



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0020869
(43) 공개일자 2017년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 83/04 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01) C08K 5/56 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 83/04 (2013.01)
C08J 3/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7001300

(22) 출원일자(국제) 2015년05월20일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년01월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/031727

(87) 국제공개번호 WO 2015/195268

국제공개일자 2015년12월23일

(30) 우선권주장

62/014,778 2014년06월20일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 별명자

라토레 지텐드라 에스

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(74) 대리인

제일특허법인

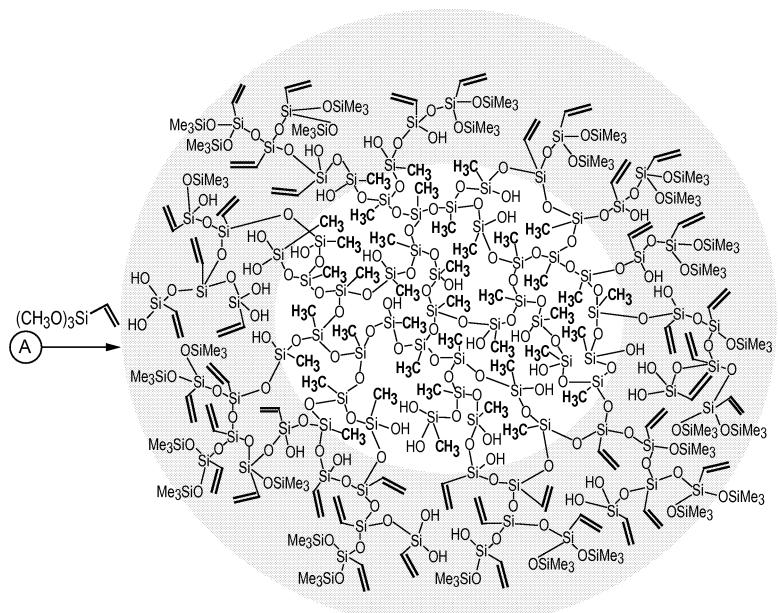
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 실세스퀴옥산 중합체 코어 및 실세스퀴옥산 중합체 외층을 포함하는 경화성 중합체 및 방법

(57) 요약

제1 실세스퀴옥산 중합체를 포함하는 코어 및 코어에 결합된 제2 실세스퀴옥산 중합체를 포함하는 외층을 포함하는 경화성 실세스퀴옥산 중합체가 기재되어 있다. 코어, 외층 또는 이들의 조합의 실세스퀴옥산 중합체는 에틸렌계 불포화 기를 포함한다. 코어의 제1 실세스퀴옥산 중합체는 3개의 산소 원자에 결합된 규소 원자를 통해 외 (뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1b



층의 제2 실세스퀴옥산 중합체에 결합된다. 일부 실시 형태에서, 외층은 코어보다 더 높은 농도의 에틸렌계 불포화 기를 갖는다. 이러한 실시 형태에서, 코어에는 에틸렌계 불포화기가 실질적으로 부재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 코어는 외층보다 더 높은 농도의 에틸렌계 불포화 기를 갖는다. 이러한 실시 형태에서, 외층에는 에틸렌계 불포화기가 실질적으로 부재할 수 있다. 코어 및 외층은 각각 상이한 실세스퀴옥산 중합체의 3차원 분지형 네트워크를 포함한다. 코어 및 외층의 실세스퀴옥산 중합체는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 또한, 코어 및 코어에 결합된 외층을 포함하는 경화성 실세스퀴옥산 중합체를 제조하는 방법, 상기 실세스퀴옥산 코어/외층 중합체를 포함하는 경화성 또는 경화된 조성물을 포함하는 물품, 및 경화 방법이 기재되어 있다.

(52) CPC특허분류

C08J 3/28 (2013.01)

C08K 5/56 (2013.01)

C09D 183/04 (2013.01)

C08L 2207/53 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 실세스퀴옥산 중합체를 포함하는 코어 및 상기 코어에 결합된 제2 실세스퀴옥산 중합체를 포함하는 외층을 포함하는 경화성 실세스퀴옥산 중합체로서, 상기 코어, 외층 또는 이들의 조합의 실세스퀴옥산 중합체는 에틸렌계 불포화 기를 포함하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 코어의 제1 실세스퀴옥산 중합체는 3개의 산소 원자에 결합된 규소 원자를 통해 상기 외층의 제2 실세스퀴옥산 중합체에 결합되는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 3

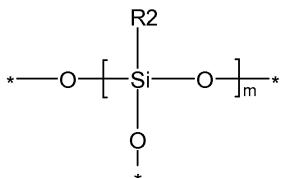
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 외층은 상기 코어보다 더 높은 농도의 에틸렌계 불포화 기를 갖는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 4

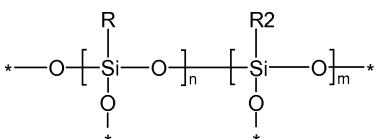
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코어에는 에틸렌계 불포화 기가 실질적으로 부재하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 외층은 하기 화학식을 갖는 3차원 분지형 네트워크를 포함하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체:



또는



상기 식에서,

R은 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 유기 기이고,

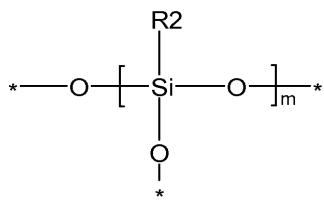
R2는 에틸렌계 불포화 기가 결여된 유기 기이고,

*에서 산소 원자는 3차원 분지형 네트워크 내의 다른 Si 원자에 결합되고,

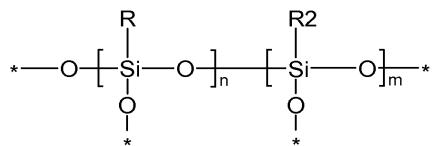
n은 2 이상이고, m은 1 이상이다.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코어는 하기 화학식을 갖는 3차원 분지형 네트워크를 포함하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체:



또는



상기 식에서,

R_2 는 에틸렌계 불포화기가 결여된 유기기이고,

*에서 산소원자는 상기 3차원 분지형 네트워크 내의 다른 Si 원자에 결합되고;

m 또는 $n+m$ 은 2 이상이다.

청구항 7

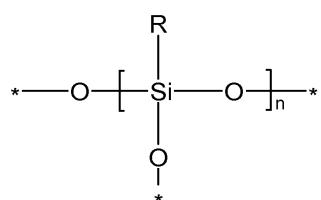
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 코어는 상기 외층보다 더 높은 농도의 에틸렌계 불포화기를 갖는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 8

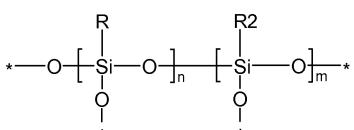
제7항에 있어서, 상기 외층에는 에틸렌계 불포화기가 실질적으로 부재하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 코어는 하기 화학식을 갖는 3차원 분지형 네트워크를 포함하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체:



또는



상기 식에서,

R 은 에틸렌계 불포화기를 포함하는 유기기이고,

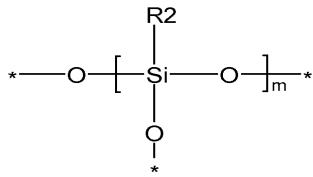
R_2 는 에틸렌계 불포화기가 결여된 유기기이고,

*에서 산소원자는 3차원 분지형 네트워크 내의 다른 Si 원자에 결합되고,

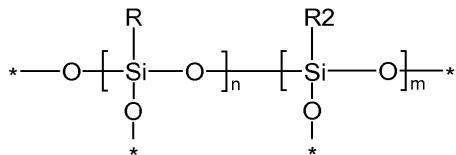
n 은 2 이상이고, m 은 1 이상이다.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 외층은 하기 화학식을 갖는 3차원 분지형 네트워크를 포함하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체:



또는



상기 식에서,

R_2 는 에틸렌계 불포화기가 결여된 유기기이고,

*에서 산소 원자는 상기 3차원 분지형 네트워크 내의 다른 Si 원자에 결합되고,

m 또는 $n+m$ 은 2 이상이다.

청구항 11

제5항, 제6항, 제9항 및 제10항 중 어느 한 항에 있어서, n 및 m 은 각각 약 500 g/mol 이하인, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 12

제5항 또는 제9항에 있어서, R은 화학식 Y-Z를 갖고, Y는 표시된 공유 결합 또는 2가 유기연결기이고, Z는 비닐 또는 (메트)아크릴로부터 선택되는 에틸렌계 불포화기인, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 13

제5항, 제6항, 제9항 및 제10항 중 어느 한 항에 있어서, R_2 는 화학식 Y-X를 갖고, Y는 표시된 공유 결합 또는 2가 유기연결기이고, X는 수소; 선택적으로 치환체를 추가로 포함하는 알킬, 아릴, 아르알킬 또는 알크아릴; 또는 에틸렌계 불포화기가 아닌 반응성기인, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화성 실세스퀴옥산 중합체는 화학식 $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ 을 갖는 말단기를 포함하고, R^3 은 선택적으로 치환체를 추가로 포함하는 알킬, 아릴, 아르알킬 또는 알크아릴로부터 독립적으로 선택되는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화성 실세스퀴옥산 중합체는 상기 실세스퀴옥산 중합체의 5중량% 이하의 양으로 존재하는 -OH기를 추가로 포함하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 16

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실세스퀴옥산 중합체에는 -OH기가 부재하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 기는 비닐 또는 알케닐 기인, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 기는 자외 복사선에의 노출에 의해 가교결합될 수 있는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체.

청구항 19

자유-라디칼 광개시제 및 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 경화성 실세스퀴옥산 중합체를 포함하는 광경화성 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 에틸렌계 불포화 기는 비닐 또는 알케닐 기인, 광경화성 조성물.

청구항 21

제19항에 있어서, 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 하나 이상의 단량체, 올리고머 또는 중합체를 추가로 포함하는 광경화성 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 단량체, 올리고머 또는 중합체의 에틸렌계 불포화 기는 (메트)아크릴레이트, 비닐 또는 이들의 조합인, 광경화성 조성물.

청구항 23

제19항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체, 올리고머 또는 중합체는 실록산 함유 단량체, 올리고머 또는 중합체인, 광경화성 조성물.

청구항 24

i) 화학식 $X-Y-Si(R^1)_3$ (이때, X는 수소, 또는 에틸렌계 불포화 기가 아닌 유기 기이고, Y는 공유 결합 또는 2가 연결 기이고, 2개 이상의 R^1 기는 독립적으로 가수분해성 기이다)의 반응물질을 하나 이상 포함하는 하나 이상의 반응물질들을 중합함으로써 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어를 형성하는 단계; 및

ii) 상기 i)의 제1 실세스퀴옥산 코어와 화학식 $Z-Y-Si(R^1)_3$ (이때, Z는 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 유기 기이고, Y는 공유 결합 또는 2가 연결 기이고, 2개 이상의 R^1 기는 독립적으로 가수분해성 기이다)의 반응물질을 하나 이상 포함하는 하나 이상의 반응물질들을 중합함으로써 상기 제1 실세스퀴옥산 코어 중합체 상에 제2 실세스퀴옥산 중합체의 외층을 형성하는 단계

를 포함하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체의 제조 방법.

