(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월23일
(11) 등록번호 10-1440769
(24) 등록일자 2014년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 39/17 (2006.01) *C07C 37/18* (2006.01)
C07D 303/30 (2006.01) *C08F 20/30* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7007618
(22) 출원일자(국제) 2007년11월21일
심사청구일자 2012년09월07일
(85) 번역문제출일자 2009년04월14일
(65) 공개번호 10-2009-0085031
(43) 공개일자 2009년08월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/072507
(87) 국제공개번호 WO 2008/065939
국제공개일자 2008년06월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-322044 2006년11월29일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO1999026612 A1*
JP2003530464 A*
NG, S., Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Adamantyl-substituted Phenols and Solvent-induced Shifts of Sterically Hindered Protons, J, Chem. Soc. Perkin Trans. Ⅱ, 1972, No. 11, 1514-1517면*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

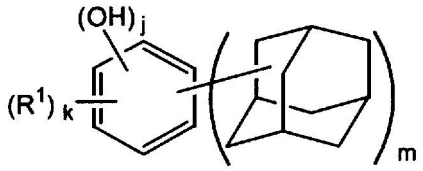
(73) 특허권자
오사카 유키가가쿠고교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 쥬오쿠 아즈치마치 1쵸메 7반 20고
(72) 발명자
이토 가츠키
일본 지바켕 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1
오카다 야스나리
일본 지바켕 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 이재석

(54) 발명의 명칭 **아다만탄 유도체, 그 제조 방법 및 아다만탄 유도체를 함유하는 수지 조성물**

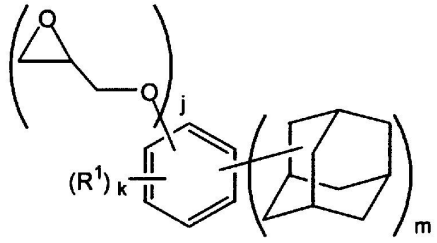
(57) 요 약

본 발명은, 투명성, (장기) 내광성 등의 광학 특성, 장기 내열성, 유전율 등의 전기 특성 및 양호한 기계 물성을 부여하는 아다만탄 유도체, 그 제조 방법 및 상기 아다만탄 유도체를 함유하는 수지 조성물로서, 일반식 (Ⅰ) ~ (Ⅲ)으로 나타내는 아다만탄 유도체, 예를 들어 일반식 (Ⅱ)로 나타내는 아다만탄 유도체와 아크릴산류를 반응시키는 일반식 (Ⅲ)으로 나타내는 아다만탄 유도체의 제조 방법, 일반식 (Ⅱ)로 나타내는 아다만탄 유도체와 에폭시 수지 경화제를 함유하는 수지 조성물, 및 일반식 (Ⅲ)으로 나타내는 아다만탄 유도체와 열중합 개시제 또는 광중합 개시제를 함유하는 수지 조성물이다.

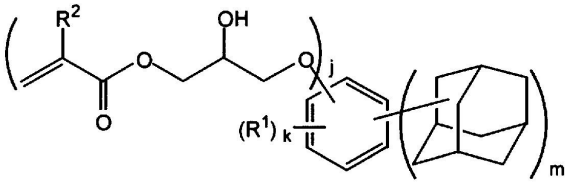


(Ⅰ)

(뒷면에 계속)



(II)



(III)

식 중, R^1 은 C_nH_{2n+1} (n 은 1 ~ 10 의 정수) 을 나타태고, R^2 는 H, CH_3, F 또는 CF_3 을 나타낸다. j 는 1 ~ 4 의 정수, k 는 0 ~ 3 의 정수, m 은 2 ~ 5 의 정수이고, j + k + m≤6 이다.

(72) 발명자

야마네 히데키

일본 지바켕 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1

고지마 아키오

일본 지바켕 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1

특허청구의 범위

청구항 1

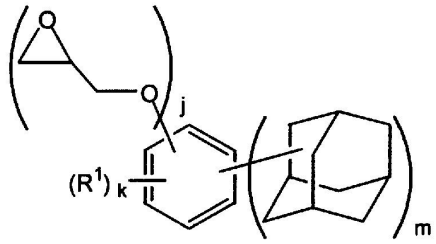
삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 아다만탄 유도체.

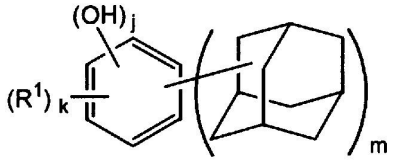


(Ⅱ)

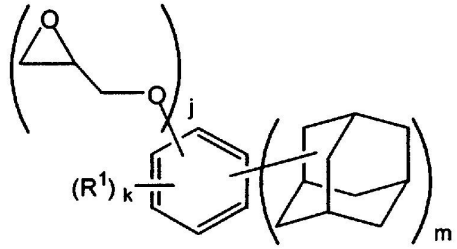
[식 중, R^1 은 C_nH_{2n+1} (n 은 1 ~ 10 의 정수) 를 나타낸다. j 는 1 ~ 4 의 정수, k 는 0 ~ 3 의 정수, m 은 2 ~ 5 의 정수이고, j + k + m≤6 이다]

청구항 4

일반식 (Ⅰ) 로 나타내는 아다만탄 유도체와 에피클로로히드린을 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 아다만탄 유도체의 제조 방법.



(Ⅰ)

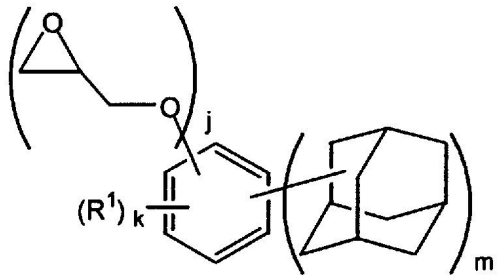


(Ⅱ)

[식 중, R^1 은 C_nH_{2n+1} (n 은 1 ~ 10 의 정수) 를 나타낸다. j 는 1 ~ 4 의 정수, k 는 0 ~ 3 의 정수, m 은 2 ~ 5 의 정수이고, j + k + m≤6 이다]

청구항 5

일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 아다만탄 유도체와 에폭시 수지 경화제를 함유하는 수지 조성물.



(Ⅱ)

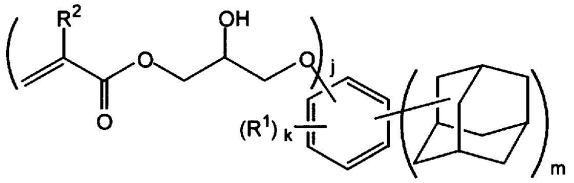
[식 중, R^1 은 C_nH_{2n+1} (n 은 1 ~ 10 의 정수) 를 나타낸다. j 는 1 ~ 4 의 정수, k 는 0 ~ 3 의 정수, m 은 2 ~ 5 의 정수이고, j + k + m≤6 이다]

청구항 6

제 5 항에 기재된 수지 조성물을 가열 또는 광 조사에 의해 경화시켜 이루어지는 경화물.

청구항 7

일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만탄 유도체.

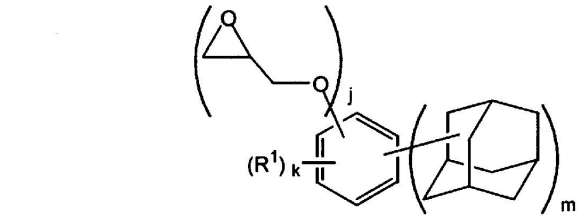


(Ⅲ)

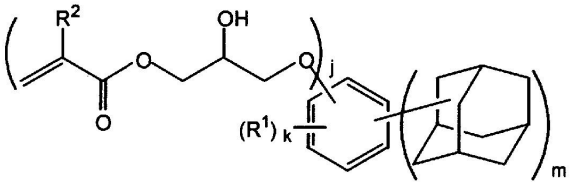
[식 중, R^1 은 C_nH_{2n+1} (n 은 1 ~ 10 의 정수) 를 나타내고, R^2 는 H, CH_3, F 또는 CF_3 을 나타낸다. j 는 1 ~ 4 의 정수, k 는 0 ~ 3 의 정수, m 은 2 ~ 5 의 정수이고, j + k + m≤6 이다]

청구항 8

일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 아다만탄 유도체와 아크릴산류를 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만탄 유도체의 제조 방법.



(Ⅱ)

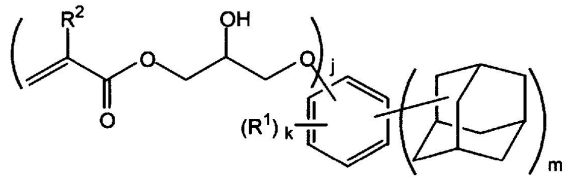


(Ⅲ)

[식 중, R^1 은 C_nH_{2n+1} (n 은 1 ~ 10 의 정수) 를 나타내고, R^2 는 H, CH_3, F 또는 CF_3 을 나타낸다. j 는 1 ~ 4 의 정수, k 는 0 ~ 3 의 정수, m 은 2 ~ 5 의 정수이고, j + k + m≤6 이다]

청구항 9

일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만탄 유도체와 열중합 개시제 또는 광중합 개시제를 함유하는 수지 조성물.



(Ⅲ)

[식 중, R^1 은 C_nH_{2n+1} (n 은 1 ~ 10 의 정수) 를 나타내고, R^2 는 H, CH_3, F 또는 CF_3 을 나타낸다. j 는 1 ~ 4 의 정수, k 는 0 ~ 3 의 정수, m 은 2 ~ 5 의 정수이고, j + k + m≤6 이다]

청구항 10

제 9 항에 기재된 수지 조성물을 가열 또는 광 조사에 의해 경화시켜 이루어지는 경화물.

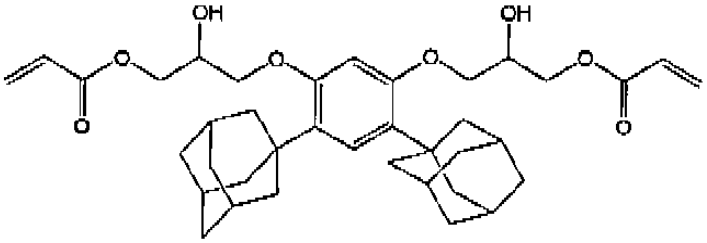
청구항 11

제 3 항에 있어서,

상기 아다만탄 유도체가 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠인 아다만탄 유도체.

청구항 12

제 7 항에 있어서, 상기 아다만탄 유도체가 하기 식 (Ⅳ) 로 나타내는 화합물인 아다만탄 유도체.



