



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0140210  
(43) 공개일자 2013년12월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07F 7/21 (2006.01) C08F 30/08 (2006.01)  
 C08F 38/00 (2006.01) C08G 77/04 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7030819
- (22) 출원일자(국제) 2012년04월17일  
 심사청구일자 2013년11월20일
- (85) 번역문제출일자 2013년11월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/060314
- (87) 국제공개번호 WO 2012/144481  
 국제공개일자 2012년10월26일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2011-094194 2011년04월20일 일본(JP)  
 JP-P-2012-090666 2012년04월12일 일본(JP)

- (71) 출원인  
 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드  
 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
- (72) 발명자  
 혼조 히로시  
 일본국 도쿄도 지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7-1,  
 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내  
 에구치 히로시  
 일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이  
 2805, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겐큐  
 쇼 내  
 야마나카 가즈히로  
 일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이  
 2805, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겐큐  
 쇼 내
- (74) 대리인  
 특허법인화우

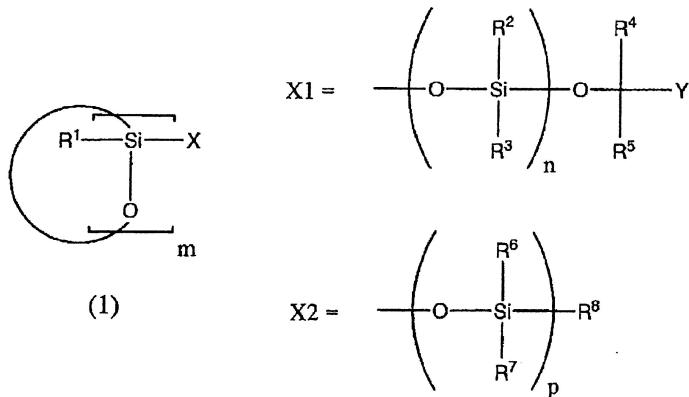
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 실록산 화합물 및 그 경화물

**(57) 요 약**

본 발명의 실록산 화합물은, 하기 일반식(1)로 나타내진다.

[화학식 18]



[식 (1) 중, X는 X1 또는 X2, X중 적어도 1개는 X1이며, R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>는 수소 원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 알케닐기 혹은 알키닐기, 페닐기 또는 피리딜기이며, 탄소 원자는 산소 원자로 치환되어 있어도 되고, 구조 중에 에테르 결합, 카르보닐기, 또는 에스테르 결합을 포함해도 된다. m은 3~8의 정수, n은 0~9의 정수, p는 0 또는 1이며, Y는 가교기이다]

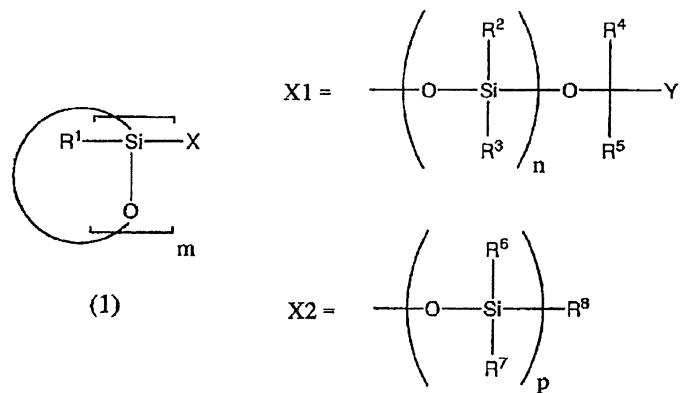
본 발명의 실록산 화합물은, 종래의 실세스퀴옥산과 비교하여, 내열성이 높고, 저온에서 유동성을 가지며, 용이하게 성형 가능하다.

## 특허청구의 범위

## 청구항 1

일반식 (1)로 나타내어지는 실록산 화합물.

### [화학식 16]



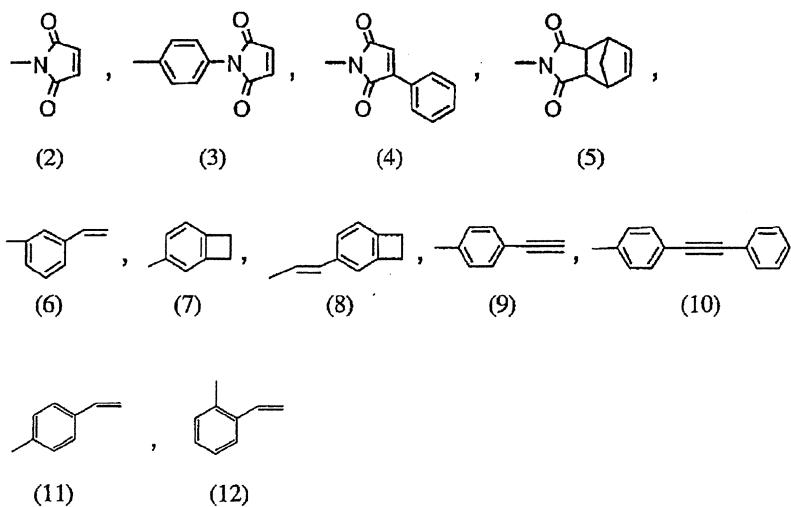
[식 (1) 중, X는 각각 독립적으로 X1 또는 X2로 나타내어지고, X중 적어도 1개는 X1이며, X1 및 X2 중,  $R^1 \sim R^8$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 알케닐기 혹은 알키닐기, 페닐기 또는 피리딜기이며, 탄소 원자는 산소 원자로 치환되어 있어도 되고, 구조 중에 에테르 결합, 카르보닐기, 또는 에스테르 결합을 포함하고 있어도 된다. 旻은 3~8의 정수(整數), n은 0~9의 정수, p는 0 또는 1이며, Y는 가교기이다]

## 청구항 2

제1항에 있어서,

Y가 각각 독립적으로 구조식 (2)~(12)로 나타내어지는 기로 이루어지는 군으로부터 선택된 가교기인 실록산 화학물.

### [화학식 17]



### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

$R^1 \sim R^8$ 이 모두 메틸기이며, n 및 p가 1인 실록산 화합물.

