

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 16일 (16.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/105379 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 59/40 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)
C08K 5/04 (2006.01) C08L 63/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/000243
- (22) 국제출원일: 2015년 1월 9일 (09.01.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0003070 2014년 1월 9일 (09.01.2014) KR
10-2015-0002675 2015년 1월 8일 (08.01.2015) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Choongcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 전현애 (CHUN, Hyun-Aee); 463-773 경기도 성남시 분당구 중앙공원로 54 시범단지우성아파트 210-1306, Gyeonggi-do (KR). 김윤주 (KIM, Yun-Ju); 135-796 서울시 강남구 언주로 332 역삼푸르지오아파트 108-302, Seoul (KR). 박수진 (PARK, Su-Jin); 426-861 경기도 안산시 상록구 실록 1길 25 202 호, Gyeong-

gi-do (KR). 박숙연 (PARK, Sook-Yeon); 435-756 경기도 군포시 오금로 34 삼익소월아파트 378-702, Gyeonggi-do (KR). 탁상용 (TAK, Sang-Yong); 600-083 부산시 중구 흑교로 81 번길 17-1, Busan (KR). 박성환 (PARK, Sung-Hwan); 435-751 경기도 군포시 수리산로 33 계룡아파트 841-1302, Gyeonggi-do (KR).

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

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

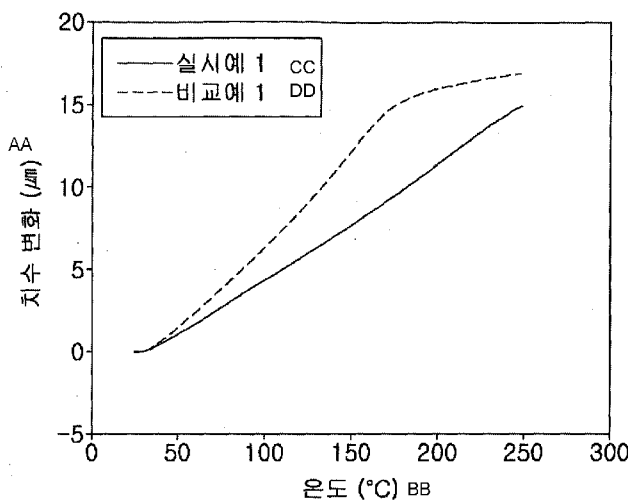
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NOVEL NOVOLAC HARDENER HAVING ALKOXYSILYL GROUP, METHOD FOR PREPARING SAME, COMPOSITION CONTAINING SAME, HARDENED PRODUCT, AND USE THEREOF

(54) 발명의 명칭 : 알콕시실릴기를 갖는 새로운 노볼락 경화제, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 조성물, 경화물 및 이의 용도

【도 1】



AA ... Dimensional change (μm)
BB ... Temperature (°C)
CC ... Example 1
DD ... Comparative example 1

(57) Abstract: The present invention relates to a novolac hardener having an alkoxyisilyl group, the novolac hardener exhibiting excellent heat resistance characteristics, such as a low coefficient of thermal expansion (CTE) and an increase in the glass transition temperature, when forming a composite; a method for preparing the same; a composition containing the same; a hardened product; and a use thereof. According to an embodiment of the present invention, provided are a novolac hardener having an alkoxyisilyl group of chemical formulas I-1 to I-4; a method for preparing the novolac hardener having an alkoxyisilyl group of chemical formulas I-1 to I-4 through alkenylation and alkoxyisilylation of the novolac hardener; a method for preparing the novolac hardener having an alkoxyisilyl group of chemical formulas I-1 to I-4 through alkoxyisilylation of the novolac hardener; a composition containing the novolac hardener having an alkoxyisilyl group of chemical formulas I-1 to I-4; a hardened product thereof; and a use thereof. A composite comprising the novel hardener having an alkoxyisilyl group according to the present invention exhibits a low CTE and a high glass transition temperature through a chemical bond between the alkoxyisilyl group of the hardener and a phenol or epoxide group as well as a chemical bond between the alkoxyisilyl group of the hardener and a filler.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2015/105379 A1



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 복합체 형성시, 낮은 열팽창계수(CTE, Coefficient of Thermal Expansion), 유리전이온도 증가와 같은 우수한 내열특성을 보이는 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제, 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물, 경화물 및 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 화학식 I-1 내지 I-4의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제, 노볼락 경화제의 알케닐화 및 알콕시실릴화에 의한 화학식 I-1 내지 I-4의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제의 제조방법, 노볼락 경화제의 알콕시실릴화에 의한 화학식 I-1 내지 I-4의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제의 제조방법, 화학식 I-1 내지 I-4의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제를 포함하는 조성물; 이의 경화물; 및 용도가 제공된다. 본 발명에 의한 알콕시실릴기를 갖는 새로운 노볼락 경화제를 포함하는 복합체는 경화제의 알콕시실릴기와 충전제 사이의 화학적 결합 뿐만 아니라 경화제의 알콕시실릴기와 페놀 또는 에폭사이드 그룹 간의 화학결합에 의해 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도를 나타낸다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

알콕시실릴기를 갖는 새로운 노블락 경화제, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 조성물, 경화물 및 이의 용도

【기술분야】

본 발명은 복합체에서 우수한 내열 특성을 나타내는, 알콕시실릴기를 갖는 새로운 노블락 경화제(이하, '새로운 노블락 경화제' 또는 '본 발명의 노블락 경화제'라 하기도 한다), 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물, 이의 경화물 및 이의 용도에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 복합체에서, 우수한 내열 특성, 구체적으로는 낮은 열팽창특성, 유리전이온도 상승 (이는 유리 전이 온도를 나타내지 않는 Tg 리스를 포함함), 및 우수한 난연성을 나타내는, 알콕시실릴기를 갖는 새로운 노블락 경화제, 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물, 이의 경화물 및 이의 용도에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

에폭시 수지의 열팽창계수는 대략 50~80 ppm/°C로 무기입자인 세라믹재료 및 금속재료의 열팽창계수 (예를 들어, 실리콘의 열팽창계수는 3~5 ppm/°C이며, 구리의 열팽창계수는 17ppm/°C임.)에 비하여 열팽창계수 값이 수배~수십배 정도로 매우 크다. 따라서, 예를 들어, 반도체, 디스플레이 분야 등에서 에폭시 수지가 무기재료 또는 금속재료와 함께 사용되는 경우에, 서로 다른

열팽창계수로 인하여 부품 설계 및 가공이 현저하게 제한된다. 또한, 예를 들어 실리콘 웨이퍼와 에폭시 기판이 인접하여 사용되는 반도체 패키징(packaging) 등의 경우나, 가스 배리어 특성을 부여하기 위해 무기차단막을 고분자 필름 위에 코팅하는 경우에, 소재간의 열팽창계수의 차이(CTE-mismatch)로 인하여 무기층의 크랙 생성, 기판의 휨 발생, 코팅층의 박리(peeling-off), 기판 깨짐 등과 같은 제품불량이 발생한다.

이와 같은 에폭시 수지의 큰 CTE 및 이로 인한 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 기술 개발이 제한된다. 구체적으로, 현재 반도체 및 PCB 분야에서는 금속/세라믹 재료에 비해 매우 높은 CTE를 갖는 에폭시로 인하여, 고집적화, 고미세화, 플렉서블화, 고성능화 등이 요구되는 차세대 부품 설계에 어려움을 겪고 있다.

현재까지 에폭시 수지의 열팽창특성을 개선(즉, 작은 열팽창계수)하기 위해서는 일반적으로 (1) 에폭시 수지를 무기입자(무기필러) 및/또는 유리섬유와 복합화하거나 (2) CTE가 감소된 새로운 에폭시 수지를 설계하는 방법이 사용되어 왔다.

열팽창 특성의 개선을 위해 에폭시 수지와 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 가공성이 저하되는 문제가 수반된다. 즉, 다량의 무기입자로 인한 유동성 감소 및 협간 충전 시 보이드 형성 등의 문제가 발생할 수 있다. 또한, 유리섬유를 포함하는 에폭시 복합체의 CTE는 크게 감소되지만, 실리콘 칩 등에 비해 여전히 높은 CTE를 보인다.

상기한 바와 같이 현재의 에폭시 복합체 기술의 한계로 인하여 차세대 반도체 기판 및 PCB 등과 같이 고집적된 고성능 전자부품의 제조가 제한된다. 따라서 종래 열경화성 복합체의 높은 CTE 및 이로 인한 내열특성 및 가공성 부족 등과 같은 문제를 극복하기 위한 개선된 열팽창 특성, 즉, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 특성을 가진 에폭시 복합체의 개발이 요구된다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명의 일 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 및 우수한 난연성을 나타내는 알콕시실릴기를 갖는 새로운 노블락 경화제가 제공된다.

본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 및 우수한 난연성을 나타내는

알콕시실릴기를 갖는 새로운 노블락 경화제의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 및 우수한 난연성을 나타내는 알콕시실릴기를 갖는 새로운 노블락 경화제를 포함하는 조성물이 제공된다.

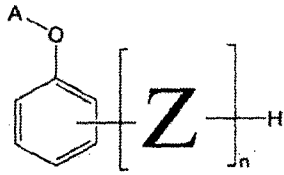
나아가, 본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 및 우수한 난연성을 나타내는 알콕시실릴기를 갖는 새로운 노블락 경화제를 포함하는 조성물의 경화물이 제공된다.

또한, 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 본 발명의 일 실시형태에 의한 알콕시실릴기를 갖는 새로운 노블락 경화제를 포함하는 조성물의 용도가 제공된다.

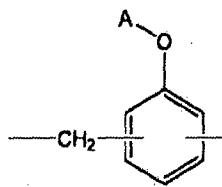
【과제의 해결 수단】

제1견지에 의하면, 하기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제가 제공된다.

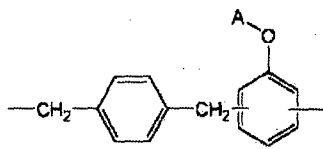
[화학식 I-1]



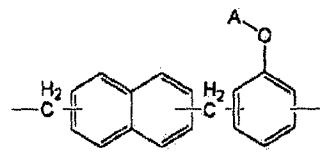
(상기 화학식 I-1에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



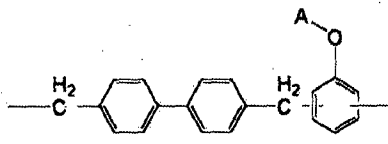
1A



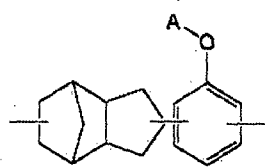
1B



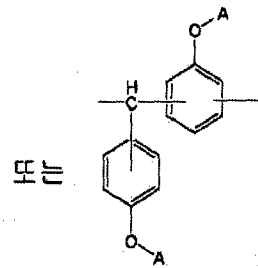
1C



1D

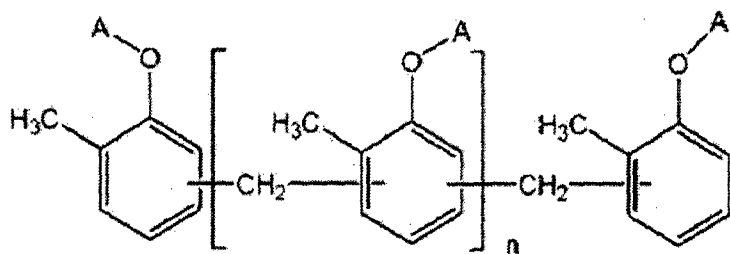


1E

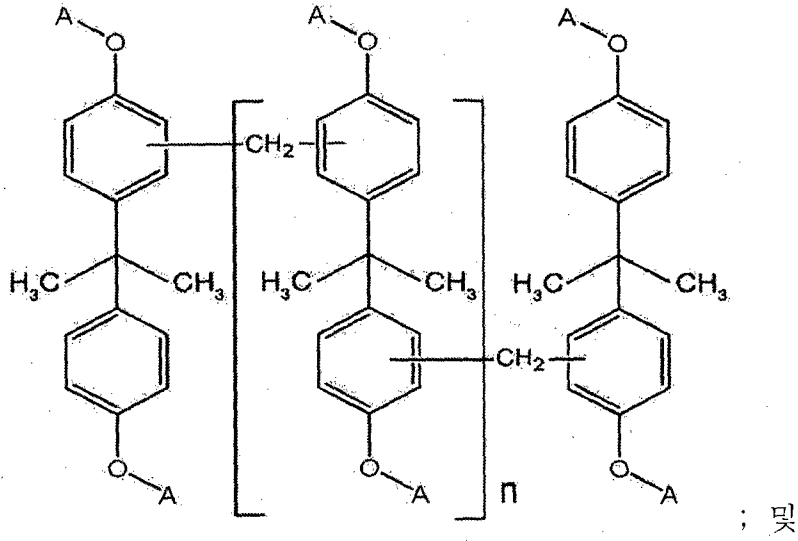


1F

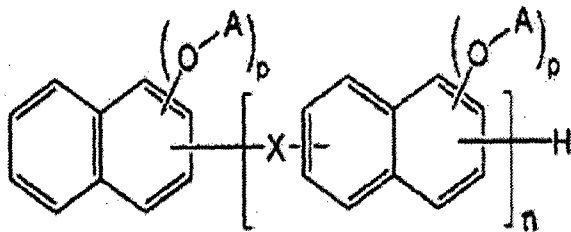
[화학식 I-2]



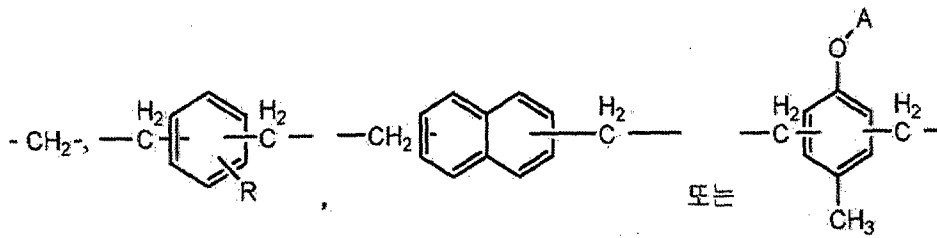
[화학식 I-3]



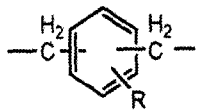
[화학식 I-4]



(상기 화학식 I-4에서 p는 1 또는 2이며,



x는

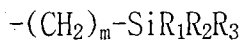


에서 R은 C1-C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

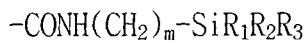
(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

적어도 하나의 A는 하기 화학식 A2 또는 A3이고, 적어도 하나가 A2인 경우에, 나머지 A는 하기 화학식 B2 또는 수소이고, 적어도 하나가 A3인 경우에, 나머지 A는 수소이며, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 A2]

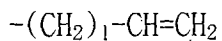


[화학식 A3]



(상기 화학식 A2 및 A3에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 혹은 분지쇄 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

[화학식 B2]

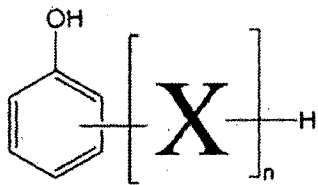


(식중, l은 1 내지 8의 정수이다.)

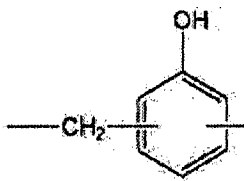
제2견지에 의하면, 염기 및 임의의 용매 존재 하에서 하기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질과 하기 화학식 II의 알케닐 화합물을 반응시켜서 하기 화학식 IB-1 내지 IB-4 중 하나의 중간생성물을 형성하는 제1 단계; 및 백금촉매 및 임의의 용매 존재 하에서 상기 화학식 IB-1 내지 IB-4 중 하나의

중간생성물과 하기 화학식 IIIA의 알콕시실란을 반응시켜서 화학식 A2의 구조를 갖는 화학식 I-1 내지 화학식 I-4 중 하나의 화합물을 형성하는 제2 단계를 포함하는, 화학식 I-1 내지 화학식 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법이 제공된다.

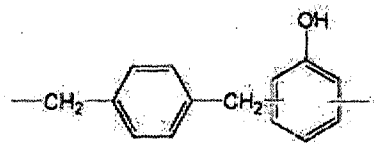
[화학식 IA-1]



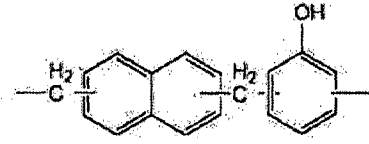
(상기 화학식 IA-1에서, X는 하기 화학식 2A 내지 2F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



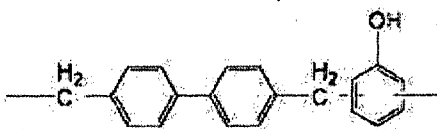
2A



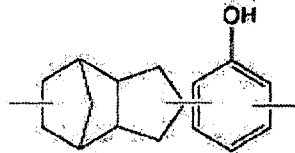
2B



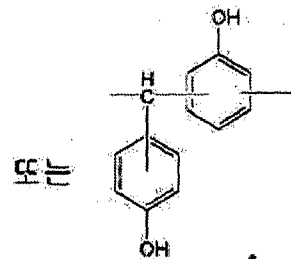
2C



2D

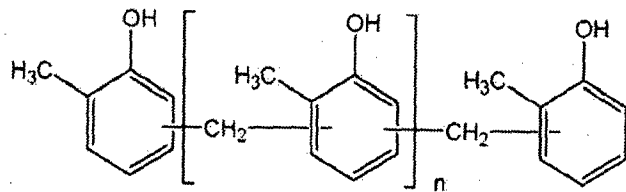


2E

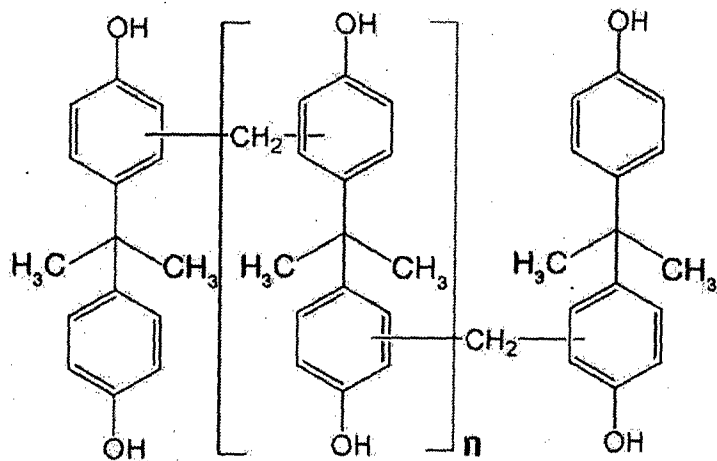


2F

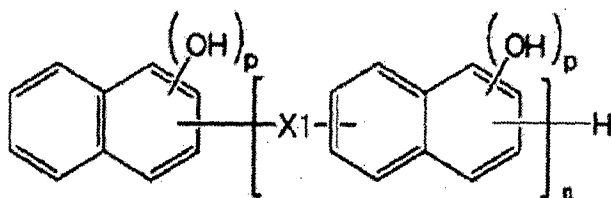
[화학식 IA-2]



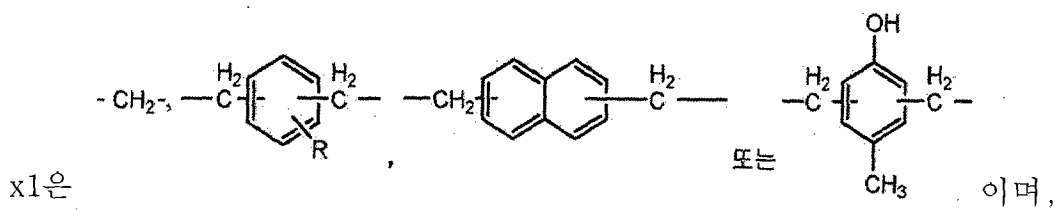
[화학식 IA-3]

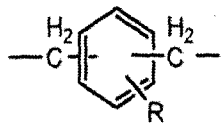


[화학식 IA-4]



(화학식 IA-4 중, p는 1 또는 2이며,

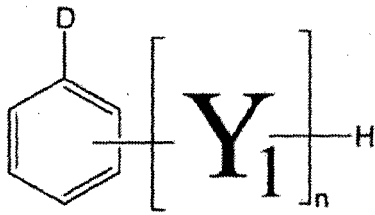




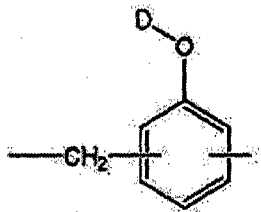
에서, R은 C1-C10의 직쇄 또는 분지쇄상 알킬기이다.)

(상기 화학식 IA-1 내지 IA-4에서, n은 1이상의 정수이다.)

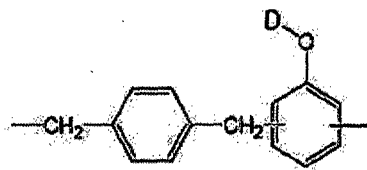
[화학식 IB-1]



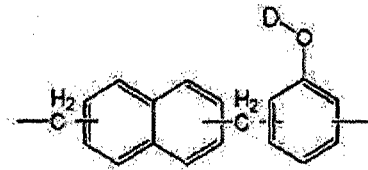
(상기 식에서, Y1은 하기 화학식 3A 내지 3F로 구성되는 그룹 중의 하나이다.)



