



등록특허 10-2043742



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월12일

(11) 등록번호 10-2043742

(24) 등록일자 2019년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 265/16 (2006.01) C07D 265/14 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7024424

(22) 출원일자(국제) 2013년03월19일

심사청구일자 2018년02월09일

(85) 번역문제출일자 2014년08월29일

(65) 공개번호 10-2014-0138146

(43) 공개일자 2014년12월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/032897

(87) 국제공개번호 WO 2013/148408

국제공개일자 2013년10월03일

(30) 우선권주장

1205574.5 2012년03월29일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문현

JP2010530463 A

JP2009114446 A

JP2009117320 A

(73) 특허권자

사이텍 테크놀러지 코포레이션

미국 뉴저지 (우편번호 08540) 프린스턴 카네기
센터 504

(72) 발명자

워드, 스티븐, 리차드

영국 씨에이치4 9디에이 체스터 하이어 키너톤 블
렌턴 로드 8

하리만, 마크, 에드워드

영국 노스 요크셔 디엘7 8에프엘 노스알리تون 위버
스 그린 57

(74) 대리인

특허법인차

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 벤족사진 및 이를 함유하는 조성물

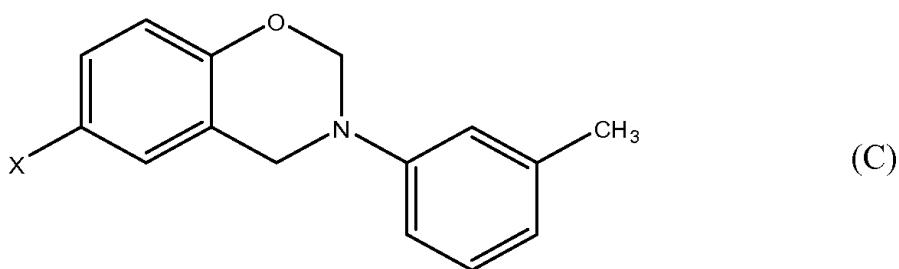
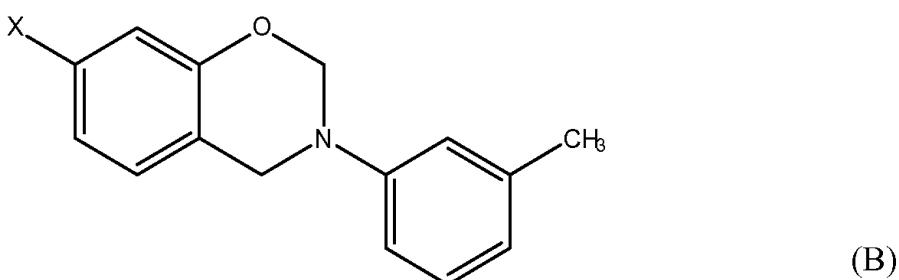
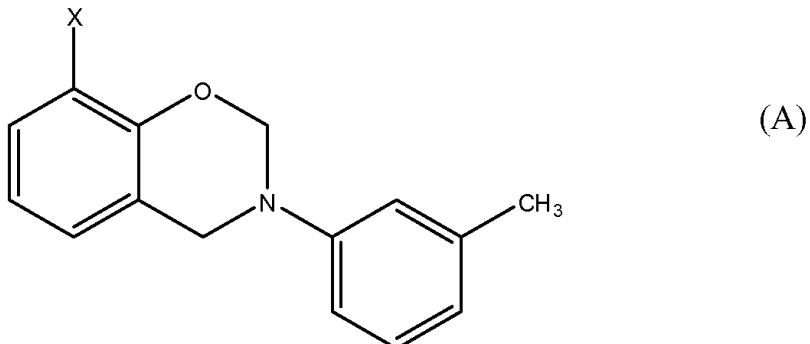
(57) 요 약

적어도 하나의 전자당김기를 갖는 단일작용성 벤족사진 화합물이 본 명세서에 개시된다. 단일작용성 벤족사진 화합물은 하나 이상의 다작용성 벤족사진 화합물과 조합되어 독특한 벤족사진 배합물을 형성한다. 이 벤족사진 배합물은 촉매 및 장인화제와 같은 추가적인 성분과 조합되어 수지성 필름 또는 복합 재료를 형성하는데 적합한 경화성 수지 조성물을 형성한다. 단일작용성 벤족사진의 존재는 수지 조성물의 점성도를 감소시킴으로써 벤족사진 계 수지 조성물의 가공성을 개선시키고, 경화된 수지 내 모듈러스의 손실 없이 조성물로부터 형성된 필름 및 복합재료에서 개선된 택 및 드레이프를 야기한다.

명세서**청구범위****청구항 1**

경화성 조성물로서,

(a) 20°C 내지 25°C 범위의 주위온도에서 액체 형태이며 하기 구조로부터 선택되는 적어도 하나의 치환된 단일 작용성 벤족사진 화합물:



[상기 식에서, X는 (A) 구조에서 F이고, (B) 또는 (C) 구조에서 F 또는 Cl이다]; 및

(b) 적어도 하나의 다작용성 벤족사진 화합물을 포함하는 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 다작용성 벤족사진 대 치환된 단일작용성 벤족사진의 상기 중량비는 99.9:0.1 내지 50:50의 범위 내인 것인, 경화성 조성물.

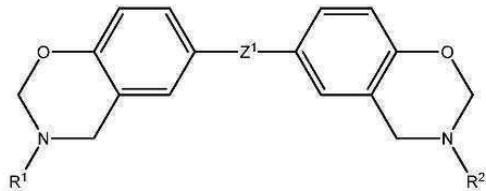
청구항 3

제2항에 있어서, 상기 다작용성 벤족사진 화합물은 2작용성 벤족사진인 것인, 경화성 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 다작용성 벤족사진 화합물은 하기 화학식 II의 화합물인 것인, 경화성 조성물:

[화학식 II]



[상기 식에서,

Z^1 은 직접 결합, $-C(R^3)(R^4)-$, $-C(R^3)(아릴)-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-O-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, 2가 헤테로사이클 및 $-[C(R^3)(R^4)]_x-$ 아릴렌- $[C(R^5)(R^6)]_y-$ 로부터 선택되거나, 또는 벤족사진 모이어티의 2개의 벤질 고리가 융합될 수 있고;

R^1 및 R^2 는 알킬, 사이클로알킬 및 아릴로부터 독립적으로 선택되고;

R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 독립적으로 H, C_{1-8} 알킬 및 할로겐화된 알킬로부터 선택되고;

x 및 y는 독립적으로 0 또는 1이다].

청구항 5

제4항에 있어서, Z^1 은 $-[C(R^3)(R^4)]_x-$ 아릴렌- $[C(R^5)(R^6)]_y-$ 로부터 선택되는 것인, 경화성 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, Z^1 은 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$ 및 3,3-아이소벤조푸란-1(3H)-온으로부터 선택된 것인, 경화성 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서, 화학식 II의 R^1 및 R^2 는 아릴로부터 독립적으로 선택되는 것인, 경화성 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 적어도 하나의 열가소성 또는 탄성중합체 장인화제를 더 포함하는 것인, 경화성 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 벤족사진 화합물의 상기 경화를 활성화하기 위한 촉매를 더 포함하는 것인, 경화성 조성물.

청구항 10

180°C 내지 200°C의 범위 내에서 제1항의 경화성 조성물을 경화시키는 것으로부터 형성된 경화 수지.

청구항 11

제1항의 경화성 조성물로 함침된 강화섬유를 포함하는 복합재료.

청구항 12

제1항의 경화성 조성물로 함침된 단방향으로 배열된 강화섬유의 층을 함유하는 프리프레그(prepreg).

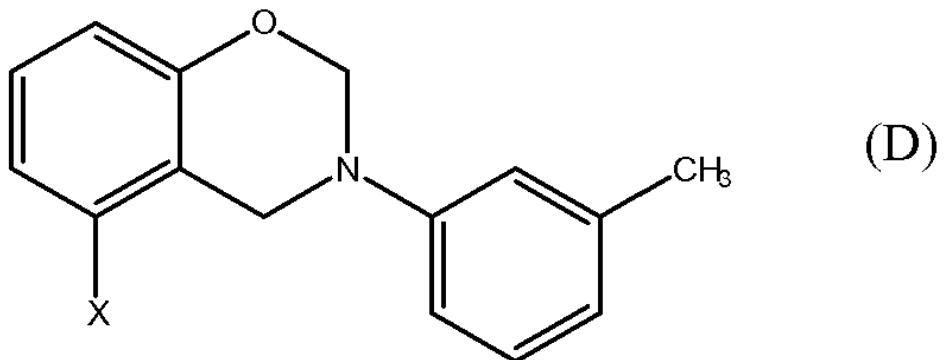
청구항 13

제1항의 경화성 조성물을 3차원 형상을 갖는 건식 섬유 프레폼(preform)에 주입한 다음 경화시킴으로써 형성된 복합부품.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 치환된 일작용기성 벤족사진 화합물은 상기 (B) 구조로 표시되고, 상기 조성물은 부가로 (D)구조로 나타나는 이소머를 포함하며,

[도면]



상기 식에서 X가 (B)와 (D)구조에서 동일하게 나타나는 경화성 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 조성물은 용매를 포함하지 않는 경화성 조성물.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001]

벤족사진의 사용은 다른 열경화성 수지에 비해 상대적으로 긴 저장 수명, 분자적 설계 가변성, 저비용, 높은 유리 전이 온도(T_g), 높은 모듈러스, 상대적으로 낮은 점성도, 양호한 난연 특성, 낮은 수분 흡수, 경화 동안 방출된 부산물 없음 및 경화 시 매우 낮은 수축을 포함하는 다수의 이점을 제공한다. 더 나아가, 벤족사진은 가열 시 자기 경화될 수 있고; 즉, 추가적인 경화제에 대한 필요가 없다. 이 특성의 조합은 벤족사진이 항공우주 분야에서 사용을 위해 잠재적으로 매력적이라는 것을 의미한다. 특히, 그것들은 복합재료에서 열경화성 매트릭스로서 유용할 수 있다. 그러나 기존의 이용 가능한 다작용성 벤족사진은 120°C 미만의 온도에서 유리 같은 고체인데, 이는 프리프레깅(prepregging) 및 수지 주입과 같은 표준 항공우주 기술을 사용하여 처리하는 것을 어렵게 만든다.

