(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 9 월 3 일 (03.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/130146 A1

(51) 국제특허분류:
C08J 7/04 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/001971

(22) 국제출원일: 2015 년 2 월 27 일 (27.02.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0024507 2014 년 2 월 28 일 (28.02.2014) KR
10-2015-0028601 2015 년 2 월 27 일 (27.02.2015) KR

(71) 출원인: **주식회사 동진쎄미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD)** [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 백범로 644 (가좌동), Incheon (KR).

(72) 발명자: **최승석 (CHOI, Seung Sock)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). **유재원 (YOO, Jae Won)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). **남동진 (NAM, Dong Jin)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). **정희정 (JUNG, Hee Jung)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). **최지식 (CHOI, Ji Sik)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **원영호 (WON, Young-Ho)**; 135-908 서울시 강남구 테헤란로 25 길 50,303 호(역삼동,오주빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2015/130146 A1

(54) **Title**: TRANSPARENT SUBSTRATE HAVING REINFORCED SURFACES AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭** : 표면강화 투명기판 및 이의 제조방법

(57) **Abstract**: The present invention relates to a transparent substrate having reinforced surfaces and a method for manufacturing same, and more specifically, to a transparent substrate having reinforced surfaces and a method for manufacturing same, which is capable of significantly improving surface hardness by treating the surfaces with a silsesquioxane complex polymer including, in a single polymer, a silsesquioxane ladder chain and a cage-type silsesquioxane which have a specific structure, and which has improved fingerprint resistance, scratch resistance, pollution resistance, heat resistance, light transmission, and haze characteristics.

(57) **요약서**: 본 발명은 표면강화 투명기판 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 특히 하나의 고분자 내에 특정 구조의 선형 실세스퀴옥산 사슬 및 케이지형 실세스퀴옥산을 포함하는 실세스퀴옥산 복합 고분자를 이용하여 표면을 처리함으로써 표면경도가 현저히 개선되고, 동시에 내지문성, 내스크레치성, 내오염성, 내열성, 투과도 및 헤이즈 특성이 향상된 표면강화 투명기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 표면강화 투명기판 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 표면강화 투명기판 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 하나의 고분자 내에 특정 구조의 선형 실세스퀴옥산 사슬 및 케이지형 실세스퀴옥산을 포함하는 실세스퀴옥산 복합 고분자를 이용하여 표면을 처리함으로써 표면경도가 현저히 개선되고, 동시에 내지문성, 내스크레치성, 내오염성, 내열성, 투과도 및 헤이즈 특성이 향상된 표면강화 투명기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 투명기판은 다양한 용도로 사용되고 있다. 특히 스마트폰, 테블릿 PC, 노트북 PC, AIO(All-In-One) PC, LCD 모니터, TV, 광고판, 터치패널 등 전자제품을 포함하여 다양한 분야에 윈도우 커버 기판 또는 보호필름으로 적용되며, 또는 내부 물품을 보호하는 보호판의 용도로 투명기판이 사용되고 있다.

[3] 투명기판의 일예로는 유리가 대표적이나 취성(잘 깨지는 성질)이 강하여 플라스틱 재질의 투명기판들이 널리 사용되고 있다.

[4] 플라스틱 재질의 투명기판으로는 PC(폴리카보네이트), PET. PE 또는 PMMA가 사용되고 있으나, 일반적으로 플라스틱 재질의 투명기판은 표면경도가 낮고, 내구성이 떨어지며, 내지문성, 내스크레치성, 내오염성, 내열성, 투과도 및 헤이즈 특성이 낮은 문제점이 있다.

[5] 이를 해결하기 위하여 대한민국특허출원 제2009-7009932호에서는 폴리카보네이트에 아크릴수지를 코팅하여 표면경도를 향상시킨 폴리카보네이트 적층체를 개시하고 있으나, 개선된 표면경도가 연필경도로 4H 이하로 여전히 부족한 실정이다.

[6] 또한 스마트폰과 같은 터치기능이 접목된 경우 프로텍트엠(주)에서는 휴대폰의 보호필름으로 하드코팅층-자체복원층-충격확산층-셀프클리닝층-지문방지층-외부충격흡수층 등 다양한 층을 형성하여 투명기판의 표면특성을 향상시키고자 하였으나 공정이 너무 복잡하고, 생산성이 떨어지는 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 투명기판위에 형성되는 하나의 단일층 만으로도 투명기판의 표면경도가 현저히 개선되고, 동시에 내지문성, 내스크레치성, 내오염성, 내열성, 투과도 및 헤이즈 특성이 향상된 표면강화 투명기판 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[8]

[9] 또한 본 발명은 투명기판 위에 특정구조의 실세스퀴옥산 복합 고분자를 포함하는 코팅조성물을 코팅하고 경화시키는 것을 특징으로 하는 투명기판의 표면강화방법을 제공한다.

[10]

[11] 또한 본 발명은 상기 표면강화 투명기판을 포함하는 전자제품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[12]

[13] 또한 본 발명은 상기 표면강화 투명기판을 포함하는 보호판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

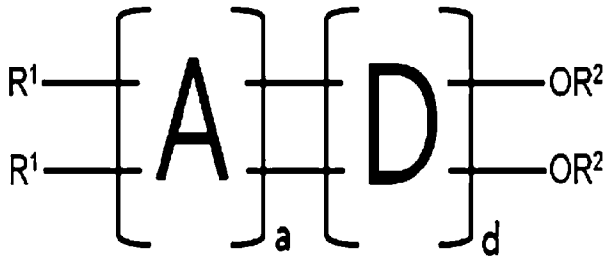
[14]

과제 해결 수단

[15] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은 투명기판 위에 하기 화학식 1 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자의 경화물이 적층된 것을 특징으로 하는 표면강화 투명기판을 제공한다:

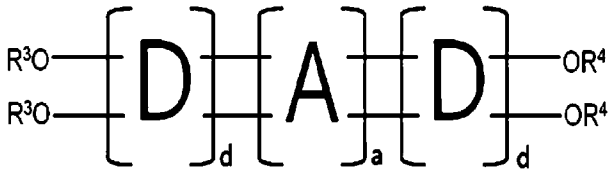
[16] [화학식 1]

[17]



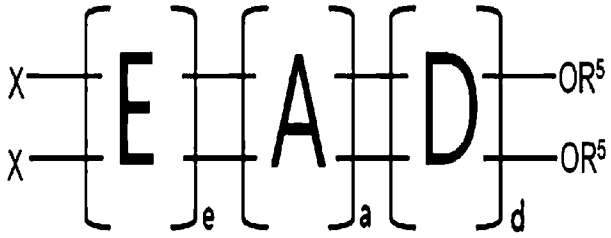
[18] [화학식 2]

[19]



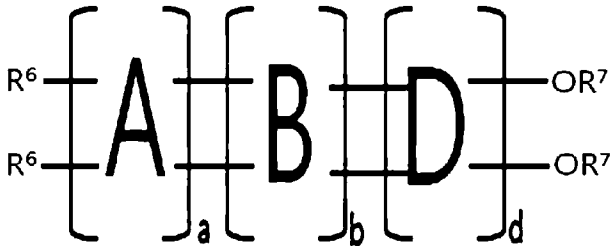
[20] [화학식 3]

[21]



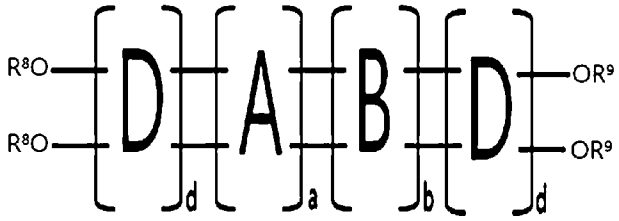
[22] [화학식 4]

[23]



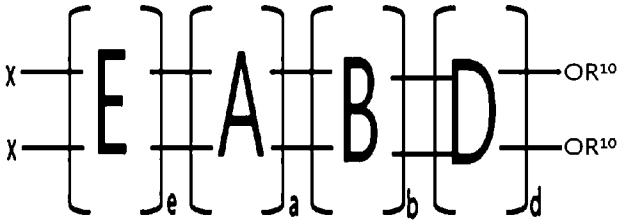
[24] [화학식 5]

[25]



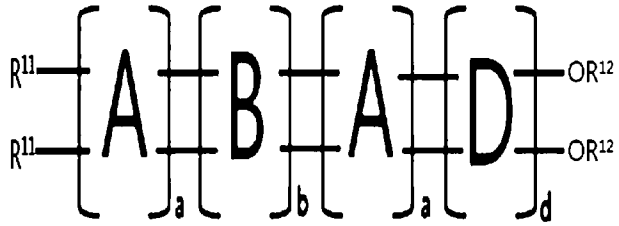
[26] [화학식 6]

[27]



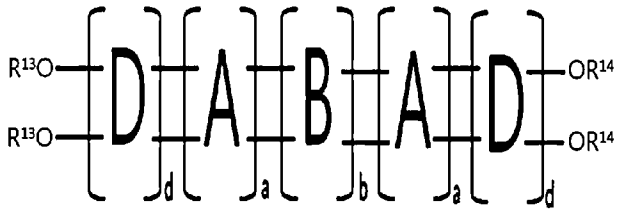
[28] [화학식 7]

[29]



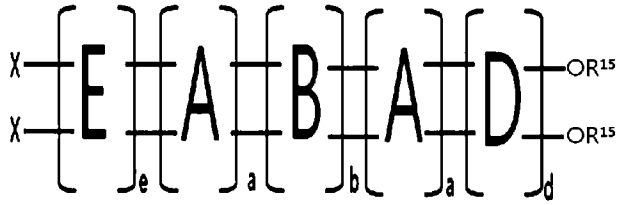
[30] [화학식 8]

[31]



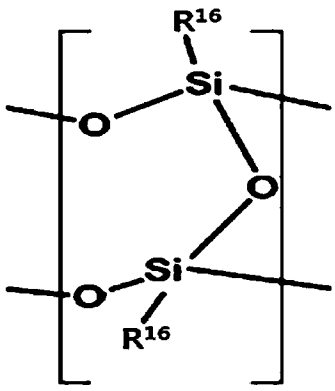
[32] [화학식 9]

[33]

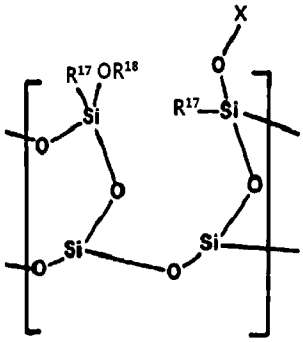


[34] 상기 화학식 1 내지 9에서,

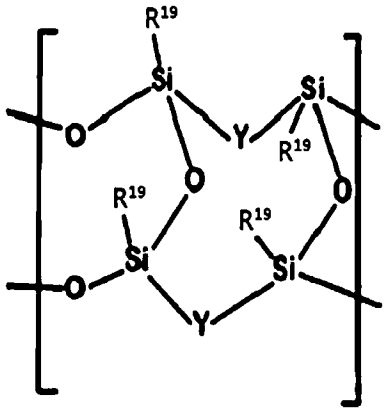
[35]



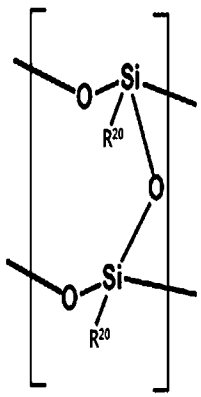
이고, B는



이고, D는



이고, E는



이며,

[36] Y는 각각 독립적으로 O, NR^{21} 또는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]$이며, 적어도 하나는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]$이며,

[37] X는 각각 독립적으로 R^{22} 또는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]$이고, 적어도 하나는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]$이고,

[38] R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 중수소, 할로겐, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 C_1~C_{40}의 알킬기; C_2~C_{40}의 알케닐기; C_1~C_{40}의 알콕시기; C_3~C_{40}의 시클로알킬기; C_3~C_{40}의 헤테로시클로알킬기; C_6~C_{40}의 아릴기; C_3~C_{40}의 헤테로아릴기; C_3~C_{40}의 아르알킬기; C_3~C_{40}의 아릴옥시기; 또는 C_3~C_{40}의 아릴사이올기이며, 바람직하기로는 중수소, 할로겐, 아민기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기, 사이클로헥실에폭시기로 치환되거나 치환되지 않은 C_1~C_{40}의 알킬기, C_2~C_{40}의 알케닐기, 아민기, 에폭시기, 사이클로헥실 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 페닐기 또는 이소시아네이트기를 포함하며,

[39] a 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이고, 바람직하기로는 a는 3 내지 1000이고, d는 1 내지 500이며, 더욱 바람직하기로는 a는 5 내지 300이고, d는 2 내지 100이며,

[40] b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이며,

[41] e는 각각 독립적으로 1 또는 2이며, 바람직하기로 1이며,

[42] n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이며, 바람직하기로는 3 내지 10이다.

[43]

[44] 또한 본 발명은 투명기판 위에 상기 화학식 1 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자를 포함하는 코팅조성물을 코팅하고 경화시키는 것을 특징으로 하는 투명기판의 표면강화방법을 제공한다.

[45]

[46] 또한 본 발명은 상기 표면강화 투명기판을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자제품을 제공한다.

[47]

[48] 또한 본 발명은 상기 표면강화 투명기판을 포함하는 보호판을 제공한다.

[49]

발명의 효과

[50] 본 발명에 따른 표면강화 투명기판은 특정구조의 실세스퀴옥산 복합 고분자의 경화체를 코팅층으로 포함함으로써 투명기판의 표면경도를 현저히 개선하고, 동시에 내지문성, 내스크레치성, 내오염성, 내열성, 투과도 및 헤이즈 특성이 향상되어 전자제품의 윈도우 커버기판, 보호필름 또는 보호판에 매우 유용하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

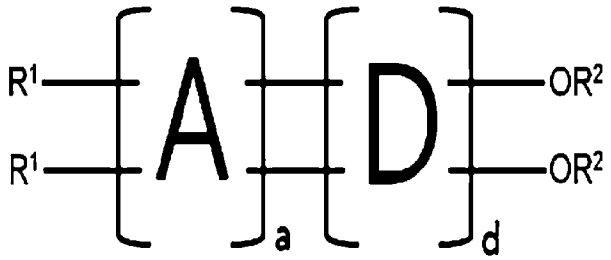
[51] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[52]

[53] 본 발명의 표면강화 투명기판은 투명기판 위에 하기 화학식 1 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자의 경화물이 적층된 것을 특징으로 한다:

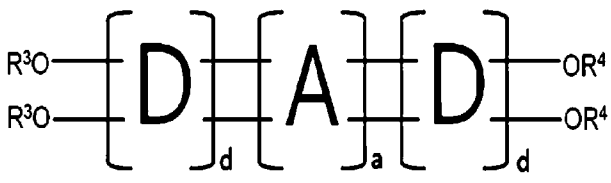
[54] [화학식 1]

[55]

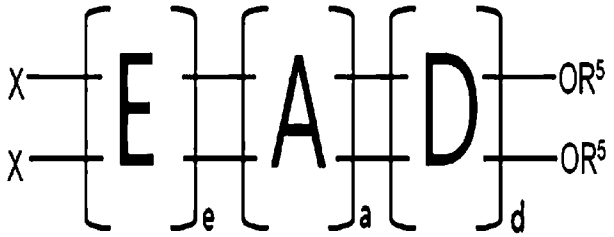


[56] [화학식 2]

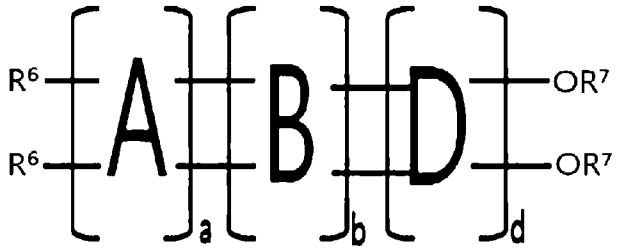
[57]



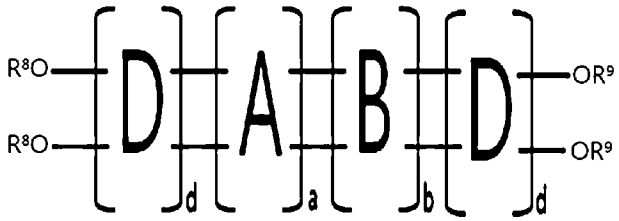
[58] [화학식 3]

[59] 

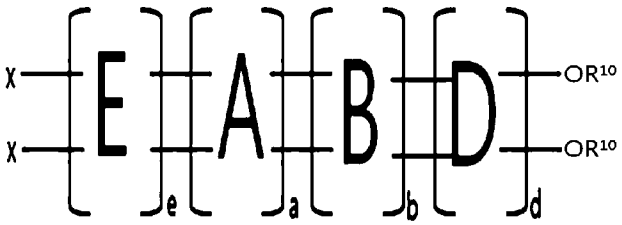
[60] [화학식 4]

[61] 

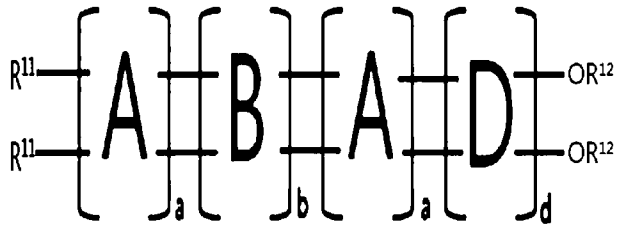
[62] [화학식 5]

[63] 

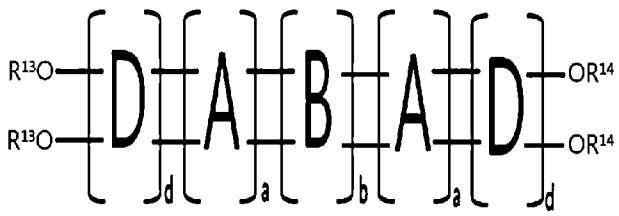
[64] [화학식 6]

[65] 

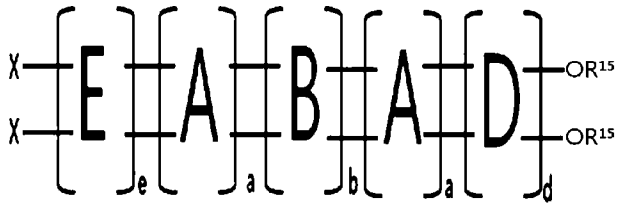
[66] [화학식 7]

[67] 

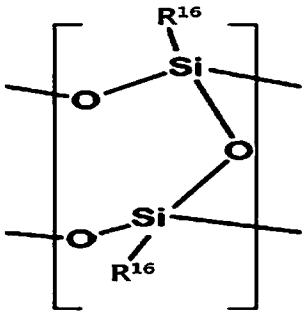
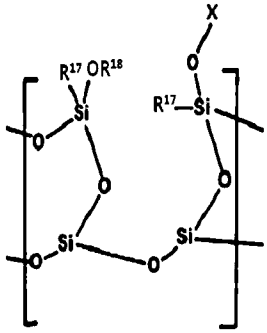
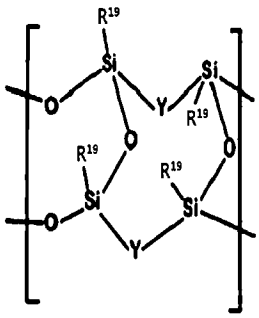
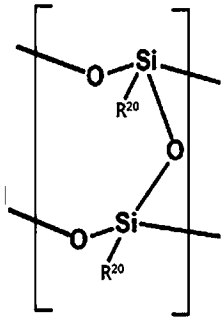
[68] [화학식 8]

[69] 

[70] [화학식 9]

[71] 

[72] 상기 화학식 1 내지 9에서,

[73] A는  이고, B는  이고, D는  이고, E는  이며,

[74] Y는 각각 독립적으로 O, NR^{21} 또는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]$이며, 적어도 하나는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]$이며,

[75] X는 각각 독립적으로 R^{22} 또는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]$이고, 적어도 하나는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]$이고,

[76] R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 중수소, 할로겐, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 C_1~C_{40}의 알킬기; C_2~C_{40}의 알케닐기; C_1~C_{40}의 알콕시기; C_3~C_{40}의 시클로알킬기; C_3~C_{40}의 헤테로시클로알킬기; C_6~C_{40}의 아릴기; C_3~C_{40}의 헤테로아릴기; C_3~C_{40}의 아르알킬기; C_3~C_{40}의 아릴옥시기; 또는 C_3~C_{40}의 아릴사이올기이며, 바람직하기로는 중수소, 할로겐, 아민기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기, 사이클로헥실 에폭시기로 치환되거나 치환되지 않은 C_1~C_{40}의 알킬기, C_2~C_{40}의 알케닐기, 아민기, 에폭시기, 사이클로헥실 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 페닐기 또는 이소시아네이트기를 포함하며,

[77] a 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이고, 바람직하기로는 a는 3

내지 1000이고, d는 1 내지 500이며, 더욱 바람직하기로는 a는 5 내지 300이고, d는 2 내지 100이며,

[78] b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이며,

[79] e는 각각 독립적으로 1 또는 2이며, 바람직하기로 1이며,

[80] n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이며, 바람직하기로는 3 내지 10이다.

