(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08L 79/04
C08G 73/06
C08L 63/00

(45) 공고일자 2004년06월23일
(11) 등록번호 10-0416574
(24) 등록일자 2004년01월15일

(21) 출원번호	10-1997-0706107	(65) 공개번호	10-1998-0702700
(22) 출원일자	1997년09월02일	(43) 공개일자	1998년08월05일
번역문제출일자	1997년09월02일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/000544	(87) 국제공개번호	WO 1996/27640
(86) 국제출원일자	1996년01월16일	(87) 국제공개일자	1996년09월12일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 아이슬란드 일본 북한 대한민국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 영국		

(30) 우선권주장 08/398230 1995년03월03일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩쳐링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터
(72) 발명자 일야 고로디셔
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427
마이클 씨. 팔라조토
미국, 미네소타 55133-3427, 세인트 폴, 피.오. 박스 33427
(74) 대리인 김두규, 나영환, 이상섭, 신정건

심사관 : 손창호

(54) 에폭시-시아네이트에스테르조성물

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 상호투과성 중합체 그물망(IPN, Interpenetrating Polymer Network) 구조로 경화될 수 있는 혼합 에폭시 수지 및 시아네이트 에스테르 수지 조성물에 관한 것이다. 이 IPN은 고온에서도 안정한 진동감쇠 재료, 접착제, 연마용 결합제 및 보호 코팅물로 사용할 수 있다.

배경기술

<2> 산업분야에서는 지금까지도 고온 안정성이 있는 내붕괴성 재료에 대하여 꾸준한 연구가 계속되고 있다. 이러한 재료는 예컨대, 접착제 및 진동감쇠 용도(vibration damping application)로 유용하게 사용될 수 있다.

<3> 상기 IPN은 이미 개시되어 있다. 에폭시 수지 및 아크릴레이트 수지로 된 상호투과성 중합체 그물망을 함유하는 에너지-경화성 조성물은 예컨대, 문헌 미국 특허 제5,262,232호 및 제5,086,088호에 개시되어 있는데, 여기에서 이 조성물은 진동감쇠 재료 및 압감 접착제로서 유용한 것으로 기재하고 있다. 그러나, 이 조성물은 고온에서 사용하는 데는 한계가 있다.

<4> 미국 특허 제3,553,244호에 개시된 바와 같이 시아노겐 브로마이드와 다가페놀을 반응시켜 제조할 수 있는 시아네이트 에스테르는 높은 내열성과 함께 상당한 메짐성(brittleness)을 지닌 열경화성 수지이다. 시아네이트 에스테르 수지 및 아크릴레이트 수지의 상호투과성 중합체 그물망은 상당히 향상된 가요성 및 약간 높은 온도에서의 붕괴 내성을 나타낸다. 이에 대해서는 예를 들어, 미국 특허 제5,331,018호를 참조하라. 하지만, 275℃를 초과하는 온도에서 사용할 수 있는 공업적 용도가 점차 일반화되어가고 있는 실정에서 상기 온도에서 가요성 및 내구성을 모두 갖춘 재료에 대한 필요성이 요구되었다.

<5> 이에 따라 시아네이트 에스테르 수지 및 에폭시 수지의 배합물이 개시되었다. 예컨대, 미국 특허 제4,604,452호, 제4,785,075호, 제4,902,752호, 제 4,983,683호, 제5,068,309호, 및 제5,149,863호는 시아네이트 에스테르 수지와 다가 페놀의 글리시딜 에테르 배합물('452 및 '075) 또는 에폭시기를 말단에 지닌 폴리설폰류, 폴리에테르이미드류, 폴리아릴에테르류 등과 같은 열가소성 수지와 시아네이트 에스테르 수지와의 배합물('752 및 '683)등 각종 배합물에 관하여 개시하고 있다. 다양한 형태와 특성의 조성물

이 생성되었다. 단일 중합체 그물망 또는 중합체 배합물이 생성되었지만, 상호투과성 중합체 그물망에 대해서는 개시된 바 없다.

<6> 미국 특허 제4,797,454호는 에폭시류 및 시아네이트류와 같은 수지 시스템을 강화시키는 데(toughening) 유용하게 사용되는 시아네이트-작용성 옥사졸리닐 폴리실옥산에 대해 기술하고 있다. 여기에서는 소중합체 에폭시-말단의 실옥산(예, 글리시딜 에테르)을 디시아네이트류와 반응시켜 수지 첨가제를 산출시켰지만, 시아네이트와 글리시딜 에테르의 가교 반응이 에폭시 화합물의 자가-축합반응 보다 더 빠르기 때문에 상호투과성 중합체 그물망이 형성되지 않음이 입증되어 있다.

<7> 미국 특허 제4,956,393호는 시아네이트 에스테르 수지, 에폭시 수지 및 조성물의 고온 경화를 촉진시키는데 효과적인 촉매를 포함하는 열경화성 시아네이트 접착제 조성물을 개시하고 있다. 폴리실옥실 및 고리지방족 에폭시 수지 둘 다에 대해 기술하고 있지만, 주석 촉매, 예컨대, 옥탄산 주석이 중합 반응에 바람직하다고 설명하고 있다(컬럼 7, 라인 8-9). 실시예 9에서는 고리지방족 에폭시, 시아네이트 에스테르 및 폴리이미드를 포함하는 비경화 조성물에 비-브론스테드 산 개시제를 사용하고 있다.

<8> 미국 특허 제5,043,411호는 방향족 아민 또는 방향족 아미드와 예비-축합시킨 에폭시 수지를 함유하는 열경화성 시아네이트 에스테르 수지를 개시하고 있다. 시아네이트 에스테르 중합 반응용 촉매로서는 노닐페놀에 용해성인 배위 금속 화합물에 대해서는 기술하고 있다. 에폭시 축합 반응용 촉매로는 아민염, 이미다졸, 3차 아민 또는 힌더드 페놀 등이 제시되어있다. 그러나, 상호투과성 중합체 그물망에 대해서는 개시하고 있지 않다.

<9> 미국 특허 제5,330,684호는 시아네이트 에스테르 수지, 필름-형성형 열가소성 수지, 고리지방족 에폭시를 함유하는 에폭시 수지, 유기금속 촉매 및 전도성 입자를 포함하는 Z-축 전도성 접착제 조성물에 대해 기술하고 있다. 그러나, 브론스테드 산은 촉매로서 개시하고 있지 않다.

발명의 상세한 설명

<10> 요컨대, 본 발명은 고리지방족 에폭시 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 선택적인 폴리올, 개시제로서의 브론스테드 산, 및 선택적인 개시제용 안정화제를 함유하는 혼합물의 중합성 조성물을 제공한다.

<11> 제 2 양태로서, 본 발명은 전술한 중합성 조성물로 제조된 상호투과성 중합체 그물망(IPN)을 제공할 수 있다.

<12> 제 3 양태로서, 본 발명은 고리지방족 에폭시 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 선택적인 폴리올 및 양이온 개시제로서 브론스테드 산 및 선택적인 개시제용 안정화제로 구성된 혼화성 혼합물을 중합시키는 단계를 포함하는 IPN을 제공하기 위해 단량체를 중합시키는 방법을 제공하는데, 여기서 고리지방족 에폭시 수지 및 시아네이트 에스테르 수지의 중합 에너지는 그 수지들을 순차적으로 중합시켜 IPN을 생성할 수 있도록 20℃ 이상씩의 차이가 나는 온도에서 제공된다. 고리지방족 에폭시를 경화시키기 위한 초기 온도 및 시아네이트 에스테르 수지를 경화시키기 위한 보다 높은 온도는 경화성 조성물 및 사용된 경화제에 따라 달라진다.

<13> 개시제로서 브론스테드 산을 포함하는 혼합 고리지방족 에폭시 수지 및 시아네이트 에스테르 수지 조성물은 2가지의 다른 온도(20℃ 이상의 차이)로 처리하는 경우, 순차적으로 중합되어 약 300℃ 이상의 온도에서 약 1시간 이상동안 안정한 IPN을 제공할 수 있다. IPN에는 에폭시-시아네이트 상호반응(가교반응) 생성물이 실질적으로 존재하지 않는다. 개시제로서 브론스테드 산을 사용하면 경화된 생성물의 고온 안정성을 부여하는 상호투과성 중합체 그물망 구조물이 제공된다는 것을 발견했다.

<14> 본 발명은 산소가 없는 상태에서 장기간동안 300℃ 이상의 온도에서도 안정한 상태로 유용한 진동감쇠제, 접착제, 연마제 및 코팅 조성물을 당분야에 제공한다. 이들 물질은 광범위한 온도 범위에서 안정성을 나타낸다. 놀라운 것은, 시아네이트 에스테르 수지와 일반적으로 관련이 있는 메짐성이 본 발명의 IPN의 특징이 아니라는 것이다. 오히려, 이 IPN은 가요성이며 고온(예, 300℃ 이상)에서 조차도 안정하다.

<15> 본 출원에서,

<16> "브론스테드 산"은 선택적으로 가열시 양성자를 줄 수 있는 화합물을 의미한다; 이 용어는 브론스테드 산을 생성할 수 있는 화합물을 포함한다.