[0002]

"프리프레깅(prepregging)"은 단방향으로 배열된 강화 섬유 또는 직물(woven fabric)을 수지 매트릭스로 함침시켜 테이프 또는 시트의 형태로 프리프레그를 형성하는 공정을 지칭한다. 그 다음에 이를 프리프레그는 도구 상의 특정 배향에서 서로 층을 이루어 라미네이트를 형성한다. 그 다음에 상승된 온도 및 압력으로 프리프레그 레이업(lay-up)이 처리되어 복합 부품을 경화시키고, 굳힌다. 압력 적용 방법은 부품 및 배치에 의존하지만, 고성능 구조적 부품에 대해 오토클레이브의 사용이 가장 흔하다. 프리프레그는 적절하게 몰딩하기 위해 특정 양의 택(tack)과 드레이프(drape)를 가져야 한다. "택"은 프리프레그 가닥을 함께 붙이는 능력인 반면, "드레이프"는 프리프레그가 상이한 윤곽에 일치하게 하는 능력이다.

[0003]

수지 주입 접근은 건식 구조적 강화섬유가 몰드 캐비티 또는 다른 성형 도구 내에 위치되고, 매트릭스 수지가 구조적 강화섬유 내로 주사 또는 주입된다는 점에서 통상적인 프리프레깅의 접근과 상이하다. 수지 주입은 수지 이송몰딩(Resin Transfer Molding: RTM), 액체 수지 주입(Liquid Resin Infusion: LRI), 가요성 터링 하 수지 주입(Resin Infusion under Flexible Tooling: RIFT), 진공보조 수지이송몰딩(Vacuum Assisted Resin Transfer Molding: VARTM), 수지 필름 주입(Resin Film Infusion: RFI) 등과 같은 공정 기술을 포함한다. 이러한 통상적인 기술은 상대적으로 낮은 점성도를 가지며, 공정 온도에서 열적으로 안정한 수지를 필요로 한다.

발명의 내용

[0004]

적어도 하나의 전자당김기를 갖는 하나 이상의 단일작용성 벤족사진 화합물 및 하나 이상의 다작용성 벤족사진 화합물을 함유하는 벤족사진 배합물이 본 명세서에 개시된다. 이 벤족사진 배합물은 수지성 필름 또는 복합재료를 형성하는데 적합한 경화성 수지 조성물을 형성하기 위해 촉매 및 강인화제(toughening agent)와 같은 추가적인 성분과 조합될 수 있다. 단일작용성 벤족사진의 존재는 수지 조성물의 점성도를 감소시킴으로써 벤족사진계 수지 조성물의 가공성을 개선시키고, 경화된 수지의 모듈러스(modulus)를 손실시키지 않고 조성물로부터 형성된 필름 및 복합재료의 개선된 택 및 드레이프를 초래한다. 전자 당김기의 추가에도 불구하고, 단일작용성 벤족사진 화합물은 현재 이용 가능한 벤족사진 시스템에 비해 항공우주 분야의 경화 사이클에서 전형적으로 사용되는 고온에서 증가된 안정성을 제공한다. 전자 당김기의 추가적인 이점은 경화 개시 온도의 감소이며, 이에 의해 경화 사이클을 유리하게 변형시킨다.

도면의 간단한 설명

[0005]

도 1은 3-플루오로페놀 및 m-톨루이딘으로부터 형성된 비스페놀 A-벤족사진 및 플루오린화 액체 벤족사진의 상이한 배합물에 기반한 경화 샘플을 도시한 도면;

도 2는 비스페놀-A 벤족사진에 대한 시차주사 열량측정법(Differential Scanning Calorimetry: DSC) 곡선 및 반응성 표를 도시한 도면;

도 3a는 특정 플루오린화된 벤족사진에 대한 DSC 활성화 에너지 곡선 및 반응성 표를 도시한 도면;

도 3b는 특정 염소화된 벤족사진에 대한 DSC 활성화 에너지 곡선 및 반응성 표를 도시한 도면;

도 4는 알킬화된 액체 벤족사진에 대한 DSC 활성화 에너지 곡선 및 반응성 표를 도시한 도면;

도 5는 상이한 중량비에서 알킬화된 액체 벤족사진 및 비스페놀-A 벤족사진의 배합물을 도시한 도면;

도 6은 상업적으로 입수가능한 액체 벤족사진 RD2009-008에 대한 DSC 활성화 에너지 곡선 및 반응성 표를 도시한 도면;

도 7는 RD2009-008(32%) 및 비스페놀-A 벤족사진(68%)의 배합물로부터 형성된 경화 수지 샘플을 도시한 도면;

도 8은 다양한 액체 벤족사진에 대한 열중량분석(Thermal Gravimetric Analysis: TGA) 곡선을 도시한 도면;

도 9는 300°C로 가열한 후, 100% 비스페놀-A 벤족사진 (a), 80:20 비스페놀-A:3-플루오로 벤족사진 (b), 및 50:50 비스페놀-A:3-플루오로 벤족사진 (c)로부터 형성된 수지 샘플을 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006]

본 개시내용의 일 양태는 순수(neat) 다작용성 벤족사진의 유리한 특성을 모두 보유하며, 동시에 고성능 항공우주 분야에 적합한 열적 기계적 특성을 나타내는 벤족사진 배합물을 제공하는 것이다. 기존의 이용가능한 다작용성 벤족사진은 열이 적용될 때까지 잠재적이며, 전형적으로 180°C 이상의 경화 온도를 필요로 한다. 에폭시-벤족사진 배합물에 기반한 몇몇 벤족사진 혼성체 시스템은 상업적으로 입수가능하지만, 공반응물로서 에폭시의 첨가는 순수 벤족사진에 의해 초래되는 이점 중 일부를 무효화시킨다. 액체 단일작용성 벤족사진이 또한 입수가능 하지만, 그것들은 항공우주 분야에서 경화 사이클에 대해 정상적으로 사용되는 온도에서 매우 불안정함을 겪는다. 특정 치환된 단일작용성 벤족사진은 다작용성 벤족사진과 혼합되어 실온에서 정상적으로 고체 또는 반고체인, 다작용성 벤족사진 시스템의 가공성을 개선시킬 수 있다는 것이 발견되었다. 벤족사진 배합물은 경화성 수지 조성물을 형성하기 위해 강인화제 및 촉매와 같은 추가적인 성분과 조합될 수 있는데, 이 경화성 수지 조성물은 프리프레깅 및 수지 주입과 같은 통상적인 기술을 사용하여 수지성 필름(예를 들어, 표면 필름, 접착 필름) 또는 진보된 복합재료(예를 들어, 프리프레그)를 형성하는데 적합하다. 액체 단일작용성 벤족사진의 존재는 비경화 조성물의 점성도를 감소시킴으로써 벤족사진계 수지 조성물의 가공성을 개선시키는데, 이는 조성물을 강화 섬유의 함침/주입에 적합하게 만든다. 더 나아가, 액체 단일작용성 벤족사진의 존재는 경화 수지에서 모듈러스를 손실시키지 않고 벤족사진계 수지 조성물로부터 만들어진 비경화(또는 부분적으로 경화된) 복합재료(예를 들어, 프리프레그)의 조작 특징(예를 들어, 택 및 드레이프)을 개선시킨다. 필름 접착제 및 프리프레그의 요망되는 2가지 물리적 특징은 그것의 의도된 사용 온도에서 택 및 드레이프이다. 택은 복합 부품을 레이업할 때 프리프레그의 정확한 배치를 보장하기 위해 필요하다. 드레이프는 평면이 아닌 형상을 갖는 복합 부품이 용이하게 제작될 수 있기 위해 필요하다. 이와 같이, 증가된 택 및 드레이프를 지니는 벤족사진계 수지는 복합 형상을 지니는 복합 부품의 제작을 가능하게 한다.

[0007]

본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "단일작용성 벤족사진"은 단일 벤족사진 모이어티가 있는 화합물을 지칭하며, "다작용성 벤족사진"은 2 이상의 벤족사진 모이어티가 있으며, 이에 의해 가교된 네트워크를 형성할 수 있는 화합물을 지칭한다.