[81]

[82] 본 발명의 표면강화 투명기판은 [A]a와 [D]d 반복단위를 가지며, 선택적으로 [B]b 또는 [E]e 반복단위를 가지는 특정 구조의 실세스퀴옥산 고분자를 투명기판의 표면처리제로 사용함으로써 전자제품의 윈도우 커버 기판, 보호필름에 적합하며, 내부물품 보호용의 보호판으로 적용하기에 적합한 투명기판을 제공하는 것이다.

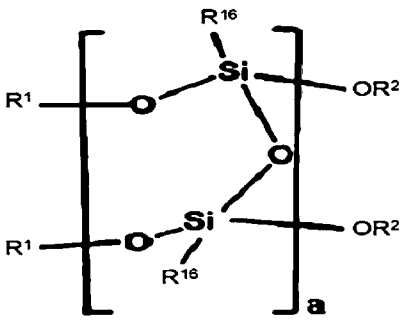
[83]

[84] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[85] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합하여 하기 화학식 10를 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 10에 $[D]d(OR^2)_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 및 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[86] [화학식 10]

[87]



[88] 상기 식에서 R^1, R^2, R^{16}, D, a 및 d는 화학식 1 내지 9에서 정의한 바와 같다.

[89]

[90] 본 발명의 상기 화학식 2로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[91] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합하여 상기 화학식 10을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 10에 $[D]d(OR^3)_2$ 및 $[D]d(OR^4)_2$ 구조를 화학식 2와 같이 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 과량의 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 및 제3단계 반응을 거쳐, 단독으로

생성되는 부산물인 cage 구조를 재결정으로 제거하여주는 정제단계를 진행하여 제조될 수 있다.

[92]

[93] 본 발명의 상기 화학식 3으로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[94] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합하여 상기 화학식 10을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 10에 $[D]d(OR^5)_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 및 상기 제3단계 이후에 복합고분자의 말단에 $[E]eX_2$ 구조를 도입하여 위하여 반응기에 산성 촉매를 투입하여 반응액을 산성 분위기로 변환하고 유기실란 화합물을 혼합하여 교반하는 제4단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[95]

[96] 본 발명의 상기 화학식 4로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[97] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합도를 조절하여 상기 화학식 10을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 10에 [B]b 구조 및 $[D]d(OR^7)_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 및 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[98]

[99] 본 발명의 상기 화학식 5로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[100] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합하여 상기 화학식 10을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 10에 [B]b 구조 및 $[D]d(OR^8)_2$, $[D]d(OR^9)_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 과량의 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 및 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 제3단계; 및 제3단계 이후 재결정과 필터과정을 통하여, 단독 cage 생성 구조를 제거하는 제4단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[101]

[102] 본 발명의 상기 화학식 6으로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[103] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합하여 상기 화학식 10을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 10에 [B]b 구조 및 $[D]d(OR^{10})_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는

제2단계; 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 및 상기 제3단계 이후에 복합고분자의 말단에 [E]eX$_2$ 구조를 도입하여 위하여 반응기에 산성 촉매를 투입하여 반응액을 산성 분위기로 변환하고 유기실란 화합물을 혼합하여 교반하는 제4단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[104]

[105] 바람직하기로 상기 화학식 1 내지 6을 제조하는 방법에서 본 발명의 제1단계의 반응액의 pH는 9 내지 11.5인 것이 바람직하고, 제2단계의 반응액의 pH는 2 내지 4인 것이 바람직하고, 제3단계의 반응액의 pH는 8 내지 11.5인 것이 바람직하고, Ee을 도입하는 제4단계의 반응액의 pH는 1.5 내지 4인 것이 바람직하다. 상기 범위 내인 경우 제조되는 실세스퀴옥산 복합 고분자의 수율이 높을 뿐만 아니라 제조된 실세스퀴옥산 복합 고분자의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[106]

[107] 본 발명의 상기 화학식 7로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[108] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합도가 조절된 두 가지 형태의 상기 화학식 10를 제조하는 1단계; 상기 1단계에서 얻어진 화학식 10에 [B]b 구조 및 [D]d(OR^{12})$_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 상기 각각의 2단계 반응 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 및 상기 3단계를 통해 얻어진 2가지 이상의 물질을 염기성 조건에서 축합하여 연결하는 4단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[109]

[110] 본 발명의 상기 화학식 8로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[111] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합도가 조절된 두 가지 형태의 상기 화학식 10을 제조하는 1단계; 상기 1단계에서 얻어진 화학식 10에 [B]b 구조, [D]d(OR^{14})$_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 상기 각각의 2단계 반응 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 상기 3단계를 통해 얻어진 2가지 이상의 물질을 염기성 조건에서 축합하여 연결하는 4단계; 상기 4단계 이후 [D]d(OR^{13})$_2$를 도입하기 위한 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제5단계; 및 상기 5단계 반응 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제6단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[112]

[113] 본 발명의 상기 화학식 9로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[114] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합도가 조절된 두 가지 형태의 상기 화학식 10를 제조하는 1단계; 상기 1단계에서 얻어진 화학식 10에 [B]b 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 상기 각각의 2단계반응 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 상기 3단계를 통해 얻어진 2가지 이상의 화합물을 염기성 조건에서 축합하여 연결하는 4단계; 상기 제4단계 이후 $[D]d(OR^5)_2$를 도입하기 위한 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제5단계; 상기 5단계 반응 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제6단계; 상기 제6단계 이후에 복합고분자의 말단에 $[E]eX_2$ 구조를 도입하여 위하여 반응기에 산성 촉매를 투입하여 반응액을 산성 분위기로 변환하고 유기실란 화합물을 혼합하여 교반하는 제7단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[115]

[116] 바람직하기로 상기 화학식 7 내지 9의 고분자를 제조하는 방법에서 제1단계의 반응액의 pH는 9 내지 11.5인 것이 바람직하고, 제2단계의 반응액의 pH는 2 내지 4인 것이 바람직하고, 제3단계의 반응액의 pH는 8 내지 11.5인 것이 바람직하고, 제4단계의 반응액의 pH는 9 내지 11.5인 것이 바람직하고, 제5단계의 반응액의 pH는 2 내지 4인 것이 바람직하고, 제6단계의 반응액의 8 내지 11.5인 것이 바람직하고, Ee를 도입하는 제7단계의 반응액의 pH는 1.5 내지 4인 것이 바람직하다. 상기 범위 내인 경우 제조되는 실세스퀴옥산 복합 고분자의 수율이 높을 뿐만 아니라 제조된 실세스퀴옥산 복합 고분자의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[117]

[118] 또한 필요한 경우 각각의 복합 고분자에 [B]b 구조 및 $[D]d(OR)_2$ 구조를 더욱 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 단계; 및 상기 단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 단계를 통하여 복합 고분자 내에 [B]b 반복단위를 더욱 포함할 수 있다.

[119]

[120] 또한 필요한 경우 각각의 복합 고분자의 말단에 $[E]eX_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 투입하여 반응액을 산성 분위기로 변환하고 유기실란 화합물을 혼합하여 교반하는 제단계를 포함하여 복합 고분자의 말단에 [E]e의 반복단위를 더욱 포함할 수 있다.

[121]

[122] 상기 실세스퀴옥산 복합 고분자의 제조방법에서는 염기성 촉매로서 바람직하기로는 2종 이상의 염기성 촉매의 혼합촉매를 사용하고, 이를 산성

촉매로 중화 및 산성화하여 재 가수분해를 유도하며, 다시 2종 이상의 염기성 촉매의 혼합촉매를 이용하여 염기성으로 축합을 진행함으로써 하나의 반응기내에서 산도와 염기도를 연속적으로 조절할 수 있다.

[123]

[124] 이때, 상기 염기성 촉매는 Li, Na, K, Ca 및 Ba 으로 이루어진 군에서 선택된 금속계 염기성 촉매 및 아민계 염기성 촉매에서 선택되는 2종 이상의 물질을 적절히 조합하여 제조될 수 있다. 바람직하게는 상기 아민계 염기성 촉매가 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMAH)이고, 금속계 염기성 촉매가 포타슘 하이드록시드(KOH) 또는 중탄산나트륨 ($NaHCO_3$)일 수 있다. 상기 혼합촉매에서 각 성분의 함량은 바람직하기로는 아민계 염기성 촉매와 금속계 염기성 촉매의 비율이 10 내지 90: 10 내지 90 중량부의 비율에서 임의로 조절할 수 있다. 상기 범위 내인 경우 가수분해시 관능기와 촉매와의 반응성을 최소화시킬 수 있으며, 이로 인해 Si-OH 또는 Si-알콕시 등의 유기 관능기의 결함이 현저히 감소하여 축합도를 자유로이 조절할 수 있는 장점이 있다. 또한, 상기 산성 촉매로는 당분야에서 통상적으로 사용하는 산성 물질이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, HCl, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH 등의 일반 산성물질을 사용할 수 있고, 또한 latic acid, tartaric acid, maleic acid, citric acid 등의 유기계 산성물질도 적용할 수 있다.

[125]

[126] 본 발명의 실세스퀴옥산 복합 고분자의 제조방법에서 상기 유기용매는 당분야에서 통상적으로 사용하는 유기용매라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 셀로솔브계 등의 알코올류, 락테이트계, 아세톤, 메틸(아이소부틸)에틸케톤 등의 케톤류, 에틸렌글리콜 등의 글리콜류, 테트라하이드로퓨란 등의 퓨란계, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 극성용매 뿐 아니라, 헥산, 사이클로헥산, 사이클로헥사논, 톨루엔, 자일렌, 크레졸, 클로로포름, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크로니트릴, 메틸렌클로라이드, 옥타데실아민, 아닐린, 디메틸설폭사이드, 벤질알콜 등 다양한 용매를 사용할 수 있다.

[127]

[128] 또한, 상기 유기 실란계 화합물로는 본 발명의 실세스퀴옥산 복합 고분자인 화학식 1 내지 9의 R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}를 포함하는 유기 실란이 사용될 수 있으며, 바람직하기로 실세스퀴옥산 복합 고분자의 내화학성을 증가시켜 비팽윤성을 향상시키는 효과가 있는 페닐기 또는 아미노기를 포함하는 유기 실란 화합물, 또는 복합 고분자의 경화 밀도를 증가시켜 경화층의 기계적 강도 및 경도를 향상시키는 효과가 있는 에폭시기 또는 (메타)아크릴기를 포함하는 유기 실란 화합물을 사용할 수 있다.

[129]

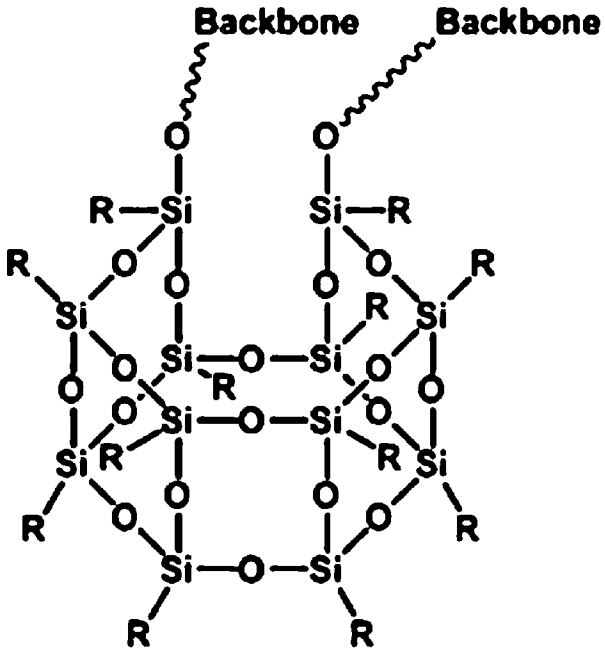
[130] 상기 유기 실란계 화합물의 구체적인 예로는
(3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실란,
(3-글리시드옥시프로필)트리에톡시실란,
(3-글리시드옥시프로필)메틸디메톡시실란,
(3-글리시드옥시프로필)디메틸에톡시실란,
3-(메타아크릴옥시)프로필트리메톡시실란, 3,4-에폭시부틸트리메톡시실란,
3,4-에폭시부틸트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란,
2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란,
비닐트리에톡시실란, 비닐트리-t-부톡시실란, 비닐트리이소부톡시실란,
비닐트리이소프로폭시실란, 비닐트리페녹시실란, 페닐트리에톡시실란,
페닐트리메톡시실란, 아미노프로필트리메톡시실란,
N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 디메틸테트라메톡시실록산,
디페닐테트라메톡시실록산 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수도 있다. 최종 제조되는 조성물의 물성을 위하여 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[131]

[132] 본 발명에서 상기 화학식들의 반복단위 [D]d에 도입된$[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]$ 구조의 n은 1 내지 20의 정수로 치환될 수 있으며, 바람직하기로는 3 내지 10이며, 더욱 바람직하기로는 평균 n 값이 4 내지 5이며, 예를 들어, 상기 n이 4일 때 치환된 구조를 표현하면 하기 화학식 11과 같다:

[133] [화학식 11]

[134]



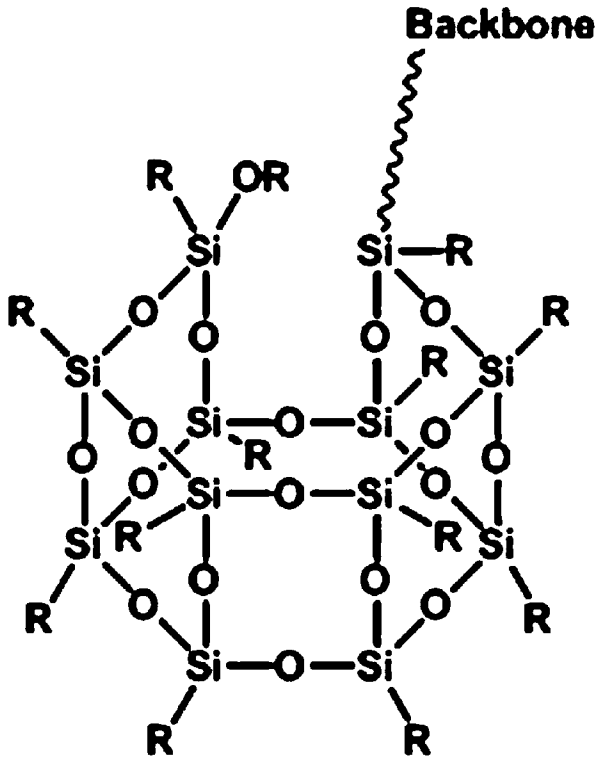
[135] 상기 식에서, R은 상기에서 정의한 바와 같다.

[136]

[137] 본 발명에서, 상기 화학식들의 반복단위 [B]b 또는 [E]e에 도입된[$(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R$] 구조의 n은 1 내지 20의 정수로 치환될 수 있으며, 바람직하기로는 3 내지 10이며, 더욱 바람직하기로는 평균 n 값이 4 내지 5이며, 예를 들어, 상기 n이 4일 때 치환된 구조를 표현하면 하기 화학식 12와 같다:

[138] [화학식 12]

[139]



[140] 상기 식에서, R은 상기에서 정의한 바와 같다.

[141]

[142] 구체적인 예로 본 발명에 따른 실세스퀴옥산 고분자는 하기 표 1 내지 18에 고분자일 수 있다. 하기 표 1 내지 9에서 ECHE는 (Epoxycyclohexyl)ethyl, GlyP는 Glycidoxypropyl, POMMA는 (methacryloyloxy)propyl을 의미하며, 두 개 이상이 기재된 경우 혼합사용을 의미한다. n은 각각 독립적으로 1 내지 8이다.

[143]

[144] 상기 화학식 1의 실세스퀴옥산 복합고분자는 하기 표 1 또는 2에 기재된 고분자일 수 있다.

[145] 표 1

[Table 1]

No	R1	R2	R6	R9	Y의R
1-1	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE
1-2	OH,메톡시	H,메틸	페닐	페닐	페닐
1-3	OH,메톡시	H,메틸	메틸	메틸	메틸
1-4	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	GlyP	GlyP
1-5	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	POMMA
1-6	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	페닐	페닐
1-7	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	메틸	메틸
1-8	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	GlyP	GlyP
1-9	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	POMMA	POMMA
1-10	OH,메톡시	H,메틸	페닐	ECHE	ECHE
1-11	OH,메톡시	H,메틸	페닐	메틸	메틸
1-12	OH,메톡시	H,메틸	페닐	GlyP	GlyP
1-13	OH,메톡시	H,메틸	페닐	POMMA	POMMA
1-14	OH,메톡시	H,메틸	메틸	ECHE	ECHE
1-15	OH,메톡시	H,메틸	메틸	페닐	페닐
1-16	OH,메톡시	H,메틸	메틸	GlyP	GlyP
1-17	OH,메톡시	H,메틸	메틸	POMMA	POMMA
1-18	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	ECHE	ECHE
1-19	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	페닐	페닐
1-20	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	메틸	메틸
1-21	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	POMMA	POMMA
1-22	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	ECHE	ECHE
1-23	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	페닐	페닐
1-24	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	메틸	메틸
1-25	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	GlyP	GlyP

[146]

[147] 표 2

[Table 2]

No	R1	R2	R6	R7	Y의R	n
2-1	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	알킬사이올	ECHE	1~8
2-2	OH, CF_3	H,에틸	페닐	페닐	페닐	1~8
2-3	OH,메톡시	H,아세틸틸	알킬사이올	메틸	메틸	1~8
2-4	CF_3,메톡시	비닐,메틸	GlyP	도데실	GlyP	1~8
2-5	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	알킬사이올	POMMA	1~8
2-6	OH, C_8F_{13}	H, F	ECHE	페닐	페닐	1~8
2-7	OH, CF_3	CF_3,메틸	ECHE	옥틸	메틸	1~8
2-8	OH, C_8F_{13}	H,메틸	F	알킬사이올	GlyP	1~8
2-9	OH,메톡시	H, CF_3	ECHE	POMMA	POMMA	1~8
2-10	OH,메톡시	H,메틸	페닐	알킬사이올	ECHE	1~8
2-11	OH, C_8F_{13}	아릴,메틸	알킬사이올	메틸	헥실	1~8
2-12	OH,알킬사이올	H,메타크릴	페닐	GlyP	GlyP	1~8
2-13	OH,메톡시	H,메틸	알킬사이올	POMMA	POMMA	1~8
2-14	OH, 아크릴	H,옥틸	메틸	ECHE	아미노프로필	1~8
2-15	비닐,메톡시	H,메틸	메틸	알킬사이올	페닐	1~8
2-16	알킬아민	H,메틸	메틸	GlyP	GlyP	1~8
2-17	OH,에틸,메틸	알킬사이올,메틸	메틸	POMMA	POMMA	1~8
2-18	아세톡시,메톡시	H,메틸	GlyP	ECHE	아미노프로필	1~8

2-19	프로폭시,메톡시	H, CF_3	GlyP	페닐	페닐	1~8
2-20	OH, 메톡시	H,메틸	아미노프로필	메틸	옥틸	1~8
2-21	C_8F_{13},메톡시	C_8F_{13},메틸	GlyP	POMMA	POMMA	1~8
2-22	OH,아릴	H,프로필	POMMA	프로필	ECHE	1~8
2-23	OH,메톡시	F,메틸	POMMA	페닐	페닐	1~8
2-24	CF_3,메타크릴	H,메틸	POMMA	메틸	메틸	1~8
2-25	OH,메톡시	H,에틸	아미노프로필	GlyP	GlyP	1~8

[148] 구체적인 예로 상기 화학식 2의 실세스퀴옥산 복합고분자는 하기 표 3 및 4에 기재된 고분자일 수 있다.