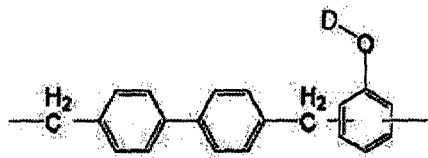
3A



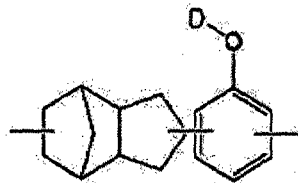
3B



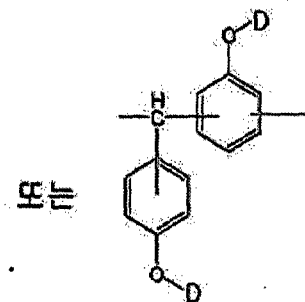
3C



3D

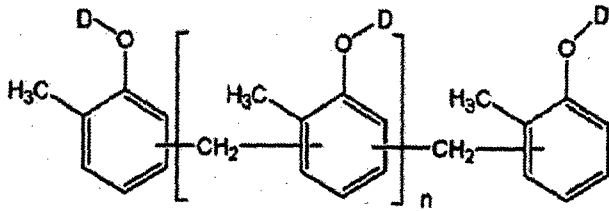


3E

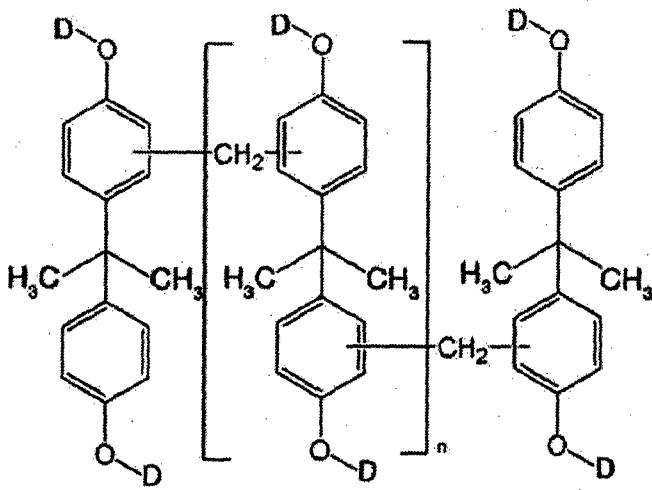


3F

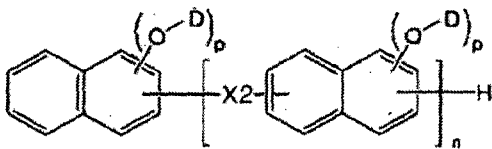
[화학식 IB-2]



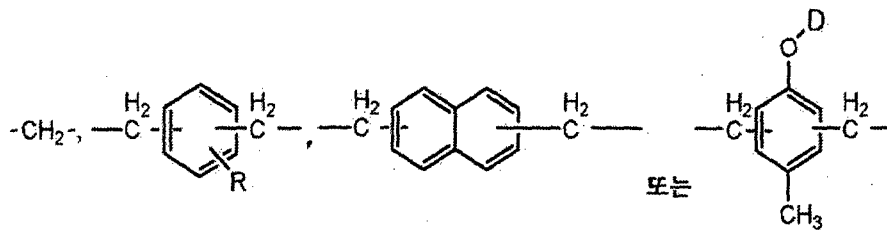
[화학식 IB-3]



[화학식 IB-4]

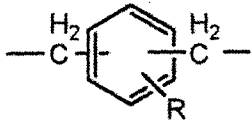


(상기 화학식 IB-4에서, p는 1 또는 2이고,



x2는

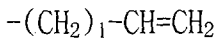
이며,



에서 R은 C1-C10의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기이다.)

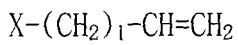
(상기 화학식 IB-1 내지 IB-4에서, 적어도 하나의 D는 하기 화학식 B2이고, 나머지는 수소일 수 있으며, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 B2]



(식중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

[화학식 II]



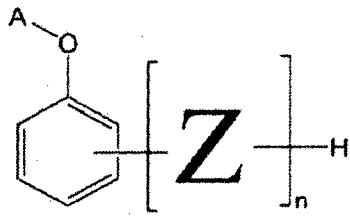
(식중, 1은 1 내지 8의 정수이고, X는 Cl, Br, I, -O-SO₂-CH₃, -O-SO₂-CF₃, 또는 -O-SO₂-C₆H₄-CH₃ 이다.)

[화학식 IIIA]

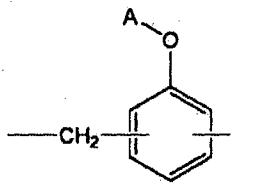


(상기 식에서, R_a 내지 R_c 중 적어도 하나는 직쇄 혹은 분지쇄 C1-C5 알콕시기이고, 나머지는 직쇄 혹은 분지쇄 C1-C10 알킬기이다.)

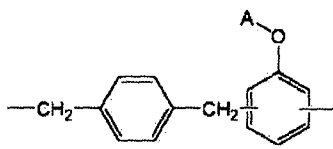
[화학식 I-1]



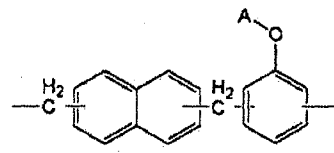
(상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



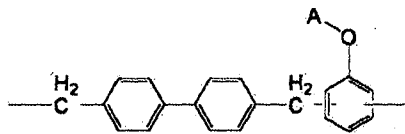
1A



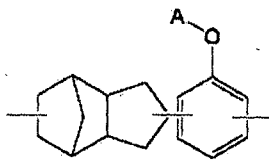
1B



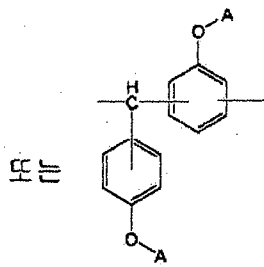
1C



1D

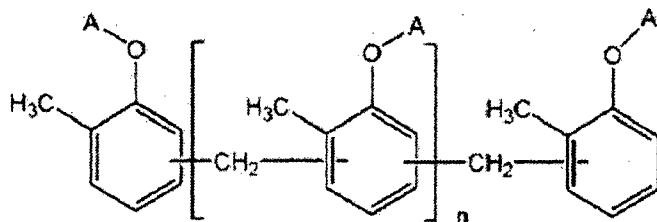


1E

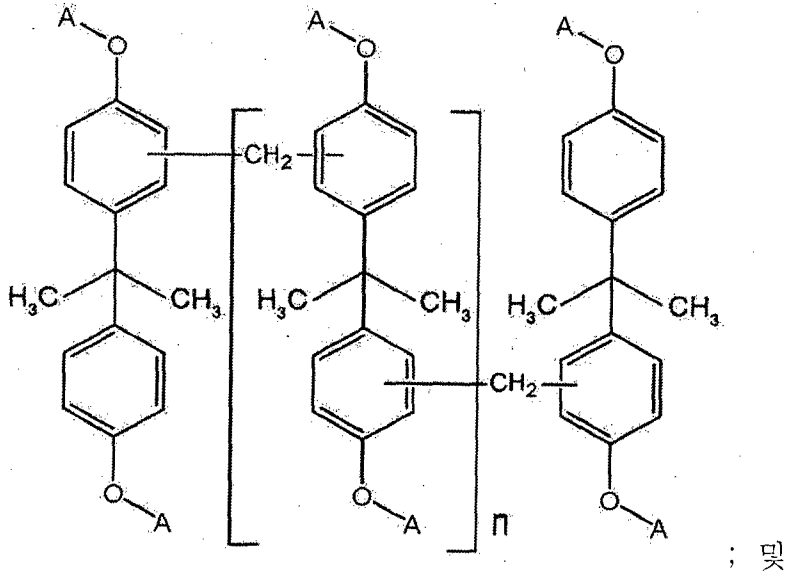


1F

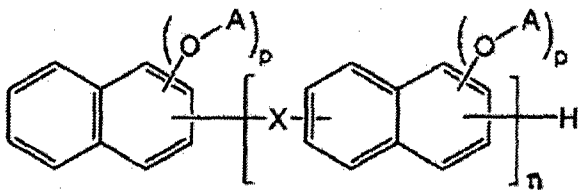
[화학식 I-2]



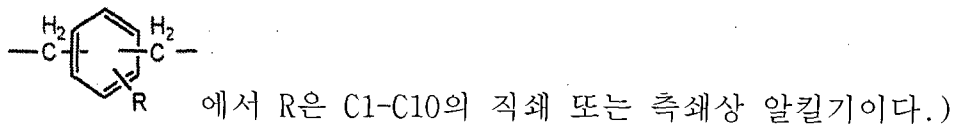
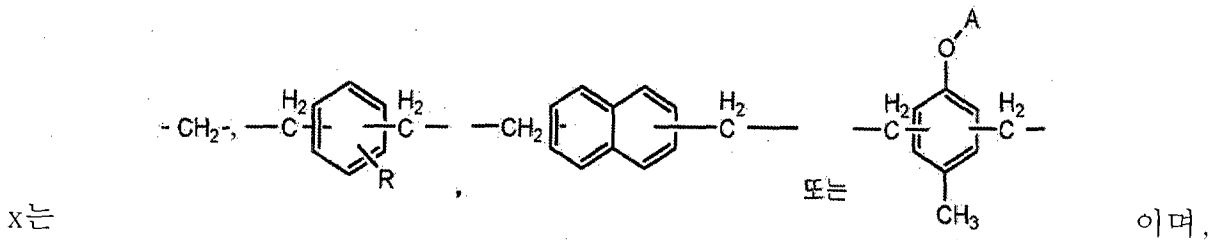
[화학식 I-3]



[화학식 I-4]

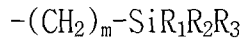


(상기 화학식 I-4에서, p는 1 또는 2이고,



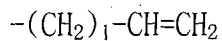
(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서, 적어도 하나의 A는 하기 화학식 A2이고, 나머지는 하기 화학식 B2 또는 수소이고, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 A2]



(상기 화학식 A2에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 혹은 분지쇄 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이며, m 은 3 내지 10의 정수이다.)

[화학식 B2]



(식중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

제3견지에 의하면, 제2견지에 있어서 상기 제1단계는 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 상기 화학식 II의 알케닐 화합물의 알킬렌기가 0.1 내지 10 당량이 되도록 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법이 제공된다.

제4견지에 의하면, 제2견지에 있어서 상기 제1 단계는 -20°C 내지 100°C 로 1시간 내지 120시간 동안 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법이 제공된다.

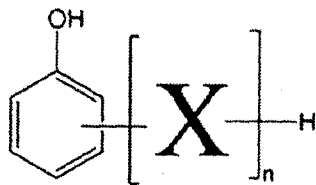
제5견지에 의하면, 제2견지에 있어서 상기 제2 단계는 상기 화학식 IB-1 내지 IB-4 중 하나의 중간생성물의 알케닐 그룹 1당량에 대하여 알콕시실란이

0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제의 제조방법이 제공된다.

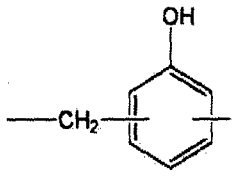
제6견지에 의하면, 제2견지에 있어서 상기 제2 단계는 - 20℃ 내지 120℃로 1시간 내지 72시간 동안 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제의 제조방법이 제공된다.

제7견지에 의하면, 임의의 염기 및 임의의 용매 존재하에서 하기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질과 하기 화학식 IIIB의 알콕시실란을 반응시켜서 화학식 A3의 구조를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4 중 하나의 화합물을 형성하는 알콕시실릴화 단계를 포함하는, 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제의 제조방법이 제공된다.

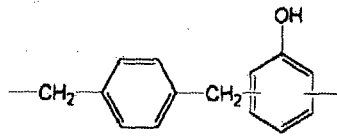
[화학식 IA-1]



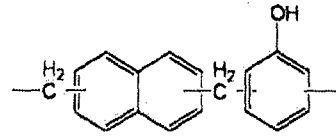
(상기 화학식 IA-1에서 X는 하기 화학식 2A 내지 2F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



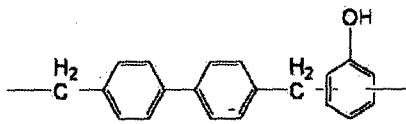
2A



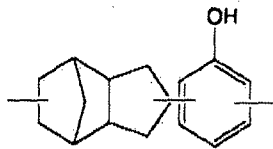
2B



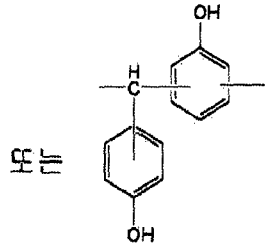
2C



2D

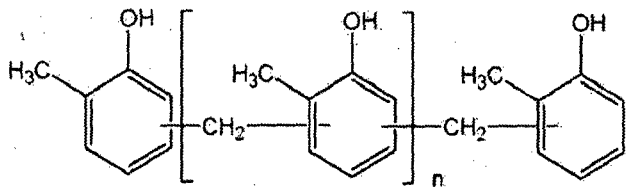


2E

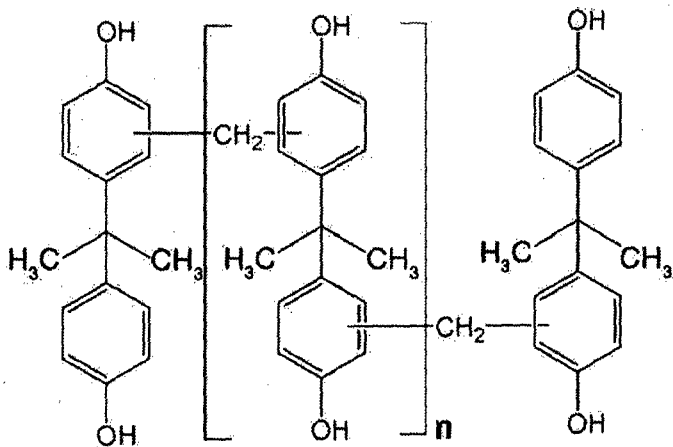


2F

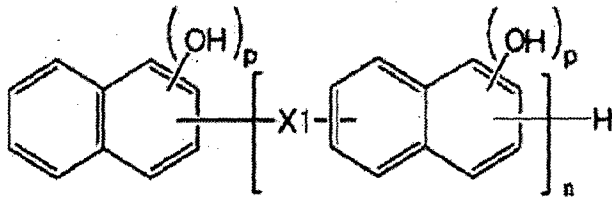
[화학식 IA-2]



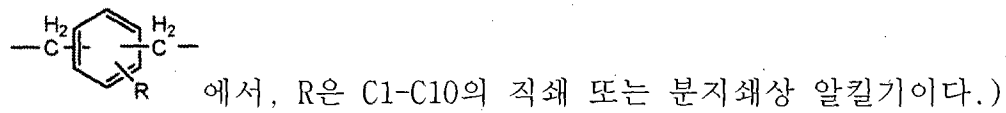
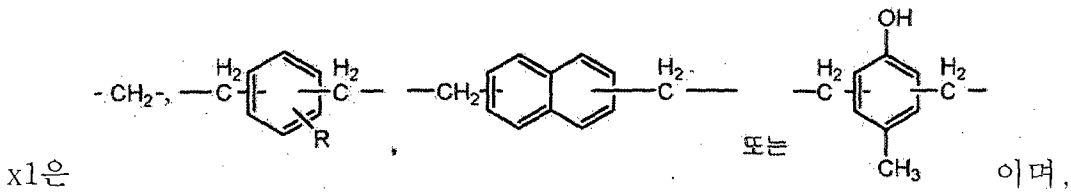
[화학식 IA-3]



[화학식 IA-4]

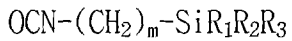


(상기 화학식 IA-4 중, p는 1 또는 2이고,



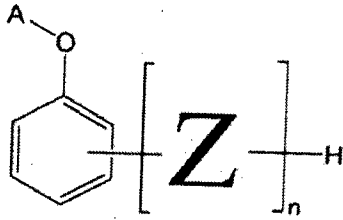
(상기 화학식 IA-1 내지 IA-4에서, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 IIIB]

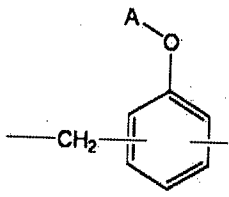


(상기 화학식 IIIB에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 혹은 분지쇄 알콕시기이고 나머지는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

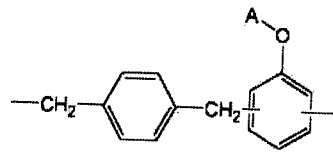
[화학식 I-1]



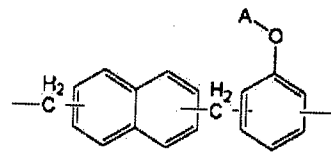
(상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.



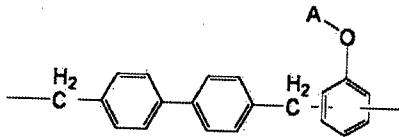
1A



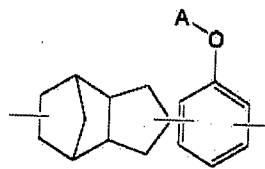
1B



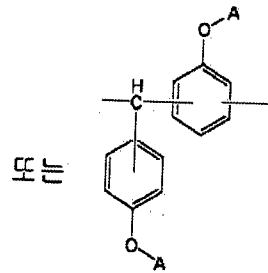
1C



1D

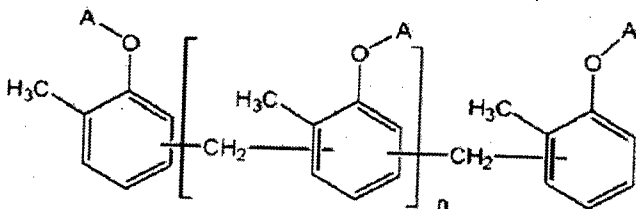


1E

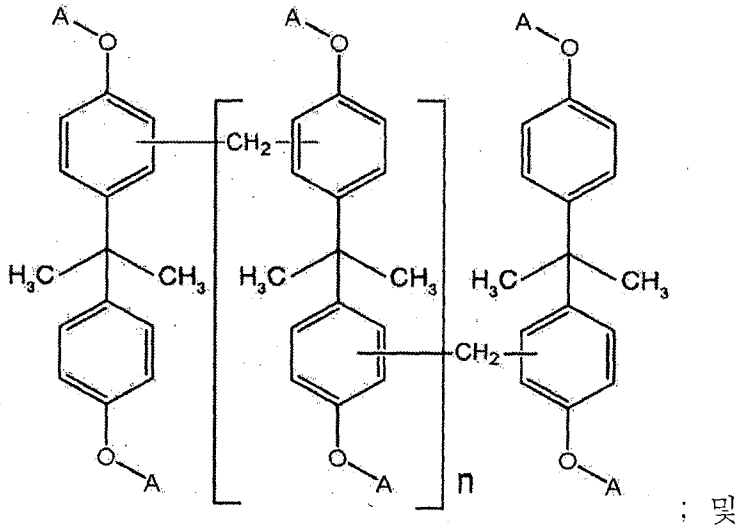


1F

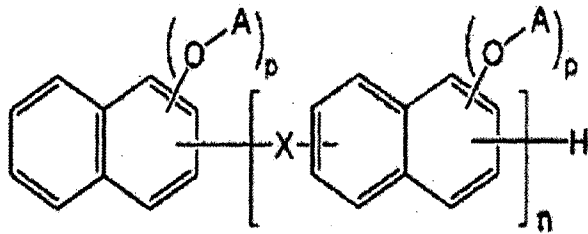
[화학식 I-2]



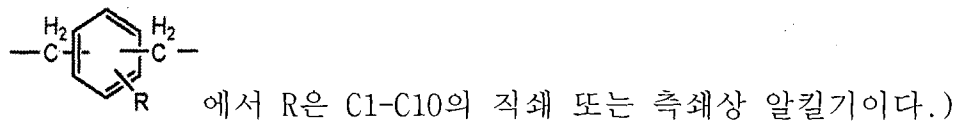
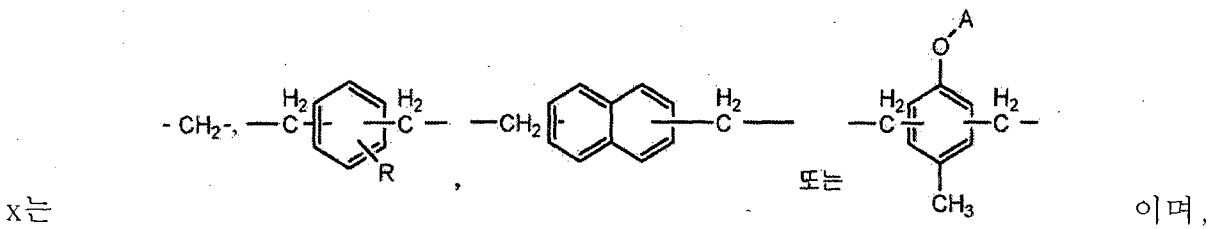
[화학식 I-3]



[화학식 I-4]

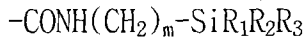


(상기 화학식 I-4에서, p는 1 또는 2이고,



(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서, 적어도 하나의 A는 하기 화학식 A3이고, 나머지는 수소이며, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 A3]



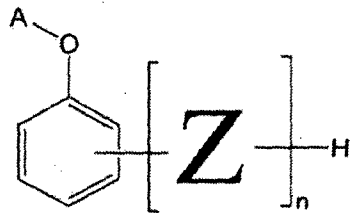
(상기 화학식 A3에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 혹은 분지쇄 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이며, m 은 3 내지 10의 정수이다.)

제8견지에 의하면, 제7견지에 있어서 상기 알콕시실릴화 단계는 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4중 하나의 출발물질의 히드록시기 1당량에 대하여 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법이 제공된다.

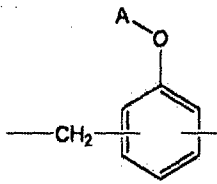
제9견지에 의하면, 제7견지에 있어서 상기 알콕시실릴화 단계는 -20°C 내지 120°C 로 1시간 내지 72시간 동안 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법이 제공된다.

제10견지에 의하면, 에폭시 수지 및 하기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제를 포함하는 조성물이 제공된다.

