



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0017500
(43) 공개일자 2010년02월16일

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01) *C08G 77/58* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7024951

(22) 출원일자 2008년04월16일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년11월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/060422

(87) 국제공개번호 WO 2008/134241

국제공개일자 2008년11월06일

(30) 우선권주장

60/915,129 2007년05월01일 미국(US)

(71) 출원인

다우 코닝 코포레이션

미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 피오박스 994
웨스트 살즈버그 로드 2200

(72) 발명자

주 비즈홍

미국 미시간주 48640 미들랜드 매리에트 코트
1212

(74) 대리인

김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 나노물질-충전된 실리콘 조성물 및 강화 실리콘 수지 필름

(57) 요 약

본 발명은, 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 실리콘 수지, 탄소 나노물질, 및 유기 용매를 포함하는 나노물질-충전된 실리콘 조성물; 및 상기 실리콘 수지의 경화 생성물 및 상기 경화 생성물내 분산된 탄소 나노물질을 포함하는 강화 실리콘 수지 필름에 관한 것이다.

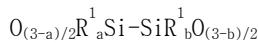
특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 하기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 실리콘 수지;
 (B) 탄소 나노물질; 및
 (C) 유기 용매

를 포함하는 나노물질-충전된 실리콘 조성물:

화학식 I



상기 식에서,

R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,

a는 0, 1 또는 2이고,

b는 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 수지가 1몰% 이상의 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

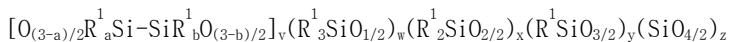
상기 실리콘 수지가 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체 이외의 다른 실록세인 단위체를 포함하는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 수지가 하기 화학식 II의 구조를 갖는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물:

화학식 II



상기 식에서,

R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고;

a는 0, 1, 또는 2이고;

b는 0, 1, 2 또는 3이고;

v는 0.01 내지 1이고;

w는 0 내지 0.84이고;

x는 0 내지 0.99이고;

y는 0 내지 0.99이고;

z는 0 내지 0.95이고;

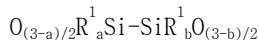
$v+w+x+y+z$ 는 1이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 수지가 하기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체 및 입자 형태의 실록세인 단위체를 포함하는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물:

화학식 I



상기 식에서,

R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,

a는 0, 1 또는 2이고,

b는 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 실리콘 수지가 10 내지 70몰%의 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 실리콘 수지가, 화학식 I의 다이실릴옥세인 및 입자 형태를 갖는 실록세인 이외의 다른 실록세인 단위체를 포함하는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 실리콘 수지가 1 내지 80몰%의 입자 형태를 갖는 실록세인 단위체를 포함하는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 입자가 0.001 내지 500 μm 의 메디안(median) 크기를 갖는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 입자가 실리카 입자, 실리콘 수지 입자, 실리콘 엘라스토머 입자, 및 금속 폴리실리케이트 입자 중에서 선택되는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

가교결합제 및 축합 축매 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노물질이, 탄소 나노입자, 섬유상 탄소 나노물질, 및 층상 탄소 나노물질 중 하나 이상으로부터 선택되는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노물질이 탄소 나노섬유를 포함하는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노물질이 산화된 탄소 나노물질인, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 15

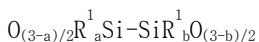
제 1 항에 있어서,

상기 성분 (B)의 농도가, 0.001 내지 50중량%인, 나노물질-충전된 실리콘 조성물.

청구항 16

하기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 하나 이상의 실리콘 수지의 경화 생성물; 및 상기 경화된 생성물에 분산된 탄소 나노물질을 포함하는, 강화 실리콘 수지 필름:

화학식 I



상기 식에서,

R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,

a는 0, 1 또는 2이고,

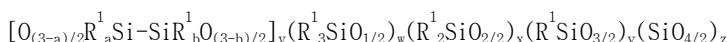
b는 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 실리콘 수지가 하기 화학식 II의 구조를 갖는, 강화 실리콘 수지 필름:

화학식 II



상기 식에서,

R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고;

a는 0, 1, 또는 2이고;

b는 0, 1, 2 또는 3이고;

v는 0.01 내지 1이고;

w는 0 내지 0.84이고;

x는 0 내지 0.99이고;

y는 0 내지 0.99이고;

z는 0 내지 0.95이고;

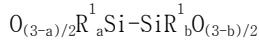
$v+w+x+y+z$ 는 1이다.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 실리콘 수지가 하기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체 및 입자 형태의 실록세인 단위체를 포함하는, 강화 실리콘 수지 필름:

화학식 I



상기 식에서,

R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,

a는 0, 1 또는 2이고,

b는 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 탄소 나노물질이, 탄소 나노입자, 섬유상 탄소 나노물질, 및 층상 탄소 나노물질 중 하나 이상으로부터 선택되는, 강화 실리콘 수지 필름.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

상기 탄소 나노물질이 탄소 나노섬유인, 강화 실리콘 수지 필름.

청구항 21

제 16 항에 있어서,

상기 탄소 나노물질의 농도가 0.001 내지 50중량%인, 강화 실리콘 수지 필름.

청구항 22

제 16 항에 있어서,

상기 필름에 매립된 섬유 강화제를 추가로 포함하는, 강화 실리콘 수지 필름.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

섬유 강화제가 유리 섬유를 포함하는, 강화 실리콘 수지 필름.

청구항 24

제 16 항에 있어서,

상기 필름의 두께가 5 내지 $500\mu m$ 인, 강화 실리콘 수지 필름.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노물질-충전된 실리콘 조성물, 보다 구체적으로 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 실리콘 수지, 탄소 나노물질 및 유기 용매를 포함하는 실리콘 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전술한 실리콘 수지의

경화 생성물 및 상기 경화된 생성물내 분산된 탄소 나노물질을 포함하는 강화 실리콘 수지 필름에 관한 것이다.

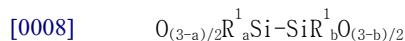
배경기술

- [0002] 본 출원은, 미국 특허법 제 35 U.S.C. § 119(e)조 규정에 의거하여, 2007년 5월 1일자로 출원된 미국 가출원 제 60/915,129 호를 우선권으로 주장한다. 미국 가출원 제 60/915,129 호는 본원에서 참조로 인용된다.
- [0003] 실리콘 수지는, 높은 열 안정성, 양호한 내습성, 우수한 가요성, 높은 산소 내성, 낮은 유전 상수, 및 높은 투명도를 비롯한 이들의 독특한 특성 조합으로 인해 다양한 용도에서 유용하다. 예를 들어, 실리콘 수지는 자동차, 전자 제품, 건설, 전기 제품, 및 우주 산업에서 보호용 또는 절연 코팅으로서 폭넓게 사용된다.
- [0004] 실리콘 수지 코팅은 다양한 기판의 보호, 절연 또는 결합을 위해 사용될 수 있지만, 자유 직립형(free standing) 실리콘 수지 필름은 낮은 인열강도, 높은 취성(brittleness), 낮은 유리 전이 온도, 및 높은 열 팽창 계수로 인하여 제한된 효용성을 갖는다. 따라서, 개선된 기계적 및 열적 특성을 갖는 자유 직립형 실리콘 수지가 요구되고 있다.

발명의 요약

- [0006] 본 발명은, (A) 하기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 실리콘 수지; (B) 탄소 나노물질; 및 (C) 유기 용매를 포함하는 나노물질-충전된 실리콘 조성물에 관한 것이다:

화학식 I



[0009] 상기 식에서,

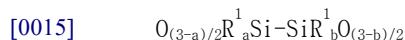
[0010] R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,

[0011] a는 0, 1 또는 2이고,

[0012] b는 0, 1, 2 또는 3이다.

[0013] 또한, 본 발명은 하기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 하나 이상의 실리콘 수지의 경화 생성물, 및 상기 경화 생성물내 분산된 탄소 나노물질을 포함하는, 강화 실리콘 수지 필름에 관한 것이다:

화학식 I



[0016] 상기 식에서,

[0017] R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,

[0018] a는 0, 1 또는 2이고,

[0019] b는 0, 1, 2 또는 3이다.

[0020] 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름은, 동일한 실리콘 조성물로부터 제조된 비-강화 실리콘 수지 필름에 비해, 낮은 열 팽창 계수, 높은 인장 강도 및 높은 모듈러스를 갖는다. 또한, 상기 강화 실리콘 수지 필름 및 비강화 실리콘 수지 필름은 상응할만한 유리 전이 온도를 갖지만, 강화 필름은 모듈러스 측면에서 유리 전이 온도에 해당하는 온도에서 보다 작은 변화를 나타낸다.

[0021] 본 발명에 따른 강화 실리콘 수지 필름은, 높은 열 안정성, 가요성, 기계적 강도 및 투명도를 갖는 필름을 요구하는 용도에서 유용하다. 예를 들어, 실리콘 수지 필름은 가요성 디스플레이, 태양 전지, 가요성 전자 기판, 터치 스크린, 방염 벽지, 및 내충격 창의 일체형 구성요소로서 사용될 수 있다. 또한, 상기 필름은 투명하거나 불투명한 전극을 위한 적당한 기판이다.

발명의 상세한 설명

- [0022] 본원에서 사용되는 "다이실릴옥세인 단위체"란, 하기 화학식 I의 오가노실리콘 단위체를 지칭한다:

화학식 I

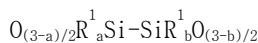


[0024] 상기 식에서, R^1 , a 및 b 는 하기에서 정의한다.

[0025] 또한, "화학식 I의 다이실리옥세인 단위체의 몰%"란, 실리콘 수지내 다이실릴옥세인 단위체 및 실록세인 단위체의 총 몰 수에 대한 상기 실리콘 수지내 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체의 몰 수에 대한 비를 100으로 나눈 값이다. 추가로, "입자 형태를 갖는 실록세인 단위체의 몰%"란, 실리콘 수지내 다이실릴옥세인 단위체 및 실록세인 단위체의 총 몰 수에 대한 상기 수지내 입자 형태를 갖는 실록세인 단위체의 몰 수의 비를 100으로 나눈 값이다.

[0026] 본 발명에 따른 나노물질-충전된 실리콘 조성물은, (A) 하기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 실리콘 수지; (B) 탄소 나노물질; 및 (C) 유기 용매를 포함한다:

[0027] 화학식 I



[0029] 상기 식에서,

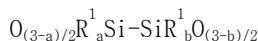
[0030] R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,

[0031] a 는 0, 1 또는 2이고,

[0032] b 는 0, 1, 2 또는 3이다.

[0033] 성분 (A)는 하나 이상의 하기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 실리콘 수지이다:

[0034] 화학식 I



[0036] 상기 식에서,

[0037] R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,

[0038] a 는 0, 1 또는 2이고,

[0039] b 는 0, 1, 2 또는 3이다.

[0040] R^1 로 표시된 하이드로카빌기는 전형적으로 1 내지 10의 탄소수, 다르게는 1 내지 6의 탄소수, 다르게는 1 내지 4의 탄소수를 갖는다. 3개 이상의 탄소수를 갖는 비-사이클릭 하이드로카빌기는 분지형 또는 비분지형 구조를 가질 수 있다. 하이드로카빌기의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 뷔틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-다이메틸에틸, 웬틸, 1-메틸뷰틸, 1-에틸프로필, 2-메틸뷰틸, 3-메틸뷰틸, 1,2-다이메틸프로필, 2,2-다이메틸프로필, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 및 데실; 사이클로알킬, 예를 들어, 사이클로웬틸, 사이클로헥실, 및 메틸사이클로헥실; 아릴, 예를 들어, 페닐 및 나프틸; 알크아릴, 예를 들어, 툴릴 및 크실릴; 아르알킬, 예를 들어, 벤질 및 폐네틸; 알케닐, 예를 들어, 비닐, 알릴, 및 프로펜일; 아르알케닐, 예를 들어, 스티릴 및 신나밀; 및 알키닐, 예를 들어, 에티닐 및 프로피닐을 들 수 있다.

