



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월30일  
(11) 등록번호 10-1176931  
(24) 등록일자 2012년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 83/04 (2006.01) C08L 83/06 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-7014390  
(22) 출원일자(국제) 2004년12월17일  
심사청구일자 2009년10월14일  
(85) 번역문제출일자 2006년07월18일  
(65) 공개번호 10-2007-0004581  
(43) 공개일자 2007년01월09일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/019469  
(87) 국제공개번호 WO 2005/062080  
국제공개일자 2005년07월07일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2003-00423726 2003년12월19일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2002265787 A  
US20020161140 A1  
US0447256 A

(73) 특허권자  
다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드  
일본국 도쿄도 100-0004 치요다쿠 오테마치  
1-1-5  
(72) 발명자  
요시타케 마코토  
일본 치바켄 이치하라시 치구사카이간 2-2  
나카니시 고지  
일본 치바켄 이치하라시 치구사카이간 2-2  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 적어도 규소에 직접 결합된 알케닐, 하이드록실 및 페닐을 함유하는 오가노폴리실록산 수지(이의 30mol% 이상은 페닐이다), 적어도 규소에 직접 결합된 페닐을 함유하는 오가노하이드로겐올리고실록산 또는 오가노하이드로젠폴리실록산(이의 20mol% 이상은 페닐이다) 및 부가반응 경화 촉매를 포함하는 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

**무라카미 마사시**

일본 치바켄 치바시 츄오쿠 치바미나토 3-30-1203

**다케우치 가스미**

일본 치바켄 이치하라시 아네사키 681-205

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

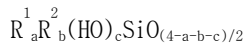
적어도 규소에 직접 결합된 알케닐, 메틸, 하이드록실 및 페닐 그룹을 함유하는 평균조성식 1의 오가노폴리실록산 수지(A) 100중량부,

적어도 규소에 직접 결합된 페닐 그룹을 함유하는 평균조성식 2의 오가노하이드로젠올리고실록산 또는 오가노하이드로젠폴리실록산(B) 20 내지 100중량부 및

촉매량의 부가반응 경화 촉매(C)

를 포함하는 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물.

평균조성식 1



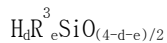
위의 평균조성식 1에서,

$R^1$ 은  $C_{2-10}$  알케닐이고,

$R^2$ 는 메틸, 페닐 및  $C_{1-3}$  알콕시로부터 선택된 그룹(여기서,  $R^2$ 의 30mol% 이상은 페닐이다)이고,

a, b 및 c는,  $a+b+c$ 가 1.0 내지 2.0이고 a가 0.1 이상이고 c가 0.2 이상임을 만족시키는 양수이다.

평균조성식 2



위의 평균조성식 2에서,

$R^3$ 은 메틸 및 페닐 그룹으로부터 선택된 그룹(여기서,  $R^3$ 의 20mol% 이상은 페닐이다)이고,

d는 0.35 내지 0.65이고,

e는 0.90 내지 1.70이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서,  $R^1$ 이 비닐이고  $R^2$ 가 메틸 및 페닐이고  $R^3$ 이 메틸 및 페닐이며 부가반응 경화 촉매가 백금 촉매인, 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 당해 조성물로부터 제조된 경화 생성물이 ASTM D2240-86에 규정된 D형 듀로미터로 측정된 경도가 60 내지 100이고, 당해 조성물로부터 제조된 두께 4mm의 경화 생성물이 85℃/85% 상대습도 하에서 15시간 동안 미리 방치되고 25℃/25% 상대습도 환경으로 취출된 후에 6시간 동안 850nm에서의 투과율이 초기 투과율로부터 10% 이하의 감소율을 나타내는, 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 당해 조성물이 25℃에서의 예비 경화 점도가 1Pa·s 미만이고, ASTM D2240-86에 규정된 D형 듀로미터로 측정된 경도가 60 내지 100이고 JIS K6911에 규정된 굴곡 강도가 30MPa 이상인 경화 생성물을 제공하는, 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물.

## 명세서

## 기술 분야

- [0001] 본 발명은 적어도 규소에 직접 결합된 알케닐, 하이드록실 및 페닐을 함유하는 오가노폴리실록산 수지, 적어도 규소에 직접 결합된 페닐을 함유하는 오가노하이드로젠올리고실록산 또는 오가노하이드로젠폴리실록산 및 부가반응 경화 촉매를 포함하는 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] 유기 수지는 가공성, 경량, 저비용 및 내충격성을 기준으로 하여 무기 유리를 대신하여 광학 부품(예: 광학 렌즈)으로서 사용되고 있다. 그러나, 지난 수년 동안, 광학 부품의 소형화 및 광원의 강도 증가와 관련하여 유기 수지는 고온 및 고휘도에 노출되었다. 그 결과, 내열성 및 내광성이 높은 투명한 유기 수지의 개발이 요망된다. 실리콘 수지는 특히 내열성, 내한성, 전기 절연성, 내후성, 발수성 및 투명성에 있어서 우수한 성능을 나타내고 경화성 실리콘 수지 조성물은 각종 산업 분야에서 사용되는 것으로 널리 알려져 있다. 그 가운데, 이들은 다른 유기 수지들보다 변색 및 물리적 열화에 대한 내성에 있어서 훨씬 우수하기 때문에 광학 부품 재료로서의 이의 사용을 고려해 볼 수 있다.
- [0003] 경화형 실리콘 수지 조성물들, 즉 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물들 중에서, 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 신속한 경화, 경화 동안 부산물 생성의 부재 및 우수한 성형성을 특징으로 한다. 이러한 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물의 예로서, 일본 특허공보 제(소)52-44900호(44,900/1977, 미국 특허 제3,732,330호에 상응)에는  $C_6H_5SiO_{3/2}$  단위와  $CH_2=CH(CH_3)_2SiO_{1/2}$  단위를 포함하는 메틸페닐비닐폴리실록산 수지, 화학식  $[H(CH_3)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2$ 의 디(디메틸하이드로젠실록시)디페닐실란 및 백금 촉매를 포함하는 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물이 기재되어 있다.
- [0004] 일본 특허공보 제(소)53-20545호(20,545/1978)에는 모노페닐실록산 단위, 디페닐실록산 단위, 디메틸실록산 단위 및 비닐메틸실록산 단위를 포함하는 메틸페닐비닐폴리실록산 수지; 디페닐실록산 단위, 메틸하이드로젠실록산 단위, 디메틸실록산 단위 및 트리메틸실록산 단위를 포함하는 직쇄 메틸페닐하이드로젠폴리실록산; 및 백금 촉매를 포함하는 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물이 기재되어 있다. 이들 조성물은 전기전자 부품용 봉지재, 주형제(potting agent) 및 피복재로서 유용하다.
- [0005] 일본 공개특허공보 제2002-265787호에는 페닐 및 알케닐 함유 오가노폴리실록산 수지, 페닐 함유 오가노하이드로젠폴리실록산 및 하이드로실릴화 경화 촉매를 포함하는 부가반응 경화형 실리콘 수지 조성물이 제공되어 있고, 당해 조성물로부터 제조된 경화 생성물은 투명하고 높은 강도 및 경도를 나타내고 전기전자 기기 및 장치, 사무 자동화 기기 및 정밀 기기 및 기계용으로 유용하다.
- [0006] 그러나, 메틸페닐비닐폴리실록산 수지는 일반적으로 고체이거나 점도가 높은 액체이고, 이러한 이유로 인해 위에서 언급된 조성물들은 유동성 또는 캐스팅 특성이 우수하지 못하다. 따라서, 일본 공개특허공보 제(소)54-159459호(159,459/1979)에는  $C_6H_5SiO_{3/2}$  단위와  $CH_2=CH(CH_3)_2SiO_{1/2}$  단위를 포함하는 메틸페닐비닐폴리실록산 수지, 화학식  $[H(CH_3)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2$  또는  $[H(CH_3)_2SiO]_3Si(C_6H_5)_3$ 의 디메틸하이드로젠실록시페닐실란 및 백금 촉매 이외에 반응성 희석제로서 디페닐비스(디메틸비닐실록시)실란을 함유하는 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물이 제공되어 있는 한편, 일본 공개특허공보 제11-1619호(1,619/1999)의 실시예 1에는 메틸페닐비닐폴리실록산 수지, 메틸페닐하이드로젠올리고실록산 및 백금 촉매 이외에 화학식  $[CH_2=CH(CH_3)_2Si]_2O$ 의 디실록산을 함유하는 부가반응 경화형 실리콘 수지 조성물이 기재되어 있다.
- [0007] 그러나, 이들 특허 문헌에는 경화 생성물이 고습도하에 가열된 후 냉각되는 경우, 광 투과율이 감소하면서 경화 생성물 전체가 백탁되는 현상에 대한 내성이 있는 경화 생성물을 제공할 수 있는 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물 또는 부가반응 경화형 실리콘 수지 조성물은 기재되어 있지도 않고 제안되지도 않았다. 백탁되고 광 투과율이 감소된 경화품은 광학 부재용으로서 사용하기에 부적합하다. 예를 들면, 광 방출 부재에 인접한 광학 렌즈 또는 광 방출 부재 또는 광 수용 부재용 성형 재료, 밀봉재, 피복재 또는 접착제와 같은 용도에 있어서, 경화 재료의 백탁으로 인해 광량(light flux)이 감소됨으로써 작동 결함 또는 기능 저하가 야기될 수 있다. 또한, 위의 일부 특허 문헌은 25℃에서의 점도가 1Pa·s 미만인 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물로부터는 경도 및 강도가 실제 사용하기에 만족스러운 경화품이 얻어지지 않음을 시사하고 있다.
- [0008] 다른 특허 문헌에도 점도와 경도 또는 강도간의 관계가 기재되어 있지도 않고 제안되지도 않았다. 부가반응

