



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0106679
 (43) 공개일자 2014년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 493/04 (2006.01) *C08G 59/66* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7019180
 (22) 출원일자(국제) 2012년12월07일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년07월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/068410
 (87) 국제공개번호 WO 2013/090138
 국제공개일자 2013년06월20일
 (30) 우선권주장
 61/576,584 2011년12월16일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
오우스-아담 콰메
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
레반도스키 케빈 엠.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
자노스키 조나단 이.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **머캅토-함유 비스안하이드로헥시톨 유도체 및 이의 용도**

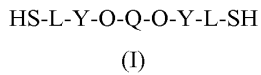
(57) 요약

말단 머캅토기를 갖는 비스안하이드로헥시톨 유도체가 제공된다. 또한, 이들 머캅토-함유 비스안하이드로헥시톨 유도체를 포함하는 경화성 조성물, 경화성 조성물로부터 제조된 경화된 조성물, 및 경화된 조성물을 함유하는 용품이 제공된다. 더욱 구체적으로, 경화성 조성물은 에폭시계 포물레이션이고, 머캅토-함유 비스안하이드로헥시톨 유도체는 에폭시 수지를 위한 경화제로서 작용한다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 (I)의 화합물:

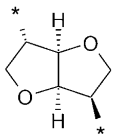


식 중,

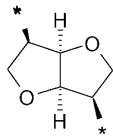
각각의 Y는 독립적으로 단일 결합 또는 카르보닐기이고;

각각의 L은 독립적으로 알킬렌 또는 헤테로알킬렌이며;

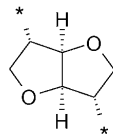
Q는 화학식 (I-1), 화학식 (I-2) 또는 화학식 (I-3)의 2가 기입:



(I-1)



(I-2)



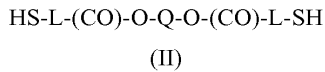
(I-3)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화합물이 25°C에서 액체인, 화합물.

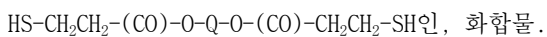
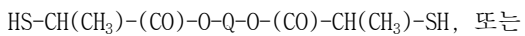
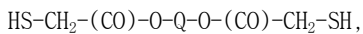
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 화합물이 화학식 (II)의 화합물인, 화합물:



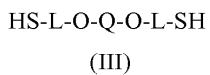
청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 화합물이



청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 화합물이 화학식 (III)의 화합물인, 화합물:



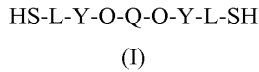
청구항 6

제5항에 있어서, 상기 화학식 (III)의 화합물이 HS-CH₂CH₂CH₂-O-Q-O-CH₂CH₂CH₂-SH인, 화합물.

청구항 7

a) 에폭시 수지; 및

b) 화학식 (I)의 제1 경화제를 포함하는, 경화성 조성물:

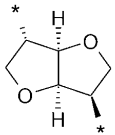


식 중,

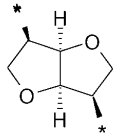
각각의 Y는 독립적으로 단일 결합 또는 카르보닐기이고;

각각의 L은 독립적으로 알킬렌 또는 헤테로알킬렌이며;

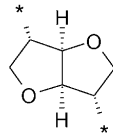
Q는 화학식 (I-1), 화학식 (I-2) 또는 화학식 (I-3)으로부터 선택되는 2가 기입:



(I-1)



(I-2)



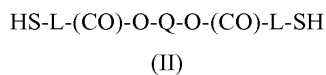
(I-3)

청구항 8

제7항에 있어서, (a) 적어도 하나의 1차 아미노기 또는 적어도 하나의 2차 아미노기를 갖는 아민 화합물, (b) 이미다졸, 이미다졸린 또는 이들의 염, (c) 3차 아미노, 2차 또는 3차 알킬, 니트로, 할로, 하이드록실 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 기로 치환된 페놀, (d) 비스페놀, (e) 무수물, (f) 카르복실산, (g) 머캡탄 또는 (h) 이들의 혼합물을 포함하는 제2 경화제를 추가로 포함하는 경화성 조성물.

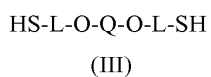
청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 제1 경화제가 화학식 (II)의 화합물인, 경화성 조성물:



청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 제1 경화제가 화학식 (III)의 화합물인, 경화성 조성물:



청구항 11

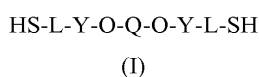
제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화성 조성물이 상기 에폭시 수지를 포함하는 제1 부분 및 상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 제2 부분을 갖는, 경화성 조성물.

청구항 12

제1 기재 및 상기 제1 기재에 인접하게 배치된 경화된 조성물을 포함하는 용품으로서, 상기 경화된 조성물이

a) 에폭시 수지; 및

b) 화학식 (I)의 제1 경화제를 포함하는 경화성 조성물의 반응 산물을 포함하는, 용품:

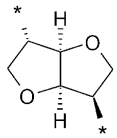


식 중,

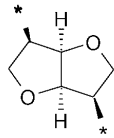
각각의 Y는 독립적으로 단일 결합 또는 카르보닐기이고;

각각의 L은 독립적으로 알킬렌 또는 헤테로알킬렌이며;

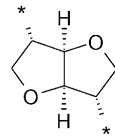
Q는 화학식 (I-1), 화학식 (I-2) 또는 화학식 (I-3)의 2가 기입:



(I-1)



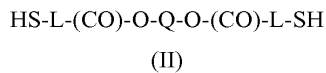
(I-2)



(I-3)

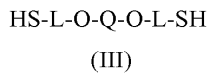
청구항 13

제12항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 제1 경화제가 화학식 (II)의 화합물인, 용품:



청구항 14

제12항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 제1 경화제가 화학식 (III)의 화합물인, 용품:



청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화성 조성물이 a) 적어도 하나의 1차 아미노기 또는 적어도 하나의 2차 아미노기를 갖는 아민 화합물, (b) 이미다졸, 이미다졸린 또는 이들의 염, (c) 3차 아미노, 2차 또는 3차 알킬, 니트로, 할로, 하이드록실 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 기로 치환된 페놀, (d) 비스페놀, (e) 무수물, (f) 카르복실산, (g) 머캅탄 또는 (h) 이들의 혼합물을 포함하는 제2 경화제를 추가로 포함하는, 용품.

명세서

기술분야

- [0001] 관련 출원과의 상호 참조
- [0002] 본 출원은 그 개시 내용 전문이 참고로 포함된 2011년 12월 16일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/576584호에 대하여 우선권을 주장한다.
- [0003] 기술 분야
- [0004] 머캅탄-함유 비스안하이드록시톨 유도체, 및 경화성 조성물 및 경화된 조성물에서의 이들 유도체 화합물의 용도가 기재된다.

배경 기술

- [0005] 머캅탄 화합물은 에폭시 수지를 위한 경화제로 사용되어 왔다. 그러나, 다양한 폴리머 물질의 제조에서 사용되는 많은 반응물질과 같이, 대부분의 공지되어 있는 머캅탄 화합물은 석유계 공급원료로부터 제조된다. 석유계 원료의 현재의 소비자 요구, 규제 사항 및 줄어드는 공급원에 의해 폴리머 물질의 제조를 위한 공급원료로서의 물질의 대체 공급원이 필요하게 되었다.
- [0006] 일부 식물계 머캅탄 화합물이 공지되어 있다. 예를 들어, 대두유는 미국 특허 제7,910,666호 (Byers et al.), 미국 특허 제7,713,326호 (Carstens et al.) 및 미국 특허 출원 공개 제2005/0197390 A1호 (Byers et al.)에 기재된 바와 같이 머캅탄화 (mercaptanized)되어 왔다.
- [0007] 비스안하이드록시톨의 다양한 유도체 (즉, 이소소르비드 (isosorbide), 이소만니드 (isomannide), 이소이디드

(isoidide) 또는 이들의 혼합물의 유도체)가 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6,608,167호 (Hayest et al.)에는 다양한 폴리에스테르의 제조에서의 모노머로서의 비스(2-하이드록시에틸)이소소르비드의 용도가 기재되어 있다. 미국 특허 출원 공개 제2010/0130759호 (Gillet)에는 폴리아미드의 제조에서 모노머로서 사용될 수 있는 말단 -CH₂NH₂ 기를 지닌 다양한 비스안하이드록시톨 유도체가 기재되어 있다. 미국 특허 제7,365,148호 (Ono et al.)에는 비스안하이드록시톨로부터 제조된 폴리카르보네이트가 기재되어 있다. 이소소르비드 다이글리시딜 에테르는 미국 특허 제3,272,845호 (Zech et al.)에 기재되어 있다.

발명의 내용

[0008]

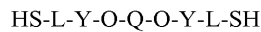
요약

[0009]

2개의 말단 머캡토기를 갖는 비스안하이드록시톨 유도체 (즉, 이소소르비드 유도체, 이소만니드 유도체, 이소이디드 유도체 또는 이들의 혼합물)가 제공된다. 또한, 이들 머캡토-함유 비스안하이드록시톨 유도체를 포함하는 경화성 조성물, 경화성 조성물로부터 제조된 경화된 조성물, 및 경화된 조성물을 함유하는 용품 (article)이 제공된다. 더욱 구체적으로, 경화성 조성물은 에폭시계 포물레이션 (formulation)이다. 경화된 조성물은 예를 들어, 구조적 접착제 (structural adhesive)로서 또는 코팅으로서 사용될 수 있다.

[0010]

제1 태양에서, 2개의 말단 머캡토기를 지닌 비스안하이드록시톨 유도체가 제공된다. 이들 머캡탄 화합물은 화학식 (I)의 화합물이다:



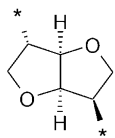
(I)

[0011]

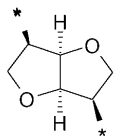
식 중,

[0012]

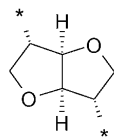
각각의 기 Y는 독립적으로 단일 결합 또는 카르보닐이고, 각각의 기 L은 독립적으로 알킬렌 또는 헤테로알킬렌이다. 기 Q는 화학식 (I-1), (I-2) 또는 (I-3)의 2가 기이다:



(I-1)



(I-2)



(I-3)

[0014]

별표는 화학식 (I)의 화합물의 나머지에 대한 2가 기 Q의 부착점을 나타낸다.

[0015]

[0016]

제2 태양에서, (a) 에폭시 수지 및 (b) 제1 경화제를 포함하는 경화성 조성물이 제공된다. 제1 경화제는 상기 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 머캡탄 화합물이다.

[0017]

제3 태양에서, 제1 기재 및 제1 기재에 인접하게 배치된 경화된 조성물을 포함하는 용품이 제공된다. 경화된 조성물은 (a) 에폭시 수지 및 (b) 제1 경화제를 포함하는 경화성 조성물의 반응 산물을 함유한다. 제1 경화제는 상기 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 머캡탄 화합물이다.

[0018]

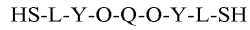
본 발명의 상기 요약은 본 발명의 각각의 실시형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기의 발명의 상세한 설명 및 실시예는 이들 실시형태를 보다 구체적으로 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

2개의 말단 머캡토기를 갖는 비스안하이드록시톨 유도체가 제공된다. 이들 머캡토-함유 비스안하이드록시톨 유도체(즉, 머캡탄 화합물)를 포함하는 경화성 조성물도 또한 제공된다. 더욱 구체적으로, 경화성 조성물은 에폭시계 포물레이션이고, 머캡토-함유 비스안하이드록시톨 유도체는 에폭시 수지를 위한 경화제로서 작용한다. 또한, 경화성 조성물로부터 제조된 경화된 조성물 및 경화된 조성물을 포함하는 용품이 제공된다. 경화된 조성물은 예를 들어, 구조적 접착제로서 또는 코팅으로서 사용될 수 있다.

[0020] 제1 태양에서, 화학식 (I)의 머캡탄 화합물이 제공된다:

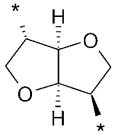


(I)

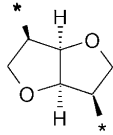
[0021]

[0022] 식 중,

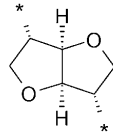
[0023] 각각의 기 Y는 독립적으로 단일 결합 또는 카르보닐이고, 각각의 기 L은 독립적으로 알킬렌 또는 헤테로알킬렌이다. 기 Q는 화학식 (I-1), (I-2) 또는 (I-3)의 2가 기이다:



(I-1)



(I-2)



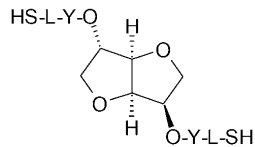
(I-3)

[0024]

[0025] 별표는 화학식 (I)의 화합물의 나머지에 대한 2가 기 Q의 부착점을 나타낸다. 화학식 (I)의 머캡탄 화합물에서, 2개의 Y 기, 2개의 L 기 및 2개의 -O-Y-L-SH 기는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0026] 본 명세서에 사용되는 용어 "머캡탄"은 하나 이상의 머캡토기를 갖는 화합물을 지칭한다. 머캡토는 1가 기 -SH이다. 화학식 (I)의 머캡탄 화합물은 2개의 머캡토기를 갖는다.

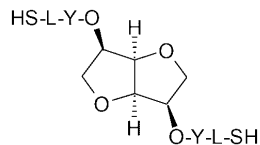
[0027] 머캡탄 화합물은 머캡토-함유 비스안하이드로헥시톨 유도체이다. 비스안하이드로헥시톨의 3개의 입체이성질체가 존재한다: 이소소르비드, 이소만니드 및 이소이디드. 기 Q가 화학식 (I-1)의 기인 경우, 화학식 (I)의 머캡탄 화합물은 화학식 (IA)의 이소소르비드 유도체이다:



(IA)

[0028]

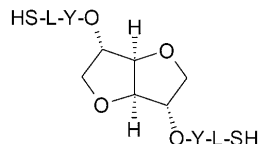
[0029] 기 Q가 화학식 (I-2)의 기인 경우, 화학식 (I)의 머캡탄 화합물은 화학식 (IB)의 이소만니드 유도체이다:



(IB)

[0030]

[0031] 기 Q가 화학식 (I-3)의 기인 경우, 화학식 (I)의 머캡탄 화합물은 화학식 (IC)의 이소이디드 유도체이다:



(IC)

[0032]

[0033] 화학식 (IA), 화학식 (IB) 및 화학식 (IC)의 머캡탄 화합물은 입체이성질체이다. 각각의 입체이성질체는 개별적으로 또는 다른 입체이성질체 중 하나 이상과의 혼합물로 존재할 수 있다.

