



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0023868
(43) 공개일자 2015년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) C08L 83/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2015-7001852
(22) 출원일자(국제) 2013년02월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년01월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/026570
(87) 국제공개번호 WO 2014/003827
국제공개일자 2014년01월03일
(30) 우선권주장
61/666,019 2012년06월29일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
라쏘어 지텐드라 에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
진달 카란
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
샤르마 암부이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 실세스퀴옥산-유사 입자

(57) 요약

폴리하이드로실록산 및 수용성 염기를 사용하여 실세스퀴옥산-유사 입자를 제조하는 방법이 본 명세서에 기술된다. 실세스퀴옥산-유사 입자는 평균 입자 직경이 100 마이크로미터 미만이고, 이들 입자에는 -OH 결합이 실질적으로 없다. 일 실시 형태에서, 실세스퀴옥산-유사 입자는 필름에 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

-OH 결합이 실질적으로 없는 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자를 포함하며, 상기 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자의 적어도 일부는 평균 입자 직경이 100 마이크로미터 미만인, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자의 적어도 일부는 평균 입자 직경이 100 나노미터 미만인, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항의 조성물을 포함하는, 필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 필름은 소수성인, 필름.

청구항 5

제1항 또는 제2항의 조성물을 포함하는, 복합체.

청구항 6

복수의 입자의 제조 방법으로서,

용액, 수용성 염기, 및 폴리하이드로실록산을 제공하는 단계; 및

상기 용액의 존재 하에서 상기 폴리하이드로실록산을 상기 수용성 염기와 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 폴리하이드로실록산을 상기 수용성 염기와 접촉시킬 때 열을 가하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 폴리하이드로실록산은 폴리메틸하이드로실록산, 폴리에틸하이드로실록산, 폴리프로필하이드로실록산, 폴리부틸하이드로실록산, 폴리벤질하이드로실록산, 메틸하이드로젠 사이클로실록산, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용액은 극성 유기 용매인, 방법.

청구항 10

수용성 염기와 폴리하이드로실록산으로부터 유도된 입자를 포함하는, 조성물.

명 세 서

기술 분야

[0001] 실세스퀴옥산-유사 입자의 조성물 및 물품과 함께 실세스퀴옥산-유사 입자의 제조 방법이 기술된다.

배경 기술

[0002] 최근, 다수의 매력적인 품질로 인해 소수성 필름 및 코팅이 상당한 주목을 받고 있다. 고도로 소수성인 표면은 현실적으로 인식되어 왔는데, 아마도 가장 일반적으로는 연잎 상에서 그리고 또한 매미 날개 상에서 인식되어 왔다. 소수성 특성 때문에, 연잎은 물방울이 그의 표면을 굴러떨어짐에 따라 먼지 입자(dust particle) 및 부

스러기(debris)를 씻어냄으로써 자기-세정(self-cleaning)이 가능하다. 이러한 자기-세정 능력은 다수의 현대적 응용에서 바람직하다.

[0003] 이러한 고도로 소수성인 표면을 달성하기 위하여, 소수성 입자들이 코팅 및 필름에 첨가되어 소수성을 부여할 뿐만 아니라 코팅 또는 필름의 기계적 특성을 개선 및/또는 향상시킨다.

[0004] 소수성 입자들의 한 부류는 소수성 실리카 또는 실리카-유사 입자들이다. 일반적으로, 소수성 실리카 입자들은, 먼저 발열(pyrogenic) 또는 침전 방법에 의해 실리카 입자들을 생성하고 이어서 이들 실리카 입자를 적절한 소수성 기, 예컨대 유기규소 또는 유기할로게노실란 화합물로 작용화함으로써 제조된다. 예를 들어, 미국 특허 제3,677,784호 (니체(Nitzsche) 등); 제4,191,587호 (크라텔(Kratel) 등); 및 미국 특허 출원 공개 제 2009/0298982호 (마이어(Meyer) 등)를 참조한다. 유기적으로 개질된 실리카 입자들을 제조하는 다른 방법이 아르키리바(Arkhireeva) 등에 의해 문헌[J. Mater. Chem., 2003, 13, 3122-3127]에 개시되어 있는데, 이 문헌은 졸-겔 공정을 이용한 실세스퀴옥산 나노입자들의 합성을 개시하고 있다. 이러한 합성에서는, 시드(seed)로서 사용된 규산나트륨을 유기트라이알콕시실란 전구체와 배합하여 실세스퀴옥산 나노입자들을 형성한다.

발명의 내용

[0005] 유기-규소 하이브리드 입자(organic-silicon hybrid particle)들을 제조하는 대안적인 방법을 찾고자 하는 요구가 있다. 일 실시 형태에서, 본 방법은 간단하고/하거나 비용 효과적인 대안이다. 또한, 더 적은 -OH 기를 갖는 유기-규소 하이브리드 입자를 가지고자 하는 요구가 있을 수 있다.

[0006] 일 태양에서, -OH 결합이 실질적으로 없는 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자를 포함하는 조성물이 기술되는데, 상기 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자의 적어도 일부는 평균 입자 직경이 100 마이크로미터 미만이다.

[0007] 일 실시 형태에서, 본 발명의 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자는 평균 입자 직경이 100 나노미터 미만이다.

[0008] 다른 태양에서, 복수의 입자의 제조 방법이 기술되는데, 본 방법은 용액, 수용성 염기, 및 폴리하이드로실록산을 제공하는 단계; 상기 2상(biphasic) 용액의 존재 하에서 상기 폴리하이드로실록산을 상기 수용성 염기와 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0009] 또 다른 태양에서, -OH 결합이 실질적으로 없는 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자를 포함하는 코팅이 기술되는데, 상기 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자의 적어도 일부는 평균 입자 직경이 100 마이크로미터 미만이다.

[0010] 상기 개요는 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태의 상세 사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기재된다. 다른 특징, 목적, 및 이점이 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 명세서에 사용되는 바와 같이,

[0012] 부정관사 ("a", "an") 및 정관사 ("the")는 상호 교환적으로 사용되며, 하나 이상을 의미하고;

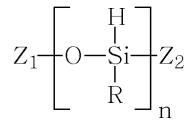
[0013] "및/또는"은 하나 또는 둘 모두가 언급된 경우가 발생할 수 있음을 나타내는 데 사용되며, 예를 들어 A 및/또는 B는 (A 및 B)와 (A 또는 B)를 포함한다.

[0014] 본 발명은 실세스퀴옥산-유사 입자의 명쾌한 제조를 제공하며, 실세스퀴옥산-유사 입자는 본 명세서에서 입자로 상호 교환가능하게 지칭된다. 실세스퀴옥산은 유기 및 무기 하이브리드(hybrid)이다. 실세스퀴옥산은 일반 화학식 $RSiO_{3/2}$ (여기서, R은 유기 치환체를 나타냄)으로 특징지어진다. 규소 원자는 산소 원자를 통해 서로 함께 연결되는데, 이때 R 기가 규소 원자에 연결되어 있다. Si-O 기는 무기 특성을 제공하며, 반면에 R 기는 유기 특성을 제공한다.

