



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월12일

(11) 등록번호 10-1150219

(24) 등록일자 2012년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 209/38 (2006.01) *C08G 59/30* (2006.01)

C08G 77/388 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7026213

(22) 출원일자(국제) 2007년05월30일

심사청구일자 2008년10월27일

(85) 번역문제출일자 2008년10월27일

(65) 공개번호 10-2009-0008280

(43) 공개일자 2009년01월21일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/061398

(87) 국제공개번호 WO 2007/142248

국제공개일자 2007년12월13일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-158713 2006년06월07일 일본(JP)

(56) 선행기술조사무헌

US19864582886 A1

US20006080872 A1

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자

쇼와 덴코 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반
9코

(72) 발명자

사사키 노부토시

일본 카나가와켄 카와사키시 카와사키구 오기마
치 5-1 쇼와 덴코 가부시키가이샤 나이

후지타 토시오

일본 카나가와켄 카와사키시 카와사키구 오기마
치 5-1 쇼와 덴코 가부시키가이샤 나이

우치다 히로시

일본 카나가와켄 카와사키시 카와사키구 오기마
치 5-1 쇼와 덴코 가부시키가이샤 나이

(74) 대리인

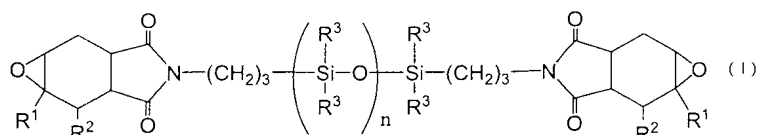
하영욱

심사관 : 이정아

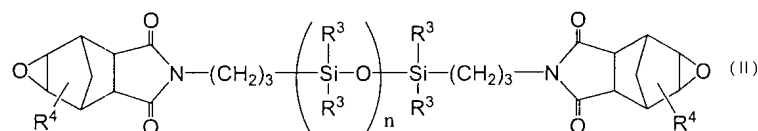
(54) 발명의 명칭 신규 에폭시 화합물 및 그것의 제조방법

(57) 요약

하기 일반식(I) 및 하기 일반식(II)으로 표시되는 신규 에폭시 화합물 및 그것의 제조방법.

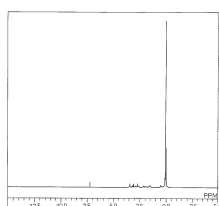


(여기서, R^1 및 R^2 는 각각 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 각각의 R^3 은 같거나 달라
도 좋고, 각각 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐 또는 플루오로알킬을 나타내고, n은 0 또는 양의
정수이다)



(여기서, R³은 상기 기재된 것과 같은 기를 나타내고, R⁴는 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 또한 n은 0 또는 양의 정수이다)

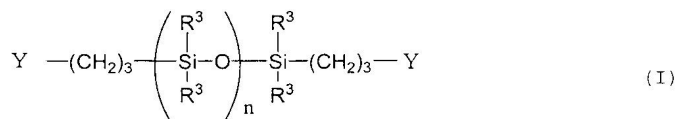
대표도 - 도1



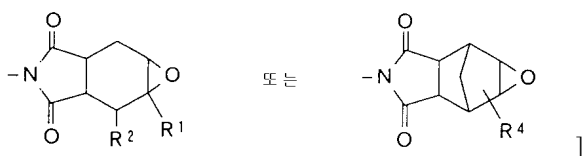
특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (I)으로 표시되는 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물.



[여기서, Y는 하기 일반식으로 표시되고, R^1 및 R^2 는 각각 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 각각의 R^3 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 독립적으로 수소, C1-4 알킬, 미치환 또는 1-2개의 메틸기로 치환된 C6 아릴, C7-8 아랄킬, C2-6 알케닐 또는 3,3,3-트리플루오로프로필을 나타내고, R^4 는 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 또한 n은 0 또는 양의 정수이다.



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R^1 및 R^2 가 수소이거나, 또는 상기 R^1 이 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴이고 상기 R^2 가 수소이거나, 또는 상기 R^1 이 수소이고 상기 R^2 가 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물.

청구항 3

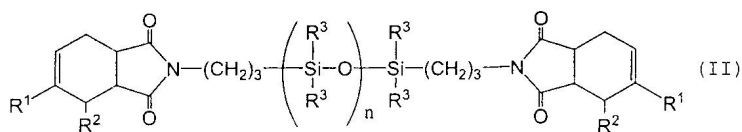
제 1 항에 있어서,

상기 R^4 가 수소이거나, 또는 상기 R^4 가 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물.

청구항 4

제 1 항에 기재된 에폭시 화합물의 제조방법으로서:

하기 일반식 (II)으로 표시되는 올레핀 화합물과 과산화물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.



