 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0101096 (43) 공개일자 2012년09월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08G 59/06</i> (2006.01) <i>C08G 59/22</i> (2006.01) <i>C08G 59/40</i> (2006.01) <i>C08L 63/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7016913 (22) 출원일자(국제) 2010년11월10일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년06월29일 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/056102 (87) 국제공개번호 WO 2011/068644 국제공개일자 2011년06월09일 (30) 우선권주장 61/265,799 2009년12월02일 미국(US)	(71) 출원인 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040 (72) 발명자 메트랄 쾰라우메 독일 60322 프랑크푸르트 그뤼네부르그베크 3 프로이 요한-빌헬름 독일 21680 스타트 괴벤스트라췌 5 <i>(뒷면에 계속)</i> (74) 대리인 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 예폭시 수지 조성물

(57) 요약

본 발명의 예폭시 수지 조성물은 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 화합물로부터 제조되어 다이하이드록시다이페닐 사이클로알칸 화합물의 다이글리시딜 에터를 형성하고, 이는 예를 들어 분말 코팅, 복합체 및 전기 라미네이트 등 다양한 제품을 제조하는데 유용할 수 있다.

(72) 발명자

회벨 베른트

독일 76547 신즈하임 탄넨베크 44

헤프너 로버트 이 주니어

미국 텍사스주 77583 로샤론 헌터 코트 350

플린스 마이클 제이

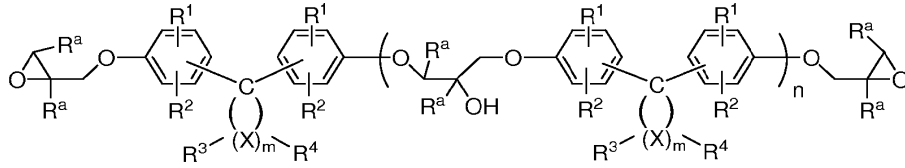
미국 텍사스주 77030 휴스턴 웨리단 스트리트 2217

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 에폭시를 포함하는 에폭시 수지 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,

R^a 는 수소 또는 메틸 기이고;

R^1 및 R^2 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠, 치환되거나 비치환된 알킬기, 치환되거나 비치환된 아릴기, 또는 치환되거나 비치환된 아르알킬 기; 니트릴 기; 니트로 기; 치환되거나 비치환된 알콕시 기이고;

X는 CH_2 , $CH(R^3)$, 또는 $C(R^3)(R^4)$ 이고;

m은 8 내지 20의 정수이고;

R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠, 치환되거나 비치환된 알킬 기, 치환되거나 비치환된 아릴기, 또는 치환되거나 비치환된 아르알킬 기이고;

n은 0 내지 약 10의 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 에폭시 수지가 다이하이드록시다이페닐 사이클로알칸 화합물의 다이글리시딜 에터를 포함하는, 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

(a) 하나 이상의 하이드록실-함유 화합물과

(b) 화학양론적으로 과량의 하나 이상의 제 1 항의 에폭시 수지

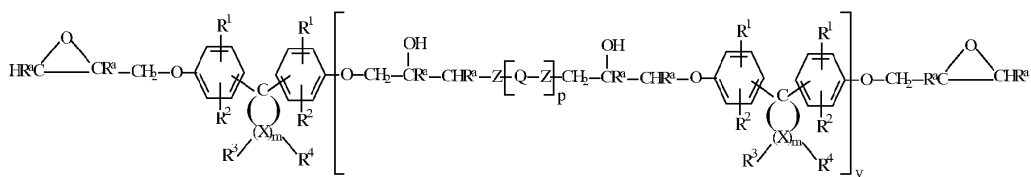
의 반응 생성물을 포함하는 개선된 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 개선된 에폭시 수지 조성물이 하기 화학식 II의 화학 구조로 표시되는, 개선된 에폭시 수지 조성물:

[화학식 II]



상기 식에서,

y는 1 내지 약 20의 정수이고;

Q는 하이드로카빌렌 잔기이고,

Z는 각각 독립적으로 O, S, $-NR^b$ 로 구성된 군 중에서 선택되며, R^b 는 하이드로카빌 잔기이다.

청구항 14

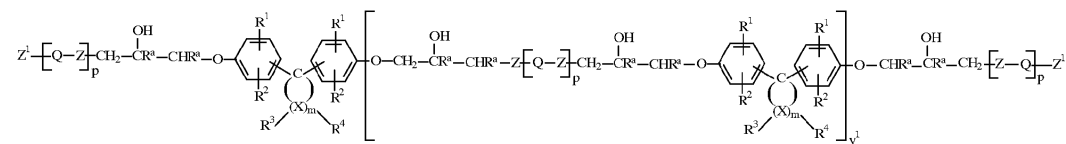
- (1) 화학양론적으로 부족한 양의 제 1 항의 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 에폭시 수지 성분과
- (2) 에폭시 작용기를 배제하고 분자당 평균 하나 초과와 반응성 수소 원자를 갖는 화합물 하나 이상을 반응시키는 것을 포함하는, 개선된 반응성 수지 조성물의 제조 방법으로서, 상기 반응성 수소 원자가 상기 화학식 I로 표시되는 에폭시 수지 조성물 내의 에폭사이드 기와 반응성인, 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 개선된 반응성 수지 조성물이 하기 화학식 III의 화학 구조로 표시되는, 방법:

[화학식 III]



상기 식에서,

R^a , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X, Z, m 및 Q는 화학식 II에서 정의한 바와 같고,

Z^1 은 Z-H이고,

y^1 은 0 내지 약 20의 정수이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 에폭시 수지 조성물에 관한 것이고, 더욱 특히 본 발명은 다이하이드록시다이페닐 사이클로알칸 화합물의 다이글리시딜 에터, 및 상기 에폭시 수지 조성물로부터 제조되는 개선된 수지 조성물 및 유도체에 관한 것이다. 상기 에폭시 수지 조성물은 분말 코팅, 복합체 및 전기 라미네이트 등 다양한 최종 용도에 사용될 수 있다.

[0002] 상호참조

[0003] 본원은 2009년 12월 2일자로 출원된 미국 임시 특허출원 제 61/265,799 호를 우선권으로 주장하며, 이를 본원에 참고로 인용한다.

배경기술

[0004] 우수한 내열성을 갖는 열경화성 수지, 예를 들어 에폭시 수지("에폭시")는 전기 라미네이트, 코팅, 분말 코팅, 주물(casting) 및 복합체와 같은 여러 적용례에 바람직하다. 이러한 아릴 글리시딜 에터에 바람직한 3가지 특성은 높은 유리 전이 온도(다이시안다이아마이드 경화에 의한 동적 기계적 열 분석에 의해 측정시 190℃ 초과와 Tg), 낮은 단량체 점도(150℃에서 200 mPa·s 미만), 및 높은 에폭시 당량 중량(EEW)이다. 본 발명의 에폭시는

120 mPa?s 정도로 낮은 점도를 나타내고, 다이시안다이아마이드-경화된 열경화물은 202℃ 이하의 Tg 및 190 그램/당량(g/eq) 초과와 EEW를 갖는다.

[0005] 높은 Tg는, 열경화물이 고온에 노출되는 적용례, 예를 들어 고온 오일을 수송하는데 사용되는 강 파이프 코팅에 필요하다. 열경화물의 특성은 Tg 온도 초과시 갑자기 나빠진다. 낮은 점도를 갖는 수지는, 이를 마감처리된 부분으로의 가공을 더 용이하게 해서 용이한 가공성을 항상 바람직하게 한다. 또한, 금속 및 유리와의 접착은 일반적으로 낮은 점도의 열경화물의 경우에 더 우수한데, 그 이유는 기관의 복합 미세구조의 습윤화가 더 우수하기 때문이다. 결국, 높은 EEW를 갖는 에폭시 수지는 주쇄 내에 비교적 낮은 농도의 하이드록실을 갖는 열경화물을 제공한다. 하이드록실은 에폭시 수지와, 예를 들어 다이시안다이아마이드 또는 다작용성 아민의 전형적인 경화 반응 동안 형성된다. 열경화물 내 하이드록실 농도와 물의 흡수 사이에는 직접적인 관련이 있다. 높은 물의 흡수는 대부분의 적용례에서 바람직하지 못한다, 그 이유는, 이것이 접착력을 감소시키고 다른 특성들을 저하시키기 때문이다.

[0006] 이들 특성을 개별적으로는 달성하지만 모두 동시에 충족시키지는 못하는 아릴 글리시딜 에터가 많다. 이들 특성의 균형을 달성하기는 어렵다. 예를 들어, 높은 Tg를 위한 하나의 통상적인 전략은 다작용성 폴리페놀의 폴리글리시딜 에터, 특히 에폭시 노블락으로 공지되어 있는 페놀 폼알데하이드 노블락을 사용하는 것이다. 그러나, 약 200 cP 미만의 점도를 갖는 이와 같은 노블락의 예는 본 발명의 에폭시 수지와 비슷한 높은 Tg를 달성할 수 없다. 예를 들어, 산업계 표준 에폭시 노블락인 D.E.N.(상표명) 438(더 다우 케미칼 캄파니의 상표명)은 200 mPa?s 미만의 점도를 갖지만, 다이시안다이아마이드-경화된 열경화물의 Tg가 겨우 173℃이다.

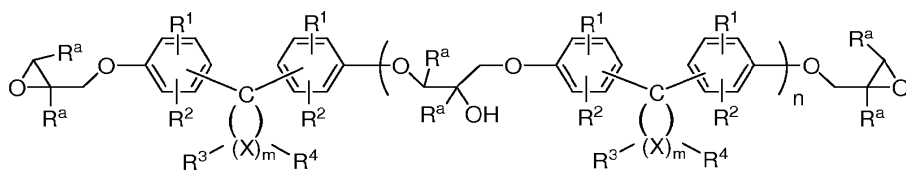
[0007] 따라서, 2작용성이고, 높은 Tg(190℃ 초과), 낮은 단량체 점도(150℃에서 150 mPa?s 미만) 및 높은 EEW(190 g/eq 초과) 등의 특성들이 균형을 이룬 열경화물을 제공하는 신규의 열경화성 수지를 개발할 필요가 산업계에 여전히 존재한다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 2-작용성이고 낮은 점도(150℃에서 150 mPa?s 미만) 및 높은 EEW(190 g/eq 초과)를 갖고 높은 Tg(150℃ 초과)를 제공하는 에폭시 열경화성 수지류를 제공하는 도전적인 과제들을 동시에 해결한다.

[0009] 본 발명의 하나의 실시양태는, 예를 들어 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 화합물로부터 제조되는 에폭시 수지 등 하기 화학식 I의 화합물로 표시되는 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다:

[0010] [화학식 I]



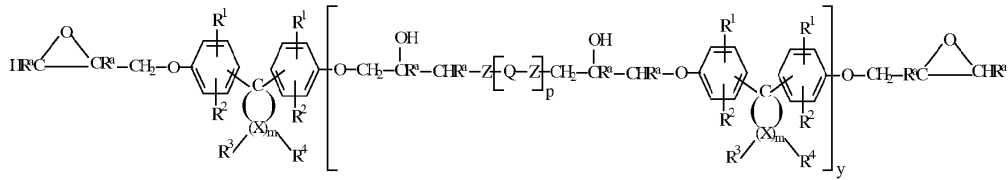
[0011]

[0012] 상기 식에서,

[0013] R^a는 수소 또는 메틸기이고; R¹ 및 R²는 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠, 치환되거나 비치환된 알킬기, 치환되거나 비치환된 아릴 기, 또는 치환되거나 비치환된 아르알킬 기; 니트릴 기; 니트로 기; 또는 치환되거나 비치환된 알콕시 기이고; X는 CH₂, CH(R³), 또는 C(R³)(R⁴)이고; m은 8 내지 20의 정수이고; R³ 및 R⁴는 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠, 치환되거나 비치환된 알킬 기, 치환되거나 비치환된 아릴 기, 또는 치환되거나 비치환된 아르알킬 기이고; n는 0 내지 약 10의 정수이다.

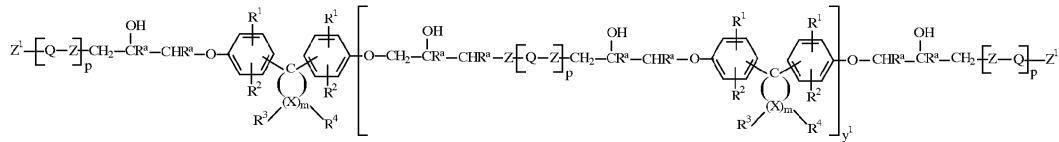
[0014] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 화학식 I의 에폭시 수지 조성물의 개선된 수지 조성물 및 유도체에 관한 것이다. 예를 들어, 본 발명의 2개의 다른 추가적인 실시양태는 상기 화학식 I의 에폭시 수지 조성물과 (a) 화학양론적으로 부족한 양의 2-작용성 에폭시-작용성 화합물을 반응시켜 하기 화학식 II의 조성물을 제공하거나, 또는 (b) 화학양론적으로 과량의 2-작용성 에폭시-반응성 화합물을 반응시켜 하기 화학식 III의 조성물을 제공함으로써 제조될 수 있는 조성물에 관한 것이다.

[0015] [화학식 II]



[0016]

[0017] [화학식 III]



[0018]

[0019] 상기 식에서,

[0020] R^a , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X 및 m은 화학식 I에서 정의한 바와 같고, p 및 y는 1 내지 약 20의 정수이고, y^1 은 0 내지 약 20의 정수이고, Q는 하이드로카빌렌 잔기이고, Z는 각각 독립적으로 O, S 및 $-NR^b$ 로 구성된 군 중에서 선택되며, R^b 는 하이드로카빌 잔기이고, Z^1 은 $Z-H$ 이다.

