



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월27일

(11) 등록번호 10-1486221

(24) 등록일자 2015년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 83/08 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7023769

(22) 출원일자(국제) 2008년04월25일

심사청구일자 2012년11월30일

(85) 번역출제출일자 2009년11월13일

(65) 공개번호 10-2010-0016552

(43) 공개일자 2010년02월12일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/058506

(87) 국제공개번호 WO 2008/142997

국제공개일자 2008년11월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-130547 2007년05월16일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US04851481 A*

EP00312771 A1

US04892918 A

WO2005010115 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드

일본국 도쿄도 100-0004 치요다쿠 오테마치 1-5-1

(72) 발명자

모리타 요시쓰구

일본 2990108 지바 이치하라시 지구사카이간 2-2

다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내

우에키 히로시

일본 2990108 지바 이치하라시 지구사카이간 2-2

다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 경화성 에폭시 수지 조성물 및 이의 경화제

(57) 요약

(I) 에폭시 수지, (II) 에폭시 수지를 위한 경화제, 및 (III) 가교결합된 실리콘 입자를 형성하는 규소 원자에 결합된 화학식 R^1NH-R^2 -(여기서, R^1 은 아릴 그룹 또는 아르알킬 그룹이고, R^2 는 2가 유기 그룹이다)의 2급 아미노 그룹을 갖는 것을 특징으로 하는 가교결합된 실리콘 입자{상기 가교결합된 실리콘 입자는 성분(I)과 성분(II)의 합계 100중량부당 0.1 내지 100중량부의 양으로 사용된다}를 포함하는 경화성 에폭시 수지 조성물은 성형시의 뛰어난 유동성을 가지며, 탄성 계수가 낮은 경화체를 제공할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

(I) 에폭시 수지,

(II) 에폭시 수지용 경화제 및

(III) 가교결합된 실리콘 입자를 형성하는 규소 원자에 결합된 화학식 R^1NH-R^2 -(여기서, R^1 은 아릴 그룹 또는 아르알킬 그룹이고, R^2 는 2가 유기 그룹이다)의 2급 아미노 그룹을 갖는 것을 특징으로 하는 가교결합된 실리콘 입자

를 포함하고, 이때 상기 가교결합된 실리콘 입자는 성분(I)과 성분(II)의 합계 100중량부당 0.1 내지 100중량부의 양으로 사용되고, 상기 성분(III)의 평균 입자 크기가 0.1 내지 500 μm 범위이고, 상기 성분(III) 중의 2급 아미노 그룹의 함량이 0.3 내지 3.0중량% 범위임을 특징으로 하는, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(I)이 비페닐 함유 에폭시 수지인, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분(II)가 페놀성 하이드록실 그룹을 함유하는 화합물인, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 페놀성 하이드록실 그룹을 함유하는 성분(II)의 화합물이 비페닐 함유 페놀성 수지인, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분(II)가, 성분(II)에 함유된 에폭시-반응성 관능 그룹의 함량이 성분(I)에 함유된 에폭시 그룹 1mol당 0.5 내지 2.5mol 범위가 되도록 하는 양으로 사용되는, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분(III)에서 R^1 로 표시되는 그룹이 페닐 그룹인, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 성분(III)이 화학식 $-(R^3SiO)_n$ -(여기서, R^3 는 동일하거나 상이한 1가 탄화수소 그룹이고, "n"은 3 이상의 정수이다)의 디오가노실록산 블록을 갖는, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 무기 충전제(IV)를 추가로 포함하는, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 성분(IV)가 구형의 무기 충전제인, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 성분(IV)가 구형의 비결정성 실리카인, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 에폭시 수지를 위한 경화 촉진제(V)를 추가로 포함하는, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제7항 및 제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화성 에폭시 수지가 반도체에 사용하기 위한 밀봉제 또는 접착제인, 경화성 에폭시 수지 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제7항 및 제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따르는 경화성 에폭시 수지 조성물을 경화시킴으로써 취득된 경화체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 경화성 에폭시 수지 조성물 및 당해 조성물을 경화시켜서 취득된 경화체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 경화성 에폭시 수지 조성물은 전기 및 전자 장치의 제조에 사용되는 밀봉제, 접착제 및 기타의 재료로서의 용도를 갖는다. 그러나, 이들 재료의 사용은, 이러한 재료를 전기 및 전자 장치에 사용할 때 팽창 및 수축시 장치의 부품에서 응력을 발생시키는, 상기 조성물로부터 취득된 경화체의 높은 탄성 계수 및 높은 강성과 같은 문제를 일으킨다. 트리아미노프로필 그룹 또는 이와 유사한 1급 아미노 그룹, 또는 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필 또는 이와 유사한 2급 아미노 그룹을 갖는 가교결합된 실리콘 입자와 상기 경화성 에폭시 수지 조성물을 배합함으로써, 상기 조성물로부터 취득되는 경화체의 탄성 계수를 감소시키고자 하는 시도가 이루어졌다(참조: 일본 미심사 특허 출원 공개 제S58-219218호 및 제H04-266928호).

[0003] 상기 가교결합된 실리콘 입자는 경화성 에폭시 수지 조성물에서 충분한 분산성을 갖지 못하였으며 조성물에 대한 불량한 친화성을 가졌다. 더우기, 경화체의 탄성 계수의 감소가 여전히 불충분하였고, 입자의 높은 반응성 때문에, 경화성 에폭시 수지 조성물은 제조 또는 저장 과정에서 겔화되는 경향을 보였으며 이것이 다시 조성물의 성형시의 유동성을 저하시켰다.

[0004] 본 발명의 목적은 성형시의 뛰어난 유동성, 당해 조성물로부터 취득된 경화체의 낮은 탄성 계수, 및 반도체 장치의 제조에서 밀봉제 또는 접착제로서의 사용에 대한 적합성을 특징으로 하는 경화성 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 또 다른 목적은 탄성 계수가 낮은 경화체를 제공하는 것이다.

[0006] [발명의 개요]

[0007] 상기 문제들은,

[0008] (I) 에폭시 수지,

[0009] (II) 에폭시 수지를 위한 경화제, 및

[0010] (III) 가교결합된 실리콘 입자를 형성하는 규소 원자에 결합된 화학식 R^1NH-R^2 -(여기서, R^1 은 아릴 그룹 또는 아르알킬 그룹이고, R^2 는 2가 유기 그룹이다)의 2급 아미노 그룹을 갖는 것을 특징으로 하는 가교결합된 실리콘 입자{상기 가교결합된 실리콘 입자는 성분(I)과 성분(II)의 합계 100중량부당 0.1 내지 100중량부의 양으로 사용

된다)를 포함하는, 경화성 에폭시 수지 조성물을 제공하는 본 발명에 의해 해결된다.

[0011]

[발명의 효과]

[0012]

본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물은 성형시의 뛰어난 유동성, 및 경화시 낮은 탄성 계수를 갖는 경화체를 형성시킴을 특징으로 한다.

