	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0021613 (43) 공개일자 2014년02월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 79/02 (2006.01) C08G 73/02 (2006.01) C08K 5/59 (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-7028015 (22) 출원일자(국제) 2012년03월06일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2013년10월24일 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/027816 (87) 국제공개번호 WO 2012/134731 국제공개일자 2012년10월04일 (30) 우선권주장 61/468,313 2011년03월28일 미국(US)		(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박 스 33427 쓰리엠 센터 (72) 발명자 고로디셔 일야 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박 스 33427 쓰리엠 센터 (74) 대리인 유미특허법인

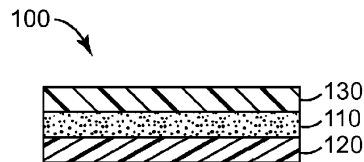
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 조성물, 물품, 경화 방법, 및 반응 생성물**

(57) 요약

경화성 조성물은 3-아릴 벤족사진, 폴리아민, 및 초강산을 포함한다. 경화성 조성물을 포함하는 물품, 경화성 조성물의 경화 방법, 및 경화성 조성물로부터 제조가능한 무점착성 반응 생성물이 또한 개시된다.

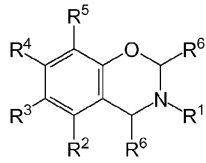
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식으로 표시되는, w 당량의 하나 이상의 벤족사진:



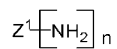
(여기서,

R^1 은 아릴 기 또는 치환된 아릴 기를 나타내고;

R^2 , R^3 , R^4 , 및 R^5 는, 단독으로 또는 조합으로, H, 할로젠, 하이드로카르빌 기, 또는 헤테로하이드로카르빌 기를 나타내고;

R^6 은 H, 또는 하이드로카르빌 기를 나타냄);

하기 화학식으로 표시되는, x 당량의 하나 이상의 1차 아민:



(여기서, Z^1 은 n가 유기 라디칼이고, 각각의 -NH_2 기는 4배위(tetracoordinate) 탄소 원자에 결합되고, n은 1 이상의 정수임); 및

초강산(superacid)을 포함하며, w/x는 0.8 내지 10의 범위인, 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, w/x는 0.8 내지 4의 범위(종점 포함)인, 경화성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, w/x는 0.8 내지 2의 범위(종점 포함)인, 경화성 조성물.

청구항 4

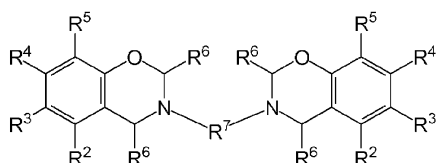
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초강산은 안티몬을 포함하는, 경화성 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, Z^1 은 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌렌 기 및 4 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 헤테로하이드로카르빌렌 기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 경화성 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 벤족사진은 하기 화학식으로 표시되는, 경화성 조성물:



(여기서,

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 은 앞서 정의된 바와 같고;

R^7 은 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 2가 유기 기를 나타내며, R^7 은 방향족 탄소 원자-질소 원자 결합을 통해 인접한 N 원자에 결합됨).

청구항 7

제6항에 있어서, $-R^{7-}$ 은 화학식 $-Ar^{1-}R^{8-}Ar^{2-}$ (여기서, Ar^1 및 Ar^2 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴렌 기를 나타내고, R^8 은 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기 또는 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 헤테로알킬렌 기를 나타냄)로 표시되는, 경화성 조성물.

청구항 8

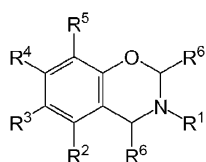
제6항에 있어서, $-R^{7-}$ 은 치환 또는 비치환된 아릴렌 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌인, 경화성 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, B-스테이지화된(B-staged), 경화성 조성물.

청구항 10

하기 화학식으로 표시되는, w 당량의 하나 이상의 벤족사진:



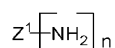
(여기서,

R^1 은 아릴 기 또는 치환된 아릴 기를 나타내고;

R^2 내지 R^5 는, 단독으로 또는 조합으로, H, 할로젠, 하이드로카르빌 기, 또는 헤테로하이드로카르빌 기를 나타내고;

R^6 은 H, 또는 하이드로카르빌 기를 나타냄);

하기 화학식으로 표시되는, x 당량의 하나 이상의 1차 아민:

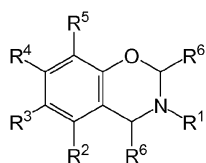


(여기서, Z^1 은 n가 유기 라디칼이고, 각각의 $-NH_2$ 기는 4배위 탄소 원자에 결합되고, n은 1 이상의 정수임); 및

초강산을 포함하며, w/x는 0.8 내지 10의 범위인, 성분들의 반응 생성물.

청구항 11

하기 화학식으로 표시되는, w 당량의 하나 이상의 벤족사진:



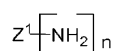
(여기서,

R^1 은 아릴 기 또는 치환된 아릴 기를 나타내고;

R^2 , R^3 , R^4 , 및 R^5 는, 단독으로 또는 조합으로, H, 할로젠, 하이드로카르빌 기, 또는 헤테로하이드로카르빌 기를 나타내고;

R^6 은 H, 또는 하이드로카르빌 기를 나타냄);

하기 화학식으로 표시되는, x 당량의 하나 이상의 1차 아민:



(여기서, Z^1 은 n가 유기 라디칼이고, 각각의 -NH_2 기는 4배위 탄소 원자에 결합되고, n은 1 이상의 정수임); 및

초강산을 포함하는 경화성 조성물(여기서, w/x는 0.8 내지 10의 범위임)을 적어도 부분적으로 경화시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, w/x는 0.8 내지 4의 범위(중점 포함)인, 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, w/x는 0.8 내지 2의 범위(중점 포함)인, 방법.

청구항 14

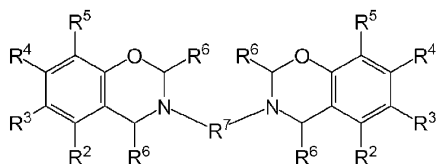
제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초강산은 안티몬을 포함하는, 방법.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, Z^1 은 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌렌 기 및 4 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 헤테로하이드로카르빌렌 기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 벤족사진은 하기 화학식으로 표시되는, 방법:



(여기서,

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 은 앞서 정의된 바와 같고;

R^7 은 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 2가 유기 기를 나타내며, R^7 은 방향족 탄소 원자-질소 원자 결합을 통해 인접한 N 원자에 결합됨).

청구항 17

제16항에 있어서, $\text{-R}^7\text{-}$ 은 화학식 $\text{-Ar}^1\text{-R}^8\text{-Ar}^2\text{-}$ (여기서, Ar^1 및 Ar^2 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴렌 기를 나타내고, R^8 은 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기 또는 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 헤테로알킬렌 기를 나타냄)로 표시되는, 방법.

청구항 18

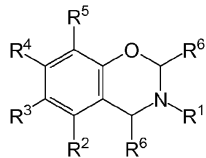
제16항에 있어서, $-R^7$ 은 치환 또는 비치환된 아릴렌 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌인, 방법.

청구항 19

제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 B-스테이지화되는, 방법.

청구항 20

제1 이형 라이너 상에 배치된 경화성 조성물을 포함하는 물품으로서, 상기 경화성 조성물은 하기 화학식으로 표시되는, w 당량의 하나 이상의 벤족사진:



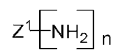
(여기서,

R^1 은 아릴 기 또는 치환된 아릴 기를 나타내고;

R^2 , R^3 , R^4 , 및 R^5 는, 단독으로 또는 조합으로, H, 할로젠, 하이드로카르빌 기, 또는 헤테로하이드로카르빌 기를 나타내고;

R^6 은 H, 또는 하이드로카르빌 기를 나타냄);

하기 화학식으로 표시되는, x 당량의 하나 이상의 1차 아민:



(여기서, Z^1 은 n가 유기 라디칼이고, 각각의 -NH_2 기는 4배위 탄소 원자에 결합되고, n은 1 이상의 정수임); 및

초강산을 포함하며, w/x는 0.8 내지 10의 범위인, 물품.

청구항 21

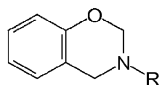
제20항에 있어서, 상기 경화성 조성물은 상기 제1 이형 라이너와 제2 이형 라이너 사이에 개재되는, 물품.

명세서

배경기술

[0001] 가장 간단한 형태로, 3-치환된-3,4-다이하이드로-2H-1,3-벤족사진 (이하, 3-치환된 벤족사진으로 지칭됨)은 하기 구조 단위를 함유하는 화합물이다:

[0002]



[0003]

여기서, R은 1가 유기 기를 나타낸다. 많은 경우에, 이들은 고리 탄소들 중 하나 이상에서 추가로 치환된다. R이 하나 이상의 방향족 기를 함유하는 경우들에서, 3-치환된 벤족사진은 고도로 점성이거나 심지어는 주위 조건 하에서 고체일 수도 있다. 3-치환된 벤족사진은 전형적으로 승온에서 단일중합된다.

[0004]

미국 특허 제4,501,864호 (히긴바텀(Higginbottom))는 폴리(3,4-다이하이드로-3-치환된-1,3 벤족사진) 및 반응성 폴리아민을 포함하는 경화성 조성물을 기록하고 있는데, 여기서 폴리아민은 적어도 2작용성이고 그의 반응성 기는 1차 또는 2차 아민이며, 폴리(다이하이드로벤족사진)은 약 1 당량의 1차 아민, 약 1 당량의 페놀 및 약 2

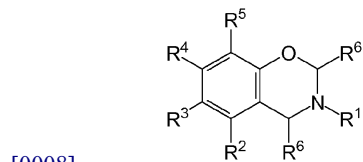
당량의 포름알데하이드의 반응 생성물이다.