(IV)

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 투명성, 내열성 및 기계 물성이 우수한 신규 아다만탄 유도체, 그 제조 방법 및 상기 아다만탄 유도체를 함유하는 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아다만탄은 시클로헥산 고리가 4 개, 바구니형으로 축합된 구조를 가지고, 대칭성이 높으며, 안정적인 화합물로서, 그 유도체는 특이한 기능을 나타낸다는 점에서 의약품 원료나 고기능성 공업 재료의 원료 등으로서 유용하다는 것이 알려져 있다. 아다만탄은, 예를 들어 광학 특성이나 내열성 등을 갖는다는 점에서, 광 디스크 기판, 광파이버 또는 렌즈 등에 사용하는 것이 시도되고 있다 (예를 들어, 특허 문헌 1 및 2 참조). 또, 아다만탄에스테르류를, 그 산감응성, 드라이 에칭 내성, 자외선 투과성 등을 이용하여, 포토 레지스트용 수지 원료로서 사용하는 것이 시도되고 있다 (예를 들어, 특허 문헌 3 참조).

[0003] 최근, 전자 · 광학 재료 분야에 있어서는 액정이나 유기 EL 등을 사용한 플랫 패널 디스플레이의 고정밀화, 고시야각화, 고화질화, 발광 다이오드 (LED) 등의 광반도체를 사용한 광원의 고휘도, 단파장화, 백색화, 나아가서는 전자 회로의 고주파수화나 광을 사용한 회로 · 통신 등, 광학 · 전자 부품의 고성능화 · 개량 검토가 진행되고 있다. 또, 반도체의 기술 분야에 있어서의 진보는 현저하고, 전자 기기는 소형 경량화, 고성능화, 다기능화가 급속히 진행되고 있다. 그것에 대응하여, 배선 기판에는 고밀도화, 고배선화가 요구되고 있다.

[0004] 한편, 에폭시아크릴레이트 수지는 각종 코팅제, 구조 재료, 배선 기판의 솔더 레지스트, 액정 디스플레이나

이미지 센서의 컬러 필터용 보호막, 컬러 레지스트 등에 사용되고 있다. 솔더 레지스트에 대해서는 비스페놀 A 형 에폭시아크릴레이트 수지가 개시되어 있다 (예를 들어, 특허 문헌 4 참조). 또, 컬러 필터용 감광성 조성물로서 크레졸노볼락형 에폭시아크릴레이트 수지가 개시되어 있다 (예를 들어, 특허 문헌 5 참조). 그러나, 이들의 에폭시아크릴레이트 수지는 투명성, (장기) 내열성, (장기) 내광성에 한계가 있어, 그들의 요구 특성을 만족하는 재료가 요구되고 있다.

[0005] 에폭시 수지에 있어서도, 종래의 비스페놀 A 형 에폭시 수지 등의 열경화 타입의 수지에서는 상기와 동일한 문제가 있어, 그들의 요구 특성을 만족하는 밀봉재가 요구되고 있다 (예를 들어, 비특허 문헌 1 참조).

[0006] 또, 반도체 등을 집적한 전자 회로에 대해서도 정보화 사회의 진전에 수반하여, 정보량이나 통신 속도 증대와 장치의 소형화가 진행되고 있어, 회로의 소형화, 집적화, 고주파수화가 필요해지고 있다. 또한, 보다 고속 처리가 가능해지는 광도파로 등을 사용한 광회로도 검토되고 있다. 이들의 용도에 있어서, 밀봉 수지, 접착용 수지나 필름, 또는 렌즈용 수지로서 종래 비스페놀 A 형의 에폭시 수지나 에폭시아크릴레이트 수지 등이 사용되고 있다. 그러나, 이들 수지 등을 사용하면, 전자 회로에서는 유전율이 높거나, 내열성이 부족하다는 등의 문제가 있고, 광도파로나 LED 밀봉에서는 투명성이 저하되거나 열화에 의해 수지가 황변되는 등의 문제가 있다.

[0007] 특허 문헌 1 : 일본 공개특허공보 평6-305044호

[0008] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 평9-302077호

[0009] 특허 문헌 3 : 일본 공개특허공보 평4-39665호

[0010] 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 평8-286371호

[0011] 특허 문헌 5 : 일본 공개특허공보 2002-341533호

[0012] 비특허 문헌 1 :기술 정보 협회 발행 : 월간 「마테리얼 스테이지」2003년 6월호 20 ~ 24 페이지

발명의 상세한 설명

[0013] 발명의 개시

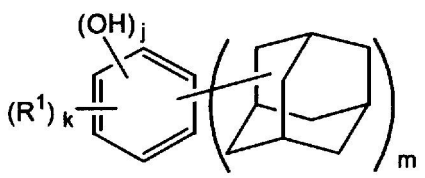
[0014] 이상과 같은 상황에서, 본 발명은 배선 기판용의 솔더 레지스트, 액정 디스플레이나 고체 촬상 소자의 컬러 필터용 보호막, 컬러 필터용 착색 조성물, 액정 디스플레이용의 층간 절연막, 전자 회로용 밀봉재 (광반도체용 밀봉재 및 유기 EL 소자용 밀봉재), 광학 전자 부재 (광도파로, 광통신용 렌즈 및 광학 필름 등) 및 이들에 사용하는 접착제 등으로서 바람직한 투명성, (장기) 내광성 등의 광학 특성, 장기 내열성, 유전율 등의 전기 특성 및 양호한 기계 물성을 부여하는 아다만탄 유도체, 그 제조 방법 및 상기 아다만탄 유도체를 함유하는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

[0015] 본 발명자들은, 예의 연구를 거듭한 결과, 특정 구조의 아다만탄 유도체에 의해 광학 전자 부재 등으로서 바람직한 경화물을 부여하는 수지 조성물이 얻어진다는 것을 알아 내었다. 본 발명은 이러한 지견에 기초하여 완성한 것이다.

[0016] 즉, 본 발명은, 이하의 아다만탄 유도체, 그 제조 방법 및 그것을 함유하는 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0017] 1. 일반식 (I) 로 나타내는 아다만탄 유도체.

[0018] [화학식 1]

[0019] 

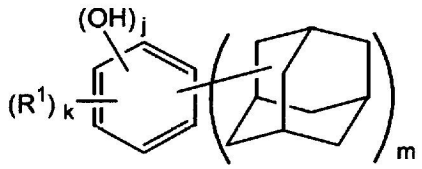
(I)

[0020] [식 중, R^1 은 C_nH_{2n+1} (n 은 1 ~ 10 의 정수) 를 나타낸다. j 는 1 ~ 4 의 정수, k 는 0 ~ 3 의 정수, m 은 2 ~ 5 의 정수이고, $j + k + m \leq 6$ 이다]

[0021] 2. 아다만탄 알코올류 또는 아다만탄 할로겐화물과 페놀류를 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 (I) 로

나타내는 아다만탄 유도체의 제조 방법.

[0022] [화학식 2]



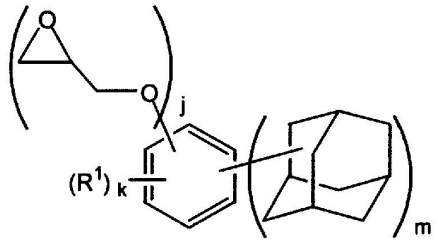
(I)

[0023]

[0024] [식 중, R^1, j, k 및 m 은 상기와 동일하다]

[0025] 3. 일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 아다만탄 유도체.

[0026] [화학식 3]



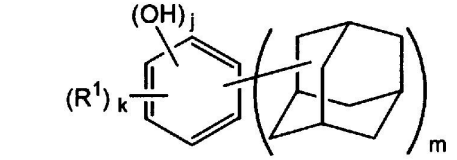
(II)

[0027]

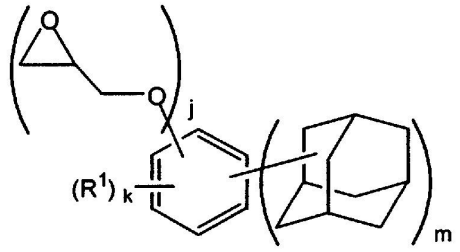
[0028] [식 중, R^1, j, k 및 m 은 상기와 동일하다]

[0029] 4. 일반식 (I) 로 나타내는 아다만탄 유도체와 에피클로로히드린을 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 아다만탄 유도체의 제조 방법.

[0030] [화학식 4]



(I)



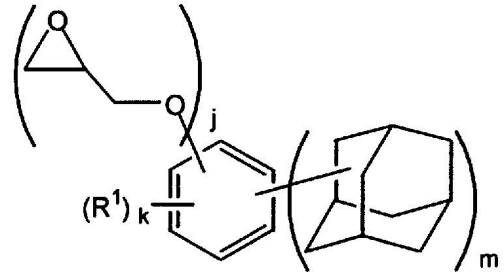
(II)

[0031]

[0032] [식 중, R^1, j, k 및 m 은 상기와 동일하다]

[0033] 5. 일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 아다만탄 유도체와 에폭시 수지 경화제를 함유하는 수지 조성물.

[0034] [화학식 5]



(II)

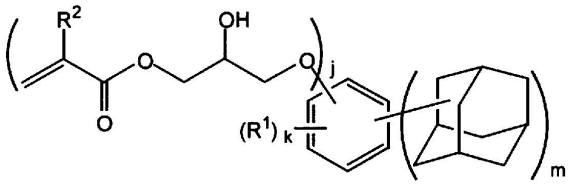
[0035]

[0036] [식 중, R^1, j, k 및 m 은 상기와 동일하다]

[0037] 6.상기 5 에 기재된 수지 조성물을 가열 또는 광 조사에 의해 경화시켜 이루어지는 경화물.

[0038] 7. 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만탄 유도체.

[0039] [화학식 6]



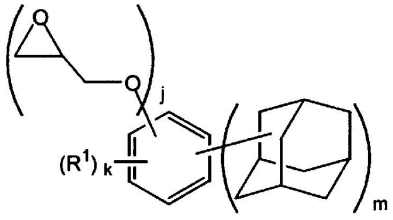
(Ⅲ)

[0040]

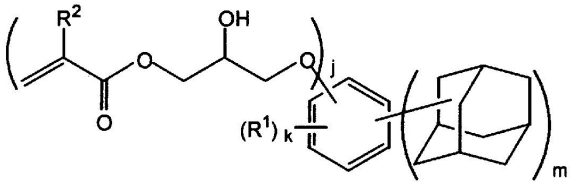
[0041] [식 중, R^1, j, k 및 m 은 상기와 동일하다. R^2 는 H, CH_3, F 또는 CF_3 를 나타낸다]

[0042] 8. 일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 아다만탄 유도체와 아크릴산류를 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만탄 유도체의 제조 방법.

[0043] [화학식 7]



(Ⅱ)



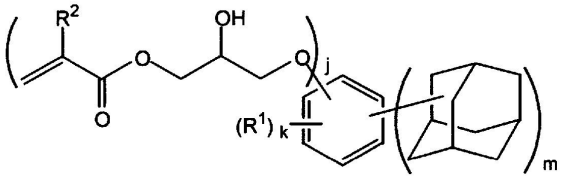
(Ⅲ)

[0044]

[0045] [식 중, R^1, R^2, j, k 및 m 은 상기와 동일하다]

[0046] 9. 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만탄 유도체와 열중합 개시제 또는 광중합 개시제를 함유하는 수지 조성물.

[0047] [화학식 8]



(Ⅲ)

[0048]

[0049] [식 중, R^1, R^2, j, k 및 m 은 상기와 동일하다]

[0050] 10. 상기 9 에 기재된 수지 조성물을 가열 또는 광 조사에 의해 경화시켜 이루어지는 경화물.

