(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0141239
(43) 공개일자 2022년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/06 (2006.01) *C08G 77/08* (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01) *C08G 77/20* (2006.01)
C09D 11/30 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C08G 77/06 (2013.01)
C08G 77/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0042924
(22) 출원일자 2022년04월06일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
21167848.7 2021년04월12일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
요하노이움 리서치 포르슝스게젤샤프트 엠베하
오스트리아 그라츠 레온하르트슈트라쎄 59 (아: 8010)
(72) 발명자
크러우칙, 헤른 크쥐시토프
오스트리아 8160 와이즈
패터, 헤른 폴
오스트리아 8301 라슈닛츠회헤
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **하이드로실릴화 촉매의 억제제**

(57) 요 약

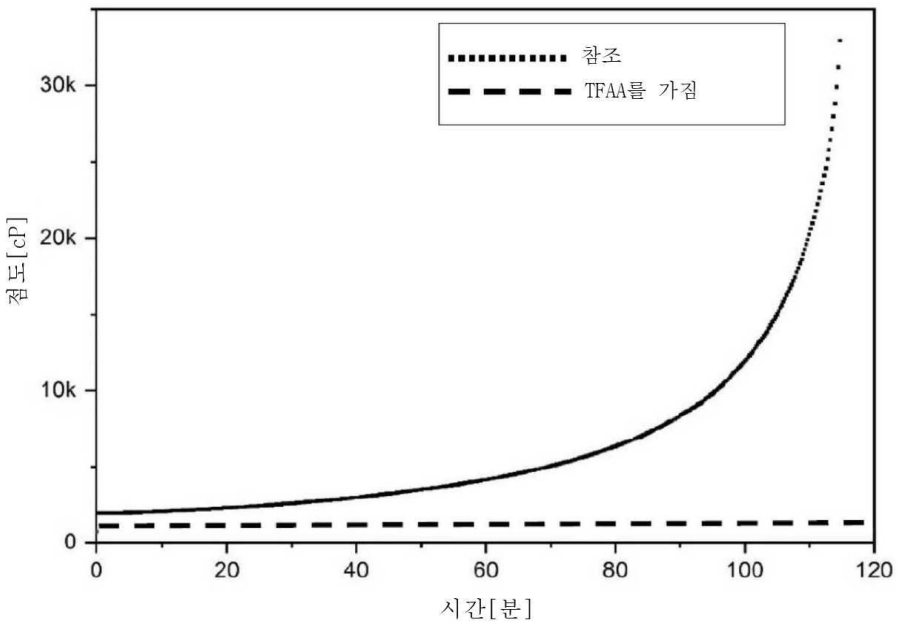
본 발명은

(a) 금속-리간드 착물을 포함하는 하이드로실릴화 촉매, 및

(b) 촉매의 억제제로서, 금속-리간드 착물의 리간드와는 상이하고, 하기 화학식 (I)로 표현되는 억제제의

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



성분들을 함유한 조성물에 관한 것이다:

X-CHR-CO-Y (I),

상기 식에서, -X는 $-NO_2$, -S(=O)R, 또는 $R^c_2R^aC$-CO-를 나타내며; Y는 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, 또는 $-CR^b_xR^d_{3-x}$를 나타내며; R^a 및 R^b는 -O-R, -O-CO-R, -CO-O-R, 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R은 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R^c 및 각 R^d는 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; x는 0 또는 1이다.

(52) CPC특허분류
C08G 77/12 (2013.01)
C08G 77/20 (2013.01)
C09D 11/30 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 금속-리간드 착물을 포함하는 하이드로실릴화 촉매, 및

(b) 상기 촉매의 억제제로서, 상기 억제제는 상기 금속-리간드 착물의 상기 리간드와 상이하고, 하기 화학식 (I)로 표현되는 억제제

를 함유한 조성물:

$X\text{-}CHR\text{-}CO\text{-}Y$ (I),

상기 식에서, -X는 $-NO_2$, -S(=O)R, 또는 $R^c_2R^aC\text{-}CO\text{-}$를 나타내며; Y는 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, 또는 $-CR^b_xR^d_{3-x}$를 나타내며; R^a 및 R^b는 -O-R, -O-CO-R, -CO-O-R, 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R은 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R^c 및 각 R^d는 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; x는 0 또는 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 억제제(b)가 하기 화학식 (II)로 표현되는 조성물:

$R^c_2R^aC\text{-}CO\text{-}CHR\text{-}CO\text{-}Y$ (II),

상기 식에서, 기는 청구항 제1항에서 규정된 바와 같다.

청구항 3

제1항에 있어서, 억제제(b)가 화학식 (III)으로 표현되는 조성물:

$R^c_2R^aC\text{-}CO\text{-}CHR\text{-}CO\text{-}CR^b_xR^d_{3-x}$ (III),

상기 식에서, 기는 청구항 제1항에서 규정된 바와 같다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(a) 백금(0) 및 올레핀 리간드를 포함하는 하이드로실릴화 촉매, 및

(b) 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에서 규정된 화학식 (I), (II), 또는 (III)으로 표현된 억제제

를 함유하는 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, $-CR^aR^c_2$ 및 $-CR^b_xR^d_{3-x}$ 중 적어도 하나가 $-CF_3$인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, (c) 올레핀 기를 갖는 실(옥스)란 및 (d) 규소에 직접 결합된 수소를 함유한 실(옥스)란의 성분들을 함유하는 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, (c) 비닐-함유 폴리실록산 및 (d) 규소에 직접 결합된 수소를 함유한 폴리실록산의 성분들을 함유하는 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드로실릴화 촉매가 백금(0) 및 디비닐-함유 디실록산의 착물인 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (b) : ((c) + (d))의 중량비가 3 : 100 내지 20 : 100인 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (e)로서, 성분 (a) 내지 성분 (d) 중 어느 하나의 정의 내에 속하지 않는 용매를 함유하는 조성물.

청구항 11

제1 패키지는 규소에 직접 결합된 수소를 함유한 실(옥스)란을 포함하며 제2 패키지는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 조성물 및 올레핀 기를 갖는 실(옥스)란을 포함하거나, 제1 패키지는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 조성물 및 규소에 직접 결합된 수소를 함유한 실(옥스)란을 포함하며 제2 패키지는 올레핀 기를 갖는 실(옥스)란을 포함하는, 2-패키지 하이드로실릴화 시스템.