[여기서 R^1 및 R^2 는 각각 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 각각의 R^3 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 독립적으로 수소, C1-4 알킬, 미치환 또는 C1-2 알킬기로 치환된 C6 아릴, C7-8 아랄킬, C2-6 알케닐 또는 3,3,3-트리플루오로프로필을 나타내고, n은 0 또는 양의 정수이다]

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 일반식(II)에서, 상기 R^1 및 R^2 가 수소이거나, 또는 상기 R^1 이 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴이고 상기 R^2 가 수소이거나, 또는 상기 R^1 이 수소이고 상기 R^2 가 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 기재된 에폭시 화합물의 제조방법으로서:

하기 일반식(III)으로 표시되는 에폭시 화합물을 하기 일반식(IV)으로 표시되는 규소 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.



[여기서, R^1 및 R^2 은 각각 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타낸다]



[여기서, 각각의 R^3 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 독립적으로 수소, C1-4 알킬, 미치환 또는 C1-2 알킬기로 치환된 C6 아릴, C7-8 아랄킬, C2-6 알케닐 또는 3,3,3-트리플루오로프로필을 나타내고, n은 0 또는 양의 정수이다]

청구항 7

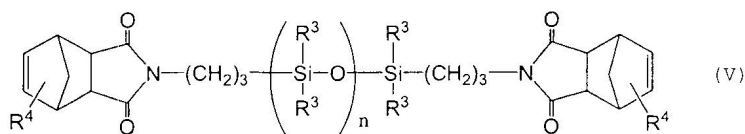
제 6 항에 있어서,

상기 일반식(III)에서, 상기 R^1 및 R^2 가 수소이거나, 또는 상기 R^1 이 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴이고 상기 R^2 가 수소이거나, 또는 상기 R^1 이 수소이고 상기 R^2 가 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 에폭시 화합물의 제조방법으로서:

하기 일반식(V)으로 표시되는 올레핀 화합물을 과산화물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.



[여기서, 각각의 R^3 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 독립적으로 수소, C1-4 알킬, 미치환 또는 C1-2 알킬기로 치환된 C6 아릴, C7-8 아랄킬, C2-6 알케닐 또는 3,3,3-트리플루오로프로필을 나타내고, R^4 는 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 또한 n은 0 또는 양의 정수이다]

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 일반식(V)에서, 상기 R^4 가 수소이거나, 또는 상기 R^4 가 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 에폭시 화합물의 제조방법으로서:

하기 일반식(VI)으로 표시되는 에폭시 화합물을 하기 일반식(IV)으로 표시되는 규소 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.



[여기서, R^4 는 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타낸다]



[여기서, 각각의 R^3 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 독립적으로 수소, C1-4 알킬, 미치환 또는 C1-2 알킬기로 치환된 C6 아릴, C7-8 아랄킬, C2-6 알케닐 또는 3,3,3-트리플루오로프로필을 나타내고, 또한 n은 0 또는 양의 정수이다]

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 일반식(VI)에서, 상기 R^4 가 수소이거나, 또는 상기 R^4 가 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전기, 전자 및 광학부품에 사용되는 밀봉재료, 성형재료, 주형재료, 적층재료, 복합재료, 접착제 및 분말 도료와 같은 원료로서 유용한 신규 에폭시 화합물과 그것의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 에폭시 화합물은 다양한 경화제로의 경화에 의해 우수한 기계적 특성, 내습성 및 전기적 특성을 가진 경화물을 생산하므로, 전기/전자/광학부품의 밀봉재료, 성형재료, 주형재료, 적층재료, 복합재료, 접착제 및 분말 도료로서 폭넓은 분야에 사용된다. 기술의 계속적인 진보에 따라 내열성 등의 관점에서 높은 성능을 보이는 에폭시 화합물에 대해 요구되어 왔다.

[0003] 이미드 구조를 갖는 N-(2,3-에폭시프로필)페히드로-4,5-에폭시 프탈이미드의 사용에 의한 내열성의 개선은 이미 제안되어 있지만(R Antoni et al., Makromol. Chem., 194, 411(1993)), 여기에 기재된 방법은 중간체의 제조단계 동안 에피클로로히드린을 사용하기 때문에 최종 생성물 중에 할로겐 잔사가 함유되는 것을 피할수 없으므로, 상기 방법은 극소의 할로겐 잔사가 요구되는 전자 재료 용도의 제품의 제조방법으로서 바람직하지 못하다.

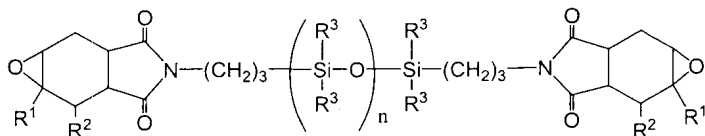
[0004] 한편, 에폭시기 포함 유기기를 갖는 오르가노폴리실록산으로서는 분자쇄 말단 또는 분자쇄 측쇄 상에 3-글리시독시프로필기 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸기를 갖는 오르가노폴리실록산 또는 환상 실록산이 제안되

어 있다(일본 특허 공개 평3-255130호 참조).

