



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월27일
(11) 등록번호 10-1506205
(24) 등록일자 2015년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/42 (2006.01) C08G 77/48 (2006.01)
C08G 77/54 (2006.01) C08L 83/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7010239
(22) 출원일자(국제) 2011년09월21일
심사청구일자 2014년04월02일
(85) 번역문제출일자 2013년04월22일
(65) 공개번호 10-2013-0140681
(43) 공개일자 2013년12월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/052518
(87) 국제공개번호 WO 2012/040305
국제공개일자 2012년03월29일
(30) 우선권주장
61/385,446 2010년09월22일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP05271400 A
KR1020070004587 A
KR1020080000538 A
KR1020090106485 A
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 48686 미드랜드 웨스트 살츠버그
로드 2200
(72) 발명자
스웨이, 스티븐
미국 48640 미시간 미들랜드 아크릿지 드라이브
4400
호스트먼, 존, 버나드
미국 48642 미시간 미들랜드 웨스트 리버 로드
2806
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

심사관 : 김동원

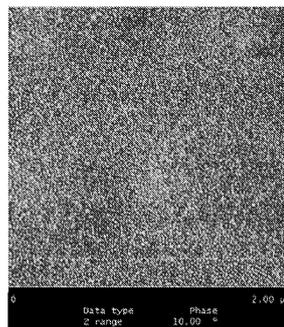
(54) 발명의 명칭 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체

(57) 요약

유기실록산 블록 공중합체, 경화성 조성물 및 이들 블록 공중합체로부터 유도된 고체 조성물이 개시된다. 유기실록산 블록 공중합체는 화학식 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 의 다이실록시 단위 40 내지 90 몰%와, 화학식 $[R^2SiO_{3/2}]$ 의 트라이실록시 단위 10 내지 60 몰%와, 실라놀기 $[≡SiOH]$ 0.5 내지 35 몰%를 포함하며, 여기서, R^1 은 독립적으로 C_1 내지

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



분산된 나노 크기 입자를 나타내는, 실시예 3의 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 박막의 AFM

C_{30} 하이드로카르빌이고, R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌이며, 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 는 선형 블록당 평균 10 내지 400개의 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 를 갖는 선형 블록으로 배열되고; 트라이실록시 단위 $[R^2SiO_{3/2}]$ 는 분자량이 500 g/mol 이상인 비선형 블록으로 배열되며, 비선형 블록 중 30% 이상은 서로 가교결합되고, 각각의 선형 블록은 적어도 하나의 비선형 블록에 연결되고, 유기실록산 블록 공중합체는 분자량(M_w)이 20,000 g/mol 이상이다.

(30) 우선권주장

61/537,146 2011년09월21일 미국(US)

61/537,151 2011년09월21일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

유기실록산 블록 공중합체를 포함하는 고체 조성물로서,
 상기 유기실록산 블록 공중합체는
 화학식 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 의 다이실록시 단위 40 내지 89.5 몰%와,
 화학식 $[R^2SiO_{3/2}]$ 의 트라이실록시 단위 10 내지 59.5 몰%와,
 실라놀기 $[≡SiOH]$ 0.5 내지 35 몰%를 포함하며,
 여기서, R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌이고,
 R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌이며,
 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 는 선형 블록당 평균 10 내지 400개의 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 를 갖는 선형 블록
 으로 배열되고;
 트라이실록시 단위 $[R^2SiO_{3/2}]$ 는 분자량이 500 g/mol 이상인 비선형 블록으로 배열되며, 비선형 블록 중 30% 이
 상은 서로 가교결합되고, 비선형 블록은 추가로 응집되어 나노도메인을 형성하고,
 각각의 선형 블록은 적어도 하나의 비선형 블록에 연결되며,
 유기실록산 블록 공중합체는 평균 분자량(M_w)이 20,000 g/mol 이상인 고체 조성물.

청구항 2

청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
 제1항에 있어서, R^2 가 아릴이거나; R^2 가 C_1 내지 C_6 알킬기인 고체 조성물.

청구항 3

청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
 제1항에 있어서, R^1 이 메틸 또는 페닐인 고체 조성물.

청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
 제1항에 있어서, 다이실록시 단위는 화학식 $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$ 또는 $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]$ 를 갖는 고체 조성물.

청구항 5

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
 제1항에 있어서, 유기실록산 블록 공중합체는
 화학식 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 의 다이실록시 단위 40 내지 89.5 몰%와,
 화학식 $[R^2SiO_{3/2}]$ 의 트라이실록시 단위 10 내지 59.5 몰%와,

실라놀기 $[≡SiOH]$ 0.5 내지 35 몰%로 이루어지며,
 여기서, R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌이고,
 R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌인 고체 조성물.

청구항 6

- a) 제1항의 고체 조성물의 유기폴리실록산 블록 공중합체; 및
- b) 유기 용매를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,
 다음 중 하나 이상을 추가로 포함하는 경화성 조성물:

- a) 유기실록산 수지로서, 그의 화학식 중에 60 몰% 이상의 $[R^2SiO_{3/2}]$ 실록시 단위를 포함하고, 여기서, 각각의 R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌인 것; 및
- b) 경화 촉매.

청구항 8

청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제7항에 있어서,
 용매는 방향족 용매이거나;
 경화 촉매는 납, 주석, 티타늄, 아연 또는 철의 착물로부터 선택되는 경화성 조성물.

청구항 9

청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제7항에 있어서,
 제1항에 따른 유기실록산 블록 공중합체 40 내지 80 중량%,
 유기 용매 10 내지 55 중량%, 및
 유기실록산 수지 5 내지 40 중량%를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 10

제6항 또는 제7항의 경화성 조성물로부터 유기 용매를 제거하여 고체 조성물을 생성하는 단계를 포함하는, 고체 조성물을 제조하는 방법.

청구항 11

청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
 제1항에 있어서, 유기실록산 블록 공중합체는 25℃에서 고체인, 고체 조성물.

청구항 12

청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
 제10항에 따라 제조된 고체 조성물로서, 다음 성질 중 하나 이상을 만족하는 고체 조성물:
 a) 조성물이 용융 가공가능함;

- b) 조성물이 경화가능함;
- c) 조성물의 용융 흐름 온도가 25℃ 내지 200℃의 범위임;
- d) 조성물의 25℃에서의 저장 탄성률(G')이 0.01 MPa 내지 500 MPa의 범위이며, 25℃에서의 손실 탄성률(G'')이 0.001 MPa 내지 250 MPa의 범위임; 및
- e) 고체 조성물이 95% 이상의 광투과율을 지님.

청구항 13

청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제10항에 따라 제조된 고체 조성물로서, 조성물의 120℃에서의 저장 탄성률(G')은 10 Pa 내지 500,000 Pa의 범위이며, 120℃에서의 손실 탄성률(G'')은 10 Pa 내지 50,000 Pa의 범위인 고체 조성물.

청구항 14

청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제13항에 있어서, 조성물의 200℃에서의 저장 탄성률(G')은 10 Pa 내지 100,000 Pa의 범위이며, 200℃에서의 손실 탄성률(G'')은 5 Pa 내지 8,000 Pa의 범위인 고체 조성물.

청구항 15

청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제3항에 있어서, 다이실록시 단위는 화학식 $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$ 또는 $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]$ 를 갖는 고체 조성물.

청구항 16

청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제3항에 있어서, 유기실록산 블록 공중합체는

화학식 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 의 다이실록시 단위 40 내지 89.5 몰%와,

화학식 $[R^2SiO_{3/2}]$ 의 트라이실록시 단위 10 내지 59.5 몰%와,

실라놀기 $[≡SiOH]$ 0.5 내지 35 몰%로 이루어지며,

여기서, R^1 은 메틸 또는 페닐이고,

R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌인 고체 조성물.

청구항 17

청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제4항에 있어서, 유기실록산 블록 공중합체는

화학식 $[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]$ 또는 $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]$ 의 다이실록시 단위 40 내지 89.5 몰%와,

화학식 $[R^2SiO_{3/2}]$ 의 트라이실록시 단위 10 내지 59.5 몰%와,

실라놀기 $[≡SiOH]$ 0.5 내지 35 몰%로 이루어지며,

여기서, R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌이고

R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌인 고체 조성물.

청구항 18

청구항 18은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

- a) 제2항의 고체 조성물의 유기폴리실록산 블록 공중합체; 및
- b) 유기 용매를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 19

청구항 19은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

- a) 제3항의 고체 조성물의 유기폴리실록산 블록 공중합체; 및
- b) 유기 용매를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 20

청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

- a) 제4항의 고체 조성물의 유기폴리실록산 블록 공중합체; 및
- b) 유기 용매를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 21

청구항 21은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

- a) 제5항의 고체 조성물의 유기폴리실록산 블록 공중합체; 및
- b) 유기 용매를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 22

청구항 22은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제7항에 있어서,

제2항에 따른 고체 조성물의 유기실록산 블록 공중합체 40 내지 80 중량%,

유기 용매 10 내지 55 중량%, 및

유기실록산 수지 5 내지 40 중량%를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 23

청구항 23은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제7항에 있어서,

제3항에 따른 고체 조성물의 유기실록산 블록 공중합체 40 내지 80 중량%,

유기 용매 10 내지 55 중량%, 및

유기실록산 수지 5 내지 40 중량%를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 24

청구항 24은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제7항에 있어서,

제4항에 따른 고체 조성물의 유기실록산 블록 공중합체 40 내지 80 중량%,

유기 용매 10 내지 55 중량%, 및

유기실록산 수지 5 내지 40 중량%를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 25

청구항 25은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
제7항에 있어서,
제5항에 따른 고체 조성물의 유기실록산 블록 공중합체 40 내지 80 중량%,
유기 용매 10 내지 55 중량%, 및
유기실록산 수지 5 내지 40 중량%를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 26

제6항의 경화성 조성물로부터 유기 용매를 제거하여 고체 조성물을 생성하는 단계를 포함하는, 고체 조성물을 제조하는 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

명세서

배경기술

많은 신기술 분야에서 보호 코팅 및/또는 기능성 코팅을 확인하는 것이 계속 필요하다. 예를 들어, 대부분의 발광 다이오드(LED) 및 태양광 패널(solar panel)에서는 환경 요인으로부터 광전지(photovoltaic cell)를 보호하기 위하여 봉지재 코팅이 사용된다. 그러한 보호 코팅은 이들 장치의 최대 효율을 보장하기 위하여 광학적으로 투명해야 한다. 더욱이, 이들 보호 코팅은 또한 강인성, 내구성, 장기간 지속성을 가져야 하며, 그 외에 적용이 용이하여야 한다. 다양한 실리콘 기체의 조성물이 다양한 전자 제품 및 태양 장치에 있어서 보호 코팅으로서 당업계에 공지되어 있으며, 그 이유는 실리콘이 그의 내구성으로 유명하기 때문이다.

[0001]

- [0002] 삭제
- [0003] 삭제
- [0004] 오늘날 보호용 전자 코팅의 제공에 사용되는 실리콘 조성물들 중 다수는 제품 조성물 중 촉매를 요구하는 경화 메커니즘(mechanism)에 의존한다. 예를 들어, 알케닐 작용성 유기폴리실록산 및 유기하이드로젠실록산을 함유하는 실리콘 조성물의 백금 금속 촉매된 경화는 당업계에서 매우 만연되어 있다. 그러나, 이들 하이드로실릴화 경화 시스템에서 생기는 후속적인 코팅은 최종 생성물에 남아 있는 미량의 촉매를 여전히 갖는다. 더욱이, 경화 화학은 실록산 중합체 상에 소정량의 탄화수소기가 존재할 것을 요구한다. 잔류 촉매와, 탄화수소 가교결합체의 존재 둘 모두는 그러한 코팅의 열안정성 및/또는 장기간 내구성을 제한할 수 있다.
- [0005] 따라서, 인성 및 내구성을 유지하면서 광학적으로 투명한 실리콘 기재의 봉지재를 확인할 필요가 있다. 특히, 다양한 전자 장치 또는 점등 장치의 제조에 있어서 사용 편리성을 제공하는 그러한 실리콘 기재의 코팅을 확인할 필요가 있다. 이상적으로는, 실리콘 조성물은, 초기 코팅이 장치 아키텍처(architecture) 주위로 재유동할 수 있다는 점에서 "재가공가능한" 것으로 간주되어야 한다. 또한, 코팅 또는 다른 고체 물질은 소정의 물리적 특성을 갖는 실리콘 조성물로부터 처음에 형성될 수 있지만, 다른 세트의 물리적 특성을 갖는 코팅이 제공되도록 추가로 경화되기에 충분한 반응성을 보유한다.

발명의 내용

- [0006] 본 발명은 유기실록산 블록 공중합체, 경화성 조성물 및 이들 블록 공중합체로부터 유도된 고체 조성물에 관한 것이다. 이들 유기실록산 블록 공중합체는 "재가공가능한" 고체 조성물을 제공한다.
- [0007] 유기실록산 블록 공중합체는
- [0008] 화학식 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 의 다이실록시 단위 40 내지 90 몰%와,
- [0009] 화학식 $[R^2SiO_{3/2}]$ 의 트라이실록시 단위 10 내지 60 몰%와,
- [0010] 실라놀기 $[≡SiOH]$ 0.5 내지 35 몰%를 포함하며,
- [0011] 여기서, R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌이고,
- [0012] R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌이며,
- [0013] 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 는 선형 블록당 평균
- [0014] 10 내지 400개의 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 를 갖는 선형 블록으로 배열되고;
- [0015] 트라이실록시 단위 $[R^2SiO_{3/2}]$ 는
- [0016] 분자량이 500 g/mol 이상인 비선형 블록으로 배열되며, 비선형 블록 중 30% 이상은 서로 가교결합되고, 비선형 블록은 추가로 응집되어 나노도메인을 형성하고,
- [0017] 각각의 선형 블록은 적어도 하나의 비선형 블록에 연결되고,
- [0018] 유기실록산 블록 공중합체는 분자량이 20,000 g/몰 이상이다.
- [0019] 본 발명은 유기 용매 중 유기실록산 블록 공중합체를 함유하는 경화성 조성물에 관한 것이다.
- [0020] 본 발명은 또한 유기실록산 블록 공중합체를 함유하는 고체 조성물에 관한 것이다. 고체 조성물의 일 실시 형태에서, 공중합체의 비선형 블록은 추가로 응집되어 "나노도메인"을 형성한다. 다른 추가의 실시 형태에서, 나노도메인은 고체 조성물 내에서 상 분리된다.

도면의 간단한 설명

[0021]

<도 1>

도 1 - 분산된 나노 크기 입자를 나타내는, 실시예 3의 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 박막의 AFM.

<도 2>

도 2 - "재가공성" 거동을 입증하는, 대표적인 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 리올로지(rheology) 곡선.

<도 3>

도 3 - 실시예 10의 고체 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 얇은 섹션의 TEM (냉동 현미경 절편 제작법 (cryo-microtomy)을 이용).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022]

본 발명은 유기실록산 블록 공중합체, 경화성 조성물 및 이들 블록 공중합체로부터 유도된 고체 조성물에 관한 것이다. 유기실록산 블록 공중합체는

[0023]

화학식 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 의 다이실록시 단위 40 내지 90 몰%와,

[0024]

화학식 $[R^2SiO_{3/2}]$ 의 트라이실록시 단위 10 내지 60 몰%와,

[0025]

실라놀기 $[≡SiOH]$ 0.5 내지 35 몰%를 포함하며,

[0026]

여기서, R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌이고,

[0027]

R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌이며,

[0028]

다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 는 선형 블록당 평균 10 내지 400개의 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 를 갖는 선형 블록으로 배열되고;

[0029]

트라이실록시 단위 $[R^2SiO_{3/2}]$ 는 분자량이 500 g/mol 이상인 비선형 블록으로 배열되며, 비선형 블록 중 30% 이상은 서로 가교결합되고,

[0030]

각각의 선형 블록은 적어도 하나의 비선형 블록에 연결되고,

[0031]

유기실록산 블록 공중합체는 분자량이 20,000 g/mol 이상이다.

