



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0009029
(43) 공개일자 2014년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/04 (2006.01) C08G 59/30 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0078347
(22) 출원일자 2013년07월04일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020120074196 2012년07월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국생산기술연구원
충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
(72) 발명자
전현애
경기도 성남시 분당구 중앙공원로 54 시범단지우성아파트 210-1306(서현동, 시범단지우성아파트)
김윤주
서울특별시 강남구 언주로 332 (역삼동, 역삼푸르지오아파트) 108동 302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

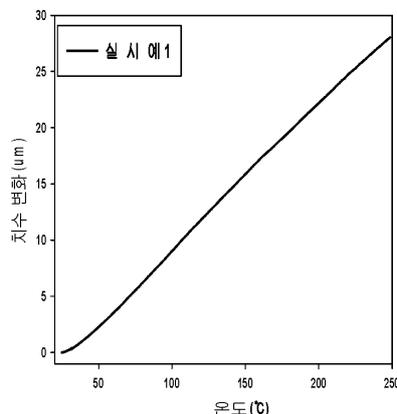
전체 청구항 수 : 총 49 항

(54) 발명의 명칭 **노볼락계 에폭시 화합물, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 조성물, 경화물 및 이의 용도**

(57) 요약

본 발명은 경화에 의한 복합체 형성시, 낮은 열팽창계수(CTE, Coefficient of Thermal Expansion) 및 높은 유리전이 상승효과를 나타내며 별도의 실란커플링제를 필요로 하지 않는 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 에폭시 조성물 및 경화물에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 화학식 I-1 내지 I-4의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물, 노볼락계 에폭시 화합물의 에폭시화, 알케닐화 및 알콕시실릴화에 의한 화학식 I-1 내지 I-4의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물의 제조방법, 노볼락계 에폭시 화합물의 에폭시화 및 알콕시실릴화에 의한 화학식 I-1 내지 I-4의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물의 제조방법, 화학식 I-1 내지 I-4의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물; 및 경화물이 제공된다. 본 발명에 의한 새로운 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물을 포함하는 조성물의 복합체인 경화물은 에폭시 화합물 중 알콕시실릴기와 충전제의 화학적 결합뿐만 아니라 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 알콕시실릴기간의 화학결합에 의해 에폭시 복합체 형성시, 화학결합 효율이 향상된다. 따라서, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도를 나타낸다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

탁상용

부산광역시 중구 흑교로81번길 17-1 (보수동3가)

박수진

경기도 안산시 상록구 실록1길 25, 202호 (일동)

박성환

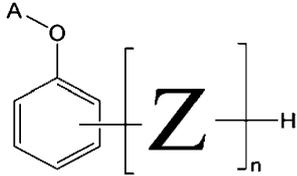
경기도 군포시 수리동 계룡아파트 841-1302

특허청구의 범위

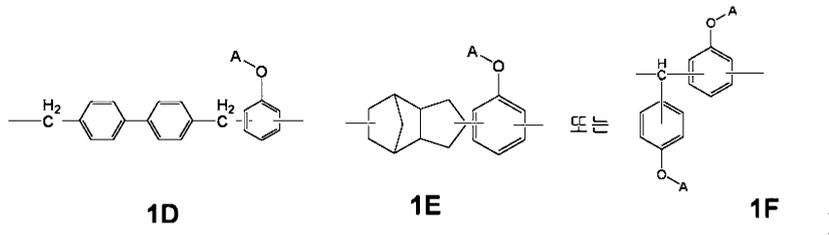
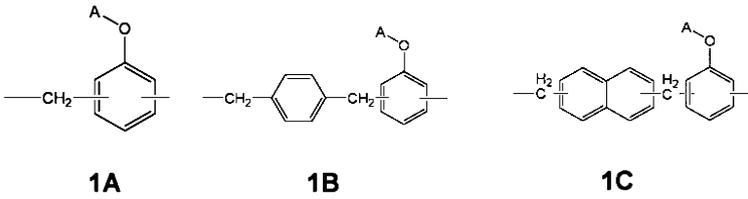
청구항 1

하기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노블라계 에폭시 화합물.

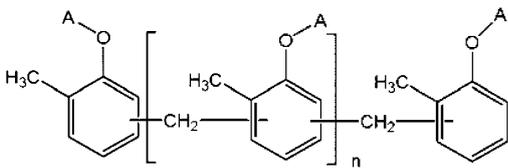
[화학식 I-1]



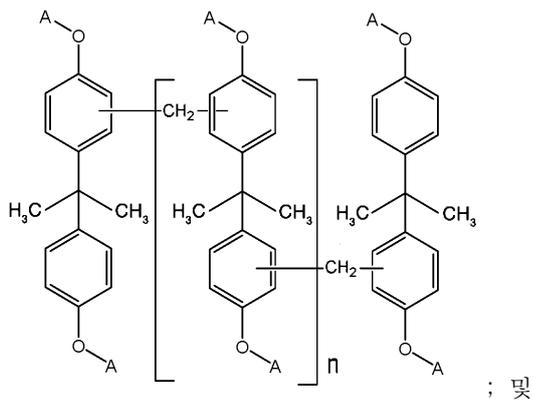
(상기 식 I-1에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.



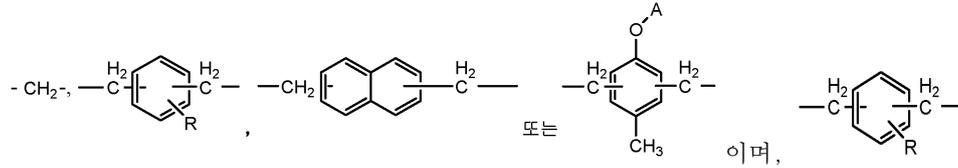
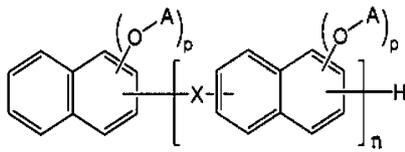
[화학식 I-2]



[화학식 I-3]



[화학식 I-4]



(식에서 x는 C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

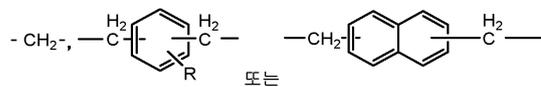
(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

다수의 A중 적어도 두 개는 하기 화학식 A2의 구조이며, 적어도 하나는 하기 화학식 A3 또는 A4이고, 적어도 하나가 A3인 경우에, 나머지 A는 하기 화학식 B3 또는 수소이고, 적어도 하나가 A4인 경우에, 나머지 A는 수소이며,

상기 화학식 I-1에서, Z가 1A 내지 1E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

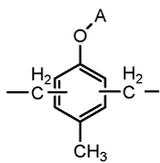
Z가 1F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

상기 화학식 I-2 및 I-3에서, n은 1이상의 정수이며,



상기 화학식 I-4에서, x가 인 경우에,

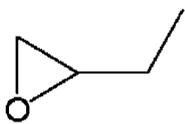
n은 2이상의 정수이고,



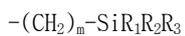
x가 인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

상기 화학식 I-4에서 p는 1 또는 2이다.)

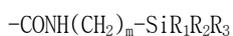
[화학식 A2]



[화학식 A3]

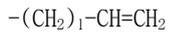


[화학식 A4]



(상기 화학식 A3 및 A4에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

[화학식 B3]



(식중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

청구항 2

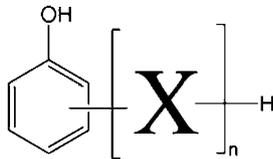
제 1항에 있어서, 상기 화학식 A3 및 A4에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 에폭시기인 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물.

청구항 3

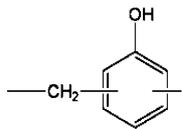
염기 및 임의의 용매 존재하에서 하기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질과 하기 화학식 II의 알케닐 화합물 및 에피클로로히드린을 반응시켜서 하기 화학식 IB-1 내지 IB-4 중 하나의 중간생성물을 형성하는 제 1 단계; 및

백금촉매 및 임의의 용매 존재하에서 상기 화학식 IB-1 내지 IB-4 중 하나의 중간생성물과 하기 화학식 IIIA의 알콕시실란을 반응시켜서 화학식 A3의 구조를 갖는 화학식 I-1 내지 화학식 I-4 중 하나의 화합물을 형성하는 제 2 단계를 포함하는 화학식 I-1 내지 화학식 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물의 제조방법.

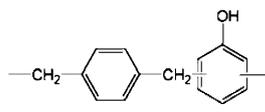
[화학식 IA-1]



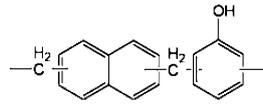
(상기 화학식 IA-1에서 X는 하기 화학식 2A 내지 2F 로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



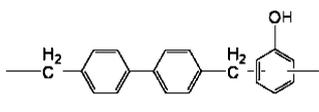
2A



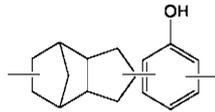
2B



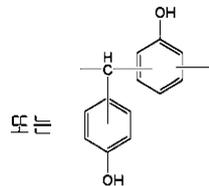
2C



2D

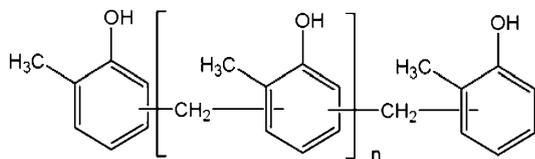


2E

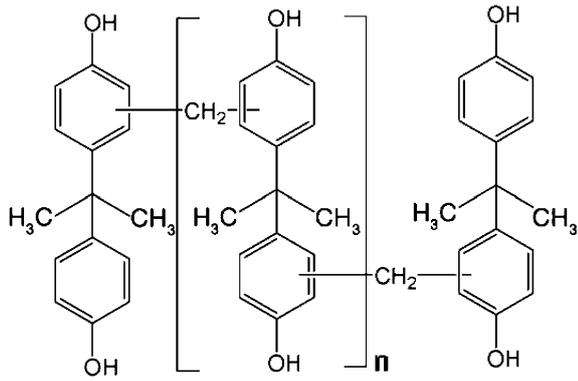


2F

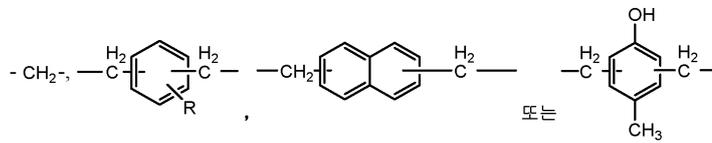
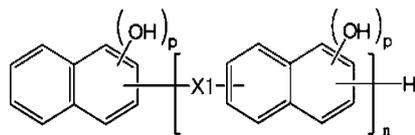
[화학식 IA-2]



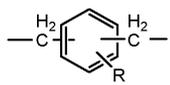
[화학식 IA-3]



[화학식 IA-4]



(식중, x1은

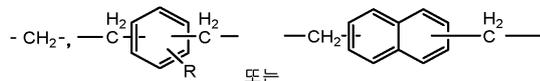


에서, R은 C1-C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

(상기 화학식 IA-1에서, X가 2A 내지 2E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

X가 2F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

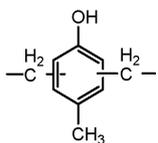
상기 화학식 IA-2 및 IA-3에서, n은 1이상의 정수이며,



상기 화학식 IA-4에서, x1이

정수이고,

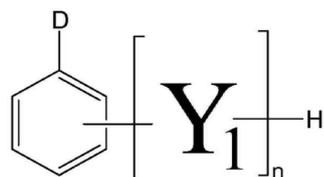
인 경우에, n은 2이상의



x1이 인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

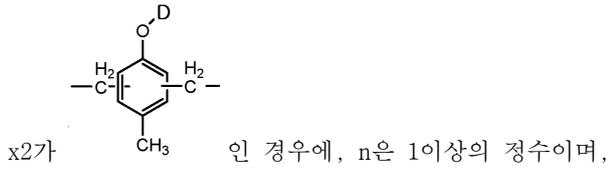
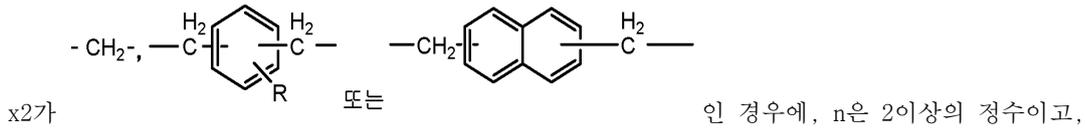
화학식 IA-4에서, p는 1 또는 2이다.)

[화학식 IB-1]



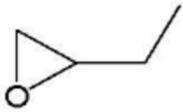
(상기 식에서, Y1은 하기 화학식 3A 내지 3F 로 구성되는 그룹 중의 하나이다.)

상기 화학식 IB-4에서,

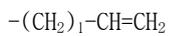


화학식 IB-4에서, p는 1 또는 2이다.)

[화학식 B2]

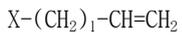


[화학식 B3]



(식중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

[화학식 II]



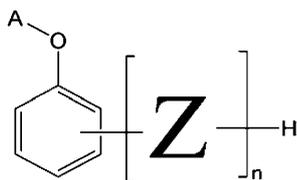
(식중, 1은 1 내지 8의 정수이고, X는 Cl, Br 또는 I의 할라이드, $-O-SO_2-CH_3$, $-O-SO_2-CF_3$, 또는 $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ 이다.)

[화학식 IIIA]

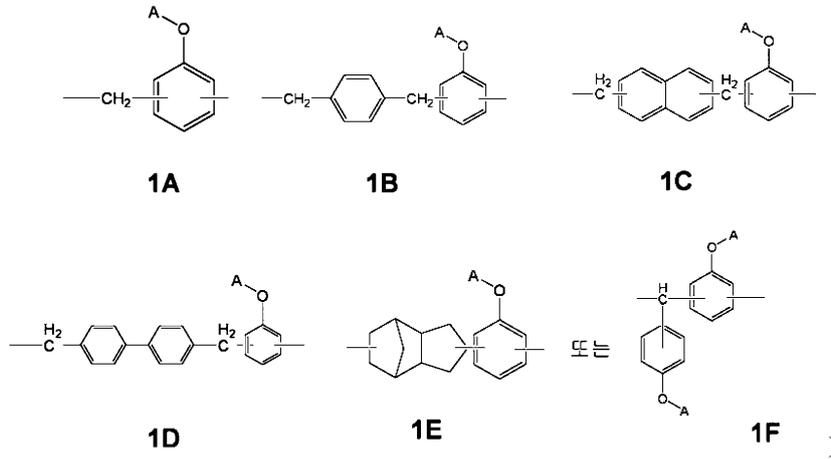


(상기 식에서, R_a 내지 R_c 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기이고 나머지는 C1-C10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있다.)

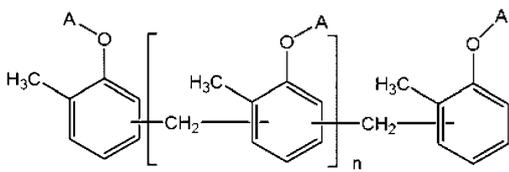
[화학식 I-1]



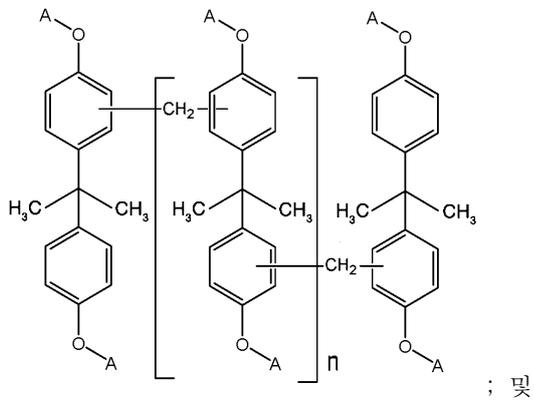
(상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



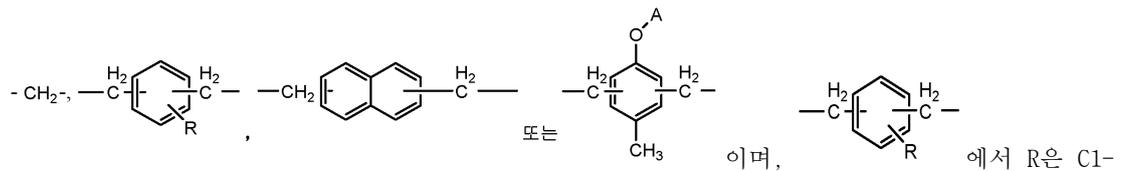
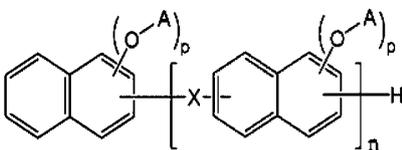
[화학식 I-2]



[화학식 I-3]



[화학식 I-4]



C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

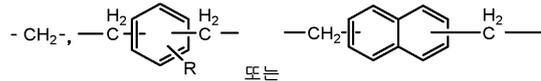
(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

다수의 A중 적어도 두 개는 하기 화학식 A2의 구조이며, 적어도 하나는 하기 화학식 A3이고, 나머지는 하기 화학식 B3 또는 수소이고,

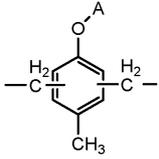
상기 화학식 I-1에서, Z가 1A 내지 1E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

Z가 1F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

상기 화학식 I-2 및 I-3에서, n은 1이상의 정수이며,



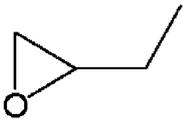
상기 화학식 I-4에서, x가 인 경우에, n은 2이상의 정수이고,



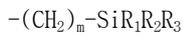
x가 인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

상기 화학식 I-4에서 p는 1 또는 2이다.)

[화학식 A2]

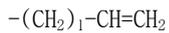


[화학식 A3]



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

[화학식 B3]



(식중, l은 1 내지 8의 정수이다.)

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 제 1단계에서는 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 상기 화학식 II의 알케닐 화합물의 알킬렌기가 0.1 내지 10당량이 되도록 그리고 에피클로로히드린의 에폭시기가 1 내지 10 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 제 1 단계는 - 20℃ 내지 100℃로 1시간 내지 120시간 동안 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 6

제 3항에 있어서, 상기 제 2 단계는 상기 화학식 IB-1 내지 IB-4중 하나의 중간생성물의 알케닐 그룹 1당량에 대하여 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 7

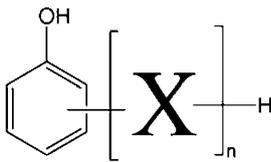
제 3항에 있어서, 상기 제 2 단계는 - 20℃ 내지 120℃로 1시간 내지 72시간 동안 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 8

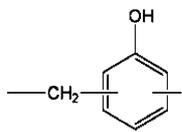
염기 및 임의의 용매 존재하에서 하기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질과 에피클로로하이드린을 반응시켜서 하기 화학식 IC-1 내지 IC-4 중 하나의 중간생성물을 형성하는 제 1 단계; 및

임의의 염기 및 임의의 용매 존재하에서 상기 화학식 IC-1 내지 IC-4 중 하나의 중간생성물과 하기 화학식 IIIB의 알콕시실란을 반응시켜서 화학식 A4의 구조를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4중 하나의 화합물을 형성하는 제 2 단계를 포함하는 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 노볼락계 에폭시 화합물의 제조방법.

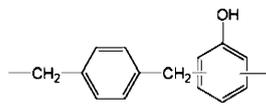
[화학식 IA-1]



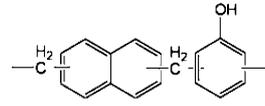
(상기 화학식 IA-1에서 X는 하기 화학식 2A 내지 2F 로 구성되는 그룹 중 하나이다.



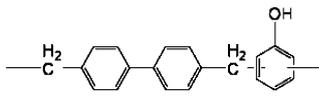
2A



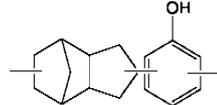
2B



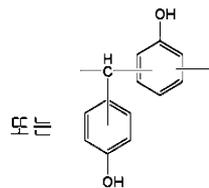
2C



2D

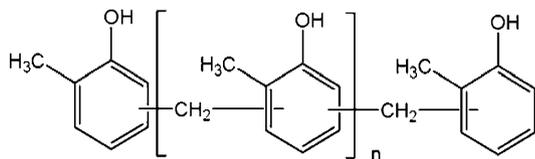


2E

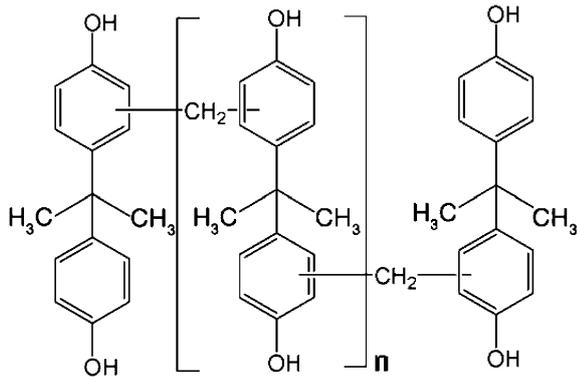


2F

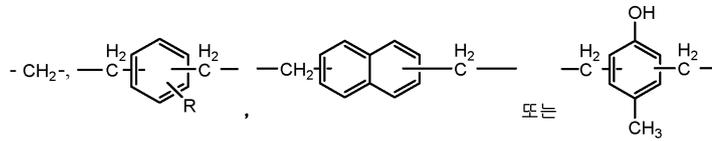
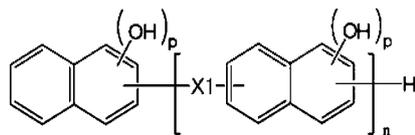
[화학식 IA-2]



[화학식 IA-3]

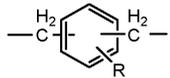


[화학식 IA-4]



(식중, x1은

이며,

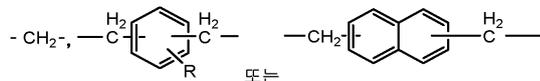


에서, R은 C1-C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

(상기 화학식 IA-1에서, X가 2A 내지 2E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

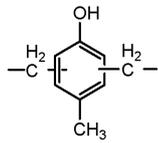
X가 2F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

상기 화학식 IA-2 및 IA-3에서, n은 1이상의 정수이며,



상기 화학식 IA-4에서, x1이

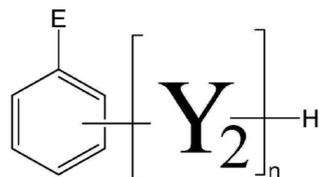
인 경우에, n은 2이상의



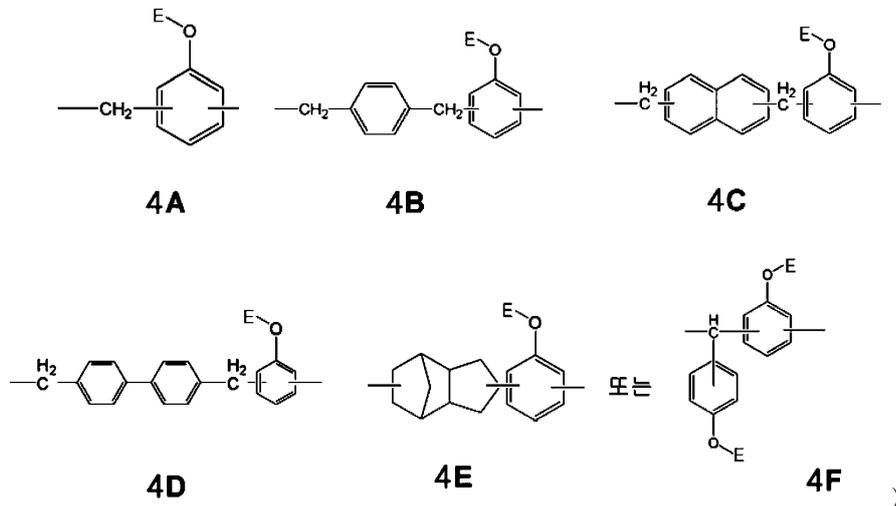
정수이고, x1이

인 경우에, n은 1이상의 정수이며, 화학식 IA-4에서, p는 1 또는 2이다.)

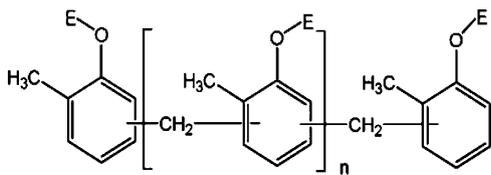
[화학식 IC-1]



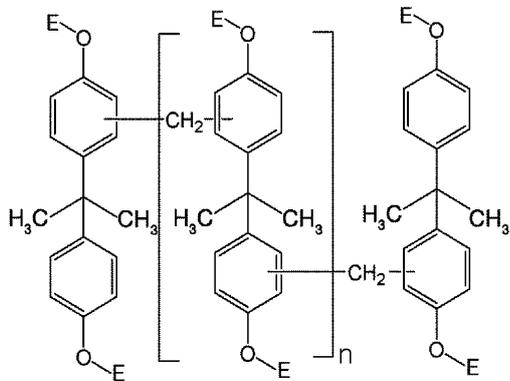
(상기 식에서, Y2는 하기 화학식 4A 내지 4F로 구성되는 그룹 중의 하나이다.



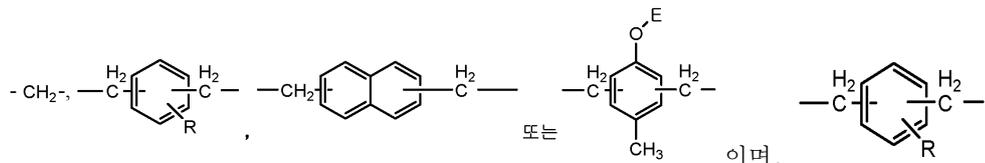
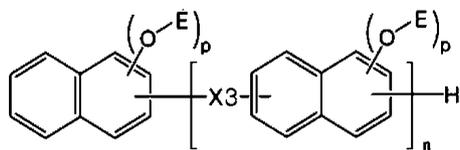
[화학식 IC-2]



[화학식 IC-3]



[화학식 IC-4]



(식에서, x3은

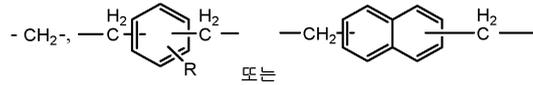
C1-C10의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기이다)

(상기 화학식 IC-1 내지 IC-4에서, 다수의 E중 적어도 두 개는 하기 화학식 B2이고, 나머지는 수소이고,

상기 화학식 IC-1에서, Y2가 4A 내지 4E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

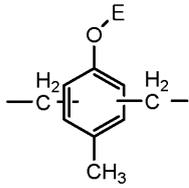
Y2가 4F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

상기 화학식 IC-2 및 IC-3에서, n은 1이상의 정수이며,



상기 화학식 IC-4에서, x3이

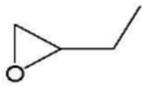
인 경우에, n은 2이상의 정수이고,



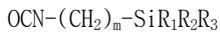
x3이 인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

화학식 IC-4에서 p는 1 또는 2이다.)

[화학식 B2]

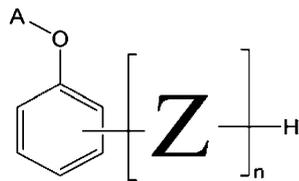


[화학식 IIIB]

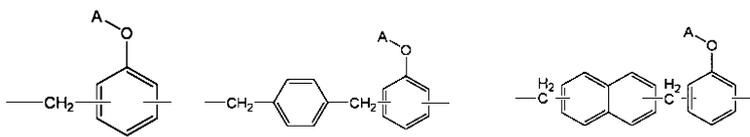


(상기 화학식 IIIB에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

[화학식 I-1]



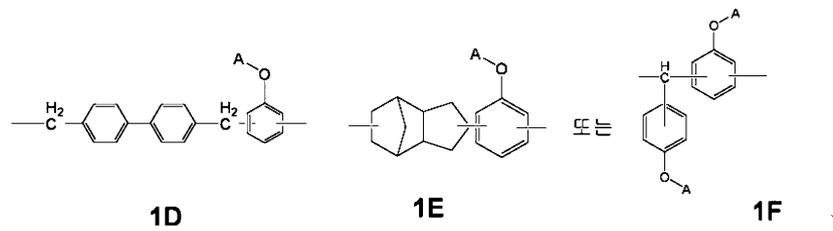
(상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.