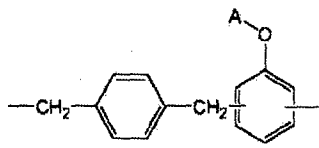
[화학식 I-1]



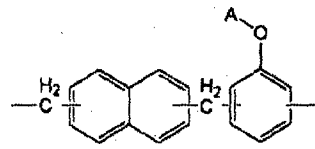
(상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



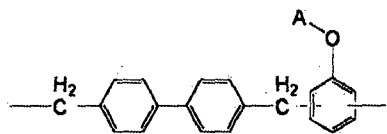
1A



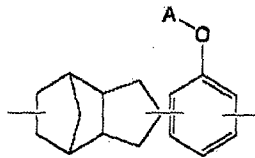
1B



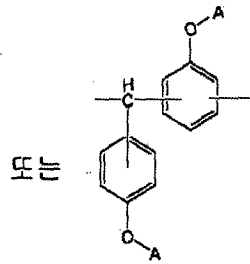
1C



1D

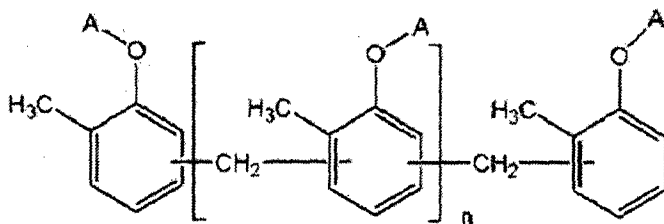


1E

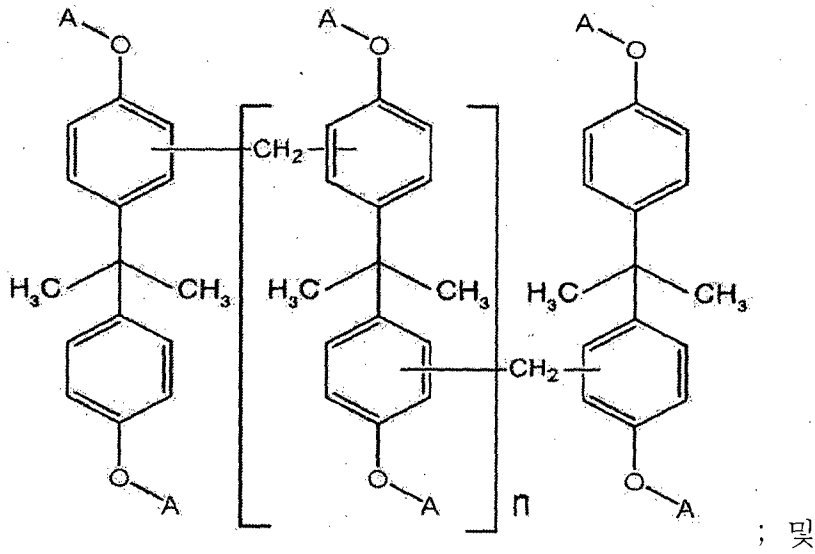


1F

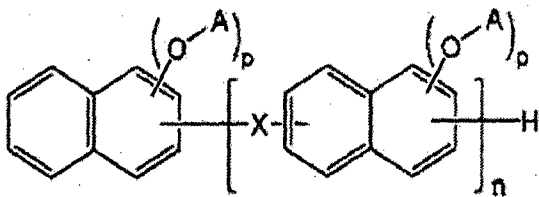
[화학식 I-2]



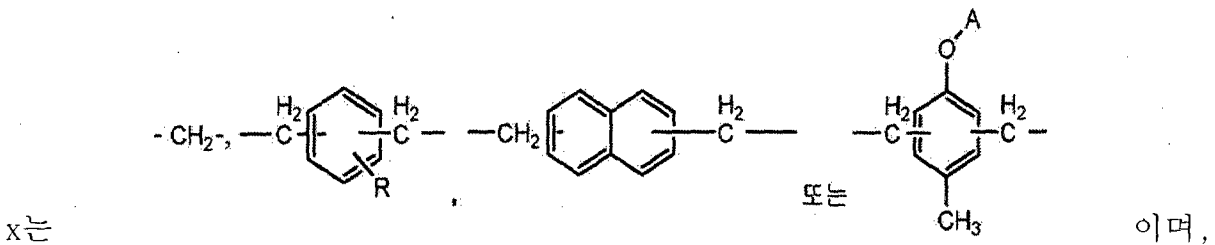
[화학식 I-3]



[화학식 I-4]



(상기 화학식 I-4에서, p는 1 또는 2이고,



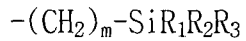
에서 R은 C1-C10의 직쇄 또는 분지쇄상 알킬기이다.)

(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

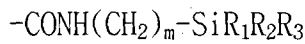
적어도 하나의 A는 하기 화학식 A2 또는 A3이고, 적어도 하나가 A2인 경우에,

나머지 A는 하기 화학식 B2 또는 수소이고, 적어도 하나가 A3인 경우에, 나머지 A는 수소이며, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 A2]

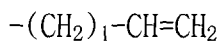


[화학식 A3]



(상기 화학식 A2 및 A3에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 혹은 분지쇄 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

[화학식 B2]



(식 중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

제11견지에 의하면, 제10견지에 있어서 상기 에폭시 수지는 글리시딜에테르계 에폭시 수지, 글리시딜계 에폭시 수지, 글리시딜아민계 에폭시 수지, 및 글리시딜에스테르계 에폭시 수지로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 조성물이 제공된다.

제12견지에 의하면, 제11견지에 있어서, 상기 에폭시 수지는 코어구조로 비스페놀, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 지환족, 지방족, 또는 노볼락 유니트를 갖는 조성물이 제공된다.

제13견지에 의하면, 제11견지 또는 제 12견지에 있어서 상기 에폭시 수지는 알콕시실릴기를 갖거나 갖지 않는 에폭시 수지를 포함하는 조성물이 제공된다.

제14견지에 의하면, 제10견지에 있어서 충전체로서 무기입자 또는/및 섬유를 추가로 포함하는 조성물이 제공된다.

제15견지에 의하면, 제14견지에 있어서 상기 무기입자는 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소, 질화알루미늄, 및 실세스퀴옥산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 조성물이 제공된다.

제16견지에 의하면, 제14견지에 있어서 상기 무기입자는 상기 조성물의 고형분 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 95wt%로 포함되는 조성물이 제공된다.

제17견지에 의하면, 제16견지에 있어서 상기 무기입자는 상기 조성물의

고형분 총 중량을 기준으로 30wt% 내지 95wt%로 포함되는 조성물이 제공된다.

제18견지에 의하면, 제16견지에 있어서 상기 무기입자는 상기 조성물의 고형분 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 60wt%로 포함되는 조성물이 제공된다.

제19견지에 의하면, 제14견지에 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 조성물이 제공된다.

제20견지에 의하면, 제19견지에 있어서 상기 섬유는 E 유리섬유인 조성물이 제공된다.

제21견지에 의하면, 제19견지에 있어서 상기 섬유는 T 유리섬유인 조성물이 제공된다.

제22견지에 의하면, 제14견지에 있어서 상기 섬유는 상기 조성물의

고형분 총 중량에 대하여 10 wt% 내지 90wt%로 포함되는 조성물이 제공된다.

제23견지에 의하면, 제14견지에 있어서 상기 충전제로서 섬유를 포함하는 경우에, 무기입자를 추가로 포함하는 조성물이 제공된다.

제24견지에 의하면, 제10견지에 있어서 알콕시실릴기 반응촉매를 추가로 포함하는 조성물이 제공된다.

제25견지에 의하면, 제24견지에 있어서 상기 알콕시실릴기 반응촉매는 질산, 황산, 염산, 아세트산, 인산, 암모니아, KOH, NH₄OH, 아민, 전이 금속 알콕사이드, 및 주석(tin) 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 조성물이 제공된다.

제26견지에 의하면, 제24견지에 있어서 상기 반응촉매는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 수지에 대하여 0.01 phr 내지 10 phr로 포함되는 조성물이 제공된다.

제27견지에 의하면, 제24견지에 있어서 물을 추가적으로 포함하는 조성물이 제공된다.

제28견지에 의하면, 제10 내지 제27견지 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 전자재료가 제공된다.

제29견지에 의하면, 제10 내지 제27견지 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 기판이 제공된다.

제30견지에 의하면, 제10 내지 제27견지 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 필름이 제공된다.

제31견지에 의하면, 제10 내지 제27견지 중 어느 하나의 조성물로 이루어진 기재층 상에 금속층을 포함하는 적층판이 제공된다.

제32견지에 의하면, 제31견지에 있어서 적층판을 포함하는 인쇄배선판이 제공된다.

제33견지에 의하면, 제32견지에 있어서 인쇄배선판을 포함하는 반도체 장치가 제공된다.

제34견지에 의하면, 제10 내지 제27견지 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 반도체 패키징 재료가 제공된다.

제35견지에 의하면, 제34견지에 있어서 반도체 패키징 재료를 포함하는 반도체 장치가 제공된다.

제36견지에 의하면, 제10 내지 제27견지 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 접착제가 제공된다.

제37견지에 의하면, 제10 내지 제27견지 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 도료가 제공된다.

제38견지에 의하면, 제10 내지 제27견지 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 복합재료가 제공된다.

제39견지에 의하면, 제10 내지 제27견지 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 프리프레그가 제공된다.

제40견지에 의하면, 제39견지에 있어서 프리프레그에 금속층이 배치된 적층판이 제공된다.

제41견지에 의하면, 제10 내지 제27견지 중 어느 하나의 조성물의 경화물이 제공된다.

제42견지에 의하면, 제41견지에 있어서 열팽창계수가 60ppm/°C 이하인 조성물의 경화물이 제공된다.

제43견지에 의하면, 제41견지에 있어서 유리전이온도가 100℃ 보다 높거나 유리전이온도를 나타내지 않는 조성물의 경화물이 제공된다.

【발명의 효과】

본 발명에 의한 알콕시실릴기를 갖는 새로운 노블락 경화제를 포함하는 조성물은 복합체 및/또는 경화물에서, 알콕시실릴기와 충전제(섬유 및/또는 무기입자)와의 계면 결합 및 알콕시실릴기와 에폭시 및 경화제와의 반응에 의한 추가 화학 결합의 형성으로, 향상된 내열특성을 갖는다. 즉, 에폭시 복합체의 CTE가 감소되고 유리전이온도가 상승하거나 유리전이온도를 나타내지 않는(이하, 'Tg 리스'라 함) 효과를 나타낸다.

나아가, 본 발명에 의한 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제를 포함하는 조성물의 경화물은 알콕시실릴기의 도입에 의해, 우수한 난연성을 나타낸다.

또한, 본 발명에 의한 알콕시실릴기를 갖는 새로운 노블락 경화제는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 수지에 비하여, 고형(solid)화 하기가 용이하여 고상 시료가 요구되는 공정에 대한 적용이 용이하고, 경화물의 취성(brittleness) 및 접착성이 향상된다.

더욱이, 본 발명에 의한 조성물을 기관의 금속필름에 적용하는 경우에, 금속필름 표면의 작용기와 알콕시실릴기의 화학결합에 의해 금속필름에 대하여

우수한 접착력을 나타낸다.

【도면의 간단한 설명】

도1은 실시예 1 및 비교예 1에 의한 유리섬유복합체의 온도에 따른 길이변화를 측정한 결과이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 발명은 알콕시실릴기를 갖는 경화제를 포함한 조성물을 이용하여 복합체형성시, 개선된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE 및 높은 Tg (Tg 리스 포함) 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 갖는 알콕시실릴기를 갖는 새로운 노블락 경화제, 이의 제조방법, 이를 포함하는 경화제 조성물과 경화물 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

본 발명에서 "복합체 또는 에폭시 복합체"란 에폭시 수지, 경화제 및 충전제(섬유 및/또는 무기입자)를 포함하는 조성물의 경화물을 말한다. 본 발명에서 "경화물 또는 에폭시 경화물"이란 일반적인 의미로서 에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 조성물의 경화물을 말하는 것으로, 에폭시 수지 및 경화제 이외에 충전제, 임의의 추가적인 경화제, 임의의 경화 촉매 및 기타 첨가제로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함하는, 조성물의 경화물을 말한다. 또한, 상기 경화물은 반경화물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 무기입자

및/또는 섬유가 보강된 경화물을 복합체라 하므로, 경화물은 복합체보다 넓은 의미이지만, 무기입자 및/또는 섬유가 보강된 경화물은 복합체와 동일한 의미로 이해될 수 있다.

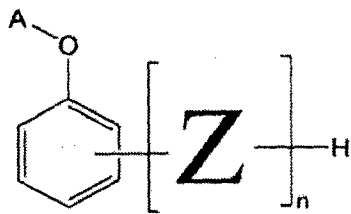
본 발명에 의한 새로운 노블락 경화제는 경화에 의한 복합체 형성시, 알콕시실릴기가 충전제(섬유 및/또는 무기입자) 표면과의 계면 결합 및/또는 알콕시실릴기와 에폭사이드기 및 페놀기와 화학결합을 형성하므로, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 상승효과 또는 Tg-리스(less)를 나타낸다. 따라서, 치수안정성이 향상된다. 또한, 본 발명에 의한 노블락 경화제를 포함하는 경화물은 우수한 난연성을 나타낸다.

나아가, 본 발명에 의한 조성물은 화학적으로 처리된 금속필름, 예를 들어 동박 등에 적용 시, 경화제의 알콕시실릴기가 금속표면 처리에 의한 금속표면의 -OH기 등과 화학결합하므로 금속필름과 우수한 접착력을 나타낸다.

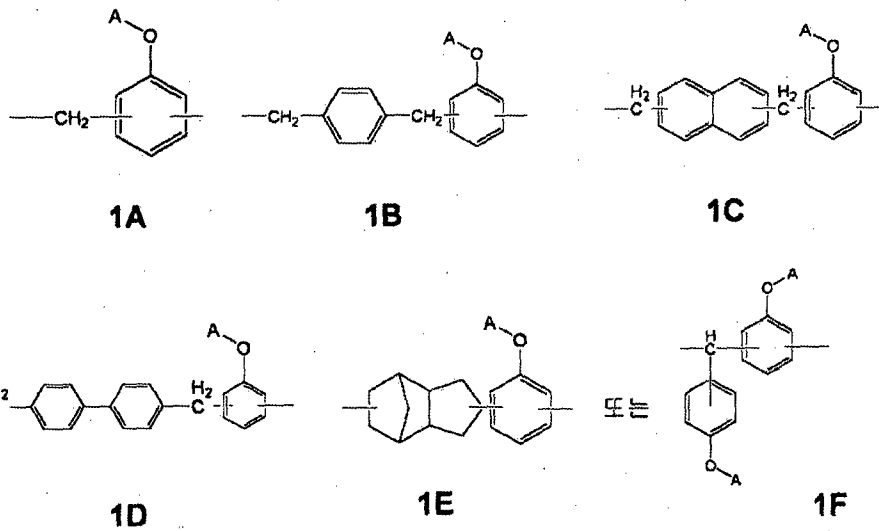
1. 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제

본 발명의 일 실시형태에 의하면, 하기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택된 어떠한 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제가 제공된다.

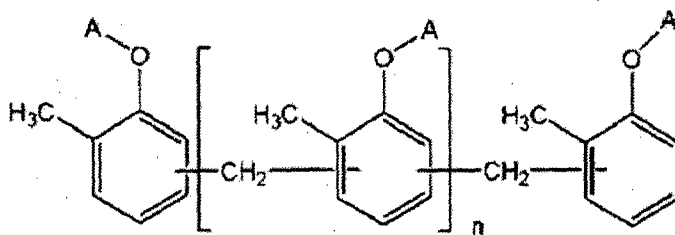
[화학식 I-1]



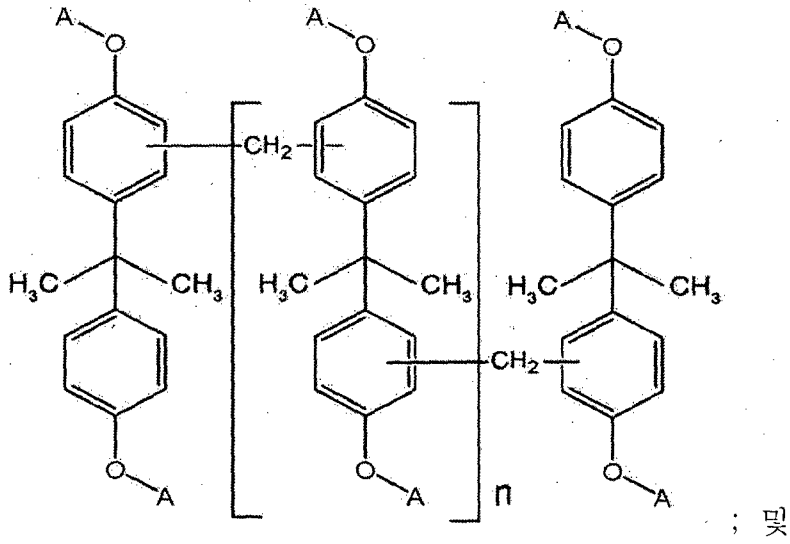
상기 화학식 I-1에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.



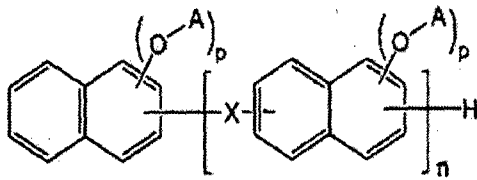
[화학식 I-2]



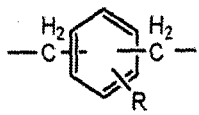
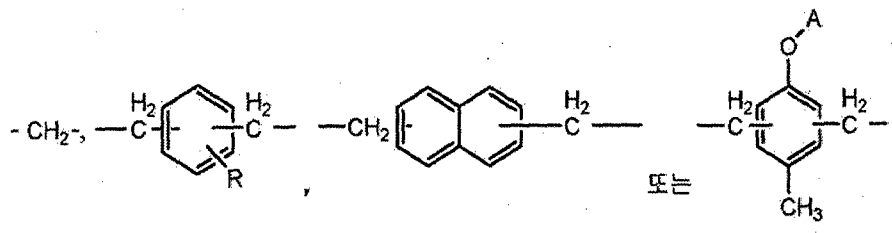
[화학식 I-3]



[화학식 I-4]



(화학식 I-4에서, p는 1 또는 2이고,



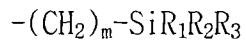
에서 R은 C1-C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

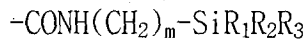
다수의 A중 적어도 하나는 하기 화학식 A2 또는 A3이고, 적어도 하나가 A2인 경우에, 나머지 A는 하기 화학식 B2 또는 수소이고, 적어도 하나가 A3인 경우에, 나머지 A는 수소이며,

n은 1이상, 예를 들어, 1 내지 1000의 정수이다.

[화학식 A2]

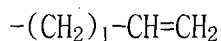


[화학식 A3]



상기 화학식 A2 및 A3에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기, 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 더욱 바람직하게는 메톡시기이거나 에톡시기이다 그 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, m은 3 내지 10의 정수, 바람직하게는 3 내지 6의 정수이다. 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있다.

[화학식 B2]



(식중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

상기 본 발명의 일 실시형태에 의한 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제에서, 상기 화학식 A2 및 A3에서, 바람직하게는 R₁ 내지 R₃의 알콕시기 중 적어도 하나가 메톡시인 것은 반응성 향상 측면에서 바람직하고, 에톡시기인 것은 반응안정성 측면, 즉 시료 안정성 및/또는 우수한 반응성 측면에서 바람직하다.

본 명세서에서, "알콕시기"는 -OR (R은 알킬기)인 1가 그룹으로서, 이는 직쇄상 또는 분지쇄일 수 있으며, 본 명세서에서 분지쇄와 측쇄는 상호 교환적으로 사용될 수 있다.

본 명세서에서, "알킬기"는 1가(monovalent) 탄화수소 그룹을 말하여, 이는 직쇄상 또는 분지쇄일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 10의 탄소수를 가지며, 보다 바람직하게는 1 내지 5의 탄소수를 갖는 것이다.

나아가, 상기 본 발명의 일 실시형태에 의한, 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제는 이를 포함하는 조성물의 복합체 형성 시에, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 또는 Tg-리스(less)를 나타낸다.

2. 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법

본 발명의 일 실시형태에 의한 상기 화학식 I-1 내지 I-4의 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제는 다음과 같은 방법으로 합성될 수 있다.

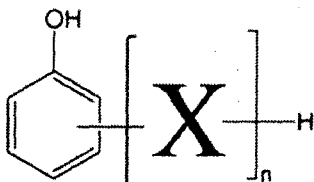
후술하는 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법은 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 수지의 제조방법에 비하여 간단하고 단순하다.

(1) 화학식 A2를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법 (방법 1)

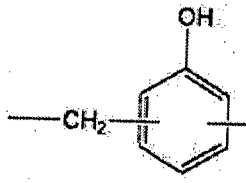
본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 화학식 A2의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 새로운 노블락 경화제의 제조방법이 제공된다. 화학식 A2의 치환기를 갖는 새로운 노블락 경화제는 출발물질의 알케닐화(제 1단계) 및 알콕시실릴화(제 2단계)에 의한 방법으로 제조될 수 있다.

제 1단계에서 하기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질(이하, '출발물질' 또는 '출발물질 IA'라 하기도 함)과 하기 화학식 II의 알케닐의 반응으로 출발물질 중 히드록시기의 적어도 하나가 알케닐화된 화학식 IB-1 내지 IB-4 중 어느 하나의 중간생성물(이하, '중간생성물 IB'라 함)을 형성한다.

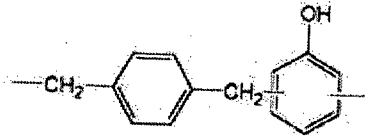
[화학식 IA-1]



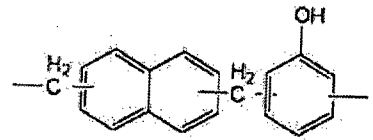
상기 화학식 IA-1에서 X는 하기 화학식 2A 내지 2F로 구성되는 그룹 중 하나이다.