[0041] R^1 로 표시된 치환된 하이드로카빌기는 하나 이상의 동일하거나 상이한 치환체를 함유할 수 있으나, 단 상기 치환체는 알콜첨가분해 생성물, 가수분해물, 또는 실리콘 수지의 형성을 억제하지 않는다. 치환체의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, $-OR^2$, $-OCH_2CH_2OR^3$, $-CO_2R^3$, $-OC(=O)R^2$, $-C(=O)NR_2^3$ (상기 식에서, R^2 는 C_1 내지 C_8 의 하이드로카빌이고, R^3 은 R^2 또는 -H이다).

[0042] R^2 로 표시된 하이드로카빌 기는 전형적으로 1 내지 8의 탄소수, 다르게는 3 내지 6의 탄소수를 함유할 수 있다. 3 이상의 탄소수를 갖는 비-사이클릭 하이드로카빌기는 분지형 또는 비분지형 구조를 가질 수 있다. 하이드로카빌의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 비분지형 및 분지형 알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 뷰틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-다이메틸에틸, 웬틸, 1-메틸뷰틸, 1-에틸프로필, 2-메틸뷰틸, 3-메틸뷰틸, 1,2-다이메틸프로필, 2,2-다이메틸프로필, 헥실, 햄틸, 및 옥틸; 사이클로알킬, 예를 들어, 사이클로웬틸, 사이클로헥실, 및 메틸사이클로헥실; 페닐; 알크아릴, 예를 들어, 톨릴 및 크릴; 아르알킬, 예를 들어, 벤질 및 페네틸; 알케닐, 예를 들어, 비닐, 알릴 및 프로펜일; 아르알케닐, 예를 들어, 스티릴; 및 알키닐, 예를 들어, 에티닐 및 프로피닐을 들 수 있다.

[0043] 실리콘 수지는 전형적으로 1몰% 이상의 상기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 갖는다. 예를 들어, 실리콘 수지는 전형적으로 1 내지 100몰%, 다르게는 5 내지 75몰%, 다르게는 10 내지 50몰%의 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 갖는다.

[0044] 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체 이외에, 실리콘 수지는 99몰% 이하의 다른 실록세인 단위체를 함유할 수 있다. 다른 실록세인 단위체의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 화학식 $R_3^1SiO_{1/2}$, $R_2^1SiO_{2/2}$, $R^1SiO_{3/2}$, 및 $SiO_{4/2}$ (상기 식에서, R^1 은 앞서 기술 및 예시한 바와 같음) 중에서 선택된 화학식의 실록세인 단위체를 포함한다.

[0045] 실리콘 수지는 전형적으로 200 내지 500,000, 다르게는 500 내지 150,000, 다르게는, 1,000 내지 75,000, 다르게는 2,000 내지 12,000의 수-평균 분자량을 갖고, 상기 분자량은 굴절지수 검출기 및 폴리스타이렌 표준물질을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다.

[0046] 실리콘 수지는, ^{29}Si NMR에 의해 측정시, 상기 수지의 총 중량을 기준으로 전형적으로 1 내지 50중량%, 다르게는 5 내지 50중량%, 다르게는 5 내지 35중량%, 다르게는 10% 내지 35중량%, 다르게는 10 내지 20중량%의 규소-결합된 하이드록시 기를 함유한다.

[0047] 제 1 실시양태에 따라, 실리콘 수지는 하기 화학식 II로 표현된다:

화학식 II

[0048] $[O_{(3-a)/2}R_a^1Si-SiR_b^1O_{(3-b)/2}]_v(R_3^1SiO_{1/2})_w(R_2^1SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$

[0049] 상기 식에서,

[0050] R^1 는 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고;

[0051] a는 0, 1, 또는 2이고;

[0052] b는 0, 1, 2 또는 3이고;

[0053] v는 0.01 내지 1이고;

[0054] w는 0 내지 0.84이고;

[0055] x는 0 내지 0.99이고;

[0056] y는 0 내지 0.99이고;

[0057] z는 0 내지 0.95이고;

[0058] v+w+x+y+z는 1이다.

[0059] R^1 로 표시된 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌기는 앞서 기술 및 예시된 바와 같다.

[0060] 실리콘 수지의 화학식 II에서, 아래첨자 v, w, x, y, 및 z는 몰 분률이다. 아래첨자 v는 전형적으로 0.01 내지 1, 다르게는 0.2 내지 0.8, 다르게는 0.3 내지 0.6의 값이고; 아래첨자 w는 전형적으로 0 내지 0.84, 다르게는 0.1 내지 0.6, 다르게는 0.2 내지 0.4의 값이고; 아래첨자 x는 전형적으로 0 내지 0.99, 다르게는 0.1 내지 0.8, 다르게는 0.2 내지 0.6의 값이고; 아래첨자 y는 전형적으로 0 내지 0.99, 다르게는 0.2 내지 0.8, 다르게는 0.4 내지 0.6의 값이고; 아래첨자 z는 전형적으로 0 내지 0.95, 다르게는 0.1 내지 0.7, 다르게는 0.2 내지

0.5의 값이다.

[0061] 화학식 II의 실리콘 수지의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 화학식 $(0_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.9}$, $(0_{2/2}\text{MeSiSiMeO}_{2/2})_{0.2}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.7}$, $(0_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.1}(0_{2/2}\text{MeSiSiMeO}_{2/2})_{0.15}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.65}$, $(0_{1/2}\text{Me}_2\text{SiSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{SiO}_{4/2})_{0.5}(\text{MePhSiO}_{2/2})_{0.25}$, $(0_{2/2}\text{EtSiSiEtO}_{1/2})_{0.1}(0_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.15}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.05}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.5}(\text{SiO}_{4/2})_{0.2}$, $(0_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.3}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.7}$, $(0_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.6}$, $(0_{3/2}\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.5}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.5}$, $(0_{3/2}\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.6}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}$, $(0_{3/2}\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.7}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3}$, $(0_{3/2}\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.75}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.25}$, $(0_{3/2}\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.25}$, $(0_{2/2}\text{MeSiSiMeO}_{2/2})_{0.5}(0_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.3}$, $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.2}$, $(0_{2/2}\text{EtSiSiMeO}_{2/2})_{0.8}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.05}(\text{SiO}_{4/2})_{0.15}$, $(0_{2/2}\text{MeSiSiO}_{3/2})_{0.8}$, $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.05}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{SiO}_{4/2})_{0.5}$, $(0_{2/2}\text{MeSiSiEtO}_{2/2})_{0.25}$, $(0_{3/2}\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.6}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{SiO}_{4/2})_{0.05}$, $(0_{1/2}\text{Me}_2\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.75}$, $(0_{2/2}\text{MeSiSiMeO}_{2/2})_{0.25}$, $(0_{1/2}\text{Et}_2\text{SiSiEtO}_{2/2})_{0.5}(0_{2/2}\text{EtSiSiEtO}_{2/2})_{0.5}$, $(0_{1/2}\text{Et}_2\text{SiSiEtO}_{2/2})_{0.2}(0_{2/2}\text{MeSiSiMeO}_{2/2})_{0.8}$, 및 $(0_{1/2}\text{Me}_2\text{SiSiMeO}_{2/2})_{0.6}$ ($0_{2/2}\text{EtSiSiEtO}_{2/2})_{0.4}$ (여기서, Me은 메틸이고, Et는 에틸이고, Ph는 페닐이다)의 수지를 포함하고, 상기 수지는 입자 형태의 실록세인 단위체를 함유하며, 팔호밖의 아래첨자 숫자는 몰 분률을 나타낸다. 또한, 전술한 화학식에서, 단위체의 순서는 특정하지 않았다.

[0062] 제 1 실시양태에 따른 실리콘 수지는, (i) 유기 용매의 존재하에서, 하나 이상의 화학식 $Z_{3-a}\text{R}^1\text{aSi-SiR}^1\text{bZ}_{3-b}$ 의 할로다이실레인 및 선택적으로 하나 이상의 화학식 $\text{R}^1\text{bSiZ}_{4-b}$ 의 할로실레인과, 하나 이상의 화학식 R^4OH 의 알콜을 반응시켜 알콜첨가분해 생성물을 제조하는 단계(상기 화학식들에서 각각의 R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고, R^4 는 알킬 또는 사이클로알킬이고, Z는 할로이고, a는 0, 1 또는 2이고, b는 0, 1, 2 또는 3이다); (ii) 0 내지 40°C의 온도에서 상기 알콜첨가분해 생성물과 물을 반응시켜, 가수분해물을 제조하는 단계; 및 (iii) 상기 가수분해물을 가열하여 상기 수지를 제조하는 단계에 의해 제조될 수 있다.

[0063] 상기 실리콘 수지의 제조방법 중 (i) 단계에서, 하나 이상의 화학식 $Z_{3-a}\text{R}^1\text{aSi-SiR}^1\text{bZ}_{3-b}$ 의 할로다이실레인 및 선택적으로 하나 이상의 화학식 $\text{R}^1\text{bSiZ}_{4-b}$ 의 할로실레인을, 유기 용매의 존재하에서 하나 이상의 화학식 R^4OH 의 알콜과 반응시켜 알콜첨가분해 생성물을 제조하며, 이때, 각각의 R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고, R^4 는 알킬 또는 사이클로알킬이고, Z는 할로이고, a는 0, 1, 또는 2이고, b는 0, 1, 2 또는 3이다. 본원에서 사용되는 "알콜첨가분해 생성물"이란, 할로다이실레인 및 존재하는 경우, 할로실레인의 규소-결합된 할로겐 원자(들)이 $-\text{OR}^4$ 의 기(여기서, R^4 는 앞서 기술 및 예시한 바와 같다)로 치환됨으로써 형성된 생성물을 지칭한다.

[0064] 할로다이실레인은, 하나 이상의 화학식 $Z_{3-a}\text{R}^1\text{aSi-SiR}^1\text{bZ}_{3-b}$ (여기서, R^1 은 앞서 기술 및 예시한 바와 같고, Z는 할로이고, a는 0, 1, 또는 2이고, b는 0, 1, 2 또는 3이다)의 할로다이실레인이다. Z로 표시된 할로 원자의 예는 -F, -Cl, -Br, 및 -I이다.

[0065] 할로다이실레인의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 화학식 $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$, $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{Cl}$, $\text{Cl}_3\text{SiSiMeCl}_2$, $\text{Cl}_2\text{EtSiSiEtCl}_2$, $\text{Cl}_2\text{EtSiSiEt}_2\text{Cl}$, $\text{Cl}_3\text{SiSiEtCl}_2$, $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$, $\text{Br}_2\text{MeSiSiMeBr}_2$, $\text{Br}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{Br}$, $\text{Br}_3\text{SiSiMeBr}_2$, $\text{Br}_2\text{EtSiSiEtBr}_2$, $\text{Br}_2\text{EtSiSiEt}_2\text{Br}$, $\text{Br}_3\text{SiSiEtBr}_2$, $\text{Br}_3\text{SiSiBr}_3$, $\text{I}_2\text{MeSiSiMeI}_2$, $\text{I}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{I}$, $\text{I}_3\text{SiSiMeI}_2$, $\text{I}_2\text{EtSiSiEtI}_2$, $\text{I}_2\text{EtSiSiEt}_2\text{I}$, $\text{I}_3\text{SiSiEtI}_2$, 및 I_3SiSiI_3 (여기서, Me은 메틸이고 Et은 에틸이다)의 다이실레인을 들 수 있다.