발명의 상세한 설명

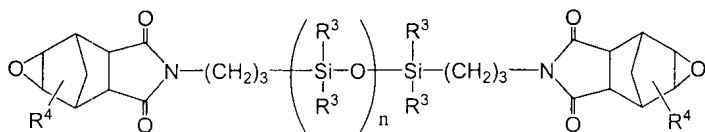
그러나, 전기, 전자 및 광학부품에 사용되는 밀봉재료, 성형재료, 주형재료, 적층재료, 복합재료, 접착제 및 분말 도료와 같은 원료로서 유용한 신규 에폭시 화합물을 제공할 필요성은 여전히 존재한다.

이런 필요를 충족시키기 위한 예의 연구 결과로서, 본 발명자들은 하기 일반식:



(여기서, R^1 및 R^2 는 각각 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 각각의 R^3 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐 또는 플루오로알킬을 나타내고, n 은 0 또는 양의 정수이다);

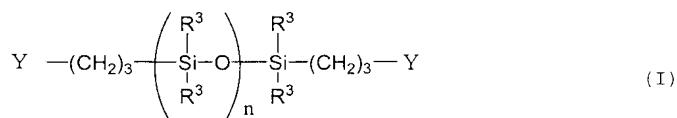
및 하기 일반식:



(여기서, R^3 은 상술된 것과 같은 기를 나타내고, R^4 는 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 또한 n 은 0 또는 양의 정수이다)으로 표시되는 신규 에폭시 화합물을 발견했다.

구체적으로, 본 발명은 하기 [1]-[11]를 제공한다.

[1] 일반식 (I)으로 표시되는 에폭시 화합물.



(여기서, Y 는 하기 일반식으로 표시되고, R^1 및 R^2 는 각각 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 각각의 R^3 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐 또는 플루오로알킬을 나타내고, R^4 는 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 또한 n 은 0 또는 양의 정수이다)

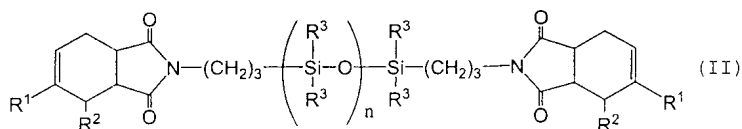


[2] 상기 [1]에 있어서, 상기 R^1 및 R^2 가 수소이거나, 또는 상기 R^1 이 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴이고 상기 R^2 가 수소이거나, 또는 상기 R^1 이 수소이고 상기 R^2 가 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 에폭시 화합물.

[3] 상기 [1]에 있어서, 상기 R^4 가 수소이거나 상기 R^4 가 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸기, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 에폭시 화합물.

[4] 상기 [1] 또는 [2]에 있어서, 하기 일반식(II)으로 표시되는 올레핀 화합물과 과산화물을 반응시키는 것

을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.



(여기서, R^1 및 R^2 는 각각 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 각각의 R^3 은 같거나 달라
도 좋고, 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐 또는 플루오로알킬을 나타내고, n 은 0 또는
양의 정수이다)

[5] 상기 [4]에 있어서, 상기 일반식(II)에서, 상기 R^1 및 R^2 는 수소이거나, 또는 상기 R^1 이 메틸, 에틸, 프로
필, 이소프로필, 제 3 급 부틸기, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴이고 상기 R^2 가
수소이거나, 또는 상기 R^1 가 수소이고 상기 R^2 가 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 제 3 급 부틸, 트
리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 에폭시 화합물의 제조방법.

[6] 상기 [1] 또는 [2]에 있어서, 하기 일반식(III)으로 표시되는 에폭시 화합물을 하기 일반식(IV)으로 표시
되는 규소 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.



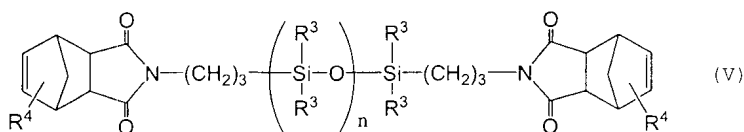
(여기서, R^1 및 R^2 는 각각 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타낸다)



(여기서, 각각의 R^3 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐 또는 플루
오로알킬을 나타내고, n 은 0 또는 양의 정수이다)

[7] 상기 [6]에 있어서, 상기 일반식(III)에서, 상기 R^1 및 R^2 는 수소이거나, 또는 상기 R^1 이 메틸, 에틸, 프로
필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴이고 상기 R^2 가 수
소이거나, 또는 상기 R^1 이 수소이고 상기 R^2 가 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴,
트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 에폭시 화합물의 제조방법.