[0005] PCT 특허 출원 공개 WO 2008/095850 A1호 (세티아부디(Setiabudi))는 열경화성 조성물을 기록하고 있는데, 이 조성물은 (a) 각각의 하이드록실 기에 대해 오르토인 하나 이상의 비치환된 위치를 갖는 비치환 또는 치환된 비스페놀, 포름알데하이드 및 1차 아민의 반응에 의해 제조된 97.9 내지 40 중량%의 하나 이상의 비스(다이하이드로벤족사진); (b) 2 내지 50 중량%의 하나 이상의 유기 폴리아민; 및 (c) 둘 이상의 산 기를 갖고 다른 반응성기는 갖지 않는 카르복실산, 설펡산 및 포스폰산의 군로부터 선택되는 0.1 내지 10 중량%의 하나 이상의 경화 촉매 [여기서, 중량%는 상기 조성물 내의 성분 (a), 성분 (b) 및 성분 (c)의 총량에 관한 것이되, 단 (a), (b) 및 (c)는 합계 100 중량%가 됨]; 및 (d) 선택적으로 다른 성분들을 포함한다.

발명의 내용

[0006] 일 태양에서, 본 발명은 경화성 조성물을 제공하며, 본 경화성 조성물은

[0007] 하기 화학식으로 표시되는, w 당량의 하나 이상의 벤족사진:



[0009] (여기서,

[0010] R^1 은 아릴 기 또는 치환된 아릴 기를 나타내고;

[0011] R^2 , R^3 , R^4 , 및 R^5 는, 단독으로 또는 조합으로, H, 할로젠, 하이드로카르빌 기, 또는 헤테로하이드로카르빌 기를 나타내고;

[0012] R^6 은 H, 또는 하이드로카르빌 기를 나타냄);

[0013] 하기 화학식으로 표시되는, x 당량의 하나 이상의 1차 아민:



[0015] (여기서, Z는 n가 유기 라디칼이고, 각각의 -NH_2 기는 4배위(tetracoordinate) 탄소 원자에 결합되고, n은 1 이상의 정수임); 및

[0016] 초강산(superacid)을 포함하며, 여기서 w/x는 0.8 내지 10의 범위이다.

[0017] 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명에 따른 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0018] 또 다른 태양에서, 본 발명은 이형 라이너 상에 배치된 본 발명에 따른 경화성 조성물을 포함하는 물품을 제공한다.

[0019] 유리하게는, 본 발명에 따른 초강산 촉매를 포함하는 경화성 조성물은 이미 개시된 산 촉매를 사용하여 가능한 것보다 더 낮은 온도에서 효과적으로 경화될 수 있다.

[0020] 본 발명의 특징 및 이점은 상세한 설명뿐만 아니라 첨부된 특허청구범위의 고려시에 추가로 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0021] <도 1>

도 1은 본 발명에 따른 예시적인 물품(100)의 개략적인 단면도.

<도 2>

도 2는 실시예에 기록된 다양한 경화성 조성물에 대하여 시차 주사 열량법에 의해 측정된 열 유량 대 온도를 나

타낸 도면.

<도 3>

도 3은 실시예에 기록된 다양한 경화성 조성물에 대하여 시차 주사 열량법에 의해 측정된 열 유량 대 온도를 나 타낸 도면.

본 발명의 원리의 범주 및 사상에 속하는 많은 다른 변형 및 실시 형태들이 당업자에 의해 창안될 수 있음을 이 해하여야 한다. 도면은 일정한 척도로 그려지지 않을 수 있다. 도면 전체에 걸쳐, 유사한 부분을 나타내기 위 해 유사한 도면부호가 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로알킬"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 헤테로원자가 탄소 대신 치환된 알킬을 말한다. 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3,6-다이옥사헵틸, 및 4-다이 메틸아미노부틸이 포함된다.

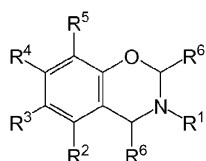
[0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로아릴"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 헤테로원자가 탄소 대신 치환된 아릴을 말한다. 예에는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이 포함된다.

[0024] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "하이드로카르빌"은 1개의 수소 원자가 제거된 탄화수소를 말한다. 예 에는 페닐, 부틸, 메틸, 도데실, 베헤닐, 에틸 페닐, 및 다이페닐메틸이 포함된다.

[0025] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로하이드로카르빌"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 헤테로원자가 탄소 대신 치환된 하이드로카르빌을 말한다. 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 4-다이페 니라미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 및 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함된다.

[0026] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 하나 이상의 3-아릴 벤족사진을 포함한다. 3-아릴 벤족사진은, 예를 들어 오 랜 기간에 걸쳐 확립된 방법에 따라 전형적으로 페놀, 1차 아릴아민, 및 지방족 알데하이드 (전형적으로 포름알 데하이드)의 축합에 의해 제조되지만, 다른 알데하이드 (예를 들어, 지환족 알데하이드 또는 알크아릴 알데하이드)가 또한 사용될 수 있다.

[0027] 3-치환된 벤족사진은 추가 치환체를 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 3-치환된 벤족사진은 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



[0028]

[0029] 여기서,

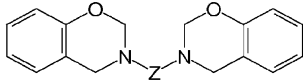
[0030] R^1 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴 기를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, R^1 은 1 내지 20개의 탄소 원자 또는 심지어는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 예에는 페닐, 메톡시페닐, 메틸페닐, 클로 로페닐, 1-나프틸, 및 4-메틸-2-피리딜이 포함된다.

[0031] R^2 , R^3 , R^4 , 및 R^5 는, 단독으로 또는 조합으로, 독립적으로 H, 할로겐 (예컨대, Br, Cl, F), 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기, 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 헤테로하이드로카르빌 기를 나타낸다. 예를 들어, R^2 내지 R^5 는 독립적으로 알킬 (예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 헥실, 에틸헥실, 또는 옥틸), 아릴 (예 컨대, 페닐, 나프틸, 또는 페난트릴), 아르알킬 (예컨대, 페닐에틸 또는 벤질), 또는 알크아릴 (예컨대, 에틸페 니, 다이메틸페닐, 또는 메틸페닐), 헤테로알킬 (예컨대, 메톡시, 메톡시에틸, 티오에틸, 다이메틸아미노, 다이 에틸아미노, 에톡시, 프로폭시, 3,6-다이옥사헵틸, 또는 4-다이메틸아미노부틸), 헤테로아릴 (예컨대, 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴), 헤테로알크 아릴, 헤테로아르알킬을 나타낼 수 있다.

[0032] R^6 은 H, 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기를 나타낸다. 예에는 알킬 (예컨대, 메틸, 에

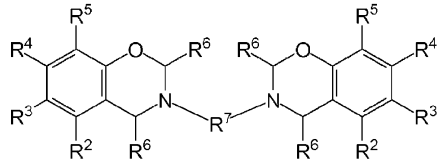
틸, 프로필, 헥실, 에틸헥실, 또는 옥틸), 아릴 (예컨대, 페닐, 또는 나프틸), 아르알킬 (예컨대, 페닐에틸 또는 벤질), 또는 알크아릴 (예컨대, 에틸페닐, 다이메틸페닐, 또는 메틸페닐)이 포함된다.

[0033] 2작용성 아릴아민 (즉, 2개의 아미노아릴 기를 갖는 아민)이 사용된다면, 2개의 벤족사진 모이어티(moiety)를 갖는 화합물이 얻어지며; 예를 들어, 하기에 나타난 바와 같이, 여기서 Z는 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 2가 유기 기를 나타내며, Z는 방향족 탄소 원자-질소 원자 결합을 통해 인접한 N 원자에 결합된다.



[0034]

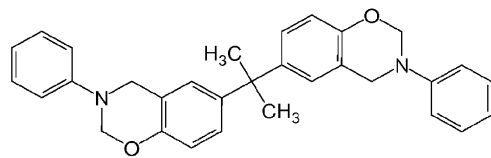
[0035] 따라서, 일부 실시 형태에서, 3-치환된 벤족사진은 하기 화학식으로 표시될 수 있다.



[0036]

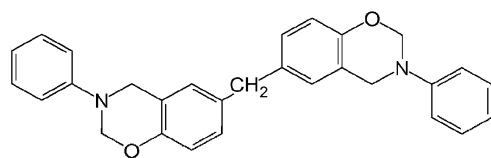
[0037] 여기서, R^2 내지 R^6 은 앞서 정의된 바와 같고, R^7 은 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 2가 유기 기를 나타내며, 여기서 말단 탄소 원자는 방향족 탄소 원자이다. R^7 의 예에는 아릴렌 (예컨대, 페닐렌, 바이페닐렌), $-C_4H_6CH_2C_4H_6-$, $-C_4H_6C(CH_3)_2C_4H_6-$, $-C_4H_6S(=O)_2C_4H_6-$, 및 $-C_4H_6OC_4H_6-$ 이 포함된다.

