE를 제거하고, 스캔 사이의 인핵의 완전한 이완을 보장하기 위해, 펄스 지연 동안 디커플러(decoupler)를 차단하였다(gated off). 획득 파라미터는 3초의 펄스 지연 및 45° 플립 각을 포함하였다. 또한, 23.6 kHz 스펙트럼 폭 (100 내지 200 ppm 영역) 및 32 K 데이터 포인트는 1.39초의 획득 시간을 낳았다. 전형적으로, 적절한 신호-대-노이즈를 위해 1024개의 스캔이 요구되었다. 광대역 양성자 디커플링은 Waltz-16 펄스 시퀀스를 사용하여 수행하였다. 내부 표준물인 2,4-디브로모-페놀 신호를 화학적 이동 기준으로서 사용하였다 (δ =130.24ppm). 생성 스펙트럼은 1 Hz 지수 아포다이제이션(apodization)을 사용하여 가공되었으며, 다항식 맞춤 루틴을 사용하여 기준선이 수정되었다. 모든 데이터 가공은 NetNMR 소프트웨어를 사용하여 수행하였다.

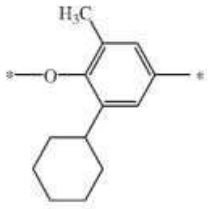
[0149] 시클로헥실 페놀 및 테트라메틸 비스페놀 A 코폴리머 (CP-PPE)는 상술한 바와 같이 산화 커플링 중합을 통해 합성하였다. 더 우수한 구조 분석을 위해 미반응 모노머를 제거하도록 재료를 침전시켰다. NMR 분광법을 사용하여 화학 구조를 결정하였다. 모노머의 잔류 양은 ^{31}P NMR에 의해 결정하였다. 비치환된 6-위치에서의 분지화는 방향족 고리 내 양성자의 수를 기준으로 ^{1}H NMR 분광법을 통해 확인하였다. 선형 폴리머가 얻어지는 경우, 양성자의 수는 3이어야 하지만, 이는 2.5로서 결정되었다. 따라서, CP-PPE 올리고머는 분지형 구조를 나타내었다.

[0150] 본 개시는 하기 측면을 추가로 포함한다.

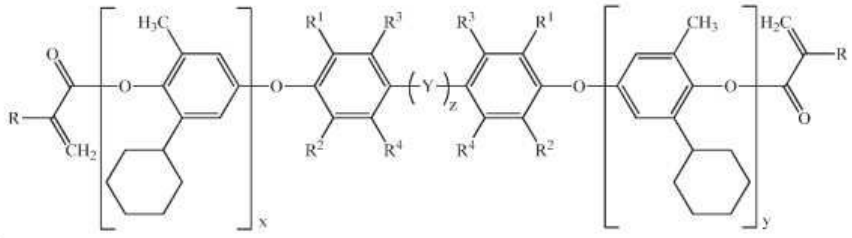
[0151] 측면 1: 2-메틸-6-시클로헥실페놀로부터 유도된 반복 단위를 포함하며 (메트)아크릴레이트 말단기를 갖는 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머.

[0152] 측면 2: 측면 1에 있어서, 상기 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머가 2- 및 6- 위치에 동일한 치환기를 갖는 1가 페놀로부터 유도된 반복 단위 30 중량% 미만을 포함하는, 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머.

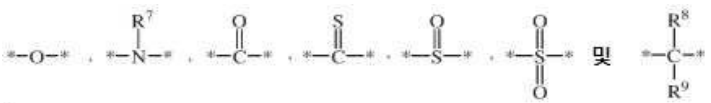
[0153] 측면 3: 측면 1 또는 2에 있어서, 2-메틸-6-시클로헥실페놀로부터 유도된 상기 반복 단위가 하기 구조를 갖는, 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머:

[0154] 

[0155] 측면 4: 측면 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 상기 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머가 하기 구조를 갖는, 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머:

[0156] 