[149] 표 3

[Table 3]

No	R3	R4	R6	R7	Y의R
3-1	H,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE
3-2	H,메틸	H,메틸	페닐	페닐	페닐
3-3	H,메틸	H,메틸	메틸	메틸	메틸
3-4	H,메틸	H,메틸	GlyP	GlyP	GlyP
3-5	H,메틸	H,메틸	POMMA	POMMA	POMMA
3-6	H,메틸	H,메틸	ECHE	페닐	페닐
3-7	H,메틸	H,메틸	ECHE	메틸	메틸
3-8	H,메틸	H,메틸	ECHE	GlyP	GlyP
3-9	H,메틸	H,메틸	ECHE	POMMA	POMMA
3-10	H,메틸	H,메틸	페닐	ECHE	ECHE
3-11	H,메틸	H,메틸	페닐	메틸	메틸
3-12	H,메틸	H,메틸	페닐	GlyP	GlyP
3-13	H,메틸	H,메틸	페닐	POMMA	POMMA
3-14	H,메틸	H,메틸	메틸	ECHE	ECHE
3-15	H,메틸	H,메틸	메틸	페닐	페닐
3-16	H,메틸	H,메틸	메틸	GlyP	GlyP
3-17	H,메틸	H,메틸	메틸	POMMA	POMMA
3-18	H,메틸	H,메틸	GlyP	ECHE	ECHE
3-19	H,메틸	H,메틸	GlyP	페닐	페닐
3-20	H,메틸	H,메틸	GlyP	메틸	메틸
3-21	H,메틸	H,메틸	GlyP	POMMA	POMMA
3-22	H,메틸	H,메틸	POMMA	ECHE	ECHE
3-23	H,메틸	H,메틸	POMMA	페닐	페닐
3-24	H,메틸	H,메틸	POMMA	메틸	메틸
3-25	H,메틸	H,메틸	POMMA	GlyP	GlyP

[150]

[151] 표 4

[Table 4]

No	R3	R4	R6	R7	Y의R
4-1	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	알킬사이올	ECHE
4-2	OH, CF_3	H,에틸	페닐	페닐	페닐
4-3	OH,메톡시	H,아세틸틸	알킬사이올	메틸	메틸
4-4	CF_3,메톡시	비닐,메틸	POMMA	도데실	GlyP
4-5	OH, 아크릴	H,메틸	POMMA	알킬사이올	옥틸
4-6	비닐 ,메톡시	H, F	ECHE	페닐	POMMA
4-7	알킬아민	CF_3,메틸	ECHE	옥틸	메틸
4-8	OH,에틸,메틸	H,메틸	F	아미노프로필	GlyP
4-9	아세톡시,메톡시	H, CF_3	아미노프로필	POMMA	헥실
4-10	프로폭시,메톡시	H,메틸	페닐	알킬사이올	ECHE
4-11	OH, C_8F_{13}	아릴,메틸	알킬사이올	메틸	헥실
4-12	OH,메톡시	H,메타크릴	페닐	GlyP	GlyP
4-13	CF_3,메톡시	H,메틸	옥틸	POMMA	POMMA
4-14	OH, 아크릴	H,옥틸	메틸	ECHE	아미노프로필
4-15	비닐 ,메톡시	H,메틸	옥틸	알킬사이올	페닐
4-16	알킬아민	H,메틸	옥틸	GlyP	GlyP
4-17	OH,메톡시	알킬사이올,메틸	메틸	POMMA	POMMA
4-18	아세톡시,메톡시	H,메틸	GlyP	ECHE	아미노프로필
4-19	프로폭시,메톡시	H, CF_3	GlyP	아미노프로필	페닐
4-20	OH, 메톡시	H,메틸	아미노프로	메틸	옥틸

			필		
4-21	프로폭시,메톡시	C_8F_{13},메틸	GlyP	POMMA	POMMA
4-22	OH, 메톡시	H,프로필	POMMA	프로필	ECHE
4-23	C_8F_{13},메톡시	F,메틸	POMMA	페닐	페닐
4-24	OH,아릴	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP
4-25	OH,메톡시	H,에틸	아미노프로필	GlyP	GlyP

[152]

[153] 표 5

[Table 5]

No	R5	R6	R7	R8	R10	Y의 R	X의 R
5-1	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	ECHE
5-2	H,메틸	페닐	페닐	페닐	H,메틸	페닐	페닐
5-3	H,메틸	메틸	메틸	메틸	H,메틸	메틸	메틸
5-4	H,메틸	GlyP	EGCDX	GlyP	H,메틸	EGCDX	GlyP
5-5	H,메틸	POMMA	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	POMMA
5-6	H,메틸	ECHE	ECHE	페닐	H,메틸	ECHE	페닐
5-7	H,메틸	ECHE	ECHE	메틸	H,메틸	ECHE	메틸
5-8	H,메틸	ECHE	ECHE	GlyP	H,메틸	ECHE	GlyP
5-9	H,메틸	ECHE	ECHE	POMMA	H,메틸	ECHE	POMMA
5-10	H,메틸	ECHE	페닐	ECHE	H,메틸	페닐	ECHE
5-11	H,메틸	ECHE	메틸	ECHE	H,메틸	메틸	ECHE
5-12	H,메틸	ECHE	GlyP	ECHE	H,메틸	GlyP	ECHE
5-13	H,메틸	ECHE	POMMA	ECHE	H,메틸	POMMA	ECHE
5-14	H,메틸	페닐	페닐	ECHE	H,메틸	페닐	ECHE
5-15	H,메틸	페닐	페닐	메틸	H,메틸	페닐	메틸
5-16	H,메틸	페닐	페닐	EGDCX	H,메틸	페닐	EGDCX
5-17	H,메틸	페닐	페닐	POMMA	H,메틸	페닐	POMMA
5-18	H,메틸	페닐	ECHE	페닐	H,메틸	ECHE	페닐
5-19	H,메틸	페닐	메틸	페닐	H,메틸	메틸	페닐
5-20	H,메틸	페닐	GlyP	페닐	H,메틸	GlyP	페닐
5-21	H,메틸	페닐	POMMA	페닐	H,메틸	POMMA	페닐
5-22	H,메틸	메틸	메틸	ECHE	H,메틸	메틸	ECHE
5-23	H,메틸	메틸	메틸	페닐	H,메틸	메틸	페닐
5-25	H,메틸	메틸	메틸	GlyP	H,메틸	메틸	GlyP
5-25	H,메틸	메틸	메틸	POMMA	H,메틸	메틸	POMMA
5-26	H,메틸	메틸	ECHE	메틸	H,메틸	ECHE	메틸
5-27	H,메틸	메틸	페닐	메틸	H,메틸	페닐	메틸
5-28	H,메틸	메틸	GlyP	메틸	H,메틸	GlyP	메틸
5-29	H,메틸	메틸	POMMA	메틸	H,메틸	POMMA	메틸

5-30	H,메틸	GlyP	GlyP	ECHE	H,메틸	GlyP	ECHE
5-31	H,메틸	GlyP	GlyP	페닐	H,메틸	GlyP	페닐
5-32	H,메틸	GlyP	GlyP	메틸	H,메틸	GlyP	메틸
5-33	H,메틸	GlyP	GlyP	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA
5-34	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP	H,메틸	ECHE	GlyP
5-35	H,메틸	GlyP	페닐	GlyP	H,메틸	페닐	GlyP
5-36	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP	H,메틸	메틸	GlyP
5-37	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP	H,메틸	POMMA	GlyP
5-35	H,메틸	POMMA	POMMA	ECHE	H,메틸	POMMA	ECHE
5-39	H,메틸	POMMA	POMMA	페닐	H,메틸	POMMA	페닐
5-40	H,메틸	POMMA	POMMA	메틸	H,메틸	POMMA	메틸
5-41	H,메틸	POMMA	POMMA	GlyP	H,메틸	POMMA	GlyP
5-42	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA	H,메틸	ECHE	POMMA
5-43	H,메틸	POMMA	페닐	POMMA	H,메틸	페닐	POMMA
5-44	H,메틸	POMMA	메틸	POMMA	H,메틸	메틸	POMMA
5-45	H,메틸	POMMA	GlyP	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA

[154] 표 6

[Table 6]

No	R5	R6	R7	R8	R10	Y의 R	X의 R
6-1	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE	알킬사이올,메틸	ECHE	ECHE
6-2	H,에틸	페닐	페닐	페닐	H,메틸	페닐	페닐
6-3	H,아세틸틸	알킬사이올	메틸	메틸	H, CF_3	메틸	메틸
6-4	비닐,메틸	POMMA	도데실	GlyP	H,메틸	EGCDX	GlyP
6-5	H,메틸	POMMA	알킬사이올	POMMA	C_8F_{13},메틸	POMMA	POMMA
6-6	H, F	ECHE	페닐	페닐	H,프로필	ECHE	페닐
6-7	CF_3,메틸	ECHE	옥틸	메틸	F,메틸	ECHE	메틸
6-8	H,메틸	F	아미노프로필	GlyP	H,메틸	ECHE	GlyP
6-9	H, CF_3	아미노프로필	POMMA	POMMA	H,에틸	ECHE	POMMA
6-10	H,메틸	페닐	알킬사이올	ECHE	H,아세틸틸	페닐	ECHE
6-11	아릴,메틸	알킬사이올	메틸	ECHE	비닐,메틸	메틸	ECHE
6-12	H,메타크릴	페닐	GlyP	ECHE	H,메틸	GlyP	ECHE
6-13	H,메틸	옥틸	POMMA	ECHE	H, F	POMMA	ECHE
6-14	H,옥틸	메틸	ECHE	ECHE	CF_3,메틸	페닐	ECHE
6-15	H,메틸	옥틸	알킬사이올	메틸	H,메틸	페닐	메틸
6-16	H,메틸	옥틸	GlyP	EGDCX	H,옥틸	페닐	EGDCX

6-17	알킬사이올,메틸	메틸	POMMA	POMMA	H,아세틸틸	페닐	POMMA
6-18	H,메틸	GlyP	GlyP	페닐	비닐,메틸	ECHE	페닐
6-19	H, CF_3	POMMA	POMMA	페닐	H,메틸	메틸	페닐
6-20	H,메틸	ECHE	아미노프로필	페닐	H, F	GlyP	페닐
6-21	C_8F_{13},메틸	알킬사이올	페닐	페닐	CF_3,메틸	POMMA	페닐
6-22	H,프로필	GlyP	GlyP	ECHE	H,메틸	메틸	ECHE
6-23	F,메틸	POMMA	POMMA	페닐	H, CF_3	메틸	페닐
6-24	H,메틸	ECHE	아미노프로필	GlyP	H,메틸	메틸	GlyP
6-25	H,에틸	아미노프로필	페닐	POMMA	아릴,메틸	메틸	POMMA
6-26	H,아세틸틸	메틸	옥틸	메틸	H,메타크릴	ECHE	메틸
6-27	비닐,메틸	POMMA	POMMA	메틸	H,메틸	페닐	메틸
6-28	H,메틸	메틸	메틸	메틸	H,옥틸	GlyP	메틸
6-29	H, F	도데실	GlyP	메틸	H,메틸	POMMA	메틸
6-30	CF_3,메틸	알킬사이올	옥틸	ECHE	비닐,메틸	GlyP	ECHE
6-31	H,메틸	페닐	POMMA	페닐	H,메틸	GlyP	페닐
6-32	H,옥틸	옥틸	메틸	메틸	H, F	GlyP	메틸
6-33	H,메틸	아미노프로필	GlyP	POMMA	CF_3,메틸	GlyP	POMMA
6-34	H,메틸	POMMA	헥실	GlyP	H,메틸	ECHE	GlyP
6-35	H,아세틸	알킬사이	ECHE	GlyP	H,메틸	페닐	GlyP

	틸	올					
6-36	비닐,메틸	메틸	헥실	GlyP	H,메틸	메틸	GlyP
6-37	H,메틸	GlyP	GlyP	GlyP	H,메틸	POMMA	GlyP
6-38	H, F	POMMA	POMMA	ECHE	H,메틸	POMMA	ECHE
6-39	CF_3,메틸	ECHE	아미노프로필	페닐	H,메틸	POMMA	페닐
6-40	H,메틸	알킬사이올	페닐	메틸	H,메틸	POMMA	메틸
6-41	비닐,메틸	GlyP	GlyP	GlyP	H,메틸	POMMA	GlyP
6-42	H,메틸	POMMA	POMMA	POMMA	H,메틸	ECHE	POMMA
6-43	H, F	ECHE	아미노프로필	POMMA	H,메틸	페닐	POMMA
6-44	CF_3,메틸	아미노프로필	페닐	POMMA	H,메틸	메틸	POMMA
6-45	H,메틸	POMMA	GlyP	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA

[155] 구체적인 예로 상기 화학식 4의 실세스퀴옥산 복합고분자는 하기 표 7 및 8에 기재된 고분자일 수 있다.

[156] 표 7

[Table 7]

No	R1	R2	R6	R7	R8	R9	X의 R	Y의 R
7-1	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE
7-2	OH,메톡시	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	페닐	페닐	페닐
7-3	OH,메톡시	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	메틸	메틸	메틸
7-4	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	GlyP	GlyP
7-5	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	POMMA	POMMA
7-6	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	페닐	ECHE	페닐
7-7	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	메틸	ECHE	메틸
7-8	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP
7-9	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA
7-10	OH,메톡시	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	ECHE	페닐	ECHE
7-11	OH,메톡시	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	메틸	페닐	메틸
7-12	OH,메톡시	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	GlyP	페닐	GlyP
7-13	OH,메톡시	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	POMMA	페닐	POMMA
7-14	OH,메톡시	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	ECHE	메틸	ECHE
7-15	OH,메톡시	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	페닐	메틸	페닐
7-16	OH,메톡시	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP

7-17	OH,메톡시	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	POMMA	메틸	POMMA
7-18	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	ECHE	GlyP	ECHE
7-19	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	페닐	GlyP	페닐
7-20	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	메틸	GlyP	메틸
7-21	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	POMMA	GlyP	POMMA
7-22	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	ECHE	POMMA	ECHE
7-23	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	페닐	POMMA	페닐
7-24	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	메틸	POMMA	메틸
7-25	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP

[157] 표 8

[Table 8]

No	R1	R2	R6	R7	R8	R9	X의 R	Y의 R
8-1	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	알킬사이올	H,메틸	ECHE	알킬사이올	ECHE
8-2	OH, CF_3	H,에틸	ECHE	페닐	H,옥틸	페닐	페닐	페닐
8-3	OH,메톡시	H,아세틸틸	ECHE	메틸	H,메틸	메틸	메틸	메틸
8-4	CF_3,메톡시	비닐,메틸	페닐	GlyP	H,메틸	GlyP	GlyP	GlyP
8-5	OH,메톡시	H,메틸	페닐	POMMA	알킬사이올,메틸	POMMA	POMMA	POMMA
8-6	OH, C_8F_{13}	H, F	페닐	ECHE	H,메틸	페닐	ECHE	페닐
8-7	OH, CF_3	CF_3,메틸	ECHE	ECHE	H, CF_3	메틸	ECHE	메틸
8-8	OH, C_8F_{13}	H,메틸	헥실	ECHE	H,에틸	GlyP	ECHE	GlyP
8-9	OH,메톡시	H, CF_3	GlyP	ECHE	H,아세틸틸	POMMA	ECHE	POMMA
8-10	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	페닐	비닐,메틸	ECHE	페닐	ECHE
8-11	OH, C_8F_{13}	아릴,메틸	아미노프로필	페닐	H,메틸	헥실	페닐	헥실
8-12	OH,알킬사이올	H,메타크릴	페닐	페닐	H, F	GlyP	페닐	GlyP
8-13	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	ECHE	비닐,메틸	POMMA	페닐	POMMA
8-14	OH, 아크릴	H,옥틸	POMMA	헥실	H,메틸	아미노프로필	메틸	아미노프로필
8-15	비닐,메톡시	H,메틸	아미노프로필	GlyP	H, F	페닐	메틸	페닐

8-16	알킬아민	H,메틸	페닐	POMMA	CF_3,메틸	GlyP	메틸	GlyP
8-17	OH,에틸,메틸	알킬사이올,메틸	옥틸	아미노프로필	H,메틸	POMMA	메틸	POMMA
8-18	아세톡시,메톡시	H,메틸	POMMA	페닐	H, CF_3	아미노프로필	GlyP	아미노프로필
8-19	프로폭시,메톡시	H, CF_3	ECHE	GlyP	H,메틸	페닐	GlyP	페닐
8-20	OH, 메톡시	H,메틸	페닐	POMMA	H,메틸	옥틸	GlyP	옥틸
8-21	C_8F_{13},메톡시	C_8F_{13},메틸	메틸	아미노프로필	H,메틸	POMMA	GlyP	POMMA
8-22	OH,아릴	H,프로필	GlyP	페닐	알킬사이올,메틸	ECHE	POMMA	ECHE
8-23	OH,메톡시	F,메틸	POMMA	옥틸	H,메틸	페닐	POMMA	페닐
8-24	CF_3,메타크릴	H,메틸	POMMA	POMMA	H, CF_3	메틸	POMMA	메틸
8-25	OH,메톡시	H,에틸	POMMA	ECHE	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP

[158] 구체적인 예로 상기 화학식 5의 실세스퀴옥산 복합고분자는 하기 표 9 및 10에 기재된 고분자일 수 있다.

[159] 표 9

[Table 9]

No	R3	R4	R6	R7	R8	R9	X의 R	Y의 R
9-1	H,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE
9-2	H,메틸	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	페닐	페닐	페닐
9-3	H,메틸	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	메틸	메틸	메틸
9-4	H,메틸	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	GlyP	GlyP
9-5	H,메틸	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	POMMA	POMMA
9-6	H,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	페닐	ECHE	페닐
9-7	H,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	메틸	ECHE	메틸
9-8	H,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP
9-9	H,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA
9-10	H,메틸	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	ECHE	페닐	ECHE
9-11	H,메틸	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	메틸	페닐	메틸
9-12	H,메틸	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	GlyP	페닐	GlyP
9-13	H,메틸	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	POMMA	페닐	POMMA
9-14	H,메틸	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	ECHE	메틸	ECHE
9-15	H,메틸	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	페닐	메틸	페닐
9-16	H,메틸	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP

9-17	H,메틸	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	POMMA	메틸	POMMA
9-18	H,메틸	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	ECHE	GlyP	ECHE
9-19	H,메틸	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	페닐	GlyP	페닐
9-20	H,메틸	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	메틸	GlyP	메틸
9-21	H,메틸	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	POMMA	GlyP	POMMA
9-22	H,메틸	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	ECHE	POMMA	ECHE
9-23	H,메틸	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	페닐	POMMA	페닐
9-24	H,메틸	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	메틸	POMMA	메틸
9-25	H,메틸	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP

[160]

[161] 표 10

[Table 10]

No	R3	R4	R6	R7	R8	R9	B의 R	D의 R
10-1	H,메틸	CF_3,메틸	ECHE	알킬사이올	H,메틸	ECHE	알킬사이올	ECHE
10-2	H,에틸	H,메틸	ECHE	페닐	알킬사이올,메틸	헥실	페닐	헥실
10-3	H,아세틸틸	H, CF_3	ECHE	메틸	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP
10-4	비닐,메틸	H,메틸	페닐	GlyP	H, CF_3	POMMA	GlyP	POMMA
10-5	H,메틸	H,메틸	페닐	POMMA	H,에틸	아미노프로필	POMMA	아미노프로필
10-6	H, F	H,옥틸	페닐	ECHE	H, F	페닐	ECHE	페닐
10-7	CF_3,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	비닐,메틸	GlyP	ECHE	GlyP
10-8	H,메틸	H,메틸	헥실	ECHE	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA
10-9	H, CF_3	알킬사이올,메틸	GlyP	ECHE	H, F	아미노프로필	ECHE	아미노프로필
10-10	H,메틸	H,메틸	POMMA	페닐	CF_3,메틸	페닐	페닐	페닐
10-11	아릴,메틸	H,메틸	아미노프로필	페닐	H,메틸	옥틸	페닐	옥틸
10-12	H,메타크릴	H,메틸	페닐	페닐	H, CF_3	POMMA	페닐	POMMA
10-13	H,메틸	알킬사이올,메틸	GlyP	ECHE	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE
10-14	H,옥틸	H,메틸	POMMA	헥실	H,메틸	페닐	헥실	페닐
10-15	H,메틸	H, F	아미노프로필	GlyP	H,옥틸	메틸	GlyP	메틸

10-16	H,메틸	CF_3,메틸	페닐	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP
10-17	알킬사이올,메틸	H,메틸	옥틸	아미노프로필	H,메틸	POMMA	아미노프로필	POMMA
10-18	H,메틸	H, CF_3	POMMA	페닐	알킬사이올,메틸	아미노프로필	페닐	아미노프로필
10-19	H, CF_3	H,메틸	ECHE	GlyP	H,메틸	페닐	GlyP	페닐
10-20	H,메틸	H,메틸	페닐	POMMA	H,메틸	옥틸	POMMA	옥틸
10-21	C_8F_{13},메틸	H,메틸	메틸	아미노프로필	H,메틸	POMMA	아미노프로필	POMMA
10-22	H,프로필	알킬사이올,메틸	GlyP	페닐	알킬사이올,메틸	ECHE	페닐	ECHE
10-23	F,메틸	H,메틸	POMMA	옥틸	H,메틸	페닐	옥틸	페닐
10-24	H,메틸	H, CF_3	POMMA	POMMA	H, CF_3	메틸	POMMA	메틸
10-25	H,에틸	H,메틸	POMMA	ECHE	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP

[162] 구체적인 예로 상기 화학식 6의 실세스퀴옥산 복합고분자는 하기 표 11 및 12에 기재된 고분자일 수 있다.

