



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0039339
 (43) 공개일자 2011년04월15일

(51) Int. Cl.
C07D 265/16 (2006.01) *C07D 413/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7003126
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년08월12일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2011년02월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/060448
 (87) 국제공개번호 WO 2010/018198
 국제공개일자 2010년02월18일
 (30) 우선권주장
 08014512.1 2008년08월14일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
헨켈 아게 운트 코. 카게아아
 독일 데-40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
 (72) 발명자
스도 아츠시
 일본 도쿄도 네리마쿠 가미시야쿠지이 1-8-2-505
구도 료이치
 일본 시가켄 사이가와 오즈 3-12-24
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 중합성 벤족사진 조성물

(57) 요약

본 발명은 2 이상의 특정 벤족사진을 포함하는 중합성 조성물, 및 상기 중합성 조성물로부터 수득되는 경화된 제품에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 하나 이상의 특정 벤족사진의 혼입을 통한 중합성 조성물의 중합 속도 증가에 관한 것이다.

(72) 발명자

엔도 다케시

일본 요코하마시 니시쿠 미야가야 54-13

타텐 안드레아스

독일 40597 뒤셀도르프 케펠러 슈트라쎄 2아

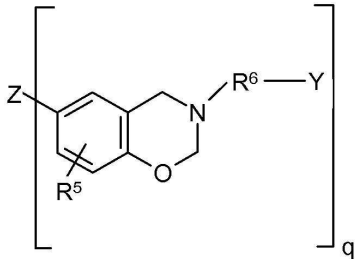
특허청구의 범위

청구항 1

하기 a) 및 b) 를 포함하는 중합성 조성물:

a) 하나 이상의 하기 화학식 (I) 에 따른 벤족사진 화합물 A:

[화학식 (I)]



[식 중, q 는 1 내지 4 의 정수이고, Z 는 직접 결합 (q 가 2 인 경우), 수소 (q 가 1 인 경우), 알킬 (q 가 1 인 경우), 알킬렌 (q 가 2 내지 4 인 경우), 카르보닐 (q 가 2 인 경우), 산소 (q 가 2 인 경우), 티올 (q 가 1 인 경우), 황 (q 가 2 인 경우), 술폭시드 (q 가 2 인 경우) 및 술폰 (q 가 2 인 경우) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y 는 히드록실기 및 질소-함유 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택되고, R⁶ 은 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자(들)가 삽입될 수 있는 탄소수 1 내지 15 의 선형 또는 분지형 2 가 알킬렌기이며, R⁵ 는 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐로부터 선택되거나 R⁵ 는 벤족사진 구조 외의 나프톡사진 잔기를 생성하는 2 가 잔기임], 및

b) 화학식 (I) 에 상응하지 않는 하나 이상의 벤족사진 화합물 B.

청구항 2

제 1 항에 있어서, R⁶ 이 탄소수 1 내지 4 의 선형 2 가 알킬렌기인 중합성 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, R⁶ 이 하나 이상의 산소 원자가 삽입된 선형 2 가 알킬렌기인 중합성 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, Y 가 히드록실기인 중합성 조성물.

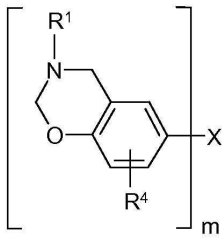
청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, Y 가 이미다졸, 이미다졸리돈, 테트라졸, 옥사졸, 피롤, 피롤린, 피롤리딘, 피라졸, 피페리딘, 피페리돈, 피페라진, 피리딘, 디아진 및 모르폴린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 질소-함유 헤테로사이클인 중합성 조성물.

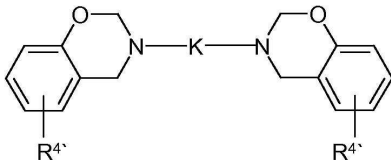
청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 벤족사진 화합물 B 가 하나 이상의 하기 화학식 (II) 또는 화학식 (IIa) 에 따른 벤족사진 화합물을 포함하는 중합성 조성물:

[화학식 (II)]



[화학식 (IIa)]



[식 중, m 은 1 내지 4 의 정수이고, X 는 직접 결합 (m 이 2 인 경우), 수소 (m 이 1 인 경우), 알킬 (m 이 1 인 경우), 알킬렌 (q 가 2 내지 4 인 경우), 카르보닐 (q 가 2 인 경우), 산소 (q 가 2 인 경우), 티올 (q 가 1 인 경우), 황 (m 이 2 인 경우), 술폭시드 (m 이 2 인 경우) 및 술폰 (m 이 2 인 경우) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^1 이 수소, 알킬, 알케닐 및 아릴로부터 선택되고, R^1 은 임의의 히드록실기 또는 임의의 질소-함유 헤테로사이클을 포함하지 않고, K 는 바이페닐, 디페닐 메탄, 디페닐 이소프로판, 디페닐 술폰, 디페닐 술폭시드, 디페닐 술폰 및 디페닐 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되며, R^4 는 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐로부터 선택되거나 R^4 는 벤젠사진 구조 외의 나프텐사진 잔기를 생성하는 2 가 잔기이고, R^4 는 R^4 와 같이 정의 됨].

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 99.9:0.1 내지 0.1:99.9, 바람직하게는 50:50 내지 1:99 의 몰 비로 하나 이상의 벤젠사진 화합물 A 및 하나 이상의 벤젠사진 화합물 B 를 포함하는 중합성 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 조성물 중 모든 벤젠사진 화합물의 총량이 중합성 조성물의 총량에 대해 약 10 내지 약 100 중량% 의 범위인 중합성 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 에폭시 성분을 포함하는 중합성 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 20 °C 내지 250 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 200 °C, 더욱 바람직하게는 120 °C 내지 180 °C 의 온도에서 경화되는 중합성 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 중합성 조성물의 경화된 반응 제품.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 경화 전에 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 중합성 조성물이 주입된 섬유의 층 또는 다발을 포함하는 경화된 반응 제품.

청구항 13

하기 단계를 포함하는 제 12 항의 경화된 반응 제품의 제조 방법:

- a) 섬유의 층 또는 다발을 제공하는 단계;
- b) 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 중합성 조성물을 제공하는 단계;
- c) 중합성 조성물 및 섬유의 층 또는 다발을 합쳐 프리프레그 (preg) 또는 토우프레그 (towpreg) 조립체를 형성하는 단계; 및
- d) 임의로 프리프레그 또는 토우프레그 조립체로부터 과량의 중합성 조성물을 제거하고,

중합성 조성물을 섬유의 층 또는 다발에 주입시키기에 충분한 승온 및 압력 조건에 생성된 프리프레그 또는 토우프레그 조립체를 노출시켜 경화된 반응 제품을 형성하는 단계.

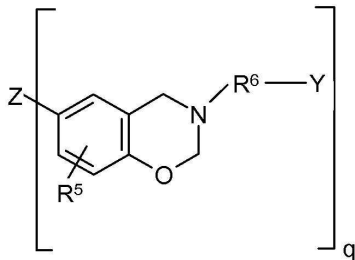
청구항 14

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 중합성 조성물을 포함하는 접착제, 실란트 또는 코팅 조성물.

청구항 15

경화성 조성물을 위한 경화제로서의, 하나 이상의 하기 화학식 (I) 에 따른 벤족사진 화합물의 용도:

[화학식 (I)]



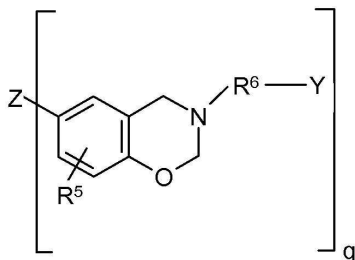
[식 중, q 는 1 내지 4 의 정수이고, Z 는 직접 결합 (q 가 2 인 경우), 수소 (q 가 1 인 경우), 알킬 (q 가 1 인 경우), 알킬렌 (q 가 2 내지 4 인 경우), 카르보닐 (q 가 2 인 경우), 산소 (q 가 2 인 경우), 티올 (q 가 1 인 경우), 황 (q 가 2 인 경우), 술폭시드 (q 가 2 인 경우) 및 술폰 (q 가 2 인 경우) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y 는 히드록실기 및 질소-함유 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택되고, R⁶ 은 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자(들)가 삽입될 수 있는 탄소수 1 내지 15 의 선형 또는 분지형 2 가 알킬렌기이며, R⁵ 는 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐로부터 선택되거나 R⁵ 는 벤족사진 구조 외의 나프톡사진 잔기를 생성하는 2 가 잔기임].

청구항 16

하기 단계를 포함하는, 250 °C 이하의 온도에서 경화성 조성물의 중합 속도를 증가시키는 방법:

- a) 하나 이상의 하기 화학식 (I) 에 따른 벤족사진 화합물을 경화성 조성물에 첨가하는 단계:

[화학식 (I)]



[식 중, q 는 1 내지 4 의 정수이고, Z 는 직접 결합 (q 가 2 인 경우), 수소 (q 가 1 인 경우), 알킬 (q 가 1 인 경우), 알킬렌 (q 가 2 내지 4 인 경우), 카르보닐 (q 가 2 인 경우), 산소 (q 가 2 인 경우), 티올 (q 가 1 인 경우), 황 (q 가 2 인 경우), 술폭시드 (q 가 2 인 경우) 및 술폰 (q 가 2 인 경우) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y 는 히드록실기 및 질소-함유 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택되고, R⁶ 은 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자(들)가 삽입될 수 있는 탄소수 1 내지 15 의 선형 또는 분지형 2 가 알킬렌기이며, R⁵ 는 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐로부터 선택되거나 R⁵ 는 벤족사진 구조 외의 나프톡사진 잔기를 생성하는 2 가 잔기임].

1 인 경우), 황 (q 가 2 인 경우), 술폭시드 (q 가 2 인 경우) 및 술폰 (q 가 2 인 경우) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y 는 히드록실기 및 질소-함유 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택되고, R⁶ 은 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자(들)가 삽입될 수 있는 탄소수 1 내지 15 의 선형 또는 분지형 2 가 알킬렌기이며, R⁵ 는 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐로부터 선택되거나 R⁵ 는 벤족사진 구조 외의 나프톡사진 잔기를 생성하는 2 가 잔기임];

b) 경화성 조성물을 경화시키기에 적절한 조건에 경화성 조성물을 적용시키는 단계.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 2 이상의 특정 벤족사진을 포함하는 중합성 조성물, 및 상기 중합성 조성물로부터 수득되는 경화된 제품에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 하나 이상의 특정 벤족사진의 혼입을 통한 중합성 조성물의 중합 속도 증가에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 벤족사진은 일반적으로 유리 전이 온도가 높고, 전기적 특성 (예, 유전 상수) 이 양호하며, 인화성이 낮다고 문헌에 보고되어 있다.

[0003] 통상적으로는, 벤족사진은 비교적 고온에서 경화된다. 벤족사진의 중합 온도를 감소시키기 위해, 다양한 촉매, 예컨대 페놀 (JP2000-178332A), 카르복실산 (JP2001-213957A, US 6,376,080 B1), 아민 (JP2000-86863A), 이미다졸 (JP 2000-178332A) 및 포스핀 (JP 2003-82099A) 이 보고되어 있다. US 6,225,440 B1 에는 벤족사진의 중합을 위한 높은 활성의 촉매로서 PCl₅, TiCl₄, AlCl₃ 과 같은 루이스산이 개시되어 있다.

[0004] 그러나, 실제 적용에서, 이러한 강산은 최종 중합 결과 및 이의 실제 특성에 부정적으로 기여한다. 예를 들어, 경화된 재료의 내약품성 및 물성의 악화가 나타날 수 있다. 추가로, PCl₅, TiCl₄, AlCl₃ 과 같은 루이스산은 수분에 매우 민감하고, 휘발성, 독성 및 부식성 불순물의 형성을 일으킬 수 있다.

[0005] 첨단 기술에도 불구하고, 독성 및/또는 부식성 화합물을 사용하지 않고 단시간 내에 비교적 저온에서 환경 친화적인 방법으로 경화될 수 있는 벤족사진-기재 중합성 조성물을 생성하는 것이 바람직할 수 있다.

