

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6918987号
(P6918987)

(45) 発行日 令和3年8月11日(2021.8.11)

(24) 登録日 令和3年7月27日(2021.7.27)

(51) Int. Cl.	F I
C07F 7/18 (2006.01)	C O 7 F 7/18 W
C09J 163/00 (2006.01)	C O 9 J 163/00
C09J 11/06 (2006.01)	C O 9 J 11/06
C09D 163/00 (2006.01)	C O 9 D 163/00
C09D 7/63 (2018.01)	C O 9 D 7/63

請求項の数 7 (全 73 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-567319 (P2019-567319)	(73) 特許権者	513269240
(86) (22) 出願日	平成29年6月5日(2017.6.5)		コリア インスティテュート オブ インダストリアル テクノロジー
(65) 公表番号	特表2020-522532 (P2020-522532A)		大韓民国 330-822 チュンチョンナムード チョナンシ ソブクーク イブジャンミョン ヤンデギローギル 89
(43) 公表日	令和2年7月30日(2020.7.30)	(74) 代理人	110001999
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/005859		特許業務法人はなぶさ特許商標事務所
(87) 国際公開番号	W02018/225880	(72) 発明者	チョン, ヒョン-エ
(87) 国際公開日	平成30年12月13日(2018.12.13)		大韓民国、13560、キョンギード、ソンナムシ、ブンダング、チョンジャロ、2、#2704
審査請求日	令和2年1月30日(2020.1.30)		

最終頁に続く

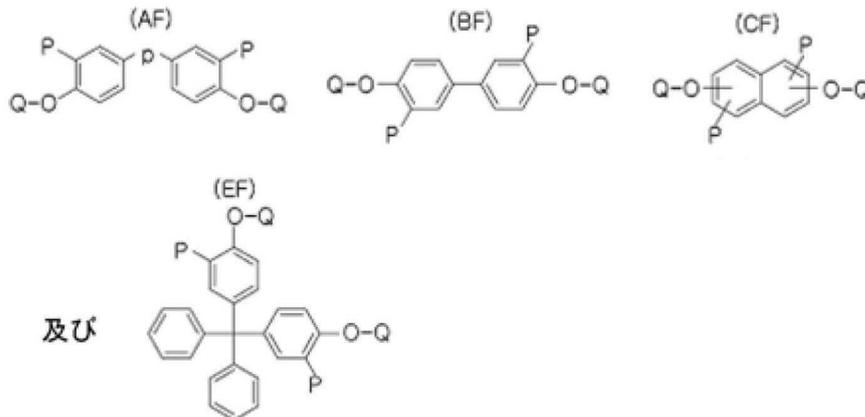
(54) 【発明の名称】 アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物、その製造方法、それを含む組成物及び用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式 A F ~ C F 及び E F で構成される群から選択される、アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物。

【化1】



(前記式 A F において、 - p - は、 - C (C H 3) 2 - 、 - C H 2 - 、 - C (C F 3) 2 - 、 - S - 、 又は - S O 2 - であり、

前記式 A F ~ C F 及び E F において、多数の P のうち少なくとも1つは - (C H 2) m S i R a R b R c であり、 R a 、 R b 、 及び R c のうち少なくとも1つは C 1 - C 5 のア

ルコキシ基、残りは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、前記アルキル基及びアルコキシ基は直鎖状又は分岐鎖状であり、m は 3 ~ 10 の整数であり、残りの P は水素又は - (C H ₂)₁ C H C H ₂ のアルケニル基であり、ここで、l は 1 ~ 8 の整数であり、

多数の Q のうち少なくとも 1 つは - C O R₁ であり、ここで、R₁ は C 1 ~ C 20 の直鎖状又は分岐鎖状脂肪族炭化水素基であり、多数の Q のうち残りは水素である。

【請求項 2】

下記式 A S ~ C S 及び E S で構成される群から選択される一種の出発物質 1 - 1 と、下記式 1 のアシル化合物 (a c y l c o m p o u n d) 又は下記式 2 の酸無水物を塩基及び任意の溶媒の存在下で - 2 0 ~ 1 0 0 で 1 時間 ~ 1 2 0 時間の間反応させることにより、下記式 A M ~ C M 及び E M で構成される群から選択される一種の中間生成物 1 - 2 が得られるエステル化段階であって、前記出発物質 1 - 1 と、前記式 1 のアシル化合物又は前記式 2 の酸無水物は、前記出発物質 1 - 1 のヒドロキシ基 1 当量に対して、アシル基又は酸無水物のカルボニル基が 0 . 0 1 ~ 1 当量になるように反応させるエステル化段階、及び

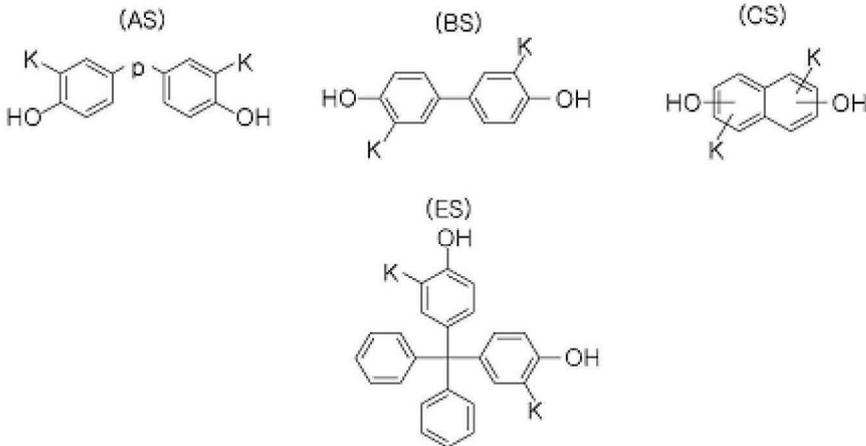
10

前記式 A M ~ C M 及び E M で構成される群から選択される一種の中間生成物 1 - 2 と、下記式 3 のアルコキシシランを白金触媒及び任意の溶媒の存在下で - 2 0 ~ 1 2 0 で 1 時間 ~ 7 2 時間の間反応させて、請求項 1 に記載の式 A F ~ C F 及び E F で構成される群から選択される一種の化合物が得られるアルコキシシリル化段階であって、前記中間生成物 1 - 2 のアルケニル基 1 当量に対して、前記式 3 のアルコキシシランが 0 . 1 当量 ~ 5 当量になるように反応させるアルコキシシリル化段階を含む、アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物の製造方法。

20

[出発物質 1 - 1]

【化 2】



30

(前記式 A S ~ C S 及び E S において、K のうち少なくとも 1 つは - (C H ₂)₁ C H C H ₂ であり、ここで、l は 1 ~ 8 の整数であり、残りの K は水素であり、

前記式 A S において、- p - は、- C (C H ₃)₂ -、- C H ₂ -、- C (C F ₃)₂ -、- S -、又は - S O ₂ - である。)

[式 1]



[式 2]



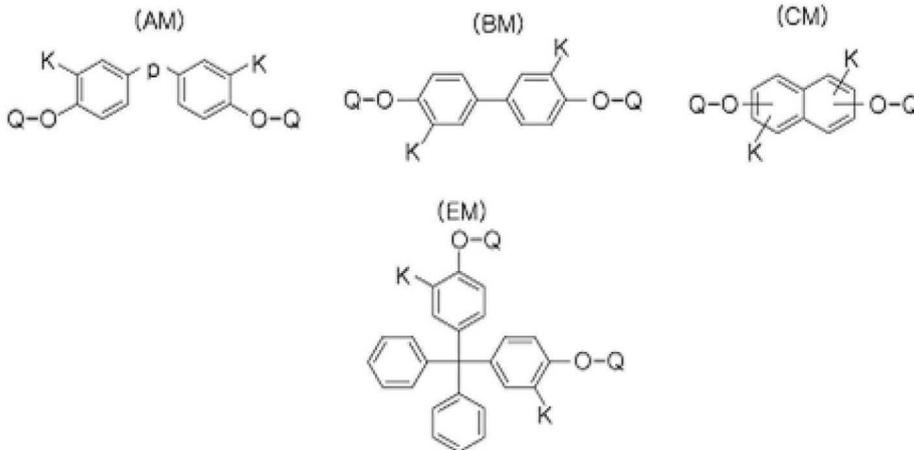
(前記式 1 において、X は、C l、B r、又は I のようなハロゲンであり、

前記式 1 及び 2 において、R₁ は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分岐鎖状脂肪族炭化水素基である。)

[中間生成物 1 - 2]

40

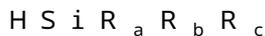
【化3】



前記式 AM ~ CM 及び EM において、K のうち少なくとも 1 つは $-(CH_2)_l CHCH_2$ であり、ここで、 l は 1 ~ 8 の整数であり、残りの K は水素であり、Q のうち少なくとも 1 つは $-COR_1$ であり、 R_1 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分岐鎖状脂肪族炭化水素基であり、残りの Q は水素であり、

前記式 AM において、 $-p-$ は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、又は $-SO_2-$ である。

【式3】



(前記式 3 において、 $R_a \sim R_c$ のうち少なくとも 1 つは C1 - C5 のアルコキシ基であり、残りは C1 - C10 のアルキル基であり、前記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状である。)

【請求項3】

請求項 1 に記載の前記式 AF ~ CF 及び EF で構成される群から選択される、アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を含むエポキシ組成物。

【請求項4】

前記エポキシ組成物は、請求項 1 に記載の式 AF ~ CF 及び EF で構成される群から選択されるアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物、エポキシ化合物、硬化剤、及び充填剤を含む、請求項 3 に記載のエポキシ組成物。

【請求項5】

請求項 3 に記載のエポキシ組成物を含む、基板、フィルム、積層板、プリプレグ、プリント配線板、又はパッケージ材料電気電子材料。

【請求項6】

請求項 3 に記載のエポキシ組成物を含む、接着剤。

【請求項7】

請求項 3 に記載のエポキシ組成物を含む、塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ組成物の硬化時に、熱膨張特性が減少することなく、優れた低吸湿性及び / 又は低誘電特性を示す、アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する新しい化合物、その製造方法、それを有する組成物及び用途に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体及び電気電子材料分野において、基板、又はパッケージングなどに多様に用いられるエポキシ材料には、空気中の水分を吸収する吸湿性がある。エポキシ材料に吸収された水分は、はんだ付け (soldering) 工程のような高温に露出すると急激に気化する。尚、気化時の体積膨張により応力 (stress) が誘発される。これは、パッケ

10

20

30

40

50

ージクラックや内部剥離の原因となるだけでなく、漏れ (l e a k) 電流を増大させるとともに、電極を腐食させ、結果として、部品の信頼性が低下する。

【 0 0 0 3 】

また、エポキシ材料は、半導体及び電気電子材料分野においてともに用いられるセラミック材料及び金属材料に比べて熱膨張係数値が遥かに大きい。したがって、エポキシ材料が無機材料又は金属材料とともに用いられる場合、工程及び/又は使用温度の変化時に、エポキシ材料と無機材料又は金属材料の熱膨張係数の差 (C T E - m i s m a t c h) により、クラックの生成や、基板の反りの発生、剥離 (p e e l i n g - o f f)、基板割れなどという製品不良が発生する。結果として、エポキシ材料の高い熱膨張特性は、部品の寸法安定性及び高温信頼性を低下させる要因となる。

10

【 0 0 0 4 】

したがって、エポキシ材料の低吸湿性及び低熱膨張特性は、半導体パッケージング及び電気電子材料分野における部品の信頼性を決定する重要な要因である。従来、エポキシ材料の低吸湿性を向上させるための方法として、エポキシ化合物に疎水性基を導入したり、又は架橋密度を減少させたりする方法が用いられてきた。しかし、架橋密度を減少させると、耐熱特性が低下するため、低吸湿性及び低熱膨張特性を両立させることが難しいという問題があった。尚、低吸湿性の向上のために活性エステル基が導入された硬化剤が用いられてきた。しかし、活性エステル基が導入された硬化剤を用いる場合でも、熱膨張特性が悪化するため、低吸湿性及び低熱膨張特性を両立させることが難しいという問題があった。これに関連し、「Network Structure and Glass Transition of Epoxy Resins Cured with Active Ester」(Journal of Thermal Analysis, Vol. 40 (1993) 613 - 619)には、活性エステル基で硬化させる場合に低熱膨張特性が劣化すると記載されている。さらに、最近の先端電子機器分野、例えば、プリント印刷基板の分野では、高周波環境での高速伝送が要求されるため、低誘電特性の材料が必要となる。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、エポキシ組成物の硬化時に、熱膨張特性を低下させることなく、向上した低吸湿性及び/又は低誘電特性を示す、アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を提供することである。

30

【 0 0 0 6 】

また、本発明の他の目的は、エポキシ組成物の硬化時に、低熱膨張特性を低下させることなく、向上した低吸湿性及び/又は低誘電特性を示す、アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物の製造方法を提供することである。

【 0 0 0 7 】

さらに、本発明の目的は、低熱膨張特性を低下させることなく、向上した低吸湿性及び/又は低誘電特性を示す、アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を含む組成物及びその用途を提供することである。

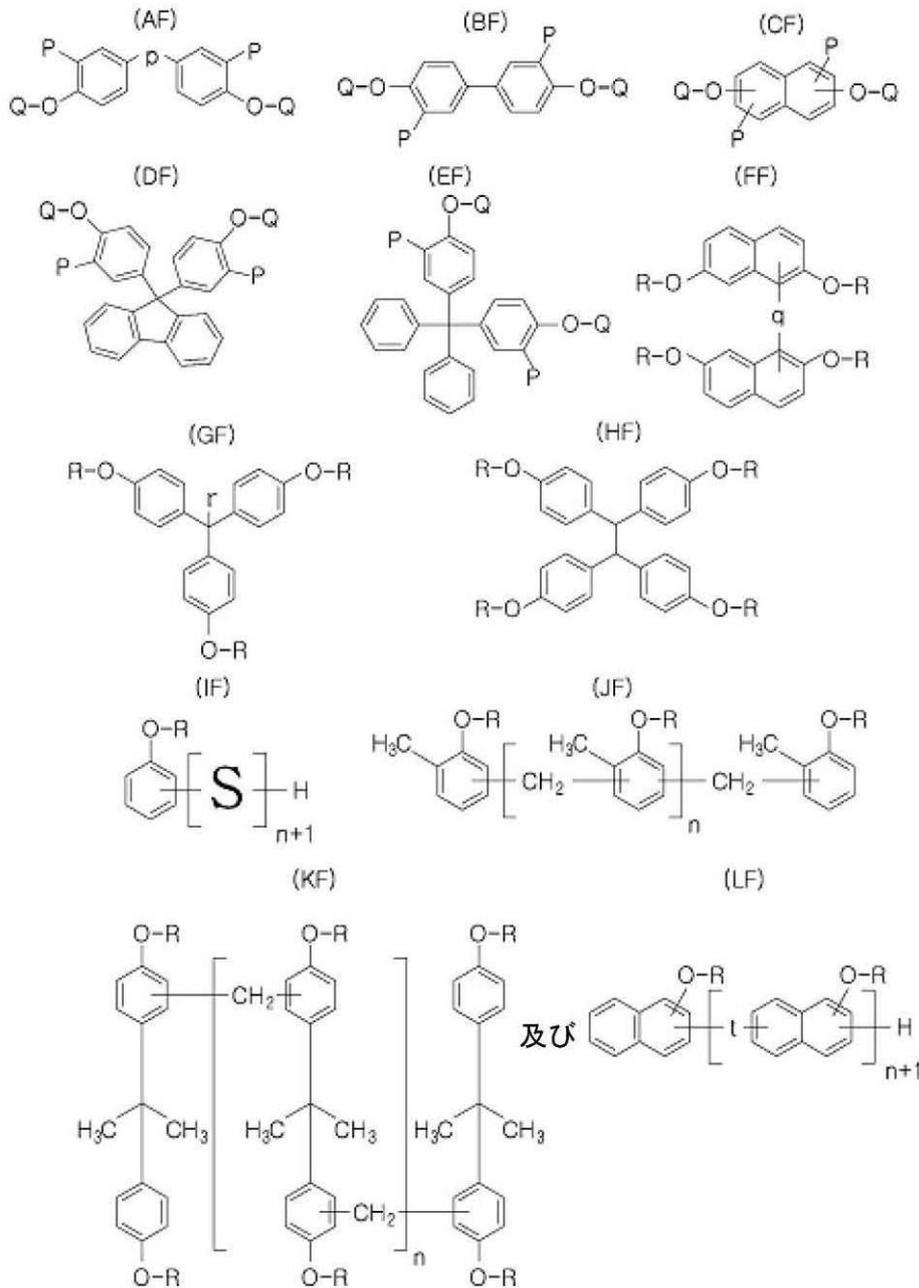
40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の一見地によると、下記式 A F ~ L F で構成される群から選択されるアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物が提供される。

【化 1】



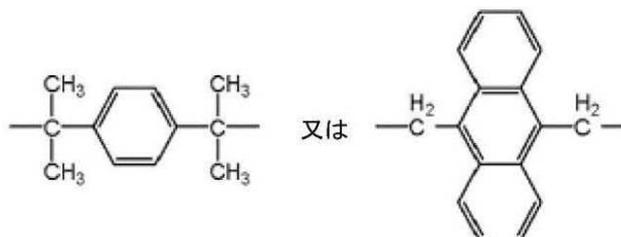
10

20

30

(上記式 A F において、- p - は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、

【化 2】



40

であり、

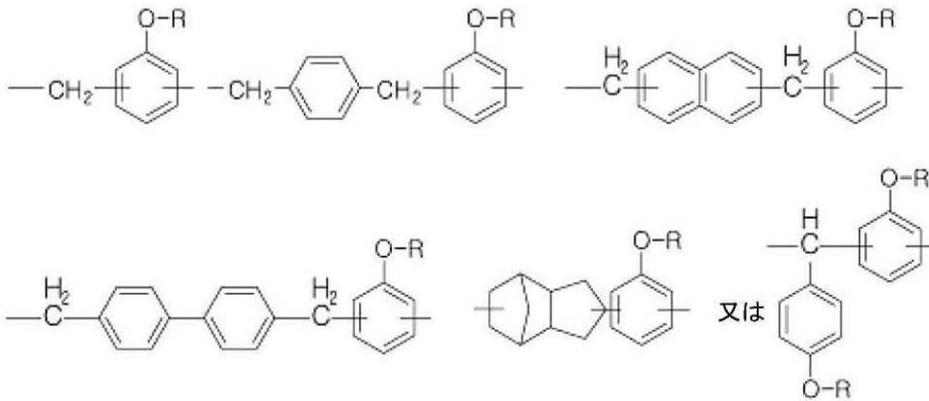
上記式 F F において、- q - は、 $-CH_2-$ であるか、又は直接結合 (direct linkage) であり、

上記式 G F において、r は、水素、ヒドロキシ基、C 1 - C 10 のアルキル基又は C 1 - C 10 の芳香族基であり、

50

上記式 I F において、S は

【化 3】

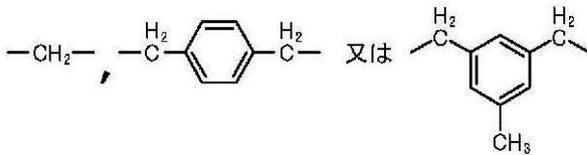


10

であり、

上記式 L F において、t は

【化 4】



20

であり、

上記式 I F ~ L F において、n は 1 以上の整数であり、

上記式 A F ~ E F において、多数の P のうち少なくとも 1 つは $-(CH_2)_m Si R_a R_b R_c$ であり、 R_a 、 R_b 、及び R_c のうち少なくとも 1 つは C 1 - C 5 のアルコキシ基、残りは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、上記アルキル基及びアルコキシ基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、m は 3 ~ 10 の整数であり、残りの P は水素又は $-(CH_2)_1 CHCH_2$ のアルケニル基であり、ここで、1 は 1 ~ 8 の整数であり、

多数の Q のうち少なくとも 1 つは $-COR_1$ であり、ここで、 R_1 は C 1 ~ C 20 の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素基であってもよく、上記脂肪族炭化水素基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、多数の Q のうち残りは水素であってもよく、

30

上記式 F F ~ L F において、多数の R のうち少なくとも 1 つは $-(CH_2)_m Si R_a R_b R_c$ 又は $-CONH(CH_2)_m Si R_a R_b R_c$ であり、ここで、 R_a 、 R_b 、及び R_c のうち少なくとも 1 つは C 1 - C 5 のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、上記アルキル基及びアルコキシ基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、m は 3 ~ 10 の整数であり、多数の R のうち少なくとも 1 つは $-COR_1$ であり、 R_1 は C 1 ~ C 20 の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素基であってもよく、上記脂肪族炭化水素基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、多数の R のうち残りはそれぞれ、水素又は $-(CH_2)_1 CHCH_2$ のアルケニル基であり、ここで、1 は 1 ~ 8 の整数である。

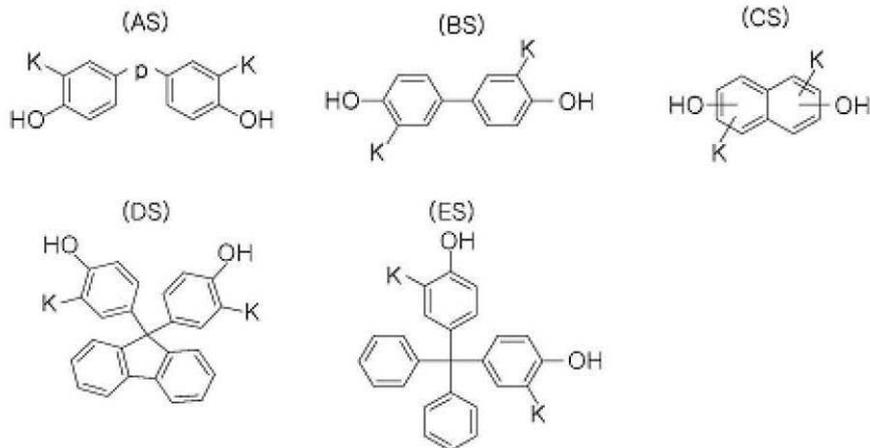
40

【0009】

本発明の他の見地によると、下記式 A S ~ E S の出発物質 1 - 1 と、下記式 1 のアシル化合物 (acyl compound) 又は下記式 2 の酸無水物との反応により、下記式 A M ~ E M の中間生成物 1 - 2 が得られるエステル化段階と、上記式 A M ~ E M の中間生成物 1 - 2 と、下記式 3 のアルコキシシランとの反応により、上記式 A F ~ E F で表される化合物が得られるアルコキシシリル化段階と、を含むアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物の製造方法が提供される。

【化5】

【出発物質1-1】



10

(上記式AS～ESにおいて、Kのうち少なくとも1つは $-(CH_2)_1CHCH_2$ であり、ここで、1は1～8の整数であり、残りは水素であり、

上記式ASにおいて、-p-は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、

【化6】

20



である。)

【式1】



30

【式2】

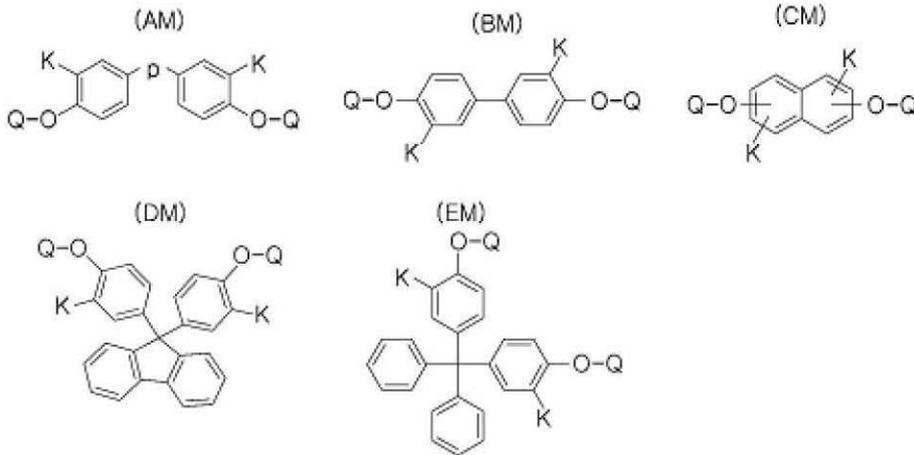


(上記式1において、Xは、Cl、Br、又はIのようなハロゲン、 $-O-SO_2-CH_3$ 、 $-O-SO_2-CF_3$ 、又は $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ であり、

上記式1及び式2において、 R_1 は炭素数1～20の脂肪族、芳香族又は脂環族炭化水素基であってもよく、上記脂肪族炭化水素基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。)

【化 7】

[中間生成物 1 - 2]



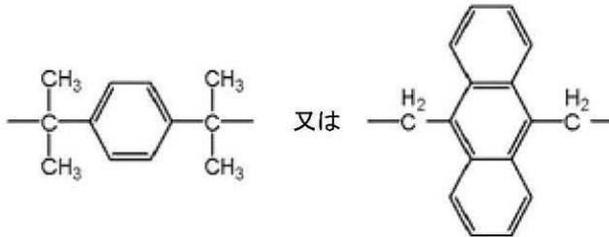
10

上記式 A M ~ E M において、K のうち少なくとも 1 つは $-(CH_2)_1CHCH_2$ であり、ここで、1 は 1 ~ 8 の整数であり、残りは水素であり、Q のうち少なくとも 1 つは $-COR_1$ であり、 R_1 は炭素数 1 ~ 20 の脂肪族、芳香族又は脂環族炭化水素であってもよく、上記脂肪族炭化水素基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、残りの Q は水素であり、

20

上記式 A M において、- p - は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、

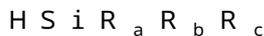
【化 8】



30

である。)

[式 3]



(上記式 3 において、 $R_a \sim R_c$ のうち少なくとも 1 つは C 1 - C 5 のアルコキシ基であり、残りは C 1 - C 10 のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状である。)

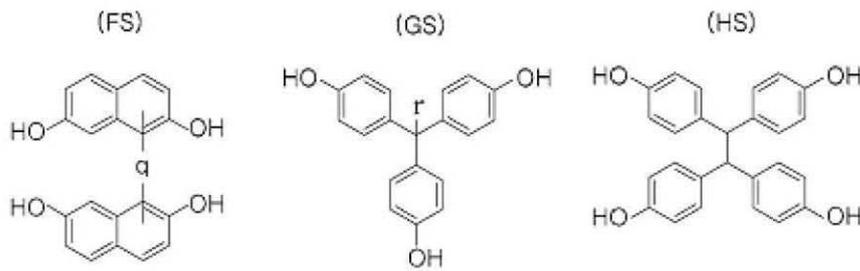
【0010】

本発明の追加の他の見地によると、下記式 F S ~ L S の出発物質 2 - 1 と、下記式 1 のアシル化合物 (acyl compound) 又は下記式 2 の酸無水物との反応により、下記式 F M ~ L M の中間生成物 2 - 2 が得られるエステル化段階と、上記式 F M ~ L M の中間生成物 2 - 2 と、下記式 4 のアルコキシシランとの反応により、多数の R のうち少なくとも 1 つは $-CONH(CH_2)_mSiR_aR_bR_c$ (ここで、m、 R_a 、 R_b 、及び R_c は上記で定義されたとおりである) であり、多数の R のうち少なくとも 1 つは $-COR_1$ (ここで、 R_1 は上記で定義されたとおりである) であり、多数の R のうち残りの R は水素である、上記式 F F ~ L F で表される化合物が得られるアルコキシシリル化段階と、を含むアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物の製造方法が提供される。

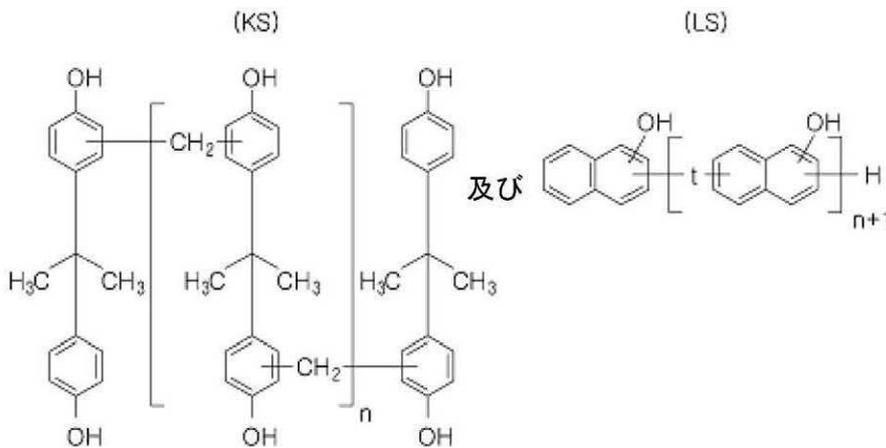
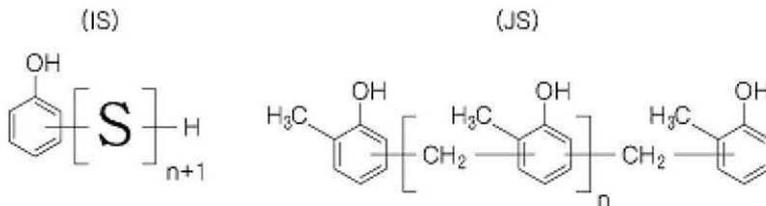
40