[0066] 할로다이실레인은, 각각 화학식 $Z_{3-a}\text{R}^1\text{aSi-SiR}^1\text{bZ}_{3-b}$ (상기 식에서, R^1 , Z, a 및 b는 앞서 기술 및 예시한 바와 같다)를 갖는, 단독 할로다이실레인 또는 둘 이상의 상이한 할로다이실레인을 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0067] 추가로, 할로다이실레인의 제조방법은 당업계에 공지되어 있고, 다수의 이러한 화합물은 시판중이다. 또한, 할

로다이셀리인은, 국제특허 공개공보 제 03/099828 호에서 교시한 바와 같이 메틸클로로실레인의 직접적인 제조 방법에서 제조된, 70°C 초과의 비점을 갖는 잔류물로부터 수득될 수 있다. 직접적인 방법의 잔류물을 분별증류하면, 클로로다이실레인의 혼합물을 함유하는 메틸클로로다이실레인 스트림이 제공된다.

[0068] 선택적인 할로실레인은 하나 이상의 화학식 $R^1_bSiZ_{4-b}$ (여기서, R^1 , Z 및 b는 앞서 기술 및 예시된 바와 같다)의 할로실레인이다.

[0069] 할로실레인의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, $SiCl_4$, $SiBr_4$, $HSiCl_3$, $HSiBr_3$, $MeSiCl_3$, $EtSiCl_3$, $MeSiBr_3$, $EtSiBr_3$, Me_2SiCl_2 , Et_2SiCl_2 , Me_2SiBr_2 , Et_2SiBr_2 , Me_3SiCl , Et_3SiCl 및 Me_3SiBr , Et_3SiBr (여기서, Me은 메틸이고, Et는 에틸이다)의 실레인이다.

[0070] 할로실레인은, 각각 화학식 $R^1_bSiZ_{4-b}$ (여기서, R^1 , Z 및 b는 앞서 기술 및 예시된 바와 같다)의 단독 할로실레인 또는 둘 이상의 상이한 할로실레인을 포함하는 혼합물일 수 있다. 추가로, 할로실레인의 제조방법은 당분야에 공지되어 있고, 이러한 다수의 화합물은 시판중이다.

[0071] 알콜은, 하나 이상의 화학식 R^4OH 의 알콜(여기서, R^4 는 알킬 또는 사이클로알킬이다)이다. 알콜의 구조는 선형 또는 분지형일 수 있다. 또한, 알콜내 하이드록시기는 일차, 이차, 또는 삼차 탄소 원자에 부착될 수 있다.

[0072] R^4 로 표시된 알킬기는 전형적으로 1 내지 8의 탄소수, 다르게는 1 내지 6의 탄소수, 다르게는 1 내지 4의 탄소수를 갖는다. 3 이상의 탄소수를 갖는 알킬기는 분지형 또는 비분지형 구조를 가질 수 있다. 알킬기의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 뷔틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-다이메틸에틸, 펜틸, 1-메틸뷰틸, 1-에틸프로필, 2-메틸뷰틸, 3-메틸뷰틸, 1,2-다이메틸프로필, 2,2-다이메틸프로필, 헥실, 헵틸, 및 옥틸을 들 수 있다.

[0073] R^4 로 표시된 사이클로알킬기는 전형적으로 3 내지 12의 탄소수, 다르게는 4 내지 10의 탄소수, 다르게는 5 내지 8의 탄소수를 갖는다. 사이클로알킬기의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 메틸사이클로헥실이다.

[0074] 알콜의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-뷰탄올, 2-뷰탄올, 2-메틸-1-뷰탄올, 1,1-다이메틸-1-에탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 헵탄올 및 옥탄올이다. 알콜은 각각 앞서 기술 및 예시된 바와 같은, 단독 알콜 또는 둘 이상의 상이한 알콜을 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0075] 유기 용매는 본 발명의 방법의 조건하에서, 할로다이실레인, 할로실레인 또는 실리콘 수지와 반응하지 않는, 임의의 비양성자성 또는 양극성 비양성자성 유기 용매일 수 있고, 할로다이실레인, 할로실레인 및 실리콘 수지와 혼화성이다. 유기 용매는 물과 불혼화성이거나 혼화성일 수 있다. 본원에서 사용되는 "불혼화성"이란, 용매내 물의 용해도가 25°C에서 약 0.1g/100g 미만임을 의미한다. 유기 용매는 또한 할로다이실레인 및 선택적으로 할로실레인과 반응성인 화학식 R^4OH (여기서, R^4 는 앞서 기술 및 예시한 바와 같다)의 알콜일 수 있다.

[0076] 유기 용매의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 포화 지방족 탄화수소, 예를 들어, n-펜테인, 헥세인, n-헵테인, 아이소옥테인 및 도데케인; 지환족 탄화수소, 예를 들어, 사이클로펜테인 및 사이클로헥세인; 방향족 탄화수소, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 메시틸렌; 사이클릭 에터, 예를 들어, 테트라하이드로퓨란(THF) 및 다이옥세인; 케톤, 예를 들어, 메틸 아이소뷰틸 케톤(MIBK); 할로겐화 알케인, 예를 들어, 트라이클로로에테인; 할로겐화 방향족 탄화수소, 예를 들어, 브로모벤젠 및 클로로벤젠; 및 알콜, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-뷰탄올, 2-뷰탄올, 2-메틸-1-뷰탄올, 1,1-다이메틸-1-에탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 헵탄올, 및 옥탄올을 들 수 있다.

[0077] 유기 용매는 각각 앞서 기술 및 예시한, 단독의 유기 용매 또는 둘 이상의 상이한 유기 용매를 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0078] 알콜첨가분해 생성물을 제조하기 위한, 알콜과 할로다이실레인 및 선택적인 할로실레인과의 반응은, 예를 들어, 알콜과 할로실레인을 접촉시키기에 적합한 임의의 표준 반응기에서 수행될 수 있다. 적합한 반응기는 유리 및 테프론-라인드(Teflon-lined) 반응기이다. 바람직하게, 상기 반응기에는 예를 들어, 교반과 같은 진탕 수단이 장착되어 있다.

- [0079] 할로다이실레인, 선택적인 할로실레인, 알콜 및 유기 용매는 임의의 순서로 조합될 수 있다. 전형적으로, 할로다이실레인 및 선택적인 할로실레인은, 상기 할로다이실레인, 선택적인 할로실레인 및 유기 용매의 혼합물에 알콜을 첨가함으로써, 유기 용매의 존재하에서 상기 알콜과 혼합된다. 반대로 첨가하는 것, 예를 들어, 알콜에 상기 실레인(들)을 첨가하는 것도 가능하다. 반응의 부산물로서 제조된 할로겐화수소 기체(예를 들어, HCl)는 전형적으로 반응 용기로부터 산 중화 트랩까지 관통되도록 한다.
- [0080] 상기 할로다이실레인 및 선택적인 할로실레인에 알콜을 첨가하는 속도는, 충분한 교반 수단이 장착된 1000mL들이의 반응 용기에서 전형적으로 5mL/분 내지 50mL/분이다. 첨가 속도가 너무 느리면, 반응 시간이 불필요하게 길어진다. 첨가 속도가 너무 빠르면, 할로겐화수소가 폭발적으로 발생하여 유해할 수 있다.
- [0081] 알콜과 할로다이실레인 및 선택적인 할로실레인의 반응은, 전형적으로 상온(약 $23\pm2^{\circ}\text{C}$)에서 수행된다. 그러나, 반응은 저온 또는 고온에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 반응은 10°C 내지 60°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0082] 반응 시간은, 할로다이실레인과 선택적인 할로실레인의 구조 및 온도를 비롯한 몇몇 인자에 좌우된다. 반응은, 전형적으로 할로다이실레인과 선택적인 할로실레인의 알콜첨가분해가 완료되기에 충분한 시간 동안 수행된다. 본원에서 사용된 "알콜첨가분해가 완료된다"라는 용어는 혼합된 할로다이실레인 및 선택적인 할로실레인에 본래적으로 존재하는 규소-결합된 할로겐 원자 중 85몰% 이상이 $-\text{OR}^4$ 의 기로 치환됨을 의미한다. 예를 들어, 반응 시간은, 10 내지 60°C의 온도에서, 전형적으로, 5 내지 180분, 다르게는 10 내지 60분, 다르게는 15 내지 25분이다. 최적 반응 시간은, 하기 실시예에서 설명된 방법을 사용하여 일상적인 실험으로부터 결정될 수 있다.
- [0083] 반응 혼합물내 할로다이실레인의 농도는, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 5 내지 95중량%, 다르게는 20 내지 70중량%, 다르게는 40 내지 60중량%이다.
- [0084] 할로다이실레인에 대한 할로실레인의 몰비는 전형적으로 0 내지 99, 다르게는 0.5 내지 80, 다르게는 0.5 내지 60, 다르게는 0.5 내지 40, 다르게는 0.5 내지 20, 다르게는 0.5 내지 2이다.
- [0085] 혼합된 할로다이실레인과 할로실레인 중 규소-결합된 할로겐 원자에 대한 알콜의 몰 비는, 전형적으로 0.5 내지 10, 다르게는 1 내지 5, 다르게는 1 내지 2이다.
- [0086] 유기 용매의 농도는, 전형적으로 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로, 0 내지 95중량%, 다르게는 5 내지 88중량%, 다르게는 30 내지 82중량%이다.
- [0087] 상기 방법 중 (ii) 단계에서, 알콜첨가분해 생성물은 0 내지 40°C의 온도에서 물과 반응하여 가수분해물을 제조한다.
- [0088] 알콜첨가분해 생성물은, 물에 상기 알콜첨가분해 생성물을 첨가함으로써 물과 혼합된다. 반대로 첨가하는 것, 즉 알콜첨가분해 생성물에 물을 첨가하는 것도 가능하다. 그러나, 반대로 첨가하면, 주로 젤이 형성될 수 있다.
- [0089] 물에 대한 알콜첨가분해 생성물의 첨가 속도는, 충분한 교반 수단이 장착된 1000mL들이의 반응 용기에서 전형적으로 2mL/분 내지 100mL/분이다. 첨가 속도가 너무 느리면, 반응시간이 불필요하게 길어진다. 첨가 속도가 너무 빠르면, 반응 혼합물이 젤을 형성할 수 있다.
- [0090] 단계 (ii)의 반응은 전형적으로 0 내지 40°C, 다르게는 0 내지 20°C, 다르게는 0 내지 5°C의 온도에서 수행된다. 상기 온도가 0°C 미만이면, 반응 속도가 전형적으로 너무 느리다. 상기 온도가 40°C 초과이면, 반응 혼합물이 젤을 형성할 수 있다.
- [0091] 반응 시간은, 알콜첨가분해 생성물의 구조 및 온도를 비롯한 여러 가지 인자에 좌우된다. 반응은 전형적으로 알콜첨가분해 생성물의 가수분해를 완료하기에 충분한 시간 동안 수행된다. 본원에서 사용되는 "가수분해가 완료된다"라는 용어는, 알콜첨가분해 생성물에 본래적으로 존재하는 규소-결합 기 $-\text{OR}^4$ 의 85몰% 이상이 하이드록시기로 치환됨을 의미한다. 예를 들어, 반응 시간은 0 내지 40°C의 온도에서 전형적으로 0.5분 내지 5시간, 다르게는 1분 내지 3시간, 다르게는 5분 내지 1시간이다. 최적 반응 시간은, 하기 실시예에서 설명하는 방법을 사용하여 일상적인 실험에 의해 결정될 수 있다.
- [0092] 반응 혼합물내 물의 농도는 전형적으로 알콜첨가분해 생성물의 가수분해를 수행하기에 충분하다. 예를 들어, 물의 농도는, 전형적으로 알콜첨가분해 생성물내 규소-결합 기 $-\text{OR}^4$ 의 몰 당 1몰 내지 50몰, 다르게는 5몰 내지

20몰, 다르게는 8몰 내지 15몰이다.