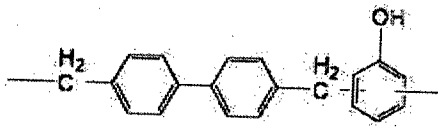
2A



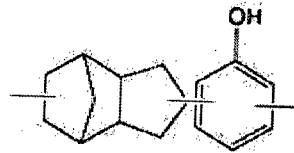
2B



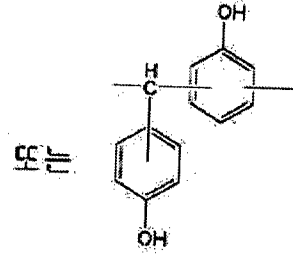
2C



2D

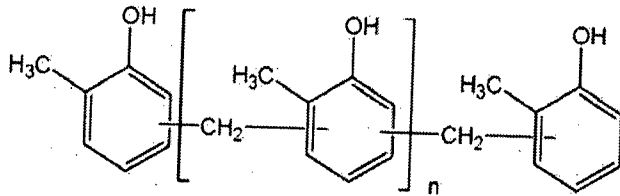


2E

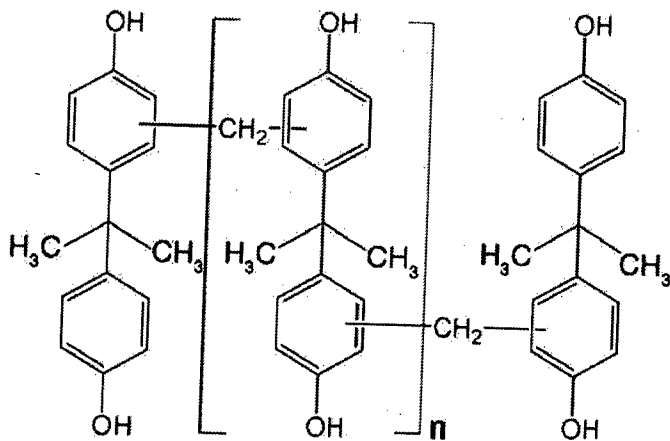


2F

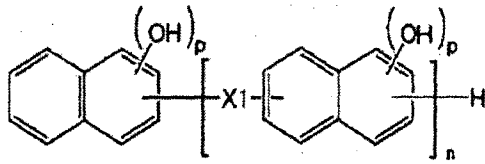
[화학식 IA-2]



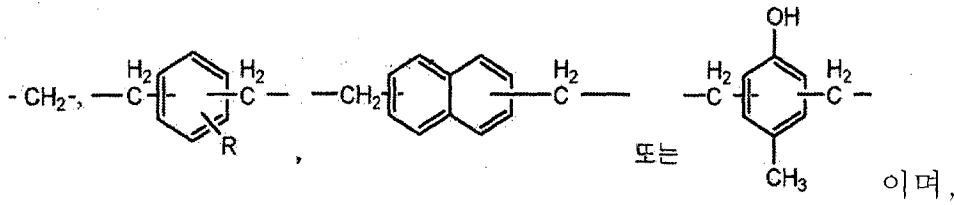
[화학식 IA-3]



[화학식 IA-4]



(화학식 IA-4 중, x1은

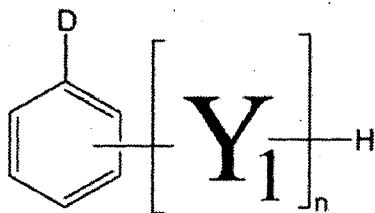


에서, R은 C1-C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

상기 화학식 IA-1 내지 IA-4에서, n은 1이상의 정수이다.)

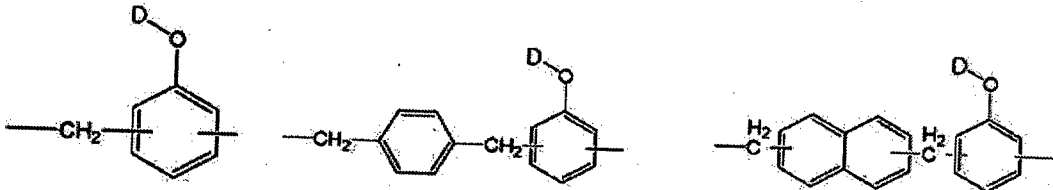
구체적으로, 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4에서, n은 1이상의 정수로, 예를 들어, 1 내지 1000의 정수이며, 이는 이들 범위의 모든 정수 및 어떠한 다른 보다 작은 범위의 정수를 포함하는 의미이다. 화학식 IA-4에서, p는 1 또는 2이다.

[화학식 IB-1]



상기 식에서, Y1은 하기 화학식 3A 내지 3F로 구성되는 그룹 중의

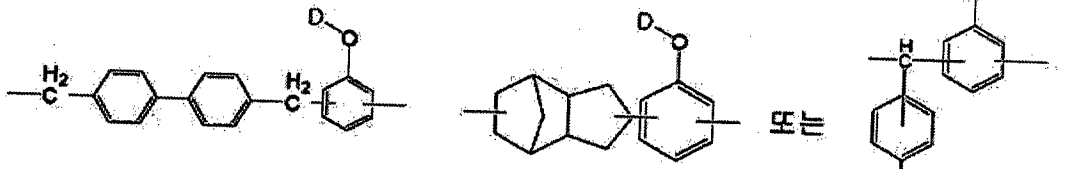
하나이다.



3A

3B

3C

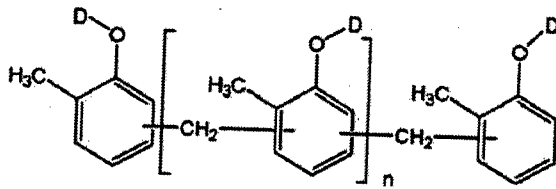


3D

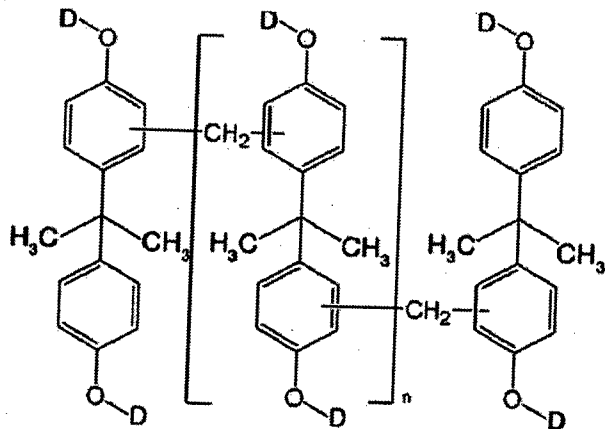
3E

3F

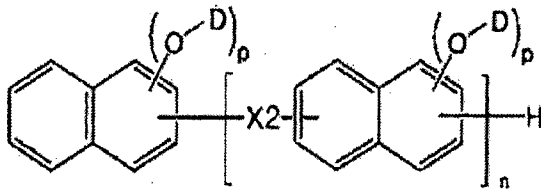
[화학식 IB-2]



[화학식 IB-3]



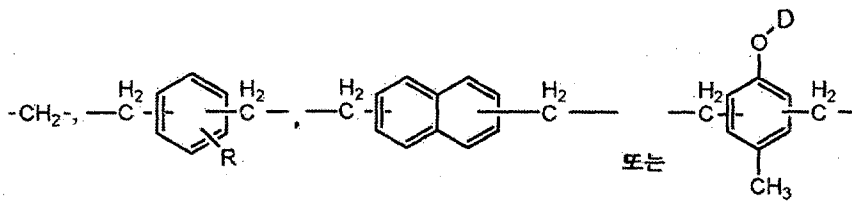
[화학식 IB-4]



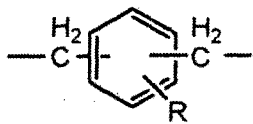
(화학식

IB-4에서,

x2는



이며,



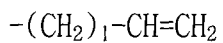
에서 R은 C1-C10의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기이다.)

상기 화학식 IB-1 내지 IB-4에서, 다수의 D중 적어도 하나는 하기 화학식 B2이고, 나머지는 수소일 수 있으며,

n은 1이상의 정수이다.

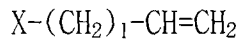
• 화학식 IB-4에서, p는 1 또는 2이다.

[화학식 B2]



식 중, 1은 1 내지 8의 정수이며, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이다.

[화학식 II]



식 중, 1은 1 내지 8의 정수이며, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고, X는 Cl, Br 또는 I와 같은 할라이드, $-O-SO_2-CH_3$, $-O-SO_2-CF_3$, 또는 $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 이다.

상기 제 1 단계의 반응인 알케닐화는 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질과 상기 화학식 II의 알케닐 화합물을 반응시켜서 행하며, 이와 같은 반응은 염기 및 임의의 용매 존재 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 출발물질과 알케닐 화합물은 상기 알케닐 화합물이 출발물질의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 알케닐기가 0.1 내지 10 당량이 되도록 염기 및 임의의 용매 존재하에서 반응시켜서 중간생성물 IB를 얻는다. 상기 반응물은 화학양론적 당량비로 반응하여, 이를 고려하여 상기 당량비로 반응시킴으로써 원하는 중간생성물 IB가 얻어진다.

상기 제 1단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물의 종류에 따라 달라지지만, 예를 들어, $-20^{\circ}C$ 내지 $100^{\circ}C$ 로 1시간 내지 120시간 동안 반응시킴으로써 중간생성물 IB가 얻어진다.

사용 가능한 염기의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 KOH, NaOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $KHCO_3$, $NaHCO_3$, NaH, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸

아민을 들 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2가지 이상의 함께 사용될 수 있다. 염기는 상기 출발물질 IA의 히드록시 그룹 1당량에 대하여 0.1 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

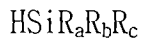
제 1단계 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 제 1단계 반응에서 별도의 용매 없이도 반응온도에서 반응물의 점도가 반응이 진행되기에 적합하면 용매를 사용하지 않을 수 있다. 즉, 반응물의 혼합 및 교반이 용매 없이 원활하게 진행될 수 있을 정도로 반응물의 점도가 낮아지면 별도의 용매를 필요로 하지 않으며, 이는 당업자가 용이하게 판단할 수 있다. 용매를 사용할 경우, 가능한 용매로는 반응물을 잘 용해할 수 있으며, 반응에 어떠한 악영향을 미치지 않고 반응 후에 쉽게 제거될 수 있는 한 어떠한 유기용매가 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), H₂O, 알코올류 및 톨루엔 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 용매의 사용량은 특히 한정되는 것은 아니며, 반응물이 충분히 용해되고 반응에 바람직하지 않은 영향을 미치지 않는 범위에서 적합한 양 및/또는 농도로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적합하게 선택할 수 있다.

그 후, 제 2단계에서, 상기 중간생성물 IB를 알콕시실릴화하므로써 본

발명의 일 실시형태에 의한 치환기 A2를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 노블락 경화제가 얻어진다. 이와 같은 반응은 촉매 및 임의의 용매 존재 하에서 수행될 수 있으며, 이때 사용될 수 있는 촉매로는 백금 촉매가 바람직하다.

제 2단계 반응에서, 중간생성물 IB와 알콕시실란은 중간생성물 IB의 알케닐 그룹과 알콕시실란이 화학양론에 따라 당량비로 반응하므로, 이를 고려하여 상기 중간생성물 IB의 알케닐 그룹 1 당량에 대하여 하기 화학식 IIIA의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 중간생성물 IB와 하기 화학식 IIIA의 알콕시실란을 반응시킨다.

[화학식 IIIA]



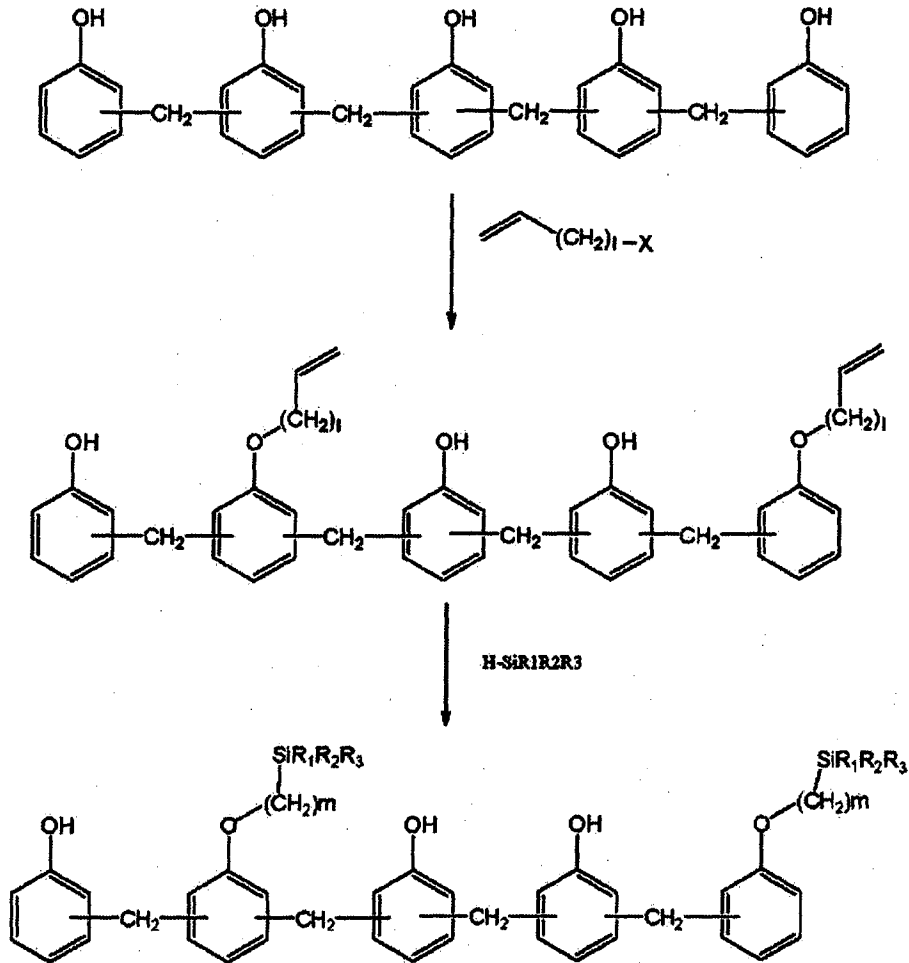
상기 화학식 IIIA에서, R_a 내지 R_c중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기, 바람직하게는 C1-C3알콕시기, 더욱 바람직하게는 메톡시기이거나 에톡시기이고 나머지는 C1-C10 알킬기이고, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있다.

제 2단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, -20℃ 내지 120℃에서 1시간 내지 72시간 동안 반응시킴으로써 치환기 A2를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 노블락 경화제가 얻어진다.

상기 제 2단계 반응에서 사용될 수 있는 백금촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, PtO_2 또는 H_2PtCl_6 (Chloroplatinic acid)의 백금촉매가 사용될 수 있다. 백금촉매는 중간생성물 IB의 알케닐 그룹 1 당량에 대하여 1×10^{-4} 내지 0.05 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 바람직하다.

제 2단계 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 제 2 반응단계에서 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 양 및/또는 농도로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적합하게 선택할 수 있다.

Z가 IA인 화학식 I-1의 예시적인 상기 제조방법(1)의 반응스킴은 다음과 같다.



상기 화학식 I-1 내지 I-4인 노블락 경화제에서 정의된 바와 같이, 화학식 I-1 내지 I-4의 다수의 치환기 A중 적어도 하나는 화학식 A2의 구조(즉, 알콕시실릴기)이며, 나머지는 수소일 수 있다.

화학식 I-1 내지 I-4에서 알콕시실릴기의 수는, 상기 반응 1의 제 1

단계에서, 알케닐 화합물의 당량 및 반응온도를 제어하여 알케닐화되는 히드록시기의 수를 조절하므로써 달라질 수 있다. 이는 이 기술분야의 기술자가 상기한 개시사항으로부터 반응성을 고려하여 적합하게 조절할 수 있다.

(2) 화학식 A3의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제의 제조방법 (방법 2)

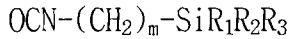
본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 화학식 A3의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 노볼락 경화제의 제조방법이 제공된다. 화학식 A3의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 노볼락 경화제는 출발물질을 알콕시실릴화하는 알콕시실릴화 단계에 의해 제조될 수 있다.

알콕시실릴화 단계에서 상기 출발물질은 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나를 알콕시실릴화하므로써 화학식 A3의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4 중 하나의 노볼락 경화제가 얻어진다. 한편, 상기 알콕시실릴화 단계는 임의의 염기 및 임의의 용매 존재 하에서 수행될 수 있다.

알콕시실릴화 단계에서, 상기 출발물질 IA와 하기 화학식 IIIB의 이소시아네이트 작용기를 가진 알콕시실란은 출발물질 IA의 히드록시 그룹 1당량에 대하여 화학식 IIIB의 이소시아네이트 작용기를 가진 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 - 20°C 내지 120°C에서 1시간 내지 72시간 동안

반응시킨다.

[화학식 IIIB]



상기 화학식 IIIB에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 더욱 바람직하게는 메톡시기이거나 에톡시기이다. 메톡시기는 반응성이 높다는 측면에서 바람직하고, 에톡시기는 시료 안정성 및 우수한 반응성 측면에서 바람직하다. 그 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있고, m은 3 내지 10의 정수, 바람직하게는 3 내지 6의 정수이다.

상기 알콕시실릴화 단계에서, 출발물질 IA과 이소시아네이트 작용기를 가진 알콕시실란은 출발물질 IA의 히드록시그룹과 알콕시실란이 화학양론에 따라 당량비로 반응하므로, 이를 고려하여 상기 출발물질 IA의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 출발물질 IA과 이소시아네이트 작용기를 가진 알콕시실란을 반응시킨다.

알콕시실릴화 단계의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, -20℃ 내지 120℃에서 1시간 내지 72시간 동안 반응시키므로써 -

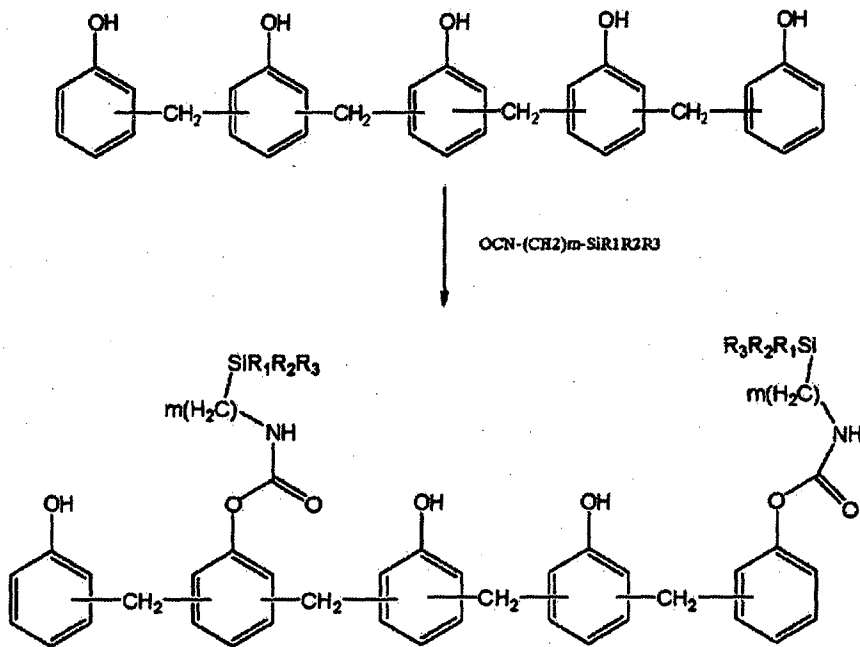
CONH(CH₂)_n-SiR₁R₂R₃의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 화학식 I-4 중 하나의 노볼락 경화제가 얻어진다.

상기 알콕시실릴화 단계의 반응은 필요에 따라 염기 존재 하에 행할 수 있다. 별도의 염기를 사용하는 경우 반응속도를 보다 빠르게 할 수 있다. 사용가능한 염기의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃, NaHCO₃, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민 등을 들 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 염기를 사용하는 경우에, 염기는 출발물질 IA의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 0.1 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

알콕시실릴화 단계의 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 알콕시실릴화 단계에서 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),

메틸렌클로라이드(MC) 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 용매의 사용량은 특히 한정되는 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.

Z가 IA인 화학식 I-1의 예시적인 반응 2의 반응스킴은 다음과 같다.



상기 화학식 I-1 내지 I-4의 노블락 경화제에서 정의된 바와 같이, 화학식 I-1 내지 I-4의 다수의 치환기 A 중 적어도 하나는 화학식 A3의 구조(즉, 알콕시실릴기)이고 나머지는 수소일 수 있다. 화학식 I-1 내지 I-4에서 알콕시실릴기의 수는 알콕시실릴화 단계에서, 알콕시실란의 당량 및 반응온도를

제어하여 에폭시화되는 히드록시기의 수를 조절하므로써 달라질 수 있다. 이는 이 기술분야의 기술자가 상기한 개시사항으로부터 반응성을 고려하여 적합하게 조절할 수 있다.

3. 새로운 노볼락 경화제를 포함하는 조성물

본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 에폭시 수지 및 상기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노볼락 경화제를 포함하는 조성물이 제공된다.

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 무기재료를 포함하는 경화성 조성물일 수 있다.

본 발명의 상기한 및 후술하는 어떠한 실시형태에 의한 조성물에는 경화제로 본 발명의 실시형태에 의한 상기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노볼락 경화제를 포함하는 한, 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류 및/또는 배합의 조성물이 포함되는 것으로 이해되며, 조성물을 구성하는 에폭시 수지, 본 발명의 경화제 및 기존의 경화제, 경화촉진제(촉매), 무기재료(충전제)(예를 들어, 무기입자 및/또는

섭유), 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다.

상기 에폭시 수지는 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 기존의 에폭시 수지가 사용될 수 있으며, 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 글리시딜에테르계 에폭시 수지, 글리시딜계 에폭시 수지, 글리시딜아민계 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 에폭시 수지로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종일 수 있다. 나아가, 상기 에폭시 수지는 코어구조로 비스페놀, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀 지환족, 지방족, 또는 노볼락 유닛을 갖는 글리시딜에테르계 에폭시 수지, 글리시딜계 에폭시 수지, 글리시딜아민계 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 에폭시 수지로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종일 수 있다.

예를 들어, 상기 기존의 에폭시 수지는 코어구조로 비스페놀, 비페닐, 나프탈렌, 플루오렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 지환족, 지방족, 또는 노볼락 유닛을 갖는 글리시딜에테르계 에폭시 수지, 글리시딜계 에폭시 수지, 글리시딜아민계 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 에폭시 수지로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종일 수 있다.

나아가, 상기 기존의 에폭시 수지는 알콕시실릴기를 갖거나 갖지 않는 것일 수 있다.

본 발명의 상기한 및 후술하는 어떠한 실시형태에 의한 조성물에는, 경화제로는 본 발명의 알콕시실릴화된 노블락 경화제가 포함되며, 본 발명의 알콕시실릴화된 노블락 경화제 이외에, 추가로 에폭시 수지에 대한 경화제로 일반적으로 알려져 있는 어떠한 기존의 경화제가 첨가될 수 있으며, 기존의 경화제로는, 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 노블락 경화제(알콕시실릴기를 갖지 않는 종래의 노블락 경화제), 아민, 산무수물 등이 사용될 수 있다.

보다 구체적으로, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 아민 경화제로는 지방족 아민, 지환족 아민, 방향족 아민, 기타 아민 및 변성 폴리아민을 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, 이소포론디아민(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, 디시아나디아미드(DICY) 등과 같은 기타 아민, 폴리아미드계, 에폭사이드계 등의 변성 아민을 들 수 있다.