【化 9】

【出発物質 2-1】



10

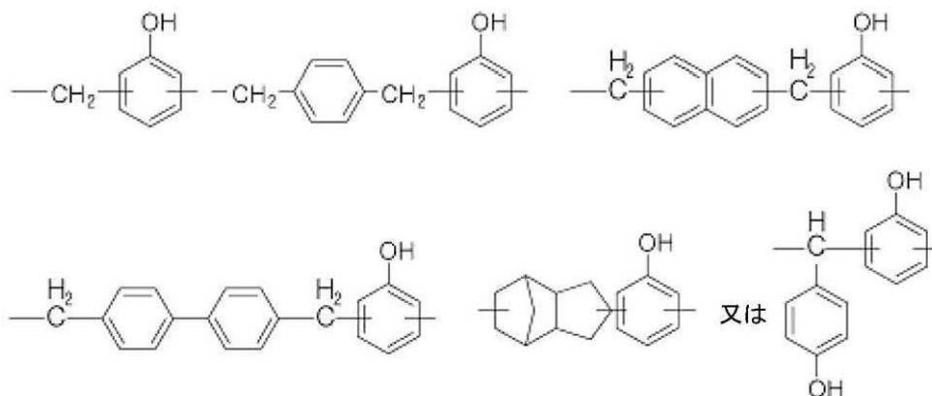


20

(上記式 FS において、- q - は、- CH₂ - であるか、又は直接結合 (direct linkage) であり、上記式 GS において、r は、水素、ヒドロキシ基、C1 - C10 のアルキル基又は C1 - C10 の芳香族基、好ましくは C6 - C10 の芳香族基であり、

上記式 IS において、S は

【化 10】

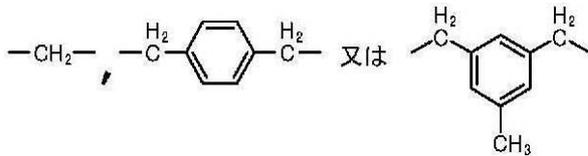


40

であり、

上記式 LS において、t は

【化 1 1】



であり、

上記式 I S ~ L S において、n は 1 以上の整数である。）

[式 1]



10

[式 2]

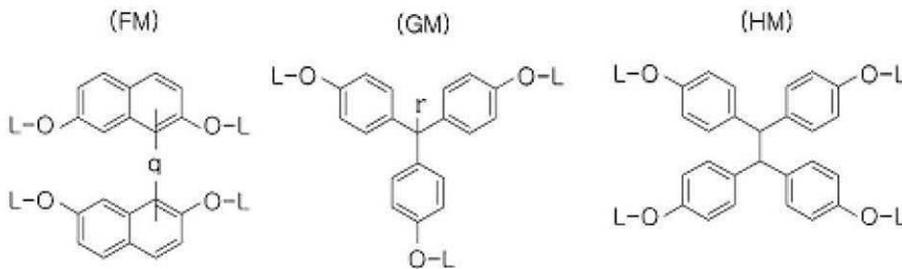


(上記式 1 において、X は、Cl、Br、又は I のようなハロゲン、 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CF}_3$ 、又は $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ であり、

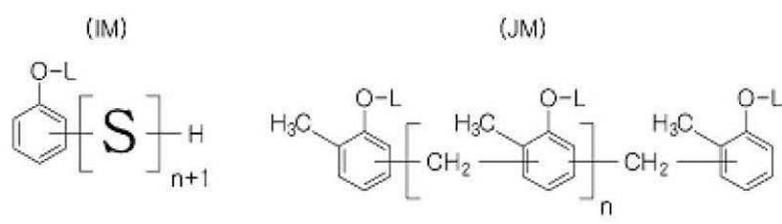
上記式 1 及び式 2 において、R₁ は炭素数 1 ~ 20 の脂肪族、芳香族又は脂環族炭化水素基であってもよく、上記脂肪族炭化水素基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。)

【化 1 2】

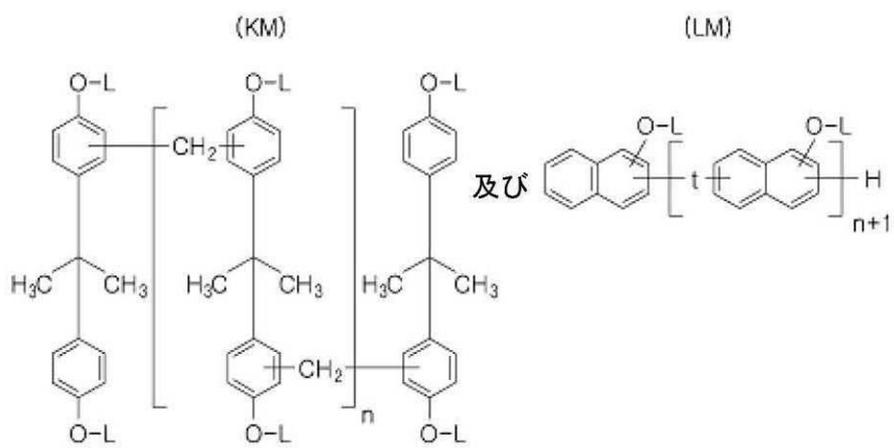
[中間生成物 2 - 2]



20



30



40

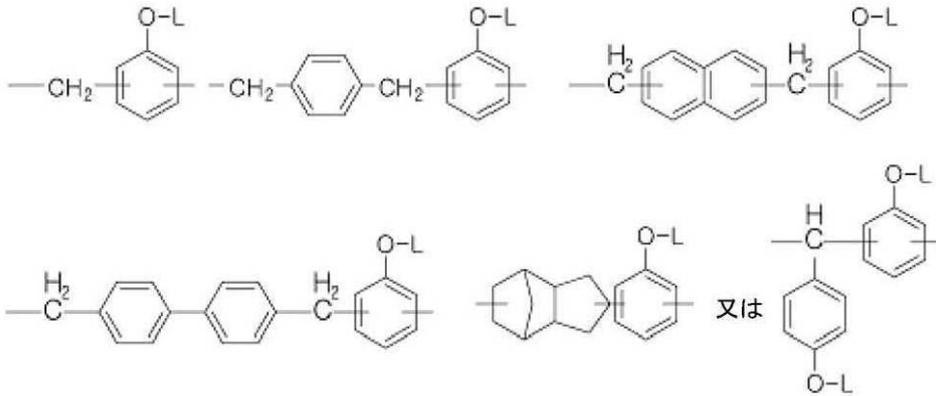
(上記式 FM において、- q - は、 $-\text{CH}_2-$ であるか、又は直接結合 (direct linkage) であり、

上記式 GM において、r は、水素、ヒドロキシ基、C1 ~ C10 のアルキル基又は C1 ~ C10 の芳香族基であり、

上記式 IM において、S は

50

【化13】

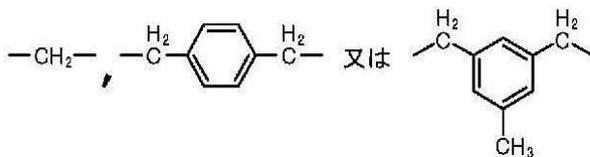


10

であり、

上記式LMにおいて、tは

【化14】



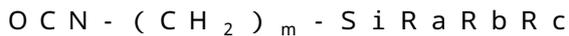
20

であり、

上記式IM~LMにおいて、nは1以上の整数であり、

上記式FM~LMにおいて、Lのうち少なくとも1つは-COR₁であり、R₁は炭素数1~20の脂肪族、芳香族、又は脂環族炭化水素基であってもよく、上記脂肪族炭化水素基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、残りのLは水素である。）

[式4]



(上記式4において、Ra~Rcのうち少なくとも1つは炭素数1~5のアルコキシ基であり、残りは炭素数1~10のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、mは3~10の整数である。)

30

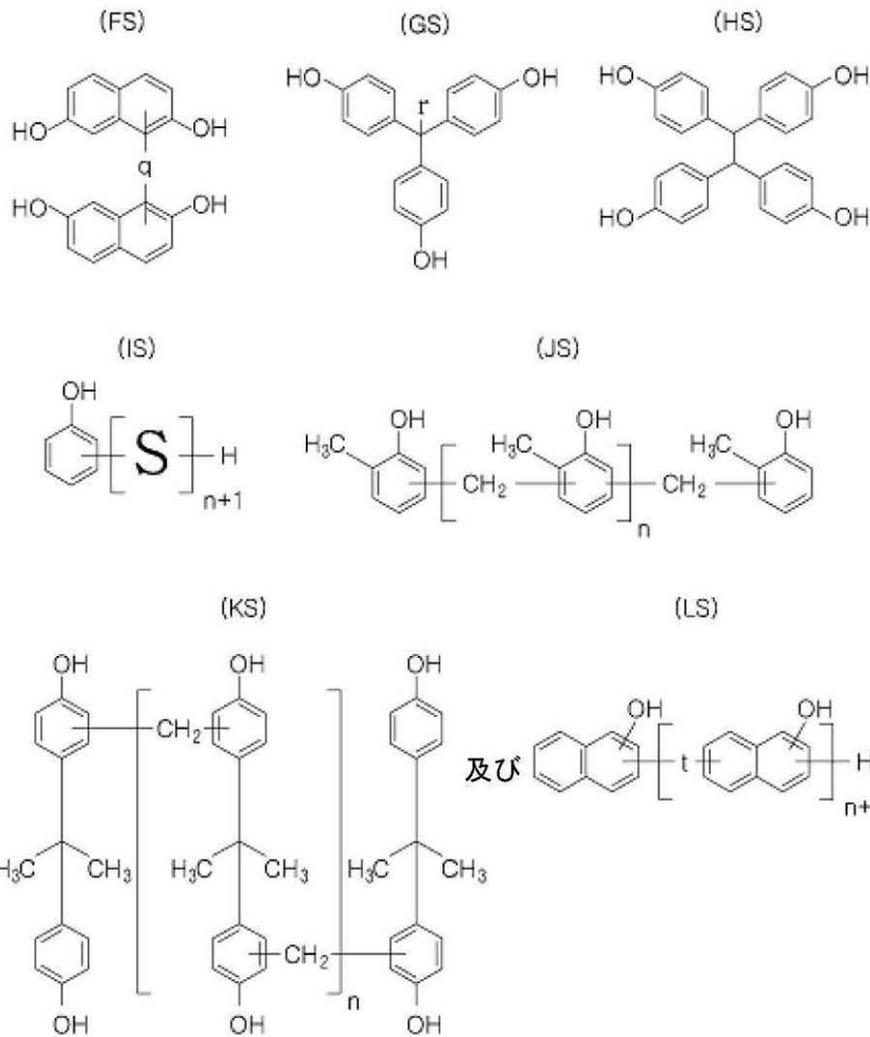
【0011】

さらに、本発明によると、下記式FS~LSの出発物質3-1と、下記式5のアルケニル化合物との反応により、下記式FM1~LM1の中間生成物3-2(1)を得るアルケニル化段階と、上記式FM1~LM1の中間生成物3-2(1)と、下記式1のアシル化合物(acyl compound)又は下記式2の酸無水物とを反応させて下記式FM2~LM2の中間生成物3-2(2)を得るエステル化段階と、上記式FM2~LM2の中間生成物3-2(2)と、下記式3のアルコキシシランとの反応により、多数のRのうち少なくとも1つは-(CH₂)_mSiRaRbRc(ここで、m、Ra、Rb、及びRcは上記で定義されたとおりである)であり、多数のRのうち少なくとも1つは-CO-R₁(ここで、R₁は上記で定義されたとおりである)であり、多数のRのうち残りはそれぞれ、独立して、水素又は-(CH₂)₁CHCH₂(ここで、1は上記で定義されたとおりである)のアルケニル基である、上記式FF~IFで表される化合物が得られるアルコキシシリル化段階と、を含むアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物の製造方法が提供される。

40

【化15】

[出発物質3-1]



10

20

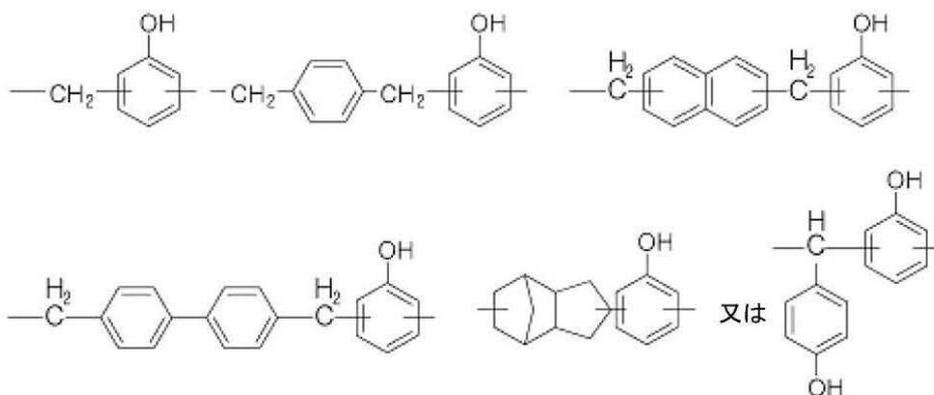
30

[出発物質 3 - 1]

(上記式 FS において、 - q - は、 - CH₂ - であるか、又は直接結合 (direct linkage) であり、上記式 GS において、 r は、水素、ヒドロキシ基、C1 ~ C10 のアルキル基又は C1 - C10 の芳香族基、好ましくは C6 - C10 の芳香族基であり、

上記式 IS において、 S は

【化16】



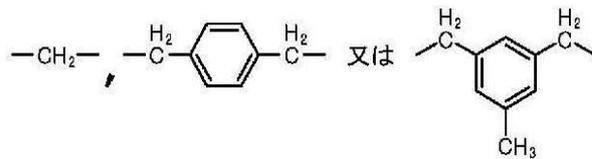
40

であり、

上記式 LS において、 t は

50

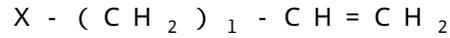
【化17】



であり、

上記式 I S ~ L S において、n は 1 以上の整数である。）

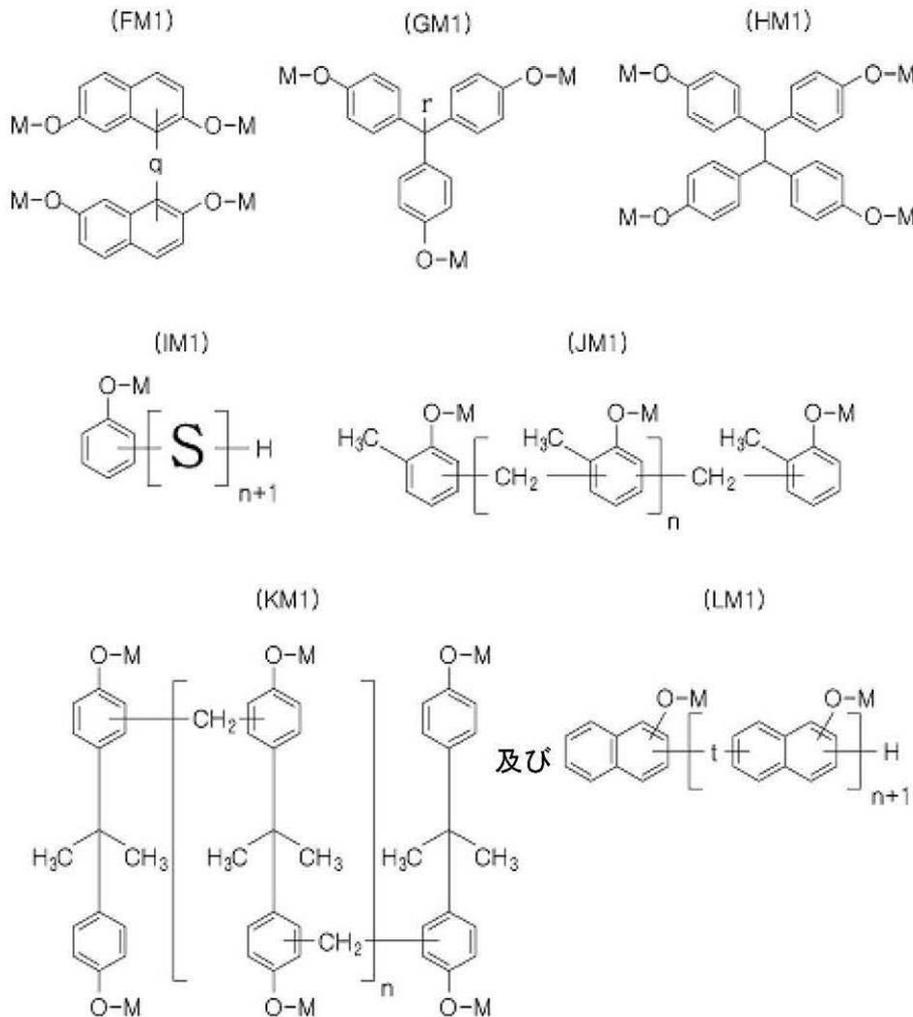
【式5】



(上記式5において、1 は 1 ~ 8 の整数であり、X は、Cl、Br、又は I のようなハロゲン、-O-SO₂-CH₃、-O-SO₂-CF₃、又は -O-SO₂-C₆H₄-C₆H₃ である。)

【化18】

[中間生成物3-2(1)]



(上記式 FM1 において、-q- は、-CH₂- であるか、又は直接結合 (direct linkage) であり、上記式 GM1 において、r は、水素、ヒドロキシ基、C₁ ~ C₁₀ のアルキル基又は C₁ - C₁₀ の芳香族基、好ましくは C₆ - C₁₀ の芳香族基であり、

上記式 IM1 において、S は

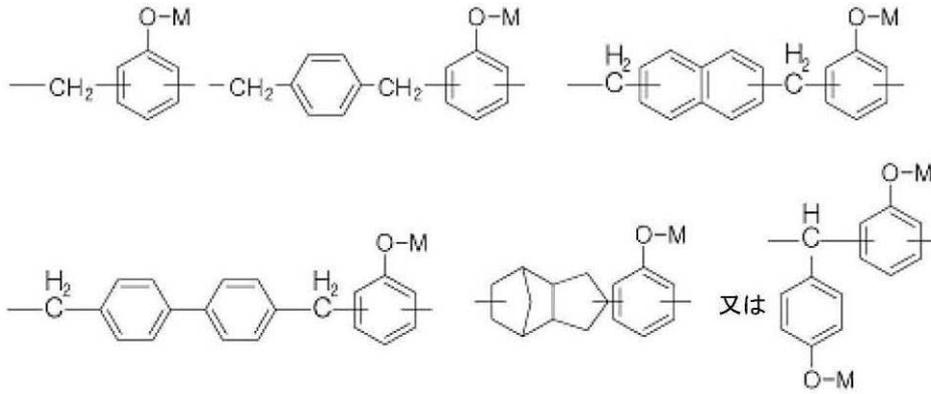
10

20

30

40

【化19】

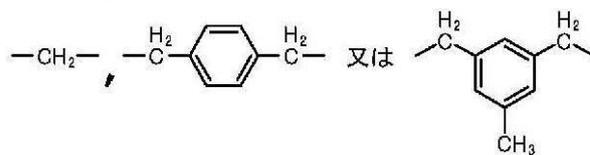


10

であり、

上記式LM1において、tは

【化20】



であり、

20

上記式IM1～LM1において、nは1以上の整数であり、

上記式FM1～LM1のMのうち少なくとも1つは $-(CH_2)_1CHCH_2$ であり、
 ここで、1は1～8の整数であり、残りのMは水素であることができる。))

【式1】



【式2】



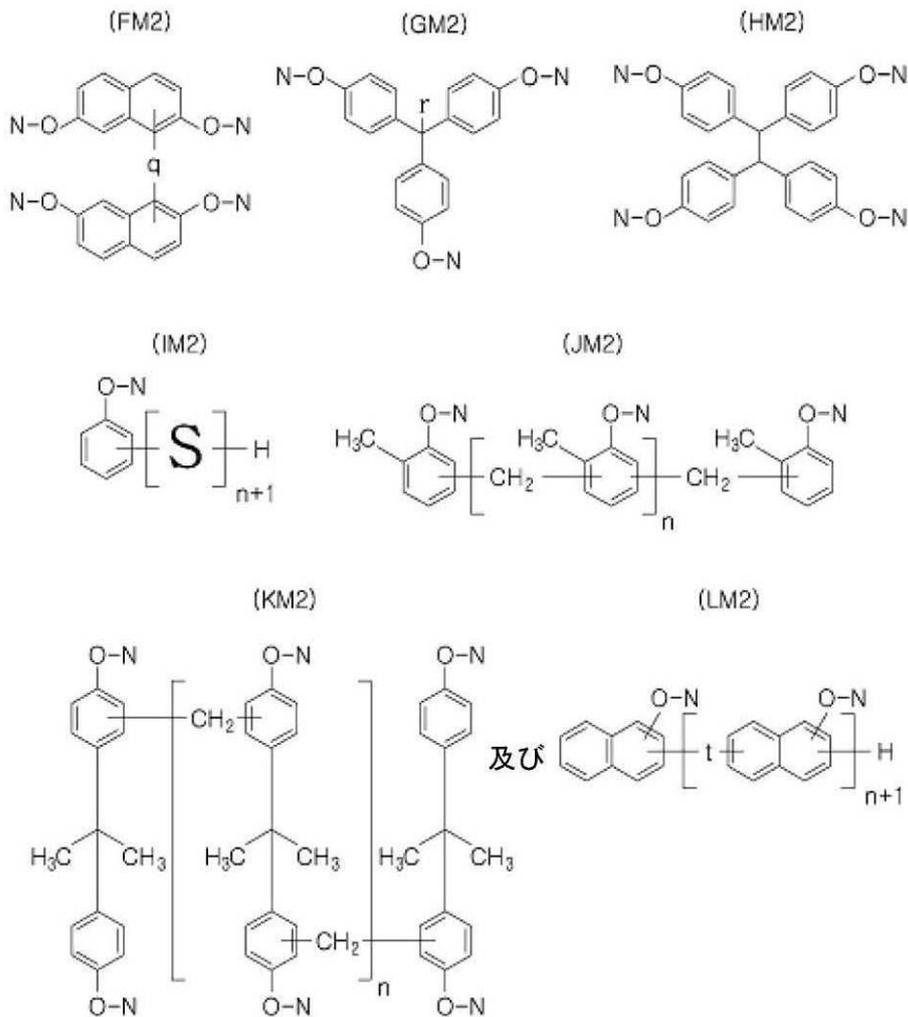
(上記式1において、Xは、Cl、Br、又はIのようなハロゲン、 $-O-SO_2-CH_3$ 、 $-O-SO_2-CF_3$ 、又は $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ であり、

上記式1及び式2において、 R_1 は炭素数1～20の脂肪族、芳香族又は脂環族炭化水素基であってもよく、上記脂肪族炭化水素基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。))

30

【化 2 1】

[中間生成物 3-2 (2)]



10

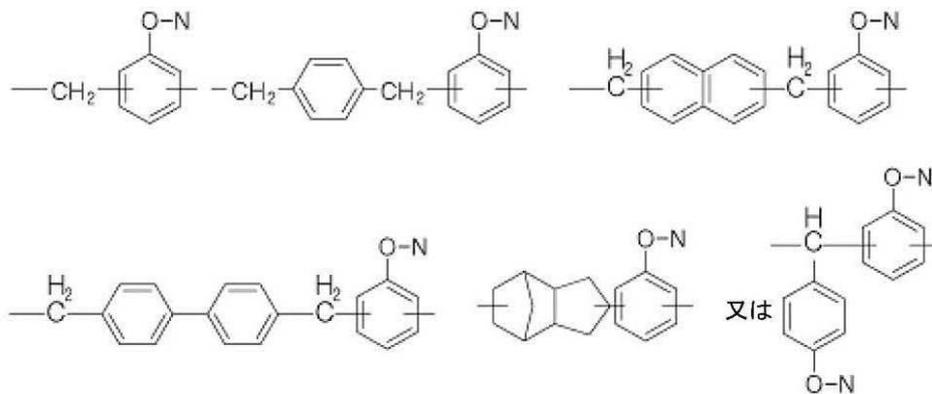
20

(上記式 FM2 において、- q - は、- CH₂ - であるか、又は直接結合 (direct linkage) であり、上記式 GM2 において、r は、水素、ヒドロキシ基、C1 ~ C10 のアルキル基又は C1 - C10 の芳香族基、好ましくは C6 - C10 の芳香族基であり、

30

上記式 IM2 において、S は

【化 2 2】

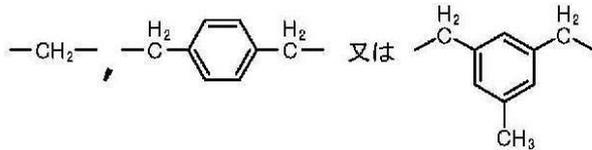


40

であり、

上記式 LM2 において、t は

【化 2 3】

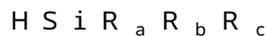


であり、

上記式 I M 2 ~ L M 2 において、n は 1 以上の整数であり、

上記式 F M 2 ~ L M 2 において、多数の N のうち少なくとも 1 つは $-(CH_2)_1CH_2-$ であり、ここで、1 は 1 ~ 8 の整数であり、少なくとも 1 つは $-COR_1-$ であり、
R₁ は炭素数 1 ~ 20 の脂肪族、芳香族又は脂環族炭化水素基であってもよく、残りの N は水素であってもよい。) 10

【式 3】



(上記式 3 において、R_a ~ R_c のうち少なくとも 1 つは C 1 - C 5 のアルコキシ基であり、残りは C 1 - C 10 のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状である。)

【0012】

さらに、本発明によると、上記式 A F ~ L F で構成される群から選択されるアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を含むエポキシ組成物が提供される。

【0013】

上記エポキシ組成物は、エポキシ化合物、硬化剤、及び充填剤を含むことができる。

【0014】

また、上記エポキシ組成物を含む電気電子材料が提供され、上記電気電子材料は、基板、フィルム、積層板、プリプレグ、プリント配線板、又はパッケージ材料であることができる。

【0015】

さらに、上記エポキシ組成物を含む接着剤及び塗料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】合成例 8 の化合物を含む物性例 1 8 及び 1 9 と、合成例 8 の化合物を含まない比較物性例 2 の C T E 値の変化を示すグラフである。 30

【発明を実施するための形態】

【0017】

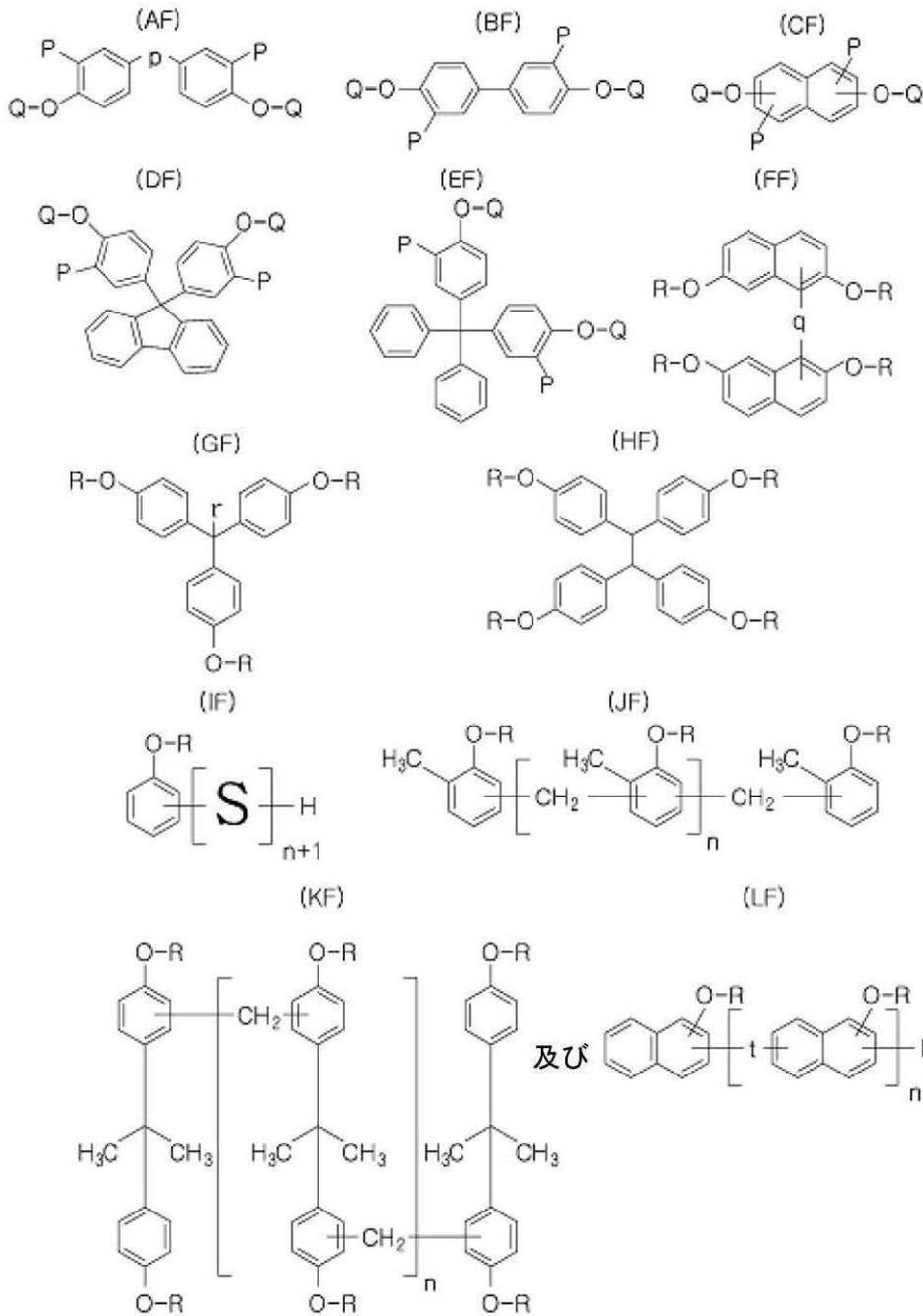
1. アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物

本発明によると、エポキシ組成物に配合して用いる場合には、低熱膨張特性を維持又は向上するだけでなく、低吸水性及びノ又は低誘電特性が向上するアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物が提供される。

【0018】

本発明によるアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物は、下記式 A F ~ L F で表される化合物であることができる。 40

【化24】



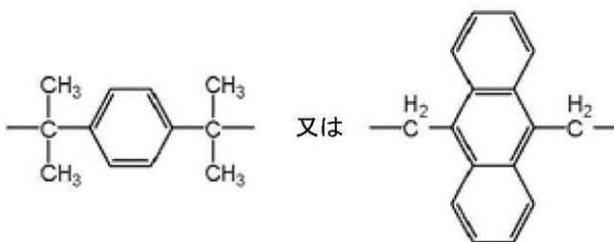
10

20

30

上記式 A F において、 - p - は、 - C (C H 3) 2 - 、 - C H 2 - 、 - C (C F 3) 2 - 、 - S - 、 - S O 2 - 、

