

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 3월 20일 (20.03.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/042491 A1

- (51) 국제특허분류: C07F 7/10 (2006.01) H01L 33/52 (2010.01)
C07F 7/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/008439
- (22) 국제출원일: 2013년 9월 17일 (17.09.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0102932 2012년 9월 17일 (17.09.2012) KR
10-2013-0111473 2013년 9월 17일 (17.09.2013) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 330-825 충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3, Choongcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 전현애 (CHUN, Hyun-Aee); 463-773 경기도 성남시 분당구 서현동 시범단지우성아파트 210-1306, Gyeonggi-do (KR). 김윤주 (KIM, Yun-Ju); 135-796 서울시 강남구 역삼2동 역삼푸르지오아파트 108-302, Seoul (KR). 박수진 (PARK, Su-Jin); 426-861 경기도 안산시 상록구 일동 652-5번지 202호, Gyeonggi-do

(KR). 탁상용 (TAK, Sang-Yong); 600-083 부산시 중구 보수동 3가 5-3, Busan (KR). 박성환 (PARK, Sung-Hwan); 435-751 경기도 군포시 수리동 계룡아파트 841-1302, Gyeonggi-do (KR). 강경남 (KANG, Kyung-Nam); 426-896 경기도 안산시 상록구 사3동 1163-3, Gyeonggi-do (KR). 박숙연 (PARK, Sook-Yeon); 435-756 경기도 군포시 오금동 삼익소월아파트 378-702, Gyeonggi-do (KR).

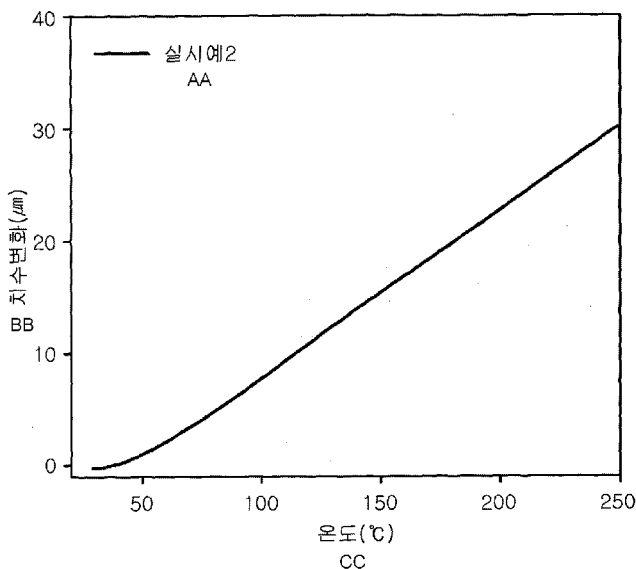
(74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 135-971 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: EPOXY COMPOUND HAVING ALKOXYSILYL GROUP, METHOD FOR PREPARING SAME, COMPOSITION COMPRISING SAME, CURED PRODUCT MADE THEREFROM, AND USE THEREOF

(54) 발명의 명칭 : 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 조성물, 경화물 및 이의 용도



AA ... Example 2
BB ... Dimensional change (μm)
CC ... Temperature (°C)

product.

(57) 요약서:

(57) Abstract: The present invention relates to an alkoxy-silyl-based epoxy compound which exhibits excellent heat resistance characteristics, more particularly, a low coefficient of thermal expansion (CTE) and a high glass transition temperature in a composite, and/or which exhibits excellent flame retardancy in a cured product, and which eliminates the necessity of a separate silane coupling agent. The present invention also relates to a method for preparing the compound, and to a composition and cured product comprising the compound. According to the present invention, provided are: an alkoxy-silyl-based epoxy compound having at least one alkoxy-silyl group and at least two epoxy groups; a method for preparing the alkoxy-silyl-based epoxy compound by means of the ring-opening of the epoxy of a starting material and alkoxy-silylation; an epoxy composition comprising the epoxy compound; and a cured product made therefrom and the use thereof. The efficiency of the chemical bonding of the cured product, which is a composite of the composition comprising a novel alkoxy-silyl-based epoxy compound according to the present invention, is improved when a composite is formed not only by chemical bonding between an alkoxy-silyl group of the epoxy compound and a filler, but also by chemical bonding between alkoxy-silyl groups of the epoxy compound having the alkoxy-silyl groups. Accordingly, the compound of the present invention exhibits excellent heat resistance characteristics, such as a low CTE and a high glass transition temperature in a composite, and/or exhibits excellent flame retardancy in a cured

[다음 쪽 계속]

WO 2014/042491 A1



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

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

본 발명은 복합체에서, 우수한 내열특성, 구체적으로, 낮은 열팽창계수(CTE, Coefficient of Thermal Expansion)와 높은 유리전이 상승효과 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타내며 별도의 실란커플링제를 필요로 하지 않는 알콕시실릴계 에폭시 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물 및 경화물에 관한 것이다. 본 발명에 의하면 적어도 하나의 알콕시실릴기 및 적어도 2 개의 에폭시기를 갖는 알콕시실릴계 에폭시 화합물; 출발물질의 에폭시 개환반응, 및 알콕시실릴화로 제조되는 상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물의 제조방법; 상기 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물; 및 이의 경화물 및 용도가 제공된다. 본 발명에 의한 새로운 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 포함하는 조성물의 복합체인 경화물은 에폭시 화합물 중 알콕시실릴기와 충전제의 화학적 결합뿐만 아니라 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 알콕시실릴기간의 화학결합에 의해 복합체 형성시, 화학결합 효율이 향상된다. 따라서, 복합체에서 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도의 우수한 내열특성 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타낸다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 조성물, 경화물 및 이의 용도

【기술분야】

본 발명은 복합체에서 우수한 내열특성을 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물(이하, '알콕시실릴계 에폭시 화합물'이라 함), 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물과 경화물 및 이의 용도에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 복합체에서 우수한 내열특성, 구체적으로, 낮은 열팽창계수(CTE, Coefficient of Thermal Expansion) 및 높은 유리전이온도 상승효과 (이는 유리 전이 온도를 나타내지 않는 Tg 리스를 포함함) 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타내며 별도의 실란커플링제를 필요로 하지 않는 알콕시실릴계 에폭시 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물, 경화물 및 이의 용도에 관한 것이다. 또한, 상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물의 제조도중에 얻어지는 중간생성물인 히드록시기 및 알릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

【배경기술】

고분자재료, 구체적으로 에폭시 수지의 열팽창계수는 대략 50~80 ppm/°C로 무기입자인 세라믹재료 및 금속재료의 열팽창계수(예를 들어, 실리콘의

열팽창계수는 3~5 ppm/°C이며, 구리의 열팽창계수는 17ppm/°C임.)에 비하여 열팽창계수 값이 수배~수십배 정도로 매우 크다. 따라서, 예를 들어, 반도체, 디스플레이 분야 등에서 고분자 재료가 무기재료 또는 금속재료와 함께 사용되는 경우에, 고분자 재료와 무기재료 또는 금속재료의 서로 다른 열팽창계수로 인하여 고분자 재료의 물성 및 가공성이 현저하게 제한된다. 또한, 예를 들어 실리콘 웨이퍼와 고분자기판이 인접하여 사용되는 반도체 패키징(packaging) 등의 경우나, 가스 배리어 특성을 부여하기 위해 무기차단막을 고분자 필름 위에 코팅하는 경우에, 공정 및/또는 사용 온도 변화시 구성성분간의 현저한 열팽창계수의 차이(CTE-mismatch)로 인하여 무기층의 크랙 생성, 기판의 휨 발생, 코팅층의 박리(peeling-off), 기판 깨짐 등 제품불량이 발생한다.

이와 같은 고분자 재료의 큰 CTE 및 이로 인한 고분자 재료의 치수변화(dimensional change)로 인하여 차세대 반도체 기판, PCB(printed circuit board), 패키징(packaging), OTFT(Organic Thin Film Transistor), 가요성 디스플레이 기판(flexible display substrate)등의 기술개발이 제한된다. 구체적으로, 현재 반도체 및 PCB 분야에서는 금속/세라믹 재료에 비해 매우 높은 CTE를 갖는 고분자 재료로 인하여, 고집적화, 고미세화, 플렉서블화, 고성능화 등이 요구되는 차세대 부품의 설계와 가공성 및 신뢰성 확보에 어려움을 겪고 있다. 다시 말하자면, 부품 공정온도에서의 고분자 재료의 높은 열팽창특성으로 인하여 부품 제조시, 불량이 발생할 뿐만 아니라 공정이 제한되고 부품의 설계 그리고 가공성 및 신뢰성 확보가 문제시된다. 따라서, 전자부품의 가공성 및

신뢰성 확보를 위해 고분자 재료의 개선된 열팽창 특성, 즉 치수안정성이 요구된다.

현재까지 고분자 재료, 예를 들어 에폭시 수지의 열팽창특성을 개선(즉, 작은 열팽창계수)하기 위해서는 일반적으로 (1) 에폭시 수지를 무기입자(무기필러) 및/또는 패브릭(fabric)과 복합화하거나 (2) 새로운 고분자 합성법으로 CTE가 감소된 새로운 에폭시 수지를 설계하는 방법이 사용되어 왔다.

열팽창특성 개선을 위해 에폭시 화합물과 충전제로서 무기입자를 복합화하는 경우에는 약 2~30 μm 크기의 실리카 무기입자를 다량 사용해야만 CTE 감소 효과를 볼 수 있다. 그러나, 다량의 무기입자 충전으로 인하여 가공성 및 부품의 물성이 저하되는 문제가 수반된다. 즉, 다량의 무기입자로 인한 유동성 감소 및 협간 충전시 보이드 형성 등이 문제시된다. 또한, 무기입자의 첨가로 인하여 재료의 점도가 급격하게 증가한다. 나아가, 반도체 구조의 미세화로 인하여 무기입자의 크기가 감소되는 경향이나, 1 μm 이하의 필러를 사용하면 유동성 저하(점도증가) 문제가 훨씬 심각해진다. 그리고, 평균입경이 큰 무기입자를 사용하는 경우에는 수지와 무기입자를 포함하는 조성물의 적용부위에 미충진되는 빈도가 높아진다. 한편, 유기수지와 충전제로서 섬유를 포함하는 조성물을 사용하는 경우에도 CTE는 크게 감소되지만, 실리콘 칩 등에 비해 여전히 높은 CTE를 보인다.

상기한 바와 같이 현재의 에폭시 수지 복합화 기술의 한계로 인하여 차세대 반도체 기판 및 PCB 등의 고집적된 고성능의 전자부품의 제조가 제한된다.

따라서 종래 열경화성 고분자 복합체의 높은 CTE 및 이로 인한 내열특성 및 가공성 부족 등과 같은 문제를 개선하기 위한 개선된 열팽창 특성, 즉, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 특성뿐만 아니라 경화도가 우수한 에폭시 복합체의 개발이 요구된다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명의 일 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

나아가, 본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및/또는

경화물에서 난연성을 나타내는 본 발명의 일 실시형태에 의한 에폭시 조성물을 포함하는 경화물이 제공된다.

또한, 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 본 발명의 일 실시형태에 의한 에폭시 조성물의 용도가 제공된다.

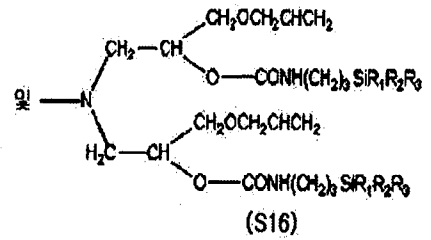
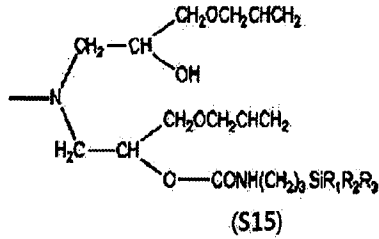
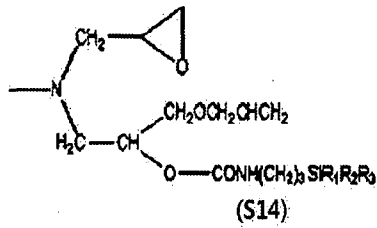
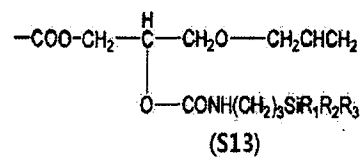
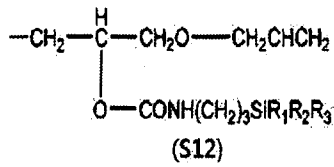
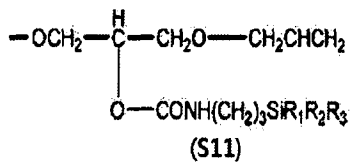
본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 히드록시기 및 알릴기를 갖는 에폭시 화합물이 또한 제공된다.

【기술적 해결방법】

제1견지에 의하면,

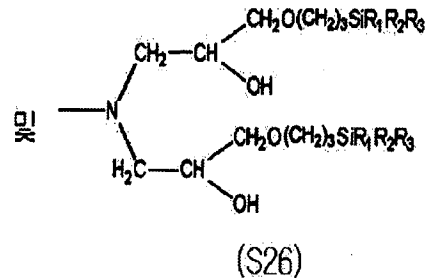
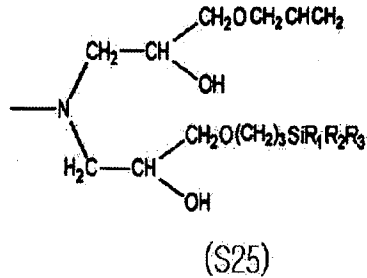
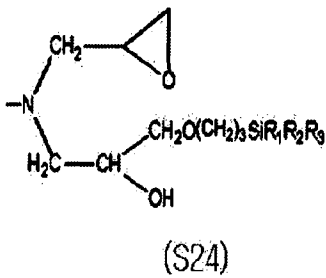
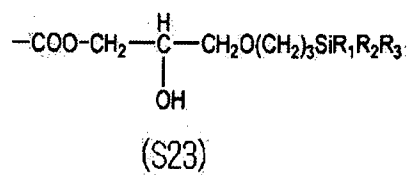
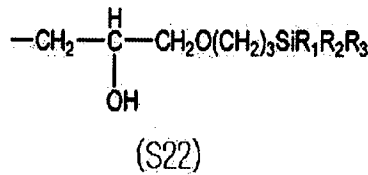
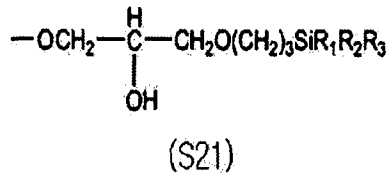
코어에 (1) 하기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, (2) 하기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, (3) 하기 화학식 S11 내지 S16 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 (4) 하기 화학식 S21 내지 S26 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는, 적어도 하나의 알콕시실릴기; 및 적어도 2개의 에폭시기를 가지는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

[화학식 S1]



(화학식 S11 내지 S16에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

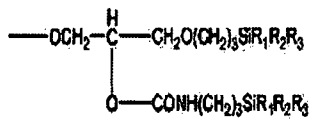
[화학식 S2]



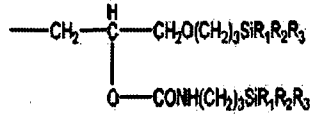
(화학식 S21 내지 S26에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및

알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

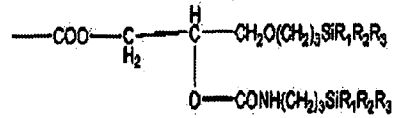
[화학식 S3]



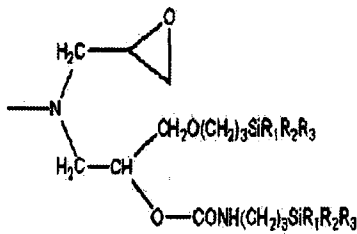
(S31)



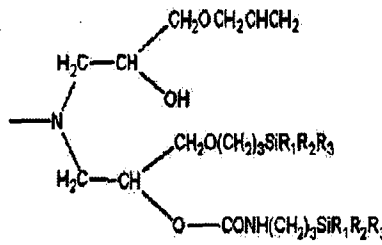
(S32)



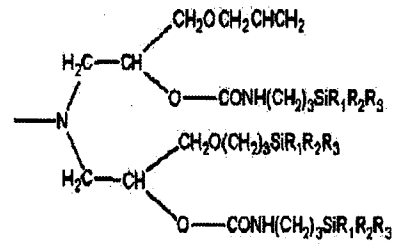
(S33)



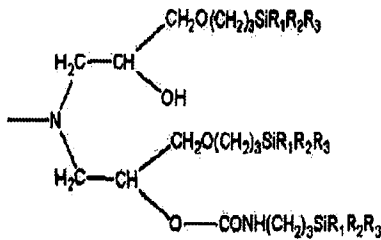
(S34)



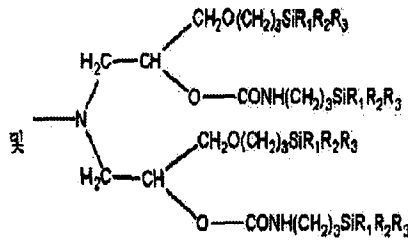
(S35)



(S36)



(S37)



(S38)

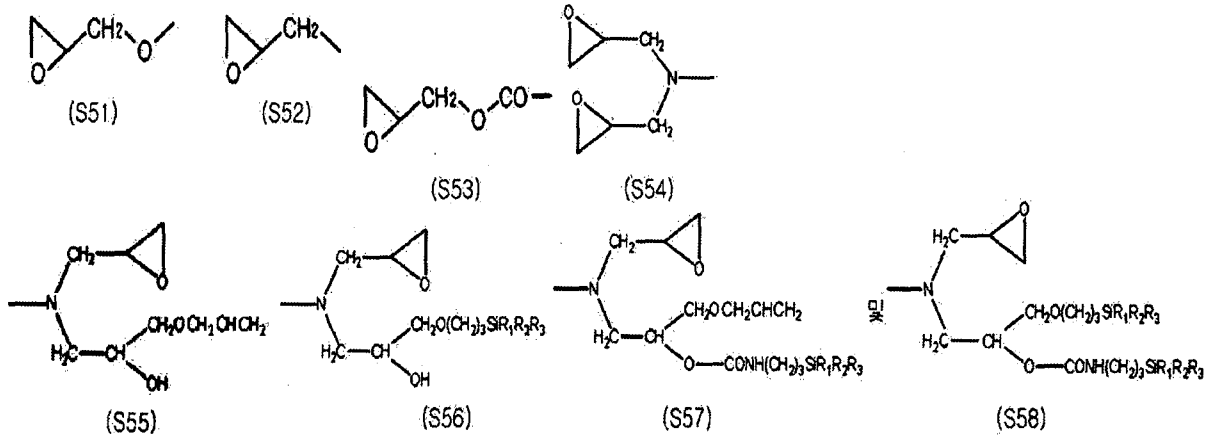
(화학식 S31 내지 S38에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

제2견지에 의하면,

제1견지에 있어서, 상기 에폭시기는 하기 화학식 S51 내지 S58로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시

화합물이 제공된다.

[화학식 S5(3)]



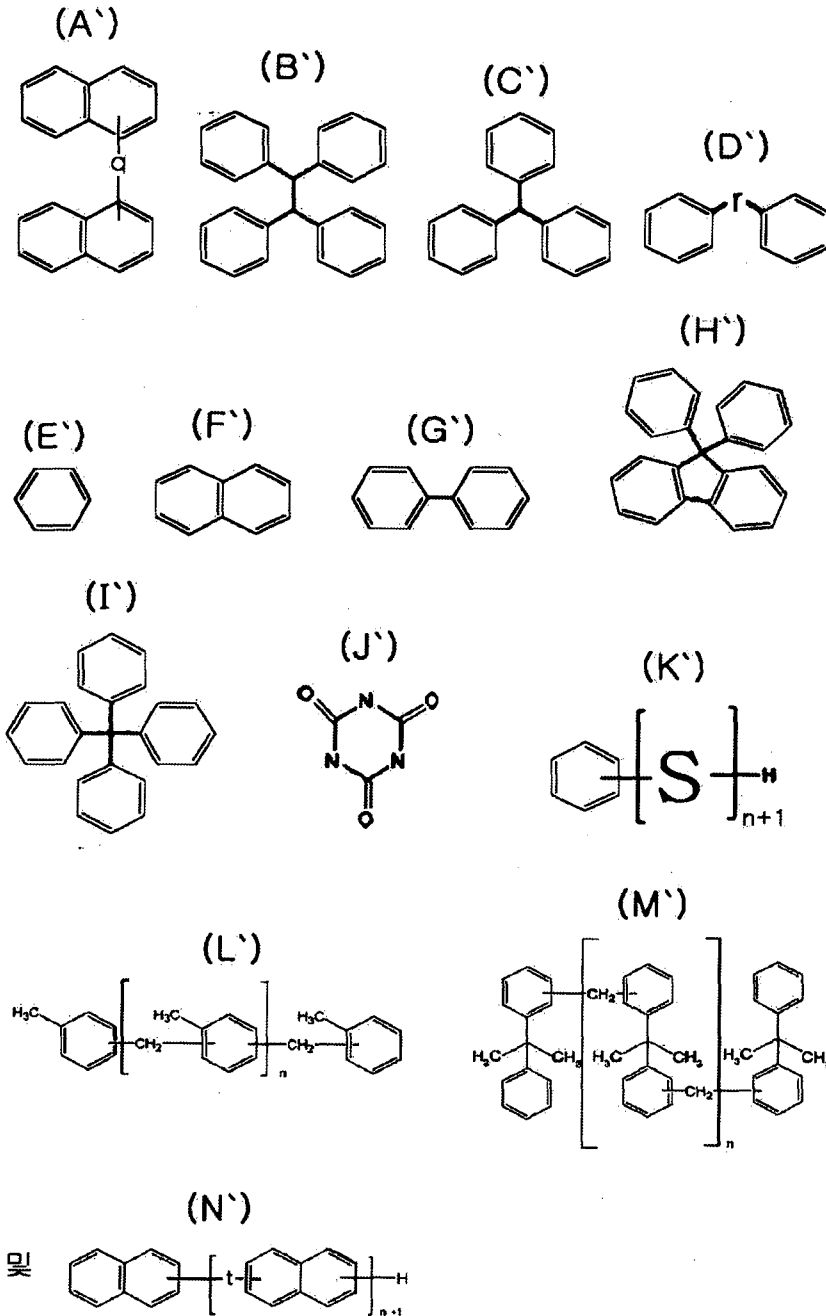
(단, 화학식 S56 내지 S58에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

제3견지에 의하면,

제1견지 또는 제2견지에 있어서, 상기 에폭시 화합물은 코어가 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌, 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 시클로 지방족, 또는 노볼락 유니트인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

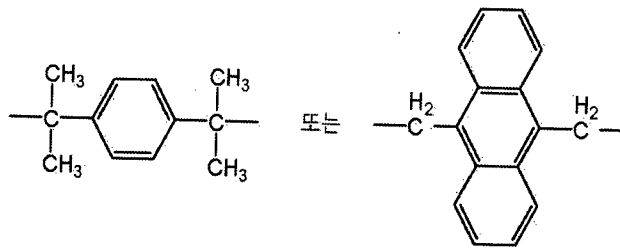
제4견지에 의하면,

제3견지에 있어서, 상기 코어는 하기 화학식 A' 내지 N'로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.



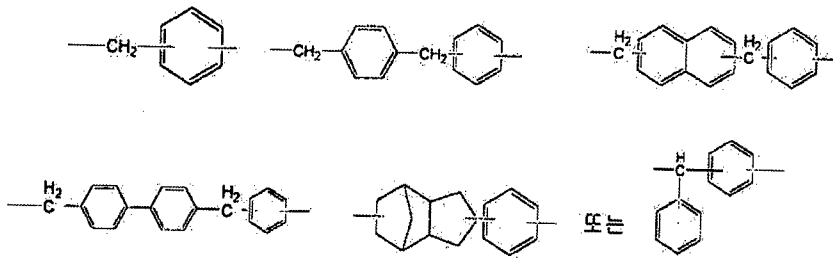
(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,

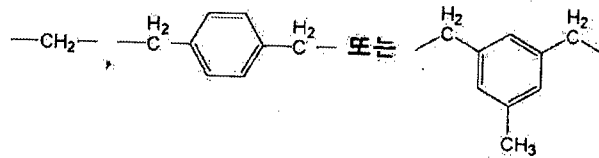


이며,

화학식 K'에서 s는



이며,



이며,

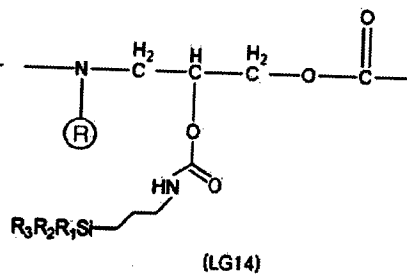
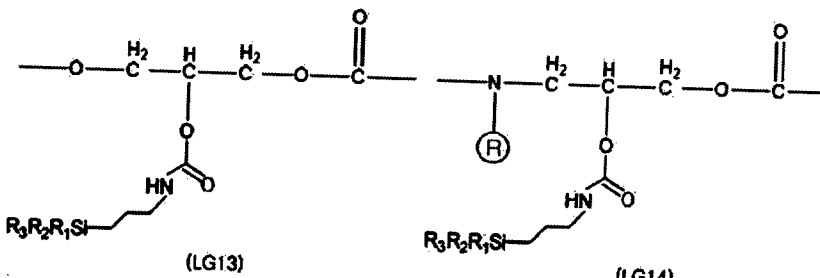
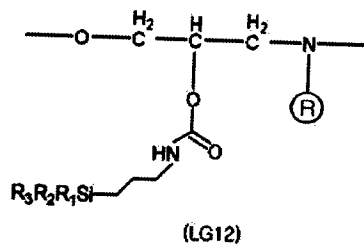
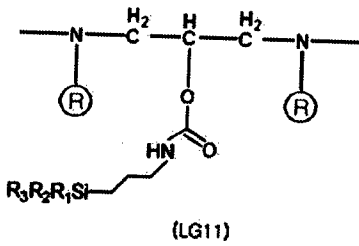
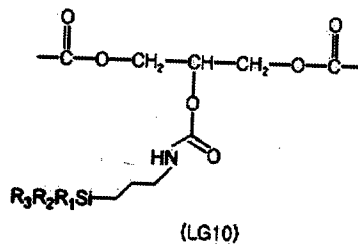
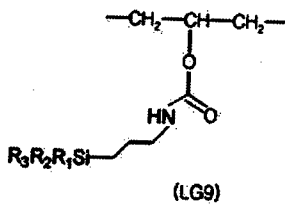
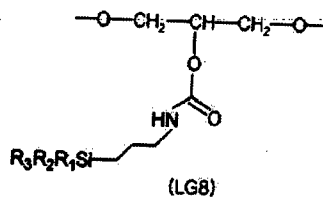
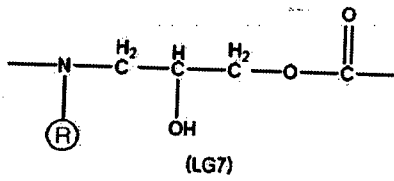
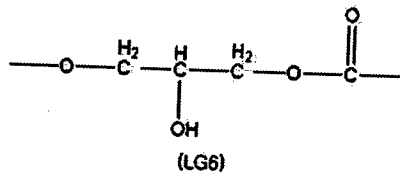
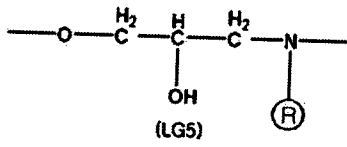
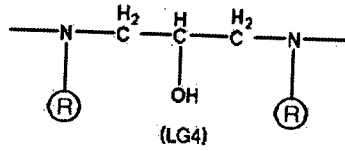
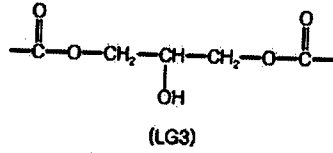
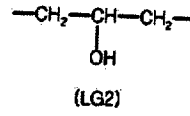
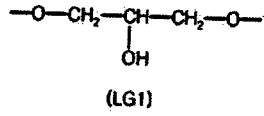
화학식 N'에서 t는

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이며, 바람직하게는 1 내지 1000의 정수이다.)

제5견지에 의하면,

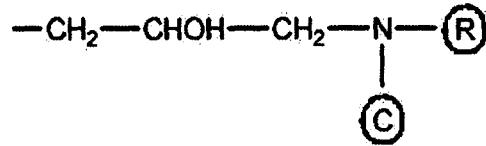
제4견지에 있어서, 상기 화학식 A' 내지 J'로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 코어가 2 이상인 경우에, 상기 화학식 A' 내지 I'코어는 하기 화학식 LG 1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 연결되며, 상기 화학식 J'코어는 하기 화학식 LG 2 및 LG 9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택된 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

[화학식 6(2)]



(화학식 LG8 내지 LG14에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이며,

상기 화학식 LG4, LG5, LG7, LG11, LG12 및 LG14에서 \textcircled{R} 은 수소,

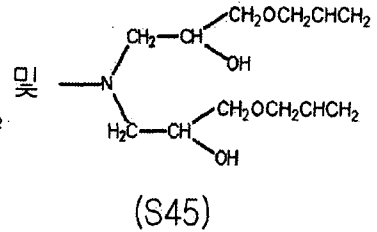
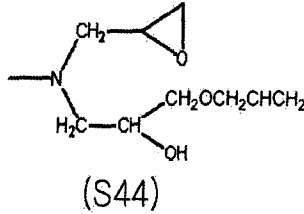
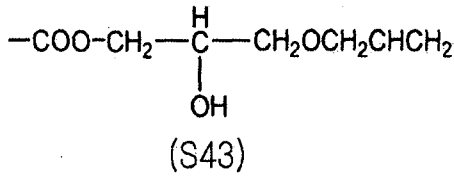
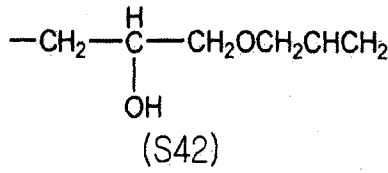
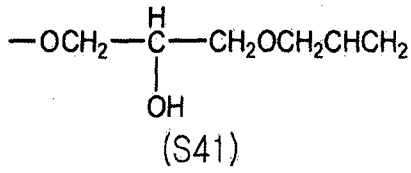


글리시딜기 또는 \textcircled{C} 이며, 여기에서, \textcircled{C} 는 다른 코어에 대한 연결부위이며, \textcircled{R} 은 상기 정의된 \textcircled{R} 을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라, \textcircled{R} 이 반복된다.)

제6견지에 의하면,

제1견지 내지 제5견지 중 어느 일 견지에 있어서, 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 화학식 S4 치환기를 추가로 포함하는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

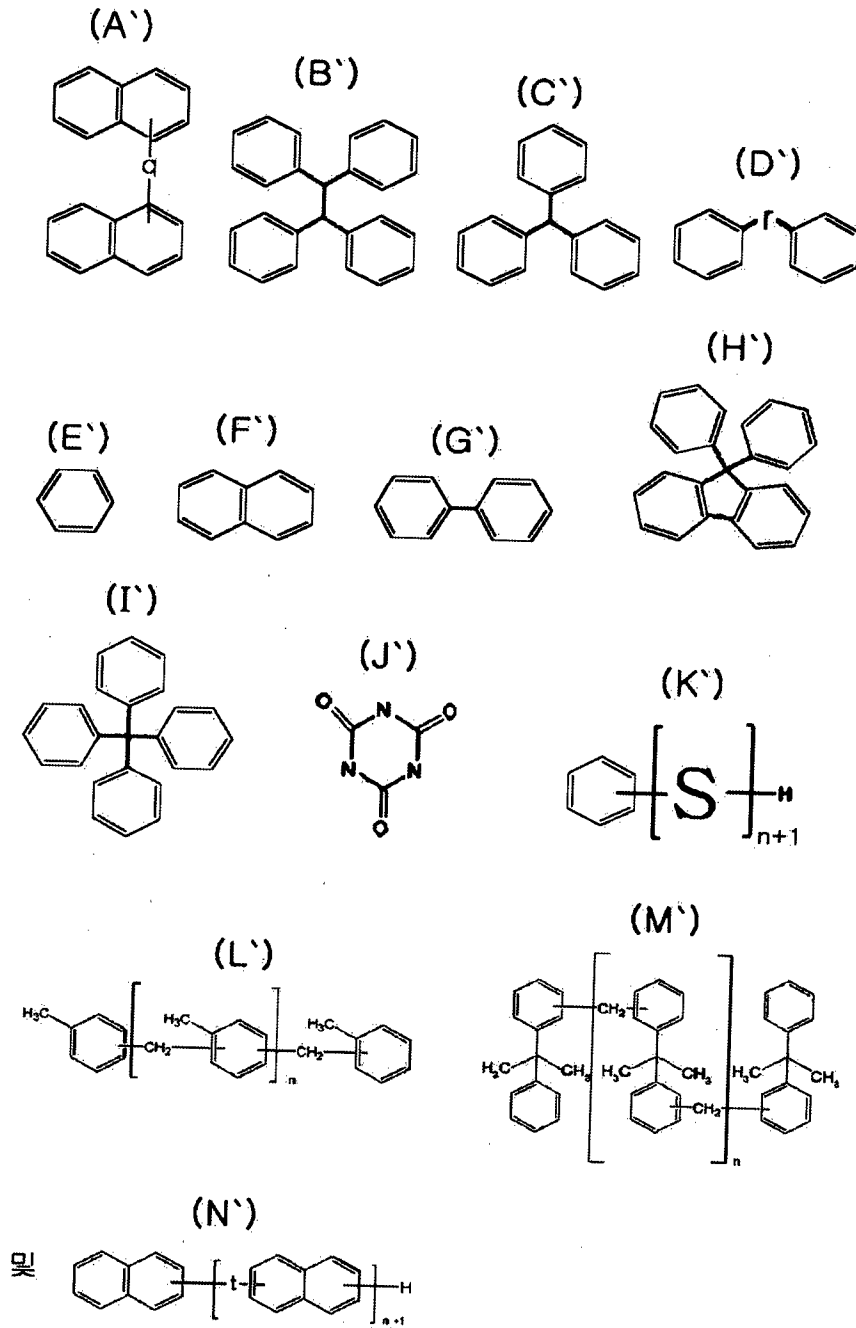
[화학식 S4]



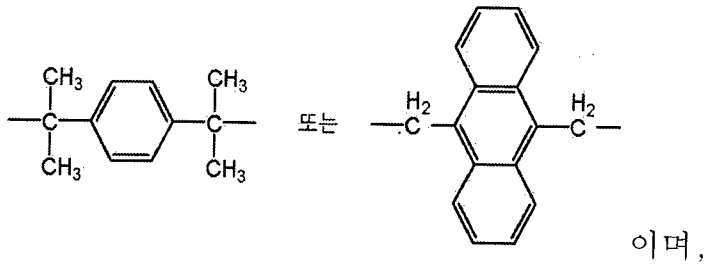
제7견지에 의하면,

하기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 그리고 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S4 치환기, 및 하기 화학식 S51 내지 S55로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 S5(1) 에폭시기를 가지며,

하기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2 이상인 경우에, 하기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 연결기로 연결되는, 히드록시기 및 알킬기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.



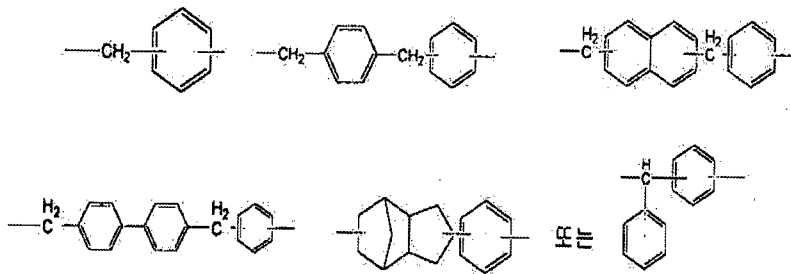
(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,
 화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



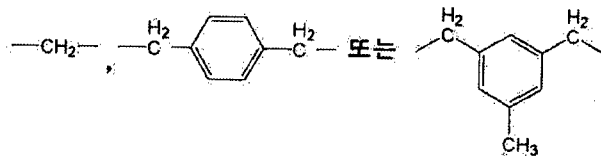
화학식

K'에서

s는



이때,

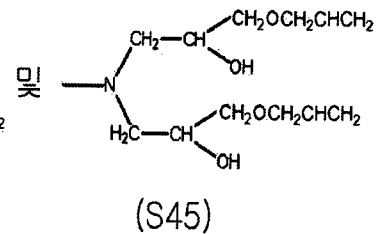
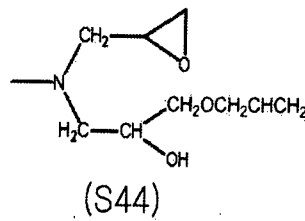
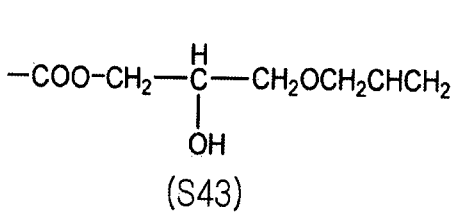
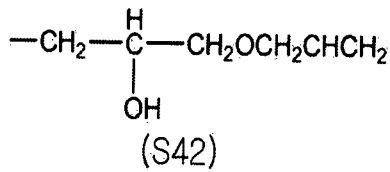
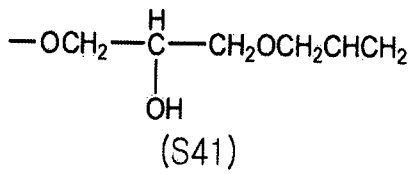


화학식 N'에서 t는

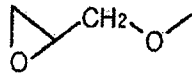
이때,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

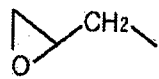
[화학식 S4]



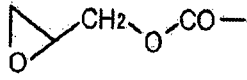
[화학식 S5(1)]



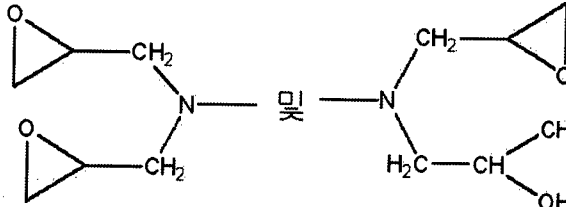
(S51)



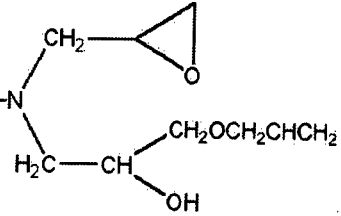
(S52)



(S53)

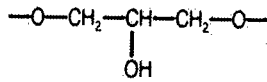


(S54)

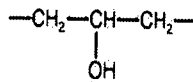


(S55)

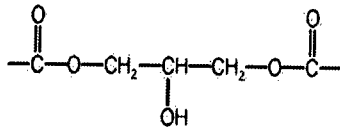
[화학식 6(1)]



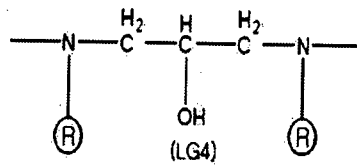
(LG1)



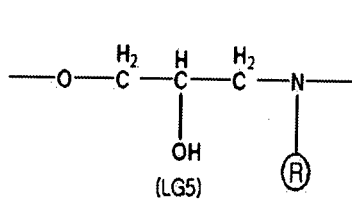
(LG2)



(LG3)



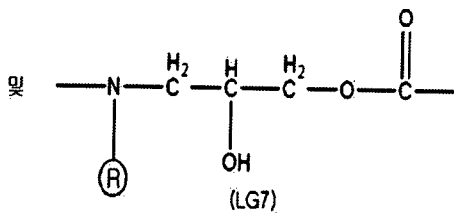
(LG4)



(LG5)

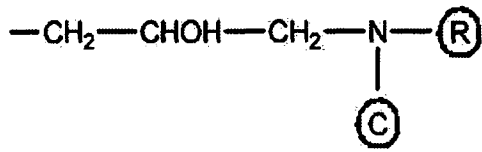


(LG6)



(LG7)

(상기 화학식 LG4, LG5 및 LG7에서 \textcircled{R} 은 수소, 글리시딜기 또는



이며, 여기에서, \textcircled{C} 는 다른 코어에 대한

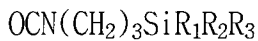
연결부위이며, \textcircled{R} 은 상기 정의된 \textcircled{R} 을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라, \textcircled{R} 이 반복된다.)

제8견지에 의하면,

출발물질인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알릴알코올을 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜서 중간생성물을 형성하는 제1단계; 및

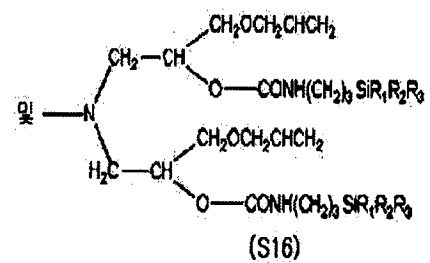
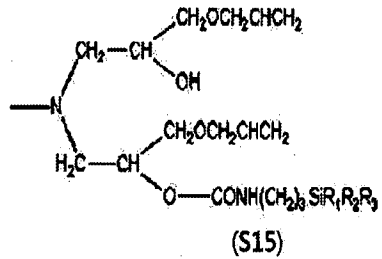
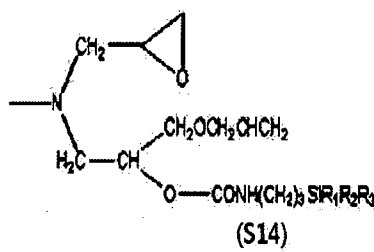
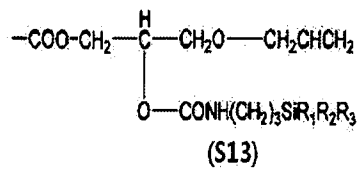
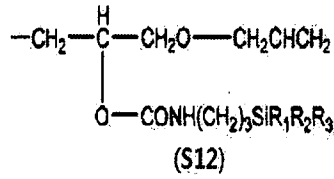
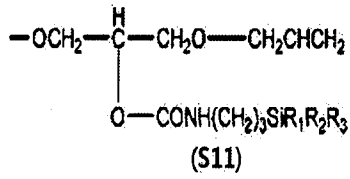
상기 중간생성물과 하기 화학식 B1의 화합물을 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜서 하기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기; 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물을 형성하는 제2단계를 포함하는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[화학식 B1]



(상기 화학식 B1에서, 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 분지쇄이다.)

[화학식 S1]



(화학식 S11 내지 S16에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

제9견지에 의하면,

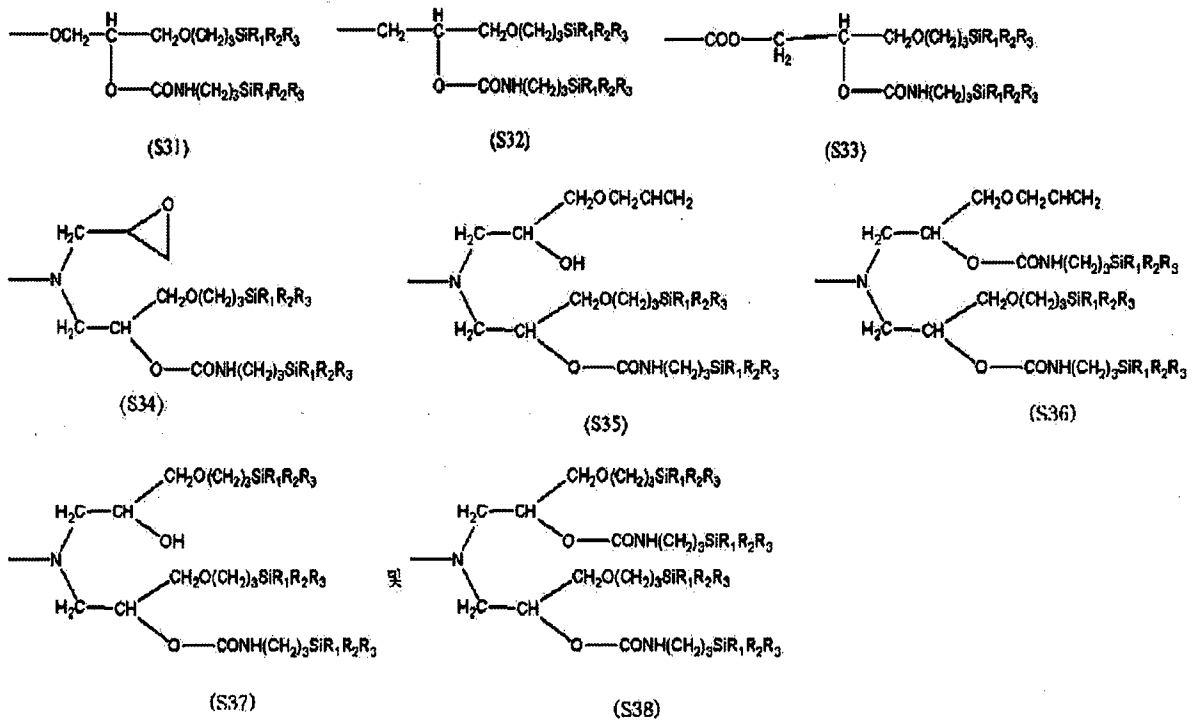
제8견지에 있어서, 상기 제2단계에서 형성된 에폭시 화합물과 하기 화학식 B2의 화합물을 금속촉매 및 임의의 용매 존재하에서 반응시켜서, 코어에 상기 화학식 S11 내지 S16 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기; 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물 형성하는 임의의 제3단계를 추가로 포함하는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[화학식 B2]



(상기 화학식 B2에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

[화학식 S3]



(화학식 S31 내지 S38에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

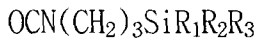
제10견지에 의하면,

알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

제11견지에 의하면,

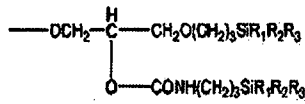
제10견지에 있어서, 상기 제2단계에서 형성된 에폭시 화합물과 하기 화학식 B1의 화합물을 염기 및 임의의 용매 존재하에서 반응시켜서 코어에 상기 화학식 S21 내지 S26, 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기; 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 형성하는 임의의 제3단계를 추가로 포함하는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[화학식 B1]

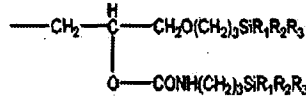


(상기 화학식 B1에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

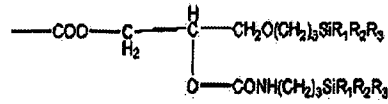
[화학식 S3]



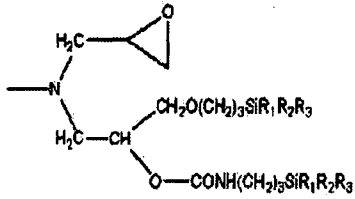
(S31)



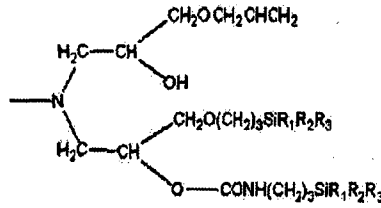
(S32)



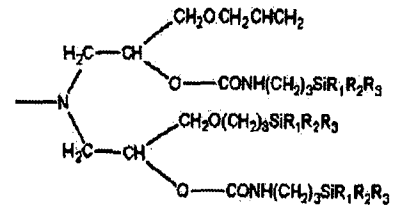
(S33)



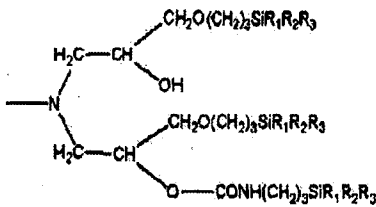
(S34)



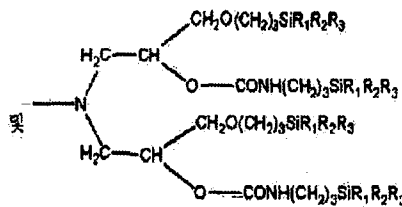
(S35)



(S36)



(S37)



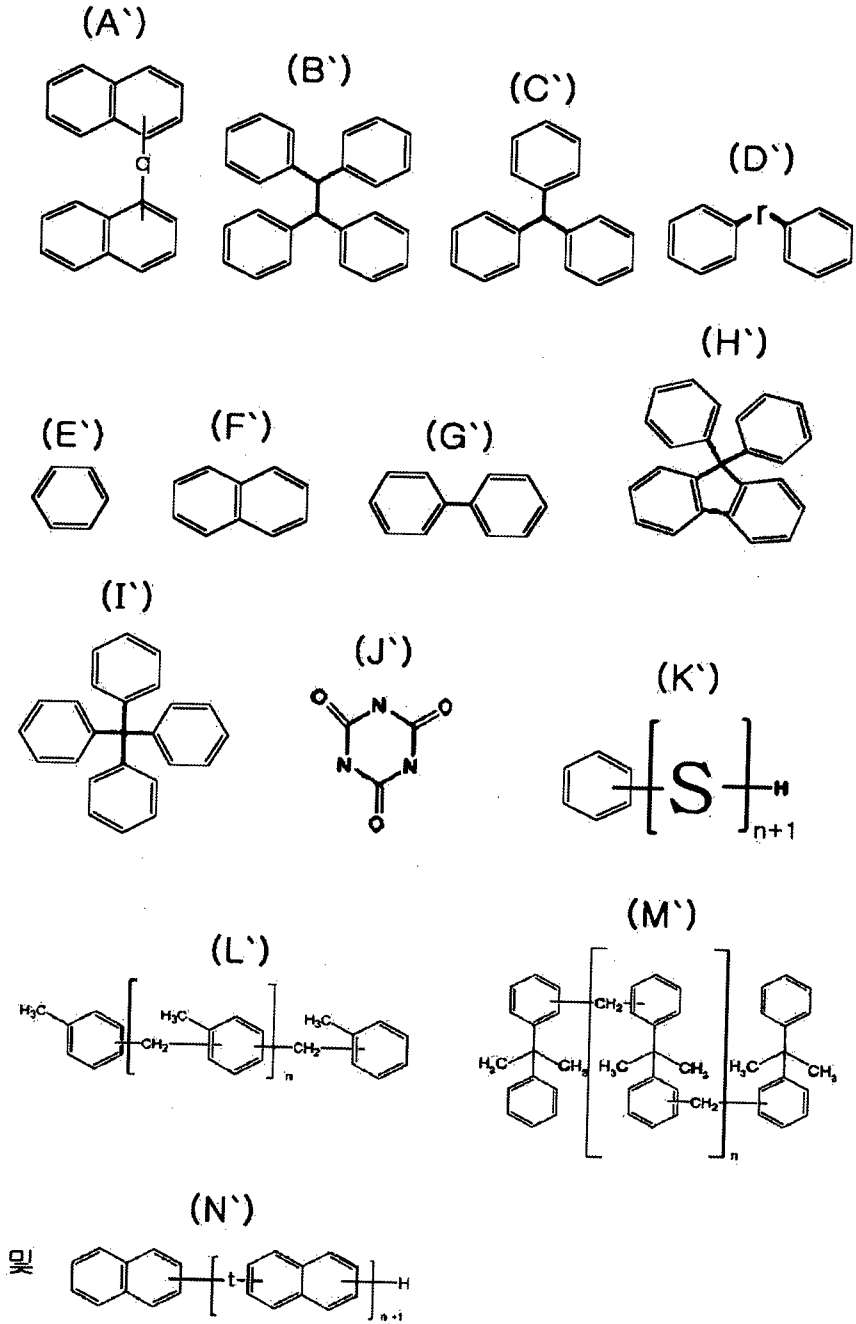
(S38)

(화학식 S31 내지 S38에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

제12견지에 의하면,

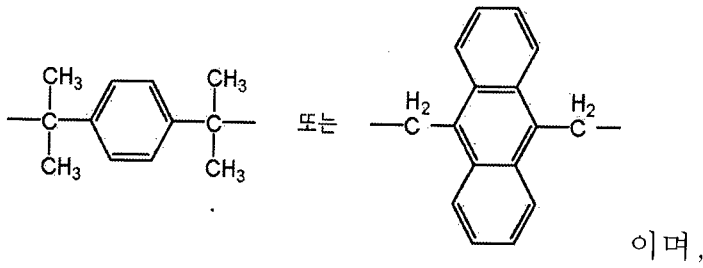
제8견지 또는 제10견지에 있어서, 상기 출발물질인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 하기 화학식 S51 내지 S54로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 3개의 에폭시기를 가지며, 상기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2이상인 경우에, 화학식(A') 내지 (I')코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 일종의 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시

화합물의 제조방법이 제공된다.



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

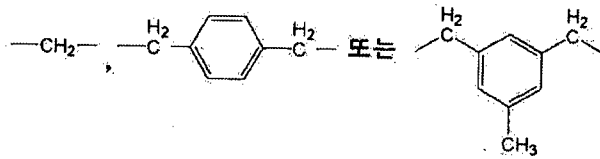
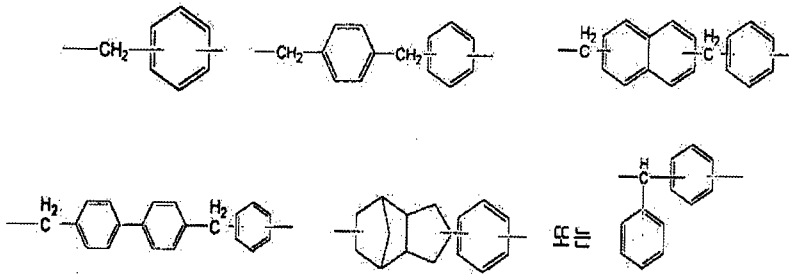
화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



화학식

K'에서

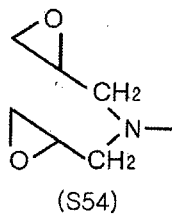
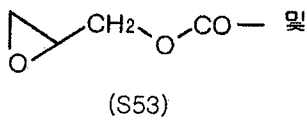
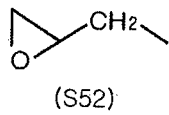
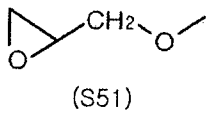
s는



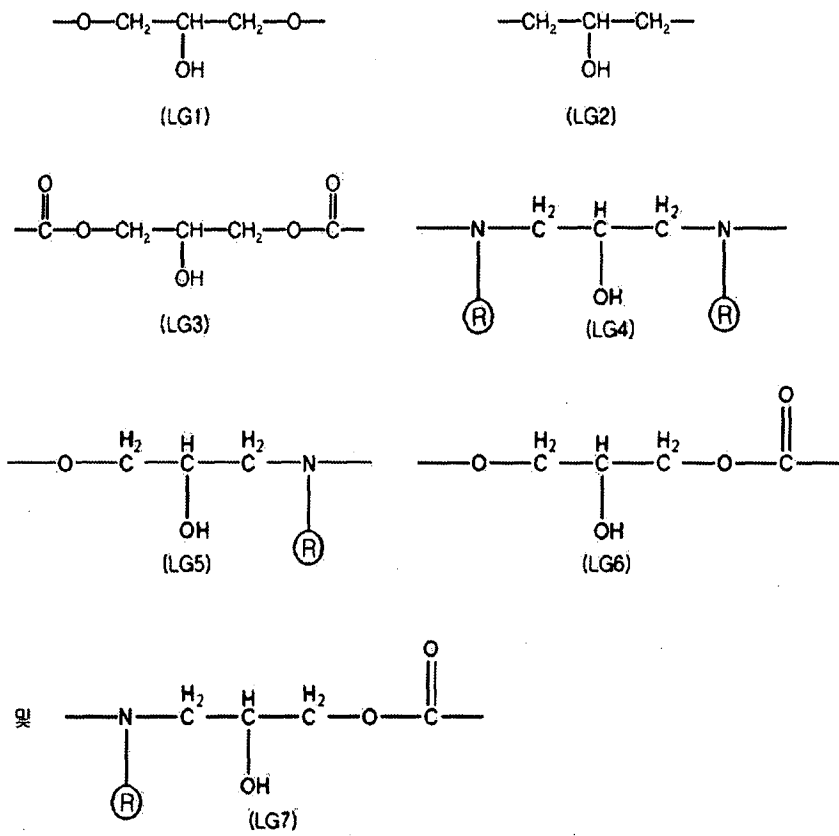
화학식 N'에서 t는

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

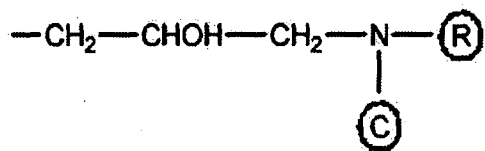
[화학식 S5(0)]



[화학식 6(1)]



상기 화학식 LG4, LG5, 및 LG7에서 Ⓜ은 수소, 글리시딜기 또는



이며, 여기에서, Ⓜ는 다른 코어에 대한

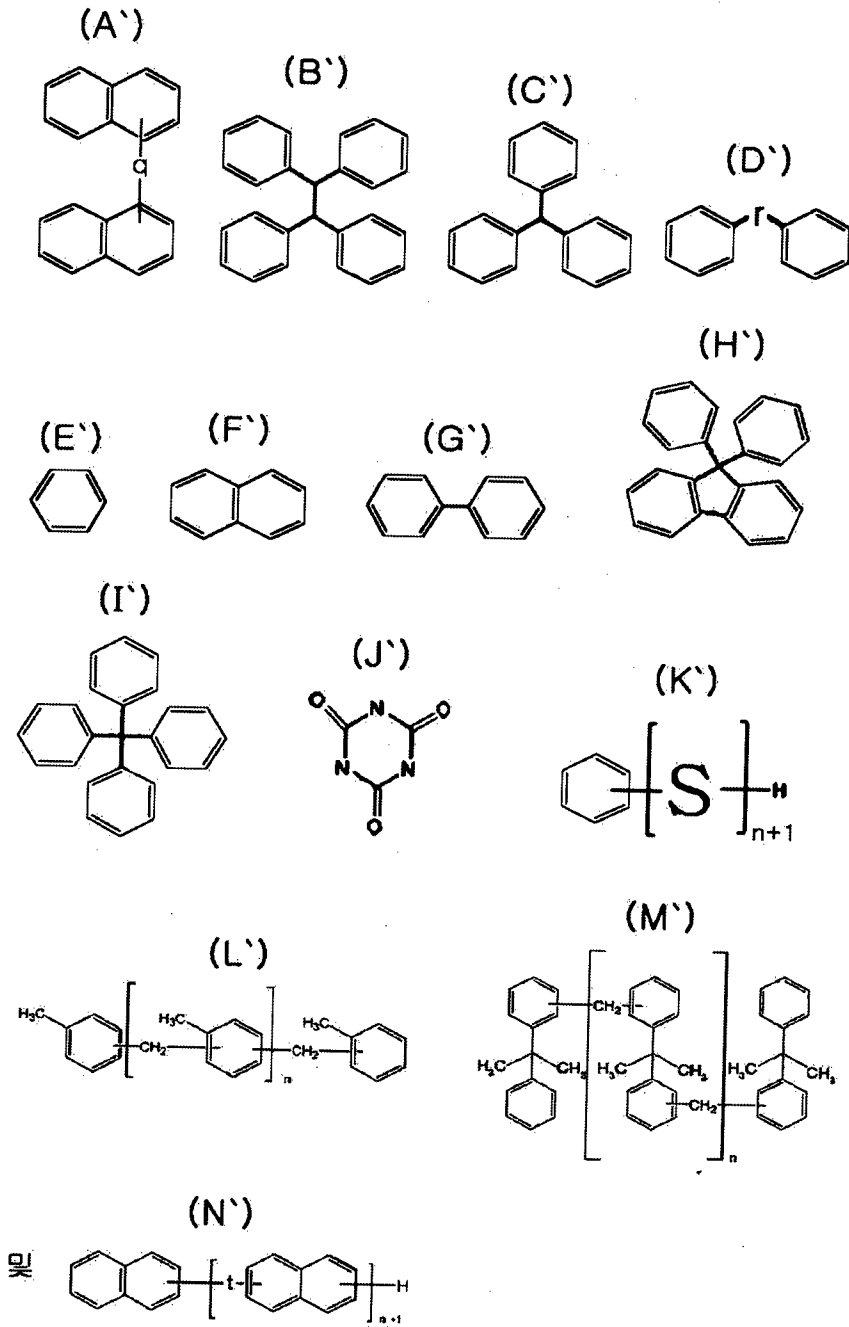
연결부위이며, Ⓜ은 상기 정의된 Ⓜ을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라, Ⓜ이 반복된다.)