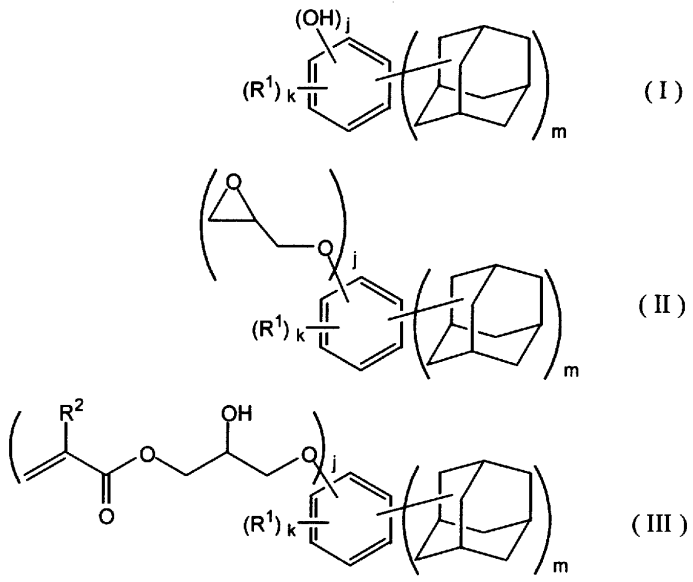
[0051] 본 발명의 아다만탄 유도체는, 배선 기판의 솔더 레지스트, 액정 디스플레이나 이미지 센서의 컬러 필터용 보호막, 컬러 필터용 착색 조성물, 전자 회로용 밀봉재 (광반도체용 밀봉재 및 유기 EL 소자용 밀봉재), 광학 전자 부재 (광도파로, 광통신용 렌즈 및 광학 필름 등) 및 이들에 사용하는 접착제 등으로서 바람직한 투명성, (장기) 내광성 등의 광학 특성, (장기) 내열성, 기계 물성이 우수한 경화물을 부여한다.

[0052] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0053] 본 발명의 아다만탄 유도체는, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체, 하기 일반

식 (Ⅱ) 로 나타내는 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체 및 하기 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만탄기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트류이다.

[0054] [화학식 9]



(Ⅰ)

(Ⅱ)

(Ⅲ)

[0055]

[0056] [식 중, R^1 은 C_nH_{2n+1} (n 은 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 5 의 정수) 를 나타내고, R^2 는 H, CH_3, F 또는 CF_3 을 나타낸다. j 는 1 ~ 4, 바람직하게는 1 ~ 3 의 정수, k 는 0 ~ 3, 바람직하게는 0 ~ 2 의 정수, m 은 2 ~ 5, 바람직하게는 2 또는 3 이며, j + k + m≤6 이다]

[0057] 상기 일반식 (Ⅰ) ~ (Ⅲ) 에 있어서, R^1 로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 각종 펜틸기, 각종 헥실기 및 각종 옥틸기 등을 들 수 있다. R^1 가 복수개 있는 경우, 이들은 동일하여도 되고 상이하여도 된다. 상기 일반식 (Ⅲ) 에 있어서, R^2 를 함유하는 기로는 (2-아크릴로일옥시-2-히드록시)에톡시기, (2-메타크릴로일옥시-2-히드록시)에톡시기, (2-α-플루오로아크릴로일옥시-2-히드록시)에톡시기 및 (2-α-트리플루오로메틸아크릴로일옥시-2-히드록시)에톡시기를 들 수 있다. 상기 일반식 (Ⅲ) 에 있어서, j 가 2 ~ 4 일 때, 이들은 동일하여도 되고 상이하여도 된다.

[0058] 상기 일반식 (Ⅰ) 로 나타내는 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체는, 아다만탄 알코올류 또는 아다만탄 할로겐화물과 페놀류를 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0059] 원료인 아다만탄 알코올류 또는 아다만탄 할로겐화물로는 1-아다만탄올, 1-브로모아다만탄, 1,3-아다만탄디올, 1,3-디브로모아다만탄, 1,3,5-아다만탄트리올, 1,3,5-트리브로모아다만탄, 1,3,5,7-아다만탄테트라올, 1,3,5,7-테트라브로모아다만탄, 2-아다만타논, 4-히드록시-2-아다만타논, 5-히드록시-2-아다만타논 등을 들 수 있다.

[0060] 이들의 아다만탄 알코올류 또는 아다만탄 할로겐화물의 사용량은 페놀류에 대해, 통상적으로 2 ~ 20 배 몰 정도, 바람직하게는 2 ~ 10 배 몰이다. 사용량이 2 배 몰 이상이면, 반응 시간이 지나치게 길어지지 않고, 적당한 것이 된다.

[0061] 페놀류로는 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 4-에틸페놀, 2,6-디메틸페놀, 2,4-디메틸페놀, 2,5-디메틸페놀, 3,4-디메틸페놀, 3,5-디메틸페놀, 2-이소프로필페놀, 4-이소프로필페놀, 2-t-부틸페놀, 4-t-부틸페놀, 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀, 2,6-디-t-부틸페놀, 2,4-디-t-부틸페놀, 5-이소프로필-2-메틸페놀, 1-메틸-3-히드록시-4-이소프로필벤젠, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2-t-부틸-4-메틸페놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 레조르시놀, 카테콜, 히드로퀴논, 4-헥실레조르시놀, 2,5-디메틸레조르시놀, 2,6-디히드로톨루엔, 3,5-디히드록시톨루엔, 3,5-디-t-부틸카테콜, 4-메틸피로카테콜, 4-t-부틸피로카테콜, 2-메틸히드로퀴논, t-부틸히드로퀴논, 2,5-디-t-부틸히드로퀴논, 피로갈롤, 1,3,5-벤젠트리올 및 히드록시퀴논 등을 들 수 있다.

[0062] 아다만탄 알코올류 또는 아다만탄 할로겐화물과 페놀류의 반응은, 통상적으로 산성 촉매의 존재하에서 실시한

다. 산성 촉매로는 염산, 황산, p-톨루엔술폰산, 티오아세트산 및 β-메르캅토프로피온산 등을 들 수 있다. 이 산성 촉매의 사용량은, 원료인 아다만탄 알코올류 또는 아다만탄 할로겐화물의 관능기에 대해, 통상적으로 0.01 ~ 1 배 몰 정도, 바람직하게는 0.05 ~ 0.8 배 몰이다. 산성 촉매의 사용량이 0.01 배 몰 이상이면, 반응 시간이 지나치게 길어지지 않아 적절해진다. 산성 촉매의 사용량이 1 배 몰 이하이면, 얻어지는 효과와 경제성의 밸런스가 양호해진다.

[0063] 반응시에는, 필요에 따라 용매를 사용할 수 있다. 용매로서 구체적으로는 시클로헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 톨루엔, DMF (디메틸포름아미드), DMAc (N,N-디메틸아세트아미드), DMSO (디메틸술폭사이드), 아세트산에틸, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세트산 및 프로피온산 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0064] 아다만탄 알코올류 또는 아다만탄 할로겐화물과 페놀류의 반응은, 통상적으로 0 ~ 200℃ 정도, 바람직하게는 50 ~ 150℃ 의 온도에서 실시한다. 반응 온도가 0℃ 이상이면, 반응 속도가 저하되지 않고 적절해지기 때문에 반응 시간이 단축된다. 또, 반응 온도가 200℃ 이하이면, 생성물의 착색이 억제된다. 반응시의 압력은, 절대 압력으로 0.01 ~ 10MPa 정도, 바람직하게는 상압 ~ 1MPa 이다. 압력이 10MPa 이하이면, 안전성이 확보되기 때문에 특별한 장치가 불필요해져 산업상 유용하다. 반응 시간은, 통상적으로 1 분 ~ 24 시간 정도, 바람직하게는 1 ~ 10 시간이다.

[0065] 이와 같이 하여 얻어진 상기 일반식 (I) 로 나타내는 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체로는 2,3-비스(1-아다만틸)페놀, 2,4-비스(1-아다만틸)페놀, 2,5-비스(1-아다만틸)페놀, 2,6-비스(1-아다만틸)페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)페놀, 2,4,6-트리스(1-아다만틸)페놀, 2,3,4-트리스(1-아다만틸)페놀, 2,4,5-트리스(1-아다만틸)페놀, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)페놀, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)페놀, 3,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)페놀, 2,3,4,5,6-펜타키스(1-아다만틸)페놀, 3,4-비스(1-아다만틸)-2-메틸-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-2-메틸-페놀, 3,6-비스(1-아다만틸)-2-메틸-페놀, 4,5-비스(1-아다만틸)-2-메틸-페놀, 4,6-비스(1-아다만틸)-2-메틸-페놀, 5,6-비스(1-아다만틸)-2-메틸-페놀, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-2-메틸-페놀, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-2-메틸-페놀, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-메틸-페놀, 3,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-2-메틸-페놀, 2,4-비스(1-아다만틸)-3-메틸-페놀, 2,5-비스(1-아다만틸)-3-메틸-페놀,

[0066] 2,6-비스(1-아다만틸)-3-메틸-페놀, 4,5-비스(1-아다만틸)-3-메틸-페놀, 4,6-비스(1-아다만틸)-3-메틸-페놀, 5,6-비스(1-아다만틸)-3-메틸-페놀, 2,4,6-트리스(1-아다만틸)-3-메틸-페놀, 2,5,6-트리스(1-아다만틸)-3-메틸-페놀, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-3-메틸-페놀, 2,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-3-메틸-페놀, 2,3-비스(1-아다만틸)-4-메틸-페놀, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-메틸-페놀, 2,6-비스(1-아다만틸)-4-메틸-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-메틸-페놀, 2,3,6-트리스(1-아다만틸)-4-메틸-페놀, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-4-메틸-페놀, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-4-메틸-페놀, 2,3-비스(1-아다만틸)-4-에틸-페놀, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-에틸-페놀, 2,6-비스(1-아다만틸)-4-에틸-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-에틸-페놀, 2,3,6-트리스(1-아다만틸)-4-에틸-페놀, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-4-에틸-페놀,

[0067] 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-4-에틸-페놀, 3,4-비스(1-아다만틸)-2,6-디메틸-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-2,6-디메틸-페놀, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-2,6-디메틸-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-2,4-디메틸-페놀, 3,6-비스(1-아다만틸)-2,4-디메틸-페놀, 5,6-비스(1-아다만틸)-2,4-디메틸-페놀, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-2,4-디메틸-페놀, 3,4-비스(1-아다만틸)-2,5-디메틸-페놀, 3,6-비스(1-아다만틸)-2,5-디메틸-페놀, 4,6-비스(1-아다만틸)-2,5-디메틸-페놀, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-2,5-디메틸-페놀, 2,5-비스(1-아다만틸)-3,4-디메틸-페놀, 2,6-비스(1-아다만틸)-3,4-디메틸-페놀, 5,6-비스(1-아다만틸)-3,4-디메틸-페놀, 2,5,6-트리스(1-아다만틸)-3,4-디메틸-페놀, 2,4-비스(1-아다만틸)-3,5-디메틸-페놀, 2,6-비스(1-아다만틸)-3,5-디메틸-페놀, 2,4,6-트리스(1-아다만틸)-3,5-디메틸-페놀, 3,4-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-페놀,