## 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 실록산 화합물의 가교기가 반응하여 얻어진 경화물.

## 청구항 5

제4항에 기재된 경화물을 포함하는 봉지재.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은, 내열성을 가지는 수지, 특히 실록산계 화합물 및 그 경화물에 관한 것이다. 본 발명의 실록산 화합물을 경화시킨 경화물은, 반도체용 등 내열성이 요구되는 다양한 봉지(封止)재, 접착제 등, 나아가서는 무색 투명한 경우에는 광학용 봉지재, 렌즈 재료 또는 광학용 박막 등에도 사용할 수 있다.

### 배경기술

[0002] 발광 다이오드(Light Emitting Diode=LED) 등의 반도체용 봉지재는, 동작 중의 반도체의 발열에 견디는 내열성이 요구된다.

[0003] 종래, 내열성 수지인 에폭시 수지 또는 실리콘, 반도체의 봉지재로서 사용되어 왔다. 그러나, 규소(Si)를 사용한 반도체에 비하여 내전압성이 높은, 탄화 규소(SiC)를 사용한 파워 반도체로 대표되는 고성능의 반도체에 사용하면, 파워 반도체의 발열량이 많기 때문에, 종래의 에폭시 수지 또는 실리콘에 의한 봉지재는 내열성이 충분하지 않아, 반도체의 동작 중에 열분해를 일으키기 쉽다는 문제가 있었다.

[0004] 에폭시 수지 또는 실리콘에 비하여 내열성이 높은 수지로, 폴리이미드를 들 수 있다. 특허문현 1에는, 폴리이미드 전구체 조성물막을 230°C~300°C로 가열하여 경화시켜 형성하는 반도체 소자의 표면 보호막이 개시되어 있다. 그러나, 폴리이미드 전구체 조성물은 실온(20°C) 부근의 저온 영역에 있어서 고체이기 때문에 성형성이 부족하다는 문제가 있었다.

[0005] 이외에, 내열성을 가지는 재료로서, 예를 들면, 알킬트리알콕시실란 등을 가수분해하여 축중합시켜 이루어지는 네트워크상(狀) 폴리실록산인 실세스퀴옥산을 들 수 있다. 실세스퀴옥산에 있어서는, 무기물인 실록산 골격이 가지는 고내열성과 그것에 결합하는 유기기의 특성을 살린 문자 설계가 가능하여, 여러가지 용도로 사용된다. 또, 실세스퀴옥산은, 상온에서 액체인 것도 있어, 기재 표면에 흘린 후, 가열 또는 자외선 조사로 축중합시켜 경화시키는 포팅(potting) 가공이 가능하다. 실세스퀴옥산의 합성 방법은, 예를 들면, 특허문현 2~5, 비특허문현 1~6에 개시되어 있다.

[0006] 내열성과 성형성을 겸비한 실세스퀴옥산을 사용한 봉지 재료는, 다양하게 검토되고 있다. 그러나, 250°C 이상의 고온 하에서, 수 천 시간에 걸쳐 가열하여도 열화되지 않는 재료는, 아직 얻어지지 않고 있다. 반도체 등을 봉지할 때, 포팅 가공 가능한 상온 부근에서 액체인 실세스퀴옥산의 합성에는, 히드로실릴화 반응을 이용하는 경우가 많고, 히드로실릴화 반응에 의해 형성된 실세스퀴옥산 말단의 알킬렌 사슬, 예를 들면, 프로필렌 사슬이 내열성의 열화의 원인이 되는 문제가 있었다(비특허문현 5 및 비특허문현 6을 참조).

### 선행기술문현

#### 특허문현

[0007] (특허문현 0001) 일본 특허 공개 평10-270611호 공보

(특허문현 0002) 일본 특허 공개 제2004-143449호 공보

(특허문현 0003) 일본 특허 공개 제2007-15991호 공보

(특허문현 0004) 일본 특허 공개 제2009-191024호 공보

(특허문현 0005) 일본 특허 공개 제2009-269820호 공보

## 비특허문헌

- [0008] (비)특허문헌 0001) I. Hasegawa et al., Chem. Lett., pp.1319(1988)
- (비)특허문헌 0002) V. Sudarsanan et al., J. Org. Chem., pp.1892(2007)
- (비)특허문헌 0003) M. A. Esteruelas et al., Organometallics, pp.3891(2004)
- (비)특허문헌 0004) A. Mori et al., Chemistry Letters, pp.107(1995)
- (비)특허문헌 0005) J. Mater. Chem., 2007, 17, 3575-3580
- (비)특허문헌 0006) Proc. of SPIE Vol.6517 651729-9

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

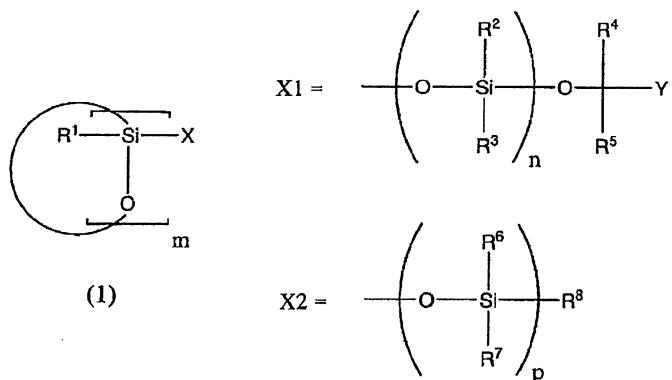
[0009] 본 발명은, 종래의 실세스퀴옥산에 비하여, 보다 저온에서 유동성을 가지며 성형이 용이한 실록산 화합물을 얻는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 특정한 실록산 골격에 특정한 가교기를 결합시킴으로써 얻어진 실록산 화합물은, 60°C 이하에서 액체이며, 150°C 이상, 350°C 이하로 가열함으로써 경화물이 얻어지고, 저온에서도 양호한 성형성을 나타내는 것을 발견하여, 본 발명을 완성함에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