청구항 25

i) 화학식 $Z-Y-Si(R^1)_3$ (이때, Z는 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 유기 기이고, Y는 공유 결합 또는 2가 연결 기이고, 2개 이상의 R^1 기는 독립적으로 가수분해성 기이다)의 반응물질을 하나 이상 포함하는 하나 이상의 반응물질들을 중합함으로써 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어를 형성하는 단계; 및

ii) 상기 i)의 제1 실세스퀴옥산 중합체와 화학식 $X-Y-Si(R^1)_3$ (이때, X는 수소, 또는 에틸렌계 불포화 기가 아닌 유기 기이고, Y는 공유 결합 또는 2가 연결 기이고, 2개 이상의 R^1 기는 독립적으로 가수분해성 기이다)의 반응물질을 하나 이상 포함하는 하나 이상의 반응물질들을 중합함으로써 상기 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어 상

에 제2 실세스퀴옥산 중합체의 외층을 형성하는 단계

를 포함하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체의 제조 방법.

청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서, 상기 방법은 R^1 기를 일반 구조식 $R^5OSi(R^3)_3$ 또는 $O[Si(R^3)_3]_2$ (이 때, R^5 는 가수 분해성 기이고, R^3 은 독립적으로 비가수분해성 기이다)의 말단-캡핑제와 반응시키는 단계를 추가로 포함하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체의 제조 방법.

청구항 27

제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따르는 것을 추가적으로 특징으로 하는, 경화성 실세스퀴옥산 중합체의 제조 방법.

청구항 28

기재, 및 상기 기재의 적어도 한쪽 표면의 적어도 일부분 상에 배치되는 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항의 경화성 또는 경화된 조성물을 포함하는, 물품.

청구항 29

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 경화성 실세스퀴옥산 중합체, 또는 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항의 경화성 조성물을 포함하는 제24항에 따른 물품을 제공하는 단계; 및

상기 경화성 실세스퀴옥산 중합체를 화학 방사선에 노출시키는 단계

를 포함하는, 실세스퀴옥산 중합체의 경화 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 화학 방사선은 자외 복사선인, 경화 방법.

발명의 설명

발명의 내용

[0001]

제1 실세스퀴옥산 중합체를 포함하는 코어 및 상기 코어에 결합된 제2 실세스퀴옥산 중합체를 포함하는 외층을 포함하는 경화성 실세스퀴옥산 중합체가 기재되어 있다. 코어, 외층 또는 이들의 조합의 실세스퀴옥산 중합체는 에틸렌계 불포화 기를 포함한다. 상기 코어의 제1 실세스퀴옥산 중합체는 3개의 산소 원자에 결합된 규소 원자를 통해 상기 외층의 제2 실세스퀴옥산 중합체에 결합된다. 일부 실시 형태에서, 상기 외층은 상기 코어보다 더 높은 농도의 에틸렌계 불포화 기를 갖는다. 이러한 실시 형태에서, 상기 코어에는 에틸렌계 불포화 기가 실질적으로 부재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 상기 코어는 상기 외층보다 더 높은 농도의 에틸렌계 불포화 기를 갖는다. 이러한 실시 형태에서, 상기 외층에는 에틸렌계 불포화 기가 실질적으로 부재할 수 있다. 상기 코어 및 외층은 각각 상이한 실세스퀴옥산 중합체의 3차원 분지형 네트워크를 포함한다. 상기 코어 및 외층의 실세스퀴옥산 중합체는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다.

[0002]

또한, 코어 및 상기 코어에 결합된 외층을 포함하는 경화성 실세스퀴옥산 중합체를 제조하는 방법, 상기 실세스퀴옥산 코어/외층 중합체를 포함하는 경화성 또는 경화된 조성물을 포함하는 물품, 및 경화 방법이 기재되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0003]

도 1a는 실세스퀴옥산 중합체 코어의 예시적인 개략도이다.

도 1b는 도 1a의 실세스퀴옥산 중합체 코어 및 실세스퀴옥산 중합체 외층을 포함하는 경화성 중합체의 예시적인 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0004] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "유기 기"는 지방족 기, 방향족 기 또는 이들의 조합(예를 들어, 알크아릴 및 아르알킬 기)을 특징으로 할 수 있는 탄화수소 기(탄소 및 수소 이외의 다른 선택적인 원소, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소 및 할로겐을 가짐)를 의미한다. 본 발명과 관련하여, 유기 기는 경화성 실세스퀴옥산 중합체의 형성을 방해하지 않는 것이다.
- [0005] 용어 "지방족 기"는 포화 또는 불포화된 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소 기를 의미한다. 이러한 용어는, 예를 들어 알킬, 알케닐 및 알키닐 기를 포함하도록 사용된다. 용어 "알킬"은 알칸의 라디칼인 1가 기를 지칭하고, 직쇄, 분지형, 환형, 및 이환형 알킬 기 및 이들의 조합을 포함하며, 이에는 비치환 및 치환된 알킬 기 둘 모두가 포함된다. 달리 나타내지 않는다면, 알킬 기는 전형적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 1 내지 4개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬 기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸, 노르보르닐 등이 포함되지만, 이에 제한되지 않는다. 용어 "알케닐 기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 불포화된 선형 또는 분지형 탄화수소 기, 예컨대 비닐 기를 의미한다. 용어 "알키닐 기"는 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 가진 불포화된 선형 또는 분지형 탄화수소 기를 의미한다. 용어 "환형 기"는 지환족 기, 방향족 기, 또는 헤테로사이클릭 기로 분류되는 폐환 탄화수소 기를 의미한다. 용어 "지환족 기"는 지방족 기의 특성과 유사한 특성을 갖는 환형 탄화수소 기를 의미한다. 용어 "방향족 기" 또는 "아릴 기"는 하기에서 본 명세서에 정의된 바와 같다. 용어 "헤테로사이클릭 기"는 고리 내의 원자 중 하나 이상이 탄소 이외의 원소(예를 들어, 질소, 산소, 황 등)인 폐환 탄화수소를 의미한다. 유기 기는 임의의 적합한 가수(valency)를 가질 수 있지만 종종 1가 또는 2가이다.
- [0006] 용어 "알킬렌"은 알칸의 라디칼인 2가 기를 지칭하고, 선형, 분지형, 환형, 이환형 또는 이들의 조합인 기를 포함한다. 달리 나타내지 않는다면, 알킬렌 기는 전형적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬렌 기는 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 알킬렌 기의 예에는 메틸렌, 에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,2-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,4-사이클로헥실렌 및 1,4-사이클로헥실다이메틸렌이 포함되지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0007] 용어 "아릴"은, 방향족이고 선택적으로 카르보사이클릭인 1가 기를 지칭한다. 아릴은 하나 이상의 방향족 고리를 갖는다. 임의의 추가 고리는 불포화, 부분 포화, 포화되거나, 또는 방향족일 수 있다. 선택적으로, 방향족 고리는 방향족 고리에 융합된 하나 이상의 추가 카르보사이클릭 고리를 가질 수 있다. 달리 나타내지 않는다면, 아릴 기는 전형적으로 6 내지 30개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 6 내지 20개, 6 내지 18개, 6 내지 16개, 6 내지 12개, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 함유한다. 아릴 기의 예에는 폐닐, 나프틸, 바이페닐, 폐난트릴 및 안트라실이 포함된다.
- [0008] 용어 "아릴렌"은, 방향족이고 선택적으로 카르보사이클릭인 2가 기를 지칭한다. 아릴렌은 하나 이상의 방향족 고리를 갖는다. 임의의 추가 고리는 불포화, 부분 포화, 또는 포화될 수 있다. 선택적으로, 방향족 고리는 방향족 고리에 융합된 하나 이상의 추가 카르보사이클릭 고리를 가질 수 있다. 달리 나타내지 않는다면, 아릴렌기는 종종 6 내지 20개의 탄소 원자, 6 내지 18개의 탄소 원자, 6 내지 16개의 탄소 원자, 6 내지 12개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0009] 용어 "아르알킬"은 (예를 들어, 벤질 기에서와 같이) 아릴 기로 치환된 알킬 기인 1가 기를 지칭한다. 용어 "알크아릴"은 (예를 들어, 톨릴 기에서와 같이) 알킬 기로 치환된 아릴 기인 1가 기를 지칭한다. 달리 나타내지 않는다면, 두 기 모두에 대해, 알킬 부분은 종종 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖고, 아릴 부분은 종종 6 내지 20개의 탄소 원자, 6 내지 18개의 탄소 원자, 6 내지 16개의 탄소 원자, 6 내지 12개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0010] 용어 "아르알킬렌"은 아릴 기로 치환된 알킬렌 기 또는 아릴렌 기에 부착된 알킬렌 기인 2가 기를 지칭한다. 용어 "알크아릴렌"은 알킬 기로 치환된 아릴렌 기 또는 알킬렌 기에 부착된 아릴렌 기인 2가 기를 지칭한다. 달리 나타내지 않는다면, 두 기 모두에 대해, 알킬 또는 알킬렌 부분은 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 달리 나타내지 않는다면, 두 기 모두에 대해, 아릴 또는 아릴렌 부분은 전형적으로 6 내지 20개의 탄소 원자, 6 내지 18개의 탄소 원자, 6 내지 16개의 탄소 원자, 6 내지 12개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0011] 용어 "가수분해성 기"는 대기압 조건 하에서 1 내지 10의 pH를 갖는 물과 반응할 수 있는 기를 지칭한다. 가수분해성 기는 반응시 종종 하이드록실 기로 전환된다. 하이드록실 기는 종종 추가 반응(예를 들어, 축합)을 겪

는다. 전형적인 가수분해성 기에는 알콕시, 아릴옥시, 아르알콕시, 알크아릴옥시, 아실옥시 또는 할로겐(규소 원자에 직접 결합됨)이 포함되지만, 이에 제한되지 않는다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 이 용어는 실릴 기 내의 규소 원자에 결합되는 하나 이상의 기와 관련하여 종종 사용된다.

[0012] 용어 "알콕시"는 알킬기에 직접 결합된 옥시기를 갖는 1가 기를 지칭한다.

[0013] 용어 "아릴옥시"는 아릴기에 직접 결합된 옥시기를 갖는 1가 기를 지칭한다.

[0014] 용어 "아르알킬옥시" 및 "알크아릴옥시"는 각각 아르알킬기 또는 알크아릴기에 직접 결합된 옥시기를 갖는 1가 기를 지칭한다.

[0015] 용어 "아실옥시"는 화학식 $-O(CO)R^b$ 의 1가 기를 지칭하며, 여기서 R^b 는 알킬, 아릴, 아르알킬, 또는 알크아릴이다. 적합한 알킬 R^b 기는 종종 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 적합한 아릴 R^b 기는 예를 들어 페닐과 같이 종종 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 적합한 아르알킬 및 알크아릴 R^b 기는 종종 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 및 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 갖는다.

[0016] 용어 "할로"는 할로겐 원자, 예컨대 플루오로, 브로모, 요오도, 또는 클로로를 지칭한다. 반응성 실릴의 일부 일 경우, 할로기는 종종 클로로이다.

[0017] 본 출원에서, 단수 표현은 단수의 것만을 지칭하고자 하는 것이 아니라, 일반적인 부류를 포함하며, 그의 특정 예가 예시를 위해 사용될 수 있다. 단수 표현은 용어 "하나 이상"과 상호 교환 가능하게 사용된다. 목록에 뒤따르는 어구 "~ 중 적어도 하나" 및 "~ 중 적어도 하나를 포함한다"는 목록 내의 항목들 중 임의의 하나, 및 목록 내의 2개 이상의 항목들의 임의의 조합을 지칭한다.

[0018] 본 명세서에 기재된 화학식에 기가 한 번을 초과하여 존재하는 경우, 각각의 기는 구체적으로 언급되든 그렇지 않든 간에 "독립적으로" 선택된다. 예를 들어, 하나보다 많은 R 기가 화학식에 존재하는 경우, 각각의 R기는 독립적으로 선택된다. 더욱이, 이들 기 내에 함유된 하위 기가 또한 독립적으로 선택된다. 예를 들어, 각각의 R기가 Y기를 함유하는 경우, 각각의 Y는 또한 독립적으로 선택된다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "실온"은 20°C 내지 25°C 또는 22°C 내지 25°C의 온도를 지칭한다.

