

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0137440 (43) 공개일자 2010년12월30일
(51) Int. Cl. <i>C08L 83/14</i> (2006.01) <i>C08G 77/56</i> (2006.01) <i>C09J 183/14</i> (2006.01) <i>B32B 17/06</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-7019632 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년02월23일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2010년09월02일 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/034828 (87) 국제공개번호 WO 2009/111193 국제공개일자 2009년09월11일 (30) 우선권주장 61/033,444 2008년03월04일 미국(US)		(71) 출원인 다우 코닝 코포레이션 미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 웨스트 살츠 버그 로드 2200 피.오.박스 994 (72) 발명자 주 비중 미국 미시간주 48640 미들랜드 메리어트 코트 1212 (74) 대리인 장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 보로실록산 조성물, 보로실록산 접착제, 코팅된 기판 및 적층 기판

(57) 요약

본 발명은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는 보로실록산, 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유기규소 화합물, 및 하이드로실릴화 촉매를 포함하는 보로실록산 조성물; 하나 이상의 보로실록산의 경화된 생성물을 포함하는 보로실록산 접착제; 및 각각 보로실록산 접착제를 포함하는, 코팅된 기판 및 적층 기판에 관한 것이다.

특허청구의 범위

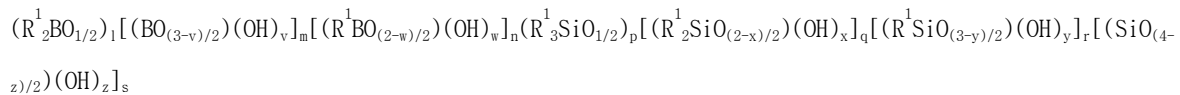
청구항 1

(A)(i) 하나 이상의 화학식 I의 폴리boro실록산, (ii) 하나 이상의 화학식 II의 боро실록산 화합물, 및 (iii) 상기 성분(A)(i)과 성분(A)(ii)를 포함하는 혼합물로부터 선택되는 боро실록산으로서, 단, 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는 боро실록산;

(B) 상기 боро실록산을 경화시키기에 충분한 양의, 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유기 규소 화합물; 및

(C) 하이드로실릴화 촉매를 포함하는 боро실록산 조성물.

화학식 I



화학식 II



위의 화학식 I 및 화학식 II에서,

각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,

l 은 0 내지 0.2이고, m 은 0 내지 0.5이고, n 은 0 내지 0.6이고, p 는 0 내지 0.7이고, q 는 0 내지 0.9이고, r 은 0 내지 0.999이고, s 는 0 내지 0.5이고, v 는 0 내지 0.05이고, w 는 0 내지 0.05이고, x 는 0 내지 0.45이고, y 는 0 내지 0.63이고, z 는 0 내지 0.25이고, $m+n$ 은 0.001 내지 0.58이고, $q+r+s$ 는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이고, a 는 0, 1 또는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(A)가 성분(A)(i)인, боро실록산 조성물.

청구항 3

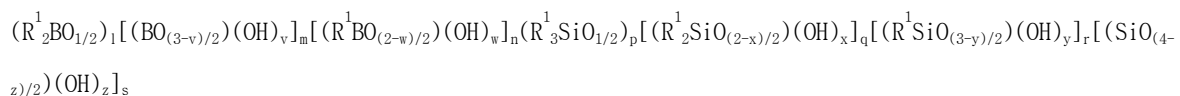
제1항에 있어서, 성분(A)가 성분(A)(ii)인, боро실록산 조성물.

청구항 4

boro실록산의 경화된 생성물을 포함하는 боро실록산 접착제로서,

상기 боро실록산이 하나 이상의 화학식 I의 폴리boro실록산, 하나 이상의 화학식 II의 боро실록산 화합물(단, 상기 боро실록산 화합물은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다), 및 하나 이상의 화학식 I의 폴리boro실록산과 하나 이상의 화학식 II의 боро실록산 화합물을 포함하는 혼합물(단, 상기 혼합물 중의 상기 폴리boro실록산과 상기 боро실록산 화합물은 각각 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다)로부터 선택되는, боро실록산의 경화된 생성물을 포함하는 боро실록산 접착제.

화학식 I



화학식 II



위의 화학식 I 및 화학식 II에서,

각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,

l은 0 내지 0.2이고, m은 0 내지 0.5이고, n은 0 내지 0.6이고, p는 0 내지 0.7이고, q는 0 내지 0.9이고, r은 0 내지 0.999이고, s는 0 내지 0.5이고, v는 0 내지 0.05이고, w는 0 내지 0.05이고, x는 0 내지 0.45이고, y는 0 내지 0.63이고, z는 0 내지 0.25이고, m+n은 0.001 내지 0.58이고, q+r+s는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이고, a는 0, 1 또는 2이다.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 보로실록산이 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산인, 보로실록산 접착제.

청구항 6

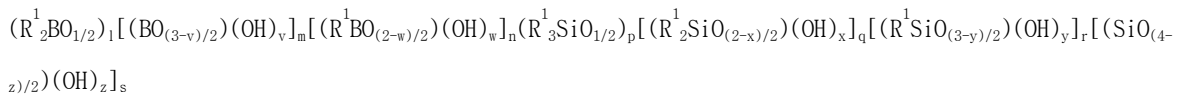
제4항에 있어서, 상기 보로실록산이 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물이며, 단, 상기 보로실록산 화합물이 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는, 보로실록산 접착제.

청구항 7

기판, 및 상기 기판 표면의 적어도 일부 위의 보로실록산 접착제 코팅을 포함하는 코팅된 기판으로서,

상기 접착제 코팅이 보로실록산의 경화된 생성물을 포함하며, 상기 보로실록산이 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산, 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물(단, 상기 보로실록산 화합물은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다), 및 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산과 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물을 포함하는 혼합물(단, 상기 혼합물 중의 상기 폴리보로실록산과 상기 보로실록산 화합물은 각각 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다)로부터 선택되는, 코팅된 기판.

화학식 I



화학식 II



위의 화학식 I 및 화학식 II에서,

각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,

l은 0 내지 0.2이고, m은 0 내지 0.5이고, n은 0 내지 0.6이고, p는 0 내지 0.7이고, q는 0 내지 0.9이고, r은 0 내지 0.999이고, s는 0 내지 0.5이고, v는 0 내지 0.05이고, w는 0 내지 0.05이고, x는 0 내지 0.45이고, y는 0 내지 0.63이고, z는 0 내지 0.25이고, m+n은 0.001 내지 0.58이고, q+r+s는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이고, a는 0, 1 또는 2이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 보로실록산이 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산인, 코팅된 기판.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 보로실록산이 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물이며, 단, 상기 보로실록산 화합물이 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는, 코팅된 기판.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 기판이 유리 및 보강된 실리콘 수지 필름으로부터 선택되는, 코팅된 기판.

청구항 11

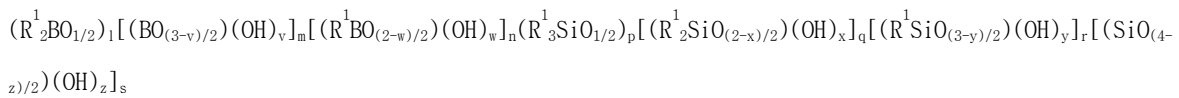
제1 기판;

상기 제1 기판을 오버라잉한(overlying) 하나 이상의 추가의 기판; 및

각각의 기판의 하나 이상의 표면의 적어도 일부 위의 보로실록산 접착제 코팅을 포함하는 적층 기판으로서,

단, 상기 접착제 코팅의 적어도 일부는 인접한 기판들의 대향 표면들 사이에 있고 대향 표면들과 직접 접촉되어 있으며, 상기 접착제 코팅이 보로실록산의 경화된 생성물을 포함하며, 상기 보로실록산이 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산, 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물(단, 상기 보로실록산 화합물은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다), 및 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산과 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물을 포함하는 혼합물(단, 상기 혼합물 중의 상기 폴리보로실록산과 상기 보로실록산 화합물은 각각 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다)로부터 선택되는, 적층 기판.

화학식 I



화학식 II



위의 화학식 I 및 화학식 II에서,

각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,

l 은 0 내지 0.2이고, m 은 0 내지 0.5이고, n 은 0 내지 0.6이고, p 는 0 내지 0.7이고, q 는 0 내지 0.9이고, r 은 0 내지 0.999이고, s 는 0 내지 0.5이고, v 는 0 내지 0.05이고, w 는 0 내지 0.05이고, x 는 0 내지 0.45이고, y 는 0 내지 0.63이고, z 는 0 내지 0.25이고, $m+n$ 은 0.001 내지 0.58이고, $q+r+s$ 는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이고, a 는 0, 1 또는 2이다.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 보로실록산이 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산인, 적층 기판.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 보로실록산이 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물이며, 단, 상기 보로실록산 화합물이 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는, 적층 기판.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 기판들 중의 하나 이상이 유리인, 적층 기판.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 기판들 중의 하나 이상이 보강된 실리콘 수지 필름인, 적층 기판.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호참조

[0002] 본 출원은 35 U.S.C. § 119(e) 하에 2008년 3월 4일자로 출원된 미국 가특허원 제61/033444호의 이익을 주장한다. 미국 가특허원 제61/033444호는 본 명세서에 참조로 인용된다.

[0003] 본 발명은 보로실록산 조성물에 관한 것이며, 더 상세하게는 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는 보로

실록산, 분자당 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유기규소 화합물, 및 하이드로실릴화 촉매를 포함하는 보로실록산 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 하나 이상의 보로실록산의 경화된 생성물을 포함하는 보로실록산 접착제 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 각각 보로실록산 접착제를 포함하는, 코팅된 기판 및 적층 기판에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 실리콘 접착제는 높은 열 안정성, 양호한 내습성, 우수한 가요성, 높은 이온 순도, 낮은 알파 입자 방출을 및 각종 기판에의 양호한 접착성을 포함한 특성들의 독특한 조합으로 인해 각종 용도에 유용하다. 예를 들면, 실리콘 접착제는 자동차, 전자, 건축, 가전 및 항공우주 산업에 널리 사용된다.

[0005] 그러나, 기존의 실리콘 접착제가 고온에, 예를 들면, 개방 화염(open flame)과의 직접 접촉시 겪게 되는 온도에 노출되는 경우, 상기 접착제는 분해되어 탄화물(char), 통상적으로는 비점착성 분말을 형성한다.

[0006] 상기를 고려하여, 실리콘-함유 조성물은 경화하여, 탄화율(char yield)이 높으며 접착제의 분해 온도보다 높은 온도에 노출되는 동안 및 노출된 후에 높은 접착성을 갖는 접착제를 형성해야 할 필요성이 있다.

발명의 내용

[0007] 본 발명은

[0008] (A)(i) 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산, (ii) 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물 및 (iii) 상기 성분(A)(i)과 성분(A)(ii)를 포함하는 혼합물로부터 선택되는 보로실록산(단, 상기 보로실록산은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다);

[0009] (B) 상기 보로실록산을 경화시키기에 충분한 양의, 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유기규소 화합물; 및

[0010] (C) 하이드로실릴화 촉매를 포함하는 보로실록산 조성물에 관한 것이다.

[0011] 화학식 I

[0012] $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$

[0013] 화학식 II

[0014] $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$

[0015] 위의 화학식 I 및 화학식 II에서,

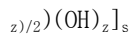
[0016] 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,

[0017] l은 0 내지 0.2이고, m은 0 내지 0.5이고, n은 0 내지 0.6이고, p는 0 내지 0.7이고, q는 0 내지 0.9이고, r은 0 내지 0.999이고, s는 0 내지 0.5이고, v는 0 내지 0.05이고, w는 0 내지 0.05이고, x는 0 내지 0.45이고, y는 0 내지 0.63이고, z는 0 내지 0.25이고, m+n은 0.001 내지 0.58이고, q+r+s는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이고, a는 0, 1 또는 2이다.

[0018] 본 발명은 또한 보로실록산이 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산, 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물(단, 상기 보로실록산 화합물은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다), 및 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산과 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물을 포함하는 혼합물(단, 상기 혼합물 중의 상기 폴리보로실록산과 상기 보로실록산 화합물은 각각 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다)로부터 선택되는, 보로실록산의 경화된 생성물을 포함하는 보로실록산 접착제에 관한 것이다.