발명의 상세한 설명

[0013]

성분(I)의 에폭시 수지는 본 발명의 조성물의 주요 성분이다. 상기 수지는, 당해 수지가 하나 이상의 글리시딜 그룹, 지환족 에폭시 그룹 또는 이와 유사한 에폭시 그룹을 함유하기만 하면 특별히 한정되지 않는다. 2개 이상의 에폭시 그룹을 갖는 화합물이 더욱 바람직하다. 성분(I)은 실리콘 수지 또는 에폭시 그룹을 갖는 유기 수지를 포함할 수 있다. 유기 수지의 사용이 바람직하다. 에폭시 그룹을 갖는 유기 수지의 예로는 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸-노볼락형 에폭시 수지, 트리페놀-알칸형 에폭시 수지, 아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐 골격을 갖는 아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 헤테로사이클릭 에폭시 수지, 나프탈렌 환을 함유하는 에폭시 수지, 비스페놀-A형 에폭시 수지, 비스페놀-F형 에폭시 수지, 스틸벤형 에폭시 수지, 트리메틸올-프로판형 에폭시 수지, 테르펜-개질 에폭시 수지, 과아세트산 또는 이와 유사한 과산으로 올레핀 결합을 산화시켜서 수득된 선형 지방족 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지, 또는 황-함유 에폭시 수지가 있다. 성분(I)은 2종 이상의 이러한 수지의 배합물을 포함할 수 있다. 성분(I)로는 비페닐 골격을 함유하는 아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지 또는 이와 유사한 비페닐 함유 에폭시 수지를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0014]

일반적으로, 성분(I)은 용이하게 구입할 수 있다. 비페닐형 에폭시 수지는 상품명 YX-4000(제조원: Japan Epoxy Resin Co., Ltd.)로 시판되고 있다. 비스페놀-F형 에폭시 수지는 상품명 VSLV-80XY(제조원: Shinnitetsu Kagaku Co., Ltd.)로, 비페닐 골격을 갖는 아르알킬형 에폭시 수지는 NC-3000 및 CER-3000L(비페닐-에폭시 수지의 혼합물)(제조원: Nippon Kayaku Co., Ltd.)로, 나프톨-아르알킬형 수지는 ESN-175(제조원: Shinnitetsu Kagaku Co., Ltd.)로 시판되고 있다.

[0015]

본 발명의 조성물이 반도체 장치를 위한 밀봉제 또는 접착제로서 사용되는 경우, 성분(I)은 가수분해성 염소를 성분(I)의 중량에 대해 1,000ppm 이하, 바람직하게는 500ppm 이하의 양으로 함유하는 것이 권고된다. 또한, 성분(I) 중의 나트륨 또는 칼륨의 함량은 성분(I)의 중량에 대해 10ppm 이하여야 한다. 가수분해성 염소의 함량 또는 나트륨 및 칼륨의 함량이 권고된 상한치를 초과하면, 밀봉제 또는 접착제가 고온 고습 조건하에 사용되는 경우 상기 재료의 내습성이 악화될 것이다.

[0016]

성분(II)는 성분(I)의 에폭시 그룹과 반응하여 조성물을 경화시키기 위해 사용되는 경화제이다. 성분(II)는 페놀성 하이드록실 그룹을 함유하는 화합물을 포함할 수 있고, 그 예로는 페놀 노볼락형 수지, 나프탈렌 환을 함유하는 페놀성 수지, 아르알킬형 페놀성 수지, 트리페놀알칸형 페놀성 수지, 비페닐 그룹을 함유하는 페놀성 수지, 지환족 페놀성 수지, 헤테로사이클릭 페놀성 수지, 나프탈렌 환을 함유하는 페놀성 수지, 비스페놀 A, 또는 비스페놀 F를 들 수 있다. 페놀성 하이드록실 그룹을 함유하는 화합물 2종 이상의 배합물을 성분(II)로서 사용할 수 있다. 비페닐 그룹을 함유하는 아르알킬형 페놀성 수지, 또는 이와 유사한 비페닐 함유 페놀성 수지가 가장 바람직하다.

[0017]

성분(II)는 용이하게 구입할 수 있다. 예를 들면, 아르알킬형 페놀성 수지는 상품명 XLC-3L(제조원: Mitsui Chemical Company) 또는 MEH-781(제조원: Meiwa Kasei Co., Ltd.)로, 나프탈렌 환을 함유하는 페놀성 수지는 상품명 SN-475 및 SN-170(제조원: Shinnitetsu Kagaku Co., Ltd.)로, 페놀 노볼락 수지는 상품명 MEH7500(제조원: Meiwa Kasei Co., Ltd.)로, 비페닐 함유 페놀성 수지는 상품명 MEH7851M(제조원: Meiwa Kasei Co., Ltd.)로 시판되고 있다.

[0018]

조성물에 첨가될 수 있는 성분(II)의 양은, 그 양이 성분(I)을 경화시키기에 충분하기만 하면 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 성분(II) 중의 에폭시-반응성 관능 그룹의 함량이 성분(I)에 함유된 에폭시 그룹 1mol당 0.5 내지 2.5mol 범위가 되도록 하는 양으로 성분(II)를 첨가하는 것이 권고된다. 예를 들면, 성분(II)가 페놀성 하이드록실 그룹을 함유하는 화합물인 경우, 성분(II) 중의 페놀성 하이드록실 그룹의 함량은 성분(I) 중의 에폭시 그룹 1mol당 0.5 내지 2.5mol의 범위일 수 있다. 성분(II)가 권고된 하한치 미만의 양으로 사용되는 경우

에는 조성물이 불충분하게 경화될 것이며, 반면, 성분(II)의 함량이 권고된 상한치를 초과하는 경우에는 조성물로부터 수득된 경화체의 강도가 저하될 것이다.

[0019]

성분(III)는 성형시의 유동성의 감소를 방지하고 본 발명의 조성물로부터 수득된 경화체의 탄성 계수를 감소시키기 위해 사용된다. 성분(III)는, 가교결합된 실리콘 입자를 형성하는 규소 원자에 결합된 화학식 R^1NH-R^2 -의 2급 아미노 그룹을 갖는 것을 특징으로 하는 가교결합된 실리콘 입자를 포함한다. 상기 화학식에서, R^1 은 아릴 그룹 또는 아르알킬 그룹이다. R^1 로 표시되는 아릴 그룹의 예로는 페닐, 톨릴, 크실릴 또는 나프틸 그룹을 들 수 있다. R^1 로 표시되는 아르알킬 그룹의 예로는 벤질, 페네틸 또는 페닐프로필 그룹을 들 수 있다. 이들 중 페닐 그룹이 바람직하다. 또한, 상기 화학식에서 R^2 는 2가 유기 그룹이고, 그 예로는 에틸렌, 메틸에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌 또는 이와 유사한 알킬렌 그룹; 및 에틸렌옥시에틸렌, 에틸렌옥시프로필렌, 에틸렌옥시부틸렌, 프로필렌옥시프로필렌 또는 이와 유사한 알킬렌옥시알킬렌 그룹을 들 수 있다. 이들 중 알킬렌 그룹, 특히 에틸렌 및 프로필렌 그룹이 가장 바람직하다.