제13견지에 의하면,

제8견지 또는 제10견지에 있어서, 상기 제1단계에서 얻어지는

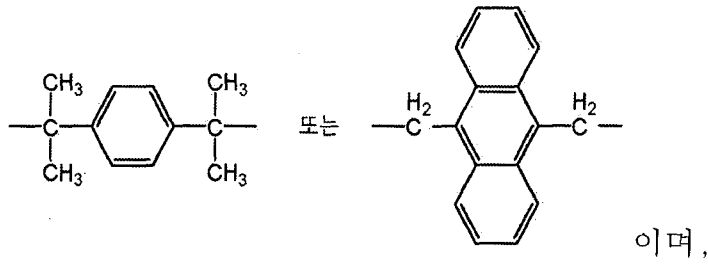
중간생성물은 하기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 그리고 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기, 및 하기 화학식 S51 내지 S55로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 에폭시기를 가지며,

상기 화학식 (A') 내지 (N')의 코어가 2이상인 경우에, 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

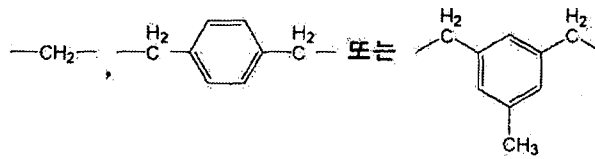
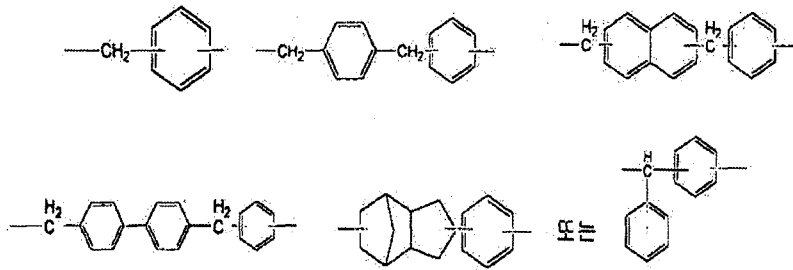
화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



화학식

K'에서

s는

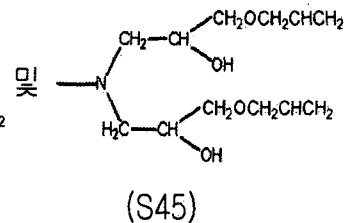
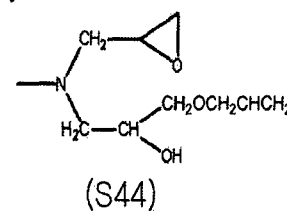
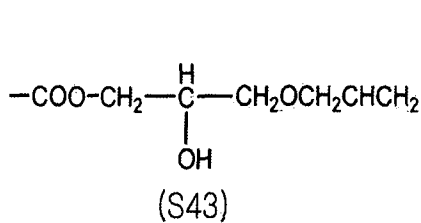
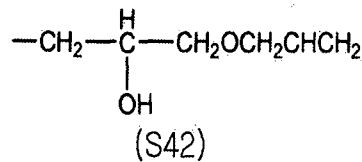
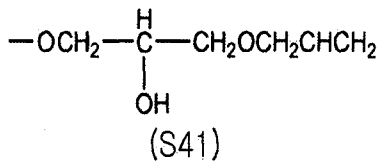


화학식 N'에서 t는

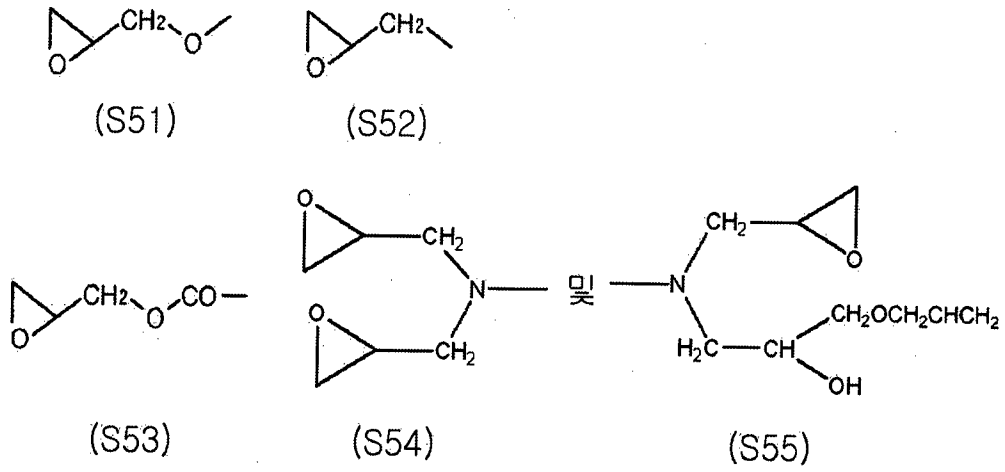
이때,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

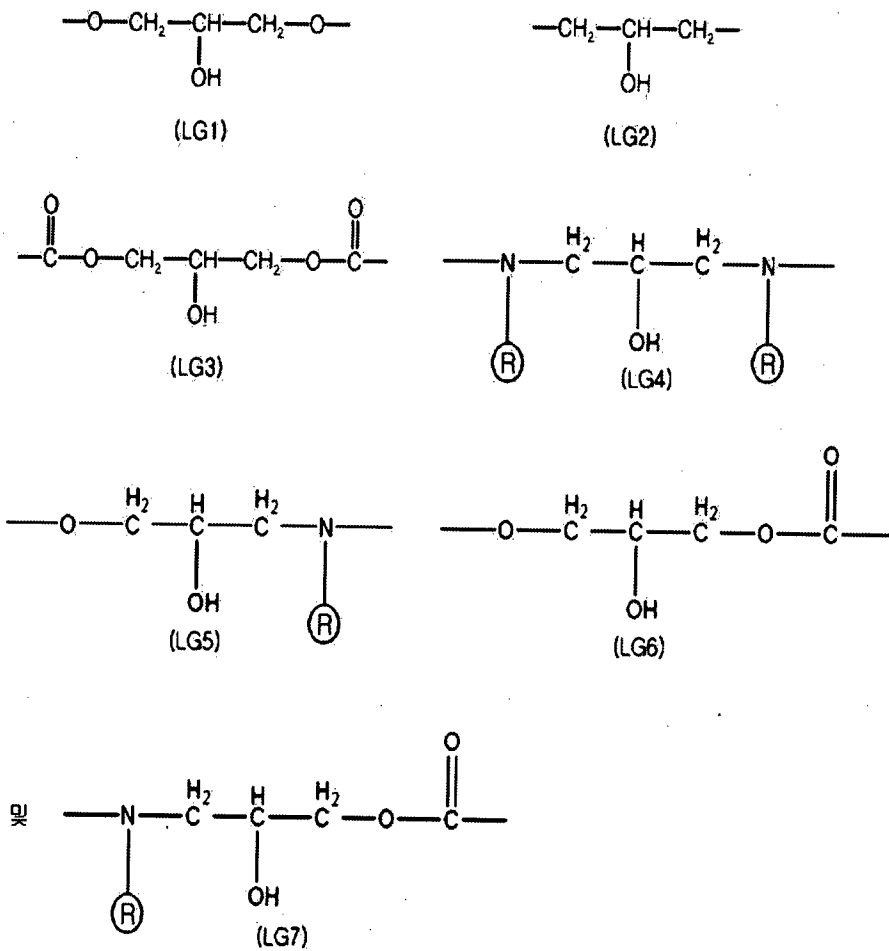
[화학식 S4]



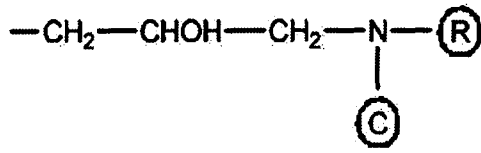
[화학식 S5(1)]



[화학식 6(1)]



(상기 화학식 LG4, LG5, 및 LG7에서 \textcircled{R} 은 수소, 클리시딜기 또는



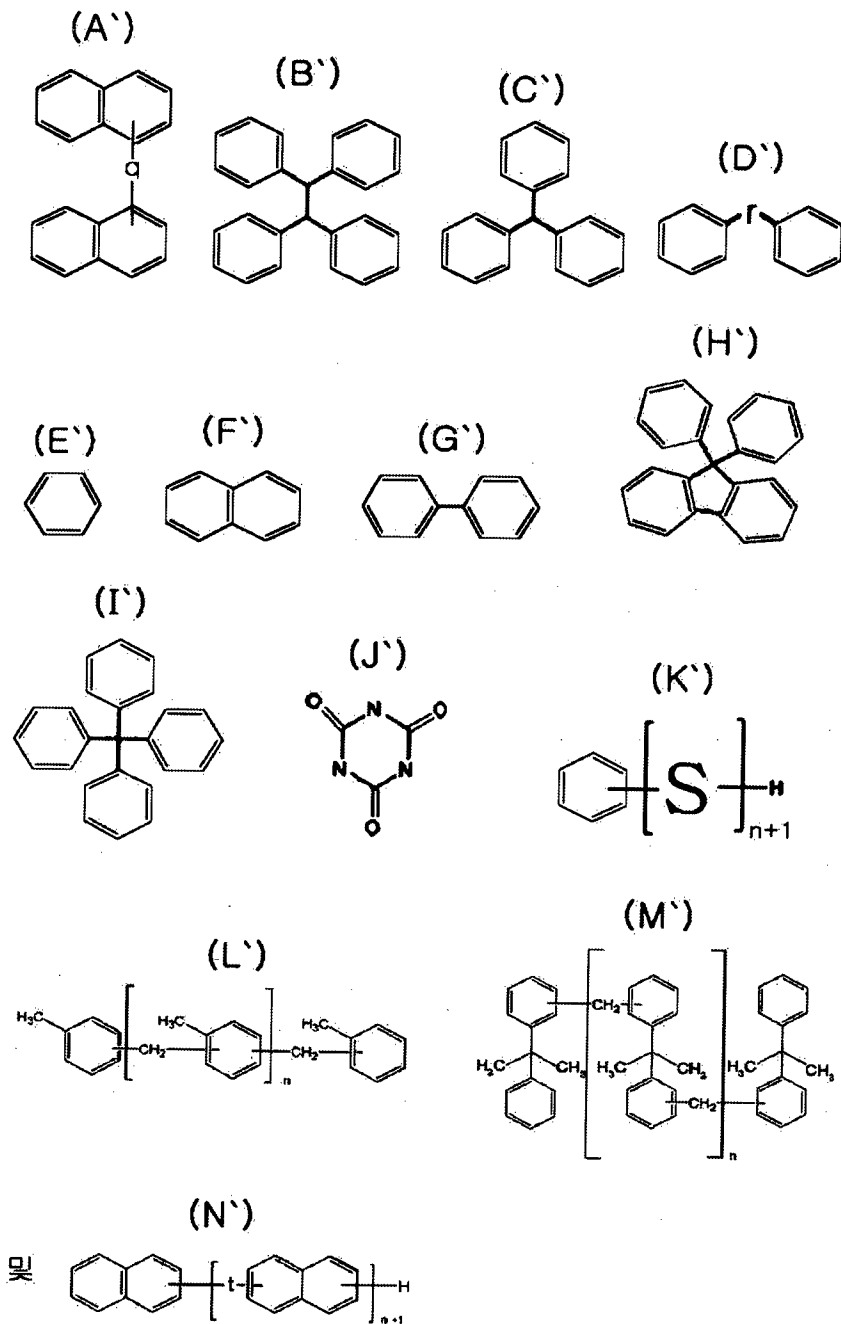
이며, 여기에서, \textcircled{C} 는 다른 코어에 대한

연결부위이며, \textcircled{R} 은 상기 정의된 \textcircled{R} 을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라, \textcircled{R} 이 반복된다.)

제14건지에 의하면,

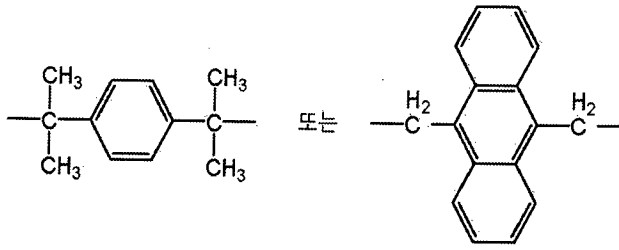
제8건지에 있어서, 상기 제2단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 상기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기, 하기 화학식 S51 내지 S55 및 S57로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 에폭시기, 및 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 임의의 치환기를 가지며,

상기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2이상인 경우에, 상기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 및 LG9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

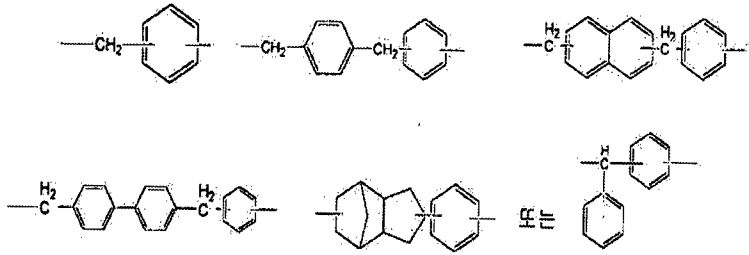


(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,

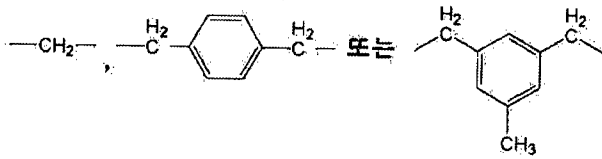


이며,



화학식 K'에서 s는

이며,

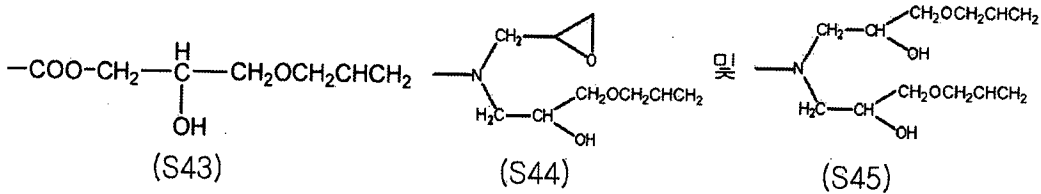
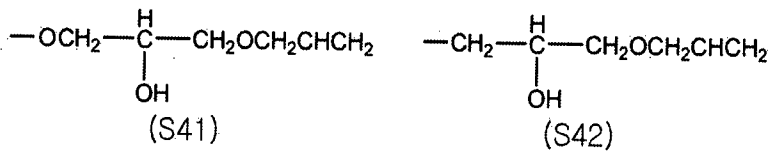


화학식 N'에서 t는

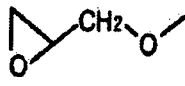
이며,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

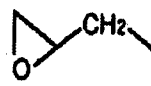
[화학식 S4]



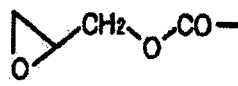
[화학식 S5(2-1)]



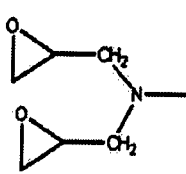
(S51)



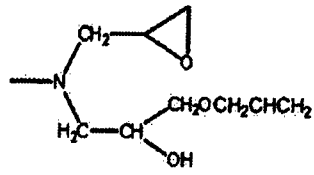
(S52)



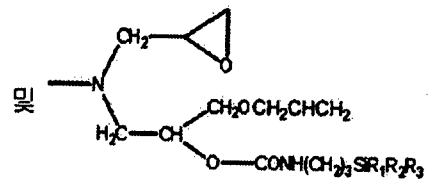
(S53)



(S54)



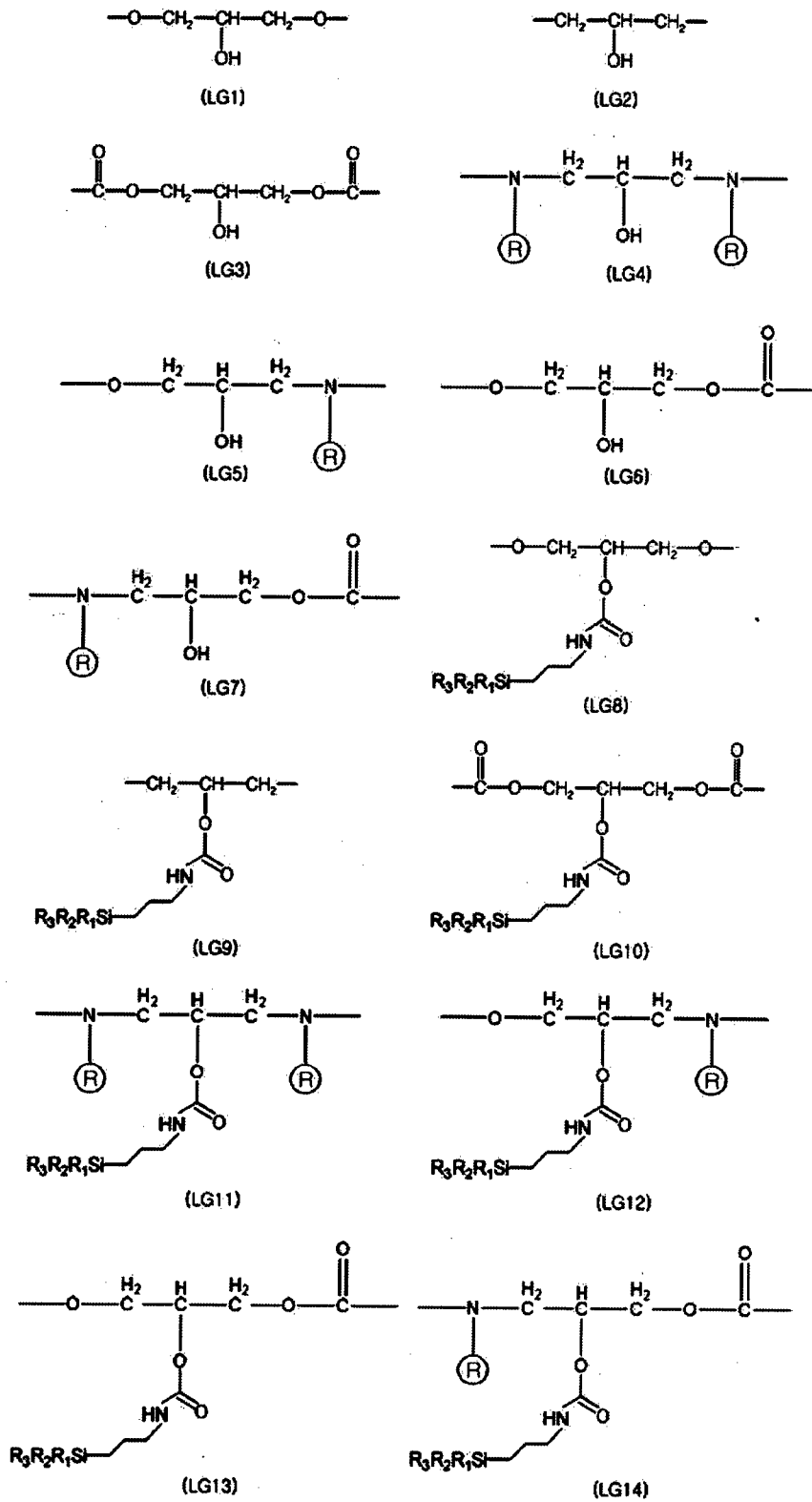
(S55)



(S57)

(상기 화학식 S57에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

[화학식 6(2)]

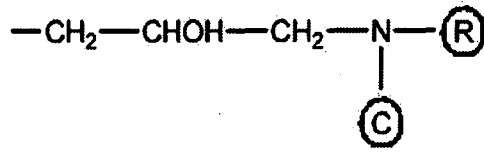


(화학식 LG8 내지 LG14에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지

5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및

알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이며,

상기 화학식 LG4, LG5, LG7, LG11, LG12 및 LG14에서 \textcircled{R} 은 수소,



글리시딜기 또는

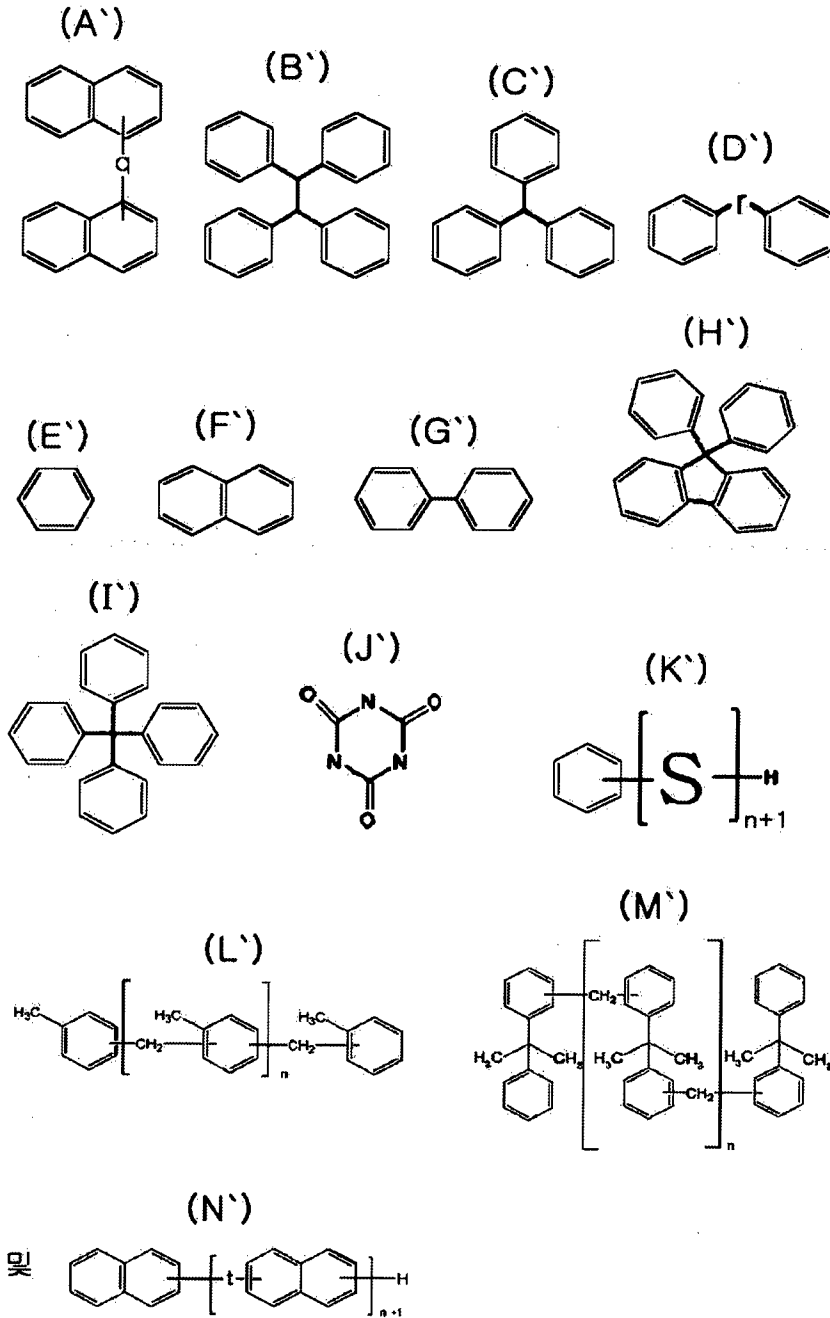
이며, 여기에서, \textcircled{C} 는 다른

코어에 대한 연결부위이며, \textcircled{R} 은 상기 정의된 \textcircled{R} 을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라, \textcircled{R} 이 반복된다.)

제15견지에 의하면,

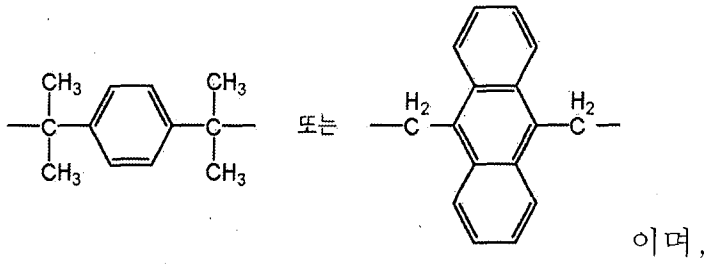
제9견지에 있어서, 상기 제3단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 상기 화학식 S11 내지 S16 및 상기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기, 하기 화학식 S51 내지 S58로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 에폭시기, 및 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 임의의 치환기를 가지며,

상기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2 이상인 경우에, 상기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 및 LG9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

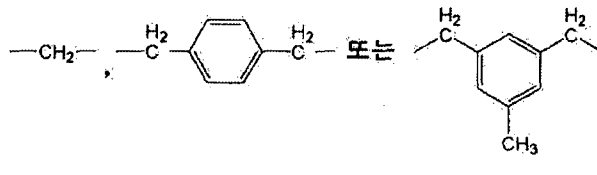
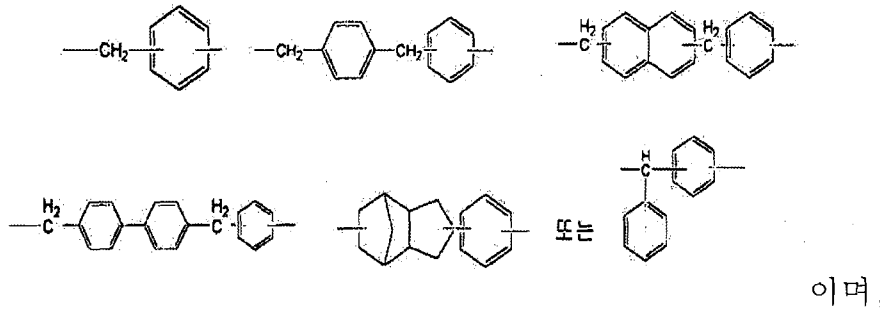


(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



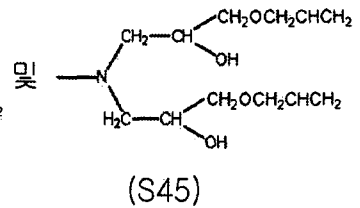
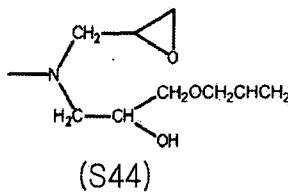
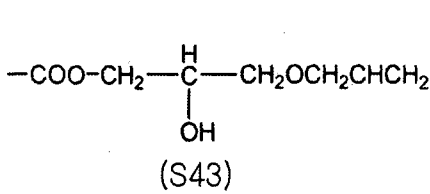
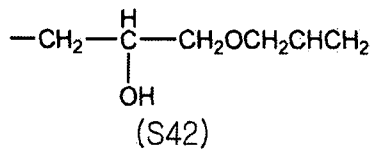
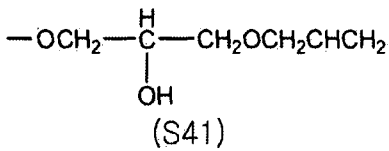
화학식 K'에서 s는



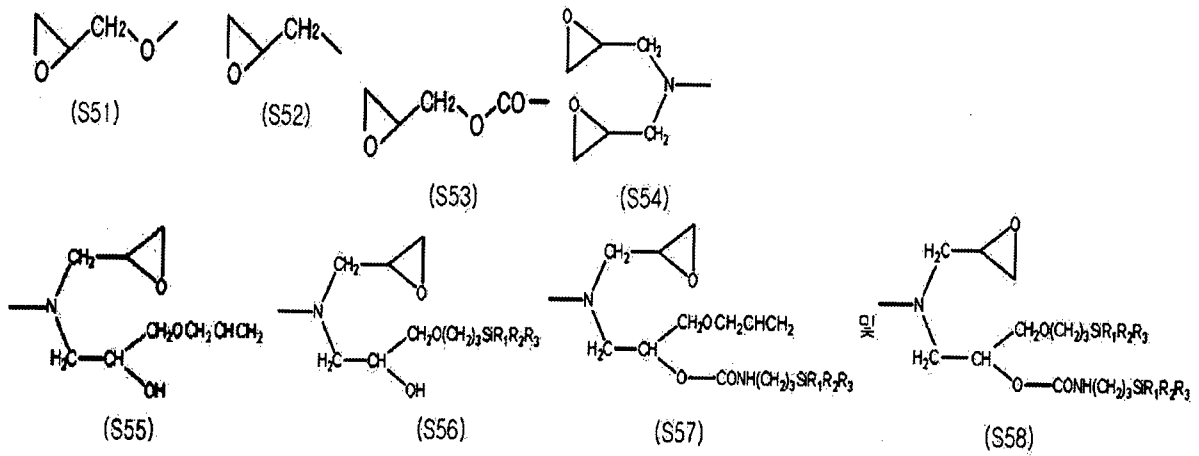
화학식 N'에서 t는

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

[화학식 S4]

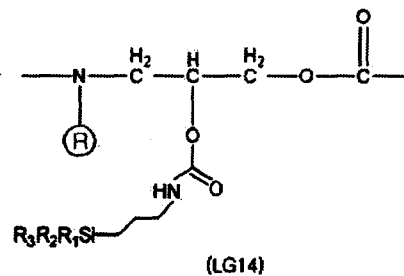
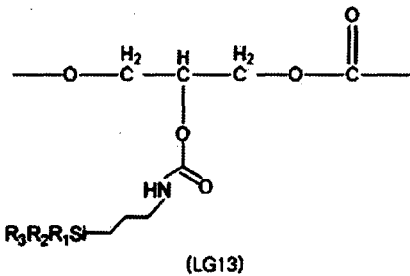
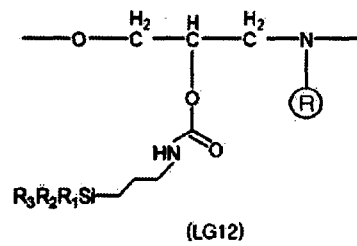
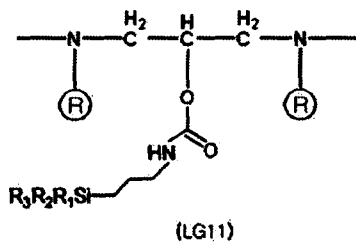
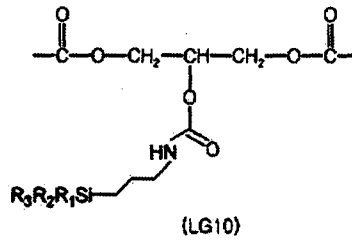
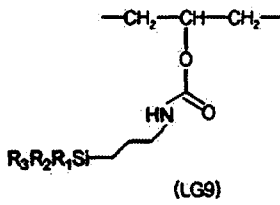
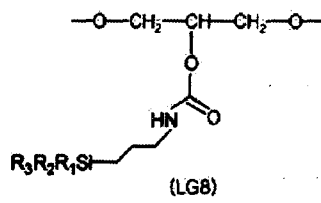
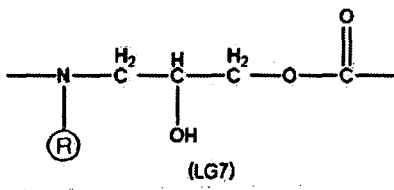
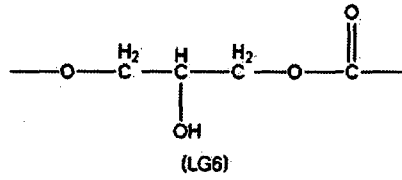
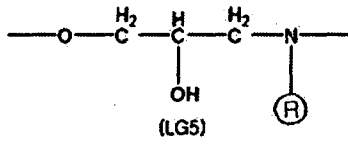
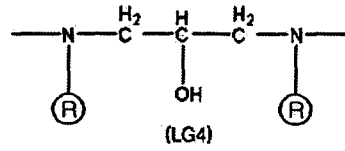
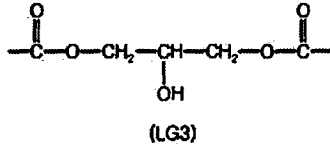
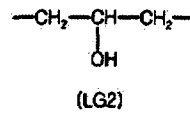
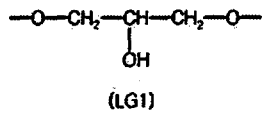


[화학식 S5(3-1)]



(상기 화학식 S56 내지 S58에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

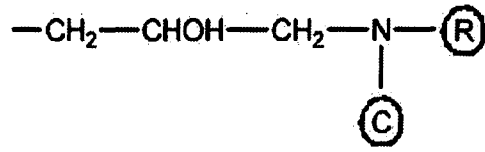
[화학식 6(2)]



(화학식 LG8 내지 LG14에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및

알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이며,

상기 화학식 LG4, LG5, LG7, LG11, LG12 및 LG14에서 \textcircled{R} 은 수소,



클리시딜기 또는 \textcircled{C} 이며, 여기에서, \textcircled{C} 는 다른

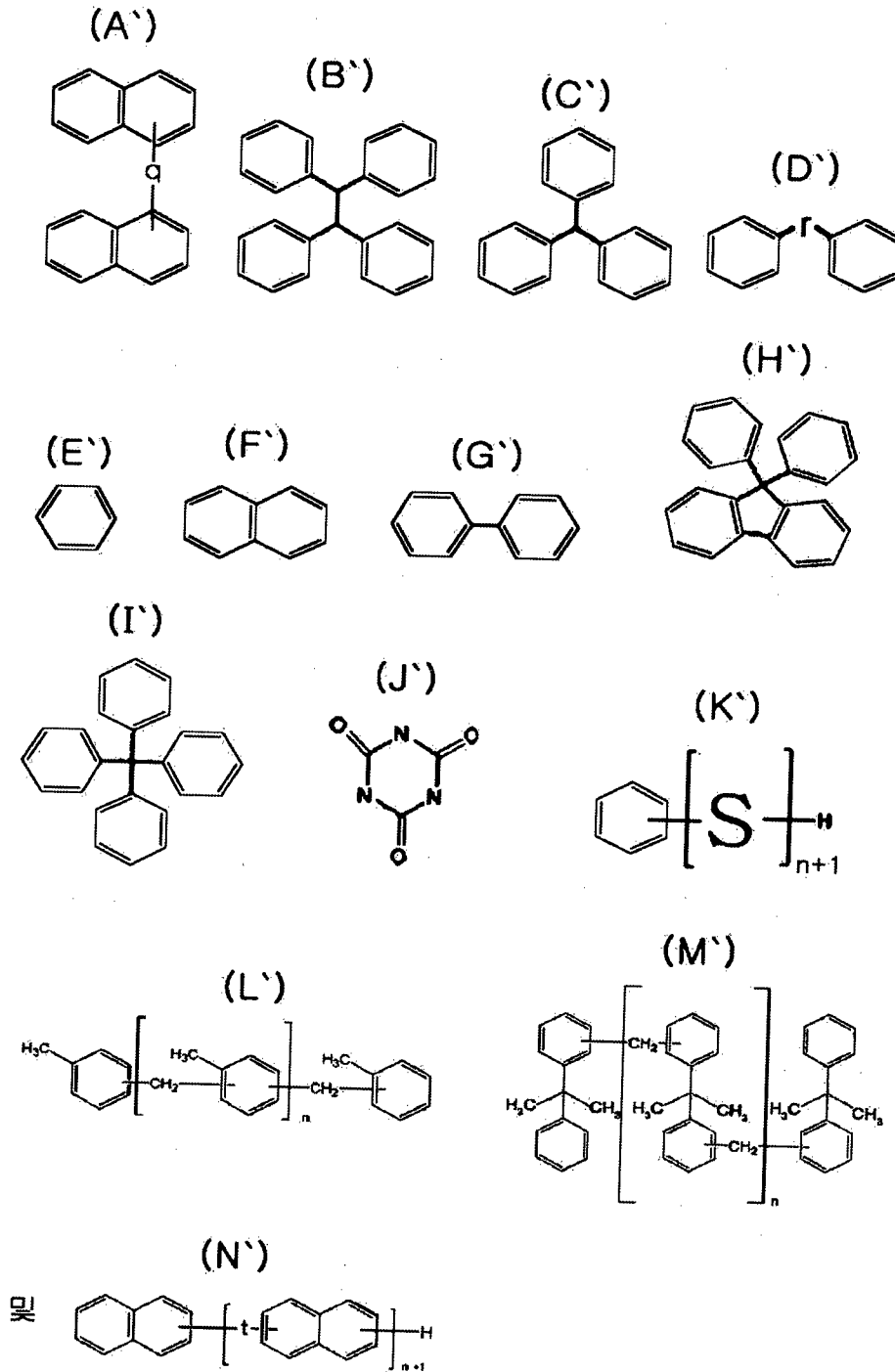
코어에 대한 연결부위이며, \textcircled{R} 은 상기 정의된 \textcircled{R} 을 나타내는 것으로, 코어의

반복수에 따라, \textcircled{R} 이 반복된다.)

제16견지에 의하면,

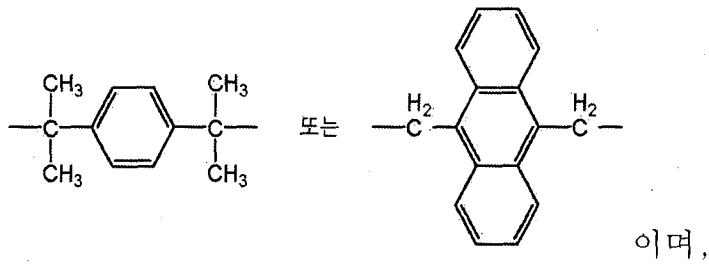
제10견지에 있어서, 상기 제2단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 상기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기, 하기 화학식 S51 내지 S56으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 에폭시기, 및 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 임의의 치환기를 가지며,

상기 화학식 (A')내지 (J')의 코어가 2이상인 경우에, 화학식 (A')내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

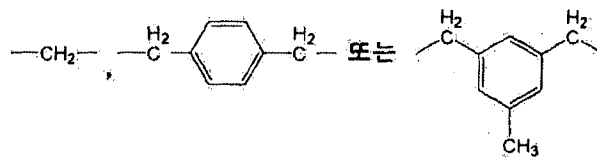
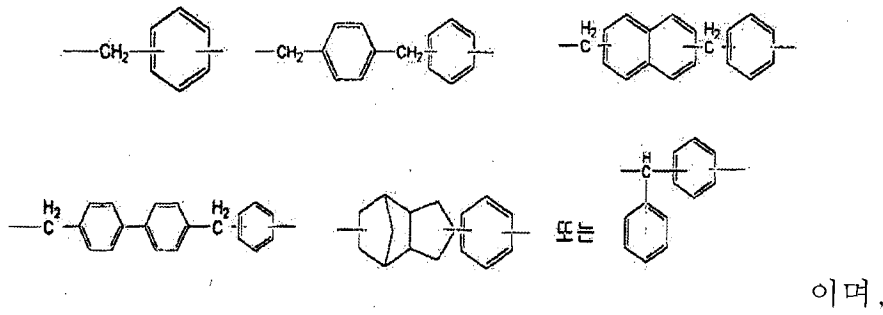
화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



화학식

K'에서

s는

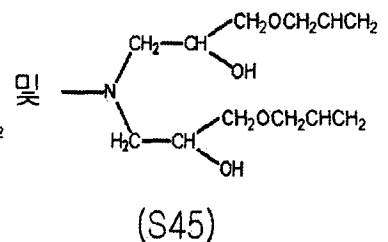
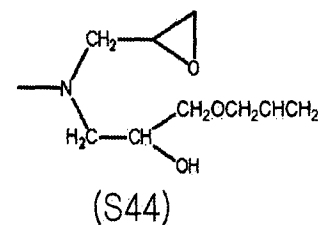
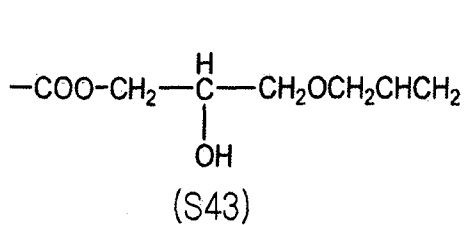
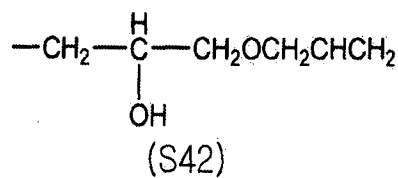
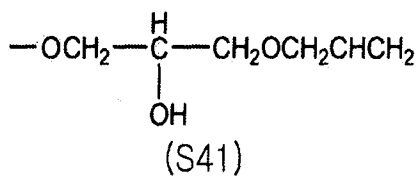


화학식 N'에서 t는

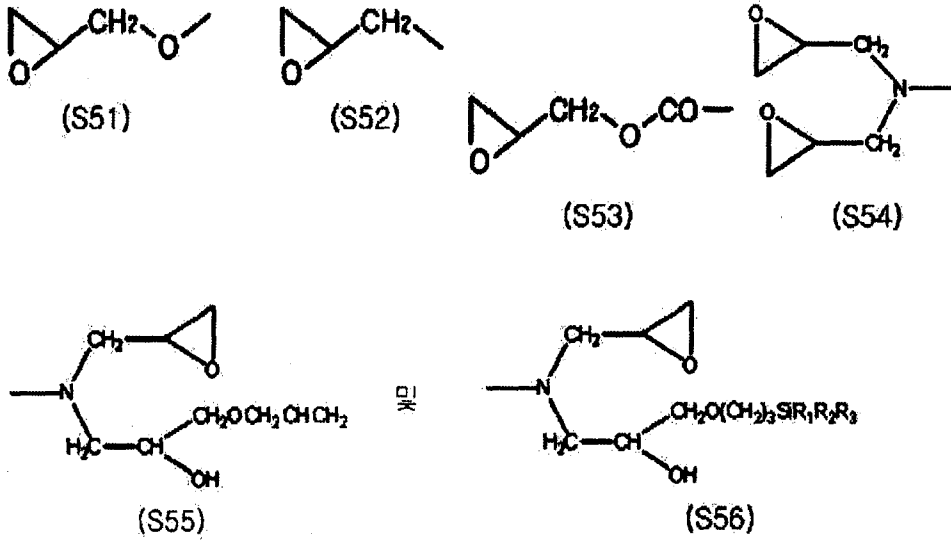
이며,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

[화학식 S4]

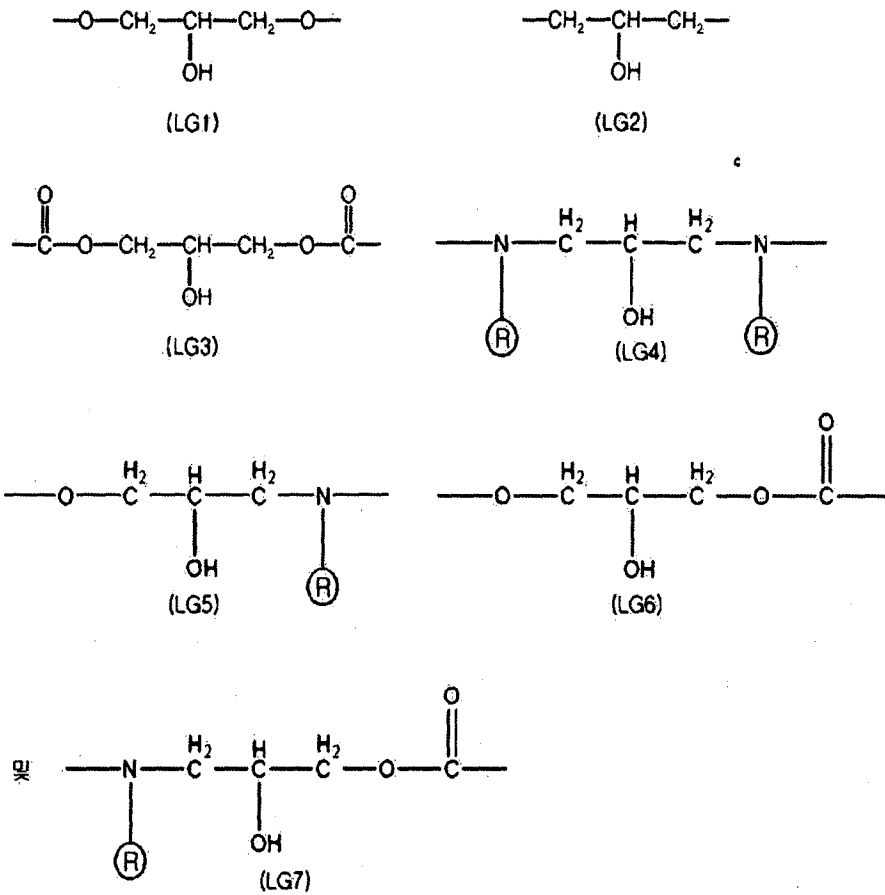


[화학식 S5(2-2)]

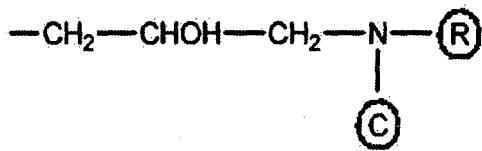


(상기 화학식 S56에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

[화학식 6(1)]



(상기 화학식 LG4, LG5, 및 LG7에서 Ⓡ은 수소, 글리시딜기 또는



이며, 여기에서, Ⓢ는 다른 코어에 대한

연결부위이며, Ⓡ은 상기 정의된 Ⓡ을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라,

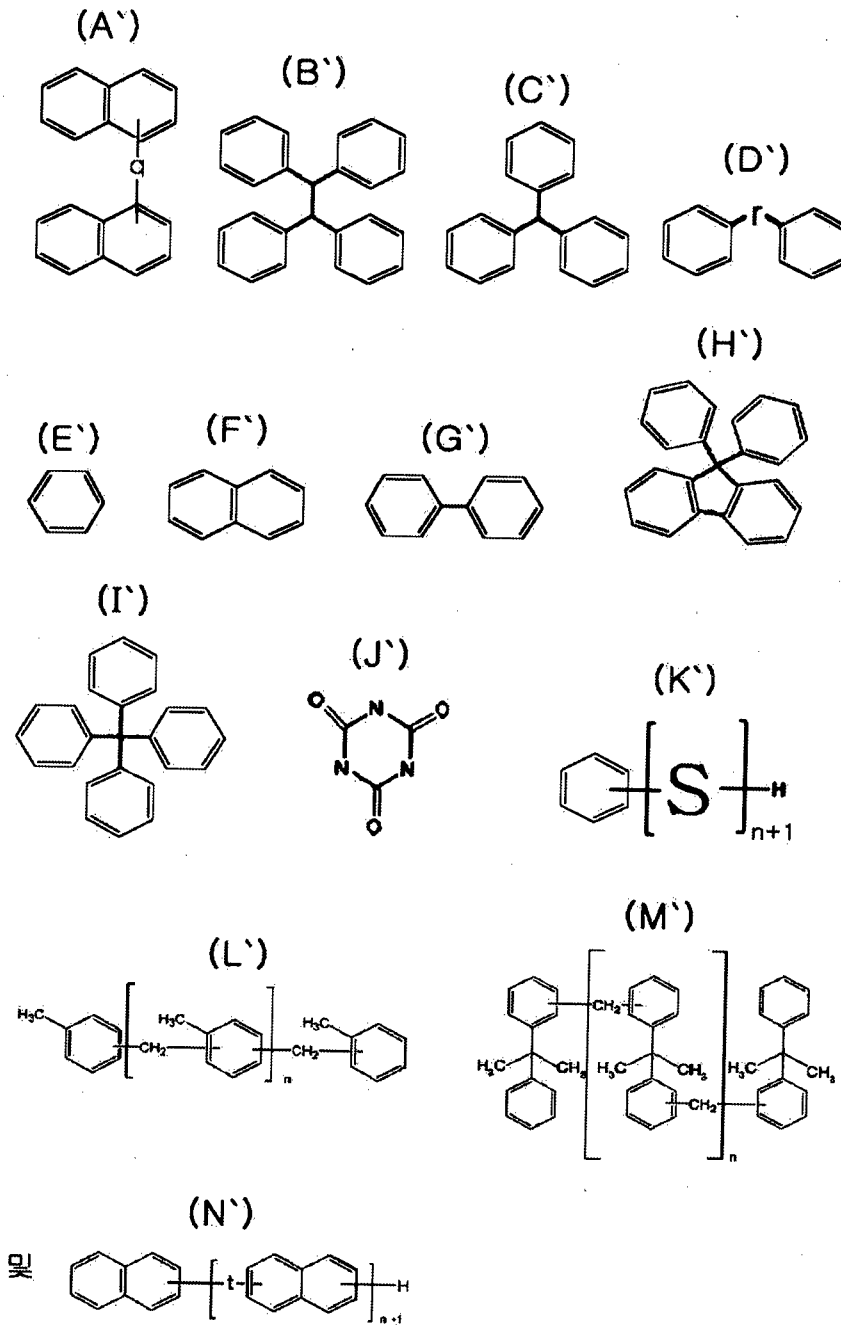
Ⓡ이 반복된다.)

제17전지에 의하면,

제11전지에 있어서, 상기 제3단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는

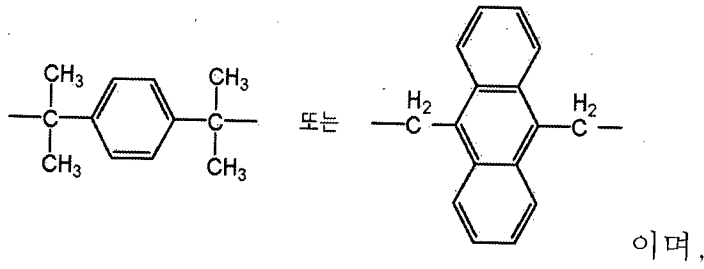
일종의 코어 및 상기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기, 및 상기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S3 치환기로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알콕시실릴기, 하기 화학식 S51 내지 S58로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 에폭시기, 및 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 임의의 치환기를 가지며,

상기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2이상인 경우에, 상기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 및 LG9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,

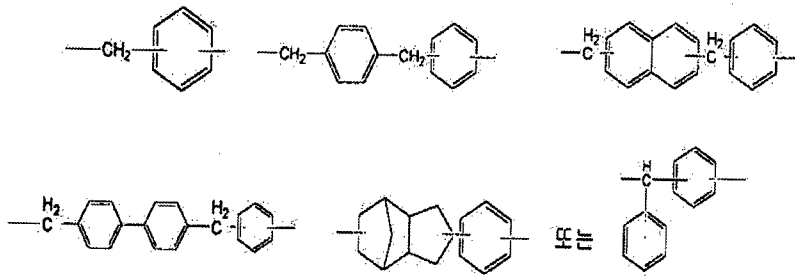


이며,

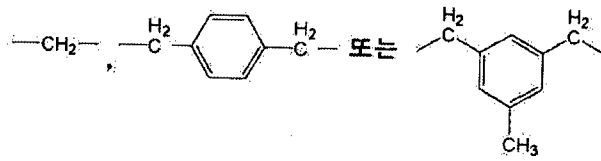
화학식

K'에서

s는



이며,

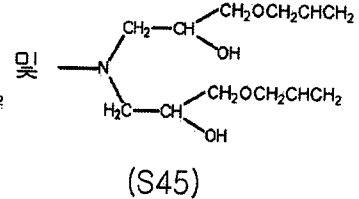
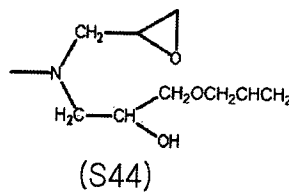
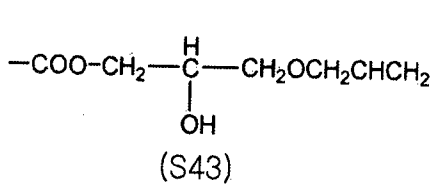
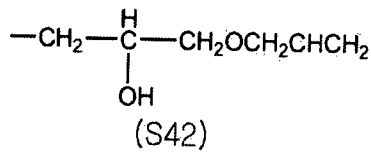
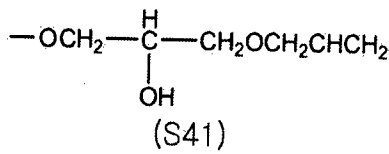


화학식 N'에서 t는

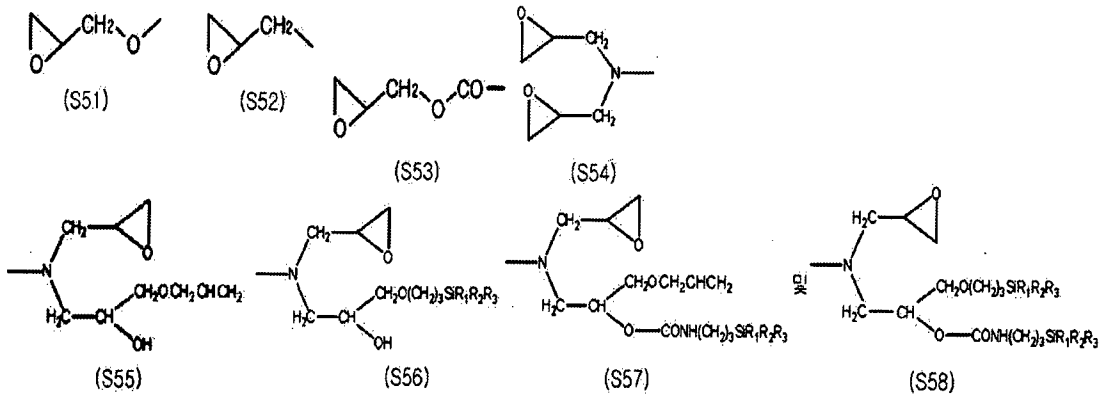
이며,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

[화학식 S4]

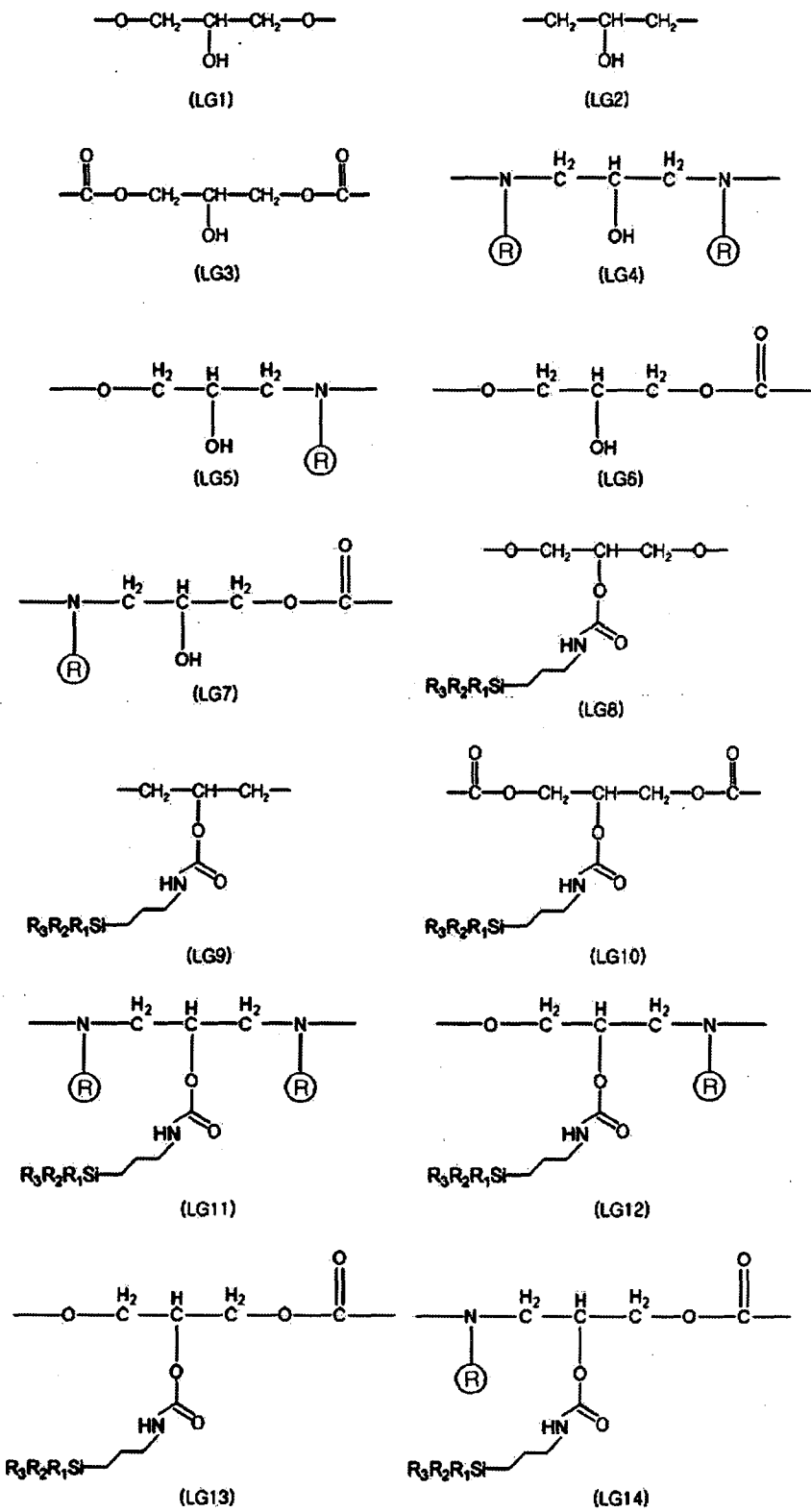


[화학식 S5(3-2)]



(상기 화학식 S56 내지 S58에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

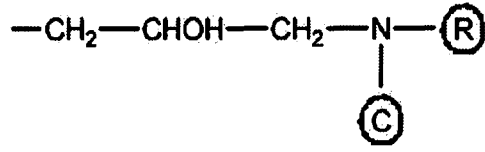
[화학식 6(2)]



(화학식 LG8 내지 LG14에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및

알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이며,

상기 화학식 LG4, LG5, LG7, LG11, LG12 및 LG14에서 $\text{\textcircled{R}}$ 은 수소,



글리시딜기 또는

이며, 여기에서, $\text{\textcircled{C}}$ 는 다른

코어에 대한 연결부위이며, $\text{\textcircled{R}}$ 은 상기 정의된 $\text{\textcircled{R}}$ 을 나타내는 것으로, 코어의

반복수에 따라, $\text{\textcircled{R}}$ 이 반복된다.)

제18견지에 의하면,

제8견지 또는 제10견지에 있어서, 상기 제1단계는 상기 출발물질의 에폭시기 1 당량에 대하여 상기 알릴알코올이 0.1 내지 10 당량이 되도록 반응되는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

제19견지에 의하면,

제8견지 또는 제10견지에 있어서, 상기 제1단계는 상온 내지 120°C로 1시간 내지 120시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

제20견지에 의하면,

제8견지에 있어서, 상기 제2단계는 상기 중간생성물의 히드록시기 1당량에 대하여 상기 화학식 B1의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록

반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

제21견지에 의하면,

제10견지에 있어서, 상기 제2단계는 상기 중간생성물의 알릴기 1당량에 대하여 상기 화학식 B2의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

제22견지에 의하면,

제8견지 또는 제10견지에 있어서, 상기 제2단계는 상온 내지 120°C에서 1시간 내지 72시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

제23견지에 의하면,

제9견지에 있어서, 상기 임의의 제3단계는 상기 제2단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 알릴기 1당량에 대하여 상기 화학식 B2의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

제24견지에 의하면,

제11견지에 있어서, 상기 임의의 제3단계는 상기 제2단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 히드록시기 1당량에 대하여 상기 화학식

B1의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

제25견지에 의하면,

제9견지 또는 제11견지에 있어서, 상기 임의의 제3단계는 상온 내지 120°C에서 1시간 내지 72시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

제26견지에 의하면,

제1견지 내지 제6견지 중 어느 일 견지의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

제27견지에 의하면,

제26견지에 있어서, 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리 글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 에폭시 화합물을 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

제28견지에 의하면,

제27견지에 있어서, 상기 에폭시 화합물은 코어구조로 비스페놀 A,

비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 시클로 지방족, 또는 노볼락 유닛을 갖는 에폭시 조성물이 제공된다.

제29견지에 의하면,

제27견지에 있어서, 에폭시 화합물의 총 중량을 기준으로 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 10 내지 100wt% 및 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 일종의 에폭시 화합물 0wt% 내지 90wt%를 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

제30견지에 의하면,

제29견지에 있어서, 에폭시 화합물의 총 중량을 기준으로 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 30 내지 100wt% 및 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 일종의 에폭시 화합물 0wt% 내지 70wt%를 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

제31견지에 의하면,

제26견지 내지 제30견지 중 어느 일 견지에 있어서, 무기입자 또는 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 충전제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

제32견지에 의하면,

제31견지에 있어서, 상기 무기입자는 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소 및 질화알루미늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 금속산화물, 및 T-10형 실세스퀴녹산, 래더형 실세스퀴녹산, 및 케이지형 실세스퀴녹산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물이 제공된다.

제33견지에 의하면,

제33견지에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 95wt%인 에폭시 조성물이 제공된다.

제34견지에 의하면,

제33견지에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 30wt% 내지 95wt%인 에폭시 조성물이 제공된다.

제35견지에 의하면,

제33견지에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물의 고형분의 총

중량을 기준으로 5wt% 내지 60wt%인 에폭시 조성물이 제공된다.

제36견지에 의하면,

제31견지에 있어서, 상기 섬유는 E 유리섬유, T 유리섬유, S 유리섬유, NE 유리섬유, D 유리섬유, H 유리섬유, 및 석영으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유리섬유 및 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 전방향족 섬유, 폴리옥시벤자졸 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에테르 술폰 섬유, 폴리비닐리덴플로라이드 섬유, 폴리에틸렌 술파이드 섬유, 및 폴리에테르에테르케톤 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유기 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물이 제공된다.

제37견지에 의하면,

제36견지에 있어서, 상기 섬유는 E 유리섬유인 에폭시 조성물이 제공된다.

제38견지에 의하면,

제36견지에 있어서, 상기 섬유는 T 유리섬유인 에폭시 조성물이 제공된다.

제39견지에 의하면,

제31견지에 있어서, 상기 섬유는 상기 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량에 대하여 10 wt% 내지 90wt%로 포함되는 에폭시 조성물이 제공된다.

제40견지에 의하면,

제31견지에 있어서, 섬유를 포함하는 경우에, 무기입자를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

제41견지에 의하면,

제26견지 내지 제40견지 중 어느 일 견지에 있어서, 경화제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

제42견지에 의하면,

제26견지 내지 제40견지 중 어느 일 견지에 있어서, 알콕시실릴기 반응촉매를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

제43견지에 의하면,

제42견지에 있어서, 상기 알콕시실릴기 반응촉매는 질산, 황산, 염산, 아세트산 및 인산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 무기산, 카르복실기를 갖은 유기산, 암모니아, KOH, NH₄OH, 아민, 전이 금속 알콕사이드, 주석(tin) 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 조성물이 제공된다.

제44견지에 의하면,

제42견지에 있어서, 상기 반응촉매는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물에 대하여 0.01 phr 내지 10 phr로 사용되는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시

화합물의 조성물이 제공된다.

제45견지에 의하면,

제42견지에 있어서, 물을 추가적으로 포함하는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 조성물이 제공된다.

제46견지에 의하면,

제26견지 내지 제45견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 전자재료가 제공된다.

제47견지에 의하면,

제26견지 내지 제45견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 기판이 제공된다.

제48견지에 의하면,

제26견지 내지 제45견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 필름이 제공된다.

제49견지에 의하면,

제26견지 내지 제45견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물로 이루어진 기재층 상에 금속층을 포함하는 적층판이 제공된다.

제50견지에 의하면,

제49견지의 적층판을 포함하는 인쇄배선판이 제공된다.

제51견지에 의하면,

제50견지의 인쇄배선판을 포함하는 반도체 장치가 제공된다.

