



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월10일
(11) 등록번호 10-2498509
(24) 등록일자 2023년02월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) *C08G 77/00* (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01) *C08G 77/20* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08K 5/56* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08G 77/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7023191
- (22) 출원일자(국제) 2019년03월12일
 심사청구일자 2022년02월24일
- (85) 번역문제출일자 2019년08월07일
- (65) 공개번호 10-2020-0133173
- (43) 공개일자 2020년11월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2019/051977
- (87) 국제공개번호 WO 2019/175755
 국제공개일자 2019년09월19일
- (30) 우선권주장
 102018000003535 2018년03월14일 이탈리아(IT)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2013065859 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 사에스 게터스 에스.페.아.
 이탈리아 20045 밀라노 라이나페 비알레 이탈리아 77
- (72) 발명자
 바카, 파올로
 이탈리아 20146 밀라노 엠아이 비아 에르지스토 베치 3
 캄파넬라, 카에타노
 이탈리아 64021 줄리아노바 티이 비아 라 스페치아 14
 베르티노티, 에밀리아노
 이탈리아 20152 부스토 아르시치오 브이에이 비알레 스텔비오 96
- (74) 대리인
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김윤정

(54) 발명의 명칭 **다량의 충전제 물질 및 낮은 요변성 지수 수준을 갖는 분배가능한 화학적 조성물**

(57) 요약

저점도 성분이 고점도 성분보다 더 많은 양으로 존재하는 실록산 중합체성 성분의 블렌드를 포함하며, 분배 페이스트에 대해 적절한, 요변성 지수 및 낮은 전단 속도 및 높은 전단 속도에서의 점도 값의 레올로지 특색을 유지하면서 다량의 충전제 물질을 통합시키기에 적합한 분배가능한 화학적 조성물.

(52) CPC특허분류

C08G 77/20 (2013.01)

C08G 77/80 (2013.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C08K 3/34 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08K 5/56 (2013.01)

C08L 2205/025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- 35000 내지 70000에 포함된 중량-평균 분자량을 갖는 실록산 중에서 선택된 제1 실록산 성분 및 10000 내지 30000에 포함된 중량-평균 분자량을 갖는 실록산 중에서 선택된 제2 실록산 성분을 포함하는 적어도 2종의 실록산 성분의 블렌드, 및

- 적어도 제1 충전제 물질을 포함하며,

상기 제2 실록산 성분에 대한 상기 제1 실록산 성분의 중량비는 0.15 내지 0.45에 포함되고, 상기 제1 충전제 물질은 조성물의 총 중량 대비 50 내지 70 중량%의 양으로 존재하고,

제1 실록산 성분은 디메틸실록산 중합체, 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 비닐기가 말단 위치에 있는 비닐메틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 비닐-종결 폴리디메틸실록산 중합체로 이루어진 군에서 선택되고,

제2 실록산 성분은 디메틸실록산 중합체, 25% 미만의 디에틸실록산 단위 함량을 갖는 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 및 비닐-종결 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체로 이루어진 군에서 선택되고,

제1 충전제 물질은 칼슘 옥시드인

분배가능한 화학적 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 블렌드가 20000 내지 40000 g/mol에 포함된 평균 중량-평균 분자량을 갖는 것인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1 충전제의 양이 55 내지 65 중량%에 포함되는 것인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 제1 충전제 물질이 1 내지 5에 포함된, 두께에 대한 길이의 비로서 정의된 형상 계수를 갖는 것인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 제1 충전제 물질이 분말로 구성되고, 입도분석 분포에서의 최대 입자 크기가 0.1 내지 20 μm 인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 조성물의 총 중량 대비 0 내지 10 중량%의 양으로 제2 충전제가 첨가되는 것인 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 제2 충전제 물질이 발연 실리카, 실리카, 그래핀 및 그래핀 옥시드, CNT, 필로실리케이트, 나노결정질 셀룰로스, 중합체 섬유 및 중합체 입자로 이루어진 군에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 실록산 중합체성 성분의 블렌드를 포함하며 (낮은 요변성 지수 수준을 유지하면서) 다량의 충전제 물질을 통합시키기에 적합한 분배가능한 화학적 조성물에 관한 것이다.
- [0002] 유리한 레올로지 및 분배성 특성을 고려하면, 본 발명의 분배가능한 조성물은 전자 또는 광-전자 디바이스를 제작하는데 유용하게 이용될 수 있다.