- [0034] 화학식 (I)에서 기 Y가 카르보닐기인 경우, 머캅탄 화합물은 화학식 (II)의 화합물이다:

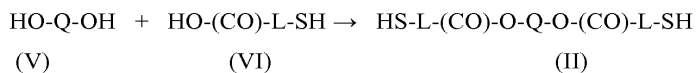
$$\text{HS-L-(CO)-O-Q-O-(CO)-L-SH}$$
 (II)
- [0035]
- [0036] 본 명세서에 사용되는 용어 "카르보닐"은 2가 기 $-(\text{CO})-$ 를 지칭하며, 여기서, 탄소 및 산소 원자는 이중 결합에 의해 연결된다. 화학식 (II)의 머캅탄 화합물은 화학식 $-\text{O}(\text{CO})-\text{L-SH}$ 의 2개 기를 함유하는 에스테르이다.
- [0037] 화학식 (I)에서 기 Y가 단일 결합인 경우, 머캅탄 화합물은 화학식 (III)의 화합물이다:

$$\text{HS-L-O-Q-O-L-SH}$$
 (III)
- [0038]
- [0039] 화학식 (III)의 머캅탄 화합물은 화학식 $-\text{O-L-SH}$ 의 2개 기를 함유하는 에테르이다.
- [0040] 화학식 (I), (II) 및 (III)의 일부 형태에서, 기 L은 알킬렌이다. 본 명세서에 사용되는 용어 "알킬렌"은 알칸의 라디칼인 2가 기를 지칭한다. 알킬렌은 직쇄형, 분지형, 사이클릭, 바이사이클릭 또는 이들의 조합일 수 있다. 알킬렌의 탄소 원자수는 전형적으로 1 내지 30이다. 일부 실시형태에서, 알킬렌은 1 내지 20개 탄소 원자, 1 내지 10개 탄소 원자, 1 내지 6개 탄소 원자, 1 내지 4개 탄소 원자, 또는 1 내지 3개 탄소 원자를 함유한다. 알킬렌의 라디칼 중심은 동일한 탄소 원자 (즉, 알킬리덴) 또는 상이한 탄소 원자 상에 있을 수 있다.
- [0041] 화학식 (I), (II) 및 (III)의 다른 형태에서, 기 L은 헤테로알킬렌이다. 본 명세서에 사용되는 용어 "헤테로알킬렌"은 하나 이상의 $-\text{CH}_2-$ 기가 티오 ($-\text{S}-$), 옥시 ($-\text{O}-$) 또는 $-\text{NR}^a-$ (여기서, R^a 는 수소 또는 알킬임)로 대체된 2가 알킬렌을 지칭한다. 헤테로알킬렌은 선형, 분지형, 사이클릭, 바이사이클릭, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 30개 이하의 탄소 원자와 20개 이하의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 헤테로알킬렌은 20개 이하의 탄소 원자 및 12개 이하의 헤테로원자, 10개 이하의 탄소 원자 및 6개 이하의 헤테로원자, 6개 이하의 탄소 원자 및 4개 이하의 헤테로원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자 및 3개 이하의 헤테로원자를 포함한다. 적절한 R^a 알킬기는 전형적으로, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0042] 기 L이 헤테로알킬렌인 경우, 하나 이상의 헤테로원자는 종종 산소 원자이며 (즉, 헤테로알킬렌은 하나 이상의 옥시기를 함유함), 기 L은 에테르기 또는 폴리에테르기이다. 일부 예시적인 화학식 (I)의 화합물은 화학식 (IV)의 화합물에 나타난 바와 같이 단일의 옥시기를 지닌 헤테로알킬렌기 L을 갖는다:

$$\text{HS-L}^2\text{-O-L}^1\text{-Y-O-Q-O-Y-L}^1\text{-O-L}^2\text{-SH}$$
 (IV)
- [0043]
- [0044] 화학식 (I)에서 헤테로알킬렌기 L은 화학식 (IV)에서, $-\text{L}^1\text{-O-L}^2-$ 의 에테르기이다. 각각의 기 L^1 및 L^2 는 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기이다.
- [0045] 예시적인 화학식 (I) 및 (III)의 화합물 둘 모두는 다음을 포함하나 이들에 한정되지 않는다:

$$\text{HS-CH}_2\text{-(CO)-O-Q-O-(CO)-CH}_2\text{-SH, HS-CH(CH}_3\text{)-(CO)-O-Q-O-(CO)-CH(CH}_3\text{)-SH, 및}$$
- [0046]
- [0047] $\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{-(CO)-O-Q-O-(CO)-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$. 기 Q는 화학식 (I-1), (I-2) 또는 (I-3)의 기일 수 있다. 일부 실시형태에서, 기 Q는 화학식 (I-1)의 기이며, 화학식 (I) 및 (II)의 머캅탄 화합물은 이소소르비드 유도체이다.
- [0048] 예시적인 화학식 (I) 및 (II)의 화합물 둘 모두는 다음을 포함하나 이에 한정되지 않는다:
- [0049] $\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-Q-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$. 기 Q는 화학식 (I-1), (I-2) 또는 (I-3)의 기일 수 있다. 일부 실시형태에서, 기 Q는 화학식 (I-1)의 기이며, 화학식 (I) 및 (III)의 머캅탄 화합물은 이소소르비드 유도체이다.
- [0050] 에스테르인 화학식 (II)의 머캅탄 화합물은 당업계에 공지되어 있는 임의의 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 반응식 A에 나타난 것과 같은 단일 단계 합성 방법이 사용될 수 있다.

[0051] [반응식 A]

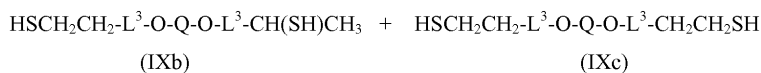
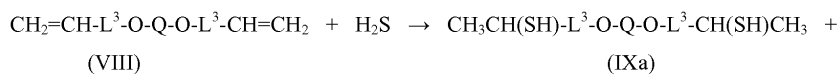
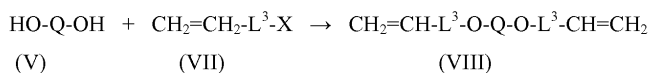


[0052]

[0053] 이러한 합성 방법을 사용하여, 화학식 (V)의 비스안하이드록시톨을 화학식 (VI)의 화합물과 반응시킨다. 일부 예시적인 화학식 (VI)의 화합물은 L이 -CH₂-인 머캅토아세트산, L이 -CH(CH₃)-인 2-머캅토프로피온산, L이 -CH₂CH₂-인 3-머캅토프로피온산, L이 -CH(CH₃)CH₂-인 3-머캅토이소부티르산, L이 -CH₂CH₂CH₂-인 4-머캅토프로피온산, 및 L이 -CH₂CH₂CH(CH₃)-인 4-머캅토펜탄산을 포함하나 이들에 한정되지 않는다. 강산 촉매, 예를 들어, 황산, p-톨루엔 설펜산 또는 메탄 설펜산이 전형적으로 이러한 합성 방법에 사용된다.

[0054] 에테르인 화학식 (III)의 머캅탄 화합물은 당업계에 공지되어 있는 임의의 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 반응식 B에 나타낸 것과 같은 방법이 사용될 수 있다.

[0055] [반응식 B]

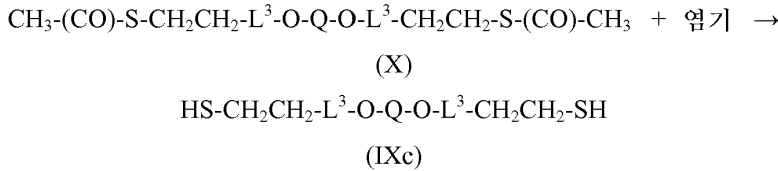
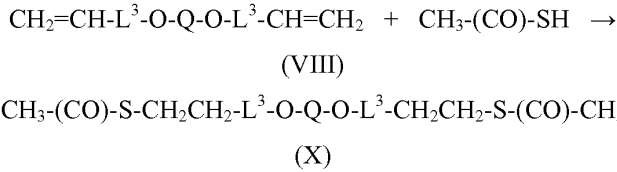
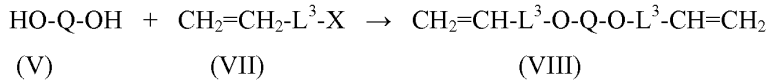


[0056]

[0057] 이러한 반응식에서, 화학식 (VII)의 불포화 할라이드 화합물을 먼저 화학식 (V)의 비스안하이드록시톨과 반응시켜, 화학식 (VIII)의 중간체 화합물을 제공한다. 적절한 화학식 (VII)의 화합물은 L³이 1 내지 12개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌인 화합물을 포함한다. 화학식 (VII)에서 기 X는 할로, 예를 들어, 브로모, 클로로 또는 아이오도이다. 예를 들어, 화학식 (VII)의 화합물은 알릴 브로마이드 또는 알릴 클로라이드일 수 있으며, 여기서, L³은 -CH₂-기이다. 이어서, 화학식 (VIII)의 중간체 화합물을 황화수소와 반응시킨다. 3가지 이성질체 산물(화학식 IXa, IXb 및 IXc의 화합물)의 혼합물이 전형적으로 수득된다. 화학식 (I) 및 (III)에서의 기 L은 화학식 (IXa) 내지 (IXc)의 산물에서의 기 -L³-CH₂CH₂- 또는 -L³-CH(CH₃)-이다. 이러한 유형의 반응은 예를 들어, 문헌 [Patai, S., The Chemistry of the Thiol Group, Part 1, Wiley, New York, pp 169-269 (1974)]에 추가로 기재되어 있다.

[0058] 대안적으로, 반응식 C를 사용하여 에테르인 화학식 (III)의 머캅탄 화합물을 합성할 수 있다. 이러한 반응식에서, 산물은 통상 화학식 (IXc)의 단일의 이성질체이다.

[0059] [반응식 C]



[0060]

[0061] 반응식 B에서와 같이, 화학식 (VII)의 화합물을 먼저 화학식 (V)의 비스안하이드록시톨과 반응시켜, 화학식 (VIII)의 제1 중간체 화합물을 제공한다. 적절한 화학식 (VII)의 화합물은 반응식 B에 대하여 상기 기재된 바와 같다. 이어서, 화학식 (VIII)의 제1 중간체를 티오아세트산 (CH₃-(CO)SH)과 반응시켜, 화학식 (X)의 제2 중간체를 형성한다. 화학식 (X)의 제2 중간체는 강염기, 예를 들어, 수산화나트륨과의 반응에 의해 탈보호되어, 화학식 (IXc)의 산물을 제공할 수 있다. 화학식 (I) 및 (III)에서 기 L은 화학식 (IXc)의 산물에서의 기 -L³-CH₂CH₂-이다. 이러한 유형의 반응은 예를 들어, 문헌 [Patai, S., The Chemistry of the Thiol Group, Part 1, Wiley, New York, pp 169-269 (1974)]에 추가로 기재되어 있다.

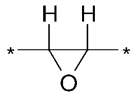
[0062] 반응식 A, B 및 C에 나타난 바와 같이, 다양한 화학식 (I)의 화합물 모두는 화학식 (V)의 비스안하이드록시톨의 사용을 기반으로 한다. 화학식 (V)의 단일의 입체이성질체 또는 입체이성질체의 혼합물은 이들 임의의 반응식에서 사용될 수 있다. 비스안하이드록시톨의 다양한 입체이성질체는 전형적으로, 옥수수 전분으로부터의 것과 같은 당으로부터 제조된다. 예를 들어, 이소소르비드는 D-글루코스로부터 형성될 수 있으며 (예를 들어, 수소화 이후 산 촉매를 사용한 탈수에 의해), 이소만니드는 D-만노스로부터 형성될 수 있고, 이소이디드는 L-이도스로부터 형성될 수 있다. 석유계 공급원료보다는 식물계 공급원료의 사용이 많은 응용을 위해 바람직할 수 있다. 다시 말하면, 석유계 공급원료와 대조적으로, 식물계 공급원료는 재생가능하다.

[0063] 화학식 (I)의 화합물은 전형적으로 실온에서 액체이다. 다르게 말하면, 화학식 (I)의 화합물은 실온에서 액정이 아니다.

[0064] 다른 태양에서, a) 에폭시 수지 및 b) 화학식 (I)의 머캡탄 화합물을 포함하는 경화제를 함유하는 경화성 조성물이 제공된다. 경화성 조성물은 전형적으로, 코팅 조성물로서 기재의 적어도 하나의 표면에 적용된 다음, 경화된다. 다른 실시형태에서, 경화된 조성물은 구조적 접착체로서 사용되어, 2개의 표면을 함께 접합시킬 수 있다. 구조적 접착제는 예를 들어, 다양한 표면을 함께 접합시키는데 있어서 용접부 (weld) 또는 기계식 체결구 (mechanical fastener)와 같은 통상적인 결합 수단을 대체하거나 또는 보강하는데 사용될 수 있다.

[0065] 경화성 조성물은 종종 2부분 조성물의 형태로 존재한다. 에폭시 수지는 전형적으로 경화성 조성물의 사용 전에 경화제로부터 분리된다. 다시 말하면, 에폭시 수지는 전형적으로 제1 부분에 존재하고, 경화제는 전형적으로 경화성 조성물의 제2 부분에 존재한다. 제1 부분은 에폭시 수지와 반응하지 않거나 에폭시 수지의 오직 일부와만 반응하는 다른 성분을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 제2 부분은 경화제와 반응하지 않거나, 경화제의 오직 일부와만 반응하는 다른 성분을 포함할 수 있다. 다양한 임의의 성분, 예를 들어, 강인화제 (toughening agent), 오일 치환제 (oil displacing agent) 또는 충전제 (filler)가 제1 부분, 제2 부분, 또는 제1 부분과 제2 부분 둘 모두에 포함될 수 있다. 제1 부분과 제2 부분이 함께 혼합되는 경우, 다양한 성분이 반응하여, 경화된 조성물을 형성한다.

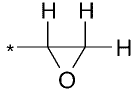
[0066] 제1 부분에 포함되는 에폭시 수지는 분자당 적어도 하나의 에폭시 작용기(즉, 옥시란기)를 함유한다. 본 명세서에 사용되는 용어 옥시란기는 하기의 2가 기를 말한다.



[0067]

[0068]

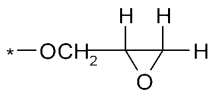
별표는 다른 기에 대한 옥시란기의 부착 부위를 나타낸다. 옥시란기가 에폭시 수지의 말단 위치에 있다면, 옥시란기는 전형적으로 수소 원자에 결합된다.



[0069]

[0070]

에폭시 수지는 분자 당 적어도 하나의 옥시란기를 가지며, 종종 분자당 적어도 2개의 옥시란기를 갖는다. 예를 들어, 에폭시 수지는 분자당 1 내지 10개, 2 내지 10개, 1 내지 6개, 2 내지 6개, 1 내지 4개, 또는 2 내지 4개의 옥시란기를 가질 수 있다. 옥시란기는 종종 글리시딜기의 일부이다.



[0071]

[0072]

에폭시 수지는 경화 전에 원하는 점도 특징을 제공하고, 경화 후에 원하는 기계적 특징을 제공하도록 선택되는 단일의 물질이거나 물질들의 혼합물일 수 있다. 에폭시 수지가 물질들의 혼합물이라면, 혼합물 중의 에폭시 수지 중 적어도 하나는 전형적으로, 분자당 적어도 2개의 옥시란기를 갖도록 선택된다. 예를 들어, 혼합물 중의 제1 에폭시 수지는 2 내지 4개의 옥시란기를 가질 수 있으며, 혼합물 중의 제2 에폭시 수지는 1 내지 6개의 옥시란기를 가질 수 있다. 이들 예의 일부에서, 제1 에폭시 수지는 2 내지 4개의 글리시딜기를 지닌 글리시딜 에테르이고, 제2 에폭시 수지는 1 내지 6개의 글리시딜기를 지닌 글리시딜 에테르이다.