제52견지에 의하면,

제26견지 내지 제45견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 반도체 패키징 재료가 제공된다.

제53견지에 의하면,

제52견지의 반도체 패키징 재료를 포함하는 반도체 장치가 제공된다.

제54견지에 의하면,

제26견지 내지 제45견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 접착제가 제공된다.

제55견지에 의하면,

제26견지 내지 제45견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 도료가 제공된다.

제56견지에 의하면,

제26견지 내지 제45견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 복합재료가 제공된다.

제57견지에 의하면,

제26견지 내지 제45견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 프리프레그가 제공된다.

제58견지에 의하면,

제57견지의 프리프레그에 금속층이 배치된 적층판이 제공된다.

제59견지에 의하면,

제26견지 내지 제45견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물의 경화물이 제공된다.

제60견지에 의하면,

제59견지에 있어서, 열팽창계수가 $60\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이하인 에폭시 조성물의 경화물이 제공된다.

제61견지에 의하면,

제59견지에 있어서, 유리전이온도가 100°C 보다 높거나 유리전이온도를 나타내지 않는 에폭시 조성물의 경화물이 제공된다.

【유리한 효과】

본 발명에 의한 새로운 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물은 복합체 및/또는 경화물에서, 에폭시 화합물 중 알콕시실릴기와 충전제(섬유 및/또는 무기입자)와의 화학 반응 및 알콕시실릴기간의 화학반응에 의한 화학 결합에 의해, 향상된 내열특성, 즉, 에폭시 복합체의 CTE가 감소되고 유리전이온도 상승 또는 유리전이온도를 나타내지 않는(이하, 'Tg 리스'라 함) 효과를 나타낸다. 또한, 본 발명에 의한 에폭시 화합물을 포함하는 경화물은 우수한 난연성을 나타낸다.

나아가, 본 발명에 의한 에폭시 조성물을 기판의 금속필름에 적용하는 경우에, 금속필름 표면의 작용기와 알콕시실릴기의 화학결합에 의해 금속필름에 대하여 우수한 접착력을 나타낸다. 더욱이, 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 포함하는 조성물은 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물에 의한 상기 화학결합의 효율 향상으로 인하여, 종래 에폭시 조성물에 일반적으로 배합되던 실란커플링제의 배합을 필요로 하지 않는다. 상기 에폭시 화합물을 포함하는 조성물은 경화 효율이 우수한 것으로 경화에 의한 복합체 형성시, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 혹은 Tg 리스의 우수한 열팽창특성을 나타낸다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 2의 복합체의 온도변화에 따른 치수변화를 나타내는 그래프이다.

도 2는 실시예 4의 복합체의 온도변화에 따른 치수변화를 나타내는

그래프이다.

도 3은 실시예 1과 비교예 1의 복합체의 스트립이 연소된 상태를 보여주는 사진이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

본 발명은 에폭시 조성물의 경화에 의한 복합체 형성시에 개선된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE 및 높은 Tg (Tg 리스 포함) 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 갖는 새로운 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 에폭시 조성물과 경화물 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

본 발명에서 "복합체"란 에폭시 화합물 및 충전제(섬유 및/또는 무기입자)를 포함하는 조성물의 경화물을 말한다. 본 발명에서 "경화물"이란 일반적인 의미로서 에폭시 화합물을 포함하는 조성물의 경화물을 말하는 것으로, 에폭시 화합물 및 경화제이외에 충전제, 임의의 추가적인 경화제, 임의의 경화촉매 및 기타 첨가제로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함하는, 어떠한 에폭시 화합물 및 경화제를 포함하는 조성물의 경화물을 말한다. 또한, 상기 경화물은 반경화물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 무기입자 및/또는 섬유가 보강된 경화물 만을 복합체라 하므로, 경화물은 복합체보다 넓은 의미이지만, 무기입자 및/또는 섬유가 보강된 경화물은 복합체는 동일한 의미로 이해될 수도 있다.

본 발명에 의한 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물은 경화에 의한 복합체 형성시, 에폭시기는 경화제와 반응하여 경화반응이 진행되고, 알콕시실릴기는 충전제(섬유 및/또는 무기입자) 표면과의 계면 결합 및/또는 알콕시실릴기간의 화학결합을 형성한다. 따라서, 매우 우수한 에폭시 복합체 시스템의 화학결합 형성 효율을 나타내므로, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 상승효과 또는 Tg-리스(less)를 나타낸다. 따라서, 치수안정성이 향상된다. 뿐만 아니라, 별도의 실란커플링제를 필요로 하지 않는다. 또한, 본 발명의 에폭시 화합물을 포함하는 경화물은 우수한 난연성을 나타낸다.

또한, 본 발명에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물은 열경화 및/또는 광경화에 의한 복합체 형성시, 우수한 경화특성을 나타낸다. 특히, 본 발명의 일 실시형태에 의한 $-O-CH_2-CHOHCH_2O(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$, $-CH_2-CHOHCH_2O(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$, 또는 $-COO-CH_2-CHOHCH_2O(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$ (식중, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임) 부분을 갖는 알콕시실릴계 에폭시화합물은 아크릴화합물에 비하여 광경화반응시 산소에 의한 광경화 반응 효율의 저하가 방지되고, 작은 경화수축으로 인하여 우수한 접착성을 나타낼 뿐만 아니라 크랙 형성이 방지된다.

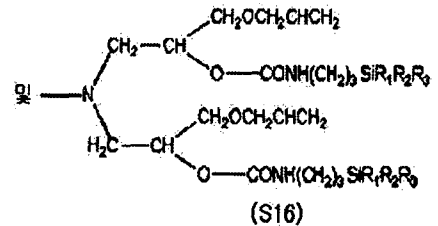
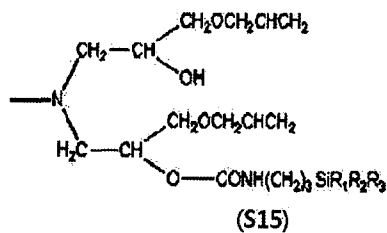
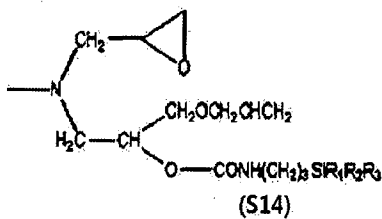
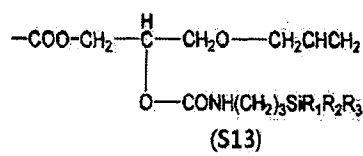
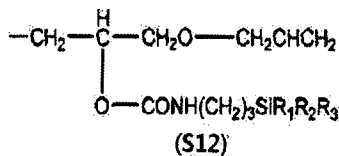
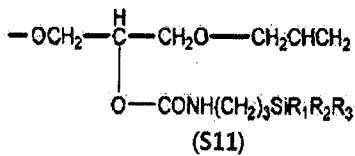
나아가, 본 발명에 의한 에폭시 조성물을 화학적으로 처리된 금속필름, 예를 들어 동박 등에 적용시, 금속표면 처리에 의한 금속표면의 $-OH$ 기 등과 화학결합으로 금속필름과 우수한 접착력을 나타낸다.

1. 에폭시 화합물

본 발명의 일 실시형태에 의하면, 코어에 적어도 하나의 알콕시실릴기 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다. 상기 알콕시실릴기는 (1) 하기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, (2) 하기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, (3) 하기 화학식 S11 내지 S16 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 (4) 하기 화학식 S21 내지 S26 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

본 발명의 일 실시형태에 의한 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물에서, 에폭시기: 알콕시실릴기의 당량비는 1:10 내지 10:1 범위일 수 있다.

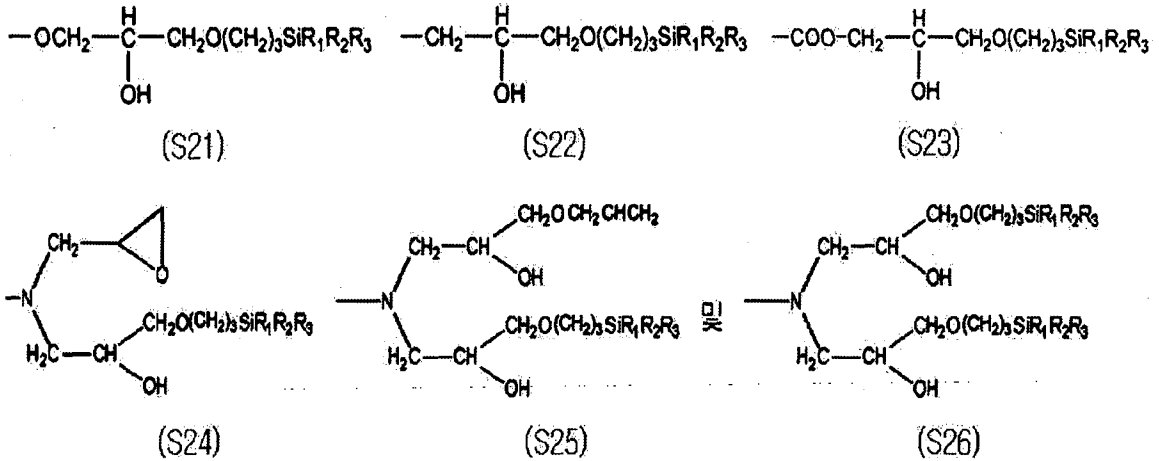
[화학식 S1]



화학식 S11 내지 S16에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기, 바람직하게는 2 내지 3의 알콕시기이며, 보다 바람직하게는

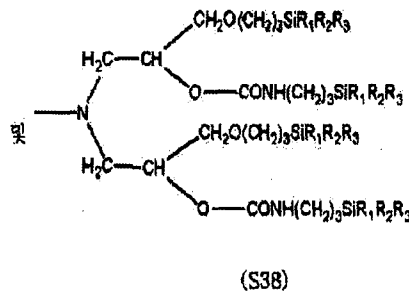
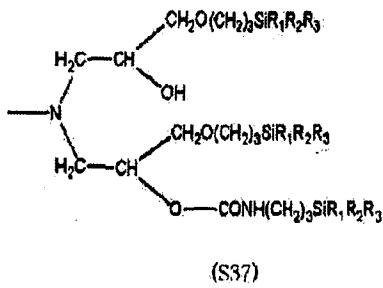
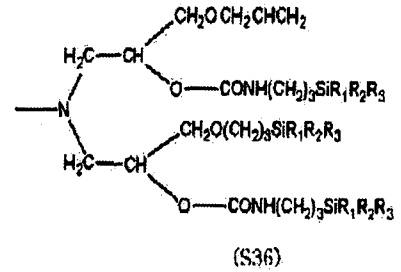
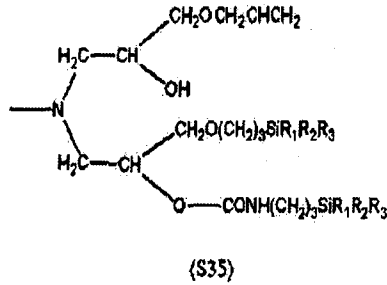
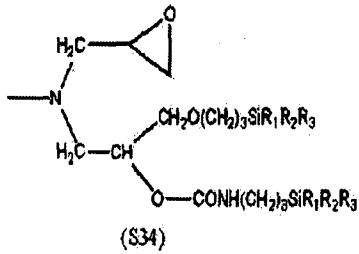
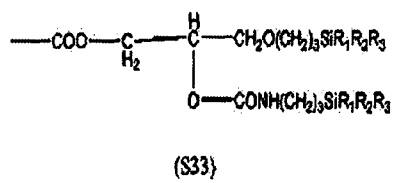
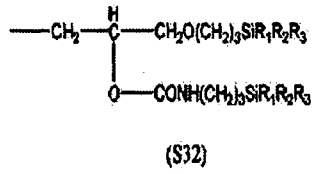
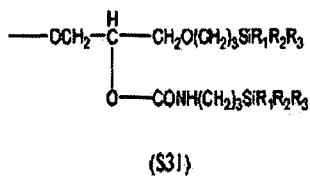
에톡시기이며, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이다. 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

[화학식 S2]



상기 화학식 S21 내지 S26에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기, 바람직하게는 2 내지 3의 알콕시기이며, 보다 바람직하게는 에톡시기이며, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이다. 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

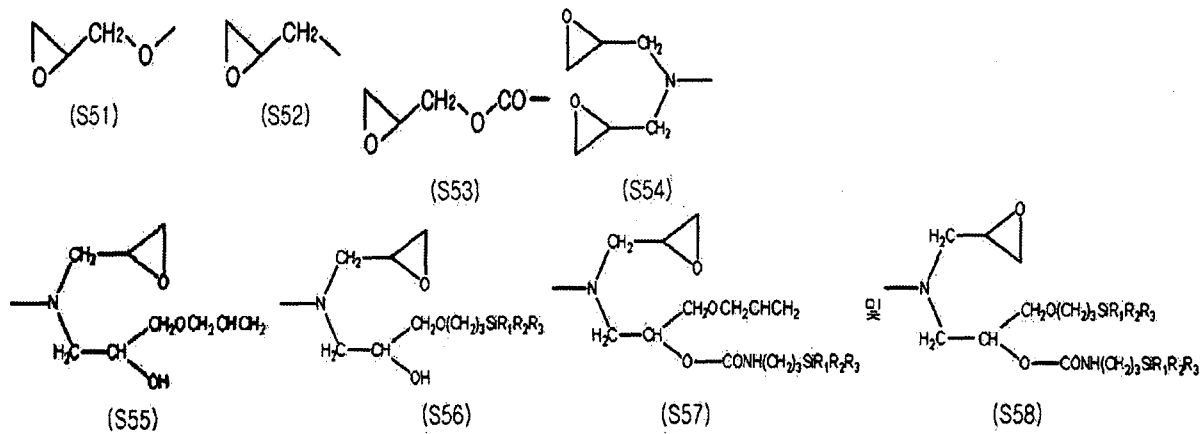
[화학식 S3]



상기 화학식 S31 내지 S38에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기, 바람직하게는 2 내지 3의 알콕시기이며, 보다 바람직하게는 에톡시기이며, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이다. 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

상기 본 발명의 일 실시형태에 의한 상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물에서 에폭시기는 하기 화학식 S51 내지 S58의 화학식 S5(3)으로부터 각각 독립적으로 선택된다.

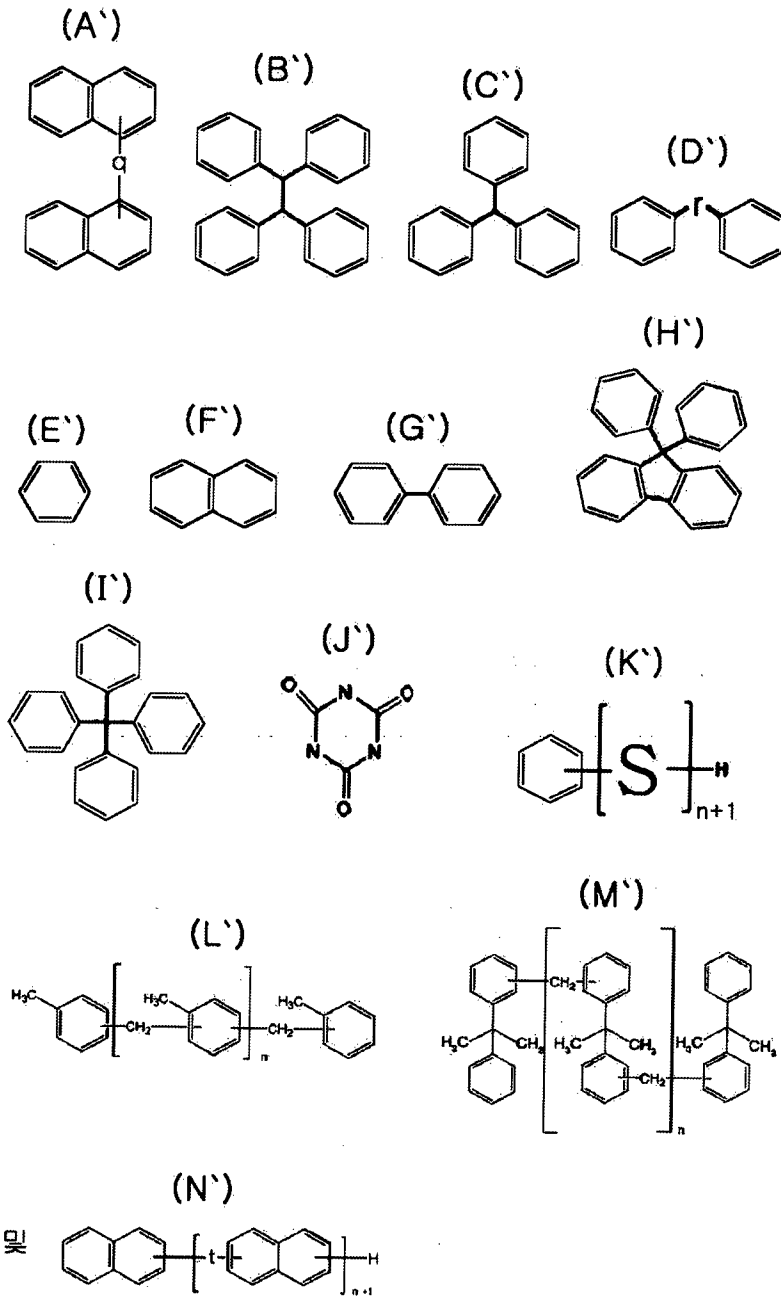
[화학식 S5(3)]



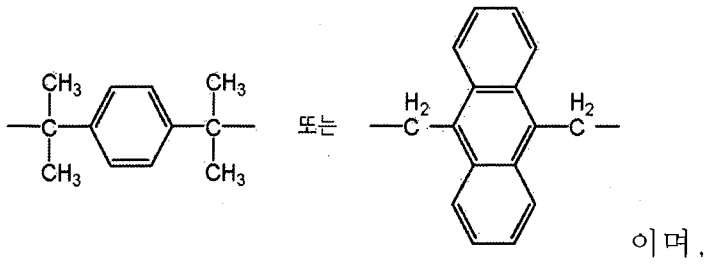
상기 화학식 S56 내지 S58에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 바람직하게는 2 내지 3의 알콕시기이며, 보다 바람직하게는 에톡시기이며, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이다. 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물은 코어구조로 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 시클로 지방족, 또는 노볼락 유닛을 갖는 화합물일 수 있다.

나아가, 상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물에서 코어는 방향족 코어로서, 하기 화학식 A' 내지 N'로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종일 수 있다. 본 발명에서 코어는 하기 화학식 A' 내지 J'와 같은 구조뿐만 아니라, K' 내지 N'와 같이 반복단위로 나타낸 경우를 포함하는 것으로 이해된다.



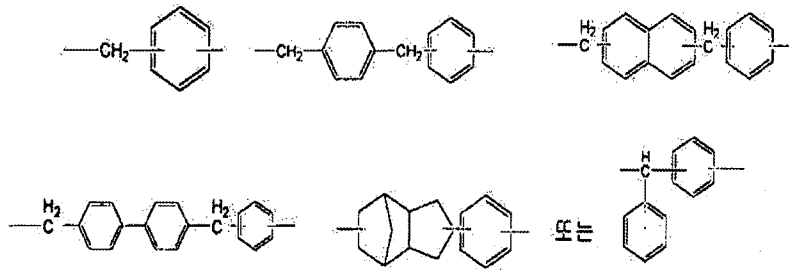
다만, 화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,
 화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



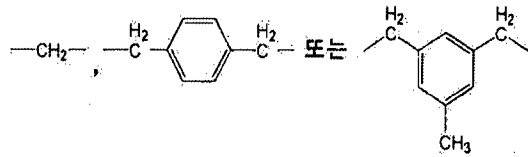
화학식

K'에서

s는



이때,



화학식 N'에서 t는

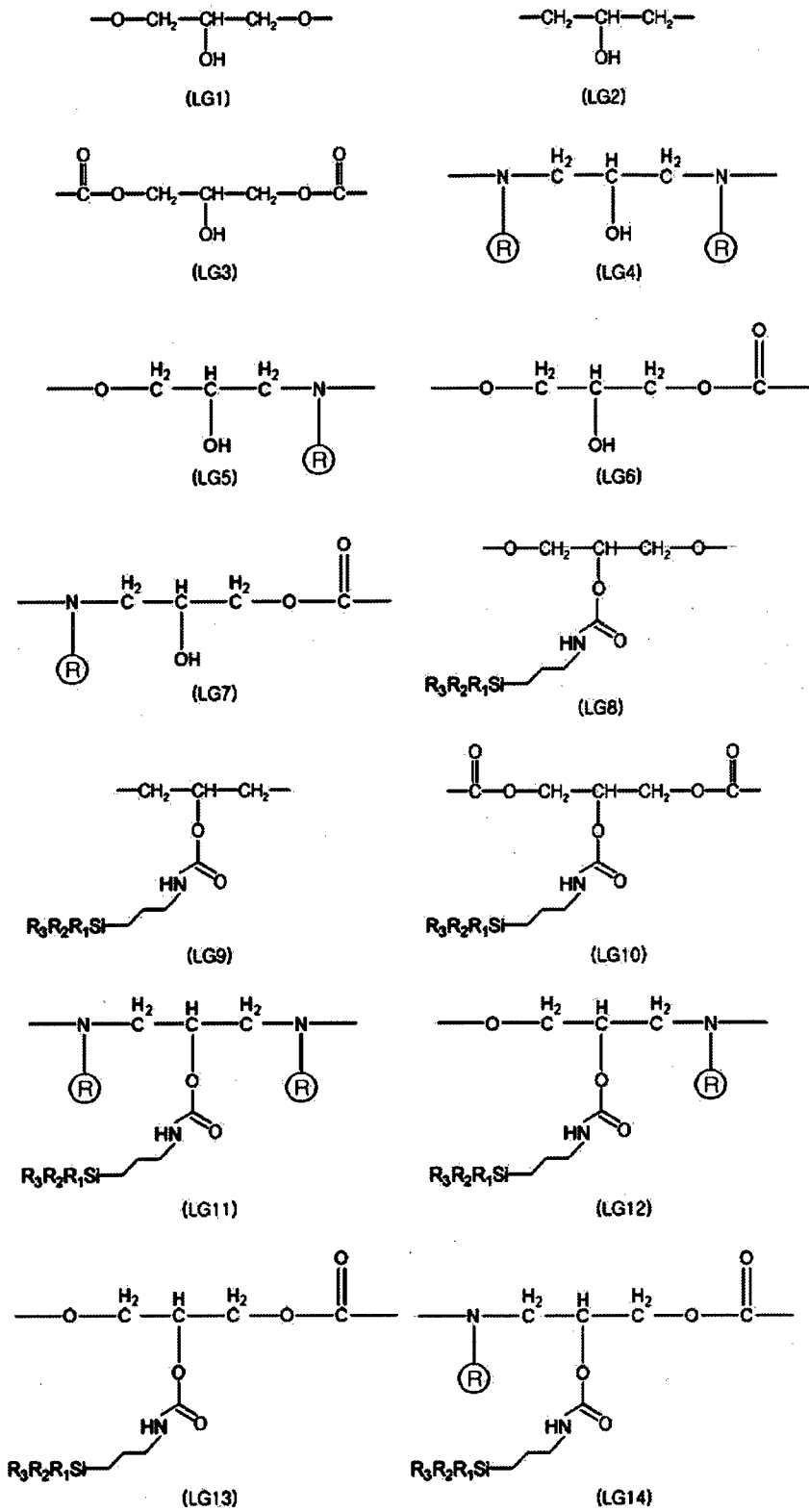
이때,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 1,000의 정수일 수 있다.

더욱이, 상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물에서, (A') 내지 (J') 코어가 2 이상인 경우에(이때 코어는 동일한 종류의 코어이며, 본원에서 코어가 2이상인 경우에 동일하게 적용됨.) 코어는 연결기(LG)로 연결될 수 있다. 필요에 따라, 1 내지 1,000개의 코어 구조가 추가로 연결될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기(LG)로 연결될 수 있으며, 화학식 (J') 코어는 하기

화학식 LG2 및 LG9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택된 연결기로 연결될 수 있다. 상기 연결기에 의해 내지 1 내지 1000개의 코어가 추가적으로 연결될 수 있다. 코어가 3이상인 경우에는 연결기가 2이상일 수 있으며, 이 경우에 각각의 연결기는 같거나 다를 수 있으며, 따라서, 연결기가 여럿인 경우에, 연결기는 여러 종류의 연결기로부터 독립적으로 선택된다.

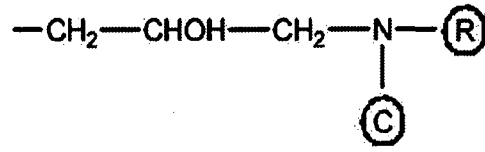
[화학식 6(2)]



화학식 LG8 내지 LG14에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및

알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이며,

상기 화학식 LG4, LG5, LG7, LG11, LG12 및 LG14에서 $\text{\textcircled{R}}$ 은 수소,



글리시딜기 또는

이며, 여기에서, $\text{\textcircled{C}}$ 는 다른

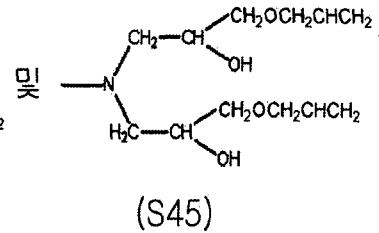
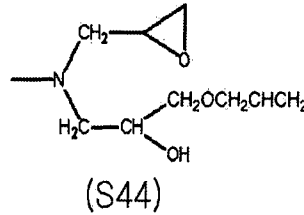
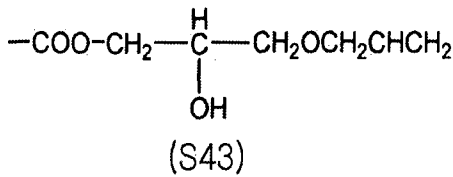
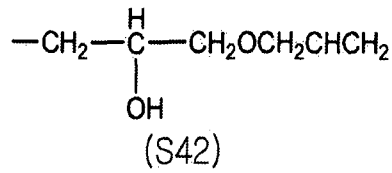
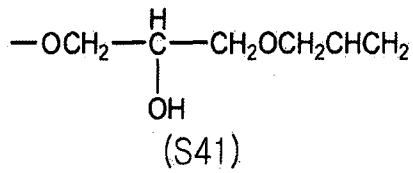
코어에 대한 연결부위이며, $\text{\textcircled{R}}$ 은 상기 정의된 $\text{\textcircled{R}}$ 을 나타내는 것으로, 코어의

반복수에 따라, $\text{\textcircled{R}}$ 이 반복된다.

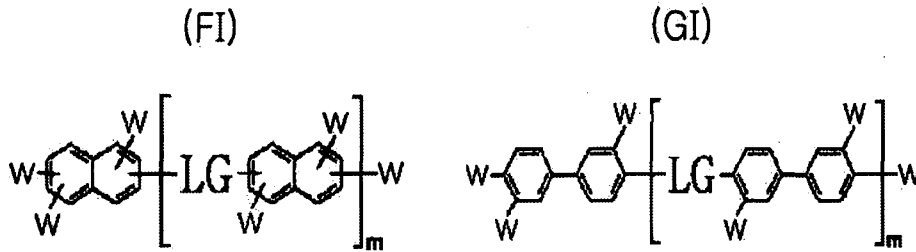
상기 화학식 LG8 내지 LG14에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5알콕시기, 바람직하게는 탄소수 2 내지 3의 알콕시기, 보다 바람직하게는 에톡시기이며, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이다. 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

나아가, 본 발명에 의한 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 치환기 S4를 추가로 가질 수 있다.

[화학식 S4]



구체적으로 예를 들어, 코어가 상기 화학식 (F')의 나프탈렌 코어인 경우에, 본 발명의 일 실시형태에 의한 에폭시 화합물은 하기 화학식 (FI)로 나타낼 수 있고, 상기 화학식 (G')의 바이페닐 코어인 경우에, 본 발명의 일 실시형태에 의한 에폭시 화합물은 하기 화학식 (GI)로 나타낼 수 있다. 본 발명에 의한 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 및 본원에 기재된 어떠한 화합물에서, 치환기, 예를 들어, 알콕시실릴기, 에폭시기 등의 치환기가 코어에 결합(치환)되는 부분 및 결합기에 의해 코어가 연결되는 사항은, 이 기술분야에 일반적으로 알려진 바에 따라, 이 기술분야의 기술자에게 명확하게 이해될 것이다. 이하에 나프탈렌 코어와 바이페닐 코어에 대하여 예시적으로 구체적으로 기술하였으며, 또한, 이로부터 이 기술분야의 기술자는 다른 코어의 경우에, 연결기에 의해 연결되고, 에폭시기, 알콕시실릴기 등을 갖는 본 발명에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물의 구조를 용이하게 이해할 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 에폭시 화합물은 에폭시 화합물의 단량체뿐만 아니라 이합체, 삼합체 등의 중합체가 혼재할 수 있음은 이 기술분야에서 자명한 사항이다.



상기 화학식 FI 및 GI에서, 다수의 W 중 적어도 하나는 (1) 상기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기, (2) 상기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기, (3) 상기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기 및 상기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S3 치환기로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 알콕시실릴기, 또는 (4) 상기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2치환기 및 상기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S3 치환기로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 알콕시실릴기이며, 적어도 2개는 상기 화학식 S51 내지 S54, S56 내지 S58 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S5(3)의 에폭시 치환기이며,

상기 S1, S2, S3 및 S5(3) 이외의 나머지는 H, 및 상기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S4치환기로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택될 수 있으며,

LG는 상기 화학식 LG1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 선택되며,

m은 0 내지 1000의 정수이다.

상기 본 발명의 일 실시형태에 의한 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중의 알콕시기 중 적어도 하나가 에톡시기인 것이 반응안정성 측면 및/또는 경화반응시 충전제와의 반응성 측면에서 좋다.

본 명세서에서, "알콕시기"는 -OR (R은 알킬기)인 1가 그룹으로서, 이는 직쇄상 또는 분지쇄일 수 있다.

본 명세서에서, "알킬기"는 1가(monovalent) 탄화수소 그룹을 말하여, 이는 직쇄상 또는 분지쇄일 수 있다.

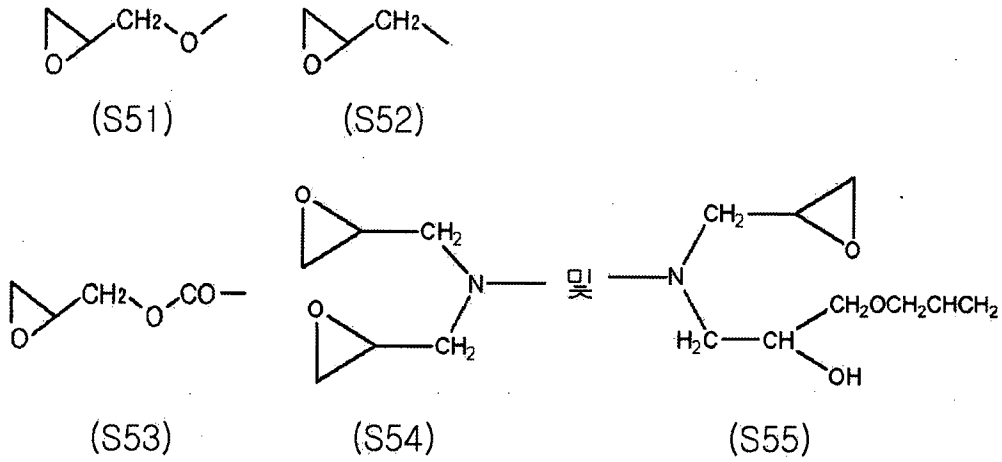
나아가, 상기 본 발명의 일 실시형태에 의한, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 이를 포함하는 조성물의 복합체 경화물 형성시에, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 상승효과 또는 Tg-리스(less)를 나타낸다.

본 발명의 또 다른 견지에 의하면, 상기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 그리고 상기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기, 및 하기 화학식 S51 내지 S55로 구성되는 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택되는 적어도 2개의 에폭시기를 가지며,

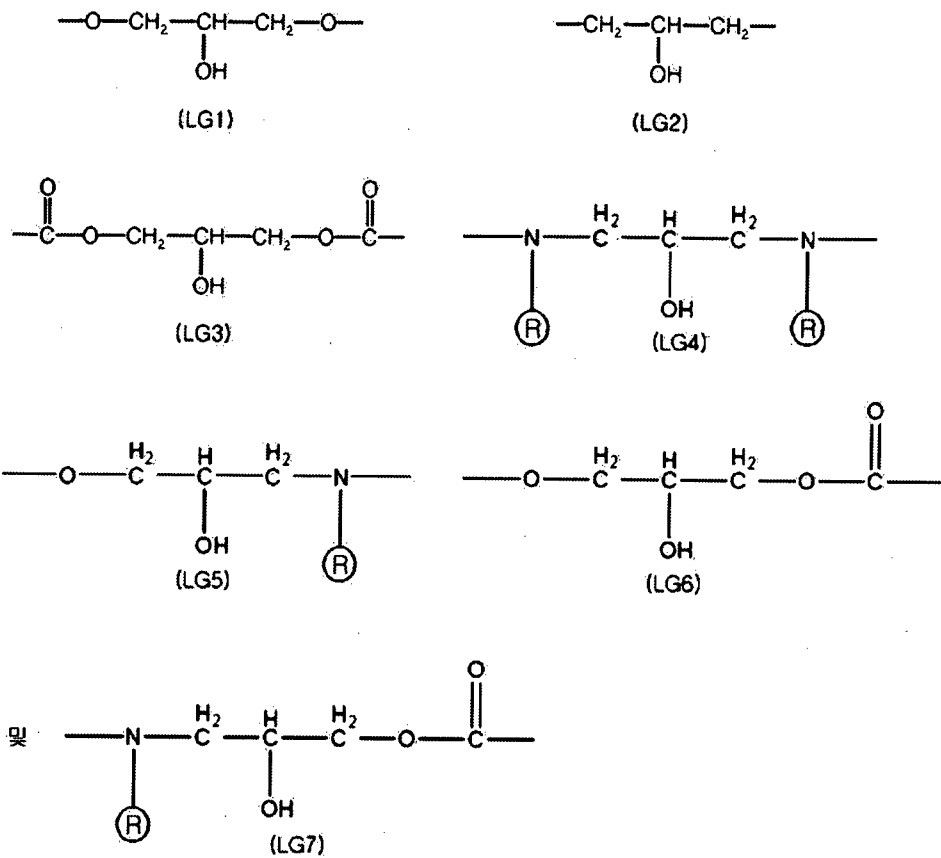
하기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2 이상인 경우에, 하기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 연결기로

연결되는, 히드록시기 및 알킬기를 갖는 에폭시 화합물이 또한 제공된다. 상기 연결기에 의해 내지 1 내지 1000개의 코어가 추가적으로 연결될 수 있다.

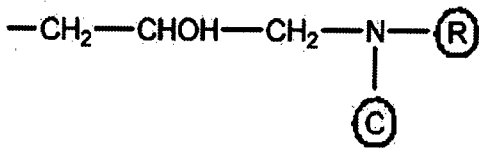
[화학식 S5(1)]



[화학식 6(1)]



상기 화학식 LG4, LG5, 및 LG7에서 Ⓜ은 수소, 글리시딜기 또는



이며, 여기에서, Ⓜ는 다른 코어에 대한

연결부위이며, Ⓜ은 상기 정의된 Ⓜ을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라,

Ⓜ이 반복된다.

2. 에폭시화합물의 제조방법

상기 본 발명의 일 실시형태에 의한 상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물은 에폭시기와 알릴 화합물의 반응을 통한 에폭시 개환반응 및 알콕시 실릴화로

제조될 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 출발물질인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물의 알릴 화합물과의 반응을 통한 에폭시 개환반응 (제1단계), 알콕시 실릴화(제2단계) 및 임의의 추가적인 알콕시 실릴화(제3단계)를 포함하는 본 발명의 일 실시형태에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다. 상기 알콕시실릴화로는 이소시아네이트 실릴화와 하이드로실릴화의 2가지 반응이 있으며, 상기 본 발명에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물은 이소시아네이트 실릴화와 하이드로실릴화의 반응 순서에 따라, 크게 2가지 방법으로 제조될 수 있다.

출발물질의 개환반응(제1단계), 이소시아네이트 실릴화(제2단계) 및 임의의 하이드로실릴화(제3단계)에 의한 상기 본 발명에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물의 제조방법을 제조방법 1; 그리고 출발물질의 개환반응(제1단계), 하이드로실릴화(제2단계) 및 임의의 이소시아네이트 실릴화(제3단계)에 의한 상기 본 발명에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물의 제조방법을 제조방법 2로 하여 이하 각각 상세히 설명한다.

(1) 제조방법 1

제1단계에서는 출발물질인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알릴알코올($\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$)의 반응으로 에폭시 화합물의 에폭시기가 개환된 중간생성물을 얻는다.

제1단계에서는 출발물질인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과

$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ 를 염기 및 임의의 용매 존재하에서 반응시킨다. 이때, 출발물질의 에폭시기 1당량에 대하여 $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ 가 0.1 내지 10당량이 되도록 반응된다.

또한 반응 용매에서의 염기의 용해도를 향상시키기 위해, 필요에 따라 임의로 암모늄 할라이드를 사용할 수 있다. 암모늄 할라이드가 사용되는 경우에, 암모늄 할라이드는 출발물질의 에폭시기 1당량에 대해서 암모늄 할라이드를 0.05내지 5당량 사용하면, 염기의 용해도를 향상시켜, 1단계 반응의 반응시간을 단축시킬 수 있다.

상기 출발물질은 에폭시기를 3이상 갖는 것으로 종래 일반적으로 알려져 있는 어떠한 에폭시 화합물일 수 있다. 예를 들어, 에폭시기를 3이상 갖는 글리시딜에테르형, 글리시딜형, 글리시딜아민형, 또는 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물일 수 있다. 보다 구체적으로는 에폭시기를 3이상 가지며, 코어로 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 시클로 지방족, 또는 노볼락 유닛을 갖는 에폭시 화합물일 수 있다.

보다 구체적으로 출발물질로 사용되는 상기 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 하기 화학식 S51 내지 S54로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 3개의 에폭시기를 갖는다. 나아가, 상기 화학식 (A')내지 (J')의 코어가

2이상인 경우에, (A')내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어가 2이상인 경우에, (J')코어는 LG2 연결기로 연결될 수 있다. 상기 연결기에 의해 내지 1 내지 1000개의 코어가 추가적으로 연결될 수 있다.

제1단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물의 종류에 따라 달라지지만, 예를 들어, 상온(예를 들어, 15°C 내지 25°C) 내지 120°C로 1 내지 120시간동안 반응시키므로써 출발물질인 에폭시 화합물의 에폭시기가 개환된 중간생성물이 얻어진다.

상기 중간생성물은 예를 들어, 상기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 치환기 및 상기 화학식 S51 내지 S55 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물, 구체적으로, 글리시딜에테르형, 글리시딜형, 글리시딜아민형, 또는 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물일 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 중간생성물은, 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 치환기 및 상기 화학식 S51 내지 S55 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 2개의 에폭시기를 가지며, 코어로 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-

디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 시클로 지방족, 또는 노블락 유니트를 갖는 에폭시 화합물일 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 중간생성물은 상기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어, 상기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기 및 상기 화학식 S51 내지 S55로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 에폭시기를 가질 수 있다. 상기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2이상인 경우에, 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 상기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로, 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 연결기로 연결될 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, 디소프로필에틸아민을 들 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2가지 이상의 함께 사용될 수 있다. 염기는 상기 출발물질의 에폭시기 1당량에 대하여 0.1 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

사용 가능한 암모늄 할라이드의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 테트라뷰틸암모늄 아이오다이드(Bu_4NI), 테트라뷰틸암모늄 브로마이드(Bu_4NBr), 테트라에틸암모늄 브로마이드(Et_4NBr), 테트라뷰틸암모늄 나이트레이트($Bu_4N^+NO_3^-$), 암모늄 클로라이드(NH_4Cl)을 들 수 있다. 이들 암모늄 할라이드는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 암모늄

할라이드는 상기 출발물질의 에폭시기 1당량에 대하여 0.05 당량 내지 5당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다. 또한 암모늄 할라이드의 사용여부는 이 기술분야의 기술자가 고려하여 선택할 수 있다.

제1단계 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 제1단계반응에서 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 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 있으며, 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 아세토니트릴, THF(tetrahydrofuran), MEK(methyl ethyl ketone), 아세톤(Acetone), DMF(dimethylformamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 아세토나이트릴(acetonitrile) 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 용매의 사용량은 특히 한정하는 것은 아니며, 반응물이 충분히 용해되고 반응에 바람직하지 않은 영향을 미치지 않는 범위에서 적합한 양으로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적합하게 선택할 수 있다.

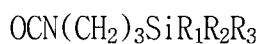
제2단계에서는 상기 제1단계에서 얻어진 중간생성물과 하기 화학식 (B1)의 알콕시실란의 반응으로 중간생성물을 이소시아네이트 실릴화하여, 코어에

하기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 1개의 알콕시실릴기, 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물을 얻는다. 상기 제2 단계에서 얻어지는 생성물 또한, 본 발명의 일 실시형태에 의한 최종 목적물인 알콕시실릴계 에폭시 화합물에 해당한다.

구체적으로, 중간생성물과 하기 화학식 (B1)의 이소시아네이트 알콕시실란의 반응에서는 제1단계 반응에서 형성된 중간생성물의 2차 알코올기(히드록시기)가 실릴화되어 하기 화학식 S11 내지 S16 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 알콕시실릴기를 형성할 수 있다.

제2단계 반응에서 제1단계의 중간생성물과 하기 화학식 (B1)의 알콕시실란은 화학양론에 따라 당량비로 반응한다. 또한, 상기한 바와 같이, 화학식 (B1)의 알콕시실란은 중간생성물의 이차알코올(히드록시기)과 반응한다. 따라서, 이를 고려하여, 화학식 (B1)의 알콕시 실란은 상기 중간생성물의 알코올 그룹 1 당량에 대하여 화학식 (B1)의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 중간생성물과 반응시킨다.

[화학식 B1]



상기 화학식 B1에서, R₁ 내지 R₃중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기, 바람직하게는 C2-C3 알콕시기, 보다 바람직하게는 에톡시기이며, 나머지는 C1-

C10 알킬기이다. 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

제2단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, 상온(예를 들어, 15°C 내지 25°C) 내지 120°C에서 1시간 내지 72시간 동안 반응시킬 수 있다.

상기 제2단계 반응은 염기 존재하에서 행하여진다.

염기로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $KHCO_3$, $NaHCO_3$, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민 등을 들 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 염기는 중간생성물의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 0.1 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

제2단계 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 제2 단계 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 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(tetrahydrofuran), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethylformamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 아세토 나이트릴(acetonitrile) 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 용매의 사용량은 특히 한정하는 것은 아니며, 반응물이 충분히 용해되고 반응에 바람직하지 않은 영향을 미치지 않는 범위에서 적합한 양으로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적합하게 선택할 수 있다.

상기한 바와 같이, 제2단계에서 얻어지는 에폭시 화합물 또한, 에폭시기와 알콕시실릴기를 갖는 것으로 본 발명의 목적물인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물에 해당한다. 구체적으로 상기 제2단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 상기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기, 상기 화학식 S51 내지 S55 및 S57로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 에폭시기, 및 상기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 상기 화학식 S4의 임의의 치환기를 가지며,

상기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어가 2이상인 경우에, 상기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 상기 화학식 LG1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 및 LG9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기에 의해 2이상의 코어가

연결된 것일 수 있다. 상기 연결기에 의해 내지 1 내지 1000개의 코어가 추가적으로 연결될 수 있다.

제2단계 이후에, 필요에 따라, 임의로 하이드로실릴화하는 제3단계를 추가적으로 행할 수 있다. 제3단계에서는 제2단계의 반응생성물과 상기 화학식 (B2)의 알콕시실란의 반응으로 제2단계 생성물의 알릴기를 하이드로실릴화하여, 하기 화학식 S11 내지 S16 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 본 발명의 일 실시형태에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 얻는다.

제3단계 반응에서 제2단계의 반응생성물과 하기 화학식 (B2)의 알콕시실란은 화학양론에 따라 당량비로 반응하므로, 이를 고려하여 상기 제2단계의 반응생성물의 알릴 그룹 1 당량에 대하여 화학식 (B2)의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 제2단계의 반응생성물과 하기 화학식 (B2)의 알콕시실란을 반응시킨다.

[화학식 B2]



상기 화학식 B2에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기, 바람직하게는 C2-C3 알콕시기, 보다 바람직하게는 에톡시기이며, 나머지는 C1-

C10 알킬기이다. 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

제3단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, 상온(예를 들어, 15°C 내지 25°C) 내지 120°C에서 1시간 내지 72시간 동안 반응시킴으로 원하는 반응이 완료될 수 있다.

제3단계의 반응은 금속 촉매 존재하에서 행하여진다. 금속촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, PtO₂ 또는 H₂PtCl₆(Chloroplatinic acid)의 백금촉매가 사용될 수 있다. 백금촉매는 제2단계의 반응생성물의 알릴 그룹 1 당량에 대하여 1x10⁻⁴ 내지 0.05당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 바람직하다.

제3단계에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있으며, 사용되는 용매의 종류, 사용량 및 사용방법 등은 상기 제2단계와 동일하다.

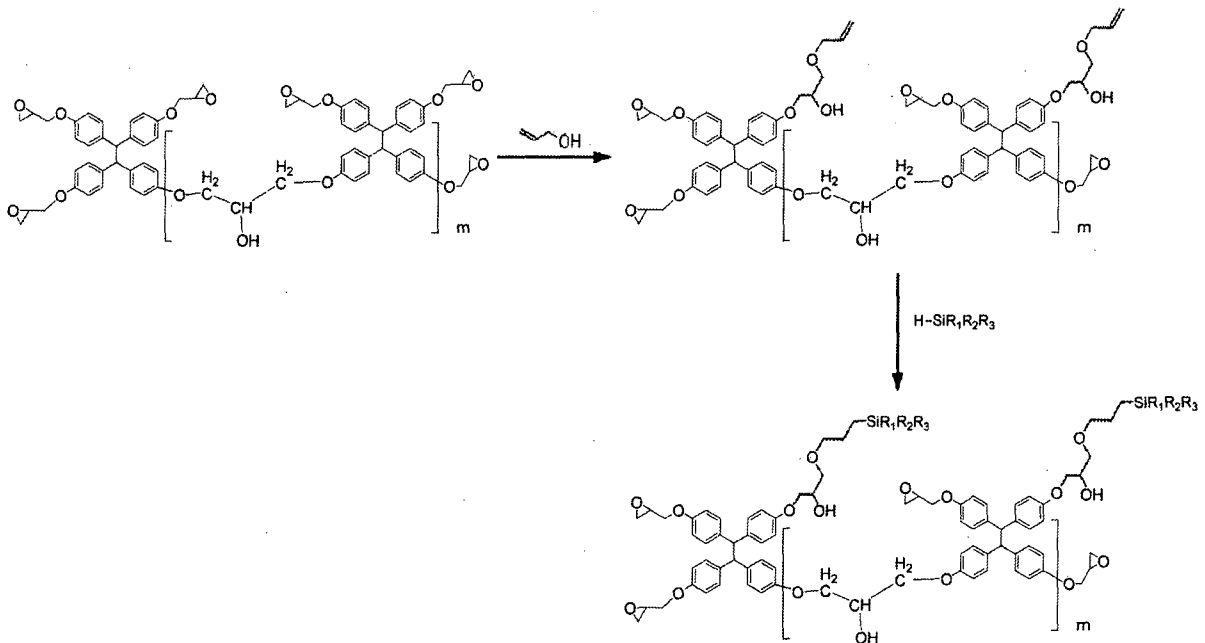
구체적으로 상기 제3단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 상기 화학식 S11 내지 S16 및 상기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기, 상기 화학식 S51 내지 S58로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 2개의 에폭시기, 및 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는

임의의 치환기를 가지며,

상기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2이상인 경우에, 상기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로- 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 및 LG9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기에 의해 연결된 것일 수 있다. 상기 연결기에 의해 내지 1 내지 1000개의 코어가 추가적으로 연결될 수 있다.

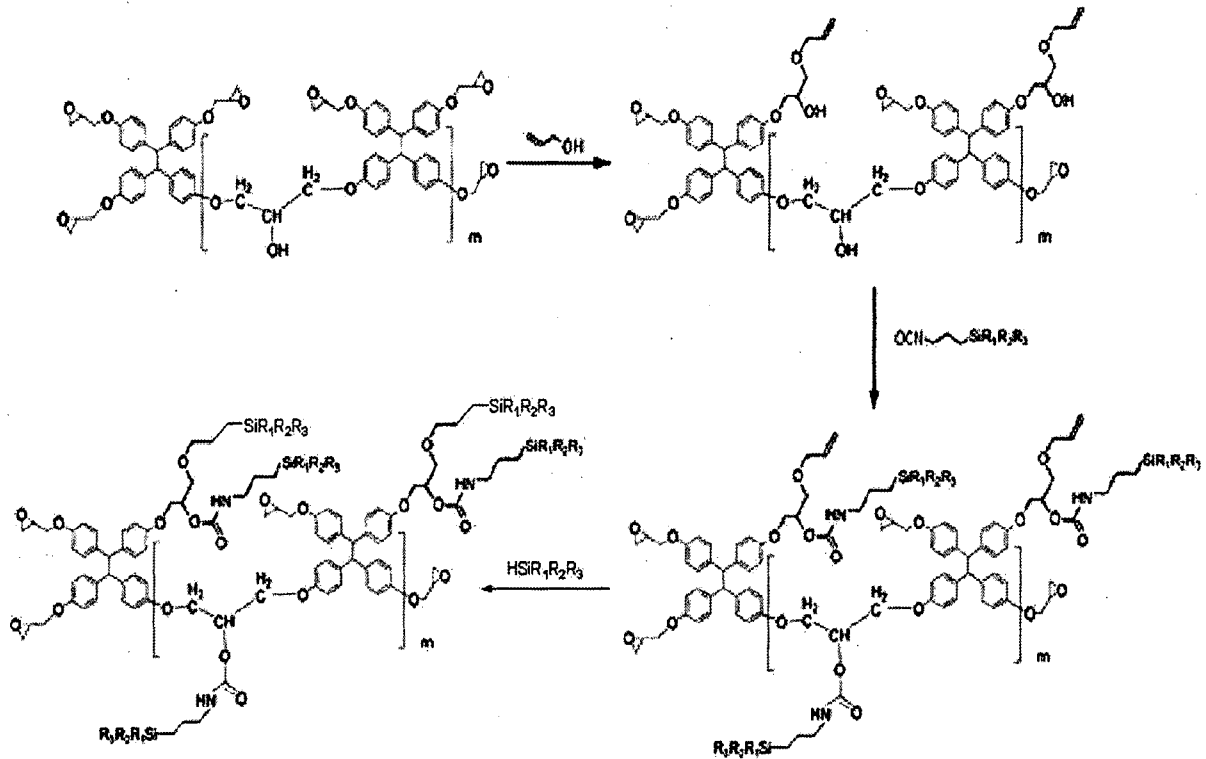
방향족 코어가 테트라페닐 에탄계인 에폭시 화합물을 예로한 제조방법 1의 반응 메커니즘은 다음과 같다.

[제조방법 1-1]



(상기 식에서 m은 0 내지 1000의 정수임)

[제조방법 1-2]



(상기 식에서 m은 0 내지 1000의 정수임)

(2) 제조방법 2

제조방법 2는 출발물질의 개환반응(제1단계), 하이드로실릴화(제2단계) 및 임의의 이소시아네이트 실릴화(제3단계)에 의해 상기 본 발명에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물이 제조된다.

출발물질의 개환반응인 제1단계는 상기 제조방법 1과 동일하다. 그 후, 제2단계에서는 상기 제1단계에서 얻어진 중간생성물과 상기 화학식 (B2)의 알콕시실란의 반응으로 중간생성물을 하이드록시실릴화하여, 코어에 상기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의

알콕시실릴기 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물을 얻는다. 상기 제2 단계에서 얻어지는 생성물 또한, 본 발명의 일 실시형태에 의한 최종 목적물인 알콕시실릴계 에폭시 화합물에 해당한다.

구체적으로, 중간생성물과 상기 화학식 (B2)의 알콕시실란의 반응에서는 중간생성물의 알릴기가 실릴화되어 상기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 알콕시실릴기를 형성할 수 있다.

제2단계 반응에서 제1단계의 중간생성물과 하기 화학식 (B2)의 알콕시실란은 화학양론에 따라 당량비로 반응한다. 또한, 상기한 바와 같이, 화학식 (B2)의 알콕시실란은 중간생성물의 알릴그룹과 반응한다. 따라서, 이를 고려하여, 화학식 (B2)의 알콕시 실란은 상기 중간생성물의 알릴 그룹 1 당량에 대하여 화학식 (B2)의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 중간생성물과 반응시킨다.

제2단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, 상온(예를 들어, 15°C 내지 25°C) 내지 120°C에서 1시간 내지 72시간 동안 반응시킴으로써 완료될 수 있다.

상기 제2단계 반응은 금속촉매 존재하에서 행하여진다. 금속촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, PtO₂ 또는 H₂PtCl₆(Chloroplatinic acid)의

백금촉매가 사용될 수 있다. 백금촉매는 중간생성물의 알릴 그룹 1 당량에 대하여 1×10^{-4} 내지 0.05당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 바람직하다.

제2단계 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 제2반응에서 사용되는 용매의 종류, 사용방법 및 사용양 등은 상기 제조방법 1의 제2단계와 동일하다.

상기한 바와 같이, 제2단계에서 얻어지는 에폭시 화합물 또한, 에폭시기와 알콕시실릴기를 갖는 것으로 본 발명의 목적물인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물에 해당한다. 구체적으로 상기 제2단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 하나 이상의 코어 및 상기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기, 상기 화학식 S51 내지 S56으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 에폭시기, 및 상기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 임의의 치환기를 가지며, 상기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2이상인 경우에, 상기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 상기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 연결기에 의해 2이상의 코어가 연결된 것일 수 있다. 상기 연결기에 의해 내지 1 내지 1000개의 코어가 추가적으로 연결될 수 있다.

제2단계 이후에, 필요에 따라, 임의로 이소시아네이트 실릴화하는 3단계를

추가적으로 행할 수 있다. 제3단계에서는 제2단계의 반응생성물과 상기 화학식 (B1)의 알콕시실란의 반응으로 제2단계 생성물의 히드록시기를 이소시아네이트실릴화하여, 코어에 상기 화학식 S21 내지 S26, 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 본 발명의 일 실시형태에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 얻는다.

제3단계 반응에서 제2단계의 반응생성물과 하기 화학식 (B1)의 알콕시실란은 화학양론에 따라 당량비로 반응하므로, 이를 고려하여 상기 제2단계의 반응생성물의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 화학식 (B1)의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 제2단계의 반응생성물과 화학식 (B1)의 알콕시실란을 반응시킨다.

제3단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, 상온(예를 들어, 15°C 내지 25°C) 내지 120°C에서 1시간 내지 72시간 동안 반응시킴으로 원하는 반응이 완료될 수 있다.

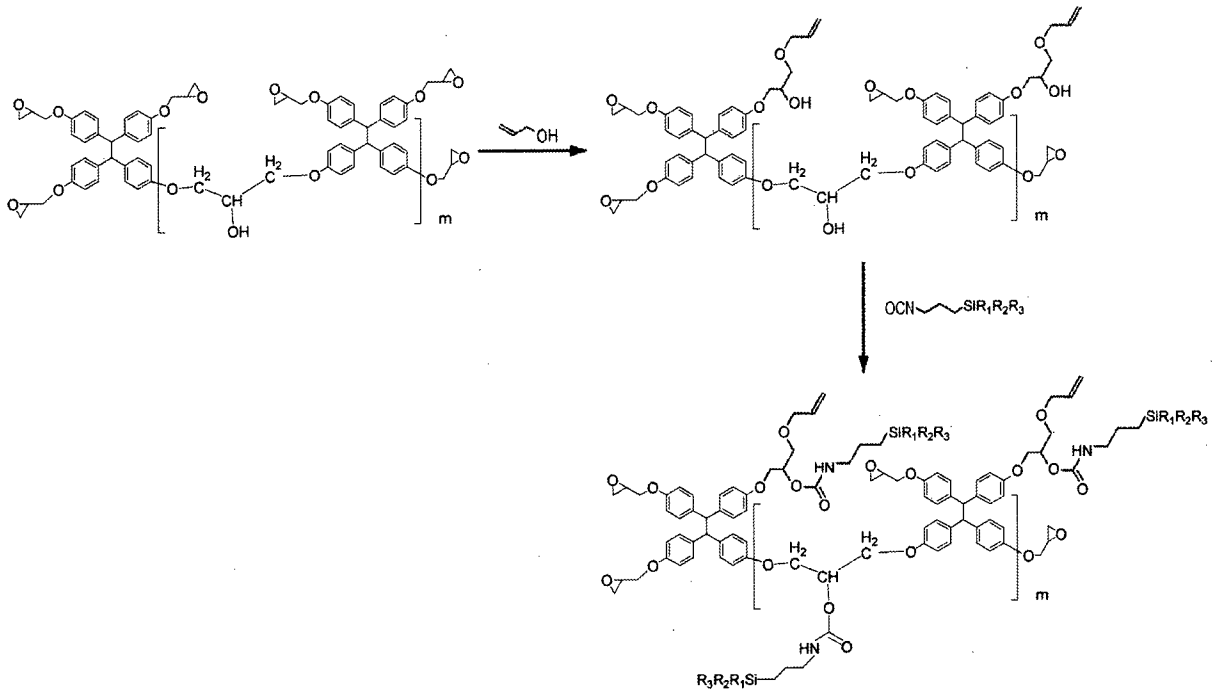
제3단계의 반응은 염기 존재하에서 행하여진다. 사용되는 염기의 종류는 제조방법 1의 제2단계와 동일하다. 상기 염기는 제2단계의 반응생성물의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 0.1 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

제3단계에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있으며, 사용되는 용매의 종류, 사용량 및 사용방법 등은 상기 제2단계와 동일하다.

구체적으로 상기 제3단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 상기 화학식 S21 내지 S26 및 상기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기, 상기 화학식 S51 내지 S58로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 2개의 에폭시기, 및 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 임의의 치환기를 가지며,

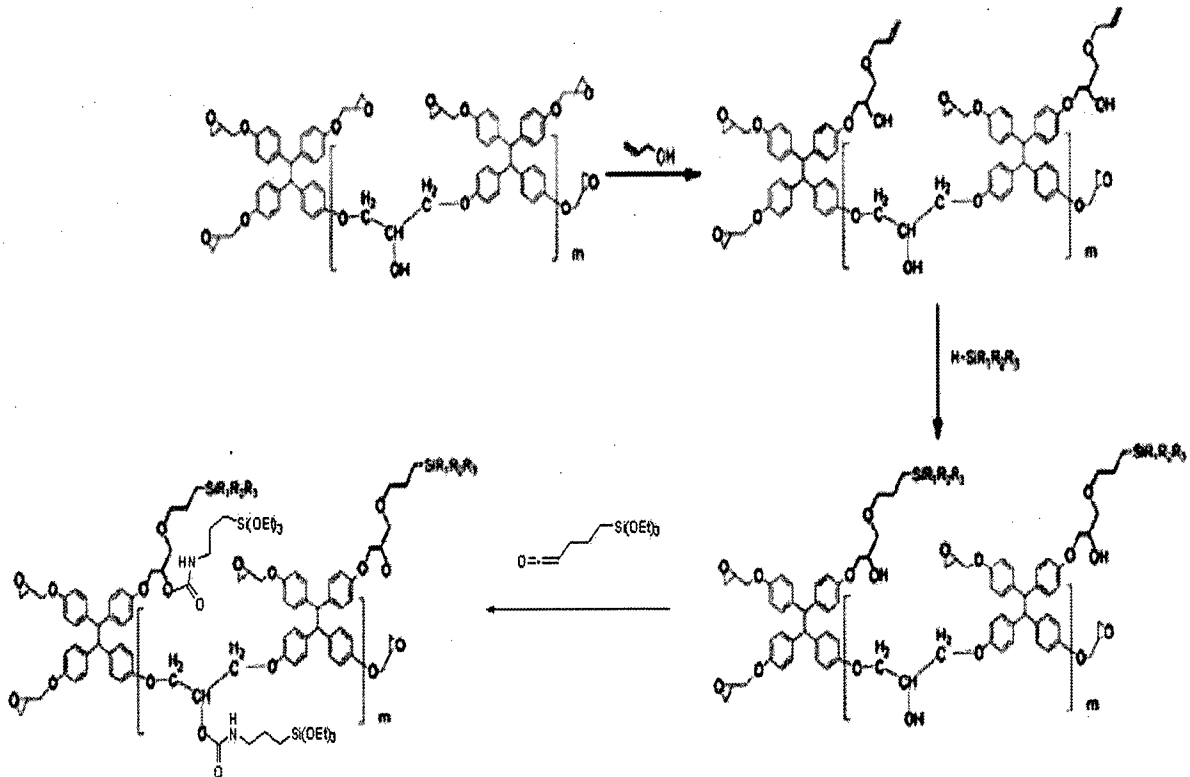
상기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2 이상인 경우에, 상기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 및 LG9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기에 의해 연결된 것일 수 있다. 상기 연결기에 의해 내지 1 내지 1000개의 코어가 추가적으로 연결될 수 있다.

[제조방법 2-1]



(상기 식에서 m은 0 내지 1000의 정수임)

[제조방법 2-2]



(상기 식에서 m 은 0 내지 1000의 정수임)

3. 에폭시 조성물

본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 본 발명의 일 실시형태에 의한 상기 (1) 하기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 화학식 S1치환기이거나, (2) 하기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 화학식 S2치환기이거나, (3) 하기 화학식 S11 내지 S16 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 (4) 하기 화학식 S21 내지 S26 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는, 적어도 하나의 알콕시실릴기 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다. 구체적으로, 상기 상기한 1. 에폭시 화합물 항목에 기재되어 있는 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 어떠한 알콕시실릴계 에폭시 화합물(이하, '알콕시실릴계 에폭시 화합물'이라 하기도 한다)을 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

상기 본 발명에서 제공되는 어떠한 조성물은 전자재료용, 예를 들어, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 반도체 기관, 예를 들어, IC 기관이나 빌드업 필름, 봉지재료(패키징 재료), 프린트 배선기관 등의 전자부품 용도, 접착제, 도료, 복합 재료 등 각종 용도로 사용될 수 있다.

