(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C08L 71/00 (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0040607
(43) 공개일자 2006년05월10일

(21) 출원번호 10-2005-7025154
(22) 출원일자 2005년12월28일
번역문 제출일자 2005년12월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/020868
국제출원일자 2004년06월29일
(87) 국제공개번호 WO 2005/017036
국제공개일자 2005년02월24일

(30) 우선권주장 10/637,943 2003년08월07일 미국(US)

(71) 출원인 제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드

(72) 발명자 예거 게리 윌리엄
미국 뉴욕주 12148 렉스포드 리버윈드 드라이브 24

(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

(54) 열경화성 조성물, 이의 제조 방법 및 이로부터 제조된 제품

요약

경화가능한 조성물은 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다. 또한 상기 조성물의 제조 방법, 상기 경화가능한 조성물로부터 유도된 경화된 조성물, 및 경화된 조성물을 포함하는 제품을 개시한다. 상기 조성물은, 예를 들어 벌크 성형 화합물로서 유용하다.

명세서

배경기술

열경화성 조성물은, 예를 들어 수지 트랜스퍼 성형, 시이트 성형, 벌크 성형, 인발성형(pultrusion), 사출 성형(반응 사출 성형 및 대기압 성형을 포함함) 등을 포함한 제품 제조에 대한 폭넓고 다양한 기법에서 사용된다. 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터) 수지 및 작용화된 폴리(아릴렌 에터) 수지 둘 다를 포함하는 열경화성 조성물이 개시되어 있다. 예를 들어, 트레이시(Tracy) 등에게 허여된 미국 특허 제 6,051,662 호에서는 열경화성 수지 및 저 분자량의 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터) 수지를 포함하는 경화성 조성물을 개시하고 있다. 자르노흐(Zarnoch) 등에게 허여된 미국 특허 제 6,521,703 호에

서는 불포화 폴리에스터, 알켄일 방향족 화합물 및 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)를 포함하는 경화성 수지 조성물을 개시하고 있다. 또 다른 예시로서 예거(Yeager) 등에게 허여된 미국 특허 제 6,352,782 호에서는 반응성있는 말단캡핑된 폴리(페닐렌 에터) 수지 및 경화가능한 불포화 단량체 조성물을 포함하는 조성물을 개시하고 있다.

개선된 유전 특성을 보이는 열경화성 조성물에 대한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 요약

개선된 유전 특성을 보이는 경화가능한 조성물은 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다.

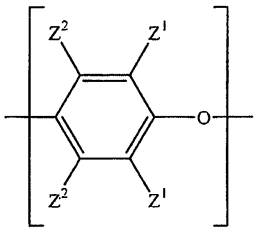
경화가능한 조성물을 제조하는 방법, 상기 경화가능한 조성물로부터 수득한 반응 생성물, 및 상기 경화된 조성물을 포함하는 제품을 포함하는 다른 실시양태가 하기에 개시되어 있다.

발명의 상세한 설명

하나의 실시양태는 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 경화가능한 조성물이다. 폴리(아릴렌 에터) 수지는 작용화되지 않거나 작용화될 수 있다.

작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터) 수지는 일가 페놀의 중합으로부터 직접 수득될 수 있다. 본원에서 개시된 "캡핑되지 않은" 또는 "작용화되지 않은" 폴리(아릴렌 에터)는 하기의 화학식 I의 반복 구조 단위를 포함한다:

화학식 I



상기 각각의 구조 단위에서,

각각의 Z^1은 독립적으로 할로겐, 1차 또는 2차 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 두 개 이상의 탄소 원자가 수소 및 산소 원자 등을 분리시키는 C_1-C_{12} 할로하이드로카빌옥시 등이고; 각각의 Z^2가 독립적으로 수소, 할로겐, 1차 또는 2차 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 두 개 이상의 탄소 원자가 수소 및 산소 원자 등을 분리시키는 C_1-C_{12} 할로하이드로카빌옥시 등이다. 바람직하게는, 각각의 Z^1은 C_{1-4} 알킬이고, 각각의 Z^2는 수소 또는 메틸이다.

동종중합체 및 공중합체 폴리(아릴렌 에터) 둘 다가 포함된다. 바람직한 동종중합체는 2,6-다이메틸페닐렌 에터 단위를 포함하는 것이다. 적절한 공중합체는 예를 들어 2,3,6-트라이메틸-1,4-페닐렌 에터 단위와 조합된 2,6-다이메틸페닐렌 에터 단위 또는 2,3,6-트라이메틸페놀과 2,6-다이메틸페놀의 공중합으로부터 유도된 공중합체를 포함하는 랜덤 공중합체를 포함한다.

작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터)는 전형적으로 2,6-자일렌올 또는 2,3,6-트라이메틸페놀과 같은 하나 이상의 모노하이드록시방향족 화합물의 산화 커플링에 의해 제조된다. 일반적으로 촉매 시스템이 이러한 커플링을 위해 사용되고; 이는 통상 다양한 다른 물질과 조합된, 구리, 망간 또는 코발트 화합물과 같은 하나 이상의 중금속 화합물을 전형적으로 함유한다. 상기 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터)는 또한 선택적으로 퍼옥사이드와 같은 라디컬-형성 촉매의 존재하에서 비스페놀과 예비 형성된 폴리(아릴렌 에터)의 반응에 의해, 또는 퀴논 및/또는 퍼옥사이드와 고 분자량 폴리(아릴렌 에터)의 반응에 의해 제조되어 저 분자량 폴리(아릴렌 에터)를 형성할 수 있다.

다양한 목적에 특히 유용한 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터)는 하나 이상의 아미노알킬-함유 말단기를 갖는 분자를 포함하는 것을 포함한다. 상기 아미노알킬 라디칼은 전형적으로 하이드록시기에 대하여 오르쏘 위치에 위치한다. 이러한 말단기를 함유하는 생성물은, 산화 커플링 반응 혼합물의 구성 성분의 하나로서 다이-n-뷰틸아민 또는 다이메틸아민과 같은 적합한 1차 또는 2차 모노아민을 혼입함으로써 수득될 수 있다. 또한, 특히 구리-할라이드 2차 또는 3차 아민 시스템에서, 부산물 다이페노퀴논이 존재하는 반응 혼합물로부터 전형적으로 수득되는 4-하이드록시바이페닐 말단기가 종종 존재한다. 전형적으로 중합체의 약 90중량%를 구성하는 실질적인 비율의 중합체 분자는 아미노알킬-함유 및 4-하이드록시바이페닐 말단기 중의 하나 이상을 함유할 수 있다. 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터) 동종중합체 및 공중합체의 합성 방법은, 예를 들어 헤이(Hay)에게 허여된 미국 특허 제 3,306,874 호 및 제 3,306,875 호 및 요네미츠(Yonemitsu) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,011,200 호 및 제 4,038,343 호에 개시되어 있다.

폴리(아릴렌 에터)는 작용화된 폴리(아릴렌 에터)일 수 있다. 작용화된 폴리(아릴렌 에터) 수지는, 예를 들어 캡핑된 폴리(아릴렌 에터) 수지 및 고리-작용화된 폴리(아릴렌 에터) 수지를 포함한다.

캡핑된 폴리(아릴렌 에터)는 하기의 화학식 II로 나타낼 수 있다:

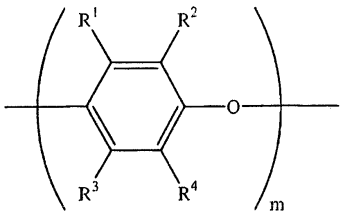
화학식 II

$$Q(J\text{-}K)_y$$

상기 식에서,

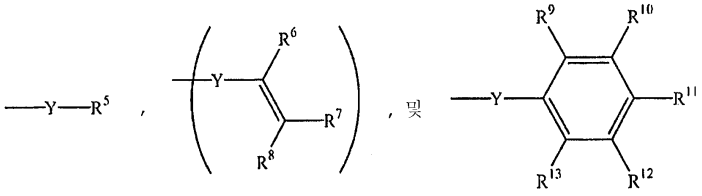
Q는 일가, 이가 또는 다가 페놀의 잔기이고; y는 1 내지 약 100이고; J는 하기의 화학식 III의 반복 구조 단위를 포함한다:

화학식 III

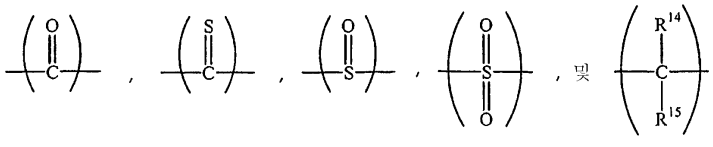


상기 식들에서,

R^1 및 R^3은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 1차 또는 2차 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알켄일, C_2-C_{12} 알킨일, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 두 개 이상의 탄소 원자가 수소 및 산소 원자 등을 분리시키는 C_2-C_{12} 할로하이드로카빌옥시 등이고; R^2 및 R^4는 각각 독립적으로 할로겐, 1차 또는 2차 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알켄일, C_2-C_{12} 알킨일, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 두 개 이상의 탄소 원자가 수소 및 산소 원자 등을 분리시키는 C_2-C_{12} 할로하이드로카빌옥시 등이고; m은 1 내지 약 200, 바람직하게 1 내지 약 100, 더욱 바람직하게 1 내지 49이고; K는



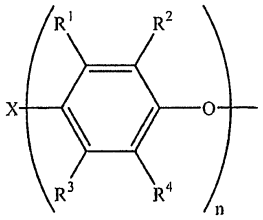
[상기 식들에서, R^5는 C_1-C_{12} 알킬이고; R^6 내지 R^8은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{18} 하이드로카빌, C_2-C_{18} 하이드로카빌옥시카본일, 나이트릴, 포름일, 카복실레이트, 이미데이트

또는 티오카복실레이트 등이고; R^9 내지 R^{13}은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{12} 알킬, 하이드록시 또는 아미노 등이고; Y는  (상기 식들에서, R^{14} 및 R^{15}는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬 등임)로부터 선택되는 이가 기임]으로부터 선택되는 캡핑기이다.