[0032]

본 발명은 "수지-선형" 유기실록산 블록 공중합체로 본 명세서에 기재된 유기폴리실록산에 관한 것이다. 유기폴리실록산은 $(R_3SiO_{1/2})$, $(R_2SiO_{2/2})$, $(RSiO_{3/2})$, 또는 $(SiO_{4/2})$ 실록시 단위로부터 독립적으로 선택되는 실록시 단위를 함유하는 중합체이며, 여기서 R은 임의의 유기 기일 수 있다. 이들 실록시 단위는 일반적으로 각각 M, D, T, 및 Q 단위로 칭해진다. 이들 실록시 단위는 다양한 방식으로 조합되어 환형, 선형 또는 분지형 구조를 형성할 수 있다. 생성된 중합체 구조의 화학적 및 물리적 특성은 유기폴리실록산 중 실록시 단위의 수 및 유형에 따라 달라진다. 전형적으로 "선형" 유기폴리실록산은 대부분 D 또는 $(R_2SiO_{2/2})$ 실록시 단위를 함유하며, 이는 폴리다이오르가노실록산 중 D 단위의 수로 나타내는 바와 같이 "중합도(degree of polymerization)" 또는 DP에 따라 다양한 점도의 유체인 폴리다이오르가노실록산을 생성한다. 전형적으로 "선형" 유기폴리실록산은 유리전이 온도(T_g)가 25°C보다 낮다. 대다수의 실록시 단위가 T 또는 Q 실록시 단위로부터 선택될 때 "수지" 유기폴리실록산이 생긴다. 유기폴리실록산을 제조하기 위하여 T 실록시 단위가 주로 사용될 때, 생성된 유기실록산은 흔히 "실세스퀴옥산 수지"로 칭해진다. 전형적으로 유기폴리실록산 중 T 또는 Q 실록시 단위의 양의 증가는 증가 경도 및/또는 유리 유사 특성을 갖는 중합체를 생성한다. 따라서, "수지" 유기폴리실록산은 T_g 값이 더욱 높으며, 예를 들어 실록산 수지는 흔히 T_g 값이 50°C 초과이다.

[0033]

본 명세서에 사용되는 바와 같이, "수지-선형 유기실록산 블록 공중합체"는 "수지" T 실록시 단위와 조합된 "선

형" D 실록시 단위를 함유하는 유기폴리실록산을 말한다. 본 발명의 유기실록산 공중합체는 "랜덤" 공중합체와는 대조적으로 "블록" 공중합체이다. 이와 같이, 본 발명의 "수지-선형"유기실록산 블록 공중합체는 D 및 T 실록시 단위를 함유하는 유기폴리실록산을 말하며, 여기서 D 단위는 주로 함께 결합되어 10 내지 400개의 D 단위를 갖는 중합체 사슬을 형성하는데, 이는 본 명세서에서 "선형 블록"으로 칭해진다. T 단위는 주로 서로에게 결합되어 분지형 중합체 사슬을 형성하며, 이는 "비선형 블록"으로 칭해진다. 상당한 수의 이들 비선형 블록은 블록 공중합체의 고체 형태가 제공될 때 "나노도메인"을 형성하도록 추가로 응집될 수 있다. 더 구체적으로, 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 는 선형 블록당 평균 10 내지 400개의 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 를 갖는 선형 블록으로 배열되며, 트라이실록시 단위 $[R^2SiO_{3/2}]$ 는 평균 분자량이 500 g/mol 이상인 비선형 블록으로 배열되고, 비선형 블록 중 30% 이상은 서로 가교결합된다.

[0034] 화학식 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 의 다이실록시 단위 40 내지 90 몰%와 화학식 $[R^2SiO_{3/2}]$ 의 트라이실록시 단위 10 내지 60 몰%를 포함하는 본 발명의 유기실록산 블록 공중합체는 화학식 $[R^1_2SiO_{2/2}]_a[R^2SiO_{3/2}]_b$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 하첨자 a 및 b는 공중합체 중 실록시 단위의 몰 분율을 나타내고,

[0035] a는 0.4 내지 0.9,

[0036] 대안적으로 0.5 내지 0.9,

[0037] 대안적으로 0.6 내지 0.9로 다양할 수 있으며,

[0038] b는 0.1 내지 0.6,

[0039] 대안적으로 0.1 내지 0.5,

[0040] 대안적으로 0.1 내지 0.4로 다양할 수 있고,

[0041] R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌이며,

[0042] R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 하이드로카르빌이다.

[0043] 본 발명의 유기실록산 블록 공중합체는 추가의 실록시 단위, 예를 들어 M 실록시 단위, Q 실록시 단위, 다른 독특한 D 또는 T 실록시 단위 (예를 들어, R^1 또는 R^2 이외의 유기 기를 가짐)를 함유하여서, 유기실록산 블록 공중합체가 상기에 기재된 바와 같은 몰 분율의 다이실록시 및 트라이실록시 단위를 함유하는 것을 제공할 수 있음을 이해하여야 한다. 환언하면, 하첨자 a 및 b로 표기되는 몰 분율들의 합계는 합해서 반드시 1이 될 필요는 없다. a + b의 합계는 유기실록산 블록 공중합체에 존재할 수 있는 소량의 다른 실록시 단위를 설명하기 위하여 1 미만일 수 있다. 대안적으로, a + b의 합계는 0.6 초과, 대안적으로 0.7 초과, 대안적으로 0.8 초과, 또는 대안적으로 0.9 초과이다.

[0044] 일 실시 형태에서, 유기실록산 블록 공중합체는 실라놀기 $[≡SiOH]$ 0.5 내지 25 몰%를 또한 함유하면서 화학식 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 의 다이실록시 단위 및 화학식 $[R^2SiO_{3/2}]$ 의 트라이실록시 단위로 본질적으로 이루어지며, 여기서, R^1 및 R^2 는 상기에 정의된 바와 같다. 따라서, 이 실시 형태에서, a + b의 합계 (몰 분율을 이용하여 공중합체 중 다이실록시 및 트라이실록시 단위의 양을 나타낼 때)는 0.95 초과, 대안적으로 0.98 초과이다.

[0045] 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체는 또한 실라놀기($≡SiOH$)를 함유한다. 유기실록산 블록 공중합체 상에 존재하는 실라놀기의 양은 실라놀기 $[≡SiOH]$ 0.5 내지 35 몰%, 대안적으로 실라놀기 $[≡SiOH]$ 2 내지 32 몰%, 대안적으로 실라놀기 $[≡SiOH]$ 8 내지 22 몰%로 다양할 수 있다. 실라놀기는 유기실록산 블록 공중합체 내의 임의의 실록시 단위 상에 존재할 수 있다. 상기에 기재된 양은 유기실록산 블록 공중합체에서 발견되는 실라놀기의 총량을 나타낸다. 그러나, 본 발명자는 대다수의 실라놀기가 트라이실록시 단위 상에, 즉 블록 공중합체의 수지 성분 상에 존재할 것이라고 믿는다. 임의의 이론에 의해 구애되고자 하는 것은 아니지만, 본 발명자는, 유기실록산 블록 공중합체의 수지 성분 상에 존재하는 실라놀기는 블록 공중합체가 승온에서 추가로 반응하게 하거나 경화되게 하는 것으로 믿는다.

[0046] 상기 다이실록시 단위의 화학식 중 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌이다. 탄화수소기는 독립적으로

알킬, 아릴, 또는 알킬아릴 기일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 하이드로카르빌은 또한 할로겐 치환된 하이드로카르빌을 포함한다. R^1 은 C_1 내지 C_{30} 알킬기일 수 있으며, 대안적으로 R^1 은 C_1 내지 C_{18} 알킬기일 수 있다. 대안적으로 R^1 은 C_1 내지 C_6 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 또는 헥실일 수 있다. 대안적으로 R^1 은 메틸일 수 있다. R^1 은 아릴기, 예를 들어 페닐, 나프틸, 또는 안트릴 기일 수 있다. 대안적으로, R^1 은 전술한 알킬 또는 아릴 기의 임의의 조합일 수 있다. 대안적으로, R^1 은 페닐, 메틸, 또는 이들 둘 모두의 조합이다.

[0047] 상기 트라이실록시 단위의 화학식 중 각각의 R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 하이드로카르빌은 또한 할로겐 치환된 하이드로카르빌을 포함한다. R^2 는 아릴기, 예를 들어 페닐, 나프틸, 안트릴 기일 수 있다. 대안적으로, R^2 는 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸일 수 있다. 대안적으로, R^2 는 전술한 알킬 또는 아릴 기의 임의의 조합일 수 있다. 대안적으로, R^2 는 페닐 또는 메틸이다.

[0048] 화학식 $[R^1_2SiO_{2/2}]_a [R^2SiO_{3/2}]_b$, 및 물 분율을 사용하는 관련 화학식 (이는 본 발명의 유기실록산 블록 공중합체를 설명하기 위하여 본 명세서에 사용되는 바와 같음)은 공중합체에서의 다이실록시 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 및 트라이실록시 $[R^2SiO_{3/2}]$ 단위의 구조적 정렬화(structural ordering)를 나타내는 것은 아니다. 오히려, 이 화학식은 하첨자 a 및 b를 통하여 상기에 기재된 물 분율에 따라, 공중합체 중 상기 두 단위의 상대적인 양을 설명하기 위한 편리한 표기법을 제공하고자 한다. 본 발명의 유기실록산 블록 공중합체 중 다양한 실록시 단위의 물 분율과, 실라놀 함량은 실시예에 상술된 바와 같이 ^{29}Si NMR 기술에 의해 쉽게 결정될 수 있다.

[0049] 본 발명의 유기실록산 블록 공중합체는 평균 분자량(M_w)이 20,000 g/몰 이상, 대안적으로 평균 분자량이 40,000 g/몰 이상, 대안적으로 평균 분자량이 50,000 g/몰 이상, 대안적으로 평균 분자량이 60,000 g/몰 이상, 대안적으로 평균 분자량이 70,000 g/몰 이상, 또는 대안적으로 평균 분자량이 80,000 g/몰 이상이다. 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography; GPC) 기술, 예를 들어 실시예에 기재된 것을 이용하여 쉽게 결정될 수 있다.

[0050] 다이실록시 및 트라이실록시 단위의 구조적 정렬화는 하기와 같이 추가로 설명될 수 있으며, 즉 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 는 선형 블록당 평균 10 내지 400개의 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 를 갖는 선형 블록으로 배열되며, 트라이실록시 단위 $[R^2SiO_{3/2}]$ 는 평균 분자량이 500 g/mol 이상인 비선형 블록으로 배열된다. 각각의 선형 블록은 블록 공중합체 중 적어도 하나의 비선형 블록에 연결된다. 더욱이, 비선형 블록 중 30% 이상은 서로 가교결합되며, 대안적으로 비선형 블록 중 40% 이상은 서로 가교결합되며, 대안적으로 비선형 블록 중 50% 이상은 서로 가교결합된다.

[0051] 비선형 블록들의 가교결합은 화학적 다양한 메커니즘 및/또는 부분(moiety)을 통하여 달성될 수 있다. 예를 들어, 블록 공중합체 내의 비선형 블록들의 가교결합은 공중합체의 비선형 블록에 존재하는 실라놀 잔기들의 축합에서 생길 수 있다. 블록 공중합체 내의 비선형 블록들의 가교결합은 또한 "자유 수지" 성분과 비선형 블록 사이에서 일어날 수 있다. "자유 수지" 성분은 블록 공중합체의 제조 동안 과량의 유기실록산 수지의 사용의 결과로서 블록 공중합체 조성물에 존재할 수 있다. 자유 수지 성분은 비-블록 상에 그리고 자유 수지 상에 존재하는 실라놀 잔기들의 축합에 의해 비선형 블록과 가교결합될 수 있다. 자유 수지는 하기에 기재된 바와 같이 가교결합제로서 첨가되는 더욱 낮은 분자량의 화합물과 반응함으로써 가교결합을 제공할 수 있다.

[0052] 대안적으로, 비-수지 블록들을 특이적으로 가교결합시키기 위하여 블록 공중합체의 제조 동안 소정의 화합물이 첨가되었을 수 있다. 이들 가교결합 화합물은 화학식 $R^5_qSiX_{4-q}$ 의 유기실란을 포함할 수 있으며, 이는 블록 공중합체의 형성 동안 첨가되고 (하기에 논의된 바와 같이 단계 II), 여기서, R^5 는 C_1 내지 C_8 하이드로카르빌 또는 C_1 내지 C_8 할로겐-치환 하이드로카르빌이며, X는 가수분해성 기이고, q는 0, 1 또는 2이다. R^5 는 C_1 내지 C_8 하

이드로카르빌 또는 C₁ 내지 C₈ 할로겐-치환 하이드로카르빌이거나, 또는 대안적으로 R⁵는 C₁ 내지 C₈ 알킬기, 또는 대안적으로 페닐기이거나, 또는 대안적으로 R⁵는 메틸, 에틸, 또는 메틸과 에틸의 조합이다. X는 임의의 가수분해성 기이며, 대안적으로 X는 옥시모, 아세톡시, 할로겐 원자, 하이드록실(OH), 또는 알콕시 기일 수 있다. 일 실시 형태에서, 유기실란은 알킬트리아아세톡시실란, 예를 들어 메틸트리아아세톡시실란, 에틸트리아아세톡시실란, 또는 이들 둘 모두의 조합이다. 구매가능한 대표적인 알킬트리아아세톡시실란은 ETS-900 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝 코포레이션(Dow Corning Corp.))을 포함한다. 가교결합제로서 유용한 다른 적합한 비제한적 유기실란은 메틸-트리스(메틸에틸케톡심)실란(MTO), 메틸 트리아아세톡시실란, 에틸 트리아아세톡시실란, 테트라아세톡시실란, 테트라옥심실란, 다이메틸 다이아세톡시실란, 다이메틸 다이옥심실란, 메틸 트리스(메틸메틸케톡심)실란을 포함한다.

[0053] 블록 공중합체 내의 가교결합체는 주로 실록산 결합 ≡Si-O-Si≡일 것이며, 이는 실라놀기들의 축합에서 생성되는데, 이는 상기에 논의된 바와 같다.

[0054] 블록 공중합체 중 가교결합의 양은 GPC 기술을 이용하는 것과 같은 것에 의해 블록 공중합체의 평균 분자량을 측정함으로써 계산될 수 있다. 전형적으로, 블록 공중합체의 가교결합은 그의 평균 분자량을 증가시킨다. 따라서, 블록 공중합체의 평균 분자량, 선형 실록시 성분(즉, 그의 중합도로 나타내는 바와 같이 사슬 길이)의 선택, 및 비선형 블록의 분자량 (이는 블록 공중합체의 제조에 사용되는 유기실록산 수지의 선택의 선택에 의해 주로 제어됨)이 주어질 경우 가교결합 정도의 추정이 이루어질 수 있다.

[0055] 본 발명은 하기를 포함하는 경화성 조성물을 추가로 제공한다:

[0056] a) 상기에 기재된 유기실록산 블록 공중합체, 및

[0057] b) 유기 용매.

[0058] 유기 용매는 전형적으로 방향족 용매, 예를 들어 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌이다.

[0059] 일 실시 형태에서, 경화성 조성물은 유기실록산 수지를 추가로 함유할 수 있다. 이들 조성물에 존재하는 유기실록산 수지는 전형적으로 유기실록산 블록 공중합체의 제조에 사용되는 유기실록산 수지일 것이다. 따라서, 유기실록산 수지는 그 화학식 내에 60 몰% 이상의 [R²SiO_{3/2}] 실록시 단위를 포함할 수 있으며, 여기서, 각각의 R²는 독립적으로 C₁ 내지 C₂₀ 하이드로카르빌이다. 대안적으로, 유기실록산 수지는 실세스퀴옥산 수지, 또는 대안적으로 페닐 실세스퀴옥산 수지이다.

[0060] 본 발명의 경화성 조성물 중 유기실록산 블록 공중합체, 유기 용매, 및 선택적 유기실록산 수지의 양은 다양할 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물은

[0061] 상기에 기재된 40 내지 80 중량%의 유기실록산 블록 공중합체,

[0062] 10 내지 80 중량%의 유기 용매 및

[0063] 5 내지 40 중량%의 유기실록산 수지를 함유할 수 있으며,

[0064] 이는 100%를 초과하지 않는 이들 성분의 중량%의 합계를 제공한다. 일 실시 형태에서, 경화성 조성물은 상기에 기재된 유기실록산 블록 공중합체, 유기 용매 및 유기실록산 수지로 본질적으로 이루어진다. 이 실시 형태에서, 이들 성분의 중량%는 합하여 100%로 되거나 또는 거의 100%로 된다.