[0068] 3,5-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-페놀, 3,6-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-페놀, 4,5-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-페놀, 4,6-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-페놀, 5,6-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-페놀, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-2-이소프로필-페놀, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-2-이소프로필-페놀, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-이소프로필-페놀, 3,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-2-이소프로필-페놀, 2,3-비스(1-아다만틸)-4-이소프로필-페놀, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-이소프로필-페놀, 2,6-비스(1-아다만틸)-4-이소프로필-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-이소프로필-페놀, 2,3,6-트리스(1-아다만틸)-4-이소프로필-페놀, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-4-이소프로필-페놀, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-4-이소프로필-페놀, 3,4-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-페놀, 3,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-페놀,

4,5-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-페놀,

[0069] 4,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-페놀, 5,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-페놀, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-2-t-부틸-페놀, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-2-t-부틸-페놀, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-t-부틸-페놀, 3,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-2-t-부틸-페놀, 2,3-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-페놀, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-페놀, 2,6-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-페놀, 2,3,6-트리스(1-아다만틸)-4-t-부틸-페놀, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-4-t-부틸-페놀, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-4-t-부틸-페놀, 2,3-비스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀, 2,6-비스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀,

[0070] 2,3,6-트리스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀, 3,4-비스(1-아다만틸)-2,6-디-t-부틸-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-2,6-t-부틸-페놀, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-2,6-t-부틸-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-2,4-디-t-부틸-페놀, 3,6-비스(1-아다만틸)-2,4-디-t-부틸-페놀, 5,6-비스(1-아다만틸)-2,4-디-t-부틸-페놀, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-2,4-디-t-부틸-페놀, 3,4-비스(1-아다만틸)-5-이소프로필-2-메틸-페놀, 3,6-비스(1-아다만틸)-5-이소프로필-2-메틸-페놀, 4,6-비스(1-아다만틸)-5-이소프로필-2-메틸-페놀, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-5-이소프로필-2-메틸-페놀, 3,4-비스(1-아다만틸)-5-메틸-2-이소프로필-페놀, 3,6-비스(1-아다만틸)-5-메틸-2-이소프로필-페놀, 4,6-비스(1-아다만틸)-5-메틸-2-이소프로필-페놀, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-5-메틸-2-이소프로필-페놀,

[0071] 3,5-비스(1-아다만틸)-2,6-디-t-부틸-4-메틸-페놀, 3,5-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-4-메틸-페놀, 3,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-4-메틸-페놀, 5,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-4-메틸-페놀, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-t-부틸-4-메틸-페놀, 4,6-비스(1-아다만틸)-2,3,5-트리메틸-페놀, 2,4-비스(1-아다만틸)-1,3-벤젠디올, 2,5-비스(1-아다만틸)-1,3-벤젠디올, 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-벤젠디올, 4,5-비스(1-아다만틸)-1,3-벤젠디올, 2,4,5-트리스(1-아다만틸)-1,3-벤젠디올, 2,4,6-트리스(1-아다만틸)-1,3-벤젠디올, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-1,3-벤젠디올, 2,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-1,3-벤젠디올, 3,4-비스(1-아다만틸)-1,2-벤젠디올, 3,5-비스(1-아다만틸)-1,2-벤젠디올, 3,6-비스(1-아다만틸)-1,2-벤젠디올, 4,5-비스(1-아다만틸)-1,2-벤젠디올, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-1,2-벤젠디올, 3,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-1,2-벤젠디올,

[0072] 2,3-비스(1-아다만틸)-1,4-벤젠디올, 2,5-비스(1-아다만틸)-1,4-벤젠디올, 2,6-비스(1-아다만틸)-1,4-벤젠디올, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-1,4-벤젠디올, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-1,4-벤젠디올, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-헥실-1,3-벤젠디올, 2,6-비스(1-아다만틸)-4-헥실-1,3-벤젠디올, 5,6-비스(1-아다만틸)-4-헥실-1,3-벤젠디올, 2,5,6-트리스(1-아다만틸)-4-헥실-1,3-벤젠디올, 4,6-비스(1-아다만틸)-2,5-디메틸-1,3-벤젠디올, 4,5-비스(1-아다만틸)-2-메틸-1,3-벤젠디올, 4,6-비스(1-아다만틸)-2-메틸-1,3-벤젠디올, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-메틸-1,3-벤젠디올, 2,4-비스(1-아다만틸)-5-메틸-1,3-벤젠디올, 4,6-비스(1-아다만틸)-5-메틸-1,3-벤젠디올, 2,4-비스(1-아다만틸)-5-메틸-1,3-벤젠디올, 4,6-비스(1-아다만틸)-3,5-디-t-부틸-1,2-벤젠디올, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-메틸-1,2-벤젠디올, 3,6-비스(1-아다만틸)-4-메틸-1,2-벤젠디올,

[0073] 5,6-비스(1-아다만틸)-4-메틸-1,2-벤젠디올, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-4-메틸-1,2-벤젠디올, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-1,2-벤젠디올, 3,6-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-1,2-벤젠디올, 5,6-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-1,2-벤젠디올, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-4-t-부틸-1,2-벤젠디올, 3,5-비스(1-아다만틸)-2-메틸-1,4-벤젠디올, 3,6-비스(1-아다만틸)-2-메틸-1,4-벤젠디올, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-메틸-1,4-벤젠디올, 3,5-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-1,4-벤젠디올, 3,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-1,4-벤젠디올, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-t-부틸-1,4-벤젠디올, 3,6-비스(1-아다만틸)-2,5-t-부틸-1,4-벤젠디올, 4,5-비스(1-아다만틸)-1,2,3-벤젠트리올, 4,6-비스(1-아다만틸)-1,2,3-벤젠트리올, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-1,2,3-벤젠트리올, 2,5-비스(1-아다만틸)-1,3,4-벤젠트리올, 2,6-비스(1-아다만틸)-1,3,4-벤젠트리올, 5,6-비스(1-아다만틸)-1,3,4-벤젠트리올 및 2,5,6-트리스(1-아다만틸)-1,3,4-벤젠트리올 등을 들 수 있다.

[0074] 상기 일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체는, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체와 에피클로로히드린을 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 에피클로로히드린과의 반응에 있어서, 상기 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체는 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0075] 상기 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체와 에피클로로히드린의 반응은, 통상적으로 염기성 촉매의 존재하에

서 실시한다. 염기성 용매로는 나트륨아미드, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, 피리딘, N,N-디메틸아닐린, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]노넨-5 (DBN), 1,8-디아자비시클로[5,4,0]운데센-7 (DBU), 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수소화나트륨, 인산나트륨, 인산칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 산화은, 나트륨메톡시드 및 칼륨 t-부톡시드 등을 들 수 있다.

[0076] 반응 원료인 일반식 (Ⅰ)로 나타내는 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체에 대한 염기성 촉매의 사용 비율은, 염기성 촉매/원료 모노머의 활성 수소 (몰비)가, 0.8 ~ 10 정도가 되는 양이고, 바람직하게는 1 ~ 5 가 되는 양이다.

[0077] 상기 반응시에는, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드 및 테트라에틸암모늄브로마이드 등의 4 급 암모늄염을 상간 이동 촉매로서 첨가해도 된다. 이 4 급 암모늄염의 사용 비율은, 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체에 대해 0.01 ~ 20 몰% 정도이고, 바람직하게는 0.1 ~ 10 몰%이다.

[0078] 반응은 무용매 또는 용매의 존재하에서 실시한다. 용매로는 상기 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체의 용해도가 0.5 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상의 용매를 사용하는 것이 유리하다. 용매의 사용량은 상기 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체의 농도가 0.5 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상이 되는 양이다. 상기 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체는 현탁 상태이어도 되는데, 용해되어 있는 것이 바람직하다. 용매로서 구체적으로는 헥산, 헵탄, 톨루엔, DMF (디메틸포름아미드), DMAc (N,N-디메틸아세트아미드), DMSO (디메틸술폭사이드), 아세트산에틸, 디에틸에테르, THF (테트라히드로푸란), 아세톤, 메틸에틸케톤, MIBK (메틸이소부틸케톤) 및 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0079] 페놀성 수산기 함유 아다만탄 유도체와 에피클로로히드린의 반응은, 통상적으로 0 ~ 200℃ 정도, 바람직하게는 20 ~ 150℃ 에서의 온도에서 실시한다. 반응 온도가 0℃ 이상이면, 반응 속도가 저하되지 않고 적절해지기 때문에, 반응 시간이 단축된다. 또, 반응 온도가 200℃ 이하이면, 생성물의 착색이 억제된다. 반응시의 압력은, 절대 압력으로 0.01 ~ 10㎫ 정도, 바람직하게는 상압 ~ 1㎫ 이다. 압력이 10㎫ 이하이면, 안전성이 확보되기 때문에 특별한 장치가 불필요해져 산업상 유용하다. 반응 시간은, 통상적으로 1 분 ~ 24 시간 정도, 바람직하게는 1 ~ 10 시간이다.

[0080] 통상적으로, 에폭시 고리를 가지는 기를 함유하는 화합물에는 2 량체 이상의 올리고머 성분이 함유되고, 상기 반응에 있어서도 2 량체 이상의 글리시딜옥시기를 함유하는 아다만탄 유도체 올리고머가 생성된다. 이들 올리고머가 혼재하고 있어도 아무런 문제는 없지만, 필요에 따라 증류, 정석, 칼럼 분리 등에 의해 정제할 수 있고, 정제 방법은 반응 생성물의 성상과 불순물의 종류에 의해 선택할 수 있다.

[0081] 상기 반응에 있어서, 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체에 있어서의 글리시딜옥시기의 생성이 불충분한 경우, 염기 촉매를 사용한 폐고리 반응에 의해 글리시딜옥시기 함유량을 개선할 수 있다.

[0082] 이 폐고리 반응은, 통상적으로 20 ~ 200℃ 정도, 바람직하게는 30 ~ 150℃ 의 온도에서 실시한다. 반응시의 압력은, 절대 압력으로 0.01 ~ 10㎫ 정도, 바람직하게는 상압 ~ 1㎫ 이다. 압력이 10㎫ 이하이면, 안전성이 확보되기 때문에 특별한 장치가 불필요해져 산업상 유용하다. 반응 시간은 통상적으로 1 분 ~ 24 시간 정도, 바람직하게는 30 분 ~ 10 시간이다.

[0083] 염기 촉매로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 인산나트륨, 인산칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화칼슘 및 수산화마그네슘 등을 들 수 있다.

