	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0072147 (43) 공개일자 2016년06월22일
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  <i>C08L 79/02</i> (2006.01) <i>C08G 73/02</i> (2006.01)  <i>C08L 33/14</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류  <i>C08L 79/02</i> (2013.01)  <i>C08G 73/0233</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7012217  (22) 출원일자(국제) 2014년10월06일  심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년05월10일  (86) 국제출원번호 PCT/US2014/059240  (87) 국제공개번호 WO 2015/057414  국제공개일자 2015년04월23일</p> <p>(30) 우선권주장  61/891,597 2013년10월16일 미국(US)</p>		<p>(71) 출원인  <b>쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니</b>  미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자  <b>고로디셔 일야</b>  미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  스 33427 쓰리엠 센터  <b>웹 로버트 제이.</b>  미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  스 33427 쓰리엠 센터  (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인  <b>유미특허법인</b></p>

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **벤족사진 중합**

### (57) 요약

펜던트 토실레이트 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 공중합체의 존재 하에 벤족사진 화합물을 가열하여 폴리(벤족사진) 중합체가 제조되며, 그 결과 폴리(벤족사진)과 가교결합된 (메트)아크릴레이트 공중합체의 상호 침투 중합체 네트워크가 생성된다.

(52) CPC특허분류

**C08L 33/14** (2013.01)

*C08L 2205/04* (2013.01)

*C08L 2312/00* (2013.01)

(72) 발명자

**줄리 가이 디.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

**그리스그레버 죠지 더블유.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

**드보 로버트 제이.**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스  
33427 쓰리엠 센터

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

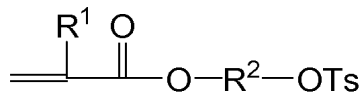
- (a) 벤족사진, 및  
(b) 펜던트 토실레이트 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 공중합체를 포함하는, 중합성 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트 공중합체는 중합된 (메트)아크릴로일 옥시알킬 토실레이트 단위들을 포함하는, 중합성 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 (메트)아크릴로일 옥시알킬 토실레이트 단위들은 하기 화학식으로 표시되는 단량체로부터 유도되는, 중합성 조성물:



상기 식에서,

$\text{R}^1$ 은 H 또는  $\text{CH}_3$ 이고;

$\text{R}^2$ 는 선택적으로 하나 이상의 에테르 산소 원자를 함유하는  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  알킬렌이고;

OTs는 토실레이트 (톨루엔 설포네이트) 기임.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 공중합체의 상기 단량체 단위들의 1 내지 100%는 (메트)아크릴로일 옥시알킬 토실레이트 단위들인, 중합성 조성물.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,  $\text{R}^2$ 는 화학식  $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ 으로 표시되는 알킬렌옥시 기인, 중합성 조성물.

#### 청구항 6

제4항에 있어서,  $\text{R}^2$ 는 폴리(알킬렌옥시) 기인, 중합성 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 펜던트 토실레이트 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 공중합체는 상기 벤족사진 100 중량부에 대해서 토실레이트 기의 몰 당량이 0.05 내지 10 중량부인 양으로 사용되는, 중합성 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 단위들을 추가로 포함하는, 중합성 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 화학식  $[\text{M}^{\text{토실}}]_a-[\text{M}^{\text{에스테르}}]_b-[\text{M}^{\text{OH}}]_c$ 로 표시되는 것이고, 여기서  $\text{M}^{\text{토실}}$ 은 하첨자 "

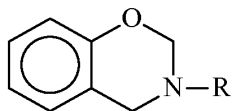
a"개의 반복 단위들을 갖는 중합된 토실레이트 작용성 단량체 단위들을 나타내고,  $M^{\text{에스테르}}$ 는 하첨자 "b"개의 반복 단위들을 갖는 중합된 아크릴 에스테르 단량체 단위들을 나타내고,  $M^{\text{OH}}$ 는 하첨자 "c"개의 반복 단위들을 갖는 중합된 하이드록시알킬 아크릴레이트 단량체 단위들을 나타내는, 중합성 조성물.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 하첨자 a는 상기 반복 단위들의 1 내지 98%이고, b는 상기 반복 단위들의 0 내지 98%이고, c는 상기 단량체 단위들의 1% 이상, 바람직하게는 1 내지 10%인, 중합성 조성물.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 벤족사진 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 고리를 포함하는, 중합성 조성물:

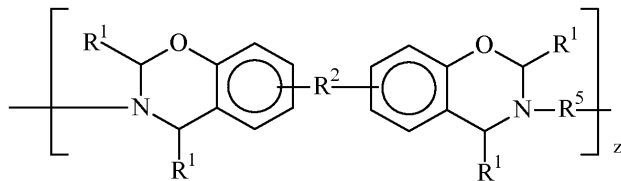


상기 식에서, R은 아릴 기임.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 벤족사진은 하기 화학식 IV로 표시되는 것인, 중합성 조성물:

[화학식 IV]



상기 식에서,

각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고;

$R^2$ 는 H, 공유 결합 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

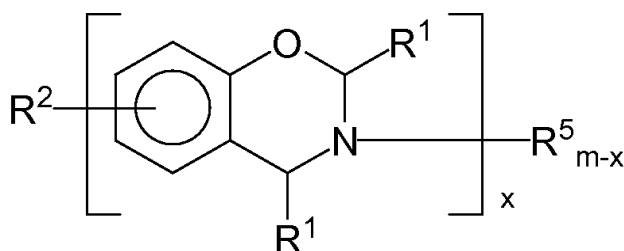
$R^4$ 는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

$R^5$ 는 1차 아미노 화합물의 아릴 잔기이고;

z는 1 이상임.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 상기 벤족사진은 하기 화학식으로 표시되는 것인, 중합성 조성물:



상기 식에서,

각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고;

$R^2$ 는 H, 공유 결합, 페놀 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

$R^5$ 는 1차 아미노 화합물,  $R^5(NH_2)_m$ 의 아릴 잔기이고, 여기서  $R^5$ 는 아릴 기이고, m은 1 내지 4이고, x는 1 이상임.

#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 강인화 제제를 추가로 포함하는, 중합성 조성물.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 강인화 제제는 상기 벤족사진의 약 3 내지 35 중량%로 존재하는, 중합성 조성물.

#### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 공-촉매를 추가로 포함하는, 중합성 조성물.

#### 청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 티올 화합물, 아민 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화제를 추가로 포함하는, 중합성 조성물.

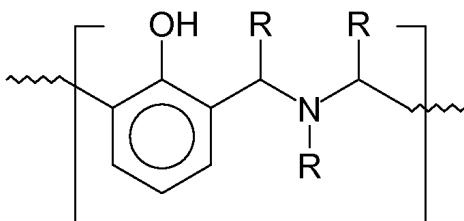
#### 청구항 18

폴리(벤족사진) 중합체 및 가교결합된 (메트)아크릴레이트 중합체를 포함하는, 상호 침투(interpenetrating) 중합체 네트워크.

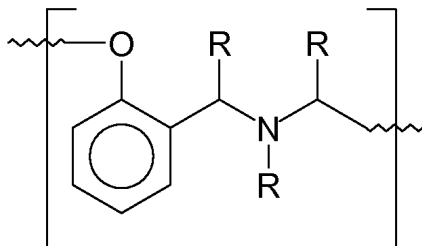
#### 청구항 19

제18항에 있어서, 상기 폴리(벤족사진)은 하기 화학식 VIII 및/또는 화학식 IX로 표시되는 단위들을 포함하는, 상호 침투 중합체 네트워크:

[화학식 VIII]



[화학식 IX]



#### 청구항 20

제18항에 있어서, 상기 가교결합된 (메트)아크릴레이트 중합체는 하기 화학식으로 표시되는 가교결합된 중합체

인, 상호 침투 중합체 네트워크:

## 청구항 21

제18항에 있어서, 상기 폴리(벤족사진) 100 중량부에 대해서 상기 가교결합된 아크릴레이트 공중합체 0.05 내지 10 중량부를 포함하는, 상호 침투 중합체 네트워크.

## 청구항 22

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 조성물을 중합을 개시하기에 충분한 온도로 가열하는 단계를 포함하는, 폴리(벤족사진)의 제조 방법.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 토실레이트-작용성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체를 사용하여 폴리벤족사진을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

## 배경 기술

[0002] 벤족사진 및 벤족사진을 함유하는 조성물은 공지되어 있다 (예를 들어, 이시다(Ishida) 등의 미국 특허 제 5,543,516호 및 제6,207,786호; 문헌[S. Rimdusit and H. Ishida, "Development of New Polym. Sci.", 72, 1551-58 (1999)]을 참고한다).

[0003] 미국 특허 제7,517,925호 (더셈(Dershem) 등)에는 벤족사진 화합물 및 이로부터 제조된 열경화성 수지 조성물이 기재되어 있다. 이 조성물은 마이크로전자 패키지(microelectronic package) 내의 계면에서의 접착성의 증가 및 경화시 낮은 수축성 및 낮은 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion; CTE)에 유용하다고 여겨진다.

[0004] 미국 특허 제7,053,138호 (마젠디(Magendie) 등)에는 프리프레그(prepreg) 및 라미네이트(laminate)의 제조에 있어서 벤족사진 및 열가소성 또는 열경화성 수지를 포함하는 조성물이 기재되어 있다. 이 조성물은 유리 전이 온도가 높은 방염(flame-proofed) 라미네이팅 수지를 산출한다고 여겨진다.

[0005] 미국 특허 제6,376,080호 (갈로(Gallo))에는 벤족사진 및 헤테로사이클릭 다이카르복실산을 포함하는 성형 조성물을 이 성형 조성물을 경화시키기에 충분한 온도로 가열하여 폴리벤족사진을 형성하는 단계를 포함하는 폴리벤족사진의 제조 방법이 기재되어 있다. 이 조성물은 후경화 후 부피 변화율이 0에 가깝다고 여겨진다.

[0006] 미국 특허 제6,207,786호 (이시다 등)는 벤족사진 단량체의 중합체로의 중합이 옥사진 고리를 다른 구조체, 예를 들어 선형 중합체 또는 더 큰 헤테로사이클릭 고리로 변환시키는 이온성 개환 중합인 것으로 여겨진다고 언급하고 있다. 사슬 전달 단계(들)가 생성된 중합체의 분자량을 제한하고 일부의 분지화를 야기하는 것으로 생각된다. 흔히 FTIR (푸리에 변환 적외선) 분석을 사용하여 옥사진 고리의 중합체로의 변환을 감시하여 상이한 온도에서의 중합 속도를 평가한다. NMR (핵 자기 공명) 분광법을 또한 사용하여 벤족사진 단량체의 중합체로의 변환을 감시할 수 있다.

[0007] 에폭시 접착제가 구조 접착제 응용에서 광범위하게 사용되어 왔으며 다수의 힘든 산업 응용을 만족시킨다. 그러나, 에폭시는 제한된 고온 안정성, 높은 수분 흡수, 수축 및 중합시 다량의 발열을 비롯하여 그 용도를 제한하는 많은 알려진 결점들을 갖는다.

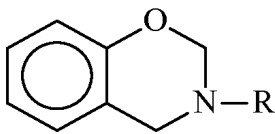
[0008] 에폭시에 대한 제한들 중 많은 것을 극복하기 위해 폴리벤족사진이 제안되어 왔다. 폴리벤족사진은 경화시 발열이 더 적고, 수축이 더 적으며, 열 안정성이 더 높으며, 부산물이 적고, 벤족사진으로부터 쉽게 제조될 수 있으며, 이 벤족사진은 아민, 포름알데히드 및 페놀로부터 고수율로 쉽게 제조된다. 그러나, 폴리벤족사진의 현재의 제조 방법은 비교적 높은 온도를 필요로 하며, 전형적으로 부서지기 쉽고, 고도로 가교결합된 중합체를 생성한다.

[0009] 중합 온도를 감소시키려는 노력은 다양한 페놀 또는 루이스산 가속제(accelerator)의 첨가, 또는 벤족사진과 에폭사이드 또는 다른 단량체, 예컨대 페놀-포름알데히드의 공중합을 포함하였다. 그러나, 생성된 폴리벤족사진-에폭시 하이브리드(hybrid)는 에폭시의 제한들 중 많은 것을 보유하며, 이의 많은 바람직한 특징, 예를 들어 에폭시 인성(toughness)을 손상시킨다.