[0065] 또 다른 실시 형태에서, 경화성 조성물은 경화 촉매를 함유한다. 경화 촉매는 다양한 주석 또는 티타늄 촉매와 같이, 유기실록산의 축합 경화에 영향을 주기 위하여 당업계에서 공지된 임의의 촉매로부터 선택될 수 있다. 축합 촉매는 Si-O-Si 연결체를 형성하도록 규소 결합된 하이드록시(=실라놀) 기들의 축합을 촉진하는 데 전형적으로 사용되는 임의의 축합 촉매일 수 있다. 예에는 아민, 납, 주석, 티타늄, 아연 및 철의 착물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0066] 유기실록산 블록 공중합체 및 유기실록산 블록 공중합체를 함유하는 경화성 조성물은 본 발명에서 하기에 추가로 기재되는 방법에 의해 제조될 수 있다. 이의 제조에 대한 대표적인 실시예가 하기 실시예 섹션에 또한 상술되어 있다.

[0067] 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체를 함유하는 고체 조성물은 상기에 기재된 바와 같이 경화성 유기실록산 블

록 공중합체 조성물로부터 용매를 제거함으로써 제조될 수 있다. 용매는 임의의 공지된 가공 기술에 의해 제거될 수 있다. 일 실시 형태에서, 유기실록산 블록 공중합체를 함유하는 경화성 조성물의 필름을 형성하며, 용매를 필름으로부터 증발시킨다. 필름에 승온 및/또는 감소된 압력을 가하는 것은 용매 제거 및 고체 경화성 조성물의 후속적인 형성을 가속화할 것이다. 대안적으로, 경화성 조성물을 압출기에 통과시켜 용매를 제거하고, 리본 또는 펠렛 형태의 고체 조성물을 제공할 수 있다. 또한 이형 필름에 대한 코팅 작업이 슬롯 다이 코팅, 나이프 오버 롤(knife over roll), 로드(rod), 또는 그라비어(gravure) 코팅에서와 같이 사용될 수 있다. 또한, 롤투롤(roll-to-roll) 코팅 작업을 이용하여 고체 필름을 제조할 수 있다. 코팅 작업에서, 용액의 다른 가열 및 소기 수단 또는 컨베이어 오븐을 이용하여 용매를 제거하여 최종 고체 필름을 수득할 수 있다.

[0068] 임의의 이론에 의해 구애되고자 하는 것은 아니지만, 본 발명자는 상기에 기재된 유기실록산 블록 공중합체에서의 다이실록시 및 트라이실록시 단위의 구조적 정렬화가, 블록 공중합체의 고체 조성물이 형성될 때 공중합체에 소정의 독특한 물리적 특성 특징들을 제공할 수 있다고 믿는다. 예를 들어, 공중합체에서의 다이실록시 및 트라이실록시 단위의 구조적 정렬화는 가시광의 높은 광투과율을 허용하는 고체 코팅을 제공할 수 있다. 또한 구조적 정렬화는 유기실록산 블록 공중합체가 가열시에 유동 및 경화되게 하지만 실온에서는 안정하게 남아 있도록 할 수 있다. 또한 이들은 라미네이션 기술을 이용하여 가공될 수 있다. 이들 특성은 에너지 효율적인 용이한 절차 및 저렴한 비용을 제공하면서 내후성 및 내구성이 향상되도록 다양한 전자 물품용 코팅을 제공하는 데 유용하다.

[0069] 또한 본 발명은 전술한 유기실록산 블록 공중합체의 고체 형태, 및 유기실록산 블록 공중합체를 포함하는, 상기에 기재된 경화성 조성물로부터 유도되는 고체 조성물에 관한 것이다. 따라서, 본 발명은

[0070] 화학식 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 의 다이실록시 단위 40 내지 90 몰%와,

[0071] 화학식 $[R^2SiO_{3/2}]$ 의 트라이실록시 단위 10 내지 60 몰%와,

[0072] 실라놀기 $[=SiOH]$ 0.5 내지 25 몰%를 포함하는 유기실록산 블록 공중합체를 제공하며,

[0073] 여기서, R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌이고,

[0074] R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌이며,

[0075] 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 는 선형 블록당 평균 10 내지 400개의 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 를 갖는 선형 블록으로 배열되고;

[0076] 트라이실록시 단위 $[R^2SiO_{3/2}]$ 는 분자량이 500 g/mol 이상인 비선형 블록으로 배열되며, 비선형 블록 중 30% 이상은 서로 가교결합되고, 주로 나노도메인 형태로 함께 응집되며,

[0077] 각각의 선형 블록은 적어도 하나의 비선형 블록에 연결되고,

[0078] 유기실록산 블록 공중합체는 분자량이 20,000 g/mol 이상이며, 25°C에서 고체이다.

[0079] 이 실시 형태에서, 전술한 유기실록산 블록 공중합체는 예를 들어 유기 용매 중 블록 공중합체의 용액의 필름을 캐스팅하고 용매를 증발시킴으로써 고체 형태로 단리된다. 고체의 건조 또는 형성시에, 블록 공중합체의 비선형 블록은 추가로 함께 응집되어 "나노도메인"을 형성한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "주로 응집된"은 유기실록산 블록 공중합체의 비선형 블록 중 대다수가 본 명세서에서 "나노도메인"으로 기재되는, 고체 조성물의 소정의 영역에서 발견됨을 의미한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "나노도메인"은 고체 블록 공중합체 조성물 내에서 상 분리되고 1 내지 100 나노미터의 크기의 적어도 하나의 치수를 보유하는, 고체 블록 공중합체 조성물 내의 그러한 상 영역을 말한다. 나노도메인은 형상이 다양하여서 나노도메인의 적어도 하나의 치수의 크기가 1 내지 100 나노미터인 것을 제공할 수 있게 된다. 따라서, 나노도메인은 규칙적인 또는 불규칙적인 형상일 수 있다. 나노도메인은 구형, 관형, 그리고 몇몇 경우에 라멜라형일 수 있다.

[0080] 추가의 실시 형태에서, 상기에 기재된 고체 유기실록산 블록 공중합체는 제1 상 및 불상용성 제2 상을 함유하며, 제1 상은 주로 상기에 정의된 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 를 함유하고, 제2 상은 주로 상기에 정의된

트라이실록시 단위 $[R^3SiO_{3/2}]$ 를 함유하며, 비선형 블록은 제1 상과 불상용성인 나노도메인으로 충분히 응집된다.

- [0081] 고체 조성물이 상기에 기재된 바와 같이 유기실록산 수지를 또한 함유하는, 유기실록산 블록 공중합체의 경화성 조성물로부터 형성될 때, 유기실록산 수지는 주로 나노도메인 내에서 또한 응집된다.
- [0082] 본 발명의 고체 블록 공중합체에서의 다이실록시 및 트라이실록시 단위의 구조적 정렬화, 및 나노도메인의 특성은 소정의 분석 기술, 예를 들어 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopic; TEM) 기술, 원자력 현미경법(Atomic Force Microscopy; AFM), 예각 증성자 산란법, 예각 X-선 산란법 및 주사 전자 현미경법을 이용하여 명백하게 결정될 수 있다. 대표적인 유기실록산 블록 공중합체 (실시예 3)를 함유하는 고체 코팅의 AFM 이미지를 도 1에 나타낸다. 이 이미지는 위상 각(phase angle)을 나타내는 탭핑 모드(tapping mode)를 사용하여 얻었다. 더욱 연한 영역은 비선형 블록을 함유하는 나노도메인에 상응하며, 반면에 더욱 짙은 영역은 선형 블록 풍부 상에 상응한다.
- [0083] 대안적으로, 블록 공중합체에서의 다이실록시 및 트라이실록시 단위의 구조적 정렬화, 및 나노도메인의 형성은 본 발명의 유기실록산 블록 공중합체에서 생기는 코팅의 소정의 물리적 특성을 특성화함으로써 나타낼 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 유기실록산 공중합체는 가시광의 광투과율이 95% 초과인 코팅을 제공할 수 있다. 당업자는, 가시광이 그러한 매체를 통과할 수 있고 크기가 150 나노미터 초과인 입자(또는, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 도메인)에 의해 회절될 수 없을 때에만 (두 상의 굴절률 매칭 외에) 그러한 광학적 투명도가 가능함을 인식하고 있다. 입자 크기, 또는 도메인이 추가로 감소됨에 따라 광학적 투명도는 추가로 개선될 수 있다. 따라서, 본 발명의 유기실록산 공중합체로부터 유도된 코팅은 가시광의 광투과율이 95% 이상일 수 있다.
- [0084] 일부 태양에서, 본 발명의 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체는 개념상으로 유기 열가소성 탄성중합체(organic thermoplastics elastomer; TPE)와 비교될 수 있다. TPE는 상 격리된 연질 및 경질 중합체 블록을 보유한다. 본 발명의 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체를 함유하는 고체 조성물은 각각 선형 D 단위의 블록과, 비선형 T 단위의 블록들의 응집물에서 생긴 상 분리된 "연질" 및 "경질" 세그먼트를 함유하는 것으로 보일 수 있다. 이들 각각의 연질 및 경질 세그먼트는 이들의 상이한 유리 전이 온도(T_g)에 의해 특성화될 수 있다. 따라서, 수지-선형 유기실록산의 선형 세그먼트는 전형적으로 낮은 T_g , 예를 들어 25°C 미만, 대안적으로 0°C 미만, 또는 대안적으로 -20°C보다 더욱 더 낮은 T_g 를 갖는 것에 의해 "연질" 세그먼트로 간주될 수 있다. 따라서, 선형 세그먼트는 유기실록산 블록 공중합체의 생성된 조성물에서 그의 "유체" 유사 거동을 유지하려고 시도할 것이다. 역으로, 유기실록산 공중합체 내의 비선형 블록들은 전형적으로 더욱 높은 T_g 값, 예를 들어 30°C 초과, 대안적으로 40°C 초과, 또는 대안적으로 50°C보다 더욱 더 높은 T_g 값을 갖는 것에 의해 "경질 세그먼트"와 유사하게 될 수 있다.
- [0085] 본 발명의 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 이점은 이것이 수회 가공되어서, 가공 온도($T_{가공}$)가 유기실록산 블록 공중합체를 최종적으로 경화시키는 데에 필요한 온도($T_{경화}$)보다 낮은 온도가 되는 것을 제공한다는 것이며, 즉 $T_{가공} < T_{경화}$ 라는 것이다. 그러나, 유기실록산 공중합체는 $T_{가공} > T_{경화}$ 일 때 경화되어 고온 안정성을 달성할 것이다. 따라서, 본 발명의 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체는 소수성, 고온 안정성, 수분/UV 내성과 같이, 전형적으로 실리콘과 관련된 효과와 함께, "재가공가능함"이라는 상당한 이점을 제공한다.
- [0086] 일 실시 형태에서, 유기실록산 블록 공중합체의 고체 조성물은 "용융 가공가능한" 것으로 간주될 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 유기실록산 블록 공중합체를 함유하는 용액의 필름으로부터 형성된 코팅과 같은 고체 조성물은 승온에서, 즉 "용융"시에 유체 거동을 나타낸다. 유기실록산 블록 공중합체의 고체 조성물의 "용융 가공가능한" 특징은 고체 조성물의 "용융 유동 온도"를 측정함으로써, 즉 고체 조성물이 액체 거동을 나타낼 때를 측정함으로써 모니터링될 수 있다. 용융 유동 온도는 구체적으로는 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G'') 및 $\tan \delta$ 를 구제가능한 기기를 사용하여 온도 저장성의 함수로서 측정함으로써 결정될 수 있다. 예를 들어, 상업적 유량계 (예를 들어, 강제 대류 오븐을 갖춘, 티에이 인스트루먼트의 ARES-RDA - 2KSTD 표준 굴곡 피벗 스프링 변환기를 갖춘)를 사용하여 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G'') 및 $\tan \delta$ 를 온도의 함수로서 측정할 수 있다. (전형적으로 8 mm의 폭, 1 mm의 두께의)시험 시편을 평행 플레이트들 사이에 로딩하고, 25°C 내지 300°C의 범위에서 2°C/min (주파수: 1 Hz)으로 온도를 증가시키면서 작은 변형률의 진동 리올로지를 이용하여 측정할 수 있다. 유기실록산 공중합체에 대한 전형적인 리올로지 곡선을 도 2에 나타낸다. 유동 개시점을 G' 강하에 있어서의 변곡점 온도로서 계산할 수 있으며 (FLOW로 표시함), 120°C에서의 점도는 용융 가공성에 대한 척도로 기록

하며, 경화 개시점은 G' 상승에 있어서의 개시 온도로 계산한다 (CURE로 표시함). 전형적으로, 고체 조성물의 FLOW는 또한 유기실록산 블록 공중합체 중 비선형 세그먼트(즉, 수지 성분)의 유리 전이 온도와 상관될 것이다.

[0087] 추가의 실시 형태에서, 고체 조성물은 용융 유동 온도가 25°C 내지 200°C, 대안적으로 25°C 내지 160°C, 또는 대안적으로 50°C 내지 160°C의 범위인 것으로 특성화될 수 있다.

[0088] 본 발명자는, 초기 코팅 또는 고체가 장치 상에 형성된 후, 장치 아키텍처 주위에서의 유기실록산 블록 공중합체의 고체 조성물의 재유동을 용융 가공성 효과가 가능하게 한다고 믿는다. 이러한 특징은 봉지된 다양한 전자 장치에 매우 유익하다.

[0089] 일 실시 형태에서, 유기실록산 블록 공중합체의 고체 조성물은 "경화가능한" 것으로 간주될 수 있다. 이 실시 형태에서, 유기실록산 블록 공중합체를 함유하는 용액의 필름으로부터 형성된 코팅과 같은 고체 조성물은 블록 공중합체의 추가의 경화에 의해 추가의 물리적 특성 변화를 겪을 수 있다. 상기에 논의된 바와 같이, 본 발명의 유기실록산 블록 공중합체는 소정량의 실라놀기를 함유한다. 본 발명자는 블록 공중합체 상의 이들 실라놀기의 존재가 추가의 반응성, 즉 경화 메커니즘을 가능케 하는 것으로 믿는다. 경화시에, 고체 조성물의 물리적 특성은 추가로 변경될 수 있으며, 이는 하기의 소정 실시 형태에서 논의된 바와 같다.

[0090] 대안적으로, 유기실록산 블록 공중합체의 고체 조성물의 "용융 가공성" 및/또는 경화는 다양한 온도에서의 유동학적 측정에 의해 결정될 수 있다.

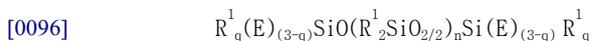
[0091] 유기실록산 블록 공중합체를 함유하는 고체 조성물은 25°C에서 저장 탄성률(G')이 0.01 MPa 내지 500 MPa의 범위이며, 손실 탄성률(G'')이 0.001 MPa 내지 250 MPa의 범위이고, 대안적으로 25°C에서 저장 탄성률(G')이 0.1 MPa 내지 250 MPa의 범위이고, 손실 탄성률(G'')이 0.01 MPa 내지 125 MPa의 범위이며, 대안적으로 25°C에서 저장 탄성률(G')이 0.1 MPa 내지 200 MPa의 범위이고, 손실 탄성률(G'')이 0.01 MPa 내지 100 MPa의 범위일 수 있다.

[0092] 유기실록산 블록 공중합체를 함유하는 고체 조성물은 120°C에서 저장 탄성률(G')이 10 Pa 내지 500,000 Pa의 범위이고, 손실 탄성률(G'')이 10 Pa 내지 500,000 Pa의 범위이며, 대안적으로 120°C에서 저장 탄성률(G')이 20 Pa 내지 250,000 Pa의 범위이고, 손실 탄성률(G'')이 20 Pa 내지 250,000 Pa의 범위이며, 대안적으로 120°C에서 저장 탄성률(G')이 30 Pa 내지 200,000 Pa의 범위이고, 손실 탄성률(G'')이 30 Pa 내지 200,000 Pa의 범위일 수 있다.