[163] 표 11

[Table 11]

No	R6	R7	R8	R9	R10	X의 R	Y의 R	E의 R
11-1	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE	ECHE	ECHE
11-2	페닐	페닐	H,메틸	페닐	페닐	페닐	페닐	페닐
11-3	메틸	메틸	H,메틸	메틸	메틸	메틸	메틸	메틸
11-4	GlyP	EGCDX	H,메틸	EGCDX	GlyP	EGCDX	EGCDX	GlyP
11-5	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	POMMA	POMMA	POMMA	POMMA
11-6	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	페닐	ECHE	ECHE	페닐
11-7	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	메틸	ECHE	ECHE	메틸
11-8	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	GlyP	ECHE	ECHE	GlyP
11-9	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	POMMA	ECHE	ECHE	POMMA
11-10	ECHE	페닐	H,메틸	페닐	ECHE	페닐	페닐	ECHE
11-11	ECHE	메틸	H,메틸	메틸	ECHE	메틸	메틸	ECHE
11-12	ECHE	GlyP	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP	GlyP	ECHE
11-13	ECHE	POMMA	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA	POMMA	ECHE
11-14	페닐	페닐	H,메틸	페닐	ECHE	페닐	페닐	ECHE
11-15	페닐	페닐	H,메틸	페닐	메틸	페닐	페닐	메틸
11-16	페닐	페닐	H,메틸	페닐	EGDCX	페닐	페닐	EGDCX

11-17	페닐	페닐	H,메틸	페닐	POMMA	페닐	페닐	POMMA
11-18	페닐	ECHE	H,메틸	ECHE	페닐	ECHE	ECHE	페닐
11-19	페닐	메틸	H,메틸	메틸	페닐	메틸	메틸	페닐
11-20	페닐	GlyP	H,메틸	GlyP	페닐	GlyP	GlyP	페닐
11-21	페닐	POMMA	H,메틸	POMMA	페닐	POMMA	POMMA	페닐
11-22	메틸	메틸	H,메틸	메틸	ECHE	메틸	메틸	ECHE
11-23	메틸	메틸	H,메틸	메틸	페닐	메틸	메틸	페닐
11-24	메틸	메틸	H,메틸	메틸	GlyP	메틸	메틸	GlyP
11-25	메틸	메틸	H,메틸	메틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA
11-26	메틸	ECHE	H,메틸	ECHE	메틸	ECHE	ECHE	메틸
11-27	메틸	페닐	H,메틸	페닐	메틸	페닐	페닐	메틸
11-28	메틸	GlyP	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP	GlyP	메틸
11-29	메틸	POMMA	H,메틸	POMMA	메틸	POMMA	POMMA	메틸
11-30	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP	GlyP	ECHE
11-31	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	페닐	GlyP	GlyP	페닐
11-32	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP	GlyP	메틸
11-33	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP	GlyP	POMMA

11-34	GlyP	ECHE	H,메틸	ECHE	GlyP	ECHE	ECHE	GlyP
11-35	GlyP	페닐	H,메틸	페닐	GlyP	페닐	페닐	GlyP
11-36	GlyP	메틸	H,메틸	메틸	GlyP	메틸	메틸	GlyP
11-37	GlyP	POMMA	H,메틸	POMMA	GlyP	POMMA	POMMA	GlyP
11-38	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA	POMMA	ECHE
11-39	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	페닐	POMMA	POMMA	페닐
11-40	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	메틸	POMMA	POMMA	메틸
11-41	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	GlyP	POMMA	POMMA	GlyP
11-42	POMMA	ECHE	H,메틸	ECHE	POMMA	ECHE	ECHE	POMMA
11-43	POMMA	페닐	H,메틸	페닐	POMMA	페닐	페닐	POMMA
11-44	POMMA	메틸	H,메틸	메틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA
11-45	POMMA	GlyP	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP	GlyP	POMMA

[164] 표 12

[Table 12]

No	R6	R7	R8	R9	R10	X의 R	Y의 R	E의 R
12-1	ECHE	POMMA	H,메틸	ECHE	POMMA	POMMA	ECHE	POMMA
12-2	페닐	POMMA	H,에틸	페닐	POMMA	POMMA	페닐	POMMA
12-3	POMMA	ECHE	H,아세틸틸	메틸	ECHE	ECHE	메틸	ECHE
12-4	메틸	ECHE	비닐,메틸	EGCDX	ECHE	ECHE	EGCDX	ECHE
12-5	POMMA	F	H,메틸	POMMA	F	F	POMMA	F
12-6	프로필	아미노프로필	CF_3,메틸	ECHE	아미노프로필	아미노프로필	ECHE	아미노프로필
12-7	페닐	페닐	H,메틸	ECHE	페닐	페닐	ECHE	페닐
12-8	메틸	알킬사이올	H,아세틸틸	ECHE	알킬사이올	알킬사이올	ECHE	알킬사이올
12-9	GlyP	페닐	비닐,메틸	ECHE	페닐	페닐	ECHE	페닐
12-10	ECHE	옥틸	H,메틸	페닐	옥틸	옥틸	페닐	옥틸
12-11	알킬사이올	메틸	H,메틸	메틸	메틸	메틸	메틸	메틸
12-12	페닐	옥틸	비닐,메틸	GlyP	옥틸	옥틸	GlyP	옥틸
12-13	옥틸	옥틸	H,메틸	POMMA	옥틸	옥틸	POMMA	옥틸
12-14	메틸	메틸	H, F	페닐	메틸	메틸	페닐	메틸
12-15	옥틸	GlyP	CF_3,메틸	페닐	ECHE	GlyP	페닐	ECHE
12-16	옥틸	GlyP	비닐,메틸	페닐	페닐	GlyP	페닐	페닐

12-17	메틸	아미노프로필	H,메틸	페닐	POMMA	아미노프로필	페닐	POMMA
12-18	GlyP	GlyP	H, F	ECHE	메틸	GlyP	ECHE	메틸
12-19	GlyP	POMMA	CF_3,메틸	메틸	POMMA	POMMA	메틸	POMMA
12-20	아미노프로필	메틸	H,메틸	GlyP	프로필	메틸	GlyP	프로필
12-21	GlyP	POMMA	알킬사이올,메틸	POMMA	페닐	POMMA	POMMA	페닐
12-22	POMMA	프로필	H,아세틸틸	메틸	메틸	프로필	메틸	메틸
12-23	POMMA	메틸	비닐,메틸	메틸	GlyP	메틸	메틸	GlyP
12-24	GlyP	GlyP	비닐,메틸	메틸	ECHE	GlyP	메틸	ECHE
12-25	아미노프로필	GlyP	H,메틸	메틸	GlyP	GlyP	메틸	GlyP
12-26	메틸	아미노프로필	H, F	ECHE	아미노프로필	아미노프로필	ECHE	아미노프로필
12-27	메틸	GlyP	CF_3,메틸	페닐	GlyP	GlyP	페닐	GlyP
12-28	메틸	옥틸	H,메틸	GlyP	옥틸	옥틸	GlyP	옥틸
12-29	메틸	메틸	H,아세틸틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA	메틸
12-30	아미노프로필	GlyP	비닐,메틸	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP
12-31	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP
12-32	POMMA	아미노프로필	H,메틸	GlyP	아미노프로필	아미노프로필	GlyP	아미노프로필

12-33	메틸	GlyP	비닐,메틸	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP
12-34	POMMA	POMMA	H,메틸	ECHE	POMMA	POMMA	ECHE	POMMA
12-35	프로필	POMMA	H, F	페닐	POMMA	POMMA	페닐	POMMA
12-36	메틸	GlyP	CF_3,메틸	메틸	GlyP	GlyP	메틸	GlyP
12-37	GlyP	아미노프로필	비닐,메틸	POMMA	아미노프로필	아미노프로필	POMMA	아미노프로필
12-38	GlyP	메틸	H,메틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA	메틸
12-39	아미노프로필	메틸	H, F	POMMA	메틸	메틸	POMMA	메틸
12-40	아미노프로필	메틸	CF_3,메틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA	메틸
12-41	GlyP	메틸	H,메틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA	메틸
12-42	POMMA	GlyP	알킬사이올,메틸	ECHE	GlyP	GlyP	ECHE	GlyP
12-43	POMMA	아미노프로필	H,아세틸틸	페닐	아미노프로필	아미노프로필	페닐	아미노프로필
12-44	POMMA	GlyP	비닐,메틸	메틸	GlyP	GlyP	메틸	GlyP
12-45	POMMA	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA	POMMA	GlyP	POMMA

[165] 구체적인 예로 상기 화학식 7의 실세스퀴옥산 복합고분자는 하기 표 13 및 14에 기재된 고분자일 수 있다.

[166] 표 13

[Table 13]

No	R1	R2	R6	R7	R8	R9	X의R	Y의R
13-1	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE
13-2	OH,메톡시	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	페닐	페닐	페닐
13-3	OH,메톡시	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	메틸	메틸	메틸
13-4	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	GlyP	GlyP
13-5	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	POMMA	POMMA
13-6	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	페닐	ECHE	페닐
13-7	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	메틸	ECHE	메틸
13-8	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP
13-9	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA
13-10	OH,메톡시	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	ECHE	페닐	ECHE
13-11	OH,메톡시	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	메틸	페닐	메틸
13-12	OH,메톡시	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	GlyP	페닐	GlyP
13-13	OH,메톡시	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	POMMA	페닐	POMMA
13-14	OH,메톡시	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	ECHE	메틸	ECHE
13-15	OH,메톡시	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	페닐	메틸	페닐
13-16	OH,메톡시	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP

13-17	OH,메톡시	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	POMMA	메틸	POMMA
13-18	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	ECHE	GlyP	ECHE
13-19	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	페닐	GlyP	페닐
13-20	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	메틸	GlyP	메틸
13-21	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	POMMA	GlyP	POMMA
13-22	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	ECHE	POMMA	ECHE
13-23	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	페닐	POMMA	페닐
13-24	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	메틸	POMMA	메틸
13-25	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP

[167] 표 14

[Table 14]

No	R1	R2	R6	R7	R8	R9	X의R	Y의R
14-1	OH,메톡시	H,메틸	ECHE	알킬사이올	H,메틸	ECHE	알킬사이올	ECHE
14-2	OH, CF_3	H,에틸	ECHE	페닐	H,에틸	페닐	페닐	페닐
14-3	OH,메톡시	H,아세틸틸	ECHE	메틸	H,아세틸틸	메틸	메틸	메틸
14-4	CF_3,메톡시	비닐,메틸	페닐	GlyP	비닐,메틸	GlyP	GlyP	GlyP
14-5	OH,메톡시	H,메틸	페닐	POMMA	H,메틸	POMMA	POMMA	POMMA
14-6	OH, C_8F_{13}	H, F	페닐	ECHE	H, F	페닐	ECHE	페닐
14-7	OH, CF_3	CF_3,메틸	ECHE	ECHE	CF_3,메틸	메틸	ECHE	메틸
14-8	OH, C_8F_{13}	H,메틸	헥실	ECHE	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP
14-9	OH,메톡시	H, CF_3	GlyP	ECHE	H, CF_3	POMMA	ECHE	POMMA
14-10	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	페닐	H,메틸	ECHE	페닐	ECHE
14-11	OH, C_8F_{13}	아릴,메틸	아미노프로필	페닐	아릴,메틸	헥실	페닐	헥실
14-12	OH,알킬사이올	H,메타크릴	페닐	페닐	H,메타크릴	GlyP	페닐	GlyP
14-13	OH,메톡시	H,메틸	GlyP	ECHE	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA
14-14	OH, 아크릴	H,옥틸	POMMA	헥실	H,옥틸	아미노프로필	헥실	아미노프로필
14-15	비닐,메톡시	H,메틸	아미노프로필	GlyP	H,메틸	페닐	GlyP	페닐
14-16	알킬아	H,메틸	페닐	POMM	H,메틸	GlyP	POMM	GlyP

	민			A			A	
14-17	OH,에틸,메틸	알킬사이올,메틸	옥틸	아미노프로필	알킬사이올,메틸	POMMA	아미노프로필	POMMA
14-18	아세톡시,메톡시	H,메틸	POMMA	페닐	H,메틸	아미노프로필	페닐	아미노프로필
14-19	프로폭시,메톡시	H, CF_3	ECHE	GlyP	H, CF_3	페닐	GlyP	페닐
14-20	OH, 메톡시	H,메틸	페닐	POMMA	H,메틸	옥틸	POMMA	옥틸
14-21	C_8F_{13},메톡시	C_8F_{13},메틸	메틸	아미노프로필	C_8F_{13},메틸	POMMA	아미노프로필	POMMA
14-22	OH,아릴	H,프로필	GlyP	페닐	H,프로필	ECHE	페닐	ECHE
14-23	OH,메톡시	F,메틸	POMMA	옥틸	F,메틸	페닐	옥틸	페닐
14-24	CF_3,메타크릴	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	메틸	POMMA	메틸
14-25	OH,메톡시	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP

[168] 구체적인 예로 상기 화학식 8의 실세스퀴옥산 복합고분자는 하기 표 15 및 16에 기재된 고분자일 수 있다.

[169] 표 15

[Table 15]

No	R3	R4	R6	R7	R8	R9	X의R	Y의 R
15-1	H,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE
15-2	H,메틸	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	페닐	페닐	페닐
15-3	H,메틸	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	메틸	메틸	메틸
15-4	H,메틸	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	GlyP	GlyP
15-5	H,메틸	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	POMMA	POMMA
15-6	H,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	페닐	ECHE	페닐
15-7	H,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	메틸	ECHE	메틸
15-8	H,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP
15-9	H,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA
15-10	H,메틸	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	ECHE	페닐	ECHE
15-11	H,메틸	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	메틸	페닐	메틸
15-12	H,메틸	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	GlyP	페닐	GlyP
15-13	H,메틸	H,메틸	페닐	페닐	H,메틸	POMMA	페닐	POMMA
15-14	H,메틸	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	ECHE	메틸	ECHE
15-15	H,메틸	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	페닐	메틸	페닐
15-16	H,메틸	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP
15-17	H,메틸	H,메틸	메틸	메틸	H,메틸	POMMA	메틸	POMMA
15-18	H,메틸	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	ECHE	GlyP	ECHE
15-19	H,메틸	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	페닐	GlyP	페닐
15-20	H,메틸	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	메틸	GlyP	메틸
15-21	H,메틸	H,메틸	GlyP	GlyP	H,메틸	POMMA	GlyP	POMMA
15-22	H,메틸	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	ECHE	POMMA	ECHE
15-23	H,메틸	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	페닐	POMMA	페닐

15-24	H,메틸	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	메틸	POMMA	메틸
15-25	H,메틸	H,메틸	POMMA	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP

[170]

[171] 표 16

[Table 16]

No	R3	R4	R6	R7	R8	R9	X의R	Y의 R
16-1	H,메틸	CF_3,메틸	ECHE	알킬사이올	H,메틸	ECHE	알킬사이올	ECHE
16-2	H,에틸	H,메틸	ECHE	페닐	알킬사이올,메틸	헥실	페닐	헥실
16-3	H,아세틸틸	H, CF_3	ECHE	메틸	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP
16-4	비닐,메틸	H,메틸	페닐	GlyP	H, CF_3	POMMA	GlyP	POMMA
16-5	H,메틸	H,메틸	페닐	POMMA	H,에틸	아미노프로필	POMMA	아미노프로필
16-6	H, F	H,옥틸	페닐	ECHE	H, F	페닐	ECHE	페닐
16-7	CF_3,메틸	H,메틸	ECHE	ECHE	비닐,메틸	GlyP	ECHE	GlyP
16-8	H,메틸	H,메틸	헥실	ECHE	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA
16-9	H, CF_3	알킬사이올,메틸	GlyP	ECHE	H, F	아미노프로필	ECHE	아미노프로필
16-10	H,메틸	H,메틸	POMMA	페닐	CF_3,메틸	페닐	페닐	페닐
16-11	아릴,메틸	H,메틸	아미노프로필	페닐	H,메틸	옥틸	페닐	옥틸
16-12	H,메타크릴	H,메틸	페닐	페닐	H, CF_3	POMMA	페닐	POMMA
16-13	H,메틸	알킬사이올,메틸	GlyP	ECHE	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE
16-14	H,옥틸	H,메틸	POMMA	헥실	H,메틸	페닐	헥실	페닐
16-15	H,메틸	H, F	아미노프로필	GlyP	H,옥틸	메틸	GlyP	메틸

16-16	H,메틸	CF_3,메틸	페닐	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP
16-17	알킬사이올,메틸	H,메틸	옥틸	아미노프로필	H,메틸	POMMA	아미노프로필	POMMA
16-18	H,메틸	H, CF_3	POMMA	페닐	알킬사이올,메틸	아미노프로필	페닐	아미노프로필
16-19	H, CF_3	H,메틸	ECHE	GlyP	H,메틸	페닐	GlyP	페닐
16-20	H,메틸	H,메틸	페닐	POMMA	H,메틸	옥틸	POMMA	옥틸
16-21	C_8F_{13},메틸	H,메틸	메틸	아미노프로필	H,메틸	POMMA	아미노프로필	POMMA
16-22	H,프로필	알킬사이올,메틸	GlyP	페닐	알킬사이올,메틸	ECHE	페닐	ECHE
16-23	F,메틸	H,메틸	POMMA	옥틸	H,메틸	페닐	옥틸	페닐
16-24	H,메틸	H, CF_3	POMMA	POMMA	H, CF_3	메틸	POMMA	메틸
16-25	H,에틸	H,메틸	POMMA	ECHE	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP

[172] 구체적인 예로 상기 화학식 9의 실세스퀴옥산 복합고분자는 하기 표 17 및 18에 기재된 고분자일 수 있다.

[173] 표 17

[Table 17]

No	R6	R7	R8	R9	R10	X의 R	Y의 R	E의 말단 R
17-1	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	ECHE	ECHE	ECHE	ECHE
17-2	페닐	페닐	H,메틸	페닐	페닐	페닐	페닐	페닐
17-3	메틸	메틸	H,메틸	메틸	메틸	메틸	메틸	메틸
17-4	GlyP	EGCDX	H,메틸	EGCDX	GlyP	EGCDX	EGCDX	GlyP
17-5	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	POMMA	POMMA	POMMA	POMMA
17-6	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	페닐	ECHE	ECHE	페닐
17-7	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	메틸	ECHE	ECHE	메틸
17-8	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	GlyP	ECHE	ECHE	GlyP
17-9	ECHE	ECHE	H,메틸	ECHE	POMMA	ECHE	ECHE	POMMA
17-10	ECHE	페닐	H,메틸	페닐	ECHE	페닐	페닐	ECHE
17-11	ECHE	메틸	H,메틸	메틸	ECHE	메틸	메틸	ECHE
17-12	ECHE	GlyP	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP	GlyP	ECHE
17-13	ECHE	POMMA	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA	POMMA	ECHE
17-14	페닐	페닐	H,메틸	페닐	ECHE	페닐	페닐	ECHE
17-15	페닐	페닐	H,메틸	페닐	메틸	페닐	페닐	메틸
17-16	페닐	페닐	H,메틸	페닐	EGDCX	페닐	페닐	EGDCX
17-17	페닐	페닐	H,메틸	페닐	POMMA	페닐	페닐	POMMA
17-18	페닐	ECHE	H,메틸	ECHE	페닐	ECHE	ECHE	페닐
17-19	페닐	메틸	H,메틸	메틸	페닐	메틸	메틸	페닐
17-20	페닐	GlyP	H,메틸	GlyP	페닐	GlyP	GlyP	페닐
17-21	페닐	POMMA	H,메틸	POMMA	페닐	POMMA	POMMA	페닐
17-22	메틸	메틸	H,메틸	메틸	ECHE	메틸	메틸	ECHE

17-23	메틸	메틸	H,메틸	메틸	페닐	메틸	메틸	페닐
17-24	메틸	메틸	H,메틸	메틸	GlyP	메틸	메틸	GlyP
17-25	메틸	메틸	H,메틸	메틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA
17-26	메틸	ECHE	H,메틸	ECHE	메틸	ECHE	ECHE	메틸
17-27	메틸	페닐	H,메틸	페닐	메틸	페닐	페닐	메틸
17-28	메틸	GlyP	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP	GlyP	메틸
17-29	메틸	POMMA	H,메틸	POMMA	메틸	POMMA	POMMA	메틸
17-30	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	ECHE	GlyP	GlyP	ECHE
17-31	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	페닐	GlyP	GlyP	페닐
17-32	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	메틸	GlyP	GlyP	메틸
17-33	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP	GlyP	POMMA
17-34	GlyP	ECHE	H,메틸	ECHE	GlyP	ECHE	ECHE	GlyP
17-35	GlyP	페닐	H,메틸	페닐	GlyP	페닐	페닐	GlyP
17-36	GlyP	메틸	H,메틸	메틸	GlyP	메틸	메틸	GlyP
17-37	GlyP	POMMA	H,메틸	POMMA	GlyP	POMMA	POMMA	GlyP
17-38	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	ECHE	POMMA	POMMA	ECHE
17-39	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	페닐	POMMA	POMMA	페닐
17-40	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	메틸	POMMA	POMMA	메틸
17-41	POMMA	POMMA	H,메틸	POMMA	GlyP	POMMA	POMMA	GlyP
17-42	POMMA	ECHE	H,메틸	ECHE	POMMA	ECHE	ECHE	POMMA
17-43	POMMA	페닐	H,메틸	페닐	POMMA	페닐	페닐	POMMA
17-44	POMMA	메틸	H,메틸	메틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA

17-45	POMMA	GlyP	H,메틸	GlyP	POMMA	GlyP	GlyP	POMMA

[174] 표 18

[Table 18]