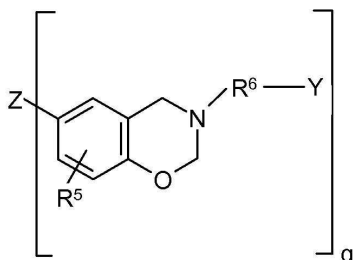
발명의 내용

[0006] 본 발명의 발명자들은, 놀랍게도, 상이한 두 벤족사진을 포함하는 중합성 조성물이 임의의 추가 촉매를 사용하지 않고 단시간 내에 비교적 저온에서 환경 친화적인 방법으로 경화될 수 있다는 것을 발견하였다.

[0007] 따라서, 본 발명은 하기 a) 및 b) 를 포함하는 중합성 조성물을 제공한다:

[0008] a) 하나 이상의 하기 화학식 (I) 에 따른 벤족사진 화합물 A:

[0009] [화학식 (I)]



[0010] [식 중, q 는 1 내지 4 의 정수이고, Z 는 직접 결합 (q 가 2 인 경우), 수소 (q 가 1 인 경우), 알킬 (q 가 1 인 경우), 알킬렌 (q 가 2 내지 4 인 경우), 카르보닐 (q 가 2 인 경우), 산소 (q 가 2 인 경우), 티올 (q 가 1 인 경우), 황 (q 가 2 인 경우), 술폭시드 (q 가 2 인 경우) 및 술폰 (q 가 2 인 경우) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y 는 히드록실기 및 질소-함유 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택되고, R⁶ 은 산소, 질소

및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자(들)가 삽입될 수 있는 탄소수 1 내지 15 의 선형 또는 분지형 2 가 알킬렌기이며, R⁵ 는 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐로부터 선택되거나 R⁵ 는 벤족사진 구조 외의 나프톡사진 잔기를 생성하는 2 가 잔기임], 및

[0012] b) 벤족사진 화합물 A 와 상이한 하나 이상의 벤족사진 화합물 B. 이는 화학식 (I) 에 해당하지는 않으나 상이한 분자 구조를 가진다는 것을 의미한다.

[0013] 중합성 조성물은 특히 프리프레그 (pregreg) 및 토우프레그 (towpreg) 와 같은 강화재의 제조를 위한 코팅물, 접착제, 실란트 및 매트릭스로서 적합하고/하거나 사출 성형 또는 압출에 사용될 수 있다.

[0014] 그러므로, 본 발명의 또다른 목적은 본 발명의 중합성 조성물을 포함하는 접착제, 실란트 또는 코팅물, 및 본 발명의 중합성 조성물의 경화된 반응 제품, 특히 섬유외의 다발 또는 층을 함유하는 경화된 반응 제품을 제공하는 것이다. 추가로 이러한 재료의 제조 방법을 제공한다.

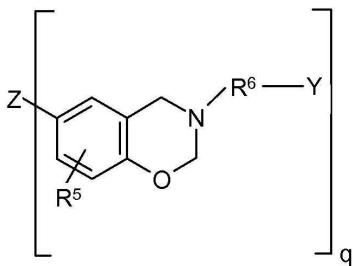
[0015] 본 발명의 또다른 목적에서는, 하나 이상의 화학식 (I) 에 따른 벤족사진 화합물이 경화성 조성물을 위한 경화제로서 사용되는 것이다. 추가로 250 °C 이하의 온도에서 경화성 조성물의 중합 속도를 증가시키는 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명의 중합성 조성물은 2 이상의 상이한 벤족사진 화합물 A 및 B 를 포함한다.

[0017] 하나 이상의 벤족사진 화합물 A 는 하기 화학식 (I) 로 표시된다:

[0018] [화학식 (I)]



[0019]

[0020] [식 중, q 는 1 내지 4 의 정수이고, Z 는 직접 결합 (q 가 2 인 경우), 수소 (q 가 1 인 경우), 알킬 (q 가 1 인 경우), 알킬렌 (q 가 2 내지 4 인 경우), 카르보닐 (q 가 2 인 경우), 산소 (q 가 2 인 경우), 티올 (q 가 1 인 경우), 황 (q 가 2 인 경우), 술폭사이드 (q 가 2 인 경우) 및 술폰 (q 가 2 인 경우) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y 는 히드록실기 및 질소-함유 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택되고, R⁶ 은 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자(들)가 삽입될 수 있는 탄소수 1 내지 15 의 선형 또는 분지형 2 가 알킬렌기이며, R⁵ 는 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐로부터 선택되거나 R⁵ 는 벤족사진 구조 외의 나프톡사진 잔기를 생성하는 2 가 잔기임].

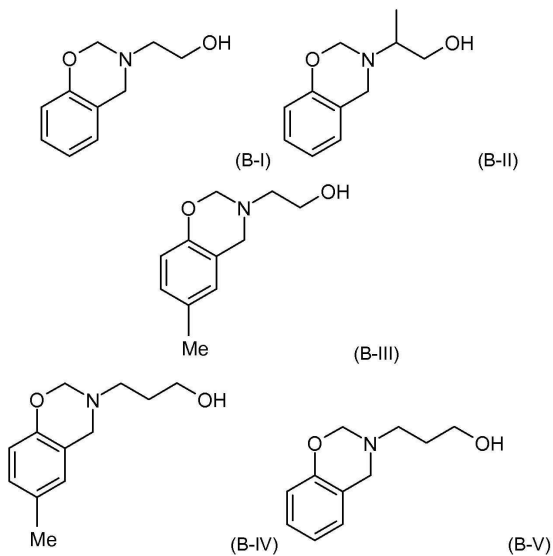
[0021] 본 발명에서 사용되는 용어 "가 삽입되는" 은 2 가 알킬렌기의 탄소 원자가 *--S--* (황), *--O--* (산소) 및 *--NH--* (질소) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체되어 상기 탄소 원자가 상기 알킬렌기의 말단 원자가 아닌 2 가 알킬렌기 R⁶ 을 지칭한다.

[0022] 본 발명의 특정 구현예에서, R⁵ 는 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸 및 이소-부틸 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 구현예에서, R⁵ 는 수소 또는 메틸로부터 선택된다.

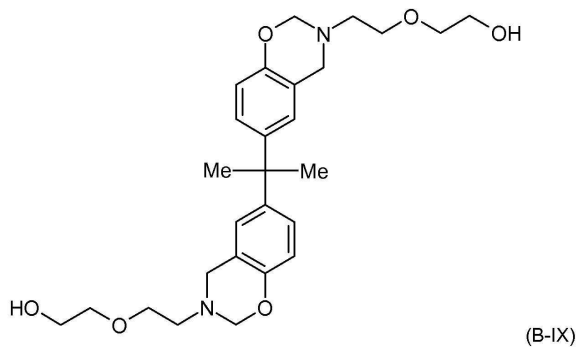
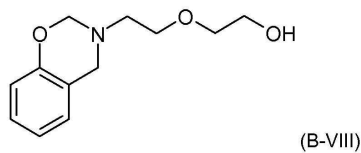
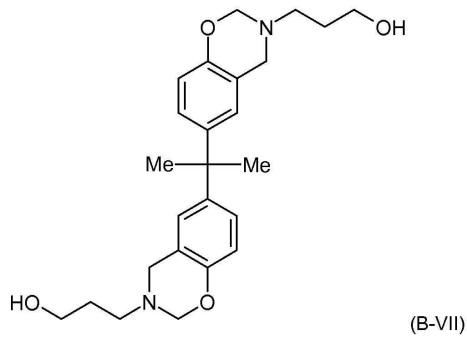
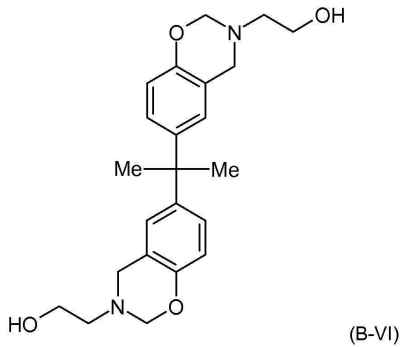
[0023] 2 가 알킬렌기 R⁶ 에는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환 2 가 알킬렌기가 포함된다.

[0024] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 알킬렌기 R⁶ 은 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자(들)가 삽입되지 않고, 탄소수가 2 내지 약 8 이다. 바람직하게는 R⁶ 은 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌 및 헥실렌과 같은 선형 2 가 알킬렌기로부터 선택될 수 있다.

- [0025] 본 발명의 특정 구현예에서, R^6 은 탄소수 1 내지 4, 바람직하게는 2 내지 3 의 선형 2 가 알킬렌기이다.
- [0026] 본 발명의 또다른 바람직한 구현예에서, 2 가 알킬렌기 R^6 은 산소가 삽입된다. 특히 바람직하게는 R^6 은 하나 이상의 산소 원자가 삽입된 선형 2 가 알킬렌기이다. 더욱 바람직하게는 R^6 은 하나의 산소 헤테로원자가 삽입된 탄소수 3 내지 6 의 선형 2 가 알킬렌기이다.
- [0027] 2 가 알킬렌기 R^6 에 하나 초과와 헤테로원자, 예컨대 산소가 삽입되는 경우, 두 헤테로원자 사이의 가장 짧은 원자 사슬이 일련의 2 이상의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0028] 2 가 알킬렌기 R^6 에 하나 이상의 헤테로원자(들), 예컨대 산소가 삽입된 화학식 (I) 에 따른 벤족사진 화합물 A 가 유리한데, 상기 벤족사진 화합물이 향상된 수용성을 나타내고, 따라서 수계 적용에 사용될 수 있기 때문이다.
- [0029] Y 가 히드록실기인 경우, 하나 이상의 화학식 (I) 에 따른 벤족사진 화합물 A 는 히드록실-작용화된 잔기를 가진다. 그러므로, 이러한 유형의 벤족사진 화합물은 본 발명에서 히드록실-작용화된 벤족사진 화합물이라고 칭한다.
- [0030] 히드록실-작용화된 벤족사진 화합물의 특정예에는 하기가 포함된다:



[0031]



[0032]

[0033]

화학식 (I) 에 따른 히드록실-작용화된 벤족사진 화합물은 통상적으로는 임의의 방법, 예컨대 일본 특허 출원 JP 2002-302486, 페이지 11, 66-100 줄에 개시되어 있는 방법에 따라 제조될 수 있다. 상기 방법은 알데히드, 예컨대 포름알데히드 및 지방족 아미노 알코올과 페놀계 화합물의 반응에 의존한다. 반응 시간은 반응물 농도, 반응성 및 온도에 따라 수 분 내지 수 시간에서 변할 수 있다. 대안적으로는, 화학식 (II) 에 따른 히드록실-작용화된 벤족사진의 제조 방법은 [Kiskan 및 Yagci, Polymer 46 (2005), pp 11690 - 11697] 및 [Kiskan, Yagci 및 Ishida, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry (2008), vol. 46, pp 414 - 420] 에 개시되어 있다.

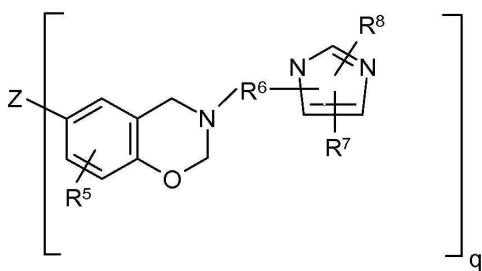
[0034]

적합한 페놀계 화합물의 예에는 페놀, 4-메틸-페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S 및 티오디페놀과 같은 치환 또는 비치환 모노- 또는 비스페놀계 화합물이 포함된다.