[0015] 본 발명의 실세스퀴옥산-유사 입자는 폴리하이드로실록산과 수용성 염기로부터 유도되는데, 폴리하이드로실록산과 수용성 염기를 접촉시켜 본 발명의 입자를 형성한다.

[0016] 폴리하이드로실록산은 하기 화학식 I의 중합체이다:

[0017] [화학식 I]



[0018]

[0019] 상기 식에서, Z_1 및 Z_2 는 말단기이고; n 은 2보다 큰 정수이고; R은 유기 기이다.

[0020] 화학식 I의 말단기는 폴리하이드로실록산을 제조하는 데 사용되는 출발 재료로부터 유도된다. 이들 말단기는 특별히 제한되지 않으며, 이들에는 예컨대 알킬화 (선형, 환형 또는 분지형) 실란이 포함될 수 있다. 예시적인 말단기에는 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2$, $-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3)_3$, 및 $-\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 이 포함된다.

[0021] 폴리하이드로실록산은 반복 단위를 포함하여, 여기서 n 은 2, 4, 5, 6, 8, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 또는 심지어 200 이상이고; 1000, 2500, 5000, 7500, 10000, 또는 심지어 15000 이하이다.

[0022] R은 유기 기이며, 이는 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형, 포화 또는 불포화일 수 있다. 유기 기는, 적게는 1개, 2개, 3개, 4개, 5개, 6개, 7개, 8개, 또는 심지어 9개의 탄소 원자, 및 많게는 15개, 17개, 20개, 25개, 30개, 또는 심지어 35개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "유기 기"는 탄소 원자를 통해 연결된 탄소계 기(carbon-based group)를 지칭한다. 일 실시 형태에서, 유기 기는 작용기(들), 예를 들어 아민, 암모늄, 에테르, 에스테르, 또는 우레탄 기를 함유할 수 있다.

[0023] 일 실시 형태에서, 유기 기는 치환되지 않는다. 일 실시 형태에서, 유기 기는 알킬 기이다. 예시적인 알킬 기에는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸, 및 페닐이 포함된다.

[0024] 다른 실시 형태에서, 유기 기는 치환된다 (즉, 유기 기는 탄소 및 수소 이외에 하나 이상의 원자를 포함한다). 일 실시 형태에서, 치환된 유기 기는 하나 이상의 카테나형 헤테로원자 (예를 들어, O, S, 및/또는 N), 및/또는 할로젠 (예를 들어, Cl, Br, 및/또는 I)을 포함한다.

[0025] 예시적인 유기 기에는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}-$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)-$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)-$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)-$, 및 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CY}_2)-$ (여기서, Y는 클로로, 브로모, 요오도, 알콕시, 또는 이들의 조합일 수 있음), 및 알릴 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^1$) 및 비닐 ($\text{CH}_2=\text{CR}^1$) 기 (여기서, R^1 은 선형 또는 분지형 알킬 기임)가 포함된다.

[0026] 예시적인 폴리하이드로실록산에는 폴리메틸하이드로실록산, 폴리에틸하이드로실록산, 폴리프로필하이드로실록산, 폴리부틸하이드로실록산, 폴리벤질하이드로실록산, 메틸하이드로젠 사이클로실록산, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0027] 폴리하이드로실록산은 중량 평균 분자량이 500, 1000, 1500, 1800, 2000, 2400, 또는 심지어 2500 g/mol 이상이고; 5000, 10000, 15000, 20000, 25000, 30000, 또는 심지어 60000 g/mol 이하일 수 있다.

[0028] 본 발명의 방법에서, 폴리하이드로실록산은 수용성 염기와 접촉된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 수용성 염기의 수용해도는 주위 조건에서 측정할 때 100 mL당 1, 10, 20, 30, 50, 75, 100 또는 심지어 200 g을 초과한다. 그러한 수용성 염기에는 실리케이트의 염 (예를 들어, 메타규산나트륨, 오르토규산나트륨, 소듐 트라이메틸실란올레이트, 메타규산리튬, 헥사플루오로규산나트륨, 및 이들의 조합); 하이드록실 염기 (예를 들어, 수산화나트륨, 수산화암모늄, 수산화칼슘, 및 수산화리튬); 루이스 염기 (예를 들어, NH_3 , 1차, 2차, 및 3차 아민); 피리딘; 및 이들의 조합이 포함된다.

[0029] 본 발명에서, 수용성 염기는 1:0.1, 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:8, 1:10, 1:15, 1:20, 1:25, 1:30, 1:40, 1:50, 또는 심지어 1:75 이상의 수용성 염기:폴리하이드로실록산의 질량비로 첨가된다.

[0030] 폴리하이드로실록산과 수용성 염기는 임의의 공지된 방식으로 접촉될 수 있다. 폴리하이드로실록산은 배치식(batch-wise) 방식으로 수용성 염기와 접촉될 수 있거나, 또는 폴리하이드로실록산은 수용성 염기에 연속적으로 첨가될 수 있거나 (예를 들어, 소정 기간에 걸쳐 서서히 첨가될 수 있거나) 또는 그 반대로 할 수 있다. 폴리하이드로실록산과 수용성 염기를 접촉시킬 때 및/또는 이들을 접촉시킨 후에 반응 혼합물을 교반(stir) 및/또는 휘젓기(agitate)하는 것이 바람직하다. 폴리하이드로실록산과 수용성 염기의 접촉 (및 이에 따른 반응 속도

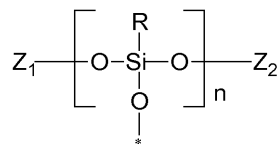
(reaction kinetic))을 증가시키기 위해, 임의의 적합한 교반 또는 휘젓기 방법이 사용될 수 있다.

[0031] 일반적으로, 반응 속도를 개선하기 위하여 수용성 염기 및 폴리하이드로실록산 둘 모두가 용액 상태인 것이 이상적이다. 폴리하이드로실록산은 일반적으로 수용성이 아니기 때문에, 폴리하이드로실록산과 수용성 염기가 상호 작용할 기회를 제공하기 위하여 반응 혼합물에 극성 유기 용매가 사용된다. 그러한 용매에는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 다이에틸 에테르, 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란, 에틸 아세테이트, 1,4-다이옥산, 및 이들의 조합이 포함된다. 일 실시 형태에서, 물이 하나 이상의 극성 유기 용매와 혼합된다.

[0032] 본 발명의 일 실시 형태에서, 반응 혼합물은 용액 중 폴리하이드로실록산 및 수용성 염기로 본질적으로 이루어진다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, '본질적으로 이루어진다'는, 원하는 특성 (예를 들어, 소수성, 경도, 존재하는 -OH 기의 양 등)을 갖는 실세스퀴옥산-유사 입자들이 생성되는 한, 소량의 다른 성분들이 존재할 수 있음을 의미한다.