[0073]

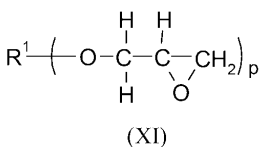
옥시란기가 아닌 에폭시 수지 분자의 부분 (즉, 옥시란기를 제한 에폭시 수지 분자)은 방향족, 지방족 또는 이들의 조합일 수 있고, 선형, 분지형, 사이클릭 또는 이들의 조합일 수 있다. 에폭시 수지의 방향족 및 지방족 부분은 옥시란기와 반응성이 아닌 헤테로원자 또는 다른 기를 포함할 수 있다. 다시 말하면, 에폭시 수지는 할로기, 에테르 연결기에서와 같은 옥시기, 티오 에테르 연결기에서와 같은 티오기, 카르보닐기, 카르보닐옥시기, 카르보닐이미노기, 포스포노기, 설포노기, 니트로기, 니트릴기 등을 포함할 수 있다. 에폭시 수지는 또한 실리콘계 물질, 에컨대 폴리오르가노실록산계 물질일 수 있다.

[0074]

에폭시 수지는 임의의 적절한 분자량을 가질 수 있지만, 중량 평균 분자량은 통상적으로 적어도 100 g/mol, 적어도 150 g/mol, 적어도 175 g/mol, 적어도 200 g/mol, 적어도 250 g/mol, 또는 적어도 300 g/mol이다. 폴리머 에폭시 수지에 대한 중량 평균 분자량은 최대 50,000 g/mol이거나 심지어는 더 클 수 있다. 중량 평균 분자량은 종종 최대 40,000 g/mol, 최대 20,000 g/mol, 최대 10,000 g/mol, 최대 5,000 g/mol, 최대 3,000 g/mol 또는 최대 1,000 g/mol이다. 예를 들어, 중량 평균 분자량은 100 내지 50,000 g/mol의 범위, 100 내지 20,000 g/mol의 범위, 100 내지 10,000 g/mol의 범위, 100 내지 5,000 g/mol의 범위, 200 내지 5,000 g/mol의 범위, 100 내지 2,000 g/mol의 범위, 200 내지 2,000 g/mol의 범위, 100 내지 1,000 g/mol의 범위 또는 200 내지 1,000 g/mol의 범위일 수 있다.

[0075]

적절한 에폭시 수지는 전형적으로 실온 (예를 들어, 약 20°C 내지 약 25°C)에서 액체이다. 그러나, 적절한 용매에서 용해될 수 있는 에폭시 수지가 또한 사용될 수 있다. 많은 실시형태에서, 에폭시 수지는 글리시딜 에테르이다. 글리시딜 에테르의 예는 화학식 (XI)의 화합물일 수 있다.



[0076]

[0077]

식 중, 기 R¹은 방향족, 지방족 또는 이들의 조합인 p-가 기이다. 기 R¹은 선형, 분지형, 사이클릭 또는 이들의 조합일 수 있다. 기 R¹은 임의로 할로기, 옥시기, 티오기, 카르보닐기, 카르보닐옥시기, 카르보닐이미노기, 포스포노기, 설포노기, 니트로기, 니트릴기 등을 포함할 수 있다. 변수 p가 1 이상의 임의의 적절한 정수일 수 있다.

지만, p는 종종 1 내지 10 범위, 2 내지 10 범위, 2 내지 6 범위 또는 2 내지 4 범위의 정수이다.

[0078] 일부 예시적인 화학식 (XI)의 에폭시 수지에서, 변수 p는 2이고 (즉, 에폭시 수지는 다이글리시딜 에테르임), R¹은 알킬렌 (즉, 알킬렌은 알칸의 2가 라디칼이며, 알칸-다이일로 지칭될 수 있음), 헤테로알킬렌 (즉, 헤테로알킬렌은 헤테로알칸의 2가 라디칼이며, 헤테로알칸-다이일로 지칭될 수 있음), 아릴렌 (즉, 방향족 탄화수소인 아렌 화합물의 2가 라디칼), 헤테로아릴렌 (즉, 산소, 황 또는 질소로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는 방향족 화합물인 헤테로아렌 화합물의 2가 라디칼), 또는 이들의 조합을 포함한다. 적절한 알킬렌기는 종종 탄소 원자수 1 내지 20, 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 8, 또는 탄소 원자수 1 내지 4이다. 적절한 헤테로알킬렌기는 종종 탄소 원자수 2 내지 50, 탄소 원자수 2 내지 40, 탄소 원자수 2 내지 30, 탄소 원자수 2 내지 20, 탄소 원자수 2 내지 10, 또는 탄소 원자수 2 내지 6이며, 헤테로원자수 1 내지 10, 헤테로원자수 1 내지 6, 또는 헤테로원자수 1 내지 4이다. 헤테로알킬렌에서의 헤테로원자는 옥시, 티오, 또는 -NH-기로부터 선택될 수 있으나, 종종 옥시기이다. 적절한 아릴렌기는 종종 탄소 원자수 6 내지 18, 또는 탄소 원자수 6 내지 12이다. 예를 들어, 아릴렌은 페닐렌 또는 바이페닐렌일 수 있다. 적절한 헤테로아릴렌기는 종종 탄소 원자수 3 내지 18, 또는 탄소 원자수 3 내지 12이다. 기 R¹은 임의로 할로기, 옥시기, 티오기, 카르보닐기, 카르보닐옥시기, 카르보닐이미노기, 포스포노기, 설포노기, 니트로기, 니트릴기 등을 추가로 포함할 수 있다. 변수 p는 보통 2 내지 4 범위의 정수이다.

[0079] 일부 화학식 (XI)의 에폭시 수지는 R¹이 (a) 아릴렌기, 또는 (b) 알킬렌, 헤테로알킬렌 또는 둘 모두와 조합된 아릴렌기를 포함하는 다이글리시딜 에테르이다. 기 R¹은 추가로 임의적인 기, 예컨대, 할로기, 옥시기, 티오기, 카르보닐기, 카르보닐옥시기, 카르보닐이미노기, 포스포노기, 설포노기, 니트로기, 니트릴기 등을 포함할 수 있다. 이들 에폭시 수지는 예를 들어, 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 방향족 화합물을 과잉의 에피클로로하이드린과 반응시킴으로써, 제조될 수 있다. 적어도 2개의 하이드록실기를 갖는 유용한 방향족 화합물의 예에는 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, p,p'-다이하이드록시다이벤질, p,p'-다이하이드록시페닐설포, p,p'-다이하이드록시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시페닐 설포 및 p,p'-다이하이드록시벤조페논이 포함되나, 이들에 한정되지 않는다. 또 다른 예에는 다이하이드록시다이페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐다이메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐메틸프로필메탄, 다이하이드록시다이페닐에틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐프로필페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐부틸페닐메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메탄, 다이하이드록시다이페닐톨릴메틸메탄, 다이하이드록시다이페닐다이사이클로헥실메탄 및 다이하이드록시다이페닐사이클로헥산의 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4' 및 4,4' 이성질체가 포함된다.

[0080] 일부 구매가능한 화학식 (XI)의 다이글리시딜 에테르 에폭시 수지는 비스페놀 A (즉, 비스페놀 A는 4,4'-(프로판-2,2-다이일)다이페놀임)로부터 유도된다. 예에는 제한적인 것은 아니지만 헥시온 스페셜티 케미컬즈 인코포레이티드 (Hexion Specialty Chemicals, Inc.) (미국 텍사스주 휴스턴 소재)로부터 상표명 에폰 (EPON) (예를 들어 에폰 828, 에폰 872 및 에폰 1001) 하에 입수가능한 것들, 다우 케미컬 컴퍼니 (Dow Chemical Co.) (미국 미시건주 디틀랜드 소재)로부터 상표명 D.E.R. (예를 들어, D.E.R. 331, D.E.R. 332 및 D.E.R. 336) 하에 입수가능한 것들, 및 다이니폰 잉크 앤드 케미컬즈, 인코포레이티드 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) (일본 지바 소재)로부터 상표명 에피클론 (EPICLON) (예를 들어, 에피클론 850) 하에 입수가능한 것들이 포함된다. 다른 구매가능한 다이글리시딜 에테르 에폭시 수지는 비스페놀 F (즉, 비스페놀 F는 2,2'-다이하이드록시다이페닐메탄임)로부터 유도된다. 예에는 다우 케미컬 컴퍼니로부터 상표명 D.E.R. (예를 들어, D.E.R. 334) 하에 입수가능한 것들, 및 다이니폰 잉크 앤드 케미컬즈, 인코포레이티드로부터 상표명 에피클론 (예를 들어, 에피클론 830) 하에 입수가능한 것들이 포함되나 이들에 한정되지 않는다.

[0081] 다른 화학식 (XI)의 에폭시 수지는 폴리(알킬렌 옥시드) 다이올의 다이글리시딜 에테르이다. 이들 에폭시 수지는 또한 폴리(알킬렌 글리콜) 다이올의 다이글리시딜 에테르로 지칭될 수 있다. 변수 p는 2이고, R¹은 산소 헤테로원자를 갖는 헤테로알킬렌이다. 폴리(알킬렌 글리콜) 부분은 코폴리머 또는 호모폴리머일 수 있고, 종종 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬렌 단위를 포함한다. 예에는 폴리(에틸렌 옥시드) 다이올의 다이글리시딜 에테르, 폴리(프로필렌 옥시드) 다이올의 다이글리시딜 에테르, 및 폴리(테트라메틸렌 옥시드) 다이올의 다이글리시딜 에테르가 포함되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이러한 유형의 에폭시 수지, 예컨대 중량 평균 분자량이 약 400 g/mol, 약 600 g/mol 또는 약 1000 g/mol인 폴리(프로필렌 옥시드) 다이올 또는 폴리(에틸렌 옥시드) 다이올로부터 유도된 것들은 폴리사이언스즈 인코포레이티드 (Polysciences, Inc.) (미국 펜실베이니아주 워링턴 소재)로부터 구매가능하다.

[0082] 화학식 (XI)의 또 다른 에폭시 수지는 알칸 다이올의 다이글리시딜 에테르이다 (R^1 은 알킬렌이고, 변수 p 는 2이다). 예에는 사이클로hex산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르, 1,4-부탄다이올의 다이글리시딜 에테르 및 헥시온 스페셜티 케미컬즈, 인코포레이티드 (미국 오하이오주 컬럼버스 소재)로부터 상표명 에포넥스 1510 하에 구매가능한 것들과 같은 수소화 비스페놀 A로부터 형성된 지환족 다이올의 다이글리시딜 에테르가 포함된다.

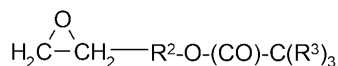
[0083] 또 다른 에폭시 수지에는 적어도 2개의 글리시딜기를 지닌 실리콘 수지 및 적어도 2개의 글리시딜기를 지닌 난연성 에폭시 수지 (예를 들어, 적어도 2개의 글리시딜기를 지닌 브롬화된 비스페놀형 에폭시 수지, 예컨대 상표명 D.E.R. 580 하에 다우 케미컬 컴퍼니 (미국 미시건주 미들랜드 소재)로부터 구매가능한 것)가 포함된다.

[0084] 식물계 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 적절한 식물계 에폭시 수지는 예를 들어, 상표명 EX-313, EX-512 및 EX-521 하에 나가제 캄 텍스 (Nagase, Chem Tex) (일본 도쿄 소재)로부터 구매가능하다. 추가로, 비스안하이드로헥시톨계 에폭시 수지, 예를 들어, 이소소르비드 다이글리시딜 에테르는 미국 특허 제3,272,845호 (Zech et al.)에 기재된 바와 같이 합성될 수 있다. 소르비톨 폴리글리시딜 폴리에테르는 상표명 에리시스 (ERISYS) GE-60 하에 CVC 써모세트 스페셜티즈 (CVC Thermoset Specialties) (미국 뉴저지주 무어스타운 소재)로부터 구매가능하다. 식물계 에폭시 수지와 화학식 (I)의 식물계 경화제의 조합이 일부 응용에 바람직할 수 있다. 탄수화물로부터 유도된 식물계 에폭시 수지는 친수성인 경향이 있으며, 화학식 (I)의 친수성 화합물과 용이하게 혼합가능하다.

[0085] 에폭시 수지는 종종 물질들의 혼합물이다. 예를 들어, 에폭시 수지는 경화 전에 원하는 점도 또는 유동 특성을 제공하는 혼합물이 되도록 선택될 수 있다. 혼합물은 더 낮은 점도를 갖는 반응성 희석제로 지칭되는 적어도 하나의 제1 에폭시 수지 및 더 높은 점도를 갖는 적어도 하나의 제2 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 반응성 희석제는 에폭시 수지 혼합물의 점도를 낮추는 경향이 있으며, 종종 포화된 분지형 백본 (backbone) 또는 포화되거나 포화되지 않은 사이클릭 백본 중 어느 하나를 갖는다. 예에는 레조르시놀의 다이글리시딜 에테르, 사이클로hex산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜의 다이글리시딜 에테르 및 트라이메틸올프로판의 트라이글리시딜 에테르가 포함되나, 이들에 한정되지 않는다. 사이클로hex산 다이메탄올의 다이글리시딜 에테르는 헥시온 스페셜티 케미컬즈 (미국 오하이오주 컬럼버스 소재)로부터 상표명 헬록시 모디파이어 (HELOXY MODIFIER) 107 및 에어 프로덕츠 앤드 케미컬 인코포레이티드 (Air Products and Chemical Inc.) (미국 펜실베이니아주 앨런타운 소재)로부터 상표명 에포딜 (EPODIL) 757 하에 구매가능하다. 다른 반응성 희석제는 오직 하나의 작용기(즉, 옥시란기), 예를 들어, 다양한 모노글리시딜 에테르를 갖는다. 일부 예시적인 모노글리시딜 에테르에는 탄소 원자수 1 내지 20, 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 8, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기를 갖는 알킬 글리시딜 에테르가 포함되지만, 이에 한정되지는 않는다. 일부 예시적인 모노글리시딜 에테르는 에어 프로덕츠 앤드 케미컬, 인코포레이티드 (미국 펜실베이니아주 앨런타운 소재)로부터 상표명 에포딜, 예를 들어, 에포딜 746 (2-에틸헥실 글리시딜 에테르), 에포딜 747 (지방족 글리시딜 에테르) 및 에포딜 748 (지방족 글리시딜 에테르) 하에 구매가능하다.