[8] 상기 [1] 또는 [3]에 있어서, 하기 일반식(V)으로 표시되는 올레핀 화합물을 과산화물과 반응시키는 것
을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.



(여기서, 각각의 R^3 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐 또는 플루
오로알킬을 나타내고, R^4 는 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타내고, 또한 n 은 0 또는 양의
정수이다)

[9] 상기 [8]에 있어서, 상기 일반식(V)에서 상기 R^4 가 수소이거나, 또는 상기 R^4 가 메틸, 에틸, 프로필, 이
소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 에폭시 화합물의 제조

방법.

[10] 상기 [1] 또는 [3]에 있어서, 일반식(VI)으로 표시되는 에폭시 화합물을 하기 일반식(IV)으로 표시되는 규소 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 에폭시 화합물의 제조방법.



(여기서, R⁴는 수소, C1-6 알킬기 또는 C1-4 트리알킬실릴기를 나타낸다)



(여기서, 각각의 R³은 같거나 달라도 좋고, 각각은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐 또는 플루오로알킬을 나타내고, 또한 n은 0 또는 양의 정수이다)

[11] 상기 [10]에 있어서, 상기 일반식(VI)에서, 상기 R⁴가 수소이거나, 또는 상기 R⁴가 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 제 3 급 부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴인 에폭시 화합물의 제조방법.

본 발명의 신규 에폭시 화합물은 전기, 전자 및 광학부품에 사용되는 밀봉재료, 성형재료, 주형재료, 적층재료, 복합재료, 접착제 및 분말 도료를 포함한 광범위한 적용 분야에 있어서 유용하다.

실시예

본 발명의 바람직한 실시 형태에 대해서 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 정신 및 범위 안에서 다양하게 변형되어도 좋다.

본 발명에 따른 R¹의 구체예로는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 제 3 급 부틸, 펜틸, 헥실, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 및 제 3 급 부틸디메틸실릴이 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. R¹은 더욱 바람직하게는 수소, 메틸, 트리메틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴이다.

R²의 구체예로는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 제 3 급 부틸, 펜틸, 헥실, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 및 제 3 급 부틸디메틸실릴이 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. R²는 더욱 바람직하게는 수소, 메틸, 트리메틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴이다.

R³의 구체예로는 수소, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸과 같은 알킬기, 페닐, 톨릴 및 크실릴과 같은 아릴기, 벤질 및 페네틸과 같은 아랄킬기, 비닐, 알릴, 부데닐, 펜데닐 및 헥세닐과 같은 알케닐기, 및 3,3,3-트리플루오로프로필과 같은 플루오로알킬기가 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. R³은 더욱 바람직하게는 수소, 메틸 또는 3,3,3-트리플루오로프로필이다.

문자 n은 바람직하게 1-500의 정수이다.

R⁴의 구체예로는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 제 3 급 부틸, 펜틸, 헥실, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 및 제 3 급 부틸디메틸실릴이 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. R⁴는 더욱 바람직하게는 수소, 메틸, 트리메틸실릴 또는 제 3 급 부틸디메틸실릴이다.

본 발명에 따른 일반식(I)으로 표시되는 신규 에폭시 화합물은 과산화물을 일반식(II) 또는 일반식(V)으로 표시되는 올레핀 화합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

어느 산업용 과산화물도 예외없이 사용에 적합하고, 예로서 과산화수소 및 과포름산, 과아세트산, 3-클로로퍼옥시벤조산, 쿠멘 퍼옥시드 및 디메틸디옥시란과 같은 알킬 퍼옥시드를 열거할 수 있다. 바람직한 과산화물은

과산화수소, 과아세트산 및 3-클로로퍼옥시벤조산이고, 과산화수소 및 과아세트산이 더욱 바람직하다.