1A

1B

1C

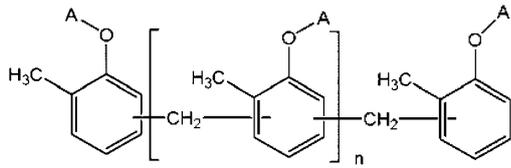


1D

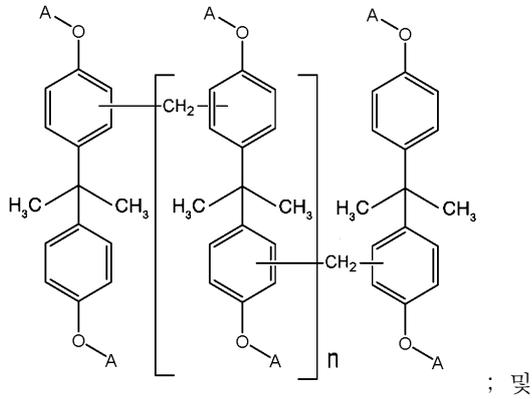
1E

1F

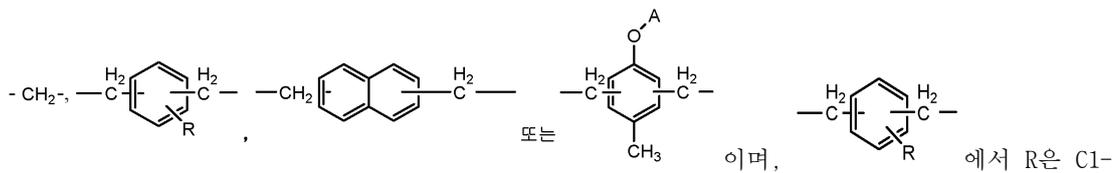
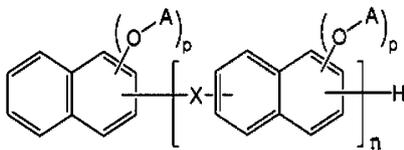
[화학식 I-2]



[화학식 I-3]



[화학식 I-4]



(식에서 x는 C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

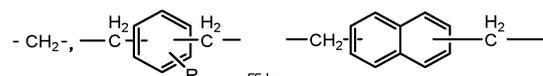
(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

다수의 A중 적어도 두 개는 하기 화학식 A2의 구조이며, 적어도 하나는 하기 화학식 A4이고, 나머지는 수소이며,

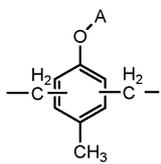
상기 화학식 I-1에서, Z가 1A 내지 1E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

Z가 1F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

상기 화학식 I-2 및 I-3에서, n은 1이상의 정수이며,



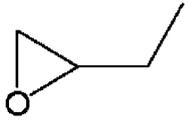
상기 화학식 I-4에서, x가 인 경우에, n은 2이상의 정수이고,



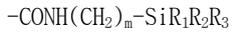
x가 인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

상기 화학식 I-4에서 p는 1 또는 2이다.)

[화학식 A2]



[화학식 A4]



(상기 화학식 A4에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 제 1단계에서는 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 상기 에피클로로히드린의 에폭시기가 1 내지 10 당량이 되도록 반응시키는 알콕실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 제 1 단계는 - 20℃ 내지 100℃로 1시간 내지 120시간 동안 반응시키는 알콕실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서, 상기 제 2 단계는 상기 화학식 IC-1 내지 IC-4중 하나의 중간생성물의 히드록시기 1당량에 대하여 알콕실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시키는 알콕실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법.

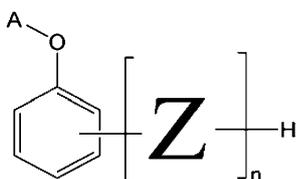
청구항 12

제 8항에 있어서, 상기 제 2 단계는 - 20℃ 내지 120℃로 1시간 내지 72시간 동안 반응시키는 알콕실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법.

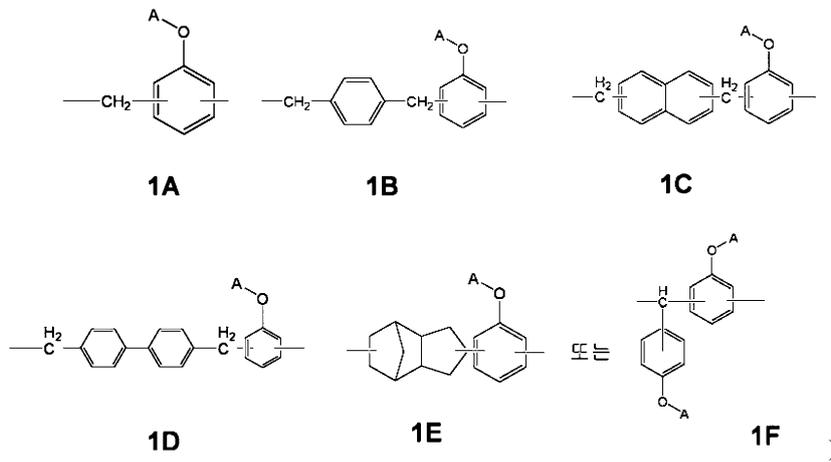
청구항 13

하기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 알콕실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물.

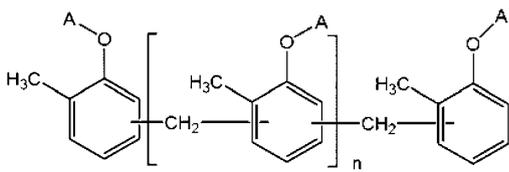
[화학식 I-1]



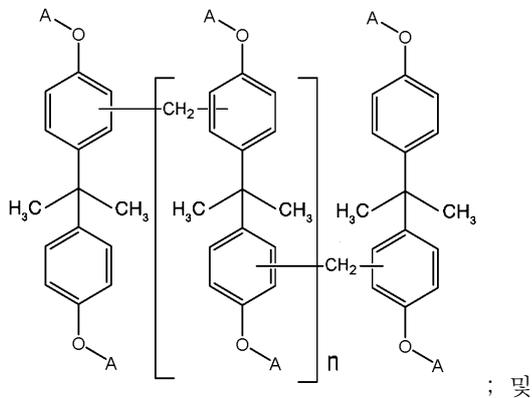
(상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



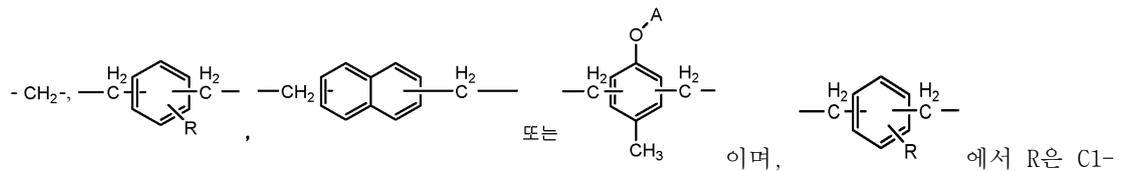
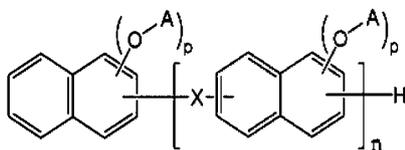
[화학식 I-2]



[화학식 I-3]



[화학식 I-4]



C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

다수의 A중 적어도 두 개는 하기 화학식 A2의 구조이며, 적어도 하나는 하기 화학식 A3 또는 A4이고, 적어도 하나가 A3인 경우에, 나머지 A는 하기 화학식 B3 또는 수소이고, 적어도 하나가 A4인 경우에, 나머지 A는 수소이며,

상기 화학식 I-1에서, Z가 1A 내지 1E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

제 15항에 있어서, 상기 에폭시 화합물은 코어구조로 비스페놀 A, 비페닐, 나프탈렌, 또는 플루오렌을 갖는 에폭시 조성물.

청구항 17

제 14항에 있어서, 에폭시 화합물의 총 중량을 기준으로 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 10 내지 100wt% 및 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리 글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 일종의 에폭시 화합물 0wt% 내지 90wt%를 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 18

제 17항에 있어서, 에폭시 화합물의 총 중량을 기준으로 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 30 내지 100wt% 및 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리 글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 일종의 에폭시 화합물 0wt% 내지 70wt%를 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 19

제 13항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 있어서, 무기입자 또는 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 충전제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 무기입자는 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소 및 질화알루미늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 금속산화물, 및 T-10형 실세스퀴옥산, 래더형 실세스퀴옥산, 및 케이지형 실세스퀴옥산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물.

청구항 21

제 19항에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 95wt%인 에폭시 조성물.

청구항 22

제 21항에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 30wt% 내지 95wt%인 에폭시 조성물.

청구항 23

제 21항에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 60wt%인 에폭시 조성물.

청구항 24

제 19항에 있어서, 상기 섬유는 E 유리섬유, T 유리섬유, S 유리섬유, NE 유리섬유, E 유리섬유, H 유리섬유, 및 석영으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유리섬유 및 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 전방향족 섬유, 폴리옥시벤자졸 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에테르 술폰 섬유, 폴리비닐리덴플로라이드 섬유, 폴리에틸렌 술파이드 섬유, 및 폴리에테르에테르케톤 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유기 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물.

청구항 25

제 24항에 있어서, 상기 섬유는 E 유리섬유인 에폭시 조성물.

청구항 26

제 24항에 있어서, 상기 섬유는 T 유리섬유인 에폭시 조성물.

청구항 27

제 19항에 있어서, 상기 섬유는 상기 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량에 대하여 10 wt% 내지 90wt%로 포함되는 에폭시 조성물.

청구항 28

제 19항에 있어서, 섬유를 포함하는 경우에, 무기입자를 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 29

제 13항 내지 제 28항 중 어느 한 항에 있어서, 경화제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 30

제 13항 내지 제 29항 중 어느 한 항에 있어서, 알콕시실릴기 반응촉매를 추가로 포함하는 에폭시 조성물.

청구항 31

제 30항에 있어서, 상기 알콕시실릴기 반응촉매는 질산, 황산, 염산, 아세트산 및 인산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 무기산, 암모니아, KOH, NH₄OH, 아민, 전이 금속 알콕사이드, 주석(tin) 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 조성물.

청구항 32

제 30항에 있어서, 상기 반응촉매는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물에 대하여 0.01 phr 내지 10 phr로 사용되는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 조성물.

청구항 33

제 30항에 있어서, 물을 추가적으로 포함하는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 조성물.

청구항 34

제 13항 내지 제 33항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 전자재료.

청구항 35

제 13항 내지 제 33항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 기판.

청구항 36

제 13항 내지 제 33항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 필름.

청구항 37

제 13항 내지 제 33항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물로 이루어진 기재층 상에 금속층을 포함하는 적층판.

청구항 38

제 37항의 적층판을 포함하는 인쇄배선판.

청구항 39

제 38항의 인쇄배선판을 포함하는 반도체 장치.

청구항 40

제 13항 내지 제 33항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 반도체 패키징 재료.

청구항 41

제 40항의 반도체 패키징 재료를 포함하는 반도체 장치.

청구항 42

제 13항 내지 제 33항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 접착제.

청구항 43

제 13항 내지 제 33항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 도료.

청구항 44

제 13항 내지 제 33항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 복합재료.

청구항 45

제 13항 내지 제 33항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 46

제 45항의 프리프레그에 금속층이 배치된 적층판.

청구항 47

제 13항 내지 제 33항 중 어느 한 항의 에폭시 조성물의 경화물.

청구항 48

제 47항에 있어서, 열팽창계수가 60ppm/℃이하인 에폭시 조성물의 경화물.

청구항 49

제 47항에 있어서, 유리전이온도가 100℃ 보다 높거나 유리전이온도를 나타내지 않는 에폭시 조성물의 경화물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 복합체에서 우수한 내열특성을 나타내는 알콕시실릴기를 갖는 노블라계 에폭시 화합물(이하, '노블라계 에폭시 화합물'이라 한다), 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물, 경화물 및 이의 용도에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 복합체에서, 우수한 내열특성, 구체적으로는 낮은 열팽창특성 및 높은 유리전이온도 상승 효과(이는 유리 전이 온도를 나타내지 않는 Tg 리스를 포함함) 및 난연성을 나타내며, 별도의 실란커플링제를 필요로 하지 않는 새로운 알콕시실릴기를 갖는 노블라계 에폭시 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 조성물, 경화물 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고분자재료, 구체적으로 에폭시 수지의 열팽창계수는 대략 50~80 ppm/℃로 무기입자인 세라믹재료 및 금속재료의 열팽창계수 (예를 들어, 실리콘의 열팽창계수는 3~5 ppm/℃이며, 구리의 열팽창계수는 17ppm/℃임.)에 비하여 열팽창계수 값이 수배~수십배 정도로 매우 크다. 따라서, 예를 들어, 반도체, 디스플레이 분야 등에서 고분자 재료가 무기재료 또는 금속재료와 함께 사용되는 경우에, 고분자 재료와 무기재료 또는 금속재료의 서로 다른 열팽창계수로 인하여 고분자 재료의 물성 및 가공성이 현저하게 제한된다. 또한, 예를 들어 실리콘 웨이퍼와 고분자기판이 인접하여 사용되는 반도체 패키징 (packaging) 등의 경우나, 가스 배리어 특성을 부여하기 위해 무기차단막을 고분자 필름 위에 코팅하는 경우에, 공정 및/또는 사용 온도 변화시 구성성분간의 현저한 열팽창계수의 차이(CTE-mismatch)로 인하여 무기층의 크랙 생성, 기판의 휨 발생, 코팅층의 박리(peeling-off), 기판 깨짐 등 제품불량이 발생한다.

[0003] 이와 같은 고분자 재료의 큰 CTE 및 이로 인한 고분자 재료의 치수변화(dimensional change)로 인하여 차세대 반도체 기관, PCB(printed circuit board), 패키징(packaging), OTFT(Organic Thin Film Transistor), 가요성 디스플레이 기관(flexible display substrate)등의 기술개발이 제한된다. 구체적으로, 현재 반도체 및 PCB 분야에서는 금속/세라믹 재료에 비해 매우 높은 CTE를 갖는 고분자 재료로 인하여, 고집적화, 고미세화, 플렉서블화, 고성능화 등이 요구되는 차세대 부품의 설계와 가공성 및 신뢰성 확보에 어려움을 겪고 있다. 다시 말하자면, 부품 공정온도에서의 고분자 재료의 높은 열팽창특성으로 인하여 부품 제조시, 불량 발생뿐만 아니라 공정이 제한되고 부품의 설계 그리고 가공성 및 신뢰성 확보가 문제시된다. 따라서, 전자부품의 가공성 및 신뢰성 확보를 위해 고분자 재료의 개선된 열팽창 특성, 즉 치수안정성이 요구된다.

[0004] 현재까지 고분자 재료, 예를 들어 에폭시 수지의 열팽창특성을 개선(즉, 작은 열팽창계수)하기 위해서는 일반적으로 (1) 에폭시 수지를 무기입자(무기필러) 및/또는 패브릭(fabric)과 복합화하거나 (2) 새로운 고분자 합성법으로 CTE가 감소된 새로운 에폭시 수지를 설계하는 방법이 사용되어 왔다.

[0005] 열팽창특성 개선을 위해 에폭시 화합물과 충전제로서 무기입자를 복합화하는 경우에는 약 2~30 μ m 크기의 실리카 무기입자를 다량 사용해야만 CTE 감소 효과를 볼 수 있다. 그러나, 다량의 무기입자 충전으로 인하여 가공성 및 부품의 물성이 저하되는 문제가 수반된다. 즉, 다량의 무기입자로 인한 유동성 감소 및 협간 충전시 보이드 형성 등이 문제시된다. 또한, 무기입자의 첨가로 인하여 재료의 점도가 급격하게 증가한다. 나아가, 반도체 구조의 미세화로 인하여 무기입자의 크기가 감소되는 경향이나, 1 μ m이하의 필러를 사용하면 유동성 저하(점도증가) 문제가 훨씬 심각해진다. 그리고, 평균입경이 큰 무기입자를 사용하는 경우에는 수지와 무기입자를 포함하는 조성물의 적용부위에 미충진되는 빈도가 높아진다. 한편, 유기수지와 충전제로서 섬유를 포함하는 조성물을 사용하는 경우에도 CTE는 크게 감소되지만, 실리콘 칩 등에 비해 여전히 높은 CTE를 보인다.

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는 새로운 노볼락계 에폭시 화합물이 제공된다.

[0008] 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는 새로운 노볼락계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0009] 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는 에폭시 조성물이 제공된다.

[0010] 나아가, 본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 복합체에서 향상된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE와 높은 유리전이 온도 특성 및 경화물에서 우수한 난연성을 나타내는 본 발명의 일 실시형태에 의한 에폭시 조성물의 경화물이 제공된다.

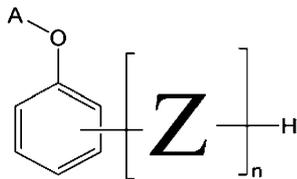
[0011] 또한, 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 본 발명의 일 실시형태에 의한 에폭시 조성물의 용도가 제공된다.

과제의 해결 수단

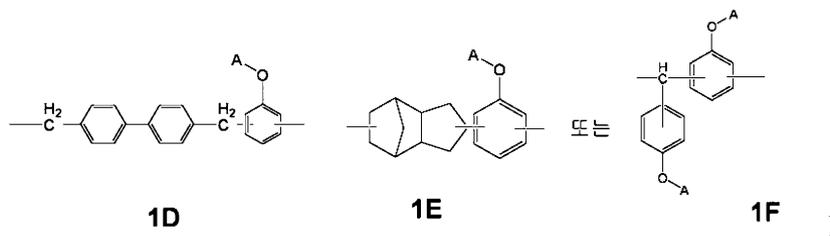
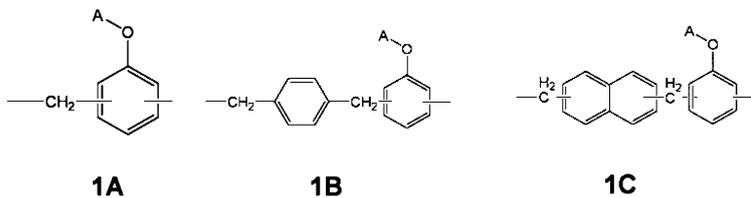
[0012] 제1건지에 의하면,

[0013] 하기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노블라계 에폭시 화합물이 제공된다.

[0014] [화학식 I-1]

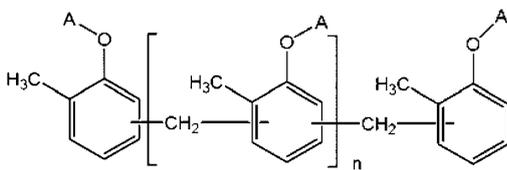


[0015] (상기 식 I-1에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



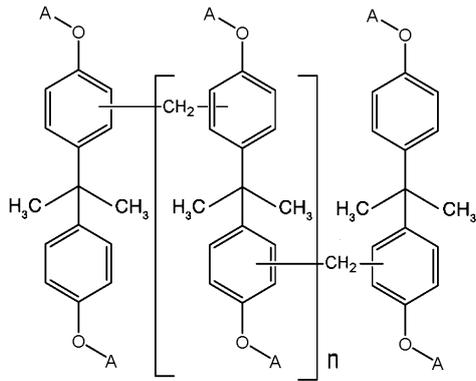
[0017])

[0018] [화학식 I-2]



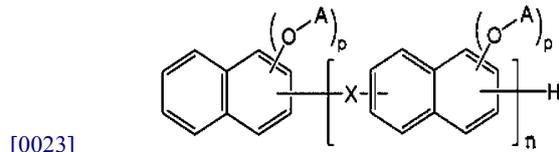
[0019]

[0020] [화학식 I-3]

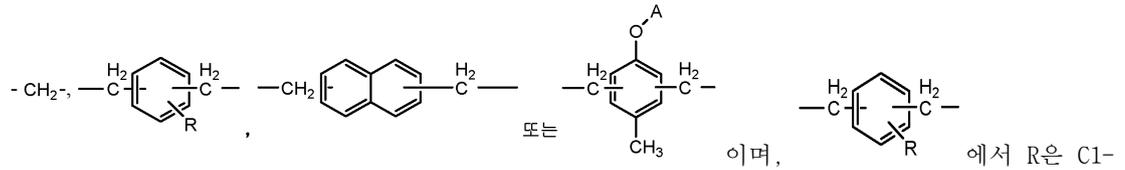


[0021] ; 및

[0022] [화학식 I-4]



[0023]



[0024] (식에서 x는 C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

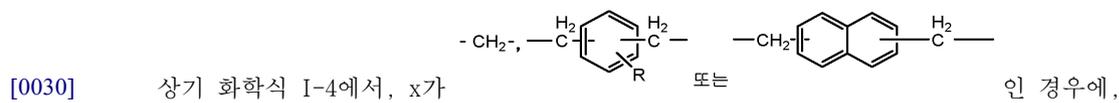
[0025] (상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

[0026] 다수의 A중 적어도 두 개는 하기 화학식 A2의 구조이며, 적어도 하나는 하기 화학식 A3 또는 A4이고, 적어도 하나가 A3인 경우에, 나머지 A는 하기 화학식 B3 또는 수소이고, 적어도 하나가 A4인 경우에, 나머지 A는 수소이며,

[0027] 상기 화학식 I-1에서, Z가 1A 내지 1E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

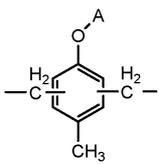
[0028] Z가 1F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0029] 상기 화학식 I-2 및 I-3에서, n은 1이상의 정수이며,



[0030] 상기 화학식 I-4에서, x가

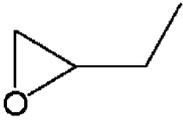
[0031] n은 2이상의 정수이고,



[0032] x가 인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0033] 상기 화학식 I-4에서 p는 1 또는 2이다.)

[0034] [화학식 A2]



[0035]

[0036] [화학식 A3]

[0037] $-(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$

[0038] [화학식 A4]

[0039] $-CONH(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$

[0040] (상기 화학식 A3 및 A4에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이며, m 은 3 내지 10의 정수이다.)

[0041] [화학식 B3]

[0042] $-(CH_2)_1-CH=CH_2$

[0043] (식중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

[0044] 제2견지에 의하면,

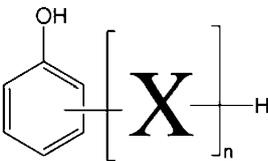
[0045] 제1견지에 있어서, 상기 화학식 A3 및 A4에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 에폭시기인 알콕실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물이 제공된다.

[0046] 제3견지에 의하면,

[0047] 염기 및 임의의 용매 존재하에서 하기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질과 하기 화학식 II의 알케닐 화합물 및 에피클로히드린을 반응시켜서 하기 화학식 IB-1 내지 IB-4중 하나의 중간생성물을 형성하는 제1 단계; 및

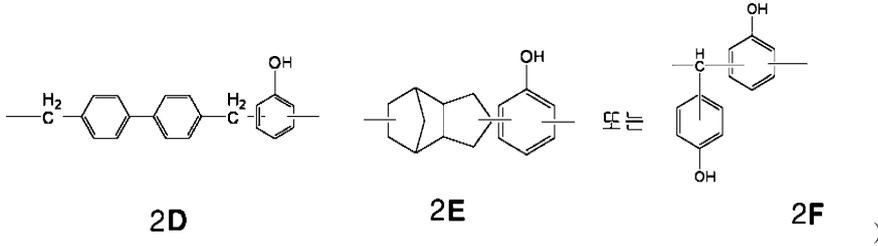
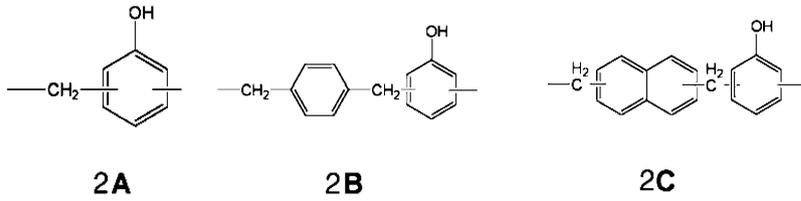
[0048] 백금촉매 및 임의의 용매 존재하에서 상기 화학식 IB-1 내지 IB-4중 하나의 중간생성물과 하기 화학식 IIIA의 알콕실릴란을 반응시켜서 화학식 A3의 구조를 갖는 화학식 I-1 내지 화학식 I-4 중 하나의 화합물을 형성하는 제2 단계를 포함하는 화학식 I-1 내지 화학식 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 알콕실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0049] [화학식 IA-1]



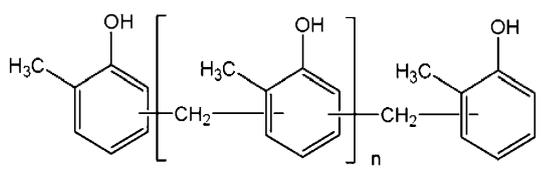
[0050]

[0051] (상기 화학식 IA-1에서 X는 하기 화학식 2A 내지 2F 로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



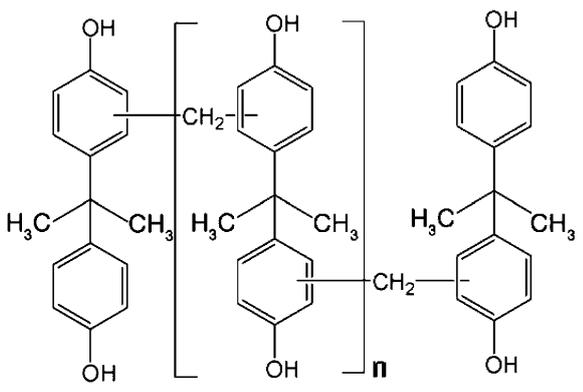
[0052]

[0053] [화학식 I A-2]



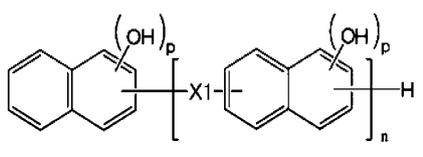
[0054]

[0055] [화학식 I A-3]

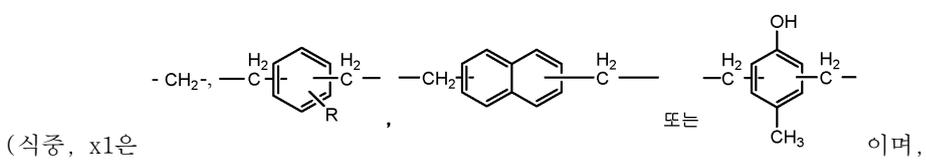


[0056]

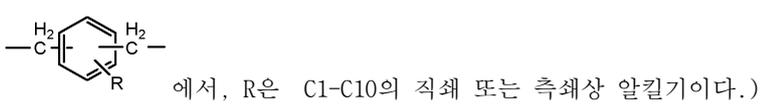
[0057] [화학식 I A-4]



[0058]



[0059]



[0060]

[0061] (상기 화학식 IA-1에서, X가 2A 내지 2E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

[0062] X가 2F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

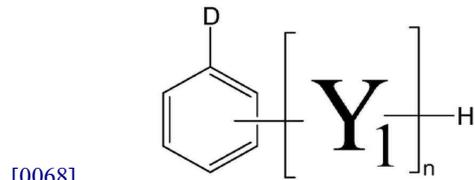
[0063] 상기 화학식 IA-2 및 IA-3에서, n은 1이상의 정수이며,

[0064]
$$-\text{CH}_2-, -\text{C}(\text{H}_2)_n\text{C}(\text{H}_2)_m-$$
 또는
$$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$$
 인 경우에, n은 2이상의 정수이고,

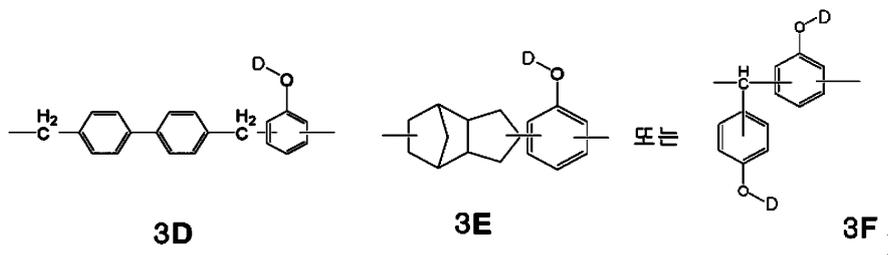
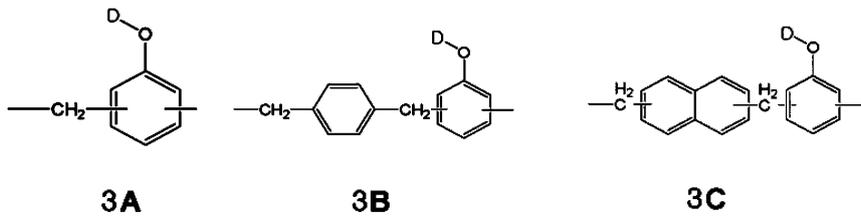
[0065]
$$-\text{C}(\text{H}_2)_n\text{C}(\text{H}_2)_m-$$
 인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0066] 화학식 IA-4에서, p는 1 또는 2이다.)