경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물에 있어서 낮은 점도가 항상 좋은 것은 아니지만, 경화 과정이, 예를 들면, 스핀 피복 또는 침투 압력의 작용하에 제한된 공간으로의 침투를 포함하는 경우, 점도는 가능한한 낮은 것이 바람직하다. 점도가 1Pa·s 이상인 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물의 경우, 예를 들면, 용매 회석 또는 가열이 추가로 요구되어 가공성이 저하된다.

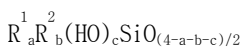
[0009] 발명의 개요

[0010] 위에서 언급한 문제점들을 해결하기 위해 집중 연구한 결과, 본 발명자들은 적어도 알케닐, 하이드록실 및 페닐을 함유하는 오가노폴리실록산 수지 속의 알케닐, 하이드록실 및 페닐의 함량을 특정하고 페닐 함유 오가노하이드로젠폴리실록산 속의 페닐 그룹 및 규소 결합된 수소의 함량을 특정하고 이들 성분들의 혼합비를 특정함으로써 본 발명에 따르는 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물을 얻었다.

[0011] 본 발명의 목적은 경화 전에 우수한 유동성 및 성형성을 나타내고, 높은 습도하에 가열한 후에도 백탁 또는 불투명화 없이 높은 경도 및 강도를 나타내면서 이의 투명성을 유지하는 투명한 경화 생성물을 제공하고, 25℃에서의 점도가 1Pa·s 미만인 경우에도 만족스러운 경도 및 강도를 나타내는 경화 생성물을 제공하는 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명은, 적어도 규소에 직접 결합된 알케닐, 하이드록실 및 페닐 그룹을 함유하는 평균조성식 1의 오가노폴리실록산 수지(A) 100중량부, 적어도 규소에 직접 결합된 페닐을 함유하는 평균조성식 2의 오가노하이드로젠폴리실록산 또는 오가노하이드로젠폴리실록산(B) 20 내지 100중량부 및 촉매량의 부가반응 경화 촉매(C)를 포함하는 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물에 관한 것이다.

[0013] 평균조성식 1



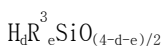
[0014] 위의 평균조성식 1에서,

[0015]  $R^1$ 은  $C_{2-10}$  알케닐이고,

[0016]  $R^2$ 는 치환되지 않거나 치환된 1가 하이드로카빌(알케닐 제외) 및 알콕시로부터 선택된 그룹(여기서,  $R^2$ 의 30mol% 이상은 페닐이다)이고,

[0017] a, b 및 c는, a+b+c가 1.0 내지 2.0이고 a가 0.1 이상이고 c가 0.2 이상임을 만족시키는 양수이다.

[0018] 평균조성식 2



[0019] 위의 평균조성식 2에서,

[0020]  $R^3$ 은 치환되지 않거나 치환된 1가 하이드로카빌(알케닐 제외), 알콕시 및 하이드록실 그룹으로부터 선택된 그룹(여기서,  $R^3$ 의 20mol% 이상은 페닐이다)이고,

[0021] d는 0.35 내지 0.65이고,

[0022] e는 0.90 내지 1.70이다.

[0023] 본 발명은 또한 조성물로부터 제조된 경화 생성물이 ASTM D2240-86에 규정된 D형 듀로미터(type D durometer)로 측정된 경도가 60 내지 100이고, 조성물로부터 제조된 두께 4mm의 경화 생성물이 85℃/85% 상대습도 환경하에서 15시간 동안 미리 방치하고 25℃/25% 상대습도 환경으로 취출한 후에 6시간 동안 850nm에서의 투과율이 초기 투과율로부터 10% 이하의 감소율을 나타내는, 위에서 기재한 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 25℃에서의 예비 경화 점도가 1Pa·s 미만이고 ASTM D2240-86에 규정된 D형 듀로미터로 측정된 경도가 60 내지 100이고 JIS K6911에 규정된 굴곡 강도가 30MPa 이상인 경화 생성물을 제공하는, 위에서 기재한 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물에 관한 것이다.

[0024] 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 경화 전에 우수한 유동성 및 성형성을 나타내고

높은 경도 및 강도를 나타내면서 높은 습도하에 가열한 후에도 백탁되지 않는 투명한 경화 생성물을 제공한다. 즉, 고온/고습도 환경에 노출된 후에도 초기 투명성이 손실되지 않는다. 또한, 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 당해 조성물의 점도가 1Pa·s 미만인 경우에도 경도 및 강도가 높은 경화 생성물을 제공한다.

