

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0115594

(43) 공개일자 2021년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 9/54 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07F 9/5407 (2013.01)

C07F 7/0836 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0031577

(22) 출원일자 2020년03월13일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 케이씨씨

서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

조재형

경기도 용인시 수지구 수풍로 38, 204동 104호(풍덕천동, 수지2차 삼성래미안)

김재효

경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-1(마북동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인성암

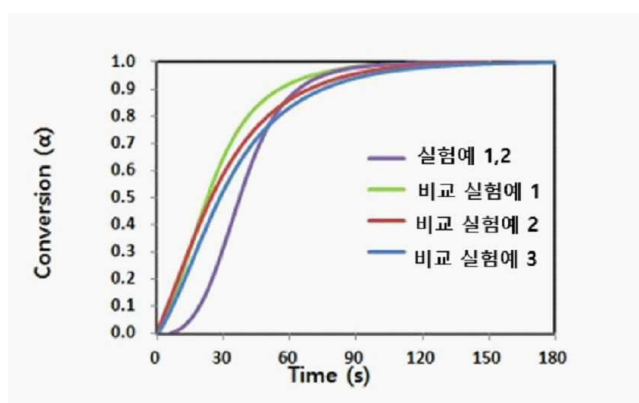
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 포스포늄 실리케이트 화합물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 포스포늄 실리케이트 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 59/688 (2013.01)

(72) 발명자

안지혜

경기도 용인시 수지구 광교중앙로 294(상현동)

한국현

경기도 용인시 기흥구 동백8로 90, 2408동 1306호
(동백동, 백현마을모아미래도1단지아파트)

엄동빈

경기도 용인시 기흥구 연원로42번길 2, 117동 110
1호(마북동, 연원마을 삼호.벽산아파트)

전준섭

서울특별시 용산구 보광로 3-17, 101호 (보광동)

공병선

경기도 용인시 기흥구 동백중앙로 73, 5204동 140
2호(중동, 초당마을현진에버빌)

김승택

경기도 용인시 기흥구 동백8로 27, 1505동 603호(
동백동, 호수마을휴먼시아)

김경섭

경기도 부천시 신상로 45(상동)

정휘인

경기도 구리시 수택천로24번길 27, 나동 403호(수
택동, 대창빌라)

천철홍

서울특별시 광진구 아차산로 552, 6동 1303호(광장
동, 광장극동아파트)

박은준

서울특별시 동대문구 회기로10가길 20, 501호(회기
동, 회기동다세대주택)

배철우

경기도 의정부시 호암로 256, 112동 402호(호원동,
신일유토빌아파트)

박도영

경기도 고양시 일산서구 일현로 128, 805동 702호
(탄현동, 탄현마을8단지아파트)

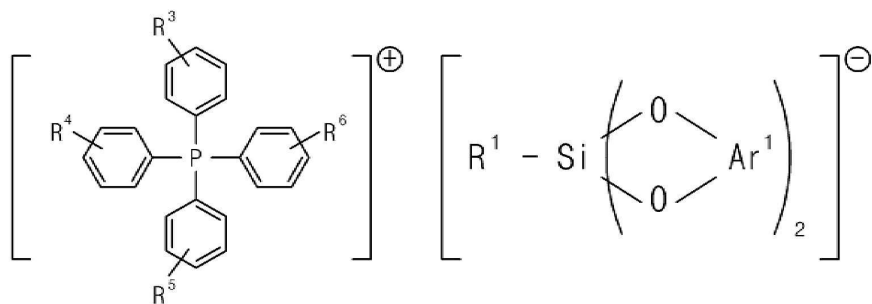
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 포스포늄 실리케이트 화합물:

<화학식 1>



상기 식에서,

Ar¹은 니트로기 또는 카르보닐기로 치환된 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기이고,

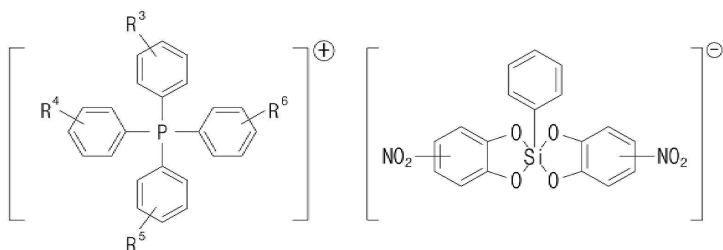
R¹은 치환 또는 비치환의 방향환, 복소환 또는 지방족기를 가지는 유기기이고,

R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 각각, 수소원자, 메틸기, 메톡시기 및 수산기로부터 선택되는 1종을 나타내고, 서로 동일하거나 상이함.

