(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 12 월 13 일 (13.12.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/225880 A1

(51) 국제특허분류:
C07F 7/18 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/005859

(22) 국제출원일: 2017 년 6 월 5 일 (05.06.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(71) 출원인: 한국생산기술연구원 **(KOREA INSTITUTE OF INDUSTIAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: 전현애 **(CHUN, Hyun-Aee)**; 13560 경기도 성남시 분당구 정자로 2, 2704호, Gyeonggi-do (KR). 김윤주 **(KIM, Yun-Ju)**; 15489 경기도 안산시 상록구 양지편3길 7, 301호, Gyeonggi-do (KR). 박숙연 **(PARK, Sook-Yeon)**; 15863 경기도 군포시 오금로 34 378동 702호, Gyeonggi-do (KR). 박수진 **(PARK, Su-Jin)**; 18135 경기도 오산시 경기대로 289, 1007호, Gyeonggi-do (KR). 김태광 **(KIM, Tae-Kwang)**; 05783 서울시 송파구 동남로 18길 9, 1동 505호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 **(C&S PATENT AND LAW OFFICE)**; 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13, 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

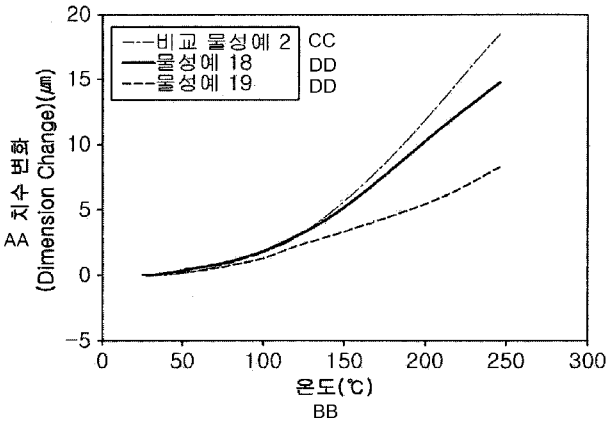
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) **Title:** COMPOUND HAVING ALKOXYSILYL GROUP AND ACTIVE ESTER GROUP, METHOD FOR PREPARING SAME, COMPOSITION INCLUDING SAME, AND USE

(54) **발명의 명칭:** 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물 및 용도

도면

도 1



AA ... Dimension change (㎛)
BB ... Temperature (°C)
CC ... Comparative property example 2
DD ... Property example

(57) **Abstract:** The present invention relates to a novel compound having an alkoxysilyl group and an active ester group, a method for preparing the same, a composition including the same, and a use, wherein the novel compound exhibits improved low hygroscopicity and/or low dielectric properties when curing an epoxy composition, but is not accompanied by loss of thermal expansion characteristics. Disclosed are a novel compound of formulae AF to LF having an alkoxysilyl group and an active ester group, and a method for preparing the same, a composition including the same, and a use of same.

(57) **요약서:** 본 발명은 에폭시 조성물의 경화시에 향상된 저흡습성 및/또는 저유전특성을 나타내지만, 열팽창 특성의 손실을 동반하지 않는 알콕시실릴기 및 활성 에스테 르기를 갖는 새로운 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물 및 용도에 관 한 것이다. 본 발명에 의하면, 화학식 AF 내지 LF의 알콕시실릴기 및 활성 에스 테르기를 갖는 새로운 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물 및 이의 용 도가 개시된다.

WO 2018/225880 A1

[다음 쪽 계속]

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

발명의 설명

【발명의 명칭】

알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물 및 용도

【기술분야】

본 발명은 에폭시 조성물의 경화시, 열팽창 특성의 감소 없이, 우수한 저흡습성 및/또는 저유전특성을 나타내는, 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 새로운 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물 및 용도에 관한 것이다.

【배경기술】

반도체 및 전기전자 재료 분야에서 기판, 또는 패키징 등에 다양하게 사용되는 에폭시 재료는 공기 중의 수분을 흡수하는 흡습성이 있다. 에폭시 재료에 흡수된 수분은, 솔더링(soldering) 공정 같은 고온에 노출되면, 급격히 기화된다. 기화시의 부피 팽창으로 응력(stress)이 유발되며, 이는 패키징 크랙 및 내부박리의 원인이 될 뿐만 아니라, 누출(leak) 전류를 증대시키고 전극을 부식시키며, 따라서, 부품의 신뢰성이 저하된다.

또한, 에폭시 재료는 반도체 및 전기전자 재료 분야에서 함께 사용되는 세라믹재료 및 금속재료에 비하여 열팽창계수 값이 훨씬 크다. 따라서, 에폭시 재료가 무기재료 또는 금속재료와 함께 사용되는 경우에, 공정 및/또는 사용 온도 변화시, 에폭시 재료와 무기재료 또는 금속재료의 열팽창계수의 차이(CTE-mismatch)로 인하여 크랙 생성, 기판의 휨 발생, 박리(peeling-off), 기판 깨짐 등 제품불량이 발생한다. 이에 따라 에폭시 재료의 높은 열팽창 특성은 부품의 치수안정성 및 고온신뢰성을 저하시키는 요인이 된다.

따라서, 에폭시 재료의 저흡습성 및 저열팽창 특성은 반도체 패키징 및 전기전자 재료 분야에서 부품의 신뢰성을 결정하는 중요한 요인이다. 종래 에폭시 재료의 저흡습성을 향상시키기 위한 방법으로, 에폭시 화합물에 소수성기를 도입하거나 가교밀도를 감소시키는 방법이 사용되어 왔다. 그러나, 가교밀도를 감소시키면 내열특성이 저하됨으로, 저흡습성과 저열팽창 특성을 양립시키기 어려운 문제가 있었다. 또한, 저흡습성 향상을 위해 활성 에스테르기가 도입된 경화제가 사용되어 왔다. 그러나, 활성 에스테르기가 도입된 경화제를 사용하는 경우에도 열팽창 특성이 악화되므로, 저흡습성과 저열팽창 특성을 양립시키기 어려운 문제가 있었다. 이와 관련하여, "Network Structure and Glass Transition of Epoxy Resins Cured with Active Ester" (Journal of

Thermal Analysis, Vol. 40 (1993) 613-619)에는 활성 에스테르기로 경화시키는 경우에 저열팽창 특성이 열화되는 것으로 기재되어 있다. 나아가, 최근의 첨단전자기기 분야, 예를 들어, 프린트 인쇄기판 분야에서는 고주파 환경에서의 고속전송상이 요구되므로, 저유전특성의 재료를 필요로 한다.

【발명의 내용】

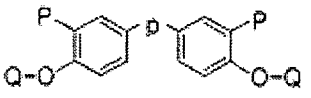
본 발명은 에폭시 조성물의 경화시, 열팽창 특성의 저하없이, 향상된 저흡습성 및/또는 저유전특성을 나타내는, 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은 에폭시 조성물의 경화시, 저열팽창 특성의 저하없이, 향상된 저흡습성 및/또는 저유전특성을 나타내는, 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

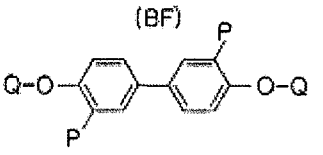
나아가, 본 발명은 저열팽창 특성의 저하없이, 향상된 저흡습성 및/또는 저유전특성을 나타내는, 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물을 포함하는 조성물 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

본 발명의 일 견지에 의하면, 하기 화학식 AF 내지 LF 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물이 제공된다.

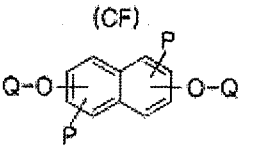
(AF)



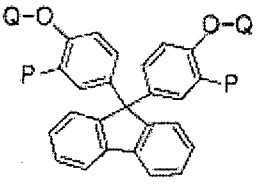
(BF)



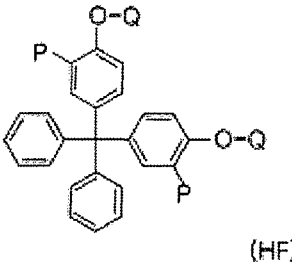
(CF)



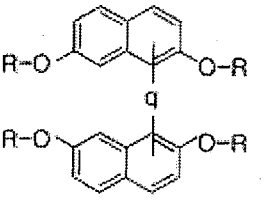
(DF)



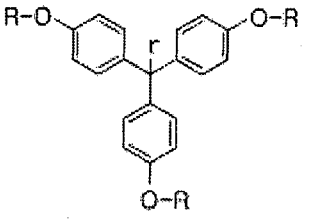
(EF)



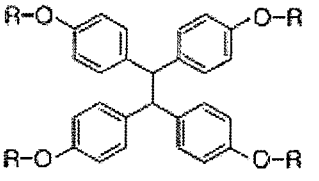
(FF)



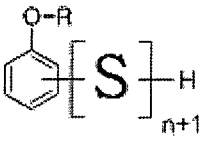
(GF)



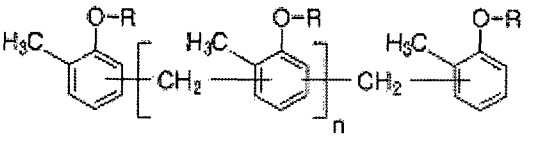
(HF)



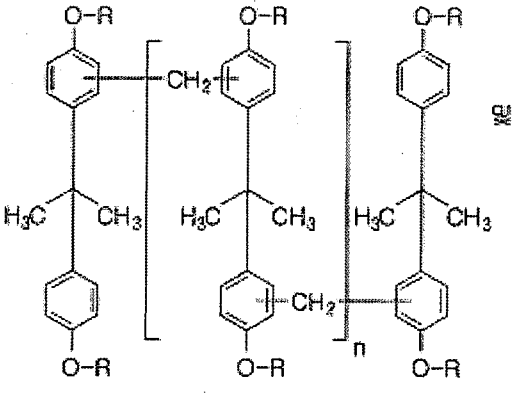
(IF)



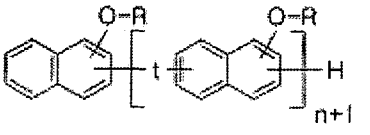
(JF)



(KF)



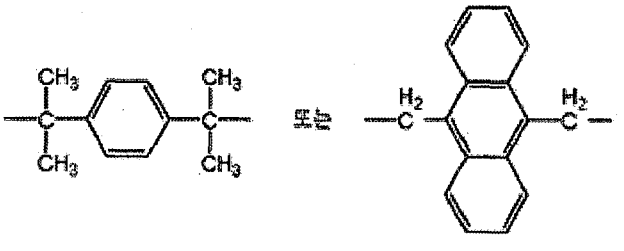
및



(LF)

60

(상기 화학식 AF 에서, -p-는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S-, $-SO_2-$,



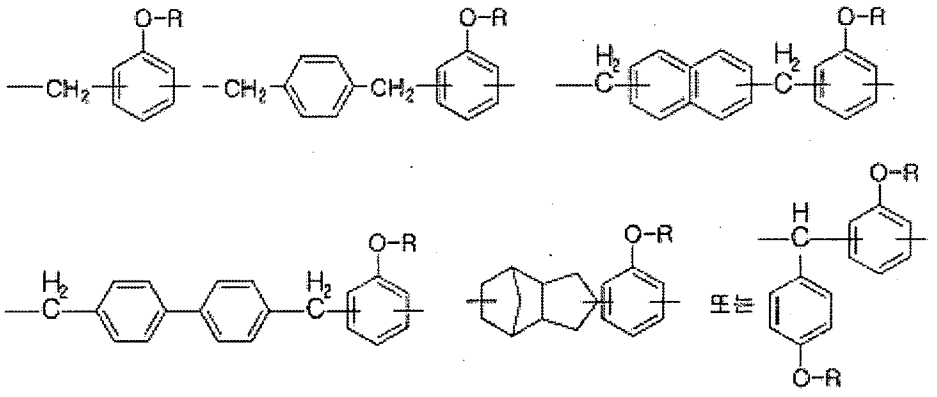
또는

이며,

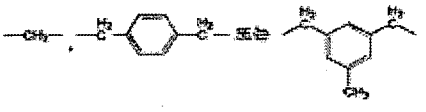
화학식 FF 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

65 화학식 GF 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1-C10 의 알킬기 또는 C1-C10 의 방향족이며,

화학식 IF 에서 S 는



이며,



화학식 LF 에서 t 는 이며,

화학식 IF 내지 LF 에서 n 은 1 이상의 정수이며,

상기 화학식 AF 내지 EF 에서, 다수의 P 중 적어도 하나는 $-(CH_2)mSiRaRbRc$ 이며, Ra, Rb, 및 Rc 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기, 나머지는 탄소수 1 내지 10 의 알킬기이며, 상기 알킬기 및 알콕시기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있고, m 은 3 내지 10 의 정수이며, 나머지 P 는 수소 또는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 의 알케닐이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수이며,

다수의 Q 중 적어도 하나는 $-COR_1$ 이며, 여기서, R_1 은 C1~C20 의 지방족, 지환족, 방향족 탄화수소기일 수 있으며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있으며, 다수의 Q 중 나머지는 수소일 수 있고,

상기 화학식 FF 내지 LF 에서, 다수의 R 중 적어도 하나는 $-(CH_2)mSiRaRbRc$ 또는 $-CONH(CH_2)mSiRaRbRc$ 이며, 여기서, Ra, Rb, 및 Rc 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 의 알킬기이며, 상기 알킬기 및 알콕시기 는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있고, m 은 3 내지 10 의 정수이며, 다수의 R 중 적어도 하나는 $-COR_1$ 이고, R_1 은 C1~C20 의 지방족, 지환족, 방향족 탄화수소기일 수 있으며, 상기 지방족 탄화수소 기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있으며, 다수의 R 중 나머지는 각각 수소 또는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 의 알케닐기이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수이다.)

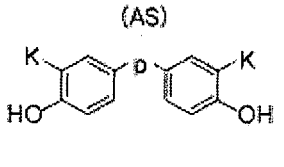
본 발명의 다른 견지에 의하면,

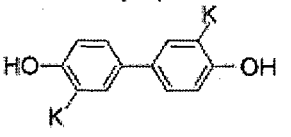
하기 화학식 AS 내지 ES 의 출발물질 (1-1)과 하기 화학식 1 의 아실화합물 (acyl compound) 또는 하기 화학식 2 의 산무수물과의 반응으로

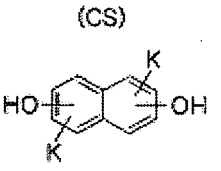
하기 화학식 AM 내지 EM 의 중간생성물 (1-2) 가 얻어지는 에스테르화 단계; 및

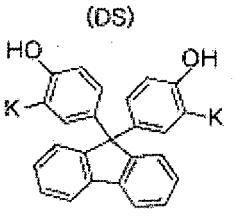
상기 화학식 AM 내지 EM 의 중간생성물 (1-2)와 하기 화학식 3 의 알콕시실란의 반응으로 상기 화학식 AF 내지 EF 로 나타내어지는 화합물이 얻어지는 알콕시실릴화 단계를 포함하는 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물의 제조방법이 제공된다.

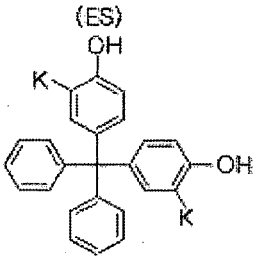
[출발물질 (1-1)]





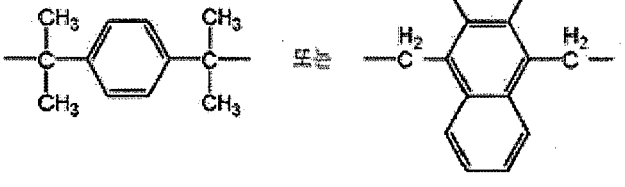






(상기 화학식 AS 내지 ES 에서, K 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수이고, 나머지는 수소이며,

상기 화학식 AS 에서 -p-는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S-, $-SO_2-$,



이다.)

[화학식 1]

R_1-CO-X

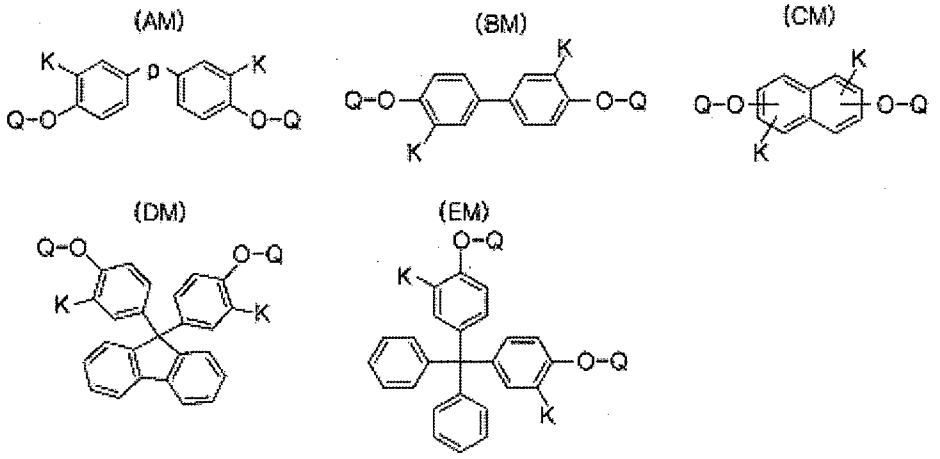
[화학식 2]

$(R_1-CO)_2O$

(상기 화학식 1 에서 X 는 Cl, Br 또는 I 와 같은 할라이드, $-O-SO_2-CH_3$, $-O-SO_2-CF_3$, 또는 $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 이며,

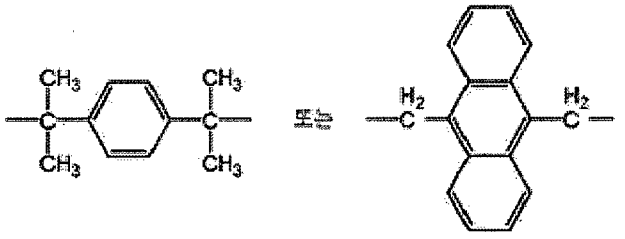
상기 화학식 1 및 2 에서, R_1 은 탄소수 1 내지 20 개의 지방족, 방향족 또는 지환족 탄화수소일 수 있으며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있다)

[중간생성물 (1-2)]



상기 화학식 AM 내지 EM 에서, K 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내 지 8 의 정수이고, 나머지는 수소이며, Q 중 적어도 하나는 $-COR_1$ 이고, R_1 은 탄소 수 1 내지 20 개의 지방족, 방향족 또는 지환족 탄화수소일 수 있으며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있고, 나머지 Q 는 수소이며,

상기 화학식 AM 에서 -p-는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S-, $-SO_2-$,



이다.)

[화학식 3]

$HSiR_aR_bR_c$

(상기 화학식 3 에서, R_a 내지 R_c 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기이고, 나머지는 C1-C10 알킬기이고, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이다)

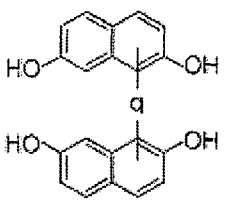
본 발명의 또 다른 견지에 의하면, 하기 화학식 FS 내지 LS 의 출발물질 (2-1)과 하기 화학식 1 의 아실화합물 (acyl compound) 또는 하기 화학식 2 의 산무수물과의 반응으로 하기 화학식 FM 내지 LM 의 중간생성물 (2-2)가 얻어지는 에스테르화 단계; 및

상기 화학식 FM 내지 LM 의 중간생성물 (2-2)와 하기 화학식 4 의 알콕시실란의 반응으로 다수의 R 중 적어도 하나는 $-CONH(CH_2)_mSiRaRbRc$(여기서, m, Ra, Rb 및 Rc 는 상기 정의된 바와 같다)이고, 다수의 R 중 적어도 하나는 $-COR_1$ (여기서 R_1 은 상기 정의된 바와 같다), 다수의 R 중 나머지 R 은 수소인, 상기 화학식 FF 내지 LF 로 나타내어지는 화합물이

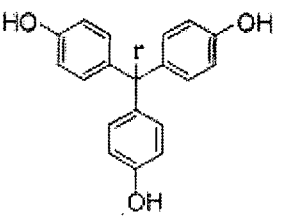
얻어지는 알콕시실릴화 단계를 포함하는 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물의 제조방법이 제공된다.

[출발물질 (2-1)]

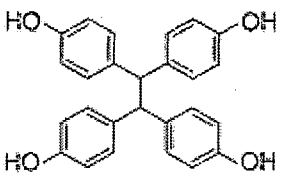
(FS)



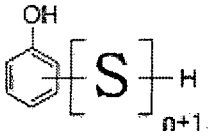
(GS)



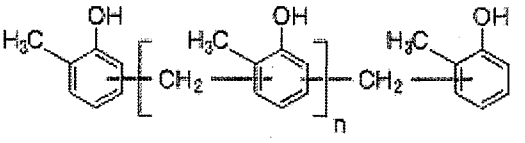
(HS)



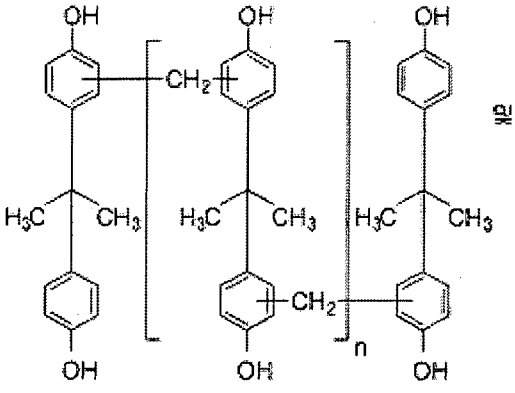
(IS)



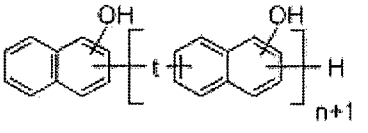
(JS)



(KS)

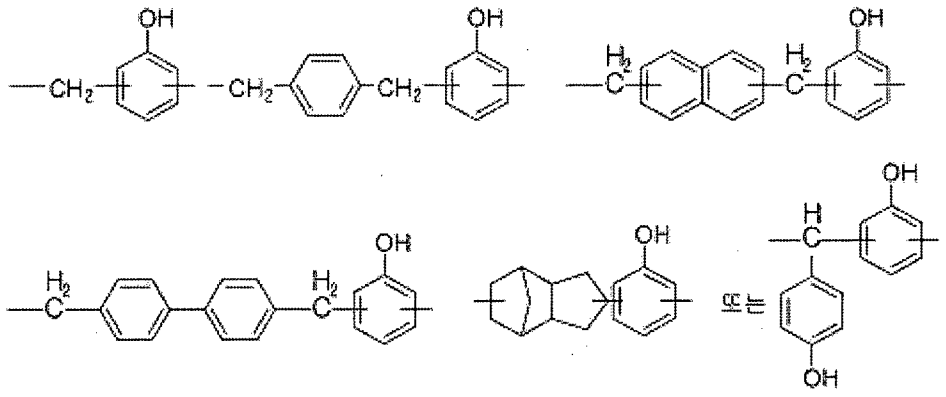


(LS)

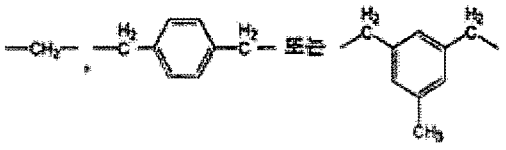


(상기 화학식 FS 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며, 화학식 GS 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1-C10 알킬기 또는 C1-C10 방향족기, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,

화학식 IS 에서 S 는



이며,



화학식 LS 에서 t 는 이며,

화학식 IS 내지 LS 에서 n 은 1 이상의 정수이다)

[화학식 1]

R_1-CO-X

[화학식 2]

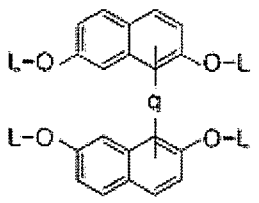
$(R_1\text{-CO})_2O$

(상기 화학식 1 에서 X 는 Cl, Br 또는 I 와 같은 할라이드, -O-SO_2-CH_3, -O-SO_2-CF_3, 또는 -O-SO_2 -C_6H_4-CH_3 이며,

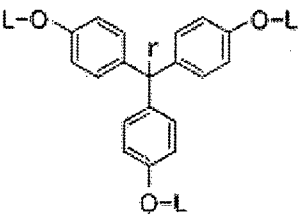
상기 화학식 1 및 2 에서, R_1 은 탄소수 1 내지 20 개의 지방족, 방향족, 또는 지환족 탄화수소기일 수 있으며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있다.)

[중간생성물 (2-2)]

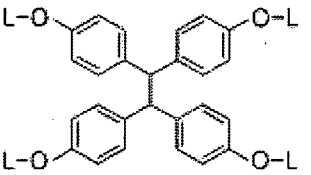
(FM)



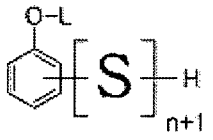
(GM)



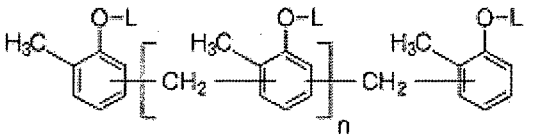
(HM)



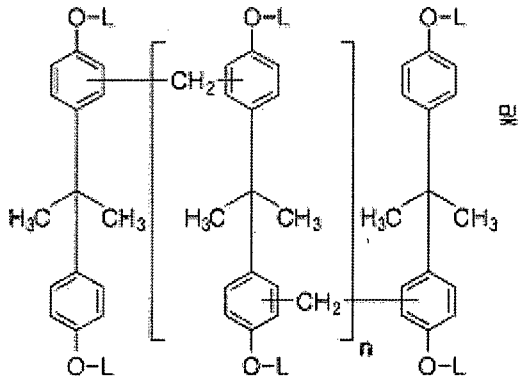
(IM)



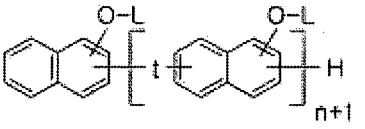
(JM)



(KM)



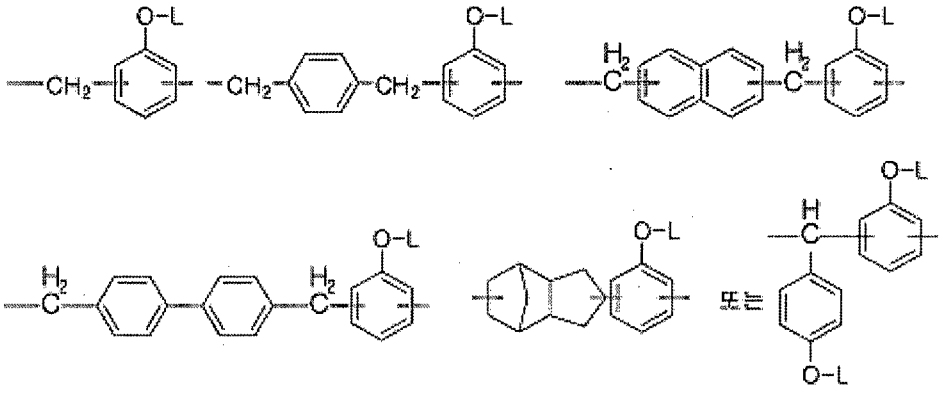
(LM)



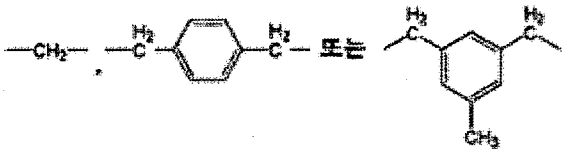
(화학식 FM 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 GM 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1~C10 방향족기이며,

화학식 IM 에서 S 는



이며,



화학식 LM 에서 t 는 이며,

화학 식 IM 내지 LM 에서 n 은 1 이상의 정수이며,

상기 화학식 FM 내지 LM 에서 L 중 적어도 하나는 $-COR_1$ 이며, R_1 은 탄소수 1 내지 20 개의 지방족, 방향족, 또는 지환족 탄화수소기일 수 있 으며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있고, 나머지 L 은 수소이다.)

[화학식 4]

$OCN-(CH_2)_m-SiRaRbRc$

(상기 화학식 4 에서, Ra 내지 Rc 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이며, m 은 3 내지 10 의 정수이다.)

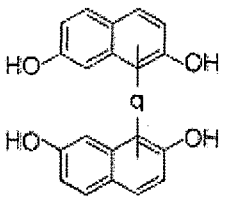
본 발명에 의하면, 또한, 하기 화학식 FS 내지 LS 의 출발물질 (3-1)과 하기 화학식 5 의 알케닐 화합물의 반 응으로 하기 화학식 FM1 내지 LM1 의 중간생성물 (3-2(1))을 얻는 알케닐화 단계;

상기 화학식 FM1 내지 LM1 의 중간생성물 (3-2(1))과 하기 화학식 1 의 아실화합물 (acyl compound) 또는 하기 화학식 2 의 산무수물을 반응시키서 하기 화학식 FM2 내지 LM2 의 중간생성물 (3-2(2))를 얻는 에스테르화 단계; 및

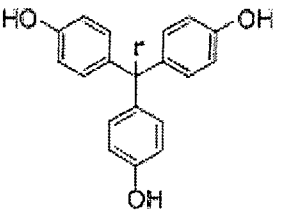
상기 화 학식 FM2 내지 LM2 의 중간생성물 (3-2(2))과 하기 화학식 3 의 알콕시실란의 반응으로 다수의 R 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_mSiRaRbRc$(여기서, m, Ra, Rb, 및 Rc 는 상기 정의된 바와 같다)이고, 다수의 R 중 적어도 하나는 $-CO-R_1$(여기서, R_1 은 상기 정의된 바와 같다)이며, 다수의 R 중 나머지는 각각 독립적으로 수소 또는 $-(CH_2)_lCHCH_2$(여기서, l 은 상기 정의한 바와 같다)의 알케닐기인, 상기 화학식 FF 내지 IF 로 나타내어지는 화합물이 얻어지 는 알콕시실릴화 단계를 포함하는 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물의 제조방법이 제공된다.