[0035]

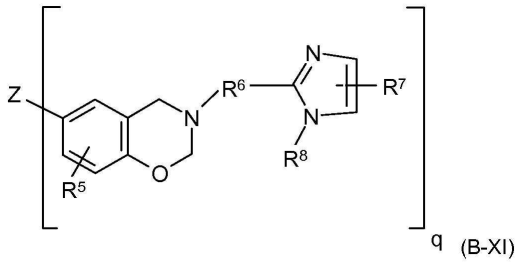
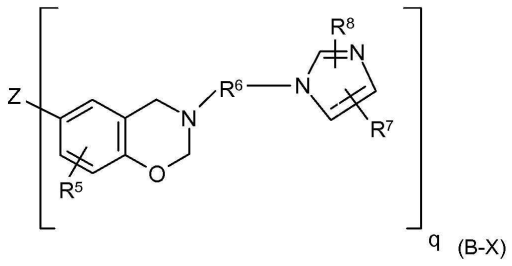
적합한 지방족 아미노 알코올의 예에는 2-아미노에틸 알코올, 3-아미노-1-프로판올, 아미노-2-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 2-아미노-1-부탄올, 4-아미노-2-부탄올, 5-아미노-1-펜탄올, 6-아미노-1-헥산올, 7-아미노-1-헵탄올, 3-아미노-1,2-프로판디올 및 2-(2-아미노에톡시)에탄올 (모두 Sigma-Aldrich 사제) 및 2-아미노-1,3-프로판디올 (Tokyo Chemical Industry 사제) 이 포함된다.

- [0036] 상기 기재된 합성에도 불구하고, 출발 반응물의 특성에 따른 대안적인 합성을 사용하여 화학식 (I) 에 따른 히드록실-작용화된 벤족사진 화합물을 제조할 수 있다.
- [0037] 바람직한 대안으로서, 하나 이상의 화학식 (I) 에 따른 벤족사진 화합물 A 는 잔기 Y 로서 질소-함유 헤테로사이클을 가진다.
- [0038] 본 발명에서 사용되는 용어 "질소-함유 헤테로사이클" 은 고리 원자수가 3 내지 8, 바람직하게는 5 내지 6 이고 하나 이상의 질소 헤테로원자 및 2 이상의 탄소 원자를 포함하는 모노시클릭 고리 구조를 지칭한다. 상기 질소-함유 헤테로사이클에는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환 고리계가 포함되고, 황 및 산소와 같은 다른 헤테로원자(들)를 추가로 포함할 수 있다. 질소-함유 헤테로사이클은 잔기 R⁶ 을 통해 벤족사진 부분에 연결되는 반면, R⁶ 은 탄소 또는 질소 고리 원자에 공유 결합된 수소 원자를 형식적으로 대체함으로써 임의의 탄소 또는 임의의 질소 고리 원자에 부착될 수 있다.
- [0039] 본 발명의 바람직한 질소-함유 헤테로사이클은 이미다졸, 이미다졸리돈, 테트라졸, 옥사졸, 피롤, 피롤린, 피롤리딘 및 피라졸과 같은 5-원 헤테로사이클 또는 피페리딘, 피페리돈, 피페라진, 피리딘, 디아진 및 모르폴린과 같은 6-원 헤테로사이클로부터 선택될 수 있다.
- [0040] 특히 바람직하게는, 질소-함유 헤테로사이클은 방향족 및/또는 비치환 헤테로사이클이고, 바람직하게는 고리 원자수가 5 또는 6 이다. 특히 질소-함유 헤테로사이클은 바람직하게는 2 이상의 질소 헤테로원자를 포함한다.
- [0041] Y 가 질소-함유 헤테로사이클인 경우, 화학식 (I) 에 따른 하나 이상의 벤족사진 화합물 A 는 헤테로시클릭 잔기를 가진다. 그러므로, 이러한 유형의 벤족사진 화합물은 본 발명에서 헤테로시클릭-작용화된 벤족사진 화합물로 칭한다.
- [0042] 화학식 (I) 에서 가장 바람직한 헤테로시클릭 잔기 Y 는 치환 또는 비치환 이미다졸이고, 상기 이미다졸은 잔기 R⁶ 을 통해 벤족사진 부분에 연결되는 반면, R⁶ 은 상기 이미다졸의 임의의 탄소 원자 또는 하나의 질소 원자에 부착될 수 있다.
- [0043] 화학식 (I) 에 따른 상기 이미다졸-작용화된 벤족사진 화합물은 본 발명의 중합성 조성물의 특히 바람직한 성분이다.
- [0044] 그러므로 헤테로시클릭-작용화된 벤족사진 화합물의 특징에는 하기 화학식 (III) 으로 표시된다:
- [0045] [화학식 (III)]



- [0046]
- [0047] [식 중, q, Z, R⁶ 및 R⁵ 는 상기와 같이 정의되고, R⁷ 및 R⁸ 은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐 및 아릴로부터 선택됨].
- [0048] 본 발명의 특정 구현예에서, R⁷ 및 R⁸ 은 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸 및 이소-부틸로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, R⁷ 및 R⁸ 은 독립적으로 수소 및 메틸로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0049] 화학식 (III) 의 대표적인 헤테로시클릭-작용화된 벤족사진 화합물에는 하기 구조가 포함된다:

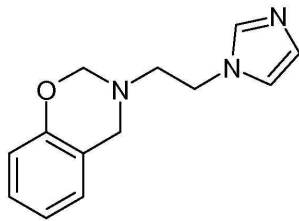


[0050]

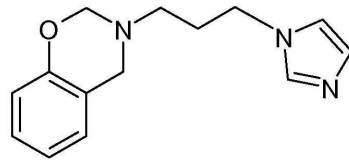
[0051] [식 중, q, Z, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸ 은 상기와 같이 정의됨].

[0052] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, R⁶ 은 구조 (B-X) 에 나타난 바와 같이 이미다졸 헤테로사이클의 하나의 질소-원자에 부착된다.

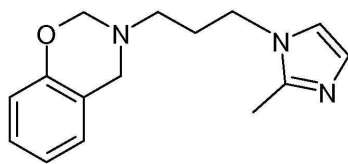
[0053] 화학식 (III) 에 따른 상기 일반적으로 기재된 헤테로시클릭-작용화된 벤족사진 화합물의 특정예에는 하기가 포함된다:



(B-XII)

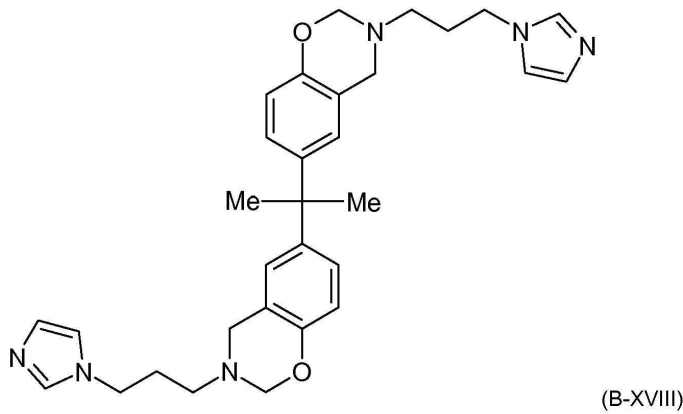
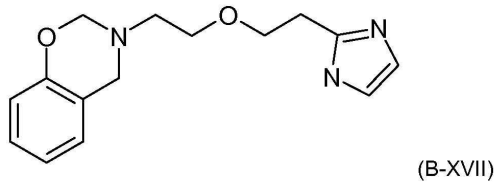
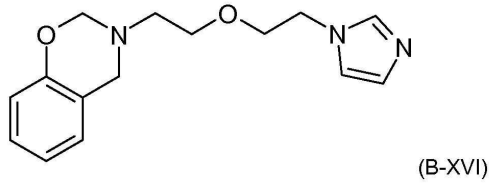
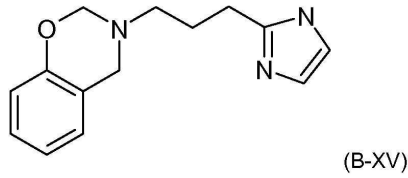


(B-XIII)



(B-XIV)

[0054]



[0055]

[0056]

상기 나타낸 화학식 (III) 에 따른 헤테로시클릭-작용화된 벤족사진 화합물은 통상적으로는 알데히드, 예컨대 포름알데히드 및 하나 이상의 아미노알킬이미다졸 화합물과 하나 이상의 페놀계 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다.

[0057]

적합한 페놀계 화합물의 예에는 페놀, 4-메틸-페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S 및 티오디페놀과 같은 치환 또는 비치환 모노- 또는 비스페놀계 화합물이 포함된다.

[0058]

본 발명을 위해, 알데히드로서 포름알데히드를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

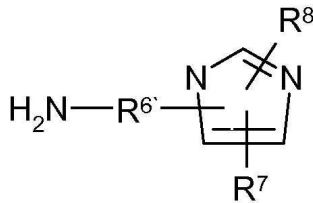
[0059]

모든 포름알데히드가 포르말린으로서 제공될 수 있을지라도, 이는 바람직하지 않은 방법인데, 포르말린이 고비용이고, 후에 제거되어야 하는 불필요한 양의 물을 계에 도입하기 때문이다. 그러나, 화학식 (II) 에 따른 벤족사진을 제조함에 있어서 파라포름알데히드에 더해 포르말린을 사용하는 것이 유리하다. 포르말린보다 상당히 덜 비싸기 때문에 파라포름알데히드가 바람직하다. 그러나, 고체 파라포름알데히드는 거의 모든 유기 용매에 불용성이다. 이는 반응이 역지로 고체-액체 계면에서 일어나도록 하여, 반응 속도를 상당히 제한한다. 파라포름알데히드와 포르말린을 사용하는 것은 파라포름알데히드를 용해시키기 위해 충분한 물 및 메탄올을 제공한다. 대안적으로는, 물만이 사용될 수 있다. 따라서, 포름알데히드의 건조 중량에 대해 1:1 이상, 바람직하게는 약 8:1 이상의 파라포름알데히드/포르말린 비를 사용하는 것이 유리하다. 그러나, 상기 언급된 느린 반응의 단점을 고려하여, 포름알데히드는 단지 파라포름알데히드, 트리옥산 또는 폴리옥시메틸렌과 같은 물이 없는 형태로 사용될 수 있고, 파라포름알데히드가 가장 바람직하다.

[0060]

본 발명의 대표적인 아미노알킬이미다졸 화합물에는 하기 일반적인 구조 (IV) 의 화합물이 포함된다:

[0061] [화학식 (IV)]



[0062]

[0063] [식 중, R^{6'} 는 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자(들)가 삽입될 수 있는 탄소수 1 내지 15 의 선형 또는 분지형 2 가 알킬렌기이고, R⁷ 및 R⁸ 은 상기와 같이 정의됨].

[0064] 본 발명에서 사용되는 용어 "가 삽입되는" 은 2 가 알킬렌기의 탄소 원자가 *--S--* (황), *--O--* (산소) 및 *--NH--* (질소) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체되어 상기 탄소 원자가 상기 알킬렌기의 말단 원자가 아닌 2 가 알킬렌기 R^{6'} 를 지칭한다.

[0065] 2 가 알킬렌기 R^{6'} 에는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환 2 가 알킬렌기가 포함된다.

[0066] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 알킬렌기 R^{6'} 는 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자(들)가 삽입되지 않고, 탄소수가 2 내지 약 8 이다. 바람직하게는 R^{6'} 는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌 및 헥실렌과 같은 선형 2 가 알킬렌기로부터 선택될 수 있다.

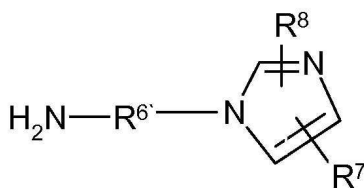
[0067] 본 발명의 특정 구현예에서, R^{6'} 는 탄소수 1 내지 4, 바람직하게는 2 내지 3 의 선형 2 가 알킬렌기이다.

[0068] 본 발명의 또다른 바람직한 구현예에서, 2 가 알킬렌기 R^{6'} 는 산소가 삽입된다. 특히 바람직하게는 R^{6'} 는 하나 이상의 산소 원자가 삽입된 선형 2 가 알킬렌기이다. 더욱 바람직하게는 R^{6'} 는 하나의 산소 헤테로원자가 삽입된 선형 2 가 알킬렌기이고, 상기 알킬렌기는 3 내지 6 개의 탄소 원자를 포함한다.