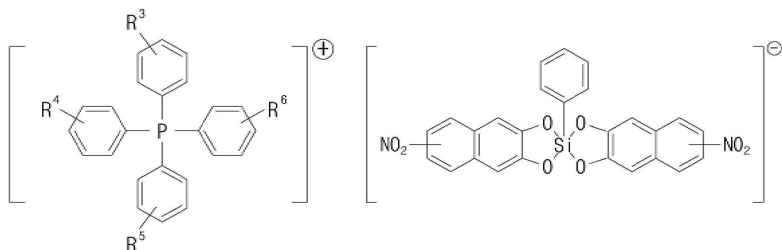
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 포스포늄 실리케이트 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-4 중의 어느 하나로 표시되는 포스포늄 실리케이트 화합물:

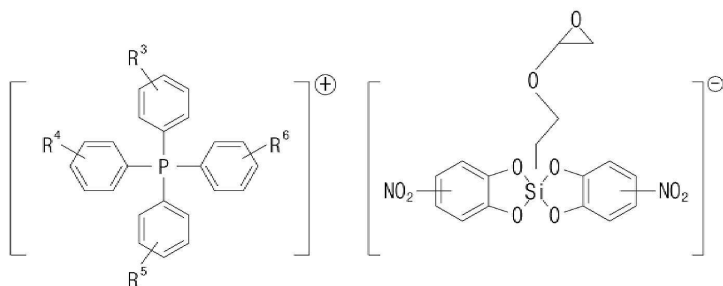
<화학식 1-1>



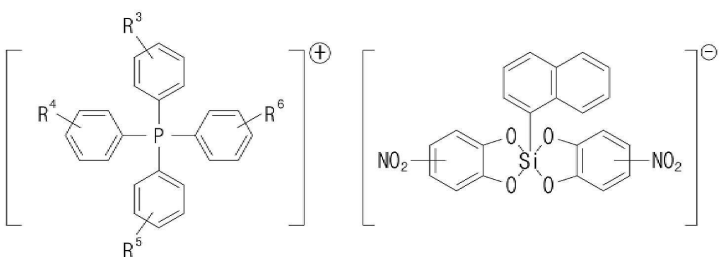
<화학식 1-2>



<화학식 1-3>



<화학식 1-4>



상기 화학식 1-1 내지 1-4에서,

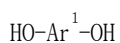
R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각, 수소원자, 메틸기, 메톡시기 및 수산기로부터 선택되는 1종을 나타내고, 서로 동일하거나 상이함.

청구항 3

하기 화학식 2로 표시되는 프로톤 공여체 및 하기 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란 화합물을 반응시키는 제1 단계; 및

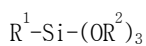
상기 제1 단계의 반응 생성물과 하기 화학식 4로 표시되는 포스포늄염을 반응시키는 제2 단계를 포함하는 포스포늄 실리케이트 화합물 제조방법:

<화학식 2>



상기 식에서, Ar^1 은 니트로기 또는 카르보닐기로 치환된 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기이고,

<화학식 3>

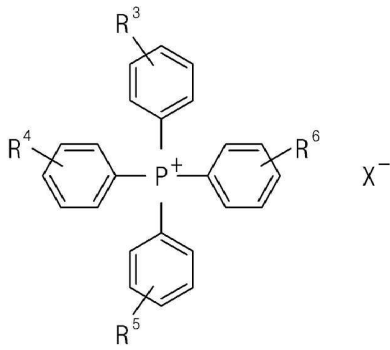


상기 식에서,

R^1 은 치환 또는 비치환의 방향환, 복소환 또는 지방족기를 가지는 유기기이고,

R^2 는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

<화학식 4>



상기 식에서,

R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각, 수소원자, 메틸기, 메톡시기 및 수산기로부터 선택되는 1종을 나타내고, 서로 동일하거나 상이하며,