[출발물질 (3-1)]

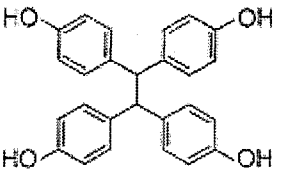
(FS)



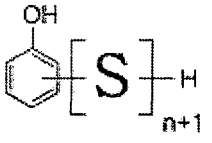
(GS)



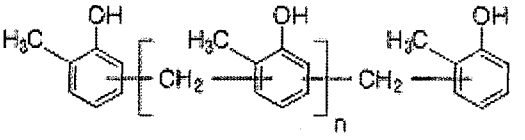
(HS)



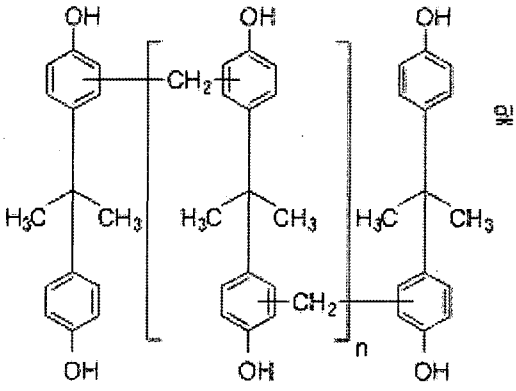
(IS)



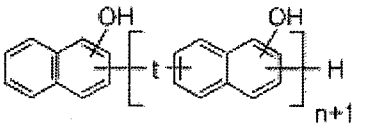
(JS)



(KS)

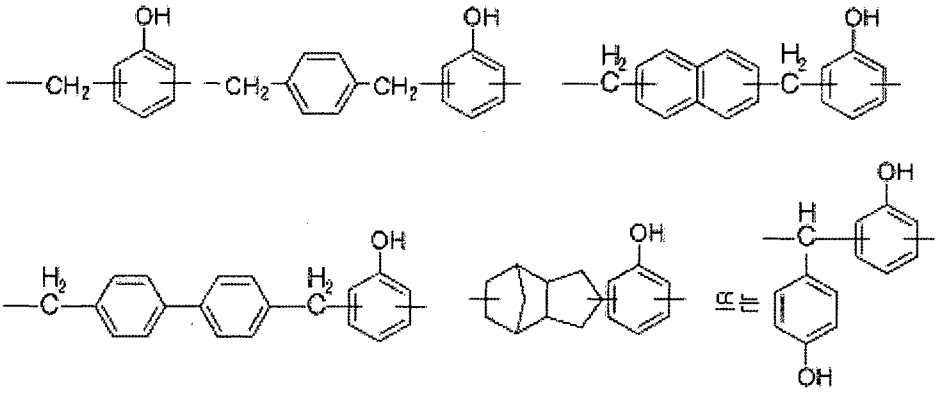


(LS)

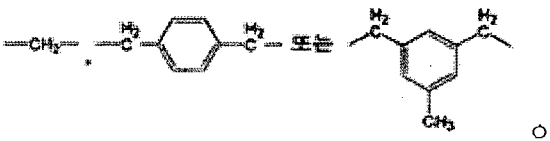


(상기 화학식 FS 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,
화학식 GS 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1-C10 방향족기, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,

화학식 IS 에서 S 는



이며,



화학식 LS 에서 t 는 이며,

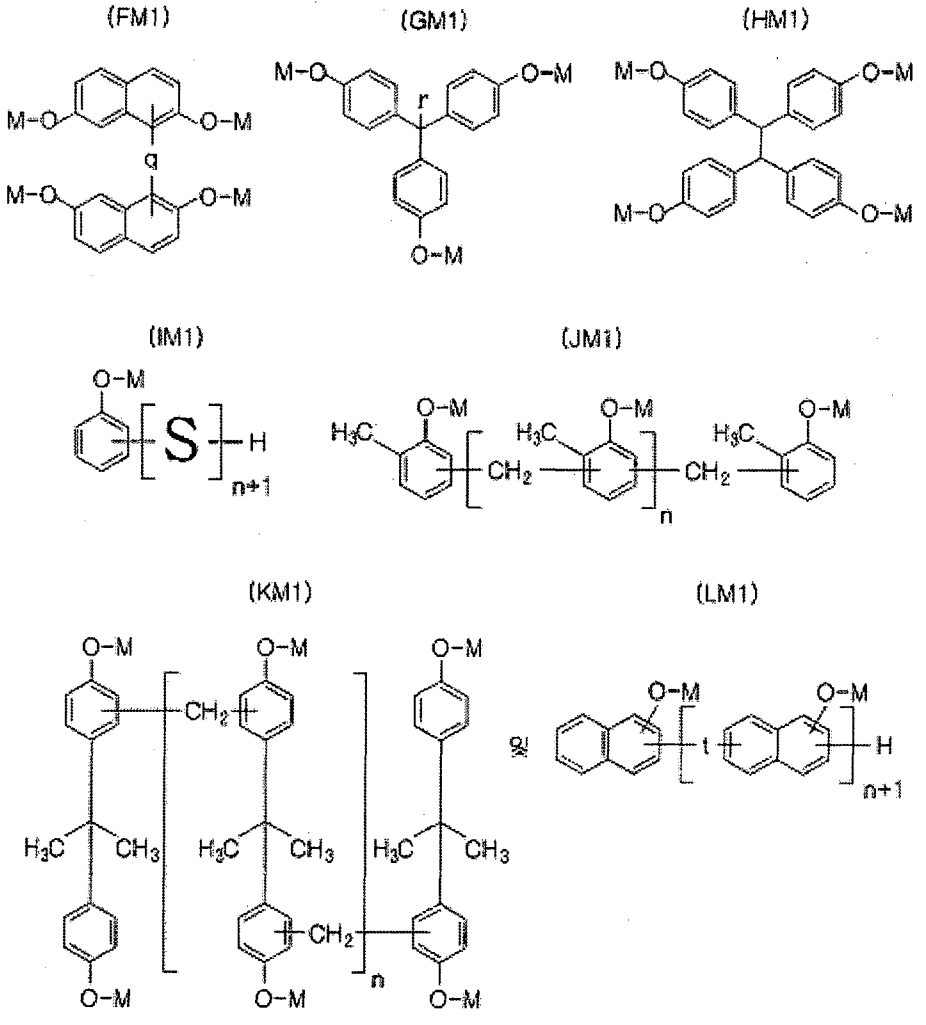
화학식 IS 내지 LS 에서 n 은 1 이상의 정수이다)

[화학식 5]

$X-(CH_2)_l-CH=CH_2$

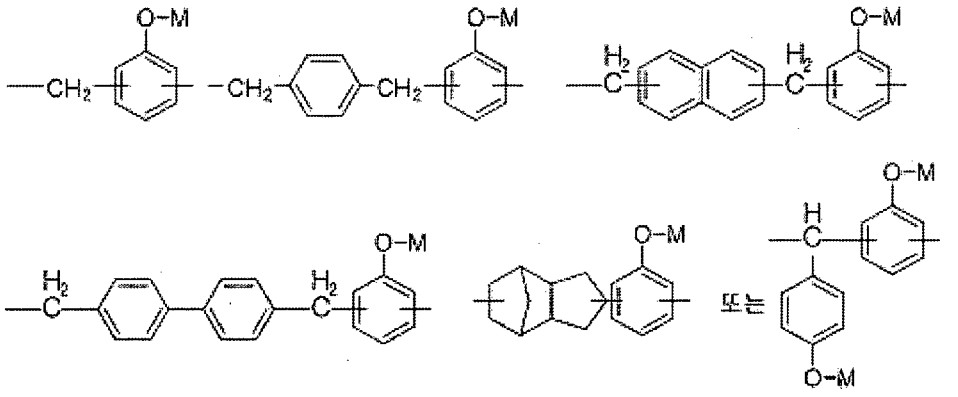
(상기 화학식 5 에서, l 은 1 내지 8 의 정수이며, X 는 Cl, Br 또는 I 와 같은 할라이드, $-O-SO_2-CH_3$, $-O-SO_2-CF_3$, 또는 $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 이다.)

[중간 생성물 (3-2(1))]

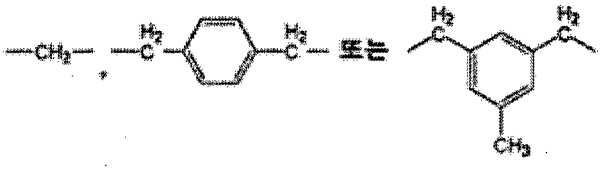


화학식 FM1 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며, 화학식 GM1 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1-C10 방향족기, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,

화학식 IM1 에서 S 는



이며,



화학식 LM1 에서 t 는 이며,

화학식 IM1 내지 LM1 에서 n 은 1 이상의 정수이며,

상기 화학식 FM1 내지 LM1 의 M 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수이고, 나머지 M 은 수소일 수 있다.)

[화학식 1]

R_1-CO-X

[화학식 2]

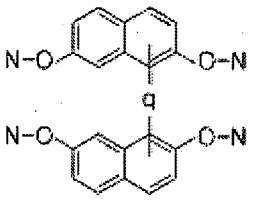
$(R_1-CO)_2O$

(상기 화학 식 1 에서 X 는 Cl, Br 또는 I 와 같은 할라이드, $-O-SO_2-CH_3$, $-O-SO_2-CF_3$, 또는 $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 이며,

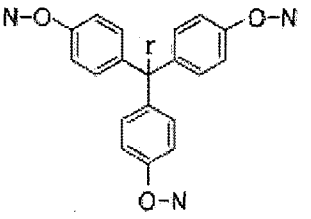
상기 화학식 1 및 2 에서, R_1 은 탄소수 1 내지 20 의 지방족, 방향족 또는 지환족 탄화수소기일 수 있으며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있다.)

[중간생성물 (3-2(2))]

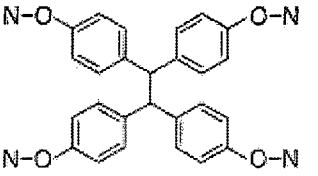
(FM2)



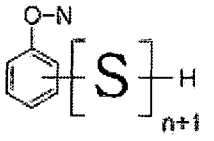
(GM2)



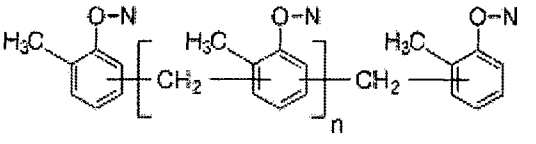
(HM2)



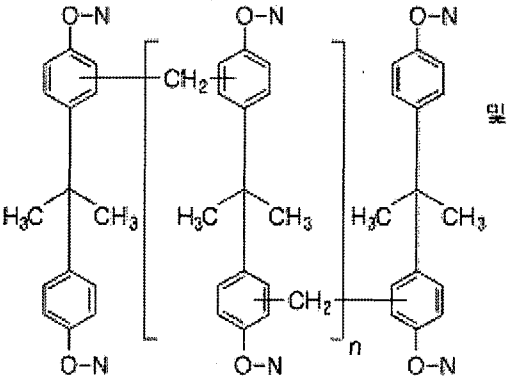
(IM2)



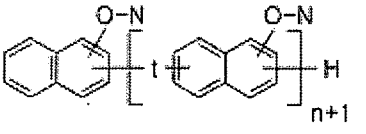
(JM2)



(KM2)

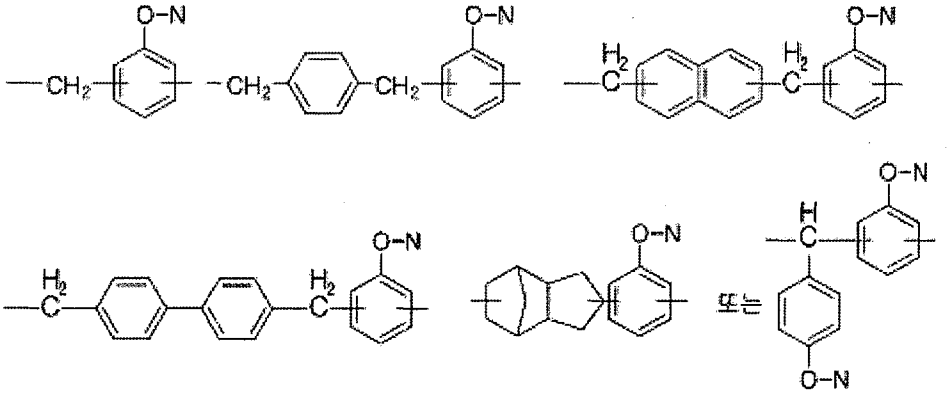


및

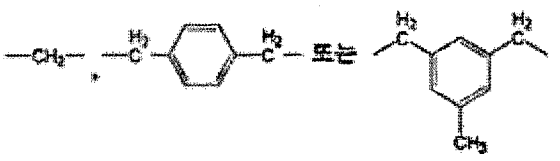


(화학식 FM2 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며, 화학식 GM2 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1-C10 방향족기, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,

245 화학식 IM2 에서 S 는



이며,



화학식 LM2 에서 t 는 이며,

화학식 IM2 내지 LM2 에서 n 은 1 이상의 정수이며,

상기 화학식 FM2 내지 LM2 에서, 다수의 N 중 적어도 하나는 -$(CH_2)_lCHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수이고, 적어도 하나는 -COR_1 이며, R_1 은 탄소수 1 내지 20 개의 지방족, 방향족 또는 지환족 탄화수소기일 수 있으며, 나머지 N 은 수소일 수 있다.)

[화학식 3]

$HSiR_aR_bR_c$

(상기 화학식 3 에서, R_a 내지 R_c 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기이고, 나머지는 C1-C10 알킬기이고, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이다)

본 발명에 의하면, 나아가 상기 화학식 AF 내지 LF 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물을 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

상기 에폭시 조성물은 에폭시 화합 물, 경화제 및 충전제를 포함할 수 있다.

또한, 상기 에폭시 조성물을 포함하는 전기전자재료가 제공되며, 상기 전기전자 재료는 기판, 필름, 적층판, 프리프레그, 인쇄 배선판, 또는 패키징 재료일 수 있다 .

나아가, 상기 에폭시 조성물을 포함하는 접착제, 및 도료가 제공된다.

【도면의 간단한 설명】

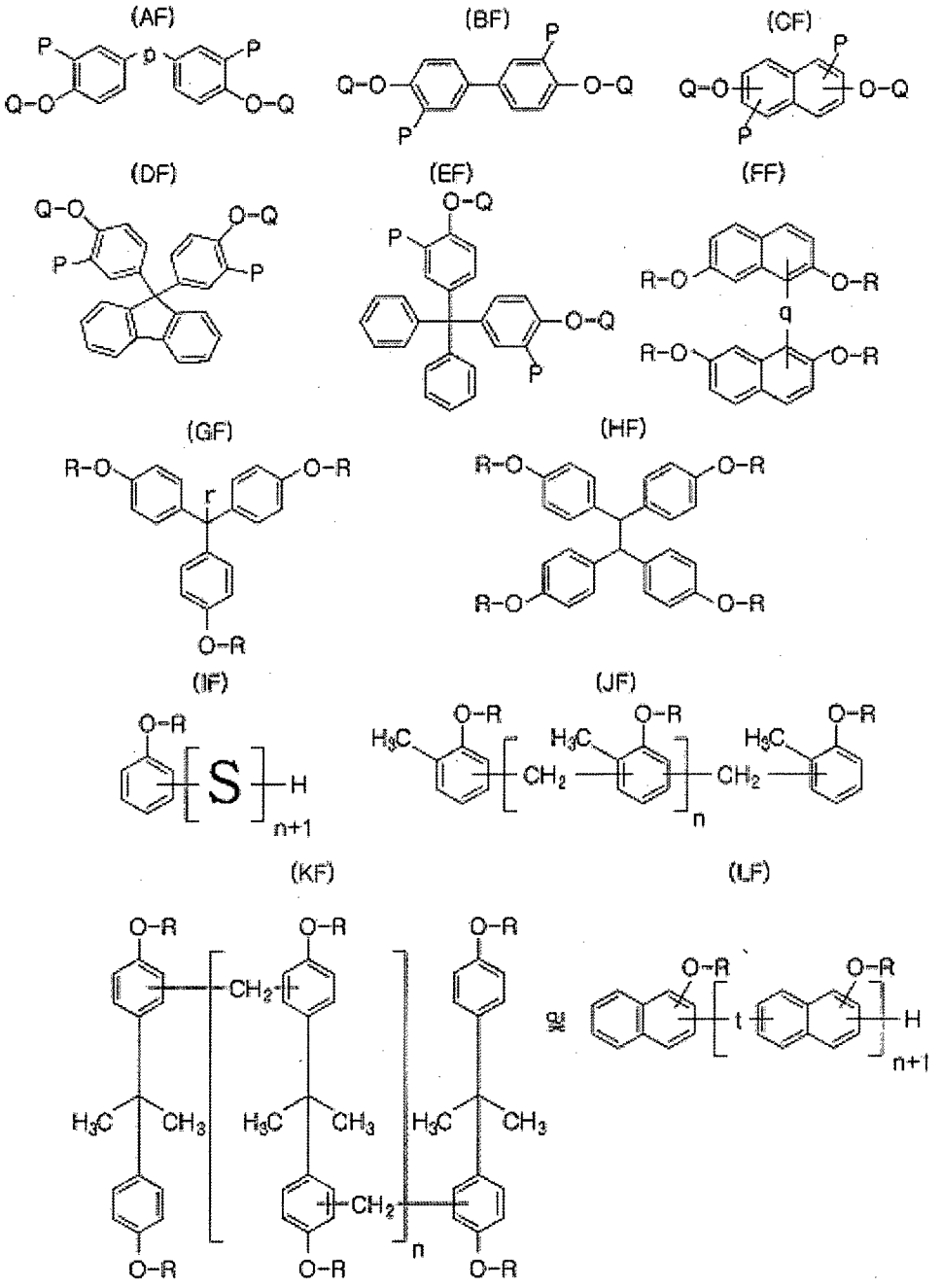
도 1 은 합성예 8 의 화합물을 포함하는 물성예 18 및 19 와 합성예 8 의 화합물을 포함하지 않는 비교물성예 2 의 CTE 값의 변화를 나타내는 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

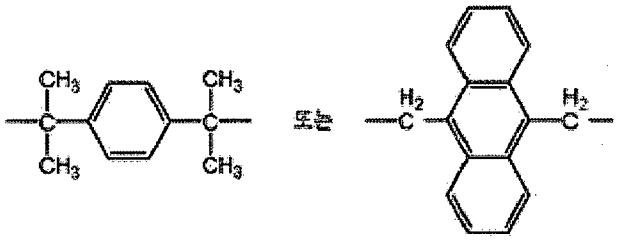
1. 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물

본 발명에 의하면 에폭시 조성물에 배합하여 사용하는 경우에, 저열팽창 특성이 유지 또는 향상될 뿐 만 아니라 저흡수성 및/또는 저유전특성이 향상되는 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물이 제공된다.

본 발명에 의한 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물은 하기 화학식 AF 내지 LF 로 나타내어지는 화합물일 수 있다.



285 상기 화학식 AF 에서 , -p-는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S-, $-SO_2-$,

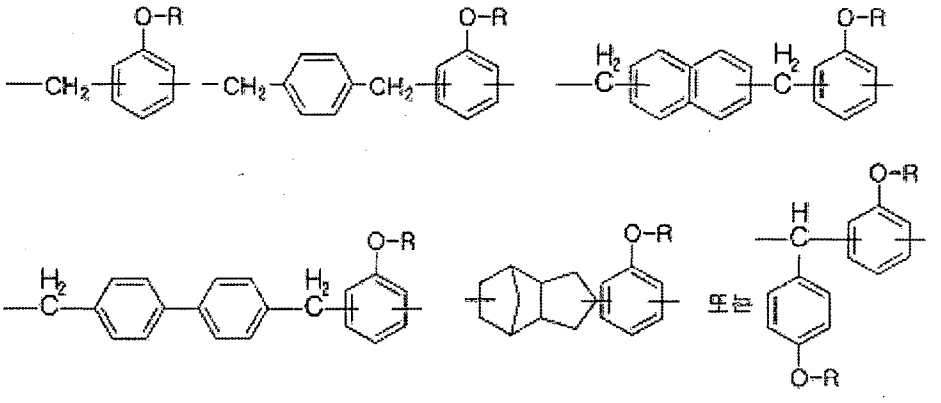


이며

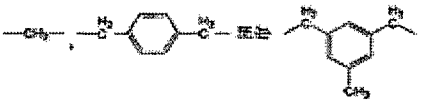
화학식 FF 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 GF 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1-C10 알킬기 또는 C1-C10 방향족기, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,

화학식 IF 에서 S 는



이며,



화학식 LF 에서 t 는 이며,

화학식 IF 내지 LF 에서 n 은 1 이상의 정수이며, 바람직하게는 1 내지 100 의 정수이다.

상기 화학식 AF 내지 EF 에서, 다수의 P 중 적어도 하나는 $-(CH_2)mSiRaRbRc$ 이며, Ra, Rb, 및 Rc 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기 이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 의 알킬기이며, 상기 알킬기 및 알콕시기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있다. m 은 3 내지 10, 바람직하게는 3 내지 6 의 정수이며, 나머지 P 는 수소 또는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 의 알케닐이며, 여기서 l 은 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 4 의 정수이다.

상기 화학식 AF 내지 EF 에서, 다수의 Q 중 적어도 하나는 $-COR_1$ 이며, 여기서, R_1 은 C 1~C20 의 지방족, 지환족, 또는 방향족 탄화수소기일 수 있으며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄 상일 수 있으며, 바람직하게는 C1 내지 C10 의 직쇄상 또는 측쇄상 알킬기, C5 내지 C20 의 치환, 또는 비치환 지환족 탄화수소기, C5 내지 C20 의 치환 또는 비치환 방향족 탄화수소기, 예를 들어, 치환 또는 비치환 페닐 또는 나프탈렌일 수 있다. 상기 지환족 또는 방향족 탄화수소기가 치환되는 경우에, C1 내지 C10 의 알킬기로 치환될 수 있다. 다수의 Q 중 나머지는 수소일 수 있다.

상기 화학식 FF 내지 LF 에서, 다수의 R 중 적어도 하나는 $-(CH_2)mSiRaRbRc$ 또는 $-CONH(CH_2)mSiRaRbRc$ 이며, 여기서, Ra, Rb , 및 Rc 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 의

알킬기이며, 상기 알킬기 및 알콕시기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있고, m 은 3 내지 10, 바람직하게는 3 내지 6 의 정수이며, 다수의 R 중 적어도 하나는 $-COR_1$ 이고, R_1 은 상기 정의한 바와 같다. 다수의 R 중 나머지는 각 각 독립적으로, 수소 또는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 의 알케닐이며, 여기서 l 은 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 4 의 정수이다.

또한, 상기 Ra, Rb, 및 Rc 는 모두 탄소수 1 내지 6 의 알콕시기일 수 있다.

적어도 하나의 $-(CH_2)mSiRaRbRc$ 또는 $-CONH(CH_2)mSiRaRbRc$ 인 알콕시실릴기와 적어도 하나의 $-COR_1$ 인 활성 에스테르기를 갖는 상기 화학식 AF 내지 LF 는 우수한 저흡습성 및/또는 저유전특성을 나타냄에도 불구하고 저열팽창 특성이 저하되지 않는 특성을 나타낸다. 한편, 의도하는 저흡습성 및/또는 저유전특성과 저열팽창 특성에 따라, 상기 화학식 AF 내지 LF 의 화합물의 알콕시실릴기와 활성 에스테르기의 수를 조절할 수 있다. 일예로서, 상기 화학식 AF 내지 FF 및 HF 의 화합물은 1 내지 2 개의 알콕시실릴기와 1 내지 2 개의 활성에스테르기를 가질 수 있다. GF 의 화합물은 각각 하나의 알콕시실릴기와 활성에스테르기, 하나의 알콕시실릴기와 2 개의 활성 에스테르기, 또는 2 개 의 알콕시실릴기와 하나의 활성 에스테르기를 가질 수도 있다. IF 내지 LF 의 화합물은 반복단위 n 의 수에 따라, 다수의 알콕시실릴기 및 활성에스테르기를 가질 수 있으며, 예를 들어, 1 내지 5 개의 알콕시실릴기 및 1 내지 5 개의 활성 에스테르기를 가질 수 있다.

2. 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물 의 제조방법

본 발명에 의하면 상기 본 발명의 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물의 제조 방 법이 제공된다. 구체적으로 상기 화학식 AF 내지 EF 의 화합물은 하기 (제조방법 1)의 방법으로 그리고 화학 식 FF 내지 LF 의 화합물은 하기 (제조방법 2) 또는 (제조방법 3)의 방법으로 제조될 수 있다.

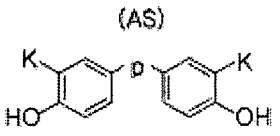
(1) 제조방법 1

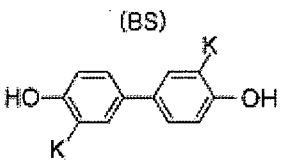
화학식 AF 내지 EF 의 화합물은 출발물질 (1-1)의 에스테르화 단계 (제 1-1 단계) 및 알콕시 실릴화 단계 (제 1-2 단계)로 제조될 수 있다.

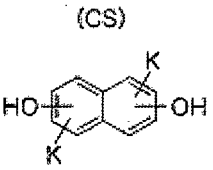
제 1-1 단계인 에스테르화 단계에서는 출발물질(1- 1)과 하기 화학식 1 의 아실화합물 (acyl compound) 또는 하기 화학식 2 의 산무수물과의 반응으로 출발물질 (1-1)의 히드록시기가 에스테르화 되어 중간생성물 (1-2)을 형성한다.

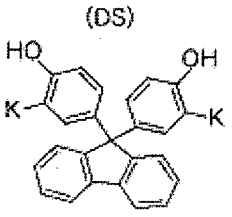
출발물질 (1-1)은 하기 화학 식 AS 내지 ES 로 나타내어지는 화합물일 수 있다.

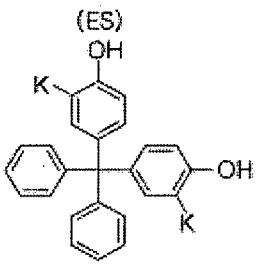
[출발물질 (1-1)]





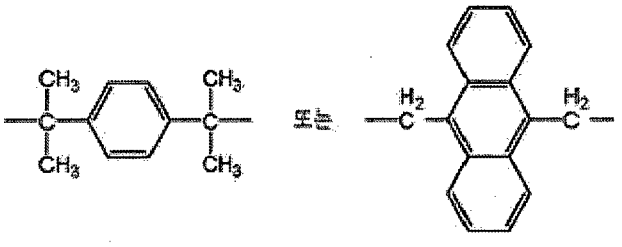






상기 화학식 AS 내지 ES 에서, K 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 4 의 정수이고, 나머지는 수소이며,

상기 화학식 AS 에서 -p-는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S-, $-SO_2-$,



이다.

[화학식 1]

R_1-CO-X

[화학식 2]

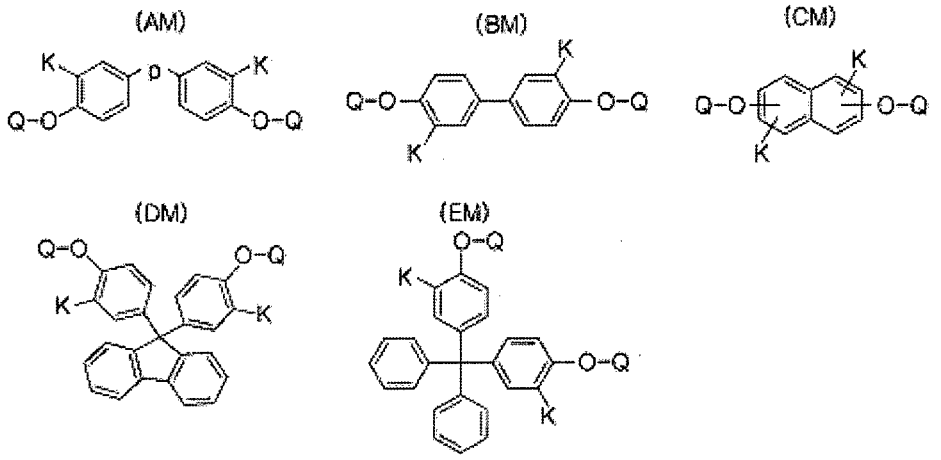
$(R_1-CO)_2O$

상기 화학식 1 에서 X 는 Cl, Br 또는 I 와 같은 할라이드, $-O-SO_2-CH_3$, $-O-SO_2-CF_3$, 또는 $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 이다.

상기 화학식 1 및 2 에서, R_1 은 C1~C20 의 지방족, 지환족, 또는 방향족 탄화수소기일 수 있으며, 상기 지방족 탄화 수소기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있으며, 바람직하게는 C1 내지 C10 의 직쇄상 또는 측쇄상 알킬기, C5 내지 C20 의 치환, 또는 비치환 지환족 탄화수소기, C5 내지 C20 의 치환 또는 비치환 방향족 탄화수소기, 예를 들어, 치환 또는 비치환 페닐 또는 나프탈렌일 수 있다. 상기 지환족 또는 방향족 탄화수소기가 치환되는 경 우에, C1 내지 C10 의 알킬기로 치환될 수 있다.

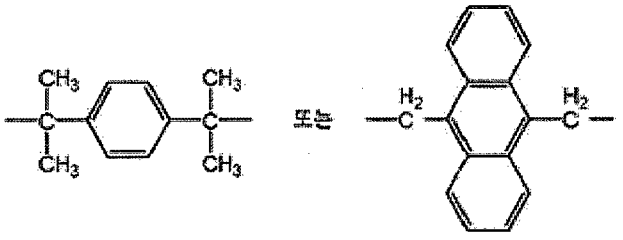
상기 중간생성물 (1-2)은 하기 화학식 AM 내지 EM 으로 나타내어지는 화합물일 수 있다.

[중간생성물 (1-2)]



상기 화학식 AM 내지 EM 에서, K 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내지 8, 바람직 하게는 1 내지 4 의 정수이고, 나머지는 수소일 수 있다. 또한, Q 중 적어도 하나는 $-COR_1$ 이고, R_1 은 상기 정의한 바와 같으며, 나머지는 수소일 수 있다.

상기 화학식 AM 에서 -p-는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S-, $-SO_2-$,



이다.

상기 반응물은 화학양론적 당량비로 반응함으로, 이를 고려하여 출발물질 (1-1)과 아실화합물 (acyl compound) 또는 산무수물을 당량비로 반응시킴으로써 원하는 중간생성물 (1-2)가 얻어진다. 예를 들어, 출발물질 (1-1)과 아실화합물 (acyl compound) 또는 산무수물은 상기 출발물질 (1-1)의 히드록시기 1 당량에 대하여 아실기(acyl group) 또는 산무수물의 카보닐기 0.01 내지 1 당량이 되도록 반응시켜서 중간생성물 (1-2)를 얻을 수 있다.

상기 에스테르화 단계의 반응은 염기 및 임의의 용매 존재하에서 수행될 수 있다. 사용 가능한 염기의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 K_2CO_3, Na_2CO_3, $KHCO_3$, $NaHCO_3$, NaH, 피리딘, 트 리에틸아민, 디이소프로필에틸 아민을 들 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2 가지 이상의 함께 사용될 수 있다. 염기는 상기 출발물질 (1-1)의 히드록시기 1 당량에 대하여 0.1 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 별도의 용매 없이도 반응온도에서 반응물의 점도가 반응이 진행되기에 적합하면 용매를 사용하지 않을 수

있다. 즉, 반응물의 혼합 및 교반이 용매 없이 원활하게 진행될 수 있을 정도로 반응물의 점도가 낮아지면 별도의 용매를 필요로 하지 않 으며, 이는 당업자가 용이하게 판단할 수 있다. 용매를 사용할 경우, 가능한 용매로는 반응물을 잘 용해할 수 있으며, 반응에 어떠한 악영향을 미치지 않고 반응 후에 쉽게 제거될 수 있는 한 어떠한 유기용매가 사용 될 수 있으며, 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 아세토니트릴, THF(tetra hydro furan), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌 클로라이드(MC) 및 톨루엔 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 단독으로 혹은 2 가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 용매의 사용량 은 특히 한정되는 것은 아니며, 반응물이 충분히 용해되고 반응에 바람직하지 않은 영향을 미치지 않는 범위 에서 적합한 양 및/또는 농도로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적합하게 선택할 수 있다.

에스테르화 단계의 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물의 종류에 따라 달라지지만, 예를 들어, -20℃ 내지 100℃로 1 시간 내지 120 시간 동안 반응시킴으로써 상기 반응이 완료될 수 있다. 반응 효율 측면에서 상기 온도 및 시간 범위로 반응시키는 것이 바람직하다.

제 1-2 단계인 알콕시실릴 화 단계에서는 에스테르화된 상기 중간생성물 (1-2)와 알콕시실란의 반응으로 본 발명에 의한 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물, 구체적으로는 상기 화학식 AF 내지 EF 로 나타내어지는 화합물이 얻어진다 .

알콕시실릴화 단계의 반응에서, 중간생성물 (1-2)과 하기 화학식 3 의 알콕시실란은 중간생성물 (1-2)의 알케닐 그룹과 알콕시실란이 화학양론에 따라 당량비로 반응한다. 따라서, 이를 고려하여 상기 중간 생성물 (1-2)의 알케닐 그룹 1 당량에 대하여 하기 화학식 3 의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 중간생성물 (1-2)과 하기 화학식 3 의 알콕시실란을 반응시킨다.

[화학식 3]

$HSiR_aR_bR_c$

상기 화학식 3 에서, R_a 내지 R_c 중 적어도 하 나는 C1-C5 알콕시기, 나머지는 C1-C10 알킬기이고, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있다.

제 1-2 단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, -20℃ 내지 12 0℃에서 1 시간 내지 72 시간 동안 반응시킴으로써 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물이 얻어진다. 반응 효율 측면에서 상기 온도 및 시간 동안 반응시키는 것이 바람직하다.

상기 알콕시실릴화 단계는 백금 촉매 존재하에서 행하여진다. 상기 알콕시실릴화 반응에서 사용될 수 있는 백금촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, PtO_2 또는 H_2PtCl_6(Chloropl atinic acid)의 백금촉매가 사용될 수 있다. 백금촉매는 중간생성물 (1-2)의 알케닐 그룹 1 당량에 대하여 $1x10^{-4}$ 내지 $1x10^{-2}$ 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 바람직하다.

상기 알콕시실릴화 단계의 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상 기 알콕시실릴화 단계의 반응에서 별도의 용매 없이도 반응온도에서 반응물의 점도가 반응이 진행되기에 적합하면 용매를 사용하지 않을 수 있다. 즉, 반응물의 혼합 및 교반이 용매 없이 원활하게 진행될 수 있을 정 도로 반응물의 점도가 낮아지면 별도의 용매를 필요로 하지 않으며, 이는 당업자가 용이하게 판단할 수 있다 . 용매를 사용할 경우에, 가능한 용매로는 반응물을 잘 용해할 수 있으며, 반응에 어떠한 악영향을 미치지 않고 반응 후에 쉽게 제거될 수 있는 한 어떠한 비양성자성 용매(aprotic solvent)가 사용될 수 있다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 톨루엔, 아세토니트릴, THF(tetra hydro furan), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌 클로라이드(MC) 등이 사용될 수 있다 . 이들 용매는 단독으로 혹은 2 가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 용매의 사용양은 특히 한정하는 것은 아니 며, 반응물이 충분히 용해되고 반응에 바람직하지 않은 영향을 미치지 않는 범위에서 적합한 양 및/또는 농 도로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적합하게 선택할 수 있다.