[0157] 상기 식에서, R은 메틸 또는 수소이고; x 및 y는 독립적으로 0 내지 30이며, 단, x 및 y의 합은 적어도 2이고; R^1, R^2, R^3 및 R^4의 각각의 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} 할로히드로카빌옥시를 포함하며, 여기서 적어도 2개의 탄소 원자는 할로겐 및 산소 원자를 분리하고; z는 0 또는 1이고; Y는 하기 구조를 포함하고;

[0158] 

[0159] 여기서, R^7의 각각의 경우는 독립적으로 수소 및 C_{1-12} 히드로카빌을 포함하고, R^8 및 R^9의 각각의 경우는 각각 독립적으로 수소, C_{1-12} 히드로카빌 또는 C_{1-6} 히드로카빌렌이며, 여기서 R^8 및 R^9는 집합적으로 C_{4-12} 알킬렌 기를 형성하고; 바람직하게는, R^1 및 R^2의 각각의 경우는 메틸이고, R^3 및 R^4의 각각의 경우는 수소이고, z는 1이고, Y는 이소프로필리덴 기이다.

[0160] 측면 5: 측면 1 내지 4 중 어느 하나의 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법은 촉매의 존재 하에 2-메틸-6-시클로헥실 페놀을 산화 중합시켜 페닐렌 에테르 올리고머를 제공하는 단계; 및 상기 페닐렌 에테르 올리고머를 (메트)아크릴레이트-함유 화합물과 반응시켜 상기 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머를 제공하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

[0161] 측면 6: 측면 5에 있어서, 상기 산화 중합 단계가 추가로 비스페놀, 바람직하게는 테트라메틸 비스페놀 A의 존재 하에 수행되는, 제조 방법.

[0162] 측면 7: 측면 1 내지 4 중 어느 하나의 선형 이관능성 페닐렌 에테르 올리고머를 포함하는 경화형 열경화성 조성물.

[0163] 측면 8: 측면 7에 있어서, 가교제, 경화제, 경화 촉매, 경화 개시제 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함하는 경화형 열경화성 조성물.

[0164] 측면 9: 측면 7 또는 8에 있어서, 난연제, 충전제, 커플링제 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함하는 경화형 열경화성 조성물.

[0165] 측면 10: 측면 7 내지 9 중 어느 하나에 따른 경화형 열경화성 조성물의 경화된 생성물을 포함하는 경화된 열경화성 조성물로서, 바람직하게는 상기 열경화성 조성물은 시차 주사 열량계를 사용하여 결정 시 165℃ 이상, 바람직하게는 170℃ 이상, 보다 바람직하게는 165 내지 180℃의 유리 전이 온도를 갖고; 상기 열경화성 조성물은 10 GHz의 주파수에서 3.0 미만, 바람직하게는 2.75 미만, 보다 바람직하게는 2.6 미만의 유전 상수를 갖고; 상기 열경화성 조성물은 10 GHz의 주파수에서 0.01 미만 또는 0.005 미만의 유전 정접을 갖는, 경화된 열경화성 조성물.

[0166] 측면 11: 측면 10의 경화된 열경화성 조성물의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법이 상기 경화형 열경화성 조성물을 바람직하게는 50 내지 250℃의 온도에서 경화시키는 단계를 포함하는, 제조 방법.

[0167] 측면 12: 측면 10의 경화된 열경화성 조성물을 포함하는 물품으로서, 바람직하게는 상기 물품은 복합재, 발포체, 섬유, 층, 코팅, 캡슐화제, 접착제, 밀봉제, 성형된 부품, 프리프레그, 케이싱, 캐스트 물품, 라미네이트 또는 이들의 조합이거나; 또는 상기 물품은 금속 클래드 라미네이트, 전자 복합재, 구조용 복합재 또는 이들의 조합인, 물품.

[0168] 측면 13: 측면 7 내지 9 중 어느 하나의 경화형 열경화성 조성물; 및 용매를 포함하는 바니시(varnish) 조성물.

[0169] 측면 14: 측면 13의 바니시 조성물로부터 제조된 물품으로서, 바람직하게는 상기 물품은 섬유, 층, 코팅, 캐스트 물품, 프리프레그, 복합재, 라미네이트 또는 금속 클래드 라미네이트인, 물품.