[0019] 화학식 I

[0020] $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$



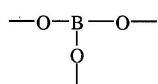
- [0021] 화학식 II
- [0022] $\text{R}_a^1\text{B}(\text{OSiR}_3^1)_{3-a}$
- [0023] 위의 화학식 I 및 화학식 II에서,
- [0024] 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,
- [0025] l 은 0 내지 0.2이고, m 은 0 내지 0.5이고, n 은 0 내지 0.6이고, p 는 0 내지 0.7이고, q 는 0 내지 0.9이고, r 은 0 내지 0.999이고, s 는 0 내지 0.5이고, v 는 0 내지 0.05이고, w 는 0 내지 0.05이고, x 는 0 내지 0.45이고, y 는 0 내지 0.63이고, z 는 0 내지 0.25이고, $m+n$ 은 0.001 내지 0.58이고, $q+r+s$ 는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이고, a 는 0, 1 또는 2이다.
- [0026] 본 발명은 추가로
- [0027] 기관; 및
- [0028] 상기 기관 표면의 적어도 일부 위의 보로실록산 접착제 코팅을 포함하는 코팅된 기관에 관한 것으로, 여기서, 상기 접착제 코팅은 보로실록산의 경화된 생성물을 포함하며, 상기 경화된 생성물은 위에 기재된 바와 같다.
- [0029] 본 발명은 또한 추가로
- [0030] 제1 기관;
- [0031] 제1 기관을 오버라잉한(overlying) 하나 이상의 추가의 기관; 및
- [0032] 각 기관의 하나 이상의 표면의 적어도 일부 위의 보로실록산 접착제 코팅을 포함하는 적층 기관에 관한 것으로, 단, 접착제 코팅의 적어도 일부는 인접한 기관들의 대향 표면들 사이에 있고 대향 표면들과 직접 접촉되어 있으며, 상기 접착제 코팅은 보로실록산의 경화된 생성물을 포함하며, 상기 경화된 생성물은 위에 기재된 바와 같다.
- [0033] 본 발명의 보로실록산 접착제는 높은 내습성, 높은 투명도 및 각종 기관에의 우수한 접착성을 갖는다. 더욱이, 상기 보로실록산 접착제는 접착제의 분해 온도보다 높은 온도에 노출되는 동안 및 노출된 후 높은 접착성을 가지며, (낮은 열 방출율에 의해 입증되는 바와 같이) 낮은 가연성 및 높은 탄화율을 갖는다.
- [0034] 본 발명의 보로실록산 접착제는 높은 내습성, 승온에서의 높은 접착성, 낮은 가연성 및 높은 투명도를 갖는 접착제가 요구되는 분야에 유용하다. 예를 들면, 당해 접착제는 내화 등급 창문(fire rated window) 및 유리 방화벽의 제조시 유리 패널들을 접합시키는 데 유용하다.
- [0035] 본 발명의 이들 및 다른 특징, 측면 및 이점은 하기의 설명, 첨부된 특허청구범위 및 첨부 도면을 참조하여 더욱 잘 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

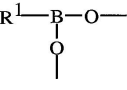
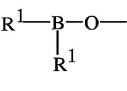
- [0036] 도 1은 본 발명에 따른 적층 기관의 한 양태의 단면도를 도시한다.
- 도 2는 제2 기관 상의 제2 보로실록산 접착제 코팅 및 제1 기관의 제2 반대 표면 상의 제3 보로실록산 접착제 코팅을 추가로 포함하는, 상기 적층 기관의 이전 양태의 단면도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 본 명세서에 사용될 때, 표기 $(\text{BO}_{(3-v)/2})(\text{OH})_v$ 및 $(\text{RBO}_{(2-w)/2})(\text{OH})_w$ 는 각각, 3개의 산소 원자 및 2개의 산소 원자에 결합된 붕소를 갖는 단위들의 평균식을 나타내며, 여기서, 각각의 산소 원자는 또한 또 다른 원자, 즉, Si 또는 H에 결합된다. 예를 들면, 화학식 $(\text{BO}_{(3-v)/2})(\text{OH})_v$ (여기서, v 는 0이다)를 갖는 단일 단위는 구조식



로 표시될 수 있다.

- [0038] 유사하게, 화학식 $(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w$ (여기서, R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고, w 는 0이다)를 갖는 단일 단위는 구조식  로 표시될 수 있다.
- [0039] 더욱이, 화학식 $R^1_2BO_{1/2}$ (여기서, 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이다)를 갖는 단위는 화학식  을 갖는다.
- [0040] 상기의 각 화학식에서, 산소 원자에 결합된 선분(line segment)은 자유 원자가, 즉, 다른 원자로의 결합점을 나타낸다.
- [0041] 본 발명에 따른 보로실록산 조성물은
- [0042] (A)(i) 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산, (ii) 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물 및 (iii) 상기 성분(A)(i)과 성분(A)(ii)를 포함하는 혼합물로부터 선택되며, 단, 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는 보로실록산;
- [0043] (B) 상기 보로실록산을 경화시키기에 충분한 양의, 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유기 규소 화합물; 및
- [0044] (C) 하이드로실릴화 촉매를 포함한다.
- [0045] 화학식 I
- [0046] $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$
- [0047] 화학식 II
- [0048] $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$
- [0049] 위의 화학식 I 및 화학식 II에서,
- [0050] 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,
- [0051] l 은 0 내지 0.2이고, m 은 0 내지 0.5이고, n 은 0 내지 0.6이고, p 는 0 내지 0.7이고, q 는 0 내지 0.9이고, r 은 0 내지 0.999이고, s 는 0 내지 0.5이고, v 는 0 내지 0.05이고, w 는 0 내지 0.05이고, x 는 0 내지 0.45이고, y 는 0 내지 0.63이고, z 는 0 내지 0.25이고, $m+n$ 은 0.001 내지 0.58이고, $q+r+s$ 는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이고, a 는 0, 1 또는 2이다.
- [0052] 성분(A)는 (i) 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산, (ii) 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물, 및 (iii) 상기 성분(A)(i)과 성분(A)(ii)를 포함하는 혼합물로부터 선택되며, 상기 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는 보로실록산이다.
- [0053] 화학식 I
- [0054] $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$
- [0055] 화학식 II
- [0056] $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$
- [0057] 위의 화학식 I 및 화학식 II에서,

- [0058] 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,
- [0059] l 은 0 내지 0.2이고, m 은 0 내지 0.5이고, n 은 0 내지 0.6이고, p 는 0 내지 0.7이고, q 는 0 내지 0.9이고, r 은 0 내지 0.999이고, s 는 0 내지 0.5이고, v 는 0 내지 0.05이고, w 는 0 내지 0.05이고, x 는 0 내지 0.45이고, y 는 0 내지 0.63이고, z 는 0 내지 0.25이고, $m+n$ 은 0.001 내지 0.58이고, $q+r+s$ 는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이고, a 는 0, 1 또는 2이다.
- [0060] 보로실록산(A)(i)은 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산이며, 상기 폴리보로실록산은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다.
- [0061] 화학식 I
- [0062] $(R^1_2BO_{1/2})_l[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$
- [0063] 위의 화학식 I에서,
- [0064] 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,
- [0065] l 은 0 내지 0.2이고, m 은 0 내지 0.5이고, n 은 0 내지 0.6이고, p 는 0 내지 0.7이고, q 는 0 내지 0.9이고, r 은 0 내지 0.999이고, s 는 0 내지 0.5이고, v 는 0 내지 0.05이고, w 는 0 내지 0.05이고, x 는 0 내지 0.45이고, y 는 0 내지 0.63이고, z 는 0 내지 0.25이고, $m+n$ 은 0.001 내지 0.58이고, $q+r+s$ 는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이다.
- [0066] 상기 폴리보로실록산은 화학식 $[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]$ 의 단위들 및/또는 화학식 $[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]$ 의 단위들을 하기의 것 중, 화학식 $[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]$ 의 단위들, 화학식 $[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]$ 의 단위들 및 화학식 $[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]$ 의 단위들(여기서, R^1 , v , w , x , y 및 z 는 정의된 바와 같으며 하기에 예시되어 있다).
- [0067] R^1 으로 표시되는 하이드로카빌 및 할로젠-치환된 하이드로카빌 그룹은 통상적으로 1 내지 10개의 탄소 원자, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 3개 이상의 탄소 원자를 함유하는 어사이클릭 하이드로카빌 및 할로젠-치환된 하이드로카빌 그룹은 분지형 또는 비분지형 구조를 가질 수 있다. R^1 로 표시되는 하이드로카빌 그룹의 예는 비제한적으로 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸에틸, 펜틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실; 사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 메틸사이클로헥실; 아릴, 예를 들면, 페닐 및 나프틸; 알카릴, 예를 들면, 톨릴 및 자일릴; 아랄킬, 예를 들면, 벤질 및 페네틸; 알케닐, 예를 들면, 비닐, 알릴 및 프로페닐, 부테닐, 헥세닐 및 옥테닐; 아릴알케닐, 예를 들면, 스티릴 및 신나릴; 및 알키닐, 예를 들면, 에티닐 및 프로피닐을 포함한다. R^1 로 표시되는 할로젠-치환된 하이드로카빌의 예는 비제한적으로 3,3,3-트리플루오로프로필, 3-클로로프로필, 클로로페닐, 디클로로페닐, 2,2,2-트리플루오로에틸, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 및 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸을 포함한다.
- [0068] 한 양태에서, 폴리보로실록산의 화학식 I에서 R^1 로 표시되는 하이드로카빌 그룹은 페닐이 아니다.
- [0069] 폴리보로실록산의 화학식 I에서, 하첨자 l , m , n , p , q , r 및 s 는 물분율이며, 하첨자 l , m , n , p , q , r 및 s 는 물분율이다. 하첨자 l 은 통상적으로 0 내지 0.2, 또는 0 내지 0.1, 또는 0 내지 0.05의 값을 가지며, 하첨자 m 은 통상적으로 0 내지 0.5, 또는 0.1 내지 0.4, 또는 0.15 내지 0.3의 값을 가지며; 하첨자 n 은 통상적으로 0 내지 0.6, 또는 0 내지 0.4, 또는 0.1 내지 0.2의 값을 가지며; 하첨자 p 는 통상적으로 0 내지 0.7, 또는 0 내지 0.5, 또는 0 내지 0.2의 값을 가지며; 하첨자 q 는 통상적으로 0 내지 0.9, 또는 0 내지 0.7, 또는 0 내지 0.5의 값을 가지며; 하첨자 r 은 통상적으로 0 내지 0.999, 또는 0 내지 0.8, 또는 0.1 내지 0.4의 값을 가지며; 하첨자 s 는 통상적으로 0 내지 0.5, 또는 0 내지 0.35, 또는 0.05 내지 0.2의 값을 갖는다. 또한, 합계 $m+n$ 은 통상적으로 0.001 내지 0.58, 또는 0.01 내지 0.4, 또는 0.1 내지 0.3이며; 합계 $q+r+s$ 는 통상적으로 0.42 내

지 0.999, 또는 0.45 내지 0.9, 또는 0.6 내지 0.8이며; 비 $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 통상적으로 1.01 내지 1000, 또는 1.2 내지 100, 또는 1.5 내지 10이다.

[0070] 또한, 폴리보로실록산의 화학식 I에서, 하첨자 v , w , x , y 및 z 는 화학식 내의 각종 단위들과 관련된 하이드록시 그룹의 평균수를 나타낸다. 하첨자 v 는 통상적으로 0 내지 0.05, 또는 0 내지 0.04, 또는 0 내지 0.03의 값을 가지며; 하첨자 w 는 통상적으로 0 내지 0.05, 또는 0.01 내지 0.04, 또는 0.01 내지 0.02의 값을 가지며; 하첨자 x 는 통상적으로 0 내지 0.45, 또는 0.01 내지 0.35, 또는 0.05 내지 0.25의 값을 가지며; 하첨자 y 는 통상적으로 0 내지 0.63, 또는 0.01 내지 0.4, 또는 0.05 내지 0.25의 값을 가지며; 하첨자 z 는 통상적으로 0 내지 0.25, 또는 0.01 내지 0.15, 또는 0.01 내지 0.05의 값을 갖는다.

[0071] 더욱이, 폴리보로실록산의 화학식 I에서, 합계 $1+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이다(근사적으로 1과 동일하다). 이는 위의 화학식 I에 보여지는 평균식들을 갖는 단위들에 더하여, 폴리보로실록산은 하기의 평균식을 갖는 하나 이상의 단위들의 잔류량(예를 들면, 5mol% 이하)을 함유할 수 있음을 의미한다: $(BO_{(3-v')/2})(OR^2)_{v'}$, $(R^1BO_{(2-w')/2})(OR^2)_{w'}$, $(R^1SiO_{(2-x')/2})(X)_{x'}$, $(R^1SiO_{(3-y')/2})(X)_{y'}$ 및 $(SiO_{(4-z')/2})(X)_{z'}$ (여기서, R^1 은 위에 정의되고 예시된 바와 같으며, R^2 는 C_1 내지 C_8 알킬이고, X 는 $-Cl$ 또는 $-Br$ 이고, v' 는 평균값이 0 내지 0.04이고; w' 는 평균값이 0 내지 0.02이고; x' 는 평균값이 0 내지 0.03이고; y' 는 평균값이 0 내지 0.03이고; z' 는 평균값이 0 내지 0.03이다).

[0072] R^2 로 표시되는 알킬 그룹은 통상적으로 1 내지 8개의 탄소 원자, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 3개 이상의 탄소 원자를 함유하는 여사이클릭 알킬 그룹은 분지형 또는 비분지형 구조를 가질 수 있다. R^2 로 표시되는 알킬 그룹의 예는 비제한적으로 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸에틸, 펜틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 헥실, 헵틸 및 옥틸; 및 사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 메틸사이클로헥실을 포함한다.