## 발명의 내용

- [0010] 본 발명은 벤족사진 화합물 및 펜던트 토실레이트 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 (공)중합체를 포함하는 경화성 조성물에 관한 것이다. 상기 경화성 조성물은 경화되어 코팅, 실란트, 접착제 및 다수의 기타 응용에 유용한 경화된 조성물을 생성할 수 있다. 추가로, 본 발명은, 경화되는 경우 고온 구조 접착제 응용에 유용한, 벤족사진 화합물 및 펜던트 토실레이트 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 (공)중합체를 포함하는 경화성 조성물을 제공한다. 본 발명은, 중합을 실행하기 위해 이에 충분한 시간 동안 그리고 소정의 온도에서 경화성 조성물을 가열하는 단계를 포함하는 폴리벤족사진의 제조 방법을 또한 제공한다.
- [0011] 하나의 실시 형태에서, 본 발명은 벤족사진; 펜던트 토실레이트 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 (공)중합체; 및 필름-형성 재료, 공-촉매, 경화제 또는 이들의 조합을 포함하는 중합성 조성물을 제공한다. 소정 실시 형태에서, 중합성 조성물은 강인화제(toughener)(즉, 강인화 제제(toughening agent)), 에폭시 수지, 반응성 희석제 또는 이들의 조합을 추가로 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명은 더 낮은 중합 온도 및 발열 감소를 비롯하여 폴리벤족사진의 중합에 대해 알려진 결점들 중 많은 것을 극복한다. 일부 실시 형태에서, 생성물 폴리벤족사진은 양호한 열 안정성을 갖는 가요성 고체이며, 다수의 산업 응용에 유용하다.
- [0013] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "벤족사진"은 특징적인 벤족사진 고리를 갖는 화합물 및 중합체를 포함한다. 예시적인 벤족사진 기에서, R은 모노- 또는 폴리-방향족 아민의 잔기이다.

- [0014] [화학적 구조식 I]



- [0015]
- [0016] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "폴리벤족사진"은 둘 이상의 벤족사진 고리를 갖는 화합물을 지칭한다.
- [0017] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "폴리(벤족사진)"은 벤족사진 또는 폴리벤족사진 화합물의 개환 중합으로부터 생성되는 중합체를 지칭한다.
- [0018] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬"은 직쇄형, 분지형 및 환형 알킬 기를 포함하며, 비치환된 알킬 기 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬"의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸, 및 노르보르닐 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.
- [0019] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로알킬"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 직쇄형, 분지형, 및 환형 알킬 기를 포함하며, 이때 비치환된 알킬 기 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 표시되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. "헤테로알킬"은 하기에 기재된 "헤테로(헤테로)하이드로카르빌"의 하위세트(subset)이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "헤테로알킬"의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3,6-다이옥사헵틸, 3-(트라이메틸실릴)-프로필, 4-다이메틸아미노부타닐 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는다면, 헤테로알킬 기는 1가 또는 다가일 수 있다.
- [0020] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "아릴"은 6 내지 18개의 고리 원자를 포함하는 방향족 기이며, 포화, 불포화, 또는 방향족일 수 있는 융합된 고리를 포함할 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 페난트릴, 및 안트라실이 포함된다. 헤테로아릴은 1 내지 3개의 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소 또는 황을 포함하는 아릴이며, 융합된 고리를 포함할 수 있다. 헤테로아릴의 일부 예는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이다. 달리 언급되지 않는다면, 아릴 및 헤테로아릴 기는 1가 또는 다가일 수 있다.
- [0021] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "(헤테로)하이드로카르빌"은 (헤테로)하이드로카르빌 알킬 및 아릴 기, 및 헤테로(헤테로)하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴 기를 포함하며, 후자는 에테르 또는 아미노 기와 같은

하나 이상의 카테나형(catenary) 산소 헤테로원자를 포함한다. 헤테로(헤테로)하이드로카르빌은 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄 및 카르보네이트 작용기를 포함하는 하나 이상의 카테나형(사슬형(in-chain)) 작용기를 선택적으로 포함할 수 있다. 달리 표시되지 않는다면, 비-중합체성(헤테로)하이드로카르빌 기는 전형적으로 1개 내지 60개의 탄소 원자를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 그러한(헤테로)하이드로카르빌의 일부 예에는 상기에 "알킬", "헤테로알킬", "아릴" 및 "헤테로아릴"에 대해 기재된 것들에 더하여, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 4-다이페닐아미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "잔기"는 도시된 화학식에서 부착된 기, 또는 부착된 작용기의 제거(또는 반응) 후에 남아있는 기의(헤테로)하이드로카르빌 부분을 정의하는 데 사용된다. 예를 들어, 부티랄데히드  $C_4H_9-CHO$ 의 "잔기"는 1가 알킬  $C_4H_9$ -이다. 페닐렌 다이아민  $H_2N-C_6H_4-NH_2$ 의 잔기는 2가 아릴  $-C_6H_4-$ 이다.

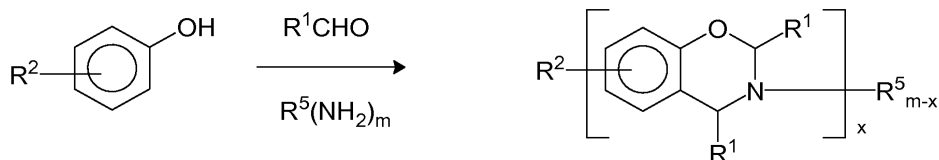
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 벤족사진 화합물과, 펜던트 토실레이트 기, 구체적으로 열분해되는 경우 펜던트 에틸렌성 불포화기를 갖는 공중합체를 형성하는 토실레이트-작용성 공중합체를 갖는(메트)아크릴레이트(공)중합체를 조합함으로써 폴리(벤족사진) 중합체를 제조하는 방법을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 벤족사진의 산-촉매화된 중합과 달리, 생성물 공중합체는 폴리(벤족사진)으로 혼입된다.

[0024] 폴리벤족사진의 제조에서, 방향족 아민으로부터 유도된 임의의 벤족사진 화합물이 사용될 수 있다. 벤족사진은 페놀계 화합물, 및 지방족 알데히드, 및 1차 방향족 아민 화합물, 예컨대 아닐린을 조합함으로써 제조될 수 있다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,543,516호(이시다) 및 미국 특허 제7,041,772호(아이자와(Aizawa) 등)는 벤족사진을 형성하는 방법을 기술한다. 1작용성, 2작용성 및 더 고도의 작용성 벤족사진을 생성하기 위한 다른 적합한 반응 도식이 문헌[N.N. Ghosh et al., *Polybenzoxazine-new high performance thermosetting resins: synthesis and properties*, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007), pp. 1344-1391]에 기술되어 있다.

[0025] 출발 벤족사진 화합물을 생성하는 한 가지 적합한 방법이 하기 반응 도식 II에 의해 예시된다:

[0026] [반응 도식 II]



[0027]

[0028] 상기 식에서,

[0029] 각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고,

[0030]  $R^2$ 는 H, 공유 결합, 페놀 또는 다가(헤테로)하이드로카르빌 기이고, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고,

[0031]  $R^5$ 는 1차 아미노 화합물,  $R^5(NH_2)_m$ 의 아릴 잔기이고, 여기서  $R^5$ 는 아릴 기이고, m은 1 내지 4이고, x는 1 이상이다.  $R^2$  기가 폴리페놀계 화합물의 부분일 수 있기 때문에, 하기 화학식 IV에 예시된 바와 같이 상기  $R^2$  기는 다른 벤족사진 고리에 결합될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 유사하게,  $R^5$ 는 폴리아민으로부터 유도될 수 있기 때문에, 하기 화학식 III에 예시된 바와 같이  $R^5$  또한 다른 벤족사진 고리에 결합될 수 있다.

[0032] 출발 벤족사진의 제조에서, 모노- 또는 폴리페놀계 화합물이 사용될 수 있다. 페놀계 화합물은 원한다면 제한 없이 추가로 치환될 수 있다. 예를 들어, 페놀계 화합물의 3, 4, 및 5 위치는 수소일 수 있거나, 또는 다른 적합한 치환체, 예를 들어, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 헤테로아르알킬, 알콕시, 알콕시알킬렌, 하이드록실알킬, 하이드록실, 할로알킬, 카르복실, 할로, 아미노, 아미노알킬, 알킬 카르보닐옥시, 알킬옥시카르보닐, 알킬카르보닐, 알킬카르보닐아미노, 아미노카르보닐, 알킬설폰아미노, 아미



노설포닐, 설포산, 또는 알킬설포닐로 치환될 수 있다. 바람직하게는, 벤족사진 고리 형성을 용이하게 하기 위해 하이드록실 기에 대해 오르토(ortho)인 위치들 중 적어도 하나는 비치환된다.

[0033] 페놀계 화합물의 아릴 고리는 도식된 바와 같이 페닐 고리일 수 있거나, 또는 나프틸, 바이페닐, 페난트릴 및 안트라실로부터 선택될 수 있다. 페놀계 화합물의 아릴 고리는 1 내지 3개의 헤테로원자, 예컨대 질소, 산소 또는 황을 함유하는 헤테로아릴 고리를 추가로 포함할 수 있으며, 융합된 고리를 함유할 수 있다. 헤테로아릴의 일부 예는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐 및 벤즈티아졸릴이다.

[0034] 1작용성 페놀류의 예에는 페놀; 크레졸; 2-브로모-4-메틸페놀; 2-알리페놀; 4-아미노페놀 등이 포함된다. 2작용성 페놀류 (폴리페놀계 화합물류)의 예에는 페놀프탈레인; 바이페놀, 4-4'-메틸렌-다이-페놀; 4-4'-다이하이드록시벤조페논; 비스페놀-A; 1,8-다이하이드록시아트라퀴논; 1,6-다이하이드록시나프탈렌; 2,2'-다이하이드록시아조벤젠; 레소르시놀; 플루오렌 비스페놀 등이 포함된다. 3작용성 페놀류의 예에는 1,3,5-트라이하이드록시벤젠 등이 포함된다.

[0035] 벤족사진 출발 재료를 제조하는 데 사용되는 알데히드 반응물에는 포름알데히드; 파라포름알데히드; 폴리옥시메틸렌뿐만 아니라 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는, 일반식  $R^1CHO$  (여기서,  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기임)를 갖는 알데히드 (그러한 알데히드의 혼합물을 포함함)가 포함된다.  $R^1$  기는 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형, 포화 또는 불포화, 또는 이들의 조합일 수 있다. 다른 유용한 알데히드에는 크로톤알데히드; 아세트알데히드; 프로피온알데히드; 부티알데히드; 및 헵타알데히드가 포함된다.

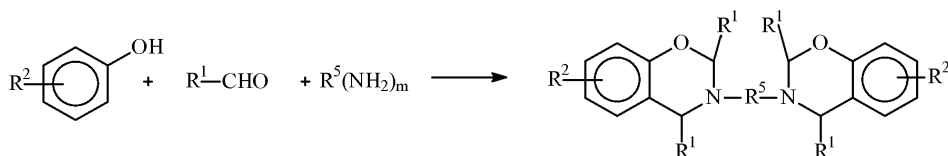
[0036] 출발 벤족사진을 제조하는 데 유용한 아미노 화합물은 하나 이상의 1차 아민 기를 갖는 치환되거나 비치환된 방향족 아민일 수 있다. 아민은 지방족 또는 방향족 아민일 수 있다. 이것은 예를 들어, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 또는 헤테로아르알킬과 같은 기로 치환될 수 있다.

[0037] 출발 벤족사진 화합물을 제조하는 데 유용한 아민에는 화학식  $R^5(NH_2)_m$ 으로 표시되는 것들이 포함되며, 아릴 모노아민 및 폴리아민이 포함된다.  $R^5$ 는 m의 원자를 갖는 아릴 기이고, 하나 이상의 1차 아민 기를 갖는 모노-, 다이- 또는 더 고차의 방향족 아민의 잔기이다. 하첨자 m은 1 내지 4이다.

[0038] 유용한 방향족 아민의 예에는 아닐린, o-, m- 또는 p-톨루이딘, 2,6-다이메틸 아닐린, 2,5-다이메틸 아닐린 p-브로모아닐린, 3,5-다이메틸 아닐린 및 2,4-다이메틸 아닐린, p-니트로아닐린, 다이-(4-아미노페닐)설포, 다이-(4-아미노페닐)에테르, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 4,4'-다이아미노 다이페닐메탄, 3,3'-다이메틸(4,4'-다이아미노다이페닐)메탄, m- 또는 p-페닐렌 다이아민, m-자일릴렌 다이아민, 톨루엔 다이아민, 4,4'-메틸렌 다이아닐린 벤지딘, 4,4'-티오다이아닐린, 4-메톡시-1,3-페닐다이아민, 2,6-다이아미노피리딘 및 다이아니시딘이 포함된다.

