

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0106441 (43) 공개일자 2014년09월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07F 7/08 (2006.01) C07F 7/18 (2006.01) C08G 59/20 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)		(71) 출원인 한국생산기술연구원 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
(21) 출원번호	10-2014-0021884	(72) 발명자
(22) 출원일자	2014년02월25일	전현애
심사청구일자	2014년02월25일	경기 성남시 분당구 중앙공원로 54, 210동 1306호 (서현동, 우성아파트)
(30) 우선권주장		박성환
1020130020134	2013년02월25일 대한민국(KR)	경기 군포시 수리산로 33, 841동 1302호 (산본동, 계룡아파트) (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 48 항

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

(57) 요약

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 코어에 에폭시기 및 하기 화학식 S11 내지 S 15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기 또는 하기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기를 가지는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물; 출발물의 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 화합결합에 의해 복합체 형성시, 화합결합 효율이 향상된다. 따라서, 복합체에서 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도의 우수한 내열특성 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타낸다.

(72) 발명자

김윤주

서울 강남구 언주로 332, 108동 302호 (역삼동, 역삼푸르지오)

박수진

경기 안산시 상록구 실록1길 25, 202호 (일동)

박숙연

경기 군포시 오금로 34, 378동 702호 (금정동, 삼익소월아파트)

탁상용

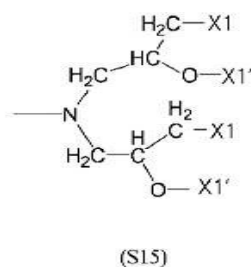
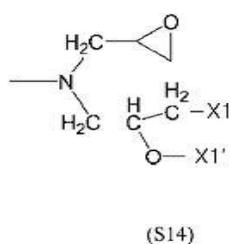
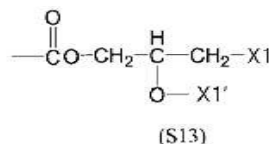
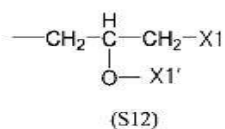
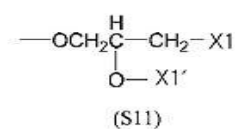
부산 중구 흑교로81번길 17-1, (보수동3가)

특허청구의 범위

청구항 1

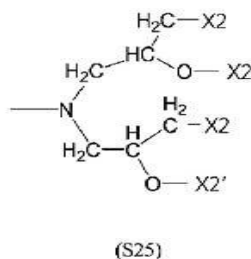
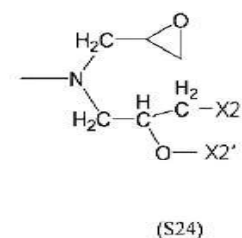
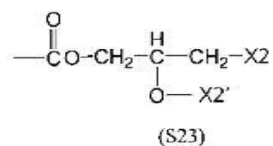
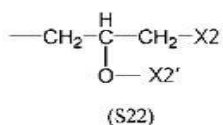
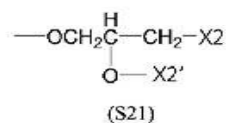
코어에 에폭시기 및 하기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기 또는 하기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기를 가지는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물.

[화학식 S1]



(단, 화학식 S11 내지 S15에서, 상기 X1은 OR_4 , OH , NR_4R_5 , SR_4 , 또는 $\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 이고, X1'는 H 또는 $\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 임. 또한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[화학식 S2]



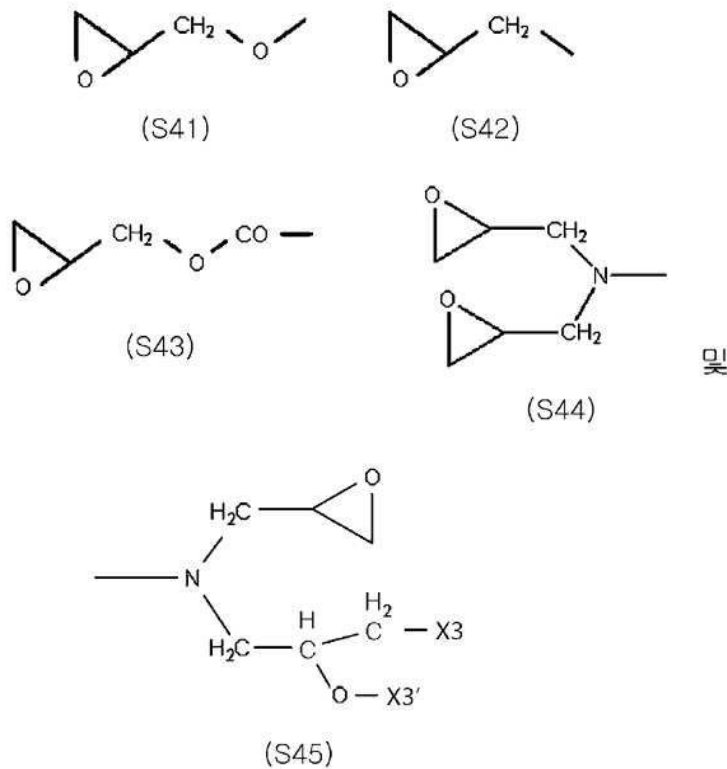
(단, 화학식 S21 내지 S25에서, 상기 X2는 OR_4 , OH , NR_4R_5 , SR_4 , 또는 $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 이고, X2'는 H 또는 $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 임. 또한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 에폭시기는 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 알콕시실릴기

를 갖는 에폭시 화합물.

[화학식 S4(3)]



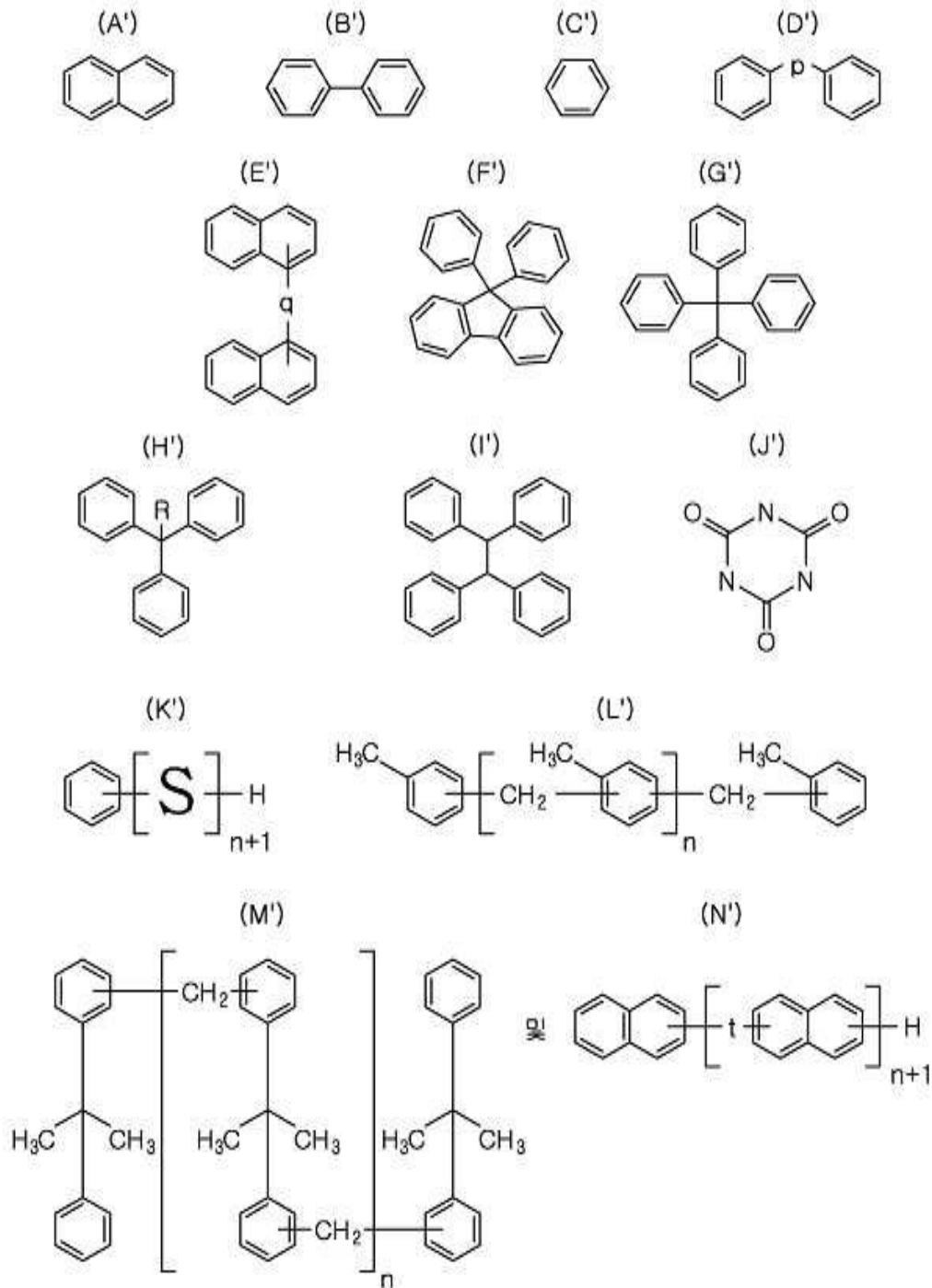
(상기 X3는 OR_4 , OH , NR_4R_5 , SR_4 , $OCONH(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$ 또는 $O(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 이고, X3'는 H , $CONH(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$ 또는 $(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 임. 또한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

청구항 3

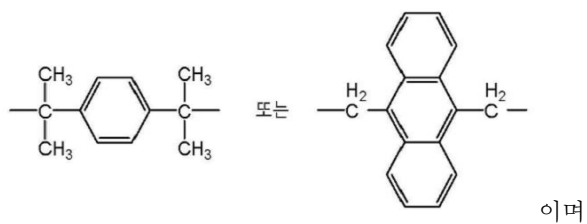
제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 에폭시 화합물은 코어가 비스페놀, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌, 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 지환족, 지방족, 또는 노볼락 유닛인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 코어는 하기 화학식 A' 내지 N'로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물.

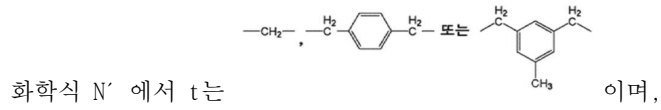
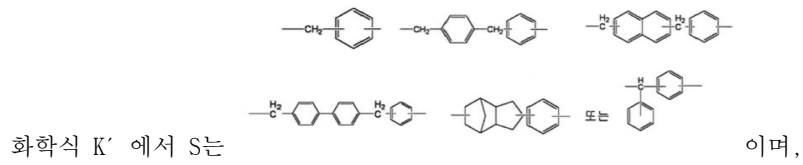


(화학식 D' 에서, -p-는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-S-$, $-SO_2-$,



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

화학식 H' 에서 R은 수소, 히드록시기, 알킬기(C1~C10) 또는 방향족이며,

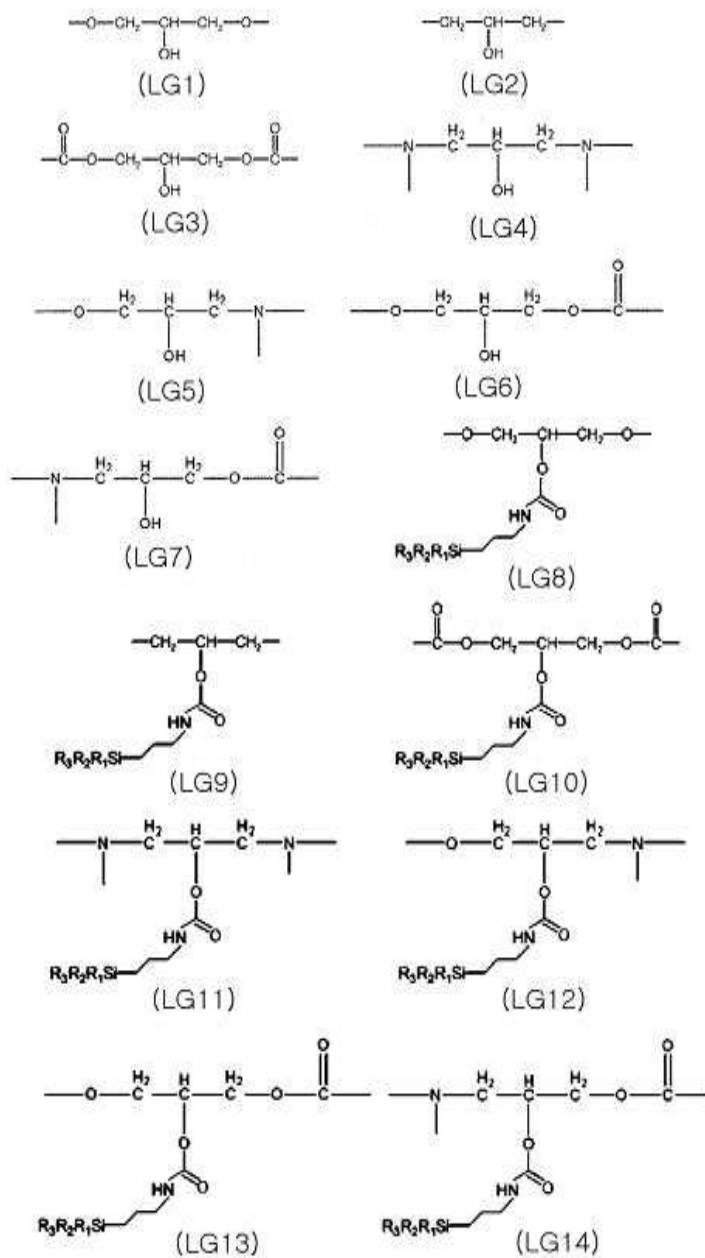


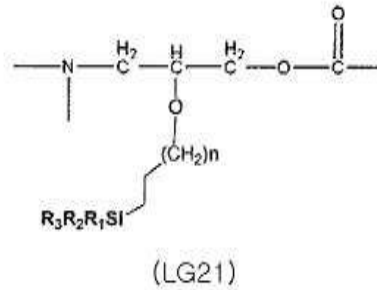
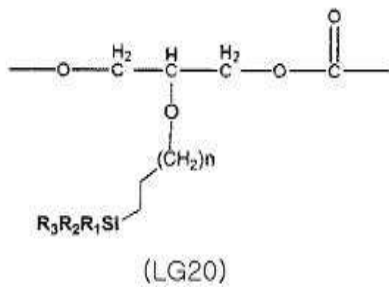
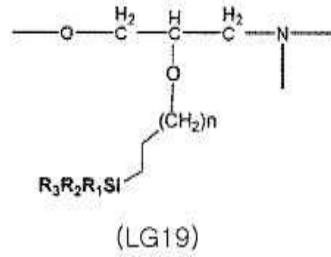
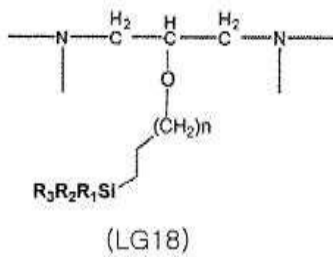
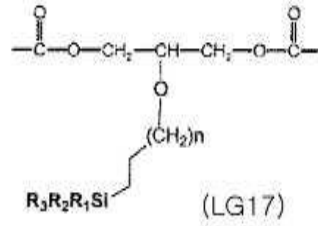
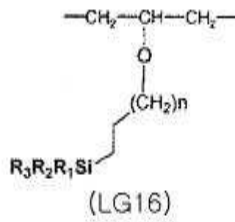
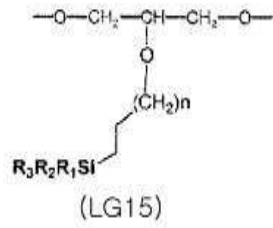
화학식 K' 내지 N' 에서 n은 1 이상의 정수임)

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 화학식 A' 내지 I' 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG21 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 [화학식 5(2)] 연결기로 연결되며, 상기 화학식 J' 코어는 하기 화학식 LG2, LG9 또는 LG16로 연결되는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물.

[화학식 5(2)]



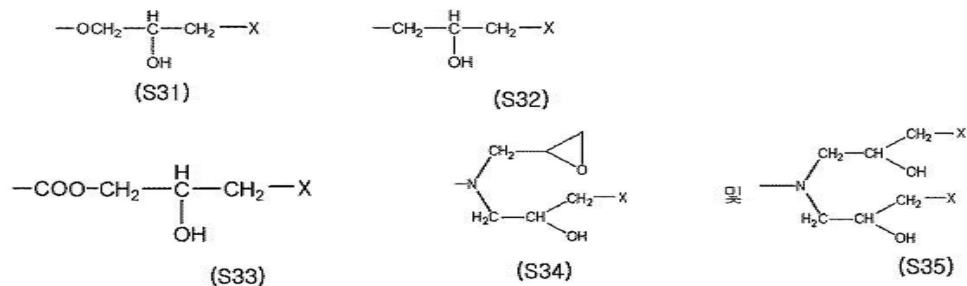


(단, 화학식 LG8 내지 LG21에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임.)

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 S31 내지 S35로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 화학식 S3치환기를 추가로 포함하는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물.

[화학식 S3]



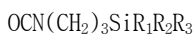
(단, 화학식 S31 내지 S35 에서, 상기 X는 OR₄, OH, NR₄R₅ 또는 SR₄임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

청구항 7

출발물인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알코올(R₄OH), 아민(R₄R₅NH) 및 싸이올(R₄SH) 중 어느 하나를 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시키거나, 또는 상기 에폭시 화합물과 물을 산 또는 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜서 중간생성물(1)을 형성하는 제 1 단계; 및

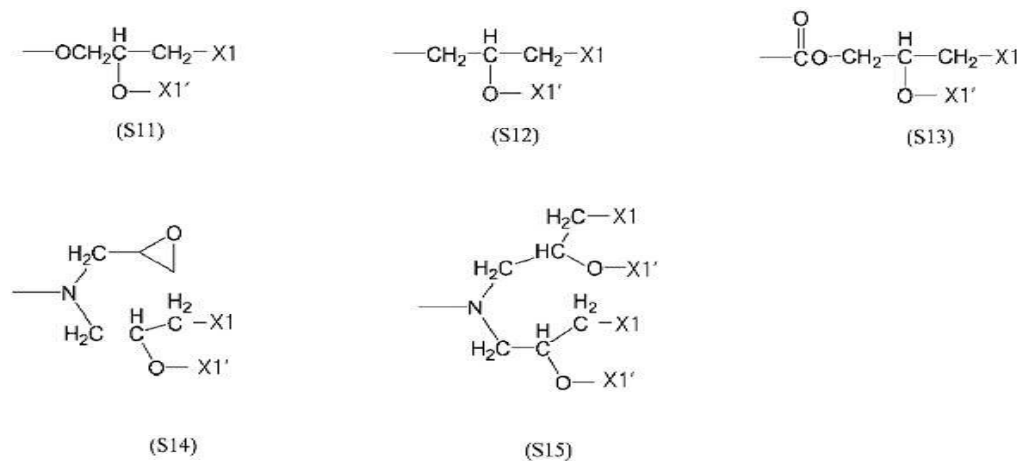
상기 중간생성물(1)과 하기 화학식 (B1)을 염기촉매 및 임의의 용매 존재하에서 반응시키는 제 2-1 단계를 포함하는, 코어에 에폭시기 및 하기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기를 가지는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

[화학식 B1]



(상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임.)

[화학식 S1]



(단, 화학식 S11 내지 S15에서, 상기 X1은 OR₄, OH, NR₄R₅, SR₄, 또는 OCONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃이고, X1' 는 H 또는 CONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃임. 또한, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

청구항 8

출발물인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알코올(R_4OH), 아민(R_4R_5NH) 및 싸이올(R_4SH) 중 어느 하나를 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시키거나, 또는 상기 에폭시 화합물과 물을 산 또는 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜서 중간생성물(1)을 형성하는 제 1 단계;

상기 중간생성물(1)을 하기 화학식 (B3)의 알케닐화합물과 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜서 중간생성물(2)를 형성하는 제 2-2 단계;

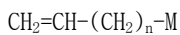
상기 중간생성물(2)를 하기 화학식 (B2)와 금속촉매 및 임의의 용매 존재하에서 반응시키는 제 2-3 단계를 포함하는, 코어에 에폭시기 및 하기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기를 가지는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

[화학식 B2]



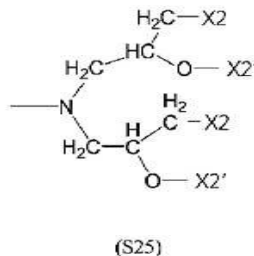
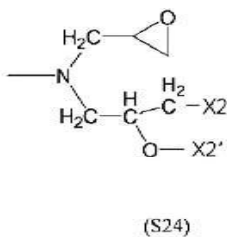
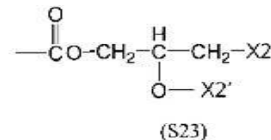
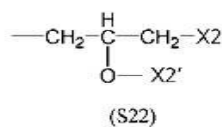
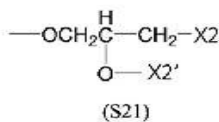
(상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임.)

[화학식 B3]



(상기 화학식 B3에서, M은 Cl , Br , I , $-O-SO_2-CH_3$, $-O-SO_2-CF_3$, $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 또는 $-O-SO_2-C_6H_4-NO_2$ 이고, n은 1~10임)

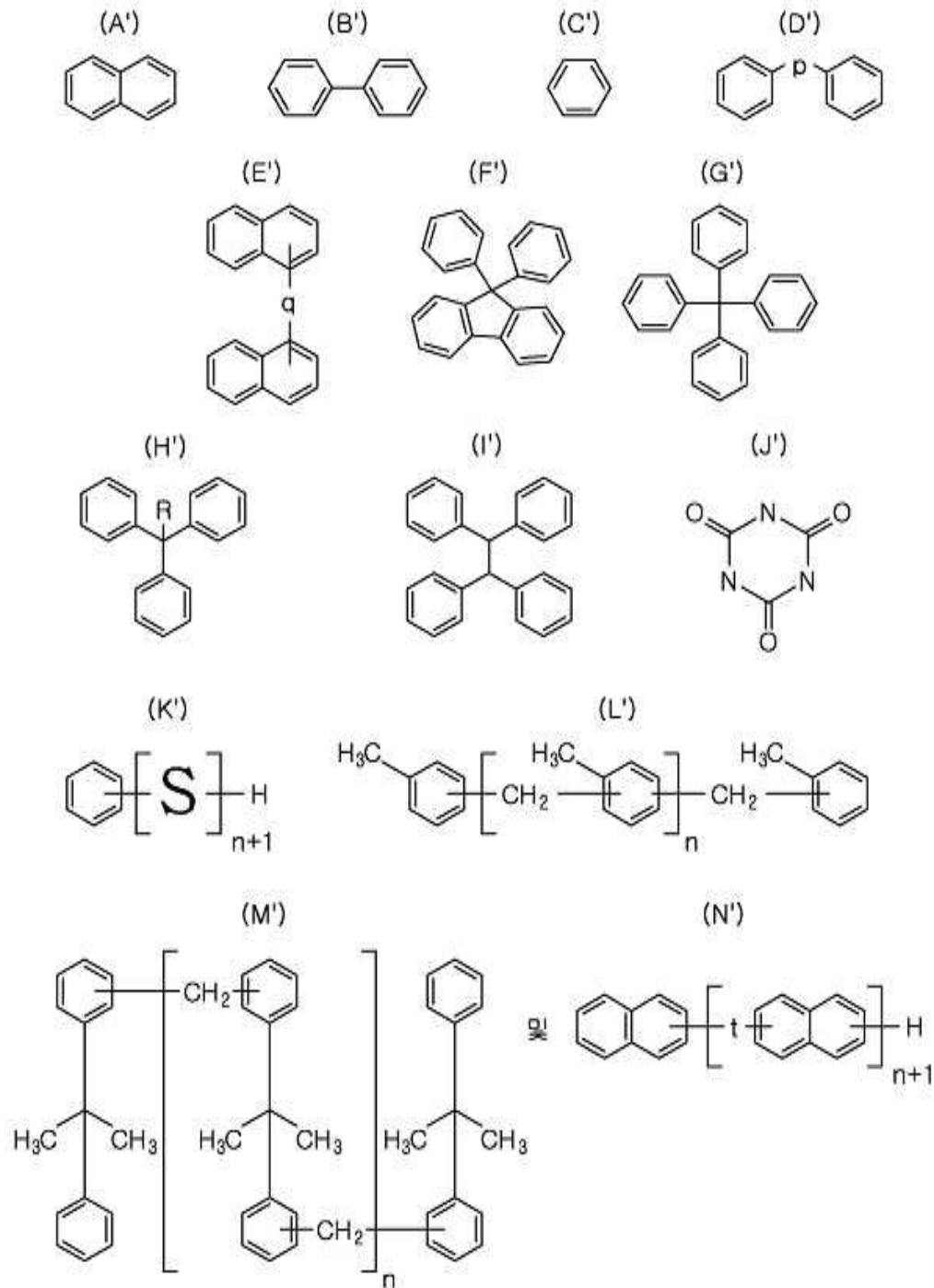
[화학식 S2]



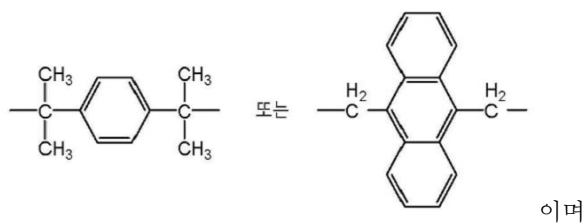
(단, 화학식 S21 내지 S25에서, 상기 X2는 OR_4 , OH , NR_4R_5 , SR_4 , 또는 $O(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 이고, X2' 는 H 또는 $(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 임. 또한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 출발물인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 A' 내지 N'로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 하기 화학식 S41 내지 S44로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 3개의 S4(1) 에폭시기를 가지며, 상기 화학식 A' 내지 I'의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 [화학식 5(1)] 연결기로 그리고 화학식 J'의 코어는 LG2연결기로 부가적으로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

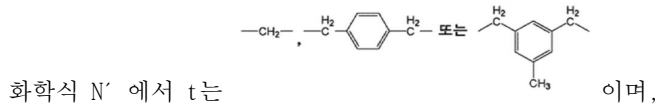
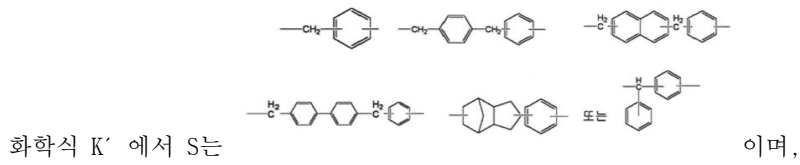


(화학식 D' 에서, -p-는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$,



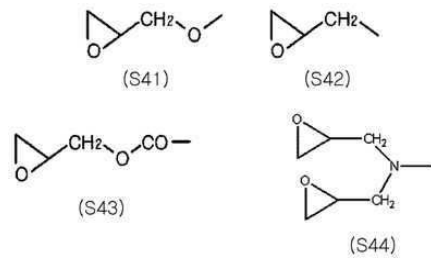
화학식 E' 에서, -q-는 $-\text{CH}_2-$ 이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 H' 에서 R은 수소, 히드록시기, 알킬기(C1~C10) 또는 방향족이며,

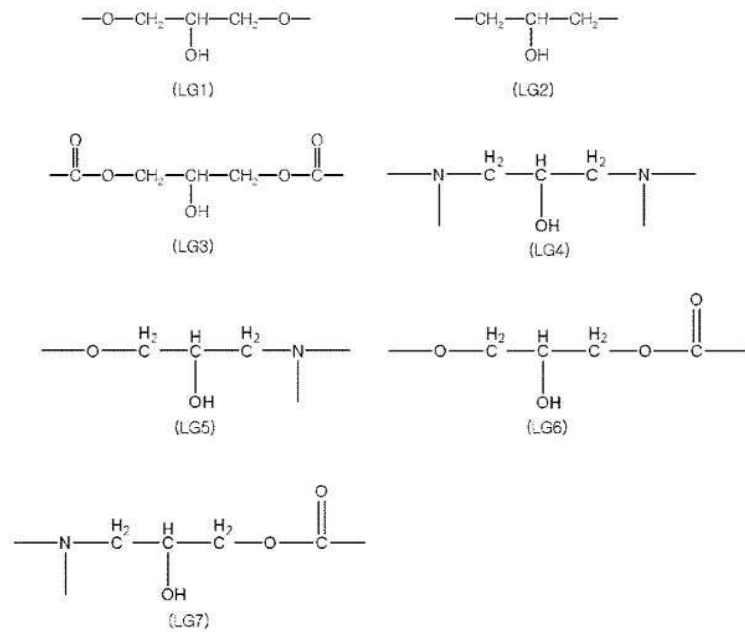


화학식 K' 내지 N' 에서 n은 1 이상의 정수임)

[화학식 S4(1)]

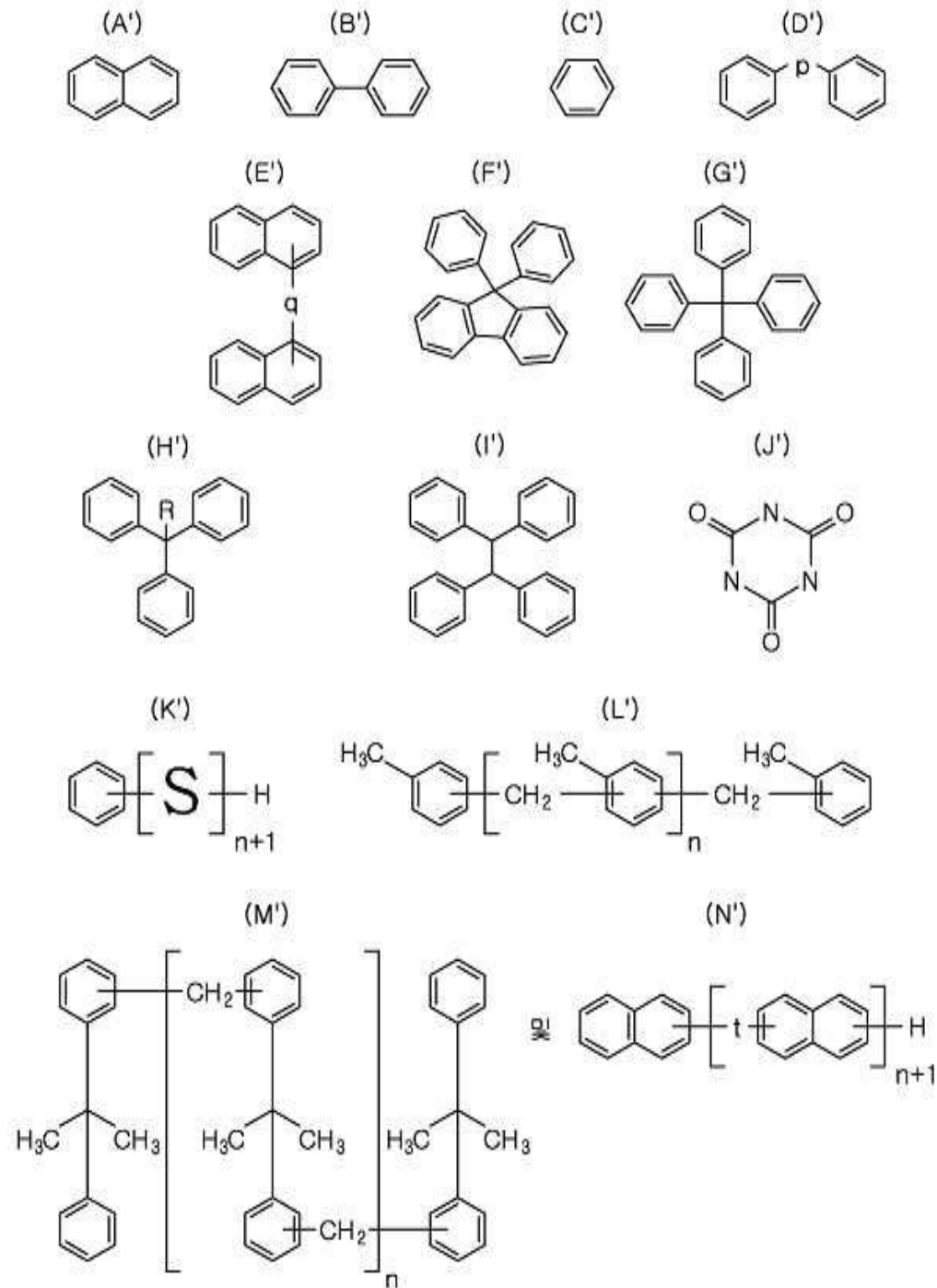


[화학식 5(1)]