[0086] 에폭시 수지는 종종 하나 이상의 글리시딜 에테르를 포함한다. 글리시딜 에테르기를 지닌 에폭시 수지는 다른 유형의 에폭시 수지보다 더욱 반응성인 경향이 있다. 일부 실시형태에서, 복수의 상이한 종류의 경화제 (예를 들어, 화학식 (I)의 화합물인 제1 경화제 및 제2 경화제)가 사용되는 것들과 같이, 반응성이 더 적은 다른 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 예를 들어, 이들 반응성이 더 적은 에폭시 수지는 에폭시 알칸, 에폭시 플루오르화 알칸 및 에폭시 에스테르, 예를 들어, 글리시딜 에스테르일 수 있다.

[0087] 적절한 글리시딜 에스테르는 화학식 (XII)의 화합물이다.



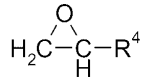
(XII)

[0088]

[0089] 식 중, 기 R^2 는 탄소 원자수 1 내지 18, 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 10, 탄소 원자수 1 내지 8, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬렌이다. 일부 예시적인 화학식 (XII)의 화합물에서, 기 R^2 는 메틸렌이다. 각각의 기 R^3 은 독립적으로, 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 10, 탄소 원자수 1 내지 8, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 알킬이다. 예시적인 하나의 화학식 (XI)의 화합물은 헥시온 스페셜티 케미컬즈 (미국 오하이오주 컬럼버스 소재)로부터 상표명 카르두라 (CARDURA) N10 하에 구매가능하다. 이러한 물질은 탄소 원자수 10의 고도로 분지화된 3차 카르복실산 (네오

테칸산)의 글리시딜 에스테르이다.

[0090] 다른 적절한 에폭시 수지가 화학식 (XIII)의 에폭시 알칸 또는 에폭시 플루오르화 알칸으로부터 선택될 수 있다.



(XIII)

[0091] 식 중, 기 R⁴는 알킬 또는 플루오르화 알킬이다. 알킬 또는 플루오르화 알킬기는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 이들의 조합일 수 있다. 알킬 또는 플루오르화 알킬기는 종종 탄소 원자수 3 이상, 예를 들어, 탄소 원자수 3 내지 20, 탄소 원자수 4 내지 20, 탄소 원자수 4 내지 18, 탄소 원자수 4 내지 12, 또는 탄소 원자수 4 내지 8 이다.

예시적인 화학식 (XII)의 화합물은 1H, 1H, 2H-피플루오로(1,2-에폭시)헥산, 3,3-다이메틸-1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시옥탄, 1,2-에폭시헥산, 1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시도데칸, 1,2-에폭시데칸 및 1,2-에폭시사이클로펜탄을 포함하나 이들에 한정되지 않는다.

[0093] 또 다른 적절한 에폭시 수지는 사이클릭 테르펜 옥시드이다. 예에는 리모넨 옥시드, 리모넨 다이옥시드 및 알파-피넨 옥시드가 포함되나 이들에 한정되지 않는다.

[0094] 경화성 조성물은 전형적으로, 에폭시 수지 및 경화제의 합한 중량에 기초하여 적어도 20 중량%의 에폭시 수지를 포함한다. 예를 들어, 경화성 조성물은 25 중량% 이상, 30 중량% 이상, 40 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 경화성 조성물은 종종 최대 90 중량%의 에폭시 수지를 포함한다. 예를 들어, 경화성 조성물은 최대 80 중량%, 최대 75 중량%, 최대 70 중량%, 최대 65 중량% 또는 최대 60 중량%의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 일부 예시적인 경화성 조성물은 20 내지 90 중량%, 20 내지 80 중량%, 20 내지 70 중량%, 30 내지 90 중량%, 30 내지 80 중량%, 30 내지 70 중량%, 30 내지 60 중량%, 40 내지 90 중량%, 40 내지 80 중량%, 40 내지 70 중량%, 50 내지 90 중량%, 50 내지 80 중량%, 또는 50 내지 70 중량%의 에폭시 수지를 함유한다.

[0095] 에폭시 수지는 전형적으로 경화성 조성물의 제2 부분에 존재하는 경화제와의 반응에 의해 경화된다. 경화제는 화학식 (I)의 머캡탄 화합물을 포함한다. 에폭시 수지는 전형적으로 보관 동안, 또는 경화성 조성물을 사용하기 전에, 경화제로부터 분리된다. 경화성 조성물의 제1 부분 및 제2 부분이 함께 혼합되는 경우, 화학식 (I)의 화합물에서의 머캡토기는 에폭시 수지에서의 옥시란기와 반응한다. 이러한 반응은 옥시란기를 개환시켜, 경화제를 에폭시 수지에 결합시킨다.

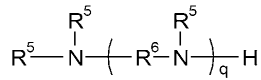
[0096] 경화 온도에 따라, 경화제에 대하여 다양한 농도가 사용될 수 있다. 많은 실시형태에서, 낮은 경화 온도가 사용된다면, 더 많은 화학식 (I)의 머캡탄 화합물이 경화성 조성물에 포함된다. 경화 반응이 실온에서 일어난다면, 경화성 조성물 중의 머캡탄 수소 당량 대 에폭시 당량의 비는 종종 적어도 0.5:1, 적어도 0.8:1 또는 적어도 1:1이다. 상기 비는 최대 2:1, 최대 1.5:1, 최대 1.2:1 또는 최대 1.1:1일 수 있다. 예를 들어, 상기 비는 0.5:1 내지 2:1의 범위, 0.5:1 내지 1.5:1의 범위, 0.8:1 내지 2:1의 범위, 0.8:1 내지 1.5:1의 범위, 0.8:1 내지 1.2:1의 범위, 0.9:1 내지 1.1:1의 범위 또는 약 1:1일 수 있다.

[0097] 대안적으로, 더 높은 경화 온도, 예를 들어, 적어도 80°C가 사용된다면, 더 적은 화학식 (I)의 머캡탄 화합물이 경화성 조성물에 포함될 수 있다. 경화성 조성물 중의 경화제의 양은 종종 오직 일부의 에폭시 수지와 반응하는 몰량으로 존재한다. 예를 들어, 머캡탄 수소 당량 대 에폭시 당량의 비는 종종 1:1 미만, 예컨대 0.2:1 내지 0.8:1의 범위, 0.2:1 내지 0.6:1의 범위, 또는 0.3:1 내지 0.5:1의 범위이다. 경화제와 반응하지 않은 임의의 에폭시 수지는 고온에서 단일중합을 겪는 경향이 있다.

[0098] 경화성 조성물은 전형적으로, 에폭시 수지 및 제1 경화제의 합한 중량에 기초하여 적어도 20 중량%의 제1 경화제를 포함한다. 예를 들어, 경화성 조성물은 적어도 25 중량%, 적어도 30 중량%, 적어도 40 중량%, 또는 적어도 50 중량%의 제1 경화제를 포함할 수 있다. 경화성 조성물은 종종 최대 90 중량%의 제1 경화제를 포함한다. 예를 들어, 경화성 조성물은 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 70 중량% 이하, 65 중량% 이하 또는 60 중량% 이하의 제1 경화제를 포함할 수 있다. 일부 예시적인 경화성 조성물은 20 내지 90 중량%, 20 내지 80 중량%, 20 내지 70 중량%, 30 내지 90 중량%, 30 내지 80 중량%, 30 내지 70 중량%, 30 내지 60 중량%, 40 내지 90 중량%, 40 내지 80 중량%, 40 내지 70 중량%, 50 내지 90 중량%, 50 내지 80 중량%, 또는 50 내지 70 중량%의 제1 경

화제를 함유한다.

- [0099] 일부 경화성 조성물은 에폭시 수지 및 제1 경화제의 합한 중량에 기초하여, 20 내지 80 중량%의 에폭시 수지 및 20 내지 80 중량%의 제1 경화제를 함유한다. 예를 들어, 경화성 조성물은 30 내지 70 중량%의 에폭시 수지 및 30 내지 70 중량%의 제1 경화제 또는 40 내지 60 중량%의 에폭시 수지 및 40 내지 60 중량%의 제1 경화제를 포함할 수 있다.
- [0100] 일부 실시형태에서, 제2 경화제는 화학식 (I)의 제1 경화제와 합해진다. 제2 경화제는 에폭시 수지와 반응성이 적어도 하나의 기를 갖는다. 제2 경화제는 종종 (a) 적어도 하나의 1차 아미노기 또는 적어도 하나의 2차 아미노기를 갖는 아민 화합물, (b) 이미다졸, 이미다졸린 또는 이들의 염, (c) 3차 아미노, 2차 또는 3차 알킬, 니트로, 할로, 하이드록실 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 기로 치환된 페놀, (d) 비스페놀, (e) 무수물, (f) 카르복실산, (g) 머캡탄 또는 (h) 이들의 혼합물이다.
- [0101] 제2 경화제는 다양한 이유로, 제1 경화제와 합해질 수 있다. 예를 들어, 제2 경화제를 첨가하여, 경화된 조성물의 가요성을 조정 (tailor)할 수 있다. 상이한 제2 경화제는 가요성을 상이한 정도로 조정할 수 있다. 가요성은 하기 기재된 바와 같이 중첩 전단 강도를 측정함으로써 특성화될 수 있다. 중첩 전단 강도가 증가함에 따라, 경화된 조성물은 더욱 경성이 되는 경향이 있다. 유사하게, 중첩 전단 강도가 감소함에 따라, 경화된 조성물은 더욱 가요성이 되는 경향이 있다.
- [0102] 또한, 제2 경화제의 첨가는 산-염기 중화 반응을 야기할 수 있다. 더욱 구체적으로, 제2 경화제가 염기성이고, 산성인 화학식 (I)의 제1 경화제와 반응할 수 있다. 이러한 유형의 반응은 특히 Y가 카르보닐기인 화학식 (I)의 머캡탄 화합물에서 발생하는 경향이 있다. 이러한 중화 반응은 발열성일 수 있다. 얻어진 열은 하나 이상의 글리시딜 에테르기를 함유하는 에폭시 수지보다 전형적으로 반응성이 더 적은 에폭시 수지를 경화시키기 위하여 유리하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 열을 사용하여, 에폭시 알칸 및 에폭시 에스테르를 경화시킬 수 있다.
- [0103] 일부 적절한 제2 경화제는 적어도 하나의 1차 아미노기 또는 적어도 하나의 2차 아미노기를 갖는 아민 화합물이다. 다시 말하면, 제2 경화제는 화학식 $-NR^5H$ 의 적어도 하나의 기를 가지며, 여기서, R^5 는 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴로부터 선택된다. 적절한 알킬기는 종종 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 8, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4이다. 알킬기는 사이클릭, 분지형, 선형 또는 이들의 조합일 수 있다. 적절한 아릴기는 통상적으로 페닐 또는 바이페닐기와 같이 탄소 원자수 6 내지 12이다. 적절한 알킬아릴기는 아릴로 치환된 알킬 또는 알킬로 치환된 아릴 중 어느 하나일 수 있다. 상술된 것과 동일한 아릴 및 알킬기는 알킬아릴기에서 사용될 수 있다. 적절한 헤테로아릴기는 헤테로원자, 예를 들어, 산소, 질소 또는 황을 갖는 방향족 기이다. 헤테로아릴은 종종 최대 10개의 탄소 원자 및 최대 4개의 헤테로원자, 최대 6개의 탄소 원자 및 최대 3개의 헤테로원자, 또는 최대 4개의 탄소 원자 및 최대 2개의 헤테로원자를 갖는다. 적절한 알킬헤테로아릴기는 헤테로아릴로 치환된 알킬 또는 알킬로 치환된 헤테로아릴 중 어느 하나일 수 있다. 상술된 것과 동일한 헤테로아릴 및 알킬기가 알킬헤테로아릴기에서 사용될 수 있다. 제2 경화제가 에폭시 수지와 반응하는 경우, 옥시란기는 개환되고, 아민 화합물을 에폭시 수지에 연결하는 공유 결합이 형성된다. 반응에 의해 화학식 $-OCH_2-CH_2-NR^5$ 의 2가 기의 형성이 야기되며, 여기서, R^5 는 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다. 아미노기가 아닌 아민 화합물 제2 경화제의 부분은 임의의 적절한 방향족 기, 지방족 기 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0104] 경화제로서 유용한 일부 아민 화합물에는 식물계 아민, 예를 들어, 화학식 $-NR^5H$ 의 단일의 아미노기를 갖는 것들이 있다. 예에는 테하이드로아비에틸아민 (DHAA), 2-아미노메틸푸란 (FA) 및 다이푸릴아민, 예를 들어, 메틸렌비스푸릴아민, 에틸리텐비스푸릴아민 및 2-프로필리텐비스푸릴아민이 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 다이푸릴아민은 문헌 [Cawse et al., *Makromol.Chem.*, 185, pp. 697-707 (1984)] 및 미국 특허 제5,292,903호 (Conner et al.)에 기재된 바와 같이 합성될 수 있다. 화학식 (I)의 바이오-기반의 에폭시 화합물과 병용하는 식물계 아민을 이용하여, 재생가능한 경화성 조성물을 제공할 수 있다.
- [0105] 일부 아민 화합물 제2 경화제는 화학식 (XIII)의 화합물이다. 이들 화합물 중 일부에서, 적어도 2개의 1차 아미노기, 적어도 2개의 2차 아미노기, 또는 적어도 1개의 1차 아미노기 및 적어도 1개의 2차 아미노기가 존재한다.



(XIII)

[0106]

[0107]

각각의 R⁵ 기는 상기 기재된 바와 같이, 독립적으로, 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다. 각각의 R⁶은 독립적으로 알킬렌, 헤테로알킬렌 또는 이들의 조합이다. 적절한 알킬렌기는 종종 탄소 원자수 1 내지 18, 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 8, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4이다. 적절한 헤테로알킬렌기는 2개의 알킬렌기 사이에 위치하는 적어도 하나의 옥시, 티오 또는 -NH-기를 갖는다. 적절한 헤테로알킬렌기는 종종 2 내지 50개의 탄소 원자, 2 내지 40개의 탄소 원자, 2 내지 30개의 탄소 원자, 2 내지 20개의 탄소 원자, 2 내지 10개의 탄소 원자 및 최대 20개의 헤테로원자, 최대 16개의 헤테로원자, 최대 12개의 헤테로원자, 또는 최대 10개의 헤테로원자를 갖는다. 헤테로원자는 종종 옥시기이다. 변수 q는 1 이상의 정수이며, 최대 10 또는 그 이상, 최대 5, 최대 4 또는 최대 3일 수 있다.

[0108]

일부 화학식 (XIII)의 아민 경화제는 알킬렌기로부터 선택되는 R⁶ 기를 가질 수 있다. 예에는 에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라민, 프로필렌 다이아민, 테트라에틸렌 펜타민, 헥사에틸렌 헵타민, 헥사메틸렌 다이아민, 2-메틸-1,5-펜타메틸렌 다이아민, 1-아미노-3-아미노메틸-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산 (아이소포론 다이아민으로도 지칭), N',N'-1,5-비스푸라닐-2-메틸메틸렌-펜탄-1,5-다이아민 (TEKA) 등이 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 다른 아민 경화제는 산소 헤테로원자를 갖는 헤테로알킬렌과 같은 헤테로알킬렌기로부터 선택되는 R⁶ 기를 가질 수 있다. 예를 들어, 경화제는 아미노에틸피페라진, 티씨아이 아메리카 (TCI America) (미국 오래군주 포틀랜드 소재)로부터 입수할 수 있는 4,7,10-트리아옥사트라이데칸-1,13-다이아민 (TTD) 또는 폴리(알킬렌 옥시드) 다이아민 (폴리에테르 다이아민으로도 지칭함), 예컨대 폴리(에틸렌 옥시드) 다이아민, 폴리(프로필렌 옥시드) 다이아민 또는 이들의 코폴리머와 같은 화합물일 수 있다. 구매가능한 폴리에테르 다이아민은 헌츠맨 코포레이션 (Huntsman Corporation) (미국 텍사스주 우들랜드 소재)으로부터 상표명 제파민 (JEFFAMINE) 하에 구매가능하다.