X^- 는 할로젠화물 이온, 수산화물 이온, 또는 프로톤 공여성기가 프로톤을 1개 방출하여 형성되는 음이온임.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제1 단계의 반응 시 금속 수산화물이 추가되는 포스포늄 실리케이트 화합물 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 제1 단계 후 상기 제2 단계 전에, 불순물 제거 단계를 더 포함하는 포스포늄 실리케이트 화합물 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 프로톤 공여체와 상기 트리알콕시실란 화합물을 1 : 0.5 내지 5의 몰비로 반응시키고, 상기 제1 단계의 반응 생성물과 상기 포스포늄염을 1 : 1 내지 5의 몰비로 반응시키는 포스포늄 실리케이트 화합물 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 포스포늄 실리케이트 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 집적회로(IC), 대용량 집적회로(LSI), 트랜지스터, 다이오드 등의 반도체 소자를 밀봉하여 반도체 장치의 특성 및 신뢰성을 향상시키는 물질로서 에폭시 수지 조성물이 널리 사용되고 있다. 이러한 에폭시 수지 조성물은 에폭시 수지 및 경화제를 포함하고, 또한 일반적으로 경화 반응을 촉진시키는 경화 촉매를 포함한다. 상기 경화 촉매로는 통상 이미다졸계 촉매, 아민계 촉매, 포스핀계 촉매가 사용되어 왔다.

[0003] 최근 전자 기기의 소형화, 경량화, 고성능화 추세에 따라 반도체의 고집적화가 가속화되면서, 반도체 소자의 밀봉에 사용되는 재료의 성능 개선을 위한 연구가 다방면으로 지속되고 있다. 일례로, 미국특허 제9890307호에는 포스포늄계 촉매를 포함하는 에폭시 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 상기 포스포늄계 촉매는 6가 실리케이트 구조의 화합물로서, 촉매 활성이 높아 효율이 좋은 반면, 잠재성이 열세하여 이를 포함하는 에폭시 수지 조성물의 상온 저장성에 문제가 있다. 따라서, 에폭시 수지 조성물을 저온(약 -5°C)하에 저장 및 운반하여야 하므로, 취급 및 비용 측면에서 불리하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

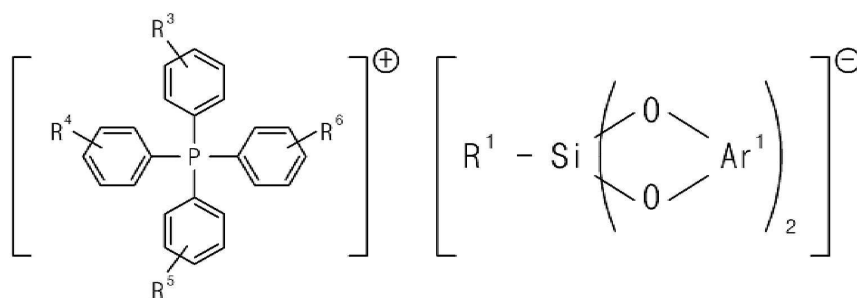
[0004] 본 발명은 에폭시 수지 조성물에 우수한 경화성 및 상온 저장성을 부여하는 경화 촉매로 사용 가능한 포스포늄 실리케이트 화합물을 제공한다.

[0005] 또한, 본 발명은 상기 포스포늄 실리케이트 화합물을 고순도 및 고수율로 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 화학식 1로 표시되는 포스포늄 실리케이트 화합물을 제공한다.

[0007] <화학식 1>



[0008]

[0009] 상기 식에서,

[0010] Ar¹은 니트로기 또는 카르보닐기로 치환된 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기이고,

[0011] R¹은 치환 또는 비치환의 방향환, 복소환 또는 지방족기를 가지는 유기기이고,

[0012] R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 각각, 수소원자, 메틸기, 메톡시기 및 수산기로부터 선택되는 1종을 나타내고, 서로 동일하거나 상이하다.

[0013] 또한, 본 발명은 화학식 2로 표시되는 프로톤 공여체와 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란을 반응시키는 제 1 단계 및 상기 제 1 단계의 반응 생성물과 화학식 4로 표시되는 포스포늄염을 반응시키는 제 2 단계를 포함하는, 포스포늄 실리케이트 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0014] <화학식 2>

[0015] HO-Ar¹-OH

[0016] 상기 식에서, Ar¹은 니트로기 또는 카르보닐기로 치환된 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기이다.