[0093] 실리콘 수지를 제조하는 방법 중 (iii) 단계에서, 가수분해물을 가열하여 실리콘 수지를 제조한다. 가수분해물은 전형적으로 40 내지 100°C, 다르게는 50 내지 85°C, 다르게는 55 내지 70°C의 온도에서 가열된다. 가수분해물은, 수-평균 분자량이 200 내지 500,000인 실리콘 수지를 제조하기에 충분한 시간 동안 가열된다. 예를 들어, 가수분해물은 전형적으로 1시간 내지 2시간 동안 55°C 내지 70°C에서 가열된다.

[0094] 상기 방법은 추가로 실리콘 수지를 회수하는 단계를 포함할 수 있다. (iii) 단계의 혼합물이 수-불혼화성 유기 용매, 예를 들어, 테트라하이드로퓨란을 함유하는 경우, 수성상으로부터 실리콘 수지를 함유하는 유기상을 분리함으로써 실리콘 수지를 반응 혼합물로부터 회수할 수 있다. 상기 분리는, 혼합물을 불연속적으로 진탕하여, 상기 혼합물을 2개의 층으로 분리하고, 수성상 또는 유기상을 제거함으로써 수행된다. 유기상은 전형적으로 물로 세척된다. 물은 추가로 중성 무기염, 예를 들어, 염화 나트륨을 포함하여, 세척 동안 상기 수성상과 유기상 사이의 유화액의 형성을 최소화한다. 물내 중성 무기염의 농도는 포화상태일 수 있다. 물과 유기상을 혼합하고, 상기 혼합물이 2개의 층으로 분리되도록 하고 수성 층을 제거함으로써 상기 유기상을 세척한다. 유기상은 전형적으로 개별적인 분획의 물을 사용하여 1 내지 5회 세척한다. 1회 세척당 물의 체적은 유기상의 체적의 0.5 내지 2배이다. 혼합물은 교반 또는 진탕과 같은 통상적인 방법에 의해 수행될 수 있다. 실리콘 수지는 추가의 분리 또는 정제 과정 없이 사용될 수 있거나, 증발과 같은 통상적인 방법에 의해 대부분의 용매로부터 분리될 수 있다.

[0095] (iii) 단계의 혼합물이 수-혼화성 유기 용매(예를 들어, 메탄올)를 함유하는 경우, 수용액으로부터 실리콘 수지를 분리함으로써 상기 실리콘 수지를 반응 혼합물로부터 회수할 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합물을 대기압 또는 대기압 이하의 압력에서 증류함으로써, 분리될 수 있다. 증류는 전형적으로, 40 내지 60°C, 다르게는 60 내지 80°C의 온도 및 0.5 kPa의 압력에서 수행된다.

[0096] 선택적으로, 실리콘 수지는, 수-불혼화성 유기 용매, 예를 들어, 메틸 아이소뷰틸 케톤으로 수지-함유 혼합물을 추출함으로써 유기 용액으로부터 분리될 수 있다. 실리콘 수지는, 추가의 단리 또는 정제 없이 사용될 수 있거나, 상기 수지는 통상적인 증발 방법에 의해 대부분의 용매로부터 분리될 수 있다.

[0097] 제 2 실시양태에 따라서, 상기 실리콘 수지는 하기 화학식 I의 다이실리옥세인 단위체 및 입자 형태를 갖는 실록세인 단위체를 포함한다:

[0098] 화학식 I



[0100] 상기 식에서,

[0101] R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,

[0102] a는 0, 1 또는 2이고,

[0103] b는 0, 1, 2 또는 3이다.

[0104] R^1 로 표시된 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌은 앞서 정의 및 예시한 바와 같다.

[0105] 제 2 실시양태의 실리콘 수지는 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체 및 입자 형태를 갖는 실록세인 단위체를 둘다 포함한다. 실리콘 수지는 전형적으로 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 1몰% 이상 포함한다. 예를 들어, 실리콘 수지는 전형적으로 1 내지 99몰%, 다르게는 10 내지 70몰%, 다르게는 20 내지 50몰%의 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함한다.

[0106] 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체 이외에, 제 2 실시양태의 실리콘 수지는 전형적으로 99몰% 이하의 입자 형태를 갖는 실록세인 단위체를 포함한다. 예를 들어, 실리콘 수지는 전형적으로 0.0001 내지 99몰%, 다르게는 1 내지 80몰%, 다르게는 10 내지 50몰%의 입자 형태를 갖는 실록세인 단위체를 함유한다. 상기 입자의 조성 및 특성은 실리콘 수지의 제조방법에서 후술한다.

[0107] 화학식 I의 단위체 및 입자 형태를 갖는 실록세인 단위체 이외에, 제 2 실시양태에 따른 실리콘 수지는 98.9몰% 이하, 다르게는 90몰% 이하, 다르게는 60몰% 이하의 다른 실록세인 단위체(즉, 입자 형태를 갖지 않는 실록세인

단위체)를 함유할 수 있다. 다른 실록세인 단위체의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 화학식 $R^1_3SiO_{1/2}$, $R^1_2SiO_{2/2}$, $R^1SiO_{3/2}$, 및 $SiO_{4/2}$ (상기 식에서, R^1 은 앞서 기술 및 예시한 바와 같다) 중에서 선택된 단위체를 들 수 있다.

[0108] 제 2 실시양태에 따른 실리콘 수지의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 화학식 $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.9}$, $(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.2}$, $(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.7}$, $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.1}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.15}$, $(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.65}$, $(O_{1/2}Me_2SiSiO_{3/2})_{0.25}(SiO_{4/2})_{0.5}(MePhSiO_{2/2})_{0.25}$, $(O_{2/2}EtSiSiEtO_{1/2})_{0.1}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.15}(Me_3SiO_{1/2})_{0.05}(PhSiO_{3/2})_{0.5}(SiO_{4/2})_{0.2}$, $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.7}$, $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.6}$, $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.5}(Me_2SiO_{2/2})_{0.5}$, $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(Me_2SiO_{2/2})_{0.4}$, $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.7}(Me_2SiO_{2/2})_{0.3}$, $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.75}(PhSiO_{3/2})_{0.25}$, $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.25}$, $(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.5}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.2}$, $(O_{2/2}EtSiSiMeO_{2/2})_{0.8}(MeSiO_{3/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.15}$, $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.8}(Me_3SiO_{1/2})_{0.05}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(SiO_{4/2})_{0.5}$, $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.25}(O_{2/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(MeSiO_{3/2})_{0.1}(SiO_{4/2})_{0.05}$, $(O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0.75}$, $(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.5}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0.5}$, $(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.2}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.8}$, 및 $(O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0.4}$ (여기서, Me은 메틸이고, Et는 에틸이고, Ph는 폐닐이다)의 수지를 들 수 있고, 상기 수지는 입자 형태의 실록세인 단위체를 함유하고, 팔호 밖의 아래첨자 숫자는 몰 분률을 나타낸다. 또한, 전술한 화학식에서, 단위체의 순서는 특정하지 않았다.

[0109] 제 2 실시양태에 따른 실리콘 수지는, (i) 유기 용매의 존재하에서 하나 이상의 화학식 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ 의 할로다이실레인 및 선택적으로 하나 이상의 화학식 $R^1_bSiZ_{4-b}$ 의 할로실레인과, 하나 이상의 화학식 R^4OH 의 알콜을 반응시켜 알콜첨가분해 생성물을 제조하는 단계(상기 화학식들에서 각각의 R^1 는 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고, R^4 는 알킬 또는 사이클로알킬이고, Z는 할로이고, a는 0, 1 또는 2이고, b는 0, 1, 2 또는 3이다); (ii) 0 내지 40°C의 온도에서 상기 알콜첨가분해 생성물과 물을 반응시켜, 가수분해물을 제조하는 단계; 및 (iii) 상기 가수분해물을 가열하여 상기 수지를 제조하는 단계에 의해 제조될 수 있다.

[0110] 제 2 실시양태의 실리콘 수지의 제조방법의 (i) 단계는 제 1 실시양태의 실리콘 수지의 제조방법의 (i) 단계에 대해 전술한 바와 같다.

[0111] 제 2 실시양태의 실리콘 수지의 제조방법의 (ii) 단계에서, 알콜첨가분해 생성물은, 0 내지 40°C의 온도 및 실록세인 입자의 존재하에서 물과 반응하여 가수분해물을 생성한다.

[0112] 본 발명에 따른 방법의 실록세인 입자는 실록세인 단위체를 포함하는 입의의 입자일 수 있다. 실록세인 단위체는 화학식 $R^1_2SiO_{1/2}$ 단위체(M 단위체), $R^1_2SiO_{2/2}$ 단위체(D 단위체), $R^1SiO_{3/2}$ 단위체(T 단위체), 및 $SiO_{4/2}$ 단위체(Q 단위체)(여기서, R^1 은 앞서 기술 및 예시한 바와 같다)일 수 있다.

[0113] 실록세인 입자는 전형적으로 (질량을 기준으로) 0.001 내지 500 μm , 다른 계는 0.01 내지 100 μm 의 메디안(median) 입경을 갖는다.

[0114] 실록세인 입자 형태는 중요하지 않지만, 구형을 갖는 입자가 바람직하며, 이는 이러한 입자가 다른 형태를 갖는 입자에 비해 실리콘 조성물의 점도를 덜 상승시키기 때문이다.

[0115] 실록세인 입자의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, $SiO_{4/2}$ 단위체를 포함하는 실리카 입자, 예를 들어, 콜로이드 입자, 분산 피로겐(용융) 실리카, 침강 실리카, 및 코아세르베이트 실리카; $R^1SiO_{3/2}$ 단위체를 포함하는 실리콘 수지 입자, 예를 들어, $MeSiO_{3/2}$ 단위체를 포함하는 입자, $MeSiO_{3/2}$ 단위체 및 $PhSiO_{3/2}$ 단위체를 포함하는 입자, 및 $MeSiO_{3/2}$ 단위체 및 $Me_2SiO_{2/2}$ 단위체를 포함하는 입자; 및 $R^1_2SiO_{2/2}$ 단위체를 포함하는 실리콘 엘라스토머 입자, 예를 들어, 폴리(다이메틸실록세인/메틸비닐실록세인)과 폴리(수소-메틸실록세인/다이메틸실록세인)의

가교결합 생성물을 포함하는 입자를 들 수 있으며, 여기서, R^1 은 앞서 개시 및 예시한 바와 같다.

[0116] 실록세인 입자는 또한 화학식 $(M^{+a}O_{a/2})_x(SiO_{4/2})_y$ (상기 식에서, M은 $+a$ 의 전하를 갖는 금속 양이온이고, a는 1 내지 7의 정수이고, x는 0 초과 0.01 이하의 값이고, y는 0.99 이상 1 미만의 값이고, $x+y$ 의 합은 1이다)의 금속 폴리실리케이트일 수 있다. 금속의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 알칼리 금속, 예를 들어, 나트륨 및 칼륨; 알칼리 토금속, 예를 들어, 베릴륨, 마그네슘 및 칼슘; 전이 금속, 예를 들어, 철, 아연, 크롬, 및 지르코늄; 및 알루미늄을 들 수 있다. 금속 폴리실리케이트의 예로는 화학식 $(Na_2O)_{0.01}(SiO_2)_{0.99}$ 의 폴리실리케이트를 들 수 있다.

[0117] 실록세인 입자는 또한, 오가노규소 화합물로 전술한 입자의 표면을 처리함으로써 제조된, 처리된 실록세인 입자일 수도 있다. 오가노규소 화합물은 실리카 충전제를 처리하기 위해 전형적으로 사용되는 임의의 오가노규소 화합물일 수 있다. 오가노규소 화합물의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 오가노클로로실레인, 예를 들어, 메틸트라이클로로실레인, 다이메틸다이클로로실레인 및 트라이메틸 모노클로로실레인; 오가노실록세인, 예를 들어, 하이드록시-말단블록화 다이메틸실록세인 올리고머, 헥사메틸다이실록세인, 및 테트라메틸다이비닐 다이실록세인; 오가노실라잔, 예를 들어, 헥사메틸다이실라잔, 헥사메틸사이클로트라이실라잔; 및 오가노알콕시 실레인, 예를 들어, 메틸트라이메톡시실레인, 비닐트라이메톡시실레인, 비닐트라이에톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, 및 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인을 들 수 있다.