본원에서 사용되는 "하이드로카빌"은 탄소 및 수소만 함유하는 기를 의미한다. 상기 기는 지방족 또는 방향족, 직쇄, 환, 분지, 포화 또는 불포화일 수 있다. 그러나 상기와 같이 언급되는 경우, 하이드로카빌기는 치환 잔기의 탄소 또는 수소 일원상의 헤테로원자를 함유할 수 있다. 따라서, 이러한 헤테로원자를 함유하는 것으로 특별히 언급되는 경우, 상기 하이드로카빌기는 또한 카본일기, 아미노기, 하이드록실기 등을 함유할 수 있거나, 또는 하이드로카빌 기의 골격 내에 헤테로원자를 함유할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "할로알킬"은 부분적으로 또는 완전히 할로겐화된 알킬기를 포함하는 하나 이상의 할로겐 원자와 치환된 알킬기를 포함한다.

하나의 실시양태에서, Q는 다작용성 페놀을 포함한 페놀의 잔기이고, 하기의 화학식 IV의 잔기를 포함한다:

화학식 IV

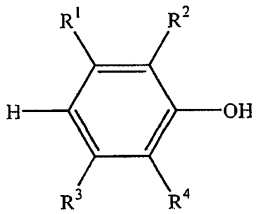


상기 식에서,

R^1 내지 R^3은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 1차 또는 2차 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알켄일, C_2-C_{12} 알킨일, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 두 개 이상의 탄소 원자가 수소 및 산소 원자 등을 분리시키는 C_2-C_{12} 할로하이드로카빌옥시 등이고; R^2 및 R^4는 각각 독립적으로 할로겐, 1차 또는 2차 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알켄일, C_2-C_{12} 알킨일, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 두 개 이상의 탄소 원자가 수소 및 산소 원자 등을 분리시키는 C_2-C_{12} 할로하이드로카빌옥시 등이고; X는 수소, C_1-C_{18} 하이드록시카빌, 또는 카복실산, 알데하이드, 하이드록시 또는 아미노 등과 같은 하나 이상의 치환기를 함유하는 C_1-C_{18} 하이드로카빌일 수 있고; X는 또한 다양한 비스- 또는 고급 폴리페놀을 생성하기 위한 황, 설폰일, 설퓨아릴, 산소, 또는 2 이상의 값을 갖는 다른 가교기일 수 있고; y 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 약 100, 바람직하게 1 내지 3, 및 더욱 바람직하게 약 1 내지 2이고; 하나의 바람직한 실시양태에서, y는 n과 같다. Q는 또한 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-다이페놀과 같이, 다이페놀의 잔기일 수 있다.

하나의 실시양태에서, 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)는, 하기의 화학식 V의 구조를 갖는 하나 이상의 일가 페놀을 중합 생성물로 필수적으로 구성되는 폴리(아릴렌 에터)를 캡핑함으로써 제조된다:

화학식 V

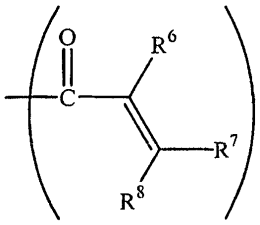


상기 식에서,

R^1 내지 R^3은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 1차 또는 2차 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알켄일, C_2-C_{12} 알킨일, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 두 개 이상의 탄소 원자가 수소 및 산소 원자 등을 분리시키는 C_2-C_{12} 할로하이드로카빌옥시 등이고; R^2 및 R^4는 각각 독립적으로 할로겐, 1차 또는 2차 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알켄일, C_2-C_{12} 알킨일, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 두 개 이상의 탄소 원자가 수소 및 산소 원자 등을 분리시키는 C_2-C_{12} 할로하이드로카빌옥시 등이다. 적합한 일가 페놀은 헤이에게 허여된 미국 특허 제 3,306,875 호에 기재된 일가 페놀을 포함하고; 특히 바람직한 일가 페놀은 2,6-다이메틸페놀 및 2,3,6-트라이메틸페놀을 포함한다. 폴리(아릴렌 에터)는 2,6-다이메틸페놀 및 2,3,6-트라이메틸페놀과 같은 두 개 이상의 일가 페놀의 공중합체일 수 있다.

하나의 실시양태에서, 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)는 하기의 화학식 VI의 구조를 갖는 캡핑기를 하나 이상 포함한다:

화학식 VI

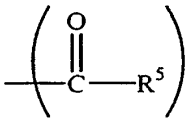


상기 식에서,

R^6 내지 R^8은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{18} 하이드로카빌, C_2-C_{12} 하이드로카빌옥시카본일, 나이트릴, 포름일, 카복실레이트, 이미데이트 또는 티오카복실레이트 등이다. 매우 바람직한 캡핑기는 아크릴레이트(R^6=R^7=R^8=수소) 및 메타크릴레이트(R^6=메틸, R^7=R^8=수소)를 포함한다.

또 다른 실시양태에서, 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)는 하기의 화학식 VII의 구조를 갖는 캡핑기를 하나 이상 포함한다:

화학식 VII

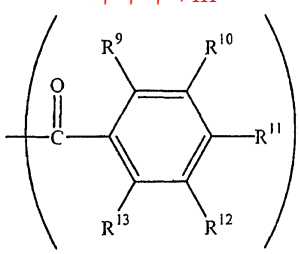


상기 식에서,

R^5는 C_1-C_{12} 알킬, 바람직하게 C_1-C_6 알킬, 더욱 바람직하게 메틸, 에틸 또는 아이소프로필이다. 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)가 탄소-탄소 이중 결합과 같은 중합가능한 작용성이 부족한 경우에도, 상기 조성물의 이로운 특성이 달성될 수 있다.

또 다른 실시양태에서, 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)는 하기의 화학식 VIII의 구조를 갖는 캡핑기를 하나 이상 포함한다:

화학식 VIII

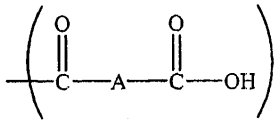


상기 식에서,

R^9 내지 R^{13}은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{12} 알킬, 하이드록시 또는 아미노 등이다. 바람직한 이러한 유형의 캡핑기는 살리실레이트(R^9=하이드록시, R^{10} 내지 R^{13}=수소)를 포함한다.

또 다른 실시양태에서, 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)는 하나 이상의 하기의 화학식 IX의 구조를 갖는 캡핑기를 하나 이상 포함한다:

화학식 IX



상기 식에서,

A는 예를 들어, 에틸렌, 1,2-프로필렌, 1,3-프로필렌, 2-메틸-1,3-프로필렌, 2,2-다이메틸-1,3-프로필렌, 1,2-뷰틸렌, 1,3-뷰틸렌, 1,4-뷰틸렌, 2-메틸-1,4-뷰틸렌, 2,2-다이메틸-1,4-뷰틸렌, 2,3-다이메틸-1,4-뷰틸렌, 바이닐렌(-CH=CH-) 및 1,2-페닐렌 등과 같은 포화 또는 불포화 C_2-C_{12} 이가 탄화수소기이다. 이러한 캡핑된 폴리(아릴렌 에터) 수지는 예를 들어, 캡핑되지 않은 폴리(아릴렌 에터)를 환형 무수물 캡핑제와 반응시켜 편리하게 제조될 수 있다. 이러한 환형 무수물 캡핑제는, 예를 들어 말레산 무수물, 석신산 무수물, 글루타르산 무수물, 아디프산 무수물 및 프탈산 무수물 등을 포함한다.