[0109]

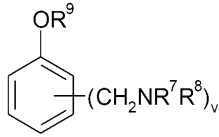
또 다른 아민 경화제는 폴리아민 (즉, 폴리아민은 1차 아미노기 및 2차 아미노기로부터 선택되는 적어도 2개의 아미노기를 갖는 아민을 지칭한다)을 다른 반응물질과 반응시켜, 적어도 2개의 아미노기를 갖는 아민-함유 부가물을 형성함으로써 형성될 수 있다. 예를 들어, 폴리아민은 에폭시 수지와 반응하여, 적어도 2개의 아미노기를 갖는 부가물을 형성할 수 있다. 폴리머 다이아민을 2:1 이상의 다이아민 대 다이카르복실산의 몰비로 다이카르복실산과 반응시키면, 2개의 아미노기를 갖는 폴리아미도아민이 형성될 수 있다. 상기 폴리아미도아민은 예를 들어, 미국 특허 제5,629,380호 (볼드윈 (Baldwin) 등)에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 다른 예에서, 폴리머 다이아민을 2:1 이상의 다이아민 대 에폭시 수지의 몰비로 2개의 글리시딜기를 갖는 에폭시 수지와 반응시키면, 2개의 아미노기를 갖는 아민-함유 부가물이 형성될 수 있다. 몰 과량의 폴리머 다이아민을 종종 사용하여, 경화제가 아민-함유 부가물에 더하여, 유리 (미반응된) 폴리머 다이아민 둘 모두를 포함하게 한다. 예를 들어, 다이아민 대 2개의 글리시딜기를 갖는 에폭시 수지의 몰비는 2.5:1 초과, 3:1 초과, 3.5:1 초과, 또는 4:1 초과일 수 있다. 심지어 에폭시 수지가 경화성 조성물의 제2 부분에 아민-함유 부가물을 형성하기 위해 사용되는 경우에도, 추가의 에폭시 수지가 경화성 조성물의 제1 부분에 존재한다.

[0110]

다른 제2 경화제는 이미다졸, 이미다졸린 또는 이들의 염일 수 있다. 예에는 2-메틸이미다졸, 2-하이드록시프로필이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸 등이 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 일부 예시적인 이미다졸은 에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈 인코포레이티드 (미국 펜실베이니아주 앨렌타운 소재)로부터 상표명 큐레졸 (CUREZOL) 및 이미큐어 (IMICURE) 하에, 그리고 모멘티브 스페셜티 케미컬즈 (Momentive Specialty Chemicals) (미국 텍사스주 휴스턴 소재)로부터 에피큐어 (EPICURE) P-101 하에 구매가능하다.

[0111]

또 다른 제2 경화제는 3차 아미노, 3차 알킬, 2차 알킬, 니트로, 할로, 하이드록실 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 기로 치환된 페놀이다. 3차 아미노기로 치환된 예시적인 페놀은 화학식 (XIV)의 화합물일 수 있다:



(XIV)

- [0112]
- [0113] 식 중, 각각의 기 R⁷ 및 R⁸은 독립적으로 알킬이다. 변수 v는 2 또는 3의 정수이다. 기 R⁹는 수소 또는 알킬이다. R⁷, R⁸ 및 R⁹에 대한 적절한 알킬기는 종종 탄소 원자수 1 내지 12, 탄소 원자수 1 내지 8, 탄소 원자수 1 내지 6, 또는 탄소 원자수 1 내지 4이다. 하나의 예시적인 화학식 (XIV)의 2차 경화제는 에어 프로덕츠 케미컬즈, 인코포레이티드 (미국 펜실베이니아주 앨런타운 소재)로부터 상표명 안카민 (ANCAMINE) K54 하에 구매가능한 트리스-2,4,6-(다이메틸아미노메틸)페놀이다. 화학식 (VII)의 화합물이 아닌 다른 예시적인 페놀에는 4-tert-부틸페놀, 노닐페놀, 2-니트로페놀, 4-니트로페놀, 2-클로로페놀, 4-클로로페놀 및 카테콜이 포함되나 이들에 한정되지 않는다.
- [0114] 비스페놀 제2 경화제는 예를 들어, 비스페놀 A (즉, 4,4'-(프로판-2,2-다이일)다이페놀), 비스페놀 F (즉, 비스(4-하이드록시페놀)메탄) 및 2,2'-비스페놀을 포함한다. 적절한 무수물 제2 경화제에는 벤조페논 테트라카르복실산 무수물, 석신산 무수물, 말레산 무수물, 프탈산 무수물 등이 포함된다. 적절한 카르복실산 제2 경화제에는 아디프산, 세바스산, 테레프탈산, 이소프탈산, 살리실산, 발레르산, 2,4-다이클로로벤조산 등이 포함된다.
- [0115] 경화성 조성물과 제1 경화제 및 제2 경화제 둘 모두의 경화 반응이 실온에서 발생한다면, 제1 경화제 + 제2 경화제의 합한 수소 당량 대 에폭시 당량의 비는 종종 적어도 0.5:1, 적어도 0.8:1, 또는 적어도 1:1이다. 비는 최대 2:1, 최대 1.5:1, 최대 1.2:1 또는 최대 1.1:1일 수 있다. 예를 들어, 상기 비는 0.5:1 내지 2:1의 범위, 0.5:1 내지 1.5:1의 범위, 0.8:1 내지 2:1의 범위, 0.8:1 내지 1.5:1의 범위, 0.8:1 내지 1.2:1의 범위, 0.9:1 내지 1.1:1의 범위 또는 약 1:1일 수 있다.
- [0116] 그러나, 경화 온도가 고온 (예를 들어, 적어도 80°C, 적어도 100°C, 적어도 120°C, 또는 적어도 150°C)에서 발생한다면, 보다 적은 양의 합한 제1 경화제 및 제2 경화제가 종종 사용된다. 경화성 조성물 중의 경화제의 양은 종종 오직 일부의 에폭시 수지와 반응하기에 충분한 몰량으로 존재한다. 예를 들어, 제1 경화제 + 제2 경화제의 합한 수소 당량 대 에폭시 당량의 비는 종종 1:1 미만, 예를 들어 0.2:1 내지 0.8:1의 범위, 0.2:1 내지 0.6:1의 범위, 또는 0.3:1 내지 0.5:1의 범위이다. 제1 경화제 또는 제2 경화제 중 어느 것이라도 반응하지 않은 임의의 에폭시 수지는 고온에서 단일중합을 겪는 경향이 있다.
- [0117] 제1 경화제 대 제2 경화제의 임의의 몰비가 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 제2 경화제의 수소 당량 대 제1 경화제의 수소 당량의 비는 종종 0.1:1 내지 10:1의 범위이다. 예를 들어, 상기 비는 0.2:1 내지 8:1의 범위, 0.5:1 내지 6:1의 범위, 1:1 내지 6:1의 범위, 또는 2:1 내지 6:1의 범위일 수 있다.
- [0118] 일부 경화성 조성물은 20 내지 80 중량%의 에폭시 수지 및 20 내지 80 중량%의 합한 제1 경화제 및 제2 경화제를 함유한다. 예를 들어, 경화성 조성물은 30 내지 70 중량%의 에폭시 수지 및 30 내지 70 중량%의 합한 제1 경화제 및 제2 경화제 또는 40 내지 60 중량%의 에폭시 수지 및 40 내지 60 중량%의 합한 제1 경화제 및 제2 경화제를 포함할 수 있다. 상기 양은 에폭시 수지, 제1 경화제 및 제2 경화제의 총 중량에 기초한다.
- [0119] 경화성 조성물은 선택적으로 강인화제를 포함할 수 있다. 강인화제는 경화된 조성물의 강인성을 향상시킬 수 있는 경화성 에폭시 수지 이외의 폴리머이다. 강인화제는 에폭시 수지가 있는 경화성 조성물의 제1 부분, 경화제가 있는 경화성 조성물의 제2 부분 또는 경화성 조성물의 제1 및 제2 부분 둘 모두에 첨가될 수 있다. 전형적인 강인화제는 코어-셸 (core-shell) 폴리머, 부타다이엔-니트릴 러버 (rubber), 아크릴 폴리머 및 코폴리머 등을 포함한다.
- [0120] 일부 강인화제는 코어-셸 폴리머이다. 셸 폴리머 물질은 전형적으로 코어 폴리머 물질에 그래프트된다. 코어는 보통 유리 전이 온도가 0°C 미만인 엘라스토머 물질이다. 셸은 통상 유리 전이 온도가 25°C 초과인 폴리머 물질이다. 유리 전이 온도는 동적열기계분석 (DMTA) 또는 유사 방법을 사용하여 결정될 수 있다.
- [0121] 코어-셸 폴리머 강인화제의 코어는 종종 부타다이엔 폴리머 또는 코폴리머, 스티렌 폴리머 또는 코폴리머, 아크릴로니트릴 폴리머 또는 코폴리머, 아크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머, 또는 이들의 조합으로부터 제조된다. 이들 폴리머 또는 코폴리머는 교차 결합되거나 교차 결합되지 않을 수 있다. 일부 예시적인 코어에는 교차 결

합되거나 교차 결합되지 않은 폴리메틸메타크릴레이트가 있다. 다른 예시적인 코어에는 교차 결합되거나 교차 결합되지 않은 부타다이엔-스티렌 코폴리머가 있다.

[0122] 코어-셸 폴리머 강인화제의 셸은 종종 스티렌 폴리머 또는 코폴리머, 메타크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머, 아크릴로니트릴 폴리머 또는 코폴리머, 또는 이들의 조합으로부터 형성된다. 셸은 에폭시기, 산성 기 또는 아세토아세톡시기로 추가로 작용화될 수 있다. 셸의 작용화는 예를 들어, 글리시딜메타크릴레이트 또는 아크릴산과의 공중합에 의해, 또는 하이드록실기와 알킬 아세토아세톡시, 예를 들어, tert-부틸 아세토아세톡시와의 반응에 의해 달성될 수 있다. 이들 작용기의 부가는 셸이 폴리머 매트릭스로 가교결합되게 할 수 있다.

[0123] 적절한 코어-셸 폴리머는 종종 평균 입자 크기가 적어도 10 나노미터, 적어도 20 나노미터, 적어도 50 나노미터, 적어도 100 나노미터, 적어도 150 나노미터 또는 적어도 200 나노미터이다. 평균 입자 크기는 최대 400 나노미터, 최대 500 나노미터, 최대 750 나노미터, 또는 최대 1000 나노미터일 수 있다. 평균 입자 크기는 예를 들어, 10 내지 1000 나노미터 범위, 50 내지 1000 나노미터 범위, 100 내지 750 나노미터 범위, 또는 150 내지 500 나노미터 범위일 수 있다.

[0124] 예시적인 코어-셸 폴리머 및 이들의 제조는 미국 특허 제4,778,851호 (Henton et al.)에 기재되어 있다. 구매 가능한 코어-셸 폴리머는 예를 들어, 롬 앤드 하스 컴퍼니(Rohm & Haas Company) (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)로부터 상표명 파랄로이드 (PARALOID) (예를 들어, 파랄로이드 EXL 2600 및 파랄로이드 EXL 2691) 및 카네카 (Kaneka) (벨기에 소재)로부터 상표명 카네 에이스 (KANE ACE) (예를 들어, 카네 에이스 B564, 카네 에이스 MX120, 카네 에이스 MX257 및 카네 에이스 MX153) 하에 취득될 수 있다.

[0125] 또 다른 강인화제는 아미노-말단 물질 또는 카르복시-말단 물질을 에폭시 수지와 반응시켜, 경화된 조성물 중의 다른 성분으로부터 상분리하는 부가물을 제조함으로써 제조될 수 있다. 그러한 강인화제를 제조하는데 이용될 수 있는 적절한 아미노 말단 재료는 제한적인 것은 아니지만, 쓰리엠 코퍼레이션 (3M Corporation) (미국 미네소타주 세인트폴 소재)으로부터 상표명 다이나마르 폴리에테르디아민 (DYNAMAR POLYETHERDIAMINE) HC 1101 하에 구매가능한 것들을 포함한다. 이것은 선형 폴리머 물질이다. 적절한 카르복시 말단 물질에는 카르복시 말단 부타다이엔 아크릴로니트릴 코폴리머, 예컨대 에머랄드 케미컬 (Emerald Chemical) (미국 메인주 알프레드 소재)로부터 구매가능한 것들이 포함된다.

[0126] 다양한 임의의 가속화제 (accelerator), 예를 들어, 다양한 금속 염이 첨가될 수 있다. 유용한 금속 염에는 예를 들어, 칼슘 (Ca^{+2}) 염, 마그네슘 (Mg^{+2}) 염, 비스무트 (Bi^{+3}) 염, 세륨 (Ce^{+3}) 염, 철 (Fe^{+3}) 염, 납 (Pb^{+1}) 염, 구리 (Cu^{+2}) 염, 코발트 (Co^{+2}) 염, 란탄 (La^{+3}) 염, 리튬 (Li^{+1}) 염, 인듐 (In^{+3}) 염, 탈륨 (Th^{+4}) 염, 베릴륨 (Be^{+2}) 염, 바륨 (Ba^{+2}) 염, 스트론튬 (Sr^{+2}) 염, 및 아연 (Zn^{+2}) 염이 포함된다. 다수의 실시형태에서, 가속화제는 칼슘 염, 마그네슘 염 또는 란탄 염이도록 선택된다. 금속 염의 적절한 음이온에는 NO_3^- , $CF_3SO_3^-$, ClO_4^- , BF_4^- , $CH_3C_6H_4SO_3^-$, 및 SbF_6^- 가 포함되지만, 이들에 한정되지는 않는다.

[0127] 다른 임의의 성분, 예를 들어 충전제가 경화성 조성물에 첨가될 수 있다. 충전제는 경화성 조성물의 제1 부분, 경화성 조성물의 제2 부분, 또는 경화성 조성물의 제1 부분 및 제2 부분 양자 모두에 첨가될 수 있다. 충전제는 종종 접착력을 증진시키거나, 내부식성을 향상시키거나, 유동학적 특성을 조절하거나, 경화 동안의 수축을 감소시키거나, 경화를 촉진시키거나, 오염물질을 흡수하거나, 내열성을 향상시키거나 또는 이들의 조합을 위해 첨가된다. 충전제는 무기 물질, 유기 물질, 또는 무기 및 유기 물질 둘 모두를 함유하는 혼성 물질일 수 있다. 충전제는 임의의 적절한 크기와 형상을 가질 수 있다. 일부 충전제는 구형, 타원형 또는 판 (platelet)형을 갖는 입자 형태이다. 다른 필러는 섬유 형태이다.

