(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월29일
(11) 등록번호 10-1355995
(24) 등록일자 2014년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/06 (2006.01) *C08G 77/14* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0020155
(22) 출원일자 2012년02월28일
심사청구일자 2012년02월28일
(65) 공개번호 10-2013-0098553
(43) 공개일자 2013년09월05일
(56) 선행기술조사문헌
KR100980270 B1
WO2010038767 A1

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
배병수
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원 응용공학동 신소재공학과)
양승철
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원 응용공학동 신소재공학과)
배준영
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원 응용공학동 신소재공학과)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 **내열성 광학 실록산 수지 조성물**

(57) 요 약

본원은 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산, 광개시제 및 산화방지제를 포함하는, 내열성 광학 실록산 수지 조성물에 관한 것이다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0017971
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	고내열성 및 고굴절률 광학 솔-젤 하이브리드 재료의 제조 및 응용
기 여 율	1/1
주관기관	한국과학기술원
연구기간	2010.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산, 광개시제 및 산화방지제를 포함하고,

상기 산화방지제는 페놀릭계, 포스페이트계, 아미닉계, 티오에스테르계, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인,

내열성 광학 실록산 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산은 졸-겔 반응에 의해 형성되는 것인, 내열성 광학 실록산 수지 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산은, 에폭시기를 포함하는 알콕시실란의 졸-겔 반응에 의해 형성되는 것인, 내열성 광학 실록산 수지 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산은 알콕시실란 또는 실란올과, 에폭시기를 포함하는 알콕시실란 사이의 졸-겔 반응에 의해 형성되는 것인, 내열성 광학 실록산 수지 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 에폭시기를 포함하는 알콕시실란은 하기 [화학식 1] 의 구조를 포함하는 것인, 내열성 광학 실록산 수지 조성물:

[화학식 1]

$R^{1}_{n}Si(OR^{2})_{4-n}$

상기 식 중, R^{1}은 에폭시기 또는 지환식 에폭시기이고; R^{2}는 직쇄 또는 분지쇄의 C_1~C_7 알킬기이고; 및 n은 1 내지 3 의 정수임.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 알콕시실란 또는 실란올은 하기 [화학식 2] 의 구조를 포함하는 것인, 내열성 광학 실록산 수지 조성물:

[화학식 2]

$R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$

상기 식 중, R^3 은 하기 그룹 A 로부터 선택되는 치환기를 가질 수 있는, C_1~C_{20} 알킬기, C_2~C_{20} 알케닐기, C_2~C_{20} 알키닐기, 또는 C_6~C_{20} 아릴기이고; 및 R^4 는 직쇄 또는 분지쇄의 C_1~C_7 알킬기 또는 수소이고; 및 n은 내지 3 의 정수임:

<그룹 A>

C_1~C_{20} 알킬기, C_3~C_8 사이클로알킬기, 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 할로겐기, 아미노기, 머캡토기, 에테르기, 에스테르기, C_1~C_{20} 알콕시기, 술폰기, 니트로기, 하이드록시기, 사이클로부텐기, 카르보닐기, 카르복실기, 알키드기, 우레탄기, 비닐기, 니트릴기, 옥세탄기, 페닐기 및, 이들의 조합들.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 광개시제는 오니움 염 및/또는 유기금속 염을 포함하는 것인, 내열성 광학 실록산 수지 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 졸-겔 반응은 산 촉매, 염기 촉매, 이온교환수지(ion exchange resin), 수산화금속 촉매, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 촉매의 존재 하에서 수행되는 것인, 내열성 광학 실록산 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

광양이온 중합이 가능한 작용기를 포함하는 모노머를 추가 포함하는, 내열성 광학 실록산 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항, 제 9 항 및 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 내열성 광학 실록산 수지 조성물의 광양이온 중합 단계를 포함하는, 투명 실록산 경화물의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 광양이온 중합 단계 이후, 열처리 단계를 추가 포함하는, 투명 실록산 경화물의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 에 따른 방법에 의해 제조된, 투명 실록산 경화물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은, 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산, 광개시제 및 산화방지제를 포함하는, 내열성 광학 실록산 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아크릴레이트나 에폭사이드의 광경화는 빠른 공정, 저가격, 낮은 공정 온도 및 낮은 에너지 소모로 인해 광학 및 디스플레이 분야 등 다양한 산업 분야에 이용되고 있다. 하지만, 아크릴레이트나 에폭사이드의 광경화로 제작된 투명 폴리머는 황변에 고내열성 특성을 보이는 실록산의 부재 및 폴리머를 구성하는 탄화수소 백본(backbone)의 산화반응에 기인된 황변에 대한 낮은 내열성을 지닌다. 이러한, 아크릴레이트나 에폭사이드의 광경화로 제작된 투명 폴리머는 황변에 대한 고내열성을 요구하는 LED 봉지재 같은 광학 및 디스플레이 분야의 응용에 적합하지 않다.

[0003] 대한민국 공개특허 제 10-2010-0073847 호는 아크릴계 점착 수지 조성물 및 이를 포함하는 광경화형 점착 조성물에 대해 개시하고 있으나, 상기 광경화형 점착 조성물은 황변에 대한 고내열성의 문제에 대해서는 인식하지 못하고 있다.