또한, 상기 본 발명에서 제공되는 어떠한 조성물은 경화성 조성물 및/또는 무기재료를 포함하는 경화성 조성물일 수 있다.

본 발명의 상기한 및 후술하는 어떠한 실시형태에 의한 에폭시 조성물에는 에폭시 화합물로 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 포함하는 한, 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류 및/또는 배합의 에폭시 조성물이 포함되는 것으로 이해되며, 에폭시 조성물을 구성하는 경화제, 경화촉진제(촉매), 무기재료(충전제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 기타 통상의 에폭시 화합물 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다.

나아가, 이 기술분야에서, 에폭시 조성물, 경화물 및/또는 복합체는 이들의 적용처 및/또는 용도에 따라, 물성제어 측면에서 다양한 종류의 통상의 에폭시 화합물이 함께 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 상기한 및 후술하는 어떠한 실시형태에 의한 에폭시 조성물에서 상기 에폭시 화합물로는 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 알콕시실릴계 에폭시 화합물(이하, '본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물'이라 하기도 함)뿐만 아니라 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류의 에폭시 화합물(이하, '종래의 에폭시 화합물'이라 하기도 함)을 또한 포함할 수 있다.

상기 종래의 에폭시 화합물은 특히 한정하는 것은 아니며 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 에폭시 화합물일 수 있으며, 예를 들어, 글리시딜에테르계

에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종일 수 있다. 예를 들어, 상기 종래의 에폭시 화합물은 코어구조로 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페닐, 나프탈렌, 플루오렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀 시클로 지방족, 또는 노볼락 유닛을 갖는 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종일 수 있다.

이로써 한정하는 것은 아니지만 예를 들어, 본 발명의 일 실시형태에 의한 어떠한 에폭시 조성물은 에폭시 화합물의 총 중량을 기준으로 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물 1 내지 100 wt% 및 종래의 에폭시 화합물 0 내지 99wt%; 예를 들어, 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물 10 내지 100 wt% 및 종래의 에폭시 화합물 0 내지 90wt%; 예를 들어, 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물 30 내지 100 wt% 및 종래의 에폭시 화합물 0 내지 70wt%, 예를 들어, 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물 50 내지 100 wt% 및 종래의 에폭시 화합물 0 내지 50wt%, 예를 들어, 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물 10 내지 100 wt% 미만 및 종래의 에폭시 화합물 0 초과 내지 90wt%; 예를 들어, 본 발명의

알콕시실릴계 에폭시 화합물 30 내지 100 wt% 미만 및 종래의 에폭시 화합물 0 초과 내지 70wt%; 예를 들어, 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물 50 내지 100 wt% 미만 및 종래의 에폭시 화합물 0 초과 내지 50wt%를 포함할 수 있다.

나아가, 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 상기한 본 발명의 어떠한 실시형태에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물 및 무기재료(충전제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유)를 포함하는 에폭시 조성물(이하, "복합 조성물"이라 함)이 제공된다. 상기 복합 조성물은 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물과 충전제를 포함하는 한, 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류 및/또는 배합의 에폭시 조성물이 포함되는 것으로 이해되며, 에폭시 조성물을 구성하는 경화제, 경화촉진제(촉매), 무기재료(충전제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 종래의 어떠한 에폭시 화합물 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다.

상기 복합 조성물 뿐만 아니라 상기한 및 후술한 본 발명의 어떠한 실시형태의 조성물에 무기재료인 충전제로서 무기입자 및/또는 섬유가 추가로 포함될 수 있다.

무기입자로는 종래 유기수지의 물성을 보강하기 위해 사용되는 것으로 알려져 있는 어떠한 무기입자가 사용될 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 실리카(예를 들어, 용융 실리카 및 결정성 실리카 포함), 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소 및 질화알루미늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는

적어도 일종의 금속산화물, 및 T-10형 실세스퀴녹산, 래더(ladder)형 실세스퀴녹산, 및 케이지형 실세스퀴녹산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종이 사용될 수 있다. 상기 무기입자는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

실리카를 특히 다량 배합하는 경우에는, 용융 실리카를 이용하는 것이 바람직하다. 용융 실리카는 파쇄상이나 구상의 어느 쪽도 사용 가능하지만, 용융 실리카의 배합량을 높이고, 또한 성형 재료의 용융 점도의 상승을 억제하기 위해서는, 구상의 것을 이용하는 것이 바람직하다.

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

본 발명의 일 실시형태에 의한 에폭시 조성물에서 상기 에폭시 화합물에 대하여 무기입자는 에폭시 복합체의 CTE 감소 및 적용시 요구되는 적절한 점도 및 용도에 따라 적합하게 첨가할 수 있는데, 무기입자의 함량은 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 (에폭시 경화물의 경우에는 에폭시 경화물의 총

중량을 기준으로) 5 wt% 내지 95wt%, 예를 들어, 5wt% 내지 90wt%, 예를 들어 10wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 30 wt% 내지 95wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 5 wt% 내지 60wt%, 예를 들어, 10wt% 내지 50wt%일 수 있다.

보다 구체적으로, 일 예로서, 에폭시 조성물이 반도체 봉지재 등으로 사용되는 경우에는, 이로써 한정하는 것은 아니지만, CTE 값과 재료 가공성을 고려하여 무기입자의 함량은 예를 들어, 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량에 대하여 (에폭시 경화물의 경우에는 에폭시 경화물의 총 중량을 기준으로) 30 wt% 내지 95wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 90wt% 일 수 있다. 또한 일 예로서, 에폭시 조성물이 반도체 기판 등으로 사용되는 경우에는, 기판의 CTE 값과 강도 등을 고려하여 무기입자의 함량은 예를 들어, 에폭시 조성물의 총 고형분의 중량에 대하여 (에폭시 경화물의 경우에는 에폭시 경화물의 총 중량을 기준으로) 5 wt% 내지 60wt%, 예를 들어, 10wt% 내지 50wt% 일 수 있다.

한편, 섬유가 무기재료로 사용되는 경우에는, 주로 섬유에 에폭시 조성물에 함침하는 방식으로 복합화되므로 섬유의 크기 등이 특히 제한되지 않으며, 이 기술분야에서 일반적으로 사용되는 어떠한 종류 및 치수의 섬유가 사용될 수 있다.

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 특별히 한정하는 것은 아니지만, 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유, 전방향족 섬유, 폴리옥시벤자졸 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에테르 술폰 섬유, 폴리비닐리덴플로라이드 섬유, 폴리에틸렌 술파이드 섬유, 폴리에테르에테르케톤 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종이 단독으로 혹은 이종 이상이 함께 사용될 수 있다.

본 발명에 의한 어떠한 에폭시 조성물, 예를 들어, 유리섬유 복합체 에폭시 조성물에서 섬유의 함량은 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 10wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 70wt%, 또한 예를 들어, 35wt% 내지 65wt%일 수 있다. 또한, 에폭시 조성물의 경화물, 예를 들어, 유리섬유 복합체에서, 섬유의 함량은 경화물의 총 중량을 기준으로 10wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 70wt%, 또한 예를 들어, 35wt% 내지 65wt%일 수 있다. 따라서, 레진 함량은 10wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 70wt%, 또한 예를 들어, 35wt% 내지 65wt%일 수 있다. 섬유의 함량이 상기 범위인 것이 내열성 향상 및 가공성 측면에서 바람직하다. 한편, 섬유를 포함하는 에폭시 조성물, 경화물 등에서, 통상, 총 고형분 중 섬유를 제외한 고형분 부분은 레진 성분으로 칭하여지며, 섬유를 포함하는 에폭시 조성물에서, 섬유 이외의 양은 레진 성분의 양이다.

나아가, 상기 섬유를 포함하는 어떠한 에폭시 조성물에는 또한, 필요에 따라, 무기입자가 추가로 포함될 수 있다. 이때 무기입자는 물성 향상 및 공정성을 고려하여, 총 레진 함량의 중량을 기준으로 1wt% 내지 70wt% 범위의 양으로 배합될 수 있다. 이때, 사용될 수 있는 무기입자의 종류는 특히 한정되지 않으며, 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 무기입자가 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기한, 무기입자의 종류가 사용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 상기한 본 발명의 어떠한 실시형태에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물 및 경화제를 포함하는 에폭시 조성물(이하, "경화제함유 조성물"이라 함)이 제공된다. 상기 경화제함유 조성물 또한, 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물과 경화제를 포함하는 한, 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류 및/또는 배합의 에폭시 조성물이 포함되는 것으로 이해되며, 에폭시 조성물을 구성하는 경화촉진제(촉매), 무기재료(충전제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 종래의 어떠한 에폭시 화합물 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다.

본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 상기한 본 발명의 어떠한 실시형태에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물 및 알콕시실릴기 반응 촉매(이하, "반응 촉매"라 함)를 포함하는 에폭시 조성물(이하, "반응 촉매 함유 조성물"이라 함)이 제공된다. 상기 반응 촉매 함유 조성물 또한, 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물 및 반응 촉매를 포함하는 한, 종래 이 기술분야에 알려져 있는

어떠한 종류 및/또는 배합의 에폭시 조성물이 포함되는 것으로 이해되며, 에폭시 조성물을 구성하는 경화제, 경화촉진제(촉매), 무기재료(충전제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 종래의 어떠한 에폭시 화합물 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다. 알콕시실릴기 반응촉매가 첨가되는 경우에, 보다 향상된 공정성(예를 들어, 빠른 경화속도 및/또는 낮은 경화온도)을 기대할 수 있다.

상기 경화제함유 조성물 및 반응 촉매 함유 조성물 또한, 에폭시 화합물로서 종래의 에폭시 화합물을 포함할 수 있으며, 이 경우에 포함될 수 있는 종래의 에폭시 화합물의 종류 및 알콕시실릴계 에폭시 화합물과 종래의 에폭시 화합물의 배합량은 상기한 바와 같다.

상기 경화제함유 조성물뿐만 아니라, 본 발명의 어떠한 실시형태에 의한 조성물에 경화제가 포함되는 경우에, 경화제로는 에폭시 화합물에 대한 경화제로 일반적으로 알려져 있는 어떠한 경화제가 사용될 수 있으며, 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 아민계 수지, 페놀계 수지, 무수산화물계 등이 사용될 수 있다.

보다 구체적으로, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 아민계 경화제로는 지방족 아민, 지환족 아민, 방향족 아민, 기타 아민 및 변성폴리아민을 사용할 수 있으며, 2개 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 디페닐설펜(diamino diphenyl sulfone, DDS), m-페닐렌 디아민(m-phenylene diamine)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 방향족 아민, 디에틸렌트리아민(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(tetraethylenepentaamine, TEPA), 및 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 지방족 아민, 이소포론 디아민(isophorone diamine, IPDI), N-아미노에틸 피레라진(N-Aminoethyl piperazine, AEP), 비스 (4-아미노 3-메틸시클로헥실)메탄(Bis(4-Amino 3-Methylcyclohexyl)Methane, Larominc 260)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 지환족아민, 디시안디아미드(DICY) 등과 같은 기타 아민, 폴리아미드계, 에폭사이드계 등의 변성아민을 들 수 있다.

이로써 한정하는 것은 아니지만, 페놀계 경화제의 예로는 페놀노블락 수지, 3관능성 페놀 노블락 수지, 크레졸 노블락 수지, 비스페놀 A 노블락 수지, 자일렌 노블락 수지, 트리 페닐 노블락 수지, 비페닐 노블락 수지, 페놀 p-자일렌 수지, 페놀 4,4'-디메틸비페닐렌 수지, 페놀 디시클로펜타디엔 노블락 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 노블락(DCPD-페놀), 자일록(xylok)(p-자일렌 변성), 비페닐계 페놀수지, 나프탈렌계 페놀 노블락 수지, 트리아진계 화합물,

디히드록시 나프탈렌, 디히드록시 벤젠 등을 들 수 있다.

이로써 한정하는 것은 아니지만, 무수산화물계 경화제의 예로는 도데세닐 숙신산 무수물(dodecenyl succinic anhydride, DDSA), 폴리 아젤라익 폴리 안하이드리드(poly azelaic poly anhydride)등과 같은 지방족 무수산화물, 헥사하이드로프탈릭 안하이드리드(hexahydrophthalic anhydride, HHPA), 메틸 테트라하이드로프탈릭 안하이드리드(methyl tetrahydrophthalic anhydride, MeTHPA), 메틸나딕 안하이드리드(methylnadic anhydride, MNA)등과 같은 지환족 무수산화물, 트리멜리트 안하이드리드(Trimellitic Anhydride, TMA), 피로멜리트산 디안하이드리드(pyromellitic acid dianhydride, PMDA), 벤조페논테트라카르복시산 디안하이드리드(benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA) 등과 같은 방향족 무수산화물, 테트라브로모프탈릭 안하이드리드(tetrabromophthalic anhydride, TBPA), 클로렌딕 안하이드리드(chlorendic anhydride) 등과 같은 할로겐계 무수화합물 등을 들 수 있다.

일반적으로 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, 아민 경화제가 사용되는 경우에는, 아민 경화제와 에폭시 그룹의 당량 반응에서는 에폭시 당량/아민 당량비가 0.5 내지 2.0이 되도록, 또한, 예를 들어, 0.8 내지 1.5이 되도록 경화제의 함량을 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.

아민계 경화제의 경우를 예로 하여 경화제의 배합량에 대하여 설명하였으나, 페놀계 경화제, 무수산화물계 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.

양이온 광경화제(광개시제라 하기도 함)로는 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 어떠한 광경화제가 사용될 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만 예를 들어, 방향족 포스포늄염, 방향족 요오드늄염 및 방향족 술폰늄염 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 디페닐요오드늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디페닐요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오드늄 헥사플루오로안티모네이트, 디(4-노닐페닐)요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술폰늄 헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술폰늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술폰늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4,4'-비스[디페닐술폰니오]디페닐술폰피드 비스헥사플루오로포스페이트, 4,4'-비스[디(β-히드록시에톡시)페닐술폰니오]디페닐술폰피드 비스헥사플루오로안티모네이트, 4,4'-비스[디(β-히드록시에톡시)페닐술폰니오]디페닐술폰피드 비스헥사플루오로포스페이트 등을 들 수 있다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 광경화제는 예를 들어, 에폭시화합물에 대하여 일반적으로 0.5~20phr(parts per

hundred, 에폭시 화합물 100중량부당의 중량부), 바람직하게는 1phr 이상, 또한 바람직하게는 15phr 이하로 사용될 수 있다.

상기한 본 발명에서 제공되는 어떠한 에폭시 조성물에서, 경화반응을 촉진하도록 임의의 경화촉진제(경화촉매)가 필요에 따라 추가로 포함될 수 있다. 경화촉진제(경화촉매)로는 이 기술분야에서 에폭시 조성물의 경화에 일반적으로 사용되는 것으로 알려져 있는 어떠한 촉매가 사용될 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 이미다졸계, 제3급 아민계, 제4급 암모늄계, 유기산염계, 인 화합물계 등의 경화촉진제가 사용될 수 있다.

보다 구체적으로, 예를 들어, 디메틸 벤질 아민, 2-메틸이미다졸(2MZ), 2-운데실이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4M), 2-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-알킬기 이미다졸, 2-헵타데실이미다졸(heptadecylimidazole, 2HDI) 등의 이미다졸계; 벤질디메틸아민(benzyl dimethyl amine, BDMA), 트리스디메틸아미노메틸페놀(DMP-30), 트리에틸렌디아민 등의 3급 아민계 화합물; 테트라부틸암모늄브로마이드 등의 4급 암모늄염; 디아자비스클로운데센(DBU)이나 DBU의 유기산염; 트리페닐포스핀, 인산에스테르 등의 인계 화합물, BF_3 -모노에틸 아민(BF_3 -MEA) 등과 같은 루이스산 등을 들 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니다. 이들 경화촉진제는 이들의 마이크로 캡슐코팅 및 착염 형성 등으로 잠재화된 것을 사용할 수도 있다. 이들은 경화 조건에 따라 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

상기 경화 촉진제의 배합량은, 특히 한정하는 것은 아니며, 이 기술분야에서 일반적으로 사용되는 양으로 배합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 에폭시 화합물에 대하여 0.1 내지 10 phr(parts per hundred resin, 에폭시 화합물 100중량부당의 중량부), 예를 들어, 0.2 내지 5 phr일 수 있다. 경화 촉진제는 경화반응 촉진 효과 및 경화 반응 속도 제어 측면에서 상기 함량으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 경화 촉진제를 상기 범위의 배합량으로 사용함으로써 빠르게 경화가 진행되며 작업처리량의 향상을 기대할 수 있다.

상기 반응촉매 함유 조성물뿐만 아니라, 본 발명의 어떠한 실시형태에 의한 조성물에 알콕시실릴기 반응촉매가 포함되는 경우에, 알콕시실릴기 반응촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 질산, 황산, 염산, 아세트산 및 인산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 무기산, 카르복실기를 갖은 유기산, 암모니아, KOH, NH₄OH, 아민 및 전이 금속 알콕사이드, 금속산화물, 금속 유기산염 및 할라이드 (예를 들어, 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate), 옥틸산의 주석염, 주석(II) 2-에틸헥사노에이트) 등의 주석(tin) 화합물)로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종이 사용될 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2종 이상이 함께 사용될 수 있다. 상기 알콕시실릴기 반응촉매의 배합량은 특별히 한정하지 않으나, 반응성을 고려하여, 본 발명의 에폭시 화합물에 대하여 알콕시실릴기 반응촉매는 0.01 phr 내지 10 phr로 사용될 수 있다.

상기 알콕시실릴기 반응촉매의 효율을 좋게 하기 위해, 알콕시실릴기 반응

촉매를 포함하는 조성물에, 물이 추가로 포함될 수 있다. 이때 물의 배합량은 특별히 한정하지 않으나, 촉매로서의 효율 및 반응성을 고려하여, 알콕시실릴기 1당량에 대하여 물 0.01 당량 내지 20 당량일 수 있다.

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

예를 들어, 본 발명에 의한 어떠한 조성물을 박막으로 조성하는 경우에, 유연성이 불충분한 조성물은 박층형성시, 브리틀(brittle)하여 균열이 발생할 수 있다. 이는 예를 들어, 본 발명의 어떠한 조성물이 무기 입자를 다량 함유하는 경우에 그러하다. 따라서, 조성물에 가용성을 부여하여 박막으로의 가공성을 개선하기 위해, 본 발명의 어떠한 에폭시 조성물에 고무 및/또는 열가소성 수지가 첨가될 수 있다. 열가소성 수지 및 고무-개질된 에폭시 수지는 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 것이 사용될 수 있다. 고무로는 조성물에 사용되는 용매에 용해되지 않고 조성물에 분산된 상태를 유지하는 한 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 고무가 사용될 수 있다. 이로써 제한하는 것은 아니지만, 고무의 종류로는 예를 들어, 아크릴로니트릴 부타디엔 고무, 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 코어셀형 고무 입자, 가교 아크릴로니트릴 부타디엔 고무 입자, 가교 스티렌 부타디엔 고무 입자, 아크릴 고무 입자 등을 들 수 있다.

이들은 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다. 고무 입자 형태를 사용하는 경우, 물성개선 측면에서 평균 입자 직경은 0.005 내지 $1\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하고, 0.2 내지 $0.6\mu\text{m}$ 의 범위가 보다 바람직하다. 고무 입자는, 에폭시 조성물의 고형분의 중량을 기준으로, 물성을 고려하여, 예를 들어, 0.5 내지 10 중량%로 배합될 수 있다.

열가소성 수지로는 이로써 제한하는 것은 아니지만, 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리술폰 수지 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다. 열가소성 수지는 에폭시 조성물의 고형분의 중량을 기준으로, 물성을 고려하여, 예를 들어, 0.5 내지 60 중량%, 바람직하게는 3 내지 50 중량%로 배합될 수 있다.

상기한 바와 같이, 본 명세서에서 사용된 용어 "에폭시 조성물"은 본 발명의 에폭시 화합물뿐만 아니라 필요에 따라 상기 에폭시 조성물을 구성하는 다른 구성성분, 예를 들어, 임의의 경화제, 경화촉진제(촉매), 무기재료(충전제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 기타 통상의 에폭시 화합물 및 용매 이외의 이 기술분야에서 필요에 따라 배합되는 기타 첨가제를 포함할 수 있는 것으로 이해되며, 따라서 통상, 에폭시 조성물에서 용매는 에폭시 조성물의 공정성 등을 고려하여 에폭시 조성물의 고형분 함량 및/또는 점도를 적합하게 조절하도록 임의로 사용될 수 있다. 한편, 본 발명에서 사용된 용어 "에폭시 조성물의 고형분의 총 중량"이란 에폭시 조성물을 구성하는 성분 중 용매 등 액체 성분을

제외한 고체 성분의 총 중량을 말한다.

상기 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 어떠한 에폭시 조성물은 전자재료용으로 사용될 수 있다. 전자 재료는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 반도체용 기판, 필름, 프리프레그, 또는 본 발명의 조성물로된 기재층에 금속층이 배치된 적층판, 기판, 봉지재료 (패키징 재료), 빌드 업 필름(기판) 등뿐만 아니라, 인쇄 배선기판 등의 전자부품이다. 또한, 접착제, 도료 및 복합체료 등 각종 용도에 적용될 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 포함하는 어떠한 조성물을 포함하는 또는 이로 이루어진 전자재료가 제공된다. 나아가, 상기 전자재료를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 구성되는 반도체 장치가 또한 제공된다. 구체적으로 상기 반도체 장치는 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 포함하는 조성물을 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 구성되는 인쇄배선판을 포함(예를 들어, 반도체 소자 탑재)하는 반도체 장치 및/또는 반도체 패키징 재료를 포함하는 반도체 장치일 수 있다. 또한, 상기 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 어떠한 에폭시 조성물을 포함하거나, 필수적으로 구성되거나 또는 구성되는 경화물, 접착제, 도료 또는 복합재료가 제공된다.

본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 상기한 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 에폭시 조성물을 포함하거나, 필수적으로 구성되거나 또는 구성되는 경화물이 제공된다. 상기 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 에폭시

조성물은 실제적용되는 경우에, 예를 들어, 전자재료 등으로 적용되는 경우에는 경화물로서 사용되며, 이 기술분야에서 에폭시 화합물과 무기 성분인 충전제를 포함하는 조성물의 경화물은 일반적으로 복합체로 칭하여진다.

상기한 본 발명의 일 실시형태에서 제공되는 알콕시실릴계 에폭시 화합물은 복합체에서 우수한 내열특성 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타낸다.

구체적으로, 복합체는 낮은 CTE, 예를 들어, 15ppm/°C 이하, 예를 들어, 12ppm/°C 이하, 예를 들어, 10ppm/°C 이하, 예를 들어, 8ppm/°C 이하, 예를 들어, 6ppm/°C 이하, 예를 들어, 4ppm/°C 이하의 CTE를 나타낸다. CTE 값은 작을수록 물성이 우수한 것으로 CTE의 하한값을 특히 한정하는 것은 아니다.

예를 들어, 에폭시 화합물로서 본 발명에 의한 어떠한 알콕시실릴계 에폭시 화합물, 무기재료로서 유리 섬유, 예를 들어, E-글라스 및/또는 T-글라스 유리 섬유를 포함하고, 레진함량이 30wt% 내지 60wt% (레진 함량에는 무기입자가 포함될 수도 있고 포함되지 않을 수도 있음)인 복합체는 예를 들어, 10ppm/°C이하, 예를 들어, 8ppm/°C이하, 예를 들어, 6ppm/°C이하, 예를 들어, 4ppm/°C이하의 CTE를 나타낸다.

또한, 예를 들어, 에폭시 화합물로서 본 발명에 의한 어떠한 알콕시실릴계

에폭시 화합물, 무기재료로서 무기입자, 예를 들어, 실리카 입자를 60 내지 80wt%, 예를 들어 70 내지 80wt% 포함하는 복합체는 20ppm/°C 이하, 예를 들어, 15ppm/°C 이하, 예를 들어, 10ppm/°C 이하, 예를 들어, 8ppm/°C 이하, 예를 들어, 6ppm/°C 이하, 예를 들어, 4ppm/°C 이하의 CTE를 나타낸다.

또한, 본 발명에 의한 복합체(무기재료를 포함하는 경화물)는 Tg가 100°C 보다 높으며, 예를 들어, 130°C 이상, 또한, 예를 들어, 250°C 이상 또는 Tg-리스일 수 있다. Tg 값은 클수록 물성이 우수한 것으로 Tg의 상한값을 특히 한정하는 것은 아니다.

한편, 본 발명에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물 자체 경화물(무기재료를 함유하지 않는 경화물)은 50ppm/°C 내지 150ppm/°C의 CTE를 갖는다.

본 명세서에서, 범위로 나타낸 값은 특히 달리 언급하지 않는 한 범위의 하한값과 상한값뿐만 아니라 범위 사이의 어떠한 하부 범위 및 그 범위에 속하는 모든 수를 각각 포함함을 의미한다. 예를 들어, C1 내지 C10은 C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10 모두를 포함하는 것으로 이해된다. 또한, 수치 범위 중 하한값 또는 상한값이 규정되지 않는 것은 수치가 작을수록 혹은 클수록 바람직한 것으로 특히 이들의 한계를 규정하지 않으며, 어떠한 값을 포함하는

것으로 이해된다. 예를 들어, 4ppm/°C 이하의 CTE는, 4, 3.5, 3, 2.7, 2, 1.4, 1, 0.5 ppm/°C 등 범위 사이의 모든 값을 포함하는 것으로 이해된다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것으로, 이로써 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

합성예 1. 알콕시실릴기를 갖는 바이나프탈렌계 에폭시(구조식 A-1)의 합성(방법1)

(1) 제1단계

2구 플라스크에 비스(2,7-비스(옥시란-2-일메톡시)나프탈렌-1-일)메탄(DIC사, EXA-4700, 화학식 A-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 22.5ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시켰다. 그 후에 NaOH 0.93g, Et₄NBr 1.13g, 알릴알코올 26.09g을 넣고, 상온에서 6시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시켰다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업하였다. 유기층을 분리하여 MgSO₄로 남아있는 H₂O를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 1:1인 중간생성물(A-0)을 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 2.70-2.88(m, 4H), 3.26-3.37(m, 2H), 3.69-4.17(m, 18H), 4.90(s, 2H), 5.20-5.28(m, 4H), 5.86-5.98(m, 2H), 6.88-7.18(m,

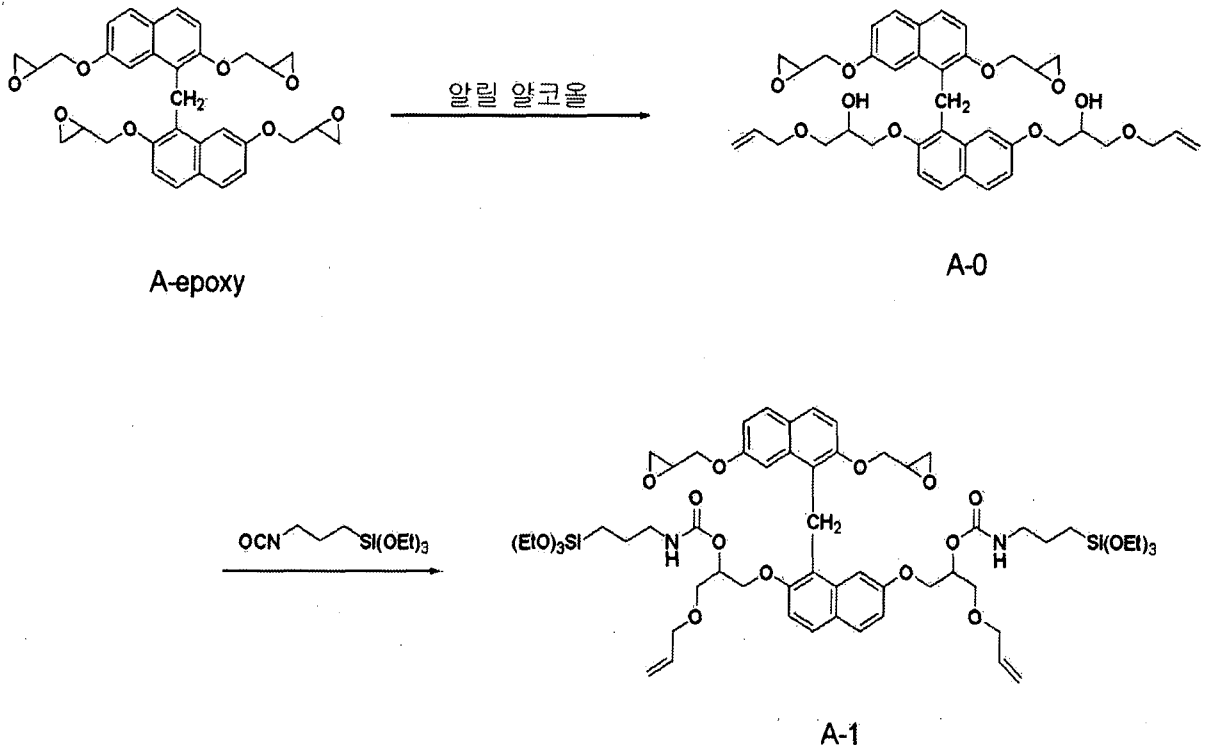
4H), 7.42-7.62(m, 6H).

(2) 제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(A-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 9.41g 및 디이소프로필에틸아민 4.92g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH₄Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 에폭시수지(A-1)를 얻었으며, NMR 데이타는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 0.61(t, J=4Hz, 4H), 1.06-1.28 (m, 18H), 1.42-1.72(m, 4H), 2.71-2.88(m, 4H), 3.15(t, J= 8Hz, 4H), 3.26-3.37(m, 2H), 3.69-3.83(m, 30H), 4.90(s, 2H), 5.13-5.29(m, 6H), 5.86-5.98(m, 2H), 6.88-7.18(m, 4H), 7.42-7.62(m, 6H).

상기 합성에 1의 합성스킴은 다음과 같다.



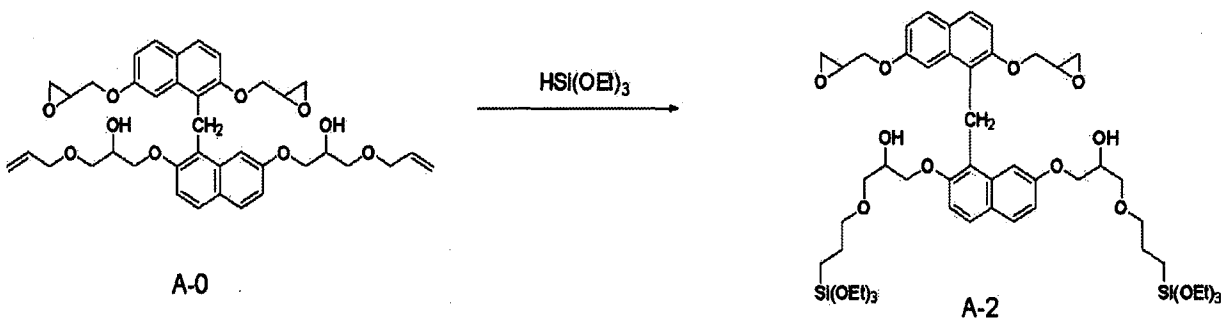
상기 합성에 1에서 주반응은 상기 합성에 1의 합성스킴에 나타난 바와 같다. 그러나, 에폭시기:알릴기 비가 1:1, 경우에 따라서는 4:0, 3:1, 1:3 및 0:4인 경우의 화합물도 생성될 수 있다. 상기 합성예에 기술한 에폭시기:알콕시실릴기의 비는 이러한 상이한 에폭시기:알릴기 비를 갖는 화합물이 혼재된 상태의 에폭시 화합물 전체에 대한 에폭시기:알릴기의 비를 나타낸다. 또한, 상기 합성스킴에서는 편의상 코어의 특정한 위치에서 치환되는 것으로 나타내었으나, 실제 반응에서는 코어의 치환가능한 어떠한 위치에서 치환될 수 있으며, 이러한 경우를 모두 포함하는 것으로 이해된다. 이 같은 사실은 이하 아래에 기술되는 합성예에도 동일하게 적용된다. 또한 상기 합성스킴에서는 알릴기가 글리시딜에테르 작용기와 반응하는 것으로 기술되었으나, 알릴기는 글리시딜기와의도 반응할 수도 있다.

합성예 2. 알콕시실릴기를 갖는 바이나프탈렌계 에폭시(구조식 A-2)의 합성(방법2)

플라스크에 상기 합성예 1의 제1단계에서 얻은 중간생성물(A-0) 10g, PtO₂ 135mg, 트리에톡시실란 5.37g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시(A-2)를 얻었으며, NMR 데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 0.60(t, J= 4Hz, 4H), 1.22(t, J= 8Hz 18H), 1.56-1.61(m, 4H), 2.70-2.88(m, 4H), 3.24-4.17(m, 32H), 4.92(s, 2H), 6.88-7.18(m, 4H), 7.42-7.62(m, 6H).

상기 합성예 2의 합성반응은 다음과 같다.



합성에 3. 알콕시실릴기를 갖는 테트라페닐에탄계 에폭시(구조식 B-1(1))의 합성(방법1)

(1)제1단계

2구 플라스크에 테트라페닐에탄의 테트라-글리시딜 에테르(Tetra-glycidyl ether of tetraphenylethane)(Nippon Kayaku, GTR 1800, 화학식 B-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 20ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시켰다. 그 후에 NaOH 0.84g, Et₄NBr 1.01g, 알릴알코올 23.32g을 넣고, 상온에서 6시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시켰다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업하였다. 유기층을 분리하여 MgSO₄로 남아있는 H₂O를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 1:1인 중간생성물(B-0(1))을 얻었으며, NMR 데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 2.68(dd, J=4.8Hz, 2.8Hz, 2H), 2.84(t, J=4.8Hz, 2H), 3.22-3.27(m, 2H), 3.80-3.84(m, 4H), 3.87-3.91(m, 4H), 4.00-4.01(m, 4H), 4.05-4.13(m, 6H), 4.47(s, 2H), 5.20(m, 4H), 5.87(m, 2H), 6.65(d, J=8.4Hz, 8H), 7.00(d, J=8.0Hz, 8H).

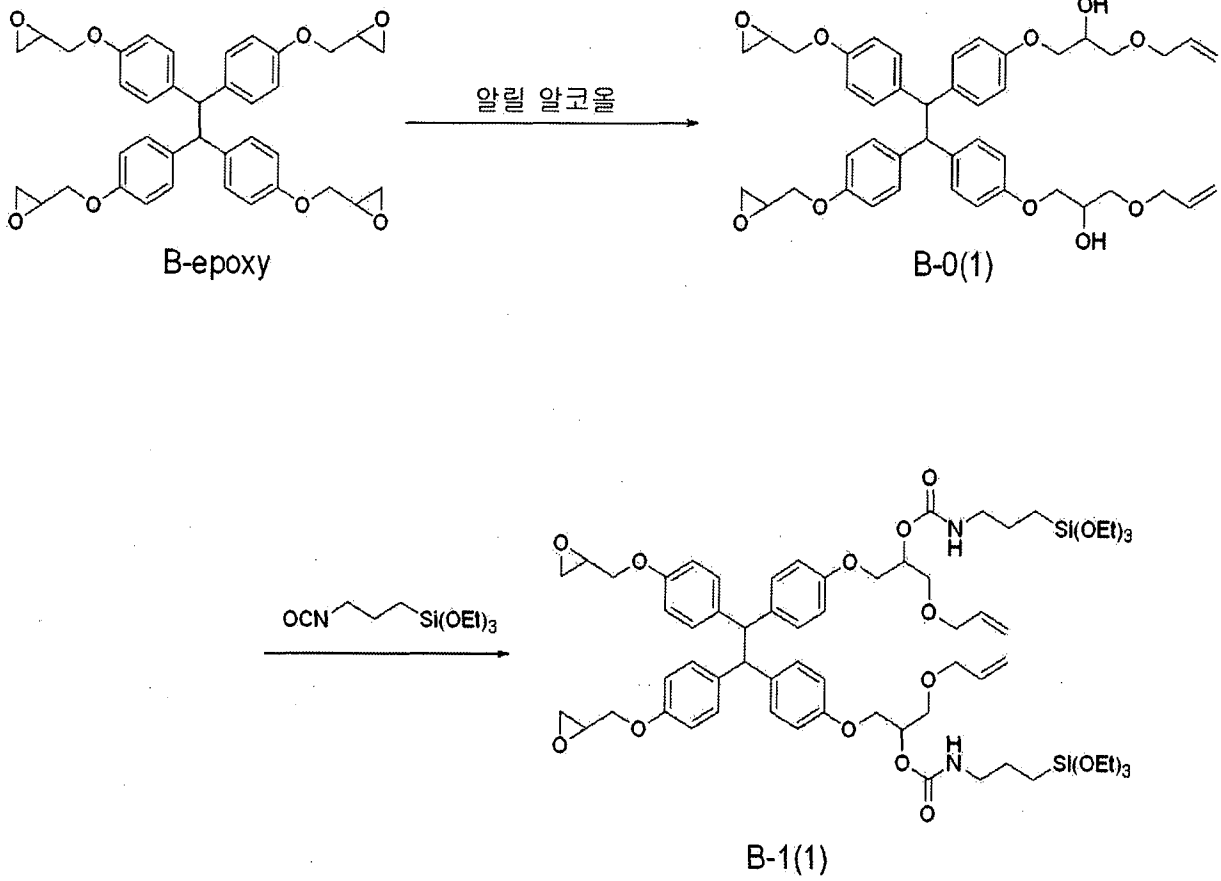
(2)제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(B-0(1)) 10g과

아세트나트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 8.57g 및 디소프로필에틸아민 4.48g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH₄Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산 층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 에폭시수지(B-1(1))를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 0.61(t, J= 8Hz, 4H), 1.22(t, J= 8Hz, 18H), 1.60(t, J= 8Hz, 4H), 2.70(dd, J=4.8Hz, 2.8Hz, 2H), 2.86(t, J= 4.8Hz, 2H), 3.15(t, J= 8Hz, 4H), 3.50-3.60(m, 4H), 3.78-3.91(m, 20H), 3.97-4.13(m, 8H), 4.55(s, 2H), 5.13-5.26(m, 6H), 5.85(m, 2H), 6.67(d, J=8.8Hz, 8H), 7.00(d, J=8.4Hz, 8H).

상기 합성에 3의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 4 내지 합성예 5: 알콕시실릴기를 갖는 테트라페닐에탄계 에폭시의 합성(방법1)

하기 표 B1 및 B2에 기재된 사항을 표에 나타낸 바와 같이 변경한 것으로 제외하고는, 상기한 합성예 3과 동일한 방법으로 1단계 및 2단계 반응을 진행하여 화학식 B-1(2)와 B-1(3) 화합물을 합성하였다. 합성예 4 및 합성예 5에서 합성된 화학식 B-1의 에폭시: 알콕시실릴기의 비율은 각각 2:1과 3:1였다.

[표 B1] 화합물 B-1합성을 위해 1단계에 사용한 반응물의 양

합성예 (1/2단계)	B- epoxy	알릴알코올	NaOH	Et ₄ NBr	시간	화합물 B-1의 [에폭시기]: [알케닐기]
4 (B-1(2))	10g	23.32g	0.84g	1.01g	3hr	2:1
5 (B-1(3))	10g	23.32g	0.84g	1.01g	1hr 30min	3:1

[표 B2] 화합물 B-1합성을 위해 2단계에 사용한 반응물의 양

합성예 (2/2단계)	중간체 (B-0)	3-(트리에톡시실 릴)프로필 이소 시아네이트	디소프로필에틸 아민	시간/온도	화합물 B-1 [에폭시기]:[알콕시실릴기]
4 (B-1(2))	10g	12.06g	6.30g	30hr/65℃	2:1
5 (B-1(3))	10g	13.95g	7.29g	30hr/65℃	3:1

B-1(2) 1단계 NMR (에폭시:알릴 2 :1)

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 2.68(dd, J=4.8Hz, 2.8Hz, 2.67H), 2.84(t, J=4.8Hz, 2.67H), 3.22-3.27(m, 2.67H), 3.80-3.84(m, 2.67, 1.33H), 3.87-3.91(m, 2.66H), 4.00-4.01(m, 2.67, 1.33H), 4.05-4.13(m, 2.67, 1.33H), 4.47(s, 2H), 5.20(m, 2.66H), 5.87(m, 1.33H), 6.65(d, J=8.4Hz, 8H), 7.00(d, J=8.0Hz, 8H).

B-1(2) 2단계 NMR (에폭시:알콕시실릴= 2 :1)

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 0.61(t, J= 8Hz, 4H), 1.22(t, J= 8Hz, 18H),

1.60(t, J= 8Hz, 4H), 2.70(dd, J=4.8Hz, 2.8Hz, 2H), 2.86(t, J= 4.8Hz, 2H),
 3.15(t, J= 8Hz, 4H), 3.50-3.60(m, 4H), 3.77-3.91(m, 20H), 3.97-4.13(m, 8H),
 4.55(s, 2H), 5.13-5.26(m, 6H), 5.85(m, 2H), 6.67(d, J=8.8Hz, 8H), 7.00(d,
 J=8.4Hz, 8H).

B-1(3) 1단계 NMR(에폭시:알릴 3 :1)

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ = 2.68(dd, J=4.8Hz, 2.8Hz, 3H), 2.84(t,
 J=4.8Hz, 3H), 3.22-3.27(m, 3H), 3.80-3.84(m, 4H), 3.87-3.91(m, 2H), 4.00-
 4.01(m, 4H), 4.05-4.13(m, 3H), 4.47(s, 2H), 5.20(m, 2H), 5.87(m, 1H),
 6.65(d, J=8.4Hz, 8H), 7.00(d, J=8.0Hz, 8H).

B-1(3) 2 단계 NMR(에폭시:알콕시실릴=3 :1)

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ = 0.61(t, J= 8Hz, 2H), 1.22(t, J= 8Hz, 9H),
 1.60(t, J= 8Hz, 2H), 2.68(dd, J=4.8Hz, 2.8Hz, 3H), 2.84(t, J=4.8Hz, 3H),
 3.15(t, J= 8Hz, 2H), 3.22-3.27(m, 3H), 3.78-3.84(m, 10H), 3.87-3.91(m, 2H),
 4.00-4.13(m, 7H), 4.47(s, 2H), 5.13-5.26(m, 3H), 5.87(m, 1H), 6.65(d,
 J=8.4Hz, 8H), 7.00(d, J=8.0Hz, 8H).

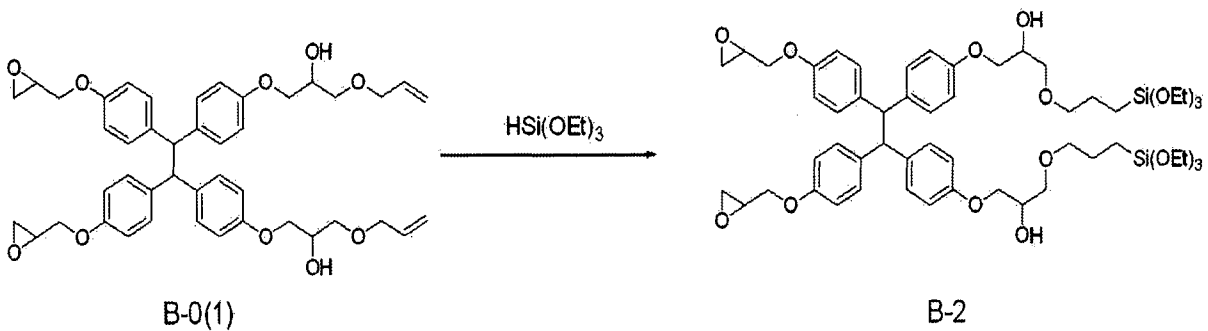
합성예 6. 알콕시실릴기를 갖는 테트라페닐에탄계 에폭시(구조식 B-2)의
 합성(방법2)

2구 플라스크에 상기 합성예 3의 제1단계에서 합성한 중간생성물 B-0(1)

10g과 PtO₂ 123mg, 트리에톡시실란 4.89g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1인 최종 목적물인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(B-2)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 0.60(t, J= 4Hz, 4H), 1.21(t, J= 8Hz 18H), 1.57-1.61(m, 4H), 2.65(dd, J=4.8Hz, 2.8Hz, 2H), 2.82(t, J=4.8Hz, 2H), 3.24-3.28(m, 4H 2H), 3.51-3.55(m, 2H), 3.71-3.74(m, 2H), 3.80(q, J= 8Hz, 12H), 3.82-3.88(m, 2H), 3.96-4.01(m, 4H), 4.04-4.08(m, 4H), 4.53(s, 2H), 6.64(d, J=8.4Hz, 8H), 7.00(d, J=8.0Hz, 8H).

상기 합성에 6의 합성스킴은 다음과 같다.

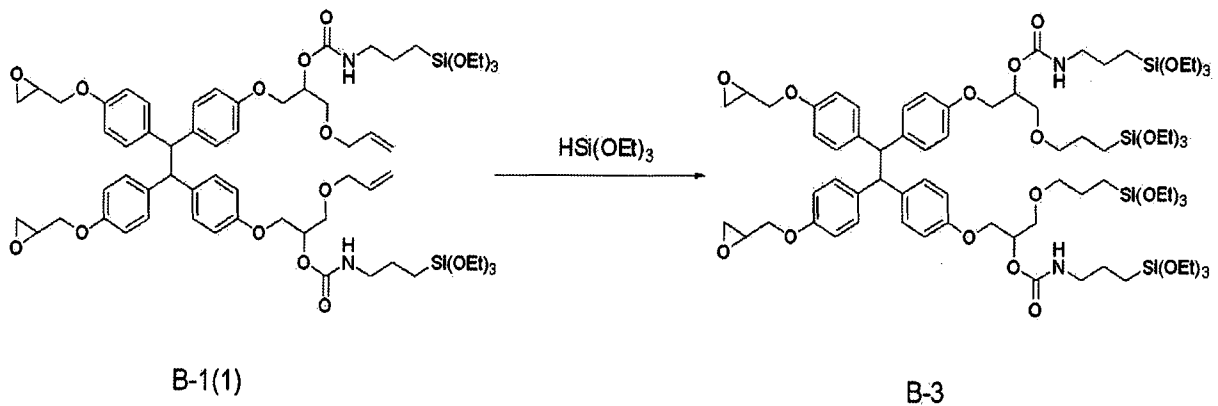


합성에 7. 알콕시실릴기를 갖는 테트라페닐에탄계 에폭시(구조식 B-3)의 합성(방법3)

2구 플라스크에 상기 합성에 3에서 합성한 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 B-1(1) 10g과 PtO₂ 74mg, 트리에톡시실란 2.93g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:2인 최종 목적물인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시 (B-3)을 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 0.61(t, J= 8Hz, 8H), 1.22(t, J= 8Hz, 36H), 1.60(t, J= 8Hz, 8H), 2.70(dd, J=4.8Hz, 2.8Hz, 2H), 2.86(t, J= 4.8Hz, 2H), 3.15(t, J= 8Hz, 8H), 3.50-3.60(m, 4H), 3.81-3.91(m, 4H), 3.78-3.83(m, 28H), 3.97-4.13(m, 4H), 4.55(s, 2H), 5.13-5.15(m, 2H), 6.67(d, J=8.8Hz, 8H), 7.00(d, J=8.4Hz, 8H).

상기 합성에 7의 합성스킴은 다음과 같다.

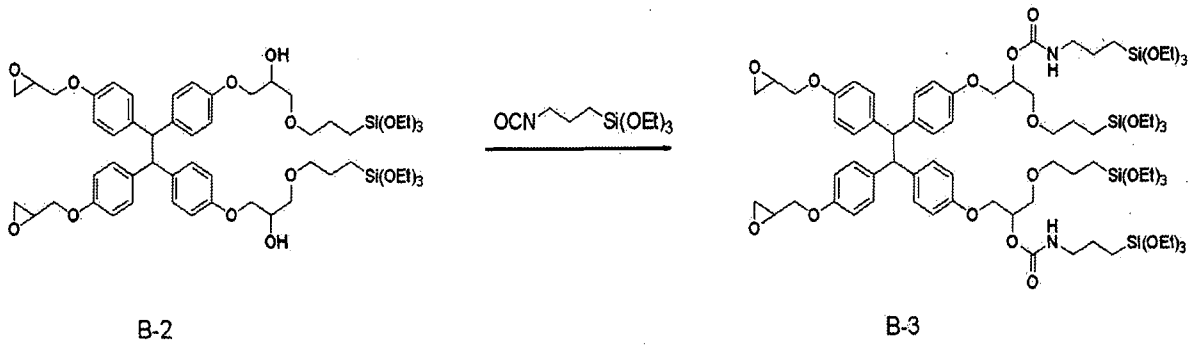


합성예 8. 알콕시실릴기를 갖는 테트라페닐에탄계 에폭시(구조식 B-3)의 합성(방법4)

2구 플라스크에 상기 합성예 6에서 합성한 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 B-2 10g에 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 5.13g 및 디소프로필에틸아민 2.68g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH₄Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산 층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:2인 에폭시수지(B-3)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 0.61(t, J= 8Hz, 8H), 1.22(t, J= 8Hz, 36H), 1.60(t, J= 8Hz, 8H), 2.70(dd, J=4.8Hz, 2.8Hz, 2H), 2.86(t, J= 4.8Hz, 2H), 3.15(t, J= 8Hz, 8H), 3.50-3.60(m, 4H), 3.81-3.91(m, 4H), 3.78-3.83(m, 28H), 3.97-4.13(m, 4H), 4.55(s, 2H), 5.13-5.15(m, 2H), 6.67(d, J=8.8Hz; 8H), 7.00(d, J=8.4Hz, 8H).

상기 합성예 8의 합성스킴은 다음과 같다.



합성에 9. 알콕시실릴기를 갖는 트라이페닐메탄계 에폭시(구조식 C-1)의 합성(방법1)

(1) 제1단계

2구 플라스크에 트라이페닐메탄의 트리글리시딜 에테르(triglycidyl ether of triphenylmethane)(Aldrich 화학식 C-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 20ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시켰다. 그 후에 NaOH 0.85g, Et₄NBr 1.03g, 알릴알코올 23.65g을 넣고, 상온에서 3시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시켰다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업하였다. 유기층을 분리하여 MgSO₄로 남아있는 H₂O를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 1:1인 중간생성물(C-0)을 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ=2.72-2.75(m, 2H), 2.88-2.90(m, 2H), 3.31-3.36(m, 2H), 3.94(dd, 2H, J=11.9Hz, 5.6Hz), 3.80-4.14(m, 7H), 4.17(dd, 2H, J= 12.0Hz, 3.6Hz), 5.20-5.28(m, 2H), 5.41(s, 1H), 5.86-5.98(m, 1H), 6.73(d,

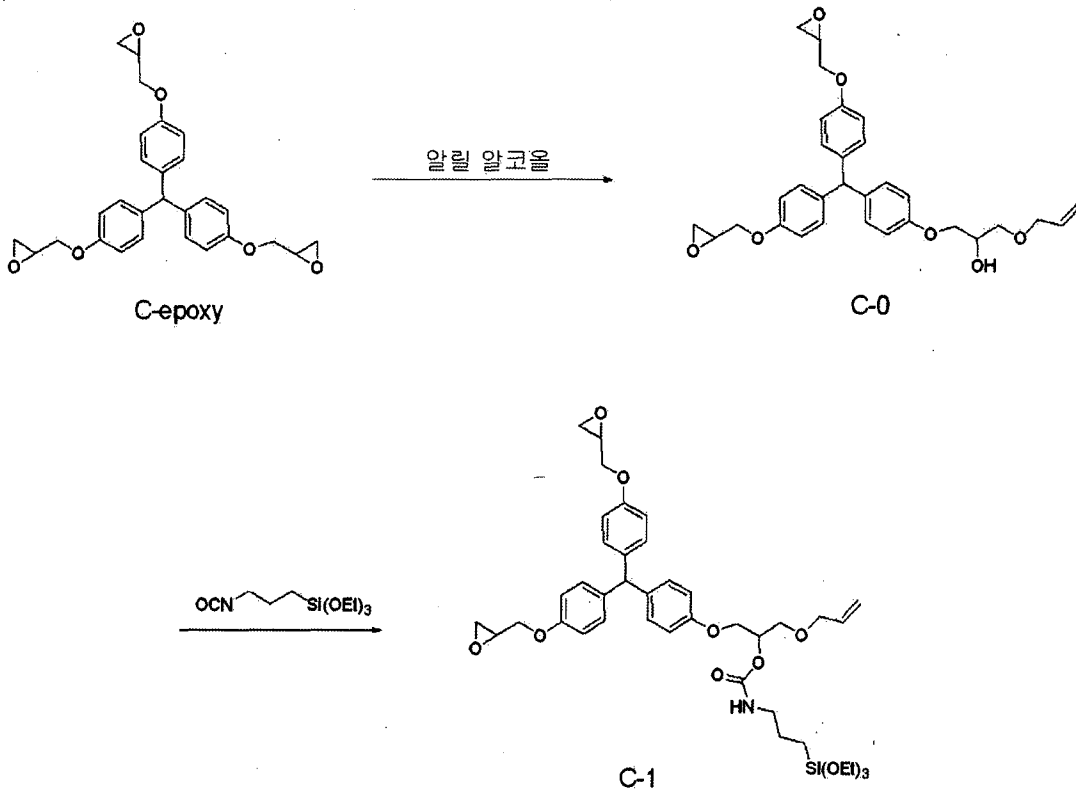
2H, J=8.8Hz), 6.82(d, 4H, J=8.8Hz), 6.95(d, 2H, J=8.8Hz), 6.99(d, 4H, J=8.8Hz)

(2) 제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(C-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 6.11g 및 디소프로필에틸아민 3.19g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH₄Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산 층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 2:1 인 에폭시수지(C-1)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ=0.61(t, J= 8Hz, 2H), 1.22(t, J= 8Hz, 9H), 1.60(t, J= 8Hz, 2H), 2.72-2.75(m, 2H), 2.88-2.90(m, 2H), 3.15(t, J= 8Hz, 2H), 3.31-3.36(m, 2H), 3.78-4.14(m, 15H), 4.17(dd, 2H, J= 12.0Hz, 3.6Hz), 5.13-5.28(m, 3H), 5.41(s, 1H), 5.86-5.98(m, 1H), 6.73(d, 2H, J=8.8Hz), 6.82(d, 4H, J=8.8Hz), 6.95(d, 2H, J=8.8Hz), 6.99(d, 4H, J=8.8Hz)

상기 합성에 9의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 10. 알콕시실릴기를 갖는 트라이페닐메탄계 에폭시(구조식 C-2)의 합성(방법2)

플라스크에 상기 합성예 9의 제1단계에서 얻은 중간생성물(C-0) 10g, PtO₂ 88mg, 트리에톡시실란 3.48g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다.

온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌

다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서

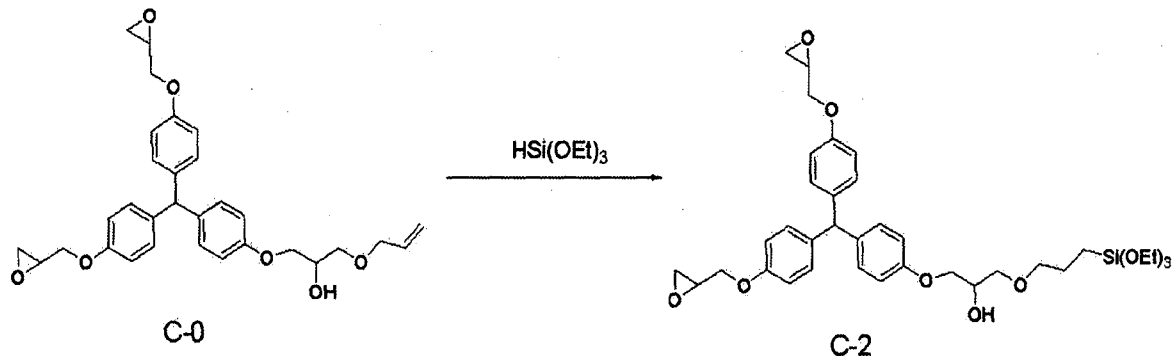
톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서

에폭시기:알콕시실릴기 비율이 2:1인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(C-2)를

얻었으며 NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃):δ=0.60(t, J= 4Hz, 2H), 1.23(t, J= 8Hz 9H), 1.55-1.61(m, 2H), 2.72-2.75(m, 2H), 2.88-2.90(m, 2H); 3.24-3.28(m, 2H), 3.31-3.36(m, 2H), 3.80-4.17(m, 15H), 5.41(s, 1H), 6.73(d, 2H, J=8.8Hz), 6.82(d, 4H, J=8.8Hz), 6.95(d, 2H, J=8.8Hz), 6.99(d, 4H, J=8.8Hz)

상기 합성예 10의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 11. 알콕시실릴기를 갖는 비스페놀 계 에폭시(구조식 D-1)의 합성(방법1)

(1)제1단계

2구 플라스크에 테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄(Aldrich 화학식 D-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 29.6ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시켰다. 그 후에 NaOH 1.23g, Et₄NBr 1.49g, 알릴알코올 34.37g을 넣고, 상온에서 6시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시켰다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업하였다. 유기층을 분리하여 MgSO₄로 남아있는 H₂O를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 1:1인 중간생성물(D-0)을

얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

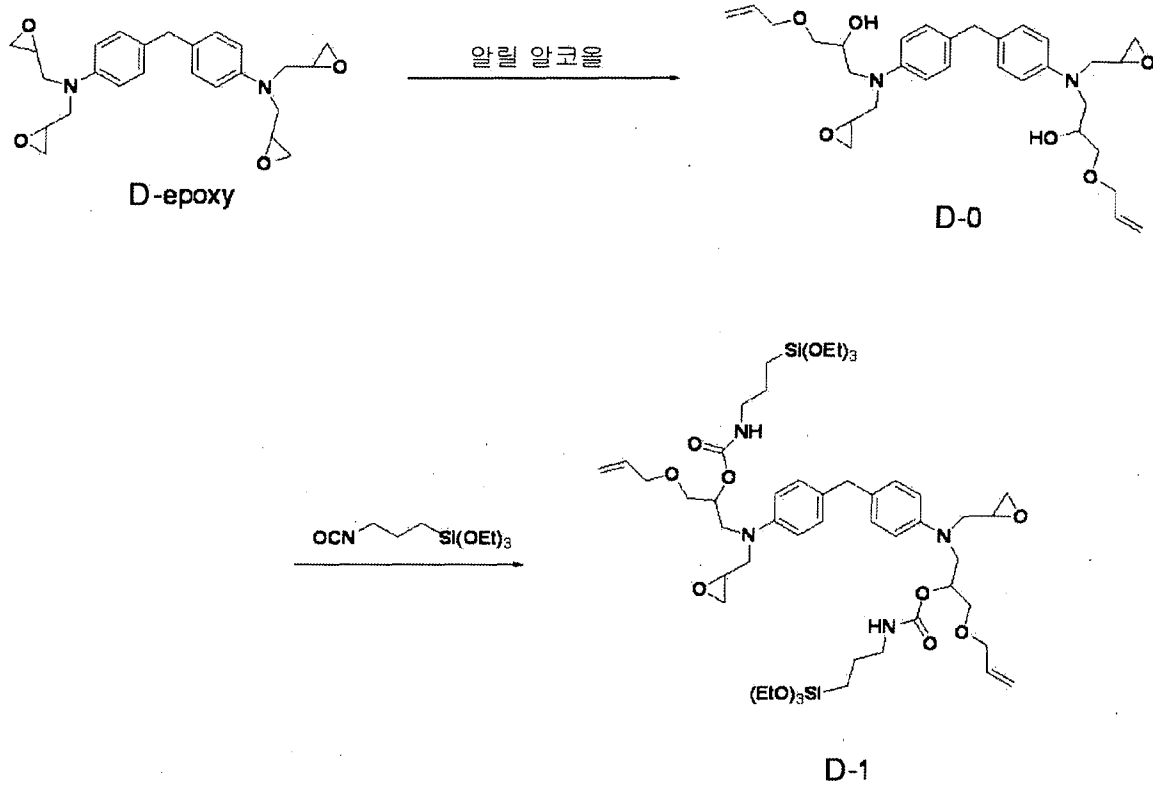
^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =2.58-2.60(m, 2H), 2.78-2.81(m, 2H), 3.16-3.20(m, 2H), 3.490-3.49(m, 2H), 3.73-4.14(m, 18H), 5.21-5.28(m, 4H), 5.84-5.97(m, 2H), 6.74-6.77(m, 4H), 7.08-7.12(m, 4H)

(2) 제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(D-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 11.76g 및 디이소프로필에틸아민 6.14g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH_4Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산 층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 에폭시수지(D-1)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =0.61(t, J= 8Hz, 4H), 1.25(t, J= 8Hz, 18H), 1.62(t, J= 8Hz, 4H), 2.58-2.60(m, 2H), 2.78-2.81(m, 2H), 3.15-3.20(m, 6H), 3.49-3.40(m, 2H), 3.78-4.14(m, 30H), 5.13-5.29(m, 6H), 5.84-5.97(m, 2H), 6.74-6.77(m, 4H), 7.08-7.12(m, 4H)

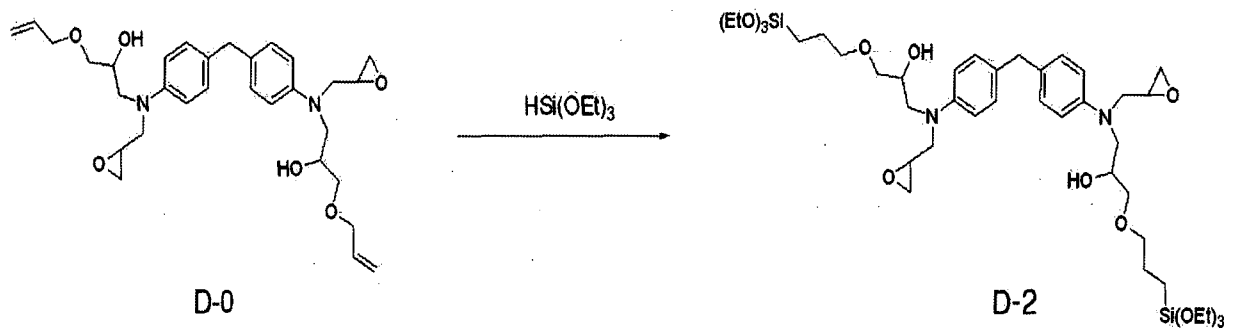
상기 합성에 11의 합성스킴은 다음과 같다.