[0033] 본 발명에서, 폴리하이드로실록산 및 수성 염기를 포함하는 반응은 20, 25, 30, 40, 50, 60, 65, 또는 심지어 70°C 이상이고; 80, 100, 120, 150, 200, 또는 심지어 250°C 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 이러한 반응이 실온에서 수행될 수 있긴 하지만, 반응 시간을 단축시키기 위해 열을 가하는 것이 바람직할 수 있다. 일반적으로, 반응 혼합물의 온도는, 용액이 비등되어 없어지지 않도록 하고, 반응 속도를 억제하지 않도록 하는 등을 위해 제어되어야 한다. 유리하게는, 일 실시 형태에서, 본 발명의 입자들을 제조하는 데 사용되는 온도는 통상의 소수성 실리카 입자들을 제조하는 데 사용되는 온도보다 더 낮다.

[0034] 본 발명의 입자들은 하기 화학식을 갖는 분지형 네트워크를 포함하기 때문에 실세스퀴옥산-유사로 지칭된다:



[0035]

[0036] 상기 식에서, R은 유기 기이고, n은 3 이상 (예를 들어, 3, 6, 9, 10, 20, 50, 100 등)의 정수이고, *에 있는 산소 원자는 다른 Si 원자에 결합되어 3차원 분지형 네트워크를 형성한다. Z₁ 및 Z₂는 말단기이며, 이는 사용되는 출발 폴리하이드로실록산 중합체로부터 전형적으로 기원한다.

[0037] R은 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형, 포화 또는 불포화, 그리고 치환 또는 비치환될 수 있으며, 이는 사용되는 출발 폴리하이드로실록산으로부터 기원한다. 일 실시 형태에서, 유기 기는 알킬 기이다. 예시적인 알킬 기에는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸, 및 페닐이 포함된다. 다른 실시 형태에서, 유기 기는 치환된다 (즉, 유기 기는 탄소 및 수소 이외에 하나 이상의 원자를 포함한다). 일 실시 형태에서, 치환된 유기 기는 하나 이상의 카테나형 헤테로원자 (예를 들어, O, S, 및/또는 N), 및/또는 할로젠 (예를 들어, Cl, Br, 및/또는 I)을 포함한다. 예시적인 유기 기에는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, C₆H₄Y-, C₆H₅(CH₂)-, C₆H₅(CH₂)-, C₆H₅(CHY)-, 및 C₆H₅(CY₂)- (여기서, Y는 클로로, 브로모, 요오도, 알콕시, 또는 이들의 조합일 수 있음), 및 알릴 (CH₂=CH-R¹-) 및 비닐 (CH₂=CR¹-) 기 (여기서, R¹은 선형 또는 분지형 알킬 기임)가 포함된다.

[0038] 본 발명의 입자들은 일반 화학식 RSiO_{3/2}에 상응하는 세그먼트를 적어도 가지며, 여기서 R은 유기 기를 나타내며, 이에 따라 본 명세서에서 실세스퀴옥산-유사로 지칭된다. 그러나, 입자들은 일부 말단기 및/또는 일부 Si-H 기를 포함할 수 있는데, 이들은 출발 재료의 불완전한 반응으로부터 기인된다. 전형적으로, 실세스퀴옥산-유사 입자의 분지형 네트워크의 75%, 80%, 85%, 90%, 95, 또는 심지어 99% 이상은 RSiO_{3/2}를 포함한다.

[0039] 입자들을 제조한 후에는, 반응 혼합물을 여과, 세척, 및/또는 건조시켜 입자들을 수집 및/또는 정제할 수 있다. 입자들은 건조 전에 반응 혼합물로부터 단리될 수 있거나 반응 혼합물로부터 직접 건조될 수도 있다. 임의의 적합한 방법 (예를 들어 여과 또는 원심분리)이 단리를 위해 사용될 수 있다.

[0040] 일 실시 형태에서, 실세스퀴옥산-유사 입자들을 포함하는 반응 혼합물을 건조시켜 분말을 형성한다. 입자들의 건조는 임의의 적합한 방식으로 행해질 수 있다. 예를 들어, 분무 건조, 동결건조, 배기 오븐 건조(exhaust oven drying), 및/또는 용매 건조가 사용될 수 있다. 오븐 내에서 건조할 때, 전형적으로 건조 온도는 40, 50, 70, 80 또는 심지어 90°C 이상이고; 120, 140, 150, 180, 또는 심지어 200°C 이하일 것이다.