캡핑된 폴리(아릴렌 에터)를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)는 캡핑제와 캡핑되지 않은 폴리(아릴렌 에터)의 반응에 의해 형성될 수 있다. 캡핑제는 페놀성 기와 반응하는 것으로 문헌에 공지된 화합물을 포함한다. 이러한 화합물은, 예를 들어 무수물, 염산, 에폭시, 카보네이트, 에스터, 아이소사이아네이트, 사이아네이트 에스터, 또는 알킬 할라이드기를 함유하는 단량체 및 중합체를 모두 포함한다. 캡핑제는, 예를 들어 인 및 황계 캡핑제가 또한 포함된 유기 화합물로 제한되지는 않는다. 캡핑제의 예는, 예를 들어 아세트산 무수물, 석신산 무수물, 말레산 무수물, 살리실산 무수물, 살리실레이트 단위를 포함하는 폴리에스터, 살리실산의 호모폴리에스터, 아크릴산 무수물, 메타크릴산 무수물, 글라이사이딜 아크릴레이트, 글라이사이딜 메타크릴레이트, 아세틸 클로라이드, 벤조일 클로라이드, 다이(4-나이트로페닐)카보네이트, 아크릴오일 에스터, 메타크릴오일 에스터, 아세틸 에스터, 페닐아이소사이아네이트, 3-아이소프로펜일-알파, α-다이메틸페닐아이소사이아네이트, 사이아네이토벤젠, 2,2-비스(4-사이아네이토페닐)프로페인), 3-(α-클로로메틸)스타이렌, 4-(α-클로로메틸)스타이렌 및 알릴 브로마이드 등과 같은 다이페닐 카보네이트, 카보네이트 및 이들의 치환된 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)의 상기 제법 및 다른 제법은, 예를 들어 홀로흐(Holoch) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,375,228 호; 구센(Goossen)에게 허여된 제 4,148,843 호; 페르세크(Percec) 등에게 허여된 제4,562,243 호, 제 4,663,402 호, 제 4,665,137 호, 제 4,701,514 호, 제 4,871,876 호 및 제 5,091,480 호; 넬리센(Nelissen) 등에게 허여된 제 5,071,922 호, 제 5,079,268 호, 제 5,304,600 호, 및 제 5,310,820 호; 비아넬로(Vianello) 등에게 허여된 제 5,338,796 호; 예거 등에게 허여된 제 6,352,782 호; 브라트(Braat) 등에게 허여된 제 6,384,176 호; 예거 등의 미국 특허 출원 공개공보 제 2001/0053820 A1 호; 피터즈 등에게 허여된 유럽 특허 제 261,574 B1 호에 개시되어 있다.

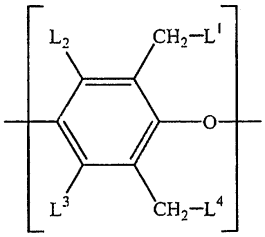
바람직한 실시양태에서, 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)는 용매로서 알켄일 방향족 단량체 중에서 무수물과 캡핑되지 않은 폴리(아릴렌 에터)의 반응에 의해 제조될 수 있다. 이러한 방법은 경화가능한 조성물을 형성하기 위해 다른 성분과 즉시 혼합될 수 있는 형태의 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)를 생성하는 이점이 있다. 상기 방법을 이용하여, 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)의 단리 또는 바람직하지 않은 용매 또는 시약의 제거가 요구된다.

캡핑 촉매는 무수물과 캡핑되지 않은 폴리(아릴렌 에터)의 반응에 사용될 수 있다. 이러한 화합물의 예는 상기 기술된 캡핑제와 페놀의 축합을 촉매할 수 있는 당업계에 공지된 화합물을 포함한다. 유용한 물질은, 예를 들어 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 및 수산화 테트라알킬알루미늄 등과 같은 염기성 화합물의 수산화 염; 트라이뷰틸 아민, 트라이에틸아민, 다이메틸벤질아민, 다이메틸뷰틸아민 등과 같은 3차 알킬아민; N,N-다이메틸아닐린과 같은 3차 혼합된 알킬-아릴아민 및 이들의 치환된 유도체; 및 이미다졸, 피리딘 및 2-메틸이미다졸, 2-바이닐이미다졸, 4-(다이메틸아미노)피리딘, 4-(1-피롤리노)피리딘, 4-(1-피페리디노)피리딘, 2-바이닐피리딘, 3-바이닐피리딘 및 4-바이닐피리딘 등과 같은 이들의 치환된 유도체와

같은 헤테로사이클릭 화합물을 포함하는 염기성 화합물이다. 또한, 예를 들어 페놀과 아이소사이아네이트 또는 사이아네이트 에스터의 축합을 촉진하는 것으로 공지된 주석 및 아연 염과 같은 유기금속 염이 유용하다. 이에 대해 유용한 유기금속 염은 당업자에게 알려진 수많은 공개공보 및 특허에 공지되어 있다.

작용화된 폴리(아릴렌 에터)는 고리-작용화된 폴리(아릴렌 에터)일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 고리-작용화된 폴리(아릴렌 에터)는 하기의 화학식 X의 반복 구조 단위를 포함하는 폴리(아릴렌 에터)이다:

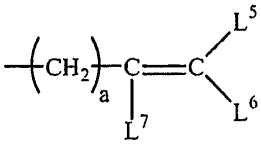
화학식 X



상기 식에서,

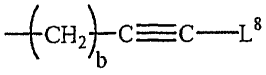
각각의 L^1 내지 L^4는 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 알킬기, C_2-C_{12} 알켄일기, 또는 C_2-C_{12} 알킨일기이고;

상기 알켄일기는 L^5 내지 L^7이 독립적으로 수소 또는 메틸이고, a가 0 내지 4의 정수(즉, 0, 1, 2, 3 또는 4)인 화학식



로 나타내고;

상기 알킨일기는 L^8이 수소, 메틸 또는 에틸이고, b는 0 내지 4의 정수(즉, 0, 1, 2, 3 또는 4)의 정수인 화학식



로 나타내고;

고리-작용화된 폴리(아릴렌 에터) 내에서 총 L^1 내지 L^4 치환기의 0.02몰% 내지 약 25몰%는 알켄일 및/또는 알킨일기이다. 상기 범위 내에서, 약 0.1몰% 이상, 더욱 바람직하게 약 0.5몰% 이상의 알켄일 및/또는 알킨일기를 갖는 것이 바람직하다. 또한 상기 범위 내에서, 약 15몰% 이하, 더욱 바람직하게 약 10몰% 이하의 알켄일 및/또는 알킨일기를 갖는 것이 바람직할 수 있다.

또 다른 실시양태에서, 작용화된 폴리(아릴렌 에터)는 산- 또는 무수물-작용화된 폴리(아릴렌 에터)을 제조하기 위한 폴리(아릴렌 에터) 및 α,β-불포화 카본일 화합물 또는 β-하이드록시 카본일 화합물의 용융 반응의 생성물이다. 몇몇 실시양태에서, 산 및 무수물 작용기 둘 다가 존재할 수 있다. α,β-불포화 카본일 화합물의 예는, 예를 들어 퓨마르산, 말레산, 말레산 무수물, 아이타콘산, 아이타콘산 무수물, 사이트라콘산, 사이트라콘산 무수물, 및 전술한 화합물 및 유사한 화합물의 다양한 유도체를 포함한다. β-하이드록시 카본일 화합물의 예는, 예를 들어 사이트르산 및 말산 등을 포함한다. 이러한 작용화는 전형적으로 약 190 내지 약 290℃의 온도에서 바람직한 카본일 화합물과 폴리(아릴렌 에터)를 용융 혼합함으로써 수행할 수 있다.

조성물은 두 개 이상의 작용화된 폴리(아릴렌 에터)의 블렌드를 포함할 수 있다. 이러한 블렌드는 개별적으로 제조되고 단리된 작용화된 폴리(아릴렌 에터)로부터 제조될 수 있다. 다르게는, 이러한 블렌드는 두 개 이상의 작용화제와 단일한 폴리(아릴렌 에터)를 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 폴리(아릴렌 에터)는 두 개의 캡핑제와 반응될 수 있거나, 폴리(아릴렌 에터)는 금속화될 수 있고, 두 개의 불포화 알킬화제와 반응될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 상이한 단량체 조성 및/또는 분자량을 갖는 두 개 이상의 폴리(아릴렌 에터) 수지의 혼합물은 단일의 작용화제와 반응되어 두 개 이상의 작용화된 폴리(아릴렌 에터)의 블렌드를 생성할 수 있다.

작용화된 폴리(아릴렌 에터)는 폴리스타이렌과 같은 바이닐 단량체 또는 중합체를 그래프트화함으로써 제조되는 잔기를 함유하는 폴리(아릴렌 에터) 및 커플링된 폴리(아릴렌 에터)를 추가로 포함하되, 저 분자량 폴리카보네이트, 퀴논, 헤테로사이클 및 포르말과 같은 커플링제가 두 개의 폴리(아릴렌 에터) 쇄의 하이드록시기와 공지된 방식으로 반응을 수행하여 고 분자량 중합체를 생성한다.