합성에 12. 알콕시실릴기를 갖는 비스페놀계 에폭시(구조식 D-2)의 합성(방법2)
 플라스크에 상기 합성에 11의 제1단계에서 얻은 중간생성물(D-0) 10g, PtO₂
 189mg, 트리에톡시실란 6.71g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서
 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후
 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다.
 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서
 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(D-2)를
 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ=0.60(t, J= 4Hz, 4H), 1.21(t, J= 8Hz 18H), 1.57-1.63(m, 4H), 2.58-2.60(m, 2H), 2.78-2.81(m, 2H), 3.16-3.28(m, 6H), 3.40-3.49(m, 2H), 3.73-4.14(m, 26H), 6.74-6.77(m, 4H), 7.08-7.13(m, 4H)

상기 합성에 12의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 13. 알콕시실릴기를 갖는 아미노 페놀계 에폭시(구조식 E-1)의 합성(방법1)

(1)제1단계

2구 플라스크에 N,N-디글리시딜-4-글리시딜옥시아닐린(Ciba Geigy, MY-0510, 화학식 E-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 34ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시켰다. 그 후에 NaOH 1.41g, Et₄NBr 1.71g, 알릴알코올 39.27g을 넣고, 상온에서 3시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시켰다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업하였다. 유기층을 분리하여 MgSO₄로 남아있는 H₂O를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를

이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 2:1인 중간생성물(E-0)을 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =2.58-2.60(m, 1.3H), 2.73-2.90(m, 2H), 3.16-3.20(m, 0.7H), 3.31-3.35(m, 1.3H), 3.40-3.49(m, 2H), 3.76-4.14(m, 9H), 4.16-4.20(m, 0.7H), 5.20-5.28(m, 2H), 5.86-5.98(m, 1H), 6.62-6.69(m, 2H), 6.80-6.83(m, 2H)

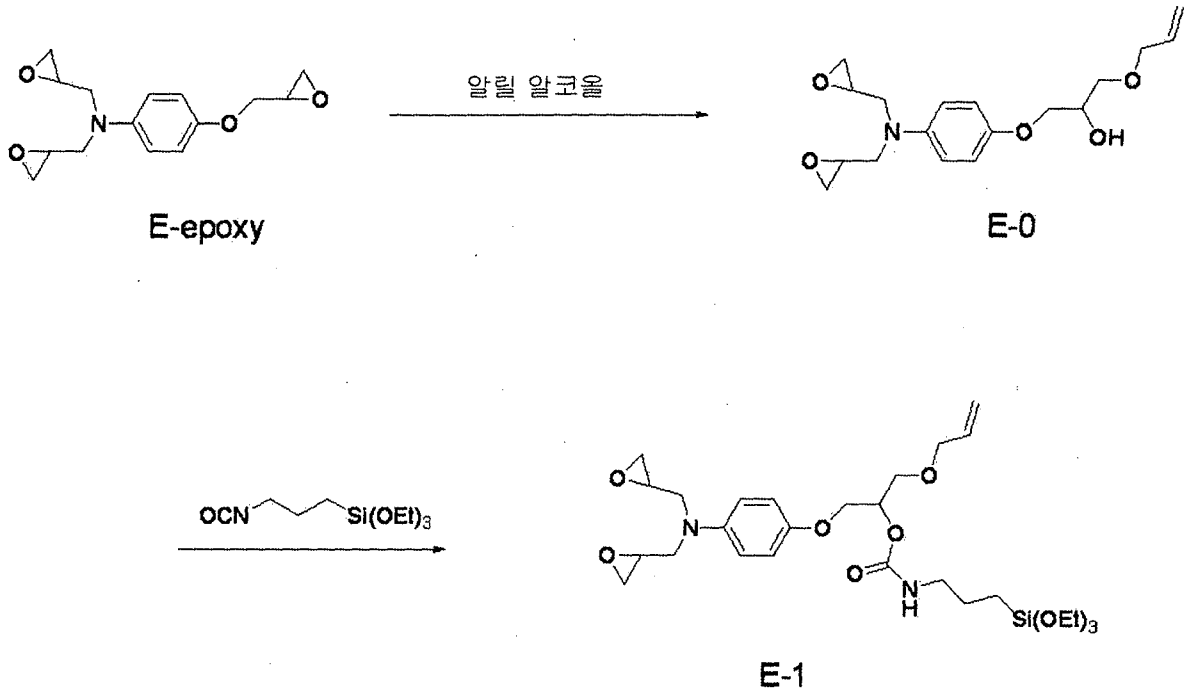
(2)제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(E-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 9.44g 및 디이소프로필에틸아민 4.93g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH_4Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산 층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 2:1 인 에폭시수지(E-1)를 얻었다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =0.61(t, J= 8Hz, 2H), 1.22(t, J= 8Hz, 9H), 1.60(t, J= 8Hz, 2H), 2.58-2.60(m, 1.3H), 2.73-2.90(m, 2H), 3.15-3.21(m, 2.7H), 3.31-3.35(m, 1.3H), 3.40-4.20(m, 17.7H), 5.13-5.28(m, 3H), 5.86-5.98(m, 1H),

6.62-6.69(m, 2H), 6.80-6.83(m, 2H)

상기 합성에 13의 합성스킴은 다음과 같다.



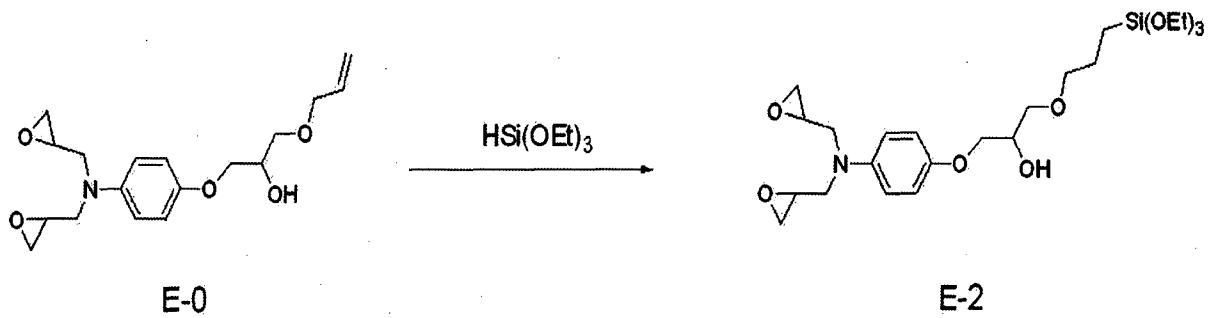
합성에 14. 알콕시실릴기를 갖는 아미노 페놀계 에폭시(구조식 E-2)의 합성(방법2)

플라스크에 상기 합성에 13의 제1단계에서 얻은 중간생성물(E-0) 10g, PtO₂ 135mg, 트리에톡시실란 5.39g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 2:1 인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(E-2)를

얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ=0.61(t, J= 4Hz, 2H), 1.21(t, J= 8Hz 9H), 1.56-1.61(m, 2H), 2.58-2.61(m, 1.3H), 2.74-2.90(m, 2H), 3.16-3.28(m, 2.7H), 3.31-3.49(m, 3.3H), 3.80(q, J= 8Hz, 6H), 3.76-4.20(m, 7.7H), 6.62-6.69(m, 2H), 6.80-6.83(m, 2H)

상기 합성에 14의 합성스킴은 다음과 같다.



합성에 15. 알콕시실릴기를 갖는 나프탈렌계 에폭시(구조식 F-1)의 합성(방법1)

(1)제1단계

2구 플라스크에 1,5-디글리시딜옥시-2,6-디글리시딜나프탈렌(상업적으로 판매하지 않고, 한국생산기술연구원의 한국등록특허 10-1252063의 합성방법을 이용하여 합성 가능하여, 하기 참고예 1에 기재함, F-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 33ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시켰다. 그 후에 NaOH 1.35g, Et₄NBr 1.64g, 알릴알코올 37.77g을 넣고, 상온에서 3시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시켰다. 그 후 회전 증발기를

이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업하였다. 유기층을 분리하여 $MgSO_4$ 로 남아있는 H_2O 를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 1:1인 중간생성물(F-0)을 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

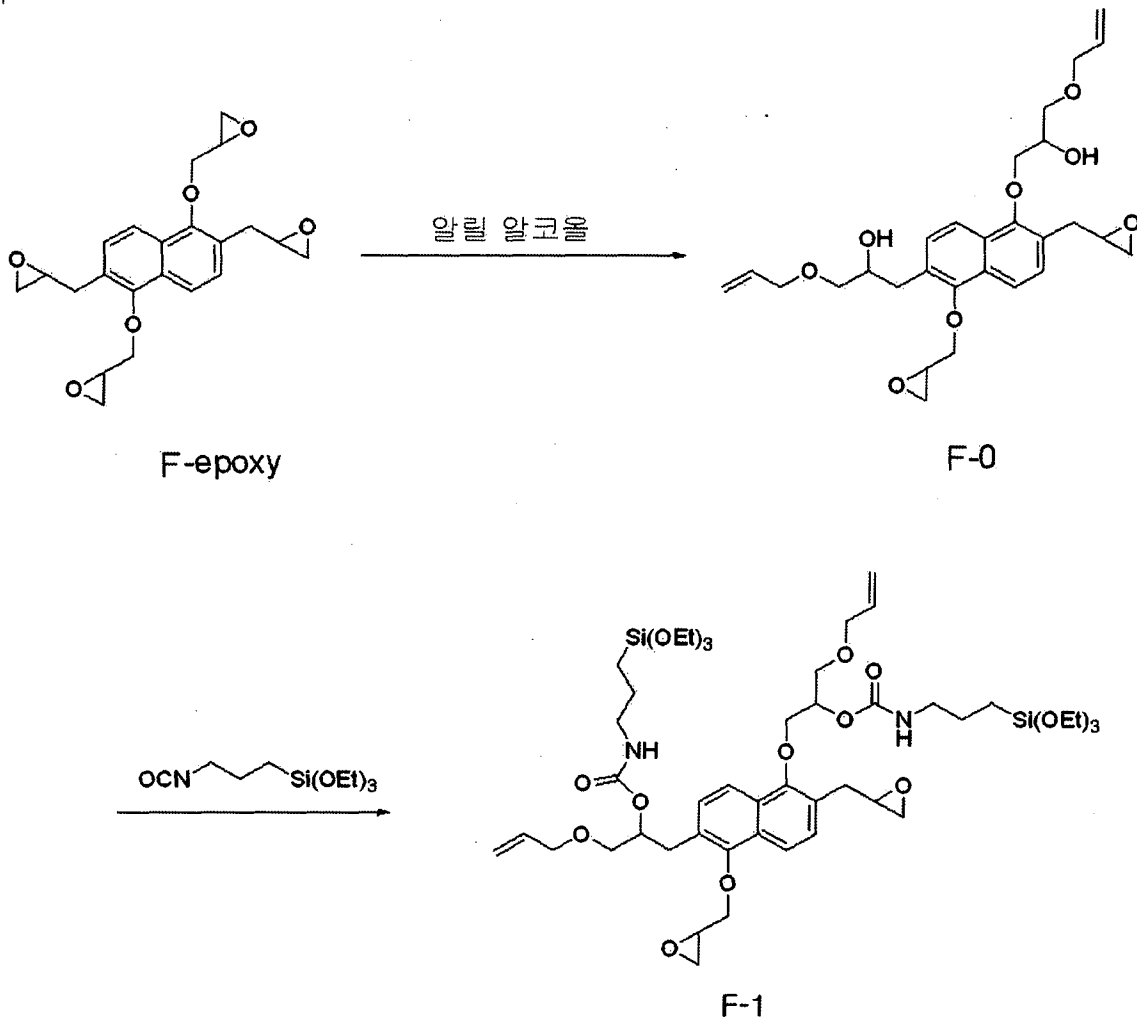
1H NMR(400MHz, $CDCl_3$): δ =2.52-2.57(m, 1H), 2.61-2.66(m, 2H) 2.73-2.81(m, 3H), 2.90-2.93(m, 2H), 3.16-3.18(m, 1H), 3.35-3.37(m, 1H), 3.80-4.13(m, 13H), 4.22-4.25(m, 1H), 5.20-5.27(m, 4H), 5.87-6.00(m, 2H), 7.28(d, J=8.5Hz, 2H), 7.75(d, J=8.5Hz, 2H).

(2)제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(F-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 12.65g 및 디소프로필에틸아민 6.61g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH_4Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 $MgSO_4$ 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산 층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 에폭시수지(F-1)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ =0.60(t, J= 8Hz, 4H), 1.25(t, J= 8Hz, 18H), 1.65(t, J= 8Hz, 4H), 2.52-2.57(m, 1H), 2.61-2.66(m, 2H) 2.73-2.81(m, 3H), 2.90-2.93(m, 2H), 3.16-3.20(m, 5H), 3.35-3.37(m, 1H), 3.76-4.13(m, 25H), 4.22-4.25(m, 1H), 5.12-5.28(m, 6H), 5.87-6.00(m, 2H), 7.28(d, J=8.5Hz, 2H), 7.75(d, J=8.5Hz, 2H).

상기 합성에 15의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 16. 알콕시실릴기를 갖는 나프탈렌계 에폭시(구조식 F-2)의 합성(방법2)

플라스크에 상기 합성예 15의 제1단계에서 얻은 중간생성물(F-0) 10g, PtO₂ 181mg, 트리에톡시실란 7.22g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고, 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(F-2)를 얻었으며, NMR 데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ =0.60(t, J= 4Hz, 4H), 1.21(t, J= 8Hz 18H), 1.57-1.61(m, 4H), 2.52-2.57(m, 1H), 2.61-2.66(m, 2H) 2.73-2.81(m, 3H), 2.90-2.93(m, 2H), 3.16-3.18(m, 1H), 3.24-3.28(m, 4H), 3.35-3.37(m, 1H), 3.78-4.13(m, 21H), 4.22-4.25(m, 1H), 7.28(d, J=8.5Hz, 2H), 7.75(d, J=8.5Hz, 2H).

상기 합성예 16의 합성스킴은 다음과 같다.

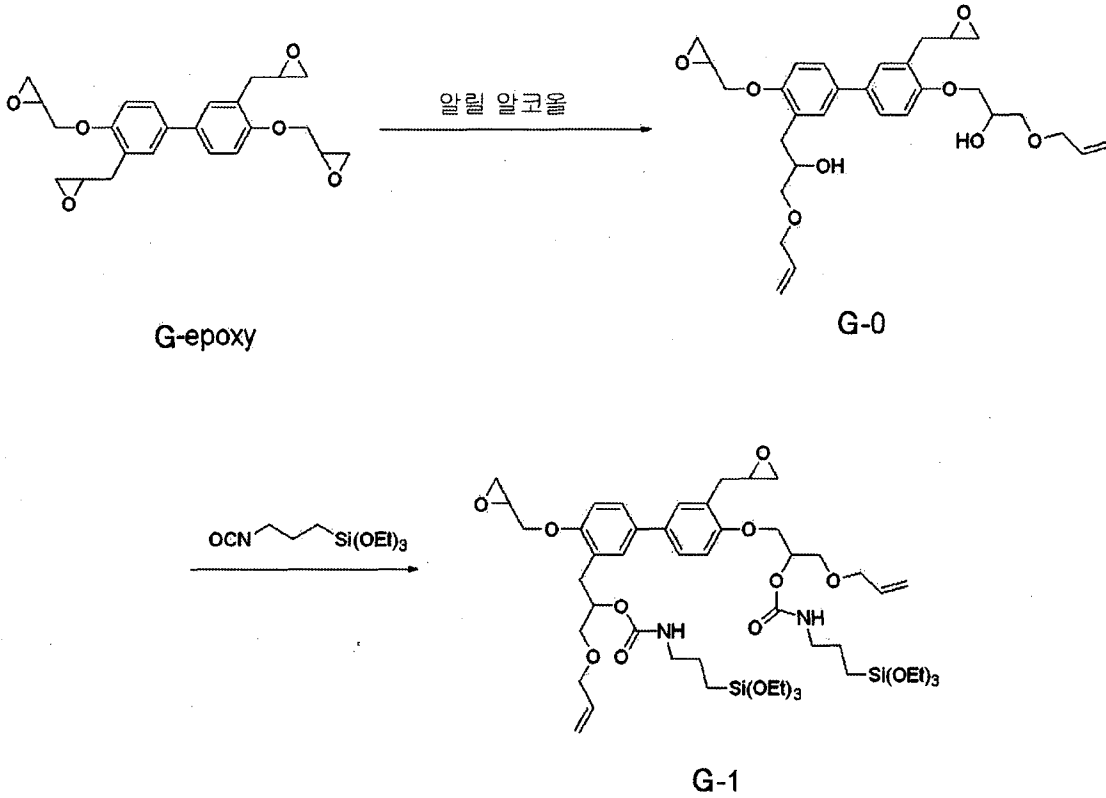
^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =2.53-2.57(m, 1H), 2.61-2.65(m, 2H), 2.73-2.81(m, 3H), 2.88-2.92(m, 2H), 3.16-3.18(m, 1H), 3.35-3.37(m, 1H), 3.80-4.04(m, 13H), 4.22-4.25(m, 1H), 5.20-5.26(m, 4H), 5.86-5.99(m, 2H), 6.73-6.75(m, 2H), 7.03-7.05(m, 4H).

(2)제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(G-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 12.02g 및 디소프로필에틸아민 6.28g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH_4Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 에폭시수지(G-1)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =0.62(t, J= 8Hz, 4H), 1.24(t, J= 8Hz, 18H), 1.62(t, J= 8Hz, 4H), 2.53-2.57(m, 1H), 2.61-2.65(m, 2H), 2.73-2.81(m, 3H), 2.88-2.92(m, 2H), 3.15-3.18(m, 5H), 3.35-3.37(m, 1H), 3.78-4.04(m, 25H), 4.22-4.25(m, 1H), 5.12-5.27(m, 6H), 5.86-5.99(m, 2H), 6.73-6.75(m, 2H), 7.03-7.05(m, 4H).

상기 합성에 17의 합성스킴은 다음과 같다.

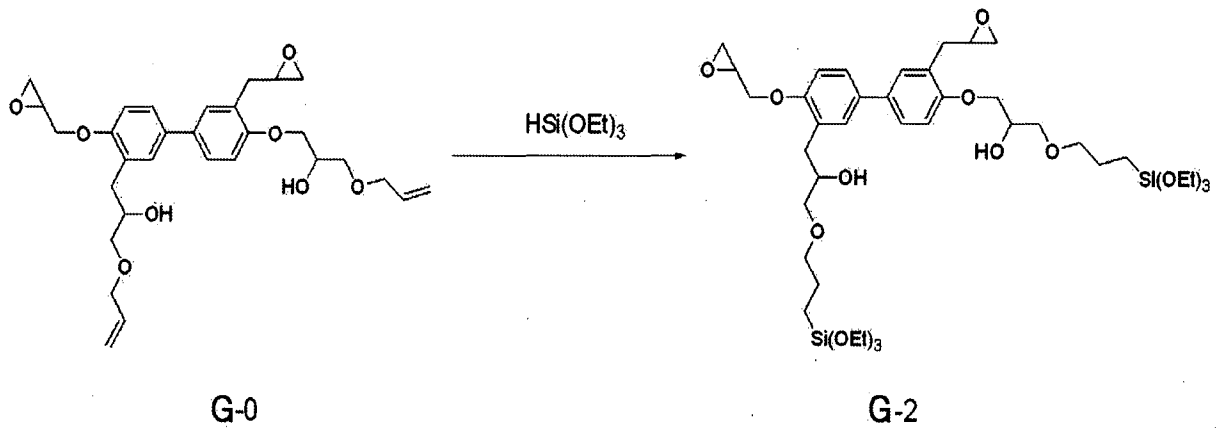


합성예 18. 알콕시실릴기를 갖는 바이페닐계 에폭시(구조식 G-2)의 합성(방법2)

플라스크에 상기 합성예 17의 제1단계에서 얻은 중간생성물(G-0) 10g, PtO₂ 172mg, 트리에톡시실란 6.86g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(G-2)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃):δ=0.60(t, J=4Hz, 4H), 1.23(t, J= 8Hz 18H), 1.57-1.62(m, 4H), 2.53-2.57(m, 1H), 2.61-2.65(m, 2H), 2.73-2.81(m, 3H), 2.88-2.92(m, 2H), 3.16-3.18(m, 1H), 3.24-3.28(m, 4H), 3.35-3.37(m, 1H), 3.80-4.04(m, 21H), 4.22-4.25(m, 1H), 6.73-6.75(m, 2H), 7.03-7.05(m, 4H).

상기 합성예 18의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 19. 알콕시실릴기를 갖는 플루오렌계 에폭시(구조식 H-1)의 합성(방법1)

(1)제1단계

2구

플라스크에

9,9-디(3-글리시딜-4-

디글리시딜옥시페닐)플루오렌(상업적으로 판매하지 않고, 한국생산기술연구원의 한국등록특허 10-1252063의 합성방법을 이용하여 합성가능하며, 하기 참고예 3에 기재함, H-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 21ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시켰다. 그 후에 NaOH 0.90g, Et₄NBr 1.10g, 알릴알코올 25.27g을 넣고, 상온에서 6시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을

종결시켰다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업하였다. 유기층을 분리하여 $MgSO_4$ 로 남아있는 H_2O 를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 1:1인 중간생성물(H-0)을 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

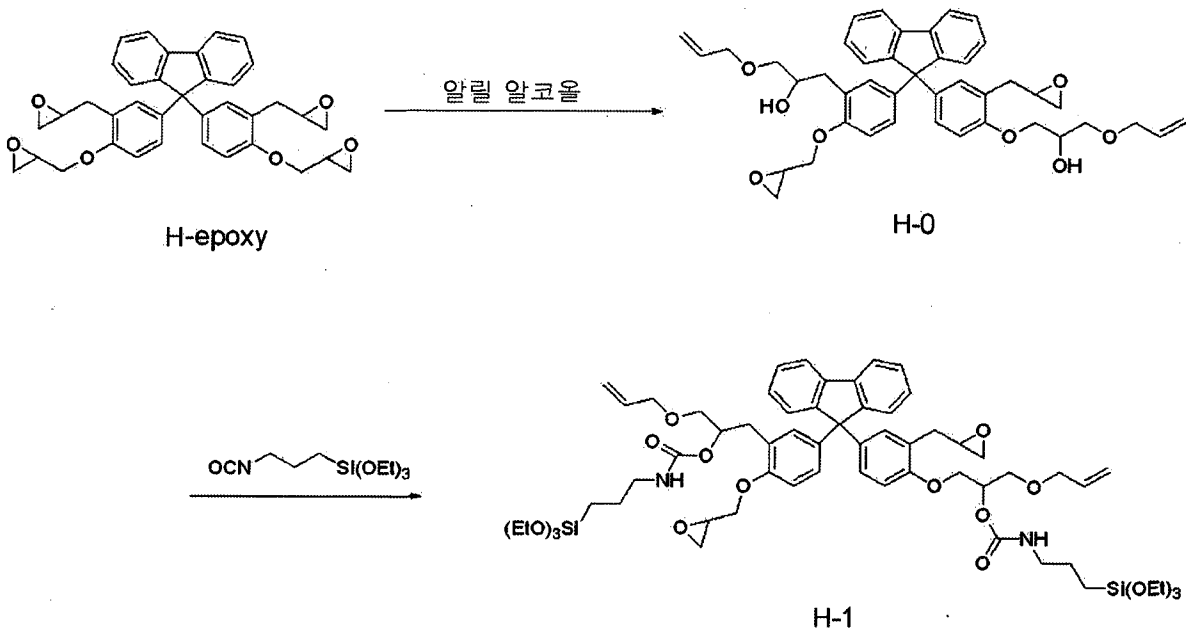
1H NMR(400MHz, $CDCl_3$): δ =2.53-2.56(m, 1H), 2.59-2.66(m, 2H), 2.72-2.81(m, 3H), 2.89-2.93(m, 2H), 3.16-3.18(m, 1H), 3.35-3.37(m, 1H), 3.79-4.15(m, 13H), 4.22-4.25(m, 1H), 5.20-5.28(m, 4H), 5.86-5.98(m, 2H), 6.73-6.75(m, 2H), 7.03-7.05(m, 4H), 7.22-7.36(m, 6H), 7.74(d, J =7.2Hz, 2H).

(2)제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(H-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 9.17g 및 디소프로필에틸아민 4.79g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH_4Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 $MgSO_4$ 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산 층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 에폭시수지(H-1)를 얻었다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =0.62(t, J= 8Hz, 4H), 1.23(t, J= 8Hz, 18H), 1.61(t, J= 8Hz, 4H), 2.52-2.56(m, 1H), 2.60-2.66(m, 2H), 2.72-2.81(m, 3H), 2.89-2.93(m, 2H), 3.15-3.20(m, 5H), 3.35-3.37(m, 1H), 3.78-4.15(m, 25H), 4.22-4.25(m, 1H), 5.13-5.28(m, 6H), 5.86-5.98(m, 2H), 6.73-6.75(m, 2H), 7.03-7.05(m, 4H), 7.22-7.36(m, 6H), 7.74(d, J=7.2Hz, 2H).

상기 합성예 19의 합성스킴은 다음과 같다.



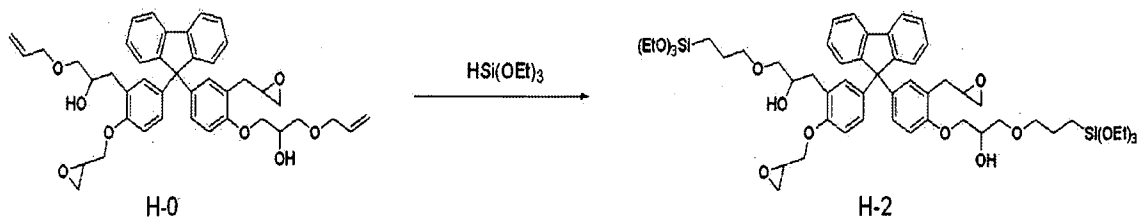
합성예 20. 알콕시실릴기를 갖는 플루오렌계 에폭시(구조식 H-2)의 합성(방법2)

플라스크에 상기 합성예 19의 제1단계에서 얻은 중간생성물(H-0) 10g, PtO₂ 131mg, 트리에톡시실란 5.23g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후

상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(H-2)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =0.60(t, J= 4Hz, 4H), 1.22(t, J= 8Hz 18H), 1.55-1.61(m, 4H), 2.53-2.66(m, 3H), 2.72-2.81(m, 3H), 2.89-2.93(m, 2H), 3.16-3.18(m, 1H), 3.24-3.28(m, 4H), 3.35-3.37(m, 1H), 3.79-4.25(m, 22H), 6.73-6.75(m, 2H), 7.03-7.05(m, 4H), 7.22-7.36(m, 6H), 7.74(d, J=7.2Hz, 2H).

상기 합성예 20의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 21. 알콕시실릴기를 갖는 테트라페닐 메탄계 에폭시(구조식 I-1)의 합성(방법1) (예측예 1)

(1)제1단계

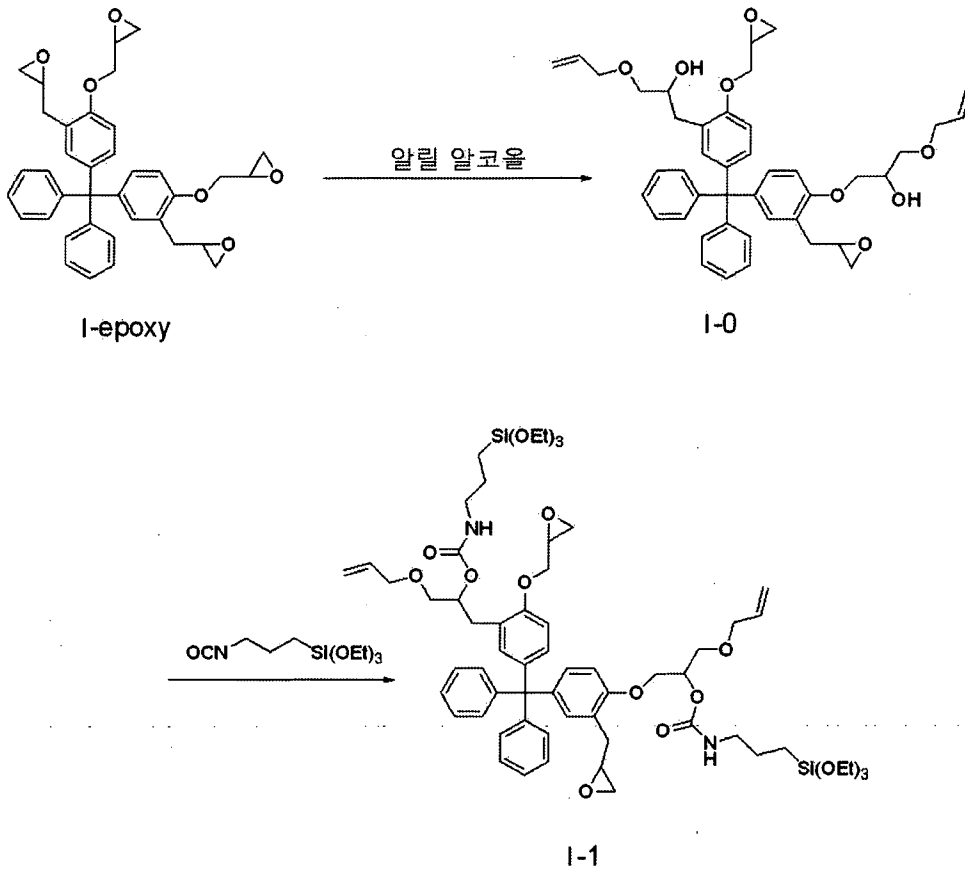
2구 플라스크에 3, 3'-디글리시딜-4, 4'-디글리시딜옥시 테트라페닐메탄(I-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 22ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시킨다. 그 후에 NaOH 0.90g과 Et_4NBr 1.09g, 알릴알코올

25.18g을 넣고, 상온에서 6시간 동안 교반하고, 포화된 NH_4Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시킨다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업한다. 유기층을 분리하여 MgSO_4 로 남아있는 H_2O 를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 1:1인 중간생성물(I-0)을 얻는다.

(2) 제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(I-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반한다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 9.14g과 디소프로필에틸아민 4.78g을 넣고 65°C 에서 30시간 동안 반응시킨다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH_4Cl 용액 40ml로 워크업한다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 한다. 상등액인 헥산 층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1인 에폭시수지(I-1)를 얻는다.

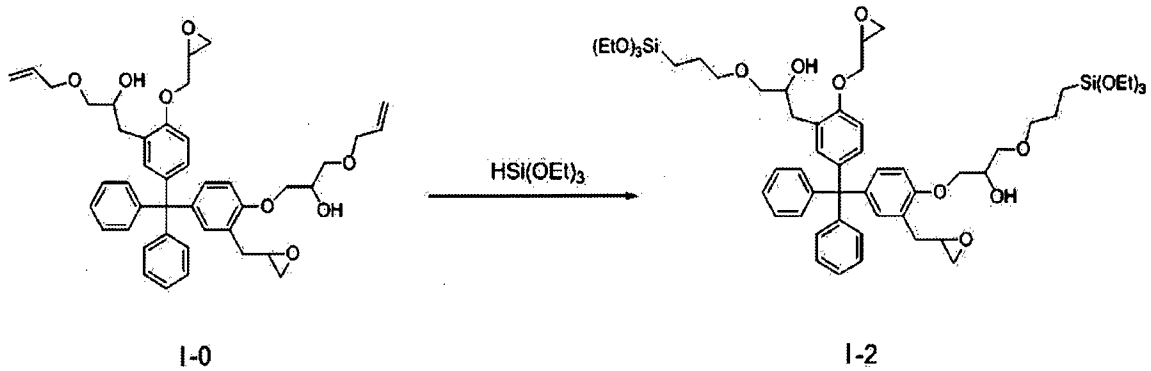
상기 합성에 21의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 22. 알콕시실릴기를 갖는 테트라페닐 메탄계 에폭시(구조식 I-2)의 합성(방법2)(예측예 2)

플라스크에 상기 합성예 21의 제1단계에서 얻은 중간생성물(I-0) 10g, PtO₂ 131mg, 트리에톡시실란 5.22g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반한다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거한다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(I-2)를 얻는다.

상기 합성에 22의 합성 스킴은 다음과 같다.



합성에 23. 알콕시실릴기를 갖는 아이소시아누레이트계 에폭시(구조식 J-1)의 합성(방법1)

(1)제1단계

2구 플라스크에 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트(Aldrich, 화학식 J-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 31.5ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시켰다. 그 후에 NaOH 1.31g, Et₄NBr 1.59g, 알릴알코올 36.63g을 넣고, 상온에서 3시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시켰다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업하였다. 유기층을 분리하여 MgSO₄로 남아있는 H₂O를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 2:1인 중간생성물(J-0)을 얻었으며 NMR데이터는 다음과 같다.

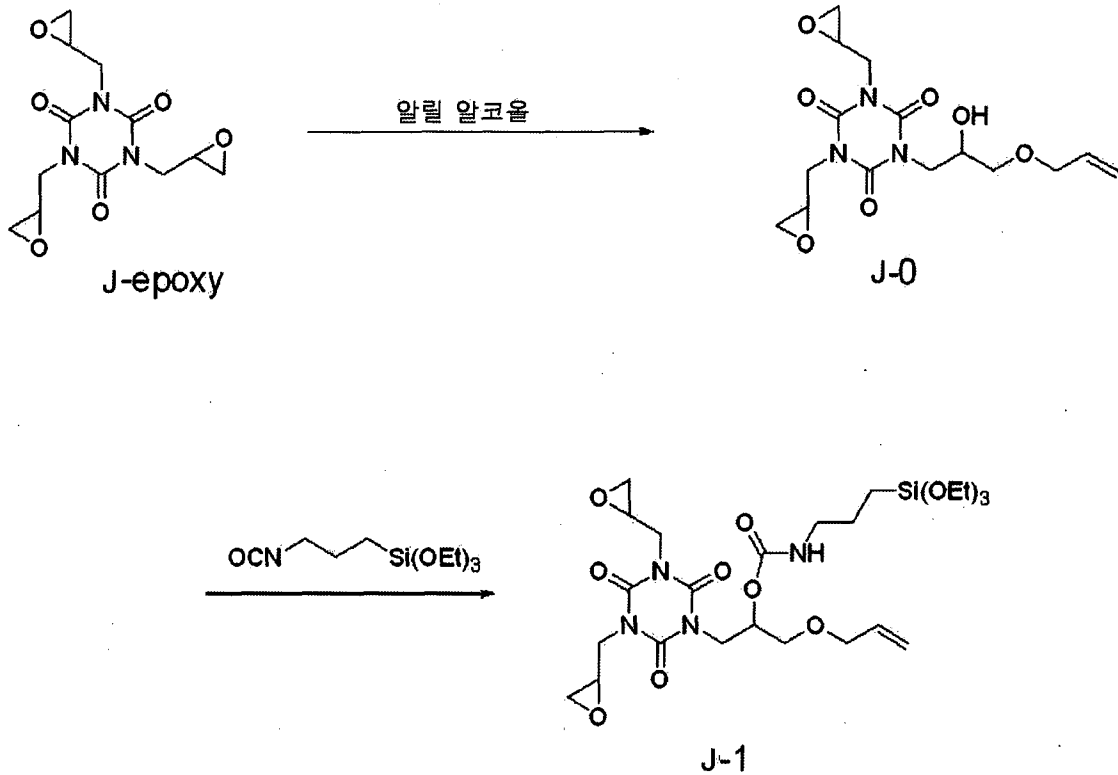
^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =2.61-2.64(m, 2H), 2.71-2.75(m, 2H), 3.13-3.20(m, 2H), 3.75-4.14(m, 11H), 5.19-5.27(m, 2H), 5.86-5.97(m, 1H)

(2)제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(J-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 8.91g 및 디소프로필에틸아민 4.66g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH_4Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산 층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 2:1 인 에폭시수지(J-1)를 얻었으며 NMR데이터는 다음과 같다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =0.63(t, J= 8Hz, 2H), 1.26(t, J= 8Hz, 9H), 1.63(t, J= 8Hz, 2H), 2.60-2.64(m, 2H), 2.71-2.75(m, 2H), 3.13-3.20(m, 4H), 3.75-4.14(m, 17H), 5.13-5.29(m,3H), 5.86-5.97(m, 1H)

상기 합성에 23의 합성 스킴은 다음과 같다.



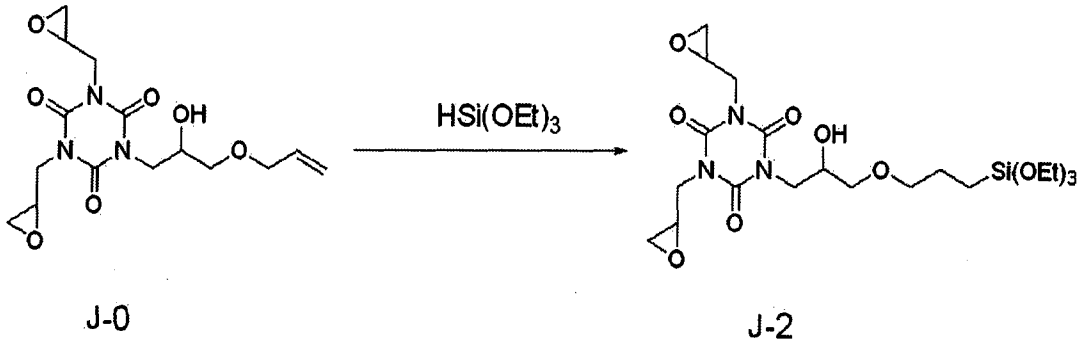
합성예 24. 알콕시실릴기를 갖는 아이소시아뉴레이트계 에폭시(구조식 J-2)의 합성 (방법2)

플라스크에 상기 합성예 23의 제1단계에서 얻은 중간생성물(J-0) 10g, PtO₂ 128mg, 트리에톡시실란 5.09g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 2:1인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(J-2)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃):δ=0.59(t, J= 4Hz, 2H), 1.23(t, J= 8Hz 9H),

1.57-1.61(m, 2H), 2.61-2.64(m, 2H), 2.71-2.75(m, 2H), 3.13-3.28(m, 4H),
3.75-4.14(m, 15H)

상기 합성에 24의 합성 스킴은 다음과 같다.



합성에 25. 알콕시실릴기를 갖는 페놀노블락계 에폭시(구조식 K-1)의 합성(방법1)

(1)제1단계

2구 플라스크에 페놀노블락에폭시(국도화학 YDPN, K-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 19ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시켰다. 그 후에 NaOH 0.79g과 Et₄NBr 0.96g, 알릴알코올 22.00g을 넣고, 상온에서 6시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시켰다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업하였다. 유기층을 분리하여 MgSO₄로 남아있는 H₂O를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 1:1인 중간생성물(K-0)을 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

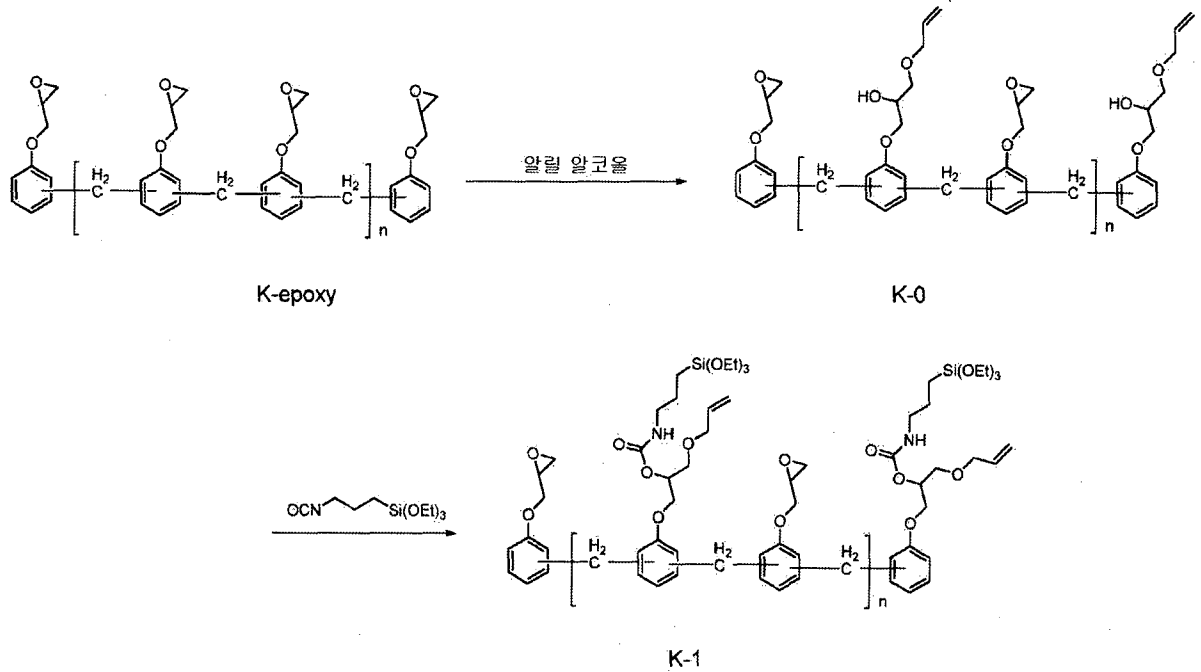
^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =2.60-2.73(m, 6.89H), 3.29-3.32(m, 3.51H), 3.78-4.17(m, 35.59H), 4.47-4.49(m, 7.61H), 5.20-5.41(m, 6.91H), 6.00-6.04(m, 3.66H), 6.70-7.14(m, 21.68H)

(2) 제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(K-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 8.16g과 디소프로필에틸아민 4.26g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH_4Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 에폭시수지(K-1)를 얻었으며, NMR 데이터는 다음과 같다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =0.61(t, J= 8Hz, 7.33), 1.22(t, J= 8Hz, 32.94H), 1.60(t, J= 8Hz, 7.71H), 2.60-2.73(m, 6.89H), 3.15-3.32(m, 10.87H), 3.78-4.18(m, 57.74H), 4.47-4.49(m, 7.61H), 5.13-5.41(m, 10.62H), 6.00-6.04(m, 3.66H), 6.70-7.14(m, 21.68H)

상기 합성에 25의 합성스킴은 다음과 같다.



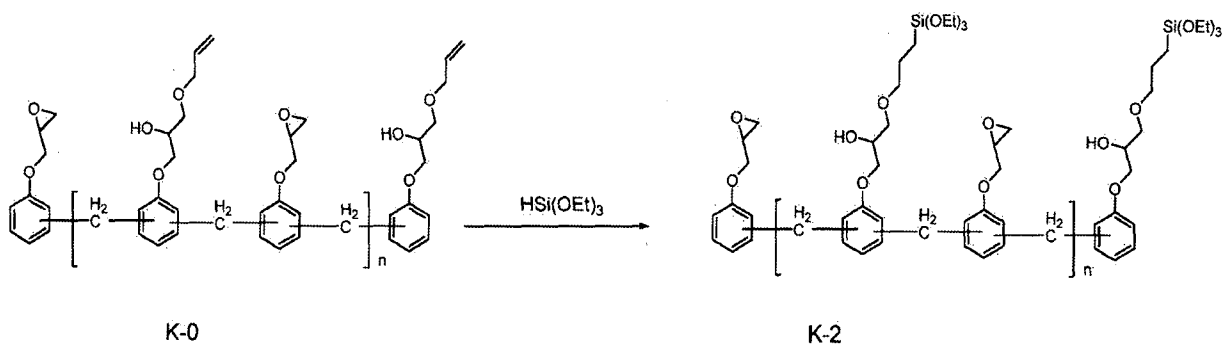
상시 합성스킴의 K-0 구조식의 경우, 노블락에폭시의 알릴알코올 반응위치는 상기스킴과 같이 교대하는(alternating) 구조를 갖지 않고, 주쇄를 따라서 에폭시 작용기와 알릴기가 무작위(random)하게 분포되는 구조를 갖는 것으로 판단된다. 이와 같은 이유로, K-1 구조에서 에폭시기와 알콕시실릴기의 농도가 1:1이지만, 에폭시기와 알콕시실릴기의 위치는 교대하는 구조를 갖지 않고, 무작위한 구조를 갖게된다. 상기스킴에서 교대하는 구조로 그려진 것은 에폭시기와 개질된 작용기의 비율을 맞추기 위한 편의상의 구조일뿐, 실제화합물의 구조와는 다르며, 이하 코어구조가 K' 내지 N'의 노블락계 에폭시의 합성스킴 및 구조식에도 동일하게 적용된다.

합성예 26. 알콕시실릴기를 갖는 페놀노블락계 에폭시(구조식 K-2)의 합성(방법2)

2구 플라스크에 상기 합성에 25의 제1단계에서 합성한 중간생성물(K-0) 10g 과 PtO₂ 117mg, 트리에톡시실란 4.66g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 최종 목적물인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(K-2)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ=0.62(t, J= 4Hz, 7.41H), 1.22(t, J= 8Hz, 33.91H), 1.55-1.61(m, 7.33H), 2.60-2.73(m, 6.89H), 3.24-3.32(m, 11.01H), 3.78-4.17(m, 58.58H), 6.70-7.14(m, 21.68H)

상기 합성에 26의 합성스킴은 다음과 같다.



합성에 27. 알콕시실릴기를 갖는 크레졸 노블락계 에폭시(구조식 L-1(1))의 합성(방법1)

(1)제1단계

2구 플라스크에 o-크레졸노블락에폭시(NIPPON KAYAKU CO, EOCN-1020, 구조식 L-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 22ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시켰다. 그 후에 NaOH 0.91g과 Et₄NBr 1.10g, 알릴알코올 25.39g을 넣고, 상온에서 6시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시켰다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업하였다. 유기층을 분리하여 MgSO₄로 남아있는 H₂O를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 1:1인 중간생성물(L-0(1))을 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 2.19-2.32(m, 3.28H), 2.64-2.91(m, 1.21H), 3.20-3.36(m, 0.72H), 3.62-4.13(m, 12.15H), 5.20-5.28(m, 1.33H), 5.86-5.98(m, 0.62H), 6.71-7.04(m, 3.00H).

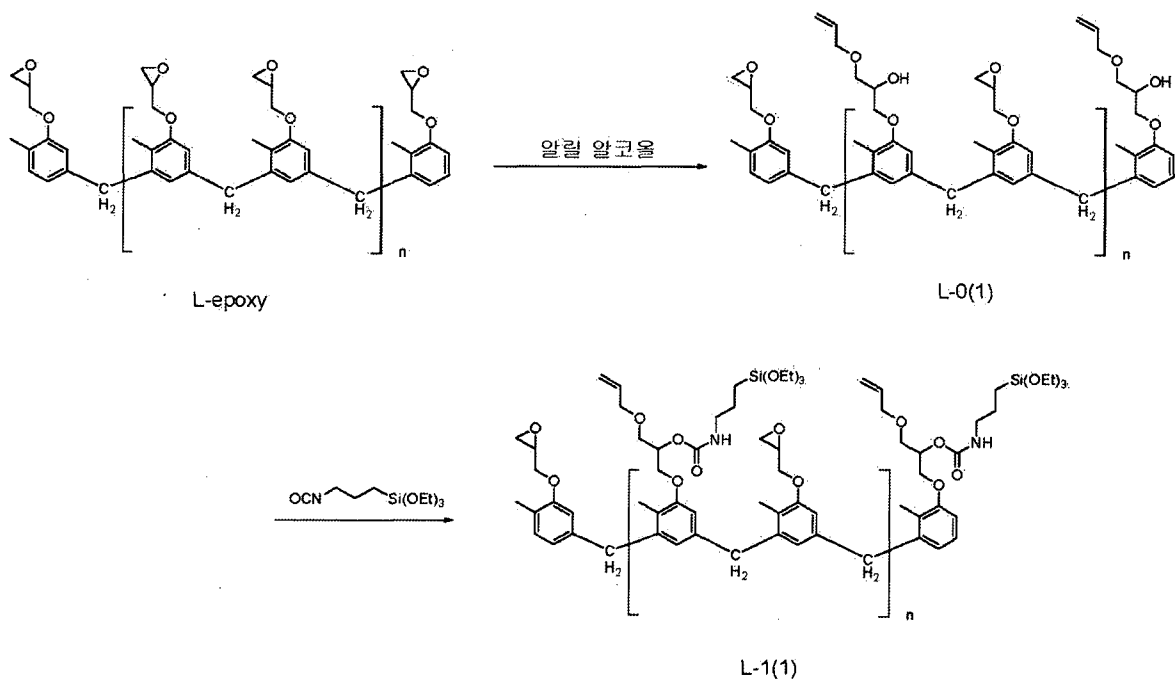
(2)제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(L-0(1)) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 9.97g과 디이소프로필에틸아민 5.21g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH₄Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로

정제를 하였다. 상등액인 헥산 층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 에폭시수지(L-1(1))를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ = 0.63(t, J= 8Hz, 1.25H), 1.26(t, J= 8Hz, 5.58H), 1.62(t, J= 8Hz, 1.25H), 2.17-2.32(m, 3.28H), 2.64-2.91(m, 1.21H), 3.15-3.36(m, 1.97H), 3.62-4.13(m, 16.57H), 5.13-5.30(m, 1.95H), 5.86-5.98(m, 0.62H), 6.71-7.04(m, 3.00H).

상기 합성에 27의 합성스킴은 다음과 같다.



합성에 28 및 합성에 29: 알콕시실릴기를 갖는 크레졸노블락계 에폭시의 합성(방법1)

하기 표 L1 및 L2에 기재된 사항을 표에 나타낸 바와 같이 변경한 것으로 제외하고는, 상기한 합성에 27과 동일한 방법으로 1단계와 2단계 반응을 진행하여 화학식 L-1 화합물을 합성하였다. 합성에 28 및 합성에 29에서 합성된 화학식 L-1의 에폭시:알콕시실릴기의 비율은 각각 2:1과 3:1였다.

[표 L1] 화합물 L-1합성을 위해 1단계에 사용한 반응물의 양

합성예 (1/2단계)	L-epoxy	알릴알코올	NaOH	Br ₄ NBr	시간	온도	화합물(L-1)의 [에폭시기]:[알케닐기]
28 L-1(2)	10g	25.38g	0.91g	1.10g	3hr	28℃	2:1
29 L-1(3)	10g	25.38g	0.91g	1.10g	1hr 30min	28℃	3:1

[표 L2] 화합물 L-1합성을 위해 2단계에 사용한 반응물의 양

합성예 (2/2단계)	L-0	3-(트리에톡시실릴)프 로필 이소시아네이트	다이소프로필에틸 아민	시간/온도	화합물 (L-1) [에폭시기]:[알콕시실릴기]
28 L-1(2)	10g	13.00g	6.79g	30hr/65℃	2:1
29 L-1(3)	10g	15.08g	7.88g	30hr/65℃	3:1

L-1(2) 1단계 NMR(에폭시:알릴=2:1)

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 2.19-2.32(m, 3.28H), 2.64-2.91(m, 1.79H), 3.20-3.36(m, 0.90H), 3.62-4.13(m, 10.01H), 5.20-5.28(m, 0.95H), 5.86-5.98(m, 0.45H), 6.71-7.04(m, 3.00H).

L-1(2) 2단계 NMR(에폭시:알콕시실릴=2 :1)

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ = 0.61(t, J= 8Hz, 1.00H), 1.22(t, J= 8Hz, 4.21H), 1.60(t, J= 8Hz, 0.92H), 2.19-2.32(m, 3.28H), 2.64-2.91(m, 1.79H), 3.15(t, J= 8Hz, 0.98H), 3.20-3.36(m, 0.90H), 3.78-3.83(m, 2.70H), 3.62-4.13(m, 10.01H), 5.12-5.28(m, 1.42H), 5.86-5.98(m, 0.45H), 6.71-7.04(m, 3.00H).

L-1(3) 1단계 NMR(에폭시:알릴 3:1)

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ = 2.19-2.32(m, 3.28H), 2.64-2.91(m, 2.11H), 3.20-3.36(m, 1.12H), 3.62-4.13(m, 9.6H), 5.20-5.28(m, 0.73H), 5.86-5.98(m, 0.35H), 6.71-7.04(m, 3.00H).

L-1(3) 2단계 NMR(에폭시:알콕시실릴 3:1)

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ =0.61(t, J= 8Hz, 0.71H), 1.22(t, J= 8Hz, 3.89H), 1.60(t, J= 8Hz, 0.73H), 2.19-2.32(m, 3.28H), 2.64-2.91(m, 2.11H), 3.15(t, J= 8Hz, 0.70H), 3.20-3.36(m, 1.12H), 3.78-3.83(m, 2.21H), 3.62-4.13(m, 9.6H), 5.13-5.28(m, 1.14H), 5.86-5.98(m, 0.35H), 6.71-7.04(m, 3.00H).

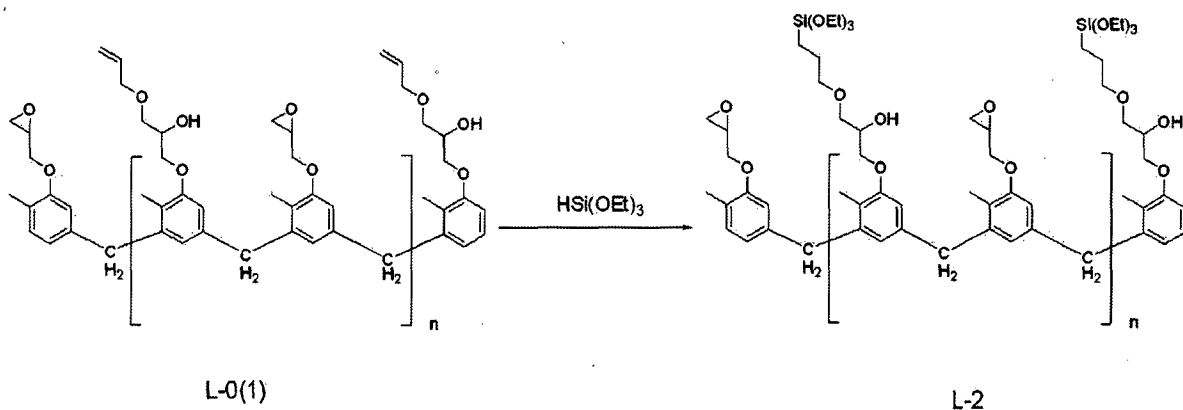
합성예 30. 알콕시실릴기를 갖는 크레졸노블락계 에폭시(구조식 L-2)의

합성(방법2)

2구 플라스크에 상기 합성에 25의 제1단계에서 합성한 중간생성물(L-0) 10g 과 PtO₂ 143mg, 트리에톡시실란 5.69g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 최종 목적물인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(L-2)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 0.60(t, J= 4Hz, 1.35H), 1.21(t, J= 8Hz 6.39H), 1.57-1.61(m, 1.36H), 2.19-2.32(m, 3.28H), 2.64-2.91(m, 1.21H), 3.20-3.36(m, 2.16H), 3.62-4.13(m, 13.94H), 6.71-7.04(m, 3.00H).

상기 합성에 30의 합성스킴은 다음과 같다.

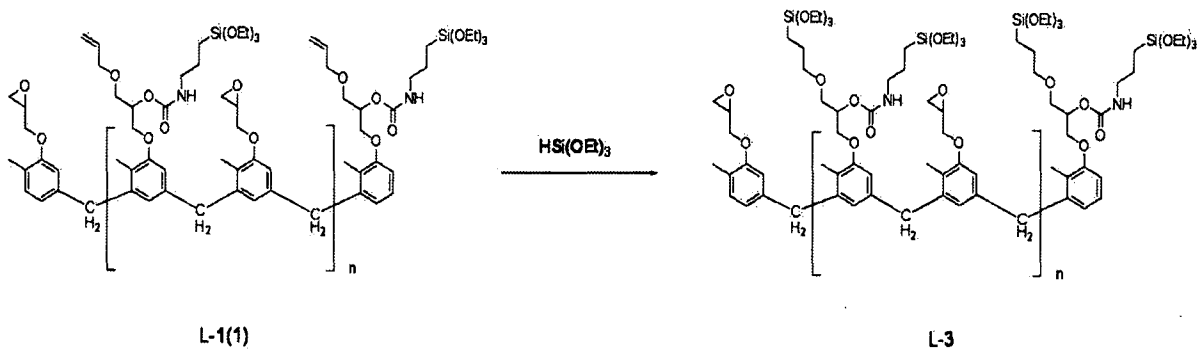


합성예 31. 알콕시실릴기를 갖는 크레졸 노블락계 에폭시(구조식 L-3)의 합성(방법3)

상기 합성예 25에서 합성한 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 L-1(1) 10g 과 PtO₂ 80mg, 트리에톡시실란 3.20g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:2 인 최종 목적물인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(L-3)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ = 0.63(t, J= 8Hz, 2.62H), 1.26(t, J= 8Hz, 11.97H), 1.60-1.63(m, 2.62H), 2.17-2.32(m, 3.28H), 2.64-2.91(m, 2.58H), 3.15-3.36(m, 1.97H), 3.62-4.13(m, 18.72H), 6.71-7.04(m, 3.00H).

상기 합성예 31의 합성스킴은 다음과 같다.

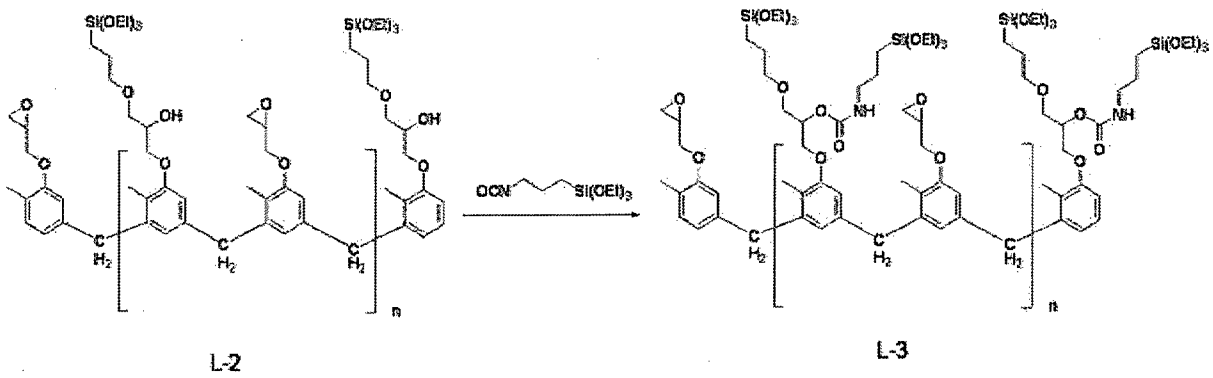


합성예 32. 알콕시실릴기를 갖는 크레졸노블락계 에폭시(구조식 L-3)의 합성(방법4)

상기 합성예 30에서 합성한 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 L-2 10g에 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 6.57g과 디이소프로필에틸아민 3.43g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH₄Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:2 인 에폭시수지(L-3)를 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ= 0.63(t, J= 8Hz, 2.62H), 1.26(t, J= 8Hz, 11.97H), 1.60-1.63(m, 2.62H), 2.17-2.32(m, 3.28H), 2.64-2.91(m, 2.58H), 3.15-3.36(m, 1.97H), 3.62-4.13(m, 18.72H), 6.71-7.04(m, 3.00H).

상기 합성예 32의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 33. 알콕시실릴기를 갖는 비스페놀 노블락계 에폭시(구조식 M-1)의 합성(방법1)

(1)제1단계

2구 플라스크에 비스페놀 A 노블락에폭시(DIC, LF, 구조식 M-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 18ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해시켰다. 그 후에 NaOH 0.74g과 Et₄NBr 0.90g, 알릴알코올 20.63g을 넣고, 상온에서 6시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시켰다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업하였다. 유기층을 분리하여 MgSO₄로 남아있는 H₂O를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 1:1인 중간생성물(M-0)을 얻었다.