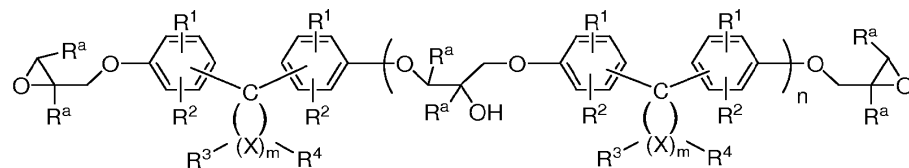
[0021] 본 발명의 또 다른 실시양태는, (a) 상기 화학식 I의 에폭시 수지 조성물 및 (b) 하나 이상의 경화제(경화촉진제)를 포함하는 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

[0022] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 열경화성 수지 조성물로부터 제조되는 열경화된 수지 생성물에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 가장 넓은 범위에서, 본 발명은 하기 화학식 I로 표시되는 에폭시 수지 조성물을 포함한다:

[0024] [화학식 I]



[0025]

[0026] 상기 식에서,

[0027] R^a 는 수소 또는 메틸기이고; R^1 및 R^2 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠, 치환되거나 비치환된 알킬기, 치환되거나 비치환된 아릴 기, 또는 치환되거나 비치환된 아르알킬 기; 니트릴 기; 니트로 기; 치환되거나 비치환된 알콕시 기이고; X는 CH_2 , $CH(R^3)$, 또는 $C(R^3)(R^4)$ 이고; m은 8 내지 20의 정수이고; R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠, 치환되거나 비치환된 알킬 기, 치환되거나 비치환된 아릴 기, 또는 치환되거나 비치환된 아르알킬 기이고; n는 0 내지 약 10의 정수이다.

[0028] 상기 화학식 I에서, R^1 내지 R^4 에 대해 치환되거나 비치환된 알킬 기, 치환되거나 비치환된 아릴 기, 또는 치환되거나 비치환된 아르알킬 기, 및 R^1 및 R^2 에 대해 치환되거나 비치환된 알콕시 기는, 예를 들어 C_1-C_8 알킬 또는 알킬옥시 기, C_6-C_{10} 아릴 기, 또는 C_7-C_{12} 아르알킬 기를 포함할 수 있다.

[0029] 상기 화학식 I로 표시되는 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 화합물의 다이글리시딜 에터의 예는, 예를 들어 이성질체성 다이하이드록시다이페닐-사이클로옥탄, 다이하이드록시다이페닐-사이클로노난, 다이하이드록시다

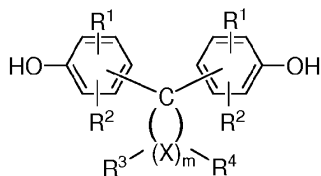
이페닐-사이클로데카논, 다이하이드록시다이페닐-사이클로도데칸, 다이하이드록시다이페닐-사이클로펜타데칸, 다이하이드록시다이페닐-사이클로옥타데칸, 다이하이드록시다이페닐-사이클로에이코산, 다이하이드록시다이페닐다이메틸-사이클로도데칸, 다이하이드록시다이페닐-테트라브로모-사이클로도데칸, 다이하이드록시다이페닐다이메톡시-사이클로도데칸, 및 다이하이드록시다이페닐다이메틸다이브로모-사이클로도데칸의 다이글리시딜 에터; 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0030] 전형적으로 제조되는 화학식 I의 에폭시 수지는 다양한 n의 값을 갖는 올리고머들의 혼합물이다. 혼합물 내 n의 평균값은 이들 수지를 제조하는데 사용되는 공정에 의존한다. 본 발명의 가장 통상적인 용도에서, 0을 초과하는 n을 갖는 분자쇄를 갖는 혼합물의 비율은 10% 미만이다. 이는 높은 반응성의 반응성 에폭시를 갖는 비교적 낮은 점도 물질을 제공한다. 그러나, 꽤 대부분이 0 초과 n 값을 갖는 혼합물을 제조하는 것도 가능하다. 이는 비교적 높은 점도 및 낮은 농도의 에폭시를 갖는 혼합물을 제공한다.

[0031] 하나의 실시양태에서, 화학식 I의 에폭시 수지 조성물을 제조하는 방법은 (a) 하나 이상의 에폭시 수지와 (b) 에폭시 작용기를 배제하고 분자당 평균 하나 초과 반응성 수소 원자를 갖는 화합물 하나 이상을 반응시키는 것을 포함하고, 이때 상기 반응성 수소 원자는 화학식 I로 표시되는 상기 에폭시 수지 조성물 중의 에폭사이드기와 반응성이다. 상기 방법에서, 하나 이상의 에폭시 수지(성분 (a))는 예를 들어 비스페놀 A의 다이글리시딜 에터, 테트라브로모비스페놀 A의 다이글리시딜 에터, 폴리페놀의 폴리글리시딜 에터; 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 폴리페놀의 폴리글리시딜 에터는 페놀 노볼락, 크레졸 노볼락, 비스페놀 A 노볼락, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0032] 상기 방법에서, 분자당 평균 하나 초과 반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 화합물(성분 (b))은 예를 들어 비스페놀 화합물을 포함할 수 있다. 비스페놀 화합물(성분 (b))은 하기 화학식 IV로 표시되는 비스페놀 화합물을 포함할 수 있다:

[0033] [화학식 IV]



[0034]

[0035] 상기 식에서,

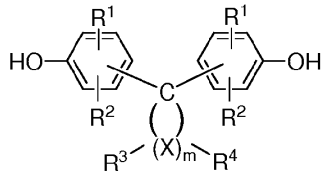
[0036] R^1 및 R^2 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠, 치환되거나 비치환된 알킬 기, 치환되거나 비치환된 아릴 기, 또는 치환되거나 비치환된 아르알킬 기이고; X는 CH_2 , $CH(R^3)$, 또는 $C(R^3)(R^4)$ 이고; m은 8 내지 20의 정수이고; R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠, 치환되거나 비치환된 알킬 기, 치환되거나 비치환된 아릴 기, 또는 치환되거나 비치환된 아르알킬 기이다.

[0037] 또 다른 실시양태에서, 비스페놀 화합물은 약 C_8 내지 C_{20} 탄소 원자를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 비스페놀 화합물은 사이클로옥타논, 사이클로데카논, 사이클로도데카논, 사이클로펜타데카논, 사이클로옥타데카논, 사이클로에이코산 및 이들의 혼합물을 포함하는 사이클로알칸 화합물로부터 제조되는 화합물일 수 있다. 예를 들어, 비스페놀 화합물(성분 (b))은 비스페놀 사이클로도데카논 화합물을 포함할 수 있다.

[0038] 또 다른 실시양태에서, 상기 화학식 I의 에폭시 수지 조성물을 제조하는 방법은 (A) 에피할로히드린 화합물, 예를 들어 에피클로로히드린 또는 에피브로모히드린과 (B) 하나 이상의 페놀계 하이드록실 화합물, 예를 들어 비스페놀 화합물, 예컨대 하기 화학식 IV로 표시되는 비스페놀을 반응시키는 것을 포함한다.

[0039] 하나의 실시양태에서, 본 발명의 상기 화학식 I의 에폭시 수지 조성물을 제조하는데 유용한 비스페놀 화합물(성분 (B))은 하기 화학식 IV로 표시되는 임의의 화합물일 수 있다:

[0040] [화학식 IV]



[0041]

[0042] 상기 식에서,

[0043] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X 및 m 은 화학식 I에서 정의한 바와 같다. 이와 같은 비스페놀은 전형적으로 환형 케톤과 페놀의 널리 공지된 응축 반응에 의해 제조된다. 화학식 IV의 적합한 비스페놀의 구체적인 예는 사이클로옥타논, 사이클로데카논, 사이클로도데카논, 사이클로펜타데카논, 사이클로옥타데카논, 사이클로에이코사논 및 이들의 혼합물과 페놀의 반응으로부터 유도되는 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 비스페놀 화합물의 하나의 바람직한 예는 비스페놀 사이클로도데카논이다.

[0044] 본 발명에 유용한 비스페놀 화합물의 바람직한 예는 사이클로도데카논과 페놀류 예컨대 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,4-다이메틸페놀, 2,6-다이메틸페놀 및 나프톨의 응축 생성물을 포함할 수 있다.

[0045] 화학식 I로 표시되는 생성 에폭시 수지 조성물은 경화제 성분과 혼합함으로써 열경화성 수지 조성물을 제조하기 위한 성분으로서 사용될 수 있는 비스페놀 화합물의 다이글리시딜 에터를 포함한다.

[0046] 본 발명의 상기 화학식 I의 에폭시 수지 조성물을 제조하는 경우, 일반적으로, 비스페놀 화합물(성분 (B))은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 약 99중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 97중량%, 더 바람직하게는 약 20 내지 약 97중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0047] 문헌[Pham and Marks, "Epoxy Resins", Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 9, John Wiley & Sons]("팜 및 마크스")에 기술된 방법과 같은 당업계에서 공지된 방법을 사용하여 비스페놀을 본 발명의 화학식 I의 에폭시 수지로 전환시킬 수 있다. 일반적으로, "가성 커플링 공정" 또는 상 전이 촉매를 사용하는 공정을 사용할 수 있다. 이들 공정은 나트륨 하이드록사이드(NaOH)와 같은 염기를 필요로 한다. NaOH가 가장 일반적이지만, 예를 들어 I족 및 II족 금속 하이드록사이드, 옥사이드, 카보네이트, 바이카보네이트, 메톡사이드, 아민 염기 예컨대 다이아조바이사이클로운데센(DBU)을 비롯한 다른 염기도 상기 공정에 사용할 수 있다. 당업계에 널리 공지된 바와 같이, 공정의 선택은 올리고머, 및 다른 부산물 예컨대 인접 다이올, 클로로히드린, 클로라이드, 및 에폭시 수지 생성물에 존재하는 다른 염화된 종의 농도에 영향을 미칠 수 있다.

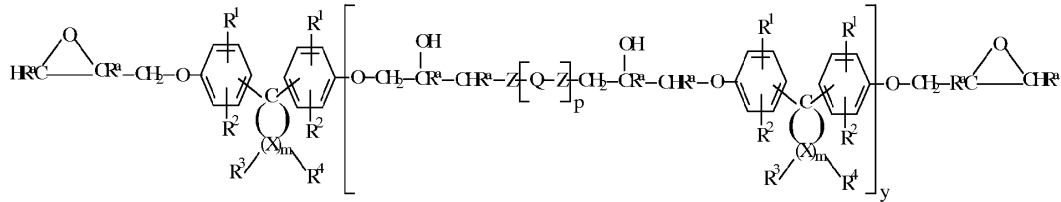
[0048] 예를 들어 전기 부재용 접착제와 같은 일부 적용례에서는, 전체적으로 낮은 염소 및 이온성 염화물 농도를 갖는 것이 바람직하다. 미국 특허 제 7,582,706 호에 기술된 바와 같은 비스페놀 A 다이글리시딜 에터용으로 개발된 방법이 주로 사용될 수 있다.

[0049] 또한, 공정의 선택에 의해, 생성물의 분자량을 조절하는 것이 가능하다(화학식 I의 "n"과 관계됨). 액체 코팅, 주조 물질 또는 복합체와 같이 낮은 점도가 이로운 적용례에서는, 낮은 농도(50% 미만)의 올리고머($n > 0$)를 갖는 것이 바람직하다. 이는 에피할로히드린 대 비스페놀의 화학양론 비 약 2:1을 사용하는 것을 포함하는 당업계에 널리 알려진 방법에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어 분말 코팅에서와 같은 일부 적용례에서는, 비교적 높은 점도, 따라서 더 높은 농도의 올리고머($n > 0$)를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 올리고머를 제조하는 하나의 방법은 상기 팜 및 마크스 문헌에 기재된 바와 같은 "태피 공정(taffy process)"을 사용하는 것이다. 일반적으로, 태피 공정은 2:1 미만의 화학양론 비(에피할로히드린:비스페놀)의 사용을 포함한다.

[0050] 본 발명의 또 다른 실시양태는 (I) 상기 화학식 I로 표시되는 화학양론적으로 과량의 하나 이상의 에폭시 수지 조성물; 및 (II) 에폭시 작용기를 배제하고 분자당 평균 하나 초과 반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 화합물의 반응 생성물을 포함하고, 이때 상기 반응성 수소 원자가 상기 화학식 I로 표시되는 에폭시 수지 조성물 중의 에폭시 기와 반응하는 개선된 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.

[0051] 성분 (II)의 하나의 실시양태는 비스페놀과 같은 페놀계 하이드록실-함유 화합물일 수 있다.

[0052] [화학식 II]



[0053]

[0054] 상기 식에서,

[0055] R^a , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X 및 m 은 화학식 I에서 정의한 바와 같고, y 는 1 내지 약 20의 정수이고; p 는 1 내지 약 20의 정수이고; Q 는 하이드로카빌렌 잔기이고, Z 는 각각 독립적으로 O , S 및 $-NR^b$ 로 구성된 군 중에서 선택되며, R^b 는 하이드로카빌 잔기이다.