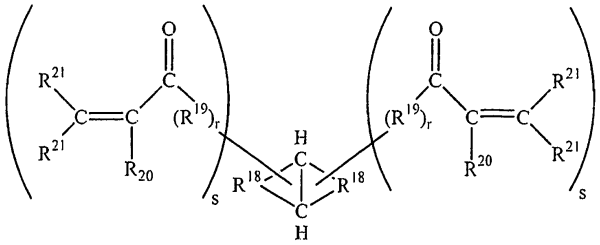
폴리(아릴렌 에터)의 고유 점도 또는 분자량은 특별히 한정되지 않는다. 폴리(아릴렌 에터)는 약 1,000 내지 약 100,000 원자 질량 단위(AMU)의 수평균분자량(M_n)을 가질 수 있다. 하나의 실시양태에서, 조성물은 약 10,000 내지 약 50,000 원자 질량 단위(AMU)의 수평균분자량(M_n)을 갖는 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터)를 구성할 수 있다. 상기 범위 내에서, 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터)의 M_n 값은 바람직하게 약 15,000 AMU 이상일 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터)의 M_n 값은 바람직하게 약 30,000 이하, 더욱 바람직하게 약 25,000 AMU 이하일 수 있다. 또다른 실시양태에서, 조성물은 약 8,000 내지 약 25,000 원자 질량 단위(AMU)의 수평균분자량을 갖는 작용화된 폴리(아릴렌 에터)를 구성할 수 있다. 상기 범위 내에서, 약 10,000 AMU 이상, 더욱 바람직하게 약 15,000 AMU 이상의 수평균분자량을 갖는 작용화된 폴리(아릴렌 에터)를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

폴리(아릴렌 에터)의 고유 점도는, 25℃의 클로로포름에서 측정 시 약 0.02 내지 약 1.5㎗/g, 바람직하게 약 0.05 내지 약 0.6㎗/g일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 조성물은 약 0.1 내지 약 1.0㎗/g의 고유 점도를 갖는 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터)를 포함할 수 있다. 상기 범위 내에서, 작용화된 폴리(아릴렌 에터) 고유 점도는 바람직하게 약 0.2㎗/g 이상, 더욱 바람직하게 0.3㎗/g 이상일 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 작용화된 폴리(아릴렌 에터) 고유 점도는 바람직하게 약 0.6㎗/g 이하, 더욱 바람직하게 약 0.5㎗/g일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 조성물은 25℃의 클로로포름에서 측정 시 약 0.1 내지 약 0.6㎗/g의 고유 점도를 갖는 작용화된 폴리(아릴렌 에터)를 포함할 수 있다. 상기 범위 내에서, 작용화된 폴리(아릴렌 에터) 고유 점도는 바람직하게 약 0.2㎗/g 이상, 더욱 바람직하게 0.25㎗/g 이상일 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 작용화된 폴리(아릴렌 에터) 고유 점도는 바람직하게 약 0.5㎗/g 이하, 더욱 바람직하게 약 0.4㎗/g 이하일 수 있다. 일반적으로, 작용화된 폴리(아릴렌 에터)의 고유 점도는 상응하는 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터)의 고유 점도로부터 거의 변하지 않을 것이다. 특히, 작용화된 폴리(아릴렌 에터)의 고유 점도는 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터)의 고유 점도의 10% 내에 있을 것이다. 상이한 분자량 및 고유 점도를 갖는 두 개 이상의 작용화된 폴리(아릴렌 에터)의 블렌드를 사용하는 것이 특별히 고려된다.

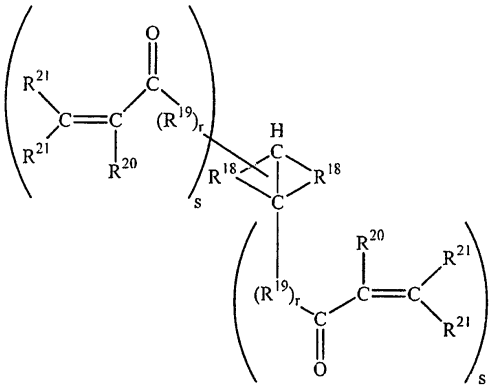
폴리(아릴렌 에터)는 임의의 상기 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터) 수지 및 작용화된 폴리(아릴렌 에터) 수지의 조합을 포함한다.

조성물은 작용화된 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체의 총 100중량부 당 약 5 내지 약 95중량부의 양으로 폴리(아릴렌 에터)를 포함할 수 있다. 상기 범위 내에서, 약 10중량부 이상, 더욱 바람직하게 약 20중량부 이상, 더욱더 바람직하게 약 30중량부 이상, 더욱더 바람직하게 약 35중량부 이상의 양으로 폴리(아릴렌 에터)를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 약 90중량부 이하, 더욱 바람직하게 약 80중량부 이하, 더욱더 바람직하게 약 70중량부 이하의 양으로 폴리(아릴렌 에터)를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

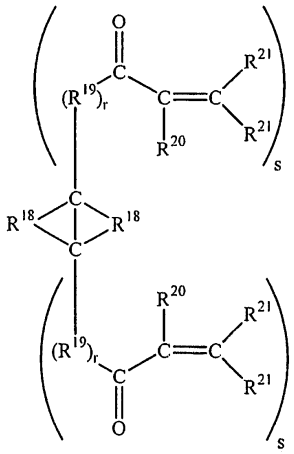
경화가능한 조성물은 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 상기 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기 구조를 갖는다:



또는



또는



상기 식들에서,

각각의 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 C_1-C_{12} 하이드록시-치환된 알킬렌 등이고; 각각의 R^{19}는 독립적으로 C_1-C_{18} 하이드로카빌렌, 산소(-O-), 황(-S-), 카본일(-C(=O)-), 티오카본일(-C(=S)-), 설폭실(-S(=O)-), 설폰일(-S(=O)$_2$-), 및 아민(-N(R^{22})-(상기 식에서 R^{22}는 수소 또는 C_1-C_{18} 하이드로카빌임) 등과 같은 이가기이고;

각각의 r은 독립적으로 0 내지 약 12이고;

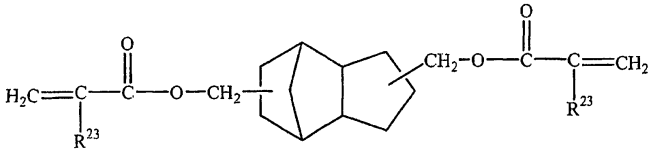
각각의 R^{20} 내지 R^{21}은 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬 등이고;

각각의 s는 독립적으로 0 또는 1 또는 2이되, 하나 이상의 s가 1 이상이다. R^{18} 알킬렌 및 하이드록시-치환된 알킬렌기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형일 수 있다는 것이 이해될 것이다. 하나의 바람직한 실시양태에서, R^1은 C_1-C_4 알킬렌이다. r이 1 초과인 경우 다수의 R^{19}는 동일하거나 상이할 수 있다는 것이 또한 이해될 것이다. 예를 들어, s가 2인 경우, 하나의 R^{19}는 카본일이고, 다른 R^{19}는 아민일 수 있으며, 따라서 두 개의 인접 R^{19}에 대해 아마이드 결합이 형성될 수 있다. 따라서, 여러 개의 R^{19}는 아마이드, 에스터, 티오에스터, 카보네이트, 설파모일, 유레아, 및 설폰아마이드 결합 등을 형성하는데 사용될 수 있다. 따라서, 하나의 실시양태에서, 각각의 R^{20}는 수소 또는 메틸이고, 각각의 R^{21}은 수소이다. 또다른 실시양태에서, 각각의 r은 0이다.

적합한 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체는, 예를 들어 3α-(메트) 아크릴오일옥시퍼하이드로인덴, 3α-(메트)아크릴오일옥시-7α-하이드록시퍼하이드로인덴, 3α,7α-비스[(메트)아크릴오일옥시]퍼하이드로인덴, 4α-(메트)아크릴오일옥시데칼린, 4α,8α-비스[(메트)아크릴오일옥시]데칼린, 4α-(메트)아크릴오일옥시퍼하이드로플루오렌, 4α-(메트)아크릴오일옥시-9α-하이드록시퍼하이드로플루오렌, 4α,9α-비스[(메트)아크릴오일옥시]퍼하이드로플루오렌, 4α-(메트)아크릴오일옥시퍼하이드로안트라센, 4α-(메트)아크릴오일옥시-9α-하이드록시퍼하이드로안트라센, 4α,9α-비스[(메트)아크릴오일옥시]퍼하이드로안트라센, 1Oα-(메트)아크릴오일옥시퍼하이드로페난트렌, 10α-(메트)아크릴오일옥시-4α-하이드록시퍼하이드로페난트렌, 4α,10α-비스[(메트)아크릴오일옥시]퍼하이드로페난트렌, 2-(메트)아크릴오일옥시트라이사이클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데케인, 2-(메트)아크릴오일옥시-6-하이드록시트라이사이클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데케인, 2,6-비스[(메트)아크릴오일옥시]트라이사이클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데케인, 2,5-비스[(메트)아크릴오일옥시]트라이사이클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데케인, 2α-(메트)아크릴오일옥시퍼하이드로아세나프텐, 2α-(메트)아크릴오일옥시-8α-하이드록시퍼하이드로아세나프텐, 2α,8α-비스[(메트)아크릴오일옥시]퍼하이드로아세나프텐, 3α-(메트)아크릴오일옥시]퍼하이드로아세나프텐, 3α-(메트)아크릴오일옥시-9α-하이드록시퍼하이드로아세나프텐, 3α,9α-비스[(메트)아크릴오일옥시]퍼하이드로아세나프텐 등, 및 전술한 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체의 조합을 포함한다.

하나의 실시양태에서, 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기의 화학식 XI을 갖는다:

화학식 XI



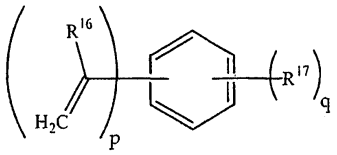
상기 식에서,

R^{23}은 독립적으로 수소 또는 메틸이다. 바람직한 실시양태에서, R^{23}은 메틸이다.

조성물은 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체의 총 100중량부 당 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체 약 5 내지 약 95중량부를 포함한다. 상기 범위 내에서, 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체의 양은 바람직하게 약 10중량부 이상, 더욱 바람직하게 약 20중량부 이상, 더욱더 바람직하게 약 30중량부 이상일 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체의 양은 바람직하게 약 70중량부 이하, 더욱 바람직하게 약 65중량부 이하일 수 있다.