[0020] 실세스퀴옥산은 실험 화학식 $R'SiO_{3/2}$ 를 갖는 유기규소 화합물이며, 여기서 Si는 원소 규소이고, O는 산소이고, R'은 수소이거나, 또는 선택적으로 에틸렌계 불포화 기를 추가로 포함하는 지방족 또는 방향족 유기 기이다. 따라서, 실세스퀴옥산 중합체는 3개의 산소 원자에 결합된 규소 원자를 포함한다. 랜덤 분지형 구조를 갖는 실세스퀴옥산 중합체는 전형적으로 실온에서 액체이다. 입방체, 6각 기둥, 8각 기둥, 10각 기둥, 및 12각 기둥과 같은 비-랜덤 구조를 갖는 실세스퀴옥산 중합체는 전형적으로 실온에서 고체이다.

[0021] 복수의 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 경화성 실세스퀴옥산 중합체가 본 발명에 기재되어 있다. 실세스퀴옥산 중합체의 에틸렌계 불포화기는 전형적으로 자유-라디칼 중합체성 기, 예컨대 비닐 에테르 ($H_2C=CHO-$) 및 알케닐 ($H_2C=CH(CH_2)_n-$ (이때, n은 전형적으로 1 내지 30 또는 1 내지 20 또는 1 내지 10의 범위이다)을 포함한 비닐 ($H_2C=CH-$)이다. 실세스퀴옥산 중합체의 에틸렌계 불포화기는 또한 (메트)아크릴, 예컨대 (메트)아크릴아미드 ($H_2C=CHCONH-$ 및 $H_2C=CH(CH_3)CONH-$) 및 (메트)아크릴레이트 ($CH_2=CHCOO-$ 및 $CH_2=C(CH_3)COO-$)일 수 있다. 용어 "(메트)아크릴레이트"는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 둘 모두를 포함한다.

[0022] 본 발명에 기재된 경화성 실세스퀴옥산 중합체는 제1 실세스퀴옥산 중합체를 포함하는 코어 및 상기 코어에 결합된 제2 실세스퀴옥산 중합체를 포함하는 외층을 포함한다. 그러한 경화성 실세스퀴옥산 중합체를 본 명세서에서 "SSQ 코어/외층 중합체"로서 지칭한다. 외층의 제2 실세스퀴옥산 중합체는 3개의 산소 원자에 결합된 규소 원자를 통해 코어의 제1 실세스퀴옥산 중합체에 전형적으로 결합된다. 코어, 외층 또는 이들의 조합의 실세스퀴옥산 중합체는 에틸렌계 불포화 기를 포함한다. 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어는 전형적으로 제2 실세스퀴옥산 중합체 외층과 상이한 실세스퀴옥산 중합체이다. 제1 및 제2 실세스퀴옥산 중합체는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 선택적으로, 경화성 실세스퀴옥산 중합체는 제2 실세스퀴옥산 중합체 외층에 결합된 추가의 층, 또는 다시 말하면 1개 초과의 외층을 추가로 포함할 수 있다.

[0023] 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어 및 제2 실세스퀴옥산 중합체 외층을 포함하는 실세스퀴옥산 중합체는 가수분해성

실란 반응물질의 순차적인 가수분해 및 축합으로 제조될 수 있다. 화학식 $Z-Y-Si(R^1)_3$ 을 갖는 가수분해성 실란 반응물질 중 하나 이상은 에틸렌계 불포화 기를 포함한다. 전형적인 실시 형태에서, 화학식 $X-Y-Si(R^1)_3$ 을 갖는, 코어 또는 외층의 가수분해성 실란 반응물질 중 하나 이상에는 에틸렌계 불포화 기가 결여되어 있다.

[0024] 경화성 SSQ 코어/외층 중합체를 제조하는 하나의 구현된 방법은 화학식 $X-Y-Si(R^1)_3$ 의 반응물질을 하나 이상 포함하는 하나 이상의 반응물질들을 중합함으로써 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어를 형성하는 단계; 및 제1 실세스퀴옥산 중합체와 화학식 $Z-Y-Si(R^1)_3$ 의 반응물질을 하나 이상 포함하는 하나 이상의 반응물질들을 중합함으로써 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어 상에 제2 실세스퀴옥산 중합체의 외층을 형성하는 단계를 포함한다. 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어의 중합이 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 어떠한 반응물질도 포함하지 않는 경우, 이러한 방법은 에틸렌계 불포화 기가 부재하는 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어 및 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 외층을 생성한다. 예를 들어, 하나의 예시적인 실시 형태에서, 도 1a 및 도 1b에 도시된 바와 같이, 코어는 메틸트라이메톡실 실란의 반응 생성물이고, 외층은 비닐트라이에톡시실란의 반응 생성물이다.

[0025] 경화성 SSQ 코어/외층 중합체를 제조하는 구현된 대안의 방법은 화학식 $Z-Y-Si(R^1)_3$ 의 반응물질을 하나 이상 포함하는 하나 이상의 반응물질들을 중합함으로써 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어를 형성하는 단계; 및 제1 실세스퀴옥산 중합체와 화학식 $X-Y-Si(R^1)_3$ 의 반응물질을 하나 이상 포함하는 하나 이상의 반응물질들을 중합함으로써 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어 상에 제2 실세스퀴옥산 중합체의 외층을 형성하는 단계를 포함한다. 제2 실세스퀴옥산 중합체의 중합이 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 어떠한 반응물질도 포함하지 않는 경우, 이러한 방법은 에틸렌계 불포화 기가 부재하는 제2 실세스퀴옥산 중합체 외층 및 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 코어를 생성한다.

[0026] 제1 및 제2 실세스퀴옥산 중합체를 제조하는 데 사용되는 반응물질의 몰 중량 비가 약 1:1인 경우, 생성되는 SSQ 코어/외층 중합체는 제2 실세스퀴옥산 중합체와 거의 동일한 질량의 제1 실세스퀴옥산 중합체를 갖는다. 제2 실세스퀴옥산 중합체 외층은, 도 1에 도시된 바와 같이, 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어를 실질적으로 둘러쌀 수 있다. 몰 중량 비는 제2 실세스퀴옥산 중합체 외층의 질량이 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어의 질량보다 더 적도록 변경될 수 있다. 외층의 질량이 코어의 질량에 비해 감소됨에 따라, 제2 실세스퀴옥산 중합체 외층은 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어의 표면을 단지 부분적으로만 피복할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 몰 중량 비는 제2 실세스퀴옥산 중합체 외층의 질량이 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어의 질량보다 더 크도록 변경될 수 있다. 도 1a 및 도 1b가 구 형태를 갖는 코어 및 SSQ 코어/외층 중합체를 도시하고 있을지라도, 그 형태는 달라질 수 있다.

[0027] 반응물질 $X-Y-Si(R^1)_3$ 의 일부 실시 형태에서, Y는 공유 결합 또는 2가 유기 연결 기이고; X는 수소, (1가) 유기기, 예컨대 할로겐 또는 다른 치환체를 선택적으로 포함할 수 있는 알킬, 아릴, 아르알킬 또는 알크아릴; 또는 에틸렌계 불포화 기가 아닌 반응성 기이다. X는 선택적으로 (예를 들어, 인접한) 산소, 질소, 황, 규소 치환체를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, X는 선택적으로 할로겐화된 (예를 들어, C_1-C_{20}) 알킬 기, 예컨대 (예를 들어, C_4-C_6) 플루오로알킬, (예를 들어, C_6-C_{12})아릴 기, 예컨대 페닐, (예를 들어, C_6-C_{12})알크 (예를 들어, C_1-C_{20})아릴 기, (예를 들어, C_6-C_{12})아르(예를 들어, C_1-C_{20})알킬 기이다. 일부 실시 형태에서, X는 에폭사이드 고리를 포함한다.

[0028] $X-Y-Si(R^1)_3$ 반응물질의 예에는, 예를 들어 방향족 트라이알콕시실란, 예컨대 페닐트라이메톡실실란, (C_1-C_{12}) 알킬 트라이알콕시실란, 예컨대 메틸트라이메톡실실란, 플루오로알킬 트라이알콕시실란, 예컨대 노나플루오로헥실트라이에톡시실란, 및 에틸렌계 불포화 기가 아닌 반응성 기를 포함하는 트라이알콕시실란, 예컨대 글리시독시프로필트라이에톡시실란; 3-글리시독시프로필트라이에톡시실란 5,6-에폭시헥실트라이에톡시실란; 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이에톡시실란 3-(다이페닐포스피노)프로필트라이에톡시실란; 메르캅토프로필트라이에톡시실란; s-(옥타노일)메르캅토프로필트라이에톡시실란; 3-아이소시아나토프로필트라이에톡시실란; 하이드록시(폴리에틸렌옥시)프로필]트라이에톡시실란; 하이드록시메틸트라이에톡시실란; 3-시아노프로필트라이에톡시실란; 2-시아노에틸트라이에톡시실란; 및 2-(4-피리딜에틸)트라이에톡시실란이 포함된다.