## 실시예

- [0025] 적어도 규소에 직접 결합된 알케닐, 하이드록실 및 페닐을 함유하는 평균조성식 1의 오가노폴리실록산 수지인 성분(A)는 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물의 주성분이다. 성분(C)의 촉매 작용에 성분(A)의 알케닐 및 하이드록실은 성분(B) 중의 규소 결합된 수소와의 반응(알케닐의 경우에는 부가반응이고 하이드록실의 경우에는 탈수소 축합 반응이다)으로 가교결합되어 경화된다.
- [0026]  $R^1R^2_b(HO)_cSiO_{(4-a-b-c)/2}$ 의 평균조성식 1에서,  $R^1$ 은 규소에 직접 결합된  $C_{2-10}$  알케닐이고, 이의 예로는 비닐, 알릴, 부테닐, 헥세닐 및 데세닐을 들 수 있다. 부가반응시 반응성 및 오가노폴리실록산 수지의 합성 용이성 면에서 비닐이 바람직하다.
- [0027]  $R^2$ 는 규소에 직접 결합되고 치환되지 않거나 치환된 1가 하이드로카빌(알케닐 제외) 및 알콕시로부터 선택되는 그룹이다. 치환되지 않거나 치환된 1가 하이드로카빌(알케닐 제외)의 예로는 메틸, 에틸, 프로필 및 사이클로헥실과 같은 알킬; 페닐, 톨릴 및 나프틸과 같은 아릴; 3-클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필 및 2-(노나플루오로부틸)에틸과 같은 할로알킬; 및 에틸벤질 및 1-펜에틸과 같은 아르알킬을 들 수 있다. 페닐만을 사용하는 것과 메틸과 페닐을 함께 사용하는 것이 바람직하다. 알콕시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시 및 이소프로폭시를 들 수 있는데, 메톡시 및 에톡시가 바람직하다. 전체  $R^2$ 에서 알콕시의 비율은 10mol% 이하가 바람직하다. 강도, 경도 및 투명성이 높은 경화 생성물을 제공하기 위해서, 분자에서 전체  $R^2$ 의 50mol% 이상은 페닐이어야 한다. HO는 하이드록실 그룹을 나타내고 규소에 직접 결합된다.
- [0028] 아래첨자 a는 성분(A)에서 규소원자당 알케닐 그룹의 평균 수를 나타내고, 아래첨자 b는 성분(A)에서 규소원자당 치환되지 않거나 치환된 1가 하이드로카빌(알케닐 제외) 및 알콕시로부터 선택된 그룹의 평균 수를 나타내고, 아래첨자 c는 성분(A)에서 규소원자당 하이드록실 그룹의 평균 수를 나타낸다. a, b 및 c의 합의 범위는 1.0 내지 2.0, 바람직하게는 1.5 내지 2.0이다. a는 0.1 이상이어야 하고 c는 0.2 이상이어야 한다. 당해 범위 이외의 값에서는 경화 생성물에 대해 얻고자 하는 특성이 나타나지 않는 경향이 있다. 성분(A)는 일반적으로 25°C에서 고체 또는 점성 액체이고, 액체인 경우, 이는 통상적으로 25°C에서의 점도가 10Pa·s 이상이다. 성분(A)는 일반적으로 분지쇄, 망상 또는 3차원 분자 구조를 갖는다.
- [0029] 성분(A)를 구성하는 실록산 단위의 예로는  $ViMe_2SiO_{1/2}$  단위,  $ViMePhSiO_{1/2}$  단위,  $Me_3SiO$  단위,  $Me_2SiO_{2/2}$  단위,  $ViMeSiO_{2/2}$  단위,  $PhSiO_{3/2}$  단위,  $MeSiO_{3/2}$  단위,  $ViSiO_{3/2}$  단위 및  $SiO_{4/2}$  단위(여기서, Me는 메틸이고, Vi는 비닐이고, Ph는 페닐이고, 이러한 약어는 아래에서도 적용된다)를 들 수 있다. 알콕시 및 하이드록실은 위에서 언급한 실록산 단위에서 규소에 결합된다. 성분(A)는 구체적으로 적어도 알케닐, 하이드록실 및 페닐을 함유하는 다음 실록산 단위식과 평균 조성식의 오가노폴리실록산 수지를 예로 들 수 있다. 실록산 단위식은 각각의 실록산 단위의 mol수를 나타내는데, 분자를 구성하는 총 실록산 단위는 1mol이 되도록 취해진다. 아래에서,  $R^2 = Me$ 의 mol + Ph의 mol이다.
- [0030]  $(ViMeSiO_{1/2})_{0.20}(Me_2SiO_{2/2})_{0.20}(PhSiO_{3/2})_{0.60}(HO_{1/2})_{0.22}$
- [0031]  $Vi_{0.20}Me_{0.60}Ph_{0.60}(HO)_{0.22}SiO_{1.19}$
- [0032]  $a = 0.20, b = 1.20, c = 0.22, a + b + c = 1.62, Ph/R^2 (mol\%) = 50.0$  ;
- [0033]  $(ViMe_2SiO_{2/2})_{0.12}(PhSiO_{3/2})_{0.88}(HO_{1/2})_{0.25}$
- [0034]  $Vi_{0.12}Me_{0.24}Ph_{0.88}(HO)_{0.25}SiO_{1.255}$
- [0035]  $a = 0.12, b = 1.12, c = 0.25, a + b + c = 1.49, Ph/R^2 (mol\%) = 78.6$ ;

- [0036]  $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.85}(\text{MeO}_{1/2})_{0.03}(\text{HO}_{1/2})_{0.34}$
- [0037]  $\text{Vi}_{0.15}\text{Me}_{0.30}(\text{MeO})_{0.03}\text{Ph}_{0.85}(\text{HO})_{0.34}\text{SiO}_{1.165}$
- [0038]  $a = 0.15$ ,  $b = 1.18$ ,  $c = 0.34$ ,  $a + b + c = 1.67$ ,  $\text{Ph}/\text{R}^2$  (mol%) = 72.0; 및
- [0039]  $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{MeO}_{1/2})_{0.04}(\text{HO}_{1/2})_{0.32}$
- [0040]  $\text{Vi}_{0.25}\text{Me}_{0.50}(\text{MeO})_{0.04}\text{Ph}_{0.75}(\text{HO})_{0.32}\text{SiO}_{1.07}$
- [0041]  $a = 0.25$ ,  $b = 1.29$ ,  $c = 0.32$ ,  $a + b + c = 1.86$ ,  $\text{Ph}/\text{R}^2$  (mol%) = 58.1.
- [0042] 적어도 페닐을 함유하는 평균조성식 2의 오가노하이드로겐올리고실록산 또는 오가노하이드로겐폴리실록산인 성분(B)는 하이드로실릴화 반응을 통해 성분(A)와 가교결합한다. 즉, 성분(B) 중의 규소 결합된 수소원자는 성분(A) 중의 규소 결합된 알케닐과 부가반응한다.
- [0043] 평균조성식 2에서 H는 수소원자이고 규소에 직접 결합된다.  $\text{R}^3$ 은 치환되지 않거나 치환된 1가 하이드로카빌(알케닐 제외), 알콕시 및 하이드록실로부터 선택된 그룹(여기서,  $\text{R}^3$ 의 20mol% 이상은 페닐이다)이다.  $\text{R}^3$ 이 나타내는 치환되지 않거나 치환된 1가 하이드로카빌(알케닐 제외)은  $\text{R}^2$ 가 나타내는 치환되지 않거나 치환된 1가 하이드로카빌(알케닐 제외)에 대해 위에서 제공한 그룹과 동일한 그룹을 예로 들 수 있다.  $\text{R}^3$ 은 바람직하게는 페닐 단독이거나 메틸과 페닐이다. 알콕시는  $\text{R}^2$ 가 나타내는 알콕시에 대해 위에서 제공한 그룹과 동일한 그룹을 예로 들 수 있는데, 메톡시 및 에톡시가 바람직하다. 강도, 경도 및 투명성이 높은 경화 생성물을 제공하기 위해서, 분자에서 전체  $\text{R}^3$ 의 20mol% 이상은 페닐이어야 한다. 전체  $\text{R}^3$ 에서 알콕시의 비율은 바람직하게는 10mol% 이하이고 전체  $\text{R}^3$ 에서 하이드록실의 비율은 바람직하게는 10mol% 이하이다.
- [0044] 아래첨자 d는 성분(B)에서 규소원자당 규소 결합된 수소원자의 수를 나타내고 이의 범위는 0.35 내지 0.65이다. 아래첨자 e는 성분(B)에서 규소원자당  $\text{R}^3$ 의 평균 수를 나타내고 이의 범위는 0.90 내지 1.70, 바람직하게는 1.30 내지 1.70이다. 당해 성분은 25℃에서 고체 또는 액체일 수 있지만, 본 발명에 따르는 조성물의 제조를 용이하게 하기 위해서는 액체가 바람직하다. 성분(B)의 25℃에서의 점도는 바람직하게는 10Pa·s 이하, 보다 바람직하게는 1 내지 1000mPa·s이다.
- [0045] 성분(B)는 구체적으로 다음 실록산 단위식과 평균 조성식의 메틸페닐하이드로겐올리고실록산 및 메틸페닐하이드로겐폴리실록산을 예로 들 수 있다. 아래에서,  $\text{R}^3 = \text{Me}$ 의 mol + Ph의 mol이다.
- [0046]  $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.65}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.35}$ ,  $\text{H}_{0.65}\text{Me}_{1.3}\text{Ph}_{0.35}\text{SiO}_{0.85}$
- [0047]  $d = 0.65$ ,  $e = 1.65$ ,  $\text{Ph}/\text{R}^3$  (mol%) = 21;
- [0048]  $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.6}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$ ,  $\text{H}_{0.6}\text{Me}_{1.2}\text{Ph}_{0.4}\text{SiO}_{0.9}$
- [0049]  $d = 0.6$ ,  $e = 1.6$ ,  $\text{Ph}/\text{R}^3$  (mol%) = 25;
- [0050]  $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.4}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.6}$ ,  $\text{H}_{0.4}\text{Me}_{0.8}\text{Ph}_{0.6}\text{SiO}_{1.1}$
- [0051]  $d = 0.4$ ,  $e = 1.4$ ,  $\text{Ph}/\text{R}^3$  (mol%) = 43;
- [0052]  $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.65}$ ,  $\text{H}_{0.35}\text{Me}_{0.7}\text{Ph}_{0.65}\text{SiO}_{1.15}$
- [0053]  $d = 0.35$ ,  $e = 1.05$ ,  $\text{Ph}/\text{R}^3$  (mol%) = 48;
- [0054]  $(\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.65}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.35}$ ,  $\text{H}_{0.65}\text{Me}_{0.65}\text{Ph}_{0.35}\text{SiO}_{1.175}$
- [0055]  $d = 0.65$ ,  $e = 1.0$ ,  $\text{Ph}/\text{R}^3$  (mol%) = 35;