[0093] 유기실록산 블록 공중합체를 함유하는 고체 조성물은 200°C에서 저장 탄성률(G')이 10 Pa 내지 100,000 Pa의 범위이고, 손실 탄성률(G'')이 5 Pa 내지 8,000 Pa의 범위이며, 대안적으로 200°C에서 저장 탄성률(G')이 20 Pa 내지 75,000 Pa의 범위이고, 손실 탄성률(G'')이 10 Pa 내지 65,000 Pa의 범위이며, 대안적으로 200°C에서 저장 탄성률(G')이 30 Pa 내지 50,000 Pa의 범위이고, 손실 탄성률(G'')이 15 Pa 내지 40,000 Pa의 범위일 수 있다.

[0094] 전술한 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체는

[0095] I) a) 화학식



[0097] (여기서, 각각의 R¹은 독립적으로 a C₁ 내지 C₃₀ 하이드로카르빌이며,

[0098] n은 10 내지 400이고, q는 0, 1 또는 2이며,

[0099] E는 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 가수분해성 기입)를 갖는 선형 유기실록산, 및

[0100] b) 화학식 중에 60 몰% 이상의 [R²SiO_{3/2}] 실록시

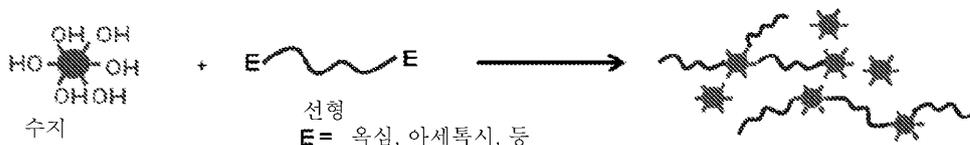
[0101] 단위 (여기서, 각각의 R²는 독립적으로 C₁ 내지 C₂₀ 하이드로카르빌)를 포함하는 유기실록산 수지를

[0102] c) 유기 용매 중에서 반응시켜

[0103] 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체를 형성하는 단계

[0104] (여기서, 단계 I에서 사용되는 a) 및 b)의 양은 다이실록시 단위 [R¹₂SiO_{2/2}]

- [0105] 40 내지 90 몰%와 트라이실록시 단위 $[R^2SiO_{3/2}]$ 10 내지 60 몰%를 포함하는 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체를 제공하도록 선택되며,
- [0106] 단계 I에서 첨가되는 선형 유기실록산 중 95 중량% 이상은 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체 내로 포함됨)와,
- [0107] II) 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 평균 분자량(M_w)을 50% 이상만큼 증가시키기에 충분하도록 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 트라이실록시 단위를 가교결합시키기 위하여 단계 I)로부터의 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체를 반응시키는 단계와,
- [0108] III) 선택적으로, 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체를 추가로 가공하여 저장 안정성 및/또는 광학적 투명도를 향상시키는 단계와,
- [0109] IV) 선택적으로, 유기 용매를 제거하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0110] 본 발명의 방법 중 제1 단계는
- [0111] a) 화학식
- [0112] $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^1_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$
- [0113] (여기서, 각각의 R^1 은 독립적으로 a C₁ 내지 C₃₀ 하이드로카르빌이며,
- [0114] n은 10 내지 400이고, q는 0, 1 또는 2이며,
- [0115] E는 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 가수분해성 기입)를 갖는 선형 유기실록산과
- [0116] b) 화학식 중에 60 몰% 이상의 $[R^2SiO_{3/2}]$ 실록시 단위 (여기서, 각각의 R^2 는 독립적으로 아릴 또는 C₁ 내지 C₁₀ 하이드로카르빌임)를 포함하는 유기실록산 수지를
- [0117] c) 유기 용매 중에서 반응시켜
- [0118] 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체를 형성하는 것을 포함하며,
- [0119] 여기서, 단계 I에서 사용되는 a) 및 b)의 양은 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 40 내지 90 몰%와 트라이실록시 단위 $[R^2SiO_{3/2}]$ 10 내지 60 몰%를 포함하는 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체를 제공하도록 선택되며,
- [0120] 단계 I에서 첨가되는 선형 유기실록산 중 95 중량% 이상은 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체 내로 포함된다.
- [0121] 본 방법의 제1 단계의 반응은 일반적으로 하기 개략도에 따라 나타낼 수 있다:



- [0122]
- [0123] 유기실록산 수지 상의 다양한 OH 기는 선형 유기실록산 상의 가수분해성 기(E)와 반응하여 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체 및 H-(E) 화합물을 형성한다. 단계 I에서의 반응은 유기실록산 수지와 선형 유기실록산 사이의 축합 반응으로 간주될 수 있다.
- [0124] 선형 유기실록산
- [0125] 본 발명의 방법의 단계 I에서의 성분 a)는 화학식 $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^1_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$ 를 갖는 선형 유기실록산이며, 여기서, 각각의 R^1 은 독립적으로 C₁ 내지 C₃₀ 하이드로카르빌이고, 하첨자 "n"은 선형 유기실록산의 중합도(dp)로 간주될 수 있으며, 10 내지 400으로 다양할 수 있고, 하첨자 "q"는 0, 1 또는 2일 수 있으며, E는 적어

도 하나의 탄소 원자를 함유하는 가수분해성 기이다. 성분 a)는 화학식 $R^1_q(E)_{(3-q)}SiO(R^1_2SiO_{2/2})_nSi(E)_{(3-q)}R^1_q$ 를 갖는 선형 유기실록산으로 기재되지만, 당업자라면 소량의 대안적인 실록시 단위, 예를 들어 T ($R^1SiO_{3/2}$) 실록시 단위가 선형 유기실록산 내로 포함되어서 여전히 성분 a)로 사용될 수 있음을 인식하고 있다. 이와 같이, 유기실록산은 대다수의 D ($R^1_2SiO_{2/2}$) 실록시 단위를 가짐으로써 "주로" 선형인 것으로 간주될 수 있다. 더욱이, 성분 a)로 사용되는 선형 유기실록산은 몇몇 선형 유기실록산들의 조합일 수 있다.

[0126] 상기 선형 유기실록산 화학식 중 R^1 은 독립적으로 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌이다. 탄화수소는 독립적으로 알킬, 아릴, 또는 알킬아릴 기일 수 있다. R^1 은 C_1 내지 C_{30} 알킬기일 수 있으며, 대안적으로 R^1 은 C_1 내지 C_{18} 알킬기일 수 있다. 대안적으로 R^1 은 C_1 내지 C_6 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 또는 헥실일 수 있다. 대안적으로 R^1 은 메틸일 수 있다. R^1 은 아릴기, 예를 들어 페닐, 나프틸, 또는 안트릴 기일 수 있다. 대안적으로, R^1 은 전술한 알킬 또는 아릴 기의 임의의 조합일 수 있다. 대안적으로, R^1 은 페닐, 메틸, 또는 이들 둘 모두의 조합이다.

[0127] E는 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 임의의 가수분해성 기로부터 선택될 수 있지만, 전형적으로 E는 옥시모, 에폭시, 카르복시, 아미노, 또는 아미도 기로부터 선택된다. 대안적으로, E는 화학식 $R^1C(=O)O^-$, $R^1_2C=N-O^-$, 또는 $R^1C=N-O^-$ 를 가질 수 있으며, 여기서, R^1 은 상기에 정의된 바와 같고, R^1 은 하이드로카르빌렌이다. 일 실시 형태에서, E는 $H_3CC(=O)O^-$ (아세트산)이며, q는 1이다. 일 실시 형태에서, E는 $(CH_3)(CH_3CH_2)C=N-O^-$ (메틸에틸케톡시)이며, q는 1이다.

[0128] 일 실시 형태에서, 선형 유기실록산은 화학식

[0129] $(CH_3)_q(E)_{(3-q)}SiO[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_nSi(E)_{(3-q)}(CH_3)_q$ 를 가지며, 여기서, E, n 및 q는 상기에 정의된 바와 같다.

[0130] 일 실시 형태에서, 선형 유기실록산은 화학식

[0131] $(CH_3)_q(E)_{(3-q)}SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO_{2/2}]_nSi(E)_{(3-q)}(CH_3)_q$ 를 가지며, 여기서, E, n 및 q는 상기에 정의된 바와 같다.

[0132] 성분 a)로 적합한 선형 유기실록산의 제조 방법은 공지되어 있다. 전형적으로, 실라놀 말단형 폴리다이오르가노실록산을 "말단 차단" 화합물, 예를 들어 알킬트리아세톡시실란 또는 다이알킬케톡시과 반응시킨다. 전형적으로 말단 차단 반응의 화학량론적 양은 폴리다이오르가노실록산 상의 모든 실라놀기와 반응하기에 충분한 양의 말단 차단 화합물이 첨가되도록 조정된다. 전형적으로, 폴리다이오르가노실록산 상의 실라놀 1몰당 1몰의 말단 차단 화합물이 사용된다. 대안적으로, 약간 몰 과량의, 예를 들어 1 내지 10%의 말단 차단 화합물이 사용될 수 있다. 전형적으로 반응을 무수 조건 하에 행하여 실라놀 폴리다이오르가노실록산의 축합 반응을 최소화한다. 전형적으로, 실라놀 말단형 폴리다이오르가노실록산 및 말단 차단 화합물을 무수 조건 하에 유기 용매에 용해시키고, 실온 또는 승온 (용매의 비점까지)에서 반응시킨다.

[0133] 유기실록산 수치

[0134] 본 발명의 방법에서의 성분 b)는 그의 화학식 중에 60 몰% 이상의 $[R^2SiO_{3/2}]$ 실록시 단위를 포함하는 유기실록산 수치이며, 여기서, 각각의 R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌이다. 유기실록산 수치는 임의의 양 및 조합의 다른 M, D, 및 Q 실록시 단위를 함유하여서, 유기실록산 수치가 70 몰% 이상의 $[R^2SiO_{3/2}]$ 실록시 단위를 함유하는 것, 대안적으로는 유기실록산 수치가 80 몰% 이상의 $[R^2SiO_{3/2}]$ 실록시 단위를 함유하는 것, 대안적으로는 유기실록산 수치가 90 몰% 이상의 $[R^2SiO_{3/2}]$ 실록시 단위를 함유하는 것, 또는 대안적으로는 유기실록산 수치가 95 몰% 이상의 $[R^2SiO_{3/2}]$ 실록시 단위를 함유하는 것을 제공할 수 있다. 성분 b)로 유용한 유기실록산 수치는 "실세스퀴옥산" 수치로 공지된 것들을 포함한다.

- [0135] 각각의 R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 하이드로카르빌이다. R^2 는 아릴기, 예를 들어 페닐, 나프틸, 안트릴 기일 수 있다. 대안적으로, R^2 는 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸일 수 있다. 대안적으로, R^2 는 전술한 알킬 또는 아릴 기의 임의의 조합일 수 있다. 대안적으로, R^2 는 페닐 또는 메틸이다.
- [0136] 유기실록산 수지의 분자량(M_w)은 1000 내지 10,000, 또는 대안적으로 1500 내지 5000 g/mol에 한정되지 않지만, 전형적으로 상기의 범위이다.
- [0137] 당업자라면, 그러한 많은 양의 $[R^2SiO_{3/2}]$ 실록시 단위를 함유하는 유기실록산 수지가 내재적으로 특정한 농도의 Si-OZ를 가질 것임을 인식하고 있으며, 여기서, Z는 수소(즉, 실라놀), (OZ가 알콕시기가 되도록) 알킬기일 수 있거나, 또는 대안적으로 OZ는 또한 "E" 가수분해성 기들 중 임의의 것일 수 있으며 이는 상기에 기재된 바와 같다. 유기실록산 수지 상에 존재하는 모든 실록시기의 몰 백분율로서의 Si-OZ 함량은 ^{29}Si NMR에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 유기실록산 수지 상에 존재하는 OZ 기의 농도는, 수지의 제조 양식 및 후속적인 처리에 따라 달라질 것이다. 전형적으로, 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 유기실록산 수지의 실라놀(Si-OH) 함량은 적어도 5 몰%, 대안적으로 적어도 10 몰%, 대안적으로 25 몰%, 대안적으로 40 몰%, 또는 대안적으로 50 몰%의 실라놀 함량을 가질 것이다.
- [0138] 60 몰% 이상의 $[R^2SiO_{3/2}]$ 실록시 단위를 함유하는 유기실록산 수지, 및 이의 제조 방법은 당업계에 공지되어 있다. 전형적으로 상기 수지는 규소 원자 상에 3개의 가수분해성 기, 예를 들어 할로겐 또는 알콕시 기를 갖는 유기실란을 유기 용매 중에서 가수분해함으로써 제조된다. 실세스퀴옥산 수지의 제조에 대한 대표적인 실시예가 미국 특허 제5075103호에서 발견될 수 있다. 더욱이, 많은 유기실록산 수지가 구매가능하며, 이는 고체(플레이크 또는 분말)로서 또는 유기 용매에 용해된 것으로서 판매된다. 성분 b)로 유용한 적합한, 비제한적인, 구매가능한 유기실록산 수지는 다우 코닝(등록상표) 217 플레이크(Flake) 수지, 233 플레이크, 220 플레이크, 249 플레이크, 255 플레이크, Z-6018 플레이크 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝 코포레이션)를 포함한다.
- [0139] 당업자라면 그러한 많은 양의 $[R^2SiO_{3/2}]$ 실록시 단위 및 실라놀 함량을 포함하는 유기실록산 수지가 특히 높은 습도의 조건에서 물 분자를 또한 보유할 수 있음을 추가로 인식하고 있다. 따라서, 단계 I에서의 반응 이전에 유기실록산 수지를 "건조"시킴으로써 수지 상에 존재하는 여분의 물을 제거하는 것이 흔히 유익하다. 이는 유기실록산 수지를 유기 용매에 용해시키고, 가열 환류시키고, 분리 기술 (예를 들어 디스타크 트랩(trap) 또는 등가의 공정)에 의해 물을 제거함으로써 성취될 수 있다.
- [0140] 단계 I의 반응에서 사용되는 a) 및 b)의 양은 다이실록시 단위 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 40 내지 90 몰%와 트라이실록시 단위 $[R^2SiO_{3/2}]$ 10 내지 60 몰%를 포함하는 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체를 제공하도록 선택된다. 성분 a) 및 b)에 존재하는 다이실록시 및 트라이실록시 단위의 몰%는 ^{29}Si NMR 기술을 이용하여 쉽게 결정될 수 있다. 그 후 출발 물%에 의해 단계 I에서 사용되는 성분 a) 및 b)의 매스 양(mass amount)을 결정한다.
- [0141] 선택된 성분 a) 및 b)의 양은 첨가되는 선형 유기실록산의 양에 대하여 유기실록산 수지 상의 실라놀기의 몰 과량이 존재함을 또한 보장하여야 한다. 따라서, 단계 I에서 첨가된 모든 선형 유기실록산과 잠재적으로 반응하기에 충분한 양의 유기실록산 수지가 첨가되어야 한다. 이와 같이, 몰 과량의 유기실록산 수지가 사용된다. 사용량은 선형 유기실록산 1몰당 사용되는 유기실록산 수지의 물을 설명함으로써 결정될 수 있다. 전형적인 계산을 예시하기 위하여, 하기 실시예 3에서 사용되는 성분 a) 및 b)의 양이 상술된다. 실시예 3에서, 수평균 분자량이 약 1,200 g/mol (Mn)인 28 중량%의 다우 코닝(등록상표) 217 플레이크 수지를 사용하였으며, Mn이 대략 13,500 g/mol인 72 중량%의 실라놀 중결된 PDMS (젤레스트(GelEst) DMS-S27)를 사용하였다. 다우 코닝(등록상표) 217 플레이크를 공중합체에서 사용할 때, PDMS에 대한 수지 분자의 비가 4.38인 것 $[(28/1200)/(72/13500)]$ 이 수득되며, 그와 같이 이는 과량의 수지 분자를 제공하여 모든 PDMS 분자와 반응하여 공중합체가 되게 한다.
- [0142] 상기에 논의된 바와 같이, 단계 I에서 영향을 받는 반응은 선형 유기실록산의 가수분해성 기와 유기실록산 수지 상의 실라놀 기 사이의 축합 반응이다. 본 발명의 방법의 단계 II에서의 추가의 반응을 위하여, 형성된 수지-

선형 유기실록산 공중합체의 수지 성분 상에 충분한 양의 실라놀기가 남아 있을 필요가 있다. 전형적으로, 10 몰% 이상, 대안적으로 20 몰% 이상, 또는 대안적으로 30 몰% 이상의 실라놀이 본 발명의 방법의 단계 I에서 생성된 수지-선형 유기실록산 공중합체의 트라이실록시 단위 상에 남아 있어야 한다.