【化25】



40

であり、

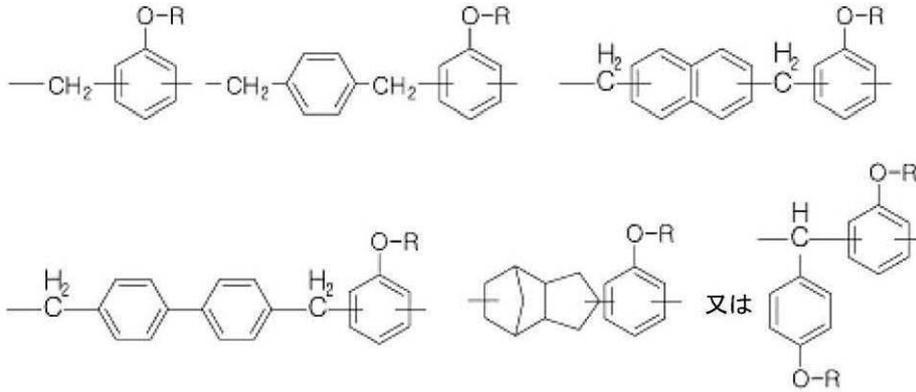
上記式 F F において、 - q - は、 - C H 2 - であるか、又は直接結合 (d i r e c t l i n k a g e) であり、

上記式 G F において、 r は、水素、ヒドロキシ基、C 1 - C 1 0 のアルキル基又は C 1

50

- C 1 0 の芳香族基、好ましくは C 6 - C 1 0 の芳香族基であり、
上記式 I F において、S は

【化 2 6】

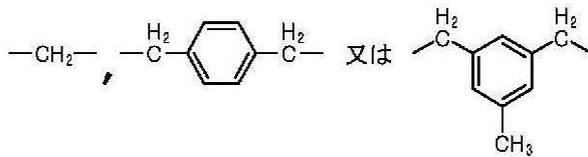


10

であり、

上記式 L F において、t は

【化 2 7】



20

であり、

上記式 I F ~ L F において、n は 1 以上の整数であり、好ましくは 1 ~ 1 0 0 の整数である。

上記式 A F ~ E F において、多数の P のうち少なくとも 1 つは $\text{---(CH}_2\text{)}_m\text{S i R a R b R c}$ であり、R a、R b、及び R c のうち少なくとも 1 つは C 1 - C 5 のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基であり、上記アルキル基及びアルコキシ基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。m は 3 ~ 1 0、好ましくは 3 ~ 6 の整数であり、残りの P は水素又は $\text{---(CH}_2\text{)}_1\text{CHCH}_2\text{---}$ のアルケニル基であり、ここで、1 は 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 の整数である。

30

上記式 A F ~ E F において、多数の Q のうち少なくとも 1 つは ---COR_1 であり、ここで、R₁ は C 1 ~ C 2 0 の脂肪族、脂環族、又は芳香族炭化水素基であってもよく、上記脂肪族炭化水素基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、好ましくは C 1 ~ C 1 0 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、C 5 ~ C 2 0 の置換又は非置換脂環族炭化水素基、C 5 ~ C 2 0 の置換又は非置換芳香族炭化水素基、例えば、置換又は非置換フェニル、又はナフタレンであってもよい。上記脂環族又は芳香族炭化水素基が置換される場合には、C 1 ~ C 1 0 のアルキル基で置換されることができる。多数の Q のうち残りは水素であることができる。

40

上記式 F F ~ L F において、多数の R のうち少なくとも 1 つは $\text{---(CH}_2\text{)}_m\text{S i R a R b R c}$ 又は $\text{---CONH(CH}_2\text{)}_m\text{S i R a R b R c}$ であり、ここで、R a、R b、及び R c のうち少なくとも 1 つは C 1 - C 5 のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基であり、上記アルキル基及びアルコキシ基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、m は 3 ~ 1 0、好ましくは 3 ~ 6 の整数であり、多数の R のうち少なくとも 1 つは ---COR_1 であり、R₁ は上記で定義されたとおりである。多数の R のうち残りはそれぞれ、独立して、水素又は $\text{---(CH}_2\text{)}_1\text{CHCH}_2\text{---}$ のアルケニル基であり、ここで、1 は 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 の整数である。

【0 0 1 9】

また、上記 R a、R b、及び R c はすべて炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基であってもよい。

50

【0020】

少なくとも1つの $-(CH_2)_m Si R a R b R c$ 又は $-CONH(CH_2)_m Si R a R b R c$ であるアルコキシシリル基、及び少なくとも1つの $-COR_1$ である活性エステル基を有する上記式 A F ~ L F は、優れた低吸湿性及び/又は低誘電特性を示すにもかかわらず、低熱膨張特性が低下しない特性を示す。一方、意図する低吸湿性及び/又は低誘電特性ならびに低熱膨張特性に応じて、上記式 A F ~ L F の化合物のアルコキシシリル基及び活性エステル基の数を調整することができる。一例として、上記式 A F ~ F F 及び H F の化合物は、1又は2個のアルコキシシリル基及び1又は2個の活性エステル基を有することができる。G F の化合物は、1個のアルコキシシリル基及び1個の活性エステル基、1個のアルコキシシリル基及び2個の活性エステル基、又は2個のアルコキシシリル基及び1個の活性エステル基を有することもできる。I F ~ L F の化合物は、繰り返し単位 n の数に応じて、多数のアルコキシシリル基及び活性エステル基を有することができ、例えば、1~5個のアルコキシシリル基及び1~5個の活性エステル基を有することができる。

10

【0021】

2. アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物の製造方法

本発明によると、上記本発明のアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物の製造方法が提供される。具体的には、上記式 A F ~ E F の化合物は下記（製造方法1）の方法により、上記式 F F ~ L F の化合物は下記（製造方法2）又は（製造方法3）の方法により製造することができる。

20

【0022】

(1) 製造方法1

上記式 A F ~ E F の化合物は、出発物質 1 - 1 のエステル化段階（第1 - 1段階）及びアルコキシシリル化段階（第1 - 2段階）で製造されることができる。

【0023】

第1 - 1段階であるエステル化段階では、出発物質 1 - 1 と、下記式1のアシル化合物 (acyl compound) 又は下記式2の酸無水物との反応により出発物質 1 - 1 のヒドロキシ基がエステル化して中間生成物 1 - 2 を形成する。

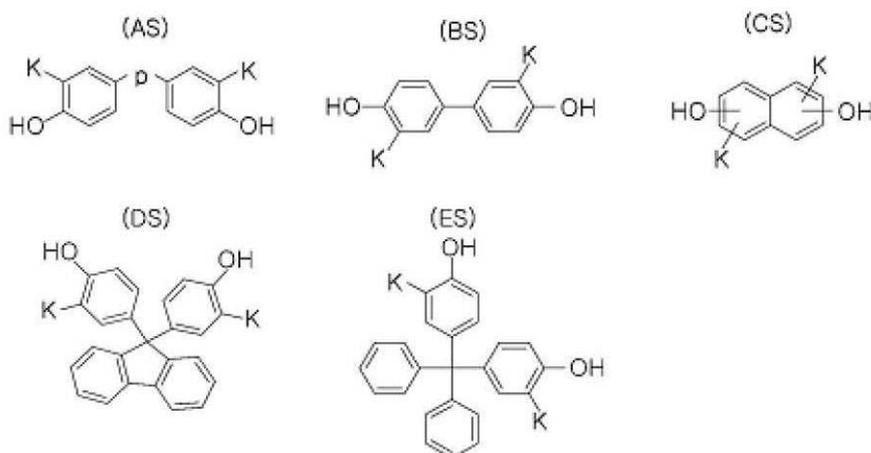
【0024】

出発物質 1 - 1 は、下記式 A S ~ E S で表される化合物であることができる。

30

【化28】

[出発物質 1 - 1]



40

上記式 A S ~ E S において、Kのうち少なくとも1つは $-(CH_2)_1 CHCH_2$ であり、ここで、1は1~8、好ましくは1~4の整数であり、残りは水素であり、

上記式 A S において、 $-p-$ は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、

【化 2 9】



である。

[式 1]



[式 2]



上記式 1 において、X は、Cl、Br、又は I のようなハロゲン、 $-O-SO_2-CH_3$ 、 $-O-SO_2-CF_3$ 、又は $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ である。

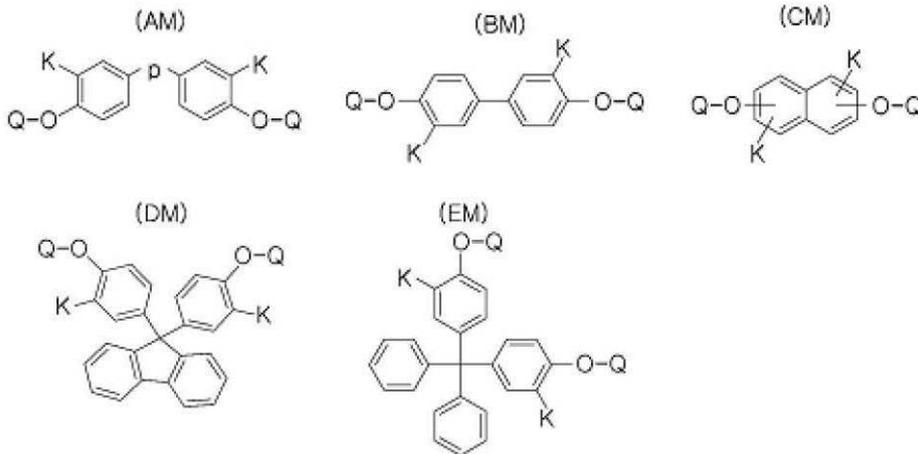
上記式 1 及び式 2 において、 R_1 は C1 ~ C20 の脂肪族、脂環族、又は芳香族炭化水素基であってもよく、上記脂肪族炭化水素基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、好ましくは C1 ~ C10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、C5 ~ C20 の置換又は非置換脂環族炭化水素基、C5 ~ C20 の置換又は非置換芳香族炭化水素基、例えば、置換又は非置換フェニル、又はナフタレンであってもよい。上記脂環族又は芳香族炭化水素基が置換される場合には、C1 ~ C10 のアルキル基で置換されることができる。

【0025】

上記中間生成物 1 - 2 は、下記式 AM ~ EM で表される化合物であることができる。

【化 3 0】

[中間生成物 1 - 2]



上記式 AM ~ EM において、K のうち少なくとも 1 つは $-(CH_2)_1CHCH_2$ であり、ここで、1 は 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、残りは水素であることができる。また、Q のうち少なくとも 1 つは $-COR_1$ であり、 R_1 は上記で定義されたとおりであり、残りは水素であることができる。

上記式 AM において、 $-p-$ は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、

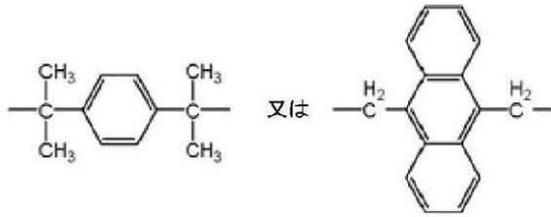
10

20

30

40

【化 3 1】



である。

【0026】

上記反応物は、化学量論的当量比で反応するものであって、これを考慮して、出発物質 1 - 1 とアシル化合物 (acyl compound) 又は酸無水物を当量比で反応させることにより所望の中間生成物 1 - 2 が得られる。例えば、出発物質 1 - 1 とアシル化合物 (acyl compound) 又は酸無水物は、上記出発物質 1 - 1 のヒドロキシ基 1 当量に対して、アシル基 (acyl group) 又は酸無水物のカルボニル基 0 . 0 1 ~ 1 当量になるように反応させて中間生成物 1 - 2 を得ることができる。

10

【0027】

上記エステル化段階における反応は、塩基及び任意の溶媒の存在下で行うことができる。使用可能な塩基の例として、これに限定されるものではないが、例えば、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 NaH 、ピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンを挙げることができる。これらの塩基は、単独で、あるいは 2 種類以上がともに用いられることができる。塩基は、上記出発物質 1 - 1 のヒドロキシ基 1 当量に対して 0 . 1 当量 ~ 5 当量で用いることが反応効率の面からよい。

20

【0028】

溶媒は、必要に応じて任意に用いることができる。別の溶媒がなくても、反応温度で反応物の粘度が反応の進行に適する場合には溶媒を用いなくてもよい。すなわち、反応物の混合及び攪拌が溶媒なしでスムーズに進行することができる程度に反応物の粘度が低くなると別の溶媒を必要としない。これは、当業者が容易に判断することができるものである。溶媒を用いる場合、可能な溶媒としては、反応物を十分に溶解することができ、反応に如何なる悪影響を及ぼすことなく、反応後に容易に除去されることができるものであれば、如何なる有機溶媒を用いてもよい。これに特に限定されるものではないが、例えば、アセトニトリル、THF (tetrahydrofuran)、MEK (methyl ethyl ketone)、DMF (dimethyl formamide)、DMSO (dimethyl sulfoxide)、塩化メチレン (MC)、及びトルエンなどが用いられることができる。これらの溶媒は、単独で、あるいは 2 つ以上がともに用いられることができる。溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、反応物が十分に溶解され、反応に好ましくない影響を及ぼさない範囲で適量及び / 又は適切な濃度で用いられることができる。尚、この技術分野における技術者は、これを考慮して適宜選択することができる。

30

【0029】

エステル化段階における反応の反応温度及び反応時間は、反応物の種類に応じて異なり得るが、例えば、 $-20 \sim 100$ で 1 時間 ~ 120 時間の間反応させることにより、上記反応を完了させることができる。ここで、反応効率の面から、上記温度及び時間の範囲で反応させることが好ましい。

40

【0030】

第 1 - 2 段階であるアルコキシシリル化段階では、エステル化した上記中間生成物 1 - 2 とアルコキシシランとの反応により、本発明によるアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物、具体的には、上記式 A F ~ E F で表される化合物が得られる。

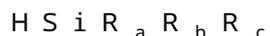
【0031】

アルコキシシリル化段階の反応において、中間生成物 1 - 2 と下記式 3 のアルコキシシランは、中間生成物 1 - 2 のアルケニル基とアルコキシシランが化学量論に基づいて当量

50

比で反応する。したがって、これを考慮し、上記中間生成物 1 - 2 のアルケニル基 1 当量に対して、下記式 3 のアルコキシシランが 0 . 1 当量 ~ 5 当量になるように、中間生成物 1 - 2 と下記式 3 のアルコキシシランとを反応させる。

[式 3]



上記式 3 において、 $R _ a \sim R _ c$ のうち少なくとも 1 つは C 1 - C 5 のアルコキシ基、残りは C 1 - C 1 0 のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。

【 0 0 3 2 】

第 1 - 2 段階における反応の反応温度及び反応時間は、反応物に応じて異なるが、例えば、 $- 2 0 \sim 1 2 0$ で 1 時間 ~ 7 2 時間の間反応させることで、アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物が得られる。ここで、反応効率の面から、上記温度及び時間反応させることが好ましい。

10

【 0 0 3 3 】

上記アルコキシシリル化段階は、白金触媒の存在下で行われる。上記アルコキシシリル化反応で用いられることができる白金触媒としては、これに限定されるものではないが、例えば、 $P t O _ 2$ 又は $H _ 2 P t C l _ 6$ (Chloroplatinic acid) の白金触媒を用いることができる。白金触媒は、中間生成物 1 - 2 のアルケニル基 1 当量に対して、 $1 \times 1 0 ^ { - 4 } \sim 1 \times 1 0 ^ { - 2}$ 当量で用いることが反応効率の面から好ましい。

【 0 0 3 4 】

20

上記アルコキシシリル化段階の反応において、溶媒は、必要に応じて任意に用いることができる。例えば、上記アルコキシシリル化段階の反応において、別の溶媒がなくても反応温度で反応物の粘度が反応の進行に適する場合には、溶媒を使用しなくてもよい。すなわち、反応物の混合及び攪拌が溶媒なしでスムーズに進行することができる程度に反応物の粘度が低くなると、別の溶媒を必要としない。これは当業者が容易に判断することができる。溶媒を用いる場合、可能な溶媒としては、反応物を十分に溶解することができ、反応に如何なる悪影響を及ぼすことなく、反応後に容易に除去されることができるものであれば、如何なる非プロトン性溶媒 (aprotic solvent) を用いてもよい。これに限定されるものではないが、例えば、トルエン、アセトニトリル、THF (tetrahydrofuran)、MEK (methyl ethyl ketone)、DMF (dimethyl formamide)、DMSO (dimethyl sulfoxide)、塩化メチレン (MC) などが用いられることができる。これらの溶媒は、単独で、あるいは 2 つ以上がともに用いられることができる。溶媒の使用量は、特に限定されず、反応物が十分に溶解され、反応に好ましくない影響を及ぼさない範囲で適量及び / 又は適切な濃度で用いられることができる。尚、この技術分野の技術者は、これを考慮して適宜選択することができる。

30

【 0 0 3 5 】

(2) 製造方法 2

上記式 F F ~ L F の化合物は、エステル化段階 (第 2 - 1 段階) 及びアルコキシシリル化段階 (第 2 - 2 段階) を含む (製造方法 2) の方法で製造されることができる。

40

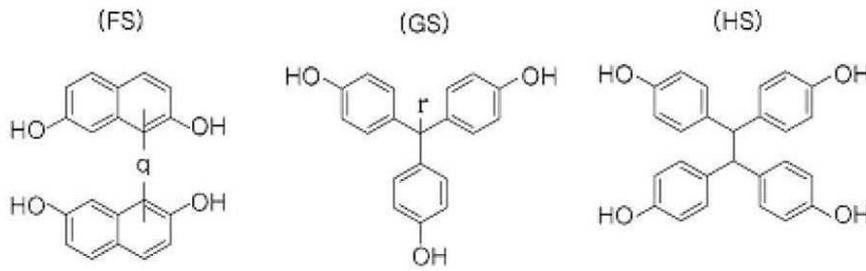
【 0 0 3 6 】

第 2 - 1 段階であるエステル化段階では、出発物質 2 - 1 と、上記式 1 のアシル化合物 (acyl compound) 又は上記式 2 の酸無水物との反応により出発物質 2 - 1 のヒドロキシ基がエステル化した中間生成物 2 - 2 が得られる。

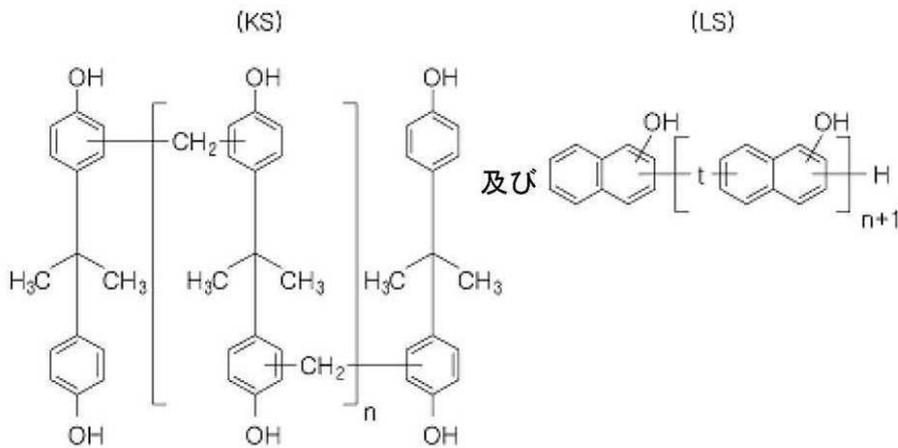
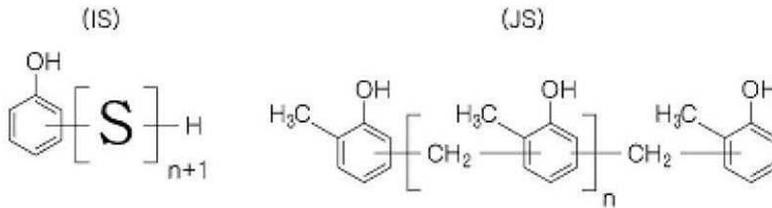
【 0 0 3 7 】

上記出発物質 2 - 1 は、下記式 F S ~ L S で表されることができる。

【化32】
[出発物質2-1]



10



20

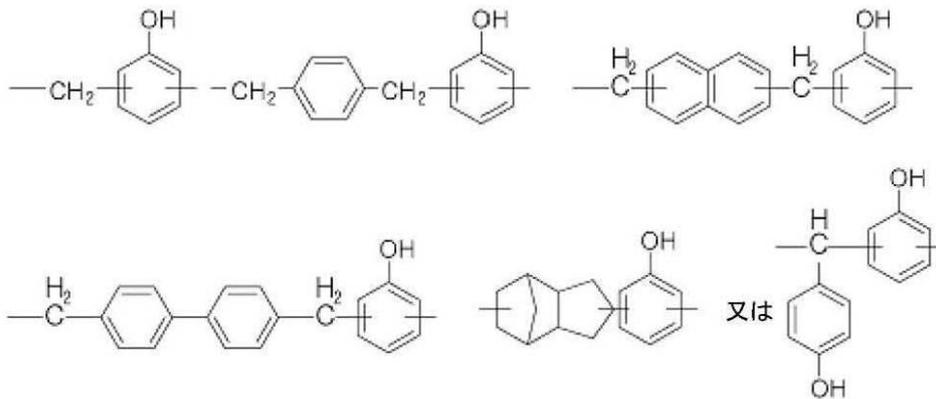
上記式FSにおいて、-q-は、-CH₂-であるか、又は直接結合(direct linkage)であり、

30

上記式GSにおいて、rは、水素、ヒドロキシ基、C1~C10のアルキル基又はC1-C10の芳香族基、好ましくはC6-C10の芳香族基であり、

上記式ISにおいて、Sは

【化33】

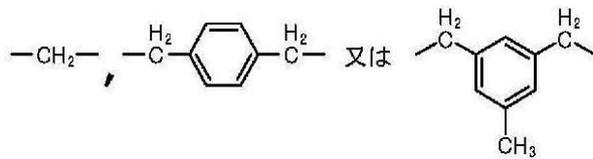


40

であり、

上記式LSにおいて、tは

【化34】



であり、

上記式 I S ~ L S において、n は 1 以上の整数であり、好ましくは 1 ~ 100 の整数である。

【0038】

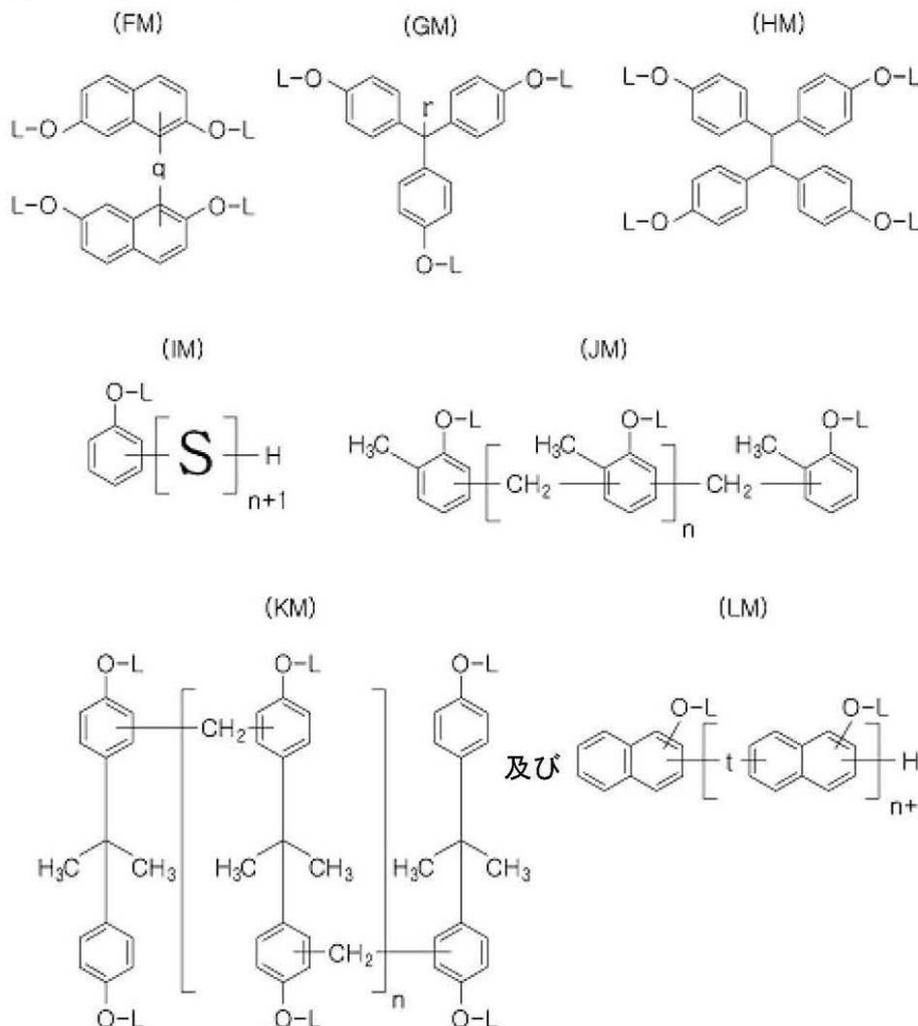
第 2 - 1 段階であるエステル化段階は、出発物質として上記出発物質 2 - 1 が用いられたことを除いては、上記（製造方法 1）の第 1 - 1 段階であるエステル化段階と同一である。

【0039】

中間生成物 2 - 2 は、下記式 FM ~ LM で表されることができる。

【化35】

[中間生成物 2 - 2]



上記式 FM において、- q - は、- CH₂ - であるか、又は直接結合 (direct linkage) であり、

上記式 GM において、r は、水素、ヒドロキシ基、C1 ~ C10 のアルキル基又は C1 - C10 の芳香族基、好ましくは C6 - C10 の芳香族基であり、

上記式 IM において、S は

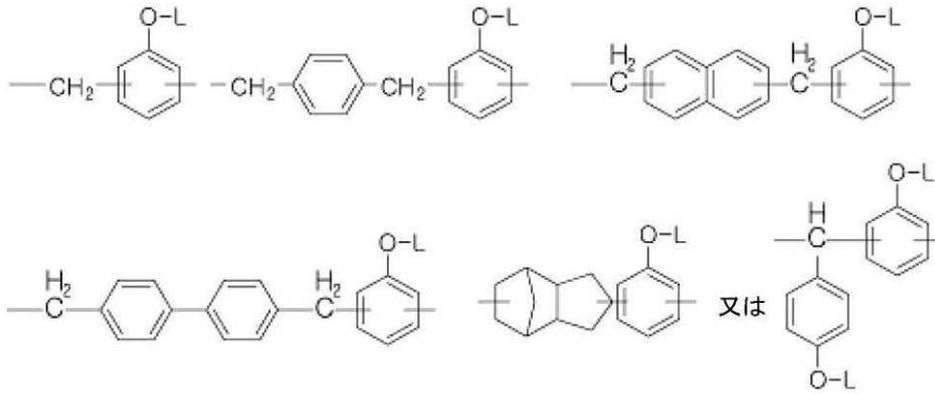
10

20

30

40

【化36】

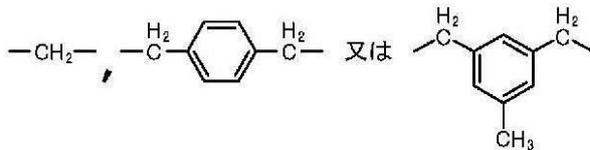


10

であり、

上記式LMにおいて、tは

【化37】



であり、

上記式IM～LMにおいて、nは1以上の整数、好ましくは1～100の整数であることができる。

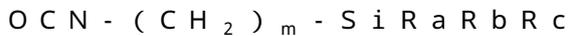
上記式FM～LMにおいて、Lのうち少なくとも1つは-COR₁であり、ここで、R₁は上記で定義されたとおりであり、残りのLは水素であることができる。

【0040】

第2-2段階であるアルコキシシリル化段階では、上記中間生成物2-2と下記式4のイソシアネート系シランカップリング剤との反応により、本発明のアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物、具体的には、多数のRのうち少なくとも1つは-CO NH(CH₂)_m Si R a R b R c (ここで、m、R a、R b、及びR cは上記で定義されたとおりである)であり、多数のRのうち少なくとも1つは-COR₁であり、ここで、R₁は上記で定義されたとおりであり、多数のRのうち残りのRは水素であることができる、上記式FF～IFで表される化合物が得られる。

30

【式4】



上記式4において、R a～R cのうち少なくとも1つは炭素数1～5のアルコキシ基であり、残りは炭素数1～10のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、mは3～10の整数、好ましくは3～6の整数である。

【0041】

上記アルコキシシリル化段階において、上記中間生成物2-2と上記式4のイソシアネート系アルコキシシランは化学量論に基づいて当量比で反応するため、これを考慮し、例えば、上記中間生成物2-2のヒドロキシ基1当量に対して、上記式4のイソシアネート系アルコキシシランが0.01当量～1当量になるように反応させることができる。上記アルコキシシリル化段階は、-20～120で1時間～72時間の間反応させることにより行うことができる。ここで、反応効率の面から、上記温度及び時間反応させることが好ましい。

40

【0042】

上記アルコキシシリル化段階における反応は、必要に応じて、塩基の存在下で行うことができる。この場合、別の塩基を用いなくても反応の進行が、反応速度が多少遅くなる可能性がある。塩基を用いる場合には反応速度をより速くすることができる。使用可能な塩

50

基の例として、これに限定されるものではないが、例えば、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、ピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどを挙げることができる。これらの塩基は、単独で、あるいは2つ以上がともに用いられることができる。塩基を用いる場合、塩基は、上記出発物質2-2のヒドロキシ基1当量に対して0.1当量～5当量で用いることが反応効率の面からよい。