(제조방법 2)

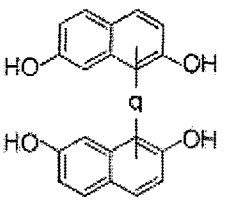
상기 화학식 FF 내지 LF 의 화합물은 에스테르화 단계 (제 2-1 단계) 및 알콕시실릴화 단계 (제 2-2 단계)를 포함하는 (제조방법 2)의 방법으로 제조될 수 있다.

제 2-1 단계인 에스테르화 단 계에서는 출발물질 (2-1)과 상기 화학식 1 의 아실화합물 (acyl compound) 또는 상기 화학식 2 의 산무수물과 의 반응으로 출발물질 (2-1)의 히드록시기가 에스테르화된 중간생성물 (2-2)이 얻어진다.

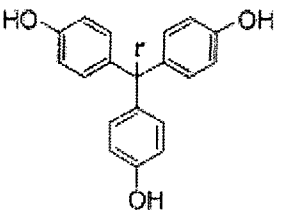
상기 출발물질 (2-1)은 하기 화학식 FS 내지 LS 로 나타내어질 수 있다.

[출발물질 (2-1)]

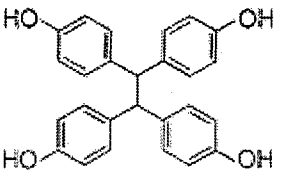
(FS)



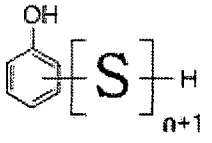
(GS)



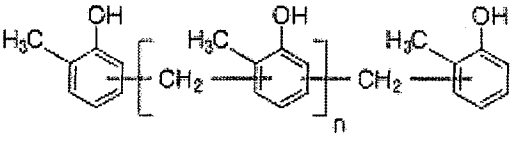
(HS)



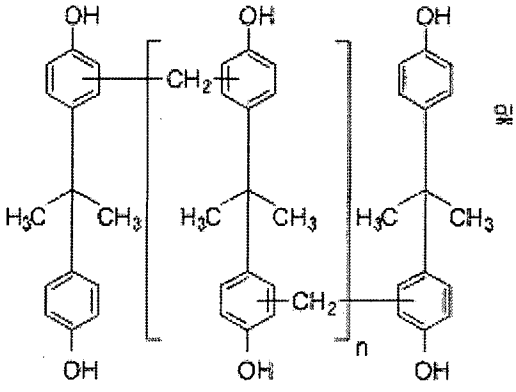
(IS)



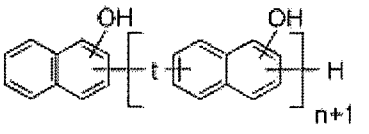
(JS)



(KS)



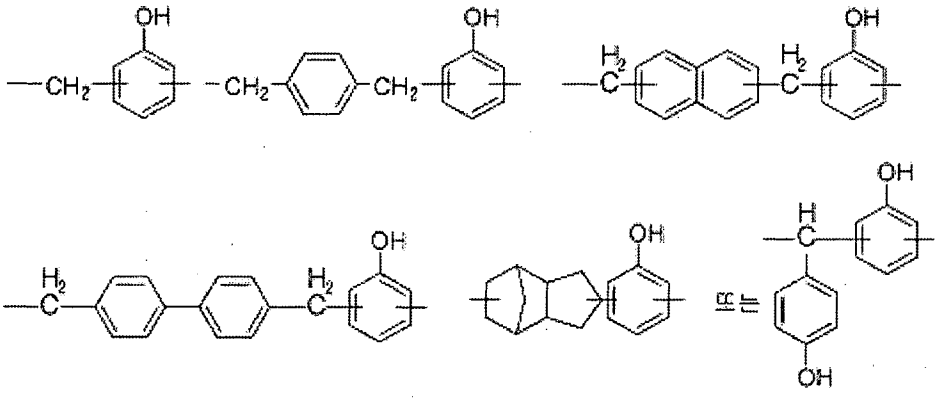
(LS)



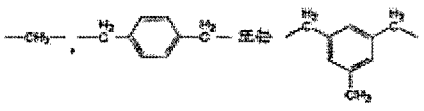
상기 화학식 FS 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

상기 화학식 GS 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1-C10 방향족기, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,

화학식 IS 에서 S 는



이며,



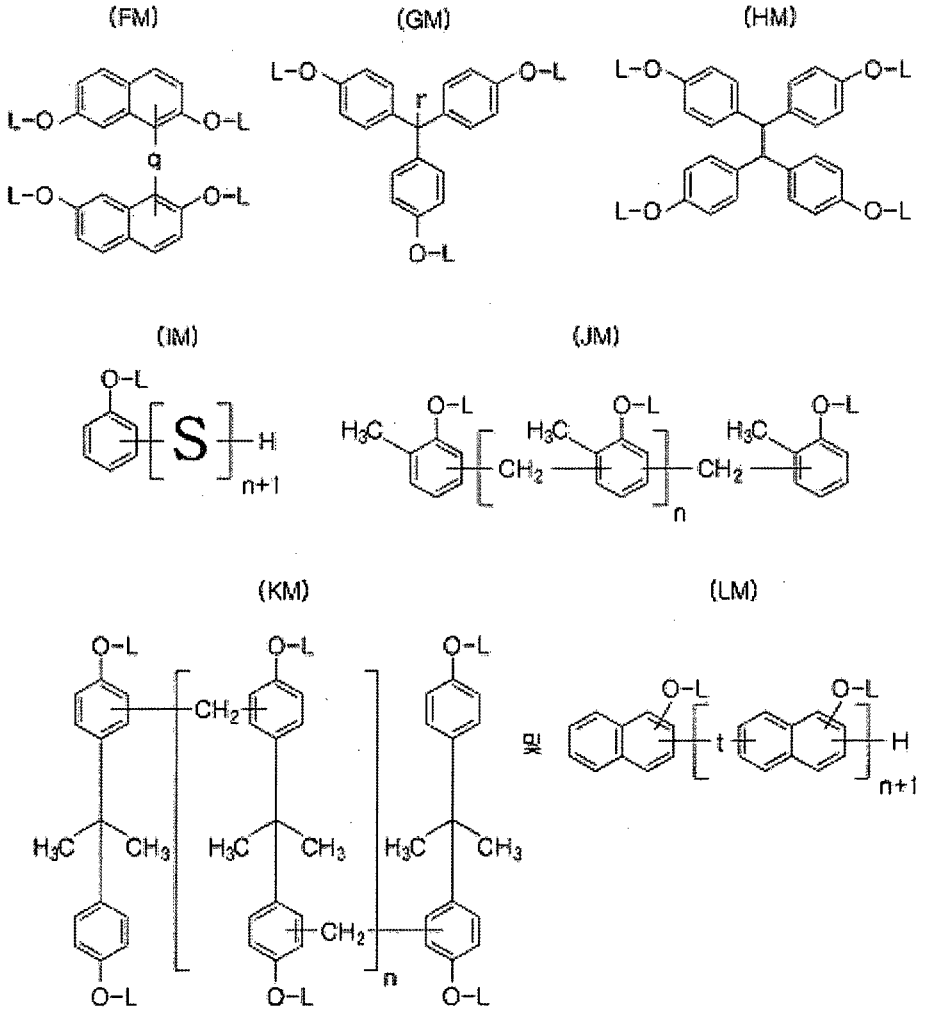
화학식 LS 에서 t 는 이며,

화학식 IS 내지 LS 에서 n 은 1 이상의 정수이며, 바람직하게는 1 내지 100 의 정수이다.

제 2-1 단계인 에스테르화 단계는 출발물질로서 상기 출발물질 (2-1)이 사용된 것을 제외하고는 상기 (제조방법 1)의 제 1-1 단계인 에스테르화 단계와 동일하다.

중간생성물 (2-2)는 하기 화학식 FM 내지 LM 으로 나타내어질 수 있다.

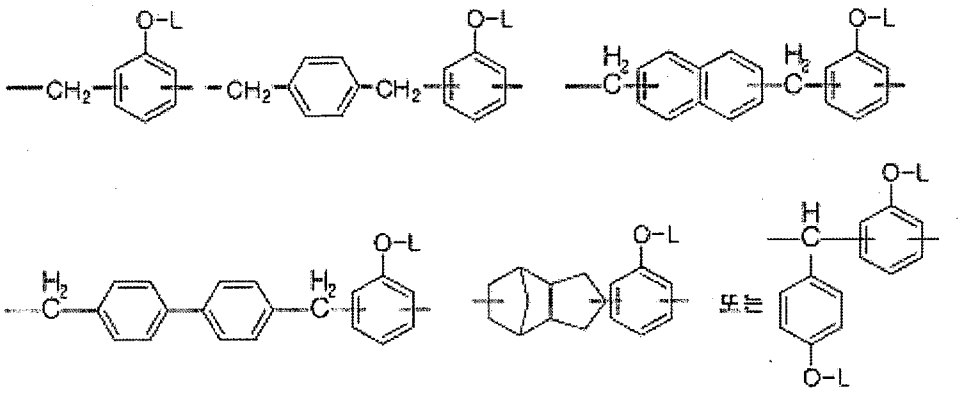
[중간생성물 (2-2)]



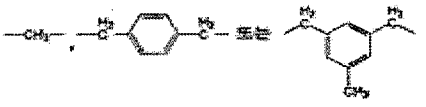
화학식 FM 에서, -q- 는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 GM 에서 r 은 수소, 히드록시기, C 1~C10 알킬기 또는 C1-C10 방향족기, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,

화학식 IM 에서 S 는



이며,



화학식 LM 에서 t 는 이며,

화학식 IM 내지 LM 에서 n 은 1 이상의 정수, 바람직하게는 1 내지 100 의 정수일 수 있다.

상기 화학식 FM 내지 LM 에 서 L 중 적어도 하나는 $-COR_1$ 이고, 여기서 R_1 은 상기 정의한 바와 같으며, 나머지 L 은 수소일 수 있다.

제 2-2 단계인 알콕시실릴화 단계에서는 상기 중간생성물 (2-2)와 하기 화학식 4 의 아이소시아네이트계 실란커플링제의 반응에 의해 본 발명의 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물, 구체적으로 다수의 R 중 적어도 하나는 $-CONH(CH_2)_mSiRaRbRc$(여기서, m, Ra, Rb 및 Rc 는 상기 정의한 바와 같다)이고, 다수의 R 중 적어도 하나는 $-COR_1$ 이고, 여기서 R_1 은 상기 정의한 바와 같으며, 다수의 R 중 나머지 R 은 수소일 수 있는, 상기 화학식 FF 내지 IF 로 나타내어지는 화합물이 얻어진다.

[화학식 4]

$OCN-(CH_2)_m-SiRaRbRc$

상기 화학식 4 에서, Ra 내지 Rc 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 의 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있고, m 은 3 내지 10 의 정수, 바람직하게는 3 내지 6 의 정수이다.

상기 알콕시실릴화 단계에서, 상기 중간생성물 (2-2)와 상기 화학식 4 의 이소시아네이트계 알콕시실란은 화학양론에 따라 당량비로 반응하므로, 이를 고려하여, 예를 들어, 상기 중간생성물 (2-2)의 히드록시기 1 당량에 대하여 화학식 4 의 이소시아네이트계 알콕시실란이 0.01 당량 내지 1 당량이 되도록 반응시킬 수 있다. 상기 알콕시실릴화 단계는 - 20℃ 내지 120℃에서 1 시간

내지 72 시간 동안 반응시켜서 행할 수 있다. 반응 효율 측면에서 상기 온도 및 시간 동안 반응시키는 것이 바람직하다.

상기 알콕시실릴화 단계의 반응은 필요에 따라 염기 존재하에 행할 수 있다. 별도의 염기를 사용하지 않아도 반응이 진행되지만, 이 경우 반응속도가 다소 느릴 수 있으며, 염기를 사용하는 경 우 반응속도를 보다 빠르게 할 수 있다. 사용가능한 염기의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 K_2CO_3, Na_2CO_3,. $KHCO_3$, $NaHCO_3$, 피리딘, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민 등을 들 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2 가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 염기를 사용하는 경우에, 염기는 중간물질 (2-2)의 히드록시기 1 당량에 대하 여 0.1 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

상기 알콕시실릴화 단계의 반 응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 알콕시실릴화 단계의 반응에서 별도의 용매 없이도 반응온도에서 반응물의 점도가 반응이 진행되기에 적합하면 용매를 사용하지 않을 수 있다. 즉 , 반응물의 혼합 및 교반이 용매 없이 원활하게 진행될 수 있을 정도로 반응물의 점도가 낮아지면 별도의 용 매를 필요로 하지 않으며, 이는 당업자가 용이하게 판단할 수 있다. 용매를 사용할 경우에, 가능한 용매로는 반응물을 잘 용해할 수 있으며, 반응에 어떠한 악영향을 미치지 않고 반응 후에 쉽게 제거될 수 있는 한 어 떠한 비양성자성 용매(aprotic solvent)가 사용될 수 있다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 톨루엔, 아세토니트릴, THF(tetra hydro furan), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌클로라이드(MC) 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 단독으로 혹은 2 가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 용매의 사용양은 특히 한정되는 것은 아니며, 반응물이 충분히 용해되고 반응에 바람 직하지 않은 영향을 미치지 않는 범위에서 적합한 양으로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적합하게 선택할 수 있다.

(제조방법 3)

상기 화학식 FF 내지 LF 의 화합물은 출발 물 질 (3-1)의 알케닐화 단계 (제 3-1 단계), 에스테르화 단계 (제 3-2 단계) 및 알콕시실릴화 단계 (제 3-3 단계)를 포함하는 (제조방법 3)의 방법으로 제조될 수 있다.

상기 제 3-1 단계인 출발물질 (3-1)의 알케 닐화 단계의 반응은 출발물질 (3-1)과 하기 화학식 5 의 알케닐 화합물을 반응시켜서 행한다. 출발물질 (3-1)과 하기 화학식 5 의 알케닐 화합물은 화학양론적 당량비로 반응한다. 따라서, 이를 고려하여, 예를 들어, 출발물질 (3-1)과 알케닐 화합물은 상기 알케닐 화합물이 출발물질 (3-1)의 히드록시기 1 당량에 대하여 알 케닐기가 0.01 내지 1 당량 미만이 되도록 반응시킬 수 있다.

상기 출발물질 (3-1)은 상기 출발물질 (2-1)과 동일하며, 구체적으로 상기 화학식 FS 내지 IS 로 나타내어지는 화합물일 수 있다.

[화 학식 5]

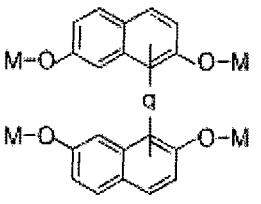
$X-(CH_2)_l-CH=CH_2$

상기 화학식 5 에서, l 은 1 내지 8 의 정수이며, 바람직하게는 1 내지 4 의 정수이고, X 는 Cl, Br 또는 I 와 같은 할라이드, $-O-SO_2-CH_3$, $-O-SO_2-CF_3$, 또는 $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 이다.

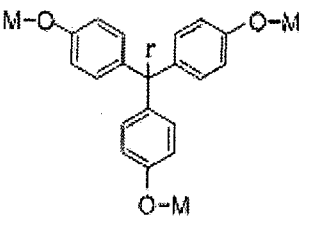
상기 알케닐화 단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물의 종류에 따라 달라지지만, 예를 들어, -20℃ 내지 100℃로 1 시간 내지 120 시간 동안 반응시킴으로써 중간생성물 (3-2(1))이 얻어진다. 상기 중간 생성물 (3-2(1))은 하기 화학식 FM1 내지 LM1 으로 나타내어질 수 있다.

[중간 생성물 (3-2(1))]

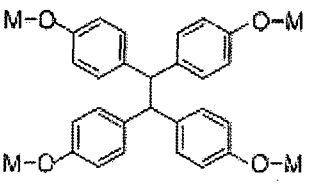
(FM1)



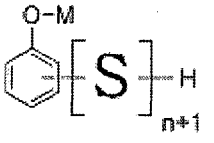
(GM1)



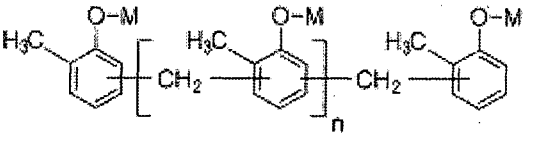
(HM1)



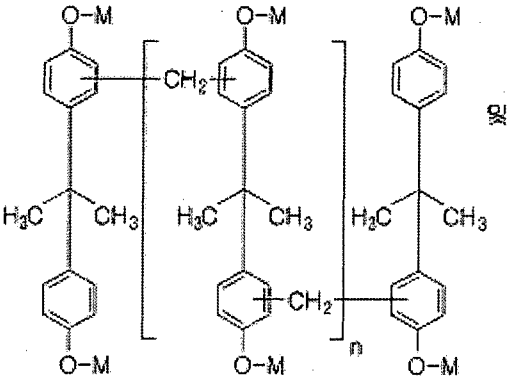
(IM1)



(JM1)

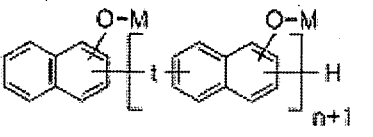


(KM1)



및

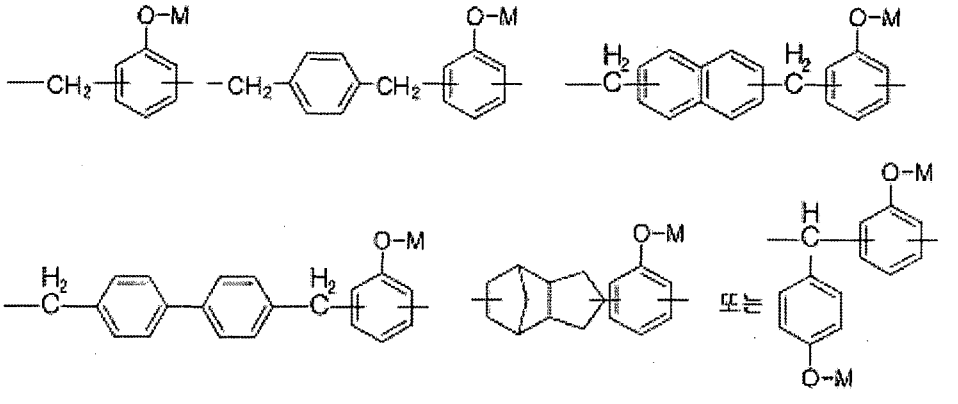
(LM1)



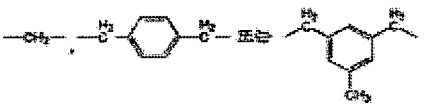
화학식 FM1 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 GM1 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1-C10 알킬기 또는 C1-C10 방향족기, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,

화학식 IM1 에서 S 는



이며,



화학식 LM1 에서 t 는 이며,

화학식 IM1 내지 LM 1 에서 n 은 1 이상의 정수, 바람직하게는 1 내지 100 의 정수일 수 있다.

590

상기 화학식 FM1 내지 LM 1 의 M 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수, 바람직하게는 1 내지 4 의 정수이며, 나머지 M 은 수소일 수 있다.

595 상기 알케닐화 단계는 염기 및 임의의 용매 존재 하에서 수행될 수 있다. 사용 가능한 염기의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 KOH, NaOH, K_2CO_3, Na_2CO_3, $KHCO_3$, $NaHCO_3$, NaH, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민을 들 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹 은 2 가지 이상의 함께 사용될 수 있다. 염기는 상기 출발물질 (3-1)의 히드록시기 1 당량에 대하여 0.1 당량 내지
600 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

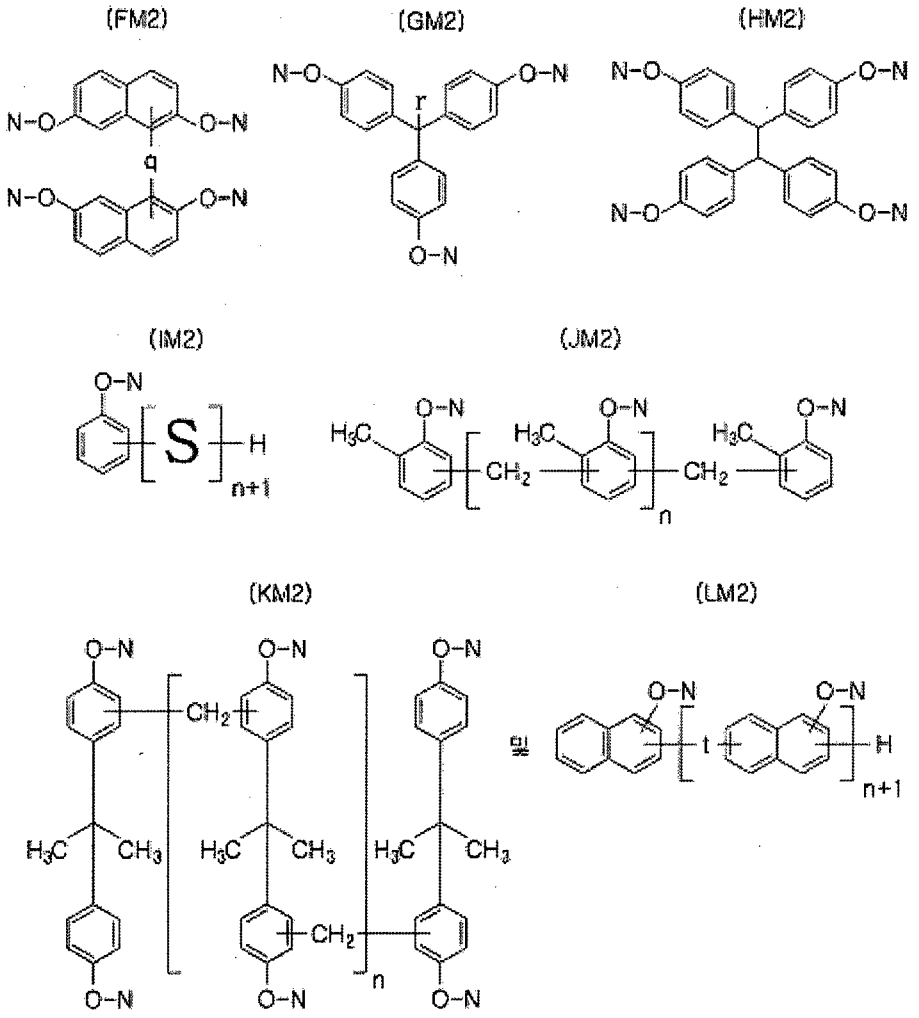
상기 알케닐화 단계 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 알케닐화 단계 반응에서 별도의 용매 없이도 반응온도에서 반응물의 점도가 반응이 진행되기에 적합하면 용매를 사용하지 않을 수 있다. 즉, 반응물의
605 혼합 및 교반이 용 매 없이 원활하게 진행될 수 있을 정도로 반응물의 점도가 낮아지면 별도의 용매를 필요로 하지 않으며, 이는 당업자가 용이하게 판단할 수 있다. 용매를 사용할 경우, 가능한 용매로는 반응물을 잘 용해할 수 있으며 , 반응에 어떠한 악영향을 미치지 않고 반응 후에 쉽게 제거될 수 있는 한 어떠한 유기용매가 사용될 수 있 으며, 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어,
610 아세토니트릴, THF(tetra hydro furan), MEK(methy l ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌 클로라이드(MC), H_2 O, 알코올류 및 톨루엔 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 단독으로 혹은 2 가지 이상이 함께 사용될 수 있다 . 용매의 사용양은 특히 한정되는 것은 아니며, 반응물이 충분히 용해되고 반응에 바람직하지 않은 영향을 미치지 않는
615 범위에서 적합한 양 및/또는 농도로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적합하게 선택할 수 있다.

제 3-2 단계의 에스테르화 단계 및 제 3-3 단계 실릴화 단계는 제조방법 1 의 제 1-1 단계의 에스테르화 단계 및 제 1-2 단계의 실릴화 단계와 각각
620 동일하다.

구체적으로 제 3-2 단계인 에스테르화 단계에서는 제 3-1 단계에서 얻어진 중간생성물 (3-2(1))과 상기 화학식 1 의 아실화합물 (acyl compound) 또는

화학식 2 의 산무수물과의 반응으로 중간생성물 (3-2(1))을 에스테르화 하여 중간생성물 (3-2(2))를 얻는다. 제 3-2 단계는 중간생성물 (3-2(1))과 상기 화학식 1 의 아실화합물 (acyl compound) 또는 화학식 2 의 산무수물을 반응시키는 것 이외에는 상기 제 1-1 단계의 에스테르화 단계의 반응과 동일하다. 제 3-2 단계에서 얻어지는 중간생성물 (3-2(2))는 하기 화학식 FM2 내지 LM2 로 나타내어지는 화합물일 수 있다.

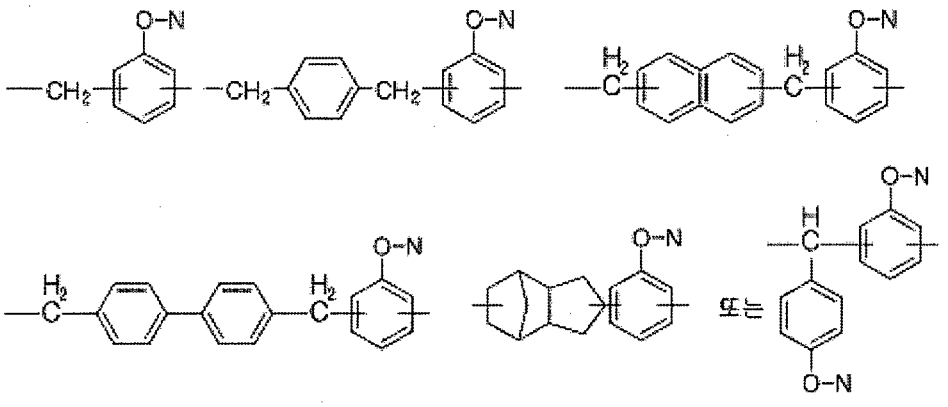
[중간생성물 (3-2(2))]



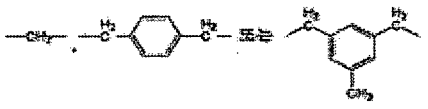
화학식 FM2 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합 (direct linkage)이며,

화학식 GM2 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1-C10 방향족기, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,

화학식 IM2 에서 S 는



이며,



화학식 LM2 에서 t 는 이며,

화학식 IM2 내지 LM2 에서 n 은 1 이상의 정수, 바람직하게는 1 내지 100 의 정수일 수 있다.

상기 화학식 FM2 내지 LM2 의 N 중 적 어도 하나는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수, 바람직하게는 1 내지 4 의 정수이고, 적어도 하나는 $-COR_1$ 이며, 여기서 R_1 은 상기 정 의한 바와 같으며, 나머지 N 은 수소일 수 있다.

제 3-3 단계 알콕시실릴화 단계는 상기 중간생성물 (3-2(2))와 상기 화학식 3 의 알콕시실란을 반응시키는 것 이외에는 상기 제 1-2 단계의 알콕시실릴화 단계의 반응과 동일하다. 상기 제 3-3 단계의 알콕시실릴화 단계의 반응에 의해, 본 발명의 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물, 구체적으로 다수의 R 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_mSiRaRbRc$(m, Ra, Rb, 및 Rc 는 상기 정의한 바와 같다)이고, 다수의 R 중 적어도 하나는 $-CO-R_1$ 이며, 여기서 R_1 은 상기 정의한 바와 같으며, 다수의 R 중 나머지는 각각 독립적으로, 수소 또는 $-(CH_2)_lCHCH_2$(여기서, l 은 상기 정의한 바와 같다)의 알케닐기일 수 있는, 상기 화학식 FF 내지 IF 로 나타내어지는 화합물이 얻어진다.

3. 알콕시실릴기 및 활성 에스테 르를 갖는 화합물을 포함하는 조성물

본 발명에 의하면 상기 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화 합물을 포함하는 조성물이 제공된다. 본 발명의 상기 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물은 에폭 시 조성물의 물성, 구체적으로 저흡습성 및/또는 저유전특성을 개선하기 위해 배합되는 것으로 종래 이 기술 분야에 알려져 있는 어떠한 에폭시 조성물에 배합될 수 있으며, 본 발명의 알콕시실릴기 및 활성

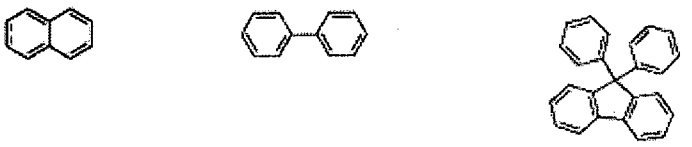
에스테르를 갖는 화합물이 배합될 수 있는 에폭시 조성물을 특히 한정하는 것은 아니다.

예를 들어, 상기 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물은 에폭시 화합물, 경화제 및 충전제를 포함하는 에폭시 조성물에 첨가제로 사용될 수 있다.

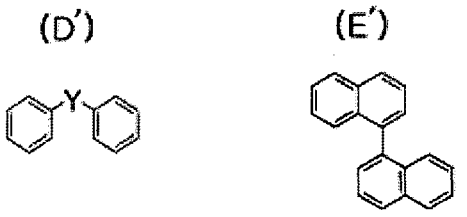
상기 알콕시실릴기와 활성 에스테르를 갖는 화합물을 포함하는 에폭시 조성물에서 상기 에폭시 화합물은 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 어떠한 에폭시 화합물일 수 있다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 상기 에폭시 화합물의 예로는 글리시딜에테르계, 글리시딜계, 글리시딜아민 계, 및 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종일 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 에폭시 화합물은 비스페놀계, 비페닐계, 나프탈렌계, 벤젠계, 티오디페놀계, 플루오렌계, 안트라센계, 이소시아누레이트계, 트리페닐메탄계, 1,1,2,2-테트라페닐에탄계, 테트라페닐메탄계, 4,4'-디아미노디페닐메탄계, 아미노페놀계, 지환족계, 지방족계, 및 노볼락계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부 터 선택되는 적어도 일종일 수 있다. 상기 에폭시 화합물은 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 것이거나 또 는 알콕시실릴기를 갖지 않는 것일 수 있다. 나아가, 상기 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 예를 들어, 비스페놀계, 비페닐계, 나프탈렌계, 벤젠계, 티오디페놀계, 플루오렌계, 안트라센계, 이소시아누레이트계, 트리페닐메탄계, 1,1,2,2-테트라페닐에탄계, 테트라페닐메탄계, 4,4'-디아미노디페닐메탄계 , 아미노페놀계, 지환족계, 지방족계, 및 노볼락계로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 코어 구조를 가질 수 있다. 보다 구체적으로 상기 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은, 예를 들어, 본 출원인의 특허출원 제 2012-0093320 호, 제 2013-0027308 호, 제 2013-0035546 호, 제 2013-0078347 호, 제 2013-0111473 호, 제 2014-0021884 호, 및/또는 제 2014-0175937 호에 기재되어 있는 것일 수 있다.

상기 특허출원 제 2012-0093320 호의 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 예를 들어, 하기 화학식 A' 내지 K'로 구 성되는 그룹으로부터 선택되는 코어에 적어도 하나의 하기 화학식 S1 치환기 및 두 개의 하기 화학식 S2 의 에폭시기를 포함하는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물일 수 있다.

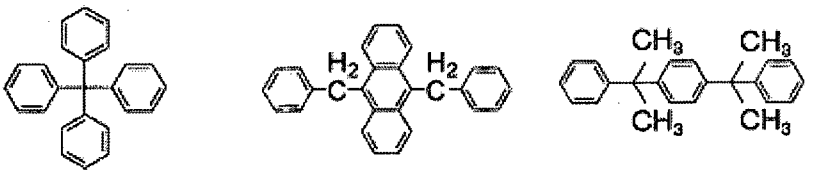
(A′) (B′) (C′)



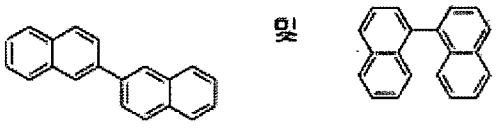
(D′) (E′) (F′)



(G′) (H′) (I′)



(J′) 및 (K′)



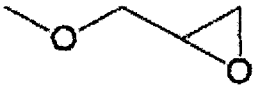
(상기 화학식 D'에서 Y 는 $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S- 또는 $-SO_2-$ 이다.)

[화학식 S1]

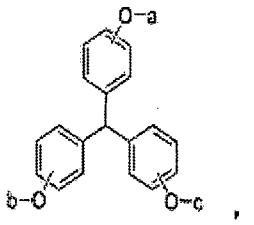
$-CR_bR_c-CHR_a-CH_2-SiR_1R_2R_3$

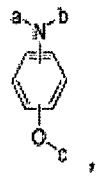
(화학식 S1 에서, 상기 R_a, R_b 및 R_C 는 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6 의 알킬기이고, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 6 의 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 의 알킬기이며, 상기 알킬기 및 알콕시기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있다.)