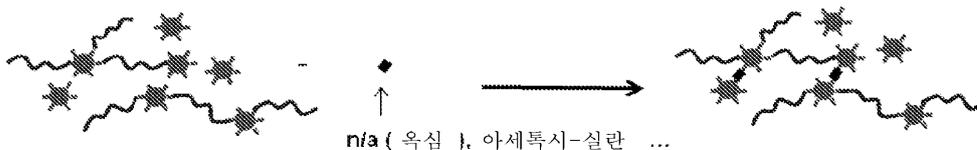
[0143] 전술한 (a) 선형 유기실록산과 (b) 유기실록산 수지의 반응을 위한 반응 조건은 특별히 제한되지 않는다. 전형적으로, 반응 조건은 a) 선형 유기실록산과 b) 유기실록산 수지 사이의 축합형 반응에 영향을 주도록 선택된다. 다양한 비제한적 실시 형태 및 반응 조건이 하기 실시예에 기재되어 있다. 일부 실시 형태에서, (a) 선형 유기실록산 및 (b) 유기실록산 수지를 실온에서 반응시킨다. 다른 실시 형태에서, (a) 및 (b)는 실온을 초과하는 그리고 최대 약 50, 75, 100, 또는 심지어 최대 150°C의 범위인 온도에서 반응시킨다. 대안적으로, (a) 및 (b)는 용매의 환류 온도에서 함께 반응시킬 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, (a) 및 (b)는 실온보다 5, 10°C 만큼 더 낮은, 또는 심지어 10°C보다 더 높은 온도만큼 더 낮은 온도에서 반응시킨다. 또 다른 실시 형태에서, (a) 및 (b)는 1, 5, 10, 30, 60, 120, 또는 180분의 시간 동안, 또는 훨씬 더 긴 시간 동안 반응시킨다. 전형적으로, (a) 및 (b)는 불활성 분위기, 예를 들어 질소 또는 희가스 하에서 반응시킨다. 대안적으로, (a) 및 (b)는 약간의 수증기 및/또는 산소를 포함하는 분위기 하에서 반응시킬 수 있다. 게다가, (a) 및 (b)는 임의의 크기의 용기에서 그리고 혼합기, 와동기, 교반기, 가열기 등을 포함하는 임의의 장비를 사용하여 반응시킬 수 있다. 다른 실시 형태에서, (a) 및 (b)는 극성 또는 비극성일 수 있는 하나 이상의 유기 용매 중에서 반응시킨다. 전형적으로, 방향족 용매, 예를 들어 톨루엔, 자일렌, 벤젠 등이 이용된다. 유기 용매에 용해되는 유기실록산 수지의 양은 달라질 수 있지만, 전형적으로 상기 양은 선형 유기실록산의 사슬 연장 또는 유기실록산 수지의 조기 축합이 최소화되도록 선택되어야 한다.

[0144] 성분 a) 및 b)의 첨가 순서는 달라질 수 있지만, 전형적으로 선형 유기실록산은 유기 용매에 용해된 유기실록산 수지의 용액에 첨가된다. 이러한 첨가 순서는, 선형 유기실록산의 사슬 연장 또는 유기실록산 수지의 조기 축합을 최소화하면서 선형 유기실록산 상의 가수분해성기와 유기실록산 수지 상의 실라놀기의 축합을 향상시키는 것으로 믿어진다.

[0145] 단계 I에서의 반응의 진행, 및 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 형성은 다양한 분석 기술, 예를 들어 GPC, IR, 또는 ²⁹Si NMR에 의해 모니터링될 수 있다. 전형적으로, 단계 I에서의 반응은, 단계 I에서 첨가되는 선형 유기실록산 중 95 중량% 이상이 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체 내로 포함될 때까지 계속되게 한다.

[0146] 본 발명의 방법의 제2 단계는 추가로 단계 I)로부터의 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체를 반응시켜 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 트라이실록시 단위들을 가교결합시켜서 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 분자량을 적어도 50%만큼, 대안적으로 적어도 60%만큼, 대안적으로 70%만큼, 대안적으로 적어도 80%만큼, 대안적으로 적어도 90%만큼, 또는 대안적으로 적어도 100%만큼 증가시키는 것을 포함한다.

[0147] 본 방법의 제2 단계의 반응은 일반적으로 하기 개략도에 따라 나타낼 수 있다:



[0148] 본 발명자는 단계 II의 반응이 단계 I에서 형성된 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 트라이실록시 블록들을 가교결합시키며 이는 블록 공중합체의 평균 분자량을 증가시킬 것으로 믿는다. 또한 본 발명자는 트라이실록시 블록들의 가교결합이 트라이실록시 블록들의 응집된 농축물을 갖는 블록 공중합체를 제공하며, 이는 궁극적으로는 블록 공중합체의 고체 조성물 중 "나노도메인"의 형성을 도울 수 있다. 환언하면, 트라이실록시 블록들의 이러한 응집된 농축물은 블록 공중합체가 필름 또는 경화 코팅과 같은 고체 형태로 단리될 때 상 분리될 수 있다. 블록 공중합체 내에서의 트라이실록시 블록의 응집 농축 및 블록 공중합체를 함유하는 고체 조성물 중 "나노도메인"의 후속적인 형성은 이들 조성물의 향상된 광학적 투명도와, 이들 물질과 관련된 다른 물리적 특성상의 이익을 제공할 수 있다.

[0150] 단계 II에서의 가교결합 반응은 화학적 다양한 메커니즘 및/또는 부분을 통하여 달성될 수 있다. 예를 들어, 블록 공중합체 내의 비선형 블록들의 가교결합은 공중합체의 비선형 블록에 존재하는 실라놀 잔기들의 축합에서 생길 수 있다. 블록 공중합체 내의 비선형 블록들의 가교결합은 또한 "자유 수지" 성분과 비선형 블록 사이에서 일어날 수 있다. "자유 수지" 성분은 블록 공중합체의 제조의 단계 I에서의 과량의 유기실록산 수지의 사용

의 결과로서 블록 공중합체 조성물에 존재할 수 있다. 자유 수지 성분은 비선형 블록 상에 그리고 자유 수지 상에 존재하는 실라놀 잔기들의 축합에 의해 비선형 블록과 가교결합될 수 있다. 자유 수지는 하기에 기재된 바와 같이 가교결합체로서 첨가되는 더욱 낮은 분자량의 화합물과 반응함으로써 가교결합을 제공할 수 있다.

[0151] 본 발명의 방법의 단계 II는 단계 I의 수지-선형 유기실록산의 형성시에 동시에 일어날 수 있거나, 또는 단계 II의 반응에 영향을 주도록 조건을 변경시킨 별도의 반응을 포함할 수 있다. 단계 II의 반응은 단계 I과 동일한 조건에서 일어날 수 있다. 이러한 상황에서, 수지-선형 유기실록산 공중합체가 형성됨에 따라 단계 II의 반응이 선행된다. 대안적으로, 단계 I)에 사용되는 반응 조건은 단계 II 반응을 촉진하도록 연장된다. 대안적으로, 반응 조건을 변화시키거나 또는 추가의 성분들을 첨가하여 단계 II의 반응에 영향을 줄 수 있다.

[0152] 본 발명자는 단계 II의 반응 조건이 출발 선형 유기실록산에서 사용되는 가수분해성 기(E)의 선택에 의존적일 수 있음을 발견하였다. 선형 유기실록산 중 (E)가 옥심기일 때, 단계 II의 반응은 단계 I과 동일한 반응 조건 하에서 일어나는 것이 가능하다. 즉, 선형-수지 유기실록산 공중합체가 단계 I에서 형성될 때, 이것은 수지 성분 상에 존재하는 실라놀기들의 축합을 통하여 계속하여 반응하여 수지-선형 유기실록산 공중합체의 분자량을 추가로 증가시킬 것이다. 임의의 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명자는 (E)가 옥시모기일 때, 단계 I에서의 반응에서 생기는 가수분해된 옥시모기 (예를 들어 메틸 에틸케톡심)가 단계 II의 반응을 위한 축합 촉매로서 작용할 수 있다고 믿는다. 이와 같이, 단계 II의 반응은 단계 I과 동일한 조건 하에서 동시에 진행될 수 있다. 환언하면, 수지-선형 유기실록산 공중합체가 단계 I에서 형성될 때, 이것은 공중합체의 수지 성분 상에 존재하는 실라놀기들의 축합 반응을 통하여 그의 분자량이 추가로 증가되도록 동일 반응 조건 하에서 추가로 반응할 수 있다. 그러나, 선형 유기실록산 상의 (E)가 아세톡시기일 때, 생성된 가수분해된 기(아세트산)는 단계 II)의 반응을 충분히 촉매하지 못한다. 따라서, 이러한 상황에서, 단계 II의 반응은 수지-선형 유기실록산 공중합체의 수지 성분의 축합에 영향을 주기 위하여 추가의 성분에 의해 향상될 수 있으며, 이는 하기 실시 형태에 기재된 바와 같다.

[0153] 본 발명의 방법의 일 실시 형태에서, 화학식 $R^5_qSiX_{4-q}$ 를 갖는 유기실란을 단계 II) 동안 첨가하며, 여기서, R^5 는 C_1 내지 C_8 하이드로카르빌 또는 C_1 내지 C_8 할로겐-치환 하이드로카르빌이고, X는 가수분해성 기이며, q는 0, 1 또는 2이다. R^5 는 C_1 내지 C_8 하이드로카르빌 또는 C_1 내지 C_8 할로겐-치환 하이드로카르빌이거나, 또는 대안적으로 R^5 는 C_1 내지 C_8 알킬기, 또는 대안적으로 페닐기이거나, 또는 대안적으로 R^5 는 메틸, 에틸, 또는 메틸과 에틸의 조합이다. X는 임의의 가수분해성 기이며, 대안적으로 X는 상기에 정의된 바와 같이 E, 할로겐 원자, 하이드록실(OH), 또는 알콕시 기일 수 있다. 일 실시 형태에서, 유기실란은 알킬트리아세톡시실란, 예를 들어 메틸트리아세톡시실란, 에틸트리아세톡시실란, 또는 이들 둘 모두의 조합이다. 구매가능한 대표적인 알킬트리아세톡시실란은 ETS-900 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝 코포레이션(Dow Corning Corp.))을 포함한다. 이 실시 형태에서 유용한 다른 적합한 비제한적 유기실란은 메틸-트리스(메틸에틸케톡심)실란(MTO), 메틸 트리아세톡시실란, 에틸 트리아세톡시실란, 테트라아세톡시실란, 테트라옥심실란, 다이메틸 다이아세톡시실란, 다이메틸 다이옥심실란, 메틸 트리스(메틸메틸케톡심)실란을 포함한다.

[0154] 단계 II) 동안 첨가할 때 화학식 $R^5_qSiX_{4-q}$ 를 갖는 유기실란의 양은 달라지지만, 본 방법에서 사용되는 유기실록산 수지의 양을 기준으로 하여야 한다. 사용되는 실란의 양은 유기실록산 수지 상의 Si 1몰당 유기실란 2 내지 15 몰%의 화학량론적 몰을 제공하여야 한다. 더욱이, 단계 II) 동안 첨가되는, 화학식 $R^5_qSiX_{4-q}$ 를 갖는 유기실란의 양은 유기실록산 블록 공중합체 상의 모든 실라놀기를 소비하는 것은 아닌 화학량론적 양을 보장하도록 제어된다. 일 실시 형태에서, 단계 II에서 첨가되는 유기실란의 양은 0.5 내지 35 몰%의 실라놀기 [$\equiv SiOH$]를 함유하는 유기실록산 블록 공중합체를 제공하도록 선택된다.

[0155] 본 발명의 방법에 있어서의 단계 III은 선택적이며, 이는 추가로 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체를 가공하여 저장 안정성 및/또는 광학적 투명도를 향상시키는 것을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 어구 "추가로 가공하는"은 형성된 수지-선형 유기실록산 공중합체를 임의로 추가로 반응시키거나 또는 처리하여 그의 저장 안정성 및/또는 광학적 투명도를 향상시키는 것을 말한다. 단계 II에서 생성된 수지-선형 유기실록산 공중합체는 여전히 상당한 양의 반응성 "OZ" 기(즉 $\equiv SiOZ$ 기, 여기서, Z는 상기에 정의된 바와 같음) 및/또는 X 기 (여기서, X는 화학식 $R^5_qSiX_{4-q}$ 를 갖는 유기실란이 단계 II에서 사용될 때 블록 공중합체 내로 도입됨)를 함유할 수 있다. 이 단계에서 수지-선형 유기실록산 공중합체 상에 존재하는 OZ 기는 수지 성분 상에 원래 존재

했던 실라놀기일 수 있거나, 또는 대안적으로는 유기실란이 단계 II에서 사용될 때 화학식 R_qSiX_{4-q} 를 갖는 유기실란과 실라놀기의 반응에서 생길 수 있다. 본 발명자는 그러한 "OZ" 또는 X 기가 추가로 저장 동안 반응하여 보관 안정성을 제한하거나 또는 최종 사용 응용 동안 수지-선형 유기실록산 공중합체의 반응성을 감소시킬 수 있다고 믿는다. 대안적으로, 잔여 실라놀기의 추가의 반응은 추가로 수지 도메인의 형성을 향상시키고 수지-선형 유기실록산 공중합체의 광학적 투명도를 개선시킬 수 있다. 따라서, 선택적 단계 III은 저장 안정성 및/또는 광학적 투명도를 개선시키기 위하여 단계 II에서 생성된 유기실록산 블록 공중합체 상에 존재하는 OZ 또는 X와 추가로 반응하도록 수행될 수 있다. 단계 III의 조건은 선형 및 수지 성분, 이들의 양, 및 사용되는 말단캡핑 화합물의 선택에 따라 달라질 수 있다. 소정의 실시 형태들이 하기에 기재되어 있다.

[0156] 본 방법의 일 실시 형태에서, 단계 III은 단계 II로부터의 수지-선형 유기실록산을 물과 반응시키고 아세트산과 같이 본 방법에서 형성되는 임의의 작은 분자형 화합물을 제거함으로써 수행된다. 이 실시 형태에서, 수지-선형 유기실록산 공중합체는 전형적으로 선형 유기실록산으로부터 생성되며, 여기서, E는 아세톡시기이고/이거나 아세톡시 실란은 단계 II에서 사용된다. 임의의 이론에 의해 구애되고자 하는 것은 아니지만, 본 발명자는 이 실시 형태에서, 단계 II에서 형성된 수지-선형 유기실록산이 상당한 양의 가수분해성 Si-O-C(O)CH₃ 기를 함유하며, 이는 수지-선형 유기실록산 공중합체의 저장 안정성을 제한할 수 있다고 믿는다. 따라서, 물이 단계 II로부터 형성된 수지-선형 유기실록산 공중합체에 첨가될 수 있는데, 이는 대부분의 Si-O-C(O)CH₃ 기를 가수분해시켜 트라이실록시 단위들을 추가로 연결시키고 아세트산을 제거할 것이다. 형성된 아세트산, 및 임의의 여분의 물은 공지된 분리 기술에 의해 제거될 수 있다. 이 실시 형태에서 첨가되는 물의 양은 다양할 수 있지만, 전형적으로 (반응 매질 중 수지-선형 유기실록산 공중합체를 기준으로 할 때) 전체 고체당 10 중량% 또는 대안적으로 5 중량%가 첨가된다.