청구항 12

(i) 하기 성분들을 함유한 반응 시스템을 제공하는 단계:

(a) 금속-리간드 착물을 포함하는 하이드로실릴화 촉매, 및

(b) 상기 촉매의 억제제로서, 상기 억제제는 상기 금속-리간드 착물의 상기 리간드와 상이하고, 하기 화학식 (I), (II), 또는 (III)으로 표현되는 억제제:

$X\text{-}CHR\text{-}CO\text{-}Y$ (I),

[상기 식에서, -X는 $-NO_2$, -S(=O)R, 또는 $R^c_2R^aC\text{-}CO\text{-}$를 나타내며; Y는 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, 또는 $-CR^b_xR^d_{3-x}$를 나타내며; R^a 및 R^b는 -O-R, -O-CO-R, -CO-O-R, 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R은 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R^c 및 각 R^d는 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; x는 0 또는 1임]

$R^c_2R^aC\text{-}CO\text{-}CHR\text{-}CO\text{-}Y$ (II),

[상기 식에서, 기는 화학식 (I)과 관련하여 규정된 바와 같음];

$R^c_2R^aC\text{-}CO\text{-}CHR\text{-}CO\text{-}CR^b_xR^d_{3-x}$ (III),

[상기 식에서, 기는 화학식 (I)과 관련하여 규정된 바와 같음],

(c) 올레핀 기를 갖는 실(옥스)란, 및

(d) 규소에 직접 결합된 수소를 함유한 실(옥스)란;

(ii) 성분 (c) 및 성분 (d)를 가교하기 위해 하이드로실릴화 반응을 수행하는 단계; 및

(iii) 반응 시스템으로부터 억제제를 적어도 일부 제거하는 단계를 포함하는, 하이드로실릴화 방법.

청구항 13

제12항의 방법에 의해 수득 가능한 가교된 생성물.

청구항 14

금속-리간드 착물을 포함하는 촉매를 사용하는 하이드로실릴화 반응의 억제제로서 하기 화학식 (I), (II) 또는 (III)의 화합물의 용도로서, 화학식 (I), (II) 또는 (III)의 화합물은 금속-리간드 착물의 리간드와 상이한 용도:

X-CHR-CO-Y (I),

[상기 식에서, -X는 $-NO_2$, -S(=O)R, 또는 $R^c_2R^aC$-CO-를 나타내며; Y는 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, 또는 $-CR^b_xR^d_{3-x}$를 나타내며; R^a 및 R^b는 -O-R, -O-CO-R, -CO-O-R, 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R은 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R^c 및 각 R^d는 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; x는 0 또는 1임]

$R^c_2R^aC$-CO-CHR-CO-Y (II),

[상기 식에서, 기는 화학식 (I)에 대해 규정된 바와 같음];

$R^c_2R^aC$-CO-CHR-CO-$CR^b_xR^d_{3-x}$ (III),

[상기 식에서, 기는 화학식 (I)에 대해 규정된 바와 같음],

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 하이드로실릴화 반응이 잉크젯-프린팅된 조성물에서 또는 시린지-분배된 조성물에서 수행되는 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 하이드로실릴화 촉매의 신규한 억제제의 용도, 촉매와 억제제를 함유한 조성물, 및 촉매와 억제제를 사용하여 하이드로실릴화 반응을 수행하는 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기백금 촉매, 예를 들어, Karstedt 촉매(예를 들어, 디비닐테트라메틸디실록산 및 클로로플라틴산의 부가물)는 하이드로실릴화 반응을 촉매화하기 위해, 예를 들어, 가교된 폴리디메틸실록산(PDMS)을 수득하기 위해 사용된다. 대개, 반응을 위한 조성물은 촉매의 적용 전에 사전 혼합된다. 백금 촉매의 높은 활성은 조성물의 가용 수명을 감소시킨다. 실온에서 수 시간의 가용 수명은 조성물이 캐스팅되거나 스크린-프린팅되는 적용을 위해 충분히 길다. 그러나, 조성물의 다른 적용은 더 긴 가용 수명, 예를 들어, 문헌[Sturgess et al. ("*3D reactive inkjet printing of polydimethylsiloxane*", J. Mater. Chem. C, 2017,5, 9733-9743) 및 Mikkonen et al. ("*Inkjet Printable Polydimethylsiloxane for All-Inkjet-Printed Multilayered Soft Electrical Applications*"; ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 10, 11990-11997)]에 개시된 잉크젯 프린팅에서의 적용을 필요로 한다. 잉크젯 프린팅을 위해 사용되는 조성물의 가용 수명을 연장하기 위해, 이는 이를 프린팅 카트리지로 옮긴 직후에 냉장된 상태로 저장될 수 있다. 냉장된 잉크는 몇일 동안 유용할 수 있다. 잉크젯 프린팅 가능한 조성물의 점도를 감소시켜 가용 수명을 연장하는 다른 방식은 용매를 첨가하는 것이다. 공지된 용매는 옥틸 아세테이트(OA)로서, 이는 PDMS와 혼화 가능하고, 프린팅을 위한 적합한 증기압을 제공한다. OA의 첨가는 성분을 희석하고, 이에 따라, 포뮬레이션의 가용 수명을 연장한다.

발명의 내용

[0003] **본 발명에 의해 해결되는 문제점**

[0004] 점도 변형제 및 가용 수명의 연장제로서 용매의 함량은 잉크젯 프린팅 가능한 포뮬레이션에서 너무 높지 않아야 한다. 이에 따라, 잉크젯 프린팅 가능한 포뮬레이션의 가용 수명은 최대 수 시간까지 제한된다. 이러한 것은 잉크젯 프린팅에서 적용하는 데 상당한 실용적인 및 기술적인 한계를 지닌다. 포뮬레이션의 가용 수명 및 점도는 또한, 용매가 포뮬레이션에서 사용되지 않는 적용에서, 예를 들어, 포뮬레이션을 시린지 분배하는 단계를 포함하는 LED를 제조하는 방법에서 문제가 된다.

[0005] 이에 따라, 본 발명의 기초가 되는 문제는 하이드로실릴화 반응 혼합물의 가용 수명을 연장하기 위해 하이드로실릴화 촉매의 효과적이고 가역적인 억제제를 제공하는 것이었다.