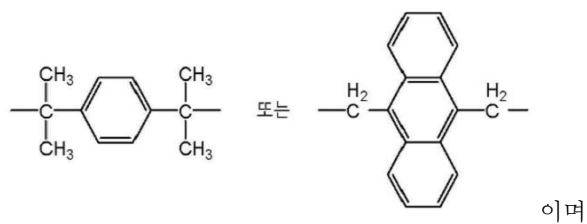


청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 제 1단계에서 얻어지는 중간생성물(1)은 하기 화학식 A' 내지 N' 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 그리고 하기 화학식 S41 내지 S45 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S4(2) 에폭시기 및 하기 화학식 S31 내지 S35 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S3 치환기를 가지며, 상기 화학식 A' 내지 I' 의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 [화학식 5(1)] 연결기로 그리고 화학식 J' 의 코어는 LG2연결기로 부가적으로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

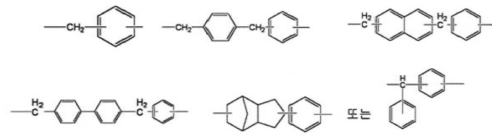


(화학식 D' 에서, -p-는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-S-$, $-SO_2-$,



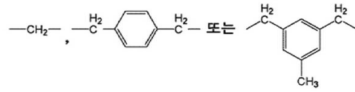
화학식 E' 에서, -q-는 $-CH_2-$ 이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 H' 에서 R은 수소, 히드록시기, 알킬기(C1~C10) 또는 방향족이며,



화학식 K' 에서 S는

이며,

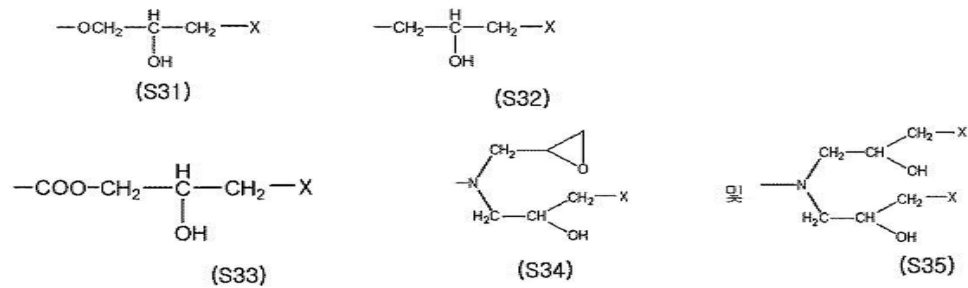


화학식 N' 에서 t는

이며,

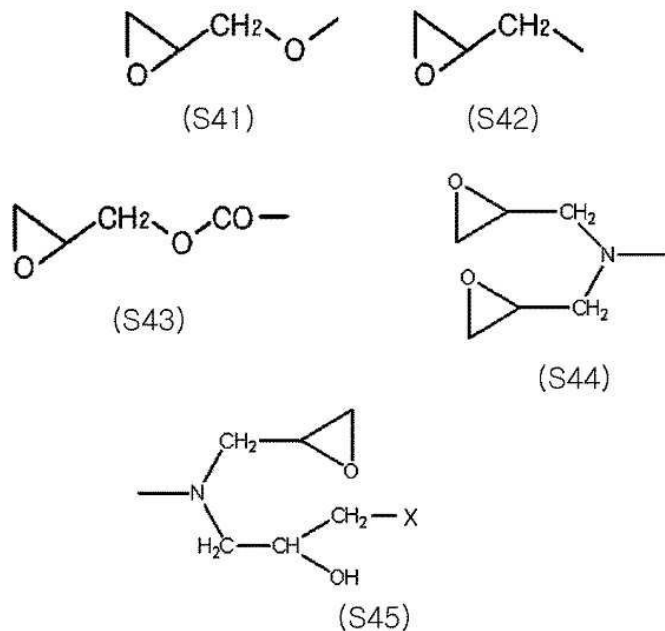
화학식 K' 내지 N' 에서 n은 1 이상의 정수임)

[화학식 S3]



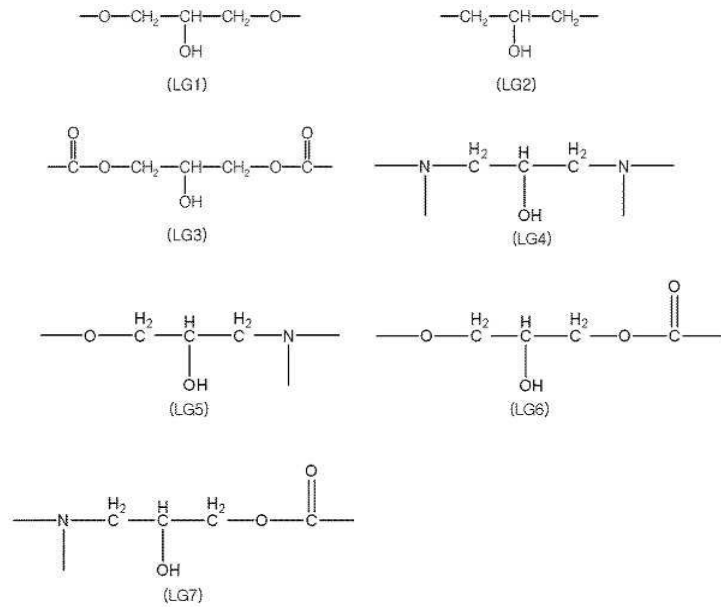
(단, 화학식 S31 내지 S35 에서, 상기 X는 OR₄, OH, NR₄R₅ 또는 SR₄임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[화학식 S4 (2)]



(단, 화학식 S41 내지 S45 에서, 상기 X는 OR₄, OH, NR₄R₅ 또는 SR₄임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

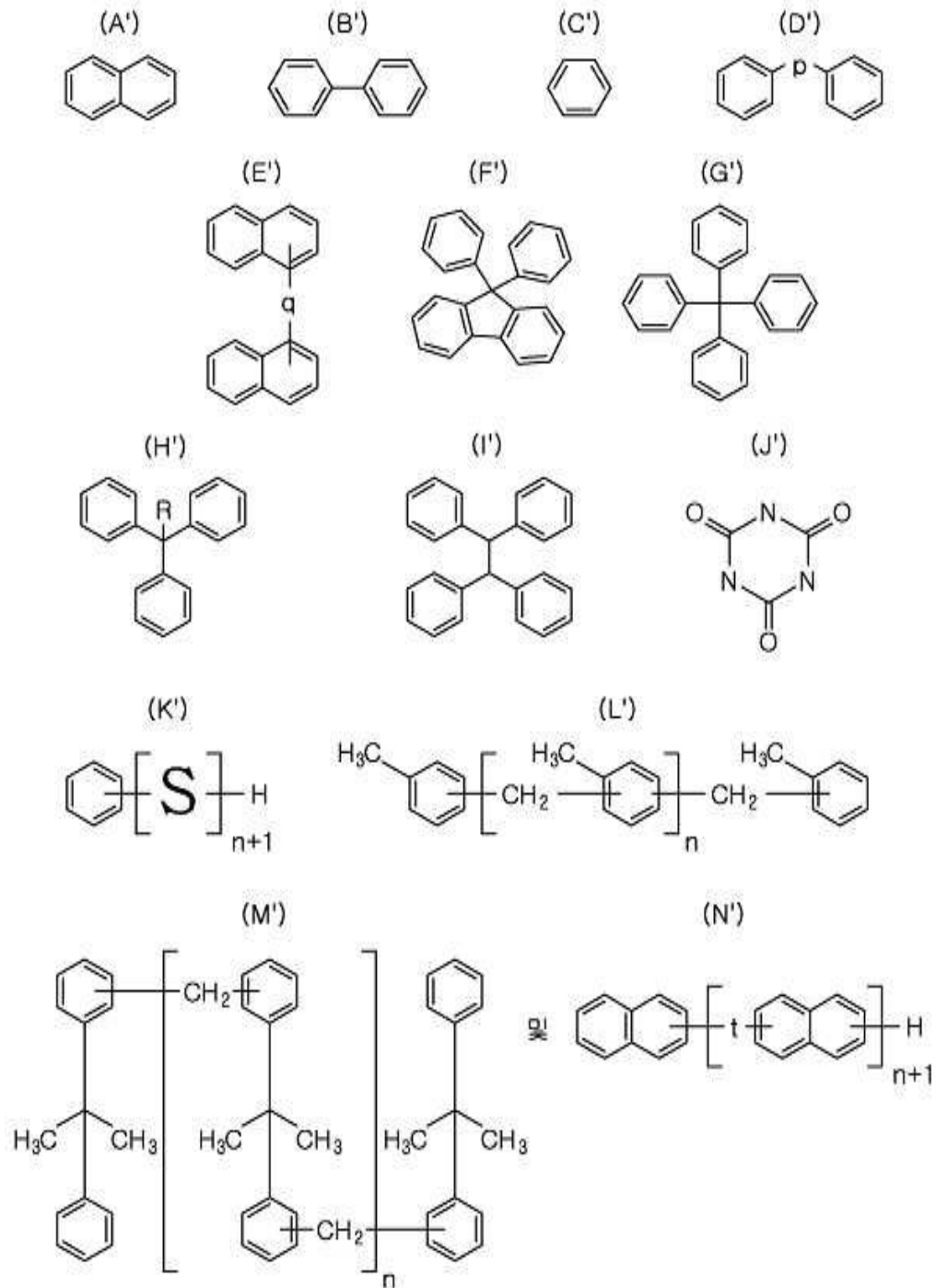
[화학식 5(1)]



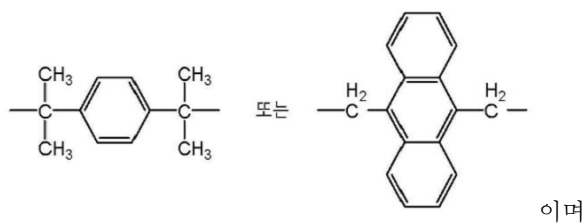
청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 제2-1단계 또는 제2-3단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 A' 내지 N' 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 하기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기, 또는 하기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기, 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S4(3) 에폭시기, 및 하기 화학식 S31 내지 S35 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 임의의 치환기를 가지며,

상기 화학식 A' 내지 I' 의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG21로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 연결기로 그리고 화학식 J' 의 코어는 LG2, LG9 또는 LG16연결기로 부가적으로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

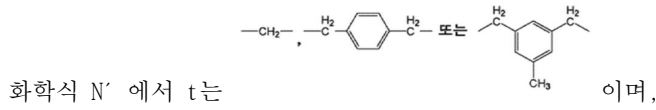
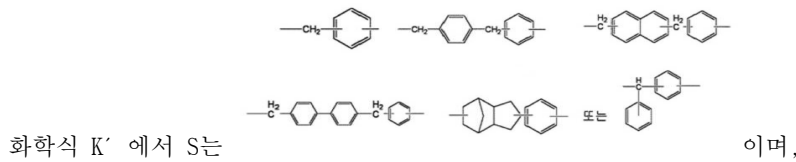


(화학식 D' 에서, -p-는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-S-$, $-SO_2-$,



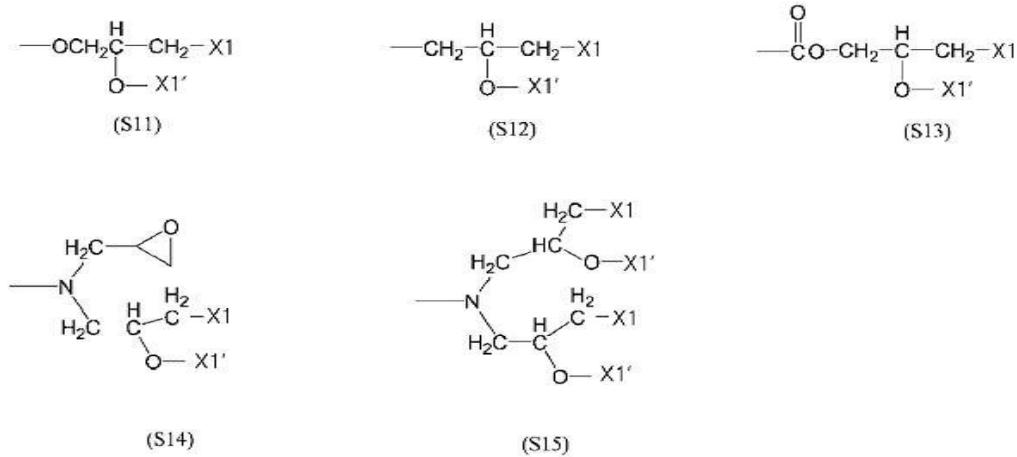
화학식 E' 에서, -q-는 $-CH_2-$ 이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

화학식 H' 에서 R은 수소, 히드록시기, 알킬기(C1~C10) 또는 방향족이며,



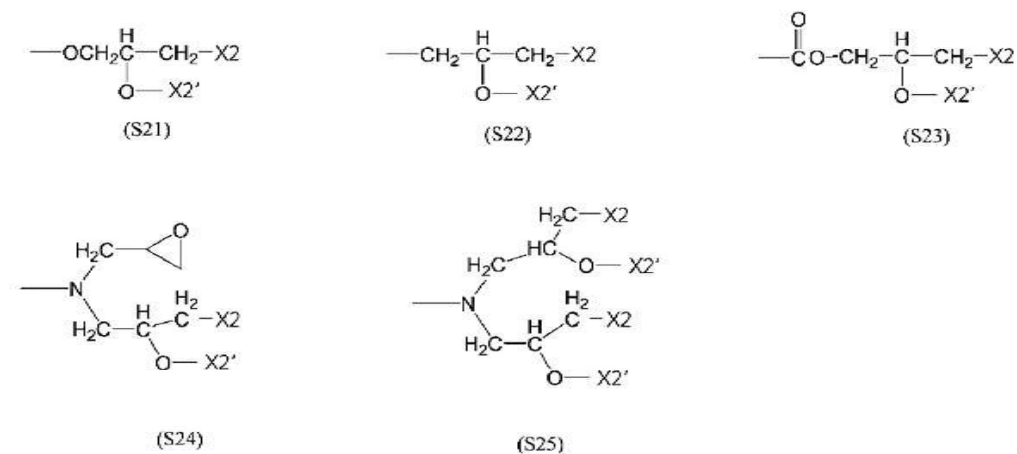
화학식 K' 내지 N' 에서 n은 1 이상의 정수임)

[화학식 S1]



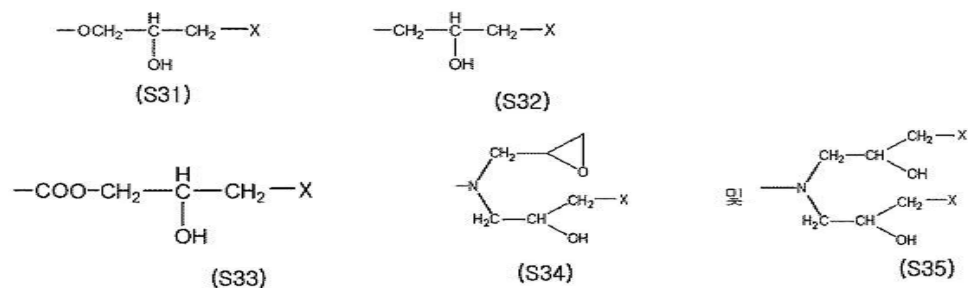
(단, 화학식 S11 내지 S15에서, 상기 X1은 OR₄, OH, NR₄R₅, SR₄, 또는 OCONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃이고, X1' 는 H 또는 CONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃임. 또한, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[화학식 S2]



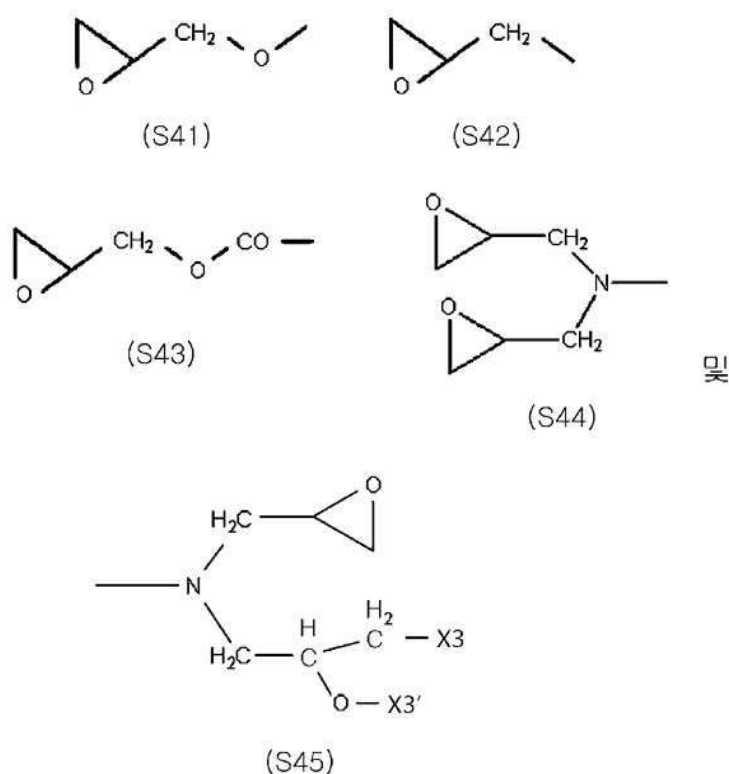
(단, 화학식 S21 내지 S25에서, 상기 X2는 OR₄, OH, NR₄R₅, SR₄, 또는 O(CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃이고, X2' 는 H 또는 (CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃임. 또한, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[화학식 S3]



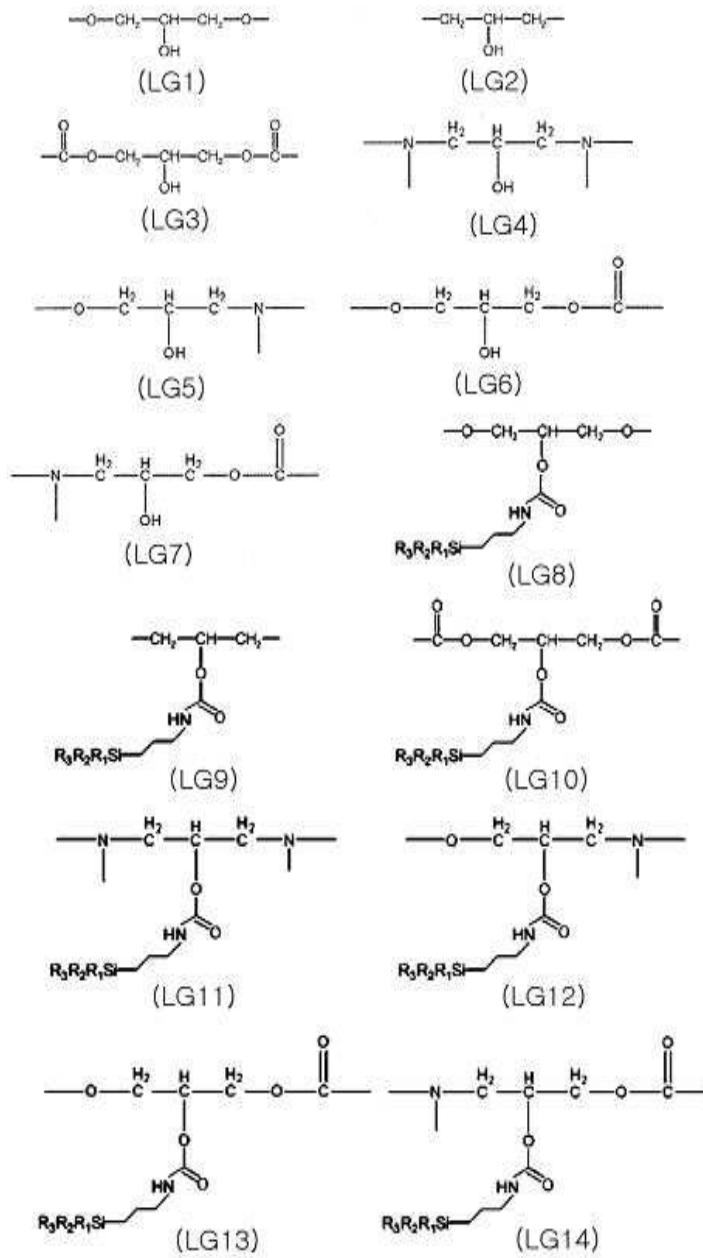
(단, 화학식 S31 내지 S35 에서, 상기 X는 OR₄, OH, NR₄R₅ 또는 SR₄임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

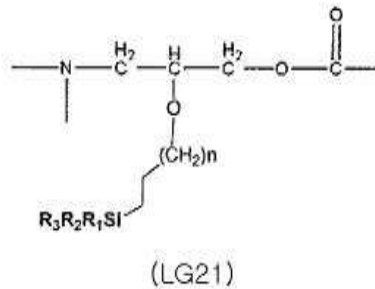
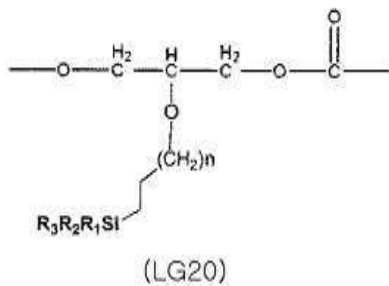
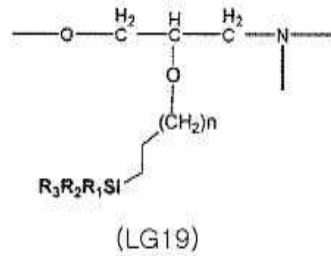
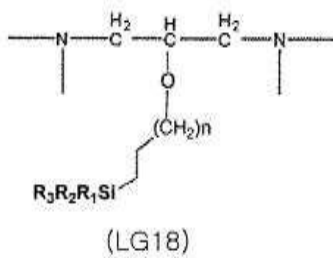
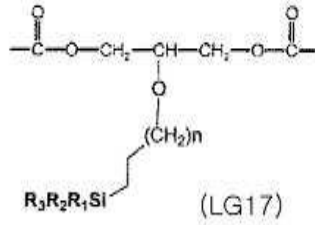
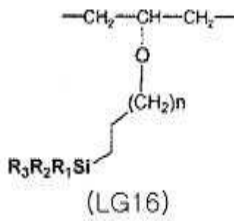
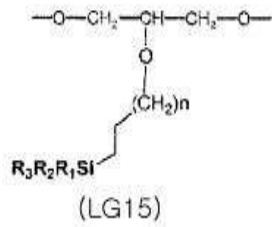
[화학식 S4(3)]



(상기 X3는 OR₄, OH, NR₄R₅, SR₄, OCONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃ 또는 O(CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃이고, X3'는 H, CONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃ 또는 (CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃임. 또한, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[화학식 5(2)]





(단, 화학식 LG8 내지 LG21에서, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임.)

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 제 1단계는 상기 출발물의 에폭시기 1 당량에 대하여 상기 알코올(R_4OH) 및 물은 0.1 내지 20 당량, 상기 아민 및 싸이올은 0.1 내지 10 당량이 반응되는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 13

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 제 1단계는 상온 내지 200℃로 10분 내지 120시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 상기 제 2-1단계는 상기 중간생성물(1)의 히드록시기 1당량에 대하여 상기 화학식 B1의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 12 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 제2-2단계는 상기 중간생성물(1)의 히드록시기 1당량에 대하여 하기 화학식 B3의 알케닐 화합물의 알케닐기가 0.1 당량 내지 10 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 16

제8항에 있어서, 상기 제2-3단계는 상기 중간생성물(2)의 알케닐기 1당량에 대하여 상기 화학식 B2의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 12 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 17

제7항에 있어서, 상기 제2-1단계는 상온 내지 150℃에서 10분 내지 120시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 18

제8항에 있어서, 상기 제2-2단계는 상온 내지 100℃에서 10분 내지 120시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 19

제8항에 있어서, 상기 제2-3단계는 상온 내지 120℃에서 10분 내지 120시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 20

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 및 경화제를 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 글리시딜에테르계, 글리시딜계, 글리시딜아민계 및 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 에폭시 화합물을 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 추가로 포함되는 에폭시 화합물은 비스페놀계, 비페닐계, 나프탈렌계, 벤젠계, 티오디페놀계, 플루오렌계, 안트라센계, 이소시아누레이트계, 트리페닐메탄계, 1,1,2,2-테트라페닐에탄계, 테트라페닐메탄계, 4,4'-디아미노디페닐메탄계, 아미노페놀계, 지환족계, 지방족계, 및 노볼락계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물.

청구항 23

제20항에 있어서, 경화촉진제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 24

제20항에 있어서, 섬유 및/또는 무기입자로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 충전제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 무기입자는 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소 및 질화알루미늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 금속산화물, 및 실세스퀴옥산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물.

청구항 26

제24항에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 95wt%인 에폭시 조성물.

청구항 27

제24항에 있어서, 상기 섬유는 E 유리섬유, T 유리섬유, S 유리섬유, NE 유리섬유, H 유리섬유, 및 석영으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유리섬유 및 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 전방향족 섬유, 폴리벤조옥사졸 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 28

제24항에 있어서, 상기 섬유는 상기 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량에 대하여 10 wt% 내지 90wt%로 포함되는 에폭시 조성물.

청구항 29

제24항에 있어서, 섬유를 포함하는 경우에, 무기입자를 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 30

제20항에 있어서, 질산, 황산, 염산, 아세트산 및 인산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 무기산, 암모니아, KOH, NH₄OH, 아민 및 전이 금속 알콕사이드, 주석(tin) 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 알콕시실릴기 반응촉매를 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 반응촉매는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 수지에 대하여 0.01 phr 내지 10 phr로 사용되는 에폭시 조성물.

청구항 32

제30항에 있어서, 물을 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 33

제32항에 있어서, 알콕시실릴기 1당량에 대하여 물 0.01 당량 내지 20 당량을 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 34

제20항의 에폭시 조성물을 포함하는 전자재료.

청구항 35

제20항의 에폭시 조성물을 포함하는 기관.

청구항 36

제20항의 에폭시 조성물을 포함하는 필름.

청구항 37

제20항의 에폭시 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 38

제37항의 프리프레그에 금속층이 배치된 적층판.

청구항 39

제37항의 프리프레그를 포함하는 인쇄 배선판.

청구항 40

제39항의 인쇄 배선판에 반도체소자가 탑재된 반도체 장치.

청구항 41

제20항의 에폭시 조성물을 포함하는 반도체 패키징 재료.

청구항 42

제41항의 반도체 패키징 재료를 포함하는 반도체 장치.

청구항 43

제20항의 에폭시 조성물을 포함하는 접착제.

청구항 44

제20항의 에폭시 조성물을 포함하는 도료.

청구항 45

제20항의 에폭시 조성물을 포함하는 복합재료.

청구항 46

제20항의 에폭시 조성물의 경화물.

청구항 47

제46항에 있어서, 열팽창계수가 60ppm/℃이하인 에폭시 조성물의 경화물.

청구항 48

제46항에 있어서, 유리전이온도가 100℃ 보다 높거나 유리전이온도를 나타내지 않는 에폭시 조성물의 경화물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 복합체에서 우수한 내열특성 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)과 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 조성물과 경화물 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 에폭시 경화물은 세라믹재료 및 금속재료에 비하여 열팽창계수 값이 수배~수십배 정도로 매우 크다. 따라서, 에폭시 재료가 무기재료 또는 금속재료와 함께 사용되는 경우에, 에폭시 재료와 무기재료 또는 금속재료의 서로 다른 열팽창계수로 인하여 부품의 물성 및 가공성이 현저하게 제한된다. 예를 들어 실리콘 웨이퍼와 에폭시 기판이 인접하여 사용되는 반도체 패키징(packaging) 등의 경우에, 공정 및/또는 사용 온도 변화시 구성성분간의 현저한 열팽창계수의 차이(CTE-mismatch)로 인하여 크랙 생성, 기판의 휨 발생, 박리(peeling-off), 기판 깨짐 등 제품불량이 발생한다.

[0003] 이와 같은 에폭시 재료의 큰 CTE로 인한 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 에폭시 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, 불량 발생할 뿐만 아니라 공정이 제한되고 부품의 설계 그리고 가공성 및 신뢰성 확보가 문제시된다. 따라서, 전자부품의 가공성 및 신뢰성 확보를 위해 에폭시 재료의 개선된 열팽창 특성, 즉 치수안정성이 요구된다.

[0004] 현재까지 에폭시 경화물의 열팽창계수를 감소시키기 위해서는 일반적으로 (1) 에폭시 화합물을 무기입자(무기필러) 및/또는 패브릭(fabric)과 복합화하거나 (2) CTE가 감소된 새로운 에폭시 화합물을 설계하는 방법이 사용되어 왔다.

[0005] 열팽창특성 개선을 위해 에폭시 화합물과 충전제로서 무기입자를 복합화하는 경우에는 약 2~30 μ m 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 경향이거나, 1 μ m이하의 필러를 사용하면 점도증가 문제가 훨씬 심각해진다. 그리고, 평균입경이 큰 무기입자를 사용하는 경우에는 수지와 무기입자를 포함하는 조성물의 적용 부위에 미충진되는 빈도가 높아진다. 한편, 유기수지와 충전제로서 섬유를 포함하는 조성물을 사용하는 경우에도 CTE는 크게 감소되지만, 실리콘 칩 등에 비해 여전히 높은 CTE를 보인다.

[0006] 상기한 바와 같이 현재의 에폭시 복합화 기술의 한계로 인하여 차세대 반도체 기판 및 PCB 등의 고집적된 고성능의 전자부품의 제조가 제한된다. 따라서 종래 에폭시 복합체의 높은 CTE로 인한 내열특성 및 가공성 부족 등과 같은 문제를 개선하기 위한 개선된 열팽창 특성, 즉, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 특성뿐만 아니라 개선된 취성 및 접착성이 우수한 에폭시 복합체의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 구현에 의하면, 복합체에서 우수한 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

[0008] 본 발명의 다른 구현에 의하면 복합체에서 우수한 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0009] 본 발명의 또 다른 구현에 의하면 복합체에서 우수한 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

[0010] 나아가, 본 발명의 또 다른 구현에 의하면, 복합체에서 우수한 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및/또는 경화물에서 난연성을 나타내는 본 발명의 일 구현에 의한 에폭시 조성물을 포함하는 경화

물이 제공된다.

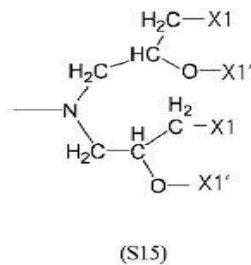
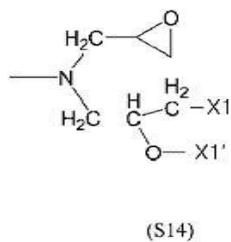
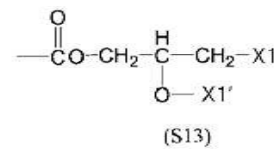
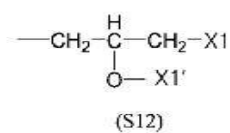
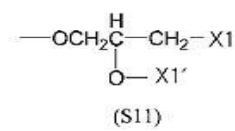
[0011] 또한, 본 발명의 다른 구현에 의하면, 본 발명의 일 구현에 의한 에폭시 조성물의 용도가 제공된다.