[0157] 본 방법의 일 실시 형태에서, 단계 II로부터의 수지-선형 유기실록산을 알코올, 옥심 또는 트라이알킬실록시 화합물로부터 선택되는 말단 캡핑 화합물과 반응시킴으로써 단계 III을 수행한다. 이 실시 형태에서, 수지-선형 유기실록산 공중합체는 전형적으로 선형 유기실록산으로부터 생성되며, 여기서, E는 옥심기이다. 말단 캡핑 화합물은 C₁-C₂₀ 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 또는 이 시리즈의 다른 것일 수 있다. 대안적으로, 알코올은 n-부탄올이다. 말단 캡핑 화합물은 또한 트라이알킬실록시 화합물, 예를 들어 트라이메틸메톡시실란 또는 트라이메틸에톡시실란일 수 있다. 말단 캡핑 화합물의 양은 다양할 수 있지만, 전형적으로 반응 매질 중 수지 선형 유기실록산 블록 공중합체 고체와 관련하여 3 내지 15 중량%이다.

[0158] 본 발명의 방법의 단계 IV는 선택적이며, 단계 I 및 II의 반응에서 사용되는 유기 용매를 제거하는 것을 포함한다. 유기 용매는 임의의 공지된 기술에 의해 제거될 수 있지만, 전형적으로 수지-선형 유기실록산 공중합체 조성물을 승온에서, 대기압 조건에서 또는 감압 하에서 가열하는 것을 포함한다.

[0159] 실시예

[0160] 하기 실시예를 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명하기 위하여 포함시킨다. 당업자라면 하기의 실시예에 개시된 기술이 본 발명의 실시에서 잘 기능하는, 본 발명자에 의해 발견된 기술을 나타내며, 따라서 그의 실시예 바람직한 형식을 구성하는 것으로 간주될 수 있음을 인식하여야 한다. 그러나, 당업자라면, 본 발명의 개시 내용을 고려하여, 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고서도 그와 같은 또는 유사한 결과를 여전히 수득할 수 있고 개시된 특정 실시 형태들 내에서 많은 변화가 이루어질 수 있음을 인식하여야 한다. 모든 백분율은 중량% 단위이다. 모든 측정은 달리 표시되지 않으면 23°C에서 행하였다.

[0161] 특성화 기술

[0162] ²⁹Si 및 ¹³C NMR 분광분석법

[0163] 수지 선형 생성물의 NMR 샘플은 대략 3 g의 무용매 수지-선형 (샘플을 실온에서 하룻밤 건조시킴으로써 제조함), 1 g의 CDCl₃, 및 4 g의 0.04 M Cr(acac)₃ 용액 (CDCl₃ 중)을 바이알 내로 칭량하여 넣고 철저히 혼합함으로써 제조하였다. 그 후 샘플을 무규소 NMR 튜브 내로 옮겼다. 바리안 머큐리(Varian Mercury) 400 MHz NMR을 이용하여 스펙트럼을 획득하였다. 217 플레이크 및 실라놀 종결된 PDMS와 같은 다른 재료의 NMR 샘플은 4 g의 샘플을 CDCl₃ 중 0.04 M Cr(acac)₃ 용액 4 g 내로 희석시킴으로써 제조하였다.

[0164] ¹³C NMR 실험을 하기 방식으로 수행하였다. 샘플을 16 mm 유리 NMR 튜브 내에 넣었다. 5 mm NMR 튜브를 16 mm

튜브 내부에 넣고, 록(lock) 용매를 충전시켰다. 13C DEPT NMR을 12 또는 20분 시그널 평균 블록으로 획득하였다. 데이터를 바리안 이노바(Inova) NMR 분광계에서 획득하였으며, 이때 1H 동작 주파수를 400 MHz로 하였다.

[0165] 수지 선형 생성물의 실라놀 함량을 29Si NMR 스펙트럼에서의 T(Ph, OZ) 및 T(Ph, OZ2) 영역의 적분값으로부터 계산하였다. T(알킬) 기는 완전히 축합된 것으로 간주하고(가정), T(Ph, OZ) 영역으로부터 공제하였다. T(알킬) 함량은 ²⁹Si NMR로부터의 D(Me₂)의 적분값에 그 분율(커플링제의 Si의 몰/합성 제형에서 사용되는 PDMS의 Si의 몰)을 곱하여 계산하였다. 217 플레이크로부터의 아이소프로폭시는 그의 낮은 농도로 인하여 OZ 값에서 공제하지 않았다. 따라서, 총 OZ는 총 OH인 것으로 가정하였다.

[0166] GPC 분석

[0167] 샘플을 공인된 THF 중에서 0.5% (w/v) 농도로 제조하고, 0.45 μm PTFE 시린지 필터로 여과시키고, 폴리스티렌 표준물에 대하여 분석하였다. 분자량 결정에 사용되는 상대 보정(3차 차수 피팅)은 분자량의 범위가 580 내지 2,320,000 Da인 16가지의 폴리스티렌 표준물을 기반으로 하였다. 크로마토그래피 장비는 진공 탈기 장치를 갖춘 워터스(Waters) 2695 분리 모듈(Separations Module), 워터스 2410 시차 굴절계 및 2개의 (300 mm × 7.5 mm) 폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories) 혼합 C 컬럼 (200 내지 3,000,000의 분자량 분리 범위) - 가드 컬럼이 선행함 - 으로 이루어졌다. 1.0 mL/min.으로 유동하도록 프로그래밍된 공인된 등급의 THF를 이용하여 분리를 수행하였으며, 주입 체적은 100 μl로 설정하였고, 컬럼 및 검출기는 35°C로 가열하였다. 데이터 수집은 25분이었으며, 아틀라스/시루스(Atlas/Cirrus) 소프트웨어를 사용하여 프로세싱을 수행하였다.

[0168] 자유 수지 함량을 측정하기 위하여, 더욱 낮은 분자량의 자유 수지의 피크를 적분하여 면적 퍼센트를 얻었다.

[0169] 리올로지 분석

[0170] 강제 대류 오븐을 갖춘, 티에이 인스트루먼트로부터의 구매가능한 유량계 (2KSTD 표준 굴곡 피복 스프링 변환기를 갖춘 ARES-RDA, 미국 19720 델라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼트)를 사용하여 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G'') 및 tan 델타를 온도의 함수로서 측정하였다. (전형적으로 8 mm의 폭, 1 mm의 두께의) 시험 시편을 평행 플레이트들 사이에 로딩하고, 25°C 내지 300°C의 범위에서 2°C/min (주파수: 1 Hz)으로 온도를 증가시키면서 작은 변형률의 진동 리올로지를 이용하여 측정하였다.

[0171] 공중합체를 특성화하기 위하여, 유동 개시점을 G' 강하에 있어서의 변곡점 온도로서 계산하였으며 (FLOW로 표시함), 120°C에서의 점도는 용융 가공성에 대한 척도로 기록할 것이며, 경화 개시점은 G' 상승에 있어서의 변곡점 온도로 계산하였다 (CURE로 표시함).

[0172] 유기실록산 공중합체에 대한 전형적인 리올로지 곡선을 도 1에 나타낸다. 본 명세서에 개시된 대표적인 실시예의 유동학적 평가의 결과가 하기 표 1에 추가로 요약되어 있다.

[0173] 광학적 투명도

[0174] 광학적 투명도는 약 350-1000 나노미터의 파장에서의 광투과율 (%)로 평가하였으며, 이는 본 발명의 조성물의 캐스트 시트의 1 mm 두께 샘플을 통하여 측정하였다. 일반적으로, 투과율 (%)이 95% 이상인 샘플은 광학적으로 투명한 것으로 간주하였다.

[0175] 실시예 1 (참고용)

[0176] 1.05/1의 비의 MTO/SiOH에 대한 절차인 실라놀 말단형 PDMS의 옥심-캡핑

[0177] 톨루엔 (60.0 g) 및 184 dp의 실라놀 종결된 폴리다이메틸실록산 또는 PDMS (43.07 g, 0.580몰의 Si, 다우 코닝 SFD 750)의 용액을 메틸트리스(메틸에틸케톡심)실란, MTO (2.0 g, 0.00663몰, 젤레스트)로 캡핑하였다. 이것은 (같은 날에) 질소 하에 글러브 박스(glove box)에서 MTO를 실라놀 종결된 PDMS에 첨가하고 실온에서 2시간 동안 혼합함으로써 제조하였다.

[0178] 실시예 2 (참고용)

[0179] 실라놀 말단형 PDMS (1.05/1의 비의 ETS900/SiOH)의 아세톡시-캡핑

[0180] 톨루엔 (80.0 g) 및 184 dp의 실라놀 종결된 PDMS (젤레스트 DMS-S27, 43.2 g, 0.581몰의 Si)의 용액을 알킬트리아세톡시실란 (다우 코닝 ETS-900, 4.54 g, 0.0195몰의 Si)으로 캡핑하였다. 이것은 (같은 날에) 질소 하에 글러브 박스에서 ETS-900를 실라놀 종결된 PDMS에 첨가하고 실온에서 2시간 동안 혼합함으로써 제조하였다.

[0181]

실시예 3

[0182]

184 dp PDMS를 기재로 하는 아세톡시 종결된 PDMS를 이용한 수지-선형

[0183]

조성: $(Me_2SiO_2)_{0.83}(PhSiO_3/2)_{0.16}$ (28 중량%의 페닐-T)

[0184]

5 L 4목 둥근 바닥 플라스크에 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 (다우 코닝 217 플레이크, 280.0 g, 2.050몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 1000.0 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론(Teflon) 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 딘스타크(Dean Stark) 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하였다. 딘스타크에 톨루엔을 예비충전시켰다. 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 108℃로 냉각시킨 후, 다이아세톡시 종결된 PDMS의 용액을 첨가하였다. 다이아세톡시 종결된 PDMS를 실시예 2에 따라, 톨루엔 (500.0 g), 184 dp의 실라놀 종결된 PDMS (젤레스트 DMS-S27, 720.0 g, 9.690몰의 Si), 및 50/50의 증류 MTA/ETA (23.77 g, 0.1028몰의 Si)를 사용하여 제조하였다. 다이아세톡시 종결된 PDMS를 108℃에서 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 용액에 빠르게 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 3시간 15분 동안 가열하였다. 이 단계에서 50/50의 증류 MTA/ETA (22.78 g, 0.0984몰의 Si)를 첨가하고, 혼합물을 1시간 동안 환류시켰다. 탈이온수 (36.2 g)를 첨가하고, 그 후 반응 혼합물을 물을 제거하지 않으면서 환류에서 1시간 동안 가열하였다. 그 후 물을 딘스타크 장치를 사용하여 공비 증류를 통하여 제거하였다. 물의 벌크를 제거한 후 (대략 109℃) 가열을 2시간 동안 계속하였다. 캐스트 시트(체이스에 상기 용액을 붓고, 용매를 실온에서 하룻밤 증발시킴으로써 제조함)는 광학적으로 투명하였다. 생성된 시트는 실온에서 그래비 탄성중합체(grabby elastomer)였다.

[0185]

생성물 Mw=237,000 (자유 수지는 배제함), OZ=6.31 mol%

[0186]

실시예 4

[0187]

아세톡시 종결된 PDMS를 사용한 수지-선형;

[0188]

조성: 184 dp PDMS를 기재로 하는 $(Me_2SiO_2)_{0.79}(PhSiO_3/2)_{0.19}$ (32 중량%의 페닐-T)

[0189]

1 L 3목 둥근 바닥 플라스크에 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 (다우 코닝 217 플레이크, 51.2 g, 0.374몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽(Fisher Scientific), 160.0g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 딘스타크 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하였다. 딘스타크에 톨루엔을 예비충전시켰다. 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 108℃로 냉각시킨 후, 다이아세톡시 종결된 PDMS의 용액을 첨가하였다. 다이아세톡시 종결된 PDMS를 실시예 2에 따라, 톨루엔 (76.11 g), 184 dp의 실라놀 종결된 PDMS (젤레스트 DMS-S27, 108.8g, 1.46몰의 Si), 및 톨루엔 중 ETS-900의 50 중량% 용액 (다우 코닝, 7.79 g, 0.0168몰의 Si)을 사용하여 제조하였다. 다이아세톡시 종결된 PDMS를 108℃에서 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 용액에 빠르게 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 2시간 동안 가열하였다. 이 단계에서 톨루엔 중 ETS-900의 50 중량% 용액(다우 코닝, 12.6 g, 0.0271몰의 Si)을 첨가하고, 상기 혼합물을 1시간 동안 환류시켰다. 탈이온수 (30 mL)를 첨가하고, 수성상을 딘스타크 장치를 사용하여 공비 증류를 통하여 제거하였다. 이 절차를 2회 더 반복하여 아세트산 농도를 감소시켰다. 캐스트 시트(체이스에 상기 용액을 붓고, 용매를 실온에서 하룻밤 증발시킴으로써 제조함)는 광학적으로 투명하였다. 생성된 시트는 실온에서 그래비 탄성중합체(grabby elastomer)였다.

[0190]

생성물 Mw=144,000 (자유 수지는 배제함), OZ=6.56 mol%

[0191]

실시예 5

[0192]

아세톡시 종결된 PDMS를 사용한 수지-선형

[0193]

조성: 184 dp PDMS를 기재로 하는 $(Me_2SiO_2)_{0.75}(PhSiO_3/2)_{0.22}$ (36 중량%의 페닐-T)

[0194]

1 L 3목 둥근 바닥 플라스크에 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 (다우 코닝 217 플레이크, 64.8 g, 0.473몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 180.0 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 딘스타크 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하였다. 딘스타크에 톨루엔을 예비충전시켰다. 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 108℃로 냉각시킨 후, 다이아세톡시 종결된 PDMS의 용액을 첨가하였다. 다이아세톡시 종결된 PDMS를 실시예 2에 따라, 톨루엔 (85.88 g), 184 dp의 실라놀 종결된 PDMS (젤레스트 DMS-S27, 115.2 g, 1.55몰의 Si), 및 톨루엔 중 ETS-900의

50 중량% 용액 (다우 코닝, 8.25 g, 0.0177몰의 Si)을 사용하여 제조하였다. 다이아세톡시 종결된 PDMS를 108 °C에서 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 용액에 빠르게 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 2시간 동안 가열하였다. 이 단계에서 톨루엔 중 ETS-900의 50 중량% 용액(다우 코닝, 18.17 g, 0.0391몰의 Si)을 첨가하고, 상기 혼합물을 1시간 동안 환류시켰다. 탈이온수 (30 mL)를 첨가하고, 수성상을 디스타크 장치를 사용하여 공비 증류를 통하여 제거하였다. 이 절차를 2회 더 반복하여 아세트산 농도를 감소시켰다. 캐스트 시트(체이스에 상기 용액을 붓고, 용매를 실온에서 하룻밤 증발시킴으로써 제조함)는 광학적으로 투명하였다. 생성된 시트는 실온에서 그래비 탄성중합체(grabby elastomer)였다.

[0195] 생성물 Mw=169,000 (자유 수지는 배제함), OZ=7.71 mol%

[0196] 실시예 6

[0197] 아세톡시 종결된 PDMS를 사용한 수지-선형

[0198] 조성: 184 dp PDMS를 기재로 하는 $(Me_2SiO_{2/2})_{0.72}(PhSiO_{3/2})_{0.26}$ (40 중량%의 페닐-T)

[0199] 1 L 3목 둥근 바닥 플라스크에 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 (다우 코닝 217 플레이크, 64.0 g, 0.467몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 201.1 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 디스타크 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하였다. 디스타크에 톨루엔을 예비충전시켰다. 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 108 °C로 냉각시킨 후, 다이아세톡시 종결된 PDMS의 용액을 첨가하였다. 다이아세톡시 종결된 PDMS를 실시예 2에 따라, 톨루엔 (96.0 g), 184 dp의 실라놀 종결된 PDMS (젤레스트 DMS-S27, 96.0 g, 1.29몰의 Si), 및 ETS-900 (다우 코닝, 3.44 g, 0.0148몰)을 사용하여 제조하였다. 다이아세톡시 종결된 PDMS를 108 °C에서 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 용액에 빠르게 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 2시간 동안 가열하였다. 이 단계에서 알킬트리아세톡시실란 (다우 코닝 ETS-900, 7.28 g, 0.0313몰의 Si)을 첨가하고, 상기 혼합물을 1.5시간 동안 환류시켰다. 탈이온수 (30 mL)를 첨가하고, 수성상을 디스타크 장치를 사용하여 공비 증류를 통하여 제거하였다. 캐스트 시트는 약간 탁하여서 알킬트리아세톡시실란 (1.93 g, 0.00830몰의 Si)을 더 첨가하고, 그 후 상기 혼합물을 환류에서 1시간 동안 가열하였다. 탈이온수 (30 mL)를 첨가하고, 수성상을 디스타크 장치를 사용하여 공비 증류를 통하여 제거하였다. 이 단계를 2회 더 반복하여 아세트산 농도를 감소시켰다. 생성된 시트는 실온에서 광학적으로 투명한, 매끄러운 탄성중합체였다.