배경 기술

- [0003] 제작 공정에서의 우수한 조성물 분배성 및 유용성은 그의 레올로지 특색, 특히 그의 점도 및 요변성 거동과 밀접하게 관련되어 있으며, 이러한 특성은 요변성 지수 (TI)에 의해 용이하게 기재될 수 있다. 요변성 지수는 전단-의존성 특성의 척도이며, 특성의 보다 낮은 rpm (또는 낮은 전단 속도)에서 측정된 점도 대 특성의 보다 높은 rpm (또는 높은 전단 속도)에서 측정된 점도의 비로서 정의될 수 있다.
- [0004] 일부 분배 기술에 적합한 생성물에 대해, 요변성 지수는 통상적으로 5 s^{-1} 및 50 s^{-1} 의 전단 속도에서 기록된 점도를 고려하여 취득된다. 구체적으로, 조성물 페이스트를 분배하기 위한 해당 적용을 고려하면, 우수한 분배성 특성은 3 미만, 일반적으로는 2 내지 3에 포함된 TI 값 (즉, 겔 상태에 대한 전형적인 TI)과 동시에 낮은 전단 속도에서 측정된 보다 높은 점도 값 (50000-120000 mPa에 포함됨) 및 높은 전단 속도에서 측정된 보다 낮은 점도 값 (20000-50000 mPa에 포함됨)으로 달성된다.
- [0005] 더욱이, 충전제 물질의 유기 매트릭스 내로의 통합은 그의 레올로지 및 기계적 특성과 밀접하게 관련되며, 특히, 전형적인 실록산-기재 배합물의 레올로지 특징으로 인해, 우수한 분배성 특징을 달성하기 위해서는 충전제 함량이 50 wt% 이하이어야 하는 것으로 통상적으로 공지되어 있다.
- [0006] 일반적으로, 충전제 입자의 함량이 증가하면 중합체성 물질의 레올로지가 악화될 것으로 관련 기술분야의 전문가에 의해 통상적으로 예상된다.
- [0007] 제1의 비제한적 예에서, 본 발명은 물 수준을 제어하기 위해, 수분이 전자 디바이스에 들어가는 것을 방지하는 것에 의한 디바이스 주위에 인접하여 배치된 배리어 및 그의 내부에서 물 양을 흡수하기 위한 게터 둘 다로서 수분-민감성 디바이스에 사용될 복합 수착제 물질을 취득하는데 이용될 수 있다.
- [0008] 광범위한 의미에서, 용어 수분-민감성 디바이스란, 그의 성능이 수분에 의해 영향을 받기 때문에, 수증기 약 0.1 내지 5000 백만분율 (ppm) 범위의 수분 수준을 요구하는 임의의 실링된 디바이스로 의도된다. 이들 디바이스의 예는 마이크로-전자기계 디바이스 (MEM) 및 마이크로-광-전자기계 디바이스 (MOEM), 텔레커뮤니케이션 적용을 위한 광-전자 디바이스, 의료용 이식형 디바이스 (심박-조율기, 체세동기), 유기 전자 디바이스 예컨대 OLED, OLET 및 유기 태양 전지 (OPV)이다.
- [0009] 이들 디바이스의 보존을 위한 전형적인 접근법은 적합한 실란트를 사용하여 캡슐화 공정을 수행하고, 외부 환경으로부터의 수분 투과를 감소시키고, 수분-민감성 디바이스를 함유하는 인클로저 내부에 건조제 조성물을 삽입하는 것이다.
- [0010] 그러나, 이용되는 전형적인 물질 (즉, 금속 산화물 분말)의 흡습 특성의 결과로서, 주요 결점 중 하나가, 심지어 낮은 수분 양의 존재 하에서도 또는 이들이 분산되어 있는 복합 물질을 수반하는 제작 공정과 관련된 다른

특정한 조건에서도, 강한 응집 경향에 의해 나타난다.