과제의 해결 수단

[0012] 제 1 견지에 있어서,

[0013] 코어에 에폭시기 및 하기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기 또는 하기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기를 가지는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

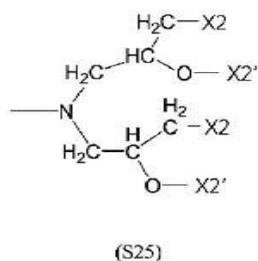
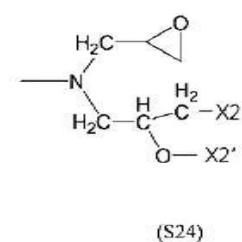
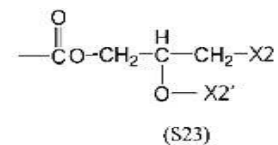
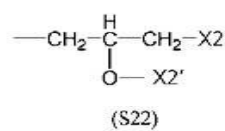
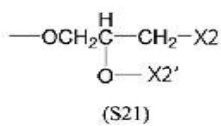
[0014] [화학식 S1]



[0015]

[0016] (단, 화학식 S11 내지 S15에서, 상기 X1은 OR₄, OH, NR₄R₅, SR₄, 또는 OCONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃이고, X1' 는 H 또는 CONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃임. 또한, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl) 기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[0017] [화학식 S2]



[0018]

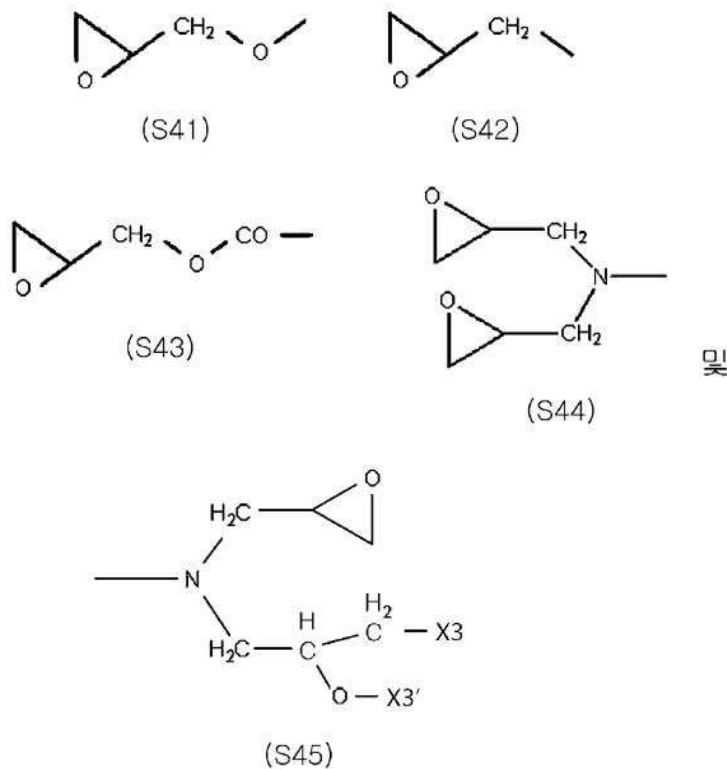
[0019] (단, 화학식 S21 내지 S25에서, 상기 X2는 OR₄, OH, NR₄R₅, SR₄, 또는 O(CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃이고, X2' 는 H 또는

$(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 임. 또한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[0020] 제 2견지에 있어서,

[0021] 제 1견지에 있어서, 상기 에폭시기는 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

[0022] [화학식 S4(3)]



[0023]

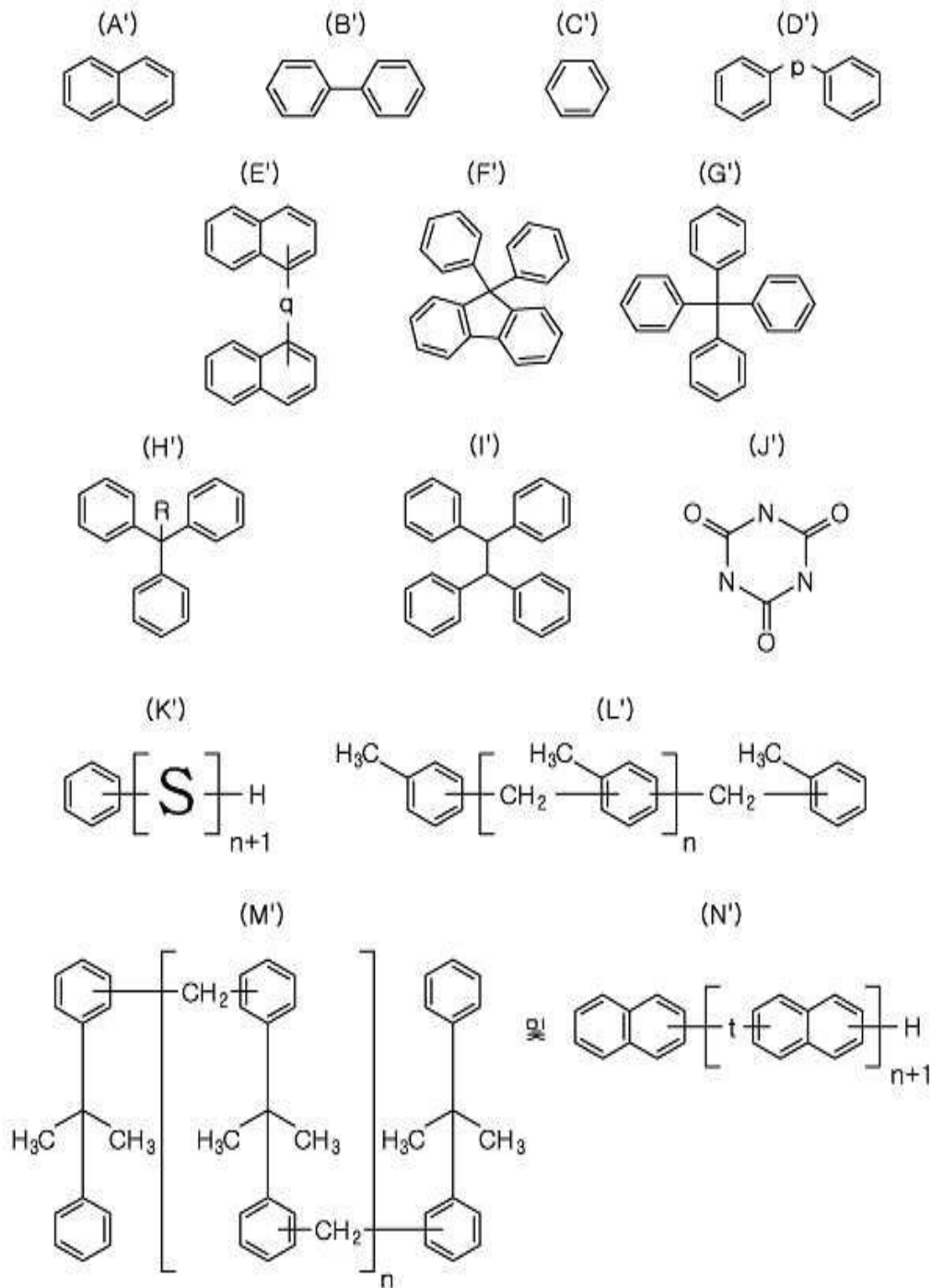
[0024] (상기 X_3 는 OR_4 , OH , NR_4R_5 , SR_4 , $OCONH(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$ 또는 $O(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 이고, X_3' 는 H , $CONH(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$ 또는 $(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 임. 또한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[0025] 제 3견지에 있어서,

[0026] 제 1견지 또는 제 2견지에 있어서, 상기 에폭시 화합물은 코어가 비스페놀, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌, 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 지환족, 지방족, 또는 노볼락 유니트인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

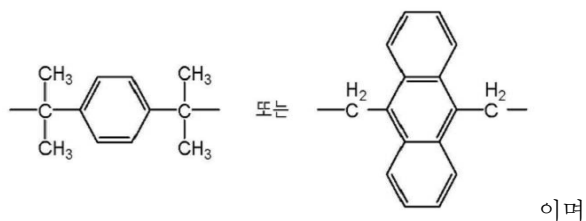
[0027] 제 4견지에 있어서,

[0028] 제 3건지에 있어서, 상기 코어는 하기 화학식 A' 내지 N' 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.



[0029]

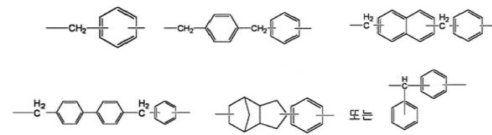
[0030] (화학식 D' 에서, -p-는 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-S-$, $-SO_2-$,

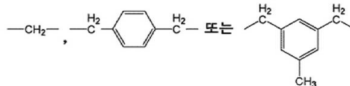


[0031]

[0032] 화학식 E'에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

[0033] 화학식 H'에서 R은 수소, 히드록시기, 알킬기(C1~C10) 또는 방향족이며,

[0034] 화학식 K'에서 S는 이며,

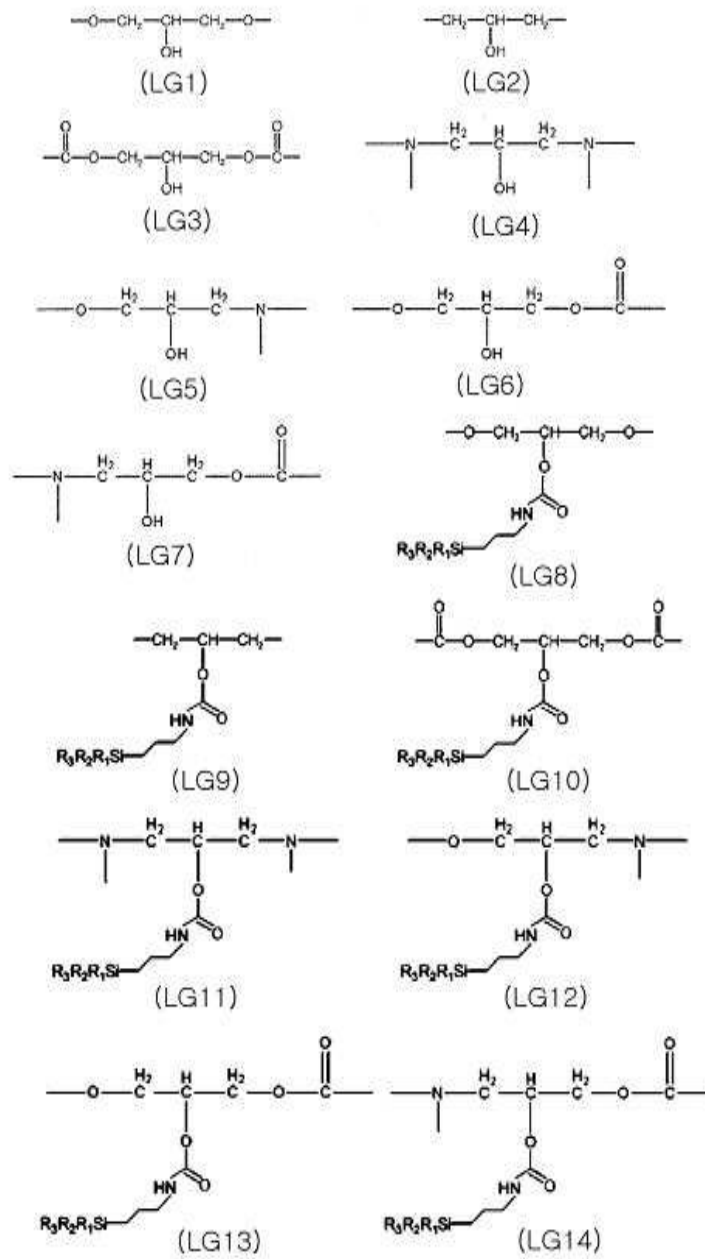
[0035] 화학식 N'에서 t는 이며,

[0036] 화학식 K' 내지 N'에서 n은 1 이상의 정수임)

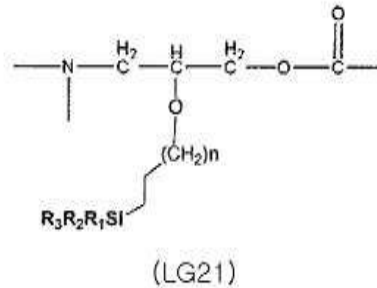
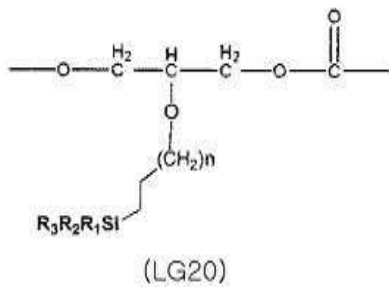
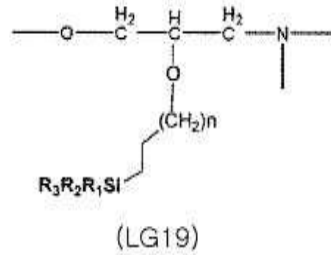
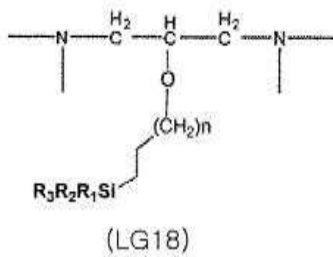
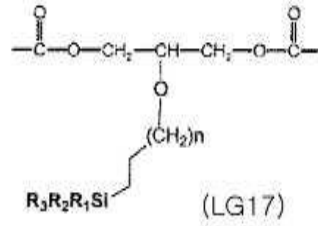
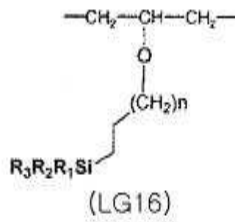
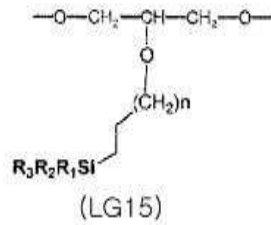
[0037] 제 5견지에 있어서,

[0038] 제 4견지에 있어서, 상기 화학식 A' 내지 I'로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG21로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 [화학식 5(2)] 연결기로 연결되며, 상기 화학식 J' 코어는 하기 화학식 LG2, LG9 또는 LG16로 연결되는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

[0039] [화학식 5(2)]



[0040]

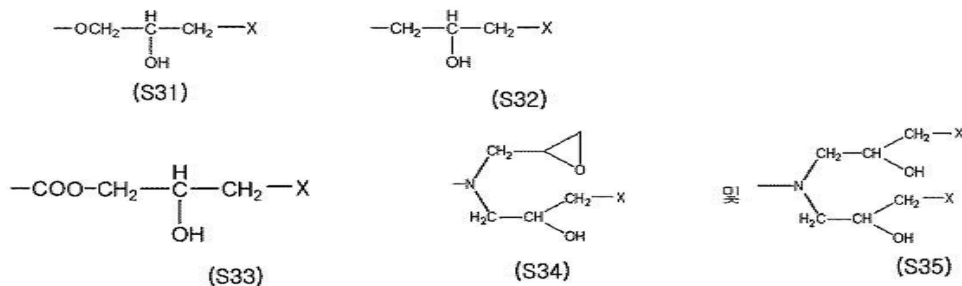


[0041] (단, 화학식 LG8 내지 LG21에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임.)

[0042] 제 6건지에 있어서,

[0043] 제 5건지에 있어서, 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 S31 내지 S35로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 화학식 S3치환기를 추가로 포함하는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

[0044] [화학식 S3]



[0045]

[0046] (단, 화학식 S31 내지 S35 에서, 상기 X는 OR₄, OH, NR₄R₅ 또는 SR₄임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[0047] 제 7견지에 있어서,

[0048] 출발물인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알코올(R₄OH), 아민(R₄R₅NH) 및 싸이올(R₄SH) 중 어느 하나를 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시키거나, 또는 상기 에폭시 화합물과 물을 산 또는 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜서 중간생성물(1)을 형성하는 제 1 단계; 및

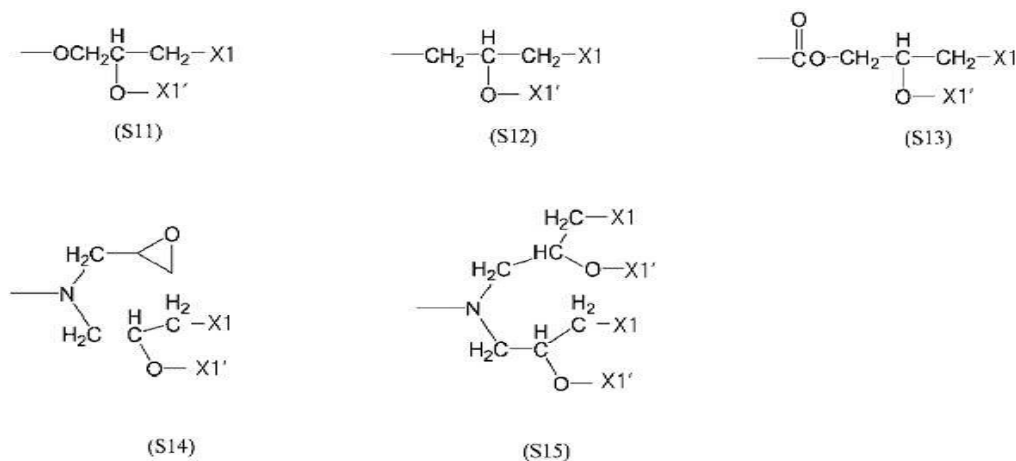
[0049] 상기 중간생성물(1)과 하기 화학식 (B1)을 염기촉매 및 임의의 용매 존재하에서 반응시키는 제 2-1 단계를 포함하는, 코어에 에폭시기 및 하기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기를 가지는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0050] [화학식 B1]

[0051] OCN(CH₂)₃SiR₁R₂R₃

[0052] (상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임.)

[0053] [화학식 S1]



[0054]

[0055] (단, 화학식 S11 내지 S15에서, 상기 X1은 OR₄, OH, NR₄R₅, SR₄, 또는 OCONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃이고, X1' 는 H 또는 CONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃임. 또한, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

- [0056] 제 8견지에 있어서,
- [0057] 출발물인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알코올(R_4OH), 아민(R_4R_5NH) 및 싸이올(R_4SH) 중 어느 하나를 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시키거나, 또는 상기 에폭시 화합물과 물을 산 또는 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜서 중간생성물(1)을 형성하는 제 1 단계;
- [0058] 상기 중간생성물(1)을 하기 화학식 (B3)의 알케닐화합물과 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜서 중간생성물(2)를 형성하는 제 2-2 단계;
- [0059] 상기 중간생성물(2)를 하기 화학식 (B2)와 금속촉매 및 임의의 용매 존재하에서 반응시키는 제 2-3 단계를 포함하는, 코어에 에폭시기 및 하기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기를 가지는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0060] [화학식 B2]

[0061] $HSiR_1R_2R_3$

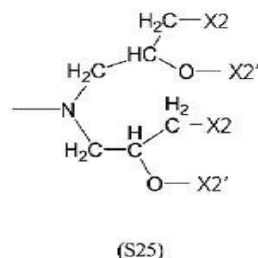
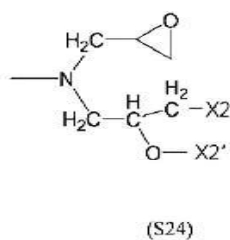
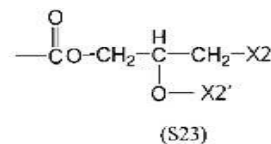
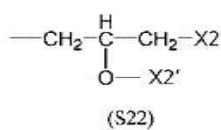
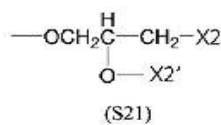
[0062] (상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임.)

[0063] [화학식 B3]

[0064] $CH_2=CH-(CH_2)_n-M$

[0065] (상기 화학식 B3에서, M은 Cl , Br , I , $-O-SO_2-CH_3$, $-O-SO_2-CF_3$, $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 또는 $-O-SO_2-C_6H_4-NO_2$ 이고, n은 1~10임)

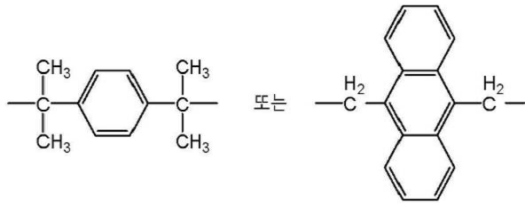
[0066] [화학식 S2]



- [0067]
- [0068] (단, 화학식 S21 내지 S25에서, 상기 X_2 는 OR_4 , OH , NR_4R_5 , SR_4 , 또는 $O(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 이고, X_2' 는 H 또는 $(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 임. 또한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[0069] 제 9견지에 있어서,

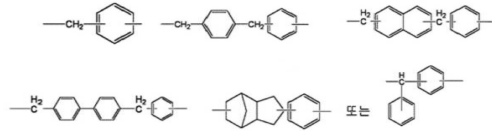
[0070] 제 7견지 또는 제 8견지에 있어서, 상기 출발물인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 A' 내



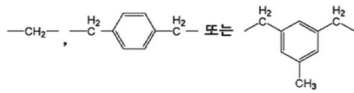
[0073] 이며

[0074] 화학식 E' 에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

[0075] 화학식 H' 에서 R은 수소, 히드록시기, 알킬기(C1~C10) 또는 방향족이며,



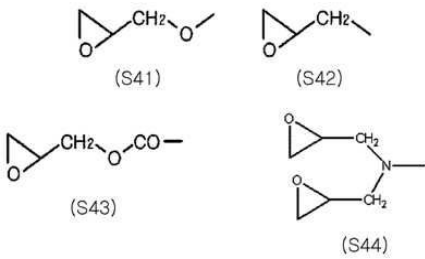
[0076] 화학식 K' 에서 S는 이며,



[0077] 화학식 N' 에서 t는 이며,

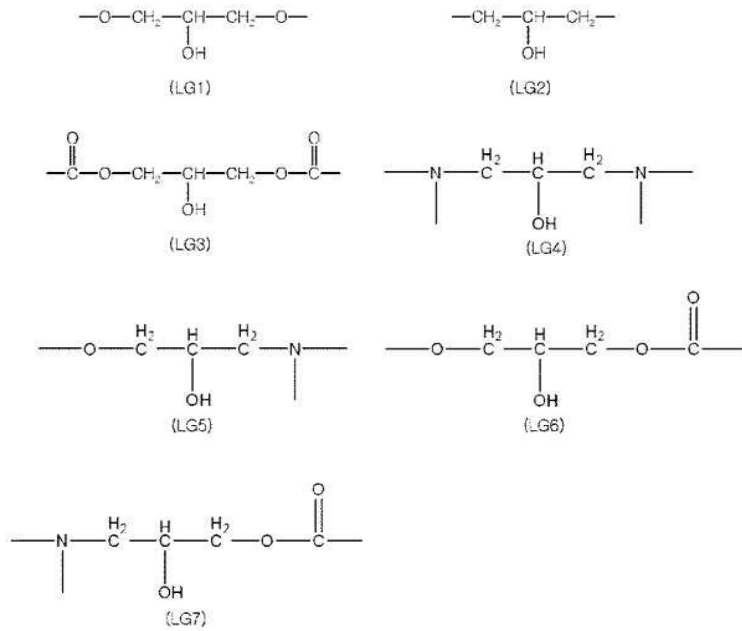
[0078] 화학식 K' 내지 N' 에서 n은 1 이상의 정수임)

[0079] [화학식 S4(1)]



[0080]

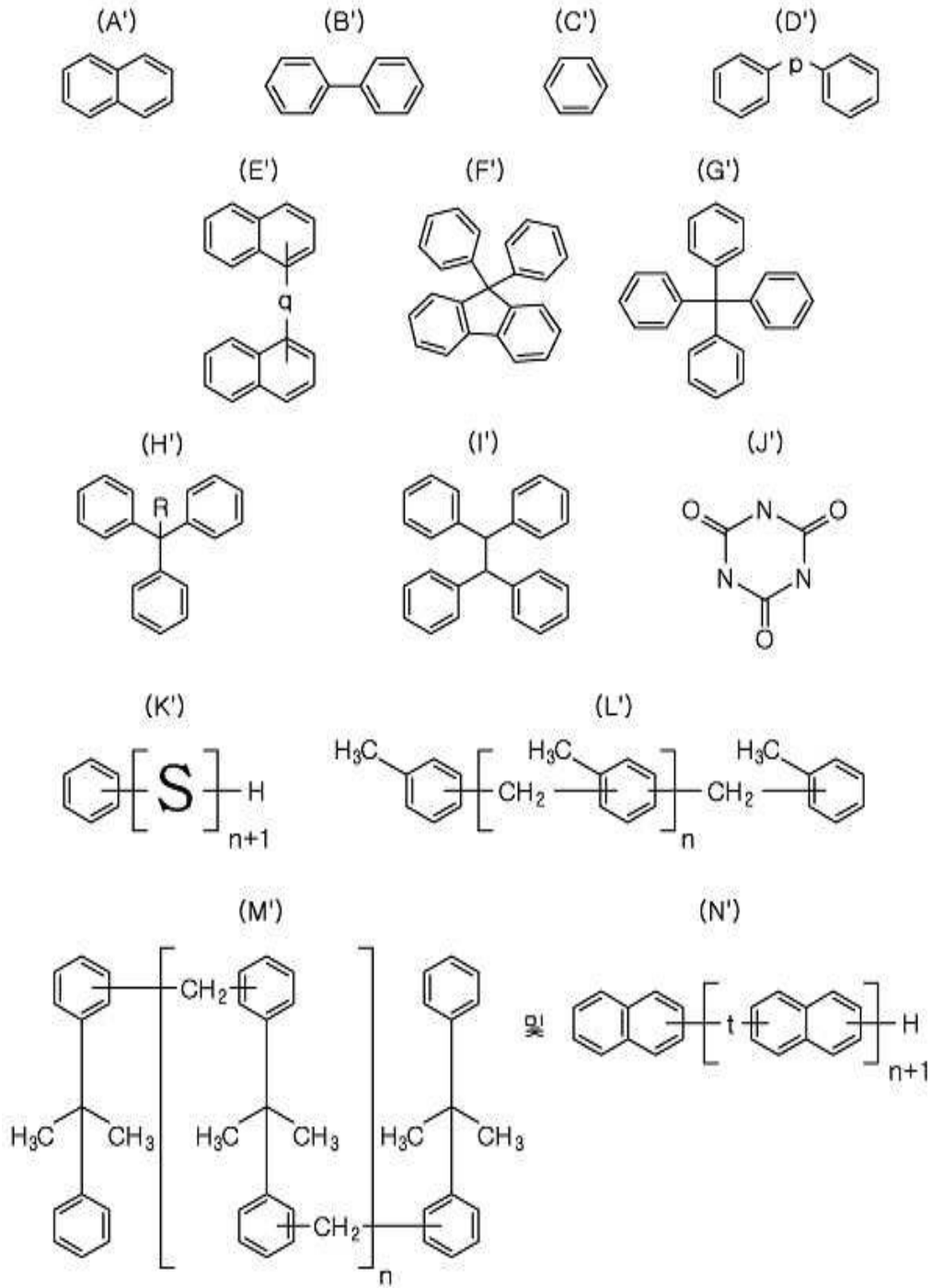
[0081] [화학식 5(1)]



[0082]

[0083] 제 10견지에 있어서,

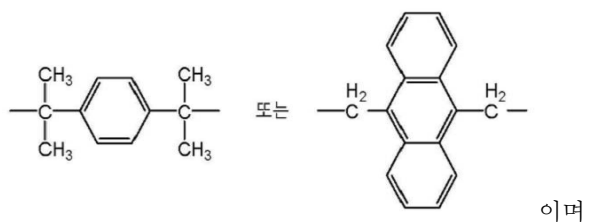
[0084] 제 7견지 또는 제 8견지에 있어서, 상기 제 1단계에서 얻어지는 중간생성물(1)은 하기 화학식 A' 내지 N' 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 그리고 하기 화학식 S41 내지 S45 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S4(2) 에폭시기 및 하기 화학식 S31 내지 S35 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S3 치환기를 가지며, 상기 화학식 A' 내지 I' 의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 [화학식 5(1)] 연결기로 그리고 화학식 J' 의 코어는 LG2연결기로 부가적으로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.



