



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년02월23일
(11) 등록번호 10-0943713
(24) 등록일자 2010년02월16일

(51) Int. Cl.

C08L 83/00 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0103552

(22) 출원일자 2007년10월15일

심사청구일자 2007년10월15일

(65) 공개번호 10-2008-0034408

(43) 공개일자 2008년04월21일

(30) 우선권주장

60/851,945 2006년10월16일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040048423 A*

KR1020050072123 A

US04537943 A1*

JP2005183788 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

룸 앤드 하이스 컴패니

미국 펜실베이니아 19106-2399 필라델피아 인디펜던스 몰 웨스트 100

(72) 발명자

카나리안 가로

미국 뉴저지주 08540 프린스턴 세이디브룩 레인 184

모슬레이 데이비드 웨인

미국 펜실베이니아주 19118 필라델피아 월컷 드라이브 716

(74) 대리인

이은선, 최규팔

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김란

(54) 내열성 아릴 폴리실록산 조성물

(57) 요약

본 발명은 경화성 아릴 실록산 조성물을 개시한다. 경화성 아릴 실록산 조성물로부터 내열성 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 제조하는 방법과 함께, 내열성 경화된 아릴 폴리실록산 조성물도 개시한다. 캡슐화 반도체 장치, 및 반도체 장치의 반도체 소자를 내열성 경화된 아릴 폴리실록산으로 코팅함으로써 캡슐화 반도체 장치를 제조하는 방법도 개시한다.

특허청구의 범위

청구항 1

경화된 아릴 폴리실록산 조성물로서,

A. 적어도 2개의 규소 가교 알킬렌 부분: 및

알킬렌 가교 아릴 폴리실록산의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 10 몰 퍼센트 내지 99.9 몰 퍼센트의 규소 결합 아릴기를 포함하는 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산; 및

B. 수소화 규소 첨가 촉매

를 포함하며,

여기에서 수소화 규소 첨가 촉매가 백금, 로듐, 팔라듐, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 VIII족 원소를 포함하는 금속 또는 금속 화합물이고,

수소화 규소 첨가 촉매 및 이의 유도체가, 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 중량에 대하여, VIII족 원소 당량 값으로 나타난 것으로서 적어도 0.005 ppm 내지 1.0 ppm의 배합량으로 존재하며,

경화된 아릴 폴리실록산 조성물이 공기 중에서 200℃에서의 14 일간의 열노화시에 변색하지 않고 CIE 1976 L*a*b* D₆₅ (조명 각도)/10 (관측 각도) 색상 시험 방법을 이용하여 상기 열노화 후 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 0.6 mm 두께의 샘플을 통해 측정된 CIE b값이 2.0 이하로 나타내어지는,

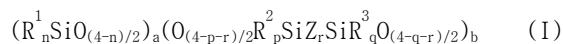
경화된 아릴 폴리실록산 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산은 평균 조성식 (I)으로 나타내어지는, 경화된 아릴 폴리실록산 조성물:



상기식에서,

각 $(R^1_n SiO_{(4-n)/2})$ 단위에 대하여:

첨자 n은 독립적으로 0, 1, 2, 또는 3이고;

각 $(O_{(4-p-r)/2} R^2_p Si Z_r Si R^3_q O_{(4-q-r)/2})$ 단위에 대하여:

첨자 p는 0, 1, 2, 또는 3이고;

첨자 q는 0, 1, 2, 또는 3이며;

p + q는 0 내지 [8-(2r+1)]이고;

첨자 r = 1, 2, 또는 3이며;

Z는 $-CHR^4 CHR^5-X_s-$, 아릴렌, 치환된 아릴렌, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되고;

$-CHR^4 CHR^5-X_s-$ 는 규소 가교 알킬렌 부분이며;

X는 독립적으로 메틸렌, 페닐, 치환된 페닐, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되고;

첨자 s = 0 또는 1이며;

R^4 및 R^5 는 독립적으로 수소 원자 및 알킬 중에서 선택되고;

R^1 , R^2 , 및 R^3 는 알케닐, 수소 원자, 아릴, 알킬, 하이드록시, 알콕시, 아릴옥시, 니트릴, (메타)아크릴레이트, 아미드, 이미드, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되며;

첨자 a 및 b는 각각 $(R^1_nSiO_{(4-n)/2})$ 단위 및 $(O_{(4-p-r)/2}R^2_pSiZ_rSiR^3_qO_{(4-q-r)/2})$ 단위의 몰 분율에 일치하도록 선택되고;

$0 < a < 1$; $0 < b < 1$ 이며;

$a + b = 1$ 이다.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 조합된 R^1 , R^2 , 및 R^3 의 적어도 70 몰 퍼센트 내지 100 몰 퍼센트는 비닐, 수소 원자, 메틸, 페닐, 나프틸, 페녹시페닐, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 경화된 아릴 폴리실록산 조성물.

청구항 5

A. i) 적어도 2개의 규소 결합 알케닐기, 및 아릴 알케닐 폴리실록산의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여 적어도 10 몰 퍼센트 내지 99.9 몰 퍼센트의 규소 결합 아릴기를 포함하는 아릴 알케닐 폴리실록산;

ii) 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자, 및 하이드리도 규소 화합물의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여 적어도 0 몰 퍼센트 내지 99.9 몰 퍼센트의 규소 결합 아릴기를 포함하는 하이드리도 규소 화합물; 및

iii) 수소화 규소 첨가 촉매를 제공하는 단계;

B. 아릴 알케닐 폴리실록산, 하이드리도 규소 화합물, 및 수소화 규소 첨가 촉매를 혼합하여, 경화성 아릴 실록산 조성물을 생성하는 단계;

C. 경화성 아릴 실록산 조성물을 경화시켜 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 형성하는 단계;

D. 임의로, 적어도 일부의 수소화 규소 첨가 촉매를 제거하는 단계, 적어도 일부의 수소화 규소 첨가 촉매를 불활성화하는 단계, 및 이들의 병용 단계 중에서 선택되는 단계를 포함하는 기법에 의해 경화된 아릴 폴리실록산을 정제하는 단계

를 포함하며,

여기에서 수소화 규소 첨가 촉매가 백금, 로듐, 팔라듐, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 VIII족 원소를 포함하는 금속 또는 금속 화합물이고,

수소화 규소 첨가 촉매가, 경화성 아릴 실록산 조성물의 중량에 대하여, VIII족 원소 당량값으로 나타낸 것으로서 적어도 0.005 ppm 내지 1.0 ppm의 양으로 존재하며,

경화된 아릴 폴리실록산 조성물이 공기 중에서 200℃에서의 14 일간의 열노화시에 변색하지 않고 CIE 1976 $L^*a^*b^*$ D_{65} (조명 각도)/10 (관측 각도) 색상 시험 방법을 이용하여 상기 열노화 후 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 0.6 mm 두께의 샘플을 통해 측정된 CIE b값이 2.0 이하로 나타내어지는,

제 1 항의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 제조하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 반도체 소자를 포함하는 반도체 장치의 표면에 코팅층의 형태로 만들되,

여기서 코팅층 형태의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물은

경화 단계 전이나 경화 단계 도중에 적어도 하나의 반도체 소자의 적어도 하나의 표면에 경화성 아릴 실록산 조성물을 가하거나;

경화 후에 반도체 소자의 표면에 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 가하거나; 또는

경화 단계 전이나 경화 단계 도중에 적어도 하나의 반도체 소자의 적어도 하나의 표면에 경화성 아릴 실록산 조

성물을 가하고 경화 후에 반도체 소자의 표면에 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 가하여 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 아릴 알케닐 폴리실록산이 평균 조성식 (II)으로 나타내어지는 방법:



상기식에서,

$R^6_3SiO_{1/2}$, $R^7_2SiO_{2/2}$, $R^8SiO_{3/2}$, 및 $SiO_{4/2}$ 는 각각 M 단위, D 단위, T 단위, 및 Q 단위이고, 이들 모두는 일차 실록산 단위이며;

첨자 c, d, e, 및 f는 각각 $R^6_3SiO_{1/2}$, $R^7_2SiO_{2/2}$, $R^8SiO_{3/2}$, 및 $SiO_{4/2}$ 의 몰 분율에 일치하도록 선택되고;

$0.001 \leq c \leq 1$; $0 \leq d \leq 0.999$; $0 \leq e \leq 0.50$; $0 \leq f \leq 0.10$ 이며;

$c + d + e + f = 1$ 이고;

규소 결합 알케닐기는 아릴 알케닐 폴리실록산의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 0.1 몰 퍼센트 내지 60 몰 퍼센트의 양으로 아릴 알케닐 폴리실록산에 존재하며;

규소 결합 아릴기는 아릴 알케닐 폴리실록산의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 10 몰 퍼센트 내지 99.9 몰 퍼센트의 양으로 아릴 알케닐 폴리실록산에 존재하고;

R^6 내지 R^8 은 알케닐, 수소 원자, 아릴, 알킬, 하이드록시, 알콕시, 아릴옥시, 니트릴, (메타)아크릴레이트, 아미드, 이미드, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.

청구항 8

제 5 항에 있어서, 하이드리도 규소 화합물이,

i) 평균 조성식 (III)을 갖는 하이드리도 규소 화합물:



[상기식에서,

$R^9_3SiO_{1/2}$, $R^{10}_2SiO_{2/2}$, $R^{11}SiO_{3/2}$, 및 $SiO_{4/2}$ 는 각각 M 단위, D 단위, T 단위, 및 Q 단위이고, 이들 모두는 일차 실록산 단위이며;

첨자 g, h, j, 및 k는 각각 $R^9_3SiO_{1/2}$, $R^{10}_2SiO_{2/2}$, $R^{11}SiO_{3/2}$, 및 $SiO_{4/2}$ 의 몰 분율에 일치하도록 선택되고;

$0.001 \leq g \leq 1$; $0 \leq h \leq 0.999$; $0 \leq j \leq 0.50$; $0 \leq k \leq 0.10$ 이며;

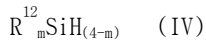
$g + h + j + k = 1$ 이고;

규소 결합 수소 원자는 하이드리도 규소 화합물의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 0.1 몰 퍼센트 내지 60 몰 퍼센트의 양으로 하이드리도 규소 화합물에 존재하며;

규소 결합 아릴기는 하이드리도 규소 화합물의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 10 몰 퍼센트 내지 99.9 몰 퍼센트의 양으로 하이드리도 규소 화합물에 존재하고;

R^9 내지 R^{11} 은 알케닐, 수소 원자, 아릴, 알킬, 하이드록시, 알콕시, 아릴옥시, 니트릴, (메타)아크릴레이트, 아미드, 이미드, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다];

ii) 식 (IV)을 갖는 하이드리도 규소 화합물:



[상기식에서,

m = 1 또는 2이고;

R¹²는 알케닐, 아릴, 알킬, 하이드록시, 알콕시, 아릴옥시, 니트릴, (메타)아크릴레이트, 아미드, 이미드, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다]; 및

이들의 조합 중에서 선택되는 하이드리도 규소 화합물을 포함하는 방법.

청구항 9

하나 이상의 반도체 소자가 제 1 항의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물로 코팅되는 반도체 소자를 포함하는 캡슐화 반도체 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 아릴 실록산 조성물, 이로부터 내열성 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 제조하는 방법 및 내열성 경화된 아릴 폴리실록산 조성물, 및 캡슐화 반도체 장치 및 반도체 장치의 반도체 소자를 내열성 경화된 아릴 폴리실록산 조성물로 코팅함으로써 캡슐화 반도체 장치를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 공업용 및 주택 조명 용도를 위해 개발 중에 있는 차세대 고강도 발광 다이오드 (LED)는 새로운 종류의 인캡슐런트 (encapsulant)를 필요로 할 것이다. 장기간 동안 (10,000 내지 100,000 시간) 고온 (100℃ 내지 200℃) 조작 조건하에서 원하는 특성을 손실하지 않고서 연속적으로 행할 수 있는 가능한 인캡슐런트 대체물은 없다. 현재 이용가능한 에폭시 폴리머 인캡슐런트는 고강도 LED에 사용되는 가혹한 조작 조건하에 허용될 수 없는 황변 및 열화를 초래한다. 또한, 새로운 후보 인캡슐런트가 현재의 인캡슐런트 생산 방법에 적합한 것이 바람직하며, 이를 필요로 한다.

[0003] 폴리실록산류는 에폭시 폴리머와 비교하여, 고강도 조명장치용 인캡슐런트로서 이점을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 메틸 치환된 폴리실록산은 공기 중의 고온 조건에 노출되는 경우에는 특히 열화 및 동시 착색에 대하여 저항성을 나타낸다. 그러나, 이러한 메틸 치환된 폴리실록산의 특성은 이러한 폴리실록산의 조성물의 고유 특성인 저 굴절률 (RI ~1.41)로 상쇄되는 것 이상이다. LED 발광 스택의 고 굴절률의 발광면 (RI ~2.5)에 부착된 저 굴절률의 메틸 치환된 폴리실록산은 LED 스택 내의 발광점으로부터 조명을 요하는 외부 환경으로의 유효 광류에 저항하는 계면을 형성한다.

[0004] LED 스택과 인캡슐런트 사이의 굴절률 차의 감소가 LED 스택으로부터의 광 이탈을 증가시켜, LED 효율을 증가시키기 때문에, 폴리실록산의 굴절률을 증가시키는 것이 바람직하다. 폴리실록산의 굴절률을 증가시키는 한 방법으로는 아릴기를 규소 원자에 결합시키는 것이다. 규소에 아릴기를 결합시키면, 폴리실록산의 굴절률을 1.5 내지 1.62의 범위로 증가시킬 수 있다. LED용 인캡슐런트로서 사용되는 경우에는, 따라서 아릴 치환된 폴리실록산은 메틸 치환된 폴리실록산에 비해 우수한 광류 효율을 제공한다.

[0005] 불행히도, 아릴 폴리실록산은 경도 내지 중정도의 촉진 열노화 조건하에서는 황변하고, 가혹한 촉진 열노화 조건하에서는 갈변하는 것으로 알려져 있다. 이러한 열화로 인해, 아릴 폴리실록산이 고강도 LED용 인캡슐런트로서 부적절하게 된다. 특허 공개 제W02005/033207 A1호에는 아릴 치환기를 갖는 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 수소화 규소 첨가 반응 (hydrosilation)을 촉진시키기 위해 충분한 정도의 Pt 0.1 내지 500 ppm의 레벨이 개시되어 있다. 제W02005/033207 A1호에는 또한 상기 범위의 상한값 이상의 백금 함량을 부여하는 (즉, 500 ppm 이상의 Pt 금속) 촉매를 사용하여 아릴 오르가노폴리실록산을 경화시키면, 얻어진 경화생성물에 대하여 각종 색상을 부여하는 점에서 문제를 일으킬 수 있다는 것으로 개시되어 있다. 500 ppm의 대략적인 상한값이 아릴 오르가노폴리실록산 샘플 경화 시의 Pt 금속 함량에 대하여 제안되었지만, 500 ppm 이하의 백금 금속 레벨을 갖는 샘플에 대한 공기 중의 고온에서의 촉진 노화의 악영향에 대해서는 제시되어 있지 않다. 실험예를 경화시

켜, 광투과율 손실을 측정하는 경우에는, 이 실험에는 150℃에서 1 시간 동안 경화시켜, 150℃에서 100 시간 동안 열노화시켰다. 경화 및 노화를 열풍순환로에서 행하였다. 물론, 장기간의 고휘도 LED 사용 조건을 나타내는 온도에서는 열노화가 촉진되지 않기 때문에, 0.1 내지 500 ppm 범위의 Pt 금속 레벨 전체, 일부 또는 아무것도 고휘도 LED 사용 조건하에서의 아릴 오르가노폴리실록산의 잔존율을 향상시키는 것에 관해서는 전혀 개시되어 있지 않았다.