[0039] 모노아민은 알데히드 및 페놀계 화합물과 함께 고리화되어 모노-벤족사진 화합물을 생성하는 반면, 다이아민 또는 더 고차의 아민은 고리화되어 다이-벤족사진 및 폴리-벤족사진 화합물을 생성한다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 다이아민 (하기 반응 도식 III에서, m = 2)은 다이-벤족사진을 생성할 것이다:

[0040] [반응 도식 III]



[0041]

[0042] 상기 식에서, 각각의  $R^1$ 은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고;

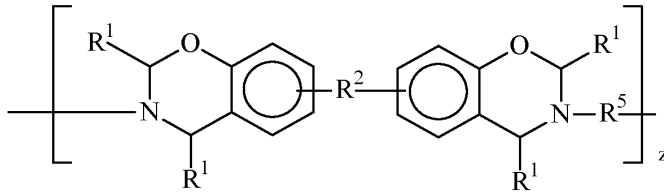
[0043]  $R^2$ 는 H, 공유 결합 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

[0044]  $R^5$ 는 1차 아미노 화합물의 아릴 잔기이다.

[0045] 추가로, 중합체성 벤족사진은 폴리페놀계 화합물, 예컨대 비스페놀-A 및 다이- 또는 폴리아민으로부터 제조될

수 있고, 이는 하기 화학식 IV에 나타난 바와 같이 추가로 개환 중합될 수 있다:

[화학식 IV]



상기 식에서,

각각의 R¹은 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고;

R²는 H, 공유 결합 또는 다가 (헤테로)하이드로카르빌 기이고, 바람직하게는 H, 공유 결합 또는 2가 알킬 기이고;

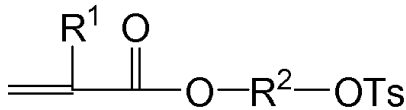
R⁴는 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

R⁵는 1차 아미노 화합물의 아릴 잔기이고;

z는 1 이상, 바람직하게는 2 이상이다.

경화성 조성물은 토실레이트-작용성 아크릴 중합체를 추가로 포함한다. 보다 구체적으로, 하기 화학식 V로 표시되는 단량체 단위의 단일중합체 또는 공중합체이다:

[화학식 V]



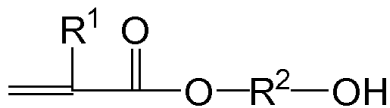
상기 식에서,

R¹은 H 또는 CH₃이고;

R²는 선택적으로 하나 이상의 에테르 산소 원자를 함유하는 C₂-C₁₀ 알킬렌이고;

OTs는 토실레이트 (톨루엔 설포네이트) 기이다. 화학식 V로 표시되는 단량체는 하기 화학식 VI으로 표시되는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 및 토실 할라이드로부터 용이하게 제조된다:

[화학식 VI]



중합체는 화학식 V로 표시되는 단위를 100% 포함할 수 있다. 게다가, 공중합체는 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체를 포함할 수 있고, 이때 알코올은 1 내지 18개의 탄소 원자를 함유하고, 바람직하게는 평균 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다. 그러한 단량체들의 혼합물이 사용될 수 있다.

(메트)아크릴레이트 에스테르 단량체로서 사용하기에 적합한 단량체의 예에는 아크릴산 또는 메타크릴산 중 어느 하나와, 에컨대 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 아이소옥틸알코올, 2-에틸-1-헥산올, 1-데칸올, 2-프로필헵탄올, 1-도데칸올, 1-트라이데칸올, 1-테트라데칸올, 시트로넬롤, 다이하이드로시트로넬롤 등과의 에스테르가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아

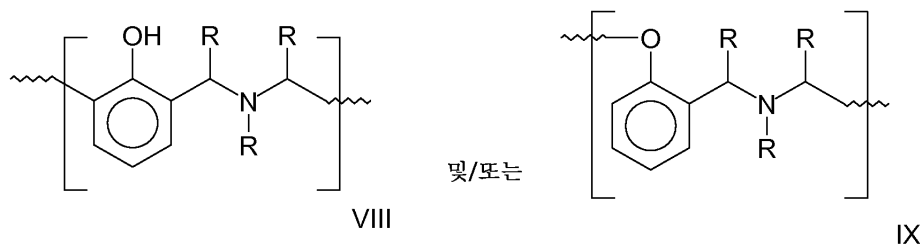
크릴산과 부틸 알코올 또는 아이소옥틸 알코올의 에스테르, 또는 이들의 조합이지만, 둘 이상의 상이한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체의 조합이 적합하다.

[0065] (공)중합체는 화학식  $-[M^{\text{토실}}]_a-[M^{\text{에스테르}}]_b-[M^{\text{OH}}]_c$ 로 표시될 수 있으며, 여기서  $M^{\text{토실}}$ 은 하첨자 a개의 반복 단위를 갖는 화학식 V로 표시되는 중합된 토실레이트 작용성 단량체 단위를 나타내고,  $M^{\text{에스테르}}$ 는 하첨자 b개의 반복 단위를 갖는 중합된 아크릴 에스테르 단량체 단위를 나타내고,  $M^{\text{OH}}$ 는 중합된 하이드록시알킬 아크릴레이트 단량체 단위를 나타내며, 이때 하첨자 a는 반복 단위의 1 내지 98%이고, b는 반복 단위의 0 내지 98%이고, c는 단량체 단위의 1% 이상, 바람직하게는 1 내지 10%이다. 토실레이트 공중합체는 벤족사진 100 중량부에 대하여 토실레이트 기의 몰 당량이 0.05 내지 10 중량부가 되는 양으로 사용된다. 공중합체는 1 내지 98%의 토실-작용성 단량체 단위, 및 0 내지 98%의 아크릴 에스테르 단량체 단위, 및 1% 이상의 하이드록시알킬 아크릴레이트 단량체 단위를 포함할 수 있되, 단 벤족사진 중합을 촉진하기 위해 충분한 몰 당량의 토실레이트 기가 존재한다.

[0066] 미국 특허 제6,207,786호 (이시다 등)는, 벤족사진 단량체의 중합체로의 중합이 옥사진 고리를 다른 구조체, 예를 들어 선형 중합체 또는 더 큰 헤테로사이클릭 고리로 변환시키는 이온성 개환 중합인 것으로 여겨진다고 언급하고 있다. 중합의 산-촉매화된 모델을 사용하여, 토실레이트-작용성 (공)중합체는 톨루엔설포산을 열 제거할 수 있다.

[0067] 산-촉매화된 중합은 하기 일반적인 페놀 및/또는 페녹시 반복 단위들을 갖는 폴리(벤족사진)을 산출하는 것으로 보고된다 (미국 특허 제6,625,440호 (이시다 등)를 참고한다):

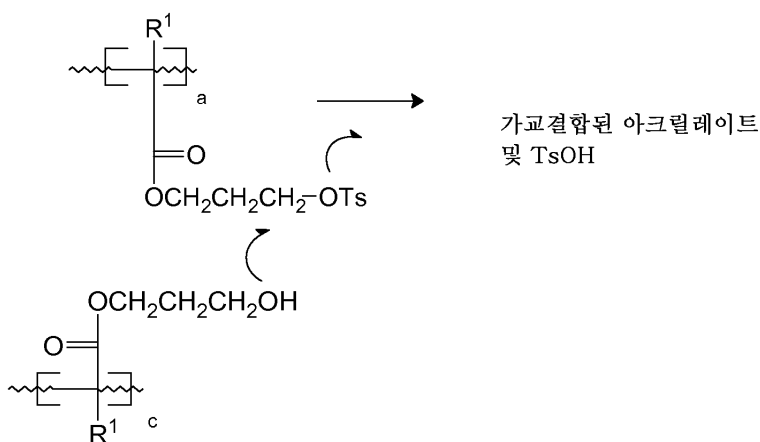
[0068] [반응 도식 1]



[0069]

[0070] 제안된 산-촉매화된 메커니즘에 부합되게, 토실레이트 작용성 (공)중합체는 톨루엔설포산을 제거할 수 있고, 이는 이어서 벤족사진의 중합을 촉매한다. NMR 및 다른 실험적 증거는 TsOH가 하이드록시알킬 아크릴레이트 단량체 단위의 하이드록시 기에 의한 Sn2 치환에 의해 제거됨을 시사한다. 반응 도식 2에 나타낸 바와 같다. 화학식 V 및 화학식 VI의 단량체와 관련하여, R<sup>2</sup>는 프로필렌 기를 사용하여 예시된다.

[0071] [반응 도식 2]



[0072]

[0073] 벤족사진의 중합시, 그 결과는 폴리(벤족사진) 중합체 및 가교결합된 아크릴 공중합체의 상호 침투 네트워크이다. 보다 구체적으로, 생성물은 상기 화학식 VIII 및/또는 화학식 IX의 단위들을 갖는 폴리(벤족사진) 중합체 및 화학식  $-[M^{\text{토실}}]_a-[M^{\text{에스테르}}]_b-[M^{\text{OH}}]_c$ 로 표시되는 가교결합된 아크릴레이트의 상호 침투 중합체 네트워크를 포함

한다. 벤족사진의 중합시, 중합체가 토실레이트 작용성 단량체 단위에서 소모되는 것으로 이해될 것이다.

[0074] 본 발명자들은 하이드록시알킬 단량체 단위의 하이드록시 기에 의한 토실레이트 기의 Sn2 치환에 의해 반응이 진행된다고 생각하므로, 생성되는 가교결합은 반응 도식 2에 나타난 바와 같이 화학식  $\sim R^2-O-R^2 \sim$ 로 표시되는 에테르 가교결합일 것이다. 후-중합 아크릴레이트 중합체는 화학식  $-[M^{토실}]_{a*}-[M^{에스테르}]_b-[M^{OH}]_c-$ 로 표시될 수 있고, 상기 식에서 a\*는 소모된 토실레이트-작용성 단량체 단위의 양으로 0일 수 있으며, b는 변하지 않고, c\*는 하이드록시알킬 아크릴레이트 단량체 단위의 양 - 가교결합의 수이다. 아크릴레이트 공중합체가 토실레이트 기로 100% 치환되는 경우, 유리 토실레이트의 초기 생성은 펜던트 토실레이트 기를 가수분해하여, 추가의 가교결합을 위한 추가 하이드록시알킬 기를 유리시키도록 할 것으로 주목할 수 있다.

[0075] 상호 침투 중합체 네트워크는 폴리(벤족사진) 100 중량부에 대하여 아크릴레이트 공중합체 0.05 내지 10 중량부를 포함한다.

[0076] 일부 실시 형태에서, 경화성 벤족사진 조성물은 공-촉매를 포함할 수 있다. 적합한 공-촉매는 원소 황, 원소 셀레늄, (구 CAS 또는 미국식 족 넘버링 시스템(American group numbering system)을 참조하는) 주기율표의 VA족 원소 (예를 들어, N, P, As, Sb, Bi)의 황화물, VIA족 원소 (예를 들어, O, S, Se, Te, Po)의 황화물, VA족 원소의 셀렌화물, VIA족 원소의 셀렌화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다.

[0077] 바람직하게는, 선택되는 첨가된 공-촉매의 용점은 사용되는 벤족사진의 열 자가-촉매 작용 온도(thermal self-catalysis temperature)보다 더 낮다.

[0078] 원소 황의 결정질 또는 비정질 형태는 공-촉매로서 사용될 수 있다. 원소 황은 S<sub>8</sub> 고리로서 공칭적으로 기술되지만, 다른 중합체 및 올리고머들이 공지되어 있다. 원소 셀레늄의 다양한 동소체 형태가 사용될 수 있다. 공칭적으로, 황화셀레늄은 황 및 셀레늄의 많고 상이한 화합물들을 지칭하지만, 일반적으로 화학식 SeS<sub>2</sub>로 주어진다. 인 세스퀴설파이드, 인 펜타설파이드 및 테트라설파이드 테트라니트라이드가 사용될 수 있다.

[0079] 다른 적합한 공-촉매는 유기금속 착물 양이온의 염이다. 그러한 화합물은 하나 이상의 탄소 원자가 전이 금속 원자에 결합된 양이온을 포함한다.

[0080] 본 발명의 중합성 조성물의 소정 실시 형태에서, 본 발명의 중합성 조성물의 유기금속 착물 염은 하기 화학식 XX로 표시된다:

[0081] [화학식 XX]

[0082]  $[(L^1)_y(L^2)_zM]^{+q} X$

[0083] 상기 화학식 XX에서,

[0084] M은 Cr, Ni, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh 및 Ir의 군으로부터 선택되고;

[0085] L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 방향족 화합물 및 헤테로사이클릭 방향족 화합물로부터 선택될 수 있는, 파이-전자(pi-electrons)를 줄 수 있는 동일하거나 상이한 리간드를 나타내고, 상기 리간드는 M의 원자가 껍질에 6개의 파이-전자를 줄 수 있고;

[0086] q는 착물 양이온의 잔류 전하로서, 1 또는 2의 값을 갖는 정수이고;

[0087] y 및 z는 0, 1 또는 2의 값을 갖는 정수이되, 단 y와 z의 합은 2이고;

[0088] X는 적합한 음이온 (중합을 방해하지 않는 음이온)이고;

[0089] n은 착물 양이온 상에 전하 q를 중화시키는 데 필요한 착물 음이온의 수로서, 1 또는 2의 값을 갖는 정수이다.