[0118] 본 발명의 방법의 실록세인 입자는, 실록세인 입자의 단독 유형이거나 조성, 표면적, 표면처리, 입경 및 입자 형태와 같은 특성 중 하나 이상이 상이한 둘 이상의 상이한 유형의 실록세인을 포함할 수 있다.

[0119] 실리콘 수지 입자 및 실리콘 엘라스토머 입자의 제조방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 실리콘 수지 입자는, 미국 특허 제 5,801,262 호 및 미국 특허 제 6,376,078 호에서 예시하는 바와 같이, 수성 알칼리 매질 내 알콕시실레인의 가수분해 축합에 의해 제조될 수 있다. 실리콘 엘라스토머 입자는, 일본 특허출원 제 59096122 호에서 기술한 바와 같이, 경화성 오가노폴리실록세인 조성물을 분사 건조 및 경화시키거나; 미국특허 제 4,761,454 호에 개시된 바와 같이 경화성 오가노폴리실록세인 조성물의 수성 유화액을 분사-건조시키거나; 미국특허 제 5,371,139 호에 개시된 바와 같이 액체 실리콘 고무 미세현탁액의 유화액을 경화시키거나; 또는 가교결합 실리콘 고무 엘라스토머를 미분쇄(pulverizing)함으로써 제조될 수 있다.

[0120] 알콜첨가분해 생성물은, 물과 실록세인 입자의 혼합물에 알콜첨가분해 생성물을 첨가함으로써 전형적으로 물과 혼합된다. 반대로 첨가하는 것, 즉 알콜첨가분해 생성물에 물을 첨가하는 것도 가능하다. 그러나, 반대로 첨가하면 주로 겔이 형성될 수 있다.

[0121] 물과 실록세인 입자의 혼합물에 알콜첨가분해 생성물을 첨가하는 속도는, 충분한 교반 수단이 장착된 1000mL들이의 반응 용기에서 전형적으로 2mL/분 내지 100mL/분이다. 첨가 속도가 너무 느리면, 반응 시간이 불필요하게 길어진다. 첨가 속도가 너무 빠르면, 반응 혼합물이 겔을 형성할 수 있다.

[0122] 반응 온도, 반응 시간 및 반응 혼합물내 물의 농도는, 제 1 실시양태의 실리콘 수지의 제조방법의 (ii) 단계에 대해 전술한 바와 같다.

[0123] 반응 혼합물내 실록세인 입자의 농도는 전형적으로 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.0001 내지 99중량%, 다르게는 1 내지 80중량%, 다르게는 10 내지 50중량%이다.

[0124] 제 2 실시양태의 실리콘 수지의 제조방법의 (iii) 단계는 제 1 실시양태의 실리콘 수지의 제조방법의 (iii) 단계에 대해 전술한 바와 같다. 추가로, 제 2 실시양태의 실리콘 수지는 제 1 실시양태의 실리콘 수지에 대해 전술한 바와 같이 반응 혼합물로부터 회수될 수 있다.

[0125] 나노물질-충전된 실리콘 조성물의 성분 (A)는 각각 전술한 바와 같은 단독 실리콘 수지 또는 둘 이상의 상이한 실리콘 수지를 포함하는 혼합물을 포함할 수 있다.

[0126] 성분 (A)의 농도는 나노물질-충전된 실리콘 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 0.01 내지 99.99중량%, 다르게는 20 내지 99중량%, 다르게는 30 내지 95중량%, 다르게는 50 내지 80중량%이다.

[0127] 상기 나노물질-충전된 실리콘 조성물의 성분 (B)는 하나 이상의 탄소 나노물질이다. 탄소 나노물질은 약 200nm 미만의 하나 이상의 물리적 치수(예를 들어, 입경, 섬유 직경, 층 두께)를 갖는 임의의 탄소 물질일 수 있다. 탄소 나노물질의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 약 200nm 미만의 3개의 치수를 갖는 탄소 나노입자,

예를 들어, 퀀텀닷(quantum dot), 중공형 구, 및 풀러렌; 약 20nm 미만의 2개의 치수를 갖는 섬유상 탄소 나노물질, 예를 들어, 나노튜브(예를 들어, 단일벽 나노튜브 및 다중벽 나노튜브) 및 나노섬유(예를 들어, 축에 따라 정렬된 소판, 오너무늬형(herringbone) 또는 물고기 가시형 나노튜브); 및 약 200nm 미만의 하나의 치수를 갖는 층상 탄소 나노물질, 예를 들어, 탄소 나노판(예를 들어, 박락형(exfoliated) 흑연 및 그라핀(graphene) 시트)을 들 수 있다. 탄소 나노물질은 전기전도성이거나 반도체일 수 있다.

[0128] 탄소 나노물질은, 또한 전술한 탄소 나노물질을 고온에서 산화 산 또는 산들의 혼합물로 처리함으로써 제조된, 산화된 탄소 나노물질일 수 있다. 예를 들어, 탄소 나노물질은, 40 내지 150°C의 온도에서 1 내지 3시간 동안 진한 질산 및 진한 황산(1:3 v/v, 25mL/탄소(g))의 혼합물내에서 탄소 나노물질을 가열함으로써, 산화될 수 있다.

[0129] 성분 (B)는, 각각 전술한 바와 같은, 단독 탄소 나노물질 또는 둘 이상의 상이한 탄소 나노물질을 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0130] 성분 (B)의 농도는, 상기 나노물질-충전된 실리콘 조성물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로, 0.0001 내지 99중량%, 다르게는 0.001 내지 50중량%, 다르게는 0.01 내지 25중량%, 다르게는 0.1 내지 10중량%, 다르게는 1 내지 5중량%이다.

[0131] 탄소 나노물질의 제조방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 탄소 나노입자(예를 들어, 풀러렌) 및 섬유상 탄소 나노물질(예를 들어, 나노튜브, 및 나노섬유)은 아크 충전, 레이저 삭마 및 촉매적 화학증착 중 하나 이상을 사용함으로써 제조될 수 있다. 아크 충전법에서, 두 개의 흑연 막대 사이의 아크 충전은, 기체 분위기에 따라, 단일벽 나노튜브, 다중벽 나노튜브, 및 풀러렌을 제조한다. 레이저 삭마법에서, 금속 촉매가 적재된 흑연 타겟은 튜브형 노에서 레이저에 의해 조사되어 단일벽 또는 다중벽 나노튜브를 형성한다. 촉매적 화학 증착법에서, 탄소-함유 기체 또는 기체 혼합물을, 500 내지 1000°C의 온도(및 상이한 압력)에서 금속 촉매를 함유하는 튜브형 노에 도입하여 탄소 나노튜브 및 나노섬유를 제조한다. 탄소 나노판은 흑연의 삽입 및 박락에 의해 제조될 수 있다.

[0132] 실리콘 조성물의 성분 (C)는 하나 이상의 유기 용매이다. 유기 용매는, 실리콘 수지 또는 임의의 선택 성분(예를 들어, 가교결합제)과 반응하지 않고 실리콘 수지와 혼화성인, 임의의 양성자성, 비양성자성 또는 양극자 비양성자성 용매일 수 있다.

[0133] 유기 용매의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 알콜, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-뷰탄올, 2-뷰탄올, 2-메틸-1-뷰탄올, 1-펜탄올, 및 사이클로헥산올; 포화 지방족 탄화수소, 예를 들어, n-펜테인, 헥세인, n-헵테인, 아이소옥테인 및 도데케인; 지환족 탄화수소, 예를 들어, 사이클로펜테인 및 사이클로헥세인; 방향족 탄화수소, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌; 사이클릭 에터, 예를 들어, 테트라하이드로퓨란(THF) 및 다이옥세인; 케톤, 예를 들어, 메틸 아이소뷰틸 케톤(MIBK); 할로겐화 알케인, 예를 들어, 트라이클로로에테인; 및 할로겐화 방향족 탄화수소, 예를 들어, 브로모벤젠 및 클로로벤젠을 들 수 있다. 성분 (C)는 각각 전술한 바와 같은, 단독 유기 용매 또는 둘 이상의 상이한 유기 용매를 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0134] 성분 (C)의 농도는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 0.01% 내지 99.5중량%, 다르게는 40 내지 95중량%, 다르게는 60% 내지 90중량%이다.

[0135] 나노물질-충전된 실리콘 조성물은 부가 성분을 포함할 수 있는데, 단 상기 성분들은, 후술하는 바와 같이 실리콘 수지가 경화된 실리콘 수지를 형성하는 것을 억제해서는 안된다. 부가 성분의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 접착 촉진제; 염료; 안료; 산화방지제; 열 안정화제; UV 안정화제, 방염제, 유동 조절 첨가제, 가교결합제, 및 축합 촉매를 들 수 있다.

[0136] 나노물질-충전된 실리콘 조성물은 가교결합제 및/또는 축합 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 가교결합제는 화학식 $R^3_qSiX_{4-q}$ (상기 식에서, R^3 은 C_1 내지 C_8 의 하이드로카빌이고, X는 가수분해성 기이고, q는 0 또는 1이다)을 갖는다. R^3 으로 표시된 하이드로카빌기는 앞서 기술 및 예시된 바와 같다.

[0137] 본원에서 사용된 "가수분해성 기"란 용어는, 규소-결합 기가, 수분 동안, 예를 들어, 30분 동안, 상온(약 23 ± 2 °C) 내지 100°C의 임의의 온도에서 촉매의 부재하에서 물과 반응하여 실란올(Si-OH)기를 형성함을 의미한다. X로 표시된 가수분해성 기의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, -Cl, -Br, -OR³, -OCH₂CH₂OR⁴, CH₃C(=O)O-,

Et(Me)C=N-O-, CH₃C(=O)N(CH₃)-, 및 -ONH₂(여기서, R³ 및 R⁴는 앞서 기술 및 예시된 바와 같다)를 들 수 있다.

[0138] 가교결합제의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 알록시 실레인, 예를 들어, MeSi(OCH₃)₃, CH₃Si(OCH₂CH₃)₃, CH₃Si(OCH₂CH₂CH₃)₃, CH₃Si[O(CH₂)₃CH₃]₃, CH₃CH₂Si(OCH₂CH₃)₃, C₆H₅Si(OCH₃)₃, C₆H₅CH₂Si(OCH₃)₃, C₆H₅Si(OCH₂CH₃)₃, CH₂=CHSi(OCH₃)₃, CH₂=CHCH₂Si(OCH₃)₃, CF₃CH₂CH₂Si(OCH₂CH₂OCH₃)₃, CH₂=CHSi(OCH₂CH₂OCH₃)₃, CH₂=CHCH₂Si(OCH₂CH₂OCH₃)₃, C₆H₅Si(OCH₂CH₂OCH₃)₃, Si(OCH₃)₄, Si(OC₂H₅)₄, 및 Si(OC₃H₇)₄; 오가노아세토시실레인, 예를 들어, CH₃Si(OCOCH₃)₃, CH₃CH₂Si(OCOCH₃)₃, 및 CH₂=CHSi(OCOCH₃)₃; 오가노아미노옥시실레인, 예를 들어, CH₃Si[O-N=C(CH₃)CH₂CH₃]₃, Si[O-N=C(CH₃)CH₂CH₃]₄, 및 CH₂=CHSi[O-N=C(CH₃)CH₂CH₃]₃; 오가노아세트아미도실레인, 예를 들어, CH₃Si[NHC(=O)CH₃]₃ 및 C₆H₅Si[NHC(=O)CH₃]₃; 아미노 실레인, 예를 들어, CH₃Si[NH(s-C₄H₉)]₃ 및 CH₃Si(NHC₆H₁₁)₃; 및 오가노아미노옥시실레인을 들 수 있다.