[0006] 본 발명자들은 놀랍게도 적어도 어느 하나가 하나 이상의 아릴기를 포함하는 아릴 비닐 폴리실록산 및 하이드리도 규소 화합물, 및 경화성 아릴 실록산 조성물 중의 실리콘의 전체 중량에 대하여, VIII족 원소 당량값으로 나타낸 것으로서, 적어도 0.005 ppm 내지 3.0 ppm의 양으로 존재하는 수소화 규소 첨가 촉매를 포함하는 경화성 아릴 실록산 조성물이 경화시에 공기 중에서 200℃에서의 2 주간의 촉진 열노화시에 변색하지 않는 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 생성하는 것을 알아냈다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명의 한 측면은:

[0008] A. 적어도 2개의 규소 가교 알킬렌 부분: 및

[0009] 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 10 몰 퍼센트 내지 99.9 몰 퍼센트의 규소 결합 아릴기를 포함하는 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산; 및

[0010] B. 수소화 규소 첨가 촉매를 포함하는 경화된 아릴 폴리실록산 조성물로서,

[0011] 수소화 규소 첨가 촉매가 백금, 로듐, 팔라듐, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 VIII족 원소를 포함하는 금속 또는 금속 화합물이고,

[0012] 수소화 규소 첨가 촉매 및 이의 유도체가 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 중량에 대하여, VIII족 원소 당량값으로 나타낸 것으로서 적어도 0.005 ppm 내지 3.0 ppm의 배합량으로 존재하며,

[0013] 경화된 아릴 폴리실록산 조성물이 CIE 1976 L*a*b* D₆₅ (조명 각도)/10 (관측 각도) 색상 시험 방법을 이용하여 측정된, 열노화 후의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 0.6 mm 두께의 샘플을 통해 측정된 2.0 이하의 CIE b값으로 나타낸 바와 같이, 공기 중에서 200℃에서의 14 일간의 열노화시에 변색하지 않는 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 관한 것이다.

[0014] 본 발명의 제 2 측면은:

[0015] A. i) 적어도 2개의 규소 결합 알케닐기: 및

[0016] 아릴 알케닐 폴리실록산의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 10 몰 퍼센트 내지 99.9 몰 퍼센트의 규소 결합 아릴기를 포함하는 아릴 알케닐 폴리실록산;

[0017] ii) 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자; 및

[0018] 하이드리도 규소 화합물의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 0 몰 퍼센트 내지 99.9 몰 퍼센트의 규소 결합 아릴기를 포함하는 하이드리도 규소 화합물; 및

[0019] iii) 수소화 규소 첨가 촉매를 제공하는 단계;

[0020] B. 아릴 알케닐 폴리실록산, 하이드리도 규소 화합물, 및 수소화 규소 첨가 촉매를 혼합하여, 경화성 아릴 실록산 조성물을 생성하는 단계;

[0021] C. 경화성 아릴 실록산 조성물을 경화시켜 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 형성하는 단계;

[0022] D. 임의로, 적어도 일부의 수소화 규소 첨가 촉매를 제거하는 단계, 적어도 일부의 수소화 규소 첨가 촉매를 불활성화하는 단계, 및 이들의 병용 단계 중에서 선택되는 단계를 포함하는 기법에 의해 경화된 아릴 폴리실록산을 정제하는 단계를 포함하는 본 발명의 제 1 측면의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 제조하는 방법으로서,

[0023] 수소화 규소 첨가 촉매가 백금, 로듐, 팔라듐, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 VIII족 원소를 포함하는 금속 또는 금속 화합물이고,

- [0024] 수소화 규소 첨가 촉매가 경화성 아릴 실록산 조성물의 중량에 대하여, VIII족 원소 당량값으로 나타낸 것으로서 적어도 0.005 ppm 내지 3.0 ppm의 양으로 존재하며,
- [0025] 경화된 아릴 폴리실록산 조성물이 CIE 1976 L*a*b* D₆₅ (조명 각도)/10 (관측 각도) 색상 시험 방법을 이용하여 측정된, 열노화 후의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 0.6 mm 두께의 샘플을 통해 측정된 2.0 이하의 CIE b값으로 나타낸 바와 같이, 공기 중에서 200℃에서의 14 일간의 열노화시에 변색하지 않는 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0026] 본 발명의 제 3 측면은 하나 이상의 반도체 소자가 본 발명의 제 1 측면의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물로 코팅되는 반도체 소자를 포함하는 캡슐화 반도체 장치에 관한 것이다.

과제 해결수단

- [0027] 본 명세서의 용어는 본 명세서에 구체적으로 언급된 단어, 이들의 파생어, 및 유사한 의미를 갖는 단어를 포함한다.
- [0028] 본 명세서에 사용된 하기 용어는 다음과 같은 정의를 갖는다.
- [0029] 본 명세서에 사용된 부정관사는 달리 구체적으로 지적하지 않는 한, "적어도 하나"를 의미한다.
- [0030] "범위". 본 명세서에 기재된 범위는 하한값 및 상한값으로 된 형태를 취한다. 하나 이상의 하한값, 및 독립적으로 하나 이상의 상한값일 수 있다. 주어진 범위는 하나의 하한값과 하나의 상한값을 선택함으로써 정의된다. 선택된 하한값 및 상한값은 특정 범위의 한계를 정의한다. 이와 같이 정의될 수 있는 모든 범위는 하한값과 상한값을 모두 포함하고, 조합가능하며, 하한값은 상한값과 조합하여 범위를 나타낼 수 있다.
- [0031] "규소 결합 유기기"는 규소 원자에 결합된 유기기로, "유기기"는 적어도 1개의 탄소를 포함하거나, 수소 원자이다.
- [0032] "규소 결합 유기기" ("규소 결합 아릴")는 규소 원자에 직접 결합된 방향족환의 탄소를 갖는 아릴기이다. 다른 규소 결합 유기기의 예로는 "규소 결합 알킬렌기" ("규소 결합 알킬렌"), "규소 결합 수소 원자", "규소 결합 알콕시기" ("규소 결합 알콕시"), "규소 결합 아르알콕시기" (규소 결합 아르알콕시), 및 "규소 결합 하이드록시기" ("규소 결합 하이드록시")를 들 수 있다.
- [0033] 용어 "몰 퍼센트" 및 "mol%"는 본 명세서를 통해 교호적으로 사용된다. 주어진 규소 화합물, 예를 들면 실록산 또는 실란에 대한 "규소 결합 아릴기의 mol%"는 모든 규소 결합 유기기의 몰 수로 나눈 실리콘 화합물에 포함되는 규소 결합 아릴기의 몰 수이다. 예를 들면, 전체 10개의 규소 결합 유기기로, 8개의 규소 결합 아릴기 및 2개의 규소 결합된 수소 원자를 갖는 하이드리도 규소 화합물은 하이드리도 규소 화합물의 전체 규소 결합 유기기에 대하여, 80 mol%의 규소 결합 아릴기를 포함한다.
- [0034] "에틸렌성 불포화기 함유 아릴 폴리실록산" ("아릴 알케닐 폴리실록산")은 적어도 2개의 규소 결합된 에틸렌성 불포화기를 포함하며, 아릴 비닐 폴리실록산의 전체 규소 결합형 유기기에 대하여, 적어도 10 mol% 내지 99.9 mol%의 규소 결합 아릴기를 형성한다. 용어 "알케닐"은 본 명세서에서는 "에틸렌성 불포화기"에 대한 약기 형태로서 사용된다. 그 자체로는, 알릴기 (즉, 탄소-탄소 이중 결합이 -CH₂-기 또는 -CHR-기에 직접 인접하고 있는 기)가 용어 "알케닐"의 범위 내에 포함되는 것을 알 수 있다.
- [0035] "하이드리도 규소 화합물"은 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자, 및 하이드리도 규소 화합물의 수소 원자를 포함하여, 전체 규소 결합 유기기에 대하여, 0 mol% 내지 99.9 mol%의 규소 결합 아릴기를 포함한다.
- [0036] 용어 "일차 실록산 단위"는 단일 규소 원자를 포함하는 일부의 폴리실록산을 말하며, 규소 원자는 1 내지 4개의 산소 원자 사이에 직접 결합되어, 각각의 산소 원자가 인접하는 일차 실록산 단위의 다른 규소 원자에 결합된다. 예를 들면, (CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃는 2개의 일차 실록산 단위를 갖는 폴리실록산이다. 각각의 일차 실록산 단위는 3개의 메틸기에 결합된 단일 규소 원자 및 산소 원자를 가지며, 산소 원자가 2개의 규소 원자에 결합되어 있다. (CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃의 2개의 일차 실록산 단위 중 각각은 "M 단위"로서 하기에 나타낸다. 제 2 예에 있어서, (CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₂OH는 또한 2개의 일차 실록산 단위를 갖는 폴리실록산으로, 각각은 산소 원자가 제 2 규소 원자에 결합되어 있는 동일한 단일 산소 원자에 결합된 단일 규소 원자를 갖는다. 하이드록시기의 산소는 제 2 규소 원자에 결합되어 있지 않고, 그 자체로는 이에 속하는 일차 실록산 단위가 M 단위 또는 D

단위인지를 결정하기 위한 제 2 산소 원자로서 카운트되지 않는다. 따라서, 하이드록시기는 규소 결합 유기기로서 처리되고, 이에 속하는 일차 실록산은 M 단위이다.

- [0037] "폴리실록산"은 적어도 2개의 일차 실록산 단위를 갖는 실록산이다.
- [0038] 용어 "M 단위"는 폴리실록산의 일차 실록산 단위를 말하며, 그 단위의 규소가 -O-Si- 부분의 산소 원자에 대한 공유 결합을 통해 직접 인접한 단일 -O-Si- 부분에 결합되어 있다.
- [0039] 유사하게는, 용어 "D 단위", "T 단위" 및 "Q 단위"는 각각 실록산의 일차 실록산 단위를 말하며, 그 단위의 규소가 -O-Si- 부분의 산소 원자에 대한 공유 결합을 통해 직접 인접한 2개, 3개 또는 4개의 -O-Si- 부분에 결합되어 있다.
- [0040] 용어 "ppm"은 "백만분율"을 의미하며, 마찬가지로 "백만 중량부당 중량부"를 말한다. 백만분율은 중량을 기준으로 하였다. 따라서, 조성물 y 중의 소정 성분 x의 양은 성분 x의 중량을 조성물 y의 중량으로 나눈 다음에, 백만을 곱하여 계산된다. 예를 들면, 백금 금속 0.002 g이 경화된 아릴 폴리실록산 조성물 1000 g에 존재하는 경우에는, Pt 금속은 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 전체 중량에 대하여, 2 ppm으로 존재한다.
- [0041] "수소화 규소 첨가 촉매"는 백금, 로듐, 팔라듐 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 VIII족 원소를 포함하고, 에틸렌성 불포화기의 이중 결합에 대하여 Si-H기 첨가를 촉진시킬 수 있다.
- [0042] "고 RI 나노입자"는 적어도 1.8 내지 3.5의 굴절률 ("RI")을 갖는 입자이다. 다수의 고 RI 입자는 "평균 입도"가 적어도 1 nm 내지 30 nm이다.
- [0043] "VIII족 원소 당량값"은 실록산 조성물에 존재하는 VIII족 원소의 양으로 환산하여 실록산 조성물에 존재하는 수소화 규소 첨가 촉매의 양을 나타낸 것이다. 예를 들면, VIII족 원소 50 중량%를 포함하는 소정의 수소화 규소 첨가 촉매 자체가 10 ppm의 양으로 실록산 조성물에 존재하는 경우에는, "VIII족 원소 당량값으로 나타낸" 그 조성물에 존재하는 수소화 규소 첨가 촉매의 양은 5 ppm이다.
- [0044] "경화성 아릴 실록산 조성물"은 아릴 알킬렌 폴리실록산, 하이드리도 규소 화합물, 및 경화성 아릴 실록산 조성물 중의 실록산의 전체 중량에 대하여, III족 원소 당량값으로 나타낸 것으로서 적어도 0.005 ppm 내지 3.0 ppm의 양으로 존재하는 수소화 규소 첨가 촉매를 포함한다. 경화성 아릴 실록산 조성물은 경화시에, 촉진 열노화 시험시에 변색하지 않는 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 생성한다.
- [0045] 적절한 "규소 가교 알킬렌 부분"은 $-\text{CHR}^4\text{CHR}^5-\text{X}_s-$ 이고, 수소화 규소 첨가 반응에 의해 탄소-탄소 불포화 결합으로부터 유도되는 2개의 탄소 중 적어도 하나 (즉, R^4 가 결합되어 있는 탄소)가 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산의 규소 원자에 공유 결합된다. 다른 탄소 (즉, R^5 가 결합되어 있는 탄소)는 다른 규소에 직접 결합되거나 (첨자 $s = 0$), X를 통해 다른 규소에 결합될 수 있으며 (첨자 $s = 1$), X는 메틸렌, 페닐, 및 치환된 페닐 중에서 선택된다. 이렇게 하여, 큰 $-\text{Si}-\text{CHR}^4\text{CHR}^5-\text{X}_s-\text{Si}-$ 부분이 형성된다. 본 발명의 알킬렌 가교 폴리실록산은 적어도 1개의 규소 가교 알킬렌 부분을 포함해야 한다.
- [0046] "알킬렌 가교 아릴 폴리실록산"은 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 성분이다. "알킬렌 가교 아릴 폴리실록산"은 적어도 2개의 규소 가교 알킬렌 부분, 아릴 알킬렌 폴리실록산으로부터 유도되는 적어도 1개의 단위, 및 하이드리도 규소 화합물로부터 유도되는 적어도 1개의 단위를 포함하는 폴리실록산이다. 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산의 전체 규소 결합 유기기에 대하여, 규소 결합 아릴기는 적어도 10 mol% 내지 100 mol%이다. 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산은 규소 결합 알킬렌, 규소 결합 수소 원자, 규소 결합 알콕시, 규소 결합 아르알콕시, 규소 결합 하이드록시 및 이들의 혼합물을 포함하는 "반응성 규소 결합 유기기"를 포함할 수 있다. 또는 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산은 반응성 규소 결합 유기기를 포함하지 않을 수 있다.
- [0047] "캡핑제"는 적어도 하나의 반응성 규소 결합 유기기와 반응할 수 있는 단일 "캡핑 부분"을 포함한다. 고찰된 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산의 이러한 반응성 규소 결합 유기기의 수를 감소시키고자 하는 경우에는, 캡핑제는 고찰된 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산을 형성시키는 대응하는 "경화성 아릴 실록산 조성물"에 가해진다. 전형적으로, 캡핑제는 경화 전에 경화성 아릴 실록산 조성물에 가해진다. 또는 캡핑제는 경화 시에 또는 경화 후에 첨가될 수 있거나, 일부의 캡핑제는 경화 단계 전, 경화 단계 시, 경화 단계 후에 여러 시점에서 가해질 수 있다. 당업자는 경화가 시작된 후의 "캡핑제"의 첨가 가능성은 성장하거나 완전히 형성된 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산의 가교도, 및 경화 시 및 경화 후의 경화성 아릴 실록산 조성물 중의 캡핑제의 용해도 및 이동도 등의

인자에 의존할 것이며, 이들 모두는 캡핑이 균일하도록 캡핑제를 확산시키는 능력에 영향을 준다는 것을 인지할 것이다. 용어 "캡핑된"은 경화된 또는 경화성 아릴 실록산 조성물의 반응성 규소 결합 유기기가 반응기와 반응할 수 있는 캡핑제와 반응된 것을 의미한다. "캡핑 반응"은 전형적으로 새로운 비반응성이거나 덜 반응성을 지닌 (즉, "캡핑된") 말단기를 생성시킨다. 당업자는 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산의 고유 특성에 따라, 캡핑제, 다른 반응중, "캡핑 반응"의 각각의 상대량 및 그 밖의 상제 (예를 들면, 시간, 온도, 및 혼합), 반응성 규소 결합 유기기의 전체 또는 전체 이하가 "캡핑"될 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다.

[0048] "경화된 아릴 폴리실록산 조성물"은 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산, 및 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 중량에 대하여, VIII족 원소 당량값으로 나타낸 적어도 0.005 ppm 내지 3.0 ppm의 양으로 존재하는 수소화 규소 첨가 촉매를 포함한다. 경화된 아릴 폴리실록산 조성물은 본 발명의 촉진 열노화 시험 시에 변색하지 않는다.

[0049] 본 발명의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물이 100℃ 내지 130℃, 또는 그 이상의 사용 온도에서 공기 중에서 장기간 (수 천시간)에 걸쳐서 안정한 것이 필요하다. 이에 따라, 경화된 아릴 폴리실록산 조성물이 CIE 1976 L*a*b* D₆₅ (조명 각도)/10 (관측 각도) 색상 시험 방법을 이용하여 측정된, 열노화 후의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 0.6 mm 두께의 샘플을 통해 측정된 2.0 이하의 CIE b값으로 나타낸 바와 같이, 공기 중에서 200℃에서의 14 일간의 열노화시에 변색하지 않는 것이 본 발명의 특정 요건이다. 이는 본 발명의 "촉진 열노화 시험"이다.

