(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0128883
(43) 공개일자 2024년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) *B32B 37/10* (2006.01)
C08G 77/00 (2006.01) *C08G 77/12* (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
B32B 37/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7023611
(22) 출원일자(국제) 2022년12월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/046146
(87) 국제공개번호 WO 2023/120347
국제공개일자 2023년06월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-207389 2021년12월21일 일본(JP)

(71) 출원인
다우 도레이 캄파니 리미티드
일본 1408617 도쿄 시나가와-구 히가시-시나가와 2-초메 2-24
(72) 발명자
야마자키 료스케
일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간, 2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드
야마모토 신이치
일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간, 2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

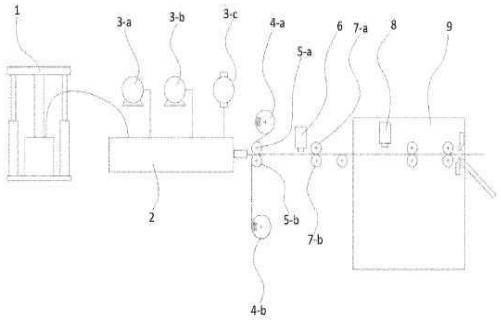
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **핫멜트성을 갖는 경화성 실리콘 조성물, 그의 경화 생성물, 및 상기 조성물을 포함하는 적층체**

(57) 요 약

[과제] 경화 특성과 가열 용융 시의 유동성이 우수하여 미세 충전이 가능하며, 또한 조성물 전체로서 보존 안정성이 우수하고, 두께가 있는 성형이 가능하며, 경화에 의해 표면 택이 작고, 단단한 경화 생성물을 형성하는 경화성 실리콘 조성물 및 그의 용도를 제공한다. [해결 수단] (A) (A1) 경화 반응성의 관능기를 가지며, Q 단위를 20 몰% 이상 포함하는 오가노폴리실록산 수지; (A2) 경화 반응성의 관능기를 갖지 않으며, Q 단위를 20 몰% 이상 포함하는 오가노폴리실록산 수지를 포함하는 고체의 오가노폴리실록산 수지; (B) 경화 반응성의 관능기를 가지며, 직쇄상 또는 분지쇄상의 오가노폴리실록산 10~100 질량부; (C) 오가노하이드로겐폴리실록산, 및 (D) Tg가 110~200℃의 범위에 있는 열가소성 수지를 사용한 하이드로실릴화 반응 촉매 함유 미립자를 함유하여 이루어지며, 조성물 전체로서 핫멜트성을 갖는 경화성 실리콘 조성물.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B32B 37/1009 (2013.01)
B32B 37/1018 (2013.01)
C08G 77/12 (2013.01)
C08G 77/20 (2013.01)
C08G 77/70 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08K 3/013 (2018.01)
C09J 183/04 (2013.01)
C09J 7/30 (2018.01)

(72) 발명자
오자키 코우이치
일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간, 2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드

이마이즈미 토루
일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간, 2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 200℃하에서 1시간 폭로했을 때의 질량 감소율이 2.0 질량% 이하인, 하기 (A1) 성분 및 (A2) 성분을 20:80~90:10의 질량비로 포함하는 오가노폴리실록산 수지 100 질량부

(A1) 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 가지며, 또한 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위를 전체 실록산 단위의 20 몰% 이상 함유하는, 그 단독으로는 핫멜트성을 갖고 있지 않은 25℃에서 고체인 오가노폴리실록산 수지,

(A2) 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 갖지 않으며, 또한 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위를 전체 실록산 단위의 20 몰% 이상 함유하는, 그 단독으로는 핫멜트성을 갖고 있지 않은 25℃에서 고체인 오가노폴리실록산 수지,

(B) 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 분자 내에 적어도 2개 가지며, 25℃에서 액상인 또는 가소성을 갖는 직쇄상 또는 분지쇄상의 오가노폴리실록산 10~100 질량부,

(C) 분자 내에 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로겐폴리실록산: 조성물 전체에 포함되는 규소 원자에 결합한 알케닐기 1개당 규소 원자에 결합한 수소 원자의 수가 0.5~20.0개가 되는 양,

(D) 유리 전이점(Tg)이 110~200℃의 범위에 있는 열가소성 수지 중에 하이드로실릴화 반응 촉매가 포함된 구조를 갖는 하이드로실릴화 반응 촉매 함유 미립자: 미립자 중의 백금 금속이 질량 단위로 0.1~2,000 ppm이 되는 양,

(E) 충전재 또는 안료

를 함유하여 이루어지며, 성분(E)의 양이 성분(A)~(D)의 합 100 질량부에 대하여 0.01~100 질량부의 범위이면서, 조성물 전체로서 핫멜트성을 갖는 것을 특징으로 하는 경화성 실리콘 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 추가로 (F) 대기압하에서 비점이 200℃ 이상인 하이드로실릴화 반응용 경화 지연제: 조성물의 총질량을 기초로 1~5000 ppm이 되는 양

을 함유하는, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(E)의 적어도 일부가 백색 또는 유색의 무기 충전재인, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분 (A1)이 (A1-1) 하기 평균 단위식:

$(R^1_3SiO_{1/2})_a(R^1_2SiO_{2/2})_b(R^1SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d(R^2O_{1/2})_e$

(식 중, 각 R^1은 독립적으로 1~10개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소기이며, 단 1분자 중의 모든 R^1 중 1~12 몰%가 알케닐기이고; 각 R^2는 수소 원자 또는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고; a, b, c, d 및 e는 이하를 만족하는 수이다: $0.10 \leq a \leq 0.60$, $0 \leq b \leq 0.70$, $0 \leq c \leq 0.80$, $0 \leq d \leq 0.65$, $0 \leq e \leq 0.05$, 단, $c+d>0.20$이면서 $a+b+c+d=1$)

으로 표시되는, 그 단독으로는 핫멜트성을 갖고 있지 않은 오가노폴리실록산 수지이고,

상기 성분 (A2)가 (A2-1) 하기 평균 단위식:

$(R^3_3SiO_{1/2})_f(R^3_2SiO_{2/2})_g(R^3SiO_{3/2})_h(SiO_{4/2})_i(R^2O_{1/2})_j$

(식 중, 각 R^3은 독립적으로 1~10개의 탄소 원자를 가지며, 탄소-탄소 이중 결합을 포함하지 않는 1가 탄화수소기; R^2는 수소 원자 또는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고; f, g, h, i 및 j는 이하를 만족하는 수이다: $0.35 \leq f \leq 0.55$, $0 \leq g \leq 0.20$, $0 \leq h \leq 0.20$, $0.45 \leq i \leq 0.65$, $0 \leq j \leq 0.05$이면서 f+g+h+i=1)

으로 표시되는, 그 단독으로는 핫멜트성을 갖고 있지 않은 오가노폴리실록산 수지이고,

상기 성분 (B)가 (B1) 하기 구조식:

$R^4_3SiO(SiR^4_2O)_kSiR^4_3$

(식 중, 각 R^4는 독립적으로 1~10개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소기이며, 단 1분자 중의 R^4의 적어도 2개는 알케닐기이고, k는 20~5,000의 수이다)

으로 표시되는 직쇄상 디오가노폴리실록산인, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 실리콘 조성물이 두께가 10~2000 ㎛가 되도록 시트상 또는 필름상으로 성형된, 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름.

청구항 6

제5항에 기재된 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름으로 이루어지는, 시트 또는 필름상 접착제.

청구항 7

제5항에 기재된 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름과, 당해 시트 또는 필름의 편면 또는 양면에 부착되어, 당해 경화성 실리콘 조성물로 이루어진 시트 또는 필름에 대향하는 박리면을 구비한 시트 또는 필름상 기재를 가지며, 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름이 박리면을 구비한 시트 또는 필름상 기재로부터 박리 가능한, 박리성 적층체.

청구항 8

전자 부품 또는 그의 전구체인 기재와, 상기 기재의 표면의 일부 또는 전부에 제5항에 기재된 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름의 적어도 한쪽 면이 밀착하여 형성된 경화성 실리콘 조성물층을 가지며, 또한 상기 경화성 실리콘 조성물이 미경화 상태에 있는 적층체.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 실리콘 조성물을 그의 (D) 성분을 구성하는 열가소성 수지의 유리 전이점(Tg) 이상으로 가열함으로써 경화시켜 이루어지는, 경화 생성물.

청구항 10

제9항에 기재된 경화 생성물의 반도체 장치용 부재 또는 광반도체 장치용 부재로서의 사용.

청구항 11

제9항에 기재된 경화 생성물을 구비한 반도체 장치 또는 광반도체 장치.

청구항 12

조성물 전체를 50℃~그의 성분 (D)를 구성하는 열가소성 수지의 유리 전이점(Tg)까지의 온도 범위 내에서 용융 혼련하여, 두께가 10~2000 ㎛가 되도록 시트상 또는 필름상으로 성형하는 공정을 포함하는, 제5항에 기재된 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름의 제조방법.

청구항 13

진공 라미네이터, 진공 프레스 및 컴프레션 성형으로부터 선택되는 1 이상의 수단에 의해, 제5항에 기재된 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름의 적어도 한쪽 면을 전자 부품 또는 그의 전구체인 기재의 일부 또는 전부와 밀착시키는 것을 특징으로 하는, 제8항에 기재된 적층체의 제조방법.

청구항 14

제8항에 기재된 적층체를 성분 (D)를 구성하는 열가소성 수지의 유리 전이점(Tg) 이상으로 가열함으로써, 미경화의 경화성 실리콘 조성물을 경화시키는 공정을 포함하는, 제9항에 기재된 경화 생성물을 포함하는 적층체의 제조방법.

청구항 15

진공 라미네이터, 진공 프레스 및 컴프레션 성형으로부터 선택되는 1 이상의 수단에 의해, 제5항에 기재된 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름의 적어도 한쪽 면을 전자 부품 또는 그의 전구체인 기재의 일부 또는 전부와 밀착시키며, 또한 성분(D)를 구성하는 열가소성 수지의 유리 전이점(Tg) 이상으로 가열하여, 당해 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름을 경화시키면서 적층체를 형성하는 공정을 포함하는, 제9항에 기재된 경화 생성물을 포함하는 적층체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 경화 특성과 가열 용융 시의 유동성이 우수하고 미세 충전이 가능하며, 또한 조성물 전체로서 보존 안정성이 우수하고, 비교적 두께가 있는 성형이 가능하며, 경화에 의해 표면 택(tack)이 작고, 비교적 단단한 경화 생성물을 형성하는 경화성 실리콘 조성물에 관한 것이며, 적합하게는, 백색 또는 유색의 경화 생성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명은 당해 경화성 실리콘 조성물을 성형하여 이루어진 시트/필름, 이를 포함하는 적층체, 이들의 제조 방법 및 당해 조성물을 경화하여 이루어진 경화 생성물의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 경화성 실리콘 조성물은 경화하여 우수한 내열성, 내한성, 전기 절연성, 내후성, 발수성 및 투명성을 갖는 경화물을 형성할 수 있기 때문에, 폭넓은 산업 분야에서 이용되고 있다. 특히 본 발명의 이러한 경화성 실리콘 조성물의 경화물은 일반적으로 다른 유기 재료와 비교하여 변색되기 어렵고, 또한 물리적 물성의 경시 저하가 작기 때문에, 반도체 장치의 봉지제(sealant)로서도 적합하다.

[0003] 본 출원인은 특허문헌 1 및 특허문헌 2에서, 성형용 핫멜트성의 경화성 입상 실리콘 조성물 및 반응성 실리콘 조성물을 제안하고 있다. 이들 실리콘 조성물은 그의 성상(性狀)을 달성하기 위해 무기 충전재가 다량으로 들어 있으며, 그의 용융 점도는 비교적 높다.

[0004] 한편, 최근에는 반도체 장치 등의 소형화가 진행되고 있으며, 그 기판 구조의 미세가 현저하게 되고 있다. 이와 같은 미세한 구조를 가진 기판을 봉지하는 경우, 봉지 시에 낮은 점도가 필요하게 된다. 또한, 최근의 반도체 장치의 대면적화에 수반하여, 봉지제로서는 필름상 또는 시트상의 것이 바람직하다고 여겨지는 경향이 있다.

[0005] 여기서, 특허문헌 3에서, 실리콘 수지를 사용한 투명한 핫멜트성의 경화성 실리콘 시트가 개시되어 있다. 그러나, 이들 조성물은 그의 제법상 유기 용제가 필수적이며, 무기 충전재를 함유하는 것이 어렵다. 또한, 그의 성질상, 모든 성분이 혼합되어 일체화된 것이며, 보존 안정성을 확보하는 것이 어렵다. 또한, 이들 경화성 실리콘 시트는 개시된 그의 생산 방법으로 인해 막 두께가 100 μm 이상인 것을 생산하는 것이 어렵다는 문제도 있다.

[0006] 경화성 실리콘 조성물의 보존 안정성을 확보하기 위해, 자외선 등의 고에너지선 조사에 의해 활성화되는 촉매가 사용되는 경우가 있으며, 특허문헌 4에는 당해 촉매를 함유한 경화성 실리콘 점착제가 제안되어 있다. 그러나, 이들 촉매는 특히 착색 필러나 안료와 같이 자외선 영역에 강한 흡수나 반사가 있는 조성물에서는, 고에너지선이 차폐되어 경화 반응이 저해되어, 이들 안료나 필러를 포함하는 착색성이 요구되는 용도(예를 들어, 리플렉터나 흑색 봉지제 등의 광학 부재)로 충분히 적용할 수 없다는 문제가 있다.

[0007] 이상과 같이, 조성물의 가열 용융 시의 미세한 봉지 내지 충전성, 보존 안정성 및 그의 성형성이 우수하며, 또한 고에너지선을 차폐하는 필러 또는 안료를 사용하여도 충분한 경화성을 실현하는 경화성 실리콘 조성물이 요

구되고 있다. 본건 출원인들은 특허문헌 5~7에서, 우수한 경화 특성을 갖는 핫멜트성의 실리콘 조성물(필름 형태를 포함함)을 제안하고 있지만, 특히 가열 용융 시의 유동성과 미세 충전성에 있어서 여전히 개선의 여지를 남기고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개 팜플렛 제2016/136243호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개 팜플렛 제2019/078140호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공표특허공보 제2017-512224호

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 제2017-101137호

(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 국제 공개 팜플렛 제2021/200643호

(특허문헌 0006) 특허문헌 6: 국제 공개 팜플렛 제2020/203304호

(특허문헌 0007) 특허문헌 7: 국제 공개 팜플렛 제2021/132710호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 가열 용융 시의 점도가 낮고, 유동성과 미세 충전성이 우수하며, 경화 특성 및 보존 안정성이 우수하며, 또한 필요에 따라 백색이나 흑색 등으로 착색해도 충분한 경화성을 확보 가능한 핫멜트성의 경화성 실리콘 조성물, 및 이들을 경화함으로써 얻어지는 표면 택이 적고, 비교적 단단한 경화물을 제공하는 것이다. 추가로, 본 발명은 이러한 경화성 실리콘 조성물로 이루어진 시트 또는 필름, 특히 보이드를 포함하지 않고, 실질적으로 평탄하며 막 두께가 10~1000 ㎛인 시트 또는 필름, 및 당해 경화성 실리콘 조성물로 이루어진 시트 또는 필름을 포함하는 박리성 적층체를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 추가적인 목적은 당해 경화성 실리콘 조성물의 경화물로 이루어진 반도체 장치용 부재, 당해 경화물을 갖는 반도체 장치, 및 경화물의 성형 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 예의 검토한 결과, 본 발명자들은 (A) 경화 반응성의 관능기를 갖는 오가노폴리실록산 수지 및 경화 반응성의 관능기를 갖지 않는 오가노폴리실록산 수지를 특정 비율(20:80~90:10)로 포함하는 25℃에서 고체인 오가노폴리실록산 수지, (B) 분자 내에 적어도 2개의 경화 반응성의 관능기를 가지며, 25℃에서 액상 또는 가소성을 갖는 직쇄상 또는 분지쇄상의 오가노폴리실록산, (C) 오가노하이드로겐폴리실록산, (D) 유리 전이점(Tg)이 110~200℃의 범위에 있는 열가소성 수지 중에 하이드로실릴화 반응 촉매가 포함된 구조를 갖는 하이드로실릴화 반응 촉매 함유 미립자, 특정의 양적 범위의 (E) 무기 충전재를 함유하여 이루어지며, 임의로 (F) 비점이 200℃ 이상인 하이드로실릴화 반응용 경화 지연제를 함유하고, 조성물 전체로서 핫멜트성을 갖는 것을 특징으로 하는 경화성 실리콘 조성물에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 밝혀내고, 본 발명을 완성했다. 본 발명에 있어서, 성분 (E)의 적어도 일부가 백색 또는 유색의 무기 충전재인 것이 바람직하다.