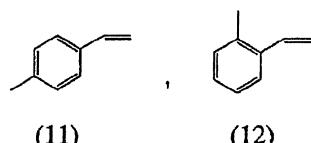
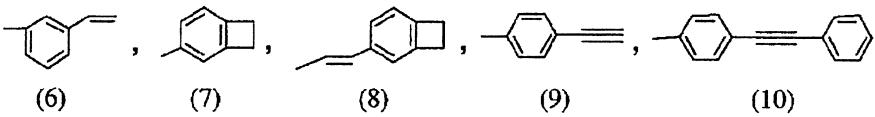
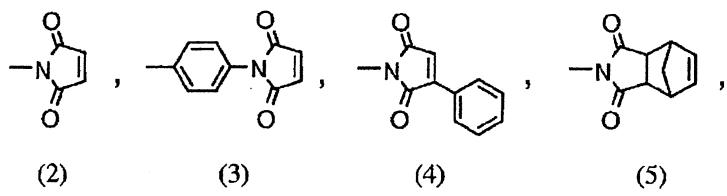
[0014] [식 (1) 중, X는 각각 독립적으로 X1 또는 X2로 나타내어지고, X중 적어도 1개는 X1이며, X1 및 X2 중, R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 알케닐기 혹은 알키닐기, 폐닐기 또는 피리딜기이며, 탄소 원자는 산소 원자로 치환되어 있어도 되고, 구조 중에 에테르 결합, 카르보닐기, 또는 에스테르 결합을 포함하고 있어도 된다. m은 3~8의 정수(整數), n은 0~9의 정수, p는 0 또는 1이며, Y는 가교기이다]

[0015] [발명 2]

[0016] Y가 각각 독립적으로 구조식 (2)~(12)로 나타내어지는 기로 이루어지는 군으로부터 선택된 가교기인 발명 1의 실록산 화합물.

[0017]

[화학식 2]



[0018]

[발명 3]

[0020]

$R^1 \sim R^8$ 이 모두 메틸기이며, n 및 P가 1인, 발명 1 또는 발명 2의 실록산 화합물.

[0021]

[발명 4]

[0022]

발명 1~3의 실록산 화합물의 가교기가 반응하여 얻어진 경화물.

[0023]

[발명 5]

[0024]

발명 4의 경화물을 포함하는 봉지재.

[0025]

본 발명의 실록산 화합물은, 60°C 이하에서 액체이며, 성형, 도포 또는 포팅 가공이 가능하다. 또, 본 발명의 실록산 화합물은, 단독 또는 그 외의 조성물을 첨가한 조성물로서 가열함으로써, 가교기가 서로 가교 결합하여, 내열성이 우수한 경화물을 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026]

본 발명의 실록산 화합물, 그 합성 방법 및 그 특징, 및 실록산 화합물의 반도체 봉지재 용도로의 응용에 대하여, 순서대로 설명한다.

[0027]

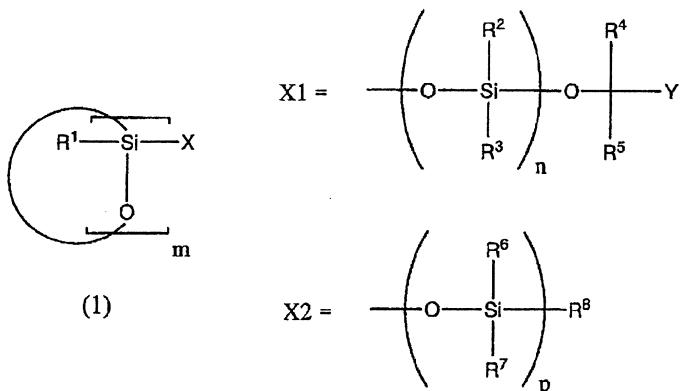
1. 실록산 화합물

[0028]

본 발명의 실록산 화합물은, 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 실록산 화합물이다. 또한, 본 발명에 있어서, 식 (1)로 나타내어지는 실록산 화합물을 「실록산 화합물 (1)」로 칭하는 경우가 있다.

[0029]

[화학식 3]



[0030]

[0031]

식 (1) 중, X는 각각 독립적으로 X1 또는 X2로 나타내어지고, X중 적어도 1개는 X1이며, X1 및 X2 중,  $R^1 \sim R^8$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 알케닐기 혹은 알키닐기, 페닐기 또는 피리딜기이며, 탄소 원자는 산소 원자로 치환되어 있어도 되고, 구조 중에 에테르 결합, 카르보닐기, 또는 에스테르 결합을 포함하고 있어도 된다. m은 3~8의 정수, n은 0~9의 정수, p는 0 또는 1이며, Y는 가교기이다.

[0032]

탄소수 1~8의 알킬기는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 1-프로필기, 2-프로필기, n-부틸기 또는 sec-부틸기 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 특히 메틸기를 함유하는 실록산 화합물 (1)이 합성하기 쉬워, 알킬기로서는, 메틸기가 바람직하다.

[0033]

탄소수 1~8의 알케닐기는, 구체적으로는, 비닐기, 알릴기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 스티레닐기 또는 노보네닐기를 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 특히 비닐기 또는 메타크릴로일기를 함유하는 실록산 화합물 (1)이 합성하기 쉬워, 알케닐기로서는, 비닐기 또는 메타크릴로일기가 바람직하다.

[0034]

탄소수 1~8의 알키닐기는, 구체적으로는, 에티닐기, 페닐에티닐기 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 특히 그 중에서도 페닐에티닐기를 함유하는 실록산 화합물 (1)이 합성하기 쉬워, 알키닐기로서는, 페닐에티닐기가 바람직하다.

[0035]

동일한 이유로, 페닐기는 탄소수 6개의 페닐기, 피리딜기는 탄소수 5개의 피리딜기가 바람직하다. 페닐기, 피리딜기는 치환기를 가지고 있어도 되지만, 미치환의 것이 바람직하다.

[0036]

또, 점도 등의 조정을 위하여, 탄소 원자는 산소 원자로 치환되어 있어도 되고, 구조 중에 에테르 결합, 카르보닐기, 또는 에스테르 결합을 포함해도 된다. 이들은 점도를 조정하기 위하여 유용하다.