[0056] 본원에 사용된 "하이드로카빌렌 잔기"란, 탄화수소로부터 2개의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 임의의 2가 라디칼을 의미한다. 더 구체적으로, 하이드로카빌렌 잔기는, 비치환되거나 치환된 알킬, 비치환되거나 치환된 사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 폴리사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 알케닐, 비치환되거나 치환된 사이클로알케닐, 비치환되거나 치환된 다이- 또는 폴리사이클로알케닐, 또는 비치환되거나 치환된 방향족 고리로 구성된 군 중에서 선택된 2가 잔기이다. 본원에 사용된 "하이드로카빌 잔기"란, 1가 라디칼, 더 구체적으로는 비치환되거나 치환된 알킬, 비치환되거나 치환된 사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 폴리사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 알케닐, 비치환되거나 치환된 사이클로알케닐, 비치환되거나 치환된 다이- 또는 폴리사이클로알케닐, 또는 비치환되거나 치환된 방향족 고리로 구성된 군 중에서 선택된 임의의 1가 잔기를 의미한다.

[0057] 화학식 II의 개선된 에폭시 수지는, (a) 화학식 I의 하나 이상의 에폭시 수지와 (b) 분자당 평균 하나 초과와 반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 적합한 화합물로부터 제조된 개선된 에폭시 수지 생성물로서, 여기서 상기 반응성 수소 원자는 상기 에폭시 수지 내 에폭사이드 기와 반응성이다. 개선 반응에 사용된 에폭시 수지는 부가적으로 (c) 임의의 공지된 하나 이상의 에폭시 수지, 예를 들어 화학식 I의 에폭시 수지와 상이한 다이하이드록시 방향족 화합물의 다이글리시딜 에터를 포함할 수 있다. 상기 개선된 에폭시 수지 생성물의 제조는 공지된 방법을 사용하여 수행될 수 있다.

[0058] 분자당 평균 하나 초과와 반응성 수소 원자를 갖는 화합물의 예는 다이하이드록시방향족 화합물, 다이티올, 다이설폰아마이드, 다이아마이드 또는 다이카복실산 화합물 또는 하나의 일차 아민 또는 아마이드 기, 2개의 이차 아민 기, 하나의 2차 아민 기와 하나의 페놀계 하이드록시 기, 하나의 2차 아민 기와 하나의 카복실산 기, 또는 하나의 페놀계 하이드록시 기와 하나의 카복실산 기, 및 이들의 임의의 조합을 함유하는 화합물을 포함한다.

[0059] 분자당 평균 하나 초과와 반응성 수소 원자를 갖는 화합물 대 에폭시 수지의 화학양론 비는, 에폭시 수지 내 에폭사이드 기의 당량당 반응성 수소 원자의 당량으로, 일반적으로 약 0.01:1 내지 약 0.95:1, 바람직하게는 약 0.05:1 내지 약 0.8:1, 더욱 바람직하게 약 0.10:1 내지 약 0.5:1이다.

[0060] 개선 반응은 열 및 혼합 과정을 적용하면서 용매의 존재 또는 부재하에서 필요에 따라서는 촉매의 존재 또는 부재하에서 수행될 수 있다. 개선 반응은 대기압, 대기압 초과 또는 대기압 미만의 압력에서 약 20℃ 내지 약 260℃, 바람직하게는 약 80℃ 내지 약 240℃, 더 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 200℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0061] 개선 반응을 완료하기 위해서 요구되는 시간은 사용된 온도, 사용된 분자당 하나 초과와 반응성 수소 원자를 갖는 화합물의 화학적 구조, 및 사용된 에폭시 수지의 화학 구조와 같은 인자에 의존한다. 비교적 높은 온도는 더 짧은 반응 시간을 필요로 할 수 있는 반면, 비교적 낮은 온도는 더 긴 반응 시간을 필요로 할 수 있다.

[0062] 일반적으로, 개선 반응의 완료 시간은 약 5분 내지 약 24시간, 바람직하게는 약 30분 내지 약 8시간, 더 바람직하게는 약 30분 내지 약 4시간에 이를 수 있다.

[0063] 촉매를 개선 반응에 첨가할 수 있다. 촉매의 예는 포스핀(R_3P), 4급 암모늄 화합물($R_4N^+X^-$), 포스포늄 화합물($R_4P^+X^-$) 및 3급 아민(R_3N)을 포함할 수 있다. 적합한 포스포늄 염의 구체적인 예는 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 트라이페닐메틸포스포늄 클로라이드, 메틸트라이톨릴포스포늄 클로라이드, 테트라메틸암모늄 클로라이드,

테트라에틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄 클로라이드, 트라이메틸암모늄 클로라이드, 트라이에틸암모늄 클로라이드, 트라이부틸암모늄 클로라이드, 및 음이온이 브로마이드, 아세테이트, 벤조에이트 및 하이드록사이드인 관련 염을 포함한다. 촉매는 에폭시 수지 및 분자당 평균 하나 초과와 반응성 수소 원자를 갖는 화합물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 3중량%, 바람직하게는 약 0.03 내지 약 1.5중량%, 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.5중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0064] 본 발명에 사용될 수 있는 수지 화합물에 대한 개선된 에폭시 수지 생성물을 제조하는데 유용한 개선 반응과 관련된 다른 세부사항은 미국특허 제 5,736,620 호 및 헨리 리(Henry Lee) 및 크리스 네빌(Kris Neville)의 문헌 [Handbook of Epoxy Resins]에 제공되어 있으며, 이들을 본원에 참고로 인용한다.

[0065] 방향족 다이- 및 폴리하이드록실 함유 화합물의 예는 사이클로옥타논, 사이클로데카논, 사이클로도데카논, 사이클로펜타데카논, 사이클로옥타데카논, 사이클로에이코사논 및 이들의 혼합물과 페놀의 반응으로부터 유도된 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸; 하이드로퀴논; 레조르시놀; 카테콜; 2,4-다이메틸레조르시놀; 4-클로로레조르시놀; 테트라메틸하이드로퀴논; 비스페놀 A(4,4'-아이소프로필리덴다이페놀); 4,4'-다이하이드록시다이페닐메탄; 4,4'-티오다이페놀; 4,4'-설포닐다이페놀; 2,2'-설포닐다이페놀; 4,4'-다이하이드록시다이페닐 옥사이드; 4,4'-다이하이드록시벤조페논; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐에탄; 4,4'-비스(4(4-하이드록시페녹시)-페닐설포)다이페닐 에터; 4,4'-다이하이드록시다이페닐 다이설파이드; 3,3',3,5'-테트라클로로-4,4'-아이소프로필리덴다이페놀; 3,3',3,5'-테트라브로모-4,4'-아이소프로필리덴다이페놀; 3,3'-다이메톡시-4,4'-아이소프로필리덴다이페놀; 4,4'-다이하이드록시바이페닐; 4,4'-다이하이드록시-알파-메틸스틸벤; 4,4'-다이하이드록시벤즈아닐리드; 비스(4-하이드록시페닐)테레프탈레이트; N,N'-비스(4-하이드록시페닐)테레프탈아마이드; 비스(4'-하이드록시바이페닐)테레프탈레이트; 4,4'-다이하이드록시페닐벤조에이트; 비스(4'-하이드록시페닐)-1,4-벤젠다이아민; 1,1'-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산; 플로로글루시놀; 피로갈롤; 2,2',5,5'-테트라하이드록시다이페닐설포; 트리스(하이드록시페닐)메탄; 다이사이클로펜타다이엔 다이페놀; 트라이사이클로펜타다이엔다이페놀; 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0066] 다이- 및 폴리카복실산의 예는 4,4'-다리카복시다이페닐메탄; 테레프탈산; 아이소프탈산; 1,4-사이클로헥산다리카복실산; 1,6-헥산다리카복실산; 1,4-부탄다리카복실산; 다이사이클로펜타다이엔-다리카복실산; 트리스(카복시페닐)메탄; 1,1-비스(4-카복시페닐)사이클로헥산; 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다리카복시다이페닐; 4,4'-다리카복시-알파-메틸스틸벤; 1,4-비스(4-카복시페닐)-트랜스-사이클로헥산; 1,1'-비스(4-카복시페닐)사이클로헥산; 1,3-다리카복시-4-메틸벤젠; 1,3-다리카복시-4-메톡시벤젠; 1,3-다리카복시-4-브로모벤젠; 4,4'-벤즈아닐리드다리카복실산; 4,4'-페닐벤조에이트다리카복실산; 4,4'-스틸벤다리카복실산; 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0067] 다이- 및 폴리머캡탄의 예는 1,3-벤젠다이티올; 1,4-벤젠다이티올; 4,4'-다이어캡토다이페닐메탄; 4,4'-다이어캡토다이페닐 옥사이드; 4,4'-다이어캡토-알파-메틸스틸벤; 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이어캡토다이페닐; 1,4-사이클로헥산다이티올; 1,6-헥산다이티올; 2,2'-다이어캡토다이에틸에터; 1,2-다이어캡토프로판; 비스(2-머캡토에틸)설파이드; 트리스(머캡토페닐)메탄; 1,1-비스(4-머캡토페닐)사이클로헥산; 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0068] 다이- 및 폴리아민의 예는 1,2-다이아미노벤젠; 1,3-다이아미노벤젠; 1,4-다이아미노벤젠; 4,4'-다이아미노다이페닐메탄; 4,4'-다이아미노다이페닐설포; 2,2'-다이아미노다이페닐설포; 4,4'-다이아미노다이페닐 옥사이드; 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이아미노다이페닐; 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐; 4,4'-다이아미노-알파-메틸스틸벤; 4,4'-다이아미노벤즈아닐리드; 4,4'-다이아미노스틸벤; 1,4-비스(4-아미노페닐)-트랜스-사이클로헥산; 1,1-비스(4-아미노페닐)사이클로헥산; 트리스(아미노페닐)메탄; 1,4-사이클로헥산다이아민; 1,6-헥산다이아민; 피페라진; 에틸렌다이아민; 다이에틸렌트라이아민; 트라이에틸렌테트라민; 테트라에틸렌펜타민; 1-(2-아미노에틸)피페라진; 비스(아미노프로필)에터; 비스(아미노-프로필)설파이드; 비스(아미노메틸)노보난; 2,2'-비스(4-아미노사이클로헥실)프로판; 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0069] 1급 모노아민의 예는 아닐린, 4-클로로아닐린, 4-메틸아닐린, 4-메톡시아닐린, 4-시아노아닐린, 2,6-다이메틸아닐린, 4-아미노다이페닐 옥사이드, 4-아미노다이페닐메탄, 4-아미노다이페닐설파이드, 4-아미노벤조페논, 4-아미노다이페닐, 4-아미노스틸벤, 4-아미노-알파-메틸스틸벤, 메틸아민, 4-아미노-4'-니트로스틸벤, n-헥실아민, 사이클로헥실아민, 아미노노보난 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0070] 설포아마이드의 예는 페닐설포아마이드, 4-메톡시페닐설포아마이드, 4-클로로페닐설포아마이드, 4-브로모페닐설포아마이드, 4-메틸설포아마이드, 4-시아노설포아마이드, 4-설포아미도다이페닐 옥사이드, 4-설포아미도다이페닐메탄, 4-설포아미도벤조페논, 4-설포아미도다이페닐, 4-설포아미도스틸벤, 4-설포아미도-알파-메틸스틸벤,

2,6-다이메틸페닐-설포아마이드 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

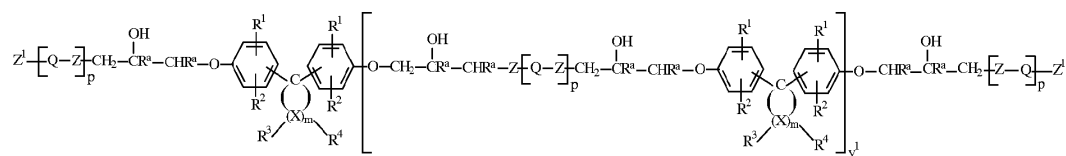
[0071] 아미노페놀의 예는 o-아미노페놀, m-아미노페놀, p-아미노페놀, 2-메톡시-4-하이드록시아닐린, 3-사이클로헥실-4-하이드록시아닐린, 2,6-다이브로모-4-하이드록시아닐린, 5-부틸-4-하이드록시아닐린, 3-페닐-4-하이드록시아닐린, 4-(1-(3-아미노페닐)-1-메틸에틸)페놀, 4-(1-(4-아미노페닐)에틸)페놀, 4-(4-아미노페녹시)페놀, 4-((4-아미노페닐)티오)페놀, (4-아미노페닐)(4-하이드록시페닐)메탄론, 4-((4-아미노페닐)설포닐)페놀, 4-(1-(4-아미노-3,5-다이브로모페닐)-1-메틸에틸)-2,6-다이브로모페놀, N-메틸-p-아미노페놀, 4-아미노-4'-하이드록시-알파-메틸스틸벤, 4-하이드록시-4'-아미노-알파-메틸스틸벤, 3,5-다이메틸-4-하이드록시아닐린 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0072] 아미노카복실산의 예는 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 2-메톡시-4-아미노벤조산, 3,5-다이메틸-4-아미노벤조산, 3-사이클로헥실-4-아미노벤조산, 2,6-다이브로모-4-아미노벤조산, 5-부틸-4-아미노벤조산, 3-페닐-4-아미노벤조산, 4-(1-(3-아미노페닐)-1-메틸에틸)벤조산, 4-(1-(4-아미노페닐)에틸)벤조산, 4-(4-아미노페녹시)벤조산, 4-((4-아미노페닐)티오)벤조산, (4-아미노페닐)(4-카복시페닐)메탄론, 4-((4-아미노페닐)설포닐)벤조산, 4-(1-(4-아미노-3,5-다이브로모페닐)-1-메틸에틸)-2,6-다이브로모벤조산, N-메틸-4-아미노벤조산, 4-아미노-4'-카복시-알파-메틸스틸벤, 4-카복시-4'-아미노-알파-메틸스틸벤, 글리신, N-메틸글리신, 4-아미노사이클로헥산카복실산, 4-아미노헥산산, 4-피페리딘카복실산, 5-아미노프탈산 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0073] 설포닐아마이드의 예는 o-설포닐아마이드, m-설포닐아마이드, p-설포닐아마이드, 2-메톡시-4-아미노벤조산, 3-메틸-4-설포아미도-1-아미노벤젠, 5-메틸-3-설포아미도-1-아미노벤젠, 3-페닐-4-설포아미도-1-아미노벤젠, 4-(1-(3-설포아미도페닐)-1-메틸에틸)아닐린, 4-(1-(4-설포아미도페닐)에틸)아닐린, 4-(4-설포아미도페녹시)아닐린, 4-((4-설포아미도페닐)티오)아닐린, (4-설포아미도페닐)(4-아미노페닐)메탄론, 4-((4-설포아미도페닐)설포닐)아닐린, 4-(1-(4-설포아미도-3,5-다이브로모페닐)-1-메틸에틸)-2,6-다이브로모아닐린, 4-설포아미도-1-N-메틸아미노벤젠, 4-아미노-4'-설포아미도-알파-메틸스틸벤, 4-설포아미도-4'-아미노-알파-메틸스틸벤, 2,6-다이메틸-4-설포아미도-1-아미노벤젠 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0074] 본 발명의 또 다른 실시양태는 (1) 화학양론적으로 부족한 양의 상기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 에폭시 수지 조성물과 (2) 에폭시 작용기를 배제하고 분자당 평균 하나 초과 반응성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 화합물의 반응 생성물을 포함하고, 이때 상기 반응성 수소 원자가 상기 화학식 I로 표시되는 에폭시 수지 조성물내 에폭사이드 기와 반응성인, 개선된 반응성 수지 조성물에 관한 것이다. 생성된 개선된 반응성 수지 조성물은 하기 화학식 III의 화학 구조식으로 표시될 수 있다:

[0075] [화학식 III]



[0076]

상기 식에서,

[0078] R^a , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X, p 및 m은 화학식 I에서 정의한 바와 같고, y^1 은 0 내지 약 20의 정수이고; Q는 하이드로카빌렌 잔기이고; Z는 각각 독립적으로 O, S, $-NR^b$ 로 구성된 군 중에서 선택되되, R^b 는 하이드로카빌 잔기이고; Z^1 은 Z-H이다.

[0079] "하이드로카빌렌 잔기" 및 "하이드로카빌 잔기"는 앞서 정의된 바와 같다.

[0080] 화학식 I의 수지 조성물과 반응하기에 적합한 성분 (2)로서 유용한 분자당 평균 하나 초과 반응성 수소 원자를 갖는 화합물은 예를 들어 상기 임의의 하이드록실-함유 화합물 중에서 선택될 수 있다.

[0081] 바람직하게는, 본 발명에 사용되는 하이드록실-함유 화합물은 비스페놀, 예를 들어 비스페놀 A, 비스페놀 F, 테트라브로모비스페놀 A, 비스페놀 S 및 이들의 혼합물이다.

[0082] 일반적으로, 화학식 III의 개선된 반응성 수지 조성물을 형성하는데 화학양론 비(2:1)로 사용되는 분자당 평균 하나 초과 반응성 수소 원자를 갖는 개선된 반응성 화합물(성분 (2))은 일반적으로 약 1:0.01 내지 약

1:0.95, 바람직하게는 약 1:0.05 내지 약 1:0.8, 더 바람직하게는 약 1:0.10 내지 약 1:0.7이다.

- [0083] 상기 화학식 I로 표시되는 에폭시 수지는 화학식 III의 개선된 반응성 수지 조성물을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0084] 화학식 III의 개선된 반응성 수지 조성물을 제조하기 위한 화학식 I의 범위에 드는 에폭시 수지의 바람직한 예는 사이클로로데카논 비스페놀의 다이글리시딜 에터를 포함한다.
- [0085] 분자당 평균 하나 초과와 반응성 수소 원자를 갖는 개선된 반응성 수지 화합물 대 상기 화학식 I로 표시되는 에폭시 수지의 1:1 비가 사용되는 경우, 하이드록실기와 같은 작용기를 갖는 말단과 에폭시기를 갖는 말단을 포함하는 수지 조성물이 생성될 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다. 본 발명의 범주는 이러한 실시양태를 포함하는 것으로 고려된다.
- [0086] 본 발명의 제 1 실시양태에 따르면, 본원에 개시된 본 발명의 열경화성 에폭시 수지 조성물, 즉 경화성 또는 경화촉진성 조성물은 (a) 상기 화학식 I의 하나 이상의 에폭시 수지 조성물; 및 (b) 하나 이상의 경화제를 포함할 수 있다.
- [0087] 본 발명의 또 다른 제 2 실시양태에 따르면, 본원에 개시된 본 발명의 열경화성 개선된 에폭시 수지 조성물은 (i) 상기 화학식 II의 하나 이상의 개선된 에폭시 수지 조성물; 및 (ii) 하나 이상의 경화제를 포함할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 또 다른 제 3 실시양태에 따르면, 본원에 개시된 본 발명의 열경화성 개선된 반응성 수지 조성물은 (x) 하나 이상의 에폭시 수지; 및 (y) 상기 화학식 III의 하나 이상의 개선된 반응성 수지 조성물을 포함할 수 있다.
- [0089] 임의로, 상기 열경화성 조성물의 임의의 실시양태는 (c) 상기 성분들 (a), (i) 또는 (x)의 임의의 에폭시 수지와 상이한 하나 이상의 열경화성 수지를 포함할 수 있다. "열경화성"("경화성"이라고도 함)이라는 용어는 상기 조성물이 경화되거나 열경화된 상태 또는 조건이 되도록 만드는 조건에 적용될 수 있음을 의미한다.
- [0090] "경화된" 또는 "열경화된"이라는 용어는, 문헌[L. R. Whittington in Whittington's Dictionary of Plastics (1968)]의 제239면에서 "그의 최종 상태에서, 마무리처리된 제품이 실질적으로 불용성이거나 비가용성인 수지 또는 플라스틱 화합물. 열경화성 수지는 종종 그의 제조 또는 가공의 일부 단계에서 액체이고, 열, 촉매 또는 일부 다른 화학적 수단에 의해 경화된다. 완전히 경화된 후, 열경화성 수지는 열에 의해 다시 연화될 수 없다. 일반적으로 열가소성인 일부 플라스틱은 다른 물질과의 가교결합에 의해 열경화될 수 있다"와 같이 정의되어 있다.
- [0091] 상기 제 1 실시양태에서, 본 발명의 열경화성 에폭시 수지 조성물의 에폭시 수지 조성물(성분 (a))은 상기 화학식 I과 관련하여 기재된 임의의 에폭시 수지일 수 있다.
- [0092] 일반적으로, 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 존재하는 에폭시 수지 조성물(성분 (a))의 농도는 최종 사용 적용에 따라 변할 수 있다. 예를 들어, 사용된 에폭시 수지 조성물의 양은, 일부 실시양태에서, 조성물의 총 중량을 기준으로 약 97 내지 약 10중량%에서 변할 수 있다. 다른 실시양태에서, 에폭시 수지 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 내지 약 97중량%의 양으로 사용될 수 있고; 에폭시 수지 조성물은, 또 다른 실시양태에서, 조성물의 총 중량을 기준으로 약 30 내지 약 95중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0093] 상기 제 1 실시양태의 열경화성 에폭시 수지 조성물에 유용한 경화제(경화촉진제(hardener) 또는 가교결합제라고도 함)(성분 (b))는, 예를 들어 무수물, 카복실산, 아민 화합물, 페놀계 화합물, 폴리올 또는 이들의 혼합물을 포함하나 이들에 국한되지 않는 당업계에 공지된 경화제로부터 선택될 수 있다. 본원에 사용된 "경화제"라는 용어는 또한 단독으로 또는 하나 이상의 다른 경화제들과 함께 사용되는 촉매 또는 조촉매를 포함하는 것으로 의도된다.
- [0094] 본 발명에 유용한 경화제의 예는 에폭시 수지계 조성물을 경화시키는데 유용한 것으로 공지된 임의의 경화 물질을 포함한다. 이러한 물질은, 예를 들어 폴리아민, 폴리아마이드, 폴리아미노아마이드, 폴리페놀, 중합체성 티올, 폴리카복실산과 무수물, 폴리올 및 이들의 임의의 조합 등을 포함한다. 경화제의 다른 구체적인 예는, 다이이소안다이아마이드, 테트라브로모비스페놀 A, 페놀 노볼락, 크레졸 노볼락, 비스페놀-A 노볼락, 다이사이클로펜타다이엔의 페놀 노볼락, 스티렌-말레산 무수물(SMA) 공중합체, DOP(9,10-다이하이드록시-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드)와 비스페놀 A 레졸(예컨대, 본원에 참고로 인용되는 WO 2005/118604에 기재되어 있음)의 축합 생성물; 및 이들의 임의의 조합을 포함한다. 경화제의 바람직한 예로는, 페놀 노볼락, 크레졸 노볼락, 비

스페놀 A, 다이시안다이아마이드 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

- [0095] 본 발명에 유용한 경화제의 바람직한 예는 비스페놀 A; 다이시안다이아마이드; 페놀 노볼락, 예를 들어 비스페놀 A 노볼락 또는 페놀 다이사이클로펜타다이엔 노볼락; 브롬-함유 비스페놀 A, 예를 들어 테트라브로모비스페놀 A(TBBA); 브롬-함유 비스페놀 A 노볼락; 인-함유 비스페놀 A 노볼락; 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0096] 다이시안다이아마이드는, 본 발명에 유용한 경화제의 하나의 바람직한 실시양태일 수 있다. 다이시안다이아마이드는 그의 경화 특성들을 활성화시키기 위해 비교적 고온을 요구하기 때문에, 지연된 경화를 제공하는 장점을 갖고, 따라서 다이시안다이아마이드는 열경화성 수지에 첨가되어 실온(약 25℃)에서 저장될 수 있다. 또한, 다이시안다이아마이드를 사용하는 수지 조성물의 경화 프로파일은, 촉매, 예를 들어 2-메틸이미다졸(2-MI)을 사용하여 통상적으로 개질될 수 있다.
- [0097] 일반적으로, 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 존재하는 경화제 또는 경화촉진제(성분 (b))의 농도는 최종 사용 적용례에 따라 변할 수 있다. 예를 들어, 사용된 경화제의 양은, 일부 실시양태에서, 중량 기준으로 열경화성 수지의 100부당 약 0.1 내지 약 150부에서 변할 수 있다. 다른 실시양태에서, 경화제는 중량 기준으로 열경화성 수지의 100부당 약 5 내지 약 95부의 양으로 사용될 수 있고; 경화제는, 또 다른 실시양태에서, 중량 기준으로 열경화성 수지 100부당 약 10 내지 약 90부의 양으로 사용될 수 있다.
- [0098] 상기 제 2 실시양태에서, 본 발명의 열경화성 개선된 에폭시 수지 조성물의 개선된 에폭시 수지 조성물(성분 (i))은 화학식 II와 관련하여 상술된 임의의 개선된 에폭시 수지를 포함할 수 있다.
- [0099] 일반적으로, 본 발명의 열경화성 개선된 에폭시 수지 조성물에 존재하는 개선된 에폭시 수지 조성물(성분 (i))의 농도는 최종 사용 적용례에 따라 변할 수 있다. 예를 들어, 사용된 개선된 에폭시 수지 조성물의 양은, 일부 실시양태에서, 조성물의 총 중량을 기준으로 약 25 내지 약 99중량%에서 변할 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 개선된 에폭시 수지 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 30 내지 약 97중량%의 양으로 사용될 수 있고; 또 다른 실시양태에서는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 40 내지 약 95중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0100] 상기 제 2 실시양태의 열경화성 개선된 에폭시 수지 조성물에 유용한 경화제(성분 (ii))는 상기 제 1 실시양태와 관련하여 상술된 하나 이상의 경화제(성분 (b)) 중에서 선택될 수 있다.
- [0101] 일반적으로, 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 존재하는 경화제(성분 (ii))의 농도는 최종 사용 적용례에 따라 변할 수 있다. 예를 들어, 사용된 경화제의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 2 내지 약 80중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 70중량%, 더 바람직하게는 약 20 내지 약 60중량%에서 변할 수 있다.
- [0102] 제 3 실시양태에서, 본 발명의 열경화성 개선된 반응성 수지 조성물의 에폭시 수지(성분 (x))는 본 발명의 열경화성 개선된 반응성 수지 조성물을 제조하는데 유용한 임의의 에폭시 수지일 수 있다. 에폭시 수지는 하나 이상의 에폭시 수지 또는 하나 이상의 에폭시 수지의 조합을 포함한다. 에폭시 수지는 하나 이상의 인접 에폭시기를 함유하는 화합물이다. 에폭시 수지는 포화되거나 불포화된 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 화합물일 수 있고, 치환될 수 있다. 에폭시 수지는 또한 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성일 수 있다. 본 발명에 유용한 에폭시 수지(성분 (x))는 당업계에 공지된 임의의 에폭시 수지 중에서 선택될 수 있다. 본 발명에 유용한 에폭시 수지의 광범위한 열거는, 본원에서 참고로 인용된 문헌[Lee, H. and Neville, K., "Handbook of Epoxy Resin," McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, Chapter 2, pages 257-307]에서 확인된다.
- [0103] 본 발명의 실시양태에서 유용한 에폭시 수지는 다양할 수 있고, 단독으로 사용될 수 있거나 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있는, 통상적이고 시판중인 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 본원에서 개시된 조성물을 위한 에폭시 수지를 선택하는데 있어서, 최종 제품의 특성들에 대해 고려해야 할 뿐만 아니라 수지 조성물의 가공에 영향을 미칠 수 있는 점도 및 다른 특성들도 고려해야만 한다.
- [0104] 2종 이상의 에폭시 수지들 중 어느 하나 또는 이들의 조합을 상기 열경화성 수지 조성물을 제조하기 위한 에폭시 수지로서 사용할 수 있다.
- [0105] 당업자에게 공지된 특히 적합한 에폭시 수지는, 다작용성 알콜, 페놀, 지환족 카복실산, 방향족 아민 또는 아미노 페놀과 에피클로로히드린의 반응 생성물에 기초한다. 몇 가지 비-제한적인 실시양태는, 예를 들어 비스페놀 A 다이글리시딜 에터, 비스페놀 F 다이글리시딜 에터, 레조르시놀 다이글리시딜 에터, 테트라브로모비스페놀 A 및 파라-아미노페놀의 트라이글리시딜 에터를 포함한다. 당업계의 숙련자들에게 공지된 다른 적합한 에폭시 수지는, 에피클로로히드린과 크레졸 또는 페놀 노볼락의 반응 생성물을 포함한다. 2종 이상의 에폭시 수지의 혼

합물을 사용하는 것도 가능하다.