경화가능한 조성물은 선택적으로 알켄일 방향족 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 알켄일 방향족 단량체는 하기의 화학식 XII의 구조를 가질 수 있다:

화학식 XII



상기 식에서,

각각의 R^{16}은 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 하이드로카빌이고;

각각의 R^{17}은 독립적으로 할로겐, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_6-C_{18} 아릴 등이고;

p는 1 내지 4이고; q는 0 내지 5이다. 방향족 고리 상의 특정되지 않은 위치가 수소 원자로 치환될 수 있다. 적합한 알켄일 방향족 단량체는, 예를 들어 스타이렌, α-메틸스타이렌, 2-메틸스타이렌, 3-메틸스타이렌, 4-메틸스타이렌, 2-t-뷰틸스타이렌, 3-t-뷰틸스타이렌, 4-t-뷰틸스타이렌, 1,3-다이바이닐벤젠, 1,4-다이바이닐벤젠, 1,3-다이아이소프로펜일벤

젠, 1,4-다이아이소프로펜일벤젠, 방향족 고리 상에 1 내지 5개의 할로겐 원자를 가진 스타이렌, 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직한 알켄일 방향족 단량체는 스타이렌이다. 존재하는 경우, 알켄일 방향족 단량체는 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체의 총 100중량부 당 약 10 내지 약 1000중량부로 사용될 수 있다. 상기 범위 내에서, 알켄일 방향족 단량체의 양은 바람직하게 약 20중량부 이상, 더욱 바람직하게 약 40중량부 이상일 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 알켄일 방향족 단량체의 양은 바람직하게 약 500중량부 이하, 더욱 바람직하게 약 200중량부 이하일 수 있다.

경화가능한 조성물은 불포화 성분의 경화 속도를 증가시키기 위해 선택적으로 경화 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 개시제로 또한 지칭되는 경화 촉매는 당분야에 공지되어 있고, 중합을 개시하여 불포화 폴리에스터, 바이닐 에스터 및 알릴 열경화성 물질을 포함하는 임의의 수많은 열가소성 및 열경화성 물질을 경화 또는 가교시키기 위해 사용된다. 경화 촉매의 비-제한적인 예는 문헌 ["Plastic Additives Handbook, 4th Edition" R. Gachter 및 H. Muller(편집자들), P.P. Klemchuck (연합 편집자), Hansen Publishers, New York 1993], 및 스미스(Smith) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,407,972 호 및 카타요세(Katayose) 등에게 허여된 제 5,218,030 호에 개시되어 있는 것들이다. 열경화성 물질의 불포화 부분에 대한 경화 촉매는 승온에서 라디칼을 생성할 수 있는 임의의 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 경화 촉매는 퍼옥시 및 비-퍼옥시계 라디칼 개시제 둘 다를 포함할 수 있다. 유용한 퍼옥시 개시제의 예는, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드, 다이큐밀 퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드, 사이클로헥산온 퍼옥사이드, t-뷰틸 하이드로퍼옥사이드, t-뷰틸 벤젠 하이드로퍼옥사이드, t-뷰틸 퍼옥토에이트, 2,5-다이메틸헥세인-2,5-다이하이드로퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-뷰틸퍼옥시)-헥스-3-사인, 다이-t-뷰틸퍼옥사이드, t-뷰틸큐밀 퍼옥사이드, α,α'-비스(t-뷰틸퍼옥시-m-아이소프로필)벤젠, 2,2-비스(t-뷰틸퍼옥시)뷰테인, 2,2-비스(t-뷰틸퍼옥시)옥테인, 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-뷰틸퍼옥시)헥세인, 다이큐밀퍼옥사이드, 다이(t-뷰틸퍼옥시아이소프탈레이트, t-뷰틸퍼옥시벤조에이트, 2,5-다이메틸-2,5-다이(벤조일퍼옥시)헥세인, 다이(트라이메틸실릴)퍼옥사이드, 트라이메틸실릴페닐트라이페닐실릴 퍼옥사이드 등 및 전술한 경화 촉매를 하나 이상 포함하는 혼합물을 포함할 수 있다. 전형적인 비-퍼옥시 개시제는, 예를 들어 2,3-다이메틸-2,3-다이페닐뷰테인, 2,3-트라이메틸실릴옥시-2,3-다이페닐뷰테인 등, 및 전술한 경화 촉매를 하나 이상 포함하는 혼합물을 포함한다. 열경화성 물질의 불포화 부분에 대한 경화 촉매는 추가로 불포화 성분의 음이온성 중합을 개시할 수 있는 임의의 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 음이온성 중합 촉매는, 예를 들어 알칼리 금속 아마이드, 예를 들어 나트륨 아마이드($NaNH_2$) 및 리튬 다이에틸 아마이드($LiN(C_2H_5)_2$); C_1-C_{10} 알콕사이드의 알칼리 금속 및 암모늄 염; 알칼리 금속 및 수산화 암모늄; 알칼리 금속 사이아나이드; 유기금속 화합물, 예를 들어 알킬 리튬 화합물 n-뷰틸 리튬 및 그리냐르 시약 페닐 망간 브로마이드 등; 및 전술한 음이온성 중합 촉매를 하나 이상 포함하는 조합을 포함한다.

하나의 바람직한 실시양태에서, 경화 촉매는 t-뷰틸퍼옥시벤조에이트 또는 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드를 포함할 수 있다. 상기 경화 촉매는 약 0 내지 약 200℃의 온도에서 경화를 촉진할 수 있다.

존재한다면, 경화 촉매는 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체의 총 100중량부 당 약 0.1 내지 약 10중량부의 양으로 사용될 수 있다. 상기 범위 내에서, 약 0.5중량부 이상, 더욱 바람직하게 약 1중량부 이상의 경화 촉매를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 약 5중량부 이하, 더욱 바람직하게 약 3중량부 이하의 경화 촉매를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

경화가능한 조성물은 선택적으로 경화 촉진제를 추가로 포함하여 겔 시간을 감소시킬 수 있다. 적합한 경화 촉진제는 전이 금속 염 및 착체, 예를 들어 코발트 나프타네이트; 및 유기 염기, 예를 들어 N,N-다이메틸아닐린(DMA) 및 N,N-다이에틸아닐린(DEA)를 포함한다. 바람직하게, 코발트 나프타네이트 및 DMA는 조합으로 사용된다. 존재한다면, 경화 촉진제는 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체의 총 100중량부 당 약 0.05 내지 약 3중량부의 양으로 사용될 수 있다.

조성물은 입자상 충전제 및 섬유상 충전제를 비롯한 하나 이상의 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 당분야에 공지된 이러한 충전제의 예는 문헌 ["Plastic Additives Handbook, 4th Edition", R. Gachter 및 H. Muller(편집자들), P.P. Klemchuck(연합 편집자), Hansen Publishers, New York 1993]에 개시된 것들을 포함한다. 본원에서는 입자상 충전제를 약 5:1 미만의 평균 종횡비를 갖는 충전제로서 정의한다. 충전제의 비-제한적인 예는, 실리카 분말, 예를 들어 융합된 실리카 및 결정성 실리카; 낮은 유전 상수 및 낮은 유전 손실 탄젠트를 갖는 경화된 생성물을 수득하기 위한 붕소-나이트라이드 분말 및 붕소-실리케이트 분말; 전술한 분말뿐만 아니라, 고온 전도성을 위한 알루미나, 및 산화 마그네슘(또는 마그네시아); 및 충전제, 예를 들어 표면 개질된 규회석을 포함한 규회석, 칼슘 설페이트(이들의 무수물, 다이하이드레이트 또는 트라이하이드레이트로서); 초크, 석회암, 대리석 및 합성, 침전된 칼슘 카보네이트를 포함하고, 일반적으로 종종 $CaCO_3$를 98% 이상 포함하고 나머지는 마그네슘 카보네이트, 산화철, 및 알루미노-실리케이트와 같이 다른 무기물인 분쇄된 미립자의 형태의 칼슘 카보네이트; 표면 개질된 칼슘 카보네이트; 섬유상, 모듈상, 침상, 및 층상 활석을 포함하는 활

석; 중공 및 고형의 유리구, 및 전형적으로 실레인 커플링제와 같은 커플링제를 가지고/거나 전도성 코팅을 함유하는 표면 개질된 유리구; 및 경질, 연질, 소성된 카올린, 및 분산을 촉진시키고, 열경화성 수지와 상용성을 증진하기 위해 당분야에 공지된 다양한 코팅을 포함하는 카올린을 포함하는 카올린; 금속화된 운모 및 혼합된 블렌드에 양호학 물성을 부여하기 위해 아미노실레인 또는 아크릴오일실레인 코팅으로 표면 처리된 운모를 포함하는 운모; 장석 및 하석 섬장암; 실리케이트 구; 연통 분진; 세노스피어(cenosphere); 필라이트(fillite); 실레인화된 및 금속화된 알루미노실리케이트를 포함하는 알루미노실리케이트(무정형); 천연 실리카 모래; 석영; 규암; 펄라이트; 트리폴리; 규조토; 다양한 실레인 코팅이 된 것을 포함하는 합성 실리카 등을 포함한다.

바람직한 입자상 충전제는 약 1 내지 약 10㎛의 평균 입경을 갖는 칼슘 카보네이트를 포함한다. 상기 범위 내에서, 평균 입경은 약 2㎛ 이상, 또는 약 3㎛ 이상일 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 평균 입경은 약 8㎛ 이하, 또는 약 7㎛ 이하일 수 있다.