[0020]

성분(III)이 사용될 수 있는 형태는 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 성분(III)은 겔, 고무, 또는 경질 수지의 형태로 사용될 수 있으며, 이들 중 고무 형태가 더욱 바람직하다. 고무 형태의 성분(III)로서 사용하기에 적합한 화합물은 화학식 $-(R^3SiO)_n$ 의 디오가노실록산 블록을 갖는다. 상기 화학식에서, R^3 는 동일하거나 상이한 1가 탄화수소 그룹이고, 그 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 옥타데실 또는 이와 유사한 알킬 그룹; 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 이와 유사한 사이클로알킬 그룹; 비닐, 알릴, 프로페닐, 헥세닐 또는 이와 유사한 알케닐 그룹; 페닐, 톨릴, 크실릴 또는 이와 유사한 아릴 그룹; 벤질, 페네틸, 페닐프로필 또는 이와 유사한 아르알킬 그룹; 3-클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필 또는 이와 유사한 할로겐화 알킬 그룹이 있다. 이들 중 메틸 및 페닐 그룹, 특히 메틸 그룹이 가장 바람직하다. 상기 화학식에서, "n"은 3 이상의 정수, 바람직하게는 3 내지 500 범위, 더욱 바람직하게는 5 내지 500 범위, 가장 바람직하게는 5 내지 100 범위의 정수이다.

[0021]

성분(III)의 입자의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 구형, 평면형 또는 불규칙적 형상을 가질 수 있다. 구형 또는 실질적으로 구형인 입자가, 성분(I)과 성분(II) 중에서 뛰어난 분산성을 제공하고 경화성 수지 조성물의 성형시의 유동성을 개선시키기 때문에, 바람직하다. 또한, 성분(III)의 입자의 평균 크기도 특별히 한정되지 않지만, 0.1 내지 500 μm , 바람직하게는 0.1 내지 200 μm , 더욱 바람직하게는 0.1 내지 100 μm , 가장 바람직하게는 0.1 내지 50 μm 범위의 평균 크기를 갖는 것이 권고될 수 있다. 이것은 권고된 하한치보다 더 작은 치수를 갖는 입자는 제조가 용이하지 않으며, 권고된 상한치를 초과하는 치수를 갖는 입자는 성분(I)과 성분(II)에서의 분산성이 낮기 때문이다. 상기 언급된 입자의 평균 크기는 모델 LA-500 레이저 회절 입자 분포 측정 장치(제조원: Horiba Seisakusho Co., Ltd.)를 사용하여 수성 또는 에탄올성 분산액 중에서 측정된 중위 직경(누적 분포의 50%에 상응하는 입자 직경)으로 표시될 수 있다.

[0022]

성분(III)에 함유될 수 있는 2급 아미노 그룹의 양은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.3 내지 3.0중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2.0중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 1.8중량% 범위이다. 성분(III)이 2급 아미노 그룹을 권고된 하한치 미만의 양으로 함유하는 경우에는 성분(I)과 성분(II) 중에서의 성분(III)의 분산성 또는 성분(I)에 대한 반응성이 악화될 것이다. 반면, 성분(III) 중의 2급 아미노 그룹의 함량이 권고된 상한치를 초과하는 경우에는 제조 또는 저장 중의 안정성이 저하될 것이다. 성분(III) 중의 2급 아미노 그룹의 함량은 퍼클로르산의 디옥산 용액 형태의 적정제를 사용하고 클로로포름과 아세트산의 혼합물 중의 성분(III)를 사용하여 전위차 적정에 의해 측정할 수 있다.

[0023]

성분(III)의 경도는 특별히 한정되지 않지만, JIS K 6253에 따른 A형 듀로미터(durometer) 단위로 표시되는 성분(III)의 경도가 15 내지 90 범위, 바람직하게는 40 내지 90 범위, 가장 바람직하게는 50 내지 90 범위인 것이 권고될 수 있다. 성분(III)의 경도가 A형 듀로미터 스케일의 권고된 하한치 미만인 경우에는 성분(I)과 성분(II) 중에서의 성분(III)의 분산성이 악화되거나 경화성 에폭시 수지 조성물의 성형시의 유동성이 저하될 것이다. 반면, 입자의 경도가 권고된 상한치를 초과하는 경우에는 상기 경화성 에폭시 수지 조성물을 경화시켜서 수득된 경화체의 탄성 계수가 저하될 것이다. A형 듀로미터 경도는 성분(III)을 형성하기 위한 경화성 실리콘 조성물을 경화시키고 이어서 조성물이 가교결합된 후 시트상 경화체의 경도를 측정함으로써 구할 수 있다.

[0024]