[0008]

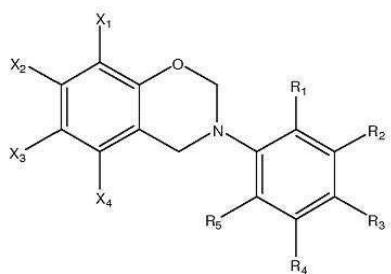
본 개시내용의 치환된 단일작용성 벤족사진은 전자 당김 치환 유도체에 기반하며, 주위 온도(20°C 내지 25°C)에서 액체 형태일 수 있었다. 전자당김기의 첨가를 통해, 이를 치환된 단일작용성 벤족사진은 기존의 이용가능한 액체 벤족사진에 비해 항공우주 경화 사이클에서 전형적으로 사용되는 고온(예를 들어, 180°C 이상)에서 증가된 안정성을 제공한다. 전자당김기의 추가적인 이점은 경화 사이클에 대해 유리하게 변형시키는 경화 개시 온도에서의 감소이다. 이와 같이, 이를 단일작용성 벤족사진은 기존의 이용가능한 액체 벤족사진 이상으로 열적 안정성이 증가되며, 이에 의해 단일작용성 벤족사진을 다작용성 벤족사진과 배합시키고, 후속적으로 분해 없이 고온에서 경화시키는 것에 기인하여 항공우주 분야에서 사용에 특히 적합하다. 더 나아가, 다작용성 벤족사진을 함유하는 벤족사진 시스템에서 전자당김기를 지니는 단일작용성 벤족사진의 존재는 활성화 에너지를 낮추는 것으로 발견되었는데, 이는 그것이 반응하는 온도를 감소시킨다. 특정 이론에 구속되지 않고, 감소된 경화 개시는 단일작용성 벤족사진 구조의 중간체 또는 전이 상태가 더 안정하게 된 결과인 것으로 믿어지며, 따라서 중합을 개시하기 위해 더 낮은 에너지가 필요하다. 추가적으로, 경화 개시 온도에서의 감소는 더 낮은 온도 경화 사이클의 사용, 후 경화시간의 제거 또는 전자당김 치환체가 없는 벤족사진 시스템에 비해 더 짧은 경화시간을 지니는 경화를 허용할 수 있었다. 이를 이점은 경화 수지에서 유리 전이 온도(T_g) 또는 모듈러스의 손실 없이 관찰된다. 본 명세서에서 논의되는 바와 같은, 경화 수지의 "모듈러스"는 굴곡 탄성률 및 인장 탄성률을 포함한다.

[0009]

상기 논의한 치환된 단일작용성 벤족사진은 하기 화학식 I로 표시되는 화합물이다:

[0010]

[화학식 I]



[0011]

[0012]

상기 식에서,

[0013]

X_1, X_2, X_3, X_4 중 적어도 하나는 할로겐(예컨대, F, Cl, Br, I), $-COH$, $-COCH_3$, $-COOCH_3$, $-SO_3H$, NO_2 , CF_3 또는 CCl_3 으로부터 선택된 전자당김기이고, 나머지는 수소(H), 알킬(바람직하게는 C_{1-8} 알킬), 사이클로알킬(바람직하게는 C_{5-7} 사이클로알킬, 더 바람직하게는 C_6 사이클로알킬) 및 아릴로부터 독립적으로 선택되며, 사이클로알킬 및 아릴기는, 예를 들어 C_{1-8} 알킬, 할로겐 및 아민기에 의해, 바람직하게는 C_{1-8} 알킬에 의해 선택적으로 치환되고;

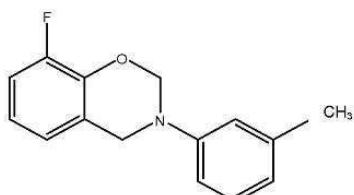
[0014]

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 는 H; 알킬(바람직하게는 C_{1-8} 알킬); 사이클로알킬(바람직하게는 C_{5-7} 사이클로알킬, 더 바람직하게는 C_6 사이클로알킬); 아릴; 전자공여기, 예컨대 알콕시(예를 들어, 메톡시 $-OCH_3$), $-CH_3$, 페닐, $-NHCOR$, $OCOR$, NH_2 및 OH 로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 사이클로알킬 및 아릴기는, 예를 들어 C_{1-8} 알킬, 할로겐 및 아민기에 의해, 바람직하게는 C_{1-8} 알킬에 의해 선택적으로 치환된다.

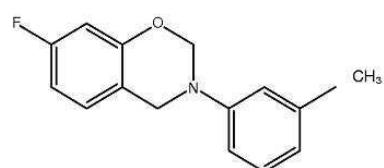
[0015]

치환된 단일작용성 벤족사진의 예는 하기 구조를 포함한다:

(1)

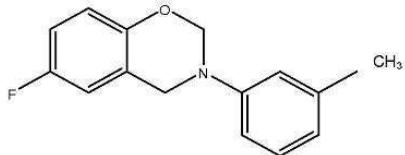


(2)

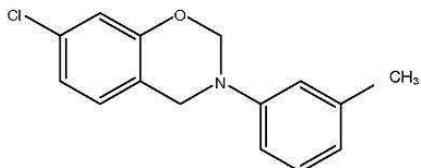


[0016]

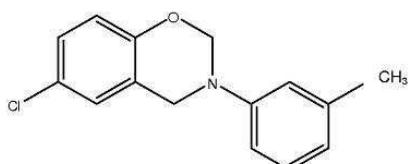
(3)



(4)



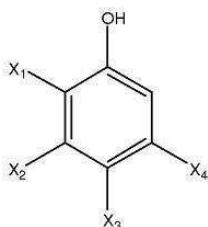
(5)



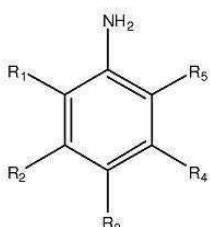
[0017]

[0018] 메타 위치(구조 2 및 4)에서 할로겐기의 효과는 반응성에 대해 가장 큰 것으로 발견되었고, 이런 위치가 가장 바람직하다.

[0019] 상기 논의한 치환된 단일작용성 벤족사진 화합물은 폐놀(하기 화학식 II로 표시됨), 방향족 아민(하기 화학식 III으로 표시됨) 및 알데하이드의 반응 생성물이다:



II



III

[0020]

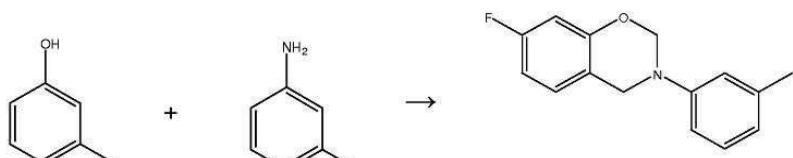
[0021] 화학식 II에서 X₁, X₂, X₃, X₄ 및 화학식 III에서 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅는 화학식 I에 대해 상기 정의한 바와 같다. 다양한 알데하이드가 사용될 수 있지만, 바람직한 알데하이드는 품알데하이드(H-CHO)이다.

[0022]

[0022] 치환된 단일작용성 벤족사진 화합물은 양립가능한 용매 중에서 또는 무용매 시스템 중에서 고리 형성에 의해 형성될 수 있다. 반응물로서 폐놀, 아민 및 알데하이드를 사용하는 단일작용성 벤족사진 단량체의 합성은 당업계에 잘 공지되어 있다. 일반적으로, 반응물은 반응물이 화학적으로 조합되게 하는 온도에서 혼합되며, 반응물은 벤족사진 화합물을 형성하기에 충분한 시간 기간 동안 이 온도에서 유지된다.

[0023]

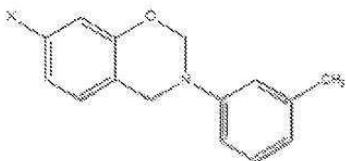
[0023] 일부 실시형태에서, 할로겐 치환체를 지니는 단일작용성 벤족사진 화합물은 다음의 예시적 반응에 의해 표시되는 바와 같이 품알데하이드 또는 파라품알데하이드의 존재에서 할로겐화된 폐놀을 방향족 아민과 반응시킴으로써 형성될 수 있다:



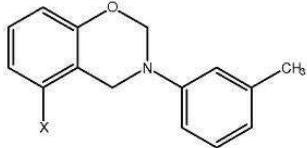
[0024]

[0025]

상기 반응 유형에 대해, 페놀 화합물 상의 전자 당김 치환체가 나타낸 바와 같이 메타 위치에 있을 때, 형성된 벤족사진 생성물은 하기 구조로 표시되는 이성질체의 배합물을 것이라는 것을 주목하여야 한다:



(IV)



(V)

[0026]

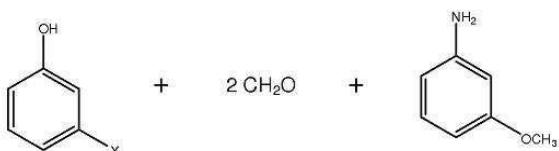
상기 식에서 X는 할로겐, 예컨대 플루오린(F) 또는 염소(Cl)이다.

[0028]

합성되었을 때, 이 이성질체 배합물은 70:30 내지 80:20의 범위에서 화합물 (IV) 대 화합물 (V)의 비로 배합물로서 존재할 수 있다.

[0029]

일 실시형태에서, 치환된 단일작용성 벤족사진은 전자 당김 치환체와 전자 공여 치환체를 둘 다 함유한다. 전자 공여 치환체의 존재는 중합 동안 반응성을 추가로 향상시키는 것으로 발견되었다. 예로서, 할로겐화된 페놀은 전자 공여 치환체로서 $-OCH_3$ 을 갖는 아민 및 폼알데하이드와 반응되어 다음과 같이 치환된 단일작용성 벤족사진을 형성할 수 있다:



[0030]

상기 식에서, X는 할로겐, 예컨대 플루오린(F) 또는 염소(Cl)이다.

[0032]

앞서 논의한 바와 같이, 상기 논의한 치환된 단일작용성 벤족사진 화합물 중 하나 이상은 하나 이상의 다작용성 벤족사진 화합물과 혼합되어 강화제 및 촉매와 같은 추가적인 성분과 조합될 수 있는 벤족사진 배합물을 형성하여 경화성 수지 조성물을 형성할 수 있다. 수지 조성물 중의 단일작용성 및 다작용성 벤족사진의 전체양은 비경화 조성물에 대해 요망되는 특성(예컨대, 반응성, 점성도, 택 및 드레이프) 및 경화 조성물에서 요망되는 특성(예컨대, T_g , 모듈러스, 인성 등)을 얻도록 조절될 수 있다. 경화성 수지 조성물의 점성도는 단일작용성 및 다작용성 벤족사진의 적절한 비율에 의해 조절되어 비경화 수지에 대해 특정 T_g 를 달성하고, 수지 조성물로부터 형성된 비경화 복합재료(예를 들어, 프리프레그)에 대해 필요한 택 및 드레이프를 부여할 수 있다. 다작용성 벤족사진(들) 대 치환된 단일작용성 벤족사진의 중량비는 99.9:0.1 내지 0.1:99.9의 범위 내에서 변할 수 있다. 일부 실시형태에서, 다작용성 벤족사진(들) 대 치환된 단일작용성 벤족사진의 중량비는 99.9:0.1 내지 50:50일 수 있다. 고농도의 치환된 단일작용성 벤족사진에서 조차, 조성물은 180°C 이상, 예를 들어 180°C 내지 200°C의 온도에서 경화 동안 열적으로 안정하게 남아있다(즉, 분해되지 않는다).