[0017] <화학식 3>

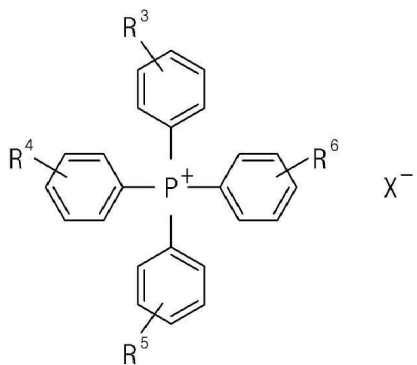
[0018] R¹-Si-(OR²)₃

[0019] 상기 식에서,

[0020] R¹은 치환 또는 비치환의 방향환, 복소환 또는 지방족기를 가지는 유기기이고,

[0021] R²는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[0022] <화학식 4>



[0023]

[0024] 상기 식에서,

[0025] R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각, 수소원자, 메틸기, 메톡시기 및 수산기로부터 선택되는 1종을 나타내고, 서로 동일하거나 상이하며,

[0026] X^- 는 할로젠화물 이온, 수산화물 이온, 또는 프로톤 공여성기가 프로톤을 1개 방출하여 형성되는 음이온이다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 포스포늄 실리케이트 화합물은 에폭시 수지 조성물에 경화 촉매로 적용 가능하며, 이를 포함하는 에폭시 수지 조성물은 우수한 경화성을 확보하는 동시에 우수한 상온 저장성을 발휘할 수 있다.

[0028] 본 발명의 제조방법에 따르면, 본 발명의 포스포늄 실리케이트 화합물을 고순도 및 고수율로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 각 실시예 및 비교예에서 합성된 포스포늄 실리케이트 화합물을 촉매로 사용한 에폭시 수지 조성물의 경화도 곡선(conversion prediction)을 나타낸 도면이다.

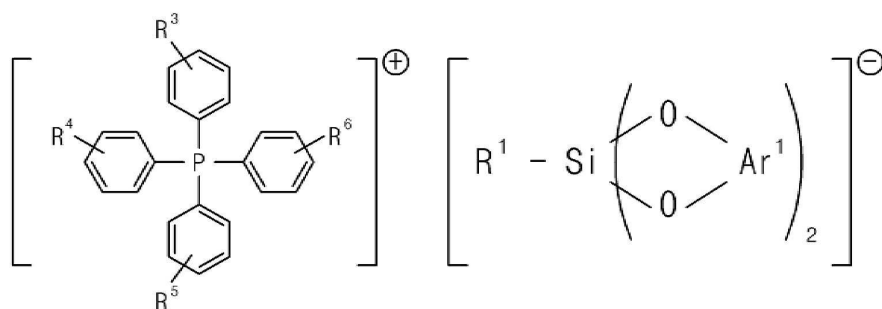
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 그러나, 하기 내용에 의해서만 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 각 구성요소가 다양하게 변형되거나 선택적으로 혼용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] <포스포늄 실리케이트 화합물>

[0033] 본 발명의 포스포늄 실리케이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

[0034] <화학식 1>



[0035]

[0036] 상기 식에서,

[0037] Ar^1 은 니트로기 또는 카르보닐기로 치환된 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기이고,

[0038] R^1 은 치환 또는 비치환의 방향환, 복소환 또는 지방족기를 가지는 유기기이고,

[0039] R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각, 수소원자, 메틸기, 메톡시기 및 수산기로부터 선택되는 1종을 나타내고, 서로 동일하거나 상이하다.

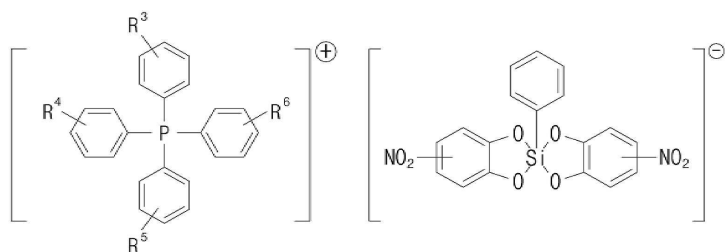
[0040] 일례로, Ar^1 은 니트로기 또는 카르보닐기로 치환된 페닐기 또는 나프틸기일 수 있다.

[0041] 일례로, R^1 은 치환 또는 비치환의 비닐기, 페닐기, 나프틸기 또는 글리시딜옥시 프로필기일 수 있고, 상기 치환기는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기 등의 지방족 알킬기, 페닐기 등의 방향족기, 메톡시기 및 에톡시기 등의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 수산기, 할로젠기 등일 수 있다.

[0042] 일례로, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 수소일 수 있다.