[0038] 유용한 구매가능한 3-치환된 벤족사진에는 헌츠만 코포레이션 엘엘씨(Huntsman Corp. LLC) (미국 유타주 솔트레이크 시티 소재)로부터 상표명 아랄다이트(ARALDITE) MT로 입수가 가능한 것들이 포함된다. 예에는 하기가 포함된다:



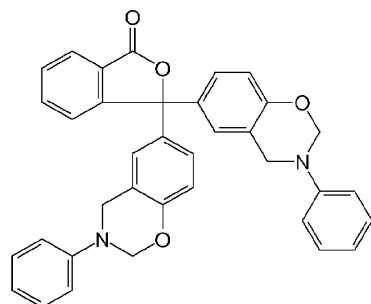
[0039]

[0040] (이는 아랄다이트 MT 35600으로 입수가가능함);



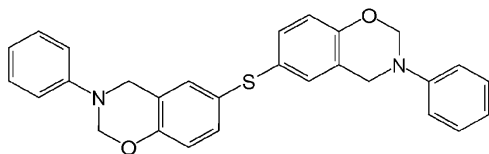
[0041]

[0042] (이는 아랄다이트 MT 35700으로 입수가가능함);



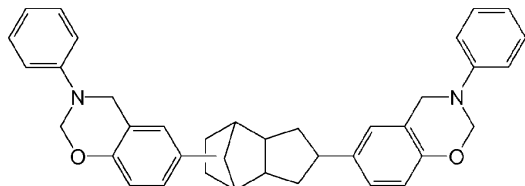
[0043]

[0044] (이는 아랄다이트 MT 35800으로 입수가가능함);



[0045]

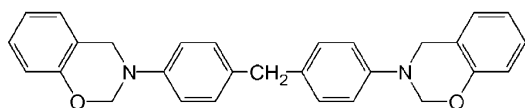
[0046] (이는 아랄다이트 MT 35900으로 입수가가능함); 및



[0047]

[0048] (이는 아랄다이트 MT 36000으로 입수가가능함).

[0049] 추가의 구매가능한 3-치환된 벤족사진에는 하기가 포함된다:

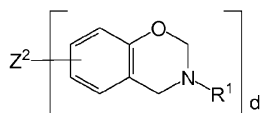


[0050]

[0051] (이는 시코쿠 케미칼스 코포레이션(Shikoku Chemicals Corporation) (일본 가가와 소재)으로부터 P-D 벤족사진 (P-D BENZOXAZINE)으로 입수가가능함).

[0052] 유사하게는, 3-치환된 벤족사진 모이어티가 더 많이 포함된 화합물이 요구된다면, 폴리아릴아민 (즉, 2개 이상의 아릴아미노 기를 가짐)이 사용될 수 있다. 대안적으로, 폴리페놀, 예를 들어 비스페놀 A 또는 비스페놀 F가 모노아민 및 포름알데하이드와 배합되어 하나 초과 3-치환된 벤족사진 기를 갖는 화합물을 제조할 수 있다. 필요하다면, 폴리아릴아민 및 포름알데하이드와 배합된 폴리페놀을 사용하여 올리고머성 및/또는 중합체성 벤족사진 수지가 제조될 수 있다. 3-치환된 벤족사진 (수지 포함)의 합성에 관한 추가의 상세 사항에 대해서는, 예를 들어 미국 특허 제4,501,864호 (히긴바텀), 제5,543,516호 (이시다(Ishida)), 제7,041,772호 (아이자와 (Aizawa) 등) 및 상기 특허들에 수록된 참고 문헌을 참조한다. 다른 방법은 문헌[N. N. Ghosh et al. in "Polybenzoxazine-new high performance thermosetting resins: synthesis and properties", *Prog. Polym. Sci.* (2007), vol. 32, pp. 1344-1391]에 기재되어 있다.

[0053] 일부 실시 형태에서, 3-치환된 벤족사진은 하기 화학식으로 표시된다:



[0054]

[0055] 여기서, d는 양의 정수 (예컨대, 1, 2, 3, 또는 4)를 나타내고, Z^2 는 d가 유기 기 (예컨대, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$)를 나타내고, R^1 은 앞서 정의된 바와 같다.

[0056] 유용한 3-치환된 벤족사진의 단지 제한된 표현만이 상기에 설명되어 있고, 3-치환된 벤족사진의 다른 구조가 또한 고려되는데; 예를 들어, 이는 상기 언급된 방법에 따라 다양한 페놀, 아민, 및 알데하이드를 사용한 그들의 합성으로부터 얻어지게 될 것이기 때문이다. 예시적인 그러한 페놀, 아민, 및 알데하이드가 하기에 논의되어 있다.

[0057] 모노페놀 및 폴리페놀이 사용될 수 있다. 페놀은 필요하다면 제한 없이 추가로 치환될 수 있다. 예를 들어, 페놀은 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 헤테로아르알킬, 알콕시, 알콕시알킬렌, 하이드록시알킬, 하이드록실, 할로알킬, 카르복실, 할로, 아미노, 아미노알킬, 알킬카르보닐옥시, 알

킬옥시카르보닐, 알킬카르보닐, 알킬카르보닐아미노, 아미노카르보닐, 알킬설폰아미노, 아미노설폰, 설폰, 또는 알킬설폰 기와 같은 치환체로 치환될 수 있다. 바람직하게는, 페놀성 하이드록실 기에 인접한 고리 위치 중 하나 이상은 비치환되어 벤족사진 고리 형성을 용이하게 한다.

[0058] 페놀의 아릴 부분은 페닐 고리일 수 있거나, 또는 나프틸, 바이페닐, 페난트릴, 및 안트라세닐로부터 선택될 수 있다. 페놀의 아릴 고리는 1 내지 3개의 헤테로원자, 예를 들어 질소, 산소, 또는 황을 함유하는 헤테로아릴 고리를 추가로 포함할 수 있으며 융합 고리를 포함할 수 있다. 헤테로아릴의 일부 예는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이다.

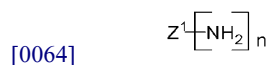
[0059] 1작용성 페놀의 예에는 페놀, 크레졸, 2-브로모-4-메틸페놀, 2-알릴페놀, 및 4-아미노페놀이 포함된다. 폴리페놀의 예에는 페놀프탈레인; 바이페놀; 비스페놀 F; 4,4'-다이하이드록시벤조페논; 비스페놀 A; 1,8-다이하이드록시아나트라퀴논; 1,6-다이하이드록시나프탈렌; 2,2'-다이하이드록시아조벤젠; 레소르시놀; 불소 비스페놀; 및 1,3,5-트라이하이드록시벤젠이 포함된다. 페놀의 조합이 사용될 수 있다.

[0060] 3-치환된 벤족사진을 제조하기에 적합한 알데하이드에는, 예를 들어 포름알데하이드, 파라포름알데하이드, 1,3,5-트라이옥산, 및 지방족 알데하이드 (예컨대, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 알데하이드)가 포함된다. 지방족 알데하이드의 예에는 크로톤알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부티르알데하이드, 및 헵탈알데하이드가 포함된다. 알데하이드의 조합이 사용될 수 있다.

[0061] 3-치환된 벤족사진을 제조하는 데 유용한 아민은 1차 아릴아민이다. 이들은 방향족 탄소 원자 (즉, 방향족 고리 내의 탄소 원자)에 결합된 하나 이상의 1차 아미노 기 (즉, $-NH_2$)를 갖는 치환 또는 비치환된 1작용성 또는 다작용성 (아릴아미노 기에 관함) (헤테로)하이드로카르빌아릴아민일 수 있다. 일반적으로, 방향족 탄소 원자에 결합되지 않는 1차 아미노 기는 3-치환된 벤족사진을 제조하는 데 사용되는 아민 내의 바람직하지 않은 치환체이며, 이들은 벤족사진의 합성 및/또는 안정성을 방해할 수 있기 때문에 배제되어야 하지만; 이들은 어떤 경우(예컨대, 입체 장애 1차 아릴아민인 경우)에는 허용될 수 있다. 1차 아릴아민은, 예를 들어 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 또는 헤테로아르알킬과 같은 기로 치환될 수 있다. 1차 아릴아민의 조합이 또한 사용될 수 있다.

[0062] 유용한 아릴아민에는, 예를 들어 아닐린, 4-메톡시아닐린, 및 4-메틸아닐린이 포함된다. 용어 "폴리(아릴아민)"은 각각의 방향족 탄소 원자에 직접 결합된 둘 이상의 1차 아민 기를 함유하는 유기 화합물을 말한다. 유용한 폴리(아릴아민)의 예에는 4,4'-메틸렌다이아닐린, 4,4'-다이아미노벤조페논, 비스(4-아미노페닐)설폰, 1,3-다이아미노벤젠, 및 1,4-다이아미노벤젠이 포함된다.

[0063] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 1차 아민을 포함한다:



[0065] 여기서, Z^1 은 n 가 유기 라디칼이다. 각각의 $-NH_2$ 기는 4배위 탄소 원자에 결합되고, n 은 1 이상의 정수이며, 여기서 w/x 는 0.8 내지 10의 범위이다.

[0066] 유용한 모노아민에는, 예를 들어 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 헥실아민, 옥틸아민, 도데실아민, 다이메틸아민, 메틸 에틸 아민, 및 아닐린이 포함된다. 용어 "다이아민" 및 "폴리아민"은 각각 2개의 1차 아민 기 또는 둘 이상의 1차 아민 기를 함유하는 유기 화합물을 말한다. 유용한 폴리아민의 예에는 3,9-비스-(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 및 폴리옥시에틸렌다이아민, N -메틸-1,3-프로판다이아민, N -에틸-1,2-에탄다이아민, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 펜타에틸렌헥사아민, 에틸렌다이아민, 헥사메틸렌다이아민, 도데칸다이아민, N -메틸에탄올아민, 1,3-프로판다이아민, $H_2N(CH_2CH_2NH)_{1-10}H$, $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{1-10}H$, $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{1-10}H$, $H_2N(CH_2)_3NHCH_2CH=CHCH_2NH(CH_2)_3NH_2$, $H_2N(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$, $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$, $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH_2$, $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$, $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$, 및 에틸렌이민 (즉, 아지리딘)의 선형 또는 분지형 (덴드리머 포함) 단일중합체 및 공중합체가 포함된다.