- [0041] 입자들은 단리 및/또는 건조 전이나 후에 세척될 수 있다. 입자들의 세척은 적합한 세척 용매, 예컨대 물, 수산화성 유기 용매, 수불산화성 유기 용매, 또는 이들의 혼합물을 사용하여 수행될 수 있다. 세척 용매는 반응 혼합물에 첨가될 수 있으며, 생성된 혼합물을 적합하게는 혼합하고, 이어서 여과, 원심분리, 또는 건조시켜 세척된 입자들을 단리할 수 있다. 대안적으로, 입자들은 세척 전에 반응 혼합물로부터 단리될 수 있다. 세척된 입자들은 추가 세척 단계에 의해 추가로 세척되고, 이어서 추가의 여과, 원심분리 및/또는 건조 단계가 행해질 수 있다.
- [0042] 이론에 의해 구애되고자 하지 않지만, 반응 혼합물 중 폴리하이드로실록산과 수용성 염기의 반응은 소수성 폴리하이드로실록산과 수용성 염기 사이의 계면에서 일어나고 있으며, 그 결과 입자들이 실질적으로 구형인 형상으로 형성되는 것으로 여겨진다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, '실질적으로 구형'은 본 발명의 입자들의 검사시, 이들이 다소 구형 또는 타원형 형상인 것 (즉, 에지 또는 모서리를 갖지 않는 것)을 의미한다.
- [0043] 본 발명의 입자들은, 초기에 사용되는 폴리하이드로실록산 중합체의 크기 (또는 길이)에 적어도 부분적으로 좌우되는 입자 크기를 갖는다. 일반적으로, 폴리하이드로실록산의 분자량이 높을수록, 입자들은 더 크게 된다. 이론에 의해 제한되고자 하지 않지만, 교반 속도, 온도, 및 수용성 염기:폴리하이드로실록산의 비가 입자 크기에 또한 영향을 줄 수 있는 것으로 또한 여겨진다. 입자들의 크기는, 당업계에 알려진 바와 같이 동적 광산란 또는 주사 전자 현미경법과 같은 임의의 적합한 방법에 의해 결정될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 실세스퀴옥산-유사 입자들은 평균 직경이 100 마이크로미터 (μm), 50 μm , 25 μm , 10 μm , 1 μm , 100 nm (나노미터), 또는 심지어 10 nm 이하이고; 0.5 nm, 1 nm, 2 nm, 또는 심지어 5 nm 초과이다.
- [0045] 일 실시 형태에서, 형성된 개별 입자들은 크기가 균일해서 좁은 크기 분포를 갖는다. 예를 들어, 입자들의 90%는 평균으로부터 25, 20, 15, 10 또는 심지어 5% 범위 이내에 있다. 입자들의 상이한 배치(batch)들이 함께 혼합되어 바이모달 또는 더 넓은 크기 분포를 생성할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 실세스퀴옥산-유사 입자들은 전형적으로 응집되는데, 이는 실질적으로 구형인 입자들이 함께 결합되어 응집체를 형성함을 의미한다. 전형적으로, 입자들은 사슬화(catenate)되는데, 이는 함께 결합되어 연속되는 입자들을 형성함을 의미한다. 입자들은 2개의 상이한 별개의 입자들 내의 주어진 중합체 사슬의 반응을 통해 함께 공유 결합되는 것으로 여겨진다. 그러한 응집체는 적어도 2개의 실질적으로 구형인 개별 입자들을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 이러한 응집은 일부 응용에서, 예컨대 고강도 복합체에서의 개선된 성능으로 이어질 수 있는 것으로 여겨진다.
- [0047] 예를 들어, 본 발명의 실세스퀴옥산-유사 입자들이 1차 나노입자-크기 입자들의 응집이라면, 응집된 입자의 최대 단면 치수는 10 nm, 100 nm, 200 nm, 500 nm, 또는 심지어 1000 nm보다 더 크다.
- [0048] 일 실시 형태에서, 본 발명의 실세스퀴옥산-유사 입자들은 큰 표면적을 갖는다. 예를 들어, BET (Brunauer Emmet Teller method, 브루나우어 엠메트 텔러법) 질소 흡착에 기초하여 50, 200, 400 또는 심지어 500 m^2/g 이상이고; 1000, 1200, 1400, 1500, 또는 심지어 1800 m^2/g 이하이다.
- [0049] 일 실시 형태에서, 본 발명의 입자들은 열적으로 안정한데, 이는 이들 입자가 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 또는 심지어 200°C 이상이고; 250, 275, 300, 325, 350, 400, 500, 600, 700, 또는 심지어 800°C 이하의 온도로 가열되어 15% 미만의 중량 손실을 달성할 수 있음을 의미한다.
- [0050] 소수성 실리카 또는 실리카-유사 입자들의 전통적인 제조에서, 실리카 입자들은 외부 소수성 층이 상부에서 성장하게 될 시드로서 사용되거나, 또는 외부 표면이 소수성 모이어티(moiety)를 포함하는 화합물로 작용화된다. 본 발명의 방법은 입자들을 제조하기 위해 사전제조된 입자들로 출발하지 않는 1-단계 절차인데, 이는 소수성 실리카-유형 입자들을 생성하는 현재의 제조 방법보다 비용이 덜 든다.
- [0051] 상기에 논의된 바와 같이, 폴리하이드로실록산의 분자량, 첨가 속도, 온도 등을 제어함으로써, 얻어지는 입자들의 크기를 제어할 수 있다.
- [0052] 본 명세서에 개시된 방법은 실세스퀴옥산의 신규한 제조법인 것으로 여겨진다. 본 발명의 실세스퀴옥산 입자들은 -OH가 실질적으로 없거나 심지어 전혀 없는 것으로 확인되었다. OH의 양은 이들 기의 적정에 의해 또는 푸리에 변환 적외선 분광법 (FTIR)에 의해 결정될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, '실질적으로 없는'은 FTIR에 의해 분석할 때 존재하는 OH 기가 2%, 1%, 0.5%, 0.2%, 0.1%, 또는 심지어 0.5% 미만임을 의미한다. OH의 양은, 3100 cm^{-1} 내지 3600 cm^{-1} 의 피크 면적을 결정하고 이 피크 면적을 500 cm^{-1} 내지 4000 cm^{-1} 의

총 피크 면적으로 나눈으로써 계산될 수 있다. 이론에 의해 구애되고자 하지 않지만, 수용성 염기는 폴리하이드로실록산의 Si-H 결합을 산화시켜 Si-OH 결합을 형성하고, 이는 이어서 폴리하이드로실록산 중합체의 다른 -Si-H 모이머티와 반응하여 수소 가스를 방출하고 실세스퀴옥산-유사 입자들을 형성하며, 이로써 Si-OH 결합이 실질적으로 없거나 심지어 전혀 없는 입자들이 되게 하는 것으로 여겨진다.

[0053] 본 발명의 입자들을 제조하기 위해 사용되는 방법 때문에, 본 명세서에 기술된 실세스퀴옥산-유사 입자들은 경도가 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 또는 심지어 0.9 GPa (기가파스칼) 이상이고; 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 또는 심지어 1.5 GPa 이하이다.

[0054] 본 발명의 입자들은, 예를 들어 토너 조성물, 블로킹 방지제, 접착 개질제, 중합체 첨가제 (예를 들어, 탄성중합체 및 고무, 예컨대 실리콘 고무용), 내마모성 코팅 및 필름, 무광 코팅 및 필름, 유동 조절제, 및 기계적/광학적 조절제 (예를 들어, 복합체 및 플라스틱용)를 포함하는 많은 상이한 응용들에 사용될 수 있다.

[0055] 일 실시 형태에서, 본 발명의 입자들은 충전제로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 실리콘 고무, 에폭시 등; 고강도 복합체; 및 충격 흡수 재료를 위한 충전제.

[0056] 일 실시 형태에서, 본 발명의 입자들은 음향 감쇠용으로, 블로킹 방지제로서, 또는 접착 개질제로서 사용될 수 있다.

[0057] 일 실시 형태에서, 본 발명의 입자들은 필름 또는 복합체에 사용될 수 있다.

[0058] 일 실시 형태에서, 본 발명의 입자들은 필름 또는 코팅에 사용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 입자들은 가교결합성 단량체 및 용매와 혼합되어 코팅 조성물을 형성할 수 있다.

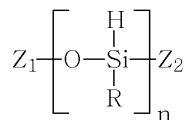
[0059] 일 실시 형태에서, 코팅 조성물은 50 중량%, 60 중량%, 70 중량%, 80 중량%, 또는 90 중량% 이상의 하나 이상의 가교결합성 단량체, 예컨대 다작용성 가교결합성 아크릴레이트, 우레탄, 우레탄 아크릴레이트, 실록산, 및 에폭시를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 가교결합성 단량체에는 다작용성 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 또는 에폭시의 혼합물이 포함된다.

[0060] 일부 실시 형태에서, 아크릴레이트는 자유 라디칼 중합성 단량체(들) 및/또는 올리고머(들)인데, 이는 일단 코팅 조성물이 코팅되었으면 광경화될 수 있다. 유용한 다중-(메트)아크릴레이트 단량체 및 올리고머에는 하기가 포함된다: (a) 다이(메트)아크릴 함유 화합물, 예를 들어 1,3-부틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 모노아크릴레이트 모노메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 알콕실화된 지방족 다이아크릴레이트, 알콕실화된 사이클로헥산 다이메탄올 다이아크릴레이트, 알콕실화된 헥산다이올 다이아크릴레이트, 알콕실화된 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 사이클로헥산다이메탄올 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 하이드록시피발알데하이드 개질된 트라이메틸올프로판 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이사이클로데칸다이메탄올 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트; (b) 트라이(메트)아크릴 함유 화합물, 예를 들어 글리세롤 트리아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화된 트리아크릴레이트 (예를 들어, 에톡실화된 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트), 프로폭실화된 트리아크릴레이트 (예를 들어, 프로폭실화된 글리세롤 트리아크릴레이트, 프로폭실화된 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트), 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 아이소시아누레이트 트리아크릴레이트; (c) 더 고차인 작용성의 (메트)아크릴 함유 화합물, 예를 들어 다이트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 에톡실화 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 및 카프로락톤 개질된 다이펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트. 올리고머 (메트)아크릴 화합물, 예컨대 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 및 에폭시 아크릴레이트가 또한 사용될 수 있다. 그러한 (메트)아크릴레이트 화합물은, 예를 들어 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Company); 미국 조지아주 스미르나 소재의 유씨비 케미칼스 코퍼레이션(UCB Chemicals Corporation); 및 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)와 같은 판매처(vendor)로부터 널리 입수가능하다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$) 또는 메타크릴레이트 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$) 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 화합물을 지칭한다.