[0033]

본 명세서에 사용되는 바와 같은, "경화성 수지 조성물"은 경화 전 조성물을 지칭한다. 경화 시, 단일작용성 및 다작용성 벤족사진 화합물은 고리 개방 중합을 통해 용이하게 중합된다. 이러한 중합은 양이온으로(양이온성 개시제를 사용) 또는 열적으로 개시될 수 있다.

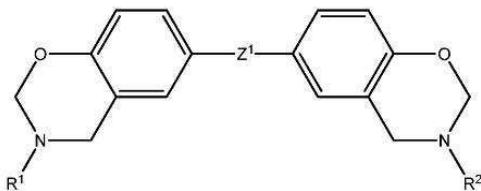
[0034]

다작용성 벤족사진은 가교된 중합체 매트릭스의 형성을 가능하게 하는 2 이상의 벤족사진 모이어티가 있는 화합물(단량체 또는 올리고머)일 수 있다. 2작용성, 3작용성 및 4작용성 벤족사진을 포함하는 임의의 통상적인 다작용성 벤족사진 화합물은 상기 기재한 치환된 단일작용성 벤족사진 화합물과 조합되어 벤족사진 배합물을 형성할

수 있다.

[0035] 일 실시형태에서, 다작용성 벤족사진은 하기 화학식 VI로 표시될 수 있다:

[화학식 VI]



[0037]

상기 식에서,

[0039] Z^1 은 직접 결합, $-C(R^3)(R^4)-$, $-C(R^3)(아릴)-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-O-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, 2가 헤테로사이클 및 $-[C(R^3)(R^4)]_x$ -아릴렌-[$C(R^5)(R^6)$] $_y$ -로부터 선택되거나, 또는 벤족사진 모이어티의 2개의 벤질 고리는 융합될 수 있고;

[0040] R^1 및 R^2 는 알킬(바람직하게는 C_{1-8} 알킬), 사이클로알킬(바람직하게는 C_{5-7} 사이클로알킬, 바람직하게는 C_6 사이클로알킬) 및 아릴로부터 독립적으로 선택되며, 사이클로알킬 및 아릴기는, 예를 들어 C_{1-8} 알킬, 할로겐 및 아민기에 의해, 바람직하게는 C_{1-8} 알킬에 의해 선택적으로 치환되고, 치환되는 경우, 하나 이상의 치환체기(바람직하게는 하나의 치환체기)는 각각의 사이클로알킬 및 아릴기 상에 존재할 수 있으며;

[0041] R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 H, C_{1-8} 알킬(바람직하게는 C_{1-4} 알킬, 및 바람직하게는 메틸), 및 할로겐화된 알킬(할로겐은 전형적으로 염소 또는 플루오린(바람직하게는 플루오린)이고, 할로겐화된 알킬은 바람직하게는 CF_3 임)로부터 독립적으로 선택되고;

[0042] x 및 y는 독립적으로 0 또는 1이다.

[0043] 일 실시형태에서, Z^1 은 직접 결합, $-C(R^3)(R^4)-$, $-C(R^3)(아릴)-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-O-$, 2가 헤테로사이클 및 $-[C(R^3)(R^4)]_x$ -아릴렌-[$C(R^5)(R^6)$] $_y$ -로부터 선택되거나, 또는 벤족사진 모이어티의 2개의 벤질 고리가 융합될 수 있다.

[0044] Z^1 이 2가 헤테로사이클로부터 선택되는 경우, 이는 바람직하게는 3,3-아이소벤조푸란-1(3h)-온이며, 즉, 화학식 VI의 화합물은 폐닐프탈레인으로부터 유래된다.

[0045] Z^1 이 $-[C(R^3)(R^4)]_x$ -아릴렌-[$C(R^5)(R^6)$] $_y$ -로부터 선택된다면, 2개의 벤족사진기를 연결하는 쇄는 하나 이상의 아릴렌기(들) 및/또는 하나 이상의 $-C(R^7)(R^8)-$ 기(들)(R^7 및 R^8 은 R^3 에 대해 본 명세서에서 상기 정의한 기로부터 독립적으로 선택됨)을 추가로 포함할 수 있거나, 또는 이들이 선택적으로 개재될(interrupted) 수 있고, 단, 각각의 치환 또는 비치환 메틸렌기는 다른 치환 또는 비치환 메틸렌기에 인접하지 않는다.

[0046] 바람직한 실시형태에서, 아릴렌기는 폐닐렌이다. 일 실시형태에서, 폐닐렌기에 부착된 기는 서로에 대해 파라- 또는 메타-위치에서 배치될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 아릴기는 폐닐이다.

[0047] 기 Z_1 은 선형 또는 비선형일 수 있고, 전형적으로 선형이다. 기 Z_1 은 화학식 VI에서 나타내는 바와 같이 벤족사진 모이어티의 산소 원자에 대해 파라 위치에서 벤족사진 모이어티의 각각의 벤질기에 바람직하게 결합되고, 이는 바람직한 이성질체 배치이다. 그러나, 기 Z_1 은 또한 비스-벤족사진 화합물에서 벤질기(들) 중 하나 또는 둘다에서, 메타-위치 또는 오쏘-위치 중 하나에 부착될 수 있다. 따라서, 기 Z_1 은 파라/파라; 파라/메타; 파라/오쏘, 메타/메타 또는 오쏘/메타 배치에서 벤질 고리에 부착될 수 있다. 일 실시형태에서, 열경화성 벤족사진 수지 성분(A)은 이성질체의 혼합물을 포함하며, 바람직하게는 혼합물의 주요 부분은 화학식 VI에 나타낸 파라/파라 이성질체이고, 바람직하게는 이는 전체 이성질체 혼합물의 적어도 75mol%, 바람직하게는 적어도 90mol%, 및 바

람직하게는 적어도 99mol%로 존재한다.

[0048] 바람직한 실시형태에서, 다작용성 벤족사진은 Z¹이 -C(CH₃)₂- , -CH₂- 및 3,3-아이소벤조푸란-1(3H)-온, 즉, 비스 페놀 A, 비스페놀 F 및 페놀프탈레이인의 벤족사진 유도체로부터 선택되는, 화합물로부터 선택된다.

[0049] 다른 실시형태에서, 다작용성 벤족사진은 R¹ 및 R²가 아릴, 바람직하게는 페닐로부터 독립적으로 선택되는 화합물로부터 선택된다. 일 실시형태에서, 아릴기는 치환될 수 있으며, 바람직하게는 치환체(들)는 C₁₋₈ 알킬로부터 선택되고, 바람직하게는 적어도 하나의 아릴기 상에 존재하는 단일 치환체이다. C₁₋₈ 알킬은 선형 및 분지형 알킬쇄를 포함한다. 바람직하게는, R¹ 및 R²는 비치환 아릴, 바람직하게는 비치환 페닐로부터 독립적으로 선택된다.

[0050] 본 명세서에 정의된 다작용성 벤족사진 화합물의 각 벤족사진기에서 벤질 고리는 각 고리의 3개의 이용가능한 위치 중 어떤 것에서 독립적으로 치환될 수 있고, 전형적으로 어떤 선택적 치환체는 Z¹기의 부착 위치에 대해 오쏘 위치에 존재한다. 그러나, 바람직하게는, 벤질 고리는 비치환으로 남아있다.

경화성 수지 조성물 및 이의 적용

[0052] 본 명세서에 개시된 치환된 단일작용성 벤족사진은 단독으로 또는 하나 이상의 다작용성 벤족사진과 배합물에서, 추가적인 성분과 조합되어 수지성 필름(예를 들어, 접착 필름, 표면 필름) 또는 섬유 강화 복합재료(예를 들어, 프리프레그)의 제조에 적합한 경화성 수지 조성물을 형성할 수 있다. 촉매의 첨가는 선택적이지만, 이러한 사용은 경화 속도를 증가시키고/시키거나 경화 온도를 감소시킬 수 있다. 벤족사진계 수지 조성물에 대해 적합한 촉매는 루이스산, 예컨대 페놀 및 이의 유도체, 강산, 예컨대 알킬렌산, 메틸 토실레이트, 시아네이트 에스터, p-톨루엔설�onium, 2-에틸-4-메틸이미다졸(EMI), 2,4-다이-tert-부틸페놀, BF₃O(Et)₂, 아디프산, 유기산, 포스포러스 웬타클로라이드(PCl₅)를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0053] 장인화제(또는 강화제)는 진보된 복합 구조를 제조하는데 적합한 강화된 수지 매트릭스를 생성하기 위해 첨가될 수 있다. 적합한 장인화제는, 열가소성 장인화제, 예컨대 폴리에티설폰(PES), PES의 공중합체 및 폴리에티에터설폰(PEES)(예를 들어, 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(Cytec Industries Inc.)제의 KM 180), 탄성중합체, 예컨대 반응기를 갖는 액체 고무, 미립자 장인화제, 예컨대 열가소성 입자, 유리 비드, 고무 입자, 및 코어-셸(core-shell) 고무 입자를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0054] 기능성 첨가제는 또한 경화 또는 비경화 수지 조성물의 기계적, 유동학적, 전기적, 광학적, 화학적, 난연성 및/ 또는 열적 특성 중 하나 이상에 영향을 미치도록 포함될 수 있다. 이러한 기능성 첨가제의 예는 충전제, 착색 염료, 유동 조절제, 접착 부여제, 전도성 첨가제, 난연제, 자외선(UV) 보호제 등을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다. 이들 첨가제는 입자, 플레이크, 로드(rod) 등을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는 다양한 기하학적 형태를 취할 수 있다.