섬유상 충전제는, 알루미늄 실리케이트, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 및 칼슘 설페이트 헤미하이드레이트중의 하나 이상을 포함하는 블렌드로부터 유도된 것과 같은 가공된 광물 섬유를 포함하는 짧은 무기 섬유를 포함한다. 또한, 섬유상 충전제 중에서 규소 카바이드, 알루미나, 붕소 카바이드, 탄소, 철, 니켈, 구리를 포함하는 단일 결정 섬유 또는 "단결정(whiskers)"이 포함된다. 또한 섬유상 충전제 중에서 E, A, C, ECR, R, S, D, 및 NE 유리 및 석영과 같은 직물 유리 섬유를 포함하는 유리 섬유가 포함된다. 바람직한 섬유상 충전제는 약 5 내지 약 25㎛의 직경 및 약 0.5 내지 약 4㎝의 혼합 전 길이를 가진 유리 섬유를 포함한다. 수많은 다른 적합한 충전제들이 에거 등에게 허여된 미국 특허 출원 공개공보 제 2001/0053820 A1 호에 개시되어 있다.

또한, 상기 제제는 접착 촉진제를 함유하여 열경화성 수지의 충전제 또는 외부 코팅 또는 기판으로의 접착을 개선시킬 수 있다. 접착 촉진제로 전술한 무기 충전제를 처리하여 접착성을 개선하는 것이 또한 가능하다. 접착 촉진제는 크롬 착체, 실레인, 티타네이트, 지르코-알루미네이트, 프로필렌 말레산 무수물 공중합체 및 반응성 셀룰로즈 에스터 등을 포함한다. 크롬 착체는 상품명 볼란(VOLAN, 등록 상표)으로 듀퐁(DuPont)사에서 시판중인 것을 포함한다. 실레인은, n이 1 내지 3이고, R이 알킬 또는 아릴기이고, Y가 중합체 분자와 결합을 형성할 수 있는 반응성 작용기인 화학식 $(RO)_{(4-n)}SiY_n$을 갖는 분자를 포함한다. 특히 유용한 커플링제의 예는 화학식 $(RO)_3SiY$를 갖는 것들이다. 전형적인 예는 바이닐-트라이에톡시실레인, 바이닐 트리스(2-메톡시)실레인, γ-메타크릴옥시프로필트라이메톡시 실레인, γ-아미노프로필트라이에톡시실레인, γ-글라이사이독시프로필트라이메톡시실레인, 및 γ-머캡토프로필트라이메톡시실레인을 포함한다. 티타네이트는 몬테 등의 문헌 [Ann. Chem. Tech Conf. SPI(1980), 및 Ann. Tech Conf. Reinforced Plastics and Composite Inst. SPI 1979, Section 16E, New Orleans]; 및 몬테의 문헌 [Mod. Plastics Int., volume 14, number 6, pg. 2 (1984)]에 개시된 티타네이트를 포함한다.

지르코-알루미네이트는 코헨(L. B. Cohen)의 문헌 [Plastics Engineering, volume 39, number 11, page 29 (1983)]에 의해 개시된 것들을 포함한다. 접착 촉진제는 열경화성 수지 자체 내에 포함되거나, 전술된 임의의 충전제 상에 코팅되어 충전제 및 열경화성 수지 사이에 접착성을 개선시킬 수 있다. 예를 들어, 이러한 촉진제를 사용하여 실리케이트 섬유 또는 충전제를 코팅하여 수지 매트릭스의 접착성을 개선시킬 수 있다.

하나의 바람직한 실시양태에서, 충전제는 칼슘 카보네이트를 포함한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 충전제는 유리 섬유를 포함한다. 매우 바람직한 실시양태에서, 충전제는 칼슘 카보네이트 및 유리 섬유를 둘 다 포함한다.

존재한다면, 입자상 충전제는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 약 80중량%의 양으로 사용될 수 있다. 상기 범위 내에서, 섬유상 충전제는 약 1중량부 이상, 더욱 바람직하게 약 20중량부 이상, 더욱더 바람직하게 약 30중량부 이상, 더욱더 바람직하게 약 40중량부 이상의 양으로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 섬유상 충전제는 약 70중량부 이하, 더욱 바람직하게 60중량부 이하의 양으로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 다르게는, 입자상 충전제의 양을 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체 총 100중량부 당 약 5 내지 약 1000중량부로서 나타낼 수 있다.

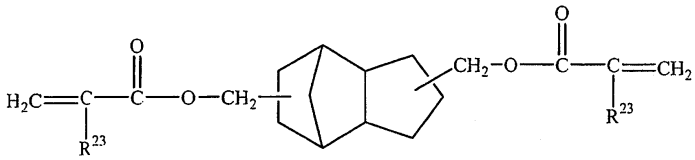
존재한다면, 섬유상 충전제는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 2 내지 약 80중량%의 양으로 사용될 수 있다. 상기 범위 내에서, 입자상 충전제는 약 5중량부 이상, 더욱 바람직하게 약 10중량부 이상, 더욱더 바람직하게 약 15중량부 이상, 더욱더 바람직하게 약 20중량부 이상의 양으로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 입자상 충전제는 약 60중량부 이하, 더욱 바람직하게 40중량부 이하, 더욱더 바람직하게 30중량부 이하의 양으로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 다르게는, 섬유상 충전제의 양을 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체 총 100중량부 당 약 5 내지 약 1000중량부로서 나타낼 수 있다.

전술한 충전제는 아무런 처리가 되지 않거나, 일반적으로 접착 촉진제로 표면 처리된 후 열경화성 수지에 첨가될 수 있다.

경화가능한 조성물은 선택적으로 예를 들어 염료, 안료, 착색제, 산화방지제, 열안정화제, 광안정화제, 가소제, 윤활제, 유동 개선제, 난연제, 드립 지연제, 블록화 방지제, 정전기 방지제, 유동-촉진제, 가공 보조제 등 및 이들의 조합과 같이 당분야에 공지된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 당업자들은 적합한 첨가제를 선택하고, 적합한 양을 결정할 수 있다.

하나의 실시양태는 메타크릴레이트-캡핑된 폴리(아릴렌 에터), 및 하기의 화학식 XIII을 갖는 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 경화가능한 조성물이다:

화학식 XIII

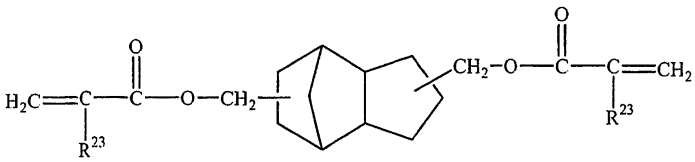


상기 식에서,

각각의 R^{23}은 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

또 다른 실시양태는 메타크릴레이트-캡핑된 폴리(아릴렌 에터) 약 5 내지 약 95중량부, 및 하기의 화학식 XIII를 갖는 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체 약 5 내지 약 95중량부; 칼슘 카보네이트 약 50 내지 약 600중량부; 및 유리 섬유 약 50 내지 약 600중량부를 포함하는 경화가능한 조성물이다:

화학식 XIII



상기 식에서,

각각의 R^{23}은 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

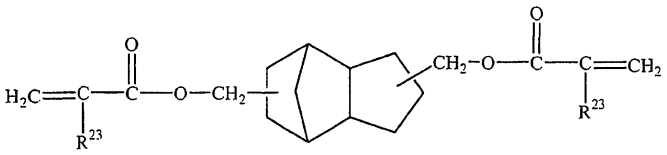
조성물을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 상기 조성물은 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 긴밀한 블렌드를 형성함으로써 제조될 수 있다. 상기 조성물이 알켄일 방향족 단량체를 포함하고 폴리(아릴렌 에터)가 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)인 경우, 조성물은 캡핑되지 않은 폴리(아릴렌 에터)를 알켄일 방향족 단량체의 일부 중에 용해하고, 알켄일 방향족 단량체의 존재하에서 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)를 형성하도록 캡핑제를 첨가하고, 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체 및 임의의 다른 구성성분을 첨가하여 열경화성 조성물을 형성함으로써 작용화되지 않은 폴리(아릴렌 에터)로부터 직접 제조될 수 있다.

조성물을 경화시키는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 조성물은, 예를 들어 열적으로 또는 예를 들어 UV 방사 및 전자 광 방사를 포함하는 방사 기법을 이용하여 경화될 수 있다. 열 경화가 사용되는 경우, 선택된 온도는 약 80 내지 약 300℃일 수 있다. 상기 범위 내에서, 약 120℃ 이상의 온도가 바람직할 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 약 240℃ 이하의 온도가 바람직할 수 있다. 가열 기간은 약 30초 내지 약 24시간일 수 있다. 상기 범위 내에서, 약 1분 이상의 가열 시간을 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서, 약 10시간 이하, 더욱 바람직하게 약 5시간 이하, 더욱더 바람직하게 약 3시간 이하의 가열 시간을 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 경화는 부분적으로 경화되고 종종 점착성이 없는 수지를 제조하도록 단계별로 수행될 수 있고, 이어서 상술한 범위 내의 온도에서 보다 긴 기간 동안 가열함으로써 완전하게 경화될 수 있다.