[0073] 폴리보로실록산은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다. R^1 로 표시되는 이들 알케닐 그룹은 붕소 원자, 규소 원자 또는 붕소 및 규소 원자 둘 모두에 결합될 수 있다. 폴리보로실록산 내의 그룹 R^1 의 통상적으로 10mol% 이상, 또는 25mol% 이상, 또는 50mol% 이상이 알케닐이다. 본 명세서에서, 용어 "폴리보로실록산 내의 그룹 R^1 의 mol% 알케닐이다"는 폴리보로실록산 내의 규소-결합된 알케닐 그룹과 붕소-결합된 알케닐 그룹의 몰 수 대 폴리보로실록산 내의 그룹 R^1 의 총 몰 수의 비에 100을 곱한 값으로 정의된다.

[0074] 폴리보로실록산은 통상적으로 수 평균 분자량(Mn)이 500 내지 1,000,000, 또는 500 내지 500,000, 또는 10,000 내지 500,000, 또는 10,000 내지 50,000이며, 여기서, 수 평균 분자량은 굴절률 검출기 및 실리콘 수지(MQ) 표준물질을 이용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다.

[0075] 폴리보로실록산은 통상적으로 25°C에서의 점도가 0.5 내지 10,000Pa·s, 또는 1 내지 1,000Pa·s, 또는 2 내지 100Pa·s이다.

[0076] 폴리보로실록산은 ^{29}Si NMR에 의해 측정될 때, 통상적으로 20%(w/w) 미만, 또는 15%(w/w) 미만, 또는 10%(w/w) 미만의 규소-결합된 하이드록시 그룹을 함유한다.

[0077] 또한, 폴리보로실록산은 통상적으로 5mol% 미만, 또는 4mol% 미만, 또는 3mol% 미만의 붕소-결합된 하이드록시 그룹을 함유하며, 여기서, 붕소-결합된 하이드록시 그룹의 mol%는 폴리보로실록산 내의 붕소-결합된 하이드록시 그룹의 몰 수 대 폴리보로실록산 내의 Si 원자와 B 원자의 몰 수의 합계의 비에 100을 곱한 값으로 정의된다. 더욱이, 붕소-결합된 하이드록시 그룹의 mol%는 관계식: $D = vBC/A$ (여기서, D 는 붕소-결합된 하이드록시 그룹의 mol%이고; v 는 비례 상수로 이는 1의 값을 가질 것으로 가정되고; A 는 폴리보로실록산의 FTIR 스펙트럼에서 근사적으로 약 $3400cm^{-1}$ 에 중심이 있는 Si-OH 흡수의 면적이고; B 는 폴리보로실록산의 FTIR 스펙트럼에서 근사적으로 약 $3230cm^{-1}$ 에 중심이 있는 B-OH 흡수의 면적이고; C 는 ^{29}Si NMR에 의해 측정될 때, 폴리보로실록산 내의 규소-결합된 하이드록시 그룹의 mol%이다)로부터 계산될 수 있다.

[0078] 화학식 I의 폴리보로실록산의 예는 비제한적으로 하기의 화학식을 갖는 폴리보로실록산을 포함한다(여기서, Me는 메틸이고, Vi는 비닐이고, Ph는 페닐이고, 괄호 밖의 하첨자는 물분율을 나타낸다). 또한, 상기

화학식에서, 이들 단위의 순서는 특정되어 있지 않다.

- [0079] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.7}(\text{BO}_{3/2})_{0.25}(\text{SiO}_{4/2})_{0.05}$,
- [0080] $(\text{BO}_{3/2})_{0.15}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.55}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.30}$,
- [0081] $(\text{BO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhBO}_{2/2})_{0.25}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.4}$,
- [0082] $(\text{BO}_{3/2})_{0.25}(\text{BO}_{2/2}(\text{OH}))_{0.05}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.6}(\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH}))_{0.1}$,
- [0083] $(\text{PhBO}_{2/2})_{0.15}(\text{PhBO}_{1/2}(\text{OH}))_{0.03}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.31}(\text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH}))_{0.51}$,
- [0084] $(\text{ViMeBO}_{1/2})_{0.05}(\text{BO}_{3/2})_{0.2}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.65}$,
- [0085] $(\text{BO}_{3/2})_{0.01}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}(\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH}))_{0.05}(\text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH}))_{0.54}$ 및
- [0086] $(\text{PhBO}_{2/2})_{0.3}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.6}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}$
- [0087] 보로실록산(A)(i)은 단일 폴리보로실록산이거나 2개 이상의 상이한 폴리보로실록산들의 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 위의 화학식 I을 가지며, 상기 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다.
- [0088] 화학식 I의 폴리보로실록산은
- [0089] (I) (A)(i) 하나 이상의 화학식 $\text{B}(\text{OR}^2)_3$ 의 트리알콕시보란, (ii) 하나 이상의 화학식 $\text{R}^1\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 의 디알콕시보란, (iii) 성분(a)(i)과 성분(a)(ii)를 포함하는 혼합물 및 (iv) 성분(a)(i)과 성분(a)(ii) 중의 하나 이상과 화학식 R^1_2BOR^2 의 모노알콕시보란을 포함하는 혼합물로부터 선택되는 알콕시보란을, 루이스 산 촉매의 존재하에, (b)(i) 하나 이상의 화학식 R^1SiX_3 의 트리할로실란, (ii) 하나 이상의 화학식 R^1_2SiX_2 의 디할로실란, (iii) 하나 이상의 화학식 SiX_4 의 테트라할로실란, (iv) 성분(b)(i), 성분(b)(ii) 및 성분(b)(iii) 중 2개 이상을 포함하는 혼합물, 및 (v) 성분(b)(i), 성분(b)(ii) 및 성분(b)(iii) 중의 하나 이상과 화학식 R^1_3SiX 의 모노할로실란을 포함하는 혼합물로부터 선택되는 할로실란과 반응시켜 폴리보로실록산 중간체를 형성하는 단계(위의 화학식들에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고, R^2 는 C_1 내지 C_8 알킬이고, X는 $-\text{Cl}$ 또는 $-\text{Br}$ 이고, 성분(a)(i)과 성분(a)(ii)의 몰 수의 합계 대 알콕시보란(a) 및 할로실란(b)의 몰 수의 합계의 비는 0.001 내지 0.58이고, 성분(b)(i), 성분(b)(ii) 및 성분(b)(iii)의 몰 수의 합계 대 알콕시보란(a) 및 할로실란(b)의 몰 수의 합계의 비는 0.42 내지 0.999이고, 할로실란(b)의 몰 수 대 알콕시보란(a)의 몰 수의 비는 0.724 내지 999이고, 할로실란(b) 내의 그룹 $-\text{X}$ 의 몰 수 대 알콕시보란(a) 내의 그룹 $-\text{OR}^2$ 의 몰 수의 비는 1.01 이상이다);
- [0090] (II) 폴리보로실록산 중간체 및, 임의로, 화학식 $\text{R}^1_n\text{SiX}_{4-n}$ 을 갖는 하나 이상의 할로실란을 물과 반응시켜 수-불용성 가수분해 생성물을 형성하는 단계(위의 화학식에서, R^1 및 X는 위에 정의된 바와 같으며, n은 0, 1, 2 또는 3이며, 단, 과량의 물이 사용될 경우, 상기 방법은 당해 가수분해 생성물을 물로부터 분리하는 단계를 추가로 포함한다), 및
- [0091] (III) 가수분해 생성물을 증류시켜 축합에 의해 형성된 물(water of condensation)를 제거하는 단계에 의해 제조될 수 있으며, 단, 폴리보로실록산은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 함유한다.
- [0092] 폴리보로실록산을 제조하는 방법의 단계 (I)에서는, (a)(i) 하나 이상의 화학식 $\text{B}(\text{OR}^2)_3$ 의 트리알콕시보란, (ii) 하나 이상의 화학식 $\text{R}^1\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 의 디알콕시보란, (iii) 성분(a)(i)과 성분(a)(ii)를 포함하는 혼합물 및 (iv) 성분(a)(i)과 성분(a)(ii) 중의 하나 이상과 화학식 R^1_2BOR^2 의 모노알콕시보란을 포함하는 혼합물로부터 선택되는 알콕시보란이, 루이스 산 촉매의 존재하에, (b)(i) 하나 이상의 화학식 R^1SiX_3 의 트리할로실란, (ii) 하나 이상

의 화학식 $R^1_2SiX_2$ 의 디할로실란, (iii) 하나 이상의 화학식 SiX_4 의 테트라할로실란, (iv) 성분(b)(i), 성분(b)(ii) 및 성분(b)(iii) 중 2개 이상을 포함하는 혼합물, 및 (v) 성분(b)(i), 성분(b)(ii) 및 성분(b)(iii) 중의 하나 이상과 화학식 R^1_3SiX 의 모노할로실란을 포함하는 혼합물로부터 선택되는 할로실란과 반응하여 폴리보로실록산 중간체를 형성하며, 위의 화학식들에서, 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로겐-치환된 하이드로카빌이고, R^2 는 C_1 내지 C_8 알킬이고, X는 -Cl 또는 -Br이고, 성분(a)(i)과 성분(a)(ii)의 몰 수의 합계 대 알콕시보란(a) 및 할로실란(b)의 몰 수의 합계의 비는 0.001 내지 0.58이고, 성분(b)(i), 성분(b)(ii) 및 성분(b)(iii)의 몰 수의 합계 대 알콕시보란(a) 및 할로실란(b)의 몰 수의 합계의 비는 0.42 내지 0.999이고, 할로실란(b)의 몰 수 대 알콕시보란(a)의 몰 수의 비는 0.724 내지 999이고, 할로실란(b) 내의 그룹 -X의 몰 수 대 알콕시보란(a) 내의 그룹 $-OR^2$ 의 몰 수의 비는 1.01 이상이다.

[0093] 알콕시보란(a)은 (i) 하나 이상의 화학식 $B(OR^2)_3$ 의 트리알콕시보란, (ii) 하나 이상의 화학식 $R^1B(OR^2)_2$ 의 디알콕시보란, (iii) 성분(a)(i)과 성분(a)(ii)를 포함하는 혼합물 및 (iv) 성분(a)(i)과 성분(a)(ii) 중의 하나 이상과 화학식 $R^1_2BOR^2$ 의 모노알콕시보란을 포함하는 혼합물로부터 선택되며, 위의 화학식들에서, R^1 및 R^2 는 위에 정의되고 예시된 바와 같다.

[0094] 알콕시보란(a)(i)은 하나 이상의 화학식 $B(OR^2)_3$ 의 트리알콕시보란이며, 여기서, R^2 는 위에 기재되고 예시된 바와 같다. 트리알콕시보란의 예는 비제한적으로 트리메틸 보레이트, 트리에틸 보레이트, 트리프로필 보레이트, 트리헥실 보레이트, 트리옥틸 보레이트를 포함한다.

[0095] 알콕시보란(a)(i)은 단일 트리알콕시보란이거나 2개 이상의 상이한 트리알콕시보란을 포함하는 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 화학식 $B(OR^2)_3$ 을 가지며, 여기서, R^2 는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 트리알콕시보란의 제조 방법이 당업계에 익히 공지되어 있으며, 이들 화합물의 다수는 구매가능하다.

[0096] 알콕시보란(a)(ii)은 하나 이상의 화학식 $R^1B(OR^2)_2$ 의 디알콕시보란이며, 여기서, R^1 및 R^2 는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 디알콕시보란의 예는 비제한적으로 페닐디메톡시보란, 메틸디메톡시보란, 페닐디에톡시보란, 메틸디에톡시보란 및 n-부틸디메톡시보란을 포함한다.

[0097] 알콕시보란(a)(ii)은 단일 디알콕시보란이거나 2개 이상의 상이한 디알콕시보란을 포함하는 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 화학식 $R^1B(OR^2)_2$ 를 가지며, 여기서, R^1 및 R^2 는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 디알콕시보란의 제조 방법은 당업계에 익히 공지되어 있으며, 이들 화합물의 다수는 구매가능하다.

[0098] 알콕시보란(a)(iii)은 성분(a)(i)과 성분(a)(ii)를 포함하는 혼합물이며, 이들 각각은 위에 기재된 바와 같다.

[0099] 알콕시보란(a)(iv)은 성분(a)(i)과 성분(a)(ii) 중의 하나 이상과 화학식 $R^1_2BOR^2$ 를 갖는 모노알콕시보란을 포함하는 혼합물이며, 여기서, R^1 및 R^2 는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 모노알콕시보란의 예는 비제한적으로 메틸페닐메톡시보란 및 디메틸메톡시보란을 포함한다.

[0100] 모노알콕시보란은 단일 모노알콕시보란이거나 2개 이상의 상이한 모노알콕시보란을 포함하는 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 화학식 $R^1_2BOR^2$ 를 가지며, 여기서, R^1 및 R^2 는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 모노알콕시보란의 제조 방법은 당업계에 익히 공지되어 있으며, 이들 화합물의 다수는 구매가능하다.

[0101] 할로실란(b)은 (i) 하나 이상의 화학식 R^1SiX_3 의 트리할로실란, (ii) 하나 이상의 화학식 $R^1_2SiX_2$ 의 디할로실란, (iii) 하나 이상의 화학식 SiX_4 의 테트라할로실란, (iv) 성분(b)(i), 성분(b)(ii) 및 성분(b)(iii) 중 2개 이상을 포함하는 혼합물, 및 (v) 성분(b)(i), 성분(b)(ii) 및 성분(b)(iii) 중의 하나 이상과 화학식 R^1_3SiX 의 모노할로실란을 포함하는 혼합물로부터 선택되며, 위의 화학식들에서 R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10}

할로젠-치환된 하이드로카빌이고, X는 -Cl 또는 -Br이다.