[0069] 2 가 알킬렌기 R^{6'} 에 하나 초과인 헤테로원자, 예컨대 산소가 삽입되는 경우, 두 헤테로원자 사이의 가장 짧은 원자 사슬이 일련의 2 이상의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하다.

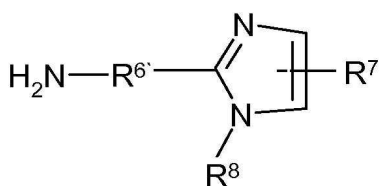
[0070] 화학식 (IV) 의 대표적인 아미노알킬이미다졸 화합물에는 하기 구조가 포함된다:

[0071] [화학식 (V)]



[0072]

[0073] [화학식 (VI)]



[0074]

[0075] [식 중, R^{6'}, R⁷ 및 R⁸ 은 상기 정의된 바와 같음].

[0076] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, R^{6'} 는 화학식 (V) 에 나타낸 바와 같이 이미다졸 헤테로사이클의 하나의 질소-원자에 부착된다.

[0077] 화학식 (V) 의 1-아미노알킬이미다졸 화합물은 또한 일반적으로 시판품으로 입수가 가능한 알려져 있는 화합물이다.

[0078] 시판되는 1-아미노알킬이미다졸 화합물의 예는 BASF SE 에서 상표명 Lupragen® API 로 시판되는 1-(3-아미노프로필)이미다졸, ChemPacific 에서 시판되는 3-이미다졸-1-일-2-메틸-프로필아민, 3B Scientific Corporation 에서 시판되는 2-메틸-1H-이미다졸-1-프로판아민, Ambinter, ParisCollection 에서 시판되는 3-이미다졸-1-일-2-히드록시-프로필아민, Ambinter, Paris 에서 시판되는 1-(4-아미노부틸)이미다졸, ChemBridge Corp. 에서 시판되는 2-에틸-1H-이미다졸-1-프로판아민이다.

[0079] 그러나, 원하는 경우, 시판되는 공급원을 사용하는 대신에, 1-아미노알킬이미다졸 화합물은 [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry] vol. E 16d, p. 755 이하 참조, Georg-Thieme-verlag Stuttgart, 1992] 에 기재되어 있는 방법에 따라 제조될 수 있다.

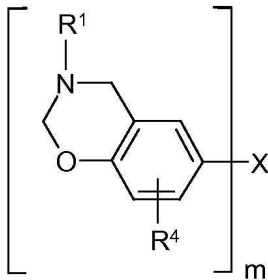
[0080] 화학식 (VI) 의 2-아미노알킬이미다졸은 또한 일반적으로 알려져 있는 화합물이다. 이들은 예를 들어 [Tetrahedron 2005, vol 61, pp 11148-11155] 에 기재되어 있는 합성 절차에 따라 제조될 수 있다.

[0081] 본 발명의 일부 바람직한 구현예에서, 본 발명의 중합성 조성물은 상이한 히드록실-작용화된 벤족사진 화합물 A 의 혼합물 또는 상이한 헤테로시클릭-작용화된 벤족사진 화합물 A 의 혼합물을 포함할 수 있다. 추가로, 특정 구현예에서, 하나 이상의 히드록실-작용화된 벤족사진과 하나 이상의 헤테로시클릭-작용화된 벤족사진의 혼합물이 본 발명에서 사용될 수 있다.

[0082] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 벤족사진 화합물 B 는 화학식 (I) 의 벤족사진 화합물과 상이하다.

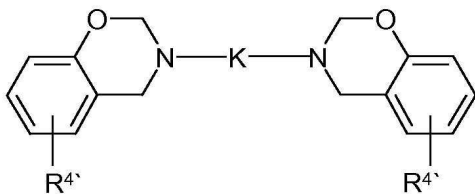
[0083] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 벤족사진 화합물 A 와 상이한 하나 이상의 벤족사진 화합물 B 는 하기 화학식 (II) 및/또는 화학식 (IIa) 에 따른 하나 이상의 벤족사진을 포함할 수 있다:

[0084] [화학식 (II)]



[0085]

[0086] [화학식 (IIa)]



[0087]

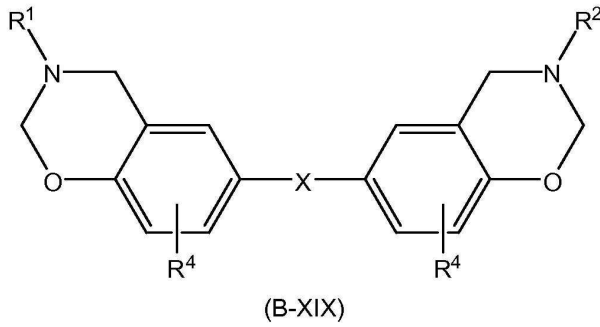
[0088] [식 중, m 은 1 내지 4 의 정수이고, X 는 직접 결합 (m 이 2 인 경우), 수소 (m 이 1 인 경우), 알킬 (m 이 1 인 경우), 알킬렌 (q 가 2 내지 4 인 경우), 카르보닐 (q 가 2 인 경우), 산소 (q 가 2 인 경우), 티올 (q 가 1 인 경우), 황 (m 이 2 인 경우), 술폭시드 (m 이 2 인 경우) 및 술폰 (m 이 2 인 경우) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, R¹ 은 수소, 알킬, 알케닐 및 아릴로부터 선택되고, R¹ 은 임의의 히드록실기 또는 임의의 질소-함유 헤테로사이클을 포함하지 않고, K 는 바이페닐, 디페닐 메탄, 디페닐 이소프로판, 디페닐 술폰, 디페닐 술폭시드, 디페닐 술폰 및 디페닐 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되며, R⁴ 는 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐로부터 선택되거나 R⁴ 는 벤족사진 구조 외의 나프톡사진 잔기를 생성하는 2 가 잔기이고, R^{4'} 는 R⁴ 와 같이 정의됨].

[0089] 상기 정의된 바와 같이, 본 발명에서 사용되는 용어 "질소-함유 헤테로사이클" 은 고리 원자수가 3 내지 8, 바

람직하게는 5 내지 6 이고 하나 이상의 질소 헤테로원자 및 2 이상의 탄소 원자를 포함하는 모노시클릭 고리 구조를 지칭한다. 상기 질소-함유 헤테로사이클에는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환 고리계가 포함되고, 황 및 산소와 같은 다른 헤테로원자(들)를 추가로 포함할 수 있다.

[0090] 본 발명의 바람직한 구현예에서, R⁴ 및/또는 R^{4'} 는 수소이다.

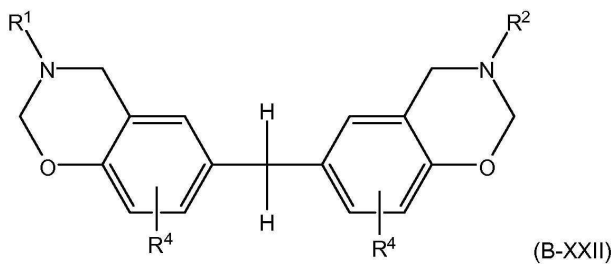
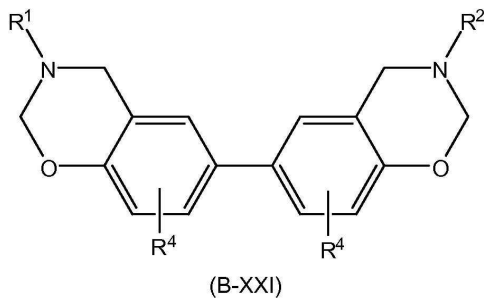
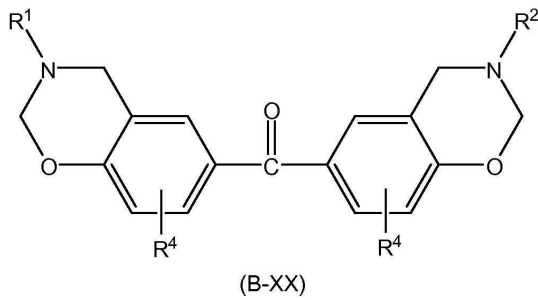
[0091] 더욱 상세하게는, 화학식 (II) 내에, 본 발명의 하나 이상의 벤족사진 화합물 B 에는 하기 구조 (B-XIX) 가 포함될 수 있다:



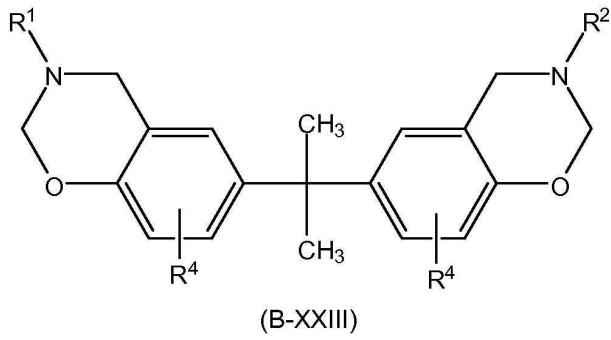
[0092]

[0093] [식 중, X 는 직접 결합, CH₂, C(CH₃)₂, C=O, O, S, S=O 및 O=S=O 로부터 선택되고, R¹ 및 R² 는 동일 또는 상이하고, R¹ 은 상기와 같이 정의되고, R² 는 R¹ 과 같이 정의되며, R⁴ 는 동일 또는 상이하고 상기와 같이 정의 됨].

[0094] 구조 (B-XIX) 의 대표적인 벤족사진에는 하기가 포함된다:



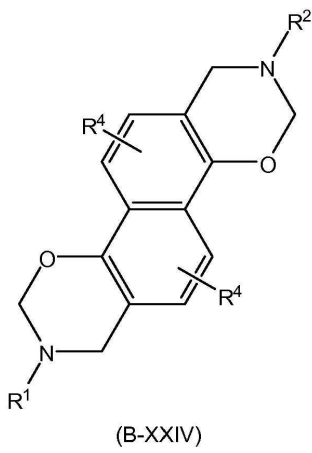
[0095]



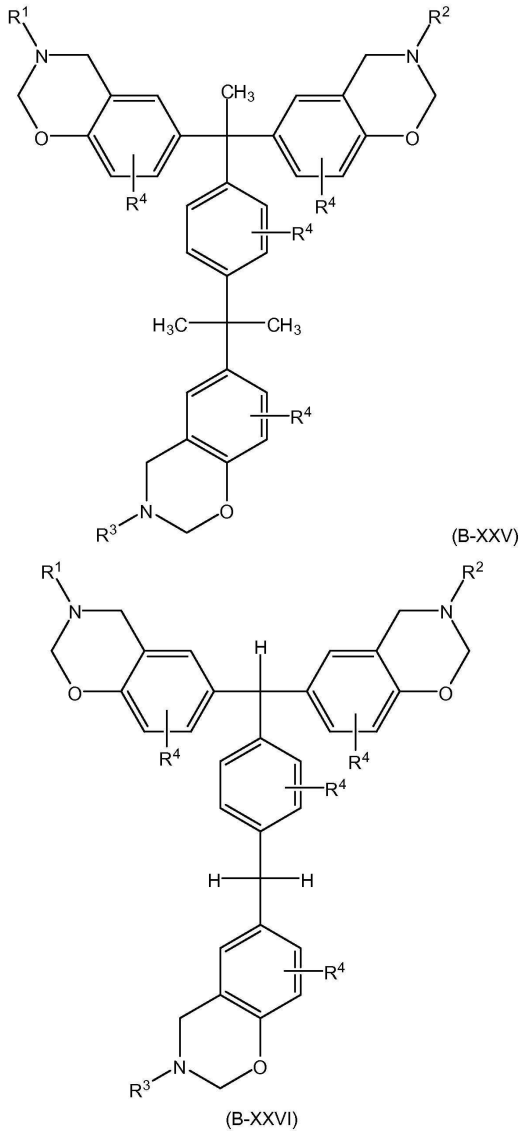
[0096]

[0097] [식 중, R^1 , R^2 및 R^4 는 상기 정의된 바와 같음].