[0084] 염기 촉매의 사용량은, 상기 일반식 (Ⅱ)로 나타내는 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체 기준으로 0.1 ~ 20 질량% 정도, 바람직하게는 1 ~ 10 질량% 이다. 염기 촉매의 사용량이 0.1 질량% 이상이면, 반응 속도가 저하되지 않고 적절해지기 때문에, 반응 시간이 단축된다. 또, 염기 촉매의 사용량이 20 질량% 이하이면, 얻어지는 효과와 경제성의 밸런스가 양호해진다.

[0085] 반응은, 무용매 또는 용매의 존재하에서 실시할 수 있다. 용매로는 상기 일반식 (Ⅱ)로 나타내는 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체의 용해도가 0.5 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상의 용매를 사용하는 것이 유리하다. 용매의 사용량은 상기 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체의 농도가 0.5 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상이 되는 양이다. 이 때, 상기 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체는 현탁 상태이어도 되지만, 용해되어 있는 것이 바람직하다. 용매로서 구체적으로는 헥산, 헵탄, 톨루엔, DMF (디메틸포름아미드), DMAc (N,N-디메틸아세트아미드), DMSO (디메틸술폭사이드), 아세트산에틸, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 아세톤, MEK (메틸에틸케톤) 및 MIBK (메틸이소부틸케톤) 등을 들 수 있다.

이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0086] 반응 생성물은 증류, 정석 (晶析), 칼럼 분리 등에 의해 정제할 수 있고, 정제 방법은 반응 생성물의 성상과 불순물의 종류에 따라서 선택할 수 있다.

[0087] 이와 같이 하여 얻어진 상기 일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체로는 2,3-비스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 2,4-비스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 2,6-비스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 2,4,6-트리스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 2,3,4-트리스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 2,4,5-트리스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 3,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 2,3,4,5,6-펜타키스(1-아다만틸)글리시딜옥시벤젠, 3,4-비스(1-아다만틸)-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 4,5-비스(1-아다만틸)-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 4,6-비스(1-아다만틸)-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 5,6-비스(1-아다만틸)-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,4-비스(1-아다만틸)-3-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)-3-메틸-글리시딜옥시벤젠,

[0088] 2,6-비스(1-아다만틸)-3-메틸-글리시딜옥시벤젠, 4,5-비스(1-아다만틸)-3-메틸-글리시딜옥시벤젠, 4,6-비스(1-아다만틸)-3-메틸-글리시딜옥시벤젠, 5,6-비스(1-아다만틸)-3-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,4,6-트리스(1-아다만틸)-3-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,5,6-트리스(1-아다만틸)-3-메틸-글리시딜옥시벤젠, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-3-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-3-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3-비스(1-아다만틸)-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,6-비스(1-아다만틸)-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3,6-트리스(1-아다만틸)-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3-비스(1-아다만틸)-4-에틸-글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-에틸-글리시딜옥시벤젠, 2,6-비스(1-아다만틸)-4-에틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-에틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3,6-트리스(1-아다만틸)-4-에틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-4-에틸-글리시딜옥시벤젠,

[0089] 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-4-에틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4-비스(1-아다만틸)-2,6-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-2,6-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-2,6-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-2,4-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-2,4-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 5,6-비스(1-아다만틸)-2,4-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-2,4-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4-비스(1-아다만틸)-2,5-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-2,5-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 4,6-비스(1-아다만틸)-2,5-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-2,5-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)-3,4-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,6-비스(1-아다만틸)-3,4-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 5,6-비스(1-아다만틸)-3,4-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,5,6-트리스(1-아다만틸)-3,4-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,4-비스(1-아다만틸)-3,5-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,6-비스(1-아다만틸)-3,5-디메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,4,6-트리스(1-아다만틸)-3,5-디메틸-글리시딜옥시벤젠,

[0090] 3,4-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠,

[0091] 3,5-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠,
3,6-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠,
4,5-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠,
4,6-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠,
5,6-비스(1-아다만틸)-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 3,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 2,3-비스(1-아다만틸)-4-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-이소프로필-글리시딜옥시벤젠,
2,6-비스(1-아다만틸)-4-이소프로필-글리시딜옥시벤젠,
3,5-비스(1-아다만틸)-4-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 2,3,6-트리스(1-아다만틸)-4-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-4-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-4-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 3,4-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-

글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 4,5-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-글리시딜옥시벤젠,

[0092] 4,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 5,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-2-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-2-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-2-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 2,6-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3,6-트리스(1-아다만틸)-4-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-4-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-4-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 2,3-비스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-글리시딜옥시벤젠, 2,6-비스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-글리시딜옥시벤젠, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-글리시딜옥시벤젠,

[0093] 2,3,6-트리스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-글리시딜옥시벤젠, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-글리시딜옥시벤젠,3,4-비스(1-아다만틸)-2,6-디-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-2, 6-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-2,6-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-2,4-디-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-2,4-디-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 5,6-비스(1-아다만틸)-2,4-디-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-2,4-디-t-부틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4-비스(1-아다만틸)-5-이소프로필-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-5-이소프로필-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 4,6-비스(1-아다만틸)-5-이소프로필-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-5-이소프로필-2-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,4-비스(1-아다만틸)-5-메틸-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-5-메틸-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 4,6-비스(1-아다만틸)-5-메틸-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠, 3,4,6-트리스(1-아다만틸)-5-메틸-2-이소프로필-글리시딜옥시벤젠,

[0094] 3,5-비스(1-아다만틸)-2,6-디-t-부틸-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 5,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-t-부틸-4-메틸-글리시딜옥시벤젠, 4,6-비스(1-아다만틸)-2,3,5-트리메틸-글리시딜옥시벤젠, 2,4-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 4,5-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 2,4,5-트리스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 2,4,6-트리스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 2,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 3,4-비스(1-아다만틸)-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 4,5-비스(1-아다만틸)-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 3,4,5-트리스(1-아다만틸)-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 3,4,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-1,2-디글리시딜옥시벤젠,

[0095] 2,3-비스(1-아다만틸)-1,4-디글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)-1,4-디글리시딜옥시벤젠, 2,6-비스(1-아다만틸)-1,4-디글리시딜옥시벤젠, 2,3,5-트리스(1-아다만틸)-1,4-디글리시딜옥시벤젠, 2,3,5,6-테트라키스(1-아다만틸)-1,4-디글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)-4-헥실-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 2,6-비스(1-아다만틸)-4-헥실-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 5,6-비스(1-아다만틸)-4-헥실-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 2,5,6-트리스(1-아다만틸)-4-헥실-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 4,6-비스(1-아다만틸)-2,5-디메틸-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 4,5-비스(1-아다만틸)-2-메틸-1,3-디글리시딜옥시벤젠,
4,6-비스(1-아다만틸)-2-메틸-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-메틸-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 2,4-비스(1-아다만틸)-5-메틸-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 4,6-비스(1-아다만틸)-5-메틸-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 2,4-비스(1-아다만틸)-5-메틸-1,3-디글리시딜옥시벤젠, 4,6-비스(1-아다만틸)-3,5-디-t-부틸-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-메틸-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-4-메틸-1,2-디글리시딜옥시벤젠,

[0096] 5,6-비스(1-아다만틸)-4-메틸-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-4-메틸-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 5,6-비스(1-아다만틸)-4-t-부틸-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-4-t-부틸-1,2-디글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-2-메틸-1,4-디글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-2-메

틸-1,4-베디글리시딜옥시벤젠, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-메틸-1,4-디글리시딜옥시벤젠, 3,5-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-1,4-디글리시딜옥시벤젠, 3,6-비스(1-아다만틸)-2-t-부틸-1,4-디글리시딜옥시벤젠, 3,5,6-트리스(1-아다만틸)-2-t-부틸-1,4-디글리시딜옥시벤젠,
3,6-비스(1-아다만틸)-2,5-t-부틸-1,4-디글리시딜옥시벤젠, 4,5-비스(1-아다만틸)-1,2,3-트리글리시딜옥시벤젠, 4,6-비스(1-아다만틸)-1,2,3-트리글리시딜옥시벤젠, 4,5,6-트리스(1-아다만틸)-1, 2,3-트리글리시딜옥시벤젠, 2,5-비스(1-아다만틸)-1,3,4-트리글리시딜옥시벤젠,
2,6-비스(1-아다만틸)-1,3,4-트리글리시딜옥시벤젠, 5,6-비스(1-아다만틸)-1,3,4-트리글리시딜옥시벤젠 및 2,5,6-트리스(1-아다만틸)-1,3,4-트리글리시딜옥시벤젠 등을 들 수 있다.

[0097] 상기 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만틸기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트 류는 상기 일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체와 아크릴산류를 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 이 아크릴레이트화의 반응에 있어서, 상기 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체는 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0098] 아크릴산류로는 아크릴산, 메타크릴산, α-플루오로아크릴산 및 α-트리플루오로메틸아크릴산을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0099] 상기 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체와 아크릴산류의 반응은, 통상적으로 촉매의 존재하에서 실시한다. 촉매로는 트리에틸아민, 트리부틸아민, 피리딘, 디메틸아미노피리딘 등의 유기 아민, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄브로마이드 등의 4 급 암모늄염 및 트리페닐포스핀 등을 들 수 있다. 촉매의 사용량은 아크릴산류에 대해, 통상적으로 0.01 ~ 20 질량% 정도, 바람직하게는 0.05 ~ 15 질량% 이다.

[0100] 반응은, 무용매 또는 용매의 존재하에서 실시한다. 용매로는 상기 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체의 용해도가 0.5 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상의 용매를 사용하는 것이 유리하다. 이 때, 상기 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체는 현탁 상태이어도 되는데, 용해되어 있는 것이 바람직하다. 용매로서 구체적으로는 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 톨루엔, 자일렌, MEK, MIBK (메틸이소부틸케톤), DMF (디메틸포름아미드), NMP (N-메틸-2-피롤리돈), DMAc (N,N-디메틸아세트아미드), DMSO (디메틸술폭사이드) 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0101] 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체와 아크릴산류의 반응은, 통상적으로 50 ~ 200℃ 정도, 바람직하게는 70 ~ 150℃ 의 온도에서 실시한다. 반응 온도가 50℃ 이상이면, 반응 속도가 저하되지 않고 적절해지기 때문에, 반응 시간이 단축된다. 또, 반응 온도가 200℃ 이하이면, 부반응이 억제되고, 또 생성물의 착색이 억제된다. 반응시의 압력은, 절대 압력으로 0.01 ~ 10㎫ 정도, 바람직하게는 상압 ~ 1㎫ 이다. 압력이 10㎫ 이하이면, 안전성이 확보되기 때문에 특별한 장치가 불필요해져 산업상 유용하다. 반응 시간은, 통상적으로 1 분 ~ 24 시간 정도, 바람직하게는 1 ~ 10 시간이다.

[0102] 반응시에는, 필요에 따라 히드로퀴논, 메토퀴논, 페노티아진 및 메톡시페노티아진 등의 중합 금지제를 첨가해도 된다. 중합 금지제의 사용 비율은 아크릴산류에 대해, 통상적으로 10 ~ 10000 질량ppm 정도, 바람직하게는 50 ~ 5000 질량ppm 이다.

[0103] 반응 생성물은 증류, 정석, 칼럼 분리 등에 의해 정제할 수 있고, 정제 방법은, 반응 생성물의 성상과 불순물의 종류에 따라 선택할 수 있다.