- [0106] 상기 에폭시 수지 조성물의 제조를 위해 본 발명에 유용한 에폭시 수지는 시판중인 제품으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)로부터 입수가 가능한 D.E.R.(상표명) 331, D.E.R. 332, D.E.R. 334, D.E.R. 580, D.E.N.(상표명) 431, D.E.N. 438, D.E.R. 736, 또는 D.E.R. 732가 사용될 수 있다. 본 발명의 하나의 예로서, 본 발명의 에폭시 수지 성분(a)은 175 내지 185의 에폭사이드 당량 중량, 9.5 Pa?s의 점도 및 1.16 gm/cc의 밀도를 갖는 액체 에폭시 수지인 D.E.R. 383(DGEBA)일 수 있다. 에폭시 수지 성분으로 사용될 수 있는 다른 시판중인 에폭시 수지는 D.E.R. 330, D.E.R. 354, 또는 D.E.R. 332일 수 있다.
- [0107] 성분 (b)로서 유용한 다른 적합한 에폭시 수지는, 예를 들어 각각 본원에 참고로 인용되는, 미국특허 제 3,018,262 호; 제 7,163,973 호, 제 6,887,574 호; 제 6,632,893 호; 제 6,242,083 호; 제 7,037,958 호; 제 6,572,971 호; 제 6,153,719 호; 제 5,405,688 호; PCT 국제특허 공개공보 제 2006/052727 호; 미국 특허출원 공개공보 제 2006/0293172 호, 제 2005/0171237 호 및 제 2007/0221890 호에 개시되어 있다.
- [0108] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물에 유용한 에폭시 수지는 임의의 방향족 또는 지방족 글리시딜 에터 또는 글리시딜 아민, 또는 지환족 에폭시 수지를 포함한다.
- [0109] 일반적으로, 본 발명에 사용되는 에폭시 수지의 선택은 적용례에 의존한다. 그러나, 비스페놀 A의 다이글리시딜 에터(DGEBA) 및 이의 유도체가 특히 바람직하다. 다른 에폭시 수지는 비제한적으로 비스페놀 F 에폭시 수지, 노볼락 에폭시 수지, 글리시딜아민-계 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지, 선형 지방족 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀 A 에폭시 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있다.
- [0110] 일반적으로, 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 존재하는 에폭시 수지의 농도는 최종 사용 적용례에 따라 변할 수 있다. 예를 들어, 사용된 경화제 조성물의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 내지 약 80중량%, 바람직하게는 약 25 내지 약 70중량%, 더 바람직하게는 약 30 내지 약 70중량%에서 변할 수 있다.
- [0111] 제 3 실시양태에서, 본 발명의 열경화성 개선된 반응성 수지 조성물의 하나 이상의 개선된 반응성 수지 조성물(성분 (y))은 화학식 III과 관련하여 상술된 임의의 개선된 반응성 수지 조성물일 수 있다.
- [0112] 일반적으로, 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 존재하는 개선된 반응성 에폭시 수지 조성물(성분 (y))의 농도는 최종 사용 적용례에 따라 변할 수 있다. 예를 들어, 사용된 개선된 반응성 수지 조성물의 양은, 일부 실시양태에서, 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 약 90중량%에서 변할 수 있다. 다른 실시양태에서, 개선된 하이드록실-함유 수지 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 내지 약 80중량%, 또 다른 실시양태에서는, 약 30 내지 약 70중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0113] 임의적인 열경화성 수지(성분 (c))가 임의의 상기 기재된 열경화성 수지 조성물에 사용될 수 있다. 임의적인 열경화성 수지는, 예를 들어 상기 수지 성분 (a), (i) 및 (x)와는 상이한 에폭시 수지, 아이소시아네이트 수지, (메트)아크릴계 수지, 페놀계 수지, 비닐계 수지, 스티렌계 수지, 폴리에스터 수지, 비닐에스터 수지, 실리콘 수지, 멜라민 수지; 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 열경화성 수지 성분을 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 수지 성분 (a), (i) 및 (x)와는 상이한 에폭시 수지는, 열경화성 수지 조성물에서 임의적 성분 (c)로 사용된다.
- [0114] 하나의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 유용한 임의적인 에폭시 수지 성분은, 열경화성 수지 조성물을 제조하는데 사용된 수지 성분 (a), (i) 및 (x)와는 상이한 하나 이상의 에폭시 수지를 포함한다. 앞서 기재된 에폭시 수지들 중 어느 하나 또는 이들의 조합을, 상기 열경화성 수지 조성물을 제조하기 위한 본 발명에서 임의적인 에폭시 수지 성분(c)으로 사용될 수 있다. 에폭시 수지는 통상적이고 시판중인 에폭시 수지를 포함할 수 있다.
- [0115] 본 발명에 사용하기에 적합한, 성분 (a), (i) 및 (x)와는 상이한 다른 임의적인 에폭시 수지의 예는 에폭시화된 비스페놀 A; 에폭시화된 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸; 에폭시화된 페놀계 노볼락, 예를 들어 에폭시화된 페놀 노볼락, 비스페놀 A 노볼락, 또는 에폭시화된 페놀 다이사이클로펜타다이엔 노볼락; 에폭시화된 브롬-함유 비스페놀 또는 브롬화된 비스페놀 A 노볼락; 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있으며, 여기서 "에폭시화된"은 페놀계 화합물과 에피클로로히드린 또는 관련 물질의 반응 생성물을 의미한다.
- [0116] 일반적으로, 상기 임의적인 열경화성 수지(성분 (c))는 열경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 40중량%, 더 바람직하게는 약 10 내지 약 35중량%의 양으로 상기 조성물에

존재할 수 있다.

- [0117] 본 발명의 임의의 열경화성 조성물에 유용한 임의적 성분은 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있다. 본 발명에 사용된 촉매는 하나 이상의 열경화성 수지의 중합(단독 중합을 포함함)에 적용될 수 있다. 다르게는, 본 발명에 사용되는 촉매는 하나 이상의 열경화성 수지와 하나 이상의 경화제 사이의 반응에 적용될 수 있다.
- [0118] 본 발명의 열경화성 조성물 내 임의적 성분으로서 유용한 촉매는 상기 목적을 위해 사용되는 당업계에 널리 공지된 임의의 촉매일 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매로는 아민, 포스핀, 헤테로사이클릭 질소, 암모늄, 포스포늄, 설포늄 잔기, 이들의 치환된 유도체 및 이들의 임의의 조합을 함유하는 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 촉매의 일부 비-제한적 예는, 예를 들어 에틸트라이페닐포스포늄; 벤질트라이메틸암모늄 클로라이드; 본원에 참고로 인용된 미국특허 제 4,925,901 호에서 기술된 헤테로사이클릭 질소-함유 촉매; 이미다졸; 트라이에틸아민; 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0119] 본 발명에 유용한 촉매의 선택은 제한되지 않고, 예폭시 시스템에 일반적으로 사용되는 촉매가 사용될 수 있다. 또한, 촉매의 첨가는 임의적이고, 제조된 시스템에 좌우된다. 촉매가 사용되는 경우, 촉매의 바람직한 예는 3급 아민, 이미다졸, 유기인 및 산 염을 포함한다.
- [0120] 가장 바람직한 촉매는 3급 아민, 예를 들어 트라이에틸아민, 트라이프로필아민, 트라이부틸아민, 2-메틸이미다졸, 벤질다이메틸아민, 이들의 임의의 혼합물 등을 포함한다. 알킬-치환된 이미다졸; 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2,5-클로로-4-에틸 이미다졸; 및 페닐-치환된 이미다졸, 및 이들의 임의의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0121] 본 발명에 적합한 촉매의 더욱더 바람직한 실시양태는, 예를 들어 2-메틸 이미다졸, 2-페닐 이미다졸, 이미다졸 유도체, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU), 이미다졸 유도체 예컨대 2-메틸 이미다졸-에폭시 수지 부가물 예컨대 에폰(EPON)(상표명) P101(헥시온 스페셜티 케미칼즈(Hexion Specialty Chemicals)에서 시판중임), 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.
- [0122] 일반적으로, 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 존재하는 촉매의 농도는 최종 사용 적용례에 따라 변할 수 있다. 사용되는 촉매의 양은, 일부 실시양태에서, 중량 기준으로, 열경화성 수지 100부당 약 0.1 내지 약 20 부로 변할 수 있다. 다른 실시양태에서, 촉매는, 중량 기준으로, 열경화성 수지 100부당 약 1 내지 약 15부 범위의 양으로; 또 다른 실시양태에서, 중량 기준으로 열경화성 수지 100부당 약 2 내지 약 10부의 양으로 사용될 수 있다. 소정의 시스템을 위해 사용되는 촉매의 구체적인 양은 요구되는 특성들의 최적화를 개발하기 위한 단순 범위 발견 실험(simple range finding experiments)을 통해 실험적으로 결정될 수 있다.
- [0123] 본 발명의 열경화성 조성물은, 예를 들어 에폭시 수지 시스템과 같은 열경화성 수지 시스템에서 통상적으로 발견되는 임의적 첨가제 및 충전제를 포함할 수 있다. 본 발명의 열경화성 조성물은 임의로 이들의 사용 목적에 유용한 첨가제 및/또는 충전제를 함유할 수 있다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 유용한 첨가제 및/또는 충전제의 유형 및 양은 열경화성 수지 조성물의 사용 목적에 따라 다를 것이다.
- [0124] 예를 들어, 본 발명의 조성물에 유용한 임의적 첨가제 및 충전제는, 비제한적으로, 실리카, 유리, 활석, 금속 분말, 티탄 다이옥사이드, 습윤제, 안료, 착색제, 이형제, 강인화제, 커플링제, 탈기화제, 난연제(예를 들어, 무기 난연제, 할로겐화된 난연제, 및 비-할로겐화된 난연제, 예를 들어 인-함유 물질), 이온 소거제, UV 안정화제, 유연제, 점착제, 안정화제, 계면활성제, 유동 개질제, 충전제, 안료 또는 염료, 광택 제어제, 산화방지제, 소광제, 경화 개시제, 경화 억제제, 열가소성 물질, 가공 보조제, UV 블로킹 화합물, 형광 화합물, UV 안정화제, 불활성 충전제, 섬유 강화제, 산화방지제, 열가소성 입자들을 비롯한 충격 개질제, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 첨가제 및 충전제는, 그중에서도, 흙드 실리카, 골재 예를 들어 유리 비드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌 수지, 폴리에스터 수지, 페놀계 수지, 그래파이트, 폴리브덴 다이설파이드, 연마성 안료, 점도 감소제, 붕소 니트라이드, 운모, 핵형성제, 및 안정화제를 포함할 수 있다. 충전제 및 개질제는, 열경화성 수지 조성물에 첨가되기 전에 습기를 제거하기 위하여 예열될 수 있다. 추가로, 이러한 임의적 첨가제는 경화 전 및/또는 후에 조성물의 특성에 영향을 미칠 수 있어서, 목적하는 경화 생성물 및 조성물을 배합할 때 고려해야만 한다. 전술한 목록은 예시적인 것이지 한정적인 것은 아니다. 본 발명의 조성물에 바람직한 첨가제는 숙련자들에 의해 최적화될 수 있다.
- [0125] 바람직하게, 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 사용된 첨가제는, 촉매, 난연제, 용매, 충전제, 강화제, 조촉매, 촉진제; 및 임의로 다른 적용례-특이적 첨가제, 예를 들어 난연제, 습윤제, 소포제, 점착 촉진제, 충전제, 안료, 염료, 안정화제, UV-흡수제 및 강인화제를 포함한다. 당업계에 공지된 바와 같이, 다른 에폭사이드,

시아네이트, 말레이미드, 트리아진 및 벤즈옥사진과 같은 다른 열경화성 단량체뿐만 아니라 다른 올리고머 또는 중합체, 예를 들어 폴리(페닐렌 옥사이드)를 첨가하는 것도 가능하다.

