(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C08G 69/44

(45) 공고일자 1992년11월16일
(11) 공고번호 특1992-0010149

(21) 출원번호	특1984-0006547	(65) 공개번호	특1985-0003145
(22) 출원일자	1984년10월20일	(43) 공개일자	1985년06월13일
(30) 우선권주장	198121 1983년10월21일 일본(JP)		
(71) 출원인 다께다야꾸힝 고오교오 가부시기가이샤 구라바야시 이꾸시로오
일본국 오사까시 히까시꾸 도소마찌 2쪼메 27반지

(72) 발명자 아리다 가즈히로
일본국 오오사까시 타카쓰기시 히가시간마끼 2쪼오메 22반 6고오
마스다 이사오
일본국 시즈오까껜 시미즈시 코마고에 나까 2쪼오메 17반 30고오
사노 야스오
일본국 오오사까후 미노오시 미노오 8쪼오메 6반 36고오

(74) 대리인 나영환

심사관 : 박화규 (책자공보 제3046호)

(54) 가교결합수지의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

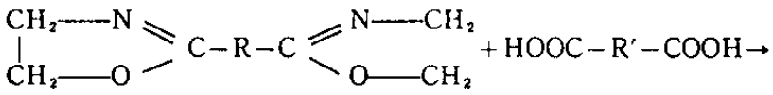
[발명의 명칭]

가교결합수지의 제조방법

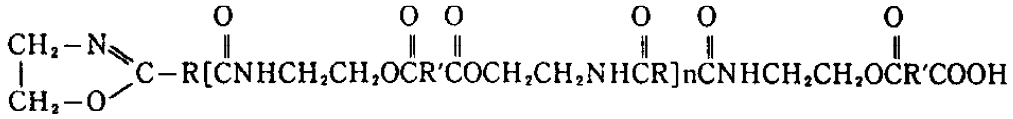
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 새로운 가교결합수지의 제조방법에 관한 것이다.

미합중국 특허 제3,476,712호에는 비스(2-옥사졸린) 화합물과 디카복실산을 가열하에 등몰량 반응시켜 선형 폴리에스테르 아미드를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이의 반응식을 표시하면 다음과 같다:



비스(2-옥사졸린)화합물 디카르복실산



폴리에스테르아미드

그렇지만, 분자내에 최소한 하나의 활성수소가 들어 있는 반응성 화합물(예 : 술폰아미드, 산아미드, 방향족 하이드록시-카복실산 또는 비스페놀술폰화합물)과 비스(2-옥사졸린) 화합물과의 반응으로 형성된 열경화성 수지는 지금까지 알려지지 않고 있다.

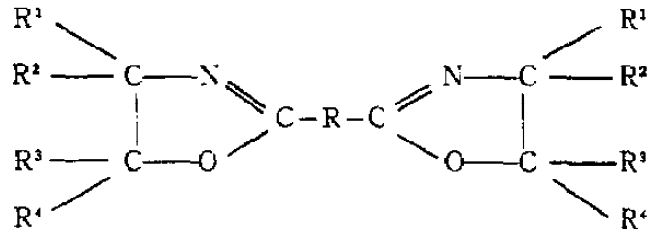
본 발명자들은 비스(2-옥사졸린) 화합물과 상기 반응성 화합물과의 반응에 대한 집중적인 연구 결과, 반응성화합물/비스(2-옥사졸린)의 반응 몰비를 약 2이하로 하여 고온에서 반응시키면 내열성이 매우 높고 수분흡수도가 매우 작은 새로운 3차원적 구조의 가교결합수지가 형성됨을 발견하였다.

그러므로, 본 발명의 목적은 새로운 가교결합수지의 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 가교결합수지 제조방법은 고온에서 비스(2-옥사졸린) 화합물을 분자내의 활성수소가 최소한 하나인 반응성 화합물과 반응시키는 것으로 구성되며, 여기서 사용한 반응성 화합물은 술폰아미드, 산이미드, 방향족 하이드록시-카복실산 및 비스페놀 술폰화합물 중에서 선택되며, 비스(2-옥사

졸린) 화합물에 대한 반응성 화합물의 반응몰비는 약 2이하이다.

본 발명에서 사용한 비스(2-옥사졸린) 화합물의 일반식은 다음과 같다:



위의 식에서, R은 C-C 공유결합 또는 2가의 탄화수소기로서, 바람직하게는 알킬렌, 사이클로알킬렌 또는 아릴렌(예 ; 페닐렌)이며; R^1,R^2,R^3 및 R^4는 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴을 나타낸다. 여기서 R이 C-C 공유결합일 경우, 비스(2-옥사졸린) 화합물은, 2,2′ -비스(2-옥사졸린), 2,2′ -비스(4-메틸-2-옥사졸린) 또는 2,2′ -비스(5-메틸-2-옥사졸린)일 수 있다.