- [0061] 경화를 촉진시키기 위해서, 코팅 조성물은 하나 이상의 자유 라디칼 열 개시제 및/또는 광개시제를 추가로 포함할 수 있다. 전형적으로, 그러한 개시제 및/또는 광개시제가 존재하는 경우, 이는 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 코팅 조성물의 약 10 중량% 미만 또는 심지어 5 중량% 미만으로 포함된다. 자유 라디칼 경화 기술은 당업계에 잘 알려져 있으며, 예를 들어, 열 경화 방법뿐만 아니라 전자빔 또는 자외선 방사선과 같은 방사선 경화 방법도 포함한다.
- [0062] 유용한 자유 라디칼 개시제에는, 예를 들어 아조, 퍼옥사이드, 퍼설페이트, 및 산화환원 개시제, 및 이들의 조합이 포함된다. 유용한 자유 라디칼 광개시제에는, 예를 들어, 미국 특허 제7718264호 (클룬(Klun) 등)에 기술된 것과 같은 아크릴레이트 중합체의 UV 경화에 유용한 것으로 알려진 것들이 포함된다.
- [0063] 코팅 조성물은 코팅 또는 필름 제조용 기재 상에 코팅될 수 있다. 코팅 조성물을 건조시켜 용매 (예를 들어, 헵탄, 메틸 아이소부틸 케톤, 아세톤, 톨루엔, 1,3 다이옥산, 아이소프로판올, 메틸 에틸 케톤, 테트라하이드로푸란 등)를 제거하고, 이어서 예컨대 바람직하게는 불활성 분위기 (50 ppm 미만의 산소)에서 (예를 들어, H-전구 또는 다른 램프를 사용하여) 원하는 파장의 자외 방사선에 또는 전자 빔에 노출시킴으로써 경화시킨다. 대안적으로, 코팅 조성물은 이형 라이너 또는 캐리어 웹 상에 코팅되고, 적어도 부분적으로 경화되고, 이어서 이형 라이너 또는 캐리어 웹으로부터 제거되고, 선택적으로 추가로 경화될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 입자들을 포함하는 조성물은 통상의 필름 적용 기술을 사용하여 물품 또는 필름 기재에 직접 단일 층 또는 다수의 층들로 적용될 수 있다. 기재는 연속 웹의 롤 형태인 것이 통상 편리하지만, 코팅이 개별 시트들에 적용될 수도 있다. 얇은 코팅 층은 딥 코팅(dip coating), 순방향 및 역방향 롤 코팅, 권선 로드 코팅(wire wound rod coating), 및 다이 코팅을 포함하는 다양한 기술을 사용하여 기재에 적용될 수 있다. 다이 코터에는, 특히 나이프(knife) 코터, 슬롯(slot) 코터, 슬라이드(slide) 코터, 유체 베어링(fluid bearing) 코터, 슬라이드 커튼(slide curtain) 코터, 드롭 다이 커튼(drop die curtain) 코터, 및 압출 코터가 포함된다.
- [0065] 본 발명의 입자들을 포함하는 코팅 조성물은, 코팅 및 필름 기술 분야에서 알려진 바와 같이, 다양한 표면들에 적용되어 소수성 표면을 제공할 수 있다. 그러한 표면들은 반사방지, 하드 코트, 광학, 및/또는 용이한 세정(easy-clean) 응용에서 유용할 수 있다.
- [0066] 일 실시 형태에서, 본 발명의 입자들은 소수성 코팅 및 필름에 사용될 수 있으며, 여기서 코팅/필름은 물에 대한 접촉각이 90, 100, 125 또는 심지어 140° 보다 더 크다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 입자들은 초소수성 코팅 및 필름에 사용될 수 있으며, 여기서 코팅/필름은 물에 대한 접촉각이 150° 보다 더 크다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 실세스퀴옥산-유사 입자들을 포함하는 코팅/필름은 경도가 0.05, 0.1, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 또는 심지어 0.9 GPa 이상이고; 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 또는 심지어 1.5 GPa 이하인 소수성 코팅을 산출할 것이다.
- [0067] 본 발명의 예시적인 실시 형태가 하기에 열거된다:
- [0068] 실시 형태 1. -OH 결합이 실질적으로 없는 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자를 포함하며, 상기 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자의 적어도 일부는 평균 입자 직경이 100 마이크로미터 미만인, 조성물.
- [0069] 실시 형태 2. 상기 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자들의 적어도 일부는 평균 입자 직경이 100 나노미터 미만인, 실시 형태 1의 조성물.
- [0070] 실시 형태 3. 상기 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자들의 적어도 일부가 실질적으로 구형인, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2 중 어느 하나의 조성물.
- [0071] 실시 형태 4. 상기 실세스퀴옥산-유사 입자들은 경도가 1.5 GPa보다 큰, 실시 형태 1 내지 실시 형태 3 중 어느 하나의 조성물.
- [0072] 실시 형태 5. 상기 실세스퀴옥산-유사 입자들은 표면적이 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 큰, 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 중 어느 하나의 조성물.
- [0073] 실시 형태 6. 상기 복수의 실세스퀴옥산-유사 입자들의 실세스퀴옥산-유사 입자들은 사슬화되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 조성물.
- [0074] 실시 형태 7. 실시 형태 1 내지 실시 형태 6 중 어느 하나의 조성물을 포함하는, 필름.