[0098] 화학식 (II) 및/또는 화학식 (IIa) 에 포함되지 않더라도, 본 발명의 추가적인 벤족사진 화합물 B 는 하기 구조 내에 존재한다:



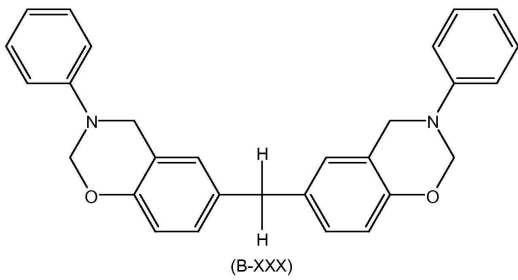
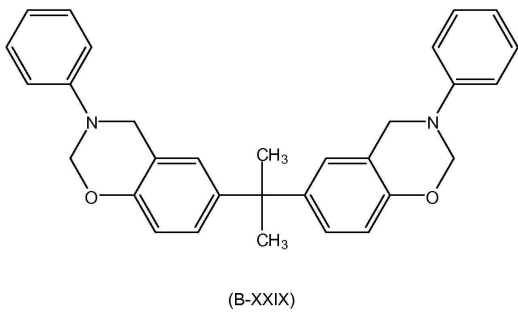
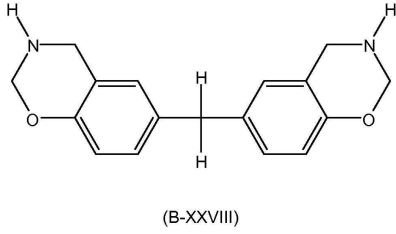
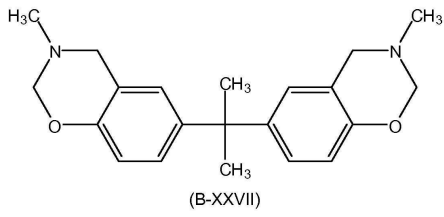
[0099]



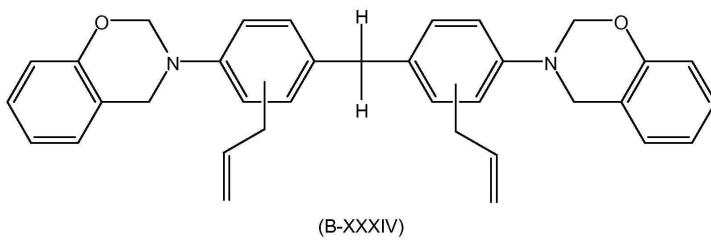
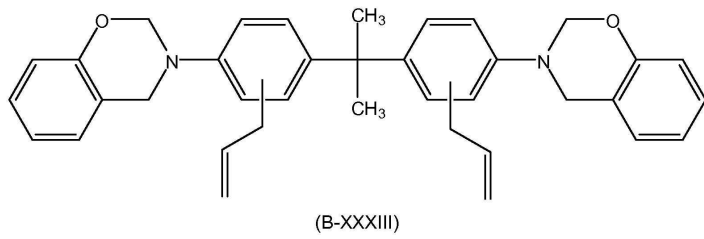
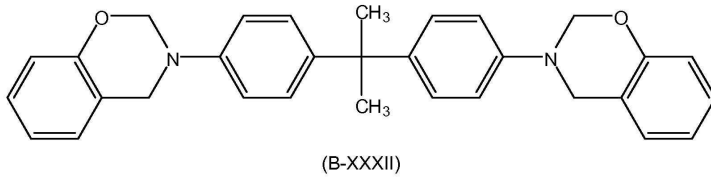
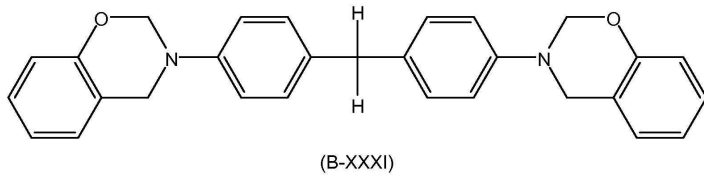
[0100]

[0101] [식 중, R^1 , R^2 및 R^4 는 상기 정의된 바와 같고, R^3 은 R^1 과 같이 정의됨].

[0102] 상기 일반적으로 기재되어 있는 벤족사진의 특정예에는 하기가 포함된다:



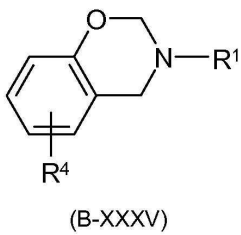
[0103]



[0104]

[0105] 하나 이상의 화학식 (II) 및/또는 화학식 (IIa) 에 따른 벤족사진 화합물 B 는 다작용성 벤족사진과 1작용성 벤족사진의 조합을 포함할 수 있거나, 하나 이상의 다작용성 벤족사진 또는 하나 이상의 1작용성 벤족사진의 조합일 수 있다.

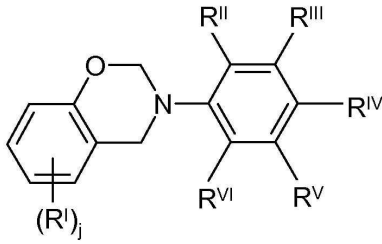
[0106] 1작용성 벤족사진의 예에는 하기 구조 (B-XXXV) 가 포함될 수 있다:



[0107]

[0108] [식 중, R¹ 및 R⁴ 는 상기와 같이 정의됨].

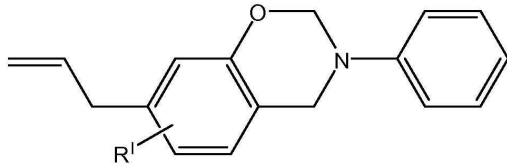
[0109] 예를 들어, 1작용성 벤족사진에는 화학식 (B-XXXVI) 이 포함될 수 있다:



[0110] (B-XXXVI)

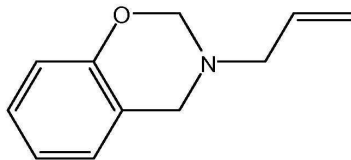
[0111] [식 중, 이러한 경우, R^I 은 알킬, 알케닐 (이들 각각은 O, N, S, C=O, COO 및 NHC=O 중 하나 이상으로 임의 치환되거나 그것이 삽입됨) 및 아릴로부터 선택되고; j 는 0 내지 4 의 정수이고; 각각의 R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V 및 R^{VI} 은 임의의 히드록실기 또는 임의의 질소-함유 헤테로사이클을 포함하지 않으며, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V 및 R^{VI} 은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐 (이들 각각은 S, C=O 중 하나 이상으로 임의 치환되거나 그것이 삽입됨) 및 아릴로부터 선택됨].

[0112] 이러한 1작용성 벤족사진의 특징예는 다음과 같다:



[0113] (B-XXXVII)

[0114] [식 중, R^I 은 상기 정의된 바와 같음]; 또는



[0115] (B-XXXIX)

[0116] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 벤족사진 화합물 A 와 상이한 하나 이상의 벤족사진 화합물 B 는 "지방족 벤족사진", 즉 상기 화학식 (B-XXXVII) 의 화합물과 같은, 벤족사진 잔기의 질소 원자에 결합된 지방족 잔기를 갖는 벤족사진이다. 그러나, 또다른 바람직한 구현예에서, "방향족 벤족사진", 즉 화학식 (B-XXXIX) 또는 (B-XXXIX) 의 화합물과 같은, 벤족사진 잔기의 질소 원자에 결합된 방향족 잔기를 갖는 벤족사진을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 일부 다른 바람직한 구현예에서, 이미 언급된 벤족사진의 혼합물이 유리하게는 사용된다.

[0117] 추가로, 본 발명의 일부 다른 바람직한 구현예에서, 본 발명의 중합성 조성물은 하나 이상의 화학식 (II) 에 따른 벤족사진과 하나 이상의 화학식 (IIa) 에 따른 벤족사진의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0118] 벤족사진은 현재 Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Resins, Inc.; 및 Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japan 을 비롯한 여러 공급원으로부터 시판된다.

[0119] 그러나, 원하는 경우, 시판되는 공급원을 사용하는 것 대신에, 본 발명의 벤족사진은 통상적으로는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S 또는 티오디페놀과 같은 페놀계 화합물과 알데히드 및 알킬 또는 아릴 아민을 반응시켜 제조될 수 있다. 본원에 명확히 참고로서 포함되는 미국 특허 제 5,543,516 호에는 반응 시간이 반응물 농도, 반응성 및 온도에 따라 수 분 내지 수 시간에서 변할 수 있는 벤족사진의 형성 방법이 기재되어 있다. 일반적으로 미국 특허 제 4,607,091 호 (Schreiber), 제 5,021,484 호 (Schreiber), 제 5,200,452 호

(Schreiber) 및 제 5,443,911 호 (Schreiber) 를 참조한다.

- [0120] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 중합성 조성물은 99.9:0.1 내지 0.1:99.9, 바람직하게는 50:50 내지 1:99 의 몰비로 하나 이상의 벤족사진 화합물 A 및 하나 이상의 벤족사진 화합물 B 를 포함한다.
- [0121] 벤족사진 화합물 A 대 벤족사진 화합물 B 의 특히 바람직한 비는 2:98, 3:97, 4:96, 5:95, 6:94, 7:93, 8:92, 9:91, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60 및 45:65 이다.
- [0122] 본 발명의 특정 구현예에서, 중합성 조성물은 중합성 조성물의 총량에 대해 약 5 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 80 중량%, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 60 중량% 의 양으로 하나 이상의 벤족사진 화합물 A 를 포함한다.
- [0123] 본 발명의 추가의 구현예에서, 중합성 조성물은 중합성 조성물의 총량에 대해 약 5 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 80 중량%, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 60 중량% 의 양으로 하나 이상의 벤족사진 화합물 B 를 포함한다.
- [0124] 바람직하게는, 중합성 조성물 중 모든 벤족사진 화합물의 총량은 중합성 조성물의 총량에 대해 약 10 내지 약 100 중량% 의 범위, 바람직하게는 약 20 내지 약 99 중량% 의 범위, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 95 중량% 의 범위이다.
- [0125] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 중합성 조성물은 에폭시 수지의 첨가가 필요하지 않을지라도 추가로 하나 이상의 에폭시 수지, 즉 에폭시-함유 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는 에폭시 수지의 사용량은 60 중량%, 더욱 바람직하게는 40 중량%, 가장 바람직하게는 10 중량% 를 초과하지 않는다. 본질적으로 에폭시 수지가 없는 중합성 조성물이 특히 바람직하다. 중합성 조성물에 사용하기 위한 시판되는 에폭시-함유 화합물이 이하에 설명된다.
- [0126] 사용되는 에폭시-함유 화합물에는 다작용성 에폭시-함유 화합물, 예컨대 C₁-C₂₈ 알킬-, 폴리-페놀 글리시딜 에테르; 피로카테콜, 레소르시놀, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시디페닐 메탄 (또는 비스페놀 F, 예컨대 Nippon Kayaku, Japan 사제 RE-303-S 또는 RE-404-S), 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐 메탄, 4,4'-디히드록시디페닐 디메틸 메탄 (또는 비스페놀 A), 4,4'-디히드록시디페닐 메틸 메탄, 4,4'-디히드록시디페닐 시클로헥산, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐 프로판, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰 및 트리스(4-히드록시페닐)메탄의 폴리글리시딜 에테르; 전이금속 착물의 폴리글리시딜 에테르; 상기 디페놀의 염소화 및 브롬화 생성물; 노볼락의 폴리글리시딜 에테르; 방향족 히드로카르복실산의 염을 디할로알칸 또는 디할로젠 디알킬 에테르와 에스테르화시켜 수득된 디페놀의 폴리글리시딜 에테르; 2 이상의 할로젠 원자를 함유하는 장쇄 할로젠 파라핀과 페놀을 축합시켜 수득된 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르; 페놀 노볼락 에폭시; 크레솔 노볼락 에폭시; 및 이들의 조합이 포함될 수 있다.
- [0127] 시판되는 에폭시-함유 화합물 중에서, 페놀계 화합물의 폴리글리시딜 유도체, 예컨대 상표명 EPON 825, EPON 826, EPON 828, EPON 1001, EPON 1007 및 EPON 1009 로 입수가능한 것들, 시클로지방족 에폭시-함유 화합물, 예컨대 Huntsman 사제 Araldite CY179, 또는 Hexion 사제 상표명 EPI-REZ 3510, EPI-REZ 3515, EPI-REZ 3520, EPI-REZ 3522, EPI-REZ 3540 또는 EPI-REZ 3546; Dow Chemical Co. 사제 DER 331, DER 332, DER 383, DER 354 및 DER 542; Huntsman, Inc. 사제 GY285; 및 Nippon Kayaku, Japan 사제 BREN-S 의 수계 (waterborne) 분산액 이 본 발명에 사용하기 적합하다. 다른 적합한 에폭시-함유 화합물에는 폴리올 등으로부터 제조되는 폴리 에폭시드, 및 페놀-포름알데히드 노볼락의 폴리글리시딜 유도체가 포함되고, 상기 페놀-포름알데히드 노볼락의 폴리글리시딜 유도체는 Dow Chemical Company 사제 상표명 DEN 431, DEN 438 및 DEN 439 및 Huntsman 사제 수계 분산액 ARALDITE PZ 323 으로 시판된다.
- [0128] 크레솔 유사체, 예컨대 Huntsman, Inc 사제 수계 분산액 ARALDITE ECN 1400 또는 ECN 1273, ECN 1280, ECN 1285 및 ECN 1299 가 또한 시판된다. SU-8 및 EPI-REZ 5003 은 Hexion 사제 비스페놀 A-형 에폭시 노볼락 이다. 에폭시 또는 페놀계 작용성 개질제, 예컨대 HELOXY 브랜드 에폭시 개질제 67, 71, 84 및 505 는 접착성, 유연성 및 인성 (toughness) 을 향상시킨다.
- [0129] 물론, 상이한 에폭시 수지 (에폭시-함유 화합물) 의 조합이 또한 본원에서 사용하는데 바람직하다.
- [0130] 에폭시-함유 화합물은 경화성 조성물의 총 중량에 대해 바람직하게는 0 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 6 내지 10 중량% 의 양으로 중합성 조성물에 사용될 수 있다.