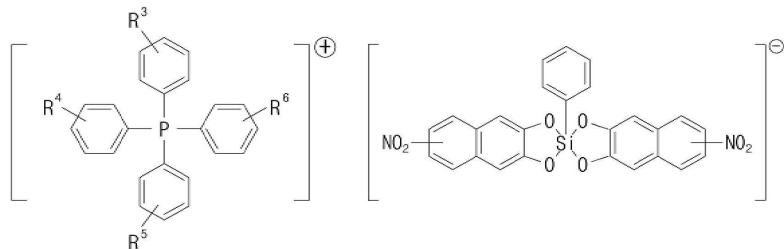
[0043] 상기 포스포늄 실리케이트 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0044] <화학식 1-1>



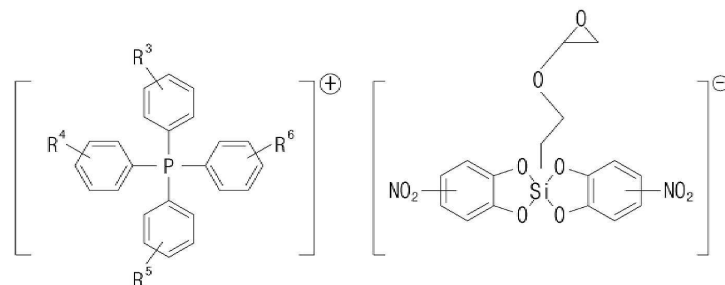
[0045]

[0046] <화학식 1-2>



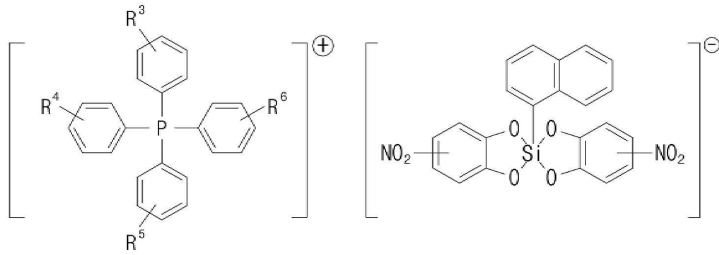
[0047]

[0048] <화학식 1-3>



[0049]

[0050] <화학식 1-4>



[0051]

[0052]

상기 화학식 1-1 내지 1-4에서, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각, 수소원자, 메틸기, 메톡시기 및 수산기로부터 선택되는 1종을 나타내고, 서로 동일하거나 상이하다.

[0053]

본 발명의 포스포늄 실리케이트 화합물은 에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 에폭시 수지 조성물에 경화 촉매로 사용될 수 있다. 본 발명의 포스포늄 실리케이트 화합물은 경화 온도에서 양이온과 음이온으로 분리되고, 양이온 부분이 경화 촉매로 작용한다. 본 발명의 포스포늄 실리케이트 화합물은 니트로기 또는 카르보닐기로 치환된 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기(Ar^1)를 포함하는 구조를 가져 이온 결합성이 우수하다. 그 결과, 본 발명에 따른 포스포늄 실리케이트 화합물을 촉매로 사용할 경우, 에폭시 수지 조성물에 우수한 경화성과 상온 저장 안정성을 부여할 수 있다.

[0055]

<제조방법>

[0056]

본 발명의 포스포늄 실리케이트 화합물의 제조방법은 화학식 2로 표시되는 프로톤 공여체와 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란을 반응시키는 제1 단계 및 상기 제1 단계의 반응 생성물과 화학식 4로 표시되는 포스포늄 염을 반응시키는 제2 단계를 포함할 수 있다.

[0057]

<화학식 2>

[0058]

$HO-Ar^1-OH$

[0059]

상기 식에서, Ar^1 은 니트로기 또는 카르보닐기로 치환된 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기이다.

[0060]

<화학식 3>

[0061]

$R^1-Si-(OR^2)_3$

[0062]

상기 식에서,

[0063]

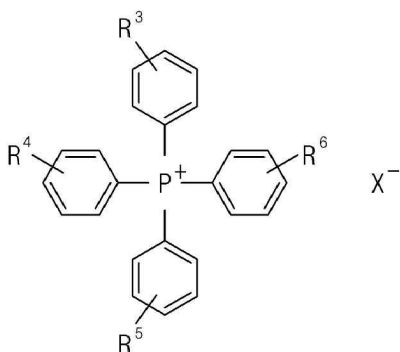
R^1 은 치환 또는 비치환의 방향환, 복소환 또는 지방족기를 가지는 유기기이고,