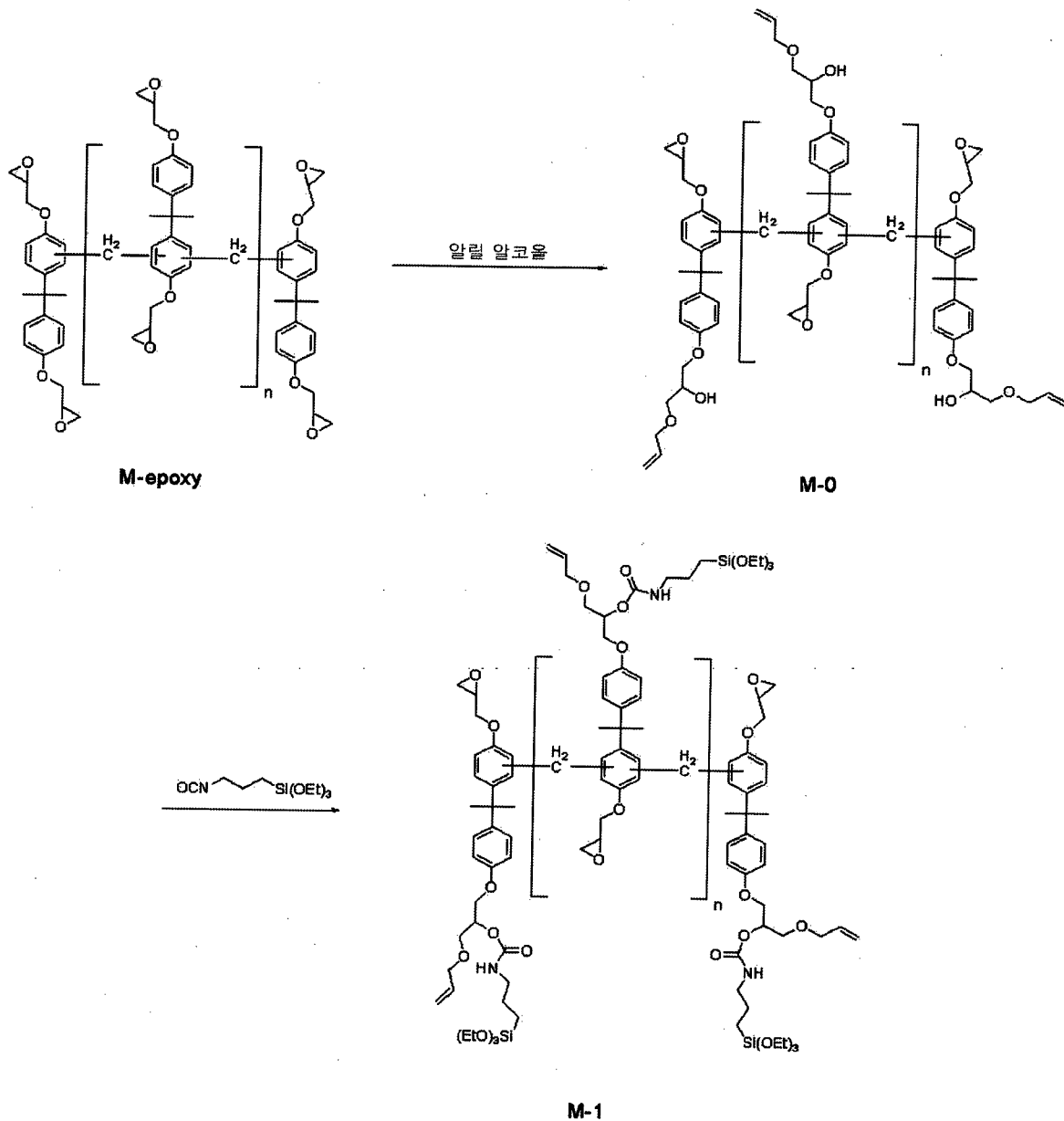
¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ=1.62(m, 31.92H), 2.58-2.77(m, 10.99H), 3.28-3.33(m, 4.67H), 3.67-4.18(m, 49.42H), 4.47-4.51(m, 11.90H), 5.22-5.44(m, 10.74H), 6.06-6.15(m, 5.12H), 6.65-6.72(m, 20.21H), 7.26-7.31(m, 12.68H),

(2)제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(M-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반하였다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 7.72g과 디이소프로필에틸아민 4.03g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH₄Cl 용액 40ml로 워크업하였다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 하였다. 상등액인 헥산층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 에폭시수지(M-1)를 얻었으며, NMR은 다음과 같다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ=0.60(t, J= 8Hz, 10.62H), 1.22(t, J= 8Hz, 47.08H), 1.60-1.63(m, 43.54H), 2.58-2.77(m, 10.99H), 3.15(t, J= 8Hz, 10.82H), 3.28-3.33(m, 4.67H), 3.67-4.18(m, 80.13H), 4.47-4.51(m, 11.90H), 5.13-5.42(m, 15.88H), 6.06-6.15(m, 5.12H), 6.65-6.72(m, 20.21H), 7.26-7.31(m, 12.68H)

상기 합성에 33의 합성스킴은 다음과 같다.



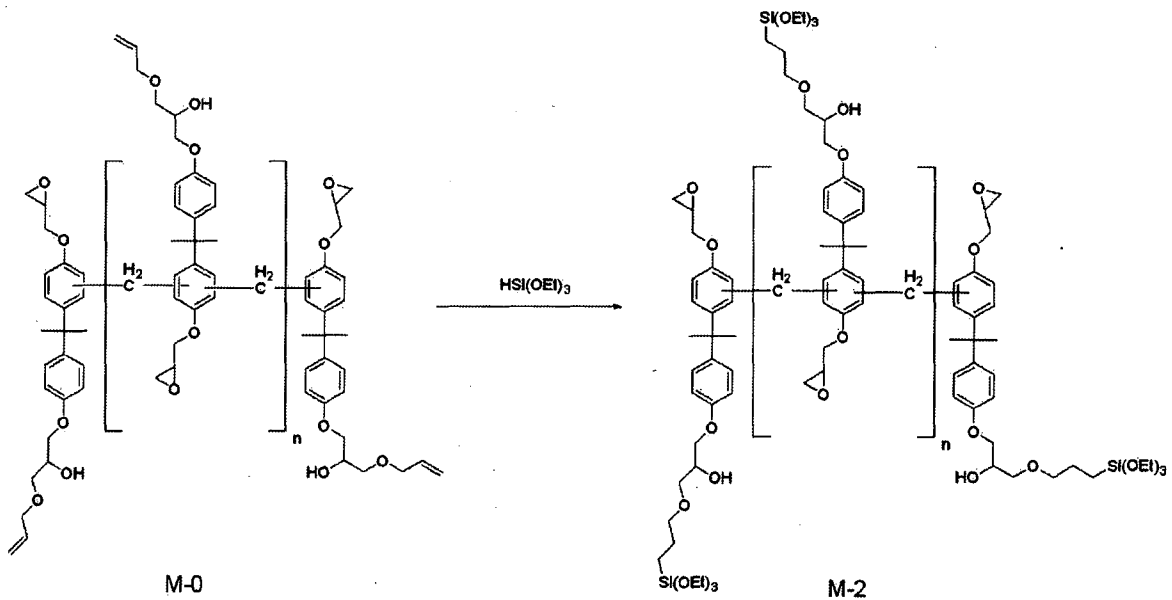
합성예 34. 알콕시실릴기를 갖는 비스페놀노블락계 에폭시(구조식 M-2)의 합성(방법2)

플라스크에 상기 합성예 33의 제1단계에서 얻은 중간생성물(M-0) 10g, PtO₂ 111mg, 트리에톡시실란 4.41g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후

상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(M-2)를 얻었으며, NMR은 다음과 같다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): $\delta=0.62(\text{t}, \text{J}= 4\text{Hz}, 10.66\text{H}), 1.23(\text{t}, \text{J}= 8\text{Hz}, 47.05\text{H}), 1.55-1.63(\text{m}, 42.46\text{H}), 2.58-2.76(\text{m}, 10.99\text{H}), 3.24-3.33(\text{m}, 15.67\text{H}), 3.67-4.18(\text{m}, 71.78\text{H}), 4.46-4.51(\text{m}, 11.90\text{H}), 6.66-6.72(\text{m}, 20.21\text{H}), 7.25-7.31(\text{m}, 12.68\text{H})$

상기 합성예 34의 합성스킴은 다음과 같다.



합성예 35. 알콕시실릴기를 갖는 나프탈렌 노블락계 에폭시(구조식 N-1)의 합성(방법1)(예측예 3)

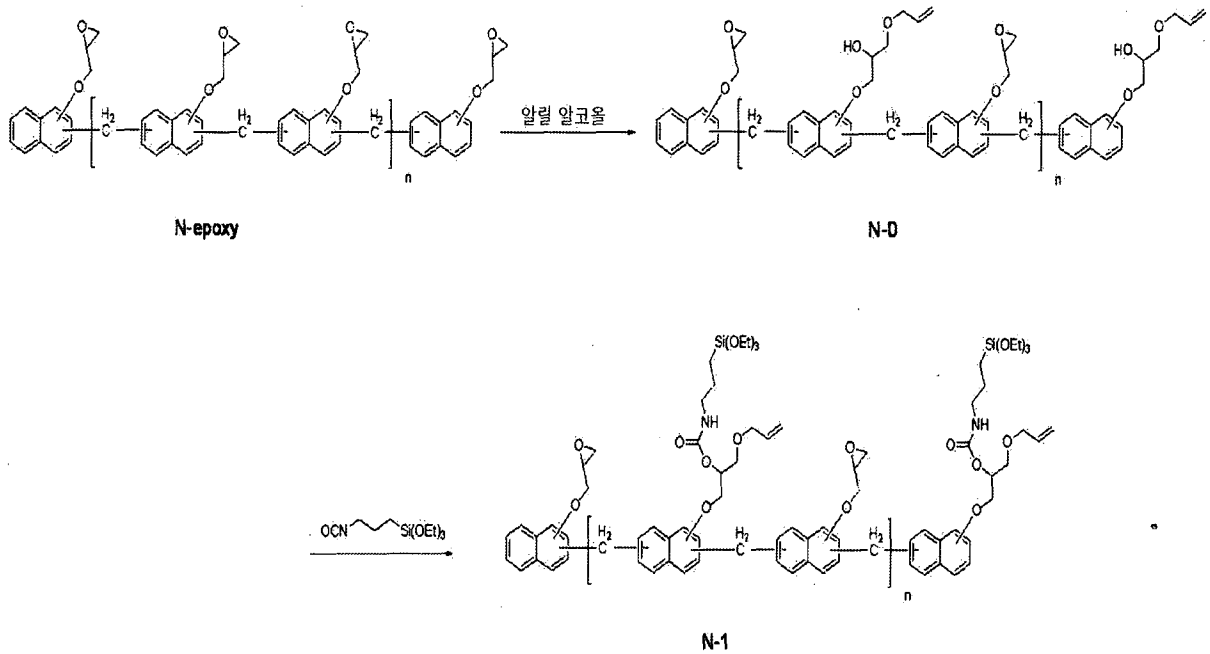
(1) 제1단계

2구 플라스크에 나프탈렌계 노블락에폭시(구조식 N-epoxy) 10g을 넣고, THF와 아세토니트릴을 각각 16ml씩 넣어서 에폭시 시료를 용해한다. 그 후에 NaOH 0.66g과 Et₄NBr 0.80g, 알릴알코올 18.52g을 넣고, 상온에서 6시간 동안 교반하고, 포화된 NH₄Cl 용액 10ml를 넣어 반응을 종결시킨다. 그 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 일부 제거한 후, 에틸아세테이트 150ml 및 수돗물 50ml 용액으로 3회 워크업한다. 유기층을 분리하여 MgSO₄로 남아있는 H₂O를 제거한 후, 회전 증발기와 진공펌프를 이용하여 완전히 건조하여 에폭시기:알릴기 비율이 1:1인 중간생성물(N-0)을 얻는다.

(2) 제2단계

2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물(N-0) 10g과 아세토니트릴을 넣어 교반한다. 그 후 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 7.03g과 디소프로필에틸아민 3.68g을 넣고 65°C에서 30시간 동안 반응시킨다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 100ml와 포화 NH₄Cl 용액 40ml로 워크업한다. 유기층을 분리하고, 여기에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 헥산 슬러리로 정제를 한다. 상등액인 헥산 층을 제거하고 진공펌프를 이용하여 완전히 건조한 후에, 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1인 에폭시수지(N-1)를 얻는다.

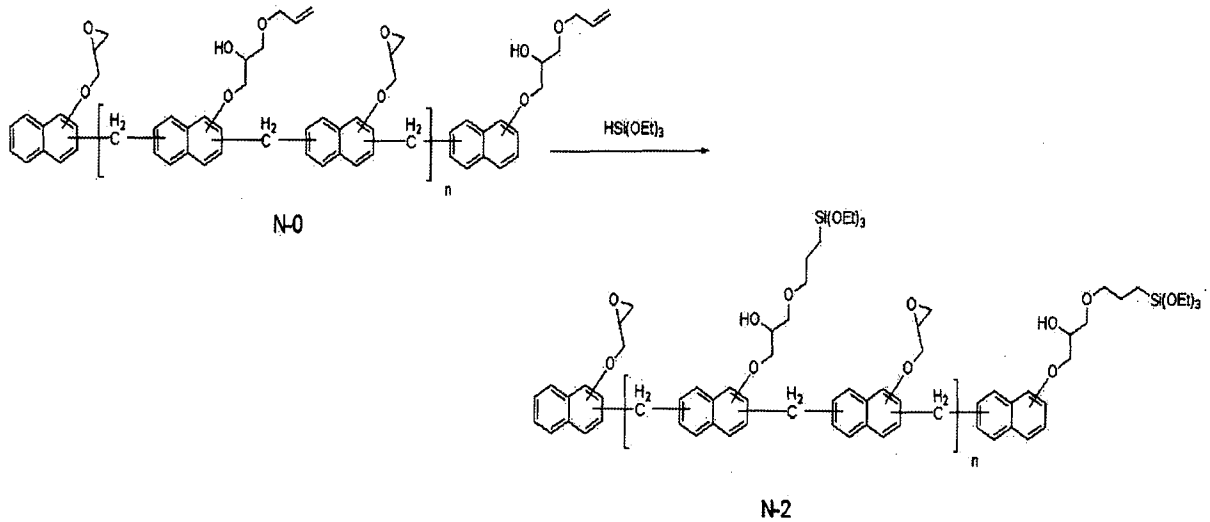
상기 합성에 35의 합성 스킴은 다음과 같다.



합성예 36. 알콕시실릴기를 갖는 나프탈렌노블락계 에폭시(구조식 N-2)의 합성(방법2)(예측예 4)

플라스크에 상기 예측예 3의 제1단계에서 얻은 중간생성물(N-0) 10g, PtO₂ 101mg, 트리에톡시실란 4.01g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반한다. 온도를 80°C로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거한다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시기:알콕시실릴기 비율이 1:1 인 알콕시실릴기를 갖은 에폭시(N-2)를 얻는다.

상기 합성예 36의 합성 스킴은 다음과 같다.



참고예 1: 합성에 15의 출발물질의 합성

(1) 제1단계: 1,5-비스(알릴옥시)나프탈렌의 합성

환류 콘덴서가 장착된 1000ml 2구 플라스크에 1,5-디히드록시나프탈렌(시그마 알드리치) 20.0g, 알릴 브로마이드(시그마 알드리치) 27.0ml, K₂CO₃ 103.61g, 및 아세톤 500ml을 첨가하고 상온에서 혼합하였다. 균일하게 잘 혼합된 용액을 80°C의 환류장치 설정온도로 환류(reflux)하면서 하루 밤새 동안 반응시킨다. 반응 후, 상온으로 냉각된 반응물을 셀라이트 여과하고, 증발시켜서 조질의 생성물을 얻었다. 상기 조질의 생성물 중 목적물을 에틸 아세테이트로 추출하고, 물로 3번 세척하고 MgSO₄로 건조하였다. MgSO₄를 필터로 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거하여, 중간생성물(11)인 1,5-비스(알릴옥시)나프탈렌을 얻었으며, NMR은 다음과 같다.

¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ=4.70 (dt, J=5.2Hz, 1.6Hz, 4H), 5.32-5.34 (m,

2H), 5.49-5.54 (m, 2H), 6.12-6.21 (m, 2H), 6.84 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.35 (dd, J=7.6, 0.8Hz, 2H), 7.89 (d, J=8.8Hz, 2H).

(2)제2단계: 2,6-디알릴나프탈렌-1,5-디올의 합성

환류 콘덴서가 장착된 1000ml 2구 플라스크에 상기 제1단계의 반응에서 얻은 중간생성물(11) 20.0g과 1,2-디클로로벤젠 (시그마 알드리치) 100ml을 넣고 상온에서 잘 혼합한 후, 균일해진 용액을 190°C의 환류장치 설정온도로 8시간 동안 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고, 진공 오븐으로 용매를 제거한 후, 중간생성물(12)인 2,6-디알릴나프탈렌-1,5-디올을 얻었으며, 얻어진 중간생성물(12)의 NMR 데이터는 다음과 같다.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =3.57 (dt, J=6.4Hz, 1.6Hz, 4H), 5.21-5.27 (m, 4H), 5.50 (s, 2H), 6.02-6.12 (m, 2H), 7.21 (d, J=8.4Hz, 2H), 7.70 (d, J=8.4Hz, 2H).

(3)제3단계: 2,2'-(2,6-디알릴나프탈렌-1,5-디일)비스(옥시)비스(메틸렌)디옥시란의 합성

환류 콘덴서가 장착된 1000ml의 2구 플라스크에 상기 제2단계에서 얻어진 중간생성물(12) 20.0g, 에피클로로히드린(시그마 알드리치) 65.07ml, K_2CO_3 74.15g 및 아세토니트릴 300ml을 넣고 상온에서 혼합 다음에 온도를 올려 80°C에서 하루 밤새 동안 반응시켰다. 반응 후, 상온으로 냉각된 반응물을

셀라이트 여과하고 유기용액을 증발시켜서 중간생성물(13)을 얻었으며, 중간생성물(13)의 NMR 데이터는 다음과 같다.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =2.77 (dd, J =2.6Hz, 2H), 2.93 (dd, J =4.4Hz, 2H), 3.44-3.48 (m, 2H), 3.61 (d, J =6.4Hz, 4H), 3.91 (dd, J =6.0Hz, 2H), 4.24 (dd, J =2.8Hz, 2H), 5.07-5.12 (m, 4H), 5.98-6.08 (m, 2H), 7.34 (d, J =8.4Hz, 2H), 7.88 (d, J =8.4Hz, 2H).

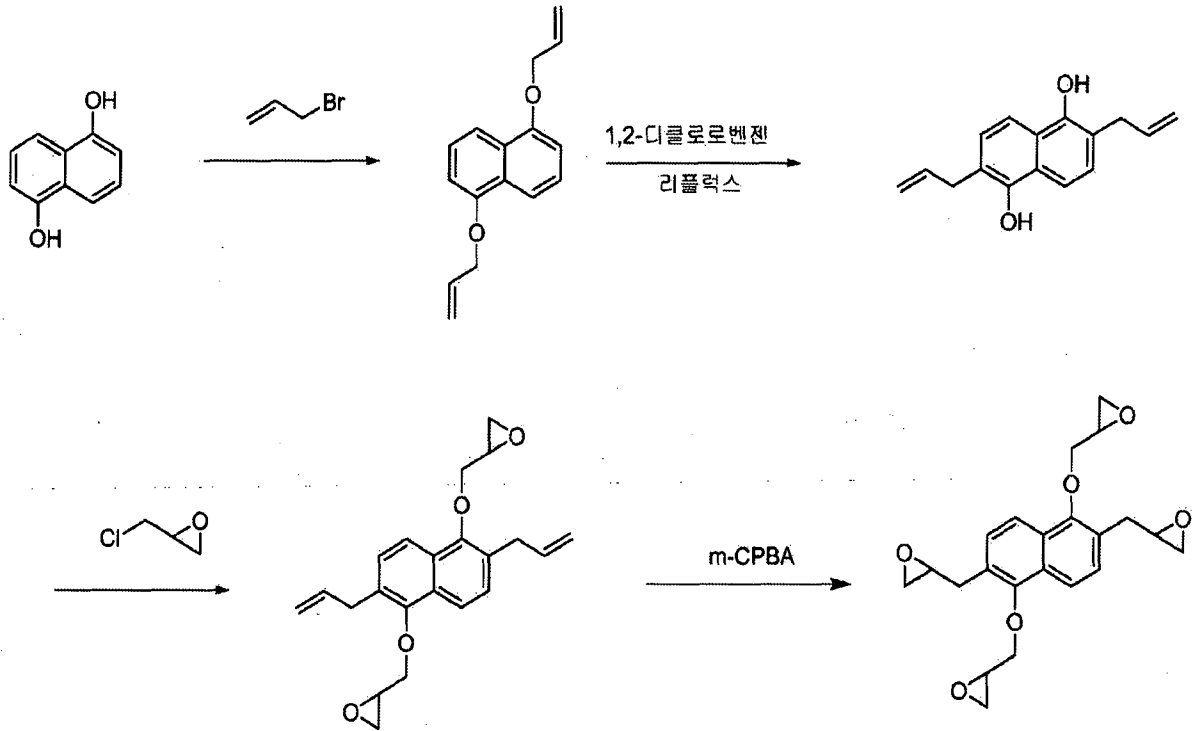
(4)제4단계: 2,2'-(1,5-비스(옥시란-2-일메톡시)나프탈렌-2,6-디일)비스(메틸렌)디옥시란의 합성

500ml 플라스크에 상기 제3단계에서 얻어진 2,2'-(2,6-디알릴나프탈렌-1,5-디일)비스(옥시)비스(메틸렌)디옥시란 10.0g, 77mol% 3-클로로과옥시벤조산 19.08g, 및 메틸렌 클로라이드 200ml를 넣고, 상온에서 2일 동안 교반하였다. 그 후, 티오황산나트륨 수용액으로 반응을 워크 업(work up)하고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 그 후, 반응생성물을 1N 수산화나트륨 수용액 및 브라인(brine)으로 씻어 δ 주고, MgSO_4 로 건조한 다음에 필터로 여과하고 용매를 제거하고 컬럼으로 정제하여 2,2'-(1,5-비스(옥시란-2-일메톡시)나프탈렌-2,6-디일)비스(메틸렌)디옥시란을 얻었으며, 생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ =2.53-2.57 (m, 2H), 2.73-2.81 (m, 6H), 2.89-2.92 (m, 4H), 3.16-3.18 (m, 2H), 3.35-3.37 (m, 2H), 3.90-3.97 (m, 2H),

4.22-4.25 (m, 2H), 7.28 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.75 (d, J=8.5Hz, 2H).

참고예 1의 합성 메커니즘은 다음과 같다.



참고예 2: 합성예 17의 출발물질의 합성

(1) 제1단계: 4,4'-비스(알릴일옥시)바이페닐의 합성

환류 콘텐서가 장착된 1000ml 2구 플라스크에 바이페닐-4,4'-디올(시그마 알드리치) 10.0g, 알릴 브로마이드(시그마 알드리치) 11.61.0ml, K₂CO₃ 44.56g, 및 아세톤 500ml을 첨가하고 상온에서 혼합하였다. 균일하게 잘 혼합된 용액을 80°C의 환류장치 설정온도로 환류(reflux)하면서 하루 밤새 동안 반응시킨다. 반응 후, 상온으로 냉각된 반응물을 셀라이트 여과하고, 증발시켜서 조질의 생성물을 얻었다. 상기 조질의 생성물 중 목적물을 에틸 아세테이트로 추출하고,

물로 3번 세척하고 $MgSO_4$ 로 건조하였다. $MgSO_4$ 를 필터로 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거하여, 중간생성물(21)인 4,4'-비스(알릴일옥시)바이페닐을 얻었으며, NMR데이터는 다음과 같다.

1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ =4.56 (dt, J =5.2Hz, 1.6Hz, 4H), 5.30-5.33 (m, 2H), 5.41-5.44 (m, 2H), 6.03-6.12 (m, 2H), 6.96 (td, J =3.0, 2.2, 8.8Hz, 4H), 7.46 (td, J =3.0, 2.2, 8.8Hz, 4H).

(2)제2단계: 3,3'-디알릴바이페닐-4,4'-디올의 합성

환류 콘덴서가 장착된 1000ml 2구 플라스크에 상기 제1단계의 반응에서 얻은 중간생성물(21) 10.0g 과 1,2-디클로로벤젠(시그마 알드리치) 100ml을 넣고 상온에서 잘 혼합한 후, 균일해진 반응용액을 72시간 동안 190°C의 환류장치 설정온도로 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고, 진공 오븐으로 용매를 제거한 후, 중간생성물(22)인 3,3'-디알릴바이페닐-4,4'-디올을 얻었으며, NMR 데이터는 다음과 같다.

1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ =3.35 (d, J =6.4Hz, 4H), 5.14-5.25 (m, 6H), 6.00-6.10 (m, 2H), 6.84 (dd, J =2.0Hz, 7.2Hz, 2H), 7.29 (dd, J =10.6Hz, 4H).

(3)제3단계:

2,2'-(3,3'-디알릴바이페닐-4,4'-

디일)비스(옥시)비스(메틸렌)디옥시란의 합성

환류 콘덴서가 장착된 1000ml의 2구 플라스크에 상기 제2단계에서 얻어진 중간생성물(22) 10.0g, 에피클로로히드린(시그마 알드리치) 30.38ml, K_2CO_3 35.13g 및 아세토니트릴 300ml을 넣고 상온에서 혼합 다음에 온도를 올려 80°C에서 하루 밤새 동안 반응시켰다. 반응 후, 상온으로 냉각된 반응물을 셀라이트 여과하고 유기용액을 증발시켜서 중간생성물(23)을 얻었으며, NMR 데이터는 다음과 같다.

1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ =2.75 (dd, J =2.6Hz, 2H), 2.87 (dd, J =4.2Hz, 2H), 3.11-3.35 (m, 6H), 3.96 (dd, J =5.4Hz, 2H), 4.25 (dd, J =3.2Hz, 2H), 5.03-5.13 (m, 4H), 5.93-6.03 (m, 2H), 6.81 (d, J = 7.2Hz, 2H), 7.34-7.42 (m, 4H).

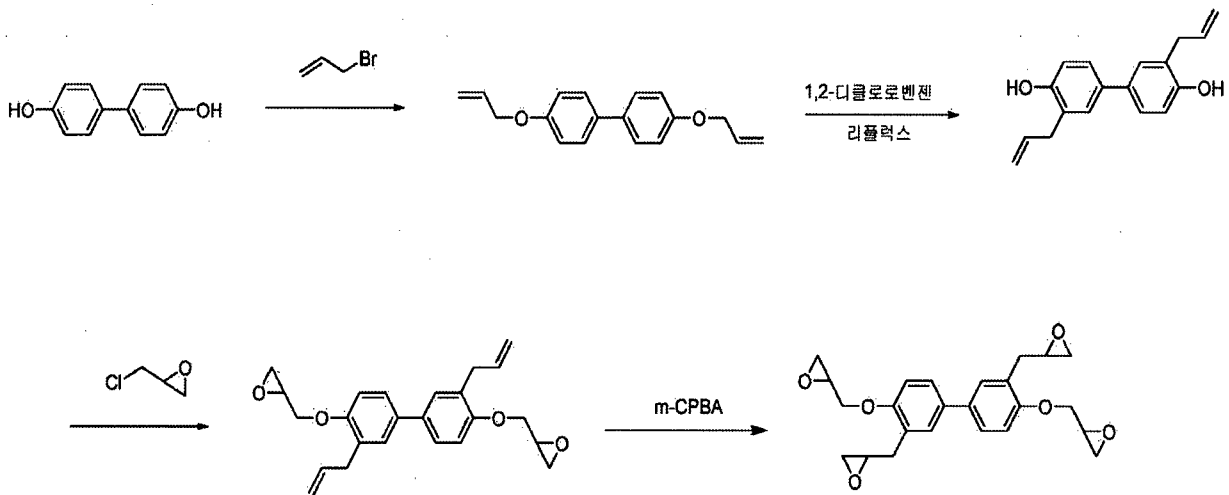
(4)제4단계: 2,2'-(4,4'-비스(옥시란-2-일 메톡시)비페닐-3,3'-디일)비스(메틸렌)디옥시란의 합성

500ml 플라스크에 상기 제3단계에서 얻어진 2,2'-(3,3'-디알릴바이페닐-4,4'-디일)비스(옥시)비스(메틸렌)디옥시란 10.0g, 77mol% 3-클로로과옥시벤조산 17.77g, 그리고 메틸렌 클로라이드 200ml를 넣고, 상온에서 2일 동안 교반하였다. 그 후, 티오황산나트륨 수용액으로 반응을 워크 업(work up)하고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 그 후, 반응생성물을 1N 수산화나트륨 수용액 및 브라인(brine)으로 씻어주고, $MgSO_4$ 로 건조한 다음에 필터로 여과하고 용매를

제거하고 컬럼으로 정제하여 2,2'-(4,4'-비스(옥시란-2-일메톡시)비페닐-3,3'-
 디일)비스(메틸렌)디옥시란을 얻었으며 최종 생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ=2.53-2.57 (m, 2H), 2.73-2.81 (m, 6H), 2.89-2.92
 (m, 4H), 3.16-3.18 (m, 2H), 3.35-3.37 (m, 2H), 3.90-3.97 (m, 2H), 4.22-4.25
 (m, 2H), 6.73-6.75 (m, 2H), 7.03-7.05 (m, 4H).

참고예 2의 합성 메커니즘은 다음과 같다.



참고예 3: 합성예 19의 출발물질의 합성

(1)제1단계: 9,9-비스(4-(알릴옥시)페닐)-9H-플루오렌의 합성

환류 콘텐서가 장착된 1000ml 2구 플라스크에 4,4'-(9H-플루오렌-9,9-
 디일)디페놀(시그마 알드리치) 10.0g, 알릴 브로마이드(시그마 알드리치) 6.17ml,
 K₂CO₃ 23.68g, 및 아세톤 500ml을 첨가하고 상온에서 혼합하였다. 균일하게 잘
 혼합된 용액을 80°C의 환류장치 설정온도로 환류(reflux)하면서 하루 밤새 동안

반응시킨다. 반응 후, 상온으로 냉각된 반응물을 셀라이트 여과하고, 증발시켜서 조질의 생성물을 얻었다. 상기 조질의 생성물 중 목적물을 에틸 아세테이트로 추출하고, 물로 3번 세척하고 MgSO₄로 건조하였다. MgSO₄를 필터로 제거하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거하여, 중간생성물(31)인 9,9-비스(4-(알릴옥시)페닐)-9H-플루오렌을 얻었으며, NMR 데이터는 다음과 같다.

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ=4.46 (td, J=1.4, 2.4Hz, 4H), 5.25 (qd, J=1.6, 1.2, 10.4Hz, 2H), 5.35-5.38 (m, 2H), 5.97-6.06 (m, 2H), 6.75 (td, J=3.2, 2.0, 8.8Hz, 4H), 7.10 (td, J=3.2, 2.0, 8.8Hz, 4H), 7.23-7.39 (m, 6H), 7.70-7.79 (m, 2H).

(2)제2단계: 4,4'-(9H-플루오렌-9,9-디일)비스(2-알릴페놀)의 합성

환류 콘덴서가 장착된 1000ml 2구 플라스크에 상기 제1단계의 반응에서 얻은 중간생성물(31) 10.0g 과 1,2-디클로로벤젠(시그마 알드리치) 100ml을 넣고 상온에서 잘 혼합한 후, 균일해진 반응용액을 96시간 동안 190°C의 환류장치 설정온도로 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고, 진공 오븐으로 용매를 제거한 후, 중간생성물(32)인 4,4'-(9H-플루오렌-9,9-디일)비스(2-알릴페놀)을 얻었으며 NMR 데이터는 다음과 같다.

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ=3.28 (d, J=6.0Hz, 4H), 5.04-5.09 (m, 4H), 5.21 (s, 2H), 5.87-5.97 (m, 2H), 6.62 (d, J=8.4Hz, 2H), 6.88 (dd, J=2.4,

6.0Hz, 2H), 6.96 (d, J=2.4Hz, 2H), 7.22-7.36 (m, 6H), 7.74 (d, J=7.2Hz, 2H).

(3)제3단계: 2,2'-(4,4'-(9H-플루오렌-9,9-디일)비스(2-알릴-4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(메틸렌)디옥시란의 합성

환류 콘덴서가 장착된 1000ml의 2구 플라스크에 상기 제2단계에서 얻어진 중간생성물(32) 10.0g, 에피클로로히드린(시그마 알드리치) 18.16ml, K₂CO₃ 21.00g 및 아세토니트릴 300ml을 넣고 상온에서 혼합 다음에 온도를 올려 80°C에서 하루 밤새 동안 반응시켰다. 반응 후, 상온으로 냉각된 반응물을 셀라이트 여과하고 유기용액을 증발시켜서 중간생성물(33)을 얻었으며, NMR 데이터는 다음과 같다.

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) :δ=2.75 (dd, J=2.6Hz, 2H), 2.87 (dd, J=4.2Hz, 2H), 3.11-3.35 (m, 6H), 3.96 (dd, J=5.4Hz, 2H), 4.12 (dd, J=3.2Hz, 2H), 4.97-5.03 (m, 4H), 5.93-6.03 (m, 2H), 6.69 (d, J=8.4Hz, 2H), 6.80-6.83(m, 2H), 7.05 (s, 2H), 7.22-7.36 (m, 6H), 7.74 (d, J=7.2Hz, 2H).

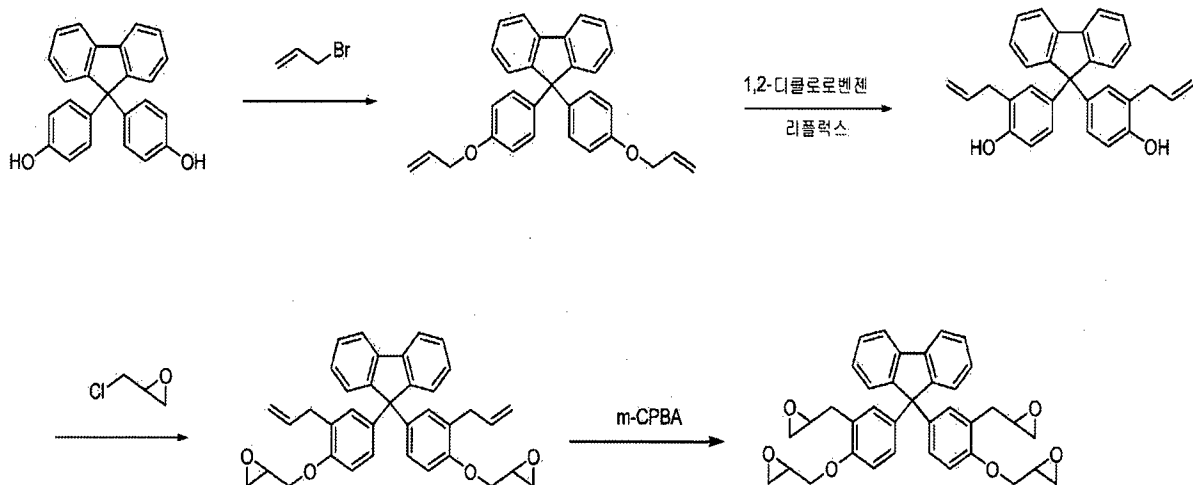
(4)제4단계: 2,2'-(5,5'-(9H-플루오렌-9,9-디일)비스(2-(옥시란-2-일메톡시)-5,1-페닐렌))비스(메틸렌)-디옥시란의 합성

500ml 플라스크에 상기 제3단계에서 얻어진 2,2'-(4,4'-(9H-플루오렌-9,9-디일)비스(2-알릴-4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(메틸렌)디옥시란 10.0g, 77mol% 3-클로로과옥시벤조산 12.39g, 그리고 메틸렌 클로라이드 200ml를 넣고,

상온에서 2일 동안 교반하였다. 그 후, 티오황산나트륨 수용액으로 반응을 워크업(work up)하고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 그 후, 반응생성물을 1*N* 수산화나트륨 수용액 및 브라인(brine)으로 씻어주고, MgSO₄로 건조한 다음에 필터로 여과하고 용매를 제거하고 컬럼으로 정제하여 2,2'-(5,5'-(9*H*-플루오렌-9,9-디일)비스(2-(옥시란-2-일메톡시)-5,1-페닐렌))비스(메틸렌)-디옥시란을 얻었으며, 최종 생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ=2.53-2.57 (m, 2H), 2.73-2.81 (m, 6H), 2.89-2.92 (m, 4H), 3.16-3.18 (m, 2H), 3.35-3.37 (m, 2H), 3.90-3.97 (m, 2H), 4.22-4.25 (m, 2H), 6.73-6.75 (m, 2H), 7.03-7.05 (m, 4H), 7.22-7.36 (m, 6H), 7.74 (d, J=7.2Hz, 2H).

참고예 3의 합성 메커니즘은 다음과 같다.



물성평가 : 경화물 제조 및 내열특성 평가

1. 에폭시 복합체 제조

(1)에폭시 유리섬유 복합체(경화물) 제조

하기 표 1의 조성으로 에폭시 화합물, 경화제, 경화촉매 및 반응촉매를 메틸에틸케톤에 고형분 함량이 40wt%이 되도록 녹인 후, 균일한 용액이 되도록 혼합하여 얻어진 혼합물에 유리섬유(Nittobo사의 유리섬유 직물, E-glass 2116 또는 T-glass 2116)를 침지하여 에폭시 화합물을 포함하는 유리섬유 복합물을 제조하였다. 그 후, 상기 복합물을 100°C로 가열된 진공 오븐에 넣어 용매를 제거한 다음에 120°C로 예열된 핫 프레스에서 120°C에서 2시간, 180°C에서 2시간 그리고 >200°C에서 2시간 동안 경화시켜서 유리섬유 복합체 필름(4mm×16mm×0.1mm)을 얻었다. 복합체 필름 제조시, 프레스의 압력과 레진의 점도에 따라 복합체 필름의 레진 함량을 조절하였으며, 복합체 필름에서 레진의 함량은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

또한, 유리섬유복합체용 조성물에 실리카를 포함하는 경우는, 하기 표 1의 조성으로, 에폭시 화합물, 및 실리카 슬러리(고형분 함량 70wt%, 2-메톡시에탄올 용매, 실리카 평균 크기 1 μ m)를 메틸에틸케톤에 고형분 함량이 40wt%이 되도록 녹인다. 이 혼합액을 1500 rpm의 속도로 1 시간 혼합한 후, 경화제를 넣고 추가로 50분간 더 혼합하였다. 그 후, 여기에, 마지막으로 경화촉매와 반응촉매를 넣고 10분간 더 혼합하여 에폭시 혼합물을 얻었다. 상기 에폭시 혼합물에 유리섬유 (Nittobo사 유리 섬유 직물(Glass fiber fabric) E-

glass 2116)를 침지하여 유리섬유 복합물을 제조하고, 상기와 동일한 조건으로 경화하여 복합체 필름을 얻었다.

(2) 에폭시 필러 복합체(경화물)의 제조

하기 표 2의 조성으로, 경화제, 경화촉매 및 반응촉매를 제외한 모든 구성성분인 에폭시 화합물, 실리카 슬러리(고형분 함량 70wt%, 2-메톡시에탄올 용매, 실리카 평균 크기 1 μ m), 및 임의의 열가소성 고분자를 메틸에틸케톤에 고형분 함량이 40wt%이 되도록 녹인다. 이 혼합액을 1500 rpm의 속도로 1 시간 혼합한 후, 경화제를 넣고 추가로 50분간 더 혼합하였다. 그 후, 여기에, 마지막으로 경화촉매와 반응촉매를 넣고 10분간 더 혼합하여 에폭시 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물을 100°C로 가열된 진공 오븐에 넣어 용매를 제거한 다음에 120°C로 예열된 핫 프레스에서 120°C에서 2시간, 180°C에서 2시간 그리고 >200°C에서 2시간 동안 경화시켜서 에폭시 필러(무기입자) 복합체(5mm×5mm×3mm)를 얻었다.

2. 내열 물성 평가

하기 표 1 및 2의 실시예 및 비교예에서 얻어진 경화물의 온도에 따른 치수변화를 열-기계 분석기(Thermo-mechanical Analyzer)를 이용하여 평가하여 하기 표에 나타내었다. 에폭시 유리섬유복합필름의 시편은 4mm×16mm×0.1mm의 크기로, 필러복합체의 시편은 5mm×5mm×3mm의 크기로 제조하였다.

[표 1-1] 에폭시 유리섬유 복합체

		에폭시화합물 (합성예 번호)	실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4
에폭시 배합물 조성 (g)	에 폭 시	합성예 1	5.00	5.00	5.00	5.00
		합성예 2				
		합성예 3				
		합성예 4				
		합성예 5				
		합성예 6				
		합성예 7/8				
		합성예 9				
		합성예 10				
		합성예 11				
		합성예 12				
		합성예 13				
		합성예 14				
		합성예 15				
		합성예 16				
		합성예 17				
		합성예 18				
		합성예 23				
		합성예 24				
		EXA 4700 ⁽¹⁾				
		GTR 1800 ⁽²⁾				
		TMTE ⁽³⁾				
		AP ⁽⁴⁾				
		DGEBA ⁽⁵⁾				
		polydis ⁽⁶⁾			0.88	
EOCN ⁽⁷⁾						
HF-1M ⁽⁸⁾		0.92	1.08	1.00	1.08	
TPP ⁽⁹⁾		0.03	0.03	0.03	0.03	
Tin-OC ⁽¹⁰⁾						
실리카			7.02		7.02	
유리섬유타입		E	E	T	T	
레진 함량 (wt%)		40%	51%	32	48%	
내열 특성	CTE (ppm/ °C)	α_1 (T<Tg)	8.5	8.7	1.18	3.50
		Tg (°C)	TgL	TgL	TgL	TgL

[표 1-2] 에폭시 유리섬유 복합체

		에폭시화합물 (합성예 번호)	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예 10	실시예 11
에폭시 배합물 조성 (g)	에 폭 시	합성예 1							
		합성예 2	5.00						
		합성예 3		5.00	5.00	4.50	4.50	5.00	5.00
		합성예 4							
		합성예 5							
		합성예 6							
		합성예 7/8							
		합성예 9							
		합성예 10							
		합성예 11							
		합성예 12							
		합성예 13							
		합성예 14							
		합성예 15							
		합성예 16							
		합성예 17							
		합성예 18							
		합성예 23							
		합성예 24							
		EXA 4700 ⁽¹⁾							
		GTR 1800 ⁽²⁾							
		TMTE ⁽³⁾							
		AP ⁽⁴⁾							
DGEBA ⁽⁵⁾					0.50	0.50			
polydis ⁽⁶⁾									
EOCN ⁽⁷⁾									
HR-1M ⁽⁸⁾		1.07	0.87	0.87	1.06	1.06	0.87	0.87	
TPP ⁽⁹⁾		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
Tin-OC ⁽¹⁰⁾							0.25		
실리카				1.48		1.52		1.48	
유리섬유타입		E	E	E	E	E	E	T	
레진 함량 (wt%)		40%	41%	43%	44%	45%	43%	43%	
내열특 성	CTE (ppm/ °C)	α_1 (T<Tg)	8.3	7.6	7.3	8.8	8.9	7.5	4.0
		Tg (°C)	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

[표 1-3] 에폭시 유리섬유 복합체

		에폭시 화합물 (합성예 번호)	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19
에폭시 배합물 조성 (g)		합성예 1								
		합성예 2								
		합성예 3								
		합성예 4	5.00							
		합성예 5		5.00						
		합성예 6			5.00					
		합성예 7/8				5.00				
		합성예 9					5.00			
		합성예 10						5.00		
		합성예 11								
		합성예 12								
		합성예 13								
		합성예 14								
		합성예 15								
		합성예 16								
		합성예 17								
		합성예 18								
		합성예 23							5.00	
		합성예 24								5.00
		EXA 4700 ⁽¹⁾								
		GTR 1800 ⁽²⁾								
		TMTE ⁽³⁾								
		AP ⁽⁴⁾								
	DGEBA ⁽⁵⁾									
	polydis ⁽⁶⁾									
	EOCN ⁽⁷⁾									
	HF-1M ⁽⁸⁾	1.39	1.73	1.00	0.69	1.40	1.57	1.78	2.06	
	TPP ⁽⁹⁾	0.02	0.02	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	
	Tin-OC ⁽¹⁰⁾									
	실리카									
	유리섬유타입	E	E	E	E	E	E	E	E	
	레진 함량 (wt%)	43%	40%	42%	40%	41%	40%	42%	43%	
내열특 성	CTE (ppm/ ℃)	$\alpha_1 (T < T_g)$	8.4	8.9	7.3	7.0	7.2	7.1	7.5	7.3
		Tg (℃)	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

[표 1-4] 에폭시 유리섬유 복합체

		에폭시화합물 (합성예 번호)	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26	실시예 27
에폭시 배합물 구성 (g)	에 폭 시	합성예 11	5.00							
		합성예 12		5.00						
		합성예 13			5.00					
		합성예 14				5.00				
		합성예 15					5.00			
		합성예 16						5.00		
		합성예 17							5.00	
		합성예 18								5.00
		합성예 19								
		합성예 20								
		합성예 25								
		합성예 26								
		합성예 27								
		합성예 28								
		합성예 29								
		합성예 30								
		합성예 31/32								
		합성예 33								
		합성예 34								
		EXA 4700 ⁽¹⁾								
		GTR 1800 ⁽²⁾								
		TMTE ⁽³⁾								
		AP ⁽⁴⁾								
DGEBA ⁽⁵⁾										
polydis ⁽⁶⁾										
EOCN ⁽⁷⁾										
HF-1M ⁽⁸⁾		1.04	1.23	1.84	2.14	1.08	1.29	1.05	1.25	
TPP ⁽⁹⁾		0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	
Tin-OC ⁽¹⁰⁾										
실리카										
유리섬유타입		E	E	E	E	E	E	E	E	
레진 함량 (wt%)		40%	41%	43%	40%	42%	42%	41%	43%	
내열특 성	CTE (ppm/ °C)	α_i (T<Tg)	8.0	7.6	7.0	6.5	6.7	6.4	6.5	6.3
		Tg (°C)	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

[표 1-5] 에폭시 유리섬유 복합체

		에폭시 화합물 (합성예 번호)	실시예 28	실시예 29	실시예 30	실시예 31	실시예 32	실시예 33
에폭시 배합 물 조성 (g)	에 폭 시	합성예 19	5.00					
		합성예 20		5.00				
		합성예 25			5.00			
		합성예 26				5.00		
		합성예 27					5.00	5.00
		합성예 28						
		합성예 29						
		합성예 30						
		합성예 31/32						
		합성예 33						
		합성예 34						
		EXA 4700 ⁽¹⁾						
		GTR 1800 ⁽²⁾						
		TMTE ⁽³⁾						
		AP ⁽⁴⁾						
		DGEBA ⁽⁵⁾						
		polydis ⁽⁶⁾						
	EOCN ⁽⁷⁾							
		HP-1M ⁽⁸⁾	0.90	1.05	0.84	0.97	0.95	0.95
		TPP ⁽⁹⁾	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	Tin-OC ⁽¹⁰⁾							
	실리카						1.50	
	유리섬유타입	E	E	E	E	E	E	
	레진 함량 (wt%)	45%	44%	41%	40%	42%	43%	
내열 특성	CTE (ppm/℃)	α_1 (T<Tg)	8.4	8.0	7.5	7.3	7.8	7.7
	Tg (℃)		TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

[표 1-6] 에폭시 유리섬유 복합체

		에폭시 화합물 (합성에 번호)	실시예 34	실시예 35	실시예 36	실시예 37	실시예 38	실시예 39	실시예 40	실시예 41
에폭시 배합물 조성 (g)	에 폭 시	합성예 19								
		합성예 20								
		합성예 25								
		합성예 26								
		합성예 27	4.50	4.50	5.00	5.00				
		합성예 28					5.00			
		합성예 29						5.00		
		합성예 30							5.00	
		합성예 31/32								5.00
		합성예 33								
		합성예 34								
		EXA 4700 ⁽¹⁾								
		GTR 1800 ⁽²⁾								
		TMTE ⁽³⁾								
	AP ⁽⁴⁾									
	DGEBA ⁽⁵⁾	0.50	0.50							
	polydis ⁽⁶⁾									
	EOCN ⁽⁷⁾									
	HF-1M ⁽⁸⁾	1.14	1.14	0.95	0.95	1.46	1.83	1.11	0.72	
	TPP ⁽⁹⁾	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	
Tin-OC ⁽¹⁰⁾			0.15							
실리카		1.54		1.50						
유리섬유타입	E	E	E	T	E	E	E	E		
레진 함량 (wt%)	43%	44%	44%	42%	43%	43%	42%	41%		
내열특 성	CTE (ppm/°C)	α_1 (T<Tg)	8.1	8.0	8.6	4.2	8.7	8.9	7.7	7.1
		Tg (°C)	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL	TgL

[표 1-7] 에폭시 유리섬유 복합체

		에폭시 화합물 (합성예 번호)	실시예 42	실시예 43	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6
에폭시 배합물 조성 (g)	에 폭 시	합성예 19								
		합성예 20								
		합성예 25								
		합성예 26								
		합성예 27								
		합성예 28								
		합성예 29								
		합성예 30								
		합성예 31/32								
		합성예 33	5.00							
		합성예 34		5.00						
		EXA 4700 ⁽¹⁾			5.00					
		GTR 1800 ⁽²⁾				3.00				
	TMTE ⁽³⁾					5.00				
	AP ⁽⁴⁾						5.00			
	DGBBA ⁽⁵⁾				2.0			5.00		
	polydis ⁽⁶⁾									
	EOCN ⁽⁷⁾								5.00	
	HF-1M ⁽⁸⁾	0.81	0.93	3.302	3.0	3.48	5.30	2.84	2.34	
	TPP ⁽⁹⁾	0.03	0.03	0.05	0.025	0.05	0.05	0.05	0.03	
Tin-OC ⁽¹⁰⁾										
실리카										
유리섬유타입	E	E	E	E	E	E	E	E		
레진 함량 (wt%)	43%	42%	47%	37%	43%	41%	40%	40%		
내열특 성	CTE (ppm/°C)	α_1 (T<Tg)	8.0	7.7	16.6	13.0	15.8	17.0	12.8	15
	Tg (°C)		TgL	TgL	200	200	170	160	150	150

[표 2-1] 에폭시 필러 복합체

번호	에폭시 화합물 (합성에 번호)	실시 예44	실시 예45	실시 예46	실시 예47	실시 예48	실시 예49	실시 예50	실시 예51	실시 예52	실시 예53	실시 예54	실시 예55	
에 폭 시 배 합 물 조 성 (g)	합성예 1	5.0												
	합성예 2		5.0											
	합성예 3			5.0	4.5									
	합성예 4					5.0	4.5							
	합성예 5							5.0	4.5					
	합성예 6									5.0	4.5			
	합성예 7/8											5.0	4.5	
	합성예 9													
	합성예 10													
	합성예 11													
	합성예 12													
	합성예 13													
	합성예 14													
	합성예 15													
	합성예 16													
	합성예 17													
	합성예 18													
	합성예 23													
	합성예 24													
	YX-400OH ⁽¹¹⁾					0.5		0.5		0.5		0.5		0.5
	DGEBA ⁽⁶⁾													
	EOCN ⁽⁷⁾													
	polydis ⁽⁶⁾	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	HR5 ⁽¹²⁾	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
HF-1M ⁽⁸⁾	1.08	1.23	1.03	1.22	1.55	1.69	1.89	2.00	1.17	1.35	0.84	1.06		
TPP ⁽⁹⁾	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.06	0.04		
실리카	31.88	32.44	31.64	32.40	33.71	34.26	35.09	35.50	32.22	32.89	31.02	31.79		
필러 함량 (wt%)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
내 열 특 성	CTE (ppm/°C) α ₁ (T<T _g)	8.5	7.3	9.29	8.52	8.87	7.99	8.79	8.64	6.98	6.45	8.37	7.61	
	T _g (°C)	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	

[표 2-2] 에폭시 필러 복합체

번호	에폭시 화합물 (합성예 번호)	실시 예56	실시 예57	실시 예58	실시 예59	실시 예60	실시 예61	실시 예62	실시 예63	실시 예64	실시 예65	실시 예66	실시 예67
에 폭 시 배 합 물 조 성 (g)	합성예 1												
	합성예 2												
	합성예 3												
	합성예 4												
	합성예 5												
	합성예 6												
	합성예 7/8												
	합성예 9	5.0											
	합성예 10		5.0										
	합성예 11					5.0							
	합성예 12						5.0						
	합성예 13							5.0					
	합성예 14								5.0				
	합성예 15									5.0			
	합성예 16										5.0		
	합성예 17											5.0	
	합성예 18												5.0
	합성예 23			5.0									
	합성예 24				5.0								
	YX-400H ⁽¹¹⁾												
DGEBA ⁽⁵⁾													
EOCN ⁽⁷⁾													
polydis ⁽⁶⁾	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
HR5 ⁽¹²⁾	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
HF-1M ⁽⁸⁾	1.56	1.73	1.94	2.22	1.20	1.40	2.00	2.31	1.24	1.46	1.21	1.42	
TPP ⁽⁹⁾	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	
실리카	33.30	34.48	35.32	36.45	32.42	33.22	35.56	36.78	32.51	33.38	32.47	33.29	
필러 함량 (wt%)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
내 열 특 성	CTE (ppm/°C) α ₁ (T<T _g)	8.77	8.25	8.64	8.08	8.70	7.54	9.03	8.11	8.22	7.29	8.18	7.55
	T _g (°C)	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L

[표 2-3] 에폭시 필러 복합체

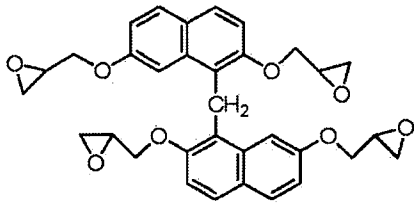
번호	에폭시 화합물 (합성예 번호)	실시 예68	실시 예69	실시 예70	실시예 71	실시예 72	실시예 73	실시예 74	실시예 75	실시예 76	실시예 77	
에 폭 시 배 합 물 조 성 (g)	합성예 19	5.0										
	합성예 20		5.0									
	합성예 25			5.0								
	합성예 26				5.0							
	합성예 27					5.0	4.5					
	합성예 28							5.0	4.5			
	합성예 29									5.0	4.5	
	합성예 30											
	합성예 31/32											
	합성예 33											
	합성예 34											
	YX-4000H ⁽¹¹⁾							0.5		0.5		0.5
	DGEBA ⁽⁶⁾											
	EOCN ⁽⁷⁾											
	polydis ⁽⁶⁾	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
HR5 ⁽¹²⁾	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
HF-1M ⁽⁸⁾	1.07	1.21	1.01	1.13	1.11	1.29	1.62	1.75	1.99			
TPP ⁽⁹⁾	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
실리카	31.89	32.37	31.53	32.09	31.96	32.69	34.00	34.52	35.49	35.86		
필러 함량 (wt%)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
내 열 특 성	CTE (ppm/°C)	9.88	9.27	7.65	7.24	8.28	8.11	8.51	8.43	9.28	10.51	
	α_1 (T<T _g)											
	T _g (°C)	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	

[표 2-4] 에폭시 필러 복합체

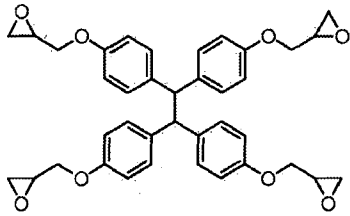
번호	에폭시 화합물 (합성예 번호)	실시예78	실시예79	실시예80	실시예81	실시예82	실시예83	비교예7	비교예8
에 폭 시 배 합 물 조 성 (g)	합성예 19								
	합성예 20								
	합성예 25								
	합성예 26								
	합성예 27								
	합성예 28								
	합성예 29								
	합성예 30	5.0	4.5						
	합성예 31/32			5.0	4.5				
	합성예 33					5.0			
	합성예 34						5.0		
	YX-4000H ⁽¹¹⁾		0.5		0.5				
	DGEBA ⁽⁵⁾							5.0	
	EOCN ⁽⁷⁾								5.0
	polydis ⁽⁶⁾	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	HR5 ⁽¹²⁾	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
HF-1M ⁽⁸⁾	1.23	1.44	0.89	1.09	0.98	1.10	2.84	2.73	
TPP ⁽⁹⁾	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.05	0.03	
실리카	32.61	33.28	31.10	31.92	31.42	31.90	31.56	31.04	
필러 함량 (wt%)	80	80	80	80	80	80	80	80	
내 열 특 성	CTE (ppm/°C) α ₁ (T<T _g)	6.5	6.3	7.8	7.2	8.8	8.2	14	13
	T _g (°C)	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	110	140

주: 상기 표 1 및 2에서 사용된 화합물은 다음과 같음.

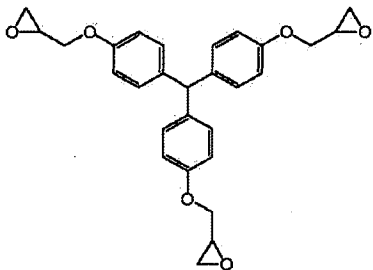
(1)EXA-4700: 바이나프탈렌계 에폭시 (일 DIC사)



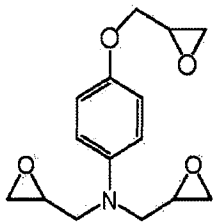
(2) GTR 1800: 바이나프탈렌계 에폭시 (Nippon Kayaku)



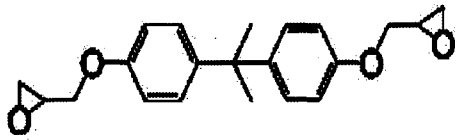
(3) TMTE: 트라이페닐메탄계 에폭시 (Aldrich사)



(4) AP: 아미노페놀 에폭시 (Ciba Geigy, MY-0510)



(5) DGEBA: 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 (Diglycidyl ether of bisphenol A, Aldrich사)



- (6) POLYDIS® 3615: 고무 개질된 DGEBA 에폭시수지(Struktol사)
- (7) EOCN: 오르소-크레졸 노블락의 에폭시수지(epoxy of ortho-cresol novolac, Nippon Kayaku사)
- (8) HF-1M: 페놀노블락계 경화제(Meiwa Plastic Industries)
- (9) TPP: 트리페닐포스핀 (Aldrich사)
- (10) tin-OC: 주석(II) 2-에틸헥사노에이트(Tin(II)-ethylhexanoate)(Aldrich사)
- (11) YX-4000H: 바이페닐 에폭시(Yuka Shell Epoxy Co)
- (12) HR5™: 열가소성고분자 (Sekisui)

*TgL: Tg-리스로 유리전이를 나타내지 않음.

상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의한 알콕시실릴기로 개질된 노블락계 에폭시 화합물의 유리섬유복합체는 내열특성이 크게 향상되어, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 또는 Tg-리스 특성을 나타냈다. 구체적으로, 실시예 1 내지 43의 유리섬유복합체는 CTE가 1.18 내지 8.9 ppm/°C로, 알콕시실릴기를 갖지 않는 에폭시수지 복합체(비교예 1 내지 비교예 6)의 12.8 내지 17.0 ppm/°C에 비하여 낮을 뿐만 아니라 Tg-리스 특성을 나타냈다. 또한, 실시예 44

내지 83의 무기입자(필러) 복합체의 CTE 값은 6.45 내지 10.51ppm/°C로 매우 우수한 CTE 및 Tg-리스 특성을 나타냈다. 구체적으로, 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 2 및 4의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 복합체는 Tg-리스 특성을 보였다.

본 발명을 통해 관찰된 알콕시실릴기를 갖는 에폭시화합물의 우수한 CTE 및 유리전이온도 특성은 알콕시실릴기가 유리 섬유 그리고/또는 무기입자(필러)와 효과적으로 계간 결합을 형성함에 기인한 것으로 여겨진다.

3. 난연성 평가

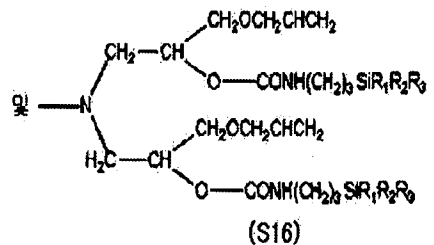
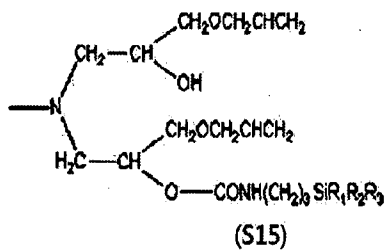
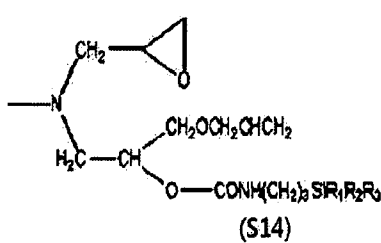
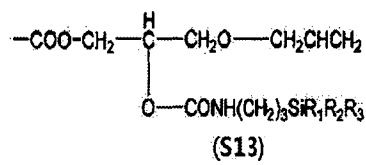
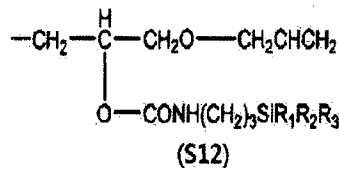
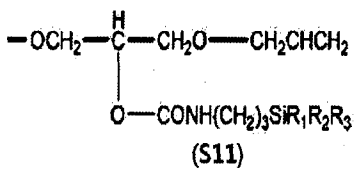
상기 표 1의 실시예 1 및 비교예 1의 복합체의 스트립에 점화하였으며, 이들 스트립이 연소된 사진을 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의한 에폭시 화합물의 복합체인 실시예 1 복합체의 스트립은 모두 1초 내지 2초 이내에 자연 소화되었다(도3의 왼쪽 사진). 그러나, 알콕시실릴기를 갖지 않는 비교예 1의 복합체 스트립은 완전 연소되었다(도3의 오른쪽 사진, 사진에서 연소되지 않은 부분은 핀셋으로 시편을 잡고 있던 부분임). 이로부터, 본 발명에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 포함하는 경화물은 우수한 난연성을 나타냄을 알 수 있다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

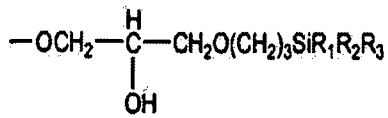
코어에 (1) 하기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, (2) 하기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, (3) 하기 화학식 S11 내지 S16 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 (4) 하기 화학식 S21 내지 S26 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는, 적어도 하나의 알콕시실릴기; 및 적어도 2개의 에폭시기를 가지는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물.