이로써 한정하는 것은 아니지만, 페놀 경화제의 예로는 페놀노블락 수지, 크레졸 노블락 수지, 비스페놀 A 노블락 수지, 자일렌 노블락 수지, 트리 페닐 노블락 수지, 비페닐 노블락 수지, 디시클로펜타디엔 노블락 수지, 페놀 *p*-자일렌 수지, 페놀 4,4'-디메틸비페닐렌 수지, 나프탈렌 페놀 노블락 수지 등을 들 수 있다.

이로써 한정하는 것은 아니지만, 산무수물계 경화제의 예로는 도데세닐 숙신산무수물(dodeceny 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(methyl nadic anhydride, MNA)등과 같은 지환족

산무수물, 트리멜리트 안하이드리드(Trimellitic Anhydride, TMA), 피로멜리트산 디안하이드리드(pyromellitic acid dianhydride, PMDA), 벤조페논테트라카르복시산 디안하이드리드(benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA) 등과 같은 방향족 산무수물, 테트라브로모프탈릭 안하이드리드(tetrabromophthalic anhydride, TBPA), 클로렌딕 안하이드리드(chlorendic anhydride) 등과 같은 할로젠계 산무수화합물 등을 들 수 있다.

일반적으로 경화제와 에폭시 수지의 반응 정도로 에폭시 복합체의 경화도를 조절할 수 있으며, 목적하는 경화도 범위에 따라 에폭시 수지의 에폭시기의 농도를 기준으로 하여 경화제의 함량을 조절할 수 있다. 예를 들어, 본발명의 경화제가 단독으로 사용되거나, 기존의 경화제와 혼합하여 사용되는 경우, 경화제와 에폭시 그룹의 당량 반응에서는 에폭시 당량/경화제 당량비가 0.5 내지 2.0이 되도록, 또한, 예를 들어, 0.8 내지 1.5이 되도록 경화제의 함량을 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.

본 명세서에 별도로 기재하지 않은 에폭시 수지의 경화에 사용될 수 있는 어떠한 경화제 또한 원하는 경화도 범위에 따라 상기 본 발명의 조성물 중 총 에폭시기의 농도를 기준으로 하여 에폭시 작용기와 경화제의 반응성 작용기의 화학양론적 양으로 적합하게 배합하여 사용할 수 있으며, 이는 이 기술분야에서 일반적이다.

나아가, 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 상기한 및 후술하는

어떠한 실시형태에 의한 새로운 노블락 경화제를 포함하는 조성물은 무기재료(충전제), 예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유를 필요에 따라 추가로 포함할 수 있으며, 무기재료를 포함하는 조성물을 편의상 "복합 조성물"이라 한다. 상기 복합 조성물은 에폭시 수지, 상기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노블락 경화제 및 충전제를 포함하는 한, 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류 및/또는 배합의 조성물이 포함되는 것으로 이해되며, 조성물을 구성하는 에폭시 수지, 본 발명의 경화제, 기존의 경화제, 경화촉진제(촉매), 무기재료(충전제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다.

무기입자로는 종래 열경화성 수지의 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.

실리카를 특히 다량 배합하는 경우에는, 용융 실리카를 이용하는 것이 바람직하다. 용융 실리카는 파쇄상이나 구상의 어느 쪽도 사용 가능하지만, 용융

실리카의 배합량을 높이고, 또한 성형 재료의 용융 점도의 상승을 억제하기 위해서는, 구상의 것을 이용하는 것이 바람직하다.

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

본 발명의 일 실시형태에 의한 새로운 노블락 경화제 및 에폭시 수지를 포함하는 조성물에서 상기 에폭시 수지에 대하여 무기입자는 에폭시 복합체의 CTE 감소 및 적용 시 요구되는 적절한 점도 및 용도에 따라 적합하게 첨가할 수 있는데, 무기입자의 함량은 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로, 한편 에폭시 경화물의 경우에는 에폭시 경화물의 총 중량을 기준으로 5 wt% 내지 95wt%, 예를 들어, 5wt% 내지 90wt%, 예를 들어 10wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 30 wt% 내지 95wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 5 wt% 내지 60wt%, 예를 들어, 10wt% 내지 50wt%일 수 있다.

보다 구체적으로, 일 예로서, 본 발명의 조성물이 반도체 봉지재 등으로

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

한편, 섬유가 무기재료로 사용되는 경우에는, 이 기술분야에서 일반적으로 사용되는 어떠한 종류 및 치수의 섬유가 사용될 수 있다.

섬유로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 종래 열경화 수지 경화물의 물성 개선을 위해 사용되는 일반적인 어떠한 섬유가 사용될 수 있다. 구체적으로는 유리 섬유, 유기 섬유 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용된 용어 '유리 섬유'는 유리 섬유뿐만 아니라, 유리 섬유직물, 유리 섬유 부직물 등을 포함하는 의미로 사용된다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 유리 섬유로는 E 유리섬유, T 유리섬유, S 유리섬유, NE 유리섬유, D 유리섬유, 석영 유리섬유 등의 유리 섬유를 예로 들 수 있으며, 예를 들어, E 또는 T 유리 섬유를 예로 들 수 있다. 유기 섬유로는 이로써 특별히 한정하는 것은 아니지만, 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유,

전방향족 섬유, 폴리벤조옥사졸 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에테르 술폰 섬유, 폴리비닐리덴플로라이드 섬유, 폴리에틸렌 술파이드 섬유, 폴리에테르에테르케톤 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종이 단독으로 혹은 이종 이상이 함께 사용될 수 있다.

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

나아가, 상기 섬유를 포함하는 어떠한 본 발명의 조성물에는 또한, 필요에 따라, 무기입자가 추가로 포함될 수 있다. 이때 무기입자는 물성 향상 및 공정성을 고려하여, 레진 함량의 중량을 기준으로 1wt% 내지 70wt% 범위의

양으로 배합될 수 있다. 이때, 사용될 수 있는 무기입자의 종류는 특히 한정되지 않으며, 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 무기입자가 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기한 무기입자의 종류가 사용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 본 발명의 상기한 및 후술하는 어떠한 실시형태에 의한 조성물은 알콕시실릴기 반응 촉매(이하, "반응 촉매"라 함)를 필요에 따라 추가로 포함할 수 있으며, 알콕시실릴기 반응 촉매를 포함하는 조성물을 편의상 "반응 촉매 함유 조성물"이라 한다. 상기 반응 촉매 함유 조성물은 또한, 상기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노볼락 경화제 및 상기 반응 촉매를 포함하며, 조성물을 구성하는 에폭시 수지, 본발명의 경화제, 기존의 경화제, 경화촉진제(촉매), 무기재료(충전제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다. 상기 알콕시실릴기 반응촉매는 보다 향상된 공정성(예를 들어, 빠른 경화속도 및/또는 낮은 경화온도)을 위하여 첨가될 수 있다.

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 수지에 대하여 알콕시실릴기 반응촉매는 0.01 phr 내지 10 phr로 사용될 수 있다.

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

상기한 본 발명에서 제공되는 어떠한 새로운 노블락 경화제를 포함하는 조성물에서, 경화반응을 촉진하도록 임의의 경화촉진제(경화촉매)가 필요에 따라 추가로 포함될 수 있다. 또한, 노블락 경화제의 경우에는 에폭시 수지와 반응성 향상을 위해, 통상 경화촉진제가 사용되며, 이러한 이 기술분야의 통상의 기술 상식에 비추어, 상기한 상기한 및 후술하는 어떠한 상기 조성물이 경화반응 정도에 따라 경화촉진제를 포함할 수 있음은 이 기술분야의 기술자에게 자명하다.

경화촉진제(경화촉매)로는 이 기술분야에서 조성물의 경화에 일반적으로 사용되는 것으로 알려져 있는 어떠한 촉매가 사용될 수 있으며, 이로써 한정하는

것은 아니지만, 예를 들어, 이미다졸, 제 3급 아민, 제 4급 암모늄, 유기산염, 루이스산, 인 화합물 등의 경화촉진제가 사용될 수 있다.

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

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

사용함으로써 빠르게 경화가 진행되며 작업처리량의 향상을 기대할 수 있다.

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

예를 들어, 본 발명에 의한 어떠한 조성물을 박막으로 조성하는 경우에, 유연성이 불충분한 조성물은 브리틀(brittle)하여 균열이 발생될 수 있다. 이는 예를 들어, 본 발명의 어떠한 조성물이 무기 입자를 다량 함유하는 경우에 그러하다. 따라서, 조성물에 가용성을 개선하기 위해, 본 발명의 어떠한 새로운 노블락 경화제를 포함하는 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, 상기 본 발명의 조성물의 고형분의 중량을 기준으로, 물성을 고려하여, 예를 들어, 0.5 내지 10 중량%로 배합될 수 있다.

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

상기한 바와 같이, 본 명세서에서 사용된 용어 "조성물, 본 발명의 조성물 또는 새로운 노블락 경화제를 포함하는 조성물"은 에폭시 수지와 본 발명의 노블락 경화제뿐만 아니라 필요에 따라 조성물을 구성하는 다른 구성성분, 예를 들어, 기존의 경화제, 임의의 경화촉진제(촉매), 무기재료(충천제), 예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유, 및 용매 이외의 이 기술분야에서 필요에 따라 배합되는 기타 첨가제를 포함할 수 있는 것으로 이해되며, 따라서 통상, 상기 조성물에서 용매는 조성물의 공정성 등을 고려하여 상기 조성물의 고형분 함량 및/또는 점도를 적합하게 조절하도록 임의로 사용될 수 있다. 한편, 본 발명에서 사용된 용어 "조성물의 고형분의 총 중량"이란 상술한 조성물을 구성하는 성분 중 용매를 제외한 성분의 총 중량을 말한다.

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

본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 상기한 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 본 발명의 조성물을 포함하거나, 필수적으로 구성되거나 또는 구성되는 경화물이 제공된다. 상기 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 조성물은 실제 적용되는 경우에, 예를 들어, 전자재료 등으로 적용되는 경우에는 경화물로서 사용되며, 이 기술분야에서 에폭시 수지와 무기 성분인

충전제를 포함하는 조성물의 경화물은 일반적으로 복합체로 칭하여진다.

상기한 본 발명의 일 실시형태에서 제공되는 새로운 노볼락 경화제는 복합체에서 우수한 내열특성 및 우수한 난연성을 나타낸다.

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

예를 들어, 경화제로서 본 발명에 의한 새로운 노볼락 경화제, 무기재료로서 유리 섬유, 예를 들어, E-글라스 및/또는 T-글라스 유리 섬유를 포함하고, 레진함량이 30wt% 내지 60wt% (레진 함량에는 무기입자가 포함될 수도 있고 포함되지 않을 수도 있음)인 복합체는 예를 들어, 10ppm/°C 이하, 예를 들어, 8ppm/°C 이하, 예를 들어, 6ppm/°C 이하, 예를 들어, 4ppm/°C 이하의 CTE를 나타낸다.

또한, 예를 들어, 경화제로서 본 발명에 의한 어떠한 새로운 노볼락 경화제, 무기재료로서 무기입자, 예를 들어, 실리카 입자를 60 내지 80wt%, 예를 들어 70 내지 80wt% 포함하는 복합체는 20ppm/°C 이하, 예를 들어, 15ppm/°C 이하, 예를 들어, 10ppm/°C 이하, 예를 들어, 8ppm/°C 이하, 예를 들어, 6ppm/°C

이하, 예를 들어, 4ppm/°C 이하의 CTE를 나타낸다.

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

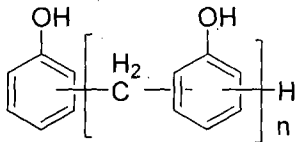
본 명세서에서, 범위로 나타낸 값은 특히 달리 언급하지 않는 한 범위의 하한 값과 상한 값뿐만 아니라 범위 사이의 어떠한 하부 범위 및 그 범위에 속하는 모든 수를 각각 포함함을 의미한다. 예를 들어, C1 내지 C10은 C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10 모두를 포함하는 것으로 이해된다. 또한, 수치 범위 중 하한 값 또는 상한 값이 규정되지 않는 것은 수치가 작을수록 혹은 클수록 바람직한 것으로 특히 이들의 한계를 규정하지 않으며, 어떠한 값을 포함하는 것으로 이해된다. 예를 들어, 4ppm/°C 이하의 CTE는, 4, 3.5, 3, 2.7, 2, 1.4, 1, 0.5 ppm/°C 등 범위 사이의 모든 값을 포함하는 것으로 이해된다.

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

합성예 1: 실릴화된 페놀노블락 경화제 합성

플라스크에 페놀노블락 경화제(구조식 1, Meiwa Plastic Ind.사, 상품명 HF-1M) 15g, 트리에톡시실릴 프로필이소시아네이트 8.67g 및 테트라히드로퓨란(THF) 150ml을 넣고 혼합한 후, 아르곤이 충전된 상태에서 15시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후, 증발기를 이용해 용매를 제거하여, 노블락경화제의 히드록시기와 실릴 작용기의 농도비, 즉 [OH]: [Si] = 3.9 : 1 비율을 갖는 실릴화된 노블락 경화제를 얻었다. 얻어진 최종 생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[구조식 1]



¹H NMR (400MHz, DMSO): δ = 9.43-8.93(m, 3.89H), 7.71(s, 0.97H), 7.26-6.51, (m, 20.71H), 3.94-3.55(m, 16.33H), 3.15-2.89(m, 2.57H), 1.62-1.44(m, 2.61H), 1.19-1.04(m, 11.98H), 0.66-0.43(m, 2.46H)

합성예 2: 실릴화된 페놀노블락 경화제 합성

트리에톡시실릴 프로필 이소시아네이트 11.44g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여, 노블락 경화제의 히드록시기와 실릴 작용기의 농도비, 즉 [OH]: [Si] = 2.6 : 1의 비율을 갖는 실릴화된 페놀노블락

경화제를 얻었다.

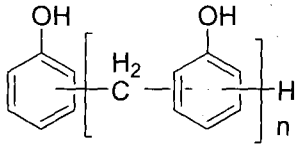
^1H NMR (400MHz, DMSO): δ = 9.43-8.93(m, 3.11H), 7.71(s, 1.47H), 7.26-6.51(m, 20.21H), 3.94-3.55(m, 18.55H), 3.15-2.89(m, 3.57H), 1.62-1.44(m, 3.48H), 1.19-1.04(m, 15.09H), 0.66-0.43(m, 3.63H)

합성예 3: 실릴화된 페놀노블락 경화제 합성

(1)제 1단계:

플라스크에 페놀노블락 경화제(구조식 1, Meiwa Plastic Ind.사, 상품명 HF-1M) 10g, NaOH 3.74g 및 DMSO 250ml을 넣고 30분간 상온 교반하였다. 그 후 온도를 0°C로 낮추고 알릴 브로마이드 2.26g을 넣어 준 다음에, 2시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후, 에틸아세테이트 400ml와 포화 NaCl 용액을 이용하여 워크업(work up)한 후, 유기층을 분리하고 유기층에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 다음 셀라이트 필터로 여과하고 증발기를 이용해 용매를 제거하여, 작용기의 농도, 즉 $[\text{OH}] : [\text{allyl group}] = 4 : 1$ 비율을 갖는 알릴화된 노블락 경화제를 얻었다. 얻어진 최종 생성물을 NMR 데이터는 다음과 같다.

[구조식 1]



¹H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.14-6.70(m, 21.68H), 6.04-6.00(m, 1.35H), 5.41-5.20(m, 2.98H), 4.49-4.47(m, 3.01H), 4.17-3.80(m, 11.8H)

(2)제 2 단계:

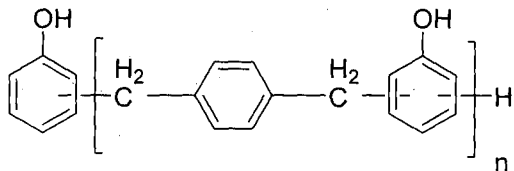
플라스크에 상기 1단계에서 얻은 알릴화된 노블락 경화제 10g, 트리에톡시실란 2.85g, 백금 산화물 79mg 및 톨루엔 100ml을 넣고 혼합한 후, 아르곤이 충전된 상태에서 85℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 후, 얻은 조질의 생성물을 셀라이트 여과하고 증발기를 이용해 용매를 제거하여, 노블락 경화제의 히드록시기와 실릴 작용기의 농도비, 즉 [OH]: [Si] = 1 : 1의 비율을 갖는 실릴화된 페놀노블락 경화제를 얻었다. 얻어진 최종 생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

¹H NMR (400MHz, DMSO): δ=9.31(br. s, 4.92H), 7.14-6.70(m, 21.68H), 4.17-3.80(m, 25.23H), 1.82-1.70(m, 2.78H), 1.24-1.20(m, 12.99H), 0.80-0.61(m, 2.60H)

합성예 4: 실릴화된 노블락 경화제 합성 (페놀아라킬수지)

플라스크에 구조식 2를 갖는 노블락 경화제(Mitsui Chemicals Inc.사, 상품명 XLC-4L) 15g, 트리에톡시실릴 프로필이소시아네이트 7.31g 및 테트라히드로퓨란(THF) 150ml을 넣고 혼합한 후, 아르곤이 충전된 상태에서 15시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후, 증발기를 이용해 용매를 제거하여 노블락 경화제의 히드록시기와 실릴작 용기의 농도비, 즉 [OH]: [Si] = 2 : 1 비율을 갖는 실릴화된 노블락 경화제를 얻었다. 얻어진 최종 생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[구조식 2]

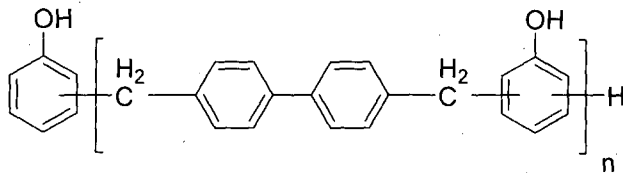


¹H NMR (400MHz, DMSO): δ =9.31(br. s, 3.66H), 7.75(br. s, 1.98H), 7.08-6.68(m, 19.91H), 4.20-3.79(m, 12.84H), 3.32-3.12(m, 4.73H), 1.72-1.54(m, 4.27), 1.24-1.20(m, 18.72H), 0.80-0.61(m, 4.17H).

합성예 5: 실릴화된 노블락 경화제 합성 (바이페닐아라킬 타입 페놀수지)

플라스크에 비페닐 노블락 경화제(구조식 3, Meiwa Plastic Ind.사, 상품명 MEH-7851SS) 15g, 트리에톡시실릴 프로필이소시아네이트 4.57g 및 테트라히드로퓨란(THF) 150ml을 넣고 혼합한 후, 아르곤이 충전된 상태에서 15시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후, 증발기를 이용해 용매를 제거하여 노블락 경화제의 히드록시기와 실릴 작용기의 농도비, 즉 [OH]: [Si] = 3 : 1 비율을 갖는 실릴화된 노블락 경화제를 얻었다. 얻어진 최종 생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[구조식 3]



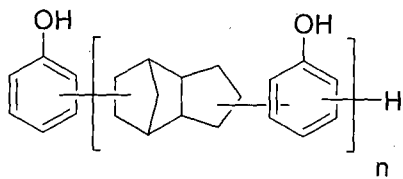
¹H NMR (400MHz, DMSO): δ = 9.41(s, 0.78H), 9.26(s, 0.29H), 9.21(s, 0.59H), 7.88-6.61(m, 20.40H), 4.05-3.70(m, 8.27H), 3.15-2.85(m, 1.15H), 1.69-1.45(m, 1.12H), 1.28-1.05(m, 5.86H), 0.67-0.42(m, 1.16H).

합성예 6: 실릴화된 디시클로펜타디엔 노블락 경화제 합성

플라스크에 디시클로펜타디엔 노블락 경화제(구조식 4, Nippon petrochemicals Co.사, 상품명 DCPDP) 15g, 트리에톡시실릴 프로필이소시아네이트 3.53g 및 테트라히드로퓨란(THF) 150ml을 넣고 혼합한 후, 아르곤이 충전된 상태에서

15시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후, 증발기를 이용해 용매를 제거하여 노블락 경화제의 히드록시기와 실릴 작용기의 농도비, 즉 [OH]: [Si] = 4 : 1 비율을 갖는 실릴화된 노블락 경화제를 얻었다. 얻어진 최종 생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[구조식 4]



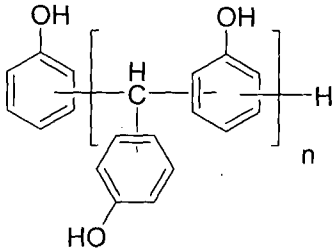
¹H NMR (400MHz, DMSO): δ = 9.30(br.s, 3.11H), 7.80(br.s, 0.76H), 7.39-6.59(m, 23.00H), 3.79-3.51(m, 7.88H), 3.10-2.61(m, 8.18H), 2.25-1.00(m, 50.26H), 0.65-0.51(m, 1.61H)

합성에 7: 실릴화된 노블락 경화제 합성(다관능성 페놀수지)

플라스크에 다관능성 노블락 경화제(구조식 5, Meiwa Plastic Ind.사, 상품명 MEH-7500-3S) 15g, 트리에톡시실릴 프로필이소시아네이트 7.22g 및 테트라히드로푸란(THF) 150ml을 넣고 혼합한 후, 아르곤이 충전된 상태에서 15시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후, 증발기를 이용해 용매를 제거하여 노블락 경화제의 히드록시기와 실릴 작용기의 농도비, 즉 [OH]: [Si] = 4 : 1 비율을 갖는 실릴화된 노블락 경화제를 얻었다. 얻어진 최종 생성물의 NMR

데이터는 다음과 같다.