[0006] **본 발명의 개요**

[0007] 본 발명의 기초가 되는 문제는 하이드로실릴화 촉매의 억제제를 함유한 조성물을 제공함으로써 해결되었으며, 여기서, 억제는 효과적이고, 가역적 상호작용을 기반으로 한다.

[0008] 본 출원은 하기 포인트 [1] 내지 [15]를 포함한다.

[0009] [1] 하기 성분들을 함유한 조성물:

[0010] (a) 금속-리간드 착물을 포함하는 하이드로실릴화 촉매, 및

[0011] (b) 촉매의 억제제로서, 여기서, 억제제는 금속-리간드 착물의 리간드와 상이하고, 하기 화학식 (I)로 표현되는 억제제:

[0012] X-CHR-CO-Y (I),

[0013] 상기 식에서, -X는 $-NO_2$, -S(=O)R, 또는 $R^c_2R^aC$-CO-를 나타내며; Y는 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, 또는 $-CR^b_xR^d_{3-x}$를 나타내며; R^a 및 R^b는 -O-R, -O-CO-R, -CO-O-R, 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R은 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R^c 및 각 R^d는 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; x는 0 또는 1이다.

[0014] [2] [1]에 있어서, 억제제(b)가 하기 화학식 (II)로 나타내는 조성물:

[0015] $R^c_2R^aC$-CO-CHR-CO-Y (II), (상기 식에서, 기는 [1]에서 규정된 바와 같음).

[0016] [3] [1]에 있어서, 억제제(b)가 화학식 (III)으로 나타내는 조성물: $R^c_2R^aC$-CO-CHR-CO-$CR^b_xR^d_{3-x}$ (III), (상기 식에서, 기는 [1]에서 규정된 바와 같음).

[0017] [3-1] 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나의 바람직한 구현예에서, 조성물 중 억제제의 농도는 금속-리간드 착물의 리간드의 농도보다 더 높다. [3-2] 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나의 다른 바람직한 구현예에서, 금속-리간드 착물의 리간드는 억제제(b)의 개개 정의 내에 속하는 화합물이 아니다. [3-3] 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나의 다른 바람직한 구현예에서, 금속-리간드 착물의 리간드의 비등점은 억제제(b)의 비등점보다 더 높다. [3-4] [3-1] 및 [3-2]의 특징들의 조합이 더욱 바람직하다. [3-5] [3-1] 및 [3-3]의 특징들의 조합이 더욱 바람직하다. [3-6] [3-2] 및 [3-3]의 특징들의 조합이 더욱 바람직하다. [3-7] [3-1], [3-2] 및 [3-3]의 특징들의 조합이 가장 바람직하다.

[0018] [4] 포인트 [1] 내지 [3-5] 중 어느 하나에 있어서, 하기 성분들을 함유하는 조성물:

[0019] (a) 백금(0) 및 올레핀 리간드를 포함하는 하이드로실릴화 촉매, 및

[0020] (b) [1] 내지 [3-5] 중 어느 하나에서 규정된 화학식 (I), (II), 또는 (III)으로 표현된 억제제.

[0021] 화학식 (III)의 억제제가 바람직하다.

[0022] [5] 상기 포인트들 중 어느 하나에 있어서, $-CR^aR^c_2$ 및 $-CR^b_xR^d_{3-x}$ 중 적어도 하나가 $-CF_3$인 조성물.

[0023] [6] 상기 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 하기 성분들을 함유한 조성물: (c) 올레핀 기를 갖는 실(옥스)란 및

(d) 규소에 직접 결합된 수소를 함유한 실(옥스)란.

[0024] [7] 상기 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 성분들을 함유한 조성물: (c) 비닐-함유 폴리실록산 및 (d) 규소에 직접 결합된 수소를 함유한 폴리실록산.

[0025] [8] 상기 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 하이드로실릴화 촉매가 백금(0) 및 디비닐-함유 디실록산의 착물인 조성물.

[0026] [9] 상기 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 성분 (b) : ((c) + (d))의 중량비가 3 : 100 내지 20 : 100인 조성물.

[0027] [10] 상기 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 성분 (e)로서, 성분 (a) 내지 성분 (d) 중 어느 하나의 정의 내에 속하지 않는 용매를 함유하는 조성물.

[0028] [11] 제1 패키지는 규소에 직접 결합된 수소를 함유한 실(옥스)란을 포함하며 제2 패키지는 포인트 [1] 내지 [5] 중 어느 하나의 조성물 및 올레핀 기를 갖는 실(옥스)란을 포함하거나, 제1 패키지는 포인트 [1] 내지 [5] 중 어느 하나의 조성물 및 규소에 직접 결합된 수소를 함유한 실(옥스)란을 포함하며 제2 패키지는 올레핀 기를 갖는 실(옥스)란을 포함하는, 2-패키지 하이드로실릴화 시스템.

[0029] [12] 하이드로실릴화 공정으로서,

[0030] (i) 하기 성분들을 함유하는 반응 시스템을 제공하는 단계:

[0031] (a) 금속-리간드 착물을 포함하는 하이드로실릴화 촉매, 및

[0032] (b) 촉매의 억제로서, 억제제는 금속-리간드 착물의 리간드와 상이하고, 하기 화학식 (I), (II), 또는 (III)으로 표현되는 억제제:

[0033] X-CHR-CO-Y (I),

[0034] [상기 식에서, -X는 $-NO_2$, -S(=O)R, 또는 $R^c_2R^aC$-CO-를 나타내며; Y는 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, 또는 $-CR^b_xR^d_{3-x}$를 나타내며; R^a 및 R^b는 -O-R, -O-CO-R, -CO-O-R, 2-푸릴, -S(=O)R, -CN, $-NO_2$, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R은 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R^c 및 각 R^d는 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; x는 0 또는 1임],

[0035] $R^c_2R^aC$-CO-CHR-CO-Y (II),

[0036] [상기 식에서, 기는 화학식 (I)과 관련하여 규정된 바와 같음],

[0037] $R^c_2R^aC$-CO-CHR-CO-$CR^b_xR^d_{3-x}$ (III),

[0038] [상기 식에서, 기는 화학식 (I)과 관련하여 규정된 바와 같음],

[0039] (c) 올레핀 기를 갖는 실(옥스)란, 및

[0040] (d) 규소에 직접 결합된 수소를 함유한 실(옥스)란;

[0041] (ii) 성분 (c) 및 성분 (d)를 가교하기 위해 하이드로실릴화 반응을 수행하는 단계;

[0042] (iii) 반응 시스템으로부터 억제제를 적어도 일부 제거하는 단계를 포함하는 공정.