- [0029] 다른 구매가능한 $X-Y-Si(R^1)_3$ 반응물질에는, 예를 들어 트라이메틸실록시트라이에톡시실란; p-톨릴트라이에톡시실란; 테트라하이드로푸르푸릴옥시프로필트라이에톡시실란; n-프로필트라이에톡시실란; (4-페플루오로옥틸페닐)트라이에톡시실란; 펜타플루오로페닐트라이에톡시실란; 노나플루오로헥실트라이에톡시실란; 1-나프틸트라이에톡시실란; 3,4-메틸렌다이옥시페닐트라이에톡시실란; p-메톡시페닐트라이에톡시실란; 3-아이소옥틸트라이에톡시실란; 아이소부틸트라이에톡시실란; (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로데실)트라이에톡시실란; 3,5-다이메톡시페닐트라이에톡시실란; (n,n-다이에틸아미노메틸)트라이에톡시실란; n-사이클로헥실아미노메틸)트라이에톡시실란; 11-클로로운데실트라이에톡시실란; 3-클로로프로필트라이에톡시실란; p-클로로페닐트라이에톡시실란; 클로로페닐트라이에톡시실란; 부틸폴리(다이메틸실록사닐)에틸트라이에톡시실란; n,n-비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노프로필트라이에톡시실란; 벤질트라이에톡시실란; 및 2-[(아세톡시(폴리에틸렌옥시)프로필]트라이에톡시실란이 포함된다.
- [0030] 반응물질 $Z-Y-Si(R^1)_3$ 의 일부 실시 형태에서, Y는 공유 결합 또는 2가 유기 연결 기이고; Z는 에틸렌계 기이다.
- [0031] $Z-Y-Si(R^1)_3$ 의 예에는 비닐트라이에톡시실란, 알릴트라이에톡시실란, 알릴페닐프로필트라이에톡시실란, 3-부테닐트라이에톡시실란, 도코세닐트라이에톡시실란, 헥세닐트라이에톡시실란 및 메타크릴옥실프로필트라이메톡실 실란이 포함된다.
- [0032] 일부 실시 형태에서, Y는 (예를 들어, C_1-C_{20}) 알킬렌 기, (예를 들어, C_6-C_{12}) 아릴렌 기, (예를 들어, C_6-C_{12}) 알크 (예를 들어, C_1-C_{20})아릴렌 기, (예를 들어, C_6-C_{12})아르 (예를 들어, C_1-C_{20}) 알킬렌 기 또는 이들의 조합이다. Y는 선택적으로 (예를 들어, 인접한) 산소, 질소, 황, 규소, 또는 할로겐 치환체, 및 이들의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, Y는 열적으로 덜 안정할 수 있는 산소 또는 질소 치환체를 포함하지 않는다.
- [0033] 반응물질 $X-Y-Si(R^1)_3$ 및/또는 $Z-Y-Si(R^1)_3$ 은 3개의 R^1 기를 포함한다. 실세스퀴옥산 중합체를 형성하기 위해서, R^1 기 중 적어도 둘은 독립적으로 가수분해성 기이다. 전형적인 실시 형태에서, 구매가능한 반응물질을 기준으로, 각각의 R^1 기는 독립적으로 가수분해성 기이다. R^1 의 일부 실시 형태에서, 가수분해성 기는 알콕시, 아릴옥시, 아르알콕시, 알크아릴옥시, 아실옥시 및 할로로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, R^1 은 알콕시 기이다. 가수분해 동안에, 가수분해성 기는 가수분해된 기, 예컨대 -OH로 전환된다. Si-OH기는 서로 반응하여 실리콘-산소 결합을 형성하여, 규소 원자를 중 대부분이 3개의 산소 원자에 결합되도록 한다.
- [0034] (동일한 반응물질의) 순차적인 중합을 또한 사용하여 반응물질의 (동시) 공중합에 의해 생성될 수 있는 랜덤 실세스퀴옥산 공중합체와 실질적으로 동일한 랜덤 실세스퀴옥산 공중합체를 생성할 수 있지만, 전형적인 실시 형태에서 반응물질은 코어의 제1 실세스퀴옥산 중합체가 외층의 제2 실세스퀴옥산 중합체와 상이하도록 선택된다. 일부 실시 형태에서, 제1 및 제2 실세스퀴옥산 중합체는 펜던트 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 중합된 단위의 개수가 상이하다. 일부 실시 형태에서, 외층은 코어보다 더 높은 농도의 에틸렌계 불포화 기를 갖는다. 다른 실시 형태에서, 코어는 외층보다 더 높은 농도의 에틸렌계 불포화 기를 갖는다. 또 다른 실시 형태에서, 제1 및 제2 실세스퀴옥산 중합체는 에틸렌계 불포화 기가 결여되어 있는 중합된 단위의 개수 및 유형이 상이할 수 있다.
- [0035] 일부 실시 형태에서, 경화성 실세스퀴옥산 중합체는, 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어의 제조에서 단일 반응물질 $X-Y-Si(R^1)_3$ 을 그리고 제2 실세스퀴옥산 중합체 외층의 제조에서 단일 $Z-Y-Si(R^1)_3$ 을 이용한다. 따라서, 코어는 에틸렌계 불포화 기가 결여되어 있는 단일중합체를 포함할 수 있는 반면, 외층은 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 단일중합체를 포함할 수 있다.
- [0036] 일부 실시 형태에서, 경화성 실세스퀴옥산 중합체는, 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어의 제조에서 단일 반응물질 $Z-Y-Si(R^1)_3$ 을 그리고 제2 실세스퀴옥산 중합체 외층의 제조에서 단일 $X-Y-Si(R^1)_3$ 을 이용한다. 따라서, 코어는 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 단일중합체를 포함할 수 있는 반면, 외층은 에틸렌계 불포화 기가 결여되어 있는 단일중합체를 포함할 수 있다.
- [0037] 또 다른 실시 형태에서, 코어, 외층 또는 이들의 조합은 각각 실세스퀴옥산 공중합체를 포함할 수 있다. 예를

들어, 코어는 실세스퀴옥산 단일중합체일 수 있는 반면, 외층은 실세스퀴옥산 공중합체일 수 있다. 대안적으로, 코어는 실세스퀴옥산 공중합체일 수 있는 반면, 외층은 실세스퀴옥산 단일중합체일 수 있다. 추가로, 코어 및 외층 둘 모두는 상이한 실세스퀴옥산 공중합체일 수 있다.

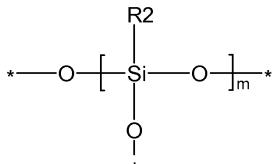
[0038] 공중합체는 둘 이상의 $X-Y-Si(R^1)_3$ 반응물질로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 메틸트라이에톡시실란은 페닐트라이메톡시실란과 공반응(coreact)할 수 있다. 실세스퀴옥산 중합체는 둘 이상의 상이한 X 기 (예를 들어, X' 및 X'')를 포함할 수 있지만, 동일한 Y 기를 포함할 수도 있다. 대안적으로, 실세스퀴옥산 중합체는 둘 이상의 상이한 Y 기 (예를 들어, Y' 및 Y'')를 포함할 수 있지만, 동일한 X 기를 포함할 수도 있다. 또한, 실세스퀴옥산 중합체는 Y 및 X 둘 모두가 서로 상이한 둘 이상의 반응물질을 포함할 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 실세스퀴옥산 중합체 화학식의 R2는 독립적으로 에틸렌계 불포화기가 결여되어 있는 유기 기이다. 또한, m은 에틸렌계 불포화기가 독립적으로 결여되어 있는 반복 단위들의 총수를 나타낸다.

[0039] 또한, 공중합체는 둘 이상의 $Z-Y-Si(R^1)_3$ 반응물질로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 비닐트라이에톡실실란은 알릴트라이에톡시실란과 공반응할 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 실세스퀴옥산 중합체는 둘 이상의 상이한 Z 기 (예를 들어, Z' 및 Z'')를 포함할 수 있지만, 동일한 Y 기를 포함할 수도 있다. 대안적으로, 실세스퀴옥산 중합체는 둘 이상의 상이한 Y 기 (예를 들어, Y' 및 Y'')를 포함할 수 있지만, 동일한 Z 기 (예를 들어, 비닐)를 포함할 수도 있다. 또한, 실세스퀴옥산 중합체는 Y 및 Z 둘 모두가 서로 상이한 둘 이상의 반응물질들을 포함할 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 경화성 실세스퀴옥산 중합체 화학식의 R은 독립적으로, 에틸렌계 불포화기 (예를 들어, 비닐 기)를 포함하는 유기 기이다. 또한, n은 에틸렌계 불포화기를 독립적으로 포함하는 반복 단위들의 총수를 나타낸다.

[0040] 또한, 공중합체는 하나 이상의 $X-Y-Si(R^1)_3$ 반응물질 및 하나 이상의 $Z-Y-Si(R^1)_3$ 으로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 비닐트라이에톡실실란 또는 알릴트라이에톡시실란이 알케닐알콕실실란, 예컨대 3-부테닐트라이에톡시실란 및 헥세닐트라이에톡시실란과 공반응할 수 있다. 대표적인 공중합체에는, 예를 들어 비닐-코-노나플루오로헥실 실세스퀴옥산, 비닐-코-글리시독실프로필 실세스퀴옥산, 비닐-코-페닐 실세스퀴옥산, 비닐-코-메틸 실세스퀴옥산, 비닐-코에틸 실세스퀴옥산 및 비닐-코-하이드로 실세스퀴옥산이 포함되며; 이를 각각은 바람직하게는 말단-캡핑될 수 있다.

[0041] 에틸렌계 불포화기가 아닌 R2 기를 갖는 실세스퀴옥산 반응물질 또는 중합된 단위를 포함시키는 것을 사용하여, R2 기의 선택에 따라 소정 특성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, R2가 방향족 기, 예컨대 페닐을 포함하는 경우, 열 안정성이 (비닐트라이메톡시실란의 단일중합체에 비하여) 개선될 수 있다. R2가 반응성 기, 예컨대 에폭시를 포함하는 경우, (비닐트라이메톡시실란의 단일중합체에 비하여) 개선된 경도가 얻어질 수 있다. 또한, R2가 플루오로알킬 기를 포함하는 경우, 소수성이 개선될 수 있다.

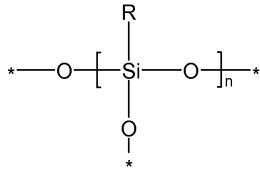
[0042] 일부 실시 형태에서, 코어 또는 외층의 실세스퀴옥산 중합체는 하기 화학식을 갖는 3차원 분지형 네트워크를 특징으로 할 수 있다:



[0043]

[0044] 상기 식에서, R2는 에틸렌계 불포화기가 결여된 유기 기이고, *에서 산소 원자는 3차원 분지형 네트워크 내의 다른 Si 원자에 결합된다. 경화성 실세스퀴옥산 중합체의 일부 실시 형태에서, R2는 반응물질 $X-Y-Si(R^1)_3$ 으로부터 유도되는 화학식 Y-X를 갖는다. 따라서, Y는, 상기 기재된 바와 같이, 표시된 공유 결합 또는 2가 유기 연결 기이다. 추가로, X는 상기 기재된 바와 같다. 중합된 단위의 개수, m은 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 이상이다. 일부 실시 형태에서, m은 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 또는 50 이상이다. 일부 실시 형태에서, m은 500, 450, 400, 350, 300, 250 또는 200 이하이다.

[0045] 다른 실시 형태에서, 코어 또는 외층의 실세스퀴옥산 중합체는 하기 화학식을 갖는 3차원 분지형 네트워크를 특징으로 할 수 있다:

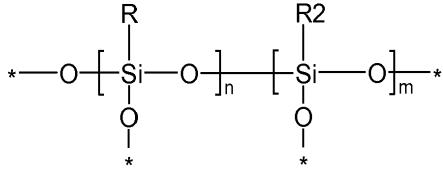


[0046]

상기 식에서, R은 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 유기 기이고, *에서 산소 원자는 3차원 분지형 네트워크 내의 다른 Si 원자에 결합된다. 경화성 실세스퀴옥산 중합체의 일부 실시 형태에서, R은 반응물질 Z-Y-Si(R¹)₃으로부터 유도되는 화학식 Y-Z를 갖는다. 따라서, Y는, 상기 기재된 바와 같이, 표시된 공유 결합 또는 2가 유기 연결 기이다. 추가로, Z는 상기 기재된 바와 같다. 중합된 단위의 개수, n은 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 이상이다. 일부 실시 형태에서, n은 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 또는 50 이상이다. 일부 실시 형태에서, n은 500, 450, 400, 350, 300, 250 또는 200 이하이다.

[0048]

또 다른 실시 형태에서, 코어 또는 외층의 실세스퀴옥산 중합체는 하기 화학식을 갖는 3차원 분지형 네트워크를 특징으로 할 수 있다:



[0049]

상기 식에서, R 및 R2는 상기 기재된 바와 같은 유기 기이고, *에서 산소 원자는 3차원 분지형 네트워크 내의 다른 Si 원자에 결합되고, n은 2 이상이고, m은 1 이상이다.

[0051]

가수분해 후, 남아 있는 가수분해된 기 (예를 들어, -OH)는 바람직하게는 말단-캡핑제와 추가로 반응하여 가수분해된 기 (예를 들어, -OH)가 -OSi(R³)₃으로 전환되게 한다. 도 1b에 도시되지 않았지만, 제1 실세스퀴옥산 중합체 코어의 남아 있는 가수분해된 기 (예를 들어, -OH)는 또한 말단-캡핑제와 추가로 반응하여 가수분해된 기 (예를 들어, -OH)가 -OSi(R³)₃으로 전환되게 할 수 있다. 실세스퀴옥산 중합체는 말단-캡핑 후에 화학식 -Si(R³)₃을 갖는 말단 기를 포함한다.