[0090] 화학식 XX에서 리간드 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>의 예에는 25개 이하의 고리, 100개 이하의 탄소 원자 및 10개 이하의 헤테로원자 (N, S, 비과산화 O, P, As, Se, B, Sb, Te, Si, Ge, Sn으로부터 선택됨)를 갖는 치환 및 비치환 카르복실 및 헤테로사이클릭 방향족 리간드, 예컨대 에타<sup>6</sup>-벤젠, 에타<sup>6</sup>-메틸벤젠, 에타<sup>6</sup>-톨루엔, 에타<sup>6</sup>-p-자일렌, 에타<sup>6</sup>-o-자일렌, 에타<sup>6</sup>-m-자일렌, 에타<sup>6</sup>-큐멘, 에타<sup>6</sup>-듀렌, 에타<sup>6</sup>-펜타메틸벤젠, 에타<sup>6</sup>-헥사메틸벤젠, 에타<sup>6</sup>-플루오렌, 에타<sup>6</sup>-나프탈렌, 에타<sup>6</sup>-안트라센, 에타<sup>6</sup>-페릴렌, 에타<sup>6</sup>-크리센, 에타<sup>6</sup>-피렌, 에타<sup>6</sup>-트라이페닐메탄, 에타<sup>6</sup>-파라사이클

로판, 에타<sup>6</sup>-카르바졸, 에타<sup>5</sup>-사이클로펜타다이에닐 음이온, 예를 들어 에타<sup>5</sup>-사이클로펜타다이에닐 음이온, 에타<sup>5</sup>-메틸사이클로펜타다이에닐 음이온, 에타<sup>5</sup>-펜타메틸사이클로펜타다이에닐 음이온, 에타<sup>5</sup>-트라이메틸실릴사이클로펜타다이에닐 음이온, 에타<sup>5</sup>-트라이메틸주석사이클로펜타다이에닐 음이온, 에타<sup>5</sup>-트라이페닐주석사이클로펜타다이에닐 음이온, 에타<sup>5</sup>-트라이페닐실릴사이클로펜타다이에닐 음이온 및 에타<sup>5</sup>-인데닐 음이온이 포함된다.

[0091] 소정 실시 형태에서, 화학식 XX의 L<sup>2</sup>는 사이클로펜타다이에닐 및 인데닐 음이온 기로부터 선택될 수 있는, 파이-전자를 주는 동일하거나 상이한 리간드를 나타내고, 상기 리간드는 M의 원자가 껍질에 6개의 파이-전자를 줄 수 있다.

[0092] 화학식 XX의 리간드 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup> 각각은 리간드의 금속 원자로의 착물화 작용을 방해하지 않거나 또는 리간드의 용해도를 금속 원자와의 경쟁이 발생하지 않을 정도로 감소시키지 않는 기들로 치환될 수 있다. 모두가 전형적으로 30개 미만의 탄소 원자 및 10개 이하의 헤테로원자 (N, S, 비과산화 O, P, Ar, Se, Sb, Te, Si, Ge, Sn 및 B로부터 선택됨)를 갖는 치환기의 예에는 하이드로카르빌 기, 예컨대 메틸, 에틸, 부틸, 도데실, 테트라코사닐, 페닐, 벤질, 알릴, 벤질리덴, 에테닐 및 에티닐; 사이클로하이드로카르빌, 예컨대 사이클로헥실; 하이드로카르빌옥시 기, 예컨대 메톡시, 부톡시 및 페녹시; 하이드로카르빌메르캅토 기, 예컨대 메틸메르캅토 (티오메톡시), 페닐메르캅토 (티오페녹시); 하이드로카르빌옥시카르보닐, 예컨대 메톡시카르보닐 및 페녹시카르보닐; 하이드로카르빌카르보닐, 예컨대 포르밀, 아세틸 및 벤조일; 하이드로카르빌카르보닐옥시, 예컨대 아세톡시 및 사이클로헥산카르보닐옥시; 하이드로카르빌카르보닐아미도, 예를 들어 아세트아미도, 벤즈아미드; 아조; 보릴; 할로, 예를 들어 클로로, 요오도, 브로모 및 플루오로; 하이드록시; 시아노; 니트로; 니트로소; 옥소; 다이메틸아미노; 다이페닐포스포노; 다이페닐아르시노; 다이페닐스티빈; 트라이메틸게르만; 트라이부틸주석; 메틸셀레노; 에틸텔루로; 및 트라이메틸실록시가 포함된다.

[0093] 화학식 XX의 리간드 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 독립적으로 중합체의 단위, 예를 들어 폴리스티렌 또는 폴리메틸페닐실록산에서의 페닐 기; 폴리비닐카르바졸에서의 카르바졸 기; 또는 폴리 (비닐사이클로펜타다이에닐)에서의 사이클로펜타다이에닐 기일 수 있다. 중량 평균 분자량이 최대 1,000,000 이상인 중합체가 사용될 수 있다.

[0094] 공-축매에서 유기금속 착물 양이온의 이온성 염에서 상대이온으로서 사용하기에 적합한 화학식 XX의 음이온 X는 X가 하기 화학식 XXI로 표시될 수 있는 것들이다:

[0095] [화학식 XXI]

[0096] D<sub>q</sub>

[0097] 화학식 XI에서,

[0098] D는 (구 CAS 또는 미국식 족 넘버링 시스템을 참조하는) 주기율표의 IB족 (예를 들어, Cu, Ag, Au), IIB족 (예를 들어, Zn, Cd, Hg), IIIB족 (예를 들어, Sc, Y, La, Ac), IVB족 (예를 들어, Ti, Zr, Hf), VIB족 (예를 들어, V, Nb, Ta), VIB족 (예를 들어, Cr, Mo, W), VIIB족 (예를 들어, Mn, Tc, Re) 및 VIIIB족 (예를 들어, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)으로부터의 금속 또는 IIIA족 (예를 들어, B, Al, Ga, In, Tl), IVA족 (예를 들어, C, Si, Ge, Sn, Pb) 및 VA족 (예를 들어, N, P, As, Sb, Bi)으로부터의 금속 또는 준금속 (metalloid)이고;

[0099] Q는 할로젠 원자, 하이드록실 기, 치환되거나 비치환된 페닐 기, 또는 치환되거나 비치환된 알킬 기이고;

[0100] r은 1 내지 6의 값을 갖는 정수이다.

[0101] 화학식 XI의 소정 실시 형태에서, 금속 D는 구리, 아연, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트 또는 니켈이고, 준금속은 바람직하게는 붕소, 알루미늄, 안티몬, 주석, 비소 및 인이다. 소정 실시 형태에서, 할로젠 원자 Q는 염소 또는 불소이다. 적합한 음이온의 예는 B(페닐)<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(페닐)<sub>3</sub>(알킬)<sup>-</sup> (여기서, 알킬은 에틸, 프로필, 부틸, 헥실 등일 수 있음), BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, SnCl<sub>5</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>5</sub>OH<sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlF<sub>6</sub><sup>-</sup>, GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, InF<sub>4</sub><sup>-</sup>, TiF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ZrF<sub>6</sub><sup>-</sup>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>이다.

[0102] 유기금속 착물 양이온의 이온성 염에서 상대이온으로서 사용하기에 적합한 화학식 XX의 추가 음이온 X는 X가 유

기 설포네이트인 것들을 포함한다.

[0103]  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ , p-톨루엔설포네이트, p-클로로벤젠설포네이트 및 관련된 이성질체가 적합한 설포네이트-함유 음이온의 예시적인 것이다. 적합한 추가 음이온에는 미국 특허 제5,554,664호에 기재된 바와 같은 트리스-(고도로 플루오르화된 알킬) 설포닐 메티드, 비스-(고도로 플루오르화된 알킬) 설포닐 이미드 및 트리스-(플루오르화된 아릴) 설포닐 메티드가 포함된다.

[0104] 소정 실시 형태에서, 화학식 XX의 음이온 X에는 트리스-(고도로 플루오르화된 알킬) 설포닐 메티드, 비스-(고도로 플루오르화된 알킬) 설포닐 이미드, 트리스-(플루오르화된 아릴) 설포닐 메티드, 테트라키스-(플루오르화된 아릴) 보레이트, 유기 설포네이트 음이온, 및 금속 또는 준금속의 할로젠-함유 착물 음이온 (예를 들어,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ )으로부터 선택된 음이온이 포함된다.

[0105] 공-촉매로서 사용하기 적합한 예시적인 그러한 유기금속 염은 국제특허 공개 WO 2002/000757호 (마허니 (Mahoney) 등)뿐만 아니라 미국 특허 제5,089,536호 (팔라짜또(Palazzotto)), 제5,059,701호 (케이퍼트 (Keipert)) 및 제5,191,101호 (팔라짜또 등), 및 유럽 특허 공개 제094,914호 (어빙(Irving) 등), 제094,915호 (마이어(Meier) 등) 및 제126,712호 (마이어 등)에 기재되어 있다. 이들의 사용 예가 실시예 섹션에 기재되어 있다.

[0106] 일부 실시 형태에서, 공-촉매는 산-형성 과산화물 촉매를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 선택된 촉매의 분해 점은 사용되는 벤족사진의 열 자가-촉매 작용 온도보다 더 낮다. 소정 실시 형태에서, 산-형성 과산화물 촉매는 카르복실기, 아세틸 기, 프탈릴 기, 설포닐 기 또는 이들의 조합을 포함한다. 소정 실시 형태에서, 산-형성 과산화물 촉매는 다이아실 퍼옥사이드, 퍼옥시다이카르보네이트, 퍼옥시에스테르 및 이들의 조합의 군으로부터 선택된다. 산-형성 과산화물 공-촉매는 2012년 12월 27일자로 출원된 본 출원인의 공계류 중인 미국 특허 출원 제61/746209호에 개시되어 있고, 이는 본 명세서에서 참고로 포함된다.

[0107] 원한다면, 공-촉매들의 다양한 조합이 사용될 수 있다.

[0108] 공-촉매가 사용되는 경우, 이는 중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 이상의 양으로 존재한다. 공-촉매가 사용되는 경우, 이는 중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량%, 5 중량% 또는 2 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0109] 경화제

[0110] 본 발명의 중합성 조성물은 하나 이상의 경화제를 선택적으로 포함한다. 그러한 경화제는 티올 화합물, 아민 화합물 및 이들의 조합의 군으로부터 선택된다. 소정 실시 형태에서, 티올 화합물 및 아민 화합물 중 하나는 다작용성이다. 그러한 경화제는 반응성 희석제로서 작용할 수 있다.

[0111] 유용한 그러한 화합물은 벤족사진을 개환하는 하나 이상의 친핵성 작용기를 갖는다. 그러한 화합물은 하기 일반 화학식 XII를 갖는다:

[0112] [화학식 XII]

[0113]  $\text{R}^{30}-(\text{ZH})_p$

[0114] 상기 화학식 XII에서,

[0115]  $\text{R}^{30}$ 은 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0116] 각각의 Z는 독립적으로 -S- 또는  $-\text{NR}^{31}$ 이고, 여기서  $\text{R}^{31}$ 은 H, 또는 아릴 및 알킬을 포함하는 하이드로카르빌 기이고;

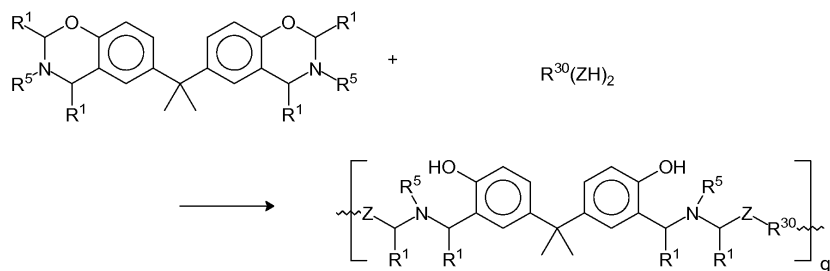
[0117] p는 1 내지 6 (소정 실시 형태에서, p는 2 이상임)이다.