<17> "안정화제"는 브론스테드 산 개시제의 활성을 조절하는 첨가제를 의미한다:

<18> "순차적으로 중합된"은 저온에서 고리지방족 에폭시가 중합된 다음, 이보다 고온에서 시아네이트 에스테르가 중합되는 것을 의미한다;

<19> "상호투과성 중합체 그물망"은 실질적으로 고리지방족 에폭시-시아네이트 에스테르의 가교 반응 없이 각기 고도로 가교된 복수의 상호 물림 중합체(intermeshed Polymer)를 의미한다;

<20> "B-단계화된"의 의미는 수지 혼합물내에 존재하는 모든 성분들이 완전하게 경화되지 않는 경우, 1종 이상의 성분이 적어도 부분적으로 경화된 것을 의미하며; 이러한 조성물은 단량체 및 중합체 물질을 포함한다.

<21> 본 발명의 조성물은 환경적으로 바람직한 무용매 처리 공정을 제공한다. 또 다른 잇점은 시아네이트 에스테르-고리지방족 에폭시를 2-부분 액체 전구체로서 또는 "B-단계화된" 2-부분 조성물로서 제공할 수 있도록 성분들이 순차적으로 열경화된다는 점이다. 본 발명의 성분들의 바람직한 또다른 특징은 실질적으로 악취가 없다는 것이다. 바람직하게는, 출발 물질은 비교적 높은 분자량으로 인해 낮은 증기압을 나타낸다. 유리하게는, 본 발명의 조성물은 주위 환경하에서, 예컨대, 산소 존재 하에 가공처리할 수 있다. 또한, 본 발명의 IPN은 300℃ 이상의 온도에서 1시간 이상동안 가요성을 유지할 수 있다. 이러한 물

질은 특히 진동감쇠 재료로서 유용하게 사용된다.

도면의 간단한 설명

<22> 도 1은 2가지 조성물, 즉 A(비교용) 및 B(본 발명)를 -70℃ 내지 280℃의 온도에 걸쳐 DMA(동력학적 기계적 분석) 스캔한 결과를 도시한 것이다.

<23> 도 2는 글리시딜 에폭시 수지 C(어닐링 되지 않음) 및 D(어닐링됨)를 함유하는 비교용 조성물을 DMA 스캔한 결과를 도시한 것이다.

<24> 도 3은 비교용 샘플 I를 -70℃ 내지 >250℃에 걸쳐 DMA 스캔한 결과(E 및 F)를 나타낸 것이다.

<25> 도 4는 비교용 샘플 II를 -70℃ 내지 >250℃에 걸쳐 DMA 스캔한 결과 G(어닐링되지 않음) 및 H(어닐링됨)를 나타낸 것이다.

<26> 도 5는 본 발명에 속하는 조성물인 샘플 III을 50℃ 내지 >250℃에 걸쳐 DMA 스캔한 결과 I(어닐링되지 않음), J(중간 어닐링됨) 및 K(완전 어닐링됨)를 나타낸 것이다.

<27> 도 6은 비교용 조성물의 경화시 발열량을 DSC 스캔한 결과를 도시한 것이다.

<28> 도 7은 본 발명의 조성물의 경화시 발열량을 DSC 스캔한 결과를 도시한 것이다.

<29> 도 8은 비교용 조성물의 경화시 발열량을 DSC 스캔한 결과를 도시한 것이다.

<30> 도 9는 본 발명의 조성물의 경화시 발열량을 DSC 스캔한 결과를 도시한 것이다.

<31> **바람직한 양태의 상세한 설명**

<32> 본 발명의 조성물은 광범위한 온도 범위상에서 매우 높은 고온 안정성 및 유용성을 나타내는 진동감쇠제, 접착제, 연마 결합제 및 코팅용 물질을 제공한다. 예를 들면, 본 발명의 IPN을 포함하는 진동감쇠 물질은 0 내지 300℃ 이상의 온도범위에서 안정하다.

<33> 본 발명의 조성물은 바람직하게는, 실온 또는 실온 부근의 온도에서 에폭시 수지 성분을 활성화시키고, 그 다음 20℃ 보다 높은 온도, 바람직하게는 50℃ 보다 높은 온도, 보다 바람직하게는 50 내지 100℃ 보다 높은 온도에서 폴리(트리아진)으로의 시아네이트 삼량체화를 활성화시키는 브론스테드 산을 단독 촉매로 사용하여 순차적으로 경화하는 수지를 포함한다. 이 브론스테드 산은 0 내지 150℃ 범위 내의 특정 온도에서 시아네이트 에스테르 중합 보다 훨씬 빠르게 고리지방족 에폭시 중합을 일으키는 것으로 나타냈다. 경화 온도의 뚜렷한 분리는 편리한 가공 공정 및 조작공정을 제공한다; 즉 현장에서 2-부분 시스템을 혼합 및 경화시킬 수 있거나, 적어도 부분적으로 경화된 고리지방족 에폭시 수지와 경화되지 않은 시아네이트 에스테르를 포함하는 "B-단계화된" 필름을 제조하여, 작업 구역으로 용이하게 이동한 뒤 바람직한 형태로 절단 또는 성형하고, 이를 가공품 사이에서 도포하고, 열경화한다. 본 발명의 조성물은 이의 제조 또는 사용 단계중 용매가 전혀 사용되지 않기 때문에 환경적으로 안정하다. 또한, 개개의 성분들은 일반적으로 경화시 주위 산소에 의해 영향을 받지 않는 무취의 저증기압 액체이므로, 단지 미소한 주의를 기울여 취급 및 조작할 수 있다.

<34> 시아네이트 에스테르 수지는 각각 1개 또는 바람직하게는 2개 이상의 -OCN 작용기를 지니며, 일반적으로 시아네이트 당량이 50 내지 500, 바람직하게는 50 내지 250 시아네이트 에스테르 화합물(단량체 및 소중합체)을 포함한다. 단량체 및 소중합체의 분자량은 일반적으로 150 내지 2000이다. 분자량이 너무 낮으면, 시아네이트 에스테르는 용해되기 어려운 결정형 구조를 가질 수 있다. 이에 반해 분자량이 너무 높으면, 다른 수지와 시아네이트 에스테르의 화합성은 낮아질 수 있다.

<35> 본 발명의 바람직한 조성물은 하기 화학식 I, II, III 또는 IV에 따른 1종 이상의 시아네이트 에스테르를 함유한다. 화학식 I은 다음과 같이 표기된다:

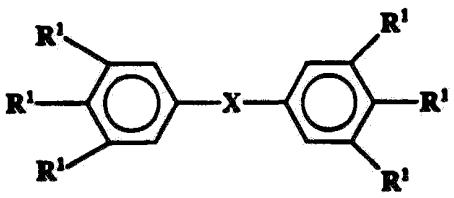
<36> [화학식 I]

<37> $Q(OCN)_p$

<38> 상기 식중에서, p는 1 내지 7, 바람직하게는 2 내지 7의 정수이고, Q는 탄소원자수가 5 내지 30인 1가, 2가, 3가 또는 4가의 방향족 탄화수소 및 0 내지 5개의 지방족, 고리 지방족, 또는 다고리 지방족인 탄소원자수 7 내지 20의 1가 또는 2가 탄화수소 결합기를 포함한다. 임의적으로, Q는 비과산화성 산소, 황, 비포스핀성 인, 비아미노 질소, 할로겐 및 규소로 구성된 군중에서 선택된 1 내지 10개의 헤테로원자를 함유할 수 있다.

<39> 화학식 II는 다음과 같이 표기된다:

<40> [화학식 II]

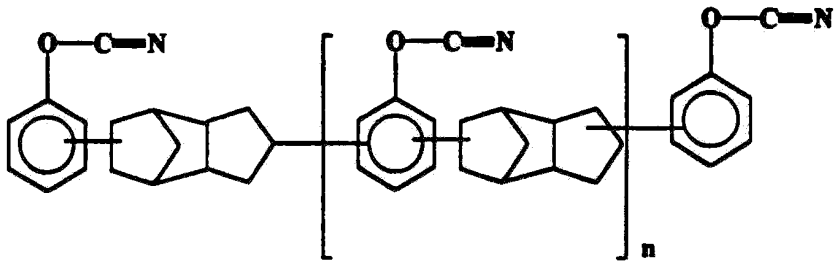


<42> 이 식중에서 X는 단일 결합, 탄소원자수 1 내지 4인 저급 알킬렌 기, -S-, 또는 SO_2기이고; R^1

각각은 독립적으로 수소, 탄소원자수가 1 내지 3인 알킬기 또는 시아네이트기(-OC≡N)이고, 단 1개 이상의 R^1 기는 시아네이트기이어야 한다. 바람직한 화합물에서 R^1 기 각각은 -H, 메틸 또는 시아네이트 기이고, 이중 2개 이상의 R^1 기는 시아네이트 기이어야 한다.

<43> 화학식 III은 다음과 같이 표기된다:

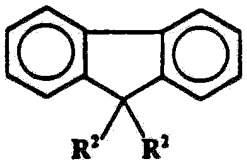
<44> [화학식 III]



<46> 이 식중에서, n은 0 내지 5의 수이다.

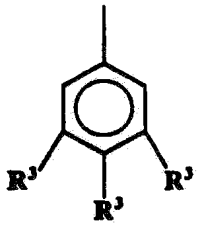
<47> 화학식 IV는 다음과 같이 표기된다:

<48> [화학식 IV]



<50> 이 식중에서, R^2 각각은 하기 화학식 V로 표기된다:

<51> [화학식 V]



<53> 이 식중에서, 각 R^3은 독립적으로, -H, 탄소원자수가 1 내지 5인 저급 알킬기, 또는 시아네이트 에스테르 기, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 시아네이트 에스테르 기이되, 단, R^3들은 함께 1개 이상의 시아네이트 에스테르 기를 포함해야 한다.