- [0056]  $(\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.5}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.5}$ ,  $\text{H}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{Ph}_{0.5}\text{SiO}_{1.25}$
- [0057]  $d = 0.5$ ,  $e = 1.0$ ,  $\text{Ph/R}^3 (\text{mol}\%) = 50$ ;
- [0058]  $(\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.65}$ ,  $\text{H}_{0.35}\text{Me}_{0.35}\text{Ph}_{0.65}\text{SiO}_{1.325}$
- [0059]  $d = 0.35$ ,  $e = 1.0$ ,  $\text{Ph/R}^3 (\text{mol}\%) = 65$ ;
- [0060]  $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_{0.6}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$ ,  $\text{H}_{0.6}\text{Me}_{0.6}\text{Ph}_{1.0}\text{SiO}_{0.9}$
- [0061]  $d = 0.6$ ,  $e = 1.6$ ,  $\text{Ph/R}^3 (\text{mol}\%) = 63$ ; 및
- [0062]  $(\text{HMePhSiO}_{1/2})_{0.4}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.6}$ ,  $\text{H}_{0.4}\text{Me}_{0.4}\text{Ph}_{1.0}\text{SiO}_{1.1}$
- [0063]  $d = 0.4$ ,  $e = 1.4$ ,  $\text{Ph/R}^3 (\text{mol}\%) = 71$ .
- [0064] 성분(B)는 또한 2종 이상의 배합물일 수 있다.
- [0065] 성분(B)는 성분(A) 100중량부당 20 내지 100중량부로 사용된다. 경화 생성물의 경화성 및 물리적 특성면에서 성분(B)는 성분(A)의 알케닐 1mol당 성분(B)의 규소 결합된 수소를 바람직하게는 0.5 내지 3mol, 보다 바람직하게는 0.7 내지 2.0mol 제공하는 양으로 사용된다.
- [0066] 부가반응 촉매(C)는 성분(A) 중의 알케닐과 성분(B) 중의 규소 결합된 수소간의 부가반응, 즉 하이드로실릴화 반응을 유도하기 위해서 필요하지만, 동시에 이는 성분(A) 중의 하이드록실과 성분(B) 중의 규소 결합된 수소간의 탈수소 축합 반응의 촉매로서도 작용할 수 있다. 그러나, 성분(C)는 바람직하게는 부가반응에서의 촉매 활성이 탈수소 축합 반응에서의 촉매 활성보다 높다. 당해 촉매는 백금 블랙, 염화제2백금, 염화백금산, 염화백금산과 1가 알콜과의 반응 생성물, 염화백금산/디올레핀 착체, 비스(에틸 아세토아세테이트)백금, 비스(아세틸아세토네이트)백금 및 염화백금산/1,3-디비닐테트라메틸디실록산 착체와 같은 백금 촉매 및 팔라듐 촉매와 로듐 촉매와 같은 백금족 금속 촉매를 예로 들 수 있다. 이들 중에서 백금 촉매가 바람직하다. 부가반응 촉매는, 성분(A)와 성분(B)의 총 중량을 기준으로 하여, 금속으로서 일반적으로 1 내지 500ppm, 바람직하게는 2 내지 100ppm인, 소위 촉매량으로 사용된다.
- [0067] 위에서 기재한 성분(A) 내지 성분(C) 이외에, 본 발명에 따르는 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위 내에서 점도를 감소시키고 캐스팅 특성 및 유동성을 향상시키기 위해서 적어도 알케닐과 페닐을 함유하는 오가노올리고실록산을 함유하고, 주위 온도에서의 경화를 억제하고 가사 시간(pot time)을 연장시키기 위해서 하이드로실릴화 반응 지연제를 함유할 수 있다. 적어도 알케닐과 페닐을 함유하는 오가노올리고실록산은 구체적으로 3,3-디페닐-1,5-디비닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산, 3-페닐-1,5-디비닐-1,1,3,5,5-펜타메틸트리실록산 및 페닐트리스(디메틸비닐실록시)실란을 예로 들 수 있다.
- [0068] 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 본 발명의 유리한 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 미분 실리카(예: 열분해법 실리카, 석영 분말), 산화티탄, 산화아연 등과 같은 무기 충전제 또는 안료, 난연제, 열 안정화제, 산화 억제제 등을 임의적으로 함유할 수 있다. 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 위에서 언급한 성분(A) 내지 성분(C)를 임의 성분과 단순히 혼합함으로써 제조할 수 있다. 성분(A) 내지 성분(C)가 혼합되면, 경화 반응이 주위 온도에서도 개시되기 때문에 하이드로실릴화 반응 지연제를 첨가하여 가사 시간을 연장하는 것이 바람직하다. 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)는 바람직하게는 반응이 일어나지 않는 이들의 혼합물 또는 배합물의 형태로 저장되며, 이들은 사용 전에 균일하게 혼합된다.
- [0069] 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물의 점도는 당해 조성물이 주위 온도에서 액체인 한 중요하지 않다. 그러나, 경화 과정에 대응하는 유동성 및 캐스팅 작업성을 얻기 위해서, 25℃에서의 점도는 바람직하게는 100Pa·s 이하, 보다 바람직하게는 10Pa·s 이하, 훨씬 보다 바람직하게는 1Pa·s 이하이다. 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 주위 온도에서 방치되는 경우에는 점차적으로 경화하나, 가열되는 경우에는 급속하게 경화될 수 있다. 이는, 예를 들면, 사출 성형, 압축 성형, 캐스팅 및 피복에 의해 목적하는 형상의 경화 생성물을 제공할 수 있다. 경화 온도 및 경화 시간은 일반적으로 100 내지 200℃에서 30분 내지 1초이다. 경화가 완료된 후, 소량 또는 미량의 휘발성 성분을 제거하기 위해서 바람직하게는 2차 경화(후경화)를 150 내지 250℃에서 약 10분 내지 2시간 동안 수행한다.