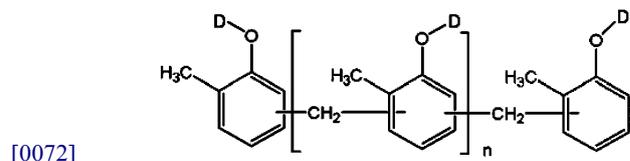
[0067] [화학식 IB-1]



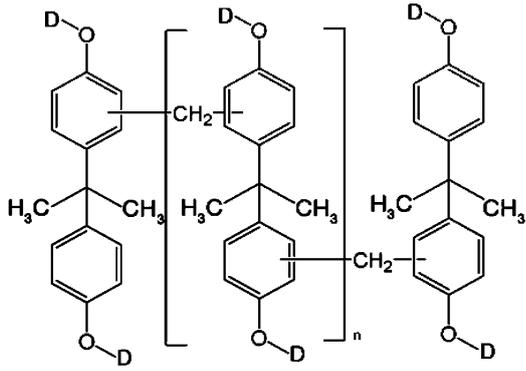
[0069] (상기 식에서, Y1은 하기 화학식 3A 내지 3F 로 구성되는 그룹 중의 하나이다.



[0071] [화학식 IB-2]

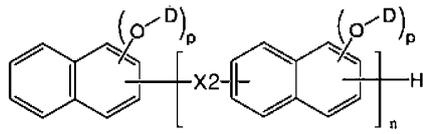


[0073] [화학식 IB-3]

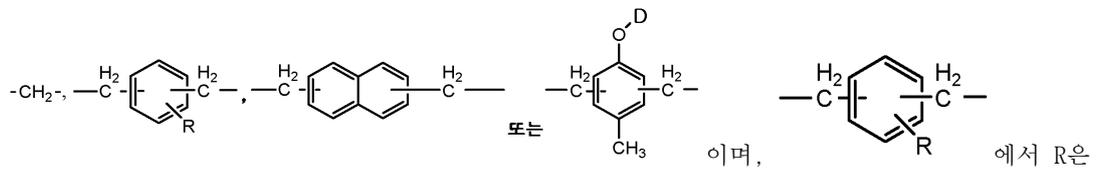


[0074]

[0075] [화학식 IB-4]



[0076]



[0077]

(식에서, x2는 C1-C10의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기이다.)

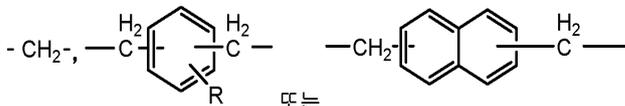
[0078] (상기 화학식 IB-1 내지 IB-4에서, 다수의 D중 적어도 2개는 하기 화학식 B2, 적어도 하나는 하기 화학식 B3이고, 나머지는 수소일 수 있으며,

[0079] 상기 화학식 IB-1에서, Y1이 3A 내지 3E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

[0080] Y1이 3F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

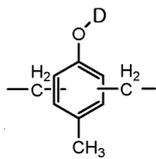
[0081] 상기 화학식 IB-2 및 IB-3에서, n은 1이상의 정수이며,

[0082] 상기 화학식 IB-4에서,



[0083]

x2가 인 경우에, n은 2이상의 정수이고,



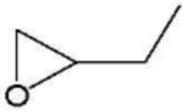
[0084]

x2가 인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0085]

화학식 IB-4에서, p는 1 또는 2이다.)

[0086] [화학식 B2]



[0087]

[0088] [화학식 B3]

[0089] $-(\text{CH}_2)_1-\text{CH}=\text{CH}_2$

[0090] (식중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)

[0091] [화학식 II]

[0092] $\text{X}-(\text{CH}_2)_1-\text{CH}=\text{CH}_2$

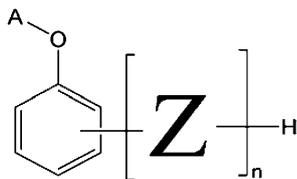
[0093] (식중, 1은 1 내지 8의 정수이고, X는 Cl, Br 또는 I의 할라이드, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CF}_3$, 또는 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 이다.)

[0094] [화학식 IIIA]

[0095] $\text{HSiR}_a\text{R}_b\text{R}_c$

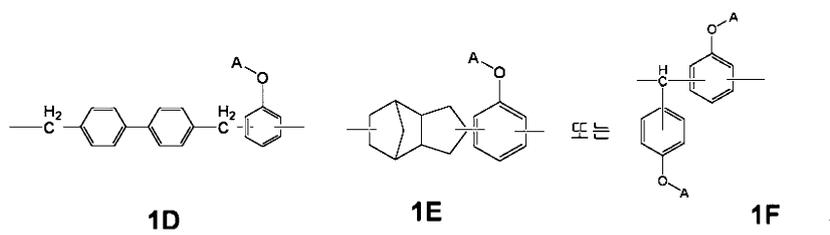
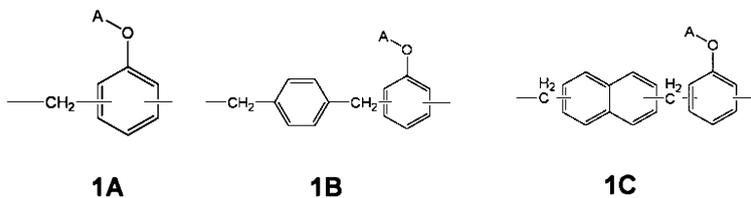
[0096] (상기 식에서, R_a 내지 R_c 중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기이고 나머지는 C1-C10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있다.)

[0097] [화학식 I-1]



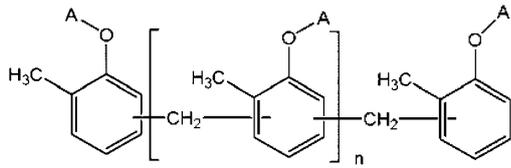
[0098]

[0099] (상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



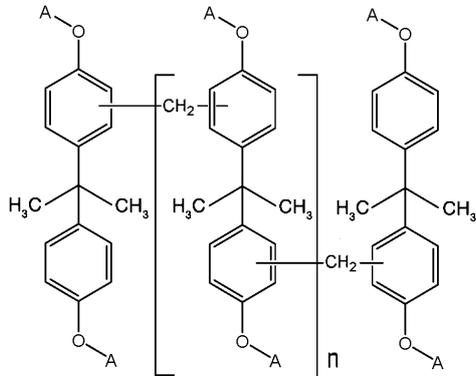
[0100]

[0101] [화학식 I-2]



[0102]

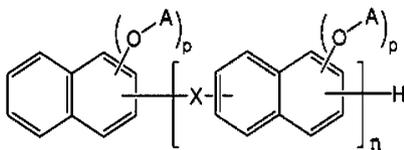
[0103] [화학식 I-3]



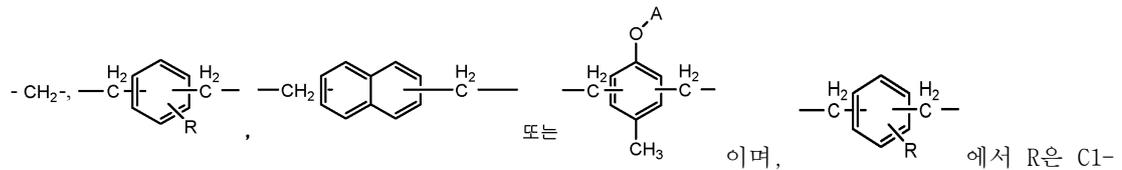
[0104]

; 및

[0105] [화학식 I-4]



[0106]



[0107]

(식에서 x는 C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

[0108]

(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

[0109]

다수의 A중 적어도 두 개는 하기 화학식 A2의 구조이며, 적어도 하나는 하기 화학식 A3이고, 나머지는 하기 화학식 B3 또는 수소이고,

[0110]

상기 화학식 I-1에서, Z가 1A 내지 1E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

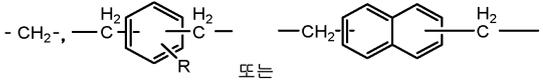
[0111]

Z가 1F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

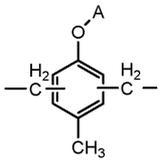
[0112]

상기 화학식 I-2 및 I-3에서, n은 1이상의 정수이며,

[0113]

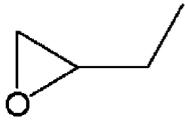
상기 화학식 I-4에서, x가  인 경우에, n은 2이상의 정수이고,

[0114]

x가  인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0115] 상기 화학식 I-4에서 p는 1 또는 2이다.)

[0116] [화학식 A2]



[0117]

[0118] [화학식 A3]

[0119] $-(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$

[0120] (상기 화학식 A3에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

[0121] [화학식 B3]

[0122] $-(CH_2)_l-CH=CH_2$

[0123] (식중, l은 1 내지 8의 정수이다.)

[0124] 제4건지에 의하면,

[0125] 제3건지에 있어서, 상기 제1단계에서는 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 상기 화학식 II의 알케닐 화합물의 알킬렌기가 0.1 내지 10당량이 되도록 그리고 에피클로로히드린의 에폭시기가 1 내지 10 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0126] 제5건지에 의하면,

[0127] 제3건지에 있어서, 상기 제1 단계는 $-20^{\circ}C$ 내지 $100^{\circ}C$ 로 1시간 내지 120시간 동안 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0128] 제6건지에 의하면,

[0129] 제3건지에 있어서, 상기 제2 단계는 상기 화학식 IB-1 내지 IB-4중 하나의 중간생성물의 알케닐 그룹 1당량에 대하여 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0130] 제7건지에 의하면,

[0131] 제3건지에 있어서, 상기 제2 단계는 $-20^{\circ}C$ 내지 $120^{\circ}C$ 로 1시간 내지 72시간 동안 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

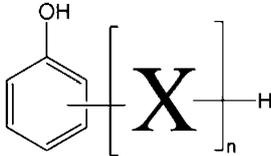
[0132] 제8건지에 의하면,

[0133] 염기 및 임의의 용매 존재하에서 하기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질과 에피클로로히드린을 반응

시켜서 하기 화학식 IC-1 내지 IC-4 중 하나의 중간생성물을 형성하는 제1 단계; 및

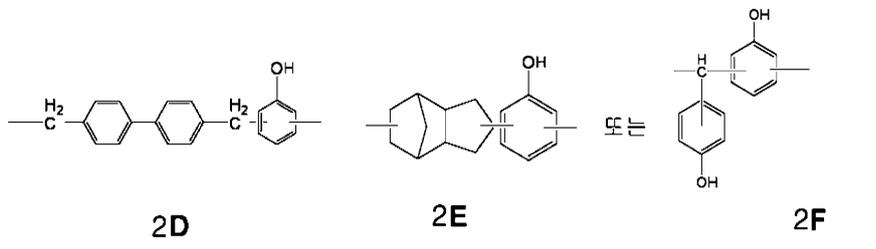
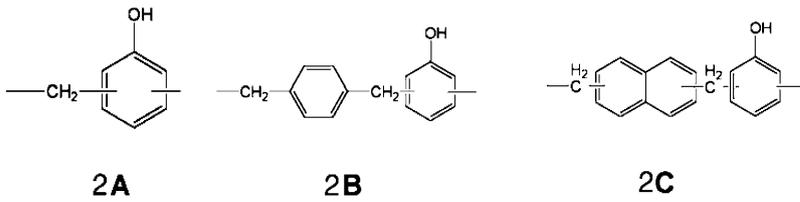
[0134] 임의의 염기 및 임의의 용매 존재하에서 상기 화학식 IC-1 내지 IC-4 중 하나의 중간생성물과 하기 화학식 IIIB의 알콕시실란을 반응시켜서 화학식 A4의 구조를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4 중 하나의 화합물을 형성하는 제2 단계를 포함하는 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 노볼락계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0135] [화학식 IA-1]



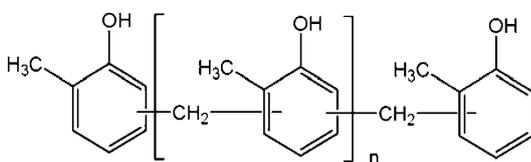
[0136]

[0137] (상기 화학식 IA-1에서 X는 하기 화학식 2A 내지 2F 로 구성되는 그룹 중 하나이다.



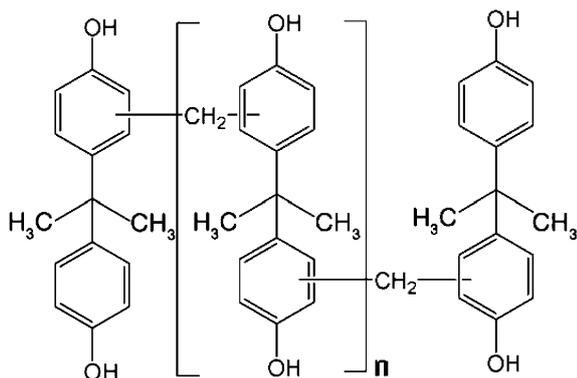
[0138]

[0139] [화학식 IA-2]



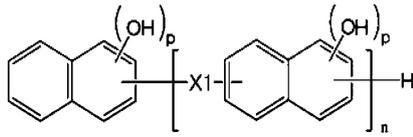
[0140]

[0141] [화학식 IA-3]

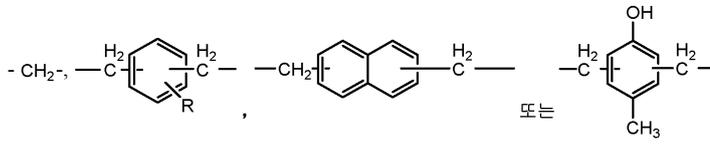


[0142]

[0143] [화학식 IA-4]

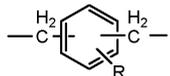


[0144]



[0145]

(식중, x1은



[0146]

에서, R은 C1-C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

[0147]

(상기 화학식 IA-1에서, X가 2A 내지 2E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

[0148]

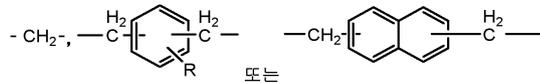
X가 2F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0149]

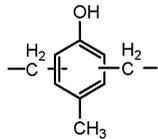
상기 화학식 IA-2 및 IA-3에서, n은 1이상의 정수이며,

[0150]

상기 화학식 IA-4에서, x1이



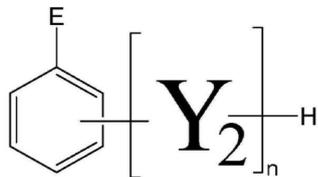
인 경우에, n은 2이상의



정수이고, x1이 인 경우에, n은 1이상의 정수이며, 화학식 IA-4에서, p는 1 또는 2이다.)

[0151]

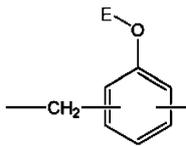
[화학식 IC-1]



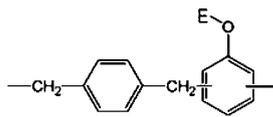
[0152]

[0153]

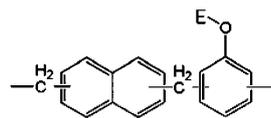
(상기 식에서, Y2는 하기 화학식 4A 내지 4F로 구성되는 그룹 중의 하나이다.



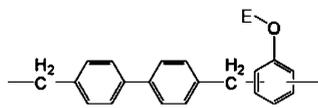
4A



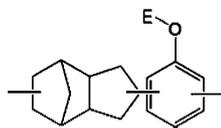
4B



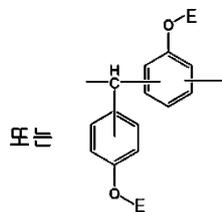
4C



4D



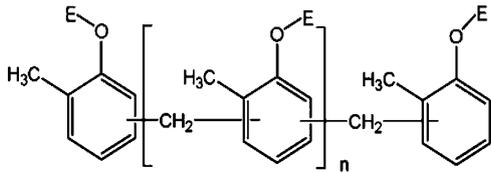
4E



4F

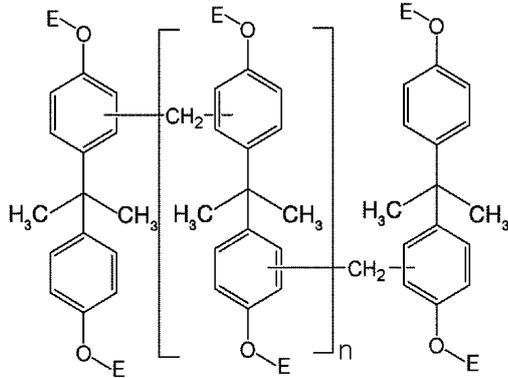
[0154]

[0155] [화학식 IC-2]



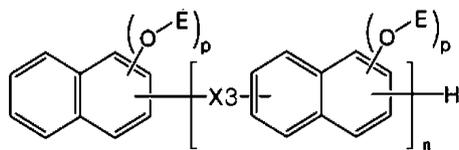
[0156]

[0157] [화학식 IC-3]

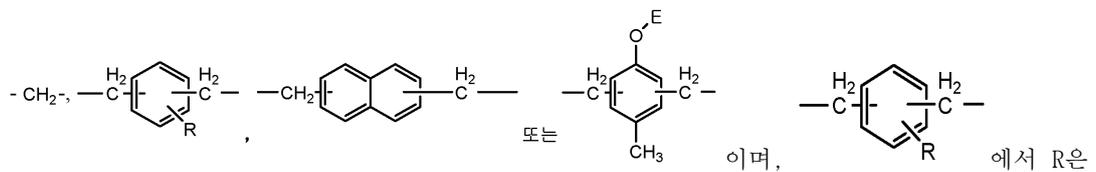


[0158]

[0159] [화학식 IC-4]



[0160]



[0161]

C1-C10의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기이다.)

[0162]

(상기 화학식 IC-1 내지 IC-4에서, 다수의 E중 적어도 두 개는 하기 화학식 B2이고, 나머지는 수소이고,

[0163]

상기 화학식 IC-1에서, Y2가 4A 내지 4E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

[0164]

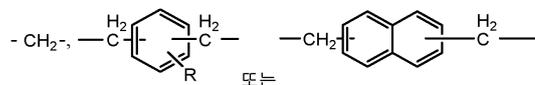
Y2가 4F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0165]

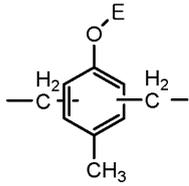
상기 화학식 IC-2 및 IC-3에서, n은 1이상의 정수이며,

[0166]

상기 화학식 IC-4에서, x3이



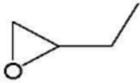
인 경우에, n은 2이상의 정수이고,



[0167] x3이 인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0168] 화학식 IC-4에서 p는 1 또는 2이다.)

[0169] [화학식 B2]



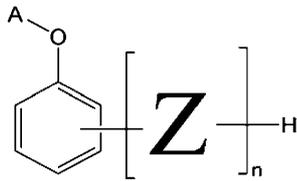
[0170]

[0171] [화학식 IIIB]

[0172] $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_m-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$

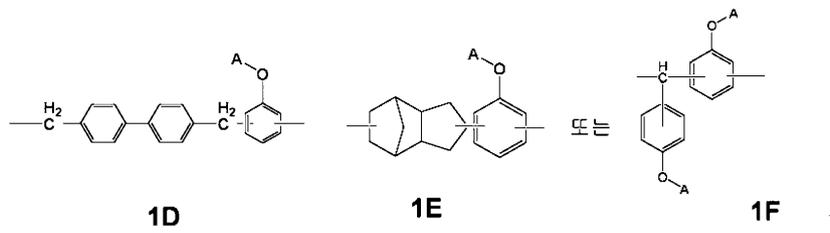
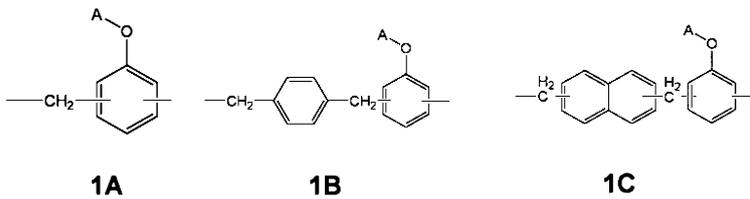
[0173] (상기 화학식 IIIB에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

[0174] [화학식 I-1]



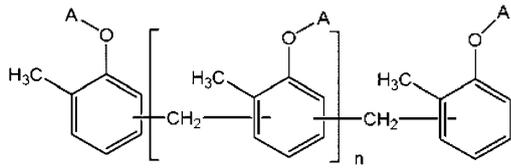
[0175]

[0176] (상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.



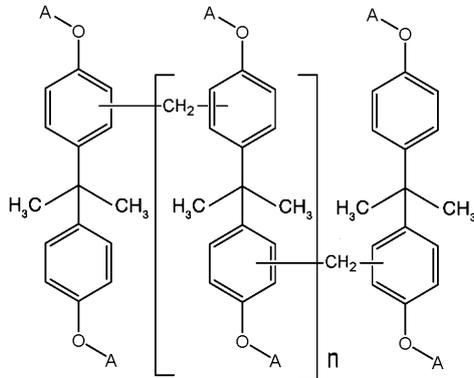
[0177]

[0178] [화학식 I-2]



[0179]

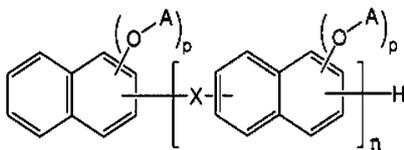
[0180] [화학식 I-3]



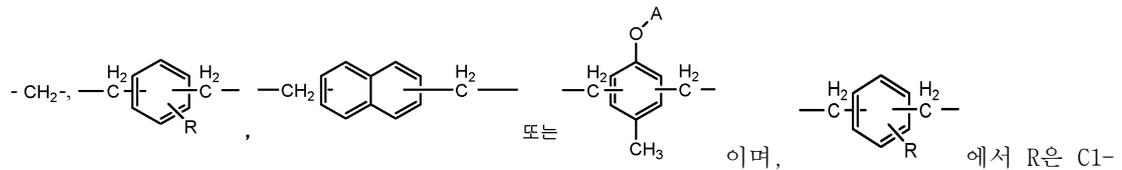
[0181]

; 및

[0182] [화학식 I-4]



[0183]



[0184]

(식에서 x는 C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

[0185]

(상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

[0186]

다수의 A중 적어도 두 개는 하기 화학식 A2의 구조이며, 적어도 하나는 하기 화학식 A4이고, 나머지는 수소이며,

[0187]

상기 화학식 I-1에서, Z가 1A 내지 1E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

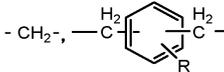
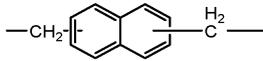
[0188]

Z가 1F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

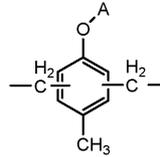
[0189]

상기 화학식 I-2 및 I-3에서, n은 1이상의 정수이며,

[0190]

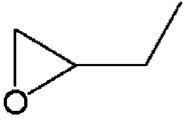
상기 화학식 I-4에서, x가  또는  인 경우에, n은 2이상의 정수이고,

[0191]

x가  인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0192] 상기 화학식 I-4에서 p는 1 또는 2이다.)

[0193] [화학식 A2]



[0194]

[0195] [화학식 A4]

[0196] $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$

[0197] (상기 화학식 A4에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

[0198] 제9견지에 의하면,

[0199] 제8견지에 있어서, 상기 제1단계에서는 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 상기 에피클로로하이드린의 에폭시기가 1 내지 10 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0200] 제10견지에 의하면,

[0201] 제8견지에 있어서, 상기 제1 단계는 - 20℃ 내지 100℃로 1시간 내지 120시간 동안 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0202] 제11견지에 의하면,

[0203] 제8견지에 있어서, 상기 제2 단계는 상기 화학식 IC-1 내지 IC-4 중 하나의 중간생성물의 히드록시기 1당량에 대하여 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

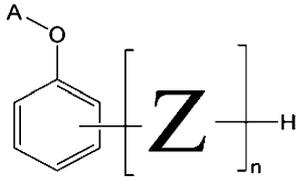
[0204] 제12견지에 의하면,

[0205] 제8견지에 있어서, 상기 제2 단계는 - 20℃ 내지 120℃로 1시간 내지 72시간 동안 반응시키는 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0206] 제13견지에 의하면,

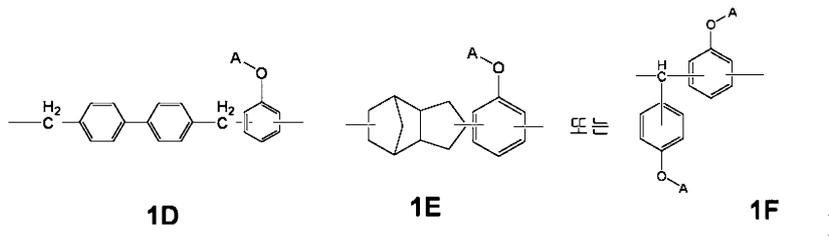
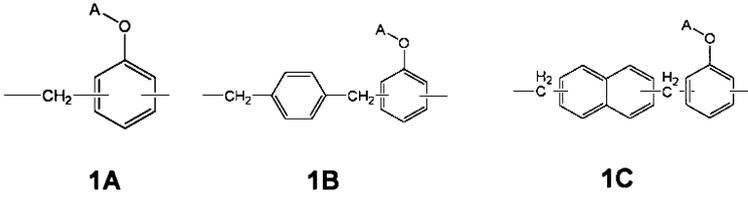
[0207] 상기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

[0208] [화학식 I-1]



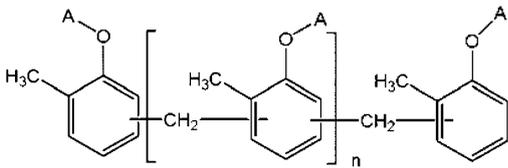
[0209]

[0210] (상기 식에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.)



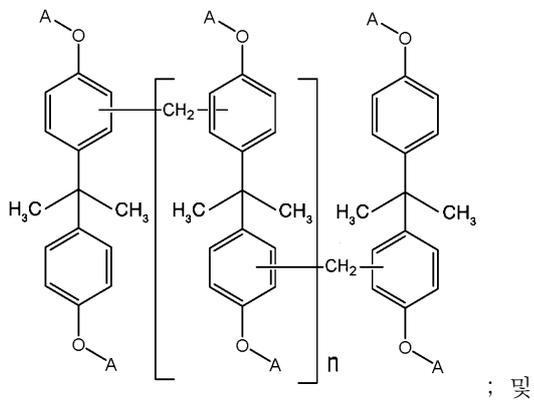
[0211]

[0212] [화학식 I-2]



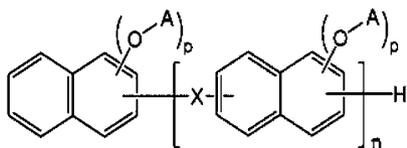
[0213]

[0214] [화학식 I-3]

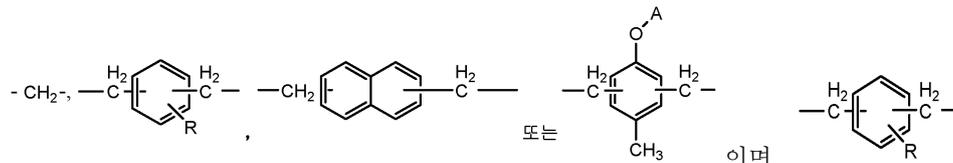


[0215]

[0216] [화학식 I-4]



[0217]



[0218] (식에서 x는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 또는 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O-A})(\text{CH}_3)-$ 이며, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 에서 R은 C1-C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

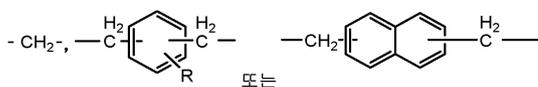
[0219] (상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

[0220] 다수의 A중 적어도 두 개는 하기 화학식 A2의 구조이며, 적어도 하나는 하기 화학식 A3 또는 A4이고, 적어도 하나가 A3인 경우에, 나머지 A는 하기 화학식 B3 또는 수소이고, 적어도 하나가 A4인 경우에, 나머지 A는 수소이며,

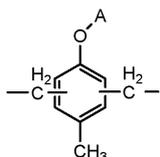
[0221] 상기 화학식 I-1에서, Z가 1A 내지 1E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

[0222] Z가 1F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0223] 상기 화학식 I-2 및 I-3에서, n은 1이상의 정수이며,



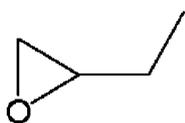
[0224] 상기 화학식 I-4에서, x가 $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 인 경우에, n은 2이상의 정수이고,



[0225] x가 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O-A})(\text{CH}_3)-$ 인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0226] 상기 화학식 I-4에서 p는 1 또는 2이다.)