[0118] 상술한 바와 같이, 벤족사진 단량체의 중합체로의 중합은 옥사진 고리를 다른 구조체, 예를 들어 선형 중합체 또는 더 큰 헤테로사이클릭 고리로 변환시키는 이온성 개환 중합인 것으로 여겨진다. 사슬 전달 단계(들)가 생성되는 중합체의 분자량을 제한하고 일부의 분지화를 야기하는 것으로 생각된다. 개환 반응은 비스페놀 A를 기



제로 한 벤족사진과 화학식  $R^{10}-(ZH)_2$ 의 경화제를 반응시켜 중합체성 재료를 형성하는 하기 반응 도식 I로 나타낼 수 있다:

[반응 도식 I]



반응 도식 I에서,

각각의  $R^1$ 은 독립적으로 H 또는 알킬 기이며, 지방족 알데히드의 잔기이고;

각각의  $R^5$ 는 독립적으로 1차 아미노 화합물의 (헤테로)하이드로카르빌 잔기이고;

각각의  $R^{30}$ 은 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

Z는 -S- 또는  $-NR^{11}$ 이고, 이때 각각의  $R^{11}$ 은 H, 또는 아릴 및 알킬을 포함한 하이드로카르빌 기이고, p는 1 내지 6 또는 2 내지 6이고;

q는 반복 단위의 개수이며, 1 이상 (소정 실시 형태에서, q는 2 이상임)이다.

비록 반응 도식 1에 예시된 경화제는 단지 2개의 -ZH 기를 갖지만, 다른 경화제는 2개 초과 -ZH 기를 가질 수 있다. 따라서, 2개의 벤족사진 기와의 반응 후에, 그러한 경화제는 추가의 벤족사진 기와의 추가 반응에 이용 가능한 추가의 -ZH 기를 가질 수 있다. 추가로, 출발 벤족사진이 폴리아민을 사용하여 제조되는 실시 형태에서,  $R^5$  기는 추가의 벤족사진 기에 연결될 수 있다. 조성물이 하나 이상의 다작용성 티올 화합물 또는 아민 화합물을 포함하기 때문에, 중합체성 반응 생성물이 생성됨을 또한 주목해야 한다.

이들 실시 형태에서는, 벤족사진이 초과량으로 존재하는데, 미반응 벤족사진이 촉매의 존재 하에 단일중합하여, 폴리(벤족사진) 및 화학식 XII의 경화제와의 벤족사진 부가물의 동연적 혼합물(coextensive mixture) 또는 중합체 네트워크를 형성할 것이기 때문이다. 그러한 실시 형태에서, 벤족사진 기 대 화합물  $R^{10}-(ZH)_p$ 로부터의 아민 및/또는 티올 "Z" 기의 합계 몰량 비는 3:1 내지 100:1이거나, 또는 소정 실시 형태에서는 4:1 내지 50:1이다.

화학식 XII, 즉  $R^{30}(ZH)_p$ 의 경화제와 관련하여, 벤족사진 고리는 아민 화합물에 의해 개환될 수 있다. 유용한 아민 화합물은 하기 화학식 XIII로 표시되는 1차 및 2차 아민에 상응한다:

[화학식 XIII]



상기 화학식 XIII에서,  $R^{30}$ ,  $R^{11}$  및 p는 화학식 XII에 대해서 위에서 정의된 바와 같다. 그러한 화합물은 1차 및 2차 (헤테로)하이드로카르빌 모노아민 및 폴리아민을 포함한다. 화학식 VIII의 화합물에서,  $R^{10}$ 은 p의 원자 가를 갖고, 하나 이상의 1차 아민 기를 갖는 모노-, 다이- 또는 더 고차의 아민의 잔기인 (헤테로)하이드로카르빌 기일 수 있다.  $R^{30}$ 은 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴일 수 있고, p는 1 내지 4 또는 2 내지 4이다. 소정 실시 형태에서,  $R^{30}$ 은 1가 및 다가 (헤테로)하이드로카르빌 (즉, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 및 아릴 화합물, 또는 대안적으로 1 내지 20개의 산소 헤테로원자를 갖는 헤테로알킬 및 헤테로아릴을 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌)로부터 선택된다. 각각의  $R^{11}$ 은 독립적으로 H, 또는 아릴 및 알킬을 포함하는 하이드로카르빌 기이고, p는 1 내지 6 또는 2 내지 6이다. 벤족사진의 제조에 사용되는 동일한 아민이 또한 개환 반응에 유용

할 것임이 본 기술 분야의 숙련자에게 명백할 것이다.

[0133] 벤족사진 고리는 또한 하기 화학식 XIV로 표시되는 티올에 의해 개환될 수 있다:

[0134] [화학식 XIV]

[0135]  $R^{30}-(SH)_p$

[0136] 상기 화학식 XIV에서,  $R^{30}$  및  $p$ 는 화학식 XII에 대해서 위에서 정의된 바와 같다. 즉, 화학식 XIV의 화합물에서,  $p$ 는 1 내지 6 또는 2 내지 6이고,  $R^{30}$ 은 지방족 및 방향족 모노티올 및 폴리티올을 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌 기를 포함한다.  $R^{30}$ 은 선택적으로 하이드록실, 산, 에스테르, 시아노, 우레아, 우레탄 및 에테르 기를 포함하는 하나 이상의 작용기를 추가로 포함할 수 있다.

[0137] 일부 바람직한 실시 형태에서, 화학식 XIV의 티올 화합물은 하기 화학식 XV로 표시되는 것이다:

[0138] [화학식 XV]

[0139]  $R^{32}-[(CO_2)_x-R^{33}-SH]_y$

[0140] 상기 화학식 XV에서,

[0141]  $R^{32}$ 는 알킬렌 기, 아릴 기, 옥시알킬렌 기 또는 이들의 조합이고;  $R^{33}$ 은 2가 하이드로카르빌 기이고;

[0142]  $x$ 는 0 또는 1이고;

[0143]  $y$ 는 1 내지 6, 바람직하게는 2 내지 6이다.

[0144] 소정 실시 형태에서, 화학식 XV의 화합물은  $R^{32}$ 가 알킬렌 기인 것들이다.

[0145] 유용한 알킬 티올에는 메틸, 에틸 및 부틸 티올이 포함된다. 다른 유용한 티올에는 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-1,2-프로판다이올, 4-메르캅토부탄올, 메르캅토운데칸올, 2-메르캅토에틸아민, 2,3-다이메르캅토프로판올, 3-메르캅토프로필트라이메톡시실란, 메르캅토알칸산 및 이들의 에스테르 (메르캅토프로피온산, 2-클로로에탄티올, 2-아미노-3-메르캅토프로피온산, 도데실 메르캅탄, 티오펜올, 2-메르캅토에틸 에테르 및 펜타에리트리톨 테트라티오글리콜레이트를 포함함)가 포함된다. 유용한 폴리티올의 구체적인 예에는 다이메르캅토다이에틸 설퍼이드; 1,6-헥산다이티올; 1,8-다이메르캅토-3,6-다이티아옥탄; 프로판-1,2,3-트라이티올; 1,2-비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판; 테트라키스(7-메르캅토-2,5-다이티아헵틸)메탄; 및 트라이티오시아누르산이 포함된다.

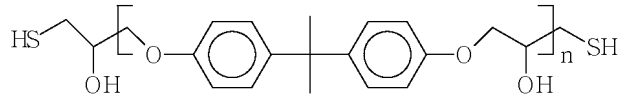
[0146] 다른 유용한 부류의 폴리티올에는,  $\alpha$ - 또는  $\beta$ -메르캅토카르복실산, 예컨대 티오글리콜산 또는  $\beta$ -메르캅토프로피온산 또는 이들의 에스테르를 포함하는, 말단이 티올-치환된 카르복실산 (또는 이의 유도체, 예컨대 에스테르 또는 아실 할라이드)과 폴리올의 에스테르화에 의해 얻어지는 것들이 포함된다. 그렇게 얻어지는 화합물의 유용한 예에는 에틸렌 글리콜 비스(티오글리콜레이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 에틸렌 글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트), 트라이메틸올프로판 트리스(티오글리콜레이트), 트라이메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(티오글리콜레이트) 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)가 포함되며, 이들 모두는 구매가능하다. 중합체성 폴리티올의 구체적인 예는 폴리프로필렌-에테르 글리콜 (예를 들어, 바스프 비안도테 케미칼 코퍼레이션(BASF Wyandotte Chemical Corp.)으로부터 상표명 플루락솔(PLURAXOL) P201로 입수가 가능한 것) 및 3-메르캅토프로피온산으로부터 에스테르화에 의해 제조되는 폴리프로필렌 에테르 글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트)이다.

[0147] 일부 실시 형태에서, 유용한 티올에는 에폭시 화합물로부터 유도되는 티올이 포함된다. 폴리티올은, 2개 이상의 작용기를 가지며 바람직하게는 분자량이 1000 미만인 에폭시 수지와  $H_2S$  (또는 등가물) 사이의 반응으로부터 유도될 수 있다. 예를 들어, 2작용성 에폭시 수지, 예컨대 비스페놀 A 에폭시 수지 및 비스페놀 F 에폭시 수지와, 노볼락 에폭시 수지, 예컨대 페놀계 노볼락 에폭시 수지 및 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 또는 아민 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 또한, 일반적으로 알려진 다작용성 에폭시 수지, 헤테로사이클-함유 에폭시 수지 및 지환족 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 이들 에폭시 수지는 단독으로 또는 둘 이상의 화학물질 유형 또는 분자량 범위의 조합으로 사용될 수 있다.



[0148] 특히 유용한 폴리티올은, 티올 당량이 약 245이고 하기 일반 구조식 (식에서, n은 1 이상임)을 갖는, 저펜 에폭시 레진스(Japan Epoxy Resins)로부터 QX-11로 입수가 가능한, 비스페놀-A 다이글리시딜 에테르로부터 유도된 것이다:

[0149] [구조식 XIV]



[0150]

[0151] 유용한 가용성 고분자량 티올에는 폴리에틸렌 글리콜 다이(2-메르캅토아세테이트), 및 상표명 LP-3 (미국 텍사스주 휴스턴 소재의 엘피 노쓰 어메리카(LP North America)에 의해 공급됨) 및 상표명 페르마폴(PERMAPOL) P3 (미국 캘리포니아주 글렌데일 소재의 프로덕츠 리서치 앤드 케미칼 코퍼레이션(Products Research & Chemical Corp.)에 의해 공급됨)으로 입수가 가능한 수지들, 및 2-메르캅토에틸아민 및 카프로락탐의 부가물과 같은 화합물이 포함된다.

[0152] 반응 도식 I의 화합물은 벤족사진 화합물을 순수 경화제 또는 적합한 용매 중 경화제와 조합함으로써 제조될 수 있다. 적합한 용매에는, 반응물이 바람직하게는 실온에서 용해되고 중합성 조성물 중의 다양한 성분들과 반응하지 않는 것들이 포함된다. 적합한 용매의 예에는 부틸 아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 테트라하이드로푸란, 에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르 등이 포함된다. 티올 및 아민-유도 개환은 발열성이기 때문에 가열은 일반적으로 불필요하다.

[0153] 원한다면, 다양한 경화제들의 조합이 사용될 수 있다.

[0154] 사용되는 경우, 경화제는 벤족사진 당량의 5% 이상, 및 보통 60% 만큼의 양으로 존재한다.

[0155] 본 발명의 중합성 조성물은 필름-형성 재료를 포함할 수 있고, 이는 단량체, 올리고머, 중합성 예비-중합체, 중합체 또는 이들의 조합의 형태로 존재할 수 있다. 이들 재료는, 그 명칭이 시사하는 바와 같이, 전형적인 벤족사진의 취성을 감소시키는 벤족사진-함유 필름의 형성을 가능하게 한다. 그러한 필름은 전형적으로 주위 온도 미만(sub-ambient) 내지 벤족사진-경화 온도 범위의 요구되는 온도 창(temperature window)에 걸쳐 가요성이고 점착성이다. 필름-형성제는 벤족사진 또는 임의의 다른 성분들, 예컨대 촉매, 공-촉매, 경화제, 강인화제 등과 반응성이거나 또는 비반응성일 수 있다.

[0156] 일부 실시 형태에서, 필름-형성제는 가공 온도, 바람직하게는 주위 온도 미만 내지 중합성 벤족사진 조성물의 가공 온도에서 벤족사진/촉매 혼합물과 균질 혼합물을 형성하는 재료, 특히 올리고머 또는 중합체이다. 이들 필름에 존재하는 촉매는, 심지어 필름이 승온에서 저장되는 경우에도, 우수한 저장 수명을 제공한다.