[0011] 상기 경화성 실리콘 조성물은 두께가 10~2000 ㎛가 되도록 시트상 또는 필름상으로 성형되어 있을 수 있으며, 당해 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름은 세퍼레이터를 포함하는 박리성 적층체일 수 있고, 전자 부품 또는 그의 전구체인 기재의 일부와 적층된 적층체일 수도 있다. 또한, 본 발명은 상기 경화성 실리콘 조성물을 그 성분(D)의 촉매 활성을 발현하기 위해, 열가소성 수지의 유리 전이점(Tg) 이상으로 가열함으로써 경화시켜, 경화 생성물, 그의 용도 및 당해 경화 생성물을 포함하는 적층체 등을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 저점도이면서도 유동성 및 미세 충전성이 우수한 가열 용융성(=핫멜트성)을 나타내는 한편, 성분(D)를 구성하는 열가소성 수지의 유리 전이점(Tg) 이하의 온도에서는 하이드로실릴화 반응

이 억제되어, 우수한 보존 안정성을 나타내지만, 융점 이상에서는 즉시경화가 가능하기 때문에 오버 몰드 성형 등에서의 취급 작업성(경화 반응의 컨트롤을 포함함)이 우수하다. 또한, 당해 경화성 실리콘 조성물은 100℃를 초과하는 온도에서의 요변성이 높고, 기재에 대해 열압착을 수행한 후, 오븐 등에서 열경화를 실시해도 액 떨어짐(liquid drip)이 발생하지 않는다는 이점을 갖는다. 또한, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 가열 경화성이기 때문에, 백색 또는 유색의 충전제 또는 안료를 대량으로 배합해도 경화성에 악영향을 미치지 않아, 백색 또는 유색의 경화 생성물 및 이를 사용하여 이루어진 광학 부재나 부품을 제공할 수 있다.

[0013] 덧붙여, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 경화에 의해, 표면 택이 적고, 비교적 단단한 경화 생성물을 형성하기 때문에, 기판을 보호하는 봉지제로서 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 비교적 단단한 접착층이 필요한 양면 접착 용도로도 사용할 수 있다.

[0014] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 간편한 혼합 공정만으로 제조할 수 있으며, 따라서 효율적으로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따라, 이러한 경화성 실리콘 조성물을 보이드 등을 포함하지 않는 두께가 10~2000 μm인 시트 또는 필름상의 형태로, 혹은 당해 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름과 박리 시트 또는 필름을 포함하는 박리성 적층체의 형태로 제공할 수 있다. 또한 본 발명의 경화성 실리콘 조성물로 이루어진 시트 또는 필름, 혹은 이를 포함하는 박리성 적층체는 전자 부품, 예를 들어 반도체 장치의 제조 공정 등에서 필요에 따라 소망의 크기로 재단하여 사용할 수 있으며, 대면적 기재에의 일괄 봉지나 일괄 접착 등의 공업적 생산 공정에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 실시예에서 사용한 경화성 실리콘 시트의 제조장치의 전체 구성(시트화를 포함하는 부 전체)을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니며, 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.

[0017] 본 발명에 있어서 특별히 별도의 기재가 없는 한, 「핫멜트성을 갖는다」란, 조성물의 연화점이 50~200℃의 사이에 있고, 조성물이 150℃에서 용융 점도(적합하게는, 1000 Pa·s 미만의 용융 점도)를 가져, 유동 가능한 성질을 갖는 것을 말한다. 따라서, 본 명세서에 있어서, 본 발명의 핫멜트성을 갖는 경화성 실리콘 조성물은 경화성 핫멜트 실리콘 조성물이라고도 기재한다.

[0018] 본 발명에 있어서 대기압이란, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물을 실험실 또는 공장 등에서 취급하는 환경에서의 대기압을 말하며, 특정 압력으로 한정되지 않으나, 통상은 1기압(1013.25 hPa)으로부터 마이너스 100 hPa부터 플러스 100 hPa의 범위에 들어가는 기압을 말하고, 특히 1기압(1013.25 hPa)을 말한다.

[0019] 본 명세서에 있어서, 실온이란, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물을 취급하는 사람이 있는 환경의 온도를 말한다. 실온은 일반적으로는 0℃~40℃, 특히 15~30℃, 특히 18℃~25℃를 말한다.

[0020] [경화성 핫멜트 실리콘 조성물]

[0021] 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물은 (A1) 200℃하에서 1시간 폭로(暴露)했을 때의 질량 감소율이 2.0 질량% 이하이며, 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 가지며, 또한 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(이하, 「Q 단위」라고 한다)를 전체 실록산 단위의 20 몰% 이상 함유하는, 그 단독으로는 핫멜트성을 갖고 있지 않은 25℃에서 고체인 오가노폴리실록산 수지, 및 (A2) 200℃하에서 1시간 폭로했을 때의 질량 감소율이 2.0 질량% 이하이며, 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 갖고 있지 않으며, 또한 Q 단위를 전체 실록산 단위의 20 몰% 이상 함유하는, 그 단독으로는 핫멜트성을 갖고 있지 않은 25℃에서 고체인 오가노폴리실록산 수지를 (A1):(A2)=20:80~90:10, 35:65~90:10, 50:50~90:10의 질량비로 조합한 것(성분 (A)) 및 25℃에서 액상 또는 가소성을 갖는 탄소-탄소 이급 결합 함유 직쇄상 또는 분지쇄상의 오가노폴리실록산(성분(B))을 주성분으로 하고, 가교제로서 오가노하이드로겐폴리실록산(성분(C)), 유리 전이점(Tg)이 110~200℃의 범위에 있는 열가소성 수지 중에 하이드로실릴화 반응 촉매가 포함된 구조를 갖는 하이드로실릴화 반응 촉매 함유 미립자(성분(D)), 및 성분(A)~(D)의 합 100 질량부에 대하여 0.01~100 질량부의 범위의 무기 충전재를 함유하는 하이드로실릴화 반응을 이용하여 열경화 가능한 실리콘 조성물이다. 또한, 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물에는, 임의 선택에 따라 하이드로실릴화 반응 지연제, 이른바 경화 지연제를 사용

할 수도 있으나, 그 경우, 비점이 200℃ 이상, 특히 비점이 1기압하(1013.25 hPa)에서 200℃ 이상인 경화 지연제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물은 본 발명이 목적으로 하는 특성을 유지할 수 있는 범위에서, 당분야에서 공지된 그 외 첨가제를 첨가할 수도 있다.

[0022] [경화성 실리콘 조성물의 핫멜트성 및 구성]

[0023] 본 발명에 관한 경화성 실리콘 조성물은 조성물 전체로서 핫멜트성을 가지며, 가열 조건하에서 유동 가능한 것을 특징으로 한다. 특히, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 그의 연화점이 50℃ 이상이며, 150℃에서 용융 점도(적합하게는, 후술하는 고화식 플로 테스터에 의해 측정되는 값으로 200 Pa·s 미만의 용융 점도)를 갖는 것이 바람직하다. 아울러, 본 발명에서는, 조성물 전체로서 핫멜트성을 갖고 있으면 무방하며, 당해 조성물을 구성하는 개별 성분(특히 (A) 성분)은 핫멜트성을 갖고 있지 않다.

[0024] [성분 (A)]

[0025] 본 조성물을 경화하여 이루어진 경화 생성물의 표면의 끈적임(표면 택)을 가능한 한 저감하고, 및 고온하에서의 경화물의 탄성률의 변화를 억제하기 위해, 성분(A)의 200℃하에서 1시간 폭로했을 때의 질량 감소율이 2.0 질량% 이하로 할 필요가 있다.

[0026] 본 발명에 관한 경화성 실리콘 조성물은 성분(A)로서, 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 가지며, Q 단위를 전체 실록산 단위의 20 몰% 이상 함유하는, 그 단독으로는 핫멜트성을 나타내지 않는 25℃에서 고체인 오가노폴리실록산 수지와, 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 갖지 않으며, Q 단위를 전체 실록산 단위의 20 몰% 이상 함유하는, 그 단독으로는 핫멜트성을 나타내지 않는 25℃에서 고체인 오가노폴리실록산 수지를 20:80~90:10, 35:65~90:10, 50:50~90:10의 질량비의 조합물을 포함한다. 당해 오가노폴리실록산 수지는 또한 $R_3SiO_{1/2}$, $R_2SiO_{2/2}$, $RSiO_{3/2}$(R은 1가 유기기, 특히 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기를 나타낸다)로 표시되는 실록산 단위나, $R^2O_{1/2}$(R^2는 수소 원자 또는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기)로 표시되는 수산기 또는 알콕시기를 포함할 수도 있으나, 적합하게는, 전체 실록산 단위의 20 몰% 이상, 바람직하게는 40 몰% 이상, 특히 40~90 몰%의 범위로 Q 단위를 포함하는 것이다. Q 단위의 함유량이 20 몰% 미만이면, 설령 오가노폴리실록산 수지가 그 외 분지 실록산 단위(예를 들어, $RSiO_{3/2}$)를 다량으로 포함하고 있더라도, 본 발명의 기술적 효과를 달성할 수 없는 경우가 있다.

[0027] 이러한 (A) 오가노폴리실록산 수지는

[0028] (A1) 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 가지며, 또한 Q 단위를 전체 실록산 단위의 20 몰% 이상 함유하는, 그 단독으로는 핫멜트성을 갖지 않은 25℃에서 고체인 오가노폴리실록산 수지, 및

[0029] (A2) 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 갖지 않으며, 또한 Q 단위를 전체 실록산 단위의 20 몰% 이상 함유하는, 그 단독으로는 핫멜트성을 갖고 있지 않은 25℃에서 고체인 오가노폴리실록산 수지를 20:80~90:10, 35:65~90:10, 50:50~90:10(성분 (A1):성분 (A2))의 질량비로 포함하는 오가노폴리실록산 수지 혼합물이다. 여기서, 경화 반응성이란, 성분(C)의 오가노하이드로겐실록산과 하이드로실릴화 반응을 할 수 있고, 이로써 조성물 전체가 경화 가능한 것을 의미하며, 알케닐기, 아크릴옥시기 등의 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 의미한다.

[0030] 상기 (A) 성분은 그 단독으로는 핫멜트성을 나타내지 않지만, 후술하는 (B) 성분과 소정 양비의 범위 내에서 병용함으로써, 본 발명의 조성물 전체로서 핫멜트성을 갖도록 할 수 있다.

[0031] [경화 반응성 관능기를 갖는 오가노폴리실록산 수지(A1)]

[0032] 상기 성분 (A1)은 본 조성물의 주제(主劑) 중 하나이며, Q 단위의 20 몰% 이상 함유하고, 단독으로는 핫멜트성을 갖지 않으며, 또한 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 갖는 오가노폴리실록산 수지이다.

[0033] 성분(A1)은 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 경화 반응성기를 갖는 것이 필요하다. 이러한 경화 반응성기는 하이드로실릴화 반응성의 관능기이며, 성분(C)와의 하이드로실릴화 가교 반응에 의해 경화물을 형성할 수 있다. 이러한 경화 반응성기는 특히 알케닐기일 수 있으며, 예를 들어 비닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~10의 알케닐기를 들 수 있다.

[0034] 성분(A1)은 그 단독으로는 핫멜트성을 갖지 않으며, 무용매 상태에서 고체상인 오가노폴리실록산 수지이다. 여기서, 핫멜트성을 갖지 않다고 함은, 성분(A1)인 오가노폴리실록산 수지가 그 단독으로는 200℃ 이하에서 가열 용융 거동을 나타내지 않는다는 것이며, 구체적으로는, 200℃ 이하에서 연화점 및 용융 점도를 갖지 않은 것을 의미한다. 성분(A1)이 이러한 물성을 나타내기 위해서는, 오가노폴리실록산 수지 중의 관능기가 탄소 원자수 1~10의 1가 탄화수소기, 특히 메틸기 등의 탄소 원자수 1~10의 알킬기로부터 선택되는 관능기이고, 페닐기 등의 아릴기를 실질적으로 포함하지 않는 것, 예를 들어 전체 규소 결합 유기기에서 차지하는 아릴기의 비율이 5 몰% 이하, 2 몰% 이하일 수 있으며, 아릴기를 전혀 포함하지 않는 것이 바람직하다. 성분(A1)이 유기기로서 페닐기 등의 아릴기를 대량으로 포함하는 경우, 당해 성분은 그 단독으로 핫멜트성이 되는 경우가 있으며, 또한 Q 단위에서 유래하는 경화 생성물물을 보강하는 효과가 저하되는 경우가 있다.

[0035] 적합하게는, 성분(A1)의 오가노폴리실록산 수지의 규소 원자에 결합한 관능기는 메틸기 및 비닐기 등의 알케닐기로부터 선택되는 기이며, 모든 규소 원자에 결합한 유기기의 70몰~99 몰%가 메틸기일 수 있고, 그 외 규소 원자에 결합한 유기기가 비닐기 등의 알케닐기일 수 있다. 이와 같은 범위에서, 성분(A1)은 그 단독으로는 핫멜트성이 아니며, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물로부터 얻어지는 경화물의 고온하에서의 내착색성 등이 특히 우수한 성분으로서 유용하다. 아울러, 당해 성분 (A1)의 오가노폴리실록산 수지는 소량의 수산기 또는 알콕시기를 포함하고 있을 수도 있다.

[0036] 성분(A1)은 무용매 상태에서 고체상인 오가노폴리실록산 수지이며, 적합하게는, 성분(A1)은

[0037] (A1-1) 하기 평균 단위식:

[0038] $(R^1_3SiO_{1/2})_a(R^1_2SiO_{2/2})_b(R^1SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d(R^2O_{1/2})_e$

[0039] (식 중, 각 R^1은 독립적으로 1~10개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소기이며, 단 1분자 중의 전체 R^1의 1~12 몰%가 알케닐기이고; 각 R^2는 수소 원자 또는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고; a, b, c, d 및 e는 이하를 만족하는 수이다: $0.10 \leq a \leq 0.60$, $0 \leq b \leq 0.70$, $0 \leq c \leq 0.80$, $0.20 \leq d \leq 0.65$, $0 \leq e \leq 0.05$, 단, $0.20 \leq c+d$이면서 $a+b+c+d=1$)

[0040] 으로 표시되는, 그 단독으로는 핫멜트성을 갖지 않은 25℃에서 고체인 오가노폴리실록산 수지이다.

[0041] 상기 평균 단위식에서, 각 R^1은 독립적으로 1~10개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소기, 예를 들어 메틸기 등의 알킬기; 비닐기 등의 알케닐기; 페닐기 등의 아릴기이다. 또한, 1분자 중의 전체 R^1의 1~12 몰%가 알케닐기이며, 1분자 중의 전체 R^1의 2~10 몰%가 알케닐기, 특히 바람직하게는 비닐기이다. 알케닐기의 함유량이 상기 범위의 하한 미만이면, 얻어지는 경화물의 기계적 강도(경도 등)가 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 알케닐기의 함유량이 상기 범위의 상한 이하이면, 본 성분을 포함하는 조성물이 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을 실현할 수 있다.

[0042] 상기 식 중, R^2는 수소 원자 또는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. R^2의 알킬기로서 메틸기를 예시할 수 있다. 당해 R^2를 포함하는 기 $R^2O_{1/2}$는 성분(A)의 오가노폴리실록산 수지가 갖는 수산기 또는 알콕시기에 해당한다.

[0043] 상기 식 중, a는 일반식: $R^1_3SiO_{1/2}$의 실록산 단위의 비율을 나타내는 수이다. a는 $0.1 \leq a \leq 0.60$, $0.15 \leq a \leq 0.55$를 만족한다. a가 상기 범위의 하한 이상이면, 본 성분을 포함하는 조성물이 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을 실현할 수 있다. 한편, a가 상기 범위의 상한 이하이면, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 기계적 강도(경도, 신율 등)가 너무 낮아지지 않는다.

[0044] 상기 식 중, b는 일반식: $R^1_2SiO_{2/2}$의 실록산 단위의 비율을 나타내는 수이다. b는 $0 \leq b \leq 0.70$, $0 \leq b \leq 0.60$을 만족한다. b가 상기 범위의 상한 이하이면, 본 성분을 포함하는 조성물이 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을 실현할 수 있으며, 또한 실온에서 끈적임이 적은 조성물을 얻을 수 있다.