[0227] [화학식 A2]



[0228]

[0229] [화학식 A3]

[0230] $-(\text{CH}_2)_m-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$

[0231] [화학식 A4]

[0232] $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$

[0233] (상기 화학식 A3 및 A4에서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄이며, m은 3 내지 10의 정수이다.)

- [0234] [화학식 B3]
- [0235] $-(\text{CH}_2)_1-\text{CH}=\text{CH}_2$
- [0236] (식 중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)
- [0237] 제14건지에 의하면,
- [0238] 제13건지에 있어서, 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리 글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 에폭시 화합물을 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0239] 제15건지에 의하면,
- [0240] 제14건지에 있어서, 상기 에폭시 화합물은 코어구조로 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀, 시클로 지방족, 또는 노볼락 유닛을 갖는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0241] 제16건지에 의하면,
- [0242] 제15건지에 있어서, 상기 에폭시 화합물은 코어구조로 비스페놀 A, 비페닐, 나프탈렌, 또는 플루오렌을 갖는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0243] 제17건지에 의하면,
- [0244] 제14건지에 있어서, 에폭시 화합물의 총 중량을 기준으로 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 10 내지 100wt% 및 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리 글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 일종의 에폭시 화합물 0wt% 내지 90wt%를 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0245] 제18건지에 의하면,
- [0246] 제17건지에 있어서, 에폭시 화합물의 총 중량을 기준으로 상기 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물 30 내지 100wt% 및 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리 글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 일종의 에폭시 화합물 0wt% 내지 70wt%를 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0247] 제19건지에 의하면,
- [0248] 제13건지 내지 제18건지 중 어느 일 건지에 있어서, 무기입자 또는 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 충전제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0249] 제20건지에 의하면,

- [0250] 제19견지에 있어서, 상기 무기입자는 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소 및 질화알루미늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 금속산화물, 및 T-10형 실세스퀴녹산, 래더형 실세스퀴녹산, 및 케이지형 실세스퀴녹산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0251] 제21견지에 의하면,
- [0252] 제19견지에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물이 제공된다는 고형분의 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 95wt%인 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0253] 제22견지에 의하면,
- [0254] 제21견지에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물이 제공된다는 고형분의 총 중량을 기준으로 30wt% 내지 95wt%인 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0255] 제23견지에 의하면,
- [0256] 제21견지에 있어서, 상기 무기입자는 에폭시 조성물이 제공된다는 고형분의 총 중량을 기준으로 5wt% 내지 60wt%인 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0257] 제24견지에 의하면,
- [0258] 제19견지에 있어서, 상기 섬유는 E 유리섬유, T 유리섬유, S 유리섬유, NE 유리섬유, E 유리섬유, H 유리섬유, 및 석영으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유리섬유 및 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 전방향족 섬유, 폴리옥시벤자졸 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에테르 술폰 섬유, 폴리비닐리덴플로라이드 섬유, 폴리에틸렌 술파이드 섬유, 및 폴리에테르에테르케톤 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유기 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0259] 제25견지에 의하면,
- [0260] 제24견지에 있어서, 상기 섬유는 E 유리섬유인 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0261] 제26견지에 의하면,
- [0262] 제24견지에 있어서, 상기 섬유는 T 유리섬유인 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0263] 제27견지에 의하면,
- [0264] 제19견지에 있어서, 상기 섬유는 상기 에폭시 조성물이 제공된다는 고형분의 총 중량에 대하여 10 wt% 내지 90wt%로 포함되는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0265] 제28견지에 의하면,
- [0266] 제19견지에 있어서, 섬유를 포함하는 경우에, 무기입자를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0267] 제29견지에 의하면,

- [0268] 제13견지 내지 제28견지 중 어느 일 견지에 있어서, 경화제를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0269] 제30견지에 의하면,
- [0270] 제13견지 내지 제29견지 중 어느 일 견지에 있어서, 알콕시실릴기 반응촉매를 추가로 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.
- [0271] 제31견지에 의하면,
- [0272] 제30견지에 있어서, 상기 알콕시실릴기 반응촉매는 질산, 황산, 염산, 아세트산 및 인산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 무기산, 암모니아, KOH, NH₄OH, 아민, 전이 금속 알콕사이드, 주석(tin) 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종인 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 조성물이 제공된다.
- [0273] 제32견지에 의하면,
- [0274] 제30견지에 있어서, 상기 반응촉매는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물에 대하여 0.01 phr 내지 10 phr로 사용되는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 조성물이 제공된다.
- [0275] 제33견지에 의하면,
- [0276] 제30견지에 있어서, 물을 추가적으로 포함하는 알콕시실릴기를 갖는 에폭시 화합물의 조성물이 제공된다.
- [0277] 제34견지에 의하면,
- [0278] 제13견지 내지 제33견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 전자재료가 제공된다.
- [0279] 제35견지에 의하면,
- [0280] 제13견지 내지 제33견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 기판이 제공된다.
- [0281] 제36견지에 의하면,
- [0282] 제13견지 내지 제33견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 필름이 제공된다.
- [0283] 제37견지에 의하면,
- [0284] 제13견지 내지 제33견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물로 이루어진 기재층 상에 금속층을 포함하는 적층판이 제공된다.
- [0285] 제38견지에 의하면,
- [0286] 제37견지의 적층판을 포함하는 인쇄배선판이 제공된다.
- [0287] 제39견지에 의하면,
- [0288] 제38견지의 인쇄배선판을 포함하는 반도체 장치가 제공된다.

- [0289] 제40견지에 의하면,
- [0290] 제13견지 내지 제33견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 반도체 패키징 재료가 제공된다.
- [0291] 제41견지에 의하면,
- [0292] 제40견지의 반도체 패키징 재료를 포함하는 반도체 장치가 제공된다.
- [0293] 제42견지에 의하면,
- [0294] 제13견지 내지 제33견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 접착제가 제공된다.
- [0295] 제43견지에 의하면,
- [0296] 제13견지 내지 제33견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 도료가 제공된다.
- [0297] 제44견지에 의하면,
- [0298] 제13견지 내지 제33견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 복합재료가 제공된다.
- [0299] 제45견지에 의하면,
- [0300] 제13견지 내지 제33견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물을 포함하는 프리프레그가 제공된다.
- [0301] 제46견지에 의하면,
- [0302] 제45견지의 프리프레그에 금속층이 배치된 적층판이 제공된다.
- [0303] 제47견지에 의하면,
- [0304] 제13견지 내지 제33견지 중 어느 일 견지의 에폭시 조성물이 제공된다는 경화물이 제공된다.
- [0305] 제48견지에 의하면,
- [0306] 제47견지에 있어서, 열팽창계수가 60ppm/°C 이하인 에폭시 조성물의 경화물이 제공된다.
- [0307] 제49견지에 의하면,
- [0308] 제47견지에 있어서, 유리전이온도가 100°C 보다 높거나 유리전이온도를 나타내지 않는 에폭시 조성물의 경화물이 제공된다.

발명의 효과

- [0309] 본 발명에 의한 새로운 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물은 복합체 및/또는 경화물에서, 알콕시실릴기와 충전제(섬유 및/또는 무기입자)와의 화학 반응 및 알콕시실릴기간의 화학 반응에 의한 화학 결합 형성으로, 향상된 내열특성, 즉, 에폭시 복합체의 CTE가 감소되고 유리전이온도 상승 또는 유리전이온도를 나타내지 않는(이하, 'Tg 리스'라 함) 효과를 나타낸다. 나아가, 본 발명에 의한 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물을 포함하는 경화물은 알콕시실릴기의 도입에 의해, 우수한 난연성을 나타낸다.

[0310] 더욱이, 본 발명에 의한 노볼락계 에폭시 조성물을 기판의 금속필름에 적용하는 경우에, 금속필름 표면의 작용기와 알콕시실릴기의 화학결합에 의해 금속필름에 대하여 우수한 접착력을 나타낸다. 더욱이, 본 발명의 노볼락계 에폭시 화합물을 포함하는 조성물은 노볼락계 에폭시 화합물에 의한 상기 화학결합의 효율 향상으로 인하여, 종래 에폭시 조성물에 일반적으로 배합되던 실란커플링제의 배합을 필요로 하지 않는다. 상기 노볼락계 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물은 경화효율이 우수한 것으로 경화에 의한 복합체 형성시, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 혹은 Tg 리스의 우수한 열팽창특성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0311] 도 1은 실시예 1의 복합체의 온도변화에 따른 치수변화를 나타내는 그래프이다.
 도 2는 실시예 19의 복합체의 온도변화에 따른 치수변화를 나타내는 그래프이다.
 도 3은 실시예 1과 비교예 1의 복합체의 스트립이 연소된 상태를 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0312] 본 발명은 에폭시 조성물의 경화에 의한 복합체 형성시에 개선된 내열특성, 구체적으로는 낮은 CTE 및 높은 Tg (Tg 리스 포함) 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 갖는 새로운 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물, 이의 제조방법, 이를 포함하는 에폭시 조성물과 경화물 및 이의 경화물을 제공하는 것이다.

[0313] 본 발명에서 "복합체"란 에폭시 화합물 및 충전제(섬유 및/또는 무기입자)를 포함하는 조성물의 경화물을 말한다. 본 발명에서 "경화물"이란 일반적인 의미로서 에폭시 화합물을 포함하는 조성물의 경화물을 말하는 것으로, 에폭시 화합물 및 경화제 이외에 충전제, 임의의 추가적인 경화제, 임의의 경화촉매 및 기타 첨가제로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함하는, 어떠한 에폭시 화합물 및 경화제를 포함하는 조성물의 경화물을 말한다. 또한, 상기 경화물은 반경화물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 무기입자 및/또는 섬유가 보강된 경화물 만을 복합체라 하므로, 경화물은 복합체보다 넓은 의미이지만, 무기입자 및/또는 섬유가 보강된 경화물은 복합체는 동일한 의미로 이해될 수도 있다.

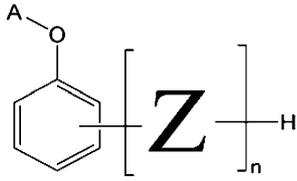
[0314] 본 발명에 의한 노볼락계 에폭시 화합물은 경화에 의한 복합체 형성시, 에폭시기는 경화제와 반응하여 경화반응이 진행되고, 알콕시실릴기는 충전제(섬유 및/또는 무기입자) 표면과의 계면 결합 및/또는 알콕시실릴기간의 화학결합을 형성한다. 따라서, 매우 우수한 에폭시 복합체 시스템의 화학결합 형성 효율을 나타내므로, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 상승효과 또는 Tg-리스(less)를 나타낸다. 따라서, 치수안정성이 향상된다. 뿐만 아니라, 별도의 실란커플링제를 필요로 하지 않는다. 또한, 본 발명에 의한 노볼락계 에폭시 화합물을 포함하는 경화물은 우수한 난연성을 나타낸다.

[0315] 나아가, 본 발명에 의한 에폭시 조성물은 화학적으로 처리된 금속필름, 예를 들어 동박 등에 적용시, 금속표면 처리에 의한 금속표면의 -OH기 등과 화학결합하므로 금속필름과 우수한 접착력을 나타낸다.

[0316] 1. 에폭시 화합물

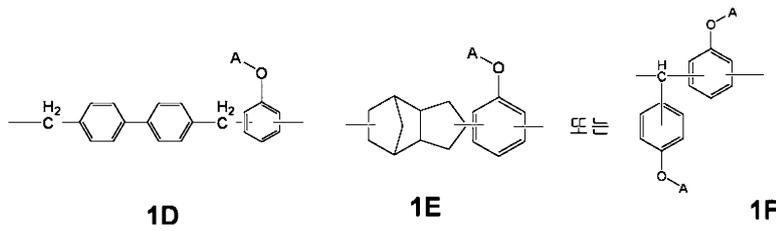
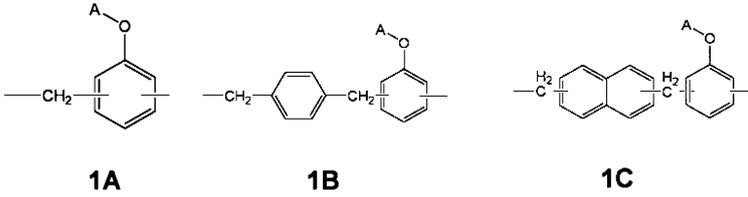
[0317] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 하기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택된 어떠한 하나의 알콕시실릴기를 갖는 노볼락계 에폭시 화합물이 제공된다.

[0318] [화학식 I-1]



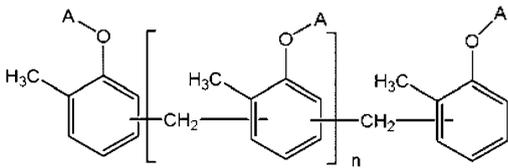
[0319]

[0320] 상기 식 I-1에서, Z는 하기 화학식 1A 내지 1F로 구성되는 그룹 중 하나이다.



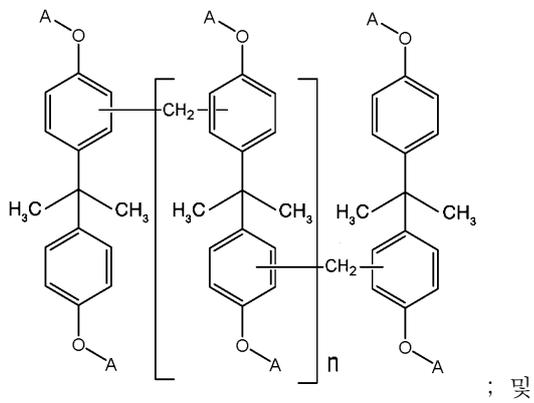
[0321]

[0322] [화학식 I-2]



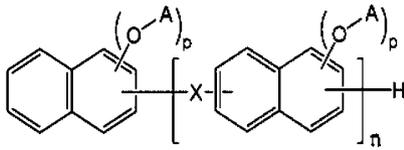
[0323]

[0324] [화학식 I-3]

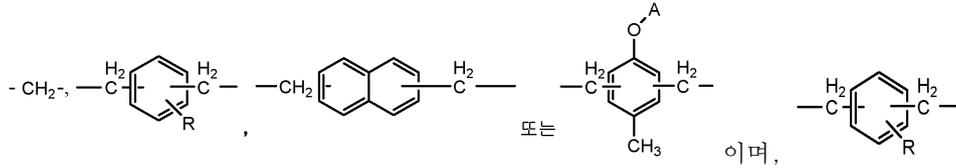


[0325]

[0326] [화학식 I-4]



[0327]



[0328] (식에서 x는 C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

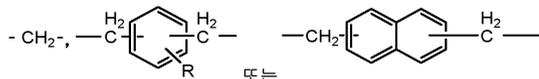
[0329] 상기 화학식 I-1 내지 I-4에서,

[0330] 다수의 A중 적어도 두 개는 하기 화학식 A2의 구조이며, 적어도 하나는 하기 화학식 A3 또는 A4이고, 적어도 하나가 A3인 경우에, 나머지 A는 하기 화학식 B3 또는 수소이고, 적어도 하나가 A4인 경우에, 나머지 A는 수소이며,

[0331] 상기 화학식 I-1에서, Z가 1A 내지 1E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

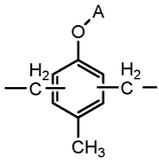
[0332] Z가 1F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0333] 상기 화학식 I-2 및 I-3에서, n은 1이상의 정수이며,



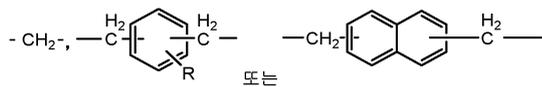
[0334] 상기 화학식 I-4에서, x가 인 경우에,

[0335] n은 2이상의 정수이고,



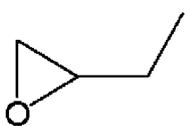
[0336] x가 인 경우에, n은 1이상의 정수이다.

[0337] n은 1이상으로, 예를 들어, 1 내지 1000의 정수, 또한, 예를 들어 2 내지 1000의 정수이며, 이는 이들 범위의 모든 정수를 포함하는 의미이다. 특히, 화학식 I-1에서 Z가 1A 내지 1E인 경우, 그리고 I-4에서, x가



인 경우에, n은 2 내지 1000의 정수이다. 화학식 I-4에서, p는 1 또는 2이다.

[0338] [화학식 A2]

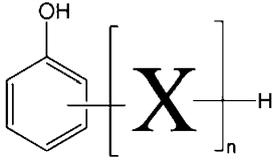


[0339]

[0340] [화학식 A3]

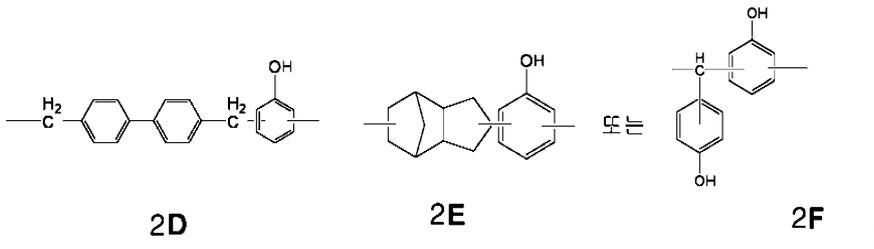
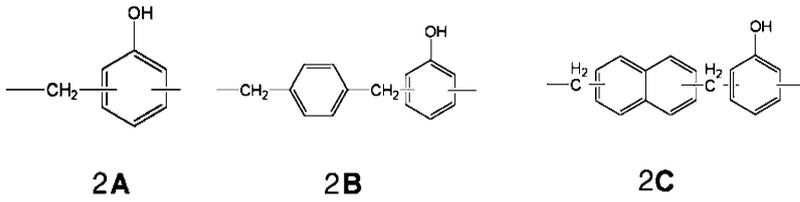
- [0341] $-(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$
- [0342] [화학식 A4]
- [0343] $-CONH(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$
- [0344] 상기 화학식 A3 및 A4에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기, 바람직하게는 에톡시기이고, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, m 은 3 내지 10의 정수, 바람직하게는 3 내지 6의 정수이다. 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있다.
- [0345] [화학식 B3]
- [0346] $-(CH_2)_1-CH=CH_2$
- [0347] (식중, 1은 1 내지 8의 정수이다.)
- [0348] 상기 본 발명의 일 실시형태에 의한 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물에서, 상기 화학식 A3 및 A4에서, 바람직하게는 R_1 내지 R_3 중의 알콕시기 중 적어도 하나가 에톡시기인 것이 반응안정성 측면 및/또는 경화반응시 충전제와의 반응성 측면에서 좋다.
- [0349] 본 명세서에서, "알콕시기"는 $-OR$ (R 은 알킬기)인 1가 그룹으로서, 이는 직쇄상 또는 분지쇄일 수 있다.
- [0350] 본 명세서에서, "알킬기"는 1가(monovalent) 탄화수소 그룹을 말하여, 이는 직쇄상 또는 분지쇄일 수 있다.
- [0351] 나아가, 상기 본 발명의 일 실시형태에 의한, 알콕시실릴기를 갖는 노블락계 에폭시 화합물은 이를 포함하는 조성물의 복합체 경화물 형성시에, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 상승효과 또는 Tg-리스(less)를 나타낸다.
- [0352] 2. 에폭시화합물의 제조방법
- [0353] 본 발명의 일 실시형태에 의한 상기 화학식 I-1 내지 I-4의 노블락계 에폭시 화합물은 다음과 같은 방법으로 합성될 수 있다.
- [0354] (1) 화학식 A3를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 노블락계 에폭시 화합물의 제조방법 (방법 1)
- [0355] 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 화학식 A3의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다. 화학식 A3의 치환기를 갖는 화학식 I의 에폭시 화합물은 출발물질의 알케닐화와 에폭시화(제 1단계) 및 알콕시실릴화(제 2단계)에 의한 방법으로 제조될 수 있다.
- [0356] 제 1단계에서 하기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질(이하, '출발물질' 또는 '출발물질 IA'라 함)과 하기 화학식 II의 알케닐 화합물과 에피클로로히드린의 반응으로 출발물질 중 히드록시기의 일부는 알케닐화하고, 일부는 에폭시화하여 화학식 IB-1 내지 IB-4중 하나의 중간생성물(이하, '중간생성물 IB'라 함)을 형성한다.

[0357] [화학식 IA-1]



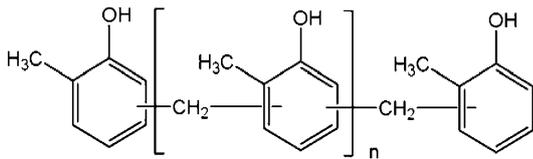
[0358]

[0359] (상기 화학식 IA-1에서 X는 하기 화학식 2A 내지 2F 로 구성되는 그룹 중 하나이다.



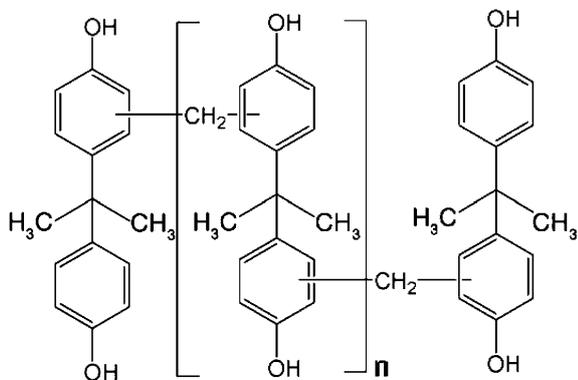
[0360]

[0361] [화학식 IA-2]



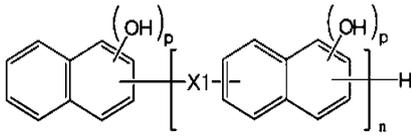
[0362]

[0363] [화학식 IA-3]

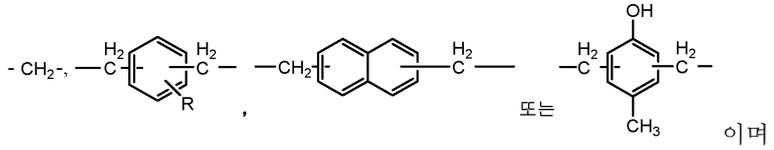


[0364]

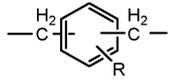
[0365] [화학식 IA-4]



[0366]



[0367] (식중, x1은



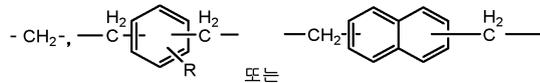
[0368] 에서, R은 C1-C10의 직쇄 또는 측쇄상 알킬기이다.)

[0369] 상기 화학식 IA-1에서, X가 2A 내지 2E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

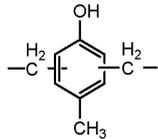
[0370] X가 2F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

[0371] 상기 화학식 IA-2 및 IA-3에서, n은 1이상의 정수이며,

[0372] 상기 화학식 IA-4에서, x1이

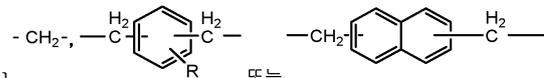


인 경우에, n은 2이상의



정수이고, x1이 인 경우에, n은 1이상의 정수이다.)

[0373] 구체적으로, 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4에서, n은 1이상의 정수로, 예를 들어, 1 내지 1000의 정수, 또한 예를 들어 2 내지 1000의 정수이며, 이는 이들 범위의 모든 정수를 포함하는 의미이다. 특히, 화학식 IA-1에서, X가

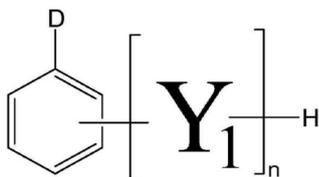


2A 내지 2E인 경우 그리고 IA-4에서, x1 이

인 경우에, n은 2

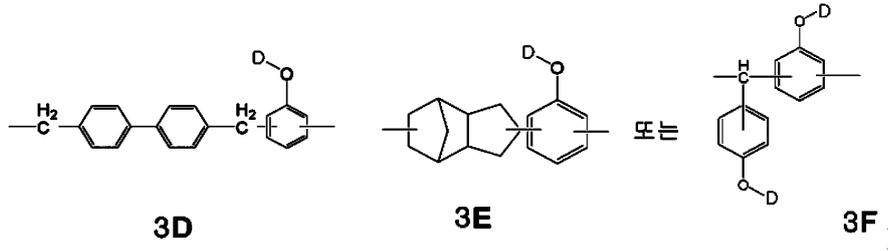
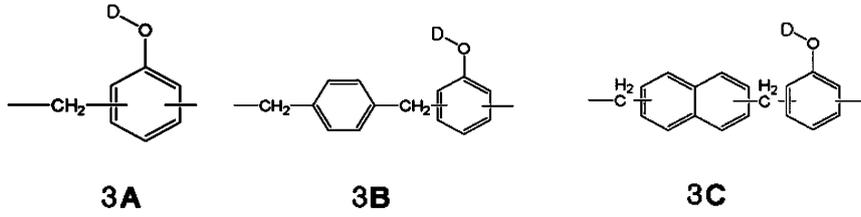
내지 1000의 정수이다. 화학식 IA-4에서, p는 1 또는 2이다.

[0374] [화학식 IB-1]



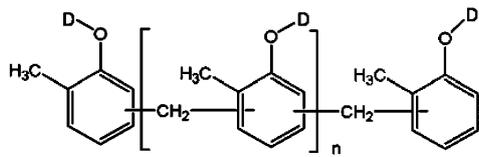
[0375]

[0376] (상기 식에서, Y1은 하기 화학식 3A 내지 3F 로 구성되는 그룹 중의 하나이다.)