No	R6	R7	R8	R9	R10	X의 R	Y의 R	E의 말단R
18-1	ECHE	POMMA	H,메틸	ECHE	POMMA	POMMA	ECHE	POMMA
18-2	페닐	POMMA	H,에틸	페닐	POMMA	POMMA	페닐	POMMA
18-3	POMMA	ECHE	H,아세틸틸	메틸	ECHE	ECHE	메틸	ECHE
18-4	메틸	ECHE	비닐,메틸	EGCDX	ECHE	ECHE	EGCDX	ECHE
18-5	POMMA	F	H,메틸	POMMA	F	F	POMMA	F
18-6	프로필	아미노프로필	CF_3,메틸	ECHE	아미노프로필	아미노프로필	ECHE	아미노프로필
18-7	페닐	페닐	H,메틸	ECHE	페닐	페닐	ECHE	페닐
18-8	메틸	알킬사이올	H,아세틸틸	ECHE	알킬사이올	알킬사이올	ECHE	알킬사이올
18-9	GlyP	페닐	비닐,메틸	ECHE	페닐	페닐	ECHE	페닐
18-10	ECHE	옥틸	H,메틸	페닐	옥틸	옥틸	페닐	옥틸
18-11	알킬사이올	메틸	H,메틸	메틸	메틸	메틸	메틸	메틸
18-12	페닐	옥틸	비닐,메틸	GlyP	옥틸	옥틸	GlyP	옥틸
18-13	옥틸	옥틸	H,메틸	POMMA	옥틸	옥틸	POMMA	옥틸
18-14	메틸	메틸	H, F	페닐	메틸	메틸	페닐	메틸
18-15	옥틸	GlyP	CF_3,메틸	페닐	ECHE	GlyP	페닐	ECHE
18-16	옥틸	GlyP	비닐,메틸	페닐	페닐	GlyP	페닐	페닐

18-17	메틸	아미노프로필	H,메틸	페닐	POMMA	아미노프로필	페닐	POMMA
18-18	GlyP	GlyP	H, F	ECHE	메틸	GlyP	ECHE	메틸
18-19	GlyP	POMMA	CF_3,메틸	메틸	POMMA	POMMA	메틸	POMMA
18-20	아미노프로필	메틸	H,메틸	GlyP	프로필	메틸	GlyP	프로필
18-21	GlyP	POMMA	알킬사이올,메틸	POMMA	페닐	POMMA	POMMA	페닐
18-22	POMMA	프로필	H,아세틸틸	메틸	메틸	프로필	메틸	메틸
18-23	POMMA	메틸	비닐,메틸	메틸	GlyP	메틸	메틸	GlyP
18-24	GlyP	GlyP	비닐,메틸	메틸	ECHE	GlyP	메틸	ECHE
18-25	아미노프로필	GlyP	H,메틸	메틸	GlyP	GlyP	메틸	GlyP
18-26	메틸	아미노프로필	H, F	ECHE	아미노프로필	아미노프로필	ECHE	아미노프로필
18-27	메틸	GlyP	CF_3,메틸	페닐	GlyP	GlyP	페닐	GlyP
18-28	메틸	옥틸	H,메틸	GlyP	옥틸	옥틸	GlyP	옥틸
18-29	메틸	메틸	H,아세틸틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA	메틸
18-30	아미노프로필	GlyP	비닐,메틸	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP
18-31	GlyP	GlyP	H,메틸	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP
18-32	POMMA	아미노프로필	H,메틸	GlyP	아미노프로필	아미노프로필	GlyP	아미노프로필
18-33	메틸	GlyP	비닐,메	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP	GlyP

			틸					
18-34	POMMA	POMMA	H,메틸	ECHE	POMMA	POMMA	ECHE	POMMA
18-35	프로필	POMMA	H, F	페닐	POMMA	POMMA	페닐	POMMA
18-36	메틸	GlyP	CF_3,메틸	메틸	GlyP	GlyP	메틸	GlyP
18-37	GlyP	아미노프로필	비닐,메틸	POMMA	아미노프로필	아미노프로필	POMMA	아미노프로필
18-38	GlyP	메틸	H,메틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA	메틸
18-39	아미노프로필	메틸	H, F	POMMA	메틸	메틸	POMMA	메틸
18-40	아미노프로필	메틸	CF_3,메틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA	메틸
18-41	GlyP	메틸	H,메틸	POMMA	메틸	메틸	POMMA	메틸
18-42	POMMA	GlyP	알킬사이올,메틸	ECHE	GlyP	GlyP	ECHE	GlyP
18-43	POMMA	아미노프로필	H,아세틸틸	페닐	아미노프로필	아미노프로필	페닐	아미노프로필
18-44	POMMA	GlyP	비닐,메틸	메틸	GlyP	GlyP	메틸	GlyP
18-45	POMMA	POMMA	H,메틸	GlyP	POMMA	POMMA	GlyP	POMMA

[175] 본 발명의 상기 실세스퀴옥산 복합 고분자는 우수한 보관 안정성을 확보하여 폭넓은 응용성을 얻기 위해, 축합도가 1 내지 99.9% 이상으로 조절될 수 있다. 즉, 말단 및 중앙의 Si에 결합된 알콕시 그룹의 함량이 전체 고분자의 결합기에 대해 50%에서 0.01%까지 조절될 수 있다.

[176]

[177] 또한 본 발명에 실세스퀴옥산 복합 고분자의 중량평균분자량은 1,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 5,000 내지 100,000이며, 더욱 바람직하게는 7,000 내지 50,000일 수 있다. 이 경우 실세스퀴옥산의 가공성 및 물리적 특성을 동시에

향상시킬 수 있다.

[178]

[179] 본 발명에서 투명기판 위에 화학식 1 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자의 경화물을 적층시키는 방법은 화학식 1 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자를 포함하는 코팅조성물을 투명기판에 코팅 후 경화시켜 형성할 수 있다. 2종 이상의 복합 고분자가 사용하는 것도 가능하며, 바람직하기로는 화학식 3 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자를 사용하는 것이 좋다. 이 경우 반복단위 [B]b 또는 [E]e를 포함함으로써 표면경도를 포함한 투명기판의 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[180]

[181] 상기 코팅 조성물은 실세스퀴옥산 복합 고분자가 액상인 경우 무용제 타입으로 단독으로 코팅이 가능하며, 고상인 경우 유기용매를 포함하여 구성될 수 있다. 또한 코팅 조성물은 개시제 또는 경화제를 더욱 포함할 수 있다.

[182]

[183] 바람직하기로 상기 코팅조성물은 상기 화학식 1 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자, 상기 복합 고분자와 상용성이 있는 당분야에서 통상적으로 사용하는 유기용매, 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하며, 선택적으로 경화제, 가소제, 자외선 차단제, 기타 기능성 첨가제 등의 첨가제를 추가로 포함하여 경화성, 내열특성, 자외선차단, 가소 효과 등을 향상시킬 수 있다.

[184]

[185] 본 발명의 코팅 조성물에 있어서 상기 실세스퀴옥산 복합 고분자는 코팅 조성물 100 중량부에 대하여 적어도 5 중량부 이상으로 포함되는 것이 좋으며, 바람직하게는 5 내지 90 중량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 중량부의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 범위 내인 경우 코팅 조성물의 경화막의 기계적 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[186]

[187] 상기 유기용매로는 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 셀로솔브계 등의 알코올류, 락테이트계, 아세톤, 메틸(아이소부틸)에틸케톤 등의 케톤류, 에틸렌글리콜 등의 글리콜 류, 테트라하이드로퓨란 등의 퓨란계, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 극성용매 뿐 아니라, 헥산, 사이클로헥산, 사이클로헥사논, 톨루엔, 자일렌, 크레졸, 클로로포름, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크로니트릴, 메틸렌클로라이드, 옥타데실아민, 아닐린, 디메틸설폭사이드, 벤질알콜 등 다양한 용매를 이용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 유기용매의 양은 복합고분자, 개시제, 및 선택적으로 추가되는 첨가제를 제외한 잔량으로 포함된다.

[188]

[189] 또한 본 발명의 코팅 조성물에 있어서 상기 개시제 또는 경화제는 실세스퀴옥산 복합 고분자에 포함된 유기관능기에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[190] 구체적인 예로서 상기 유기관능기에 불포화 탄화수소, 사이올계, 에폭시계, 아민계, 이소시아네이트계 등의 후경화가 가능한 유기계가 도입될 경우, 열 또는 광을 이용한 다양한 경화가 가능하다. 이때 열 또는 광에 의한 변화를 고분자 자체 내에서 도모할 수 있지만, 바람직하게는 상기와 같은 유기용매에 희석함으로써 경화공정을 도모할 수 있다.

[191]

[192] 또한 본 발명에서는 복합 고분자의 경화 및 후 반응을 위하여, 다양한 개시제를 사용할 수 있으며, 상기 개시제는 조성물 총중량 100 중량부에 대하여 0.1-10 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 상기 범위 내의 함량으로 포함될 때, 경화 후 투과도 및 코팅안정성을 동시에 만족시킬 수 있다.

[193]

[194] 또한 상기 유기관능기에 불포화 탄화수소 등이 도입될 경우에는 라디칼 개시제를 사용할 수 있으며, 상기 라디칼 개시제로는 트리클로로 아세토페논(trichloro acetophenone), 디에톡시 아세토페논(diethoxy acetophenone), 1-페닐-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온(1-phenyl-2-hydroxyl-2-methylpropane-1-one), 1-히드록시사이클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-(4-메틸 티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온(2-methyl-1-(4-methyl thiophenyl)-2-morpholinopropane-1-one), 2,4,6-트리메틸 벤조일 디페닐포스핀 옥사이드(trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide), 캠퍼 퀴논(camphor quinine), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸 부틸레이트), 3,3-디메틸-4-메톡시-벤조페논, p-메톡시벤조페논, 2,2-디에톡시 아세토페논, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐 에탄-1-온 등의 광 래디컬 개시제, t-부틸파옥시 말레인산, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, N-부틸-4,4'-디(t-부틸퍼옥시)발레레이트 등의 열 라디칼 개시제 및 이들의 다양한 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[195]

[196] 또한, 상기 유기관능기에 에폭시 등이 포함되는 경우에는, 광중합 개시제(양이온)로서 트리페닐술포늄, 디페닐-4-(페닐티오)페닐술포늄 등의 술포늄계, 디페닐요오드늄이나 비스(도데실페닐)요오드늄 등의 요오드늄, 페닐디아조늄 등의 디아조늄, 1-벤질-2-시아노피리니늄이나 1-(나프틸메틸)-2-시아노프리디늄 등의 암모늄, (4-메틸페닐)[4-(2-메틸프로필)페닐]-헥사플루오로포스페이트 요오드늄, 비스(4-t-부틸페닐)헥사플루오로포스페이트 요오드늄,

디페닐헥사플루오로포스페이트 요오드늄, 디페닐트리플루오로메탄술포네이트 요오드늄, 트리페닐술포늄 테트라풀루오로보레이트, 트리-p-토일술포늄 헥사풀루오로포스페이트, 트리-p-토일술포늄 트리풀루오로메탄술포네이트 및 (2,4-시클로펜타디엔-1-일)[(1-메틸에틸)벤젠]-Fe 등의 Fe 양이온들과 BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^- 등의 $[BQ_4]^-$ 오늄염 조합을 이용할 수 있다(여기서, Q는 적어도 2개 이상의 불소 또는 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐기이다.).

[197]

[198] 또한, 열에 의해 작용하는 양이온 개시제로는 트리플산염, 3불화 붕소 에테르착화합물, 3불화 붕소 등과 같은 양이온계 또는 프로톤산 촉매, 암모늄염, 포스포늄염 및 술포늄염 등의 각종 오늄염 및 메틸트리페닐포스포늄 브롬화물, 에틸트리페닐포스포늄 브롬화물, 페닐트리페닐포스포늄 브롬화물 등을 제한 없이 사용할 수 있으며, 이들 개시제 또한 다양한 혼합형태로 첨가할 수 있으며, 상기에 명시한 다양한 라디칼 개시제들과의 혼용도 가능하다.

[199]

[200] 또한, 상기 유기관능기의 종류에 따라, 아민 경화제류인 에틸렌디아민, 트리에틸렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민, 1,3-디아미노프로판, 디프로필렌트리아민, 3-(2-아미노에틸)아미노-프로필아민, N,N'-비스(3-아미노프로필)-에틸렌디아민, 4,9-디옥사도데칸-1,12-디아민, 4,7,10-트리옥사트리데칸-1,13-디아민, 헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 비스(4-아니모시클로헥실)메탄, 노르보르넨디아민, 1,2-디아미노시클로헥산 등을 이용할 수 있다.

[201]

[202] 또한 상기 경화작용을 촉진하기 위한 경화 촉진제로, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 2,4-디아미노-6-비닐-s-트리아진 등의 트리아진계 화합물, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 비닐이미다졸, 1-메틸이미다졸 등의 이미다졸계 화합물, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논엔-5,1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7, 트리페닐포스핀, 디페닐(p-트릴)포스핀, 트리스(알킬페닐)포스핀, 트리스(알콕시페닐)포스핀, 에틸트리페닐포스포늄포스페이트, 테트라부틸포스포늄히드록시드, 테트라부틸포스포늄아세테이트, 테트라부틸포스포늄하이드로젠디플루오라이드, 테트라부틸포스포늄디하이드로젠트리플루오르 등도 사용될 수 있다.

[203]

[204] 아울러, 무수프탈산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 무수말레산, 테트라히드로 무수프탈산, 메틸헥사히드로 무수프탈산, 메틸테트라히드로 무수프탈산, 메틸나드산 무수물, 수소화메틸나드산 무수물, 트리알킬테트라히드로 무수프탈산, 도데세닐 무수숙신산,

무수2,4-디에틸글루타르산 등의 산무수경화제류도 폭넓게 사용될 수 있다.

[205] 상기 경화제는 조성물 100 중량부에 대하여 0.1-10 중량부로 포함되는 것이 좋다.

[206]

[207] 본 발명에서는 또한 경화공정 또는 후반응을 통한 경도, 강도, 내구성, 성형성 등을 개선하는 목적으로 자외선 흡수제, 산화 방지제, 소포제, 레벨링제, 발수제, 난연제, 접착개선제 등의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 그 사용에 있어 특별하게 제한은 없으나 기판의 특성 즉, 유연성, 투광성, 내열성, 경도, 강도 등의 물성을 해치지 않는 범위 내에서 적절히 첨가할 수 있다. 상기 첨가제는 각각 독립적으로 조성물 100 중량부에 대하여 0.1-10 중량부로 포함되는 것이 좋다.

[208]

[209] 본 발명에서 사용가능한 첨가제로는 폴리에테르 디메틸폴리실록산계 (Polyether-modified polydimethylsiloxane, 예를 들어, BYK 사 제품인 BYK-300, BYK-301, BYK-302, BYK-331, BYK-335, BYK-306, BYK-330, BYK-341, BYK-344, BYK-307, BYK-333, BYK-310 등), 폴리에테르 하이드록시 폴리디메틸실록산계 (Polyether modified hydroxyfunctional poly-dimethyl-siloxane, 예를 들어, BYK 사의 BYK-308, BYK-373 등), 폴리메틸알킬실록산계 (Methylalkylpolysiloxane, 예를 들어, BYK-077, BYK-085 등), 폴리에테르 폴리메틸알킬실록산계 (Polyether modified methylalkylpolysiloxane, 예를 들어, BYK-320, BYK-325 등), 폴리에스테르 폴리메틸알킬실록산계 (Polyester modified poly-methyl-alkyl-siloxane, 예를 들어, BYK-315 등), 알랄킬 폴리메틸알킬실록산계 (Aralkyl modified methylalkyl polysiloxane, 예를 들어, BYK-322, BYK-323 등), 폴리에스테르 하이드록시 폴리디메틸실록산계 (Polyester modified hydroxy functional polydimethylsiloxane, 예를 들어, BYK-370 등), 폴리에스테르 아크릴 폴리디메틸실록산계 (Acrylic functional polyester modified polydimethylsiloxane, 예를 들어, BYK-371, BYK-UV 3570 등), 폴리에테르-폴리에스테르 하이드록시 폴리디메틸실록산계 (Polyeher-polyester modified hydroxy functional polydimethylsiloxane, 예를 들어, BYK-375 등), 폴리에테르 폴리디메틸실록산계 (Polyether modified dimethylpolysiloxane, 예를 들어, BYK-345, BYK-348, BYK-346, BYK-UV3510, BYK-332, BYK-337 등), 비이온 폴리아크릴계 (Non-ionic acrylic copolymer, 예를 들어, BYK-380 등), 이온성 폴리아크릴계 (Ionic acrylic copolymer, 예를 들어, BYK-381 등), 폴리아크릴레이트계 (Polyacrylate, 예를 들어, BYK-353, BYK-356, BYK-354, BYK-355, BYK-359, BYK-361 N, BYK-357, BYK-358 N, BYK-352 등), 폴리메타아크릴레이트계 (Polymethacrylate, 예를 들어, BYK-390 등), 폴리에테르 아크릴 폴리디메틸실록산계 (Polyether modified acryl functional polydimethylsiloxane, 예를 들어, BYK-UV 3500, BYK-UV3530 등), 폴리에테르

실록산계 (Polyether modified siloxane, 예를 들어, BYK-347 등), 알코올 알콕시레이트계 (Alcohol alkoxylates, 예를 들어, BYK-DYNWET 800 등), 아크릴레이트계 (Acrylate, 예를 들어, BYK-392 등), 하이드록시 실리콘 폴리아크릴레이트계 (Silicone modified polyacrylate (OH-functional), 예를 들어, BYK-Silclean 3700 등) 등을 들 수 있다.

[210]

[211] 또한 본 발명의 표면강화 투명기판에 사용될 수 있는 투명기판은 플라스틱 투명기판 및 유리가 사용될 수 있으며, 투명기판이라 함은 500 ㎚ 파장의 광원에서 투과율이 적어도 80 % 이상인 기판이며, 구체적인 플라스틱 투명기판의 예로는 COC(Cyclic olefin copolymer), PAc(Polyacrylate), PC(Polycarbonate), PE(Polyethylene), PEEK (Polyetheretherketone), PEI(Polyetherimide), PEN(Polyethylenenaphthalate), PES(Polyethersulfone), PET(Polyethyleneterephtalate), PI(Polyimide), PO(Polyolefin), PMMA(Polymethylmethacrylate), PSF(Polysulfone), PVA(Polyvinylalcohol), PVCi(Polyvinylcinnamate), TAC(Triacetylcellulose), 폴리실리콘(Poly Silicone), 폴리우레탄(Polyurethane) 및 에폭시 수지(Epoxy Resin)로 이루어진 군으로부터 선택되는 소재의 기판을 사용할 수 있다. 상기 소재로 단층 또는 동일 소재의 특성이 다른 2층 이상으로 구성될 수 있으며, 또한 공압출을 통하여 2종 이상의 플라스틱이 혼합된 투명기판일 수도 있다.

[212]

[213] 본 발명에 있어서, 상기 코팅 조성물을 투명기판 위에 코팅하는 방법은 스핀코팅, 바코팅, 슬릿코팅, 딥 코팅, 내츄럴 코팅, 리버스 코팅, 롤 코팅, 스핀코팅, 커텐코팅, 스프레이 코팅, 그라비어 코팅 등 공지된 방법 중에서 당업자가 임의로 선택하여 적용할 수 있음은 물론이며, 경화방법에 있어도 광경화 또는 열경화를 복합고분자의 관능기에 따라 적절하게 선택하여 적용할 수 있음은 물론이다. 바람직하기로 열경화의 경우 경화온도는 80 내지 120 ℃이다.

[214]

[215] 본 발명에서 상기 코팅 조성물의 코팅 두께는 임의로 조절 가능하며, 바람직하게는 0.01 내지 500 um이며, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 300 um, 더더욱 바람직하기로는 1 내지 100 um 범위가 좋다. 상기 범위 내인 경우 7H 이상의 표면경도를 안정적으로 확보할 수 있을 뿐만 아니라 기판 표면 특성에 있어서도 우수한 물성을 나타낸다. 특히 5 um 이상의 두께로 코팅층이 적층된 경우 표면경도가 9H를 안정적으로 나타낼 수 있어 유리의 대체품으로도 적용될 수 있다.

[216]

[217] 본 발명은 또한 상기 표면강화 투명기판을 포함하는 전자제품을 제공하는 바, 바람직하기로 상기 전자제품은 디스플레이 기기이며, 구체적인 예로는

스마트폰, 테블릿 PC, 노트북 PC, AIO(All-In-One) PC, LCD 모니터, TV, 광고판 또는 터치패널일 수 있으며, 기판의 유연성을 요구하는 플렉시블 스마트 기기(웨어러블 스마트 기기)일 수도 있다.

[218]

[219] 상기 전자제품에 포함되는 상기 표면강화 투명기판의 형태는 특별히 한정되지 않으며, 일예로 윈도우 커버 기판 또는 보호필름의 형태일 수 있다. 본 발명에 따른 전자제품은 하나의 단일층 만으로 투명기판의 표면경도가 현저히 개선되고, 동시에 내지문성, 내스크레치성, 내오염성, 내열성, 투과도 및 헤이즈 특성이 우수하다.

[220]

[221] 또한 본 발명은 상기 표면강화 투명기판을 포함하는 보호판을 제공하는 바, 상기 보호판은 투명하여 내부를 들여다 볼 수 있거나 내부의 전자제품(디스플레이기기)를 보호하는 기판일 수 있으며, 일예로 공공건물(기차역사, 공항, 버스터미널 등)의 디스플레이 설치물에 디스플레이 기기를 보호하는 투명 보호판일 수 있다.