【0043】

上記アルコキシシリル化段階における溶媒は、必要に応じて任意に用いることができる。例えば、上記アルコキシシリル化段階における反応に関連し、別の溶媒がなくても、反応温度で反応物の粘度が反応の進行に適する場合には溶媒を用いなくてもよい。すなわち、反応物の混合及び攪拌が溶媒なしでスムーズに進行することができる程度に反応物の粘度が低くなると別の溶媒を必要としない。これは、当業者が容易に判断することができるものである。溶媒を用いる場合、可能な溶媒としては、反応物を十分に溶解することができる、反応に如何なる悪影響を及ぼすことなく、反応後に容易に除去されることができるものであれば、如何なる非プロトン性溶媒 (aprotic solvent) を用いてもよい。これに限定されるものではないが、例えば、トルエン、アセトニトリル、THF (tetrahydrofuran)、MEK (methyl ethyl ketone)、DMF (dimethyl formamide)、DMSO (dimethyl sulfoxide)、塩化メチレン (MC) などが用いられることができる。これらの溶媒は、単独で、あるいは2つ以上がともに用いられることができる。溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、反応物が十分に溶解され、反応に好ましくない影響を及ぼさない範囲で適量を用いることができ、この技術分野における技術者は、これを考慮して適宜選択することができる。

【0044】

(3) 製造方法3

上記式FF～LFの化合物は、出発物質3-1のアルケニル化段階(第3-1段階)、エステル化段階(第3-2段階)、及びアルコキシシリル化段階(第3-3段階)を含む(製造方法3)の方法で製造されることができる。

【0045】

上記第3-1段階である出発物質3-1のアルケニル化段階の反応は、出発物質3-1と下記式5のアルケニル化合物とを反応させることで行う。出発物質3-1と下記式5のアルケニル化合物は化学量論的当量比で反応する。したがって、これを考慮し、例えば、出発物質3-1及びアルケニル化合物は、上記アルケニル化合物が出発物質3-1のヒドロキシ基1当量に対して、アルケニル基0.01～1当量未満になるように反応させることができる。

【0046】

上記出発物質3-1は、上記出発物質2-1と同一であり、具体的には、上記式FS～ISで表される化合物であることができる。

【0047】

[式5]



上記式5において、1は1～8の整数であり、好ましくは1～4の整数であり、Xは、Cl、Br、又はIのようなハロゲン、 $O-SO_2-CH_3$ 、 $-O-SO_2-CF_3$ 、又は $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$ である。

【0048】

上記アルケニル化段階における反応の反応温度及び反応時間は、反応物の種類に応じて異なるが、例えば、 $-20 \sim 100$ で1時間～120時の間反応させることにより中間生成物3-2(1)が得られる。上記中間生成物3-2(1)は、下記式FM1～LM1で表されることができる。

【0049】

10

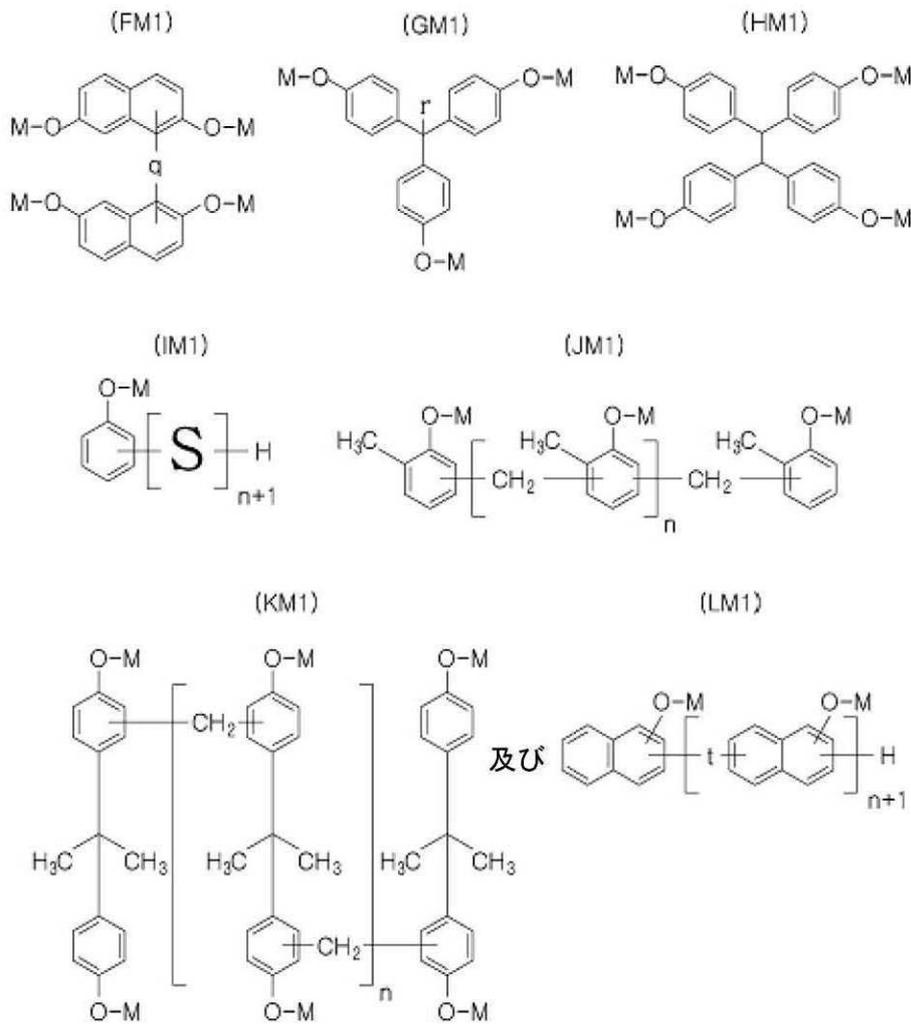
20

30

40

【化 3 8】

[中間生成物 3-2 (1)]



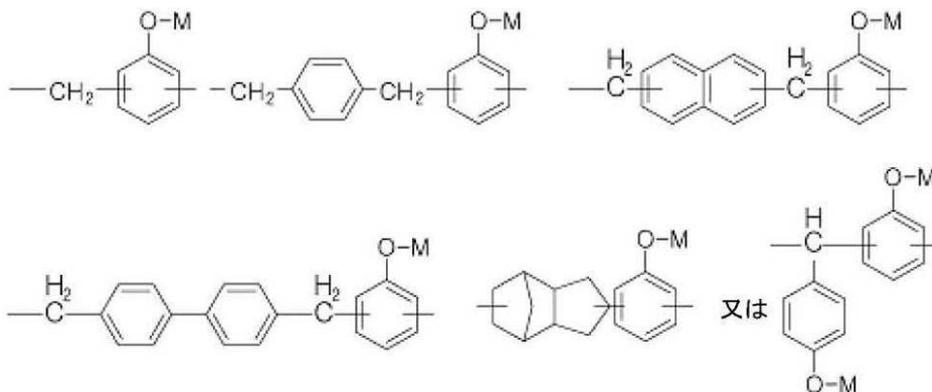
10

20

30

上記式 FM1 において、- q - は、- CH₂ - であるか、又は直接結合 (direct linkage) であり、
 上記式 GM1 において、r は、水素、ヒドロキシ基、C1 - C10 のアルキル基又は C1 - C10 の芳香族基、好ましくは C6 - C10 の芳香族基であり、
 上記式 IM1 において、S は

【化 3 9】

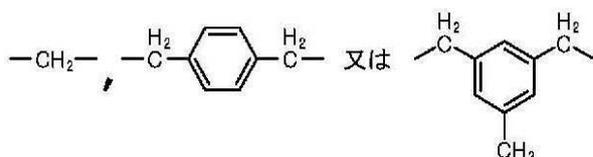


40

であり、

上記式 LM1 において、t は

【化40】



であり、

上記式 I M 1 ~ L M 1 において、n は 1 以上の整数、好ましくは 1 ~ 100 の整数であることができる。

上記式 F M 1 ~ L M 1 において、M のうち少なくとも 1 つは $\text{---(CH}_2\text{)}_1\text{CHCH}_2\text{---}$ であり、ここで、1 は 1 ~ 8 の整数、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、残りの M は水素であることができる。

【0050】

上記アルケニル化段階は、塩基及び任意の溶媒の存在下で行うことができる。使用可能な塩基の例として、これに限定されるものではないが、例えば、KOH、NaOH、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 KHCO_3 、 NaHCO_3 、NaH、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンを挙げることができる。これらの塩基は、単独で、あるいは 2 つ以上がともにも用いられることができる。塩基は、上記出発物質 3 - 1 のヒドロキシ基 1 当量に対して 0.1 当量 ~ 5 当量で用いることが反応効率の面からよい。

【0051】

上記アルケニル化段階の反応における溶媒は、必要に応じて任意に用いることができる。例えば、アルケニル化段階の反応において、別の溶媒がなくても、反応温度で反応物の粘度が反応の進行に適する場合には溶媒を用いなくてもよい。すなわち、反応物の混合及び攪拌が溶媒なしでスムーズに進行することができる程度に反応物の粘度が低くなると別の溶媒を必要としない。これは、当業者が容易に判断することができるものである。溶媒を用いる場合、可能な溶媒としては、反応物を十分に溶解することができ、反応に如何なる悪影響を及ぼすことなく、反応後に容易に除去されることができるものであれば、如何なる有機溶媒を用いてもよい。これに特に限定されるものではないが、例えば、アセトニトリル、THF (tetrahydrofuran)、MEK (methyl ethyl ketone)、DMF (dimethyl formamide)、DMSO (dimethyl sulfoxide)、塩化メチレン (MC)、 H_2O 、アルコール類、及びトルエンなどが用いられることができる。これらの溶媒は、単独で、あるいは 2 つ以上がともにも用いられることができる。溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、反応物が十分に溶解され、反応に好ましくない影響を及ぼさない範囲で適量及び / 又は適切な濃度で用いられることができ、この技術分野における技術者は、これを考慮して適宜選択することができる。

【0052】

第 3 - 2 段階のエステル化段階及び第 3 - 3 段階のアルコキシシリル化段階は、製造方法 1 の第 1 - 1 段階のエステル化段階及び第 1 - 2 段階のアルコキシシリル化段階とそれぞれ同一である。

【0053】

具体的には、第 3 - 2 段階であるエステル化段階では、第 3 - 1 段階で得られた中間生成物 3 - 2 (1) と、上記式 1 のアシル化合物 (acyl compound) 又は式 2 の酸無水物との反応により、中間生成物 3 - 2 (1) をエステル化して中間生成物 3 - 2 (2) を得る。第 3 - 2 段階は、中間生成物 3 - 2 (1) と、上記式 1 のアシル化合物 (acyl compound) 又は式 2 の酸無水物とを反応させること以外には、上記第 1 - 1 段階であるエステル化段階の反応と同一である。第 3 - 2 段階で得られる中間生成物 3 - 2 (2) は、下記式 F M 2 ~ L M 2 で表される化合物であることができる。

【0054】

10

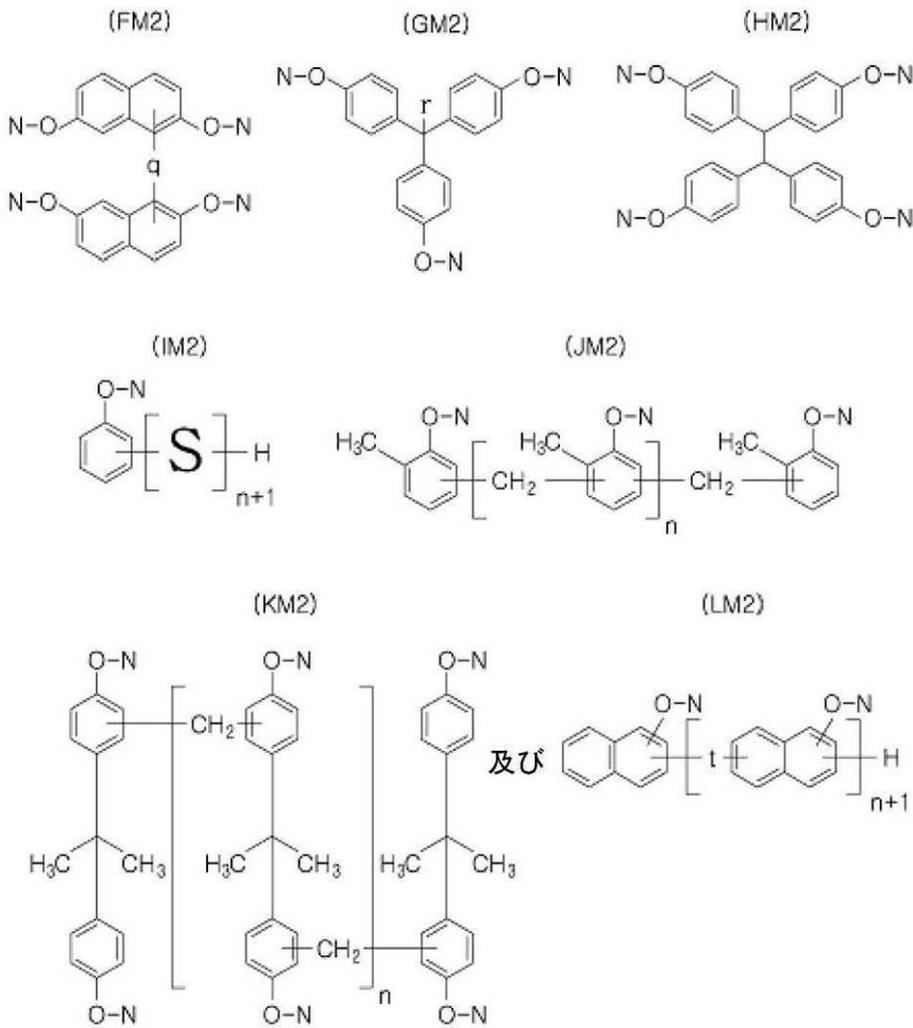
20

30

40

【化 4 1】

[中間生成物 3-2 (2)]



10

20

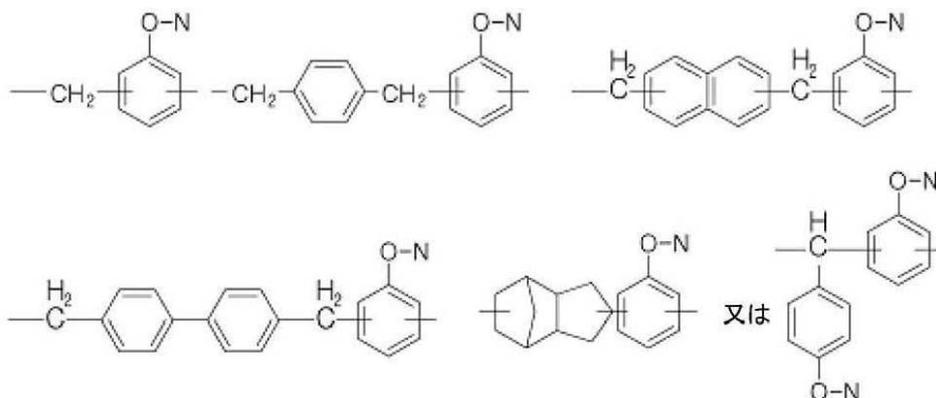
30

上記式 FM2 において、- q - は、- CH₂ - であるか、又は直接結合 (direct linkage) であり、

上記式 GM2 において、r は、水素、ヒドロキシ基、C1 - C10 のアルキル基又は C1 - C10 の芳香族基、好ましくは C6 - C10 の芳香族基であり、

上記式 IM2 において、S は

【化 4 2】

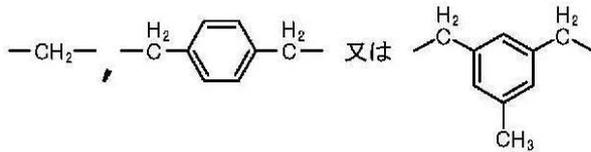


40

であり、

上記式 LM2 において、t は

【化43】



であり、

上記式 I M 2 ~ L M 2 において、 n は 1 以上の整数、好ましくは 1 ~ 100 の整数であることができる。

上記式 F M 2 ~ L M 2 の N のうち少なくとも 1 つは $-(CH_2)_1CHCH_2$ であり、ここで、 1 は 1 ~ 8 の整数、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、少なくとも 1 つは $-COR_1$ であり、ここで、 R_1 は上記で定義されたとおりであり、残りの N は水素であることができる。

10

【0055】

第 3 - 3 段階であるアルコキシシリル化段階は、上記中間生成物 3 - 2 (2) と、上記式 3 のアルコキシシランとを反応させること以外には、上記第 1 - 2 段階であるアルコキシシリル化段階の反応と同一である。上記第 3 - 3 段階であるアルコキシシリル化段階の反応により、本発明のアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物、具体的には、多数の R のうち少なくとも 1 つは $-(CH_2)_mSiRaRbRc$ (m 、 Ra 、 Rb 、及び Rc は上記で定義されたとおりである) であり、多数の R のうち少なくとも 1 つは $-CO-R_1$ であり、ここで、 R_1 は上記で定義されたとおりであり、多数の R のうち残りはそれぞれ、独立して、水素又は $-(CH_2)_1CHCH_2$ (ここで、 1 は上記で定義されたとおりである) のアルケニル基であることができる、上記式 F F ~ I F で表される化合物が得られる。

20

【0056】

3 . アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を含む組成物

本発明によると、上記アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を含む組成物が提供される。本発明の上記アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物は、エポキシ組成物の物性、具体的には、低吸湿性及び/又は低誘電特性を改善させるために配合されるものであって、従来の技術分野において知られている如何なるエポキシ組成物に配合されてもよく、本発明のアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物が配合されることができるエポキシ組成物は特に限定されるものではない。

30

【0057】

例えば、上記アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物は、エポキシ化合物、硬化剤及び充填剤を含むエポキシ組成物への添加剤として用いることができる。

【0058】

上記アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を含むエポキシ組成物における上記エポキシ化合物は、この技術分野において一般に知られている如何なるエポキシ化合物であってもよい。これに限定されるものではないが、上記エポキシ化合物の例として、グリシジルエーテル系、グリシジル系、グリシジリアミン系、及びグリシジルエステル系エポキシ化合物で構成される群から選択される少なくとも 1 種であることができる。また、例えば、上記エポキシ化合物は、ビスフェノール系、ピフェニル系、ナフタレン系、ベンゼン系、チオジフェノール系、フルオレン系、アントラセン系、イソシアヌレート系、トリフェニルメタン系、1, 1, 2, 2 - テトラフェニルエタン系、テトラフェニルメタン系、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン系、アミノフェノール系、脂環族系、脂肪族系、及びノボラック系エポキシ化合物で構成される群から選択される少なくとも 1 種であることができる。上記エポキシ化合物は、少なくとも 1 つのアルコキシシリル基を有するものであってよく、又はアルコキシシリル基を有さないものであってよく。さらに、上記少なくとも 1 つのアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、例えば、ビスフェノール系、ピフェニル系、ナフタレン系、ベンゼン系、チオジフェノール系、フルオ

40

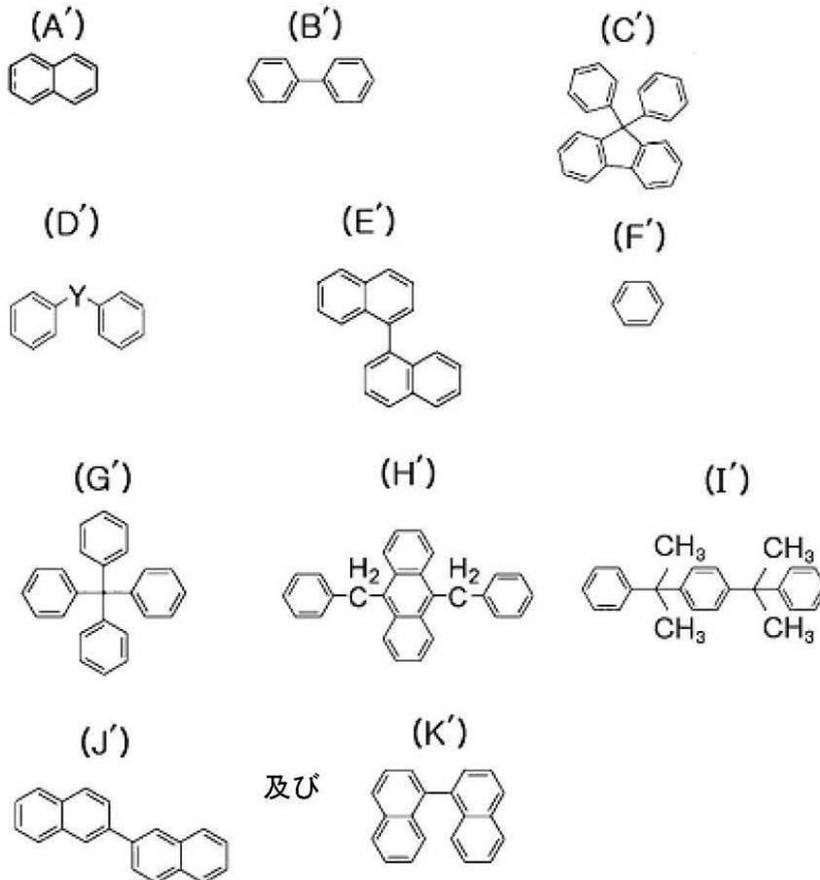
50

レン系、アントラセン系、イソシアヌレート系、トリフェニルメタン系、1,1,2,2-テトラフェニルエタン系、テトラフェニルメタン系、4,4'-ジアミノジフェニルメタン系、アミノフェノール系、脂環族系、脂肪族系、及びノボラック系で構成される群から選択されるコア構造を有することができる。より具体的には、上記少なくとも1つのアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、例えば、本出願人の韓国特許出願第2012-0093320号公報、第2013-0027308号公報、第2013-0035546号公報、第2013-0078347号公報、第2013-0111473号公報、第2014-0021884号公報、及び/又は第2014-0175937号公報に記載されたものであってもよい。

【0059】

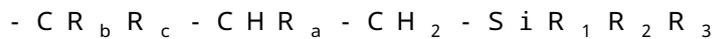
上記韓国特許出願第2012-0093320号公報のうち少なくとも1つのアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、例えば、下記式A'~K'で構成される群から選択されるコアに、少なくとも1つの下記式S1の置換基及び2つの下記式S2のエポキシ基を含むアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物であることができる。

【化44】



(上記式D'において、Yは、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ である。)

[式S1]



(上記式S1において、上記 R_a 、 R_b 、及び R_c はそれぞれ、独立して、H又は炭素数1~6のアルキル基であり、 R_1 ~ R_3 のうち少なくとも1つは炭素数1~6のアルコキシ基であり、残りは炭素数1~10のアルキル基であり、上記アルキル基及びアルコキシ基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。)

10

20

30

40

【化45】

【式S2】

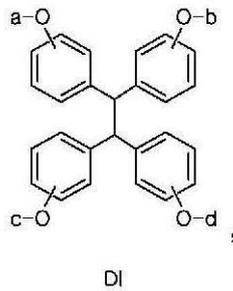
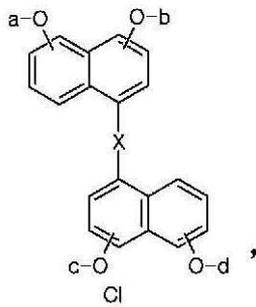
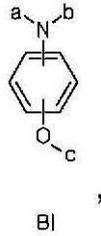
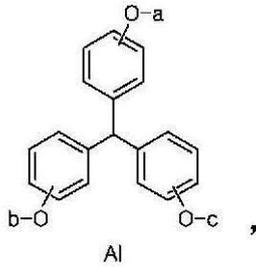


【0060】

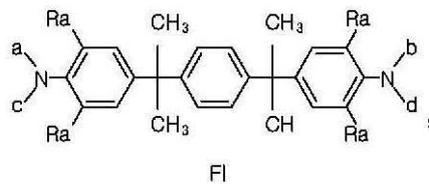
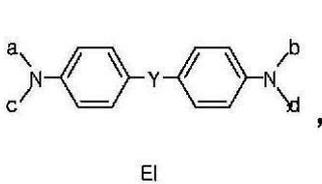
上記韓国特許出願第2013-0027308号公報のうち少なくとも1つのアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、例えば、下記式A I ~ H Iで構成される群から選択されるアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物であることができる。

【化46】

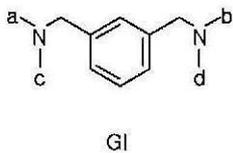
10



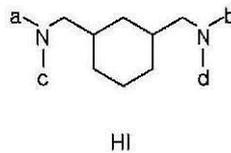
20



30



及び



40

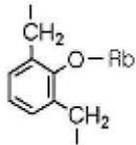
(上記式A I又は式B Iの置換基a ~ cのうち1又は2は下記式S 1であり、1または2は下記式S 2又は式S 3であり、残りは水素又は $-(CH_2)_z-CH=CH_2$ (式中zは3 ~ 10の整数である)であってもよく、

上記式C I ~ H Iの置換基a ~ dのうち1 ~ 3は下記式S 1であり、1 ~ 3は下記式S 2又は式S 3であり、残りは水素又は $-(CH_2)_z-CH=CH_2$ (式中zは3 ~ 10の整数である)であってもよく、

上記式B Iは、酸素のメタ位置で直鎖状又は分岐鎖状のC 1 - C 10のアルキル基で置換されることができ、

上記式C Iにおいて、Xは、単一結合、 $-CH_2-$ 又は

【化 4 7】



(R b は H もしくは C 1 - C 3 のアルキル基である) であり、

上記式 E I において、 Y は、 - C H ₂ - 、 - C (C H ₃) ₂ - 、 - C (C F ₃) ₂ - 、
- S - 又は - S O ₂ - であり、

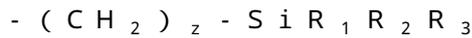
上記式 F I において、 R a は H もしくは C 1 - C 3 のアルキル基である。)

【化 4 8】

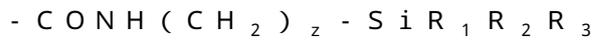
[式 S 1]



[式 S 2]



[式 S 3]



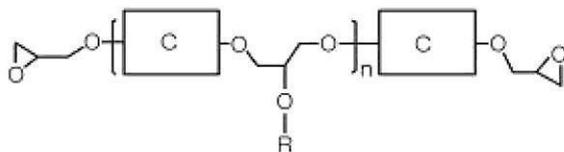
(上記式 S 2 及び式 S 3 において、 R ₁ ~ R ₃ のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 1 0 のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基であり、上記アルキル基及びアルコキシ基は直鎖状又は分岐鎖状であり、 z は 3 ~ 1 0 の整数である。)

【 0 0 6 1 】

上記韓国特許出願第 2 0 1 3 - 0 0 3 5 5 4 6 号公報のアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、下記式 1 のアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物であることができる。

【化 4 9】

[式 1]



(上記式 1 において、上記コアユニット C は下記式 2 - 1 ~ 2 - 5 の構造からそれぞれ独立して選択され、上記式 1 に存在する多数のコアユニット C における、それぞれのコアユニット C は互いに同一であってもよく、又は異なってもよく、

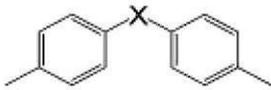
10

20

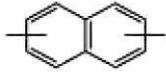
30

【化 5 0】

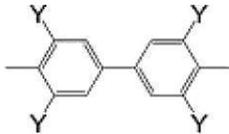
[式 2 - 1]



[式 2 - 2]

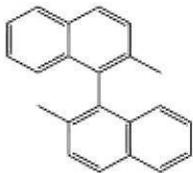


[式 2 - 3]



10

[式 2 - 4]



20

[式 2 - 5]



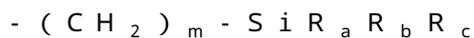
上記式 2 - 1 において、X は、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ であり、

30

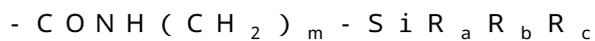
上記式 2 - 3 において、Y は、H 及び C 1 ~ C 5 のアルキル基で構成される群からそれぞれ独立して選択され、

n は 1 ~ 10 の整数であり、n が 1 である場合、R は下記式 3 a 又は式 3 b の構造であり、n が 2 以上である場合、多数の R のうち少なくとも 1 つは下記式 3 a 又は式 3 b の構造であり、残りは水素であり、上記式 1 のエポキシ化合物のうちコアユニットはすべて、X が $-C(CH_3)_2-$ であり、R が下記式 3 b である、上記式 2 - 1 のエポキシ化合物は除外される。

[式 3 a]



[式 3 b]



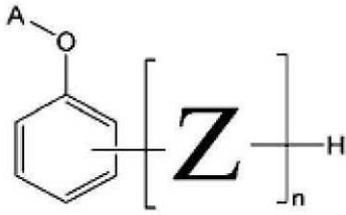
40

(上記式 3 a 及び式 3 b において、 $R_a \sim R_c$ のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、m は 3 ~ 10 の整数である。)

【0 0 6 2】

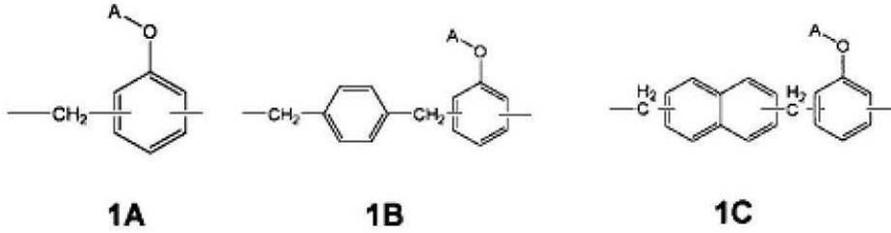
上記韓国特許出願第 2 0 1 3 - 0 0 7 8 3 4 7 号公報のアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、下記式 I - 1 ~ I - 4 で構成される群から選択される少なくとも 1 つのアルコキシシリル基を有するノボラック系エポキシ化合物であることができる。