[0043] 단계 (ii)에서 하이드로실릴화 반응은 단계 (iii)에서 시작되고/거나 가속화될 수 있다.

[0044] [12-1] [12]의 구현예에서, 억제제가 단계 (iii)에서 반응 시스템으로부터 완전히 제거되지 않는다.

[0045] [13] [12]의 방법에 의해 수득 가능한 가교된 생성물. [13-1] 본 발명의 일 구현예에서, [13]의 가교된 생성물은 [12] 또는 [12-1]의 공정의 단계 (iii)에서 완전히 제거되지 않는 억제제를 함유한다. 다시 말해서, [13-1]은 가교된 생성물과 억제제를 함유한 조성물에 관한 것이다. [13-2] [13-1]의 바람직한 구현예에서, 가교된 생성물, 즉, 조성물에서 억제제의 농도는 0.0000001 내지 5 중량%, 바람직하게는, 0.000001 내지 1 중량%, 더욱

바람직하게는, 0.0001 내지 1 중량%, 및 가장 바람직하게는, 0.0001 내지 0.1 중량%이다.

[0046] [14] 금속-리간드 착물을 포함하는 촉매를 사용하는 하이드로실릴화 반응의 억제제로서 하기 화학식 (I) 또는 (II) 또는 (III)의 화합물의 용도로서, 억제제는 금속-리간드 착물의 리간드와 상이한 용도:

[0047] $X\text{-}CHR\text{-}CO\text{-}Y$ (I),

[0048] [상기 식에서, -X는 $-NO_2$, $-S(=O)R$, 또는 $R^c_2R^aC\text{-}CO\text{-}$를 나타내며; Y는 2-푸릴, $-S(=O)R$, -CN, $-NO_2$, 또는 $-CR^b_xR^d_{3-x}$를 나타내며; R^a 및 R^b는-O-R, -O-CO-R, -CO-O-R, 2-푸릴, $-S(=O)R$, -CN, $-NO_2$, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R은 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각 R^c 및 각 R^d는 -H, 선택적으로 불소화된 C_1-C_8-알킬, -F, -Cl, 및 -Br로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며; x는 0 또는 1임];

[0049] $R^c_2R^aC\text{-}CO\text{-}CHR\text{-}CO\text{-}Y$ (II),

[0050] [상기 식에서, 기는 화학식 (I)에 대해 규정된 바와 같음];

[0051] $R^c_2R^aC\text{-}CO\text{-}CHR\text{-}CO\text{-}CR^b_xR^d_{3-x}$ (III),

[0052] [상기 식에서, 기는 화학식 (I)에 대해 규정된 바와 같음];

[0053] [15] [14]에 있어서, 하이드로실릴화 반응이 잉크젯-프린팅된 조성물에서 또는 시린지-분배된 조성물에서 수행되는 용도.

[0054] **본 발명의 장점**

[0055] 억제제는 효과적이고, 급성 독성이 아니다. 소량의 억제제의 첨가는 촉매를 함유한 조성물 또는 1-성분 폴리머 시스템의 저장 수명을 연장하고, 성분들을 혼합한 후 촉매를 함유한 2-성분 폴리머 시스템의 가용 수명을 연장한다.

[0056] 억제제는 예를 들어, 잉크젯 프린팅 가능한 조성물에서 사용될 수 있고, 에어로졸-제트 및 스크린-프린팅과 같은 다른 프린팅 기술에 쉽게 적용될 수 있다. 이에 따라, 2D 및 3D 프린팅 분야에서 일련의 새롭고 혁신적인 제조 가능성이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은 120분의 기간에 걸쳐 40℃에서 PDMS 수지(Sylgard 184; PDMS 베이스 : 경화제 = 10:1 wt/wt) 대 15 중량%의 1,1,1-트리플루오로아세틸아세톤(TFAA)을 갖는 동일한 수지의 점도를 도시한 것이다(실시예 5).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] **본 발명의 구현예**

[0059] 본원에서 사용되는 단수 형태("a," "an," 및 "the")는 문맥이 달리 명확하게 명시하지 않는 한, 또한 복수 형태를 포함하는 것으로 의도될 수 있다. 예를 들어, 구조적 요소 및 성분은 일반적으로, 단수 형태, 예를 들어, 억제제 또는 성분을 "함유함"으로 기술된다. 이러한 단수 형태 포뮬레이션은 달리 명시하지 않는 한, 명시된 성분 또는 구조적 요소 중 하나 초과를 포함함을 의미한다. 용어 "및/또는"은 관련된 나열된 항목들 중 하나 이상의 임의의 및 모든 조합을 포함한다. 동사 "함유하다," "포함하다," 및 "가지다"는 포괄적이고, 이에 따라, 기술된 특징, 단계, 요소 및/또는 성분의 존재를 지정하지만, 하나 이상의 다른 특징, 단계, 요소, 성분 및/또는 이들의 그룹의 존재 또는 첨가를 배제하지 않는다. 본원에 기술되는 방법 단계 및 공정은 수행 순서로 구체적으로 식별되지 않는 한, 논의되거나 예시된 특정 순서의 이의 성능을 반드시 필요로 한 것으로 해석되어서는 안된다. 본원에서 사용되는 용어 "실(옥스)란"은 용어 "(폴리)실란 및/또는 (폴리)실록산"과 동등한 것으로 의도되며, 여기서, "폴리"는 2 이상의 중합도를 의미한다.

[0060] 본 발명에서 사용되는 억제제는 하이드로실릴화 반응에서 사용되는 촉매의 활성을 억제한다. 하이드로실릴화 반응은 올레핀 기-함유 및 수소-함유 규소 화합물을 가교한다. 가교되는 기가 동일한 분자에 함유될 수 있거나(1-

성분 시스템), 별도의 분자(2-성분 시스템), 예를 들어, 폴리메틸하이드로실록산 및 폴리메틸비닐실록산에 함유될 수 있다. 반응은 열적으로 또는 UV 광에 대한 노출에 의해 유도될 수 있다. 가교된, 즉, 경화된 반응 산물은 본원에서 "실리콘 엘라스토머"로서 지칭될 것이다. 가교도는 제한되지 않고, 실리콘이 더 이상 엘라스토머 폴리머가 아니고 경질-경화된 폴리머이도록 높을 수 있다.