[0085]

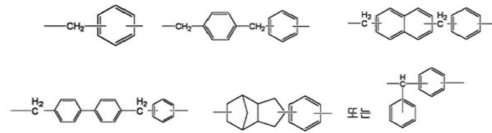
[0086] (화학식 D' 에서, -p-는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$,

[0087]

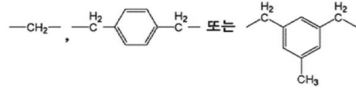


[0088] 화학식 E' 에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

[0089] 화학식 H' 에서 R은 수소, 히드록시기, 알킬기(C1~C10) 또는 방향족이며,



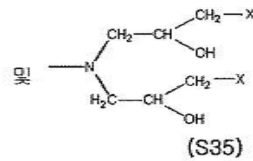
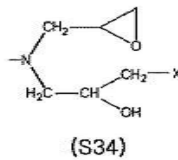
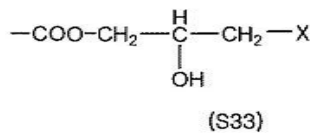
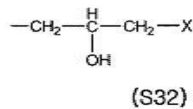
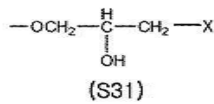
[0090] 화학식 K' 에서 S는 이며,



[0091] 화학식 N' 에서 t는 이며,

[0092] 화학식 K' 내지 N' 에서 n은 1 이상의 정수임)

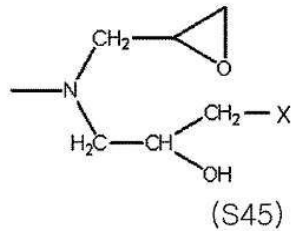
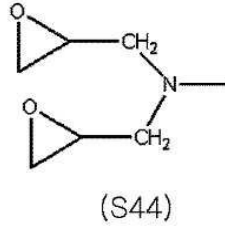
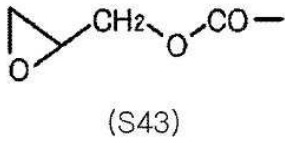
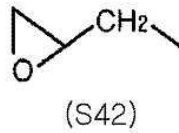
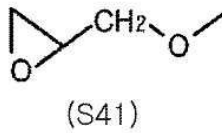
[0093] [화학식 S3]



[0094]

[0095] (단, 화학식 S31 내지 S35 에서, 상기 X는 OR₄, OH, NR₄R₅ 또는 SR₄임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

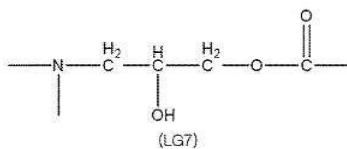
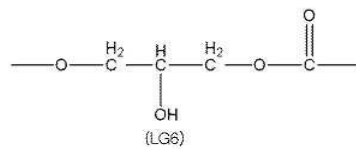
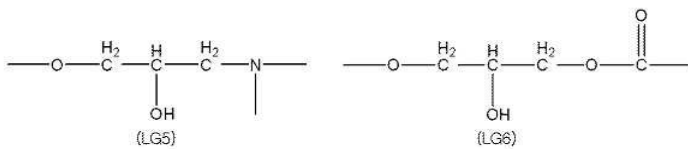
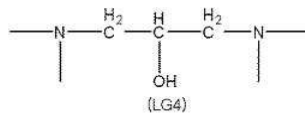
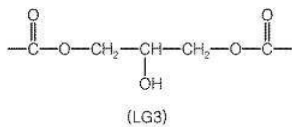
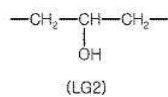
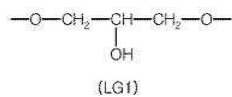
[0096] [화학식 S4 (2)]



[0097]

[0098] (단, 화학식 S41 내지 S45 에서, 상기 X는 OR_4 , OH, NR_4R_5 또는 SR_4 임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[0099] [화학식 5(1)]



[0100]

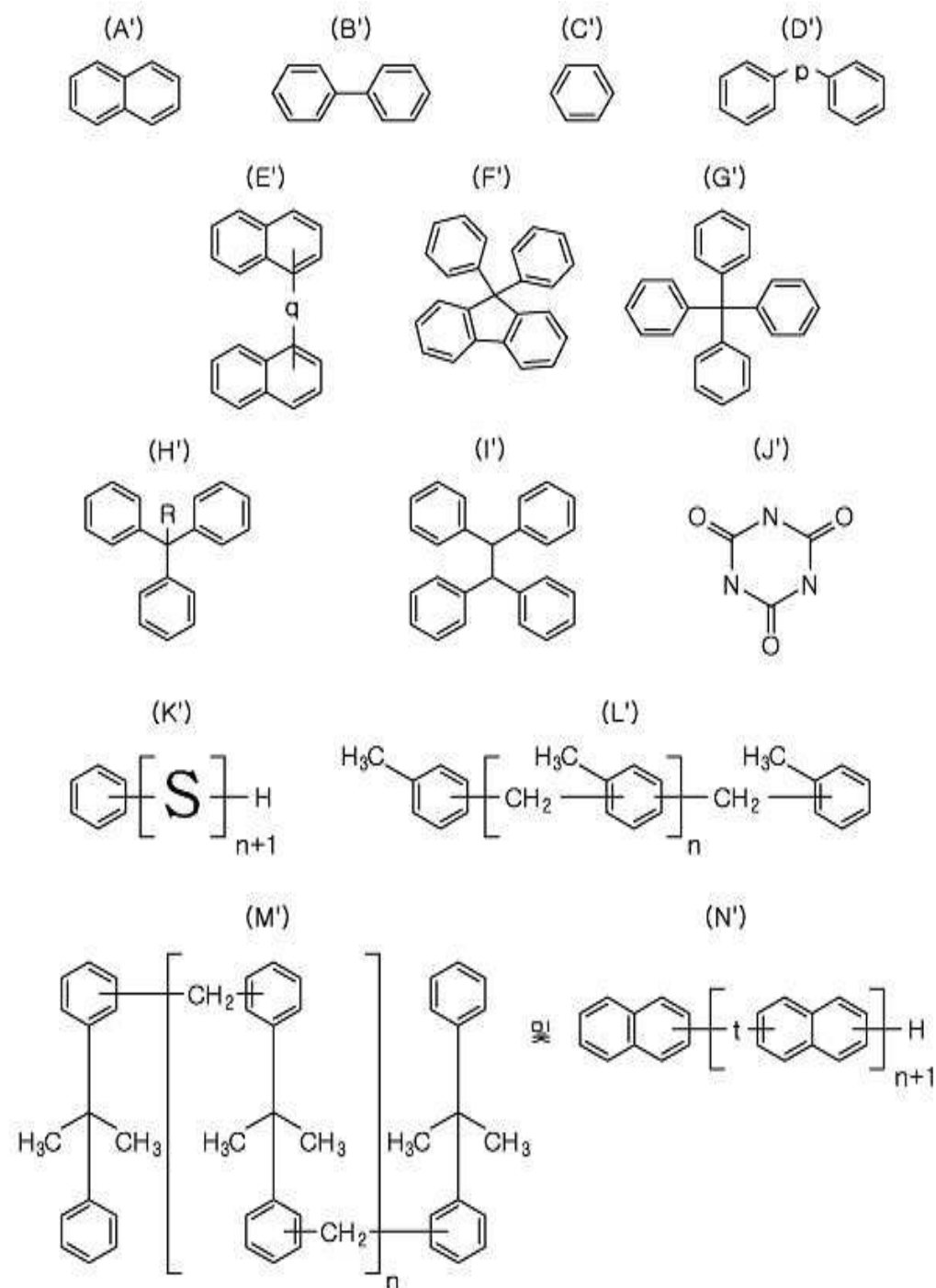
[0101] 제 11견지에 있어서,

[0102] 제 7견지 또는 제 8견지에 있어서, 상기 제2-1단계 또는 제2-3단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 하기 화학식 A' 내지 N' 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 하기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기, 또는 하기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹

으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기, 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S4(3) 에폭시기, 및 하기 화학식 S31 내지 S35 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 임의의 치환기를 가지며,

[0103]

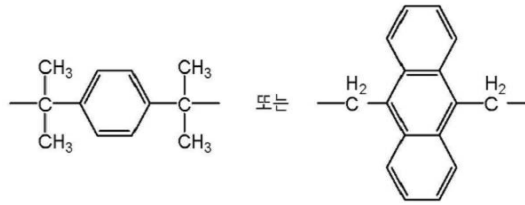
상기 화학식 A' 내지 I' 의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG21로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 연결기로 그리고 화학식 J' 의 코어는 LG2, LG9 또는 LG16연결기로 부가적으로 연결되는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.



[0104]

[0105]

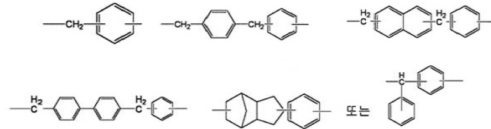
(화학식 D' 에서, -p-는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$,



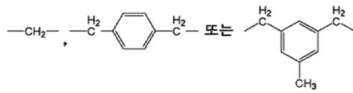
[0106] 이며

[0107] 화학식 E' 에서, -q-는 -CH₂-이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

[0108] 화학식 H' 에서 R은 수소, 히드록시기, 알킬기(C1~C10) 또는 방향족이며,



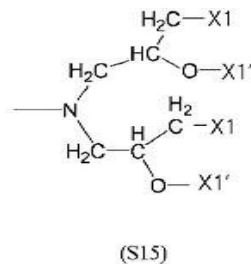
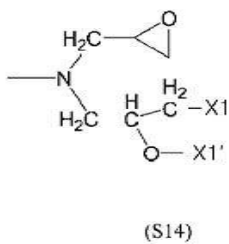
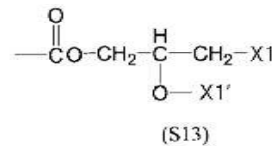
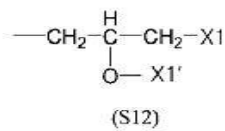
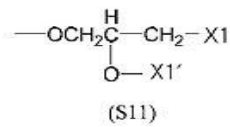
[0109] 화학식 K' 에서 S는 이며,



[0110] 화학식 N' 에서 t는 이며,

[0111] 화학식 K' 내지 N' 에서 n은 1 이상의 정수임)

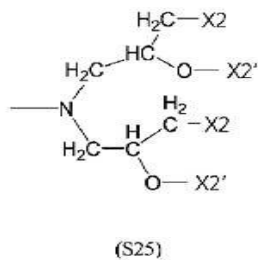
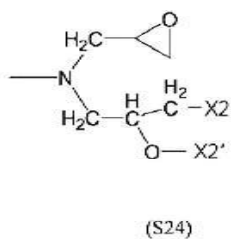
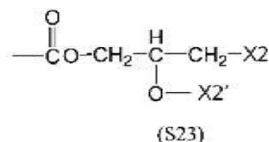
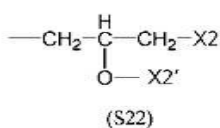
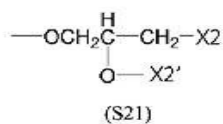
[0112] [화학식 S1]



[0113]

[0114] (단, 화학식 S11 내지 S15에서, 상기 X1은 OR₄, OH, NR₅, SR₄, 또는 OCONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃이고, X1' 는 H 또는 CONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃임. 또한, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl) 기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

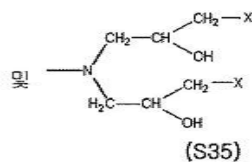
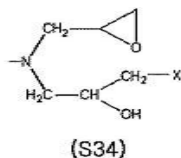
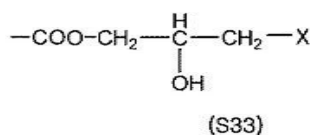
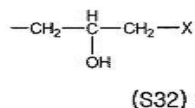
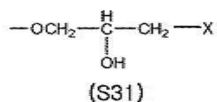
[0115] [화학식 S2]



[0116]

[0117] (단, 화학식 S21 내지 S25에서, 상기 X₂는 OR₄, OH, NR₄R₅, SR₄, 또는 O(CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃이고, X₂'는 H 또는 (CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃임. 또한, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

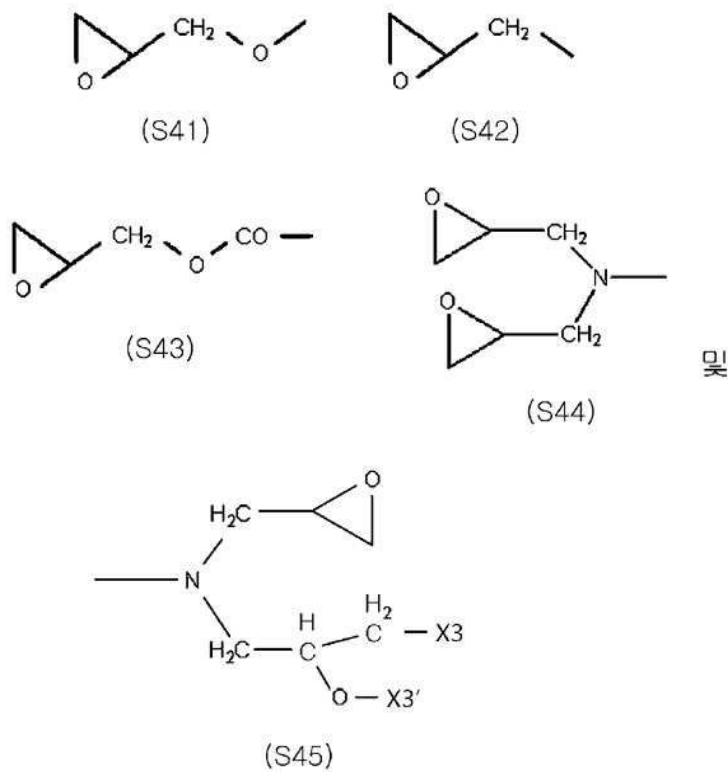
[0118] [화학식 S3]



[0119]

[0120] (단, 화학식 S31 내지 S35에서, 상기 X는 OR₄, OH, NR₄R₅ 또는 SR₄임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

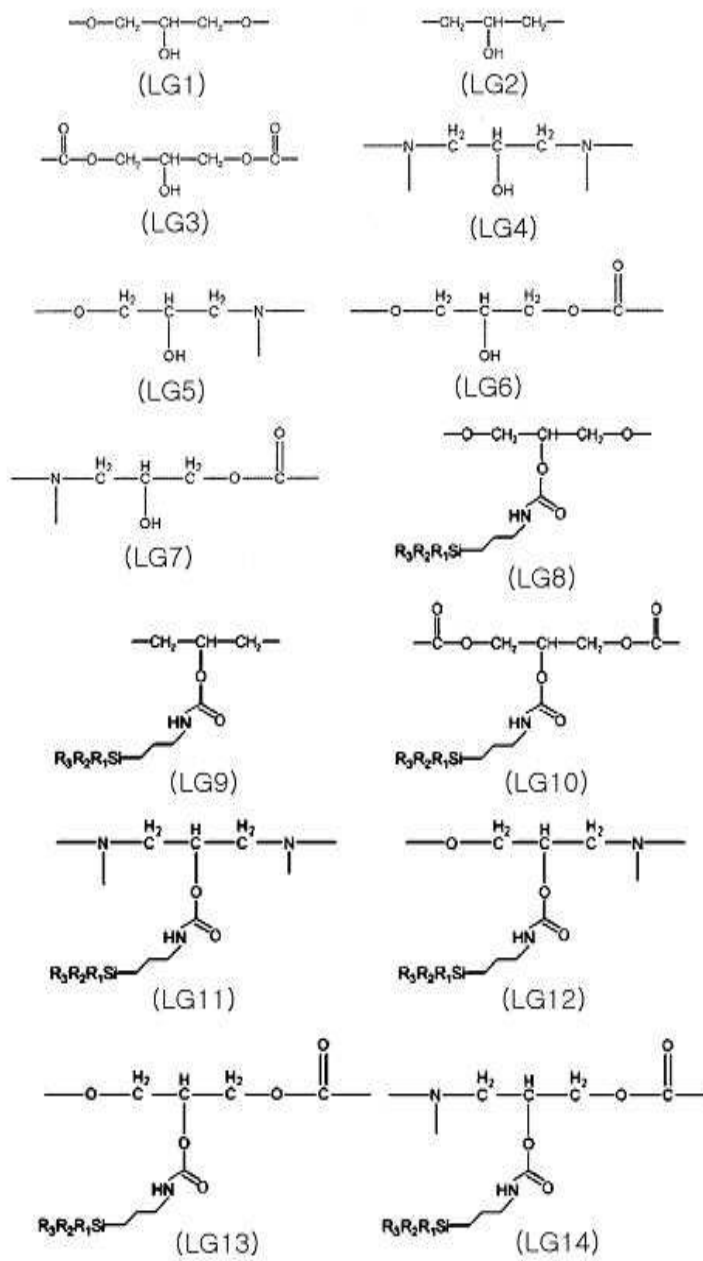
[0121] [화학식 S4(3)]



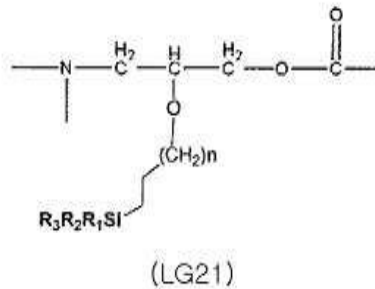
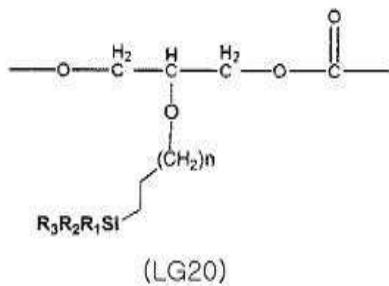
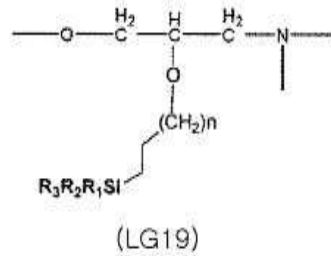
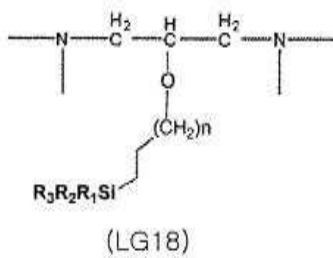
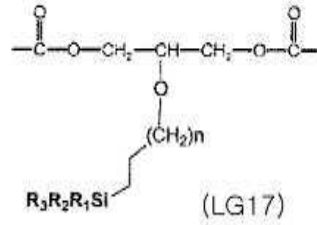
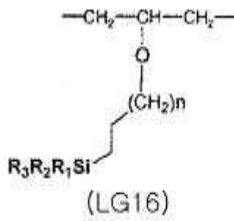
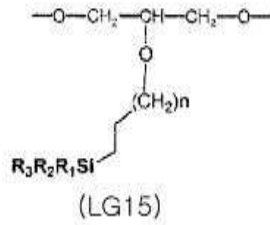
[0122]

[0123] (상기 X3는 OR_4 , OH , NR_4R_5 , SR_4 , $CONH(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$ 또는 $O(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 이고, X3'는 H , $CONH(CH_2)_3SiR_1R_2R_3$ 또는 $(CH_2)_nCH_2CH_2SiR_1R_2R_3$ 임. 또한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[0124] [화학식 5(2)]



[0125]



[0126]

[0127] (단, 화학식 LG8 내지 LG21에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임.)

[0128]

제 12견지에 있어서,

[0129]

제 7견지 또는 제 8견지에 있어서, 상기 제 1단계는 상기 출발물의 에폭시기 1 당량에 대하여 상기 알코올 (R₄OH) 및 물은 0.1 내지 20 당량, 상기 아민 및 싸이올은 0.1 내지 10 당량이 반응되는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0130]

제 13견지에 있어서,

[0131]

제 7견지 또는 제 8견지에 있어서, 상기 제 1단계는 상온 내지 200℃로 10분 내지 120시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0132]

제 14견지에 있어서,

- [0133] 제 7견지에 있어서, 상기 제 2-1단계는 상기 중간생성물(1)의 히드록시기 1당량에 대하여 상기 화학식 B1의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 12 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.
- [0134] 제 15견지에 있어서,
- [0135] 제 8지에 있어서, 상기 제2-2단계는 상기 중간생성물(1)의 히드록시기 1당량에 대하여 하기 화학식 B3의 알케닐 화합물의 알케닐기가 0.1 당량 내지 10 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.
- [0136] 제 16견지에 있어서,
- [0137] 제 8견지에 있어서, 상기 제2-3단계는 상기 중간생성물(2)의 알케닐기 1당량에 대하여 상기 화학식 B2의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 12 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.
- [0138] 제 17견지에 있어서,
- [0139] 제 7견지에 있어서, 상기 제2-1단계는 상온 내지 150℃에서 10분 내지 120시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.
- [0140] 제 18견지에 있어서,
- [0141] 제 8견지에 있어서, 상기 제2-2단계는 상온 내지 100℃에서 10분 내지 120시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.
- [0142] 제 19견지에 있어서,
- [0143] 제 8견지에 있어서, 상기 제2-3단계는 상온 내지 120℃에서 10분 내지 120시간 동안 행하여지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.
- [0144] 제 20견지에 있어서,
- [0145] 제 1 견지 내지 제 6견지 중 어느 일 견지의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 및 경화제를 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0146] 제 21견지에 있어서,
- [0147] 제 20견지에 있어서, 글리시딜에테르계, 글리시딜계, 글리시딜아민계 및 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 에폭시 화합물을 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0148] 제 22견지에 있어서,
- [0149] 제 21견지에 있어서, 상기 추가로 포함되는 에폭시 화합물은 비스페놀계, 비페닐계, 나프탈렌계, 벤젠계, 티오디페놀계, 플루오렌계, 안트라센계, 이소시아누레이트계, 트리페닐메탄계, 1,1,2,2-테트라페닐에탄계, 테트라페닐메탄계, 4,4'-디아미노디페닐메탄계, 아미노페놀계, 지환족계, 지방족계, 및 노볼락계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물이 제공된다.

- [0150] 제 23견지에 있어서,
- [0151] 제 20견지에 있어서, 경화촉진제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0152] 제 24견지에 있어서,
- [0153] 제 20견지에 있어서, 섬유 및/또는 무기입자로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 충전제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0154] 제 25견지에 있어서,
- [0155] 제 24견지에 있어서, 상기 무기입자는 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소 및 질화알루미늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 금속산화물, 및 실세스퀴옥산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0156] 제 26견지에 있어서,
- [0157] 제24견지에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 95wt%인 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0158] 제 27견지에 있어서,
- [0159] 제24견지에 있어서, 상기 섬유는 E 유리섬유, T 유리섬유, S 유리섬유, NE 유리섬유, H 유리섬유, 및 석영으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유리섬유 및 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 전방향족 섬유, 폴리벤조옥사졸 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에테르술폰 섬유, 폴리비닐리덴플로라이드 섬유, 폴리에틸렌 술파이드 섬유, 및 폴리에테르에테르케톤 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유기 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0160] 제 28견지에 있어서,
- [0161] 제24견지에 있어서, 상기 섬유는 상기 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량에 대하여 10 wt% 내지 90wt%로 포함되는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0162] 제 29견지에 의하면,
- [0163] 제24견지에 있어서, 섬유를 포함하는 경우에, 무기입자를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0164] 제 30견지에 있어서,
- [0165] 제 20견지에 있어서, 질산, 황산, 염산, 아세트산 및 인산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 무기산, 암모니아, KOH, NH₄OH, 아민 및 전이 금속 알콕사이드, 주석(tin) 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 알콕시실릴기 반응촉매를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0166] 제 31견지에 있어서,
- [0167] 제 30견지에 있어서, 상기 반응촉매는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 수지에 대하여 0.01 phr 내지 10 phr로 사용되는 에폭시 조성물이 제공된다.

- [0168]
- [0169] 제 32견지에 있어서,
- [0170] 제 30견지에 있어서, 물을 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0171] 제 33견지에 있어서,
- [0172] 제 32견지에 있어서, 알콕시실릴기 1당량에 대하여 물 0.01 당량 내지 20 당량을 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0173] 제 34견지에 있어서,
- [0174] 제 20견지의 에폭시 조성물을 포함하는 전자재료가 제공된다.
- [0175] 제 35견지에 있어서,
- [0176] 제 20견지의 에폭시 조성물을 포함하는 기판이 제공된다.
- [0177] 제 36견지에 있어서,
- [0178] 제 20견지의 에폭시 조성물을 포함하는 필름이 제공된다.
- [0179] 제 37견지에 있어서,
- [0180] 제 20견지의 에폭시 조성물을 포함하는 프리프레그가 제공된다.
- [0181] 제 38견지에 있어서,
- [0182] 제 37견지의 프리프레그에 금속층이 배치된 적층판이 제공된다.
- [0183] 제 39견지에 있어서,
- [0184] 제 37견지의 프리프레그를 포함하는 인쇄 배선판이 제공된다.
- [0185] 제 40견지에 있어서,
- [0186] 제 39견지의 인쇄 배선판에 반도체소자가 탑재된 반도체 장치가 제공된다.
- [0187] 제 41견지에 있어서,
- [0188] 제 20견지의 에폭시 조성물을 포함하는 반도체 패키징 재료가 제공된다.
- [0189] 제 42견지에 있어서,
- [0190] 제 41견지의 반도체 패키징 재료를 포함하는 반도체 장치가 제공된다.
- [0191] 제 43견지에 있어서,

[0192] 제 20견지의 에폭시 조성물을 포함하는 접착제가 제공된다.

[0193] 제 44견지에 있어서,

[0194] 제 20견지의 에폭시 조성물을 포함하는 도료가 제공된다.

[0195] 제 45견지에 있어서,

[0196] 제 20견지의 에폭시 조성물을 포함하는 복합재료가 제공된다.

[0197] 제 46견지에 있어서,

[0198] 제 20견지의 에폭시 조성물의 경화물이 제공된다.

[0199] 제 47견지에 있어서,

[0200] 제 46견지에 있어서, 열팽창계수가 60ppm/℃ 이하인 에폭시 조성물의 경화물이 제공된다.

[0201] 제 48견지에 있어서,

[0202] 제 46견지에 있어서, 유리전이온도가 100℃ 보다 높거나 유리전이온도를 나타내지 않는 에폭시 조성물의 경화물이 제공된다.

발명의 효과

[0203] 본 발명에 의한 새로운 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물은 복합체에서, 에폭시 화합물 중 알콕시실릴기와 충전제의 화학적 결합에 의해, 복합체에서 CTE 감소 및 유리전이온도 상승 또는 유리전이온도를 나타내지 않는(이하, 'Tg 리스'라 함) 효과를 나타낸다. 또한, 본 발명에 의한 에폭시 화합물을 포함하는 경화물은 우수한 난연성을 나타낸다.

[0204] 나아가, 본 발명에 의한 에폭시 조성물을 기관의 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 복합체 조성물은 경화(열경화 및/또는 광경화 포함) 효율이 우수한 것으로 경화에 의한 복합체 형성시, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 혹은 Tg 리스의 우수한 열팽창특성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0205] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0206] 본 발명은 복합체에서 개선된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE 및 높은 Tg 혹은 Tg 리스를 나타내며, 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는, 새로운 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함

하는 에폭시 조성물과 경화물 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

[0207] 본 발명에서 "복합체"란 에폭시 화합물 및 충전제인 무기재료(섬유 및/또는 무기입자)를 포함하는 조성물의 경화물을 말한다. 본 발명에서 "경화물"이란 에폭시 화합물을 포함하는 조성물의 경화물을 말하는 것으로, 에폭시 화합물; 경화제; 그리고 임의의 무기재료(충전제), 임의의 경화촉매 및 기타 첨가제로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함하는, 어떠한 에폭시 화합물을 포함하는 조성물의 경화물을 말한다. 또한, 상기 경화물은 반경화물을 포함하는 의미로 사용된다.

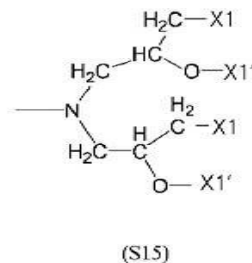
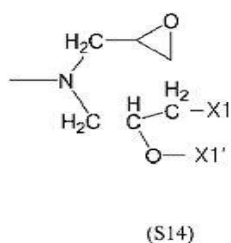
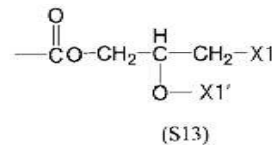
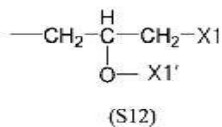
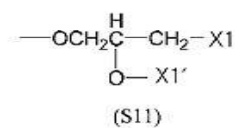
[0208] 본 발명에 의한 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물은 경화에 의한 복합체 형성시, 에폭시기는 경화제와 반응하여 경화반응이 진행되고, 알콕시실릴기는 충전제 표면과 계면 결합을 형성한다. 따라서, 매우 우수한 에폭시 복합체 시스템의 화학결합 형성 효율을 나타내므로, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 상승효과를 나타내고 치수안정성이 향상된다. 뿐만 아니라, 본 발명의 에폭시 화합물을 포함하는 경화물은 우수한 난연성을 나타낸다.

[0209] 나아가, 본 발명에 의한 에폭시 조성물을 화학적으로 처리된 금속필름, 예를 들어 동박 등에 적용시, 금속표면 처리에 의한 금속표면의 -OH기 등과 화학결합하므로 금속필름과 우수한 접착력을 나타낸다.

1. 에폭시 화합물

[0211] 본 발명의 일 구현에 의하면, 코어에 에폭시기 및 하기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기 또는 하기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기를 가지는, 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물이 제공된다.

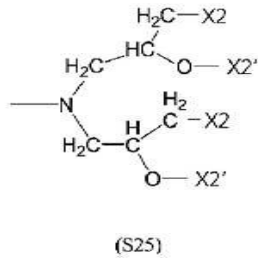
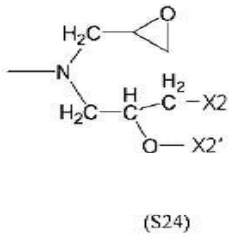
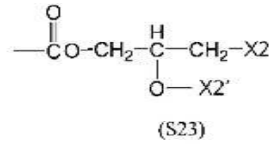
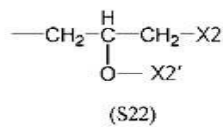
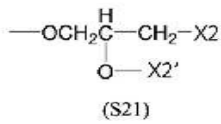
[화학적식 S1]



[0213]

[0214] (단, 화학식 S11 내지 S15에서, 상기 X1은 OR₄, OH, NR₄R₅, SR₄, 또는 OCONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃이고, X1'는 H 또는 CONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃임. 또한, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[0215] [화학식 S2]

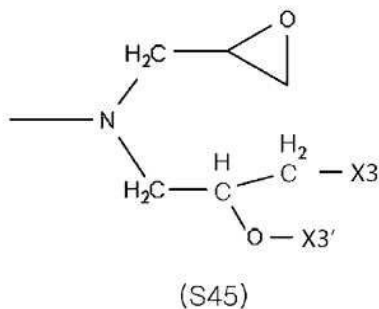
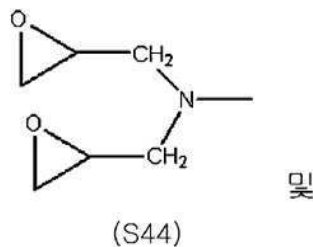
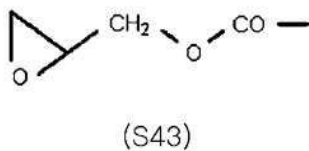
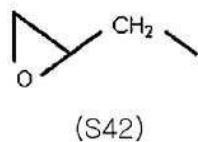
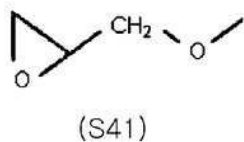


[0216]

[0217] (단, 화학식 S21 내지 S25에서, 상기 X2는 OR₄, OH, NR₄R₅, SR₄, 또는 O(CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃이고, X2' 는 H 또는 (CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃임. 또한, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[0218] 상기 본 발명의 일 구현에 의한 상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물에서 에폭시기는 하기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 화학식 S4(3)의 에폭시기를 갖는다.

[0219] [화학식 S4(3)]



[0220]

[0221] (상기 X3는 OR₄, OH, NR₄R₅, SR₄, OCONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃ 또는 O(CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃이고, X3' 는 H,

$\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 또는 $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 임. 또한, 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시
기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴
기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

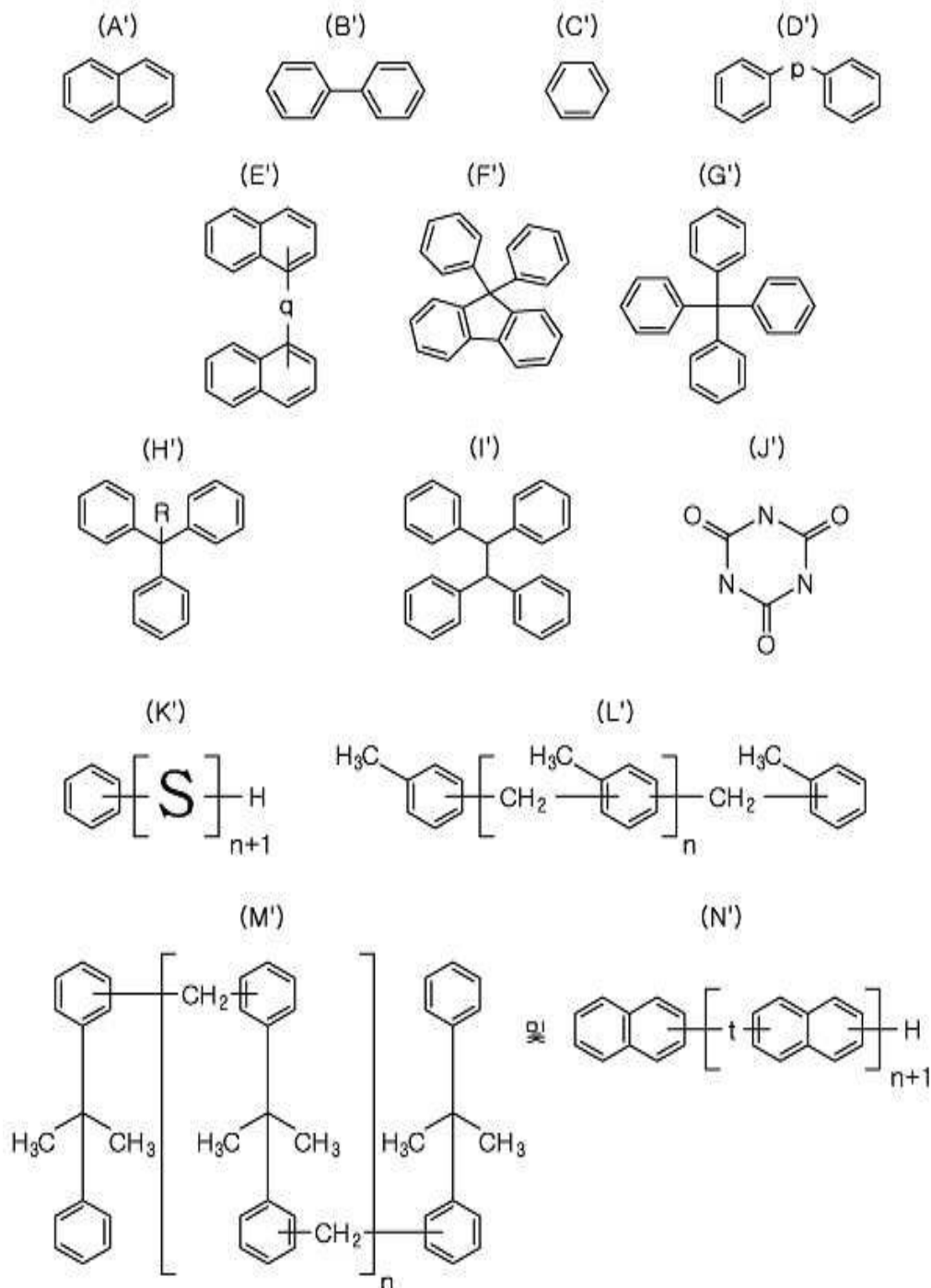
[0222]

[0223]

상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물은 코어구조로 비스페놀, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌, 안
트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄,
4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 지환족, 지방족, 또는 노볼락 유닛를 갖는 화합물일 수 있다.