【化 5 1】

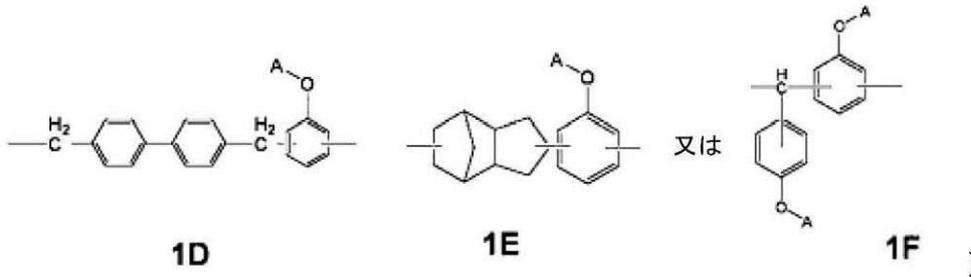


(上記式 I - 1 において、Z は、下記式 1 A ~ 1 F で構成される群のうち 1 つである。)

【化 5 2】



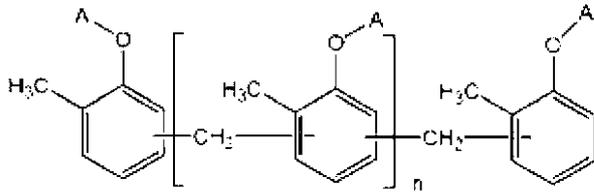
10



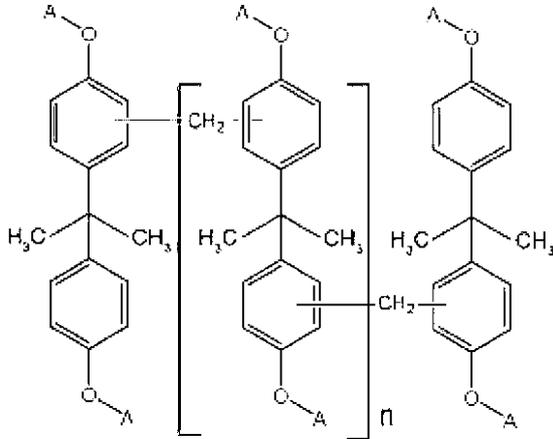
20

【化53】

【式I-2】



【式I-3】

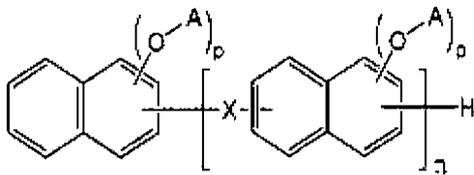


10

20

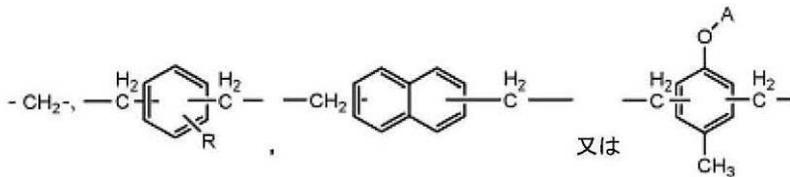
、及び

【式I-4】



(式において、xは

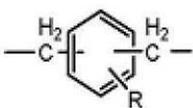
【化54】



30

であり、

【化55】



におけるRはC1 - C10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。) 40

(上記式I-1~I-4において、多数のAのうち少なくとも2つは下記式A2の構造であり、少なくとも1つは下記式A3又は式A4であり、少なくとも1つがA3である場合、残りのAは下記式B3又は水素であり、少なくとも1つがA4である場合、残りのAは水素であり、

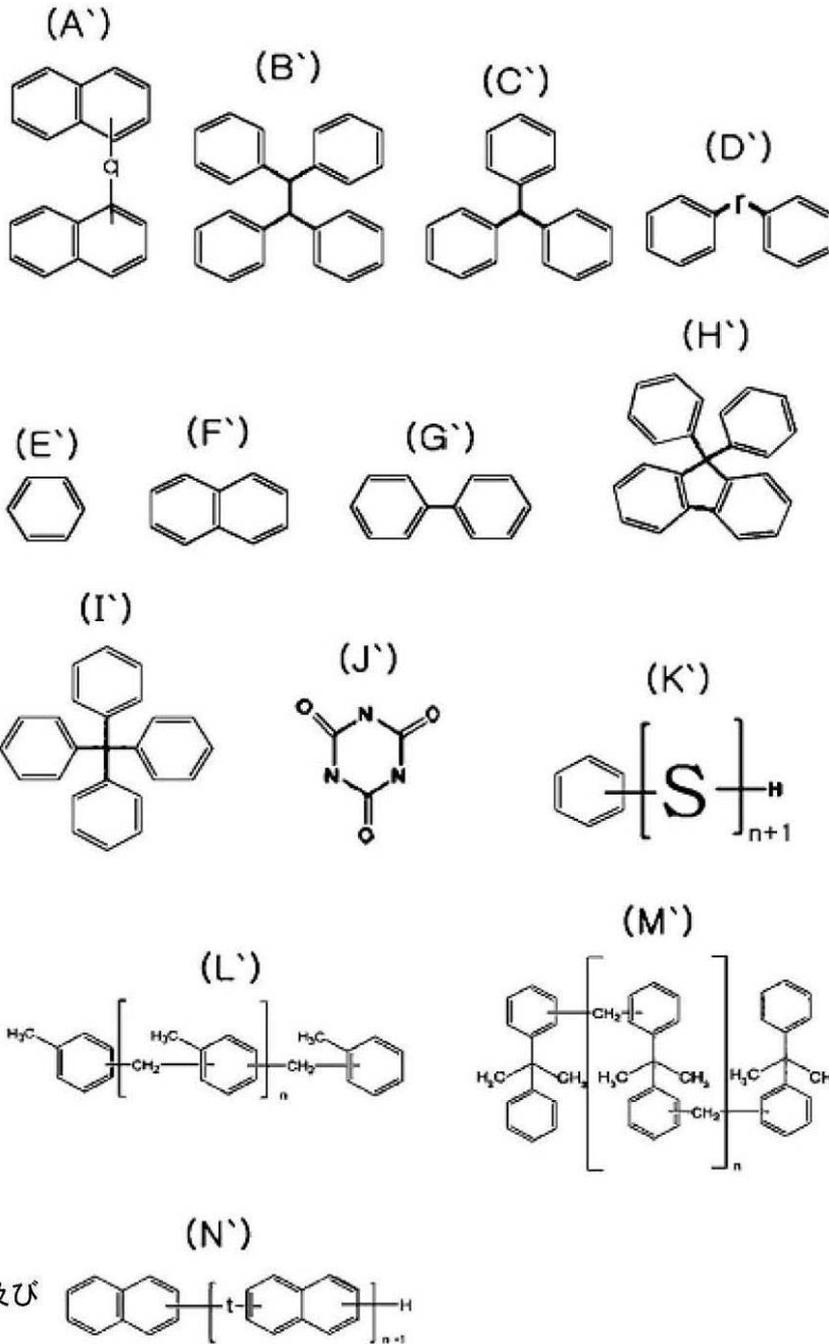
上記式I-1において、Zが1A~1Eである場合、nは2以上の整数であり、

Zが1Fである場合、nは1以上の整数であり、

上記式I-2及び式I-3において、nは1以上の整数であり、

上記式I-4において、xが

【化59】



10

20

30

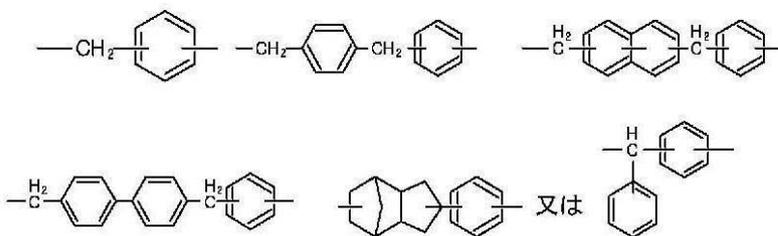
(上記式 A' において、- q - は、- CH₂ - であるか、又は直接結合 (direct linkage) であり、

上記式 D' において、- r - は、- C(CH₃)₂ -、- CH₂ -、- C(CF₃)₂ -、- SO₂ -、又は - S - であり、

上記式 K' において、s は

40

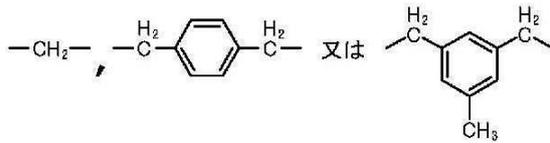
【化60】



であり、

50

上記式 N' において、t は
【化 6 1】

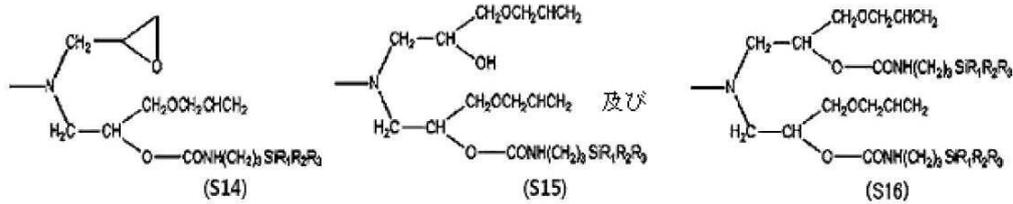
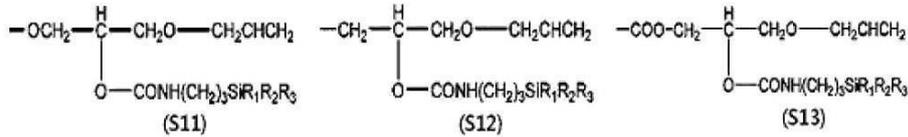


であり、

上記式 K' ~ N' において、n は 1 以上の整数である。)

【化 6 2】

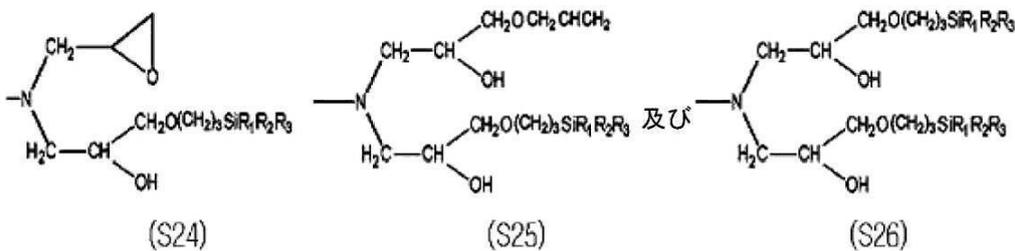
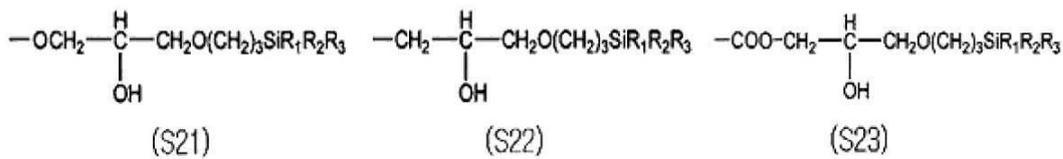
[式 S 1]



(上記式 S 1 1 ~ S 1 6 において、R₁ ~ R₃ のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。)

【化 6 3】

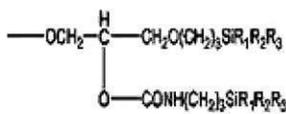
[式 S 2]



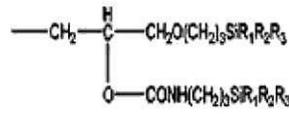
(上記式 S 2 1 ~ S 2 6 において、R₁ ~ R₃ のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。)

【化64】

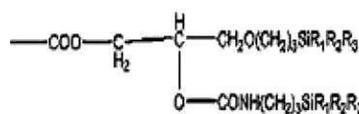
【式S3】



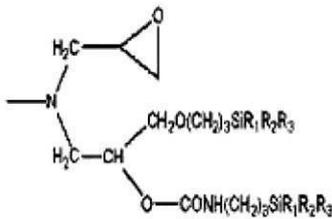
(S31)



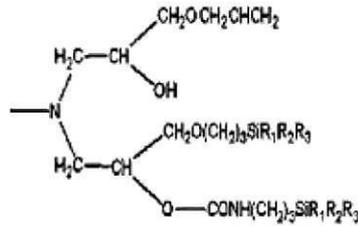
(S32)



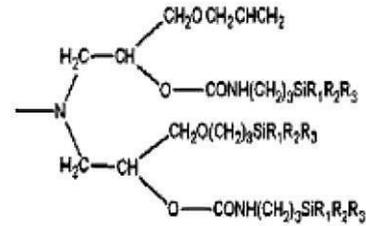
(S33)



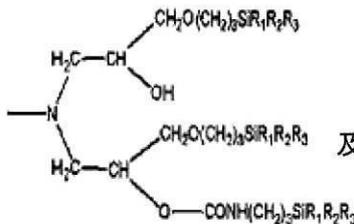
(S34)



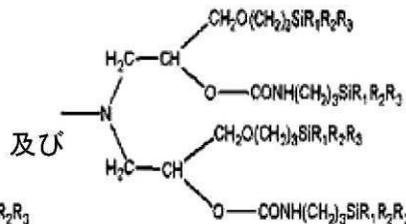
(S35)



(S36)



(S37)

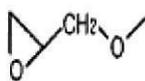


(S38)

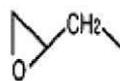
(上記式S31～S38において、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも1つは炭素数1～5のアルコキシ基であり、残りは炭素数1～10のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。)

【化65】

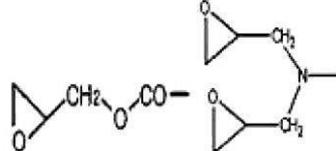
【式S5(3)】



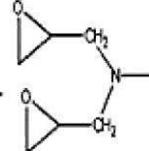
(S51)



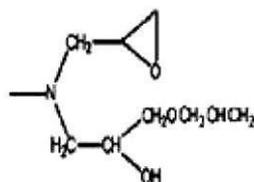
(S52)



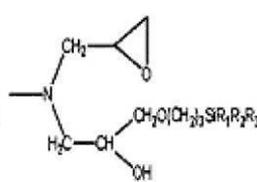
(S53)



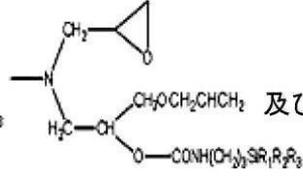
(S54)



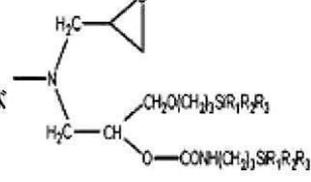
(S55)



(S56)



(S57)



(S58)

(但し、上記式S56～S58において、上記 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも1つは炭素数1～5のアルコキシ基であり、残りは炭素数1～10のアルキル基であり、上記アルコキシ基及びアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。)

【0064】

上記韓国特許出願第2014-0021884号公報のアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、下記式AF～NFで構成される群から選択される化合物で表される、アルコキシシリル基を有するエポキシ化合物であることができる。

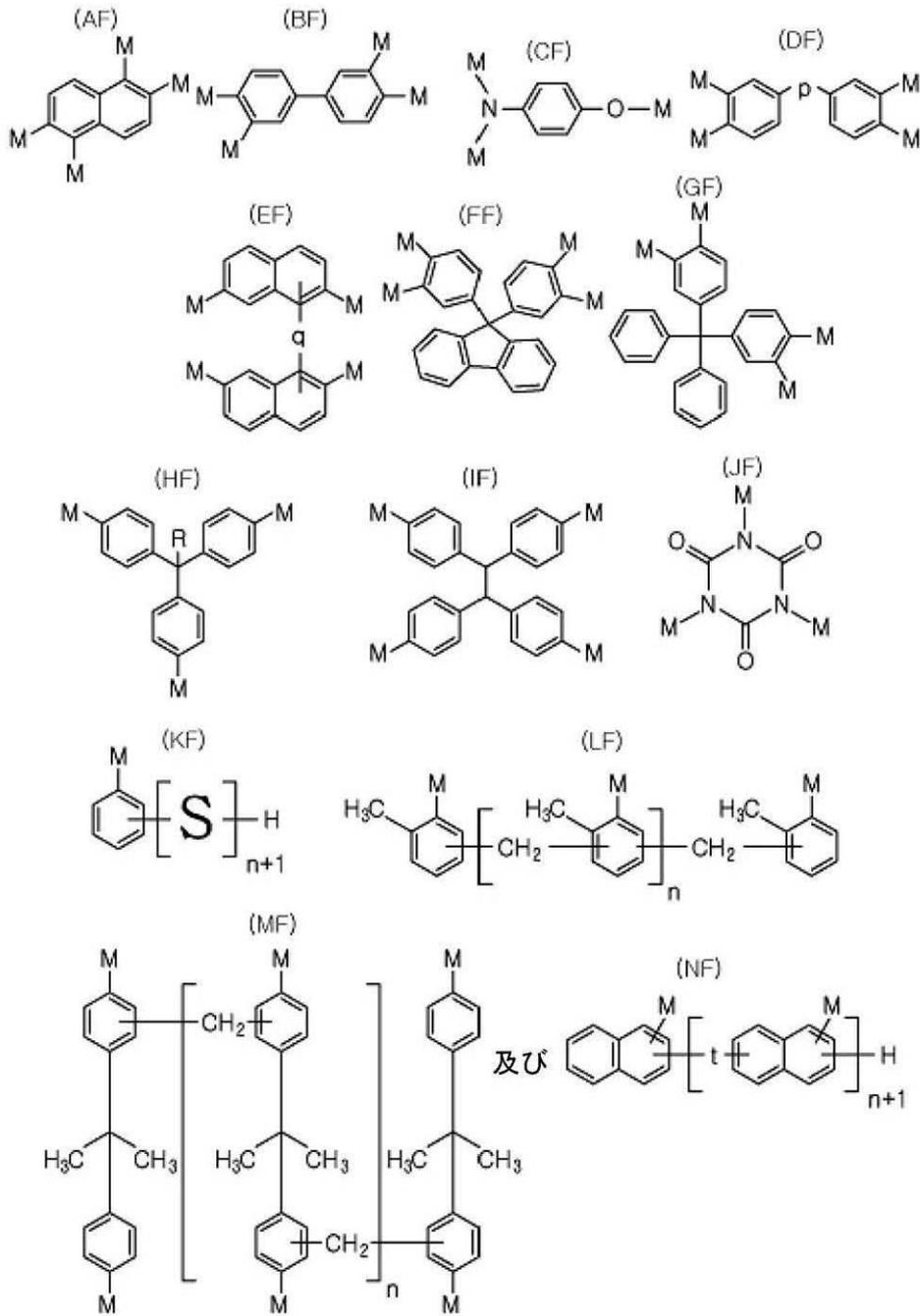
10

20

30

40

【化66】



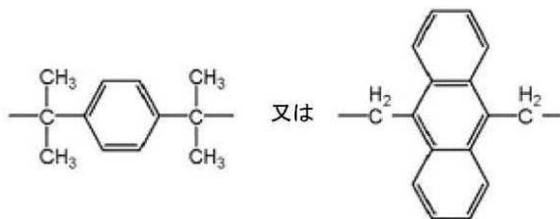
10

20

30

(上記式DFにおいて、-p-は、-C(CH₃)₂-、-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-S-、-SO₂-、

【化67】



40

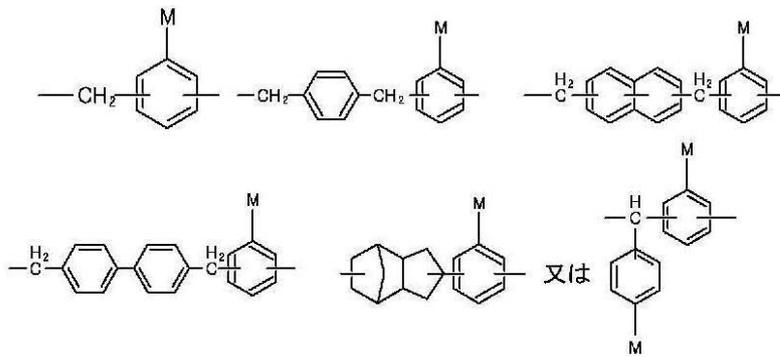
であり、

(上記式EFにおいて、-q-は、-CH₂-であるか、又は直接結合(direct linkage)であり、

(上記式HFにおいて、Rは、水素、ヒドロキシ基、アルキル基(C1~C10)又は芳香族であり、

50

上記式 K F において、S は
【化 6 8】

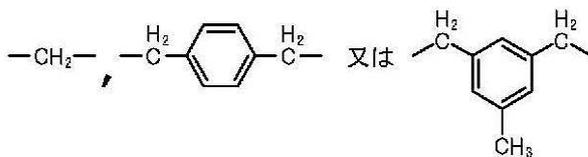


10

であり、

上記式 N F において、t は

【化 6 9】



20

であり、

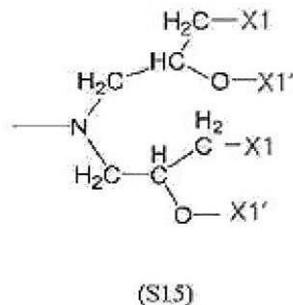
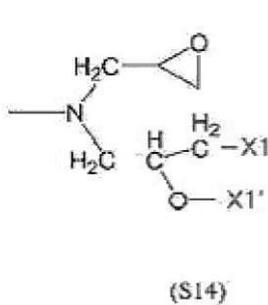
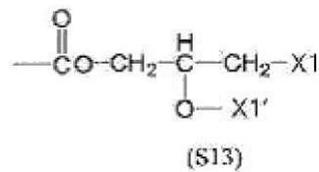
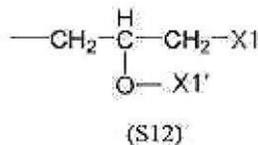
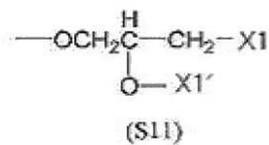
上記式 K F ~ N F において、n は 1 以上の整数であり、

上記式 A F、B F、D F ~ I F、及び K F ~ N F の多数の M のうち少なくとも 2 つは下記式 S 4 1 ~ S 4 5 で構成される群から選択されるエポキシ基であり、少なくとも 1 つは下記式 S 1 1 ~ S 1 5 で構成される群から独立して選択される S 1 置換基又は下記式 S 2 1 ~ S 2 5 で構成される群から独立して選択される S 2 置換基であるアルコキシシリル基であり、残りは水素、又は下記式 S 3 1 ~ S 3 5 で構成される群から選択される下記式 S 3 の置換基であり、上記式 C F 及び J F の多数の M のうち少なくとも 2 つは下記式 S 4 2 のエポキシ基であり、残りの 1 つは下記式 S 1 2 又は下記式 S 2 2 のアルコキシシリル基である。

30

【化 7 0】

[式 S 1]



40

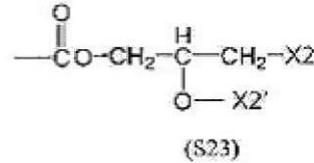
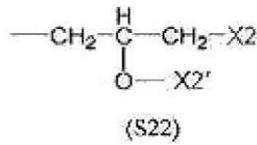
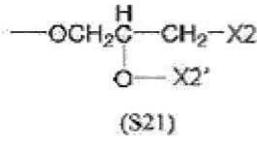
(但し、上記式 S 1 1 ~ S 1 5 において、上記 X 1 は、OR₄、OH、NR₄R₅、SR₄、又は OCONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃ であり、X 1' は CONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃ である。また、上記 R₁ ~ R₃ のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 5

50

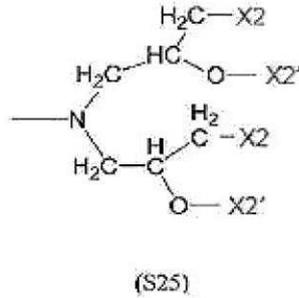
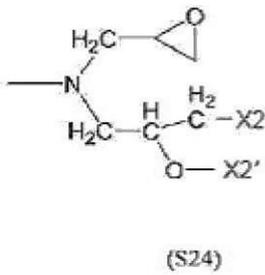
のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。但し、R₄ 又は R₅ は炭素数 1 ~ 20 の間のアルキル基、アリール基、又はアラルキル (a r a l k y l) 基であってもよく、N、O、P 又は S を含むヘテロ化合物を含むことができる。)

【化 7 1】

[式 S 2]



10

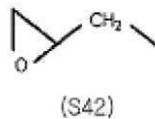
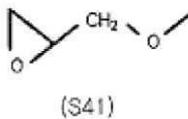


20

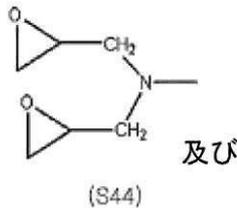
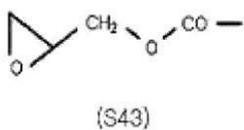
(但し、上記式 S 2 1 ~ S 2 5 において、上記 X 2 は、OR₄、OH、NR₄R₅、SR₄、又は O(CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃ であり、X 2 ' は (CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃ である。また、上記 R₁ ~ R₃ のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。但し、R₄ 又は R₅ は、炭素数 1 ~ 20 の間のアルキル基、アリール基、又はアラルキル (a r a l k y l) 基であってもよく、N、O、P 又は S を含むヘテロ化合物を含むことができる。)

【化 7 2】

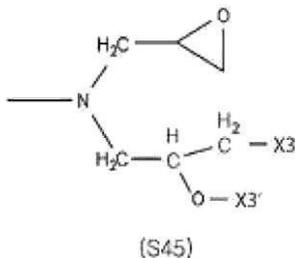
[化 S 3 (3)]



30



40



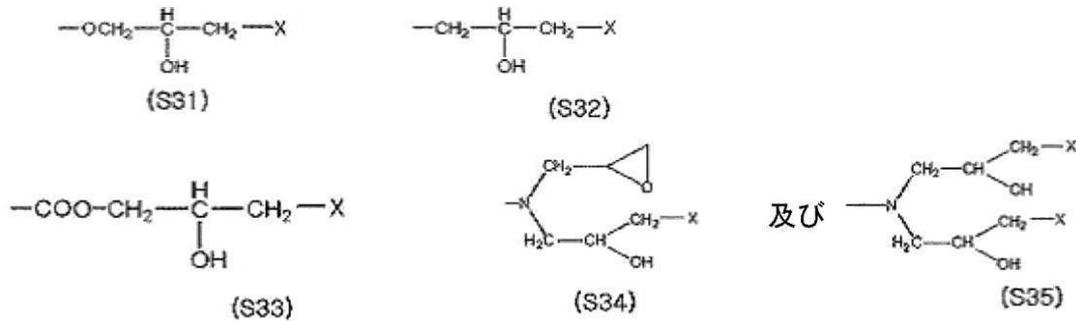
(上記 X 3 は、OR₄、OH、NR₄R₅、SR₄、OCONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃ 又は O(CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃ であり、X 3 ' は H、CONH(CH₂)₃SiR₁R₂R₃ 又は (CH₂)_nCH₂CH₂SiR₁R₂R₃ である。また、上記 R₁ ~ R₃ のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、残り

50

は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。但し、 R_4 又は R_5 は、炭素数 1 ~ 20 の間のアルキル基、アリール基、又はアラルキル (a r a l k y l) 基であってもよく、N、O、P 又は S を含むヘテロ化合物を含むことができる。)

【化 7 3】

[式 S 3]



10

(但し、上記式 S 3 1 ~ S 3 5 において、上記 X は、 OR_4 、OH、 NR_4R_5 、又は SR_4 である。また、 R_4 又は R_5 は、炭素数 1 ~ 20 の間のアルキル基、アリール基、又はアラルキル (a r a l k y l) 基であってもよく、N、O、P 又は S を含むヘテロ化合物を含むことができる。)

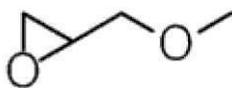
【0065】

上記韓国特許出願第 2014 - 0175937 号公報のアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物は、コアに、i) 下記式 E 1 及び式 E 2 のエポキシ基から選択される少なくとも 2 つのエポキシ基；ii) 下記式 A 1 ~ 式 A 5 で構成される群から選択される少なくとも 1 つのアルコキシシリル基；iii) 下記式 A 6 ~ A 10 で構成される群から選択される少なくとも 1 つの非反応性シリル基、アルケニル基、又はこれらの組み合わせを有するエポキシ化合物であることができる。

20

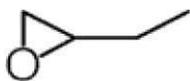
【化 7 4】

[式 E 1]

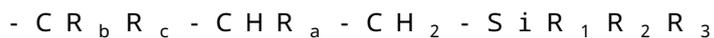


30

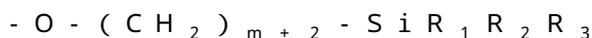
[式 E 2]



[式 A 1]

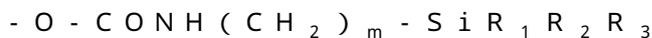


[式 A 2]

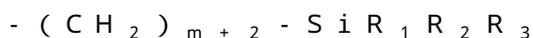


40

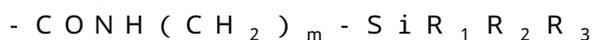
[式 A 3]



[式 A 4]



[式 A 5]

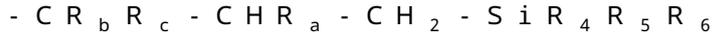


(上記式 A 1 において、上記 R_a 、 R_b 、及び R_c はそれぞれ、独立して、H 又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、上記式 A 1 ~ 式 A 5 において、 R_1 ~ R_3 のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、

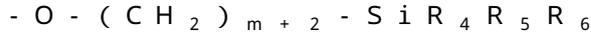
50

上記アルキル基及びアルコキシ基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、環状又は非環状であってもよく、N、O、S、又はPのヘテロ原子を有してもよく、もしくは有さなくてもよく、mは1～10の整数である。）

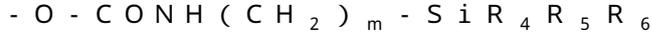
[式A6]



[式A7]