- [0102] 할로실란(b)(i)은 하나 이상의 화학식 R^1SiX_3 의 트리할로실란이며, 여기서, R^1 및 X는 위에 기재되고 예시된 바와 같다. 트리할로실란의 예는 비제한적으로 화학식 $MeSiCl_3$, $EtSiCl_3$, $MeSiBr_3$, $EtSiBr_3$, $PhSiCl_3$, $n-BuSiCl_3$ 및 $i-PrSiCl_3$ 를 갖는 실란을 포함하며, 여기서, Me는 메틸이고, Et는 에틸이고, Ph는 페닐이고, n-Bu는 노르말부틸이고, i-Pr은 이소프로필이다.
- [0103] 할로실란(b)(i)은 단일 트리할로실란이거나 2개 이상의 상이한 트리할로실란의 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 화학식 R^1SiX_3 를 가지며, 여기서, R^1 및 X는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 트리할로실란의 제조 방법은 당업계에 익히 공지되어 있으며, 이들 화합물의 다수는 구매가능하다.
- [0104] 할로실란(b)(ii)은 화학식 $R^1_2SiX_2$ 를 갖는 하나 이상의 디할로실란이며, 여기서, R^1 및 X는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 디할로실란의 예는 비제한적으로 화학식 Me_2SiCl_2 , Et_2SiCl_2 , Me_2SiBr_2 , Et_2SiBr_2 , $PhMeSiCl_2$, $ViMeSiCl_2$ 및 Ph_2SiCl_2 를 갖는 실란을 포함하며, 여기서, Me는 메틸이고, Et는 에틸이고, Ph는 페닐이고, Vi는 비닐이다.
- [0105] 할로실란(b)(ii)은 단일 디할로실란이거나 2개 이상의 상이한 디할로실란을 포함하는 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 화학식 $R^1_2SiX_2$ 를 가지며, 여기서, R^1 및 X는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 디할로실란의 제조 방법은 당업계에 익히 공지되어 있으며, 이들 화합물의 다수는 구매가능하다.
- [0106] 할로실란(b)(iii)은 화학식 SiX_4 를 갖는 하나 이상의 테트라할로실란이며, 여기서, X는 -Cl 또는 -Br이다. 테트라할로실란의 예는 $SiCl_4$ 및 $SiBr_4$ 를 포함한다.
- [0107] 할로실란(b)(iii)은 단일 테트라할로실란이거나 2개 이상의 상이한 테트라할로실란을 포함하는 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 화학식 SiX_4 를 가지며, 여기서, X는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 테트라할로실란의 제조 방법은 당업계에 익히 공지되어 있으며, 이들 화합물의 다수는 구매가능하다.
- [0108] 할로실란(b)(iv)은 성분(b)(i), 성분(b)(ii) 및 성분(b)(iii) 중 2개 이상을 포함하는 혼합물이며, 이들 각각은 위에 기재된 바와 같다.
- [0109] 할로실란(b)(v)은 화학식 R^1_3SiX 의 모노할로실란과, 성분(b)(i), 성분(b)(ii) 및 성분(b)(iii) 중의 하나 이상의 혼합물이며, 여기서, R^1 및 X는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 모노할로실란의 예는 비제한적으로 화학식 $ViMe_2SiCl$, $ViPhMeSiCl$, Me_3SiBr , $PhMe_2SiCl$, $Vi_2MeSiBr$ 및 $Ph_2MeSiCl$ 를 갖는 실란을 포함하며, 여기서, Me는 메틸이고, Vi는 비닐이고, Ph는 페닐이다.
- [0110] 모노할로실란은 단일 모노할로실란이거나 2개 이상의 상이한 모노할로실란을 포함하는 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 화학식 R^1_3SiX 를 가지며, 여기서, R^1 및 X는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 모노할로실란의 제조 방법은 당업계에 익히 공지되어 있으며, 이들 화합물의 다수는 구매가능하다.
- [0111] 루이스 산 촉매는 알콕시보란(a) 내의 붕소-결합된 그룹 $-OR^2$ 와 할로실란(b) 내의 규소-결합된 그룹 -X 사이의 축합 반응을 촉진시킬 수 있는 하나 이상의 루이스 산 촉매이다. 루이스 산 촉매의 예는 비제한적으로 화학식 $AlCl_3$, $FeCl_3$, BCl_3 및 $ZnCl_2$ 를 갖는 촉매를 포함한다. 루이스 산 촉매는 단일 루이스 산 촉매이거나 2개 이상의 상이한 루이스 산 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0112] 폴리보로실록산 중간체를 생성하기 위한 알콕시보란과 할로실란의 반응은, 예를 들면, 할로실란을 알콕시보란과 접촉시키기에 적합한 임의의 표준 반응기 내에서 수행될 수 있다. 적합한 반응기는 유리 및 테플론-내벽(Teflon-lined) 유리 반응기를 포함한다. 바람직하게는, 상기 반응기는 진탕(agitation)(예를 들면, 교반(stirring)) 수단이 구비되어 있다. 또한, 바람직하게는, 반응은 수분의 부재하에 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기에 수행된다.
- [0113] 통상적으로, 알콕시보란(a)이 할로실란(b)과 루이스 산 촉매의 혼합물에 첨가된다. 역첨가, 즉, 루이스 산 촉

매의 존재하에 할로실란을 알콕시보란에 첨가하는 것도 가능하다. 그러나, 역첨가는 더 높은 다분산도를 갖는 폴리보로실록산으로 이어질 수 있으며, 몇몇 경우에는 겔 형성을 야기할 수 있다.

- [0114] 알콕시보란(a)의 할로실란(b)과 루이스 산 촉매의 혼합물로의 첨가 속도는 통상적으로, 효율적인 교반 수단을 구비한 1000mL 반응 용기의 경우 0.1 내지 2mL/min이다. 첨가 속도가 너무 낮을 경우, 반응 시간이 불필요하게 연장된다. 첨가 속도가 너무 빠를 경우, 반응 혼합물이 겔을 형성할 수 있다.
- [0115] 알콕시보란(a)과 할로실란(b)의 반응은 통상적으로 25 내지 150℃, 또는 30 내지 90℃, 또는 40 내지 80℃의 온도에서 수행된다. 온도가 25℃ 미만인 경우, 반응 속도는 통상적으로 매우 느리다. 온도가 150℃보다 클 경우, 반응물의 과도한 휘발이 일어난다.
- [0116] 반응 시간은 알콕시보란(a)과 할로실란(b)의 구조, 및 온도를 포함한 여러 인자에 달려 있다. 상기 반응은 통상적으로 알콕시보란에 원래 존재하는 그룹 $-OR^2$ 의 95mol% 이상을 $-O-Si$ 결합으로 변환시키기에 충분한 시간의 양 동안 수행된다. 예를 들어, 반응 시간은 통상적으로 40 내지 80℃의 온도에서 1 내지 24시간, 또는 1 내지 8시간, 또는 2 내지 5시간이다. 최적 반응 시간은 하기의 실시예 부분에서 기재될 방법들을 사용하여 정규 실험에 의해 결정될 수 있다.
- [0117] (a)(i)과 (a)(ii)의 몰 수의 합계 대 알콕시보란(a) 및 할로실란(b)의 몰 수의 합계의 비는 통상적으로 0.001 내지 0.58, 또는 0.01 내지 0.4, 또는 0.1 내지 0.35이다.
- [0118] 성분(b)(i), 성분(b)(ii) 및 성분(b)(iii)의 몰 수의 합계 대 알콕시보란(a) 및 할로실란(b)의 몰 수의 합계의 비는 통상적으로 0.42 내지 0.999, 또는 0.5 내지 0.9, 또는 0.6 내지 0.8이다.
- [0119] 할로실란(b)의 몰 수 대 알콕시보란(a)의 몰 수의 비는 통상적으로 0.724 내지 999, 또는 1.2 내지 99, 또는 1.5 내지 9이다.
- [0120] 할로실란(b) 내의 그룹 $-X$ 의 몰 수 대 알콕시보란 내의 그룹 $-OR^2$ 의 몰 수의 비는 통상적으로 1.01 이상이다. 예를 들면, 할로실란(b) 내의 그룹 $-X$ 의 몰 수 대 알콕시보란(a) 내의 그룹 $-OR^2$ 의 몰 수의 비는 통상적으로 1.01 내지 1,000, 또는 1.2 내지 100, 또는 1.5 내지 10이다.
- [0121] 루이스 산 촉매의 농도는 알콕시보란(a)과 할로실란(b)의 반응을 촉매하기에 충분하다. 통상적으로, 루이스 산 촉매의 농도는, 알콕시보란 및 할로실란의 합계 중량을 기준으로, 0.1 내지 3%(w/w), 또는 0.5 내지 1%(w/w)이다.
- [0122] 폴리보로실록산을 제조하는 방법의 단계 (II)에서는, 폴리보로실록산 중간체 및, 임의로, 하나 이상의 화학식 $R^1_nSiX_{4-n}$ 의 할로실란이 물과 반응하여 수-불용성 가수분해 생성물을 형성하며, 위의 화학식에서, R^1 및 X 는 위에 정의된 바와 같으며, n 은 0, 1, 2 또는 3이며, 단, 과량의 물이 사용될 경우, 본 방법은 물로부터 당해 가수분해 생성물을 분리하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0123] 단계 (II)의 임의의 할로실란은 하나 이상의 화학식 $R^1_nSiX_{4-n}$ 의 할로실란이며, 여기서, R^1 및 X 는 위에 정의되고 예시된 바와 같으며, n 은 0, 1, 2 또는 3이다. 따라서, 당해 할로실란은 화학식 R^1_3SiX 의 모노할로실란, 화학식 $R^1_2SiX_2$ 를 갖는 디할로실란, 화학식 R^1SiX_3 을 갖는 트리할로실란 또는 화학식 SiX_4 를 갖는 테트라할로실란일 수 있으며, 위의 화학식들에서, R^1 및 X 는 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 모노할로실란, 디할로실란, 트리할로실란 및 테트라할로실란의 예는 본 방법의 단계 (I)에 대하여 위에 기재된 바와 같다. 더욱이, 임의의 할로실란은 단일 할로실란이거나 2개 이상의 상이한 할로실란의 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 화학식 $R^1_nSiX_{4-n}$ 을 가지며, 여기서, R^1 및 X 는 위에 정의되고 예시된 바와 같다.
- [0124] 폴리실록산 중간체 및 임의의 할로실란은 통상적으로 당해 중간체를 물에 첨가함으로써 물과 조합된다. 역첨가, 즉, 물의 폴리보로실록산 중간체로의 첨가가 또한 가능하다.
- [0125] 폴리보로실록산 중간체 및 임의의 할로실란의 물에의 첨가 속도는 통상적으로, 바람직하게는 효율적인 교반 수단을 구비한 1000mL 반응 용기의 경우 2mL/min 내지 1,000mL/min이다. 첨가 속도가 지나치게 느린 경우, 반응

시간이 불필요하게 연장된다. 첨가 속도가 지나치게 빠른 경우, 반응 혼합물이 겔을 형성할 수 있다.