성분(III)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 본 발명의 제조 방법은,

- [0025] (A) 1개 분자 내에 2개 이상의 실란올 그룹을 함유하는 오가노폴리실록산,
- [0026] (B) 2급 아미노 그룹을 함유하는 화학식 $R^1NH-R^2-SiR_a^4(OR^5)_{(3-a)}$ (여기서, R^1 은 아릴 그룹 또는 아르알킬 그룹이고, R^2 는 2가 유기 그룹이며, R^4 는 1가 탄화수소 그룹이고, R^5 는 알킬 그룹이며, "a"는 0 또는 1이다)의 알콕시실란, 및
- [0027] (C) 축합 반응 촉매를 포함하는 가교결합성 실리콘 조성물을 수-분산 상태에서 가교결합시키는 단계로 이루어질 수 있다.
- [0028] 성분(A)의 오가노폴리실록산은 1개 분자 내에 2개 이상의 실란올 그룹을 함유한다. 성분(A)에 함유된 실란올 그룹 이외에 규소-결합된 그룹의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 옥타데실 또는 이와 유사한 알킬 그룹; 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 이와 유사한 사이클로알킬 그룹; 비닐, 알릴, 프로페닐, 헥세닐 또는 이와 유사한 알케닐 그룹; 페닐, 톨릴, 크실릴 또는 이와 유사한 아릴 그룹; 벤질, 페네틸, 페닐프로필 또는 이와 유사한 아르알킬 그룹; 3-클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필 또는 이와 유사한 할로겐화 알킬 그룹을 들 수 있다. 메틸 및 페닐 그룹이 가장 바람직하다. 성분(A)의 분자 구조는 한정되지 않으며, 상기 성분은 선형 또는 부분 분지된 선형 구조를 가질 수 있다. 또한, 성분(A)의 점도도 상기 조성물이 물에 쉽게 분산될 수 있지만 하면 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 성분(A)의 점도는 25℃에서 20 내지 100,000mPa·s 범위, 바람직하게는 20 내지 10,000mPa·s 범위를 유지하는 것이 권고될 수 있다.
- [0029] 화학식 $-(R^3_2SiO)_n-$ 의 오가노실록산 블록을 갖는 고무 형태의 성분(III) 중에 성분(A)를 제공하기 위해서는 화학식 $HO-(R^3_2SiO)_n-H$ 의 오가노폴리실록산을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 화학식에서, R^3 는 동일하거나 상이한 1가 탄화수소 그룹이고, 그 예로는 앞서 언급한 그룹들을 들 수 있다. 상기 화학식에서, "n"은 3 이상의 정수이며 앞서 언급한 것과 동일한 정수일 수 있다.
- [0030] 2급 아미노 그룹을 함유하는 성분(B)의 알콕시실란은 화학식 $R^1NH-R^2-SiR_a^4(OR^5)_{(3-a)}$ 로 표시된다. 상기 화학식에서, R^1 은 아릴 그룹 또는 아르알킬 그룹이고, 그 예로는 앞서 언급한 그룹들을 들 수 있으며, 이들 중 페닐 그룹이 바람직하고; R^2 는 2가 유기 그룹이고, 그 예로는 앞서 언급한 그룹들을 들 수 있으며, 이들 중 알킬렌 그룹, 특히 에틸렌 및 프로필렌 그룹이 바람직하고; R^4 는 1가 탄화수소 그룹이고, 그 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 옥타데실 또는 이와 유사한 알킬 그룹; 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 이와 유사한 사이클로알킬 그룹; 비닐, 알릴, 프로페닐, 헥세닐 또는 이와 유사한 알케닐 그룹; 페닐, 톨릴, 크실릴 또는 이와 유사한 아릴 그룹; 벤질, 페네틸, 페닐프로필 또는 이와 유사한 아르알킬 그룹; 3-클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필 또는 이와 유사한 할로겐화 알킬 그룹을 들 수 있다. 이들 중 메틸 및 페닐 그룹이 가장 바람직하다. 또한, 상기 화학식에서, R^5 는 메틸, 에틸 또는 프로필 그룹과 같은 알킬 그룹이다. 이들 중 메틸 그룹이 가장 바람직하다. 상기 화학식에서, "a"는 0 또는 1이다.
- [0031] 성분(B)의 사용가능한 양은, 상기 양이 조성물을 가교결합시키기에 충분하지만 하면 특별히 한정되지 않는다. 성분(B)는 성분(A) 100중량부당 0.01 내지 100중량부, 바람직하게는 0.01 내지 50중량부, 가장 바람직하게는 0.01 내지 20중량부의 양으로 첨가하는 것이 권고될 수 있다. 성분(B)가 권고된 하한치 미만의 양으로 사용되는 경우에는 성분(I)과 성분(II) 중에서의 성분(III)의 분산성이 악화될 것이고, 반면 첨가량이 권고된 상한치를 초과하는 경우에는 수득된 실리콘 조성물의 가교결합성이 악화될 것이다.
- [0032] 성분(C)를 구성하는 축합-반응 촉매는 상기 조성물의 축합 반응을 촉진하는 데 사용되며, 그 예로는 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 주석 옥타노에이트, 디부틸주석 디옥테이트, 주석 라우레이트 또는 이와 유사한 유기 주석 화합물; 테트라부틸티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 디부톡시비스(에틸아세토아세테이트) 티타늄 또는 이와 유사한 유기 티타늄 화합물; 염화수소산, 황산, 도데실벤젠설폰산 또는 이와 유사한 산성 화합물; 및 수산화암모니아, 수산화나트륨 또는 이와 유사한 알칼리 화합물을 들 수 있다. 이들 중 유기 주석 화합물 및 유기 티타늄 화합물이 가장 바람직하다.
- [0033] 성분(C)의 사용가능한 양은, 상기 성분이 상기 조성물의 축합 반응을 촉진하지만 하면 특별히 한정되지 않는다. 성분(C)는 성분(A) 100중량부당 0.01 내지 10중량부, 바람직하게는 0.05 내지 5중량부의 양으로 첨가하는 것이 권고될 수 있다. 성분(C)가 권고된 하한치 미만의 양으로 첨가되는 경우에는 수득된 실리콘 조성물의 가교결합

성이 악화될 수 있고, 반면, 첨가량이 권고된 상한치를 초과하는 경우에는 수득된 가교결합성 실리콘 조성물의 가교결합이 지나칠 정도로 촉진되어 가교결합된 실리콘 입자의 제조가 어려워질 것이다.

[0034]

필요에 따라, 상기 조성물을 1개 분자 내에 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 오가노폴리실록산(D)과 같은 임의의 성분과 배합할 수 있다. 성분(D)에 함유된 수소 원자 이외에 규소-결합된 그룹의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 옥타데실 또는 이와 유사한 알킬 그룹; 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 이와 유사한 사이클로알킬 그룹; 페닐, 톨릴, 크실릴 또는 이와 유사한 아릴 그룹; 벤질, 페네틸, 페닐프로필 또는 이와 유사한 아르알킬 그룹; 3-클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필 또는 이와 유사한 할로겐화 알킬 그룹; 또는 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 다른 1가 탄화수소 그룹을 들 수 있다. 이들 중 메틸 및 페닐 그룹이 가장 바람직하다. 성분(D)의 분자 구조는 특별히 한정되지 않으며, 이 성분은 선형, 분지형, 부분 분지된 선형, 또는 환형 구조를 가질 수 있고, 이들 중 선형 구조가 바람직하다. 또한, 성분(D)의 점도도 한정되지 않는다. 그러나, 점도는 25℃에서 1 내지 100,000 mPa·s 범위, 바람직하게는 1 내지 10,000 mPa·s 범위가 권고될 수 있다.

[0035]

성분(D)는 임의의 양으로 사용될 수 있으나, 성분(D)를 첨가함으로써 조성물의 가교결합을 촉진한다는 관점에서 성분(D)는 성분(A) 100중량부당 100중량부 미만, 바람직하게는 0.1 내지 100중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 50중량부, 가장 바람직하게는 0.1 내지 30중량부의 양으로 첨가되는 것이 바람직하다. 성분(D)가 권고된 하한치 미만의 양으로 첨가되는 경우에는 수득된 가교결합성 실리콘 조성물의 가교결합을 촉진하기 어려울 것이다. 반면, 첨가량이 권고된 상한치를 초과하는 경우에는 수득된 실리콘 조성물을 가교결합시키기 어려울 것이다.

[0036]

수득된 가교결합된 실리콘 입자의 기계적 강도를 개선시키고 입자의 경도를 증가시키기 위해, 조성물을 에틸실리케이트, 테트라에톡시실란, 메틸실리케이트, 테트라메톡시실란 또는 이와 유사한 화합물들과 추가로 배합할 수 있으며, 이들 성분은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 양으로 첨가될 수 있다.