[0045] 상기 식 중, c는 일반식: $R^3SiO_{3/2}$의 실록산 단위의 비율을 나타내는 수이다. c는 $0 \leq c \leq 0.80$, $0 \leq c \leq 0.75$를 만족한다. c가 상기 범위의 상한 이하이면, 본 성분을 포함하는 조성물이 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을

실현할 수 있으며, 또한 실온에서 끈적임이 적은, 낮은 택 또는 택 프리의 조성물을 얻을 수 있다. 본 발명에서 c는 0일 수 있고 또한 바람직하다.

[0046] 상기 식 중, d는 Q 단위의 비율을 나타내는 수이며, $0.20 \leq d \leq 0.65$, $0.25 \leq d \leq 0.65$일 수 있다. d가 상기 수치 범위 내이면, 본 성분을 포함하는 조성물이 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을 실현할 수 있으며, 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물이 비교적 단단하면서, 실용상 충분한 유연성을 가질 수 있다.

[0047] 상기 식 중, e는 일반식: $R^2O_{1/2}$의 단위의 비율을 나타내는 수이며,상기 단위는 오가노폴리실록산 수지 중에 포함될 수 있는, 규소 원자에 결합한 수산기 또는 알콕시기를 의미한다. e는 $0 \leq e \leq 0.05$이며, 바람직하게는 $0 \leq e \leq 0.03$을 만족한다. e가 범위의 상한 이하이면, 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을 실현하는 재료를 얻을 수 있다. 아울러, 상기 식 중, 각 실록산 단위의 총합인a, b, c 및 d의 합계는 1과 동일하다.

[0048] 성분(A1)은 상기 특징을 갖는 오가노폴리실록산 수지이지만, 실온에서는 고체이기 때문에, 후술하는 성분(B)와 물리적으로 혼합하기 위해서는 톨루엔, 크실렌 및 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소; 테트라하이드로푸란 및 디프로필 에테르 등의 에테르류; 헥사메틸디실록산, 옥타메틸트리실록산 및 데카메틸테트라실록산 등의 실리콘류; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 및 아세트산 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 등의 에스테르류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸이소부틸 케톤 등의 케톤류 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 용제 또는 용제 혼합물에 녹인 상태로 사용할 수 있다. 여기서 사용하는 용제는 후술하는 공정에서 효율적으로 제거하는 것이 가능하다.

[0049] [성분 (A2)]

[0050] 성분(A2)는 본 조성물의 주제 중 하나이며, 그 단독으로는 핫멜트성을 갖고 있지 않는, 경화 반응성의 관능기를 함유하지 않는 25℃에서 고체인 오가노폴리실록산 수지이며, 상기 성분(A1) 및 성분(B)와 소정의 양적 범위 내에서 병용함으로써, 경화성 실리콘 조성물 전체로서의 핫멜트성 및 경화성 실리콘 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 우수한 응력 완화성을 실현하기 위한 성분이다.

[0051] 성분(A2)는 그 단독으로는 핫멜트성을 갖지 않으며, 무용매 상태에서 고체상인 오가노폴리실록산 수지이다. 핫멜트성을 갖지 않은 경우의 성분(A2)의 거동, 페닐기 등의 아릴기를 포함하지 않는 것이 바람직한 것은 성분(A1)과 동일하다.

[0052] 성분(A2)는 성분(A1)과 동일하게 25℃에서 고체상이며, Q 단위를 전체 실록산 단위의 20 몰% 이상 함유하는 오가노폴리실록산 수지이지만, 분자 내에 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 갖지 않는 것을 특징으로 한다. 즉, 성분(A2)는 오가노폴리실록산 수지 중의 관능기로서 비닐기 등의 알케닐기를 포함하지 않는 것을 특징으로 한다. 성분(A2)의 오가노폴리실록산 수지가 갖는 기로서는 탄소 원자수 1~10의 1가 탄화수소기, 특히 메틸기 등의 탄소 원자수 1~10의 알킬기를 들 수 있으며, 이 오가노폴리실록산 수지는 페닐기 등의 아릴기를 실질적으로 포함하지 않는 것, 예를 들어 전체 규소 결합 유기기에서 차지하는 아릴기의 비율이 5 몰% 이하, 2 몰% 이하일 수 있으며, 아릴기를 전혀 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0053] 적합하게는, 성분(A2) 중의 규소 원자에 결합한 관능기는 메틸기 등의 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, 모든 규소 원자에 결합한 유기기의 70몰~100 몰%가 메틸기일 수 있다. 이러한 범위에서, 성분(A2)는 그 단독으로는 핫멜트성을 나타내지 않으며, 또한 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위를 포함하는 경화물의 보강 효과가 특히 우수한 성분일 수 있다. 아울러, 당해 성분(A2)의 오가노폴리실록산 수지는 소량의 수산기 또는 알콕시기를 포함하고 있을 수도 있다.

[0054] 성분(A2)는 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 경화 반응성 관능기를 갖지 않기 때문에, 그 자체로는 성분(C)의 오가노하이드로겐폴리실록산과 조합해도 경화물을 형성하지 않지만, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물 전체로서의 핫멜트성의 개선이나 경화성 실리콘 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물에 대한 보강 효과를 갖는다. 또한, 필요에 따라, 경화 반응성 관능기를 갖는 성분(A1)과 병용함으로써, 얻어지는 경화성 실리콘 조성물의 가열 용융 특성, 및 조성물의 경화 후의 물성 등을 조절할 수 있다.

[0055] 성분(A2)는 무용매 상태에서 25℃에서 고체상인 오가노폴리실록산 수지이며, 분자 내에 분지 실록산 단위인 Q 단위를 전체 실록산 단위의 20 몰% 이상 함유하는 것을 특징으로 한다. 적합하게는, 성분 (A2)의 오가노폴리실록산은 Q 단위가 전체 실록산 단위의 40 몰% 이상이며, 50 몰% 이상, 특히 50~65 몰%의 범위이다.

[0056] 적합하게는, 성분(A2)는 (A2-1) 하기 평균 단위식:

[0057] $(R^3_3SiO_{1/2})_f(R^3_2SiO_{2/2})_g(R^3SiO_{3/2})_h(SiO_{4/2})_i(R^2O_{1/2})_j$

[0058] (식 중, 각 R^3은 독립적으로 1~10개의 탄소 원자를 가지며, 탄소-탄소 이중 결합을 포함하지 않는 1가 탄화수소기; R^2는 수소 원자 또는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고; f, g, h, i 및 j는 이하를 만족하는 수이다: $0.35 \leq f \leq 0.55$, $0 \leq g \leq 0.20$, $0 \leq h \leq 0.20$, $0.45 \leq i \leq 0.65$, $0 \leq j \leq 0.05$이면서 f+g+h+i=1)

[0059] 으로 표시되는, 그 단독으로는 핫멜트성을 갖지 않은 오가노폴리실록산 수지이다.

[0060] 상기 평균 단위식에서, 각 R^3은 독립적으로 1~10개의 탄소 원자를 가지며, 탄소-탄소 이중 결합을 포함하지 않는 1가 탄화수소기, 예를 들어 메틸기 등의 알킬기; 페닐기 등의 아릴기; 벤질기 등의 아르알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기이다. 여기서, 1분자 중의 전체 R^3의 70 몰% 이상이 메틸기 등의 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 특히 메틸기인 것이 공업 생산상 및 발명의 기술적 효과의 견지에서 특히 바람직하다. 한편, R^3은 페닐기 등의 아릴기를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 페닐기 등의 아릴기를 대량으로 포함하는 경우, 성분 (A2) 자체가 핫멜트성을 갖게 되어, 본 발명의 기술적 효과를 달성할 수 없게 되는 경우가 있는 외에, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물의 고온하에서의 내착색성이 악화되는 경우가 있다.

[0061] 상기 식 중, R^2는 상술한 바와 같으나, R^2가 알킬기인 경우, 메틸기를 예시할 수 있다.

[0062] 상기 식 중, f는 일반식: $R^3_3SiO_{1/2}$의 실록산 단위의 비율을 나타내는 수이다. f는 $0.35 \leq f \leq 0.55$, $0.40 \leq f \leq 0.50$을 만족한다. f가 상기 범위의 하한 이상이면, 본 성분을 포함하는 경화성 실리콘 조성물이 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을 실현할 수 있다. 한편, f가 상기 범위의 상한 이하이면, 얻어지는 경화물의 기계적 강도(경도 등)가 너무 낮아지지 않는다.

[0063] 상기 식 중, g는 일반식: $R^1_2SiO_{2/2}$의 실록산 단위의 비율을 나타내는 수이다. g는 $0 \leq g \leq 0.20$, $0 \leq g \leq 0.10$을 만족한다. g가 범위의 상한 이하이면, 본 성분을 포함하는 경화성 실리콘 조성물이 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을 실현할 수 있으며, 또한 실온에서 끈적임이 적은 조성물을 얻을 수 있다. 본 발명에서, g는 0일 수 있다.

[0064] 상기 식 중, h는 일반식: $R^1SiO_{3/2}$의 실록산 단위의 비율을 나타내는 수이다. h는 $0 \leq h \leq 0.20$, $0 \leq h \leq 0.10$을 만족한다. h가 범위의 상한 이하이면, 본 성분을 포함하는 경화성 실리콘 조성물이 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을 실현할 수 있으며, 또한 실온에서 끈적임이 적은 조성물을 얻을 수 있다. 본 발명에서 h는 0일 수 있다.

[0065] 상기 식 중, i는 Q 단위의 비율을 나타내는 수이며, $0.45 \leq i \leq 0.65$, $0.50 \leq i \leq 0.65$일 수 있다. i가 당해 수치 범위 내에서, 본 성분을 포함하는 경화성 실리콘 조성물이 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을 실현할 수 있으며, 경화성 실리콘 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 기계적 강도가 우수하며, 또한 조성물 전체로서 끈적임이 없는, 취급 작업성이 양호한 조성물을 실현할 수 있다.

[0066] 상기 식 중, j는 일반식: $R^2O_{1/2}$의 단위의 비율을 나타내는 수이며, 상기 단위는 오가노폴리실록산 수지 중에 포함될 수 있는 규소 원자에 결합한 수산기 또는 알콕시기를 의미한다. j는 $0 \leq j \leq 0.05$, $0 \leq j \leq 0.03$을 만족한다. j가 상기 범위의 상한 이하이면, 경화성 실리콘 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을 실현할 수 있다. 아울러, 상기 식 중, 각 실록산 단위의 총합인 f, g, h 및 i의 합계는 1과 동일하다.

[0067] 성분(A2)는 상기 특징을 갖는 오가노폴리실록산 수지이며, 취급성에 관해서는 전술한 성분(A1)과 동일하다. 즉, 성분(A2)는 실온(예를 들어 25℃)에서 고체이기 때문에, 성분(A1)과 마찬가지로, 성분(B)와 혼합하기 위해서는 상술한 용제 또는 용제 혼합물에 녹인 상태로 사용하고, 그 후 용매를 제거하여 경화성 실리콘 조성물을 조제할 수 있다.

[0068] [성분(A)에서의 휘발성의 저분자량 성분의 제거]

[0069] 성분(A1)이나 성분(A2)에 대해서는, 각각의 생산 공정에서 휘발성의 저분자량 성분이 생성된다. 휘발성 저분자량 성분은 구체적으로는 M_4Q의 구조체이며, M 유닛($R^3_3SiO_{1/2}$)과 Q 유닛($SiO_{4/2}$)으로 이루어진 오가노폴리실록산

수지를 중합할 때 부생성물로서 나타난다. 본 구조체는 본 발명의 경화성 실리콘 조성물로부터 얻어지는 경화물의 경도를 현저하게 낮추는 효과가 있다. 성분(A1) 및 성분(A2)의 오가노폴리실록산 수지는 이들과 상용성이 높은 유기 용제의 존재하에서 원료 모노머의 중합 반응에 의해 제조되며, 그의 유기 용제를 감압 건조 등에 의해 없앰으로써 고체상의 오가노폴리실록산 수지를 얻을 수 있지만, M_4Q의 구조체는 오가노폴리실록산 수지와의 상용성이 높아, 유기 용제를 없애는 것과 같은 건조 조건에서는 제거하는 것이 곤란하다. M_4Q 구조체는 이를 포함하는 오가노폴리실록산 수지를 200℃ 이상의 온도에 단시간 폭로함으로써 제거할 수 있는 것이 알려져 있었지만, M_4Q 구조체를 포함하는 경화성 실리콘 조성물을 반도체 등의 기재와 일체 성형한 후, 고온에 폭로하여 M_4Q 구조체를 제거하면, 경화성 실리콘 조성물로부터 발생하는 경화물의 부피 감소 및 현저한 경도 상승이 일어나, 성형물의 치수가 변화하여 휨 등이 발생할 우려가 있다. 또한, 본 M_4Q 구조체는 얻어지는 경화물에 점착성을 부여하는 효과도 함께 갖고 있기 때문에, 본질적으로 경화물의 표면 택성을 높이는 효과가 있다. 경화물의 사용 용도가 기판을 보호하는 봉지제, 특히 편면 보호를 목적으로 하는 봉지제인 경우, 표면의 택성을 가능한 한 저감할 필요가 있는 경우가 있으며, M_4Q 구조체의 존재가 문제가 되는 경우가 있다. 또한, 본 M_4Q 구조체가 조성물 또는 경화물 중에 다량으로 잔존하고 있으면, 양면 접착을 목적으로 하는 접착층 또는 봉지층에서도 현저한 경도 상승이 일어나, 탄성률이 크게 변화하는 경우가 있다. 이 때문에, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물을 반도체 등의 기재와 적층시키는 용도로 적용하기 위해서는 기재와 적층하여 경화성 실리콘 조성물을 경화시키는 성형 공정 전, 가능하면 경화성 실리콘 조성물을 조제하기 전의 원료의 시점에 오가노폴리실록산 수지로부터 M_4Q 구조체를 제거해 두는 것이 바람직하다.

[0070] M_4Q 구조체를 오가노폴리실록산 수지로부터 제거하는 방법으로서는, 오가노폴리실록산 수지의 제조 공정에서, 입자상의 오가노폴리실록산 수지를 얻은 후, 이를 오븐 등에서 건조하여 M_4Q 구조체를 없애는 방법이나 후술하는 이축 혼련기로 전술한 유기 용제와 함께 없애는 방법 등을 들 수 있다.

[0071] 보다 구체적으로는, 성분(A1)이나 성분(A2)는 유기 용제의 존재하에서 제조되며, 제조 공정 중에 M_4Q 구조체 등의 휘발 성분은 부생성물로서 나타난다. 얻어진 조(crude) 원료인 오가노폴리실록산 수지를 200℃ 정도의 고온에서 단시간 처리함으로써 휘발 성분은 제거할 수 있기 때문에, 200℃ 이상의 온도로 설정한 이축 혼련기 등으로 성분(A1)이나 성분(A2)로부터 유기 용제와 M_4Q 구조체 등의 휘발 성분을 동시에 제거하는 것이 가능하다. 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 효율적으로 생산한다는 관점에서, 유기 용제에 용해한 성분(A2) 혹은 성분(A1)과 성분(A2)의 혼합물에 후술하는 성분(B)를 첨가하여 액체 상태로 혼합한 것을 200℃ 이상으로 설정한 이축 압출기에 피드하여, 유기 용제와 함께 M_4Q 구조체 등의 휘발 성분을 없앤다고 하는 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 이 방법에 의해 핫멜트성의 성분(A)와 성분(B)의 혼합물을 얻을 수 있으며, 이를 후술하는 공정에서, 경화성 실리콘 조성물을 구성하는 나머지 성분과의 혼련에 사용할 수 있다.

[0072] [성분(A)에서의 성분(A1)과 성분(A2)의 질량비]

[0073] 본 조성물 전체로서 핫멜트성을 갖도록 하기 위해, 성분(A2), 또는 성분(A1)과 성분(A2)의 혼합물을 후술하는 성분(B)와 소정 비율로 혼합할 필요가 있는데, 성분(A1)과 성분(A2)의 비율은 20:80~90:10의 범위일 수 있으며, 35:65~90:10의 범위, 50:50~90:10일 수 있다. 성분(A2)는 그 자체는 경화 반응성 관능기를 갖지 않기 때문에 경화성을 갖지지 않지만, 본 조성물에서는 성분(A2)를 성분(A1)과 조합하여 사용함으로써, 본 경화성 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 저장 탄성률, 손실 탄성률, 및 이들의 비로부터 계산되는 tanδ를 어느 정도 조절하는 것이 가능하며, 이로써 경화물의 아주 알맞은 탄성률, 유연성 및 응력 완화성을 달성하는 것이 가능하다. 또한, 성분(A1) 없이 성분(A2)를 성분(B)와 조합해도, 본 발명에서 소망하는 특성의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 조제할 수 있다.

