



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월28일
(11) 등록번호 10-1369094
(24) 등록일자 2014년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/05 (2006.01) C08L 83/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0058250
(22) 출원일자 2007년06월14일
심사청구일자 2012년03월19일
(65) 공개번호 10-2007-0119551
(43) 공개일자 2007년12월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-00165300 2006년06월14일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004292807 A*
JP2000231003 A
US20050280017 A1
WO2005043631 A2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1고
(72) 발명자
가시와기, 츠또무
일본 군마켄 안나카시 마쯔이다마찌 히또미 1반지
10 신에쓰가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐
시 자이료 기쥬쓰 쟁꾸쇼내
시오바라, 도시오
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1고 신
에쓰 가가꾸고교 가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
위혜숙, 장수길

전체 청구항 수 : 총 6 항

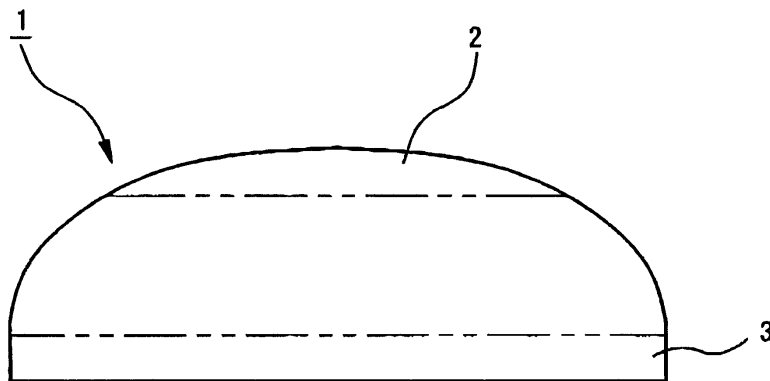
심사관 : 강신권

(54) 발명의 명칭 **형광체 충전 경화성 실리콘 수지 조성물 및 그의 경화물**

(57) 요약

본 발명은 형광체-함유 부가-경화성 실리콘 수지 조성물을 제공한다. 이 조성물은 우수한 내균열성 및 내충격성, 및 최소 표면 점착성을 나타내는 경화물을 형성할 수 있다. 이 조성물은 (A) $R^1SiO_{1.5}$ 단위 (T 단위), R^2_2SiO 단위 (D 단위) 및 $R^3_aR^4_bSiO_{(4-a-b)/2}$ 단위 (여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 메틸기 등을 나타내고, R^4 는 비닐기 또는 알릴기를 나타내며, a는 0 내지 2의 정수를 나타내고, b는 1 또는 2를 나타내며, a+b는 2이거나 3임)를 포함하고, D 단위의 반복 개수는 5 내지 300개인 오르가노폴리실록산, (B) T 단위, D 단위 및 $R^3_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 단위 (여기서, c는 0 내지 2의 정수를 나타내며, d는 1 또는 2를 나타내고, c+d는 2이거나 3임)를 포함하고, 상기 D 단위의 반복 개수는 5 내지 300개이며, 성분 (A) 중 비닐기 또는 알릴기에 대해 성분 (B) 중 Si에 결합한 수소 원자의 몰비가 0.1 내지 4.0이 되기에 충분한 양이 있는 Si-H-함유 폴리실록산, (C) 촉매, 및 (D) 형광체를 포함한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(A) $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2SiO 단위 및 $R^3R^4SiO_{(4-a-b)/2}$ 단위 (여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 시클로헥실기 또는 페닐기를 나타내고, R^4 는 비닐기 또는 알릴기를 나타내며, a는 0, 1 또는 2를 나타내고, b는 1 또는 2를 나타내며, a+b는 2이거나 3임)를 포함하고, 상기 R^2SiO 단위의 적어도 일부가 반복되고 상기 R^2SiO 단위의 반복 개수가 5 내지 300개인 구조를 포함하는 수지-구조 오르가노폴리실록산,

(B) $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2SiO 단위 및 $R^3H_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 단위 (여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 상기 정의된 바와 같고, c는 0, 1 또는 2를 나타내며, d는 1 또는 2를 나타내고, c+d는 2이거나 3임)를 포함하고, 상기 R^2SiO 단위의 적어도 일부가 반복되고 상기 R^2SiO 단위의 반복 개수가 5 내지 300개인 구조를 포함하는 수지-구조 오르가노하이드로젠폴리실록산 (성분 (A) 중 비닐기 또는 알릴기에 대한 성분 (B) 중 규소 원자에 결합한 수소 원자의 몰비가 0.1 내지 4.0이 되는 양으로 포함함),

(C) 백금족 금속계 촉매: 상기 성분 (A) 및 (B)의 조합 질량에 대한 백금족 금속의 질량으로 계산한 양으로서 0.1 내지 500 ppm, 및

(D) 형광체

를 포함하며, 실온에서 고상인 경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 성분 (A) 및/또는 성분 (B)가 실라놀기를 포함하는 경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 (D)를 제외한 상기 조성물의 경화물이 400 nm부터의 가시광선 영역에서 90% 이상의 투광률을 갖는 경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 (D)인 형광체가 입도 10 nm 이상의 무기 형광체인 경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, LED 소자를 밀봉하는 데 사용되는 경화성 실리콘 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 정의된 경화성 실리콘 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 실리콘 수지 경화물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

[0002]

[특허 문헌 1] 일본 특허 공개 제2001-002922호

[0003] [특허 문헌 2] 일본 특허 공개 제2005-76003호

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0004] 본 발명은 LED 소자 등의 밀봉에 유리하게 사용될 수 있는 부가-경화성 실리콘 수지 조성물, 자세하게는 우수한 표면 점착성 및 유리한 강도 특성을 갖는 경화물을 제공하는 실리콘 조성물, 및 이러한 조성물의 경화물에 관한 것이다.

[0005] 실리콘 고무 조성물은 내후성 및 내열성 등의 특성이 뛰어나고, 경도 및 신장도와 같은 고무 유사 특성이 우수한 경화물을 형성하므로 광범위한 분야에 사용되지만, 이 실리콘 고무 조성물은 표면 점착성을 나타내기 때문에 이러한 조성물이 전기 또는 전자 부품에서 코팅제 등으로 사용되는 경우 분진 부착성이 문제가 된다.

[0006] 실리콘 바니시는 표면 점착성을 나타내지 않으며 이는 분진 부착성을 갖지 않을 것임을 의미하지만, 실리콘 바니시는 내충격성이 적절하지 않기 때문에 균열, 특히 열충격에 노출되었을 때 균열이 발생하는 경향이 있다는 점에서 상당한 문제점을 야기한다.

[0007] 부가-경화성 실리콘 고무 조성물에 있어서, 경화물의 강도를 개선하기 위해 수지-유사 오르가노폴리실록산 성분을 첨가하는 것은 널리 알려진 기술이다 (특허 문헌 1 참조). 그러나, 경화물의 강도가 증가하더라도, 표면 점착성 및 분진 부착성은 문제로 남아 있다.