[0070] 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물에 의해 제공된 경화 생성물은 ASTM D2240-86에 규정된 D형 듀로미터로 측정된 경도가 60 내지 100이다. JIS K7215-1986, "플라스틱에 대한 듀로미터 경도 시험방법(Durometer hardness test methods for plastics)"은 ASTM D2240-86에 상응한다. 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물로부터 성형된 두께 4mm의 경화 생성물은 85℃/85% 상대습도 환경에서, 예를 들면, 공기중에서 15시간 동안 미리 방치되고 25℃/25% 상대습도 환경으로 취출한 후에 6시간 동안 850nm에서의 투과율이 초기 투과율로부터 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 보다 바람직하게는 1% 이하의 감소율을 나타낸다. 본원에서, 초기 투과율은 85℃/85% 상대습도 환경에서 방치시키기 전의 투과율을 나타낸다. 지금까지 알려진 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물로부터 투명한 경화 생성물을 얻을 수 있는 경우에도, 이러한 경화 생성물은 85℃/85% 상대습도 환경에서 15시간 동안 미리 방치된 후 25℃/25% 상대습도 환경으로 취출되는 경우, 급속하게 백탁되고 투명성을 상실할 수 있다.

[0071] 그러나, 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물에 의해 제공되는 경화 생성물의 특성은 이러한 불투명화가 일어나지 않고 이들의 초기 투명성을 유지한다는 것이다. 이러한 백탁은 높은 습도/높은 온도 환경에서의 습도, 온도 및 유지 시간; 높은 습도/높은 온도 환경으로부터 취출한 후의 당해 환경에서의 습도 및 온도; 및 경화품의 두께에 따라 달라진다. 일반적으로, 백탁도, 즉 광 투과율의 감소율은 높은 습도/높은 온도 환경에서의 습도 및 온도가 높을수록(i), 유지 시간이 길수록(ii), 취출 후 환경에서의 습도 및 온도가 낮을수록(iii), 경화품의 두께가 클수록(iv) 큰 경향이 있다. 또한, 최대 백탁도가 나타난 후 백탁도가 점차적으로 약해지는 데에는 수 분 내지 수 시간이 걸린다.

[0072] 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물의 또 다른 특성은 조성물이 25℃에서의 점도가 1Pa·s 미만으로 낮은 경우에도 (ASTM D2240-86에 규정된 D형 듀로미터로 측정된) 경도가 60 내지 100이고 (JIS K6911에 따라서 측정된) 굴곡 강도 30MPa 이상과 같이 강도가 높은 경화 생성물을 생성한다는 것이다. 적합한 강도를 제공하기 위해서, 지금까지 알려진 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 점도가 1Pa·s 이상이어야 했다. 예로써, 스핀 피복 또는 침투 압력의 작용하에 제한된 공간으로의 침투와 같은 낮은 점도를 요구하는 작업의 경우, 이러한 하한은 용매로 희석하거나 가열과 함께 작업을 수행함으로써 감소시킬 필요가 있을 수 있다. 그러나, 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 당해 조성물의 25℃에서의 점도가 1Pa·s 미만으로 낮은 경우에도 (ASTM D2240-86에 규정된 D형 듀로미터로 측정된) 경도가 60 내지 100이고 (JIS K6911에 따라서 측정된) 굴곡 강도 30MPa 이상과 같이 강도가 높은 경화 생성물을 생성할 수 있기 때문에, 이는 용매 희석 또는 가열의 이용없이 낮은 점도가 요구되는 과정에 사용 가능하다는 잇점이 있다.

[0073] 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 이의 경화 생성물의 우수한 투명성으로 인해 그리고 이의 경화 생성물이 고온/고습도 환경에서 방치한 후에도 백탁 유도된 광 투과율 감소가 일어나지 않기 때문에 광학 부재에 사용하기에 적합하다. 본원에서, 광학 부재는 광이 투과하는 부재(여기서, 광은 가시광선, 적외선, 자외선, 원자외선, x-선 및 레이저 방사선을 예로 들 수 있다)를 나타낸다. 광학 부재는 광학 렌즈, 프리즘, 도광판(light guide plate), 편광판, 도광로(light guide), 시트 및 필름과 같은 정형품 및 성형 재료, 밀봉재, 피복재 및 접착제와 같은 비정형 물질을 포함한다. 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 당해 조성물의 점도가 1Pa·s 미만으로 낮은 경우에도 경도 및 강도가 높은 경화 생성물을 제공하는 능력으로 인해 낮은 점도를 요구하는 작업에 사용하기에 또한 적합하다. 이러한 성질의 작업으로는, 예를 들면, 박막 형성, 마이크로패턴 형성 및 미세공극 밀봉에 사용되는 스핀 피복, 잉크젯 작업, 마이크로임프린팅(microimprinting) 및 침투가 있다. 구체적인 용도로는 언더필(fill) 유전체로서의 용도 및 중간층 유전막, 광 도파로(light waveguide), 칼라 필터, 마이크로렌즈 어레이 또는 프레넬 렌즈(Fresnel lens)의 성형 또는 형성이 있다.

[0074] 실시예

[0075] 본 발명은 아래에 제공된 합성 실시예, 작업 실시예 및 비교 실시예에 의해 보다 상세하게 설명되지만, 본 발명은 작업 실시예로 한정되는 것은 아니다. 점도는 E형 회전 점도계를 사용하여 25℃에서 측정한다. 제조된 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물을 치수가 길이 100mm × 폭 10mm × 두께 4mm인 금형에 부어 넣은 후, 170℃에서 15분 동안 가열하여 경화시키고, 경화물을 이형시키고, 200℃에서 30분 동안 2차 경화를 수행하여 경화 시험편을 제조한다. D형 듀로미터 경도는 ASTM D2240-86에 규정된 D형 듀로미터를 사용하여 측정한다. 굴곡 강도는 시마즈(Shimadzu) 분광계를 사용하여 JIS K6911에 따라서 측정한다. 850nm에서의 광 투과율은 경화 시험편을 석영 셀에 넣고 공간을 톨루엔으로 충전시킨 후, 자동 분광광도계를 사용하여 투과

스펙트럼을 측정함으로써 측정한다. 백금 함량은 중량%로 나타낸다.

[0076] 합성 실시예 1

[0077] 물 52.7g, 톨루엔 150g 및 이소프로필 알콜 23.4g을 교반기, 환류 냉각기, 도입구 및 온도계가 장착된 4구 플라스크에 도입하고, 혼합한다. 이어서, 페닐트리클로로실란 95.2g, 메틸비닐디클로로실란 21.2g 및 디메틸디클로로실란 19.4g의 혼합물을 교반하면서 1시간에 걸쳐 적가한다. 첨가 완료 후, 교반하면서 온도를 75℃로 상승시키고, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 하부층을 분리하고, 상부 톨루엔 용액 층을 물로 2회 세척한다. 5% 중탄산나트륨 수용액 100g을 물 세척된 톨루엔 용액 층에 가하고, 교반하면서 온도를 75℃로 상승시키고, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 하부 층을 분리하고, 상부 톨루엔 용액 층을 물로 3회 세척한다. 잔여 톨루엔 용액 층을 감압하에 농축시켜 실록산 단위식과 평균 조성식이 다음과 같은 하이드록시 관능성 메틸페닐비닐폴리실록산 수지(25℃에서 고체)를 82.3g 얻는다.

[0078]  $(\text{ViMeSiO}_{1/2})_{0.20}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.20}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.60}(\text{HO}_{1/2})_{0.22}$

[0079]  $\text{Vi}_{0.20}\text{Me}_{0.60}\text{Ph}_{0.60}(\text{HO})_{0.22}\text{SiO}_{1.19}$

[0080] 합성 실시예 2

[0081] 물 21.6g, 톨루엔 120g 및 이소프로필 알콜 36.0g을 교반기, 환류 냉각기, 도입구 및 온도계가 장착된 4구 플라스크에 도입하고, 혼합한다. 이어서, 페닐트리클로로실란 126.9g을 교반하면서 1시간에 걸쳐 적가한다. 첨가 완료 후, 교반하면서 온도를 75℃로 상승시키고, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 하부층을 분리하고, 상부 톨루엔 용액 층을 물로 2회 세척한다. 5% 중탄산나트륨 수용액 100g을 물 세척된 톨루엔 용액 층에 가하고, 교반하면서 온도를 75℃로 상승시키고, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 하부 층을 분리하고, 상부 톨루엔 용액 층을 물로 3회 세척한다. 물 분리 튜브를 환류 냉각기에 설치하고, 교반하면서 환류하에 잔여 톨루엔 용액 층을 가열하여 물 분획을 제거한다. 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔 9.8g을 생성된 톨루엔 용액에 가하고, 2시간 동안 교반하면서 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 반응 용액을 감압하에 농축시켜 실록산 단위식과 평균 조성식이 다음과 같은 하이드록시 관능성 메틸페닐비닐폴리실록산 수지(25℃에서 고체)를 86.1g 얻는다.