<54> 유용하게 사용되는 시아네이트 에스테르 화합물은 다음과 같으나, 이것에 국한되는 것은 아니다:

<55> 1,3- 및 1,4-디시아네이토벤젠;

<56> 2-3차-부틸-1,4-디시아네이토벤젠;

<57> 2,4-디메틸-1,3-디시아네이토벤젠;

<58> 2,5-디-3차-부틸-1,4-디시아네이토벤젠;

<59> 테트라메틸-1,4-디시아네이토벤젠;

<60> 4-클로로-1,3-디시아네이토벤젠;

<61> 1,3,5-트리시아네이토벤젠;

<62> 2,2'- 및 4,4'-디시아네이토비페닐;

<63> 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디시아네이토비페닐;

<64> 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,8-, 2,6- 및 2,7-디시아네이토나프탈렌;

<65> 1,3,6-트리시아네이토나프탈렌;

<66> 비스(4-시아네이토페닐)메탄;

<67> 비스(3-클로로-4-시아네이토페닐)메탄;

<68> 비스(3,5-디메틸-4-시아네이토페닐)메탄;

<69> 1,1-비스(4-시아네이토페닐)에탄;

<70> 2,2-비스(4-시아네이토페닐)프로판;

<71> 2,2-비스(3,3-디브로모-4-시아네이토페닐)프로판;

<72> 2,2-비스(4-시아네이토페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판;

<73> 비스(4-시아네이토페닐)에스테르;

<74> 비스(4-시아네이토페녹시)벤젠;

<75> 비스(4-시아네이토페닐)케톤;

<76> 비스(4-시아네이토페닐)티오에테르;

<77> 비스(4-시아네이토페닐)설폰;

<78> 트리스(4-시아네이토페닐)포스페이트, 및

<79> 트리스(4-시아네이토페닐)포스페이트.

<80> 또한, 예컨대, 미국 특허 제3,962,184호에 개시된 바와 같은 페놀계 수지에서 유래된 시안산 에스테르, 미국 특허 제4,022,755호에 개시된 바와 같은 노볼락에서 유래된 시안화된 노볼락 수지, 미국 특허 제4,026,913호에 개시된 바와 같은 비스페놀형 폴리카르보네이트 소중합체에서 유래된 시안화된 비스-페놀형 폴리카르보네이트 소중합체, 미국 특허 제3,595,900호에 개시된 바와 같은 시아노-말단화된 폴리아릴렌 에테르 및 미국 특허 제4,740,584호에 개시된 바와 같은 오르토 수소 원자가 없는 디시아네이트 에스테르, 미국 특허 제4,709,008호에 개시된 바와 같은 디시아네이트 및 트리시아네이트 혼합물, 미국 특허 제4,528,366호에 개시된 바와 같은 다고리형 지방족기를 함유하는 다방향족 시아네이트(그 예로는 다우 케미칼에서 입수용이한 QUARTEX™ 7187), 미국 특허 제3,733,349호에 개시된 바와 같은 플루오로탄소 시아네이트 및 미국 특허 제4,195,132호 및 제4,116,946호에 개시된 바와 같은 시아네이트가 유용하다.

<81> 또한, 할로겐화된 시안화물과 페놀-포름알데히드 예비축합물을 반응시켜 얻은 폴리시아네이트 화합물도 유용하다.

<82> 바람직한 시아네이트 에스테르 수지 조성물의 예로는 250 내지 5000 범위의 저분자량(M_n) 소중합체, 예를 들면, 비스페놀-A 디시아네이트, 예컨대, AroCy™ "B-30 Cyanate Ester Semisolid Resin"; 테트라 o-메틸 비스페놀 F 디시아네이트의 저분자량 소중합체, 예컨대, "AroCy™ M-30 Cyanate Ester Semisolid Resin"; 티오디페놀 디시아네이트의 저분자량 소중합체, 예컨대, AroCy™ "T-30"을 포함하며, 이들 모두는 미국 뉴욕 호손에 소재하는 시바-가이기 코오포레이션에서 입수용이하다.

<83> 본 발명에 유용하게 사용되는 고리지방족 에폭시 수지는 바람직하게는 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트(ERL-4221), 2-(3,4-에폭시)시클로헥실메틸-5,5'-스피로(3,4-에폭시)시클로헥산-m-디옥산(ERL-4234) 및 비스((4-메틸-7-옥사비시클로(4.1.0)헵트-3-일)메틸)아디페이트(ERL-4299)중에서 선택되고, 이들 모두는 미국 뉴욕 테리타운에 소재하는 유니온 카바이드 코오포레이션에서 입수가능하다.

<84> 본 발명에 유용하게 사용되는 다른 시판용 고리지방족 에폭시류로는 비닐 시클로헥센 모노옥사이드(유니온 카바이드 코오포레이션), 시클로헥센 옥사이드(알드리히 케미칼 컴패니, 미국 위스콘신 밀워키에 소재), 비닐 시클로헥센 디옥사이드(ERL 4206™, 유니온 카바이드 코오포레이션) 및 리모넨 옥사이드, 리모넨 디옥사이드, 및 α-피넨 옥사이드(3가지 모두 미국 펜실베니아 필라델피아에 소재하는 엘프 아토켐에서 입수가능함)를 포함한다. 또한, 고리지방족 모노에폭시 및 디에폭시 올리고실옥산이 유용하며, 그 예로는 α,ω-디-(3,4-시클로헥센-2-에틸)-테트라메틸 디실옥산, α,ω-디(3,4-시클로헥센-2-에틸)-헥사메틸 트리실옥산과 같은 α,ω-디-(3,4-시클로헥센-2-에틸)실옥산, 뿐만 아니라, α-3,4-시클로헥센-2-에틸 펜타메틸 디실옥산과 같은 α-3,4-시클로헥센-2-에틸 실옥산을 포함한다. 이러한 에폭시류는 문헌〔Crivello et al., J.Poly,Sci.,A:Poly.Chem.28, pp.479-503(1990)〕의 방법에 따라 제조할 수 있다.

<85> 임의적으로, 본 발명의 조성물은 비고리형 지방족, 고리지방족 및 소중합체 다가 화합물인 일반적으로 폴리올이라고 알려진 화합물을 포함할 수 있다. 폴리올은 폴리에폭시 수지와 반응하여 소위 "사슬-신장된" 에폭시류를 형성하는 것으로 당해 기술분야에 알려져 있고, 이로써 저분자량 내지 중간 분자량의 공중합체가 형성된다. 이러한 사슬-신장된 에폭시 수지는 열안정성을 감소시킴이 없이 본 발명의 조성물에 가요성 및 탄성을 부가할 수 있다. 아민 사슬-신장제는 본 발명에 사용하지 않는 것이 바람직한데, 그 이유는 상당량의 아민(즉, 총 조성물의 10중량% 또는 그 이상)이 개시제의 작용을 방해하기 때문이다.

<86> 본 발명에 유용한 폴리올은 바람직하게는 2 내지 5개의 히드록시기, 보다 바람직하게는 2 내지 4개의 히드록시기를 갖고 있다. 유용한 폴리올의 예로는 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 2-에틸-1,6-헥산디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 트리메틸올에탄, 펜타에리쓰리톨, 퀴니톨, 만니톨, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 글리세린, 2-에틸-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-메틸-1,3-프로판디올, 펜타에리쓰리톨, 2-에틸-1,3-펜탄디올, 및 2,2-옥시디에탄올, 소르비톨, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 1,4-벤젠 디메탄올, 2-부텐-1,4-디올 및 폴리알콕시화된 비스-페놀 A 유도체를 포함하나, 이것에 국한되는 것은 아니다. 유용한 폴리올의 다른 예들은 미국 특허 제4,503,211호에 개시되어 있다.

<87> 유용한 고분자량의 폴리올로는 분자량 범위가 200 내지 20,000 범위인 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 옥사이드 중합체, 예컨대, 뉴욕 테리타운에 소재하는 유니온 카바이드가 공급하는 Carbowax™ 폴리에틸렌옥사이드 물질, 분자량 범위가 200 내지 5,000 범위인 카프로락톤 폴리올, 예컨대, 유니온 카바이드가 공급하는 Tone™ 폴리올 물질, 분자량 범위가 200 내지 4,000 범위인 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 예컨대, 듀폰사(미국 델라웨어 윌밍톤 소재)가 공급하는 Terathane™ 물질, 미국 펜실베니아 필라델피아에 소재하는 엘프 아토켐에서 공급하는 Poly bd™ 과 같은 히드록시 말단의 폴리부타디엔 수지, 또는 다른 제조업체에서 공급하는 등가의 물질을 포함한다. 특히, 미국 뉴저지 마운트 올리브에 소재하는 바스프사에서 입수용이한 Poly THF 250™, Poly THF CD 1000™ 및 Poly THF CD 2000™과 같은 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜이 유용한 글리콜이다. 또한, 폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올이 특히 유용하다.

<88> 알콜 작용성 성분은 물질들의 혼합물로서 존재하며 폴리-히드록시 함유 물질을 포함할 수 있다. 알콜이 존재하는 경우, 조성물은 이 조성물내 에폭시 대 히드록시 중량비가 0.3:1 내지 100:1 사이, 바람직하게는 0.5:1 내지 2:1 사이가 되도록 하기에 충분한 양을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명의 조성물내 (에폭시 수지 및 선택적인 폴리올) 대 (시아네이트 에스테르 수지)의 비는 (40 내지 80) 대 (60 내지 20), 바람직하게는 (50 내지 65) 대 (50 내지 35)의 중량% 범위이다.