[0037]

성분(III)의 물리적 특성을 추가로 개선시키기 위해, 상기 조성물을 산화규소, 산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화안티몬 또는 이와 유사한 미분된 금속 산화물; 질화붕소, 질화알루미늄 또는 이와 유사한 미분된 금속 질화물; 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 또는 이와 유사한 미분된 금속 수산화물; 탄산칼슘 또는 이와 유사한 금속 탄산염; 니켈, 코발트, 철, 구리, 금, 은 또는 이와 유사한 미세 금속 분말; 및 미분된 황화물 화합물 및 염화물 화합물과 같은 무기 충전제와 배합할 수 있다. 구입 가능성의 관점에서 미분된 금속 산화물, 특히 미분된 실리카를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 무기 충전제의 표면을 오가노알콕시실란, 오가노클로로실란, 오가노실라잔 등과 같은 유기 규소 화합물로 소수성화시킬 수 있다.

[0038]

성분(III)의 가교결합된 실리콘 입자의 제조 방법은, 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)를 포함하는 가교결합성 실리콘 조성물을 제조한 후 이를 수-분산 상태에서 가교결합시켜 제조하는 단계, 또는 성분(A)와 성분(B)를 포함하는 실리콘 조성물을 제조하여 수득된 조성물을 물에 분산시키고 성분(C)를 첨가한 후 조성물을 가교결합시켜 제조하는 단계로 이루어진다. 후자의 경우, 성분(C)는 평균 크기가 10 μ m 이하인 입자들을 물에 분산시켜서 제조한 수성 분산액의 형태로 첨가될 수 있다.

[0039]

가교결합된 실리콘 입자의 크기를 조절하기 위해 사용될 수 있는 방법은 가교결합성 실리콘 조성물을 물에 분산시키기 위해 사용되는 계면활성제의 종류를 선택하거나 교반 속도를 조절함으로써 가교결합성 실리콘 조성물의 점도를 조절하는 단계로 이루어진다. 또한, 성분(A)와 성분(B)를 포함하는 실리콘 조성물을 물과 같은 분산 매질에 분산시킨 후, 성분(C)를 첨가하고 혼합물을 가교결합함으로써 가교결합된 실리콘 입자의 크기를 쉽게 조절할 수 있다. 또 다른 방법은 가교결합하는 실리콘 입자를 체에 통과시킴으로써 이들을 분류하는 단계로 이루어진다.

[0040]

상기 계면활성제의 예로는 비이온성, 음이온성, 양이온성 또는 베타인 계면활성제를 들 수 있다. 수득된 성분(III)의 입자 크기는 상기 계면활성제의 양과 종류를 선택함으로써 조절할 수 있다. 성분(III)의 입자를 보다 작은 크기로 조절하기 위해서는 계면활성제를 가교결합성 실리콘 조성물 100중량부당 0.5 내지 50중량부의 양으로 첨가하는 것이 권고된다. 반면, 입자의 크기를 증가시키기 위해, 계면활성제를 가교결합성 실리콘 조성물 100중량부당 0.1 내지 10중량부의 양으로 첨가하는 것이 권고된다. 분산 매질로서 물을 사용하는 경우, 가교결합성 실리콘 조성물 100중량부당 20 내지 1,500중량부의 양으로 물을 사용할 수 있다.

[0041]

가교결합성 실리콘 조성물을 균질 믹서, 패들 믹서, 헨셸(Henschel) 믹서, 균질 분산기, 콜로이드 밀, 프로펠러형 교반기, 균질화기, 인-라인(in-line)형 연속 유화기, 초음파 유화기, 진공형 연속 믹서 등과 같은 유화 장치

를 사용하여 분산 매질 중에 균일하게 분산시키는 것이 권고된다. 이렇게 하여 수득된 가교결합성 실리콘 조성물의 분산액 또는 슬러리를 필요한 축합 반응 촉매의 첨가에 의해 가교결합시킴으로써 성분(III)의 분산액 또는 슬러리를 수득할 수 있다. 분산액 또는 슬러리로부터 분산 매질을 제거한 후 최종의 성분(III)을 수득한다.

[0042]

본 발명의 방법에서, 분산 매질이 물인 경우 이것을 열 탈수, 여과, 원심분리, 경사분리 등에 의해 제거할 수 있으며, 분산액을 축합한 후 생성물을 필요에 따라 물로 세척할 수 있다. 생성물을 정압 또는 감압하에 가열하거나 고온 공기의 유동 중에서 분산액을 분무하거나 고온 매질의 유동을 사용하여 가열함으로써 추가로 건조시킬 수 있다. 분산 매질을 제거한 후 수득된 성분(III)이 응집된 경우에는 제트 밀 또는 모르타르에서 이들을 추가로 분해시킬 수 있다.

[0043]

본 발명의 조성물에서, 성분(III)은 성분(I)과 성분(II)의 합계 100중량부당 0.1 내지 100중량부, 바람직하게는 0.1 내지 50중량부, 가장 바람직하게는 0.1 내지 20중량부의 양으로 함유되어야 한다. 성분(III)이 권고된 하한치 미만의 양으로 첨가되는 경우에는 조성물로부터 수득된 경화체의 탄성 계수가 증가하는 경향을 보일 것이다. 반면, 첨가량이 권고된 상한치를 초과하는 경우에는 경화체의 강도가 저하될 것이다.

[0044]

경화체의 강도를 증가시키기 위해 조성물에 무기 충전제 형태의 제4 성분(IV)을 함유시킬 수 있다. 경화성 에폭시 수지 조성물에 통상적으로 첨가되는 무기 충전제를 사용함으로써 경화체의 강도를 증가시킬 수 있으나, 통상의 조성물과 함께 이러한 충전제를 사용하면 상기 조성물의 유동성 및 성형성이 악화된다. 더욱이, 이러한 충전제는 상기 조성물로부터 수득된 경화체의 탄성 계수를 현저하게 증가시킨다. 그러나, 본 발명의 조성물에서는 성분(IV)를 성분(III)과 함께 사용하기 때문에 유동성과 성형성이 악화되지 않고 낮은 탄성 계수를 가짐에도 불구하고 조성물로부터 수득된 경화체는 매우 높은 강도를 갖는다.