[0157] 선택적으로, 필름 형성제는 벤족사진의 일부분과 반응하는 반응성 작용기를 가질 수 있다. 필름-형성 재료는 티올, 아민, 벤족사진, 포름알데히드, 알데히드 및 이들의 조합의 군으로부터 선택되는 것과 같은, 벤족사진과 반응성인 하나 이상의 작용기를 포함하는 반응성 필름-형성 재료를 포함할 수 있다. 반응성 필름-형성 재료는, 벤족사진과 반응할 수 있고 벤족사진에 결합될 수 있는 화합물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 작용기의 존재는 상기 필름에 대해 증가된 가공성의 옵션(option)을 제공할 수 있고, 이들은 반응성 기의 반응 온도 초과 또는 미만의 온도에서 가공되어 가변 등급의 점착성, 가요성 및 다른 바람직한 특성을 제공할 수 있다. 그러한 반응성 필름 형성제의 예에는 아민-말단화된 부타다이엔-니트릴 (ATBN), 하이드록시-말단화된 부타다이엔-니트릴 (HOTBN), 카복시-말단화된 부타다이엔-니트릴 (CTBN), 아민-말단화된 폴리(알킬렌 옥사이드) (예컨대, 상표명 제파민(JEFFAMINE) 및 베르살링크(VERSALINK)로 입수가 가능한 것들) 및 관련된 화합물이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다.

[0158] 일부 실시 형태에서, 반응성 필름-형성제는 그의 골격 및 말단에 상이한 반응성 기를 가질 수 있다. 그러한 재료의 예에는 말단-작용성 부타다이엔-니트릴 고무, 예컨대 ATBN이 포함되며, 이는 그의 반복 단위 내에 불포화체를 갖고 그의 말단에 아민 작용성 반응성 기를 갖는다. 아민 작용기는 (예를 들어, 본 명세서에서 경화제와 관련하여 기재된 바와 같이) 친핵성 개환에 의해 벤족사진과 반응할 수 있고, 불포화체는 가황에 의해 촉매와 반응할 수 있다.

[0159] 제형을 코팅하기 위한 적합한 비반응성 필름-형성 중합체의 예에는 아크릴 중합체 (예를 들어, 폴리(메틸 메타크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트) 및 폴리(메틸 아크릴레이트-코-아크릴산)); 폴리우레탄 (예를 들어, 지방족,

지환족 또는 방향족 다이아이소시아네이트와 폴리에스테르 글리콜 또는 폴리에테르 글리콜의 반응 생성물); 폴리에테르; 폴리스티렌; 스티렌과 아크릴레이트(들)의 공중합체 (예를 들어, 폴리(스티렌-코-부틸 아크릴레이트)); 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 아이소프탈레이트 및 폴리카프로락톤); 폴리아미드 (예를 들어, 폴리헥사메틸렌 아디파미드); 비닐 중합체 (예를 들어, 폴리(비닐 아세테이트/메틸 아크릴레이트) 및 폴리(비닐리덴 클로라이드/비닐 아세테이트); 폴리다이엔 (예를 들어, 폴리(부타다이엔/스티렌)); 셀룰로오스 에테르 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 셀룰로오스 중합체 (예를 들어, 에틸 셀룰로오스 및 셀룰로오스 아세테이트/부티레이트); 폴리이미드; 폴리설폰; 우레탄-아크릴레이트 공중합체; 및 폴리에테르가 포함된다. 그러한 중합체는, 예를 들어 상업적 공급처로부터 입수가가능하거나, 또는 본 기술 분야에 공지된 방법 및 출발 재료를 사용하여 제조될 수 있다.

[0160] 원한다면, 다양한 필름-형성 재료들의 조합이 사용될 수 있다.

[0161] 사용되는 경우, 필름-형성 재료는 중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 양으로, 소정 실시 형태에서는 25 중량% 이상의 양으로 존재한다. 사용되는 경우, 필름-형성 재료는 중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 75 중량% 이하의 양으로, 소정 실시 형태에서는 50 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0162] 예를 들어 강인화제, 에폭시 수지 및 다른 반응성 희석제를 비롯하여, 소정의 다른 선택적인 첨가제가 또한 포함될 수 있다. 그러한 첨가제는 다양한 기능 (예를 들어, 필름 형성)을 제공한다. 예를 들어, 강인화 제제는 경화를 방해하지 않으면서 경화 후에 취성을 감소시킬 수 있고/있거나 조성물에 강도를 추가할 수 있다. 에폭시 수지는 점도를 감소시키고, Tg를 낮추고/낮추거나 강인화 제제를 위한 담체(carrier)로서 작용할 수 있다.

[0163] 하나의 화합물이 둘 이상의 상이한 기능을 형성할 수 있음을 본 기술 분야의 숙련자는 이해할 것이다. 예를 들어, 화합물은 강인화 제제 및 경화제 둘 모두로서 작용할 수 있다.

[0164] 일부 실시 형태에서, 그러한 첨가제는 벤족사진과 반응하지 않을 것이다. 일부 실시 형태에서, 그러한 첨가제는 특히 말단기로서 반응성 작용기를 포함할 수 있다.

[0165] 그러한 반응성 작용기의 예에는, 아민, 티올, 알코올, 에폭사이드, 비닐 및 이들의 조합이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 본 발명의 중합성 조성물에 유용한 강인화 제제는 고무질 상 및 열가소성 상 둘 모두를 갖는 중합체성 화합물, 예컨대 중합된 다이엔 고무질 코어 및 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 셀을 갖는 그라프트(graft) 중합체; 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 셀과 함께 고무질 폴리아크릴레이트 코어를 갖는 그라프트 중합체; 및 자유 라디칼 중합성 단량체 및 공중합성 중합체성 안정제로부터 에폭사이드 중 동일계에서(in situ) 중합된 탄성중합체성 입자이다.

[0166] 유용한 제1 유형의 강인화 제제의 예에는, 미국 특허 제3,496,250호 (체르윈스키(Czerwinski))에 개시된 바와 같은, 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르, 모노비닐 방향족 탄화수소 또는 이들의 혼합물의 셀이 그라프트된 중합된 다이엔 고무질 골격 또는 코어를 갖는 그라프트 공중합체가 포함된다. 예시적인 고무질 골격은 중합된 부타다이엔 또는 부타다이엔과 스티렌의 중합된 혼합물을 포함한다. 중합된 메타크릴산 에스테르를 포함하는 예시적인 셀은 저급 알킬 (C1-C4) 치환된 메타크릴레이트이다. 예시적인 모노비닐 방향족 탄화수소는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐자일렌, 에틸비닐벤젠, 아이소프로필스티렌, 클로로스티렌, 다이클로로스티렌 및 에틸클로로스티렌이다. 그라프트 공중합체가 촉매를 피독시키는 작용기를 포함하지 않는 것이 중요하다.

[0167] 유용한 제2 유형의 강인화 제제의 예는 아크릴레이트 코어-셀 그라프트 공중합체이며, 이때 코어 또는 골격은 유리 전이 온도가 0°C 미만인 폴리아크릴레이트 중합체, 예컨대 유리 전이 온도가 25°C 초과인 폴리메타크릴레이트 중합체 (셀), 예컨대 폴리메틸메타크릴레이트가 그라프트된 폴리부틸 아크릴레이트 또는 폴리아이소옥틸 아크릴레이트이다.

[0168] 본 발명에 유용한 제3 부류의 강인화 제제는 조성물의 다른 성분들과의 혼합 전에 유리 전이 온도 (T<sub>g</sub>)가 25C 미만인 탄성중합체성 입자를 포함한다. 이러한 탄성중합체성 입자는 벤족사진에 용해될 수 있는 공중합성 중합체성 안정제와 자유 라디칼 중합성 단량체로부터 중합된다. 자유 라디칼 중합성 단량체는 공반응성 2작용성 수소 화합물, 예컨대 다이올, 다이아민 및 알칸올아민과 조합된 에틸렌계 불포화 단량체 또는 다이아이소시아네이트이다.

[0169] 유용한 강인화 제제에는 코어/셀 중합체, 예컨대 코어는 가교결합된 스티렌/부타다이엔 고무이고 셀은 폴리메틸 아크릴레이트인 메타크릴레이트-부타다이엔-스티렌 (MBS) 공중합체 (예를 들어, 미국 펜실베이니아주 필라델피아

아 소재의 롬 앤드 하스(Rohm and Haas)로부터 상표명 아크릴로이드(ACRYLOID) KM653 및 KM680으로 입수가능한 것들), 폴리부타다이엔을 포함하는 코어 및 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 포함하는 셀을 갖는 것들 (예를 들어, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 카네카 코포레이션(Kaneka Corporation)으로부터의 상표명 카네 에이스(KANE ACE) M511, M521, B11A, B22, B31 및 M901, 및 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아토피나(ATOFINA)로부터의 상표명 클리어스트렝스(CLEARSTRENGTH) C223으로 입수가능한 것들), 폴리실록산 코어 및 폴리(아크릴레이트 셀을 갖는 것들 (예를 들어, 아토피나로부터의 상표명 클리어스트렝스 S-2001 및 독일 뮌헨 소재의 바커-케미 게엠베하의 바커 실리콘스(Wacker-Chemie GmbH, Wacker Silicones)로부터의 상표명 제니오펠(GENIOPERL) P22로 입수가능한 것들), 폴리(아크릴레이트 코어 및 폴리(메틸 메타크릴레이트) 셀을 갖는 것들 (예를 들어, 롬 앤드 하스로부터의 상표명 파라로이드(PARALOID) EXL2330 및 일본 오사카 소재의 타케다 케미칼 컴퍼니(Takeda Chemical Company)로부터의 상표명 스태필로이드(STAPHYLOID) AC3355 및 AC3395로 입수가능한 것들), MBS 코어 및 폴리(메틸 메타크릴레이트) 셀을 갖는 것들 (예를 들어, 롬 앤드 하스로부터 상표명 파라로이드 EXL2691A, EXL2691 및 EXL2655로 입수가능한 것들) 등 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0170] 상기에 사용된 바와 같이, 아크릴 코어/셀 재료의 경우, "코어"는  $T_g$ 가 0°C 미만인 아크릴 중합체인 것으로 이해될 것이고, "셀"은  $T_g$ 가 25°C 초과인 아크릴 중합체인 것으로 이해될 것이다.

[0171] 다른 유용한 강인화 제제에는 카르복실레이트 및 아민 말단화된 아크릴로니트릴/부타다이엔 가황성 탄성중합체 전구체, 예컨대 비.에프. 굿리치 케미칼 컴퍼니(B. F. Goodrich Chemical Co.)로부터 상표명 하이카(HYCAR) CTBN 1300X8, ATBN 1300X16, 및 하이카 1072로 입수가능한 것들; 부타다이엔 중합체, 예컨대 상표명 하이카 CTB로 입수가능한 것들; 아민 작용성 폴리에테르, 예컨대 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Co.)로부터의 HCl 101 (즉, 폴리테트라메틸렌 옥사이드 다이아민) 10,000 MW, 1차 아민-말단화된 화합물, 및 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헌츠만 케미칼 컴퍼니(Huntsman Chemical Co.)로부터 상표명 제파민으로 입수가능한 것들; 아크릴 코어/셀 재료를 포함하는 작용성 아크릴 고무, 예컨대 롬 앤드 하스로부터 상표명 아크릴로이드 KM330 및 334로 입수가능한 것들; 및 코어/셀 중합체, 예컨대 코어는 가교결합된 스티렌/부타다이엔 고무이고 셀은 폴리메틸아크릴레이트인 메타크릴레이트-부타다이엔-스티렌(MBS) 공중합체 (예를 들어, 롬 앤드 하스로부터 상표명 아크릴로이드 KM653 및 KM680으로 입수가능한 것)가 포함된다. 유용한 액체 폴리-부타다이엔 하이드록실 말단화된 수지에는 미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 페트로플렉스(Petroflex)에 의한 상표명 리퀴플렉스(LIQUIFLEX) H 및 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머(Sartomer)에 의한 HT 45로 입수가능한 것들이 포함된다.

[0172] 강인화제는, 중합체 골격 내로 포함될 수 있는 에폭시-말단화된 화합물을 포함할 수 있다. 전형적으로 바람직한 강인화제의 목록에는 아크릴 코어/셀 중합체; 스티렌-부타다이엔/메타크릴레이트 코어/셀 중합체; 폴리에테르 중합체; 카르복실화된 아크릴로니트릴/부타다이엔; 및 카르복실화된 부타다이엔이 포함된다. 심지어 상기한 바와 같은 강인화 제제의 부재 하에서도, 에폭시 수지와 함께 조성물에 사슬 연장제를 제공함으로써 이점이 얻어질 수 있다. 그러나, 특정 이점은 강인화 제제의 존재 또는 앞서 제안된 바와 같은 다양한 제제들의 조합으로부터 성취된다.