R이 탄화수소기인 비스(2-옥사졸린) 화합물의 예를들면 다음과 같다:
1,2-비스(2-옥사졸리닐-2)에탄, 1,4-비스(2-옥사졸리닐-2)부탄, 1,6-비스(2-옥사졸리닐-2)헥산, 1,8--비스(2-옥사졸리닐-2)옥탄, 1,4-비스(2-옥사졸리닐-2)사이클로헥산, 1,2-비스(2-옥사졸리닐-2)벤젠, 1,3-비스(2-옥사졸리닐-2)벤젠, 1,4-비스(2-옥사졸리닐-2)벤젠, 1,2-비스(5-메틸-2-옥사졸리닐-2)벤젠, 1,3-비스(5-메틸-2-옥사졸리닐-2)벤젠, 1,4-비스(5-메틸-2-옥사졸리닐-2)벤젠 및 1,4-비스(4,4′ -디메틸-2-옥사졸리닐-2)벤젠. 이들은 두 또는 그 이상의 혼합물로서도 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서는, 비스(2-옥사졸린) 화합물을 분자내 활성수소가 최소한 하나인 반응성 유기화합물과 반응시킨다. 이 반응성화합불에는 술폰아미드, 산이미드, 방향족 하이드록시-카복실산 및 비스페놀술폰 화합물을 포함한다.

본 발명에 유용한 술폰아미드로는 메탄술폰아미드 또는 에탄술폰아미드와 같은 지방족술폰아미드, 그리고 벤젠술폰아미드, 오르토-톨루엔술폰아미드, 파라-톨루엔술폰아미드, 나프탈렌-α-술폰아미드 또는 나프탈렌-β-술폰아미드와 같은 방향족 술폰아미드를 들 수 있으며, 또한 오르토-톨루엔술폰아미드의 산화고리화 반응에 의해 쉽게 얻을 수 있는 환상 술폰아미드(에 ; 사카린)도 여기에 포함된다.

또한 본 발명에 유용한 산이미드로는 디아세트아미드와 같은 열린-사슬산이미드, 그리고 석신이미드, 글루타르이미드, 파라반산, 하이단토인, 디메틸하이단토인, 이소시아누르산, 프탈이미드 또는 말레인이미드와 같은 환상산 이미드를 들 수 있다.

그리고 본 발명에 유용한 방향족 하이드록시-카르복실산으로는 살리실산, 메타-하이드록시벤조산, 파라-하이드록시벤조산, 오르토-크레소트산, 갈산, 만델산 및 트로프산과 같은 벤젠유도체, 그리고 α-하이드록시나프토산 및 β-하이드록시나프토산과 같은 나프탈렌 유도체가 있다.

또한, 본 발명에 유용한 비스페놀술폰 화합물로서는, 4,4′ -디하이드록시디페닐술폰(비스페놀 S) 및 3,3′ -디하이드록시디페닐술폰을 들 수 있다. 이 비스페놀 술폰화합물은 테트라브로모비스페놀 S와 같이 방향족 핵상에 알킬 또는 할로겐과같은 하나 또는 그 이상의 치환체를 지닐 수 있다.

상기한 반응성 화합물들은 둘 또는 그 이상의 혼합물로서도 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서, 반응성 화합물은 디카복실산으로 일부 대치할 수 있다. 이러한 디카복실산을 반응성 화합물의 일성분으로서 사용하면 이때 생성된 가교결합수지의 기계적강도, 특히 유연성, 인장강도 및 충격강도가 증가하게 된다.

본 발명에 유용한 디카복실산의 일반식은 다음과 같다:

HOOC-R′ -COOH

위 식에서, R′ 는 2가의 탄화수소기로서 반응온도에서 가용성이며, 이들의 예를들면 다음과 같다: 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 도데칸디오산, 디메르산, 에이코산 디오산 또는 티오디프로피온산과 같은 지방족 디카복실산, 그리고 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌디카복실산, 디페닐술폰디키복실산 또는 디페닐메탄디카복실산과 같은 방향족 디카복실산, 이들은 또한 둘 또는 그 이상의 혼합물로서도 사용할 수 있다. 그리고 반응성 화합물의 약 5몰% 내지 95몰%를 디카복실산으로 대치하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서는, 비스(2-옥사졸린) 화합물 및 반응성 화합물(이하, 이 두 화합물을 반응물이라 약칭한다)을 고온에서 반응성화합물/비스(2-옥사졸린) 화합물의 반응몰비를 2이하, 바람직하게는 약 1 내지 약 0.2로 하여 반응시켜서 가교결합수지를 제조한다.