[0008] 실리콘 고무는 내광성이 양호하기 때문에 LED 소자의 밀봉 또는 보호를 위한 코팅 재료로서 주목받고 있다. 백색 LED 장치에서, 청색광 발광 LED 소자는 형광체 함유 실리콘 수지층으로 덮여 있다. LED 소자로부터 발광하는 청색광의 파장은 유사-백색광의 파장으로 이동한다. 이러한 실리콘 층은 형광체가 첨가된 부가-경화성 실리콘 고무 조성물로 형성된다. 따라서, 연색성이 우수한 유사-백색광을 얻을 수 있다. 그러나, 형광체가 조성물 내에서 침강(settling)하게 되면, 연색성에 변동이 나타난다. 그 대책으로서, 나노실리카를 첨가하여 상기 침강의 발생을 방지하는 방법이 제안되었다 (특허 문헌 2 참조).

[0009] 또한 이러한 문제점을 해결하기 위해서, 재료는 트랜스퍼 성형, 압축 성형 또는 사출 성형 장치와 같은 통상적인 성형 장치를 사용하여 손쉽게 성형할 수 있는 것이 바람직하다.

[0010] 그 결과, 전기 또는 전자 부품 등의 패키지 내에서 경화물을 형성할 수 있고, 분진이 경화물의 표면에 부착하지 않고, 경화물이 우수한 수준의 내균열성 및 내충격성을 나타내는 실리콘 조성물이 강력히 요망되고 있다. 또한, 실온 (즉, 20°C ± 10°C)에서 고상 또는 반고상이며, 통상적인 성형 장치를 사용하여 경화시킬 수 있는 조성물이 특히 바람직할 것이다.

[0011] 본 발명과 관련된 통상적인 기술의 예로는 상기 특허 문헌들을 들 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0012] <발명의 개요>

[0013] 본 발명의 목적은 경질 수지라도 우수한 가요성을 나타내어 우수한 내균열성 및 내충격성을 나타내는 경화물을 형성할 수 있으며, 최소 표면 점착성을 갖는 경화물을 형성하고, 통상적인 성형 장치를 사용하여 손쉽게 성형시킬 수 있는 부가-경화성 실리콘 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0014] 상기한 문제점을 해결하는 데 초점을 두고 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 특정한 수지 구조를 갖는 알케닐기-함유 오르가노폴리실록산과 특정 수지 구조를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산을 사용한 부가-경화성 실리콘 수지 조성물이 상기한 목적을 달성할 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성할 수 있었다.

[0015] 다시 말해, 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 제1 측면은

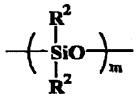
[0016] (A) $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2SiO 단위 및 $R^3R^4SiO_{(4-a-b)/2}$ 단위 (여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 시클로헥실기 또는 페닐기를 나타내고, R^4 는 비닐기 또는 알릴기를 나타내며, a는 0, 1 또는 2를 나타내고, b는 1 또는 2를 나타내며, a+b는 2이거나 3임)를 포함하고, 상기 R^2SiO 단위의 적어도 일부가 반복되고 상기 R^2SiO 단위의 반복 개수가 5 내지 300개인 구조를 포함하는 수지-구조 오르가노폴리실록산,

- [0017] (B) $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2SiO 단위 및 $R^3H_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 단위 (여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 상기 정의된 바와 같고, c 는 0, 1 또는 2를 나타내며, d 는 1 또는 2를 나타내고, $c+d$ 는 2이거나 3임)를 포함하고, 상기 R^2SiO 단위의 적어도 일부가 반복되고 상기 R^2SiO 단위의 반복 개수가 5 내지 300개인 구조를 포함하는 수지-구조 오르가노폴리실록산 (성분 (A) 중 비닐기 또는 알릴기에 대한 성분 (B) 중 규소 원자에 결합한 수소 원자의 몰비가 0.1 내지 4.0이 되기에 충분한 양으로 포함함),
- [0018] (C) 백금족 금속계 촉매 유효량, 및
- [0019] (D) 형광체
- [0020] 를 포함하는, 경화성 실리콘 수지 조성물을 제공한다.
- [0021] 본 발명은 또한 상기 조성물의 바람직한 실시양태로서 하기 조성물을 제공한다.
- [0022] 제2 측면은 실온에서 고상인 상술한 경화성 실리콘 수지 조성물이다.
- [0023] 제3 측면은 성분 (A) 및/또는 성분 (B)가 실라놀기를 포함하는 상술한 경화성 실리콘 수지 조성물이다.
- [0024] 제4 측면은 성분 (D)를 제외한 경화성 실리콘 수지 조성물의 경화물이 400 nm부터의 가시광선 영역에서 90% 이상의 투광률을 갖는 상술한 경화성 실리콘 수지 조성물이다.
- [0025] 제5 측면은 성분 (D)인 형광체가 입도 10 nm 이상의 무기 형광체인 상술한 경화성 실리콘 수지 조성물이다.
- [0026] 제6 측면은 LED 소자를 밀봉하는 데 사용되는 상술한 경화성 실리콘 수지 조성물이다.
- [0027] 본 발명은 또한 제7 측면으로서, 상술한 경화성 실리콘 수지 조성물을 경화시켜 얻은 실리콘 수지 경화물을 제공한다.
- [0028] 경화 후, 본 발명의 조성물은 경질 수지임에도 불구하고 우수한 가요성을 나타내고, 우수한 내균열성 및 내충격성을 나타낼 뿐만 아니라, 최소 표면 점착성을 나타내는 경화물을 제공한다. 이 조성물은 통상적인 성형 장치를 사용해서도 손쉽게 성형할 수 있으므로 통상적인 성형 장치를 사용할 수 있다는 점에서 또 다른 이점을 제공한다.
- [0029] 본 발명의 조성물이 실온에서 고상인 실시양태에서는, 이 조성물을 장기간 보관하는 경우에도 형광체 충전체의 침강과 같은 문제점이 발생하지 않는다. 따라서, 이 조성물은 장기간 보관하는 경우 발광성이 변하거나 변동하지 않아 높은 수준의 안정성을 나타낸다.