- [0131] 벤족사진-기재 성분 및 에폭시-기재 성분 이외의 추가적인 경화성 성분은 예를 들어 페놀 수지, 말레이니미드 수지, 옥사졸린, 이소시아네이트 등이다.
- [0132] 원하는 경우, 반응성 희석제, 예를 들어 스티렌 옥시드, 부틸 글리시딜 에테르, 2,2,4-트리메틸펜틸 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 크레실 글리시딜 에테르 또는 합성, 고 분지형, 주로 3 차, 지방족 모노카르복실산, 옥사졸린기 함유 화합물의 글리시딜 에테르가 중합성 조성물에 첨가되어 이의 점도를 감소시킬 수 있다.
- [0133] 본 발명의 중합성 조성물이 포함할 수 있는 기타 첨가제는 인성제 (toughener), 가소제, 증량제 (extender), 미소구체, 충전제 및 강화제, 예를 들어 콜타르, 역청 (bitumen), 직물 섬유, 유리 섬유, 석면 섬유, 붕소 섬유, 탄소 섬유, 미네랄 실리케이트, 마이카, 석영 분말, 수화 산화알루미늄, 벤토나이트, 규회석, 카올린, 실리카, 에어로겔 또는 금속 분말, 예를 들어 알루미늄 분말 또는 철 분말, 및 또한 안료 및 염료, 예컨대 카본 블랙, 옥시드 착색제 및 이산화티탄, 난연제, 요변성제 (thixotropic agent), 유동 조절제, 예컨대 실리콘, 왁스 및 스테아레이트이고, 이들은 부분적으로 또한 이형제, 접착 촉진제, 산화방지제 및 광안정화제로 사용될 수 있고, 이들 다수의 입자 크기 및 분포는 본 발명의 중합성 조성물의 물성 및 성능을 변경시키기 위해 조절될 수 있다.
- [0134] 사용되는 경우, 충전제는 원하는 유동학적 특성을 제공하기에 충분한 양으로 사용된다.
- [0135] 충전제는 약 50 중량% 이하, 예컨대 약 5 내지 약 32 중량%, 예를 들어 약 10 내지 약 25 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0136] 충전제는 무기 충전제, 예컨대 실리카일 수 있다. 예를 들어, 실리카 충전제는 실리카 나노입자일 수 있다.
- [0137] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 중합성 조성물은 20 °C 내지 250 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 200 °C, 더욱 바람직하게는 120 °C 내지 180 °C의 온도 및/또는 1 내지 100 atm, 바람직하게는 1 내지 5 atm, 더욱 바람직하게는 대기압 하의 압력에서 경화된다.
- [0138] 본 발명의 중합성 조성물은 또한 추가의 촉매의 사용이 특정 용도에 요구되는 경우에 이의 이로운 특성을 잃지 않으면서 추가의 촉매가 보충될 수 있다.
- [0139] 이에 대해, 루이스 산 및 다른 알려져 있는 양이온성 개시제, 예컨대 금속 할라이드; 유기금속성 유도체; 알루미늄 프탈로시아닌 클로라이드와 같은 메탈로포르피린 화합물; 무수물, 메틸 토실레이트, 메틸 트리플레이트 및 트리플산; 및 옥시할라이드가 본 발명의 중합성 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0140] 그러나, 상기 촉매가 휘발성, 독성 및 부식성 불순물의 형성을 일으킬 수 있다는 것을 고려하여, 상기 추가의 촉매를 포함하지 않는 중합성 조성물이 바람직하다.
- [0141] 지시된 바와 같이, 본 발명의 중합성 조성물은 특히 프리프레그 및 토우프레그와 같은 강화제의 제조를 위한 코팅물, 접착제, 실란트 및 매트릭스로서 적합하고/하거나 사출 성형 또는 압출에 사용될 수 있다. 그러므로, 본 발명의 또다른 목적은 본 발명의 중합성 조성물을 포함하는 접착제, 실란트 또는 코팅물을 제공하는 것이다.
- [0142] 본 발명은 또한 중합성 조성물의 경화된 반응 제품, 특히 중합성 조성물이 주입된 섬유의 다발 또는 층을 함유하는 경화된 반응 제품, 및 이러한 재료의 제조 방법을 제공한다.
- [0143] 이에 대해, 본 발명은 프리프레그 또는 토우프레그의 제조 방법에 관한 것이다. 하나의 상기 방법은 (a) 섬유의 층 또는 다발을 제공하는 단계; (b) 본 발명의 중합성 조성물을 제공하는 단계; (c) 상기 중합성 조성물 및 섬유의 층 또는 다발을 합쳐 프리프레그 또는 토우프레그 조립체를 형성하는 단계; 및 (d) 임의로 프리프레그 또는 토우프레그 조립체로부터 과량의 중합성 조성물을 제거하고, 중합성 조성물을 섬유의 층 또는 다발에 주입시키기에 충분한 승온 및 압력 조건에 생성된 프리프레그 또는 토우프레그 조립체를 노출시켜 경화된 반응 제품으로서 프리프레그 또는 토우프레그 조립체를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0144] 또다른 이러한 프리프레그 또는 토우프레그의 제조 방법은 (a) 섬유의 층 또는 다발을 제공하는 단계; (b) 본 발명의 중합성 조성물을 액체 형태로 제공하는 단계; (c) 상기 중합성 조성물에 섬유의 층 또는 다발을 통과시켜 상기 중합성 조성물을 섬유의 층 또는 다발에 주입시키는 단계; 및 (d) 프리프레그 또는 토우프레그 조립체로부터 과량의 상기 중합성 조성물을 제거하고, 중합성 조성물을 섬유의 층 또는 다발에 주입시키기에 충분한 승온 및 압력 조건에 생성된 프리프레그 또는 토우프레그 조립체를 노출시켜 경화된 반응 제품으로서 프리프레그 또는 토우프레그 조립체를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0145] 일반적으로, 섬유 층 또는 다발은 단일 방향성 섬유, 직조 섬유, 단 섬유, 부직포 섬유 또는 불연속 장 섬유로

부터 구성될 수 있다.

[0146] 선택되는 섬유는 탄소, 유리, 아라미드, 붕소, 폴리알킬렌, 석영, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐렌 술퍼드, 폴리 p-페닐렌 벤조비스옥사졸, 탄화규소, 페놀포름알데히드, 프탈레이트 및 나프테노에이트로부터 선택될 수 있다.

[0147] 탄소는 폴리아크릴로니트릴, 피치 (pitch) 및 아크릴로부터 선택되고, 유리는 S 유리, S2 유리, E 유리, R 유리, A 유리, AR 유리, C 유리, D 유리, ECR 유리, 유리 필라멘트, 스테이플 유리, T 유리 및 산화지르코늄 유리로부터 선택된다.

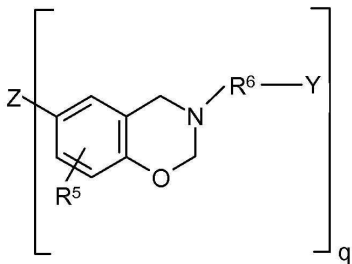
[0148] 본 발명의 중합성 조성물 (및 이로부터 제조되는 프리프레그 및 토우프레그) 은 항공우주 산업 및 산업적 최종 용도를 위한 복합 부품의 조립 및 제조, 샌드위치 구조물을 위한 복합재와 금속 부품, 코어 및 코어-필 (core-fill) 의 결합 및 복합재 서피싱 (surfacing) 에 특히 유용하다.

[0149] 본 발명의 중합성 조성물은 또한 전자 산업을 위한 코팅물, 실란트 또는 접착제로서 유용하다. 본 발명의 중합성 조성물이 적용되는 적합한 기판은 강철, 알루미늄, 티탄, 마그네슘, 황동, 스테인레스 강철, 아연도금 강철, 예컨대 HDG-강철 및 EG-강철과 같은 금속; 유리 및 석영과 같은 실리케이트; 금속 산화물; 콘크리트; 목재; 전자칩 재료, 예를 들어 반도체칩 재료; 또는 폴리이미드 필름 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체이다.

[0150] 본 발명의 발명자들은 놀랍게도, 본 발명의 중합성 조성물에 하나 이상의 벤족사진 화합물 A 를 첨가함으로써 본 발명의 중합성 조성물의 중합 속도가 250 °C 이하의 온도에서 증가할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0151] 이에 대해, 본 발명은 경화성 조성물을 위한 경화제로서의, 하나 이상의 하기 화학식 (I) 에 따른 벤족사진 화합물의 용도에 관한 것이다:

[0152] [화학식 (I)]



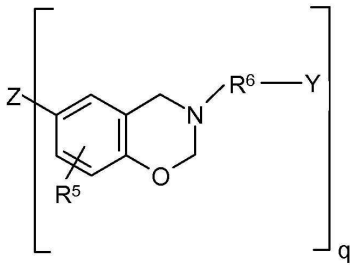
[0153]

[0154] [식 중, q 는 1 내지 4 의 정수이고, Z 는 직접 결합 (q 가 2 인 경우), 수소 (q 가 1 인 경우), 알킬 (q 가 1 인 경우), 알킬렌 (q 가 2 내지 4 인 경우), 카르보닐 (q 가 2 인 경우), 산소 (q 가 2 인 경우), 티올 (q 가 1 인 경우), 황 (q 가 2 인 경우), 술폭시드 (q 가 2 인 경우) 및 술포 (q 가 2 인 경우) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y 는 히드록실기 및 절소-함유 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택되고, R⁶ 은 산소, 절소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자(들)가 삽입될 수 있는 탄소수 1 내지 15 의 선형 또는 분지형 2 가 알킬렌기이며, R⁵ 는 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐로부터 선택되거나 R⁵ 는 벤족사진 구조 외의 나프톡사진 잔기를 생성하는 2 가 잔기임].