- [0126] 부가적인 첨가제의 농도는 일반적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 20중량%, 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 15중량%, 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10중량%이다. 약 0.01중량% 미만이면, 첨가제는 일반적으로 열경화성 생성물에 임의의 추가적인 상당한 이점을 제공하지 못하고, 약 20중량%를 초과하면, 이러한 첨가제에 의한 특성 개선은 비교적 일정하게 유지된다.
- [0127] 경화성 조성물은 일부 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 50 부피%의 임의적 첨가제를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 경화성 조성물은 약 0.1 내지 약 5 부피%의 임의적 첨가제를 포함할 수 있고, 또 다른 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 2.5 부피%의 임의적 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0128] 본원에 개시된 본 발명의 열경화성(즉, 경화성 또는 경화촉진성) 수지 조성물의 하나의 예로서, 상기 열경화성 수지 조성물은 하나 이상의 에폭시 수지 조성물(성분 (a), (i) 또는 (x)); 및 하나 이상의 경화제(성분 (b) 및 (ii)) 또는 반응성 화합물(성분 (y))을 포함할 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 경화성 조성물은 촉매, 무기 충전제, 상기 기재된 하나 이상의 첨가제; 및/또는 다른 물질 예컨대 강화제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0129] 일반적으로, 열경화성 조성물의 성분들을 혼합하는 어떤 기준은 없다. 일반적으로, 경화성 조성물은 전술한 성분들을 단계별로 또는 동시에 혼합하여 형성될 수 있다. 열경화성 또는 경화성 조성물에 사용되는 성분들의 바람직한 양은 목적하는 최종 용도에 좌우될 수 있다.
- [0130] 상기 열경화성 수지 조성물은 일반적으로 약 300 내지 약 40,000 g/mol, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 10,000 g/mol, 더 바람직하게는 약 1,000 내지 약 5,000 g/mol, 가장 바람직하게는 약 1,000 내지 약 3,000 g/mol의 평균 분자량을 갖는다.
- [0131] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 에폭시 수지와 같은 통상적인 경화성 수지를 경화시키는 경화 분야의 당업자에 의해 사용되는 널리 공지된 기법에 따라 경화될 수 있다. 예를 들어 수지 성분(a) 및 경화제 성분(b)을 포함하는 본 발명의 제형 또는 조성물의 성분들을 적합한 비율로 혼합하고, 생성 최종 열경화성 조성물 혼합물을 경화 조건으로 처리하여 열경화물을 형성할 수 있다. 본원에 사용된 "열경화성" 또는 "열경화성 망상 구조"라는 용어는 실질적으로 경화되고 가교결합된 열경화성 수지 구조를 지칭한다. 이러한 열경화성 망상 구조는 상기 기재된 경화가능한 열경화성 수지를 경화시킴으로써 획득되는 경화된 수지이다.
- [0132] 예를 들어, 열경화성 조성물의 경화 반응은, 일반적으로 약 0℃ 내지 약 250℃, 바람직하게 약 25℃ 내지 약 200℃, 더 바람직하게 약 40℃ 내지 약 190℃의 온도에서 수행될 수 있다. 열경화성 수지 조성물의 경화 시간은, 수 분 내지 시간의 범위일 수 있는 예정된 시간일 수 있으며, 일반적으로 반응 시간은 약 5분 초과 약 24시간 미만, 바람직하게 약 5분 내지 약 6시간, 더 바람직하게 약 5분 내지 약 2시간이다. 열경화성 수지의 경화 조건은, 사용된 성분들, 및 사용되는 경우 촉매와 같은 조성물에 첨가된 임의의 임의적 성분들에 좌우될 수 있다. 다른 실시양태에서, 경화는 제 1 온도에서 수행된 후, 제 2 온도에서 수행되거나, 또는 후-처리될 수 있고, 이러한 후-처리는 일반적으로 100℃ 초과, 바람직하게 약 100℃ 내지 200℃에서 수행될 수 있다.
- [0133] 일부 실시양태에서, 경화는 제어되지 않은 발열을 방지하기 위해 단계별로 처리되거나 또는 "B-단계" 처리될 수 있다. 전형적으로 "B-단계"라 하는 단계는 예를 들어 소정의 온도에서 소정의 시간 동안 경화한 후에 더 높은 온도에서 소정의 시간 동안 경화하는 것을 포함한다. B-단계 경화는 2개 이상의 경화 단계를 포함할 수 있고, 일부 실시양태에서는 약 180℃ 미만의 온도에서 수행될 수 있으며, 다른 실시양태에서는 약 150℃ 미만의 온도에서 수행될 수 있다. 다른 실시양태에서, 열경화성 조성물의 성분들은 용매와 조합되어 점도를 감소시킨다. 바니쉬(vernish)라 불리는 이러한 용액은 유리와 같은 섬유의 웹을 코팅하는데 사용된다. 이어서, 용매를 통기 오븐에서 제거하고 수지를 B-단계 처리한다. 프리프레그(prepreg)라 불리는 코팅된 섬유 매트는 적층, 압축 및 가열되어 전기 라미네이트 또는 다른 고체 형태와 같은 마감처리된 부분을 형성할 수 있다.
- [0134] 열경화성 수지는, 전술한 바와 같이, 본 발명의 경화가능한 열경화성 수지 조성물을 경화시킴으로써 형성될 수 있다. 최종 용도 적용례에 따라, 본 발명의 생성 열경화성 수지는 충전제, 섬유성 강화 물질, 앰펙트(aspect) 모양의 무기 물질 및/또는 다른 첨가제들을 갖는 열경화성 또는 열경화성 망상 구조를 포함할 수 있으며, 여기서 상기 열경화성 망상 구조는 비스페놀 사이클로도데카논과 같은 상기 기재된 화학식 I로 표시되는 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 화합물을 포함하거나, 또는 상기 열경화성 망상 구조는 비스페놀 사이클로도데카논의 다이글리시딜 에터와 같은 상기 기재된 화학식 II로 표시되는 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸

화합물의 다이글리시딜 에터를 포함하거나, 또는 이들의 조합을 포함한다.

- [0135] 본 발명의 열경화성 수지 조성물로부터 수득되는 생성 열경화물은 우수한 열-기계적 특성, 예를 들어 우수한 인성 및 기계적 강도를 나타내면서도 높은 열 안정성을 유지한다. 예를 들어 본 발명의 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 화합물은, 통상적인 페놀계 경화촉진제 및/또는 쇠 연장제에 비해, 본 발명의 열경화성 수지에 다수의 개선된 특성들을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 통상적인 열경화성 수지에 비해, 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 화합물을 포함하는 본 발명의 열경화성 수지는, 그의 다른 특성들, 예를 들어 고온 안정성 및 높은 가교결합 밀도를 유지하면서도 하기 개선된 특성들을 갖는다:
- [0136] (1) 개선된 기계적 특성, 예를 들어 개선된 인성 - 낮은 가교결합 밀도를 갖는 2작용성 수지에 기초하며 그로 인해 비교적 강인(tough)함;
- [0137] (2) 개선된 열적 특성, 예를 들어 다이시아나디아마이드에 의해 경화되는 경우, 약 150℃ 초과, 바람직하게 약 170℃ 초과, 더 바람직하게 약 190℃ 초과, 더 바람직하게 약 210℃ 내지 약 230℃의 높은 유리 전이 온도;
- [0138] (3) 높은 내습성(높은 수분-저항성, 또는 다시 말해서, 낮은 수분 흡수율);
- [0139] (4) 낮은 유전 상수/소산 인자(Dk/Df) 특성; 및
- [0140] (5) 약 150 mPa·s 미만, 바람직하게 약 120 mPa·s 미만의 낮은 점도를 나타내는 에폭시 수지를 기재로 함.
- [0141] Tg는 다수의 인자, 예를 들어 에폭시 수지 및 경화제의 선택, 다른 첨가제, 및 임의의 에폭시 수지의 선택에 따라 다를 것이다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 일반적으로 Tg는 50℃ 내지 약 220℃, 바람직하게는 약 80℃ 내지 약 210℃, 더 바람직하게는 약 100 내지 약 200℃이다.
- [0142] 본 발명을 어떠한 하나의 이론에 한정하고자 하는 것은 아니지만, 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 구조 내 비스페놀 기 사이에 알킬 고리를 첨가하는 것은 입체 장애로 인하여 비스페놀 기들의 회전을 감소시킬 수 있고, 그 결과 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 화합물 구조의 존재가 알킬 고리 없이 비스페놀 유도체를 포함하는 통상적인 수지에 비해 호스트 수지의 유리 전이 온도(Tg)를 증가시킨다.
- [0143] 본 발명의 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 화합물을 포함하는 호스트 수지의 유리 전이 온도의 증가는, 일반적으로, 수지를 경화시키는데 사용된 경화제, 수지 및 촉매의 유형; 및 경화 조건들과 같은 인자에 따라 약 10℃ 내지 약 100℃, 또는 그 이상일 수 있다. 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 화합물을 포함하는 호스트 수지의 영 모듈러스는, 알킬 고리 없이 비스페놀 유도체를 포함하는 수지에 비해 낮은 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명의 조성물은 보다 높은 T_g를 나타낸다. 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 화합물 내 비스페놀 기들 사이의 알킬 고리의 첨가는, 비교적 높은 입체장애로 인하여 가교결합 밀도를 낮출 수 있고, 따라서 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지에 개선된 인성을 제공할 수 있음이 이론화되었다.
- [0144] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 최종 열경화성 수지가 높은 내열성 및 우수한 저장 안정성을 갖도록 할 필요가 있는 적용례와 같은 많은 적용례에 유용할 수 있다. 예를 들어, 상기 열경화성 수지는 주물, 포팅(potting), 캡슐, 코팅, 복합체 또는 라미네이트, 더욱 특히, 전기 또는 전자 주물, 전기 또는 전자 포팅, 전기 또는 전자 캡슐, 전기 라미네이트, 구조 복합체, 또는 보호 코팅에 유용할 수 있다. 본 발명의 열경화성 수지는 또한 다른 다양한 최종-용도 적용례, 예를 들어 분말 코팅, 접착제, 구조적 라미네이트, 전기 라미네이트, 코팅, 주물, 항공 산업용 구조물, 전자 산업용 회로 기판 등뿐만 아니라 스키, 스키 폴, 낚시대, 및 기타 야외 스포츠 장비용으로 사용될 수 있다. 또한, 본원에 개시된 조성물은 특히 전기 바니쉬, 캡슐제, 반도체, 일반 몰딩 분말, 필라멘트 권취 파이프, 저장 탱크, 펌프용 라이너, 및 부식 방지 코팅에 사용될 수 있다.
- [0145] 본 발명은 본 발명의 경화 조성물로부터 물품을 제조하는데 유용하다. 상기 물품은 예를 들어 주물, 포팅, 캡슐, 코팅, 복합체 또는 라미네이트를 포함할 수 있다. 상기 물품은 또한 예를 들어 인쇄 회로 기판, 전기 또는 전자 주물, 전기 또는 전자 포팅, 전기 또는 전자 캡슐, 전기 라미네이트, 구조 복합체 또는 보호 코팅을 포함할 수 있다.
- [0146] 실시예
- [0147] 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더 상세하게 설명하기 위한 것이지, 본 발명의 범주를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [0148] 하기 실시예에 사용된 다양한 용어 및 명칭은 예를 들면 다음을 포함한다: D.E.R.(상표명) 330은 더 다우 케미칼 캄파니로부터 시판중인 것으로 177 g/eq 내지 189 g/eq의 에폭시 당량 중량(EEW)을 갖는 비스페놀 A의 다이

글리시딜 에테리고; D.E.R.(상표명) 560은 더 다우 케미칼 캄파니에서 공급되는 약 455 g/eq의 EEW를 갖는 테트라브로모비스페놀 A의 다이글리시딜 에테리고; 두와놀(Dowanol(상표명)) PM은 더 다우 케미칼 캄파니에서 공급되는 프로필렌 글리콜 메틸 에터를 함유하는 용매이고; 플렌코(Plenco) 13943은 플라스틱 엔지니어링 캄파니(Plastics Engineering Co.)에서 시판중인 페놀 노볼락 에폭시 수지이고; "Al 촉매"는 알파 에이사(Alfa Aesar)에서 시판중인 에틸트라이페닐포스포늄 산 아세테이트로 제조된 촉매이고; 에폰(EPON(상표명)) P101은 헥시온 케미칼(Hexion Chemical)에서 시판중인 촉매이고; "DICY"는 다이시안다이아미드를 의미하고; "DMA"는 동적 기계적 분석을 의미하고; "DSC"는 시차 주사 열량계를 의미하고; "EEW"는 에폭시 당량 중량을 의미하고; "HEW"는 하이드록실 당량 중량을 의미하고; "2-MI"는 2-메틸-이미다졸을 의미하고; "TBBA"는 더 다우 케미칼 캄파니에서 공급되는 272의 당량 중량을 갖는 테트라브로모비스페놀 A를 의미하고; XZ92747는 코오롱 케미칼(Kolon Chemical, 한국)로부터 KBE F4113으로 시판 중인 약 21중량%의 비스페놀 A 함량을 갖는 비스페놀 A 노볼락 경화촉진제이고; XZ92755는 코오롱 케미칼(한국)로부터 시판중인 약 17중량%의 비교적 낮은 비스페놀 A 함량을 갖는 KBE F4127에 기초한 비스페놀 A 노볼락 경화촉진제이고; 헤리놀(Herinol) KBE F4127는 코오롱 케미칼(한국)로부터 시판중인 약 17중량%의 비교적 낮은 비스페놀 A 함량을 갖는 KBE F4127에 기초한 비스페놀 A 노볼락 경화촉진제이다.