[0050] 모집된 입자 (즉, 다수의 입자)에 대하여 측정된 "평균 입도"는 HPLC 타입 UV 검출기를 갖춘 마텍 (Matec) CHDF 2000 입경 분석기를 이용하여 캐필러리 하이드로다이내믹 분획법 (capillary hydrodynamic fractionation technique)에 의해 측정된 "중량 평균 입도", " d_w "이다. 용어 "입도", "입경", 및 "PS"는 본 명세서에서 교호적으로 사용된다. 용어 "평균 입도", "평균 입경", "중량 평균 입도" "중량 평균 입경" 및 " d_w "는 본 명세서에서 교호적으로 사용된다. 용어 "입도 분포" 및 두문자어 "PSD"는 본 명세서에서 교호적으로 사용된다. "다분산도"는 값, 이 경우에는 모집된 입자에 대하여 측정된 크기 값의 분포폭의 척도로서 당업계에 사용된다. 본 명세서에 사용된 "PSD 다분산도"는 다수의 입자에 대한 입도 분포의 기재 사항이다. PSD 다분산도는 하기식에 따라 중량 평균 입도, d_w 및 수 평균 입도, d_n 으로부터 계산된다:

[0051] $PSD \text{ 다분산도} = (d_w)/(d_n),$

[0052] 여기서, $d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i,$

[0053] $d_w = \sum n_i d_i d_i / \sum n_i d_i$ 이며,

[0054] n_i 는 입도 d_i 를 갖는 입자 수이다.

[0055] 합성 폴리머는 대개 분자량이 변화하는 쇠의 혼합물이며, 즉, "분자량 분포"는 "MWD"로 약기된다. 호모폴리머에 관해서는, 분포 멤버는 이들이 포함하는 모노머 단위 수가 상이하다. 이러한 폴리머 쇠 분포를 기재하는 방법은 또한 코폴리머에 이른다. 분자량 분포를 고려하면, 소정 샘플의 분자량의 가장 완전한 특성화는 전체 분자량 분포의 측정이다. 이러한 특성화는 분포 멤버를 분리한 다음, 존재하는 각각의 양을 정량화하여 얻어진다. 일단 이러한 분포를 고려하면, 여러 요약 통계량, 또는 모멘트가 있으며, 이들을 분포로부터 얻어 폴리머의 분자량을 특성화할 수 있다.

[0056] 2개의 가장 통상적인 분포 모멘트는 "중량 평균 분자량", " M_w " 및 "수 평균 분자량", " M_n "이다. 이들은 다음과 같이 정의된다:

[0057] $M_w = \sum (W_i M_i) / \sum W_i = \sum (N_i M_i^2) / \sum N_i M_i$

[0058] $M_n = \sum W_i / \sum (W_i / M_i) = \sum (N_i M_i) / \sum N_i$

[0059] 여기서, M_i = i번째의 분포 성분의 몰 질량,

[0060] W_i = i번째의 분포 성분의 중량,

[0061] N_i = i번째의 성분의 쇠 수이다.

- [0062] 요약은 분포의 모든 성분에 대해서이다. M_w 및 M_n 은 전형적으로 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 MWD로부터 계산된다. "MWD 다분산도"는 M_w/M_n 에 상당한다.
- [0063] 폴리머 및 다른 성분 (예를 들면, 다른 폴리머, 또는 용매 또는 다른 소분자)이 혼화성을 나타내는지에 관한 평가는 문헌 [참조: D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers, 3rd Edition, Elsevier, pp. 189-225, 1990]에 기재된 공지의 방법에 따라 행해질 수 있다. 예를 들면, 판 크레벨렌 (Van Krevelen)은 물질에 관해 전체 용해 파라미터 (δ_t)를 다음과 같이 정의한다:
- [0064]
$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$
- [0065] 여기서, δ_d , δ_p , 및 δ_h 는 각각 용해 파라미터의 분산성, 극성 및 수소 결합 성분이다. δ_d , δ_p , 및 δ_h 에 대한 값은 다수의 용매, 폴리머 및 폴리머 세그먼트에 대하여 측정되었으며, 판 크레벨렌의 그룹 분포 방법을 이용하여 평가될 수 있다. 예를 들면, 소정의 조성을 갖는 폴리머가 특정 용매 또는 소분자 (예를 들면, 약 500 이하의 분자량을 갖는)와 혼화성을 나타내는지를 평가하기 위해, 폴리머에 대한 δ_t^2 및 용매에 대한 δ_t^2 를 계산한다. 전형적으로, 둘 사이의 차, $\Delta \delta_t^2$ 가 25 보다 크면 (즉, $\Delta \delta_t^2 > 25$), 폴리머 및 용매는 혼화될 수 없을 것이다.
- [0066] 대신에, 조성이 상이한 2개의 폴리머가 혼화성을 나타내는지 결정해야 하는 경우에는, 동일한 연산이 행해질 수 있으나, 혼화성에 대한 $\Delta \delta_t^2$ 의 예상 상한값은 고려 대상인 폴리머 중 1개 또는 2개의 분자량이 증가함에 따라 감소할 것이다. 이러한 감소는 혼합 성분의 분자량이 증가함에 따라 일어나는 혼합 엔트로피의 감소에 병행하는 것으로 여겨진다. 예를 들면, 각각 중합도가 100인 2개의 폴리머는 이들의 혼합물에 대한 $\Delta \delta_t^2$ 의 값이 9, 또는 4 (즉, $\Delta \delta_t^2 = 3$, 또는 2)인 경우에도 아마도 비혼화성을 나타낼 것이다. 고 분자량 폴리머는 $\Delta \delta_t^2$ 의 값이 낮아도 비혼화성을 나타낼 것이다. 본 발명의 아릴 알케닐 폴리실록산 및 하이브리드 규소 화합물, 및 수소화 규소 첨가 촉매가 본 발명의 경화성 아릴 실록산 조성물 중에 혼화될 수 있는 것이 바람직하다. 또한 경화성 아릴 실록산 조성물에 존재하는 캡핑제가 경화성 아릴 실록산 조성물에 혼화될 수 있는 것이 바람직하다. 특정 이론에 결부짓는 것을 원하지 않고서, 경화성 아릴 실록산 조성물의 성분의 혼화성이 더욱 균일한 경화를 유도하여, 성분이 혼화성을 나타내지 않는 경우보다 더욱 균일한 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 얻는 것으로 여겨진다. 소정 조성을 갖는 본 발명의 아릴 알케닐 폴리실록산이 본 발명의 특정 하이브리드 규소 화합물과 혼화될 수 있는지를 평가하기 위해, 각각에 대한 δ_t^2 의 값을 계산한다. 이러한 계산이 원하는 결과를 달성하는데 요구되는 실험량을 크게 줄이는 당업자에게 유용한 가이드라인을 제공하는 것을 알 수 있을 것이다. 그러나, 이러한 계산 결과가 평가되고, 이러한 계산 이외에도 본 발명의 경화성 아릴 실록산 조성물에 대한 특히 유리한 조성을 측정하도록 일부 실험을 필요로 하는 것으로 인지된다. 또한, 경화성 아릴 실록산 조성물의 2개의 성분이 보더라인 혼화성, 또는 심지어는 비혼화성을 나타내는 경우에는, 이들 3개의 성분과 혼화될 수 있는 제 3 성분의 선택이 모든 3개의 성분이 혼화될 수 있는 용액을 생성하는데 효과적인 수 있다는 것을 이해할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 수소화 규소 첨가 촉매는 금속 (즉, 0 원자가의 원소 형태) 또는 금속 화합물 (즉, 하나 이상의 카운터 이온과 결합된 양의 원자가 상태, 또는 유기 금속 착물의 금속)로서 존재하는 원소 주기율표의 VIII족의 원소를 포함하며, 이 원소는 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬, 이리듐 및 이들의 혼합물; 백금 로듐, 팔라듐, 및 이들의 혼합물; 팔라듐, 백금 및 이들의 혼합물; 또는 백금 중에서 선택된다. 백금 화합물의 한정적인 리스트는 백금옥사이드; 염화백금(II), $PtCl_4$, $H_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$, $Na_2PtCl_4 \cdot 4H_2O$, $H_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$ 와 사이클로헥산과의 반응 생성물, 및 염화백금산과 1가 알코올의 반응 생성물 (라모렉스 (Lamoreaux) 촉매 등) 등의 백금 할라이드; 카르스테트 촉매 (Karstedt's catalyst), 백금 카보닐 사이클로비닐메틸실록산 착물 및 백금 사이클로비닐메틸실록산 착물 등의 백금-올레핀 착물; 백금-알콜 착물; 백금-알콜레이트 착물; 백금-에테르 착물; 백금-알데히드 착물; 백금 비스아세토아세테이트 등의 백금-케톤 착물; 백금 카르벤 착물, 사염화백금과 올레핀의 반응 생성물 및 아민; 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착물 등의 백금-비닐실록산 착물; 비스-(γ -피콜린)-백금 디클로라이드; 트리메틸렌디피리딘-백금 디클로라이드, 디사이클로펜타디엔-백금 디클로라이드, 사이클로옥타디엔-백금 디클로라이드; 사이클로펜타디엔-백금 디클로라이드; 비스(알킬닐)비스(트리페닐포스핀)-백금 착물; 비스(알키

닐)(사이클로옥타디엔)-백금 착물; 디메틸술폭시에틸렌백금 (II) 디클로라이드; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 수소화 규소 첨가 촉매는 VIII족 원소 당량값으로 나타낸 것으로서, 경화성 아릴 실록산 조성물의 중량에 대하여, 적어도 0.005, 적어도 0.01, 또는 적어도 0.1 ppm, 및 3.0, 2, 1 미만, 0.6 ppm 미만, 또는 0.5 ppm의 양으로 경화성 아릴 실록산 조성물에 존재한다. 수소화 규소 첨가 촉매 및 이의 유도체는 유사하게 VIII족 원소 당량값으로 나타낸 것으로서, 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 전체 중량에 대하여, 적어도 0.005, 적어도 0.01, 또는 적어도 0.1 ppm, 및 3.0, 2, 1 미만, 0.6 ppm 미만, 또는 0.5 ppm의 배합량으로 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 존재한다. 또한, 수소화 규소 첨가 촉매 및 이의 유도체의 양에 대한 적절한 상한값은 VIII족 원소 당량값으로 나타낸 것으로서, 0.45 ppm 만큼 낮을 수 있다. 당업자는 수소화 규소 첨가 촉매의 일부 또는 전체가 경화 시 또는 경화 후에 다른 촉매종 및 불활성 분해물을 포함하여 유도체로 전환될 수 있다는 것을 인지할 것이다. 따라서, 수소화 규소 첨가 촉매 및 이의 유도체의 양은 VIII족 원소 당량값으로 나타낸다.

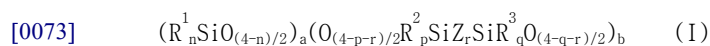
[0068] 본 발명의 적절한 수소화 규소 첨가 촉매는 경화성 아릴 실록산 조성물 및 경화된 아릴 폴리실록산 조성물 중의 개별 분자 (즉, 소분자, 또는 개별 폴리머 쇄)를 포함한다. 다른 적절한 수소화 규소 첨가 촉매는 평균 입경이 적어도 1 nm, 적어도 2 nm, 또는 적어도 5 nm, 및 30 nm, 20 nm 또는 10 nm인 VIII족 금속 나노입자를 포함한다. 적절한 수소화 규소 첨가 촉매는 또한 마이크로캡슐화 형태로 사용될 수 있으며, 마이크로캡슐은 수소화 규소 첨가 촉매를 함유하는 폴리에스테르 수지 또는 실리콘 수지 등의 열가소성 수지의 초미립자를 포함한다. 수소화 규소 첨가 촉매는 또한 사이클로덱스트린 등의 포접 화합물의 형태로 사용될 수 있다.

[0069] 본 발명의 "규소 결합 아릴기"는 적어도 1개의 방향족환을 포함하는 기를 포함하며, 아릴기가 경화 시에 수소화 규소 첨가 반응 조건에 불활성을 나타내고 열노화 시험 조건에 불활성을 나타내거나, 또는 반응성을 나타내는 경우, 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 원하는 특성, 착색을 포함한 특성의 손실의 원인이 되지 않는다면, 방향족환은 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 규소 결합 아릴기의 한정적인 리스트는 페닐; o-클로로페닐, m-클로로페닐, p-클로로페닐 및 디클로로페닐 등의 할로페닐기; 톨릴, 크실릴 및 에틸 치환된 페닐 등의 C₁-C₁₂ 알킬기를 갖는 알킬 페닐기; o-페녹시페닐, m-페녹시페닐 및 p-페녹시페닐 등의 페녹시페닐기; 1가 치환기 또는 아릴이미드 등의 환 융합 변이체로서 페닐환에 결합된 헤테로아릴 치환기를 갖는 헤테로아릴 페닐기; 벤질 또는 페네틸 등의 아르알킬기; 나프틸 등의 융합한 아릴; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적절한 규소 결합 아릴기는 페닐, 페녹시페닐, 나프틸, 또는 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 또한, 적절한 규소 결합 아릴기는 페닐일 수 있다.

[0070] 본 발명의 아릴 알케닐 폴리실록산은 적어도 2개의 규소 결합 알케닐기를 포함한다. 규소 결합 알케닐기는 아릴 알케닐 폴리실록산의 전체 규소 결합 유기기에 대하여, 적어도 0.1, 적어도 1, 또는 적어도 5 mol%, 및 60, 30, 또는 10 mol%의 양으로 아릴 알케닐 폴리실록산에 존재한다. 규소 결합 아릴기는 아릴 알케닐 폴리실록산의 전체 규소 결합 유기기에 대하여, 적어도 10, 적어도 30, 또는 적어도 40 mol%, 및 99.9, 90, 80, 또는 70 mol%의 양으로 아릴 알케닐 폴리실록산에 존재한다.

[0071] 규소 결합 알케닐기는 비닐; 알릴, 프로프-1-엔-일, 헥스-1-엔-1-일, 및 헥스-5-엔-1-일 등의 모노에틸렌성 불포화 C₃-C₁₈ 직쇄상, 분지상 또는 환상 탄화수소; p-비닐페닐 등의 비닐 치환된 아릴기; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적절한 규소 결합 알케닐기는 비닐, 또는 알릴, 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 적절한 알케닐기는 또한 비닐일 수 있다.

[0072] 본 발명의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 있어서, 적절한 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산은 평균 조성식 (I)으로 나타낸다:



[0074] 상기식에서,

[0075] 각 $(R^1_nSiO_{(4-n)/2})$ 단위에 대하여:

[0076] 첨자 n은 독립적으로 0, 1, 2, 또는 3이고;

[0077] 각 $(O_{(4-p-r)/2}R^2_pSiZ_rSiR^3_qO_{(4-q-r)/2})$ 단위에 대하여:

[0078] 첨자 p는 0, 1, 2, 또는 3이고;