하나의 실시양태는 임의의 상술한 경화가능한 조성물을 경화에 의해 수득한 경화된 조성물이다. 경화가능한 조성물의 성분이 경화 동안 서로 반응할 수 있기 때문에, 경화된 조성물은 경화가능한 조성물 성분을 경화시킴으로써 수득된 반응 생성물을 포함하는 것으로 설명될 수 있다. 따라서, 하나의 실시양태는 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트를 포함하는 조성물을 경화시킴으로써 수득되는 반응 생성물을 포함하는 경화된 조성물이다. 용어 "경화" 및 "경화된"은 예를 들어, 소위 B-단계 조성물을 형성하기 위한 부분 경화를 포함하는 것으로 이해될 것이다.

또 다른 실시양태는 메타크릴레이트-캡핑된 폴리(아릴렌 에터); 및 하기의 화학식 XIII을 갖는 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체의 반응 생성물을 포함하는 경화된 조성물이다:

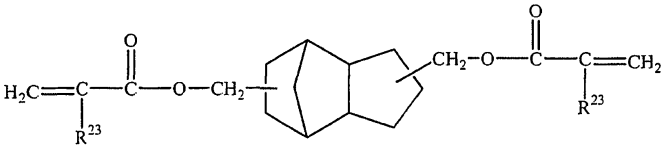
화학식 XIII



상기 식에서,

각각의 R^{23}은 독립적으로 수소 또는 메틸이다. 또 다른 실시양태는 메타크릴레이트-캡핑된 폴리(아릴렌 에터) 약 5 내지 약 95중량부; 하기의 화학식 XIII을 갖는 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체 약 5 내지 약 95중량부; 칼슘 카보네이트 약 50 내지 약 600중량부; 및 유리 섬유 약 50 내지 약 600중량부를 경화시킴으로써 수득되는 반응 생성물을 포함하는 경화된 조성물이다:

화학식 XIII



상기 식에서,

각각의 R^{23}은 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

또 다른 실시양태는 임의의 경화된 조성물을 포함하는 제품이다. 경화가능한 조성물은 다양한 제품을 제조하는데 유용하다. 상기 조성물로부터 제조될 수 있는 제품은, 예를 들어 산욕 컨테이너, 중화 탱크, 전기정제 탱크, 물 연화제 탱크, 연료 탱크, 필라멘트-권선(filament-wound) 탱크, 필라멘트-권선 탱크 라이닝(lining), 전기분해조, 폐기 스택, 세척기(scrubber), 자동차 외장 패널, 자동차 바닥 팬, 자동차 공기 스쿠프(scoop), 트럭 베드 라이너, 구동 샤프트, 구동 샤프트 커플링, 트랙터 부품, 횡단 리프 스프링(transverse leaf spring), 크랭크실 가열기, 열 차단기, 철도 탱크차, 호퍼 자동차 커버, 보트 선체, 잠수함 선체, 보트 갑판, 해양 터미널 펜더(fender), 항공기 구성 성분, 프로펠러 날개, 미사일 구성 성분, 로케트 모터실, 날개 구역, 흡입 막대, 동체 구역, 날개 표면, 날개 플레어링(flairing), 엔진실, 화물실 문, 항공기 확장 블록 및 해머 형, 가교 비임, 가교 데킹, 계단실, 레일, 통로, 파이프, 도관, 팬 설비, 타일, 건물 패널, 세척탑, 마루, 가교의 확장 연결부, 건물 콘크리트에서 패치 및 분열 수선을 위한 사출가능한 모르타르(mortar), 타일용 그라우트(grout), 기계 레일, 금속 다우얼(dowel), 볼트, 포스트, 전기 캡슐화제, 전기 패널, 프린트된 회로기판, 전기 구성요소, 와이어 와인딩(wire winding), 전기기계 장치용 밀봉제, 배터리실, 레지스터, 퓨즈(fuse), 열 차단 장치, 프린트된 와이어링 기판용 코팅, 축전지(capacitor), 변형제, 정전기 방지용 전기 전도 구성요소, 테니스 라켓, 골프 클럽 샤프트, 낚시대, 스키, 스키 폴, 자전거 부품, 수영장, 수영장 슬라이드, 욕조, 사우나, 혼합기, 사업 기계 설비, 트레이, 식기 세척기 부품, 냉장고 부품, 가구, 차고 문, 회절, 보호 본체 기어, 수하물, 광학 도파관, 레이돔(radome), 위성 접시, 표지판, 태양열 에너지 패널, 전화 전환 기어 설비, 변형제 커버, 회전기용 절연체, 정류기(commutator), 코어 절연체, 건조 토너 수지, 결합 지그(jig), 검사 고정제, 공업 금속 형성 다이 및 진공 성형 장치 등을 포함한다. 상기 조성물은 특히 프린트된 회로 기판, 캡슐화된 조성물, 충전용(potting) 화합물, 및 전기 절연용 복합체를 제조하기에 유용하다.

상기 조성물은 매우 바람직한 특성을 보인다. 예를 들어, 성형 후 조성물은 약 110℃ 이상의 유리 전이 온도를 보일 수 있다. 또 다른 예로써, 성형 후 조성물은 ASTM D6341에 따라 측정 시 유리 전이 온도 이하에서 약 75ppm 이하의 열 팽창 계수를 보일 수 있다. 또한, 경화된 조성물은 1㎑ 또는 10㎑ 또는 100㎑ 또는 1㎒ 및 25℃에서 ASTM D150에 따라 측정 시 0.02 이하, 바람직하게 0.01 이하, 더욱 바람직하게 0.005 이하의 방산(dissipation) 인자를 나타낼 수 있다. 하나의 실시양태에서, 경화된 조성물은 각각의 1㎑, 10㎑, 100㎑ 및 1㎒ 및 25℃에서 ASTM D150에 따라 측정 시 0.005 이하의 방산 인자를 보인다.

본 발명은 하기의 비-제한적인 예에 의해 추가로 예시된다.

실시예

제조예 1

예거 등에게 허여된 미국 특허 출원 공개공보 제 2001/0053820 A1 호의 실시예 1에 개시된 절차를 이용하여 클로로포름 중에서 25℃에서 0.25㎗/g의 고유 점도 및 폴리(아릴렌 에터) 1g 당 136.22μmol -OH의 잔류 하이드록실 함량을 갖는 메타크릴레이트-캡핑된 폴리(2,6-다이메틸-1,4-페닐렌 에터)를 제조하였다. 간략하게, 상기 화합물은 톨루엔 용매 중의 메타크릴 무수물 및 다이메틸아미노피리딘 촉매와 작용화되지 않은 폴리(2,6-다이메틸-1,4-페닐렌 에터)를 반응시킨 후, 생성물을 메탄올로 침전시키고, 여과한 다음 건조시켜 제조되었다. 메타크릴레이트-캡핑된 폴리(2,6-다이메틸-1,4-페닐렌 에터)를 스타이렌 중에 용해하여 35중량% 용액을 형성하였다.

실시예 1 내지 4

제조예 1의 메타크릴레이트-캡핑된 폴리(2,6-다이메틸-1,4-페닐렌 에터)를 표 1에 제시된 비율로 트라이사이클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데케인다이메탄올과 혼합하였다. t-뷰틸퍼옥시벤조에이트 2중량부를 각각의 용액에 첨가하였다. 상기 조성물을 120℃에서 8분 동안 및 5,000psi에서 8분 동안 압축 성형하여 디스크-형 샘플을 수득하였다. 압축 성형된 샘플 상에서 특성을 측정하였다. 유리 전이 온도(T_g) 및 열 팽창 계수(CTE)를 ASTM D6341에 따라 측정하였다. CTE 값은 유리 전이 온도 보다 높거나 낮게 측정되었다. 분해 시작 온도 및 잔류물 퍼센트는 열중력분석(TGA)에 의해 측정되었다. 조성물(양을 중량부(pbw)로 표시함) 및 특성이 표 1에 요약되어 있다. 상기 데이터는 폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는 조성물은 높은 유리 전이 온도 및 낮은 열 팽창 계수를 보인다는 것을 제시한다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
조성물				
스타이렌 중의 35%의 캡핑된 PPE 용액(pbw)	80	75	70	65
트라이사이클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데케인 다이메탄올 다이아크릴레이트(pbw)	20	25	30	35
t-뷰틸퍼옥시벤조에이트(pbw)	2	2	2	2
특성				
T_g(℃)	115	113	118	122
CTE < T_g(ppm)	72	74	74	74
CTE < T_g(ppm)	207	211	218	223
TGA 분해 시작 온도(℃)	408	404	413	407
TGA 잔류물(중량%)	4.5	4.2	4.7	3.6

실시예 5 및 비교예 1

스타이렌 중의 메타크릴레이트-캡핑된 폴리(2,6-다이메틸-1,4-페닐렌 에터)의 35% 용액을 약 70 내지 80℃로 가열하고 유체가 될 때까지 교반하였다. 트라이사이클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데케인다이메탄올 다이아크릴레이트를 표 2에 제시된 양으로 첨가하고, 상기 용액을 50℃로 냉각시켰다. t-뷰틸퍼옥시벤조에이트를 첨가하고, 용액을 격렬하게 교반시켰다. 생성된 수지를 실온으로 냉각시키고, 150℃ 및 5000psi에서 압력 하에서 경화하였다. 트라이사이클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데케인다이메탄올 다이아크릴레이트 대신에 트라이메틸로프로페인 트라이아크릴레이트를 이용하여 대조 샘플을 제조하였다. 1, 10 및 100㎑, 및 1㎒에서 ASTM D150에 따라 방산 인자를 측정하였다. 조성물 및 특성이 표 2에 개시되어 있다. 융합된 지환족 아크릴레이트가 첨가된 실시예 5의 조성물이, 트라이메틸로프로페인 트라이메틸아크릴레이트가 첨가된 대조예 1의 조성물 보다 지속적이고 실질적으로 낮은 방산 인자를 보인다는 것을 결과로부터 알 수 있었다.