[0061] 본 발명에서 사용될 수 있는 유기백금 촉매는 미국특허 제3,814,730호에 개시된 바와 같이, Karstedt 촉매(간단하게, 하기에서 "촉매"로서 지칭됨)이다. 촉매는 클로라이드가 배위되지 않은 0-산화 상태인 백금을 함유한다. 촉매는 억제제의 부재 하에서 올레핀 기를 갖는 Pt(0)의 착물을 함유한다. 바람직하게는, 촉매의 올레핀 리간드는 하이드로실릴화 반응에서 반응 성분으로서 사용되는 실란 및/또는 실록산의 올레핀 기이다. 더욱 바람직하게는, 올레핀 리간드는 분자 당, 규소 원자에 직접 결합된 적어도 2개의 올레핀 기를 포함하는 폴리유기실록산의 올레핀 기이다. 특정 예에는 폴리메틸디비닐실록산, 바람직하게는, 디비닐-함유 디실록산이 있다. 촉매는 저온 하이드로실릴화 반응을 촉진시키고, Si-비닐 기와 Si-H 기 간의 부가 가교 반응을 통해 실리콘 엘라스토머를 형성한다.

[0062] 본 발명에 따라 사용되거나 본 발명의 조성물 또는 2-패키지 하이드로실릴화 시스템에 함유된 억제제는 화학식 (I), (II), 또는 (III)의 억제제이고, 하기에서 간단하게 "억제제"로서 지칭될 것이다. 억제제는 촉매와 가역적으로 상호작용한다.

[0063] 본 발명의 조성물은 (a) 금속-리간드 착물을 포함하는 하이드로실릴화 촉매, 및 (b) 화학식 (I), (II), 또는 (III)의 촉매의 억제제를 함유한다. 성분 (a)의 금속-리간드 착물은 금속 및 적어도 하나의 리간드를 포함한다. 이에 따라, 본 발명의 조성물은 적어도 3개의 성분들, 즉, 금속, 리간드, 및 억제제를 함유한다. 촉매의 금속-리간드 착물에서 리간드는 성분 (b)의 억제제와 상이하다. 바람직하게는, 리간드는 화학식 (I), (II), 또는 (III)의 화합물이 아니다. 리간드 및 억제제는 금속과 조합될 때 이의 촉매 능력이 상이하다. 이는, 성분 (a)의 금속-리간드 착물을 형성할 수 있는, 금속과 리간드의 조성물이 금속과 억제제의 조성물보다 하이드로실리화 촉매로서 더 높은 활성을 가짐을 의미한다. 이에 따라, 금속, 리간드 및 억제제를 함유한 조성물의 촉매 활성은 억제제를 제거하고/거나 리간드를 첨가함으로써 증가될 수 있고, 리간드를 제거하고/거나 억제제를 첨가함으로써 감소될 수 있다. 이러한 방식으로, 리간드 및 억제제는 조성물에서 명확하게 식별되고 구별될 수 있다. 리간드와 억제제 사이의 다른 차이는 리간드의 비등점이 더 높다는 것이다. 이러한 차이로 인해, 억제제는 온도를 증가시킴으로써 선택적으로 제거될 수 있으며, 이에 따라, 하이드로실릴화 반응은 용이하게 가속화될 수 있다.

[0064] 하기에 설명되는 바와 같이, 억제제의 구조 특징은 치환체 R^a 및 선택적으로, 치환체 R^b 내지 R^d의 음 유도 효과(negative inductive effect)이다. 바람직하게는, R^a는 플루오로, 클로로 및 브로모로부터 선택된 할로겐 원자이다. 더욱 바람직하게는, R^a 및 적어도 하나의 R^c는 할로겐 원자이다. 가장 바람직하게는, R^a 및 R^c는 함께 2 또는 3개의 할로겐 원자를 나타내며, R^c, R^b, 및 R^d로 표현되는 나머지 기는 수소를 나타낸다. 특히 바람직한 화합물은 HF_2C-CO-CH_2-CO-CH_3, F_3C-CO-CH_2-CO-CH_3, HF_2C-CO-CH_2-CO-CF_3, F_3C-CO-CH_2-CO-CF_3., Cl_3C-CO-CH_2-CO-CH_3, 및 Cl_3C-CO-CH_2-CO-CCl_3이다.

[0065] 억제제는 화학식 (I), (II), 또는 (III)의 화합물, 즉, 1,3-디케톤(아세틸아세톤 유도체) 또는 1,3-디케톤과 유사한 화합물이다. 다른 카보닐에 컨쥬게이션된 에놀로 토토머화할 수 있는 1,3-디케톤은 대개 주로 에놀 형태로 존재하고, 특히, 산물이 수소 결합을 함유한 6원 고리에 의해 추가로 안정화될 수 있을 때 그러한 형태로 존재한다. 예를 들어, 아세틸아세톤, 1,1,1-트리플루오로아세틸아세톤(TFAA), 및 헥사플루오로아세틸아세톤에서 에놀 백분율은 각각 85, 97, 및 100%이다. 1,3-디케톤 및 금속은 금속 아세틸아세토네이트 배위 착물을 형성할 수 있다. 헥사플루오로아세틸아세토네이트 및 트리플루오로아세틸아세토네이트는 종종 규칙적인 아세틸아세토네이트와 구조적으로 관련이 있지만, 더욱 루이스 산성이고 더욱 휘발성인 착물을 형성한다. 이에 따라, 이러한 것은 억제제로서 더욱 효과적일 뿐만 아니라 증발에 의해 더욱 용이하게 제거 가능하다. 실시예 3은 아세틸아세톤이 억제제로서 효과적이지 않음을 나타낸다.