[222]

[223] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 하기 본 발명의 실시예에서 ECHETMS는 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, GPTMS는 Glycidoxypropytrimethoxysilane, MAPTMS는 (methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane, PTMS는 Phenyltrimethoxysilane, MTMS는 Methyltrimethoxysilane, ECHETMDS는 Di(epoxycyclohexyethyl) tetramethoxy disiloxane, GPTMDS는 Di(glycidoxypropyl) tetramethoxy disiloxane, MAPTMDS는 Di(methacryloyloxy)propy, PTMDS는 Di(phenyl) tetramethoxy disiloxane, MTMDS는 Di(Methyl) tetramethoxy disiloxane을 의미한다.

[224]

[225] [실시예 1] 공중합체 1 및 9을 포함하는 코팅조성물의 제조

[226] 합성단계는 아래와 같이, 연속가수분해 및 축합을 단계적으로 진행하였다.

[227] [실시예 1-a] 촉매의 제조

[228] 염기도 조절을 위하여, Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 25 중량% 수용액에 10 중량% Potassium hydroxide (KOH) 수용액을 혼합하여 촉매 1a를 준비하였다.

[229]

[230] [실시예 1-b] 선형 실세스퀴옥산 구조의 합성

[231] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 5 중량부, 테트라하이드로퓨란 15 중량부, 상기 실시예 1-a에서 제조된 촉매 1 중량부를 적가하고, 1시간 동안 상온에서 교반 한 후,

2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane 20중량부를 적가하고, 다시 테트라하이드로류란을 15 중량부 적가하여 5시간 추가 교반 하였다. 교반 중의 혼합용액을 적취하여, 두 차례 세정하는 것으로 촉매와 불순물을 제거하고 필터한 후, IR 분석을 통하여 말단기에 생성된 SI-OH 관능기를 확인할 수 있었으며(3200 cm^{-1}), 분자량을 측정한 결과, 화학식 4구조와 같은 선형구조의 실세스퀴옥산이 8,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었다.

[232]

[233] [실시예 1-c] 연속적 cage 구조의 생성

[234] 상기 실시예 1-b 혼합용액에 0.36 중량% HCl 수용액을 매우 천천히 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 ℃의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 Diphenyltetramethoxydisiloxane 5 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 1시간 교반 후 실시예 1-a에서 제조된 촉매를 7 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, 선형고분자와는 별도로 alkoxy가 열려있는 D구조의 전구체가 형성된다. 소량의 샘플을 적취하여, H-NMR과 IR로 분석하여 methoxy의 잔존율을 확인한 후, 잔존율이 20% 일 때, 0.36 중량% HCl 수용액을 10 중량부 천천히 적가하여, pH를 산성으로 조절해 주었다. 이후 Phenyltrimethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하여 15분간 교반 후, 1-a에서 제조된 촉매 20 중량부를 첨가하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 확인결과 고분자내에 cage 형태의 고분자가 생성됨을 확인 할 수 있었다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합 교반 이후, 일부를 적취하여 ^{29}Si-NMR을 통해 분석한 결과 phenyl기를 이용해 도입된 구조의 분석피크가 날카로운 형태의 2개로 나타나고 별도로 잔존하는 부산물 없이 화학식 1과 같은 A-D 고분자가 50% 이상 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 11,000으로 측정되었으며, 평균 n값은 4.6이었다. ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$) δ

[235]

[236] [실시예 1-d] 광경화형 수지 조성물 제조

[237] 상기 실시예 1-c에서 수득한 실세스퀴옥산 복합 고분자 30 g을 메틸아이소부틸케톤에 30 wt%로 녹여 100 g의 코팅조성물을 제조하였다. 이후, 코팅 조성물 100 중량부에 클로로 아세토페논(chloro acetophenone) 3 중량부와 BYK-347 1 중량부, BYK-UV 3500 1 중량부를 각각 첨가하고 10분간 교반하여 광경화형 코팅 조성물을 제조하였다.

[238]

[239] [실시예 1-e] 열경화형 수지 조성물의 제조

[240] 상기 실시예 1-c에서 수득한 실세스퀴옥산 복합 고분자 50 g을 메틸에틸케톤에 50 중량%로 녹여 100 g의 코팅조성물을 제조하였다. 이후, 준비된 코팅 조성물 100 중량부에 1,3-디아미노프로판 3 중량부와 BYK-357 및 BYK-348을 각 1

중량부씩 첨가하고 10분간 교반하여 열경화형 코팅 조성물을 제조하였다.

[241]

[242] [실시예 1-f] 고분자 자체로 구성된 코팅 조성물

[243] 실시예 1-c 만으로 별도의 조성 없이 코팅 조성물을 구성하였다.

[244]

[245] 또한, 하기 표 19에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자를 제조 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 1-b, 1-c, 1-d, 1-e 및 1-f에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[246] 표 19

[Table 19]

실시방법	1-b 방법적용 단량체	1-c 방법적용 단량체		분자량(Mw)
		전구체	cage도입	
1	ECHETMS	PTMDS	PTMS	11,000
1-1	PTMS	PTMDS	PTMS	8,000
1-2	MTMS	MTMDS	MTMS	48,000
1-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	25,000
1-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	21,000
1-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	3,000
1-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	9,000
1-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	11,000
1-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	18,000
1-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	36,000
1-10	PTMS	MTMDS	MTMS	120,000
1-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	11,000
1-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	110,000
1-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	18,000
1-14	MTMS	PTMDS	PTMS	5,000
1-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	80,000
1-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	35,000
1-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	7,000
1-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	120,000
1-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	100,000
1-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	4,000
1-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	35,000
1-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	2,800
1-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	8,000
1-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	180,000

[247] **실시예 2**: 실세스퀴옥산 D-A-D 구조 복합 고분자의 합성

[248] D-A-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 실시예를 이용하였으며, 상기 실시예 1에 기재된 방법과 대응한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

촉매 및 선형구조의 제조는 실시예 1-a 및 1-b의 방법을 동일하게 사용하였으며, 이후 연속적 D-A-D 구조를 생성하기 위하여 아래의 방법으로 제조를 실시하였다.

[249]

[250] [실시예 2-a] 과량의 연속적 cage 구조의 생성

[251] 상기 실시예 1-b 혼합용액에 0.36 중량% HCl 수용액을 매우 천천히 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 ℃의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 실시예 1-b에서 사용된 Diphenyltetramethoxydisiloxane의 5배인 25 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 1시간 교반 후 실시예 1-a에서 제조된 촉매를 7 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, 선형고분자와는 별도로 alkoxy가 열려있는 D구조의 전구체가 형성된다. 소량의 샘플을 적취하여, H-NMR과 IR로 분석하여 methoxy의 잔존율을 확인한 후, 잔존율이 20% 일 때, 0.36 중량% HCl 수용액을 10 중량부 천천히 적가하여, pH를 산성으로 조절해 주었다. 이후 Phenyltrimethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하여 15분간 교반 후, 1-a에서 제조된 촉매 20 중량부를 첨가하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 확인결과 고분자내에 cage 형태의 고분자가 생성됨을 확인 할 수 있었다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합 교반 이후, 일부를 적취하여 ^{29}Si-NMR을 통해 분석한 결과 phenyl기를 이용해 도입된 구조의 분석피크가 날카로운 형태의 2개로 나타나고 별도로 잔존하는 부산물 없이 화학식 1과 같은 A-D 고분자가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 14,000으로 측정되었으며, 평균 n값은 4.6이었다. 또한, Si-NMR 분석에서 A-D구조와는 달리 A구조의 말단에서 보이던 -68ppm 근방의 피크가 사라져, A구조의 말단이 D구조로 모두 변환되어 D-A-D구조로 생성됨을 확인 하였다. ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$) δ -72.3(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -82.5(broad)

[252]

[253] 또한, 하기 표 20에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 2에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[254] 표 20

[Table 20]

실시방법	1-b 방법적용 단량체	2-a 방법적용 단량체		분자량(Mw)
		전구체	cage도입	
2	ECHETMS	PTMDS	PTMS	14,000
2-1	PTMS	PTMDS	PTMS	9,000
2-2	MTMS	MTMDS	MTMS	52,000
2-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	30,000
2-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	24,000
2-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	6,000
2-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	12,000
2-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	13,000
2-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	21,000
2-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	38,000
2-10	PTMS	MTMDS	MTMS	150,000
2-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	18,000
2-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	123,000
2-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	23,000
2-14	MTMS	PTMDS	PTMS	9,000
2-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	91,000
2-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	41,000
2-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	12,000
2-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	131,000
2-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	110,000
2-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	6,000
2-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	38,000
2-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	5,000
2-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	12,000
2-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	192,000

[255] **실시예 3**: 실세스퀴옥산 E-A-D 구조 복합 고분자의 합성

[256] E-A-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 실시예를 이용하였으며, 상기 실시예 1에 기재된 방법과 대응한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

촉매 및 선형구조의 제조는 실시예 1의 방법을 동일하게 사용하였으며, 이후 E-A-D 구조를 생성하기 위하여 아래의 방법으로 제조를 실시하였다.

[257]

[258] [실시예 3-a] 사슬 말단 E구조의 생성

[259] 실시예 1-c 에서 얻어진 A-D 혼합물에 별도의 정제 없이 메틸렌크로라이드 20 중량부를 적가하고, 0.36 중량% HCl 수용액을 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 ℃의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 dimethyltetramethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하였다. 이때, 아직 분자구조 내에서 가수분해되지 않고 존재하던 부분들이 용매와 분리된 산성 수용액 층에서 가수분해물로 쉽게 변환되며, 생성된 별도의 반응물과 유기용매 층에서 축합되어 말단단위에 E가 도입되었다. 5시간의 교반 후, 반응의 교반을 정지하고 상온으로 반응기의 온도를 조절 하였다.

[260]

[261] [실시예 3-b] 말단 E 구조에 cage 도입

[262] 상기 실시예 3-a에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 반응이 진행 중인 실시예 3-a 혼합용액에 Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 24시간 교반 후 실시예 1-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, E 구조 말단에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 3과 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[263]

[264] [실시예 3-c] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[265] 상기 실시예 3-b에서 반응이 완료된 혼합물을 얻어낸 후, 증류수를 이용하여 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로 녹여 -20 ℃의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

[266] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 3의 고분자를 여러 부산물과 함께 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은

스티렌환산 값으로 17,000이었으며, n의 평균값은 4.6이었으며, 특히 화학식 3의 결과는 다음과 같다.

[267] ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$) δ -68.2, -71.8(sharp). -72.3(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -82.5(broad)

[268]

[269] 또한, 하기 표 21에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 3에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[270] 표 21

[Table 21]

실시 방법	1-b 방법적용 단량체	1-c 방법적용 단량체		3-a방법적용 단량체	3-b방법적용 단량체	Mw
		전구체	cage도입			
3	ECHETMS	PTMDS	PTMS	MTMDS	MAPTMS	17,000
3-1	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	12,000
3-2	PTMS	PTMDS	PTMS	PTMDS	PTMS	18,000
3-3	MTMS	MTMDS	MTMS	MTMDS	MTMS	59,000
3-4	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	41,000
3-5	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	31,000
3-6	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	PTMDS	PTMS	16,000
3-7	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	MTMDS	MTMS	12,000
3-8	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	16,000
3-9	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	92,000
3-10	ECHETMS	PTMDS	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	25,000
3-11	ECHETMS	MTMDS	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	38,000
3-12	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	56,000
3-13	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	97,000
3-14	PTMS	PTMDS	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	24,000
3-15	PTMS	PTMDS	PTMS	MTMDS	MTMS	31,000

3-16	PTMS	PTMDS	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	21,000
3-17	PTMS	PTMDS	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	64,000
3-18	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	PTMDS	PTMS	120,000
3-19	PTMS	MTMDS	MTMS	PTMDS	PTMS	210,000
3-20	PTMS	GPTMDS	GPTMS	PTMDS	PTMS	23,000
3-21	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	PTMDS	PTMS	160,000
3-22	MTMS	MTMDS	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	63,000
3-23	MTMS	MTMDS	MTMS	PTMDS	PTMS	52,000
3-24	MTMS	MTMDS	MTMS	GPTMDS	GPTMS	73,000
3-25	MTMS	MTMDS	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	98,000
3-26	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	MTMDS	MTMS	41,000
3-27	MTMS	PTMDS	PTMS	MTMDS	MTMS	15,000
3-28	MTMS	GPTMDS	GPTMS	MTMDS	MTMS	110,000
3-29	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	MTMDS	MTMS	45,000
3-30	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	35,000
3-31	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	PTMDS	PTMS	33,000
3-32	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	MTMDS	MTMS	48,000
3-33	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	29,000
3-34	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	19,000
3-35	GPTMS	PTMDS	PTMS	GPTMDS	GPTMS	156,000
3-36	GPTMS	MTMDS	MTMS	GPTMDS	GPTMS	116,000
3-37	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	12,000
3-38	MAPTM	MAPTMD	MAPTMS	ECHETMD	ECHETMS	31,000

	S	S		S		
3-39	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	PTMDS	PTMS	28,000
3-40	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	MTMDS	MTMS	35,000
3-41	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	31,000
3-42	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	57,000
3-43	MAPTMS	PTMDS	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	9,000
3-44	MAPTMS	MTMDS	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	19,000
3-45	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	213,000

[271] **실시예 4**: A-B-D 구조 복합 실세스퀴옥산 고분자의 합성

[272] 합성단계는 아래와 같이, 연속가수분해 및 축합을 단계적으로 진행하여 E-A-D구조의 복합 고분자를 제조하였으며, 상기 실시예 1에 기재된 방법과 대응한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.였다.

[273] [실시예 4-a] 가수분해 및 축합 반응을 위한 촉매의 제조

[274] 염기도 조절을 위하여, Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 25 wt% 수용액에 10 wt% Potassium hydroxide (KOH) 수용액을 혼합하여 촉매 1a를 준비하였다.

[275]

[276] [실시예 4-b] 선형 실세스퀴옥산 구조의 합성 (A-B전구체의 합성)

[277] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 5 중량부, 테트라하이드로퓨란 40 중량부, 상기 실시예 4-a에서 제조된 촉매 0.5 중량부를 적가하고, 1시간 동안 상온에서 교반 한 후, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane 10 중량부를 적가하고, 다시 테트라하이드로류란을 20 중량부 적가하여 2시간 추가 교반 하였다. 교반 중의 혼합용액을 적취하여, 두 차례 세정하는 것으로 촉매와 불순물을 제거하고 필터한 후, ^{1}H-NMR 분석을 통하여 잔존하는 alkoxy group이 0.1 mmol/g 이하로 잔존하고 있는 선형 실세스퀴옥산을 얻어 내었고, 이는 이후 cage를 연속반응으로 도입하는데 이용되는 부분이다. 선형 구조의 형태 분석은 XRD 분석을 통해 전체적인 구조가 선형구조체임을 확인하였다. 분자량을 측정한

결과, 선형구조의 실세스퀴옥산이 6,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었다.

[278] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 3.7, 3.4, 3.3(broad), 3.1, 2.8, 2.6, 1.5(broad), 0.6.

[279]

[280] [실시예 4-c] 사슬 내 cage 구조의 생성을 위한 pH 변환 반응 (B,D 구조의 도입)

[281] 반응이 진행 중인 실시예 4-b 혼합용액에 0.36 wt% HCl 수용액을 매우 천천히 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 ℃의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 DiPhenyltetramethoxydisiloxane 5 중량부를 한번에 적가하여, 1시간 교반 후 실시예 4-a에서 제조된 촉매를 5 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, 선형구조체와는 별도로 cage 형태의 구조체가 생성되어 고분자 사슬에 도입됨을 확인 할 수 있었으며, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 일부를 적취하여 ^{29}Si-NMR 및 ^{1}H-NMR 을 통해 분석한 결과 B 구조내에 존재하는 alkoxy group의 양이 0.025 mmol/g으로 변화되어 B 와 D의 반복단위가 약 5:5 비율로 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 10,000으로 측정되었다. 또한, cage형 구조가 도입되었음에도, 고분자의 GPC 형태에서 단독 cage형 물질의 분자량 분포를 찾아볼 수 없으므로, cage구조가 연속반응을 통해 고분자 사슬에 잘 도입되었음을 확인할 수 있었다.

[282] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.5, 7.2, 3.7, 3.4, 3.3(broad), 3.1, 2.8, 2.6, 1.5(broad), 0.6. ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -82.5(broad)

[283]

[284] [실시예 4-d] B 구조내 X도입 (B,D 구조의 도입)

[285] 상기 실시예 4-c에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 실시예 4-c에서 얻어진 물질 100 중량부를 50 중량부의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 5 중량부의 증류수를 넣어 혼합용액을 제조하였다. 이후 제조된 혼합용액에 0.36 wt% HCl 10 중량부를 첨가하고 10분간 교반 후, Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하였다. 24시간 교반 후 실시예 4-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, B 구조의 X 부분에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 4와 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[286]

[287] [실시예 4-e] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[288] 상기 실시예 4-d에서 반응이 완료된 혼합물에 메틸렌크로라이드 200 중량부를

넣어, 증류수와 함께 분별 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로 녹여 -20 ℃의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

[289] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 4의 고분자가 여러 부산물 없이 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 12,000의 값을 얻을 수 있었으며, X의 n의 평균값은 4.6이었으며, Y의 n의 평균값은 4.6이었으며, 특히 화학식 4의 결과는 다음과 같다.

[290] ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -81.5(sharp), -82.5(broad)

[291]

[292] 또한, 하기 표 22에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 4에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[293] 표 22

[Table 22]

실시방법	4-b 방법적용 단량체	4-c 방법적용 단량체	4-d 방법적용 단량체	분자량(Mw)
4	ECHETMS	PTMDS	MTMS	12,000
4-1	PTMS	PTMDS	PTMS	15,000
4-2	MTMS	MTMDS	MTMS	16,000
4-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	56,000
4-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	9,500
4-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	7,500
4-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	16,000
4-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	23,000
4-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	9,500
4-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	72,000
4-10	PTMS	MTMDS	MTMS	68,000
4-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	11,000
4-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	110,000
4-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	23,000
4-14	MTMS	PTMDS	PTMS	9,500
4-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	64,000
4-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	12,000
4-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	8,000
4-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	451,000
4-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	320,000
4-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	15,000
4-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	45,000
4-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	351,000
4-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	14,000
4-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	160,000

[294] **실시예 5**: D-A-B-D 구조 복합 실세스퀴옥산 고분자의 합성

[295] D-A-B-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 방법을 이용하였으며, 상기 실시예 1과 대등한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

[296]

[297] [실시예 5-a] D구조의 과량 생성을 위한 pH 변환 반응 (B,D 구조의 도입)

[298] 반응이 진행 중인 실시예 4-b 혼합용액에 0.36 wt% HCl 수용액을 매우 천천히 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 ℃의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 Diphenyltetramethoxydisiloxane의 양을 실시예 4-b의 5배인 25 중량부로 준비하여 한번에 적가하고, 1시간 교반 후 실시예 1-a에서 제조된 촉매를 5 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 반응 완료 후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 일부를 적취하여 ^{29}Si-NMR 및 ^{1}H-NMR 을 통해 분석한 결과 B 구조내에 존재하는 alkoxy group의 양이 0.012 mmol/g으로 변화되고 B 와 D의 반복단위가 약 1:9 비율로 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 24,000으로 측정되었다. 또한, cage형 구조가 도입되었음에도, 고분자의 GPC 형태에서 단독 cage형 물질의 분자량 분포를 찾아볼 수 없으므로, cage구조가 연속반응을 통해 고분자 사슬에 잘 도입되었음을 확인할 수 있었다.

[299] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.5, 7.2, 3.7, 3.4, 3.3(broad), 3.1, 2.8, 2.6, 1.5(broad), 0.6. ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -82.5(broad)

[300]

[301] [실시예 5-b] B 구조내 X도입 (B,D 구조의 도입)

[302] 상기 실시예 5-a에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 실시예 5-a에서 얻어진 물질 100 중량부를 50 중량부의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 5 중량부의 증류수를 넣어 혼합용액을 제조하였다. 이후 제조된 혼합용액에 0.36 wt% HCl 10 중량부를 첨가하고 10분간 교반 후, Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하였다. 24시간 교반 후 실시예 4-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, B 구조의 X 부분에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 5와 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[303]

[304] [실시예 5-c] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[305] 상기 실시예 5-b에서 반응이 완료된 혼합물에 메틸렌크로라이드 200 중량부를 넣어, 증류수와 함께 분별 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된

용매에 30 중량부로 녹여 -20 ℃의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

[306] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 5의 고분자가 여러 부산물 없이 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 16,000의 값을 얻을 수 있었으며, X의 n의 평균값은 4.6이었으며, Y의 n의 평균값은 4.6이었으며, 특히 화학식 5의 결과는 다음과 같다.