<89> 본 발명에 유용한 브론스테드 산 개시제로는 선택적인 강 양성자 산(즉, 양성자 공여체)을 포함하며, 그 음이온은 개시제 탈활성화 및 양이온 사슬 종지를 방지할 정도로 충분히 비친핵성, 비염기성 및 비환원성이다. 이러한 산의 공액 염기는 일반적으로 0 또는 그 이하의 pK_a를 갖고 있다. 본 발명의 유용한 브론스테드 산으로는 다음을 포함한다:

<90> (1) 예컨대, 미국 특허 제3,907,706호 및 제4,049,861호에 개시된 바와 같은 화학식 $(R_fSO_2)_2Q'$의 비스(플루오로알킬설포닐)메탄 및 화학식 $(R_f SO_3)Y$의 플루오로알칸설폰산 또는 그 염:

<91> 이 식들중에서, R_f는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형이고 바람직하게는 탄소-탄소 결합의 백본을 갖고 있는 플루오르화되고 포화된 일가의 비방향족인 지방족 라디칼이고, 바람직하게는 R_f는 완전히 플루오르화된 것으로, 탄소원자수가 20 미만, 바람직하게는 8미만, 보다 바람직하게는 1 내지 3이며;

<92> Y는 수소 또는 질소 원자상에 1개 이상의 수소를 갖고 있는 암모늄 양이온이며;

<93> Q'는 화학식 -NY- 또는 $-CR^4Y-$의 이가 라디칼이고, 이 식중에서 R^4는 H, Cl, Br, I, 탄소원자수 1 내지 19의 알킬, 탄소원자수 3 내지 20의 알케닐, 탄소원자수 20 이하의 아릴(바람직하게는 탄소원자수 10 이하), 탄소원자수 7 내지 20의 알카릴, 또는 R_fSO_2로 구성된 군중에서 선택되고; Y는 전술한 바와 같다.

<94> 플루오로알칸설폰산의 바람직한 염은 Y가 전술한 바와 같은 것이고; 바람직한 비스(플루오로알킬설포닐)메탄은 Q'가 -NH-, 및 $-CH(R_fSO_2)-$로 구성된 군중에서 선택되는 것이다;

<95> (2) 예컨대, 미국 특허 제3,907,706호에 개시된 바와 같은 산-생성 에스테르:

<96> 바람직하게는 열분해하는 산-생성 에스테르는 금속염의 금속 양이온과 킬레이트화 착물을 형성하는 산과 3차 알킬 알콜의 에스테르화 생성물이고, 바람직하게는 (a) 적절한 산과 에스테르 반응 생성물을 형성하는 선택적인 3차 알콜로는 비제한적으로, 예컨대, t-부탄올, 1,1-디메틸프로판올, 1-메틸-2-에틸프로판올, 1,1-디메틸-n-부탄올, 1,1-디메틸-n-펜탄올, 1,1-디페닐에탄올, 또는 1,1-디벤질에탄올을 사용할 수 있고, (b) 킬레이트화 산으로는 옥살산, 인산, 아인산, 말론산, 숙신산, 푸마르산, 글리콜산, 젖산, 감마-히드록시부티르산, 옥살아세트산, 주석산, 피루브산, 아세토아세트산, 머캅토숙신산, 티오인산, 크롬산, 바나듐산, 및 관련 산으로 구성된 군중에서 선택되는 것이 바람직하다.

<97> 상기 열분해성 에스테르와 함께 사용될 수 있는 금속 염으로는 주로 선택적인 금속을 포함하며; 즉, 원소 주기율표의 알루미늄, 게르마늄, 안티몬 및 폴로늄 및 이의 좌측에 있는 모든 금속, 및 희토금속도 본 발명에 사용할 수 있다. 문헌 [Advanced Organic Chemistry, Cotton and Wilkinson, 2d. Ed., Wiley Interscience Publishers, 1966] 의 주기율표에 따른, 보다 바람직한 금속은 IA족, IIA족, VIA족, VIII족, IB족, IIB족, IIIB족, IVB족 및 VB족, VIB족(주기율표의 CAS형)의 원소 및 란탄, 티탄, 지르코늄, 크롬, 몰리브덴, 망간, 세슘 및 가돌리늄을 포함한다. 금속 양이온의 반대이온은 주로 일반적으로 금속과 결합되는 선택적인 음전하종으로서, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 플루오르화물, 플루오로알킬설폰화물, 및 전술한 플루오로알킬설폰산과 비스(플루오로알킬설포닐)메탄으로부터 생성된 비스(플루오로알킬설포닐)메타이드, 및 설폰산, 황산, 포스폰산, 또는 인산과 같은 무기산으로부터 유래된 것을 포함할 수 있으나, 이것에 국한되는 것은 아니다;

<98> (3) 예컨대, 미국 특허 제3,542,828호에 기술된 바와 같은 헥사플루오르화 안티몬의 방향족 아민염:

<99> 이러한 염은 바람직하게는 화학식 $(R^5)_3NH^+SbF_6^-$ 의 화합물을 포함하며, 이때 식중에서 각 R^5는 독립적으로 H 또는 탄소원자수 1 내지 20의 동일하거나 상이한 알킬기, 및 탄소원자수 20 이하의 아릴, 알카릴, 알콕시아릴 또는 할로아릴일수 있되, 단 R^5중 하나 이상은 수소가 아니어야 한다. 헥사플루오로안티몬산염으로서 유용한 대표적인 아민으로는 아닐린, 디페닐아민, 트리페닐아민, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 헥실아민, 노닐아민, (트리클로로페닐)아민, 또는 트리톨릴아민을 포함하나, 이것에 국한되는 것은 아니다. 이 군에 속하는 촉매의 바람직한 예는 헥사플루오로안티몬산 아닐리늄이다;

<100> (4) 화학식 $R^6R^7N(OH)H^+SbF_6^-$로 표기할 수 있는 예컨대, 미국 특허 제 3,879,312호에 기술된 바와

같은 헥사플루오르화 안티몬의 히드록실아민염:

<101> 이 식중에서 R^6은 H, 탄소원자수 20 이하, 바람직하게는 10 이하의 알킬, 아릴, 아르알킬, 알카릴기일 수 있고, R^7은 탄소원자수 20이하, 바람직하게는 10이하의 알킬, 아릴, 아르알킬, 알카릴기일 수 있다. 바람직한 기로는 톨릴 및 벤질을 포함하고, 벤질이 특히 바람직하다. 이러한 촉매의 예로는 모노- 및 디페닐히드록실 암모늄, 모노- 및 디벤질히드록실암모늄, 모노- 및 비스(m-클로로페닐)히드록실암모늄, 및 모노- 및 비스-(p-톨릴)히드록실암모늄의 헥사플루오로안티몬산염을 포함한다. 이 촉매군의 가장 바람직한 예는 디벤질히드록실암모늄 헥사플루오로안티몬산 염이다;

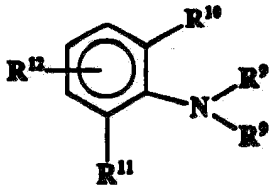
<102> (5) 퍼플루오로기 MF_m을 포함하는 작용기가 상보성인 화합물과 알콜 R^8OH의 일반적인 반응으로 형성되는 화학식 $MF_mOR^8H^+$의 염:

<103> 이 식중에서, OR^8은 바람직하게는 분자량(M_n)이 32 내지 100,000 이상이고, 1차 또는 2차 히드록실 작용기가 1 이상, 바람직하게는 2 이상인 지방족 또는 방향족 알콜 잔기이고, M은 붕소, 안티몬, 비소, 인등으로 구성된 군중에서 선택되는 원자이며; m은 원자 M의 원자가이다. 이러한 퍼플루오로금속 화합물의 대표적인 예는 BF_3, PF_5, AsF_5, SbF_5 및 관련 화합물이 있다. 이러한 화합물군의 예는 메탄올과 BF_3를 반응시켜 제조한 착물이다;

<104> (6) 예컨대, 미국 특허 제4,503,211호에 기술된 바와 같은 방향족 아민(안정화제로서) 및 치환된 펜타플루오로안티몬산의 액체 염:

<105> 이때, 방향족 아민은 바람직하게는 아닐린 및 힌더드 아민으로 구성된 군중에서 선택되고, 이 힌더드 아민은 하기 화학식 VI로 표기되며;

<106> [화학식 VI]



<108> 이 식중에서, R^9 각각은 독립적으로 수소, 탄소원자수 1 내지 10의 1차 또는 2차 알킬기, 또는 벤질이고;

<109> R^{10}, R^{11} 및 R^{12}은 독립적으로 수소, 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 벤질, 또는 전자 공여기이거나, 또는 R^{10} 및 R^{11}중 하나 이상이 R^{12}와 결합하여 벤조기를 형성하되; 단 힌더드 아민내에 벤조기가 존재하지 않는 경우에는 R^9, R^{10} 및 R^{11} 중 하나 이상이 알킬기 또는 전자 공여기이고; R^{10}, R^{11} 및 하나의 R^9가 수소인 경우에는 다른 R^9는 탄소원자수가 2이상인 알킬기이다.

<110> 적합한 전자 공여기로는 히드록실기, 탄소원자수 18 이하이고 아민기를 지닌 분지 선형 또는 고리형의 알킬 또는 알콕시기를 포함한다.