[0139] 가교결합제는 각각 전술한 바와 같이, 단독 실레인이나, 둘 이상의 상이한 실레인의 혼합물일 수 있다. 또한, 트라이- 및 테트라-작용성 실레인의 제조방법은 당업계에 공지되어 있고, 다수의 이를 실레인은 시판중이다.

[0140] 존재하는 경우, 나노물질-충전된 실리콘 조성물내 가교결합제의 농도는 실리콘 수지를 경화(가교결합)시키기에 충분하다. 가교결합제의 정확한 양은 목적하는 경화 수준에 좌우되며, 상기 경화 수준은, 실리콘 수지의 규소-결합 하이드록시 기의 몰 수에 대한 가교결합제의 규소-결합 가수분해성 기의 몰 수의 비가 증가할수록, 일반적으로 증가한다. 전형적으로, 가교결합제의 농도는, 실리콘 수지의 규소-결합 하이드록시 기의 몰 당 규소-결합 가수분해성 기를 0.2 내지 4몰로 제공하기에 충분하다. 가교결합제의 최적의 양은 일상적인 실험에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

[0141] 전술한 바와 같이, 나노물질-충전된 실리콘 조성물은 하나 이상의 축합 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 축합 촉매는, 규소-결합 하이드록시(실란올)의 축합을 촉진시켜 Si-O-Si 결합을 형성하도록 전형적으로 사용된다. 축합 촉매의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 아민; 및 카복실산과 납, 주석, 아연 및 철의 착체를 들 수 있다. 특히, 축합 촉매는, 주석(II) 및 주석(IV) 화합물, 예를 들어, 주석 다이아우레이트, 주석 다이옥토에이트, 및 테트라뷰틸 주석; 및 티탄 화합물, 예를 들어, 티탄 테트라뷰록사이드 중에서 선택될 수 있다.

[0142] 축합 촉매의 농도는, 나노물질-충전된 실리콘 수지의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 0.1 내지 10중량%, 다르게는 0.5 내지 5중량%, 다르게는 1 내지 3중량%이다.

[0143] 전술한 나노물질-충전된 실리콘 조성물이 축합 촉매를 함유하는 경우, 상기 조성물은, 상기 실리콘 수지와 축합 촉매가 분리된 부분으로 존재하는 2-파트 조성물이다.

[0144] 본 발명에 따른 강화 실리콘 수지 필름은 하기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 하나 이상의 실리콘 수지의 경화 생성물, 및 상기 경화 생성물에 분산된 탄소 나노물질을 포함한다:

[0145] 화학식 I

[0146] O_{(3-a)/2}R¹_aSi-SiR¹_bO_{(3-b)/2}

[0147] 상기 식에서,

[0148] R¹은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,

[0149] a는 0, 1 또는 2이고,

[0150] b는 0, 1, 2 또는 3이다.

[0151] 상기 강화 실리콘 수지 필름은 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 하나 이상의 실리콘 수지의 경화 생성물을 포함하되, 상기 실리콘 수지는 앞서 기술 및 예시한 바와 같다. 본원에서 사용되는 "하나 이상의 실리콘 수지의 경화 생성물"이란 3차원 망상 구조를 갖는 가교결합된 실리콘 수지를 지칭한다.

[0152] 상기 실리콘 수지의 경화 생성물은 본 발명에 따른 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법에서 후술한 바와 같이 제

조될 수 있다.

[0153] 강화 실리콘 수지 필름은 또한 앞서 기술 및 예시한 탄소 나노물질을 포함한다. 상기 강화 실리콘 수지 필름내 탄소 나노물질의 농도는, 필름의 중량을 기준으로, 전형적으로 0.0001 내지 99중량%, 다르게는 0.001 내지 50중량%, 다르게는 0.01 내지 25중량%이다.

[0154] 강화 실리콘 수지 필름은 추가로 필름에 매립된 섬유 강화제를 추가로 포함할 수 있다. 섬유 강화제는 섬유를 포함하는 임의의 강화제일 수 있지만, 단 강화제는 높은 모듈러스 및 높은 인장 강도를 갖는다. 섬유 강화제의 25°C에서의 영 모듈러스(Young's modulus)는 3GPa 이상이다. 예를 들어, 상기 강화제는 전형적으로 3 내지 1,000GPa, 다르게는 3 내지 200GPa, 다르게는 10 내지 100GPa의 25°C에서의 영 모듈러스를 갖는다. 게다가, 상기 강화제는 전형적으로 25°C에서 50MPa 이상의 인장 강도를 갖는다. 예를 들어, 상기 강화제는 전형적으로 25°C에서 50 내지 10,000 MPa, 다르게는 50 내지 1,000 MPa, 다르게는 50 내지 500 MPa의 인장 강도를 갖는다.

[0155] 섬유 강화제는 직물, 예를 들어, 피복; 부직물, 예를 들어, 매트(mat) 또는 조방사(roving); 또는 부유(loose) (개별) 섬유일 수 있다. 상기 강화제내 섬유는 전형적으로 원통형 모양을 갖고 1 내지 100μm, 다르게는 1 내지 20μm, 다르게는 1 내지 10μm의 직경을 갖는다. 부유 섬유는 연속적이거나(이는 섬유가 일반적으로 끊어지지 않은 방식으로 강화 실리콘 수지 필름 전반에 걸쳐 연장되어 있음을 의미한다), 잘게 잘려진 상태일 수 있다.

[0156] 섬유 강화제는 전형적으로 유기 오염물을 제거하는데 사용되는데 사용되기 전에 열-처리된다. 예를 들어, 섬유 강화제는 전형적으로 적당한 시간, 예를 들어, 2시간 동안, 승온된 온도, 예를 들어, 575°C로 전형적으로 가열된다.

[0157] 섬유 강화제의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 유리 섬유; 석영 섬유; 흑연 섬유; 나일론 섬유; 폴리에스터 섬유; 아르아미드 섬유, 예를 들어, 케브랄(Kevlar; 등록상표) 및 노멕스(Nomex; 등록상표); 폴리에틸렌 섬유; 폴리프로필렌 섬유; 및 실리콘 카바이드 섬유를 포함한다.

[0158] 강화 실리콘 수지 필름 내의 섬유 강화제의 농도는, 전형적으로 필름의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 95중량%, 다르게는 5 내지 75중량%, 다르게는 10 내지 40중량%이다.

[0159] 상기 강화 실리콘 수지 필름은, (A) 하기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 실리콘 수지, (B) 탄소 나노물질, 및 (C) 유기 용매를 포함하는 나노물질-충전된 실리콘 조성물로 이형 라이너를 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 이형 라이너의 실리콘 수지를 경화하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0160] 화학식 I



[0162] 상기 식에서,

[0163] R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,

[0164] a는 0, 1 또는 2이고,

[0165] b는 0, 1, 2 또는 3이다.

[0166] 바로 앞의 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법에서, 이형 라이너는 나노물질-충전된 실리콘 조성물로 코팅되는데, 상기 나노물질-충전된 실리콘 조성물은 앞서 기술 및 예시한 바와 같다.

[0167] 이형 라이너는, 후술하는 바와 같이 실리콘 수지를 경화시킨 후 박리함으로써 실리콘 수지 필름의 손상 없이 제거될 수 있는 표면을 갖는 임의의 견고하거나 가요성인 물질일 수 있다. 이형 라이너의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 실리콘, 석영; 용융 석영; 알루미늄 옥사이드; 세라믹스; 유리; 금속 호일; 폴리올레핀, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 및 폴리에틸렌테레프탈레이트; 플루오로카본 중합체, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리비닐플루오라이드; 폴리아마이드, 예를 들어, 나일론; 폴리이미드; 폴리에스터, 예를 들어, 폴리(에틸메타크릴레이트); 에폭시 수지; 폴리에터; 폴리카보네이트; 폴리셀론; 및 폴리에터 셀론을 들 수 있다. 이형 라이너는 또한 이형제, 예를 들어, 실리콘 이형제로 처리된 표면을 갖는, 앞서 예시한 바와 같은 물질일 수 있다.

[0168] 상기 이형 라이너는, 스판 코팅, 침지, 분사, 블러슁 또는 스크린 인쇄와 같은 통상적인 코팅 기법을 사용하여 나노물질-충전된 실리콘 조성물로 코팅될 수 있다. 실리콘 조성물의 양은 후술한 방법의 경화 단계에서 0.01 내지 1000μm의 두께를 갖는 경화 실리콘 수지를 형성하기에 충분한다.

- [0169] 강화 실리콘 수지 필름이 제조방법은, 후술하는 코팅 단계 후, 경화 단계 전에, 제 2 이형 라이너를 코팅된 이형 라이너에 도포하여 조립체를 형성하는 단계(여기서, 상기 제 2 이형 라이너는 코팅과 접촉된다), 및 상기 조립체를 가압하는 단계를 포함한다. 상기 조립체는 과량의 실리콘 조성물 및/또는 포획된 공기를 제거하기 위해서 가압될 수 있다. 상기 조립체는 스테인레스 강 룰러, 수압 프레스, 고무 룰러, 또는 적층 룰 세트와 같은 통상적인 장치를 사용함으로써 가압될 수 있다. 상기 조립체는 전형적으로 1,000Pa 내지 10MPa의 압력 및 상온(약 23±2°C) 내지 200°C의 온도에서 가압된다.
- [0170] 코팅된 이형 라이너의 실리콘 수지는 경화된다. 실리콘 수지는, 상기 실리콘 수지를 경화하기에 충분한 온도에서 코팅을 가열함으로써 경화될 수 있다. 예를 들어, 실리콘 수지는, 상기 코팅을 1 내지 50시간 동안 50 내지 250°C의 온도에서 가열함으로써 경화될 수 있다. 이형 라이너를 코팅하는데 사용된 나노물질-충전된 실리콘 조성물이 축합 축매를 포함하는 경우, 상기 실리콘 수지는 전형적으로 저온, 예를 들어 상온(약 23±2°C) 내지 200°C의 온도에서 경화될 수 있다.
- [0171] 실리콘 수지는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물로 이형 라이너를 코팅하는데 사용된 전술한 방법에 따라, 대기압 또는 대기압 이하의 압력에서 경화될 수 있다. 예를 들어, 코팅이 2개의 이형 라이너로 둘러싸이는 것이 아니라면, 상기 실리콘 수지는 전형적으로 공기 중에서 대기압에서 경화된다. 다르게는, 코팅이 전술한 바와 같이 제 1 및 제 2 이형 라이너 사이에 둘러싸이는 경우, 실리콘 수지는 전형적으로 감압하에서 경화된다. 예를 들어, 실리콘 수지는 1,000 내지 20,000Pa, 다르게는 1,000 내지 5,000Pa의 압력에서 가열될 수 있다. 실리콘 수지는 통상적인 진공 백잉 공정(vacuum bagging process)을 사용하여 감압하에서 경화될 수 있다. 전형적인 공정에서, 블리더(예를 들어, 폴리에스터)를 상기 코팅된 이형 라이너 위에 도포하고, 환기제(breather, 예를 들어, 나일론, 폴리에스터)를 상기 블리더 위에 도포하고, 진공 노즐이 장착된 진공 백 필름(예를 들어, 나일론)을 상기 환기제 위에 도포하고, 상기 조립체를 테이프로 밀봉하고, 진공(예를 들어, 1,000Pa)를 상기 밀봉된 조립체에 적용하고, 필요한 경우, 전술한 바와 같이 배기된 조립체를 가열한다.
- [0172] 강화 실리콘 수지 필름의 전술한 제조방법은, 추가로 상기 코팅 단계 및 경화 단계를 반복하여 필름의 두께를 증가시킬 수 있으며, 단 각각의 코팅 단계를 위해 동일한 나노물질-충전된 실리콘 조성물이 사용된다.
- [0173] 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법은, 상기 이형 라이너로부터 경화된 실리콘 수지를 분리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 경화된 실리콘 수지는, 이형 라이너로부터 필름을 기계적으로 박리함으로써 이형 라이너로부터 분리될 수 있다.
- [0174] 강화 실리콘 수지 필름은 추가로 상기 필름내 매립된 섬유 강화제를 추가로 포함하고, 상기 강화 실리콘 수지 필름은, (A) 하기 화학식 I의 다이실릴옥세인 단위체를 포함하는 실리콘 수지, (B) 탄소 나노물질, 및 (C) 유기 용매를 포함하는 나노물질-충전된 실리콘 조성물에 섬유 강화제를 함침하는 단계; 및 상기 함침된 섬유 강화제의 실리콘 수지를 경화하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:
- [0175] 화학식 I
- [0176] $O_{(3-a)/2}R_a^1Si-SiR_b^1O_{(3-b)/2}$
- [0177] 상기 식에서,
- [0178] R^1 은 독립적으로 -H, 하이드로카빌, 또는 치환된 하이드로카빌이고,
- [0179] a는 0, 1 또는 2이고,
- [0180] b는 0, 1, 2 또는 3이다.
- [0181] 섬유 강화제는 나노물질-충전된 실리콘 조성물에 함침되어 있어, 상기 나노물질-충전된 실리콘 조성물은 앞서 기술 및 예시된 바와 같다.
- [0182] 섬유 강화제는 다양한 방법을 사용하여 나노물질-충전된 실리콘 조성물에 함침될 수 있다. 예를 들어, 제 1 방법에 따르면, 섬유 강화제는 (i) 나노물질-충전된 실리콘 조성물을 이형 라이너에 도포하여 필름을 형성하는 단계; (ii) 상기 필름에 섬유 강화제를 매립하는 단계; 및 (iii) 매립된 강화제에 상기 나노물질-충전된 실리콘 조성물을 도포하여 함침된 섬유 강화제를 형성하는 단계에 의해 함침될 수 있다.
- [0183] 바로 앞의 섬유 강화제의 함침 방법의 (i) 단계에서는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물이 이형 라이너에 도포되어 필름을 형성한다. 이형 라이너 및 나노물질-충전된 실리콘 조성물은 앞서 기술 및 예시한 바와 같다. 조성