[표 2]

	실시예 5	비교예 1
조성물		
스타이렌 중의 35%의 캡핑된 PPE 용액(pbw)	80	80
트라이사이클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데케인다이메탄올 다이아크릴레이트(pbw)	20	0
트라이메틸올프로페인 트라이메틸아크릴레이트(pbw)	0	20
t-뷰틸퍼옥시벤조에이트(pbw)	2	2
특성		
1㎑에서 방산 인자	0.0013	0.120
10㎑에서 방산 인자	0.0019	0.0182
100㎑에서 방산 인자	0.0020	0.0042
1㎒에서 방산 인자	0.0034	0.0046

본 발명은 바람직한 실시양태를 참고하여 설명되지만, 당업자들은 본 발명의 범위에서 벗어나지 않은 채 다양한 변화가 이루어지고 등가물이 이들의 요소를 치환할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 게다가, 본 발명의 필수적인 범위로부터 벗어나지 않은 채 본 발명의 교시에 따라 특정 상황 또는 물질을 조정하기 위해 다양한 변형이 이루어 질 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 수행하기 위해 고려되는 최상의 모드로서 개시된 특정 실시양태로 제한되지 않고, 첨부된 청구의 범위 내에 해당되는 모든 실시양태를 포함할 것이다.

모든 인용된 특허, 특허 출원, 및 다른 참고 문헌은 본원에서 전체가 참고로서 인용된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 경화가능한 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

폴리(아릴렌 에터)가 작용화된 폴리(아릴렌 에터)인 경화가능한 조성물.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

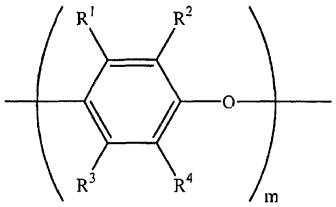
작용화된 폴리(아릴렌 에터)가 하기의 화학식 II를 가진 캡핑된 폴리(아릴렌 에터)인 경화가능한 조성물:

화학식 II

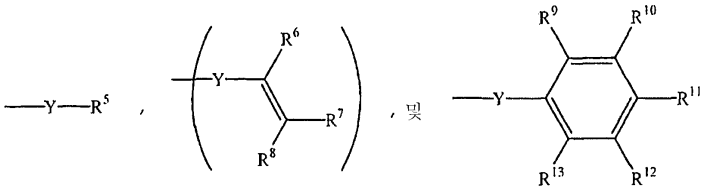
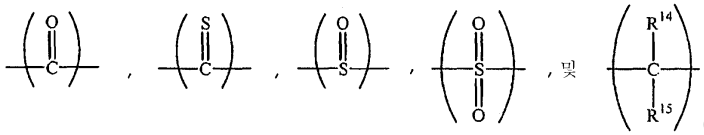
$Q(J-K)_y$

상기 식에서, 상기 Q는 일가, 이가 또는 다가 페놀의 잔기이고; y는 1 내지 약 100이고; J는 하기의 화학식 III의 반복 구조 단위를 포함한다:

화학식 III



상기 식에서,

R^1 및 R^3은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 1차 또는 2차 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알켄일, C_2-C_{12} 알킨일, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 두 개 이상의 탄소 원자가 수소 및 산소 원자를 분리시키는 C_2-C_{12} 할로하이드로카빌옥시 등이고; R^2 및 R^4는 각각 독립적으로 할로겐, 1차 또는 2차 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알켄일, C_2-C_{12} 알킨일, C_1-C_{12} 아미노알킬, C_1-C_{12} 하이드록시알킬, 페닐, C_1-C_{12} 할로알킬, C_1-C_{12} 하이드로카빌옥시 또는 두 개 이상의 탄소 원자가 수소 및 산소 원자를 분리시키는 C_2-C_{12} 할로하이드로카빌옥시이고; m은 1 내지 약 200이고; K는  [상기 식들에서, R^5는 C_1-C_{12} 알킬이고; R^6 내지 R^8은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{18} 하이드로카빌, C_2-C_{18} 하이드로카빌옥시카본일, 나이트릴, 포름일, 카복실레이트, 이미데이트 또는 티오카복실레이트이고; R^9 내지 R^{13}은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{12} 알킬, 하이드록시 또는 아미노이고; Y는  (상기 식들에서, R^{14} 및 R^{15}는 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 알킬임)로부터 선택되는 이가 기임]으로부터 선택되는 캡핑기이다.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

폴리(아릴렌 에터)가 25℃에서 클로로포름 중에서 측정 시 약 0.05 내지 약 0.6㎗/g의 고유 점도를 가지는 경화가능한 조성물.

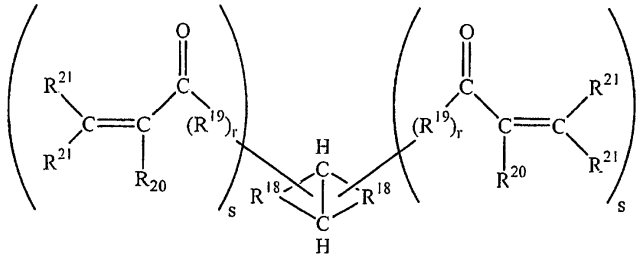
청구항 5.

제 1 항에 있어서,

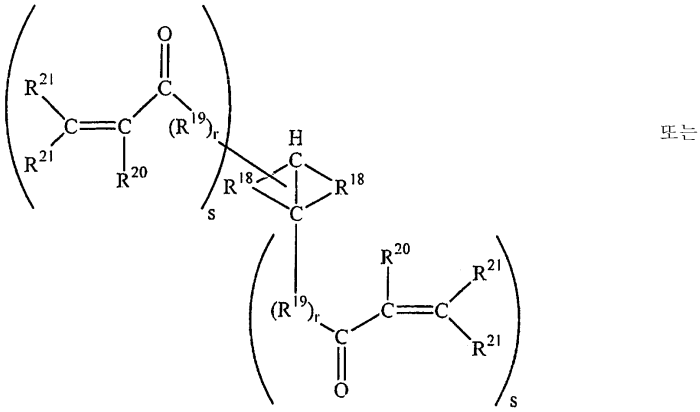
폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체의 총 100중량부 당 폴리(아릴렌 에터)를 약 5 내지 약 95 중량부 포함하는 경화가능한 조성물.

청구항 6.

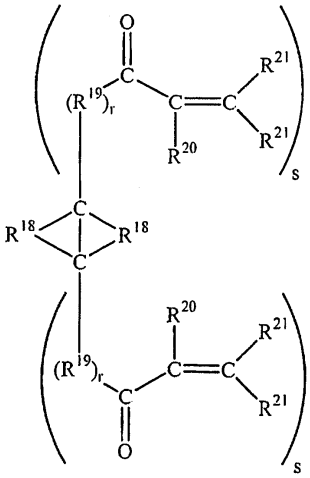
제 1 항에 있어서,



또는



또는



융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체가 화학식 을 갖는 경화성 조성물:

상기 식들에서,

각각의 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬렌, 또는 C_1-C_{12} 하이드록시-치환된 알킬렌이고; 각각의 R^{19}는 독립적으로 C_1-C_{18} 하이드로카빌렌, 산소(-O-), 황(-S-), 카본일(-C(=O)-), 티오카본일(-C(=S)-), 설폭실(-S(=O)-), 설폰일(-S(=O)$_2$-), 및 아민(-N(R^{22})-(여기에서 R^{22}는 수소 또는 C_1-C_{18} 하이드로카빌임)로부터 선택되는 이가기이고;

각각의 r은 독립적으로 0 내지 12이고;

각각의 R^{20} 내지 R^{21}은 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬이고;

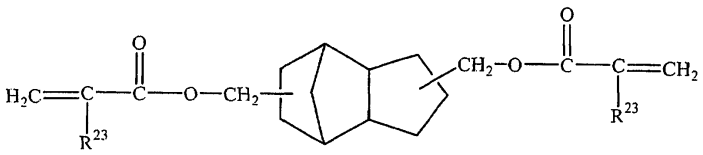
각각의 s는 독립적으로 0 또는 1 또는 2이되, 하나 이상의 s가 1 이상이다.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체가 하기의 화학식 XIII의 화학식을 갖는 경화가능한 조성물:

화학식 XIII



상기 식에서,

R^{23}은 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

폴리(아릴렌 에터) 및 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체의 총 100중량부 당 융합된 지환족 (메트)아크릴레이트 단량체를 약 5 내지 약 95중량부 포함하는 경화가능한 조성물.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

알켄일 방향족 단량체를 추가로 포함하는 경화가능한 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

성형 후 조성물이 약 110℃ 이상의 유리 전이 온도를 보이는 경화가능한 조성물.