[0064]

R^2 는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

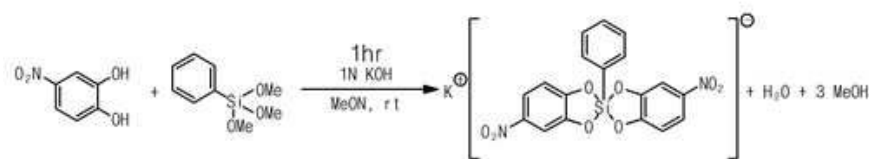
[0065]

<화학식 4>



[0066]

- [0067] 상기 식에서,
- [0068] R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각, 수소원자, 메틸기, 메톡시기 및 수산기로부터 선택되는 1종을 나타내고, 서로 동일하거나 상이하며,
- [0069] X^- 는 할로젠화물 이온, 수산화물 이온, 또는 프로톤 공여성기가 프로톤을 1개 방출하여 형성되는 음이온이다.
- [0071] 이하, 상기 제조방법을 단계별로 나누어 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0073] 제1 단계
- [0074] 제1 단계 반응에서, 하기 화학식 2로 표시되는 프로톤 공여체와 하기 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란을 반응시킨다.
- [0075] <화학식 2>
- [0076] $HO-Ar^1-OH$
- [0077] 상기 식에서, Ar^1 은 니트로기 또는 카르보닐기로 치환된 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기이다.
- [0078] 일례로, Ar^1 은 니트로기 또는 카르보닐기로 치환된 페닐기 또는 나프틸기일 수 있다.
- [0079] 상기 화학식 2로 표시되는 프로톤 공여체는 하기 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란의 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 화학식 2의 화합물은 니트로 카테콜일 수 있다.
- [0080] <화학식 3>
- [0081] $R^1-Si-(OR^2)_3$
- [0082] 상기 식에서,
- [0083] R^1 은 치환 또는 비치환의 방향환, 복소환 또는 지방족기를 가지는 유기기이고,
- [0084] R^2 는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.
- [0085] 일례로, R^1 은 치환 또는 비치환의 비닐기, 페닐기, 나프틸기 또는 글리시딜옥시 프로필기일 수 있고, 상기 치환기는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기 등의 지방족 알킬기, 페닐기 등의 방향족기, 메톡시기 및 에톡시기 등의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 수산기, 할로젠기 등일 수 있다.
- [0086] 일례로, R^2 는 메틸기 또는 에틸기일 수 있다.
- [0087] 상기 제1 단계 반응은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.
- [0088] <반응식 1>



- [0089]
- [0090] 상기 반응 시 금속 수산화물(MOH)이 투입되고, 프로톤 공여체로부터 프로톤이 방출되어 2개의 산소 음이온이 형성되며, 이들 산소 음이온이 트리알콕시실란의 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하게 된다. 상기 금속 수산화물로는 알칼리금속 수산화물 또는 알칼리토금속 수산화물을 사용할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은

아니다. 일례로, 수산화 칼륨(KOH)이 사용될 수 있다.

[0091] 상기 프로톤 공여체와 상기 트리알콕시실란 화합물은 1 : 0.5 내지 5의 몰비, 예를 들어, 1 : 0.5 내지 2의 몰비로 반응시킬 수 있다. 또한, 상기 프로톤 공여체와 상기 금속 수산화물은 1 : 0.5 내지 5의 몰비, 예를 들어, 1 : 0.5 내지 2의 몰비로 반응시킬 수 있다. 전술한 범위의 몰비로 반응시킬 경우, 반응 생성물의 수율 및 순도를 높일 수 있다.

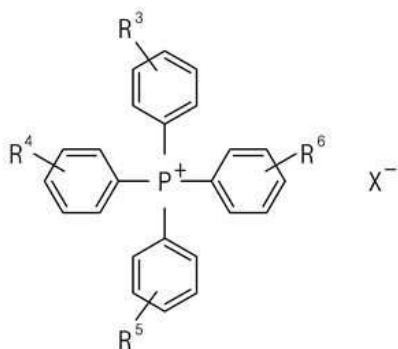
[0092] 상기 반응은 유기용매 중에서 진행될 수 있다. 상기 유기용매로는 메탄올, 에탄올 및 프로판올 등의 알코올계 용매를 사용할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0093] 상기 제1 단계의 반응 후, 불순물 제거 단계를 추가로 수행할 수 있다. 불순물을 제거하는 방법으로는 해당 분야에서 통상 사용되는 방법을 사용할 수 있으며, 일례로, 감압 필터 등을 사용할 수 있다. 또한, 유기용매를 사용하여 세정 및 건조하는 과정을 추가할 수 있다. 상기 유기용매로는 해당 분야에서 화합물의 세정에 통상 사용되는 용매를 제한없이 사용할 수 있으며, 예컨대 메탄올 및 에탄올 등의 알코올 용매, 디에틸에테르 및 테트라히드로푸란 등의 에테르 용매 또는, n-헥산 등의 지방족 탄화수소 용매 등을 사용할 수 있다.