[0200] 생성물 Mw=148,000 (자유 수지는 배제함), OZ=8.80 mol%

[0201] 실시예 7

[0202] 옥심 종결된 PDMS를 사용한 유기실록산 블록 공중합체의 형성

[0203] 유기실록산 블록 공중합체를 옥심 종결된 PDMS를 사용하여 형성하였으며, 이는 페닐-T 단위가 대략 21 몰%인 데 이는 약 34 중량%의 페닐-T 단위에 상응한다. 더 구체적으로, 500 mL 3목 둥근 바닥 플라스크에 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 (다우 코닝 217 플레이크, 20.4, 0.149몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 61.2 g)을 로딩하여 혼합물을 형성하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 톨루엔이 예비충전된 그리고 수냉식 응축기에 부착된 디스타크 장치를 갖추었다. 그 후 질소 블랭킷을 적용하였다. 오일조를 가열에 사용하였다.

[0204] 상기 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하고, 후속적으로 100 °C 로 냉각시켰다. 이 시점에, 상기에 설명한 방법을 사용하여 형성한 옥심 캡핑된 PDMS의 용액을 첨가하였다. 더 구체적으로, 옥심 캡핑된 PDMS를 78.8 g의 톨루엔, 39.6 g의 실라놀 종결된 PDMS, 젤레스트 DMS-S27 184 dp 및 젤레스트로부터의 1.84 g의 MTO를 사용하여 형성하였다. 옥심-PDMS를 100 °C의 페닐실세스퀴옥산 가수분해물에 빠르게 첨가하고, 환류에서 2.5시간 동안 가열하고, 그 후 n-부탄올 (6 g, 피셔 사이언티픽)을 첨가하고, 환류에서 추가로 3시간 동안 추가로 가열하였다. 이 시점에, 약간의 휘발성 물질을 그 후에 증류에 의해 제거하여 고체 함량을 약 40 중량%로 증가시켰다. 후속적으로, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 본 발명에서 형성된 유기실록산 블록 공중합체는 광학적으로 투명하고 무색이었다. 그 후 평평한 표면 상에 유기실록산 블록 공중합체를 붓고 용매를 실온에서 하룻밤 증발시킴으로써 캐스트 시트를 형성한다. 캐스트 시트도 광학적으로 투명하게 보인다. 형성 후, 이 실시예의 유기실록산 블록 공중합체를 ^{29}Si NMR로 분석하였으며, 이것에 의하면 7.52 몰%의 OR^3 을 포함하는 $(Me_2SiO_{2/2})_{0.783}(MeSiO_{3/2})_{0.009}(PhSiO_{3/2})_{0.208}$ 의 구조가 확인되는데, 여기서, R^3 은 상기에 기재된 바와 같다.

[0205] 실시예 8

- [0206] 옥심 종결된 PDMS를 사용한 유기실록산 블록 공중합체의 형성
- [0207] 유기실록산 블록 공중합체를 옥심 종결된 PDMS를 사용하여 형성하였으며, 이는 페닐-T 단위가 대략 34 몰%인 데 이는 약 48 중량%의 페닐-T 단위에 상응한다. 더 구체적으로, 1 L 3목 둥근 바닥 플라스크에 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 (다우 코닝 217 플레이크, 57.6 g, 0.420몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 175.0 g)을 로딩하여 혼합물을 형성하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 톨루엔이 예비충전된 그리고 수냉식 응축기에 부착된 디스타크 장치를 갖추었다. 그 후 질소 블랭킷을 적용하였다. 오일조를 가열에 사용하였다.
- [0208] 상기 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하고, 후속적으로 100℃ 로 냉각시켰다. 이 시점에, 상기에 설명한 방법을 사용하여 형성한 옥심 캡핑된 PDMS의 용액을 첨가하였다. 더 구체적으로, 옥심 캡핑된 PDMS를 105.0 g의 톨루엔, 62.4 g의 실라놀 종결된 PDMS (젤레스트 DMS-S21, 45 dp) 및 젤레스트로부터의 11.7 g의 MTO를 사용하여 형성하였다. 옥심-PDMS를 100℃의 페닐실세스퀴옥산 가수분해물에 빠르게 첨가하고, 환류에서 1시간 동안 가열하고, 그 후 n-부탄올 (12.0 g, 피셔 사이언티픽)을 첨가하고, 환류에서 추가로 3시간 동안 추가로 가열하였다. 후속적으로, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 본 발명에서 형성된 유기실록산 블록 공중합체는 광학적으로 투명하였다. 그 후 평평한 표면 상에 유기실록산 블록 공중합체를 붓고 용매를 실온에서 하룻밤 증발 시킴으로써 캐스트 시트를 형성한다. 캐스트 시트는 광학적으로 투명하게 보인다. 형성 후, 이 실시예의 유기실록산 블록 공중합체를 ²⁹Si NMR로 분석하였으며, 이것에 의하면 16.0 몰%의 OR³을 포함하는 (Me₂SiO_{2/2})_{0.633}(MeSiO_{3/2})_{0.029}(PhSiO_{3/2})_{0.338}의 구조가 확인되는데, 여기서, R³은 상기에 기재된 바와 같다.
- [0209] 실시예 9
- [0210] 옥심 종결된 PDMS를 사용한 유기실록산 블록 공중합체의 형성
- [0211] 유기실록산 블록 공중합체를 옥심 종결된 PDMS를 사용하여 형성하였으며, 이는 페닐-T 단위가 대략 18 몰%인 데 이는 약 28 중량%의 페닐-T 단위에 상응한다. 더 구체적으로, 500 mL 3목 둥근 바닥 플라스크에 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 (다우 코닝 217 플레이크, 16.8 g, 0.123몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 51.4 g)을 로딩하여 혼합물을 형성하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 톨루엔이 예비충전된 그리고 수냉식 응축기에 부착된 디스타크 장치를 갖추었다. 그 후 질소 블랭킷을 적용하였다. 오일조를 가열에 사용하였다.
- [0212] 상기 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하고, 후속적으로 100℃ 로 냉각시켰다. 이 시점에, 상기에 설명한 방법을 사용하여 형성한 옥심 캡핑된 PDMS의 용액을 첨가하였다. 더 구체적으로, 옥심 캡핑된 PDMS를 60.0 g의 톨루엔, 43.2 g의 실라놀 종결된 PDMS (젤레스트 DMS-S21, 45 dp) 및 젤레스트로부터의 8.10 g의 MTO를 사용하여 형성하였다. 옥심-PDMS를 100℃의 페닐실세스퀴옥산 가수분해물에 빠르게 첨가하고, 환류에서 30분 동안 가열하고, 그 후 n-부탄올 (6.0 g, 피셔 사이언티픽)을 첨가하고, 환류에서 추가로 3시간 동안 추가로 가열하였다. 이 시점에, 약간의 휘발성 물질을 그 후에 증류에 의해 제거하여 고체 함량을 약 40 중량%로 증가시켰다. 후속적으로, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 본 발명에서 형성된 유기실록산 블록 공중합체는 광학적으로 투명하였다. 그 후 평평한 표면 상에 유기실록산 블록 공중합체를 붓고 용매를 실온에서 하룻밤 증발 시킴으로써 캐스트 시트를 형성한다. 캐스트 시트는 광학적으로 투명하게 보인다. 이 실시예의 유기실록산 블록 공중합체는 대략적으로 (Me₂SiO_{2/2})_{0.82}(PhSiO_{3/2})_{0.18}의 조성을 가졌다.
- [0213] 실시예 10
- [0214] 아세톡시 종결된 PDMS를 사용한 수지-선형
- [0215] 2 L 4목 둥근 바닥 플라스크에 다우 코닝 217 플레이크 (137.5 g, 1.01몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 339.3 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 디스타크 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하고, 디스타크를 톨루엔으로 예비충전시키고, 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 108℃로 냉각시킨 후, 다이아세톡시 종결된 PDMS의 용액을 서서히 첨가하였다(13m). 다이아세톡시 종결된 PDMS는 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (3.71 g, 0.0160몰의 Si)의 혼합물을 톨루엔 (125.0 g)에 용해시킨 184 dp의 실라놀 종결된 PDMS (젤레스트 DMS-S27, 112.5 g, 1.51몰의 Si)의 용액에 첨가함으로써 제조하였다. 상기 용액을 질소 분위기 하에 실온에서 30분 동안 혼합하였다. 다이아세톡시 종결된 PDMS를 첨가한 후, 반응 혼합물을 환류에서 3시간 동안 가열하였다. 수지-수지 커플링을 유도하기 위하여 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (23.58 g, 0.102몰의 Si)를 108℃에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 추가로 1시간 동안 가열하였다. 이것을 90℃로 냉각시키고, 그 후 DI수 (42.52 g)를 첨가하였다. 온도를 증가시켜 환류시키고, 물의 제거 없이 1시간 동안 두었다. 그 후 물을 공비 증류에 의해 제거하였다. 물을

제거한 후, 가열을 환류에서 2시간 더 계속하였다. 그 후 휘발성 물질 (대략 89 g)을 제거하여 고체 함량을 대략 40%로 증가시켰다. 물질을 실온으로 냉각시키고, 그 후 5.0 마이크로미터 필터를 통하여 가압 여과하였다.

[0216] ²⁹Si NMR로 확인할 때 생성물의 조성은 15.8 몰%의 OZ를 포함하는 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.582}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.045}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.373}$ 였다.

[0217] 이 실시예의 블록 공중합체의 고체 코팅의 TEM 이미지 (도 3에 나타냄)는 라멜라 구조를 갖는 나노도메인을 시사한다.

[0218] 실시예 11

[0219] 47 dp의 다이아세톡시 중결된 PhMe 실록산을 사용한 PhMe 수지-선형

[0220] 조성: $(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.52}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.41}$ (45 중량%의 페닐-T)

[0221] 500 mL 4목 둥근 바닥 플라스크에 다우 코닝 217 플레이크 (45.0 g, 0.329몰의 Si) 및 톨루엔 (피서 사이언티픽, 70.38 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 딥스타크 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하고, 딥스타크를 톨루엔으로 예비충전시키고, 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 108°C로 냉각시킨 후, 다이아세톡시 중결된 PhMe 실록산의 용액을 빠르게 첨가하였다. 다이아세톡시 중결된 PhMe 실록산은 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (3.34 g, 0.0144몰의 Si) 혼합물을 톨루엔 (29.62 g)에 용해시킨 47 dp의 실라놀 중결된 PhMe 실록산 (55.0 g, 0.403몰의 Si)의 용액에 첨가함으로써 제조하였다. 상기 용액을 질소 분위기 하에 실온에서 2시간 동안 혼합하였다. 다이아세톡시 중결된 PhMe 실록산을 첨가한 후, 반응 혼합물을 환류에서 2시간 동안 가열하였다. 이 단계에서, 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (6.94 g, 0.0300몰의 Si)를 108°C에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 추가로 1시간 동안 가열하였다. 이것을 90°C로 냉각시키고, 그 후 DI수 (15 mL)를 첨가하였다. 온도를 증가시켜 환류시키고, 물을 공비 증류에 의해 제거하였다. 반응 혼합물을 다시 90°C로 냉각시키고, 추가의 DI수 (15 mL)를 첨가하였다. 이것을 환류까지 가열하고, 물을 다시 제거하였다. 그 후 약간의 톨루엔 (56.4g)을 증류에 의해 제거하여 고체 함량을 증가시켰다. 물질을 실온으로 냉각시키고, 그 후 5.0 μm 필터를 통하여 가압 여과하였다. 캐스트 시트(체이스에 상기 용액을 붓고, 용매를 증발시킴으로써 제조함)는 광학적으로 투명하였다.

[0222] 실시예 12

[0223] 140 dp의 다이아세톡시 중결된 PhMe 실록산을 사용한 PhMe 수지-선형

[0224] 조성: $(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.52}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.42}$ (45 중량%의 페닐-T)

[0225] 500 mL 4목 둥근 바닥 플라스크에 다우 코닝 217 플레이크 (45.0 g, 0.329몰의 Si) 및 톨루엔 (피서 사이언티픽, 70.38 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 딥스타크 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하고, 딥스타크를 톨루엔으로 예비충전시키고, 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 108°C로 냉각시킨 후, 다이아세톡시 중결된 PhMe 실록산의 용액을 빠르게 첨가하였다. 다이아세톡시 중결된 PhMe 실록산은 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (1.21 g, 0.00523몰의 Si) 혼합물을 톨루엔 (29.62 g)에 용해시킨 140 dp의 실라놀 중결된 PhMe 실록산 (55.0 g, 0.404몰의 Si)의 용액에 첨가함으로써 제조하였다. 상기 용액을 질소 분위기 하에 실온에서 2시간 동안 혼합하였다. 다이아세톡시 중결된 PhMe 실록산을 첨가한 후, 반응 혼합물을 환류에서 2시간 동안 가열하였다. 이 단계에서, 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (7.99 g, 0.0346몰의 Si)를 108°C에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 추가로 1시간 동안 가열하였다. 이것을 90°C로 냉각시키고, 그 후 DI수 (12 mL)를 첨가하였다. 온도를 증가시켜 환류시키고, 물을 공비 증류에 의해 제거하였다. 반응 혼합물을 다시 90°C로 냉각시키고, 추가의 DI수 (12 mL)를 첨가하였다. 이것을 환류까지 가열하고, 물을 다시 제거하였다. 그 후 약간의 톨루엔 (56.9 g)을 증류에 의해 제거하여 고체 함량을 증가시켰다. 물질을 실온으로 냉각시키고, 그 후 5.0 μm 필터를 통하여 가압 여과하였다. 캐스트 시트(체이스에 상기 용액을 붓고, 용매를 증발시킴으로써 제조함)는 광학적으로 투명하였다.

[0226] 실시예 13

[0227] 230 dp의 다이아세톡시 중결된 PhMe 실록산을 사용한 PhMe 수지-선형

[0228] 조성: $(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.53}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.41}$ (45 중량%의 페닐-T)

[0229] 500 mL 4목 둥근 바닥 플라스크에 다우 코닝 217 플레이크 (45.0 g, 0.329몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 70.38 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 딥스타크 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하고, 딥스타크를 톨루엔으로 예비충진시키고, 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 108℃로 냉각시킨 후, 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산의 용액을 빠르게 첨가하였다. 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산은 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (0.82 g, 0.00355몰의 Si) 혼합물을 톨루엔 (29.62 g)에 용해시킨 230 dp의 실라놀 종결된 PhMe 실록산 (55.0 g, 0.404몰의 Si)의 용액에 첨가함으로써 제조하였다. 상기 용액을 질소 분위기 하에 실온에서 2시간 동안 혼합하였다. 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산을 첨가한 후, 반응 혼합물을 환류에서 2시간 동안 가열하였다. 이 단계에서, 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (9.89 g, 0.0428몰의 Si)를 108℃에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 추가로 1시간 동안 가열하였다. 이것을 90℃로 냉각시키고, 그 후 DI수 (15 mL)를 첨가하였다. 온도를 증가시켜 환류시키고, 물을 공비 증류에 의해 제거하였다. 반응 혼합물을 다시 90℃로 냉각시키고, 추가의 DI수 (15 mL)를 첨가하였다. 이것을 환류까지 가열하고, 물을 다시 제거하였다. 그 후 약간의 톨루엔 (57.0 g)을 증류에 의해 제거하여 고체 함량을 증가시켰다. 물질을 실온으로 냉각시키고, 그 후 5.0 μm 필터를 통하여 가압 여과하였다. 캐스트 시트(체이스에 상기 용액을 붓고, 용매를 증발시킴으로써 제조함)는 광학적으로 투명하였다.