- [0011] 상기 문제를 해결하기 위한 하나의 가능성은 동일한 양의 충전제를 이용하면서, 입자의 표면 개질을 실행하는 것이다. 예를 들어, 본 출원인 명의의 EP 2751029에는, 지방산 음이온에 의한 외부 표면의 관능화를 통해, 디바이스 내에 분산된 무기 산화물 입자의 응집 현상을 효과적으로 감소시키는, 수분-민감성 디바이스의 제작 공정에서 조작되고 사용되기에 적합한 건조제 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 방법은 충전제 양이 50 중량%의 농도를 초과할 때 적합한 조성물을 달성하는 것이 허용되지 않는다.
- [0012] 예를 들어 US 9447308에 기재된 또 다른 가능한 접근법은 경화성 실리콘 조성물의 부피 저항률을 증가시키지 않으면서 요변성 지수를 조정하기 위해 "기계적 요변성 충전제"의 첨가를 수반한다.
- [0013] 그러나, 인용된 사례 둘 다에서, 추가의 조성 요소 또는 제작 단계의 부가가 요구되며, 이는 비용 및 공정 시간 면에서의 증가를 의미한다.
- [0014] 본 출원인 명의의 EP 2550692에서는, 실록산 조성물이 수분-민감성 디바이스의 보호에 사용되는 것으로 기재되어 있다. 그러나, 상기 사례에서, 성분의 효과적인 선택과 관련하여 각각의 분자량에 기반하여 2종의 실록산 성분의 혼합물이 이용되는 경우에 요변성 지수의 레올로지 최적화에 대해서는 전혀 개시된 바가 없다. 따라서, 이용되는 충전제, 상기 사례에서는 칼슘 옥사이드의 양이 50 중량%를 초과할 수 없다.

발명의 내용

- [0015] 본 발명자들은 조성물의 분배성 및 충전제 양을 증가시킬 가능성에 있어서 각각의 중합체성 성분 분자량의 영향이 크다는 것을 밝혀내었으며, 유기 매트릭스 및 충전제 함량의 적절한 조합을 설계하기 위한 이상적인 분자량 분포를 확인할 수 있었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 특히, 본 발명은, 분배 페이스트에 대한 적합한 레올로지 값을 초래하면서, 조성물의 총 중량 대비 50 중량% 초과, 최대 70 중량% 양의 적어도 1종의 충전제와 배합될 수 있는, 0.1 내지 0.45에 포함된 제1 성분 대 제2 성분의 비의, 제1 성분에 대한 35000 내지 70000 g/mol 및 제2 성분에 대한 10000 내지 30000 g/mol 범위의 2종의 상이한 분자량을 특징으로 하는 적어도 2종의 실록산 성분의 블렌드 조성물을 개시한다. 이와 같이 수득된 최종 조성물은 2 내지 3에 포함된 요변성 지수 값과 동시에 5 s^{-1} 의 전단 속도에서의 50000 내지 120000 mPa 및 50 s^{-1} 의 전단 속도에서의 20000 내지 50000 mPa에 포함된 점도 값을 특징으로 한다.
- [0017] 바람직한 실시양태에서, 최종 조성물은 0.15 내지 0.45에 포함된 2종의 실록산 성분의 비, 및 2 내지 3에 포함된 요변성 지수 값과 동시에 5 s^{-1} 의 전단 속도에서의 60000 내지 120000 mPa 및 50 s^{-1} 의 전단 속도에서의 30000 내지 50000 mPa에 포함된 점도 값으로 이루어진 분배 페이스트에 대한 적합한 레올로지 값을 특징으로 한다.
- [0018] 바람직한 실시양태에서, 블렌드는 2종의 실록산 성분으로 이루어지고, 그의 평균 분자량은 20000 내지 40000 g/mol에 포함된다.
- [0019] 본 발명의 목적인 조성물은 실록산 중합체, 실록산 공중합체, 디메틸실록산 중합체, 비닐메틸실록산 중합체, 페닐실록산 중합체, 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 비닐메틸실록산-디메틸실록산 공중합체, -트리메틸실록산 및 -비닐 종결 폴리디메틸실록산, -디메틸비닐 종결 디메틸실록산 중합체 중에서 선택된 적어도 2종의 실록산 중합체성 성분의 블렌드를 포함한다.
- [0020] 제1 실록산 중합체성 성분은 35000 내지 70000 g/mol에 포함된 분자량을 특징으로 하고, 이는 디메틸실록산 중합체 및 -트리메틸실록시 종결 디메틸실록산 중합체, 페닐실록산 중합체, 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 비닐메틸실록산-디메틸실록산 공중합체, -비닐 종결 폴리디메틸실록산 및 -비닐 종결 디페닐실록산-디메틸실록산 공중합체, -디메틸비닐 종결 디메틸실록산 중합체 중에서 선택될 수 있다.
- [0021] 한편 10000 내지 30000 g/mol에 포함된 분자량을 갖는 제2 실록산 성분은 디메틸실록산 중합체, 비닐메틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 25% 미만의 디에틸실록산 단위 함량을 갖는 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 25% 미만의 비닐메틸실록산 단위 함량을 갖는 비닐메틸실록산-디메틸실록산 공중합체, -트리메틸실록시 종결 비닐메틸실록산 중합체, -비닐 종결 디페닐실록산-디메틸실록산 공중합체, -트리메틸실록시 종결 비닐메틸실록산 중합체, -비닐종결 비닐페닐실록산-페닐메틸실록산 공중합체, -비닐 종결 디에틸실록산-디메틸실록