[구조식 5]

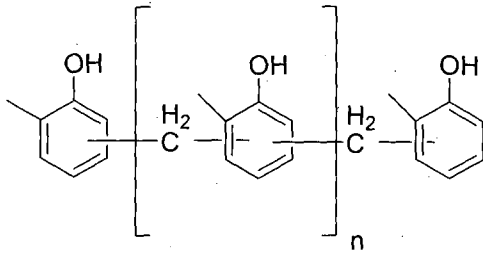


¹H NMR (400MHz, DMSO): δ =9.19(br. s, 6.29H), 7.05-6.51(m, 26.00H), 5.91(s, 0.57H), 5.58(m, 0.74H), 3.87-3.45(m, 12.75H), 3.15-2.91(m, 3.72H), 1.54-1.48(m, 3.90H), 1.20-1.16(m, 18.45H), 0.67-0.50(m, 3.33H)

합성에 8: 실릴화된 크레졸노블락 경화제 합성

플라스크에 크레졸 노블락 경화제(구조식 6, DIC Corporation.사, 상품명 KA-1163) 15g, 트리에톡시실릴 프로필이소시아네이트 6.29g 및 테트라히드로퓨란(THF) 150ml을 넣고 혼합한 후, 아르곤이 충전된 상태에서 15시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후, 증발기를 이용해 용매를 제거하여 노블락 경화제의 히드록시기와 실릴 작용기의 농도비, 즉 [OH]: [Si] = 4 : 1 비율을 갖는 실릴화된 노블락 경화제를 얻었다. 얻어진 최종 생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[구조식 6]

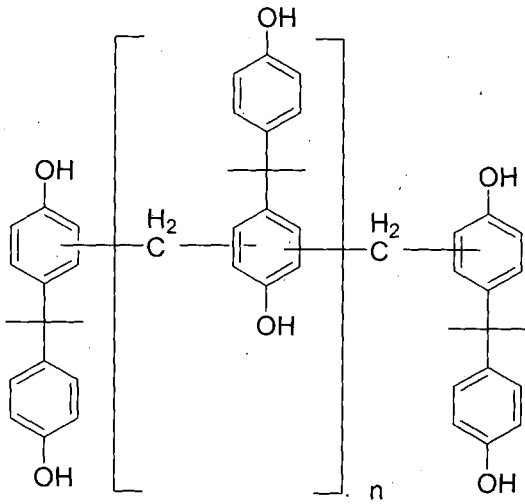


¹H NMR (400MHz, DMSO): δ=9.32(br.s, 2.99H), 7.77(br.s, 0.77H), 7.02-6.89(m, 10H), 4.24-3.36(m, 12.25H), 3.18-3.01(m, 1.89H), 2.24-2.10(m, 12.88H), 1.73-1.40(m, 1.88H), 1.20-1.14(m, 9.99H), 0.64-0.50(m, 1.60H)

합성에 9: 실릴화된 비스페놀A 노블락계 경화제 합성

플라스크에 비스페놀A 노블락계 경화제(구조식 7, DIC Corporation.사, 상품명 VH-4150) 15g, 트리에톡시실릴 프로필이소시아네이트 6.29g 및 테트라히드로퓨란(THF) 150ml을 넣고 혼합한 후, 아르곤이 충전된 상태에서 15시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후, 증발기를 이용해 용매를 제거하여 노블락 경화제의 히드록시기와 실릴 작용기의 농도비, 즉 [OH]: [Si] = 4 : 1 비율을 갖는 실릴화된 노블락 경화제를 얻었다. 얻어진 최종 생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[구조식 7]

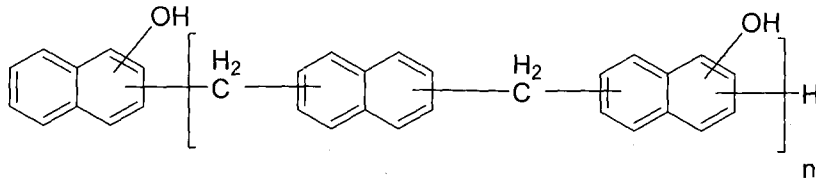


¹H NMR (400MHz, DMSO): δ =9.31(br.s, 7.65H), 7.76(br.s, 1.76H), 7.20-7.05(m, 16.00H), 6.89-6.75(m, 17.58H), 4.22-3.79(m, 37.28H), 3.36-3.28(m, 4.23H), 1.62-1.20(m, 62.11H), 0.67-0.51(m, 3.95H)

합성예 10: 실릴화된 나프탈렌 노블락 경화제 합성

플라스크에 나프탈렌 노블락 경화제(구조식 8, Nippon Kayaku Co.사, 상품명 KAYAHARD CBN) 15g, 트리에톡시실릴 프로필이소시아네이트 5.38g 및 테트라히드로퓨란(THF) 150ml을 넣고 혼합한 후, 아르곤이 충전된 상태에서 15시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후, 증발기를 이용해 용매를 제거하여 노블락 경화제의 히드록시기와 실릴 작용기의 농도비, 즉 [OH]: [Si] = 4 : 1 비율을 갖는 실릴화된 노블락 경화제를 얻었다. 얻어진 최종 생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[구조식 8]



¹H NMR (400MHz, DMSO): δ = 9.30(br.s, 3.51H), 7.75 (br.s 0.72H), 8.03-7.51(m, 11.99H), 7.39-6.85(m, 15.43H), 4.40-3.60(m, 23.77H), 3.35-3.25(m, 2.30H), 1.69-1.38(m, 2.21H), 1.21-1.05(m, 11.88H), 0.68-0.45(m, 1.92H)

물성평가:경화물 제조 및 내열특성 평가

1. 에폭시 복합체 제조

(1)에폭시 유리섬유 복합체(경화물) 제조

하기 표 1의 조성으로, 에폭시 화합물, 및 실리카 슬러리(고형분 함량 70wt%, 메틸에틸케톤용매, 실리카 평균 크기 1 μ m)를 N,N-다이메틸아세트아마이드에 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 경화 촉매를 넣고 10분간 더 혼합하여 실릴 경화제를 포함한 바인더 용액을 얻었다. 이 바인더 용액에 유리섬유(Nittobo사, T-glass)를 침지하여 실릴화된 경화제를 포함하는 에폭시 유리섬유 복합물을 제조하였다. 그 후, 상기 복합물을 100℃로 가열된 진공 오븐에 넣어 용매를 제거한 다음 120℃로 예열된

핫 프레스에서 120℃에서 2시간, 180℃에서 2시간 그리고 200℃ ~ 230℃의 온도에서 2시간 동안 경화시켜서 유리섬유 복합체 (4mm×16mm×0.1mm)을 얻었다.

(2) 에폭시 필러 복합체(경화물)의 제조

하기 표 2의 조성으로, 에폭시 화합물, 실리카 슬러리(분산용액: 메틸에틸케톤 용매, 실리카 평균 크기 1 μ m) 및 폴리비닐아세탈을 N,N-다이메틸아세트아마이드에 고형분 함량이 40wt%이 되도록 녹인다. 이 혼합액을 1500 rpm의 속도로 1 시간 30분 혼합한 후, 경화제를 넣고 추가로 30분간 더 혼합하였다. 상기 혼합물을 100℃로 가열된 진공 오븐에 넣어 용매를 제거한 다음 120℃로 예열된 핫 프레스에서 120℃에서 2시간, 180℃에서 2시간 그리고 200℃ ~ 230℃ 에서 2시간 동안 경화시켜서 에폭시 필러(무기입자) 복합체(5mm×5mm×3mm)를 얻었다.

2. 내열 물성 평가

상기한 방법으로 제조된 복합체의 내열특성을 평가하기 위하여, 온도에 따른 치수변화를 열-기계 분석기(Thermo-mechanical Analyzer)를 이용하여 평가하여 하기 표 1과 표 2에 나타내었다. 또한 도 1에는 실시예 1과 비교예 1 (표1)에서 얻어진 결과를 나타내었다. 이때 유리섬유복합필름의 시편은 4×16×0.1(mm³)의 크기로, 필러복합체의 시편은 5×5×3(mm³)의 크기로 제조하였다.

표1, 표2 및 도 1에 나타난 바와 같이 본 발명에 의해 획득한 경화물은

유리전이온도를 나타내지 않는 것(Tg-less)을 확인할 수 있었다.

하기 표 1 및 2 에서 유리전이온도가 있는 복합체의 경우, 유리전이온도 이전 ($T < T_g$) 과 유리전이온도이후 ($T > T_g$)의 CTE 값이 달라서, 이를 각각 α_1 과 α_2 로 표기한다. 따라서, α_1 ($T < T_g$)는 유리전이온도 이전의 온도구간에서의 CTE 값을 의미하는 것이다. 한편, 통상적으로 복합체 시료의 CTE 는 α_1 값을 사용하므로, 하기 표 1 및 2 에 α_1 ($T < T_g$)값을 나타내었다.

【표 1】 유리섬유 복합체

		에폭시 화합물 (합성예 번호)	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	비교예1	
조성 (g)	에 폭 시	DGEBA ⁽¹⁾							5.00	
		EXA4700 ⁽²⁾	5.00	5.00	5.00		5.00	5.00		
		YX4000H ⁽³⁾				5.00				
		polydis ⁽⁴⁾								
	경 화 제	합성예1	7.37							
		합성예2		9.04						
		합성예3			7.26					
		합성예4				11.72				
		합성예5					12.89			
		합성예8						7.78		
		HF-1M ⁽⁵⁾								2.84
	TPP ⁽⁶⁾									
	2E4MZ ⁽⁷⁾	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	
	폴리비닐아세탈	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	
	실리카	24.11	27.21	23.90	32.18	34.36	24.86	15.67		
유리섬유타입	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		
레진 함량 (wt%)	49%	46%	50%	50%	49%	51%	49%			
내열 특성	CTE (ppm/°C)	α_1 (T<Tg)	4.2	3.5	4.1	3.3	3.7	4.2	5.9	
	Tg (°C)		Tg-Less	Tg-Less	Tg-Less	Tg-Less	Tg-Less	Tg-Less	180	

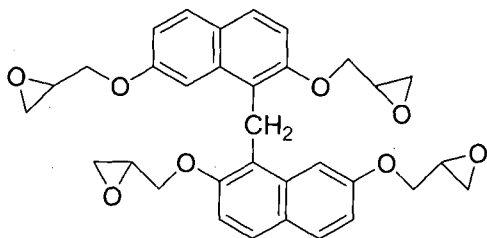
【표 2】 필러 복합체

		화합물 (합성예 번호)	실시예7	실시예8	실시예9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예2	
조성 (g)	에 폭 시	DGEBA ⁽¹⁾			3.00					
		EXA4700 ⁽²⁾	3.00	3.00		3.00	3.00	3.00		
		YX4000H ⁽³⁾							3.00	
		polydis ⁽⁴⁾	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	
	경 화 제	합성예1	3.97							
		합성예2		4.87						
		합성예3			4.00					
		합성예4				8.86				
		합성예5					8.18			
		합성예8						4.94		
		HF-1M ⁽⁵⁾								2.13
	TPP ⁽⁶⁾	0.02	0.02						0.02	
	2E4MZ ⁽⁷⁾			0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
	폴리비닐아세탈	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	
	실리카	46.92	52.02	47.09	74.63	70.78	52.42	36.49		
필러함량(wt%)	85	85	85	85	85	85	85	85		
내열 특성	CTE (ppm/°C)	α_1 (T<T _g)	5.45	5.41	7.97	7.05	7.19	7.06	8.57	
	T _g (°C)		T _g -Less	T _g -Less	T _g -Less	T _g -Less	T _g -Less	T _g -Less	150	

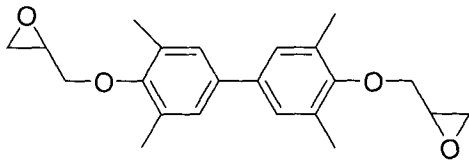
주: 상기 표 1 및 2에서 사용된 화합물은 다음과 같음.

(1) DGEBA: Diglycidyl ether of bisphenol A, Aldrich사, EEW=190

(2) EXA4700: 바이나프탈렌계 에폭시 (EEW=162, DIC사)

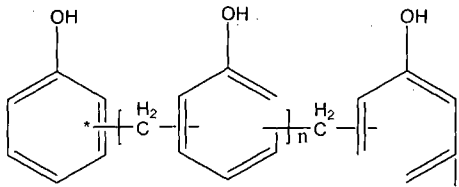


(3) YX4000H : 바이페닐계 에폭시 (三菱化學(株))



(4) polydis: 고무 개질된 에폭시 (Struktol사)

(5) HF-1M: 페놀노블락계 경화제 (Meiwa Plastic Industries, HEW=107)



(6) TPP: 트리페닐포스핀 (Aldrich사)

(7) 2E4MZ: 2-에틸-4-메틸 이미다졸 (Aldrich사)

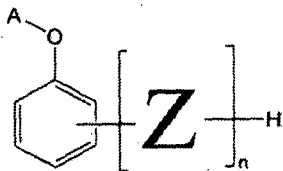
상기 표1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 에폭시 수지 및 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제를 포함하는 실시예 1 내지 실시예 12의 복합체는 알콕시실릴기를 갖지 않은 에폭시 수지 및 기존의 노블락 경화제를 포함하는 비교예 1 및 비교예 2의 복합체에 비하여 낮은 CTE를 나타낼 뿐만 아니라 유리전이온도를 나타내지 않는 것으로(Tg-less, TgL), 내열성이 향상됨을 알 수 있었다.

【특허청구범위】

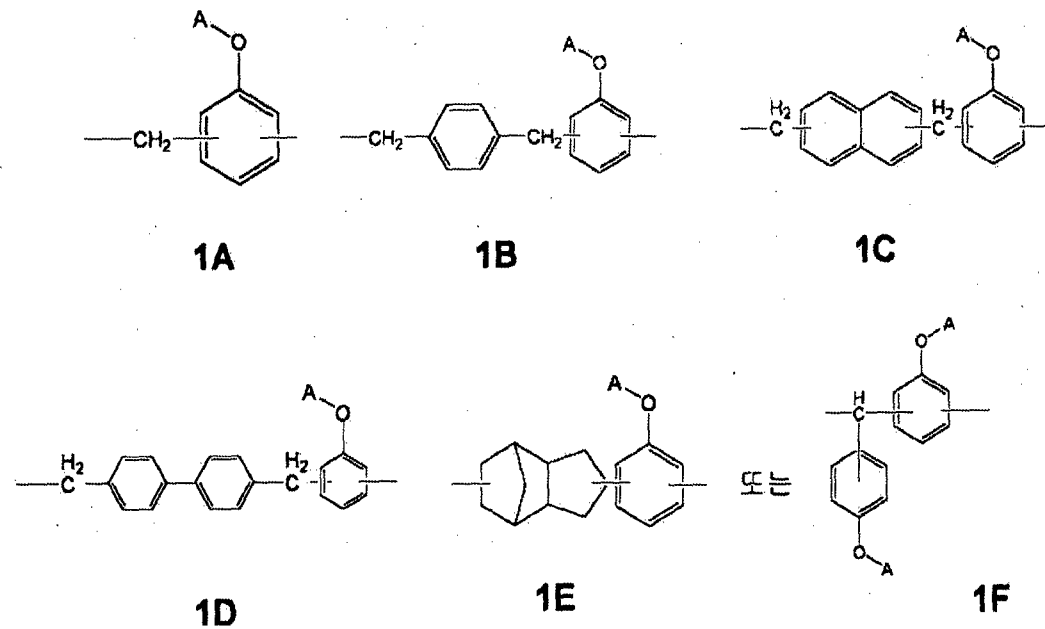
【청구항 1】

하기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제.

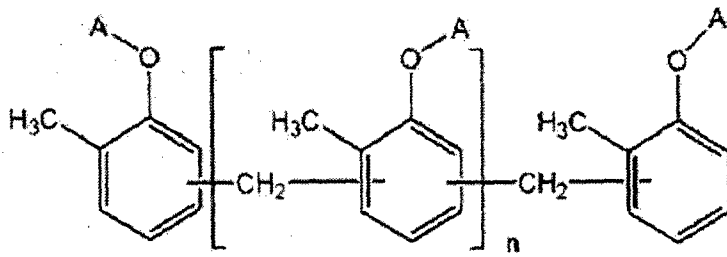
[화학식 I-1]



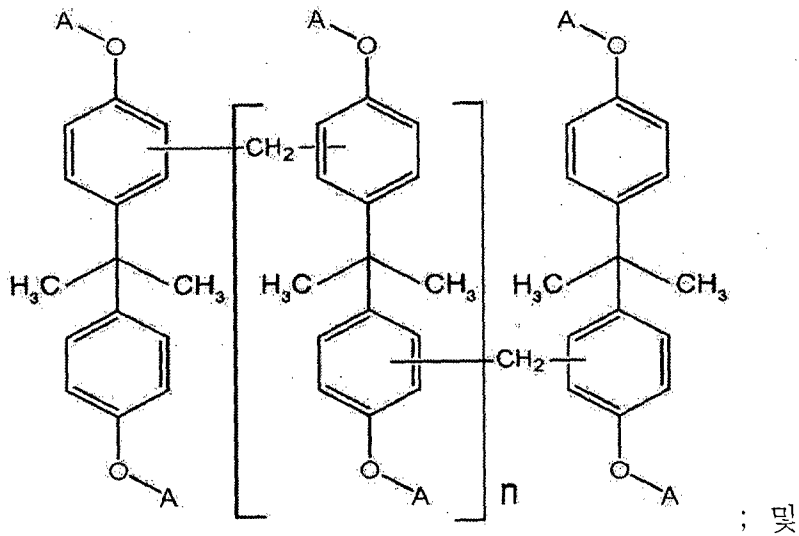
(상기 화학식 I-1에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



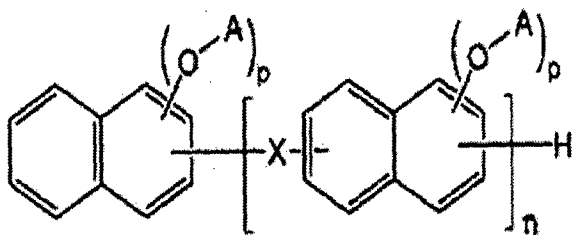
[화학식 I-2]



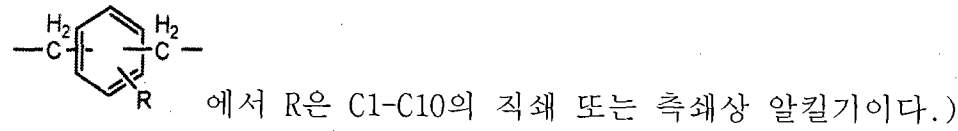
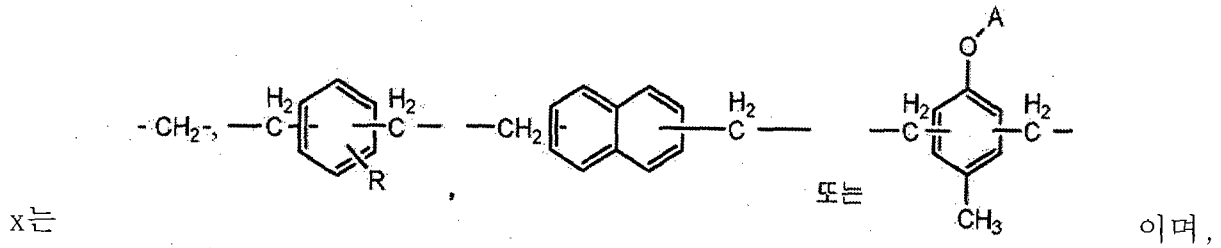
[화학식 I-3]



[화학식 I-4]



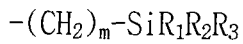
(상기 화학식 I-4에서 p는 1 또는 2이며,



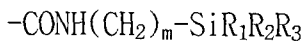
(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

적어도 하나의 A는 하기 화학식 A2 또는 A3이고, 적어도 하나가 A2인 경우에, 나머지 A는 하기 화학식 B2 또는 수소이고, 적어도 하나가 A3인 경우에, 나머지 A는 수소이며, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 A2]

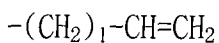


[화학식 A3]



(상기 화학식 A2 및 A3에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 혹은 분지쇄 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

[화학식 B2]



(식중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

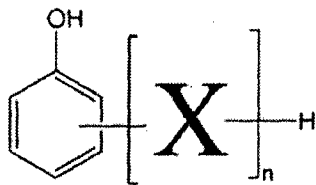
【청구항 2】

염기 및 임의의 용매 존재 하에서 하기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질과 하기 화학식 II의 알케닐 화합물을 반응시켜서 하기 화학식 IB-1 내지 IB-4 중 하나의 중간생성물을 형성하는 제1 단계; 및

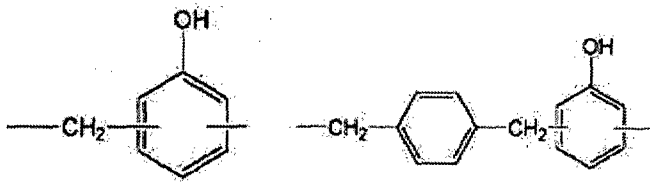
백금촉매 및 임의의 용매 존재 하에서 상기 화학식 IB-1 내지 IB-4 중 하나의 중간생성물과 하기 화학식 IIIA의 알콕시실란을 반응시켜서 화학식 A2의 구조를 갖는 화학식 I-1 내지 화학식 I-4 중 하나의 화합물을 형성하는 제2 단계를 포함하는,

화학식 I-1 내지 화학식 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법.