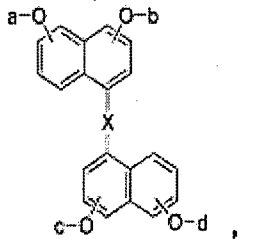
[화학식 S2]

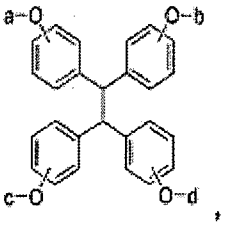


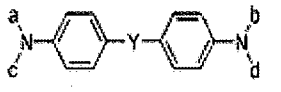
상기 특허출원 제 2013-0027308 호 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 예를 들어, 하기 화학식 AI 내지 HI 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 알콕시기실릴기를 갖는 에폭시 화합물일 수 있다.

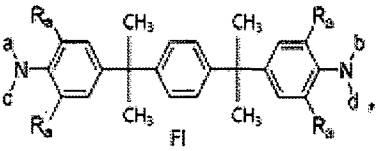

AI

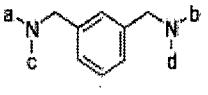

BI


CI

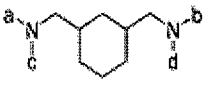

DI


EI


FI


GI

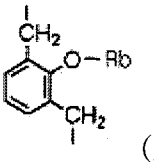
및


HI

(상기 화학식 AI 또는 BI 의 치환기 a 내지 c 중 1 또는 2 는 하기 화학식 S1 이고, 1 또는 2 개는 하기 화학식 S2 또는 S3 이며, 나머지는 수소 또는 -$(CH_2)_{Z-2}$C H=CH_2(식중 z 는 3 내지 10 의 정수임)일 수 있으며,

상기 화학식 CI 내지 HI 의 치환기 a 내지 d 중 1 내지 3 은 하기 화학식 S1 이고, 1 내지 3 은 하기 화학식 S2 또는 S3 이며, 나머지는 수소 또는 -($CH_2)_{Z-2}$CH=CH_2(식중 z 는 3 내지 10 의 정수임)일 수 있고,

상기 화학식 BI 는 산소의 메타위치에서 직쇄 혹은 분지쇄의 C1-C10 알킬기로 치환될 수 있고,

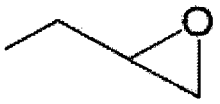


화학식 CI 에서 X 는, 단일결합, -CH_2- 또는 (Rb 는 H 혹은 C1-C3 알킬기임)이며.

화학식 EI 에서 Y 는 -CH_2-, -$C(CH_3)_2$-, -$C(CF_3)_2$-, -S- 또는 -SO_2-이며,

화학식 FI 에서 Ra 는 H 혹은 C1-C3 알킬기이다.)

[화학식 S1]



[화학식 S2]

$-(CH_2)_z-SiR_1R_2R_3$

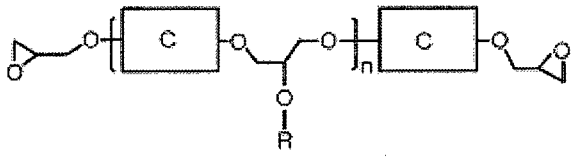
[화학식 S3]

$-CONH(CH_2)_z-SiR_1R_2R_3$

(상기 화학식 S2 및 S3 에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10 알콕시기이고 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알킬기 및 알콕시기는 직쇄 혹은 분지쇄이고, z 는 3 내지 10 의 정수이다.)

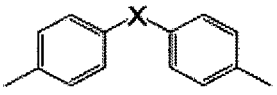
상기 특허출원 제 2013-0035546 호의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 1 의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물일 수 있다.

[화학식 1]

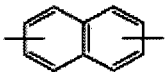


(상기 화학식 1 에서, 상기 코어 유니트 C 는 하기 화학식 2-1 내지 2-5 의 구조로부터 각각 독립적으로 선택되며, 상기 화학식 1 에 존재하는 다수의 코어 유니트 C 에서 각각의 코어 유니트 C 는 서로 같거나 다를 수 있으며,

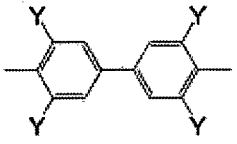
[화학식 2-1]



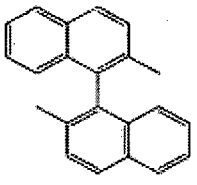
[화학식 2-2]



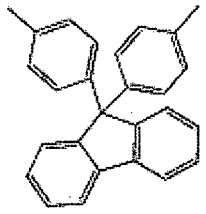
[화 학식 2-3]



[화학식 2-4]



[화학식 2-5]



화학식 2-1 에서, X 는 $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S- 또는 $-SO_2-$이며,
화학식 2-3 에서, Y 는 H 및 C1 내지 C5 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 각 각 독립적으로 선택되며,
n 은 1 내지 10 의 정수이며, n 이 1 인 경우에, R 은 하기 화학식 3a 또는 화학식 3b 의 구조이고, n 이 2 이상인 경우에, 다수의 R 중 적어도 하나는 하기 화학식 3a 또는 화학식 3b 의 구조이고, 나머지는 수소이며, 상기 화학식 1 의 에폭시 화합물 중 코어 유니트가 모두, X 가 $-C(CH_3)_2-$이고, R 이 하기 화학식 3b 인, 화학식 2-1 인 에폭시 화합물은 제외된다.

[화학식 3a]

$-(CH_2)_m-SiR_aR_bR_c$

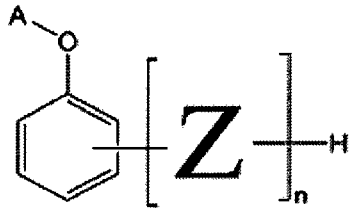
[화학식 3b]

$-CONH(CH_2)_m-SiR_aR_bR_c$

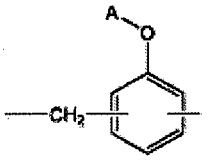
(상기 화학식 3a 및 3b 에서, R_a 내지 R_c 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있으며, m 은 3 내지 10 의 정수이다.))

상기 특허출원 제 2013-0078347 호의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시화합물은 하기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물일 수 있다.

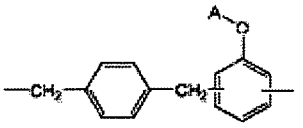
[화학식 I-1]



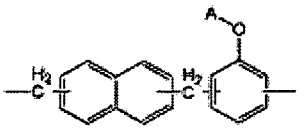
(상기 식 I-1 에서, Z 는 하기 화학식 1A 내지 1F 로 구성되는 그룹 중 하나이다.



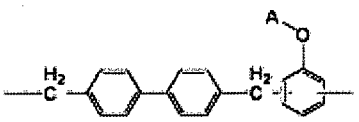
1A



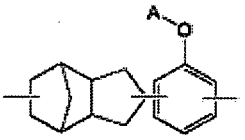
1B



1C

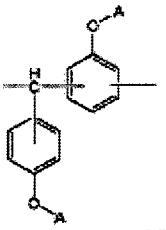


1D



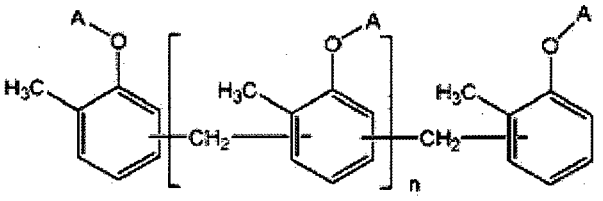
1E

또는



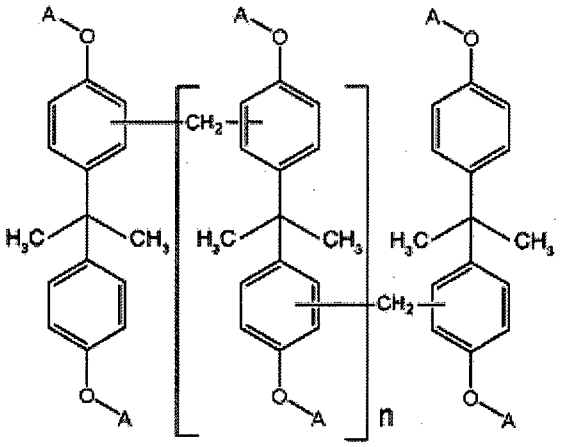
1F)

[화학식 I-2]



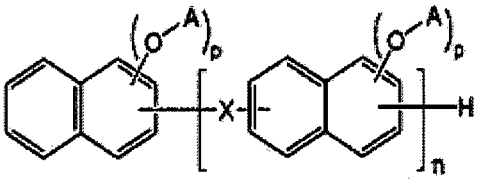
785

[화학식 I-3]

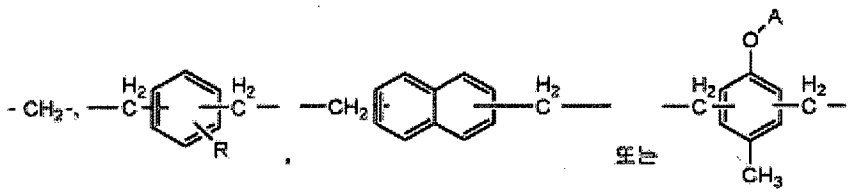


및

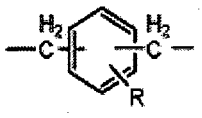
[화학식 I-4]



790



(식에서 x 는 이며,



에서 R 은 C1-C10 의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

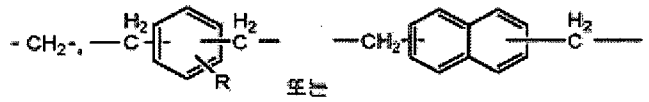
(상기 화 학식 I-1 내지 I-4 에서,

다수의 A 중 적어도 두 개는 하기 화학식 A2 의 구조이며, 적어도 하나는 하기 화학식 A3 또는 A4 이고, 적어도 하나가 A3 인 경우에, 나머지 A 는 하기 화학식 B3 또는 수소이고, 적어도 하 나가 A4 인 경우에, 나머지 A 는 수소이며,

상기 화학식 I-1 에서, Z 가 1A 내지 1E 인 경우에, n 은 2 이상의 정수이며,

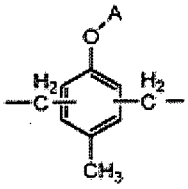
Z 가 1F 인 경우에, n 은 1 이상의 정수이며,

상기 화학식 I-2 및 I-3 에서, n 은 1 이상의 정수이며,



상기 화학식 I-4 에서, x 가 인 경우에,

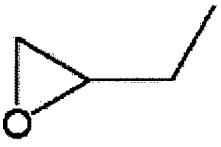
n 은 2 이상의 정수이고,



x 가 인 경우에, n 은 1 이상의 정수이며,

상기 화학식 I-4 에서 p 는 1 또는 2 이다.)

[화학식 A2]



[화학식 A3]

$-(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$

[화학식 A4]

$-CONH(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$

(상기 화학식 A3 및 A4 에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이며, m 은 3 내지 10 의 정수이다.)

[화학식 B3]

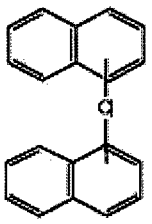
$-(CH_2)_l-CH=CH_2$

(식중, l 은 1 내지 8 의 정수이다.)

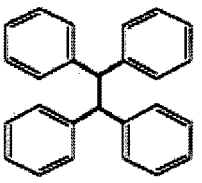
820

상기 특허출원 제 2013-0111 473 호의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시화합물은 하기 화학식 A' 내지 N'로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일 종의 코어에; (1) 하기 화학식 S11 내지 S16 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, (2) 하기 화 학식 S21 내지 S26 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, 825 (3) 하기 화학식 S11 내지 S16 및 하기 화학식 S31 내지 S38 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 (4) 하기 화학식 S21 내지 S26 및 하기 화학식 S31 내지 S38 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는, 적어도 하나의 알콕시실릴기; 및 하기 화학식 S51 내지 S58 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 2 개의 에폭시기를 가지는, 830 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물일 수 있다.

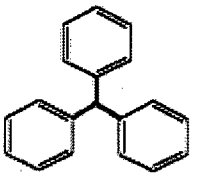
(A`)



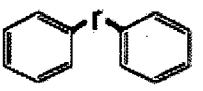
(B`)



(C`)



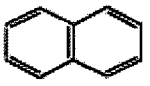
(D`)



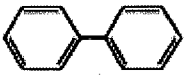
(E`)



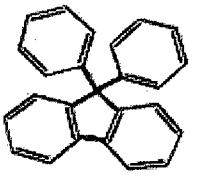
(F`)



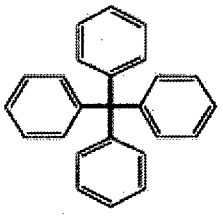
(G`)



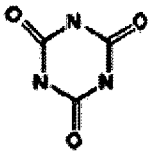
(H`)



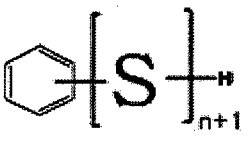
(I`)



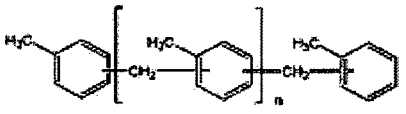
(J`)



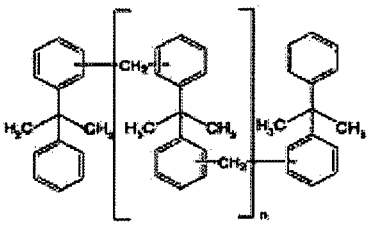
(K`)



(L`)

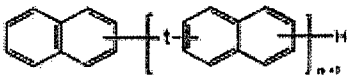


(M`)

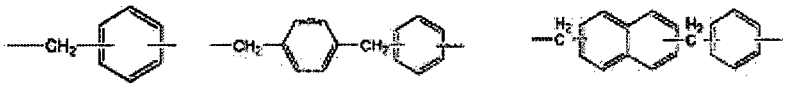


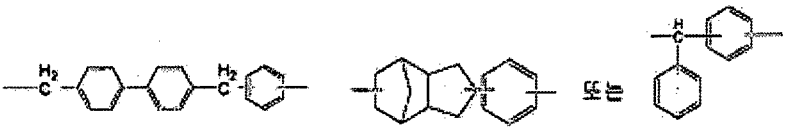
(N`)

및

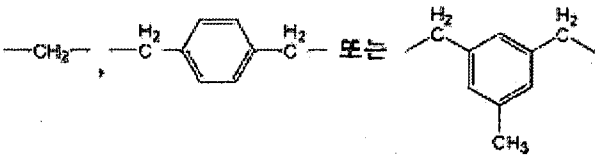


(화학식 A'에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,
화학식 D'에서, -r- 는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-SO_2-$, 또는 -S-이며,



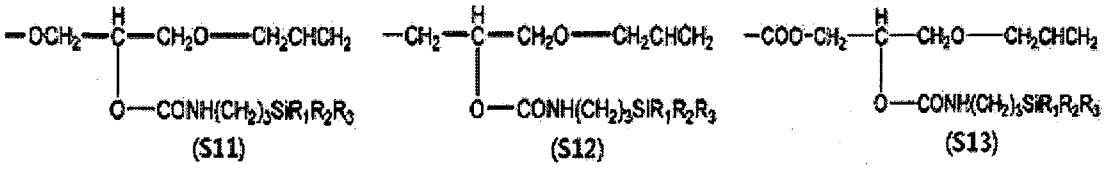


화학식 K'에서 s 는
835 이며,

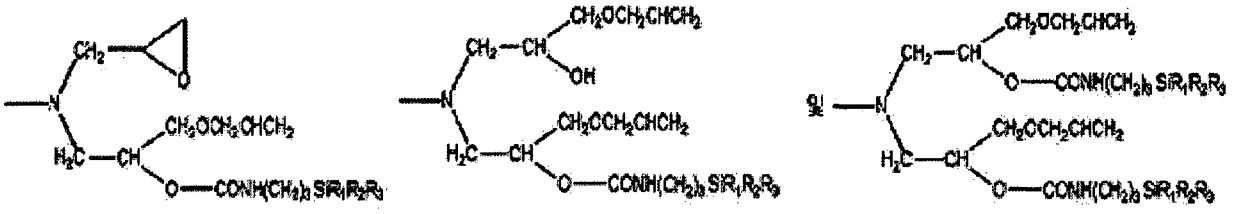


화학식 N'에서 t는 이며,
화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다 .)

[화학식 S1]



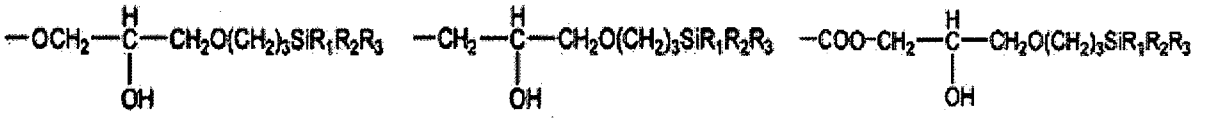
(S11) (S12) (S13)



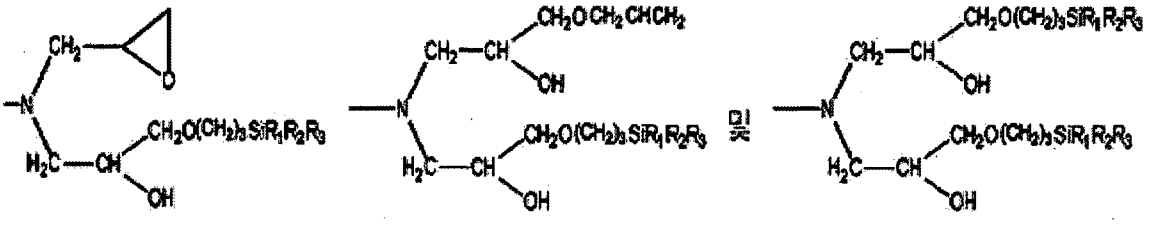
(S14) (S15) (S16)

(화학식 S11 내지 S16 에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

[화학식 S2]



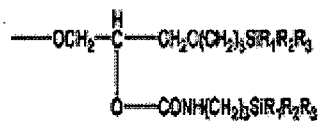
(S21) (S22) (S23)



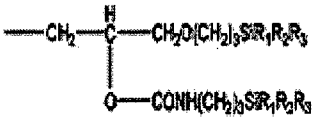
(S24) (S25) (S26)

(화학식 S21 내지 S26 에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

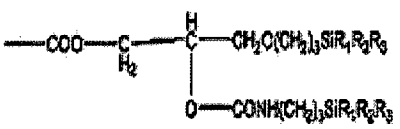
[화학식 S3]



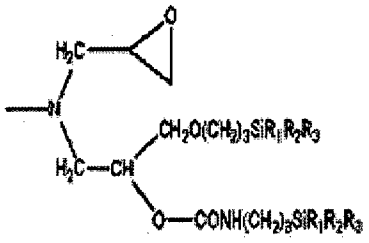
(S31)



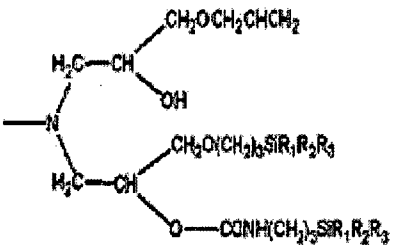
(S32)



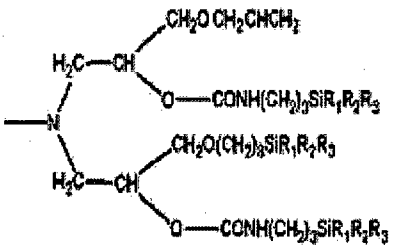
(S33)



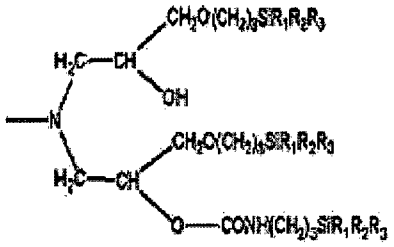
(S34)



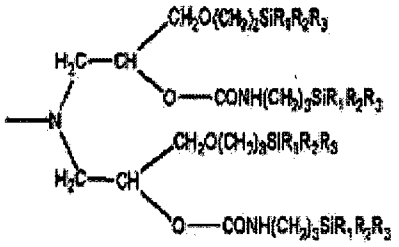
(S35)



(S36)



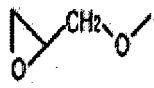
(S37)



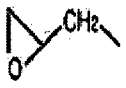
(S38)

(화학식 S31 내지 S38 에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

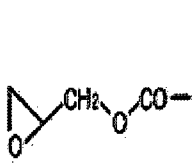
[화학식 S5(3)]



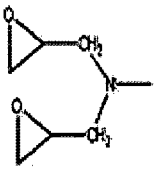
(S51)



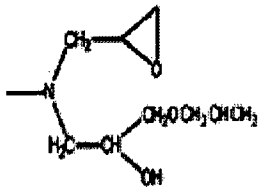
(S52)



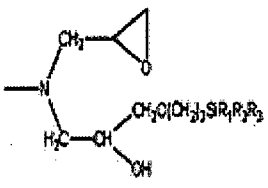
(S53)



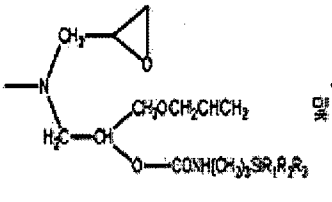
(S54)



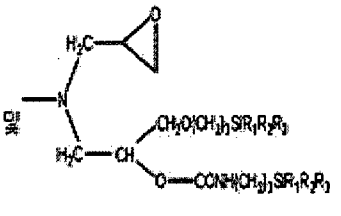
(S55)



(S56)



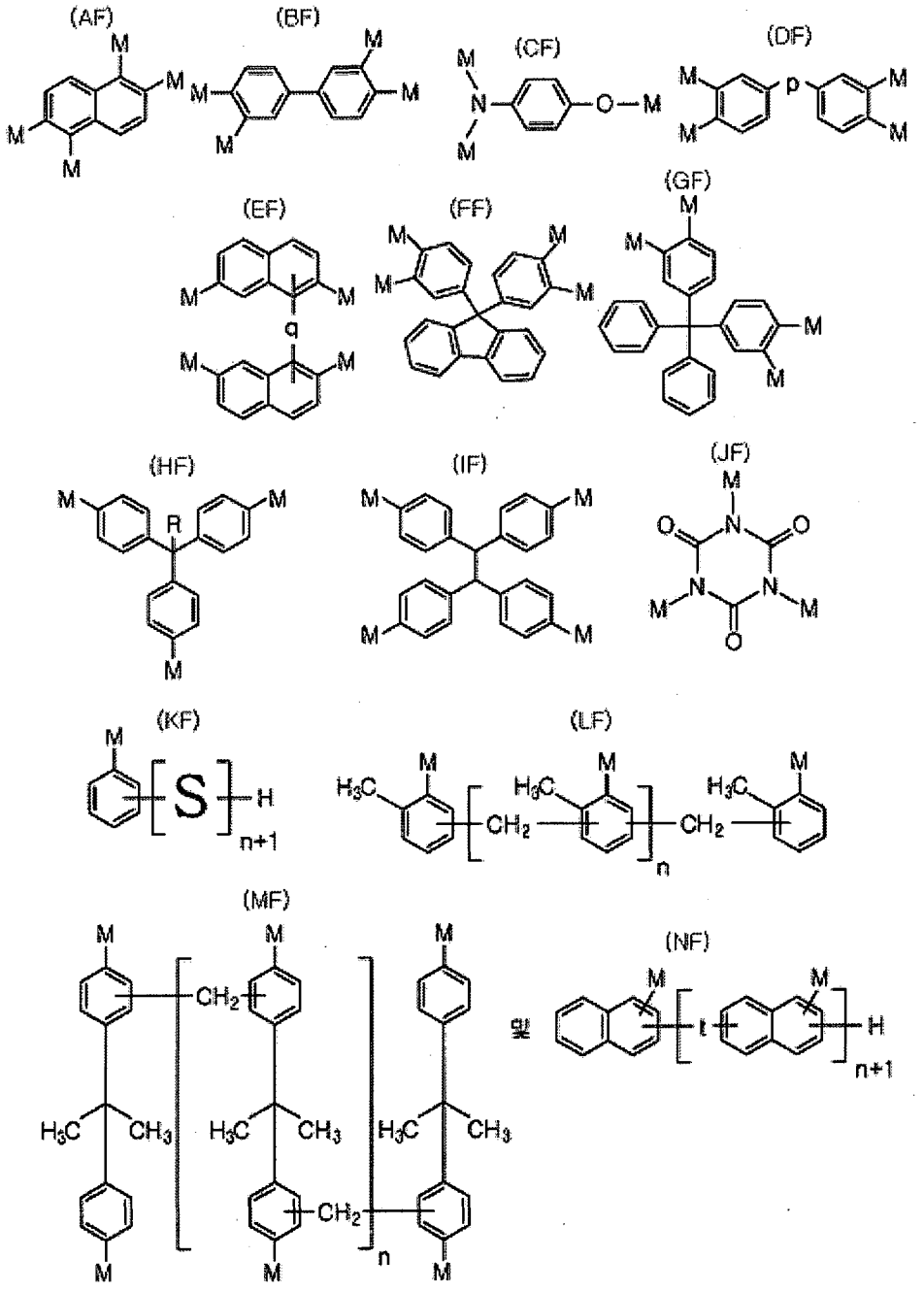
(S57)



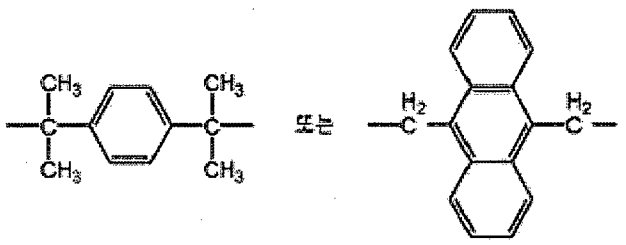
(S58)

(단, 화학식 S56 내지 S58 에서, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

상기 특허출원 제 2014-0021884 호의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시화합물은 하기 화학식 AF 내지 NF 으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 화합물로 표현되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물일 수 있다.

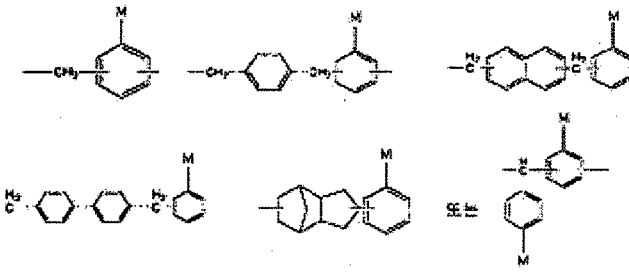


(화학식 DF 에서, -p -는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S -, $-SO_2-$,

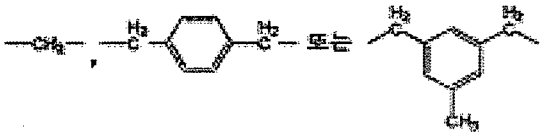


이며

화 학식 EF 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,
화학식 HF 에서 R 은 수소, 히드록시기, 알킬기(C1~C10) 또는 방향족이며,

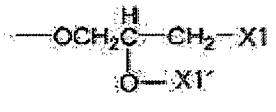


화학식 KF 에서 S 는 이며,

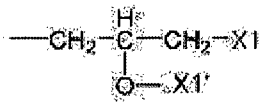


화학식 NF 에서 t 는 이며,
화학식 KF 내지 NF 에서 n 은 1 이 상의 정수이며,
상기 화학식 AF, BF, DF 내지 IF, 및 KF 내지 NF 의 다수의 M 중 적어도 2 개는 하기 화학식 S41 내지 S45 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 에폭시기이며, 적어도 하나는 하기 화학식 S11 내지 S15 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기 또는 하기 화학식 S21 내지 S25 로 구성되는 그룹으로 부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 알콕시실릴기이며, 나머지는 수소, 또는 하기 화학식 S31 내지 S35 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 화학식 S3 치환기이며, 상기 화학식 CF 및 JF 의 다수의 M 중 적어도 2 개는 하기 화학식 S42 의 에폭시기이며, 나머지 하나는 하기 화학식 S12 또는 하기 화학식 S22 의 알콕시실릴기임.

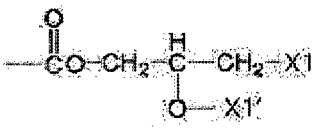
[화학식 S1]



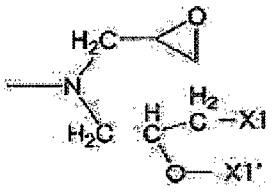
(S11)



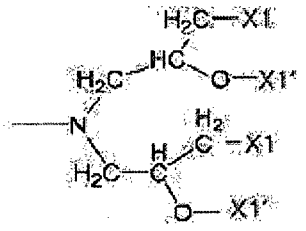
(S12)



(S13)



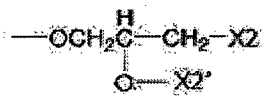
(S14)



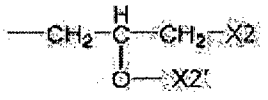
(S15)

(단, 화학식 S11 내지 S15 에서, 상기 X1 은 OR_4, OH, NR_4R_5, SR_4, 또는 $OCONH(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$ 이고, X1′는 $CONH(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$ 임. 또한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20 개 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S 를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

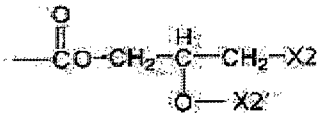
[화학식 S2]



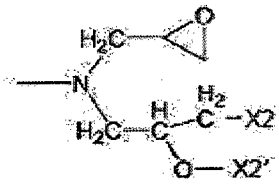
(S21)



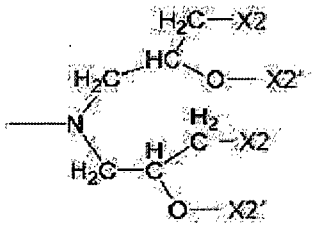
(S22)



(S23)



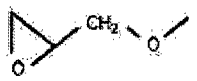
(S24)



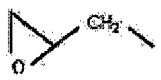
(S25)

(단, 화학식 S21 내지 S25 에서, 상기 X2 는 OR_4, OH, NR_4 R_5, SR_4, 또는 $O(CH_2)_nCH_2CH_2$ $SiR_1R_2R_3$ 이고, X2′는 $(CH_2)_nCH$ $_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 임. 또한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20 개 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 아랄 킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S 를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

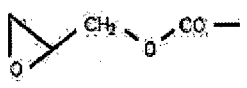
[화학식 S4(3)]



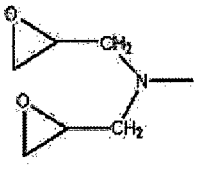
(S41)



(S42)

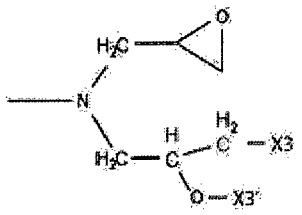


(S43)



(S44)

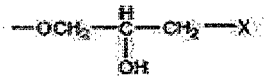
및



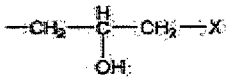
(S45)

(상기 X3 는 OR_4, OH, NR_4R_5, SR_4, $OCONH(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$ 또는 $O(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 이고, X3'는 H, $CONH(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$ 또는 $(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 임. 또 한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20 개 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S 를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

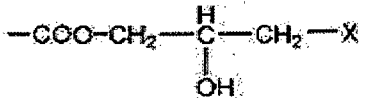
[화학식 S3]



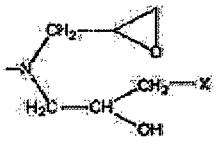
(S31)



(S32)

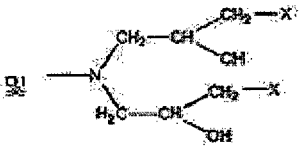


(S33)



(S34)

및



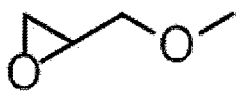
(S35)

(단, 화학식 S31 내지 S35 에서, 상기 X 는 OR_4, OH, NR_4R_5 또는 SR_4 임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20 개 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S 를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.))

상기 특허출원 제 2014-0175937 호의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시화합물은 코어에 i) 하기 화학식 E1 및 E2 의 에폭시기로부터 선택되는 적어도 2 개의 에폭시기; ii) 하기 화학식 A1 내지 화학식 A5 로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알콕시실릴기; 및 iii)하기 화학식 A6 내지 A10 로 구성되는

그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 비반응성 실릴기, 알케닐기 또는 이들의 조합을 갖는 에폭시 화합물일 수 있다.