- [0075] 실시 형태 8. 상기 필름은 소수성인, 실시 형태 7의 필름.
- [0076] 실시 형태 9. 상기 필름은 경도가 0.1 GPa 이상인, 실시 형태 7 또는 실시 형태 8 중 어느 하나의 필름.
- [0077] 실시 형태 10. ASTM D5946-09 "물 접촉각 측정을 이용한 코로나-처리된 중합체 필름에 대한 표준 시험 방법" (Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements)을 사용하여 측정할 때의 물 접촉각이 90° 보다 더 큰, 실시 형태 7 내지 실시 형태 9 중 어느 하나의 필름.
- [0078] 실시 형태 11. 실시 형태 1 내지 실시 형태 6 중 어느 하나의 조성물을 포함하는, 복합체.
- [0079] 실시 형태 12. 복수의 입자의 제조 방법으로서, 용액, 수용성 염기, 및 폴리하이드로실록산을 제공하는 단계; 및 상기 용액의 존재 하에서 상기 폴리하이드로실록산을 상기 수용성 염기와 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.
- [0080] 실시 형태 13. 상기 폴리하이드로실록산을 상기 수용성 염기와 접촉시킬 때 열을 가하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 12의 방법.
- [0081] 실시 형태 14. 상기 폴리하이드로실록산은 폴리메틸하이드로실록산, 폴리에틸하이드로실록산, 폴리프로필하이드로실록산, 폴리부틸하이드로실록산, 폴리벤질하이드로실록산, 메틸하이드로젠 사이클로실록산, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 실시 형태 12 또는 실시 형태 13 중 어느 하나의 방법.
- [0082] 실시 형태 15. 상기 용액은 극성 유기 용매인, 실시 형태 12 내지 실시 형태 14 중 어느 하나의 방법.
- [0083] 실시 형태 16. 상기 극성 유기 용매는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 다이에틸 에테르, 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란, 에틸 아세테이트, 1,4 다이옥산, 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는, 실시 형태 15의 방법.
- [0084] 실시 형태 17. 상기 수용성 염기는 실리케이트의 금속 염, 하이드록실 염기, 루이스 염기, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 실시 형태 12 내지 실시 형태 16 중 어느 하나의 방법.
- [0085] 실시 형태 18. 수용성 염기:폴리하이드로실록산의 비가 1:0.5 이상인, 실시 형태 12 내지 실시 형태 17 중 어느 하나의 방법.
- [0086] 실시 형태 19. 상기 폴리하이드로실록산의 분자량이 500 g/mol 이상인, 실시 형태 12 내지 실시 형태 18 중 어느 하나의 방법.
- [0087] 실시 형태 20. 수용성 염기와 폴리하이드로실록산으로부터 유도된 입자를 포함하는, 조성물.
- [0088] 실시 형태 21. 상기 수용성 염기는 실리케이트의 금속 염, 하이드록실 염기, 루이스 염기, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 실시 형태 20의 조성물.
- [0089] 실시 형태 22. 상기 폴리하이드로실록산은 하기 화학식의 중합체인, 실시 형태 20 또는 실시 형태 21 중 어느 하나의 조성물:

[0090] [화학식 I]



[0091]

[0092] (상기 식에서, Z_1 및 Z_2 는 말단기이고; n 은 2 초과와 정수이고; R은 유기 기임).

[0093] 실시예

[0094] 본 발명의 이점 및 실시 형태가 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 언급된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 이들 실시예에서, 모든 백분율, 비율 및 비는 달리 지시되지 않는 한 중량 기준이다.

[0095] 모든 재료는, 달리 언급되거나 명백하지 않은 한, 예를 들어 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 구매가능하거나, 당업자에게 알려져 있다.

[0096] 이들 약어가 하기 실시예에서 사용된다: cSt = 센티스토크, g = 그램, m = 미터, mol = 몰; cm = 센티미터, mm

= 밀리미터, mL = 밀리리터, MPa = 메가파스칼, GPa = 기가파스칼 및 wt = 중량.

[0097] 재료

[0098] "실-오프(SYL-OFF) 7048"은 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝 코퍼레이션(Dow Corning Corporation)으로부터 상표명 "실-오프 7048 가교결합제"로 입수된, 30 cSt의 100 중량% 고형물 하이드로실릴-작용성 폴리실록산 가교결합제 (메틸하이드로젠 사이클로실록산을 포함한다고 함)이다.

[0099] "HMS-991"은 미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 겔레스트, 인크.(Gelest, Inc.)로부터 상표명 "HMS-991"로 입수된, 점도가 15 내지 29 cSt이고 분자량이 1,400 내지 1,800 g/mol인, 트라이메틸실록시 종결된 중합체인 폴리메틸하이드로실록산이다.

[0100] "HMS-992"는 겔레스트, 인크.로부터 상표명 "HMS-992"로 입수된, 점도가 24 내지 30 cSt이고 분자량이 1,800 내지 2,100 g/mol인, 트라이메틸실록시 종결된 중합체인 폴리메틸하이드로실록산이다.

[0101] "HMS-993"은 겔레스트, 인크.로부터 상표명 "HMS-993"으로 입수된, 점도가 30 내지 45 cSt이고 분자량이 2,100 내지 2,400 g/mol인, 트라이메틸실록시 종결된 중합체인 폴리메틸하이드로실록산이다.

[0102] 메타규산나트륨, 소듐 트라이메틸실란올레이트, 수산화나트륨, 및 아세톤을 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수하였으며, 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0103] "SR-444"는 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 유에스에이, 엘엘씨.(Sartomer USA, LLC.)로부터 상표명 "SR-444"로 입수된, 자유 라디칼 중합에 사용하기 위한 저휘발성 급속 경화 단량체인 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트이다.

[0104] "이르가큐어(IRGACURE) 184"는 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프(BASF)로부터 상표명 "이르가큐어 184"로 입수된, 비휘발성 광개시제인 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤이다.

[0105] 시험 방법

[0106] 평균 BET (브루нау어 엠메트 텔러법) 표면적

[0107] 입자들의 평균 표면적은, 0.1 내지 0.3의 부분 압력을 위해 헬륨 중 질소 가스를 사용하는 5점 다점 분석을 사용하여 실시하였다. 약 0.1 내지 0.2 g의 샘플을 대형 벌브 6 mm 직경 스템 샘플 셀 내에 넣었다. 분석 전에 샘플을 2시간 동안 300℃에서 탈기하였다. 샘플 셀을 다시 청량하고, 0.1 내지 0.3의 부분 압력을 위해 헬륨 중 질소 가스를 사용하는 5점 다점 BET 분석을 이용하여 샘플 분석을 실시하였다.

[0108] 평균 입자 크기

[0109] 실세스퀴옥산-유사 입자들의 샘플을 전도성 접착제를 갖는 양면 코팅 테이프를 사용하여 알루미늄 스테르브 상에 장착하였다. 테이프에 접착되지 않은 입자들은 캔 공기(canned air)를 사용하여 제거하였다. 스테르브를 금/팔라듐으로 스퍼터 코팅하고, SEM (히타치(Hitachi) S-4500 전계 방출 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope), 미국 캘리포니아주 플레즌턴 소재의 히타치 하이 테크놀로지즈 어메리카, 인크.(Hitachi High Technologies America, Inc.))를 사용하여 3 kV에서 이들 시편을 영상 처리하였다. 대략 50개 내지 100개의 개별적인 이산된 입자들을 수작업으로 확인하고, SEM 이미징 소프트웨어를 사용해 이들을 측정하여 입자 크기를 결정하였다. 기록된 입자 크기는 측정된 50개 내지 100개의 입자들의 평균이다.