[0066] 이론으로 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 본 발명자는 억제제가 "알로스테릭(allosteric)" 조절 타입으로 사용되는 촉매의 활성에 영향을 미침을 지지한다. 억제제는 촉매의 활성 금속을 착물화할 가능성을 가질 것으로 여겨진다. 트리플루오로 기와 같은 치환체의 음 유도 효과는 억제제를 더욱 루이스 산성으로 제공한다. 착물이 너무 강력하지 않기 때문에, 착물과 자유 리간드 사이에 화학적 평형상태가 유지될 수 있다. 실시예 4는 촉매의 억제가 완전히 가역적임을 나타낸다. 억제제가 예를 들어, 증발에 의해 조성물로부터 제거될 때, 촉매는 이의

원래의 활성 형태로 되돌아가며, 대개 가교가 진행된다.

[0067] 촉매의 활성 금속-중심을 착물화할 수 있는, 아민 및 다른 화합물은 본 발명에서 사용되는 억제제와 유사한 방식으로 가교를 억제할 수 있다. 그러나, 아민으로의 억제는 비가역적이거나 단지 일부 가역적인 것으로 확인되었다. 이러한 것은 아민(염기)과 금속 중심(산성 특징을 가짐) 간에 안정한 착물의 형성으로 인한 것으로 추정된다. 실시예 4는 1차 및 2차 아민에 의한 촉매의 억제가 이러한 아민의 비등점을 초과하는 온도에서도 비가역적임을 나타낸다. 3차 아민의 경우에, 매우 제한된 가역성이 관찰되며, 이에 따라, 가교가 방행되어, 완전히 경화되지 않은 매우 연질의 실리콘 엘라스토머를 형성한다. 또한, 3차 아민의 경우에, 필요한 경화 시간은 유용한 실제 적용을 위해 너무 길다. 또한, 대부분의 1차, 2차, 및 3차 아민은 급성 독성적이고, 독성 증기를 생성한다.

[0068] 억제제는 120℃ 미만의 비등점을 가질 수 있다. 예를 들어, TFAA 및 헥사플루오로아세틸아세톤은 각각 105 내지 107℃ 및 70 내지 71℃의 비등점을 갖는다. 비교하면, 아세틸아세톤 및 OA는 각각 140℃ 및 211℃의 비등점을 갖는다. 예를 들어, 유기백금 촉매에 의해 촉매화된 반응은 상승된 온도 및/또는 감압 하에서 증발에 의해 억제제를 제거함으로서 가속화될 수 있다.

[0069] 유기백금 촉매는 올레핀 기-함유 화합물 100부 당 바람직하게는, 적어도 0.1 ppm의 백금 금속 및 더욱 바람직하게는, 1 내지 50 ppm의 백금 금속의 양으로 사용된다. 수소-함유 가교제는 올레핀 기-함유 화합물 100부 당 바람직하게는, 1 내지 50부 및 더욱 바람직하게는, 1 내지 25부의 양으로 사용된다.

[0070] 조성물에 첨가되는 억제제 화합물의 양은 조성물의 특정 적용에 따라 달라질 것이다. 바람직하게는, 조성물에서 억제제의 농도는 금속-리간드 착물의 리간드의 농도보다 더 높거나, 조성물에서 억제제의 농도는 금속-리간드 착물의 금속의 농도보다 더 높다. 더욱 바람직하게는, 억제제의 농도는 금속-리간드 착물의 금속의 농도보다 5배 이상 또는 10배 이상 또는 100배 이상 더 높을 수 있다. 존재하는 억제제의 수준이 높을수록, 조성물은 1-성분 시스템에 대해 더 오래 저장 안정적일 것이며, 조성물이 2-성분 시스템인 경우 더 긴 가용 수명을 가질 것이다. 대부분의 적용에 대하여, 억제제의 농도는 베이스 올레핀-함유 화합물 100부 당 0.01 내지 200 중량부, 바람직하게는, 0.01 내지 10 중량부일 수 있다.

[0071] 본 발명의 조성물은 촉매 및 억제제를 포함하는 1-성분 폴리머 시스템을 함유할 수 있거나, 조성물은 촉매, 억제제 및 2-성분 폴리머 시스템의 하나의 성분, 예를 들어, PDMS 시스템의 비닐 성분을 함유할 수 있다. 두 경우 모두에서, 억제제는 조성물의 저장 수명을 연장시킨다. PDMS 시스템과 같은 2-성분 폴리머 시스템의 성분들을 혼합한 후에, 억제제는 시스템의 가용 수명을 연장시킨다.

[0072] 본 발명의 2-패키지 하이드로실릴화 시스템에서, 2-성분 폴리머 시스템의 반응성 성분은 별도로 패키징된다. 이는 올레핀 기-함유 폴리머, 예를 들어, 비닐-함유 폴리머가 하이드라이드 가교제와 별도로 패키징됨을 의미한다. 억제제는 올레핀 기-함유 화합물과 패키징될 수 있거나, 이는 하이드라이드 가교제와 패키징될 수 있다. 촉매는 바람직하게는, 올레핀 기-함유 폴리머와 배합 또는 혼합된다. 대부분의 경우에, 올레핀 기-함유 화합물에서 촉매와 함께 억제제를 혼합하는 것이 바람직하다.

[0073] 조성물은 또한, 1-패키지 시스템일 수 있으며, 즉, 여기에서, 모든 구성성분들은 함께 혼합되며, 조성물은 억제제를 증발시킴으로써 경화된 실리콘 엘라스토머를 생성하기 위해 상승된 온도에서 간단하게 가열시킴으로써 사용된다. 1-패키지 시스템의 경우에, 억제제의 양은 조성물의 저장 수명을 연장시키기 위해 올레핀 기-함유 화합물 100부 당 15부를 초과할 수 있다.

[0074] 올레핀 기-함유 화합물, 예를 들어, 비닐-함유 폴리실록산은 바람직하게는, 저점도를 가지고, 엘라스토머의 최종 경화를 위한 보강제 및 희석제 둘 모두로서 작용한다. 올레핀 기-함유 화합물은 말단 위치뿐만 아니라 폴리실록산 사슬과 같은 폴리머 사슬의 내부 위치 상에 폴리머 또는 올레핀 기-함유 폴리머들의 블렌드 및 더욱 상세하게는, 올리펜 기-함유 폴리머와 올레핀 단위, 예를 들어, 비닐 단위를 갖는 다른 올레핀 기-함유 폴리머의 블렌드일 수 있다. 수소-함유 가교제는 실리콘 엘라스토머를 형성하기 위한 하이드로실릴화 반응에서 일반적으로 사용되는 어떠한 것일 수 있고, 25℃에서 바람직하게는, 1 내지 10,000 mPa·s의 점도의 수소-함유 폴리실록산일 수 있다. 또한, 조성물에, 다양한 다른 첨가제, 예를 들어, 충전제 및 안료, 열-에이징 첨가제 및 이러한 조성물의 제조와 일반적으로 관련된 다른 타입의 추가적인 구성성분이 첨가될 수 있다.