[0004] 이에, 황변에 대해 높은 내열성을 지니는 실록산 결합을 지닌 투명 실록산 경화물을 제작할 수 있는 내열성 광학 실록산 수지에 대한 수요가 증가하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산, 광개시제 및 산화방지제를 포함하는, 내열성 광학 실록산 수지 조성물, 및 상기 조성물을 광양이온 중합하여 제조하는 투명 실록산 경화물을 제공한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산, 광개시제, 및 산화방지제를 포함하는, 내열성 광학 실록산 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0008] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산은 졸-겔 반응에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0009] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산은, 에폭시기를 포함하는 알콕시실란의 졸-겔 반응에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0010] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 에폭시기를 포함하는 알콕시실란은, 하기 [화학식 1] 의 구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0011] [화학식 1]

[0012] $R^{1}_{n}Si(OR^{2})_{4-n}$

[0013] 상기 식 중, R^1 은 에폭시기 또는 지환식 에폭시기이고 ; R^2 는 직쇄 또는 분지쇄의 C_1~C_7 알킬기이고; 및 n은 1 내지 3 의 정수임.

[0014] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 알콕시실란 또는 실란올은, 하기 [화학식 2] 의 구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0015] [화학식 2]

[0016] $R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$

[0017] 상기 식 중, R^3 은 하기 그룹 A 로부터 선택되는 치환기를 가질 수 있는, C_1~C_{20} 알킬기, C_2~C_{20} 알케닐기, C_2~C_{20} 알키닐기, 또는 C_6~C_{20} 아릴기이고; 및 R^4 는 직쇄 또는 분지쇄의 C_1~C_7 알킬기 또는 수소이고; 및 n은 내지 3 의 정수임:

[0018] <그룹 A>

[0019] C_1~C_{20} 알킬기, C_3~C_8 사이클로알킬기, 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 할로겐기, 아미노기, 머캡토기, 에테르기, 에스테르기, C_1~C_{20} 알콕시기, 술폰기, 니트로기, 하이드록시기, 사이클로부텐기, 카르보닐기, 카르복실기, 알키드기, 우레탄기, 비닐기, 니트릴기, 옥세탄기, 페닐기 및, 이들의 조합들.

[0020] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 광개시제는 오니움 염 및/또는 유기금속 염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산화방지제는 페놀릭계, 포스페이트계, 아미닉계, 티오에스테르계, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 졸-겔 반응은 산 촉매, 염기 촉매, 이온교환수지(ion exchange resin), 수산화금속 촉매, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 촉매의 존재 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 내열성 광학 실록산 수지 조성물은 광양이온 중합이 가능한 작용기를 포함하는 모노머를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 내열성 광학 실록산 수지 조성물의 광양이온 중합 단계를 포함하는 투명 실록산 경화물의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 투명 실록산 경화물의 제조 방법은 상기 광양이온 중합 단계 이후, 열처리 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 투명 실록산 경화물의 제조 방법에 따라 제조된 투명 실록산 경화물을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본원에 의하면, 졸-겔 반응에 의해 제조되는 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산, 광양이온 중합을 위한 광개시제, 및 산화방지제를 포함하는 내열성 광학 실록산 수지 조성물의 광양이온 중합에 의해 제조된 투명 실록산 경화물은 높은 광투과율, 황변에 대한 우수한 내열 특성, 광경화에 의한 빠른 생산성, 고굴절률 및 고경도 등의 우수한 특성을 가짐으로써, LED 봉지재와 같은 광학 또는 디스플레이 분야에 폭넓게 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0029] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0033] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0034] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0035] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B" 의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B" 를 의미한다.

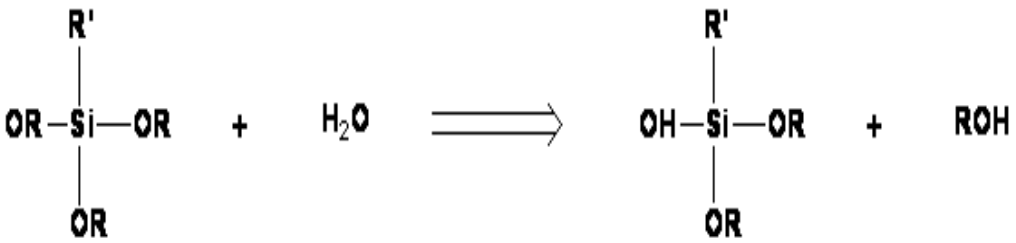
[0036] 이하, 본원의 내열성 광학 실록산 수지 조성물 및 상기 광학 실록산 수지 조성물의 광양이온 중합에 의해 제조된 투명 실록산 경화물에 대하여 구현예 및 실시예를 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 제 1 측면은, 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산, 광개시제, 및 산화방지제를 포함하는, 내열성 광학 실록산 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0038] 상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산은 졸-겔 반응을 통하여 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산은, 에폭시기를 포함하는 알콕시실란 단독의 졸-겔 반응에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 예를 들어, 상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산은, 알콕시실란 또는 실란올과, 에폭시기를 포함하는 알콕시실란 사이의 졸-겔 반응에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 하기 [반응식 1] 내지 [반응식 3] 은 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산을 제조하기 위한 일반적인 졸-겔 반응을 표현한 것이다.