물은, 예를 들어, 스판 코팅, 침지, 분사, 블러슁, 압출 또는 스크린-인쇄와 같은 통상적인 코팅 기법을 사용하여 이형 라이너에 도포될 수 있다. 조성물은 하기 (ii) 단계에서 섬유 강화제를 매립하기에 충분한 양으로 도포된다.

[0184] (ii) 단계에서는, 섬유 강화제가 상기 필름에 매립된다. 섬유 강화제는 앞서 기술 및 예시한 바와 같다. 섬유 강화제는, 단순히 상기 필름 위에 강화제를 놓고 상기 필름의 조성물로 강화제를 포화시킴으로써 매립될 수 있다.

[0185] (iii) 단계에서는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물이, 매립된 섬유 강화제에 도포되어 함침된 섬유 강화제를 형성한다. 상기 조성물은 (i) 단계에서 전술한 바와 같은 통상적인 방법을 사용하여 상기 매립된 섬유 강화제에 도포될 수 있다.

[0186] 섬유 강화제의 함침을 위한 제 1 방법은 추가로 (iv) 상기 함침된 섬유 강화제에 제 2 이형 라이너를 도포하여 조립체를 형성하는 단계; 및 (v) 상기 조립체를 가압하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 제 1 방법은, (ii) 단계 후 (iii) 단계 전에, 상기 매립된 섬유 강화제를 탈기하는 단계를 추가로 포함하고/하거나, (iii) 단계 후 (iv) 단계 전에, 상기 함침된 섬유 강화제를 탈기하는 단계를 추가로 포함한다.

[0187] 상기 조립체를 가압하여 과량의 조성물 및/또는 포획된 공기를 제거하고, 함침된 섬유 강화제의 두께를 줄일 수 있다. 상기 조립체는 스테인레스 강 롤러, 수압 프레스, 고무 롤러, 또는 적층 롤 세트와 같은 통상적인 장치를 사용하여 가압될 수 있다. 조립체는 1,000Pa 내지 10MPa의 압력 및 상온 내지 200°C의 온도에서 전형적으로 가압된다.

[0188] 매립된 섬유 강화제 또는 함침된 섬유 강화제는, 매립되거나 함침된 강화제에 포획된 공기를 제거하는데 충분한 시간 동안 상온(약 23±2°C) 내지 60°C의 온도에서 이들을 진공에 적용함으로써, 탈기될 수 있다. 예를 들어, 매립되거나 함침된 섬유 강화제는 전형적으로 상온 및 1,000 내지 20,000Pa의 압력에 5 내지 60분 동안 이들을 노출시킴으로써 탈기될 수 있다.

[0189] 다르게는, 제 2 방법에 따라, 섬유 강화제는, (i) 상기 섬유 강화제를 이형 라이너에 침착시키는 단계; (ii) 나노물질-충전된 실리콘 조성물에 섬유 강화제를 매립하는 단계; 및 (iii) 상기 매립된 섬유 강화제에 상기 나노물질-충전된 실리콘 조성물을 도포하여 함침된 섬유 강화제를 형성하는 단계에 의해, 나노물질-충전된 실리콘 조성물에 함침될 수 있다. 제 2 방법은 추가로 (iv) 상기 함침된 섬유 강화제에 제 2 이형 라이너를 도포하여 조립체를 형성하는 단계; 및 (v) 상기 조립체를 가압하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 제 2 방법에서, (iii) 내지 (v) 단계는 나노물질-충전된 실리콘에 섬유 강화제를 함침시키는 제 1 방법에 대해 기술한 바와 같다. 또한, 제 2 방법은 추가로, (ii) 단계 후 (iii) 단계 전에, 상기 매립된 섬유 강화제를 탈기하는 단계를 추가로 포함하고/하거나, (iii) 단계 후 (iv) 단계 전에, 상기 함침된 섬유 강화제를 탈기하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0190] 바로 앞의 섬유 강화제의 함침 방법의 (ii) 단계에서, 섬유 강화제는 나노물질-충전된 실리콘 조성물에 매립된다. 섬유 강화제는, 단순히 상기 조성물로 강화제를 덮고 상기 조성물로 강화제를 포화시키도록 함으로써, 상기 실리콘 조성물에 매립될 수 있다.

[0191] 추가로, 섬유 강화제가 직물 또는 부직물인 경우, 상기 강화제는, 이를 나노물질-충전된 실리콘 조성물로 통과시킴으로써, 상기 조성물에 함침될 수 있다. 상기 직물 또는 부직물은 전형적으로 1 내지 1,000cm/분의 속도로 상기 실리콘 조성물을 통과한다.

[0192] 함침된 섬유 강화제의 실리콘 수지는 경화된다. 상기 실리콘 수지는, 상기 실리콘 수지를 경화하는데 충분한 온도에서 상기 함침된 섬유 강화제를 가열함으로써, 경화될 수 있다. 예를 들어, 실리콘 수지는 전형적으로, 상기 함침된 섬유 강화제를 50 내지 250°C의 온도에서 1 내지 50시간 동안 가열함으로써 경화될 수 있다. 섬유 강화제를 함침하는데 사용된 나노물질-충전된 실리콘 조성물이 축합 촉매를 포함하는 경우, 실리콘 수지는 전형적으로 저온에서, 예를 들어, 상온(약 23±2°C) 내지 200°C의 온도에서 경화될 수 있다.

[0193] 함침된 섬유 강화제의 실리콘 수지는, 나노물질-충전된 실리콘 조성물내 섬유 강화제를 함침하는데 사용되는 전술한 방법에 따라, 대기압 또는 대기압 이하의 압력에서 경화될 수 있다. 예를 들어, 코팅이 2개의 이형 라이너들 사이에 둘러싸이는 것이 아니라면, 상기 실리콘 수지는 전형적으로 공기 중에서 대기압에서 경화된다. 다르게는, 코팅이 제 1 및 제 2 이형 라이너 사이에 둘러싸이는 경우, 실리콘 수지는 전형적으로 감압하에서 경화된다. 예를 들어, 실리콘 수지는 1,000 내지 20,000Pa, 다르게는 1,000 내지 5,000Pa의 압력에서 가열될 수 있다. 실리콘 수지는 통상적인 진공 백잉 공정을 사용하여 감압하에서 경화될 수 있다. 전형적인 공정에서, 블

리더(예를 들어, 폴리에스터)를 상기 코팅된 이형 라이너 위에 도포하고, 환기제(예를 들어, 나일론, 폴리에스터)를 상기 블리더 위에 도포하고, 진공 노즐이 장착된 진공 백 필름(예를 들어, 나일론)을 상기 환기제 위에 도포하고, 상기 조립체를 테이프로 밀봉하고, 진공(예를 들어, 1,000Pa)를 상기 밀봉된 조립체에 적용하고, 필요한 경우, 전술한 바와 같이 배기된 조립체를 가열한다.

[0194] 섬유 강화제를 포함하는 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법은 함침 단계 및 경화 단계를 반복하여 종합체 층의 두께를 추가로 증가시킬 수 있는데, 단 각각의 함침 단계에서 동일한 나노물질-충전된 실리콘 조성물이 사용된다.

[0195] 섬유 강화제를 포함하는 강화 실리콘 수지 필름이 이형 라이너에 형성되는 경우, 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법이, 상기 필름을 상기 이형 라이너로부터 분리하는 단계를 추가로 포함한다. 강화 실리콘 수지 필름은, 상기 이형 라이너로부터 필름을 기계적으로 박리함으로써 상기 이형 라이너로부터 분리될 수 있다.

[0196] 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름은 전형적으로 1 내지 99중량%, 다르게는 30 내지 95중량%, 다르게는 60 내지 95중량%, 다르게는 80 내지 95중량%의 경화된 실리콘 수지를 포함한다. 또한, 강화 실리콘 수지 필름은 전형적으로 0.01 내지 1000 μm , 다르게는 5 내지 500 μm , 다르게는 10 내지 100 μm 의 두께를 갖는다.

[0197] 실리콘 수지 필름은 전형적으로 가요성이어서, 상기 필름은 균열 없이 3.2mm 이하의 직경을 갖는 원통형 강 굴대 위로 구부러질 수 있으며, 상기 가요성은 ASTM 표준 D522-93a, 방법 B에서 기술한 바와 같이 측정된다.

[0198] 실리콘 수지 필름은, 낮은 선형 열 팽창 계수(CTE), 높은 인장 강도 및 높은 모듈러스를 갖는다. 예를 들어, 상기 필름은 전형적으로 상온(약 23±2°C) 내지 200°C의 온도에서 0 내지 80 $\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$, 다르게는 0 내지 20 $\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$, 다르게는 2 내지 10 $\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ 의 CTE를 갖는다. 또한, 상기 필름은 5 내지 200MPa, 다르게는 20 내지 200MPa, 다르게는 50 내지 200MPa의 25°C의 인장 강도를 갖는다. 추가로, 실리콘 수지 필름은 전형적으로, 0.3 내지 10GPa, 다르게는 1 내지 6GPa, 다르게는 3 내지 5GPa의 영 모듈러스를 갖는다.

[0199] 실리콘 수지 필름의 투명도는, 경화된 실리콘 수지의 조성, 상기 필름의 두께 및 상기 탄소 나노물질의 유형 및 농도와 같은 다양한 인자에 좌우된다. 실리콘 수지 필름은 전형적으로, 전자기 스펙트럼의 가시광선 영역에서 50% 이상, 다르게는 60% 이상, 다르게는 75% 이상, 다르게는 85% 이상의 투명도(%투과율)를 갖는다.