- [0051] 과산화수소가 과산화물로서 사용되는 경우, 과산화수소 농도에 제한이 없고, 올레핀 화합물과의 반응은 농도의존적 방식으로 일어나지만, 농도는 일반적으로 1~80%의 범위내, 바람직하게는 20~60%의 범위내에서 선택될 것이다.
- [0052] 과산화수소 수용액의 사용량은 특별히 제한되지 않고, 올레핀 화합물과의 반응은 사용량에 의존하는 방식으로 일어나지만, 농도는 일반적으로 올레핀 화합물에 대하여 0.8~10.0당량의 범위내이고, 바람직하게는 1.0~3.0당량의 범위내이다.
- [0053] 과산화수소와의 산화반응에서, 상기 반응은 제 4 급의 암모늄 히드로겐설페이트 및 폴리브덴 또는 텅스텐과 같은 6가 금속 화합물의 촉매량의 존재하에 행해져도 좋다.
- [0054] 제 4 급의 암모늄 히드로겐설페이트의 예로는 테트라핵실암모늄 히드로겐설페이트, 테트라옥틸암모늄 히드로겐설페이트, 메틸트리옥틸암모늄 히드로겐설페이트, 테트라부틸암모늄 히드로겐설페이트, 에틸트리옥틸암모늄 히드로겐설페이트 및 세틸피리디늄 히드로겐설페이트가 열거되고, 그 중에서 테트라핵실암모늄 히드로겐설페이트, 테트라옥틸암모늄 히드로겐설페이트 및 메틸트리옥틸암모늄 히드로겐설페이트가 바람직하다. 이들 제 4 급 암모늄 히드로겐설페이트는 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용되어도 좋다. 그 사용량은 올레핀 화합물 기질에 대하여 바람직하게는 0.0001~10몰%의 범위내, 더욱 바람직하게는 0.01~5몰%의 범위내에서 선택된다.
- [0055] 6족 금속 화합물로서는, 예컨대 폴리브덴의 경우 물에서 폴리브데이트 음이온을 생성하는 화합물을 열거할 수 있고, 그것의 예로는 폴리브덴산, 폴리브덴 트리옥시드, 폴리브덴 트리설퍼드, 폴리브덴 헥사클로라이드, 포스포폴리브덴산, 암모늄 폴리브데이트, 포타슘 폴리브데이트 디히드레이트 및 나트륨 폴리브데이트 디히드레이트가 열거되고, 그 중에서 폴리브덴산, 폴리브덴 트리옥시드 및 포스포폴리브덴산이 바람직하다. 텅스텐의 경우에, 물에서 텅스테이트 음이온을 생성하는 화합물을 열거할 수 있고, 그것의 예로는 텅스텐산, 텅스텐 트리옥시드, 텅스텐 트리설퍼드, 텅스텐 헥사클로라이드, 포스포텅스텐산, 암모늄 텅스테이트, 칼륨 텅스테이트 디히드레이트 및 나트륨 텅스테이트 디히드레이트가 열거되고, 그 중에서 텅스텐산, 텅스텐 트리옥시드, 포스포텅스텐산 및 나트륨 텅스테이트 디히드레이트가 바람직하다. 이들 6족 금속 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용되어도 좋다. 그 사용량은 올레핀 화합물 기질에 대하여 바람직하게는 0.0001~20몰%의 범위내, 더욱 바람직하게는 0.01~10몰%의 범위내에서 선택된다.
- [0056] 또한, 이와 같은 촉매는 인산, 폴리인산, 아미노메틸포스포산 및 인산나트륨과 같은 첨가제를 사용함으로써 개질하여도 좋다.
- [0057] 과산화수소와의 산화반응에 의한 제조방법에서, 상기 반응은 일반적으로 30~100℃의 범위내, 바람직하게는 50~90℃의 범위내에서 행해질 수 있다.
- [0058] 과아세트산을 과산화물로서 사용하는 경우, 아세트산 용액 중의 과아세트산의 농도에는 제한이 없지만, 일반적으로 1~80%의 범위내, 바람직하게는 9~40%의 범위내에서 선택될 것이다. 과아세트산을 함유하는 아세트산 용액의 양에는 제한이 없지만, 일반적으로 올레핀 화합물에 대하여 0.8~10.0당량의 범위내, 바람직하게는 1.0~3.0당량의 범위내에서 선택될 것이다.
- [0059] 과아세트산을 함유하는 아세트산 용액과의 산화반응은 용제없이 또는 용제를 사용하여 행해져도 좋다. 선택된 용제는 용해를 할 수 있는 어느 것이어도 좋지만, 구체적으로 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 에틸아세테이트, 톨루엔, 크실렌, 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 테트라클로로에탄, 및 그것의 임의의 혼합물을 필요에 따라 사용해도 좋고, 또한 상기 반응은 대기하에서, 또는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스 분위기 하에서 행해져도 좋다.
- [0060] 본 발명의 신규 에폭시 화합물의 전구체인 일반식(II) 및 일반식(V)으로 표시되는 올레핀 화합물은 산무수물 및 디아민으로부터의 이미드화 반응에 의해 얻어져도 좋다. 반응에 사용된 용제는 크실렌, 또는 톨루엔, 메타크실렌, 오르토크실렌, 파라크실렌, 메시틸렌 및 그것의 임의의 혼합물이어도 좋고, 또한 상기 반응은 대기하에서, 또는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스 분위기 하에서 행해져도 좋다. 상기 반응은 중합 억제제 등과 같은 첨가제와 함께 행해져도 좋다.
- [0061] 본 발명에 따른 일반식(I)으로 표시되는 신규 에폭시 화합물은 일반식(III) 또는 일반식(VI)으로 표시되는 에폭시 화합물과 일반식(IV)으로 표시되는 규소 화합물을 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0062] 히드로실릴화 반응은 촉매의 존재하에서 행해질 수 있고, 사용되는 촉매는 공지의 부가 반응 촉매, 예컨대 염화 백금산과 같은 백금계 촉매이고, 상기 반응은 촉매의 존재하 가열함으로써 행해진다. 일반식(III) 또는 일반식(VI)으로 표시되는 에폭시 화합물과 일반식(IV)으로 표시되는 규소 화합물의 반응에서 양쪽 화합물의 비율은 에폭시 화합물의 1 알릴기에 대한 규소 화합물의 -SiH기가 일반적으로 0.001~1.5의 범위내, 바람직하게는 0.005~1의 범위내이다.