[0052]

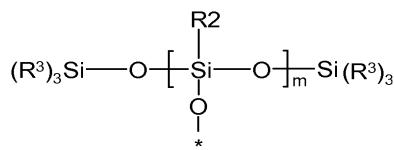
말단-캡핑으로 인하여, 경화성 SSQ 코어/외층 중합체는 -OH 기를 거의 또는 전혀 포함하지 않을 수 있다. 일부 실시 형태에서, -OH 기는 경화성 SSQ 코어/외층 중합체의 5, 4, 3, 2, 1 또는 0.5 중량% 이하의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 경화성 SSQ 코어/외층 중합체에는 -OH 기가 부재한다. 다양한 알콕시 실란 말단-캡핑제가 알려져 있다. 일부 실시 형태에서, 말단-캡핑제는 일반 구조식 R⁵OSi(R³)₃ 또는 O[Si(R³)₃]₂이고, 이 때 R⁵는 상기 기재된 바와 같은 가수분해성 기이고, R³은 독립적으로 비가수분해성 기이다. 따라서, 일부 실시 형태에서 R³은 일반적으로 규소 원자에 직접 결합된 산소 원자 또는 할로겐이 결여되어 있다. R³은 독립적으로 할로겐 치환체 (예를 들어, 클로로, 브로모, 플루오로)를 선택적으로 포함하는 알킬, 아릴 (예를 들어, 페닐), 아르알킬 또는 알크아릴이다. 선택적으로 치환된 알킬기는 직쇄, 분지형 또는 환형 구조를 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, R³은 할로겐 치환체를 선택적으로 포함하는 C₁-C₁₂ 또는 C₁-C₄ 알킬이다. R³은 선택적으로 (예를 들어, 인접한) 산소, 질소, 황, 또는 규소 치환체를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, R³은 열적으로 덜 안정할 수 있는 산소 또는 질소 치환체를 포함하지 않는다.

[0053] 예시적인 말단-캡핑제 및 생성된 R^3 기의 비체한적인 목록은 다음과 같다:

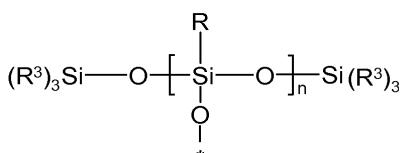
말단-캡핑제	R^3
n-부틸다이메틸메톡시실란	n-부틸다이메틸
t-부틸다이페닐메톡시실란	t-부틸다이페닐
3-클로로아이소부틸다이메틸메톡시실란	3-클로로아이소부틸다이메틸
페닐다이메틸에톡시실란	페닐다이메틸
n-프로필다이메틸메톡시실란	n-프로필다이메틸
트라이에틸에톡시실란	트라이에틸
트라이메틸메톡시실란	트라이메틸
트라이페닐에톡시실란	트라이페닐
n-옥틸다이메틸메톡시실란	n-옥틸다이메틸
헥사메틸다이실록산	트라이메틸
헥사에틸다이실록산	트라이에틸
1,1,1,3,3,3-헥사페닐다이실록산	트라이페닐
1,1,1,3,3,3-헥사키스(4-(다이메틸아미노)페닐)다이실록산	트라이-[4-(다이메틸아미노)페닐]
1,1,1,3,3,3-헥사키스(3-플루오로벤질)다이실록산	트라이-(3-플루오로벤질)

[0054]

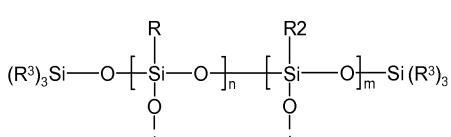
[0055] 실세스퀴옥산 중합체가 말단-캡핑제와 추가로 반응하여 가수분해된 기, 예를 들어, $-OH$ 를 $-OSi(R^3)_3$ 으로 전환되게 하는 경우, 코어 또는 외층의 실세스퀴옥산 중합체는 하기 화학식을 갖는 3차원 분지형 네트워크를 포함한다:



(상기 식에서, m 은 2 이상이다)



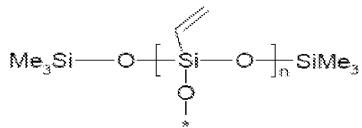
(상기 식에서, n 은 2 이상이다)



(상기 식에서, n 은 2 이상이고, m 은 1 이상이다)

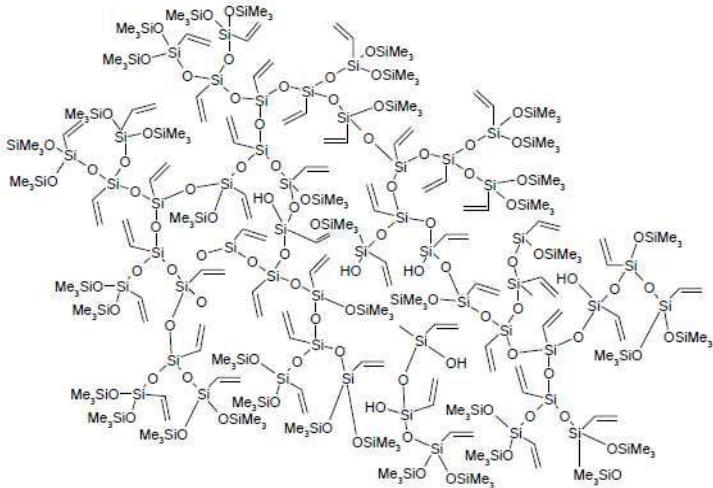
[0059] 상기 식에서, *에서 산소 원자는 3차원 분지형 네트워크 내의 다른 Si 원자에 결합되고, R 및 R₂는 상기 기재된 바와 같다.

[0060] 하나의 명명 규칙에서, 말단-캡핑제로부터 유도된 R^3 기는 중합체의 명칭 내에 포함된다. 예를 들어, 에톡시트라이메틸실란으로 말단-캡핑된 폴리(비닐실세스퀴옥산)은 "트라이메틸 실릴 폴리(비닐실세스퀴옥산)"으로 명명될 수 있고, 하기 일반 화학식을 갖는다:



[0061]

상기 식에서, *에서 산소 원자는 3차원 분지형 네트워크 내의 다른 Si 원자에 결합된다. 그러한 3차원 분지형 네트워크 구조는 다음과 같이 나타난다:



[0063]

코어 및/또는 외층으로서 사용하기에 적합한 다양한 말단-캡핑된 경화성 실세스퀴옥산 중합체 (즉, 단일중합체 및 공중합체)가 2013년 12월 9일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/913,568호 및 2014년 6월 20일자로 출원된 미국 가특허 출원 제62/014735호에 기재되어 있고, 이들은 본 명세서에서 참고로 포함된다.

[0065]

SSQ 코어/외층 중합체 (즉, 코어 및 외층 둘 모두를 포함함)는 둘 이상의 에틸렌계 불포화 기를 포함한다. 따라서, n은 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 이상이다. n 및 m 단위를 포함하는 공중합체의 경우, m은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 이상이다. 일부 실시 형태에서, n, m 또는 n+m은 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 또는 50 이상이다. 일부 실시 형태에서, n 또는 m은 500, 450, 400, 350, 300, 250 또는 200 이하이다. 따라서, n+m은 1000 이하의 범위일 수 있다.

[0066]

코어 또는 외층의 실세스퀴옥산 중합체가 하나 이상의 반응물질로부터 제조되며, 이때 모든 반응물질이 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 경우, 반복 단위의 전체 (즉, 100 몰%)는 에틸렌계 불포화 기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 코어, 외층 또는 SSQ 코어/외층 중합체의 n 및 m은 중합체가 에틸렌계 불포화 기(들) R을 포함하는 반복 단위를 25, 30, 35, 40, 45, 50 몰% 이상 포함하도록 선택된다. 일부 실시 형태에서, n 및 m은 코어, 외층 또는 SSQ 코어/외층 중합체가 에틸렌계 불포화 기(들) R을 포함하는 반복 단위를 50, 55, 60, 65, 70, 75 몰% 이상 포함하도록 선택된다. 일부 실시 형태에서, n 및 m은 코어, 외층 또는 SSQ 코어/외층 중합체가 에틸렌계 불포화 기(들) R을 포함하는 반복 단위를 95, 90, 85, 80 몰% 이하 포함하도록 선택된다.

[0067]

둘 이상의 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 SSQ 코어/외층 중합체는 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 다른 성분을 가교결합시키기 위해 사용될 수 있다. 외층에서 더 높은 농도의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 SSQ 코어/외층 중합체는 단일중합, 다시 말해서 자가-중합될 수 있다. 또한, 코어에서 더 높은 농도의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 SSQ 코어/외층 중합체는 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 다른 성분을 가교결합시키기 위해 사용될 수 있고, 코어가 외층에 비해 충분히 많은 질량을 갖는 경우 자가-중합될 수 있다.

[0068]

본 명세서에 기재된 SSQ 코어/외층 중합체는 SSQ 코어/외층 중합체를 화학 방사선에 노출시킴으로써 경화될 수 있다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 경화성 SSQ 코어/외층 중합체는 광개시제와 조합되어 UV 경화될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화는 코팅을 충분한 지속 비점착성(non-tacky to the touch)이 되도록 하기에 효과적인 시간 동안 발생한다. 그러나, 다른 실시 형태에서, 코어는 경화되어 굳지만, 외층은 여전히 점착성일 수 있다.

[0069]

적합한 광개시제는 다양한 자유-라디칼 광개시제를 포함한다. 자유-라디칼 발생 광개시제에는 노리시(Norrish) 타입 I 유형의 반응이 포함되며, 이는 알파 분열 유형 개시제(alpha cleavage type initiator)로서 통상적으로 지칭된다. 노리시 타입 I 반응은 알데하이드와 케톤의 광화학 분열을 특징으로 할 수 있다. 노리시 타입 I 유

형 분열을 할 수 있는 다양한 아릴 케톤 및 아릴 알데하이드 기는 공지되어 있는데, 이들 중 몇몇은 미국 특허 제5,506,279호 (가담(Gaddam) 등)에 기재되어 있다. 또한, 자유-라디칼 발생 광개시제는 노리시 타입 II 유형 반응일 수 있으며, 이는 수소 추출 유형 개시제(hydrogen abstraction type initiator)로서 통상적으로 지칭된다. 노리시 타입 II 분열을 할 수 있는 다양한 기가 또한 공지되어 있는데, 이들 중 몇몇은 미국 특허 제5,773,485호 (가담 등)에 기재되어 있다.

[0070] 예시적인 자유-라디칼 광개시제에는 치환된 아세토페논, 예컨대 상표명 이르가큐어(IRGACURE) 651 또는 에사큐어(ESACURE) KB-1 광개시제 (미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 사토머 컴파니(Sartomer Co.))로 입수 가능한 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논 광개시제; 벤조페논, 4-메틸벤조페논, 벤조일 벤조에이트, 페닐아세토페논, 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논, 알파,알파-다이에톡시아세토페논, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤 (미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.)으로부터 상표명 이르가큐어 184로 입수 가능함), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 비스-(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸펜틸 포스핀 옥사이드, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 (바스프 코포레이션으로부터 상표명 다로큐어(DAROCURE) 1173으로 입수 가능함), 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐포스핀 옥사이드 및 이들의 조합 (예를 들어, 바스프 코포레이션으로부터 상표명 다로큐어 4265로 입수 가능함, 50:50 중량비의 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐포스핀 옥사이드와 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 혼합물)이 포함된다.

[0071] 광개시제는 코팅 조성물 내의 경화성 재료의 총 중량을 기준으로 전형적으로 0.01 중량 퍼센트(중량%) 이상의 양으로 코팅 조성물에 존재한다. 광개시제는 코팅 조성물 내의 경화성 재료의 총 중량을 기준으로 전형적으로 10 중량% 이하의 양으로 코팅 조성물에 존재한다.

[0072] 놀랍게도, 비닐 및 알케닐 기를 포함하는 SSQ 코어/외층 중합체는 광경화에 의해 자유-라디칼 중합되는 것으로 확인되었다.