산 공중합체, -실란을 종결 비닐메틸실록산-디메틸실록산 공중합체로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

- [0022] 그 다음, 본 발명의 조성물은 50 내지 70 중량%, 바람직하게는 55 내지 65%에 포함된 양의 적어도 1종의 제1 충전제 물질로 완성되고, 이는 알칼리 토금속 산화물, 리튬 옥시드, 알루미늄오실리케이트, 제올라이트, 금속 유기 프레임워크 MOF, 흡착 중합체 및 유기 산으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0023] 더욱이, 상기 제1 충전제 물질은 1 내지 5에 포함된, 입자의 길이와 두께 사이의 비로서 정의된 형상 계수를 특징으로 할 수 있고, 이들이 분말로서 사용될 때, 입도분석 분포의 최대치는 일반적으로 0.1 내지 20 μm 에 포함된다.
- [0024] 발연 실리카, 실리카, 그래핀 및 그래핀 옥시드, CNT, 필로실리케이트, 나노결정질 셀룰로스, 중합체 섬유 및 입자로 이루어진 군에서 선택된 제2 충전제는 10 중량% 미만의 양으로 임의로 첨가될 수 있다.
- [0025] 이하에서, 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 보다 상세히 설명될 것이다.
- [0026] 실시예
- [0027] 단일 또는 블렌딩된 디메틸실록산 중합체를 제1 충전제로서의 갈슘 옥시드 또는 LTA 제올라이트 및 제2 충전제로서의 그래핀 옥시드와 함께 혼합하여 다양한 샘플을 제조하였다.
- [0028] 샘플 조성물 1 내지 4는 본 발명에 따른 것이었고, 이를 2종의 실록산 매트릭스 사이의 상이한 비를 특징으로 하는 샘플 5 및 EP 2550692에 따라 제조된 샘플 7과 비교하였다.
- [0029] 각각의 샘플에 대한 점도를 선택된 비의 중합체성 성분의 블렌드에 대해 5 s^{-1} 의 전단 속도에서 측정하여, 충전제를 함유하는 최종 조성물과 비교하였다. 다양한 전단 속도 (s^{-1})에서의 점도 (cP)를 20 mm 콘/플레이트 기하 구조 및 0.052 mm 갭을 갖는 회전 레오미터에 의해 유동 곡선 시험 모드에서 측정하였다.
- [0030] 시험 온도는 펠터에 셀 및 항온조에 의해 보존된다. 수득된 값은 새로운 물질 양에서 수행된 3회 분석에 걸쳐 평균을 낸 결과이다.
- [0031] 블렌드 및 조성물 둘 다의 요변성 지수는 5 s^{-1} 의 전단 속도 (낮은 전단 속도)에서 측정된 점도 대 50 s^{-1} 의 전단 속도 (높은 전단 속도)에서 측정된 점도의 비로서 계산되었다.