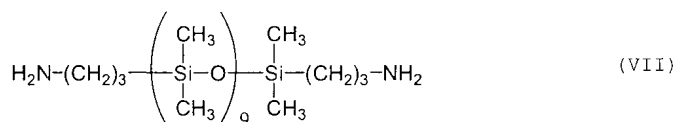
[0063] 히드로실릴화 반응은 바람직하게는 벤젠, 톨루엔 또는 메틸이소부틸케톤과 같은 불활성 용제 중에서 60~140℃로 가열함으로써 행해진다. 이와 같은 용제의 양은 일반식(III) 또는 일반식(VI)의 에폭시 화합물과 일반식(IV)의 규소 화합물의 총중량에 대하여 일반적으로 30~400중량%, 바람직하게는 50~300중량%이다. 반응 시간은 일반적으로 1~24시간, 바람직하게는 2~10시간이다. 반응 종료시, 용제는 감압하 가열되어 증류제거되어, 본 발명의 신규 에폭시 화합물이 얻어진다.

[0064] 상기에 기재된 방법으로 얻어진 생성물은 임의의 일반적인 방법에 의해 정제되어도 좋다. 예컨대, 활성탄, 산성 백토 또는 활성 백토와 같은 흡착제를 사용한 불순물 또는 변색물질의 흡착제거, 또는 칼럼 크로마토그래피 또는 박막 크로마토그래피, 구체적으로 실리카겔, 함수 실리카겔, 알루미나, 활성탄, 티타니아 또는 지코니아, 특히 필러로서 실리카겔, 함수 실리카겔 또는 알루미나를 사용한 칼럼 크로마토그래피가 구체적으로 얻어진다. 또한, 정제는 증류, 구체적으로 감압증류 또는 분자증류에 의해 행해져도 좋다.

[0065] 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 참조예 1

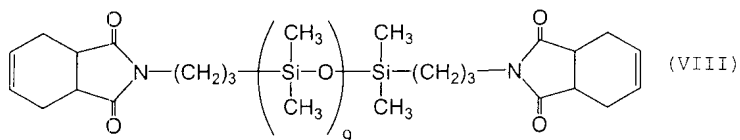
[0067] 환류 냉각기, 온도계, 딘스타크(Dean-Stark) 수분 세퍼레이터, 교반기, 적하 깔대기 및 오일 배스가 장착된 300ml의 3구 플라스크에 1.675g의 시스-4-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물 및 146.0g의 크실렌을 투입하였다. 질소 분위기하에 교반하면서 70℃까지 가열하여 균일한 용액을 제조한 후에, 하기 일반식(VII):



[0068]

[0069] 으로 표시되는 41.05g의 규소화합물 전체를 적하 깔대기를 통해 20분에 걸쳐서 적하하고, 그 혼합물을 30분 동안 숙성한 후에, 오일 배스를 160℃까지 가열하고 딘스타크 수분 세퍼레이터를 사용하여 포집된 물을 제거하면서 24시간 가열 환류한 후, 그 혼합물을 실온으로 냉각하였다.

[0070] 회전식 증발기를 사용하여 플라스크 내의 내용물로부터 용제를 제거한 다음, 정제를 칼럼 크로마토그래피에 의해 행하여 하기 일반식(VIII)으로 표시되는 52.14g의 올레핀 화합물을 미황색 투명 액체로서 얻었다.



[0071]

[0072] 참조예 2

[0073] 환류 냉각기, 온도계, 교반기, 적하 깔대기 및 오일 배스가 장착된 1L의 4구 플라스크에 304.3g의 시스-4-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물 및 280g의 톨루엔을 투입하였다. 이것에 116.5g의 알릴아민 전체를 질소 분위기하에서 적하 깔대기를 사용하여 90분에 걸쳐 적하하고, 30분의 숙성 후에 딘스타크 수분 세퍼레이터를 분리가능한 플라스크에 장착하고, 140℃로 유지된 오일 배스를 사용하여 포집된 물을 제거하면서 5시간 동안 가열 환류시킨 후에 상기 혼합물을 실온으로 냉각했다.

[0074] 회전식 증발기를 사용하여 플라스크 내의 내용물로부터 용제를 제거하여, 344.3g의 N-알릴-4-시클로헥센-1,2-디카르복시 조생성물을 얻었다. 이것을 감압 증류에 의해 정제하여, 273.5g의 N-알릴-4-시클로헥센-1,2-디카르복시미드를 무색 투명 액체로서 얻었다.