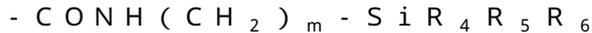
[式A8]



[式A9]



[式A10]



(上記式A6において、上記R_a、R_b、及びR_cはそれぞれ、独立して、H又は炭素数1～6のアルキル基であり、上記式A6～A10において、R₄～R₆は炭素数1～20の脂肪族、脂環族、又は芳香族の非反応性基であり、上記非反応性基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、環状又は非環状であってもよく、N、O、S、又はPのヘテロ原子を有してもよく、もしくは有さなくてもよく、mは1～10の整数である。)

【0066】

上記エポキシ化合物としては、少なくとも1つのアルコキシシリル基を有するエポキシ化合物、及びアルコキシシリル基を有さないエポキシ化合物がそれぞれ、単独で用いられるか、又はこれらがともに用いられることができる。

【0067】

上記硬化剤も、この技術分野において知られている如何なる硬化剤であってもよく、特に限定されるものではないが、例えば、ポリフェノール、アミン、酸無水物硬化剤などが用いられることができる。

【0068】

より具体的には、これに限定されるものではないが、フェノール硬化剤の例としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、キシレンノボラック樹脂、トリフェニルノボラック樹脂、ピフェニルノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック樹脂、ナフタレンノボラック樹脂などが挙げられる。上記フェノール硬化剤は、少なくとも1つのアルコキシシリル基を有するものであってもよく、又はアルコキシシリル基を有さないものであってもよい。

【0069】

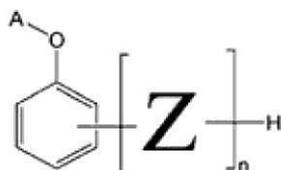
上記フェノール硬化剤としては、少なくとも1つのアルコキシシリル基を有するフェノール硬化剤、及びアルコキシシリル基を有さないフェノール硬化剤がそれぞれ、単独で用いられるか、又はこれらがともに用いられることができる。上記少なくとも1つのアルコキシシリル基を有するフェノール硬化剤は、例えば、本出願人の韓国特許出願第2015-0002675号公報に記載されたものであってもよい。

【0070】

上記韓国特許出願第2015-0002675号の硬化剤は、下記式I-1～I-4で構成される群から選択される少なくとも1つのアルコキシシリル基を有するノボラック硬化剤である。

【化75】

[式I-1]



10

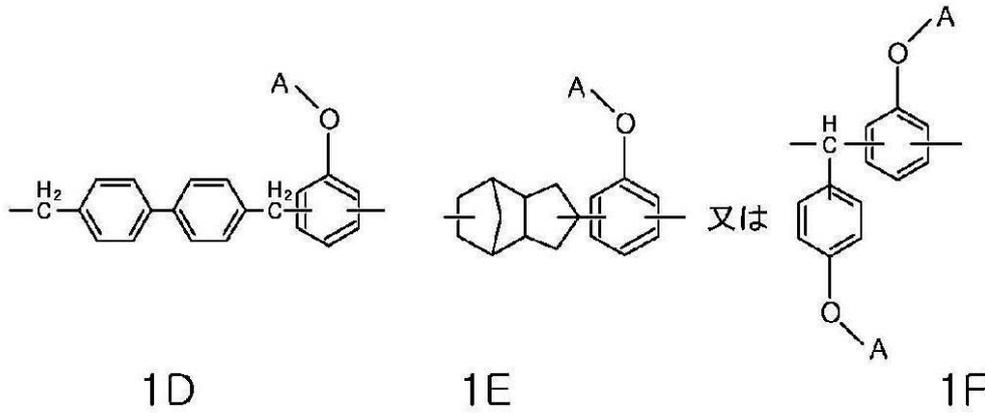
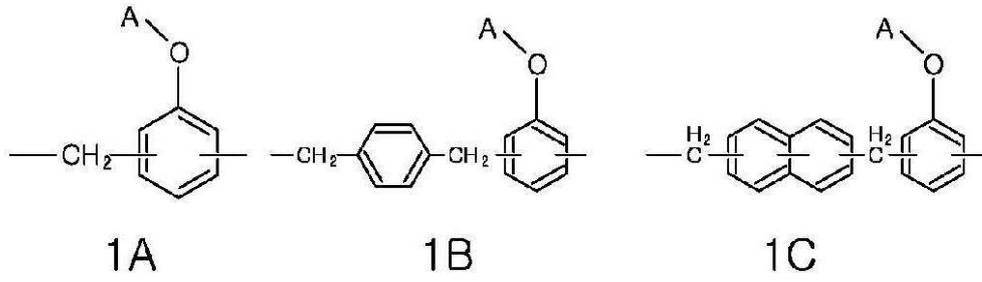
20

30

40

50

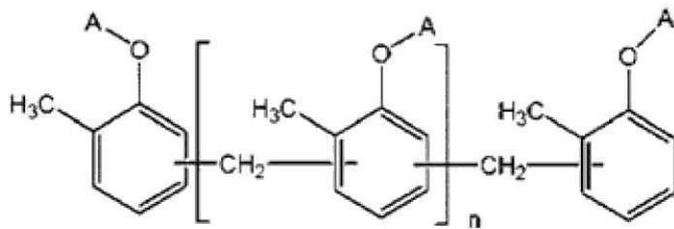
(上記式 I - 1 において、Z は、下記式 1 A ~ 1 F で構成される群の一つである。
【化 7 6】



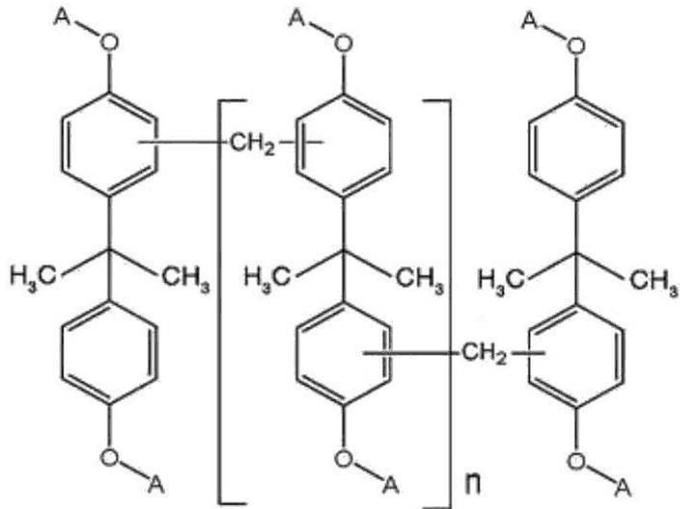
10

20

【化 7 7】
【式 I - 2】

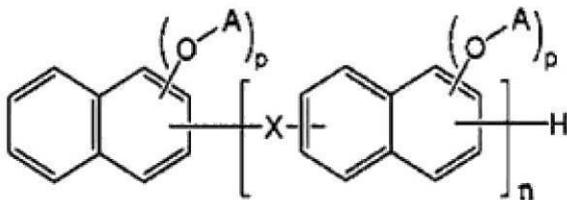


【式 I - 3】



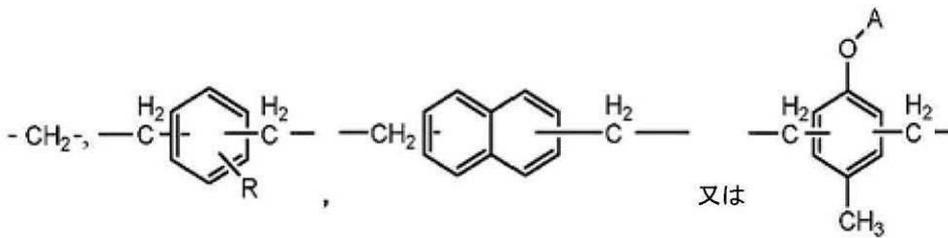
、及び

【式 I - 4】



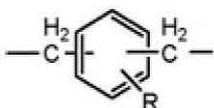
(上記式 I - 4 において、p は 1 又は 2 であり、
x は

【化 7 8】



であり、

【化 7 9】



における R は C 1 - C 1 0 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。)

(上記式 I - 1 ~ I - 4 において、少なくとも 1 つの A は下記式 A 2 又は式 A 3 であり、
少なくとも 1 つの A が A 2 である場合、残りの A は下記式 B 2 又は水素であり、少なくと
も 1 つの A が A 3 である場合、残りの A は水素であり、n は 1 以上の整数である。)

10

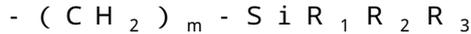
20

30

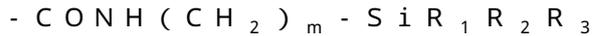
40

50

[式 A 2]

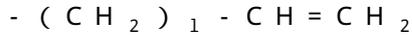


[式 A 3]



(上記式 A 2 及び式 A 3 において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうち少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基であり、残りは炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり、 m は 3 ~ 10 の整数である。)

[式 B 2]



(式中、1 は 1 ~ 8 の整数である。)

10

【 0 0 7 1 】

これに限定されるものではないが、アミン硬化剤としては、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン、その他のアミン、及び変性ポリアミンを用いることができ、2 つ以上の 1 次アミン基を含むアミン化合物を用いることができる。上記アミン硬化剤の具体的な例としては、4, 4' - ジメチルアニリン (ジアミノジフェニルメタン) (4, 4' - Dimethylaniline (diamino diphenyl methane、DAM 又は DDM)、ジアミノジフェニルスルホン (diamino diphenyl sulfone、DDS)、*m*-フェレンジアミン (*m*-phenylene diamine) で構成される群から選択される 1 種以上の芳香族アミン、ジエチレントリアミン (diethylene triamine、DETA)、ジエチレンテトラアミン (diethylene tetramine、TETA)、トリエチレンテトラアミン (triethylene tetramine、TETA)、*m*-キシレンジアミン (*m*-xylene diamine、MXDA)、メタンジアミン (methane diamine、MDA)、*N,N'*-ジエチレンジアミン (*N,N'*-diethylenediamine、*N,N'*-DEDA)、テトラエチレンペンタアミン (tetraethylenepentaamine、TEPA)、及びヘキサメチレンジアミン (hexamethylenediamine) で構成される群から選択される少なくとも 1 種以上の脂肪族アミン、イソホロンジアミン (isophorone diamine、IPDI)、*N*-アミノエチルピペラジン (*N*-aminoethyl piperazine、AEP)、ビス (4 - アミノ 3 - メチルシクロヘキシル) メタン (Bis (4 - amino 3 - methylcyclohexyl) methane、Larominc 260) で構成される群から選択される 1 種以上の脂環族アミン、ジシアンジアミド (DICY) などのようなその他のアミン、ポリアミド系、エポキシド系などの変性アミンを挙げる

20

30

【 0 0 7 2 】

これに限定されるものではないが、酸無水物硬化剤の例としては、ドデセニルこはく酸無水物 (dodecenylic succinic anhydride、DDSA)、ポリアゼライン酸ポリ無水物 (poly azelaic poly anhydride) などのような脂肪族酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物 (hexahydrophthalic anhydride、HHPA)、メチルテトラヒドロフタル酸無水物 (methyl tetrahydrophthalic anhydride、MeTHPA)、メチルナジック酸無水物 (methyl nadic anhydride、MNA) などのような脂環族酸無水物、トリメリット酸無水物 (trimellitic anhydride、TMA)、ピロメリット酸二無水物 (pyromellitic acid dianhydride、PMDA)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (benzophenonetetracarboxylic dianhydride、BTDA) などのような芳香族酸無水物、テトラブロモフタル酸無水物 (tetrabromophthalic anhydride、TBPA)、クロレンジック酸無水物 (chlorendic anhydride) などのようなハロゲン系酸無水物などを挙げる

40

50

【 0 0 7 3 】

一般に、硬化剤とエポキシ基との反応程度によりエポキシ複合体の硬化度を調整することができ、所望の硬化度の範囲に応じてエポキシ化合物のエポキシ基の濃度を基準に硬化剤の含有量を調整することができる。例えば、フェノール硬化剤が用いられる場合には、フェノール硬化剤とエポキシ基との当量反応ではエポキシ当量/フェノール当量比が0.5~2.0になるように、また、例えば、0.8~1.5になるように硬化剤の含有量を調整して用いることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

フェノール硬化剤の場合を例に挙げて硬化剤の配合量について説明したが、ポリフェノール硬化剤、酸無水物硬化剤、及び本明細書に別に記載しないエポキシ化合物の硬化に用いることができる如何なる硬化剤も、所望の硬化度の範囲に応じて、エポキシ組成物のうち総エポキシ基の濃度を基準にエポキシ基と硬化剤の反応性官能基の化学反応式に基づいて化学量論量で適宜配合して用いることができる。これは、この技術分野において一般的である。

【 0 0 7 5 】

上記充填剤も、この技術分野において知られている如何なるものでも用いられることができ、特に限定されない。充填剤としては、無機粒子及び/又は繊維が用いられることができる。

【 0 0 7 6 】

無機粒子としては、従来、有機樹脂の物性を補強するために用いられるものとして知られている如何なる無機粒子を用いてもよく、これに限定されるものではないが、金属酸化物、例えば、シリカ（例えば、溶融シリカ及び結晶性シリカを含む）、ジルコニア、チタニア、アルミナ、窒化ケイ素、及び窒化アルミニウムで構成される群から選択される少なくとも1種の金属酸化物、及びシルセスキオキサンで構成される群から選択される少なくとも1種を用いることができる。上記無機粒子は、単独で、又は2種以上の混合物が用いられることができる。

【 0 0 7 7 】

上記無機粒子としては、これに限定されるものではないが、複合体の使用用途、具体的には、無機粒子の分散性を考慮して、粒子サイズ0.5nm~数十 μ m（例えば、50 μ m~100 μ m）の無機粒子を用いることができる。無機粒子は、エポキシ化合物に分散するため、粒子サイズに応じた分散性の差異により、上記したサイズの無機粒子をも用いることが好ましい。さらに、無機粒子の配合量を高めるために、無機粒子の粒子サイズの分布を広くして配合することが好ましい。

【 0 0 7 8 】

繊維としては、これに限定されるものではないが、従来の有機樹脂硬化物の物性を改善させるために用いられた一般の如何なる繊維を用いてもよい。具体的には、ガラス繊維、有機繊維、又はこれらの混合物が用いられることができる。また、本明細書で用いられる用語「ガラス繊維」とは、ガラス繊維だけでなく、ガラス繊維織物、ガラス繊維不織物などを含む意味で用いられる。これに限定されるものではないが、ガラス繊維としては、Eガラス繊維、Tガラス繊維、Sガラス繊維、NEガラス繊維、Dガラス繊維、石英ガラス繊維などのガラス繊維を例に挙げることができ、例えば、E又はTガラス繊維を例に挙げることができる。有機繊維としては、これに特に限定されるものではないが、液晶ポリエステル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、全芳香族繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維、ナイロン繊維、ポリエチレンナフタレート繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエーテルスルホン繊維、フッ化ポリビニリデン繊維、ポリエチレンスルフィド繊維、ポリエーテルエーテルケトン繊維で構成される群から選択される少なくとも1種が単独で、又は2種以上がともに用いられることができる。

【 0 0 7 9 】

さらに、上記エポキシ組成物は、エポキシ組成物の物性を損傷させない範囲で、エポキシ組成物の物性調整のために一般に配合される硬化触媒、有機溶剤、離型剤、表面処理剤

10

20

30

40

50

、難燃剤、可塑剤、抗菌剤、レベリング剤、消泡剤、着色剤、安定剤、カップリング剤、粘度調整剤、希釈剤などの他の添加剤が必要に応じて配合されることができる。

【0080】

上記した成分を含むエポキシ組成物は、例えば、以下のように組成されることができる。

【0081】

例えば、(A)エポキシ化合物、(B)硬化剤、(C)充填剤、(D)任意の硬化触媒及び/又は添加剤、及び(E)上記アルコキシシリル基及び活性エステル基を含むことができる。

【0082】

エポキシ組成物は、(A)エポキシ化合物と(B)硬化剤との反応により硬化され、(A)エポキシ化合物及び(B)硬化剤は、エポキシ化合物のエポキシ基と硬化剤の硬化反応基が1当量比で反応して硬化される。したがって、硬化程度及び反応性を考慮して、エポキシ組成物において、(B)硬化剤は、エポキシ化合物のエポキシ当量/硬化剤の硬化反応基の当量比が0.5~2.0になるように、また、例えば、0.8~1.5になるようにエポキシ組成物に含まれることができる。硬化剤の硬化反応基は、フェノール硬化剤である場合にはフェノール基、アミン硬化剤の場合にはアミン基、及び酸無水物硬化剤である場合には酸無水物基であってもよい。

【0083】

(E)上記アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物は、(B)硬化剤の量を基準に配合される。すなわち、硬化剤：アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物が99：1~20：80の重量比になるように配合される。アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を、上記の範囲で配合することが低吸湿性の向上の面から好ましい。アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物が下限値よりも少なく配合されると、十分な低吸湿性の向上を期待することが難しく、上限値よりも過度に配合されると、硬化時におけるネットワーク構造の変化により吸湿特性が却って悪化する可能性がある。硬化剤：アルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物は、好ましくは99：1~50：50の重量比、より好ましくは97：3~60：40の重量比になるように配合されることができる。

【0084】

上記(C)充填剤は、エポキシ組成物の総固形分含有量(充填剤を含む)を基準に、総固形分含有量100重量部に対して、5~95重量部、例えば、5重量部~90重量部、例えば、10重量部~90重量部、例えば、30重量部~95重量部、例えば、30重量部~90重量部、例えば、5重量部~85重量部、例えば、5重量部~60重量部、例えば、10重量部~80重量部、例えば、10重量部~50重量部であってもよい。すなわち、総固形分含有量100重量部に対して充填剤が5重量部であれば、充填剤を含むエポキシ組成物の固形分含有量100gあたりに充填剤の含有量が5gである。エポキシ組成物において、固形分とは、エポキシ組成物中の溶媒以外のすべての成分のことである。

【0085】

すなわち、(C)充填剤は、上記(A)、(B)、(C)、及び(E)の合計含有量100重量部を基準に、又は硬化触媒及び/又は添加剤が添加される場合には、(A)、(B)、(C)、(D)、及び(E)の合計量100重量部を基準に、上記した重量部で含まれることができる。

【0086】

充填剤は、エポキシ硬化物の熱膨張係数(CTE)の減少、適用時に要求される適正な粘度及び用途に応じて、この技術分野における適切な量で配合されることができ、上記範囲で配合することにより、エポキシ組成物に要求される物性の発現の面から、上記範囲の量で配合されることができる。

【0087】

例えば、上記エポキシ組成物は、溶媒中、上記成分(A)~(E)を固形分含有量が1

10

20

30

40

50

重量% ~ 95重量%になるように配合した後、溶媒を除去し、硬化させることで、必要な物品に製造することができる。上記溶媒中の固形分含有量は、必要とされる最終物品に応じて、この技術分野における技術者が適宜調整することができる。

【0088】

上記本発明の任意の実施形態で提供されるエポキシ組成物は、半導体用及び/又は電気電子材料用として用いられることができる。具体的には、上記電子材料用として、プリプレグ、プリプレグに金属層が配置された積層板、基板、フィルム、プリント配線板、パッケージ材料などであってもよい。本発明の他の実施形態によると、本発明のアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を含む組成物で製造されたプリント配線板に半導体素子が搭載された半導体装置、及び/又は本発明のアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を含む組成物で製造された半導体パッケージ材料を含む半導体装置が提供される。

10

【0089】

以下、実施例を挙げて本発明についてより詳細に説明する。

合成例1：活性エステル基及びエトキシシリル基を有するビスフェノールAの合成（製造方法1）

(1) 第1段階

常温で2口フラスコに、2,2'-ジアリルビスフェノールA(1-1)を20g、THFを100ml、ピリジンを50g入れて攪拌した。その後、ここに無水酢酸(acetic anhydride)を14.6g添加し、1時間攪拌した。反応終了後に、溶媒を除去し、エチルアセテートを300ml入れ、H₂Oとともにワークアップした。有機層にMgSO₄を入れ、残りのH₂Oを除去した後、セライトフィルターでろ過して乾燥させ、エステル基：ヒドロキシ基の割合が1：1である中間生成物1-1を得た。得られた中間生成物1-1のNMRデータは以下のとおりである。

20

¹H NMR(400MHz、DMSO)： = 7.17(d、2H、J = 3.2Hz)、7.08(dd、2H、J = 8.0Hz、2.4Hz)、6.97(d、2H、J = 8Hz)、5.86 - 5.76(m、2H)、5.03 - 4.98(m、4H)、3.21(d、4H、J = 4.0Hz)、2.25(s、6H)、1.63(s、6H)

【0090】**(2) 第2段階**

常温でフラスコに、上記中間生成物1-1を20g、PtO₂を0.23g、トリエトキシシランを18.4g、及びトルエンを250ml入れて5分間、室温で攪拌した。その後、温度を80℃にして12時間加熱し、攪拌した後、常温に冷却し、セライトフィルターでろ過して無機物を除去した。その後、トルエンを除去及び乾燥させ、エステル基：エトキシシリル基の割合が1：1である最終生成物を得た。得られた最終生成物1-2のNMRデータは以下のとおりである。

30

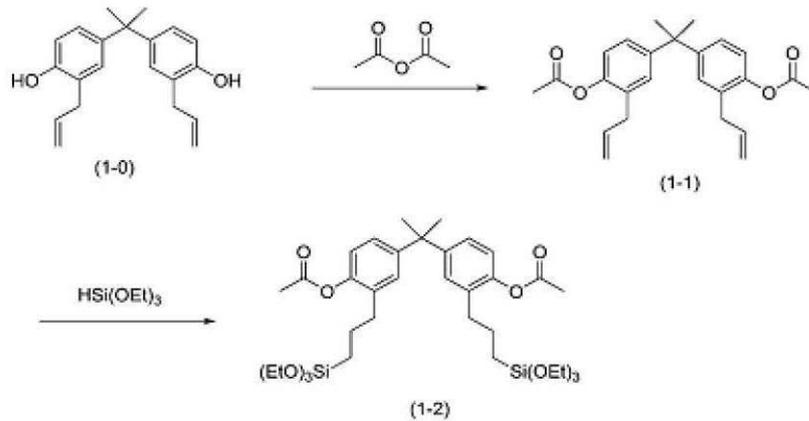
¹H NMR(400MHz、DMSO)： = 7.18 - 6.92(m、6H)、3.70(q、12H、J = 8.0Hz)、2.46 - 2.42(m、4H)、2.26(s、6H)、1.62(s、6H)、1.55 - 1.47(m、4H)、1.13(t、18H、J = 8.0Hz)、0.56 - 0.52(m、4H)

40

【0091】

上記合成例1の合成スキームは、以下のとおりである。

【化 8 0】



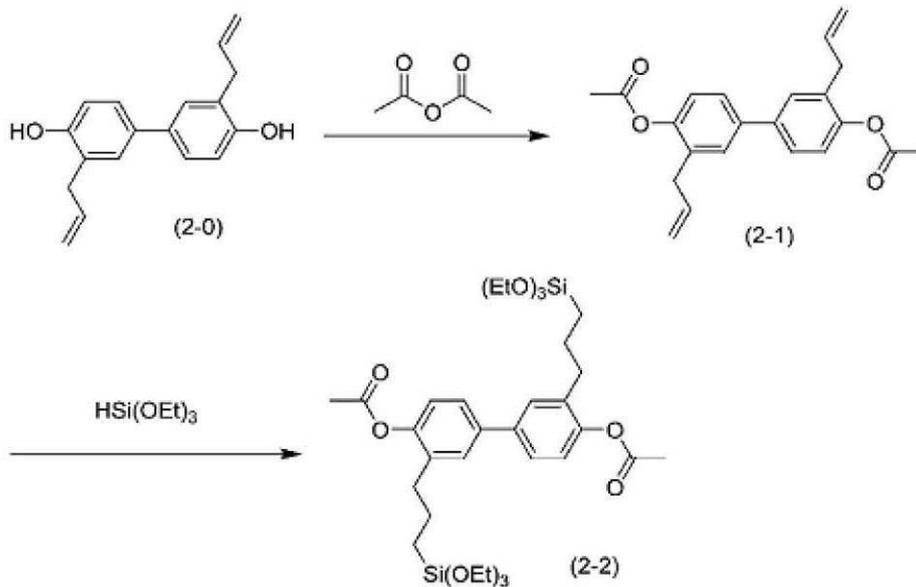
10

【 0 0 9 2】

合成例 2：活性エステル基及びエトキシシリル基を有するビフェニルの合成（製造方法 1）

出発物質、及び用いられた反応物の量が異なることを除いては、上記した合成例 1 と同様の方法で合成した。合成例 2 の合成スキームは、以下のとおりである。

【化 8 1】



20

30

【 0 0 9 3】

最終化合物 2 - 2 を合成するために用いられた 1 段階及び第 2 段階の反応物の量はそれぞれ下記表 1 及び表 2 に記載されたとおりである。

【 0 0 9 4】

【表 1】

合成例 2 の段階 1 に用いられた反応物の量

合成例 2	出発物質 2-0	無水酢酸	ピリジン	THF	中間生成物 2-1 の [エステル基] : [ヒドロキシ基]
1 段階	20 g	16.9 g	50 g	100 ml	1 : 1

40

【 0 0 9 5】

【表 2】

合成例 2 の 2 段階に用いられた反応物の量

合成例 2	中間生成物 2-1	トリエトキシシラン	PtO ₂	トルエン	最終生成物 2-2 の [エステル基] : [エトキシシリル基]
2 段階	20 g	20.6 g	0.26 g	250 ml	1 : 1

【0096】

合成例 2 を介して得られた中間生成物 2 - 1 及び最終生成物 2 - 2 の NMR データは以下のとおりである。

合成例 2 の 1 段階：中間生成物 2 - 1 の NMR (エステル基 : ヒドロキシ基 = 1 : 1)
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : = 6.94 (d, 4H, J = 10.6 Hz)、6.84 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、6.03 ~ 5.93 (m, 2H)、5.12 ~ 5.05 (m, 4H)、3.35 (d, 4H, J = 6.4 Hz)、2.26 (s, 6H)

合成例 2 の 2 段階：最終生成物 2 - 2 の NMR (エステル基 : アルコキシシリル基 = 1 : 1)

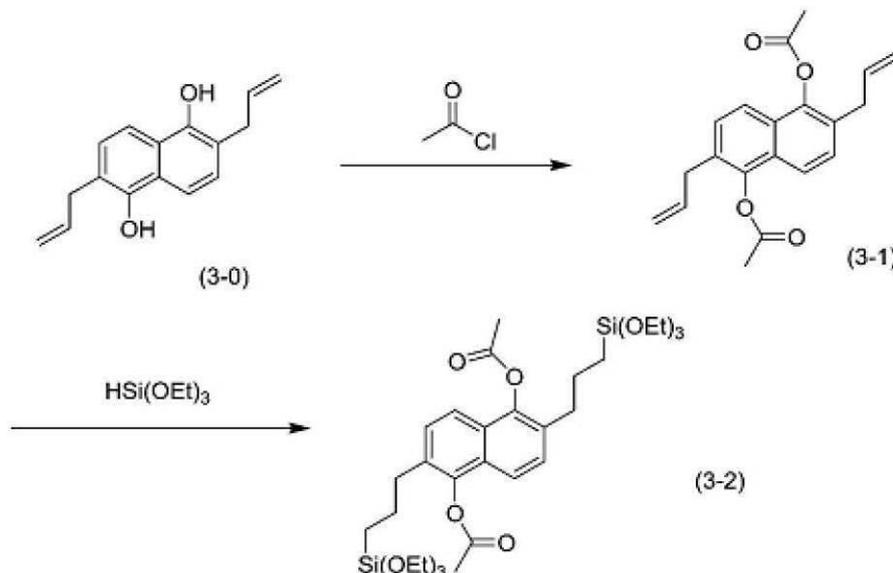
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : = 6.94 (d, 4H, J = 10.6 Hz)、6.84 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、3.70 (q, 12H, J = 8.0 Hz)、2.63 ~ 2.60 (m, 4H)、2.26 (s, 6H)、1.67 ~ 1.57 (m, 4H)、1.13 (t, 18H, J = 8.0 Hz)、0.61 ~ 0.56 (m, 4H)

【0097】

合成例 3 : 活性エステル基及びエトキシシリル基を有するナフタレンの合成 (製造方法 1)

出発物質、及び用いられた反応物の種類及び量が異なることを除いては、上記した合成例 1 と同様の方法で合成した。合成例 3 の合成スキームは以下のとおりである。

【化 8 2】



【0098】

最終化合物 3 - 2 を合成するために用いられた 1 段階及び第 2 段階の反応物の量はそれぞれ下記表 3 及び表 4 に記載されたとおりである。

【0099】

【表 3】

合成例 3 の 1 段階に用いられた反応物の量

合成例 3	出発物質 3-0	塩化アセチル	ピリジン	THF	中間生成物 3-1 の [エステル基] : [ヒドロキシ基]
1 段階	20 g	14.37 g	50 g	100 ml	1 : 1

【0100】

【表 4】

合成例 3 の 2 段階に用いられた反応物の量

合成例 3	中間生成物 3-2	トリエトキシシラン	PtO ₂	トルエン	最終生成物 3-2 の [エステル基] : [エトキシシリル基]
2 段階	20 g	22.3 g	0.28 g	250 ml	1 : 1

10

【0101】

合成例 3 を介して得られた中間生成物 3-1 及び最終生成物 3-2 の NMR データは以下のとおりである。

合成例 3 の 1 段階：中間生成物 3-1 の NMR (エステル基 : ヒドロキシ基 = 1 : 1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : = 7.68 (d, 2H, J = 8.5 Hz)、7.19 (d, 2H, J = 8.5 Hz)、6.11 ~ 6.02 (m, 2H)、5.25 ~ 5.10 (m, 4H)、3.45 (d, 4H, J = 5.8 Hz)、2.27 (s, 6H)