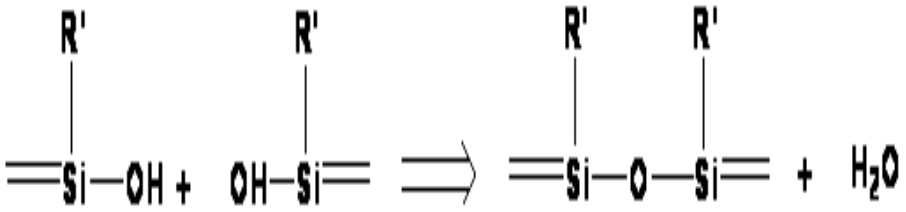
[0039] 하기 [반응식 1] 및 [반응식 2] 는 물의 존재 하에 알콕시실란의 가수분해-축합반응을 개략적으로 나타낸 것이다 (가수 졸-겔 반응).

[0040] [반응식 1]



[0041]

[0042] [반응식 2]

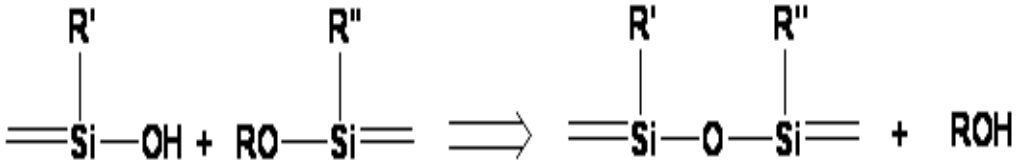


[0043]

[0044] 상기의 [반응식 1] 및 [반응식 2] 에서 알 수 있는 바와 같이, 출발 물질인 알콕시실란의 알콕시기가 물과 함께 가수분해되어 수산화기를 형성하게 되고, 다른 단량체의 알콕시기 또는 수산화기와 축합반응을 통하여 실록산 결합을 형성하게 된다.

[0045] 하기 [반응식 3]의 졸-겔 반응은 물의 첨가없이 수산화기를 포함하는 실란올과 알콕시기를 포함하는 알콕시실란 사이의 축합반응을 개략적으로 나타낸 것이다 (비가수 졸-겔 반응).

[0046] [반응식 3]



[0047]

[0048] 상기 [반응식 3] 에서 알 수 있듯이, 출발 물질인 실란올의 수산화기와 알콕시실란의 알콕시기의 축합반응에 의해 실록산 결합이 형성된다.

[0049] 상기 가수 졸-겔 반응을 촉진하기 위해, 촉매를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 사용 가능한 촉매로서, 예를 들어, 아세트산, 인산, 황산, 염산, 질산, 클로로술폰산, 파라-톨루엔산, 트리클로로아세트산, 폴리인산, 필로인산, 요오드산, 주석산, 과염소산 등과 같은 산 촉매, 암모니아, 수산화나트륨, n-부틸아민, 디-n-부틸아민, 트리-n-부틸아민, 이미다졸, 과염소산암모늄, 수산화칼륨, 수산화바륨 등과 같은 염기 촉매, 또는 Amberite IPA-400(Cl) 등과 같은 이온교환수지(ion exchange resin) 등의 촉매를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 촉매의 투입량은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 알콕시실란 약 100 중량부에 대하여, 약 0.0001 중량부 내지 약 10 중량부를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 졸-겔 반응은, 예를 들어, 상온에서 약 6 내지 약 144 시간 정도 교반하는 것에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 하니다. 반응속도를 촉진하고 완전한 축합반응의 진행을 위하여, 상기 졸-겔 반응은, 예를 들어, 약 0℃ 내지 약 100℃, 약 10℃ 내지 약 90℃, 약 20℃ 내지 약 80℃, 약 30℃ 내지 약 80℃, 약 40℃ 내지 약 80℃, 약 50℃ 내지 약 80℃, 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 80℃ 에서 약 24 시간 동안 가수분해-축합반응을 유도하여 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산을 제조할 수 있다.

[0050] 가수분해-축합반응을 통해 제조된 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산 내에는 부산물인 알코올 및 반응 후 잔존하는 물이 존재하게 되는데, 이는, 예를 들어, 대기압 및 감압 하에서 약 0℃ 내지 약 120℃, 약 -0.1 MPa 의 조건에서 약 30 분간 방치함으로써 제거할 수 있다.

[0051] 상기 비가수 졸-겔 반응의 반응 온도를 낮추고, 반응을 촉진하기 위해, 촉매를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 사용 가능한 촉매로서, 예를 들어, 수산화바륨, 수산화스트론튬 등과 같은 수산화금속을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 촉매의 투입양은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 실란 약 100 중량부에 대하여 약 0.0001 중량부 내지 약 10 중량부를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 졸-겔 반응은, 예를 들어, 상온에서 약 2 내지 약 72 시간 정도 교반할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 반응속도를 촉진하고 완전한 축합반응의 진행을 위하여, 상기 졸-겔 반응은, 예를 들어, 약 0℃ 내지 약 100℃, 약 10℃ 내지 약 90℃, 약 20℃ 내지 약 80℃, 약 30℃ 내지 약 80℃, 약 40℃ 내지 약 80℃, 약 50℃ 내지 약 80℃, 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 80℃ 에서 약 4 시간 동안 가수분해-축합반응을 유도하여 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산을 제조할 수 있다.