발명의 구성 및 작용

- [0030] 이하 본 발명을 더 상세히 설명한다.
- [0031] - (A) 수지-구조 오르가노폴리실록산-
- [0032] 본 발명의 조성물의 주요 구조적 성분을 나타내는 (A) 수지-구조 (즉, 3차원 네트워크 구조) 오르가노폴리실록산은 $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2SiO 단위 및 $R^3aR^4bSiO_{(4-a-b)/2}$ 단위 (여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 시클로헥실기 또는 페닐기를 나타내며, R^4 는 비닐기 또는 알릴기를 나타내고, a 는 0, 1 또는 2를 나타내며, b 는 1 또는 2를 나타내고, $a+b$ 는 2이거나 3임)를 포함하고, 상기 R^2SiO 단위의 적어도 일부가 반복되고 상기 R^2SiO 단위의 반복 개수가 5 내지 300개인 구조를 포함한다. 상기 구조에서, R^2SiO 단위의 반복 개수는 5 내지 300개, 바람직하게는 10 내지 300개, 더욱 바람직하게는 15 내지 200개, 가장 바람직하게는 20 내지 100개이다.
- [0033] 상기 기재에서, " R^2SiO 단위의 반복 개수가 5 내지 300개이다"라는 표현은 5 내지 300개의 R^2SiO 단위가 연속적인 반복쇄로 존재하는 구조가 있다는 것을 의미한다. 다시 말해, 하기 화학식 1로 표시되는 직쇄 디오르가노폴리실록산 쇠 구조가 성분 (A)의 분자 내에 존재한다.

화학식 1



- [0034]
- [0035] (상기 식 중, m은 5 내지 300의 정수임)
- [0036] 또한 R^2_2SiO 단위는 화학식 1로 표시되는 구조를 구성하지 않는 형태로 성분 (A) 내에 존재할 수 있다 (예를 들어, 이 단위는 단독으로 존재하거나, 4개 이하의 단위의 쇠 구조 내에 존재함). 그러나, 성분 (A) 내에 존재하는 전체 R^2_2SiO 단위의 적어도 일부, 바람직하게는 50 mol% 이상 (50 내지 100 mol%), 더욱 바람직하게는 80 mol% 이상 (80 내지 100 mol%)은 바람직하게는 화학식 1로 표시되는 구조 내에 존재한다.
- [0037] R^2_2SiO 단위는 쇠형 중합체를 형성하고, 이어서 $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 단위를 도입함으로써 쇠형 중합체를 분지시키거나 3차원 네트워크 구조로 전환시킬 수 있다. $\text{R}^3_a\text{R}^4_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ 단위 중 R^4 기 (비닐기 또는 알릴기)는 후술하는 성분 (B)의 $\text{R}^3_c\text{H}_d\text{SiO}_{(4-c-d)/2}$ 단위 중 규소 원자에 결합한 수소 원자 (즉, SiH기)와 함께 히드로실릴화 부가 반응하여 경화물을 형성한다.
- [0038] 생성된 경화물의 특성 (특히 물리적 강도) 면에 있어서, 성분 (A)를 구성하는 각각의 단위의 비율은 바람직하게는
- [0039] $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 단위 90 내지 24 mol%, 보다 더욱 바람직하게는 70 내지 28 mol%,
- [0040] R^2_2SiO 단위 75 내지 9 mol%, 보다 더욱 바람직하게는 70 내지 20 mol%,
- [0041] $\text{R}^3_a\text{R}^4_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ 단위 50 내지 1 mol%, 보다 더욱 바람직하게는 10 내지 2 mol%이다 (단, 상기 세 단위의 합은 100 mol%임).
- [0042] 본원에서, 오르가노폴리실록산이 "수지 구조를 갖는다"거나 "수지-유사"라는 기재는 이 오르가노폴리실록산을 구성하는 전체 실록산 단위의 합에 대해 3관능성 실록산 단위 $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 의 비율이 20 mol% 이상이어서 3차원 네트워크-유사 실록산 구조를 형성할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0043] 또한 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정된 성분 (A)의 폴리스티렌 당량 중량 평균 분자량은 통상 3,000 내지 1,000,000이고, 10,000 내지 100,000 이내의 분자량값은 성분 (A)가 실온에서 고상 또는 반고상이라는 점을 보장하며, 이는 작업성 및 경화성 면에서 바람직하다.
- [0044] 이 유형의 성분 (A) 수지-구조 오르가노폴리실록산은 당업자에게 널리 알려진 방법, 각 단위에 대한 원료로서 작용하는 화합물을, 각종 단위를 생성물 내에 상술한 비율로 형성시킬 수 있는 양으로 조합하고, 그 후 예를 들어 산 촉매의 존재 하에 동시 가수분해-축합을 수행함으로써 합성할 수 있다.
- [0045] $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 단위에 적합한 원료의 예로는 MeSiCl_3 , EtSiCl_3 , PhSiCl_3 (여기서, Me는 메틸기, Et는 에틸기, Ph는 페닐기를 각각 나타내며, 그 정의는 이하에도 적용됨), 프로필트리클로로실란, 시클로헥실트리클로로실란, 및 상기 각각의 클로로실란에 부합하는 알콕시실란, 예컨대 메톡시실란을 들 수 있다.

[0046] R^2_2SiO 단위에 적합한 원료의 예로는

$ClMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2Cl$,
 $ClMe_2SiO(Me_2SiO)_m(PhMeSiO)_nSiMe_2Cl$,
 $ClMe_2SiO(Me_2SiO)_m(Ph_2SiO)_nSiMe_2Cl$,
 $HOMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2OH$,
 $HOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(PhMeSiO)_nSiMe_2OH$,
 $HOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(Ph_2SiO)_nSiMe_2OH$,

[0047]

$MeOMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2OMe$,
 $MeOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(PhMeSiO)_nSiMe_2OMe$, 및
 $MeOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(Ph_2SiO)_nSiMe_2OMe$

[0048]

[0049] 을 들 수 있다 (여기서, m은 5 내지 150의 정수이고, n은 5 내지 300의 정수임).

[0050] 또한, $R^3R^4_bSiO_{(4-a-b)/2}$ 단위는 R^3R^4SiO 단위, $R^3R^4SiO_{0.5}$ 단위, R^4SiO 단위 및 $R^3R^4SiO_{0.5}$ 단위로부터 선택되는 1개 이상의 실록산 단위의 임의의 적합한 조합을 나타내며, 이들 단위에 적합한 원료로는 $Me_2ViSiCl$, $MeViSiCl_2$, $Ph_2ViSiCl$ (여기서, Vi는 비닐기를 나타내며, 이 정의는 하기에도 적용됨), $PhViSiCl_2$, 및 상기 각각의 클로로 실란에 부합하는 알콕시실란, 예컨대 메톡시실란을 들 수 있다.