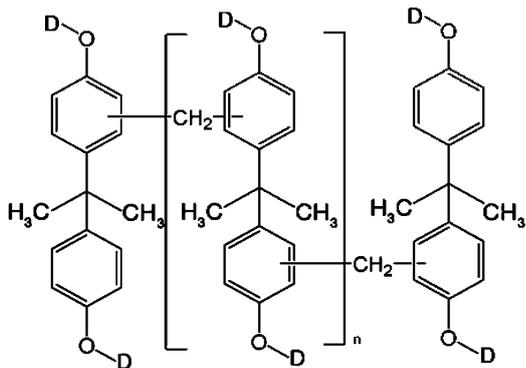
[0377]

[0378] [화학식 IB-2]



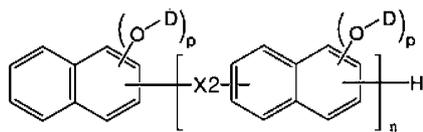
[0379]

[0380] [화학식 IB-3]

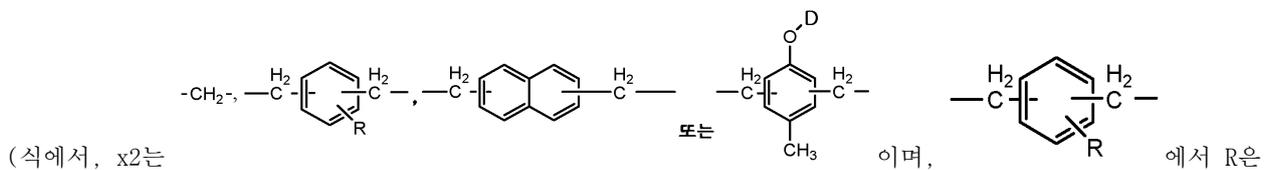


[0381]

[0382] [화학식 IB-4]



[0383]



[0384]

[0385] 상기 화학식 IB-1 내지 IB-4에서, 다수의 D중 적어도 2개는 하기 화학식 B2, 적어도 하나는 하기 화학식

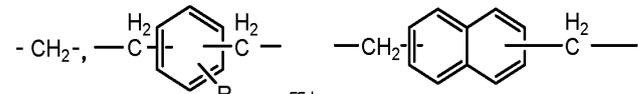
B3이고, 나머지는 수소일 수 있으며,

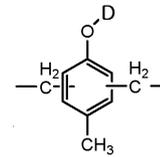
[0386] 상기 화학식 IB-1에서, Y1이 3A 내지 3E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

[0387] Y1이 3F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

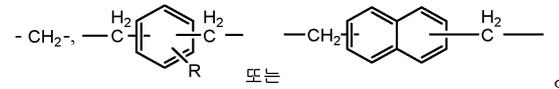
[0388] 상기 화학식 IB-2 및 IB-3에서, n은 1이상의 정수이며,

[0389] 상기 화학식 IB-4에서,

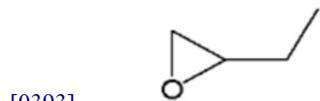
[0390]  x2가 인 경우에, n은 2이상의 정수이고, x2가

 인 경우에, n은 1이상의 정수이다.

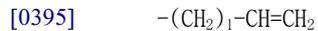
[0391] n은 1 이상의 정수, 예를 들어, 1 내지 1000의 정수, 또한 예를 들어, 2 내지 1000의 정수이며, 이는 이들 범위의 모든 정수를 포함하는 의미이다. 특히, 화학식 IB-1에서, Y1이 3A 내지 3E인 경우 그리고 IB-4에서, x2가

 인 경우에, n은 2 내지 1000의 정수이며, 화학식 IB-4에서, p는 1 또는 2이다.

[0392] [화학식 B2]

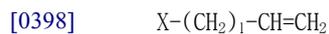


[0394] [화학식 B3]



[0396] 식 중, 1은 1 내지 8의 정수이며, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이다.

[0397] [화학식 II]



[0399] 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.

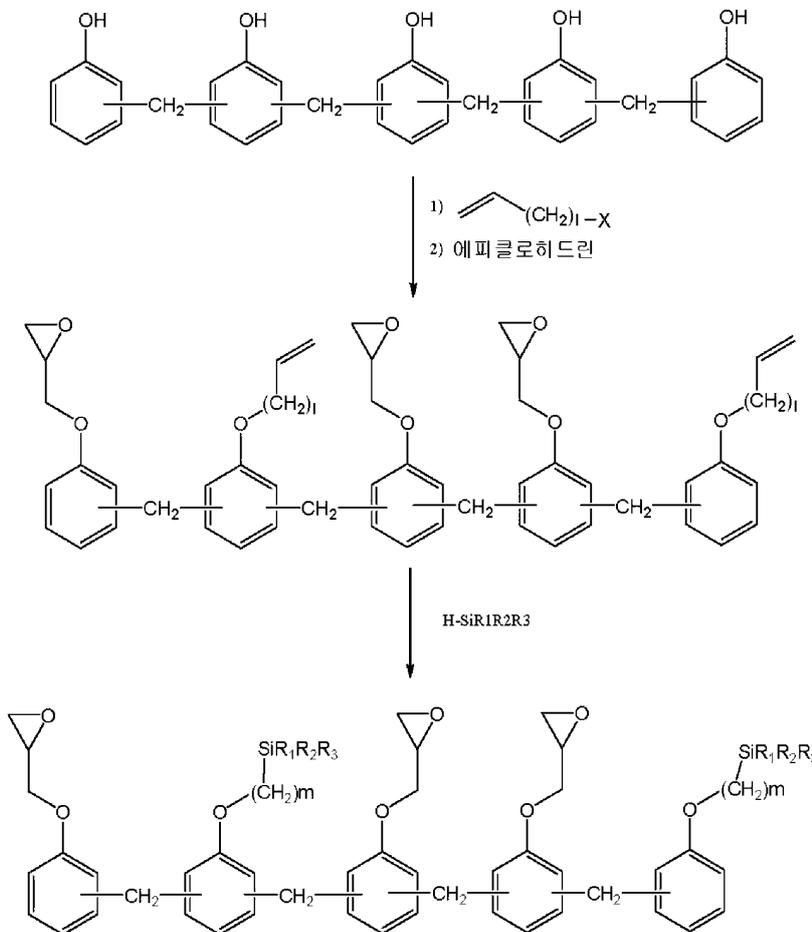
[0400] 상기 제 1 단계의 반응인 알케닐화와 에폭시화는 염기 및 임의의 용매 존재하에서, 상기 화학식 IA-1 내지 IA-4 중 하나의 출발물질과 상기 화학식 II의 알케닐 화합물 및 에피클로로히드린을 반응시켜서 행한다. 이때, 상기 출발물질에 알케닐 화합물과 에피클로로히드린을 동시에 첨가하여 반응시킬 수도 있으며, 출발물질에 알케닐 화합물과 에피클로로히드린을 원위치(in-suit)에서 순차적으로 첨가하여 반응시킬 수도 있다. 반응성 제어 측면에서, 알케닐 화합물과 에피클로로히드린을 순차적으로 첨가하여 반응시키는 것이 바람직하다.

- [0401] 나아가, 상기 제 1단계 반응에서, 출발물질과 알케닐 화합물 및 에피클로로히드린은 상기 알케닐 화합물은 출발물질의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 알케닐기가 0.1 내지 10 당량이 되도록 그리고 에피클로로히드린은 출발물질의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 에폭시기(글리시딜기)가 1 내지 10당량이 되도록 염기 및 임의의 용매 존재하에서 반응시켜서 중간생성물 IB를 얻는다. 상기 반응물 들은 화학양론적 당량비로 반응하여, 이를 고려하여 상기 당량비로 반응시킴으로써 원하는 중간생성물 IB가 얻어진다.
- [0402] 상기 제 1단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물의 종류에 따라 달라지지만, 예를 들어, - 20℃ 내지 100℃로 1시간 내지 120시간 동안 반응시킴으로써 중간생성물 IB가 얻어진다.
- [0403] 사용 가능한 염기의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 KOH, NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃, NaHCO₃, 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.
- [0404] 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 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.
- [0405] 그 후, 제 2단계에서, 백금촉매 및 임의의 용매존재하에서 상기 중간생성물 IB를 알콕시실릴화하므로써 본 발명의 일 실시형태에 의한 치환기 A3를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 노볼락계 에폭시 화합물이 얻어진다.
- [0406] 제 2단계 반응에서, 중간생성물 IB와 알콕시실란은 중간생성물 IB 의 알케닐 그룹과 알콕시실란이 화학양론에 따라 당량비로 반응하므로, 이를 고려하여 상기 중간생성물 IB의 알케닐 그룹 1 당량에 대하여 하기 화학식 III A의 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 중간생성물 IB와 하기 화학식 IIIA의 알콕시실란을 반응시킨다.
- [0407] [화학식 IIIA]
- [0408] HSiR_aR_bR_c
- [0409] 상기 화학식 IIIA에서, R_a 내지 R_c중 적어도 하나는 C1-C5 알콕시기, 바람직하게는 에톡시기이고 나머지는 C1-C10 알킬기이고, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있다.
- [0410] 제 2단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, - 20℃ 내지 120℃에서 1시간 내지 72시간 동안 반응시킴으로써 치환기 A3를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 노볼락계 에폭시 화합물이 얻어진다.

[0411] 상기 제 2단계 반응에서 백금촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, PtO₂ 또는 H₂PtCl₆(Chloroplatinic acid)의 백금촉매가 사용될 수 있다. 백금촉매는 중간생성물 IB의 알케닐 그룹 1 당량에 대하여 1x10⁻⁴ 내지 0.05 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 바람직하다.

[0412] 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.

[0413] Z가 IA인 화학식 I-1의 예시적인 상기 제조방법(1)의 반응스킴은 다음과 같다.



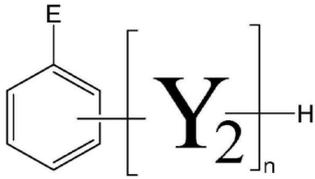
[0414]

[0415] 상기 화학식 I-1 내지 I-4인 에폭시 화합물에서 정의된 바와 같이, 화학식 I-1 내지 I-4의 다수의 치환기 A중 적어도 2개는 화학식 A2의 구조(즉, 에폭시기)이고 적어도 하나는 화학식 A3의 구조(즉, 알콕시실릴기)이며, 나

머지는 수소일 수 있다.

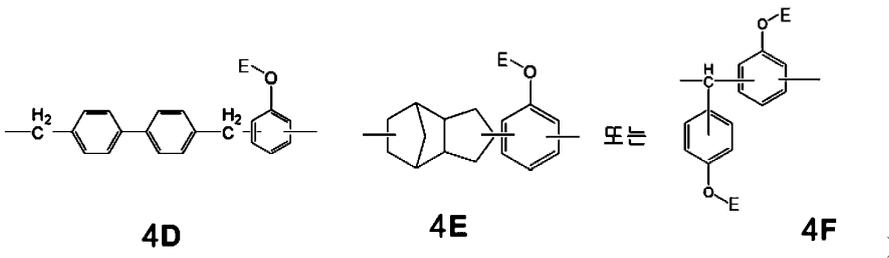
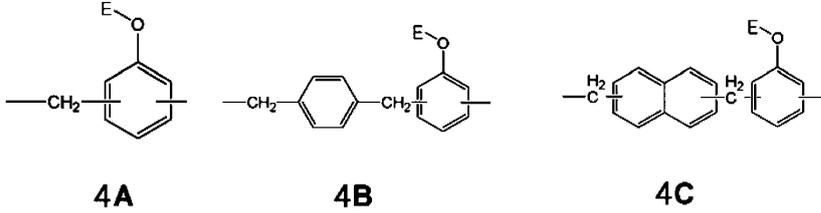
- [0416] 화학식 I-1 내지 I-4에 대한 에폭시기와 알콕시실릴기의 치환여부는, 상기 반응 1의 제 1 단계에서, 알케닐 화합물과 에피클로로히드린의 당량 및 반응온도를 제어하여 알케닐화 및 에폭시화되는 히드록시기의 수를 조절함으로써 달라질 수 있다. 이는 이 기술분야의 기술자가 상기한 개시사항으로부터 반응성을 고려하여 적합하게 조절할 수 있다.
- [0417] (2) 화학식 A4의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 노볼락계 에폭시 화합물의 제조방법 (방법 2)
- [0418] 본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 화학식 A4의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 에폭시 화합물의 제조방법이 제공된다. 화학식 A4의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4의 노볼락계 에폭시 화합물은 출발물질의 에폭시화(제 1단계) 및 알콕시실릴화(제 2단계)에 의한 방법으로 제조될 수 있다.
- [0419] 제 1단계에서는 염기 및 임의의 용매 존재하에 상기 출발물질인 화학식 IA-1 내지 IA-4중 하나의 출발물질('출발물질' 또는 '출발물질 IA'라 함)과 에피클로로히드린의 반응으로 출발물질의 히드록시기를 에폭시화하여 중간생성물 IC를 형성한다. 이때, 상기 출발물질과 에피클로로히드린은 출발물질의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 에폭시기(글리시딜기)가 1 내지 10 당량이 되도록 염기 및 임의의 용매 존재하에서 반응시켜서 하기 화학식 IC-1 내지 화학식 IC-4 중 하나의 중간생성물(이하, '중간생성물 IC'라함)을 형성한다.
- [0420] 상기 제 1단계의 반응온도 및 반응시간은 반응물의 종류에 따라 달라지지만, 예를 들어, - 20℃ 내지 100℃로 1 시간 내지 120시간 동안 반응시키므로써 중간생성물 IC가 형성된다.
- [0421] 사용가능한 염기의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, KOH, NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃, NaHCO₃, NaH, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸 아민을 들 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2가지 이상의 함께 사용될 수 있다. 염기는 출발물질 IA의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 0.1 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.
- [0422] 제 1단계의 반응에서 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를 들어, 제 1단계의 반응이 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 및 알코올류 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 용매의 사용량은 특히 한정하는 것은 아니며, 반응물이 충분히 용해되고 반응에 바람직하지 않은 영향을 미치지 않는 범위에서 적합한 양으로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적합하게 선택할 수 있다.

[0423] [화학식 IC-1]



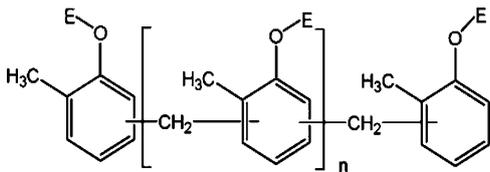
[0424]

[0425] (상기 화학식 IC-1에서, Y2는 하기 화학식 4A 내지 4F로 구성되는 그룹 중의 하나이다.



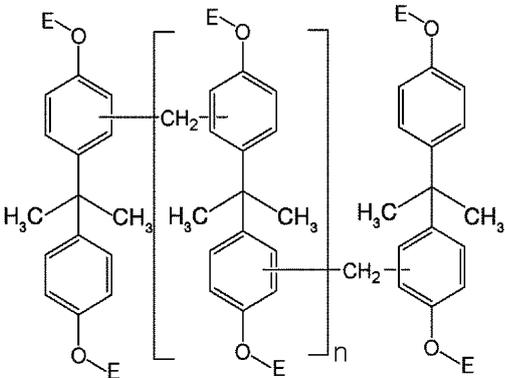
[0426]

[0427] [화학식 IC-2]



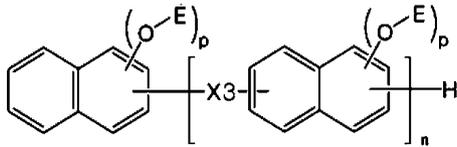
[0428]

[0429] [화학식 IC-3]

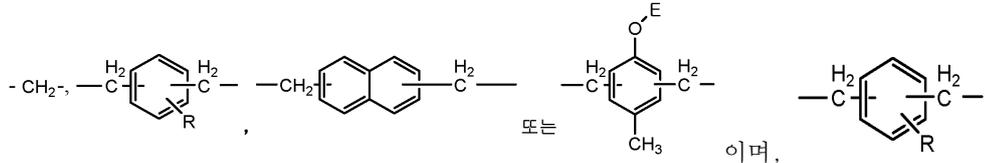


[0430]

[0431] [화학식 IC-4]



[0432]



[0433]

(식에서, x3은 C1-C10의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기이다)

[0434]

상기 화학식 IC-1 내지 IC-4에서, 다수의 E중 적어도 두 개는 하기 화학식 B2이고, 나머지는 수소이고,

[0435]

상기 화학식 IC-1에서, Y2가 4A 내지 4E인 경우에, n은 2이상의 정수이며,

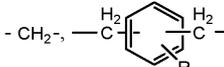
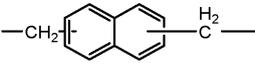
[0436]

Y2가 4F인 경우에, n은 1이상의 정수이며,

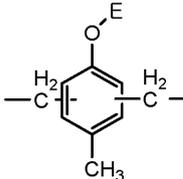
[0437]

상기 화학식 IC-2 및 IC-3에서, n은 1이상의 정수이며,

[0438]

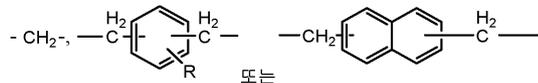
상기 화학식 IC-4에서, x3이  또는  인 경우에, n은 2이상의 정수이고,

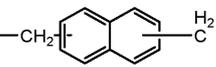
[0439]

x3이  인 경우에, n은 1이상의 정수이다.

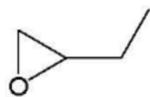
[0440]

n은 1이상의 정수로, 예를 들어, 1 내지 1000의 정수, 또한 예를 들어 2 내지 1000의 정수이며, 이는 이들 범위의 모든 정수를 포함하는 의미이다. 특히, 화학식 IC-1에서, Y2가 4A 내지 4E인 경우 그리고 IC-4에서, x3가



 인 경우에, n은 2 내지 1000의 정수이다. 화학식 IC-4에서 p는 1 또는 2이다.

[0441] [화학식 B2]



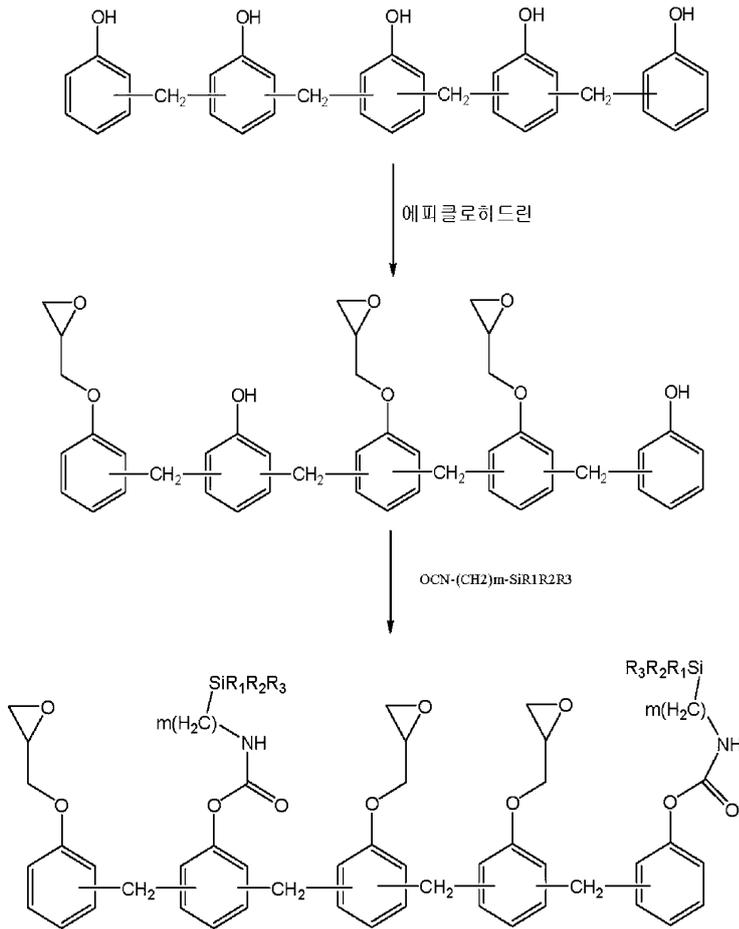
[0442]

[0443]

그 후, 제 2단계에서, 임의의 염기 및 임의의 용매 존재하에서 상기 중간생성물인 화학식 IC-1 내지 IC-4 중 하나를 알콕시실릴화하므로써 화학식 A4의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 I-4중 하나의 에폭시 화합물이 얻어진다. 제 2단계에서, 상기 중간생성물 IC와 하기 화학식 IIIB의 이소시아네이트계 알콕시실란은 중간생성물 IC의 히드록시 그룹 1당량에 대하여 화학식 IIIB의 이소시아네이트계 알콕시실란이 0.1당량 내지 5당량이 되도록 임의의 용매 존재하에서 -20°C 내지 120°C에서 1시간 내지 72시간 동안 반응시킨다.

- [0444] [화학식 IIIB]
- [0445] $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_m-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$
- [0446] 상기 화학식 IIIB에서, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 5 알콕시기이고, 바람직하게는 에톡시기이며, 나머지는 탄소수 1 내지 10 알킬기이며, 상기 알콕시기 및 알킬기는 직쇄 혹은 분지쇄일 수 있고, m 은 3 내지 10의 정수, 바람직하게는 3 내지 6의 정수이다.
- [0447] 제 2단계 반응에서, 중간생성물 IC와 이소시아네이트계 알콕시실란은 중간생성물 IC의 히드록시그룹과 알콕시실란이 화학양론에 따라 당량비로 반응하므로, 이를 고려하여 상기 중간생성물 IC의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 알콕시실란이 0.1 당량 내지 5 당량이 되도록 중간생성물 IC와 이소시아네이트계 알콕시실란을 반응시킨다.
- [0448] 제 2단계의 반응온도 및 반응시간은 반응물에 따라 다르지만, 예를 들어, -20°C 내지 120°C 에서 1시간 내지 72시간 동안 반응시키므로써 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_n-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 의 치환기를 갖는 화학식 I-1 내지 화학식 I-4 중 하나의 에폭시 화합물이 얻어진다.
- [0449] 상기 제 2단계의 반응은 필요에 따라 염기 존재하에 행할 수 있다. 별도의 염기를 사용하지 않아도 반응이 진행되지만, 반응속도가 느리며, 염기를 사용하여 반응속도를 빠르게 할 수 있다. 사용가능한 염기의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KHCO_3 , NaHCO_3 , 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민 등을 들 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 염기를 사용하는 경우에, 염기는 중간생성물 A3의 히드록시 그룹 1 당량에 대하여 0.1 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.
- [0450] 제 2단계의 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), 메틸렌클로라이드(MC) 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 용매의 사용량은 특히 한정하는 것은 아니며, 반응물이 충분히 용해되고 반응에 바람직하지 않은 영향을 미치지 않는 범위에서 적합한 양으로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적합하게 선택할 수 있다.

[0451] Z가 IA인 화학식 I-1의 예시적인 반응 2의 반응스킴은 다음과 같다.



[0452]

[0453] 상기 화학식 I-1 내지 I-4의 에폭시 화합물에서 정의된 바와 같이, 화학식 I-1 내지 I-4의 다수의 치환기 A중 적어도 2개는 화학식 A2의 구조(즉, 에폭시기)이며, 적어도 하나는 화학식 A4의 구조(즉, 알콕시실릴기)이고 나머지는 수소일 수 있다. 화학식 I-1 내지 I-4에 대한 에폭시기와 알콕시실릴기의 치환여부는, 상기 반응 1의 제 1 단계에서, 에피클로로히드린의 당량 및 반응온도를 제어하여 에폭시화되는 히드록시기의 수를 조절함으로써 달라질 수 있다. 이는 이 기술분야의 기술자가 상기한 개시사항으로부터 반응성을 고려하여 적합하게 조절할 수 있다.

[0454] 3. 에폭시 조성물

[0455] 본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 상기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노볼락계 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 조성물이 제공된다.

[0456] 상기 본 발명에서 제공되는 어떠한 조성물은 전자재료용, 예를 들어, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 반도체 기관, 예를 들어, IC 기관이나 빌드업 필름, 봉지재료(패키징 재료), 프린트 배선기관 등의 전자부품 용도, 접착제, 도료, 복합 재료 등 각종 용도로 사용될 수 있다. 또한, 상기 본 발명에서 제공되는 어떠한 조성물은 경화성 조성물 및/또는 무기재료를 포함하는 경화성 조성물일 수 있다.

[0457] 본 발명의 상기한 및 후술하는 어떠한 실시형태에 의한 에폭시 조성물에는 에폭시 화합물로 본 발명의 실시형태에 의한 상기 화학식 I-1 내지 I-4로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노볼락계 에폭시 화합물을 포함하는 한, 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류 및/또는 배합의 에폭시 조성

물이 포함되는 것으로 이해되며, 에폭시 조성물을 구성하는 경화제, 경화촉진제(촉매), 무기재료(충진제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 기타 통상의 에폭시 화합물 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다.

[0458] 나아가, 이 기술분야에서, 에폭시 조성물, 경화물 및/또는 복합체는 이들의 적용처 및/또는 용도에 따라, 물성 제어 측면에서 다양한 종류의 통상의 에폭시 화합물이 함께 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 상기한 및 후술하는 어떠한 실시형태에 의한 에폭시 조성물에서 상기 에폭시 화합물로는 본 발명의 일 실시형태에 의한 상기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노블락계 에폭시 화합물(이하, '본 발명의 노블락계 에폭시 화합물'이라 함)뿐만 아니라 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류의 에폭시 화합물(이하, '종래의 에폭시 화합물'이라 하기도 함)을 또한 포함할 수 있다.

[0459] 상기 종래의 에폭시 화합물은 특히 한정하는 것은 아니며 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 에폭시 화합물일 수 있으며, 예를 들어, 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리 글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종일 수 있다. 나아가, 상기 종래의 에폭시 화합물은 코어구조로 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페닐, 나프탈렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀 시클로 지방족, 또는 노블락 유니트를 갖는 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리 글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종일 수 있다.

[0460] 예를 들어, 상기 종래의 에폭시 화합물은 코어구조로 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페닐, 나프탈렌, 플루오렌, 벤젠, 티오디페놀, 플루오렌(fluorene), 안트라센, 이소시아누레이트, 트리페닐메탄, 1,1,2,2-테트라페닐에탄, 테트라페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 아미노페놀 시클로 지방족, 또는 노블락 유니트를 갖는 글리시딜에테르계 에폭시 화합물, 글리시딜계 에폭시 화합물, 글리시딜아민계 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 고무 개질된 에폭시 화합물, 지방족 폴리글리시딜계 에폭시 화합물 및 지방족 글리시딜 아민계 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종일 수 있다.

[0461] 이로써 한정하는 것은 아니지만 예를 들어, 본 발명의 일 실시형태에 의한 어떠한 에폭시 조성물은 에폭시 화합물의 총 중량을 기준으로 본 발명의 노블락계 에폭시 화합물 1 내지 100 wt% 및 종래의 에폭시 화합물 0 내지 99wt%; 예를 들어, 본 발명의 노블락계 에폭시 화합물 10 내지 100 wt% 및 종래의 에폭시 화합물 0 내지 90wt%; 예를 들어, 본 발명의 노블락계 에폭시 화합물 30 내지 100 wt% 및 종래의 에폭시 화합물 0 내지 70wt%, 예를 들어, 본 발명의 노블락계 에폭시 화합물 50 내지 100 wt% 및 종래의 에폭시 화합물 0 내지 50wt%, 예를 들어, 본 발명의 노블락계 에폭시 화합물 10 내지 100 wt% 미만 및 종래의 에폭시 화합물 0 초과 내지 90wt%; 예를 들어, 본 발명의 노블락계 에폭시 화합물 30 내지 100 wt% 미만 및 종래의 에폭시 화합물 0 초과 내지 70wt%; 예를 들어, 본 발명의 노블락계 에폭시 화합물 50 내지 100 wt% 미만 및 종래의 에폭시 화합물 0 초과 내지 50wt% 를 포함할 수 있다.

[0462] 나아가, 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 상기한 본 발명의 어떠한 실시형태에 의한 상기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노블락계 에폭시 화합물 및 무기재료(충진제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유)를 포함하는 에폭시 조성물(이하, "복합 조성물"이라 함)이 제공된다. 상기 복합 조성물은 상기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노블락계 에폭시 화합물과 충진제를 포함하는 한, 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류 및/또는 배합의 에폭시 조성물이 포함되는 것으로 이해되며, 에폭시 조성물을 구성하는 경화제, 경화촉진제(촉매), 무기재료(충진제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 종래의 어떠한 에폭시 화합물 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것

은 아니다.