[0074] [성분(B)]

[0075] 성분(B)는 본 경화성 실리콘 조성물의 주제 중 하나이며, 25℃에서 액상 또는 가소성을 갖는 직쇄상 또는 분지쇄상의 오가노폴리실록산이고, 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성의 관능기를 분자 내에 적어도 2개 갖는 것이다. 이러한 경화 반응성의 쇄상 오가노폴리실록산은 전술한 성분(A)의 고체상 오가노폴리실록산 수지와 혼합함으로써, 조성물 전체로서 핫멜트 특성을 발현할 수 있다.

[0076] 성분(B)는 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 경화 반응성 관능기를 갖는 것이 필요하다. 이러한 경화 반응성 관능기는 하이드로실릴화 반응성을 가지고 있으며, 다른 성분과의 가교 반응에 의해 경화물을 형성한다.

이러한 경화 반응성 관능기는 성분(A1)이 갖는 것과 동일한 알케닐기가 예시되며, 특히 비닐기 또는 헥세닐기일 수 있다.

[0077] 성분(B)는 25℃(실온)에서 액상 또는 가소성을 갖는 직쇄상 또는 분지쇄상의 오가노폴리실록산이며, 실온에서 고체상인 성분 (A)와 혼합함으로써, 조성물 전체로서 핫멜트 특성을 발현할 수 있다. 성분 (B)의 오가노폴리실록산의 화학 구조는 직쇄상일 수도, 혹은 소수의 분지의 실록산 단위(예를 들어, 일반식: $R^4SiO_{3/2}$로 표시되는 T 단위(R^4는 독립적으로 1~10개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소기) 또는 $SiO_{4/2}$로 표시되는 Q 단위)를 갖는 분지쇄상의 오가노폴리실록산일 수도 있으나, 적합하게는,

[0078] (B1) 하기 구조식:

[0079] $R^4_3SiO(SiR^4_2O)_kSiR^4_3$

[0080] (식 중, 각 R^4는 독립적으로 1~10개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소기이며, 단 1분자 중의 R^4의 적어도 2개는 알케닐기이고, k는 20~5,000의 수이다)

[0081] 으로 표시되는 직쇄상 디오가노폴리실록산이다. 적합하게는, 분자쇄 양말단에 각각 1개씩 알케닐기, 특히 비닐기를 갖는 직쇄상 디오가노폴리실록산이 바람직하다.

[0082] 상기 식 중, 각 R^4는 독립적으로 1~10개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소기, 예를 들어 메틸기 등의 알킬기; 비닐기 등의 알케닐기; 페닐기 등의 아릴기; 벤질기 등의 아르알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기이다. 또한, 1분자 중의 R^4의 적어도 2개가 알케닐기, 비닐기가 예시된다. 또한, 각 R^4는 메틸기 등의 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 및 비닐기 및 헥세닐기 등의 알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능기일 수 있으며, 모든 R^4 중, 1분자당 적어도 2개가 알케닐기이며, 나머지 R^4가 메틸기일 수 있다. 아울러, 발명의 기술적 효과의 관점에서, R^4는 페닐기 등의 아릴기를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 페닐기 등의 아릴기를 대량으로 포함하는 경우, 경화성 실리콘 조성물로부터 얻어지는 경화물의 고온하에서의 내착색성이 악화되는 경우가 있다. 특히 적합하게는, 분자쇄 양말단에 하나씩 비닐기 등의 알케닐기를 갖고, 다른 R^4가 메틸기일 수 있다.

[0083] 상기 식 중, k는 20~5,000, 30~3,000, 45~800의 수이다. k가 상기 범위의 하한 이상이면, 실온에서 끈적임이 적은 경화성 실리콘 조성물을 얻을 수 있다. 한편, k가 상기 범위의 상한 이하이면, 경화성 실리콘 조성물 전체로서 양호한 핫멜트 성능을 실현할 수 있다.

[0084] 여기서, 조성물 전체로서 핫멜트성을 나타내도록 하기 위해서는, 오가노폴리실록산 수지인 성분(A) 100 질량부에 대하여, 직쇄상 또는 분지쇄상의 오가노폴리실록산인 성분(B)는 10~100 질량부의 범위이며, 10~70 질량부의 범위, 15~50 질량부의 범위일 수 있다. 성분(B)의 함유량이 상기 범위 내이면, 얻어지는 경화성 실리콘 조성물은 양호한 핫멜트성을 나타내며, 또한 경화성 실리콘 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 기계적 강도를 증대할 수 있으며, 또한 얻어지는 경화성 실리콘 조성물의 실온에서의 끈적임을 저감할 수 있으며, 이로써 조성물의 취급 작업성이 개선된다.

[0085] [성분(C)]

[0086] 성분(C)는 상기 성분(A) 및 성분(B)에 포함되는 탄소-탄소 이중 결합과 하이드로실릴화 반응용 촉매의 존재하에서 가교 가능한 1분자 중에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로겐폴리실록산이며, 조성물을 경화시키는 성분이다.

[0087] 가교제인 오가노하이드로겐폴리실록산의 구조는 특별히 한정되지 않으며, 직쇄상, 분지쇄상, 환상 또는 수지상일 수 있다. 즉, (C) 성분은 $HR_2SiO_{1/2}$로 표시되는 하이드로겐오가노실록시 단위(M^H 단위, R은 독립적으로 1가 유기기)나, $HRSiO_{2/2}$로 표시되는 하이드로겐오가노실록시 단위(D^H 단위, R은 독립적으로 1가 유기기)를 갖는 오가노하이드로겐폴리실록산일 수 있다.

[0088] 한편, 본 경화성 실리콘 조성물을 성형 공정에 사용하는 경우, 본 조성물 중의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성 관능기의 함유량이 적기 때문에, 경화 속도 및 그의 성형성 및 경화성의 견지에서, 오가노하이드로

겐폴리실록산은 $RSiO_{3/2}$로 표시되는 모노오가노실록시 단위(T 단위, R은 1가 유기기 또는 규소 원자 결합 수소 원자) 또는 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록시 단위(Q 단위)인 분지 단위를 포함하며, 또한 분자 내에 적어도 2개의 $HR_2SiO_{1/2}$로 표시되는 하이드로겐디오가노실록시 단위(M^H 단위, R은 독립적으로 1가 유기기)를 갖는, 분자 말단에 M^H 단위를 갖는 오가노하이드로겐폴리실록산 수지일 수 있다.

[0089] 특히 적합한 오가노하이드로겐폴리실록산은

[0090] 하기 평균 조성식 (1)

[0091] $(R^4_3SiO_{1/2})_a(R^5_2SiO_{2/2})_b(R^5SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d(R^2O_{1/2})_e$ (1)

[0092] (식 중, R^4는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 지방족 불포화 결합을 포함하지 않는 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, R^5는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 지방족 불포화 결합을 포함하지 않는 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이며, 전체 R^4 중 적어도 2개는 수소 원자이고, a, b, c 및 d는 $0.01 \leq a \leq 0.6$, $0 \leq b$, $0 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d \leq 0.9$, 및 $a+b+c+d=1$이면서 $c+d \geq 0.2$의 조건을 만족하는 수이다.)

[0093] 로 표시되는 오가노하이드로겐폴리실록산이다. 아울러, 임의로, 이 오가노하이드로겐폴리실록산은 대기압하에서 100℃에 1시간 폭로한 후의 폭로 전에 대한 질량 감소율이 10 질량% 이하라는 특징을 갖는 것일 수도 있다.

[0094] 상기 식 중, 각 R^4는 각각 동일하거나 또는 상이한, 지방족 불포화 탄소 결합을 갖지 않은 탄소 원자수 1~12의 1가 탄화수소기 혹은 수소 원자이며, 다만, 1분자 중, 적어도 2개, 바람직하게는 적어도 3개의 R^4는 수소 원자이다. 수소 원자 이외의 R^4인 1가 탄화수소기는 예를 들어 메틸기 등의 알킬기; 페닐기 등의 아릴기; 벤질기 등의 아르알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. 공업적 견지에서는, R^4가 나타내는 1가 탄화수소기는 독립적으로 메틸기 또는 페닐기일 수 있다.

[0095] 식 중, R^5는 지방족 불포화 탄소 결합을 갖지 않은 탄소 원자수 1~12의 1가 탄화수소기이며, 상술한 R^4의 1가 탄화수소기와 동일한 기가 예시된다. R^5는 메틸기 및 페닐기로부터 선택되는 기일 수 있다.

[0096] 식 중, a, b, c 및 d는 이하의 조건: $0.01 \leq a \leq 0.6$, $0 \leq b$, $0 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d \leq 0.9$, 및 $a+b+c+d=1$이면서 $c+d \geq 0.2$를 만족하는 수이다. 구체적인 예로서는, M^HMT 수지, M^HT 수지, M^HMTQ 수지, M^HMQ 수지, M^HDQ 수지 및 M^HQ 수지 등을 들 수 있다. 상기 수지의 표기 중, M, D, T, Q는 각각 M 단위, D 단위, T 단위 및 Q 단위를 나타내며, M^H는 수소 원자를 갖는 M 단위를 나타낸다.

[0097] 상기 식 (1) 중, R^2는 수소 원자 또는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. R^2의 알킬기로서 메틸기 등을 예시할 수 있다. 당해 R^2를 포함하는 기 $R^2O_{1/2}$는 성분 (C)의 오가노하이드로겐폴리실록산이 갖는 수산기 또는 알콕시기에 해당한다.

[0098] 상기 식 중, e는 일반식: $R^2O_{1/2}$의 단위의 비율을 나타내는 수이며, 상기 단위는 오가노폴리실록산 수지 중에 포함될 수 있는 규소 원자에 결합한 수산기 또는 알콕시기를 의미한다. e는 $0 \leq e \leq 0.05$, $0 \leq e \leq 0.03$을 만족한다. 아울러, 상술한 바와 같이, 상기 식 (1) 중, 각 실록산 단위의 총합인 a, b, c 및 d의 합계는 1과 동일하다.

[0099] 성분(C)는 하기 평균 조성식(2)로 표시되는 오가노하이드로겐폴리실록산이 예시된다.

[0100] $(HR^6_2SiO_{1/2})_f(R^6_2SiO_{2/2})_g(SiO_{4/2})_h$ (2)

[0101] 식 (2) 중, R^6은 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 지방족 불포화 결합을 포함하지 않는 비치환의 또는 치환된 1가 탄화수소기이며, f, g 및 h는 $0.01 \leq f \leq 0.6$, $0 \leq g \leq 0.9$, $0.2 \leq h \leq 0.9$, 및 $f+g+h=1$의 조건을 만족하는 수이다.

[0102] 이 1가 탄화수소기의 구체예는 상기 평균 조성식(1)에서 R^4가 나타내는 1가 탄화수소기의 구체적인 예로서 나타

낸 것과 동일하다. R^6은 각각 독립적으로 메틸기 및 페닐기로부터 선택되는 기일 수 있다.

[0103] 또한, 성분(C)는 하기 평균식(3)으로 표시되는 오가노하이드로겐폴리실록산이 예시된다.

[0104] $(HR^7_2SiO_{1/2})_i(R^7_2SiO_{2/2})_j(R^8SiO_{3/2})_k$ (3)

[0105] 식 (3) 중, R^7 및 R^8은 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 지방족 불포화 결합을 포함하지 않는 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이며, 모든 R^8 중 10 몰% 이상은 아릴기이며, 또한 i, j 및 k는 $0.01 \leq i \leq 0.6$, $0 \leq j \leq 0.9$, $0.2 \leq k \leq 0.9$, 및 $i+j+k=1$의 조건을 만족하는 수이다.

[0106] 이 1가 탄화수소기의 구체예는 상기 평균 조성식(1)에서 R^4가 나타내는 1가 탄화수소기의 구체예로서 나타낸 것과 동일하다. R^8은 모든 R^8 중 10 몰% 이상이 페닐기인 것을 조건으로 하여, 각각 독립적으로 메틸기 및 페닐기로부터 선택되는 기일 수 있다.

[0107] 상기 평균 조성식(2)로 표시되는 오가노하이드로겐폴리실록산과 평균 조성식(3)으로 표시되는 오가노하이드로겐폴리실록산은 각각 단독으로 사용할 수도, 병용할 수도 있다.

[0108] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물 중의 성분(C)의 오가노하이드로겐폴리실록산의 함유량은 경화성 실리콘 조성물을 경화시키는데 충분한 양이며, 성분(A)와 성분(B) 중의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성 관능기(예를 들어, 비닐기 등의 알케닐기)에 대하여, 성분(C)의 오가노하이드로겐폴리실록산 중의 규소 원자 결합 수소 원자의 양이, 경화성 실리콘 조성물 전체에 포함되는 규소 원자에 결합한 알케닐기에 대해 알케닐기 1개당 규소 원자 결합 수소 원자의 수(이하, 「SiH/Vi비」라고 한다)가 0.5~20.0개가 되는 양, 특히 1.0~10개의 범위가 되는 양일 수 있다.

[0109] [휘발성 성분의 제거]

[0110] 한편, 이들 오가노하이드로겐폴리실록산은 어떠한 구조의 것이라도, 대기압하에, 특히 1기압(1013.25 hPa)하에서 100℃ 정도에서는 휘발하기 어려운 성분인 것이 바람직하다. 이는 후술하는 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 시트 또는 필름의 생산 공정에서, 보이드 등을 함유하지 않는 시트 또는 필름을 얻기 위해서는 감압하 50~150℃의 온도 범위에서 경화성 실리콘 조성물의 각 성분, 또한 그로부터 얻어지는 조성물을 용융 혼련하는 것이 필요하기 때문이며, 본 발명의 각 성분을 사용함으로써, 보이드 등을 포함하지 않는 시트 또는 필름을 제조할 수 있다. 각 성분이 감압하 소정 온도에 노출되는 것은 극히 단시간이지만, 이 혼련 조건하에서 유효 성분이 다량으로 휘발되면 설계대로의 특성의 조성물을 얻을 수 없다는 문제가 발생한다. 특히, 가교제인 오가노하이드로겐폴리실록산은 경화성 실리콘 조성물의 전체 질량에 대하여 첨가량이 적기 때문에 이들 성분의 휘발로 인해 조성물의 특성(경화 특성, 경화물의 물성 등)이 의도한 값에서 크게 바뀐다. 이 때문에, 성분(C)는 휘발되기 어려운 것을 사용할 필요가 있고, 구체적으로는 대기압하에서 100℃에 1시간 폭로한 후의 폭로 전에 대한 질량 감소율이 10 질량% 이하일 수 있으며, 용도에 따라서는 바람직하다.

[0111] [성분(D)]

[0112] 성분(D)는 본 발명에 관한 경화성 실리콘 조성물의 특징적인 구성 중 하나이며, 유리 전이점(Tg)이 110~200℃의 범위에 있는 열가소성 수지 중에 하이드로실릴화 반응 촉매가 포함된 구조를 갖는 하이드로실릴화 반응 촉매 함유 미립자이다. 이러한 성분(D)는 (D-1) 하이드로실릴화 반응 촉매가 상기 열가소성 수지 중에 용해 또는 분산되어 있는 미립자 혹은 (D-2) 열가소성 수지의 외피 속에 하이드로실릴화 반응 촉매가 핵으로서 함유되어 있는 구조의 마이크로캡슐 미립자의 어느 구조일 수도 있다. 이와 같은 성분(D)는 하이드로실릴화 반응 촉매가 특정 유리 전이점을 갖는 열가소성 수지 중에 봉입 내지 담지된 구조를 갖기 때문에, 당해 유리 전이점 미만의 온도에서 가열해도, 하이드로실릴화 반응 촉매가 불활성인 상태를 유지하여 경화 반응이 억제되기 때문에, 조성물을 당해 온도 미만에서 시트상 등으로 성형해도 안정적으로 보존할 수 있다. 한편, 당해 유리 전이점를 초과하는 온도에서 가열함으로써, 신속하게 성분(D) 중의 열가소성 수지가 융해하여 하이드로실릴화 반응 촉매가 활성화되어, 경화 생성물을 형성할 수 있다.

[0113] 성분(D) 중의 백금계 촉매, 로듐계 촉매, 팔라듐계 촉매, 또한 철, 루테늄, 철/코발트 등의 비백금계 금속 촉매가 예시되지만, 본 조성물의 경화를 현저하게 촉진할 수 있기 때문에 백금계 촉매가 특히 예시된다. 이 백금계 촉매는 공지의 것으로부터 적절히 선택할 수 있으나, 백금(0가)-알케닐실록산 착체가 대표적이며, 알케닐실록산의 구조는 한정하는 것은 아니나 그 착체의 안정성이 양호하기 때문에 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산

인 것이 예시된다.