또한, 본 발명에 있어서는, 가교결합 또는 경화반응을 촉매의 존재하에 진행시켜서 경화 또는 겔화 시간을 줄이거나 반응온도를 낮추는 것이 바람직하다.

촉매로서는 각종 무기 및 유기 화합물이 효과적인데, 제1그룹의 촉매로는 아인산 에스테르, 유기아인산 에스테르 및 무기염을 들 수 있다. 이들 촉매중에서 아인산 에스테르가 가장 바람직한 촉매인데, 이는 아인산 에스테르가 반응혼합물내에서 촉매활성이 높고 용해도가 높기 때문이다.

위의 아인산 에스테르로는 디에스테르 및 트리에스테르가 바람직한데, 예를들면 다음과 같다: 트리페닐포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리-n-부틸포스파이트, 트리스

(2-에틸헥실)포스파이트, 트리스테아릴포스파이트, 디페닐모노데실포스파이트, 테트라페닐 디프로필렌 글리콜디포스파이트, 테트라페닐테트라(트리데실) 펜타에이트리톨테트라포스파이트, 디페닐포스파이트, 4,4′-부틸리덴 비스(3-메틸-6-t-부틸페닐-디-트리데실) 포스파이트 및 비스페놀 A 펜타에리트리톨포스파이트. 이들은 또 한 둘 또는 그 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다. 상기 포스파이트 중에서도 페녹시 또는 치환된 페녹시기를 지닌 것이 특히 바람직하다.

유기아인산 에스테르의 예로는 디페닐 페닐포스포나이트, 디(β-클로로 에틸) β-클로로에틸포스포나이트 또는 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4′-디페닐렌디포스포나이트와 같은 지방족 또는 방향족 아인산의 에스테르가 있다.

반응혼합물에 가용성인 각종 무기염 또는 촉매로서 효과적인데, 이러한 무기염에는 결정수가 포함되어 있지 않는 것이 바람직하다. 촉매로는 유용한 무기염으로서 바람직한 것은 음이온(예 ; 할라이드, 니트레이트, 설페이트 또는 클로레이트)과 1가 또는 4가 양이온(바나딜 또는 지르코닐과 같은 다원자 양이온을 포함하여, 리튬, 칼륨, 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 티타늄, 지르코늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 카드뮴, 알루미늄, 주석 및 세륨)으로 구성된 것이다. 이러한 염들중에서, 염화구리, 염화바나듐, 바나딜클로라이드, 코발트 니트레이트, 염화아연, 염화망간 및 염화비스무트가 그 촉매활성이 탁월하다.

본 발명에서 사용할 수 있는 제2그룹의 촉매는 강산, 술폰산세스테르, 황산에스테르와 같은 옥사졸린 고리-열림중합 촉매 또는 분자내의 할로메틸 그룹이 최소한 하나인 유기할라이드가 속한다. 옥사졸린 고리-열림 중합 촉매는 문헌에 기술되어 있다.[참조 : Polymer J., Vol.3, No.1, pp.35-39(1972) and Polymerization Reaction Treatize Course 7, Ring-Opening Polymerization II, pp.165-189, Kagaku Dojin(1973)]

강산에는 아인산, 황산 또는 질산과 같은 옥소산, 염산 또는 하이드로겐설파이드와 같은 수소산, 그리고 페닐아인산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 파라-톨루엔술폰산, 도데실벤젠술폰산, 나프탈렌-α-술폰산, 나프탈렌-β-술폰산, 설파닐산 또는 페닐포스폰산과 같은 유기 강산이 있다.

술폰산 에스테르에는 메틸파라-톨루엔술포네이트 및 에틸파라-톨루엔술포네이트가 있으며, 황산에스테르에는 디메틸황산 및 디에틸황산이 있다.

전술한 유기할라이드로서의 대표적인 예에는 메틸요오다이드, 부틸클로라이드, 부틸브로마이드, 부틸요오다이드, 라우릴브로마이드, 아릴브로마이드 또는 에탄테트라브로마이드와 같은 모노할로알칸 및 폴리할로알칸이 있다. 또다른 유기할라이드로는 벤질 브로마이드 및 P,P′- 디클로로메틸벤젠과 같은 모노- 또는 폴리할로메틸벤젠이 있다. 또한 촉매로서의 유기할라이드에는 α-브로모프로피온산, 2,3-디브로모프로판올 또는 α-브로모부티르산과 같이, 분자내에 하이드록실 및/또는 카복실기가 존재하는 할로알칸이 있다.