[0067] 유용한 폴리아민에는 또한 예컨대 $H_2N-R^{10}-O-(R^{11})_p-(R^{12})_q-(R^{11})_r-R^{10}-NH_2$ 및 $[H_2N-R^{10}-O-(R^{11})_p]_s-R^{13}$ 과 같은 폴리(알킬렌옥시)폴리아민이 포함된다.

- [0068] R^{10} , R^{11} 및 R^{12} 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이다. 예를 들어, R^{10} 은 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 (예컨대, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 또는 아이소부틸)일 수 있고, R^7 및 R^8 은 2개 또는 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 (예컨대, 에틸, n-프로필, 또는 아이소프로필)일 수 있다. R^9 는 폴리(알킬렌옥시)폴리아민을 제조하는 데 사용되는 폴리올의 잔기 (즉, 하이드록실 기가 제거되는 경우 남아 있는 유기 구조)이다. R^{13} 은 분지형 또는 선형일 수 있으며, 치환 또는 비치환될 수 있다 (그렇다 하더라도 치환체는 옥시알킬화 반응을 방해하지 않아야만 한다). p의 양은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 150, 또는 심지어는 1 내지 20의 수를 나타낸다. p가 2, 3 또는 4인 구조가 또한 특히 유용할 수 있다. q 및 r의 양은 0 이상의 수를 나타낸다. s의 양은 2 초과, 바람직하게는 (폴리옥시알킬렌 트리아민 및 테트라아민을 각각 제공하도록) 3 또는 4이다. 일부 실시 형태에서, p, q, r 및 s는 수득된 생성물이 실온에서 액체가 되도록 선택되는데, 그 이유는 이것이 생성물의 취급 및 혼합을 간소화하기 때문이다. 통상, 폴리(알킬렌옥시)폴리아민은 액체이다.
- [0069] 폴리(알킬렌옥시)폴리아민의 예에는 폴리(에틸렌 옥사이드) 다이아민, 폴리(프로필렌 옥사이드)다이아민, 폴리(프로필렌 옥사이드)트리아민, 다이에틸렌 글리콜 프로필렌 다이아민, 트리에틸렌 글리콜 프로필렌 다이아민, 폴리(테트라메틸렌옥사이드)다이아민, 폴리(에틸렌 옥사이드)-코-폴리(프로필렌 옥사이드)다이아민, 및 폴리(에틸렌 옥사이드)-코-폴리(프로필렌 옥사이드) 트리아민이 포함된다.
- [0070] 적합한 구매가능한 폴리(알킬렌옥시)폴리아민의 예에는 헨츠만 케미칼 컴퍼니(미국 유타주 솔트 레이크 시티 소재)로부터 상표명 제파민(JEFFAMINE)으로 입수가능한 것들, 예를 들어 제파민 D, ED, 및 EDR 시리즈 다이아민 (예컨대, D-400, D-2000, D-5000, ED-600, ED-900, ED-2001, 및 EDR-148), 및 제파민 T 시리즈 트리아민 (예컨대, T-403) 뿐만 아니라 유니온 카바이드 컴퍼니(Union Carbide Company) (미국 코네티컷주 덴버리 소재)로부터 H221로 입수가능한 폴리(알킬렌옥시)폴리아민이 포함된다.
- [0071] 유용한 폴리아민에는 또한, 예를 들어 아민-말단화된 올리고- 및 폴리- (다이알킬)실록산 및 (다이알킬)실록산, 아미노-말단화된 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 및 아미노 말단화된 폴리(알킬렌 옥사이드)가 포함된다. 유용한 폴리아민에는 또한 펜던트 또는 말단 아미노 기를 갖는 폴리다이알킬실록산이 포함된다. 말단 또는 펜던트 아민 기를 갖는 예시적인 시판 폴리다이알킬실록산에는 쓰리엠 컴퍼니(3M Company) (미국 미네소타주 세인트 폴 소재)로부터 PDMS 다이아민(PDMS DIAMINE) 5k, 10k, 또는 15k; 티에이취. 골트슈미트(Th. Goldschmidt) (독일 에센 소재)로부터 테고머(TEGOMER) A-Si 2120 또는 2130; 젤레스트, 인크.(Gelest, Inc.) (미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재)로부터 DMS-A11, A12, A15, A25, 또는 A32, AMS-132, 152, 162, 또는 232, 또는 ATM-1112; 또는 로디아 에스에이(Rhodia SA) (프랑스 꾸호브루아 소재)로부터 로도실(RHODORSIL) 21643 및 21644, 21642, 또는 21637로서 입수가능한 것들이 포함된다.
- [0072] 벤족사진 및 폴리아민은 0.8 내지 10 범위의 각각의 당량비 (w/x)로 배합된다. 일부 실시 형태에서, 이 비는 0.8 내지 5, 0.8 내지 4, 또는 심지어는 0.8 내지 2의 범위(중점 포함)일 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 초강산을 포함한다. 초강산은, 정의에 의하면, 100% 황산보다 더 산성인 브뢴스테드 산이다. 예에는 화학식
- [0074] $H^+ [SbF_6X]^-$ (여기서, X는 할로젠, 하이드록시, 또는 $-OR^{14}$ 임)을 갖는 치환된 펜타플루오로안티몬산의 염이 포함되는데, 여기서 전술한 화학식은 약 10,000 g/mol 미만의 분자량과 1 이상, 바람직하게는 2 이상의 1차 또는 2차 하이드록시 작용기를 갖는 지방족, 지환족, 또는 방향족 알코올의 잔기이다. 이러한 촉매는 미국 특허 제 5,280,067호 (타버튼(Tarbuton) 등)에 기재되어 있다.
- [0075] R^{14} 의 예에는 2-하이드록시에톡시 및 2-(2'-하이드록시에톡시)에톡시가 포함된다. 구매가능한 초강산의 예에는 트라이플루오로메탄설포산, 및 둘 모두 다 킹 인더스트리즈(King Industries) (미국 코네티컷주 노워크 소재)로부터 나큐어 수퍼(NACURE SUPER) XC-7231 및 나큐어 수퍼 XC-A230으로 입수가능한 것들이 포함된다.
- [0076] 초강산은 일반적으로 경화성 조성물의 경화 속도에 영향을 주기에 유효한 양 (즉, 유효량)으로 존재한다. 전형적으로, 그러한 유효량은 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 미만, 더 전형적으로 약 5 중량% 미만, 또는 심지어는 약 1 중량% 미만이다.
- [0077] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 일반적으로 단순히 그 성분들을 혼합에 의해 배합함으로써 제조될 수 있다.

일부 경우에, 배합하기 전에 성분들 중 하나 이상을 가온하는 것 (예컨대, 고체 성분을 용융하는 것)이 바람직할 수 있다.

- [0078] 경화성 조성물의 경화는 전형적으로 열원을 사용하여 가열함으로써 달성된다. 적합한 열원의 예에는 오븐, 고온 플레이트(platen), 및 적외선이 포함된다.
- [0079] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 B-스테이지(stage) 조성물 (예컨대, 접착 시트 또는 테이프)을 제공한다. 가공 응용, 예컨대 인쇄 회로 제조에서는 흔히 스테이지가능한 접착제 (즉, 점착성 또는 무점착성 상태로 부분적으로 경화되고, 기재 상에 배치되고, 전형적으로는 열 및/또는 압력을 사용하여 경화될 수 있는 접착제 조성물)를 사용한다. 부분적으로 경화된 무점착성 상태를 일반적으로 "B-스테이지"라 지칭한다.
- [0080] 미경화, B-스테이지, 및 경화된 조성물의 물리적 특성 (예컨대, 점도, 점착성, 박리력, 전단력)은 경화성 조성물 내의 각각의 성분의 상이한 양 및 유형의 사용을 통해 용이하게 변경될 수 있다.
- [0081] 경화성 조성물을 경화시키기 위한 조건은 사용되는 반응물 및 양에 따라 좌우되며, 이는 당업자에 의해 결정될 수 있다. 경화성 조성물은 일반적으로 벤족사진 화합물(들), 아릴아민, 및 초강산을 임의의 순서로 혼합함으로써 제조될 수 있다. 일반적으로, 이어서 경화성 조성물은 약 1 내지 120분의 시간 동안 충분한 온도 (예컨대, 약 50℃ 내지 200℃)로 가열되지만, 다른 조건들도 또한 사용될 수 있다.
- [0082] 적합한 열원에는, 예를 들어 유도 가열 코일, 오븐, 핫 플레이트(hot plate), 히트 건(heat gun), 레이저를 포함한 적외선 공급원, 마이크로파 공급원이 포함된다.
- [0083] 용매는 경화성 조성물의 제조 및/또는 코팅을 돕는 데 사용되고 가공 조제(processing aid)로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 소량의 용매 중 촉매의 진한 용액을 제조하여 중합성 조성물의 제조를 단순화하는 것이 유리할 수 있다. 예시적인 용매에는 락톤, 예를 들어 감마-부티로락톤, 감마-발레로락톤; 및 엡실론-카프로락톤; 케톤, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 사이클로헥산논 및 사이클로헥사논; 설펜, 예를 들어 테트라메틸렌 설펜, 3-메틸설펜, 2,4-다이메틸설펜, 부타디엔 설펜, 메틸 설펜, 에틸 설펜, 프로필 설펜, 부틸 설펜, 메틸 비닐 설펜, 및 2,2'-설펜디다이에탄올; 설펜사이드, 예를 들어 다이메틸 설펜사이드; 환형 카르보네이트, 예를 들어 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 및 비닐렌 카르보네이트; 카르복실산 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트, 메틸 셀룰로브 아세테이트, 메틸 포르메이트; 메틸렌 클로라이드, 니트로메탄, 아세토니트릴, 글리콜 설펜사이드, 및 1,2-다이메톡시에탄 (글라임(glyme))이 포함된다.
- [0084] 보조제(adjuvant)가 선택적으로 경화성 조성물에 첨가될 수 있다. 예에는 착색제, 연마 과립(abrasive granule), 산화방지 안정제, 열분해 안정제, 광 안정제, 전도성 입자, 점착부여제, 충전제, 유동촉진제(flow agent), 점증제(bodifying agent), 소광제(flatting agent), 불활성 충전제, 결합제, 블로잉제(blowing agent), 살진균제, 살세균제, 계면활성제, 가스제, 고무 강인화제(rubber toughener) 및 당업자에게 알려진 다른 첨가제가 포함된다.
- [0085] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 경화성 조성물은 (예컨대, 열경화성 시트 또는 테이프로 형성된다면) 라이너 상에 배치된다. 이제 도 1을 참고하면, 예시적인 물품(100)은 제1 이형 라이너(120) 상에 배치된 본 발명에 따른 경화성 조성물(110)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물(110)은 제1 이형 라이너(120)와 선택적인 제1 이형 라이너(130) 사이에 개재된다.
- [0086] 이형 라이너는 당업계에 잘 알려져 있으며, 이에 예는 예를 들어 실리콘 처리된 종이, 및 폴리올레핀 필름 (예컨대, 폴리프로필렌 필름)이 포함된다. 물품(100)을 제조하기 위하여, 경화성 조성물(110)은, 예를 들어, 이형 라이너들 중 하나 또는 둘 모두 상에 코팅되거나 그것에 라미네이팅될 수 있다.
- [0087] 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어 코팅, 폼(foam), 형상화된 물품, 접착제 (구조용 접착제 및 반구조용 접착제 포함), 자기 매체, 충전되거나 보강된 복합재, 코팅된 연마제, 코킹(caulking) 및 밀봉 화합물, 캐스팅 및 성형 화합물, 포팅(potting) 및 캡슐화 화합물, 함침 및 코팅 화합물, 전자 장치용 전도성 접착제, 전자 장치용 보호 코팅, 및 당업자에게 알려진 기타 응용으로서 유용하다.
- [0088] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0089] 실시예