[0114] 성분(D)를 구성하는 열가소성 수지는 상기 촉매를 반응계로부터 격리하는 벽재로서 기능하는 성분이며, 그의 유리 전이점(Tg)이 110℃~200℃인 범위가 예시되고, 120~200℃, 130~200℃의 범위일 수 있다. 여기서, 열가소성 수지의 유리 전이점은 DSC(differential scanning calorimeter)에 의해 측정할 수 있다. 이러한 열가소성 수지는 에폭시 수지, 아크릴 수지 및 폴리카보네이트 수지로부터 선택될 수 있으며, 특히 상기 Tg를 갖는 아크릴 수지 또는 폴리카보네이트 수지를 예시할 수 있다. 아울러, 당해 열가소성 수지 및 성분(D)인 미립자는 그 연화점이 상기 범위에 있는 것이어도, 거의 동일한 거동을 나타내는 것이다.

[0115] 본 발명에서, 성분(D)를 구성하는 열가소성 수지의 Tg가 상기 하한 미만이면, 본 조성물을 균일 혼합 내지 가열 성형하는 공정에서, 벽재인 열가소성 수지가 용해하여 하이드로실릴화 반응 촉매가 용출되어, 조성물 전체의 보존 안정성이 손상되는 경우가 있다. 한편, 열가소성 수지의 Tg가 상기 상한을 초과하면, 반응 활성에 200℃를 초과하는 고온이 필요하게 되기 때문에, 기재가 열화되거나 열프로세스상 바람직하지 않은 경우가 있다.

[0116] 성분(D)인 미립자의 평균 입자 지름은 0.1~500 μm의 범위 내일 수 있으며, 0.3~100 μm의 범위 내일 수 있다. 이는, 평균 입자 지름이 상기 범위의 하한 미만인 미립자를 조제하는 것이 곤란하기 때문이며, 한편 상기 범위의 상한을 초과하면, 경화성 실리콘 레진 조성물 중에의 분산성이 저하되기 때문이다.

[0117] 이러한 성분(D)를 조제하는 방법은 한정되지 않으며, 종래 공지의 계면 중합법이나 in-situ 중합법 등의 화학적 방법, 코아세르베이션법(coacervation)이나 액 중 건조법 등의 물리적·기계적 방법이 예시된다. 특히, 좁은 입경 분포의 마이크로캡슐 미립자가 비교적 용이하게 얻어지기 때문에, 액 중 건조법과 기상 건조법이 바람직하다. 이들 방법에 의해 얻어진 미립자는 그대로 사용할 수도 있지만, 이를 메탄올이나 저분자 실록산 등의 공지의 세정 용제에 의해 세정하여 그의 표면에 부착된 백금계 촉매를 제거하는 것이 저장 안정성이 우수한 경화성 실리콘 레진 조성물을 얻기 위해서는 바람직하다.

[0118] 본 조성물에 있어서, 백금계 촉매 함유 열가소성 수지 미립자의 함유량은 특별히 한정되지 않으나, 본 조성물에 대하여 미립자 중의 백금 금속이 질량 단위로 0.1~2,000 ppm이 되는 양, 1~1,000 ppm이 되는 양일 수 있다. 이는, 백금계 촉매 함유 열가소성 수지 미립자의 함유량이 상기 범위의 하한 미만이면, 충분히 경화하기 어려워지기 때문이며, 한편 상기 범위의 상한을 초과해도 경화는 현저하게 향상되지 않기 때문이다.

[0119] [성분(E)]

[0120] (E) 성분은 충전재 또는 안료이며, 본 발명에서는 백색 또는 유색의 충전재, 특히 백색 또는 유색의 무기 충전재를 포함하는 것이 바람직하고, 그의 일부로서 형광체 등의 파장 변환 성분을 포함할 수도 있으며, 도전성, 열전도성 등의 그 외 기능을 갖는 미립자를 포함할 수도 있다. 특히, 본 발명에 관한 조성물은 핫멜트성에 더하여 열경화성이기 때문에, 자외선 등의 고에너지선을 차폐 내지 반사하는 백색 내지 유색의 충전제 또는 안료를 사용해도 경화 반응성을 저해하지 않는다는 이점이 있다.

[0121] 성분(E)인 충전재 또는 안료의 기능은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 얻어지는 경화 생성물을 백색 또는 착색하는 것이 가능한 외에, 그 기계적 강도나 경도를 향상시키는 것도 기대할 수 있으며, 파장 변환 등의 광학적 기능, 열전도성이나 전기 전도성 등의 그 외 기능을 부여하는 것일 수 있다. 이들 성분(E)로서는, 백색 안료, 흑색 안료, 형광체, 금속 분말이나 그 외 기능성 필러가 예시되며, 특히 백색 또는 착색한 경화 생성물을 부여하는 성분인 것이 바람직하다. 아울러, 성분(E)인 충전재 또는 안료의 형상은 특별히 제한되는 것은 아니며, 구상, 방추상, 편평상, 침상, 부정형 등일 수 있다.

[0122] 백색 안료는 경화물에 백색도를 부여하여, 광반사성을 향상시키는 성분이며, 당해 성분의 배합에 의해 본 조성물을 경화시켜 이루어진 경화물을 발광/광학 디바이스용 광반사재로서 이용할 수 있다. 이 백색 안료로서는, 산화티타늄, 산화알루미늄, 산화아연, 산화지르코늄, 산화마그네슘 등의 금속 산화물; 글라스 벌룬, 글라스 비드 등의 중공 필러; 그 외, 황산 바륨, 황산 아연, 티탄산 바륨, 질화알루미늄, 보론 나이트라이드, 산화안티몬이 예시된다. 광반사율과 은폐성이 높기 때문에, 산화티타늄이 바람직하게 예시된다. 또한, UV 영역의 광반사율이 높기 때문에, 산화알루미늄, 산화아연, 티탄산 바륨이 바람직하게 예시된다. 이 백색 안료의 평균 입경이나 형상은 한정되지 않으나, 평균 입경은 0.05~10.0 μm의 범위 내, 혹은 0.1~5.0 μm의 범위 내인 것이 바람직하게 예시된다. 또한, 이 백색 안료를 실란 커플링제, 실리카, 산화알루미늄 등으로 표면 처리할 수도 있다.

[0123] 흑색 안료는 경화물에 흑색도를 부여하여, 경화물에 광차폐성을 부여할 수 있는 성분이지만, 카본 블랙이나 그래핀으로 대표되는 도전성 등의 그 외 기능을 함께 가질 수도 있는 것은 물론이다. 이 흑색 안료에는 보다 구체적으로는, 카본 블랙, 흑연, 활성탄, 그래핀 등의 탄소계 흑색 안료; 산화철, 마그네타이트, 크롬철 산화물,

크롬철 니켈 산화물, 크롬산 구리, 크롬철광, 망간 페라이트, 니켈 망간 철 산화물, <철, 코발트, 구리로부터 선택되는 1종류 이상의 금속>을 포함하는 복합 금속 산화물 등의 무기 흑색 안료; 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 페릴렌 블랙 등의 유기 흑색 안료가 예시된다.

[0124] 형광체는 경화물을 파장 변환 재료에 사용하는 경우에, 광원(광반도체 소자)으로부터의 발광 파장을 변환하기 위해 배합되는 성분이다. 이 형광체로서는 특별히 제한은 없으며, 발광 다이오드(LED)에 널리 이용되고 있는 산화물계 형광체, 산질화물계 형광체, 질화물계 형광체, 황화물계 형광체, 산황화물계 형광체 등으로 이루어지는 황색, 적색, 녹색 및 청색 발광 형광체가 예시된다.

[0125] 본 조성물은 상기 이외의 무기 충전제를 포함하고 있을 수도 있으며, 예를 들어 경화물의 기계적 강도를 개선하기 위해 실리카 등으로 대표되는 보강성 필러, 열전도성 필러, 도전성 필러 등을 들 수 있다. 또한, 성분 (E)는 본 조성물 중에 안정적으로 배합하는 목적 등으로, 실란, 실라잔 등의 저분자량 유기 규소 화합물, 유기 규소 폴리머 또는 올리고머, 그 외 공지의 표면 처리제로부터 선택되는 1종류 이상에 의해 표면 처리가 이루어져 있을 수도 있다. 표면 처리제의 사용량은 특별히 제한되지 않으나, 성분(E) 전체 질량에 대하여 0.1~2.0 질량%의 범위가 일반적이다. 또한, 성분(E)는 그 외 성분(A)~(D)와 사전에 컴파운드함으로써, 마스터 배치화한 상태로 배합할 수도 있다.

[0126] 성분(E)의 함유량은 (A)~(D) 성분의 총합(100 질량부)에 대하여 0.1~100 질량부의 범위 내, 0.5~90 질량부의 범위 내, 0.5~80 질량부의 범위 내 혹은 1.0~50 질량부의 범위 내일 수 있다. 상기 범위 이하의 첨가량이면 착색 효과가 충분히 나오지 않는다는 문제가 발생하고, 상기 범위 이상이면 얻어지는 핫멜트성 조성물의 용융 점도가 너무 높다는 문제가 발생하는 동시에, 후술하는 방법에 의해 생산했을 때, 전체를 균일하게 혼련하기 어려워지거나 제조 장치의 마모가 발생하기 쉬워지고, 얻어지는 조성물에 색 빠짐이 발생하거나 목표로 한 색감을 낼 수 없는 경우가 있다.

[0127] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 상기 성분(A)~(E)에 더하여, 실용상 및 보존 안정성을 더욱 향상시키는 견지에서, 경화 지연제(F)를 함유할 수도 있다.

[0128] 경화 지연제의 구조는 특별히 한정되지 않으나, 그의 비점이 대기압하에서 200℃ 이상인 것이 바람직하다. 이는, 후술하는 경화성 실리콘 조성물 시트의 생산 공정에서 감압하에서 원료를 용융 혼련할 때, 비점이 낮은 화합물을 지연 경화제로서 사용하면, 본 발명의 조성물의 생산 공정 중에 경화 지연제의 일부 또는 전부가 휘발하여, 경화성 실리콘 조성물에 대한 목표로 한 경화 지연 효과가 얻어지지 않을 우려가 있기 때문이다.

[0129] 본 발명의 경화 지연제는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 2-메틸-3-부틴-2-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 2-페닐-3-부틴-2-올, 1-에티닐-1-사이클로헥산올 등의 알킨 알코올; 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인 등의 엔인 화합물; 테트라메틸 테트라비닐사이클로테트라실록산, 테트라메틸 테트라헥세닐사이클로테트라실록산 등의 알케닐기 함유 저분자량 실록산; 메틸-트리스(1,1-디메틸프로피닐옥시)실란, 비닐-트리스(1,1-디메틸프로피닐옥시)실란 등의 알키닐옥시실란이 예시된다. 이들 중, 대기압하에서 비점이 200℃ 이상인 화합물(예를 들어, 비닐-트리스(1,1-디메틸프로피닐옥시)실란 등)을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 경화성 실리콘 조성물 중의 경화 지연제의 함유량은 특별히 한정되지 않으나, 조성물에 대하여, 질량 단위로 1~10000 ppm의 범위 내일 수 있다.

[0130] [접착 부여제]

[0131] 또한, 본 발명의 조성물에는, 본 발명의 목적을 해치지 않는 한, 그 외 임의의 성분으로서 공지의 접착성 부여제를 함유할 수도 있다. 접착 부여제는 본 조성물을 경화시켜 이루어진 경화 생성물의 기재에 대한 접착성을 개선하는 성분인 한 특별히 제한되지 않으나, 일 예로서 본건 출원인이 국제 특허출원(PCT/JP2020/12027)에서 적합하게 예시하고 있는 성분인 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 등의 실란 화합물; 오가노실록산 올리고머; 알킬 실리케이트; 일본 공고특허공보 제(소)52-8854호나 일본 공개특허공보 제(평)10-195085호에 개시된 아미노기 함유 오가노알콕시실란과 에폭시기 함유 오가노알콕시실란의 반응 혼합물; 1분자 중에 규소 원자 결합 알콕시기 또는 규소 원자 결합 알케닐기를 갖는 카바실라트란(carbasilatrane) 유도체; 알콕시실릴기 함유 유기기를 갖는 실라트란 유도체; 1,6-비스(트리메톡시실릴)헥산 등의 디실라알칸 화합물 등을 적합하게 이용할 수 있으며, 이들로부터 선택되는 2종류 이상의 성분을 조합하여 사용할 수도 있다. 이 접착성 부여제의 함유량은 한정되지 않으나, 본 조성물의 합계 100 질량부에 대하여 0.01~10 질량부의 범위 내에서 사용하는 것을 예시할 수 있다.

[0132] [그 외 첨가제]

[0133] 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물에는, 상술한 성분에 더하여, 실리콘 조성물에 사용할 수도 있는 첨가제로서 당분야에서 공지의 재료를 첨가할 수도 있다. 예를 들어, 본 조성물에는, 그 외 임의의 성분으로서 산화철(벵갈라), 산화세륨, 세륨디메틸실라놀레이트, 지방산 세륨염, 수산화세륨, 지르코늄 화합물 등의 내열제; 그 외, 염료, 백색 이외의 안료, 난연성 부여제 등을 함유할 수도 있다.

[0134] [시트 또는 필름]

[0135] 본 조성물은 시트 또는 필름상으로 성형하여 사용할 수도 있다. 예를 들어, 평균 두께가 10~1000 μm인 본 발명의 경화성 실리콘 조성물로 이루어진 시트 또는 필름은 핫멜트성을 가지며, 또한 고온하에서 가열 경화성을 갖기 때문에, 취급 작업성 및 용융 특성이 우수하며, 특히 컴프레션 성형 등에 사용하기에 유리하다. 이 경우, 성분(F)를 포함하여, 성분(A)~(F) 모두를 함유하는 조성물을 시트 또는 필름상으로 성형할 수 있다.

[0136] 이와 같은 시트 또는 필름상의 조성물은 전체 성분을 일축 또는 이축의 연속 혼련기를 사용하여 균일한 혼합물로 한 후, 그 혼합물을 쌍롤(twin roll) 등에 통과시켜 소정 두께의 시트 또는 필름으로 성형할 수 있다. 또한, 후술하는 입상의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 일단 얻고 나서, 필요한 경우에는 성분(F)를 첨가한 후, 이들을 혼련기로 혼련하여 균일하게 하고 나서 쌍롤 등의 성형기를 통과시켜, 소망 두께로 조절된 시트 또는 필름을 제조할 수도 있다.

[0137] 특히, 본 조성물은 성분(D)를 하이드로실릴화 반응 촉매로서 이용하고 있기 때문에, 시트 또는 필름상의 성형에 있어서, 조성물 전체를 50℃~그 성분(D)를 구성하는 열가소성 수지의 유리 전이점(Tg)까지의 온도 범위 내에서 용융 혼련해도, 촉매가 불활성인 상태를 유지하기 때문에, 경화 반응이 실질적으로 진행되지 않는다는 이점을 갖는다. 이 때문에, 성형 시에 어느 정도의 온도에서 용융 혼련해도, 보존 안정성이 우수한 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름을 얻을 수 있는 이점이 있다.

[0138] 상기 시트 또는 필름상의 조성물은 오가노폴리실록산 수지 미립자를 원료로 하여 제조할 수도 있고(방법 A), 실온에서 고체상인 오가노폴리실록산 수지, 및 임의로 쇄상의 디오가노폴리실록산을 유기 용제 중에 분산시키고, 유기 용제를 제거한 후의 핫멜트성의 고형분을 원료로 하여 제조(핫멜트 벌크법)할 수도 있다(방법 B).

[0139] 구체적으로는, 전자(방법 A)는 이하의 공정:

[0140] 공정 1: 오가노폴리실록산 수지 미립자, 경화제 및 임의 선택에 의해 경우에 따라서는 기능성 필러를 혼합하는 공정;

[0141] 공정 2: 공정 1에서 얻은 혼합물을 120℃ 이하의 온도에서 가열 용융하면서 혼련하는 공정;

[0142] 공정 3: 공정 2에서 얻은 가열 용융하고 혼련한 후의 혼합물을 각각이 적어도 1의 박리면을 구비한 2매의 필름 사이에 적층하여 적층체를 형성하는 공정;

[0143] 공정 4: 공정 3에서 얻은 적층체 중의 혼합물을 롤 사이에서 연신하여, 특정 막 두께를 갖는 경화성 핫멜트 실리콘 시트를 성형하는 공정

[0144] 을 포함하는 제조 방법이다.