- [0079] 첨자 q 는 0, 1, 2, 또는 3이며;
- [0080] $p + q$ 는 0 내지 $[8-(2r+1)]$ 이고;
- [0081] 첨자 $r = 1, 2$, 또는 3이며;
- [0082] Z 는 $-\text{CHR}^4\text{CHR}^5-\text{X}_5-$, 아틸렌, 치환된 아틸렌, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되고;
- [0083] $-\text{CHR}^4\text{CHR}^5-\text{X}_5-$ 는 규소 가교 알킬렌 부분이며;
- [0084] X 는 독립적으로 메틸렌, 페닐, 치환된 페닐, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되고;
- [0085] 첨자 $s = 0$ 또는 1이며;
- [0086] R^4 및 R^5 는 독립적으로 수소 원자 및 알킬 중에서 선택되고;
- [0087] R^1 , R^2 , 및 R^3 는 알케닐, 수소 원자, 아틸, 알킬, 하이드록시, 알콕시, 아릴옥시, 다른 탄화수소 라디칼, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되며;
- [0088] 첨자 a 및 b 는 각각 $(R^1_n\text{SiO}_{(4-n)/2})$ 단위 및 $(O_{(4-p-r)/2}R^2_p\text{SiZ}_r\text{SiR}^3_qO_{(4-q-r)/2})$ 단위의 몰 분율에 일치하도록 선택되고;
- [0089] $0 < a < 1$; $0 < b < 1$ 이며;
- [0090] $a + b = 1$ 이다.
- [0091] 첨자 " a " 및 " b "는 몰 분율을 나타낸다. 예를 들면, 4개의 $(R^1_n\text{SiO}_{(4-n)/2})$ 단위 및 6개의 $(O_{(4-p-r)/2}R^2_p\text{SiZ}_r\text{SiR}^3_qO_{(4-q-r)/2})$ 단위를 갖는 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산은 각각 " a " 및 " b " 값이 0.4 및 0.6인 조성식 (I)을 나타낼 것이다.
- [0092] 조성식 (I)의 적절한 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산에 있어서, 비닐, 수소 원자, 메틸, 페닐, 나프틸, 및 페녹시 페닐 중에서 선택되는 식 (IV)의 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산의 조합된 R^1 , R^2 , 및 R^3 의 몰 분율은 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 70, 적어도 90, 또는 적어도 95 몰 퍼센트, 및 99, 또는 97 몰 퍼센트이다.
- [0093] 본 발명의 규소 가교 알킬렌 부분은 규소 결합 알케닐기와 규소 결합 수소 원자의 수소화 규소 첨가 반응 (즉, 수소화 규소 첨가 반응)에 의해 형성된다. 규소 결합 알케닐기가 비닐; 비닐 치환된 아틸기와 함께 모노에틸렌 성 불포화 C_3-C_{18} 직쇄상, 분지상 또는 환상 탄화수소를 포함하기 때문에, 규소 가교 알킬렌 부분의 CHR^4CHR^5 단위는 전형적으로 탄소 원자수가 2 내지 18일 것이다. 그 자체로는, R^4 및 R^5 는 각각 탄소 원자수가 0 내지 16일 수 있고, R^4 및 R^5 의 탄소 원자수의 혼합된 수는 0 내지 16의 범위일 수 있다. 실제로는, 전형적으로 CHR^4CHR^5 단위의 탄소 원자수가 2 내지 18이며, CHR^4CHR^5 단위의 탄소 원자수의 전체 수에 대해서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0094] 본 발명의 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산의 M_n 은 적어도 234, 적어도 500 g/mole, 또는 적어도 1,000 g/mole이며, 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산이 불확정한 고분자량을 갖는 단일 가교 분자 또는 다수의 가교 분자이면, 상한값은 특별히 한정되지 않는다. 본 명세서에서, 용어 "가교"는 보완적 반응성 (즉, 서로 반응하려는 능력)을 갖고, 아틸 알킬렌 폴리실록산, 하이드리도 규소 화합물 및 캡핑제 중 어느 하나에 규소 결합 유기기로 존재하는 2개의 반응성 규소 결합 유기기가 반응하여 가교 결합 (예를 들면, 알킬렌 브리지가 규소 결합 수소 원자와 규소 결합 비닐과의 결합에 의해 형성된다)을 형성하는 것을 의미한다. 적절한 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산의 M_n 은 적어도 234, 적어도 500 g/mole, 또는 적어도 1,000 g/mole, 및 300,000, 200,000, 50,000, 10,000 g/mole 일 수 있고, MWD 다분산도, M_w/M_n 은 적어도 1.00, 적어도 1.01, 적어도 1.1, 또는 적어도 1.2, 및 50, 20, 10, 또는 3일 수 있다. 당업자는 또한 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산은 MWD가 바이모달 또는 멀티모달이도록 하나 이상의 매우 큰 가교 분자 (즉, M_n 이 200,000, 300,000, 1,000,000, 불확정적으로 높은 것)와 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산 소분자의 혼합물을 포함할 수 있는 것을 인지할 것이다.

- [0095] 본 발명의 적절한 경화성 아릴 실록산 조성물에 있어서, 아릴 알케닐 폴리실록산은 평균 조성식 (II)으로 나타낸다:
- [0096] $(R^6_3SiO_{1/2})_c(R^7_2SiO_{2/2})_d(R^8SiO_{3/2})_e(SiO_{4/2})_f$ (II)
- [0097] 상기식에서,
- [0098] $R^6_3SiO_{1/2}$, $R^7_2SiO_{2/2}$, $R^8SiO_{3/2}$, 및 $SiO_{4/2}$ 는 각각 M 단위, D 단위, T 단위, 및 Q 단위이고, 이들 모두는 일차 실록산 단위이며;
- [0099] 첨자 c, d, e, 및 f는 각각 $R^6_3SiO_{1/2}$, $R^7_2SiO_{2/2}$, $R^8SiO_{3/2}$, 및 $SiO_{4/2}$ 의 몰 분율에 일치하도록 선택되고;
- [0100] $0.001 \leq c \leq 1$; $0 \leq d \leq 0.999$; $0 \leq e \leq 0.50$; $0 \leq f \leq 0.10$ 이며;
- [0101] $c + d + e + f = 1$ 이고;
- [0102] 규소 결합 알케닐기는 아릴 알케닐 폴리실록산의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 0.1 몰 퍼센트 내지 60 몰 퍼센트의 양으로 아릴 알케닐 폴리실록산에 존재하며;
- [0103] 규소 결합 아릴기는 아릴 알케닐 폴리실록산의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 10 몰 퍼센트 내지 99.9 몰 퍼센트의 양으로 아릴 알케닐 폴리실록산에 존재하고;
- [0104] R^6 내지 R^8 은 알케닐, 수소 원자, 아릴, 알킬, 하이드록시, 알콕시, 아릴옥시, 다른 탄화수소 라디칼, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.
- [0105] 아릴 알케닐 폴리실록산의 한정적인 리스트는 예를 들면, 비닐디메틸실릴 말단 폴리(페닐메틸실록산), 비닐디메틸실릴 말단 폴리(페닐메틸실록산-코-디페닐실록산), 비닐메틸페닐실릴 말단 폴리(페닐메틸실록산), 비닐메틸페닐실릴 말단 폴리(페닐메틸실록산-코-디페닐실록산), 비닐디메틸실릴 말단 폴리(페닐메틸실록산-코-비닐메틸실록산), 비닐디메틸실릴 말단 폴리(페닐메틸실록산-코-디페닐실록산-코-비닐메틸실록산), 비닐메틸페닐실릴 말단 폴리(페닐메틸실록산-코-비닐메틸실록산), 비닐메틸페닐실릴 말단 폴리(페닐메틸실록산-코-디페닐실록산-코-비닐메틸실록산), 디비닐디페닐디메틸디실록산, 1,5-디비닐-1,5-디메틸-테트라페닐트리실록산, 1,5-디비닐-헥사페닐트리실록산, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0106] 규소 결합 수소 원자는 하이드리도 규소 화합물의 전체 규소 결합 유기기에 대하여, 적어도 0.1, 적어도 1, 또는 적어도 5 mol%, 및 60, 30, 또는 10 mol%의 양으로 본 발명의 하이드리도 규소 화합물에 존재한다. 규소 결합 아릴기는 하이드리도 규소 화합물의 전체 규소 결합 유기기에 대하여, 적어도 10, 적어도 30, 또는 적어도 40 mol%, 및 99.9, 90, 80, 또는 70 mol%의 양으로 하이드리도 규소 화합물에 존재한다.
- [0107] 본 발명의 적절한 경화성 아릴 실록산 조성물에 있어서, 하이드리도 규소 화합물은,
- [0108] i) 평균 조성식 (III)을 갖는 하이드리도 규소 화합물:
- [0109] $(R^9_3SiO_{1/2})_g(R^{10}_2SiO_{2/2})_h(R^{11}SiO_{3/2})_j(SiO_{4/2})_k$ (III)
- [0110] [상기식에서,
- [0111] $R^9_3SiO_{1/2}$, $R^{10}_2SiO_{2/2}$, $R^{11}SiO_{3/2}$, 및 $SiO_{4/2}$ 는 각각 M 단위, D 단위, T 단위, 및 Q 단위이고, 이들 모두는 일차 실록산 단위이며;
- [0112] 첨자 g, h, j, 및 k는 각각 $R^9_3SiO_{1/2}$, $R^{10}_2SiO_{2/2}$, $R^{11}SiO_{3/2}$, 및 $SiO_{4/2}$ 의 몰 분율에 일치하도록 선택되고;
- [0113] $0.001 \leq g \leq 1$; $0 \leq h \leq 0.999$; $0 \leq j \leq 0.50$; $0 \leq k \leq 0.10$ 이며;
- [0114] $g + h + j + k = 1$ 이고;
- [0115] 규소 결합 수소 원자는 하이드리도 규소 화합물의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 0.1 몰 퍼센트 내지 60 몰 퍼센트의 양으로 하이드리도 규소 화합물에 존재하며;
- [0116] 규소 결합 아릴기는 하이드리도 규소 화합물의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 10 몰 퍼센트

내지 99.9 몰 퍼센트의 양으로 하이드리도 규소 화합물에 존재하고;

[0117] R^9 내지 R^{11} 은 알케닐, 수소 원자, 아릴, 알킬, 하이드록시, 알콕시, 아릴옥시, 다른 탄화수소 라디칼, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다];

[0118] ii) 식 (IV)을 갖는 하이드리도 규소 화합물:

[0119] $R^{12}_mSiH_{(4-m)}$ (IV)

[0120] [상기식에서,

[0121] $m = 1$ 또는 2이고;

[0122] R^{12} 는 알케닐, 아릴, 알킬, 하이드록시, 알콕시, 아릴옥시, 다른 탄화수소 라디칼, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다]; 및

[0123] 이들의 혼합물 중에서 선택되는 하이드리도 규소 화합물을 포함한다.

[0124] 본 발명의 아릴 알케닐 폴리실록산 또는 하이드리도 규소 화합물의 M_n , M_w , 또는 MWD 다분산도, M_w/M_n 에 대하여 특별히 한정되지 않는다. 또한, 단일 분자량을 갖는 단일 특정 화합물일 수 있거나,쇄 길이 분포, 따라서 분자량을 갖는 폴리머쇄의 집합일 수 있다. 전형적으로, M_n 은 적어도 100, 적어도 500 g/mole, 및 50,000, 30,000, 10,000, 또는 2,000 g/mole 일 수 있다. 전형적으로, MWD 다분산도, M_w/M_n 는 적어도 1.00, 적어도 1.01, 적어도 1.1, 또는 적어도 1.2, 및 20, 10, 또는 3이다.

[0125] 하이드리도 규소 화합물의 한정적인 리스트는 예를 들면, 하이드라이드 말단 폴리(페닐-(디메틸하이드로실록시)실록산), 하이드라이드 말단 폴리(메틸하이드로실록산-코-페닐메틸실록산), 페닐트리스(디메틸실록시)실란, 페닐실란, 디페닐실란, 1,3-디페닐-1,1,3,3-테트라키스(디메틸실록시)디실록산, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0126] 식 (II)의 R^6 내지 R^8 중 어느 하나는 규소 결합 알케닐기를 포함할 수 있으며, 조합된 R^6 내지 R^8 는 적어도 2개의 규소 결합 알케닐기를 포함해야 한다. 식 (III)의 R^9 내지 R^{11} 중 어느 하나는 규소 결합 수소 원자를 포함할 수 있으며, 조합된 R^9 내지 R^{11} 은 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자를 포함해야 한다. 식 (II)의 R^6 내지 R^8 , 식 (III)의 R^9 내지 R^{11} , 및 식 (IV)의 R^{12} 중 어느 하나는 또한 아릴, 알킬, 하이드록시, 알콕시, 아릴옥시, 다른 탄화수소 라디칼, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 규소 결합기를 포함할 수 있다. 또한, 당업자는 식 (II)의 R^6 내지 R^8 중 어느 하나가 임의로 하나 이상의 규소 결합 수소 원자 ("하이드리도기")를 포함하고, 식 (III)의 R^9 내지 R^{11} 및 식 (IV)의 R^{12} 중 어느 하나가 임의로 하나 이상의 규소 결합 알케닐기를 포함하도록 본 발명의 아릴 알케닐 폴리실록산 또는 하이드리도 규소 화합물이 규소 결합 알케닐 및 규소 결합 수소 원자를 포함할 수 있다는 것을 인지할 것이다. 알킬기의 한정적인 리스트는 메틸, C_2 - C_{12} 알킬 (여기서, 알킬 부분은 에틸, 프로필, 이소프로필, 사이클로헥실, 부틸, 및 이소부틸 등의 직쇄상, 분지상 또는 환상이다); 3,3,3-트리플루오로프로필 등의 할로치환된 알킬; 및 메톡시메틸 등의 알콕시치환된 알킬을 포함한다. 적절한 알킬기는 메틸 또는 에틸, 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 적절한 알킬기는 메틸일 수 있다. 알케닐은 예를 들면, 비닐, 1-헥세닐, 5-헥세닐, 알릴, 2-헥세닐, 및 비닐 페닐 (즉, 페닐환의 탄소와의 공유 결합을 통해 규소에 결합된 스티렌기)를 포함한다. 적절한 알케닐은 비닐 또는 알릴, 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 적절한 알케닐기는 비닐일 수 있다. 적절한 알케닐기는 적어도 1개의 비닐 페닐기를 포함할 수 있다. 비닐 페닐기가 알케닐기 및 아릴기이기 때문에, 몰 퍼센트를 측정할 때에 알케닐기 및 아릴기로서 카운트할 수 있다. 이러한 명백한 모순을 인정하여, 하기 형식이 고수된다: 규소 결합기가 아릴 및 알케닐인 경우에는, 규소 결합기는 알케닐기로서 카운트될 것이다. 예를 들면, 아릴 알케닐 폴리실록산이 2개의 규소 결합 비닐기, 1개의 규소 결합 p-비닐페닐기, 5개의 규소 결합 페닐기, 및 2개의 규소 결합 메틸기를 포함하는 경우에는, 몰 퍼센트 규소 결합 알케닐기는 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 상기 형식하에 30 몰 퍼센트로 계산되고, 몰 퍼센트 규소 결합 아릴기는 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 상기 형식하에 50 몰 퍼센트로 계산된다. 알콕시기는 예를 들면, 메톡시, C_2 - C_{12} 알콕시 (여기서, 알콕시 부분은 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 및 t-부톡시 등의 직쇄상, 분지상 또는 환상이다)를 포함한다. 적절한 알콕시기는 메톡시 또는 에톡시, 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 적절한 알콕시기는 메톡시일 수 있다. 아릴옥시기는 예를

들면, 페녹시를 포함하며, 페녹시는 페닐환에 결합된 하나 이상의 알콕시, 아릴옥시, 또는 할로 치환기를 갖는다. 당업자는 상술한 종류 및 특정기 이외에도 다른 탄화수소 라디칼이 본 발명의 아릴 알킬렌 폴리실록산, 하이드리도 규소 화합물, 및 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산에 존재될 수 있다는 것을 인지할 것이다. 전형적으로, 이들 다른 탄화수소 라디칼은 분자 내에 존재하는 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 0 mol% 내지 10 mol%의 양으로 존재한다. 촉진 열노화 시험에 의해 측정된 것으로서 경화 및 열노화시의 유해 효과가 극소이거나 존재하지 않는다면, 10 mol% 이상의 다른 탄화수소 라디칼이 존재할 수 있다. 다른 탄화수소 라디칼의 한정적인 리스트는 니트릴, (메타)아크릴레이트, 아마이드, 이미드, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0127] 식 (II)의 R^6 내지 R^8 로서 적합한 비닐 이외의 규소 결합기 중에서, 당업자는 본 발명의 아릴 알킬렌 폴리실록산에 혼입되는 경우에는 특정한 이들 기가 촉진 열노화 시험 조건에 대하여 다른 것보다 훨씬 더 안정하다는 것을 인지할 것이다. 식 (III)의 R^9 내지 R^{11} 로서 적합한 수소 원자 이외의 규소 결합기 중에서, 당업자는 본 발명의 하이드리도 규소 화합물에 혼입되는 경우에는 특정한 이들 기가 촉진 열노화 시험 조건에 대하여 다른 것보다 훨씬 더 안정하다는 것을 인지할 것이다. 따라서, 비닐, 수소 원자, 메틸, 페닐, 나프틸, 및 페녹시페닐 중에서 선택되는 식 (I)의 적절한 아릴 알킬렌 폴리실록산의 조합된 R기, R^6 내지 R^8 의 몰 퍼센트는 아릴 알킬렌 폴리실록산의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 70, 적어도 90, 또는 적어도 95 몰 퍼센트, 및 100, 99, 또는 97 몰 퍼센트일 수 있다. 유사하게는, 비닐, 수소 원자, 메틸, 페닐, 나프틸, 및 페녹시페닐 중에서 선택되는 식 (III)의 적절한 하이드리도 규소 화합물의 조합된 R기, R^9 내지 R^{11} 의 몰 퍼센트는 하이드리도 규소 화합물의 규소 결합 유기기의 전체 몰 수에 대하여, 적어도 70, 적어도 90, 또는 적어도 95 몰 퍼센트, 및 100, 99, 또는 97 몰 퍼센트일 수 있다.

[0128] 본 발명의 경화성 아릴 실록산 조성물에 있어서, 아릴 알킬렌 폴리실록산의 규소 결합 알케닐기에 대한 하이드리도 규소 화합물의 규소 결합 수소 원자의 몰 비는 적어도 0.5, 적어도 0.8, 또는 적어도 1.0, 및 3.0, 2.0, 또는 1.5이다.