[0045]

성분(IV)은, 이 성분이 경화성 에폭시 수지 조성물과 일반적으로 배합될 수 있는 무기 충전제이지만 하면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 상기 성분은 유리 섬유, 석면, 알루미늄 섬유, 알루미늄과 실리카로 구성된 세라믹 섬유, 붕소 섬유, 지르코니아 섬유, 탄화규소 섬유, 금속 섬유, 또는 이와 유사한 섬유성 충전제; 비결정성 실리카, 결정성 실리카, 침강성 실리카, 흙드 실리카, 소성 실리카, 산화아연, 소성 점토, 카본 블랙, 유리 비드, 알루미늄, 탈크, 탄산칼슘, 점토, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 황산바륨, 이산화티탄, 질화알루미늄, 질화붕소, 탄화실리콘, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화티탄, 산화베릴륨, 카올린, 운모, 지르코니아 또는 이와 유사한 분말 충전제일 수 있다. 성분(IV)은 2종 이상의 상기 화합물의 배합물을 포함할 수 있다. 성분(IV)의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 구형, 침형, 평면형 또는 불규칙적으로 분쇄된 형상을 가질 수 있다. 보다 좋은 성형성의 조건의 관점에서 구형이 바람직하다. 성분(IV)을 위해서는 구형의 비결정성 실리카가 가장 바람직하다. 성분(IV)의 입자의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 보다 양호한 성형성 조건을 위해서는 0.1 내지 50 μ m 범위의 입자 크기를 갖는 것이 권고된다. 상이한 평균 입자 크기를 갖는 2종 이상의 무기 충전제의 배합물도 사용될 수 있다.

[0046]

성분(I)에 대한 친화성을 개선시키기 위해 성분(IV)을 실란 결합제, 티타네이트 결합제 또는 이와 유사한 결합제를 사용하여 표면 처리할 수 있다. 실란 결합제의 예로는 3-글리시옥시프로필 트리메톡시실란, 3-글리시옥시프로필 메틸디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실) 에틸트리메톡시실란 또는 이와 유사한 에폭시-함유 알콕시실란; N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필 트리메톡시실란 또는 이와 유사한 아미노-함유 알콕시실란; 3-머캅토프로필트리메톡시실란 또는 이와 유사한 머캅토-함유 알콕시실란; 및 3-이소시아네이트프로필 트리메톡시실란, 및 3-우레이도프로필 트리메톡시실란을 들 수 있다. 티타네이트 결합제의 예로는 i-프로폭시티탄 트리(i-이소스테아레이트)를 들 수 있다. 상이한 종류의 결합제를 2종 이상 배합하여 사용할 수 있다. 표면 처리의 방법 및 표면 피복에 사용될 수 있는 결합제의 양은 특별히 한정되지 않는다.

[0047]

본 발명의 조성물에서 성분(IV)은 20중량% 이상, 바람직하게는 30중량% 이상, 더욱 바람직하게는 50중량% 이상, 가장 바람직하게는 80중량% 이상의 양으로 사용되어야 한다. 성분(IV)의 함량이 권고된 하한치 미만인 경우에는 조성물의 경화체에 충분한 강도의 증가를 제공할 수 없을 것이다.

[0048]

본 발명의 조성물에서 성분(IV)은 성분(I)과 성분(II) 중에 분산될 수 있다. 또한, 성분(I) 또는 성분(II) 및 성분(III)에 대한 성분(IV)의 친화성을 개선시키기 위해 실란 결합제, 티타네이트 결합제 또는 이와 유사한 결합제를 첨가할 수 있다.

[0049]

본 발명의 조성물은 에폭시 수지를 위한 경화 촉진제(V)와 추가로 배합될 수 있다. 성분(V)의 특정 예로는 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리(p-메틸페닐)포스핀, 트리(노닐페닐) 포스핀, 트리페닐포스핀-트리페닐보레

이트, 테트라페닐포스핀-테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스핀-퀴논 부가물 또는 이와 유사한 인 형태 화합물; 트리에틸아민, 벤질디메틸아민, α -메틸벤질디메틸아민, 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데센-7 또는 이와 유사한 삼차 아민 화합물; 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸 또는 이와 유사한 이미다졸 화합물이 있다.

[0050] 상기 조성물에 첨가될 수 있는 성분(V)의 양은 특별히 한정되지 않지만, 이 성분을 성분(I) 100중량부당 0.001 내지 20중량부의 양으로 첨가하는 것이 권고될 수 있다. 첨가량이 권고된 하한치 미만인 경우에는 성분(I)과 성분(II)의 반응을 촉진하기 어려울 것이다. 반면, 첨가량이 권고된 상한치를 초과하는 경우에는 조성물로부터 수득된 경화체의 강도가 악화될 것이다.

[0051] 필요에 따라, 상기 조성물을 열가소성 수지, 열가소성 탄성체, 유기 합성 수지, 실리콘 또는 이와 유사한 응력-감소제; 카나우바 왁스, 고급 지방산, 합성 왁스 또는 이와 유사한 왁스; 카본 블랙 또는 이와 유사한 착색제; 할로젠 포획제, 철 포획제 등과 같은 다른 첨가제와 배합할 수 있다.

[0052] 본 발명의 조성물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 당해 조성물은 성분(I) 내지 성분(III)을 필요에 따라 다른 임의 성분들과 균일하게 혼합함으로써 제조할 수 있다. 미리 혼합된 성분(I)과 성분(II)에 성분(III)을 배합하는 경우 이의 분산성을 개선시킬 수 있다. 또는, 미리 혼합된 성분(I) 및 성분(IV)에 성분(II), 성분(III) 및 필요에 따라 임의의 성분들을 첨가할 수도 있다. 후자의 경우, 성분(I) 및 성분(IV)는 결합제와의 완전한 배합물로 사용될 수 있다. 혼합 전에 성분(IV)는 결합제로 표면 처리될 수 있다. 조성물의 제조에 적합한 장치는 단축 또는 이축 연속 믹서, 2-롤 밀, Ross® 믹서, 니더-믹서, 헨셀 믹서 등을 포함할 수 있다.

실시예

[0053] 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물 및 이로부터 수득된 경화체를 실시예 및 대조예를 참조로 더욱 상세히 설명한다. 이들 예에서 사용되는 특성들은 25℃에서 측정된 값들을 갖는다.

[0054] 또한, 가교결합된 실리콘 입자의 특성을 측정하기 위해 다음과 같은 방법들이 사용된다.

[0055] [평균 입자 크기]

[0056] 평균 입자 크기는 모델 LA-500 레이저 회절 입자 분포 측정 장치(제조원: Horiba Seisakusho Co., Ltd.)를 사용하여 수-분산 상태에서 중위 직경(누적 분포의 50%에 상응하는 입자 직경)으로서 측정한다. 수득된 중위 직경을 가교결합된 실리콘 입자의 평균 크기로 간주한다.

[0057] [A형 듀로미터 경도]

[0058] 가교결합된 실리콘 입자를 형성하기 위해 사용되는 축합-가교결합성 실리콘 조성물을 탈기시키고, 25℃의 온도에서 1일간 유지시킨 후 조성물을 1mm 두께의 가교결합된 실리콘 시트로 만든다. 고무용 H5B 미세경도 시험 장치(제조원: H. W. Wallace Company)를 사용하여 시트의 경도를 측정함으로써 JIS K 6253에 따른 A형 듀로미터 경도를 측정한다.