[0170] 측면 15: 측면 14의 물품의 제조 방법으로서, 상기 바니시 조성물을 기재 내로 함침시켜 프리프레그를 형성하는 단계; 및 상기 바니시 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는, 제조 방법.

[0171] 상기 조성물, 방법 및 물품은 대안적으로 본원에 개시된 임의의 적합한 재료, 단계 또는 성분을 포함하거나, 이로 이루어지거나 또는 본질적으로 이로 이루어질 수 있다. 상기 조성물, 방법 및 물품은 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 조성물, 방법 및 물품의 작용 또는 목적의 달성에 달리 필요하지 않은 임의의 재료 (또는 종(species)), 단계 또는 성분이 없거나 또는 이를 실질적으로 함유하지 않도록 제제화될 수 있다.

[0172] 본원에 개시된 모든 범위는 종점들을 포함하며, 종점들은 서로 독립적으로 조합가능하다. "조합"은 블렌드, 혼합물, 합금, 반응 생성물 등을 포함한다. 용어 "제1", "제2" 등은 임의의 순서, 양 또는 중요도를 나타내지 않고, 오히려 하나의 요소를 또 다른 요소와 구별하기 위해 사용된다. 단수 용어 및 "상기"는 수량의 제한을 나타내지 않으며, 본원에 달리 명시되거나 또는 문맥에 의해 명백히 모순되지 않는 한 단수형 및 복수형 둘 모두를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. "또는"은 달리 명확히 언급되지 않는 한, "및/또는"을 의미한다. 본 명세서 전체에 걸쳐 "측면"에 대한 지칭은, 해당 측면과 관련하여 기술된 특정한 요소가 본원에 기술된 적어도 하나의 측면에 포함되고, 다른 측면에 존재할 수 있거나 또는 존재하지 않을 수 있음을 의미한다. 본원에 사용

된 용어 "이들의 조합"은 열거된 요소 중 하나 이상을 포함하며, 개방형이어서, 명명되지 않은 하나 이상의 유사한 요소의 존재를 허용한다. 또한, 기술된 요소들은 다양한 측면에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다는 것이 이해되어야 한다.

[0173] 본원에서 반대로 명시되지 않는 한, 모든 시험 표준은 본 출원의 출원일로서 유효한 가장 최근의 표준이거나, 또는 우선권이 주장되는 경우, 시험 표준이 나타나는 가장 빠른 우선권 출원의 출원일이다.

[0174] 달리 정의되지 않는 한, 본원에 사용된 기술 및 과학 용어는 본 출원이 속하는 당업계의 통상의 기술자에 의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 모든 인용된 특허, 특허 출원 및 다른 참고문헌은 그 전문이 본원에 참조로 통합된다. 그러나, 본원에서의 용어가 상기 통합된 참고문헌에서의 용어에 모순되거나 또는 상충하는 경우, 본원으로부터의 용어가 상기 통합된 참고문헌으로부터의 상충하는 용어보다 우선순위를 갖는다.

[0175] 화합물은 표준 명명법을 사용하여 기술된다. 예를 들어, 임의의 명시된 기에 의해 치환되지 않은 임의의 위치는 명시된 바와 같은 결합 또는 수소 원자에 의해 채워진 이의 원자가를 갖는 것으로 이해된다. 2개의 문자 또는 기호 사이에 있지 않은 대시(dash) ("-")는 치환기를 위한 부착 지점을 나타내기 위해 사용된다. 예를 들어, -CHO는 카보닐 기의 탄소를 통해 부착된다.