[화학식 S1]

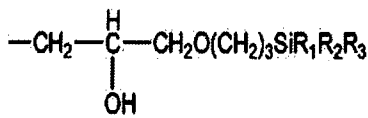


(화학식 S11 내지 S16에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

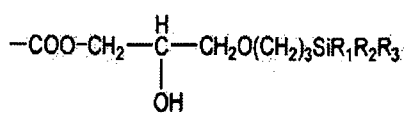
[화학식 S2]



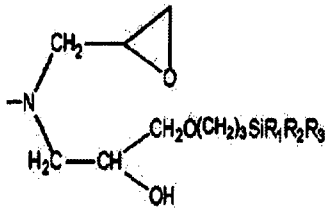
(S21)



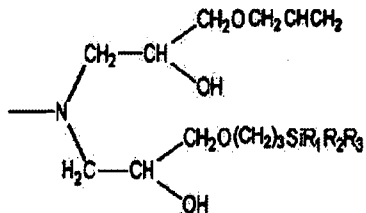
(S22)



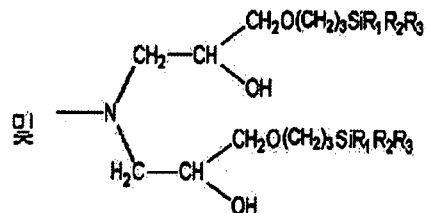
(S23)



(S24)



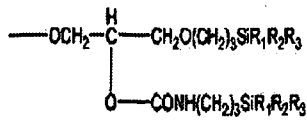
(S25)



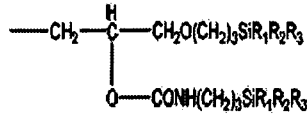
(S26)

(화학식 S21 내지 S26에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

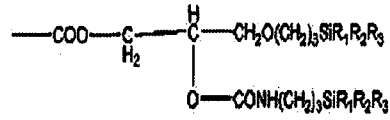
[화학식 S3]



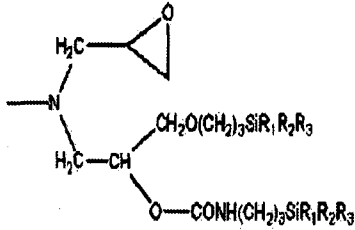
(S31)



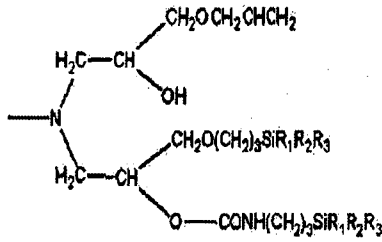
(S32)



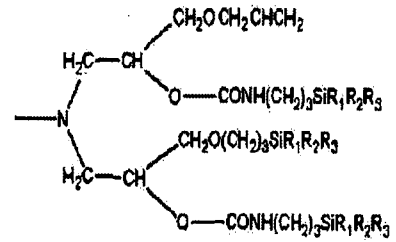
(S33)



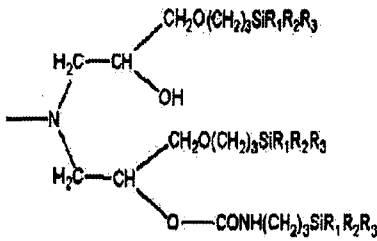
(S34)



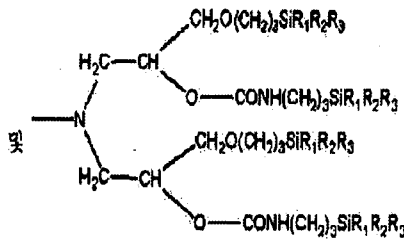
(S35)



(S36)



(S37)



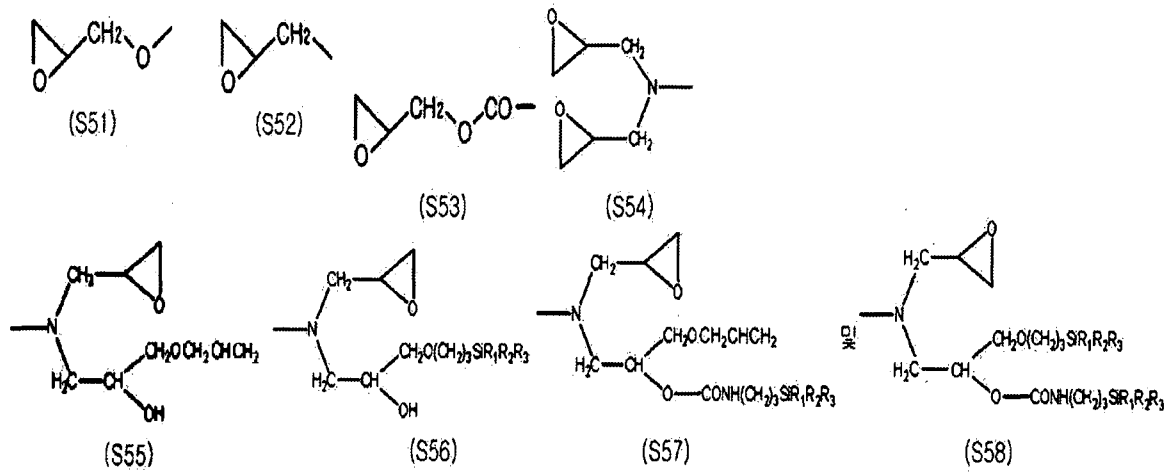
(S38)

(화학식 S31 내지 S38에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 에폭시기는 하기 화학식 S51 내지 S58로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물.

[화학식 S5(3)]



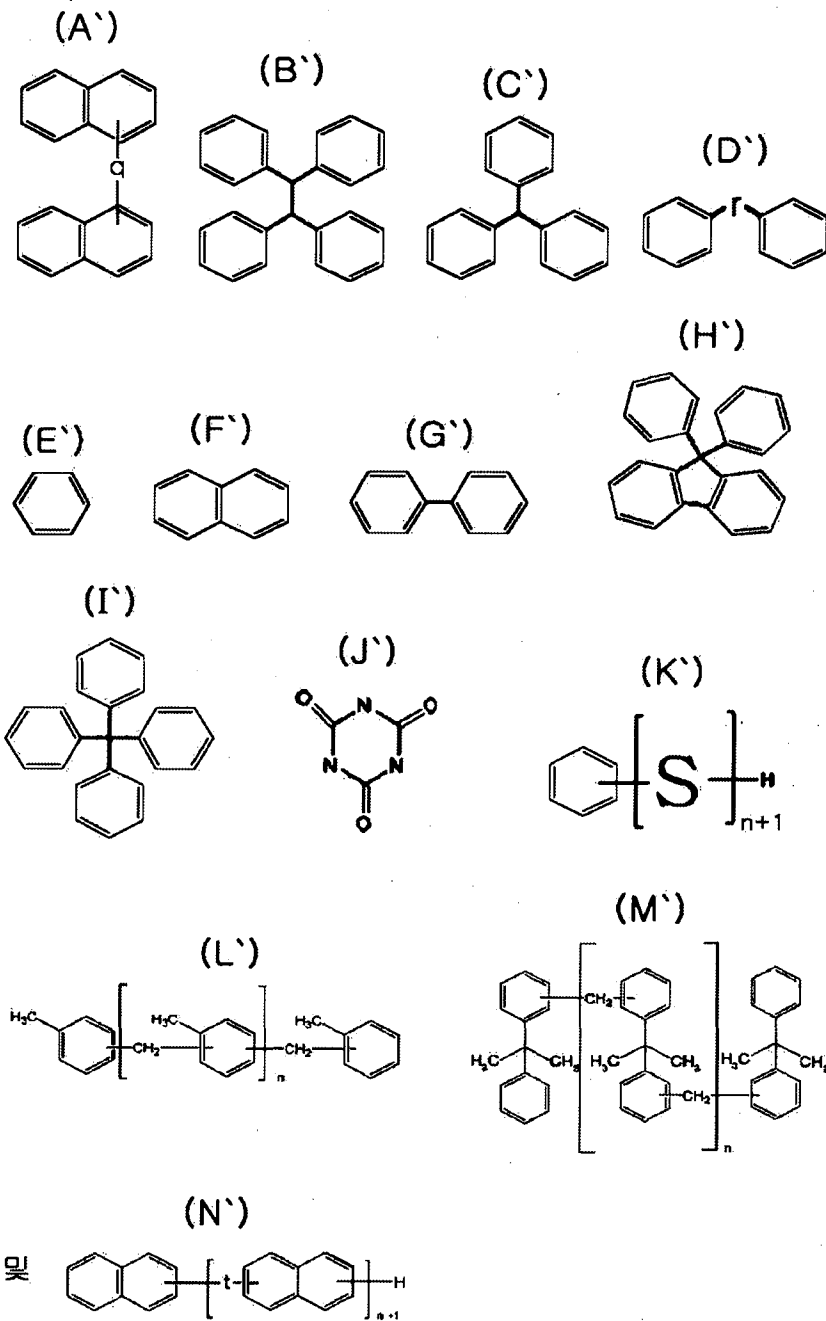
(단, 화학식 S56 내지 S58 에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.)

【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에폭시 화합물은 코어가 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌, 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 시클로 지방족, 또는 노볼락 유니트인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물.

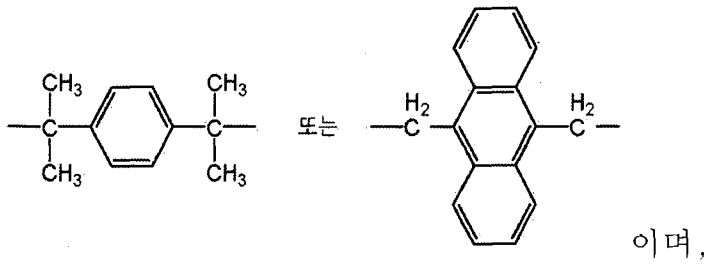
【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 코어는 하기 화학식 A' 내지 N'로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물.



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

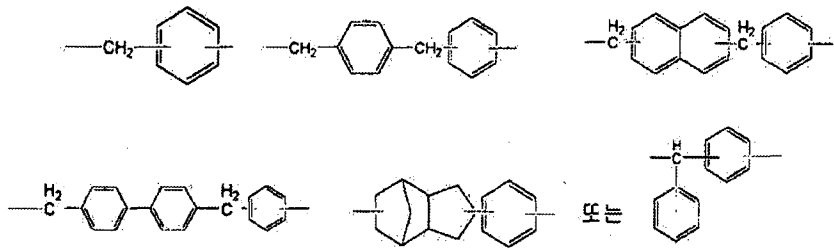
화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



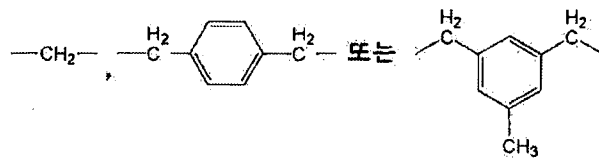
화학식

K'에서

s는



화학식 N'에서 t는

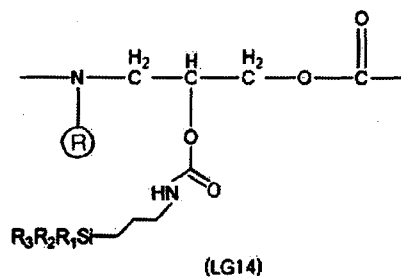
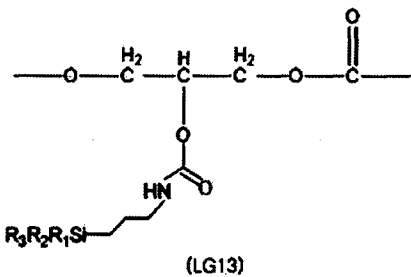
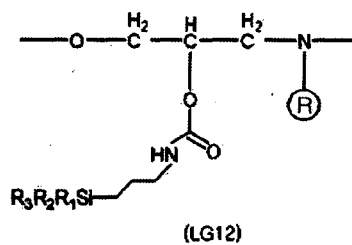
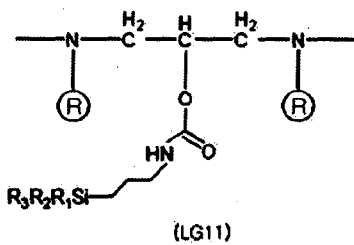
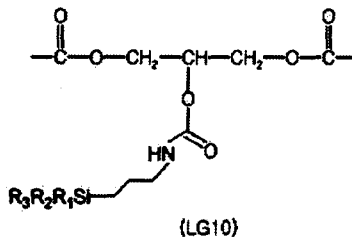
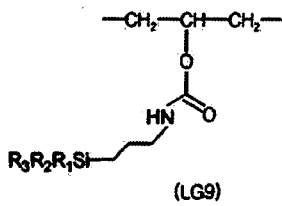
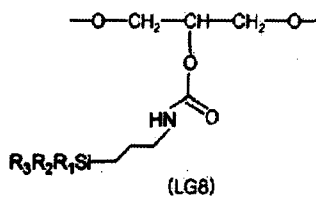
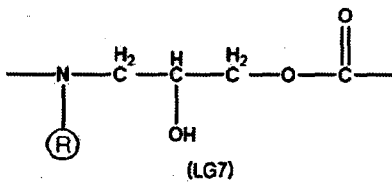
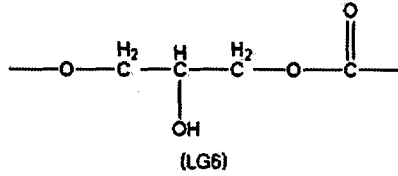
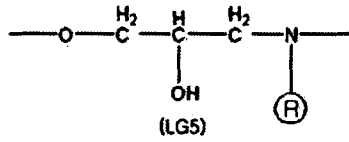
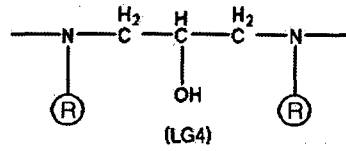
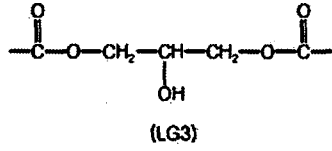
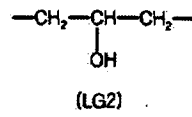
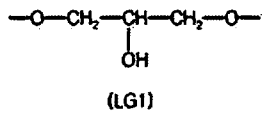


화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 화학식 A' 내지 J'로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 코어가 2 이상인 경우에, 상기 화학식 A' 내지 I'코어는 하기 화학식 LG 1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 연결되며, 상기 화학식 J'코어는 하기 화학식 LG 2 및 LG 9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물.

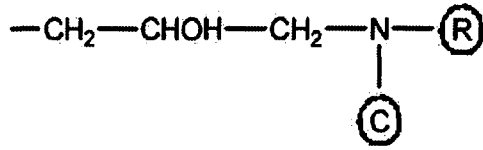
[화학식 6(2)]



(화학식 LG8 내지 LG14에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및

알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이며,

상기 화학식 LG4, LG5, LG7, LG11, LG12 및 LG14에서 $\text{\textcircled{R}}$ 은 수소,



클리시딜기 또는

이며, 여기에서, $\text{\textcircled{C}}$ 는 다른

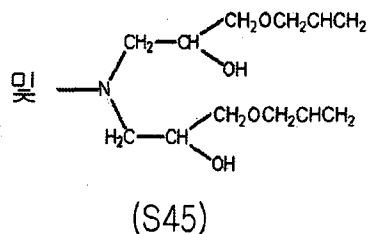
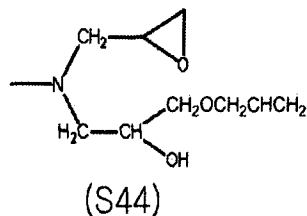
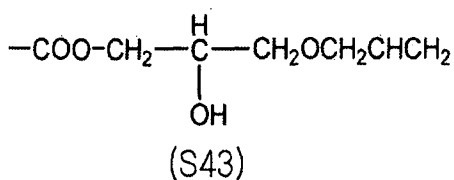
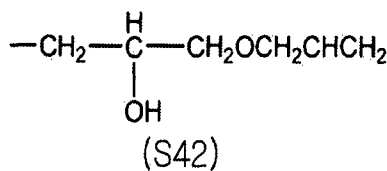
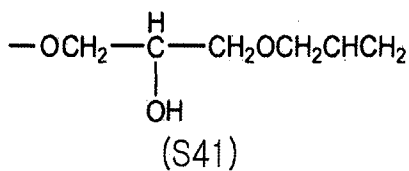
코어에 대한 연결부위이며, $\text{\textcircled{R}}$ 은 상기 정의된 $\text{\textcircled{R}}$ 을 나타내는 것으로, 코어의

반복수에 따라, $\text{\textcircled{R}}$ 이 반복된다.)

【청구항 6】

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 화학식 S4 치환기를 추가로 포함하는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물.

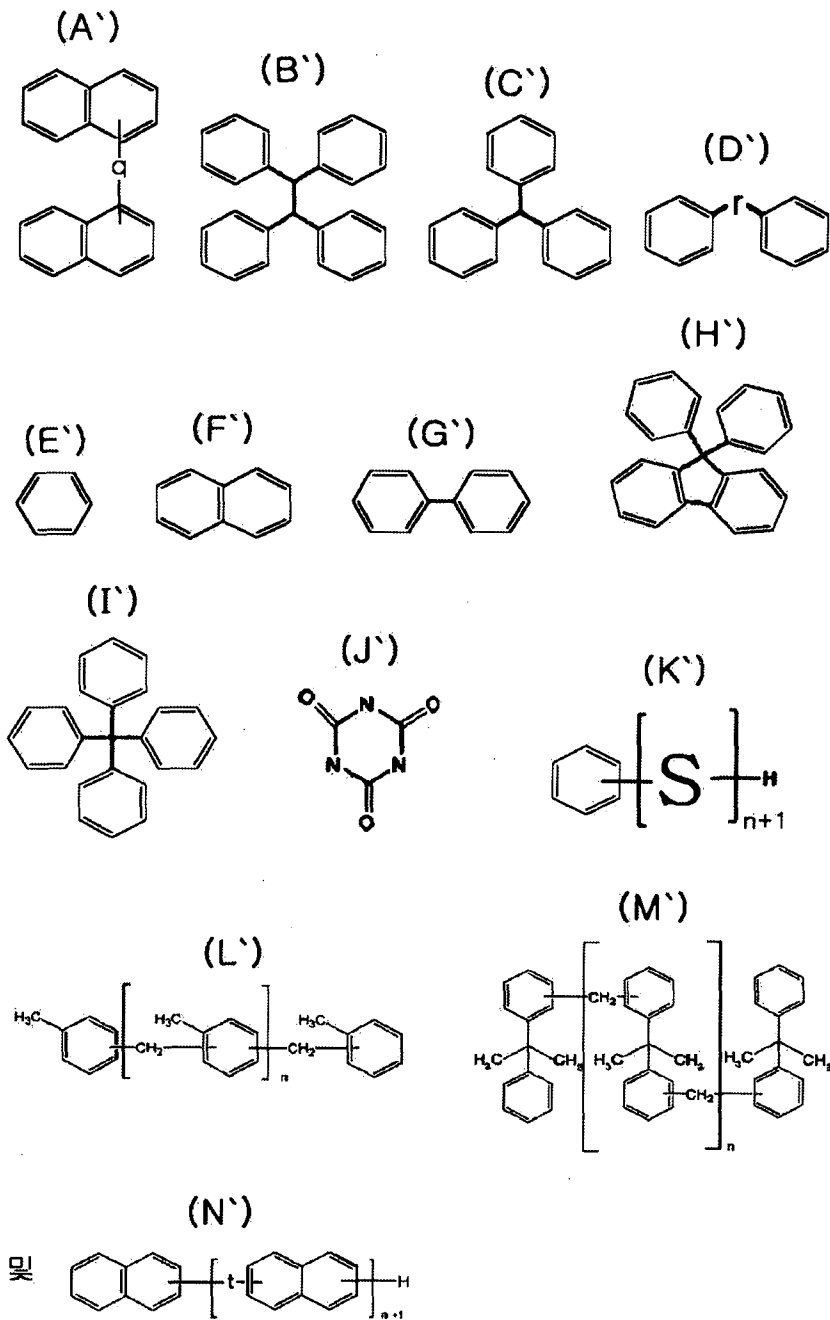
[화학식 S4]



【청구항 7】

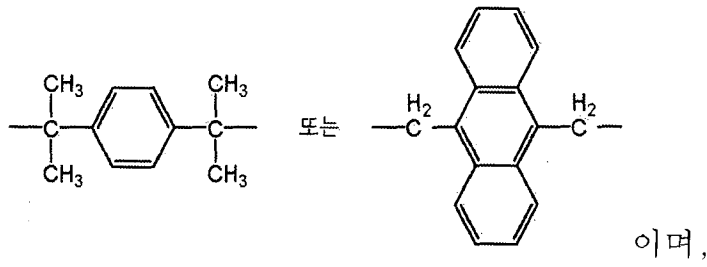
하기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 그리고 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S4 치환기, 및 하기 화학식 S51 내지 S55로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 S5(1) 에폭시기를 가지며,

하기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2 이상인 경우에, 하기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 연결기로 연결되는, 히드록시기 및 알킬기를 갖는 에폭시 화합물.



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

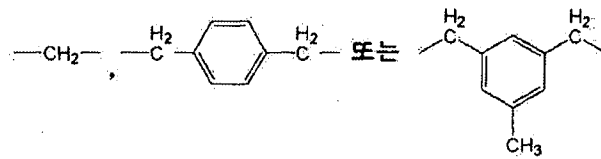
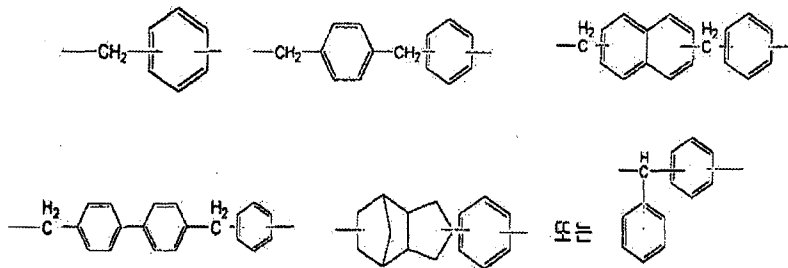
화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



화학식

K'에서

s는

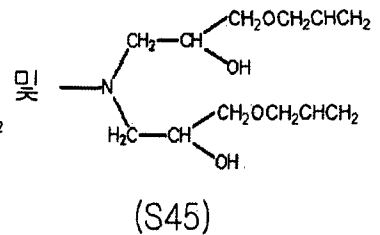
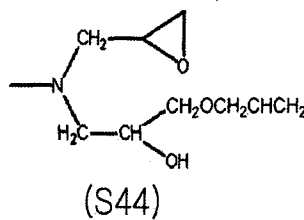
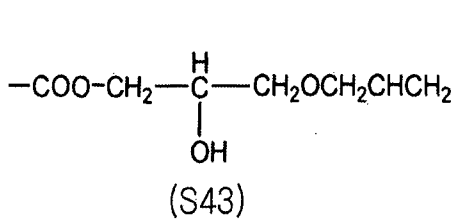
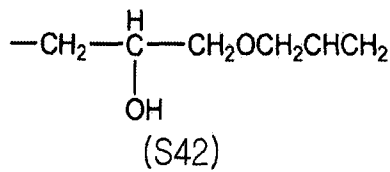
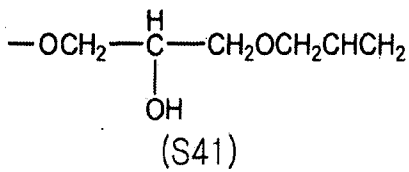


화학식 N'에서 t는

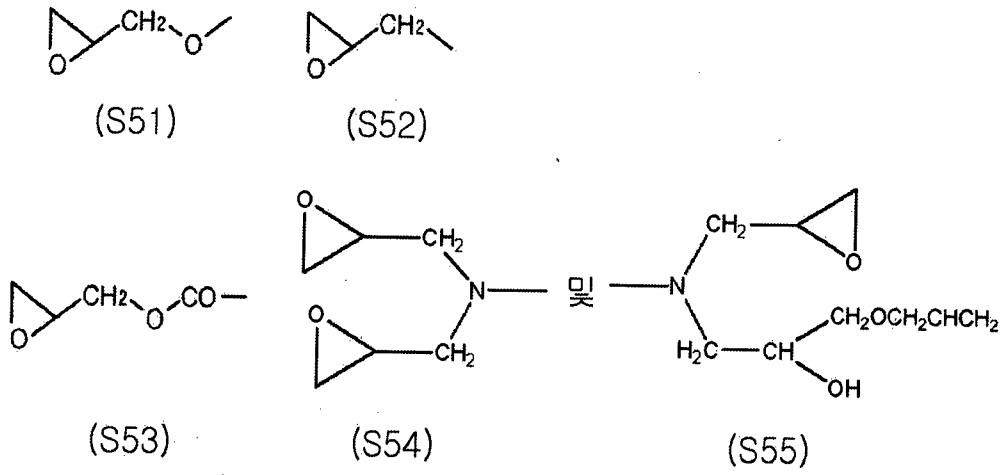
이며,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

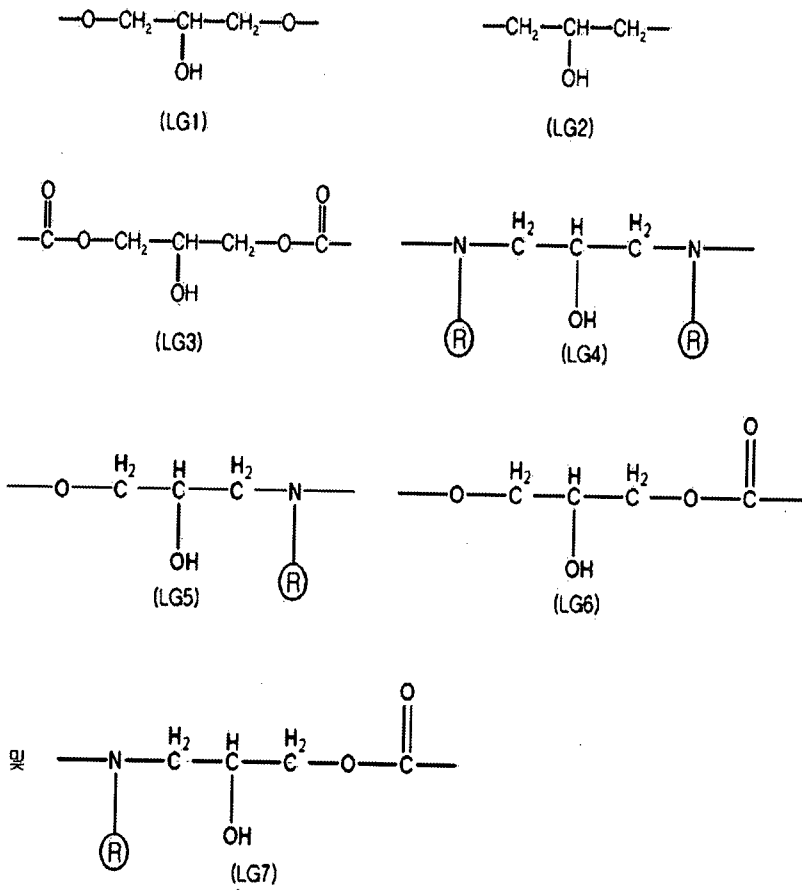
[화학식 S4]



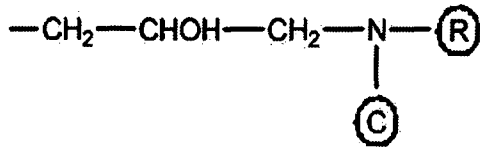
[화학식 S5(1)]



[화학식 6(1)]



(상기 화학식 LG4, LG5 및 LG7에서 \textcircled{R} 은 수소, 글리시딜기 또는



이며, 여기에서, \textcircled{C} 는 다른 코어에 대한

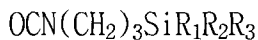
연결부위이며, \textcircled{R} 은 상기 정의된 \textcircled{R} 을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라, \textcircled{R} 이 반복된다.)

【청구항 8】

출발물질인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알릴알코올을 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜서 중간생성물을 형성하는 제1단계; 및

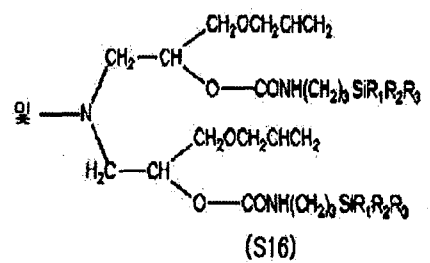
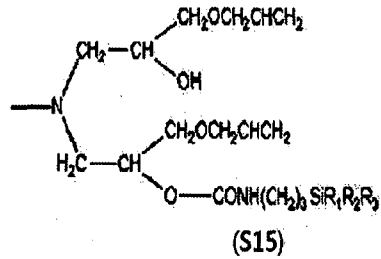
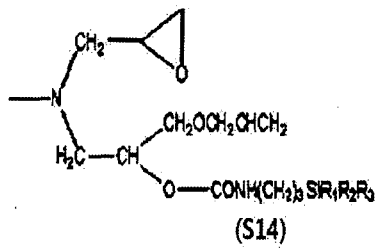
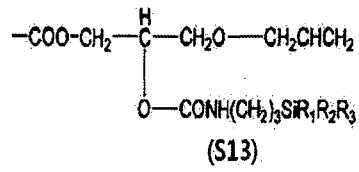
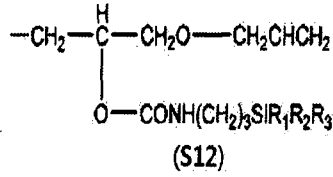
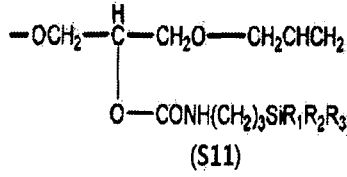
상기 중간생성물과 하기 화학식 B1의 화합물을 염기 및 임의의 용매 존재하에서 반응시켜서 하기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기; 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물을 형성하는 제2단계를 포함하는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

[화학식 B1]



(상기 화학식 B1에서, 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 분지쇄이다.)

[화학식 S1]



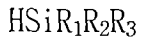
(화학식 S11 내지 S16에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

【청구항 9】

제8항에 있어서,

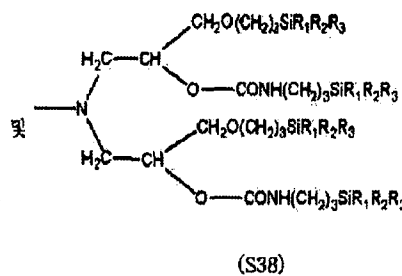
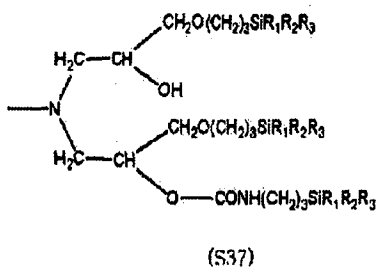
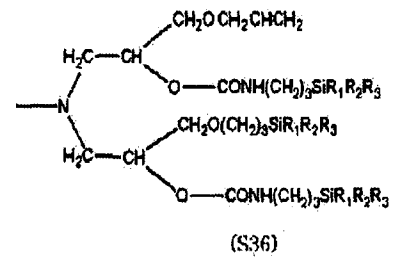
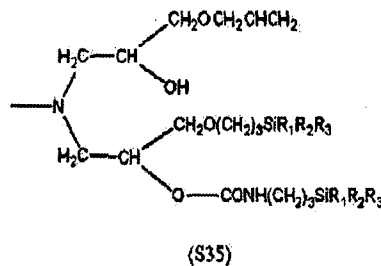
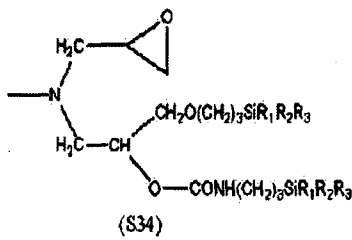
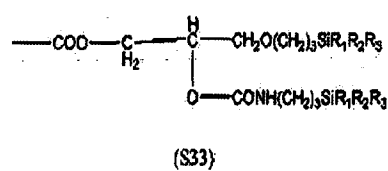
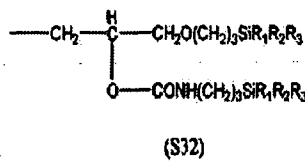
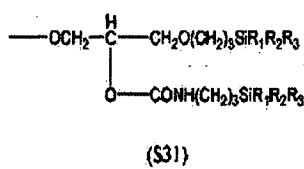
상기 제2단계에서 형성된 에폭시 화합물과 하기 화학식 B2의 화합물을 금속촉매 및 임의의 용매 존재하에서 반응시켜서, 코어에 상기 화학식 S11 내지 S16 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기; 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물 형성하는 임의의 제3단계를 추가로 포함하는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

[화학식 B2]



(상기 화학식 B2에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

[화학식 S3]



(화학식 S31 내지 S38에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

【청구항 10】

출발물질인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알릴알코올을 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜서 중간생성물을 형성하는 제1단계; 및

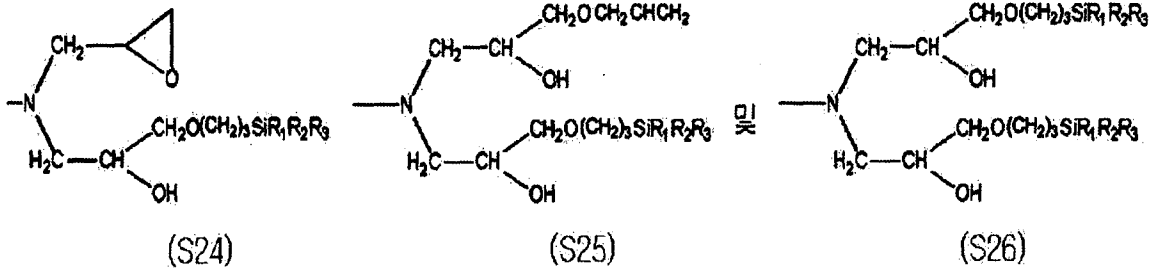
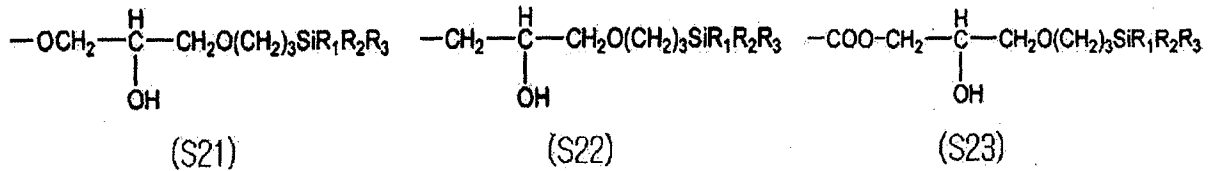
상기 중간생성물과 하기 화학식 B2의 화합물을 금속촉매 및 임의의 용매 존재하에서 반응시켜서 코어에 하기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기; 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시화합물을 형성하는 제2단계를 포함하는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

[화학식 B2]



(상기 화학식 B2에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

[화학식 S2]



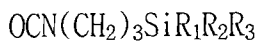
(화학식 S21 내지 S26에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

【청구항 11】

제10항에 있어서,

상기 제2단계에서 형성된 에폭시 화합물과 하기 화학식 B1의 화합물을 염기 및 임의의 용매 존재하에서 반응시켜서 코어에 상기 화학식 S21 내지 S26, 및 하기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕실릴기; 및 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 알콕실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 형성하는 임의의 제3단계를 추가로 포함하는, 알콕실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

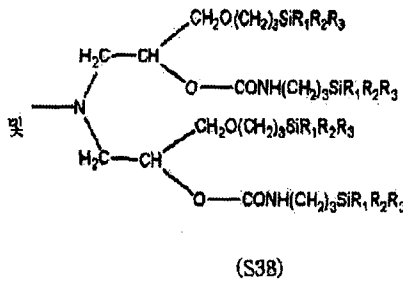
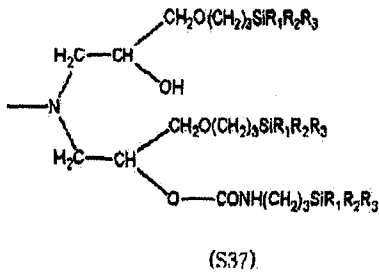
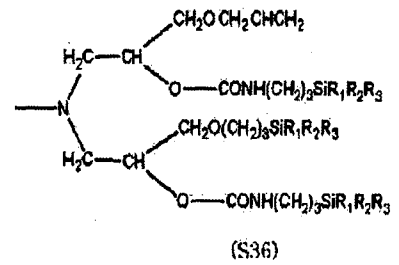
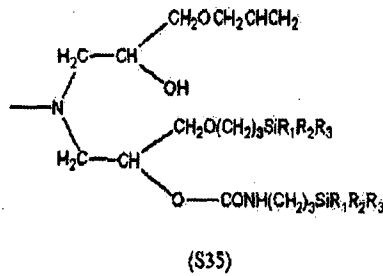
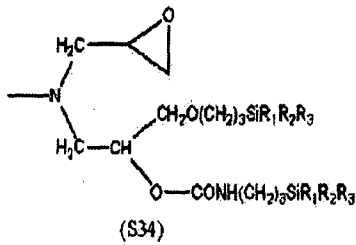
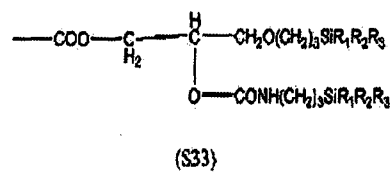
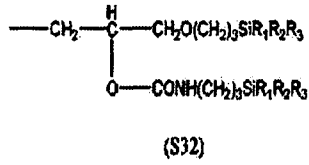
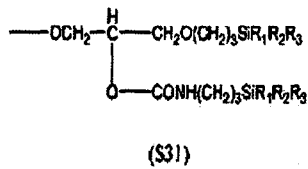
[화학식 B1]



(상기 화학식 B1에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5

알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

[화학식 S3]

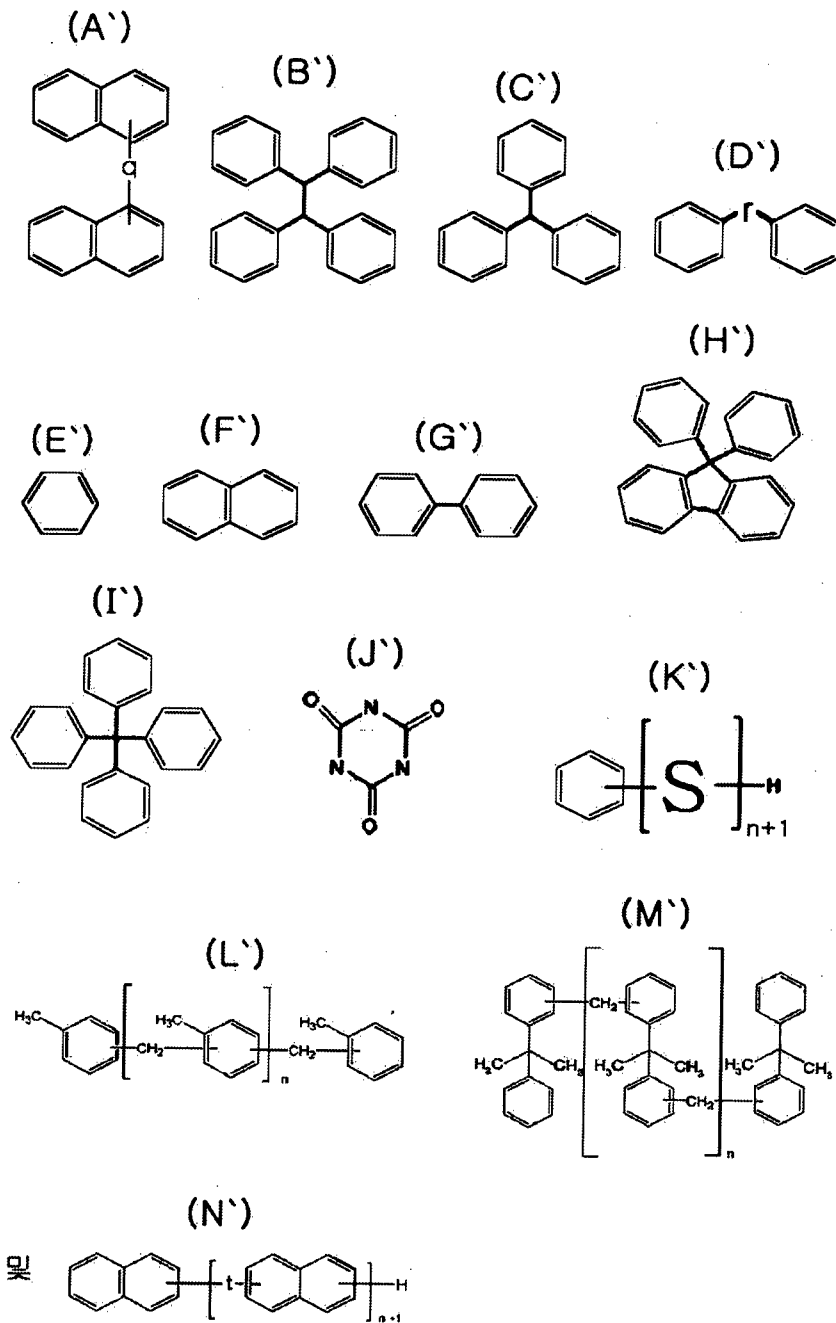


(화학식 S31 내지 S38에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

【청구항 12】

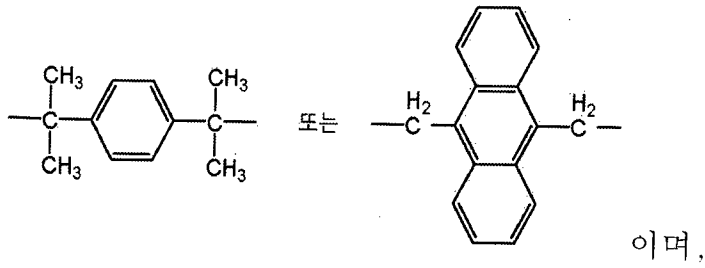
제8항 또는 제10항에 있어서, 상기 출발물질인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는

일종의 코어 및 하기 화학식 S51 내지 S54로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 3개의 에폭시기를 가지며, 상기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2이상인 경우에, 화학식(A') 내지 (I')코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 일종의 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

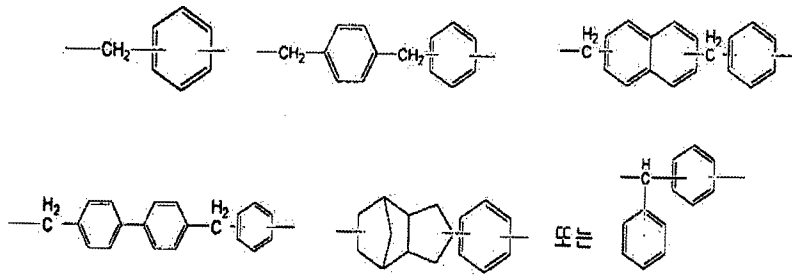
화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



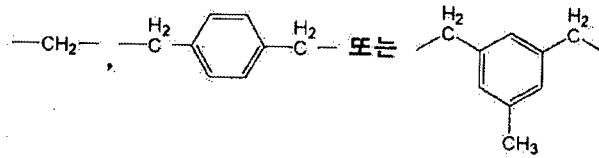
화학식

K'에서

s는



이때,

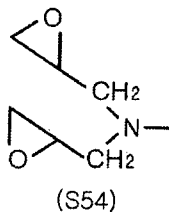
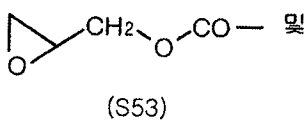
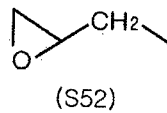
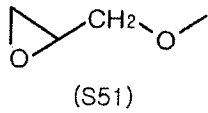


화학식 N'에서 t는

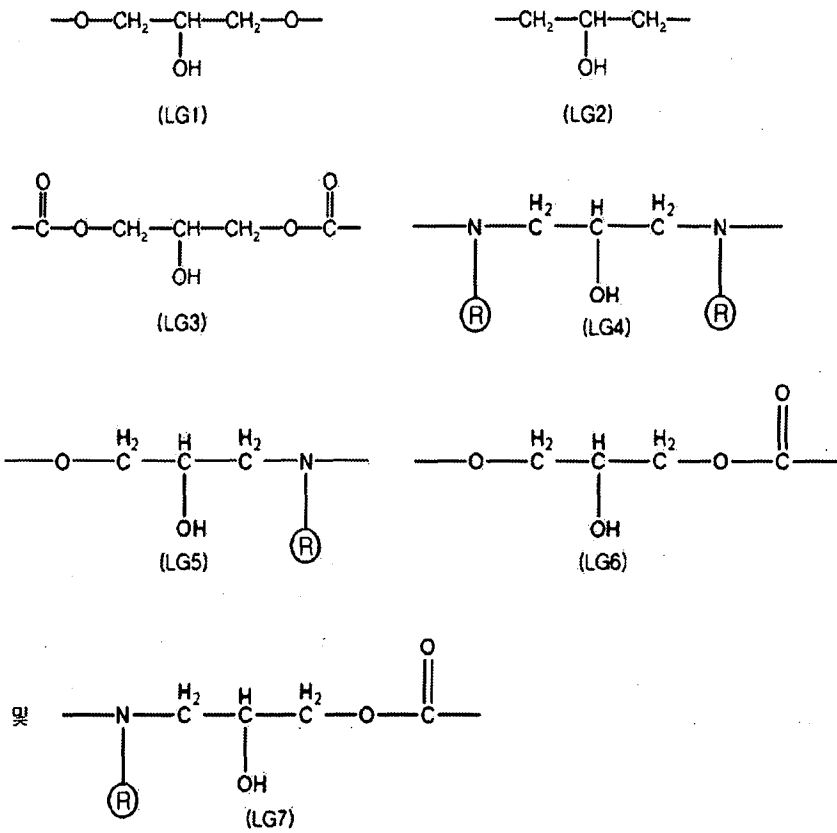
이때,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

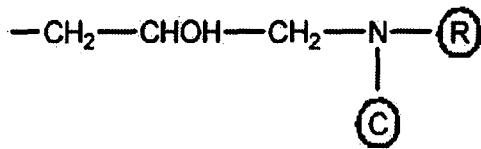
[화학식 S5(0)]



[화학식 6(1)]



상기 화학식 LG4, LG5, 및 LG7에서 $\text{\textcircled{R}}$ 은 수소, 글리시딜기 또는



이며, 여기에서, $\text{\textcircled{C}}$ 는 다른 코어에 대한

연결부위이며, $\text{\textcircled{R}}$ 은 상기 정의된 $\text{\textcircled{R}}$ 을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라,

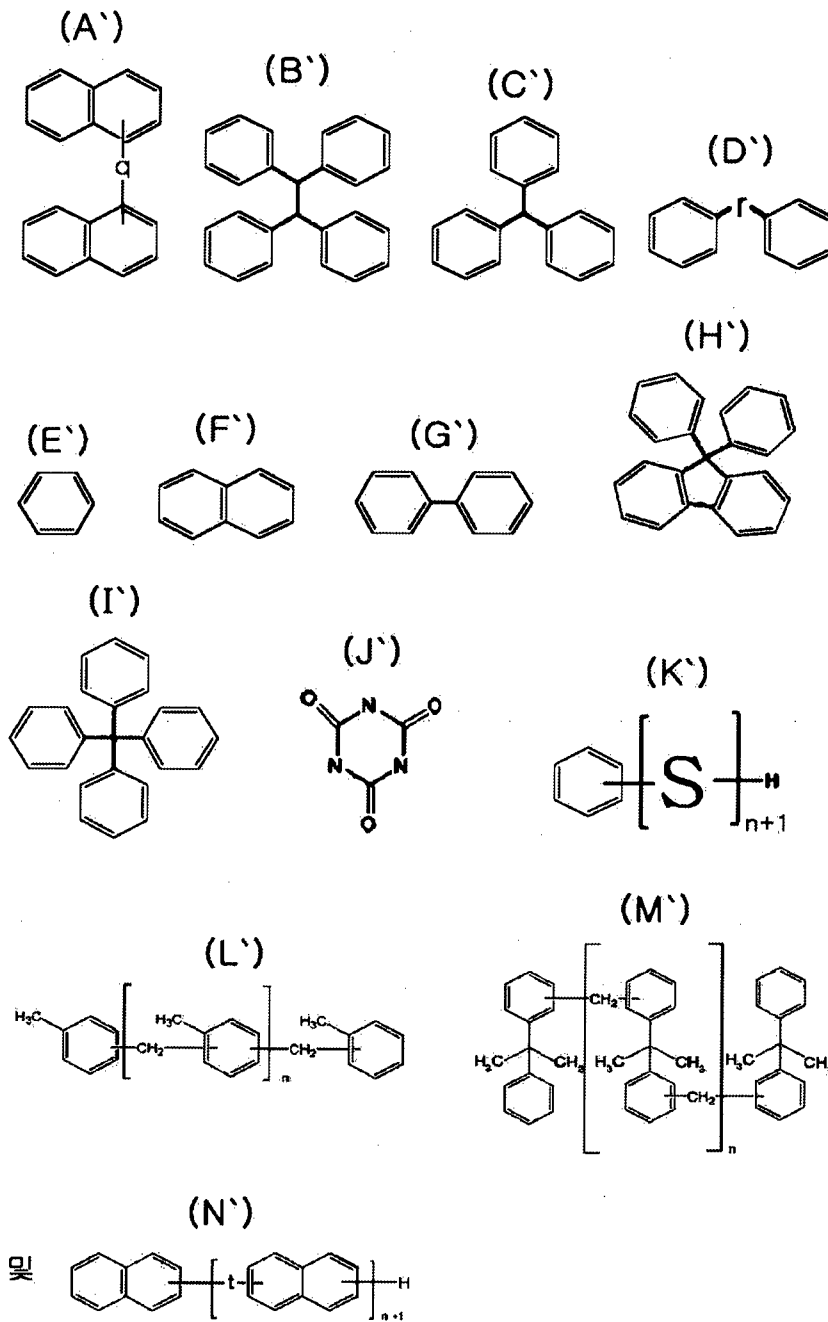
$\text{\textcircled{R}}$ 이 반복된다.)

【청구항 13】

제8항 또는 제10항에 있어서, 상기 제1단계에서 얻어지는 중간생성물은

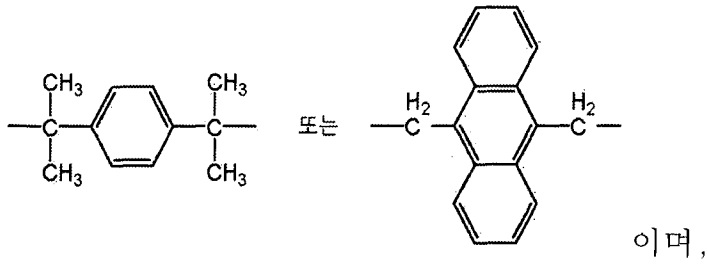
하기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어
그리고 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도
1개의 치환기, 및 하기 화학식 S51 내지 S55로 구성되는 그룹으로부터 선택되는
적어도 2개의 에폭시기를 가지며,

상기 화학식 (A') 내지 (N')의 코어가 2이상인 경우에, 화학식 (A') 내지
(I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로
선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 연결기로 연결되는,
알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

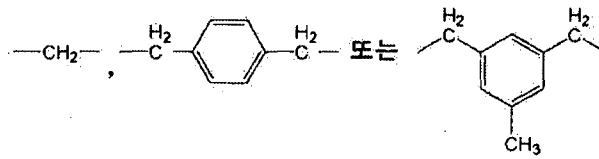
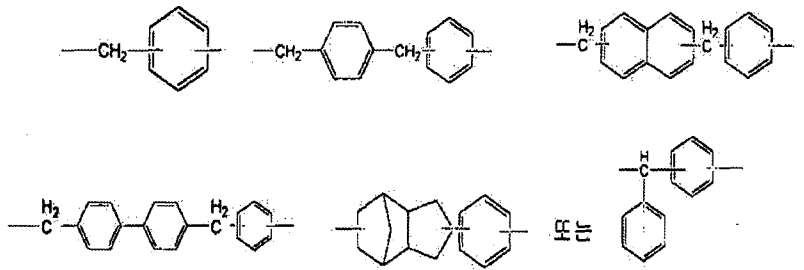
화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



화학식

K'에서

s는

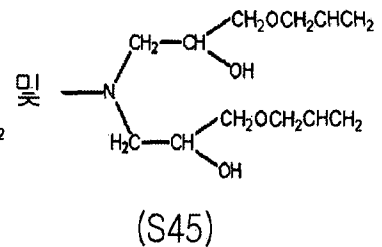
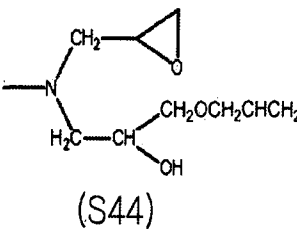
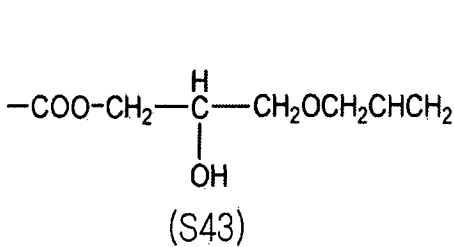
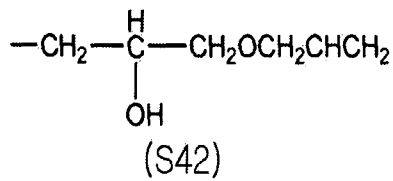
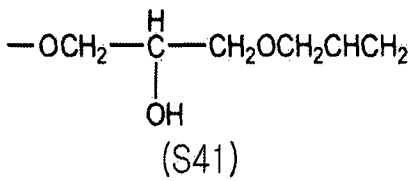


화학식 N'에서 t는

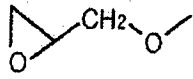
이때,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

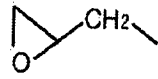
[화학식 S4]



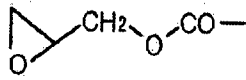
[화학식 S5(1)]



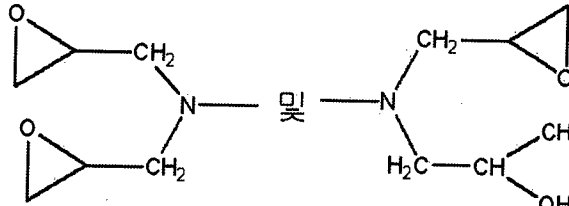
(S51)



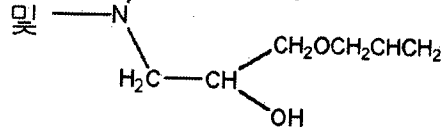
(S52)



(S53)

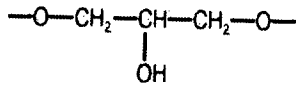


(S54)

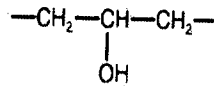


(S55)

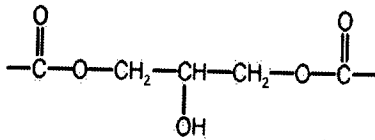
[화학식 6(1)]



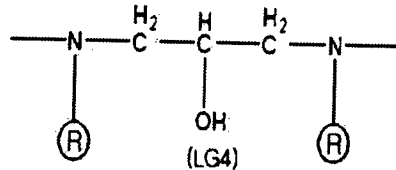
(LG1)



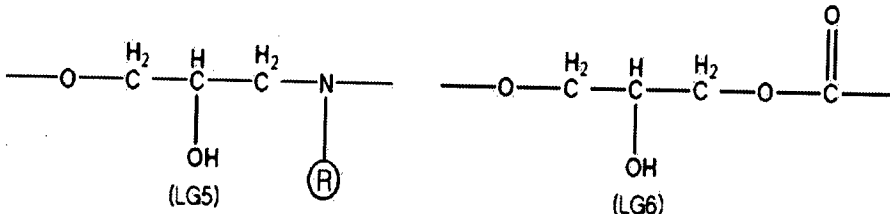
(LG2)



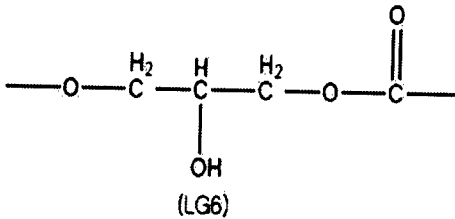
(LG3)



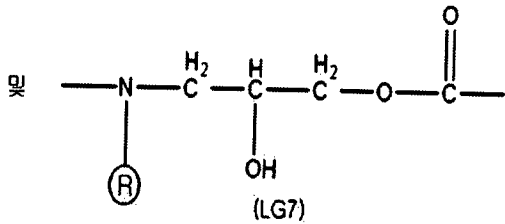
(LG4)



(LG5)

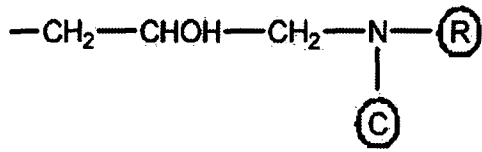


(LG6)



(LG7)

(상기 화학식 LG4, LG5, 및 LG7에서 \textcircled{R} 은 수소, 글리시딜기 또는



이며, 여기에서, \textcircled{C} 는 다른 코어에 대한

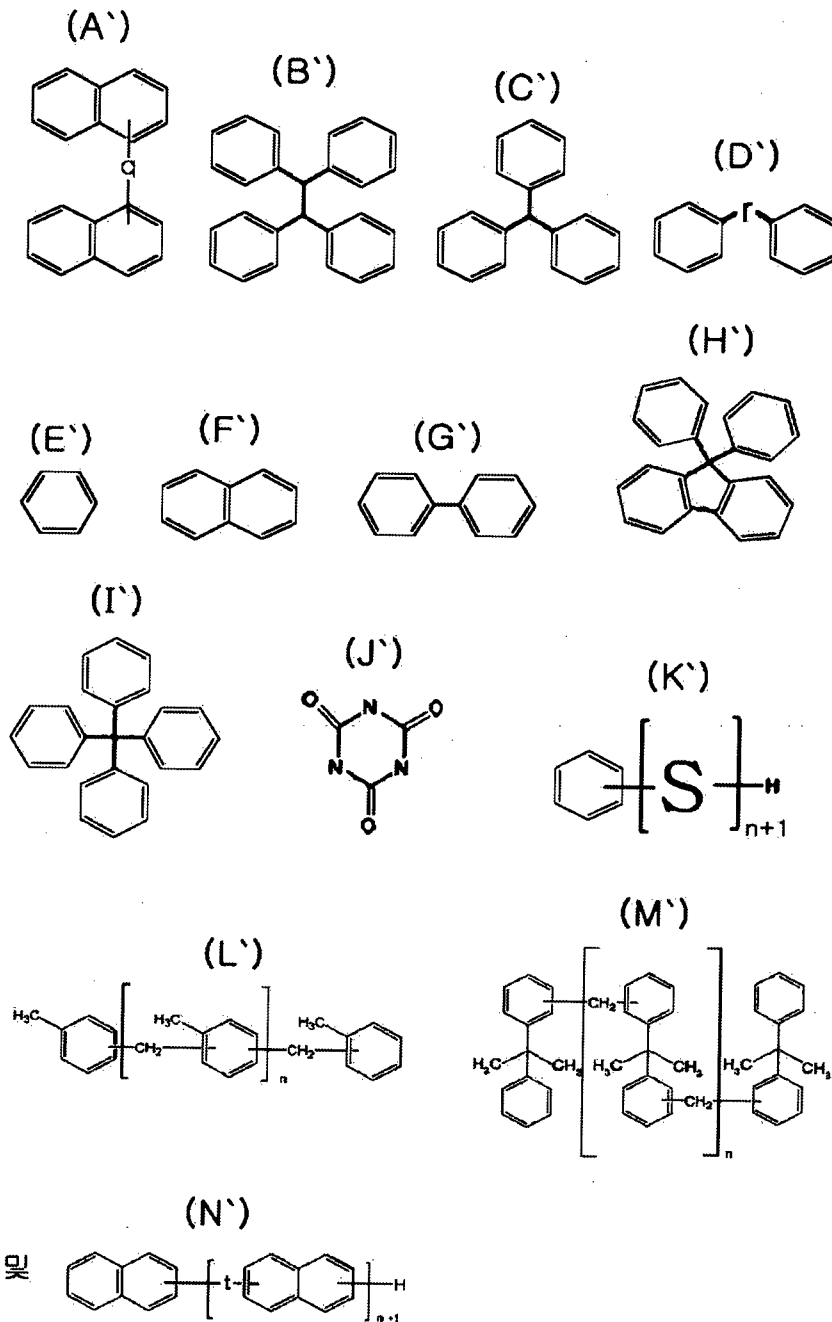
연결부위이며, \textcircled{R} 은 상기 정의된 \textcircled{R} 을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라,

\textcircled{R} 이 반복된다.)