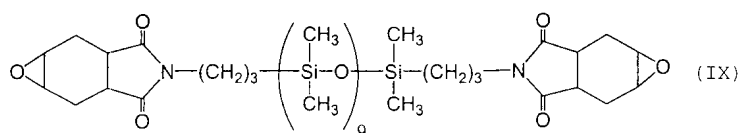
[0075] 환류 냉각기, 온도계, 교반기, 적하 깔대기 및 오일 배스가 장착된 500ml의 3구 플라스크에 100.0g의 N-알릴-4-시클로헥센-1,2-디카르복시미드, 2.44g의 메틸트리옥틸암모늄 히드로젠술페이트, 3.45g의 나트륨 텅스테이트 디히드라이드 및 0.58g의 아미노메틸포스포산을 투입하였다. 그 혼합물을 90℃로 유지된 오일 배스를 사용

해서 가열하고, 80ml의 30% 과산화수소수를 적하 깔대기를 통해 180분에 걸쳐 적하한 후, 그 혼합물을 4시간 동안 숙성하였다. 아이스 배스로 냉각하고, 300ml의 포화 티오황산나트륨 수용액으로 잉여의 과산화수소를 제거한 후에, 200ml의 에틸아세테이트로 2회 추출하였다. 얻어진 에틸아세테이트 용액을 무수 황산나트륨 상에서 밤새 건조시키고, 회전식 증발기를 사용해 에틸아세테이트 용제를 제거한 후, 25% 함수 실리카겔을 충전한 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 78.9g의 4,5-에폭시-N-알릴시클로헥산-1,2-디카르복시이미드를 얻었다.

실시예 1

환류 냉각기, 온도계, 교반기, 적하 깔대기 및 오일 배스가 장착된 200ml의 3구 플라스크에 참조예 1에서 얻어진 일반식(VIII)으로 표시되는 17.5g의 올레핀 화합물 및 10ml의 에틸아세테이트를 투입하였다.

60℃로 유지된 오일 배스를 사용하여 가열한 다음, 12.0g의 40% 과아세트산을 적하 깔대기를 통해 1시간에 걸쳐 적하하고, 그 혼합물을 1시간 동안 숙성하였다. 그 다음 오일 배스의 온도를 70℃까지 승온시키고, 1시간 동안 숙성을 계속하였다. 아이스 배스로 냉각하고, 15ml의 포화 티오황산나트륨 수용액으로 잉여의 과아세트산을 제거한 후에, 25ml의 에틸아세테이트로 3회 추출하였다. 얻어진 에틸아세테이트 용액을 무수 황산나트륨 상에서 밤새 건조시키고, 회전식 증발기를 사용해 에틸아세테이트 용제를 제거한 후, 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 하기 일반식(IX)으로 표시되는 18.3g의 에폭시 화합물을 얻었다.



JEOL Corp. 제품의 AL-400 핵자기공명장치를 사용하여 중 클로로포름 용제 중에서 에폭시 화합물의 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 및 $^{29}\text{Si-NMR}$ 측정하여 상기 나타난 구조를 확인하였다. 일반식(IX)으로 표시되는 에폭시 화합물의 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 및 $^{29}\text{Si-NMR}$ 스펙트럼은 도 1, 도 2 및 도 3에서 나타낸다.

실시예 2

환류 냉각기, 온도계, 딥스타크 수분 세퍼레이터, 교반기, 적하 깔대기 및 오일 배스가 장착된 300ml의 4구 플라스크에 참조예 2에서 얻어진 22.8g의 4,5-에폭시-N-알릴시클로헥산-1,2-디카르복시이미드, 180g의 톨루엔, 및 2중량% 염화 백금산을 함유하는 0.05g의 2-에틸헥사놀 용액을 투입한 후에 140℃로 유지된 오일 배스를 사용하여 1시간 동안 환류시키면서 공비 탈수하고, 유출된 물이 부족한 것을 확인한 후에, 하기 일반식(X)으로 표시되는 36.3g의 규소 화합물 전체를 적하 깔대기를 사용하여 30분 동안에 걸쳐서 적하하였다.



그 혼합물을 4시간 동안 가열 환류시킨 후, 실온으로 냉각하였다. 3회 수세함으로써 촉매를 제거한 후에, 회전식 증발기를 사용해 용제를 완전히 제거하였고, 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 일반식(IX)으로 표시되는 40.2g의 에폭시 화합물을 얻었다.