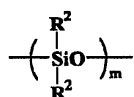
[0051] 본 발명에서, 바람직하게는 성분 (A)인 오르가노폴리실록산은 실질적으로 $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2_2SiO 단위 및 $R^3R^4_bSiO_{(4-a-b)/2}$ 단위로 구성되는데, 이는 상기 세 유형의 실록산 단위가 전체 실록산 단위의 90 mol% 이상 (90 내지 100 mol%), 특히 바람직하게는 95 mol% 이상을 차지하고, 다른 실록산 단위는 전체 실록산 단위의 0 내지 10 mol%, 특히 바람직하게는 0 내지 5 mol%를 차지할 수 있음을 의미한다. 구체적으로, 성분 (A)인 오르가노폴리실록산을 상술한 원료의 동시 가수분해 및 축합에 의해 제조할 때, $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2_2SiO 단위 및 $R^3R^4_bSiO_{(4-a-b)/2}$ 단위 이외에, 실라놀기-함유 실록산이 부산물로서 통상 전체 실록산 단위의 약 10 mol% 이하 (0 내지 10 mol%), 바람직하게는 약 5 mol% 이하 (0 내지 5 mol%)의 양으로 생성될 수 있다. 실라놀기-함유 실록산은, 예를 들어 $R^1(HO)SiO$ 단위, $R^1(HO)_2SiO_{0.5}$ 단위, $R^2_2(HO)SiO_{0.5}$ 단위, $R^3R^4_b(HO)SiO_{(3-a-b)/2}$ 단위 및 $R^3R^4_b(HO)_2SiO_{(2-a-b)/2}$ 단위 (여기서, R^1 내지 R^4 , a 및 b는 상기 정의된 바와 같음)를 포함한다.

[0052] - (B) 수지-구조 오르가노하이드로젠폴리실록산 -

[0053] 본 발명의 조성물의 주요 구조적 성분을 나타내는 수지-구조 (즉, 3차원 네트워크 구조) 오르가노하이드로젠폴리실록산은 $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2_2SiO 단위 및 $R^3H_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 단위 (여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 상기 정의된 바와 같으며, c는 0, 1 또는 2를 나타내고, d는 1 또는 2를 나타내며, c+d는 2이거나 3임)를 포함하고, 상기 R^2_2SiO 단위의 적어도 일부가 반복되고 R^2_2SiO 단위의 반복 개수가 바람직하게는 10 내지 300개, 보다 더욱 바람직하게는 15 내지 200개, 가장 바람직하게는 20 내지 100개인 구조를 포함한다.

[0054] 상기 기재에서, " R^2_2SiO 단위의 반복 개수가 5 내지 300개이다"라는 표현은 연속적인 반복쇄 내에 5 내지 300개의 R^2_2SiO 단위가 존재하는 구조가 있다는 것을 의미한다. 다시 말해, 성분 (A)와 유사한 방식으로, 하기 화학식 1로 표시되는 직쇄 디오르가노폴리실록산 쇠 구조가 성분 (B)의 분자 내에 존재한다.

[0055] <화학식 1>



[0056]

- [0057] 또한 R^2_2SiO 단위는 화학식 1로 표시되는 구조를 구성하지 않는 형태로 성분 (B) 내에 존재할 수 있다 (예를 들어, 이 단위는 단독으로 존재하거나, 4개 이하의 단위의 쇠 구조 내에 존재함). 그러나, 성분 (B) 내에 존재하는 전체 R^2_2SiO 단위의 적어도 일부, 바람직하게는 50 mol% 이상 (50 내지 100 mol%), 더욱 바람직하게는 80 mol% 이상 (80 내지 100 mol%)이 바람직하게는 화학식 1로 표시되는 구조 내에 존재한다.
- [0058] $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2_2SiO 단위 및 $R^3_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 단위의 기능은 성분 (A)와 관련하여 상술하였다.
- [0059] 생성된 경화물의 특성 (특히 물리적 강도)면에서, 성분 (B)를 구성하는 각각의 단위의 비율은 바람직하게는
- [0060] $R^1SiO_{1.5}$ 단위 90 내지 24 mol%, 보다 더욱 바람직하게는 70 내지 28 mol%,
- [0061] R^2_2SiO 단위 75 내지 9 mol%, 보다 더욱 바람직하게는 70 내지 20 mol%,
- [0062] $R^3_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 단위 50 내지 1 mol%, 보다 더욱 바람직하게는 10 내지 2 mol%이다 (단, 상기 세 단위의 합은 100 mol%임).
- [0063] 또한, GPC로 측정된 성분 (B)의 폴리스티렌 당량 평균 분자량은 통상 3,000 내지 1,000,000이고, 10,000 내지 100,000 이내의 분자량값이 작업성 및 경화물의 특성면에서 바람직하다.
- [0064] 이 유형의 수지-구조 오르가노하이드로젠폴리실록산은 당업자에게 널리 알려진 방법, 각 단위에 대한 원료로서 작용하는 화합물을, 각종 단위를 생성물 내에 상술한 비율로 형성시킬 수 있는 양으로 조합하고, 그 후 동시 가수분해를 수행함으로써 합성할 수 있다.
- [0065] $R^1SiO_{1.5}$ 단위에 적합한 원료의 예로는 $MeSiCl_3$, $EtSiCl_3$, $PhSiCl_3$, 프로필트리클로로실란, 시클로헥실트리클로로실란, 및 상기 각각의 클로로실란에 부합하는 알콕시실란, 예컨대 메톡시시란을 들 수 있다.
- [0066] R^2_2SiO 단위에 적합한 원료의 예로는
- $ClMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2Cl$,**
 $ClMe_2SiO(Me_2SiO)_m(PhMeSiO)_nSiMe_2Cl$,
 $ClMe_2SiO(Me_2SiO)_m(Ph_2SiO)_nSiMe_2Cl$,
 $HOMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2OH$,
 $HOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(PhMeSiO)_nSiMe_2OH$,
 $HOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(Ph_2SiO)_nSiMe_2OH$,
 $MeOMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2OMe$,
 $MeOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(PhMeSiO)_nSiMe_2OMe$, 및
 $MeOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(Ph_2SiO)_nSiMe_2OMe$
- [0067] 를 들 수 있다 (여기서, m은 평균 5 내지 150의 정수이고, n은 평균 5 내지 300의 정수임).
- [0068] 또한, $R^3_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 단위는 R^3HSiO 단위, $R^3_2HSiO_{0.5}$ 단위, H_2SiO 단위 및 $R^3H_2SiO_{0.5}$ 단위로부터 선택되는 1개 이상의 실록산 단위의 임의의 적합한 조합을 나타내며, 이들 단위에 적합한 원료로는 Me_2HSiCl , $MeHSiCl_2$, Ph_2HSiCl , $PhHSiCl_2$, 및 상기 각각의 클로로실란에 부합하는 알콕시실란, 예컨대 메톡시실란을 들 수 있다.
- [0070] 본 발명에서, 바람직하게는 성분 (B)인 오르가노하이드로젠폴리실록산은 실질적으로 $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2_2SiO 단위 및 $R^3_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 단위로 구성되는데, 이는 상기 세 유형의 실록산 단위가 전체 실록산 단위의 90 mol% 이상 (90 내지 100 mol%), 특히 바람직하게는 95 mol% 이상을 차지하며, 다른 실록산 단위는 전체 실록산 단위의 0 내지 10 mol%, 특히 바람직하게는 0 내지 5 mol%를 차지할 수 있음을 의미한다. 구체적으로, 성분 (B)인 오르가노하이드로젠폴리실록산을 상술한 원료의 동시 가수분해 및 축합에 의해 제조할 때, $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2_2SiO 단위 및 $R^3_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 단위 이외에도, 실라놀기-함유 실록산이 부산물로서 통상 전체 실록산 단위의 약 10 mol