- [0126] 보로실록산 중간체와 물의 반응은 통상적으로 0 내지 50℃, 또는 0 내지 30℃, 또는 2 내지 10℃의 온도에서 수행된다. 온도가 0℃ 미만인 경우, 반응 속도가 통상적으로 매우 느리다. 온도가 50℃ 초과인 경우, 반응 혼합물이 겔을 형성할 수 있다.
- [0127] 반응 시간은 폴리보로실록산 중간체의 구조 및 온도를 포함한 여러 인자에 달려 있다. 반응은 통상적으로 폴리보로실록산 중간체 및 임의의 할로실란의 가수분해를 달성하기에 충분한 시간의 양 동안 수행된다. 본 명세서에서, 용어 "가수분해"는 폴리보로실록산 중간체 및 임의의 할로실란에 원래 존재하는 규소-결합된 그룹 -X의 95mol% 이상이 규소-결합된 하이드록시 그룹으로 변환되는 것을 의미한다. 예를 들어, 통상적으로 2 내지 10℃의 온도에서 15 내지 300분, 또는 15 내지 100분, 또는 30 내지 50분이다. 최적 반응 시간은 하기의 실시예 부분에서 기재될 방법들을 사용하여 정규 실험에 의해 결정될 수 있다.
- [0128] 반응 혼합물 중의 물의 농도는 통상적으로, 폴리보로실록산 중간체 및 임의의 할로실란의 가수분해를 달성하기에 충분하다. 예를 들면, 물의 농도는 통상적으로 물의 몰 수 대 폴리보로실록산 중간체 및 임의의 할로실란 내의 규소-결합된 그룹 -X의 몰 수의 합계가 0.5 내지 10, 또는 1 내지 8, 또는 4 내지 6이 되도록 하는 농도이다.
- [0129] 폴리보로실록산 중간체 및 임의의 할로실란과 물의 반응은 또한 유기 용매의 존재하에 수행될 수 있다. 유기 용매는 본 방법의 조건 하에 폴리보로실록산 중간체 및 임의의 할로실란과 반응하지 않으며, 폴리보로실록산 중간체 및 가수분해 생성물과 혼화성인 임의의 비양성자성 또는 쌍극성 비양성자성 유기 용매일 수 있다. 유기 용매는 통상적으로 물과 불혼화성이다. 본 명세서에서, 용어 "불혼화성"은 용매 중의 물의 용해도가 25℃에서 용매 100g당 약 0.1g 미만임을 의미한다.
- [0130] 유기 용매의 예는 비제한적으로 포화 지방족 탄화수소, 예를 들면, n-펜탄, 헥산, n-헵탄, 이소옥탄 및 도데칸; 지환족 탄화수소, 예를 들면, 사이클로펜탄 및 사이클로헥산; 방향족 탄화수소, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌; 사이클릭 에테르, 예를 들면, 테트라하이드로퓨란(THF) 및 디옥산; 케톤, 예를 들면, 메틸 이소부틸 케톤(MIBK); 할로젠화 알칸, 예를 들면, 트리클로로에탄; 및 할로젠화 방향족 탄화수소, 예를 들면, 브로모벤젠 및 클로로벤젠을 포함한다.
- [0131] 유기 용매는 단일 유기 용매이거나 2개 이상의 상이한 유기 용매를 포함하는 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 위에 기재되고 예시된 바와 같다.
- [0132] 존재하는 경우, 유기 용매의 농도는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로, 통상적으로 1 내지 80%(w/w), 또는 5 내지 60%(w/w), 또는 30 내지 50%(w/w)이다.
- [0133] 폴리보로실록산 중간체 및, 임의로, 할로실란이 과량의 물과 반응하는 경우, 당해 방법은 통상적으로 아래에 기재되는 단계 (III)에 앞서, 가수분해 생성물을 물로부터 분리하는 단계를 추가로 포함한다. 본 명세서에서, 용어 "과량의 물"은 물의 농도가 물의 몰 수 대 폴리보로실록산 중간체 및 임의의 할로실란 내의 규소-결합된 그룹 -X의 몰 수의 합계의 비가 통상적으로 1 초과, 예를 들면, 1 내지 8, 또는 4 내지 6이 되도록 하는 농도를 의미한다.
- [0134] 상기 가수분해 생성물은, 혼합물의 진탕을 중단하여 혼합물이 유기상 및 수성상의 두 층으로 분리되게 하고, 상기 가수분해 생성물을 함유하는 유기상을 제거함으로써, 물로부터 분리될 수 있다. 상기 유기상은 통상적으로 물로 세척된다. 물은 천연 무기 염, 예를 들면, 염화나트륨을 추가로 포함하여, 세척 동안 물과 유기상 사이의 에멀전의 형성을 최소화할 수 있다. 물 중의 천연 무기 염의 농도는 포화될 때까지일 수 있다. 유기상을 물과 혼합하여 혼합물이 두 층으로 분리되게 하고 수성층을 제거함으로써, 유기상이 세척될 수 있다. 유기상은 통상적으로 별도의 분액들의 물을 사용하여 1 내지 5회 세척된다. 세척 1회당 물의 부피는 통상적으로 유기상의 부피의 0.5 내지 2배이다. 혼합은 교반 또는 셰이킹(shaking)과 같은 통상의 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0135] 폴리보로실록산을 제조하는 방법의 단계 (III)에서는, 가수분해 생성물이 증류되어 축합에 의해 형성된 물, 즉, 가열 동안 가수분해 생성물 내의 규소-결합된 하이드록시 그룹들의 축합에 의해 형성된 물을 제거한다. 증류는 대기압 또는 대기압 미만에서 수행될 수 있다. 증류는 통상적으로 100kPa에서 80 내지 150℃, 또는 90 내지 110℃의 온도에서 수행된다. 증류는 통상적으로 수 평균 분자량이 500 내지 1000,000인 폴리보로실록산을 생성하기에 충분한 시간의 양 동안 계속된다. 예를 들면, 가수분해 생성물은 통상적으로 80 내지 149℃의 온도에서 0.5 내지 24시간 동안, 또는 90 내지 120℃의 온도에서 1 내지 12시간 동안, 또는 100 내지 115℃의 온도에서 3 내지 8시간 동안 가열된다. 증류가 하기에 기재된 축합 축매의 존재하에 수행될 경우, 폴리보로실록산은 통상

적으로 더 낮은 온도에서 및/또는 더 적은 시간 내에 형성된다.

- [0136] 폴리boro실록산이 25℃에서, 예를 들면, 100Pa·s 초과로 상대적으로 높은 점도를 가질 경우, 물과 최소 비점 공비혼합물을 형성하는 수-불혼화성 유기 용매의 존재하에 가수분해 생성물의 증류를 수행함으로써 물의 제거가 용이해진다. 이 경우, 증류는, 물을 수집하고 용매를 증류 용기로 되돌리는 딥-스타크 트랩을 사용하여 편리하게 수행될 수 있다.
- [0137] 가수분해 생성물은 또한 축합 촉매의 존재하에 증류될 수 있다. 축합 촉매는 규소-결합된 하이드록시(실란올) 그룹들의 축합을 촉진시켜 Si-O-Si 결합을 형성하는 데 통상적으로 사용되는 임의의 축합 촉매일 수 있다. 축합 촉매의 예는 비제한적으로 주석(II) 및 주석(IV) 화합물, 예를 들면, 주석 디라우레이트, 주석 디옥토에이트 및 테트라부틸 주석; 아연 화합물, 예를 들면, 아연 옥토에이트; 및 티타늄 화합물, 예를 들면, 티타늄 테트라부톡사이드를 포함한다. 축합 촉매는 단일 축합 촉매이거나 2개 이상의 상이한 축합 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0138] 존재하는 경우, 축합 촉매의 농도는 당해 방법의 단계 (I)에서 사용되는 알콕시보란 및 할로실란의 합계 중량을 기준으로, 전형적으로 0.1 내지 10%(w/w), 또는 0.5 내지 5%(w/w), 또는 1 내지 3%(w/w)이다.
- [0139] 축합 촉매는 가수분해 생성물의 증류 후 폴리boro실록산 및 축합 촉매의 혼합물을 여과함으로써 용이하게 제거될 수 있다.
- [0140] 폴리boro실록산을 제조하는 방법의 한 양태에 따르면, 알콕시보란(a), 할로실란(b) 및 임의의 할로실란(단계 (II))은 페닐 그룹을 함유하지 않는다.
- [0141] 당해 방법의 또 다른 양태에 따르면, 알콕시보란(a), 할로실란(b) 및 임의의 할로실란(단계 (II)) 내의 R¹로 표시되는 그룹의 합계의 10mol% 이상, 또는 25mol% 이상, 또는 50mol% 이상이 알케닐이다.
- [0142] боро실록산(A)(ii)은 하나 이상의 화학식 II의 боро실록산 화합물이며, 단, 상기 боро실록산 화합물은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다.
- [0143] 화학식 II
- [0144] $R_a^1B(OSiR_3^1)_{3-a}$
- [0145] 위의 화학식 II에서,
- [0146] R¹ 및 a는 위에 정의되고 예시된 바와 같다.
- [0147] 화학식 II를 갖는 боро실록산 화합물의 예는 (ViMe₂SiO)₃B, (ViMe₂SiO)₂BMe, (ViMe₂SiO)₂BPh, (ViPhMeSiO)₃B, ((CH₂=CHCH₂)PhMeSiO)₃B 및 Vi₂MeSiOBPh₂를 비제한적으로 포함하며, 여기서, Me는 메틸이고, Vi는 비닐이고, Ph는 페닐이다.
- [0148] боро실록산(A)(ii)은 단일 боро실록산 화합물이거나 2개 이상의 상이한 боро실록산 화합물을 포함하는 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 화학식 II를 갖는다.
- [0149] 화학식 II를 갖는 боро실록산 화합물은 화학식 B(OR²)₃을 갖는 트리알콕시보란, 화학식 R¹B(OR²)₂를 갖는 디알콕시보란, 화학식 R₂¹BOR²를 갖는 모노알콕시보란을, 루이스 산 촉매의 존재하에, 화학식 R₃¹SiX의 모노할로실란과 반응시켜 боро실란 화합물을 생성함으로써 제조되며, 위의 화학식들에서, 각각의 R¹은 독립적으로 C₁ 내지 C₁₀ 하이드로카빌 또는 C₁ 내지 C₁₀ 할로젠-치환된 하이드로카빌이고, R²는 C₁ 내지 C₈ 알킬이고, X는 -Cl 또는 -Br이고, 모노할로실란 내의 그룹 -X의 몰 수 대 알콕시보란 내의 그룹 -OR²의 몰 수의 비는 1 이상이며, 단, 상기 боро실록산 화합물이 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다.
- [0150] 화학식 II를 갖는 боро실록산 화합물을 제조하는 상기의 방법에서, 트리알콕시보란, 디알콕시보란, 모노알콕시보란, 모노할로실란 및 루이스 산 촉매는 화학식 I의 폴리boro실록산을 제조하는 방법의 단계 (I)에서 위에 기재되고 예시된 바와 같다.

[0151] 보로실록산 화합물을 제조하는 반응은, 모노할로실란 내의 그룹 -X의 몰 수 대 알콕시보란 내의 그룹 $-OR^2$ 의 몰 수의 비가 1 이상인 것을 제외하고는, 폴리보로실록산을 제조하는 방법의 단계 (I)에서 위에 기재된 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들면, 모노할로실란 내의 그룹 -X의 몰 수 대 알콕시보란 내의 그룹 $-OR^2$ 의 몰 수의 비는 통상적으로 1 내지 3, 또는 1.05 내지 2, 또는 1.1 내지 1.5이다. 더욱이, 보로실록산 화합물은 진공 증류에 의해 반응 혼합물로부터 회수될 수 있다.

[0152] 보로실록산(A)(iii)은 (A)(i)과 (A)(ii)를 포함하는 혼합물이며, 이들 각각은 위에 기재되고 예시된 바와 같다.

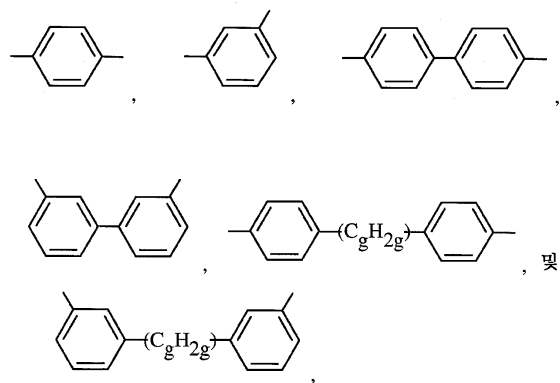
[0153] 성분(B)은 성분(A)의 보로실록산을 경화시키기에 충분한 양의, 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 하나 이상의 유기규소 화합물이다.

[0154] 유기규소 화합물은 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자, 또는 분자당 3개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는다. 일반적으로, 성분(A) 내의 분자당 알케닐 그룹의 평균수 및 성분(B) 내의 분자당 규소-결합된 수소 원자의 평균수의 합계가 4 초과일 때, 가교-결합이 일어남이 이해된다.

[0155] 유기규소 화합물은 유기수소실란 또는 유기수소실록산일 수 있다. 유기수소실란은 모노실란, 디실란, 트리실란 또는 폴리실란일 수 있다. 유사하게, 유기수소실록산은 디실록산, 트리실록산 또는 폴리실록산일 수 있다. 유기규소 화합물의 구조는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 수지상(resinous)일 수 있다. 사이클로실란 및 사이클로실록산은 통상적으로 3 내지 12개의 규소 원자, 또는 3 내지 10개의 규소 원자, 또는 3 내지 4개의 규소 원자를 갖는다. 어사이클릭 폴리실란 및 폴리실록산에서, 규소-결합된 수소 원자는 종단, 펜던트 또는 종단 및 펜던트 위치 둘 모두에 위치될 수 있다.

[0156] 유기수소실란의 예는 비제한적으로 디페닐실란, 2-클로로에틸실란, 비스[(p-디메틸실릴)페닐]에테르, 1,4-디메틸디실릴에탄, 1,3,5-트리스(디메틸실릴)벤젠, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리실란, 폴리(메틸실릴렌)페닐렌 및 폴리(메틸실릴렌)메틸렌을 포함한다.