[307] ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -81.5(sharp), -82.5(broad)

[308]

[309] 또한, 하기 표 23에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 5에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[310]

[311] 표 23

[Table 23]

실시방법	4-b 방법적용 단량체	4-a 방법적용 단량체	5-b 방법적용 단량체	분자량(Mw)
2	ECHETMS	PTMDS	MTMS	16,000
5-1	PTMS	PTMDS	PTMS	19,000
5-2	MTMS	MTMDS	MTMS	20,000
5-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	63,000
5-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	12,000
5-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	14,500
5-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	19,000
5-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	25,000
5-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	11,500
5-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	78,000
5-10	PTMS	MTMDS	MTMS	79,000
5-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	15,000
5-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	124,000
5-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	30,000
5-14	MTMS	PTMDS	PTMS	12,000
5-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	64,000
5-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	13,000
5-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	12,000
5-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	631,000
5-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	421,000
5-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	18,000
5-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	65,000
2-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	425,000
5-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	25,000
5-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	213,000

[312] **실시예 6**: 실세스퀴옥산 E-A-B-D 구조 복합 고분자의 합성

[313] E-A-B-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 아래의 방법을 이용하였으며, 상기 실시예 1과 대등한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

[314]

[315] [실시예 6-a] 사슬 말단 E구조의 생성

[316] 실시예 4-c 에서 얻어진 혼합물에 별도의 정제 없이 메틸렌크로라이드 20 중량부를 적가하고, 0.36 중량% HCl 수용액을 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 ℃의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 dimethyltetramethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하였다. 이때, 아직 분자구조 내에서 가수분해되지 않고 존재하던 부분들이 용매와 분리된 산성 수용액 층에서 가수분해물로 쉽게 변환되며, 생성된 별도의 반응물과 유기용매 층에서 축합되어 말단단위에 E가 도입되었다. 5시간의 교반 후, 반응의 교반을 정지하고 상온으로 반응기의 온도를 조절 하였다.

[317]

[318] [실시예 6-b] B구조 및 말단 E 구조의 X에 cage 도입

[319] 상기 실시예 6-a에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 반응이 진행 중인 실시예 6-a 혼합용액에 Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 24시간 교반 후 실시예 1-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, E 구조 말단에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 6과 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[320]

[321] [실시예 6-c] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[322] 상기 실시예 6-b에서 반응이 완료된 혼합물을 얻어낸 후, 증류수를 이용하여 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로 녹여 -20 ℃의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

[323] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 6의 고분자를 여러 부산물과 함께 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 21,000의 값을 얻을 수 있었으며, X의 n의 평균값은 4.6이었으며, Y의 n의 평균값은 4.6이었으며, 특히 화학식 6의 결과는 다음과

같다.

[324] ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$) δ -68.2, -71.8(sharp). -72.3(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -82.5(broad)

[325]

[326] 또한, 하기 표 24에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자를 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 6에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[327] 표 24

[Table 24]

실시방법	4-b 방법적용 단량체	4-c 방법적용 단량체	6-a방법적용 단량체	6-b방법적용단량체	Mw
6	ECHETMS	PTMDS	MTMDS	MAPTMS	21,000
6-1	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMDS	ECHETMS	18,000
6-2	PTMS	PTMDS	PTMDS	PTMS	19,000
6-3	MTMS	MTMDS	MTMDS	MTMS	31,000
6-4	GPTMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	63,000
6-5	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	125,000
6-6	ECHETMS	ECHETMDS	PTMDS	PTMS	18,000
6-7	ECHETMS	ECHETMDS	MTMDS	MTMS	14,000
6-8	ECHETMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	20,000
6-9	ECHETMS	ECHETMDS	MAPTMDS	MAPTMS	91,000
6-10	ECHETMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	18,000
6-11	ECHETMS	MTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	121,000
6-12	ECHETMS	GPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	80,000
6-13	ECHETMS	MAPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	112,000
6-14	PTMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	35,000
6-15	PTMS	PTMDS	MTMDS	MTMS	91,000
6-16	PTMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	45,000
6-17	PTMS	PTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	75,000
6-18	PTMS	ECHETMDS	PTMDS	PTMS	140,000
6-19	PTMS	MTMDS	PTMDS	PTMS	220,000
6-20	PTMS	GPTMDS	PTMDS	PTMS	51,000
6-21	PTMS	MAPTMDS	PTMDS	PTMS	73,000
6-22	MTMS	MTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	69,000
6-23	MTMS	MTMDS	PTMDS	PTMS	51,000
6-24	MTMS	MTMDS	GPTMDS	GPTMS	91,000
6-25	MTMS	MTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	128,000
6-26	MTMS	ECHETMDS	MTMDS	MTMS	68,000

6-27	MTMS	PTMDS	MTMDS	MTMS	45,000
6-28	MTMS	GPTMDS	MTMDS	MTMS	265,000
6-29	MTMS	MAPTMDS	MTMDS	MTMS	105,000
6-30	GPTMS	GPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	101,000
6-31	GPTMS	GPTMDS	PTMDS	PTMS	95,000
6-32	GPTMS	GPTMDS	MTMDS	MTMS	73,000
6-33	GPTMS	GPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	51,000
6-34	GPTMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	31,000
6-35	GPTMS	PTMDS	GPTMDS	GPTMS	315,000
6-36	GPTMS	MTMDS	GPTMDS	GPTMS	125,000
6-37	GPTMS	MAPTMDS	GPTMDS	GPTMS	45,000
6-38	MAPTMS	MAPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	94,000
6-39	MAPTMS	MAPTMDS	PTMDS	PTMS	35,000
6-40	MAPTMS	MAPTMDS	MTMDS	MTMS	80,000
6-41	MAPTMS	MAPTMDS	GPTMDS	GPTMS	83,000
6-42	MAPTMS	ECHETMDS	MAPTMDS	MAPTMS	74,000
6-43	MAPTMS	PTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	10,000
6-44	MAPTMS	MTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	65,000
6-45	MAPTMS	GPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	418,000

[328] 실시예 7: 실세스퀴옥산 A-B-A-D 구조 복합 고분자의 합성

[329] 합성단계는 아래와 같이, 연속가수분해 및 축합을 단계적으로 진행하였으며, 상기 실시예 1과 같은 방법을 코팅 조성물을 제조하였다.

[330]

[331] [실시예 7-a] 촉매의 제조

[332] 염기도 조절을 위하여, Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 25 중량% 수용액에 10 중량% Potassium hydroxide (KOH) 수용액을 혼합하여 촉매 1a를 준비하였다.

[333]

[334] [실시예 7-b] 선형 실세스퀴옥산 합성 (A 전구체)

[335] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 5 중량부, 테트라하이드로퓨란 15 중량부, 상기 실시예 7-a에서 제조된 촉매 1 중량부를 적가하고, 1시간 동안 상온에서 교반 한 후, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane 20 중량부를 적가하고, 다시

테트라하이드로류란을 15 중량부 적가하여 5시간 추가 교반 하였다. 교반 중의 혼합용액을 적취하여, 두 차례 세정하는 것으로 촉매와 불순물을 제거하고 필터한 후, IR 분석을 통하여 말단기에 생성된 SI-OH 관능기를 확인할 수 있었으며(3200 cm^{-1}), 분자량을 측정한 결과, 선형구조의 실세스퀴옥산이 6,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었다.

[336]

[337] [실시예 7-c] 선형 실세스퀴옥산 구조의 합성 (A-B전구체의 합성)

[338] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 5 중량부, 테트라하이드로퓨란 40 중량부, 상기 실시예 7-a에서 제조된 촉매 0.5 중량부를 적가하고, 1시간 동안 상온에서 교반 한 후, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane 10 중량부를 적가하고, 다시 테트라하이드로류란을 20 중량부 적가하여 2시간 추가 교반 하였다. 교반 중의 혼합용액을 적취하여, 두 차례 세정하는 것으로 촉매와 불순물을 제거하고 필터한 후, ^{1}H-NMR 분석을 통하여 잔존하는 alkoxy group이 0.1 mmol/g 이하로 잔존하고 있는 선형 실세스퀴옥산을 얻어 내었고, 이는 이후 cage를 연속반응으로 도입하는데 이용되는 부분이다. 선형 구조의 형태 분석은 XRD 분석을 통해 전체적인 구조가 선형구조체임을 확인하였다. 분자량을 측정한 결과, 선형구조의 실세스퀴옥산이 8,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었다.

[339]

[340] [실시예 7-d] 선형 실세스퀴옥산 구조의 합성 (A-B-A전구체의 합성)

[341] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 5 중량부, 테트라하이드로퓨란 5 중량부, 제조된 실시예 7-a 촉매를 10 중량부를 적가하고, 1시간 동안 상온에서 교반 한 후, 실시예 7-b 전구체와 7-c 전구체를 20 중량부씩 각각 적가하고, 다시 테트라하이드로류란을 10 중량부 적가하여 24시간 추가 교반 하였다. 교반 중의 혼합용액을 적취하여, 두 차례 세정하는 것으로 촉매와 불순물을 제거하고 필터 한 후, IR 분석을 통하여 말단기에 생성된 SI-OH 관능기를 확인할 수 있었으며(3200 cm^{-1}), 분자량을 측정한 결과, 선형구조의 실세스퀴옥산이 15,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었다.

[342] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 3.7, 3.4, 3.3(broad), 3.1, 2.8, 2.6, 1.5(broad), 0.6.

[343]

[344] [실시예 7-e] 연속적 cage 구조의 생성 (D 구조의 도입)

[345] 상기 실시예 7-d 혼합용액에 0.36 중량% HCl 수용액을 매우 천천히 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 ℃의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 Diphenyltetramethoxydisiloxane 5 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 1시간 교반 후 실시예 7-a에서 제조된 촉매를 7 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, 선형고분자와는 별도로 alkoxy가 열려있는 D구조의 전구체가 형성된다. 소량의

샘플을 적취하여, H-NMR과 IR로 분석하여 methoxy의 잔존율을 확인한 후, 잔존율이 10% 일 때, 0.36 중량% HCl 수용액을 10 중량부 천천히 적가하여, pH를 산성으로 조절해 주었다. 이후 Phenyltrimethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하여 15분간 교반 후, 1-a에서 제조된 촉매 20 중량부를 첨가하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 확인결과 고분자내에 cage 형태의 고분자가 생성됨을 확인 할 수 있었다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합 교반 이후, 일부를 적취하여 ^{29}Si-NMR을 통해 분석한 결과 phenyl기를 이용해 도입된 구조의 분석피크가 날카로운 형태의 2개로 나타나고 별도로 잔존하는 부산물 없이 화학식 7과 같은 고분자가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 18,000으로 측정되었다.

[346] ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$) δ -68.2, -72.3(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -82.5(broad)

[347]

[348] [실시예 7-f] B 구조내 X도입 (A-B-A-D구조의 완성)

[349] 상기 실시예 7-e에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 실시예 7-e에서 얻어진 물질 100 중량부를 50 중량부의 테트라하이드로퓨란에 녹인후, 5 중량부의 증류수를 넣어 혼합용액을 제조하였다. 이후 제조된 혼합용액에 0.36 wt% HCl 10 중량부를 첨가하고 10분간 교반 후, Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하였다. 24시간 교반 후 실시예 7-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, B 구조의 X 부분에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 7과 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[350]

[351] [실시예 7-g] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[352] 상기 실시예 7-f에서 반응이 완료된 혼합물에 메틸렌크로라이드 200 중량부를 넣어, 증류수함께 분별 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로 녹여 -20 ℃의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

[353] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 7의 고분자가 여러 부산물 없이 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이

Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 24,000의 값이었으며, X의 n의 평균값은 4.6이었으며, Y의 n의 평균값은 4.6이었다.

[354]

[355] 또한, 하기 표 25에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자를 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 7에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[356] 표 25

[Table 25]

실시방법	7-b,c 방법적용 단량체	7-e 방법적용 단량체	7-f 방법적용 단량체	분자량(Mw)
7	ECHETMS	PTMDS	MTMS	24,000
7-1	PTMS	PTMDS	PTMS	11,000
7-2	MTMS	MTMDS	MTMS	13,000
7-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	23,000
7-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	14,500
7-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	12,500
7-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	53,000
7-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	11,000
7-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	9,000
7-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	48,000
7-10	PTMS	MTMDS	MTMS	90,000
7-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	32,000
7-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	150,000
7-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	17,000
7-14	MTMS	PTMDS	PTMS	38,500
7-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	15,000
7-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	17,000
7-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	6,000
7-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	18,000
7-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	457,000
7-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	16,000
7-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	97,000
7-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	951,000
7-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	15,000
7-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	12,000

[357] **실시예 8**: D-A-B-A-D 구조 복합 실세스퀴옥산 고분자의 합성

[358] D-A-B-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 실시예를 이용하였으며, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

[359]

[360] [실시예 8-a] D구조의 과량 생성을 위한 pH 변환 반응

[361] 반응이 진행 중인 실시예 7-d 혼합용액에 0.36 wt% HCl 수용액을 매우 천천히 15 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 ℃의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 Diphenyltetramethoxydisiloxane의 양을 실시예 7-e의 5배인 25 중량부로 준비하여 한번에 적가하고, 1시간 교반 후 실시예 7-a에서 제조된 촉매를 20 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 반응 완료 후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 일부를 적취하여 ^{29}Si-NMR 및 ^{1}H-NMR 을 통해 분석한 결과 B 구조내에 존재하는 alkoxy group의 양이 0.006 mmol/g으로 변화되고 B 와 D의 반복단위가 약 5:5 비율로 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 32,000으로 측정되었다. 또한, cage형 구조가 도입되었음에도, 고분자의 GPC 형태에서 단독 cage형 물질의 분자량 분포를 찾아볼 수 없으므로, cage구조가 연속반응을 통해 고분자 사슬에 잘 도입되었음을 확인할 수 있었다.

[362] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.5, 7.2, 3.7, 3.4, 3.3(broad), 3.1, 2.8, 2.6, 1.5(broad), 0.6. ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -82.5(broad)

[363]

[364] [실시예 8-b] B 구조내 X도입

[365] 상기 실시예 8-a에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 실시예 8-a에서 얻어진 물질 100 중량부를 50 중량부의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 5 중량부의 증류수를 넣어 혼합용액을 제조하였다. 이후 제조된 혼합용액에 0.36 wt% HCl 10 중량부를 첨가하고 10분간 교반 후, Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하였다. 24시간 교반 후 실시예 7-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, B 구조의 X 부분에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 8와 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[366]

[367] [실시예 8-c] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[368] 상기 실시예 8-b에서 반응이 완료된 혼합물에 메틸렌크로라이드 200 중량부를 넣어, 증류수와 함께 분별 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된

용매에 30 중량부로 녹여 -20 ℃의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

[369] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 1의 고분자가 여러 부산물 없이 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 36,000의 값을 얻을 수 있었으며, X의 n의 평균값은 4.6이었으며, Y의 n의 평균값은 4.6이었으며, 특히 화학식 8의 결과는 다음과 같다.

[370] ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -81.5(sharp), -82.5(broad)

[371]

[372] 또한, 하기 표 26에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 8에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[373] 표 26

[Table 26]

실시방법	7-b,c 방법적용 단량체	8-a 방법적용 단량체	8-b 방법적용 단량체	분자량(Mw)
8	ECHETMS	PTMDS	MTMS	36,000
8-1	PTMS	PTMDS	PTMS	14,000
8-2	MTMS	MTMDS	MTMS	18,000
8-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	27,000
8-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	19,500
8-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	19,500
8-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	58,000
8-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	19,000
8-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	12,000
8-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	53,000
8-10	PTMS	MTMDS	MTMS	113,000
8-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	42,000
8-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	173,000
8-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	19,000
8-14	MTMS	PTMDS	PTMS	45,000
8-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	32,000
8-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	34,000
8-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	12,000
8-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	24,000
8-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	486,000
8-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	32,000
8-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	181,000
8-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	981,000
8-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	21,000
8-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	20,000

[374]

[375] **실시예 9**: 실세스퀴옥산 E-A-B-A-D 구조 복합 고분자의 합성

[376] E-A-B-A-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 실시예를

이용하였으며, 상기 실시예 1과 대등한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

[377]

[378] [실시예 9-a] 사슬 말단 E구조의 생성

[379] 실시예 7-g 에서 얻어진 혼합물에 별도의 정제 없이 메틸렌크로라이드 20 중량부를 적가하고, 0.36 중량% HCl 수용액을 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 ℃의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 dimethyltetramethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하였다. 이때, 아직 분자구조 내에서 가수분해되지 않고 존재하던 부분들이 용매와 분리된 산성 수용액 층에서 가수분해물로 쉽게 변환되며, 생성된 별도의 반응물과 유기용매 층에서 축합되어 말단단위에 E가 도입되었다. 5시간의 교반 후, 반응의 교반을 정지하고 상온으로 반응기의 온도를 조절 하였다.

[380]

[381] [실시예 9-b] B구조 및 말단 E 구조의 X에 cage 도입

[382] 상기 실시예 9-a에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 반응이 진행 중인 실시예 9-a 혼합용액에 Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 24시간 교반 후 실시예 7-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, E 구조 말단에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 9과 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[383]

[384] [실시예 9-c] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[385] 상기 실시예 9-b에서 반응이 완료된 혼합물을 얻어낸 후, 증류수를 이용하여 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로 녹여 -20 ℃의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

[386] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 9의 고분자를 여러 부산물과 함께 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 28,000의 값을 얻을 수 있었으며, X의 n의 평균값은

4.6이었으며, Y의 n의 평균값은 4.6이었다.

[387]

[388] 또한, 하기 표 27에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자를 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 9에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[389] 표 27

[Table 27]

실시방법	7-b,c 방법적용 단량체	7-e 방법적용 단량체	9-a방법적용 단량체	9-b방법적용단량체	Mw
9	ECHETMS	PTMDS	MTMDS	MAPTMS	28,000
9-1	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMDS	ECHETMS	24,000
9-2	PTMS	PTMDS	PTMDS	PTMS	21,000
9-3	MTMS	MTMDS	MTMDS	MTMS	36,000
9-4	GPTMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	62,000
9-5	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	153,000
9-6	ECHETMS	ECHETMDS	PTMDS	PTMS	24,000
9-7	ECHETMS	ECHETMDS	MTMDS	MTMS	19,000
9-8	ECHETMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	26,000
9-9	ECHETMS	ECHETMDS	MAPTMDS	MAPTMS	99,000
9-10	ECHETMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	21,000
9-11	ECHETMS	MTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	142,000
9-12	ECHETMS	GPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	70,000
9-13	ECHETMS	MAPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	72,000
9-14	PTMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	15,000
9-15	PTMS	PTMDS	MTMDS	MTMS	51,000
9-16	PTMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	85,000
9-17	PTMS	PTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	95,000
9-18	PTMS	ECHETMDS	PTMDS	PTMS	160,000
9-19	PTMS	MTMDS	PTMDS	PTMS	240,000
9-20	PTMS	GPTMDS	PTMDS	PTMS	56,000
9-21	PTMS	MAPTMDS	PTMDS	PTMS	71,000
9-22	MTMS	MTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	81,000
9-23	MTMS	MTMDS	PTMDS	PTMS	63,000
9-24	MTMS	MTMDS	GPTMDS	GPTMS	121,000
9-25	MTMS	MTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	153,000
9-26	MTMS	ECHETMDS	MTMDS	MTMS	82,000

9-27	MTMS	PTMDS	MTMDS	MTMS	63,000
9-28	MTMS	GPTMDS	MTMDS	MTMS	310,000
9-29	MTMS	MAPTMDS	MTMDS	MTMS	125,000
9-30	GPTMS	GPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	97,000
9-31	GPTMS	GPTMDS	PTMDS	PTMS	45,000
9-32	GPTMS	GPTMDS	MTMDS	MTMS	61,000
9-33	GPTMS	GPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	52,000
9-34	GPTMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	37,000
9-35	GPTMS	PTMDS	GPTMDS	GPTMS	365,000
9-36	GPTMS	MTMDS	GPTMDS	GPTMS	85,000
9-37	GPTMS	MAPTMDS	GPTMDS	GPTMS	75,000
9-38	MAPTMS	MAPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	144,000
9-39	MAPTMS	MAPTMDS	PTMDS	PTMS	85,000
9-40	MAPTMS	MAPTMDS	MTMDS	MTMS	60,000
9-41	MAPTMS	MAPTMDS	GPTMDS	GPTMS	53,000
9-42	MAPTMS	ECHETMDS	MAPTMDS	MAPTMS	12,000
9-43	MAPTMS	PTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	10,000
9-44	MAPTMS	MTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	32,000
9-45	MAPTMS	GPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	231,000

[390] [실험]

[391] PC, PET 및 PMMA 투명기판에 상기 실시예 1 내지 9에서 제조한 코팅 조성물을 코팅하고, 경화시켜 표면특성을 측정하였다.

[392]

[393] - 표면경도측정 : 일반적으로 연필경도법(JIS 5600-5-4)은 일반적으로 500 g 하중으로 평가하는데 이보다 가혹조건인 1 kgf 하중으로 코팅면에 45도 각도로 연필을 매초 0.5 mm의 속도로 수평으로 3 mm 이동해서 코팅막을 긁어서 긁힌 흔적으로 평가하였다. 5회 실험으로 2회 이상 긁힌 흔적이 확인되지 않으면 상위의 경도의 연필을 선택하고 , 긁힌 흔적이 2회 이상 되면 연필을 선정하고 그 연필경도보다 한단 하위의 연필경도가 해당 코팅막의 연필경도로 평가하여 하기 표 28에 나타내었다. 평가 결과는 10 um 이상의 코팅 두께에서 기판 종류에 상관없이 유리수준의 9H 경도를 확인하였다.