[0055] 일 실시형태에서, 경화성 수지 조성물은 2작용성 벤족사진 및 3작용성 벤족사진, 및 상기 논의한 하나 이상의 첨가제와 함께 치환된 단일작용성 벤족사진을 함유한다.

[0056] 상기 논의한 바와 같은 경화성 수지 조성물은 강화섬유와 조합하여 복합재료 또는 구조를 형성할 수 있다. 강화섬유는 위스커(wisker), 단섬유, 연속섬유, 필라멘트, 토크(tow), 번들, 시트, 가닥 및 이들의 조합 형태를 취할 수 있다. 연속 섬유는 단방향성, 다방향성, 부직포, 직물, 편물, 스티치, 권사 및 브레이디드 배치뿐만 아니라 스월 매트, 펠트 매트 및 쟁(chopped) 섬유 매트 구조 중 어떤 것을 추가로 채택할 수 있다. 섬유의 조성물은 최종 복합 구조를 위해 필요한 특성을 달성하기 위해 다를 수 있다. 예시적인 섬유 재료는 유리, 탄소, 흑연, 아라미드, 석영, 폴리에틸렌, 폴리에스터, 폴리-p-페닐렌-벤조비스옥사졸(PBO), 봉소, 폴리아마이드, 흑연, 탄화규소, 질화규소, 및 이들의 조합물을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0057] 필수적이지는 않지만, 성분의 혼합을 돋기 위해 용매, 예를 들어 할로겐화된 탄화수소 또는 알코올, 또는 이들의 조합을 첨가하는 것이 가능하다. 용매 및 이의 부분은 성분의 혼합물이 적어도 안정한 에멀젼, 바람직하게는 안정한 단일상 용액을 형성하도록 선택된다. 그 후에, 용매는 증발에 의해 제거되어 수지 조성물을 수득한다.

[0058] 복합재료를 형성하기 위해, 강화 섬유는 프리프레깅 및 수지 주입과 같은 통상적인 공정 기술을 사용하여 경화성 수지 조성물로 함침되거나 또는 주입된다. 수지 함침 또는 주입 후, 경화는 200°C까지, 바람직하게는 160°C

내지 200°C의 범위에서, 더 바람직하게는 약 170°C 내지 190°C에서의 상승된 온도에서, 그리고 나가는 기체의 변형 효과를 저지하거나, 또는 보이드 형성을 저지하기 위해, 적합하게는 10bar까지의 압력에서, 바람직하게는 3 내지 7 bar abs의 범위인 상승된 압력의 사용과 함께 수행된다. 적합하게는 경화 온도는 5°C/분, 예를 들어 2 °C 내지 3°C/분까지 가열에 의해 달성되며, 9시간까지, 바람직하게는 6시간까지, 예를 들어 3 내지 4시간의 필요한 기간 동안 유지된다. 압력은 전체적으로 풀어지며, 온도는 5°C/분까지, 예를 들어 3°C/분까지에서 냉각에 의해 감소된다. 190°C 내지 200°C의 범위에서의 온도에서 경화 후, 생성물 또는 다른 것의 유리 전이 온도를 개선시키기 위한 적합한 가열 속도를 사용하여 대기압에서 수행될 수 있다.

[0059] 프리프레그를 제작하기 위해, 수지 필름은, 예를 들어 압축성형, 압출, 용융주조 또는 벨트 주조에 의해 경화성 수지 조성물로부터 형성될 수 있고, 그 다음에 예를 들어, 상대적으로 단섬유의 부직포 매트, 연속섬유의 직물 또는 일측면으로 배열된 섬유(즉, 동일한 방향을 따라 배열된 섬유)의 층의 형태에서 강화섬유 층의 마주보는 표면 중 하나 또는 둘 다에 이러한 필름을 섬유를 수지 필름이 유동 및 함침시키도록 하는데 충분한 온도 및 압력에서 라미네이트한다. 대안적으로, 프리프레그는 액체 형태에서 경화성 수지 조성물을 제공하고, 열 경화성 조성물을 지니는 섬유층을 주입하기 위해 액체 수지 조성물을 통해 섬유층을 통과시키고, 주입된 섬유층으로부터 과량의 수지를 제거함으로써 제작될 수 있다. 치환된 단일작용성 벤족사진의 존재는 이러한 치환된 단일작용성 벤족사진 없이 동일한 수지 조성물로부터 형성된 것에 비해 개선된 택 및 드레이프를 지니는 프리프레그를 초래한다.

[0060] 프리프레그로부터 복합 부품을 제작하기 위해, 함침된 강화 섬유의 가닥은 도구 상에 레이 업되고, 가열 및 압력에 의해, 예를 들어 오토클레이브, 전공 또는 압축성형에 의해 또는 가열된 롤러에 의해, 수지 조성물의 경화 온도 초과의 온도에서, 또는 경화가 이미 일어났다면, 수지의 유리 전이 온도 초과, 전형적으로 적어도 180°C 및 200°C까지에서, 그리고 특히 1bar 초과, 바람직하게는 1 내지 10bar의 범위의 압력에서 라미네이트된다.

[0061] 얻어진 멀티플라이 레이업은 섬유가 연속적이고, 단방향성이며, 서로 본질적으로 평행하게 배향되는 이방성일 수 있거나, 또는 가닥 내 섬유가 위 및 아래의 가닥 내 섬유에 대해, 예를 들어 45°, 30°, 60° 또는 90° 각도에서 배향되는 준등방성일 수 있다. 이방성과 준등방성, 및 이의 조합 간의 배향 중간체가 또한 제공될 수 있다. 직물은 이방성과 준등방성 사이의 준등방성 또는 중간체의 예이다. 적합한 레이업은 적어도 4, 바람직하게는 적어도 8 가닥을 함유한다. 가닥의 수는 레이업에 대한 적용, 예를 들어 필요한 강도에 의존하며, 32개 이상, 예를 들어 수백개의 가닥을 함유하는 레이업은 거대 복합 부품을 형성하는데 바람직할 수 있다. 가닥 사이의 층상 간의 영역에서 강화된 간지 또는 강화된 입자가 제공될 수 있다.

[0062] 수지 주입, 예를 들어 RTM 또는 VaRTM 공정을 통해 복합 부품을 제작하는데, 제1 단계는 원하는 구조적 부분의 형상에서 건조 섬유 프레폼(preform)을 형성하는 것이다. 프레폼은 대체로 얻어진 복합 부품에 원하는 강화 특성을 부여하는 건식 강화섬유로부터 만들어진 다수의 패브릭층 또는 가닥을 포함한다. 섬유 프레폼이 형성된 후, 프레폼은 몰드에 위치된다. 경화성 수지 조성물은 섬유 프레폼 내로 직접 주사/주입된 다음, 수지-주입 프레폼은 경화된다.

[0063] 실시예

[0064] 실시예 1

[0065] 액체 단일작용성 벤족사진을 다음의 방법에 의해 제조하였다:

[0066] 1. 18.68g의 페놀, 20.94g의 아민 및 20.76g의 파라폼알데하이드를 청량한 다음, 유리병 내에서 실온에서 (~20.0°C) 20분 동안 혼합하였다.

[0067] 2. 배합한 재료를 교반하는 한편, 유리병을 115°C로 가열한 오일욕 내에 40분 동안 둔다.

[0068] 3. 오일욕을 120°C로 온도를 증가시켰고, 추가 20분 동안 계속해서 혼합하였다.

[0069] 4. 오일욕으로부터 유리병을 제거하였고, 대략 5분 동안 냉각시켰다. 그 다음에 배합 재료를 10ml의 다이에틸 에터에 교반하면서 서서히 첨가하였다. 그 다음에 이 혼합물을 실온에서 (~20.0°C) 추가 20분 동안 교반시켰다.

[0070] 5. 일단 교반시키면, 벤족사진-에터 혼합물을 분별 깔때기에서 100ml 부분에서 수중의 2.0M NaOH 용액으로 3회 세척하였다.

[0071] 6. NaOH의 첨가 후 pH를 중화시키기(pH7) 위해 추가 물 세척을 수행하였다.

- [0072] 7. 이 혼합물을 밤새 둔 다음, 황산마그네슘 건조제를 혼합물에 첨가하였으며, 4시간 동안 건조시켰다.
- [0073] 8. 50°C에서 15분 동안 진공 하에 회전 증발기 상에서 잔여 에터를 제거하였다.
- [0074] 9. 2시간 동안 진공 오븐에서 60°C에서 진공 하에 최종 생성물을 건조시켰다.
- [0075] 표 1은 페놀 및 아민 반응물을 사용하여 이 방법에 의해 제조한 5가지의 치환된 단일작용성 벤족사진을 개시한다.

표 1

샘플	페놀	아민	벤족사진	생성물
1				액체
2				액체
3				액체
4				액체
5				액체

[0076]

[0077] 경화 샘플을 비스페놀-A 벤족사진:단일작용성 벤족사진의 다양한 중량비에서 헌츠만 스페셜티 케미컬스 (Huntsman Specialty Chemicals) 제의 비스페놀-A 벤족사진(2작용성 벤족사진)과 액체 단일작용성 벤족사진을 배합함으로써 제조하였다. 다음의 실험 방법을 수행하였다:

- [0078] 1. 단일작용성 벤족사진 및 비스페놀-A 벤족사진을 110°C에서 90분 동안 진공 오븐에서 개별적으로 탈기시켰다.
- [0079] 2. 1.5g의 탈기시킨 벤족사진 및 18.5g의 탈기 비스페놀-A 벤족사진을 250mL 유리병에 첨가하였다.
- [0080] 3. 병을 90°C에서 30분 동안 가열한 오일욕 중에 침지시킨 다음, 재료의 배합물을 90°C에서 45분 동안 교반시켰다.
- [0081] 4. 오일욕으로부터 배합물을 제거하였고, 알루미늄 접시에 부었다.
- [0082] 5. 배합한 벤족사진의 접시를 110°C에서 90분 동안 진공 오븐에서 탈기시켰다.