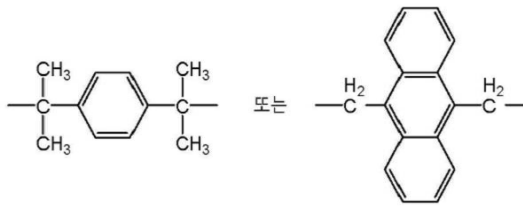
[0224]

나아가, 상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물에서 코어는 하기 화학식 A' 내지 N' 로 구성되는 그룹으로부터 선택
되는 일종일 수 있다.



[0225]

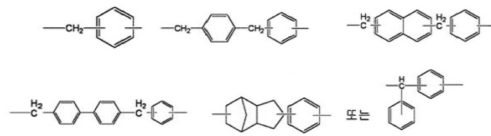
[0226] (화학식 D' 에서, -p-는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$,



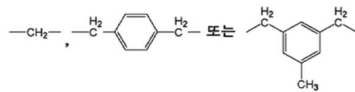
[0227] 이며

[0228] 화학식 E' 에서, -q-는 $-\text{CH}_2-$ 이거나 직접 결합(direct linkage)이며,

[0229] 화학식 H' 에서 R은 수소, 히드록시기, 알킬기(C1~C10) 또는 방향족이며,



[0230] 화학식 K' 에서 S는 이며,

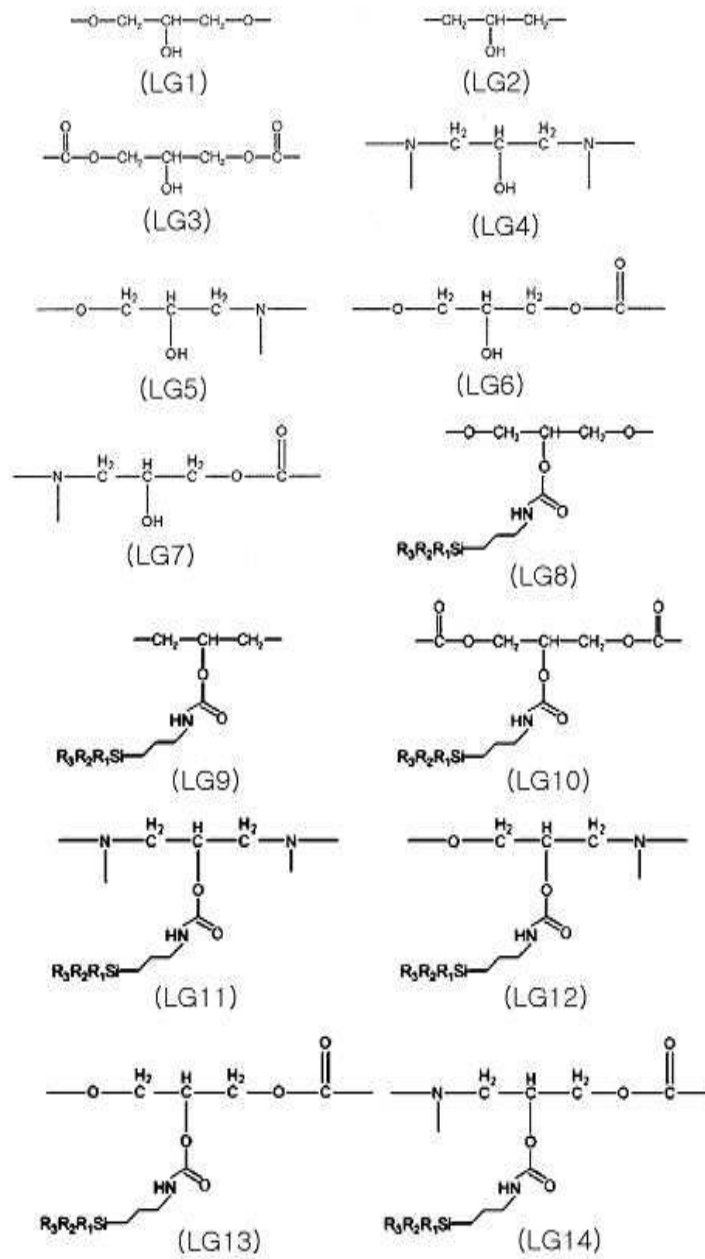


[0231] 화학식 N' 에서 t는 이며,

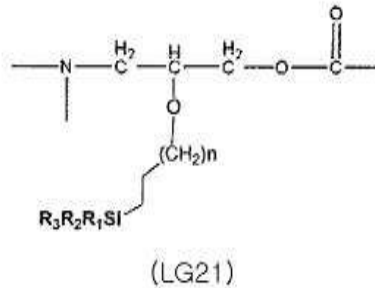
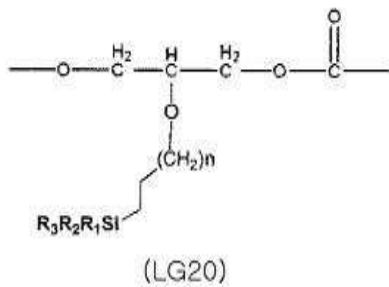
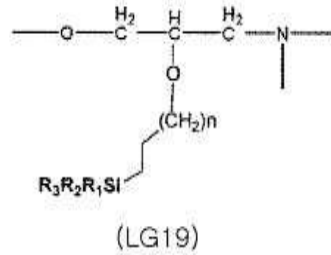
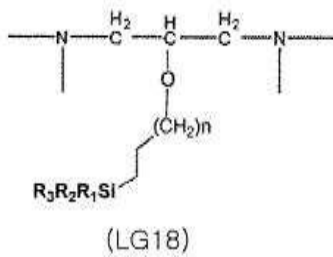
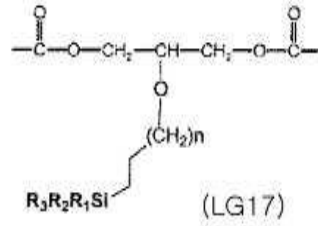
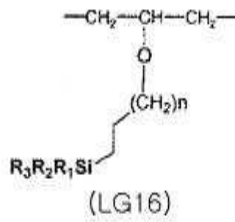
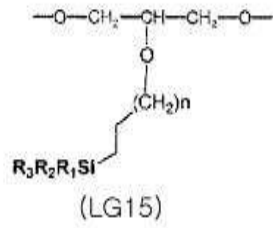
[0232] 화학식 K' 내지 N' 에서 n은 1 이상의 정수임)

[0233] 더욱이, 상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물에서, 상기 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG21로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 [화학식 5(2)]의 연결기(LG)로 연결될 수 있다. 필요에 따라, 1 내지 1000 개의 코어 구조가 추가로 연결될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 A' 내지 I' 의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG21로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 [화학식 5(2)]의 연결기(LG)로 연결될 수 있으며, 화학식 J' 코어는 하기 화학식 LG2, LG9 또는 LG16로 연결될 수 있다.

[0234] [화학식 5(2)]



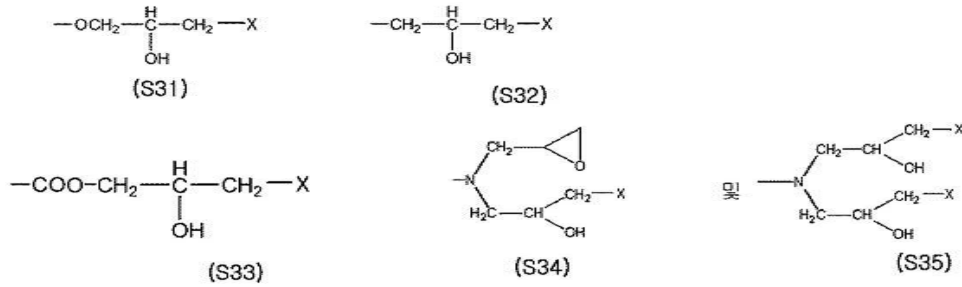
[0235]



[0236] (단, 화학식 LG8 내지 LG21에서, 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기임.)

[0237] 나아가, 본 발명에 의한 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 하기 화학식 S31 내지 S35로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 S3 치환기를 추가로 가질 수 있다.

[0238] [화학식 S3]

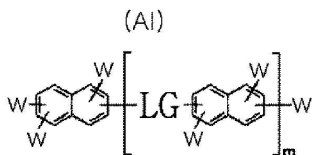


[0239]

[0240] (단, 화학식 S31 내지 S35 에서, 상기 X는 OR₄, OH, NR₄R₅ 또는 SR₄임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

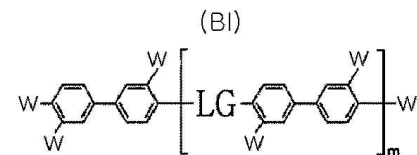
[0241] 구체적으로 예를 들어, 코어가 상기 화학식 A' 의 나프탈렌 코어인 경우에, 본 발명의 일 구현에 의한 에폭시 화합물은 하기 화학식 AI로 나타낼 수 있고, 상기 화학식 B' 의 바이페닐 코어인 경우에, 본 발명의 일 구현에 의한 에폭시 화합물은 하기 화학식 BI로 나타낼 수 있다. 이하에 나프탈렌 코어와 바이페닐 코어에 대하여 예시적으로 구체적으로 기술하였으며, 이로부터 이 기술분야의 기술자는 다른 코어의 경우에, 연결기에 의해 연결되고, 에폭시기, 알콕시실릴기 등을 갖는 본 발명에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물의 구조를 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.

[0242] [화학식 AI]



[0243]

[0244] [화학식 BI]



[0245]

[0246] 상기 화학식 AI 및 BI에서, 다수의 W 중 적어도 하나는 상기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기 또는 하기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 알콕시실릴기이며, 나머지는 상기 화합물이 적어도 1개 이상의 에폭시기를 갖기 위한, 상기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S4(3) 치환기이며, 상기 S1, S2 및 S4(3) 이외의 나머지는 H, 및 상기 화학식 S31 내지 S35로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S3 치환기로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택될 수 있으며, LG는 상기 화학식 LG1 내지 LG 21로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, m은 0 내지 1000 의 정수이다.

[0247]

[0248] 2. 에폭시화합물의 제조방법

[0249] 상기 본 발명의 일 구현에 의한 상기 알콕시실릴계 에폭시 화합물은 에폭시 작용기와 알코올(R₄OH), 물, 아민

(R_4R_5NH) 및 싸이올(R_4SH)과 같은 친핵체 중 어느 하나의 반응을 통한 에폭시 개환반응 및 알콕시 실릴화로 제조될 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 구현에 의하면, 출발물인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알코올(R_4OH), 물, 아민(R_4R_5NH) 및 싸이올(R_4SH) 중 어느 하나와의 반응을 통한 에폭시 개환반응 (제 1단계) 및 알콕시 실릴화(제 2-1단계 내지 제 2-3단계)를 포함하는 본 발명의 일 구현에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0250] 제 1단계에서는 출발물인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알코올(R_4OH), 물, 아민(R_4R_5NH) 및 싸이올(R_4SH) 중 어느 하나의 반응으로 에폭시 화합물의 에폭시기가 개환된 중간생성물(1)을 얻는다.

[0251] 제 1단계에서는 출발물인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알코올(R_4OH), 아민(R_4R_5NH) 및 싸이올(R_4SH) 중 어느 하나를 염기 및 염의 용매존재하에서 반응시키거나, 또는 상기 에폭시 화합물과 물을 산 또는 염기, 및 염의 용매존재하에서 반응시킨다. 이때, 출발물의 에폭시기 1 당량에 대하여 상기 알코올(R_4OH) 및 물은 0.1 내지 20 당량, 상기 아민(R_4R_5NH) 및 싸이올(R_4SH)은 0.1 내지 10 당량이 되도록 반응된다.

[0252] 상기 출발물은 에폭시기를 3이상 갖는 것으로 종래 일반적으로 알려져 있는 어떠한 에폭시 화합물일 수 있다. 예를들어, 에폭시기를 3이상 갖는 글리시딜에테르형, 글리시딜형, 글리시딜아민형, 또는 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물일 수 있다. 보다 구체적으로는 에폭시기를 3이상 가지며, 코어로 비스페놀, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌, 안트라센, 이소시아누레이드, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 지환족, 지방족, 또는 노볼락 유닛을 갖는 에폭시 화합물일 수 있다.

[0253]

[0254] 보다 구체적으로 출발물로 사용되는 상기 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 A' 내지 N' 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 하기 화학식 S41 내지 S44로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 3개의 S4(1) 에폭시기를 갖는다. 나아가, 상기 화학식 A' 내지 I' 의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 [화학식 5(1)]연결기로 그리고 화학식 J' 의 코어는 LG2로 부가적으로 연결될 수 있다. 상기 연결기에 의해 내지 1 내지 1000 개의 코어가 추가적으로 연결될 수 있다.

[0255] 제 1단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물의 종류에 따라 달라지지만, 예를 들어, 상온(예를 들어, 15℃ 내지 25℃) 내지 200℃로 10분 내지 120시간동안 반응시키므로써 출발물인 에폭시 화합물의 에폭시기가 개환된 중간생성물(1)이 얻어진다. 이 때 암모늄 할라이드를 에폭시반응기 대비 촉매량 내지 5당량으로 넣는 것이 반응에 도움이 될 수 있다. 상기 암모늄 할라이드는 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어 Et_4NI , Et_4NBr , Et_4NCl , Bu_4NI , Bu_4NBr 또는 Bu_4NCl 일 수 있다.

[0256] 사용 가능한 염기의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 KOH , $NaOH$, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $KHCO_3$, $NaHCO_3$, NaH 를 들 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2가지 이상의 함께 사용될 수 있다. 염기는 상기 출발물질의 에폭시그룹 1당량에 대하여 10^{-2} 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다. 또한, 출발물인 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 물을 반응시키는 데 사용 가능한 산의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 HCl , HBr , HI , $HClO_4$, CH_3COOH 를 들 수 있다.

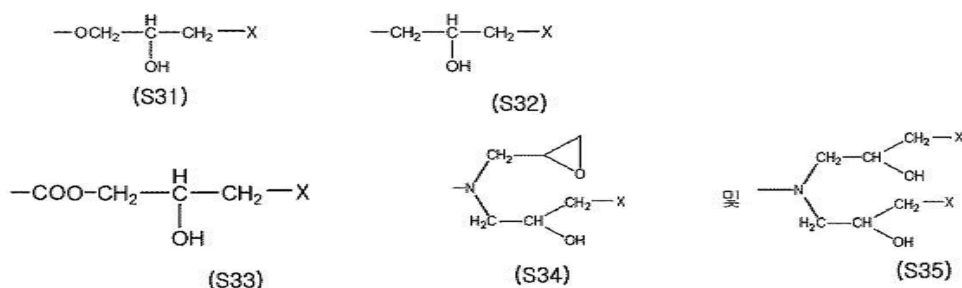
[0257] 이들 산은 단독으로 혹은 2가지 이상의 함께 사용될 수 있다. 산은 상기 출발물질의 에폭시그룹 1당량에 대하여 10^{-2} 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

[0258] 제 1단계 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 제 1단계반응에서 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(tetra hydro furan), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌 클로라이드(MC) 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.

[0259] 상기 중간생성물(1)은 예를들어, 하기 화학식 S41 내지 S45 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S4(2) 에폭시기 및 하기 화학식 S31 내지 S35 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S3 치환기를 갖는 글리시딜에테르형, 글리시딜형, 글리시딜아민형, 또는 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물일 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 중간생성물(1)은, 하기 화학식 S41 내지 S45 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S4(2) 에폭시기 및 하기 화학식 S31 내지 S35 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S3 치환기를 가지며, 코어로 비스페놀, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌, 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 지환족, 지방족, 또는 노볼락 유닛를 갖는 에폭시 화합물일 수 있다.

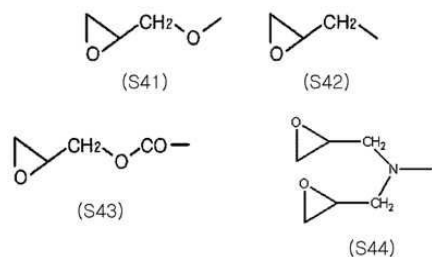
[0260] 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알코올(R₄OH), 아민(R₄R₅NH) 및 싸이올(R₄SH) 중 어느 하나를 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시키거나, 또는 상기 에폭시 화합물과 물을 산 또는 염기, 및 임의의 용매존재하에서 반응시킨다. 이때, 출발물의 에폭시기 1 당량에 대하여 상기 알코올(R₄OH) 및 물은 0.1 내지 20 당량, 상기 아민(R₄R₅NH) 및 싸이올(R₄SH)은 0.1 내지 10 당량이 되도록 반응된다.

[0261] [화학식 S3]



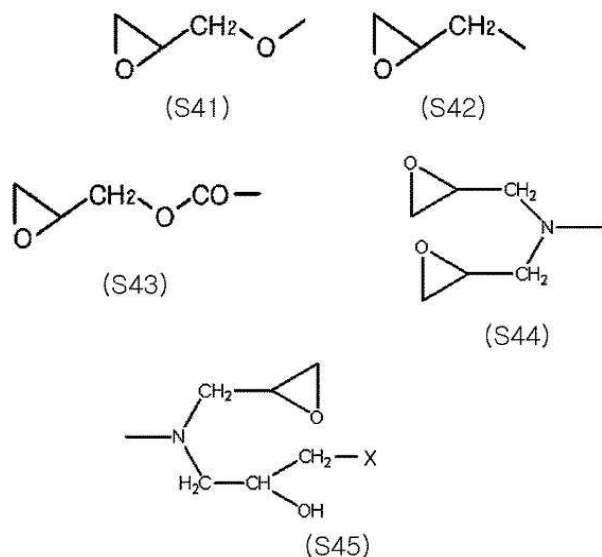
[0262] (단, 화학식 S31 내지 S35 에서, 상기 X는 OR₄, OH, NR₄R₅ 또는 SR₄임. 단, R₄ 또는 R₅는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[0264] [화학식 S4(1)]



[0265]

[0266] [화학식 S4(2)]



[0267]

[0268] (상기 X는 OR_4 , OH, NR_4R_5 또는 SR_4 임. 단, R_4 또는 R_5 는 탄소수 1~20개 사이의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬(aralkyl)기일 수 있고, N, O, P 또는 S를 포함하는 헤테로 화합물을 포함할 수 있음.)

[0269] 보다 구체적으로, 상기 중간생성물(1)은 상기 화학식 A' 내지 N' 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 하기 화학식 S41 내지 S45 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S4(2) 에폭시기 및 하기 화학식 S31 내지 S35 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S3 치환기를 가지며, 상기 화학식 A' 내지 I' 의 코어는 상기 화학식 LG1 내지 LG7로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 [화학식 5(1)] 연결기로 그리고 화학식 J' 의 코어는 LG2 연결기로 부가적으로 연결된 것일 수 있다.

[0270] 제 2-1단계에서는 상기 제 1 단계에서 얻어진 중간생성물(1)이 하기 화학식 (B1)과의 반응으로 실릴화되어, 코어에 에폭시기 및 하기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 얻는다. 상기 제 2-1단계에서 얻어지는 생성물 또한, 본 발명의 일 구현에 의한 최종 목적물인 알콕시실릴계 에폭시 화합물에 해당한다.

[0271] 구체적으로, 중간생성물(1)과 하기 화학식 (B1)의 이소시아네이트 알콕시실란의 반응에서는 제 1 단계 반응에서 형성된 중간생성물(1)의 2차 알코올기(히드록시기)가 실릴화되어 하기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 알콕시실릴기를 형성할 수 있다.

[0272] 구체적으로, 상기 제 1단계에서 에폭시기를 3이상 갖는 에폭시 화합물과 알코올(R_4OH), 아민(R_4R_5NH) 및 싸이올

(R₄SH) 중 어느 하나를 염기 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜 생성된 에폭시기가 개환된 중간생성물(1)은 하나의 에폭시기가 개환됨에 따라 하나의 알코올기를 가질 수 있으며, 상기 에폭시 화합물과 물을 산 또는 염기, 및 임의의 용매존재하에서 반응시켜 생성된 에폭시기가 개환된 중간생성물(1)은 하나의 에폭시기가 개환됨에 따라 2개의 알코올기를 가질 수 있다. 따라서, 에폭시 화합물과 물이 반응하여 생성된 중간생성물(1)은 추가적인 실릴화가 가능하여 하나의 에폭시기가 개환되면서 2개의 알콕시실릴기를 가질 수 있다.

[0273] 제 2-1단계 반응에서 중간생성물(1)과 하기 화학식 (B1)의 알콕시실란은 화학양론에 따라 당량비로 반응한다. 또한, 상기한 바와 같이, 화학식 (B1)의 알콕시실란은 중간생성물(1)의 이차알코올(히드록시기)과 반응한다.

[0274] 따라서, 이를 고려하여, 화학식 (B1)의 알콕시 실란은 상기 중간생성물(1)의 히드록시기 1 당량에 대하여 화학식 (B1)의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 12당량이 되도록 중간생성물(1)과 반응시킨다.

[0275] [화학식 B1]

[0276] $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$

[0277]

[0278] 상기 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이다.

[0279] 제 2-1단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, 상온(예를 들어, 15℃ 내지 25℃) 내지 150℃에서 10분 내지 120시간 동안 반응시킬 수 있다.

[0280] 상기 제 2-1단계 반응은 염기촉매 존재하에서 행하여진다. 염기촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃, NaHCO₃, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민 등을 들 수 있다. 이들 염기 촉매는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 염기 촉매는 중간생성물의 히드록시 그룹 1당량에 대하여 10⁻² 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

[0281]

[0282] 제 2-1단계 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 제 2-1단계 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(tetra hydro furan), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌 클로라이드(MC) 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.

[0283] 상기한 바와 같이, 제 2-1단계에서 얻어지는 에폭시 화합물 또한, 에폭시기와 알콕시실릴기를 갖는 것으로 본 발명의 목적물인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물에 해당한다. 구체적으로 상기 제 2-1단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 A' 내지 N' 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 상기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기 및 상기 화학식 S41 내지 S46으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S4(3) 에폭시기, 및 상

기 화학식 S31 내지 S35로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 상기 화학식 S3의 임의의 치환기를 가지며, 상기 화학식 A' 내지 I'의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG14로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 연결기로 그리고 화학식 J'의 코어는 LG2 또는 LG9 연결기로 부가적으로 연결되는, 알콕시실릴계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0284] 제 2-2단계에서는 상기 제 1 단계에서 얻어진 중간생성물(1)이 하기 화학식 (B3)의 알케닐화합물과의 반응으로 알케닐화되어 중간생성물(2)를 형성하고, 제 2-3단계에서는 상기 중간생성물(2)가 하기 화학식 (B2)와 반응하여, 코어에 에폭시기 및 하기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 얻는다. 상기 제 2-3단계에서 얻어지는 생성물 또한, 본 발명의 일 구현에 의한 최종 목적물인 알콕시실릴계 에폭시 화합물에 해당한다.

[0285] 구체적으로, 제 2-2단계에서는 중간생성물(1)과 하기 화학식 (B3)의 알케닐화합물과의 반응에서는 중간생성물의 히드록시기가 알케닐화되고, 제 2-3단계에서는 중간생성물(2)와 하기 화학식 (B2)의 알콕시실란의 반응에서는 중간생성물(2)의 알케닐기가 실릴화되어 하기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 알콕시실릴기를 형성할 수 있다.

[0286] 제 2-2단계 반응에서 중간생성물(1)과 하기 화학식 (B3)의 알케닐 화합물의 알케닐기가 화학양론에 따라 당량비로 반응한다. 또한, 상기한 바와 같이, 화학식 (B3)의 알케닐기는 중간생성물(1)의 이차알코올(히드록시기)과 반응한다.

[0287] 제 2-3단계 반응에서 중간생성물(2)와 하기 화학식 (B2)의 알콕시실란은 화학양론에 따라 당량비로 반응한다. 또한, 상기한 바와 같이, 화학식 (B2)의 알콕시실란은 중간생성물(2)의 알케닐기와 반응한다.

[0288] 따라서, 제 2-2단계에서는 화학식 (B3)의 알케닐기는 상기 중간생성물(1)의 히드록시기 1 당량에 대하여 화학식 (B3)의 알케닐 화합물의 알케닐기가 0.1 당량 내지 10당량이 되도록 중간생성물(1)과 반응시킨다. 또한, 제 2-3 단계에서는 화학식 (B2)의 알콕시실란이 상기 중간생성물(2)의 알케닐기 1 당량에 대하여 화학식 (B2)의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 12 당량이 되도록 중간생성물(2)와 반응시킨다.

[0289] [화학식 B2]

[0290] $\text{HSiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$

[0291] 상기 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이다.

[0292] [화학식 B3]

[0293] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{M}$

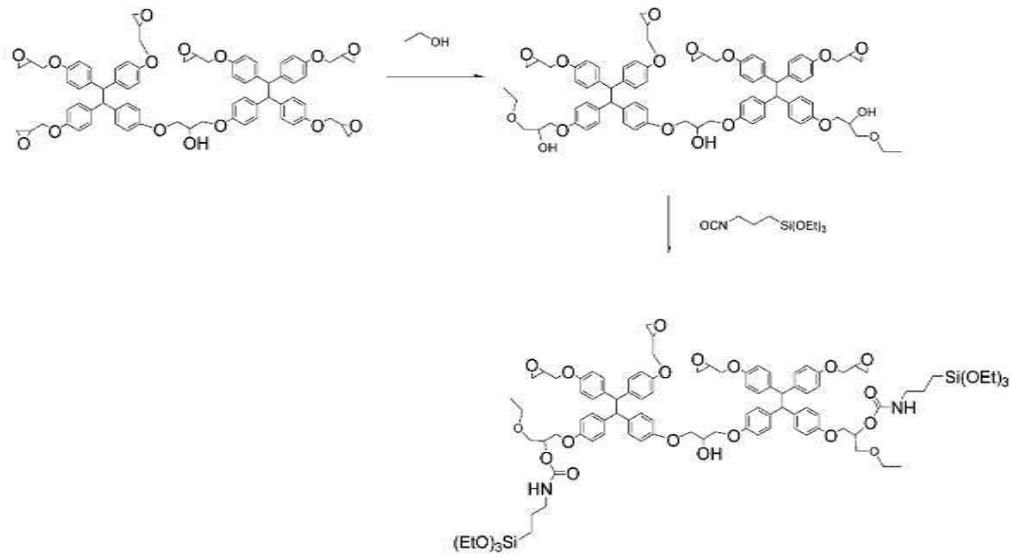
[0294] (상기 화학식 B3에서, M은 Cl, Br, I, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CF}_3$, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 또는 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ 이고, n은 1~10임)

[0295] 제 2-2단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, 상온(예를 들어, 15℃ 내지 25℃) 내지 100℃에서 10분 내지 120시간 동안 반응시킬 수 있다. 또한, 제 2-3단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, 상온(예를 들어, 15℃ 내지 25℃) 내지 120℃에서 10분 내지 120시간 동안 반응시킬 수 있다.

- [0296] 상기 제 2-2단계 반응은 염기의 존재하에서 행하여진다. 상기 제 2-2단계 반응에서 사용 가능한 염기의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 KOH, NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃, NaHCO₃, NaH를 들 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2가지 이상의 함께 사용될 수 있다. 염기는 상기 중간생성물(1)의 히드록시기 1당량에 대하여 10⁻² 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.
- [0297] 또한, 상기 제 2-3단계 반응은 금속촉매 존재하에서 행하여진다. 금속촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, PtO₂ 또는 H₂PtCl₆(Chloroplatinic acid)의 백금촉매가 사용될 수 있다. 백금촉매는 중간생성물(2)의 알릴 그룹 1 당량에 대하여 10⁻⁴ 내지 0.05 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 바람직하다.
- [0298] 제 2-2단계 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 제 2-2단계 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 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(tetra hydro furan), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌 클로라이드(MC) 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.
- [0299] 제 2-3단계 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 제 2-3단계 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(tetra hydro furan), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌 클로라이드(MC) 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.
- [0300] 상기한 바와 같이, 제 2-3단계에서 얻어지는 에폭시 화합물 또한, 에폭시기와 알콕시실릴기를 갖는 것으로 본 발명의 목적물인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물에 해당한다. 구체적으로 상기 제 2-3단계에서 얻어지는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물은 상기 화학식 A' 내지 N' 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 코어 및 상기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기, 상기 화학식 S41 내지 S45로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 S4(3) 에폭시기, 및 상기 화학식 S31 내지 S35로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 상기 화학식 S3의 임의의 치환기를 가지며, 상기 화학식 A' 내지 I' 의 코어는 하기 화학식 LG1 내지 LG7 및 LG 15 내지 LG 21로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 일종의 연결기로 그리고 화학식 J' 의 코어는 LG2 또는 LG16 연결기로 부가적으로 연결되는, 알콕시실릴계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.
- [0301] 방향족 코어가 테트라페닐 에탄계인 에폭시 화합물을 예로한 본 발명의 일 구현에 의한 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 제조방법은 다음과 같다. 제조방법 1은 S1 치환기를 갖는 경우를 그리고 제조방법 2는 S2 치환기

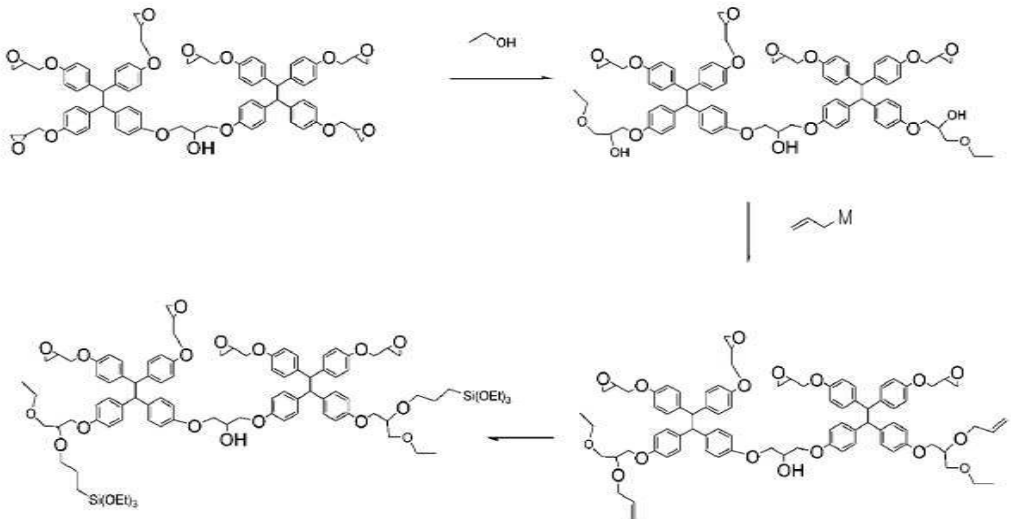
를 갖는 경우를 나타낸다.