[0110] 존재하는 OH 퍼센트 (% OH present)

[0111] 입자들 내에 존재하는 OH의 양을 다음과 같이 결정하였다. 실세스퀴옥산-유사 입자들과 건조 브롬화칼륨의 약 1.0 g의 혼합물 (1:99 중량비)을 막자 사발(mortar and pestle)을 사용하여 매우 미세하게 분쇄(grind)하였다. 이 혼합물을 2개의 브롬화칼륨 디스크들 사이에서 가압하고, 푸리에 변환 적외선 분광법 또는 FTIR (니콜레트(Nicolet) 6700 FTIR, 미국 위스콘신주 매디슨 소재의 써모 피셔 사이언티픽(Thermo Fisher Scientific))에 의해 직접 분석하였다. 써모 피셔 사이언티픽으로부터의 "옴닉(OMNIC)" 소프트웨어 버전 7.3인 적분 소프트웨어를 사용하여, 3100 내지 3600cm⁻¹의 -OH 흡광도 피크의 면적과 함께 500 cm⁻¹ 내지 4000 cm⁻¹의 총 피크 면적을 계산하였다. -OH 흡광도 피크의 면적 대 총 피크 면적을 구함으로써 %OH를 계산하였다.

[0112] 실시예 1

[0113] 메타규산나트륨 5수화물 (12.2 g)을 65 ℃에서 2000 mL 플라스크 내에서 250 g의 탈이온수/아세톤 (50:50 중량

비) 용액 중에 용해시켰다. 실-오프 7048 (30.0 g)을 교반하면서 플라스크에 적가하였다. 거품 및 백색 침전물의 동시 발생과 함께 가스의 방출이 관찰되었다. 실-오프 7048의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 65℃로 유지하고 아세톤을 첨가 (20 mL, 약 15분 후)하면서 2시간 동안 교반하였다. 2시간 후에, 교반을 정지하고, 반응 혼합물을 여과하였다. 백색 잔류물 (실세스퀴옥산-유사 나노입자)을 과량의 탈이온수로 완전히 세척하였다. 4시간 동안 150℃의 배기 오븐 내에서 고형물의 건조를 수행하였다. 얻어진 생성물의 특성이 하기 표 1에 요약되어 있다.

[0114] 실시예 2

[0115] 메타규산나트륨 5수화물 (12.2 g)을 75℃에서 2000 mL 플라스크 내에서 250 g의 탈이온수/아세톤 (50:50 중량비) 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 실-오프 7048 (30.0 g)을 적가하였다. 거품 및 백색 침전물의 동시 발생과 함께 가스의 방출이 교반 동안 관찰되었다. 실-오프 7048의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 75℃로 유지하고, 아세톤을 첨가 (20 mL, 약 15분 후)하면서 2시간 동안 교반하였다. 2시간 후에, 교반을 정지하고, 반응 혼합물을 여과하였다. 백색 잔류물 (실세스퀴옥산-유사 나노입자)을 과량의 탈이온수로 완전히 세척하였다. 4시간 동안 150℃의 배기 오븐 내에서 고형물의 건조를 수행하였다. 얻어진 생성물의 특성이 하기 표 1에 요약되어 있다.

[0116] 실시예 3

[0117] 수산화나트륨 (5 g)을 65℃에서 2000 mL 플라스크 내에서 250 g의 탈이온수/아세톤 (50:50 중량비) 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 실-오프 7048 (30.0 g)을 적가하였다. 거품 및 백색 침전물의 동시 발생과 함께 가스의 방출이 교반 동안 관찰되었다. 실-오프 7048의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 65℃로 유지하고 아세톤을 첨가 (20 mL, 약 15분 후)하면서 2시간 동안 교반하였다. 2시간 후에, 교반을 정지하고, 반응 혼합물을 여과하였다. 백색 잔류물 (실세스퀴옥산-유사 나노입자)을 과량의 탈이온수로 완전히 세척하였다. 4시간 동안 150℃의 배기 오븐 내에서 고형물의 건조를 수행하였다. 얻어진 생성물의 특성이 하기 표 1에 요약되어 있다.

[0118] 실시예 4

[0119] 소듐 트라이메틸실란올레이트 (10 g)를 75℃에서 2000 mL 플라스크 내에서 250 g의 탈이온수/아세톤 (50:50 중량비) 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 실-오프 7048 (40.0 g)을 적가하였다. 거품 및 백색 침전물의 동시 발생과 함께 가스의 방출이 교반 동안 관찰되었다. 실-오프 7048의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 75℃로 유지하고 아세톤을 첨가 (20 mL, 약 15분 후)하면서 2시간 동안 교반하였다. 2시간 후에, 교반을 정지하고, 반응 혼합물을 여과하였다. 백색 잔류물 (실세스퀴옥산-유사 나노입자)을 과량의 탈이온수로 완전히 세척하였다. 4시간 동안 150℃의 배기 오븐 내에서 고형물의 건조를 수행하였다. 얻어진 생성물의 특성이 하기 표 1에 요약되어 있다.

[0120] 실시예 5

[0121] 메타규산나트륨 5수화물 (12.2 g)을 65℃에서 2000 mL 플라스크 내에서 250 g의 탈이온수/아세톤 (50:50 중량비) 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 HMS-991 (30.0 g)을 적가하였다. 거품 및 백색 침전물의 동시 발생과 함께 가스의 방출이 교반 동안 관찰되었다. HMS-991의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 65℃로 유지하고, 아세톤을 첨가 (20 mL, 약 15분 후)하면서 2시간 동안 교반하였다. 2시간 후에, 교반을 정지하고, 반응 혼합물을 여과하였다. 백색 잔류물 (실세스퀴옥산-유사 나노입자)을 과량의 탈이온수로 완전히 세척하였다. 4시간 동안 150℃의 배기 오븐 내에서 고형물의 건조를 수행하였다. 얻어진 생성물의 특성이 하기 표 1에 요약되어 있다.

[0122] 실시예 6

[0123] 수산화나트륨 (5 g)을 65℃에서 2000 mL 플라스크 내에서 250 g의 탈이온수/아세톤 (50:50 중량비) 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 HMS-991 (30.0 g)을 적가하였다. 거품 및 백색 침전물의 동시 발생과 함께 가스의 방출이 교반 동안 관찰되었다. HMS-991의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 65℃로 유지하고, 아세톤을 첨가 (20 mL, 약 15분 후)하면서 2시간 동안 교반하였다. 2시간 후에, 교반을 정지하고, 반응 혼합물을 여과하였다. 백색 잔류물 (실세스퀴옥산-유사 나노입자)을 과량의 탈이온수로 완전히 세척하였다. 4시간 동안 150℃의 배기 오븐 내에서 고형물의 건조를 수행하였다. 얻어진 생성물의 특성이 하기 표 1에 요약되어 있다.

[0124] 실시예 7

[0125] 메타규산나트륨 5수화물 (12.2 g)을 65℃에서 2000 mL 플라스크 내에서 250 g의 탈이온수/아세톤 (50:50 중량비) 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 HMS-992 (30.0 g)을 적가하였다. 거품 및 백색 침전물의 동시 발생과

함께 가스의 방출이 교반 동안 관찰되었다. HMS-992의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 65℃로 유지하고, 아세톤을 첨가 (20 mL, 약 15분 후)하면서 2시간 동안 교반하였다. 2시간 후에, 교반을 정지하고, 반응 혼합물을 여과하였다. 백색 잔류물 (실세스퀴옥산-유사 나노입자)을 과량의 탈이온수로 완전히 세척하였다. 4시간 동안 150℃의 배기 오븐 내에서 고형물의 건조를 수행하였다. 얻어진 생성물의 특성이 하기 표 1에 요약되어 있다.