[0173] 기재된 천연 및 합성 고무 중 일부는 사슬 내에 불포화체를 가질 것이고 이 불포화체는 촉매에 의해 가교결합될 수 있음이 이해될 것이다. 따라서, 촉매는 벤족사진을 중합하고 동시에 고무를 가황시켜 가황 고무 및 폴리(벤족사진)의 동연적 네트워크를 형성할 것이다.

[0174] 원한다면, 강인화 제제들의 다양한 조합이 사용될 수 있다.

[0175] 사용되는 경우, 강인화 제제는 벤족사진의 중량을 기준으로 3 중량% 이상 또는 5 중량% 이상의 양으로 중합성 조성물에 존재한다. 사용되는 경우, 강인화 제제는 벤족사진의 중량을 기준으로 35 중량% 이하 또는 25 중량% 이하의 양으로 중합성 조성물에 존재한다.

[0176] 다른 선택적인 첨가제에는 에폭시 수지가 포함된다. 그러한 재료는 경화제, 반응성 희석제 또는 공-반응물로서 작용할 수 있다. 에폭시 기는 경화제의 아민 또는 티올이 하는 것처럼 벤족사진과 직접 반응하지는 않지만, 벤족사진의 개환으로부터 생성되는 페놀계 기가 추가로 반응하여 에폭시 기를 개환시킬 수 있다.

[0177] 본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 폴리에폭시 화합물은 지방족 및 방향족 폴리에폭사이드 둘 모두를 포함한다. 소정 실시 형태에서, 글리시딜 지방족 에폭사이드가 바람직하다. 방향족 폴리에폭사이드는 하나 이상의 방향족 고리 구조, 예를 들어 벤젠 고리, 및 하나 초과인 에폭시 기를 함유하는 화합물이다. 바람직한 방향족 폴리에폭사이드에는 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르 (예를 들어, 비스페놀 A 유도체 수지, 에폭시 크레

졸-노볼락 수지, 비스페놀 F 유도체 수지, 에폭시 페놀-노볼락 수지) 및 방향족 카르복실산의 글리시딜 에스테르가 포함된다. 가장 바람직한 방향족 폴리에폭사이드는 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르이다.

[0178] 본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 지방족 폴리에폭사이드의 대표적인 예에는 3',4'-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트, 3,4-에폭시사이클로헥실옥시란, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트, 리놀레산 이량체의 다이글리시딜 에스테르, 1,4-비스(2,3-에폭시프로폭시)부탄, 4-(1,2-에폭시에틸)-1,2-에폭시사이클로헥산, 2,2-비스(3,4-에폭시사이클로헥실)프로판, 지방족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르, 예컨대 글리세롤 또는 수소화된 4,4'-다이하이드록시다이페닐-다이메틸메탄, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직한 그러한 폴리에폭사이드는 지환족 기를 포함하지 않는다.

[0179] 본 발명의 조성물에 이용될 수 있는 방향족 폴리에폭사이드의 대표적인 예에는 방향족 카르복실산의 글리시딜 에스테르, 예를 들어, 프탈산 다이글리시딜 에스테르, 아이소프탈산 다이글리시딜 에스테르, 트라이멜리트산 트라이글리시딜 에스테르, 및 피로멜리트산 테트라글리시딜 에스테르, 및 이들의 혼합물; N-글리시딜아미노벤젠, 예를 들어, N,N-다이글리시딜벤젠아민, 비스(N,N-다이글리시딜-4-아미노페닐)메탄, 1,3-비스(N,N-다이글리시딜아미노)벤젠, 및 N,N-다이글리시딜-4-글리시딜옥시벤젠아민, 및 이들의 혼합물; 및 다가 페놀의 폴리글리시딜 유도체, 예를 들어, 2,2-비스-(4-(2,3-에폭시프로폭시)페닐)프로판, 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르, 예를 들어 테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄, 피로카테콜, 레소르시놀, 하이드로퀴논, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 메탄, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 다이메틸 메탄, 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이메틸다이페닐 메탄, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 메틸 메탄, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 사이클로헥산, 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이메틸다이페닐 프로판, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 설편, 및 트리스-(4-하이드록시페닐)메탄, 노볼락의 폴리글리시딜 에테르 (산 촉매의 존재 하에서의 1가 또는 다가 페놀과 알데히드의 반응 생성물), 및 미국 특허 제3,018,262호 (슈뢰더(Schroeder)) 및 제3,298,998호 (맥코넬(McConnell) 등)에 기재된 유도체뿐만 아니라 문헌[Handbook of Epoxy Resins by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)]에 기재된 유도체, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0180] 폴리에폭시 화합물의 예시적인 부류는 다가 알코올, 특히 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르이다. 글리시딜 에폭시 화합물은 일반적으로 아민에 대하여 지환족 에폭시 화합물보다 더 큰 반응성을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 에폭시 화합물은 일반적으로 에폭시 당량(EW)이 170 내지 4,000 또는 170 내지 1,000이다. 에폭사이드 당량(EW)은 1 g 당량의 에폭시 (옥시란) 작용기를 함유하는 에폭시 작용성 화합물의 그램 단위의 중량으로서 정의된다.

[0181] 사용되는 경우, 에폭시 수지는 벤족사진의 중량을 기준으로 5 중량% 이상 또는 3 중량% 이상의 양으로 중합성 조성물에 존재한다. 사용되는 경우, 강인화 제제는 벤족사진의 중량을 기준으로 35 중량% 이하 또는 25 중량% 이하의 양이 중합성 조성물에 유용하다.

[0182] 필요하다면 다른 선택적인 첨가제 또는 보조제(adjutant)가 조성물에 첨가될 수 있다. 그러한 다른 선택적인 첨가제의 예에는 착색제, 연마 과립, 산화방지 안정제, 열분해 안정제, 광 안정제, 전도성 입자, 점착제, 유동제(flow agent), 점중제(bodifying agent), 소광제(flatting agent), 불활성 충전제, 결합제, 발포제(blowing agent), 살진균제, 살세균제, 계면활성제, 가소제, 고무 강인화제 및 본 기술 분야의 숙련자에게 공지된 다른 첨가제가 포함된다. 그러한 첨가제는 전형적으로 실질적으로 비반응성이고, 예컨대 무기 및 유기 둘 모두인 충전제이다. 존재하는 경우 이들 보조제 또는 다른 선택적인 첨가제는 그의 의도된 목적에 효과적인 양으로 첨가된다.

[0183] 선택적인 성분들의 양 및 그 선택은 특정 응용의 필요에 따라 좌우된다. 예를 들어, 벤족사진 구조/반구조 접착제의 경우, 중합성 조성물은 실리카 충전제, 유리 기포 및 강인화제를 함유할 수 있다. 이들 보조제는 중합된 조성물에 인성을 부가하고 그의 밀도를 감소시킨다. 보호 코팅, 예컨대 일반적으로 경질인 내마모성 코팅의 경우, 제형의 상당 부분이 일반적으로 짧은 사슬 길이 및 고도의 작용성을 포함하는 경질 수지일 필요가 있다. 약간의 굽힘(flex)을 겪는 코팅은 인성을 필요로 하는데, 이 인성은 전술한 첨가제를 사용하여 인성을 증가시키고 가요성을 증가시킴으로써 얻을 수 있다. 투명한 코팅은 경화된 수지가 거의 내지 전혀 상 분리되지 않는 것을 필요로 한다. 이는 수지들의 상용성(compatibility)을 제어하거나 또는 경화 속도에 의해 상 분리를 제어함으로써 얻어진다.

[0184] 조성물을 경화시키기 위한 반응 조건은 사용되는 반응물 및 양에 따라 좌우되며 본 기술 분야의 숙련자에 의해 결정될 수 있다. 경화성 조성물은 임의의 순서로 상기에 기재한 알킬화제 및 벤족사진 화합물을 혼합함으로써 제조된다. 일반적으로, 이 조성물은 이어서 약 50 내지 200℃, 바람직하게는 약 130 내지 180℃의 온도로 약 1



내지 120분의 시간 동안 가열된다.

- [0185] 본 발명의 조성물을 경화시키기에 적합한 열 공급원은 유도 가열 코일, 오븐, 핫 플레이트, 히트 건(heat gun), 레이저를 포함하는 적외선 공급원, 마이크로파 공급원을 포함한다. 적합한 광 및 방사선 공급원은 자외광 공급원, 가시광 공급원, 및 전자 빔 공급원을 포함한다.
- [0186] 용매는 벤족사진 단량체에서 아크릴 (공)중합체의 용해를 보조하기 위해, 그리고 또한 가공 보조제로서 사용될 수 있다. 소량의 용매 중 알킬화제의 진한 용액을 제조하여 중합성 조성물의 제조를 단순화하는 것이 유리할 수 있다. 유용한 용매는 락톤, 예컨대 감마-부티로락톤, 감마-발레로락톤 및 엡실론-카프로락톤; 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 사이클로펜타논 및 사이클로헥사논; 설펜, 예컨대 테트라메틸렌 설펜, 3-메틸설포란, 2,4-다이에틸설포란, 부타다이엔 설펜, 메틸 설펜, 에틸 설펜, 프로필 설펜, 부틸 설펜, 메틸 비닐 설펜, 2-(메틸설포닐)에탄올, 2,2'-설포닐다이에탄올; 설펜사이드, 예컨대 다이메틸 설펜사이드; 환형 카르보네이트, 예컨대 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트 및 비닐렌 카르보네이트; 카르복실산 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 포르메이트; 및 다른 용매, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 니트로메탄, 아세토니트릴, 글리콜 설펜사이드 및 1,2-다이에톡시에탄 (글라임)이다.
- [0187] 본 발명의 조성물은 코팅, 폼(foam), 형상화된 물품, 접착제 (구조 접착제 및 반구조 접착제 포함), 자기 매체, 충전되거나 보강된 복합재, 코팅된 연마제, 코킹(caulking) 및 밀봉 화합물, 캐스팅 및 성형 화합물, 포팅(potting) 및 캡슐화 화합물, 함침 및 코팅 화합물, 전자 장치용 전도성 접착제, 전자 장치용 보호 코팅, 및 본 기술 분야의 숙련자에게 알려진 기타 응용에 유용하다. 미경화되거나 부분적으로 경화되는 경우, 벤족사진 조성물은 점착성을 포함하는, 감압 접착제 특성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 벤족사진의 경화된 코팅을 위에 갖는 기재를 포함하는 코팅된 물품을 제공한다.
- [0188] 벤족사진 구조/반구조 접착제를 제조하기 위하여, 경화성 조성물은 추가의 보조제, 예컨대 실리카 충전제, 유리 기포 및 강인화제를 함유할 수 있다. 이러한 보조제는 경화된 조성물에 인성을 부가하고 그의 밀도를 감소시킨다.
- [0189] 보호 코팅을 제조하기 위하여, 재료의 선택은 특정 응용의 필요에 따라 좌우된다. 내마모성 코팅은 일반적으로 경질이며 제형의 상당 부분이 일반적으로 짧은 사슬 길이이고 고도의 작용성을 갖는 경질 수지일 필요가 있다. 약간의 굽힘을 겪는 코팅은 인성을 필요로 하는데, 이 인성은 경화 제형의 가교결합 밀도를 감소시킴으로써 얻을 수 있다. 투명한 코팅은 경화된 수지가 거의 내지 전혀 상 분리되지 않는 것을 필요로 한다. 이는 수지들의 상용성을 제어하거나 또는 경화 속도에 의해 상 분리를 제어함으로써 얻어진다. 보조제는 그의 의도된 용도에 효과적인 양으로 이러한 코팅 제형에 첨가될 수 있다.
- [0190] 조성물은 25 내지 500 마이크로미터 이상의 범위의 유용한 두께로 기재 상에 코팅될 수 있다. 코팅은 임의의 통상적인 수단, 예컨대 롤러, 딥, 나이프, 또는 압출 코팅에 의해서 달성될 수 있다. 코팅을 용이하게 하기 위해 경화성 조성물의 용액이 사용될 수 있다. 조성물을 가교결합하여 가교결합된 조성물을 형성하기 전에, 원하는 코팅 두께를 유지하기 위해서는 안정한 두께가 필요하다.
- [0191] 유용한 기재는 임의의 속성 및 조성의 것일 수 있으며, 무기 또는 유기일 수 있다. 유용한 기재의 대표적인 예에는 세라믹, 유리를 포함하는 규산질 기재, 금속, 천연석 및 인조석, 직조 및 부직 물품, 열가소성 물질 및 열경화성 물질 (예컨대, 폴리메틸 (메트)아크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌, 스티렌 공중합체, 예컨대 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트)을 포함하는 중합체성 재료, 실리콘, 페인트 (예컨대, 아크릴 수지에 기반한 것들), 분말 코팅 (예컨대, 폴리우레탄 또는 하이브리드 분말 코팅), 및 목재, 및 전술한 재료들의 복합재가 포함된다.
- [0192] 본 발명은 또한 미경화되거나 부분적으로 경화된 벤족사진 조성물의 코팅을 적합한 기재, 예컨대 접착제 테이프 배킹 상에 포함하는 감압 접착제를 제공한다. 감압 접착제 물품을 제조하는 바람직한 방법은 신규한 조성물을 유용한 코팅 점도로 부분적으로 경화시키는 단계, 부분적으로 가교결합된 조성물을 기재 (예를 들어, 테이프 배킹) 상에 코팅하는 단계, 및 조성물을 추가로 경화시키는 단계를 포함한다. 유용한 코팅 점도는 일반적으로 500 내지 10,000 cP의 범위이다.
- [0193] 실시예
- [0194] 시차 주사 열량 측정법
- [0195] 시차 주사 열량법("DSC")을 주어진 반응 혼합물의 분취물에 대해 수행하였는데, 이 분취물을 개방형 알루미늄

DSC 팬 내에 넣고 시차 주사 열량계 (미국 캘리포니아주 토렌스 소재의 세이코 인스트루먼츠 유에스에이, 인크.(Seiko Instruments USA, Inc.) 또는 미국 델라웨어주 뉴 캐슬 소재의 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments)로부터 입수함) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다.