- [0149] 하기의 기준 분석 장치 및 방법을 실시예에 사용하였다.
- [0150] 에폭시 당량 중량(EEW)은 빙초산 내 테트라에틸암모늄 브로마이드의 존재하에서 0.1M 과염소산으로 에폭시 수지 샘플(약 0.4mg)을 비색 적정(colorimetric titration)함으로써 측정하였다. ASTM D 1652 방법에 따라 표지자로서 크리스탈 바이올렛(Crystal violet)을 사용하였다.
- [0151] 유리 전이 온도(Tg)는 20℃/분의 가열 램프(heating ramp)를 사용하여 50℃로부터 220℃까지 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry; DSC)에 의해 측정하였다.
- [0152] 수지 용액의 반응성은 170℃의 핫 플레이트의 표면 위에 수지 용액의 샘플을 올려 놓고 측정하였다. 수지 용액의 반응성 측정은 170℃에서 겔화에 필요한 초 단위의 경과 시간("겔화 시간")으로 보고된다.
- [0153] 연화점은 실온(약 25℃)으로부터 200℃까지 3℃/분의 가열 램프를 사용하여 메틀러(Mettler) FP80으로 측정하였다.
- [0154] 열-중량 측정 분석(Thermo-gravimetric Analysis; TGA)을 사용하여 분해 온도인 Td를 측정하였다. TGA는 자동 샘플링 장치가 장착되어 있고 퍼스널 컴퓨터에 연결된 열-중력 분석기 TGA2950(티에이 인스트루먼트(TA Instrument))를 사용하여 수행하였다. TGA 분석기는 질소 분위기하에서 작동하였다. 분해 온도 Td는 10℃/분의 가열 램프를 사용하여 50℃로부터 700℃까지 IPC-TM-650-2.3.40에 따라 측정하였다. Td는 %중량 손실(달리 언급이 없는 한, 즉 1%, 2%, 5%, 또는 10% 중량 손실)로 측정되었다. 전형적인 실험 오차는 ±1℃였다.
- [0155] 실시예 1 - 비스페놀 사이클로도데카논과 D.E.R.(상표명) 330의 개선 반응
- [0156] 비스페놀 사이클로도데카논(189.8 mmol)의 66.8 g 샘플을, 140℃에서 500ml 유리 반응기에서 133.1 g의 D.E.R. 330(371.8 mmol)에 용해시켜 혼합물을 형성하였다. 상기 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 100 mg의 Al 촉매 용액(메탄올내 70% 고체)을 상기 혼합물에 첨가하여, 비스페놀 사이클로도데카논과 D.E.R. 330의 반응을 개시하였다. 개선 반응은 150℃에서 수행하여 개선된 수지 A를 형성하였다. 1시간 후, 개선된 수지 A는 적정에 의해 특성화되었다. 적정으로부터 수득된 개선된 수지 A의 EEW는 520 g/eq(EEW_{이론} = 551 g/eq)였다. 개선된 수지 A의 Tg는 10℃/분의 가열 램프를 사용하여 DSC에 의해 측정하였다. Tg는 54℃였다.
- [0157] 비교예 A
- [0158] 비스페놀 A(230.3 mmol)의 52.5 g 샘플을, 140℃에서 500ml 유리 반응기에서 147.4g의 D.E.R. 330(411.7 mmol)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 100 mg의 Al 촉매 용액(메탄올내 70% 고체)을 상기 혼합물에 첨가하여, 비스페놀 A와 D.E.R. 330의 개선반응을 개시하였다. 반응은 150℃에서 수행되어 비교예 A의 개선된 수지를 형성하였다. 1시간 후, 비교예 A의 개선된 수지는 적정에 의해 특성화되었다. 적정으로부터 수득된 비교예 A의 개선된 수지의 EEW는 569 g/eq(EEW_{이론} = 552 g/eq)였다. 비교예 A의 개선된 수지의 Tg는 10℃/분의 가열 램프를 사용하여 DSC에 의해 측정하였다. Tg는 49℃였다.
- [0159] 개선된 비스페놀 사이클로도데카논 수지(실시예 1)는 개선된 비스페놀 A 수지(비교예 A)보다 높은 수지 Tg를 갖는다. 수지를 위한 보다 높은 Tg는 수지의 저장 안정성에 이로울 수 있다.

- [0160] 실시예 2 - 비스페놀 사이클로도데카논과 D.E.R. 330의 개선된 수지의 경화
- [0161] 전술한 실시예 1로부터 수득한 개선된 수지 A(EEW = 520 g/eq)의 20.0 g 샘플을 0.48 g의 DICY 및 0.25 g의 에폰(EPON) P101과 혼합하였다. 상기 혼합물을 2시간 동안 200℃에서 경화시켜 경화된 수지 A를 형성하였다. 경화된 수지 A의 Tg는, 10℃/분의 가열 램프를 사용하여 DSC에 의해 측정하였다. 경화된 수지 A의 Tg는 141℃였다.
- [0162] 비교예 B
- [0163] 상기 비교예 A로부터 수득된 개선된 수지 B(EEW=569 g/eq) 20.0g을 0.45 g의 DICY(EEW=14 g/eq) 및 0.26 g의 에폰 P101과 혼합하였다.
- [0164] 상기 혼합물을 2시간 동안 200℃에서 경화시켜 경화된 수지 B를 형성하였다. 경화된 수지 B의 Tg는 10℃/분의 가열 램프를 사용하여 DSC에 의해 측정하였다. 경화된 수지 B의 Tg는 115℃였다.
- [0165] 실시예 2 및 비교예 B의 경화된 수지는, 경화된 수지 A(개선된 비스페놀 사이클로도데카논 수지, 실시예 2) 및 유사한 EEW를 갖는 경화된 수지 B(개선된 비스페놀 A 수지, 비교예 B)에 대한 Tg를 나타낸다. 비스페놀 사이클로도데카논의 사용은, 경화된 수지 A가 약 26℃의 경화된 수지 B에 비해 증가된 Tg를 가짐을 설명한다.
- [0166] 실시예 3 및 비교예 C
- [0167] 2종의 수지(수지 C 및 비교예 수지 C)의 인성을 DMA에 의해 측정하였다. 수지 C를 포함하는 실시예 2의 경화된 수지는, 실시예 1의 절차를 사용하여 제조된 개선된 비스페놀 사이클로도데카논 수지이다. 수지 C는, 실시예 2의 절차를 사용하여 플렌코 13943을 사용하여 경화되었다. 경화된 수지는 본원에서 "경화된 수지 C"(실시예 3)로서 지칭된다.
- [0168] 비교예 수지 C는 통상적인 비스페놀 A, DER 330이다. 비교예 수지 C를, 비교예 B의 절차를 사용하여 플렌코 13943[본원에서, "비교예 C의 경화된 수지"(비교예 C)]으로 경화시켰다.
- [0169] 경화된 수지 C 및 비교예 C의 경화된 수지는 약 130℃에서 유사한 유리 전이 온도(Tg)를 갖는다. 상기 수지들이 유사한 유리 전이 온도(Tg)를 갖기 때문에, 전술한 2종의 수지의 인성은 비교될 수 있다.
- [0170] 인성은 영 모듈러스(E')의 강하에 의해 정의될 수 있다. 2종의 수지는 약 130℃에서의 유리 전이의 결과로서 덜 강직해진다(모듈러스가 감소한다). 경화된 수지 C의 영 모듈러스(E')는, 130℃의 Tg 이전에서의 약 5×10^9 Pa로부터 130℃의 Tg 이후에서의 약 3×10^7 Pa까지 감소한다.
- [0171] 고무 모듈러스 범위내 경화된 수지 C의 영 모듈러스(E')는, 동일한 고무 모듈러스 범위의 비교예 C의 경화된 수지에 비해 낮은 영 모듈러스(E')(개선된 인성)를 갖는다. 따라서, 경화된 수지 C는 통상적인 비스페놀 A를 사용하는 비교예 C의 경화된 수지에 비해 비스페놀 사이클로도데카논을 사용함으로써 개선된 인성을 갖는다.
- [0172] 본 발명의 실시예의 결과는, 다이하이드록시다이페닐-사이클로알칸 화합물의 다이글리시딜 에터를 포함하는 에폭시 수지가, 비스페놀 A에 기초한 것과 같은 통상적인 에폭시 수지에 비해 보다 높은 수지 유리 전이 온도(수지 Tg)를 가짐을 나타낸다(실시예 1 및 비교예 A 참조). 본 발명의 경화된 에폭시 수지는, 비스페놀 A에 기초한 통상적인 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지에 비해 보다 높은 경화된 유리 전이 온도(경화된 Tg)를 나타낸다(실시예 2 및 비교예 B 참조). 본 발명의 경화된 에폭시 수지는, 페놀계 경화촉진제에 의해 경화된 통상적인 에폭시 수지에 비해 인성과 같은 개선된 기계적 특성들을 갖고; 따라서, 본 발명의 에폭시 수지는 개선된 내충격성을 갖는다(실시예 3 및 비교예 C 참조).
- [0173] 실시예 4 - 개선된 비스페놀 사이클로도데카논 수지로부터 제조된 라미네이트
- [0174] 파트 A. D.E.R. 330을 갖는 개선된 비스페놀 사이클로도데카논
- [0175] 비스페놀 사이클로도데카논(0.57mol)의 99.88g 샘플을, 140℃에서 500ml 유리 반응기에서 399.88 g의 D.E.R. 330(2.22 mol)에 용해시켜 혼합물을 형성하였다. 상기 혼합물을 80℃로 냉각시키고, 이어서 231 mg의 Al 촉매 용액(메탄올내 70% 고체)을 상기 혼합물에 첨가하였다. Al 촉매 용액을 갖는 생성 혼합물을 약 150℃로 가열하였다. 비스페놀 사이클로도데카논과 D.E.R. 330의 개선 반응을 150℃에서 약 1시간 동안 수행하여 개선된 수지 E를 형성하였다.
- [0176] 적정에 의해 측정된 개선된 수지 A의 EEW는 297 g/eq(EEW_{이론} = 302 g/eq)이었다. DSC로 측정된 개선된 수지 E

의 Tg는 13℃였다.

[0177] 상기 반응으로부터 수득된 개선된 수지 E(EEW=297 e/eq) 75.0 g과 헤리놀 KBE F4127(HEW=117) 29.5 g을 75.0 g의 두와놀(상표명) PM에 용해시켜 수지 F를 형성하였다. 400 mg의 2-MI 용액(두와놀(상표명) PM내 20% 고체)을 첨가하여 수지 F의 반응성(즉, 겔화 시간(초))을 280초로 조절하였다.

[0178] 파트 B. 프리프레그 및 라미네이트

[0179] 53중량%의 유형 7628 유리 옷감(포처(Porcher) 731 마감) 위에 (용매 부재, 즉 100% 고체 함량하에 측정된) 상기 파트 A에서 제조된 47중량%의 수지 F를 코팅하여 프리프레그를 제조하였다. 수지 F 중의 용매(두와놀(상표명) PM)를, 설정 온도 약 165℃의 오븐에서 약 5분간 증발시켜 프리프레그를 형성하였다.

[0180] 상기 제조된 프리프레그를 사용하여 다음과 같이 어떠한 추가 변형도 없이 라미네이트를 제조하였다: 8 시트(각각 20cm×20cm)의 프리프레그를 약 0.7바 압력의 유동 프레스에서 약 190℃에서 1시간 동안 압축시켜 라미네이트를 형성하였다.

[0181] 실시예 5 - 브롬화된 개선된 비스페놀 사이클로도데카논 수지

[0182] 비스페놀 사이클로도데카논 150g(100% 고체 함량 기준), D.E.R. 560 150g(58.8% Br을 갖는 100% 고체 함량 기준) 및 두와놀 PM 용매 200g의 혼합물을 반응기에 충전시켰다. 혼합물을 60℃로 가온하여 비스페놀 사이클로도데카논 및 D.E.R. 560을 두와놀 PM 용매에 용해시켰다. 이어서, 혼합물을 상기 혼합물에 첨가된 0.643g의 A1 촉매 용액(메탄올내 70% 고체)을 사용하여 100℃까지 가열하였다. 두와놀 PM 용매가 환류(137℃) 하에 가열될 때까지 혼합물을 계속 가열하였다. 비스페놀 사이클로도데카논과 D.E.R. 560의 개선 반응을 137℃에서 약 150분간 수행하여 브롬화된 개선된 수지 C를 형성하였다. 브롬화된 개선된 수지 C를 실온으로 냉각시켰다.

[0183] 브롬화된 개선된 수지 C의 EEW 및 Tg를 상기 기재된 방법에 따라 측정하였다. 결과는 다음과 같다: EEW는 297 g/eq(EEW_{이론}=302g/eq)이고, Tg는 13℃였다.

[0184] 브롬화된 개선된 수지 C를 사용하여, 더 다우 케미칼 캄파니에서 시판중인 경화촉진제 XZ92747 및 XZ92755에 의해 수지 조성물을 형성하였다.

[0185] 상기 반응에서 수득된 약 59.95중량%의 브롬화된 개선된 수지 C, 33.29중량%의 XZ92747 및 6.63중량%의 XZ92755를 0.13중량%의 2-MI 용액(두와놀 PM내 20% 고체)에 용해시켜 수지 조성물을 형성하였다.