[0037]

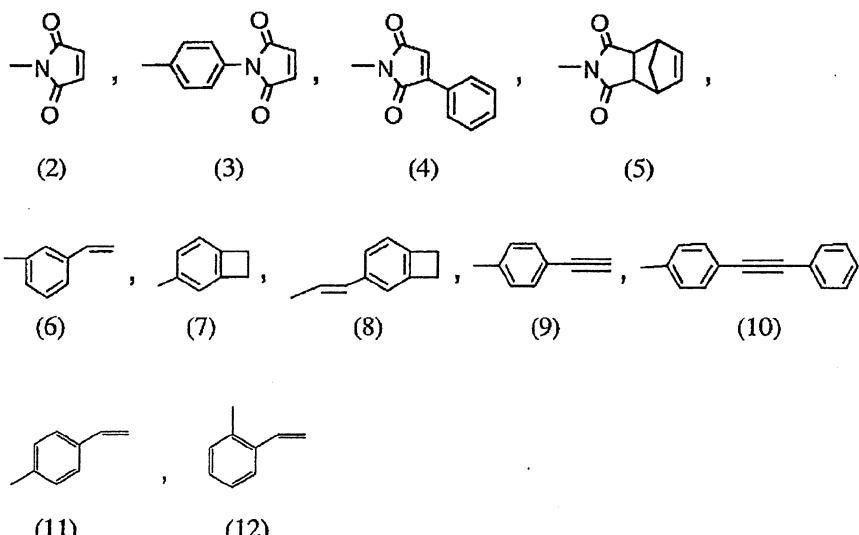
본 발명의 실록산 화합물 (1)에 있어서, 가교기 Y는, 내열성 때문에, 방향 고리, 헤테로 고리로 대표되는 고리형 구조를 포함하는 것이 바람직하고, 반응성 부위는 2중 결합 또는 3중 결합인 것이다.

[0038]

특히, 가교기 Y는, 각각 독립적으로 구조식 (2)~(12)로 나타내어지는 군으로부터 선택된 가교기인 것이 바람직하다.

[0039]

[화학식 4]



[0040]

[0041]

이들 구조식 (2)~(12)로 나타내어지는 가교기는, 고리형 구조에 의한 내열성을 가지며, 실록산 화합물 (1)의 내열성을 저하시키지 않는다. 또, 구조식 (2)~(12)로 나타내어지는 가교기는, 이중 결합 또는 삼중 결합을 가짐으로써, 결합이 용이하고, 적어도 X<sub>1</sub>을 2개, 바람직하게는 3개 이상을 가지는 실록산 화합물 (1)끼리 가열에 의해 가교되어, 경화물이 된다.

[0042]

즉, 구조식 (2)~(12)로 나타내어지는 가교기 Y를 X<sub>2</sub>에 결합시킴으로써, 실록산 화합물 (1)이 얻어지고, 당해 실록산 (1)을 가열하여, 가교기 Y를 가교 경화시킴으로써, 매우 내열성이 높은 경화물이 얻어진다.

[0043]

또한, 식 (1) 중의 X, 즉, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>에 있어서, R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>이 모두 메틸기이며, n 및 p가 2이며, Y가 상기 가교기인 실록산 화합물 (1)은, 유기 합성에 의해 단일 조성물로서 얻는 것이 용이하다. 또, 당해 실록산 화합물 (1)은, 실온(20°C) 이상, 60°C 이하에서 액체이며, 반도체의 봉지 재료로서 사용하는데도 바람직하다.

[0044]

2. 실록산 화합물 (1)의 합성

[0045]

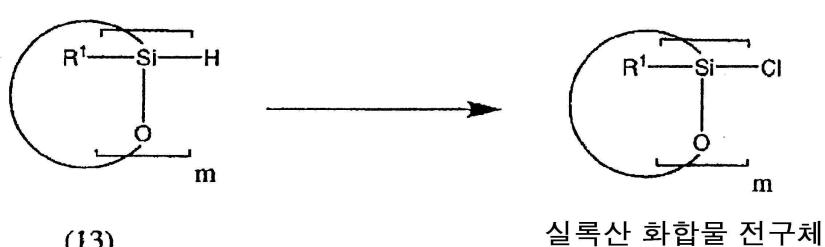
2.1. 실록산 화합물 전구체 (A)의 합성

[0046]

처음에, 이하의 반응 스킴에 나타내는 바와 같이, 구조식 (13)으로 나타내어지는 실록산 화합물의 클로르화를 행한다.

[0047]

[화학식 5]



[0048]

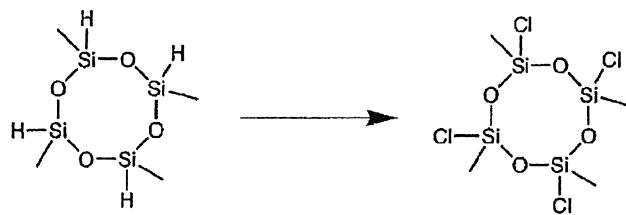
당해 클로르화는, 트리클로로이소시아누르산과 반응시키는 것(비특허문헌 2 참조), 로듐 촉매의 존재 하에서, 헥사클로로시클로헥산과 반응시키는 것(비특허문헌3 참조), 또는 염소 가스와 반응시켜서 행할 수 있다. 예를 들면, 공지 문헌(Journal of Organic Chemistry, vol. 692, pp1892-1897(2007), S.Varaprathe 등 저)에 기재된 클로르화 방법은 제한 없이 사용할 수 있지만, 그 중에서도 부생성물이 적고, 경제성에 있어서 실용적인 점에서, 트리클로로이소시아누르산 또는 염소 가스와 반응시키는 것이 바람직하다.

[0050]

구체적으로는, 이하의 반응 스킴에 나타내는 바와 같이, 테트라메틸테트라하이드로시클로테트라실록산에 트리클로로이소시아누르산을 유기 용매 중에서 반응시킴으로써, 클로르화할 수 있다.

[0051]

[화학식 6]



[0052]

[0053]

2.2. 실록산 화합물 (1)의 합성

[0054]

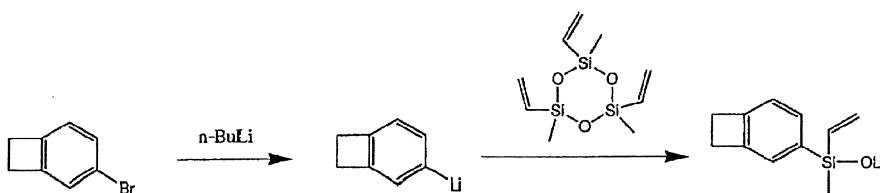
실록산 화합물 전구체 (A)에, 구조식 (2)~(12)로 나타내어지는 가교기를 부가시킴으로써, 실록산 화합물 (1)이 얻어진다.