% 이하 (0 내지 10 mol%), 바람직하게는 약 5 mol% 이하 (0 내지 5 mol%)의 양으로 제조될 수 있다. 실라놀기-함유 실록산은, 예를 들어 $R^1(HO)SiO$ 단위, $R^1(HO)_2SiO_{0.5}$ 단위, $R^2_2(HO)SiO_{0.5}$ 단위, $R^3_cH_d(HO)SiO_{(3-c-d)/2}$ 단위 및 $R^3_cH_d(HO)_2SiO_{(2-c-d)/2}$ 단위 (여기서, R^1 내지 R^3 , c 및 d는 상기 정의된 바와 같음)를 포함한다.

[0071] 또한 본 발명에 따르는 조성물에 있어서, 성분 (A) 및 성분 (B) 중 하나 이상이 실라놀기를 갖는 것이 각종 재료의 기관에 대한 조성물의 부착성을 유리하게 개선시키므로 바람직하다.

[0072] 이 성분 (B)인 오르가노하이드로젠폴리실록산의 블렌드 양은 성분 (A) 내의 비닐기 및 알릴기의 총량에 대하여 성분 (B) 내의 규소 원자에 결합한 수소 원자 (SiH기)의 몰비가 0.1 내지 4.0, 바람직하게는 0.5 내지 3.0, 보다 더욱 바람직하게는 0.8 내지 2.0이 되기에 충분한 양이다. 이 비율이 0.1 미만이면, 경화 반응이 진행되지 않아 실리콘 경화물을 얻기 힘들어지며, 한편 이 비율이 4.0을 초과하면, 경화물 내에 미반응 SiH기가 과량 존재하여 경화물의 특성이 시간에 따라 변해 버릴 수 있다.

[0073] 성분 (B)에 있어서, $R^1SiO_{1.5}$ 단위, R^2_2SiO 단위 및/또는 $R^3_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 단위 중에서 동시 가수분해 및 축합 반응의 부산물로서 생성되는 실라놀기-함유 실록산 단위는 성분 (B)를 구성하는 모든 실록산 단위의 조합량의 통상 10 mol% 이하 (0 내지 10 mol%)를 차지하지만, 바람직하게는 5 mol% 이하 (0 내지 5 mol%)를 차지한다.

[0074] - (C) 백금족 금속계 촉매 -

[0075] 이 촉매 성분을 첨가하여 본 발명의 조성물 내에서의 부가 경화 반응을 개시하며, 이 촉매 성분은 통상 백금계, 팔라듐계 또는 로듐계 촉매이다. 비용 면에서, 백금계 촉매, 예컨대 백금, 백금족, 클로로백금산, 백금 화합물, 예컨대 $H_2PtCl_6 \cdot mH_2O$, K_2PtCl_6 , $KHPtCl_6 \cdot mH_2O$, K_2PtCl_4 , $K_2PtCl_4 \cdot mH_2O$ 및 $PtO_2 \cdot mH_2O$ (여기서, m은 양의 정수를 나타냄), 및 이들 화합물과 올레핀과 같은 탄화수소, 알코올 또는 비닐기-함유 오르가노폴리실록산과의 착물이 바람직하다. 이들 촉매는 단독으로 사용되거나, 또는 2종 이상의 다른 촉매와 조합하여 사용할 수 있다. 이 촉매 성분의 블렌드 양은 단지 유효량, 즉 소위 촉매량을 필요로 하며, 통상 0.1 내지 500 ppm, 바람직하게는 0.5 내지 100 ppm이다 (상술한 성분 (A) 및 (B)의 조합 질량에 대한 백금족 금속의 질량으로 계산됨).

[0076] - (D) 형광체 -

[0077] 성분 (D)인 형광체는 임의의 통상적인 형광체를 사용할 수 있으며, 형광체의 블렌드 양은 통상 성분 (A) 내지 (C)의 조합량 100 질량부의 0.1 내지 100 질량부이다. 예를 들어 레이저 회절법에 기초한 입도 분포 측정법을 사용하는 셀라스(Selas) 레이저 측정 장치로 측정된 성분 (D)인 형광체의 입도 범위는 통상 10 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 내지 10 μm , 보다 더욱 바람직하게는 10 nm 내지 1 μm 이다.

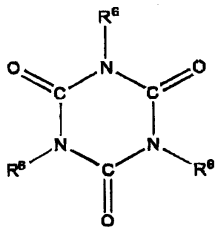
[0078] 형광 물질은, 예를 들어 발광층으로서 니트라이드계 반도체를 사용하는 반도체 발광 다이오드로부터 발광하는 빛을 흡수하는 임의의 물질일 수 있으며, 상기 빛의 파장을 상이한 파장으로 바꾸는 파장 변환을 수행한다. 예를 들어, Eu 또는 Ce와 같은 란타늄 원소로 주로 활성화되는 니트라이드계 형광체 또는 옥시니트라이드계 형광체, Eu와 같은 란타늄 원소 또는 Mn과 같은 전이 금속 원소로 주로 활성화되는 알칼리 토 할로젠 아파타이트 형광체, 알칼리 토금속 할로젠 보레이트 형광체, 알칼리 토금속 알루미늄네이트 형광체, 알칼리 토 실리케이트 형광체, 알칼리 토 실피드 형광체, 알칼리 토 티오갈레이트 형광체, 알칼리 토 실리콘 니트라이드 형광체 및 게르마네이트 형광체, Ce와 같은 란타늄 원소로 주로 활성화되는 희토류 알루미늄네이트 형광체 및 희토류 실리케이트 형광체, Eu와 같은 란타늄 원소로 주로 활성화되는 유기 또는 무기 착물 형광체, 및 Ca-Al-Si-O-N계 옥시니트라이드 유리 형광체 중에서 선택되는 1종 이상의 물질이 바람직하다. 구체적으로, 하기 열거하는 형광체를 사용할 수 있지만, 이로 한정되는 것은 아니다.

[0079] Eu 또는 Ce와 같은 란타늄 원소로 주로 활성화되는 니트라이드계 형광체의 예로는 $M_2Si_5N_8:Eu$ (여기서, M은 Sr, Ca, Ba, Mg 및 Zn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소임)를 들 수 있다. 또한, $M_2Si_5N_8:Eu$ 이외에 다른 예로는 $MSi_7N_{10}:Eu$, $M_{1.8}Si_5O_{0.2}N_8:Eu$ 및 $M_{0.9}Si_7O_{0.1}N_{10}:Eu$ (여기서, M은 Sr, Ca, Ba, Mg 및 Zn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소임)를 들 수 있다.