[0075] 비닐-함유 폴리실록산은 바람직하게는, 0.01 내지 1 mole%의 비닐을 함유한다. 바람직하게는, 폴리머는 선형이며, 바람직하게는, 비닐은 선형 폴리머 사슬의 말단 위치에 존재한다. 그러나, 비닐 기는 폴리머 사슬의 임의의 부분 상에 존재할 수 있다. 폴리머는 단일 폴리머 종일 수 있거나, 이는 폴리머 물질들을 비닐 함유 폴리머 물

질들의 블렌드일 수 있다. 비닐 라디칼 이외의 다른 치환기는 바람직하게는, 10개 탄소 원자를 초과하지 않는, 임의의 1가 탄화수소 라디칼 또는 할로겐화된 1가 탄화수소 라디칼일 수 있다. 가장 바람직하게는, 규소에 결합된 치환기는 1 내지 8개의 탄소 원자의 저급 알킬 라디칼, 비닐 라디칼 및 페닐 라디칼로부터 선택된다. 비닐-함유 폴리머 범위 내의 가장 바람직한 폴리머 종은 비닐 라디칼 말단 단위를 갖는 엄격하게 선형 폴리머이다.

[0076] 2-성분 실리콘 엘라스토머 시스템의 예에는 실리콘 하이드라이드 및 PDMS A에서 비닐-함유 실리콘의 일부 및 PDMS B에서 비닐-함유 실리콘 및 촉매의 일부를 함유한 Polytek PlatSil® 71-Silliglass(Sturgess et al.)가 있다. 본 발명에서 사용되는 억제제는 Sturgess et al.에 개시된 PDMS A 또는 PDMS B에 상응하는 임의의 성분에 첨가될 수 있다.

[0077] 2-성분 실리콘 엘라스토머 시스템의 다른 예에는 폴리머 베이스 및 폴리머 매트릭스와 가교하는 경화제를 함유한 SYLGARD®184가 있다. 형성된 최종 복합체는 5.2 MPa의 인장 강도(UTS) 및 실온에서 약 44의 쇼어 경도를 갖는 폴리디메틸실록산(PDMS)이다. 인장 강도, 경도, 및 영률(E)은 높은 경화 온도에서 증가한다. 가용 수명은 25℃에서 1.5시간이고, 베이스 및 경화제가 혼합된 후 점도가 2배가 되는 데 필요한 시간으로서 규정된다. 혼합물의 초기 점도는 3500 Pa·s이다. 경화 시간은 온도에 의존적이고, 25℃에서 48시간, 35분(100℃), 20분(125℃), 10분(150℃)이다. 실시예 5에 나타낸 바와 같이, 점도의 증가는 긴 기간에 걸쳐 억제될 수 있다. 이에 따라, 조성물의 가용 수명이 연장될 수 있다.

[0078] 억제제는 온도를 억제제의 비등점 이상까지 증가시킴으로써 하이드로실릴화 반응 시스템으로부터 완전히 제거되지 않을 수 있다. 결과적으로, 하이드로실릴화 반응의 반응 산물은 불가피하게, 검출 가능한 양의 억제제를 함유하며, 이는 GC-MS와 같은 방법에 의해 정량적으로 검출될 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 억제제를 사용함으로써 제조된 반응 산물은 이러한 억제제를 사용함으로써 제조되지 않은 반응 산물과는 상이하다. 다시 말해서, 본 발명에 따른 가교된 생성물은 종래 기술 산물과는 상이하다.

[0079] GC-MS는 매우 민감한 방법이고, ppb(part per billion) 범위의 농도, 즉, 최소 0.0000001 중량%, 또는 심지어 더 낮은 농도를 용이하게 검출한다.

[0080] 억제제는 반응 시스템에서 희석된 형태로 존재한다. 희석제, 예를 들어, 용매와의 상호작용은 억제제가 온도를 억제제의 비등점까지 증가시킴으로써 완전히 제거되지 못할 수 있다는 효과를 갖는다. 본 발명자는 실험에서, 107℃의 비등점을 갖는 5 중량%의 TFAA가 120℃에서 더 긴 기간, 예를 들어, 1시간 동안 가열한 후 유의미한 양의 TFAA를 여전히 함유함을 나타낼 수 있다.

[0081] 하이드로실릴화 시스템은 중합을 위한 원료 물질, 촉매 및 억제제를 함유한다. 억제제 및 반응 시스템의 다른 성분들은 물리적으로 상호작용한다. 특히, 억제제가 촉매의 금속과 착물을 형성할 수 있다는 것이 추정될 수 있다. 이러한 이유로, 가열에 의해 억제제를 완전히 제거하는 것은 불가능하며, 잔류량의 억제제는 통상적인 반응 조건을 이용할 때 반응 산물에 항상 함유될 것이다. 이러한 잔류량은 GC-MS와 같은 방법에 의해 검출될 수 있다. 필요한 경우에, 저분자 억제제는 GC-MS가 수행되기 전에 고분자 중합 산물로부터 추출될 수 있다. 실리콘 엘라스토머 시스템, 예를 들어, PDMS는 다양한 적용, 예를 들어, 미세유체, MEMS(microelectromechanical system) 및 다른 플렉서블 전자 디바이스를 위한 소프트-리소그래피에서 스탬프 수지로서 사용될 수 있다. 이는 또한, 광전지에서 소분 멤브레인으로서 사용될 수 있는 소수성 PDMS 막을 형성한다. 또한, 이의 낮은 비용, 용이한 제작, 신축성, 및 광학적 투명성으로 인해, PDMS는 매니폴드 연구 및 개발 분야에서 프로토타입 제작을 위한 고려되는 물질이다.