[0129] 당업자는 또한 다른 화합물이 본 발명의 아릴 알케닐 폴리실록산, 하이드리도 규소 화합물에 혼입되거나, 또는 알킬렌 가교 아릴 폴리실록산에 직접 혼입될 수 있음을 인지할 것이다. 예를 들면, 1,4-페닐렌, 1,4'-비페닐렌, 또는 치환된 아틸렌 등의 아틸렌인 스페이서에 의해 결합되는 2개의 규소 원자를 갖는 규소 화합물은 알킬렌 가교 폴리실록산에 혼입될 수 있다. 예를 들면, 실페닐렌 모노머 단위, 1,4-HOSiMe₂-Ph-SiMe₂OH는 결국은 알킬렌 가교 폴리실록산의 구조에 -O-SiMe₂-Ph-SiMe₂-O- 단위를 도입하도록 혼입될 수 있다.

[0130] 본 발명의 캡핑제는 "알케닐 캡핑제", "하이드라이드 캡핑제", "알콕시 캡핑제", "아르알콕시" 또는 "하이드록시 캡핑제" 중에서 선택되는 캡핑제를 포함한다. 알케닐 캡핑제는 규소 결합 비닐기와 반응할 수 있는 부분인 "알케닐 캡핑 부분"을 포함한다. 전형적으로, 알케닐 캡핑 부분은 "하이드리도 규소 결합" (즉, Si-H 결합)이다. 알케닐 캡핑제의 실증적인 예로는 트리메틸실란, 트리페닐실란, 메틸페닐실란, 및 펜타페닐디실록산을 들 수 있다. 하이드라이드 캡핑제는 규소 결합 하이드라이드기와 반응할 수 있는 부분인 "하이드라이드 캡핑 부분"을 포함한다. 전형적으로, 하이드라이드 캡핑 부분은 알케닐기이다. 하이드라이드 캡핑제의 실증적인 예로는 트리메틸비닐실란, 트리페닐비닐실란, 및 펜타페닐비닐디실록산을 들 수 있다. 알콕시 캡핑제는 규소 결합 알콕시기와 반응할 수 있는 부분인 알콕시 캡핑 부분을 포함한다. 전형적으로, 알콕시 캡핑 부분은 알콕시, 물, 또는 하이드록시, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다. 알콕시 캡핑제의 실증적인 예로는 트리메틸메톡시실란, 트리페닐메톡시실란, 트리페닐에톡시실란, 및 펜타페닐메톡시디실록산을 들 수 있다. 하이드록시 캡핑제는 규소 결합 하이드록실기와 반응할 수 있는 부분인 "하이드록시 캡핑 부분"을 포함한다. 전형적으로, 하이드록시 캡핑 부분은 알콕시 또는 하이드록시, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다. 하이드록시 캡핑 부분의 실증적인 예로는 트리메틸메톡시실란, 트리페닐메톡시실란, 트리페닐에톡시실란, 및 펜타페닐메톡시디실록산을 들 수 있다. 당업자는 또한 다른 캡핑제가 경화 반응 또는 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 악영향을 미치지 않고서 규소 결합 알케닐, 하이드라이드, 알콕시, 아르알콕시, 또는 하이드록실기와 반응성을 나타내는 캡핑 부분을 포함한다면, 본 발명의 캡핑제가 상기에 명시한 것 이외의 캡핑제를 포함할 수 있다는 것을 인지할 것이다.

[0131] 본 발명의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물은 또한 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제 또는 첨가제의 혼합물의 존재가 촉진 열노화 시험시에 본질적인 비황변 특성을 저하시키지 않는다면, 하나 이상의 첨가제가 경화된 폴리실록산에 포함될 수 있다. 첨가제의 한정적인 리스트는 세리아, 티타니아, 실리카, 지르코니아, 산화하프늄, 산화바나듐, 산화탄탄 등의 나노입자 또는 미립자 충전제; 산화방지제; 힌더드 아민계 광안정제 (HALS); 유효 첨가제; 살균제; 난연제; 콘트라스트 촉진제; 자외선 안정제; 광안정제; 계면활성제; 알콕시 함유 실란, 알콕시

함유 실리콘, 및 에폭시 실리콘 등의 접착성 개질제 (adhesive modifier); 형광체; 흡수 염료; 형광 염료; 카본 나노튜브 또는 나노입자 등의 도전성 또는 열전도성 첨가제; 킬레이트화제 또는 격리제 (sequestration agent); 산 스캐빈저; 염기 스캐빈저; 및 형광 분말, 나노튜브, 나노스피어, 나노입자, 마이크로스피어, 안료, 액정, 및 클레이 등의 금속 패시베이터 및 강화제를 포함한다. 첨가제는 200℃ 열처리시에 본질적인 비휘발특성이 존재하는 한, 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 포함될 수 있다.

[0132] 고 RI 나노입자 또는 다른 첨가제는 복합물의 굴절률을 상승시키도록 조성물에 가해질 수 있다. 이러한 굴절률 상승 첨가제의 예로는 세리아, 티타니아, 지르코니아, 산화하프늄, 산화바나듐, 산화란탄, 산화아연, 텅스텐산염, 몰리브덴산염, 산화니오브, 산화인듐, 인듐 주석 산화물, 헥사페닐디실록산, 테트라페닐레드, 및 테트라페닐실란을 들 수 있다. 본 발명의 다수의 고 RI 나노입자는 평균 입경이 적어도 1 nm, 적어도 2 nm, 또는 적어도 5 nm, 및 30 nm, 20 nm, 또는 10 nm이다. 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 사용하기 위해 고 광투과율을 요하는 경우에는, 다수의 고 RI 나노입자가 샘플의 광투과율을 90% 이하의 값으로 상당히 감소시키지 않는다는 추가의 요건을 요한다. 다수의 고 RI 나노입자에 대한 PSD 다분산도에 대하여 특별히 한정되지 않지만, 다수의 고 RI 나노입자에 대한 PSD 다분산도는 전형적으로 적어도 1.00, 적어도 1.01, 적어도 1.1, 또는 적어도 1.2, 및 20, 10, 또는 3이다. PSD는 유니모달 또는 멀티모달일 수 있다.

[0133] 또한, 촉진 열노화 시험 시의 본질적인 비휘발 특성이 유지된다면, 경화 억제제, 보조 촉매, 접착 촉진제, 표면 안정화제, 및 가동 이온종용 안정화제는 본 발명의 경화성 아릴 실록산 조성물 및 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 포함될 수 있다. 경화 억제제의 예로는 3-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-1-펜텐-3-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 3,6-디메틸-4-옥텐-3,6-디올, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 및 3,7-디메틸-6-옥텐-1-인-3-올 ("데하이드로리날올 (dehydrolinool)" (BASF 제)) 등의 아세틸렌 알콜; 트리알콜; 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 등의 하이드로실란; 디알킬포름아미드; 알킬티오우레아; 메틸에틸케톡심; 지방족 삼중 결합 및 적절한 비점을 갖는 유기 규소 화합물; 말레산 모노에스테르; 디알릴말레이트와 비닐아세테이트의 혼합물; 니트릴 화합물; 및 인 화합물을 들 수 있다. 보조 촉매의 예로는 티탄, 주석, 지르코늄, 및 납 산화물 등의 금속 산화물을 들 수 있다. 이들 동일한 금속 산화물은 또한 접착 촉진제로서 작용할 수 있다. 통상 표면 에너지를 저하시켜 물과의 상호작용을 방지하는 안정화제는 예를 들면 폴리[(3,3,3-트리플루오로프로필)메틸실록산], (3,3,3-트리플루오로프로필)트리메톡시실란, (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로데실)트리에톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸)트리메톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸)디메틸클로로실란, 및 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐디메틸클로로시란을 포함한다.

[0134] 캐리어 용매는 또한 고온 저항성 실리콘 코팅을 형성하도록 가해질 수 있다. 적절한 용매의 한정적인 리스트는 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 에테르계 용매 (도완올 (dowanol), 글림, 알킬에테르), 및 할로젠화 용매를 포함한다. 촉진 열노화 시험 시의 본질적인 비휘발 특성이 유지된다면, 본 발명의 경화성 아릴 실록산 조성물 또는 본 발명의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물과 혼합할 수 있는 모든 용매가 이들 조성물에 포함될 수 있다.

[0135] 본 발명의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 제조하는 방법은 아릴 알케닐 폴리실록산을, 하이드리도 규소 화합물, 수소화 규소 첨가 촉매, 및 임의로 캡핑제와 혼합하여, 경화성 아릴 실록산 조성물을 생성하는 단계; 및 경화성 아릴 실록산 조성물을 경화시켜 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 당업자는 특정 경화성 아릴 실록산 조성물 및 수소화 규소 첨가 촉매 레벨에 적합하도록 경화 온도 및 시간을 변화시킬 수 있는 것을 인지할 것이다. 전형적으로, 경화 온도는 경화된 아릴 폴리실록산 조성물이 수분 내지 수시간 이내에 형성되고, 적어도 100, 적어도 120, 또는 140℃, 및 220, 200, 또는 180℃일 수 있도록 선택된다. 경화된 아릴 폴리실록산 조성물을 제조하는 적절한 방법은 또한 직전에 언급한 극값 상하의 경화 온도를 포함할 수 있다. 100℃ 이하의 경화 온도는 특히 반응 시스템 또는 고감도 전자 장치에 대하여 바람직하지만, 220℃ 이상의 경화 온도는 특히 경화 시 및 경화 후의 고온에도 안정한 특히 비반응성 시스템에 바람직할 것이다. 물론, 휘발성 성분 등의 각 경화성 아릴 실록산 조성물의 특성은 또한 경화 조건을 선택할 때에 고려되어야 한다. 또한 경화 온도가 경화 시에 변화할 수 있다는 것도 고려해야 한다. 예를 들면, 경화 온도는 초기에 130℃로 세트되나, 2 시간 동안 150℃로 상승하도록 프로그램된 다음, 180℃에서 8 시간의 최종 경화 시간 간격으로 프로그램된다. 전형적으로, 아릴 알케닐 폴리실록산 및 수소화 규소 첨가 촉매는 하이드리도 규소 화합물에 가하기 전에 배합되어, 규소 결합 수소 원자와 상호 작용하기 전에 수소화 규소 첨가 촉매의 균일한 분포를 확보할 것이다. 용이하게 얻을 수 있는 아릴 알케닐 폴리실록산의 부재시의 이러한 상호 작용으로 인해, 아릴 알케닐 폴리실록산의 후속 첨가시에 균일한 완전히 경화가능한 반응 혼합물의 형성을 곤란하게 하거나 불가능하게 하는 생성물이 침전될 수 있다. 또한, 수소화 규소 첨가 촉매를, 아릴 알케닐 폴리실록산 및 하이드리도 규소 화합물

을 함유하는 혼합물과 혼합할 수 있다.

- [0136] 물론, 경화된 아릴 폴리실록산 조성물은 예를 들면, 필름이 형성 및 경화; 각종 형상의 물품의 압출 또는 침출; 사출 성형, 및 다른 각종 형상의 물품 (예를 들면, 렌즈, 또는 광 추출 필름 등의 패턴화 표면을 갖는 필름)의 몰드 형성에 의해 본 발명의 경화 방법을 이용하는 장치의 부재시에 형성될 수 있다. 반도체 장치 등의 장치가 경화시에 존재하는 경우에, 경화 온도가 장치를 손상시키지 않도록 선택되어야 한다. 이러한 경우에는, 반도체 장치의 하나 이상의 반도체 소자는 경화 단계 이전 또는 경화 단계 시에 반도체 소자를 경화성 아릴 알킬렌 폴리실록산 조성물로 코팅함으로써 캡슐화 반도체 장치를 형성하도록 캡슐화될 수 있다. 또는, 경화된 아릴 폴리실록산 조성물은 예를 들면, 프리 스탠딩 (free-standing) 필름으로서 형성된 다음에, 장치에 사용될 수 있다.

효 과

- [0137] 본 발명의 내열성 경화된 아릴 폴리실록산 조성물은 반도체를 포함하여 전기·전자 제품용 언더필러 (underfiller), 보호 코팅제, 포팅제 (potting agent), 또는 접착제를 포함하여 다용도를 갖는다. 캡슐화될 수 있는 반도체의 종류에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 발광 다이오드 (LED) 장치는 본 발명의 경화된 아릴 폴리실록산으로 캡슐화될 수 있다. 아릴 폴리실록산 조성물의 고 광투과율로 인해, 광 응용에 사용되는 반도체 소자의 언더필러, 보호 코팅제, 포팅제, 또는 접착제로서 사용하기에 특히 적합하다.
- [0138] 본 발명의 장치는 반도체 소자가 경화된 아릴 폴리실록산 조성물로 코팅되거나, 경화성 아릴 실록산 조성물로 코팅된 다음에, 적소에 경화된다. 이러한 반도체 소자는 다이오드, 트랜지스터, 사이리스터, 고체 촬상 소자, 모놀리틱 IC 및 하이브리드 IC에 사용되는 반도체 소자로 예시된다. 또한, 이러한 반도체 소자는 다이오드, 발광 다이오드 (LED), 트랜지스터, 사이리스터, 포토커플러, 전하결합소자 (CCD), 모놀리틱 집적 회로 (IC), 하이브리드 IC, 대규모 집적회로 및 초대규모 집적회로 (LSI 및 VLSI)로 예시된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0139] (실시예)
- [0140] 본 발명의 일부의 실시형태는 하기 실시예에서 상세히 설명될 것이다.
- [0141] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 이용한 분자량 측정:
- [0142] 사이즈 배제 크로마토그래피로서 다른 명칭으로 알려져 있는 겔 투과 크로마토그래피는 실질적으로 이들의 물질량 보다는 용액 중의 이들의 유체역학적 사이즈에 따라 분포 멤버를 분리한다. 그 다음에, 시스템을 공지의 분자량 및 조성물의 표준치로 보정하여, 용리 시간과 분자량을 상호 관련시킨다. GPC의 기법은 문헌 [참조: Modern Size Exclusion Chromatography, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly; Wiley-interscience, 1979, 및 A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, J. P. Sibilis; VCH, 1988, p. 81-84]에 상세히 검토되어 있다.
- [0143] 예를 들면, 저분자량 샘플 (예를 들면, 10,000)에 대한 분자량 정보는 다음과 같이 측정되었다: 샘플 (저분자량 입자를 포함하는 수성 유제)을 체적 THF 당 약 0.1 중량% 샘플의 농도로 THF에 용해시키고, 6 시간 동안 진탕시킨 다음, 0.45 μm PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 박막 필터를 통해 여과시킨다. 상기 용액을 3개의 칼럼에 상기 용액의 100 μl 를 주입하고, 순서대로 연결시켜, 40℃로 유지하여, 분석을 행한다. 3개의 칼럼은 각각 PL Gel 5 100, PL Gel 5 1,000 및 PL Gel 5 10,000 (모두, Polymer Labs 제, (Amherst, Massachusetts))이다. 사용된 이동상은 1 ml/min으로 유동하는 THF이다. 시차굴절률을 통해 검출한다. 시스템을 좁은 분자량 폴리스티렌 표준물질로 보정하였다. 샘플에 대한 폴리스티렌 당량 분자량을, 폴리스티렌 표준물질에 대한 $K=14.1 \times 10^{-3}$ ml/g 및 $a=0.70$ 을 이용하여 마크-후윅크 보정 (Mark-Houwink correction)을 통해 계산하였다.
- [0144] 규소 결합 수소 원자에 대한 규소 결합 비닐기의 비를 측정하기 위한 핵자기 공명 (NMR) 법:
- [0145] 브루커 어드밴스 (Bruker ADVANCE)TM 500 NMR 분광계를 이용한 NMR 분석에 의해, 제형화를 위한 규소 결합 수소 원자 및 비닐 성분의 그램 당량을 제공하였다. 규소 함유 화합물의 비닐 또는 하이드라이드 프로톤의 통합된 프로톤 NMR 신호를, 프로톤 NMR에 의해 톨루엔 기지량의 표준물질로부터의 통합된 신호와 비교하였다. 그 다음에, 비닐 또는 하이드라이드 프로톤의 양을 중량 기준으로 계산하였다. 예를 들면, 비닐 측정의 경우에는, 3개의 비닐 프로톤으로부터의 결합된 프로톤 신호를 톨루엔의 메틸기의 3개의 프로톤에 대하여 비교하였다. 아릴 비닐 폴리실록산의 산출량 (중량)을 소정의 아릴 비닐 폴리실록산 원액으로부터 제거하여, 수소화 규소 첨가

측매와 결합하였다. 하이드리도 규소 화합물의 산출량을 용적 (기지 밀도로) 또는 중량으로 첨가하였다.