[0052] 상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 알콕시실란은 하기 [화학식 1] 의 구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0053] [화학식 1]

[0054] $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$

[0055] 상기 식 중, R^1 은 에폭시기 또는 지환식 에폭시기이고 ; R^2는 직쇄 또는 분지쇄의 $(C_1\sim C_7)$알킬이고; 및 n은 1 내지 3 의 정수임.

[0056] 예를 들어, 상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 알콕시실란은, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기 알콕시실란 또는 실란올은 하기 [화학식 2] 의 구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0058] [화학식 2]

[0059] $R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$

[0060] 상기 식 중, R^3 은 하기 그룹 A 로부터 선택되는 치환기를 가질 수 있는, $(C_1\sim C_{20})$알킬, $(C_2\sim C_{20})$알케닐, $(C_2\sim C_{20})$알키닐, 또는 $(C_6\sim C_{20})$아릴이고; 및 R^4 는 직쇄 또는 분지쇄의 $(C_1\sim C_7)$알킬 또는 수소이고; 및 n은 내지 3 의 정수임:

[0061] <그룹 A>

[0062] $(C_1\sim C_{20})$알킬기, $(C_3\sim C_8)$사이클로알킬기, $(C_3\sim C_8)$사이클로알킬기, 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 할로겐기, 아미노기, 머캡토기, 에테르기, 에스테르기, $(C_1\sim C_{20})$알콕시기, 술폰기, 니트로기, 하이드록시기, 사이클로부텐기, 카르보닐기, 카르복실기, 알키드기, 우레탄기, 비닐기, 니트릴기, 옥세탄기, 페닐기 및, 이들의 조합들.

[0063] 예를 들어, 상기 알콕시실란 또는 실란올은, 트리페닐실란올, 페닐트리실란올, 다이페닐실란디올, 다이아이소부틸실란디올, 트리페닐메톡시실란, 트리페닐에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 다이페닐다이메톡시실란, 다이페닐다이에톡시실란, 다이아이소부틸다이메톡시실란, 다이아이소부틸다이에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 프로필에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리프로폭시실란, 페닐트리메톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리메톡시실란,
N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리프로폭시실란, 3-아크릴옥시프로필메틸비스(트리메톡시)실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리프로폭시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리프로폭시실란, N-(아미노에틸-3-아미노프로필)트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸-3-아미노프로필)트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 클로로프로필트리메톡시실란, 클로로프로필트리에톡시실란, 헵타데카플루오르데실트리메톡시실란, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 상기 광개시제는 광양이온 중합을 위한 것으로서, 예를 들어, 오니움 염 및/또는 유기금속 염 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 다이아릴오도니움 염, 트리아릴설포니움 염, 아릴디아조니움 염, 철-아렌 복합체 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 광양이온 중합을 위한 광개시제는, 예를 들어, 아릴 설포니움 헥사플로로안티모니움 염, 아릴 설포니움 헥사플로로포스페이트 염, 다이페닐다이오도니움 헥사플로로포스페이트 염, 다이페닐다이오도니움 헥사안티모니움 염, 디토릴리오도니움 헥사플로로포스페이트 염, 9-(4-하이드록시에톡시페닐)시안스레니움 헥사플로로포스페이트 염, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 상기 광양이온 중합을 위한 광개시제의 첨가량은, 예를 들어, 졸-겔 반응에 의해 제조되는 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산 약 100 중량부에 대해 약 0.1 내지 약 10 중량부, 약 1 내지 약 8 중량부, 또는 약 3 내지 약 6 중량부를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 상기 광양이온 중합을 위한 광개시제로부터 기인하는 산화반응을 억제하기 위한 산화방지제로서, 예를 들어, 페놀릭계, 포스페이트계, 아미닉계, 티오에스테르계, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 페놀릭계 산화방지제로서, 예를 들어, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 1,2-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신남올리)히드라진, 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 이소트리데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신남아미드), 벤젠프로판산, 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시-, C_{7-9}-가지형 알킬 에스테르, 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-히드록시-4-tert-부틸벤질)이소시안우레이트, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 트리에틸렌 글리콜-비스-3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 2,5-디-tert-아밀-히드로퀴논, 헥사메틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리스-(3,5-디-tert-부틸히드록시벤질) 이소시아누레이트, 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 4,4'-부틸리덴비스 (6-tert-3-메틸페놀), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것, 포스페이트계 산화방지제로서, 예를 들어, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 노닐, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디노닐, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐) 펜타에리트리톨 디노닐, 트리페닐 노닐, 트리이소데실 노닐, 디페닐이소데실 노닐, 2-에틸헥실 디페닐 노닐, 폴리(디프로필렌 글리콜) 페닐 노닐, 트리스(노닐페닐) 노닐, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것, 아미닉계 산화방지제로서, 예를 들어, 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린 올리고머, 티오에스테르계 산화방지제로 펜타에리트리틸 테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트), 디스테아릴 티오디프로피오네이트, 디아우릴 디오디프로피오네이트, 디트리데실 티오디프로피오네이트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 상기 산화방지제의 첨가량은, 예를 들어, 상기 졸-겔 반응에 의해 제조되는 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산 약 100 중량부에 대해 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부를 첨가하는 것이 바람직하다. 산화방지제 첨가량이 약 0.1 중량부 미만인 경우 내열성 광학 실록산 수지 조성물의 광양이온 중합에 의해 제조된 투명 실록산 경화물의 황변에 대한 내열성 개선 효과가 미약하고 산화방지제 첨가량이 약 10 중량부 초과이면 산화방지제의 자체 산화로 인한 투명 실록산 경화물의 황변에 대한 내열성을 저하시킬 수 있다. 상기 산화방지제의 첨가량은, 예를 들어, 상기 졸-겔 반응에 의해 제조되는 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산 약 100 중량부에 대해 약 0.1 내지 약 10 중량부, 약 1 내지 약 8 중량부, 또는 약 3 내지 약 6 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 상기 제조된 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산의 점도를 제어하고, 높은 점도로 인해 저하되는 광경화 속도를 증가시키기 위해 상기 내열성 광학 실록산 수지 조성물에 광양이온 중합이 가능한 작용기를 포함하는 모노머를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 내열성 광학 실록산 수지 조성물에 광양이온 중합이 가능한 작용기를 갖는 모노머의 첨가량은 상기 졸-겔 반응에 의해 제조되는 광양이온 중합 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산 약 100 중량부에 대해 약 0.1 중량부 내지 약 100 중량부를 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 모노머의 첨가량이 100 중량부 초과이면 상기 실록산 수지 조성물의 광양이온 중합에 의해 제조된 투명 실록산 경화물의 탄화수소 비중이 증가하기 때문에 황변에 대한 내열성을 저해할 수 있다.