[0145] 한편, 후자(방법 B)는 이하의 공정:

[0146] 공정 1: 유기 용제 중에 실온에서 고체상인 오가노폴리실록산 수지, 및 임의로 쇄상의 디오가노폴리실록산을 분산 내지 용해시킨 용액으로부터, 150℃ 이상의 온도에서 유기 용제의 제거를 수행하여, 핫멜트성의 고형분을 얻는 공정;

[0147] 공정 2: 공정 1에서 얻은 핫멜트성의 고형분에 모든 경화제를 가한 후, 그 혼합물을 120℃ 이하의 온도에서 가열 용융하면서 혼련하는 공정;

[0148] 공정 3: 공정 2에서 얻은 가열 용융 후의 혼합물을 각각이 적어도 1의 박리면을 구비한 2매의 필름 사이에 적층하여 적층체를 형성하는 공정;

[0149] 공정 4: 공정 3에서 얻은 적층체 중의 혼합물을 롤 사이에서 연신하여, 특정 막 두께를 갖는 경화성 핫멜트 실리콘 시트를 성형하는 공정

[0150] 을 포함하는 제조방법이다.

[0151] 아울러, 어느 제조 방법(방법 A 또는 방법 B)에서도, 공정 2의 혼련 스텝은 120℃ 이하의 온도에서 실시함으로

써, (D) 성분이 연화하여 경화 촉매가 활성화되는 것을 막을 수 있어, 안정적으로 조성물을 생산할 수 있다. 또한, 공정 3 및 공정 4는 연속적이면서도 일체화된 공정일 수 있으며, 예를 들어 공정 2에서 얻은 가열 용융 후의 혼합물은 롤 사이의 바로 밑에서, 적어도 1의 박리면을 구비한 필름 사이에 토출 내지 도포됨으로써 적층되고, 그과 동시에 롤 사이의 간극 조정에 의해 특정 막 두께로 연신 성형될 수도 있다. 이와 같이, 공정 3 및 공정 4가 실질적으로 통합된 공정을 갖는 제조 방법도 상기 제조 방법의 범위 내에 포함된다.

[0152] 즉, 공정 3 및 공정 4는 공정 2에서 얻은 혼합물을 2매의 박리 필름의 사이에 토출 내지 도포하여 2매의 박리 필름 사이, 예를 들어 2매의 장척(long-sized)의 박리 필름 사이에 상기 혼합물을 끼워넣는 공정과, 이로써 얻어지는 2매의 박리 필름 및 이들 사이에 개장(介裝)된 상기 혼합물로 이루어진 적층체를 계속해서 롤 사이에 통과시켜 박리 필름 사이의 혼합물을 연신 성형하고, 소정의 막 두께로 조절하여, 목적으로 하는 적층체를 얻는 공정을 연속하여 일체적으로 수행할 수도 있다. 이러한 공정 3과 공정 4를 일체적으로 수행하는 방법도 상술한 제조방법에 포함된다.

[0153] 또한, 상기 방법 A 또는 방법 B에서의 공정 3에서, 가열 용융 후의 혼합물을 필름 사이에 적층하는 공정은 특별히 제한되지 않으며, (i) 박리면을 구비한 제1 박리 필름 위에 공정 2로부터의 가열 용융 후의 혼합물을 토출 내지 도포한 후, 상기 혼합물의 제1 박리 필름과 접하는 면과는 반대측의 면에 대하여 제2 박리 필름을 접촉시켜 제1 박리 필름과 제2 박리 필름 사이에 가열 용융 후의 혼합물을 개장하는, 즉 끼워넣는 공정일 수도 있으며, 혹은 (ii) 박리면을 구비한 제1 박리 필름 및 제2 박리 필름 사이에 공정 2로부터의 가열 용융 후의 혼합물을 토출 내지 도포함으로써, 양박리 필름 사이에 가열 용융 후의 혼합물을 개장하는 공정일 수도 있다. (ii)는 제1 및 제2 박리 필름을 적절한 수단, 예를 들어 2롤 등에 의해 접근시키고, 2개의 박리 필름이 접근한 개소에 공정 2로부터의 혼합물을 토출 내지 도공하여, 혼합물을 동시 내지 거의 동시에 2매의 박리 필름 사이의 간극에 끼워넣는 방법을 예시할 수 있다. 상기 공정 3 및 4는 연속적인 공정일 수 있다.

[0154] 아울러, 이들 제조 방법에 대해서는, 본 출원인들은 일본에의 특허출원 2019-167832, 일본에의 특허출원 2019-167833, 및 이들의 우선권 주장 출원(국제 특허 출원 포함)에서 경화성 실리콘 시트의 제조방법 및 이에 사용하는 제조장치 등의 프로세스 전체를 제안하고 있으며, 본 발명에서도, 경화성 핫멜트 실리콘 조성물의 시트화 또는 필름화에 있어서, 당해 방법 및 제조장치를 적용할 수 있다.

[0155] [경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 포함하는 적층체 및 필름 접착제/봉지제로서의 그의 사용]

[0156] 본 경화성 핫멜트 실리콘 조성물은 시트 또는 필름상으로 하여 사용할 수 있으며, 특히 박리층을 구비하는 2매의 필름상 기재 사이에, 상기 경화성 핫멜트 실리콘 조성물로 이루어진 시트상 재료가 개장된 구조를 갖는 적층체로서 사용 가능하다. 이 박리층을 구비한 필름상 기재(일반적으로 박리 필름이라고 한다)는 경화성 핫멜트 실리콘 조성물로 이루어진 시트상 재료를 접착제 혹은 봉지제 등으로서 사용할 때, 시트상 재료로부터 박리할 수 있다. 이하에서는, 이 적층체를 박리성 적층체라고도 한다.

[0157] 상술한 박리성 적층체의 제조방법은 특별히 제한되지 않으나, 일 예로서 이하의 공정:

[0158] 공정 1: 상기 경화성 핫멜트 실리콘 조성물의 구성성분을 혼합하는 공정,

[0159] 공정 2: 공정 1에서 얻은 혼합물을 가열 용융하면서 혼련하는 공정,

[0160] 공정 3: 공정 2에서 얻은 가열 용융 후의 혼합물을 적어도 1의 박리면을 구비한 2개의 박리 필름 사이에, 상기 혼합물이 박리면과 접하도록 적층하여 적층체를 형성하는 공정,

[0161] 공정 4: 공정 3에서 얻은 적층체를 롤 사이에서 가압하고, 2개의 박리 필름의 사이에 개장된 상기 혼합물을 압연하여, 특정 막 두께를 갖는 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트 또는 필름을 형성하는 공정

[0162] 을 포함하는 방법을 들 수 있다. 또한, 임의 선택에 따라 공정 4에서, 냉각 또는 온도 조절 기능을 갖는 롤을 사용할 수도 있다. 또한, 공정 4 후에, 얻어진 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트 또는 필름을 포함하는 적층체를 재단하는 공정을 더할 수도 있다.

[0163] 아울러 이 박리 필름의 두께는 특별히 제한이 없으며, 따라서, 일반적으로 필름이라고 불리는 것에 더하여 시트라고 불리는 것도 포함된다. 그러나, 본 명세서에서는 그의 두께에 관계없이 박리 필름이라고 한다.

[0164] 상기 공정 1의 혼합 공정의 온도는 특별히 한정되지 않으나, 각 성분이 충분히 혼합되도록, 필요에 따라 가열할 수도 있으며, 가열 온도는 예를 들어 50℃ 이상일 수 있다.

[0165] 본 발명의 박리성 적층체로부터 박리 필름을 박리함으로써, 경화성 핫멜트 실리콘 조성물로 이루어진 시트 또는

필름이 얻어진다. 따라서, 본 발명은 그러한 시트 또는 필름도 제공한다. 본 발명의 시트 또는 필름은 그의 두께가 10~1000 μm일 수 있으며, 시트 또는 필름이 평탄할 수 있다. 평탄이란, 얻어진 시트 또는 필름의 두께가 ±100 μm 이하의 범위 내, 바람직하게는 ±50 μm 이하의 범위 내, 더욱 바람직하게는 ±30 μm 이하의 범위 내인 것을 의미한다.

[0166] 박리성 적층체를 구성하는 박리 필름의 기재의 재료의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 폴리에스테르 필름, 폴리올레핀 필름, 폴리카보네이트 필름 또는 아크릴 필름 등을 적절히 사용할 수 있다. 시트상 기재는 비다공성일 수 있다. 박리 필름은 그러한 재료로 이루어진 필름의 편면 또는 양면에 박리성을 부여하는 처리를 함으로써 형성되는 박리층을 갖는 필름이며, 그러한 처리는 당분야에서 공지이다.

[0167] 박리 필름 표면에 부여된 박리성을 갖는 층을 박리층이라고 하는데, 박리층은 경화성 실리콘 조성물로 이루어진 시트 또는 필름을 필름상 기재로부터 용이하게 박리할 수 있도록 하기 위한 구성이며, 박리 라이너, 세퍼레이터, 이형층 혹은 박리 코팅층으로 불리는 경우도 있다. 적합하게는, 박리층은 실리콘계 박리제, 불소계 박리제, 알키드계 박리제, 또는 플루오로실리콘계 박리제 등의 박리 코팅능을 갖는 박리층으로서 형성할 수 있다. 혹은 필름상 기재 표면에 물리적으로 미세한 요철을 형성시켜 경화성 실리콘 조성물과의 밀착력을 저하시킬 수도 있으며, 또는 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 또는 그의 경화물로 이루어진 층과 부착하기 어려운 재료로 이루어진 기재일 수도 있다. 특히 본 발명의 적층체에서는, 박리층으로서 플루오로실리콘계 박리제를 경화시켜 이루어진 박리층의 사용이 바람직하다.

[0168] 상기 적층체는 예를 들어 적층체를 구성하는 2매의 박리 필름의 한쪽을 박리한 후, 박리 필름과 접하지 않은 경화성 실리콘 조성물로 이루어진 미경화의 시트 또는 필름상 부재를 피착체에 적용한 후, 당해 미경화 상태의 시트 또는 필름상 부재를 또 하나의 필름상 기재, 즉 박리 필름으로부터 박리하도록 하여 사용할 수 있다.

[0169] 본 경화성 실리콘 조성물은 실온에서 시트상 또는 필름상의 형태로 취급할 수 있으며, 25℃에서 비유동성의 고체이다. 여기서, 비유동성이란, 외력이 없는 상태에서 변형 및/또는 유동하지 않는 것을 의미하며, 적합하게는 본 경화 실리콘 조성물은 펠렛 또는 타블렛 등으로 성형한 경우에, 25℃ 및 외력이 없는 상태에서 변형 및/또는 유동하지 않는 것이다. 이러한 비유동성은, 예를 들어 25℃의 핫 플레이트 위에 성형한 본 조성물을 놓고, 조성물에 대하여 외력이 없는 상태 또는 일정하게 가중시켜도, 실질적으로 조성물이 변형 및/또는 유동하지 않는 것에 의해 평가 가능하다. 25℃에서 비유동성이면, 당해 온도에서의 조성물의 형상 유지성이 양호하고, 그 표면 점착성이 낮기 때문에, 조성물이 미경화 상태이더라도 용이하게 취급할 수 있다.

[0170] 또한, 본 조성물의 연화점은 100℃ 이하인 것이 바람직하다. 이러한 연화점은 핫 플레이트 위에서 높이 22 ㎜의 조성물을 100그램중(gram weight)의 하중으로 위에서 10초간 계속해서 누르고, 하중을 없앤 후, 조성물의 변형량을 측정했을 때, 높이 방향의 변형량이 1 ㎜ 이상이 되는 온도를 의미한다.

[0171] [가열 용융 시의 점도 및 유동성]

[0172] 본 조성물은 고온·고압하에서(즉 예를 들어 상술한 적층체의 제조 공정에서) 온도의 상승과 함께 급격하게 점도가 저하되는 경향이 있으며, 조성물을 취급하기 위한 유용한 용융 점도의 값으로서는, 실제로 본 조성물을 사용할 때의 조건과 동일한 고온·고압하에서 측정한 값을 사용할 수 있다. 따라서, 본 조성물의 용융 점도는 레오미터 등의 회전 점도계로 측정하는 것보다 고화식 플로 테스터(시마즈세이사쿠쇼(SHIMADZU CORPORATION) 제품)를 이용하여 고압하 측정할 수 있다. 구체적으로는 본 조성물은 고화식 플로 테스터를 사용해 측정하여 150℃의 용융 점도가 200 Pa·s 이하, 150 Pa·s 이하일 수 있다. 이는, 본 조성물을 핫멜트 후(즉 가열하여 용융한 후), 25℃로 냉각한 후의 기재에 대한 본 조성물의 밀착성이 양호하기 때문이다.

[0173] [경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트]

[0174] 본 발명의 제조방법에 의해 얻어지는 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트는 상술한 성분(A)~(E) 및 경우에 따라서는 성분(F)를 포함하는 경화성 실리콘 조성물이며, 또한 핫멜트성을 갖는다. 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트는 가열 용융성을 갖는 점착재, 봉지제 및/또는 접착제 등으로서 사용할 수 있다. 특히, 당해 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트는 성형성, 갭필(gap-fill)성 및 점착력이 우수하여, 다이 어태치 필름이나 필름 접착제로서 사용할 수 있다. 또한, 컴프레션 성형용 또는 프레스 성형용 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트로서도 적합하게 사용할 수 있다.

[0175] 구체적으로는, 본 발명의 제조방법에 의해 얻어진 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트를 박리 필름으로부터 벗긴 후, 반도체 등의 소망 부위에 배치하고, 요철이나 간극에 대한 갭필성을 살린 필름 접착층을 피착체 위 및 피착체 사이에 형성하여, 피착체간의 가고정, 배치 및 붙임을 수행하고, 또한 당해 경화성 핫멜트 실리콘 조성물층

을 120℃ 이상, 150℃ 이상으로 가열하여 경화시켜, 피착체 사이에 당해 경화성 실리콘 시트의 경화물을 형성함으로써 피착체를 접착시킬 수 있다. 아울러, 박리 필름은 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트를 가열하여 경화물을 형성시키고 나서 박리할 수도 있으며, 당해 경화성 실리콘 조성물 시트의 용도 및 사용 방법에 따라 박리 필름을 경화성 실리콘 조성물 또는 그로부터 얻어지는 경화물로부터 박리하는 타이밍을 선택할 수 있다.

[0176] 본 발명에 관한 경화성 실리콘 조성물 및 그의 시트/필름은 보존 안정성에 더하여, 고온하에서 유동성이 우수하면서 저점도가 되는 핫멜트성을 갖기 때문에, 최종 경화 전에 당해 시트를 가열함으로써, 유연화 내지 유동화하여, 예를 들어 피착체의 피착면에 미세한 요철이나 간극이 있더라도 틈 없이 그 요철이나 간극을 충전하여 피착체와의 접착면을 형성할 수 있다.

[0177] [경화물의 형성 방법]

[0178] 본 경화성 핫멜트 실리콘 조성물은 적어도 다음 공정 (I)~(III)를 포함하는 방법에 의해 경화시킬 수 있다.

[0179] (I) 본 조성물을 120℃ 이상으로 가열하여, 용융하는 공정;

[0180] (II) 상기 공정(I)에서 얻어진 용융한 경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 금형에 주입하는 공정, 또는 형 체결에 의해 금형에 상기 공정(I)에서 얻어진 용융한 경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 골고루 퍼지게 하는 공정; 및

[0181] (III) 상기 공정(II)에서 금형에 주입한 경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 경화시키는 공정.

[0182] 상기 공정에서, 트랜스퍼 성형기, 컴프레션 성형기, 인젝션 성형기, 보조 램식 성형기, 슬라이드식 성형기, 이중 램식 성형기 또는 저압 봉입용 성형기 등을 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 조성물은 트랜스퍼 성형 및 컴프레션 성형에 의해 경화물을 얻는 목적으로 적합하게 이용할 수 있다.

[0183] 마지막으로, 공정(III)에서, 공정(II)에서 금형에 주입(적용)한 경화성 실리콘 조성물을 경화시킨다. 당해 공정은 후술하는 바와 같이, 저온에서 수행할 수 있고 또한 바람직하다.

[0184] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 본 발명의 조성물(또는 그의 반경화물)을 120℃ 이상의 온도에 폭로함으로써, (D) 성분인 하이드로실릴화 촉매를 활성화시켜, 조성물에서의 하이드로실릴화 반응이 진행됨으로써 경화물을 형성할 수 있다. 또한, (D) 성분의 성질상, 한 번 그 연화 온도 이상으로 폭로되어 촉매가 활성화되면, 100℃ 정도의 저온에서 경화물을 얻는 것도 가능하다.