JEOL Corp. 제품의 AL-400 핵자기공명장치를 사용하여 중 클로로포름 용제 중에서 에폭시 화합물의 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 및 $^{29}\text{Si-NMR}$ 를 측정하여, 실시예 1과 동일한 스펙트럼을 획득하여 에폭시 화합물의 일반식(IX)의 구조를 확인하였다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 신규 에폭시 화합물은 전기, 전자 및 광학부품에 사용되는 밀봉재료, 성형재료, 주형재료, 적층재료, 복합재료, 접착제 및 분말 도료를 포함한 광범위한 분야에 유용하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에서 얻어진 일반식(IX)으로 표시되는 에폭시 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 보여주는

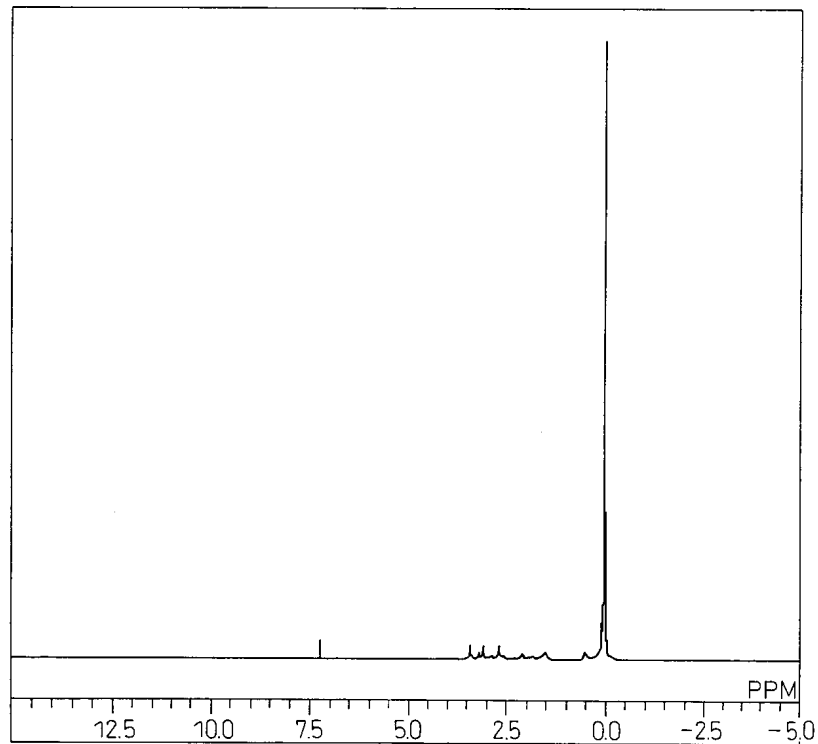
차트이다.

[0041] 도 2는 실시예 1에서 얻어진 일반식(IX)으로 표시되는 에폭시 화합물의 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 보여주는 차트이다.

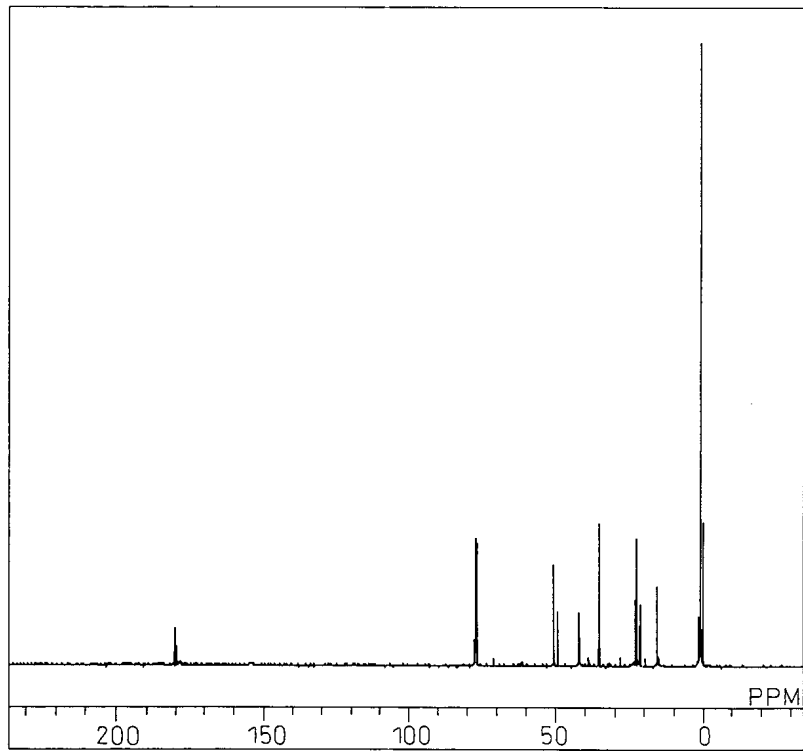
[0042] 도 3은 실시예 1에서 얻어진 일반식(IX)으로 표시되는 에폭시 화합물의 ^{29}Si -NMR 스펙트럼을 보여주는 차트이다.

도면

도면1



도면2



도면3