[0104] 이와 같이 하여 얻어진 상기 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만틸기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트류로는 상기 일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체로서, 예시한 화합물에 있어서의 「글리시딜옥시벤젠」을 「-[(2-아크릴로일옥시-2-히드록시)에톡시]벤젠」, 「-[(2-메타크릴로일옥시-2-히드록시)에톡시]벤젠」, 「-[(2-α-플루오로아크릴로일옥시-2-히드록시)에톡시]벤젠」 및 「-[(2-α-트리플루오로메틸아크릴로일옥시-2-히드록시)에톡시]벤젠」으로 치환한 것을 들 수 있다.

[0105] 본 발명의 수지 조성물 (1) 은, 상기 일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체와 에폭시 수지 경화제를 함유한다. 본 발명의 수지 조성물 (1) 에 있어서는, 경화물의 기계 강도나 수지 조성물의 용해성, 작업성 등의 최적화를 위해서, 상기 일반식 (Ⅱ) 로 나타내는 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체와 다른 공지된 에폭시 수지의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0106] 공지된 에폭시 수지로는, 예를 들어 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형

에폭시 수지, 비스페놀 AD 형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 G 형 에폭시 수지, 테트라메틸비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 AF 형 에폭시 수지와 같은 함불소 에폭시 수지 및 비스페놀 C 형 에폭시 수지 등의 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지나 크레졸노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 트리글리시딜이소시아누레이트, 히단토인에폭시 수지 등의 함질소 고리 에폭시 수지, 지방족계 에폭시 수지, 저흡수율 경화체 타입의 주류인 비페닐형 에폭시 수지 및 디시클로 고리형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르, 글리세롤폴리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨폴리글리시딜에테르 등의 다관능 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0107] 상기 공지된 에폭시 수지는 상온에서 고형이어도 되고 액상이어도 되는데, 일반적으로 사용하는 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량이 100 ~ 2000 인 것이 바람직하다. 에폭시 당량이 100 이상이면, 본 발명의 조성물의 경화체가 취약해지지 않아 적당한 강도가 얻어진다. 또, 에폭시 당량이 2000 이하이면, 그 경화체의 유리 전이 온도 (Tg) 가 낮아지지 않아 적절해진다.

[0108] 상기 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체와 상기 공지된 에폭시 수지의 혼합 수지 중, 상기 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체의 함유량은 5 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상이다. 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체의 함유량이 5 질량% 이상이면, 본 발명의 수지 조성물의 광학 특성, 장기 내열성 및 전기 특성이 충분한 것이 된다.

[0109] 본 발명의 수지 조성물 (1) 에 함유되는 에폭시 수지 경화제로는 카티온 중합 개시제, 산무수물계 경화제, 아민계 경화제 및 페놀계 경화제 등에서 선택되는 적어도 1 종을 들 수 있다. 즉, 본 발명의 수지 조성물 (1) 은 이들의 에폭시 수지 경화제를 사용한 반응에 의해 경화시킬 수 있다.

[0110] 카티온 중합 개시제로는, 열 또는 자외선에 의해 에폭시 고리와 반응할 수 있는 것이면 되고, 예를 들어 p-메톡시벤젠디아조늄헥사플루오로포스페이트 등의 방향족 디아조늄염, 트리페닐술포늄헥사플루오로포스페이트 등의 방향족 술포늄염, 디페닐요오드늄헥사플루오로포스페이트 등의 방향족 요오드늄염, 방향족 요오드실염, 방향족 술폭소늄염 및 메탈로센 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 트리페닐술포늄헥사플루오로포스페이트 등의 방향족 술포늄염 및 디페닐요오드늄헥사플루오로포스페이트 등의 방향족 요오드늄염이 최적이다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0111] 카티온 중합 개시제의 사용량은, 상기 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체 또는 상기 혼합 수지 100 질량부 (이하, 「수지 성분」이라고 칭하는 경우가 있다)

[0112] 에 대해, 0.01 ~ 5.0 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 3.0 질량부이다. 카티온 개시제의 함유율을 상기 범위로 함으로써, 양호한 중합 및 광학 특성 등 물성을 발현할 수 있다.

[0113] 산무수물계 경화제로는, 예를 들어 무수 프탈산, 무수 말레산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 헥사히드로 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 무수 메틸나딕산, 무수 나딕산, 무수 글루타르산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산 및 메틸테트라히드로 무수 프탈산 등을 들 수 있다. 그중에서도 헥사히드로 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산 및 메틸테트라히드로 무수 프탈산이 최적이다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0114] 산무수물계 경화제를 사용하는 경우, 그 경화를 촉진할 목적으로 경화 촉진제를 배합해도 된다. 이 경화 촉진제의 예로는, 3 급 아민류, 이미다졸류, 유기 포스핀 화합물류 또는 이들의 염, 옥틸산 아연 및 옥틸산 주석 등의 금속 비누류를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0115] 페놀계 경화제로는, 예를 들어 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 비스페놀 A 노볼락 수지 및 트리아진 변성 페놀노볼락 수지 등을 들 수 있다. 아민계 경화제로는, 예를 들어 디시안디아미드나, m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰 및 m-자일릴렌디아민 등의 방향족 디아민 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0116] 이들 경화제 중에서는, 경화 수지의 투명성 등의 물성면에서, 산무수물계 경화제가 바람직하고, 그 중에서도 헥사히드로 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산 및 메틸테트라히드로 무수 프탈산이 최적이다.

[0117] 수지 성분과 경화제의 배합 비율은, 글리시딜기와 반응하는 경화제의 관능기의 비율로 결정한다. 통상적으로는 글리시딜기의 수에 대해, 대응하는 경화제의 관능기 수가 0.5 ~ 1.5 배, 바람직하게는 0.7 ~ 1.3 배가 되는 비율이다. 수지 성분과 경화제의 배합 비율을 상기 범위로 함으로써, 조성물의 경화 속도가 늦어

지거나, 그 경화 수지의 유리 전이 온도가 낮아지는 경우가 없고, 또, 내습성의 저하도 없기 때문에 바람직하다.

[0118] 본 발명에 있어서는, 내열성, 투명성이 우수한 본 발명의 아다만탄 유도체를 상기 경화제와 반응시킴으로써, 내열성, 투명성 이외에 내광성, 또한 유전율 등이 향상되고, 또한 실용상 필요한 용해성이 부여된다.

[0119] 또, 본 발명의 수지 조성물 (1) 에는, 필요에 따라 종래부터 사용되고 있는, 예를 들어, 경화 촉진제, 열화 방지제, 변성제, 실란 커플링제, 탈포제, 무기 분말, 용제, 레벨링제, 이형제, 염료 및 안료 등의 공지된 각종 첨가제를 적절히 배합해도 된다.

[0120] 상기 경화 촉진제로는 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 1,8-디아자-비시클로[5.4.0]운데센-7, 트리에틸렌디아민, 트리스(2,4,6-디메틸아미노메틸)페놀 등의 3 급 아민류, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 트리페닐포스핀, 테트라페닐포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트, 테트라-n-부틸포스포늄-o,o-디에틸포스포로디티오에이트 등의 인 화합물, 4 급 암모늄염, 유기 금속염류, 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 병용해도 된다. 이들 경화 촉진제 중에서는 3 급 아민류, 이미다졸류 및 인 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0121] 경화 촉진제의 함유율은 상기 수지 성분 100 질량부에 대해, 0.01 ~ 8.0 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 3.0 질량부이다. 경화 촉진제의 함유율을 상기 범위로 함으로써, 충분한 경화 촉진 효과를 얻을 수 있고, 또한 얻어지는 경화물에 변색이 나타나지 않는다.

[0122] 열화 방지제로는, 예를 들어 페놀계 화합물, 아민계 화합물, 유기 황계 화합물 및 인계 화합물 등의 종래부터 공지된 열화 방지제를 들 수 있다. 열화 방지제를 첨가하면, 본 발명의 수지 조성물 (1) 에 있어서의 내열성이나 투명성 등의 특성을 유지할 수 있다.

[0123] 페놀계 화합물로는, 이르가녹스 1010 (Irganox1010, 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, 상표), 이르가녹스 1076 (Irganox1076, 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, 상표), 이르가녹스 1330 (Irganox1330, 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, 상표), 이르가녹스 3114 (Irganox3114, 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, 상표), 이르가녹스 3125 (Irganox3125, 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, 상표), 이르가녹스 3790 (Irganox3790, 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, 상표), BHT, 시아녹스 1790 (Cyanox1790, 사이아나미드사 제조, 상표) 및 스미라이저 GA-80 (SumilizerGA-80, 스미토모 화학사 제조, 상표) 등의 시판품을 들 수 있다.

[0124] 아민계 화합물로는, 이르가스탭 FS042 (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, 상표), GENOX EP (크롬프톤사, 상표명, 화합물명 ; 디알킬-N-메틸아민옥사이드) 등, 또한 힌더드아민계인 아사히 전화사 제조의 ADK STAB LA-52, LA-57, LA-62, LA-63, LA-67, LA-68, LA-77, LA-82, LA-87, LA-94, CSC 사 제조의 Tinuvin123, 144, 440, 662, Chimassorb2020, 119, 944, Hoechst 사 제조의 Hostavin N30, Cytec 사 제조의 Cyasorb UV-3346, UV-3526, GLC 사 제조의 Uval299 및 Clariant 사 제조의 SanduvorPR-31 등을 들 수 있다.

[0125] 유기 황계 화합물로는, DSTP (요시토미) (요시토미사 제조, 상표), DLTP (요시토미) (요시토미사 제조, 상표), DLTOIB (요시토미사 제조, 상표), DMTP (요시토미) (요시토미사 제조, 상표), Seenox 412S (시프로 화성사 제조, 상표) 및 Cyanox 1212 (사이아나미드사, 상표) 등의 시판품을 들 수 있다.

[0126] 변성제로는, 예를 들어 글리콜류, 실리콘류, 알코올류 등의 종래부터 공지된 변성제를 들 수 있다. 실란 커플링제로는, 예를 들어 실란계, 티타네이트계 등의 종래부터 공지된 실란 커플링제를 들 수 있다. 탈포제로는, 예를 들어 실리콘계 등의 종래부터 공지된 탈포제를 들 수 있다. 무기 분말로는, 용도에 따라 입경이 수 ㎚ ~ 10㎛ 인 것을 사용할 수 있는데, 예를 들어 유리 분말, 실리카 분말, 티타니아, 산화 아연 및 알루미나 등의 공지된 무기 분말을 들 수 있다. 용제로는 수지 성분이 분말인 경우나, 코팅의 희석 용제로서, 톨루엔이나 자일렌 등의 방향족계 용제나 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용제 등을 사용할 수 있다.