20

合成例 3 の 2 段階：最終生成物 3-2 の NMR (エステル基 : エトキシシリル基 = 1 : 1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : = 7.68 (d, 2H, J = 8.5 Hz)、7.19 (d, 2H, J = 8.5 Hz)、3.70 (q, 12H, J = 8.0 Hz)、2.63 ~ 2.59 (m, 4H)、2.27 (s, 6H)、1.66 ~ 1.57 (m, 4H)、1.13 (t, 18H, J = 8.0 Hz)、0.60 ~ 0.56 (m, 4H)

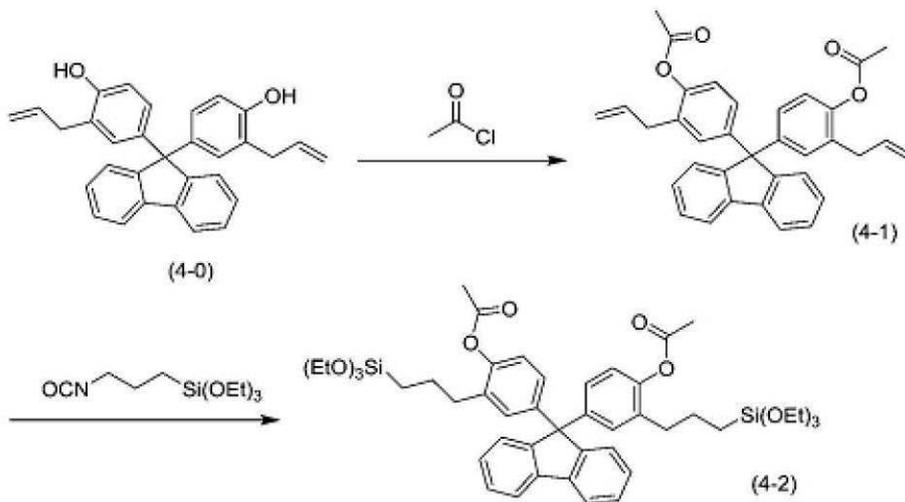
【0102】

合成例 4：活性エステル基及びエトキシシリル基を有するカルド化合物の合成 (製造方法 1)

30

出発物質、及び用いられた反応物の種類及び量が異なることを除いては、上記した合成例 1 と同様の方法で合成した。合成例 4 の合成スキームは以下のとおりである。

【化 8 3】



40

【0103】

最終化合物 4-2 を合成するために用いられた 1 段階及び第 2 段階の反応物の量はそれ

50

それぞれ下記表 5 及び表 6 に記載されたとおりである。

【 0 1 0 4 】

【表 5】

合成例 4 の 1 段階に用いられた反応物の量

合成例 4	出発物質 4-0	塩化アセチル ピリジン	THF	中間生成物 4-1 の [エステル基] : [ヒドロキシ基]	
1 段階	20 g	8.02 g	50 g	100 ml	1 : 1

【 0 1 0 5 】

【表 6】

合成例 4 の 2 段階に用いられた反応物の量

合成例 4	中間生成物 4-1	トリエトキシ シラン	PtO ₂	トルエン	最終生成物 4-2 の [エステル基] : [エトキシ シリル基]
2 段階	20 g	14.1 g	0.21 g	250 ml	1 : 1

【 0 1 0 6 】

合成例 4 を介して得られた中間生成物 4 - 1 及び最終生成物 4 - 2 の NMR データは以下のとおりである。

合成例 4 の 1 段階：中間生成物 4 - 1 の NMR (エステル基：ヒドロキシ基 = 1 : 1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : = 7.74 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 7.36 ~ 7.22 (m, 6H), 6.96 (d, 2H, J = 2.4 Hz), 6.88 (dd, 2H, J = 2.4, 6.0 Hz), 6.62 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 5.97 ~ 5.87 (m, 2H), 5.09 ~ 5.04 (m, 4H), 3.48 (d, 4H, J = 6.0 Hz), 2.27 (s, 6H)

合成例 4 の 2 段階：最終生成物 4 - 2 の NMR (エステル基：エトキシシリル基 = 1 : 1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : = 7.74 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 7.36 ~ 7.22 (m, 6H), 6.96 (d, 2H, J = 2.4 Hz), 6.88 (dd, 2H, J = 2.4, 6.0 Hz), 6.62 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 3.70 (q, 12H, J = 8.0 Hz), 2.63 ~ 2.60 (m, 4H), 2.27 (s, 6H), 1.67 ~ 1.57 (m, 4H), 1.13 (t, 18H, J = 8.0 Hz), 0.61 ~ 0.56 (m, 4H)

【 0 1 0 7 】

合成例 5：活性エステル基及びエトキシシリル基を有するテトラフェニルメタン化合物の合成 (製造方法 1)

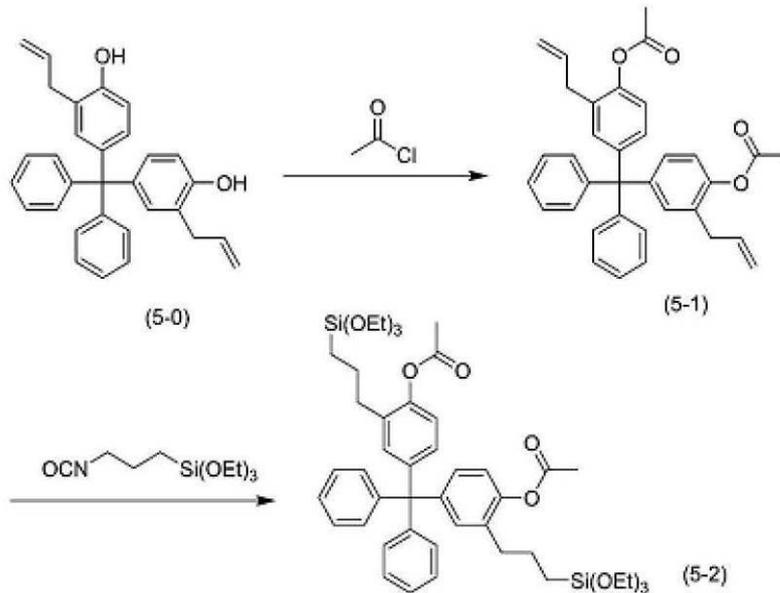
出発物質、及び用いられた反応物の種類及び量が異なることを除いては、上記した合成例 1 と同様の方法で合成した。合成例 5 の合成スキームは以下のとおりである。

10

20

30

【化 8 4】



10

【 0 1 0 8 】

最終化合物 5 - 2 を合成するために用いられた 1 段階及び 2 段階の反応物の量はそれぞれ下記表 7 及び表 8 に記載されたとおりである。

20

【 0 1 0 9 】

【表 7】

合成例 5 の 1 段階に用いられた反応物の量

合成例 5	出発物質 5-0	塩化アセチル	ピリジン	THF	中間生成物 5-1 の [エステル基] : [ヒドロキシ基]
1 段階	20 g	7.99 g	50 g	100 ml	1 : 1

【 0 1 1 0 】

【表 8】

合成例 5 の 2 段階に用いられた反応物の量

30

合成例 5	中間生成物 5-1	トリエトキシ シラン	P t O ₂	トルエン	最終生成物 5-2 の [エステル基] : [エトキシシリル基]
2 段階	20 g	14.0 g	0.18 g	250 ml	1 : 1

【 0 1 1 1 】

合成例 5 を介して得られた中間生成物 5 - 1 及び最終生成物 5 - 2 の NMR データは以下のとおりである。

合成例 5 の 1 段階：中間生成物 5 - 1 の NMR (エステル基 : ヒドロキシ基 = 1 : 1)
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : = 7.26 - 7.00 (m, 12 H)、6.86 - 6.71 (m, 4 H)、6.03 ~ 5.94 (m, 2 H)、5.12 ~ 5.05 (m, 4 H)、3.37 ~ 3.30 (m, 4 H)、2.28 (s, 6 H)

40

合成例 5 の 2 段階：最終生成物 5 - 2 の NMR (エステル基 : アルコキシシリル基 = 1 : 1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : = 7.26 - 7.00 (m, 12 H)、6.86 - 6.71 (m, 4 H)、3.70 (q, 12 H, J = 8.0 Hz)、2.63 ~ 2.60 (m, 4 H)、2.28 (s, 6 H)、1.67 ~ 1.57 (m, 4 H)、1.13 (t, 18 H, J = 8.0 Hz)、0.61 ~ 0.56 (m, 4 H)

【 0 1 1 2 】

合成例 6：活性エステル基及びエトキシシリル基を有するフェノールノボラックの合成 (

50

製造方法 2)

(1) 第 2 - 1 段階

常温で 2 口フラスコに、フェノールノボラック 6 - 0 を 20 g、THF を 100 ml、ピリジンを 50 g、無水酢酸を 9.5 g を添加し、1 時間攪拌した。反応終結後に、THF 及びピリジンを除去し、エチルアセテートを 300 ml 入れ、H₂O とともにワークアップした。有機層に MgSO₄ を入れ、残りの H₂O を除去した後、セライトフィルターでろ過し、蒸発及び乾燥させることで、エステル基：ヒドロキシ基の割合が 1：1 である中間生成物 6 - 1 を得た。得られた中間生成物 6 - 1 の NMR データは以下のとおりである。

¹H NMR (400 MHz、DMSO) : = 9.40 - 9.17 (m、3.52 H) 7.26 - 6.63 (m、21.68 H)、3.97 - 3.71 (m、10.56 H)、2.27 - 2.08 (m、9.92 H)

【0113】

(2) 第 2 - 2 段階

常温で 2 口フラスコに、上記第 2 - 1 段階で合成した中間生成物 6 - 1 を 20 g、THF を 50 ml 入れて攪拌した。その後、ここに 3 - (トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート 23.1 g を 10 分間常温でゆっくり添加し、温度を 50 にして 5 時間加熱及び攪拌した。反応終結後に、常温に冷却し、蒸発器を用いて THF を除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させることで、エステル基：エトキシシリル基の割合が 1：1 である最終生成物 6 - 2 を得た。

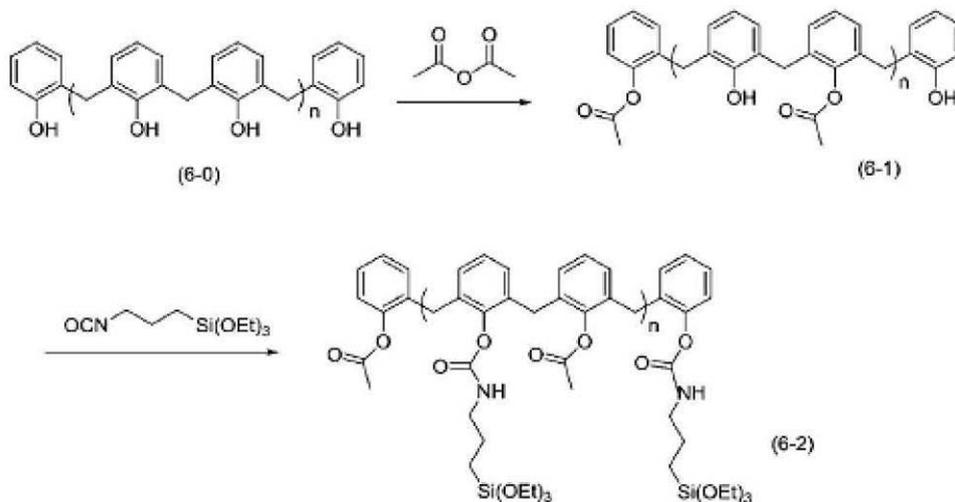
得られた最終生成物 6 - 2 の NMR データは以下のとおりである。

¹H NMR (400 MHz、DMSO) : = 7.80 - 7.71 (m、2.32 H)、7.26 - 6.63 (m、21.68 H)、3.97 - 3.71 (m、27.56 H)、3.06 - 3.01 (m、5.85 H)、2.27 - 2.08 (m、9.90 H)、1.57 - 1.46 (m、6.06 H)、1.20 - 1.10 (m、27.23 H)、0.64 - 0.55 (m、5.88 H)

【0114】

上記合成例 6 の合成スキームは以下のとおりである。

【化 8 5】



【0115】

合成例 7 及び合成例 8 : 活性エステル基及びエトキシシリル基を有するフェノールノボラックの合成 (製造方法 2)

用いられた反応物の量を除いては、上記した合成例 6 と同様の方法で 1 段階及び 2 段階の反応を行って最終化合物を合成した。合成例 7 及び合成例 8 で合成した最終生成物 7 - 2 及び 8 - 2 のエステル基：アルコキシシリル基の割合はそれぞれ 10：1 及び 2.63：1 であり、各合成段階に用いられた反応物の量は下記表 9 及び表 10 に記載されたとお

りである。

【0116】

【表9】

合成例7及び合成例8の1段階に用いられた反応物の量

合成例 (1段階)	フェノールノボ ラック6-0	無水酢酸	ピリジン	THF	中間生成物の [エステル 基] : [ヒドロキシ基]
7	20 g	17.34 g	50 g	50 ml	10 : 1
8	20 g	13.83 g	50 g	50 ml	2.63 : 1

【0117】

10

【表10】

合成例7及び合成例8の2段階に用いられた反応物の量

合成例 (2段階)	中間生成物	3-(トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート	最終化合物 [エステル基] : [エトキシシリ ル基]
7	20 g	3.08 g	10 : 1
8	20 g	9.86 g	2.63 : 1

【0118】

合成例7を介して得られた中間生成物及び最終生成物のNMRデータは以下のとおりである。 20

合成例7の1段階：中間生成物のNMR（エステル基：ヒドロキシ基 = 10 : 1）

¹H NMR（400 MHz、DMSO）： = 9.40 - 9.17（m、0.59 H）
7.26 - 6.63（m、21.68 H）、3.97 - 3.71（m、10.01 H）
、2.27 - 2.08（m、18.05 H）

合成例7の2段階：最終生成物のNMR（エステル基：エトキシシリル基 = 10 : 1）

¹H NMR（400 MHz、DMSO）： = 7.27 - 6.63（m、21.68 H）
、3.97 - 3.59（m、13.17 H）、3.05 - 3.01（m、1.23 H）
、2.27 - 1.90（m、18.07 H）、1.57 - 1.46（m、1.34 H）
、1.20 - 1.10（m、5.39 H）、0.64 - 0.55（m、1.19 H） 30

【0119】

合成例8を介して得られた中間生成物及び最終生成物のNMRデータは以下のとおりである。

合成例8の1段階：中間生成物のNMR（エステル基：ヒドロキシ基 = 2.63 : 1）

¹H NMR（400 MHz、DMSO）： = 9.40 - 9.17（m、1.98 H）
7.26 - 6.63（m、21.68 H）、3.97 - 3.71（m、12.41 H）
、2.27 - 2.08（m、14.52 H）

合成例8の2段階：最終生成物のNMR（エステル基：エトキシシリル基 = 2.63 : 1）

¹H NMR（400 MHz、DMSO）： = 7.80 - 7.71（m、1.34 H） 40
、7.26 - 6.63（m、21.68 H）、3.99 - 3.71（m、20.12 H）
、3.07 - 3.01（m、3.50 H）、2.28 - 2.07（m、14.17 H）
、1.57 - 1.46（m、3.69 H）、1.20 - 1.10（m、13.01 H）、
0.64 - 0.55（m、3.61 H）

【0120】

合成例9及び合成例10：活性エステル基及びメトキシシリル基を有するフェノールノボラックの合成（製造方法2）

用いられた反応物の量及び3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアネートを用いたことを除いては、上記した合成例6と同様の方法で1段階及び2段階の反応を行って最終化合物を合成した。合成例9及び合成例10で合成した最終生成物のエステル：メトキ 50

シシリル基の割合はそれぞれ 2.87 : 1 及び 1.30 : 1 であり、各合成段階で用いた反応物の量は下記表のとおりである。

【0121】

【表11】

合成例9及び合成例10の1段階に用いられた反応物の量

合成例 (1段階)	フェノールノ ボラック 6-0	無水酢酸	ピリジン	THF	中間生成物の [エステル 基] : [ヒドロキシ基]
9	20 g	14.15 g	50 ml	100 ml	2.87 : 1
10	20 g	10.79 g	50 ml	100 ml	1.30 : 1

10

【0122】

【表12】

合成例9及び合成例10の2段階に用いられた反応物の量

合成例 (2段階)	中間 生成物	3-(トリメトキシシリル) プロピルイソシアネート	最終化合物 [エステル基] : [メトキシシリル 基]
9	20 g	7.63 g	2.87 : 1
10	20 g	13.60 g	1.30 : 1

20

【0123】

合成例9を介して得られた中間生成物及び最終生成物のNMRデータは以下のとおりである。

合成例9の1段階：中間生成物のNMR（エステル基：ヒドロキシ基 = 2.87 : 1）
¹H NMR（400 MHz、DMSO）： = 9.40 - 9.17（m、1.59 H）
 7.26 - 6.63（m、21.68 H）、3.97 - 3.71（m、9.63 H）、
 2.27 - 2.08（m、14.38 H）

合成例9の2段階：最終生成物のNMR（エステル基：メトキシシリル基 = 2.87 : 1）

¹H NMR（400 MHz、DMSO）： = 7.81 - 7.71（m、1.68 H）
 7.27 - 6.63（m、21.68 H）、3.97 - 3.35（m、25.81 H）
 3.05 - 3.01（m、3.44 H）、2.27 - 1.90（m、14.50 H）
 1.57 - 1.46（m、3.63 H）、0.64 - 0.55（m、3.37 H）

30

【0124】

合成例10を介して得られた中間生成物及び最終生成物のNMRデータは以下のとおりである。

合成例10の1段階：中間生成物のNMR（エステル基：ヒドロキシ基 = 1.3 : 1）
¹H NMR（400 MHz、DMSO）： = 9.40 - 9.17（m、2.25 H）
 7.26 - 6.63（m、21.68 H）、3.97 - 3.71（m、9.55 H）、
 2.27 - 2.08（m、11.39 H）

40

合成例10の2段階：最終生成物のNMR（エステル基：メトキシシリル基 = 1.3 : 1）

¹H NMR（400 MHz、DMSO）： = 7.80 - 7.70（m、1.99 H）
 7.27 - 6.63（m、21.68 H）、3.97 - 3.59（m、36.12 H）
 3.05 - 3.01（m、5.24 H）、2.27 - 1.90（m、10.36 H）
 1.57 - 1.46（m、5.54）、0.64 - 0.55（m、5.32 H）

【0125】

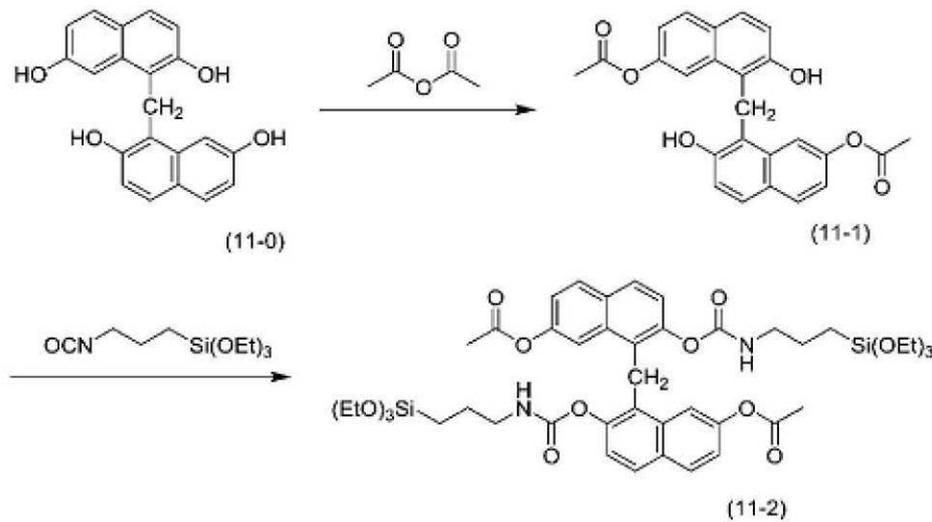
合成例11：活性エステル基及びエトキシシリル基を有するピナフタレンの合成（製造方法2）

出発物質、及び用いられた反応物の量が異なることを除いては、上記した合成例6と同

50

様の方法で合成した。合成例 11 の合成スキームは以下のとおりである。

【化 8 6】



10

【0126】

最終化合物 11 - 2 を合成するために用いられた 1 段階及び 2 段階の反応物の量はそれぞれ下記表 1 3 及び表 1 4 に記載されたとおりである。

【0127】

20

【表 1 3】

合成例 11 の 1 段階に用いられた反応物の量

合成例 11	出発物質 11-0	無水酢酸	ピリジン	THF	中間生成物 11-1 の [エステル基] : [ヒドロキシ基]
1 段階	20 g	12.3 g	50 g	100 ml	1 : 1

【0128】

【表 1 4】

合成例 11 の 2 段階に用いられた反応物の量

合成例 11	中間生成物 11-1	3-(トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート	最終生成物 11-2 の [エステル基] : [エトキシシリル基]
2 段階	20 g	23.8 g	1 : 1

30

【0129】

合成例 11 を介して得られた中間生成物 11 - 1 及び最終生成物 11 - 2 の NMR データは以下のとおりである。

合成例 11 の 1 段階：中間生成物 11 - 1 の NMR (エステル基 : ヒドロキシ基 = 1 : 1)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) : δ = 9.50 ~ 9.11 (br s, 2H)、7.78 - 7.66 (m, 4H)、7.34 - 7.25 (m, 4H)、6.92 - 6.89 (m, 2H)、4.76 (s, 2H)、2.16 (s, 6H)

40

合成例 11 の 2 段階：最終生成物 11 - 2 の NMR (エステル基 : エトキシシリル基 = 1 : 1)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) : δ = 7.78 - 7.66 (m, 4H)、7.34 - 7.25 (m, 4H)、6.92 - 6.89 (m, 2H)、4.76 (s, 2H)、3.84 - 3.78 (m, 12H)、3.36 - 3.25 (m, 4H)、2.27 (s, 6H)、1.75 - 1.70 (m, 4H)、1.22 (t, 18H, $J = 7.2$ Hz)、0.67 - 0.60 (m, 4H)

【0130】

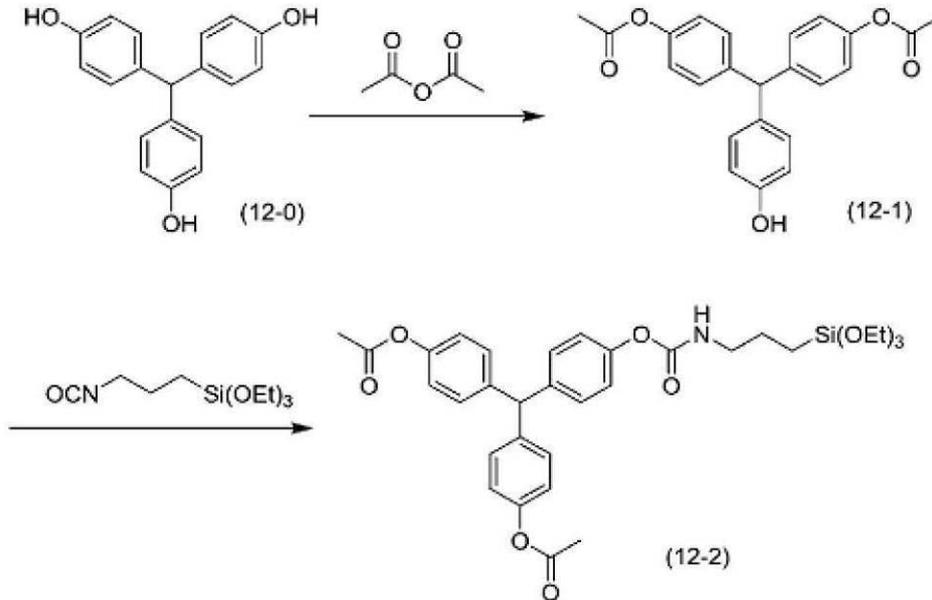
合成例 12 : 活性エステル基及びエトキシシリル基を有するトリフェニルメタン合成 (

50

製造方法 2)

出発物質、用いられた反応物の量が異なることを除いては、上記した合成例 6 と同様の方法で合成した。合成例 12 の合成スキームは以下のとおりである。

【化 87】



10

20

【0131】

最終化合物 12-2 を合成するために用いられた 1 段階及び 2 段階の反応物の量はそれぞれ下記表 15 及び表 16 に記載されたとおりである。

【0132】

【表 15】

合成例 12 の 1 段階に用いられた反応物の量

合成例 12	出発物質 12-0	無水酢酸	ピリジン	THF	中間生成物 12-1 の [エステル基] : [ヒドロキシ基]
1 段階	20 g	14.0 g	50 g	100 ml	2 : 1

30

【0133】

【表 16】

合成例 12 の 2 段階に用いられた反応物の量

合成例 12	中間生成物 12-1	3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアネート	最終生成物 12-2 の [エステル基] : [エトキシシリル基]
2 段階	20 g	13.1 g	2 : 1

【0134】

合成例 12 を介して得られた中間生成物 12-1 及び最終生成物 12-2 の NMR データは以下のとおりである。

合成例 12 の 1 段階：中間生成物 12-1 の NMR (エステル基 : ヒドロキシ基 = 2 : 1)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) : δ = 9.27 (br s, 1H), 7.21 - 7.10 (m, 10H), 6.75 (s, 2H), 3.28 (s, 1H), 2.17 (s, 6H)

合成例 12 の 2 段階：最終生成物 12-2 の NMR (エステル基 : エトキシシリル基 = 2 : 1)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) : δ = 7.21 - 7.10 (m, 10H), 6.75 (s, 2H), 3.70 (q, 6H, J = 8.0 Hz), 3.28 (s, 1H)

40

50

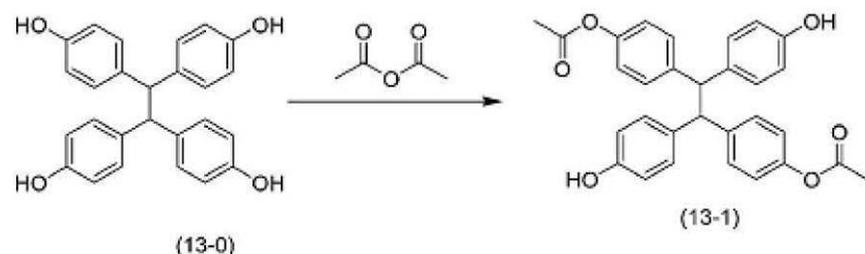
、 2.63 ~ 2.60 (m, 2H)、2.17 (s, 6H)、1.67 ~ 1.57 (m, 2H)、1.13 (t, 9H, J = 8.0 Hz)、0.61 ~ 0.56 (m, 2H)

【0135】

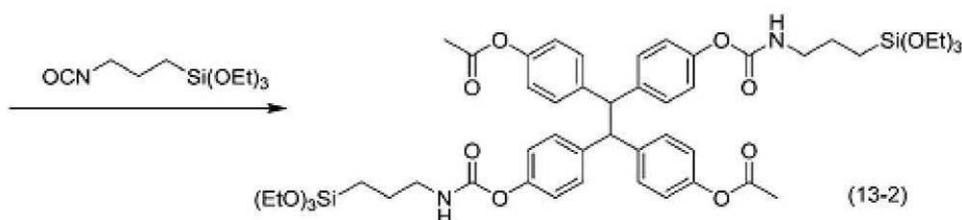
合成例13：活性エステル基及びエトキシシリル基を有するテトラメチルエタン化合物の合成（製造方法2）

出発物質、及び用いられた反応物の量が異なることを除いては、上記した合成例6と同様の方法で合成した。合成例13の合成スキームは以下のとおりである。

【化88】



10



20

【0136】

最終化合物13-2を合成するために用いられた1段階及び2段階の反応物の量はそれぞれ下記表17及び表18に記載されたとおりである。

【0137】

【表17】

合成例13の1段階に用いられた反応物の量

合成例13	出発物質 13-0	無水酢酸	ピリジン	THF	中間生成物13-1の [エステル基] : [ヒドロキシ基]
1段階	20g	10.2g	50g	100ml	1 : 1

30

【0138】

【表18】

合成例13の2段階に用いられた反応物の量

合成例13	中間生成物 13-1	3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアネート	最終生成物13-2の [エステル基] : [エトキシシリル基]
2段階	20g	20.5g	1 : 1

【0139】

合成例13を介して得られた中間生成物13-1及び最終生成物13-2のNMRデータは以下のとおりである。

合成例13の1段階：中間生成物13-1のNMR（エステル基：ヒドロキシ基 = 1 : 1）

¹H NMR（400MHz、DMSO）： = 9.49 ~ 9.11 (brs, 2H)、7.31 - 7.11 (m, 12H)、6.68 - 6.55 (m, 4H)、4.54 (s, 2H)、2.26 (s, 6H)

合成例13の2段階：最終生成物13-2のNMR（エステル基：エトキシシリル基 = 1 : 1）

¹H NMR（400MHz、DMSO）： = 7.31 - 7.11 (m, 12H)、

40

50

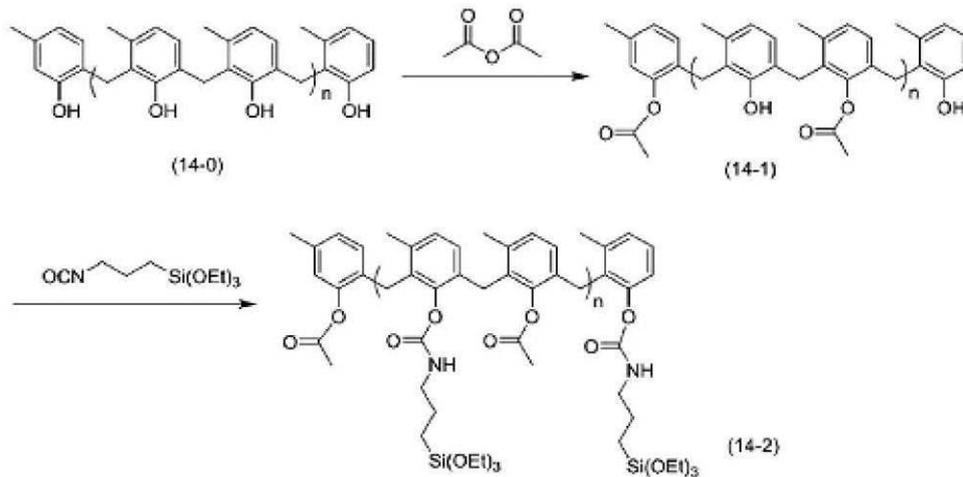
6.68 - 6.55 (m, 4H)、4.54 (s, 2H)、3.83 - 3.77 (m, 12H)、3.25 - 3.23 (m, 4H)、1.74 - 1.66 (m, 4H)、1.24 (t, 18H, J = 7.2 Hz)、2.26 (s, 6H)、0.70 - 0.66 (m, 4H)