[0080] Eu 또는 Ce와 같은 란타늄 원소로 주로 활성화되는 옥시니트라이드계 형광체의 예로는 $MSi_2O_2N_2:Eu$ (여기서, M은 Sr, Ca, Ba, Mg 및 Zn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소임)를 들 수 있다.

- [0081] Eu와 같은 란탄족 원소 또는 Mn과 같은 전이 금속 원소로 주로 활성화되는 알칼리 토 할로젠 아파타이트 형광체의 예로는 $M_5(PO_4)_3X \cdot R$ (여기서, M은 Sr, Ca, Ba, Mg 및 Zn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 나타내며, X는 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 나타내고, R은 Eu, Mn, 및 Eu와 Mn의 조합물 중 1종 이상을 나타냄)을 들 수 있다.
- [0082] 알칼리 토금속 할로젠 보레이트 형광체의 예로는 $M_2B_5O_9X \cdot R$ (여기서, M은 Sr, Ca, Ba, Mg 및 Zn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 나타내며, X는 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 나타내고, R은 Eu, Mn, 및 Eu와 Mn의 조합물 중 1종 이상을 나타냄)을 들 수 있다.
- [0083] 알칼리 토금속 알루미늄네이트 형광체의 예로는 $SrAl_2O_4 \cdot R$, $Sr_4Al_{14}O_{25} \cdot R$, $CaAl_2O_4 \cdot R$, $BaMg_2Al_{16}O_{27} \cdot R$, $BaMg_2Al_{16}O_{12} \cdot R$ 및 $BaMgAl_{10}O_{17} \cdot R$ (여기서, R은 Eu, Mn, 및 Eu와 Mn의 조합물 중 1종 이상을 나타냄)을 들 수 있다.
- [0084] 알칼리 토 설피드 형광체의 예로는 $La_2O_2S \cdot Eu$, $Y_2O_2S \cdot Eu$ 및 $Gd_2O_2S \cdot Eu$ 를 들 수 있다.
- [0085] Ce와 같은 란탄족 원소로 주로 활성화되는 희토류 알루미늄네이트 형광체의 예로는 $Y_3Al_5O_{12} \cdot Ce$, $(Y_{0.8}Gd_{0.2})Al_5O_{12} \cdot Ce$, $Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12} \cdot Ce$ 및 $(Y,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}$ 와 같은 조성식으로 표시되는 YAG 형광체를 들 수 있다. 또한, 다른 예로는 상기 화합물 중 일부 또는 전부의 Y가 Tb 또는 Lu 등으로 치환된 $Tb_3Al_5O_{12} \cdot Ce$ 및 $Lu_3Al_5O_{12} \cdot Ce$ 와 같은 형광체를 들 수 있다.
- [0086] 다른 형광체의 예로는 $ZnS \cdot Eu$, $Zn_2GeO_4 \cdot Mn$ 및 $MGa_2S_4 \cdot Eu$ (여기서, M은 Sr, Ca, Ba, Mg 및 Zn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 나타냄)를 들 수 있다.
- [0087] 또한 상기 형광체는 Eu를 대신하거나 Eu 이외에, Tb, Cu, Ag, Au, Cr, Nd, Dy, Co, Ni 및 Ti 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0088] Ca-Al-Si-O-N계 옥시니트라이드 유리 형광체는 매트릭스 물질이 CaO로 계산되는 $CaCO_3$ 20 내지 50 mol%, Al_2O_3 0 내지 30 mol%, SiO 25 내지 60 mol%, AlN 5 내지 50 mol% 및 희토류 산화물 또는 전이 금속 산화물 0.1 내지 20 mol%를 포함하되, 단 이들 5종의 물질의 합이 총 100 mol%가 되는 옥시니트라이드 유리인 형광체를 말한다. 매트릭스 물질로서 옥시니트라이드 유리를 사용하는 형광체에서, 질소 함량은 바람직하게는 15 중량% 이하이며, 희토류 산화물 이온 이외에도, 민감화제로서 기능하는 또 다른 희토류 원소 이온이 바람직하게는 공활성제(co-activator)로서 기능하기 위해 0.1 내지 10 mol%의 양이 희토류 산화물의 형태로 형광체 유리 내에 포함된다.
- [0089] 또한, 상기 열거한 형광체와 유사한 성능 및 효과를 제공하는 다른 형광체를 사용할 수도 있다.
- [0090] 특히 본 발명의 수지 조성물이 LED 소자와 같은 발광 장치의 밀봉 또는 코팅에 사용되는 경우, 성분 (D)를 제외한 경화물, 즉 성분 (D)를 첨가하지 않은 수지 조성물을 경화시켜 얻은 경화물이 400 nm에서부터의 가시광선 영역에서의 투광률이 90% 이상 (즉, 90 내지 100%), 보다 더욱 바람직하게는 92% 이상 (92 내지 100%)을 나타낸다.
- [0091] - 다른 성분 -
- [0092] 상기 성분 (A) 내지 (C) 이외에도, 본 발명의 조성물은 필요한 경우 각종 통상적인 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폼드 실리카 및 폼드 티탄 디옥시드와 같은 강화 무기 충전제, 및 칼슘 카르보네이트, 칼슘 실리케이트, 티탄 디옥시드 및 아연 옥시드와 같은 비-강화 무기 충전제를 성분 (A) 및 (B)의 조합 100 질량부 당 총 600 질량부 이하 (0 내지 600 질량부)의 양으로 조성물에 첨가할 수 있다.
- [0093] 또한, 본 발명의 조성물에 부착성을 부여하기 위해, 각 분자 중 규소 원자에 결합한 수소 원자 (SiH기), 규소 원자에 결합한 알케닐기 (예컨대 Si-CH=CH₂기), 알콕시실릴기(예컨대 트리메톡시실릴기) 및 에폭시기 (예컨대 글리시독시프로필기 또는 3,4-에폭시시클로헥실에틸기) 중에서 선택되는 2개 이상, 바람직하게는 2개 또는 3개의 관능기를 포함하는 4 내지 50개의 규소 원자, 바람직하게는 4 내지 20개의 규소 원자의 직쇄 또는 시클릭 오르가노실록산 올리고머, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 오르가노실릴-개질 이소시아누레이트 화합물 및/또는 그의 가수분해-축합물 (오르가노실록산-개질 이소시아누레이트 화합물)과 같은 접착 조제를 임의 성분으로서 본 발명의 조성물에 필요에 따라 첨가할 수 있다.