[0073] 본 명세서에 기재된 바와 같이, 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 경화성 실세스퀴옥산 중합체는 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 가교결합하는 데 이용될 수 있다. 놀랍게도, 비닐 및 알케닐 기를 포함하는 실세스퀴옥산 중합체는 (예를 들어, 실온, 즉 25°C에서) 광경화에 의해 자유-라디칼 중합되는 것으로 확인되었다.

[0074] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 경화성 실세스퀴옥산 중합체는 비닐 또는 (메트)아크릴레이트 작용성 실록산, 예컨대 폴리다이메틸실록산 재료를 가교결합하는 데 이용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리다이메틸실록산은 비닐 또는 (메트)아크릴레이트 말단화되고, 일반 화학식 R-L-[Si(CH₃)₂O]_nSi(CH₃)₂-L-R을 갖는데, 여기서 n은 반복 단량체 [SiO(CH₃)₂] 단위의 개수이고, L은 2가 (예를 들어, C₁-C₄) 알킬렌) 연결 기이고, R은 비닐 또는 (메트)아크릴레이트이다. 대안적으로, 폴리다이메틸실록산은 젤레스트(Gelest)로부터 상표명 "VMS-T11"로 입수 가능한 비닐메틸 실록산 단일중합체의 경우에서와 같이 골격 내에 비닐 기를 포함할 수 있다. 골격 내에 다른 실록산 단위를 포함하고/하거나, 다른 말단 기를 포함하고/하거나, 상이한 구조를 갖는 다양한 다른 비닐 또는 (메트)아크릴레이트 작용성 폴리다이메틸실록산이 알려져 있다.

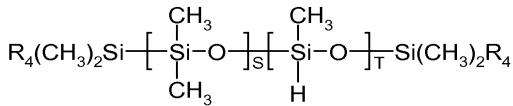
[0075] 그러한 비닐 또는 (메트)아크릴레이트 작용성 실록산의 분자량 (M_w)은 전형적으로 약 200 내지 약 200,000 g/mol의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 분자량은 약 100,000 또는 50,000 g/mol 이하이다. 일부 실시 형태에서, 분자량은 약 20,000, 15,000, 10,000 또는 5,000 g/mol 이하이다. 작용성 실록산의 비닐 또는 (메트)아크릴레이트의 중량%는 전형적으로 0.02, 0.03, 0.04 또는 0.05 중량% 이상으로부터 약 10, 15, 20, 25 또는 30 중량%에까지 이르는 범위이다. 일부 실시 형태에서, 비닐 또는 (메트)아크릴레이트의 중량%는 1 또는 0.5 중량% 미만이다.

[0076] 본 명세서에 기재된 바와 같이, 경화성 SSQ 코어/외층 중합체는 하이드로실릴화 촉매 및 선택적으로 폴리하이드로실록산 가교결합제와 조합되고, 경화성 코팅을 가열함으로써 열적으로 경화될 수 있다.

[0077] 다양한 하이드로실릴화 촉매가 알려져 있다. 예를 들어, 많은 특허들이 코발트, 로듐 또는 백금의 다양한 착물을 규소 결합된 수소를 함유하는 화합물과 지방족 불포화체를 함유하는 화합물 사이의 열-활성화 부가 반응을 촉진하기 위한 촉매로서 사용하는 것을 기재한다. 미국 특허 제4,530,879호; 제4,510,094호; 제4,600,484호; 제5,145,886호; 및 유럽 특허 EP 0398701호에 기재된 바와 같은 다양한 백금 촉매가 알려져 있으며, 이들 특허는 본 명세서에 참고로 포함된다. 일 실시 형태에서, 촉매는 미국 특허 제3,775,452호에 기재된 바와 같은 백금 및 불포화 실란 또는 실록산을 포함하는 착물이며; 이 특허는 본 명세서에 참고로 포함된다. 이러한 유형의

하나의 예시적인 촉매는 비스(1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산) 백금이다.

[0078] 다양한 하이드로실록산 가교결합제가 알려져 있다. 하이드로실록산 가교결합제는 하기의 일반 화학식을 갖는다:



[0079]

[0080] 상기 식에서, T는 0, 1, 2일 수 있으며, 전형적으로 300 미만이고;

[0081] S는 0, 1 또는 2일 수 있으며, 전형적으로 500 미만이고;

[0082] R₄는 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이며, 더 전형적으로는 H, 메틸 또는 에틸이되;

[0083] 단, T가 0인 경우, 하나 이상의 R₄는 수소이다.

[0084] 그러한 경화성 SSQ 코어/외층 중합체는 코팅에 경도를 부여할 수 있는 나노입자와 조합될 수 있다. 본 발명의 적합한 나노입자는 무기 산화물을 포함한다. 예시적인 나노입자에는 비금속의 산화물, 금속의 산화물, 또는 이들의 조합이 포함될 수 있다. 비금속의 산화물에는, 예를 들어 규소 또는 게르마늄의 산화물이 포함된다. 금속의 산화물에는, 예를 들어 철, 티타늄, 세륨, 알루미늄, 지르코늄, 바나듐, 아연, 안티몬 및 주석의 산화물이 포함된다. 금속 및 비금속 산화물의 조합에는 알루미늄과 규소의 산화물이 포함된다.

[0085] 나노입자는 평균 입자 크기가 100 나노미터 (nm) 이하, 75 나노미터 이하, 50 나노미터 이하, 25 나노미터 이하, 20 나노미터 이하, 15 나노미터 이하 또는 10 나노미터 이하일 수 있다. 나노입자는 평균 입자 크기가 1 나노미터 이상, 5 나노미터 이상, 15 나노미터 이상, 20 나노미터 이상, 25 나노미터 이상, 50 나노미터 이상 또는 75 나노미터 이상일 수 있다.

[0086] 다양한 나노입자가 구매가능하다. 나노입자의 상업적 공급처는 미국 매사추세츠주 애쉬랜드 소재의 니아콜 컴퍼니(Nyacol Co.), 솔베이-로디아(Solvay-Rhodia) (프랑스 리옹 소재), 및 미국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 컴퍼니(Nalco Co.)로부터 입수가능하다. 나노입자는 또한 본 기술 분야에 알려진 기법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 지르코니아 나노입자는, 예를 들어 국제특허 공개 WO 2009/085926호 (콜브(Kolb) 등)에 기재된 바와 같이, 열수 기술(hydrothermal technology)을 사용하여 제조될 수 있다. 또한, 적합한 지르코니아 나노입자는, 예를 들어 미국 특허 제7,241,437호 (데이빗슨(Davidson) 등)에 기재된 것이다.

[0087] 일부 실시 형태에서, 나노입자는 콜로이드성 분산물의 형태일 수 있다. 극성 용매 중의 콜로이드성 실리카 나노입자가 특히 바람직하다. 아이소프로판올과 같은 극성 용매 중의 실리카 줄이 일본 도쿄 지요다쿠 소재의 닛산 케미칼 인더스트리즈, 리미티드(Nissan Chemical Industries, Ltd.)로부터 상표명 오르가노실리카졸(ORGANSILICASOL) IPA-ST-ZL, 오르가노실리카졸 IPA-ST-L 및 오르가노실리카졸 IPA-ST로 구매가능하다.

[0088] 바람직하게는, 나노입자는 본 발명의 경화성 코팅 조성물 중에 분산된다. 사용된다면, 나노입자는 경화성 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 5 중량% 이상의 양으로 조성물에 존재한다. 사용된다면, 나노입자는 경화성 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 80 중량% 이하 또는 50 중량% 이하의 양으로 조성물에 존재한다. 나노 입자의 입자 크기 및 첨가되는 나노 입자의 양에 따라, 일부 조성물은 탁할(hazy) 수 있다. 예를 들어, 10 나노미터 나노입자를 50 중량% 초과하여 포함하는 조성물은 탁할 수 있지만, 그러한 조성물은 일부 응용에 유용할 수 있다.

[0089] 경화성 SSQ 코어/외층 중합체, 광개시제 및 선택적으로 나노입자를 포함하는 코팅 조성물은 또한 필요하다면 선택적인 유기 용매를 포함할 수 있다. 코팅 조성물에 유용한 용매는 화합물이 원하는 수준으로 가용성인 것들을 포함한다. 전형적으로, 그러한 유기 용매는 극성 용매이다. 예시적인 유용한 극성 용매에는 에탄올, 아이소프로판올, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 다이메틸포름아미드 및 테트라하이드로푸란, 헵탄, 헥산, 옥탄, 톨루엔이 포함되지만, 이에 제한되지 않는다. 이를 용매는 단독으로 또는 이들의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0090] 임의의 양의 선택적인 유기 용매가 사용될 수 있다. 예를 들어, 경화성 코팅 조성물은 최대 50 중량% 또는 심지어 더 많은 유기 용매를 포함할 수 있다. 용매는 코팅 조성물에 원하는 점도를 제공하도록 첨가될 수 있다.

일부 실시 형태에서, 무용매 또는 단지 낮은 수준 (예를 들어, 10 중량% 이하)의 유기 용매가 경화성 코팅 조성물에 사용된다.

[0091] 코팅 조성물은 전형적으로 도포 조건 및 방법에 적절한 점도를 갖는 (예를 들어, 단지 경화성 SSQ 코어/외층 중합체 및 광개시제의) 균질 혼합물이다. 예를 들어, 브러시 또는 롤러 코팅하고자 하는 물질은 딥 코팅(dip coating) 조성물보다 더 높은 점도를 갖는 것이 바람직할 가능성이 높을 것이다. 전형적으로, 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상의 SSQ 코어/외층 중합체를 포함한다. 코팅 조성물은 종종 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이하의 SSQ 코어/외층 중합체를 포함한다.

[0092] 본 발명의 조성물을 도포하기 위하여 매우 다양한 코팅 방법, 예컨대 브러싱, 분무, 딥핑, 롤링, 퍼바르기 등이 사용될 수 있다. 다른 코팅 방법이 또한 사용될 수 있는데, 특히 용매가 코팅 조성물 내에 포함되지 않는 경우에 그려하다. 그러한 방법은, 예를 들어 나이프 코팅, 그라비어 코팅, 다이 코팅 및 압출 코팅을 포함한다.

[0093] 본 명세서에 기재된 경화성 코팅 조성물은 연속하는 또는 패턴화된 층에 도포될 수 있다. 그러한 층은 기재(substrate)의 적어도 한쪽 표면의 적어도 일부분 상에 배치될 수 있다. 경화성 조성물이 유기 용매를 포함하는 경우, 코팅된 경화성 조성물은 경화성 조성물을 UV 경화시키기 전에 유기 용매가 경화성 조성물로부터 증발되게 하는 조건에 노출될 수 있다. 그러한 조건은, 예를 들어 조성물을 실온 또는 승온 (예를 들어, 60°C 내지 70°C)에 노출시키는 것을 포함한다.

[0094] 코팅이 그 위에 배치될 수 있는 기재는 매우 다양한 경성 또는 가요성 재료들 중 임의의 것일 수 있다. 유용한 기재는 세라믹, 유리를 비롯한 실리카질 기재, 금속, 천연석 및 인조석, 및 열가소성 물질 및 열경화성 물질을 비롯한 중합체 재료를 포함한다. 적합한 재료는, 예를 들어 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌, 스티렌 공중합체, 예컨대 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함한다.

[0095] 본 명세서에 기재된 조성물은 보호 코팅, 예컨대 다양한 최종 용도 및 물품을 위한 내후성 실세스퀴옥산 유리 코팅 또는 하드 코팅을 제조하는 데 적합하다. 예를 들어, 그러한 코팅은 다양한 폴리카르보네이트 렌즈 및 폴리에스테르 필름 - 이들은 광학 투명도, 내구성, 소수성 등과 같은 추가 특성을 필요로 함 -, 또는 온도, 방사선, 또는 수분의 사용이 필름의 열화(degradation)를 야기할 수 있는 임의의 다른 응용을 위한 스크래치-방지 및 마모-방지 코팅으로서 사용될 수 있다.