[0146] 수소화 규소 첨가 측매 원액 중의 백금 농도를 측정하기 위한 형광 X선 (XRF) 법:

[0147] 기지량의 용매 (톨루엔 또는 크실렌) 중에 기지량의 수소화 규소 첨가 측매를 용해시켜, 수소화 규소 첨가 원액을 제조하였다. 톨루엔 또는 크실렌 중의 수소화 규소 첨가 원액에 대하여 형광 X선 (XRF) 분광 분석을 행하여, 백금 농도를 계산하였다. 필립스 (Philips) PW2404 시퀀셜 (Sequential) 과장 분산형 XRF를 이용한 XRF 측정값을 공지의 백금 표준물질로 보정하였다. 수소화 규소 첨가 원액의 산출량 (예를 들면, 마이크로피펫을 이용하여 운반된 마이크로리터)을 처음에 아릴 비닐 폴리실록산과 배합한 다음, 하이드리도 규소 화합물과 배합하여, 경화성 아릴 실록산 조성물을 생성하였다. 수소화 규소 첨가 원액을 다수의 농도로 제조하였다.

[0148] 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 열노화:

[0149] 피셔 이소템프 (Fisher IsoTemp)TM 퍼니스 (Furnace)를 이용하여, 공기 중에서 200℃에서 여러 기간에 측진 열노화 시험을 행하였다. 측진 열노화 시험에 대한 엄격한 조건을 선택하여, 저온에서 (예를 들면, 150 내지 180℃) 장기간의 내용연수에 대하여 선명하고 무착색 상태로 남아 있는 것을 필요로 하는 각종 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 대하여 예기되는 사용 중의 특성을 나타내었다. 모든 제제가 충분히 노화되지 않고, 일부 제제가 분해, 수축되거나, 주름진 표면을 나타내거나, 글래스 슬라이드 또는 마이크로비커로부터 박리되었다. 모든 제제는 최적의 기계적 특성을 갖지 않지만, 이들은 착색을 방지하는 본 발명의 능력 폭을 나타내는데 포함된다.

[0150] 경화 후의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 자외선 가시 (UV-vis) 분광 해석:

[0151] 두께가 약 0.6 mm인 열노화된 필름에 대하여, 휴렛-팩커드 (Hewlett-Packard) 모델 8453 분광광도계를 이용하여, 색상 및 광학적 투명도를 분석하였다. 각 샘플에 대하여 0일째 측정값에 의해 측정된 데이터로부터 스트레이트 베이스라인을 공제함으로써, 샘플 차이에 대하여 자외선 가시 데이터를 보정하였다.

[0152] 경화 후의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 분석:

[0153] 두께가 약 0.6 mm인 필름을 X-라이트 (Rite) 500 시리즈 스펙트로덴시토미터 (spectrodensitometer)를 이용하여 색상 및 투명도에 대하여 분석하였다. CIE 측정값에 있어서의 막 두께에 대하여 보정이 이루어지지 않았으나, 주어진 제제 시리즈에 관해서는 모든 샘플은 두께로 환산하여 서로 20% 이내이었다. CIE 스페이스는 D₆₅/10 세팅 (즉, 65도 조명 각도; 10도 관측 각도)를 이용한 CIE 1976 L*a*b* 스페이스이고, 샘플을 보정된 화이트 도트에 배치하여 색상 측정을 행하였다. 샘플을 공기 중에서 200℃에서 14 일간 열노화시켜, 이러한 CIE 1976 L*a*b* 스페이스 D₆₅ (조명 각도)/10 (관측 각도) 색상 시험 방법을 이용하여 관찰시에, CIE b값이 2.0 이하인 경우에는 "측진 열노화 시험"을 통과시켰다.

[0154] 재료:

[0155] 대부분의 실록산 모노머 및 폴리머를 젤레스트, 인코포레이티드 (Gelest, Inc.)로부터 얻었다. 용매 및 화학물질을 알드리히 (Aldrich) 또는 피셔 사이언티픽 (Fisher Scientific)으로부터 얻었다. 화학물질을 용인된 것을 사용하였다. 석영 슬라이드 또는 웨이퍼를 실록산 샘플의 UV-vis에 사용하고, 이들을 GM Associates, Inc.로부터 얻었다. 백금 측매를 젤레스트로부터 얻었다. 카르스테트 측매 (크실렌 중의 백금-디비닐테트라메틸디실산 착물)의 경우에는, 젤레스트의 저 컬러 버전을 모든 실험에 이용하였다. 백금 원액에 대하여 형광 X선 분광 분석을 행하여, 백금 농도를 계산하였다. 실시예에서, 비닐 폴리머 #2 (표에서 비닐 #2)를 알드리히 (482048)로부터 얻었다. 비닐 폴리머 #3 (PMV-9925) 및 하이드라이드 #1 (HPM-502), #2 (SIP6826), #4 (H-11), #5 (SIP6736.5), 및 #6 (SID4582)를 얻었다. 폴리머 분자량을 폴리스티렌 표준물질을 이용한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정하였으며, 따라서 상대 분자량이었다.

[0156] 실시예 1. 비닐 #1의 합성. 규소에 결합된 페닐기 및 메틸기를 갖는 트리메틸 규소 캡핑된 아릴 비닐 폴리실록산의 제조:

[0157] 비닐트리메톡시실란 76.24 g, 디메틸디메톡시실란 370.96 g, 0.02 N HCl 11.6 g, 및 물 136.92 g을 삼구 플라스크에 가하였다. 포트 온도를 67에서 130℃로 증가시키고, 증류액을 4 시간에 걸쳐서 제거하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 트리메틸메톡시실란 120.91 g을 추가의 0.02 N HCl 11.6 g과 함께 가하였다. 반응물을 60℃에서 3 시간 동안 교반한 다음에, 증류액을 85℃에 이르러 제거하였다. 폴리머를 완전히 캡하도록, 드라이 트리메틸아민 72.86 g을 가한 다음, 트리메틸클로로실란 78.22 g을 서서히 가하였다. 반응물을 헥산 300 mL로 희석하고, 유기물의 pH가 7 이하로 떨어질 때까지 10% HCl로 세정하였다. 그 다음에, pH가 5 내지 6

이 될 때까지 유기 (핵산) 상을 수세하였다. 그 다음에, 유기상을 80℃의 온도에서 진공하에 휘산시켰다. 액상 아릴 비닐 폴리실록산 190 g을 얻었다.

[0158] 실시예 2. 비닐 #4의 합성. 규소에 결합된 페닐기 및 메틸기를 갖고 중합된 실페닐렌 모노머 단위를 포함하는 디페닐메틸 규소 캡핑된 아릴 비닐 폴리실록산의 제조:

[0159] 1,4-비스(하이드록시디메틸실릴)벤젠 4.08 g, 페닐메틸디메톡시실란 2.73 g, 메틸비닐디메톡시실란 2.38 g, 디페닐메틸에톡시실란 2.18 g, 물 4.32 g, 및 수산화칼륨 28 mg을 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하였다. 반응 혼합물을 잠시동안 환류시켜, 메탄올을 100 내지 110℃ (120℃ 오일욕)의 포트 온도에서 1.5 시간에 걸쳐서 제거하였다. 메탄올 및 약간의 물을 제거한 후에, 반응 혼합물을 냉각시켜, 톨루엔으로 희석시켰다. 톨루엔 용액을, pH가 중성을 나타내도록, 염화암모늄 용액으로 2회 추출하고, 탈이온수로 1회 추출하였다. 유기상을 여과하여, 황산마그네슘으로 건조시켜, 회전식 증발기에서 농축시켰다. 액상 아릴 비닐 폴리실록산 8.09 g을 얻었다.

[0160] 실시예 3. 비닐 #5의 합성. 규소에 결합된 페닐기 및 메틸기를 갖는 트리메틸에톡시 규소 캡핑된 아릴 비닐 폴리실록산의 제조:

[0161] 디페닐디메톡시실란 8.06 g, 페닐메틸디메톡시실란 6.38 g, 비닐트리메톡시실란 2.37 g, 트리메틸에톡시실란 1.89 g, 물 9 g, 및 수산화칼륨 105 mg을 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하였다. 반응물을 75℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 다음에, 메탄올을 100 내지 110℃ (120℃ 오일욕)의 포트 온도에서 제거하였다. 메탄올 및 약간의 물을 제거한 후에, 트리메틸에톡시실란 3.80 g을 가해, 캡핑을 확보하고, 혼합물을 80℃에서 40 분간 교반하였다. 반응물을 냉각시켜, 톨루엔으로 희석시켰다. pH가 중성을 나타내도록, 염화암모늄 용액으로 2회 추출하고, 탈이온수로 1회 추출하였다. 유기상을 여과하여, 황산마그네슘으로 건조시켜, 회전식 증발기에서 농축시켰다. 액상 아릴 비닐 폴리실록산 9.98 g을 얻었다.

[0162] 실시예 4. 하이드라이드 #3의 합성. 규소에 결합된 페닐기 및 메틸기를 갖는 하이드리드 규소 화합물의 제조:

[0163] 디페닐디메톡시실란 19.55 g, 펜타메틸사이클로펜타실록산 6.01 g, 황산 2 g, 및 물 4 g을 플라스크에 가해, 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응물을 톨루엔 150 mL를 가해 혼합하였다. 유기상을 포화 중탄산나트륨 수용액으로 2회 추출하고 (각각 300 mL), 물로 2회 추출하였다 (각각 300 mL). 유기상을 회전식 증발기에서 휘산시켜, 점성의 투명 폴리머 18 g을 얻었다.

[0164] 실시예 5. 경화성 아릴 실록산 조성물의 제조 및 경화:

[0165] 아릴 비닐 폴리실록산에, 톨루엔 또는 크실렌에 용해된 수소화 규소 첨가 촉매 (백금 촉매) 량을 가해, 성분들을 롤러 믹서에서 철저히 혼합하였다. 점성 비닐 실리콘에 관해서는, 폴리머를 칭량하고 백금 촉매와 혼합하는 것을 돕도록 희석제로서 핵산을 사용하였다. 이러한 경우에는, 하이드리드 규소 화합물을 첨가하기 전에 핫 플레이트에서 증발시켜 핵산을 제거하였다. 하이드리드 규소 화합물을 가해, 롤러 믹서에서 철저히 혼합하였다. 그 다음에, 제제를 석영 슬라이드 (UV-vis 측정용 샘플) 또는 글래스 슬라이드 (CIE 측정용 샘플), 또는 글래스 마이크로비커 (육안 측정용 샘플)에 부었다. NMR 분석에 의해, 제형화를 위한 하이드라이드 및 비닐 성분의 그램 당량을 제공하였다. 초기 경화 온도 및 시간은 각각 100 내지 130℃ 및 1 내지 4 시간의 범위이고, 느린 경화 특성을 갖는 경화성 아릴 실록산 조성물에 대해서는 고온 및 장기간이 선택되었다. 0.2 ppm 이상의 Pt 레벨을 갖는 샘플을 100 내지 130℃에서 2.0 시간 이하의 기간 동안에 서모스탯된 핫 플레이트에서 경화시켰다. 특정한 저 촉매 레벨의 제제 (0.2 ppm 이하의 Pt 레벨)는 160 내지 180℃의 고온에서 0.5 내지 4 시간 동안의 초기 경화를 요하였다. 그 다음에, 초기에 경화된 모든 샘플에 대하여 130℃에서 8 시간 동안 최종 경화 단계를 행하였다.

[0166] 표 A. 실시예의 제제에 사용된 반응물 및 촉매의 양

샘플	비닐 폴리실록산		하이드리드 규소 화합물		당량, ^c Si-H	수소화규소 첨가촉매	첨가되는 1X Pt 용액 (μL) ^d	Pt (ppm)
	ID ^a	Wt. ^b (g)	ID ^a	Wt. ^b (g)				
C1	Vinyl 1	0.5	Hydride 4	0.611	1.05	HSC-1	0.478	9.91
C2	Vinyl 1	0.5	Hydride 4	0.611	1.05	HSC-1	0.245	5.07
C3	Vinyl 1	0.5	Hydride 4	0.611	1.05	HSC-1	0.050	1.04
C4	Vinyl 1	0.5	Hydride 4	0.611	1.05	HSC-1	0.022	0.46
C5	Vinyl 2	0.5	Hydride 2	0.026	2	HSC-1	0.226	9.91
C6	Vinyl 2	0.5	Hydride 2	0.026	2	HSC-1	0.116	5.07

[0167]

1	Vinyl 2	0.5	Hydride 2	0.026	2	HSC-1	0.024	1.04
2	Vinyl 2	0.5	Hydride 2	0.026	2	HSC-1	0.011	0.46
C7	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-1	0.234	9.91
C8	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-1	0.120	5.07
3	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-1	0.060	2.54
4	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-1	0.025	1.04
5	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-1	0.011	0.46
6	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-1	0.0054	0.23
7	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-1	0.0027	0.12
8	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-1	0.0011	0.05
C9	Vinyl 3	0.5	Hydride 1	0.079	2	HSC-1	0.249	9.91
C10	Vinyl 3	0.5	Hydride 1	0.079	2	HSC-1	0.127	5.07
9	Vinyl 3	0.5	Hydride 1	0.079	2	HSC-1	0.064	2.54
10	Vinyl 3	0.5	Hydride 1	0.079	2	HSC-1	0.026	1.04
11	Vinyl 3	0.5	Hydride 1	0.079	2	HSC-1	0.012	0.46
12	Vinyl 3	0.5	Hydride 1	0.079	2	HSC-1	0.0058	0.23
C11	Vinyl 3	0.5	Hydride 5	0.062	2	HSC-1	0.242	9.91
C12	Vinyl 3	0.5	Hydride 5	0.062	2	HSC-1	0.124	5.07
13	Vinyl 3	0.5	Hydride 5	0.062	2	HSC-1	0.062	2.54
14	Vinyl 3	0.5	Hydride 5	0.062	2	HSC-1	0.025	1.04
15	Vinyl 3	0.5	Hydride 5	0.062	2	HSC-1	0.011	0.46
16	Vinyl 3	0.5	Hydride 5	0.062	2	HSC-1	0.0056	0.23
C13	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-2	0.234	8.50
C14	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-2	0.120	4.35
17	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-2	0.060	2.20
18	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-2	0.025	0.89
19	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-2	0.011	0.40
C15	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-3	0.234	8.30
C16	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-3	0.120	4.25
20	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-3	0.060	2.12
21	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-3	0.025	0.87
22	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-3	0.011	0.39
23	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.022	1	HSC-1	0.011	0.46
24	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.034	1.5	HSC-1	0.011	0.46
25	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-1	0.011	0.46
26	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.056	2.5	HSC-1	0.011	0.46
27	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.067	3	HSC-1	0.011	0.46
28	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.022	1	HSC-1	0.042	1.84
29	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.034	1.5	HSC-1	0.043	1.84
30	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.045	2	HSC-1	0.044	1.84
31	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.056	2.5	HSC-1	0.045	1.84
32	Vinyl 3	0.5	Hydride 2	0.067	3	HSC-1	0.045	1.84
C17	Vinyl 3	0.7	Hydride 3	0.132	2	HSC-1	0.361	10.00
C18	Vinyl 3	0.7	Hydride 3	0.132	2	HSC-1	0.180	5.00
33	Vinyl 3	0.7	Hydride 3	0.132	2	HSC-1	0.036	1.00
34	Vinyl 3	0.7	Hydride 3	0.132	2	HSC-1	0.018	0.50
35	Vinyl 3	0.7	Hydride 3	0.132	2	HSC-1	0.0089	0.25
36	Vinyl 3	0.7	Hydride 3	0.132	2	HSC-1	0.0037	0.10
37	Vinyl 3	0.7	Hydride 3	0.132	2	HSC-1	0.0019	0.05
38	Vinyl 3	0.7	Hydride 3	0.132	2	HSC-1	0.0004	0.01
39	Vinyl 3	0.7	Hydride 3	0.132	2	HSC-1	0.0002	0.005
C21	Vinyl 4	0.32	Hydride 2	0.080	1.2	HSC-1	0.35	20.2
40	Vinyl 4	0.331	Hydride 2	0.069	1	HSC-1	0.080	4.6

[0168]

C22	Vinyl 5	0.4	Hydride 6	0.100	1.7	HSC-1	0.40	18.4
41	Vinyl 5	0.34	Hydride 6	0.060	1.2	HSC-1	0.32	18.4
42	Vinyl 5	0.34	Hydride 6	0.060	1.2	HSC-1	0.32	18.4
43	Vinyl 5	0.34	Hydride 6	0.060	1.2	HSC-1	0.32	18.4
44	Vinyl 5	0.34	Hydride 6	0.060	1.2	HSC-1	0.32	18.4

[0169]

[0170]

(a) ID ≡ 명칭 (identifier), (b) Wt = 중량, (c) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량, (d) 1X는 용액이 희석되지 않은 것을 의미하고, 1/10X, 1/100X, 및 1/1000X는 1X 용액이 각각 10배, 100배, 및 1000배 희석되었음을 의미한다. HSC-1: 1X 용액 중의 Pt 농도 = 23,050 ppm; HSC-2: 1X 용액 중의 Pt 농도 = 19,777 ppm; 및 HSC-3: 1X 용액 중의 Pt 농도 = 19,300 ppm. Pt 촉매는 1X, 1/10X, 1/100X, 및 1/1000X 원액으로부터 마이크로피펫으로 가하였다.