[0128] 일부 충전제는 무기 섬유, 예컨대 섬유 유리 (예컨대, 글래스 울 (glass wool) 및 글래스 필라멘트 (glass filament)), 미네랄 울 (mineral wool) (예컨대, 락 울 (rock wool) 및 슬래그 울 (slag wool)) 및 내화 세라믹 섬유이다. 일부 예시적인 무기 섬유에는 SiO_2 , Al_2O_3 또는 이들의 조합의 혼합물이 포함된다. 무기 섬유는 CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , 기타 옥시드 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 무기 섬유는 라피너스 피브레즈 비브이 (Lapinus Fibres BV) (네덜란드 투르몬트 소재)로부터 상표명 코트포스 (COATFORCE) (예를 들어, 코트포스 CF50 및 코트포스 CF10) 하에 구매가능하다. 다른 예시적인 무기 섬유는 규회석 (즉, 규산칼슘)으로부터 제조될 수 있다.

[0129] 다른 충전제는 유기 섬유, 예컨대 아라미드 섬유 및 폴리올레핀 섬유, 예컨대 폴리에틸렌 섬유이다. 이들 유기

섬유는 이들의 소수성 또는 친수성 특징을 변경시키기 위해 처리되거나 처리되지 않을 수 있다. 예를 들어, 일부 유기 섬유는 이들을 소수성으로 만들거나 이들의 소수성을 증가시키기 위해 특수 처리된다. 섬유는 피브릴 화될 수 있다. 예시적인 폴리올레핀 섬유에는 고밀도 폴리에틸렌 섬유, 예를 들어, 이피 미네랄즈 (EP Minerals) (미국 네바다주 레노 소재)로부터 상표명 실로티스 (SYLOTHIX) (예를 들어, 실로티스 52 및 실로티스 53) 하에 입수가 가능한 것들, 이피 미네랄즈로부터 상표명 아브로티스 (ABROTHIX) (예를 들어, 아브로티스 PE100) 하에 입수가 가능한 것들, 미니파이버즈 인코포레이티드 (MiniFIBERS, Inc.) (미국 테네시주 존슨 시티 소재)로부터 상표명 쇼트 스템프 (SHORT STUFF)(예를 들어, 쇼트 스템프 ESS2F 및 쇼트 스템프 ESS5F) 하에 입수가 가능한 것들 및 인헨스/플루오로-실, 리미티드 (Inhance/Fluoro-Seal Limited) (미국 텍사스주 휴스턴 소재)로부터 상표명 인헨스 (INHANCE) (예를 들어, 인헨스 PEF) 하에 입수가 가능한 것들이 포함된다. 예시적인 아라미드 섬유는 인헨스/플루오로-실, 리미티드 (미국 텍사스주 휴스턴 소재)로부터 상표명 인헨스 (예를 들어, 인헨스 KF) 하에 구매가능하다.

[0130] 다른 적절한 충전제에는 실리카-겔, 규산칼슘, 질산칼슘, 인산칼슘, 몰리브덴산칼슘, 탄산칼슘, 수산화칼슘, 건식 실리카 (fumed silica), 점토, 예컨대 벤토나이트, 유기-점토, 알루미늄 삼수화물, 유리 미소구체 (microsphere), 유리 중공 미소구체, 폴리머 미소구체 및 중공 폴리머 미소구체가 포함된다. 충전제는 또한 안료, 예를 들어 산화 제2철, 벽돌 가루, 카본 블랙 (carbon black), 산화티탄 등일 수 있다. 이들 충전제 중 임의의 것은 이들을 경화성 또는 경화된 코팅 조성물과 더 혼합되게 하기 위해서 표면 개질될 수 있다.

[0131] 예시적인 충전제에는 더블유.알. 그레이스 (W.R. Grace) (미국 메릴랜드주 컬럼비아 소재)로부터 상표명 실덱스 (SHIELDDEX) (예컨대 실덱스 AC5) 하에 구매가능한 합성 무정형 실리카 및 수산화칼슘의 혼합물, 캐보트 게엠베하 (Cabot GmbH) (독일 하나우 소재)로부터 상표명 캡-오-실 (CAB-O-SIL) (예컨대, 캡-오-실 TS 720) 하에 입수가 가능한 소수성 표면을 제조하기 위해 폴리다이메틸실록산으로 처리된 건식 실리카, 데구사 (Degussa) (독일 뒤셀도르프 소재)로부터 상표명 아에로실 (AEROSIL) (예를 들어, 아에로실 VP-R-2935) 하에 입수가 가능한 소수성 건식 실리카, CVP S.A. (프랑스 소재)로부터의 글래스 비드 (glass bead) IV형 (250 내지 300 마이크로미터) 및 나발텍 게엠베하 (Nabaltec GmbH) (독일 슈반도르프 소재)로부터 상표명 아피랄 (APYRAL) 24ES2 하에 입수가 가능한 에폭시실란-작용화된 (2 wt%) 알루미늄 3수화물이 포함된다.

[0132] 경화성 조성물은 임의의 접착 촉진제를 포함할 수 있다. 예시적인 접착 촉진제에는 다양한 실란 화합물이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 접착 촉진제에 적절한 일부 실란 화합물은 경화성 조성물 중의 하나 이상의 성분과 반응할 수 있는 아미노기 또는 글리시딜기를 갖는다. 하나의 이러한 실란 화합물은 다우 코닝 (Dow Corning) (미국 미시간주 미들랜드 소재)으로부터 상표명 실란 (SILANE) Z6040으로 구매가능한 글리시독시프로필 트라이메톡시실란이다. 다른 예시적인 접착 촉진제는 다양한 킬레이트제 (chelating agent), 예를 들어, 미국 특허 제6,632,872호 (Pellerite et al.)에 기재된 것들 및 다양한 킬레이트-개질 에폭시 수지, 예를 들어, 아데카 코포레이션 (Adeka Corporation) (일본 도쿄 소재)으로부터 상표명 EP-49-10N 및 EP-49-20 하에 입수가 가능한 것들을 포함한다.

[0133] 용매는 임의로, 경화성 조성물에 포함될 수 있다. 용매는 전형적으로, 경화성 조성물과 혼합성이라도 선택된다. 용매는 경화성 조성물의 제1 부분 또는 제2 부분 중 어느 하나의 점도를 낮추기 위해 첨가되거나, 경화성 조성물에 포함되는 다양한 성분 중 하나와 함께 첨가될 수 있다. 용매의 양은 전형적으로 최소화되며, 종종 경화성 조성물의 총 중량에 기초하여 15 중량% 미만이다. 용매는 종종 경화성 조성물의 총 중량에 기초하여, 12 중량% 미만, 10 중량% 미만, 8 중량% 미만, 6 중량% 미만, 4 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1 중량% 미만, 또는 0.5 중량% 미만이다. 적절한 유기 용매에는 경화성 조성물에 가용성이며, 경화 중에 또는 경화 후에 제거되어 경화된 조성물을 형성할 수 있는 것들이 포함된다. 예시적인 유기 용매에는 톨루엔, 아세톤, 다양한 알코올 및 자일렌이 포함되나 이들에 한정되지 않는다.

[0134] 경화성 조성물은 전형적으로, 제1 부분 및 제2 부분의 형태이다. 제1 부분은 전형적으로 에폭시 수지에 더하여, 에폭시 수지와 반응하지 않는 다른 성분을 포함한다. 제2 부분은 전형적으로, 경화제에 더하여, 경화제와 반응하지 않는 임의의 다른 성분을 포함한다. 각 부분 중의 성분은 전형적으로 그 부분에서의 반응성을 최소화하도록 선택된다.

[0135] 경화성 조성물의 다양한 부분을 함께 혼합하여, 경화된 조성물을 형성한다. 이들 부분은 전형적으로, 경화성 조성물의 사용 직전에 함께 혼합한다. 혼합물 중에 포함되는 각 부분의 양은 목적하는 옥시란기 대 경화제 수 소 원자의 몰비를 제공하도록 선택될 수 있다.

[0136] 경화성 조성물은 실온에서 경화되거나, 실온 이후 고온 (예를 들어, 적어도 80°C, 적어도 100°C, 적어도 120°C

또는 적어도 150℃)에서 경화되거나, 고온에서 경화될 수 있다. 일부 실시형태에서, 경화성 조성물은 실온에서, 적어도 3시간, 적어도 6시간, 적어도 12시간, 적어도 18시간, 적어도 24시간, 적어도 48시간 또는 적어도 72시간 동안 경화될 수 있다. 다른 실시형태에서, 경화성 코팅 조성물은 임의의 적절한 기간 동안 실온에서 경화된 후에 고온, 예컨대 180℃에서 최대 10분, 최대 20분, 최대 30분, 최대 60분, 최대 120분 또는 심지어 120분보다 더 긴 시간 동안 추가로 경화될 수 있다.

[0137] 다른 태양에서, 제1 기재 및 제1 기재에 인접하게 배치된 경화된 조성물을 포함하는 용품이 제공된다. 경화된 조성물은 (a) 에폭시 수지 및 (b) 제1 경화제를 포함하는 경화성 조성물의 반응 산물을 함유한다. 제1 경화제는 상기 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 머캡탄 화합물이다. 경화성 조성물이 적용될 수 있는 적절한 기재에는 금속 (예를 들어, 강, 철, 구리, 알루미늄 또는 이들의 합금), 탄소 섬유, 유리 섬유, 유리, 에폭시 섬유 복합재, 목재, 폴리머 물질 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0138] 경화된 조성물은 접착제, 예를 들어, 구조적 접착제로서 사용될 수 있다. 경화된 조성물을 사용하여, 결합될 2개의 부분 사이 (즉, 2개의 기재의 2개 표면 사이)에 경화성 조성물을 적용하고, 접착제를 경화시켜 접합된 조인트 (joint)를 형성함으로써, 용접부 또는 기계식 체결구를 보완하거나 또는 이를 완전히 제거할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기재 중 적어도 하나는 금속이다. 다른 실시 형태에서, 기재의 둘 모두는 금속이다. 대안적으로, 경화된 조성물을 사용하여, 기재 상에 폴리머 코팅을 제공할 수 있다.

[0139] 접착제로 사용되는 경우, 경화된 조성물은 용접부 또는 기계식 체결구에 의해 보강될 수 있다. 용접부는 점 용접부로서, 연속 시임 (seam) 용접부로서, 또는 접착제 조성물과 상호작용하여 기계적으로 견실한 조인트를 형성할 수 있는 임의의 다른 용접 기술로서 발생할 수 있다. 일부 실시형태에서, 구조적 접착제는 차량 조립, 건축 응용, 또는 다양한 가정 및 산업 기기에서 사용된다.

[0140] 경화성 조성물은 액체, 페이스트, 스프레이 (spray) 또는 가열 시에 액화될 수 있는 고체로 적용될 수 있다. 상기 응용은 연속적인 비드 (bead)로서, 또는 도트 (dot), 스트라이프 (stripe), 사선 (diagonal) 또는 유용한 접합의 형성을 야기할 임의의 다른 기하학적 형태로서의 응용일 수 있다. 일부 실시형태에서, 경화성 조성물은 액체 또는 페이스트 형태로 존재한다.

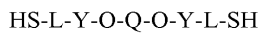
[0141] 다른 태양에서, 복합 용품의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 2-부분 경화성 조성물을 기재에 적용하고, 2-부분 경화성 접착제를 기재와 접촉하고 있는 동안 경화시켜, 복합 용품을 형성하는 것을 포함한다. 생성된 경화된 조성물은 기재에 대하여 폴리머 코팅으로서 기능할 수 있다.

[0142] 또 다른 태양에서, 기재들 사이에 접합 조인트를 형성하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 2-부분 경화성 조성물을 2개 이상의 기재 중 적어도 1개의 표면에 적용하고, 기재를 결합시켜 2-부분 경화성 조성물이 2개 이상의 기재 사이에 배치되게 하고, 경화성 조성물을 경화시켜, 2개 이상의 기재 사이에 접합 조인트를 형성하는 것을 포함한다.

[0143] 일부 공지되어 있는 석유계 다이머캡탄 화합물, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 다이티오글리콜레이트 (EGDTG)에 비하여, 화학식 (I)의 식물계 머캡탄 화합물 및 가장 특별하게는 화학식 (II)의 식물계 머캡탄 에스테르 화합물은 보다 큰 중첩 전단 강도를 갖는 경화된 조성물이 형성되게 하는 경향이 있다.

[0144] 화합물, 경화성 조성물 또는 용품인 다양한 항목이 제공된다.

[0145] 항목 1은 하기 화학식 (I)의 화합물이다:

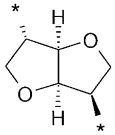


(I)

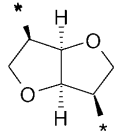
[0146]

[0147] 식 중,

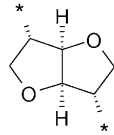
[0148] 각각의 Y는 독립적으로 단일 결합 또는 카르보닐기이고, 각각의 L은 독립적으로 알킬렌 또는 헤테로알킬렌이다. 기 Q는 화학식 (I-1), 화학식 (I-2) 또는 화학식 (I-3)의 2가 기이다:



(I-1)



(I-2)



(I-3)

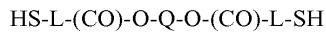
[0149]

항목 2는 화합물이 25°C에서 액체인 항목 1의 화합물이다.

[0150]

[0151]

항목 3은 화학식 (I)의 화합물이 화학식 (II)의 화합물인 항목 1의 화합물이다:

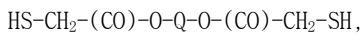


(II)

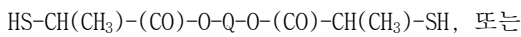
[0152]

항목 4는 화학식 (II)의 화합물이

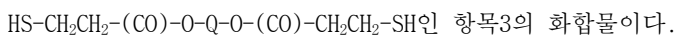
[0153]



[0154]



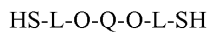
[0155]



[0156]

[0157]

항목 5는 화학식 (I)의 화합물이 화학식 (III)의 화합물인 항목 1의 화합물이다:



(III)

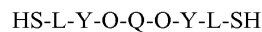
[0158]

항목 6은 화학식 (III)의 화합물이 HS-CH₂CH₂CH₂-O-Q-O-CH₂CH₂CH₂-SH인 항목5의 화합물이다.