<111> 치환된 펜타플루오로안티몬산은 화학식 $HSbF_5X$일 수 있는데, 이식중에서 X는 할로겐, 히드록시, 또는 $-OR^{13}$이고, 이 OR^{13}은 바람직하게는 분자량(Mn)이 32 내지 적어도 100,000이고 1차 또는 2차 히드록실 작용기가 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상인 지방족 또는 방향족 알콜 잔기이다. 가장 바람직한 알콜은 디에틸렌 글리콜이고, 즉 가장 바람직한 $-OR^{13}$ 기는 2-(2-히드록시에톡시)에톡시이고, 이 촉매군의 가장 바람직한 예는 펜타플루오르화 안티몬, 디에틸렌 글리콜(DEG) 및 2,6-디에틸아닐린(DEA)의 등몰 반응 생성물이다.

<112> 개시제는 중합 조성물의 0.1 내지 10중량% 범위, 바람직하게는 0.5 내지 5중량% 범위로 존재할 수 있다. 임의적으로, 안정화제로서 방향족 아민의 유효량(총 조성물을 기준으로 하여, 10중량% 미만, 바람직하게는 0.1 내지 8중량%)을 촉매와 함께 사용하여 성급한 경화를 억제할 수 있다.

<113> 본 발명의 고온 안정성 수지는 일반적으로 시아네이트 에스테르 수지, 고리 지방족 에폭시 수지, 바람직하게는 폴리에테르 폴리올, 및 적합한 브론스테드 산의 혼합물을 사용하여 제조한다. 1 양태로서, 이 혼합물을 적합한 내열성 박리 라이너 상에 도포한 다음, 90 내지 150℃, 바람직하게는 100 내지 125℃로 1 내지 15분간, 바람직하게는 5 내지 8분간 경화시킬 수 있다. 산출되는 필름은 절단 또는 성형한 다음, 함께 결합되어야 하는 가공품사이에 도포할 수 있는 가요성의 경질 시이트이다. 그 다음 가열, 바람직하게는 200℃ 이상의 온도에서의 가열로 시아네이트 에스테르 성분을 경화시켜, 내열성의 진동감쇠 결합제를 산출한다. 경화성 혼합물은 바람직한 형태 또는 공동으로 주조한 다음, 동일계내에서 가열하여 그 조성물을 경화시킬 수 있는 것 또한 본 발명의 범위에 속하는 것이다. 가열은 연속된 단일 조작 또는 시간상 차이가 있는 별도의 2단계 조작으로 수행할 수 있다. 개시제는 고리지방족 에폭시 수지 및 시아네이트 에스테르 수지를 각각 중합시키기 위해 제공한다. 마지막으로, 기재상에 직접 도포된 본 발명의 조성물을 가열하여 경질의 고온 보호용 코팅을 제조할 수 있다.

<114> 본 발명의 IPN은 초고온 진동감쇠 물질, 고온 접착제, 고온 연마제에 사용할 수 있는 결합제 및

고온 보호용 코팅을 제공한다. IPN에는 각각 고도로 가교되고 용매에 의해 팽윤하지 않는 2가지 물림 성분을 함유한다.

<115> 본 발명의 중합 조성물은 2 분획 조성물을 함유하는 킷트로서 제공할 수 있고, 여기에서 제 1 분획은 고리지방족 에폭시 수지 및 시아네이트 에스테르 수지를 함유하고, 제 2 분획은 브론스테드 산 개시제 및 선택적인 폴리올을 함유한다.

<116> 본 발명의 목적 및 잇점은 다음 실시예를 통해 추가 예시하지만, 본 실시예에 사용된 특정 물질 및 그 양, 뿐만 아니라 기타 다른 조건 및 상세한 내용이 본 발명을 제한하는 것으로 이해해서는 안된다. 하기 실시예에서 LAC는 안정화제로서 SbF_5 : 디에틸렌 글리콜(DEG) : 2,6-디에틸아닐린(DEA)의 중량 대 중량비가 1:1: 2.93인 혼합물을 의미하며, 그 제법은 미국 특허 제4,503,211호에 실시예 1로서 기술되어 있다.

실시예

<117> **실시예 1: 브론스테드 및 루이스 산 촉매를 통한 경화 비교**

<118> 문헌 [Crivello et al., J.Poly.Sci.:A:Poly.Chem Vol.28, p.479-503(1990)] 에 기술된 방법에 따라 제조한 α,ω-디-(3,4-에폭시시클로헥산-2-에틸)-테트라메틸 디실옥산 1부, α-3,4-에폭시시클로헥산-2-에틸 펜타메틸 디실옥산 8부와, 비닐시클로헥센 옥사이드(뉴욕 테리타운에 소재하는 유니온 카바이드 코오포레이숀에서 입수) 8부 및 시클로헥센 옥사이드(위스콘신 밀워키에 소재하는 알드리히 케미칼스에서 입수) 4부를 함유하는 용액을 실온에서 교반하여 철저히 혼합한 다음, 미리 100℃로 가열해 놓은 B-30 시아네이트 에스테르 소중합체(뉴욕 아드슬레이에 소재하는 시바-가이기에서 입수) 21부와 혼합하였다. 이 혼합물을 교반하고 실온으로 냉각시킨 다음, 이 혼합물의 일정량(샘플 B)을 취해 LAC 1부(일정량에 상대적인 양)와 혼합하였다. 또한, 제 2의 일정량(샘플 A)을 취하고, 3-메틸테트라히드로티오펜-1,1-디옥사이드(3-메틸 설포란, 알드리히에서 입수)중에 40중량%인, 디시클로펜타디에닐 철 안티몬 헥사플루오라이드(Cp_2FeSbF_6, 루이스 산 개시제) 1부(상기 제 2 일정량에 상대적인 양)와 혼합하였다. 이 샘플 A 및 B를 0.050mm 실리콘-박리 코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 시이트 사이에 나이프 코팅하고, 이 샌드위치 구조물을 125℃의 대류 오븐내에서 7분동안 가열하여 그 수지 혼합물을 가요성의 자유-고정형(free-standing) 필름으로 형성시켰다. 박리 라이너는 제거하고 수지 필름 샘플을 51 x 12.5mm 쿠폰으로 절단한 뒤, 이 수지 필름 쿠우폰과 동일한 크기인 0.25mm 두께의 2개의 강철 쿠우폰사이에 샌드위치시킨 다음, 20mm 휨 고정구를 사용하는 세이코 인스트루먼츠 DMS 110 리오미터를 이용하여 제한된 층의 기하 형태에서의 동력학적 기계적 분석(DMA)으로 분석하였다. 샘플 A 및 B는 260℃에서 2시간동안 어닐링하였다. 2가지 샘플의 tan 델타값의 DMA 추적 분석결과를 도 1에 도시하였다. 이 시험결과, 루이스 산 촉매작용이 tan 델타 값이 ≥0.06인 경우가 좁은 온도범위에서 나타내는 단상 형태를 부여한다는 것을 나타내었으므로 그 용도는 진동감쇠 물질로서 한정되었다. 이와 반대로, 본 발명에 따른 브론스테드 산 촉매작용으로 경화된 수지 혼합물은 100℃ 보다 높은 온도 범위상에서 tan 델타값이 ≥0.06인 것으로 나타났다. 이 시험 결과 또한 본 발명의 조성물의 우수한 열안정성이 나타났다; 260℃에서 2시간동안 어닐링시킨 후에도, 브론스테드 산 촉매작용으로 경화된 혼합물은 우수한 진동감쇠성을 나타냈다.

<119> 또한, 도 1의 스캔 데이터는 샘플 B가 비교 샘플인 샘플 A보다 광범위한 온도 범위상에서 바람직한 진동감쇠 특성을 갖고 있음을 나타낸다. tan 델타값은 물질의 진동감쇠 효능을 나타내는 것이다. 0.06의 tan 델타값은 당해기술분야에서 금속-중합체-금속 복합물의 적절한 진동감쇠성에 필요한 최소치로서 알려진 값이다. LAC 개시제는 등가 몰수의 $HC(SO_2CF_3)_3$ 또는 $HN(SO_2CF_3)_2$로 대체하여 본 발명에 속하는 바람직한 특성을 갖는 조성물을 제공할 수 있다.

<120> B-30 대신에 시아네이트 에스테르 수지 QUARTEX 7187을 사용하여 본 발명에 속하는 바람직한 특성을 지닌 조성물을 제공할 수 있다.

<121> **실시예 2. 글리시딜 에테르 에폭시 수지(비교용)의 열안정성**

<122> 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르(텍사스 휴스톤에 소재하는 쉘 케미칼스 컴패니에서 입수용이한 Heloxy 68) 및 B-30 시아네이트 에스테르 수지(뉴욕 아드슬레이에 소재하는 시바-가이기에서 입수용이함)의 1:1 혼합물을 교반하고, LAC 5중량%와 함께 혼합하였다. 이 혼합물을 0.20mm(8mil) 두께의 강철 시이트상에 메이어 바아 장치(#28)를 사용하여 코팅하고 그 즉시 제 2의 강철 시이트로 피복하여 샌드위치를 형성하였다. 이 샌드위치 구조물을 대류 오븐내에서 10분동안 150℃로 가열하고, 그 다음 이 샌드위치 구조물을 51 x 12mm의 쿠폰으로 절단하고, 이어서 대류 오븐내에서 260℃에서 2시간동안 어닐링한 뒤 냉각시켰다. DMA 리오미터내에서 실온에서 250℃까지 분당 5℃의 속도로 상승시킨 다음, 액체 질소로 급속 냉각시키고, 이어서 전기와 동일한 가열 속도로 -40℃ 에서 250℃로 상승시킨 뒤 그 온도에서 20분동안 유지시키는 공정을 2회 반복하고, 그 다음, 상기와 동일한 온도 범위상에서 순환시킨 다음 50분동안 유지시킨 후, 275℃의 주위 대기하에 tan 델타값을 기록하는 방식으로 이 샘플을 4회 반복 처리하였다. 그 결과를 도 2에 도시하였다. 이로부터 수지가 4번째 스캔을 실시하는 시기까지 그 진동감쇠성을 거의 대부분 상실한다는 것을 알수 있다. 즉, 도 2의 스캔 C는 어닐링전의 데이터를 나타내고, 스캔 D의 데이터는 총 90분동안 250℃에서 어닐링한 후의 결과이다. 이 데이터는 스캔 D로 알 수 있는 바와 같이 약한 열안정성을 나타내고 있다. 스캔 D에서 tan 델타값이 0.06 또는 그 이상인 온도 범위는 존재하지 않았다.