[0155] 본 발명은 또한 250 °C 이하의 온도에서 중합성 조성물의 중합 속도를 증가시키는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0156] a) 하나 이상의 하기 화학식 (I) 에 따른 벤족사진 화합물을 경화성 조성물에 첨가하는 단계:

[0157] [화학식 (I)]



[0158]

[0159] [식 중, q 는 1 내지 4 의 정수이고, Z 는 직접 결합 (q 가 2 인 경우), 수소 (q 가 1 인 경우), 알킬 (q 가 1 인 경우), 알킬렌 (q 가 2 내지 4 인 경우), 카르보닐 (q 가 2 인 경우), 산소 (q 가 2 인 경우), 티올 (q 가 1 인 경우), 황 (q 가 2 인 경우), 술폭시드 (q 가 2 인 경우) 및 술폰 (q 가 2 인 경우) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y 는 히드록실기 및 질소-함유 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택되고, R⁶ 은 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자(들)가 삽입될 수 있는 탄소수 1 내지 15 의 선형 또는 분지형 2 가 알킬렌기이며, R⁵ 는 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐로부터 선택되거나 R⁵ 는 벤족사진 구조 외의 나프톡사진 잔기를 생성하는 2 가 잔기임];

[0160] b) 경화성 조성물을 경화시키기에 적절한 조건에 경화성 조성물을 적용시키는 단계.

[0161] 본 발명에서 사용되는 용어 "중합 속도" 는 중합을 개시한 후 첫번째 4 시간 이내에 수득되는 매 단위 시간 당 중합 전환율 (%/시간) 의 변화량의 평균값을 의미한다. 중합 속도는 알려져 있는 기술, 예컨대 GC-분석, NMR- 또는 IR 분광분석을 사용하여 당업자에 의해 용이하게 측정될 수 있다.

[0162] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 중합 속도는 20 °C 내지 250 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 200 °C, 더욱 바람직하게는 120 °C 내지 180 °C 의 온도 및/또는 1 내지 100 atm, 바람직하게는 1 내지 5 atm, 더욱 바람직하게는 대기압 하의 압력에서 측정된다.

[0163] 본 발명에서 사용되는 용어 경화성 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 벤족사진 화합물 B 를 포함하는 조성물을 지칭한다.

[0164] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 경화성 조성물은 경화성 조성물의 총량에 대해 약 5 내지 약 100 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 99 중량%, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 약 95 중량% 의 양으로 하나 이상의 벤족사진 화합물 B 를 포함한다.

[0165] 바람직하게는, 본 발명의 경화성 조성물은 20 °C 내지 250 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 200 °C, 더욱 바람직하게는 120 °C 내지 180 °C 의 온도 및/또는 1 내지 100 atm, 바람직하게는 1 내지 5 atm, 더욱 바람직하게는 대기압 하의 압력에서 경화된다.

[0166] 비교가능한 반응 조건 하에서, 경화성 조성물의 중합 속도는 본 발명의 경화성 조성물에 화학식 (I) 에 따른 하나 이상의 벤족사진 화합물을 첨가함으로써 상당히 증가한다. 특히, 경화성 조성물은 경화제로서 하나 이상의 화학식 (I) 에 따른 벤족사진 화합물을 사용하여 단시간 내에 비교적 저온에서 환경 친화적인 방법으로 경화될 수 있다.

[0167] 본 발명의 경화성 조성물의 높은 반응성으로 인해, 중합 방법에 사용되는 열에너지의 양은 감소할 수 있다. 추가로, 중합 방법에 사용되는 추가의 촉매, 예컨대 강산 및/또는 루이스산의 양은 감소할 수 있다. 그러므로, 중합 방법은 상기 촉매의 분해 및 독성 및/또는 부식성 부산물의 생성에 대해 주의하지 않고 수행될 수 있다.

[0168] 본 발명을 추가로 하기 실시예로 설명한다.

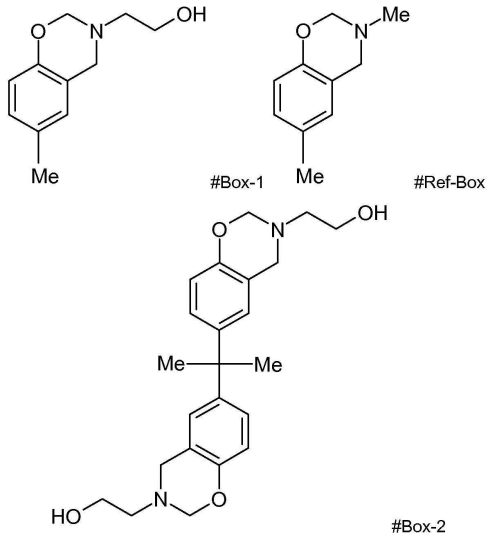
[0169] 실시예

[0170] A. 작용화된 벤족사진의 합성

[0171] A.1 히드록실-작용화된 벤족사진의 합성

[0172] 지시된 바와 같이, 화학식 (I) 에 따른 히드록실-작용화된 벤족사진 (Y = OH) 을 임의의 방법, 예컨대 일본 특허 출원 JP 2002-302486 A, 페이지 11, 66-100 줄에 개시되어 있는 방법에 따라 제조할 수 있다. 상기 방법은 페놀계 화합물과 알데히드, 예컨대 포름알데히드 및 지방족 아미노 알코올의 반응에 의존한다. 반응 시간은 반응물 농도, 반응성 및 온도에 따라 수 분 내지 수 시간에서 변할 수 있다. 대안적으로는, 화학식 (I) 에 따른 히드록실-작용화된 벤족사진의 제조 방법은 [Kiskan 및 Yagci, Polymer 46 (2005), pp 11690 - 11697] 및 [Kiskan, Yagci 및 Ishida, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry (2008), vol. 46, pp 414-420] 에 개시되어 있다.

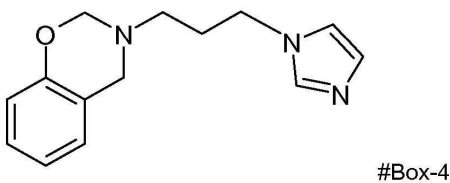
[0173] #Box-1, #Box-2 및 Ref-Box 를, 모노에탄올아민 및 포름알데히드와 4-메틸-페놀 (#Box-1) 을, 모노에탄올아민 및 포름알데히드와 비스페놀 A (#Box-2), (2-아미노에톡시)에탄올을, 그리고 메틸아민 및 포름알데히드와 4-메틸-페놀 (Ref-Box) 을 반응시켜 상기 방법 중 임의의 방법에 따라 제조할 수 있었다.



[0174]

[0175] A.2 헤테로시클릭-작용화된 벤족사진의 합성

[0176] A.2.1 #Box-4 의 합성



[0177]

[0178] 교반기, 농축기, 전기 온도계, 적하 깔때기 및 질소 기체 유입구를 갖춘 500 ml 3 목 둥근 바닥 플라스크에, 에틸 아세테이트 (140 ml) 중 50.07 g N-(3-아미노프로필)-이미다졸 (0.4 mol, 1.0 당량) 의 용액을 5.0 내지 12.7 °C 에서 40 분 내에 에틸 아세테이트 (50 ml) 중 64.93 g 포름알데히드 용액 (물 중 37 %, 2.0 당량) 에 적가하였다. 질소 기체 분위기 하에, 에틸 아세테이트 (120 ml) 중 37.64 g 페놀 (0.4 mol, 1.0 당량) 의 용액을 7.8 내지 9.8 °C 에서 10 분 내에 반응 혼합물에 적가하였다. 반응 혼합물을 이어서 가열하고 환류 조건 하에 5.5 시간 동안 교반하면서 유지하였다. 상기 반응으로부터 생성된 열계 흐릿한 용액을 NaCl 및 NaOH 의 용액으로 수 회, 그리고 물 중 10 % 에탄올로 수 회 세척하였다. 이어서, 유기상을 황산나트륨으로 건조시키고 회전 증발기를 사용하여 농축시켰다. 잔류 용매를 감압 하에 제거하였다.

[0179] 27.8 g 의 생성물을 수득하였고, 이는 이론 수율의 28.5 % 에 해당하였다.

[0180] B 경화 실험

[0181] B.1 히드록실-작용화된 벤족사진의 경화

[0182] 5.0 g 양의 #Box-1 (0.026 mol) 을 10 개의 부분 (각각 500 mg) 으로 나누고, 각 부분을 시험관에 넣었다. 수득된 10 개의 시험관에 아르곤 유입구를 부착시키고, 시험관을 150 °C 의 오일 배스에서 가열시켰다. 가

끔 시험관을 하나씩 오일 베스로부터 꺼내고, 각 부분을 GC 로 분석하여 #Box-1 의 전환율을 측정하였다.

[0183] 동일한 절차에 따라, 상이한 파라-메틸-치환 비-히드록실-작용화된 벤족사진 (R = Me (Ref-Box), n-Pr, -(CH₂)₂-OMe), 참고예) 의 전환율을 150 °C 에서 측정하였다.

[0184] 수득된 시간-전환율 관계를 하기 표 1 에 나타내고, 도 1 에 보여준다.

[0185] 표 1: 상이한 벤족사진의 중합에 대한 시간-전환율 관계

시간 (시간)	1	2	3	4	6
전환율 (%) #Box-1	92	-	94	95	98
전환율 (%) R= Me (Ref-Box) (참고)	69	85	-	88	-
전환율 (%) R= n-Pr (참고)	9	-	56	72	86
전환율 (%) R= -(CH ₂) ₂ -OMe (참고)	2	-	34	46	58

[0186]

[0187] 표 1 에 나타내고 도 1 에 보여지는 바와 같이, 히드록실-작용화된 벤족사진 #Box-1 은 가장 높은 중합 속도를 나타냈다. 1 시간에서, Ref-Box 가 69 % 만이 소비된 것에 비해 약 90 % 의 #Box-1 이 소비되었다.

[0188] B.2 히드록실-작용화된 벤족사진을 포함하는 중합성 조성물의 경화

[0189] #Box-1 (2.51 g, 0.013 mol) 과 Ref-Box (2.12 g, 0.013 mol) 의 1:1 혼합물을 10 개의 부분으로 나누고, 각 부분을 시험관에 넣었다. 수득된 10 개의 시험관에 아르곤 유입구를 부착시키고, 시험관을 120 °C 의 오일 베스에서 가열시켰다. 가끔 시험관을 하나씩 오일 베스로부터 꺼내고, 각 부분을 GC 로 분석하여 #Box-1 및 Ref-Box 의 전환율을 측정하였다.

[0190] 동일한 절차에 따라, 단일중합에서의 Ref-Box (참고예) 의 전환율을 120 °C 에서 측정하였다.

[0191] 수득된 시간-전환율 관계를 하기 표 2 에 나타내고, 도 2 에 보여준다.

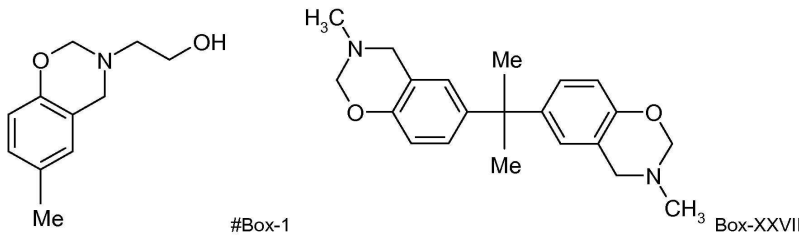
[0192] 표 2: 시간-전환율 관계

시간 (시간)	0.5	2	3	4	6
전환율 (%) 공중합에서의 Ref-Box	29	75	85	91	95
전환율 (%) 공중합에서의 #Box-1	25	57	76	79	85
전환율 (%) 단일중합에서의 Ref-Box (참고)	12	17	19	20	39

[0193]

[0194] 도 2 및 표 2 는, 히드록실-작용화된 #Box-1 을 첨가함으로써 Ref-Box 의 공중합 속도를 상당히 증가시켰다는 것을 나타낸다. 그 결과, 두 벤족사진 모두는 양이온성 촉매의 부재 하에 120 °C 에서 (비교적 높은 중합 속도로) 중합될 수 있다.