[0055]

예를들면, 4-브로모벤조시클로부텐에 유기 금속 시약을 반응시켜 할로겐-금속 교환한 뒤, 상기 서술한 실록산 화합물 전구체 (A)와 반응시킴으로써, 실록산 화합물 (1)인, 구조식 (7)로 나타내어지는 가교기, 즉, 벤조시클로부테닐기를 함유한 실록산 화합물 (1)을 얻을 수 있다. 상세하게는, 이하의 반응 스킴에 나타내는 바와 같이, 4-브로모벤조시클로부텐에 알킬리튬염, 구체적으로는 n-부틸리튬, tert-부틸리튬 또는 메틸리튬을 반응시켜, 구조식 (7)로 나타내어지는 가교기를 부여하는 전구체 화합물로서의, 벤조시클로부테닐-리튬체로 한다(비록 허문헌 5 참조).

[0056]

[화학식 7]



[0057]

[0058]

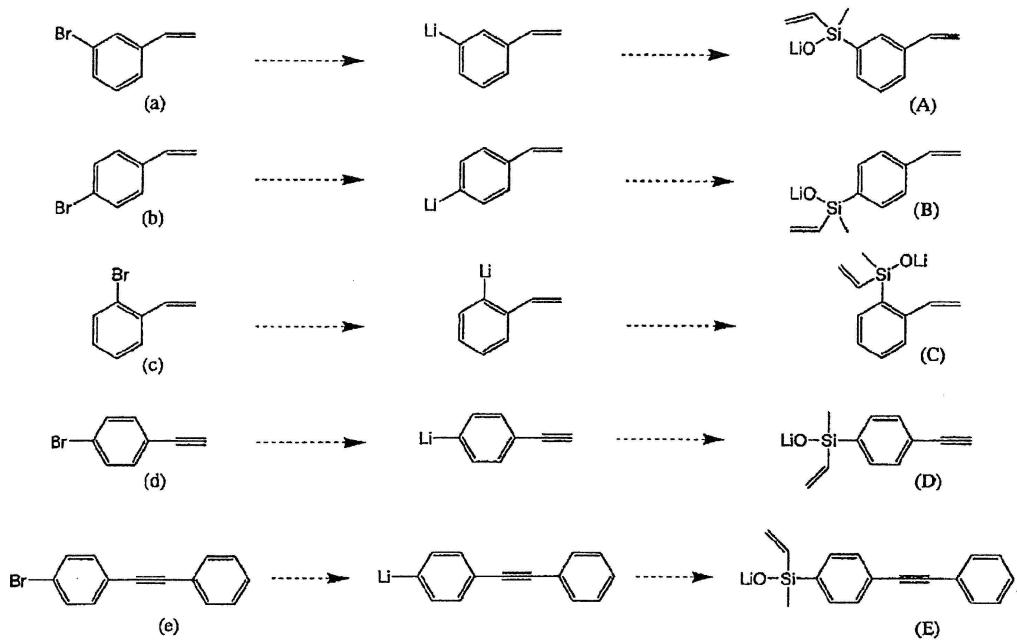
상기 유기 금속 시약으로서는, 입수의 용이함 등으로부터 n-부틸리튬이 바람직하게 사용된다. 리튬화 후, 트리메틸트리비닐시클로트리실록산과 작용시킴으로써, 트리메틸트리비닐시클로트리실록산의 환개열(環開裂) 반응을 경유하여, 결과적으로 벤조시클로부테닐기를 함유한 실록시리튬 화합물이 얻어진다.

[0059]

상기 서술한 동일한 조작을 행하여 반응을 진행시킴으로써, 브로모 화합물 (a)~(e)로부터, 실록시리튬 화합물 (A)~(E)가 얻어진다.

[0060]

[화학식 8]



## 브로모 화합물

## 실록시리튬 화합물

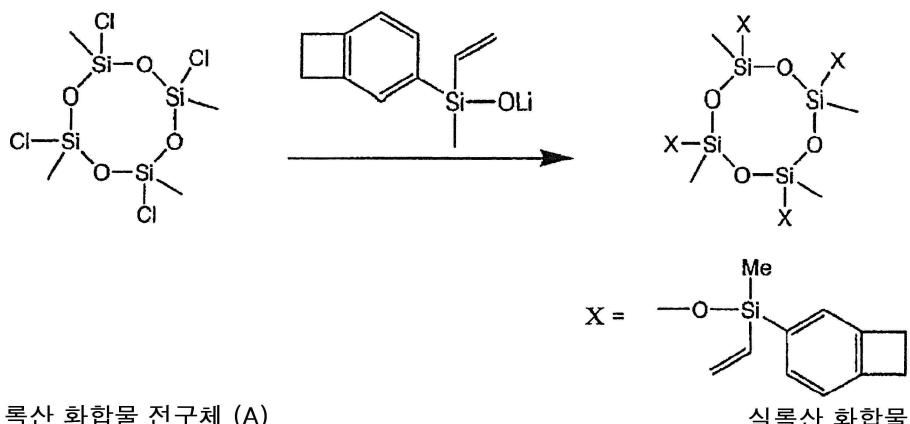
[0061]

[0062]

이어서, 이하의 반응 스킴에 나타내는 바와 같이, 실록산 화합물 전구체 (A)와 벤조시클로부테닐기를 함유한 실록시리튬 화합물과 반응시킴으로써, 실록산 화합물 (1)인, 구조식 (7)로 나타내어지는 벤조시클로부테닐기를 함유한 실록산 화합물을 얻을 수 있다.