[0159]

[0160]

항목 7은 a) 에폭시 수지 및 b) 화학식 (I)의 제1 경화제를 포함하는 경화성 조성물이다:



(I)

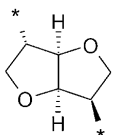
[0161]

[0162]

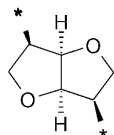
식 중,

[0163]

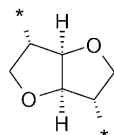
각각의 Y는 독립적으로 단일 결합 또는 카르보닐기이고, 각각의 L은 독립적으로 알킬렌 또는 헤테로알킬렌이다. 기 Q는 화학식 (I-1), 화학식 (I-2) 또는 화학식 (I-3)의 2가 기이다:



(I-1)



(I-2)



(I-3)

[0164]

[0165]

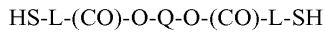
항목 8은 (a) 적어도 하나의 1차 아미노기 또는 적어도 하나의 2차 아미노기를 갖는 아민 화합물, (b) 이미다졸, 이미다졸린 또는 이들의 염, (c) 3차 아미노, 2차 또는 3차 알킬, 니트로, 할로, 하이드록실 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 기로 치환된 페놀, (d) 비스페놀, (e) 무수물, (f) 카르복실산, (g) 머캡탄 또는 (h) 이들의 혼합물을 포함하는 제2 경화제를 추가로 포함하는 항목 7의 경화성 조성물이다.

[0166]

항목 9는 화학식 -NR⁵H- 여기서, R⁵는 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴임 - 의 기를 갖는 제2 경화제를 추가로 포함하는 항목7의 경화성 조성물이다.

[0167]

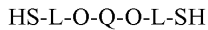
항목 10은 화학식 (I)의 제1 경화제가 화학식 (II)의 화합물인 항목 7 내지 9 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다:



(II)

[0168]

[0169] 항목 11은 화학식 (I)의 제1 경화제가 화학식 (III)의 것인 항목 7 내지 9 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다:

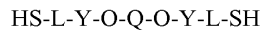


(III)

[0170]

[0171] 항목 12는 경화성 조성물이 에폭시 수지를 포함하는 제1 부분 및 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 제2 부분을 갖는 항목 7 내지 11 중 어느 한 항목의 경화성 조성물이다.

[0172] 항목 13은 제1 기재, 및 제1 기재에 인접하게 배치된 경화된 조성물을 포함하는 용품이다. 경화된 조성물은 a) 에폭시 수지, 및 b) 화학식 (I)의 제1 경화제를 포함하는 경화성 조성물의 반응 산물을 포함한다:

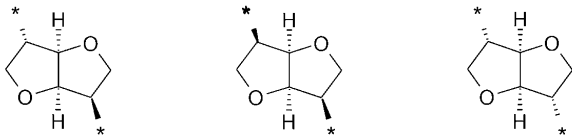


(I)

[0173]

[0174] 식 중,

[0175] 각각의 Y는 독립적으로 단일 결합 또는 카르보닐기이고, 각각의 L은 독립적으로 알킬렌 또는 헤테로알킬렌이다. 기 Q는 화학식 (I-1), 화학식 (I-2) 또는 화학식 (I-3)의 2가 기이다:



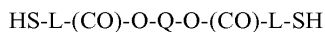
(I-1)

(I-2)

(I-3)

[0176]

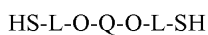
[0177] 항목 14는 화학식 (I)의 제1 경화제가 화학식 (II)의 것인 항목 13의 용품이다:



(II)

[0178]

[0179] 항목 15는 화학식 (I)의 제1 경화제가 화학식 (III)의 화합물인 항목 13의 용품이다:



(III)

[0180]

[0181] 항목 16은 (a) 적어도 하나의 1차 아미노기 또는 적어도 하나의 2차 아미노기를 갖는 아민 화합물, (b) 이미다졸, 이미다졸린 또는 이들의 염, (c) 3차 아미노, 2차 또는 3차 알킬, 니트로, 할로, 하이드록실 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 기로 치환된 페놀, (d) 비스페놀, (e) 무수물, (f) 카르복실산, (g) 머캅탄 또는 (h) 이들의 혼합물을 포함하는 제2 경화제를 추가로 포함하는 항목 13 내지 15 중 어느 한 항목의 용품이다.

[0182] 항목 17은 경화성 조성물이 화학식 $-NR^5H-$ 여기서, R^5 는 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴임 - 의 기를 갖는 제2 경화제를 추가로 포함하는 항목 13 내지 15 중 어느 한 항목의 용품이다.

[0183] 항목 18은 경화성 조성물이 기재 상의 코팅인 항목 13 내지 17 중 어느 한 항목의 용품이다.

[0184] 항목 19는 용품이 2개의 기재를 가지며, 경화성 조성물이 2개의 기재를 함께 접합시키는 구조적 접착제인 항목 13 내지 17 중 어느 한 항목의 용품이다.

[0185] 실시예

[0186] 이들 실시예에서 언급되는 특정 재료 및 그 양과, 기타 조건 및 상세사항은 지나치게 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 이들 실시예는 단지 예시를 목적으로 한 것으로, 첨부된 특허청구범위의 범주를 제한하려는 것은

아니다.

[0187] 달리 표시되지 않으면, 사용된 용매 및 기타 시약은 알드리치 케미컬 컴퍼니 (Aldrich Chemical Company) (미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 취득될 수 있다.

[0188] 사용한 재료

[0189] 아릴 브로마이드를 알파 아에사르 (Alfar Aesar) (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 취득하였다.

[0190] 공업용 등급 트리스-2,4,6-다이메틸아미노메틸-페놀 촉매 3차 아민 첨가제를 에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈, 인코포레이티드 (미국 펜실베이니아주 앨런타운 소재)로부터 상표명 안카민 K54 (K54) 하에 취득하였다.

[0191] 화합물 2-아미노메틸푸란 (FA)을 알파 아에사르 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 취득하였다.

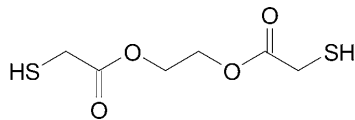
[0192] 화합물 2,2'아조비스(2-메틸부티로니트릴)은 듀폰 (DuPont) (미국 델라웨어주 월링턴 소재)으로부터 상표명 바조 (VAZO) 67 하에 구매가능한 자유 라디칼 개시제이다.

[0193] 데하이드로아비에틸아민 (DHAA)은 티씨아이 아메리카 (미국 오리건주 포틀랜드 소재)로부터 취득된 로진산 유도체이다.

[0194] 다이펜텐 다이머캡탄 (DPDM)을 셰브론 필립스 케미컬 (Chevron Philips Chemical) (미국 텍사스주 더 우들랜드 소재)로부터 취득하였다.

[0195] DTA는 아민 수소 당량이 137인 다작용성 다이머 다이아민이다. 이는 크로다, 유에스에이 인코포레이티드 (Croda, USA Inc.) (미국 뉴저지주 에디슨 소재)로부터 구매가능하다.

[0196] 에틸렌 글리콜 다이티오글리콜레이트 (EGDTG)를 팔츠 앤드 바우어, 인코포레이티드 (Pfaltz & Bauer, Inc.) (미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재)로부터 취득하였다:



[0197]

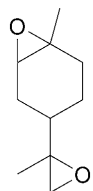
[0198] 에폭시 당량이 188인 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르를 셸 케미컬 (Shell Chemical) (미국 텍사스주 휴스턴 소재)로부터 상표명 에폰 828 레진 (Resin) 하에 취득하였다.

[0199] 에폭시 당량이 141인 글리세롤 폴리글리시딜 에테르를 나가제 켐텍스 (Nagase ChemTex) (일본 도쿄 소재)로부터 상표명 EX-313 하에 취득하였다.

[0200] 이소소르비드 다이글리시딜 에테르 (IDGE)를 미국 특허 제3,272,845호 (Zech et al.)에 기재된 방법에 따라 합성하였다.

[0201] 이소소르비드는 로케트 아메리카 인코포레이티드 (Roquette America Inc.) (미국 일리노이주 제네바 소재)로부터 취득하였다.

[0202] 다이펜텐 다이에폭시드인 리모넨 다이옥시드 (LDO)를 아르케마 인코포레이티드 (Arkema Inc.) (미국 펜실베이니아주 킹 오브 프리시아 소재)로부터 취득하였다:



[0203]

[0204] 머캡토아세트산을 알파 아에사르 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 취득하였다.

[0205] 화합물 2-머캡토프로피온산 및 3-머캡토프로피온산을 알파 아에사르 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 취득하였다.

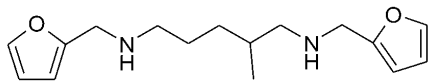
[0206] 메탄 설펜산을 알파 아에사르 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 취득하였다.

[0207] 화합물 2-메틸펜타메틸렌다이아민은 인비스타 (미국 델라웨어주 월밍턴 소재)로부터 상표명 다이텍 (DYTEK) A 하에 구매가능하다.

[0208] 셀라이트 (CELITE)는 구조토 여과 보조제에 대한 플루카 (Fluka), 시그마-알드리치 코퍼레이션 (Sigma-Aldrich Corp.) (미국 미주리주 세인트 루이스 소재)의 상표명이다.

[0209] 산화백금 (IV), PtO₂를 알파 아에사르 (미국 펜실베이니아주 워드 힐 소재)로부터 취득하였다.

[0210] 아민 수소 당량이 138.2 g/당량인 화합물 N',N'-1,5-비스푸라닐-2-메틸메틸렌-펜탄-1,5-다이아민 (TEKA)을 합성하였다.



[0211]

[0212] 파르 (Parr) 압력 용기 (미국 일리노이주 멀린 소재의 파르 인스트루먼트 컴퍼니 (Parr Instrument Co.))에서, 산화백금 (200 mg)을 에탄올 (200 mL)에 첨가하였다. 용기를 배기시키고, 수소로 3회 채웠다. 용기를 수소로 0.41 Mpa (60 파운드/제곱인치 (psi))까지 다시 채운 다음, 1시간 동안 로킹 (rocking)시켜, 촉매를 사전 환원시켰다. 그 다음, 용기를 배기시키고, 질소로 3회 다시 채웠다. 푸르푸랄 (35.00 g, 0.36 mol) 및 DYTEK A (21.23 g, 0.18 mol)를 첨가하였다. 용기를 배기시키고, 수소로 3회 다시 채웠다. 그 다음, 용기를 수소로 0.41 Mpa (60 psi)까지 채우고, 실온에서 1주 동안 로킹시켰다. 용기를 배기시키고, 질소로 3회 다시 채운 다음, 탄소 상 10 중량% 백금 (100 mg)을 첨가하였다. 용기를 배기시키고, 수소로 3회 다시 채웠다. 그 다음, 용기를 수소로 0.41 Mpa (60 psi)까지 채우고, 3일 동안 로킹시켰다. 용기를 배기시키고, 질소로 3회 다시 채웠다. 그 다음, 혼합물을 셀라이트를 통해 여과시키고, 진공 하에 밤새 농축시켜, 요망되는 산물을 갈색 오일로서 제공하였다 (50.72 g).

[0213] 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트) (PETMP)를 시그마 알드리치 (미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 취득하였다.

[0214] 에폭시 당량이 168인 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르를 나가제 켐텍스 (일본 도쿄 소재)로부터 상표명 EX-512 하에 취득하였다.

[0215] 에폭시 당량이 183인 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르를 나가제 켐텍스 (일본 도쿄 소재)로부터 상표명 EX-521 하에 취득하였다.

[0216] 에폭시 당량이 195인 소르비톨 폴리글리시딜 폴리에테르를 CVC 써모세트 스페셜티즈 (미국 뉴저지주 무어스타운 소재)로부터 상표명 에리시스 GE-60 하에 취득하였다.

[0217] 티오-아세트산을 알파 아에사르 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 취득하였다.

[0218] 중첩 전단 접합의 생성

[0219] 중첩 전단 접합 시험 시편을 깨끗한 냉간 압연강 패널을 사용하여 제작하였다. 패널을 톨루엔으로 3회 세정한 다음, 아세톤으로 다시 3회 세정하였다. 패널을 큐-랩 코퍼레이션 (Q-Lab Corporation) (미국 오하이오주 클리블랜드 소재)으로부터 취득하였으며, 이는 사각 모서리를 갖고, 10.2 cm × 2.54 cm × 0.16 cm (4 인치 × 1 인치 × .063 인치)로 측정되는 인산철 (B-1000) 강 패널 ("RS"형 강)이었다. 시험 시편을 ASTM 규격 D 1002 - 05에 기재된 바와 같이 생성하였다. 폭이 대략 1.27 cm (0.5 인치)이고, 두께가 0.254 mm (0.010 인치)인 접착 스트립을 나무로 된 스크레이퍼 (scraper)를 사용하여 2개의 강 패널 각각의 한 가장자리에 적용하였다. 유리 비드 (bead) (대략 250 마이크로미터의 직경)를 접착제 도처에 뿌리고, 스페이서로 삼았다. 접합부를 폐쇄하고, 2.54 cm (1 인치) 바인더 클립 (binder clip)을 사용하여 클램핑하여, 접착제가 퍼지도록 압력을 가하였다. 접착제가 경화되게 한 후에 (실시예에 기재된 바와 같이), 2.54 mm/분 (0.1 인치/분)의 크로스헤드 (crosshead) 변위 속도를 사용하여, MTS (미국 미네소타주 에덴 프레리 소재)로부터 취득한 신테크 인장 시험 기계 (Sintech Tensile Testing machine) 상에서 실온에서 접합을 파괴하기 위하여 시험하였다. 파괴 하중을 기록하였다. 버니어 캘리퍼 (vernier caliper)를 사용하여 중첩 폭을 측정하였다. 파괴 하중을 측정된 접합 면적으로 나눔으로써 제시된 중첩 전단 강도를 계산하였다. 달리 언급되지 않는 한, 적어도 3회의 시험 결과로부터 평균 및 표준 편차를 계산하였다.

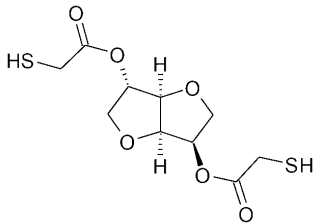
[0220] 접착제 제제

[0221] 플라크테크, 인코포레이티드 (FlackTek, Inc.) (미국 사우스캐롤라이나주 란드립 소재)로부터 취득할 수 있는 DAC 400 고속 혼합기를 사용하여, 에폭시 수지와 경화제 (머캅토-함유 화합물 또는 머캅토-함유 화합물과 아미노-함유 화합물의 혼합물)를 플라스틱 컵에서 완전히 혼합함으로써 모든 접착제 시료를 제조하였다. 달리 언급되지 않는 한, 중첩 전단 접합 시험 시편을 상기 기재된 바와 같이 접착제로부터 제조하였다. 달리 언급되지 않는 한, 시료를 최소 16시간 동안 실온에서 경화시킨 다음, 150℃에서 다시 1시간 동안 경화시켰다.

[0222] 경화 온도 결정

[0223] 경화 온도를 티에이 인스트루먼트 (TA Instruments) (미국 델라웨어주 뉴 캐슬 소재)로부터 입수가 가능한 모델 DSC Q200 기기를 사용하여 시차 주사 열량 측정법에 의해 결정하였다. 대략 10 mg의 시료를 밀폐형 (hermetic) 알루미늄 DSC 팬에 두고, 크림프 (crimp)시켜 밀봉하였다. 시료를 질소 흐름 (50 mL/분) 하에, 3℃/분의 속도로 30℃에서 350℃까지 가열하였다. 생성된 열류 대 온도 곡선의 최대 피크에서의 온도를 경화 온도로 기록하였다.