- [0090] 달리 나타내지 않는 한, 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다.
- [0091] 비교예 1 (CE1a, CE1b)
- [0092] 메타-자일렌다이아민 (0.68 g, 0.005 mol, 일본 소재의 미쯔비시 가스(Mitsubishi Gas)로부터 MXDA로 획득됨) 및 2.31 g (0.005 mol)의 미세 분말형 아랄다이트 MT 35600 (현즈만 코포레이션 엘엘씨, 미국 유타주 솔트 레이크 시티 소재), 비스페놀 A계 벤족사진을 균일한 반죽 혼합물(doughy mixture)이 얻어질 때까지 수 분 동안 실온에서 혼합하고 교반하였다. 이어서, 이 혼합물의 분취물을 개방형 알루미늄 시차 주사 열량계 (DSC) 팬 내에 넣고, 시차 주사 열량계 (세이코 인스트루먼츠 유에스에이, 인크.(Seiko Instruments USA, Inc.), 미국 캘리포니아주 토렌스 소재) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다. DSC 트레이스(trace)를 기록하였으며, 이는 도 2에 "CE1a"로 표시되어 있다. 전체 절차를 반복하였다. 반복 실시의 DSC 트레이스는 도 2에 "CEb"로 표시되어 있다. 트레이스 CE1a와 비교하여 트레이스 CE1b에서의 피크 아래 면적(area under the peak)의 상이한 크기는 DSC 시험 변수, 주로 시편 중량 - 이는 제어하지 않았음 - 의 함수이다. 이는 도 2의 트레이스를 사용하여 경화를 비교함에 있어서 중요한 인자가 트레이스의 전체 형상 및 피크에 대한 개시 온도 - 이들은 트레이스 CE1a 및 CE1b에 대해 대체로 동일함 - 임을 강조하기 위해 본 명세서에서 보여주고 있다.
- [0093] 비교예 2 (CE2)
- [0094] 타우린 (0.10 g)을 0.68 g (0.005 mol)의 메타-자일렌다이아민 (1,3-비스(아미노메틸)벤젠, MXDA)에 첨가하였다. 이 혼합물 및 2.31 g (0.005 mol)의 미세 분말형 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A계 벤족사진을 균일한 반죽 혼합물이 얻어질 때까지 수 분 동안 실온에서 혼합하고 교반하였다. 이어서, 이 혼합물의 분취물을 개방형 알루미늄 DSC 팬 내에 넣고, 시차 주사 열량계 (세이코 인스트루먼츠 유에스에이) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다. DSC 트레이스를 기록하였으며, 이는 도 2에 "CE2"로 표시되어 있다.
- [0095] 비교예 3 (CE3)
- [0096] 아디프산 (0.10 g)을 0.68 g (0.005 m)의 메타-자일렌다이아민 (MXDA)에 첨가하였다. 이 혼합물 및 2.31 g (0.005 m)의 미세 분말형 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A계 벤족사진을 균일한 반죽 혼합물이 얻어질 때까지 수 분 동안 실온에서 혼합하고 교반하였다. 이어서, 이 혼합물의 분취물을 개방형 알루미늄 DSC 팬 내에 넣고, 시차 주사 열량계 (세이코 인스트루먼츠 유에스에이) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다. DSC 트레이스를 기록하였으며, 이는 도 2에 "CE3"으로 표시되어 있다.
- [0097] 비교예 4 (CE4)
- [0098] 다이부틸주석 디라우레이트 (0.10 g)를 0.68 g (0.005 mol)의 메타-자일렌다이아민 (MXDA)에 첨가하였다. 이 혼합물 및 2.31 g (0.005 mol)의 미세 분말형 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A계 벤족사진을 균일한 반죽 혼합물이 얻어질 때까지 수 분 동안 실온에서 혼합하고 교반하였다. 이어서, 이 혼합물의 분취물을 개방형 알루미늄 DSC 팬 내에 넣고, 시차 주사 열량계 (세이코 인스트루먼츠 유에스에이) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다. DSC 트레이스를 기록하였으며, 이는 도 2에 "CE4"로 표시되어 있다.
- [0099] 실시예 1
- [0100] 다이에틸렌 글리콜/오불화안티몬 (DEG-SbF5) 부가물 (0.10 g, 미국 특허 제5,280,067호 (타버튼 등)에 따라 제조됨)을 0.68 g (0.005 m)의 메타-자일렌다이아민 (MXDA)에 첨가하였다. 이 혼합물 및 2.31 g (0.005 mol)의 미세 분말형 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A계 벤족사진을 균일한 반죽 혼합물이 얻어질 때까지 수 분 동안 실온에서 혼합하고 교반하였다. 이어서, 이 혼합물의 분취물을 개방형 알루미늄 DSC 팬 내에 넣고, 시차 주사 열량계 (세이코 인스트루먼츠 유에스에이) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다. DSC 트레이스를 기록하였으며, 이는 도 2에 "EX1"로 표시되어 있다.
- [0101] 실시예 2
- [0102] 나큐어 수퍼 XC-7231 육불화안티몬암모늄 촉매 (0.10 g, 킹 인더스트리즈, 인크., 미국 코네티컷주 노워크 소재)를 0.68 g (0.005 m)의 메타-자일렌다이아민 (MXDA)에 첨가하였다. 이 혼합물 및 2.31 g (0.005 m)의 미세 분말형 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A계 벤족사진을 균일한 반죽 혼합물이 얻어질 때까지 수 분 동안 실온에서 혼합하고 교반하였다. 이어서, 이 혼합물의 분취물을 개방형 알루미늄 DSC 팬 내에 넣고, 시차 주사 열량계 (세이코 인스트루먼츠 유에스에이) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다. DSC 트레이스를 기록하였으며, 이는 도 2에 "EX2"로 표시되어 있다.