[0069] 상기 광양이온 중합이 가능한 작용기는, 예를 들어, 에폭시기, 옥세탄기와 같은 사이클릭 에테르기 또는 비닐 에테르기 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 상기 내열성 광학 실록산 수지 조성물의 광양이온 중합에 의해 투명 실록산 경화물을 제조할 수 있다. 상기 투명 실록산 경화물은 황변에 대한 높은 내열성을 갖는다.

[0071] 상기 광양이온 중합 단계 이후, 열처리 단계를 추가로 수행하여 투명 실록산 경화물을 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 열처리에 의해, 광양이온 중합의 리빙(living) 특성에 의한 균질한 경화밀도의 투명 실록산 경화물를 제조할 수 있다. 상기 열처리 단계는, 예를 들어, 약 50℃ 이상 약 250℃ 이하, 약 50℃ 이상 약 200℃ 이하, 또는 약 50℃ 이상 약 150℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은

아니다. 상기 열처리 온도가 약 250℃ 초과의 고온인 경우 유기관능기간의 결합 사슬을 파괴할 수 있고, 너무 약 50℃ 미만인 경우에는 광양이온 중합의 리빙 특성 발현이 잘 이루어지지 않을 수 있다.

[0072] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0073] **[실시예]**

[0074] <실시예 1>

[0075] 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(ECTMS, Gelest社): 다이페닐실란디올(DPSD, Gelest 社)을 12.32 g: 10.82 g (0.05 mol: 0.05 mol) 의 비율로 혼합하여 100 ml 2 neck 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.02 g (실란 대비 0.1 mol%)의 수산화바륨을 촉매로 첨가하여 80℃ 에서 4 시간 동안 N_2 질소 퍼지 하에서 교반하였다. 4 시간의 졸-겔 반응 후 얻은 수지를 0.45 ㎛ 테프론 필터(Teflon filter)를 사용해 여과한 후 지환식 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 3-에틸-3[[3-에틸옥세탄-3-일]메톡시]메틸]옥세탄을 수지 대비 20 중량부 첨가하고, 광양이온 중합을 위한 광개시제로 아릴 설포니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 혼합된 수지 대비 1.2 중량부 첨가했다. 다음으로 광개시제로부터 기인한 산화반응을 억제하기 위한 산화방지제로 이소-옥틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트와 트리스(노닐페닐) 포스파이트를 수지 대비 각각 1.35 중량부, 3.6 중량부 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여 광경화했고, 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0076] <실시예 2>

[0077] 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(ECTMS, Gelest社): 다이페닐실란디올(DPSD, Gelest 社)을 12.32 g: 10.82 g (0.05 mol: 0.05 mol) 의 비율로 혼합하여 100 ml 2 목 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.02 g (실란 대비 0.1 mol%)의 수산화바륨을 촉매로 첨가하여 80℃ 에서 4 시간 동안 N_2 질소 퍼지 하에서 교반하였다. 4 시간의 졸-겔 반응 후 얻은 수지를 0.45 ㎛ 테프론 필터(Teflon filter)를 사용해 여과한 후 지환식 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 3-에틸-3[[3-에틸옥세탄-3-일]메톡시]메틸]옥세탄을 수지 대비 20 중량부 첨가하고, 광양이온 중합을 위한 광개시제로 아릴 설포니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 혼합된 수지 대비 1.2 중량부 첨가했다. 다음으로 광개시제로부터 기인한 산화반응을 억제하기 위한 산화방지제로 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 수지 대비 2.0 중량부 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여 광경화했고 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0078] <실시예 3>