[0185] [조성물의 용도]

[0186] 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물은 핫멜트성을 가지며, 용융(핫멜트) 시의 취급 작업성 및 경화성이 우수하며, 또한 본 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 고온하에서의 내착색성이 우수하기 때문에, 발광/광학 디바이스용 봉지재, 광반사재 등의 반도체용 부재 및 당해 경화물을 갖는 광반도체에 유용하게 사용된다. 또한, 당해 경화물은 기계적 특성이 우수하기 때문에, 반도체용 봉지제; SiC, GaN 등의 파워 반도체용 봉지제; 전기·전자용 접착제, 포팅제(potting agent), 보호제, 코팅제로서 적합하다. 또한, 시트 형상으로 한 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물은 프레스 성형, 컴프레션 성형 혹은 진공 라미네이터 등을 사용하여 대면적 기판의 봉지나 접착하기 위한 재료로서 적합하다. 특히, 성형 시에 오버 몰드 성형법을 이용하는 반도체용 봉지제로서 사용하는 것이 적합하다. 또한, 본 조성물을 시트상으로 한 것은 경화성의 필름 접착제나 선팽창 계수가 상이한 2종류의 기재 사이의 응력의 완충층으로서 사용할 수 있다.

[0187] 또한, 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물, 특히 시트상인 경화성 핫멜트 실리콘 조성물은 반도체 기판(웨이퍼를 포함함)의 대면적 봉지에 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 시트상으로 성형하여 이루어진 시트는 다이 어태치 필름, 플렉시블 디바이스의 봉지, 두개의 상이한 기재를 접착하는 응력 완화층 등에 사용할 수 있다. 즉, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 편면 봉지를 목적으로 하는 봉지제일 수도 있고, 두개의 기재간의 접착을 수반하는 양면 봉지를 목적으로 하는 봉지제일 수도 있고, 또한 이들 용도에 적합한 바람직한 특성을 구비한다.

[0188] [조성물의 고온에서의 점도 특성(요변성)]

[0189] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 핫멜트성을 가지며, 100℃ 이상의 온도에서는 유동성을 가져, 점도를 측정하는 것이 가능하다. 또한, 그 점도는 측정 시에 가해지는 쉬어(전단력)에 강하게 의존하며, 낮은 쉬어에서는 점도는 높고, 높은 쉬어에서는 점도는 낮아진다는 요변성을 갖는다. 구체적으로는 레오미터에 의해 측정되는 100℃와 150℃에서, 쉬어 레이트(shear rate) $1s^{-1}$에서의 점도는 각각 5000 Pas 이하와 1000 Pas 이하이며, 2.5 MPa의 압력으로 극한 쉬어 레이트로 생각되는 플로 테스터를 이용했을 때의 100℃와 150℃에서의 점도는 각각

500 Pas 이하와 200 Pas 이하가 된다. 이와 같은 점도 특성은 경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 기판에 대해 진공 라미네이터나 진공 저압 프레스 등으로 가압착한 후, 오븐 등에서 정치 경화시키는 공정에서 유리하다. 즉, 가압착 시에는 일정 온도 조건으로 순간적으로 압력을 가해 기재와 압착시키는데, 이 때는 압력이 가해지므로, 점도가 낮아져, 요철이 많은 기판 등에의 갭필성이 우수한 한편, 그 후 오븐 등에서 정치 경화시킬 때에는 압력은 걸리지 않기 때문에, 150℃ 이상의 온도에서 경화해도, 점도는 높으므로 경화가 시작되기까지 조성물의 액 떨어짐은 일어나지 않는다는 특성을 나타낸다.

[0190] [조성물의 경화 조건 및 적층 타이밍]

[0191] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 상술한 바와 같이, (D) 성분의 Tg보다 고온에 폭로함으로써 촉매가 활성화되어 신속한 경화가 가능한 상태가 된다. 따라서, (D) 성분의 Tg 이하에서 열압착 등에 의해 기재와 접착시킴으로써, 경화 반응을 일절 진행하지 않고, 기재와 일체화된 적층체의 전구체를 형성하는 것이 가능하다. 당해 적층체의 전구체를 (D) 성분의 Tg 이상의 온도에 폭로함으로써, 본 발명의 조성물을 신속하게 경화시킬 수 있다. 또한, 기재와 본 발명의 조성물을 열압착시킬 때의 온도를 (D) 성분의 Tg 이상에서 실시함으로써 열압착 시에 촉매를 활성화할 수 있으므로, 열압착과 동시에 조성물을 경화시키거나, 얻어진 적층체의 전구체를 보다 저온에서 경화시키는 것도 가능해진다. 이 때문에, 장치의 구조 및 접착 부분 등에 따라 유연하게 공정을 선택할 수 있으며, 또한 소망 조건으로 경화 반응을 수행할 수 있다.

[0192] 일 예로서, 진공 라미네이터, 진공 프레스 및 컴프레션 성형으로부터 선택되는 1 이상의 수단에 의해, 본 발명에 관한 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름의 적어도 한쪽 면을 기재(예를 들어, 전자 부품 또는 그의 전구체임)의 일부 또는 전부와 밀착시킴으로써, 기재 위에, 미경화이면서도 핫멜트성을 구비한 본 발명에 관한 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름을 구비한 적층체를 얻을 수 있다. 당해 적층체는 필요에 따라, 그 외 기재와 밀착한 상태에서 성분(D)를 구성하는 열가소성 수지의 유리 전이점(Tg) 이상으로 가열함으로써, 기재 위의 미세한 요철이나 간극에 본 발명에 관한 경화성 실리콘 조성물이 충전된 후에 경화 반응이 진행되어, 당해 조성물의 경화 생성물을 구비한 적층체가 형성된다.

[0193] 또한, 상기 수단에 의해 본 발명에 관한 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름의 적어도 한쪽 면을 기재의 일부 또는 전부와 밀착시키는 적층 공정을, 성분(D)를 구성하는 열가소성 수지의 유리 전이점(Tg) 이상으로 가열하는 공정과 동시 또는 병행하여 수행할 수도 있다. 또한, 본 발명에 관한 경화성 실리콘 조성물로 이루어진 경화 생성물을 2 이상의 기재의 접착층 내지 응력 완화층에 사용하는 경우에는, 당해 공정을 그 외 기재와 밀착한 상태에서 수행할 수도 있다.

[0194] [경화물의 광차폐성]

[0195] 상기 성분(E)의 선택에 따라, 본 발명의 경화 생성물은 광차폐성 또는 광반사성을 갖도록 설계 가능하며, 이들에 준거하는 광학 용도로 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명의 경화물은 JIS K 7105에 준거하여 측정된 광로길이 1 ㎜, 360 ㎚의 파장에서의 평행광 투과율이 50% 이하이고, 보다 바람직하게는 30% 이하이다.

[0196] [경화물의 경도]

[0197] 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 적합한 경도는 그의 용도에 따라 둘로 분류되며, 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트의 양면에서 피착체와 접착시키는 경우에는, JIS K 7215-1986 「플라스틱의 듀로미터 경도 시험 방법」에 규정된 타입 A 듀로미터 경도가 40 이상인 것이 바람직하다. 이는 경도가 상기 하한 이하이면, 경화물이 너무 부드러워 물러지는 경향이 있기 때문이다. 한편, 그의 용도가 기판의 봉지인 경우, 타입 A 듀로미터 경도가 60 이상인 것이 바람직하다. 이는, 경도가 상기 하한 이하이면, 경화물의 표면이 끈적임을 나타내 핸들링성이 저하되기 때문이다.

[0198] [경화물의 용도]

[0199] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 용도는 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 조성물은 핫멜트성을 가지며, 일정 온도를 트리거로 하여 우수한 경화성을 나타내고, 성형성, 기계적 물성이 우수하며, 또한 경화물은 표면 택이 적고, 비교적 단단한 것이다. 이 때문에, 본 조성물을 경화하여 이루어진 경화물은 반도체 장치용 부재로서 적합하게 이용할 수 있으며, 반도체 소자나 IC 칩 등의 봉지재, 도체 장치의 접착제·결합 부재로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0200] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물로 이루어진 부재를 구비한 반도체 장치는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 특히 본 발명의 조성물은 광차폐성 또는 광반사성을 갖는 경화물을 형성하기 때문에

광을 차단하거나 또는 반사시킬 필요가 있는 용도로 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들어, 발광/광학 디바이스인 발광 반도체 장치, 디스플레이용 광학 부재, 또는 내부가 보이지 않는 것이 바람직한 반도체 장치, 특히 이들 장치 등에 사용하는 봉지재 또는 접착 부재인 것이 바람직하다.

[0201] **실시예**

[0202] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물 및 그의 제조방법을 실시예와 비교예에 의해 이하에서 상세히 설명한다. 아울러, 이하의 기재에서, 평균 단위식 중의 Me, Vi, Ph는 각각 메틸기, 비닐기, 페닐기를 나타낸다. 또한, 각 실시예, 비교예의 경화성 실리콘 조성물에 대하여, 그의 연화점, 경화성 및 보존 안정성을 이하의 방법으로 측정했다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[0203] [연화점]

[0204] 경화성 실리콘 조성물을 φ14 ㎜×22 ㎜의 원주상의 펠렛으로 성형했다. 이 펠렛을 25℃~100℃로 설정한 핫 플레이트 위에 놓고, 100그램중의 하중으로 위에서 10초간 계속해서 누르고, 하중을 없앤 후, 당해 펠렛의 변형량을 측정했다. 높이 방향의 변형량이 1 ㎜ 이상이 된 온도를 연화점으로 했다.

[0205] [150℃에서의 용융 점도]

[0206] 경화성 실리콘 조성물의 150℃에서의 용융 점도는 고화식 플로 테스터 CFT-500EX(시마즈세이사쿠쇼 제품)에 의해, 2.5 MPa의 가압하, 출구 노즐 직경 1.0 ㎜의 노즐을 이용하여 측정했다.

[0207] [경화 특성]

[0208] 경화성 실리콘 조성물을 JIS K 6300-2:2001 「미가황 고무-물리 특성-제2부: 진동식 가황 시험기에 의한 가황 특성의 구하는 방법」에서 규정되는 방법에 따라, 큐어라스토미터(curelastometer, 등록 상표)(알파테크놀로지스사(Alpha Technologies Ltd.) 제품 PREMIERMDR)를 이용하여, 소정 온도에서 600초간 가황하여 경화 특성을 측정했다. 실시예 1~4 및 비교예 2~8은 160℃에서 측정을 수행하고, 실시예 5, 6 및 비교예 1은 120℃에서 측정을 수행했다. 또한, 비교예 2~4에 관해서는 파장 365 ㎚의 자외선을 조사량이 10 J/cm^2가 되도록 조사하고 나서 측정을 수행했다. 아울러, 측정은 경화성 핫멜트 실리콘 조성물의 덩어리를 약 5 g 계량하고, 두께가 50 ㎛인 PET 필름으로 끼운 후, 하측 다이스에 올려 놓고, 상측 다이스가 닫힌 시점을 측정 시작으로 했다. 아울러, 고무용 R형 다이스를 이용하여, 진폭 각도는 0.53°, 진동수는 100회/분, 토크 레인지를 최대 230 kgf·cm로 하여 측정했다. 측정 결과로서 토크값 1 dNm을 초과하기까지 필요로 하는 시간(TS-1)을 분 단위로 읽어냈다. 또한, 최대 토크의 90%에 이를 때까지의 시간(TC-90)을 분 단위로 읽어내 초기 경화가 거의 종료할 때까지의 시간의 기준으로 했다.

[0209] [보존 안정성]

[0210] 경화성 실리콘 조성물을 40℃의 오븐에서 1주간 에이징하고, 상기 방법으로 경화 특성을 측정하여, TS-1의 값을 읽어냈다.

[0211] [경화물의 표면 택]

[0212] 경화성 실리콘 조성물을 소정의 온도에서 10분간 가황하여 경화물을 제작했다. 실시예 1~4 및 비교예 2~8은 160℃에서, 실시예 5, 6 및 비교예 1은 120℃에서 경화했다. 또한, 비교예 2~4에 관해서는 파장 365 ㎚의 자외선을 조사량이 10 J/cm^2가 되도록 조사하고 나서 경화시켰다. 얻어진 경화물에 PET 필름을 눌러 달라붙음이 전혀 없었던 것을 「표면 택 없음」, 달라붙음이 있었던 것을 「표면 택 있음」으로 평가했다.

[0213] [경화물의 반사율]

[0214] 경화성 실리콘 조성물을 소정의 온도에서 10분간 가황하여 300 ㎛ 두께의 경화물을 제작했다. 실시예 1~4 및 비교예 2~8은 160℃에서, 실시예 5, 6 및 비교예 1은 120℃에서 경화했다. 또한, 비교예 2~4에 관해서는 파장 365 ㎚의 자외선을 조사량이 10 J/cm^2가 되도록 조사하고 나서 경화시켰다. 이 경화물의 반사율을 UV-VIS 분광광도계 UV3100PC(시마즈세이사쿠쇼 제품)를 사용하여 측정하고, 파장 450 ㎚에서의 반사율을 읽어냈다.

[0215] [경화물의 투과율]

[0216] 경화성 실리콘 조성물을 소정의 온도에서 10분간 가황하여 300 ㎛ 두께의 경화물을 제작했다. 실시예 1~4 및 비교예 2~8은 160℃에서, 실시예 5, 6 및 비교예 1은 120℃에서 경화했다. 또한, 비교예 2~4에 관해서는 파장

365 nm의 자외선을 조사량이 10 J/cm^2가 되도록 조사하고 나서 경화시켰다. 이 경화물의 투과율을 UV-VIS 분광 광도계 UV3100PC(시마즈세이사쿠쇼 제품)를 이용하여 측정하고, 파장 450 nm에서의 투과율을 읽어냈다.

[0217] 이하, 참고예 1~3에 나타내는 방법으로, 오가노폴리실록산 수지와 직쇄상의 오가노폴리실록산의 핫멜트성을 갖는 혼합물을 조제했다. 또한 참고예 4 및 5에 나타내는 방법으로 오가노폴리실록산 수지 미립자를 조정했다. 아울러, 어느 조정 방법에서도 저분자량의 오가노폴리실록산 성분을 제거하는 공정이 들어 있으며, 얻어지는 원료로부터는 M_4Q 구조체가 가능한 한 제거되어 있다.

[0218] [참고예 1: 핫멜트성의 혼합물 1]

[0219] 25℃에서 백색 고체상이고, 평균 단위식:

[0220] $(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.05}(Me_3SiO_{1/2})_{0.39}(SiO_{4/2})_{0.56}(HO_{1/2})_{0.02}$

[0221] 으로 표시되는 오가노폴리실록산 수지(비닐기의 함유량=1.9 질량%) 2.40 kg,

[0222] 25℃에서 백색 고체상이고, 평균 단위식:

[0223] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.44}(SiO_{4/2})_{0.56}(HO_{1/2})_{0.02}$

[0224] 으로 표시되는 오가노폴리실록산 수지(비닐기의 함유량=0 질량%) 4.46 kg, 식:

[0225] $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_{800}SiViMe_2$

[0226] 으로 표시되는, 분자쇄 양말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산(비닐기의 함유량=0.09 질량%) 2.69 kg

[0227] 을 페일 캔 내에서 쓰리 원 모터를 이용하여 4.00 kg의 크실렌에 용해했다. 얻어진 용액을 최고 도달 온도를 230℃로 설정한 이축 압출기에 피드하고, 진공도 -0.08 MPa의 조건으로 크실렌 및 저분자량의 오가노폴리실록산 성분의 제거를 수행했더니, 핫멜트성의 혼합물 1이 얻어졌다. 혼합물 1을 원통형 페일 캔에 받아 그대로 냉각하여 고체화시켰다. 이 혼합물의 휘발 성분량을 200℃×1시간의 조건으로 측정했더니 0.7 질량%였다.

[0228] [참고예 2: 핫멜트성의 혼합물 2]

[0229] 25℃에서 백색 고체상이고, 평균 단위식:

[0230] $(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.05}(Me_3SiO_{1/2})_{0.39}(SiO_{4/2})_{0.56}(HO_{1/2})_{0.02}$

[0231] 으로 표시되는 오가노폴리실록산 수지(비닐기의 함유량=1.9 질량%) 3.09 kg,

[0232] 25℃에서 백색 고체상이고, 평균 단위식:

[0233] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.44}(SiO_{4/2})_{0.56}(HO_{1/2})_{0.02}$

[0234] 으로 표시되는 오가노폴리실록산 수지(비닐기의 함유량=0 질량%) 3.77 kg, 및 식:

[0235] $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_{800}SiViMe_2$

[0236] 으로 표시되는, 분자쇄 양말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산(비닐기의 함유량=0.09 질량%) 2.69 kg

[0237] 을 페일 캔 내에서 쓰리 원 모터를 이용하여 4.00 kg의 크실렌에 용해했다. 얻어진 용액을 최고 도달 온도를 230℃로 설정한 이축 압출기에 피드하고, 진공도 -0.08 MPa의 조건으로 크실렌 및 저분자량의 오가노폴리실록산 성분의 제거를 수행했더니, 핫멜트성의 투명한 혼합물 2가 얻어졌다. 혼합물 2를 원통형 페일 캔에 받아 그대로 냉각하여 고체화시켰다. 이 혼합물의 휘발 성분량을 200℃×1시간의 조건으로 측정했더니 0.7 질량%였다.