- [0103] 도 2는 다양한 촉매가 비스페놀-A계 벤족사진의 MXDA 아민 경화에 미친 가속 효과를 도시한다. 발열 피크 개시 온도는 피크의 선행 에지(leading edge)의 상대적으로 선형인 부분을, 피크의 양측 상의 최소값을 연결한 기준선 아래로 외삽함으로써 추정될 수 있다. 무촉매 예인 트레이스 CE1a 및 CE1b는 둘 모두 약 97 내지 98℃ 근처에서 피크 개시를 나타내었다. 트레이스 CE2 및 CE3으로 각각 나타낸 촉매량의 타우린 (설펜산) 또는 아디프산 (카르복실산)은 피크 개시를 93 내지 94℃의 범위로 단지 약간만 낮추었으며, 따라서 경화에 대한 촉매 효과는 무시할 만 하였다. 트레이스 CE4로 나타낸 촉매량의 다이부틸주석 다이라우레이트는 피크 개시를 약 87℃로 낮추었지만, 경화의 대부분이 120℃를 초과하는 훨씬 더 높은 온도에서 일어났다. 광범위한 발열이 관찰되었으며, 약 153℃ 및 약 239℃에서 작은 피크(minor peak)를 가졌다. 더 낮은 온도의 발열 동안 방출된 에너지의 양은 피크의 적분에 의해 49 줄/그램(J/g)인 것으로 확인된 반면, 광범위한 더 높은 온도의 피크는 2.5배를 초과하는 만큼의 에너지인 127 J/g의 경화성 조성물을 방출하였다.
- [0104] 그러나, 유사한 촉매량의 초강산 촉매를 첨가했을 때, 피크는 훨씬 더 낮은 온도로 이동된 것으로 관찰되었다. 트레이스 Ex.1로 나타낸 촉매량의 DEG-SbF₅ 부가물은 약 83 내지 84℃로 아래로 이동된 피크 개시를 나타내었으며, 더 높은 온도의 발열은 트레이스 CE4에 대한 것보다 훨씬 더 작았다. 트레이스 Ex.2로 나타낸 촉매량의 나큐어 수퍼 XC-7231은 단지 77 내지 78℃로 상당히 이동된 피크 개시를 나타내었으며, 더 높은 온도의 2차 경화 사건(event)도 유사하게 억제되었다.
- [0105] 동일한 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A계 벤족사진을 유사한 촉매량의 동일한 전술된 가속제를 사용하여 제파민 D230 (헨즈만 코포레이션(미국 텍사스주 더 우들랜즈 소재), 폴리에테르 다이아민으로 경화시켰을 때, 유사한 효과가 관찰되었다.
- [0106] 비교예 5 (CE5)
- [0107] 제파민 D230 폴리아민 (1.15 g, 0.005 mol, 헨즈만 코포레이션) 및 2.31 g (0.005 mol)의 미세 분말형 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A계 벤족사진을 균일한 반죽 혼합물이 얻어질 때까지 수 분 동안 실온에서 혼합하고 교반하였다. 이어서, 이 혼합물의 분취물을 개방형 알루미늄 DSC 팬 내에 넣고, 시차 주사 열량계 (세이코 인스트루먼츠 유에스에이) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다. DSC 트레이스를 기록하였으며, 이는 도 3에 "CE5"로 표시되어 있다.
- [0108] 비교예 6 (CE6)
- [0109] 타우린 (0.10 g)을 1.15 g (0.005 mol)의 제파민 D230 폴리아민에 첨가하였다. 이 혼합물 및 2.31 g (0.005 mol)의 미세 분말형 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A계 벤족사진을 균일한 반죽 혼합물이 얻어질 때까지 수 분 동안 실온에서 혼합하고 교반하였다. 이어서, 이 혼합물의 분취물을 개방형 알루미늄 DSC 팬 내에 넣고, 시차 주사 열량계 (세이코 인스트루먼츠 유에스에이) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다. DSC 트레이스를 기록하였으며, 이는 도 3에 "CE6"으로 표시되어 있다.
- [0110] 비교예 7 (CE7)
- [0111] 아디프산 (0.10 g)을 1.15 g (0.005 m)의 제파민 D230 폴리아민에 첨가하였다. 이 혼합물 및 2.31 g (0.005 mol)의 미세 분말형 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A계 벤족사진을 균일한 반죽 혼합물이 얻어질 때까지 수 분 동안 실온에서 혼합하고 교반하였다. 이어서, 이 혼합물의 분취물을 개방형 알루미늄 DSC 팬 내에 넣고, 시차 주사 열량계 (세이코 인스트루먼츠 유에스에이) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다. DSC 트레이스를 기록하였으며, 이는 도 3에 "CE7"로 표시되어 있다.
- [0112] 실시예 3
- [0113] 나큐어 수퍼 XC-7231 촉매 (0.10 g)를 1.15 g (0.005 m)의 제파민 D230에 첨가하였다. 이 혼합물 및 2.31 g (0.005 mol)의 미세 분말형 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A계 벤족사진을 균일한 반죽 혼합물이 얻어질 때까지 수 분 동안 실온에서 혼합하고 교반하였다. 이어서, 이 혼합물의 분취물을 개방형 알루미늄 DSC 팬 내에 넣고, 시차 주사 열량계 (세이코 인스트루먼츠 유에스에이, 미국 캘리포니아주 토랜스 소재) 내에서 25℃로부터 300℃까지 10℃/min으로 가열하였다. DSC 트레이스를 기록하였으며, 이는 도 3에 "EX3"으로 표시되어 있다.
- [0114] 도 3은 다양한 촉매가 비스페놀-A계 벤족사진의 제파민 D230 경화에 미친 가속 효과를 도시한다. 상기에 개략적으로 설명된 바와 같이 피크 개시 온도를 추정하였다. 무촉매 예, 트레이스 CE5는 약 111℃에서 피크 개시를 나타내었다. 트레이스 CE6 및 CE7로 각각 나타낸 촉매량의 타우린 (설펜산) 또는 아디프산 (카르복실산)은 피크 개시를 각각 약 109℃ 및 약 99℃로 단지 약간만 낮추었으며, 이들 트레이스의 전체 형상은 유사하였으며,

따라서 경화에 대한 촉매 효과는 단지 약간이었다.

[0115] 그러나, 유사한 촉매량의 초강산 촉매를 첨가했을 때, 피크는 훨씬 더 낮은 온도로 이동된 것으로 관찰되었다. 트레이스 Ex.3으로 나타낸 촉매량의 나큐어 수퍼 XC-7231은 약 81℃로 상당히 이동된 피크 개시를 나타내었다. 이 트레이스의 전체 형상은 다른 것들과 유사하였지만, 다만 예외적으로 저온 경화 피크가 2개의 피크의 명백한 중첩을 나타내어 경화에 대한 상당한 촉매 효과를 암시하였다.

[0116] 중첩 전단 강도 시험 (OLS)

[0117] 보잉 에어크라프트 컴퍼니(Boeing Aircraft Company) 규격 BAC-5555에 따라 양극처리된(anodized) 10 cm × 18 cm × 0.160 cm (4" × 7" × 0.063") 7075 T6 베어 알루미늄(bare aluminum)을 사용하여 중첩 (overlap; 또는 "겹침"(lap)) 전단 시편을 제조하였다. 양극처리 전압은 22.5 볼트였다. ASTM 규격 D-1002에 기재된 바와 같이 시편을 생성하였다.

[0118] 구체적인 열 코팅 조건은 하기에 기재된 바와 같이 각각의 실시예에서 달리 하였다. 일반적으로, 접착제의 대략 1.3 cm (0.5") × 0.15 mm의 스트립을 스크레이퍼를 사용하여 2개의 피착체의 각각의 한쪽 에지에 적용하였다. 접합 라인(bondline) 두께 제어용 스페이서로서 3개의 75 마이크로미터 직경 피아노 선을 사용하였다. 접합부를 패쇄하고 에지에 테이프를 붙였다. 접합부를 알루미늄 포일 시트와 판지 조각의 사이에 두었다. 접착제 확산을 제공하기 위하여, 2개의 14# 강판을 사용하여 압력을 가하였다. 접착제를 (각각의 실시예에 기재된 바와 같이) 경화되게 한 후, 큰 시편을 2.5 cm (1") 폭의 더 작은 시편으로 잘라서 3.2 cm² (0.5 in²)의 접합 면적을 제공하였다. 각각의 더 큰 시편으로부터 6개의 중첩 전단 샘플을 얻었다. 0.1 inch (0.25 cm)/min의 크로스헤드 변위 속도를 사용하여, 신테크(SINTECH) 인장 시험기 (앤티에스(MTS), 미국 미네소타주 에텐 프래리 소재) 상에서 실온에서의 파괴에 대하여 이들 접합부를 시험하였다. 파괴 하중을 기록하였다. 버니어 캘리퍼(vernier caliper)를 사용하여 중첩 폭을 측정하였다. 예시된 중첩 전단 강도는 (2)-(파괴 하중)/(측정된 폭)으로서 계산된다. 6회 시험의 결과로부터 평균(mean) 및 표준 편차를 계산하였다.

[0119] FPL 에칭 및 인산 양극처리된 알루미늄 기재

[0120] 하기에 기재된 절차에 사용하기 위한 알루미늄 기재를 접합 전에 하기와 같이 처리하였다:

[0121] 1) 85℃의 온도에서, 오아카이트(OAKITE) 165 가성 세척 용액 (케메탈 아메리카스(Chemetall Americas), 미국 뉴저지주 뉴 프로비던스 소재) 내에서 10분 동안 소킹(soak)하고;

[0122] 2) (랙 내의) 시트를 10분 동안 수돗물 탱크 속에 침지시키고,

[0123] 3) 2 내지 3분 동안 수돗물로 분무하여 행구고;

[0124] 4) 10분 동안 66℃에서 황산 및 이크롬산나트륨의 고온 용액인 FPL 에칭액 (포레스트 프로덕츠 래버러토리(Forest Products Laboratory), 미국 위스콘신주 매디슨 소재)의 탱크 속에 소킹하고;

[0125] 5) 2 내지 3분 동안 수돗물로 분무하여 행구고;

[0126] 6) 주위 온도에서 10분 동안, 이어서 54℃에서 재순환식 공기 오븐 내에서 30분 동안 적하 건조(drip dry)시켰다.

[0127] 모든 경우에, 패널을 하기와 같이 추가로 처리하였다. 20 내지 25분 동안 15 볼트의 인가 전압을 사용하여 22℃에서 인산 중에 침지함으로써 에칭 패널을 양극처리하고, 이어서 수돗물로 세척하고 (그리고 수막 파괴(water break)에 대해 시험함), 실온에서 10분 동안 공기 건조시키고, 이어서 10분 동안 66℃에서 강제 대류식 오븐 내에서 오븐 건조시켰다. 생성된 양극처리된 알루미늄 패널을 처리한 후 24시간 이내에 프라이밍하였다. 양극처리된 패널은 2.6 내지 5.2 마이크로미터 (0.00010 내지 0.00020 인치)의 건조 프라이머 두께를 제공하도록 제조업체의 사용설명서에 따라 알루미늄용 부식 억제 프라이머 (쓰리엠 스카치-웰드 구조용 접착제 프라이머(3M SCOTCH-WELD Structural Adhesive Primer) EW-5000, 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가가능함)로 프라이밍하였다.