[0079] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (GPTMS, Gelest社): 다이페닐실란디올(DPSD, Gelest 社)을 11.82 g: 10.82 g (0.05 mol: 0.05 mol) 의 비율로 혼합하여 100 ml 2 목 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.02 g (실란 대비 0.1 mol%)의 수산화바륨을 촉매로 첨가하여 80℃ 에서 4 시간 동안 N_2 질소 퍼지 하에서 교반하였다. 4 시간의 졸-겔 반응 후 얻은 수지를 0.45 ㎛ 테프론 필터(Teflon filter)를 사용해 여과한 후 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 3,4-에폭시 사이클로헥실메틸 3,4-에폭시 사이클로헥산 카르복실레이트를 수지 대비 15 중량부 첨가하고, 광양이온 중합을 위한 광개시제로 다이페닐다이오도니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 혼합된 수지 대비 2.0 중량부 첨가했다. 다음으로 광개시제로부터 기인한 산화반응을 억제하기 위한 산화방지제로 이소트리데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트와 트리페닐 포스파이트를 수지 대비 각각 1.2 중량부, 3.0 중량부로 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여 광경화했고 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0080] <실시예 4>

[0081] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (GPTMS, Gelest社): 다이페닐실란디올(DPSD, Gelest 社)을 11.82 g: 10.82 g (0.05 mol: 0.05 mol) 의 비율로 혼합하여 100 ml 2 목 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.02 g (실란 대비 0.1 mol%)의 수산화바륨을 촉매로 첨가하여 80℃ 에서 4 시간 동안 N_2 질소 퍼지 하에서 교반하였다. 4 시간의 졸-겔 반응 후 얻은 수지를 0.45 ㎛ 테프론 필터(Teflon filter)를 사용해 여과한 후 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 3,4-에폭시 사이클로헥실메틸 3,4-에폭시 사이클로헥산 카르복실레이트를 수지 대비 15 중량부 첨가하고, 광양이온 중합을 위한 광개시제로 다이페닐다이오도니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 혼합된 수지 대비 2.0 중량부 첨가했다. 다음으로 광개시제로부터 기인한 산화반응을 억제하기 위한 산화방지제로 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸)을 수지 대비 2.0 중량부 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여 광경화했고 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0082] <실시예 5>

[0083] 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(ECTMS, Gelest社) 24.63 g (0.1 mol) 을 100 ml 1 목 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 물 2.7 g을 첨가하고 1 g의 Amberite IPA-400(Cl) (Aldrich 社)를 촉매로 첨가하여 80℃ 에서 24 시간 동안 환류 하에서 교반하였다. 24 시간의 졸-겔 반응 후 얻은 수지를 감압 증발기를 이용해 -0.1 MPa 의 압력과 60℃ 의 온도에서 수지 내부의 물과 메탄올을 제거했다. 그 후 0.45 ㎛ 테프론 필터(Teflon filter)를 사용해 여과한 후 지환식 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 3-에틸-3[[3-에틸옥세탄-3-일]메톡시]메틸]옥세탄을 수지 대비 20 중량부 첨가하고, 광양이온 중합을 위한 광개시제로 아릴 설포니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 혼합된 수지 대비 1.2 중량부 첨가했다. 다음으로 광개시제로부터 기인한 산화반응을 억제하기 위한 산화방지제로 이소-옥틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트와 트리스(노닐페닐) 포스파이트를 수지 대비 각각 1.0 중량부, 2.4 중량부 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여 광경화했고 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0084] <실시예 6>

[0085] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (GPTMS, Gelest社) 23.63 g (0.1 mol) 을 100 ml 1 목 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 물 2.7 g 을 첨가하고 1 g 의 Amberite IPA-400(Cl) (Aldrich 社)를 촉매로 첨가하여 80℃ 에서 24 시간 동안 환류 하에서 교반하였다. 24 시간의 졸-겔 반응 후 얻은 수지를 감압 증발기를 이용해 -0.1 MPa 의 압력과 60℃ 의 온도에서 수지 내부의 물과 메탄올을 제거했다. 그 후 0.45 ㎛ 테프론 필터(Teflon filter)를 사용해 여과한 후 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 3,4-에폭시 사이클로헥실메틸 3,4-에폭시 사이클로헥산 카르복실레이트를 수지 대비 15 중량부 첨가하고, 광양이온 중합을 위한 광개시제로 다이페닐다이오도니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 혼합된 수지 대비 2.0 중량부 첨가했다. 다음으로 광개시제로부터 기인한 산화반응을 억제하기 위한 산화방지제로 이소트리데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트와 트리페닐 포스파이트를 수지 대비 각각 0.8 중량부, 2.0 중량부 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여 광경화했고 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0086] <비교예 1>