[0127] 본 발명의 수지 조성물 (1) 의 경화 방법으로는, 예를 들어, 상기 수지 성분, 에폭시 수지 경화제와 각종 첨가제를 혼합하여, 성형하는 금형 (수지 금형) 에 대한 주입, 또는 코팅에 의해 원하는 형상으로 한 후에, 가열 또는 자외선을 조사하여 경화하는 방법을 사용할 수 있다. 열경화의 경우, 경화 온도로는 통상적으로 50 ~ 200℃ 정도, 바람직하게는 100 ~ 180℃ 이다. 50℃ 이상으로 함으로써 경화 불량이 되는 경우가 없고, 200℃ 이하로 함으로써 착색 등을 발생시키는 경우가 없어진다. 경화 시간은 사용하는 수지 성분, 경화제, 촉진제나 개시제에 따라 상이하나, 0.5 ~ 6 시간이 바람직하다.

[0128] 자외선의 조사 강도는, 통상적으로 500 ~ 5000mJ/㎠ 정도, 바람직하게는 1000 ~ 4000mJ/㎠ 이다. 자외선 조사 후에 후 가열을 실시해도 되고, 70 ~ 200℃ 에서 0.5 ~ 12 시간 실시하는 것이 바람직하다.

[0129] 성형 방법으로는 사출 성형, 블로우 성형, 프레스 성형 등 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 펠릿상의 조성물을 사출 성형기에 사용하여 사출 성형함으로써 제조된다.

[0130] 본 발명의 수지 조성물 (1) 을 경화하여 얻어진 경화물은 내열성이나 투명성이 우수하고, 전체 광선 투과율을 70% 이상으로 할 수 있다. 이후의 실시예에 나타내는 바와 같이, 용해 온도가 낮기 때문에 가공성이 우수하고, 유리 전이 온도가 높으며, 우수한 내구성 (내열성 및 내광성) 을 가지고, 유전율 등 전기 특성도 우수한 경화물이 얻어진다.

[0131] 이와 같이 본 발명의 수지 조성물 (1) 은, 우수한 특성을 갖기 때문에, 광반도체 (LED 등), 플랫 패널 디스플레이 (유기 EL 소자 등), 전자 회로, 광 회로 (광도파로) 용의 수지 (밀봉재, 접착제), 광통신용 렌즈 및 광학용 필름 등의 광학 전자 부재에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0132] 이 때문에 본 발명의 수지 조성물 (1) 은 반도체소자/집적 회로 (IC 이외), 개별 반도체 (다이오드, 트랜지스터, 서미스터 등) 로서 LED (LED 램프, 칩 LED, 수광 소자, 광반도체용 렌즈), 센서 (온도 센서, 광 센서, 자기 센서), 수동 부품 (고주파 디바이스, 저항기, 콘덴서 등), 기구 부품 (커넥터, 스위치, 릴레이 등), 자동차 부품 (회로계, 제어계, 센서류, 램프 시일 등), 접착제 (광학 부품, 광학 디스크, 픽업 렌즈) 등에 사용되고, 표면 코팅용으로서 광학용 필름 등에도 사용된다.

[0133] 광반도체 (LED 등) 용 밀봉재로서의 구성은 포탄형 또는 서페이스 마운트 (SMT) 형 등의 소자에 적용할 수 있고, 금속이나 폴리아미드 상에 형성된 GaN 등의 반도체와 양호하게 밀착하며, 또한 YAG 등의 형광 색소를 분산해서도 사용할 수 있다. 또한, 포탄형 LED 의 표면 코트제, SMT 형 LED 의 렌즈 등에도 사용 가능하다.

[0134] 유기 EL 용에 적용할 때의 구성은 일반적인 유리나 투명 수지 등의 투광성 기판 상에, 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극이 순차 형성된 구성의 유기 EL 소자에 적용 가능하다. 유기 EL 소자의 밀봉재로서 금속 캔이나 금속 시트 또는 SiN 등의 코팅된 수지 필름을 EL 소자에 커버할 때의 접착제, 또는 본 발명의 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체에 가스 배리어성을 부여하기 위해서 무기 필러 등을 분산함으로써, 직접 EL 소자를 밀봉할 수도 있다. 표시 방식으로서 현재, 주류인 보텀 이미션형에도 적용 가능한데, 이후에 광의 취출 효율 등이라는 점에서 기대되는 탑 이미션형에 적용함으로써, 본 발명의 글리시딜옥시기 함유 아다만탄 유도체의 투명성이나 내열성의 효과를 살릴 수 있다.

[0135] 전자 회로용으로 적용할 때의 구성은 층간 절연막, 플렉시블 프린트 기판용의 폴리이미드와 구리박의 접착제, 또는 기판용 수지로서 적용 가능하다.

[0136] 광 회로에 사용할 때의 구성은 싱글 모드나 멀티 모드용의 열 광학 스위치나 어레이 도파로형 격자, 합분파기, 파장 가변 필터, 또는 광파이버의 코어 재료나 클래드 재료에도 적용할 수 있다. 또, 도파로에 광을 집광하는 마이크로 렌즈 어레이나 MEMS 형 광 스위치의 미러에도 적용할 수 있다. 또, 광전 변환 소자의 색소 바인더 등에도 적용 가능하다.

[0137] 광학용 필름으로서 사용할 때의 구성은 액정용의 필름 기판, 유기 EL 용 필름 기판 등의 디스플레이용으로써, 또는 광확산 필름, 반사 방지 필름, 형광 색소 등을 분산시킴에 의한 색변환 필름 등에 적용 가능하다.

[0138] 본 발명의 수지 조성물 (2) 은 상기 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만틸기함유 에폭시 변성 (메트)아크릴레이트와 열중합 개시제 또는 광중합 개시제를 함유한다. 본 발명의 수지 조성물 (2) 에 있어서는, 투명성이나 내열성 등에 악영향을 미치지 않는 한, 상기 아다만틸기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트류와, 그 이외의 중합성 모노머의 혼합 수지도 사용할 수 있다. 그 이외의 중합성 모노머로는, 예를 들어 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 아다만탄디메탈디(메트)아크릴레이트 및 아다만탄디에탈디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0139] 또, 본 발명의 수지 조성물 (2) 에 있어서는, 상기 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만틸기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트류와, 상기 수지 조성물 (1) 에 있어서 예시한 공지된 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응에서 얻어지는 에폭시(메트)아크릴레이트와의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0140] 상기 일반식 (Ⅲ) 으로 나타내는 아다만틸기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트류와 상기 그 이외의 중합성 모노머 및/또는 에폭시 수지 변성 (메트)아크릴레이트의 혼합 수지 중, 상기 아다만틸기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트류의 함유량은 5 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상이다. 이 아다만틸기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트류의 함유량이 5 질량% 이상이면, 본 발명의 수지 조성물 (2) 의 광학 특성, 장기 내열성 및 전기 특성이 충분한 것이 된다.

[0141] 본 발명의 수지 조성물 (2) 은 열중합 개시제 또는 광중합 개시제를 사용한 중합에 의해 경화시킬 수 있다. 열중합 개시제로는, 열에 의해 불포화 결합을 갖는 기, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기가 반응하는 것이면 되고, 예를 들어 벤조일퍼옥사이드, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 메틸이소부틸퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 및 t-부틸하이드로퍼옥사이드 등의 유기 과산화물 그리고 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조계 개시제 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0142] 광중합 개시제로서 광에 의해 불포화 결합을 갖는 기, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기가 반응하는 것이면 되고, 예를 들어 아세토페논류, 벤조페논류, 벤질류, 벤조인에테르류, 벤질디케탈류, 티옥산톤류, 아실포스핀옥사이드류, 아실포스핀산에스테르류, 방향족디아조늄염, 방향족 술포늄염, 방향족 요오드늄염, 방향족 요오드실염, 방향족 술폭소늄염 및 메탈로센 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0143] 중합 개시제 또는 광중합 개시제의 사용량은, 상기 아다만틸기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트류 또는 상기 혼합 수지 (이하, 「수지 성분」이라고 칭하는 경우가 있다) 100 질량부에 대해 0.01 ~ 10 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 5 질량부이다. 중합 개시제의 함유율을 상기 범위로 함으로써, 양호한 중합 및 광학 특성 등의 물성이 발현된다.

[0144] 본 발명의 수지 조성물 (2) 에는, 필요에 따라 종래부터 사용되고 있는, 예를 들어, 열화 방지제, 변성제, 실란 커플링제, 탈포제, 무기 분말, 용제, 레벨링제, 이형제, 염료 및 안료 등의 공지된 각종 첨가제를 적절히 배합해도 된다. 열화 방지제 등의 구체예는 상기 수지 조성물 (1) 에 있어서 예시한 것과 동일하다.

[0145] 본 발명의 수지 조성물 (2) 은 상기의 수지 성분, 열중합 개시제 또는 광중합 개시제와 각종 첨가제를 혼합하여, 성형하는 금형 (수지 금형) 에 주입하거나, 또는 코팅에 의해 원하는 형상으로 한 후에, 가열 경화 또는 자외선 등의 조사에 의해 광경화한다. 열경화인 경우, 경화 온도로는, 통상적으로 30 ~ 200℃ 정도, 바람직하게는 50 ~ 150℃ 이다. 30℃ 이상으로 함으로써 경화 불량이 되는 경우가 없고, 200℃ 이하로 함으로써 착색 등이 발생되는 경우가 없어진다. 경화 시간은 사용하는 수지 성분이나 중합 개시제 등에 따라 상이하나, 0.5 ~ 6 시간이 바람직하다.

[0146] 자외선의 조사에 의해 광경화하는 경우, 자외선의 조사 강도는 수지 성분이나 중합 개시제의 종류, 경화물의 막두께 등으로부터 정해지기 때문에 임의이지만, 통상적으로 100 ~ 5000mJ/㎠ 정도, 바람직하게는 500 ~ 4000mJ/㎠ 이다. 자외선 조사 후에 후 가열을 실시해도 되고, 70 ~ 200℃ 에서 0.5 ~ 12 시간 실시하는 것이 바람직하다.

[0147] 성형 방법으로는 사출 성형, 블로우 성형, 프레스 성형 등, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 펠릿상의 수지 조성물을 사출 성형기에 사용하여, 사출 성형함으로써 제조된다.

[0148] 본 발명의 수지 조성물 (2) 을 경화하여 이루어지는 경화물은 투명성, 내열성, 경도 등의 기계 물성이 우수하고, 배선 기판용의 솔더 레지스트, 액정 디스플레이나 이미지 센서의 컬러 필터용 보호막, 컬러 필터용 착색 조성물, 전자 회로용 밀봉재 (광반도체용 밀봉재 및 유기 EL 소자용 밀봉재), 광학 전자 부재 (광도파로, 광통신용 렌즈 및 광학 필름 등) 및 이들에 사용하는 접착제 등으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0149] 또, 본 발명의 수지 조성물 (2) 은 반도체 소자/집적 회로 (IC 이외), 개별 반도체 (다이오드, 트랜지스터, 서미스터 등) 로서, LED (LED 램프, 칩 LED, 수광 소자, 광반도체용 렌즈), 센서 (온도 센서, 광 센서, 자기 센서), 수동 부품 (고주파 디바이스, 저항기, 콘덴서 등), 기구 부품 (커넥터, 스위치, 릴레이 등), 자동차 부품 (회로계, 제어계, 센서류, 램프 시일 등), 접착제 (광학 부품, 광학 디스크, 픽업 렌즈) 등에도 사용되고, 표면 코팅용으로서 광학용 필름 등에도 사용할 수 있다.