[0128] 접착 필름을 위한 유동 롤러 박리 강도 시험 (FRP)

[0129] 20.3 cm × 7.6 cm × 0.16 cm (8 인치 × 3 인치 × 0.063 인치) 또는 25.4 cm × 7.6 × 0.064 cm 두께 (10 인치 × 3 인치 × 0.025 인치 두께)로 측정된 2024-T3 베어 알루미늄의 프라이밍된 패널을 상기에 기재된 바와 같이 시험을 위해 제조하였다. 프라이밍된 패널들을 중첩 전단 샘플에 대해 사용된 것과 동일한 필름 접착제 및 경화 사이클을 사용하여 함께 접합시키고, 이어서 하기와 같이 변형하여 시험 방법 ASTM D-3167-76에 따라

유동 롤러 박리 강도에 대해 평가하였다: 접합된 알루미늄 패넌의 길이 방향을 따라 12.7 cm (0.5 인치) 폭으로 측정된 시험 스트립을 잘랐다. 30.5 cm/min (6 인치/분)의 속도로 작동되는 인장 시험기를 사용하여 더 두꺼운 기재로부터 더 얇은 기재를 박리하였으며, 그 결과를 2.5 cm (1 인치)의 폭으로 정규화하였다.

[0130] 비교예 8 (CE8)

[0131] 100℃로 가열된 23.1 g (0.05 mol)의 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A 벤족사진에 6.8 g (0.05 m)의 MXDA 및 4.5 g의 파랄로이드(PARALOID) EXL-2600 (다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co), 미국 미시간주 미들랜드 소재), 코어-셸 충격 개질제 (강인화제)의 혼합물을 첨가하였다. 이들 성분들을 뜨거운 상태에서 교반하였다. 이 반응성 조성물을 2개의 실리콘 코팅된 PET 라이너들 사이에 침착시키고, 100℃에서 "핫 나이프"(hot knife)를 통해 이 샌드위치 구조물을 당김으로써 반응성 조성물의 125 마이크로미터 두께의 필름을 제조하였다. 이어서, 이 필름을 사용하여 상기에 기재된 바와 같이 중첩 전단(OLS) 및 유동 롤러 박리(FRP) 샘플을 제조하였다. 샘플들을 2시간 동안 180℃에서 경화시켰다. 이어서, 상기에 기재된 바와 같이 중첩 전단 및 유동 롤러 박리 시험을 수행하여 표 1에 제시된 데이터를 얻었다.

[0132] 비교예 9 (CE9)

[0133] 몇 방울의 프로필렌 카르보네이트 중에 용해시킨 2 g의 아디프산에 6.8 g (0.05 m)의 MXDA 및 4.5 g의 파랄로이드 EXL-2600 코어-셸 강인화제를 첨가하였다. 이 혼합물을 균일해질 때까지 교반하고, 100℃로 가열된 23.1 g (0.05 m)의 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A 벤족사진에 첨가하였다. 이들 성분들을 뜨거운 상태에서 교반하였다. 이 반응성 조성물을 2개의 실리콘 코팅된 PET 라이너들 사이에 침착시키고, 100℃에서 "핫 나이프"를 통해 이 샌드위치 구조물을 당김으로써 반응성 조성물의 125 마이크로미터 두께의 필름을 제조하였다. 이어서, 이 필름을 사용하여 상기에 기재된 바와 같이 중첩 전단(OLS) 및 유동 롤러 박리(FRP) 샘플을 제조하였다. 샘플들을 2시간 동안 180℃에서 경화시켰다. 이어서, 상기에 기재된 바와 같이 중첩 전단 및 유동 롤러 박리 시험을 수행하여 표 1에 제시된 데이터를 얻었다.

[0134] 실시예 4

[0135] 몇 방울의 프로필렌 카르보네이트 중에 용해시킨 1 g의 나큐어 수퍼 XC-7231에 6.8 g (0.05 m)의 MXDA 및 4.5 g의 파랄로이드 EXL-2600 코어-셸 강인화제를 첨가하였다. 이 혼합물을 균일해질 때까지 교반하고, 100℃로 가열된 23.1 g (0.05 m)의 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A 벤족사진에 첨가하였다. 이들 성분들을 뜨거운 상태에서 교반하였다. 이 반응성 조성물을 2개의 실리콘 코팅된 PET 라이너들 사이에 침착시키고, 100℃에서 "핫 나이프"를 통해 이 샌드위치 구조물을 당김으로써 반응성 조성물의 125 마이크로미터 두께의 필름을 제조하였다. 이어서, 이 필름을 사용하여 상기에 기재된 바와 같이 중첩 전단(OLS) 및 유동 롤러 박리(FRP) 샘플을 제조하였다. 샘플들을 2시간 동안 180℃에서 경화시켰다. 이어서, 상기에 기재된 바와 같이 중첩 전단 및 유동 롤러 박리 시험을 수행하여 표 1에 제시된 데이터를 얻었다.

표 1

예 번호	촉매	OLS, MPa (lb/in ²)			FRP, N/cm (lb/인치)		
		평균	최대	표준 편차	평균	최대	표준 편차
CE8	없음	6.76 (980)	13.18 (1912)	3.92 (568)	0.46 (3.0)	5.60 (3.2)	0.53 (0.3)
CE9	아디프산	13.07 (1896)	13.53 (1963)	0.52 (75)	5.01 (2.86)	8.49 (4.85)	1.75 (1.0)
4	나큐어 수퍼 XC-7231	16.54 (2399)	19.11 (2772)	1.85 (268)	3.77 (2.15)	4.61 (2.63)	0.58 (0.33)

[0136]

[0137] 이 결과는 초강산 또는 카르복실산의 촉매 작용 중 어느 것도 박리 접합 강도에 대해서는 많은 영향을 미치지 않는 반면, 중첩 전단 강도는 카르복실산 촉매에 대해서는 거의 2배, 그리고 초강산 촉매 경화에 대해서는 상당

히 더 많이 증가하였음을 나타낸다. 초강산 촉매 시편의 성능 개선은 이전 실시예에서 보여준 DSC 결과에 의해 입증된 바와 같이 더 신속하고 더 낮은 온도 경화와 결합하였다.

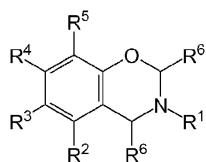
[0138] 실시예 5

[0139] 80℃의 115.50 g (0.25 m)의 용융된 아랄다이트 MT 35600 비스페놀-A 벤족사진에 80℃로 가열된 57.5 g (0.25 m)의 제파민 D230을 또한 첨가하였다. 이 용액을 균일해질 때까지 교반하고, 이어서 ASTM D2566에 따라 주형 내로 침착하였다. 이어서, 주형을 2시간 동안 180℃에서 오븐 내에 넣어 두었다. 이어서, 샘플을 실온으로 냉각되게 하고, 이 샘플을 꺼내서 캘리퍼로 측정하여 실질적으로 수축이 없음을 보여주었다.

[0140] 본 발명의 선택된 실시 형태

[0141] 제1 실시 형태에서, 본 발명은 경화성 조성물을 제공하는데, 본 경화성 조성물은

[0142] 하기 화학식으로 표시되는, w 당량의 하나 이상의 벤족사진:



[0143]

[0144] (여기서,

[0145] R¹은 아릴 기 또는 치환된 아릴 기를 나타내고;

[0146] R², R³, R⁴, 및 R⁵는, 단독으로 또는 조합으로, H, 할로젠, 하이드로카르빌 기, 또는 헤테로하이드로카르빌 기를 나타내고;

[0147] R⁶은 H, 또는 하이드로카르빌 기를 나타냄);

[0148] 하기 화학식으로 표시되는, x 당량의 하나 이상의 1차 아민:



[0149]

[0150] (여기서, Z¹은 n가 유기 라디칼이고, 각각의 -NH₂ 기는 4배위 탄소 원자에 결합되고, n은 1 이상의 정수임); 및

[0151] 초강산을 포함하며, 여기서 w/x는 0.8 내지 10의 범위이다.

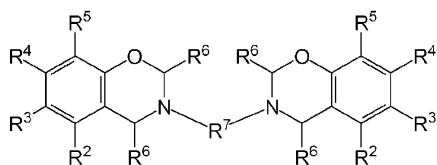
[0152] 제2 실시 형태에서, 본 발명은 w/x가 0.8 내지 4의 범위(중점 포함)인, 제1 실시 형태에 따른 경화성 조성물을 제공한다.

[0153] 제3 실시 형태에서, 본 발명은 w/x가 0.8 내지 2의 범위(중점 포함)인, 제1 실시 형태에 따른 경화성 조성물을 제공한다.

[0154] 제4 실시 형태에서, 본 발명은 초강산이 안티몬을 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제3 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 경화성 조성물을 제공한다.

[0155] 제5 실시 형태에서, 본 발명은 Z¹이 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌렌 기, 및 4 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 헤테로하이드로카르빌렌 기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 제1 실시 형태 내지 제4 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 경화성 조성물을 제공한다.

[0156] 제6 실시 형태에서, 본 발명은 벤족사진이 하기 화학식으로 표시되는, 제1 실시 형태 내지 제5 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 경화성 조성물을 제공한다:



[0157]

[0158]

(여기서,

[0159]

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 은 앞서 정의된 바와 같고;

[0160]

R^7 은 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 2가 유기 기를 나타내며, R^7 은 방향족 탄소 원자-질소 원자 결합을 통해 인접한 N 원자에 결합됨).