[0087] 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(ECTMS, Gelest社): 다이페닐실란디올(DPSD, Gelest 社)을 12.32 g: 10.82 g (0.05 mol: 0.05 mol) 의 비율로 혼합하여 100 ml 2 목 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.02 g (실란 대비 0.1 mol%)의 수산화바륨을 촉매로 첨가하여 80℃ 에서 4 시간 동안 N_2 질소 퍼지 하에서 교반하였다. 4 시간의 졸-겔 반응 후 얻은 수지를 0.45 ㎛ 테프론 필터(Teflon filter)를 사용해 여과한 후 지환식 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 3-에틸-3[[3-에틸옥세탄-3-일]메톡시]메틸]옥세탄을 수지 대비 20 중량부 첨가하고, 광양이온 중합을 위한 광개시제로 아릴 설포니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 혼합된 수지 대비 1.2 중량부 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여

광경화했고 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0088] <비교예 2>

[0089] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (GPTMS, Gelest社): 다이페닐실란디올(DPSD, Gelest 社)을 11.82 g: 10.82 g (0.05 mol: 0.05 mol) 의 비율로 혼합하여 100 ml 2 목 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 0.02 g (실란 대비 0.1 mol%)의 수산화바륨을 촉매로 첨가하여 80℃ 에서 4 시간 동안 N_2 질소 퍼지 하에서 교반하였다. 4 시간의 졸-겔 반응 후 얻은 수지를 0.45 ㎛ 테프론 필터(Teflon filter)를 사용해 여과한 후 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 3,4-에폭시 사이클로헥실메틸 3,4-에폭시 사이클로헥산 카르복실레이트를 수지 대비 15 중량부 첨가하고, 광양이온 중합을 위한 광개시제로 다이페닐다이오도니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 혼합된 수지 대비 2.0 중량부 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여 광경화했고 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0090] <비교예 3>

[0091] 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(ECTMS, Gelest社) 24.63 g (0.1 mol) 을 100 ml 1 목 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 물 2.7 g을 첨가하고 1 g의 Amberite IPA-400(Cl) (Aldrich 社)를 촉매로 첨가하여 80℃ 에서 24 시간 동안 환류 하에서 교반하였다. 24 시간의 졸-겔 반응 후 얻은 수지를 감압 증발기를 이용해 -0.1 MPa 의 압력과 60℃ 의 온도에서 수지 내부의 물과 메탄올을 제거했다. 그 후 0.45 ㎛ 테프론 필터(Teflon filter)를 사용해 여과한 후 지환식 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 3-에틸-3[[3-에틸옥세탄-3-일]메톡시]메틸]옥세탄을 수지 대비 20 중량부 첨가하고, 광양이온 중합을 위한 광개시제로 아릴 설포니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 혼합된 수지 대비 1.2 중량부 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여 광경화했고 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0092] <비교예 4>

[0093] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (GPTMS, Gelest社) 23.63 g (0.1 mol) 을 100 ml 1 목 플라스크에 넣었다. 그 후 상기 혼합물에 물 2.7 g을 첨가하고 1 g의 Amberite IPA-400(Cl) (Aldrich 社)를 촉매로 첨가하여 80℃ 에서 24 시간 동안 환류 하에서 교반하였다. 24 시간의 졸-겔 반응 후 얻은 수지를 감압 증발기를 이용해 -0.1 MPa 의 압력과 60℃ 의 온도에서 수지 내부의 물과 메탄올을 제거했다. 그 후 0.45 ㎛ 테프론 필터(Teflon filter)를 사용해 여과한 후 에폭시 실록산 수지를 얻었다. 다음으로, 3,4-에폭시 사이클로헥실메틸 3,4-에폭시 사이클로헥산 카르복실레이트를 수지 대비 15 중량부 첨가하고, 광양이온 중합을 위한 광개시제로 다이페닐다이오도니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 혼합된 수지 대비 2.0 중량부 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여 광경화했고 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0094] <비교예 5>

[0095] 3,4-에폭시 사이클로헥실메틸 3,4-에폭시 사이클로헥산 카르복실레이트에 3-에틸-3[[3-에틸옥세탄-3-일]메톡시]메틸]옥세탄을 수지 대비 20 중량부 첨가하고, 광양이온 중합을 위한 광개시제로 아릴 설포니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 혼합된 수지 대비 1.2 중량부 첨가했다. 다음으로 광개시제로부터 기인한 산화반응을 억제하기 위한 산화방지제로 이소-옥틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트와 트리스(노닐페닐) 포스파이트를 수지 대비 각각 1.35, 3.6 중량부 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여 광경화했고 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0096] <비교예 6>

[0097] 3,4-에폭시 사이클로헥실메틸 3,4-에폭시 사이클로헥산 카르복실레이트에 광양이온 중합을 위한 광개시제로 다이페닐다이오도니움 헥사플로로안티모니움 솔트를 에폭시 수지 대비 2.0 중량부 첨가했다. 다음으로 광개시제로부터 기인한 산화반응을 억제하기 위한 산화방지제로 이소트레데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트와 트리페닐 포스파이트를 수지 대비 각각 1.2, 3.0 중량부로 첨가했다. 3 시간 동안 교반한 뒤, 시료를 365 nm 파장의 자외선 램프에 1 분간 노출하여 광경화했고 광경화가 완료된 후 120℃ 의 온도에서 30 분 동안 열경화를 실시하여 샘플을 제작했다.