<123> **실시예 3: 열안정성에 대한 촉매 효과**

<124> 본 발명의 브론스테드 산 촉매 및 당해 기술분야에 공지된 양이온 촉매를 사용하여 제조한 고리지방족 에폭시 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 및 폴리올 중합체 그물망의 진동감쇠성 및 열안정성을 비교하기 위해, 다음과 같은 비교 시험을 수행하였다:

<125> B-30 시아네이트 에스테르 수지(뉴욕 아드슬레이에 소재하는 시바-가이기에서 입수) 2부, 비스((4-메틸-7-옥사비시클로 [4.1.0] 헵트-3일)메틸)아디페이트(뉴욕 테리타운에 소재하는 유니온 카바이드 코오포레이숀에서 ERL-4299로서 입수 용이함) 1부 및 폴리테트라히드로푸란 폴리올(뉴욕 마운트 올리브에

소재하는 BASF 제품, PolyTHF CD 1000™ 폴리올 사슬 신장제) 1부를 함유하는 모용액을 제조하였다. 모용액 100부를 표 1에 제시한 각 촉매 일부와 혼합하고, 그 혼합물을 0.05mm-두께의 박리코팅된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 필름(일본 도쿄에 소재하는 도요 메탈라이징 컴패니) 2개 사이에 0.1mm 두께로 나이프 코팅하고, 그 혼합물을 하기 표 1에 제시한 바와 같은 온도 및 시간동안 가열하여 "B-단계화된"자유-고정형 필름으로 경화시켰다.

[표 1]

샘플	촉매	촉매량, 부	온도, ℃	"B-단계화된" 경화시간, 분
I	$[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$[b] (비교용)	1	135	4
II	아연 나프테네이트 설프아닐아미드[c] (비교용)	1.3[d] 2.2[e]	135	60
III	LAC[a][f]	5	125	7

[a] 전술한 브론스테드 산 촉매 시스템

[b] 미국 특허 제5,330,684호에 기술됨

[c] 미국 특허 제5,043,411호에 기술됨

[d] 광유중의 67% 용액; 매사추세츠 뉴포트에 소재하는 스트렘 케미칼스 인코오포레이티드에서 입수용이함

[e] 소량의 3-메틸설포란에 용해됨

[f] LAC 대신에 동일 몰수의 SbF_5 및 디에틸렌 글리콜의 반응 생성물 또는 아닐리늄 헥사플루오로안티모네이트를 사용하여 본 발명에 포함되는 바람직한 성질을 지닌 조성물을 제공할 수 있음.

<127> 경화 시간 및 온도는 각 샘플마다 대략 동일한 경화도를 얻기 위하여 촉매의 상대적인 효과에 따라 변화시켰다.

<128> 라이너로부터 "B-단계화된" 필름을 분리하여 약 5cm x 1.3cm의 단편으로 각각 절단하고 유사한 크기의 2개의 0.20mm 두께의 강철 쐐기사이에 손으로 적층시켰다. 이 샌드위치 구조물 각각을 20mm 휨 고정구가 장치된 세이코 DMS-100 기구 및 표 2에 기술한 온도 순환 공정을 사용하여 동력학적 기계 분석(DMA)으로 처리하였다. 스캔 2동안, "B-단계화된" 샘플은 계속 경화하였고, 260℃로 유지되는 30분(스캔 2)내에 대부분 경화되는 것으로 간주되었다. 스캔 4 및 8에서 각각 취한 $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, 아연 나프테네이트-설프아닐아미드 촉매 시스템 및 브론스테드 산에 대한 탄젠트 델타 대 온도 데이타를 도 3, 도 4 및 도 5에 도시하여, 산출된 경화된 중합체 시스템의 고온 진동감쇠성 및 고온 안정성을 비교하였다.

[표 2]

스캔	초기 온도(℃)	최종 온도(℃)	상승 속도(℃/min)	유지시간(분)
1	20	-80	50	15
2	-80	260	5	30
3	260	-80	50	15
4	-80	300	5	30
5	300	-80	50	15
6	-80	330	5	60
7	330	-80	50	15
8	-80	350	5	5
9	350	0	50	0

<130> 스캔 E(표 1의 샘플 I, 스캔 절차 4)는 어닐링되지 않은 물질을 나타내고 스캔 F(표 1의 샘플 I, 스캔 절차 8)는 표 2에 도시한 바와 같은 8개의 스캔 사이클을 통해 어닐링한 동일한 샘플을 나타낸다. 이 데이터는 비교용으로 어닐링된 샘플 I가 낮은 열안정성을 나타낸다는 것을 보여준다.

<131> 스캔 G(표 1의 샘플 II, 스캔 절차 4)는 어닐링되지 않은 물질을 나타내고, 스캔 H(표 1의 샘플 II, 스캔 절차 8)는 표 2에 제시한 바와 같은 8가지 스캔 사이클을 통해 어닐링시킨 동일한 샘플을 나타낸다. 샘플 II의 이 두가지 스캔 결과 진동감쇠용으로서 좁은 범위를 지님을 나타낸다.

<132> 스캔 J(표 1의 샘플 III, 스캔 절차 6) 및 K(표 1의 샘플 III, 스캔 절차 8)는 우수한 열안정성을 나타낸다. 이 두가지 스캔 결과 샘플 III이 진동감쇠용으로 넓은 범위를 갖고 있음을 보여주고 있다. 스캔 I(표 1의 샘플 III, 스캔 절차 4)은 어닐링되지 않은 샘플을 나타낸 것이다. 스캔 I, J, 및 K는 동일한 샘플(III)에 관한 것이다.

<133> 도 3, 4 및 5에 제시된 결과는 브론스테드 산 촉매 시스템, LAC가 사용될 때 얻어지는 IPN 시스템의 우수한 고온 진동감쇠 특성을 나타낸 것이다(도 5). 우수한 진동감쇠 물질로 간주되기 위해서는 tan δ가 확장된 온도 범위에 걸쳐 0.06 이상이어야만 한다. 본 발명에 따라 제조된 IPN만이 바람직한 진동감쇠 특성을 나타냈다.

<134> 첨부된 도면들은 또한 본 발명의 IPN 시스템을 300℃ 이상의 온도에 반복 노출시킨 후에도 진동감쇠력을 유지하므로 본 발명의 IPN 시스템이 우수한 고온 안정성을 지님을 나타낸 것이다. 따라서, 0.06 이상의 tan δ값을 갖는 곡선하의 영역은 도 5에서는 대부분 일정하게 유지되었으나, 도 3 및 도 4에서는 상당히 감소하였다.

<135> **실시예 4. 본 발명의 IPN을 사용하여 접착제를 제조하는 방법**

<136> 비스페놀-A 디시아네이트(B-30 시아네이트 에스테르 수지) 2부, 비스((4-메틸-7-옥사비시클로[4.1.0]헵트-3-일)메틸)아디페이트(ERL-4299) 2부, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PolyTHF CD 1000) 폴리올 사슬 신장제로 구성된 혼합물 30g을 함유하는 모용액을 제조하고 여기에 LAC 촉매 시스템 1.5g을 혼합하여 균일한 색이 수득될때까지 교반하였다. 이 혼합물을 분할하여, 일부는 강철 원료(하기 참조)상에 코팅하고 다른 일부는 2개의 Kapton™ 폴리이미드 필름(하기 참조)사이에 코팅하였다.

<137> LAC 대신, 동일한 몰수의 아닐리늄 $C(SO_2CF_3)_3$, 리튬 트리스(트리플루오로메틸설포닐)메타이드 및 디(3차-부틸)옥살레이트, 또는 디벤질히드록실암모늄 헥사플루오로안티모네이트 중 어느 한 성분을 개시제로서 사용하여 본 발명에 속하는 바람직한 특성을 갖는 조성물을 제공할 수 있다.

<138> **강철에 대한 T-박리 접착력**

<139> 상기 혼합물 일부는 RDS 50 Meyer Rod 코팅기를 사용하여 이소프로필 알콜로 미리 세정해 놓은 0.02cm 두께의 강철 쐐기 원료 15 x 30cm 쿠폰상에 코팅하였다. 이 코팅된 시이트상에 미리 세정해 놓은 강철의 다른 단편을 배치하고 이 샌드위치 조합물을 125℃의 오븐에서 30분동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 적층 구조물을 2.54cm 너비의 스트립으로 절단하였다. 이 스트립을 인스트론 인장 시험 장치(모델 1122호)의 조오(jaw)에 배치하여 그 박리 강도를 측정하였다. 크로스헤드 속도는 25.4cm/분이었다. T-박리 접착 강도는 112N/dm(2800g/cm)이었다.