[0096] 일부 실시 형태에서, 경화 후의 연필 경도는 적어도 3B, B, HB, H, 2H, 또는 3H이다. 일부 실시 형태에서, 연필 경도는 6H, 5H, 또는 4H 이하이다.

재료

[0098] 달리 언급되지 않는다면, 실시예 및 본 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다. 달리 언급되지 않는다면, 모든 화학 물질은 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)와 같은 화학물질 공급처로부터 입수하였거나 또는 그로부터 입수 가능하다.

명칭	설명	공급처
	에톡시트라이메틸실란	미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 젤레스트, 인크.
	글리시도시프로필트라이에톡시실란	
	메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란	
	메틸트라이에톡시실란	
	메틸트라이에톡시실란	
	페닐트라이에톡시실란	
	트라이비닐메톡시실란	
	비닐다이메틸메톡시실란	
	비닐트라이에톡시실란	
"이로가큐어 184"	1-하이드록시-사이클로헥실-페닐케톤	미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션
IRG 651 또는 KB-1	2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온 광개시제	미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션 또는 미국 펜실베이니아주 콘쇼호켄 소재의 람베르티 유에스에이, 인크.(Lamberti USA, Inc.)
IOA	아이소옥틸 아크릴레이트	
IPA	2-프로판올	미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-
MEK	메틸 에틸 케톤	알드리치 캐미칼 컴퍼니
타르타르산	2,3-다이하이드록시부탄이산	
헵탄	선형 및 분지형 헵탄의 혼합물	
"3SAB PET"	2-밀 (mil) (0.058 밀리미터 (mm)) 두께의 폴리에스테르 테레프탈레이트 (PET) 필름으로, 이는 실리콘 코팅의 접착력을 개선하기 위하여 일면이 화학적으로 처리되거나 프라이밍되며(primed), 상표명 "호스타판(HOSTAPHAN) 3SAB"로 구매 가능함	미국 사우스캐롤라이나주 그리어 소재의 미쓰비시 폴리에스테르 필름(Mitsubishi Polyester Film)

[0099]

연필 경도에 대한 방법

[0100]

ASTM D3363-05(2011)e2 "연필 시험에 의한 필름 경도에 대한 표준 시험 방법"(미국 펜실베이니아주 웨스트 콘쇼호肯 소재의 ASTM 인터내셔널(ASTM International)로부터 입수 가능함)을 사용하여 하기에 기재된 실시예 및 비교예에 따라 제조된 경화된 필름의 경도를 확인하였다. 이 연구에 사용된 장치는 엘코미터(ELCOMETER) 3086 스크래치 보이(Scratch Boy)(미국 미시간주 소재의 엘코미터 인스트루먼츠 리미티드(Elcometer Instruments Limited)로부터 입수됨)였다. 지정된 경도 등급 (즉, 가장 연한 등급으로부터 가장 단단한 등급의 연필 쪽으로, 9B, 8B, 7B, 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H, 9H)의 연필을 이동시킴으로써 연필 경도를 측정하고, 이후에 현미경 하에서 표면을 관찰하여 표면이 스크래칭되었는지를 확인하였다. 샘플의 표면을 현미경적으로 스크래칭하지 않은 가장 단단한 연필에 상응하는 경도 값을 샘플에 지정하였다.

[0102]

실시예 1 (EX-1): SSQ 코어/외층 중합체의 제조

[0103]

메틸트라이에톡시실란 (100 g/0.56 몰), 탈이온수 (70 g) 및 타르타르산 (0.25 g)을 응축기가 장착된 500 mL 동근 바닥 플라스크 중에서 실온에서 함께 혼합하였다. 이 혼합물을 1시간 동안 70°C에서 교반한 후 비닐트라이에톡시실란 (10 g/0.052 몰)을 첨가하고 연이어 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 에톡시트라이메틸실란 (20 g/0.17 몰) 말단-캡핑제를 첨가하고, 생성된 혼합물을 1시간 동안 70°C에서 교반한 후 감압 하에 용매 (물/에탄올 혼합물)를 증발시켰다. 이어서, 생성된 접성 액체를 MEK (100 mL)에 용해시키고, 탈이온수 (100 mL)로 3회 세척하였다. 이어서, MEK를 감압 하에 증발시켜 접성 액체로서 EX-1의 SSQ 코어/외층 중합체를 수득하였다.

[0104]

실시예 2 내지 실시예 10 (EX-2 내지 EX-10)

[0105] 표 1에 열거된 재료 및 양을 사용하는 것을 제외하고는, EX-2 내지 EX-10의 SSQ 코어/외층 중합체 각각을 실시 예 1의 절차에 따라 제조하였다.

[표 1]

실시예	코어-반응물질 (g/mol 단위의 양)	외층-반응물질 (g/mol 단위의 양)	물 (g/mol 단위의 양)	타르타로산 (g/mol 단위의 양)
EX-2	메틸트라이에톡시실란 (100/0.56)	비닐트라이에톡시실란 (50/0.26)	100/5.55	0.25/0.0016
EX-3	메틸트라이에톡시실란 (100/0.56)	비닐트라이에톡시실란 (100/0.52)	130/7.22	0.25/0.0016
EX-4	페닐트라이에톡시실란 (100/0.50)	비닐트라이에톡시실란 (10/0.052)	70/3.88	0.25/0.0016
EX-5	페닐트라이에톡시실란 (100/0.50)	비닐트라이에톡시실란 (50/0.26)	100/5.55	0.25/0.0016
EX-6	페닐트라이에톡시실란 (100/0.50)	비닐트라이에톡시실란 (100/0.52)	130/7.22	0.25/0.0016
EX-7	글리시독시프로필- 트라이에톡시실란 (50/0.18)	비닐트라이에톡시실란 (50/0.026)	30/1.66	0.25/0.0016
EX-8	글리시독시프로필- 트라이에톡시실란 (50/0.18)	비닐트라이에톡시실란 (50/0.26)	70/3.88	0.25/0.0016
EX-9	메틸트라이에톡시실란 (100/0.56)	메타크릴옥시프로필- 트라이에톡시실란 (50/0.20)	70/3.88	0.25/0.0016
EX-10	메틸트라이에톡시실란 (100/0.56)	메타크릴옥시프로필- 트라이에톡시실란 (50/0.20)	130/7.22	0.25/0.0016

[0107]

[0108] EX-1 내지 EX-10의 SSQ 코어/외층 중합체로부터 경화성 제형 및 경화된 필름의 제조.

[0109]

IPA/MEK 혼합물 (70/30 중량비) 100 g에 EX-1 (10 g)의 SSQ 코어/외층 중합체를 용해시키고 이어서 이르가큐어 184 (0.3 g)를 첨가하여 경화성 제형을 제조하였다. 이어서, #8 메이어 로드(Mayer Rod)를 사용하여, 경화성 제형을 2-밀 (0.058 밀리미터 (mm)) 두께의 3SAB PET 필름 상에 코팅하였다. 이어서, 경화성 제형으로 코팅된 PET 필름을, 12 미터/분의 웨브 속도로 샘플 위 5.3 cm에 위치된 D-전구(bulb)를 장착한 UV-챔버 (미국 메릴랜드주 케이더스버그 소재의 퓨전 유브이 시스템즈, 인크.(Fusion UV Systems, Inc.)로부터 상표명 "라이트 해머 (LIGHT HAMMER) 6"으로 입수됨)를 통과되게 함으로써 경화시켰다. 이 코팅을 UV-챔버 (1회 통과시 UV 선량: 1.0 J/cm²)를 통한 단일 통과로 경화시켜, 경화된 필름을 제공하였다.

[0110]

EX-2 내지 EX-10의 SSQ 중합체의 각각을 EX-1과 동일한 방식으로 경화성 제형으로 제화화하고, 3SAB PET 필름 상으로 코팅하고 경화시켰다.

[0111]

EX-1 내지 EX-10의 경화된 필름을 손으로 평가하였고, 이 필름은 지속 비점착성이므로 완전히 경화된 것으로 결정하였다. 생성된 필름 중 몇몇을 연필 경도에 대하여 평가하였다. 그 결과는 하기와 같다:

경화된 코팅	연필 경도
EX-4의 SSQ 코어/외층 중합체를 갖는 경화된 코팅	1H
EX-7의 SSQ 코어/외층 중합체를 갖는 경화된 코팅	1H
EX-9의 SSQ 코어/외층 중합체를 갖는 경화된 코팅	1H
EX-10의 SSQ 코어/외층 중합체를 갖는 경화된 코팅	1H

[0112]

비) 교예 A: SSQ 랜덤 공중합체, 경화성 제형 및 경화된 필름의 제조

[0114]

메틸트라이에톡시실란 (100 g), 비닐트라이에톡시실란 (100 g), 탈이온수 (130 g) 및 타르타르산 (0.25 g)을 응축기가 장착된 500 mL 등근 바닥 플라스크 중에서 실온에서 함께 혼합하였다. 이 혼합물을 2시간 동안 70°C에서 교반한 후 에톡시트라이메틸실란 (20 g)을 첨가하였다. 용매 (물/에탄올 혼합물)를 증발시켜 MEK (100 mL)에 용해된 점성 액체를 생성시켰고, 탈이온수 (100 mL)로 3회 세척하였다. 세척 후에, MEK를 감압 하에 증발시켜 점성 액체로서 CE-1의 SSQ 랜덤 공중합체를 수득하였다.

[0115]

EX-1의 SSQ 중합체에 대해 기재된 바와 동일한 방식으로, CE-1의 SSQ 랜덤 공중합체로부터 경화성 제형을 제조하고, 3SAB PET 필름 상으로 코팅하고, UV-챔버에 통과시켰다. 그러나, UV-챔버를 통한 단일 통과는 지속 점착성인 코팅을 제공하였고, 코팅이 비점착성이 되기까지 UV-챔버를 통한 총 4회의 통과가 필요하였다.

[0116]

비) 교예 B: SSQ 랜덤 공중합체, 경화성 제형 및 경화된 필름의 제조

[0117]

페닐트라이메톡시실란 (100 g), 비닐트라이에톡시실란 (100 g), 탈이온수 (130 g) 및 타르타르산 (0.25 g)을 응축기가 장착된 500 mL 등근 바닥 플라스크 중에서 실온에서 함께 혼합하였다. 이 혼합물을 2시간 동안 70°C에서 교반한 후 용매 (물/에탄올 혼합물)를 증발시켰다. 생성된 점성 액체를 MEK (100 mL)에 용해시키고, 탈이온수 (100 mL)로 3회 세척하였다. 세척 후에, MEK를 감압 하에 증발시켜 점성 액체로서 CE-2의 SSQ 랜덤 공중합체를 수득하였다.

[0118]

EX-1의 SSQ 중합체에 대해 기재된 바와 동일한 방식으로, CE-2의 SSQ 랜덤 공중합체로부터 경화성 제형을 제조하고, 3SAB PET 필름 상으로 코팅하고, UV-챔버에 통과시켰다. 그러나, UV-챔버를 통한 단일 통과는 지속 점착성인 코팅을 제공하였고, 코팅이 비점착성이 되기까지 UV-챔버를 통한 총 8회의 통과가 필요하였다.