[0238] [참고예 3: 핫멜트성의 혼합물 3]

[0239] 25℃에서 백색 고체상이고, 평균 단위식:

[0240] $(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.05}(Me_3SiO_{1/2})_{0.39}(SiO_{4/2})_{0.56}(HO_{1/2})_{0.02}$

[0241] 으로 표시되는 오가노폴리실록산 수지(비닐기의 함유량=1.9 질량%) 3.76 kg,

[0242] 25℃에서 백색 고체상이고, 평균 단위식:

[0243] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.44}(SiO_{4/2})_{0.56}(HO_{1/2})_{0.02}$

[0244] 으로 표시되는 오가노폴리실록산 수지(비닐기의 함유량=0 질량%) 3.08 kg, 식:

[0245] $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_{800}SiViMe_2$

[0246] 으로 표시되는, 분자쇄 양말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산(비닐기의 함유량=0.09 질량%) 2.56 kg

[0247] 을 페일 캔 내에서 쓰리 원 모터를 이용하여 4.00 kg의 크실렌에 용해했다. 얻어진 용액을 최고 도달 온도를 230℃로 설정한 이축 압출기에 피드하고, 진공도 -0.08 MPa의 조건으로 크실렌 및 저분자량의 오가노폴리실록산 성분의 제거를 수행했더니, 핫멜트성의 투명한 혼합물 3이 얻어졌다. 혼합물 3을 원통형 페일 캔에 받아 그대로 냉각하여 고체화시켰다. 이 혼합물의 휘발 성분량을 200℃×1시간의 조건으로 측정했더니 0.7 질량%였다.

[0248] [참고예 4: 실리콘 미립자 (1')]

[0249] 평균 단위식:

[0250] $(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.05}(Me_3SiO_{1/2})_{0.39}(SiO_{4/2})_{0.56}(HO_{1/2})_{0.02}$

[0251] 으로 표시되는 수지상 오가노폴리실록산의 55 질량% 크실렌 용액을 50℃의 스프레이 드라이에 의해 크실렌을 제거하면서 미립자화하여, 진구상(眞球狀)의 비핫멜트성 실리콘 미립자(1)을 조제했다. 이 미립자를 광학 현미경으로 관측했더니, 입자 지름이 5~10 μm였으며, 평균 입자 지름은 6.5 μm였다.

[0252] 얻어진 실리콘 미립자(1)을 120℃의 오븐에서 1주간 에이징함으로써, M_4Q 성분을 제거한 진구상의 비핫멜트성 실리콘 미립자(1')를 얻었다. 당해 미립자의 휘발 성분량을 200℃×1시간의 조건으로 측정했더니 0.6 wt%였다.

[0253] [참고예 5: 실리콘 미립자(2')]

[0254] 평균 단위식:

[0255] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.44}(SiO_{4/2})_{0.56}(HO_{1/2})_{0.02}$

[0256] 으로 표시되는 수지상 오가노폴리실록산의 55 질량% 크실렌 용액을 50℃의 스프레이 드라이에 의해 크실렌을 제거하면서 미립자화하여, 진구상의 비핫멜트성 실리콘 미립자(2)를 조제했다. 이 미립자를 광학 현미경으로 관측했더니, 입자 지름이 5~10 μm였으며, 평균 입자 지름은 6.5 μm였다.

[0257] 얻어진 실리콘 미립자(2)를 120℃의 오븐에서 1주간 에이징함으로써, M_4Q 성분을 제거한 진구상의 비핫멜트성 실리콘 미립자(2')를 얻었다. 당해 미립자의 휘발 성분량을 200℃×1시간의 조건으로 측정했더니 0.7 wt%였다.

[0258] [실시예 1~6, 비교예 1~7]

[0259] 본원 실시예 및 비교예에서는, (A) 성분 및 (B) 성분을 포함하는 혼합물(a+b) 성분으로서 상기 참고예의 각 성분을 사용하는 것 외에, 이하의 성분을 사용했다.

[0260] (b) 분자쇄 양말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산

[0261] $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_{800}SiViMe_2$(비닐기의 함유량=0.09 질량%)

[0262] (C) SiH 실록산

[0263] (c-1) $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(HMe_2SiO_{1/2})_{0.6}$(SiH기의 함유량=0.6 질량%)

[0264] (c-2) $(HMe_2SiO_{1/2})_{0.52}(Me_2SiO_{2/2})_{0.15}(SiO_{4/2})_{0.33}$(SiH기의 함유량=0.79 질량%)

[0265] (D) 하이드로실릴화 반응 촉매 함유 미립자

[0266] (d-1) Pt(0가)의 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체를 백금의 함유량으로서 4000 ppm 포함하는 열가

소성 폴리카보네이트 수지 미립자(열가소성 수지의 Tg=145℃)

[0267] (d-2) Pt(0가)의 1, 3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체를 백금의 함유량으로서 4000 ppm 포함하는 열가소성 아크릴 수지 미립자(열가소성 수지의 Tg=115℃)

[0268] (d') Pt(0가)의 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체를 백금의 함유량으로서 400 ppm 함유하는 평균 단위식:

[0269] [(CH3)2SiO2/2]0.22(C6H5SiO3/2)0.78

[0270] 으로 표시되는 열가소성 실리콘 레진의 미립자(Tg=100℃)

[0271] (d'') (메틸사이클로펜타디에닐)트리메틸 백금(IV)

[0272] (d''') Pt(0가)의 1,3-디비닐테트라메틸디실록산 착체의 1,3-디비닐테트라메틸디실록산 용액

[0273] (E) 충전재 또는 안료

[0274] (e1) 평균 입자 지름 0.5 μm의 산화티타늄(사카이카가쿠코교 가부시키가이샤(Sakai Chemical Industry Co.,Ltd.) 제품 SX-3103)

[0275] (e2) 평균 입자 지름 35 nm의 카본 블랙(덴카 가부시키가이샤(Denka Company Limited) 제품 덴카 블랙 프레스품)

[0276] (e3) 평균 입자 지름 0.44 μm의 알루미나(스미토모카가쿠 가부시키가이샤(Sumitomo Chemical Company, Limited) 제품 AES-12)

[0277] (e4) 평균 입자 지름 3.0 μm의 알루미나(스미토모카가쿠 가부시키가이샤 제품 AL-M73A)

[0278] (e5) 평균 입자 지름 37.4 μm의 알루미나(신닛테츠머테리얼즈 가부시키가이샤 마이크론 컴퍼니 제품 AZ35-125)

[0279] (F) 경화 지연제

[0280] (f) 메틸트리스-1,1-디메틸-2-프로피닐옥시실란

[0281] 실시예 1~7, 비교예 1~5에 대하여이하에 나타내는 순서로 백색 또는 흑색의 경화성 핫멜트성 실리콘 조성물을 조제했다. 한편, 비교예 6과 7은 이하의 순서로 모든 성분을 소형 분쇄기에 일괄 투입함으로써, 균일한 입상의 경화성 실리콘 조성물을 조제했다. 각 조성물의 구성, 부수 및 조성물 전체의 SiH/Vi비를 표 1, 표 2 중에 나타낸다. 또한, 각 조성물의 연화 점도, 용융 점도, TS-1(초기 및 40℃에서 1주간 에이징 후), TC90, 경화물의 물성값(표면 택, 반사율 및 투과율)의 값을 표 3 중에 나타낸다.

[0282] <실시예 1~7 및 비교예 1~5>

[0283] 참고예 1~3에서 얻어진 핫멜트성의 혼합물 1~3을 원통형 페일 캔용 핫 멜터(노드슨사(Nordson Corporation) 제품 VersaPail 멜터)에 의해 170℃에서 이축 압출기에 도 1에 나타내는 라인(1)으로부터 피드했다.

[0284] 다음으로, (E) 성분을 라인(3-a)으로부터, (C) 성분과 (F) 성분을 라인(3-b)으로부터, 150℃의 설정 온도에서 투입했다. 이어서, (B) 성분으로 묽힌 (D) 성분을 라인(3-c)으로부터 설정 온도 80℃에서 투입했다. 압출기 내의 진공도는 -0.08 MPa이며, 탈기 용융 혼련을 수행했다.

[0285] 이축 압출기의 출구 온도는 80℃로 하고, 혼합물은 반고체상의 연화물 형태이며, 폭 330 mm, 125 μm 두께의 박리 필름(가부시키가이샤 다카라인코포레이션(TAKARAINC.CO.Ltd) 제품, FL2-01)을 1.0 m/분의 속도로 반송(搬送)하면서, 공급량 5 kg/hr가 되도록 박리 필름 위에 혼합물을 공급하고, 혼합물을 2매의 박리 필름 사이에 박리 필름의 박리면이 혼합물과 접하도록 개장하여 적층체로 했다. 계속해서, 당해 적층체를 90℃로 온도 제어된 롤 사이에서 가압하여 상기 혼합물을 박리 필름의 사이에서 연신함으로써, 두께 300 μm의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트가 2매의 박리 필름 사이에 개장된 적층체를 형성시키고, 계속해서 공랭에 의해 적층체 전체를 냉각했다. 당해 제조 장치의 구성을 도 1에 나타낸다.

[0286] <비교예 6, 7>

[0287] 참고예 4 및 5에서 얻어진 진구상의 비핫멜트성 실리콘 미립자 (1') 또는 (2'), (B) 성분, (C) 성분, (D) 성분, (E) 성분, (F) 성분을 소형 분쇄기에 일괄 투입하고, 실온(25℃)에서 1분간 교반을 수행하여, 균일한 백색의 경화성 입상 실리콘 조성물을 조제했다. 다음으로, 얻어진 입상의 실리콘 조성물을 90℃로 설정한 브라벤더에 투

입하고 50 rpm으로 3분간 용융 혼련을 수행하여, 균일하게 혼합된 조성물을 얻었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
(a+b) 핫멜트성의 혼합물 1	95.5	95.5				
(a+b) 핫멜트성의 혼합물 2			95.6		95.6	
(a+b) 핫멜트성의 혼합물 3				94.0		94.0
b*	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
c-1	3	3		4.52		4.52
c-2			2.95		2.95	
d-1(백금 원자·ppm)	6	6	8	10		
d-2(백금 원자·ppm)					8	10
e-1(백색)	33.4	33.4				
e-2(흑색)			1.1		1.1	
e-3(백색)				33.4		33.4
e-4(백색)						
e-5(백색)						
f(ppm)	100.0	50.0	100.0	100.0	100.0	100.0
SiH/Vi	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02

[0288]

표 2

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
(a+b) 핫멜트성의 혼합물 1		95.5						
(a+b) 핫멜트성의 혼합물 2			95.6					
(a+b) 핫멜트성의 혼합물 3	94.0			94.0	94.0	94.0		
(a') 실리콘 미립자 1'							7	7
(a'') 실리콘 미립자 2'							59.2	59.2
b*	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	32.8	32.8
c-1	4.52	3		4.52	4.52	4.52	1	1
c-2			2.95					
d-1(백금 원자·ppm)							10	10
d-2(백금 원자·ppm)								
d'(백금 원자·ppm)	10							
d''(백금 원자·ppm)		6	8	10				
d'''(백금 원자·ppm)					4	4		
e-1(백색)		33.4			33.4			150
e-2(흑색」			1.1			1.1		
e-3(백색)	33.4			33.4			82.8	
e-4(백색)							166.1	
e-5(백색)							364.1	
f(ppm)	100.0	200.0	200.0	200.0	3500.0	1500.0	100	100
SiH/Vi	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02

[0289] *실시예 1~6 및 비교예 1~6에서 소량의 (B) 성분은 (D) 성분을 희석하기 위해 사용했다.

표 3

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
조성물의 색조	백색	백색	흑색	백색	흑색	백색
용융 온도[℃]	90	90	85	85	85	85
용융 점도(150℃)[Pa·s]	45	45	10	38	10	39
TS-1(초기)[min]	0.68	0.63	0.51	0.44	3.11	2.23
TS-1(1주간@40℃)[Pa·s]	0.71	0.59	0.55	0.46	3.25	2.34
TC90[min]	6.3	3.4	3.8	2.6	6.3	5.4
경화물의 표면 택	없음	없음	없음	없음	없음	없음
경화물의 반사율(@450 nm, 두께=300 μm)	96.2	95.9		88.9		89.1
경화물의 투과율(@450 nm, 두께=300 μm)			0.01		0.02	

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
조성물의 색조	백색	백색	흑색	백색	백색	흑색	백~회색	백~회색
용융 온도[℃]	85	90	85	85	80	80	100	110
용융 점도(150℃)[Pa·s]	39	46	10	40	39	39	310	440
TS-1(초기)[min]	0.39	>10	>10	>10	>10	2.41	2.15	3.23
TS-1(1주간@40℃)[Pa·s]	경화	>10	>10	>10	>10	0.56	2.27	3.55
TC90[min]	5.1	-	-	-	-	9.7	5.4	6.1
경화물의 표면 택	없음	-	-	-	-	없음	없음	없음
경화물의 반사율(@450 nm, 두께=300 μm)	88.8	-	-	-	-	-	63.4	81.4
경화물의 투과율(@450 nm, 두께=300 μm)		-	-	-	-	0.02	-	-

[0290]

[0291] [총괄]

[0292] 본 발명에 관한 실시예 1~7의 경화성 실리콘 조성물은 백색 또는 유색의 충전재를 사용해도, 보존 안정성/저장 안정성을 해치지 않고, 가열 용융 시에 저점도이면서도 높은 유동성을 나타내며, 또한 성분 (D)를 구성하는 열가소성 수지의 유리 전이점 이상의 고온하에서는 신속하게 경화하는 것이 가능했다. 또한 얻어지는 실리콘 경화물은 표면에 택성이 지극히 적기 때문에, 반도체 소자 등을 보호하는 용도로 적합하게 사용할 수 있는 것이 기대된다.

[0293] 한편, 비교예 1에서는 사용하는 캡슐형 촉매의 연화점이 충분히 높지 않기 때문에, 균일한 혼합물을 얻기 위해 수행하는 용융 혼련 중에 촉매의 활성화가 발생하며, 얻어진 조성물은 충분한 저장 안정성을 나타내지 않았다. 또한, 비교예 2~4에 관해서는 자외선을 트리거로 하는 촉매를 사용하고 있는데, 본 발명의 조성물과 같이 자외선 영역의 광을 흡수 또는 반사하는 무기 충전제를 포함하고 있는 경우, 촉매를 활성화하지 못해 충분한 경화성을 발현할 수 없다는 것을 알 수 있었다. 한편, 통상의 촉매를 사용한 비교예 5나 6에서는 충분한 저장 안정성을 확보하기 위해서는 과잉의 경화 지연제가 필요하며, 비교예 5와 같이 대량으로 경화 지연제를 이용하면 경화성을 저해하고, 비교예 6에서는 경화 자체는 가능하지만, 초기의 ts-1이 150℃에서 2분을 초과하는, 비교적 경화 속도가 느린 조성임에도 불구하고, 40℃에서 1주간 보관하는 것만으로 ts-1이 실시예에 비해 급감했으며, 얻어진 조성물의 가사 시간(pot life)을 확보하는 것이 어려운 것이 판명되었다. 나아가서는 비교예 7이나 8과 같이 무기 충전재의 첨가량이 너무 많으면 조성물의 용융 점도가 너무 높아지기 때문에, 특히 섬세한 간극이나 요철에 대한 충전성이 불충분해지는 것이 염려되는 동시에, 생산 시에 마모가 일어나기 쉽고 타겟의 색감을 낼

수 없을 염려가 있는 것을 알 수 있었다.

부호의 설명

[0294] 1: 핫 멜터

2: 압출기

3-a: 분체 피더

3-b: 펌프

3-c: 펌프

3-d: 진공 펌프

4-a: 박리 시트

4-b: 박리 시트

5-a: 연신 롤(임의로 온도 조절 기능을 더 구비할 수도 있음)

5-b: 연신 롤(임의로 온도 조절 기능을 더 구비할 수도 있음)

6: 냉각 롤

7: 막 두께계

8: 시트 커터

9: 이물 검사기

도면

도면1