[0082]  $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.12}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.88}(\text{HO}_{1/2})_{0.25}$

[0083]  $\text{Vi}_{0.12}\text{Me}_{0.24}\text{Ph}_{0.88}(\text{HO})_{0.25}\text{SiO}_{1.255}$

[0084] 합성 실시예 3

[0085] 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 13.8g, 물 90.9g, 트리플루오로메탄설폰산 0.14g 및 톨루엔 200g을 교반기, 환류 냉각기, 도입구 및 온도계가 장착된 4구 플라스크에 도입하고, 혼합한다. 이어서, 페닐트리메톡시실란 166.7g을 교반하면서 1시간에 걸쳐 적가한다. 첨가 완료 후, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 하부층을 분리하고, 톨루엔 용액 층을 물로 3회 세척한다. 5% 중탄산나트륨 수용액 100g을 물 세척된 톨루엔 용액 층에 가하고, 교반하면서 온도를 75℃로 상승시키고, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 하부 층을 분리하고, 상부 톨루엔 용액 층을 물로 3회 세척한다. 잔여 톨루엔 용액 층을 감압하에 농축시켜 실록산 단위식과 평균 조성식이 다음과 같은 하이드록시- 및 메톡시- 관능성 메틸페닐비닐폴리실록산 수지(25℃에서 고체)를 121.5g 얻는다.

[0086]  $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.85}(\text{MeO}_{1/2})_{0.03}(\text{HO}_{1/2})_{0.34}$

[0087]  $\text{Vi}_{0.15}\text{Me}_{0.30}(\text{MeO})_{0.03}\text{Ph}_{0.85}(\text{HO})_{0.34}\text{SiO}_{1.165}$

[0088] 합성 실시예 4

[0089] 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 23.7g, 물 82.6g, 트리플루오로메탄설폰산 0.13g 및 톨루엔 200g을

교반기, 환류 냉각기, 도입구 및 온도계가 장착된 4구 플라스크에 도입하고, 혼합한다. 이어서, 페닐트리메톡시실란 151.5g을 교반하면서 1시간에 걸쳐 적가한다. 첨가 완료 후, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 하부층을 분리하고, 톨루엔 용액 층을 물로 3회 세척한다. 5% 중탄산나트륨 수용액 100g을 물 세척된 톨루엔 용액 층에 가하고, 교반하면서 온도를 75℃로 상승시키고, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 하부 층을 분리하고, 상부 톨루엔 용액 층을 물로 3회 세척한다. 잔여 톨루엔 용액 층을 감압하에 농축시켜 실록산 단위식과 평균 조성식이 다음과 같은 하이드록시- 및 메톡시- 관능성 메틸페닐비닐폴리실록산 수지를 122.2g 얻는다. 당해 생성물은 25℃에서 반고체이고 점도가 5000Pa·s 이상이다.

[0090]  $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{MeO}_{1/2})_{0.04}(\text{HO}_{1/2})_{0.32}$

[0091]  $\text{Vi}_{0.25}\text{Me}_{0.50}(\text{MeO})_{0.04}\text{Ph}_{0.75}(\text{HO})_{0.32}\text{SiO}_{1.07}$

[0092] 합성 실시예 5

[0093] 물 52.7g, 톨루엔 150g 및 이소프로필 알콜 23.4g을 교반기, 환류 냉각기, 도입구 및 온도계가 장착된 4구 플라스크에 도입하고, 혼합한다. 이어서, 페닐트리클로로실란 95.2g, 메틸비닐디클로로실란 21.2g 및 디메틸디클로로실란 19.4g의 혼합물을 교반하면서 1시간에 걸쳐 적가한다. 첨가 완료 후, 교반하면서 온도를 75℃로 상승시키고, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 하부층을 분리하고, 상부 톨루엔 용액 층을 물로 2회 세척한다. 5% 중탄산나트륨 수용액 100g을 물 세척된 톨루엔 용액 층에 가하고, 교반하면서 온도를 75℃로 상승시키고, 5시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 하부 층을 분리하고, 상부 톨루엔 용액 층을 물로 3회 세척한다. 잔여 톨루엔 용액 층을 감압하에 농축시켜 실록산 단위식과 평균 조성식이 다음과 같은 하이드록시- 관능성 메틸페닐비닐폴리실록산 수지(25℃에서 고체)를 80.3g 얻는다. 합성 실시예 1에서는 5% 중탄산나트륨 수용액을 물 세척된 톨루엔 용액 층에 가한 후 1시간의 환류 시간을 사용하였고, 당해 합성 실시예에서는 환류 시간이 5시간으로 연장되었다.

[0094]  $(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.20}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.20}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.60}(\text{HO}_{1/2})_{0.13}$

[0095]  $\text{Vi}_{0.20}\text{Me}_{0.60}\text{Ph}_{0.60}(\text{HO})_{0.13}\text{SiO}_{1.235}$

[0096] 합성 실시예 6

[0097] 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 82.2g, 물 143g, 트리플루오로메탄설폰산 0.38g 및 톨루엔 500g을 교반기, 환류 냉각기, 도입구 및 온도계가 장착된 4구 플라스크에 도입하고, 혼합한다. 이어서, 페닐트리메톡시실란 524.7g을 교반하면서 1시간에 걸쳐 적가한다. 첨가 완료 후, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시킨 후, 하부층을 분리하고, 톨루엔 용액 층을 물로 3회 세척한다. 수산화칼륨 0.40g을 물 세척된 톨루엔 용액 층에 가한 후, 물 분리 튜브를 통해 물을 제거하면서 환류하에 가열한다. 물 제거를 완료한 후, 고체 농도 75중량%로 농축시키고, 추가로 5시간 동안 환류하에 가열한다. 냉각시키고 아세트산 0.47g을 가하여 중화시킨 후, 여과하여 톨루엔 용액을 얻고, 이를 감압하에 농축시켜 실록산 단위식과 평균 조성식이 다음과 같은 메틸페닐비닐폴리실록산 수지(25℃에서 고체)를 420g 얻는다.

[0098]  $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$

[0099]  $\text{Vi}_{0.25}\text{Me}_{0.50}\text{Ph}_{0.75}\text{SiO}_{1.25}$

[0100] 합성 실시예 7

[0101] 페닐트리메톡시실란 194.6g과 트리플루오로메탄설폰산 0.22g을 교반기, 환류 냉각기, 도입구 및 온도계가 장착된 4구 플라스크에 도입하고, 혼합한다. 이어서, 물 13.3g을 교반하면서 15분 이내에 적가한다. 첨가 완료 후, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 실온으로 냉각시킨 후, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 118.6g을 가하고, 아세트산 88.4g을 교반하면서 30분에 걸쳐 적가한다. 첨가 완료 후, 액체 혼합물의 온도를 교반하면서 50℃로 상승시키고, 3시간 동안 반응시킨다. 실온으로 냉각시킨 후, 톨루엔과 물을 충분히 혼합하면서 가하고, 정치시키고, 수층을 분리시킨다. 톨루엔 용액 층을 물로 3회 세척한 후, 감압하에 농축시켜 실록산 단

위식과 평균 조성식이 다음과 같은 메틸페닐하이드로젠올리고실록산을 220g 얻는다. 당해 메틸페닐하이드로젠올리고실록산은 25℃에서 액체이고 점도가 0.25Pa·s이다.