	샘플 1	샘플 2	샘플 3	샘플 4	샘플 5- 비교	샘플 6- 비교	샘플 7- 비교
제1 실록산 매트릭스	-디메틸비닐 종결 디메틸실록산 중합체						
제1 실록산 MW [g/mol]	40000						
제2 실록산 매트릭스	-비닐 종결 디메틸실록산 중합체						-
제2 실록산 MW [g/mol]	27000						-
제1 매트릭스/제2 매트릭스 비	0.21	0.33	0.21	0.43	0.67	0.50	-
제1 충전제	CaO	CaO	CaO	CaO	CaO	CaO	CaO
제1 충전제 함량	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%
제2 충전제	없음	없음	1% 그레핀 옥시드	없음	없음	없음	없음
5 s ⁻¹ 에서의 점도 [mPa] (블렌드 매트릭스)	900	1100	900	1200	1400	1300	8600
요변성 지수 (블렌드 매트릭스)	1.1	1.2	1.1	1.2	1.3	1.2	2.2
MW [g/mol] (블렌드 매트릭스)	29000	31500	29000	32500	34000	33000	40000
5 s ⁻¹ 에서의 점도 [mPa] (조성물)	70000	85000	113133	105000	131000	122500	930000
50 s ⁻¹ 에서의 점도 [mPa] (조성물)	35000	40476	45253	50000	54100	51000	232500
요변성 지수 (조성물)	2	2.1	2.5	2.1	2.4	2.4	4.0

[0032]

[0033]

비교 실시예 5 및 6은, 블렌드의 최종 분자량이 본 발명 (즉, 실시예 2 및 4)에 따른 값과 유사할지라도, 2종의 실록산 매트릭스 사이의 상이한 비 (0.45 초과)가 분배 페이스트에 대해 적합하지 않은 점도 값을 야기한다는 것을 지적한다.

[0034]

더욱이, EP 2550692에 따른 단일 실록산 매트릭스를 특징으로 하는 샘플 7은, 최종 조성물의 점도 및 요변성 지수 값 둘 다가 분배 페이스트의 전형적인 범위로부터 벗어난, 부적합한 레올로지 값을 갖는다는 것을 제시한다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

- 35000 내지 70000에 포함된 중량-평균 분자량을 갖는 실록산 중에서 선택된 제1 실록산 성분 및 10000 내지 30000에 포함된 중량-평균 분자량을 갖는 실록산 중에서 선택된 제2 실록산 성분을 포함하는 적어도 2종의 실록

산 성분의 블렌드, 및

- 적어도 제1 충전제 물질

을 포함하며,

상기 제2 실록산 성분에 대한 상기 제1 실록산 성분의 중량비는 0.15 내지 0.45에 포함되고, 상기 충전제는 조성물의 총 중량 대비 50 내지 70 중량%의 양으로 존재하고,

제1 실록산 성분은 디메틸실록산 중합체, 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 비닐기가 말단 위치에 있는 비닐메틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 비닐-종결 폴리디메틸실록산 중합체로 이루어진 군에서 선택되고,

제2 실록산 성분은 디메틸실록산 중합체, 25% 미만의 디에틸실록산 단위 함량을 갖는 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 및 비닐-종결 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체로 이루어진 군에서 선택되고,

제1 충전제 물질은 칼슘 옥시드인

분배가능한 화학적 조성물.

【변경후】

- 35000 내지 70000에 포함된 중량-평균 분자량을 갖는 실록산 중에서 선택된 제1 실록산 성분 및 10000 내지 30000에 포함된 중량-평균 분자량을 갖는 실록산 중에서 선택된 제2 실록산 성분을 포함하는 적어도 2종의 실록산 성분의 블렌드, 및

- 적어도 제1 충전제 물질

을 포함하며,

상기 제2 실록산 성분에 대한 상기 제1 실록산 성분의 중량비는 0.15 내지 0.45에 포함되고, 상기 제1 충전제 물질은 조성물의 총 중량 대비 50 내지 70 중량%의 양으로 존재하고,

제1 실록산 성분은 디메틸실록산 중합체, 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 비닐기가 말단 위치에 있는 비닐메틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 비닐-종결 폴리디메틸실록산 중합체로 이루어진 군에서 선택되고,

제2 실록산 성분은 디메틸실록산 중합체, 25% 미만의 디에틸실록산 단위 함량을 갖는 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 및 비닐-종결 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체로 이루어진 군에서 선택되고,

제1 충전제 물질은 칼슘 옥시드인

분배가능한 화학적 조성물.