상기 여러촉매들중에서도 아인산에스테르 및 술폰산에스테르가 바람직하다.

촉매의 사용량은 비스(2-옥사졸린) 화합물 및 반응성 화합물의 혼합물 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 5중량%, 바람직하게는 0.3 내지 3중량%이다.

본 발명의 반응에 있어서, 먼저 비스(2-옥사졸린) 화합물과 반응성 화합물을 혼합하고 다음에는 가열하여 함께 용융시키거나, 이들 각각을 먼저 가열한 다음 함께 혼합하고, 필요한 경우에는 더 가열할 수 있다. 이때 촉매는 어떠한 단계에서든지 첨가하여도 된다. 예를들면, 촉매는 비스(2-옥사졸린) 화합물이나 반응성 화합물에 첨가할 수도 있고, 가열하여 용융시키기 전,도중 또는 그후에 반응물의 혼합물에 첨가할 수도 있다.

가교결합반응이 진행되는 반응온도는 개개의 반응물, 즉 비스(2-옥사졸린) 화합물 및 반응성 화합물 뿐만 아니라 사용된 촉매에 따르기 때문에, 구체적으로 한정할 수는 없지만, 보통 약 100℃ 이상, 바람직하게는 약 130 내지 230℃의 범위이다. 반응시간 또는 겔화시간도 개개의 반응물 뿐만 아니라 사용된 촉매에 따라 변하게 되지만, 보통 약 10초 내지 3시간 정도의 범위이다.

본 발명에 있어서는, 보강재 및/또는 충전제를 비스(2-옥사졸린) 화합물, 반응성 화합물 및 촉매의 혼합물과 혼합시킨 다음, 형성된 혼합물을 가열하여 가교결합반응을 야기시킴으로써 보강재 및/또는 충전제가 포함된 가교결합수지를 얻을 수 있다.

보강재로서는 플라스틱공업에서 통상 사용되고 있는 섬유질보강재를 사용할 수 있다. 이러한 보강재의 대표적인 예는 다음과 같다: 유리섬유, 탄소섬유, 석영섬유, 세라믹섬유, 지르코니아섬유, 보론섬유, 텅스텐섬유, 몰리브덴섬유, 강철섬유, 베릴륨섬유 및 석면섬유와 같은 무기섬유; 면화, 아마, 대마, 황마 또는 사이잘대마와 같은 천연섬유; 그리고 폴리아미드 또는 폴리에스테르섬유와 같이 반응온도에서 내열성을 지닌 합성섬유. 가교결합수지의 접착성을 증가시키기 위해 크롬화합물, 실란, 비닐트리에톡시실란 또는 아미노실란으로 섬유질 보강재를 미리 처리할 수 있다.

보강재의 양은 용융혼합물의 점도, 사용된 보강재, 경화 생성물의 요건에 따라 선택되지만, 비스(2-옥사졸린) 화합물과 반응성 화합물의 혼합물을 기준으로 하여 보통 약 3 내지 95중량%, 바람직하게는 약 5 내지 80중량%이다.

각종 충전제도 가교결합수지에 혼입시킬 수 있는데, 충전제의 대표적인 예는 다음과 같다: 실리카, 알루미나 또는 이산화티탄과 같은 산화물; 수산화 알루미늄과 같은 수산화물; 탄산칼슘 또는 탄산마그네슘과 같은 카보네이트; 탈크, 클레이, 글라스 비이드 또는 벤토나이트와 같은 실리케이트; 카본블랙과 같은 탄소물질; 및 철분말 또는 알루미늄 분말과 같은 금속분말, 충전제의 양은 보강재의 경우와 같지만, 보통 반응물의 혼합물을 기준으로 하여 약 3 내지 500중량%, 바람직하게는 약 5 내지 200중량%이다.

본 발명에 따른 가교결합수지는 기계적강도, 내마모성, 내열성 및 전기적 특성과 같은 물리적 특성이 우수하며, 또한 화학적 특성, 특히 내열성이 우수할 뿐아니라, 수분흡수성이 매우적다. 또한 본

발명에 있어서 물리적 및 화학적 특성의 범위가 넓은 가교결합수지는 비스(2-옥사졸린) 화합물 및 반응성 화합물 그리고 이들간의 몰비의 선택에 의해 얻어진다. 예를들면, 반응성 화합물의 일부를 디카복실산으로 대치하면 내열성과 기계적 특성이 특히 향상된 가교결합수지가 얻어진다. 또한, 본 발명의 방법은 두 반응물을 급속히 경화시킬 수 있어서 이 반응 시스템은 반응성 분사성형(RIM)에 적용하기에 적합하다.