[0102]  $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.6}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$

[0103]  $\text{H}_{0.60}\text{Me}_{1.20}\text{Ph}_{0.40}\text{SiO}_{0.90}$

[0104] 합성 실시예 8

[0105] 페닐트리메톡시실란 302.8g과 트리플루오로메탄설폰산 0.27g을 교반기, 환류 냉각기, 도입구 및 온도계가 장착된 4구 플라스크에 도입하고, 혼합한다. 이어서, 물 32.1g을 교반하면서 15분에 걸쳐 적가한다. 첨가 완료 후, 1시간 동안 환류하에 가열한다. 실온으로 냉각시킨 후, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 82.0g을 가하고, 아세트산 61.1g을 교반하면서 30분에 걸쳐 적가한다. 첨가 완료 후, 액체 혼합물의 온도를 교반하면서 50℃로 상승시키고, 3시간 동안 반응시킨다. 실온으로 냉각시킨 후, 톨루엔과 물을 충분히 혼합하면서 가하고, 정치시키고, 수층을 분리시킨다. 톨루엔 용액 층을 물로 3회 세척한 후, 감압하에 농축시켜 실록산 단위식과 평균 조성식이 다음과 같은 메틸페닐하이드로젠폴리실록산을 260g 얻는다. 당해 메틸페닐하이드로젠폴리실록산은 25℃에서 액체이고 점도가 9.8Pa·s이다.

[0106]  $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.4}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.6}$

[0107]  $\text{H}_{0.40}\text{Me}_{0.80}\text{Ph}_{0.60}\text{SiO}_{1.10}$

[0108] 실시예 1

[0109] 합성 실시예 1에서 제조한 하이드록시 관능성 메틸페닐비닐폴리실록산 수지 100중량부, 합성 실시예 7에서 제조한 메틸페닐하이드로젠올리고실록산 30중량부, 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 용액(백금 함량 = 5%) 0.013중량부 및 1-에티닐사이클로헥산을 0.20중량부를 균일하게 혼합하여 점도가 3.4Pa·s인 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물을 제조한다. 이로부터 제조된 경화 생성물은 경도(D형 듀로미터)가 77이고 850nm에서의 투과율이 98.3%이다. 경화 생성물을 85℃/85% 상대습도의 항온/항습 오븐 속에서 15시간 동안 방치시킨 후, 25℃/25% 상대습도의 공기 중으로 취출하는데, 이 때 이의 850nm에서의 투과율을 30분, 1시간, 3시간 및 6시간 후에 측정한다. 측정된 투과율 값은 각각 98.0%, 97.8%, 98.1% 및 98.2%이며, 0.3%, 0.5%, 0.2% 및 0.1%의 투과율 감소율을 나타낸다. 백탁은 관찰되지 않는다.

[0110] 실시예 2

[0111] 합성 실시예 2에서 제조한 하이드록시 관능성 메틸페닐비닐폴리실록산 수지 100중량부, 합성 실시예 8에서 제조한 메틸페닐하이드로젠폴리실록산 30중량부, 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 용액(백금 함량 = 5%) 0.013중량부 및 1-에티닐사이클로헥산을 0.25중량부를 균일하게 혼합하여 점도가 84Pa·s인 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물을 제조한다. 이로부터 제조된 경화 생성물은 경도(D형 듀로미터)가 74이고 850nm에서의 투과율이 98.8%이다. 경화 생성물을 85℃/85% 상대습도의 항온/항습 오븐 속에서 15시간 동안 방치한 후, 25℃/25% 상대습도의 공기 중으로 취출하는데, 이 때 이의 850nm에서의 투과율을 30분, 1시간, 3시간 및 6시간 후에 측정한다. 측정된 투과율 값은 각각 98.2%, 98.4%, 98.6% 및 98.8%이며, 0.6%, 0.4%, 0.2% 및 0%의 투과율 감소율을 나타낸다. 백탁은 관찰되지 않는다.

[0112] 실시예 3

[0113] 합성 실시예 3에서 제조한 하이드록시- 및 메톡시-관능성 메틸페닐비닐폴리실록산 수지 100중량부, 합성 실시예 7에서 제조한 메틸페닐하이드로젠올리고실록산 20중량부, 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 용액(백금 함량 = 5%) 0.012중량부 및 1-에티닐사이클로헥산



을 0.25중량부를 균일하게 혼합하여 점도가 68Pa $\cdot$ s인 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물을 제조한다. 이로부터 제조된 경화 생성물은 경도(D형 듀로미터)가 75이고 850nm에서의 투과율이 99.3%이다. 경화 생성물을 85℃/85% 상대습도의 항온/항습 오븐 속에서 15시간 동안 방치한 후, 25℃/25% 상대습도의 공기 중으로 취출하는데, 이 때 이의 850nm에서의 투과율을 30분, 1시간, 3시간 및 6시간 후에 측정한다. 측정된 투과율 값은 각각 99.0%, 98.8%, 98.5% 및 98.8%이며, 0.3%, 0.5%, 0.8% 및 0.5%의 투과율 감소율을 나타낸다. 백탁은 관찰되지 않는다.

[0114] 실시예 4

[0115] 합성 실시예 4에서 제조한 하이드록시- 및 메톡시-관능성 메틸페닐비닐폴리실록산 수지 100중량부, 합성 실시예 7에서 제조한 메틸페닐하이드로젠올리고실록산 33중량부, 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 용액(백금 함량 = 5%) 0.012중량부 및 1-에티닐사이클로헥산을 0.25중량부를 균일하게 혼합하여 점도가 9.3Pa $\cdot$ s인 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물을 제조한다. 이로부터 제조된 경화 생성물은 경도(D형 듀로미터)가 74이고, 굴곡 강도가 34MPa이며, 850nm에서의 투과율이 99.5%이다. 경화 생성물을 85℃/85% 상대습도의 항온/항습 오븐 속에서 15시간 동안 방치한 후, 25℃/25% 상대습도의 공기 중으로 취출하는데, 이 때 이의 850nm에서의 투과율을 30분, 1시간, 3시간 및 6시간 후에 측정한다. 측정된 투과율 값은 각각 99.2%, 99.2%, 99.4% 및 99.5%이며, 0.3%, 0.3%, 0.1% 및 0%의 투과율 감소율을 나타낸다. 백탁은 관찰되지 않는다.

[0116] 실시예 5

[0117] 합성 실시예 4에서 제조한 하이드록시- 및 메톡시-관능성 메틸페닐비닐폴리실록산 수지 100중량부, 합성 실시예 7에서 제조한 메틸페닐하이드로젠올리고실록산 40중량부, 3,3-디페닐-1,5-디비닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산 10중량부, 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 용액(백금 함량 = 5%) 0.015중량부 및 1-에티닐사이클로헥산을 0.30중량부를 균일하게 혼합하여 점도가 0.37Pa $\cdot$ s인 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물을 제조한다. 이로부터 제조된 경화 생성물은 경도(D형 듀로미터)가 71이고, 굴곡 강도가 33MPa이며, 850nm에서의 투과율이 99.2%이다. 경화 생성물을 85℃/85% 상대습도의 항온/항습 오븐 속에서 15시간 동안 방치한 후, 25℃/25% 상대습도의 공기 중으로 취출하는데, 이 때 이의 850nm에서의 투과율을 30분, 1시간, 3시간 및 6시간 후에 측정한다. 측정된 투과율 값은 각각 98.3%, 98.5%, 99.1% 및 99.2%이며, 0.9%, 0.7%, 0.1% 및 0%의 투과율 감소율을 나타낸다. 백탁은 관찰되지 않는다.