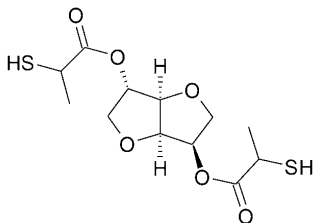
[0224] 실시예 1: 이소소르비드 비스-티오글리콜레이트 (ISTG)



[0225]

[0226] 이소소르비드 (60.00 g, 0.41 mol), 머캅토아세트산 (83.21 g, 0.90 mol), 톨루엔 (300 mL) 및 메탄 설펜산 (1.00 g, 10 mmol)의 혼합물을 가열 환류시켰다. 딘 스타크 (Dean Stark) 증류 트랩을 이용하여 톨루엔/물 공비혼합물로부터 물을 분리하였다. 환류 하에서 4시간 후에, 총 15 mL의 물을 트랩에서 수집하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 포화 중탄산나트륨 수용액 (2 × 200 mL) 및 염수 (100 mL)로 세척하였다. 용액을 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 감압 하에 농축시켰다. 산물은 무색의 오일이었다. (수율: 106.10 g).

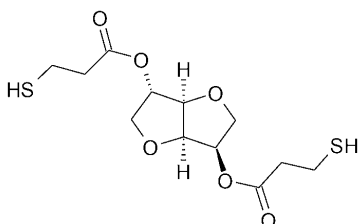
[0227] 실시예 2: 이소소르비드 비스-(2-머캅토)프로피오네이트 (ISBMP)



[0228]

[0229] 이소소르비드 (60.90 g, 0.42 mol), 2-머캅토프로피온산 (96.00 g, 0.90 mol), 톨루엔 (300 mL) 및 메탄 설펜산 (1.00 g, 10 mmol)의 혼합물을 가열 환류시켰다. 딘 스타크 증류 트랩을 이용하여 톨루엔/물 공비혼합물로부터 물을 분리하였다. 환류 하에서 24시간 후에, 총 15 mL의 물을 트랩에서 수집하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 포화 중탄산나트륨 수용액 (3 × 300 mL) 및 염수 (100 mL)로 세척하였다. 용액을 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 감압 하에 농축시켰다. 황색 오일을 산물로서 취득하였다. (수율: 116.23 g).

[0230] 실시예 3: 이소소르비드 비스-(3-머캅토)프로피오네이트 (ISTMP)

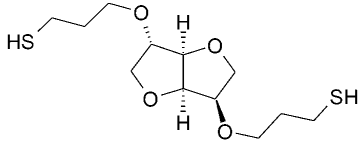


[0231]

[0232] 이소소르비드 (61.70 g, 0.42 mol), 3-머캅토프로피온산 (97.00 g, 0.91 mol), 톨루엔 (300 mL) 및 메탄 설펜산

산 (1.00 g, 10 mmol)의 혼합물을 가열 환류시켰다. 던 스타크 증류 트랩을 이용하여 톨루엔/물 공비혼합물로부터 물을 분리하였다. 환류 하에서 18시간 후에, 총 15 mL의 물을 트랩에서 수집하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 포화 중탄산나트륨 수용액 (3 × 300 mL) 및 염수 (100 mL)로 세척하였다. 용액을 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 감압 하에 농축시켰다. 주황색 오일을 산물로서 수득하였다. (수율: 125.93 g).

[0233] 실시예 4: 비스-(3-머캅토프로필옥시)이소소르비드 (ISBMPE)



[0234]

[0235] 수 (60 mL) 중 수산화나트륨 (54.73 g, 1.37 mol)의 용액을 2시간에 걸쳐 이소소르비드 (100.06 g, 0.68 mol) 및 알릴 브로마이드 (238.50 g, 1.98 mol)의 교반 혼합물에 적가하였다. 첨가 동안 온도를 80°C까지 증가시킨 다음, 5시간 동안 70°C로 유지하였다. 반응 혼합물을 물 (120 mL)로 희석한 다음, 에틸 아세테이트 (3 × 300 mL)로 추출하였다. 합한 유기상을 물로 세척하고, 진공 하에 농축시켰다. 미정제 오일 산물을 진공 하에 증류시켜 (0.1 mmHg에서 95 내지 100°C), 비스-알릴옥시 이소소르비드를 무색의 오일 (117.31 g)로 제공하였다.

[0236] 비스-알릴옥시 이소소르비드 (40.00 g, 0.18 mol), 티오-아세트산 (사용 전 증류, 34.66 g, 0.46 mol) 및 2, 2'아조비스(2-메틸부티로니트릴) (0.10 g)의 혼합물을 질소 하에 교반하였다. 혼합물은 신속하게 발열되었고, 이를 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 에틸 아세테이트 (200 mL)로 희석한 다음, 중탄산나트륨 수용액 (100 mL)으로 세척하였다. 유기상을 진공 하에 농축시켜, 황색 오일을 제공하였다. 오일을 수산화나트륨 (40.00 g, 1.00 mol) 및 물 (40 mL)의 용액과 혼합한 다음, 4시간 동안 90°C로 가열하였다. 냉각 후에, 혼합물을 물 (100 mL)로 희석하고, 에틸 아세테이트 (2 × 100 mL)로 추출하였다. 합한 유기상을 물 (100 mL)로 세척한 다음, 진공 하에 농축시켰다. 황색 오일을 수득하였다 (수율: 46.44 g).

[0237] 실시예 5 내지 실시예 8 및 비교예 C1

[0238] 다양한 머캅탄을 표 1에 나타낸 바와 같이 소르비톨 폴리글리시딜 폴리에테르 (에리시스 GE-60)와 반응시켰다. 이러한 표의 모든 포물레이션은 등몰량의 머캅탄 및 에폭시 수지를 함유한다. 경화된 조성물의 중첩 전단 (OLS) 강도 측정으로부터의 결과 및 피크 발열 경화 온도 (이용가능한 경우)도 또한 표 1에 포함시켰다.

표 1

다양한 머캅탄 화합물로 경화된 에리시스 GE-60 에폭시 수지

실시예	머캅탄	에리시스 GE-60 (g)	머캅탄 (g)	OLS (kPa(psi))	경화 온도 (°C)
5	ISTG	1.00	0.73	21,298 ± 538 (3089 ± 78)	98
6	ISBMP	1.00	0.83	20,319 ± 586 (2947 ± 85)	111
7	ISTMP	1.00	0.83	19,988 ± 1,158 (2899 ± 168)	137
8	ISBMPE	1.00	0.75	2,586 ± 621 (375 ± 90)	NM
C1	EGDTG	1.00	0.54	3,213 ± 269 (466 ± 39)	122

[0239] NM - 미측정

[0240] 실시예 9 내지 실시예 13

[0241] 머캅탄 화합물 ISTG도 또한 표 2에 나타낸 바와 같이 다양한 에폭시 수지에서 경화제로서 사용하였다. 이러한 표의 모든 포물레이션은 등몰량의 머캅탄 및 에폭시 수지를 함유한다. 경화된 조성물의 중첩 전단 강도 측정으

로부터의 결과도 또한 표 2에 포함시켰다.

표 2

ISTG 로 경화된 다양한 에폭시 수지

실시예	에폭시 수지	에폭시 수지 (g)	ISTG (g)	OLS (kPa(psi))
9	EX-313	1.00	1.04	1,903 ± 552 (276 ± 80)
10	EX-512	1.00	0.87	9,136 ± 1,241 (1325 ± 180)
11	EX-521	1.00	0.76	13,672 ± 1,069 (1983 ± 155)
12	IDGE	1.00	1.14	2,434 ± 745 (353 ± 108)
13	에폰 828	1.00	0.78	7,398 ± 1,124 (1073 ± 163)

[0242]

[0243] 실시예 14 내지 18

[0244] 아민 및 머캡탄을 포함하는 경화제 패키지를 표 3에 나타낸 바와 같은 포물레이션에서 사용하였다. 에폭시 수지는 에리시스 GE-60이었으며, 머캡탄 화합물은 ISTG였고, 아민 경화제는 2-아미노메틸푸란 (FA)이었다. 이러한 표에서 모든 포물레이션은 등물량의 에폭시 수지 및 경화제 패키지를 함유하며, 다시 말하면, 에폭시 수지의 몰은 머캡탄 및 아민의 총 몰과 동일하다. 다양한 경화된 조성물의 중첩 전단 강도를 측정하고, 표 3에 나타내었다.

표 3

다양한 몰비의 ISTG 및 FA 로 경화된 에리시스 GE-60

실시예	FA/ISTG 몰비	에리시스 GE-60 (g)	ISTG (g)	FA (g)	OLS (kPa(psi))
14	9.0	1.50	0.11	0.34	24,966 ± 1,407 (3621 ± 204)
15	4.0	1.50	0.23	0.30	28,586 ± 2,586 (4146 ± 375)
16	2.3	1.50	0.34	0.26	20,291 ± 627 (2943 ± 91)
17	1.0	1.50	0.57	0.19	13,445 ± 1,786 (1950 ± 259)
18	0.3	1.50	0.85	0.09	7,522 ± 662 (1091 ± 96)

[0245]

[0246] 실시예 19 내지 실시예 33 및 비교예 C2 내지 C11

[0247] 아민 및 머캡탄의 다양한 조합물도 또한 에리시스 GE-60 에폭시 수지를 경화시키기 위해 사용하였다. 표 4는 조성, 및 생성된 경화된 포물레이션 (formulation)에 대한 중첩 전단 강도 값을 요약한 것이다. 비교예 C2 내지 C6은 조성, 및 단독의 아민 경화제로 경화된 에리시스 GE-60의 OLS 강도를 보여준다. 비교예 C7 내지 C11은 에리시스 GE-60을 위한 경화제 패키지로서 아민 및 EGDIG의 조합물을 사용하는 조성물을 보여준다. 아민 대 머캡탄의 몰비는 모든 포물레이션에서 4.0으로 유지시켰다. 또한, 표 4에서의 모든 포물레이션은 등물량의 에폭시 수지 및 경화제 패키지를 함유하며, 다시 말하면, 에폭시 수지의 몰은 머캡탄과 아민의 몰의 합과 동일하다.

표 4

에리시스 GE-60, 머캅탄 및 다양한 아민의 OLS 강도

실시예	머캅탄	아민	에리시스 GE-60 (g)	머캅탄 (g)	아민 (g)	OLS 강도 (kPa(psi))
C2	-	FA	1.00	0.00	0.25	24,435 ± 234 (3544 ± 34)
C3	-	DHAA	1.00	0.00	0.73	13,183 ± 558 (1912 ± 81)
C4	-	TEKA	1.00	0.00	0.71	10,949 ± 807 (1588 ± 117)
C5	-	DTA	1.00	0.00	0.70	14,755 ± 90 (2140 ± 13)
C6	-	K54	1.00	0.00	1.36	2,055 ± 138 (298 ± 20)
C7	EGDTG	FA	1.00	0.11	0.20	16,451 ± 634 (2386 ± 92)
C8	EGDTG	DHAA	1.00	0.11	0.59	15,237 ± 1,220 (2210 ± 177)
C9	EGDTG	TEKA	1.00	0.11	0.57	12,335 ± 517 (1789 ± 75)
C10	EGDTG	DTA	1.00	0.11	0.56	14,507 ± 2,055 (2104 ± 298)
C11	EGDTG	K54	1.00	0.11	1.09	6,205 ± 793 (900 ± 115)
19	ISTG	FA	1.00	0.15	0.20	28,586 ± 2,586 (4146 ± 375)
20	ISTG	DHAA	1.00	0.17	0.59	10,501 ± 1,269 (1523 ± 184)
21	ISTG	TEKA	1.00	0.15	0.57	15,672 ± 896 (2273 ± 130)
22	ISTG	DTA	1.00	0.15	0.56	15,741 ± 283 (2283 ± 41)
23	ISTG	K54	1.00	0.15	1.09	4,178 ± 48 (606 ± 7)
24	ISBMP	FA	1.50	0.25	0.30	25,966 ± 1,082 (3766 ± 157)
25	ISBMP	DHAA	1.50	0.25	0.88	20,319 ± 586 (2947 ± 85)

[0248]

26	ISBMP	TEKA	1.50	0.25	0.85	13,252 ± 2,248 (1922 ± 326)
27	ISBMP	DTA	1.50	0.25	0.84	16,396 ± 2,027 (2378 ± 294)
28	ISBMP	K54	1.50	0.25	1.65	2,875 ± 469 (417 ± 68)
29	ISTMP	FA	1.50	0.25	0.30	25,042 ± 676 (3632 ± 98)
30	ISTMP	DHAA	1.50	0.25	0.88	19,719 ± 1,145 (2860 ± 166)
31	ISTMP	TEKA	1.50	0.25	0.85	12,155 ± 1,158 (1763 ± 168)
32	ISTMP	DTA	1.50	0.25	0.84	16,713 ± 83 (2424 ± 12)
33	ISTMP	K54	1.50	0.25	1.63	1,482 ± 48 (215 ± 7)

[0249]

[0250] 실시예 34 내지 실시예 39 및 비교예 C12 내지 비교예 C14

[0251] 단독의 아민, 및 상이한 당량비의 아민/머캡탄 경화제 패키지로 경화된 LDO에 대한 중첩 전단 강도 값이 표 5에 나타나 있다. 중첩 전단 시험 시편을 상기 기재된 바와 같이 제조하고, 24시간 동안 주위 조건 하에 경화시킨 다음, 추가 20분 동안 180℃에서 경화시켰다.

표 5

아민 및 머캡탄 (ISTG)으로 경화된 LDO의 OLS 강도

실시예	아민	LDO (g)	ISTG (g)	아민 (g)	ISTG/아민 볼비	OLS 강도 (kPa (psi))
C12	DTA	0.25	0.00	0.41	-	경화 없음 (유체)
C13	TEKA	0.25	0.00	0.41	-	경화 없음 (유체)
C14	K54	0.25	0.00	0.79	-	경화 없음 (유체)
34	DTA	0.25	0.22	0.20	1	441 (64)
35	TEKA	0.25	0.22	0.21	1	255 (37)
36	K54	0.25	0.22	0.39	1	434 (63)
37	DTA	0.25	0.35	0.08	4	807 (117)
38	TEKA	0.25	0.35	0.08	4	1,441 (209)
39	K54	0.25	0.35	0.13	4	786 (114)

[0252]

[0253] 실시예 40 내지 실시예 42 및 비교예 C15 및 비교예 C16

[0254] 표 6은 실온에서 다양한 경화성 조성물을 경화시키기 위한 시간을 보여준다.

표 6

경화시키기 위한 시간

실시예	머캡탄	아민	에리시스 GE-60 (g)	머캡탄 (g)	아민 (g)	경화시키기 위한 시간 (분)
C15	-	FA	1.50	0.00	0.81	> 60
C16	EGDTG	FA	1.50	0.40	0.19	> 30
40	ISTG	FA	1.50	0.57	0.19	< 1
41	ISBMP	FA	1.50	0.62	0.19	< 5
42	ISTMP	FA	1.50	0.62	0.19	15

[0255]