[0082] PDMS의 사용은 잉크젯 프린팅에서 가능하다. 잉크젯 프린팅, 물질 및 방법,에서 PDMS 시스템의 사용, 및 잉크젯 프린팅된 PDMS 시스템의 적용은 Mikkonen et al. 및 Sturgess et al.의 문헌에 상세히 기술된다.

[0083] 잉크젯 프린팅에서의 사용은 점도를 감소시키기 위해 용매의 첨가를 필요로 한다. 다른 한편으로, 용매는 프린팅 후 제거 가능하도록 낮은 비등점을 가져야 한다. 본 발명에서, 용매(성분 (e))는 250 g/mol 미만의 분자량 및 250℃ 미만의 비등점을 갖는다. 용매는 임의의 성분 (a) 내지 (d)의 정의 내에 속하지 않는다. 특히, 용매는 촉매의 금속을 함유하지 않으며, 이는 화학식 (I), (II) 또는 (III)의 화합물이 아니며, 이는 실란 또는 실록산이 아니다. 적합한 용매의 예에는 옥틸 아세테이트(OA), n-부틸 또는 이소부틸 아세테이트 또는 아세틸아세톤과 같은 유기 용매가 있다.

[0084] Mikkonen et al.의 문헌에는 용매로서 OA의 사용이 기재되어 있다. Sylgard 184의 2개의 성분들이 프린팅 이전에 혼합되었기 때문에, 카트리지 온도를 가능한 한 낮게 유지하여, PDMS 성분의 가교를 방해하는 것이 필요하였

다. 1:2 PDMS-OA 용액은 점성이 너무 높고, 카트리지를 35℃ 초과의 온도까지 가열하는 것이 필요하였다. 그러나, 가열은 가교를 가속화시킨다. 1:3 및 1:4 PDMS-OA 용액 둘 모두는 카트리지를 30℃ 초과로 가열하지 않고 프린팅될 수 있다. 잉크의 PDMS-함량을 최대화하기 위해, 1:3 PDMS-OA 용액이 사용되었다.

[0085] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에서 사용되는 억제제는 시간에 따라 점도의 증가를 억제할 뿐만 아니라 초기에 점도를 감소시키는 효과를 갖는다. 이에 따라, 억제제는 잉크젯 프린팅에서 사용하기 위해 조성물의 점도를 조정하기 위해 사용되는 용매로서 이의 기능에 있어서 성분 (e)를 적어도 일부 대체할 수 있다.

[0086] **실시예**

[0087] 하기 실시예에서, 성분들의 비율은 성분비이며, 백분율은 중량 백분율이다. 실시예에서 사용되는 PDMS는 SYLGARD® 184의 2개의 성분들의 예비 혼합물(PDMS 베이스 : 경화제 =10 : 1)이었다. 1,1,1-트리플루오로아세틸아세톤(TFAA)을 억제제로서 사용하였다.

[0088] 실시예 1

[0089] PDMS를 Mikkonen et al.의 문헌에 기술된 바와 같이, 1:2의 비율로 OA로 희석하였다. 또한, TFAA를 상이한 농도로 첨가하였다:

[0090] PDMS + OA (1:2) + TFAA (1.5% 내지 90%는 PDMS에 대한 것임)

[0091] 용기를 시일링하고, 80℃에서 48시간 동안 저장하였다. 결과적으로, 최대 6%(PDMS에 대해)의 농도는 성공적으로 경화하였으며, 경화는 15%(PDMS에 대해) 이상의 증가하는 농도에서 성공적으로 억제되었다.

[0092] 실시예 2

[0093] PDMS를 실시예 1에 기술된 바와 같이 OA(1:2)로 희석하였다. 중간 농도(6%, 9% 및 12%, 각각은 PDMS에 대해)를 포함하였으며, 이는 경화를 억제하는 최소 농도가 9% 내지 12%임을 나타낸다.

[0094] 실시예 3

[0095] PDMS를 실시예 1에 기술된 바와 같이 OA(1:2)로 희석하고, 아세틸아세톤을 상이한 농도로 첨가하였다:

[0096] PDMS + OA (1:2) + 아세틸아세톤(PDMS에 대해 3% 내지 30%)

[0097] 아세틸아세톤은 임의의 사용된 농도에서 효과적이지 않은 것으로 나타났다.

[0098] 실시예 4

[0099] 예비 실험에서, 1차, 2차 및 3차 아민의 예로서 각각 프로필아민, 피롤리딘 및 트리에틸아민을 각각 15%의 농도로 시험하였으며, 이러한 것들 모두는 가교를 성공적으로 억제하였다.

[0100] 다음으로, 성공적인 억제의 가역성을 시험하였다. 첨가제를 증발시키기 위해 오븐에서 60℃에서 24시간 동안 개방 용기를 배치시켰다. 가역성은 모든 TFAA 혼합물에 대하여 관찰되었으며, 즉, 가교는 TFAA의 증발 시에 일어났다. 더 높은 농도의 TFAA는 더 연질의 표면을 형성하였으며, 이는 완전히 경화되지 않은 엘라스토머를 나타낸다. 반대로, 프로필아민, 피롤리딘 및 트리에틸아민에 대하여 가역성이 관찰되지 않았다. 가교가 방해되었으며, 물질은 액체로 존재하였다.

[0101] 다음으로, 첨가제의 증발을 가속화하고 억제의 잠재적인 가역성을 나타내기 위해 더 높은 온도 및 진공을 사용하였다. 80℃ 및 100 mbar에서 72시간은 억제가 또한 더 높은 TFAA 농도에 대해 완전히 가역적임을 나타내었다. 프로필아민 및 피롤리딘에 대하여, 실험은 완전한 비가역적인 반응을 나타내었으며, 물질은 액체로 존재하였다. 트리에틸아민에 대하여, 매우 제한된 가역성이 관찰되었으며, 이에 따라, 가교가 방해되어, 완전히 경화되지 않고 매우 "점착성"의 엘라스토머를 형성하였다.

[0102] 실시예 5

[0103] 희석되지 않은 PDMS를 연장된 레올로지 측정 내에서 TFAA(15%)를 갖는 희석되지 않은 PDMS와 비교하였으며, 이는 시간에 따른 가교의 진행을 나타내었다. 도 1은 120분에 걸쳐 40℃에서 PDMS 대 15%의 TFAA를 갖는 동일한 수지의 점도를 도시한 것이다.

도면

도면1