따라서, 가교결합수지는 로울러 및 기어와 같은 기계부품의 제조에 사용할 수 있으며 전기기계 및 장치부품의 성형에 사용할 수 있을 뿐 아니라 전기절연재 및 치료재료로서도 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 가교결합수지는 접착제 및 각종 도료 조성물에도 적용할 수 있다.

보강재 및/또는 충전제가 함유된 가교결합수지는 종래의 열경화성 수지에 비하여, 기계적 특성이 뛰어나고, 특히 경도 및 내열성이 매우 우수한 수지 성형품을 제공한다. 따라서 본 발명에 따른 경화제품은 항공기, 자동차, 기차, 토목공학, 선박, 건축, 전기 및 전자기구, 부식방지장치, 스포츠 및 레저용품, 의료 및 산업기구에의 응용은 물론 종래의 섬유보강 및 충전재함유 플라스틱을 응용하는데 실패하였던 분야에서도 응용할 수 있다.

다음은 실시예에 의거하여 본 발명을 더욱 자세히 설명하며 여기에 본 발명이 국한되는 것은 아니다. 실시예에 있어서, 열굽힘 온도는 수지샘플 시이트에 18.6㎏의 힘을 가하여 측정하였으며, 수분흡수는 샘플을 23℃의 물에 24시간동안 담근후 디스크의 형태로 샘플의 중량을 증가시켜서 측정하였다.

[실시예 1]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 36g(0.17몰), 디메틸히단로인 14g(0.11몰) 및 트리페닐포스파이트 1g의 혼합물을 시험관에 넣은 후 200℃의 오일욕하에 이따금씩 교반하면서 가열하였다. 10분후, 혼합물의 온도는 190℃가 되었고 18분후, 혼합물은 반응열의 발생으로 말미암아 217℃에 이르자 겔화되었다. 경화수지는 투명하고, 단단하고 연한 호박색이었다.

[실시예 2]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 15.2g(0.07몰), p-히드록시벤조산 4.8g(0.035몰) 및 후술될 촉매 0.2g의 혼합물을 평량하여 시험관에 넣고 150℃ 오일욕하에 교반하면서 가열하였다. 상기 혼합물의 온도가 120℃에 도달한 후, 겔화되는데 필요한 겔화시간(초)은 다음과 같다:

p-톨루엔설폰산	160
메틸 p-톨루엔설포네이트	120
디메틸황산	95
α-브로모프로피온산	220

[실시예 3]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 15.3g(0.07몰), 숙신이미드 4.7g(0.05몰) 및 후술될 촉매 0.2g의 혼합물을 평량하여 시험관에 넣고 150℃ 오일욕에서 교반하에 가열하였다. 상기 혼합물의 온도가 120℃에 도달한 후, 겔화되는데 필요한 겔화시간(초)는 다음과 같다:

p-톨루엔설폰산	280
메틸 p-톨루엔설포네이트	175
디메틸황산	105

[실시예 4]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤진 37.5g(0.17몰) 및 4,4′-디히드록시디페닐설폰 12.5g(0.05몰)의 혼합물을 비이커에 넣고 180℃의 오일욕에서 가열하여 용융시켰다. 상기 용융 혼합물의 온도가 150℃에 도달했을 때, 후술될 촉매 0.5g을 혼합물에 가하고 겔화시간(초)을 측정한 바, 결과는 다음과 같다.

p-톨루엔설폰산	35
디메틸황산	25
α-브로모프로피온산	105

[실시예 5]

비스(2-옥사졸린) 화합물에 대한 카복실산의 몰비가 1:2인 1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠과 방향족 히드록시카복실산의 분말 혼합물 10g 및 트리페닐포스파이트 0.2g을 평량하여 시험관에 넣은후, 180℃의 오일욕중에 두었다. 상기 혼합물의 온도가 150℃에 도달한 후, 겔화되는데 필요한 겔화시간(초)은 다음과 같다:

살리실산	330
p-히드록시벤조산	1020
β-히드록시나프토에산	300

경화수지는 투명하고, 단단하며 연한 호박색이었다.

[실시예 6]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 130g(0.60몰), 프탈이미드 44g(0.30몰) 및 트리페닐포스파이트 3.5g의 혼합물을 185℃로 가열, 용융시킨 후, 0.3㎝×30㎝×13㎝의 공동을 구비한 모울드에 붓고, 215℃로 예열시킨 후, 215℃의 오분에 방치하여 가교결합수지를 제조하였다. 냉각후, 모울드로부터 3㎜ 두께의 경화시이트를 취하여 하기의 성질들을 측정하였다.