[0161]

제7 실시 형태에서, 본 발명은 $-R^{7-}$ 이 화학식 $-Ar^{1-}R^{8-}Ar^{2-}$ (여기서, Ar^1 및 Ar^2 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴렌 기를 나타내고, R^8 은 1 내지 50개의 탄소 원자를 알킬렌 기 또는 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 헤테로알킬렌 기를 나타냄)로 표시되는, 제6 실시 형태에 따른 경화성 조성물을 제공한다.

[0162]

제8 실시 형태에서, 본 발명은 $-R^{7-}$ 이 치환 또는 비치환된 아릴렌 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌인, 제6 실시 형태에 따른 경화성 조성물을 제공한다.

[0163]

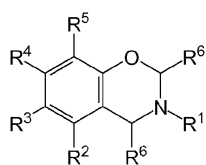
제9 실시 형태에서, 본 발명은 B-스테이지화된, 제1 실시 형태 내지 제8 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 경화성 조성물을 제공한다.

[0164]

제10 실시 형태에서, 본 발명은

[0165]

하기 화학식으로 표시되는, w 당량의 하나 이상의 벤족사진:



[0166]

[0167]

(여기서,

[0168]

R^1 은 아릴 기 또는 치환된 아릴 기를 나타내고;

[0169]

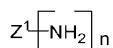
R^2 , R^3 , R^4 , 및 R^5 는, 단독으로 또는 조합으로, H, 할로젠, 하이드로카르빌 기, 또는 헤테로하이드로카르빌 기를 나타내고;

[0170]

R^6 은 H, 또는 하이드로카르빌 기를 나타냄);

[0171]

하기 화학식으로 표시되는, x 당량의 하나 이상의 1차 아민:



[0172]

(여기서, Z^1 은 n가 유기 라디칼이고, 각각의 $-NH_2$ 기는 4배위 탄소 원자에 결합되고, n은 1 이상의 정수임); 및

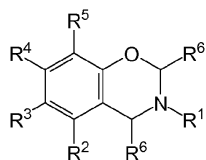
[0174]

초강산을 포함하며, w/x는 0.8 내지 10의 범위인, 성분들의 반응 생성물을 제공한다.

[0175]

제11 실시 형태에서, 본 발명은

[0176] 하기 화학식으로 표시되는, w 당량의 하나 이상의 벤족사진:



[0177]

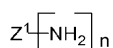
[0178] (여기서,

[0179] R¹은 아릴 기 또는 치환된 아릴 기를 나타내고;

[0180] R², R³, R⁴, 및 R⁵는, 단독으로 또는 조합으로, H, 할로젠, 하이드로카르빌 기, 또는 헤테로하이드로카르빌 기를 나타내고;

[0181] R⁶은 H, 또는 하이드로카르빌 기를 나타냄);

[0182] 하기 화학식으로 표시되는, x 당량의 하나 이상의 1차 아민:



[0183]

[0184] (여기서, Z¹은 n가 유기 라디칼이고, 각각의 -NH₂ 기는 4배위 탄소 원자에 결합되고, n은 1 이상의 정수임); 및

[0185] 초강산을 포함하는 경화성 조성물(여기서, w/x는 0.8 내지 10의 범위임)을 적어도 부분적으로 경화시키는 단계를 포함한다.

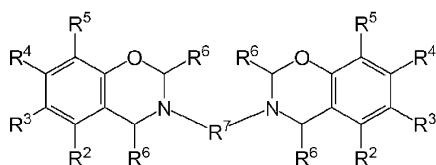
[0186] 제12 실시 형태에서, 본 발명은 w/x가 0.8 내지 4의 범위(중점 포함)인, 제11 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.

[0187] 제13 실시 형태에서, 본 발명은 w/x가 0.8 내지 2의 범위(중점 포함)인, 제11 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.

[0188] 제14 실시 형태에서, 본 발명은 초강산이 안티몬을 포함하는, 제11 실시 형태 내지 제13 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.

[0189] 제15 실시 형태에서, 본 발명은 Z¹이 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌렌 기, 및 4 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 헤테로하이드로카르빌렌 기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 제11 실시 형태 내지 제14 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.

[0190] 제16 실시 형태에서, 본 발명은 벤족사진이 하기 화학식으로 표시되는, 제11 실시 형태 내지 제15 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법을 제공한다:



[0191]

[0192] (여기서,

[0193] R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶은 앞서 정의된 바와 같고;

[0194] R⁷은 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 2가 유기 기를 나타내며, R⁷은 방향족 탄소 원자-질소 원자 결합을 통해 인접한 N 원자에 결합됨).

[0195] 제17 실시 형태에서, 본 발명은 -R⁷⁻이 화학식 -Ar¹⁻R⁸⁻Ar²⁻ (여기서, Ar¹ 및 Ar²는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴렌 기를 나타내고, R⁸은 1 내지 50개의 탄소 원자를 알킬렌 기 또는 1 내지 50개의

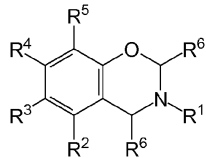
탄소 원자를 갖는 헤테로알킬렌 기를 나타냄)로 표시되는, 제16 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.

[0196] 제18 실시 형태에서, 본 발명은 $-R^{7-}$ 이 치환 또는 비치환된 아릴렌 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌인, 제16 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.

[0197] 제19 실시 형태에서, 본 발명은 조성물이 B-스테이지화된, 제11 실시 형태 내지 제18 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.

[0198] 제20 실시 형태에서, 본 발명은 제1 이형 라이너 상에 배치된 경화성 조성물을 포함하는 물품을 제공하며, 상기 경화성 조성물은

[0199] 하기 화학식으로 표시되는, w 당량의 하나 이상의 벤족사진:



[0200]

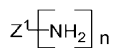
[0201] (여기서,

[0202] R^1 은 아릴 기 또는 치환된 아릴 기를 나타내고;

[0203] R^2 , R^3 , R^4 , 및 R^5 는, 단독으로 또는 조합으로, H, 할로젠, 하이드로카르빌 기, 또는 헤테로하이드로카르빌 기를 나타내고;

[0204] R^6 은 H, 또는 하이드로카르빌 기를 나타냄);

[0205] 하기 화학식으로 표시되는, x 당량의 하나 이상의 1차 아민:



[0206]

[0207] (여기서, Z^1 은 n가 유기 라디칼이고, 각각의 -NH_2 기는 4배위 탄소 원자에 결합되고, n은 1 이상의 정수임); 및

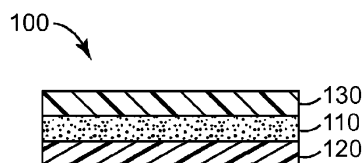
[0208] 초강산을 포함하며, 여기서 w/x는 0.8 내지 10의 범위이다.

[0209] 제21 실시 형태에서, 본 발명은 경화성 조성물이 제1 이형 라이너와 제2 이형 라이너 사이에 개재되는, 제20 실시 형태에 따른 물품을 제공한다.

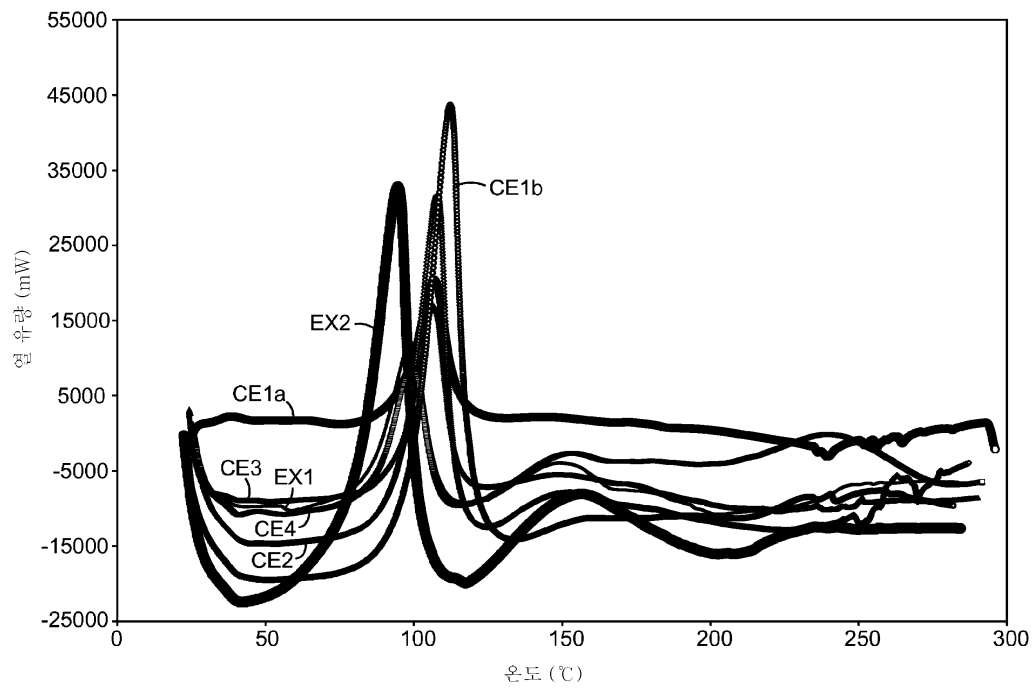
[0210] 본 발명의 다양한 수정 및 변경은 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 당업자에 의해 행해질 수 있으며, 본 발명이 본 명세서에 기술된 예시적인 실시 형태들로 부당하게 제한되지 않음을 이해하여야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