[0098] <시험예>

[0099] 상기 실시 예에서 얻어진 샘플의 물성을 아래와 같은 방법으로 평가하여 그 결과를 [표 1] 에 나타냈다.

[0100] (a) 광투과율

[0101] Shimadzu Corporation의 UV/VIS/NIR 스펙트럼 분석기 UV-3101PC 를 사용하여 450 nm 파장에서 측정하였다.

[0102]

[0103] (b) 굴절률

[0104] 633 nm 파장에서 Prism coupler (Pennington, Metricon 2010)를 이용해 측정하였다.

[0105]

[0106] (c) 내열성

[0107] 시료를 120℃ 오븐에 1000 시간 넣어둔 뒤 450 nm 파장에서 광투과율을 측정하였다.

[0108]

[0109] (d) 경도

[0110] Schmidt사의 쇼어 경도측정기 HPSD를 사용하여 측정하고, 그 결과 값을 Shore D 값으로 나타내었다.

[0111] <표 1>

[0112]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
광투과율	88.6	89.0	87.0	87.5	90.4	90.1	89.0	87.2	90.5	90.0	86.3	85.7
내열성 (1000 시간 후 광투과율)	87.8	86.5	86.2	85.4	88.8	87.6	54.3	51.2	59.2	57.8	44.3	42.8
굴절률	1.54	1.54	1.54	1.54	1.51	1.50	1.54	1.54	1.51	1.51	1.49	1.50
경도	80	80	75	75	75	70	80	75	75	70	80	80

[0113] 실시예 1 내지 실시예 6은 졸-겔 반응에 의해 제조되는 에폭시기를 포함하는 실록산, 광양이온 중합을 위한 광개시제 및 산화방지제가 혼합된 내열성 광학 실록산 수지 조성물의 광양이온 중합에 의해 제조된 투명 실록산 경화물의 초기 광투과율, 120℃, 1000 시간 공기 분위기하에서 열처리 후 광투과율, 굴절률 및 경도를 나타내고 있다. 또한, 비교예 1 내지 4 는 졸-겔 반응에 의해 제조되는 에폭시기를 포함하는 실록산에 광양이온 중합을 위한 광개시제만 혼합된 수지의 광양이온 중합에 의해 제조된 투명 실록산 경화물의 초기 광투과율, 120℃,

1000 시간 공기 분위기하에서 열처리 후 광투과율, 굴절률 및 경도를 나타내고 있다. 비교예 5 및 6은 상용 에폭시 모노머에 광양이온 중합을 위한 광개시제 및 산화방지제가 혼합된 수지의 광양이온 중합에 의해 제조된 에폭시 폴리머의 초기 광투과율, 120℃, 1000 시간 공기 분위기하에서 열처리 후 광투과율, 굴절률 및 경도를 나타내고 있다. 실시예 1 내지 실시예 6 의 결과에서 알 수 있듯이 졸-겔 반응에 의해 제조되는 광양이온 중합이 가능한 에폭시기를 포함하는 실록산, 광양이온 중합을 위한 광개시제 및 산화방지제가 혼합된 내열성 광학 실록산 수지 조성물의 광양이온 중합에 의해 제조된 투명 실록산 경화물은 120℃, 1000 시간 동안 공기 분위기의 열처리 후에 광투과율이 거의 변하지 않는 것을 알 수 있다. 반면, 비교예 1 내지 비교예 4 의 산화방지제가 첨가되지 않은 경우 투명 실록산 경화물의 120℃, 1000 시간 동안 공기 분위기의 열처리 후에 광투과율이 급격히 감소한 것을 알 수 있다. 이는 광양이온 중합을 위한 광개시제에서 발생하는 자유라디칼에 의한 투명 실록산 경화물의 탄화수소 부분의 산화에 의해 발생하는 것이다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 6 의 내열성 결과와 비교예 5 내지 6 의 결과를 비교하면 상용 에폭시 모노머에 광양이온 중합을 위한 광개시제 및 산화방지제가 혼합된 수지의 광양이온 중합에 의해 제조된 에폭시 폴리머는 황변에 대한 우수한 내열성을 지닌 실록산 결합의 부재로 인해 120℃, 1000 시간 동안 공기 분위기의 열처리 후에 광투과율이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다.

위의 두 가지 비교 결과는 졸-겔 반응에 의해 제조되는 에폭시기를 포함하는 실록산과 광개시제 및 산화방지제의 조합을 통해 황변에 대해 우수한 내열성을 지니는 투명 실록산 경화물을 제작할 수 있다는 것을 의미한다. 실시예 1 내지 실시예 6 의 굴절률 및 경도 결과와 비교예 1 내지 비교예 4 의 굴절률 및 경도 결과를 비교하면 산화방지제의 첨가 여부에 따라 경도나 굴절률이 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한, 본 발명의 내열성 광학 실록산 수지 조성물의 광양이온 중합에 의해 제조된 투명 실록산 경화물의 1.50 이상의 높은 굴절률과 70 이상의 높은 경도는 광학 및 디스플레이 분야의 응용으로 적합한 특성이다.

[0114] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.