[0095] 제2 단계

[0096] 제2 단계 반응에서, 상기 제1 단계의 반응 생성물과 하기 화학식 4로 표시되는 포스포늄염을 반응시킨다.

[0097] <화학식 4>



[0098]

[0099] 상기 식에서,

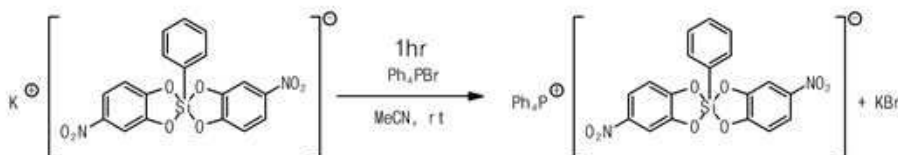
[0100] R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각, 수소원자, 메틸기, 메톡시기 및 수산기로부터 선택되는 1종을 나타내고, 서로 동일하거나 상이하며,

[0101] X^- 는 할로젠화물 이온, 수산화물 이온, 또는 프로톤 공여성기가 프로톤을 1개 방출하여 형성되는 음이온이다.

[0102] 일례로, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 수소일 수 있고, X^- 는 염화 이온 또는 브롬화 이온일 수 있다.

[0103] 상기 제2 단계 반응은 하기 반응식 2로 나타낼 수 있다.

[0104] <반응식 2>



[0105]

[0106] 상기 제1 단계의 반응 생성물과 상기 포스포늄염은 1 : 1 내지 5의 몰비, 예를 들어, 1 : 1 내지 2의 몰비로 반응시킬 수 있다. 전술한 범위의 몰비로 반응시킬 경우, 반응 생성물의 수율 및 순도를 높일 수 있다.

[0107] 상기 반응은 유기용매 중에서 진행될 수 있다. 상기 유기용매로는 예를 들어, 메탄올, 에탄올 및 프로판올 등의 알코올계 용매 또는 아세토니트릴(MeCN) 등과 같은 극성 용매를 사용할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니

다.

[0108] 상기 제2 단계 반응 후, 불순물 제거 단계를 추가로 수행할 수 있다. 불순물을 제거하는 방법으로는 해당 분야에서 통상 사용되는 방법을 사용할 수 있으며, 일례로, 감압 필터 등을 사용할 수 있다. 감압 필터 후 잔류한 유기용매 등을 증발(evaporation)시키고, 유기용매를 사용하여 세정하는 과정을 추가할 수 있다. 상기 유기용매로는 해당 분야에서 화합물의 세정에 통상 사용되는 용매를 제한없이 사용할 수 있으며, 예컨대 디에틸에테르 및 테트라히드로푸란 등의 에테르 용매 또는 n-헥산 등의 지방족 탄화수소 용매를 사용할 수 있다. 필요에 따라, 상기 감압 필터 및 증발 과정을 1회 이상 더 수행할 수 있다. 이후, 감압 건조하여 최종 생성물을 얻을 수 있다.

[0109] 본 발명의 제조방법에 따른 경우, 고순도(예컨대 99% 이상)의 포스포늄 실리케이트 화합물을 50% 이상의 수율로 얻을 수 있다.

[0111] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0113] [실시예 1]

[0114] 냉각관 및 교반 장치가 부착된 분리형 플라스크에 니트로 카테콜 8.59g, 메탄올 48.30g, 페닐트리메톡시실란(PTMS) 2.74g, KOH 1.16g을 15.00g의 메탄올에 녹인 용액 및 TPP-Br 7.54g을 아세트니트릴 35.00g에 녹인 용액을 투입한 후, 균일하게 혼합될 때까지 50℃에서 교반하였다. 그 후 70℃로 6시간 유지한 후 상온으로 냉각하였다. 이후 탈이온수로 3회, n-부틸알코올(n-butyl alcohol)로 1회, 헥산으로 1회 정제한 후, 6시간 동안 진공 건조하여 순도 99%의 촉매를 수득하였다.