[0059] [아미노 그룹의 함량]

[0060] 0.2g의 정밀 중량으로 측정된 가교결합된 실리콘 입자를 비이커에 넣고 클로로포름 30ml 및 아세트산 10ml와 혼합한 후, 전위차 적정 장치에서 퍼클로르산의 0.01N 디옥산 용액(퍼클로르산 용액의 인자: F) 형태의 적정 용액을 사용하여 종말점, 즉 당량점(ml)으로부터 하기 식에 의해 가교결합된 실리콘 입자 중의 아미노 그룹의 함량을 측정한다.

[0061] 아미노 그룹의 함량(중량%) = $\{ [0.01 \times F \times (\text{당량점})(\text{ml}) \times (\text{아미노 그룹의 분자량})] / [\text{가교결합된 실리콘 입자의 중량}(\text{g})] \} \times 100$

[0062] 경화성 에폭시 수지 조성물의 성형시의 유동성 및 이 조성물로부터 수득된 경화체의 특성들을 평가하기 위해 다음과 같은 방법을 사용한다. 경화체는 경화성 에폭시 수지 조성물을 70kgf/cm²의 압력하에 175℃의 온도에서 2분간 압축 성형한 후 180℃에서 5시간 동안 후-경화시켜서 수득한다.

[0063] [성형시의 유동성]

[0064] - EMMI 표준에 따라서 70kgf/cm²의 압력하에 175℃의 온도에서 나선 유동을 측정한다.

- [0065] [경화체의 특성]
- [0066] - JIS K 6911에 따라서 굴곡 탄성 계수를 측정한다.
- [0067] - JIS K 6911에 따라서 굴곡 강도를 측정한다.
- [0068] [참조예 1]
- [0069] 양쪽 분자 말단이 실란올 그룹으로 봉쇄되고 40mPa·s의 점도를 갖는 평균 화학식 $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{12}\text{H}$ 의 디메틸폴리실록산 86.4중량부(실란올 그룹의 함량: 4.0중량%), 양쪽 분자 말단이 트리메틸실록시 그룹으로 봉쇄되고 10mPa·s의 점도를 갖는 메틸하이드로겐폴리실록산 9.1중량부(규소-결합된 수소 원자의 함량: 1.5중량%), 및 3-아닐리노프로필트리메톡시실란 4.5중량부를 균일하게 혼합하여 가교결합성 실리콘 조성물을 제조한다. 이 조성물을 에틸렌 옥사이드의 이차 트리데실에테르 및 이차 도데실에테르(7mol 첨가)(도데실 그룹 43중량%, 트리데실 그룹 57중량%, 및 HLB 12.8)와 배합하여 수득된 혼합물 5중량부와 물 97중량부를 예비 혼합한 후, 수득된 생성물을 콜로이드 밀에서 유화시키고 순수한 물 100중량부로 희석함으로써 실리콘 조성물의 수성 유화액을 제조한다.
- [0070] 이어서, 주석(II) 옥토에이트 1중량부를 배합하여 수득된 혼합물 1중량부, 및 에틸렌 옥사이드의 이차 트리데실에테르 및 이차 도데실에테르의 혼합물(7mol 첨가)(도데실 그룹 43중량%, 트리데실 그룹 57중량%, 및 HLB 12.8) 1중량부를 순수한 물 10중량부와 배합한다. 생성물을 유화시켜서 평균 입자 크기가 1.2 μm 인 주석 옥토에이트의 수성 유화액을 제조한다. 수득된 유화액을 상기 실리콘 조성물의 수성 유화액과 균일하게 혼합하고 1일간 휴지 상태에서 유지함으로써 물에 유화된 실리콘 조성물을 가교결합시키고 겔 물질을 함유하지 않는 실리콘 고무 입자의 균일한 수성 현탁액을 제조한다. 수득된 수성 현탁액을 고온-공기-유동 건조기에서 건조시켜서 평균 화학식 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{12}$ -의 디메틸실록산 블록을 갖는 실리콘 고무 입자를 수득한다. 평균 입자 크기, A형 듀로미터 경도, 및 아닐리노 그룹의 함량을 표 1에 기재한다.
- [0071] [참조예 2]
- [0072] 양쪽 분자 말단이 실란올 그룹으로 봉쇄되고 40mPa·s의 점도를 갖는 디메틸폴리실록산 대신 양쪽 분자 말단이 실란올 그룹으로 봉쇄되고 80mPa·s의 점도를 갖는 평균 화학식 $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{40}\text{H}$ 의 디메틸폴리실록산(실란올 그룹의 함량: 1.1중량%)을 동량으로 사용하고, 상기 3-아닐리노프로필트리메톡시실란 4.5중량부 대신 3-아미노프로필트리메톡시실란 3.2중량부를 사용한 것을 제외하고는 참조예 1과 동일한 방법에 의해 평균 화학식 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{40}$ -의 디메틸실록산 블록을 갖는 실리콘 고무 입자를 제조한다. 평균 입자 크기, A형 듀로미터 경도, 및 아미노 그룹의 함량을 표 1에 기재한다.
- [0073] [참조예 3]
- [0074] 양쪽 분자 말단이 실란올 그룹으로 봉쇄되고 40mPa·s의 점도를 갖는 디메틸폴리실록산 대신 양쪽 분자 말단이 실란올 그룹으로 봉쇄되고 80mPa·s의 점도를 갖는 평균 화학식 $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{40}\text{H}$ 의 디메틸폴리실록산(실란올 그룹의 함량: 1.1중량%) 86.4중량부를 사용하고, 상기 3-아닐리노프로필트리메톡시실란을 사용하지 않은 것을 제외하고는 참조예 1과 동일한 방법에 의해 평균 화학식 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{40}$ -의 디메틸실록산 블록을 갖는 실리콘 고무 입자를 제조한다. 평균 입자 크기 및 A형 듀로미터 경도를 표 1에 기재한다.
- [0075] [참조예 4]
- [0076] 양쪽 분자 말단이 실란올 그룹으로 봉쇄되고 40mPa·s의 점도를 갖는 디메틸폴리실록산 대신 양쪽 분자 말단이 실란올 그룹으로 봉쇄되고 80mPa·s의 점도를 갖는 평균 화학식 $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{40}\text{H}$ 의 디메틸폴리실록산(실란올 그룹의 함량: 1.1중량%) 86.4중량부를 사용하고, 상기 3-아닐리노프로필트리메톡시실란 대신 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 4.55중량부를 사용한 것을 제외하고는 참조예 1과 동일한 방법에 의해 평균 화학식 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{40}$ -의 디메틸실록산 블록을 갖는 실리콘 고무 입자를 제조한다. 평균 입자 크기 및 A형 듀로미터

경도를 표 1에 기재한다.