- [0463] 상기 복합 조성물 뿐만 아니라 상기한 및 후술한 본 발명의 어떠한 실시형태의 조성물에 무기재료인 충전제로서 무기입자 및/또는 섬유가 추가로 포함할 수 있다.
- [0464] 무기입자로는 종래 유기수지의 물성을 보강하기 위해 사용되는 것으로 알려져 있는 어떠한 무기입자가 사용될 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 실리카(예를 들어, 용융 실리카 및 결정성 실리카 포함), 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소 및 질화알루미늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 금속산화물, 및 T-10형 실세스퀴옥산, 래더(ladder)형 실세스퀴옥산, 및 케이지형 실세스퀴옥산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종이 사용될 수 있다. 상기 무기입자는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0465] 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.
- [0466] 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 화합물에 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.
- [0467] 본 발명의 일 실시형태에 의한 에폭시 조성물에서 상기 에폭시 화합물에 대하여 무기입자는 에폭시 복합체의 CTE 감소 및 적용시 요구되는 적절한 점도 및 용도에 따라 적합하게 첨가할 수 있는데, 무기입자의 함량은 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 (에폭시 경화물의 경우에는 에폭시 경화물의 총 중량을 기준으로) 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.
- [0468] 보다 구체적으로, 일 예로서, 에폭시 조성물이 반도체 봉지재 등으로 사용되는 경우에는, 이로써 한정하는 것은 아니지만, CTE 값과 재료 가공성을 고려하여 무기입자의 함량은 예를 들어, 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량에 대하여 (에폭시 경화물의 경우에는 에폭시 경화물의 총 중량을 기준으로) 30 wt% 내지 95wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 90wt% 일 수 있다. 또한 일 예로서, 에폭시 조성물이 반도체 기판 등으로 사용되는 경우에는, 기판의 CTE 값과 강도 등을 고려하여 무기입자의 함량은 예를 들어, 에폭시 조성물의 총 고형분의 중량에 대하여 (에폭시 경화물의 경우에는 에폭시 경화물의 총 중량을 기준으로) 5 wt% 내지 60wt%, 예를 들어, 10wt% 내지 50wt% 일 수 있다.
- [0469] 한편, 섬유가 무기재료로 사용되는 경우에는, 주로 섬유에 에폭시 조성물에 함침하는 방식으로 복합화되므로 섬유의 크기 등이 특히 제한되지 않으며, 이 기술분야에서 일반적으로 사용되는 어떠한 종류 및 치수의 섬유가 사용될 수 있다.
- [0470] 섬유로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 종래 유기 수지 경화물의 물성개선을 위해 사용되는 일반적인 어떠한 섬유가 사용될 수 있다. 구체적으로는 유리 섬유, 유기 섬유 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용된 용어 '유리 섬유'는 유리 섬유뿐만 아니라, 유리 섬유직물, 유리 섬유 부직물 등을 포함하는 의미로 사용된다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 유리 섬유로는 E 유리섬유, T 유리섬유, S 유리섬유, NE 유

리섬유, E 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, 폴리옥시벤자졸 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에테르 숄폰 섬유, 폴리비닐리덴플로라이드 섬유, 폴리에틸렌 숄파이드 섬유, 폴리에테르에테르케톤 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 일종이 단독으로 혹은 이종 이상이 함께 사용될 수 있다.

[0471] 본 발명에 의한 어떠한 에폭시 조성물, 예를 들어, 유리섬유 복합체 에폭시 조성물에서 섬유의 함량은 에폭시 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 10wt% 내지 90wt%, 예를 들어, 30wt% 내지 70wt%, 또한 예를 들어, 35wt% 내지 65wt%일 수 있다. 또한, 에폭시 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 에폭시 조성물, 경화물 등에서, 통상, 총 고형분 중 섬유를 제외한 고형분 부분은 레진 성분으로 칭하여지며, 섬유를 포함하는 에폭시 조성물에서, 섬유 이외의 양은 레진 성분의 양이다.

[0472] 나아가, 상기 섬유를 포함하는 어떠한 에폭시 조성물에는 또한, 필요에 따라, 무기입자가 추가로 포함될 수 있다. 이때 무기입자는 물성 향상 및 공정성을 고려하여, 총 레진 함량의 중량을 기준으로 1wt% 내지 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.

[0473] 본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 상기한 본 발명의 어떠한 실시형태에 의한 상기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노블락계 에폭시 화합물 및 경화제를 포함하는 에폭시 조성물(이하, "경화제 함유 조성물"이라 함)이 제공된다. 상기 경화제 함유 조성물 또한, 상기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노블락계 에폭시 화합물과 경화제를 포함하는 한, 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류 및/또는 배합의 에폭시 조성물이 포함되는 것으로 이해되며, 에폭시 조성물을 구성하는 경화촉진제(촉매), 무기재료(충진제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 종래의 어떠한 에폭시 화합물 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다.

[0474] 본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 상기한 본 발명의 어떠한 실시형태에 의한 상기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노블락계 에폭시 화합물 및 알콕시실릴기 반응 촉매(이하, "반응 촉매"라 함)를 포함하는 에폭시 조성물(이하, "반응 촉매 함유 조성물"이라 함)이 제공된다. 상기 반응 촉매 함유 조성물은 또한, 상기 화학식 I-1 내지 I-4 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 새로운 노블락계 에폭시 화합물 및 반응 촉매를 포함하는 한, 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 종류 및/또는 배합의 에폭시 조성물이 포함되는 것으로 이해되며, 에폭시 조성물을 구성하는 경화제, 경화촉진제(촉매), 무기재료(충진제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 종래의 어떠한 에폭시 화합물 및 기타 첨가제의 종류 및 배합비를 한정하는 것은 아니다. 알콕시실릴기 반응촉매가 첨가되는 경우에, 보다 향상된 공정성(예를 들어, 빠른 경화속도 및/또는 낮은 경화온도)을 기대할 수 있다.

[0475] 상기 경화제 함유 조성물 및 반응 촉매 함유 조성물 또한, 에폭시 화합물로서 종래의 에폭시 화합물을 포함할 수 있으며, 이 경우에 포함될 수 있는 종래의 에폭시 화합물의 종류 및 노블락계 에폭시 화합물과 종래의 에폭시 화합물의 배합량은 상기한 바와 같다.

[0476] 상기 경화제 함유 조성물 뿐만 아니라, 본 발명의 어떠한 실시형태에 의한 조성물에 경화제가 포함되는 경우에, 경화제로는 에폭시 화합물에 대한 경화제로 일반적으로 알려져 있는 어떠한 경화제가 사용될 수 있으며, 이로써

특히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 아민계 수지, 페놀계 수지, 무수산화물계 등이 사용될 수 있다.

- [0477] 보다 구체적으로, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 아민계 경화제로는 지방족 아민, 지환족 아민, 방향족 아민, 기타 아민 및 변성폴리아민을 사용할 수 있으며, 2개 이상의 일차 아민기를 포함하는 아민 화합물을 사용할 수 있다. 상기 아민 경화제의 구체적인 예로는 4,4'-디메틸아닐린(디아미노 디페닐 메탄) (4,4'-Dimethylaniline(diamino diphenyl methane, DAM 또는 DDM), 디아미노 디페닐설폰(diamino diphenyl sulfone, DDS), m-페닐렌 디아민(m-phenylene diamine)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 방향족 아민, 디에틸렌트리아민(diethylene triamine, DETA), 디에틸렌테트라아민(diethylene tetramine), 트리에틸렌테트라아민(triethylene tetramine, TETA), m-크실렌 디아민(m-xylene diamine, MXDA), 메탄 디아민(methane diamine, MDA), N,N'-디에틸렌디아민(N,N'-diethylenediamine, N,N'-DEDA), 테트라에틸렌펜타아민(tetraethylenepentaamine, TEPA), 및 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 지방족 아민, 이소포론 디아민(isophorone diamine, IPDI), N-아미노에틸 피페라진(N-Aminoethyl piperazine, AEP), 비스 (4-아미노 3-메틸시클로헥실)메탄(Bis(4-Amino 3-Methylcyclohexyl)Methane, Larominc 260)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 지환족아민, 디시안 디아미드(DICY) 등과 같은 기타 아민, 폴리아미드계, 에폭사이드계 등의 변성아민을 들 수 있다.
- [0478] 이로써 한정하는 것은 아니지만, 페놀계 경화제의 예로는 페놀노볼락 수지, 3관능성 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 비스페놀 A 노볼락 수지, 자일렌 노볼락 수지, 트리 페닐 노볼락 수지, 비페닐 노볼락 수지, 페놀 p-자일렌 수지, 페놀 4,4'-디메틸비페닐렌 수지, 페놀 디시클로펜타디엔 노볼락 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 노볼락(DCPD-페놀), 자일록(xylok)(p-자일렌 변성), 비페닐계 페놀수지, 나프탈렌계 페놀 노볼락 수지, 트리아진계 화합물, 디히드록시 나프탈렌, 디히드록시 벤젠 등을 들 수 있다.
- [0479] 이로써 한정하는 것은 아니지만, 무수산화물계 경화제의 예로는 도데세닐 숙신산 무수물(dodeceny succinic anhydride, DDSA), 폴리 아젤라이크 폴리 안하이드리드(poly azelaic poly anhydride)등과 같은 지방족 무수산화물, 헥사하이드로프탈릭 안하이드리드(hexahydrophthalic anhydride, HHPA), 메틸 테트라하이드로프탈릭 안하이드리드(methyl tetrahydrophthalic anhydride, MeTHPA), 메틸나딕 안하이드리드(methylnadic anhydride, MNA) 등과 같은 지환족 무수산화물, 트리멜리트 안하이드리드(Trimellitic Anhydride, TMA), 피로멜리트산 디안하이드리드(pyromellitic acid dianhydride, PMDA), 벤조페논테트라카르복시산 디안하이드리드(benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA) 등과 같은 방향족 무수산화물, 테트라브로모프탈릭 안하이드리드(tetrabromophthalic anhydride, TBPA), 클로렌딕 안하이드리드(chlorendic anhydride) 등과 같은 할로젠계 무수산화물 등을 들 수 있다.
- [0480] 일반적으로 경화제와 에폭시기의 반응 정도로 에폭시 복합체의 경화도를 조절할 수 있으며, 목적하는 경화도 범위에 따라 에폭시 화합물의 에폭시기의 농도를 기준으로 하여 경화제의 함량을 조절할 수 있다. 예를 들어, 아민 경화제가 사용되는 경우에는, 아민 경화제와 에폭시 그룹의 당량 반응에서는 에폭시 당량/아민 당량비가 0.5 내지 2.0이 되도록, 또한, 예를 들어, 0.8 내지 1.5이 되도록 경화제의 함량을 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0481] 아민계 경화제의 경우를 예로 하여 경화제의 배합량에 대하여 설명하였으나, 페놀계 경화제, 무수산화물계 경화제 및 본 명세서에 별도로 기재하지 않은 에폭시 화합물의 경화에 사용될 수 있는 어떠한 경화제 또한 원하는 경화도 범위에 따라 에폭시 조성물 중 총 에폭시기의 농도를 기준으로 하여 에폭시 작용기와 경화제의 반응성 작용기의 화학반응식에 따라 화학양론적 양으로 적합하게 배합하여 사용할 수 있으며, 이는 이 기술분야에서 일반적이다.
- [0482] 양이온 광경화제(광개시제라 하기도 함)로는 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 어떠한 광경화제가 사용될 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만 예를 들어, 방향족 포스포늄염, 방향족 요오드늄염 및 방향족 술포

늄염 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 디페닐요오드늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디페닐요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오드늄 헥사플루오로안티모네이트, 디(4-노닐페닐)요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄 헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4,4'-비스[디페닐술포니오]디페닐술포드 비스헥사플루오로포스페이트, 4,4'-비스[디(β-히드록시에톡시)페닐술포니오]디페닐술포드 비스헥사플루오로안티모네이트, 4,4'-비스[디(β-히드록시에톡시)페닐술포니오]디페닐술포드 비스헥사플루오로포스페이트 등을 들 수 있다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 광경화제는 예를 들어, 에폭시화합물에 대하여 일반적으로 0.5~20phr (parts per hundred, 에폭시화합물 100중량부당의 중량부), 바람직하게는 1phr 이상, 또한 바람직하게는 15phr 이하로 사용될 수 있다.

[0483] 상기한 본 발명에서 제공되는 어떠한 에폭시 조성물에서, 경화반응을 촉진하도록 임의의 경화촉진제(경화촉매)가 필요에 따라 추가로 포함될 수 있다. 경화촉진제(경화촉매)로는 이 기술분야에서 에폭시 조성물의 경화에 일반적으로 사용되는 것으로 알려져 있는 어떠한 촉매가 사용될 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 이미다졸계, 제 3급 아민계, 제 4급 암모늄계, 유기산염계, 인 화합물계 등의 경화촉진제가 사용될 수 있다.

[0484] 보다 구체적으로, 예를 들어, 디메틸 벤질 아민, 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), 트리에틸렌디아민 등의 3급 아민계 화합물; 테트라부틸암모늄브로마이드 등의 4급 암모늄염; 디아자비스키클로온테센(DBU)이나 DBU의 유기산염; 트리페닐포스핀, 인산에스테르 등의 인계 화합물, BF₃-모노에틸 아민(BF₃-MEA) 등과 같은 루이스산 등을 들 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니다. 이들 경화촉진제는 이들의 마이크로 캡슐코팅 및 착염 형성 등으로 잠재화된 것을 사용할 수도 있다. 이들은 경화 조건에 따라 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0485] 상기 경화 촉진제의 배합량은, 특히 한정하는 것은 아니며, 이 기술분야에서 일반적으로 사용되는 양으로 배합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 에폭시 화합물에 대하여 0.1 내지 10 phr(parts per hundred resin, 에폭시 화합물 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.

[0486] 상기 반응촉매 함유 조성물 뿐만 아니라, 본 발명의 어떠한 실시형태에 의한 조성물에 알콕시실릴기 반응촉매가 포함되는 경우에, 알콕시실릴기 반응촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 질산, 황산, 염산, 아세트산 및 인산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종의 무기산, 암모니아, KOH, NH₄OH, 아민 및 전이 금속 알콕사이드, 금속산화물, 금속 유기산염 및 할라이드 (예를 들어, 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate), 옥틸산의 주석염, 주석(II) 2-에틸헥사노에이트) 등의 주석(tin) 화합물)로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종이 사용될 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2종 이상이 함께 사용될 수 있다. 상기 알콕시실릴기 반응촉매의 배합량은 특별히 한정하지 않으나, 반응성을 고려하여, 본 발명의 에폭시 화합물에 대하여 알콕시실릴기 반응촉매는 0.01 phr 내지 10 phr로 사용될 수 있다.

[0487] 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.

[0488] 상기 에폭시 조성물은 에폭시 조성물의 물성을 손상시키지 않는 범위에서, 에폭시 조성물의 물성조절을 위해 통상적으로 배합되는 이형제, 표면 처리제, 난연제, 가스제, 향균제, 레벨링제, 소포제, 착색제, 안정제, 커플링

제, 점도조절제, 희석제, 고무, 열가소성 수지 등의 기타 첨가제가 또한 필요에 따라 배합될 수 있다.

[0489] 예를 들어, 본 발명에 의한 어떠한 조성물을 박막으로 조성하는 경우에, 유연성이 불충분한 조성물은 박층형성 시, 브리틀(brittle)하여 균열이 발생할 수 있다. 이는 예를 들어, 본 발명의 어떠한 조성물이 무기 입자를 다량 함유하는 경우에 그러한다. 따라서, 조성물에 가용성을 부여하여 박막으로의 가공성을 개선하기 위해, 본 발명의 어떠한 에폭시 조성물에 고무 및/또는 열가소성 수지가 첨가될 수 있다. 열가소성 수지 및 고무-개질된 에폭시 수지는 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 것이 사용될 수 있다. 고무로는 조성물에 사용되는 용매에 용해되지 않고 조성물에 분산된 상태를 유지하는 한 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 고무가 사용될 수 있다. 이로써 제한하는 것은 아니지만, 고무의 종류로는 예를 들어, 아크릴로니트릴 부타디엔 고무, 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 코어셀형 고무 입자, 가교 아크릴로니트릴 부타디엔 고무 입자, 가교 스티렌 부타디엔 고무 입자, 아크릴 고무 입자 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다. 고무 입자 형태를 사용하는 경우, 물성개선 측면에서 평균 입자 직경은 0.005 내지 1 μ m의 범위가 바람직하고, 0.2 내지 0.6 μ m의 범위가 보다 바람직하다. 고무 입자는, 에폭시 조성물의 고형분의 중량을 기준으로, 물성을 고려하여, 예를 들어, 0.5 내지 10 중량%로 배합될 수 있다.

[0490] 열가소성 수지로는 이로써 제한하는 것은 아니지만, 폐녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리이미드 수지, 폴리 아미드이미드 수지, 폴리에테르 술폰 수지, 폴리술폰 수지 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다. 열가소성 수지는 에폭시 조성물의 고형분의 중량을 기준으로, 물성을 고려하여, 예를 들어, 0.5 내지 60 중량%, 바람직하게는 3 내지 50 중량%로 배합될 수 있다.

[0491] 상기한 바와 같이, 본 명세서에서 사용된 용어 "에폭시 조성물"은 본 발명의 에폭시 화합물뿐만 아니라 필요에 따라 상기 에폭시 조성물을 구성하는 다른 구성성분, 예를 들어, 임의의 경화제, 경화촉진제(촉매), 무기재료 (충진제)(예를 들어, 무기입자 및/또는 섬유), 기타 통상의 에폭시 화합물 및 용매 이외의 이 기술분야에서 필요에 따라 배합되는 기타 첨가제를 포함할 수 있는 것으로 이해되며, 따라서 통상, 에폭시 조성물에서 용매는 에폭시 조성물의 공정성 등을 고려하여 에폭시 조성물의 고형분 함량 및/또는 점도를 적합하게 조절하도록 임의로 사용될 수 있다. 한편, 본 발명에서 사용된 용어 "에폭시 조성물의 고형분의 총 중량"이란 에폭시 조성물을 구성하는 성분 중 용매 등 액체 성분을 제외한 고체 성분의 총 중량을 말한다.

[0492] 상기 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 어떠한 에폭시 조성물은 전자재료용으로 사용될 수 있다. 전자 재료는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 반도체용 기관, 필름, 프리프레그, 또는 본 발명의 조성물로 된 기재층에 금속층이 배치된 적층판, 기관, 봉지재료 (패키징 재료), 빌드 업 필름(기관) 등뿐만 아니라, 인쇄 배선기관 등의 전자부품이다. 또한, 접착제, 도료 및 복합재료 등 각종 용도에 적용될 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 본 발명의 노블락계 에폭시 화합물을 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 노블락계 에폭시 화합물을 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 에폭시 조성물을 포함하거나, 필수적으로 구성되거나 또는 구성되는 경화물, 접착제, 도료 또는 복합재료가 제공된다.

[0493] 본 발명의 또 다른 실시형태에 의하면, 상기한 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 에폭시 조성물을 포함하거나, 필수적으로 구성되거나 또는 구성되는 경화물이 제공된다. 상기 본 발명의 어떠한 실시형태에서 제공되는 에폭시 조성물은 실제 적용되는 경우에, 예를 들어, 전자재료 등으로 적용되는 경우에는 경화물로서 사용되며, 이 기술분야에서 에폭시 화합물과 무기 성분인 충진제를 포함하는 조성물의 경화물은 일반적으로 복합체로 칭하여진다.

- [0494] 상기한 본 발명의 일 실시형태에서 제공되는 노블락계 에폭시 화합물은 복합체에서 우수한 내열특성 및/또는 경화물에서 우수한 난연성을 나타낸다.
- [0495] 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.
- [0496] 예를 들어, 에폭시 화합물로서 본 발명에 의한 어떠한 노블락계 에폭시 화합물, 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.
- [0497] 또한, 예를 들어, 에폭시 화합물로서 본 발명에 의한 어떠한 노블락계 에폭시 화합물, 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.
- [0498] 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.
- [0499] 한편, 본 발명에 의한 노블락계 에폭시 화합물 자체 경화물(무기재료를 함유하지 않는 경화물)은 50ppm/°C 내지 150ppm/°C의 CTE를 갖는다.
- [0500] 본 명세서에서, 범위로 나타낸 값은 특히 달리 언급하지 않는 한 범위의 하한값과 상한값뿐만 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 하한값 또는 상한값이 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.
- [0501] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것으로, 이로써 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0502] **합성예 1**
- [0503] (1)제 1단계
- [0504] 2구 플라스크에 페놀 노블락 수지 (Meiwa Plastic Ind. 상품명 HF-1M) 10g과 NaOH 9.35g을 DMSO 250ml에서 30분간 상온에서 교반하였다. 그 후 온도를 0°C로 낮추고 알릴 브로마이드 2.83g을 천천히 넣어 준 다음에, 1시간 동안 상온에서 교반하였다. 그 후, 다시 온도를 0°C로 낮추어 에피클로로히드린 34.6g을 천천히 넣어 준 후, 상온에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 400ml와 포화 NaCl 용액을 이용하여 워크업(work up)한 다음에, 유기층을 분리하여 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거한 후 증발시키고 진공 펌프를 이용하여 건조시켜서 중간생성물을 얻었다. 얻어진 중간생성물의 MNR 분석은 다음과 같다.

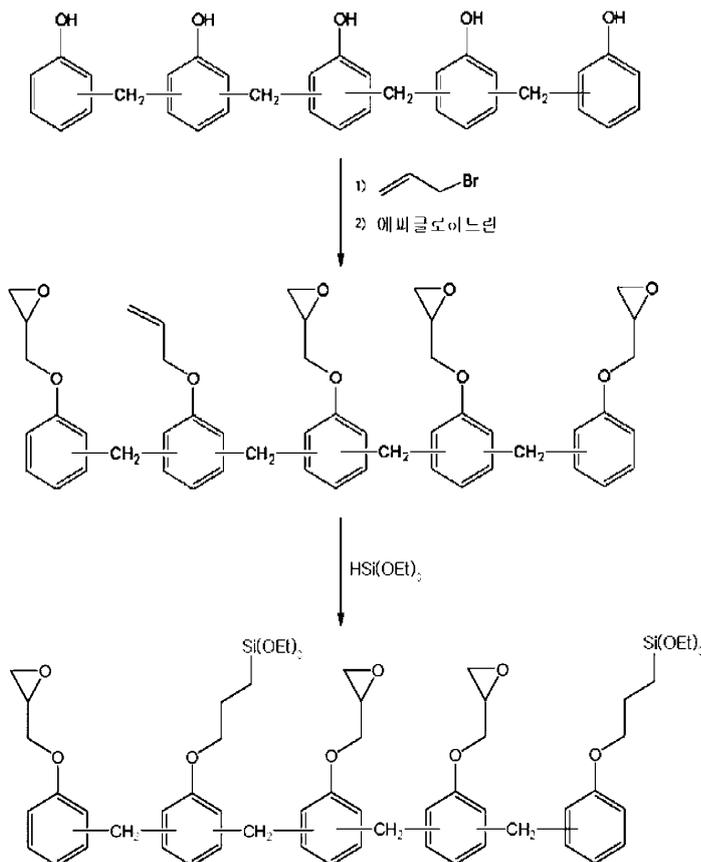
[0505] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =7.14-6.70(m, 21.68H), 6.04-6.00(m, 2.09H), 5.41-5.20(m, 3.59H), 4.49-4.47(m, 3.23H), 4.17-3.80(m, 21.11H), 3.32-3.29(m, 5.39H), 2.73-2.60(m, 10.17H)

[0506] (2)제 2단계

[0507] 플라스크에 상기 1단계에서 얻은 반응물 10g과 PtO_2 71mg, 트리에톡시실란(TCI, 이하 동일) 3.08g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80°C 로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공 펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에톡시실릴기를 갖는 노볼락 에폭시 화합물을 얻었다. 얻어진 에톡시실릴기를 갖는 노볼락 에폭시 화합물의 에폭시:실릴 작용기의 농도비는 3.86:1이었으며, NMR 데이터는 다음과 같다.

[0508] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =7.15-6.70(m, 21.68H), 4.20-3.79(m, 33.2H), 3.33-3.25(m, 4.8H), 2.73-2.59(m, 9.7H), 1.82-1.70(m, 2.4H), 1.24-1.20(m, 11.93H), 0.80-0.61(m, 2.49H)

[0509] 상기 합성예 1의 반응스킴은 다음과 같다. 반응스킴에서 편의상 $n=4$ 인 경우로 나타내었으나, 본 합성예의 에폭시 화합물이 이로써 한정되는 것은 아니며, 출발물질의 반복단위에 해당하는 최종 생성물이 얻어지며, 최종 생성물에서 에폭시:실릴 작용기의 농도비는 3.86:1이었다. 이는 이하의 합성예에서도 동일하게 적용된다.



[0510]

[0511] 합성예 2

- [0512] (1)제 1단계
- [0513] 알릴브로마이드 3.39g을 사용한 것을 제외하고는 실시예1의 제1단계와 동일하게 진행하여 중간생성물을 얻었다. 얻어진 중간생성물의 MNR 분석은 다음과 같다.
- [0514] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =7.14-6.70(m, 21.68H), 6.04-6.00(m, 2.05H), 5.41-5.20(m, 3.71H), 4.49-4.47(m, 3.28H), 4.17-3.80(m, 22.76H), 3.32-3.29(m, 5.07H), 2.73-2.60(m, 9.85H)
- [0515] (2)제 2단계
- [0516] PtO_2 98mg 및 트리에톡시실란 4.24g을 사용한 것을 제외하고는 실시예1의 제 2단계와 동일하게 진행하였다. 얻어진 에톡시실릴기를 갖는 노볼락 에폭시 화합물의 에폭시:실릴 작용기의 농도비는 2.9:1 이었으며, NMR 데이터는 다음과 같다.
- [0517] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =7.15-6.70(m, 21.68H), 4.20-3.79(m, 38.4H), 3.33-3.25(m, 8.6H), 2.73-2.59(m, 9.0H), 1.82-1.70(m, 3.4H), 1.24-1.20(m, 15.2H), 0.80-0.61(m, 3.1H)
- [0518] **합성예 3**
- [0519] (1)제1단계
- [0520] 알릴브로마이드 5.65 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예1의 제1단계와 동일하게 진행하여 중간생성물을 얻었다. 얻어진 중간생성물의 MNR 분석은 다음과 같다.
- [0521] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =7.14-6.70(m, 21.68H), 6.04-6.00(m, 3.35H), 5.41-5.20(m, 6.8H), 4.49-4.47(m, 6.93H), 4.17-3.80(m, 23.52H), 3.32-3.29(m, 3.5H), 2.73-2.60(m, 8.5H)
- [0522] (2)제 2단계:
- [0523] PtO_2 145mg 및 트리에톡시실란 6.32g를 사용한 것을 제외하고는 실시예1의 제2단계와 동일하게 진행하였다. 얻어진 에톡시실릴기를 갖는 노볼락 에폭시 화합물의 에폭시:실릴 작용기의 농도비는 1:1 이었으며, NMR 데이터는 다음과 같다.
- [0524] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =7.15-6.70(m, 21.68H), 4.20-3.79(m, 45.5H), 3.33-3.25(m, 12.2H), 2.73-2.59(m, 8.5H), 1.82-1.70(m, 6.4H), 1.24-1.20(m, 32.3H), 0.80-0.61(m, 6.7H)
- [0525] **합성예 4**
- [0526] (1)제 1단계
- [0527] 2구 플라스크에 페놀 노볼락 수지(Meiwa Plastic Ind.사, 상품명 HF-1M) 10g과 NaOH 2.62g을 DMSO 250ml에서 30분간 상온에서 교반하였다. 그 후 온도를 0°C로 낮추고 에피클로로히드린 34.6g을 천천히 넣어 준 후, 상온에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 400ml 와 포화 NaCl 용액을 이용하여 워크업(work up)한 다음에, 유기층을 분리하여 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후 증발시키고 진공 펌프를 이용하여 건조시켜

서 중간생성물을 얻었다. 얻어진 중간생성물의 MNR 분석은 다음과 같다.