[0302] [제조방법 1]



[0303]

[0304] [제조방법 2]



[0305]

[0306] 3. 에폭시 조성물

[0307] 본 발명의 또 다른 구현에 의하면, 본 발명의 일 구현에 의한 에폭시기 및 상기 화학식 S11 내지 S15로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S1 치환기 또는 상기 화학식 S21 내지 S25로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 S2 치환기인 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다. 구체적으로, 상기 상기한 에폭시 화합물 항목에 기재되어 있는 본 발명의 구현에서 제공되는 어떠한 알콕시실릴계 에폭시 화합물(이하, '알콕시실릴계 에폭시 화합물'이라 한다)을 포함하는 에폭시 화합물이 제공된다.

- [0308] 상기 본 발명에서 제공되는 어떠한 조성물은 전자재료용, 예를 들어, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 반도체 기판, 예를 들어, IC 기판이나 빌드업 필름, 봉지재료(패키징 재료), 프린트 배선기판 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.
- [0309] 본 발명의 일 실시형태에 의한 에폭시 조성물에는 에폭시 화합물로 본 발명의 어떠한 실시형태에 의해 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(충진제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유) 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다.
- [0310] 따라서, 본 발명의 에폭시 조성물은 에폭시 화합물로 상기한 에폭시 화합물 항목에 기재되어 있는 본 발명의 구현에서 제공되는 어떠한 알콕시실릴계 에폭시 화합물 (이하, '본 발명의 에폭시 화합물'이라 하기도 함)이 포함되는 한, 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류 및/또는 배합의 에폭시 조성물이 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 이해되며, 에폭시 조성물을 구성하는 경화제, 경화촉진제(촉매), 충진제(필러(filler)) 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비가 한정되는 것은 아니다.
- [0311] 나아가, 본 발명의 일 구현에 의한 에폭시 조성물에서 상기 에폭시 화합물로는 본 발명의 에폭시 화합물뿐만 아니라, 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류의 에폭시 화합물(이하, '종래의 에폭시 화합물')을 또한 포함할 수 있다.
- [0312] 이로써 한정하는 것은 아니지만 예를 들어, 본 발명의 일 구현에 의한 에폭시 조성물은 에폭시 화합물을 총 중량을 기준으로 본 발명의 에폭시 화합물 1 내지 100중량%, 바람직하게는 5 내지 100 중량% 및 종래의 에폭시 화합물 0 내지 99중량%, 바람직하게는 0 내지 95중량%를 포함할 수 있다.
- [0313] 상기 종래의 에폭시 화합물은 특히 한정하는 것은 아니며 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 에폭시 화합물일 수 있으며, 예를 들어, 글리시딜에테르계, 글리시딜계, 글리시딜아민계, 및 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종일 수 있다. 구체적으로는 비스페놀계, 비페닐계, 나프탈렌계, 벤젠계, 티오디페놀계, 플루오렌계, 안트라센계, 이소시아누레이트계, 트리페닐메탄계, 1,1,2,2-테트라페닐에탄계, 테트라페닐메탄계, 4,4'-디아미노디페닐메탄계, 아미노페놀계, 지환족계, 지방족계, 및 노볼락계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종일 수 있다.
- [0314] 나아가 본 발명의 또 다른 구현에 의하면, 상기한 본 발명의 어떠한 실시형태에 의한 상기 화학식 A' 내지 N'로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 에폭시 화합물 및 경화제를 포함하는 에폭시 조성물 (이하, "경화제 함유 조성물"이라 함)이 제공된다. 상기 경화제 함유 조성물 또한, 상기 화학식 A' 내지 N'로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 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(충진제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 종래의 어떠한 에폭시 화합물 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다.
- [0315] 본 발명의 일 구현에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물과 경화제를 포함하는 조성물에서 상기 경화제로는 에폭시 수지에 대한 경화제로 일반적으로 알려져 있는 어떠한 경화제가 사용될 수 있으며, 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 아민, 폴리페놀, 산무수물 등이 사용될 수 있다.

- [0316] 보다 구체적으로, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 아민 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 디페닐설폰(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 피페라진(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, 디시안 디아미드(DICY) 등과 같은 기타 아민, 폴리아미드계, 에폭사이드계 등의 변성아민을 들 수 있다.
- [0317] 이로써 한정하는 것은 아니지만, 폴리페놀 경화제의 예로는 페놀노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 비스페놀 A 노볼락 수지, 자일렌 노볼락 수지, 트리 페닐 노볼락 수지, 비페닐 노볼락 수지, 디시클로펜타디엔 노볼락 수지, 나프탈렌 노볼락 수지 등을 들 수 있다.
- [0318] 이로써 한정하는 것은 아니지만, 산무수물 경화제의 예로는 도데세닐 숙신산 무수물(dodecenyl succinic anhydride, DDSA), 폴리 아젤라익 폴리 안하이드리드(poly azelaic poly anhydride)등과 같은 지방족 산무수물, 헥사하이드로프탈릭 안하이드리드(hexahydrophthalic anhydride, HHPA), 메틸 테트라하이드로프탈릭 안하이드리드(methyl tetrahydrophthalic anhydride, MeTHPA), 메틸나딕 안하이드리드(methylnadic anhydride, MNA)등과 같은 지환족 산무수물, 트리멜리트 안하이드리드(Trimellitic Anhydride, TMA), 피로멜리트산 디안하이드리드(pyromellitic acid dianhydride, PMDA), 벤조페논테트라카복시산 디안하이드리드(benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA) 등과 같은 방향족 산무수물, 테트라브로모프탈릭 안하이드리드(tetrabromophthalic anhydride, TBPA), 클로렌딕 안하이드리드(chlorendic anhydride) 등과 같은 할로겐 계 산무수화물 등을 들 수 있다.
- [0319] 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.
- [0320] 아민 경화제의 경우를 예로 하여 경화제의 배합량에 대하여 설명하였으나, 폴리페놀 경화제, 산무수물 경화제 및 본 명세서에 별도로 기재하지 않은 에폭시 화합물의 경화에 사용될 수 있는 어떠한 경화제 또한 원하는 경화도 범위에 따라 에폭시 조성물 중 총 에폭시기의 농도를 기준으로 하여 에폭시 작용기와 경화제의 반응성 작용기의 화학반응식에 따라 화학양론적 양으로 적합하게 배합하여 사용할 수 있으며, 이는 이 기술분야에서 일반적이다.
- [0321] 또한 하기에 기술된 이미다졸은 경화촉진제로 많이 사용되나, 단독 경화제로도 사용될 수도 있다. 이미다졸이 경화제로 사용되는 경우는 에폭시에 대비 0.1 ~ 10phr의 양이 사용된다.
- [0322] 본 발명에서 제공되는 어떠한 에폭시 조성물은 알콕시실릴계 에폭시 화합물과 경화제의 경화반응을 촉진하도록 임의의 경화촉진제(촉매)를 필요에 따라 추가로 포함할 수 있다. 경화촉진제(촉매)로는 이 기술분야에서 에폭시 조성물의 경화에 일반적으로 사용되는 것으로 알려져 있는 어떠한 촉매가 사용될 수 있으며, 이로써 한정하는

것은 아니지만, 예를 들어, 예를 들어, 이미다졸계, 제 3급 아민계, 제 4급 암모늄계, 유기산염계, 인 화합물계 등의 경화촉진제가 사용될 수 있다.

[0323] 보다 구체적으로, 예를 들어, 디메틸 벤질 아민, 2-메틸이미다졸(2MZ), 2-운데실이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4M), 2-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-알킬 이미다졸, 2-헵타데실이미다졸(heptadecylimidazole, 2HDI) 등의 이미다졸계; 벤질디메틸아민(benzyl dimethyl amine, BDMA), 트리스디메틸아미노메틸페놀(DMP-30), 트리에틸렌디아민 등의 제3급 아민계 화합물; 테트라부틸암모늄브로마이드 등의 4급 암모늄염; 디아자비스클로 운데센(DBU)이나 DBU의 유기산염; 트리페닐포스핀, 인산에스테르 등의 인계 화합물, BF₃-모노에틸 아민(BF₃-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.

[0324] 상기 경화 촉진제의 배합량은, 특히 한정하는 것은 아니며, 이 기술분야에서 일반적으로 사용되는 양으로 배합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 하는 것이 바람직하고, 0.5 내지 5 중량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 경화 촉진제의 배합량이 0.1 중량부 미만이면 경화 촉진 효과가 얻어지기 어렵고, 한편 배합량이 10 중량부를 초과하면 경화 반응이 지나치게 빨라진다. 상기 경화 촉진제를 상기 범위의 배합량으로 사용함으로써 빠르게 경화가 진행되고, 밀봉 공정의 작업처리량의 향상을 기대할 수 있다.

[0325] 상기 경화촉진제 함유 조성물 뿐만 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, 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.

[0326] 상기 알콕시실릴기 반응촉매의 효율을 좋게 하기 위해, 상기 에폭시 조성물은 물을 추가로 포함할 수 있다. 상기 물의 배합량은 특별히 한정하지 않으나, 알콕시실릴기 1당량에 대하여 물 0.01 당량 내지 20 당량을 포함할 수 있다.

[0327] 나아가, 본 발명에서 제공되는 어떠한 에폭시 조성물은 또한, 무기 성분인 충전제로서 무기입자 및 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종을 추가로 포함할 수 있다.

[0328] 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 실세스퀴옥산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종이 사용될 수 있다. 상기 무기입자는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0329] 상기 무기입자로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 복합체의 사용용도, 구체적으로는 무기입자의 분산성 등을 고려하여, 입자크기가 0.5nm 내지 수십 μ m(예를 들어, 50 μ m 내지 100 μ m)인 무기입자가 사용될 수 있다. 무기입자는 에폭시 화합물에 분산되므로 입자크기에 따른 분산성의 차이로 인하여 상기한 크기의 무기입자가 함께 사

용되는 것이 바람직하다. 뿐만 아니라, 무기입자의 배합량을 높이기 위해서는, 무기입자의 입자 크기분포를 넓게 하여 배합하는 것이 바람직하다.

[0330] 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) 5wt% 내지 95wt%, 예를 들어, 5wt% 내지 90wt%, 예를 들어 10wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 95wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 5wt% 내지 60wt%, 예를 들어, 10wt% 내지 50wt% 일 수 있다.

[0331] 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) 30wt% 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) 5wt% 내지 85wt%, 예를 들어, 10wt% 내지 80wt% 일 수 있다.

[0332] 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.

[0333] 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, 전방향축 섬유, 폴리벤조옥사졸 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에테르 숄론 섬유, 폴리비닐리덴플로라이드 섬유, 폴리에틸렌 숄파이드 섬유, 폴리에테르에테르케톤 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종이 단독으로 혹은 이종 이상이 함께 사용될 수 있다.

[0334] 본 발명에 의한 어떠한 에폭시 조성물, 예를 들어, 유리섬유 복합체에서, 섬유의 함량은 경화물의 총 중량을 기준으로 10wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 70wt%, 또한 예를 들어, 35wt% 내지 70wt%일 수 있다. 따라서, 레진 함량은 10wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 70wt%, 또한 예를 들어, 35wt% 내지 70wt%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 성분 (resin content, R/C)으로 칭하여진다.

[0335] 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 80wt% 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.

[0336] 상기 에폭시 조성물은 에폭시 조성물의 물성을 손상시키지 않는 범위에서, 에폭시 조성물의 물성조절을 위해 통상적으로 배합되는 유기용제, 이형제, 표면 처리제, 난연제, 가소제, 향균제, 레벨링제, 소포제, 착색제, 안정

제, 커플링제, 점도조절제, 희석제 등의 기타 첨가제가 또한 필요에 따라 배합될 수 있다.

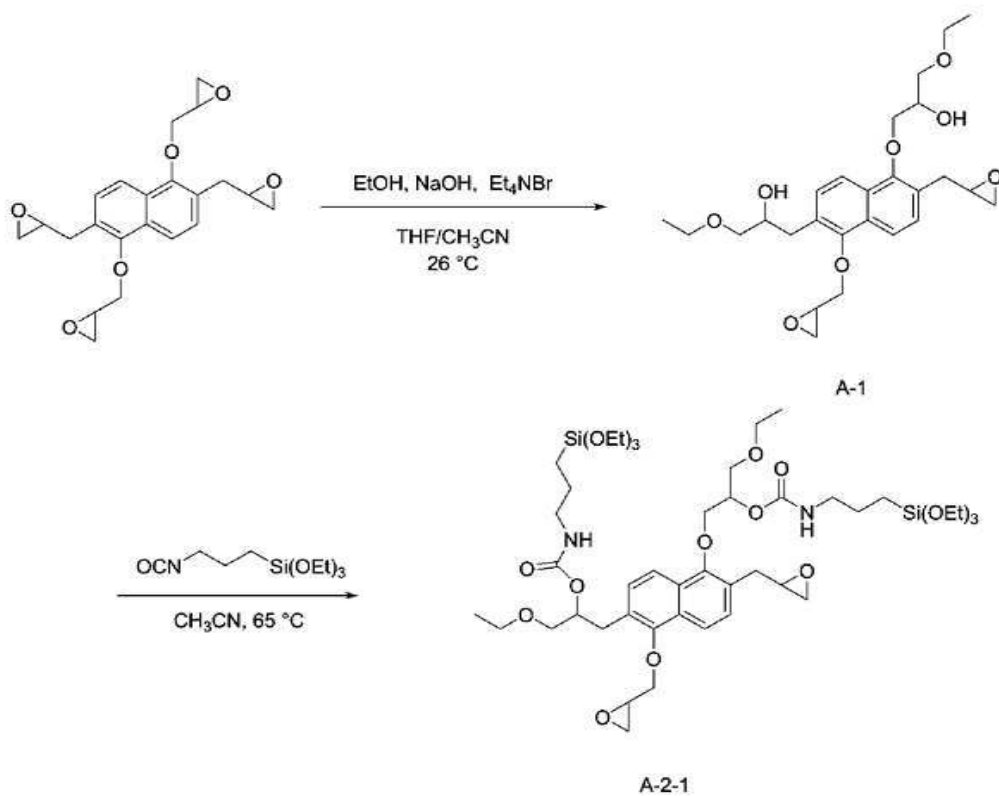
- [0337] 예를 들어, 본 발명에 의한 어떠한 조성물에 가용성을 하기 위해, 본 발명의 어떠한 에폭시 조성물에 고무 및/또는 열가소성 수지가 첨가될 수 있다. 열가소성 수지 및 고무-개질된 에폭시 수지는 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 것이 사용될 수 있다. 고무로는 조성물에 사용되는 용매에 용해되지 않고 조성물에 분산된 상태를 유지하는 한 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 고무가 사용될 수 있다. 이로써 제한하는 것은 아니지만, 고무의 종류로는 예를 들어, 아크릴로니트릴 부타디엔 고무, 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 코어셀형 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 μ m의 범위가 바람직하고, 0.2 내지 0.6 μ m의 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, 폴리에테르 술폰 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.
- [0338] 상기 본 발명의 어떠한 구현에서 제공되는 어떠한 에폭시 조성물은 전자재료 용으로 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 전자재료는 프리프레그, 프리프레그에 금속층이 배치된 적층판, 기판, 필름, 인쇄배선판, 패키징 재료 등일 수 있다. 본 발명의 또 다른 구현에 의하면, 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 포함하는 조성물로 제조된 인쇄배선판에 반도체 소자가 탑재된 반도체 장치 및/또는 본 발명의 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 포함하는 조성물로 제조된 반도체 패키징 재료를 포함하는 반도체 장치가 제공된다.
- [0339] 본 발명의 또 다른 구현에 의하면, 상기한 본 발명의 어떠한 구현에서 제공되는 에폭시 조성물의 경화물이 제공된다. 상기 경화물은 반경화물을 포함하는 의미로 사용된다. 상기 본 발명의 어떠한 구현에서 제공되는 에폭시 조성물은 실제 적용되는 경우에, 예를 들어, 전자재료 등으로 적용되는 경우에는 경화물로서 사용되며, 이 기술분야에서 에폭시 화합물과 무기 성분인 충전제를 포함하는 조성물의 경화물은 일반적으로 복합체로 칭하여진다.
- [0340] 상기한 본 발명의 일 구현에서 제공되는 알콕시실릴계 에폭시 화합물은 무기 성분인 충전제를 포함하는 조성물의 경화물에서 우수한 내열특성 및 난연성을 나타낸다.
- [0341] 구체적으로, 복합체는 낮은 CTE, 예를 들어 60ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 15ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 12ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 10ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 8ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 6ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 4ppm/ $^{\circ}$ C 이하의 CTE를 나타낸다. CTE 값은 작을수록 물성이 우수한 것으로 CTE의 하한값을 특히 한정하는 것은 아니다.
- [0342] 예를 들어, 에폭시 화합물로서 본 발명에 의한 어떠한 에폭시 화합물, 무기재료로서 유리 섬유, 예를 들어, E-글라스 및/또는 T-글라스 유리 섬유를 포함하고, 레진 함량이 30wt% 내지 60wt% (레진 함량에는 무기입자가 포함될 수도 있고 포함되지 않을 수도 있음)인 복합체는 예를 들어, 10ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 8ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 6ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 4ppm/ $^{\circ}$ C 이하의 CTE를 나타낸다.
- [0343] 또한, 예를 들어, 에폭시 화합물로서 본 발명에 의한 어떠한 에폭시 화합물, 무기재료로서 무기입자, 예를 들어, 실리카 입자를 60 내지 80wt%, 예를 들어 70 내지 80wt% 포함하는 복합체는 20ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 15ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 10ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 8ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 6ppm/ $^{\circ}$ C 이하, 예를 들어, 4ppm/ $^{\circ}$ C 이하의 CTE를 나타낸다.

[0344] 또한, 본 발명에 의한 복합체(무기재료를 포함하는 경화물)는 Tg가 100℃ 보다 높으며, 예를 들어, 130℃ 이상, 또한, 예를 들어, 250℃ 이상 또는 Tg-리스일 수 있다. Tg 값은 클수록 물성이 우수한 것으로 Tg의 상한값을 특히 한정하는 것은 아니다.

[0345] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것으로, 이로써 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0346] (합성예)

[0347] 합성예 1: 나프탈렌계 에폭시 화합물 (A')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0348]

[0349] (1) 제 1단계

[0350] 상온에서 2구 플라스크에 2,2'-((1,5-bis(oxiran-2-ylmethoxy)naphthalene-2,6-diyl)bis(methylene))bis(oxirane) 20g, NaOH 2.92g, 테트라에틸암모늄 브로마이드 (NEt_4Br) 3.54g 및 THF(tetrahydrofuran) 70ml, CH_3CN 70ml 및 에탄올(EtOH) 82ml를 넣고 26 °C 에서 5시간 30분 동안 교반하였다. 그 후에 염화암모늄(NH_4Cl) 포화용액 5 ml를 넣어 주고 3분간 교반하였다. 그리고 회전 증발기(rotary evaporator)에서 용매를 제거한 후에 EA(ethyl acetate) 400ml와 물 300 ml로 워크업하여 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후, 여과하고 용매를 증발시켜서 개환된 에폭시 중간생성물을 얻었다.

[0351] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0352] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 1.17 (t, 8Hz, 6H), 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), 7.28

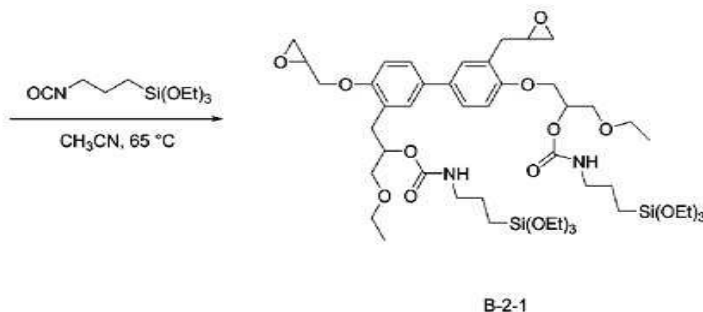
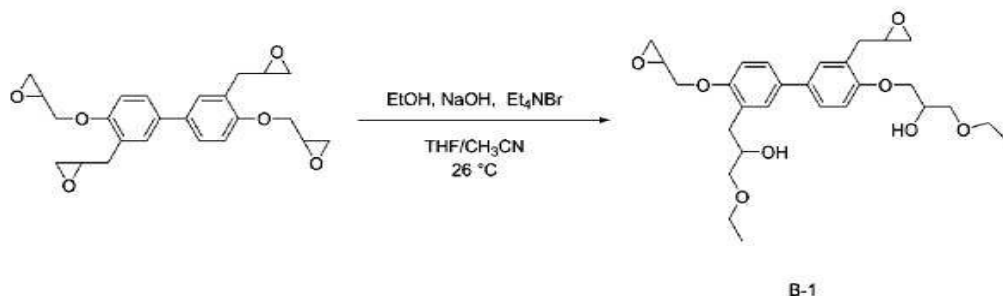
(d, J=8.5Hz, 2H), 7.75 (d, J=8.5Hz, 2H).

[0353] 2구 플라스크에 상기 제 1단계에서 얻어진 중간생성물 20g, 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate 22.1 ml, N,N-diisopropylethylamine (DIPEA) 15.6ml 및 CH₃CN 897ml을 넣고 65℃에서 20시간동안 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 300ml를 추가한 후에 염화암모늄 (NH₄Cl) 포화 수용액으로 워크 업 하였다. 유기층을 분리하고 유기층에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거하였다. 증발기로 유기용매를 제거한 crude product에 hexane을 넣은 후 -15℃에서 보관하여 침전을 만들었다. 상등액을 제거한 후에 침전에 hexane을 부어서 침전을 만드는 과정을 2회 더 반복하여 원하는 생성물을 얻었다. 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]=1 : 1였다.

[0354] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0355] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 0.60 (t, J= 8Hz, 4H), 1.18-1.25 (m, 24H), 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), 5.12-5.25 (m, 2H), 7.28 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.75 (d, J=8.5Hz, 2H).

[0356] 합성예 2: 바이페닐계 에폭시 화합물 (B')의 합성: CH₃CH₂-OH와 반응



[0357]

[0358] 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 1: 1였다.

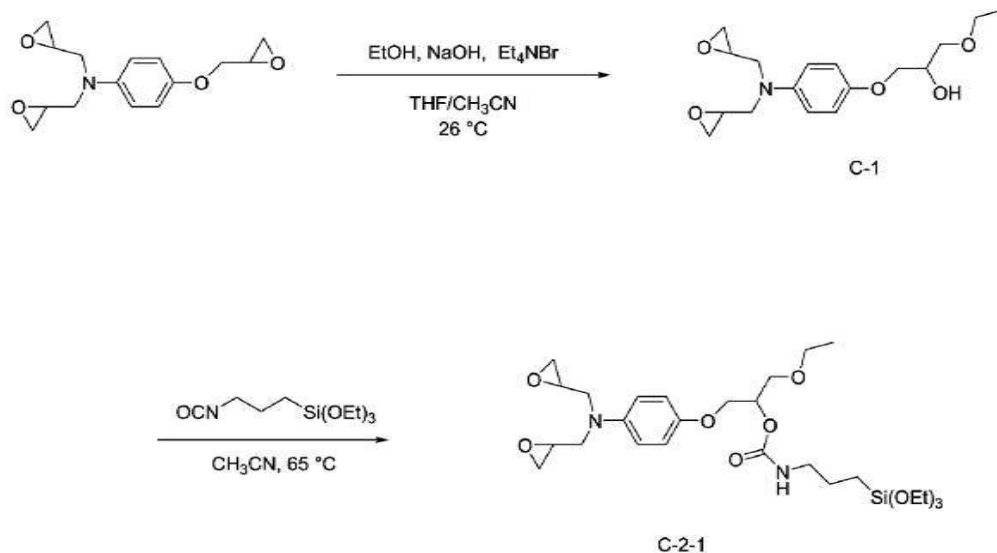
[0359] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0360] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 1.16 (t, 8Hz, 6H), 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), 6.73-6.75 (m, 2H), 7.03-7.05 (m, 4H).

[0361] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0362] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 0.62 (t, J= 8Hz, 4H), 1.16-1.24 (m, 24H), 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), 5.12-5.20 (m, 2H), 6.73-6.75 (m, 2H), 7.03-7.05 (m, 4H).

[0363] 합성예 3: 아미노페놀계 에폭시 화합물 (C')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0364]

[0365] 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 2: 1였다.

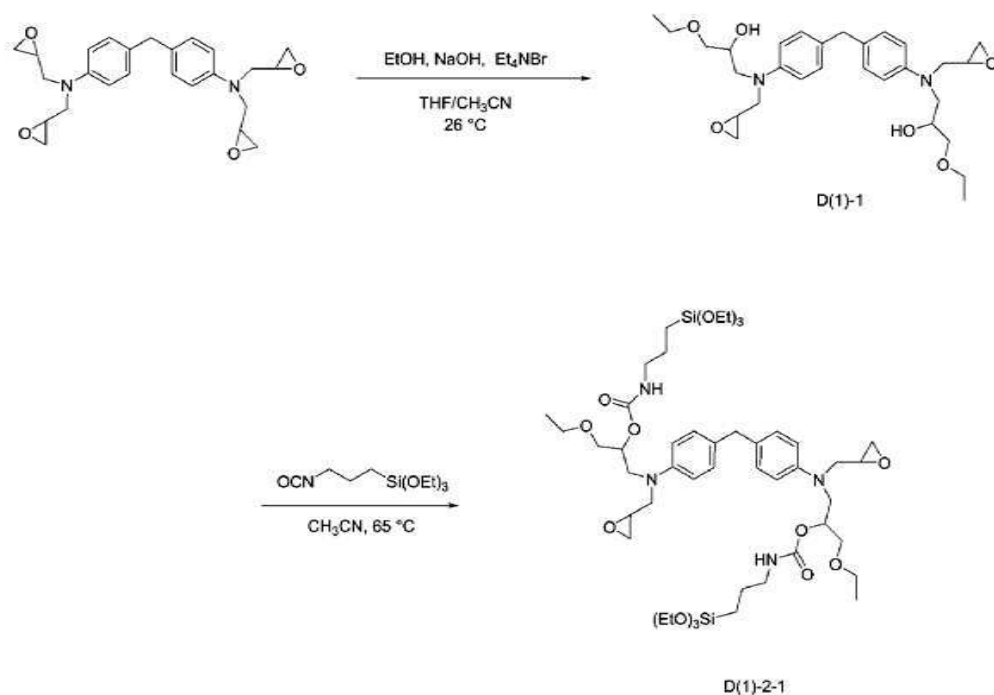
[0366] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0367] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 1.18 (t, 3H), 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), 6.62-6.69(m, 2H), 6.80-6.83(m, 2H).

[0368] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0369] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 0.61 (t, J= 8Hz, 2H), 1.22 (m, 12H), 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, 1H), 5.86-5.98 (m, 1H), 6.62-6.69(m, 2H), 6.80-6.83(m, 2H).

[0370] 합성예 4: 아미노디페닐메탄계 화합물 (D(1)')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0371]

[0372] 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성 작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 2: 1였다.

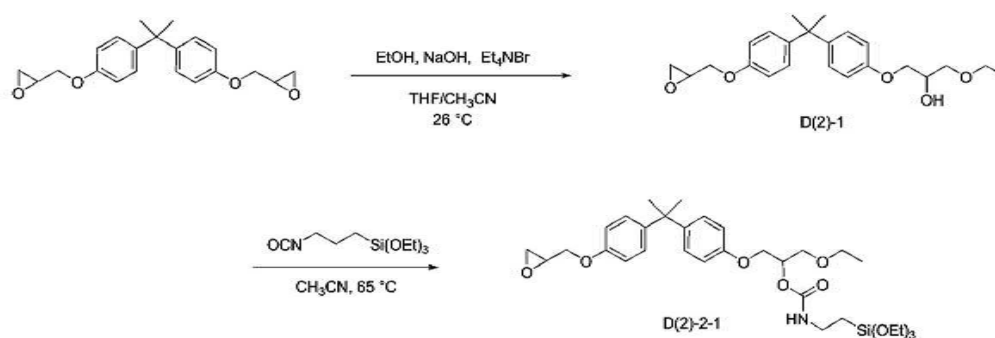
[0373] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0374] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 1.21(t, 3.66H), 2.16(s, 1.2H), 2.57-2.55(m, 2.78H), 2.79-2.75(m, 2.78H), 3.16-3.13(m, 3H), 3.46-3.36(m, 4H), 3.55-3.50(m, 2H), 3.72-3.66(m, 4H), 3.80-3.78(m, 3H), 6.74-6.71(m, 3H), 6.84(t, 1H, $J=8.8\text{Hz}$), 7.09-7.02(m, 4H).

[0375] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0376] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 0.63(t, 2.70H, $J=4.4\text{Hz}$), 1.22(t, 16H), 1.62(m, 2.70H, $J=3.6\text{Hz}$), 2.57-2.55(m, 2.73H), 2.79-2.75(m, 2.72H), 3.16-3.13(m, 5.7H), 3.47-3.38(m, 4H), 3.63-3.51(m, 2H), 3.85-3.79(m, 13.6H), 5.07 (br, 1H), 6.74-6.72(d, 3H, $J=8.4\text{Hz}$), 6.84(t, 1H, $J=8.8\text{Hz}$), 7.10-7.05(m, 4H).

[0377] 합성예 5: 비스페놀A 계 화합물 (D(2)')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0378]

[0379] 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 2: 1였다.

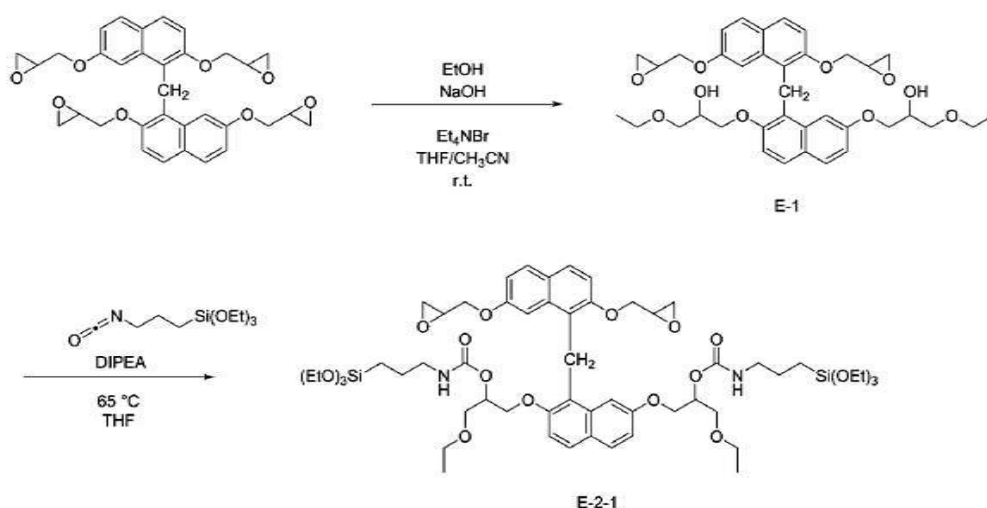
[0380] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0381] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 1.12-1.18(m, 1.81H), 1.57(s, 6H), 2.68-2.70(dd, 8 Hz, 3 Hz, 1.22H), 2.81-2.84(t, 8Hz, 1.21H), 3.29-3.31(m, 1.19H), 3.42-3.44(m, 0.60H), 3.79(dd, 11Hz, 6.5 Hz, 1.87H), 3.85-3.95(m, 1.21H), 3.95-4.10(m, 1.81H), 4.10-4.18(m, 0.60H), 4.27(dd, 11 Hz, 3 Hz, 1.21H), 6.86(d, , 9 Hz, 4H), 7.12(d, 9 Hz, 4H).