[0200] 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름은, 동일한 실리콘 조성물로부터 제조된 비-강화 실리콘 수지 필름에 비해, 낮은 열 팽창 계수, 높은 인장 강도 및 높은 모듈러스를 갖는다. 또한, 상기 강화 실리콘 수지 필름 및 비강화 실리콘 수지 필름은 상응할만한 유리 전이 온도를 갖지만, 강화 필름은 유리 전이 온도에 해당하는 온도에서 모듈러스 측면에서 보다 작은 변화를 나타낸다.

[0201] 본 발명에 따른 강화 실리콘 수지는, 높은 열 안정성, 가요성, 기계적 강도 및 투명도를 갖는 필름을 요구하는 용도에서 유용한다. 예를 들어, 실리콘 수지 필름은 가요성 디스플레이, 태양 전지, 가요성 전자 기판, 터치스크린, 방염 벽지, 및 내충격 창의 일체형 구성요소로서 사용될 수 있다. 또한, 상기 필름은 투명하거나 불투명한 전극을 위한 적당한 기판이다.

실시예

[0202] 하기 실시예는 본 발명의 나노물질-충전된 실리콘 조성물 및 강화 실리콘 수지 필름을 보다 잘 설명하게 위한 것이지, 첨부된 청구범위에서 묘사된 본 발명을 한정하고자 하는 것은 아니다. 다른 언급이 없는 한, 실시예에서 보고된 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 하기 방법 및 물질이 본 실시예에서 사용되었다:

[0203] 기계적 특성의 측정

[0204] 영 모듈러스, 인장 강도, 파단 신도는 100N 하중 셀이 장착된 MTS 알리안스(Alliance) RT/5 시험 플레임을 사용하여 측정하였다. 영 모듈러스, 인장 강도, 신도는 실시예 4 및 7의 시험편에 대해 상온(약 23±2°C)에서 측정하였다.

[0205] 상기 시험편을 25mm 간격의 2개의 공기압 그립 사이에 놓고, 1mm/분의 크로스헤드 속도로 당겼다. 하중-변위 (load-displacement) 데이터를 연속적으로 수집하였다. 하중-변위 곡선의 초기 영역에서의 큰 폭의 경사도를 영 모듈러스로 하였다. 영 모듈러스(GPa), 인장 강도(MPa) 및 신도(%) 각각에 대해 보고된 값은, 동일한 실리콘 수지 필름으로부터의 상이한 아령형 시험편에서의 3개의 측정치의 평균을 나타낸다.

[0206] 하중-변위 곡선에서의 최고점을 사용하여 하기 수학식 1에 따라 인장 강도를 계산하였다:

수학식 1

$$\sigma = F/(wb)$$

[0207]

상기 식에서,

[0209]

σ 는 인장 강도(MPa)이고,

[0210]

F 는 최대 힘(N)이고,

[0211]

w 는 시험편의 폭(mm)이고,

[0212]

b 는 시험편의 두께(mm)이다.

[0213]

파단 신도는 하기 수학식 2에 따라, 초기 간격으로 시험 전후의 그립 간격의 차를 나눔으로써 근사치를 구하였다:

수학식 2

$$\epsilon = 100(l_2 - l_1)/l_1$$

[0214]

상기 식에서,

[0216]

ϵ 는 파단 신도(%)이고,

[0217]

l_2 는 그립의 최종 간격(mm)이고,

[0218]

l_1 은 그립의 최초 간격(mm)이다.

[0219]

피로그래프 프로덕츠 인코포레이티드(Pyrograf Products, Inc.; 미국 오하이오주 세다르빌 소재)에서 시판중인 피로그래프(Pyrograf; 등록상표)-III 등급 HHT-19 탄소 나노섬유는, 100 내지 200nm의 직경 및 30,000 내지 100,000nm의 길이를 갖는 열-처리된(3000°C 이하) 탄소 나노섬유이다.

[0220]

다이실레인 조성물 A는 메틸클로로실레인의 제조를 위한 직접적인 방법에서 생성된 잔류물의 분별증류에 의해 수득된 클로로다이실레인 스트림이다. 상기 조성물은, 총 중량을 기준으로 $\text{Me}_4\text{Cl}_2\text{Si}_2$, 1.63%; $\text{Me}_3\text{Cl}_3\text{Si}_2$, 33.7%, 및 $\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{Si}_2$, 63.75%를 함유한다.

[0221]

유리 섬유는 6시간 동안 575°C에서 37.5μm의 두께 및 평직을 갖는 스타일 106 전기 유리 섬유를 가열함으로써 제조된 열-처리된 유리 섬유이다. 미처리된 유리 섬유는 JPS 글래스(JPS Glass, 미국 사우쓰캐롤라이나주 슬레이터 소재)에서 입수되었다.

[0222]

실시예 1

[0223]

본 실시예는 화학적으로 산화된 탄소 나노섬유의 제조를 설명한다. 피로그래프(등록상표)-III 탄소 나노섬유(2.0g), 진한 질산 12.5ml 및 진한 황산 37.5ml를, 응축기, 열전쌍, 테프론-코팅된 자기 교반 막대, 및 온도 조절기가 장착된 500ml들이의 3구 플라스크에 순차적으로 혼합하였다. 상기 혼합물을 80°C로 가열하고, 3시간 동안 이 온도로 유지하였다. 그다음, 1갤론-들이의 통내 드라이아이스의 층에 상기 플라스크를 두어, 상기 혼합물을 냉각하였다. 상기 혼합물을 나일론 막(0.8μm)을 함유하는 뷔호너 깔때기에 붓고, 진공 여과하여 상기 탄소 나노섬유를 수집하였다. 상기 막에 잔류하는 나노섬유는, 여액의 pH가 세척수의 pH와 동일해질 때까지, 탈이온수로 수회 세척하였다. 마지막으로 세척한 후, 계속 진공을 적용하면서 탄소 나노섬유를 추가로 15분 동안 깔때기에 잔류시켰다. 그다음, 상기 필터 막 위에 지지된 나노섬유를 1시간 동안 100°C의 오븐에 넣었다. 상기 탄소 나노섬유를 상기 필터 막으로부터 제거하고, 건조-밀봉된 유리 단지에 보관하였다.

[0224]

실시예 2

[0225]

다이실레인 조성물 A(15g)를 28.6g의 PhSiCl_3 , 120g의 메틸 아이소뷰틸 케톤, 및 19.48g의 무수 메탄올과 혼합하였다. 반응으로부터 제조된 HCl 은 상기 플라스크의 개방된 입구로부터 빠져나가도록 하였다. 액체 혼합물을 밀봉된 병에 넣고, 빙수욕에서 냉각시키고, 그다음 교반기 및 열전쌍이 장착된 3구 등근바닥 플라스크 위에 장

착된 부가 깔때기로 옮겼다. 탈이온수(120g)를 상기 플라스크에 넣고, 외부의 빙수욕으로 2 내지 4°C까지 냉각하였다. 부가 깔때기내의 혼합물을 연속적으로 10분 동안 냉각된 탈이온수에 첨가하였고, 이 동안 혼합물의 온도가 3 내지 5°C 증가하였다. 첨가를 마친 후, 상기 혼합물을 1시간 동안 빙욕에서 교반하였다. 그다음, 상기 플라스크는 수욕으로 50°C 내지 75°C까지 가열하고, 1시간 동안 상기 온도를 유지하였다. 혼합물을 상온으로 냉각시키고, 그다음 200ml의 물내 10g의 NaCl의 용액으로 4회 세척하였다. 각각 세척한 후, 수성상을 폐기하였다. 유기상을 단리하고, 원심분리하고, 여과하였다. 유기상은 21.25중량%의 실리콘 수지 함량을 가졌다.

[0226] 실시예 3

[0227] 실시예 1의 산화 탄소 나노섬유(0.011g) 및 실시예 2의 실리콘 수지 제제 26g를 유리 바이알에서 혼합하였다. 상기 바이알을 30분 동안 초음파 욕에 넣었다. 그다음, 상기 혼합물을 30분 동안 2000rpm로 원심분리시켰다. 상청액의 실리콘 조성물을 사용하여 후술하는 바와 같이 강화 실리콘 수지를 제조하였다.

[0228] 실시예 4

[0229] 유리 패브릭(38.1cm x 8.9cm)이 약 5cm/초의 속도로 실시예 3의 실리콘 조성물을 통과하도록 함으로써, 상기 유리 패브릭을 실시예 3의 실리콘 조성물로 함침시켰다. 함침된 패브릭은 2시간 동안 상온에서 흡 후드(hume hood)에 수직형으로 걸어두고, 그다음 2시간 동안 50°C; 2.5°C/분의 속도로 50°C로부터 150°C까지; 0.5시간 동안 150°C의 공기-순환 오븐에서 경화하였다. 상기 오븐을 끄고, 강화 실리콘 수지 필름을 상온으로 냉각시켰다. 강화 실리콘 수지 필름의 기계적 특성을 하기 표 1에 나타냈다.

[0230] 실시예 5

[0231] 다이실레인 조성물 A(15g)를 31g의 MeSiCl₃, 300g의 메틸 아이소뷰틸 케톤, 및 80ml의 무수 메탄올과 혼합하였다. 반응으로부터 제조된 HCl은 상기 플라스크의 개방된 입구로부터 빠져나가도록 하였다. 액체 혼합물을 밀봉된 병에 넣고, 빙수욕에서 냉각시키고, 그다음 교반기 및 열전쌍이 장착된 3구 등근바닥 플라스크 위에 장착된 부가 깔때기로 옮겼다. 탈이온수(250g)를 상기 플라스크에 넣고, 외장 빙수욕으로 2 내지 4°C까지 냉각하였다. 부가 깔때기내의 혼합물을 연속적으로 10분 동안 냉각된 탈이온수에 첨가하였고, 그동안 혼합물의 온도가 3 내지 5°C 증가하였다. 첨가를 마친 후, 상기 혼합물을 1시간 동안 빙욕에서 교반하였다. 그다음, 상기 플라스크를 수욕으로 50°C 내지 75°C까지 가열하고, 1시간 동안 상기 온도를 유지하였다. 혼합물을 상온으로 냉각시키고, 그다음 200ml의 물내 10g의 NaCl의 용액으로 4회 세척하였다. 각각 세척한 후, 수성상을 폐기하였다. 유기상을 단리하고, 원심분리하고, 여과하였다. 유기상은 13.70중량%의 실리콘 수지 함량을 함유하였다. 그다음 유기상을 80°C의 온도 및 5mmHg(667Pa)의 압력에서 농축시켜 27.40중량%의 실리콘 수지를 함유하는 용액을 제조하였다.

[0232] 실시예 6

[0233] 실시예 1의 산화 탄소 나노섬유(0.011g) 및 실시예 5의 실리콘 수지 제제 26g를 유리 바이알에서 혼합하였다. 상기 바이알을 30분 동안 초음파 욕에 놓았다. 그다음, 상기 혼합물을 30분 동안 2000rpm으로 원심분리시켰다. 상청액의 실리콘 조성물을 사용하여 후술하는 바와 같이 실리콘 수지를 제조하였다.

[0234] 실시예 7

[0235] 강화 실리콘 수지 필름은 실시예 4의 방법에 따라 제조하되, 단 실시예 3의 실리콘 조성물 대신에 실시예 6의 실리콘 조성물을 사용하였다. 강화 실리콘 수지 필름의 기계적 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	두께 (mm)	인장 강도 (MPa), 워프	영 모듈러스 (GPa), 워프	과단 신도 (%), 워프
4	0.039	50.7	2.61	2.26
7	0.035	64.0	2.98	2.39