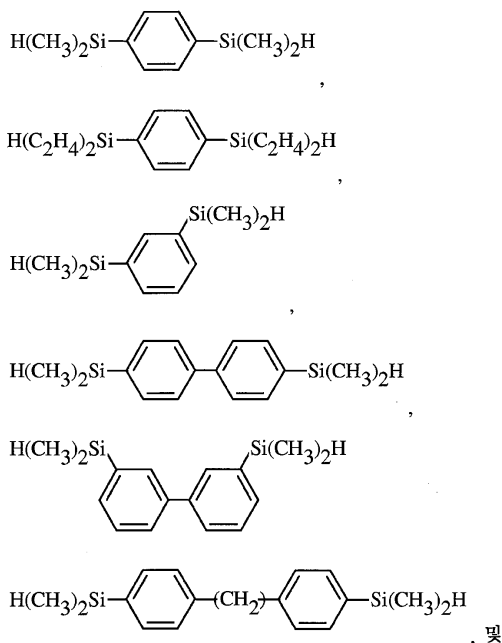
[0157] 유기수소실란은 또한 화학식 $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$ 를 가질 수 있으며, 여기서, R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고, 이들 둘 모두 지방족 불포화가 없으며, R^3 은 하기로부터 선택되는 화학식을 갖는 지방족 불포화가 없는 하이드로카빌렌 그룹이다:



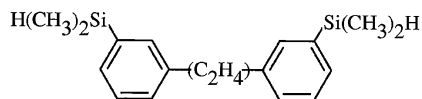
[0159]

[0160] 위의 화학식들에서, g는 1 내지 6이다. R^1 로 표시되는 하이드로카빌 및 할로젠-치환된 하이드로카빌 그룹은 성분(A)의 실리콘 수지에 대하여 위에 정의되고 예시된 바와 같다.

[0161] 화학식 $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$ (여기서, R^1 및 R^2 는 위에 기재되고 예시된 바와 같다)를 갖는 유기수소실란의 예는 비제한적으로 하기의 화학식을 갖는 실란을 포함한다:



[0162]



[0163]

[0164] 유기수소실록산의 예는 비제한적으로 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라페닐디실록산, 페닐트리스(디메틸실록시)실란, 1,3,5-트리메틸사이클로트리실록산, 트리메틸실록시-말단화된 폴리(메틸수소실록산), 트리메틸실록시-말단화된 폴리(디메틸실록산/메틸수소실록산), 디메틸수소실록시-말단화된 폴리(메틸수소실록산) 및 $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 단위, $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 단위 및 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위로 본질적으로 이루어진 수지를 포함하며, 여기서, Me는 메틸이다.

[0165] 성분(B)은 단일 유기규소 화합물이거나 2개 이상의 상이한 유기규소 화합물을 포함하는 혼합물일 수 있으며, 이들 각각은 위에 기재된 바와 같다. 예를 들면, 성분(B)는 단일 유기수소실란, 2개의 상이한 유기수소실란의 혼합물, 단일 유기수소실록산, 2개의 상이한 유기수소실록산의 혼합물 또는 유기수소실란 및 유기수소실록산의 혼합물일 수 있다.

[0166] 성분(B)의 농도는 성분(A)의 보로실록산을 경화(가교-결합)시키기에 충분하다. 성분(B)의 정확한 양은 원하는 경화의 정도에 달려 있으며, 이는 일반적으로, 성분(B) 내의 규소-결합된 수소 원자의 몰 수 대 성분(A) 내의 알케닐 그룹의 몰 수의 비가 증가함에 따라 증가한다. 성분(B)의 농도는 성분(A) 내의 알케닐 그룹 1mol당, 통상적으로 0.5 내지 100mol의 규소-결합된 수소 원자, 또는 1 내지 10mol의 규소-결합된 수소 원자, 또는 1.1 내지 6mol의 규소-결합된 수소 원자를 제공하기에 충분하다.

[0167] 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 유기규소 화합물의 제조 방법은 당업계에 익히 공지되어 있다. 예를 들면, 유기수소실란은 그리냐르 시약과 알킬 또는 아릴 할라이드의 반응에 의해 제조될 수 있다. 특히, 화학식 $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$ 의 유기수소실란은, 화학식 R^3X_2 의 아릴 디할라이드를 에테르 중에서 마그네슘으로 처리하여 상응하는 그리냐르 시약을 생성하고, 이어서, 그리냐르 시약을 화학식 HR^1_2SiCl 의 클로로실란으로 처리함으로써 제조될 수 있으며, 상기 화학식들에서, R^1 및 R^3 은 위에 기재되고 예시된 바와 같다.

[0168] 유기수소실록산의 제조 방법, 예를 들면, 유기할로실란의 가수분해 및 축합이 또한 당업계에 익히 공지되어 있다.

[0169] 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물의 성분(C)은 성분(A)과 성분(B)의 부가 반응을 촉진시키는 하나 이상의 하이드로실릴화 촉매이다. 하이드로실릴화 촉매는 백금족 금속, 백금족 금속을 함유하는 화합물 또는 마이크로캡슐화된 백금족 금속-함유 촉매를 포함하는 익히 공지된 하이드로실릴화 촉매 중 임의의 것일 수 있다. 백금족 금속은 백금, 로듐, 루테튬, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐을 포함한다. 바람직하게는, 백금족 금속은

백금으로, 하이드로실릴화 반응에서의 이의 높은 활성에 기초한다.

- [0170] 바람직한 하이드로실릴화 촉매는 미국 특허 제3,419,593호(이는 본 명세서에 참조로 포함된다)에서 Willing에 의해 개시된 클로로백금산과 특정 비닐-함유 유기실록산의 착물을 포함한다. 이러한 유형의 바람직한 촉매는 클로로백금산과 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 반응 생성물이다.
- [0171] 하이드로실릴화 촉매는 또한 열가소성 수지 내에 캡슐화된 백금족 금속을 포함하는 마이크로캡슐화된 백금족 금속-함유 촉매일 수 있다. 마이크로캡슐화된 하이드로실릴화 촉매를 함유하는 조성물은 주위 조건 하에 연장된 기간 동안, 통상적으로 수 개월 이상 동안 안정하면서도 여전히 열가소성 수지(들)의 용점 또는 연화점보다 높은 온도에서 상대적으로 빠르게 경화된다. 마이크로캡슐화된 하이드로실릴화 촉매 및 이의 제조 방법은 당업계에 익히 공지되어 있으며, 미국 특허 제4,766,176호 및 이 특허에 인용된 참고문헌 및 미국 특허 제5,017,654호에 예시된 바와 같다.
- [0172] 성분(C)는 단일 하이드로실릴화 촉매이거나, 구조, 형태, 백금족 금속, 착화 리간드 및 열가소성 수지와 같은 하나 이상의 특성이 상이한 2개 이상의 상이한 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0173] 성분(C)의 농도는 성분(A)와 성분(B)의 부가 반응을 촉매하기에 충분하다. 통상적으로, 성분(C)의 농도는 성분(A)와 성분(B)의 합계 중량을 기준으로, 0.1 내지 1000ppm의 백금족 금속, 바람직하게는 1 내지 500ppm의 백금족 금속, 그리고 더 바람직하게는 5 내지 150ppm의 백금족 금속을 제공하기에 충분하다. 경화 속도는 0.1ppm 미만의 백금족 금속으로 매우 느리다. 1000ppm 초과 백금족 금속의 사용은 경화 속도의 적절한 증가를 가져오지 않으므로 비경제적이다.
- [0174] 상기 보로실록산 조성물은 추가의 성분들을 포함할 수 있는데, 단, 이러한 성분은 보로실록산 조성물의 보로실록산이 경화되어, 하기에 기재되는 본 발명의 보로실록산 접착제를 형성하는 것을 방해하지 않는다는 조건에서이다. 추가의 성분들의 예는 비제한적으로 하이드로실릴화 촉매 억제제, 예를 들면, 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 1-에틸닐-1-사이클로헥산올, 2-페닐-3-부틴-2-올, 비닐사이클로실록산 및 트리페닐포스핀; 접착 촉진제, 예를 들면, 미국 특허 제4,087,585호 및 제5,194,649호에 교시된 접착 촉진제; 염료; 안료; 산화방지제; 열 안정제; UV 안정제; 난연제; 유동 제어 첨가제; 충전제, 예를 들면, 보강 충전제 및 증량 충전제; 및 희석제, 예를 들면, 유기 용매 및 반응성 희석제를 포함한다.
- [0175] 상기 보로실록산 조성물은 통상적으로 유기 용매를 함유하지 않는다. 그러나, 당해 조성물은 조성물의 점도를 감소시키거나 기판 상에의 조성물의 도포를 용이하게 하기 위해서 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다.
- [0176] 보로실록산 조성물은 통상적으로 유기 용매를 사용하거나 사용하지 않고서, 주위 온도에서 언급된 비율로 주요 성분들 및 임의의 성분들을 조합함으로써 제조된다. 각종 성분들의 첨가 순서가 중요하지 않더라도, 보로실록산 조성물이 즉시 사용될 것이라면, 바람직하게는 하이드로실릴화 촉매가 약 30℃ 미만의 온도에서 맨 마지막에 첨가되어 조성물의 조기 경화를 방지한다.
- [0177] 혼합은 배치식 또는 연속식 공정으로 밀링, 블렌딩 및 교반과 같은 당업계에 공지된 기술 중 임의의 것에 의해 수행될 수 있다. 특수 장치는 성분들의 점도 및 최종 보로실록산 조성물의 점도에 의해 결정된다.
- [0178] 본 발명에 따른 보로실록산 접착제는 보로실록산의 경화된 생성물을 포함하며, 여기서, 상기 보로실록산은 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산, 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물(단, 상기 보로실록산 화합물은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다), 및 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산과 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물을 포함하는 혼합물(단, 상기 혼합물 중의 상기 폴리보로실록산과 상기 보로실록산 화합물은 각각 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다)로부터 선택된다.
- [0179] 화학식 I
- [0180]
$$(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n[(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s]$$
- [0181] 화학식 II
- [0182]
$$R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$$
- [0183] 위의 화학식 I 및 화학식 II에서,

- [0184] 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,
- [0185] l 은 0 내지 0.2이고, m 은 0 내지 0.5이고, n 은 0 내지 0.6이고, p 는 0 내지 0.7이고, q 는 0 내지 0.9이고, r 은 0 내지 0.999이고, s 는 0 내지 0.5이고, v 는 0 내지 0.05이고, w 는 0 내지 0.05이고, x 는 0 내지 0.45이고, y 는 0 내지 0.63이고, z 는 0 내지 0.25이고, $m+n$ 은 0.001 내지 0.58이고, $q+r+s$ 는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이고, a 는 0, 1 또는 2인,
- [0186] 보로실록산 접착제는, 보로실록산이, 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산(이는 알케닐 그룹을 함유하거나 함유할 수 없다), 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물(단, 상기 보로실록산 화합물은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다), 및 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산과 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물을 포함하는 혼합물(단, 상기 혼합물 중의 상기 폴리보로실록산과 상기 보로실록산 화합물은 각각 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다)로부터 선택되는, 보로실록산의 경화된 생성물을 포함한다. 폴리보로실록산 및 보로실록산 화합물은 보로실록산 조성물에 대하여 위에 기재되고 예시된 바와 같다. 본 명세서에서, 용어 "보로실록산의 경화된 생성물"은 3차원 네트워크 구조를 갖는 가교-결합된 보로실록산을 지칭한다.
- [0187] 보로실록산 접착제는 통상적으로 높은 투명도를 갖는다. 접착제의 투명도는 접착제의 조성 및 두께와 같은 다수의 인자에 달려 있다. 예를 들면, 두께가 $50\mu m$ 인 보로실록산 접착제 필름은 통상적으로 전자기 스펙트럼의 가시 영역(약 400 내지 약 700nm)의 광에 대하여 투과율(%)이 80% 이상, 또는 90% 이상이다.
- [0188] 보로실록산 접착제가 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는 보로실록산의 경화된 생성물을 포함하는 경우, 당해 접착제는 위에 기재된 보로실록산 조성물의 보로실록산을 경화시킴으로써 제조될 수 있다. 예를 들면, 보로실록산은 보로실록산 조성물을 대기압에서 50 내지 $200^\circ C$, 또는 80 내지 $200^\circ C$, 또는 100 내지 $150^\circ C$ 의 온도에 노출시킴으로써 경화될 수 있다. 보로실록산 조성물은 일반적으로 보로실록산을 경화(가교-결합)시키기 위해 충분한 시간의 길이 동안 가열된다. 예를 들면, 당해 조성물은 통상적으로 0.15 내지 1시간 동안 100 내지 $150^\circ C$ 의 온도에서 가열된다.
- [0189] 또는, 보로실록산 접착제는 폴리보로실록산이 알케닐 그룹을 함유하든지 함유하지 않든지 간에, 위의 화학식 I의 폴리보로실록산을 경화시킴으로써 제조될 수 있다. 예를 들면, 폴리보로실록산은 0.5 내지 24시간 동안 50 내지 $300^\circ C$ 의 온도에서 폴리보로실록산을 가열함으로써 경화될 수 있다.
- [0190] 본 발명은 추가로,
- [0191] 기판; 및
- [0192] 상기 기판 표면의 적어도 일부 위의 보로실록산 접착제 코팅을 포함하는 코팅된 기판에 관한 것으로, 여기서, 상기 접착제 코팅은 보로실록산의 경화된 생성물을 포함하며, 여기서, 상기 보로실록산은 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산, 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물(단, 상기 보로실록산 화합물은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다), 및 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산과 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물을 포함하는 혼합물(단, 상기 혼합물 중의 상기 폴리보로실록산과 상기 보로실록산 화합물은 각각 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다)로부터 선택된다.
- [0193] 화학식 I
- [0194] $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n[(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$
- [0195] 화학식 II
- [0196] $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$
- [0197] 위의 화학식 I 및 화학식 II에서,
- [0198] 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,
- [0199] l 은 0 내지 0.2이고, m 은 0 내지 0.5이고, n 은 0 내지 0.6이고, p 는 0 내지 0.7이고, q 는 0 내지 0.9이고, r 은

0 내지 0.999이고, s는 0 내지 0.5이고, v는 0 내지 0.05이고, w는 0 내지 0.05이고, x는 0 내지 0.45이고, y는 0 내지 0.63이고, z는 0 내지 0.25이고, m+n은 0.001 내지 0.58이고, q+r+s는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 이고, a는 0, 1 또는 2이다.