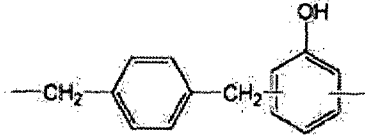
[화학식 IA-1]



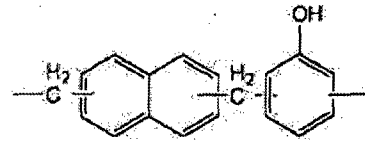
(상기 화학식 IA-1에서, X는 하기 화학식 2A 내지 2F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



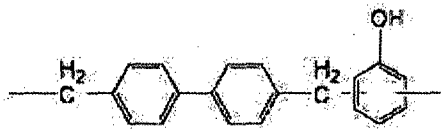
2A



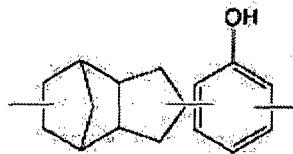
2B



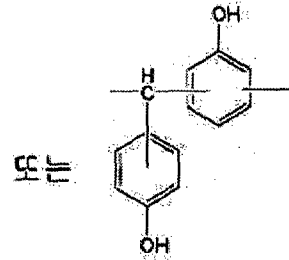
2C



2D

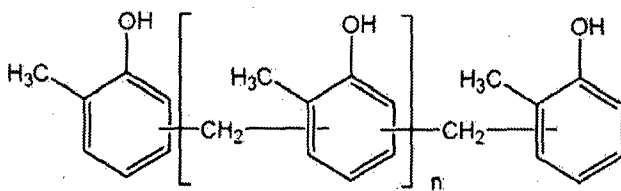


2E

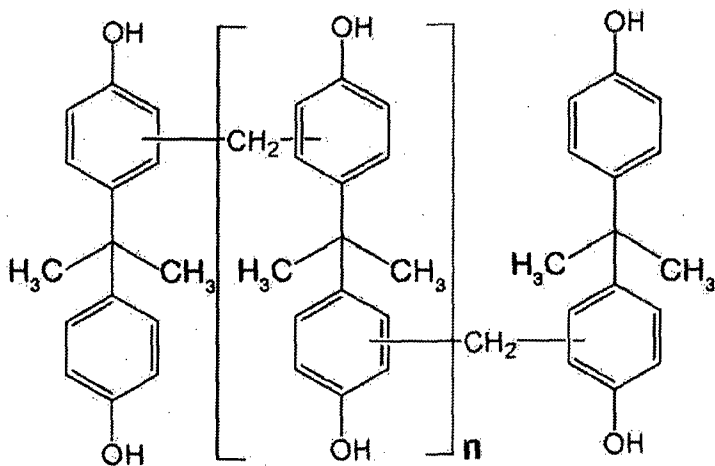


2F

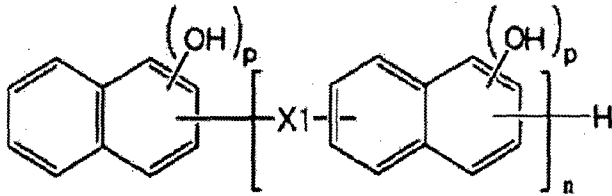
[화학식 IA-2]



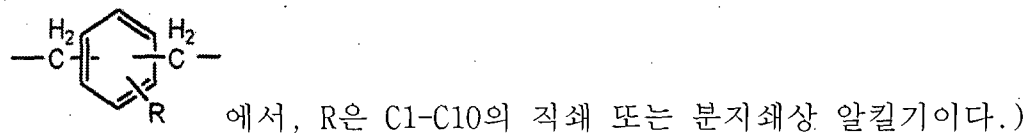
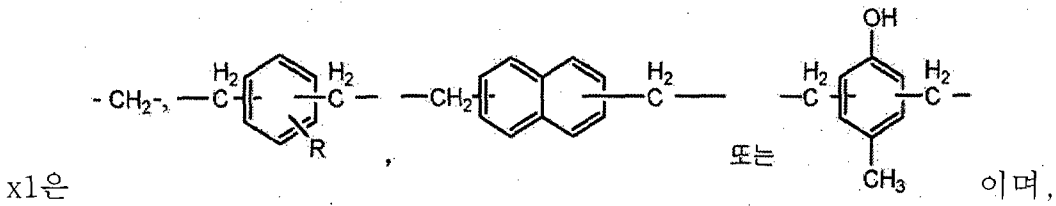
[화학식 IA-3]



[화학식 IA-4]

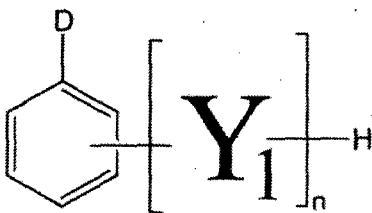


(화학식 IA-4 중, p는 1 또는 2이며,

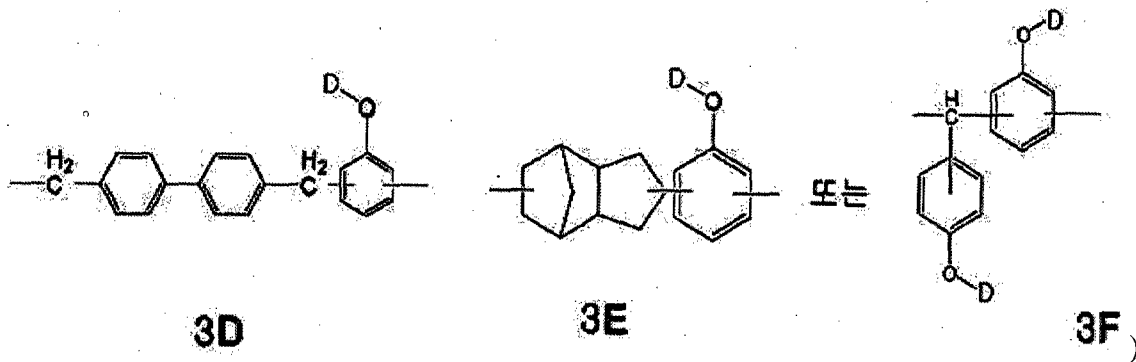
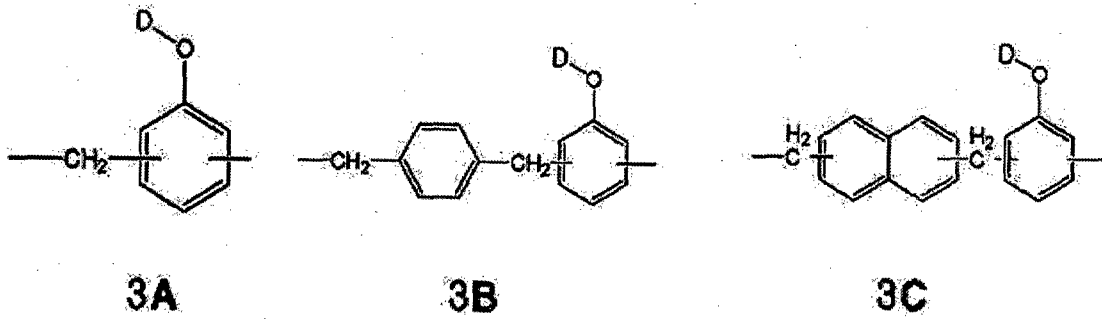


(상기 화학식 IA-1 내지 IA-4에서, n은 1이상의 정수이다.)

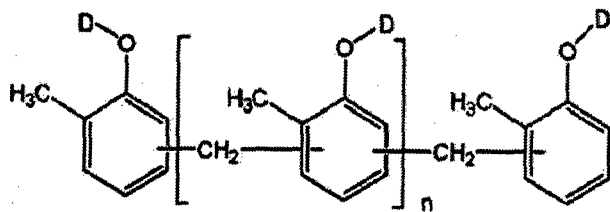
[화학식 IB-1]



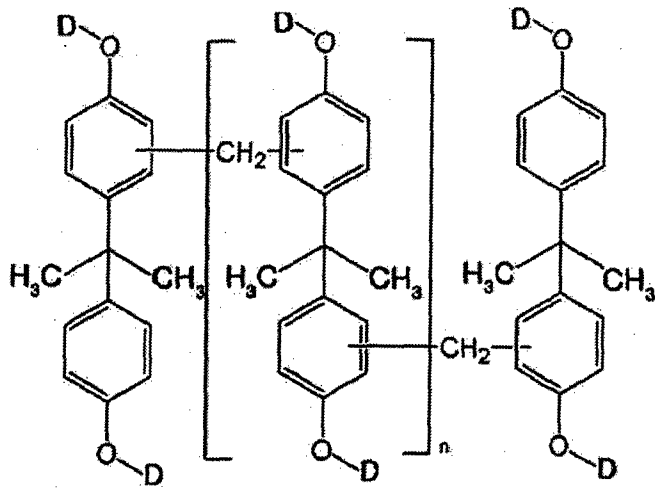
(상기 식에서, Y1은 하기 화학식 3A 내지 3F로 구성되는 그룹 중의 하나이다.



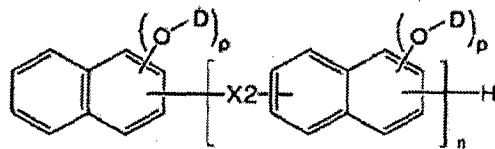
[화학식 IB-2]



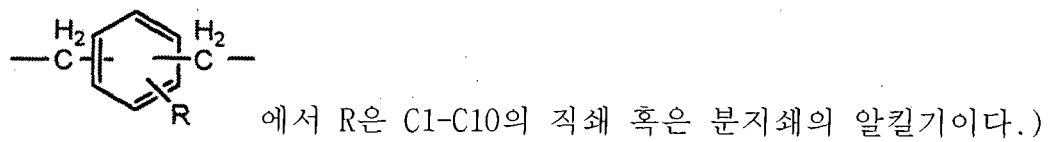
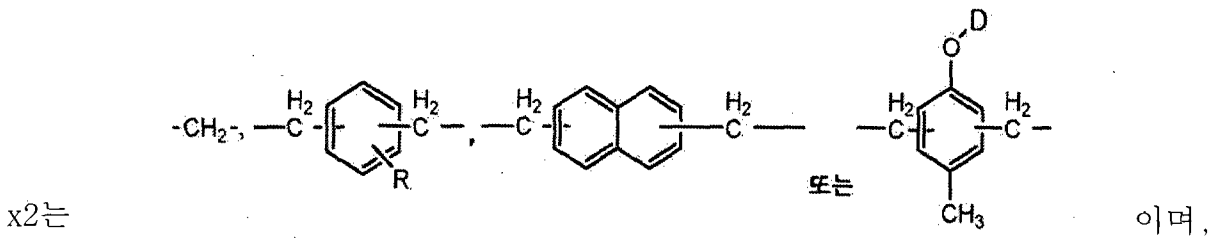
[화학식 IB-3]



[화학식 IB-4]

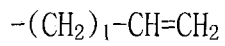


(상기 화학식 IB-4에서, p는 1 또는 2이고,



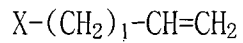
(상기 화학식 IB-1 내지 IB-4에서, 적어도 하나의 D는 하기 화학식 B2이고, 나머지는 수소일 수 있으며, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 B2]



(식중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

[화학식 II]



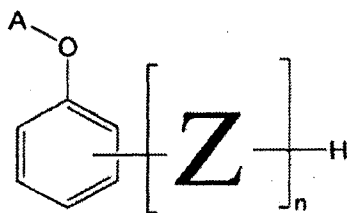
(식중, 1은 1 내지 8의 정수이고, X는 Cl, Br, I, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CF}_3$, 또는 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 이다.)

[화학식 IIIA]

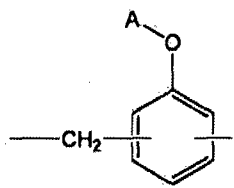


(상기 식에서, R_a 내지 R_c 중 적어도 하나는 직쇄 혹은 분지쇄 C1-C5 알콕시기이고, 나머지는 직쇄 혹은 분지쇄 C1-C10 알킬기이다.)

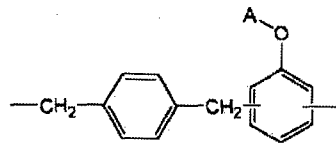
[화학식 I-1]



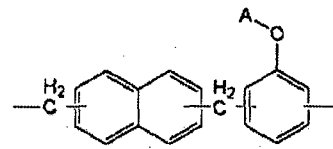
(상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



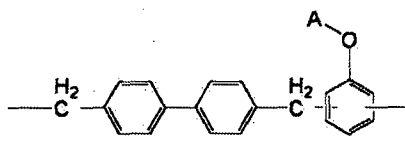
1A



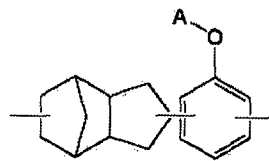
1B



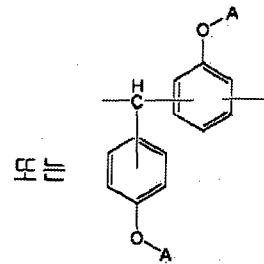
1C



1D

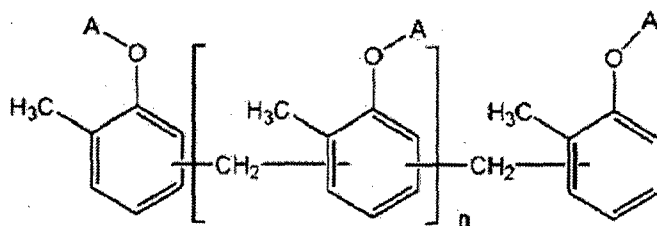


1E

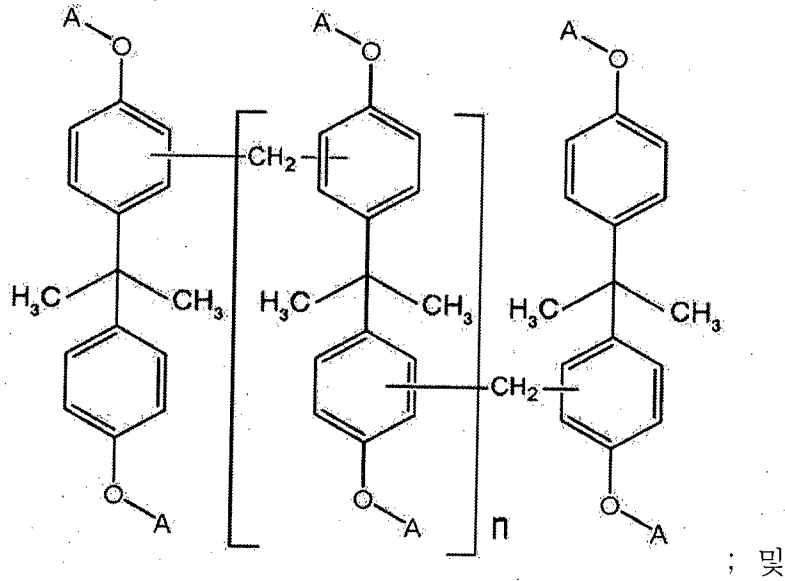


1F

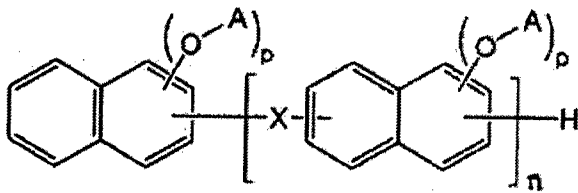
[화학식 1-2]



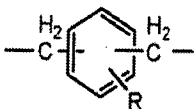
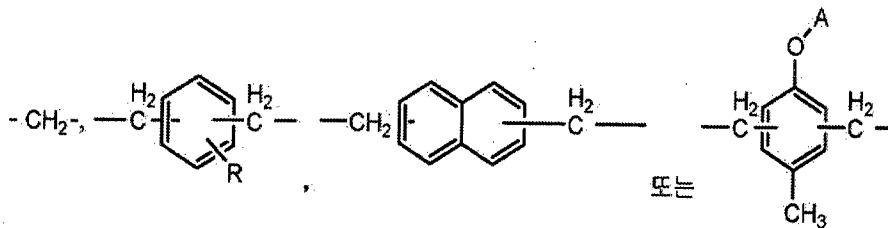
[화학식 I-3]



[화학식 I-4]



(상기 화학식 I-4에서, p는 1 또는 2이고,

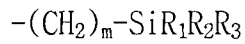


에서 R은 C1-C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서, 적어도 하나의 A는 하기 화학식 A2이고,

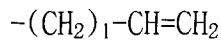
나머지는 하기 화학식 B2 또는 수소이고, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 A2]



(상기 화학식 A2에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 혹은 분지쇄 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

[화학식 B2]



(식중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 제1단계는 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 상기 화학식 II의 알케닐 화합물의 알킬렌기가 0.1 내지 10 당량이 되도록 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법.

【청구항 4】

제2항에 있어서, 상기 제1 단계는 - 20℃ 내지 100℃로 1시간 내지 120시간 동안 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법.

【청구항 5】

제2항에 있어서, 상기 제2 단계는 상기 화학식 IB-1 내지 IB-4 중 하나의 중간생성물의 알케닐 그룹 1당량에 대하여 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법.

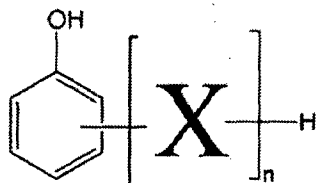
【청구항 6】

제2항에 있어서, 상기 제2 단계는 - 20℃ 내지 120℃로 1시간 내지 72시간 동안 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법.

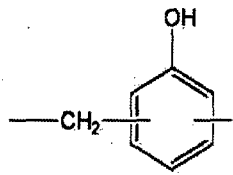
【청구항 7】

임의의 염기 및 임의의 용매 존재하에서 하기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질과 하기 화학식 IIIB의 알콕시실란을 반응시켜서 화학식 A3의 구조를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4 중 하나의 화합물을 형성하는 알콕시실릴화 단계를 포함하는, 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노블락 경화제의 제조방법.

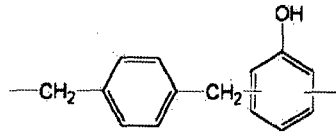
[화학식 IA-1]



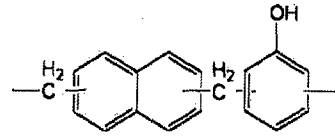
(상기 화학식 IA-1에서 X는 하기 화학식 2A 내지 2F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



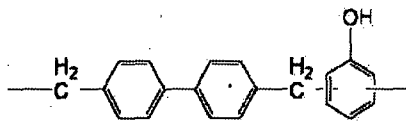
2A



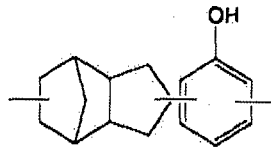
2B



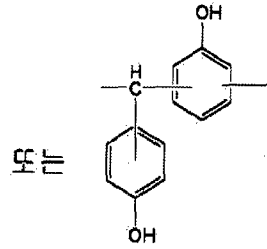
2C



2D

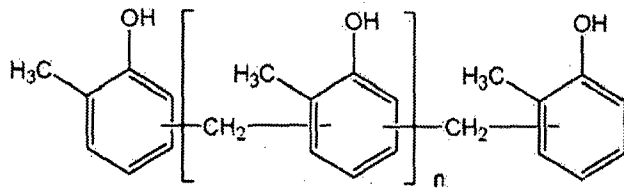


2E

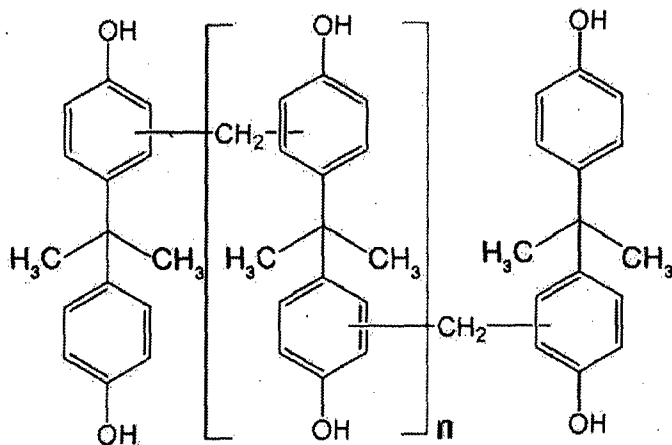


2F

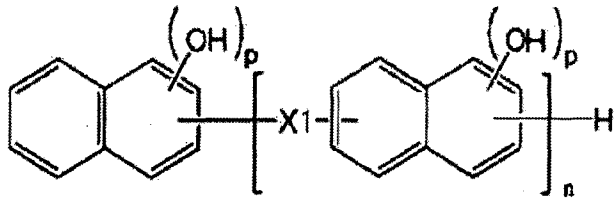
[화학식 IA-2]



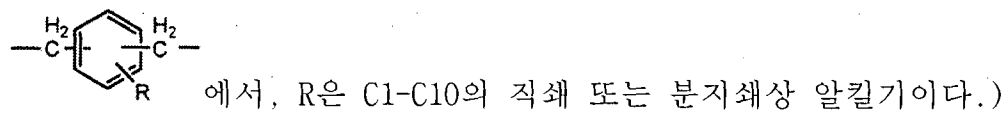
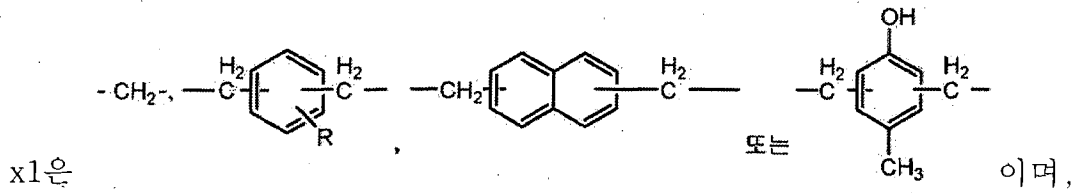
[화학식 IA-3]



[화학식 IA-4]

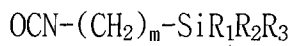


(상기 화학식 IA-4 중, p는 1 또는 2이고,



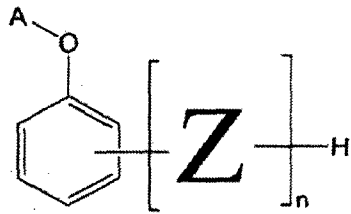
(상기 화학식 IA-1 내지 IA-4에서, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 IIIB]

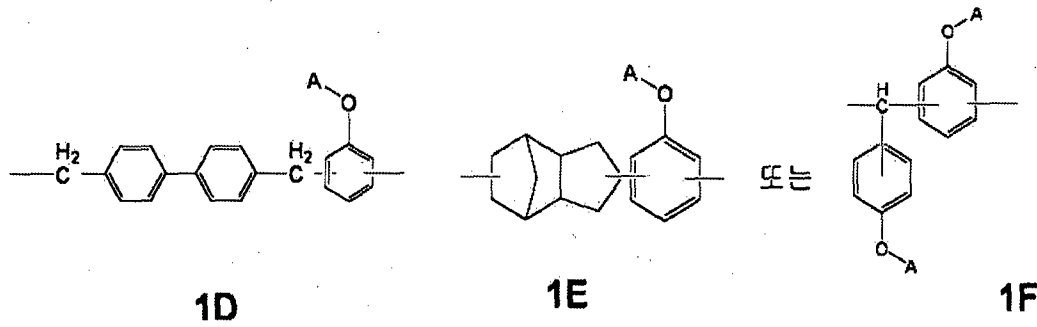
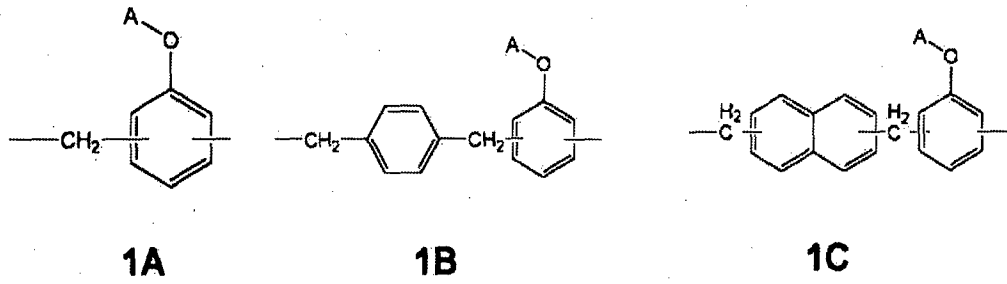