【청구항 14】

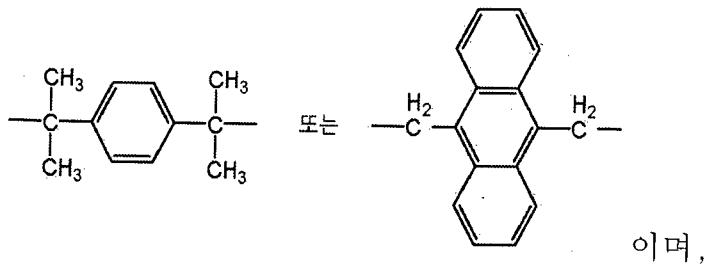
제8항에 있어서, 상기 제2단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 상기 화학식 S11 내지 S16로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기, 하기 화학식 S51 내지 S55 및 S57로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 에폭시기, 및 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 임의의 치환기를 가지며,

상기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2이상인 경우에, 상기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG14 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 및 LG9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

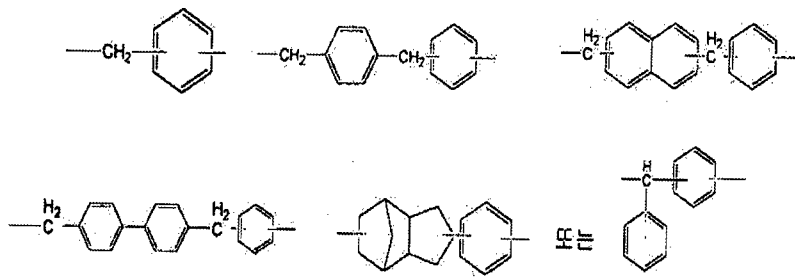
화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



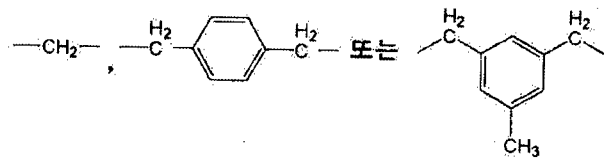
화학식

K'에서

s는



이때,

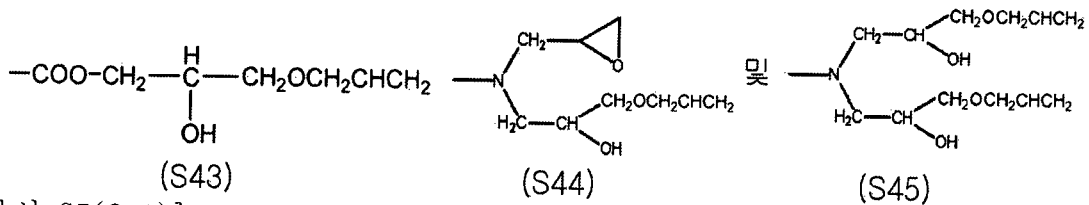
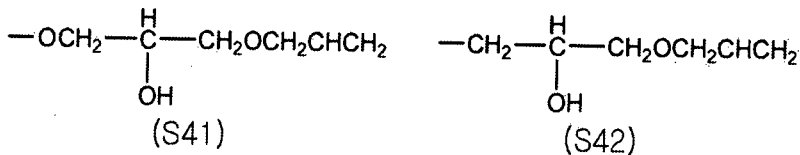


화학식 N'에서 t는

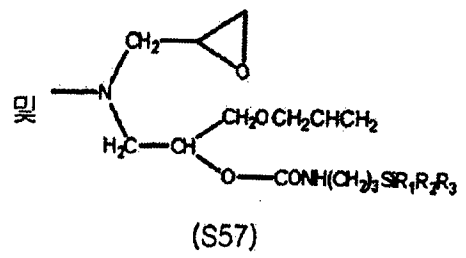
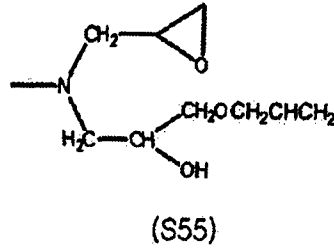
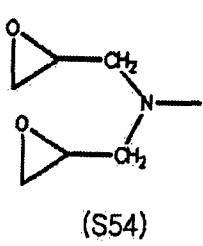
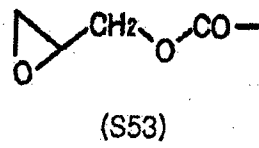
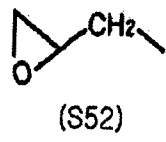
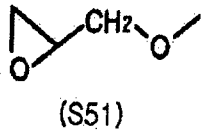
이때,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

[화학식 S4]

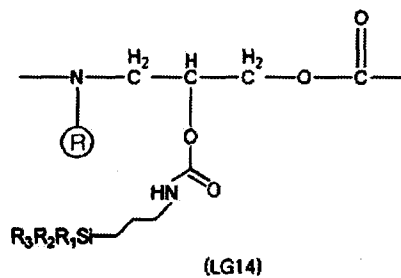
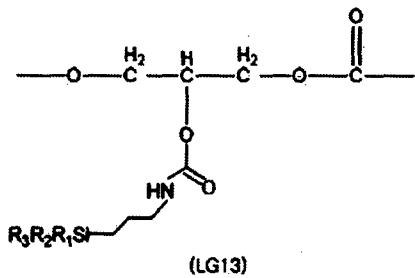
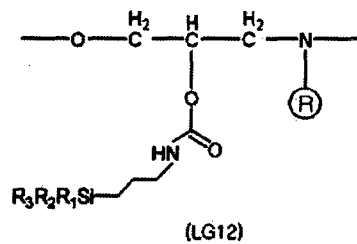
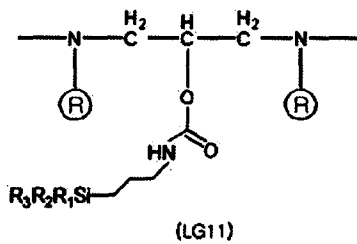
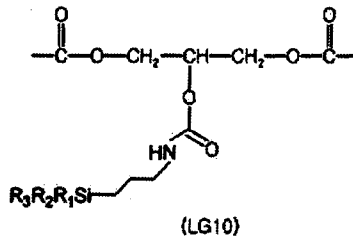
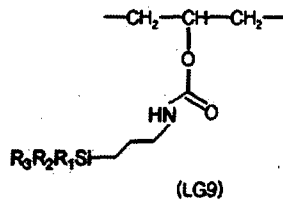
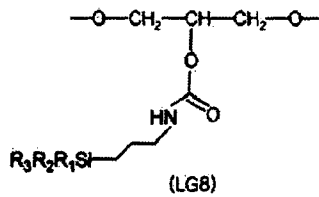
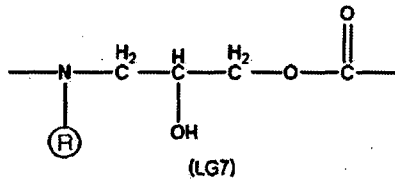
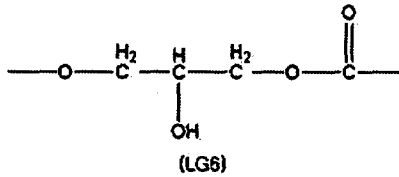
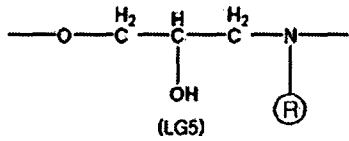
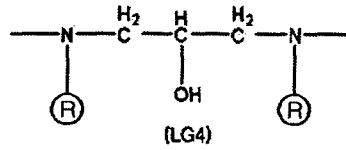
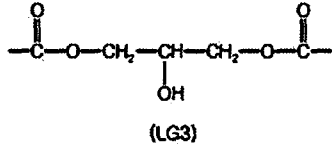
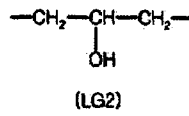
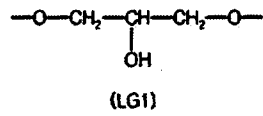


[화학식 S5(2-1)]



(상기 화학식 S57에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

[화학식 6(2)]

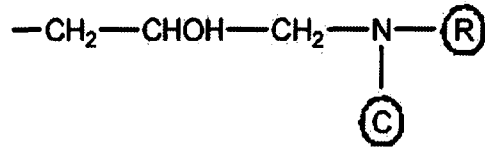


(화학식 LG8 내지 LG14에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지

5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및

알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이며,

상기 화학식 LG4, LG5, LG7, LG11, LG12 및 LG14에서 \textcircled{R} 은 수소,



글리시딜기 또는

이며, 여기에서, \textcircled{C} 는 다른

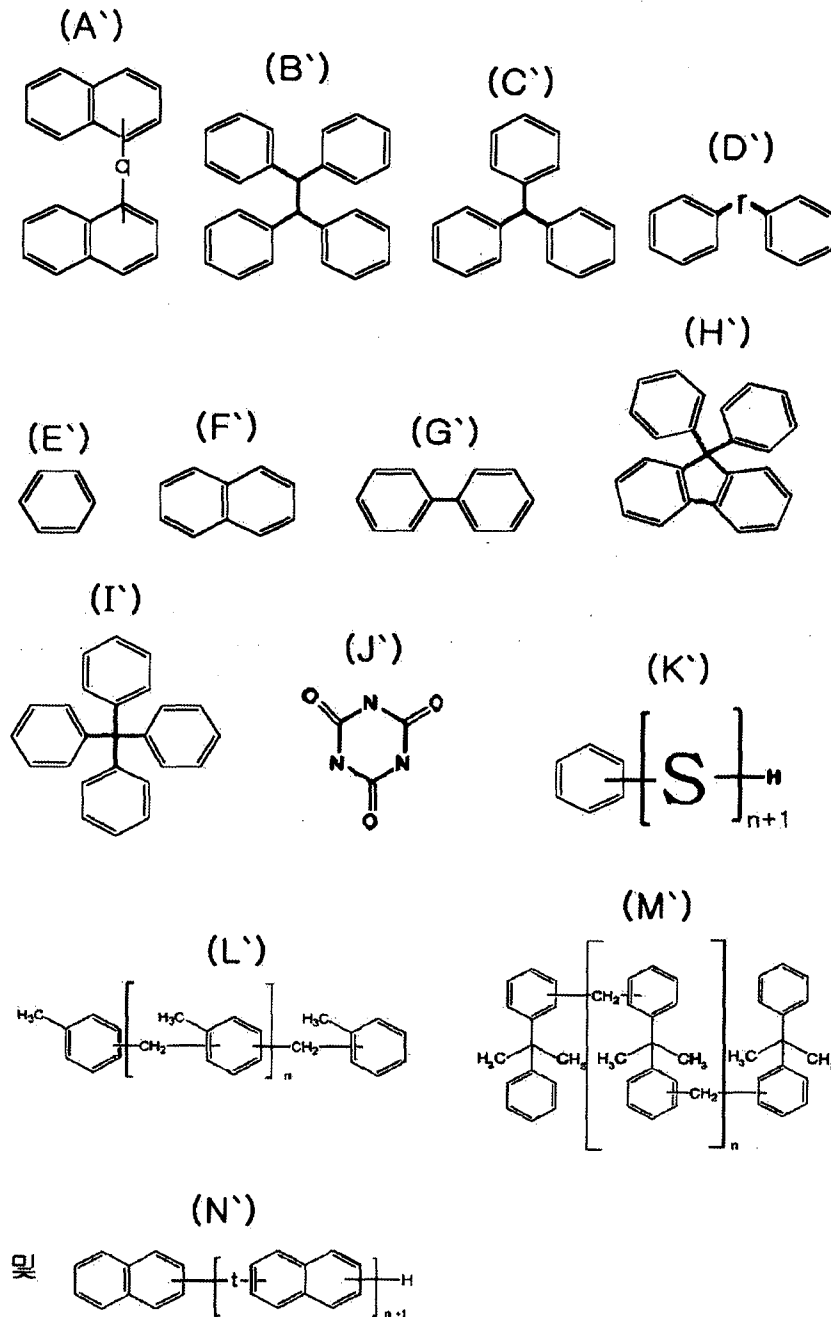
코어에 대한 연결부위이며, \textcircled{R} 은 상기 정의된 \textcircled{R} 을 나타내는 것으로, 코어의

반복수에 따라, \textcircled{R} 이 반복된다.)

【청구항 15】

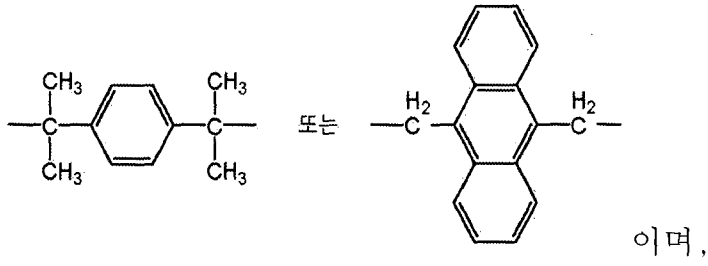
제9항에 있어서, 상기 제3단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 상기 화학식 S11 내지 S16 및 상기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기, 하기 화학식 S51 내지 S58로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 에폭시기, 및 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 임의의 치환기를 가지며,

상기 화학식 (A') 내지 (J')의 코어가 2 이상인 경우에, 상기 화학식 (A') 내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 및 LG9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

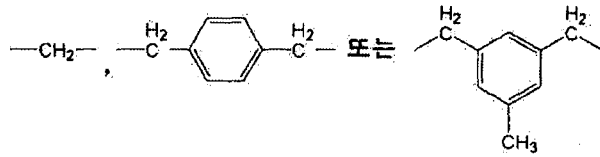
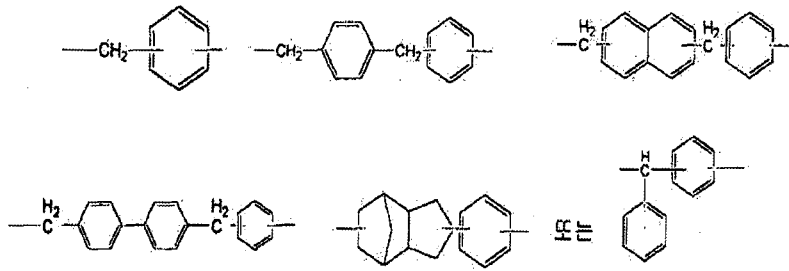
화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,



화학식

K'에서

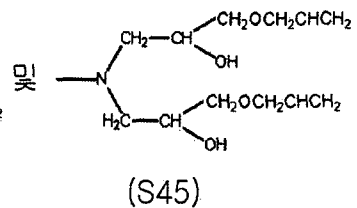
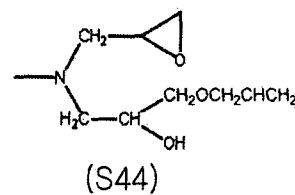
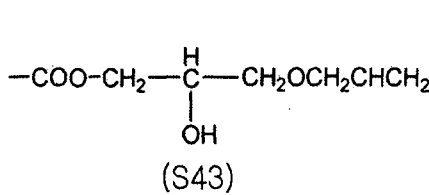
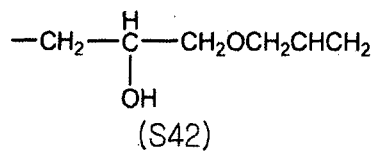
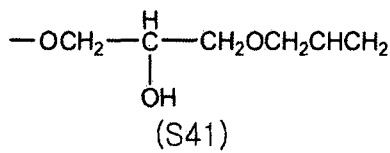
s는



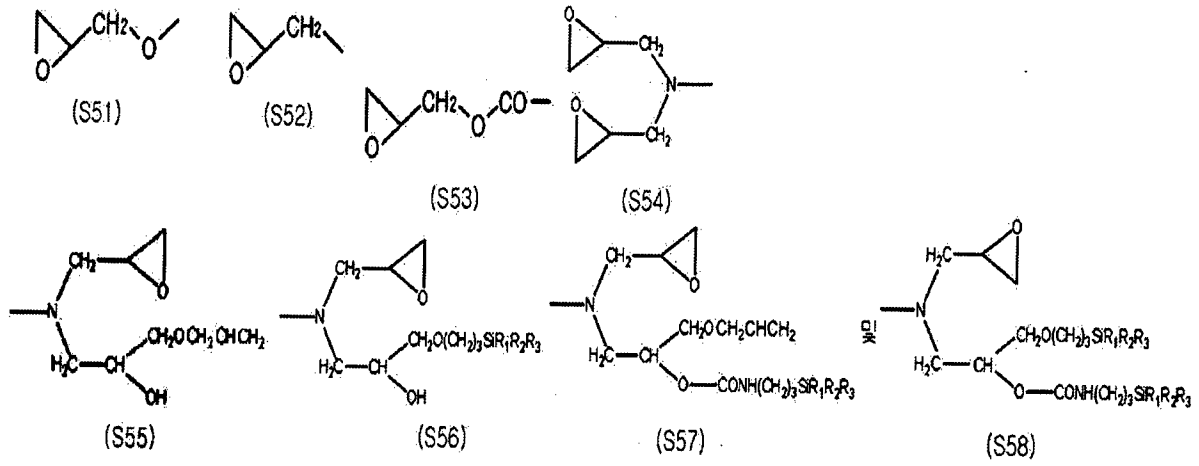
화학식 N'에서 t는

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

[화학식 S4]

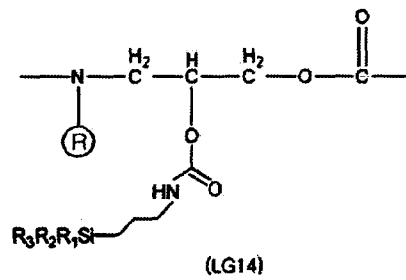
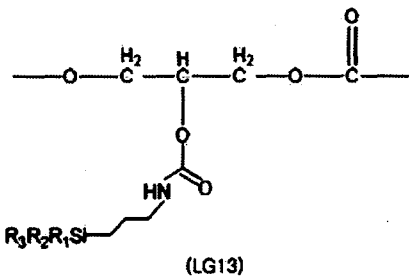
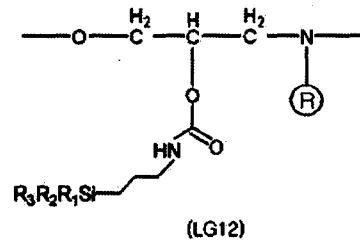
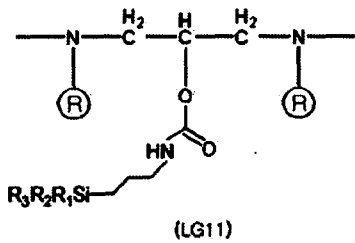
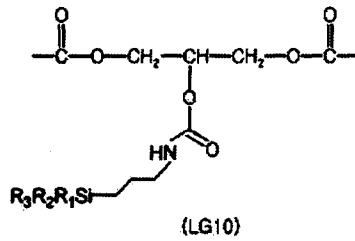
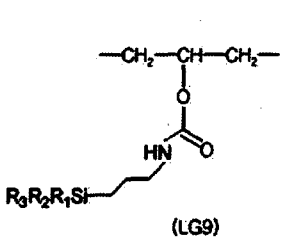
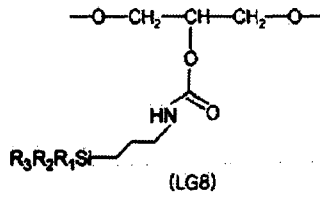
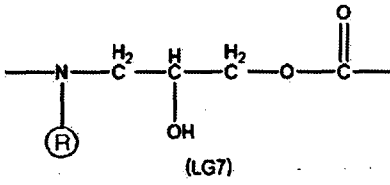
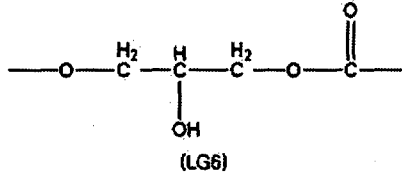
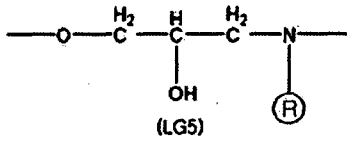
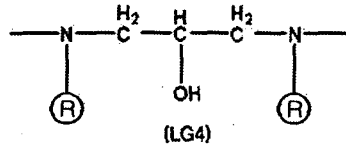
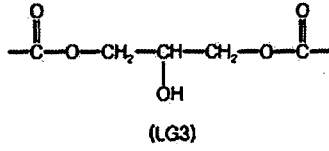
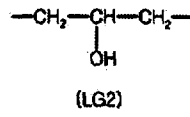
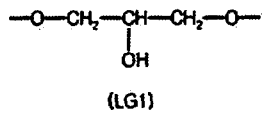


[화학식 S5(3-1)]

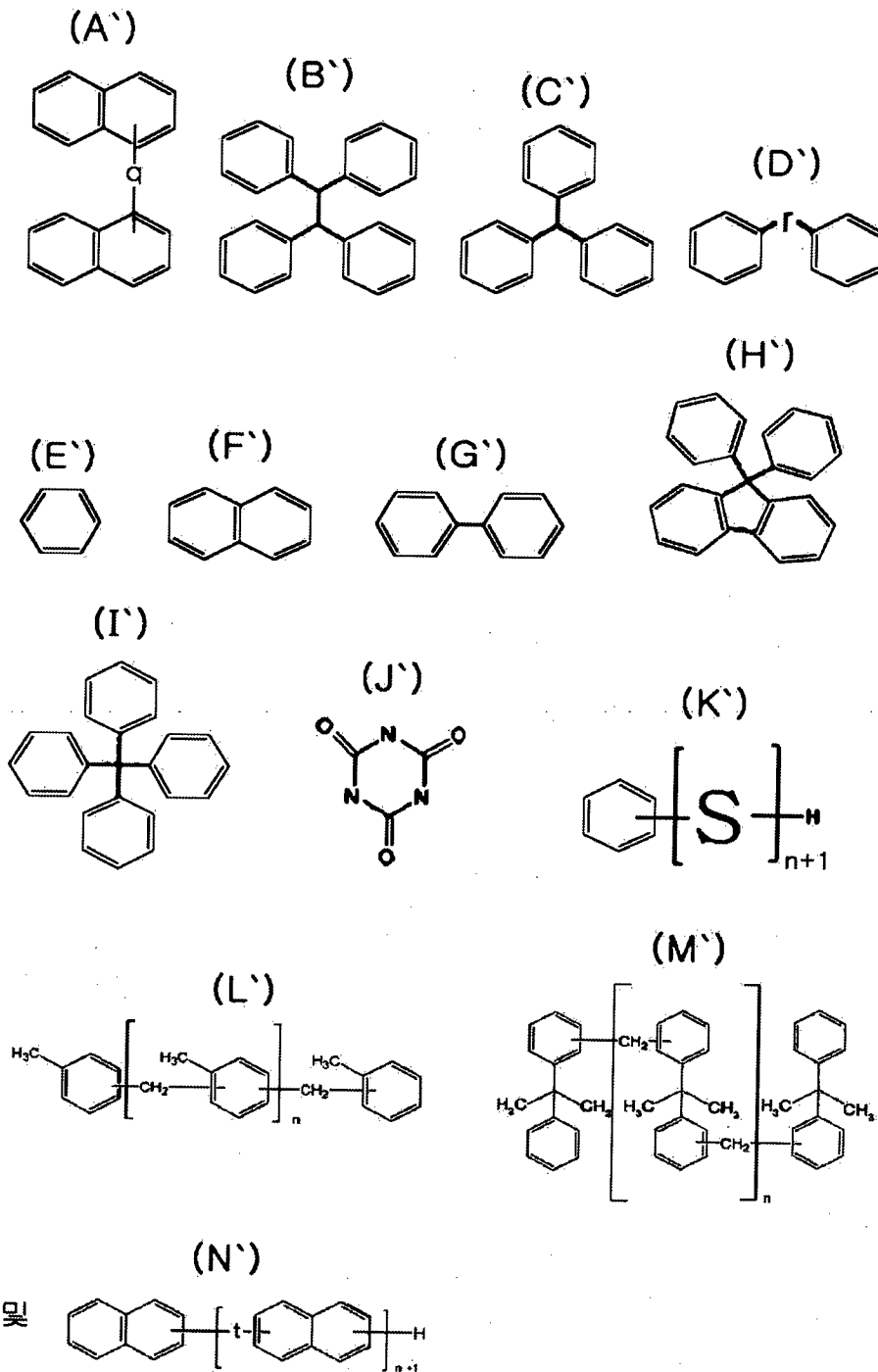


(상기 화학식 S56 내지 S58에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

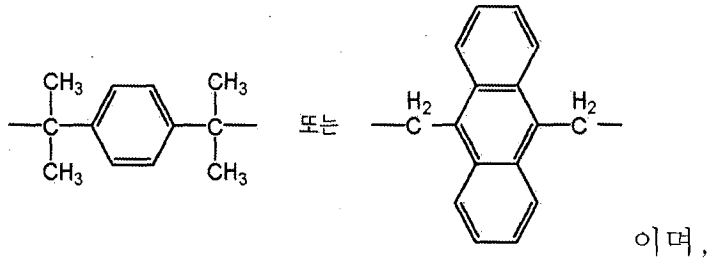
[화학식 6(2)]



(화학식 LG8 내지 LG14에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,
 화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,

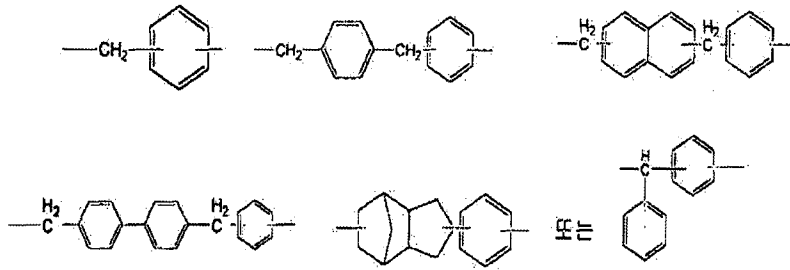


이며,

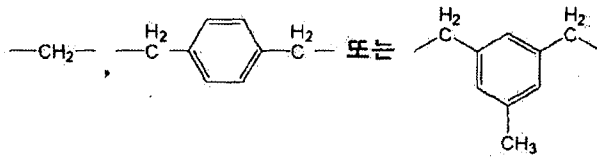
화학식

K'에서

s는



이며,

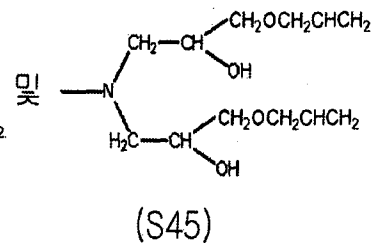
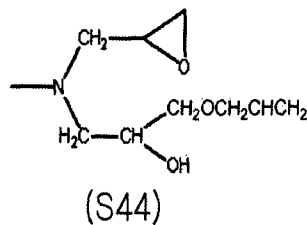
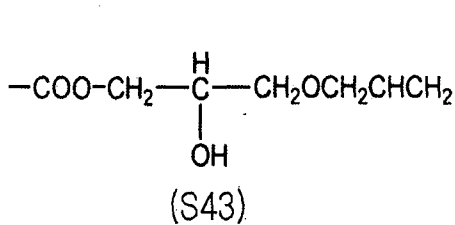
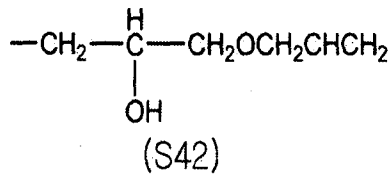
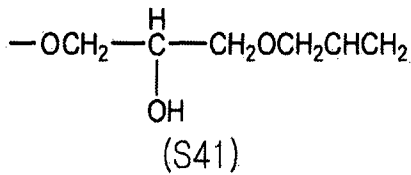


화학식 N'에서 t는

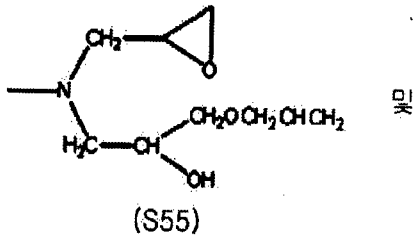
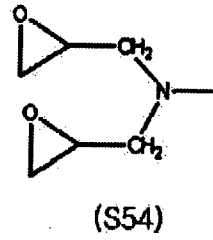
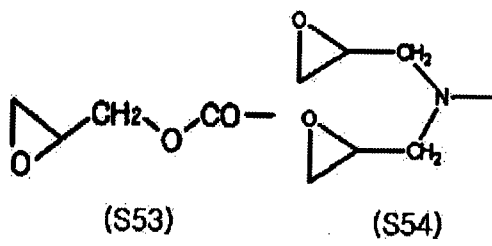
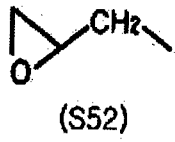
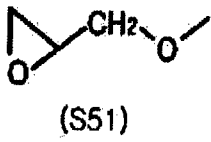
이며,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

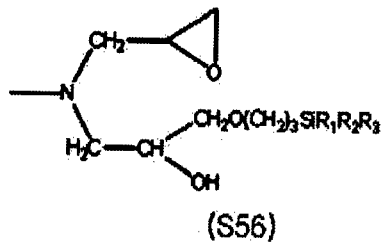
[화학식 S4]



[화학식 S5(2-2)]

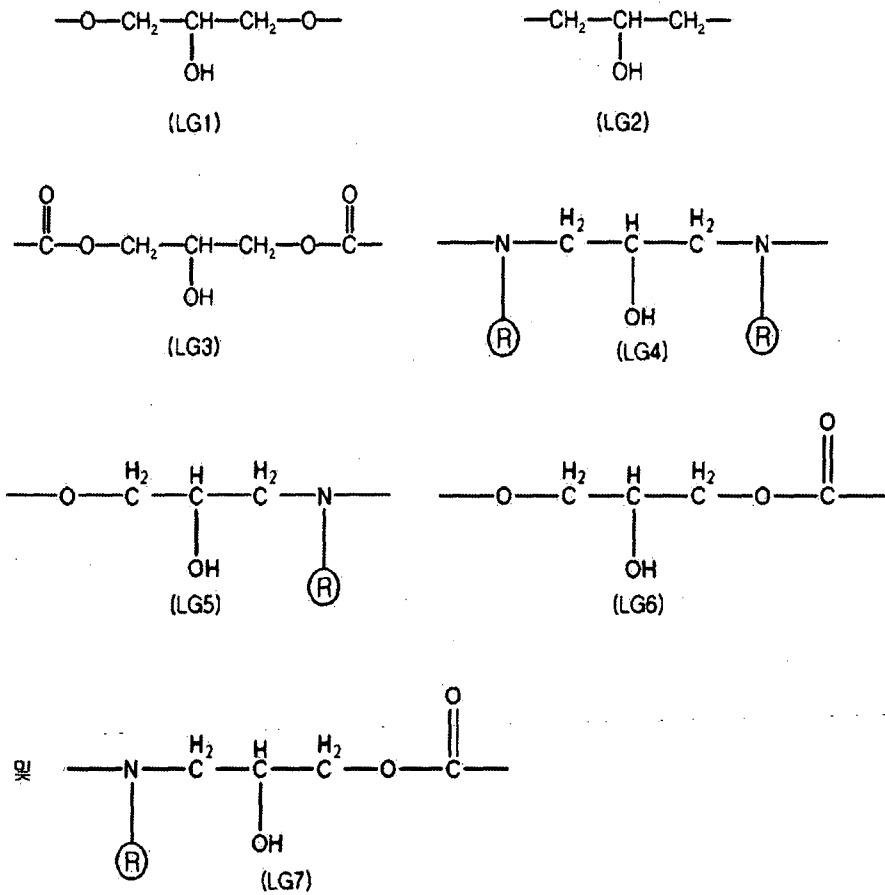


OR

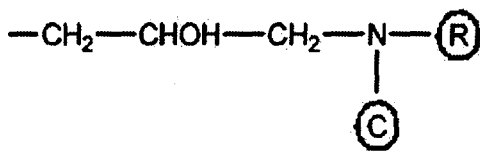


(상기 화학식 S56에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

[화학식 6(1)]



(상기 화학식 LG4, LG5, 및 LG7에서 $\text{\textcircled{R}}$ 은 수소, 글리시딜기 또는



이며, 여기에서, $\text{\textcircled{C}}$ 는 다른 코어에 대한

연결부위이며, $\text{\textcircled{R}}$ 은 상기 정의된 $\text{\textcircled{R}}$ 을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라,

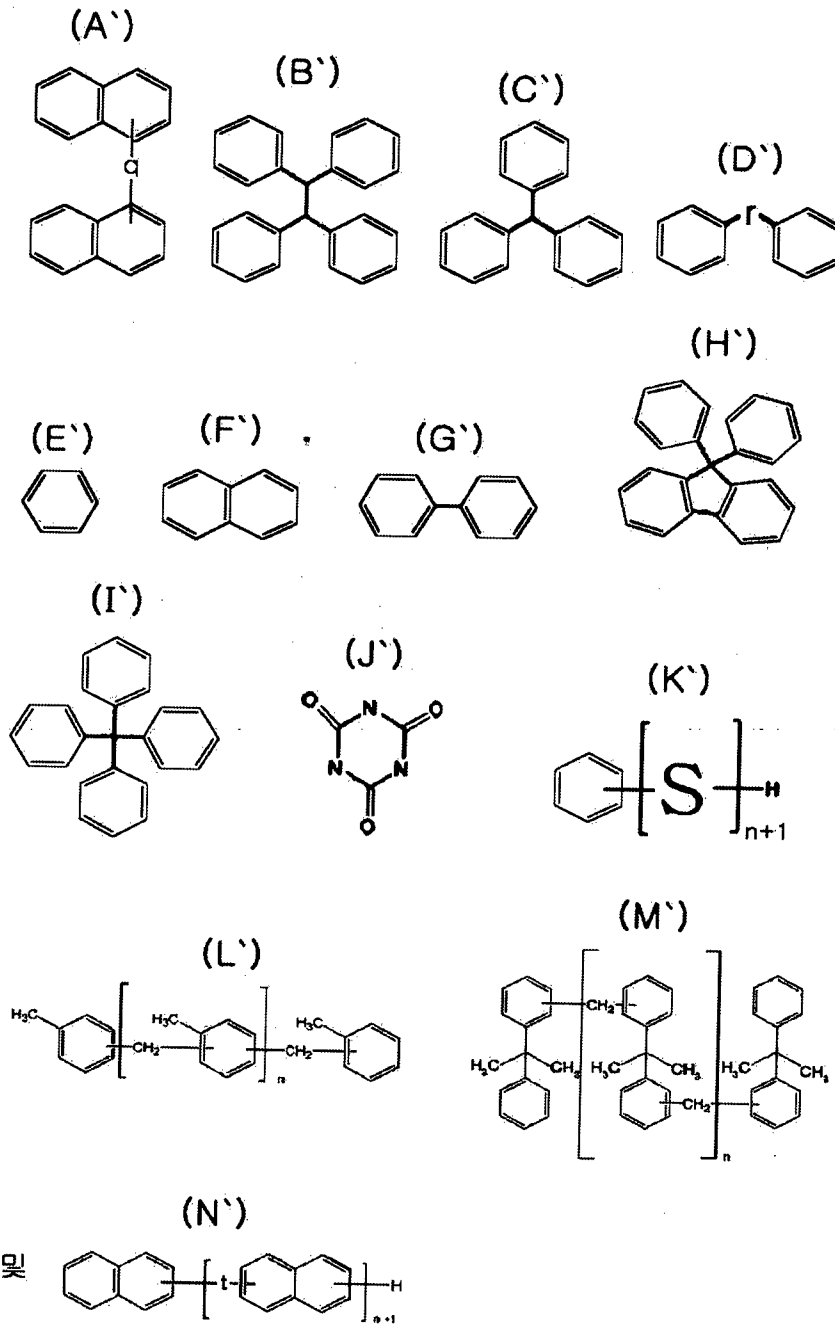
$\text{\textcircled{R}}$ 이 반복된다.)

【청구항 17】

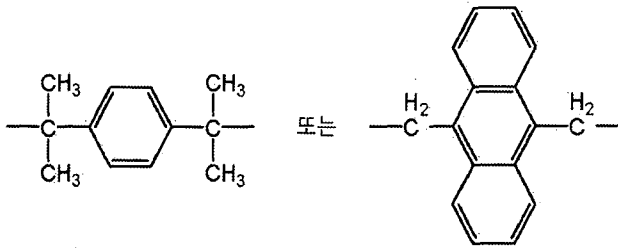
제11항에 있어서, 상기 제3단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 (A') 내지 (N')로 구성되는 그룹으로부터 선택되는

일종의 코어 및 상기 화학식 S21 내지 S26로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기, 및 상기 화학식 S31 내지 S38로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S3 치환기로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알콕시실릴기, 하기 화학식 S51 내지 S58로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 2개의 에폭시기, 및 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 임의의 치환기를 가지며,

상기 화학식 (A')내지 (J')의 코어가 2이상인 경우에, 상기 화학식 (A')내지 (I')의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 그리고 화학식 (J')의 코어는 LG2 및 LG9로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 연결기로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.



(화학식 A'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,
 화학식 D'에서, -r-는 -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -SO₂-, -S-,

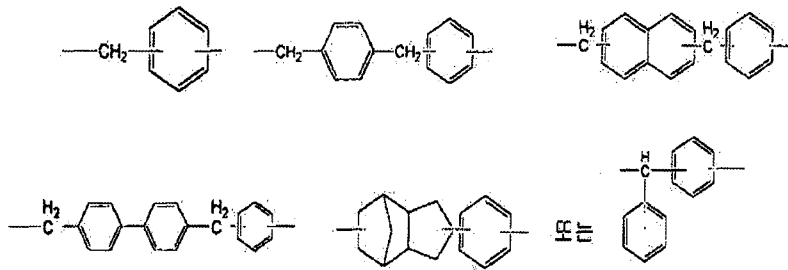


이며,

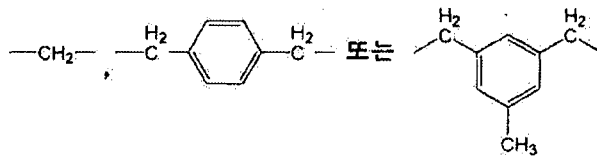
화학식

K'에서

s는



이며,

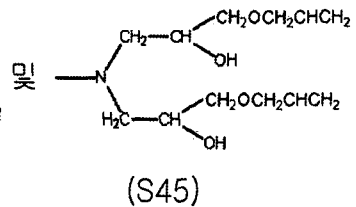
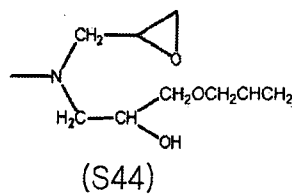
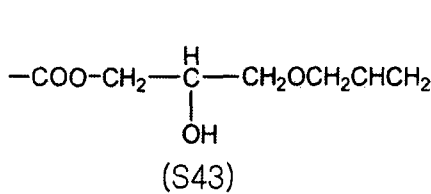
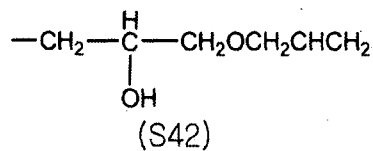
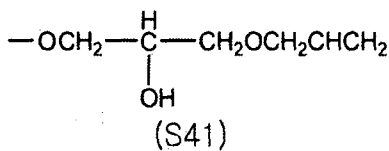


화학식 N'에서 t는

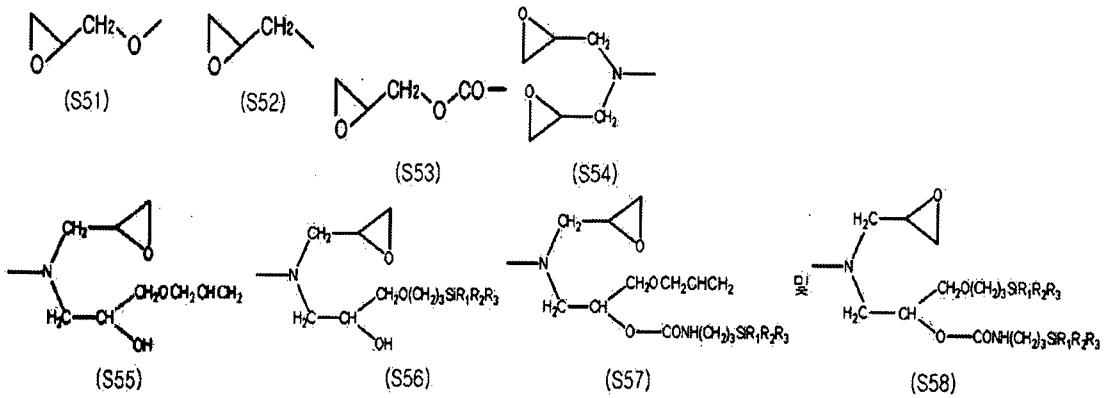
이며,

화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수이다.)

[화학식 S4]

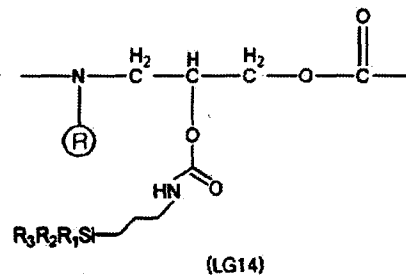
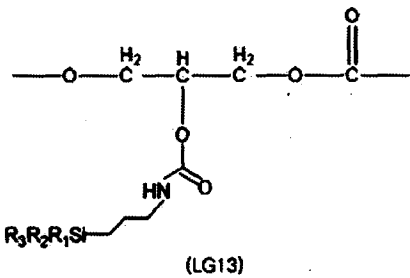
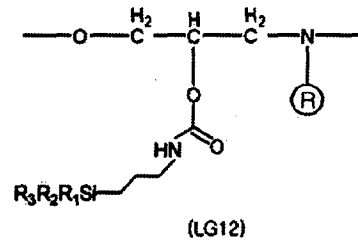
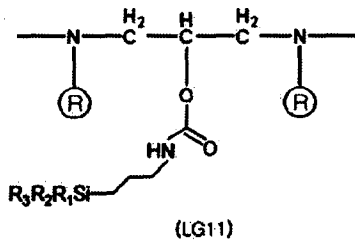
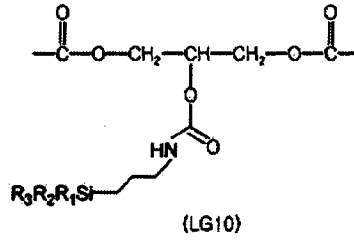
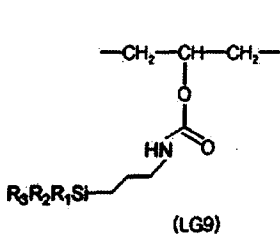
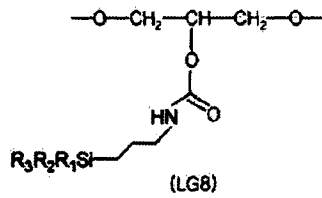
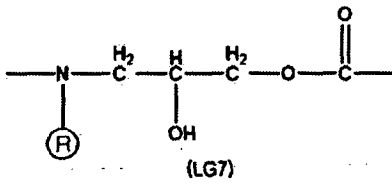
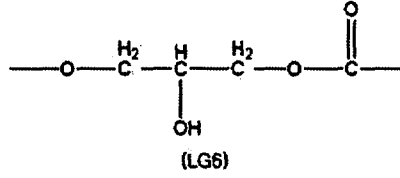
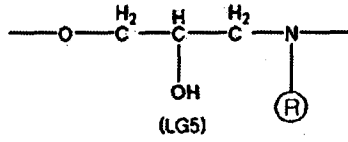
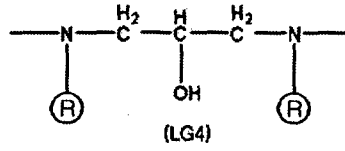
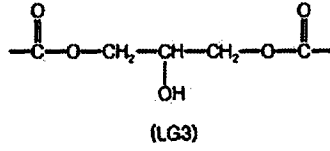
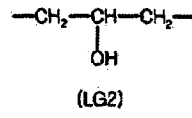
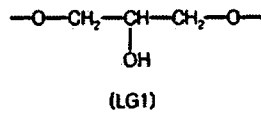


[화학식 S5(3-2)]



(상기 화학식 S56 내지 S58에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이다.)

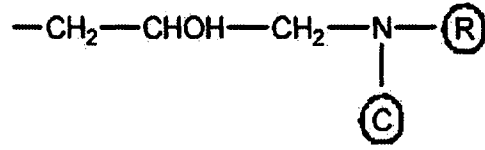
[화학식 6(2)]



(화학식 LG8 내지 LG14에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및

알킬기는 직쇄 또는 분지쇄이며,

상기 화학식 LG4, LG5, LG7, LG11, LG12 및 LG14에서 \textcircled{R} 은 수소,



글리시딜기 또는 \textcircled{C} 이며, 여기에서, \textcircled{C} 는 다른 코어에 대한 연결부위이며, \textcircled{R} 은 상기 정의된 \textcircled{R} 을 나타내는 것으로, 코어의 반복수에 따라, \textcircled{R} 이 반복된다.)

【청구항 18】

제8항 또는 제10항에 있어서, 상기 제1단계는 상기 출발물질의 에폭시기 1 당량에 대하여 상기 알릴알코올이 0.1 내지 10 당량이 되도록 반응되는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

【청구항 19】

제8항 또는 제10항에 있어서, 상기 제1단계는 상온 내지 120°C로 1시간 내지 120시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

【청구항 20】

제8항에 있어서, 상기 제2단계는 상기 중간생성물의 히드록시기 1당량에 대하여 상기 화학식 B1의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

【청구항 21】

제10항에 있어서, 상기 제2단계는 상기 중간생성물의 알릴기 1당량에 대하여 상기 화학식 B2의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

【청구항 22】

제8항 또는 제10항에 있어서, 상기 제2단계는 상온 내지 120°C에서 1시간 내지 72시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

【청구항 23】

제9항에 있어서, 상기 임의의 제3단계는 상기 제2단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 알릴기 1당량에 대하여 상기 화학식 B2의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

【청구항 24】

제11항에 있어서, 상기 임의의 제3단계는 상기 제2단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 히드록시기 1당량에 대하여 상기 화학식 B1의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

【청구항 25】

제9항 또는 제11항에 있어서, 상기 임의의 제3단계는 상온 내지 120°C에서 1시간 내지 72시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

【청구항 26】

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물.

【청구항 27】

제26항에 있어서, 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리 글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 에폭시 화합물을 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

【청구항 28】

제27항에 있어서, 상기 에폭시 화합물은 코어구조로 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 시클로

지방족, 또는 노볼락 유니트를 갖는 에폭시 조성물.

【청구항 29】

제27항에 있어서, 에폭시 화합물의 총 중량을 기준으로 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 10 내지 100wt% 및 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 일종의 에폭시 화합물 0wt% 내지 90wt%를 포함하는 에폭시 조성물.

【청구항 30】

제29항에 있어서, 에폭시 화합물의 총 중량을 기준으로 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 30 내지 100wt% 및 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 일종의 에폭시 화합물 0wt% 내지 70wt%를 포함하는 에폭시 조성물.

【청구항 31】

제26항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 무기입자 또는 섬유로

구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 충전제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

【청구항 32】

제31항에 있어서, 상기 무기입자는 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소 및 질화알루미늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 금속산화물, 및 T-10형 실세스퀴녹산, 래더형 실세스퀴녹산, 및 케이지형 실세스퀴녹산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물.

【청구항 33】

제33항에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 95wt%인 에폭시 조성물.

【청구항 34】

제33항에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 30wt% 내지 95wt%인 에폭시 조성물.

【청구항 35】

제33항에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 60wt%인 에폭시 조성물.

【청구항 36】

제31항에 있어서, 상기 섬유는 E 유리섬유, T 유리섬유, S 유리섬유, NE 유리섬유, D 유리섬유, H 유리섬유, 및 석영으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유리섬유 및 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 전방향족 섬유, 폴리옥시벤자졸 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에테르 술폰 섬유, 폴리비닐리덴플로라이드 섬유, 폴리에틸렌 술파이드 섬유, 및 폴리에테르에테르케톤 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유기 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물.

【청구항 37】

제36항에 있어서, 상기 섬유는 E 유리섬유인 에폭시 조성물.

【청구항 38】

제36항에 있어서, 상기 섬유는 T 유리섬유인 에폭시 조성물.

【청구항 39】

제31항에 있어서, 상기 섬유는 상기 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량에 대하여 10 wt% 내지 90wt%로 포함되는 에폭시 조성물.

【청구항 40】

제31항에 있어서, 섬유를 포함하는 경우에, 무기입자를 추가로 포함하는

에폭시 조성물.

【청구항 41】

제26항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 경화제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

【청구항 42】

제26항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 알콕시실릴기 반응촉매를 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

【청구항 43】

제42항에 있어서, 상기 알콕시실릴기 반응촉매는 질산, 황산, 염산, 아세트산 및 인산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 무기산, 카르복실기를 갖은 유기산, 암모니아, KOH, NH₄OH, 아민, 전이 금속 알콕사이드, 주석(tin) 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 조성물.

【청구항 44】

제42항에 있어서, 상기 반응촉매는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물에 대하여 0.01 phr 내지 10 phr로 사용되는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 조성물.

【청구항 45】

제42항에 있어서, 물을 추가적으로 포함하는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 조성물.

【청구항 46】

제26항 내지 제45항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 전자재료.

【청구항 47】

제26항 내지 제45항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 기판.

【청구항 48】

제26항 내지 제45항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 필름.

【청구항 49】

제26항 내지 제45항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물로 이루어진 기재층 상에 금속층을 포함하는 적층판.

【청구항 50】

제49항의 적층판을 포함하는 인쇄배선판.

【청구항 51】

제50항의 인쇄배선판을 포함하는 반도체 장치.

【청구항 52】

제26항 내지 제45항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 반도체 패키징 재료.

【청구항 53】

제52항의 반도체 패키징 재료를 포함하는 반도체 장치.

【청구항 54】

제26항 내지 제45항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 접착제.

【청구항 55】

제26항 내지 제45항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 도료.

【청구항 56】

제26항 내지 제45항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 복합재료.

【청구항 57】

제26항 내지 제45항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 프리프레그.

【청구항 58】

제57항의 프리프레그에 금속층이 배치된 적층판.

【청구항 59】

제26항 내지 제45항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물의 경화물.

【청구항 60】

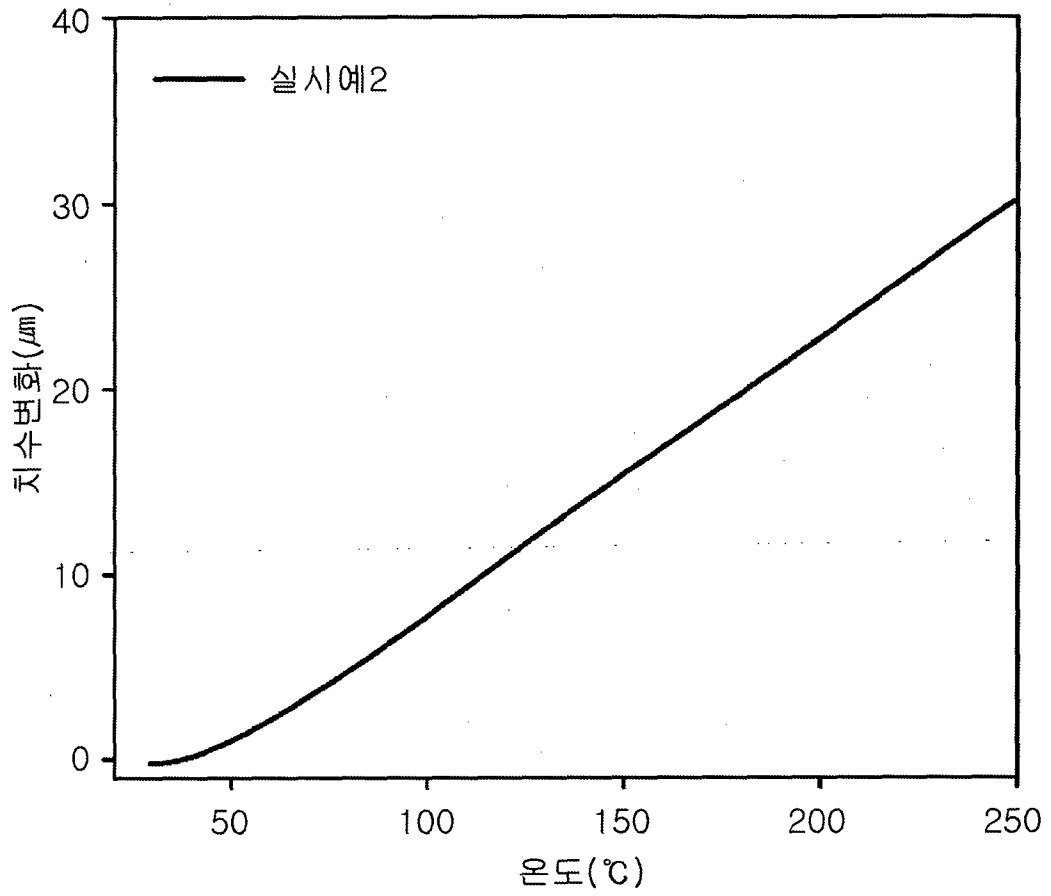
제59항에 있어서, 열팽창계수가 60ppm/°C이하인 에폭시 조성물의 경화물.

【청구항 61】

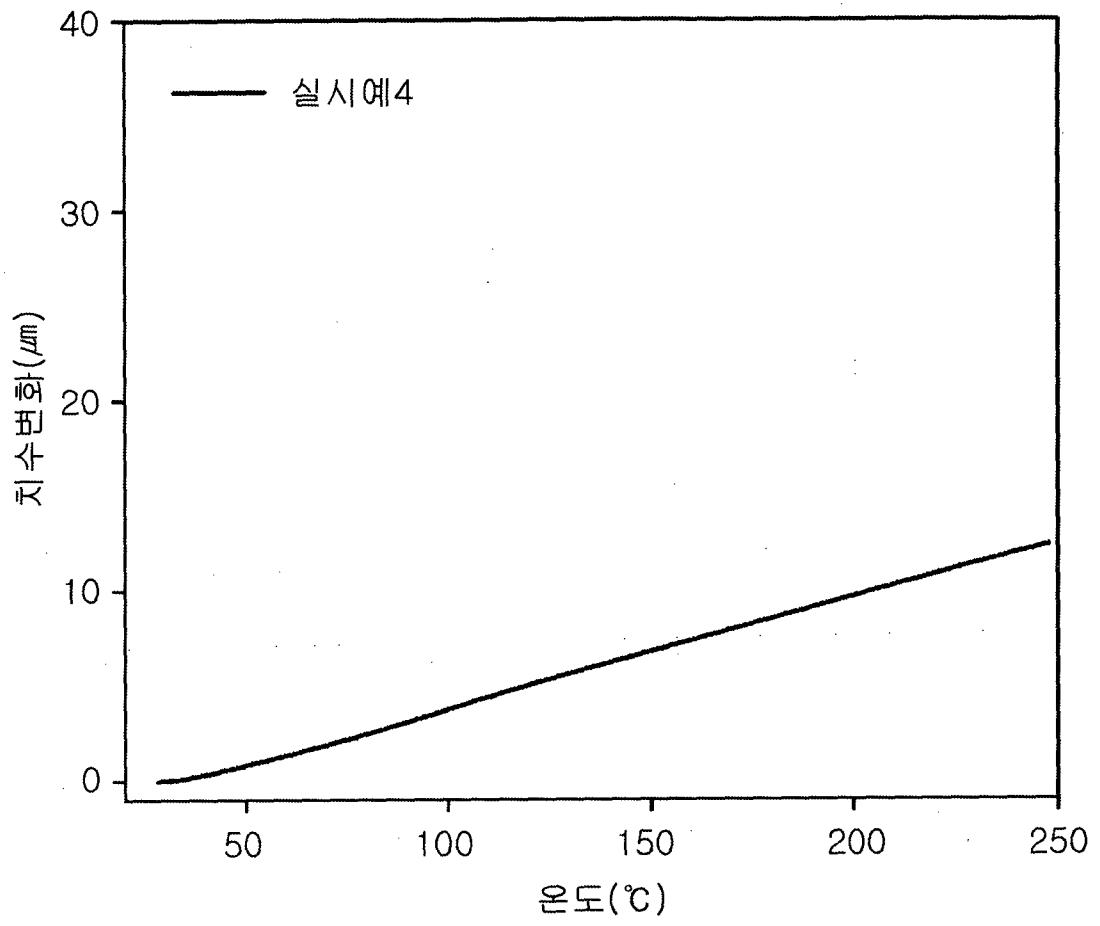
제59항에 있어서, 유리전이온도가 100°C 보다 높거나 유리전이온도를 나타내지 않는 에폭시 조성물의 경화물.

【도면】

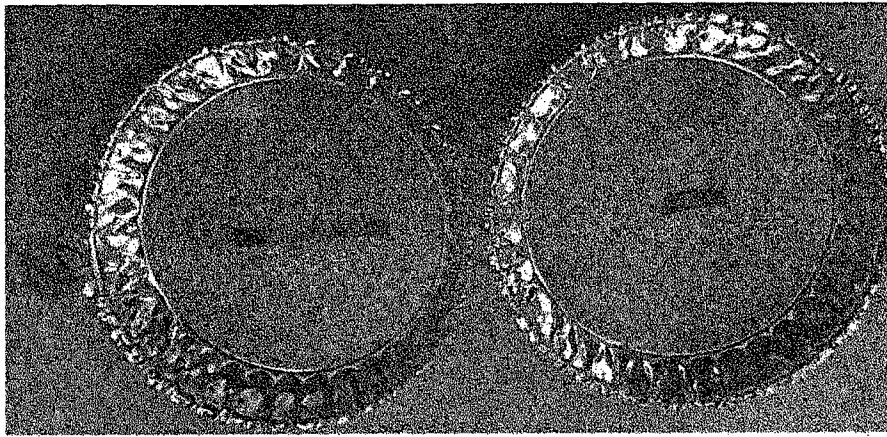
【도 1】



【도 2】



【도 3】



실시에1

비교예1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/008439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 7/10(2006.01)i, C07F 7/08(2006.01)i, H01L 33/52(2010.01)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 7/10; C08L 75/00; C08L 63/00; H01M 4/62; C09J 163/02; B32B 9/04; H01M 4/04; C08G 77/20; C07F 7/08; H01L 33/52

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: alkoxy silyl group, hydroxy group, epoxy group, curing material, core.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2010-0027245 A (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI et al.) 10 March 2010 See pages 9-11.	1-5,8-25
A	US 7223821 B2 (OKUHIRA, Hiroyuki et al.) 29 May 2007 See columns 3-8.	1-5,8-25
A	US 8062468 B2 (FINTER, Jürgen et al.) 22 November 2011 See columns 1, 2, 9 and 10.	7
A	US 8124715 B2 (TANAKA, Hayato et al.) 28 February 2012 See columns 2-6.	1-5,8-25
A	US 7498085 B2 (KASHIWAGI, Tsutomu et al.) 03 March 2009 See columns 9-10.	1-5,8-25



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

28 JANUARY 2014 (28.01.2014)

Date of mailing of the international search report

28 JANUARY 2014 (28.01.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/008439**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **27-30,32-40,43-45,50,51,53,58,60,61**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 27 to 30, 32, 36 to 40, 43 to 45, 50, 51, 53, 58, 60, and 61 refer to the claims which are not drafted in compliance with the manner of claiming dependent claim, claim 33 refers to itself, and claims 34 to 35 refer to claim 33 referring to itself. Thus a meaningful international search can not be carried out.

3. Claims Nos.: **6,26,31,41,42,46-49,52,54-57,59**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/008439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0027245 A	10/03/2010	CN 101816085 A	25/08/2010
		CN 101816085 B	17/04/2013
		EP 2178140 A1	21/04/2010
		JP 05-128873 B2	23/01/2013
		JP 2009-043678 A	26/02/2009
		US 2011-0244326 A1	06/10/2011
		WO 2009-022513 A1	19/02/2009
US 7223821 B2	29/05/2007	DE 102004001100 A1	15/07/2004
		JP 04-176486 B2	05/11/2008
		JP 2004-210977 A	29/07/2004
		US 2004-0167275 A1	26/08/2004
US 8062468 B2	22/11/2011	NONE	
US 8124715 B2	28/02/2012	CN 102050950 A	11/05/2011
		CN 102050950 B	06/03/2013
		JP 2011-116745 A	16/06/2011
		KR 10-2011-0049681 A	12/05/2011
		TW 201116557 A	16/05/2011
		US 2011-0105713 A1	05/05/2011
US 7498085 B2	03/03/2009	JP 04-803339 B2	26/10/2011
		JP 2005-158766 A	16/06/2005
		TW I360233B	11/03/2012
		US 2005-0129957 A1	16/06/2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C07F 7/10(2006.01)i, C07F 7/08(2006.01)i, H01L 33/52(2010.01)j

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07F 7/10; C08L 75/00; C08L 63/00; H01M 4/62; C09J 163/02; B32B 9/04; H01M 4/04; C08G 77/20; C07F 7/08; H01L 33/52

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) & 키워드: 알록시실릴기, 히드록시기, 에폭시기, 경화물, 코어.

C. 관련 문헌

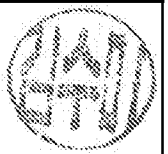
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2010-0027245 A (가부시키가이샤 도요다 지도숫키 외 2명) 2010.03.10 페이지 9-11 참조.	1-5, 8-25
A	US 7223821 B2 (Hiroyuki Okuhira 외 2명) 2007.05.29 컬럼 3-8 참조.	1-5, 8-25
A	US 8062468 B2 (FINTER JRGEN 외 4명) 2011.11.22 컬럼 1, 2, 9, 10 참조.	7
A	US 8124715 B2 (TANAKA HAYATO 외 3명) 2012.02.28 컬럼 2-6 참조.	1-5, 8-25
A	US 7498085 B2 (KASHIWAGI TSUTOMU 외 2명) 2009.03.03 컬럼 9-10 참조.	1-5, 8-25

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 2014년 01월 28일 (28.01.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 01월 28일 (28.01.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김수미 전화번호 +82-42-481-8132
---	------------------------------------



제2기제란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. 청구항: 27-30, 32-40, 43-45, 50, 51, 53, 58, 60, 61
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 27-30, 32, 36-40, 43-45, 50, 51, 53, 58, 60, 61은 종속항 기재방법 위반인 청구항을 인용하고 있으며, 청구항 33항은 자기 자신을 인용하고 있고, 청구항 34-35는 자기 자신을 인용하고 있는 청구항 33항을 인용하고 있어 국제조사를 수행할 수 없습니다.

3. 청구항: 6, 26, 31, 41, 42, 46-49, 52, 54-57, 59
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기제란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

- 이의신청에 관한 기재
- 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
 - 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
 - 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0027245 A	2010/03/10	CN 101816085 A	2010/08/25
		CN 101816085 B	2013/04/17
		EP 2178140 A1	2010/04/21
		JP 05-128873 B2	2013/01/23
		JP 2009-043678 A	2009/02/26
		US 2011-0244326 A1	2011/10/06
		WO 2009-022513 A1	2009/02/19
		US 7223821 B2	2007/05/29
JP 04-176486 B2	2008/11/05		
JP 2004-210977 A	2004/07/29		
US 2004-0167275 A1	2004/08/26		
US 8062468 B2	2011/11/22	없음	
US 8124715 B2	2012/02/28	CN 102050950 A	2011/05/11
		CN 102050950 B	2013/03/06
		JP 2011-116745 A	2011/06/16
		KR 10-2011-0049681 A	2011/05/12
		TW 201116557 A	2011/05/16
		US 2011-0105713 A1	2011/05/05
US 7498085 B2	2009/03/03	JP 04-803339 B2	2011/10/26
		JP 2005-158766 A	2005/06/16
		TW I360233B	2012/03/11
		US 2005-0129957 A1	2005/06/16