[0176] 본원에 사용된 용어 "히드로카빌"은, 그 자체로 또는 접두사, 접미사 또는 또 다른 용어의 단편으로서 사용되든지, 오직 탄소 및 수소를 함유하는 잔기를 지칭한다. 잔기는 지방족 또는 방향족, 직쇄, 시클릭, 비시클릭, 분지형, 포화 또는 불포화일 수 있다. 이는 또한 지방족, 방향족, 직쇄, 시클릭, 비시클릭, 분지형, 포화 및 불포화 탄화수소 모이어티의 조합을 함유할 수 있다. 그러나, 히드로카빌 잔기가 치환된 것으로서 기술되는 경우, 이는 선택적으로, 치환기 잔기의 탄소 및 수소 구성원에 더하여 헤테로원자를 함유할 수 있다. 따라서, 치환된 것으로서 구체적으로 기술되는 경우, 히드로카빌 잔기는 또한 하나 이상의 카보닐 기, 아미노 기, 히드록실 기 등을 함유할 수 있거나, 또는 이는 히드로카빌 잔기의 주쇄 내에 헤테로원자를 함유할 수 있다. 용어 "알킬"은 분지형 또는 직쇄 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 분지쇄의 1가 탄화수소 기 (예를 들어, 에테닐 (-HC=CH_2))를 의미한다. "알콕시"는 산소를 통해 연결된 알킬 기 (즉, 알킬-O-), 예를 들어 메톡시, 에톡시 및 sec-부틸옥시 기를 의미한다. "알킬렌"은 직쇄 또는 분지쇄의 포화 2가 지방족 탄화수소 기 (예를 들어, 메틸렌 (-CH_2-) 또는 프로필렌 (-$(CH_2)_3$-))을 의미한다. "시클로알킬렌"은 2가 시클릭 알킬렌 기인 -C_nH_{2n-x}를 의미하며, 여기서 x는 고리화(들)에 의해 대체된 수소의 수이다. "시클로알케닐"은 하나 이상의 고리 및 고리 내에 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1가 기를 의미하며, 여기서 모든 고리 구성원은 탄소이다 (예를 들어, 시클로펜틸 및 시클로헥실). "아릴"은 명시된 수의 탄소 원자를 함유하는 방향족 탄화수소 기, 예컨대 페닐, 트로폰, 인다닐 또는 나프틸을 의미한다. "아릴렌"은 2가 아릴 기를 의미한다. "알킬아릴렌"은 알킬 기로 치환된 아릴렌 기를 의미한다. "아릴알킬렌"은 아릴 기로 치환된 알킬렌 기 (예를 들어, 벤질)를 의미한다. 접두사 "할로"는 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도 치환기 중 하나 이상을 포함하는 기 또는 화합물을 의미한다. 상이한 할로 원자 (예를 들어, 브로모 및 플루오로)의 조합 또는 오직 클로로가 존재할 수 있다. 접두사 "헤테로"는, 화합물 또는 기가 헤테로원자인 적어도 하나의 고리원 (예를 들어, 1, 2 또는 3개의 헤테로원자(들))을 포함하며, 여기서 헤테로원자(들)는 각각 독립적으로 N, O, S, Si 또는 P 임을 의미한다. "치환된"은, 화합물 또는 기가 각각 독립적으로 수소 대신에 C_{1-9} 알콕시, C_{1-9} 할로알콕시, 니트로 (-NO_2), 시아노 (-CN), C_{1-6} 알킬 술포닐 (-S(=O)$_2$-알킬), C_{6-12} 아릴 술포닐 (-S(=O)$_2$-아릴), 티올 (-SH), 티오시아노 (-SCN), 토실 ($CH_3C_6H_4SO_2$-), C_{3-12} 시클로알킬, C_{2-12} 알케닐, C_{5-12} 시클로알케닐, C_{6-12} 아릴, C_{7-13} 아릴알킬렌, C_{4-12} 헤테로시클로알킬 및 C_{3-12} 헤테로아릴일 수 있는 적어도 1개 (예를 들어, 1, 2, 3 또는 4개)의 치환기로 치환되며, 단 치환된 원자의 정상 원자가는 초과되지 않는 것을 의미한다. 기에 나타낸 탄소 원자의 수는 임의의 치환기를 제외한다. 예를 들어, -CH_2CH_2CN은 니트릴로 치환된 C_2 알킬 기이다.

[0177] 특정한 측면이 기술되었지만, 현재 예상되지 않거나 예상되지 않을 수 있는 대안, 수정, 변경, 개선 및 실질적인 균등물이 출원인 또는 다른 통상의 기술자에게 떠오를 수 있다. 따라서, 출원되고 보정될 수 있는 첨부된 청구범위는 이러한 모든 대안, 수정, 변경, 개선 및 실질적인 균등물을 포함하는 것으로 의도된다.