[0382] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0383] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 1.05-1.19 (m, 7.24 H), 1.43 (m, 1.21H), 1.57(s, 6H), 2.68-2.71(dd, 8 Hz, 3 Hz, 1.22H), 2.82-2.84(t, 8Hz, 1.22H), 2.97 (m, 1.21H), 3.29-3.32(m, 1.19H), 3.42-3.44(m, 0.60H), 3.79(m, 5.49H), 3.85-3.95(m, 1.21H), 3.95-4.10(m, 1.81H), 4.10-4.19(m, 0.60H), 4.27(dd, 11 Hz, 3 Hz, 1.21H), 5.05 (m, 0.60H), 6.86(d, , 9 Hz, 4H), 7.12(d, 9 Hz, 4H).

[0384] 합성예 6: 바이나프탈렌계 에폭시 화합물 (E')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



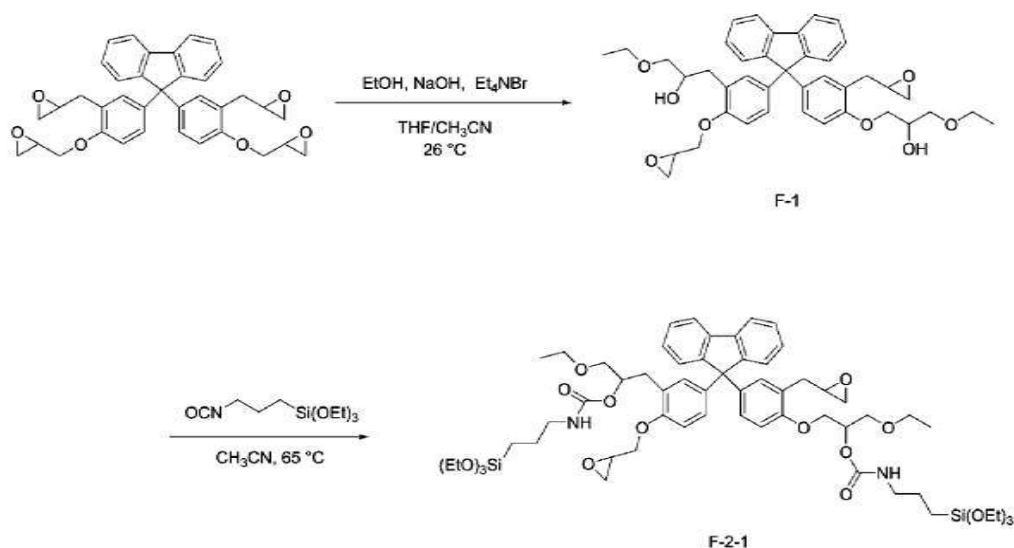
[0385]

[0386] 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 2: 1였다.

[0387] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =1.19 (t, 8Hz, 4H), 2.70-2.88 (m, 4H), 3.26-3.37 (m, 2H), 3.51-3.62 (m, 4H), 3.68-4.03 (m, 3.67H), 4.11-4.17 (m, 3.33), 4.22 (m, 1.33H), 4.38-4.41 (m, 1H), 4.90-4.92 (s, 2H), 6.88-7.18 (m, 4H), 7.42-7.62 (m, 4H).

[0388] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 0.52 (t, 2.67H), 1.07-1.27 (m, 16H), 1.40-1.72 (m, 2.67H), 2.70-2.89 (m, 4H), 3.00-3.33(m, 5.33H), 3.37-3.51(m, 4H), 3.61-3.89 (m, 12H), 3.90-4.23 (m, 3.33H), 4.25-4.61 (m, 2.33H), 4.90-4.92 (s, 2H), 5.13-5.34 (m, 1.33H), 6.89-7.19 (m, 4H), 7.35-7.62 (m, 4H).

[0389] 합성예 7: 다이페닐플루오렌계 에폭시 화합물 (F')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0390]

[0391] 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 1: 1였다.

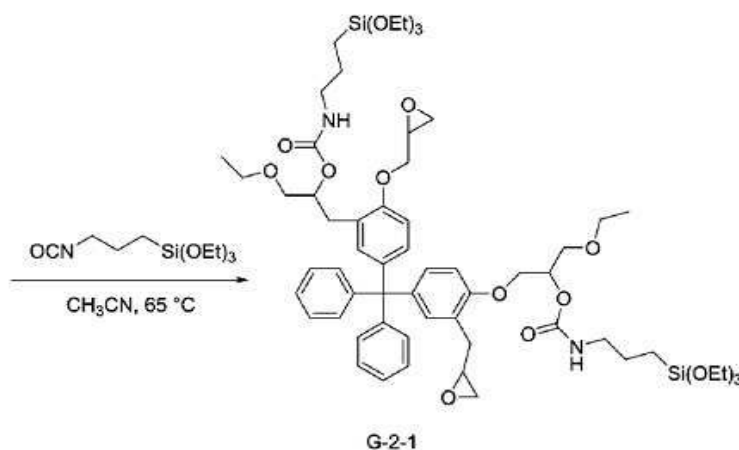
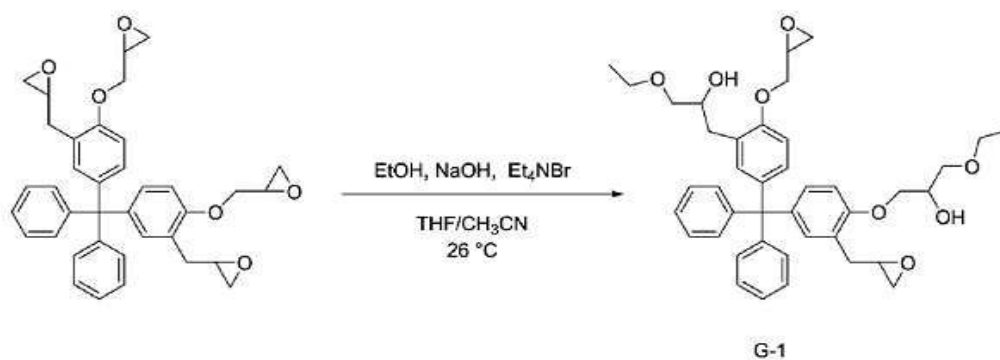
[0392] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0393] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 1.16 (t, 8Hz, 6H), 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), 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).

[0394] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0395] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 0.63 (t, J = 8Hz, 4H), 1.18-1.23 (m, 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), 5.13-5.18 (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).

[0396] 합성예 8: 테트라페닐메테인계 에폭시 화합물 (G')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0397]

[0398] 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 1: 1였다.

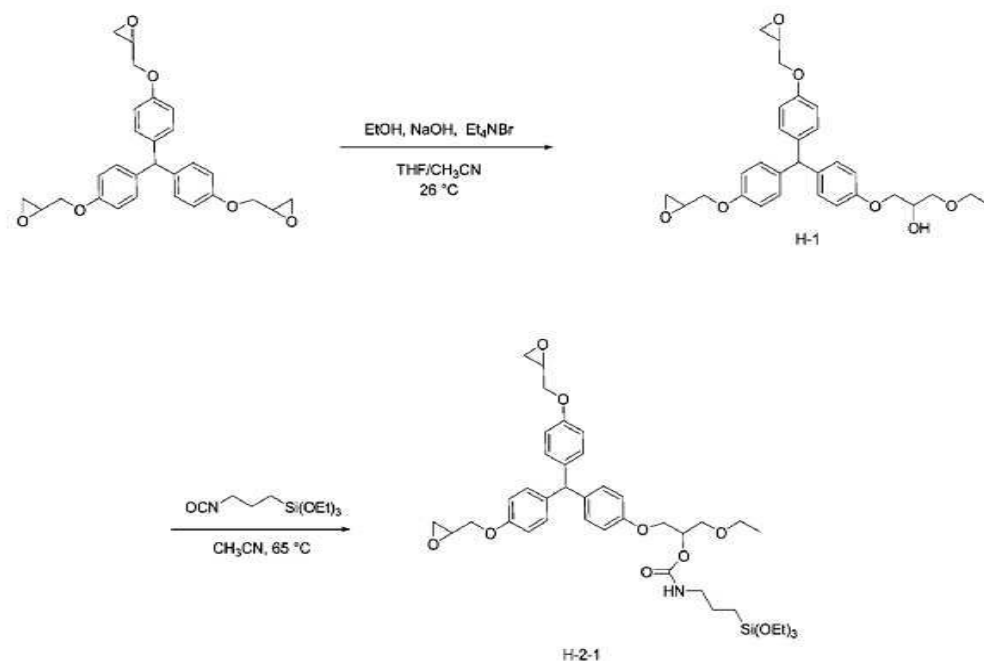
[0399] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0400] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 1.16 (t, 8Hz, 6H), 2.53-2.57 (m, 1H), 2.68-2.71 (m, 1H), 2.80-2.84 (m, 2H), 2.90-2.93 (m, 1H), 3.17-3.30 (m, 2H), 3.35-3.38 (m, 1H), 3.80-4.16 (m, 16H), 6.70 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 7.07-7.27 (m, 12H).

[0401] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0402] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 0.61 (t, J = 8Hz, 4H), 1.16-1.24 (m, 24H), 1.59 (t, J = 8Hz, 4H), 2.52-2.57 (m, 1H), 2.66-2.71 (m, 1H), 2.79-2.84 (m, 2H), 2.88-2.92 (m, 1H), 3.13-3.30 (m, 6H), 3.35-3.38 (m, 1H), 3.76-4.19 (m, 28H), 5.13-5.20 (m, 2H), 6.72 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 7.07-7.27 (m, 12H).

[0403] 합성예 9: 트라이페닐메테인계 에폭시 화합물 (H')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0404]

[0405] 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 2: 1였다.

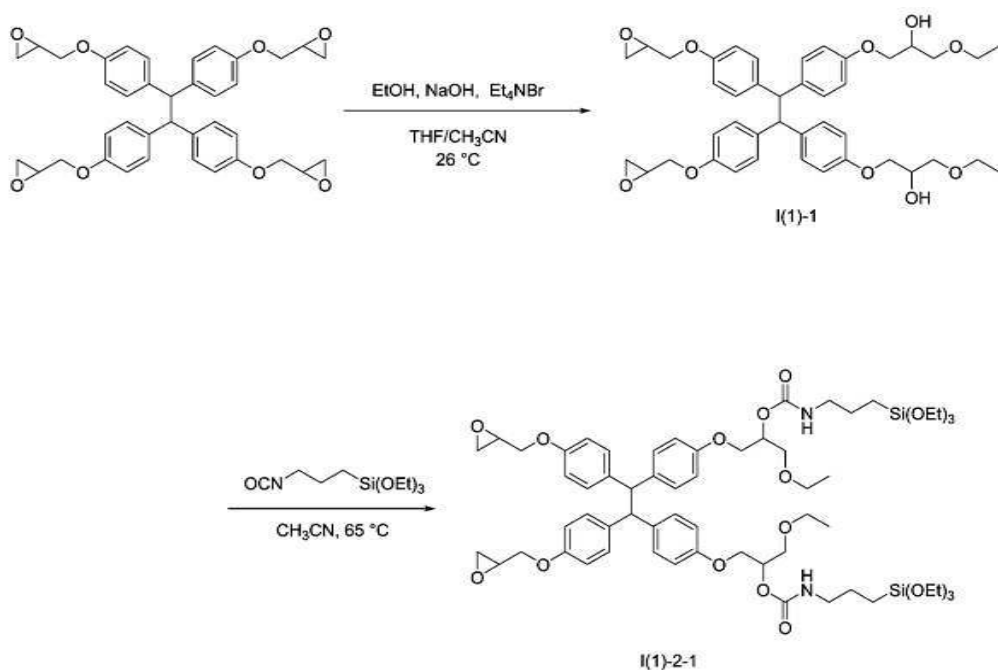
[0406] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0407] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 1.15 (t, 3H), 2.72-2.75 (m, 2H), 2.88-2.90 (m, 2H), 3.31-3.36 (m, 2H), 3.94 (dd, 2H, $J=11.9\text{Hz}$, 5.6Hz), 3.80-4.14 (m, 7H), 4.17(dd, 2H, $J= 12.0\text{Hz}$, 3.6Hz), 6.73(d, 2H, $J=8.8\text{Hz}$), 6.82(d, 4H, $J=8.8\text{Hz}$), 6.95 (d, 2H, $J=8.8\text{Hz}$), 6.99 (d, 4H, $J=8.8\text{Hz}$).

[0408] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0409] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =0.61 (t, $J= 8\text{Hz}$, 2H), 1.22 (m, 12H), 1.60 (t, $J= 8\text{Hz}$, 2H), 2.72-2.75 (m, 2H), 2.88-2.90 (m, 2H), 3.15 (t, $J= 8\text{Hz}$, 2H), 3.31-3.36 (m, 2H), 3.78-4.14 (m, 15H), 4.17(dd, 2H, $J= 12.0\text{Hz}$, 3.6Hz), 5.13-5.28 (m, 1H), 6.73(d, 2H, $J=8.8\text{Hz}$), 6.82(d, 4H, $J=8.8\text{Hz}$), 6.95 (d, 2H, $J=8.8\text{Hz}$), 6.99 (d, 4H, $J=8.8\text{Hz}$).

[0410] 합성예 10: 테트라페닐에테인계 에폭시 화합물 (I(1)')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0411]

[0412] 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 과 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 2: 1였다.

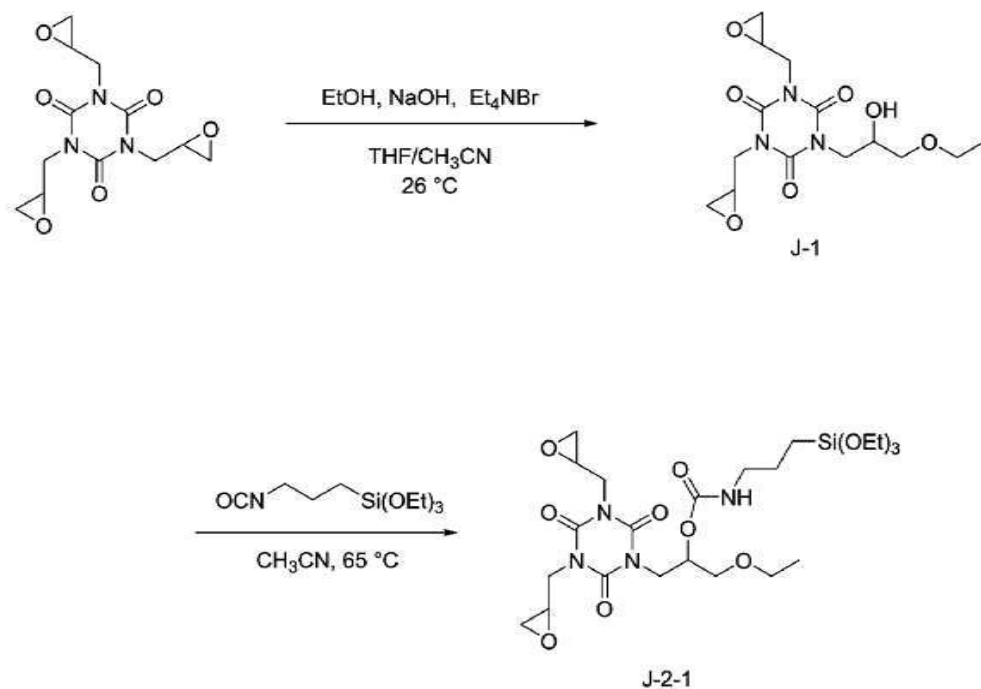
[0413] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0414] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 1.19 (t, 4H), 2.68 (dd, $J=4.8\text{Hz}$, 2.8Hz, 2.67H), 2.84 (t, $J=4.8\text{Hz}$, 2.67H), 3.22-3.27 (m, 2.67H), 3.51-3.62 (m, 1.33H), 3.80-3.84 (m, 1.33H), 3.87-4.01 (m, 8H), 4.05-4.10 (m, 4H), 4.55 (s, 2H), 6.67 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 8H), 7.00 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 8H).

[0415] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0416] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 0.57 (t, $J= 8\text{Hz}$, 2.67H), 1.19 (t, $J= 8\text{Hz}$, 16H), 1.60 (t, $J= 8\text{Hz}$, 2.67H), 2.70 (dd, $J=4.8\text{Hz}$, 2.8Hz, 2.67H), 2.86 (t, $J= 4.8\text{Hz}$, 2.67H), 3.08 (t, $J= 8\text{Hz}$, 2.67H), 3.22-3.28 (m, 2.67H), 3.50-3.62 (m, 1.33H), 3.78-3.84 (m, 1.33H), 3.84-4.01 (m, 16H), 4.05-4.13(m, 4H), 4.45 (s, 2H), 5.03 - 5.28 (m, 1.33H), 6.67 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 8H), 7.00 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 8H).

[0417] 합성예 11: 시아뉴레이트계 에폭시 화합물 (J') 의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0418]

[0419] 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 과 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 2: 1였다.

[0420] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0421] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 1.16 (t, 3H), 2.61-2.64 (m, 2H), 2.71-2.75 (m, 2H), 3.13-3.20 (m, 2H), 3.75-4.14 (m, 11H).

[0422] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0423] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 1.16 (t, 3H), 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, 1H).

표 1

[0424]

	Epoxy group 질량 (g)	NaOH (g)	Et_4NBr (g)	친핵체	친핵체의 양 (ml)	THF (ml)	CH_3CN (ml)	시간 (h)	에폭시:2차 알코올(secondary alcohol)의 비율
합성예2	20	2.72	3.30	EtOH	76	65	2.72	5.5	1:1
합성예3	20	4.17	5.06	EtOH	117	100	4.17	2.5	2:1
합성예4	20	2.45	2.97	EtOH	69	59	2.45	2.5	2:1
합성예5	20	0.69	0.84	EtOH	19	27	0.69	2.5	2:1
합성예6	20	2.72	3.30	EtOH	76	65	2.72	2.5	2:1
합성예7	20	1.90	2.31	EtOH	53	46	1.90	5.5	1:1
합성예8	20	1.90	2.30	EtOH	53	46	1.90	5.5	1:1
합성예9	20	2.50	3.03	EtOH	70	60	2.50	2.5	2:1
합성예10	20	1.85	2.24	EtOH	52	44	1.85	2.5	2:1
합성예11	20	3.50	4.24	EtOH	98	84	3.50	2.5	2:1

합성예16	20	1.85	2.24	Et ₂ NH	92	84	3.50	2.0	1:1
합성예17	20	1.85	2.24	H ₂ O	16	84	3.50	2.5	1:1
합성예18	20	1.85	2.24	EtSH	66	84	3.50	1.5	1:1

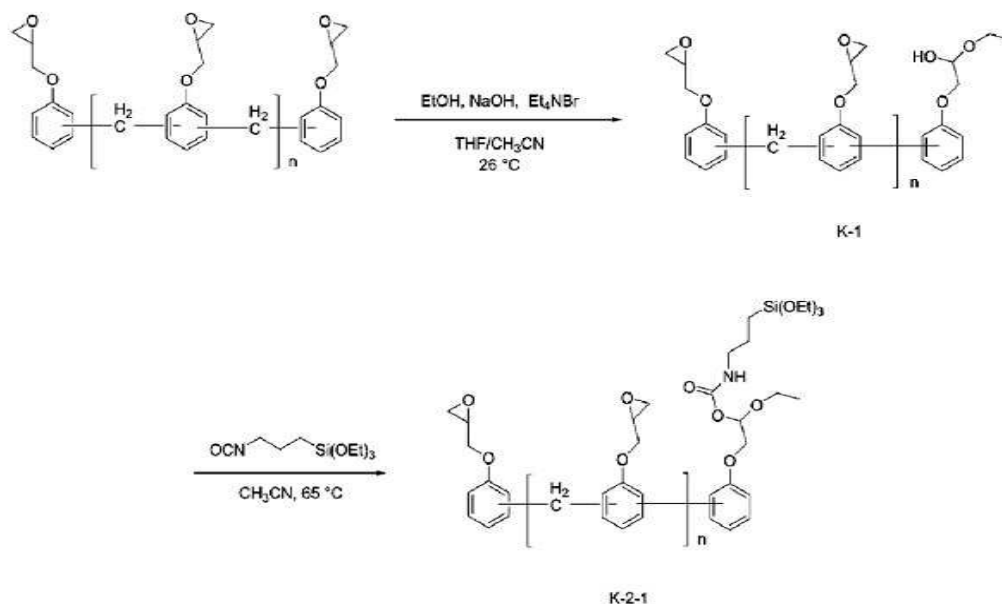
표 2

[0425]

	제1단계 과정 후의 중간생성물의 질량 (g)	isocyanate (ml)	DIPEA (g)	CH ₃ CN (ml)	에폭시:알콕시실릴 비율
합성예2	20	20.9	14.7	949	1:1
합성예3	20	16.8	11.8	591	2:1
합성예4	20	12.5	8.8	961	2:1
합성예5	20	4.2	3.0	392	2:1
합성예6	20	8.0	5.6	826	2:1
합성예7	20	15.5	10.9	1278	1:1
합성예8	20	15.5	10.9	1282	1:1
합성예9	20	10.7	7.6	923	2:1
합성예10	20	10.6	7.5	1248	2:1
합성예11	20	14.4	10.2	687	2:1
합성예16	20	15.1	10.7	1310	1:1
합성예17	20	30.2	21.3	1310	1:2
합성예18	20	15.1	10.7	1310	1:1

[0426]

합성예 12: 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 (K')의 합성: CH₃CH₂-OH와 반응



[0427]

[0428]

(1) 제 1단계

[0429]

상온에서 2구 플라스크에 S.M. 25g, NaOH 2.43g, 테트라에틸암모늄 브로마이드 (NEt₄Br) 2.95g 및 THF(tetrahydrofuran) 93ml, CH₃CN 93ml 및 에탄올(EtOH) 68ml를 넣고 26 °C 에서 16시간 30분 동안 교반하였다. 그 후에 염화암모늄(NH₄Cl) 포화용액 5 ml를 넣어 주고 3분간 교반하였다. 그리고 회전 증발기(rotary evaporator)에서 용매를 제거한 후에 EA(ethyl acetate) 400ml와 물 300 ml로 워크업하여 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거한 후, 여과하고 용매를 증발시켜서 개환된 에폭시 중간생성물을 얻었다.

[0430] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0431] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 1.18 (m, 10.57 H), 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), 6.70-7.14(m, 21.68H).

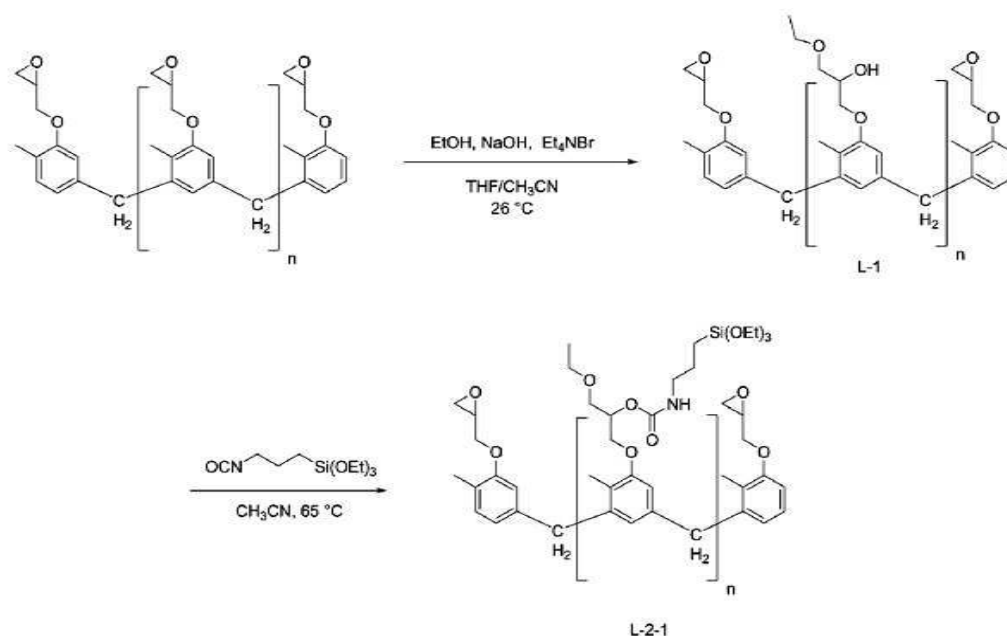
[0432] (2) 제 2단계

[0433] 2구 플라스크에 상기 제 1단계에서 얻어진 중간생성물 20g, 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate 19.0 ml, N,N-diisopropylethylamine(DIPEA) 13.4ml 및 CH_3CN 130ml을 넣고 65°C에서 20시간동안 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 300ml를 추가한 후에 염화암모늄 (NH_4Cl) 포화 수용액으로 워크 업 하였다. 유기층을 분리하고 유기층에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거하였다. 증발기로 유기용매를 제거한 crude product에 hexane을 넣은 후 -15°C에서 보관하여 침전을 만들었다. 상등액을 제거한 후에 침전에 hexane을 부어서 침전을 만드는 과정을 2회 더 반복하여 원하는 생성물을 얻었다. 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]=1 : 1였다.

[0434] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0435] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 0.61 (t, J= 8Hz, 7.33), 1.19-1.22 (m, 43.51H), 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), 5.13-5.25(m, 3.67H), 6.70-7.14(m, 21.68H).

[0436] 합성예 13: 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 (L')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0437]

[0438] 합성예12와 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 3]과 [표 4]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 2: 1였다.

[0439] 제1 단계 과정 후의 NMR

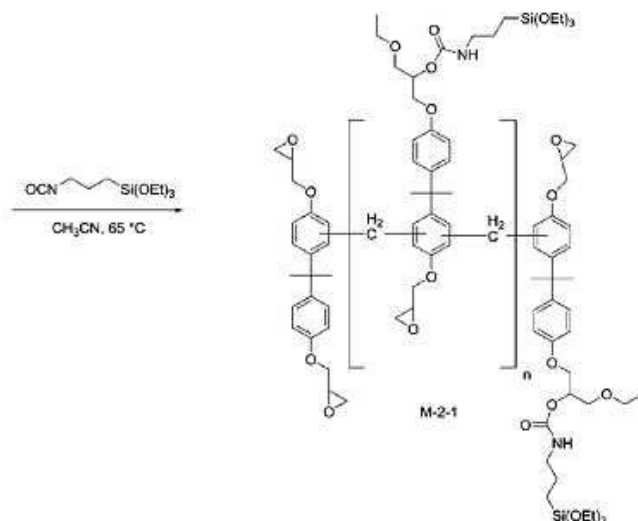
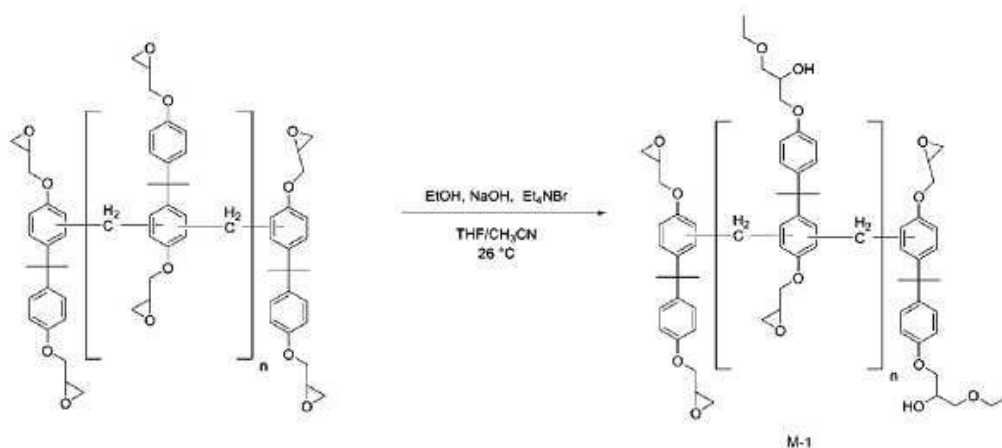
[0440] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 1.16(m, 3.42H), 2.12-2.32(m, 3.43H), 2.55-2.91(m, 1.51H), 2.92-3.05(m,

0.68H), 3.42-3.60(m, 1.16H), 3.60-4.12(m, 4.97H), 4.13-4.32(m, 0.37), 6.71-7.04 (m, 3.00H).

[0441] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0442] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 0.51 (m, 0.66H), 1.15(m, 4.02H), 1.57-1.61(m, 0.69H), 2.12-2.32(m, 3.43H), 2.55-2.91(m, 1.51H), 2.92-3.05(m, 0.68H), 3.10-3.36(m, 0.95H), 3.42-3.60(m, 1.16H), 3.60-4.12(m, 5.58H), 4.13-4.32(m, 0.37), 5.11-5.32(m, 0.57H), 6.71-7.04 (m, 3.00H).

[0443] 합성예 14: 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 (M')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0444]

[0445] 합성예12와 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 3]과 [표 4]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 1: 1였다.

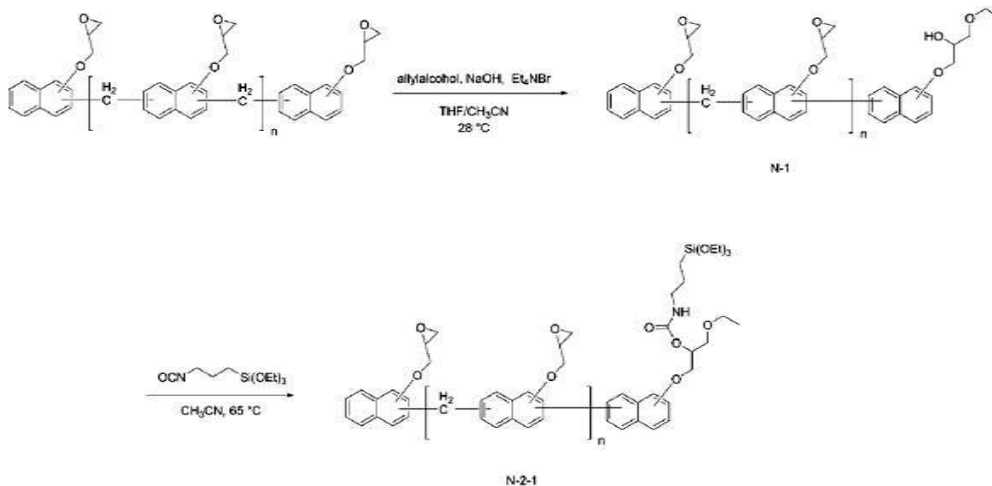
[0446] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0447] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 1.19 (m, 15.80 H), 1.62(m, 31.92H), 2.58-2.77(m, 10.99H), 3.28-3.34(m, 4.67H), 3.68-4.18(m, 49.42H), 4.46-4.51(m, 11.90H), 6.65-6.72(m, 20.21H), 7.26-7.31(m, 12.68H).

[0448] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0449] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 0.60 (t, J= 8Hz, 10.62H), 1.18-1.22 (m, 62.88H), 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), 5.13-5.20(m, 5.32H), 6.65-6.72(m, 20.21H), 7.26-7.31(m, 12.68H).

[0450] 합성예 15: 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 (N')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ 와 반응



[0451]

[0452] 합성예12와 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 3]과 [표 4]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 1: 1였다.