(상기 화학식 IIIB에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 혹은 분지쇄 알콕시기이고 나머지는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

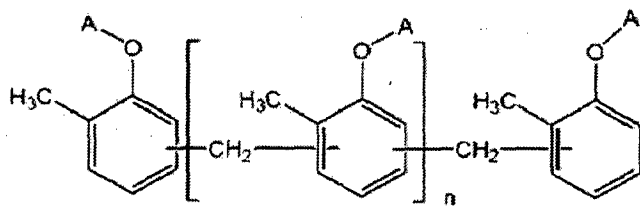
[화학식 I-1]



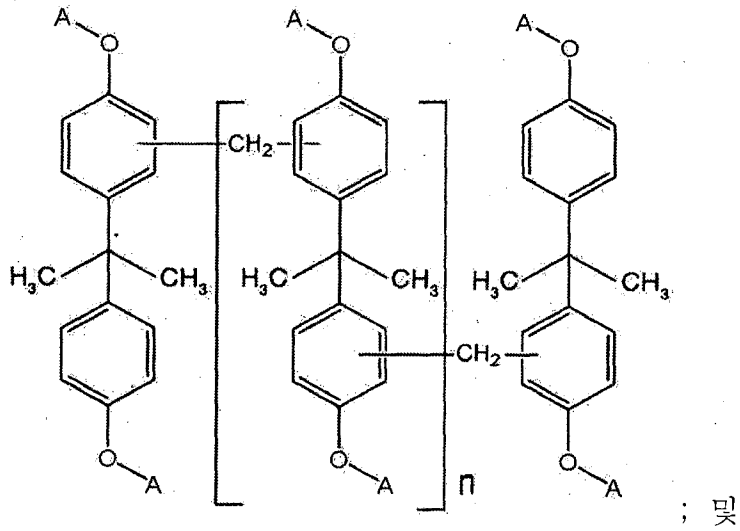
(상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



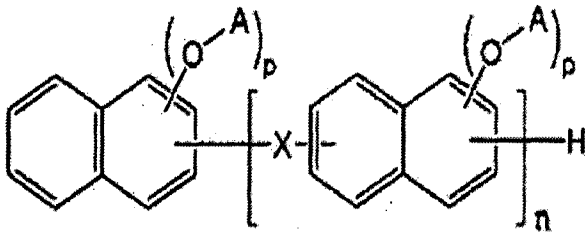
[화학식 I-2]



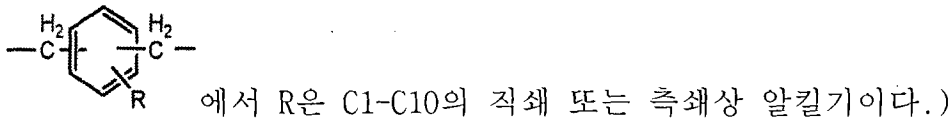
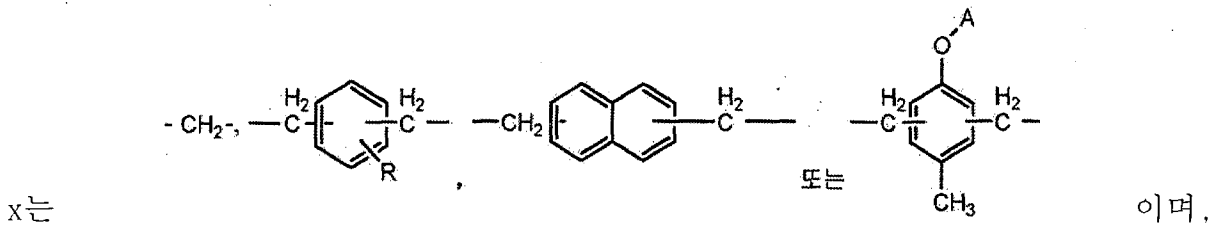
[화학식 I-3]



[화학식 I-4]

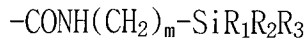


(상기 화학식 I-4에서, p는 1 또는 2이고,



(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서, 적어도 하나의 A는 하기 화학식 A3이고, 나머지는 수소이며, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 A3]



(상기 화학식 A3에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 혹은 분지쇄 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 알콕시실릴화 단계는 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4중 하나의 출발물질의 히드록시기 1당량에 대하여 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제의 제조방법.

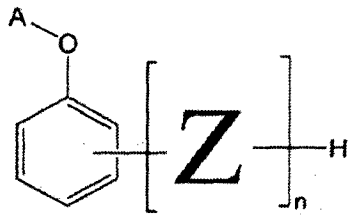
【청구항 9】

제7항에 있어서, 상기 알콕시실릴화 단계는 - 20℃ 내지 120℃로 1시간 내지 72시간 동안 반응시켜 수행되는 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제의 제조방법.

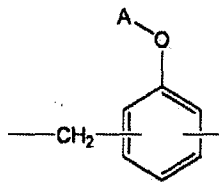
【청구항 10】

에폭시 수지 및 하기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락 경화제를 포함하는 조성물.

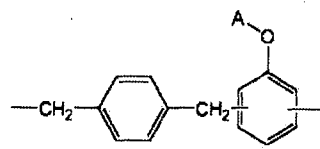
[화학식 I-1]



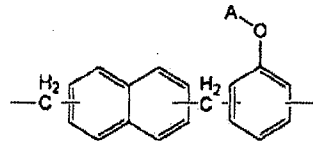
(상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



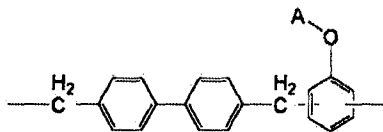
1A



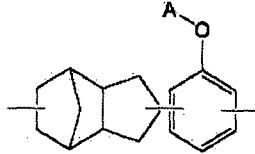
1B



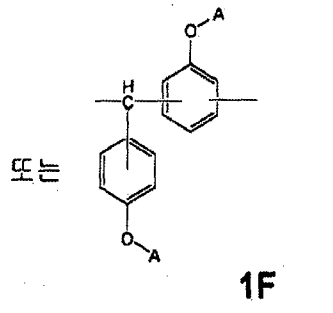
1C



1D

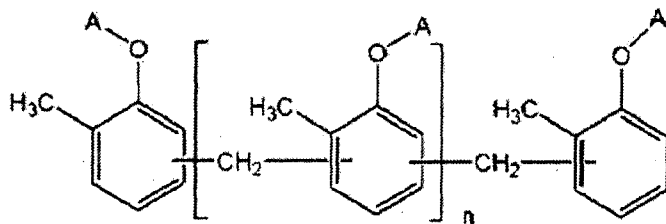


1E

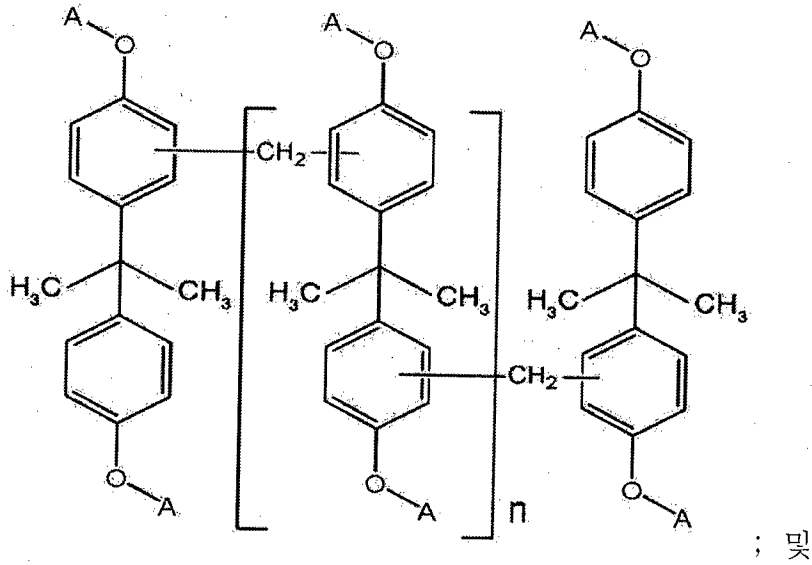


1F

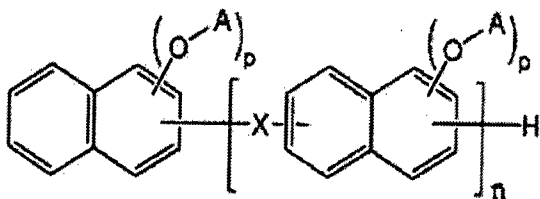
[화학식 I-2]



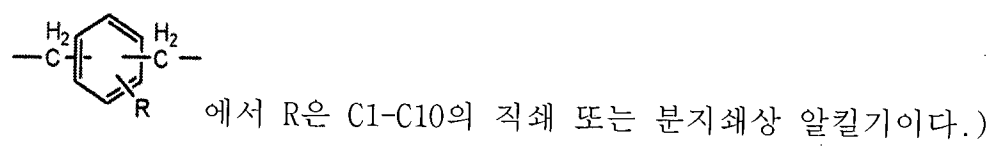
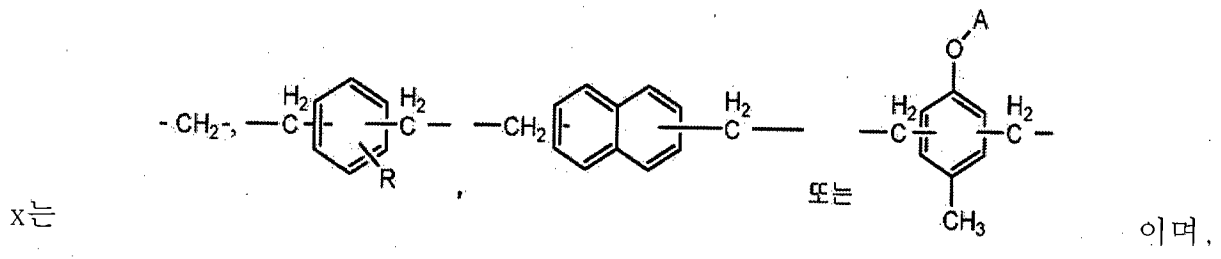
[화학식 I-3]



[화학식 I-4]



(상기 화학식 I-4에서, p는 1 또는 2이고,

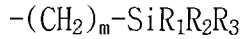


(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

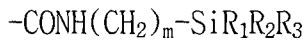
적어도 하나의 A는 하기 화학식 A2 또는 A3이고, 적어도 하나가 A2인 경우에,

나머지 A는 하기 화학식 B2 또는 수소이고, 적어도 하나가 A3인 경우에, 나머지 A는 수소이며, n은 1이상의 정수이다.)

[화학식 A2]

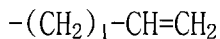


[화학식 A3]



(상기 화학식 A2 및 A3에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 혹은 분지쇄 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

[화학식 B2]



(식 중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 에폭시 수지는 글리시딜에테르계 에폭시 수지, 글리시딜계 에폭시 수지, 글리시딜아민계 에폭시 수지, 및 글리시딜에스테르계 에폭시 수지로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 조성물.

【청구항 12】

제11항에 있어서, 상기 에폭시 수지는 코어구조로 비스페놀, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 지환족, 지방족, 또는 노볼락 유닛을 갖는 조성물.

【청구항 13】

제11항에 있어서, 상기 에폭시 수지는 알콕시실릴기를 갖거나 갖지 않는 에폭시 수지를 포함하는 조성물.

【청구항 14】

제10항에 있어서, 충전제로서 무기입자 및 섬유로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 추가로 포함하는 조성물.

【청구항 15】

제14항에 있어서, 상기 무기입자는 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소, 질화알루미늄, 및 실세스퀴옥산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 조성물.

【청구항 16】

제14항에 있어서, 상기 무기입자는 상기 조성물의 고형분 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 95wt%로 포함되는 조성물.

【청구항 17】

제16항에 있어서, 상기 무기입자는 상기 조성물의 고형분 총 중량을 기준으로 30wt% 내지 95wt%로 포함되는 조성물.

【청구항 18】

제16항에 있어서, 상기 무기입자는 상기 조성물의 고형분 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 60wt%로 포함되는 조성물.

【청구항 19】

제14항에 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 조성물.

【청구항 20】

제19항에 있어서, 상기 섬유는 E 유리섬유인 조성물.

【청구항 21】

제19항에 있어서, 상기 섬유는 T 유리섬유인 조성물.

【청구항 22】

제14항에 있어서, 상기 섬유는 상기 조성물의 고형분 총 중량에 대하여 10 wt% 내지 90wt%로 포함되는 조성물.

【청구항 23】

제14항에 있어서, 상기 충전제로서 섬유를 포함하는 경우에, 무기입자를 추가로 포함하는 조성물.

【청구항 24】

제10항에 있어서, 알콕시실릴기 반응촉매를 추가로 포함하는 조성물.

【청구항 25】

제24항에 있어서, 상기 알콕시실릴기 반응촉매는 질산, 황산, 염산, 아세트산, 인산, 암모니아, KOH, NH_4OH , 아민, 전이 금속 알콕사이드, 및 주석(tin) 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 조성물.

【청구항 26】

제24항에 있어서, 상기 반응촉매는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 수지에 대하여 0.01 phr 내지 10 phr로 포함되는 조성물.

【청구항 27】

제24항에 있어서, 물을 추가적으로 포함하는 조성물.

【청구항 28】

제10항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 전자재료.

【청구항 29】

제10항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 기판.

【청구항 30】

제10항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 필름.

【청구항 31】

제10항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물로 이루어진 기재층 상에 금속층을 포함하는 적층판.

【청구항 32】

제31항의 적층판을 포함하는 인쇄배선판.

【청구항 33】

제32항의 인쇄배선판을 포함하는 반도체 장치.

【청구항 34】

제10항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 반도체 패키징 재료.

【청구항 35】

제34항의 반도체 패키징 재료를 포함하는 반도체 장치.

【청구항 36】

제10항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 접착제.

【청구항 37】

제10항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 도료.

【청구항 38】

제10항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 복합재료.

【청구항 39】

제10항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 프리프레그.

【청구항 40】

제39항의 프리프레그에 금속층이 배치된 적층판.

【청구항 41】

제10항 내지 제27항 중 어느 한 항의 조성물의 경화물.

【청구항 42】

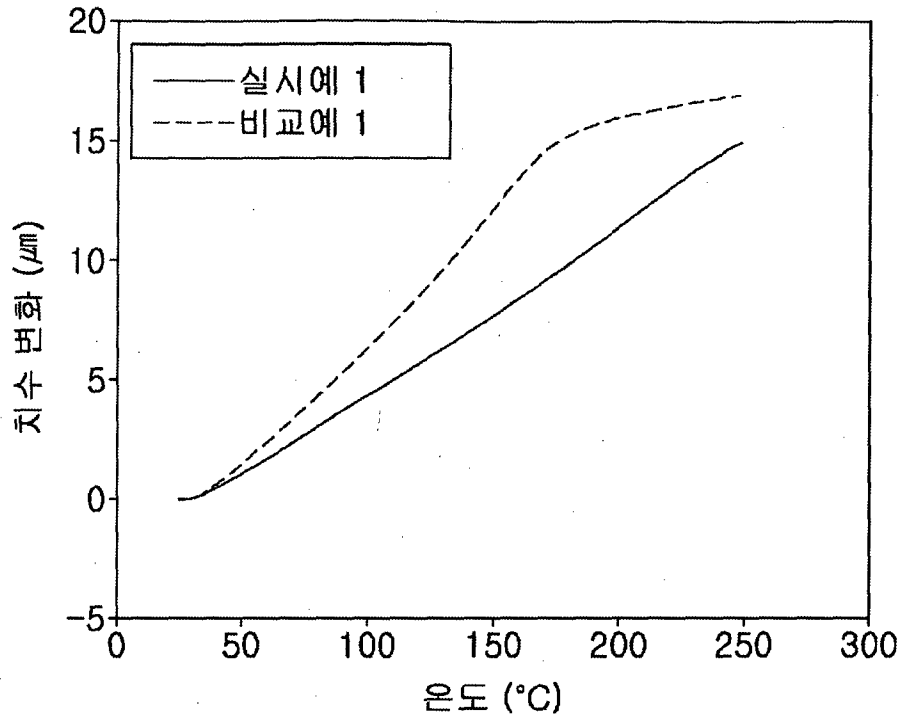
제41항에 있어서, 열팽창계수가 60ppm/°C 이하인 조성물의 경화물.

【청구항 43】

제41항에 있어서, 유리전이온도가 100°C 보다 높거나 유리전이온도를 나타내지 않는 조성물의 경화물.

【도면】

【도 1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/000243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/40(2006.01)i, C08K 5/04(2006.01)i, C08K 5/54(2006.01)i, C08L 63/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 59/40; C08G 77/52; C08L 61/04; C08G 59/62; C08G 8/10; C08G 8/28; C08F 283/12; C08K 5/04; C08K 5/54; C08L 63/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: silyl alkoxy group, novolac, hardening agent, epoxy resin, filler, inorganic particle, reaction catalyst, lamination plate, printed wiring board, semiconductor device, paint, adhesive, composite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6875807 B2 (DURAIRAJ, Raj B. et al.) 05 April 2005 See column 13, lines 14-52; and claims 1-13.	1,7-9
A		2-6,10-43
A	KR 10-2001-0071125 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 28 July 2001 See page 2, line 10 - page 4, line 28; and claims 1-17.	1-43
A	US 5177157 A (AKAMATSU, Shoji) 05 January 1993 See column 1, line 65 - column 2, line 47; and column 3, lines 25-62.	1-43
A	US 7365135 B2 (YANG, Jeng-Cheng et al.) 29 April 2008 See column 1, line 55 - column 3, line 17.	1-43
A	KR 10-2007-0114164 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 29 November 2007 See paragraphs [0121]-[0135], [0140] and [0159]-[0162]; and claims 1-9 and 14-19.	1-43

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

31 MARCH 2015 (31.03.2015)

Date of mailing of the international search report

31 MARCH 2015 (31.03.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR


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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/000243

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 6875807 B2	05/04/2005	JP 2007-502356 A	08/02/2007
		KR 10-1021158 B1	03/03/2011
		KR 10-2006-0113417 A	09/02/2006
		US 2004-0241331 A1	02/12/2004
		US 2005-0154151 A1	14/07/2005
KR 10-2001-0071125 A	28/07/2001	EP 1086972 A1	28/03/2001
		EP 1086972 B1	30/03/2005
		JP 2000-281756 A	10/10/2000
		JP 2001-002745 A	09/01/2001
		JP 3395744 B2	14/04/2003
		JP 3710346 B2	26/10/2005
		US 6441106 B1	27/08/2002
		WO 00-44806 A1	03/08/2000
US 5177157 A	05/01/1993	EP 0423476 A2	24/04/1991
		EP 0423476 A3	18/12/1991
		EP 0423476 B1	27/07/1994
		JP 03-086716 A	11/04/1991
US 7365135 B2	29/04/2008	US 2005-284087 A1	29/12/2005
KR 10-2007-0114164 A	29/11/2007	CN 101124233 A	13/02/2008
		CN 101124233 B	05/12/2012
		JP 2011-195841 A	06/10/2011
		US 2009-0023855 A1	22/01/2009
		US 8013052 B2	06/09/2011
		WO 2006-087906 A1	24/08/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08G 59/40(2006.01)i, C08K 5/04(2006.01)i, C08K 5/54(2006.01)i, C08L 63/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 59/40; C08G 77/52; C08L 61/04; C08G 59/62; C08G 8/10; C08G 8/28; C08F 283/12; C08K 5/04; C08K 5/54; C08L 63/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 알록시실릴기, 노볼락, 경화제, 에폭시 수지, 충전제, 무기입자, 반응촉매, 적층판, 인쇄배선판, 반도체 장치, 도료, 접착제, 복합재료

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 6875807 B2 (DURAIRAJ, RAJ B. 외 2명) 2005.04.05 컬럼 13, 라인 14-52; 및 청구항 1-13 참조.	1,7-9
A		2-6,10-43
A	KR 10-2001-0071125 A (아라까와 가가꾸 고교 가부시끼가이샤) 2001.07.28 페이지 2, 라인 10 - 페이지 4, 라인 28; 및 청구항 1-17 참조.	1-43
A	US 5177157 A (AKAMATSU, SHOJI) 1993.01.05 컬럼 1, 라인 65 - 컬럼 2, 라인 47; 및 컬럼 3, 라인 25-62 참조.	1-43
A	US 7365135 B2 (YANG, JENG-CHENG 외 3명) 2008.04.29 컬럼 1, 라인 55 - 컬럼 3, 라인 17 참조.	1-43
A	KR 10-2007-0114164 A (히다치 가세고교 가부시끼가이샤) 2007.11.29 단락 [0121]-[0135], [0140] 및 [0159]-[0162]; 및 청구항 1-9 및 14-19 참조.	1-43

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2015년 03월 31일 (31.03.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 03월 31일 (31.03.2015)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405
--	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 6875807 B2	2005/04/05	JP 2007-502356 A KR 10-1021158 B1 KR 10-2006-0113417 A US 2004-0241331 A1 US 2005-0154151 A1	2007/02/08 2011/03/03 2006/02/09 2004/12/02 2005/07/14
KR 10-2001-0071125 A	2001/07/28	EP 1086972 A1 EP 1086972 B1 JP 2000-281756 A JP 2001-002745 A JP 3395744 B2 JP 3710346 B2 US 6441106 B1 WO 00-44806 A1	2001/03/28 2005/03/30 2000/10/10 2001/01/09 2003/04/14 2005/10/26 2002/08/27 2000/08/03
US 5177157 A	1993/01/05	EP 0423476 A2 EP 0423476 A3 EP 0423476 B1 JP 03-086716 A	1991/04/24 1991/12/18 1994/07/27 1991/04/11
US 7365135 B2	2008/04/29	US 2005-284087 A1	2005/12/29
KR 10-2007-0114164 A	2007/11/29	CN 101124233 A CN 101124233 B JP 2011-195841 A US 2009-0023855 A1 US 8013052 B2 WO 2006-087906 A1	2008/02/13 2012/12/05 2011/10/06 2009/01/22 2011/09/06 2006/08/24