[0063]

[화학식 9]



실록산 화합물 전구체 (A)

실록산 화합물

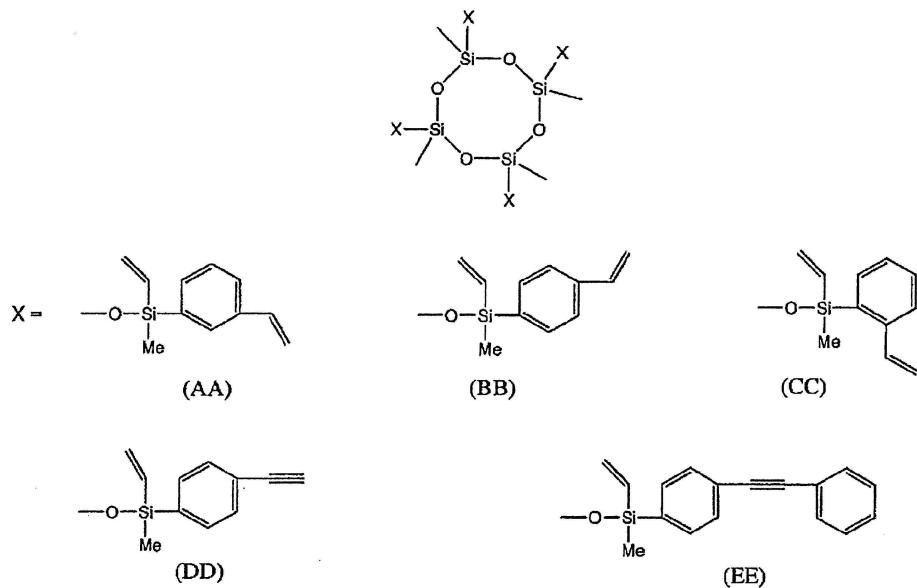
[0064]

[0065]

상기와 동일한 조작으로, 실록시리튬 화합물 (A)~(E)로부터, 각각 대응하는 실록산 화합물 (AA)~(EE)가 얻어진다.

[0066]

[화학식 10]



## 실록산 화합물

[0067]

[0068]

3. 실록산 화합물 (1)의 반도체 봉지재 용도로의 응용

[0069]

반도체 용도의 봉지재 용도에서는, 넓은 온도 범위에 있어서 금속 배선 재료와의 강한 밀착성이 요구되어, 봉지재의 선팽창 계수를 금속 배선 재료와 가능한 한 가까운 값으로 조정하는 것이 필요해진다. 그 해결책으로서, 이하의 방책을 들 수 있다.

[0070]

먼저, 실록산 화합물 (1)과 무기 필러와의 혼합이다. 실리카나 알루미나 등의 무기 필러를, 본 발명의 실록산 조성물 (1)과 혼합함으로써, 임의의 선팽창 계수로 조정할 수 있다. 또한, 실록산 화합물 (1)은, 60°C까지의 온도 범위에서 액체이며, 상기 무기 필러와 용이하게 혼합하는 것이 가능하다.

[0071]

다음으로, 열부가 중합의 채용이다. 중합 반응에 대해서는, 콜겔 반응으로 대표되는 실리콘알콕시드를 사용한 가수분해, 탈수 축중합을 최종 경화 반응으로 하면, 발포 및 체적 수축이 문제가 되기 때문에, 본 발명에서는 부가 중합 가교기에 의한 열부가 중합을 채용한다. 열부가 중합은 자외선이나 경화 촉매를 사용하지 않는 점에서, 봉지재에 적합한 경화 시스템이다. 본 발명에 있어서, 가장 바람직한 부가 중합성 가교기로서, 가교기 Y를 들 수 있다. 이들의 가교기 Y는, 과워 반도체에 사용하는 재료의 내열 온도 범위인 350°C 이하에서 경화 반응이 완료되고, 또한 250°C의 장기 내열성 시험에 있어서 질량 감소가 10질량% 이하가 되는 매우 내구성이 높은 것이다.

[0072]

실시예

[0073]

이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 실시예 및 비교예에서 얻어진 실록산 화합물 및 그 경화물의 품질 평가는, 이하에 나타내는 방법으로 행하였다.

[0074]

[평가 방법]

[0075]

&lt;점도 측정&gt;

[0076]

회전 점도계(브룩필드 · 엔지니어링 · 래보러터리즈 · 잉크제, 품명, DV-II+PRO)와 온도 제어 유닛(브룩필드 · 엔지니어링 · 래보러터리즈 · 잉크, 품명, THERMOSEL)을 사용하여 25°C에 있어서의 시료의 점도를 측정하였다.

[0077]

&lt;5질량% 감소 온도의 측정&gt;

[0078]

열질량 · 시차 열분석계(주식회사리가쿠제, 품명, TG8120)를 사용하여, 공기 50ml/min의 기류 하에서, 각각의 실록산 화합물의 경화물을, 30°C에서부터 승온 속도 5°C/min으로 승온시키고, 측정 전의 질량을 기준으로 하여, 5 질량% 감소한 시점의 온도를 측정하였다.

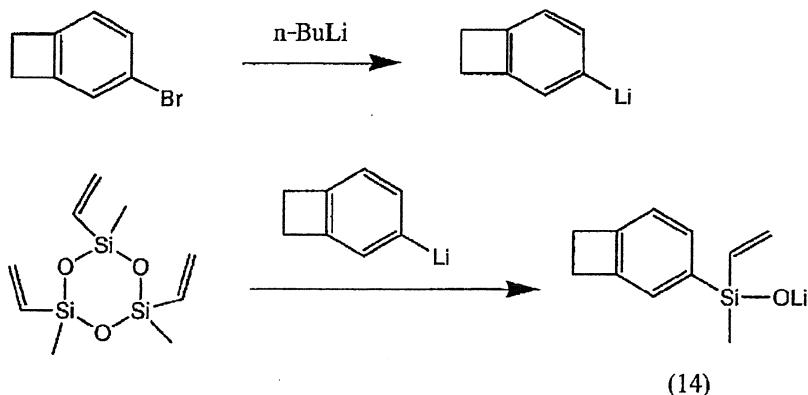
## 1. 가교기 전구체 화합물의 합성

실록산 화합물 전구체 (A)에 구조식 (7)로 나타내어지는 가교기를 함유시키기 위한 전구체 화합물 (A)의 합성 (합성 예 1), 구조식 (10)으로 나타내어지는 가교기를 함유시키기 위한 전구체 화합물 B의 합성(합성 예 2)을 행하였다. 이하, 상세하게 나타낸다.