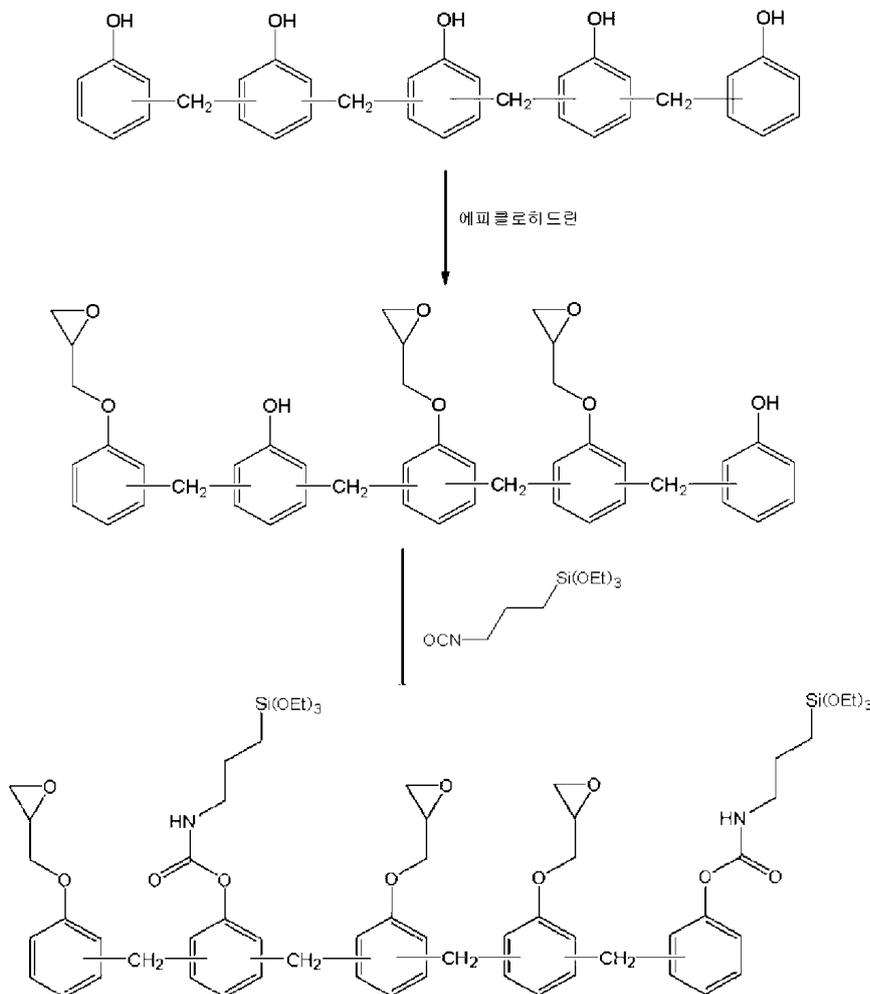
[0528] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =7.15-6.69(m, 21.68H), 4.18-3.74(m, 20.31H), 3.36-3.31(m, 4.6H), 2.75-2.59(m, 9.3H)

[0529] (2)제 2단계

[0530] 플라스크에 상기 1단계에서 얻은 중간생성물 10g, 디소프로필에틸아민 5.4g 및 메틸렌클로라이드 200ml을 넣고 상온에서 교반하였다. 그 후, 여기에 상온에서 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트(TCI, 이하 동일) 7.0g를 넣고 60°C로 가열하면서 12시간동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 후 H_2O 를 이용하여 워크업하고 유기층을 분리하고 분리된 유기층에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후 셀라이트 필터로 여과하고 증발시켜서, 에폭시:실릴 작용기 농도비가 2:1인 최종 목적물을 얻었다.

[0531] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =7.16-6.69(m, 21.68H), 5.25-5.23(br s, 2.3H), 4.20-3.72(m, 33.11H), 3.39-3.28(m, 9.2H), 2.79-2.56(m, 10.1H), 1.75-1.66 (m, 4.76H), 1.26-1.22 (m, 20.2H), 0.72-0.64 (m, 4.51H)

[0532] 상기 합성에 4의 반응스킴은 다음과 같다.



[0533]

[0534] **합성예 5**

[0535] (1)제 1단계

[0536] 2구 플라스크에 자일록(Milex, XLC-4L)10g, NaOH 6.08g 및 DMSO 200ml를 첨가하고 30분간 상온에서 교반하였다. 그 후에, 온도를 0℃로 낮추고 알릴 브로마이드 2.20g를 천천히 넣어 준 다음에 1시간 동안 상온에서 교반하였다. 그 후, 다시 온도를 0℃로 낮추어 에피클로로히드린 22.5g을 천천히 넣어 준 다음에 상온에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 400ml 및 포화된 NaCl용액으로 워크업한 다음에 유기층을 분리하여 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거한 후, 증발 및 진공 펌프를 이용하여 건조시켜서 중간생성물을 얻었다. 중간생성물의 NMR데이터는 다음과 같다.

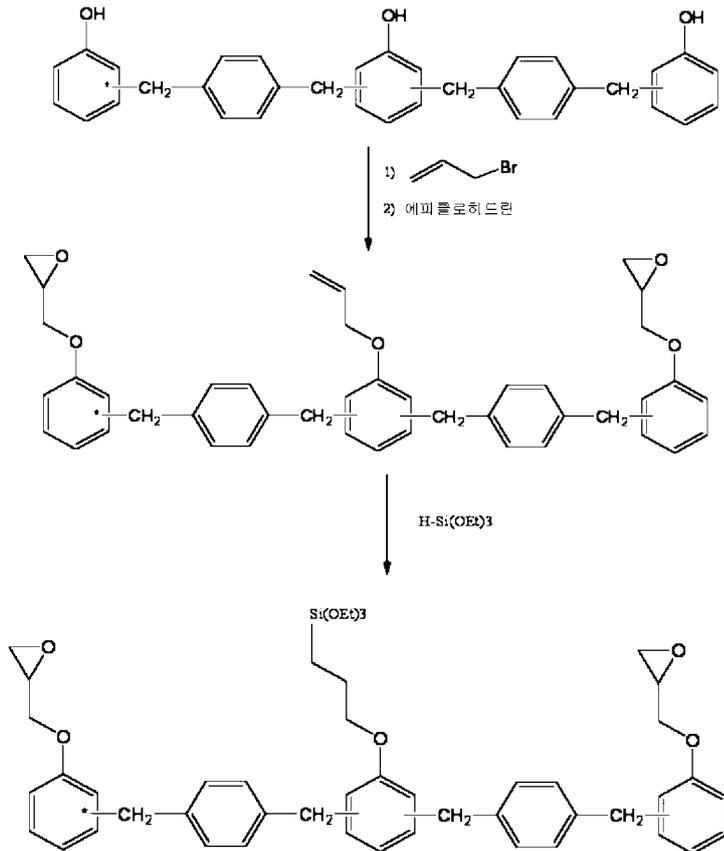
[0537] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ=7.08-6.68(m, 19.91H), 6.04-6.00(m, 1.04H), 5.41-5.20(m, 2.10H), 4.49-4.47(m, 2.12H), 4.17-3.66(m, 12.92H), 3.32-3.29 (m, 2.06H), 2.73-2.60(m, 4.74H).

[0538] (2)제2단계

[0539] 플라스크에 상기 제 1단계에서 합성한 중간생성물 10g, PtO₂ 63.7mg, 및 트리에톡시실란 2.76g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80℃로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고, 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공 펌프를 이용하여 완전히 건조시켜서 에폭시:실릴 작용기 농도비가 2.1:1인 최종목적물을 얻었다. 최종목적물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0540] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ=7.08-6.68(m, 19.91H), 4.20-3.79(m, 20.84H), 3.33-3.25(m, 4.46H), 2.73-2.59(m, 4.64H), 1.82-1.70(m, 2.38H), 1.24-1.20(m, 10.72H), 0.80-0.61(m, 2.17H).

[0541] 상기 합성에 5의 반응스킴은 다음과 같다.



[0542]

[0543] **합성예 6**

[0544] (1) 제1단계

[0545] 2구 플라스크에 자일록(Milex, XLC-4L) 10g, NaOH 4.88g 및 DMSO 200ml를 첨가하고 30분간 상온에서 교반하였다. 그 후, 온도를 0°C로 낮추고 에피클로하이드린 5.64g을 천천히 넣어 준 후 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 400ml와 포화 NaCl 용액을 이용하여 워크업한 다음에 유기층을 분리하여 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후 증발 및 진공펌프로 건조시켜서 중간생성물을 얻었다. 중간생성물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

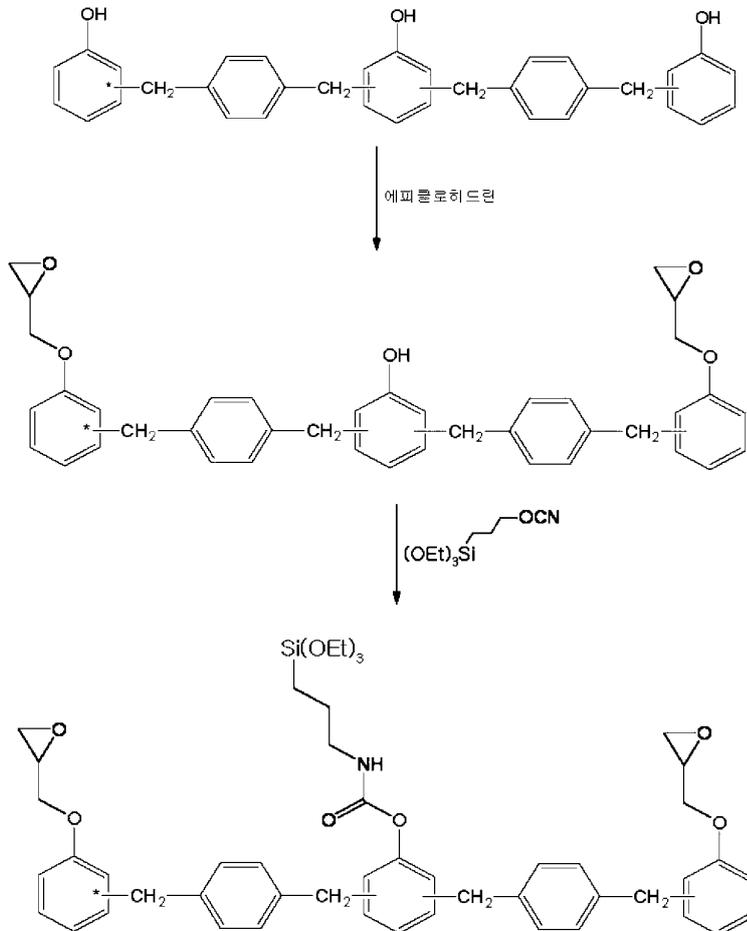
[0546] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 9.33-9.17(br, 0.82H), 7.08-6.68(m, 19.91H), 4.17-3.66(m, 12.52H), 3.32-3.29(m, 4.56H), 2.73-2.60(m, 8.74H).

[0547] (2) 제2단계

[0548] 2구 플라스크에 상기 제1단계에서 합성한 중간생성물 10g, 디이소프로필에틸아민 7.09g, 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 9.05g, 및 메틸렌클로라이드 200ml를 상온에서 넣고, 75°C에서 18시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 다음에 에틸아세테이트 400ml와 포화 NH_4Cl 용액을 이용하여 워크업한 다음에, 유기층을 분리하고 여기에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후, 증발 및 진공펌프를 이용하여 건조시켜서 에폭시:실릴 작용기 농도비가 2.1:1인 최종목적물을 얻었다. 최종목적물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0549] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ =7.08-6.68(m, 19.91H), 5.09-5.02(br, 1.26H), 4.20-3.79(m, 23.84H), 3.32-3.12(m, 5.73H), 2.73-2.60(m, 5.44H), 1.72-1.54(m, 2.77), 1.24-1.20(m, 12.54H), 0.80-0.61(m, 2.64H).

[0550] 합성예 6의 반응스킴은 다음과 같다.



[0551]

[0552] **합성예 7**

[0553] (1)제 1단계

[0554] 2구 플라스크에 크레졸 노블락 수지(Nippon kayaku사, 상품명 EOCN-1020-55) 10g과 NaOH 5.10g을 DMSO 250ml에서 30분간 상온에서 교반하였다. 그 후 온도를 0℃로 낮추고 알릴 브로마이드 1.85g을 천천히 넣어 준 다음에, 1시간 동안 상온에서 교반해 준다. 그 후, 다시 온도를 0℃로 낮추어 에피클로로히드린 18.88g을 천천히 넣어 준 후, 상온에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 400ml와 포화 NaCl 용액을 이용하여 워크업(work up)한 다음에, 유기층을 분리하여 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후 증발시키고 진공 펌프를 이용하여 건조시켜서 중간생성물을 얻었다. 얻어진 중간생성물의 NMR 분석은 다음과 같다.

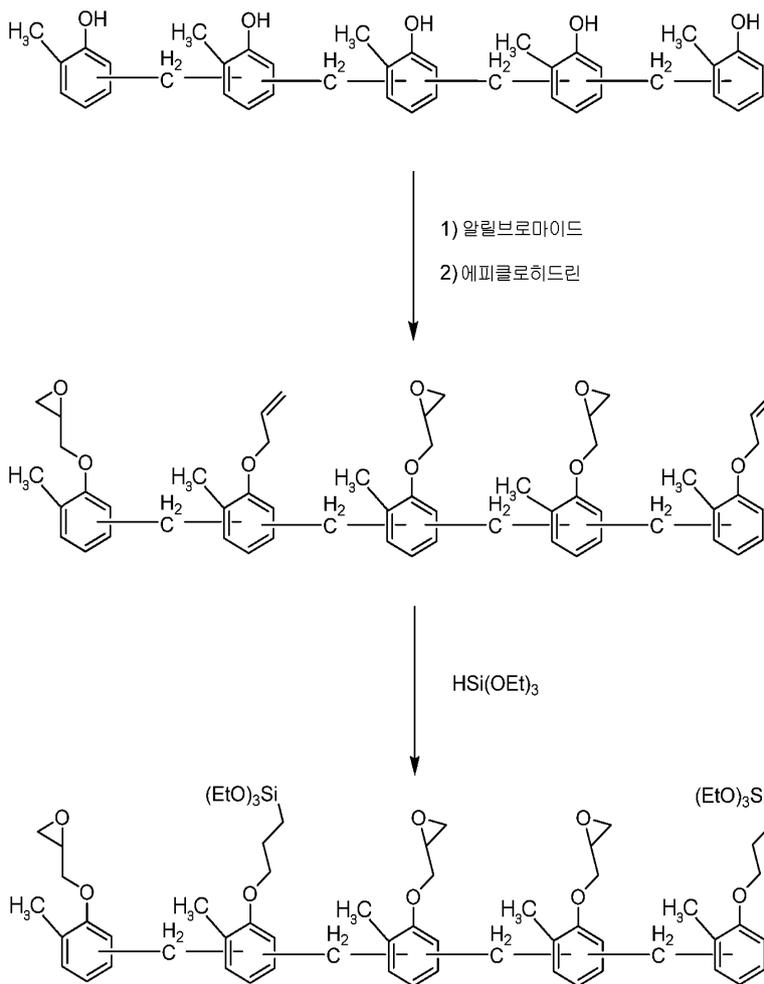
[0555] ^1H NMR (400MHz, DMSO): δ =7.02-6.89(m, 10H), 6.05-6.01(m, 1.25H), 5.43-5.20(m, 2.69H), 4.50-4.46(m, 2.88H), 4.24-3.36(m, 20.2H), 3.32-3.19(m, 6.6H), 2.84-2.52(m, 13.0H), 2.24-2.10(m, 11.9H)

[0556] (2)제 2단계

[0557] 플라스크에 상기 1단계에서 얻은 반응물 10g 과 PtO₂ 54mg, 트리에톡시실란 2.32g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분 간 상온에서 교반하였다. 온도를 80℃로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고, 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시:실릴 작용기 농도비가 2.0:1 인 에폭시실릴기를 갖는 노볼락 에폭시 화합물을 얻었다. 얻어진 에폭시실릴기를 갖는 노볼락 에폭시 화합물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0558] ¹H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.02-6.89(m, 10H), 4.24-3.36(m, 28.7H), 3.34-3.19(m, 10.6H), 2.84-2.52(m, 13.7H), 2.24-2.10(m, 12.1H), 1.83-1.70(m, 2.4H), 1.24-1.20(m, 11.6H), 0.80-0.61(m, 2.4H)

[0559] 상기 합성에 7의 반응 스킴은 다음과 같다.



[0560]

[0561] **합성예 8**

[0562] (1)제 1단계

[0563] 2구 플라스크에 크레졸 노볼락 수지(Nippon kayaku사, 상품명 EOCN-1020-55) 10g과 NaOH 1.43g을 DMSO 250ml에서 30분간 상온에서 교반하였다. 그 후 온도를 0℃로 낮추고 에피클로히드린 18.88g을 천천히 넣어 준 후, 상온에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 400ml와 포화 NaCl 용액을 이용하여 워크업(work up)한 다음에, 유기층을 분리하여 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거한 후 증발시키고 진공 펌프를 이용하여 건

조시켜서 중간생성물을 얻었다. 얻어진 중간생성물의 NMR 분석은 다음과 같다.

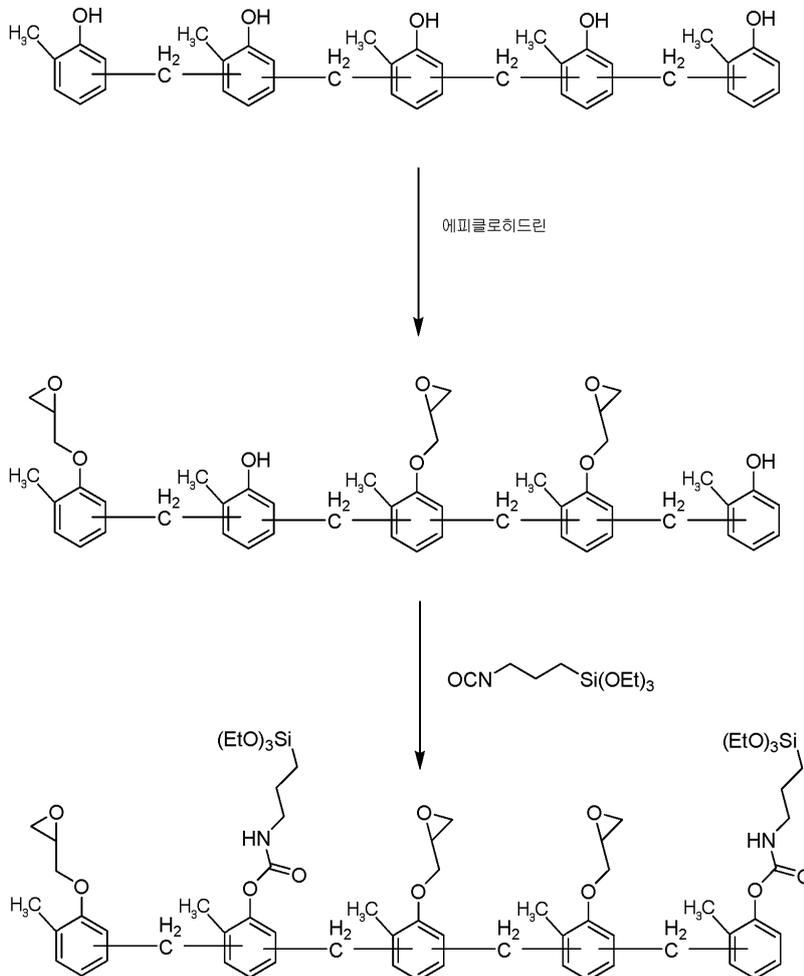
[0564] ^1H NMR (400MHz, DMSO): δ =7.02-6.89(m, 10H), 4.25-3.36(m, 23.2H), 3.32-3.19(m, 7.6H), 2.84-2.52(m, 13.7H), 2.24-2.10(m, 12.8H)

[0565] (2)제 2단계

[0566] 플라스크에 상기 1단계에서 얻은 중간생성물 10g, 디소프로필에틸아민 3.33g 및 메틸렌클로라이드 200ml을 넣고 상온에서 교반하였다. 그 후, 여기에 상온에서 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 3.82g를 넣고 60°C로 가열하면서 12시간동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 후 포화 NH_4Cl 용액을 이용하여 위크업하고 유기층을 분리하고 분리된 유기층에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후 셀라이트 필터로 여과하고 증발시켜서 에폭시:실릴 작용기 농도비가 2.0:1인 최종 목적물을 얻었다. 얻어진 에폭시실릴기를 갖는 노볼락 에폭시 화합물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0567] ^1H NMR (400MHz, DMSO): δ =7.03-6.88(m, 10H), 5.26-5.21(br s, 1.30H), 4.25-3.19(m, 44.4H), 2.84-2.52(m, 13.7H), 2.24-2.10(m, 12.8H), 1.77-1.66(m, 2.7H), 1.26-1.21(m, 11.9H), 0.72-0.64(m, 2.7H)

[0568] 상기 합성에 8의 스킴은 다음과 같다.



[0569]

[0570] **합성예 9**

[0571] (1)제 1단계

[0572] 2구 플라스크에 비스페놀 A 노블락 수지(DIC Corporation) 10g과 NaOH 8.47g을 DMSO 250ml에서 30분간 상온에서 교반하였다. 그 후 온도를 0℃로 낮추고 알릴 브로마이드 3.08g을 천천히 넣어 준 다음에, 1시간 동안 상온에서 교반해 준다. 그 후, 다시 온도를 0℃로 낮추어 에피클로로히드린 31.36g을 천천히 넣어 준 후, 상온에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 400ml와 포화 NaCl 용액을 이용하여 워크업(work up)한 다음에, 유기층을 분리하여 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거한 후 증발시키고 진공 펌프를 이용하여 건조시켜서 중간생성물을 얻었다. 얻어진 중간생성물의 NMR 분석은 다음과 같다.

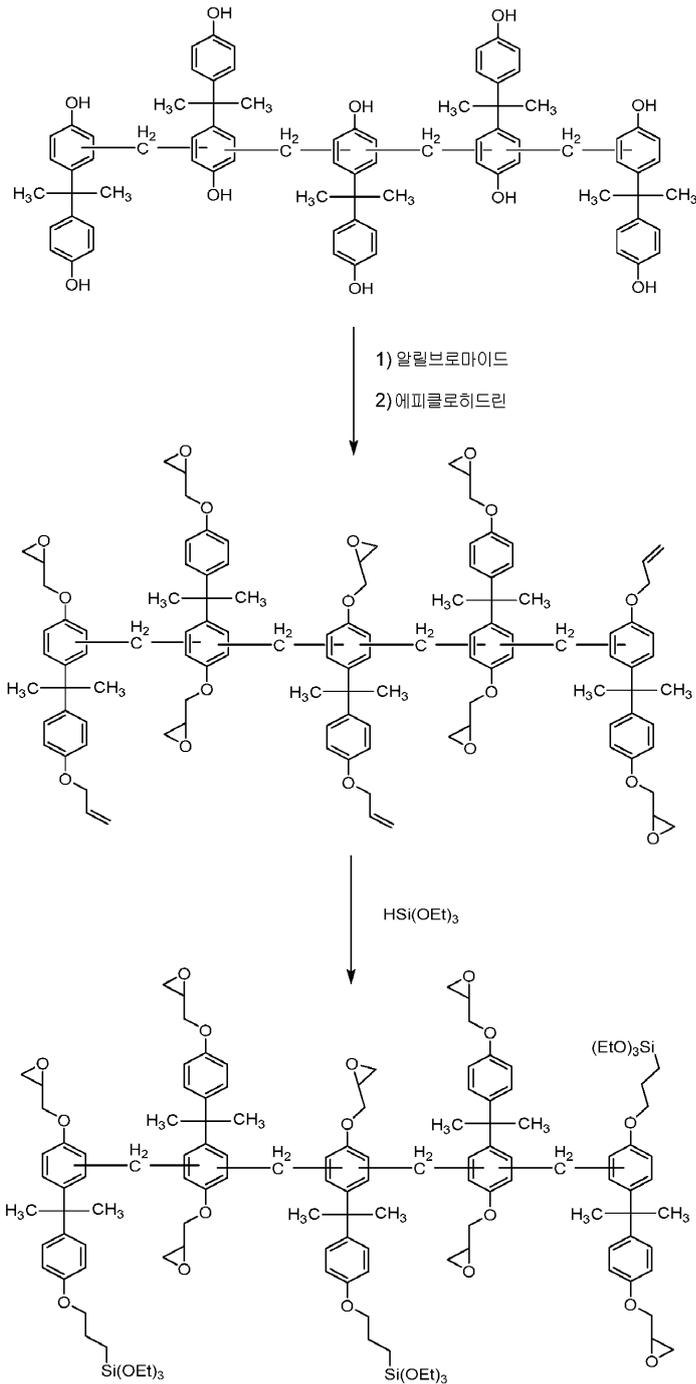
[0573] ¹H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.31-7.26(m, 12H), 6.72-6.65(m, 20H), 6.06-6.15(m, 3.22H), 5.42-5.22(m, 6.58H), 4.51-4.47(m, 6.92H), 4.18-3.79(m, 25.55H), 3.33-3.28(m, 8.01H), 2.77-2.58(m, 14.65H), 1.62(m, 32.9H)

[0574] (2)제 2단계

[0575] 플라스크에 상기 1단계에서 얻은 반응물 10g 과 PtO₂ 89mg, 트리에톡시실란 3.86g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80℃로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에폭시:실릴 작용기 농도비가 2.3:1인 에폭시실릴기를 갖는 노블락 에폭시 화합물을 얻었다. 얻어진 에폭시실릴기를 갖는 노블락 에폭시 화합물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0576] ¹H NMR (400MHz, DMSO): δ=7.32-7.24(m, 12H), 6.75-6.65(m, 20H), 4.22-3.79(m, 45.65H), 3.36-3.28(m, 15.01H), 2.77-2.58(m, 14.65H), 1.83-1.69(m, 6.35H), 1.62(m, 32.9H), 1.27-1.20(m, 29.9H), 0.83-0.62(m, 6.42H)

[0577] 상기 합성에 9의 반응 스킴은 다음과 같다.



[0578]

[0579] **합성예 10**

[0580] (1)제 1단계

[0581] 2구 플라스크에 비스페놀 A 노블락 수지(DIC Corporation) 10g과 NaOH 2.37g을 DMSO 250ml에서 30분간 상온에서 교반하였다. 그 후 온도를 0°C로 낮추고 에피클로로히드린 31.36g을 천천히 넣어 준 후, 상온에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 400ml와 포화 NaCl 용액을 이용하여 워크업(work up)한 다음에, 유기층을 분리하여 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거한 후 증발시키고 진공 펌프를 이용하여 건조시켜서 중간생성물을 얻었다. 얻어진 중간생성물의 MNR 분석은 다음과 같다.

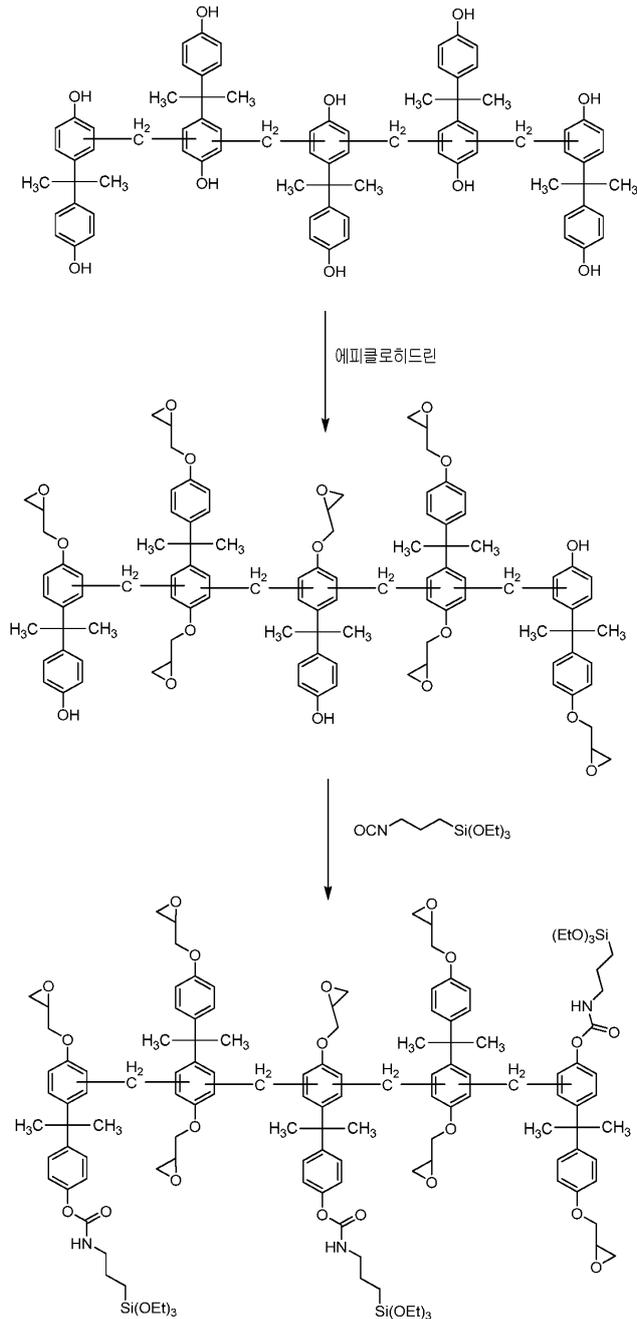
[0582] ^1H NMR (400MHz, DMSO): δ =7.31-7.26(m, 12H), 6.72-6.65(m, 20H), 4.18-3.79(m, 29.55H), 3.33-3.28(m, 8.31H), 2.77-2.58(m, 16.65H), 1.62(m, 35.9H)

[0583] (2)제 2단계

[0584] 플라스크에 상기 1단계에서 얻은 중간생성물 10g, 디소프로필에틸아민 5.06g 및 메틸렌클로라이드 200ml을 넣고 상온에서 교반하였다. 그 후, 여기에 상온에서 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 5.81g를 넣고 60℃로 가열하면서 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 후 포화 NH_4Cl 용액을 이용하여 워크업하고 유기층을 분리하고 분리된 유기층에 MgSO_4 를 넣어 남아있는 H_2O 를 제거한 후 셀라이트 필터로 여과하고 증발시켜서 에폭시:실릴 작용기 농도비가 2.8:1인 최종 목적물을 얻었다.