[0119]

실시예 11 (EX-11): SSQ 코어/외층 중합체의 제조

[0120]

비닐트라이에톡시실란 (100 g/0.52 몰), 탈이온수 (70 g) 및 타르타르산 (0.25 g)을 응축기가 장착된 500 mL 등근 바닥 플라스크 중에서 실온에서 함께 혼합하였다. 이 혼합물을 1시간 동안 70°C에서 교반한 후 메틸트라이에톡시실란 (100 g/0.56 몰)을 첨가하고 연이어 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 에톡시트라이메틸실란 (20 g) 말단-캡핑제를 첨가하고, 생성된 혼합물을 1시간 동안 70°C에서 교반한 후 감압 하에 용매 (물/에탄올 혼합물)를 증발시켰다. 이어서, 생성된 점성 액체를 MEK (100 mL)에 용해시키고, 탈이온수 (100 mL)로 3회 세척하였다. 이어서, MEK를 감압 하에 증발시켜 점성 액체로서 EX-2의 SSQ 중합체를 수득하였다.

[0121]

EX-1의 SSQ 중합체에 대해 기재된 바와 동일한 방식으로, EX-11의 중합체를 경화성 제형으로 제형화하고, 3SAB PET 필름 상으로 코팅하고, UV-챔버에 통과시켰다. UV-챔버를 통한 총 7회의 통과 후, 코팅은 점착성으로 경화되었다 (1회 통과시 UV 선량: 1.0 J/cm²).

[0122]

실시예 12 및 실시예 13: 접착제 조성물에서 가교결합제로서 사용되는 실시예 1 및 실시예 11의 SSQ 중합체:

[0123]

유리 병에 95 g의 IOA, 5 g의 AA 및 0.04 g의 IRG651을 충전하였다. 단량체 혼합물을 30분 동안 21°C에서 교반하고, 5분 동안 질소로 퍼징한 후, 코팅 가능한 예비-접착제 중합체 시럽 (브룩필드(Brookfield) 점도: 100 내지 8000 cP)이 형성될 때까지 저 강도 자외선 UV A 광 (10 mW/cm² 미만; 출력은 주로 320 nm 내지 390 nm

사이이고, UV A 스펙트럼 영역에 있는 대략 350 nm 주변에서 피크 방출(peak emission)을 갖기 때문에 UV A로서 지칭됨)에 노출시켰다. 이는 마스터 배치를 형성하였고, 이로부터 10 g의 시럽을 더 작은 유리 병으로 옮겼다. 그러한 더 작은 유리 병에서, 하기를 추가로 첨가하였다: IRG651 0.016 g, 및 EX-1의 SSQ 코어/외층 중합체 0.04 g. 유리 병을 12시간 동안 고무 롤러 위에서 회전시켰다. 이어서, 중합체 시럽을 대략 3 밀 (76.2 마이크로미터) 두께로 실리콘 이형 라이너 T-10과 T-50 사이에서 코팅시키고, 750 mJ/cm²의 선량으로 UV-A 광에 의해 경화시켰다. 이어서, 이형 라이너 T-10을 제거하고, 접착제를 2 밀 (51 마이크로미터) 두께의 PET (미츠비시 3SAB) 라이너 상으로 적층하여, 테이프를 생성하였다.

[0124] EX-1의 SSQ 코어/외층 중합체 대신에 EX-11의 SSQ 코어/외층 중합체를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 13은 실시예 12와 동일하였다.

[0125] 하기 시험 방법에 따라 실시예 12 및 실시예 13의 테이프를 평가하였다.

시험 방법 1: 180° 박리 접착력

180° 박리 접착 시험을 수행하여 기재로부터 접착 테이프를 박리하는 데 필요한 힘을 평가하였고, 이 힘은 접착 테이프의 박리 강도를 나타낸다. 아이매스(IMASS) SP-200 슬립/박리 시험기(slip/peel tester)(미국 매사추세츠주 어코드 소재의 아이매스, 인크.(IMASS, Inc.)로부터 입수가능함)를 305 mm/분 (12 인치/분)의 박리 속도로 사용하여 180° 각도에서의 박리 접착 강도를 측정하였다. 샘플 테이프를 스테인레스 강 ("SS") 기재 패널 상에 적층하여 부착하였다. 기재 패널을 2-프로판올로 적신 티슈로 강한 손 압력을 사용하여 8 내지 10회 닦아냄으로써 시험 패널을 준비하였다. 용매로 적신 깨끗한 티슈를 사용하여 이러한 닦는 절차를 2회 더 반복하였다. 세정된 패널을 30분 동안 공기 건조되게 하였다. 접착 테이프를 약 1.3 cm × 20 cm (1/2 in × 8 in) 크기의 스트립으로 절단하고, 이를 스트립을 2.0 kg (4.5 lb) 고무 롤러로 2회 통과시켜 세정된 패널 상에 옮겼다. 준비된 샘플을, 시험 전에 상이한 숙성 기간 동안, 전형적으로 1시간 동안 23°C/50% 상대 습도 (RH)에서 저장하였다. 박리 강도 값은 3 내지 5회의 반복된 실험의 평균 결과였다. 달리 지시되지 않는 한, 접착제는 스테인레스 강으로부터 깨끗하게 제거할 수 있다.

시험 방법 2: 전단 유지력

전단 유지력 (또는 정적 전단 강도)을 1 kg 하중을 사용하여 23°C/50% RH에서 평가하였다. 박리 접착력 시험에 기재된 패널을 세정하고 테이프를 부착하는 방법을 사용하여, 0.5 인치 (1.27 cm) × 6 인치 (15.24 cm) 크기의 테이프 시험 샘플을 1.5 인치 (3.8 cm) × 2 인치 (5.1 cm) 스테인레스 강 ("SS") 패널에 부착하였다. 테이프를 1.27 cm × 2.54 cm (1/2 인치 × 1 인치)만큼 패널에 중첩시키고, 스트립을 접착제 면 상에서 접은 후, 다시 접었다. 두 번째 접을 때 후크(hook)를 걸고, 후크 위에 테이프를 스테이플링(stapling)함으로써 고정시켰다. 추(weight)를 후크에 부착하고, 패널을 23°C/50% RH 장소(room)에 걸어 두었다. 파괴까지의 시간을 분 단위로 기록하였다. 4,000분 후 어떠한 파괴도 관찰되지 않을 때, 시험을 중단시켰다.

[0130] 그 결과는 하기와 같았다:

실시 예	스테인레스 강에 대한 접착력, 180° 박리 접착력, 시험 방법 1, oz/in (N/dm)	전단 유지력, 시험 방법 3, 분
EX-12 - 실시 예 1의 SSQ 중합체 가교결합제	42 (46) 접착제 잔여물	1480 응집성 파괴
EX-13 - 실시 예 11의 SSQ 중합체 가교결합제	35	4000+

[0131]

EX-14 SSQ 코어/외층 중합체의 제조

아이소-옥틸트라이메톡시실란 (50 g), 탈이온수 (80 g) 및 타르타르산 (0.25 g)을 응축기가 장착된 500 mL 등근 바닥 플라스크 중에서 실온에서 함께 혼합하였다. 이 혼합물을 1시간 동안 70°C에서 교반한 후 비닐트라이메톡시실란 (단량체 1)(100 g)을 첨가한 후 연이어 1시간 동안 교반하고, 이어서 에톡시트라이메틸실란 (40 g)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 1시간 동안 70°C에서 교반한 후, 용매 (물/에탄올 혼합물)를 증발시켰다. 생성된 점성 액체를 메틸 에틸 케톤 (100 mL) 중에 용해시키고, 탈이온수 (100 mL)로 3회 세척하였다. 세척 후에, 메

틸 에틸 케톤을 감압 하에 증발시켜 점성 액체로서 SSQ 코어-외층 중합체 (SSQ-14)를 수득하였다.

[0134] 실시예 15

실시예 14의 SSQ 물질 (SSQ-14, 5 g), 및 미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 젤레스트, 인크.로부터 상표명 "DMS-V00"으로 입수 가능한 비닐 말단화된 폴리다이메틸실록산 (5 g)을 100 g의 헵탄/메틸에틸 케톤 혼합물 (50/50) 중에 용해시킨 후, 이르가큐어 184 (0.3 g)를 첨가하여 코팅 가능한 혼합물을 형성하였다. 이어서, #8 메이어 로드를 사용하여, 코팅 가능한 혼합물을 2 밀 (0.058 밀리미터(mm)) 두께의 3SAB PET 필름 상에 코팅하였다. 코팅된 필름을, 샘플 위 5.3 cm에 위치된 H-전구를 구비한 UV-챔버 (미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재의 퓨전 유브이 시스템즈, 인크.로부터 상표명 "라이트 해머 6"으로 입수됨)에 12 m/분으로 통과시켰다. 코팅은 지속 경화되었다.

[0136] 실시예 16 및 실시예 17

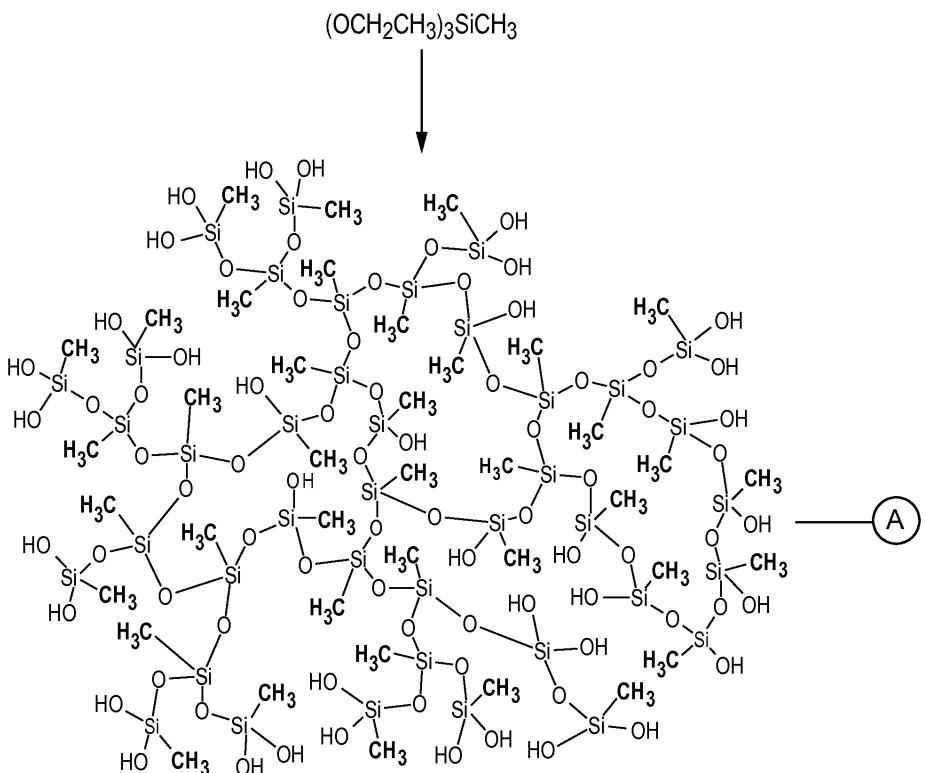
하기 표에 나타낸 재료의 종류 및 양을 사용하여, 실시예 15와 동일한 방식으로 실시예 16 및 실시예 17을 제조 및 경화시켰다. 이들 코팅은 또한 지속 경화되었다.

실시예 #	SSQ 재료 (g 단위의 양)	중합체 재료 (g 단위의 양)
16	Ex. 14 의 SSQ (2 g)	젤레스트, 인크.로부터 상표명 "DMS-V03"로 입수 가능한 폴리다이메틸실록산 (5 g)
17	Ex. 14 의 SSQ (2 g)	젤레스트, 인크.로부터 상표명 "VMS-T11"로 입수 가능한 비닐메틸실록산 (5 g)

[0138]

도면

도면 1a



도면 1b