[394] 표 28

[Table 28]

실시예(코팅두께 10 um)	PET		PC		PMMA	
	코팅 전	코팅 후	코팅 전	코팅 후	코팅전	코팅 후
실시예 1의 광경화코팅조성물	2B	9H	6B	9H	2H	9H
실시예 2의 열경화코팅조성물		9H		9H		9H
실시예 3의 광경화코팅조성물		9H		9H		9H
실시예 4의 열경화코팅조성물		9H		9H		9H
실시예 5의 광경화코팅조성물		9H		9H		9H
실시예 6의 열경화코팅조성물		9H		9H		9H
실시예 6의 고분자자체코팅조성물		9H		9H		9H
실시예 7의 열경화코팅조성물		9H		9H		9H
실시예 8의 광경화코팅조성물		9H		9H		9H
실시예 9의 열경화코팅조성물		9H		9H		9H

[395] - 신뢰성 평가 : 85%, 85℃ 신뢰성 챔버에 240시간 보관하고 휨 특성 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 29에 나타내었다.

[396] 휨평가 기준은 신뢰성 평가전 ±0.1 mm이내, 신뢰성평가 후 ±0.3 mm 이내이다.

[397] 평가 결과는 PET, PC, PMMA 모든 기재에 있어서 우수하였다.

[398] 표 29

[Table 29]

실시예(코팅두께 10 um)YI(ASTMD1925)	PET		PC		PMMA	
	코팅전	코팅후	코팅전	코팅후	코팅전	코팅후
실시예 1-1의 광경화코팅조성물	0.38	-0.11	-0.15	0.04	0.14	0.22
실시예 2-2의 열경화코팅조성물		-0.11		0.04		0.21
실시예 3-3의 광경화코팅조성물		-0.10		0.03		0.20
실시예 4-4의 열경화코팅조성물		-0.11		0.05		0.18
실시예 5-5의 광경화코팅조성물		-0.11		0.04		0.17
실시예 6의 열경화코팅조성물		-0.05		0.02		0.15
실시예 6의 고분자자체코팅조성물		-0.14		0.06		0.18
실시예 7-7의 열경화코팅조성물		-0.11		0.05		0.19
실시예 8-8의 광경화코팅조성물		-0.11		0.04		0.18
실시예 9-9의 열경화코팅조성물		-0.09		0.05		0.18

[399] - Scratch test 측정: Steel wool #0000을 1 kgf로 400회 평가 Steel wool에 의한 마모 평가법(JIS K5600-5-9)은 1kg 정도 무게의 쇠망치의 선단에 #0000의 Steel wool을 감아서 15회 왕복 시험편을 문지르고 그 헤이즈를 값을 측정하는데 이보다 가혹한 조건인 400회 시험편을 문지르고 헤이즈 측정 및 현미경으로 육안 평가 진행하였으며, 실시예 6의 광경화성 코팅 조성물에 대한 결과는 하기 표 30에 나타내었다. 표 30에 기재되지 않았지만 본 발명의 다른 실시예의 코팅 조성물들은 코팅두께가 5 um 이상의 코팅에서는 표면에 발생되는 스크래치에 대한 내성이 우수한 것을 확인하였다.

[400]

[401] - 접착력 평가(JIS K5600-5-6) : 코팅막을 1-5 mm간격으로 컷터날로 긁어서 그 위에 셀로판테이프를 붙이고 붙인 테입을 잡아당겼을 때 이탈된 갯수로 접착성 판단하는데 이때 컷터날로 100개의 칸을 만들어 100개 중 떨어지는 개수로 접착성 판단 시행하였으며, 실시예 6의 광경화성 코팅 조성물에 대한 결과는 하기 표 30에 나타내었다. 표기는 100개중 떨어지지 않은 개수로 "(떨어지지 않은 개수/100)"로 표기 예제로 100개가 떨어지지 않으면 "(100/100)"로 표기 하였다. 접착성은 매우 우수한 것을 확인하였다. 표 30에 기재되지 않았지만 본 발명의 다른 실시예의 코팅 조성물들은 평가결과 접착성은 매우 우수한 것을 확인하였다.

[402] 표 30

[Table 30]

평가항목		PET		PC		PMMA	
		코팅전	코팅후	코팅전	코팅후	코팅전	코팅후
코팅두께		-	10㎛	-	10㎛	-	10㎛
접착력		-	pass(100/100)	-	pass(100/100)	-	pass(100/100)
투과율(%)	UV-vis-400nm	91.0	91.7	89.2	88.5	90.4	89.5
	UV-vis-450nm	91.5	93.1	90.1	90.2	91.5	91.2
	UV-vis-500nm	92.4	93.8	91.4	91.6	91.9	91.6
Scrath test(Steel wool, $1kg_f$하중,400회)		Fail	pass	Fail	pass	Fail	pass
Haze(%)		0.15	0.14	0.15	0.12	0.05	0.03

[403] 상기 표 30에 나타난 바와 같이 본 발명의 표면강화 투명기판은 매우 우수한 표면경도와 광학적 특성을 보일 뿐만 아니라 기타 물성에 있어서도 동시에 우수함을 확인할 수 있다.

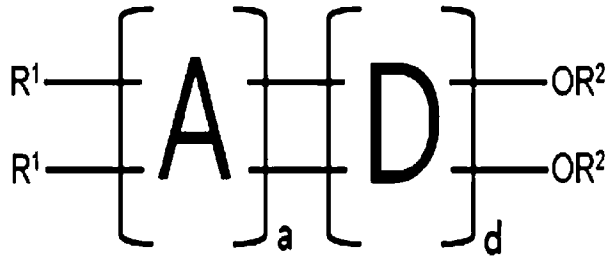
산업상 이용가능성

[404] 본 발명에 따른 표면강화 투명기판은 특정구조의 실세스퀴옥산 복합 고분자의 경화체를 코팅층으로 포함함으로써 투명기판의 표면경도를 현저히 개선하고, 동시에 내지문성, 내스크레치성, 내오염성, 내열성, 투과도 및 헤이즈 특성이 향상되어 전자제품의 윈도우 커버기판, 보호필름 또는 보호판에 매우 유용하게 사용할 수 있다.

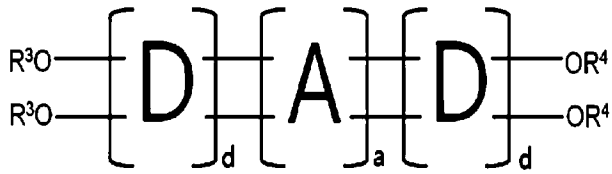
청구범위

[청구항 1] 투명기판 위에 하기 화학식 1 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자의 경화물이 적층된 것을 특징으로 하는 표면강화 투명기판:

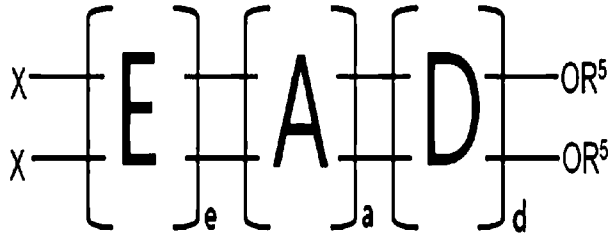
[화학식 1]



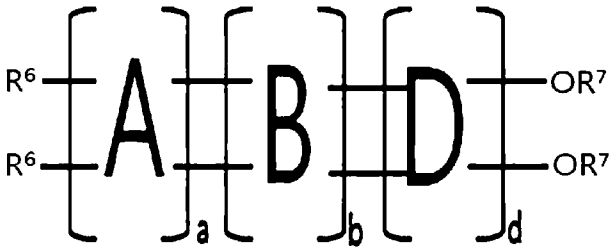
[화학식 2]



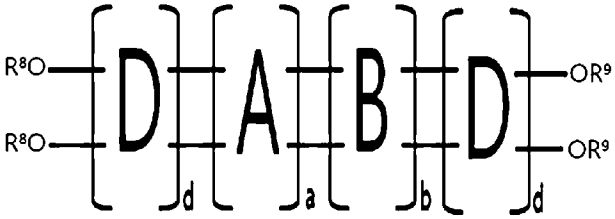
[화학식 3]



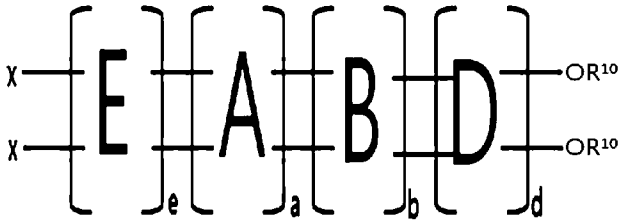
[화학식 4]



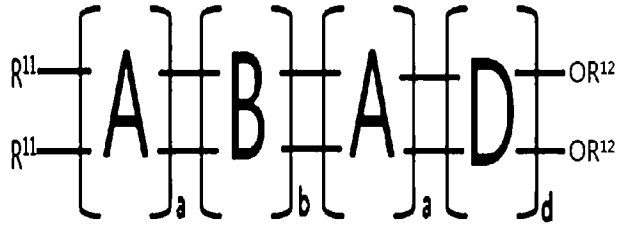
[화학식 5]



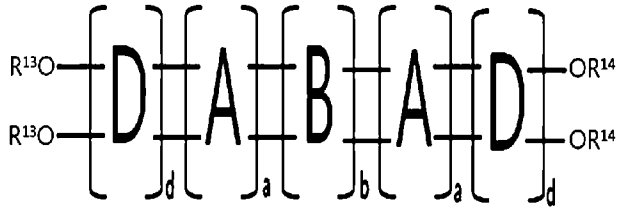
[화학식 6]



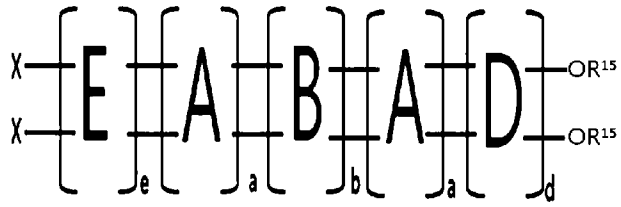
[화학식 7]



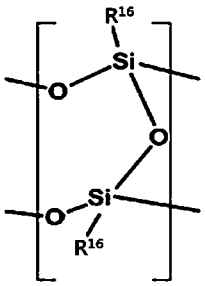
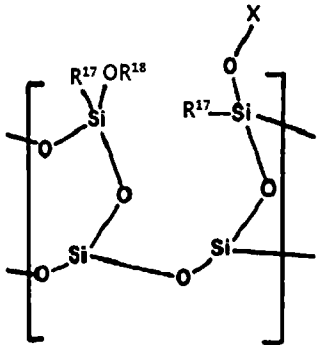
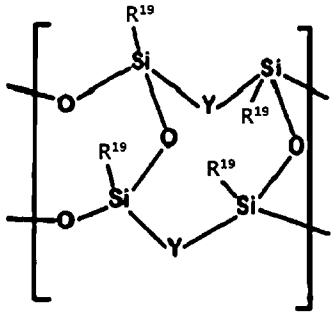
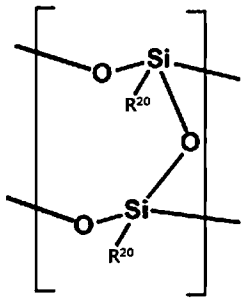
[화학식 8]



[화학식 9]



상기 화학식 1 내지 9에서,

A는  이고, B는  이고, D는  이고, E는  이며,

Y는 각각 독립적으로 O, NR^{21} 또는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]$이며, 적어도 하나는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]$이며,

X는 각각 독립적으로 R^{22} 또는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]$이고, 적어도 하나는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]$이고,

R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 중수소, 할로겐, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 C_1~C_{40}의 알킬기; C_2~C_{40}의 알케닐기; C_1~C_{40}의 알콕시기; C_3~C_{40}의 시클로알킬기; C_3~C_{40}의 헤테로시클로알킬기; C_6~C_{40}의 아릴기; C_3~C_{40}의 헤테로아릴기; C_3~C_{40}의 아르알킬기; C_3~C_{40}의 아릴옥시기; 또는 C_3~C_{40}의 아릴사이올기이며,

a 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이고,

b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이며,

e는 각각 독립적으로 1 또는 2이며,

n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

a는 3 내지 1000이고, b는 1 내지 500, d는 1 내지 500인 것을 특징으로 하는 표면강화 투명기판.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

d는 2 내지 100인 것을 특징으로 하는 표면강화 투명기판.

[청구항 4] 제1항에 있어서,

n 값의 평균이 4 내지 5인 것을 특징으로 하는 표면강화 투명기판.

[청구항 5] 제1항에 있어서,

상기 실세스퀴옥산 복합 고분자의 중량평균분자량이 1,000 내지 1,000,000인 것을 특징으로 하는 표면강화 투명기판.

[청구항 6] 제1항에 있어서,

상기 투명기판은 500 ㎚ 파장의 광원에서 투과율이 적어도 80 % 이상인 것을 특징으로 하는 표면강화 투명기판.

[청구항 7] 제1항에 있어서,

상기 기판은 COC(Cyclic olefin copolymer), PAc(Polyacrylate), PC(Polycarbonate), PE(Polyethylene), PEEK (Polyetheretherketone), PEI(Polyetherimide), PEN(Polyethylenenaphthalate), PES(Polyethersulfone), PET(Polyethyleneterephtalate), PI(Polyimide), PO(Polyolefin), PMMA(Polymethylmethacrylate), PSF(Polysulfone), PVA(Polyvinylalcohol), PVCi(Polyvinylcinnamate),

TAC(Triacetylcellulose), 폴리실리콘(Poly Silicone),
폴리우레탄(Polyurethane) 및 에폭시 수지(Epoxy Resin)로 이루어진
군으로부터 선택되는 소재의 기판인 것을 특징으로 하는 표면강화
투명기판.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 기판은 2종 이상의 플라스틱 소재를 공압출하여 형성한 것을
특징으로 하는 표면강화 투명기판.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 경화물의 두께는 0.01 내지 500 um인 것을 특징으로 하는
표면강화 투명기판.

[청구항 10] 화학식 1 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 실세스퀴옥산 복합
고분자를 포함하는 코팅 조성물을 투명기판 위에 코팅하고
경화시키는 것을 특징으로 하는 투명기판의 표면강화방법.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 코팅 조성물은 무용제 타입인 것을 특징으로 하는
투명기판의 표면강화방법.

[청구항 12] 제10항에 있어서,
제1항에 따른 실세스퀴옥산 복합 고분자;
개시제; 및
유기용매;
를 포함하는 것을 특징으로 투명기판의 표면강화방법.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 실세스퀴옥산 복합 고분자가 코팅 조성물 100 중량부에
대하여 5 내지 90 중량부인 것을 특징으로 투명기판의
표면강화방법.

[청구항 14] 제1항 기재의 표면강화 투명기판을 포함하는 전자제품.

[청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 전자제품은 스마트폰, 테블릿 PC, 노트북 PC,
AIO(All-In-One) PC, LCD 모니터, TV, 광고판 또는 터치패널,
기판의 유연성을 요구하는 플렉시블 스마트 기기인 것을 특징으로
전자제품.

[청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 표면강화 투명기판은 윈도우 커버 기판 또는 보호필름으로
사용되는 것을 특징으로 전자제품.

[청구항 17] 제1항 기재의 표면강화 투명기판을 포함하는 보호판.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/001971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 7/04(2006.01)i, C08G 77/04(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i, C09D 183/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 7/04; G09F 9/00; B32B 7/02; C08L 83/04; C08K 5/5415; C08L 1/02; B32B 27/08; B32B 27/18; G02B 5/02; C08G 77/04; C08J 5/00; C09D 183/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: silsesquioxane, transparent substrate, lamination, surface-strengthening

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0110018 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 08 October 2013 See abstract; claims 1, 3, 12, 15, 16; and paragraphs [0003], [0022], [0049], [0053].	1-17
A	KR 10-2013-0003491 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 09 January 2013 See abstract; claims 1-3, 12, 18; and paragraph [0028].	1-17
A	KR 10-2013-0016069 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 14 February 2013 See abstract; and claims 1, 2, 14, 15.	1-17
A	KR 10-2013-0081576 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 17 July 2013 See abstract; and claims 1, 3, 10, 11.	1-17
A	KR 10-2013-0118069 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 29 October 2013 See abstract; and claims 1, 20.	1-17
A	KR 10-2008-0007118 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD) 17 January 2008 See abstract; and claim 1.	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 JUNE 2015 (05.06.2015)	**05 JUNE 2015 (05.06.2015)**
Name and mailing address of the ISA/**KR** Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

International application No.
PCT/KR2015/001971

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0110018 A	08/10/2013	CN 104220531 A	17/12/2014
		TW 201343791 A	01/11/2013
		WO 2013-147443 A1	03/10/2013
KR 10-2013-0003491 A	09/01/2013	JP 2013-015811 A	24/01/2013
		US 2013-0004700 A1	03/01/2013
KR 10-2013-0016069 A	14/02/2013	CN 103732689 A	16/04/2014
		JP 2014-529631 A	13/11/2014
		US 2014-0135413 A1	15/05/2014
		WO 2013-019040 A2	07/02/2013
		WO 2013-019040 A3	13/06/2013
KR 10-2013-0081576 A	17/07/2013	CN 103192558 A	10/07/2013
		JP 2013-143130 A	22/07/2013
		TW 201334976 A	01/09/2013
		US 2013-0177748 A1	11/07/2013
KR 10-2013-0118069 A	29/10/2013	CN 104105598 A	15/10/2014
		KR 10-1397707 B1	22/05/2014
		KR 10-2014-0046435 A	18/04/2014
		TW 201336682 A	16/09/2013
		US 2014-0050909 A1	20/02/2014
		WO 2013-111990 A1	01/08/2013
KR 10-2008-0007118 A	17/01/2008	CN 101104326 A	16/01/2008
		CN 101104326 B	17/08/2011
		JP 04920513 B2	18/04/2012
		JP 2008-037101 A	21/02/2008
		TW 200804082 A	16/01/2008
		TW I394660 B	01/05/2013

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/001971

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 7/04(2006.01)i, C08G 77/04(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i, C09D 183/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08J 7/04; G09F 9/00; B32B 7/02; C08L 83/04; C08K 5/5415; C08L 1/02; B32B 27/08; B32B 27/18; G02B 5/02; C08G 77/04; C08J 5/00; C09D 183/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 실세스퀴옥산, 투명기판, 적층, 표면강화

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0110018 A (주식회사 동진쎄미켐) 2013.10.08 요약; 청구항 1, 3, 12, 15, 16; 및 단락 [0003], [0022], [0049], [0053] 참조.	1-17
A	KR 10-2013-0003491 A (삼성디스플레이 주식회사) 2013.01.09 요약; 청구항 1-3, 12, 18; 및 단락 [0028] 참조.	1-17
A	KR 10-2013-0016069 A (주식회사 동진쎄미켐) 2013.02.14 요약; 및 청구항 1, 2, 14, 15 참조.	1-17
A	KR 10-2013-0081576 A (삼성디스플레이 주식회사) 2013.07.17 요약; 및 청구항 1, 3, 10, 11 참조.	1-17
A	KR 10-2013-0118069 A (제일모직주식회사) 2013.10.29 요약; 및 청구항 1, 20 참조.	1-17
A	KR 10-2008-0007118 A (신닛테츠가가쿠 가부시키가이샤) 2008.01.17 요약; 및 청구항 1 참조.	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2015년 06월 05일 (05.06.2015)	2015년 06월 05일 (05.06.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
장봉호
전화번호 +82-42-481-3353

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/001971

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0110018 A	2013/10/08	CN 104220531 A	2014/12/17
		TW 201343791 A	2013/11/01
		WO 2013-147443 A1	2013/10/03
KR 10-2013-0003491 A	2013/01/09	JP 2013-015811 A	2013/01/24
		US 2013-0004700 A1	2013/01/03
KR 10-2013-0016069 A	2013/02/14	CN 103732689 A	2014/04/16
		JP 2014-529631 A	2014/11/13
		US 2014-0135413 A1	2014/05/15
		WO 2013-019040 A2	2013/02/07
		WO 2013-019040 A3	2013/06/13
KR 10-2013-0081576 A	2013/07/17	CN 103192558 A	2013/07/10
		JP 2013-143130 A	2013/07/22
		TW 201334976 A	2013/09/01
		US 2013-0177748 A1	2013/07/11
KR 10-2013-0118069 A	2013/10/29	CN 104105598 A	2014/10/15
		KR 10-1397707 B1	2014/05/22
		KR 10-2014-0046435 A	2014/04/18
		TW 201336682 A	2013/09/16
		US 2014-0050909 A1	2014/02/20
		WO 2013-111990 A1	2013/08/01
KR 10-2008-0007118 A	2008/01/17	CN 101104326 A	2008/01/16
		CN 101104326 B	2011/08/17
		JP 04920513 B2	2012/04/18
		JP 2008-037101 A	2008/02/21
		TW 200804082 A	2008/01/16
		TW I394660 B	2013/05/01