[합성 예 1: 구조식 (7)로 나타내어지는 가교기를 합유시키기 위한 전구체 화합물 (A)의 합성]

온도계, 환류 냉각기를 구비한 1L 3구 플라스크에 4-브로모벤조시클로부텐 14.6g(80.0mmol), 디에틸에테르 50g을 넣고, 교반하면서  $-78^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하였다. 내부 온도가  $-78^{\circ}\text{C}$ 에 도달한 후에 1.6mol/L 부틸리튬헥산 용액 56ml(90mmol)를 30분간 적하하였다. 적하 종료 후에 30분간 교반한 후, 트리메틸트리비닐시클로트리실록산 6.89g(26.7mmol)을 가하였다. 교반하면서 실온까지 승온시키고, 실온에서 12시간 교반하여, 이하의 반응 스킵에 있어서, 구조식 (14)로 나타내어지는 화합물인 디에틸에테르 용액을 얻었다.

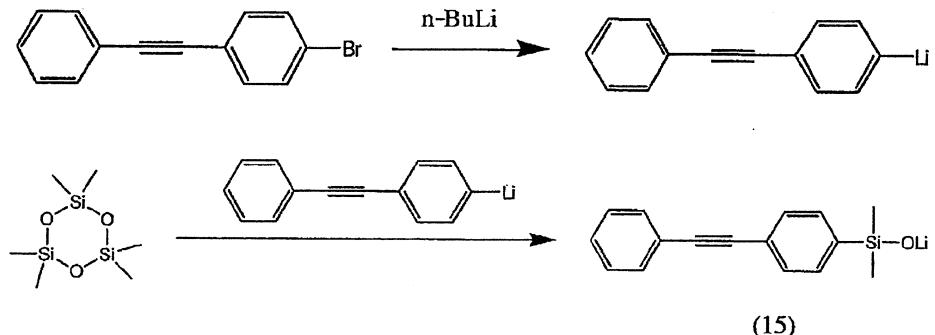
### [화학식 11]



[합성 예 2: 구조식 (10)으로 나타내어지는 가교기를 함유시키기 위한 전구체화합물 (B)의 합성]

온도계, 환류 냉각기를 구비한 1L 3구 플라스크에 4-브로모디페닐아세틸렌 20.6g(80.0mmol), 디에틸에테르 50g을 넣고, 교반하면서  $-78^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하였다. 내부 온도가  $-78^{\circ}\text{C}$ 에 도달한 후에 1.6mol/L 부틸리튬헥산 용액 56mL(90mmol)를 30분간 적하하였다. 적하 종료 후에 30분간 교반한 후, 헥사메틸시클로트리실록산 5.94g(26.7mmol)을 가하였다. 교반하면서 실온까지 승온시키고, 실온에서 12시간 교반하여, 이하의 반응 스킵에 있어서, 구조식 (15)로 나타내어지는 전구체 화합물 (B)의 디에틸에테르 용액을 얻었다.

### [화학식 12]



31

1000-1000-1000-1000

전구체 (A)와 반응시켜, 실록산 화합물 (1)을 합성하였다. 이하, 실시예 1 및 실시예 2에 상세하게 나타낸다

卷之三

클로테트라실록산을 4.88g(20.0mmol)을 넣고, 교반하면서  $-78^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하였다. 이어서, 내부 온도가  $-78^{\circ}\text{C}$ 에

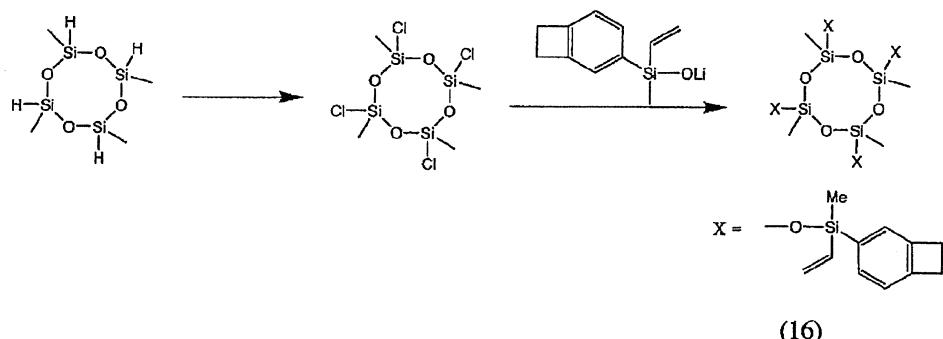
도달한 후에 트리클로로이소시아누르산 6.28g(27.0mmol)을 가하였다. 첨가 종료 후에 -78°C에서 30분간 교반한 후, 교반하면서 실온까지 승온시켰다. 석출한 불용물을 여과 분리하여, 테트라하이드로푸란 용액을 얻었다.

[0093]

이어서 얻어진 테트라하이드로푸란 용액을, 3°C로 냉각한 합성예 1에서 얻어진 전구체 화합물 (A)의 디에틸에테르 용액에 10분에 걸쳐, 소량씩 적하하였다. 적하 종료 후에 교반하면서 실온까지 승온시키고, 실온에서 2시간 교반하였다. 교반 종료 후에 디이소프로필에테르 50g, 상수 50g을 첨가하여 30분간 교반 후, 2층 분리하였다. 그 후, 수층을 제거하고, 유기층을 중류수 50g으로 3회 세정하였다. 유기층을 황산마그네슘 10g으로 건조하고, 황산마그네슘을 여과 분리한 후, 150°C/0.1mmHg으로 감압 농축하여, 무색 투명 오일상물(油狀物)로서, 이하의 반응 스Kim으로 나타내어지는 바와 같이, 구조식 (16)으로 나타내어지는 실록산 조성물[ $R^1=CH_3$ ,  $R^4=CH_3$ ,  $R^5=Vinyl$ ,  $Y=구조식 (7)$ 로 나타내어지는 가교기,  $m=4$ ,  $n=0$ ] 16.5g을 수율 83%로 얻었다. 점도 측정을 행한바, 당해 오일상물의 점도는 1700mPa · s이었다.

[0094]

[화학식 13]



[0095]

[0096]

얻어진 실록산 화합물을 실리콘(신에츠실리콘제 SH9555)의 형틀에 흘려 넣고, 대기압 하에서 250°C로 1시간 가열함으로써 거품·크랙이 없는 두께 2mm의 경화물을 얻었다. 이 경화물의 5% 질량 감소 온도는 430°C이었다.