[0230] 실시예 14

[0231] 140 dp의 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산을 사용한 PhMe 수지-선형

[0232] 조성: (PhMeSiO_{2/2})_{0.64}(PhSiO_{3/2})_{0.32}(35 중량%의 페닐-T)

[0233] 500 mL 4목 둥근 바닥 플라스크에 다우 코닝 217 플레이크 (35.0 g, 0.256몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 65.0 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 딥스타크 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하고, 딥스타크를 톨루엔으로 예비충진시키고, 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 108℃로 냉각시킨 후, 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산의 용액을 빠르게 첨가하였다. 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산은 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (1.44 g, 0.00623몰의 Si) 혼합물을 톨루엔 (35.0 g)에 용해시킨 140 dp의 실라놀 종결된 PhMe 실록산 (65.0 g, 0.477몰의 Si)의 용액에 첨가함으로써 제조하였다. 상기 용액을 질소 분위기 하에 실온에서 2시간 동안 혼합하였다. 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산을 첨가한 후, 반응 혼합물을 환류에서 2시간 동안 가열하였다. 이 단계에서, 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (6.21 g, 0.0269몰의 Si)를 108℃에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 추가로 1시간 동안 가열하였다. 이것을 90℃로 냉각시키고, 그 후 DI수 (12 mL)를 첨가하였다. 온도를 증가시켜 환류시키고, 물을 공비 증류에 의해 제거하였다. 반응 혼합물을 다시 90℃로 냉각시키고, 추가의 DI수 (12 mL)를 첨가하였다. 이것을 환류까지 가열하고, 물을 다시 제거하였다. 그 후 약간의 톨루엔 (54.0 g)을 증류에 의해 제거하여 고체 함량을 증가시켰다. 물질을 실온으로 냉각시키고, 그 후 5.0 μm 필터를 통하여 가압 여과하였다. 캐스트 시트(체이스에 상기 용액을 붓고, 용매를 증발시킴으로써 제조함)는 광학적으로 투명하였다.

[0234] 실시예 15

[0235] 140 dp의 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산을 사용한 PhMe 수지-선형

[0236] 조성: (PhMeSiO_{2/2})_{0.42}(PhSiO_{3/2})_{0.51}(55 중량%의 페닐-T)

[0237] 500 mL 4목 둥근 바닥 플라스크에 다우 코닝 217 플레이크 (55.0 g, 0.403몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 75.77 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 딥스타크(Dean Stark) 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하고, 딥스타크를 톨루엔으로 예비충진시키고, 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 108℃로 냉각시킨 후, 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산의 용액을 빠르게 첨가하였다. 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산은 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (0.99 g, 0.00428몰의 Si) 혼합물을 톨루엔 (24.23 g)에 용해시킨 140 dp의 실라놀 종결된 PhMe 실록산 (45.0 g, 0.330몰의 Si)의 용액에 첨가함으로써 제조하였다. 상기 용액을 질소 분위기 하에 실온에서 2시간 동안 혼합하였다. 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산을 첨가한 후, 반응 혼합물을 환류에서 2시간 동안 가열하였다. 이 단계에서, 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (9.77 g, 0.0423몰의 Si)를 108℃에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 추가로 1시간 동안 가열하였다. 이것을 90℃로 냉각시키고, 그 후 DI수 (15 mL)를 첨가하였다. 온도를 증가시켜 환류시키고, 물을 공비 증류에 의해 제거하였다. 반응 혼합물을 다시 90℃로 냉각

시키고, 추가의 DI수 (15 mL)를 첨가하였다. 이것을 환류까지 가열하고, 물을 다시 제거하였다. 그 후 약간의 톨루엔 (56.7 g)을 증류에 의해 제거하여 고체 함량을 증가시켰다. 물질을 실온으로 냉각시키고, 그 후 5.0 μm 필터를 통하여 가압 여과하였다. 캐스트 시트(체이스에 상기 용액을 붓고, 용매를 증발시킴으로써 제조함)는 광학적으로 투명하였다.

[0238]

실시예 16

[0239]

140 dp의 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산을 사용한 나프틸 수지-선형

[0240]

조성: 45 중량%의 나프틸-T

[0241]

50 mL 1목 둥근 바닥 플라스크에 2.4 g의 나프틸-T 가수분해물 수지 플레이크 (젤레스트로부터 구매한 대로 사용한 나프틸 트라이메톡시실란을 가수분해함으로써 제조함) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 5.6 g)을 로딩하였다. 플라스크에 자기 교반 막대와, 수냉식 응축기에 부착된 딥스타크 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하고, 딥스타크를 톨루엔으로 예비충전시키고, 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 108°C로 냉각시킨 후, 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산의 용액을 빠르게 첨가하였다. 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산은 50/50 (wt%)의 MTA/ETA (0.065 g, 0.00028몰의 Si) 혼합물을 톨루엔 (6.84 g)에 용해시킨 140 dp의 실라놀 종결된 PhMe 실록산 (2.93 g, 0.0215몰의 Si)의 용액에 첨가함으로써 제조하였다. 상기 용액을 질소 분위기 하에 실온에서 2시간 동안 혼합하였다. 다이아세톡시 종결된 PhMe 실록산을 첨가한 후, 반응 혼합물을 환류에서 2시간 동안 가열하였다. 이 시점에서 하기 공정을 3회 반복하였다: [50/50 (wt%)의 MTA/ETA (0.21 g, 0.000908몰의 Si)를 108°C에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 1시간 동안 가열하였다. 이것을 90°C로 냉각시키고, 그 후 DI수 (2 mL)를 첨가하였다. 온도를 증가시켜 환류시키고, 물을 공비 증류에 의해 제거하였다. 캐스트 시트는 광학적으로 투명하였다.

[0242]

비교예 1

[0243]

아세톡시 종결된 PDMS를 사용한 수지-선형

[0244]

조성: 184 dp PDMS를 기재로 하는 (Me₂SiO_{2/2})_{0.82}(PhSiO_{3/2})_{0.17} (28 중량%의 페닐-T)

[0245]

500 mL 3목 둥근 바닥 플라스크에 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 (다우 코닝 217 플레이크, 16.8 g, 0.123몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 60.0 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 딥스타크 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하였다. 딥스타크에 톨루엔을 예비충전시켰다. 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 1시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 100°C로 냉각시킨 후, 아세톡시 종결된 PDMS의 용액을 첨가하였다. 아세톡시 종결된 PDMS를 실시예 2에 따라, 톨루엔 (80.0 g), 184 dp의 실라놀 종결된 PDMS (다우 코닝(등록상표) SFD750, 43.20 g, 0.581몰의 Si), 및 ETS-900 (다우 코닝, 1.54 g, 0.00663몰)을 사용하여 제조하였다. 아세톡시 종결된 PDMS를 100°C에서 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 용액에 빠르게 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 총 11시간 동안 가열하였다. 이러한 많은 시간 후에, 건조 필름은 여전히 불투명하였다. 주: 이 예는 수지-선형 커플링 단독은 광학적으로 투명한 수지-선형 필름을 생성하기에 충분하지 못함을 나타낸다.

[0246]

비교예 2

[0247]

KOH 증점(bodied) 수지-선형

[0248]

조성: (Me₂SiO_{2/2})_{0.82}(PhSiO_{3/2})_{0.18} (29 중량%의 Ph-T, R/L의 비: 4/1)

[0249]

이 예의 수지-선형 공중합체를 메테비아 브이.엘.(Metevia V.L.); 폴만티어 케이.이.(Polmanteer K.E.)에 의해 미국 특허 제3,308,203호에 개시된 절차를 이용하여 제조하였다.

[0250]

500 mL 3목 둥근 바닥 플라스크에 페닐 실세스퀴옥산 가수분해물 (18.2 g, 0.133몰의 Si), 184 dp의 실라놀 종결된 PDMS (45.0 g, 0.606몰의 Si), 및 톨루엔 (189.6 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 자기 교반 막대와, 수냉식 응축기에 부착된 딥스타크 장치를 갖추었다. 45.7 중량%의 수산화칼륨의 수용액 (0.553 g)을 교반 하면서 실온에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 총 7.5시간 동안 가열하고, 드라이아이스로 중화시키고, 1.2 μm 필터를 통하여 여과하였다. 무용매 생성물은 탁한 점성 액체였다.

[0251]

비교예 3

[0252]

에톡시 종결된 PDMS의 접근법: 트라이에톡시 종결된 184 dp PDMS상의 절차

[0253] 이 예의 수지-선형 공중합체는 카초울리스 디.이.(Katsoulis D.E.); 케릭 제이.알.(Keryk J.R.); 맥게리 에프.제이.(McGarry F.J.); 주 비.(Zhu B.)에 의해 미국 특허 제5,830,950호에 개시된 절차를 이용하여 제조하였다.

[0254] 500 mL 3목 둥근 바닥 플라스크에 실라놀 종결된 184 dp PDMS (젤레스트 DMS-S27, 175.0 g, 2.36몰의 Si) 및 테트라에톡시실란(TEOS) (젤레스트, 53.5 g, 0.257몰) 및 아세트산칼륨 (피셔 사이언티픽, 0.229 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 딘스타크 장치를 갖추었다. 150°C에서 20시간 동안 가열하였다. 29Si NMR 분석에 의하면 대략 44%의 SiOH기가 여전히 남아 있음이 나타났다. 아세트산칼륨 (0.916 g)을 더 첨가하였다. 150°C에서 33시간 더 가열하였다. 1.2 μm 필터를 통하여 가압 여과하였다. 진공 하에 100°C의 오일조 온도에서 로타베이퍼(rotavapor)를 사용하여 스트립핑하여 건조시켰다. 29Si NMR 분석에 의하면 SiOH기가 존재하지 않고 TEOS가 없음이 나타났다. 생성물의 GPC 분석:

샘플	Mn	Mw	PD
실라놀 종결된 184dp PDMS	9,510	29,400	3.09
트라이에톡시 종결된 PDMS	13,300	32,700	2.46

[0255]

[0256] 트라이에톡시 종결된 PDMS를 하기 절차에 따라 페닐실세스퀴옥산 가수분해물과 추가로 반응시켰다.

[0257] 500 mL 3목 둥근 바닥 플라스크에 페닐실세스퀴옥산 가수분해물 (다우 코닝 217 플레이크, 16.8 g, 0.123몰의 Si) 및 톨루엔 (피셔 사이언티픽, 60.0 g)을 로딩하였다. 플라스크에 온도계, 테플론(Teflon) 교반 패들, 및 수냉식 응축기에 부착된 딘스타크(Dean Stark) 장치를 갖추었다. 질소 블랭킷을 적용하였다. 딘스타크에 톨루엔을 예비충전시켰다. 오일조를 가열에 사용하였다. 반응 혼합물을 환류에서 30분 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 100°C로 냉각시킨 후, 트라이에톡시 종결된 PDMS (43.2 g) 및 톨루엔 (80.0 g)의 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물은 불투명하게 되었다. 단지 상기 용액을 투명해지게 하기에 충분한 톨루엔 (44.1 g)을 첨가하였다. 테트라-n-부톡시 티탄테이트 (듀폰 타이저(DuPont Tyzor) TnBT, 1.22 g)를 첨가하였다. 반응 혼합물은 불투명하게 되었다. 단지 이것을 투명해지게 하기에 충분한 톨루엔 (52.8 g)을 첨가하였다. 환류에서 총 15시간 동안 가열하였다. 건조 필름은 여전히 불투명하였다.

[0258]

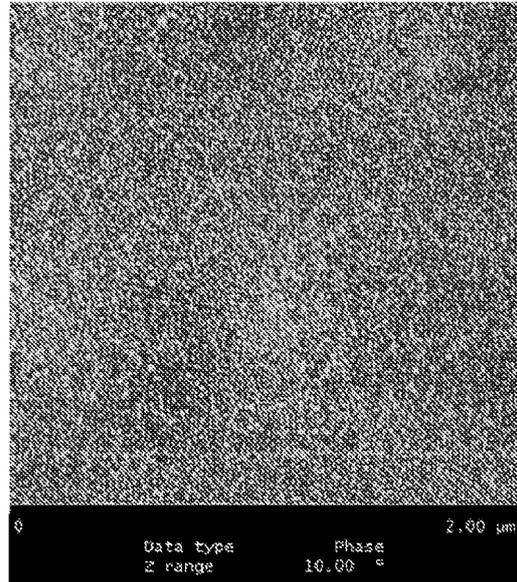
[표 1]

	G' 강하 (°C) (FLOW)	120°C에 서의 점도 (Pa·s)	G' 상승 (°C) (CURE)	공중합체 Mw (g/mol)	자유 수지 (wt%)	도메인 크기 (nm) (AFM)
실시예 3	50	90,400	142	237,000	9.4	12
실시예 4	67	76,343	146	144,000	13.5	16
실시예 5	70	64,000	143	169,000	측정하지 않음	20
실시예 6	113	320,000	185	148,000	측정되지 않음	21
실시예 7	100	47,100	209	97,000	13	16
실시예 8	54	40,000	133	측정되지 않음	측정되지 않음	<10
실시예 9	측정되지 않음	측정되지 않음	측정되지 않음	측정되지 않음	측정되지 않음	<10
실시예 10	57	1,660,000	158	86,300	32	22
실시예 11	30	42	139	59,200	7.8	측정되지 않음
실시예 12	63	93	183	61,100	20	10
실시예 13	101	11,219	170	66,900	24.7	측정되지 않음
실시예 14	48	72	179	104,000	14.5	측정되지 않음
실시예 15	76	360	196	47,100	26.4	측정되지 않음
실시예 16	76	244	177	측정되지 않음	측정되지 않음	측정되지 않음

[0259]

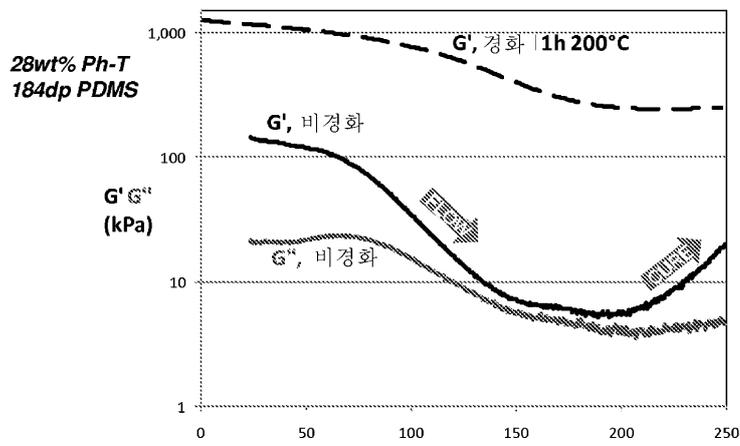
도면

도면1



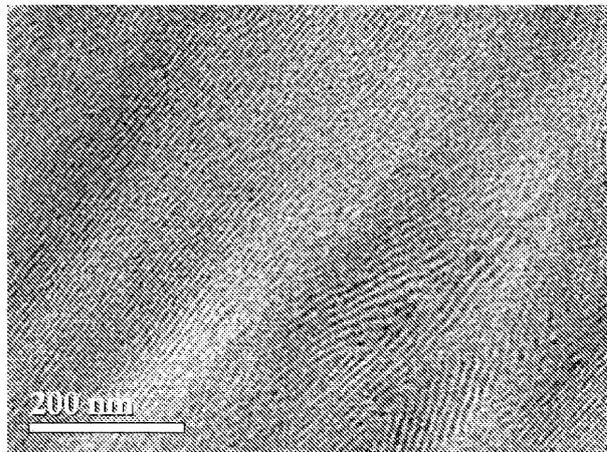
분산된 나노 크기 입자를 나타내는, 실시예 3의 수지-선형
유기실록산 블록 공중합체의 박막의 AFM

도면2



"제가공성" 거동을 입증하는, 대표적인 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 리올로지(rheology) 곡선

도면3



실시에 10의 고체 수지-선형 유기실록산 블록 공중합체의 얇은 섹션의 TEM (냉동 현미경 절편 제작법(cryo-microtomy)을 이용)