[0585] ^1H NMR (400MHz, DMSO): δ =7.31-7.26(m, 12H), 6.72-6.65(m, 20H), 5.33-5.25(m, 2.95H), 4.23-3.70(m, 50.01H), 3.33-3.25(m, 16.09H), 2.77-2.58(m, 16.65H), 1.77-1.66(m, 6.83H), 1.62(m, 35.9H), 1.27-1.22(m, 29.9H), 0.75-0.66(m, 7.01H)

[0586] 상기 합성에 10의 반응 스킴은 다음과 같다.



[0587]

[0588] **합성예 11**

[0589] (1) 제 1단계

[0590] 2구 플라스크에 나프탈렌 노볼락 수지(Nippon kayaku사 상품명 KAYAHARD CBN) 10g과 NaOH 7.25g을 DMSO 250ml에서 30분간 상온에서 교반하였다. 그 후 온도를 0℃로 낮추고 알릴 브로마이드 2.63g을 천천히 넣어 준 다음에, 1시간 동안 상온에서 교반해 준다. 그 후, 다시 온도를 0℃로 낮추어 에피클로로히드린 26.82g을 천천히 넣어 준 후, 상온에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 400ml와 포화 NaCl 용액을 이용하여 워크업(work up)한 다음에, 유기층을 분리하여 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거한 후 증발시키고 진공 펌프를 이용하여 건조시켜서 중간생성물을 얻었다. 얻어진 중간생성물의 MNR 분석은 다음과 같다.

[0591] ¹H NMR (400MHz, DMSO): δ = 8.03-8.02 (m, 1.27H), 7.88-7.51(m, 9.99H), 7.39-7.02(m, 10.43H), 6.59-

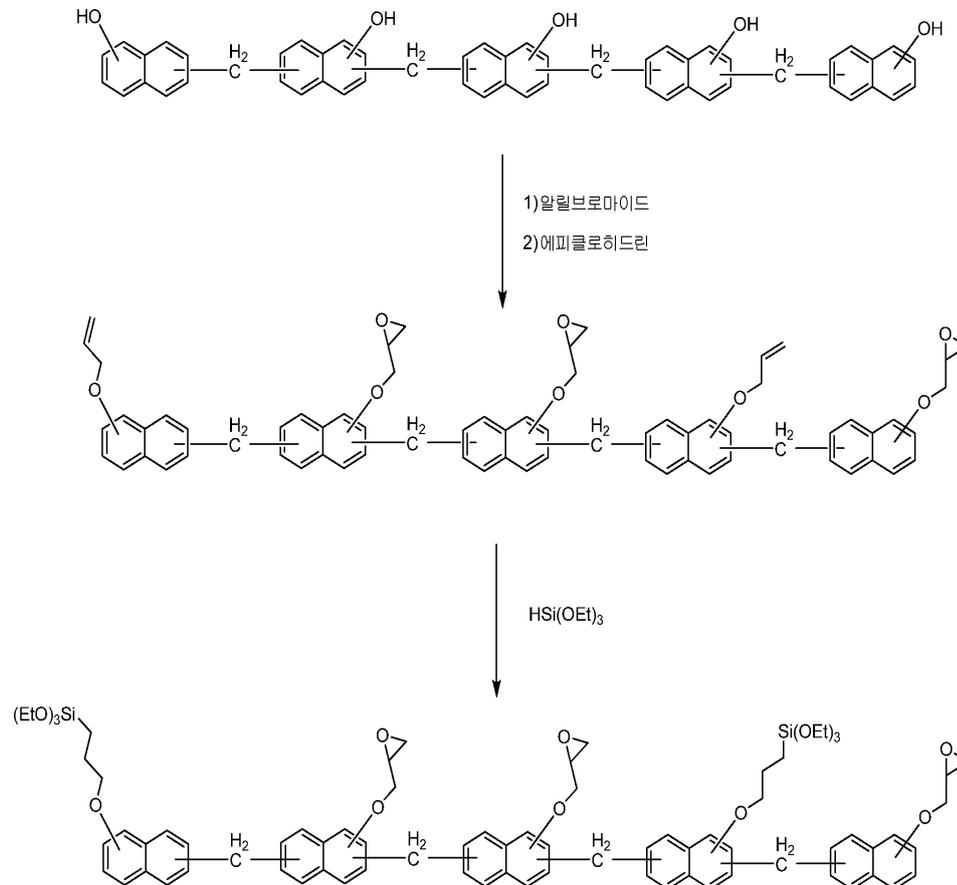
6.54(m, 4.41H), 6.05-6.01(m, 2.1H), 5.40-5.20(m, 4.5H), 4.50-4.46(m, 4.4H), 4.42H (s, 3.84H), 4.18-3.80(m, 11.4H), 3.32-3.28(m, 4.3H), 2.74-2.59(m, 9.8H)

[0592] (2)제 2단계

[0593] 플라스크에 상기 1단계에서 얻은 반응물 10g과 PtO₂ 76mg, 트리에톡시실란 3.30g 및 톨루엔 150ml을 넣고 5분간 상온에서 교반하였다. 온도를 80℃로 하여 24시간 동안 가열 및 교반하고 반응 종결 후 상온으로 식힌 다음에 셀라이트 필터(celite filter)로 무기물을 제거하였다. 증발시켜서 톨루엔을 제거하고 진공펌프를 사용하여 완전히 건조시켜서 에톡시실릴기를 갖는 노볼락 에폭시 화합물을 얻었다. 얻어진 에톡시실릴기를 갖는 노볼락 에폭시 화합물의 NMR 데이터는 다음과 같다.

[0594] ¹H NMR (400MHz, DMSO): δ = 8.03-8.02 (m, 1.27H), 7.88-7.51(m, 9.99H), 7.39-7.02(m, 10.43H), 6.59-6.54(m, 4.41H), 4.42H (s, 3.84H), 4.21-3.80(m, 18.4H), 3.35-3.25(m, 7.2H), 2.74-2.59(m, 9.8H), 1.83-1.69(m, 2.2H), 1.25-1.21(m, 10.1H), 0.80-0.61(m, 2.1H)

[0595] 상기 합성에 11의 반응 스킴은 다음과 같다.



[0596]

[0597] **합성예 12**

[0598] (1)제 1단계

[0599] 2구 플라스크에 나프탈렌 노볼락 수지(Nippon kayaku사 상품명 KAYAHARD CBN) 10g과 NaOH 2.03g을 DMSO 250ml에서 30분간 상온에서 교반하였다. 그 후 온도를 0℃로 낮추고 에피클로로히드린 26.82g을 천천히 넣어 준 후, 상온에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후, 에틸아세테이트 400ml와 포화 NaCl 용액을 이용하여 워크업(work

up)한 다음에, 유기층을 분리하여 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거한 후 증발시키고 진공 펌프를 이용하여 건조시켜서 중간생성물을 얻었다. 얻어진 중간생성물의 MNR 분석은 다음과 같다.

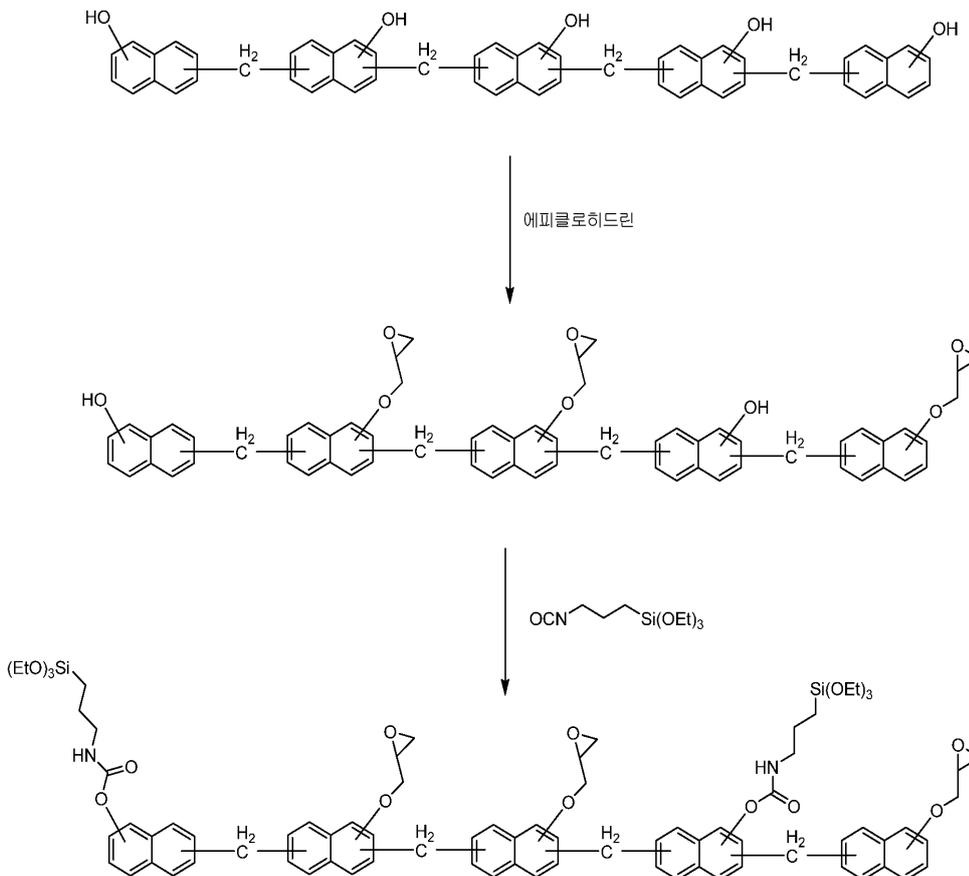
[0600] ¹H NMR (400MHz, DMSO): δ = 8.03-8.02 (m, 1.28H), 7.88-7.51(m, 9.89H), 7.39-7.02(m, 10.53H), 6.59-6.54(m, 4.45H), 4.42H (s, 3.96H), 4.19-3.80(m, 12.7H), 3.32-3.26(m, 5.3H), 2.74-2.59(m, 10.9H)

[0601] (2)제 2단계

[0602] 플라스크에 상기 1단계에서 얻은 중간생성물 10g, 디소프로필에틸아민 4.73g 및 메틸렌클로라이드 200ml을 넣고 상온에서 교반하였다. 그 후, 여기에 상온에서 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 5.43g를 넣고 60℃로 가열하면서 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식힌 후 포화 NH₄Cl 용액을 이용하여 워크업하고 유기층을 분리하고 분리된 유기층에 MgSO₄를 넣어 남아있는 H₂O를 제거한 후 셀라이트 필터로 여과하고 증발시켜서 최종 목적물을 얻었다.

[0603] ¹H NMR (400MHz, DMSO): δ = 8.04-8.02 (m, 1.25H), 7.88-7.50(m, 10.0H), 7.39-7.01(m, 10.55H), 6.60-6.54(m, 4.55H), 5.25-5.23(br s, 2.3H), 4.42H (s, 3.96H), 4.21-3.80(m, 26.6H), 3.40-3.26(m, 9.2H), 1.77-1.65(m, 4H), 2.74-2.59(m, 10.8H), 1.26-1.22(m, 20.1H), 0.73-0.63(m, 4.2H)

[0604] 상기 합성에 12의 반응 스킴은 다음과 같다.



[0605]

[0606] 물성평가 : 경화물 제조 및 내열특성 평가

[0607] 1. 에폭시 복합체 제조

[0608] (1) 에폭시 유리섬유 복합체(경화물) 제조

[0609] 하기 표 1의 조성으로 에폭시 화합물(수지), 경화제 및 경화촉매(반응촉매를 사용하는 경우, 경화촉매와 같이 첨가한다.)를 메틸에틸케톤에 고형분 함량이 40wt%이 되도록 녹인 후, 균일한 용액이 되도록 혼합하여 얻어진 혼합물에 유리섬유(Nittobo사의 유리섬유 직물, E-glass 2116)를 침지하여 에폭시 화합물을 포함하는 유리섬유 복합물을 제조하였다. 그 후, 상기 복합물을 100℃로 가열된 진공 오븐에 넣어 용매를 제거한 다음에 120℃로 예열된 핫 프레스에서 120℃에서 2시간, 180℃에서 2시간 그리고 > 200℃에서 2시간 동안 경화시켜서 유리섬유 복합체 필름(4mm×6mm×0.1mm)을 얻었다. 복합체 필름 제조시, 프레스의 압력과 레진의 점도에 따라 복합체 필름의 레진 함량을 조절하였으며, 복합체 필름에서 레진의 함량은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

[0610] 또한, 유리섬유복합체용 조성물에 실리카를 포함하는 경우는, 하기 표 1의 조성으로, 에폭시 화합물, 및 실리카 슬러리(고형분 함량 70wt%, 2-메톡시에탄올 용매, 실리카 평균 크기 1 μ m)를 메틸에틸케톤에 고형분 함량이 40wt%이 되도록 녹인다. 이 혼합액을 1500 rpm의 속도로 1 시간 혼합한 후, 경화제를 넣고 추가로 50분간 더 혼합하였다. 그 후, 여기에, 마지막으로 경화촉매를 넣고 10분간 더 혼합하여 에폭시 혼합물을 얻었다. 상기 에폭시 혼합물에 유리섬유 (Nittobo사 유리 섬유 직물(Glass fiber fabric) E-glass 2116 또는 T-glass 2116)를 침지하여 유리섬유 복합물을 제조하고, 상기와 동일한 조건으로 경화하여 복합체 필름을 얻었다.

[0611] (2) 에폭시 필러 복합체(경화물)의 제조

[0612] 하기 표 2의 조성으로, 경화제 및 경화촉매를 제외한 모든 화합물 및 실리카 슬러리(고형분 함량 70wt%, 2-메톡시에탄올 용매, 실리카 평균 크기 1 μ m)를 메틸에틸케톤에 고형분 함량이 40wt%이 되도록 녹인다. 이 혼합액을 1500 rpm의 속도로 1 시간 혼합한 후, 경화제를 넣고 추가로 50분간 더 혼합하였다. 그 후, 여기에, 마지막으로 경화촉매를 넣고 10분간 더 혼합하여 에폭시 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물을 100℃로 가열된 진공 오븐에 넣어 용매를 제거한 다음에 120℃로 예열된 핫 프레스에서 120℃에서 2시간, 180℃에서 2시간 그리고 > 200℃에서 2 시간 동안 경화시켜서 에폭시 필러(무기입자) 복합체 (5mm×5mm×3mm)를 얻었다.

[0613] 2. 내열 물성 평가

[0614] 하기 표 1 및 2의 실시예 및 비교예에서 얻어진 경화물의 온도에 따른 치수변화를 열-기계 분석기(Thermo-mechanical Analyzer)를 이용하여 평가하여 하기 표에 나타내었다. 에폭시 유리섬유복합필름의 시편은 4×16×0.1(mm)의 크기로, 필러복합체의 시편은 5×5×3(mm)의 크기로 제조하였다.

[0615] [표 1] 에폭시 유리섬유 복합체

| | | 에폭시 화합물 (합성예 번호) | 실시 예1 | 실시 예2 | 실시 예3 | 실시 예4 | 실시 예5 | 실시 예6 | 실시 예7 | 실시 예8 | 실시 예9 |
|-------------------------|-------------------------|------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 에폭시 배합물 조성 (g) | 합성예1 | 5.00 | | | | | | | | | |
| | 합성예2 | | 5.00 | | | | | | | | |
| | 합성예3 | | | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 4.50 | 4.50 | 5.00 | 5.00 | |
| | 합성예4 | | | | | | | | | | |
| | 합성예5 | | | | | | | | | | |
| | 합성예6 | | | | | | | | | | |
| | 합성예7 | | | | | | | | | | |
| | 합성예8 | | | | | | | | | | |
| | 합성예9 | | | | | | | | | | |
| | 합성예10 | | | | | | | | | | |
| | 합성예11 | | | | | | | | | | |
| | 합성예12 | | | | | | | | | | |
| | YX-4000H ⁽¹⁾ | | | | | | | | | | |
| | DGEBA ⁽²⁾ | | | | | | | 0.50 | 0.50 | | |
| | polydis ⁽³⁾ | | | | | | | | | | |
| | EOCN ⁽⁴⁾ | | | | | | | | | | |
| HF-1M ⁽⁵⁾ | 2.19 | 1.97 | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.30 | 1.30 | 1.30 | | | |
| TPP ⁽⁶⁾ | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | | |
| Tin-OC ⁽⁷⁾ | | | | | | | | | 0.25 | 0.25 | |
| 폴리비닐부티랄 | | | | | | | | | | | |
| 실리카 | | | | 1.54 | 1.54 | | 1.54 | | | | |
| 유리섬유타입 | E | E | E | E | T | E | E | E | E | E | |
| 레진 함량 (wt%) | 44% | 43% | 41% | 41% | 42 | 38% | 40% | 41% | 37% | | |
| 내열 특성 | CTE (ppm /°C) | α_1 (T<Tg) | 8.6 | 6.9 | 6.5 | 6.2 | 3.0 | 8.5 | 8.0 | 7.5 | 7.6 |
| | Tg (°C) | TgL | TgL | TgL | TgL | TgL | TgL | TgL | TgL | TgL | TgL |

[0616]

[0617] [표 1] (계속) 에폭시 유리섬유 복합체

| | 에폭시 화합물 (합성예 번호) | 실시 예10 | 실시 예11 | 실시 예12 | 실시 예13 | 실시 예14 | 실시 예15 | 실시 예16 | 실시 예17 | 실시 예18 | 비교 예1 | |
|---|-------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----|
| 에 폭 시 배 합 물 조 성 (g) | 합성예1 | | | | | | | | | | | |
| | 합성예2 | | | | | | | | | | | |
| | 합성예3 | | | | | | | | | | | |
| | 합성예4 | 5.00 | | | | | | | | | | |
| | 합성예5 | | 5.00 | | | | | | | | | |
| | 합성예6 | | | 5.00 | | | | | | | | |
| | 합성예7 | | | | 5.00 | | | | | | | |
| | 합성예8 | | | | | 5.00 | | | | | | |
| | 합성예9 | | | | | | 5.00 | | | | | |
| | 합성예10 | | | | | | | 5.00 | | | | |
| | 합성예11 | | | | | | | | 5.00 | | | |
| | 합성예12 | | | | | | | | | 5.00 | | |
| | YX-4000H ⁽¹⁾ | | | | | | | | | | | |
| | DGEBA ⁽²⁾ | | | | | | | | | | | |
| | polydis ⁽³⁾ | | | | | | | | | | | |
| EOCN ⁽⁴⁾ | | | | | | | | | | 5.00 | | |
| HR-1M ⁽⁵⁾ | 1.57 | 1.32 | 1.26 | 1.18 | 1.13 | 1.47 | 1.75 | 1.69 | 1.50 | 2.34 | | |
| TPP ⁽⁶⁾ | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | | |
| Tin-OC ⁽⁷⁾ | | | | | | | | | | | | |
| 폴리비닐부티랄 | | | | | | | | | | | | |
| 실리카 | | | | | | | | | | | | |
| 유리섬유타입 | E | E | E | E | E | E | E | E | E | E | | |
| 레진 함량 (wt%) | 40% | 40% | 38% | 39% | 39% | 38% | 40% | 39% | 40% | 40% | | |
| 내 열 특 성 | CTE (ppm /°C) | α_1 (T<T _g) | 6.8 | 7.5 | 7.2 | 8.1 | 7.8 | 8.2 | 8.0 | 7.3 | 6.9 | 15 |
| | T _g (°C) | T _g L | T _g L | T _g L | T _g L | T _g L | T _g L | T _g L | T _g L | T _g L | T _g L | 150 |

[0618]

[0619] [표 2] 필러 복합체

| 번호 | 에폭시 화합물 (합성예 번호) | 실시 예19 | 실시 예20 | 실시 예21 | 실시 예22 | 실시 예23 | 실시 예24 | 실시 예25 | 실시 예26 | 실시 예27 |
|---|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 에 폭 시 배 합 물 조 성 (g) | 합성예1 | 4.00 | | | | | | | | |
| | 합성예2 | | 4.00 | | | | | | | |
| | 합성예3 | | | 4.00 | | | | | | |
| | 합성예4 | | | | 4.00 | | | | | |
| | 합성예5 | | | | | 4.00 | | | | |
| | 합성예6 | | | | | | 4.00 | | | |
| | 합성예7 | | | | | | | 4.00 | | |
| | 합성예8 | | | | | | | | 4.00 | |
| | 합성예9 | | | | | | | | | 3.60 |
| | 합성예 10 | | | | | | | | | |
| | 합성예 11 | | | | | | | | | |
| | 합성예 12 | | | | | | | | | |
| | YX- 4000H ⁽¹⁾ | | | | | | | | | 0.40 |
| | DGEBA ⁽²⁾ | | | | | | | | | |
| | polydis ⁽³⁾ | | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 |
| | EOCN ⁽⁴⁾ | | | | | | | | | |
| | HF-1M ⁽⁵⁾ | 1.88 | 1.71 | 1.33 | 1.39 | 1.19 | 1.14 | 1.08 | 1.03 | 1.58 |
| | TPP ⁽⁶⁾ | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| Tin-OC ⁽⁷⁾ | | | | | | | | | | |
| 폴리비닐 부티랄 | | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | |
| 실리카 | 23.7 2 | 29.5 4 | 26.1 8 | 27.5 9 | 26.7 8 | 26.5 7 | 26.3 1 | 26.1 4 | 28.3 1 | |
| 필러 함량 (wt%) | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | |
| 내 열 특 성 | CTE (ppm /°C) | 7.9 | 7.0 | 6.2 | 5.5 | 6.8 | 6.4 | 7.9 | 7.6 | 7.1 |
| | Tg (°C) | TgL |

[0620]

[0621] [표 2](계속) 필러 복합체

| 번호 | 에폭시 화합물 (합성예 번호) | 실시 예28 | 실시 예29 | 실시 예30 | 비교 예2 | |
|-----------------------|-------------------------|----------------------|-----------|-----------|----------|----|
| (g) | 합성예1 | | | | | |
| | 합성예2 | | | | | |
| | 합성예3 | | | | | |
| | 합성예4 | | | | | |
| | 합성예5 | | | | | |
| | 합성예6 | | | | | |
| | 합성예7 | | | | | |
| | 합성예8 | | | | | |
| | 합성예9 | | | | | |
| | 합성예10 | 3.60 | | | | |
| | 합성예11 | | 3.60 | | | |
| | 합성예12 | | | 3.60 | | |
| | YX-4000H ⁽¹⁾ | 0.40 | 0.40 | 0.40 | | |
| | DGEBA ⁽²⁾ | | | | | |
| | polydis ⁽³⁾ | 0.49 | 0.49 | 0.49 | | |
| | EOCN ⁽⁴⁾ | | | | 4.00 | |
| | HF-1M ⁽⁵⁾ | 1.62 | 1.57 | 1.44 | 1.98 | |
| TPP ⁽⁶⁾ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | | |
| Tin-OC ⁽⁷⁾ | | | | | | |
| 폴리비닐 부티랄 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | | |
| 실리카 | 28.4 7 | 28.2 8 | 27.7 5 | 27.9 6 | | |
| 필러 함량 (wt%) | 80 | 80 | 80 | 80 | | |
| 내열 특성 | CTE (ppm/ /°C) | α_1 (T<Tg) | 6.9 | 6.1 | 6.8 | 17 |
| | Tg (°C) | TgL | TgL | TgL | 150 | |

[0622]

[0623] 주: 상기 표 1 및 2에서 사용된 화합물은 다음과 같음.

[0624] (1)YX-4000H: 바이페닐 에폭시(Yuka Shell Epoxy Co)

[0625] (2) DGEBA: 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(Diglycidyl ether of bisphenol A, Aldrich사)

[0626] (3) POLYDIS[®] 3615: 고무 개질된 DGEBA 에폭시수지(Strukturol사)

[0627] (4) EOCN: 오르소-크레졸 노볼락의 에폭시수지(epoxy of ortho-cresol novolac, Nippon Kayaku사)

[0628] (5) HF-1M: 페놀노볼락계 경화제(Meiwa Plastic Industries)

[0629] (6) TPP: 트리페닐포스핀(Aldrich사)

[0630] (7) tin-OC: 주석(II) 2-에틸헥사노에이트(Tin(II)-ethylhexanoate)(Aldrich사)

[0631] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의한 알콕시실릴기로 개질된 노볼락계 에폭시 화합물의 유리섬유복합체는 내열특성이 크게 향상되어, 낮은 CTE 및 높은 유리전이온도 또는 Tg-리스 특성을 나타냈다. 구체적으로, 실시예 1 내지 18의 유리섬유복합체는 CTE가 6.2 내지 8.6 ppm/°C로, 알콕시실릴기를 갖지 않는 노볼락계 에폭시수지 복합체(비교예 1)의 CTE= 15 ppm/°C (E-글라스)에 비하여 낮을 뿐만 아니라 Tg-리스 특성을 나타냈다. 또한, 실시예 19 내지 30의 무기입자 복합체의 CTE 값은 5.5 내지 7.9ppm/°C로 매우 우수한 CTE 및 Tg-리스 특성을 나타냈다. 구체적으로, 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 19의 알콕시실릴기로 개질된 노볼락계 에폭시 복합체는 Tg-리스 특성을 보였다.

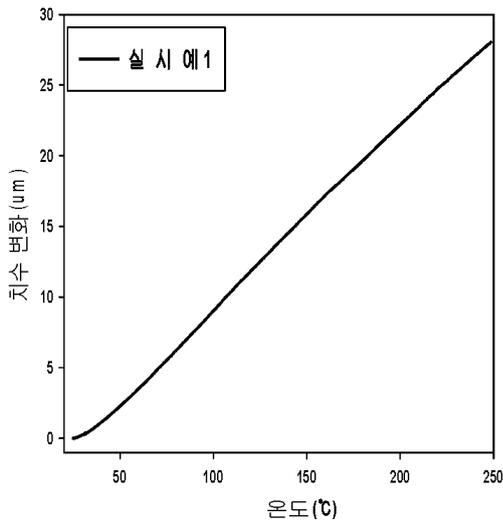
[0632] 본 발명을 통해 관찰된 알콕시실릴기를 갖는 에폭시화합물의 우수한 CTE 및 유리전이온도 특성은 알콕시실릴기가 유리 섬유 그리프/또는 필러와 효과적으로 계간 결합을 형성함에 기인한 것으로 여겨진다.

[0633] 3. 난연성 평가

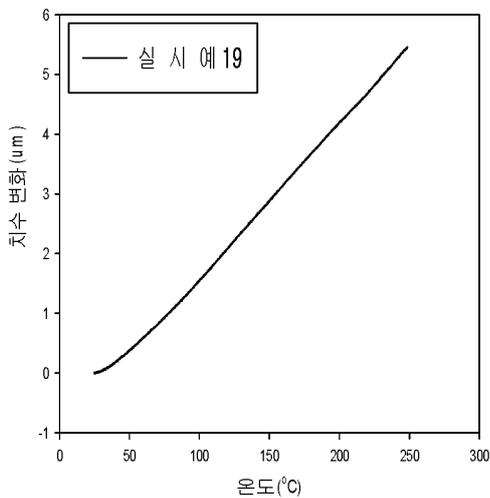
[0634] 상기 표 1의 실시예 1 및 비교예 1의 복합체의 스트립에 점화하였으며, 이들 스트립이 연소된 사진을 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의한 에폭시 화합물의 복합체인 실시예 1 복합체의 스트립은 모두 1초 내지 2초 이내에 자연 소화되었다. 그러나, 알콕시실릴기를 갖지 않는 비교예 1의 복합체 스트립은 완전 연소되었다. 이로부터, 본 발명에 의한 알콕시실릴계 에폭시 화합물을 포함하는 경화물은 우수한 난연성을 나타냄을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