[0116] [실시예 2]

[0117] 냉각관 및 교반 장치가 부착된 분리형 플라스크에 니트로 카테콜 5.37g, 메탄올 34.58g 및 페닐트리메톡시실란(PTMS) 2.74g을 사입한 후, 균일하게 혼합될 때까지 상온에서 교반하였다. 이후 KOH 0.85g을 11.00g의 에탄올에 녹인 용액을 가한 후 60분간 유지하였다. 그 후 감압 필터하여 고상의 1차 수득물을 획득하였다. 1차 수득물 5.60g과 TPP-Br 5.48g을 아세트니트릴 25.44g에 넣고 상온에서 1시간 유지한 후 감압필터하여 생성물 중 용제를 증발시켰다. 이후 고상의 생성물을 THF 25.4g에 재용해한 후, 감압필터 및 증발과정을 거쳐 순도 99%의 촉매를 수득하였다.

[0119] [비교예 1-3]

[0120] 하기 표 1의 조성을 따른 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 비교예 1-3의 촉매를 제조하였다.

표 1

성분			실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
A	프로톤 공여체	니트로 카테콜	8.59	5.37			
		카테콜			6.09		
		메틸 카테콜				6.87	
		t-부틸 카테콜					9.20
	용매	에탄올			9.36	10.18	12.65
		메탄올	48.30	34.58			
B	트리알콕시실란	페닐트리메톡시실란 (PTMS)	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74
C	금속 수산화물	수산화칼륨(KOH)	1.16	0.85	1.16	1.16	1.16
	용매	에탄올			3.80	3.80	3.80
		메탄올	15.00	11.00			
D	포스포늄염	테트라페닐포스포늄 브로마이드(TPP-Br)	7.54	5.48	7.54	7.54	7.54
		에탄올			15.00	15.00	15.00
		아세토니트릴	35.00	25.44			
Product			4.31	5.81	3.81	3.97	4.43
순도(%)			95	99	95	95	95
수율(%)			41	56	42	42	41
전환율(%)			51.85	51.85	69.00	52.02	51.80

[0121]

[0122] [실험예]

[0123] 하기 표 2의 구성에 따라, 비페닐형 에폭시 수지(재팬에폭시레진주 YX-4000HK), 페놀 수지(MEH-7800SS) 및 각 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매를 실온에서 혼합하고, 열 물을 이용하여 95℃에서 8분간 혼련한 후, 동결 분쇄하여 에폭시 수지 조성물(열경화성 수지 조성물)을 얻었다.

표 2

(g)		실험예 1	실험예 2	비교 실험예 1	비교 실험예 2	비교 실험예 3
에폭시 수지		4		4	4	4
페놀 수지		4		4	4	4
촉매	실시예 1	0.64				
	실시예 2		0.61			
	비교예 1			0.56		
	비교예 2				0.59	
	비교예 3					0.66

[0124]

[0125] 하기 평가 방법을 사용하여, 각 에폭시 수지 조성물의 경화속도를 평가하였고, 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다.

[0126] 평가 방법

[0127] 1. 온도구간 20-250 °C에서 승온속도 5, 10, 15, 20 °C/min으로 측정

[0128] 2. 약 150-200 °C 사이의 경화열 측정

[0129] 3. Kissinger-Akahira-Sunose equation을 통해 활성화 에너지 계산

[0130] 4. Vyazovkin's method를 통해 등온(180 °C)에서의 경화도 곡선 계산

[0132] 도 1은 각 실시예 및 비교예에서 합성된 포스포늄 실리케이트 화합물을 촉매로 사용한 에폭시 수지 조성물의 경화도 곡선(conversion prediction)을 나타낸 것이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 실험예 및 비교실험예의 에폭시 수지 조성물 모두 최종 반응까지 소요되는 시간은 90초 정도로 동일하나, 실험예의 에폭시 수지 조성물은 비교 실험예의 에폭시 수지 조성물과 비교하여 상대적으로 느린 초기 속도를 나타내다가 중간 속도(30초 이후)가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 포스포늄 실리케이트 화합물은 에폭시 수지 조성물에 적용 시, 에폭시 수지 조성물에 우수한 경화성 및 상온 저장성을 부여한다는 점을 확인할 수 있다.

도면

도면1