【0140】

合成例14：活性エステル基及びエトキシシリル基を有するクレゾールノボラック化合物の合成（製造方法2）

出発物質、及び用いられた反応物の量が異なることを除いては、上記した合成例6と同様の方法で合成した。合成例14の合成スキームは以下のとおりである。

【化89】



【0141】

最終化合物14-2を合成するために用いられた1段階及び2段階の反応物の量はそれぞれ下記表19及び表20に記載されたとおりである。

【0142】

【表19】

合成例14の1段階に用いられた反応物の量

合成例14	出発物質 14-0	無水酢酸	ピリジン	THF	中間生成物14-1の [エステル基] : [ヒドロキシ基]
1段階	20g	8.7g	50g	100ml	1 : 1

【0143】

【表20】

合成例14の2段階に用いられた反応物の量

合成例14	中間生成物 14-1	3-(トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート	最終生成物14-2の [エステル 基] : [エトキシシリル基]
2段階	20g	17.7g	1 : 1

【0144】

合成例14を介して得られた中間生成物14-1及び最終生成物14-2のNMRデータは以下のとおりである。

合成例14の1段階：中間生成物14-1のNMR（エステル基：ヒドロキシ基 = 1 : 1）

^1H NMR (400 MHz, DMSO) : = 9.32 (br. s, 1.85H)、7.02 - 6.89 (m, 10H)、4.24 - 3.36 (m, 6.25H)、2.29 - 2.06 (m, 20.28H)

合成例14の2段階：最終生成物14-2のNMR（エステル基：エトキシシリル基 = 1 : 1）

10

20

30

40

50

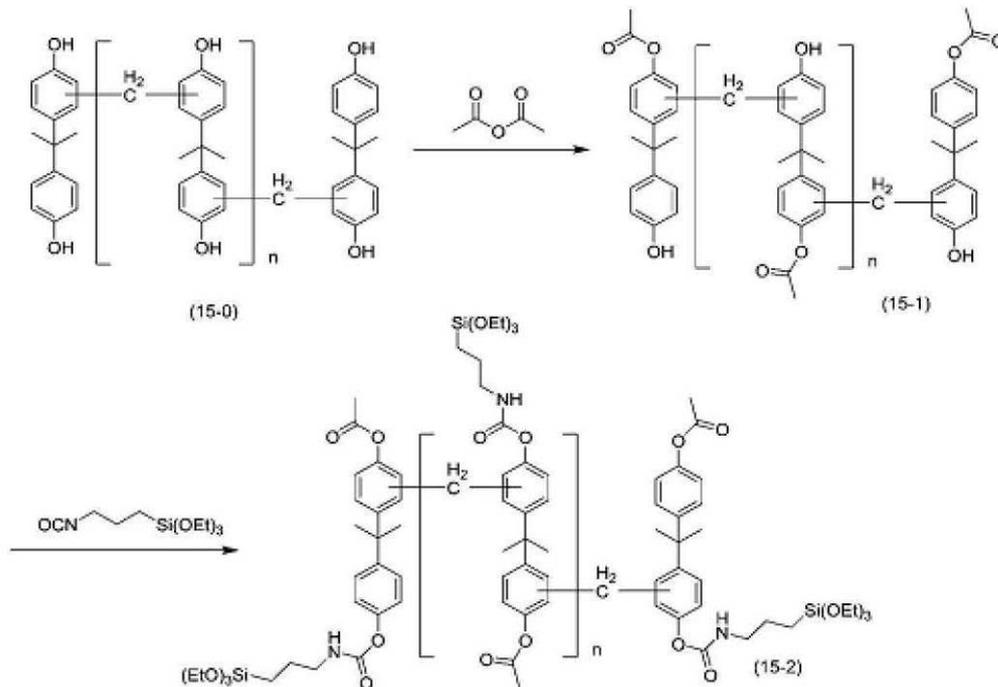
^1H NMR (400 MHz, DMSO) : δ = 7.77 (br. s, 1.97 H)、7.02 - 6.89 (m, 10 H)、4.24 - 3.36 (m, 19.25 H)、3.18 - 3.01 (m, 4.58 H)、2.29 - 2.06 (m, 19.88 H)、1.73 - 1.40 (m, 4.33 H)、1.20 - 1.14 (m, 19.99 H)、0.64 - 0.50 (m, 4.11 H)

【0145】

合成例15：活性エステル基及びエトキシシリル基を有するビスフェノールAノボラック化合物の合成（製造方法2）

出発物質、及び用いられた反応物の量が異なることを除いては、上記した合成例6と同様の方法で合成した。合成例15の合成スキームは以下のとおりである。

【化90】



【0146】

最終化合物15-2を合成するために用いられた1段階及び2段階の反応物の量はそれぞれ下記表21及び表22に記載されたとおりである。

【0147】

【表21】

合成例15の1段階に用いられた反応物の量

合成例15	出発物質 15-0	無水酢酸	ピリジン	THF	中間生成物15-1の [エステル基] : [ヒドロキシ基]
1段階	20 g	8.7 g	50 g	100 ml	1 : 1

【0148】

【表22】

合成例15の2段階に用いられた反応物の量

合成例15	中間生成物 15-1	3-(トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート	最終生成物15-2の [エステル 基] : [エトキシシリル基]
2段階	20 g	17.7 g	1 : 1

【0149】

合成例15を介して得られた中間生成物15-1及び最終生成物15-2のNMRデータは以下のとおりである。

合成例15の1段階：中間生成物15-1のNMR（エステル基：ヒドロキシ基 = 1 :

10

20

30

40

50

1)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) : = 9.31 (br. s, 4.45 H)、7.76 (br. s, 4.81 H)、7.29 - 6.75 (m, 32.10 H)、4.22 - 3.79 (m, 12.12 H)、2.27 ~ 2.05 (m, 15.82 H)、1.62 - 1.39 (m, 35.86 H)

合成例 15 の 2 段階：最終生成物 15 - 2 の NMR (エステル基：エトキシシリル基 = 1 : 1)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) : = 7.76 (br. s, 4.81 H)、7.29 - 6.75 (m, 32.10 H)、4.22 - 3.79 (m, 44.12 H)、3.36 - 3.28 (m, 12.12 H)、2.27 ~ 2.05 (m, 15.82 H)、1.62 - 1.39 (m, 45.86 H)、1.20 - 1.07 (m, 49.98 H)、0.67 - 0.51 (m, 10.02 H)

10

【0150】

合成例 16：活性エステル基及びエトキシシリル基を有するフェノールノボラックの合成 (製造方法 3)

(1) 第 1 段階

常温で 2 口フラスコに、フェノールノボラック 6 - 0 を 20 g、アリルプロマイドを 11.3 g、THF を 200 ml 入れて攪拌した。その後、ここに 200 ml の H_2O に酸化ナトリウム 7.5 g を溶かした溶液を 1 時間常温でゆっくり添加し、4 時間攪拌した。反応終了後に、蒸発器を用いて THF を除去し、酢酸エチル 400 ml を入れ、 H_2O とともにワークアップした。有機層に MgSO_4 を入れ、残りの H_2O を除去した後、セライトフィルターでろ過し、蒸発及び乾燥させることで、アリル基：ヒドロキシ基の割合が 1 : 1 である中間生成物 16 - 1 を得た。得られた中間生成物 16 - 1 の NMR データは以下のとおりである。

20

【0151】

合成例 16 の 1 段階：中間生成物 16 - 1 の NMR (ヒドロキシ基：アリル基 = 1 : 1)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) : = 7.26 - 6.80 (m, 21.68 H)、6.05 - 5.91 (m, 3.73 H)、5.39 - 5.20 (m, 6.65 H)、4.58 - 4.49 (m, 5.52 H)、3.93 - 3.65 (m, 9.71 H)

30

【0152】

(1) 第 2 段階

常温で 2 口フラスコに、上記第 1 段階で合成した中間生成物 16 - 1 を 20 g、THF を 100 ml、ピリジン を 50 g 入れて攪拌した。その後、ここに無水酢酸 10.5 g を 10 分間常温でゆっくりと添加し、1 時間攪拌した。反応終了後も、蒸発器を用いて THF 及びピリジンを除去し、酢酸エチル 300 ml を入れ、 H_2O とともにワークアップした。有機層に MgSO_4 を入れ、残りの H_2O を除去した後、セライトフィルターでろ過し、蒸発及び乾燥させることで、エステル：アリル基の割合が 1 : 1 である中間生成物 16 - 2 を得た。得られた中間生成物 16 - 2 の NMR データは以下のとおりである。

40

【0153】

合成例 16 の 2 段階：中間生成物 16 - 2 の NMR (エステル基：アリル基 = 1 : 1)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) : = 7.27 - 6.80 (m, 21.68 H)、6.05 - 5.92 (m, 3.71 H)、5.39 - 5.20 (m, 6.63 H)、4.57 - 4.49 (m, 5.46 H)、3.92 - 3.66 (m, 9.65 H)、2.25 - 1.96 (m, 9.96 H)

【0154】

(1) 第 3 段階

常温でフラスコに、上記第 2 段階で合成した中間生成物 16 - 2 を 20 g、 PtO_2 を 0.30 g、トリエトキシシランを 12.1 g、及びトルエンを 250 ml を添加し、5 分間常温で攪拌した。その後、温度を 80 にして 12 時間の間加熱及び攪拌した後、常

50

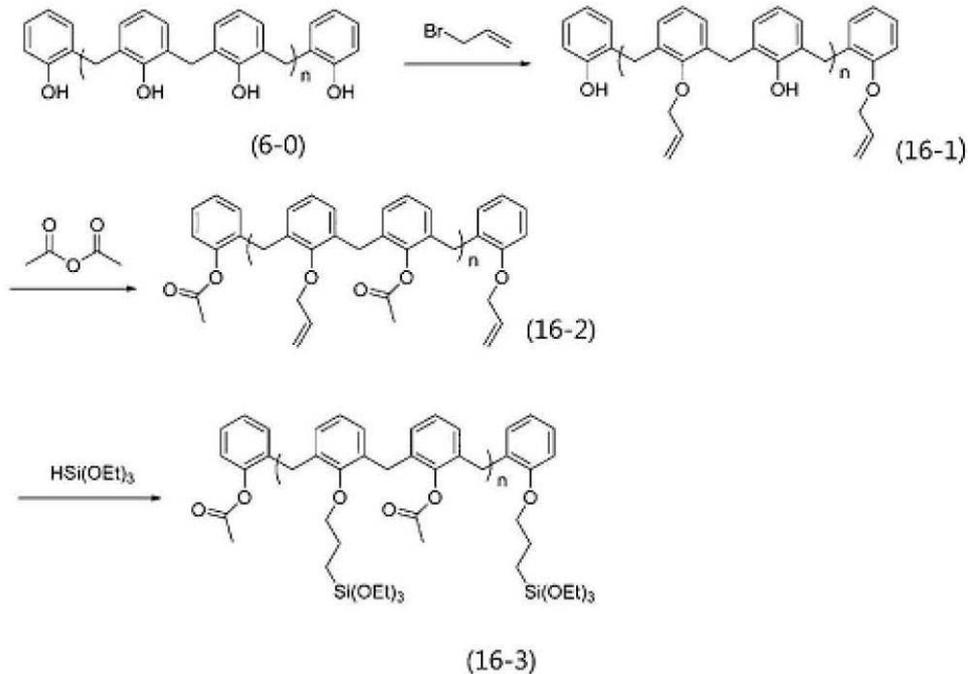
温に冷却してセライトフィルターでろ過して無機物を除去した。その後、蒸発及び乾燥させることで、トルエンを除去し、真空ポンプを用いて完全に乾燥させてから最終生成物 16-3 を得た。得られた最終生成物 16-3 の NMR データは以下のとおりである。

合成例 16 の 3 段階：最終生成物 16-3 の NMR (エステル基：エトキシシリル基 = 1 : 1)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) : δ = 7.27 - 6.76 (m, 21.68 H)、3.92 - 3.72 (m, 43.90 H)、2.23 - 2.09 (m, 9.81 H)、1.72 - 1.69 (m, 6.25 H)、1.17 - 1.04 (m, 40.45 H)、0.68 - 0.65 (m, 7.40 H)

合成例 16 の合成スキームは以下のとおりである。

【化 9 1】

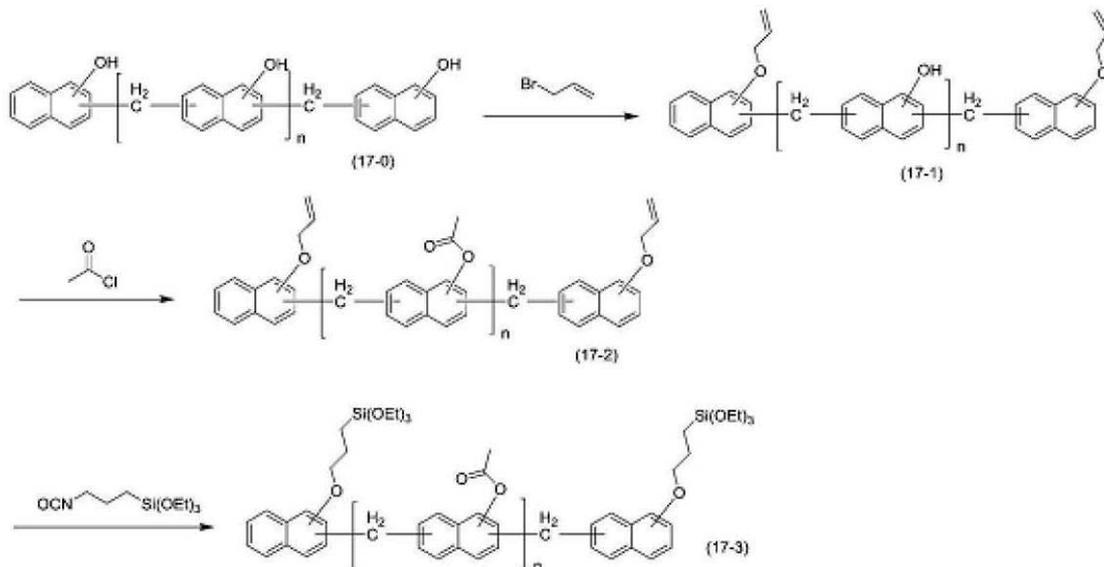


【0155】

合成例 17：活性エステル基及びエトキシシリル基を有するナフタレンノボラックの合成 (製造方法 3)

出発物質、用いられた反応物の種類及び量が異なることを除いては、上記した合成例 16 と同様の方法で合成した。合成例 17 の合成スキームは以下のとおりである。

【化 9 2】



10

20

30

40

50

【0156】

最終化合物 17-3 を合成するために用いられた 1 段階、2 段階、及び 3 段階の反応物の量はそれぞれ下記表 23、表 24、及び表 25 に記載されたとおりである。

【0157】

【表 23】

合成例 17 の 1 段階に用いられた反応物の量

合成例 17	出発物質 17-0	アリル ブロマイド	水酸化 ナトリウム	THF	H ₂ O	中間生成物 17-1 の [ヒドロキシ基] : [アリル基]
1 段階	20 g	8.8 g	5.8 g	200 ml	200 ml	1 : 1

10

【0158】

【表 24】

合成例 17 の 2 段階に用いられた反応物の量

合成例 17	中間生成物 17-1	塩化アセチル	ピリジン	THF	中間生成物 17-2 の [エステル基] : [アリル基]
2 段階	20 g	5.69 g	50 g	100 ml	1 : 1

【0159】

【表 25】

合成例 17 の 3 段階に用いられた反応物の量

合成例 17	中間生成物 17-2	トリエトキシ シラン	PtO ₂	トルエン	最終生成物 17-3 の [エステル基] : [エトキシシリル基]
3 段階	20 g	10.0 g	0.25 g	250 g	1 : 1

20

【0160】

合成例 17 を介して得られた中間生成物 17-1、17-2 及び最終生成物 17-3 の NMR データは以下のとおりである。

合成例 17 の 1 段階：中間生成物 17-1 の NMR (ヒドロキシ基 : アリル基 = 1 : 1)

30

¹H NMR (400 MHz、DMSO) : = 8.03 - 7.51 (m、11.99 H)、7.39 - 6.85 (m、15.43 H)、6.05 - 6.01 (m、2.48 H)、5.40 - 5.20 (m、5.46 H)、4.50 - 4.46 (m、5.39 H)、4.12 - 3.43 (m、14.9 H)

合成例 17 の 2 段階：中間生成物 17-2 の NMR (エステル基 : アリル基 = 1 : 1)

¹H NMR (400 MHz、DMSO) : = 8.03 - 7.51 (m、11.99 H)、7.39 - 6.85 (m、15.43 H)、6.05 - 6.01 (m、2.48 H)、5.40 - 5.20 (m、5.46 H)、4.50 - 4.46 (m、5.39 H)、4.13 - 3.42 (m、14.9 H)、2.29 ~ 2.06 (m、8.14 H)

40

合成例 17 の 3 段階：最終生成物 17-3 の NMR (エステル基 : アルコキシシリル基 = 1 : 1)

¹H NMR (400 MHz、DMSO) : = 8.03 - 7.51 (m、11.99 H)、7.39 - 6.85 (m、15.43 H)、4.12 - 3.40 (m、29.75 H)、2.29 ~ 2.06 (m、14.14 H)、1.80 - 1.69 (m、5.08 H)、1.18 - 1.04 (m、21.99 H)、0.72 - 0.61 (m、4.85 H)

【0161】

(吸湿率の評価)

下記 [表 26-1] 及び [表 26-2] の組成で上記合成例の化合物、エポキシ化合物、硬化剤、及び硬化触媒をメチルエチルケトンに固形分含有量が 50 wt % になるように

50

溶解した後、均一な溶液になるように混合した。その後、上記混合物を100に加熱された真空オープンに入れて溶媒を除去した後、120に予熱されたホットプレスで120で2時間、オープンで180で2時間硬化させて吸湿率測定用試料(8mm×8mm×3mm)を製造した。

【0162】

尚、上記のように製造された試料を100の沸騰水で4時間処理した後、キムテック(skimtech)タオルで水気を除去し、吸湿前後の重量を測定して吸湿率を計算した。

【0163】

【表26-1】

10

[表26-1] 吸湿率の特性

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
NC3000H ^(a) (g)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
HF-1M ^(a) (g)	1.07	1.07	1.07	1.08	1.08	1.08	1.04	1.06	1.08	1.08
本 発明の 化合物 (g)	合成例 1	0.12								
	合成例 2		0.12							
	合成例 3			0.12						
	合成例 4				0.12					
	合成例 5					0.12				
	合成例 6						0.12			
	合成例 7							0.11		
	合成例 8								0.12	
	合成例 9									0.12
	合成例 10									
2PZ ^(a) (g)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
吸湿率(%)	0.78	0.80	0.81	0.88	0.89	0.88	0.82	0.72	0.82	0.89

20

【0164】

30

【表26-2】

[表26-2] 吸湿率の特性

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 1
NC3000H ^(a) (g)	3	3	3	3	3	3	3	3
HF-1M ^(a) (g)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.08	1.07	1.08	1.11
本 発明の 化合物 (g)	合成例 11	0.12						
	合成例 12		0.12					
	合成例 13			0.12				
	合成例 14				0.12			
	合成例 15					0.12		
	合成例 16						0.12	
	合成例 17							0.12
2PZ ^(a) (g)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
吸湿率(%)	0.92	0.95	0.95	0.86	0.91	0.97	0.93	1.46

40

【0165】

上記[表26-1]、[表26-2]、及び下記[表27-1]、[表27-2]、[

50

表 28] で用いられた化合物は以下のとおりである。

(1) NC3000H: ビフェニル構造を有するエポキシ化合物(日本化薬株式会社製造)

(2) HF-1M: フェノールノボラック系硬化剤(Meiwa Plastic Industries、HEW=107)

(3) 2PZ: 2-フェニルイミダゾール(アルドリッチ(Aldrich)社)

【0166】

上記[表26-1]及び[表26-2]に示すように、本発明の化合物を含む実施例1~17の硬化物は、本発明の化合物を含まない比較例1の硬化物に比べて著しく低い吸湿率を示した。

【0167】

また、OH基が多いほど吸収率が大きいだけでなく、高い誘電率を示す。したがって、上記表に示す低い吸湿率の結果から、本発明による化合物のエステル基及びアルコキシシリル基により、硬化反応時に発生するヒドロキシ基が減少することが分かる。結果として、誘電率も減少することが明白である。

【0168】

物性評価: 硬化物の製造及び熱膨張特性の評価

1. レジン硬化物の製造

下記[表27-1]及び[表27-2]の組成で、上記合成例の化合物、エポキシ化合物、硬化剤、及び硬化触媒をメチルエチルケトンに固形分含有量が50wt%になるように溶解した後、均一な溶液になるように混合した。その後、上記混合物を100に加熱された真空オープンに入れて溶媒を除去し、120に予熱されたホットプレスで120で2時間、オープンで180で2時間、そして>200で2時間硬化させて熱膨張性測定用試験片(8mm×8mm×3mm)を製造した。別の項目として記載したが、下記[表27-1]及び[表27-2]の組成で製造された熱膨張特性評価用試験片は、上記[表26-1]及び[表26-2]の組成で製造された吸湿性評価用試験片と同一のものである。

【0169】

2. エポキシフィラー複合体(硬化物)の製造

下記表28の組成で、エポキシ化合物、合成例8の化合物、シリカスラリー(固形分含有量70wt%、2-メトキシエタノール溶媒、シリカの平均サイズ1µm)、及びポリビニルアセタールをメチルエチルケトンに固形分含有量が40wt%になるように溶解した。この混合液を1500rpmの速度で1時間混合した後、硬化剤及び硬化触媒を入れて、さらに50分間混合した。上記混合物を100に加熱された真空オープンに入れて溶媒を除去した後、120に予熱されたホットプレスで120で2時間、180で2時間、そして>200で2時間硬化させることで、エポキシフィラー(無機粒子)複合体(5mm×5mm×5mm)を得た。

【0170】

3. 低熱膨張物性の評価

下記[表27-1]、[表27-2]、及び[表28]の物性例で得られた硬化物の温度による寸法変化を熱機械分析計(Thermo-mechanical Analyzer)を用いて評価し、低熱膨張の特性を下記[表27-1]、[表27-2]、及び[表28]に示した。

【0171】

10

20

30

40

【表 27 - 1】

[表27-1] エポキシレジン硬化物の熱膨張(CTE)の特性

	物性例 1	物性例 2	物性例 3	物性例 4	物性例 5	物性例 6	物性例 7	物性例 8	物性例 9	物性例 10	
NC3000H ⁽³⁾ (g)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
HF-1M ⁽²⁾ (g)	1.07	1.07	1.07	1.08	1.08	1.08	1.04	1.06	1.08	1.08	
本 発明の 化合物 (g)	合成例 1	0.12									
	合成例 2		0.12								
	合成例 3			0.12							
	合成例 4				0.12						
	合成例 5					0.12					
	合成例 6						0.12				
	合成例 7							0.11			
	合成例 8								0.12		
	合成例 9									0.12	
	合成例 10										0.12
2PZ ⁽³⁾ (g)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
CTE (ppm/°C)	α_1	69.9	69.2	67.4	70.6	70.1	70.5	68.2	67.8	69.8	69.6
	α_2	167.8	165.8	166.9	171.5	173.3	168.7	170.3	169.9	168.2	167.3

10

20

【 0 1 7 2 】

【表 27 - 2】

[表27-2] エポキシレジン硬化物の熱膨張(CTE)の特性

	物性例 11	物性例 12	物性例 13	物性例 14	物性例 15	物性例 16	物性例 17	比較物性例 1	
NC3000H ⁽³⁾ (g)	3	3	3	3	3	3	3	3	
HF-1M ⁽²⁾ (g)	1.08	1.07	1.08	1.08	1.08	1.07	1.08	1.11	
本 発明の 化合物 (g)	合成例 11	0.12							
	合成例 12		0.12						
	合成例 13			0.12					
	合成例 14				0.12				
	合成例 15					0.12			
	合成例 16						0.12		
	合成例 17							0.12	
2PZ ⁽³⁾ (g)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
CTE (ppm/°C)	α_1	67.0	72.0	69.9	68.5	70.8	73.5	66.7	71.6
	α_2	162.2	176.4	174.3	170.3	176.4	180.4	162.2	178.5

30

40

【 0 1 7 3 】

(2) エポキシフィラー複合体の製造

下記表 28 の物性例で得られた硬化物の温度による寸法変化を熱機械分析 (Thermo-mechanical Analyzer) を用いて評価し、CTE 値を下記表 28 及び図 1 に示した。フィラー複合体の試験片は $5 \times 5 \times 3$ (mm³) サイズに製造した。

【 0 1 7 4 】

【表 28】

【表28】フィラー複合体の吸湿率及び耐熱特性

配合物の組成		物性例 18	物性例 19	比較物性例 2
NC3000H ⁽¹⁾ (g)		0.5	0.5	0.5
HF-1M ⁽²⁾ (g)		0.1873	0.1433	0.1947
合成例 8 (g)		0.02	0.1433	0
2PZ ⁽³⁾ (g)		0.005	0.005	0.005
シリカ (g)		4.25	4.4	4.84
吸湿率(%)		0.26	0.25	0.47
CTE (ppm /°C)	α_1	10.3	7.8	11.7
	α_2	32.4	20.1	48.1

10

【0175】

上記【表 28】及び図 1 に示すように、本発明による合成例 8 の複合体を含む物性例 18 及び 19 は、合成例 8 の化合物を含まない比較物性例 2 に比べて、吸湿率が著しく低いだけでなく、低い C T E 値を示すことから、低熱膨張特性に優れることが分かる。

【0176】

一方、一般に、充填剤によって低熱膨張特性が向上する傾向がある。したがって、充填剤による低熱膨張特性の向上効果を排除し、本発明によるアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を用いることによる、低熱膨張特性の維持又は向上、及び低吸湿性の向上効果が明確に確認できるように、エポキシ樹脂硬化剤を用いることで、上記【表 26 - 1】、【表 26 - 2】、【表 27 - 1】、及び【表 27 - 2】の吸湿性及び低熱膨張特性を測定した。

20

【0177】

これとともに、【表 28】の結果から、本発明によるアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物を用いることによる、エポキシ複合体における低吸湿性の向上及び低熱膨張特性の向上を確認することができた。具体的には、【表 28】の物性例 18 及び 19、【表 26 - 1】及び【表 27 - 1】の合成例 8 の化合物を含む実施例 8 及び物性例 8 から分かるように、エポキシレジン硬化物に比べて複合体における低吸湿性及び低熱膨張特性がさらに向上することが分かる。

30

【産業上の利用可能性】

【0178】

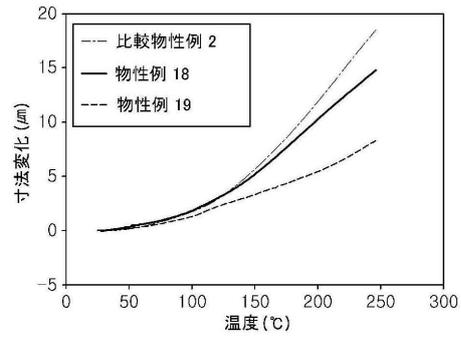
本発明によるアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する化合物は、エポキシ組成物に配合して用いる場合には、低熱膨張特性を維持するだけでなく、低吸湿性及び / 又は低誘電特性が向上するという効果を示す。

【0179】

具体的には、コア構造にアルコキシシリル基及び活性エステル基を有する本発明の化合物を含むエポキシ組成物は、硬化時に生成されるヒドロキシ基が活性エステル基及びアルコキシシリル基と反応して親水性基であるヒドロキシ基の形成が抑制されるだけでなく、エポキシ化合物、硬化剤、及び / 又は充填剤とアルコキシシリル基の優れた界面結合の形成が可能となるため、従来の低吸湿性を達成するための場合とは異なり、低熱膨張特性が低下しない。逆に、低吸湿性、及び / 又は低誘電特性を示すとともに、低熱膨張特性も維持するか、又は向上するという優れた効果を示す。

40

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 G 59/40	(2006.01)	C 0 8 G 59/40	
C 0 8 G 59/20	(2006.01)	C 0 8 G 59/20	
H 0 5 K 1/03	(2006.01)	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 キム、ユン - チュ
大韓民国、15489、ギョンギ - ド、アンサン - シ、サンノク - ク、ヤンジピョン 3 - ギル、
7、#301

(72)発明者 パク、ソク - ヨン
大韓民国、15863、ギョンギ - ド、クンポ - シ、オグム - ロ、34、378 - 702

(72)発明者 パク、ス - チン
大韓民国、18135、ギョンギ - ド、オサン - シ、ギョンギ - デロ、289、#1007

(72)発明者 キム、テ - カン
大韓民国、05783、ソウル、ソンパ - グ、トンナム - ロ、18 - ギル、9、1 - 505

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2005 - 113000 (JP, A)
特開2004 - 149497 (JP, A)
特開2008 - 266576 (JP, A)
国際公開第2016 / 093383 (WO, A1)
国際公開第2015 / 105379 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F 7 / 0 0
C 0 8 G 5 9 / 0 0
C 0 9 D 7 / 0 0
C 0 9 D 1 6 3 / 0 0
C 0 9 J 1 1 / 0 0
C 0 9 J 1 6 3 / 0 0
H 0 5 K 1 / 0 0
CAplus / REGISTRY (STN)