[0083] 탈기시킨 벤족사진 배합물을 다음의 경화 주기를 사용하여 경화시켰다: 1°C/분씩 25°C에서 180°C로, 2시간 동안 보유, 1°C/분씩 180°C에서 200°C로, 2시간 동안 보유, 2°C/분씩 200°C에서 25°C로.

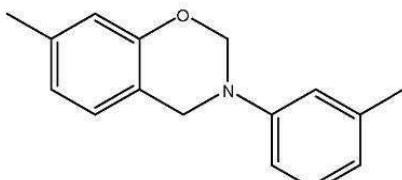
[0084] 치환된 단일작용성 벤족사진(표 1에 개시)을 비스페놀-A 벤족사진과 배합할 때, 경화 샘플은 치환된 단일작용성 벤족사진의 농도가 증가됨에 따라 안정하였다는 것을 발견하였다. 도시로서, 도 1은 상이한 중량비의 비스페놀-A 벤족사진:플루오린화된 벤족사진인, 비스페놀 A-벤족사진 및 3-플루오로페놀, m-톨루이딘 벤족사진(표 1에서 구조 2)의 배합물에 기반한 경화 샘플을 나타낸다.

[0085] 표 1에 개시한 제조된 할로겐화된 단일작용성 벤족사진 화합물의 반응성을 분석하기 위해 조사를 수행하였고, 그것을 모델 프리 카이네틱스(Model Free Kinetics: MFK)-시차주사 열량측정법(DSC)을 사용하여 표준 비스페놀-A 벤족사진과 비교하였다. 이 MFK 방법은 활성화 에너지 E_a 가 전환 (α)에 의존한다는 추정에 기반한다. 특정 전환에서, 활성화 에너지 E_a 는 가열 속도에 독립적이다. 도 2는 비스페놀-A 벤족사진에 대한 DSC 곡선을 나타낸다. 도 3a는 플루오린화된 벤족사진에 대한 DSC 곡선을 나타내고, 도 3b는 염소화된 벤족사진에 대한 DSC 곡선을 나타낸다. 반응성에 대한 할로겐기의 효과는 그것이 산소에 대해 메타 위치에 있을 때 가장 크다는 것을 도 2, 도 3a 및 도 3b로부터 알 수 있다.

[0086] 실시예 2

[0087] 비교

[0088] 비교를 위해, 전자당김기를 함유하지 않는 알킬화된 액체 벤족사진을 실시예 1에서 기재한 방법을 사용하여 m-크레졸, m-톨루이딘 및 파라폼알데하이드로부터 형성하였다. 알킬화된 액체 벤족사진은 하기 구조를 가진다:

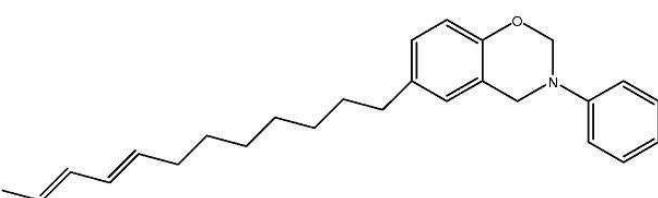


[0089]

[0090] 도 4는 DSC 활성화 에너지 곡선 및 이 알킬화된 액체 벤족사진에 대해 만든 반응성 표를 나타낸다. 도 4로부터, 할로겐화된 액체 벤족사진에 대해 도 3a 내지 도 3b에 나타낸 데이터에 비해 더 높은 활성화 에너지 및 더 낮은 전환 속도를 알 수 있다.

[0091] 알킬화된 액체 벤족사진과 비스페놀-A 벤족사진의 배합물을 95:5, 90:10, 80:20, 및 50:50의 비스페놀-A 벤족사진:알킬화된 액체 벤족사진 중량비를 기준으로 형성하였다. 그 다음에 실시예 1에 기재한 경화 사이클에 따라 배합물을 경화시켰다. 경화된 배합물을 도 5에 나타낸다. 도 5는 알킬화된 벤족사진의 양이 증가됨에 따라 비스페놀-A 벤족사진에 의해 경화될 때 알킬화된 액체 벤족사진의 안정성 수준은 감소된다는 것을 나타낸다.

[0092] 또한 비교를 위해, 상업적으로 입수 가능한 액체 벤족사진, 하기 구조를 갖는 현츠만 RD2009-008을 MFK-DSC 방법을 사용하여 분석하였다:



[0093]

[0094] 도 6은 RD2009-008에 대한 DSC 활성화 에너지 곡선 및 반응성 표였다. 도 6으로부터, 할로겐화된 액체 벤족사진에 대해 도 3a 내지 도 3b에 나타낸 데이터에 비해 다시 더 높은 활성화 에너지 및 더 낮은 전환 속도를 알 수 있다.

[0095] 68% 비스페놀-A 벤족사진 및 32% RD2009-008의 배합물을 제조하였고, 실시예 1에 기재한 경화 사이클에 따라 경화시켰다. 경화 수지의 이미지를 도 7에 나타낸다. 도 7은 비스페놀-A 벤족사진에 의해 경화될 때 RD2009-008 재료의 안정성 수준이 또한 감소되었다는 것을 나타낸다.

[0096] 도 8은 RD2009-008, 알킬화된 액체 벤족사진 및 플루오린화 액체 벤족사진(실시예 1, 구조 2)에 대한 열중량 분석(Thermal Gravimetric Analysis: TGA) 곡선을 나타낸다. 도 8로부터, 상업적 RD2009-008 벤족사진과 알킬화된 액체 벤족사진 둘 다의 안정성은 플루오린화 액체 벤족사진에 대한 안정성보다 TGA 중에서 더 큰 중량 손실을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이는 플루오린화된 벤족사진 배합물에 대한 도 1의 광학적 이미지에서 나타난 더 큰 안정성과 잘 대응된다.

[0097] 경화될 때, 할로겐화된 액체 벤족사진은 또한 비스페놀-A 벤족사진과 배합된 RD2009-008 벤족사진보다 더 높은 성능(T_g , 비틀림 탄성률)을 나타내었다. 표 2 참조.

표 2

제형	DMTA tan 델타 T_g (°C)	30°C에서 비틀림 탄성률(GPa)
비스-A 벤족사진	184	1.71
비스-A 벤족사진 68:32 플루오린화된 벤족사진	189	1.72
비스-A 벤족사진 68:32 염소화된 벤족사진	177	1.69
비스-A 벤족사진 68:32 RD2009-008 액체 벤족사진	142	1.26

[0099] 실시예 3

[0100] 택 시험

[0101] 비스-A 벤족사진/에폭시 배합물, 비스-A 벤족사진/플루오린화된 액체 벤족사진 배합물, 비스-A 벤족사진/염소화된 액체 벤족사진 배합물에 기반한 샘플을 제조하였고, 110°C에서 진공오븐에서 탈기시켰다. 제거 시, 그것들을 80°C로 냉각시켰고, 이 시점에 재료가 25°C로 냉각됨에 따라 압정 시험(엄지손가락을 샘플에 놓음)을 수행하였다. 대조군으로서, 순수한 비스페놀-A 벤족사진에 또한 동일한 탈기 조건 및 압정 시험을 실시하였다. 표 3은 시험한 샘플에 대해 수집한 데이터를 나타낸다.

표 3

화합물(증량%)	비경화 T_g 개시 (°C)	경화 T_g 중간점 (°C)	택이 나타나는 최소 온도 (°C)
비스-A 벤족사진 (100%)	43.97	45.69	>80
비스-A 벤족사진 (68%), CY179 에폭시 (21%) 4,4'- <i>티</i> 오다이페놀 (11%)	46.15	58.78	>80
비스-A 벤족사진 (68%) 플루오린화된 액체 벤족사진 (32%)	13.90	23.15	45
비스-A 벤족사진 (68%) 염소화된 액체 벤족사진 (32%)	12.86	18.29	45

[0102]

[0103] 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 비경화 T_g 의 할로겐화된 벤족사진 시스템은 순수 비스페놀-A 벤족사진의 시스템 및 비스페놀-A 벤족사진/에폭시 배합물의 시스템보다 더 낮다. 비경화 T_g 에서 이런 감소는 비경화 샘플의 전성에 관한 것이다. 양호한 드레이프 특징을 소유하기 위해 비경화 벤족사진계 재료에 대해, 비경화 T_g 는 대략 실온이거나 또는 실온 미만이어야 한다.

[0104]

할로겐화된 벤족사진 시스템에 대한 택 시험은 할로겐화된 액체 벤족사진을 비스페놀-A 벤족사진과 배합하였을 때 순수 비스페놀-A 벤족사진 또는 헌츠만으로부터의 상업적 비스페놀-A 벤족사진/에폭시 배합물에 비해 택에서 증가를 나타내었다. 플루오린화된 및 염소화된 벤족사진 배합물에 의해 나타낸 택 및 전성의 증가는 가공성을 더 용이하게 해야 한다.

실시예 4

[0105] 100% 비스페놀-A 벤족사진, 80:20의 중량비에서 비스페놀-A 벤족사진 및 3-플루오로 벤족사진의 배합물, 및 50:50의 중량비에서 동일한 배합물에 기반하여 3가지 샘플을 제조하였다. 그 다음에 샘플을 300°C로 가열하였다. 도 9는 플루오린화 액체 벤족사진을 첨가한 결과로서 고온에서 열 안정성의 증가가 있다는 것을 나타낸다. 도 9에서, 상부 이미지 (a)는 100% 비스페놀-A 벤족사진에 대한 이미지이며, 중간 이미지 (b)는 80:20 비스페놀-A:3-플루오로 벤족사진에 대한 것이고, 하부 이미지 (c)는 50:50 비스페놀-A:3-플루오로 벤족사진에 대한 것이다.