[0195] B.3 히드록실-작용화된 벤족사진 및 2작용성 벤족사진을 포함하는 중합성 조성물의 경화



[0196]

[0197] #Box-1 (50 mg, 1.48×10^{-4} mol) 과 Box-XXVII (57.2 mg, 2.96×10^{-4} mol) 의 1:2 혼합물을 알루미늄 포트에 넣었다. 이 포트를 TMA 기기에 고정시키고, 150 °C 에서 가열하였다. 경화 반응 동안 저장 모듈러스 (E') 의 증가를 TMA (열기계 분석) 에 의해 150 °C 에서 모니터링하였다. 수득된 시간-E' 관계는 변곡점을 나타냈다. 변곡이 관찰되는 시간은 "겔화점 (T_{gel})" 으로 정의된다. 상이한 겔화점을 하기 표 3 에 나타낸다.

[0198] 참고예

[0199] 동일한 절차에 따라, Ref-Box (50 mg, 1.48×10^{-4} mol) 와 Box-XXVII (48.3 mg, 2.96×10^{-4} mol) 의 1:2 혼합물의 경화 반응을 TMA (열기계 분석) 에 의해 150 °C 에서 모니터링하였다. 수득된 시간-E' 관계는 변곡점을 나타냈다. 변곡이 관찰되는 시간은 "겔화점 (T_{gel})" 으로 정의된다.

[0200] 표 3: 겔화점

조합	겔화점 T_{gel} [분]
Box-XXVII + #Box-1	49
Box-XXVII + Ref-Box (참고)	88

[0201]

[0202] 표 3 은 히드록실-작용화된 #Box-1 을 첨가함으로써 2작용성 벤족사진 Box-XXVII 의 중합 속도를 상당히 증가시켰다는 것을 나타낸다.

[0203] B.4 2작용성 벤족사진의 경화

[0204] #Box-2 (100 mg, 2.51×10^{-4} mol) 를 알루미늄 포트에 넣었다. 포트를 TMA 기기에 고정시키고, 150 °C 에서 가열하였다. 경화 반응 동안 저장 모듈러스 (E') 의 증가를 TMA (열기계 분석) 에 의해 150 °C 에서 모니터링하였다. 수득된 시간-E' 관계는 변곡점을 나타냈다. 변곡이 관찰되는 시간은 "겔화점 (T_{gel})" 으로 정의된다. 상이한 겔화점을 하기 표 4 에 나타낸다.

[0205] 동일한 절차에 따라, Box-XXVII (100 mg, 2.95×10^{-4} mol) 의 경화 반응을 TMA (열기계 분석) 에 의해 150 °C 에서 모니터링하였다. 수득된 시간-E' 관계는 변곡점을 나타냈다. 변곡이 관찰되는 시간은 "겔화점 (T_{gel})" 으로 정의된다.

[0206] 표 4: 겔화점

화합물	겔화 시간 T_{gel} [분]
#Box-2	61
Box-XXVII	118

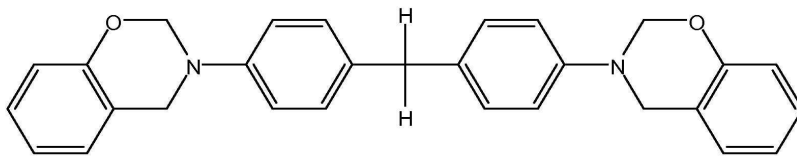
[0207]

[0208] 표 4 에 나타낸 바와 같이, 히드록실-작용화된 벤족사진 #Box-2 의 중합 속도는 지방족 벤족사진 Box-XXVII 의 중합 속도보다 훨씬 높았다.

[0209] B.5 헤테로시클릭-작용화된 벤족사진을 포함하는 중합성 조성물의 경화

[0210] B.5.1

[0211] 다음의 실시예에 기재되어 있는 중합성 조성물은 하기 벤족사진 (Box-XXXI) 을 함유하였다:



Box-XXXI

[0212]

[0213] 95.0 g 의 상기 나타낸 벤족사진 Box-XXXI 에 5.0 g 의 이미다졸-작용화된 벤족사진 #Box-4 를 첨가하였다. 혼합물을 105 내지 115 °C 의 온도에서 15 내지 30 분 동안 진공 (<1 mbar) 하에 교반하였다. 이와 같이 제조된 중합성 조성물을 밀폐된 용기 중에 실온에서 저장하였다.

[0214] 중합성 조성물의 경화 반응을 하기 조건을 사용하여 DSC (시차주사열량계) 로 모니터링하였다:

- [0215] 분위기 질소 스트림
- [0216] 가열 속도 10 °C/분
- [0217] 냉각 속도 10 °C/분
- [0218] 온도 범위 50 내지 300 °C
- [0219] 샘플 양 6 내지 7 mg
- [0220] 샘플 용기 5 개의 구멍을 가진 알루미늄 용기

[0221] 참고예

[0222] 벤족사진 Box-XXXI 의 경화 반응 (단일중합) 을 상기와 동일한 조건을 사용하여 DSC (시차주사열량계) 로 모니터링하였다:

[0223] 도 3 은 하기 DSC-다이아그램을 보여준다:

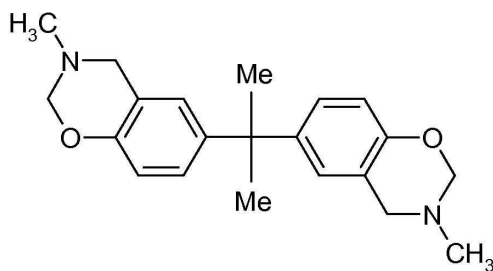
[0224] 실선: 95 중량% Box-XXXI 및 5 중량% #Box-4 를 포함하는 중합성 조성물 (본 발명);

[0225] 점선: 100 중량% Box-XXXI 을 포함하는 조성물 (참고예).

[0226] 도 3 의 DSC-다이아그램은 벤족사진-기체의 중합성 조성물의 경화 온도가 이미다졸-작용화된 벤족사진 #Box-4 를 첨가함으로써 상당히 감소할 수 있었다는 것을 명확히 나타낸다.

[0227] B.5.2

[0228] 다음의 실시예에 기재되어 있는 중합성 조성물은 하기 벤족사진 (Box-XXVII) 을 함유하였다:



Box-XXVII

[0229]

[0230] 97.5 g 의 상기 나타낸 벤족사진 Box-XXVII 에 2.5 g 의 이미다졸-작용화된 벤족사진 #Box-4 를 첨가하였다. 혼합물을 105 내지 115 °C 의 온도에서 15 내지 30 분 동안 진공 (<1 mbar) 하에 교반하였다. 이와 같이 제조된 중합성 조성물을 밀폐된 용기 중에 실온에서 저장하였다.

[0231] 중합성 조성물의 경화 반응을 하기 조건을 사용하여 DSC (시차주사열량계) 로 모니터링하였다:

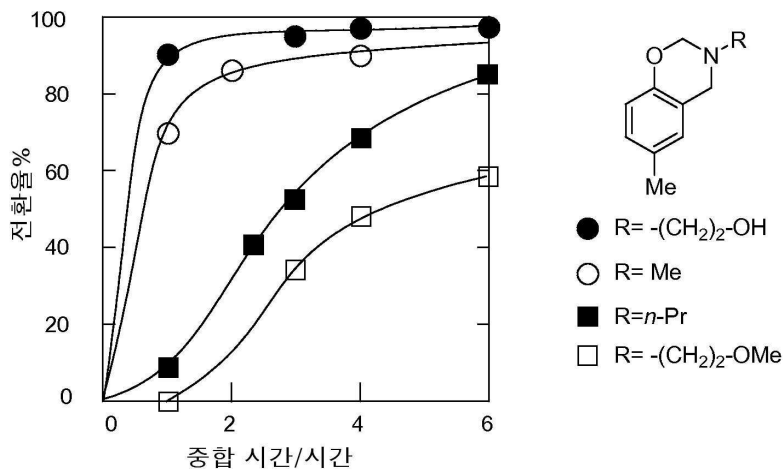
- [0232] 분위기 질소 스트림

- [0233] 가열 속도 10 °C/분
- [0234] 냉각 속도 10 °C/분
- [0235] 온도 범위 50 내지 300 °C
- [0236] 샘플 양 6 내지 7 mg
- [0237] 샘플 용기 5 개의 구멍을 가진 알루미늄 용기
- [0238] 참고예
- [0239] 벤족사진 Box-X X VII 의 경화 반응 (단일중합) 을 상기와 동일한 조건을 사용하여 DSC (시차주사열량계) 로 모니터링하였다:
- [0240] 도 4 는 하기 DSC-다이아그램을 보여준다:
- [0241] 실선: 97.5 중량% Box-X X VII 및 2.5 중량% #-Box-4 를 포함하는 중합성 조성물 (본 발명);
- [0242] 점선: 100 중량% Box-X X VII 을 포함하는 조성물 (참고예).
- [0243] 도 4 의 DSC-다이아그램은 벤족사진-기체의 중합성 조성물의 경화 온도가 이미다졸-작용화된 벤족사진 #Box-4 를 첨가함으로써 상당히 감소할 수 있었다는 것을 명확히 나타낸다.

도면

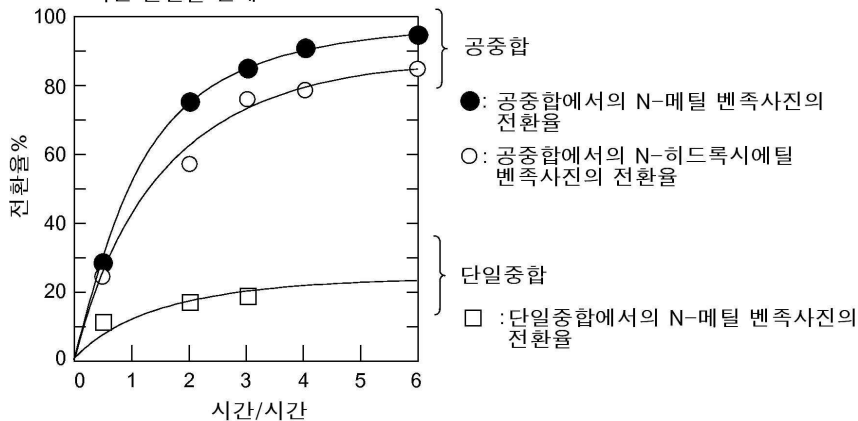
도면1

상이한 벤족사진의 중합에 대한 시간-전환율 관계

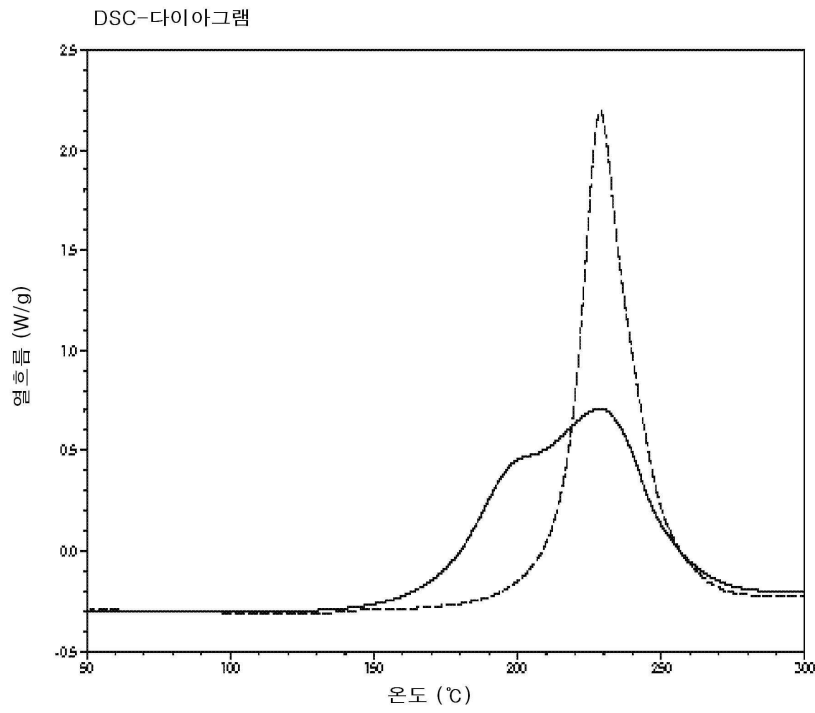


도면2

시간 전환율 관계



도면3



도면4