<140> **Kapton™(폴리이미드)에 대한 T-박리 접착력**

<141> 상기 혼합물 일부는 2개의 10cm x 60cm 크기, 0.005cm 두께의 Kapton™ 필름 단편사이에 나이프 코팅(총 두께 0.02cm)하였다. 이 적층물을 125℃의 오븐내에서 30분동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 적층 구조물을 1.27cm의 스트립으로 절단하였다. 상기와 같이 시험한 T-박리 접착성은 44 N/dm(1100g/cm)이었다.

<142> 본 실시예의 데이터는 본 발명의 혼합 에폭시 수지-시아네이트 에스테르 IPN이 우수한 접착제 조성물을 제공한다는 것을 나타낸다.

<143> **실시예 5. 글리시딜 에폭시/시아네이트 에스테르(비교용) 및 고리지방족 에폭시/시아네이트 에스테르 조성물의 경화 프로파일의 비교**

<144> 실시예 2(비교용)의 혼합물 일정량을 분리(코팅하기 전)하여 도 6에 도시한 바와 같이 DSC(시차 주사 열량계) 분석하였다(비교용). 사용한 기구는 세이코 DSC Analyzer, 모델 DSC220C이다. 샘플을 분당 10℃의 속도로 가열하였다. 도 6의 스캔은 글리시딜 에폭시 수지와 시아네이트 에스테르 수지의 경화 발열량이 거의 완전히 일치함을 보여준다. 이 스캔은 생성물의 대부분의 양이 시아네이트 에스테르 및 글리시딜 에폭시의 공중합체임을 나타낸다.

<145> 고리지방족 에폭시 수지, ERL 4299 및 시아네이트 에스테르 수지 B-30의 1:1 혼합물을 교반하고, LAC 5중량%와 혼합하였다. 이 혼합물을 전술한 DSC 분석에 사용된 기구 및 조건을 사용하여 DSC 분석하였다. 스캔 결과는 도 7에 도시하였고, 두개의 분리된 피크를 L 및 M으로 표시하였다. 저온의 피크 L은 고리지방족 에폭시 중합과 관련있는 것이고, 고온의 피크 M은 시아네이트 에스테르 중합의 발열량을 나타내는 것이다.

<146> **실시예 6**

<147> 실시예 1에서 제조한 샘플 A 및 B 일정량을 세이코 DSC220C 시차 주사 열량계로 분석하였다. 가열 속도는 분당 10℃였다. 스캔 결과는 각각 도 8 및 도 9에 도시하였다.

<148> 도 8(비교용)의 스캔은 루이스 산을 개시제로서 사용한 경우 고리지방족 에폭시 수지의 경화 발열량이 시아네이트 에스테르 수지의 발열량과 구별되지 않는다는 것을 보여준다. 이 스캔은 상당량의 생성물이 시아네이트 에스테르 및 에폭시의 공중합체임을 나타낸다. 도 9의 스캔은 N 및 O로 표시한 분리된 2개의 피크를 도시하고 있다. 저온의 피크 N은 고리지방족 에폭시 중합과 관련이 있는 것이고, 고온의 피크 O는 시아네이트 에스테르 중합의 발열량을 나타낸 것이다.

<149> LAC-개시된 에폭시 수지 경화 및 LAC-개시된 시아네이트 에스테르 수지 경화의 DSC 스캔 결과 도 7 및 도 9에 도시된 피크들의 존재를 확인했다.

<150> 본 발명의 다양한 변형 및 수정은 본 발명의 청구의 범위 영역을 벗어나지 않는 범위내에서 당업자에 의해 가능하며, 또한 본 발명이 본원에 기술된 단지 예시용의 양태들에 제한되지 않는다는 것이 당업자에게는 자명한 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

고리지방족 에폭시 수지, 시아네이트 에스테르 수지 및 단독 개시제로서 브론스테드 산을 포함하는 중합 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 브론스테드 산 개시제가 (a) 화학식 $(R_fSO_2)_2Q'$ 및 화학식 $(R_fSO_3)Y$중에서 선택되는 화학식을 갖고(이 식중에서, R_f는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형인, 플루오르화되고 포화된 일가의 비방향족인 지방족 라디칼이고, Y는 수소, 또는 질소 원자상에 1개 이상의 수소를 갖는 암모늄 양이온이며; Q'는 화학식 -NY- 또는 $-CR^4Y-$의 이가 라디칼이고, 이 식중에서 R^4는 H, Cl, Br, I, 탄소원자수 1 내지 19의 알킬, 탄소원자수 3 내지 4의 알케닐, 탄소원자수 20 이하의 아릴, 탄소원자수 7 내지 20의 알카릴, 또는 R_fSO_2로 구성된 군중에서 선택되고; Y는 전술한 바와 같음); (b) 산-생성 에스테르이며; (c) 헥사플루오르화 안티몬의 방향족 아민염이고; (d) 헥사플루오르화 안티몬의 히드록실아민염이며; (e) 퍼플루오로기 MF_m을 포함하는 작용기가 상보성인 화합물과 알콜 R^8OH의 반응으로 형성되는 화학식 $MF_mOR^8H^+$의 염이며(이 식중에서, OR^8은 1차 또는 2차 히드록실 작용기가 1개 이상인 지방족 또는 방향족 알콜 잔기이고, M은 붕소, 안티몬, 비소, 및 인으로 구성된 군중에서 선택되는 원자이며; m은 원자 M의 원자가임); 및 (f) 상기 개시제의 안정화제로서 방향족 아민과 함께 사용되는 치환된 펜타플루오로안티몬산의 액체염인 것인 중합 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 부분적으로 B-단계화 경화되거나 또는 상호투과성 중합체 그물망 구조물로 완전히 경화되는 것인 중합 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 진동감쇠 조성물, 접착제 조성물, 연마제용 결합제 및 보호 코팅물중 하나 이상을 제공할 수 있는 중합 조성물.

청구항 5

고리지방족 에폭시 수지, 시아네이트 에스테르 수지 및 개시제로서 브론스테드 산을 함유하는 혼화성 혼합물을 제조하는 단계, 및

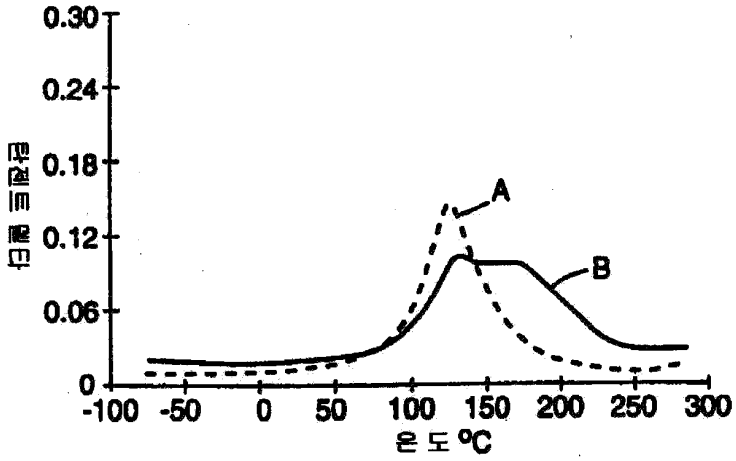
상기 단량체들을 20℃ 이상씩의 차이가 있는 온도로 순차적으로 중합시켜 상호투과성 중합체 그물망 구조물을 생성시키는 단계를 포함하는, 상호투과성 중합체 그물망 구조물을 생성하기 위해 단량체를 중합시키는 방법.

요약

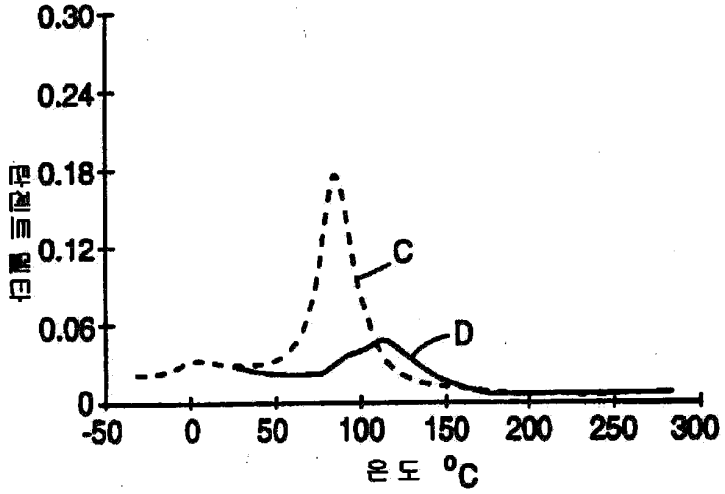
본 발명은 고리지방족 에폭시 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 임의적으로 폴리올 및 개시제로서 브론스테드 산을 함유하는 혼합물의 중합 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 경화시 투과성 중합체 그물망(IPN) 구조물을 제공할 수 있다. 이 IPN은 고온에서 안정한 제진 물질, 접착제, 연마제용 결합제 및 보호 코팅물로서 유용하다.