[0106] [0107] 상기 기재한 이점을 관찰하였으며 벤족사진 시스템의 열-기계적 성능에 대해 절충안은 없다. 순수 비스페놀-A 벤족사진 및 비스페놀-A 벤족사진과 3-플루오로 벤족사진(플루오린화 액체 벤족사진)의 배합물에 기반한 경화 샘플을 상이한 비율로 제조하였다.

표 4

비스-A 벤족사진 (%)	3-플루오로 벤족사진 (%)	DSC 중간점 T_g (°C)	DMTA Tan 델타 T_g (°C)	비틀림 탄성률 (GPa)	굴곡 탄성률 (GPa)
100	0	169	184	1.71	5.36
95	5	169	184	1.83	-
90	10	170	185	1.75	-
80	20	166	186	1.75	-
68	32	167	189	1.69	5.28
50	50	165	184	1.83	-

[0108]

[0109] 표 4는 비스페놀-A/3-플루오로 벤족사진 배합물의 경화 샘플이 순수 비스페놀-A 벤족사진과 비교하여 유사한 T_g 및 유사한 비틀림 탄성률을 보유한다는 것을 나타낸다. 68%/32% 배합물은 또한 순수 비스페놀 A 벤족사진과 비슷한 굴곡 탄성률을 나타낸다.

[0110] 상기 실시예에서, ASTM 방법 790-01(절차 A) 및 다음의 조건에 따라 인터텍(Intertek) MSG에 의해 굴곡 탄성률 측정을 수행하였다:

[0111] • 인스트론(Instron) 5544 (T21)

[0112] • 로드 셀(Load cell) 2kN 시리얼 53033

[0113] • 시험 속도 0.01mm/mm/분

[0114] • 익스텐소미터 시리얼(Extensometer Serial) B

[0115] • 마이크로미터(Micrometer) R97

[0116] • 조건 23°C ± 2°C r/h 50% ± 5%

[0117] • 로드 셀 중량 체크 번호 1&2 (20N) = 40.03N

[0118] 경화 수지 샘플의 유리 전이 온도(T_g) 및 비틀림 탄성률을 역학 기계적 열 분석(Dynamic Mechanical Thermal Analysis: DMTA)에 의해 측정하였다. 다음의 실험 조건에 따라서 비틀림 직사각형 초음파 방식 및 역학적 온도 램프 시험 방법에서 ARES LS 2K/2K FRT 장치 상에서 실험을 실행하였다: 경화 수지 샘플의 유리 전이 온도(T_g) 및 비틀림 탄성률의 역학 기계적 열 분석(DMTA) 측정을 다음의 실험 조건에 따라서 비틀림 직사각형 초음파 방식 및 역학적 온도 램프 시험 방법에서 ARES LS 2K/2K FRT 장치 상에서 얻었다:

[0119] • 주파수 = 0.1Hz

[0120] • 변형률 = 0.1%

[0121] • 가열 램프 = 3°C/분.

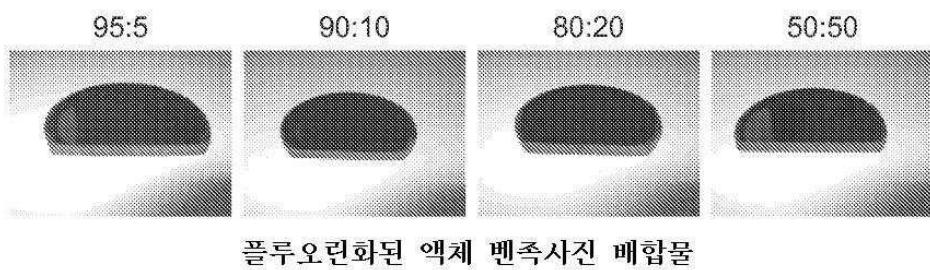
[0122] 시험 샘플은 직사각형 막대의 형태(40 x 1.4 x 4 mm)였고, 분석 전 건조시켰다. T_g 측정을 피크 tan δ 엘타에서 기록한 한편, 모듈러스 값을 30°C 및 $T_g + 40$ °C에서 기록하였다.

[0123] 본 명세서에 개시한 범위는 포괄적이며 독립적으로 조합가능하고, 종말점과 범위 내의 모든 중간에 있는 값을 포괄한다. 예를 들어, "1% 내지 10%"는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%뿐만 아니라 중간의 값, 예컨대 1.1%, 1.2%, 1.3% 등을 포함한다.

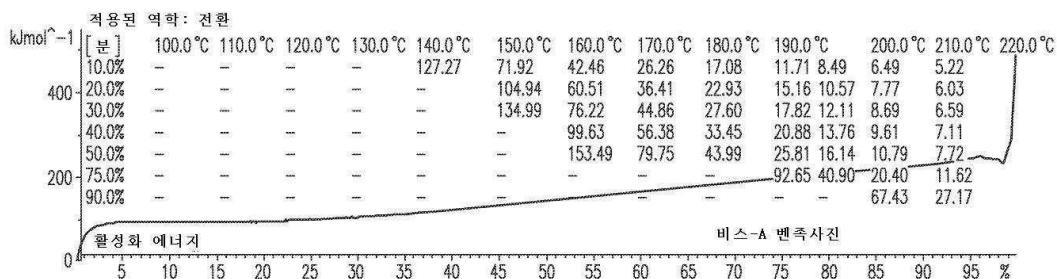
[0124] 다양한 실시형태가 본 명세서에 기재되지만, 다양한 구성요소의 조합, 본 명세서에 개시된 실시형태의 변형은 당업자에 의해 만들어질 수 있고, 본 개시내용의 범주 내라는 것은 본 명세서로부터 인식될 것이다. 추가로, 다수의 변형이 본 명세서에 개시된 실시형태의 교시에 대해 그것의 본질적 범주로부터 벗어나는 일 없이 특정 상황 또는 재료에 적합하게 만들어질 수 있다. 따라서, 특허청구된 발명은 본 명세서에 개시된 특정 실시형태로 제한되지 않지만, 특허청구된 발명은 첨부되는 특허청구범위의 범주 내에 속하는 모든 실시형태를 포함할 것으로 의도된다.