[화학식 E1]



[화학식 E2]



[화학식 A1]

$-CR_bR_c\ -CHR_a-CH_2-SiR_1R_2R_3$

[화학식 A 2]

$-O-(CH_2)_{m+2}-SiR_1R_2R_3$

[화학식 A3]

$-O-CONH(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$

[화학식 A4]

$-(CH_2)_{m+2}-SiR_1R_2R_3$

[화학식 A5]

$-CONH(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$

(화학식 A1 에서 상기 R_a, R_b 및 R_C 는 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6 의 알킬기이며, 상기 화학식 A1 내지 화학식 A5 에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 6 의 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 의 알킬기이며, 상기 알킬기 및 알콕시기는 직쇄상 또는 분지쇄일 수 있고, 고리형 또는 비고리형일 수 있으며, N, O, S, 또는 P 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않을 수 있으며, m 은 1 내지 10 의 정수이다.)

[화학식 A6]

$-CR_bR_c-CHR_a-CH_2-SiR_4R_5R_6$

[화학식 A7]

$-O-(CH_2)_{m+2}-SiR_4R_5R_6$

[화학식 A8]

$-O-CONH(CH_2)_m-SiR_4R_5R_6$

[화학식 A9]

$-(CH_2)_{m+2}-SiR_4R_5R_6$

[화학식 A10]

$-CONH(CH_2)_m-SiR_4R_5R_6$

(상기 화학식 A6 에서, 상기 R_a, R_b 및 R_c 는 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6 의 알킬기이고, 상기 화학식 A6 내지 A10 에서 R_4 내지 R_6 은 탄소 수 1 내지 20 의 지방족, 지환족, 또는 방향족인 비반응성기이며, 상기 비반응성이기는 직쇄상 또는 분지쇄일 수 있고, 고리형 또는 비고리형일 수 있으며, N, O, S, 또는 P 헤테로 원자를 갖거나 갖지 않을 수 있으며, m 은 1 내지 10 의 정수이다.)

상기 에폭시 화합물로는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물과 알콕시실릴기를 갖지 않는 에폭시 화합물이 각각 단독으로 사용되거나 또는 이들이 함께 사용될 수도 있다.

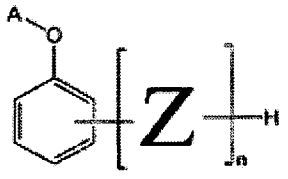
상기 경화제 또한 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 경화제일 수 있으며, 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 폴리페놀, 아민, 산무수물 경화제 등이 사용될 수 있다.

보다 구체적으로, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 페놀 경화제의 예로는 페놀노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 비스페놀 A 노볼락 수지, 자일렌 노볼락 수지, 트리 페닐 노볼락 수지, 비페닐 노볼락 수지, 디시클로펜타디엔 노볼락 수지, 나프탈렌 노볼락 수지 등을 들 수 있다. 상기 페놀 경화제는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 것이거나 또는 알콕시실릴기를 갖지 않는 것일 수 있다.

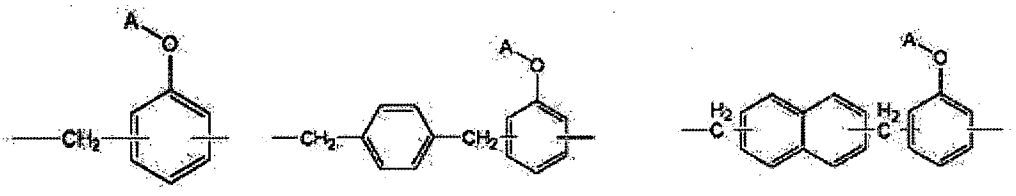
상기 페놀 경화제로는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 페놀 경화제와 알콕시실릴기를 갖지 않는 페놀 경화제가 각각 단독으로 사용되거나 또는 이들이 함께 사용될 수도 있다. 상기 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 페놀 경화제는 예를 들어, 본 출원인의 특허출원 제 2015-0002675 호에 기재되어 있는 것일 수 있다.

상기 특허출원 제 2015-0002675 호의 경화제는 하기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제이다.

[화학식 I-1]



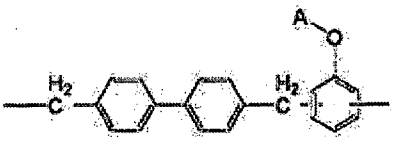
(상기 화학식 I-1 에서, Z 는 하기 화학식 1A 내지 1F 로 구성되는 그룹 중 하나이다.



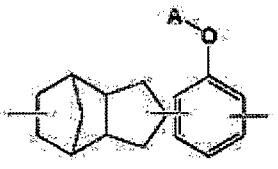
1A

1B

1C

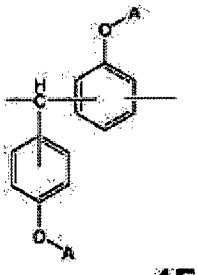


1D



1E

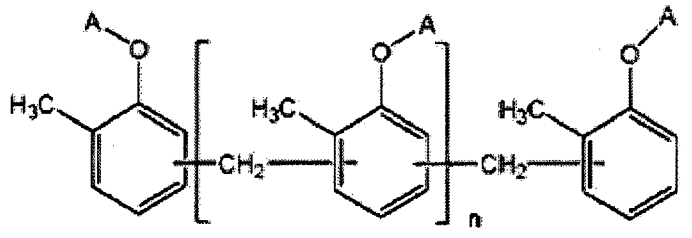
또는



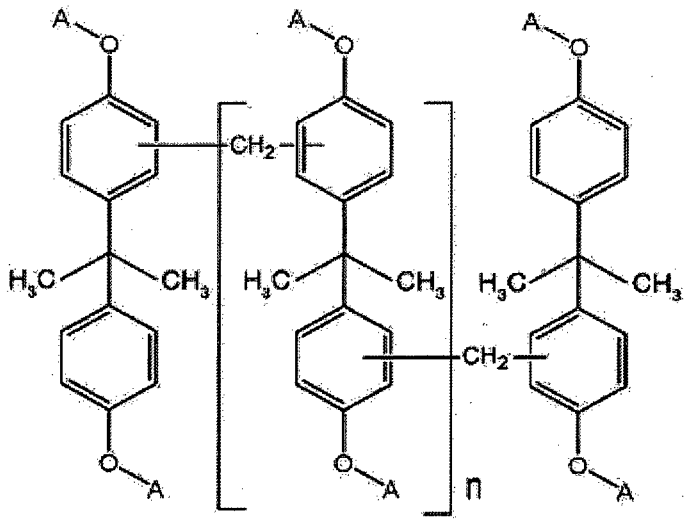
1F

)

[화학식 I-2]

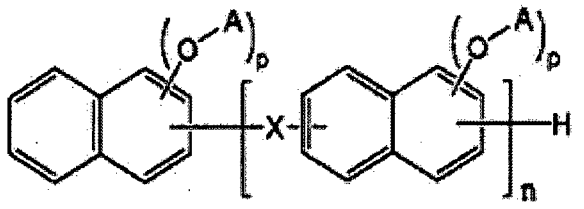


[화학식 I-3]

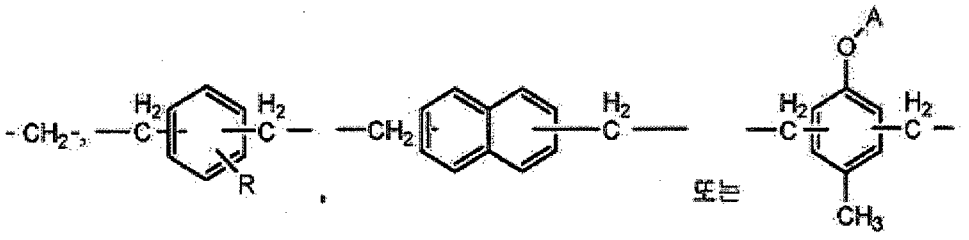


및

[화학식 I-4]

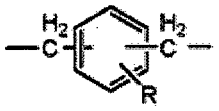


(상기 화학식 I-4 에서 p 는 1 또는 2 이며,



이며,

x 는



에서 R 은 C1-C10 의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

(상기 화학식 I-1 내지 I-4 에서,

적어도 하나의 A 는 하기 화학식 A2 또는 A3 이고, 적어도 하나의 A 가 A2 인 경우에, 나머지 A 는 하기 화학식 B2 또는 수소이고, 적어도 하나의 A 가 A3 인 경우에, 나머지 A 는 수소이며, n 은 1 이상의 정수이다.)

[화학식 A2]

$-(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$

[화학식 A3]

$-CONH(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$

(상기 화학식 A2 및 A3 에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 의 직쇄 혹은 분지쇄 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이며, m 은 3 내지 10 의 정수이다.)

[화학 식 B2]

$-(CH_2)_l-CH=CH_2$

(식 중, l 은 1 내지 8 의 정수이다.)

이로써 한정하는 것은 아니지만, 아민 경화제로는 지방족 아민, 지환족 아민, 방향족 아민, 기타 아민 및 변성폴리아민을 사용할 수 있으며, 2 개 이상의 일차 아민기를 포함하는 아민 화합물을 사용할 수 있다. 상기 아민 경화제의 구체적인 예로는 4,4'-디메틸아닐린(디아미노 디페닐 메탄) (4,4'-Dimethylaniline(diamino diphenyl methane, DAM 또는 DDM), 디아미노 디페닐설폰(diamino diphenyl sulfone, DDS), m-페 닐렌 디아민(m-phenylene diamine)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1 종 이상의 방향족 아민, 디에틸렌트 리아민(diethylene triamine, DETA), 디에틸렌테트라아민(diethylene tetramine), 트리에틸렌테트라아민(triethylene tetramine, TETA), m-크실렌 디아민(m-xylene diamine, MXDA), 메탄 디아민(methane diamine, MDA), N,N'-디에틸렌디아민(N,N'-diethylenediamine, N,N'-DEDA), 테트라에틸렌펜타아민(tetraethylenepentaa mine, TEPA), 및 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 1 종 이 상의 지방족 아민, 이소포론 디아민(isophorone diamine, IPDI), N-아미노에틸 피레라진(N-aminoethyl pipe razine, AEP), 비스 (4-아미노 3-메틸시클로헥실)메탄(Bis(4-amino 3-methylcyclohexyl)methane, Larominc 260)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1 종 이상의 지환족아민, 디시안디아미드(DICY) 등과 같은 기타 아민, 폴리아미드계, 에폭사이드계 등의 변성아민을 들 수 있다.

이로써 한정하는 것은 아니지만, 산무수물 경화제의 예로는 도데세닐 숙신산 무수물(dodecenyl succinic anhydride, DDSA), 폴리 아젤라익 폴리 안하이드리드(poly azelaic poly anhydride)등과 같은 지방족 산무수물, 헥사하이드로프탈릭 안하이드리드(hexahydrophthalic anhydride, HHPA), 메틸 테트라하이드로프탈릭 안하이드리드(methyl tetrahydrophthalic anhydride, MeTHPA), 메틸나딕 안하이드리드(methylnadic anhydride, MNA)등과 같은 지환족 산무수물, 트리 멜리트 안하이드리드(trimellitic anhydride, TMA), 피로멜리트산 디안하이드리드(pyromellitic acid dianh ydride, PMDA), 벤조페논테트라카르복시산 디안하이드리드(benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA) 등과 같은 방향족 산무수물, 테트라브로모프탈릭 안하이드리드(tetrabromophthalic anhydride, TBPA), 클로렌딕

안하이드리드(chlorendic anhydride) 등과 같은 할로겐계 산무수화물 등을 들 수 있다.

일 반적으로 경화제와 에폭시기의 반응 정도로 에폭시 복합체의 경화도를 조절할 수 있으며, 목적하는 경화도 범위에 따라 에폭시 화합물의 에폭시기의 농도를 기준으로 하여 경화제의 함량을 조절할 수 있다. 예를 들어, 페놀 경화제가 사용되는 경우에는, 페놀 경화제와 에폭시 그룹의 당량 반응에서는 에폭시 당량/페놀 당량 비가 0.5 내지 2.0 이 되도록, 또한, 예를 들어, 0.8 내지 1.5 이 되도록 경화제의 함량을 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.

페놀 경화제의 경우를 예로 하여 경화제의 배합량에 대하여 설명하였으나, 폴리페놀 경화제, 산무수물 경화제 및 본 명세서에 별도로 기재하지 않은 에폭시 화합물의 경화에 사용될 수 있는 어떠한 경화제 또한 원하는 경화도 범위에 따라 에폭시 조성물 중 총 에폭시기의 농도를 기준으로 하여 에폭시 작용기와 경화제의 반응성 작용기의 화학반응식에 따라 화학양론적 양으로 적합하게 배합하여 사용할 수 있으며, 이는 이 기술분야에서 일반적이다.

상기 충전제 또한 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 것이 사용될 수 있으며 특히 한정하는 것은 아니다. 충전제로는 무기입자 및/또는 섬유가 사용될 수 있다.

무기입자로는 종래 유기수지의 물성을 보강하기 위해 사용되는 것으로 알려져 있는 어떠한 무기입자가 사용 될 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 금속 산화물, 예를 들어, 실리카(예를 들어, 용융 실리카 및 결정성 실리카 포함), 지르코니아, 티타니아, 알루미나, 질화규소 및 질화알루미늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 금속산화물, 및 실세스퀴옥산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종 이 사용될 수 있다. 상기 무기입자는 단독으로 또는 2 종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

상기 무기입자로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 복합체의 사용용도, 구체적으로는 무기입자의 분산성 등을 고려 하여, 입자크기가 0.5 ㎜ 내지 수십 ㎛(예를 들어, 50 ㎛ 내지 100 ㎛)인 무기입자가 사용될 수 있다. 무기입자 는 에폭시 화합물에 분산되므로 입자크기에 따른 분산성의 차이로 인하여 상기한 크기의 무기입자가 함께 사 용되는 것이 바람직하다. 뿐만 아니라, 무기입자의 배합량을 높이기 위해서는, 무기입자의 입자 크기분포를 넓게 하여 배합하는 것이 바람직하다.

섬유로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 종래 유기 수지 경화물의 물성개선을 위해 사용되는 일반적인 어떠한 섬유가 사용될 수 있다. 구체적으로는 유리 섬유, 유기 섬유 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용된

용어 '유리 섬유'는 유리 섬유뿐만 아니라, 유리 섬유직물, 유리 섬유 부직물 등을 포함하는 의미로 사용된다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 유리 섬유로는 E 유리섬유, T 유리섬유, S 유리섬유, NE 유리섬유, D 유리섬유, 석영 유리섬유 등의 유리 섬유를 예로 들 수 있으며, 예를 들어, E 또는 T 유리 섬유를 예로 들 수 있다. 유기 섬유로는 이로써 특별 히 한정하는 것은 아니지만, 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유, 전방향족 섬유, 폴리벤조옥사졸 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에테르 술폰 섬유 , 폴리비닐리덴플로라이드 섬유, 폴리에틸렌 술파이드 섬유, 폴리에테르에테르케톤 섬유로 구성되는 그룹으 로부터 선택된 적어도 일종이 단독으로 혹은 이종 이상이 함께 사용될 수 있다.

나아가 상기 에폭시 조성물은 에폭시 조성물의 물성을 손상시키지 않는 범위에서, 에폭시 조성물의 물성조절을 위해 통상적으로 배합되는 경화촉매, 유기용매, 이형제, 표면 처리제, 난연제, 가소제, 항균제, 레벨링제, 소포제, 착색제, 안정제, 커플링제, 점도조절제, 희석제 등의 기타 첨가제가 또한 필요에 따라 배합될 수 있다.

상기 한 성분을 포함하는 에폭시 조성물은 예를 들어 다음과 같이 조성될 수 있다.
예를 들어, (A) 에폭시 화 합물, (B) 경화제, (C) 충전제 (D) 임의의 경화촉매 및/또는 첨가제 및 (E) 상기 알콕시실릴기 및 활성 에스테르를 포함할 수 있으며,

에폭시 조성물은 (A) 에폭시 화합물과 (B) 경화제의 반응으로 경화되며, (A) 에폭시 화합물과 (B) 경화제는 에폭시 화합물의 에폭시기와 경화제의 경화반응기가 1 당량비로 반응 하여 경화된다. 따라서, 경화정도 및 반응성을 고려하여, 에폭시 조성물에서, (B) 경화제는 에폭시 화합물의 에폭시 당량/경화제의 경화반응기 당량의 비가 0.5 내지 2.0 이 되도록, 또한, 예를 들어, 0.8 내지 1.5 이 되 도록 에폭시 조성물에 포함될 수 있다. 경화제의 경화반응기는 페놀 경화제인 경우에는 페놀기, 아민 경화제 의 경우에는 아민기, 그리고 산무수물 경화제인 경우에는 산무수물기일 수 있다.

(E) 상기 알콕시 실릴기 및 활성 에스테르를 갖는 화합물은 (B) 경화제의 양을 기준으로 배합된다. 즉 경화제: 알콕시실릴기 와 활성 에스테르를 갖는 화합물이 99: 1 내지 20: 80 중량비가 되도록 배합된다. 알콕시실릴기와 활성 에스테르를 갖는 화합물을 상기 범위로 배합하는 것이 저흡습성의 향상 측면에서 바람직하다. 알콕시실릴기와 활 성 에스테르를 갖는 화합물이 하한값보다 적게 배합되면, 충분한 저흡습성의 향상을 기대하기 어렵고, 상한 값보다 과량으로 배합되면, 경화시 네트워크 구조변화로 인하여 흡습특성이 오히려 악화될 수가 있다. 경화제: 알콕시실릴기와 활성 에스테르를 갖는 화합물은 바람직하게는 99:1 내지 50:

50 중량비, 좀 더 바람직하게는 97:3 내지 60:40 중량비가 되도록 배합될 수 있다.

상기 (C) 충전제는 에폭시 조성물의 총 고형분의 함량(충전제를 포함)을 기준으로, 총 고형분 함량 100 중량부에 대하여, 5 내지 95 중량부, 예를 들어 , 5 중량부 내지 90 중량부, 예를 들어 10 중량부 내지 90 중량부, 예를 들어, 30 중량부 내지 95 중량부, 예를 들어, 30 중량부 내지 90 중량부, 예를 들어, 5 중량부 내지 85 중량부, 예를 들어, 5 중량부 내지 60 중량부, 예를 들어, 10 중량부 내지 80 중량부, 예를 들어, 10 중량부 내지 50 중량부일 수 있다. 즉, 총 고형분 함량 100 중량부에 대하여 충전제가 5 중량부이면, 충전제를 포함하는 에폭시 조성물의 고형분 함량 100g 당 충전제의 함량이 5g 이다. 에폭시 조성물에서 고형분이란 에폭시 조성물 중 용매 이외의 모든 성분을 말한다.

즉, (C) 충전제는 상기 (A), (B) (C), 및 (E) 의 총 합량 100 중량부를 기준으로, 또는 경 화 촉매 및/또는 첨가제가 첨가되는 경우에는, (A), (B), (C), (D) 및 (E)의 총 함량 100 중량부를 기준으로 상기한 중량부로 포함될 수 있다.

충전제는 에폭시 경화물의 열팽창계수(CTE) 감소, 적용시 요구되는 적정한 점도 및 용도에 따라 이 기술분야가 적합한 양으로 배합할 수 있으며, 상기 범위로 배합함으로써 에폭시 조성물에서 요구되는 물성의 발현 측면에서 상기 범위의 양으로 배합될 수 있다.

예를 들어 , 상기 에폭시 조성물은 용매에서 상기 성분 (A) 내지 (E)를 고형분 함량이 1 중량% 내지 95 중량%이 되도록 배합한 후, 용매를 제거하고 경화시켜서 필요한 물품으로 제조할 수 있다. 상기 용매 중의 고형분 함량은 필요로 하는 최종 물품에 따라 이 기술분야의 기술자가 적합하게 조절할 수 있다.

상기 본 발명의 어떠한 구현에서 제공되는 어떠한 에폭시 조성물은 반도체용 및/또는 전기전자재료용으로 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 전자재료용으로는 프리프레그, 프리프레그에 금속층이 배치된 적층판, 기판, 필름, 인쇄배선 판, 패키징 재료 등일 수 있다. 본 발명의 또 다른 구현에 의하면, 본 발명의 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기 화합물을 포함하는 조성물로 제조된 인쇄배선판에 반도체 소자가 탑재된 반도체 장치 및/또는 본 발명 의 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기 화합물을 포함하는 조성물로 제조된 반도체 패키징 재료를 포함하는 반도체 장치가 제공된다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

합성예 1: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 비스페놀 A 합성 (제조방법 1)

(1) 제 1 단계

상온에서 2 구 플라스크에 2,2'-디알릴비스페놀 A (1-1) 20g, THF 100ml, 피리딘 50g 을 넣고 교반하였다. 그 후, 여기에 아세트산무수물 14.6g 을 첨가하고 1 시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 용매를 제거하고 에틸아세 테이트 300ml 을 넣어 H_2O 와 함께 워크업하였다. 유기층에 $MgSO_4$ 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후 셀라이트 필터로 여과하고 건조시켜서 에스테르기:히드록시기 비율이 1:1 인 중간생성물(1-1)을 얻었다. 얻어진 중간생성물(1-1)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

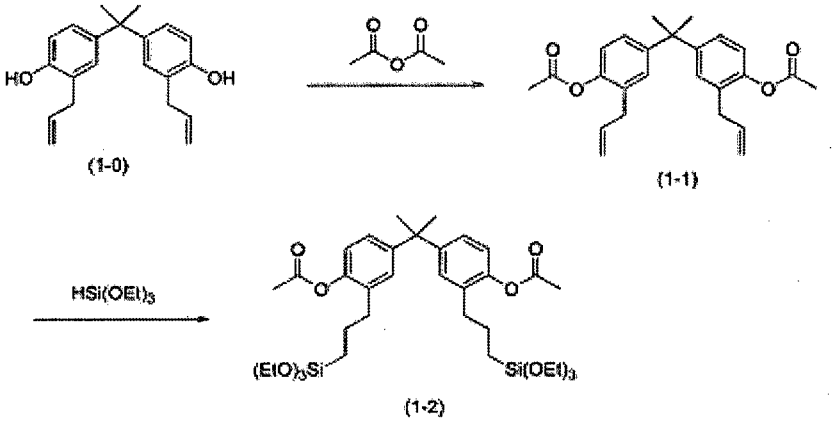
^{1} H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.17(d, 2H, J=3.2Hz), 7.08(dd, 2H, J=8.0Hz, 2.4Hz), 6.97(d, 2H, J=8Hz), 5.8 6-5.76(m, 2H), 5.03-4.98(m, 4H), 3.21(d, 4H, J=4.0Hz), 2.25(s, 6H), 1.63(s, 6H)

(2) 제 2 단계

상온에서 플라스크에 상기 중간생성물 (1-1) 20g, PtO_2 0.23g, 트리에톡시실란 18.4 g, 및 톨루엔 250ml 를 넣고 5 분간 상온 교반 하였다. 그 후, 온도를 80℃로 하여 12 시간 동안 가열 및 교반 한 다음 상온으로 냉각하고 셀라이트 필터로 여과하여 무기물을 제거하였다. 그 후, 톨루엔을 제거하고 건조 시켜서 에스테르기:에톡시실릴기 비율이 1:1 인 최종 목적물을 얻었다. 얻어진 최종 목적물(1-2)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

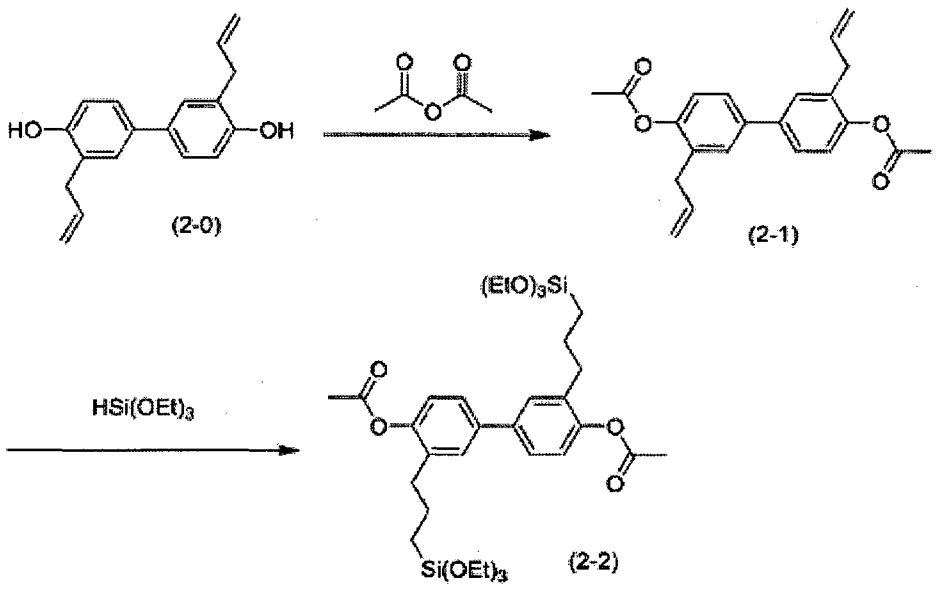
^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.18-6.92(m, 6H), 3.70(q, 12H, J =8.0Hz), 2.46-2.42(m, 4H), 2.26(s, 6H), 1.62(s, 6H), 1.55-1.47(m, 4H), 1.13(t, 18H, J=8.0Hz), 0.56-0 .52(m, 4H)

상기 합성예 1 의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 2: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 바이페닐 합성 (제조방법 1)

출발물질 및 사용한 반응물의 양이 다른 것을 제외하고는 상기한 합성예 1 과 동일한 방법으로 합성하였으며, 합성예 2 의 합성스킴은 아래와 같다.



최종화합물 (2-2)를 합성하기 위하여 사용한 1 단계 및 2 단계의 반응물의 양은 각각 하기 표 1 및 표 2 에 기재된 바와 같다.

【표 1】

합성예 2 의 1 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 2	출발물질 (2-0)	아세트산 무수물	피리딘	THF	중간생성물(2-1)의 [에스테르기]: [히드록시기]
1 단계	20g	16.9g	50g	100ml	1 : 1

【표 2】

합성예 2 의 2 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 2	중간생성물 (2-1)	트리에톡시실란	PtO_2	톨루엔	최종생성물 (2-2)의 [에스테르기]: [에톡시실릴기]
2 단계	20g	20.6g	0.26g	250ml	1 : 1

합성예 2 를 통하여 얻어진 중간 생성물(2-1)과 최종생성물 (2-2)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 2 의 1 단계: 중간생성물 (2-1)의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 1 : 1)

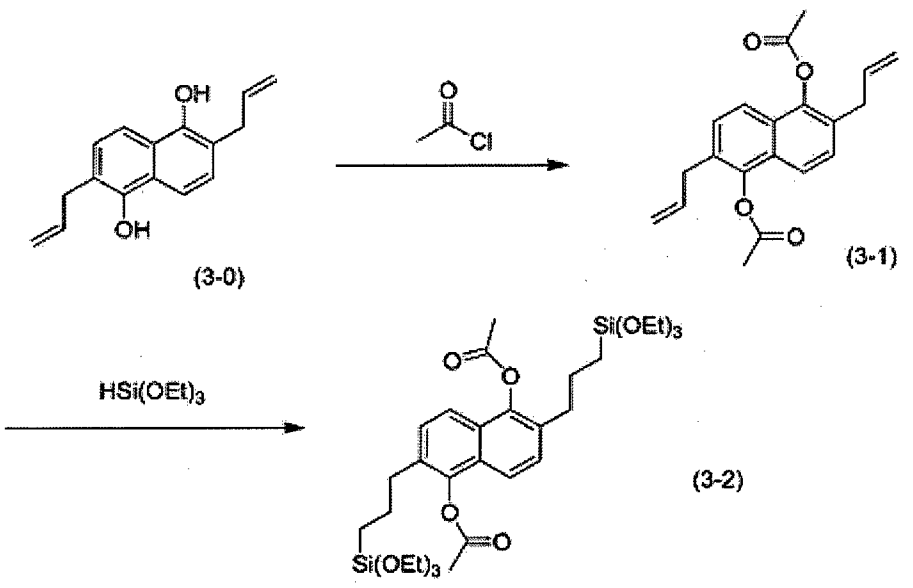
^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ=6.94(d, 4H, J=10.6Hz), 6.84(d, 2H, J=8.4Hz), 6.03~5.93(m, 2H), 5.12~5.05(m, 4H), 3.35 (d, 4H, J=6 .4Hz), 2.26 (s, 6H)

합성예 2 의 2 단계: 최종생성물 (2-2)의 NMR (에스테르기 : 알콕시실릴기 =1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ=6.94(d, 4H, J=10.6Hz), 6.84(d, 2H, J=8. 4Hz), 3.70(q,12H, J=8.0Hz), 2.63~2.60(m, 4H), 2.26 (s, 6H), 1.67~1.57(m, 4H), 1.13(t, 18H, J=8.0Hz), 0.61~0.56(m, 4H)

합성예 3: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 나프탈렌 합성 (제조방법 1)

출발물질 및 사용한 반응물의 종류 및 양이 다른 것을 제외하고는 상기한 합성예 1 과 동일한 방법으로 합성 하였으며, 합성예 3 의 합성스킴은 아래와 같다.



최종화합물 (3-2)를 합성하기 위하여 사용한 1 단계 및 2 단계의 반응물의 양은 각각 하기 표 3 및 표 4 에 기재된 바와 같다.

【표 3】

합성예 3 의 1 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 3	출발물질 (3-0)	아세틸 클로라이드	피리딘	THF	중간생성물 (3 -1)의 [에스테르기]: [히드록시기]
1 단계	20g	14.37g	50g	100ml	1 : 1

【표 4】

합성예 3 의 2 단계에 사용한 반응물 의 양

합성예 3	중간생 성물 (3-2)	트리에톡시실란	PtO_2	톨루엔	최종생성물 (3-2)의 [에스테르기]: [에톡시실릴기]
2 단계	20g	22.3g	0.28g	250ml	1 : 1

합성예 3 를 통하여 얻어진 중간 생성물(3-1)과 최종생성물 (3-2)의 NMR 데이타는 다음과 같다 .

합성예 3 의 1 단계: 중간생성물 (3-1)의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 1 : 1)

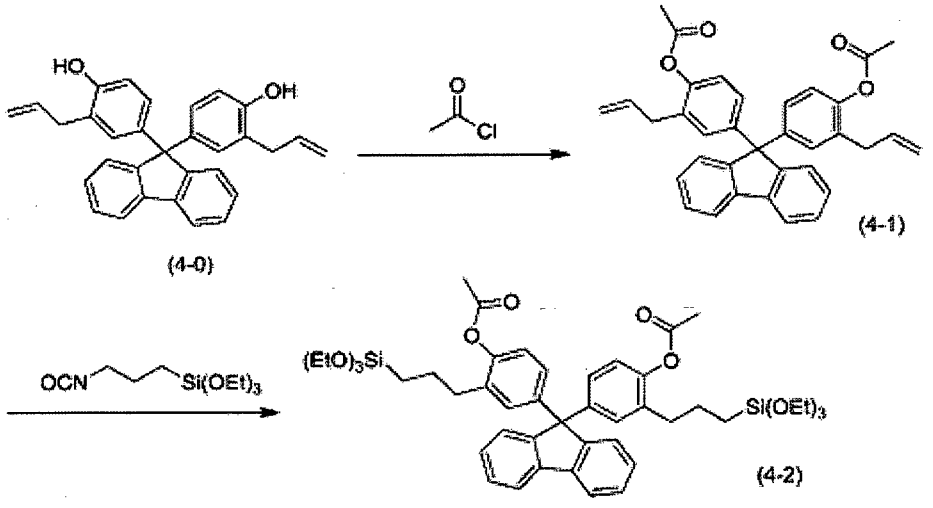
^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ=7.68(d, 2H, J=8.5Hz), 7.19(d, 2H, J=8.5Hz), 6.11~6.02(m, 2H), 5.25~5.10(m, 4H), 3.45(d, 4H, J=5.8Hz), 2.27 (s, 6H)

합성예 3 의 2 단계: 최종생성물 (3-2)의 NMR (에스테르기 : 에톡시실릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ=7.68(d, 2 H, J=8.5Hz), 7.19(d, 2H, J=8.5Hz), 3.70(q,12H, J=8.0Hz), 2.63~2.59(m, 4H), 2.27 (s, 6H), 1.66~1.57(m , 4H), 1.13(t, 18H, J=8.0Hz), 0.60~0.56(m, 4H)

합성예 4: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 카도화합물 합성 (제조방법 1)

출발물질 및 사용한 반응물의 종류 및 양이 다른 것을 제외하고는 상기한 합성예 1 과 동일한 방법으로 합성하였으며, 합성예 4 의 합성스킴은 아래와 같다.



최종화합물 (4-2)를 합성하기 위하여 사용한 1 단계 및 2 단계의 반응물의 양은 각각 하기 표 5 및 표 6 에 기재된 바와 같다.