[0097]

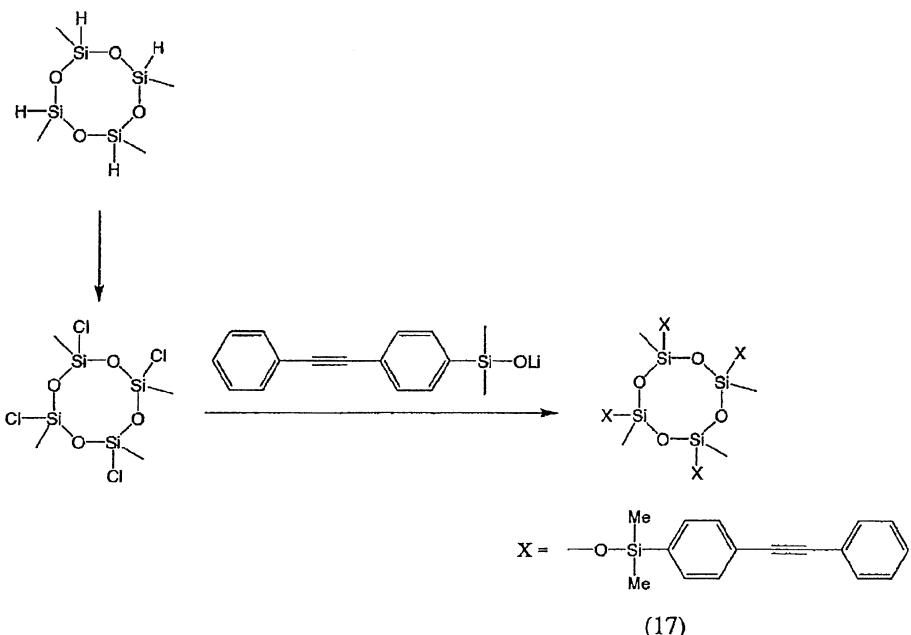
[실시예 2]

[0098]

합성예 2에서 얻어진 전구체 화합물 (B)의 디에틸에테르 용액을 사용하여, 실시예 1과 동일한 순서로, 무색 투명 오일상물로서, 이하의 반응 스Kim으로 나타내어지는 바와 같이, 구조식 (17)로 나타내어지는 실록산 조성물[ $R^1, R^4, R^5=CH_3$ ,  $Y=구조식 (10)$ 로 나타내어지는 가교기,  $m=4$ ,  $n=0$ ] 19.9g을 수율 80%로 얻었다. 점도 측정을 행한바, 당해 오일상물의 점도는 3600mPa · s이었다.

[0099]

[화학식 14]



[0100]

[0101] 얻어진 실록산 화합물을 실리콘(신에츠실리콘제 SH9555)의 형틀에 흘려 넣고, 대기압 하에서 330°C로 1시간 가열함으로써, 거품·크랙이 없는 두께 2mm의 경화물을 얻었다. 이 경화물의 5% 질량 감소 온도는 450°C이었다.

[0102]

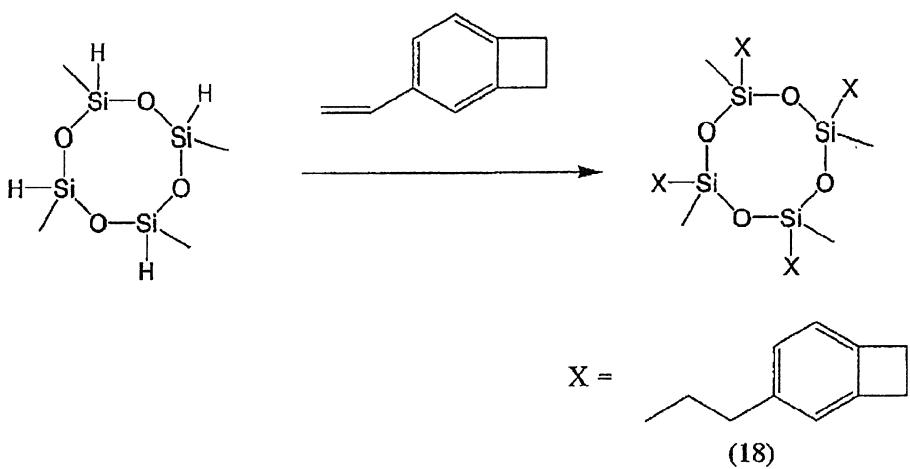
[비]교예 1]

[0103]

온도계를 구비한 300mL의 3구 플라스크에 테트라하이드로푸란, 50.0g, 테트라메틸테트라하이드로시클로테트라실록산, 4.88g(20.0mmol), 4-비닐벤조시클로부텐, 10.42g(80.0mmol), 백금-디비닐테트라메틸디실록산 혼합물의 크릴렌 용액(2% 백금 함유) 0.10g을 첨가하고, 실온 하에서 3시간 교반하였다. 150°C/0.1mmHg으로 감압 농축하여, 무색 투명 오일상물로서, 이하의 반응 스킴에 나타낸 바와 같이, 구조식 (18)로 나타내어지는 실록산 조성물 12.2g을 수율 80%로 얻었다. 점도 측정을 행한바, 당해 오일상물의 점도는 2800mPa · s이었다.

[0104]

[화학식 15]



[0105]

[0106]

얻어진 실록산 화합물을 실리콘(신에츠실리콘제 SH9555)의 형틀에 흘려 넣고, 대기압 하에서 250°C로 1시간 가열함으로써, 거품·크랙이 없는 두께 2mm의 경화물을 얻었다. 이 경화물의 5% 질량% 감소 온도는 400°C이었다.

[0107]

[5% 질량% 감소 온도의 비교]

## 표 1

	경화물의 5 질량% 감소 온도
실시예 1	430°C
실시예 2	450°C
비교예 1	400°C

[0108]

[0109] 표 1에 나타낸 결과로부터, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에서 얻어진 실록산 화합물 (1)의 경화물의 5질량% 감소 온도는, 비교예 1에서 얻어진 경화물의 5질량% 감소 온도보다 높아지는 것을 알 수 있었다. 이 이유로서, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2의 실록산 화합물(1)은, 내열성이 떨어지는 에틸렌 결합을 함유하지 않기 때문에, 비교예 1에서 얻어진 경화물보다 내열성이 높아진 것으로 생각된다.

[0110]

이상, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명하였지만, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 당업자의 통상의 지식에 기초하여 이하의 실시 형태에 대하여 적절히 변경, 개량 가능함은 물론이다.