도면

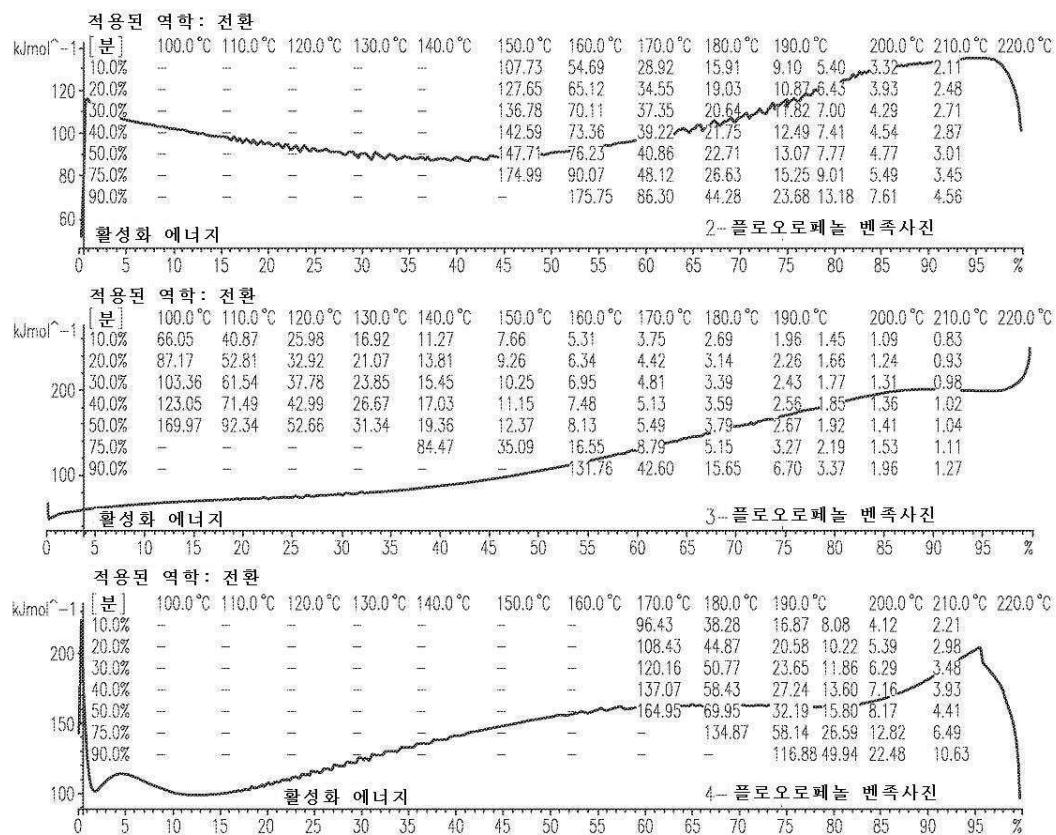
도면1



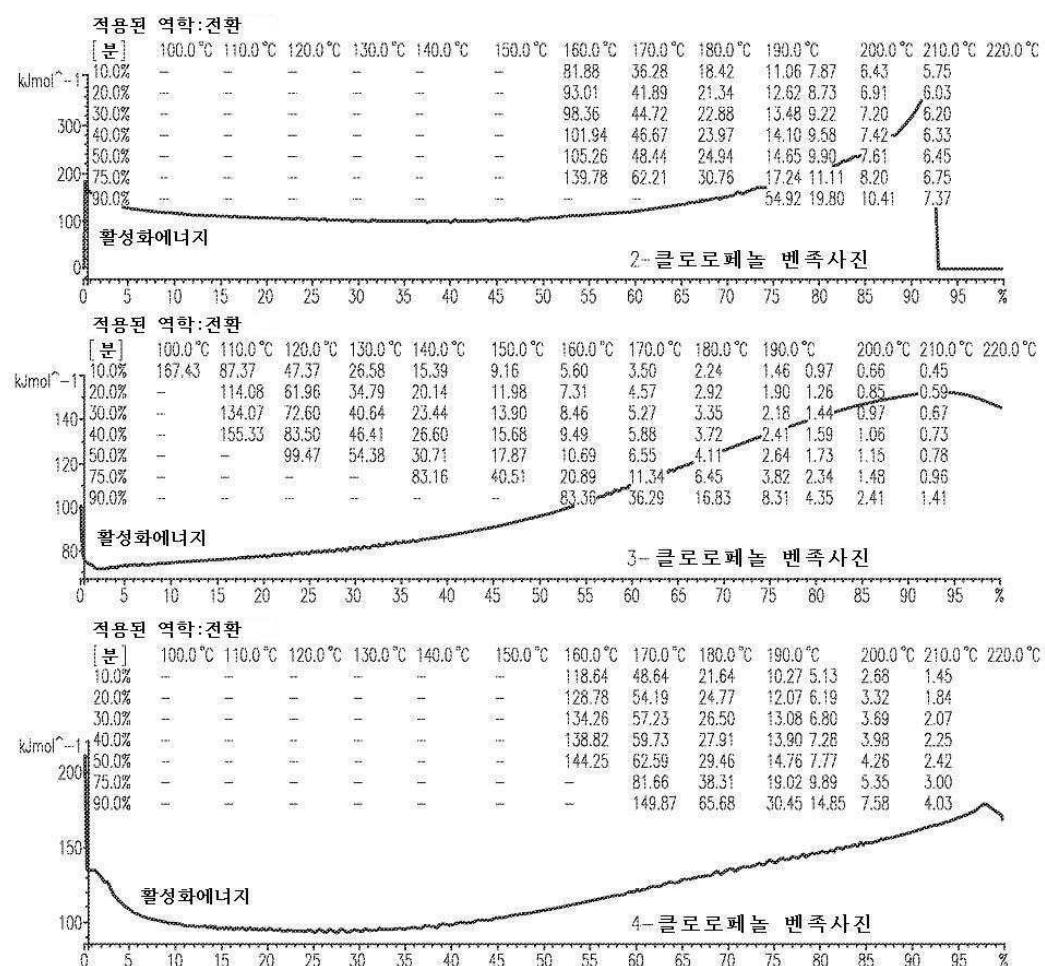
도면2



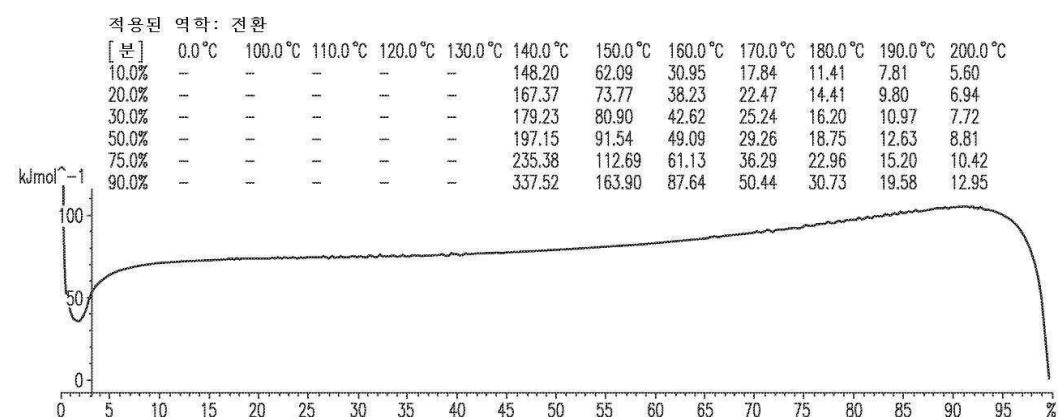
도면3a



도면3b



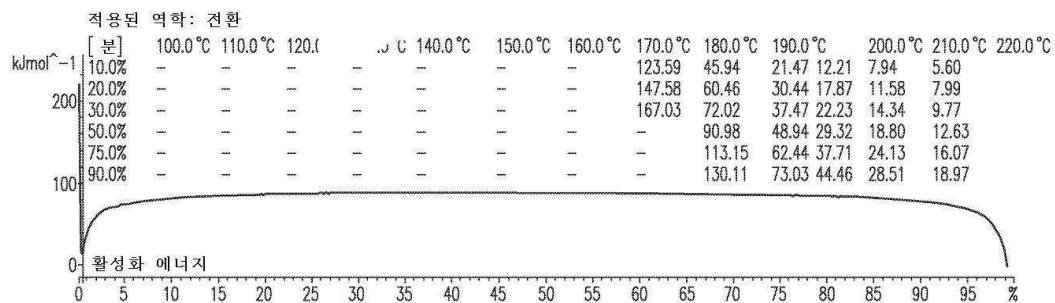
도면4



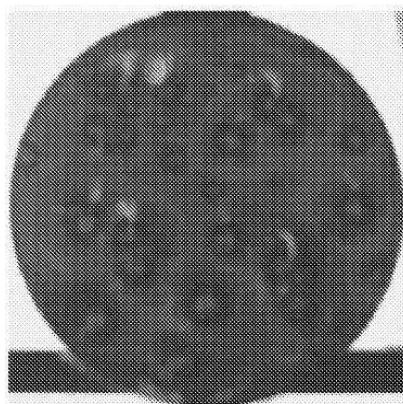
도면5



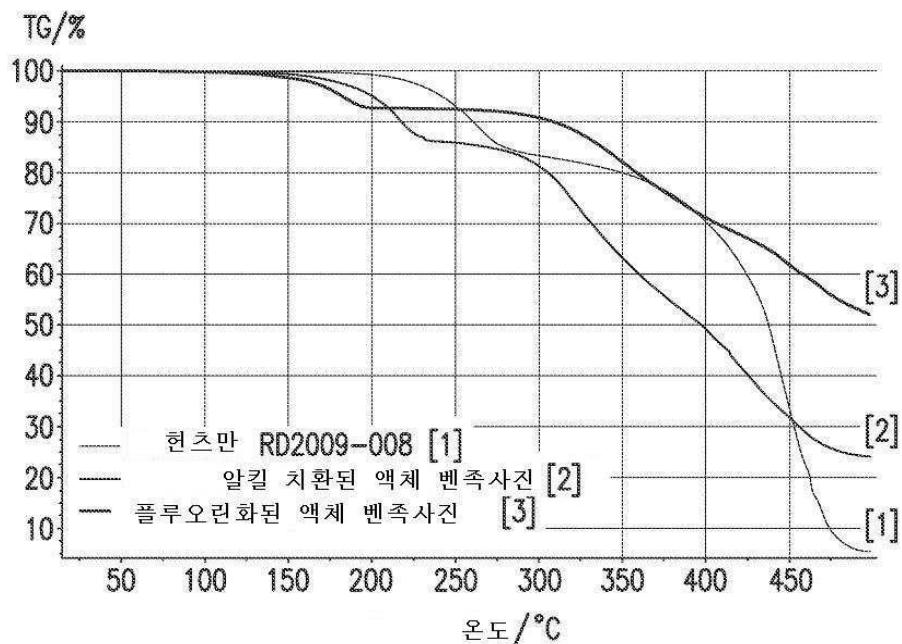
도면6



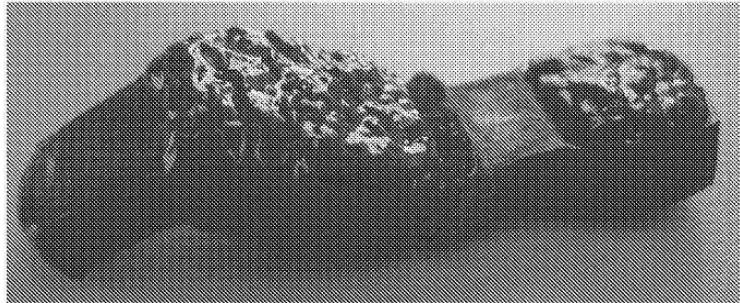
도면7



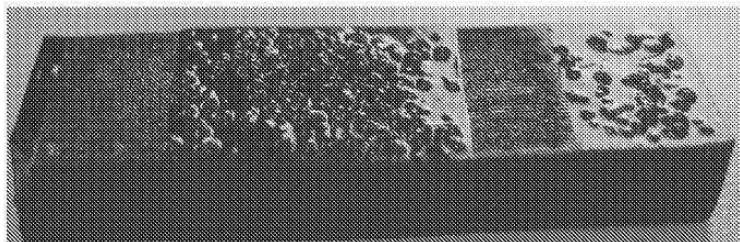
도면8



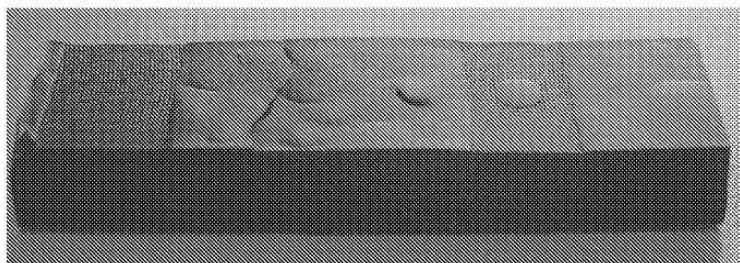
도면9



A



B



C