【표 5】

합성예 4 의 1 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 4	출발물질 (4-0)	아세틸 클로라이드	피리딘	THF	중간생성물(4- 1)의 [에스테르기]: [히드록시기]
1 단계	20g	8.02g	50g	100ml	1 : 1

【표 6】

합성예 4 의 2 단계에 사용한 반응물 의 양

합성예 4	중간생 성물(4-1)	트리에톡시실란	PtO_2	톨루엔	최종생성물 (4-2)의 [에스테르기]: [에톡시실릴기]
2 단계	20g	14.1g	0.21g	250ml	1 : 1

합성예 4 를 통하여 얻어진 중간 생성물(4-1)과 최종생성물 (4-2)의 NMR 데이타는 다음과 같다 .

합성예 4 의 1 단계: 중간생성물 (4-1)의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 1 : 1)

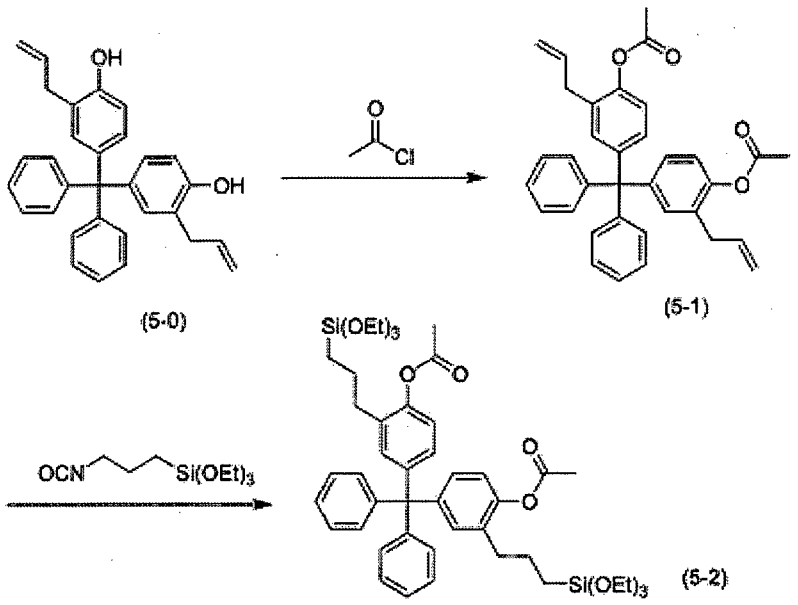
^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ=7.74(d, 2H, J=7.2Hz), 7.36~7.22(m, 6H), 6.96(d, 2H, J=2.4Hz), 6.88(dd, 2H, J=2.4, 6.0Hz), 6.62(d, 2H, J=8.4Hz), 5.97~5.87(m, 2H), 5.09~5.04(m, 4H), 3.48(d, 4H, J= 6.0Hz), 2.27 (s, 6H)

합성예 4 의 2 단계: 최종생성물 (4-2)의 NMR (에스테르기 : 에톡시실릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ=7.74(d, 2H, J=7.2Hz), 7.36~7.22(m, 6H), 6.96(d, 2H, J=2.4Hz), 6.88(dd, 2H, J=2.4, 6.0Hz), 6.62(d, 2H, J=8.4Hz), 3.70(q,12H, J=8.0Hz), 2.63~2 .60(m, 4H), 2.27 (s, 6H), 1.67~1.57(m, 4H), 1.13(t, 18H, J=8.0Hz), 0.61~0.56(m; 4H)

합성예 5 : 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 테트라페닐메탄화합물 합성 (제조방법 1)

출발물질 및 사용한 반응물의 종류 및 양이 다른 것을 제외하고는 상기한 합성예 1 과 동일한 방법으로 합성하였으며, 합성예 5 의 합성스킴은 아래와 같다.



최종화합물 (5-2)를 합성하기 위하여 사용한 1 단계 및 2 단계의 반응물의 양은 각각 하기 표 7 및 표 8 에 기재된 바와 같다.

【표 7】

합성예 5 의 1 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 5	출발물질 (5-0)	아세틸 클로라이드	피리딘	THF	중간생성물 (5 -1)의 [에스테르기]: [히드록시기]
1 단계	20g	7.99g	50g	100ml	1 : 1

【표 8】

합성예 5 의 2 단계에 사용한 반응물 의 양

합성예 5	중간생 성물 (5-1)	트리에톡시실란	PtO_2	톨루엔	최종생성물 (5-2)의 [에스테르기]: [에톡시실릴기]
2 단계	20g	14.0g	0.18g	250ml	1 : 1

합성예 5 를 통하여 얻어진 중간 생성물(5-1)과 최종생성물 (5-2)의 NMR 데이타는 다음과 같다 .

합성예 5 의 1 단계: 중간생성물 (5-1)의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$):δ=7.26-7.00 (m, 12H), 6.86-6.71 (m, 4H), 6.03~5.94(m, 2H), 5.12~ 5.05(m, 4H), 3.37~3.30(m, 4H), 2.28(s, 6H)

합성예 5 의 2 단계: 최종생성물 (5-2)의 NMR (에스테르기 : 알콕시실릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$):δ=7.26-7.00 (m, 12H), 6.86-6.71 (m, 4H), 3.70(q,12H, J=8.0Hz), 2.63~2.60(m, 4H), 2.28(s, 6H), 1.67~1.57(m, 4H), 1.13(t, 18 H, J=8.0Hz), 0.61~0.56(m, 4H)

합성예 6: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 페놀노볼락합성 (제조방법 2)

(1) 제 2-1 단계

상온에서 2 구 플라스크에 페놀노볼락(6-0) 20g, THF 100ml, 피리딘 50g, 아세트산무수물 9.5g 을 첨가하고 1 시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, THF, 피리딘을 제거하 고 에틸아세테이트 300ml 을 넣어 H_2O 와 함께 워크업하였다. 유기층에 $MgSO_4$ 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후 셀라이트 필터로 여과하고 증발 및 건조시켜서 에스테르:히드록시기 비율이 1:1 인 중간생성물(6-1)을 얻었다. 얻어진 중간생성물 (6-1)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=9.40-9.17(m, 3.52H) 7.26-6.63(m, 21.68H), 3.97-3.71(m, 10.5 6H), 2.27-2.08(m, 9.92H)

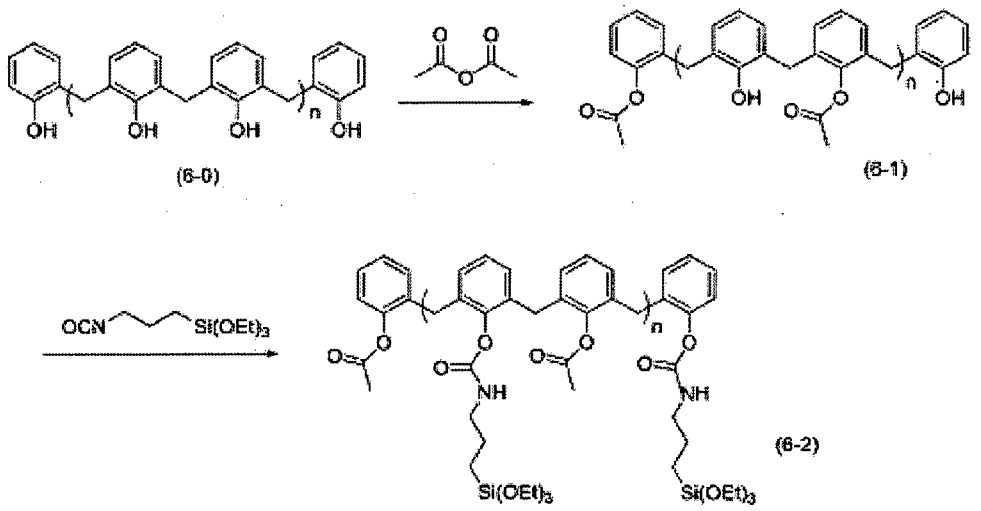
(2) 제 2-2 단계

상온에서 2 구 플라스크에 상기 제 2-1 단계에서 합성한 중간생성물 (6-1) 20g 과 THF 50ml 을 넣고 교반하였다. 그 후 여기에 3-(트리에톡시실릴)프로필이소시아네이트 23.1g 을 10 분 동안 상온에서 천천히 첨가하고 온도를 50℃로 하여 5 시간 동안 가열 및 교반하였다. 반응 종결 후, 상온으로 냉각하고 증발기를 이용하여 THF 를 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조시켜서 에스테르: 에톡시실릴기 비율이 1:1 인 최종 목적물 (6-2)을 얻었다.

얻어진 최종생 성물 (6-2)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.80-7.71(m, 2.32H), 7.26-6.63(m, 21.68H), 3.97-3.71(m, 27.56H), 3.06-3.01(m, 5.85H), 2.27-2.08(m, 9.90H), 1.57-1 .46(m, 6.06H), 1.20-1.10(m, 27.23H), 0.64-0.55(m, 5.88H)

상기 합성예 6 의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 7 내지 합성예 8: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 페놀노볼락합성 (제조방법 2)

사용된 반응물의 양을 제외하고는, 상기한 합성예 6 와 동일한 방법으로 1 단계 및 2 단계 반응을 진행하여 최종 화합물을 합성하였다. 합성예 7 및 합성예 8 에서 합성된 최종 목적 물 (7-2) 및 (8-2)의 에스테르: 알콕시실릴기의 비율은 각각 10 : 1 과 2.63 : 1 이고, 각 합성 단계에서 사 용한 반응물의 양은 아래 표 9 와 표 10 에 기재된 바와 같다.

【표 9】

합성예 7 내지 합성예 8 의 1 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 (1 단계)	페놀 노볼락 (6-0)	아세트산 무수물	피리딘	THF	중간생성물의 [에스테르기]: [히드록시기]
7	20g	17. 34g	50g	50ml	10 : 1
8	20g	13.83g	50g	50ml	2.63 : 1

【표 10】

합성예 7 내지 합성예 8 의 2 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 (2 단계)	중간생성물	3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트	최종 화합물 [에스테르기] : [에톡시실릴기]
7	2 0g	3.08g	10 : 1
8	20g	9.86g	2.63 : 1

합성예 7 을 통하여 얻어진 중간 생성물과 최종생성물의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 7 의 1 단계: 중간생성물의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 10 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=9.40-9.17(m, 0.59H) 7.26-6.63(m, 21.68H), 3.97-3.71(m, 10.01H), 2.27-2.08(m, 18.05H)

합성예 7 의 2 단계: 최종생성물의 NMR (에스테르기 : 에톡시실릴기 = 10 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.27-6.63(m, 21.68H), 3.97-3.59(m, 13.17H), 3.05-3.01(m, 1.23H), 2.27-1.90(m, 18.07H), 1.57-1.46(m, 1.34H), 1.20-1.10(m, 5.39H), 0.64-0.55(m, 1.19H)

합성예 8 를 통하여 얻어진 중간 생성물과 최종생성물의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 8 의 1 단계: 중간생성물의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 2.63 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=9.40-9.17(m, 1.98H) 7.26-6.63(m, 21.68H), 3.97-3.71(m, 12.41H), 2.27-2.08(m, 14.52H)

합성예 8 의 2 단계: 최종생성물의 NMR (에스테르기 : 에톡시실릴기 = 2.63 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.80-7.71(m, 1.34H), 7.26-6.63(m, 21.68H), 3.99-3.71(m, 20.12H), 3.07-3.01(m, 3.50H), 2.28-2.07(m, 14.17H), 1.57-1.46(m, 3.69H), 1.20-1.10(m, 13.01H), 0.64-0.55(m, 3.61H)

합성예 9 내지 합성예 10: 활성에스테르 및 메톡시실릴기를 갖는 페놀노볼락합성 (제조방법 2)

사용된 반응물의 양과 3-(트리메톡시실릴)프로필 이소시아네이트를 사용한 것을 제외하고는, 상기한 합성예 6 과 동일한 방법으로 1 단계 및 2 단계 반응을 진행하여 최종 화합물을 합성하였다. 합성예 9 및 합성예 10 에서 합성된 최종 목적물의 에스테르: 메톡시실릴기의 비율은 각각 2.87: 1 과 1.30: 1 이고, 각 합성 단계에서 사용한 반응물의 양은 아래 표와 같다.

【표 11】

합성예 9 내지 합성예 10 의 1 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 (1 단계)	페놀 노볼락 (6-0)	아세트산 무수물	피리딘	THF	중간생성물의 [에스테르기]: [히드록시기]
9	20g	14. 15g	50ml	100ml	2.87 : 1

10	20g	10.79g	50ml	100ml	1.30 : 1

【표 12】

합성예 9 내지 합성예 10 의 2 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 (2 단계)	중간 생성물	3-(트리메톡시실릴)프로필 이소시아네이트	최종 화합물 [에스테르기] : [메톡시실릴기]
9	2 0g	7.63g	2.87 : 1
10	20g	13.60g	1.30 : 1

합성예 9 를 통하여 얻어진 중간 생성물과 최종생성물의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 9 의 1 단계: 중간생성물의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 2.87 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=9.40-9.17(m, 1.59H) 7.26-6.63(m, 21.68H), 3.97-3.71(m, 9.63H), 2.27-2.08(m, 14.38H)

합성예 9 의 2 단계: 최종생성물의 NMR (에스테르기 : 메톡시실릴기 = 2.87 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ= 7.81-7.71(m, 1.68H), 7.27-6.63(m, 21.68H), 3.97-3.35(m, 25.81H), 3.05-3.01(m, 3.44H), 2.27-1.90(m, 14.50H), 1.57-1.46(m, 3.63H), 0.64-0.55(m, 3.37H)

합성예 10 를 통하여 얻어진 중간 생성물과 최종 생성물의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 10 의 1 단계: 중간생성물의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 1.3 : 1)

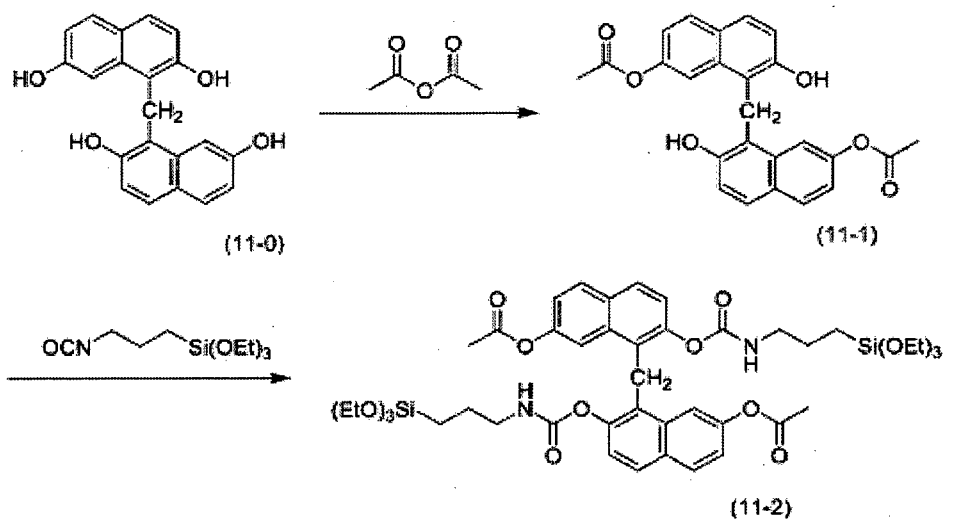
^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=9.40-9.17(m, 2.25H) 7.26-6.63(m, 21.68H), 3.97-3.71(m, 9.55H), 2.27-2.08(m, 11.39H)

합성예 10 의 2 단계: 최종생성물의 NMR (에스테르기 : 메톡시실릴기 = 1.3 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.80-7.70(m, 1.99H), 7.27-6.63(m, 21.68H), 3.97-3.59(m, 36.12H), 3.05-3.01(m, 5.24H), 2.27-1.90(m, 10.36H), 1.57-1.46(m, 5.54), 0.64-0.55(m, 5.32H)

합성예 11: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 바이나프탈렌합성 (제조방법 2)

출발물질 및 사용한 반응물의 양이 다른 것을 제외하고는 상기한 합성예 6 과 동일한 방법으로 합성하였으며, 합성예 11 의 합성 스킴은 아래와 같다.


HO
OH
CH2
HO
OH
(11-0)
O
O
O
O
OH
CH2
HO
O
O
(11-1)
OCN
Si(OEt)3
(EtO)3Si
H
N
O
O
O
O

합성예 11 의 1 단계: 중간생성물 (11-1)의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 1 : 1)

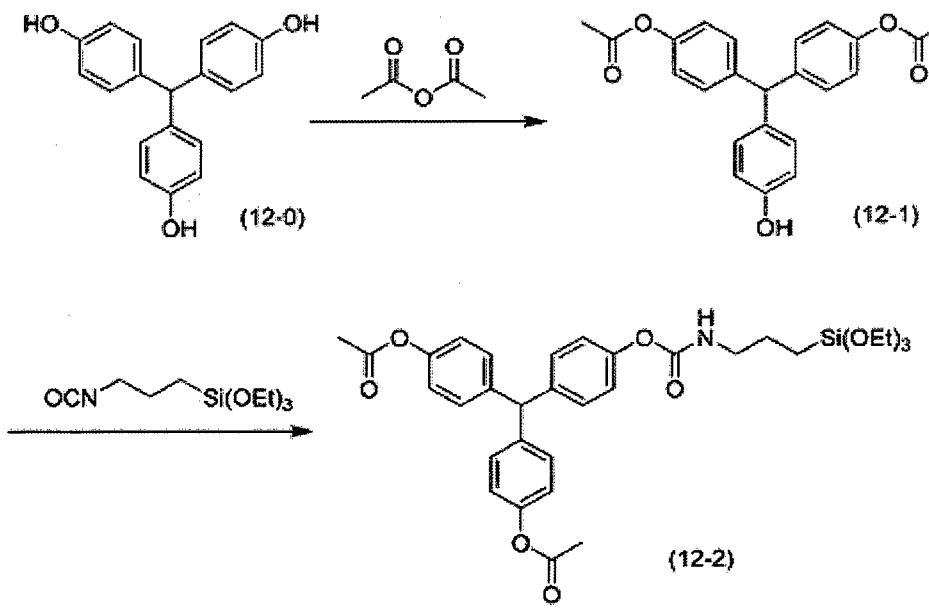
^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=9.50~9.11 (br s, 2H), 7.78-7.66(m, 4H), 7.34-7.25(m, 4H), 6.92-6.89 (m, 2H), 4.76(s, 2H), 2.16 (s, 6H)

합성예 11 의 2 단계: 최종생성물 (11-2)의 NMR (에스테르기 : 에톡시실릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.78-7.66(m, 4H), 7.34-7. 25(m, 4H), 6.92-6.89(m, 2H), 4.76(s, 2H), 3.84-3.78(m, 12H), 3.36-3.25(m, 4H), 2.27(s, 6H), 1.75-1.7 0 (m, 4H), 1.22 (t, 18H, J=7.2Hz), 0.67-0.60 (m, 4H)

합성예 12: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 트라이페닐메탄 합성 (제조방법 2)

출발물질 및 사용한 반응물의 양이 다른 것을 제외하고는 상기한 합성예 6 과 동일한 방법으로 합성하였으며, 합성예 12 의 합성스킴은 아래와 같다.



최종화합물 (12-2)를 합성하기 위하여 사용한 1 단계 및 2 단계의 반응물의 양은 각각 하기 표 15 및 표 16 에 기재된 바와 같다.

【표 15】

합성예 12 의 1 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 12	출발물질 (12-0)	아세트산 무수물	피리딘	T HF	중간생성물 (12-1)의 [에스테르기]: [히드록시기]
1 단계	20g	14.0g	50g	100ml	2 : 1

【표 16】

합성예 12 의 2 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 12	중간생성물 (12-1)	3-(트리에톡시실릴) 프로필 이소시아네 이트	최종 생성물 (12-2)의 [에스테르기] : [에톡시실릴기]
2 단계	20g	13.1g	2 : 1

합성예 12 를 통하여 얻어진 중간 생성물(12-1)과 최종생성물 (12-2)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 12 의 1 단계: 중간생성물 (12-1)의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 2 : 1)

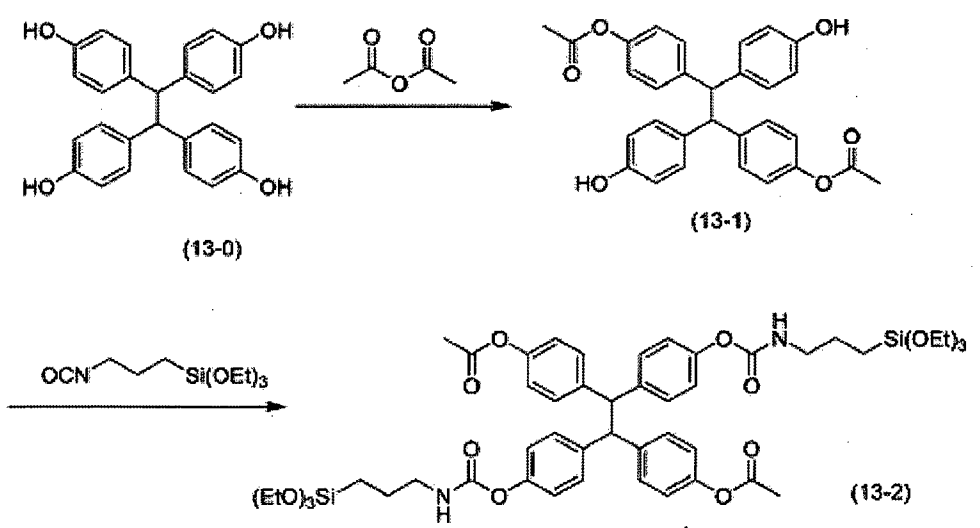
^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=9.27(br s, 1H), 7.21-7.10(m, 10H), 6.75(s, 2H), 3.28(s, 1H), 2.17(s, 6H)

합성예 12 의 2 단계: 최종생성물 (12-2)의 NMR (에스테르기 : 에톡시실릴기 = 2 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.21-7.10(m, 10H), 6.75(s, 2H), 3.70(q,6H, J=8.0Hz), 3.28(s, 1H), 2.63~2.60(m, 2H), 2.17(s, 6H), 1.67~1.57(m, 2H), 1.13(t, 9H, J=8.0Hz), 0.61~0.56(m, 2H)

합성예 13: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 테트라메틸에탄화합물 합성 (제조방법 2)

출발물질 및 사용한 반응물의 양이 다른 것을 제외하고는 상기한 합성예 6 과 동일한 방법으로 합성하였으며, 합성예 13 의 합성스킴은 아래와 같다.



최종화합물 (13-2)를 합성하기 위하여 사용한 1 단계 및 2 단계의 반응물의 양은 각각 하기 표 17 및 표 18 에 기재된 바와 같다.

【표 17】

합성예 13 의 1 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 13	출발물질 (13-0)	아세트산 무수물	피리딘	THF	중간생성물 (1 3-1)의 [에스테르기]: [히드록시기]
1 단계	20g	10.2g	50g	100ml	1 : 1

【표 18】

합성예 13 의 2 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 13	중간생성물 (13-1)	3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트	최종생성물 (13-2)의 [에스테르기] : [에톡시실릴기]
2 단계	20g	20.5g	1 : 1

합성예 13 를 통하여 얻어진 중간 생성물(13-1)과 최종생성물 (13-2)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 13 의 1 단계: 중간생성물 (13-1)의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 1 : 1)

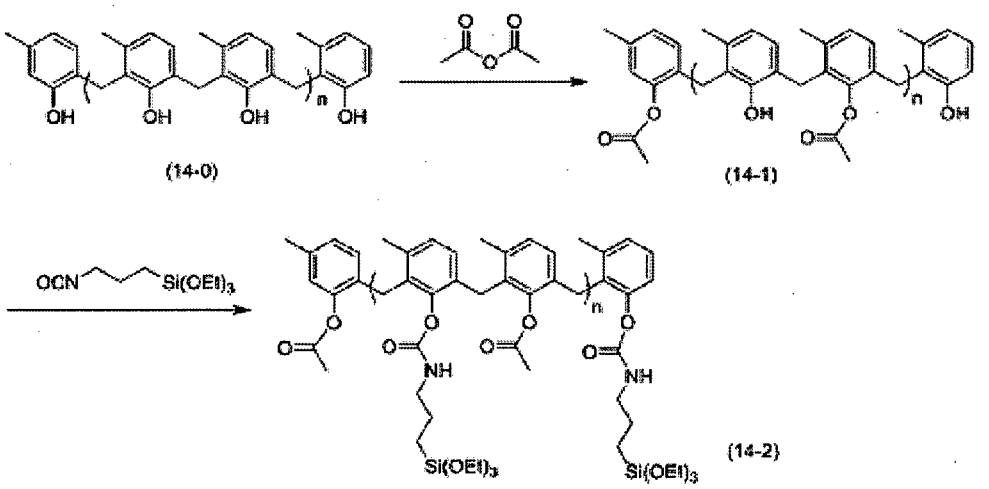
^{1}H NMR (400MHz, DMSO):δ=9.49~9.11 (br s, 2H), 7.31-7.11(m, 12H), 6.68-6.55(m, 4H), 4.54(s, 2 H), 2.26 (s, 6H)

합성예 13 의 2 단계: 최종생성물 (13-2)의 NMR (에스테르기 : 에톡시실릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.31-7.11(m, 12H), 6.68-6.55(m, 4H), 4.54(s, 2H), 3.83-3.77 (m, 12H), 3.25-3.23(m, 4H), 1.74-1.66 (m, 4H), 1.24 (t, 18H, J=7.2Hz), 2.26 (s, 6H), 0.70-0.66 (m, 4 H)

합성예 14: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 크레졸 노볼락화합물 합성 (제조방법 2)

출발물질 및 사용한 반응물의 양이 다른 것을 제외하고는 상기한 합성예 6 과 동일한 방법으로 합성하였으며, 합성예 14 의 합성스킴은 아래와 같다.



최종화합물 (14-2)를 합성하기 위하여 사용한 1 단계 및 2 단계의 반응물의 양은 각각 하기 표 19 및 표 20 에 기재된 바와 같다.

【표 19 】

합성예 14 의 1 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 14	출발물질 (14-0)	아세트산 무수물	피리딘	THF	중간생성물 (14-1)의 [에스테르기]: [히드록시기]
1 단계	20g	8.7g	50g	100ml	1:1

【표 20】

합성예 14 의 2 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 14	중간생성물 (14-1)	3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트	최종생성물 (14-2) [에스테르기] : [에톡시실릴기]
2 단계	20g	17.7g	1 : 1

합성예 14 를 통하여 얻어진 중간 생성물(14-1)과 최종생성물 (14-2)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 14 의 1 단계: 중간생성물 (14-1)의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 1 : 1)

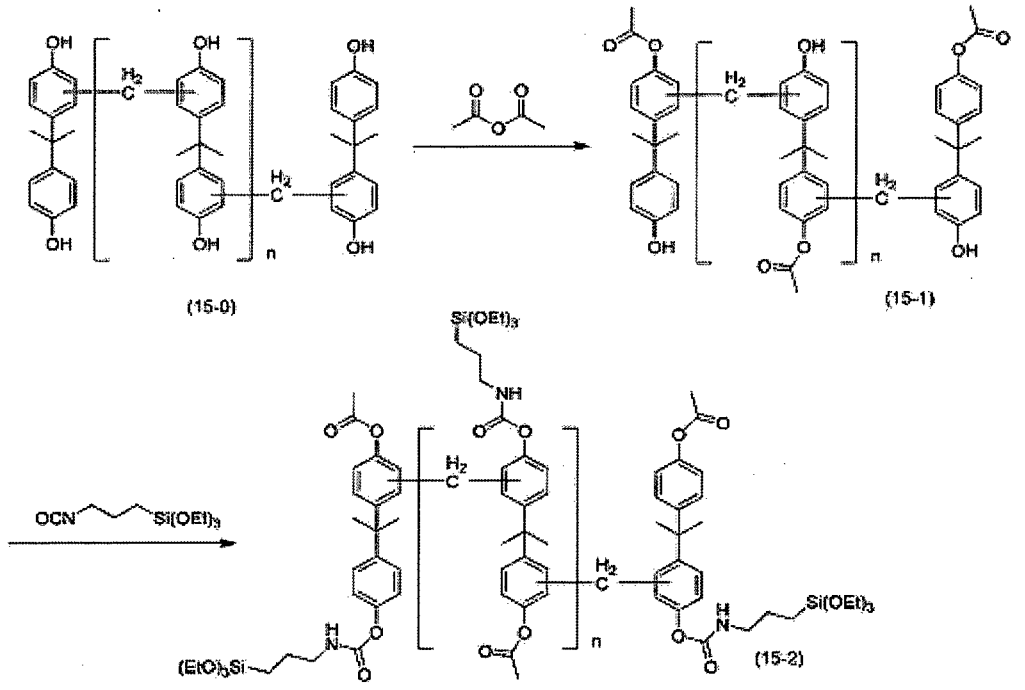
^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=9.32(br.s, 1.85H), 7.02-6.89(m, 10H), 4.24-3.36(m, 6.25H), 2.29-2.0 6(m, 20.28H)

합성예 14 의 2 단계: 최종생성물 (14-2)의 NMR (에스테르기 : 에톡시실릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.77(br.s, 1.97H), 7.02-6.89(m, 10H), 4.24-3.36(m, 19.25H), 3.18-3.01(m, 4.58H), 2.29-2.06(m, 19.88H), 1.73-1.40(m, 4.33H), 1.20-1.14(m, 19.99H), 0.64-0.50(m, 4 .11H)

합성예 15: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 비 스페놀 A 노볼락화합물 합성 (제조방법 2)

출발물질 및 사용한 반응물의 양이 다른 것을 제외하고는 상기한 합성예 6 과 동일한 방법으로 합성하였으며, 합성예 15 의 합성스킴은 아래와 같다.



최종화합물 (15-2)를 합성하기 위하여 사용한 1 단계 및 2 단계의 반응 물의 양은 각각 하기 표 21 및 표 22 에 기재된 바와 같다.