[0118] 비교 실시예 1

[0119] 합성 실시예 5에서 제조한 하이드록시 관능성 메틸페닐비닐폴리실록산 수지 100중량부, 합성 실시예 7에서 제조한 메틸페닐하이드로젠올리고실록산 30중량부, 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 용액(백금 함량 = 5%) 0.013중량부 및 1-에티닐사이클로헥산을 0.20중량부를 균일하게 혼합하여 점도가 8.0Pa $\cdot$ s인 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물을 제조한다. 이로부터 제조된 경화 생성물은 경도(D형 듀로미터)가 77이고 850nm에서의 투과율이 98.6%이다. 경화 생성물을 85℃/85% 상대습도의 항온/항습 오븐 속에서 15시간 동안 방치한 후, 25℃/25% 상대습도의 공기 중으로 취출하는데, 이 때 이의 850nm에서의 투과율을 30분, 1시간, 3시간 및 6시간 후에 측정한다. 측정된 투과율 값은 각각 89.2%, 82.0%, 83.3% 및 95.5%이며, 9.5%, 17%, 16% 및 3.1%의 투과율 감소율을 나타낸다. 1시간 및 3시간째에 분명한 백탁이 관찰된다.

[0120] 비교 실시예 2

[0121] 합성 실시예 6에서 제조한 메틸페닐비닐폴리실록산 수지 100중량부, 합성 실시예 7에서 제조한 메틸페닐하이드로젠올리고실록산 20중량부, 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 용액(백금 함량 = 5%) 0.012중량부 및 1-에티닐사이클로헥산을 0.25중량부를 균일하게 혼합하여 점도가 102Pa $\cdot$ s인 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물을 제조한다. 이로부터 제조된 경화

생성물은 경도(D형 듀로미터)가 75이고 850nm에서의 투과율이 99.5%이다. 경화 생성물을 85℃/85% 상대습도의 항온/항습 오븐 속에서 15시간 동안 방치한 후, 25℃/25% 상대습도의 공기 중으로 취출하는데, 이 때 이의 850nm에서의 투과율을 30분, 1시간, 3시간 및 6시간 후에 측정한다. 측정된 투과율 값은 각각 35.5%, 45.0%, 60.1% 및 68.8%이며, 64%, 55%, 39% 및 31%의 투과율 감소율을 나타낸다. 25℃/25% 상대습도의 공기 중으로 취출한 직후에 백탁이 관찰되며 1일 후에도 관찰된다.

비교 실시예 3

합성 실시예 6에서 제조한 메틸페닐비닐폴리실록산 수지 100중량부, 합성 실시예 7에서 제조한 메틸페닐하이드로젠올리고실록산 40중량부, 3,3-디페닐-1,5-디비닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산 10중량부, 백금과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 용액(백금 함량 = 5%) 0.015중량부 및 1-에티닐사이클로헥산을 0.30중량부를 균일하게 혼합하여 점도가 0.58Pa·s인 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물을 제조한다. 이로부터 제조된 경화 생성물은 경도(D형 듀로미터)가 65이고, 굴곡 강도가 16MPa이며, 850nm에서의 투과율이 99.3%이다. 경화 생성물을 85℃/85% 상대습도의 항온/항습 오븐 속에서 15시간 동안 방치한 후, 25℃/25% 상대습도의 공기 중으로 취출하는데, 이 때 이의 850nm에서의 투과율을 30분, 1시간, 3시간 및 6시간 후에 측정한다. 측정된 투과율 값은 각각 20.4%, 27.0%, 44.6% 및 71.0%이며, 79%, 73%, 55% 및 28%의 투과율 감소율을 나타낸다. 25℃/25% 상대습도의 공기 중으로 취출한 직후에 백탁이 관찰되며 1일 후에도 관찰된다.

표 1에는 평균조성식 1에서의 a, b 및 c 값, 작업 실시예 및 비교 실시예에서 사용된 성분(A)에 대한 R<sup>2</sup>에서 페닐의 mol%(Ph%로 약칭), 및 평균조성식 2에서의 d 및 e 값 및 작업 실시예 및 비교 실시예에서 사용된 성분(B)에 대한 R<sup>3</sup>에서 페닐의 mol%(Ph%로 약칭)을 기재한다. 비교 실시예에서 괄호 안에 기재된 값은 본원의 청구의 범위에 속하지 않는 특성 값을 나타낸다.

표 1

	성분(A)				성분(B)		
	a	b	c	Ph%	d	e	Ph%
실시예 1	0.20	1.20	0.22	50	0.60	1.60	25
실시예 2	0.12	1.12	0.25	79	0.40	1.40	43
실시예 3	0.15	1.18	0.34	72	0.60	1.60	25
실시예 4	0.25	1.29	0.32	58	0.60	1.60	25
실시예 5	0.25	1.29	0.32	58	0.60	1.60	25
비교 실시예 1	0.20	1.20	(0.13)	50	0.60	1.60	25
비교 실시예 2	0.25	1.25	(0)	60	0.60	1.60	25
비교 실시예 3	0.25	1.25	(0)	65	0.60	1.60	25

표 2에는 작업 실시예 및 비교 실시예에서 성분(A), 성분(B) 및 3,3-디페닐-1,5-디비닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산(반응성 희석제, 표에서 "희석제"라고 한다)에 대한 혼합 비율; 25℃에서의 조성물의 점도; D형 듀로미터를 사용하여 측정한 경화 생성물의 경도(표에서 "경도"로 약칭한다); 굴곡 강도; 850nm에서의 초기 투과율; 및 85℃/85% 상대습도 오븐 속에서 15시간 동안 방치한 후, 25℃/25% 상대습도의 공기 중으로 취출한지 1시간 후의 투과율(표에서 "후처리 투과율"이라고 기재한다)을 기재한다. 비교 실시예에서 괄호 안에 기재된 값은 본원의 청구의 범위에 속하지 않는 특성 값을 나타낸다.

표 2

	혼합 특성			점도 Pa·s	경도	굴곡 강도 MPa	초기 투과율 (%)	후처리 투 과율 (%)
	(A)	(B)	희석제					
실시예 1	100	30	-	3.4	77	-	98.3	97.8
실시예 2	100	30	-	84	74	-	98.8	98.4



실시예 3	100	20	-	68	75	-	99.3	98.3
실시예 4	100	33	-	9.3	74	34	99.5	99.2
실시예 5	100	40	10	0.37	71	33	99.2	98.5
비교 실시예 1	100	30	-	8.0	77	-	98.6	(82.0)
비교 실시예 2	100	20	-	102	75	-	99.5	(45.0)
비교 실시예 3	100	40	10	0.58	65	(16)	99.3	(27.0)

### 산업상 이용 가능성

- [0128] 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은, 조성물 자체의 유동성 및 성형성이 우수하고 당해 조성물로부터 제조된 경화 생성물은 투명하고 높은 강도 및 경도를 나타내면서 높은 습도하에서 가열한 후에도 백탁되거나 불투명화되지 않기 때문에, 광학 부재(광, 예를 들면, 가시광선, 적외선, 자외선, 원자외선, x-선 및 레이저 방사선이 투과하는 부재)를 제조하는 데 유용하다.
- [0129] 본 발명에 따르는 조성물은 사용하는 동안 고온/고습도 환경에 노출되는 부재를 제조하는 데 특히 유용하다. 더구나, 본 발명의 부가반응 경화형 오가노폴리실록산 수지 조성물은 당해 조성물의 점도가 1Pa·s 미만인 경우에도 경도 및 강도가 높은 경화 생성물을 제공할 수 있기 때문에 저점도를 요구하는 작업, 예를 들면, 스핀 피복, 잉크젯 작업, 마이크로임프린팅 및 침투 작업에 사용하기 적합하다. 그 결과, 본 발명에 따르는 조성물은, 예를 들면, 박막의 제조, 마이크로패턴의 형성 및 미세공극의 밀봉을 요구하는, 예를 들면, 언더필 유전체의 제조 및 중간층 유전막, 광 도파로, 칼라 필터, 마이크로렌즈 어레이 또는 프레넬 렌즈의 성형 또는 형성에 유용하다.