열굽힘온도	183℃
수분흡수	0.3%
부피저항	$3.4\times10^{16}\Omega$㎝
유전상수(10^6Hz)	3.36
유전손실계수(10^6Hz)	0.94
유전파괴강도	16KV/㎜

[실시예 7]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 65g(0.30몰), 1,4-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 65g(0.30몰), 프탈이미드 29g(0.20몰) 및 트리페닐포스파이트 2.4g의 혼합물을 180℃로 가열, 용융시킨 후, 그 혼합물을 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 모울드에 붓고, 215℃로 예열한 후 215℃에서 1시간 경화시켰다. 냉각후, 3㎜ 두께의 경화시이트의 성질들은 다음과 같았다:

열굽힘온도	179℃
수분흡수	0.34%

[실시예 8]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 130g(0.60몰), 프탈이미드 15g(0.10몰), 이소프탈산 17g(0.10몰) 및 트리페닐포스파이트 1.6g의 혼합물을 160℃로 가열 용융시킨 후, 그 혼합물을 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 모울드에 붓고 200℃로 예열한 후, 200℃에서 30분간 경화시켰다. 냉각후, 3㎜ 두께의 경화시이트의 성질들은 다음과 같다.

열굽힘온도	164℃
수분흡수	0.3%
굽힘강도	10㎏f/㎟
굽힘율	570㎏f/㎟

[실시예 9]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 130g(0.60몰), p-히드록시벤조산 55g(0.40몰) 및 트리페닐포스파이트 2.5g의 혼합물을 130℃로 가열, 용융시킨 후, 그 혼합물을 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 모울드에 붓고, 200℃로 예열한 후, 200℃의 오븐에 1시간 방치하여 경화시이트를 제조하였다.
냉각후, 모울드로부터 3㎜ 두께의 경화시이트를 취하여 하기의 성질들을 측정하였다.

열굽힘온도	163℃
수분흡수	0.4%
굽힘강도	12.2㎏f/㎟
굽힘율	450㎏f/㎟

[실시예 10]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 135g(0.625몰), p-히드록시벤조산 35g(0.25몰) 및 트리페닐포스파이트 5.1g의 혼합물을 150℃로 가열, 용융시킨후, 그 혼합물을 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 모울드에 붓고 200℃의 오븐에서 2시간 방치하여 가교 결합수지를 제조하였다. 냉각후, 모울드로부터 3㎜ 두께의 경화시이트를 취하여 하기의 성질들을 측정하였다:

열굽힘온도	226℃
수분흡수	0.10%
굽힘강도	8㎏f/㎟
굽힘율	530㎏f/㎟

[실시예 11]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 54g(0.25몰), 1,4-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 54g(0.25몰), β-히드록시나프토에산 47g(0.25몰) 및 트리페닐포스파이트 3.0g의 혼합물을 160℃로 가열, 용융시킨 후, 그 혼합물을 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 모울드에 붓고, 210℃로 예열한 후, 210℃의 오븐에서 30분간 방치하여 경화시이트를 제조하였다. 냉각후, 모울드로부터 3㎜ 두께의 경화시이트를 취하여 하기의 성질들을 측정하였다.

열굽힘온도	187℃

수분흡수 0.22%

굽힘강도 12.5kgf/㎟

굽힘율 590kgf/㎟

부피저항 1.0×10^{16} Ω㎝

유전상수(10^6Hz) 3.5

유전손실계수(10^6Hz) 0.9×10^{-2}

유전파괴강도 16KV/㎜

[실시예 12]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 130g(0.60몰), 살리실산 41g(0.30몰) 및 트리페닐포스파이트 1.5g의 혼합물을 140℃로 가열, 용융시킨 후, 그 혼합물을 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 모울드에 붓고, 200℃로 예열한 후, 200℃의 오븐에서 1시간 방치하여 가교결합수지를 제조하였다. 냉각후, 3㎜ 두께의 경화시이트의 성질은 다음과 같다:

열굽힘온도 175℃

수분흡수 0.26%

[실시예 13]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 135g(0.625몰), 및 살리실산 35g(0.25몰)의혼합물을 가열, 용융시키고, 교반하에 p-톨루엔설폰산 1.7g을 가하여 균일혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 실시예 6에서 사용한것과 동일한 모울드에 붓고, 200℃로 예열한 후, 200℃의 오븐에서 2시간 방치하여 가교결합수지를 제조하였다. 냉각후 3㎜ 두께의 경화시이트의 성질은 다음과 같다:

열굽힘온도 208℃

수분흡수 0.22%

굽힘강도 11kgf/㎟

굽힘율 590kgf/㎟

[실시예 14]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 130g(0.60몰), p-히드록시벤조산 28g(0.20몰), 아디프산 29g(0.20몰) 및 트리페닐포스파이트 3.7g의 혼합물을 130℃로 가열, 용융시킨 후, 그 혼합물을 실시예 6에서 사용한것과 동일한 모울드에 붓고, 200℃로 예열한 후, 200℃에서 30분간 경화시켰다. 냉각후, 3㎜ 두께의 경화시이트의 성질은 다음과 같다:

열굽힘온도 122℃

수분흡수 0.53%

굽힘강도 21kgf/㎟

굽힘율 480kgf/㎟

[실시예 15]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 135g(0.625몰), p-히드록시벤조산 26g(0.19몰), 세바신산 13g(0.06몰) 및 트리페닐포스파이트 2.6g의 혼합물을 140℃로 가열, 용융시킨 후, 그 혼합물을 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 모울드에 붓고, 200℃로 예열한 후, 200℃에서 2시간 경화시킨다. 경화시이트의 성질은 다음과 같다:

열굽힘온도 206℃

수분흡수 0.4%

굽힘강도 21kgf/㎟

굽힘율 550kgf/㎟

[실시예 16]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 113g(0.53몰) 및 4,4′-디히드록시디페닐설폰 38g(0.15몰)의 혼합물을 130℃로 가열한 후, 메틸 p-톨루엔설포네이트 0.75g을 교반하에 첨가하였다. 이 혼합물을 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 모울드에 붓고, 180℃로 예열한 후, 180℃에서 2시간 경화시켰다. 경화시이트의 성질은 다음과 같다:

열굽힘온도 270℃

수분흡수 0.3%

굽힘강도 12kgf/㎟

굽힘율 550kgf/㎟

[실시예 17]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 97g(0.45몰), 4,4′-디히드록시디페닐술폰 38g(0.15몰), 아디프산 22g(0.15몰) 및 트리페닐포스파이트 1.6g의 혼합물을 130℃까지 가열하여 용융시켰다. 이 혼합물을 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 모울드에 붓고 200℃까지 가열한 후, 200℃의 오븐내에서 1시간 동안 방치하여 가교결합수지를 제조하였다. 냉각후, 측정한 경화시이트의 특성은 다음과 같다:

열굽힘온도	138℃
수분흡수	0.4%
굽힘강도	12.3kgf/㎟
굽힘율	440kgf/㎟

[실시예 18]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 105g(0.49몰) 및 사카린 45g(0.25몰)의 혼합물을 155℃까지 가열하고, 교반하에 트리페닐포스파이트 2.2g을 첨가하였다. 생성혼합물을 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 모울드에 붓고 210℃까지 가열한 다음, 상기 온도에서 1시간동안 경화시켰다. 경화시이트의 특성은 다음과 같다:

열굽힘온도	188℃
수분흡수	0.1%
굽힘강도	9kgf/㎟
굽힘율	680kgf/㎟

[실시예 19]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 34.6g(0.16몰), 파라-톨루엔술폰아미드 27.4g(0.16몰) 및 트리페닐포스파이트 0.43g의 혼합물을 170℃까지 가열하고, 생성혼합물을 히터가 달린 실린더형 모울드에 장입하였다. 혼합물의 온도가 110℃에 도달하자 혼합물은 투명해지고 23분후 겔화되었다. 추가로 20분간 가열한 후 혼합물을 방치하여 냉각시켰다. 생성물을 모울드에서 꺼내고 전단 경도 D를 측정한 결과 94이었다.

[실시예 20]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 147g(0.68몰), 아디프산 50g(0.34몰), 파라-톨루엔술폰아미드 11.6g(0.068몰) 및 트리페닐포스파이트 2.1g의 혼합물을 스테인레스강 비이커에 넣고 오일욕중에서 가열하여 용융시켰다. 혼합물의 온도가 115℃에 이르렀을 때, 혼합물을 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 모울드에 붓고 200℃까지 가열한 다음, 200℃의 오븐내에 40분간 방치하여 혼합물을 가교결합수지로 제조하였다. 냉각후, 경화시이트의 열굽힘 온도는 98℃이었다.