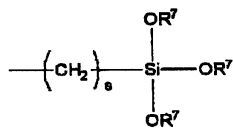
화학식 2



[0094]

[0095] (여기서, R⁶은 하기 화학식 3으로 표시되는 유기기를 나타내거나, 지방족 불포화 결합을 포함하는 1가 탄화수소기를 나타내되, 단 하나 이상의 R⁶기는 하기 화학식 3의 유기기이고, R⁷은 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기를 나타내며, s는 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4의 정수를 나타냄)

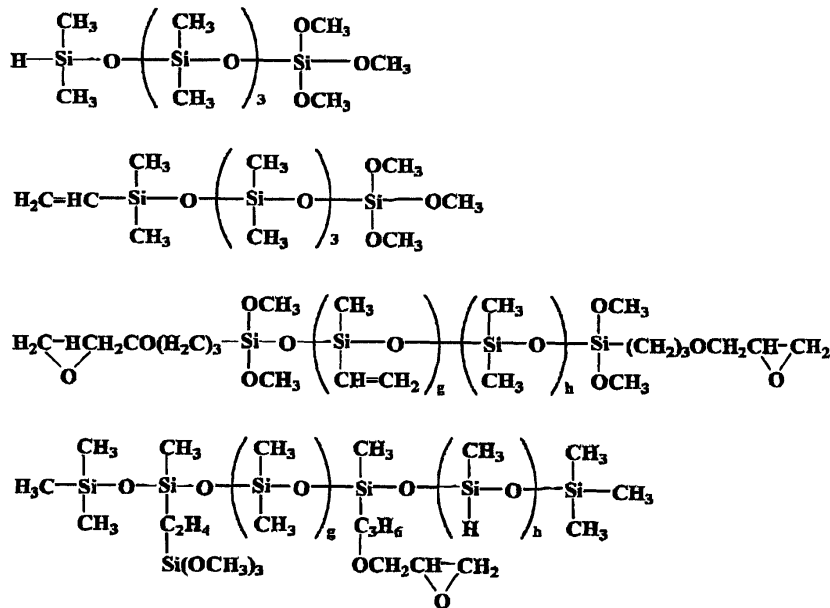
화학식 3



[0096]

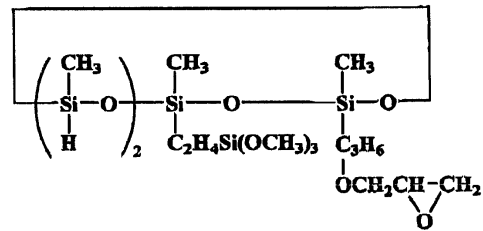
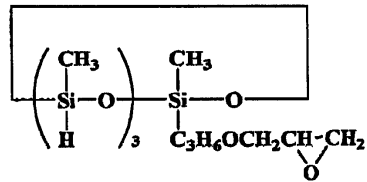
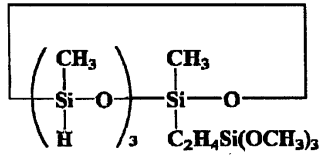
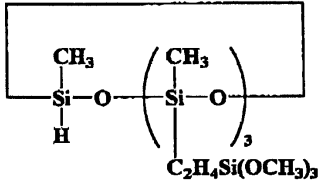
[0097] 이러한 경우, R⁶으로 표시되는 지방족 불포화 결합을 포함하는 1가 탄화수소기의 예로는 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 이소부테닐기, 펜테닐기 또는 헥세닐기와 같은 2 내지 8개, 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알케닐기, 및 시클로헥세닐기와 같은 6 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐기를 들 수 있다. 또한, R⁷로 표시되는 1가 탄화수소기의 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기 또는 헥실기와 같은 알킬기, 및 시클로헥실기와 같은 시클로알킬기, 상기 R⁶기로 예시한 알케닐기 및 시클로알케닐기, 페닐기와 같은 아릴기를 포함하는 1 내지 8개, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소기를 들 수 있지만, 알킬기가 바람직하다.

[0098] 적합한 접착 조제의 구체예로는 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

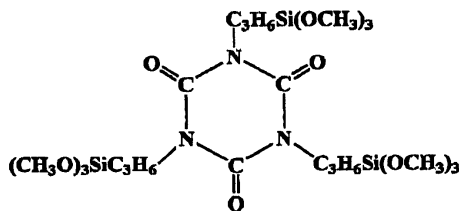
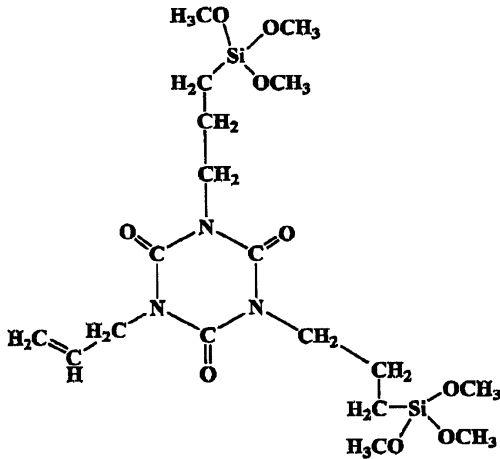
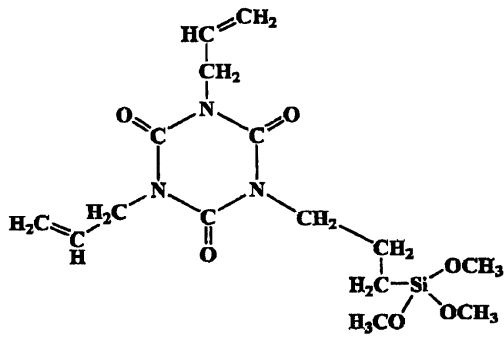


[0099]

[0100] (여기서, g 및 h는 각각 1 내지 49의 정수를 나타내되, 단 g+h는 2 내지 50, 바람직하게는 4 내지 20임)



[0101]



[0102]

[0103]

이러한 유형의 오르가노실리콘 화합물 중에서, 각 분자 중 규소 원자에 결합된 알콕시기 및 알케닐기, 또는 규소 원자에 결합된 수소 원자 (SiH기)를 갖는 오르가노실리콘 화합물이 특히 우수한 부착성을 갖는 경화물을 생성하므로 바람직하다.

[0104]

본 발명에 따르는 조성물의 통상적인 실시양태에서, 실질적으로 성분 (A) 내지 (D)로 구성되는 조성물이 제공되는데, 이는 이 조성물이 성분 (A) 내지 (D) 이외에도 상술한 임의 성분의 1종 이상을 본 발명의 목적 또는 본 발명에 의해 제공되는 효과에 악영향을 미치지 않는 양으로 함유할 수 있음을 의미한다.

[0105]

본 발명에서, 접착 조제 (임의 성분)의 블렌드 양은 성분 (A) 및 성분 (B)의 조합 100 질량부 당 통상 10 질량부 이하 (즉, 0 내지 10 질량부), 바람직하게는 0.1 내지 8 질량부, 보다 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5 질량부이다. 블렌드 양이 지나치게 적으면, 부착성이 저하할 수 있으며, 한편 지나치게 많은 블렌드 양은 경화물의 경도 또는 표면 점착성에 악영향을 끼칠 수 있다.