도면

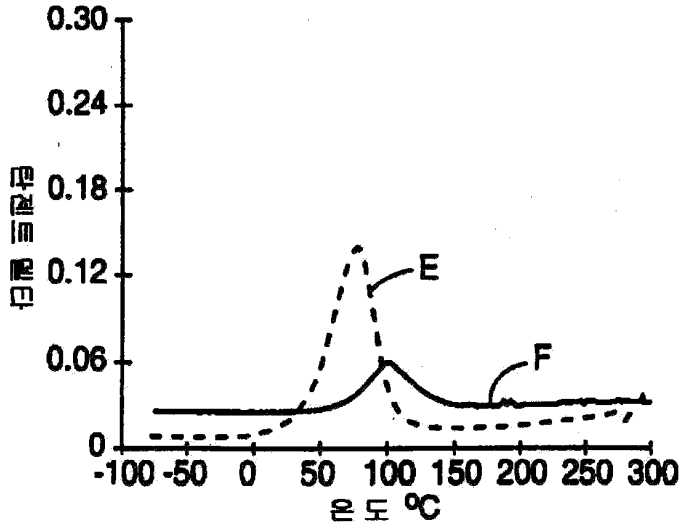
도면1



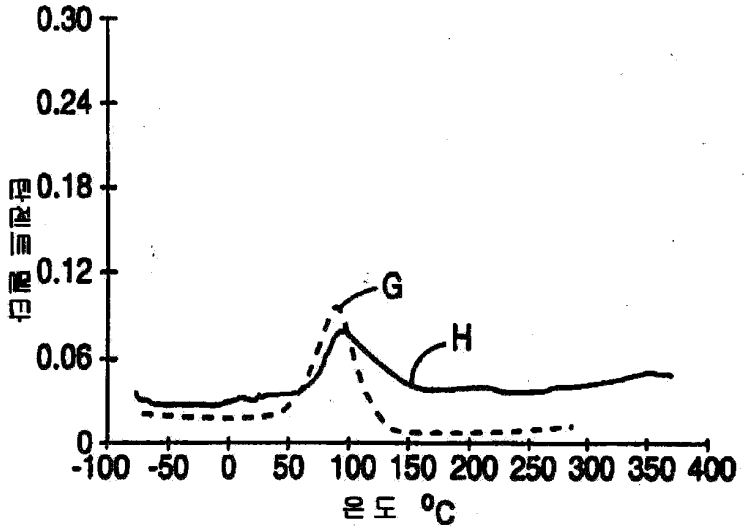
도면2



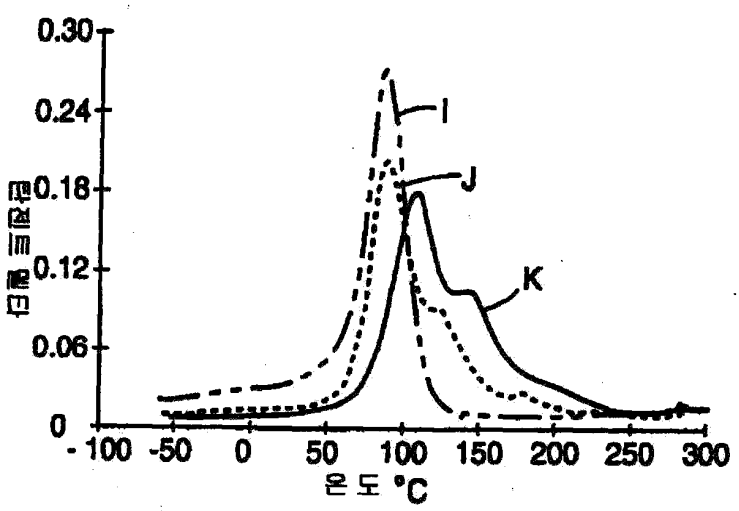
도면3


0.30
0.24
0.18
0.12
0.06
0
탄젠트 델타
E
F
-100 -50 0 50 100 150 200 250 300
온도 °C

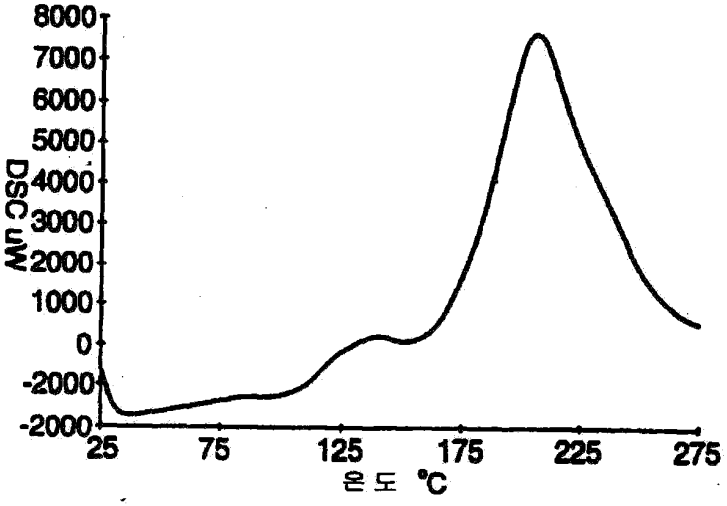
도면4


0.30
0.24
0.18
0.12
0.06
0
탄젠트 델타
G
H
-100 -50 0 50 100 150 200 250 300 350 400
온도 °C

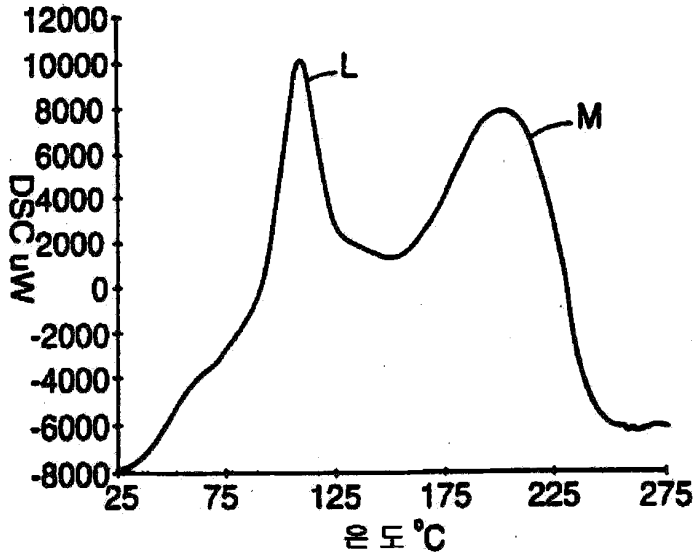
도면5


0.30
0.24
0.18
0.12
0.06
0
I
J
K
-100
-50
0
50
100
150
200
250
300
온도 °C

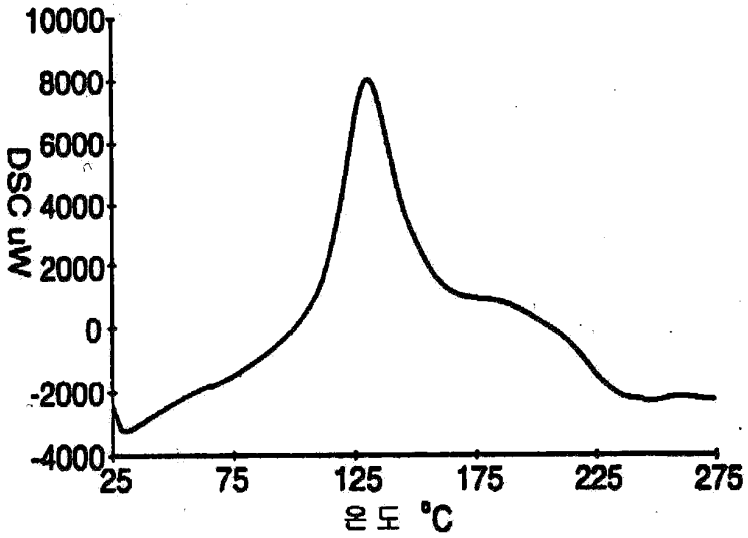
도면6


8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
-2000
-2000
DSC uW
25
75
125
175
225
275
온도 °C

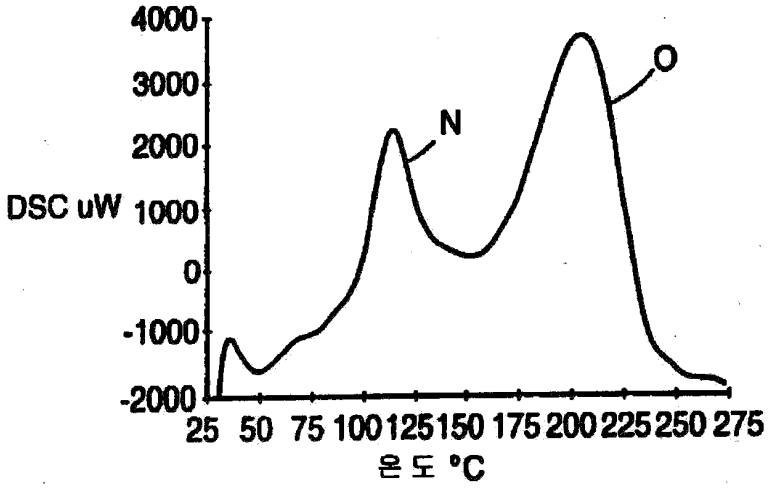
도면7


12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
-2000
-4000
-6000
-8000
DSC uW
L
M
25
75
125
175
225
275
온도 °C

도면8


10000
8000
6000
4000
2000
0
-2000
-4000
DSC uW
25
75
125
175
225
275
온도 °C

도면9


4000
3000
2000
1000
0
-1000
-2000
DSC uW
N
O
25 50 75 100 125 150 175 200 225 250 275
온도 °C