[실시예 21]

1,3-비스(2-옥사졸리닐-2) 벤젠 71g(0.66몰), 파라-하이드록시벤조산 9g(0.13몰), 살리실산 9g(0.13몰), 세바크산 11g(0.11몰) 및 트리페닐포스파이트 2g을 몰라르내에 완전히 혼합하고, 생성 혼합물을 약 130℃까지 가열하여 용융시켰다. 120 내지 130℃로 가열된 뜨거운 플레이트상에 폴리에스테르 모울드-이형 필름을 덮고 다음에는 유리평직포 MG 253 A(Asahi Fiber Glass k.k)를 14층을 덮었다. 적층용 알루미늄 탈기로울러로 탈기시키면서 수지를 유리 평직포층에 부어 침투시켰다. 이어서, 유리평직포층을 폴리에스테르 모울드-이형 필름으로 덮고 실온까지 냉각시켰다. 형성된 유리평직포의 수지-함침층은 점성이 거의 없었다. 폴리에스테르 모울드-이형 필름을 제거한 후, 유리평직포층을 표면이 통상의 실리콘계 이형제로 피복된 플레이트 모울드상에 놓고, 20kg/㎠의 압력을 가하면서 약 200℃의 온도로 1시간에 걸쳐 3㎜ 두께의 평평한 시이트로 경화시켰다.

상기 시이트를 잘라 시험편을 만들어 물리적 특성을 측정하였다. 인장강도, 굽힘강도 및 굽힘율은 JIS K 6911에 따라, 인장률 및 인장신장율은 JIS K 7113에 따라, 그리고 압축 강도 및 이조드 충격강도는 각각 JIS K 7208 및 JIS K 7110에 따라 측정하였다. 수지의 함량은 JIS L 6919에 따라 측정하였다. 결과는 다음과 같다:

수지함량	42.8중량%
인장강도	32.7kgf/㎟
인장율	2180kgf/㎟
인장신장율	1.93%
굽힘강도	48.1kgf/㎟
굽힘율	2170kgf/㎟
압축강도	56.0kgf/㎟
이조드 충격강도	77kg. ㎝/㎝

[실시예 22]

유리섬유 평직포 대신에 탄소섬유 평직포 #3101(Toho Rayon k.k.)을 12층으로 사용한 것 이외에는 실시예 21의 방법과 동일한 방법으로 평평한 시이트를 제조하였다. 시이트를 황산에 함침시켜 이로

부터 수지를 분해 및 제거한 다음, 형성된 잔류물을 평량하여 수지함량을 측정하고, 그외는 실시예 21의 방법에 따라 측정하였다. 결과는 다음과 같다.

수지함량	41.6중량%
인장강도	62.8kgf/㎟
인장율	5840kgf/㎟
인장신장율	1.09%
굽힘강도	96.0kgf/㎟
굽힘율	5030kgf/㎟
압축강도	52.1kgf/㎟
이조드 충격강도	65kg ㎝/㎝

(57) 청구의 범위

청구항 1

고온에서 비스(2-옥사졸린) 화합물을 분자내의 활성수소가 최소한 하나인 반응성 화합물과 반응시키는 것으로 구성되며, 상기 반응성 화합물은 술폰아미드, 산이미드, 방향족 하이드록시-카복실산 및 비스페놀 술폰 화합물 중에서 선택되고, 비스(2-옥사졸린) 화합물에 대한 반응성 화합물의 반응몰비가 약 2이하인 가교결합수지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응성 화합물의 약 5 내지 약 95몰%가 디카복실산으로 대치된 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 반응을 아인산 에스테르, 유기아인산 에스테르 및 무기염으로 이루어진 군에서 선택된 촉매의 존재하에 진행시키는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 반응을 옥사졸린 고리-열림 중합촉매의 존재하에 진행시키는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 옥사졸린 고리-열림 중합촉매가 강산, 술폰산에스테르, 황산에스테르 또는 분자내의 할로메틸기가 최소한 하나인 유기할라이드인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 강산이 옥소산, 수소산 또는 강 유기산인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 술폰산 에스테르가 알킬파라-톨루엔 술포네이트인 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 황산에스테르가 디알킬황산인 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 유기할라이드가 모노할로알칸인 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 유기할라이드가 α-할로알카노산인 방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 강 유기산이 알칸술폰산 또는 아렌술폰산인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 촉매가 비스(2-옥사졸린) 화합물과 반응성 화합물의 혼합물의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 5중량%의 분량이 사용되는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 비스(2-옥사졸린) 화합물과 반응성 화합물을 상기 두 반응물의 혼합물을 기준으로 약 3 내지 95중량%의 보강재의 존재하에 반응시키는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 비스(2-옥사졸린) 화합물과 반응성 화합물을 상기 두 반응물의 혼합물을 기준으로

약 3 내지 500 중량%의 충전제의 존재하에 반응시키는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 비스(2-옥사졸린) 화합물에 대한 반응성 화합물의 몰비가 약 1 내지 0.2의 범위인 방법.