실시예 8

수산화나트륨 (5 g)을 65℃에서 2000 mL 플라스크 내에서 250 g의 탈이온수/아세톤 (50:50 중량비) 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 HMS-992 (30.0 g)를 첨가하였다. 거품 및 백색 침전물의 동시 발생과 함께 가스의 방출이 교반 동안 관찰되었다. HMS-992의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 65℃로 유지하고, 아세톤을 첨가 (20 mL, 약 15분 후)하면서 2시간 동안 교반하였다. 2시간 후에, 교반을 정지하고, 반응 혼합물을 여과하였다. 백색 잔류물 (실세스퀴옥산-유사 나노입자)을 과량의 탈이온수로 완전히 세척하였다. 4시간 동안 150℃의 배기 오븐 내에서 고형물의 건조를 수행하였다. 얻어진 생성물의 특성이 하기 표 1에 요약되어 있다.

실시예 9

메타규산나트륨 5수화물 (12.2 g)을 65℃에서 2000 mL 플라스크 내에서 250 g의 탈이온수/아세톤 (50:50 중량비) 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 HMS-993 (30.0 g)을 첨가하였다. 거품 및 백색 침전물의 동시 발생과 함께 가스의 방출이 교반 동안 관찰되었다. HMS-993의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 65℃로 유지하고, 아세톤을 첨가 (20 mL, 약 15분 후)하면서 2시간 동안 교반하였다. 2시간 후에, 교반을 정지하고, 반응 혼합물을 여과하였다. 백색 잔류물 (실세스퀴옥산-유사 나노입자)을 과량의 탈이온수로 완전히 세척하였다. 4시간 동안 150℃의 배기 오븐 내에서 고형물의 건조를 수행하였다. 얻어진 생성물의 특성이 하기 표 1에 요약되어 있다.

실시예 10

수산화나트륨 (5 g)을 65℃에서 2000 mL 플라스크 내에서 250 g의 탈이온수/아세톤 (50:50 중량비) 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 HMS-993 (30.0 g)을 첨가하였다. 거품 및 백색 침전물의 동시 발생과 함께 가스의 방출이 교반 동안 관찰되었다. HMS-993의 첨가 완료 후에, 반응 혼합물을 65℃로 유지하고, 아세톤을 첨가 (20 mL, 약 15분 후)하면서 2시간 동안 교반하였다. 2시간 후에, 교반을 정지하고, 반응 혼합물을 여과하였다. 백색 잔류물 (실세스퀴옥산-유사 나노입자)을 과량의 탈이온수로 완전히 세척하였다. 4시간 동안 150℃의 배기 오븐 내에서 고형물의 건조를 수행하였다. 얻어진 생성물의 특성이 하기 표 1에 요약되어 있다.

실시예 11

메타규산나트륨 5수화물 (5 g)을 65℃에서 2000 mL 플라스크 내에서 250 g의 탈이온수/아세톤 (50:50 중량비) 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 실-오프 7048 (20.0 g)을 첨가하였다. 거품 및 백색 침전물의 동시 발생과 함께 가스의 급속 방출이 교반 동안 관찰되었다. 반응 혼합물을 65℃로 유지하고, 30분 동안 교반하였다. 2시간 후에, 교반을 정지하고, 반응 혼합물을 여과하였다. 백색 잔류물 (실세스퀴옥산-유사 나노입자)을 과량의 탈이온수로 완전히 세척하였다. 4시간 동안 150℃의 배기 오븐 내에서 고형물의 건조를 수행하였다. 얻어진 생성물의 특성이 하기 표 1에 요약되어 있다.

[표 1]

실시예	수율 (%)	평균 BET 표면적 (m ² /g)	평균 입자 크기 (nm)	존재하는 OH 퍼센트
1	≥ 90	94.2	50	0.1
2	≥ 90	98.9	48	0.1
3	≥ 90	70	60	0.09
4	≥ 90	N/M	N/M	N/M
5	≥ 90	N/M	60	N/M
6	≥ 90	N/M	N/M	N/M
7	≥ 90	N/M	80	N/M
8	≥ 90	N/M	N/M	N/M
9	≥ 90	N/M	110	N/M
10	≥ 90	N/M	N/M	N/M
11	≥ 90	110	40	0.1

N/M = 측정되지 않음

[0136] 실시예 12 내지 실시예 15

[0137] 실시예 1로부터의 실세스퀴옥산-유사 입자들을, 원통형 세라믹 밀링 매체를 사용해 24시간 이상 동안 텀블링(tumble)하여 밀링(mill)하였다. 밀링된 실세스퀴옥산-유사 입자들을 톨루엔과 혼합하여 15 중량%의 입자들을 포함하는 분산물을 형성하였다. 이 분산물을 하기 표 2에 나타낸 양으로 "SR-444" 및 "이르가큐어 184"와 혼합하여 코팅 용액을 형성하였다. 생성된 코팅 용액을 드로우 다운 블레이드 코터(draw down blade coater)를 사용하여 유리 플레이트 (15.4 cm × 15.4 cm) 상에 코팅하였다. 이어서, 이 코팅을 90℃에서 2분 동안 건조시킨 다음, (코팅된 필름 위 5.3 cm에 위치된) H-벌브 (미국 매릴랜드주 게이더스버그 소재의 퓨전 유브이 시스템즈, 인크.(Fusion UV Systems, Inc.)로부터 입수됨)를 구비한 자외선(UV) 챔버 (퓨전 유브이 시스템즈, 인크.로부터 상표명 "라이트 해머(LIGHT HAMMER) 6"로 입수됨)를 통해 11 미터/분의 속도로 코팅을 2회 통과시킴으로써 경화시켰다. 코팅 동안 드로우-다운된 블레이드의 다양한 높이를 사용하였다. 다양한 실시예에 대해 평가된 건조 코팅 두께가 하기 표 2에 나타나 있다.

[0138] ASTM D5946-09 "물 접촉각 측정을 이용한 코로나-처리된 중합체 필름에 대한 표준 시험 방법"에 개시된 것과 유사한 절차에 따라, 각각의 코팅 샘플에 대한 물 접촉각을 측정하였다. 결과가 표 2에 나타나 있다.

[0139] [표 2]

실시예	사용된 양 (%중량*)		코팅 두께 (마이크로미터)	물 접촉각 (도)
	SR-444	이르가큐어 184		
12	25	0.75	4	126.3
13	27	0.81	10	127.2
14	33	1	2	124.9
15	50	1.5	10	127.2

* 중량%는 전체 조성물의 중량에 대해 주어지는 것임.

[0140]

[0141] 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 발명의 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시의 목적으로 본 출원에 기재된 실시 형태로 제한되지 않아야 한다.