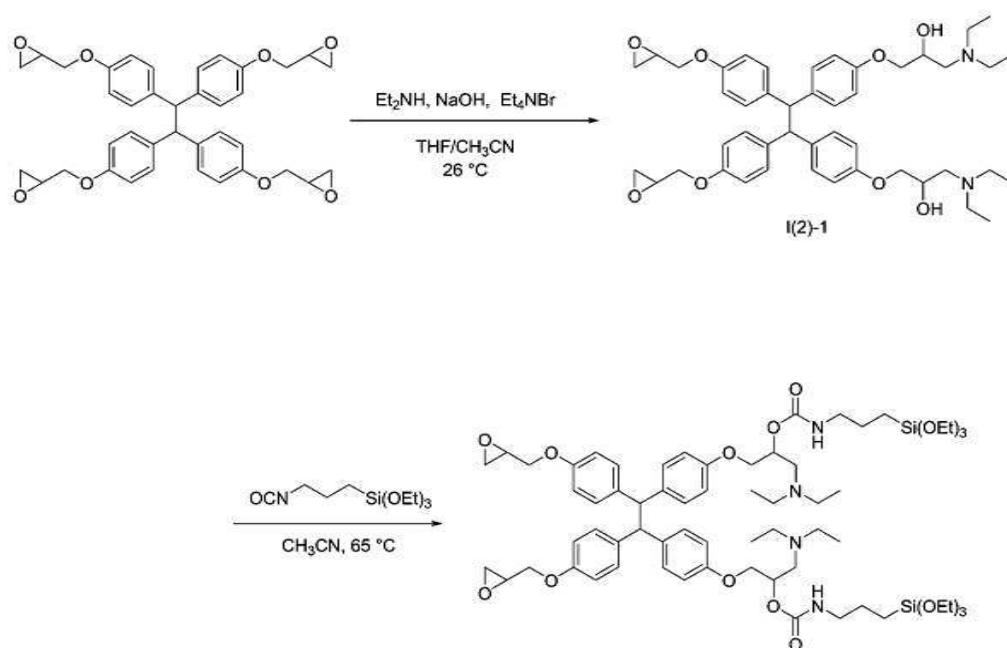
[0453] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0454] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 1.21(m, 9.83H), 2.59-2.74(m, 7.41H), 3.28-3.32(m, 3.57H), 3.66-4.42(m, 30.84H), 4.46-4.50(m, 7.44H), 6.55-6.59(m, 4.52H), 7.03-7.39(m, 11.43H), 7.52-7.88(m, 9.81H), 8.02-8.03 (m, 2.07H).

[0455] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0456] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 0.62 (t, J= 8Hz, 6.99H), 1.21-1.27 (m, 28.62H), 1.63 (t, J= 8Hz, 6.97H), 2.59-2.75(m, 7.41H), 3.17 (t, J= 8Hz, 7.02H), 3.28-3.32(m, 3.57H), 3.65-4.42(m, 51.72H), 4.46-4.50(m, 7.44H), 5.14-5.40(m, 3.6H), 6.54-6.59(m, 4.52H), 7.02-7.39(m, 11.43H), 7.51-7.88(m, 9.81H), 8.02-8.04 (m, 2.07H).

[0457] 합성예 16: 테트라페닐에테인계 에폭시 화합물 (I(2)')의 합성: Et₂NH와 반응



[0458]

[0459] 에탄올 대신 디에틸아민(Et₂NH)을 사용한 것을 제외하고는 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도 비는 [에폭시기]: [실릴기]= 1: 1였다.

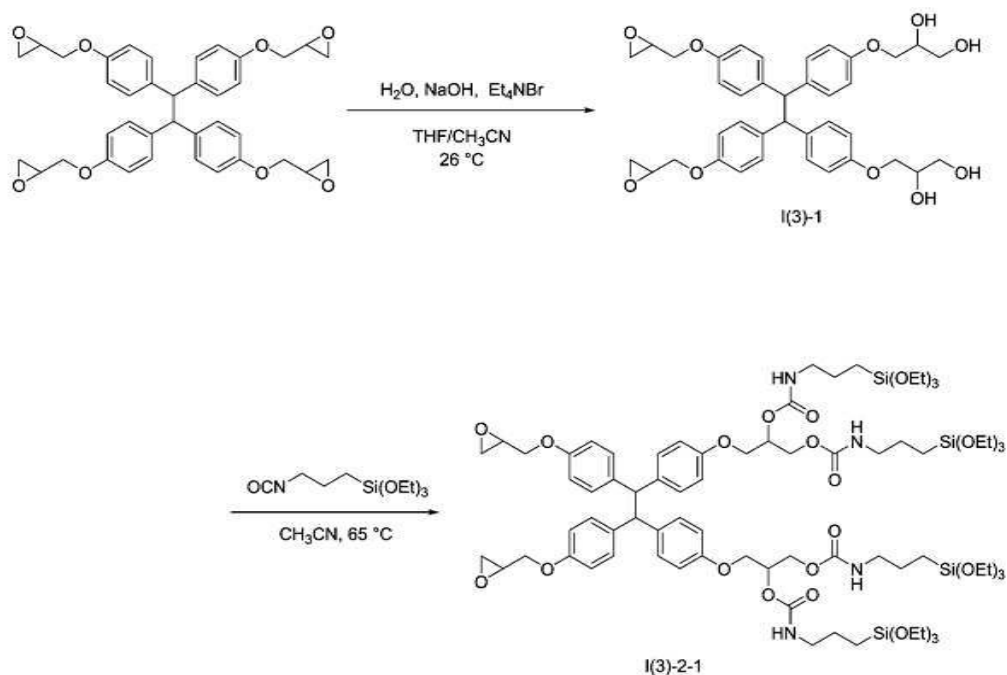
[0460] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0461] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.12 (t, 6H), 2.37 (t, 7 Hz, 10H), 2.68 (m, 4H), 2.85 (t, J=4.8Hz, 2H), 3.20-3.27 (m, 2H), 3.87-4.02 (m, 8H), 4.05-4.13 (m, 2H), 4.55 (s, 2H), 6.67 (d, J=8.4Hz, 8H), 7.00 (d, J=8.0Hz, 8H).

[0462] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0463] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 0.57 (m, 4H), 1.12 -1.19 (m, 18H), 1.55 (m, 4H), 2.37 (m, 10H), 2.69 (m, 4H), 2.85 (t, J=4.8Hz, 2H), 3.02-3.06 (m, 4H), 3.20-3.28 (m, 2H), 3.87-4.02 (m, 20H), 4.05-4.13 (m, 2H), 4.55 (s, 2H), 6.67 (d, J=8.4Hz, 8H), 7.00 (d, J=8.0Hz, 8H).

[0464] 합성예 17: 테트라페닐에테인계 에폭시 화합물 (I(3)')의 합성: H₂O와 반응



[0465]

[0466] 에탄올 대신 물 (H₂O)을 사용한 것을 제외하고는 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 1: 2였다.

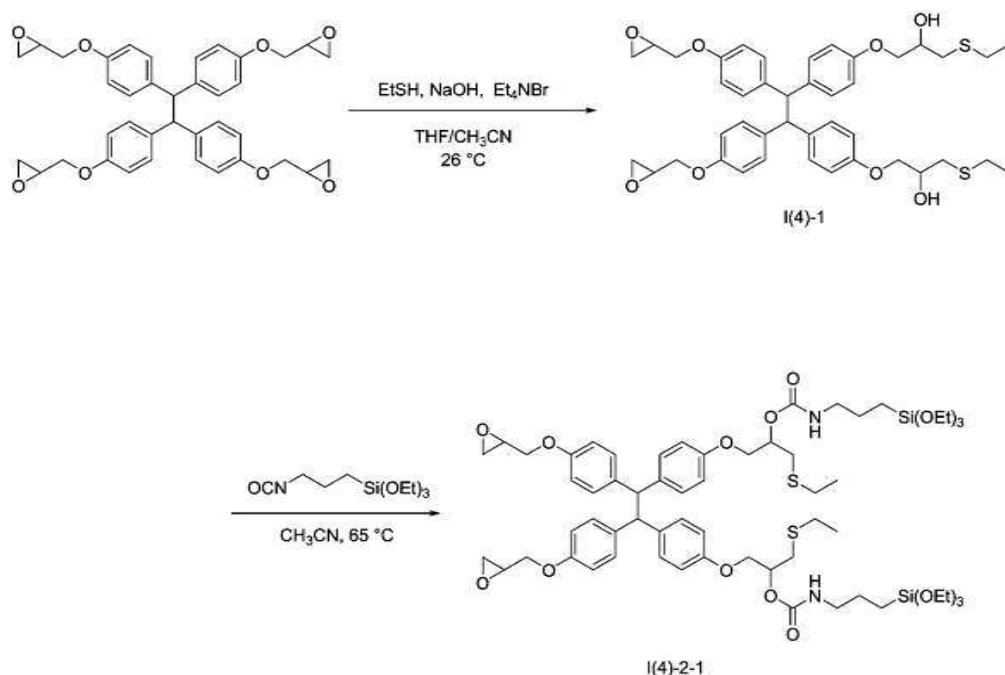
[0467] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0468] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 2.69 (dd, J=4.8Hz, 2.8Hz, 2H), 2.85 (t, J=4.8Hz, 2H), 3.22-3.27 (m, 2H), 3.80-3.84 (m, 2H), 3.88-4.01 (m, 8H), 4.06-4.10 (m, 2H), 4.54 (s, 2H), 6.67 (d, J=8.4Hz, 8H), 7.00 (d, J=8.0Hz, 8H).

[0469] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0470] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 0.57 (t, J= 8Hz, 4H), 1.19 (m, 36H), 1.56 (t, J= 8Hz, 8H), 2.67 (dd, J=4.8Hz, 2.8Hz, 2H), 2.85 (t, J= 4.8Hz, 2H), 3.07 (t, J= 8Hz, 8H), 3.22-3.27 (m, 2H), 3.50-3.62 (m, 2H), 3.78-3.84 (m, 2H), 3.84-4.01 (m, 32H), 4.04-4.12(m, 2H), 4.45 (s, 2H), 5.05 - 5.29 (m, 4H), 6.67 (d, J=8.4Hz, 8H), 7.00 (d, J=8.0Hz, 8H).

[0471] 합성예 18: 테트라페닐에테인계 에폭시 화합물 (I(4)')의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SH}$ 와 반응



[0472]

[0473] 에탄올 대신 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SH}$ 를 사용한 것을 제외하고는 합성예1과 동일한 방법으로 수행한다. 넣어주는 화합물의 양은 [표 1] 과 [표 2]를 참조하도록 한다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 1: 1였다.

[0474] 제1 단계 과정 후의 NMR

[0475] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 1.19 (t, 6H), 2.41-2.44 (m, 6H), 2.66-2.69 (m, 4H), 2.84 (t, J =4.8Hz, 2H), 3.20-3.27 (m, 2H), 3.87-4.01 (m, 8H), 4.05-4.13 (m, 2H), 4.55 (s, 2H), 6.67 (d, J =8.4Hz, 8H), 7.00 (d, J =8.0Hz, 8H).

[0476] 제2 단계 과정 후의 NMR

[0477] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 0.57 (m, 4H), 1.12 -1.19 (m, 24H), 1.55 (m, 4H), 2.41-2.43 (m, 6H), 2.67-2.70 (m, 4H), 2.84 (t, J =4.8Hz, 2H), 3.04-3.06 (m, 4H), 3.20-3.28 (m, 2H), 3.87-4.03 (m, 20H), 4.05-4.13 (m, 2H), 4.55 (s, 2H), 5.01-5.15 (m, 2H), 6.67 (d, J =8.4Hz, 8H), 7.00 (d, J =8.0Hz, 8H).

표 3

[0478]

	Epoxy group 질량 (g)	NaOH (g)	Et_4NBr (g)	THF (ml)	CH_3CN (ml)	시간 (h)	에폭시:알콕시실릴 비율
합성예13	20	1.33	1.61	51	51	8	2:1
합성예14	20	1.13	1.37	43	43	16.5	1:1
합성예15	20	1.40	1.70	54	54	16.5	1:1

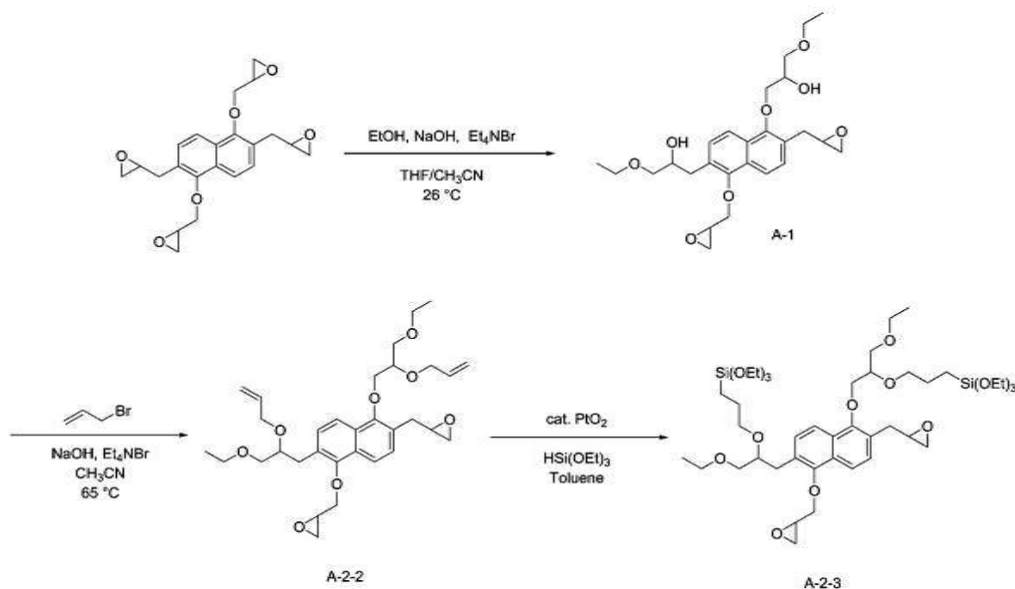
표 4

[0479]

	제1단계 과정 후의 중간생성물의 질량 (g)	isocyanate (ml)	DIPEA (g)	CH ₃ CN (ml)	에폭시:알콕시실릴 비율
합성예13	20	7.8	5.5	211	2:1
합성예14	20	9.8	6.9	253	1:1
합성예15	20	11.9	8.4	208	1:1

[0480]

합성예 19: 나프탈렌계 에폭시 화합물 (A-2)의 합성: CH₃CH₂-OH, HSi(OEt)₃ 반응



[0481]

[0482]

(1)제 1단계

[0483]

상기한 합성예 2 (A')와 동일한 방법으로 1단계 반응을 진행하여 화학식 A-1 화합물을 합성하였다.

[0484]

(2)제 2단계

[0485]

2구 플라스크에 상기 제 1단계에서 얻어진 중간생성물 20g, allyl bromide 6.2 ml, NaOH 2.87g, 브롬화 테트라에틸암모늄 (NEt₄Br) 2.3g 및 CH₃CN 72ml을 넣고 65℃에서 20시간동안 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 300ml를 추가한 후에 물로 워크 업 하였다. 유기층을 분리하고 유기층에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거하였다. 증발기로 유기용매를 제거하여 A-2-2를 얻었다.

[0486]

제2 단계 과정 후의 NMR

[0487]

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 1.17 (t, 8Hz, 6H), 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, 17H), 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).

[0488]

(3)제 3단계

[0489]

2구 플라스크에 상기 단계 1의 반응에서 얻은 중간생성물 (A-2) 10g 과 PtO₂ 135mg, 트리에톡시실란 5.37g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80℃로 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 에폭시:알콕시실릴기 비율이 1 : 1 인 최종 목적물인 알콕시실릴기를

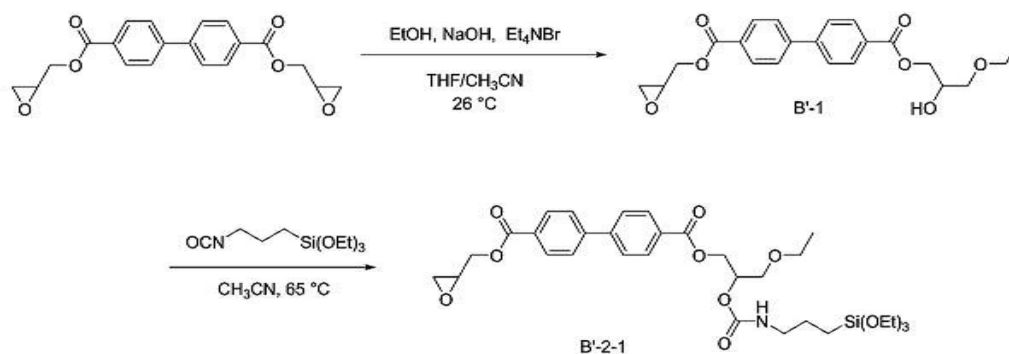
갖은 에폭시 (A-2-3)를 얻었다. 이 과정을 통해 얻은 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]= 1: 1였다.

[0490] 제3 단계 과정 후의 NMR

[0491] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 0.60 (t, J= 4Hz, 4H), 1.21 (m, 24H), 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, 25H), 4.22-4.25 (m, 1H), 7.28 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.75 (d, J=8.5Hz, 2H).

[0492] 합성 예상예

[0493] 합성예상에 1: 나프탈렌계 에폭시 화합물 (B-2)의 합성: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$, HSi(OEt)_3 반응



[0494] (1)제 1단계

[0495] 상온에서 2구 플라스크에 SM 20g, NaOH 2.93g, 테트라에틸암모늄 브로마이드 (NEt_4Br) 3.56g 및 THF(tetrahydrofuran) 71ml, CH_3CN 71ml 및 에탄올(EtOH) 82ml를 넣고 26 °C 에서 2시간 30분 동안 교반한다. 그 후에 염화암모늄(NH_4Cl) 포화용액 5 ml를 넣어 주고 3분간 교반한다. 그리고 회전 증발기(rotary evaporator)에서 용매를 제거한 후에 EA(ethyl acetate) 400ml와 물 300 ml로 워크업하여 유기층을 분리한다. 분리된 유기층에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후, 여과하고 용매를 증발시켜서 개환된 에폭시 중간생성물을 얻는다.

[0496] 제1 단계 과정 후의 예상 NMR

[0497] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 1.15 (t, 8Hz, 3H), 2.43-2.45 (m, 1H), 2.61-2.66 (m, 1H) 3.13-3.17 (m, 1H), 3.38-3.45 (m, 1H), 3.63-3.70 (m, 1H), 3.88 (q, 2H), 4.22-4.25 (m, 2H), 4.39-4.50 (m, 3H), 7.75 (d, J=8.5Hz, 4H), 7.95 (d, J=8.5Hz, 4H).

[0498] (2)제 2단계

[0499] 2구 플라스크에 상기 제 1단계에서 얻어진 중간생성물 20g, 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate 12.4 ml, N,N-diisopropylethylamine (DIPEA) 8.7ml 및 CH_3CN 801ml을 넣고 65°C에서 20시간동안 교반한다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 300ml를 추가한 후에 염화암모늄 (NH_4Cl) 포화 수용액으로 워크 업 한다. 유기층을 분리하고 유기층에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한다. 증발기로 유기용매를 제거한 crude product에 hexane을 넣은 후 -15°C에서 보관하여 침전을 만든다. 상등액을 제거한 후에 침전에 hexane을 부어서 침전을 만드는 과정을 2회 더 반복하여 원하는 생성물을 얻는다. 알콕시실릴에폭시의 반응성작용기의 농도비는 [에폭시기]: [실릴기]=1: 1로 예상된다.

[0500] 제2 단계 과정 후의 예상 NMR

[0501] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 0.60 (t, 8Hz, 2H), 1.08-1.25 (m, 12H), 1.43-1.70 (m, 2H), 2.43-2.45 (m, 1H), 2.61-2.66 (m, 1H) 3.05-3.17 (m, 3H), 3.38-3.45 (m, 1H), 3.62-3.70 (m, 7H), 3.88 (q, 2H), 4.22-4.25 (m, 2H), 4.39-4.50 (m, 3H), 4.93-5.10 (m, 1H), 7.75 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H), 7.95 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H).

[0502] 물성평가 : 경화물 제조 및 내열특성 평가

[0503] 1. 에폭시 복합체 제조

[0504] (1)에폭시 유리섬유 복합체(경화물) 제조

[0505] 하기 표 5 내지 표 7의 조성으로 에폭시 화합물, 경화제 및 경화촉매를 메틸에틸케톤에 고형분 함량이 40wt%이 되도록 녹인 후, 균일한 용액이 되도록 혼합하여 얻어진 혼합물에 유리섬유(Nittobo사의 유리섬유 직물, **T-glass**)를 침지하여 에폭시 화합물을 포함하는 유리섬유 복합물을 제조하였다. 그 후, 상기 복합물을 100℃로 가열된 진공 오븐에 넣어 용매를 제거한 다음에 120℃로 예열된 핫 프레스에서 120℃에서 2시간, 180℃에서 2시간 그리고 >200℃에서 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 5 내지 표 7에 나타난 바와 같다.

[0506] 또한, 유리섬유복합체용 조성물에 실리카를 포함하는 경우는, 하기 표 5 내지 표 7의 조성으로, 에폭시 화합물, 및 실리카 슬러리(고형분 함량 70wt%, 2-메톡시에탄올 용매, 실리카 평균 크기 1 μm)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 경화촉매를 넣고 10분간 더 혼합하여 에폭시 혼합물을 얻었다. 상기 에폭시 혼합물에 유리섬유 (Nittobo사 유리섬유(Nittobo사의 유리섬유 직물, **T-glass**))를 침지하여 유리섬유 복합물을 제조하고, 상기과 동일한 조건으로 경화하여 복합체 필름을 얻었다.

[0507] (2) 에폭시 필러 복합체(경화물)의 제조

[0508] 하기 표 8 내지 표 10의 조성으로, 에폭시 화합물 및 실리카 슬러리(고형분 함량 70wt%, 2-메톡시에탄올 용매, 실리카 평균 크기 1 μm)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 경화촉매를 넣고 10분간 더 혼합하여 에폭시 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물을 100℃로 가열된 진공 오븐에 넣어 용매를 제거한 다음에 120℃로 예열된 핫 프레스에서 120℃에서 2시간, 180℃에서 2시간 그리고 >200℃에서 2시간 동안 경화시켜서 에폭시 필러(무기입자) 복합체 (5mm×5mm×3mm)를 얻었다.

[0509] 2. 내열 물성 평가

[0510] 하기 표 5 내지 표 10의 실시예 및 비교예에서 얻어진 경화물의 온도에 따른 치수변화를 열-기계 분석기(Thermo-mechanical Analyzer)를 이용하여 평가하여 하기 표에 나타내었다. 에폭시 유리섬유복합필름의 시편은 4×16×0.1(mm)의 크기로, 필러복합체의 시편은 5×5×3(mm)의 크기로 제조하였다.

[0511] 하기 표 5 내지 표 7은 에폭시 유리섬유 복합체에 대한 것이고, 하기 표 8 내지 표 10은 에폭시 필러 복합체에 대한 것이다.

표 5

에폭시 화합물 (합성예 번호)		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
에폭시 배합 조성 (g)	합성예1	5.00							
	합성예2		5.00						
	합성예3			5.00					
	합성예4				5.00				
	합성예5					5.00			
	합성예6						5.00		
	합성예7							5.00	
	합성예8								5.00
	합성예9								
	합성예10								
	합성예11								
	합성예12								
	합성예13								
	합성예14								
	합성예15								
	합성예16								
	합성예17								
	합성예18								
	합성예19								
	합성예20								
	TMTE ⁽¹⁾								
	DGEBA ⁽²⁾								
	EOCN ⁽³⁾								
	polydis ⁽⁴⁾								
	HF-1M ⁽⁵⁾								
	IPF ⁽⁶⁾								
	2E4MZ ⁽⁷⁾	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	폴리비닐아세탈	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
	실리카	10.79	10.79	10.79	10.79	10.79	10.79	10.79	10.79
	유리섬유타입	T	T	T	T	T	T	T	T
	레진 함량 (wt%)	50%	49%	52%	51%	51%	40%	52%	53%
경화온도		120- 180- 290	120- 180- 290	120- 180- 290	120- 180- 290	120- 180- 290	120- 180- 290	120- 180- 290	120- 180- 290
내열 특성	CTE (ppm/°C)	α_1 (T<T _g)	2.8	3.1	3.0	4.0	3.5	3.7	4.0
	T _g (°C)		T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L	T _g L

[0512]

표 6

		예폭시 화합물 (합성예 번호)	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
예폭시 배합물 조성 (%)	예폭시	합성예1								
		합성예2								
		합성예3								
		합성예4								
		합성예5								
		합성예6								
		합성예7								
		합성예8								
		합성예9	5.00							
		합성예10		5.00						
		합성예11			5.00					
		합성예12				5.00				
		합성예13					5.00			
		합성예14						5.00		
		합성예15							5.00	
		합성예16								5.00
		합성예17								
		합성예18								
		합성예19								
		합성예20								
		TMTE ⁽¹⁾								
		DGEBA ⁽²⁾								
		EOCl ⁽³⁾								
		polydis ⁽⁴⁾								
		HF-IM ⁽⁵⁾								
		TPP ⁽⁶⁾								
		2E4MZ ⁽⁷⁾	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
		폴리비닐아세탈	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
		실리카	10.79	10.79	10.79	10.79	10.79	10.79	10.79	10.79
		유리섬유타입	T	T	T	T	T	T	T	T
		레진 함량 (wt%)	50%	51%	50%	52%	52%	50%	52%	51%
내열 특성	경화온도		120- 180- 200	120- 180- 200	120- 180- 200	120- 180- 200	120- 180- 200	120- 180- 200	120- 180- 200	120- 180- 200
	CTE (ppm/°C)	α_1 (T<T _g)	3.7	3.8	3.7	3.5	4.3	4.0	3.6	3.4
		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

[0513]

표 7

에폭시 화합물 (합성예 번호)		실시예 17	실시예 18	실시예 19	비교예 1	비교예 2	비교예 3
에폭시 배합물 조성 (g)	합성예1						
	합성예2						
	합성예3						
	합성예4						
	합성예5						
	합성예6						
	합성예7						
	합성예8						
	합성예9						
	합성예10						
	합성예11						
	합성예12						
	합성예13						
	합성예14						
	합성예15						
	합성예16						
	합성예17	5.00					
	합성예18		5.00				
	합성예19			5.00			
	합성예20						
	TNTE ⁽¹⁾				5.00		
	DGEBA ⁽²⁾					5.00	
	EOCN ⁽³⁾						5.00
	polydis ⁽⁴⁾						
	HF-1M ⁽⁵⁾				3.40	2.84	2.34
	TPP ⁽⁶⁾				0.05	0.05	0.03
	2E4M ⁽⁷⁾	0.25	0.25	0.25			
	폴리비닐아세탈	0.56	0.56	0.56			
	실리카	10.79	10.79	10.79			
	유리섬유타입	T	T	T	E	E	E
	레진 함량 (wt%)	48%	51%	52%	43%	40%	40%
내열 특성	경화온도	120- 180- 200	120- 180- 200	120- 180- 200	120- 180- 200	120- 180- 200	120- 180- 200
	CTE (ppm/°C)	3.2	3.5	3.0	15	15.8	15
	T _g (°C)	T _g L	T _g L	T _g L	170	150	150

[0514]

표 8

번호	예폭시 화합물 (합성예 번호)	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26	실시예 27
예폭시 배합물 조성 (g)	합성예1	4.00							
	합성예2		4.00						
	합성예3			4.00					
	합성예4				4.00				
	합성예5					4.00			
	합성예6						4.00		
	합성예7							4.00	
	합성예8								4.00
	합성예9								
	합성예10								
	합성예11								
	합성예12								
	합성예13								
	합성예14								
	합성예15								
	합성예16								
	합성예17								
	합성예18								
	합성예19								
	합성예20								
	TME ⁽¹⁾								
	DGEBA ⁽²⁾								
	EOCN ⁽³⁾								
	polydis ⁽⁴⁾	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
	HR5(PVA)	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
	HF-1M ⁽⁵⁾								
	TPP ⁽⁶⁾								
	DE4ME ⁽⁷⁾	0.22	0.31	0.22	0.31	0.31	0.22	0.22	0.22
	실리카	22.80	23.16	22.80	23.16	23.16	22.80	22.80	22.80
	필러 함량 (wt%)	80	80	80	80	80	80	80	80
내열 특성	경화온도	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290
	CTE (ppm/°C) α_1 (T<T _g) T _g (°C)	6,17 T _g 1	6,86 T _g 1	8,25 T _g 1	8,01 T _g 1	6,54 T _g 1	7,50 T _g 1	8,90 T _g 1	9,01 T _g 1

[0515]

표 9

번호	에폭시 화합물 (합성예 번호)	실시예 28	실시예 29	실시예 30	실시예 31	실시예 32	실시예 33	실시예 34	실시예 35
에폭시 배합물 조성 (g)	합성예1								
	합성예2								
	합성예3								
	합성예4								
	합성예5								
	합성예6								
	합성예7								
	합성예8								
	합성예9	4.00							
	합성예10		4.00						
	합성예11			4.00					
	합성예12				4.00				
	합성예13					4.00			
	합성예14						4.00		
	합성예15							4.00	
	합성예16								4.00
	합성예17								
	합성예18								
	합성예19								
	합성예20								
	TNTE ⁽¹⁾								
	DGEBA ⁽²⁾								
	EOC ⁽³⁾								
	polydis ⁽⁴⁾	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	HR5(PVA)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	HF-IM ⁽⁵⁾								
	TPP ⁽⁶⁾								
	2E4MZ ⁽⁷⁾	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
	실리카	22.80	22.80	22.80	22.80	22.80	22.80	22.80	22.80
	필러 함량(wt%)	80	80	80	80	80	80	80	80
	경화온도	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290
내열 특성	CTE (ppm/°C)	6.72	6.09	7.80	7.23	8.03	8.11	8.27	8.67
	T _g (°C)	T _{g1}	T _{g1}	T _{g1}	T _{g1}	T _{g1}	T _{g1}	T _{g1}	T _{g1}

[0516]

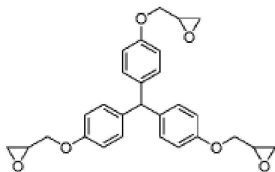
표 10

번호	에폭시 화합물 (합성예 번호)	실시예 36	실시예 37	실시예 38	비교예 4	비교예 5	비교예 6
에폭시 배합물 조성 (g)	합성예1						
	합성예2						
	합성예3						
	합성예4						
	합성예5						
	합성예6						
	합성예7						
	합성예8						
	합성예9						
	합성예10						
	합성예11						
	합성예12						
	합성예13						
	합성예14						
	합성예15						
	합성예16						
	합성예17	4.00					
	합성예18		4.00				
	합성예19			4.00			
	합성예20						
	TMTE ⁽¹⁾				4.00		
	DGEBA ⁽²⁾					5.00	
	EOCN ⁽³⁾						5.00
	polydis ⁽⁴⁾	0.40	0.40	0.40	0.40		
	HR5(PVA)	0.99	0.99	0.99	0.99		
	HF-1M ⁽⁵⁾				1.31	2.84	2.73
	TPP ⁽⁶⁾				0.02	0.05	0.03
	2E4MZ ⁽⁷⁾	0.22	0.22	0.22			
	실리카	22.80	22.80	22.80	27.24	31.56	31.04
	필러 함량(wt%)	80	80	80	80	80	80
	경화온도	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230- 290	120- 180- 230	120- 180- 230	120- 180- 230
내열 특성	CTE (ppm/°C)	7.04	8.31	7.52	11.60	14.44	12.05
	Tg (°C)	Tg1	Tg1	Tg1	175	110	140

[0517]

[0518] 주: 상기 표 5 및 6에서 사용된 화합물은 다음과 같음.

[0519] (1)TMTE: 트라이페닐계 에폭시 (Tris(4-hydroxyphenyl)methane triglycidyl ether, Aldrich사)



[0520]

[0521] (2) DGEBA: 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(Diglycidyl ether of bisphenol A, Aldrich사)

[0522] (3) EOCN: 오르소-크레졸 노볼락의 에폭시수지(epoxy of ortho-cresol novolac, Nippon Kayaku사)

[0523] (4) polydis: 고무 개질된 에폭시 (Struktol사)

[0524] (5) HF-1M: 페놀노블락계 경화제 (Meiwa Plastic Industries)

[0525] (6) TPP: 트리페닐포스핀 (Aldrich사)

[0526] (7) 2E4MZ: 2-에틸-4-메틸 이미다졸 (Aldrich사)

[0527] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.