실 시 예

[0150] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들의 예에 의해 전혀 한정되지 않는다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 얻어진 조성물 등의 평가를 다음과 같이 실시하였다.

[0151] (1) 유리 전이 온도

[0152] 시차 주사형 열량계 (파킨 엘머사 제조, DSC-7) 를 사용하여, 시료 10㎎ 을 질소 분위기하 50℃ 에서 5 분간 유지한 후, 10℃/분으로 승온시킴으로써 얻어진 열유속 곡선에 관측되는 불연속점을 유리 전이 온도 Tg 로 하였다.

[0153] (2) 광선 투과율

[0154] 시료로서 두께 3㎜ 의 시험편을 사용하여 JIS K7105 에 준거하여, 측정 파장 400㎚ 에서 측정하였다 (단위 : %). 측정 장치는 주식회사 시마즈 제작소 제작 분광 광도계 UV-3100S 를 사용하였다.

[0155] (3) 내광성 시험

[0156] 주식회사 토요 정기 제작소 제작의 산테스트 CPS+ 를 사용하여, 시료를 60℃ 에서 500 시간 광조사하고, 선샤인 테스터를 사용하여 조사 전후의 400㎚ 의 광선 투과율의 변화를 측정하여, 광선 투과율의 저하율이 20% 미만인 경우를 「○」, 20% 이상인 경우를 「×」로 하였다.

[0157] (4) 장기 내열성 시험

[0158] 140℃ 의 항온조에 시료를 100 시간 두고, 선샤인 테스터를 사용하여 시험 전후의 400㎚ 의 광선 투과율의 변화를 측정하여, 20% 이상 저하되었을 경우 「×」로 하였다.

[0159] 실시예 1 (4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디히드록시벤젠의 합성)

[0160] 환류 냉각관, 교반기, 온도계 및 질소 도입관을 구비한 500㎖ 의 4 구 플라스크에 1-아다만탄올 28.1g (0.18mol), p-톨루엔술폰산-수화물 15.84g (0.09mol) 및 헵탄 300㎖ 를 주입하고, 질소 치환하였다. 그것에 레조르시놀 9.9g (0.09mol) 을 첨가하였다. 이것을 100℃ 의 오일 배스에 넣고 1 시간 가열 교반하였다. 반응액을 냉각 후, 고형분을 여과하여 모았다. 이것을 감압 건조시킨 후, 메탄올 수용액에서 재결정시켜, 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디히드록시벤젠을 얻었다 (수율 86%, LC (액체 크로마토그래피) 순도 99.7%, 융점 146℃). 또한, LC 순도는 λ = 280㎚ 의 광선에 의해 측정하였다.

[0161] 이 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디히드록시벤젠을 핵자기 공명 스펙트럼 (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR) 에 의해 동정하였다. 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다. 핵자기 공명 스펙트럼은 용매로서 클로로포름-d 를 사용하고, 닛폰 전자 주식회사 제조의 JNM-ECA500 에 의해 측정하였다.

[0162] ^{1}H-NMR(500MHz) : 1,68-1.82(18H), 2.07(d, 12H), 6.70(d, 1H),6.77(d,1H)

^{13}C-NMR(125MHz) : 29.2, 36.0, 36.9, 40.7, 43.6, 109.9, 115.4, 136.0, 141.4

[0163] 실시예 2 (4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠의 합성)

[0164] 환류 냉각관, 교반기, 온도계 및 질소 도입관을 구비한 500㎖ 의 4 구 플라스크에 MIBK 57㎖, DMSO 157㎖ 및 에피클로로히드린 98g (1.057mol) 을 주입하고, 30 분간 질소 치환하였다. 이것에 실시예 1 에서 합성한 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디히드록시벤젠 52.01g (0.137mol) 을 첨가하고, 30 분 질소 치환한 후, 교반하면서 45℃ 로 가열하였다. 이 용액에 0.5 시간에 걸쳐 수산화나트륨 11.6g (0.290mol) 을 첨가하고 1.5 시간 교반하였다. 추가로 수산화나트륨 2.9g (0.0725mol) 을 첨가하고 다시 1 시간 교반하였다.

[0165] 반응액을 실온까지 냉각시키고, 클로로포름 300㎖ 를 첨가하고, 500㎖ 의 물로 수세한 후, 0.1mol/ℓ 의 HCl 수용액 500㎖ 를 첨가하여 분액하였다. 또한, 수상이 중성이 될 때까지 수세한 후, 유기층을 농축하고, 항량이 될 때까지 100℃ 의 감압 건조기로 건조시켜, 담황색 고체의 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠을 얻었다 (수율 92%, LC 순도 99.20%, 에폭시 당량 267, 융점 193℃).

[0166] 이 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠을 핵자기 공명 스펙트럼 (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR) 에 의해 동정하였다. 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다. 핵자기 공명 스펙트럼은 용매로서 클로로포름-d 를 사용

하고, 닛폰 전자 주식회사 제조의 JNM-ECA500 에 의해 측정하였다.

^{1}H-NMR(500MHz) : 1.77(s,12H), 2.08(s,20H), 2.80(dd,2H), 2.91(dd,1H), 3.39(m,2H), 3.98(dd,2H), 4.24(dd,2H), 6.47(s,1H), 7.08(s,1H)

^{13}C-NMR(125MHz) : 29.2, 36.7, 37.2, 41.1, 44.7, 50.5, 69.0, 99.6, 125.0, 130.5, 155.9

[0167]

[0168] 실시예 3

[0169] 실시예 2 에서 얻어진 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠 5g 및 산무수물로서 메틸헥사히드로 무수 프탈산 (신닛폰 이화 (주) 제조, MH700) 3.06g, 경화 촉진제로서 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7 의 옥틸산염 (산아프로사 제조, SA102) 0.1g 을 실온에서 혼합하고, 탈포 후, 110℃ 에서 2 시간, 그 후 170℃ 에서 4 시간 가열하여 경화 수지 (막두께 3㎜ 시트) 를 제조하였다. 얻어진 수지 경화물의 유리 전이 온도, 광선 투과율을 측정하고, 추가로 내광성 시험 및 장기 내열성 시험을 실시하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0170] 실시예 4

[0171] 실시예 2 에서 얻어진 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠 2.5g, 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (재팬 에폭시 레진사 제조, 에피코트 828) 2.5g 및 산무수물로서 메틸헥사히드로 무수 프탈산 (신닛폰 이화 (주) 제조, MH700) 3.73g, 경화 촉진제로서 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7 의 옥틸산염 (산아프로사 제조, SA102) 0.1g 을 실온에서 혼합하고, 탈포 후, 110℃ 에서 2 시간, 그 후 170℃ 에서 4 시간 가열하여 경화 수지 (막두께 3㎜ 시트) 를 제조하였다. 얻어진 수지 경화물을 실시예 1 과 동일하게 평가하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0172] 비교예 1

[0173] 실시예 1 에 있어서, 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠 대신에 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (재팬 에폭시 레진사 제조, 에피코트 828) 를 사용하고, 메틸헥사히드로 무수 프탈산의 사용량을 4.40g 으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 경화 수지를 제조하여, 동일한 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

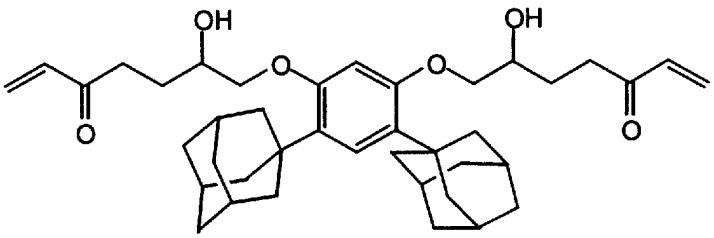
[0174]

	실시예 3	실시예 4	비교예 1
유리 전이 온도 (℃)	221	186	140
광선 투과율 (%)	86	83	80
내광성	○	○	×
내열성	○	○	○

[0175] 실시예 5 (아다만틸기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트의 합성)

[0176] 환류 냉각관, 교반기, 온도계, 에어 도입관을 구비한 300㎖ 의 세퍼러블 플라스크에 실시예 2 에서 얻어진 4,6-비스(1-아다만틸)-1,3-디글리시딜옥시벤젠 18.8g, 아크릴산 6.1g, 톨루엔 50㎖, 테트라에틸암모늄브로마이드 0.61g 및 p-메톡시페놀 6.1㎎ 을 첨가하고, 소량의 에어를 흘려보내면서 120℃ 로 가열하고, 20 시간 교반하였다. 그 후 톨루엔 80㎖ 를 첨가하고, 반응액을 실온까지 냉각시켰다. 이 톨루엔 용액을 5 질량% 염화나트륨 수용액으로 2 회, 순수로 1 회 세정한 후, 유기층을 농축하고, 하기 식으로 나타내는 아다만틸기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트 23.2g 을 얻었다 (LC 순도 91%).

[0177] [화학식 10]

[0178] 

[0179] 이 아다만틸기 함유 에폭시 변성 아크릴레이트를 핵자기 공명 스펙트럼 (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR) 에 의해 동정하였다. 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다. 핵자기 공명 스펙트럼은 용매로서 클로로포름-d 를 사용하고, 닛폰 전자 주식회사 제조의 JNM-ECA500 에 의해 측정하였다.

^{1}H-NMR(500MHz) : 1.75(s,12H), 2.07(s,20H), 3.98-4.49(m,10H), 5.88(d,2H), 6.15(

[0180] dd,2H), 6.45(d,2H), 7.10(s,1H), 7.25(s,1H)

^{13}C-NMR(125MHz) : 29.1, 36.7, 37.1, 41.3, 65.9, 66.0, 68.9, 98.9, 125.3, 127.8,

130.4, 131.7, 155.7, 166.4

[0181] 실시예 6

[0182] 실시예 5 에서 얻어진 에폭시 변성 아크릴레이트 10g 과, 광중합 개시제로서 벤조인이소부틸에테르 0.1g 을 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다. 이 수지 조성물을 유리 기판에 두께 0.1㎜ 가 되도록 도포하고, 고압 수은등을 조사하여 경화시켰다. 얻어진 경화물의 유리 전이 온도는 184℃ 로 높은 것이었다.

산업상 이용 가능성

[0183] 본 발명의 아다만탄 유도체는 투명성, (장기) 내광성 등의 광학 특성, (장기) 내열성, 기계 물성이 우수한 경화물을 부여하고, 배선 기판의 솔더 레지스트, 액정 디스플레이나 이미지 센서의 컬러 필터용 보호막, 컬러 필터용 착색 조성물, 전자 회로용 밀봉재 (광반도체용 밀봉재 및 유기 EL 소자용 밀봉재), 광학 전자 부재 (광도파로, 광통신용 렌즈 및 광학 필름 등) 및 이들에 사용하는 접착제 등으로서 바람직하다.