[0196] 사용된 재료 및 약어

AIBN	아조비스아이소부티로니트릴, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션(Sigma-Aldrich Corp.)으로부터 입수한 라디칼 개시제
아닐린	시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수한 아닐린
BZ-1 단량체	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헨즈만 케미칼로부터 상표명 "아랄다이트(ARALDITE) MX 35600"으로 입수한 벤족사진 단량체
BZ-2 단량체	본 출원인의 공제류 중인 미국 특허 출원 제 61/817344 호의 제조 실시예 48 에 따라 제조된 파라-크레졸 벤족사진 단량체
p-크레졸	시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수한 p-크레졸
DMAP	시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수한 (4-다이메틸아미노피리딘)
4-하이드록시-n-부틸 아크릴레이트	시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수한 아크릴레이트 에스테르
3-하이드록시프로필 아크릴레이트	시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수한 아크릴레이트 에스테르
KB-1	(2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논), 미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 사프머 컴퍼니로부터 상표명 "에사큐어(ESACURE) KB-1 광개시제"로 입수한 광개시제
메틸렌 클로라이드	시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수한 메틸렌 클로라이드
파라포름알데히드	시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수한 파라포름알데히드
토실 클로라이드	시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수한 p-톨루엔설폰닐 클로라이드
트라이에틸아민	시그마-알드리치 코포레이션으로부터 입수한 트라이에틸아민

[0197]

[0198] 제조 실시예 1 ("PE-1"): 폴리(아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트)의 합성:

[0199] 토실 클로라이드 9.5 g (0.05 mol)에 트라이에틸아민 5.05 g (0.05 mol), DMAP 100 mg 및 4-하이드록시-n-부틸 아크릴레이트 7.21 g (0.05 mol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 메틸렌 클로라이드 50 mL에 용해시키고 실온에서 하룻밤 교반되게 하였다. 침전물을 여과하여 거의 정량적인 수율 (트라이에틸암모늄 하이드로클로라이드 0.049 mol에 상응하는 침전물 6.7 g)을 밝혀내고, 용액을 감압 하에 30℃에서 증발시켜 용매를 제거하여, <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C-NMR에 의해 확인되는 바와 같이 아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트 단량체 13.2 g (0.044 mol; 88% 수율에 상응함)을 수득하였다.

[0200] 아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트 단량체의 UV 반응

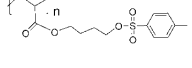
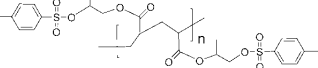
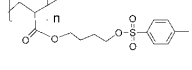
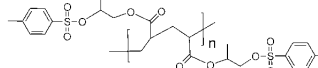
[0201] 아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트 단량체 1 g에 KB-1 광개시제 10 mg을 용해시켰다. 이 용액을 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)("PET") 이형 라이너의 2개의 실리콘 코팅된 층들 사이에 10 밀(mi) (250 마이크로미터) 두께로 나이프 코팅하였고, 10분 동안 UV 광 (4 × 15 와트 실바니아(Sylvania) 350 블랙라이트 F15T8/350BL + 2 × 15 와트 실바니아 350 블랙라이트 블루 F15T8/350BLB, 전구로부터 5 cm 및 10분 동안) 하에 두었고, 그 동안 폴리(아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트)가 점착성의 유백광의 무색 내지 백색 재료로서 생성되었다.

[0202] 아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트 단량체의 열 반응

- [0203] 중수소화된 클로로포름 ( $\text{CDCl}_3$ ) 25 ml 중 아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트 단량체 1 g 용액에 AIBN 개시제 100 mg을 용해시켰다. 이 용액을 가열하여 비등시키고 14시간 동안 환류 하에 유지하였다.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, HSQC- 및 HMBC-NMR을 사용하여, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트 공중합체의 부 성분 (20% 미만)과 함께 주 공중합체 (80% 초과)로서 폴리(아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트)를 생성하였음을 확인하였다.
- [0204] 폴리(아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트)의 열 분해
- [0205] 0.5 g 부분의 폴리(아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트)를 밀폐된 바이알에서 15분 동안  $180^\circ\text{C}$ 에서 순수(neat) 상태로 가열하였고, 생성되는 생성물은 심지어 가열되는 경우에도 임의의 DMSO- $d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$  또는 피리딘- $d_5$ 에서 단지 부분적으로 용해되는 것으로 밝혀졌고, 또한 생성되는 생성물은 이들 중수소화된 용매의 고온 혼합물에서도 완전히 용해되지 않았다. 가용성 분획(fraction)의 NMR 분석에 의해, 펜던트 하이드록시부틸 작용성과 관련된  $^1\text{H}$ -NMR 피크의 소멸을 동반한 자유 p-톨루엔설폰산의 유리(liberation)가 확인되었다. P-40BTA 중합체의 열 분해시에, 아크릴레이트의 가교결합을 시사하는 불용성 분획의 형성이 함께 발생한다.
- [0206] 실시예 1 ("EX-1"): 폴리(아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트)를 사용하는 BZ-1 촉매 작용
- [0207] 폴리(아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트) (0.050 g, 제조 실시예 1에 따라 제조됨)에 BZ-1 단량체 1 g을 첨가하였고, 이 혼합물을 교반하면서 알루미늄 팬에서 1분 동안  $100^\circ\text{C}$ 에서 가열하였다. 이 혼합물은 실온으로 냉각되게 하였고, 분취물은 열 중량 측정 ("TGA") 분석으로 처리되게 하였다. TGA 분석은 관찰된 중량 손실이 2시간 동안  $150^\circ\text{C}$ 에서 가열한 후 2% 미만이고 1시간 동안  $200^\circ\text{C}$ 에서 가열한 후 2.5% 미만임을 나타내었다. 이 혼합물의 나머지는 미세한 분말로 분쇄하고 철저히 혼합하였다. 분쇄된 분말의 분취물을 취하여 표 1에 요약한 바와 같은 결과를 갖는 DSC 측정치를 얻었다.
- [0208] 제조 실시예 2 ("PE-2"): 폴리(아크릴로일-3-옥시프로필-토실레이트)의 합성
- [0209] 토실 클로라이드 9.5 g (0.05 mol)에 트라이에틸아민 7.25 g (0.075 mol), DMAP 100 mg 및 3-하이드록시프로필 아크릴레이트 6.5 g (0.05 mol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 메틸렌 클로라이드 50 mL에 용해시키고 실온에서 하룻밤 교반되게 하였다. 침전물을 여과하여 수율 (트라이에틸아민노브 하이드로클로라이드 0.034 mol에 상응하는 침전물 4.7 g)을 밝혀내고, 용액을 묽은 HCl로 세척하고, 이어서 유기 층을 감압 하에  $30^\circ\text{C}$ 에서 증발시켜 용매를 제거하여,  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  NMR에 의해 확인되는 바와 같이 아크릴로일-3-옥시프로필-토실레이트 단량체 8.5 g (0.03 mol; 60% 수율에 상응함)을 수득하였다.
- [0210] 아크릴로일-옥시프로필-토실레이트 단량체 1 g에 KB-1 광개시제 10 mg을 용해시켰다. 이 용액을 2개의 실리콘 코팅된 PET 이형 라이너들 사이에서 10 밀 (250 마이크로미터) 두께로 나이프 코팅하였고 10분 동안 UV 광 하에 두었고, 그 동안 폴리(아크릴로일-3-옥시프로필-토실레이트)가 점착성의 유백광의 무색 내지 백색 재료로서 생성되었다.
- [0211] 실시예 2 (EX-2): 폴리(아크릴로일-3-옥시프로필-토실레이트)를 사용하는 BZ-1 촉매 작용
- [0212] 폴리(아크릴로일-3-옥시프로필-토실레이트) (0.050 g, 제조 실시예 2에 따라 제조됨)에 BZ-1 단량체 1 g을 첨가하였고, 이 혼합물을 교반하면서 알루미늄 팬에서 1분 동안  $100^\circ\text{C}$ 에서 가열하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각되게 하였다. 이어서, 이 혼합물을 미세한 분말로 분쇄하고 철저히 혼합하였다. 분쇄된 분말의 분취물을 취하여 표 1에 요약한 바와 같은 결과를 갖는 DSC 측정치를 얻었다.
- [0213] 제조 실시예 3 ("PE-3"): p-크레졸 벤족사진 ("BZ-2")의 합성
- [0214] 통상적으로 사용되는 절차를 사용하여 파라-크레졸 벤족사진을 제조하였다. 즉, p-크레졸 10.8 g (0.1 mol)을 환류 하에 아닐린 9.31 g (0.1 mol) 및 파라포름알데히드 6 g (0.2 mol)의 클로로포름 용액 200 mL에 첨가하였다. 용액을 18시간 동안 환류하였고, 실온으로 냉각되게 하였고, 이 시간에 (폐환(ring closure) 동안 형성되는) 수성 물질로부터 유기 상을 수집하였다. 원하는 생성물을 본질적으로 정량적인 수율로 감압 하에 유기 상으로부터 분리하였다. 생성물 구조 및 순도를  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  NMR을 통해 확인하였다.
- [0215] 실시예 3: 폴리(아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트)를 사용하는 BZ-2의 중합
- [0216] 파라-크레졸 벤족사진 (BZ-2) (본 출원인의 공계류 중인 미국 특허 출원 제61/817344호의 제조 실시예 48에서 사용된 절차에 따라 제조됨) 1 g에 상기 제조 실시예 1에 따라 제조된 폴리(아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트)

0.1 g을 첨가하였고, 이 혼합물을 100℃로 가열하였고, 균일할 때까지 교반하였다. 이어서, 이 혼합물을 1시간 동안 180℃에서 가열하였고, DMSO-d<sub>6</sub>/CDCl<sub>3</sub> 가용성 분획을 <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, HSQC- 및 HMBC-NMR에 의해 분석하였다. NMR 분석에 의해, 존재하는 가장 우세한 중합체 화학종으로서 페놀 및 o-o', o-p' 및 p-p' 메틸렌 연결된 아닐린을 갖는 벤질 아닐린 재배열을 동반한 BZ-2의 산-축매화된 중합이 확인되었다. 스펙트럼에서 어떠한 잔여 벤족사진 단량체 또는 폴리아크릴레이트도 검출되지 않았다. 이러한 발견은 벤족사진-아크릴레이트 상호 침투 중합체 네트워크를 형성하는 아크릴레이트의 동일계 가교결합을 동반한 벤족사진 단량체의 유리된 p-톨루엔설폰산-축매화된 중합과 일치한다.

[표 1]

샘플	조성 순수	구조식	개시 (°C)	피크 (°C)	발열 (J/g)
PE-1	폴리(아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트) (순수)		ND*	244	ND*
PE-2	폴리(아크릴로일-옥시프로필-토실레이트) (순수)		ND*	205	ND*
EX-1	BZ-1 중 5% 폴리(아크릴로일-4-옥시부틸-토실레이트)		186	218	275
EX-2	BZ-1 중 5% 폴리(아크릴로일-옥시프로필-토실레이트)		199	224	297

\*ND = 측정 없음