【표 21】

합성예 15 의 1 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 15	출발물질 (15-0)	아세트산 무수물	피리딘	THF	중간생성물 (1 5-1)의 [에스테르기]: [히드록시기]
1 단계	20g	8.7g	50g	100ml	1 : 1

【표 22】

합성예 15 의 2 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 11	중간생성물 (15-1)	3-(트리에톡시실릴) 프로필 이소시아네이트	최종생성물 (15-2)의 [에스테르기] : [에톡시실릴기]
2 단계	20g	17.7g	1 : 1

합성예 15 를 통하여 얻어진 중간 생성물(15-1)과 최종생성물 (15-2)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 15 의 1 단계: 중간생성물 (15-1)의 NMR (에스테르기 : 히드록시기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=9.31 (br.s, 4.45H), 7.76(br.s, 4.81H), 7.29-6.75 (m, 32.10H), 4.22- 3.79(m, 12.12H), 2.27~2.05(m,15.82H), 1.62-1.39(m, 35.86H)

합성예 15 의 2 단계: 최종 생성물 (15-2)의 NMR (에스테르기 : 에톡시실릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ= 7.76(br.s, 4.81H), 7.29-6.75 (m, 32.10H), 4.22-3.79(m, 44.12H), 3.36-3.28(m, 12.12H), 2.27~2.05(m,15 .82H), 1.62-1.39(m, 45.86H), 1.20-1.07(m, 49.98H), 0.67-0.51(m, 10.02H)

합성예 16: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 페놀노볼락합성 (제조방법 3)

(1) 제 1 단계

상온에서 2 구 플라스 크에 페놀노볼락(6-0) 20g, 알릴브로마이드 11.3g 및 THF 200ml 을 넣고 교반하였다. 그 후, 여기에 H $_2$O 200ml 에 소디움히드록하이드 7.5g 을 녹인 용액을 1 시간 동안 상온에서 천천히 첨가하고 4 시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 증발기를 이용하여 THF 를 제거하고 에틸아세테이트 400ml 을 넣어 H_2 O 와 함께 워크업하였다. 유기층에 $MgSO_4$ 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후 셀라 이트 필터로 여과하고 증발 및 건조시켜서 알릴기:히드록시기 비율이 1:1 인 중간생성물(16-1)을 얻었다. 얻어진 중간생성물 (16-1)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 16 의 1 단계: 중간생성물 (16-1)의 NM R (히드록시기 : 알릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.26-6.80(m, 21.68H), 6. 05-5.91(m, 3.73H), 5.39-5.20(m, 6.65H), 4.58-4.49(m, 5.52H), 3.93-3.65(m, 9.71H)

(2) 제 2 단계

상온에서 2 구 플라스크에 상기 제 1 단계에서 합성한 중간생성물(16-1) 20g, THF 100ml, 피리딘 50g 을 넣고 교반하였다. 그 후, 여기에 아세트산무수물 10.5g 을 10 분 동안 상온에서 천천히 첨가하고 1 시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 증발기를 이용하여 THF, 피리딘을 제거하고 에틸아세테이트 300ml 을 넣어 H_2O 와 함께 워크업하였다. 유기층에 $MgSO_4$ 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후 셀라이트 필터로 여과하고 증발 및 건조시켜서 에스테르:알릴기 비율이 1:1 인 중간생성물(16-2)을 얻었다. 얻어진 중간생성물 (16-2)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 16 의 2 단계: 중간생성물 (16-2)의 NMR (에스테르기 : 알릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.27-6.80(m, 21.68H), 6.05-5.92(m, 3.71H), 5.39-5.20(m, 6.63H), 4.57-4.49(m, 5.46H), 3.92-3.66(m, 9.65H), 2.25-1. 96(m, 9.96H)

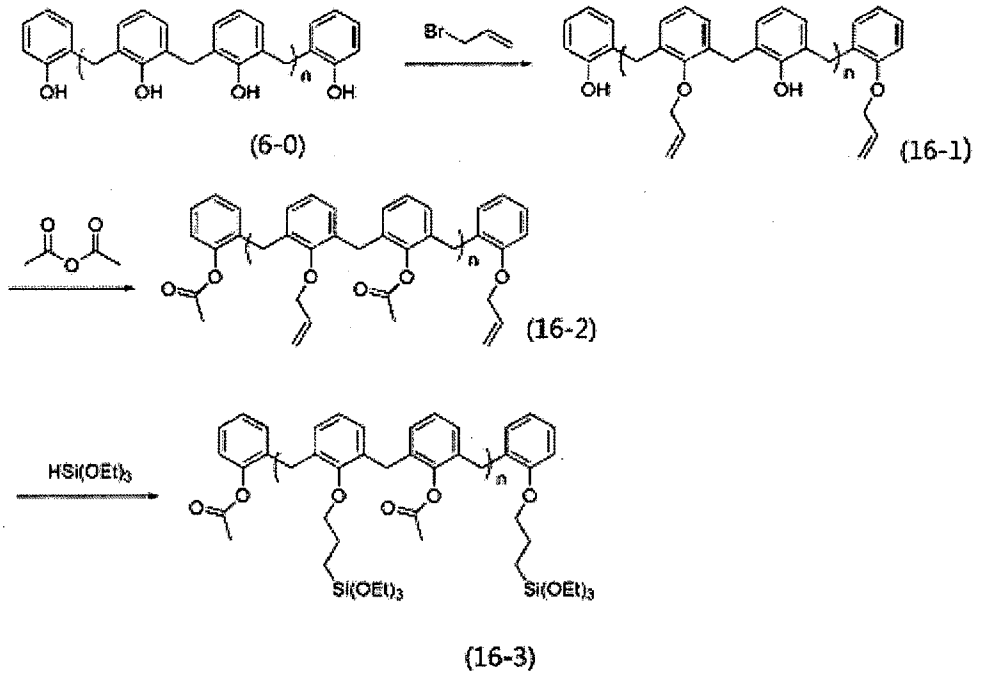
(3)제 3 단계

상온에서 플라스크에 상기 제 2 단계에서 합성한 중간생성물(16-2) 20g, PtO_2 0.30g, 트리에톡시실란 12.1g, 및 톨루엔 250ml 를 넣고 5 분간 상온에서 교반하였다. 그 후, 온도를 80℃로 하여 12 시간 동안 가열 및 교반한 다음 상온으로 냉각하고 셀라이트 필터로 여과하여 무기물을 제거하였다. 그 후, 증발 및 건조시켜서 톨루엔을 제거하고 진공 펌프를 이용하여 완전히 건조시켜 서 최종 목적물(16-3)을 얻었다. 얻어진 최종생성물 (16-3)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 16 의 3 단계: 최종생성물 (16-3)의 NMR (에스테르기 : 에톡시실릴기 = 1 : 1)

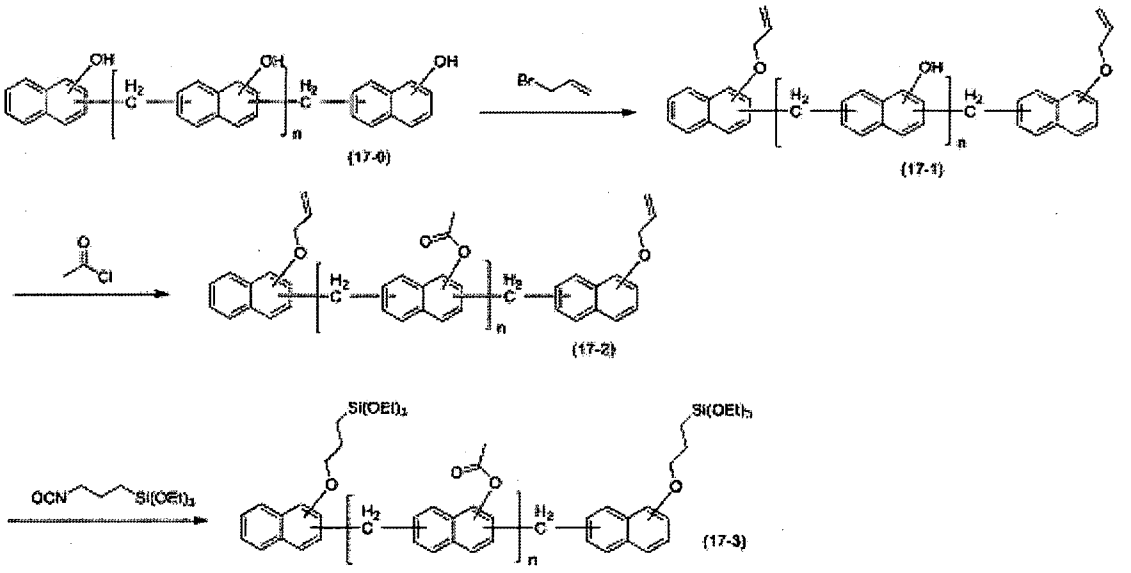
^{1}H NMR (400 MHz, DMSO): δ=7.27-6.76(m, 21.68H), 3.92-3.72(m, 43.90H), 2.23-2.09(m, 9.81H), 1.72-1.69(m, 6.25H), 1.17-1.04(m, 40.45H), 0.68-0.65(m, 7.40H)

합성예 16 의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 17: 활성에스테르 및 에톡시실릴기를 갖는 나프탈렌노볼락 합성 (제조방법 3)

출발물질 및 사용한 반응물의 종류 및 양이 다른 것을 제외하고는 상기한 합성예 16 과 동일한 방법으로 합성하였으며, 합성예 17 의 합성스킴은 아래와 같다.



최종화합물 (17-3)를 합성하기 위하여 사용한 1 단계, 2 단계 및 3 단계의 반응물의 양은 각각 하기 표 23, 표 24 및 표 25 에 기재된 바와 같다.

【표 23】

합성예 17 의 1 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 17	출발물질 (17-0)	알릴브로마이드	소디움히드록사이드	THF	H_2O	중간생성물 (17-1)의 [히드록시기]: [알릴기]
1 단계	20g	8.8g	5.8g	200ml	200ml	1 : 1

【표 24】

합성예 17 의 2 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 17	중간생성물 (17-1)	아세틸 클로라이드	피리딘	THF	중간생성물 (17-2)의 [에스테르기]: [알릴기]
2 단계	20g	5.69g	50g	100ml	1 : 1

【표 25】

합성예 17 의 3 단계에 사용한 반응물의 양

합성예 17	중간생성물 (17-2)	트리에톡시실란	PtO_2	톨루엔	최종생성물 (17-3)의 [에스테르기]: [에톡시실릴기]
3 단계	20g	10.0g	0.25g	250g	1 : 1

합성예 17 를 통하여 얻어진 중간 생성물들(17-1, 17-2)과 최종생성물 (17-3)의 NMR 데이타는 다음과 같다.

합성예 17 의 1 단계: 중간생성물(17-1)의 NMR (히드록시기 : 알릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=8.03-7.51(m, 11.99H), 7.39-6.85(m, 15.43H), 6.05-6.01(m, 2.48H), 5.40-5.20(m, 5.46H), 4.50-4.46(m, 5.39H), 4.12-3.43(m, 14.9H)

합성예 17 의 2 단계: 중간생성물 (17-2)의 NMR (에스테르기 : 알릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=8.03-7.51(m, 11.99H), 7.39-6.85(m, 15.43H), 6.05-6.01(m, 2.48H), 5.40-5.20(m, 5.46H), 4.50-4.46(m, 5.39H), 4.13-3.42(m, 14.9H), 2.29~2.06(m, 8.14H)

합성예 17 의 3 단계: 최종생성물 (17-3)의 NMR (에스테르기 : 알콕시실릴기 = 1 : 1)

^{1}H NMR (400MHz, DMSO): δ=8.03-7.51(m, 11.99H), 7.39-6.85(m, 15.43H), 4.12-3.40(m, 29.75H), 2.29~2.06(m,14.14H), 1.80-1.69(m, 5.08H), 1.18-1.04(m, 21.99H), 0.72-0.61(m, 4.85H)

(흡습율 평가)

하기 [표 26-1] 및 [표 26-2]의 조성으로 상기 합성예의 화합물, 에폭시 화합물, 경화제 및 경화촉매를 메틸에틸케톤에 고형분 함량이 50wt%이 되도록 녹인 후, 균일한 용액이 되도록 혼합한다. 그 후, 상기 혼합물을 100℃로 가열된 진공 오븐에 넣어 용매를 제거한 다음에 120℃로 예열된 핫 프레스에서 120℃에서 2 시간, 오븐에서 180℃에서 2 시간 동안 경화시켜 흡습율 측정용 시료 (8mm x 8mm x 3mm)를 제조하였다.

상기와 같이 제조된 시료를 100℃의 끓는 물에서 4 시간동안 처리한 후, kimtech 타월로 물기를 제거해준 뒤 흡습 전후의 무게를 측정하여 흡습율을 계산하였다.

[표 26-1] 흡습율 특성

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
NC3000H[1] (g)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
HF-1M[2](g)		1.07	1.07	1.07	1.08	1.08	1.08	1.04	1.06	1.08	1.08
본 발명의 화합물 (g)	합성예1	0.12									
	합성예2		0.12								
	합성예3			0.12							
	합성예4				0.12						
	합성예5					0.12					
	합성예6						0.12				
	합성예7							0.11			
	합성예8								0.12		
	합성예9									0.12	
	합성예10										0.12
2PZ[3](g)		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
흡습율(%)		0.78	0.80	0.81	0.88	0.89	0.88	0.82	0.72	0.82	0.89

[표 26-2] 흡습율 특성

		실시예 1.1	실시예 1.2	실시예 1.3	실시예 1.4	실시예 1.5	실시예 1.6	실시예 1.7	비교예 1
NC3000H[1](g)		3	3	3	3	3	3	3	3
HF-1M[2] (g)		1.08	1.07	1.08	1.08	1.08	1.07	1.08	1.11
본 발명의 화합물 (g)	합성예11	0.12							
	합성예12		0.12						
	합성예13			0.12					
	합성예14				0.12				
	합성예15					0.12			
	합성예16						0.12		
	합성예17							0.12	
2PZ[3] (g)		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
흡습율(%)		0.92	0.95	0.95	0.86	0.91	0.97	0.93	1.46

상기 [표 26-1], [표 26-2] 및 하기 [표 27-1], [표 27-2], [표 28]에서 사용된 화합물은 다음과 같음.

(1) NC3000H : 바이페닐 구조를 갖는 에폭시 화합물(니혼카야쿠 가부시키가이샤 제조)

(2) HF-1M : 페놀노볼락계 경화제 (Meiwa Plastic Indust ries, HEW=107)

(3) 2PZ : 2-페닐이미다졸 (Aldrich 사)

상기 [표 26-1] 및 [표 26-2]에서 알 수 있듯이, 본 발명의 화합물을 포함하는 실시예 1 내지 17 의 경화물은 본 발명의 화합물을 포함하지 않는 비교예 1 의 경화물에 비하여 현저하게 낮은 흡습율을 나타내었다.

또한, OH 기가 가 많을수록 흡 습율이 클 뿐만 아니라 높은 유전율을 나타낸다. 따라서, 상기 표의 낮은 흡습율 결과로부터 본 발명에 의한 화합물의 에스테르기 및 알콕시실릴기에 의해 경화반응시에 발생되는 히드록시기가 감소됨을 알 수 있으며, 이로부터 유전율 또한 감소됨이 자명하다.

물성평가 :경화물 제조 및 열팽창 특성 평가

1. 레진 경화물의 제조

하기 [표 27-1] 및 [표 27-2]의 조성으로, 상기 합성예의 화합물, 에폭시 화합물, 경 화제 및 경화촉매를 메틸에틸케톤에 고형분 함량이 50wt%이 되도록 녹인 후, 균일한 용액이 되도록 혼합한다. 그 후, 상기 혼합물을 100℃로 가열된 진공 오븐에 넣어 용매를 제거한 다음에 120℃로 예열된 핫 프레스 에서 120℃에서 2 시간, 오븐에서 180℃에서 2 시간, 그리고 >200℃에서 2 시간 동안

경화시켜 열팽창성 측정용 시편(8mm x 8mm x 3mm)를 제조하였다. 별도의 항목으로 기재하였으나, 하기 [표 27-1] 및 [표 27-2]의 조성으로 제조된 열팽창 특성 평가용 시편은 상기 [표 26-1] 및 [표 26-2]의 조성으로 제조된 흡습성 평가용 시편과 동일한 것이다.

2. 에폭시 필러 복합체(경화물)의 제조

하기 표 28 의 조성으로, 에폭시 화합물, 합성예 8 의 화합물, 실리카 슬러리(고형분 함량 70wt%, 2-메톡시에탄올 용매, 실리카 평균 크 기 1 ㎛) 및 폴리비닐아세탈을 메틸에틸케톤에 고형분 함량이 40wt%이 되도록 녹인다. 이 혼합액을 1500 rpm 의 속도로 1 시간 혼합한 후, 경화제 및 경화촉매를 넣고 추가로 50 분간 더 혼합하였다. 상기 혼합물을 100 ℃로 가열된 진공 오븐에 넣어 용매를 제거한 다음에 120℃로 예열된 핫 프레스에서 120℃에서 2 시간, 180℃ 에서 2 시간 그리고 >200℃에서 2 시간 동안 경화시켜서 에폭시 필러(무기입자) 복합체(5 ㎜ x 5 ㎜ x 5 ㎜)를 얻었다.

3. 저열팽창 물성 평가

하기 [표 27-1], [표 27-2] 및 [표 28]의 물성예에서 얻어진 경화 물의 온도에 따른 치수변화를 열-기계 분석기(Thermo-mechanical Analysizer)를 이용하여 평가하여, 저열팽창 특성을 하기 [표 27-1], [표 27-2] 및 [표 28]에 나타내었다.

[표 27-1] 에폭시 레진 경화물의 열팽창(CTE)특성

		물성예 1	물성예 2	물성예 3	물성예 4	물성예 5	물성예 6	물성예 7	물성예 8	물성예 9	물성예 10
NC3000H[1](g)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
HF-1M[2](g)		1.07	1.07	1.07	1.08	1.08	1.08	1.04	1.06	1.08	1.08
본 발명의 화합물 (g)	합성예1	0.12									
	합성예2		0.12								
	합성예3			0.12							
	합성예4				0.12						
	합성예5					0.12					
	합성예6						0.12				
	합성예7							0.11			
	합성예8								0.12		
	합성예9									0.12	
	합성예10										0.12
2PZ[3](g)		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
CTE (ppm/℃)	α_1	69.9	69.2	67.4	70.6	70.1	70.5	68.2	67.8	69.8	69.6
	α_2	167.8	165.8	166.9	171.5	173.3	168.7	170.3	169.9	168.2	167.3

[표 27-2] 에폭시 레진 경화물의 열팽창(CTE)특성

		물성예 11	물성예 12	물성예 13	물성예 14	물성예 15	물성예 16	물성예 17	비교물성예 1
NC3000H[1](g)		3	3	3	3	3	3	3	3
HF-1M[2] (g)		1.08	1.07	1.08	1.08	1.08	1.07	1.08	1.11
본 발명의 화합물 (g)	합성예11	0.12							
	합성예12		0.12						
	합성예13			0.12					
	합성예14				0.12				
	합성예15					0.12			
	합성예16						0.12		
	합성예17							0.12	
2PZ[3] (g)		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
CTE (ppm/℃)	α_1	67.0	72.0	69.9	68.5	70.8	73.5	66.7	71.6
	α_2	162.2	176.4	174.3	170.3	176.4	180.4	162.2	178.5

(2) 에폭시 필러 복합체 제조

하기 표 28 의 물성예에서 얻어진 경화물의 온도에 따른 치수변화를 열-기계 분석기(Thermo-mechanical Analysizer)를 이용하여 평가하여, CTE 값을 하기 표 28 및 도 1 에 나타내었다. 필러복합체의 시편은 5 x 5 x 3(㎟)의 크기로 제조하였다.

[표 28] 필러 복합체의 흡습율 및 내열특성

배합물 조성		물성예 18	물성예 19	비교 물성예2
NC3000H[(1)] (g)		0.5	0.5	0.5
HF-1M[(2)] (g)		0.1873	0.1433	0.1947
합성예 8 (g)		0.02	0.1433	0
2PZ[(3)] (g)		0.005	0.005	0.005
실리카 (g)		4.25	4.4	4.84
흡습율		0.26	0.25	0.47
CTE (ppm/℃)	α_1	10.3	7.8	11.7
	α_2	32.4	20.1	48.1

상기 [표 28] 및 도 1 에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의한 합성예 8 의 복합체는 물성예 18 및 19 는 합성예 8 의 화합물을 포함하지 않는 비교 물성예

2 에 비하여, 흡습율이 현저하게 낮을 뿐만 아니라, 낮은 CTE 값을 나타내며, 이로부터 저열팽창 특성 또한 우수함을 알 수 있다.

한편, 일반적으로 충전제에 의해 저열팽창 특성이 향상되는 경향이 있으며, 따라서, 충전제에 의한 저열팽창 특성 향상의 효과를 배제하고, 본 발명에 의한 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물을 사용함에 따른, 저열팽창 특성의 유지 내지 향상과 저흡습성 향상 효과가 명확하게 확인될 수 있도록, 에폭시 레진 경화제를 사용하여, 상기 [표 26-1], [표 26-2], [표 27-1], 및 [표 27-2] 의 흡습성 및 저열팽창 특성을 측정하였다.

이와 더불어, [표 28]의 결과로부터, 본 발명에 의한 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물을 사용함에 따른, 에폭시 복합체에서의 저흡습성 향상 및 저열팽창 특성이 향상됨을 확인할 수 있다. 구체적으로, [표 28]의 물성예 18 및 19 와 [표 26-1] 및 [표 27-1]의 합성예 8 의 화합물을 포함하는 실시예 8 및 물성예 8 에서 알 수 있듯이, 에폭시 레진 경화물에 비하여 복합체에서의 저흡습성 및 저열팽창 특성이 더욱 향상된다.

【산업상 이용가능성】

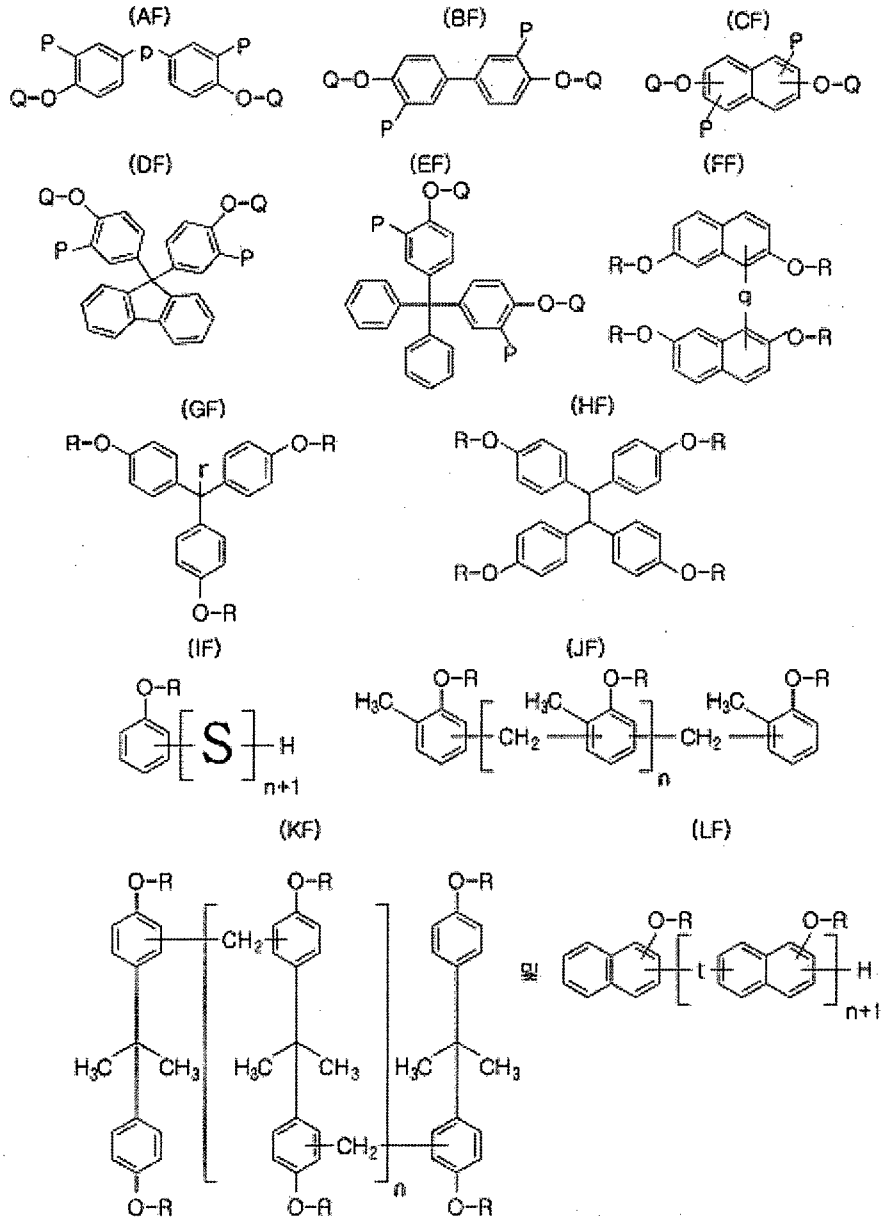
본 발명에 의한 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물은 에폭시 조성물에 배합하여 사용하는 경우에, 저열팽창 특성이 유지될 뿐만 아니라 저흡습성 및/또는 저 유전특성이 향상되는 효과를 나타낸다.

구체적으로, 코어 구조에 알콕시실릴기와 활성 에스테르기 를 갖는 본 발명의 화합물을 포함하는 에폭시 조성물은 경화 도중 생성되는 히드록시기가 활성 에스테르기 및 알콕시실릴기와 반응하여 친수성기인 히드록시기의 형성이 억제될 뿐만 아니라, 에폭시 화합물, 경화제, 및/또는 충전제와 알콕시실릴기의 우수한 계면결합 형성이 가능하므로, 종래의 저흡습성을 달성하기 위한 경 우와 달리, 저열팽창 특성이 저하되지 않는다. 오히려, 저흡습성 및/또는 저유전특성을 나타냄과 동시에 저 열팽창 특성 또한 유지되거나 향상되는 우수한 효과를 나타낸다.

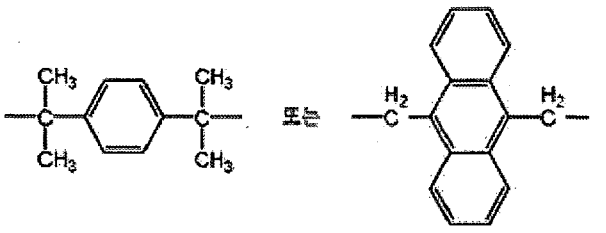
청구범위

【청구항 1】

하기 화학식 AF 내지 LF 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물.



(상기 화학식 AF 에서, -p-는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S-, $-SO_2-$,

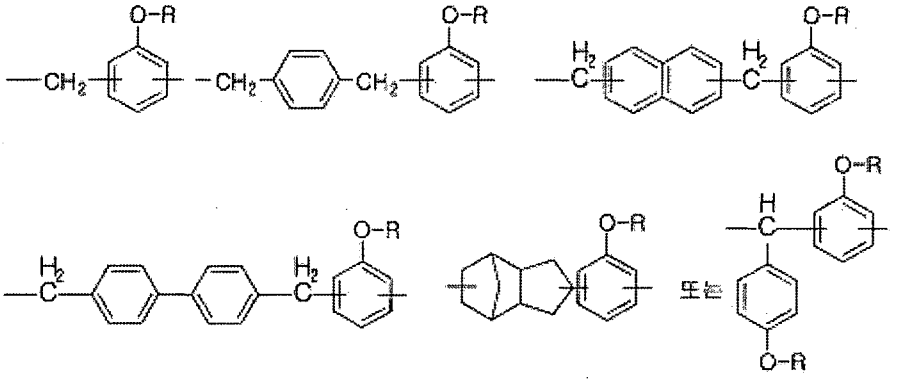


이며,

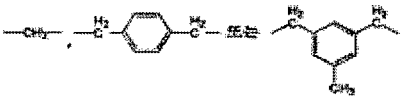
화학식 FF 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 GF 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1-C10, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,

화학식 IF 에서 S 는



이며,



화 학식 LF 에서 t 는 이며,

화학식 IF 내지 LF 에서 n 은 1 이상 의 정수이며,

상기 화학식 AF 내지 EF 에서, 다수의 P 중 적어도 하나는 $-(CH_2)mSiRaRbRc$ 이며, Ra, Rb, 및 Rc 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기, 나머지는 탄소수 1 내지 10 의 알킬기이며, 상기 알킬기 및 알콕시기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있고, m 은 3 내지 10 의 정수이며, 나머지 P 는 수소 또는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 의 알케닐이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수이며,

다수의 Q 중 적어도 하나는 $-COR_1$ 이며, 여기서, R_1 은 C1~C20 의 지방족, 지환족, 또는 방향족 탄화수소기일 수 있으며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있으며, 다수의 Q 중 나머지는 수소일 수 있고,

상기 화학식 FF 내지 LF 에서, 다수의 R 중 적어도 하나는

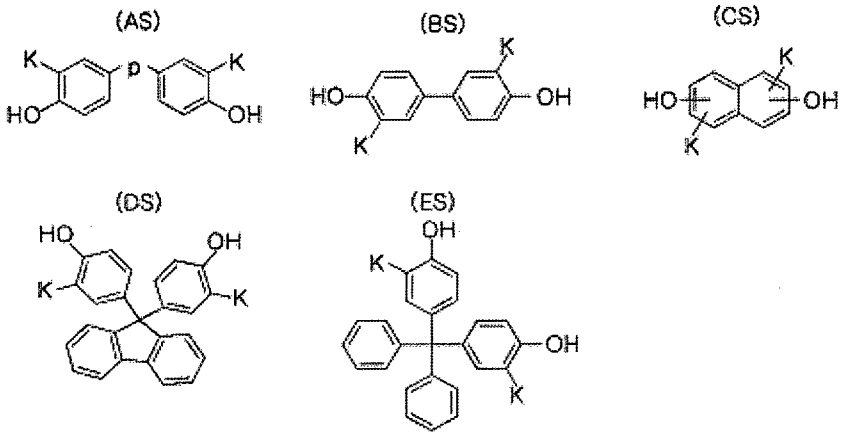
(CH_2)mSiRaRbRc 또는 -CONH(CH_2)mSiRaRbRc 이며, 여기서, Ra, Rb, 및 Rc 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 의 알킬기이며, 상기 알킬기 및 알콕시기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있고, m 은 3 내지 10 의 정수이며, 다수의 R 중 적어도 하나는 -COR_1 이고, R_1 은 C1~C20 의 지방족, 지환족, 방향족 탄화수소기일 수 있으며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상일 수 있으며, 다수의 R 중 나머지는 각각 독립적으로 수소 또는 -$(CH_2)_l$$CHCH_2$ 의 알케닐기이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수이다.)

【청구항 2】

하기 화학식 AS 내지 ES 의 출발물질 (1-1)과 하기 화학식 1 의 아실화합물 (acyl compound) 또는 하기 화학식 2 의 산무수물과의 반응으로 하기 화학식 AM 내지 EM 의 중간생성물 (1-2)가 얻어지는 에스테르화 단계; 및

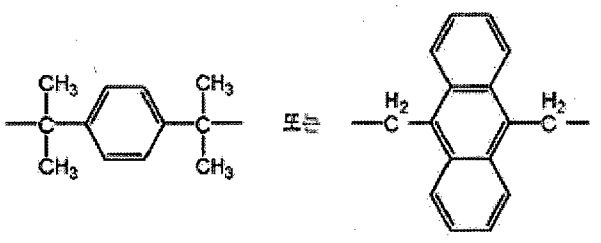
상기 화학식 AM 내지 EM 의 중간생성물 (1-2)와 하기 화학식 3 의 알콕시실란의 반응으로 청구항 1 의 화학식 AF 내지 EF 로 나타내어지는 화합물이 얻어지는 알콕시실릴화 단계를 포함하는 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물의 제조방법.

[출발물질 (1-1)]



(상기 화학식 AS 내지 ES 에서, K 중 적어도 하나는 -$(CH_2)_l$$CHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수이고, 나머지는 수소이며,

상기 화학식 AS 에서 -p-는 -$C(CH_3)_2$-, -CH_2-, -$C(CF_3)_2$-, -S-, -SO_2-,



이다.)

[화학식 1]

R_1-CO-X

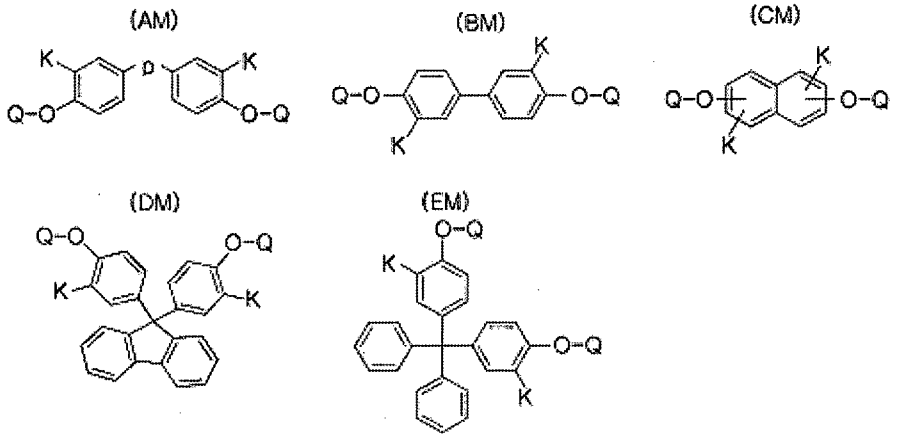
[화학식 2]

$(R_1\text{-CO})_2O$

(상기 화학식 1 에서 X 는 Cl, Br 또는 I 와 같은 할라이드, -O-SO_2-CH_3, -O-SO_2-CF_3, 또는 -O-SO_2-C_6H_4-CH_3 이며,

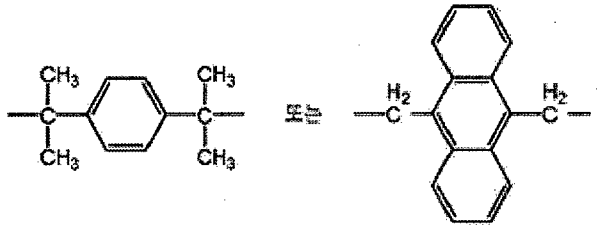
상기 화학식 1 및 2 에서, R_1 은 탄소수 1 내지 20 개의 지방족, 방향족 또는 지환족 탄화수소기이며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상이다.)

[중간생성물 (1-2)]



상기 화학식 AM 내지 EM 에서, K 중 적어도 하나는 -$(CH_2)_l$$CHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수이고, 나머지 K 는 수소이며, Q 중 적어도 하나는 -COR_1 이고, R_1 은 탄소수 1 내지 20 개의 지방족, 방향족 또는 지환족 탄화수소기이며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상이며, 나머지 Q 는 수소이며,

상기 화학식 AM 에서 -p-는 -$C(CH_3)_2$-, -CH_2-, -$C(CF_3)_2$-, -S-, -SO_2-,



이다.)