[0186] 수지 조성물의 반응성은 249초의 평균 결과로 3회 측정하였다. Tg는, 120℃의 평균 결과로 20℃/분으로 50 내지 220℃에 이르러 2회 스캐닝하여 DSC(필름)로 측정하였다. 이어서, 수지 조성물을 170℃에서 10분 동안 및 190℃에서 90분 동안 핫 플레이트 상에서 경화시켜, 경화된 브롬화된 개선된 비스페놀 사이클로도데카논 수지 생성물을 형성하였다.

[0187] 실시예 6 - 에폭시화된 비스페놀 사이클로도데카논의 형성(비스페놀 사이클로도데카논 개질된 에폭시 수지)

[0188] 하기 절차에 따라 비스페놀 사이클로도데카논과 에피클로로히드린을 7.5:1(에피클로로히드린 대 하이드록실(-OH) 당량)의 비율로 반응시켜 수행하였다.

[0189] 자동온도조절방식의 가열 맨틀이 구비된 2L 3구 환저 유리 반응기에 비스페놀 사이클로도데카논(176g, 1.0 하이드록실 당량), 에피클로로히드린(694g, 7.5mol) 및 아이소프로판올(373g, 35중량%의 에피클로로히드린 사용)을 충전시켰다. 반응기를 실험 동안 50℃로 유지하였다. 반응기에, 응축기(-15℃로 유지됨), 온도계, 크라이젠 어댑터, 오버헤드 질소 주입구(1 LPM N₂ 사용) 및 교반기 어셈블리(PTFE 패들, 유리 샤프트, 가변 속도 모터)를 추가로 장착시켰다. 초기 나트륨 하이드록사이드 용액(물내 20%, 180g)을 사이드 암 통기된(side arm vented) 부가 깔대기로 20 내지 30분간에 걸쳐 첨가하였다. 생성 혼합물을 교반하여 에피클로로히드린 및 아이소프로판올 중의 비스페놀 사이클로도데카논의 슬러리를 제공하였다.

[0190] 후-반응 20분 뒤, 교반을 멈추었다. 수성 층 및 유기 층이 형성되었다. 수성 층을 혼합물에서 제거하였다. 유기 층의 가열 및 교반을 50℃로 재개하였다. 온도를 50℃로 유지하면서 나트륨 하이드록사이드(물내 20%, 80g)의 제 2 분획의 적가를 20분에 걸쳐 완료하였다.

[0191] 유사하게, 후-반응 20분 뒤, 교반을 멈추었더니; 수성 층 및 유기 층이 형성되었다. 수성 층을 혼합물에서 제거하였다. 유기 층의 pH가 7이 될 때까지, 유기 층을 3 내지 4 분획(각각 250 mL)의 탈이온수로 세척하였다. 75℃의 최대 오일 욕조 온도에서 유기 층을 회전 증발시켜 유기 층에 존재하는 다량의 휘발성 물질을 제거하였

다. 125℃(16 mbar)에서 2 내지 3시간 동안 추가로 회전 증발시켜, 투명 무색 액체의 에폭시화된 비스페놀 사이클로도데카논 230g을 수득하였다. 생성 액체를 실온(약 25℃)에서 취성 고체로 고형화시켰다.

[0192] 실시예 7 - 에폭시화된 비스페놀 사이클로도데카논 및 TBBA의 개선 반응에 의해 형성된 개선된 브롬화된 에폭시 수지

[0193] 상기 실시예 6에서 수득된 에폭시화된 비스페놀 사이클로도데카논 생성물(EEW=236g/eq) 7.63g 샘플 및 TBBA(EEW=272g/eq, 58.8% Br) 4.52g을 핫 플레이트 상의 알루미늄 컵에서 용융시켜 균질한 혼합물을 수득하였다. 이 균질한 혼합물에 약 0.0049g의 Al 촉매를 첨가하였다. 에폭시화된 비스페놀 사이클로도데카논 생성물과 TBBA의 개선 반응을 120℃에서 1시간 동안 수행하여 개선된 수지를 형성하였다. 이어서, 개선된 수지를 DICY를 갖는 2.98g의 아세톤(아세톤내 80% 고체)에 용해시켜 수지 혼합물을 형성하였다. 수지 혼합물을 핫 플레이트 상에서 170℃에서 10분 동안 및 190℃에서 90분 동안 경화시켜 개선된 브롬화된 에폭시 수지 생성물을 형성하였다.

[0194] 개선된 브롬화된 에폭시 수지의 반응성을 3회 측정하였다. 상기 수지는 205초의 평균 반응성을 가졌다. 수지의 Tg는 DSC(필름)로 측정하였다. 필름을 50℃에서 220℃까지 20℃/분으로 2회 스캐닝하였다. 수지는 168.3℃의 평균 Tg를 가졌다. 브롬화된 에폭시 수지의 필름 분해 온도(Td)는 상기 기재된 절차에 따라 TGA로 측정하였다. Td 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

중량 손실(%)	필름(Td) 온도(℃)
1	210.7
2	250.0
5	297.7
10	300.9

[0196] 실시예 8 및 비교예 D

[0197] 파트 A. 프리프레그 절차

[0198] 유리 웨브(포처(Porcher) 유형 7628/36 아민 실란 마감)를 바니쉬 혼합물에 침윤시켜 프리프레그를 제조하였다. 실시예 7의 개선된 브롬화된 수지로부터 하나의 바니쉬 혼합물(실시예 8)을 제조하고, TBBA로 개선된 통상적인 에폭시화된 비스페놀 A로부터 또 다른 바니쉬 혼합물(비교예 D)을 제조하였다. 길이가 3 m인 카라츨(Caratsch) 파일롯 처리장치를 사용하여 프리프레그를 형성하였다. 바니쉬를 유리 웨브에 부어 "핸드 레이업(Hand Lay-up)" 물질을 제조하였다. 유리 웨브를 처리장치 물러에 통과시키기 전에 유리 웨브 전체에 바니쉬를 퍼 발랐다. 이어서, 수지 침윤된 웨브를 상기 처리장치에 통과시키고, 175 내지 180℃의 온도로 가열하여 프리프레그를 형성하였다.

[0199] 파트 B. 라미네이트 절차

[0200] 상기 파트 A로부터의 프리프레그 8겹과 그 상부 및 하부에 구리 호일을 사용하여 라미네이트를 제조하였다. 실온에서 190℃까지 3 ° K/분의 가열 램프를 사용하여 상기 8겹을 20 N/cm²로 압축하고 90분간 유지하였다.

[0201] 하기 표 2는, TBBA로 개선된 통상적인 에폭시화된 비스페놀 A로 제조된 라미네이트(비교예 D) 및 TBBA로 개선된 실시예 7의 에폭시화된 비스페놀 사이클로도데카논 생성물로 제조된 라미네이트(실시예 8)의 특성들을 비교한 것이다.

표 2

	비교예 D	실시예 8
조성물	TBBA로 개선된 에폭시화된 비스페놀 A	TBBA로 개선된 에폭시화된 비스페놀 사이클로도데카논
고체(부)	100	100
다이시안다이아마이드(DICY)	2.8	3.0
2-메틸이미다졸	0.08	0.10
라미네이트 특성:		
유리 전이 온도 Tg(℃)	130 내지 140	167 내지 169

분해 온도 Td(℃)	315	298
-------------	-----	-----

[0203] 실시예 9 - eCDON의 합성

[0204] 자동온도조절방식의 가열 맨틀이 구비된 2L 3구 환저 유리 반응기에, 비스페놀 사이클로도데카논(약 176g, 1.0 하이드록실 당량), 에피클로로히드린(약 694g, 7.5mol) 및 아이소프로판올(약 373g, 35중량%의 에피클로로히드린 사용)을 충전시켰다. 반응기에, 응축기(-15℃로 유지됨), 온도계, 크라이젠 어댑터, 오버헤드 질소 주입구(1 LPM N₂ 사용) 및 교반기 어셈블리(테플론 패들, 유리 샤프트, 가변 속도 모터)를 추가로 장착시켰다. 50℃에서 용해시킨 후, 나트륨 하이드록사이드 용액(물내 20%, 180g)을 사이드 암 통기된 부가 깔대기로 20 내지 30 분간에 걸쳐 첨가하였다. 교반을 개시하여 에피클로로히드린 및 아이소프로판올 중의 비스페놀 사이클로도데카논의 슬러리를 제공하였다. 온도를 상기 반응 동안 50℃로 유지하였다. 후-반응 20분 뒤, 교반을 멈추고 수성 층을 유기 층으로부터 제거하였다.

[0205] 유기 층의 가열 및 교반을 50℃로 재개하였다. 온도를 50℃로 유지하면서 나트륨 하이드록사이드(물내 20%, 80g)의 제 2 분획의 적가를 20분에 걸쳐 완료하였다. 후-반응 20분 뒤, 교반을 멈추고 수성 층을 유기 층 생성물로부터 제거하였다. 이어서, 유기 층의 pH가 7이 될 때까지, 유기 층을 3 내지 4 분획(각각 250 mL)의 탈이온수로 세척하였다.

[0206] 75℃의 최대 오일 욕조 온도에서 유기 층을 회전 증발시켜 다량의 휘발성 물질을 제거하였다. 125℃(16 mbar)에서 2 내지 3시간 동안 추가로 회전 증발시켜 투명 무색 액체 약 225 내지 235g을 수득하고, 이를 실온(약 25℃)에서 취성 고체로 고형화시켰다. 생성된 수지는 비스페놀 사이클로도데카논의 다이글리시딜 에터(본원에서는 "eCDON"이라 함)이고 하기 표 3에 기재된 특성을 가졌다.

표 3

실시예 1의 수지	Tg(℃) ¹	연화점(℃) ²	150℃에서의 용융 점도(mPa·s)	적정에 의해 측정된 EEW(e/eq)
eCDON	31	74.6	120	236

1. 10 ° K/분의 속도로 -20℃로부터 150℃까지
2. 2 ° K/분의 속도

[0208] 실시예 10 - eCDON을 사용한 분말 조성물의 제조

[0209] 상기 실시예 9에서 제조한 eCDON(EEW 236 g/eq)의 샘플 20g, 1.06 g의 DICY(당량 중량=14 g/mol) 및 0.35 g의 에폰(상표명) P101을 15℃에서 10초 동안 혼합하여 미세 분말을 수득하였다. 이어서, 상기 분말을 200℃에서 30분 동안 경화시켰다. 생성된 열경화물의 유리 전이 온도(Tg)는 10℃/분의 가열 램프를 사용하여 50℃로부터 300℃까지 기록하였다. 생성된 열경화물의 Tg는 약 198℃였다.

[0210] 비교예 E - 통상적인 수지를 사용한 분말 조성물의 제조

[0211] 에폭시 수지 D.E.R. 330의 샘플(EEW 179 g/eq)(비스페놀 A 물질의 다이글리시딜 에터, 더 다우 케미칼 캄파니로부터 시판중임) 20g, 1.4 g의 DICY(당량 중량=14 g/eq) 및 0.35g의 에폰(상표명) P101을 120℃에서 혼합하고 180℃에서 20분 동안 혼합하였다. 생성된 생성물을 150℃에서 10초 동안 혼합하여 미세 분말을 수득하고, 이어서 이것을 200℃에서 30분 동안 경화시켰다. 생성된 생성물의 Tg는 10℃/분의 가열 램프를 사용하여 50℃로부터 300℃까지 기록하였다. 생성된 열경화물의 Tg는 약 143℃였다.

[0212] 상기 실시예 9 및 비교예 E에서 나타낸 바와 같이, 비스페놀 A 물질의 다이글리시딜 에터를 사용하는 경우에 비해 비스페놀 사이클로도데카논의 다이글리시딜 에터(실시예 1)를 사용하면, 각각 143℃에 비해 198℃의 Tg를 갖는 열경화성 생성물이 수득된다. 비스페놀 사이클로도데카논의 다이글리시딜 에터를 사용하면, 생성된 열경화성 생성물의 Tg가 55℃ 증가하였다.

[0213] 실시예 11 - DICY에 의한 eCDON의 경화

[0214] eCDON(4.62 g), DICY(0.34 g) 및 2-페닐이미다졸(0.038 g)의 샘플을 동결분쇄(cryogrinding)에 의해 혼합하였다. 이러한 동결분쇄 절차는, 고형물을 나사산 말단을 갖는 스테인레스 강 실린더에 첨가하고, 금속 볼을 첨가하고, 상기 내용물을 액체 질소에서 냉각시키고, 10분 동안 상기 조립체를 진탕시키는 것을 포함한다. 상기

실린더를 질소-퍼징 백에 넣고 실온(약 25℃)까지 가온하였다. 상기 실린더로부터의 분말의 일부를 알루미늄 팬에 넣고, 진공 오븐에서 190℃에서 90분 동안 가열하여 투명한 주물을 형성하였다. 202℃의 Tg는 DSC에 의해 관찰되었다. 이러한 주물을 4조각으로 절단하고, 각각의 조각을 칭량하고, 모든 4조각을 90분 동안 121℃의 스팀 오토클레이브에 놓았다. 각 조각의 중량 이득을 %로서 표현하고, 4개의 값들을 평균하여 2.3중량%의 값을 수득하였다.

[0215] 비교예 E - DICY에 의한 D.E.R. 331의 경화

[0216] D.E.R. 331(비스페놀 A 다이글리시딜 에터, 4.51 g), DICY(0.44 g), 및 2-페닐이미다졸(0.05 g)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 11에서 기술한 실험을 동일하게 반복하였다. 139℃의 Tg는 DSC에 의해 관찰되었고, 물 흡수율은 3.9중량%였다.