- [0200] 상기 기판은 평면 윤곽, 복잡한 윤곽 또는 불규칙적인 윤곽을 갖는 임의의 경질 또는 가요성 재료일 수 있다. 상기 기판은 전자기 스펙트럼의 가시 영역(약 400 내지 약 700nm) 내의 광에 투명하거나 불투명할 수 있다. 또한, 상기 기판은 전도체, 반도체 또는 부도체일 수 있다. 상기 기판의 예는 반도체, 예를 들면, 규소, 또는 이산화규소, 탄화규소, 인화인듐 및 비소화갈륨의 표면층을 갖는 규소; 석영; 용융 석영; 산화알루미늄; 세라믹; 유리, 예를 들면, 소다석회 유리, 붕규산염 유리, 납-알칼리 유리, 붕산염 유리, 실리카 유리, 알루미늄-규산염 유리, 납-붕산염 유리, 붕규산나트륨 유리, 알루미늄규산리튬 유리, 칼코게나이드 유리, 인산염 유리 및 규산알칼리-바륨 유리; 금속 호일; 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트; 플루오로카본 중합체, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리비닐플루오라이드; 폴리아미드, 예를 들면, 나일론; 폴리이미드; 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리(메틸 메타크릴레이트); 에폭시 수지; 폴리에테르; 폴리카보네이트; 폴리설폰; 및 폴리에테르 설폰을 비제한적으로 포함한다.
- [0201] 추가로, 상기 기판은 실리콘 수지를 포함하는 경화성 실리콘 조성물 중에 섬유 보강재를 함침시키고, 함침된 섬유 보강재를 가열하여 실리콘 수지를 경화시킴으로써 제조된 보강된 실리콘 수지 필름일 수 있다. 경화성 실리콘 조성물의 각종 유형으로부터 제조된 보강된 실리콘 수지 필름은 당업계에 공지되어 있으며, 국제 특허 출원 공개 제W02006/088645호, 제W02006088646호, 제W02007/092032호 및 제W02007/018756호에 예시된 바와 같다.
- [0202] 상기 코팅된 기판은 기판 표면의 적어도 일부 위에 보호실록산 접착제 코팅을 포함한다. 상기 보호실록산 접착제 코팅은 기판의 하나 이상의 표면의 일부 위에 또는 하나 이상의 표면 모두 위에 존재할 수 있다. 예를 들면, 상기 기판이 평판인 경우, 보호실록산 접착제 코팅은 기판의 한면 위에, 양면 위에, 또는 양면 및 가장자리 위에 존재할 수 있다.
- [0203] 상기 보호실록산 접착제 코팅은 보호실록산의 경화된 생성물을 포함하며, 경화된 생성물은 본 발명의 보호실록산 접착제에 대하여 위에 기재되고 예시된 바와 같다.
- [0204] 상기 보호실록산 접착제 코팅은 보호실록산 접착제의 한 층을 포함하는 단층 코팅이거나, 2개 이상의 상이한 보호실록산 접착제의 2개 이상의 층들을 포함하는 다층 코팅일 수 있는데, 다층 코팅에서, 직접 인접한 층들은 상이한 경화된 생성물(즉, 경화된 생성물은 상이한 조성물 및/또는 특성을 갖는다)을 포함한다. 다층 코팅은 통상적으로 2 내지 7개의 층, 또는 2 내지 5개의 층, 또는 2 내지 3개의 층을 포함한다.
- [0205] 상기 단층 보호실록산 접착제 코팅은 통상적으로 두께가 0.03 내지 300 μ m, 또는 0.1 내지 100 μ m, 또는 0.1 내지 50 μ m이다. 상기 다층 코팅은 통상적으로 두께가 0.06 내지 300 μ m, 또는 0.2 내지 100 μ m, 또는 0.2 내지 50 μ m이다. 보호실록산 접착제 코팅의 두께가 0.03 μ m 미만인 경우, 코팅은 불연속적이 될 수 있다. 보호실록산 접착제 코팅의 두께가 300 μ m 초과인 경우, 코팅은 감소된 접착성 및/또는 균열을 나타낼 수 있다.
- [0206] 상기 코팅된 기판은 기판 위에 보호실록산 접착제 코팅을 형성함으로써 제조될 수 있으며, 접착제 코팅 및 기판은 위에 정의되고 예시된 바와 같다. 예를 들어, 단층 보호실록산 접착제 코팅을 포함하는 코팅된 기판은 (i) 위에 기재된 보호실록산 조성물을 기판 위에 도포하여 필름을 형성하는 단계 및 (ii) 필름의 보호실록산을 경화시키는 단계에 의해 제조될 수 있다. 보호실록산 조성물은 스핀 코팅, 딥 코팅, 분무 코팅, 유동 코팅, 스크린 인쇄 및 롤 코팅과 같은 통상의 방법을 사용하여 기판 위에 도포될 수 있다. 존재하는 경우, 용매는 통상적으로, 필름을 가열하기 전에 코팅된 기판으로부터 증발시킨다. 간단한 공기 건조, 진공 인가 또는 가열(50 $^{\circ}$ C 이하)과 같은 임의의 적합한 증발 수단이 사용될 수 있다.
- [0207] 필름의 보호실록산은 본 발명의 보호실록산 접착제를 제조하는 방법에서 위에 기재된 조건 하에 경화될 수 있다.
- [0208] 코팅이 단층 접착제 코팅을 포함하는, 코팅된 기판의 제조 방법은, 보호실록산 조성물이 기판이라기보다는 경화된 접착제 필름 위에 도포되는 것을 제외하고는, 코팅의 두께를 증가시키기 위해 단계(i)와 단계(ii)를 반복하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 동일한 보호실록산 조성물이 각각의 도포에 사용된다.
- [0209] 다층 보호실록산 접착제 코팅을 포함하는 코팅된 기판은 단층 코팅을 제조하는 데 사용된 것과 유사한 방법으로 제조될 수 있으며, 단지 코팅의 인접한 층들이 상이한 조성물을 갖는 보호실록산 조성물을 사용하여 제조되며,

통상적으로 각 필름은 다음 층의 보로실록산 조성물을 도포하기 전에 적어도 일부 경화된다. 예를 들면, 2개 층을 갖는 보로실록산 접착제 코팅을 포함하는 코팅된 기판은 (i) 위에 기재된 보로실록산 조성물을 기판에 도포하여 제1 필름을 형성하는 단계, (ii) 제1 필름의 보로실록산을 적어도 일부 경화시키는 단계, (iii)(i)에서의 조성물과 상이한 보로실록산 조성물을 일부 경화된 제1 필름에 도포하여 제2 필름을 형성하는 단계, 및 (iv) 제2 필름의 보로실록산을 경화시키는 단계에 의해 제조될 수 있다.

[0210] 본 발명에 따른 적층 기판은

[0211] 제1 기판;

[0212] 제1 기판을 오버라잉하는 하나 이상의 추가의 기판; 및

[0213] 각 기판의 하나 이상의 표면의 적어도 일부 위의 보로실록산 접착제 코팅을 포함하며, 단, 접착제 코팅의 적어도 일부는 인접한 기판들의 대향 표면들 사이에 있고 대향 표면들과 직접 접촉되어 있으며, 여기서, 상기 접착제 코팅은 보로실록산의 경화된 생성물을 포함하고, 여기서, 상기 보로실록산은 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산, 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물(단, 상기 보로실록산 화합물은 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다), 및 하나 이상의 화학식 I의 폴리보로실록산과 하나 이상의 화학식 II의 보로실록산 화합물을 포함하는 혼합물(단, 상기 혼합물 중의 상기 폴리보로실록산과 상기 보로실록산 화합물은 각각 분자당 평균 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는다)로부터 선택된다.

[0214] 화학식 I

[0215] $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n[(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s]$

[0216] 화학식 II

[0217] $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$

[0218] 위의 화학식 I 및 화학식 II에서,

[0219] 각각의 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로젠-치환된 하이드로카빌이고,

[0220] l은 0 내지 0.2이고, m은 0 내지 0.5이고, n은 0 내지 0.6이고, p는 0 내지 0.7이고, q는 0 내지 0.9이고, r은 0 내지 0.999이고, s는 0 내지 0.5이고, v는 0 내지 0.05이고, w는 0 내지 0.05이고, x는 0 내지 0.45이고, y는 0 내지 0.63이고, z는 0 내지 0.25이고, m+n은 0.001 내지 0.58이고, q+r+s는 0.42 내지 0.999이고, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 은 1.01 내지 1000이고, l+m+n+p+q+r+s $\approx$ 1이고, a는 0, 1 또는 2이다.

[0221] 본 명세서에서 추가의 기판에 관련되어 사용되는 용어 "오버라잉(overlying)"은 각각의 추가의 기판이 위에 놓인 위치를 차지하지만, 제1 기판 및 임의의 개재 기판(들)과 직접 접촉되지 않음을 의미한다.

[0222] 적층 기판의 기판 및 보로실록산 접착제 코팅은 본 발명의 코팅된 기판에 대하여 위에 기재되고 예시된 바와 같다. 상기 적층 기판은 제1 기판 및 하나 이상의 추가의 기판을 포함한다. 상기 적층 기판은 통상적으로 1 내지 20개의 추가의 기판, 또는 1 내지 10개의 추가의 기판, 또는 1 내지 4개의 추가의 기판을 함유한다. 적층 기판이 적층된 유리 기판인 경우, 기판들 중의 하나 이상이 유리이고, 임의로, 기판들 중의 하나 이상이 위에 기재된 보강된 실리콘 수지 필름이다.

[0223] 상기 적층 기판은 각 기판의 하나 이상의 표면의 적어도 일부 위에 보로실록산 접착제 코팅을 포함한다. 상기 접착제 코팅은 각 기판의 하나 이상의 표면의 일부 위에 또는 각 기판의 하나 이상의 표면 모두 위에 존재할 수 있다. 예를 들면, 적층 기판이 판유리(glass pane)들을 포함하는 적층된 유리인 경우, 보로실록산 접착제 코팅은 각각의 판유리의 한면 위에, 양면 위에, 또는 양면 및 가장자리 위에 있을 수 있다.

[0224] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 적층 기판의 한 양태는 제1 반대 표면(100A) 및 제2 반대 표면(100B)을 갖는 제1 기판(100); 제1 기판(100)의 제1 반대 표면(100A) 상의 제1 보로실록산 접착제 코팅(102)(여기서, 제1 보로실록산 접착제 코팅(102)은 보로실록산의 경화된 생성물을 포함한다); 및 제1 보로실록산 접착제 코팅(102) 상의 제2 기판(104)을 포함한다.

[0225] 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 적층 기판의 이전 양태는 제2 기판(104) 상의 제2 보로실록산 접착제 코팅(106)

및 제1 기관(100)의 제2 반대 표면(100B) 상의 제3 보로실록산 접착제 코팅(108)을 추가로 포함할 수 있으며, 여기서, 제2 접착제 코팅 및 제3 접착제 코팅은 각각 보로실록산의 경화된 생성물을 포함한다.

[0226] 적층 기관을 제조하는 적합한 방법이 도 1에 도시된 적층 기관에 대하여 본 명세서에서 예시된다. 적층 기관은 (i) 위에 기재된 보로실록산 조성물을 기관의 제1 표면에 도포하여 제1 접착제 필름을 형성하는 단계; (ii) 제2 기관을 제1 접착제 필름에 도포하는 단계; 및 (iii) 제1 접착제 필름의 보로실록산을 경화시키는 단계에 의해 제조될 수 있다. 추가의 보로실록산 접착제 코팅 및 기관을 포함하는 적층 기관은 유사한 방법으로 제조될 수 있다. 적층 기관이 하나 이상의 다층 보로실록산 접착제 코팅을 포함하는 경우, 통상적으로 코팅의 각 층은 다음 층이 형성되기 전에 적어도 일부 경화된다.

[0227] 본 발명의 보로실록산 접착제는 높은 내습성, 높은 투명도 및 각종 기관에의 우수한 접착성을 갖는다. 더욱이, 상기 보로실록산 접착제는 접착제의 분해 온도보다 높은 온도에 노출되는 동안 및 노출된 후 높은 접착성을 가지며, (낮은 열 방출율에 의해 입증되는 바와 같이) 낮은 가연성 및 높은 탄화율을 갖는다.

[0228] 본 발명의 보로실록산 접착제는 높은 내습성, 승온에서의 높은 접착성, 낮은 가연성 및 높은 투명도를 갖는 접착제가 요구되는 분야에 유용하다. 예를 들면, 보로실록산 접착제는 내화 등급 창문 및 유리 방화벽의 제조시 유리 패널들을 접합시키는 데 유용하다.