[화학식 3]

$HSiR_aR_bR_c$

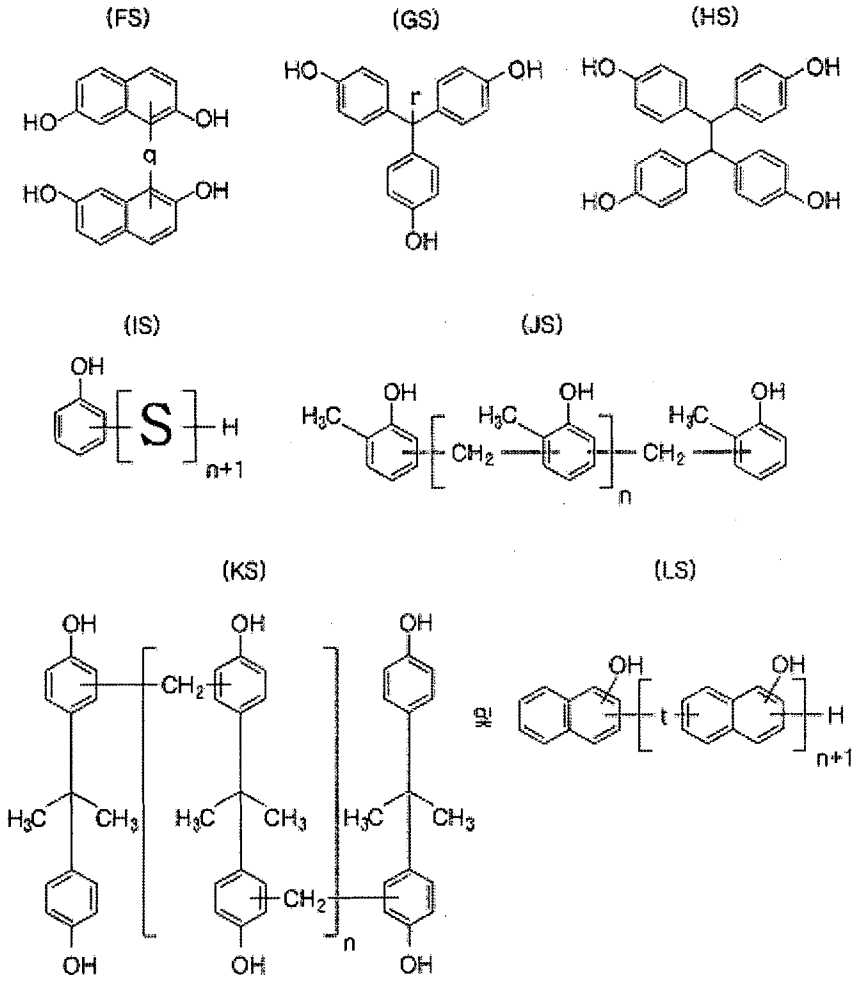
(상기 화학식 3 에서, R_a 내지 R_c 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기이고, 나머지는 C1-C10 알킬기이고, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이다)

【청구항 3】

하기 화학식 FS 내지 LS 의 출발물질 (2-1)과 하기 화학식 1 의 아실화합물 (acyl compound) 또는 하기 화학식 2 의 산무수물과의 반응으로 하기 화학식 FM 내지 LM 의 중간생성물 (2-2)가 얻어지는 에스테르화 단계; 및

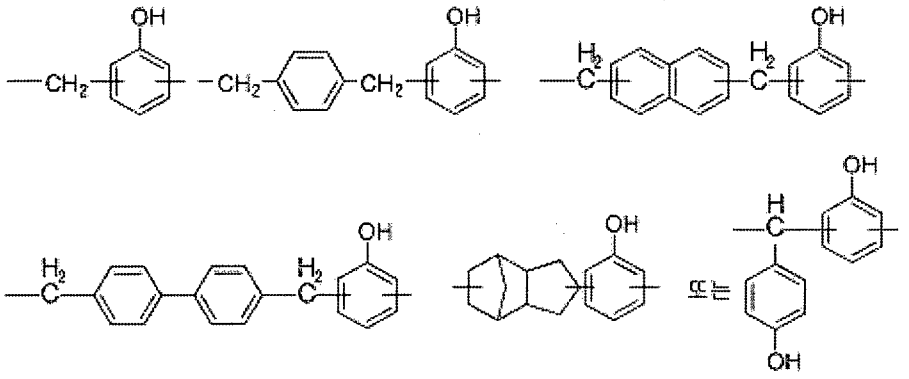
상기 화학식 FM 내지 LM 의 중간생성물 (2-2)와 하기 화학식 4 의 알콕시실란의 반응으로 청구항 1 의 다수의 R 중 적어도 하나는 -$CONH(CH_2)_mSiRaRbRc$(여기서, m, Ra, Rb 및 Rc 는 청구항 1 에 정의된 바와 같다)이고, 다수의 R 중 적어도 하나는 -COR_1(여기서 R_1 은 청구항 1 에 정의된 바와 같다), 다수의 R 중 나머지 R 은 수소인, 상기 화학식 FF 내지 LF 로 나타내어지는 화합물이 얻어지는 알콕시실릴화 단계를 포함하는 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물의 제조방법.

[출발물질 (2-1)]

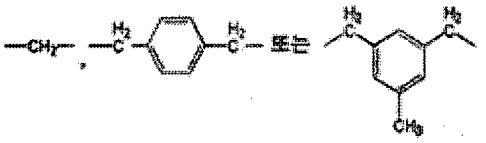


(상기 화학식 FS 에서, -q-는 -CH_2-이거나 직접 결합(direct linkage)이며, 화학식 GS 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1-C10, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,

화학식 IS 에서 S 는



이 며,

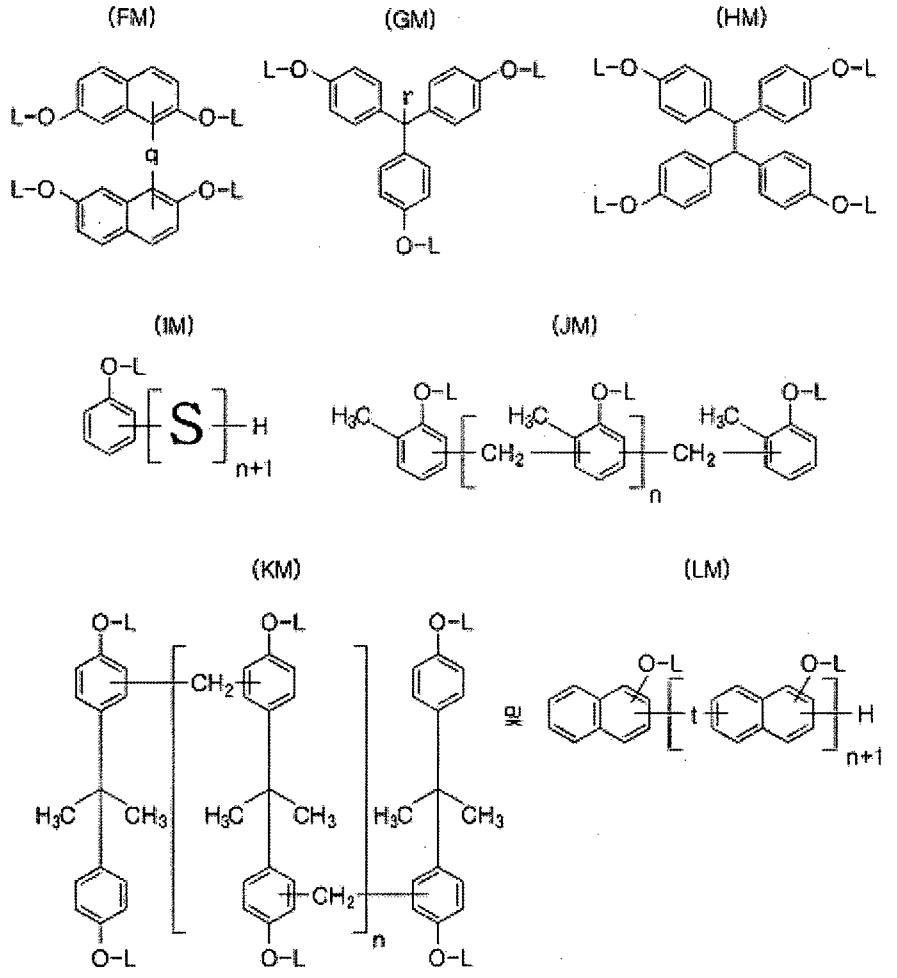


화학식 LS 에서 t 는 이며,
화학식 IS 내지 LS 에서 n 은 1 이상의 정수이다)

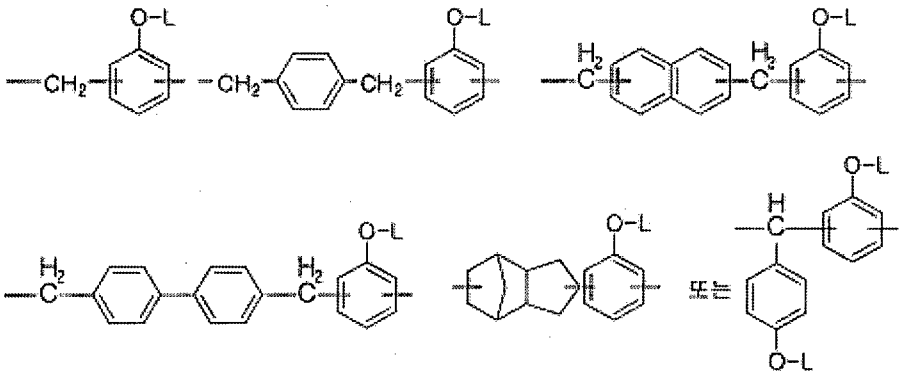
[화학식 1]
R_1-CO-X

[화학식 2]
$(R_1\text{-CO})_2O$
(상기 화학식 1 에서 X 는 Cl, Br 또는 I 와 같은 할라이드, -O-SO_2-CH_3, -O-SO_2-CF_3, 또는 -O-SO_2 -C_6H_4-CH_3 이며,
상기 화학식 1 및 2 에서, R_1 은 탄소수 1 내지 20 개의 지방족, 방향족, 또는 지환족 탄화수소기이며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 혹은 측쇄상 일 수 있다.)

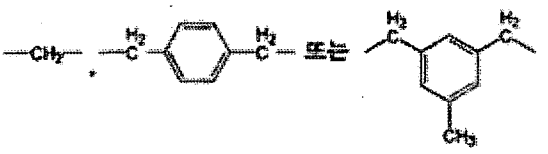
[중간생성물 (2-2)]



(화학식 FM 에서, -q -는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,
화학식 GM 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1-C10, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,
화학식 IM 에서 S 는



이며,

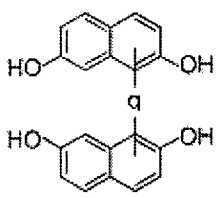


화학식 LM 에서 t 는 이며,
화학식 I M 내지 LM 에서 n 은 1 이상의 정수이며,
상기 화학식 FM 내지 LM 에서 L 중 적어도 하나는 $-COR_1$ 이며, R_1 은 탄소수 1 내지 20 개의 지방족, 방향족, 또는 지환족 탄화수소기이며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상이며, 나머지 L 은 수소이다.)

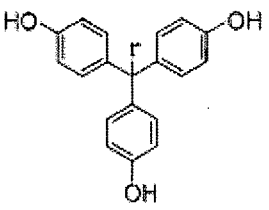
[화학식 4]
$OCN-(CH_2)_m-SiRaRbRc$
(상기 화학식 4 에서, Ra 내지 Rc 중 적어도 하나는 탄소수 1 내 지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이 며, m 은 3 내지 10 의 정수이다.)

【청구항 4】
하기 화학식 FS 내지 LF 의 출발물질 (3-1)과 하기 화학식 5 의 알케닐 화합물의 반응으로 하기 화학식 FM1 내 지 LM1 의 중간생성물 (3-2(1))을 얻는 알케닐화 단계;
상기 화학식 FM1 내지 LM1 의 중간생성물 (3-2(1))과 하기 화학식 1 의 아실화합물 (acyl compound) 또는 하기 화학식 2 의 산무수물을 반응시키서 하기 화학식 FM2 내지 LM2 의 중간생성물 (3-2(2))를 얻는 에스테르화 단계; 및
상기 화학식 FM 2 내지 LM2 의 중간생성물 (3-2(2))과 하기 화학식 3 의 알콕시실란의 반응으로 청구항 1 의 다수의 R 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_mSiRaRbRc$(여기서, m, Ra, Rb, 및 Rc 는 청구항 1 에서 정의한 바와 같다)이고, 다수의 R 중 적어도 하나는 $-CO-R_1$(여기서, R_1 은 청구항 1 에서 정의한 바와 같다)이며, 다수의 R 중 나머지는 각각 독립적으로 수소 또는 $-(CH_2)_lCHCH_2$(여기서, 여기서 l 은 상기 정의한 바와 같다)의 알케닐기인, 상기 화학식 FF 내지 LF 로 나타내어지 는 화합물이 얻어지는 알콕시실릴화 단계를 포함하는 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물의 제조방법.
[출발물질 (3-1)]

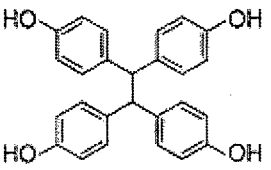
(FS)



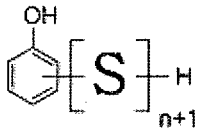
(GS)



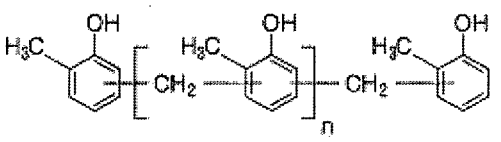
(HS)



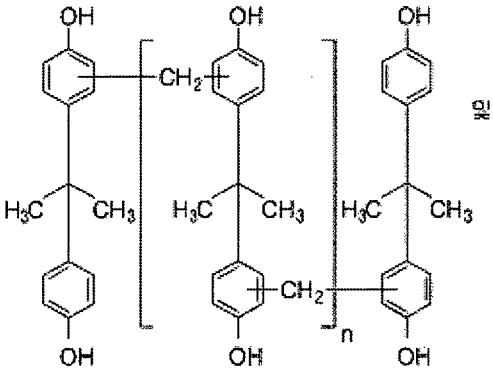
(IS)



(JS)

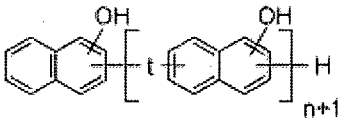


(KS)

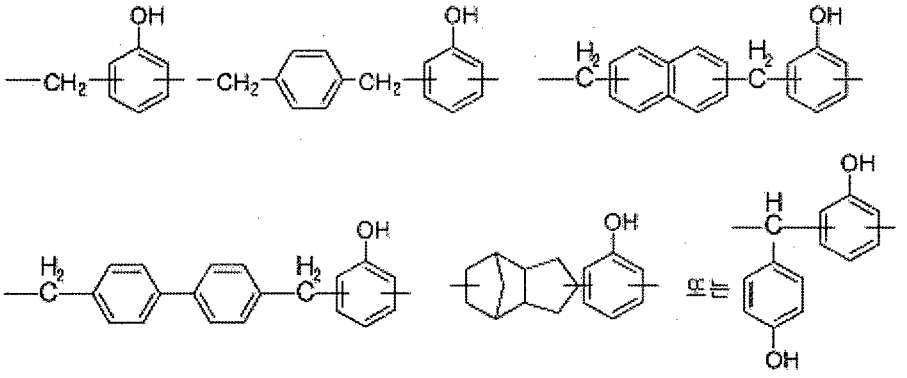


또는

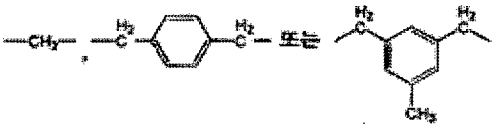
(LS)



(상기 화학식 FS 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며, 화학식 GS 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1-C10, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,
화학식 IS 에서 S 는

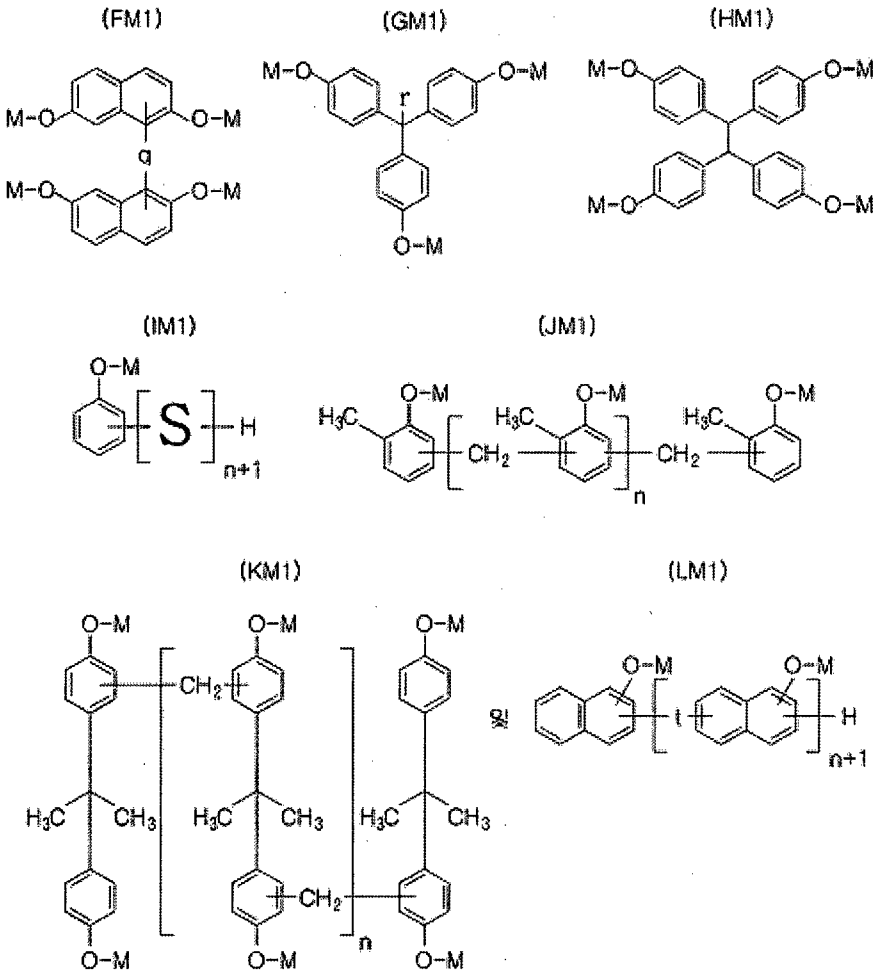


이며,

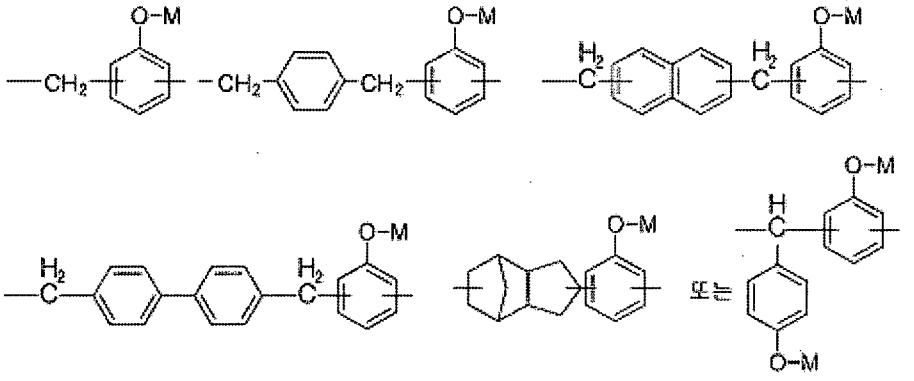


화학식 LS 에서 t 는 이며,
화학식 IS 내지 LS 에 서 n 은 1 이상의 정수이다)

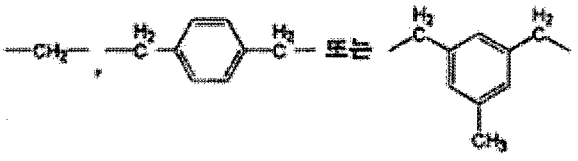
[화학식 5]
$X-(CH_2)_l-CH=CH_2$
(상기 화학식 5 에서, l 은 1 내지 8 의 정수이며, X 는 Cl, Br 또는 I 와 같은 할라이드, $-O-SO_2-CH_3$, $-O-SO_2-CF_3$, 또는 $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 이다.)
[중간 생성물 (3-2(1))]



화학식 FM1 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,
화학식 GM1 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1-C10, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,
화학식 IM1 에서 S 는



이며,



화학 식 LM1 에서 t 는 이며,

화학식 IM1 내지 LM1 에서 n 은 1 이상의 정수이며,

상기 화학식 FM1 내지 LM1 의 M 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_lCHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수이고, 나머지 M 은 수소일 수 있다.)

[화학식 1]

R_1-CO-X

[화학식 2]

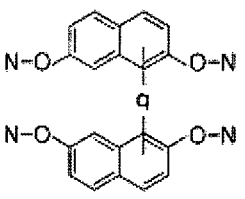
$(R_1-CO)_2O$

(상기 화학식 1 에서 X 는 Cl, Br 또는 I 와 같은 할라이드, $-O-SO_2-CH_3$, $-O-SO_2-CF_3$, 또는 $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 이며,

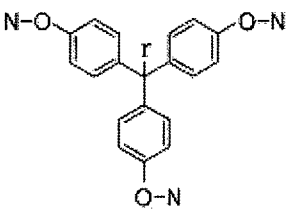
상기 화학식 1 및 2 에서, R_1 은 탄소수 1 내지 20 의 지방족, 방향족 또는 지환족 탄화수소기이며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상이다.)

[중간생성물 (3-2(2))]

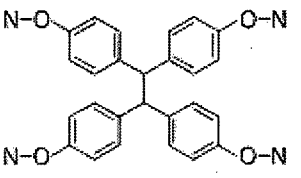
(FM2)



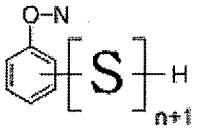
(GM2)



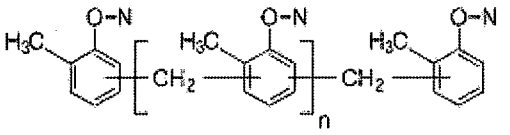
(HM2)



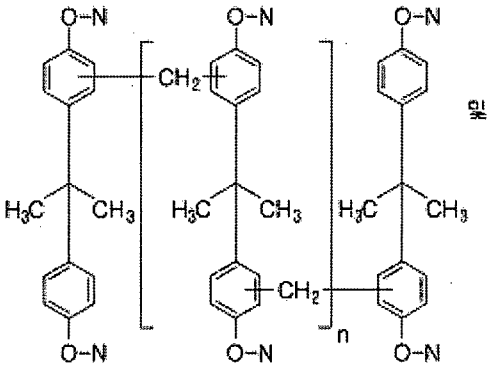
(IM2)



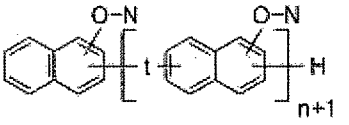
(JM2)



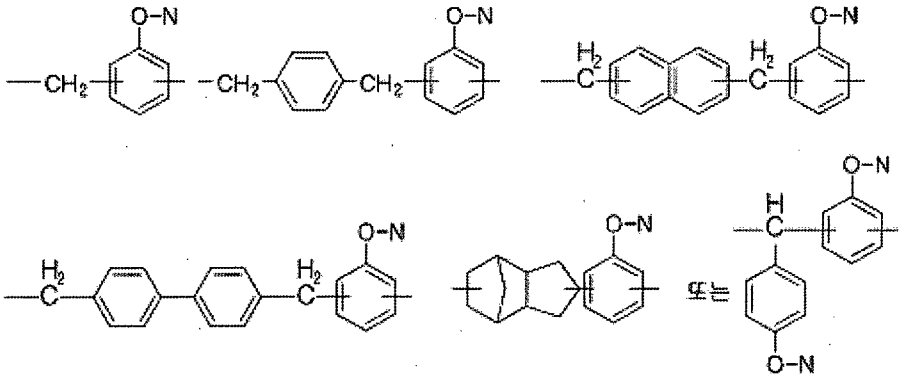
(KM2)



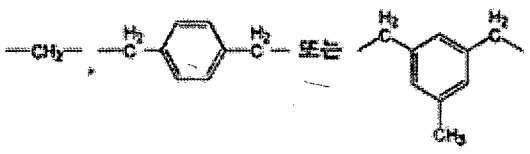
또는



(화학식 FM2 에서, -q-는 $-CH_2-$이거나 직접 결합(direct linkage)이며,
화학식 GM2 에서 r 은 수소, 히드록시기, C1~C10 알킬기 또는 C1-C10, 바람직하게는 C6-C10 방향족기이며,
화학식 IM2 에서 S 는



이며,



화학식 LM2 에서 t 는 이며,
화 학식 IM2 내지 LM2 에서 n 은 1 이상의 정수이며,
상기 화학식 FM2 내지 LM2 에서, 다수의 N 중 적어도 하나는 -$(CH_2)_lCHCH_2$ 이며, 여기서 l 은 1 내지 8 의 정수이고, 적어도 하나는 -COR_1 이며, R_1 은 탄소수 1 내지 20 개의 지방족, 방향족 또는 지환족 탄화수소기이며, 상기 지방족 탄화수소기는 직쇄상 또는 측쇄상이며, 나머지 N 은 수소이다.)
[화학 식 3]
$HSiR_aR_bR_c$
(상기 화학식 3 에서, R_a 내 지 R_c 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기이고, 나머지는 C1-C10 알킬기이고, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이다)

【청구항 5】
청구항 1 의 화학식 AF 내지 LF 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 알콕시실릴기 및 활성 에스테르기를 갖는 화합물을 포함하는 에폭시 조성물.

【청구항 6】
제 5 항에 있어서,
상기 에폭시 조성물은 에폭시 화합물, 경화제 및 충진제를 포함하는 에폭시 조성물.

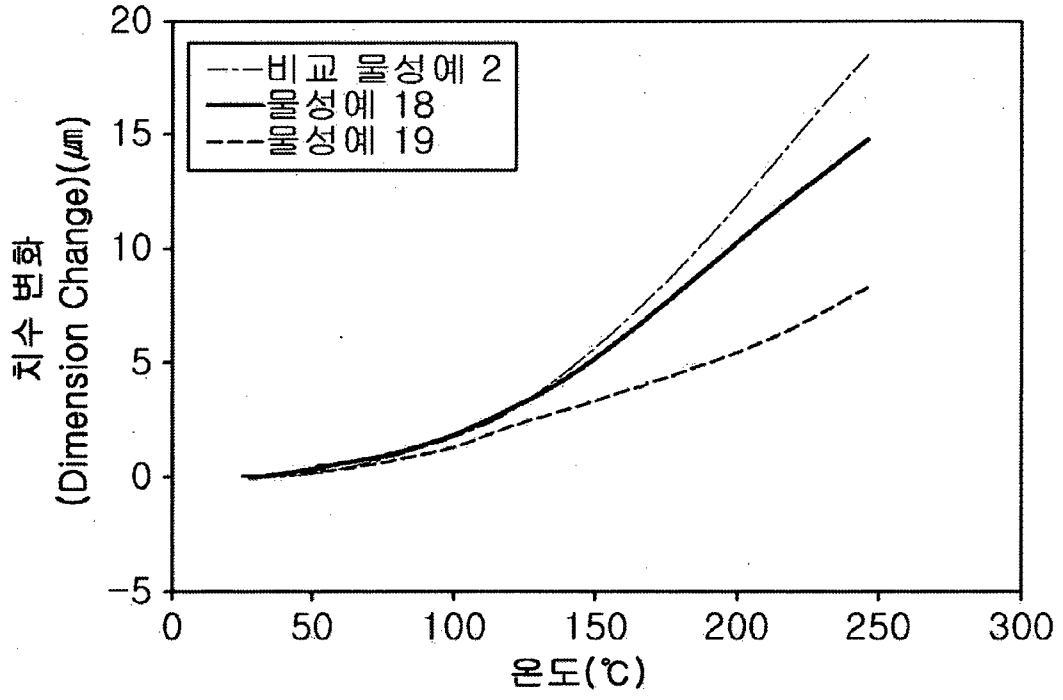
【청구항 7】
제 5 항의 에폭 시 조성물을 포함하는 전기전자재료.
【청구항 8】
제 7 항에 있어서,
상기 전기전자 재료는 기판, 필름, 적층판, 프리프레그, 인쇄 배선판, 또는 패키징 재료인 전기전자 재료.

【청구항 9】
제 5 항의 에폭시 조성물을 포함하는 접착제.

【청구항 10 】
제 5 항의 에폭시 조성물을 포함하는 도료.

도면

도 1


20
15
10
5
0
-5
0
50
100
150
200
250
300
치수 변화
(Dimension Change)(㎛)
온도(℃)
비교 물성예 2
물성예 18
물성예 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/005859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 7/18(2006.01)i, C08L 63/00(2006.01)i, C09J 163/00(2006.01)i, C09D 163/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F 7/18; C08F 255/00; C07C 69/76; C08G 77/04; C08G 59/62; C08G 59/40; C08G 8/28; C08K 5/00; C08L 63/00; C09J 163/00; C09D 163/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: alkoxysilyl group, activated ester group, epoxy compound, curing, thermal expansion, low hygroscopicity, low dielectric

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-266576 A (AIR WATER INC.) 06 November 2008 See paragraphs [0024], [0027]-[0029], [0038].	1-2,4-10
Y		3
Y	JP 2004-149497 A (ORIENT CHEM IND., LTD.) 27 May 2004 See paragraphs [0009], [0023].	3
A	US 2008-0221238 A1 (SU, Shiu-Chin H. et al.) 11 September 2008 See pages 5-6.	1-10
A	KR 10-2015-0083791 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 20 July 2015 See the entire document.	1-10
E	KR 10-2017-0092468 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 11 August 2017 See the entire document.	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 MARCH 2018 (09.03.2018)	**09 MARCH 2018 (09.03.2018)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/005859

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2008-266576 A	06/11/2008	NONE	
JP 2004-149497 A	27/05/2004	NONE	
US 2008-0221238 A1	11/09/2008	BR PI0808652 A2	19/08/2014
		BR PI0808652 B1	28/03/2017
		CA 2679881 A1	18/09/2008
		CN 101675063 A	17/03/2010
		CN 101675063 B	13/11/2013
		CN 103554168 A	05/02/2014
		CN 103554168 B	18/07/2017
		EP 2137198 A1	30/12/2009
		EP 2137198 B1	18/05/2016
		JP 2010-520952 A	17/06/2010
		JP 5588178 B2	10/09/2014
		TW 200916453 A	16/04/2009
		US 7989651 B2	02/08/2011
		WO 2008-112150 A1	18/09/2008
KR 10-2015-0083791 A	20/07/2015	CN 106103532 A	09/11/2016
		EP 3093304 A1	16/11/2016
		EP 3093304 A4	02/08/2017
		JP 2017-509734 A	06/04/2017
		KR 10-1664948 B1	13/10/2016
		US 2016-0326299 A1	10/11/2016
		WO 2015-105379 A1	16/07/2015
KR 10-2017-0092468 A	11/08/2017	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/005859

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07F 7/18(2006.01)i, C08L 63/00(2006.01)i, C09J 163/00(2006.01)i, C09D 163/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07F 7/18; C08F 255/00; C07C 69/76; C08G 77/04; C08G 59/62; C08G 59/40; C08G 8/28; C08K 5/00; C08L 63/00; C09J 163/00; C09D 163/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN (Registry, Caplus), Google & 키워드: 알콕시실릴기, 활성 에스테르기, 에폭시 화합물, 경화, 열팽창, 저흡습성, 저유전성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2008-266576 A (AIR WATER INC.) 2008.11.06 단락 [0024], [0027]-[0029], [0038] 참조.	1-2,4-10
Y		3
Y	JP 2004-149497 A (ORIENT CHEM IND., LTD.) 2004.05.27 단락 [0009], [0023] 참조.	3
A	US 2008-0221238 A1 (SU, Shiu-Chin H. 등) 2008.09.11 페이지 5-6 참조.	1-10
A	KR 10-2015-0083791 A (한국생산기술연구원) 2015.07.20 전체 문헌 참조.	1-10
E	KR 10-2017-0092468 A (한국생산기술연구원) 2017.08.11 전체 문헌 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2018년 03월 09일 (09.03.2018)	2018년 03월 09일 (09.03.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
남의호
전화번호 +82-42-481-5580

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/005859

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2008-266576 A	2008/11/06	없음	
JP 2004-149497 A	2004/05/27	없음	
US 2008-0221238 A1	2008/09/11	BR PI0808652 A2	2014/08/19
		BR PI0808652 B1	2017/03/28
		CA 2679881 A1	2008/09/18
		CN 101675063 A	2010/03/17
		CN 101675063 B	2013/11/13
		CN 103554168 A	2014/02/05
		CN 103554168 B	2017/07/18
		EP 2137198 A1	2009/12/30
		EP 2137198 B1	2016/05/18
		JP 2010-520952 A	2010/06/17
		JP 5588178 B2	2014/09/10
		TW 200916453 A	2009/04/16
		US 7989651 B2	2011/08/02
		WO 2008-112150 A1	2008/09/18
KR 10-2015-0083791 A	2015/07/20	CN 106103532 A	2016/11/09
		EP 3093304 A1	2016/11/16
		EP 3093304 A4	2017/08/02
		JP 2017-509734 A	2017/04/06
		KR 10-1664948 B1	2016/10/13
		US 2016-0326299 A1	2016/11/10
		WO 2015-105379 A1	2015/07/16
KR 10-2017-0092468 A	2017/08/11	없음	