[0171]

Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

[0172] 표 1. 실험예에 사용된 비닐 폴리실록산 및 하이드리도 규소 화합물

비닐 폴리실록산	ID ^a	RI ^b	Mn	페닐 ^c		메틸 ^c		비닐 ^c	
				Mol%	Wt%	Mol%	Wt%	Mol%	Wt%
폴리(디메틸실록산-코-비닐실록산), 트리메틸실릴 말단	Vinyl 1	1.41	3,621	0	0	93	86	7	14
폴리(디메틸실록산-코-디페닐실록산), 비닐디메틸실릴 말단	Vinyl 2	1.46	9,300	16	34	84	66	<1	<1
폴리(페닐메틸실록산), 비닐디메틸실릴 말단	Vinyl 3	1.53	3,360	45	72	52	26	3	2
폴리(페닐메틸실록산-코-비닐메틸실록산-코-1,4- (비스디메틸실릴)벤젠카보실록산), 디페닐메틸실릴 말단	Vinyl 4	1.55	1,260	28		62		10	
폴리(디메틸실록산-코-비닐실록산-코- 페닐메틸실록산), 트리메틸실릴 말단	Vinyl 5	1.56	1,470	50		42		8	
하이드리도 규소 화합물	ID ^a	RI ^b	Mn	페닐 ^c		메틸 ^c		수소 ^c	
				Mol%	Wt%	Mol%	Wt%	Mol%	Wt%
폴리(메틸하이드로 실록산-코-페닐메틸실록산), 하이드로디메틸실릴 말단	Hydride 1	1.50	3,480	26	52	50	37	24	11
페닐트리스(디메틸실록시)실란	Hydride 2	1.44	330 ^d	10	39	60	49	30	12
폴리(메틸하이드로 실록산-코-디페닐실록산)	Hydride 3	1.56	6,200	44	72	28	17	28	11
폴리(디메틸실록산), 하이드로디메틸실릴 말단	Hydride 4	1.40	2,080	0	0	97	99	3	1
페닐하이드로사이클로실록산	Hydride 5	1.56	367- 611 ^d	50		0		50	
1,3- 디페닐-1,1,3,3- 테트라키스(디메틸실록시)디실록산	Hydride 6	1.44	527 ^d	14		57		29	

[0173]

[0174] (a) ID ≡ 명칭. 명칭 및 수가 비닐 폴리실록산 및 하이드리도 규소 화합물에 대하여 주어진다. 비닐 1은 아릴기를 포함하지 않고; 비닐 2 내지 5는 아릴 비닐 폴리실록산이다. 하이드라이드 4는 아릴기를 포함하지 않고; 하이드라이드 1 내지 3, 5, 및 6은 아릴 하이드리도 규소 화합물이다. (b) RI ≡ 아베 굴절계 (Abbe refractometer)로 측정된 굴절률. (c) 몰 퍼센트 (Mol%)가 페닐, 메틸, 비닐, 및 수소 원자에 대하여 주어지고, 100 mol%로 취한 소정 화합물 중의 규소에 결합된 전체 유기기에 대하여 계산된다. (d) 화합물은 특정의 단일 소분자 또는 특정의 소분자의 혼합물이다.

[0175] Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

[0176] 표 2. 실험예에 사용된 수소화 규소 첨가 촉매

수소화 규소 첨가 촉매	ID ^a
백금 디비닐테트라메틸-디실록산 착물 (Karstedt)	HSC-1
백금 카보닐 사이클로비닐메틸실록산 착물 (Ossko)	HSC-2
백금 옥탄알/옥탄올 착물 (Lamoreaux)	HSC-3

[0178] (a) ID ≡ 명칭. HSC는 수소화 규소 첨가 촉매를 의미한다.

[0179] 표 3. 0 또는 저 레벨의 페닐기를 갖는 열노화된 경화된 폴리실록산 조성물의 CIE 분석

샘플 ^a	비닐 폴리실록산	하이드리도 규소 화합물	당량 ^b Si-H	수소화규소 첨가촉매	Pt (ppm)	CIE 색 ^c , 후경화			CIE 색 ^c , 200°C에서 67시간			CIE 색 ^c , 200°C에서 2주간		
						L	a	b	L	a	b	L	a	b
C1	Vinyl 1	Hydride 4	1.05	HSC-1	9.9	83.07	-1.05	-0.72	79.82	-1.26	2.60	76.99	-1.12	2.24
C2	Vinyl 1	Hydride 4	1.05	HSC-1	5.1	83.04	-1.03	-0.64	81.25	-1.19	2.93	77.21	-1.04	0.93
C3	Vinyl 1	Hydride 4	1.05	HSC-1	1.0	83.85	-1.09	-0.58	82.83	-1.22	2.31	77.47	-0.98	0.59
C4	Vinyl 1	Hydride 4	1.05	HSC-1	0.46	68.55	-0.71	0.08	63.18	-0.62	1.03	64.13	-0.47	0.81
C5	Vinyl 2	Hydride 2	2	HSC-1	9.9	87.77	-1.40	3.74	83.85	-1.59	14.47	82.35	-1.83	17.80
C6	Vinyl 2	Hydride 2	2	HSC-1	5.1	81.80	-1.19	1.67	76.99	-1.22	4.06	85.54	-1.68	4.32
1	Vinyl 2	Hydride 2	2	HSC-1	1.0	84.09	-1.01	-0.19	87.88	-1.10	0.31	83.39	-1.10	0.03
2	Vinyl 2	Hydride 2	2	HSC-1	0.46	87.36	-1.06	-0.07 ^d	86.92	-1.15	0.03	86.44	-1.10	0.08

[0180]

[0181] (a) 경화된 폴리실록산 조성물 C1 내지 C4는 페닐기를 포함하지 않는다.

[0182] (b) 경화된 폴리실록산 조성물 C5, C6, 1, 및 2는 저 레벨의 페닐기를 포함한다.

[0183] (b) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량

[0184] (c) CIE 리딩은 ~0.6 mm의 경화된 폴리실록산 조성물을 통한 경로 길이를 갖는 샘플의 단일 관측결과이다.

[0185] (d) 표준편차가 약 +/-0.05인 3개의 측정값의 평균

[0186] Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

[0187] 표 4. 열노화된 경화된 폴리실록산 조성물의 CIE 분석: 하이드리도 규소 화합물 및 백금 레벨 변이체

샘플	비닐 폴리실록산	하이드리도 규소 화합물	당량, ^a Si-H	수소화규소 첨가촉매	Pt (ppm)	CIE 색 ^b , 후경화			CIE 색, 200°C에서 67시간			CIE 색, 200°C에서 2주간		
						L	a	b	L	a	b	L	a	b
C7	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	9.9	82.73	-1.08	2.15	80.22	-1.00	15.44	76.76	-1.94	14.70
C8	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	5.1	85.66	-1.11	2.63	81.27	-1.05	19.80	79.91	-2.36	13.30
3	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	2.5	86.18	-1.10	0.37	86.57	-1.24	0.78	86.89	-1.25	1.04
4	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	1.0	86.45	-1.08	0.19	86.72	-1.24	0.60	86.84	-1.23	0.73
5	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	0.46	86.45	-1.07	0.04	86.77	-1.09	0.21	86.76	-1.19	0.19
6	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	0.23	85.75	-1.08	0.07	86.77	-1.17	0.21	86.04	-1.24	0.39
7	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	0.12	85.60	-0.99	0.30	86.01	-1.19	0.26	84.92	-1.21	0.61
8 ^c	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	0.05	84.41	-1.09	0.14	85.20	-1.18	0.19^c	85.71	-1.38	1.25
C9	Vinyl 3	Hydride 1	2	HSC-1	9.9	86.29	-1.14	1.37	83.89	-1.50	10.26	84.76	-2.04	12.53
C10	Vinyl 3	Hydride 1	2	HSC-1	5.1	83.87	-0.93	0.53	84.67	-1.23	2.63	81.73	-1.39	3.84
9	Vinyl 3	Hydride 1	2	HSC-1	2.5	85.52	-1.10	0.15	84.85	-1.14	1.85	83.69	-1.12	1.67
10	Vinyl 3	Hydride 1	2	HSC-1	1.0	84.38	-1.06	0.33	86.57	-1.27	0.65	85.83	-1.08	1.18
11	Vinyl 3	Hydride 1	2	HSC-1	0.46	85.12	-1.06	0.27	86.78	-1.33	0.83	85.77	-1.36	1.16
12	Vinyl 3	Hydride 1	2	HSC-1	0.23	85.27	-1.13	0.18	85.81	-1.25	0.84	84.88	-1.29	0.77
C11	Vinyl 3	Hydride 5	2	HSC-1	9.9	84.79	-0.89	1.69	86.12	-1.26	5.42	75.80	-0.86	9.31
C12	Vinyl 3	Hydride 5	2	HSC-1	5.1	84.99	-0.69	2.94	87.00	-1.20	1.84	74.99	-0.92	2.00
13	Vinyl 3	Hydride 5	2	HSC-1	2.5	77.66	-0.67	0.48	84.55	-1.00	1.20	77.36	-0.72	0.75
14	Vinyl 3	Hydride 5	2	HSC-1	1.0	87.15	-1.07	0.21	86.45	-1.13	1.69	75.98	-0.80	2.07
15	Vinyl 3	Hydride 5	2	HSC-1	0.46	86.85	-1.11	0.04	87.10	-1.19	0.46	88.27	-1.11	0.54
16	Vinyl 3	Hydride 5	2	HSC-1	0.23	87.44	-1.02	0.02	87.76	-1.02	0.20	86.97	-1.20	1.54

[0188]

[0189] (a) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량

[0190] (b) CIE 리딩은 ~0.6 mm의 경화된 폴리실록산 조성물을 통한 경로 길이를 갖는 샘플의 단일 관측결과이다.

[0191] (c) 샘플은 200°C에서의 67 시간 후에 여전히 점착성을 나타내는데, 이는 부분 경화를 나타낸다.

[0192] Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

[0193] 표 5. 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 200°C 열노화시의 Pt 레벨 및 시간의 함수로서 b 좌표값

샘플	비닐 폴리실록산	하이드리도 규소 화합물	당량, ^a Si-H	수소화규소 첨가촉매	Pt (ppm)	CIE b 좌표값 ^b				
						0 days ^c	3 days	7 days	14 days	31 days
C7	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	9.9	2.15	15.44	14.5	14.7	13.3
C8	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	5.1	2.63	19.8	22.05	13.3	13.6
3	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	2.5	0.37	0.78	0.8	1.04	1.03
4	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	1.0	0.19	0.6	0.66	0.73	0.63
5	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	0.46	0.04	0.21	0.14	0.19	0.14
6	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	0.23	0.07	0.21	0.34	0.39	0.40

[0194]

[0195] (a) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량

[0196] (b) CIE 리딩은 ~0.6 mm의 경화된 폴리실록산 조성물을 통한 경로 길이를 갖는 샘플의 단일 관측결과이다.

[0197] (c) 0, 3, 7, 14, 및 31일간은 각각 0, 약 72, 168, 336, 및 744 시간에 일치한다.

[0198] Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

[0199] 표 6. 열노화된 경화된 폴리실록산 조성물의 CIE 분석: 다양한 수소화 규소 첨가 촉매 종류

샘플	비닐 폴리실록산	하이드리도 규소 화합물	당량, ^a Si-H	수소화규소 첨가촉매 ^b	Pt (ppm)	CIE 색 ^c , 후경화			CIE 색, 200°C에서 67시간			CIE 색, 200°C에서 2주간		
						L	a	b	L	a	b	L	a	b
C13	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-2	9.9	84.88	-1.10	2.38	83.27	-1.56	13.55	84.34	-2.37	12.10
C14	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-2	5.1	85.79	-0.98	0.88	86.48	-1.52	3.81	87.34	-1.71	3.43
17	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-2	2.5	84.95	-1.07	0.01	87.06	-1.20	0.15	88.15	-1.19	1.06
18	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-2	1.0	85.25	-0.98	0.09	85.51	-1.19	0.46	84.45	-1.32	0.72
19	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-2	0.46	85.64	-1.04	0.07	86.27	-1.22	0.22	86.62	-1.23	0.65
C15	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-3	9.9	85.60	-0.96	0.78	86.76	-1.71	6.81	84.44	-1.82	5.89
C16	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-3	5.1	85.84	-0.94	0.29	86.80	-1.51	3.41	86.82	-1.58	2.97
20	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-3	2.5	85.84	-1.01	0.07	86.85	-1.26	0.94	87.25	-1.31	1.06
21	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-3	1.0	85.92	-0.98	0.02	87.40	-1.26	0.49	87.22	-1.25	0.76
22	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-3	0.46	85.37	-0.96	0.05	86.60	-1.18	0.25	86.66	-1.24	0.41

[0200]

[0201] (a) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량

[0202] (b) 경화된 폴리실록산 조성물 C13, C14, 및 17 내지 19를, 백금 카보닐 사이클로비닐메틸실록산 착물 (Ossko) 를 사용하여 경화하고; 경화된 폴리실록산 조성물 C15, C16, 및 20 내지 22를, 백금 옥탄알/옥탄올 착물 (Lamoreaux)을 사용하여 경화하였다.

[0203] (c) CIE 리딩은 ~0.6 mm의 경화된 폴리실록산 조성물을 통한 경로 길이를 갖는 샘플의 단일 관측결과이다.

[0204] Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

표 7. 열노화된 경화된 폴리실록산 조성물의 CIE 분석: 비닐/하이드라이드 비 및 Pt 레벨 변이체

샘플	비닐 폴리실록산	하이드라이드 규소 화합물	당량, ^a Si-H	수소화규소 첨가촉매	Pt (ppm)	CIE 색 ^b , 후경화			CIE 색, 200°C에서 67시간			CIE 색, 200°C에서 2주간		
						L	a	b	L	a	B	L	a	b
23	Vinyl 3	Hydride 2	1	HSC-1	0.46	85.53	-1.06	0.25	86.83	-1.24	0.41	87.27	-1.40	1.11
24	Vinyl 3	Hydride 2	1.5	HSC-1	0.46	83.83	-1.01	0.04	86.33	-1.21	0.63	86.11	-1.24	0.76
25	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	0.46	86.70	-1.08	0.26	87.37	-1.22	0.26	87.73	-1.17	0.54
26	Vinyl 3	Hydride 2	2.5	HSC-1	0.46	85.18	-0.98	0.33	84.88	-1.16	0.45	86.50	-1.18	0.80
27	Vinyl 3	Hydride 2	3	HSC-1	0.46	84.68	-1.10	-0.23	83.74	-1.20	-0.02	85.96	-1.20	0.47
28	Vinyl 3	Hydride 2	1	HSC-1	1.8	85.94	-1.11	0.43	87.07	-1.44	1.10	86.22	-1.44	1.81
29	Vinyl 3	Hydride 2	1.5	HSC-1	1.8	84.38	-1.04	0.53	86.35	-1.40	1.30	87.23	-1.39	1.56
30	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	1.8	85.91	-0.99	0.32	86.00	-1.35	1.03	87.36	-1.32	1.28
31	Vinyl 3	Hydride 2	2.5	HSC-1	1.8	91.76	-1.05	0.43	86.48	-1.42	1.35	86.77	-1.40	1.18
32	Vinyl 3	Hydride 2	3	HSC-1	1.8	83.41	-1.02	0.14	81.81	-1.27	0.89	94.58	-1.60	0.69

(a) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량

(b) CIE 리딩은 ~0.6 mm의 경화된 폴리실록산 조성물을 통한 경로 길이를 갖는 샘플의 단일 관측결과이다.

Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

표 8. 열노화된 경화된 폴리실록산 조성물의 CIE 분석: Pt 레벨 변이체

샘플	비닐 폴리실록산	하이드라이드 규소 화합물	당량, ^a Si-H	수소화규소 첨가촉매	Pt (ppm)	CIE 색 ^b , 후경화			CIE 색, 200°C에서 96시간			CIE 색, 200°C에서 192시간		
						L	a	b	L	A	B	L	a	b
C17	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	10	86.19	-0.97	0.49	84.87	-1.12	5.97	83.69	-1.30	8.64
C18	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	5	86.08	-1.00	0.27	86.84	-1.09	2.09	84.97	-1.21	2.63
33	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	1	85.60	-0.96	0.06	87.24	-1.04	0.61	85.35	-1.09	0.57
34	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	0.5	87.52	-0.97	0.02	86.69	-0.95	0.01	84.31	-1.03	0.09
35	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	0.25	87.40	-0.95	0.06	87.37	-0.96	0.00	86.10	-1.04	0.30
36	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	0.1	87.60	-0.93	0.17	87.60	-0.93	0.17	85.79	-1.04	0.05
37	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	0.05	87.41	-0.91	0.18	85.67	-0.98	0.04	86.76	-1.02	0.27
38	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	0.01	86.66	-1.00	0.23	86.77	-0.99	0.10	86.26	-1.03	0.16

(a) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량

(b) CIE 리딩은 ~0.6 mm의 경화된 폴리실록산 조성물을 통한 경로 길이를 갖는 샘플의 단일 관측결과이다.

Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

표 9. 열노화된 경화된 폴리실록산 조성물의 CIE 분석: Pt 레벨 변이체의 함수로서의 CIE b 값

샘플	비닐 폴리실록산	하이드라이드 규소 화합물	당량, ^a Si-H	수소화규소 첨가촉매	Pt (ppm)	200°C에서 열노화된 경화 샘플에 대한 CIE b 값 ^b				
						0 hrs	96 hrs	192 hrs	329 hrs	930 hrs
C17	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	10	0.49	5.97	8.62	8.63	16.17
C18	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	5	0.27	2.09	2.63	4.22	7.36
33	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	1	0.06	0.61	0.57	0.70	0.58
34	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	0.5	0.02	0.01	0.09	0.61	0.25
35	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	0.25	0.06	0	0.30	0.49	0.28
36	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	0.1	0.17	0.17	0.05	0.06	0.73
37	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	0.05	0.18	0.04	0.27	0.52	0.41
38	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	0.01	0.23	0.10	0.16	0.25	0.12
39	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	0.005	0.24	0.32	0.27	0.25	0.31

(a) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량

(b) CIE 리딩은 ~0.6 mm의 경화된 폴리실록산 조성물을 통한 경로 길이를 갖는 샘플의 단일 관측결과이다.

Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

표 10. 열노화된 경화된 폴리실록산 조성물의 CIE 분석: Pt 레벨 변이체의 함수로서의 CIE b 및 UV-vis 값

샘플	비닐 폴리실록산	하이드라이드 규소 화합물	당량, ^a Si-H	수소화규소 첨가촉매	Pt (ppm)	200°C에서 열노화된 경화 샘플에 대한 CIE b 값 ^b		200°C에서 열노화된 경화 샘플에 대한 자외가시 스펙트럼 차단 파장
						0 hrs	192 hrs	
C17	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	10	0.49	8.62	331
C18	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	5	0.27	2.63	315
33	Vinyl 3	Hydride 3	2	HSC-1	1	0.06	0.57	299

(a) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량

(b) CIE 리딩은 ~0.6 mm의 경화된 폴리실록산 조성물을 통한 경로 길이를 갖는 샘플의 단일 관측결과이다.

Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

표 11. 열노화된 경화된 폴리실록산 조성물의 육안 검사: Pt 레벨 변이체

샘플	비닐 폴리실록산	하이드리도 규소 화합물	당량, ^a Si-H	수소화규소 첨가촉매	Pt (ppm)	경화후의 외관	육안검사 경로길이, mm	200°C에서의 열노화, 시간	열노화후의 외관 -1.8 cm 경로 길이 ^b
C21	Vinyl 4	Hydride 2	1.2	HSC-1	20	Clear	~ 2	4	갈색
40	Vinyl 4	Hydride 2	1	HSC-1	4.6	Clear	10	24	매우 연한 갈색

(a) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량

(b) 샘플을 직경이 1.8 cm 인 글래스 마이크로비커에서 경화하였다.

Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드; Clear: 투명

표 12. 열노화 후의 후처리된 폴리실록산 조성물의 육안 검사

샘플	비닐 폴리실록산	하이드리도 규소 화합물	당량, ^a Si-H	수소화규소 첨가촉매	Pt (ppm)	경화후의 외관	200°C에서의 열노화, 시간	후 처리 법	노화후의 색상 -1.8cm 경로 길이 ^b
C22	Vinyl 5	Hydride 6	1.7	HSC-1	18	Clear	24	후경화 처리하지 않음	갈색
41	Vinyl 5	Hydride 6	1.2	HSC-1	18	Clear	88	실온에서 2시간 동안 헥산 및 톨루엔으로 추출함	연한 갈색/황색
42	Vinyl 5	Hydride 6	1.2	HSC-1	18	Clear	88	실온에서 2시간 동안 헥산, 톨루엔, 및 1 방울의 도데칸티올로 추출함	연한 갈색/황색
43	Vinyl 5	Hydride 6	1.2	HSC-1	18	Clear	88	실온에서 2시간 동안 톨루엔 및 수산화암모늄으로 처리된다음에, 용매로 추출함	연한 갈색/황색
44	Vinyl 5	Hydride 6	1.2	HSC-1	18	Clear	88	100 °C에서 1.5시간동안 페닐실란 및 톨루엔으로 처리하여, 톨루엔 및 페닐실란을 증발시킴	연한 갈색/황색

(b) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량

(c) 샘플을 직경이 1.8 cm 인 글래스 마이크로비커에서 경화하였다.

Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

표 13. 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 200°C 열노화시의 Pt 레벨 및 시간의 함수로서의 근자외선 영역 (300 내지 380 nm)의 적분 흡수

샘플	비닐 폴리실록산	하이드리도 규소 화합물	당량, ^a Si-H	수소화규소 첨가촉매	Pt (ppm)	300-380 nm 에서의 적분흡수					
						0 일간 ^b	7 일간	14 일간	21 일간	28 일간	49 일간
C7	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	9.9	4.6	8.9	11.5	18.2	35.2	38.9
C8	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	5.1	3.2	9.5	10.3	15.3	22.3	32.1
3	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	2.5	1.2	8.3	9.8	14.4	20.9	31.9
4	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	1.0	0.9	4.1	5.9	10.5	18.2	25.8
5	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	0.46	0.9	6.5	7.1	9.9	12.9	17.8
6	Vinyl 3	Hydride 2	2	HSC-1	0.23	0.6	0.9	2.3	4.6	8.7	10.1

(a) Si-비닐 당량 당 Si-H 당량

(b) 0, 7, 14, 21, 28, 및 49일간은 각각 0, 약 168, 336, 504, 672, 및 1176 시간에 일치한다.

Vinyl: 비닐; Hydride: 하이드라이드

표의 설명:

표 A는 각 경화성 아릴 실록산 조성물에 사용된 비닐 폴리실록산, 하이드리도 규소 화합물, 및 수소화 규소 첨가 촉매의 종류 및 양을 나타낸다. 표 1은 비닐 폴리실록산 1 내지 5 (즉, 비닐 #1 내지 비닐 #5)에 대한 규소 결합 유기기 페닐, 메틸, 및 비닐의 명칭, 굴절률, M_n , 및 양을 나타낸다. 표 1은 또한 하이드리도 규소 화합물 1 내지 6 (즉, 하이드라이드 #1 내지 하이드라이드 #6)에 대한 규소 결합 유기기 페닐, 메틸, 및 비닐의 명칭, 굴절률, M_n , 및 양을 나타낸다. 표 2는 수소화 규소 첨가 촉매 1 내지 3 (즉, HSC-1 내지 HSC-3)의 명칭을 나타낸다. 표 3 내지 10은 200°C에서 공기 중에서 다양한 시간 간격의 열노화 전후의 각종 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 행해진 CIE 분석적 측정의 결과를 나타낸다. CIE b 좌표는 특히 샘플의 갈색/황색 외관을 반영한다. 이렇게 하여, "b" 좌표는 표 3 내지 10을 통해 "b" 좌표의 중요성을 강조하도록 볼드체로 나타낸다. 일반적으로, 2.0 이상의 b값은 이들 제제의 갈색으로 육안으로 검출가능하다. 이는 제시된 모든 예에 대해서도

마찬가지이다. 표 10은 또한 CIE b값과 비교한 자외선 가시 분광 측정의 결과를 나타낸다. 표 11 및 12는 열노화 전후의 경화된 아릴 폴리실록산 조성물의 육안 검사의 결과를 나타낸다. 표 13은 근자외선 영역에 초점을 맞춘 자외선 가시 분광 측정의 결과를 나타낸다.

[0242] 시험 결과: 달리 지적하지 않는 한, 샘플을 200℃에서의 공기 온도하에 오븐에서 노화시켰다 (상술한 열노화 방법 참조). 모든 제제가 충분히 노화되지 않고, 일부 제제가 분해, 수축되거나, 주름진 표면을 나타내거나, 글래스 슬라이드 또는 마이크로비커로부터 박리되었다. 모든 제제는 최적의 기계적 특성을 갖지 않지만, 이들이 본 발명에 따라 착색을 방지할 수 있는 샘플의 폭을 예시하기 때문에, 이들은 포함된다.

[0243] 열노화된 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 대한 CIE 분석:

[0244] 샘플을 200℃ 및 CIE 실험실에서 노화시켜, CIE L*a*b* (1976) 시험 방법을 이용하여 측정하고, 주기적으로 취해, 샘플의 컬러에 대한 백금 촉매 레벨의 효과를 관찰하였다. 표 3은 200℃에서 공기 중에서 시간에 대한 CIE b 좌표 (b값)에 있어서의 변화를 나타낸다. 규소 결합 페닐기를 포함하지 않는 경화된 폴리실록산 조성물은 2주 후에 2.0보다 약간 큰 b값을 갖고, 경화된 아릴 폴리실록산은 67 시간 후에 5.1 ppm의 Pt 레벨에 대한 높은 (바람직하지 않은) b값을 나타낸다 (샘플 C5 및 C6 참조). 1.0 이하의 저 Pt 레벨은 규소 결합 아릴기를 포함하는 샘플에 대하여 매우 낮은 b값을 나타낸다. 표 4는 모든 3개의 경우에는 대응하는 Pt 레벨이 9.9에서 0.23 ppm의 범위, 하나의 경우에는 0.05 ppm의 범위인 수소화 규소 첨가 촉매를 사용하여, 비닐 #3 및 하이드라이드 #2, #1, 및 #5의 각각으로부터 제조한 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 대하여, 67 시간 및 2 주간의 시간 간격에 걸친 열노화시에 CIE b 좌표의 트렌드를 나타낸다. CIE b값은 2.5 ppm 이하의 백금 레벨에 대하여 항상 2.0 이하이다. 표 5는 비교 샘플 C7 및 C8에 있어서, 극도로 높은 b값이 200℃에서 공기 중에서의 열노화 3일 이내에 발생한다는 것을 보여준다. 비교 샘플 C7 및 C8에 대한 b값의 감소가 퇴색으로 인한 것이 아니라, CIE 방법을 이용하여 컬러 측정을 곤란하게 하는 샘플 손상으로 인한 것이라는 것을 주목하는 것이 중요하다. 금속 당량값이 2.5 ppm 이하인 수소화 규소 첨가 촉매의 레벨을 함유하는 경화된 아릴 폴리실록산 조성물은 31일 후에도 1 이하의 CIE b값을 나타낸다. 표 6은 표 3 내지 5에서 확증된 저 수소화 규소 첨가 촉매 레벨에서의 열노화에 대한 동일한 색 안정성이 다른 수소화 규소 첨가 촉매를 이용하여 달성된다는 것을 보여준다. 또한, 일관된 양호하지 못한 색 안정성은 양쪽의 수소화 규소 첨가 촉매를 사용한 5.1 및 9.9 ppm의 Pt 레벨에 대하여 관찰된다. 표 7은 규소 결합 비닐에 대한 규소 결합 수소 원자의 비의 범위에 대한 67 시간 및 2주간에서의 우수한 색 안정성을 나타낸다. 표 8은 또한 이때 비닐 #3 및 하이드라이드 #3을 사용하여 제조된 다른 경화된 아릴 폴리실록산 조성물 중에서의 0.01 내지 1의 Pt 레벨에 대한 열노화시의 우수한 색 안정성을 나타낸다. 표 9는 표 8의 관측치를 추가의 백금 레벨 (즉, 0.005 ppm) 및 장시간 (즉, 329 시간 및 930 시간)으로 확대한 것이다. b값은 5 ppm의 Pt 레벨 및 930 시간 이상 (즉, 5.5주 보다 약간 더 김)에서 매우 높지만, 1 ppm 이하의 Pt 레벨은 우수한 색 안정성을 유지한다 (즉, 모든 b값은 5.5주에서도 1 이하이다).

[0245] 열노화된 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 대한 자외선 가시 분광 분석:

[0246] 200℃에서 공기 중에서 열노화된 선택된 샘플에 대하여, 자외선 가시 분광 분석을 행하였다. 표 10은 상승된 CIE b값과, 긴 파장에 대한 자외선 가시 스펙트럼 차단 파장 사이의 상관 관계를 나타내며, 차단 파장은 흡광도가 처음에 0.5 유닛의 베이스라인 값으로 드롭하는 근자외선 영역의 파장이다. 즉, 자외선의 파장이 증가함에 따라, 차단점은 흡광도가 0.5의 값으로 감소되는 제 1 파장이다. 표 10의 상관 관계는 근자외선 (예를 들면, 근자외선능을 갖는 UV-LED 장치)에서 광을 출력하는 장치도 본 발명의 경화된 아릴 폴리실록산에 의한 캡슐화로부터 혜택을 본다는 것을 나타낸다. 표 13은 또한 근자외선 (여기서, 300 내지 380 nm)에서의 자외선 흡수가 저 백금 레벨에 대하여 감소한다는 것을 나타낸다. 표 13의 데이터 포인트는 선형 베이스라인 보정 (즉, 제로 흡수로서 각각의 Pt 레벨에 대하여 380 nm에 0일째의 데이터 포인트를 세팅)을 행한 후에, 300 내지 380 nm의 흡수곡선하에 영역을 적분함으로써 얻어졌다. 이러한 절차는 샘플 (예를 들면, 약간 두터운 석영 슬라이드) 간의 차이를 보정한다.

[0247] 열노화된 경화된 아릴 폴리실록산 조성물에 대한 육안 검사 분석:

[0248] 2개의 샘플을 육안으로 비교하여, 그 결과를 표 11에 나타낸다. 비교 샘플 C21을 백금 20 ppm을 사용하여 제조하여, 200℃에서 다만 4 시간 동안 열노화시켰다. 두께가 ~2 mm에 불과한 샘플을 육안으로 검사한 바, 갈색을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 대조적으로, 샘플 40을 백금 4.6 ppm을 사용하여 제조하여, 200℃에서 24 시간 동안 열노화시켰다. 두께가 10 mm (비교 샘플 두께의 5배)인 샘플을 육안으로 검사한 바, 매우 연한 갈색을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 표 12에 나타난 결과는 경화된 폴리실록산 조성물의 후처리로, 촉진 열노화시에 변색하는 경화된 폴리실록산 조성물의 성향을 줄일 수 있다는 것을 나타낸다. 샘플 C22 및 41 내지 44는 200℃에서

얻어진 색조량 (color amount)이 가교 겔로부터 백금 촉매를 추출함으로써 줄일 수 있음을 보여준다. 샘플 41 내지 44에 관해서는, 추출되거나 처리된 모든 샘플은 대조 샘플 C22보다 색 발생이 덜하였다. D-G에서, 사용된 특정 형태의 추출법 또는 촉매 실험법은 보여진 색조량의 차이를 나타낼 수 없으며 (육안으로), 다만 추출이 행해졌다는 사실만을 알 수 있다. 예를 들면, 수산화암모늄 처리는 색 형성을 감소시키는 점에서 톨루엔 추출과 다름없이 작용하는 것처럼 보인다. 모든 처리는 겔 재료를 손상시키지만, 이들은 Pt 촉매 농도가 200℃에서의 색 형성에 영향을 미친다는 원리를 증명하는 것을 도왔다.