표 1

	참조예 1	참조예 2	참조예 3	참조예 4
평균 입자 크기(μm)	1.9	2.5	2.0	2.5
A형 듀로미터 경도	67	41	57	35
아미노 그룹의 함량(중량%)	1.56	0.29	0	-

[실시예 1]

고온 2-롤 밀에서 비페닐-아르알킬형 에폭시 수지(NC 3000, 제조원: Nippon Kayaku Company, Ltd.; 에폭시 수지 당량 = 275; 연화점 = 56℃) 51중량부, 비페닐-아르알킬형 페놀 수지(MEH 7851M, 제조원: Meiwa Kasei Company, Ltd.; 페놀성 하이드록실 그룹 당량 = 207; 연화점 = 80℃) 39.0중량부, 참조예 1에서 수득된 실리콘 고무 입자 9중량부, 14 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 비결정성 구형 실리카(FB-48X, 제조원: Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.) 510중량부, 트리페닐포스핀 1중량부, 및 카나우바 왁스 1중량부를 용융시키고 균일하게 혼합하여 경화성 에폭시 수지 조성물을 제조한다. 이렇게 제조한 경화성 에폭시 수지 조성물과 이 조성물로부터 수득된 경화체의 특성을 표 2에 기재한다.

[실시예 2]

고온 2-롤 밀에서 비페닐-아르알킬형 에폭시 수지(NC 3000, 제조원: Nippon Kayaku Company, Ltd.; 에폭시 수지 당량 = 275; 연화점 = 56℃) 51중량부, 비페닐-아르알킬형 페놀 수지(MEH 7851M, 제조원: Meiwa Kasei Company, Ltd.; 페놀성 하이드록실 그룹 당량 = 207; 연화점 = 80℃) 39.0중량부, 참조예 1에서 수득된 실리콘 고무 입자 18중량부, 14 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 비결정성 구형 실리카(FB-48X, 제조원: Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.) 510중량부, 트리페닐포스핀 1중량부, 및 카나우바 왁스 1중량부를 용융시키고 균일하게 혼합하여 경화성 에폭시 수지 조성물을 제조한다. 이렇게 제조한 경화성 에폭시 수지 조성물과 이 조성물로부터 수득된 경화체의 특성을 표 2에 기재한다.

[대조예 1]

고온 2-롤 밀에서 비페닐-아르알킬형 에폭시 수지(NC 3000, 제조원: Nippon Kayaku Company, Ltd.; 에폭시 수지 당량 = 275; 연화점 = 56℃) 51중량부, 비페닐-아르알킬형 페놀 수지(MEH 7851M, 제조원: Meiwa Kasei Company, Ltd.; 페놀성 하이드록실 그룹 당량 = 207; 연화점 = 80℃) 39.0중량부, 참조예 2에서 수득된 실리콘 고무 입자 9중량부, 14 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 비결정성 구형 실리카(FB-48X, 제조원: Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.) 510중량부, 트리페닐포스핀 1중량부, 및 카나우바 왁스 1중량부를 용융시키고 균일하게 혼합하여 경화성 에폭시 수지 조성물을 제조한다. 이렇게 제조한 경화성 에폭시 수지 조성물과 이 조성물로부터 수득된 경화체의 특성을 표 2에 기재한다.

[대조예 2]

고온 2-롤 밀에서 비페닐-아르알킬형 에폭시 수지(NC 3000, 제조원: Nippon Kayaku Company, Ltd.; 에폭시 수지 당량 = 275; 연화점 = 56℃) 51중량부, 비페닐-아르알킬형 페놀 수지(MEH 7851M, 제조원: Meiwa Kasei Company, Ltd.; 페놀성 하이드록실 그룹 당량 = 207; 연화점 = 80℃) 39.0중량부, 참조예 3에서 수득된 실리콘 고무 입자 9중량부, 14 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 비결정성 구형 실리카(FB-48X, 제조원: Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.) 510중량부, 트리페닐포스핀 1중량부, 및 카나우바 왁스 1중량부를 용융시키고 균일하게 혼합하여 경화성 에폭시 수지 조성물을 제조한다. 이렇게 제조한 경화성 에폭시 수지 조성물과 이 조성물로부터 수득된 경화체의 특성을 표 2에 기재한다.

[0086] [대조예 3]

[0087] 고온 2-롤 밀에서 비페닐-아르알킬형 에폭시 수지(NC 3000, 제조원: Nippon Kayaku Company, Ltd.; 에폭시 수지 당량 = 275; 연화점 = 56℃) 51중량부, 비페닐-아르알킬형 페놀 수지(MEH 7851M, 제조원: Meiwa Kasei Company, Ltd.; 페놀성 하이드록실 그룹 당량 = 207; 연화점 = 80℃) 39.0중량부, 참조예 4에서 수득된 실리콘 고무 입자 9중량부, 14 μ m의 평균 입자 크기를 갖는 비결정성 구형 실리카(FB-48X, 제조원: Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.) 510중량부, 트리페닐포스핀 1중량부, 및 카나우바 왁스 1중량부를 용융시키고 균일하게 혼합하여 경화성 에폭시 수지 조성물을 제조한다. 이렇게 제조한 경화성 에폭시 수지 조성물과 이 조성물로부터 수득된 경화체의 특성을 표 2에 기재한다.

[0088] [대조예 4]

[0089] 고온 2-롤 밀에서 비페닐-아르알킬형 에폭시 수지(NC 3000, 제조원: Nippon Kayaku Company, Ltd.; 에폭시 수지 당량 = 275; 연화점 = 56℃) 51.5중량부, 비페닐-아르알킬형 페놀 수지(MEH 7851M, 제조원: Meiwa Kasei Company, Ltd.; 페놀성 하이드록실 그룹 당량 = 207; 연화점 = 80℃) 38.5중량부, 14 μ m의 평균 입자 크기를 갖는 비결정성 구형 실리카(FB-48X, 제조원: Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.) 510중량부, 트리페닐포스핀 1중량부, 및 카나우바 왁스 1중량부를 용융시키고 균일하게 혼합하여 경화성 에폭시 수지 조성물을 제조한다. 이렇게 제조한 경화성 에폭시 수지 조성물과 이 조성물로부터 수득된 경화체의 특성을 표 2에 기재한다.

표 2

[0090]

	실시예		대조예			
	1	2	1	2	3	4
나선 유동(in.)	13	14	7	11	12	13
굴곡 탄성 계수(kgf/mm ²)	1890	1730	1910	1900	1870	2170
굴곡 강도(kgf/mm ²)	15.2	12.1	14.3	14.0	14.6	17.2

산업상 이용 가능성

[0091]

본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물은 성형시의 개선된 유동성을 갖고 조성물의 경화체는 감소된 탄성 계수를 갖기 때문에, 당해 조성물은 이송 성형, 사출 성형, 포팅(potting), 주조, 분말 피복, 침지 피복, 점적 피복 등에 적합하고, 전기 및 전자 장치에 사용하기 위한 밀봉제, 페인트, 피복제, 접착제 또는 이와 유사한 재료, 특히 반도체 장치를 위한 밀봉제 및 접착제로서 적용될 수 있다.