[0229]

[0230] 실시예

[0231] 하기의 실시예는 본 발명의 보로실록산 조성물 및 적층 기관을 더욱 잘 예시하기 위해서 제공되지만, 첨부된 특허청구범위에 기술된 본 발명을 제한하는 것으로 여겨지지 않는다. 달리 기재되지 않는 한, 이들 실시예에 보고된 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 하기의 재료가 이들 실시예에 채용되었다:

[0232] Dupont Teijin Films(미국 버지니아주 호프웰 소재)에 의해 판매되는 Melinex[®] 516은 한쪽 면에 대하여 슬립용 이형제로 사전처리되고 두께가 125 μ m인 폴리에틸렌-테레프탈레이트(PET) 필름이다.

[0233] 유리 직물은 평직이고 두께가 37.5 μ m인 스타일 106 전기 유리 천을 575 $^{\circ}$ C에서 6시간 동안 가열함으로써 제조되는 열-처리된 유리 천이다. 미처리된 유리 천은 JPS Glass(미국 사우스 캐롤라이나주 슬레이터 소재)로부터 획득하였다.

[0234] 실리콘 기재: 화학식 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ 의 실리콘 수지를 82% 함유하는 혼합물이며, 여기서, 당해 수지는 중량평균 분자량이 약 1700이고, 수 평균 분자량이 약 1440이며, 약 1mol%의 규소-결합된 하이드록시 그룹; 및 18%의 1,4-비스(디메틸실릴)벤젠을 함유한다. 1,4-비스(디메틸실릴)벤젠 내의 규소-결합된 수소 원자에 실리콘 수지 내의 규소-결합된 비닐 그룹의 몰 비는 ^{29}Si NMR 및 ^{13}C NMR에 의해 측정될 때, 1.1:1이다.

[0235] 백금 촉매는 톨루엔 중에 1,3-디비닐-1,1,3,3,-테트라메틸디실록산의 백금(0) 착물을 함유하고, 백금 농도가 1000ppm인 혼합물이다.

[0236] 실시예 1

[0237] 염화철(III)을 밤새 소량의 염화티오닐에서 건조시켰다. 트리메틸 보레이트를 50 $^{\circ}$ C에서 질소하에 0.4g의 FeCl_3 및 60g의 디메틸디클로로실란의 교반 혼합물에 첨가하였다. 첨가 동안, 휘발성 생성물을 증류에 의해 제거하였다. 트리메틸 보레이트의 첨가 완료 후, 혼합물을 추가 1시간 동안 50 $^{\circ}$ C에서 교반하였다. 이어서, 온도를 80 $^{\circ}$ C로 상승시키고, 이 온도에서 1시간 동안 유지하였다. 가열을 중단하였으며, 혼합물을 실온으로 냉각시켜 폴리보로실록산 중간체를 수득하였다.

[0238] 실시예 2

[0239] 실시예 1의 폴리보로실록산 중간체(5g)를 5g의 디메틸디클로로실란 및 10g의 톨루엔과 조합하였다. 상기 혼합물을 50g의 탈이온수에 붓고, 수득한 2상 혼합물을 격렬하게 셰이킹하였다. 진탕을 중단하고 유기상 및 수상상이 분리되게 하였다. 상부의 유기상을 수집하고 20g 분액들의 탈이온수로 여러 번 세척하였다. 상기 혼합물을 단-스타크 트랩 및 온도계를 구비한 플라스크로 옮기고, 89 내지 115 $^{\circ}$ C에서 증류시켜 물을 제거하였다. 수집된 물의 부피가 일정하게 유지되었을 때, 혼합물을 실온으로 냉각시켜 폴리보로실록산을 수득하였다. 폴리보

로실록산의 샘플을 알루미늄 디쉬 안에 넣고 200℃에서 1시간 동안 공기-순환식 오븐 내에서 가열하였으며, 실온으로 냉각시, 경화된 폴리boro실록산이 투명한 고체로서 수득되었다. 주위 조건 하에 4시간 동안 보관 후, 경화된 폴리boro실록산은 투명한 채로 유지되었다. 밤새 보관 후, 경화된 폴리boro실록산은 약간 탁해졌다. 추가의 보관은 투명도에 있어서 더 이상의 변화를 일으키지 않았다.

[0240] 실시예 3

[0241] 실시예 1의 폴리boro실록산 중간체(15g)를 30g의 디메틸디클로로실란, 8g의 비닐디메틸클로로실란 및 40g의 p-자일렌과 조합하였다. 상기 혼합물을 40g의 탈이온수에 붓고, 수득한 2상 혼합물을 격렬하게 셰이킹하였다. 진탕을 중단하고 유기상 및 수성상이 분리되게 하였다. 상부의 유기상을 수집하고 40g 분액들의 탈이온수로 여러 번 세척하고, 5g의 황산마그네슘에서 건조시키고 여과하였다. 여과액을 0.2%(w/w)의 아연 옥토에이트(폴리boro실록산의 이론상 수율을 기준으로 함)로 처리하였으며, 혼합물을 딥-스타크 트랩 및 온도계를 구비한 플라스크 내에서 가열하고 120℃에서 2시간 동안 증류시켜 물을 제거하였다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 회전 증발기를 사용하여 80℃에서 감압(5mmHg, 667Pa) 하에 여과액을 농축시켜 점성 액체로서 폴리boro실록산을 수득하였다.

[0242] 실시예 4

[0243] 실시예 3의 폴리boro실록산(5g)을 화학식 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{HMeSiO})_n\text{SiMe}_3$ (여기서, Me는 메틸이고, n은 평균값이 67이다)의 폴리(메틸수소)실록산 2g 및 백금 촉매 0.035g과 조합하였다. 상기 혼합물을 알루미늄 디쉬 안에 넣고 150℃에서 1시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각시, 경화된 폴리boro실록산이 투명한 고체로서 수득되었다.

[0244] 실시예 5

[0245] 트리메틸 보레이트(230.8g), 50g의 클로로디메틸비닐실란 및 1.4g의 염화철(III)(염화티오닐에서 미리 건조됨)을 교반기, 응축기, 딥-스타크 트랩, 온도계, 가열 맨틀 및 온도 제어기를 구비한 500mL 3구 플라스크 내에서 질소하에 조합하였다. 상기 혼합물을 50℃로 가열하고, 휘발성 생성물을 증류에 의해 제거하였다. 응축된 MeCl 의 수집이 멈추었을 때, 혼합물을 82℃보다 높게 가열하여 과잉의 클로로디메틸비닐실란을 제거하였다. 온도가 100℃에 도달하고, 클로로디메틸비닐실란의 수집이 중단되었을 때, 혼합물을 40℃ 미만으로 냉각시키고, 이어서, 100g의 톨루엔 및 50g의 냉수로 처리하였다. 상기 혼합물을 2분 동안 교반하고, 수성상 및 유기상의 분리가 관찰될 때까지 그대로 두었다. 상부의 유기상을 회수하고, 이어서, 80℃ 및 2mmHg의 최종 압력에서 회전 증발기를 사용하여 톨루엔 및 잔류 수분을 제거하여, 액체로서 화학식 $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_3\text{B}$ (여기서, Me는 메틸이다)의 боро실록산 화합물을 수득하였다.

[0246] 상기의 боро실록산 화합물(5g)을 8g의 1,1,5,5-테트라메틸-3,3-디페닐트리실록산, 2g의 건식 실리카(표면적(BET) $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$), 0.15g의 비닐트리메톡시실란 및 0.075g의 백금 촉매와 조합하였다. 상기 혼합물을 150℃에서 1시간 동안 공기-순환식 오븐 내에서 가열하였다. 실온으로 냉각시, 경화된 боро실록산이 투명한 고체로서 수득되었다. 주위 조건 하에 3개월 동안 보관 후, 경화된 боро실록산은 약간 탁해졌다.

[0247] 실시예 6

[0248] 실리콘 기재를 0.5%(w/w)(실리콘 기재의 중량을 기준으로 함)의 백금 촉매와 혼합하였다. 수득한 조성물을 Melinex® 516 PET 필름(8인치×11인치)의 이형제-처리된 표면에 도포하여 실리콘 필름을 형성하였다. PET 필름과 동일한 치수를 갖는 유리 천을 조심스럽게 실리콘 필름 위에 내려놓고, 조성물이 철저하게 천을 습윤시키기에 충분한 시간 동안 그대로 두었다. 이어서, 위에 언급된 실리콘 조성물을 매봉된(embedded) 천에 균일하게 도포하였다. 이형제-처리된 면이 실리콘 조성물과 접촉된 상태로, 동일한 PET 필름을 코팅의 상부에 올려놓았다. 이어서, 이 적층체(stack)를 300 μm 의 거리로 분리된 2개의 스테인리스 스틸 바 사이로 통과시켰다. 이 적층물을 150℃에서 10분 동안 오븐 내에서 가열하였다. 오븐을 끄고 적층물을 오븐 내부에서 실온으로 냉각시켰다. 상부 PET 필름을 보강된 실리콘 수지 필름으로부터 분리(박리)하고, 이어서, 실리콘 수지 필름을 하부 PET 필름으로부터 분리하였다. 투명한 보강된 실리콘 수지 필름은 두께가 약 125 μm 였다.

[0249] 실시예 7

[0250] 2개의 편평한 플롯 유리판(6인치×6인치×1/8인치)을 수 중의 세제의 따뜻한 용액으로 세척하고, 탈이온수로 철저하게 행구고, 공기 중에서 건조시켰다. 실시예 5의 실리콘 조성물 약 2g을 각 유리판의 한면에 도포하였다. 이들 유리판과 동일한 치수를 갖는 실시예 6의 보강된 실리콘 수지 필름을 유리판들 중 하나의 코

팅된 표면 위에 올려놓고, 이어서, 나머지 하나의 유리판의 코팅된 표면을 보강된 실리콘 수지 필름의 노출된 표면 위에 올려놓았다. 적층물을 진공(2500Pa) 하에 실온에서 2시간 동안 유지하였다. 상기 조성물을 오븐에서 3℃/min의 속도로 150℃까지 가열하였으며, 이 온도에서 적층물을 2시간 동안 유지하였다. 오븐을 끄고, 적층된 유리를 오븐 내부에서 실온으로 냉각시켰다.

[0251] 이어서, 적층된 유리를 오븐 안에 넣고, 3℃/min의 속도로 500℃까지 가열하고, 500℃에서 0.5시간 동안 유지하고, 3℃/min의 속도로 60℃까지 가열하고, 이어서, 실온으로 냉각시켰다. 열 처리 후, 적층물 내의 유리판들은 보강된 실리콘 수지 필름에 접합된 채로 유지되었다.

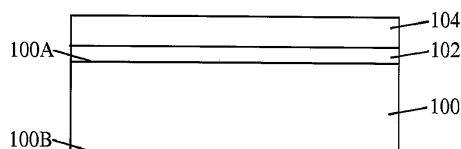
[0252] 비교예 1

[0253] 당업계에 익히 공지된 방법(예를 들면, 미국 특허 제5,112,779호 참조)에 따라 폴리보로실록산을 제조하였다. 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디비닐디실록산(0.125mol), 1.5mol의 탈이온수 및 0.1g의 트리플루오로메탄설폰산을 온도계, 용축기, 기계식 교반기 및 가열 팬틀을 구비한 3구 플라스크 내에서 조합하였다. 0.25mol의 트리메톡시페닐실란, 0.25mol의 디메틸디메톡시실란 및 0.25mol의 트리메틸 보레이트를 교반하면서 실온에서 플라스크에 적가하였다. 첨가 완료 후, 혼합물을 60℃로 가열하고, 이 온도에서 1시간 동안 유지하였다. 이어서, 혼합물의 온도를 서서히 증가시켜 메탄올 부산물을 증류시켰다. 혼합물의 온도가 85℃에 도달했을 때, 가열을 중단하고 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 이어서, 혼합물을 1g의 탄산칼슘으로 처리하고, 1시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 여과지(5μm의 기공 크기)를 통해 여과하였다. 여과액을 톨루엔 중에 용해시키고, 이어서 0.03%(w/w)(폴리보로실록산의 이론상 수율을 기준으로 함)의 수산화칼륨으로 처리하였다. 상기 혼합물을 딥-스타크 트랩 및 온도계를 구비한 플라스크에 옮기고, 110℃에서 증류시켜 물을 제거하였다. 수집된 물의 부피가 일정하게 유지되었을 때, 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 혼합물의 샘플을 알루미늄 디쉬 안에 넣고 1시간 동안 150℃에서 공기-순환식 오븐 내에서 가열하여, 실온으로 냉각시, 고도로 점성인 투명한 액체를 수득하였다.

[0254] 액체 생성물(50g)을 8.5g의 1,1,5,5-테트라메틸-3,3-디페닐트리실록산 및 0.293g의 백금 촉매와 조합하였다. 상기 혼합물을 질소하에 150℃에서 1시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각시, 경화된 폴리보로실록산이 투명한 무색 고체로서 수득되었다. 이 고체는 주위 조건에서 2일 동안 보관 후 백색이며 불투명하게 되었다.

도면

도면1



도면2