[0106]

본 발명의 실리콘 조성물은 상기 각각의 성분들을 함께 균일하게 혼합하여 제조되지만, 경화가 진행되지 않음을 보장하기 위해, 조성물은 보통 2개의 별개 액체로서 저장되고, 이 두 액체를 함께 혼합하여 사용시에 경화시킨다. 물론, 아세틸렌 알코올과 같은 경화 억제제를 소량 함유하는 원-포트(one-pot) 조성물을 또한 사용할 수 있다. 이 조성물을 필요에 따라 가열하여 즉시 경화시켜, 높은 경도를 가지며 표면 점착성이 없는 가요성 경화물을 형성할 수 있는데, 경화물이 형광체를 포함하므로, LED 표면 코팅 등의 실리콘 점착성이 문제가 되는 LED 용품 내에서 청색 LED 소자 등을 위한 보호 코팅, 포팅 재료(potting material), 캐스팅 재료 또는 성형 재료를 비롯한 여러 용도로 널리 사용될 수 있다.

[0107]

성형시 경화 조건은 통상 1 내지 30분, 특히 2 내지 10분 동안 50 내지 200 °C, 특히 70 내지 180 °C로 가열하는 것을 수반한다. 또한, 0.1 내지 10시간, 특히 1 내지 4시간 동안 50 내지 200 °C, 특히 70 내지 180 °C에서

후경화를 수행할 수 있다.

- [0108] 본 발명의 조성물은 실온에서 고상이거나 반고상이므로, 취급이 용이하고, 통상적인 성형 방법을 적용할 수 있다. 또한, 용매를 첨가함으로써, 이 조성물은 코팅제 또는 포팅제(potting agent)로서도 유효하다.
- [0109] <실시예>
- [0110] 이하 일련의 합성예, 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 더 자세히 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다. 하기 실시예에서, 점도값은 25 °C에서의 값을 의미한다. 또한, 중량 평균 분자량값은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 측정한 폴리스티렌-당량값이다. Ph는 페닐기를, Me는 메틸기를, Vi는 비닐기를 나타낸다.
- [0111] [합성예 1]
- [0112] - 비닐기-함유 오르가노폴리실록산 수지 (A1) -
- [0113] PbSiCl_3 로 표시되는 오르가노실란 27 mol, $\text{ClMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 1 mol 및 MeViSiCl_2 3 mol을 톨루엔 용매에 용해시키고, 이 용액을 물에 적가하여 동시 가수분해시키고, 그 생성물을 물로 세척하고, 알칼리 세척액으로 중화시키고, 탈수시킨 후, 용매를 스트리핑하여 비닐기-함유 수지 (A1)를 수득하였다. 이 수지의 중량 평균 분자량은 62,000이었고, 용점은 60 °C였다.
- [0114] [합성예 2]
- [0115] - 히드로실릴기-함유 오르가노폴리실록산 수지 (B1) -
- [0116] PhSiCl_3 로 표시되는 오르가노실란 27 mol, $\text{ClMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 1 mol 및 MeHSiCl_2 3 mol을 톨루엔 용매에 용해시키고, 이 용액을 물에 적가하여 동시 가수분해시키고, 그 생성물을 물로 세척하고, 알칼리 세척액으로 중화시키고, 탈수시킨 후, 용매를 스트리핑하여 히드로실릴기-함유 수지 (B1)를 수득하였다. 이 수지의 중량 평균 분자량은 58,000이었고, 용점은 58 °C였다.
- [0117] [합성예 3]
- [0118] - 비닐기-함유 오르가노폴리실록산 수지 (A2) -
- [0119] PhSiCl_3 로 표시되는 오르가노실란 27 mol, $\text{ClMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 1 mol 및 Me_2ViSiCl 3 mol을 톨루엔 용매에 용해시키고, 이 용액을 물에 적가하여 동시 가수분해시키고, 그 생성물을 물로 세척하고, 알칼리 세척액으로 중화시키고, 탈수시킨 후, 용매를 스트리핑하여 비닐기-함유 수지 (A2)를 수득하였다. 이 수지의 중량 평균 분자량은 63,000이었고, 용점은 63 °C였다.
- [0120] [합성예 4]
- [0121] - 히드로실릴기-함유 오르가노폴리실록산 수지 (B2) -
- [0122] PhSiCl_3 로 표시되는 오르가노실란 27 mol, $\text{ClMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 1 mol 및 Me_2HSiCl 3 mol을 톨루엔 용매에 용해시키고, 이 용액을 물에 적가하여 동시 가수분해시키고, 그 생성물을 물로 세척하고, 알칼리 세척액으로 중화시키고, 탈수시킨 후, 용매를 스트리핑하여 히드로실릴기-함유 수지 (B2)를 수득하였다. 이 수지의 중량 평균 분자량은 57,000이었고, 용점은 56 °C였다.
- [0123] [실시예 1]
- [0124] 합성예 1의 비닐기-함유 수지 (A1) 189 g, 합성예 2로부터의 히드로실릴기-함유 수지 (B1) 189 g, 반응 저해제로서의 아세틸렌 알코올계 화합물 에티닐시클로hex산을 0.2 g, 및 클로로백금산의 옥틸 알코올-개질 용액 0.1 g을 포함하는 조성물 90 질량부에 입도 5 μm (평균 입도)의 형광체 (YAG) 10 질량부를 첨가하고, 얻어진 혼합물을 60 °C로 가열된 유성 혼합기 내에서 충분히 혼합하여 실리콘 수지 조성물을 수득하였다. 이 조성물은 25 °C에서 플라스틱-유사 고상물이었다.
- [0125] 이 조성물에 하기 평가를 행하였다.
- [0126] 1) 기계적 강도
- [0127] 150 °C에서 5분 동안 가열 성형하면서 압축 성형 장치를 사용하여 압축 성형을 행하여 경화물을 수득하였다.

그 후에 이 경화물을 150 °C에서 4시간 동안 2차 경화시키고, 얻어지는 생성물에 대해 JIS K 6251 및 JIS K 6253에 따라 인장 강도 (두께 0.2 mm), 경도 (유형 D 스프링 검사기를 사용하여 측정) 및 신장도 (두께 0.2 mm)를 측정하였다.

[0128] 2) 표면 점착성

[0129] 상기한 방식으로 2차 경화시킨 후 얻어진 경화물의 표면 점착성을 손가락으로 만져 확인하였다. 또한, 경화물을 시판하는 은 분말 (평균 입도: 5 μm)의 샘플 내에 넣었다가 분말로부터 제거하고, 생성물을 공기로 블로잉하여 상기 표면에 분진처럼 접착된 은 분말을 제거할 수 있는지 시험하였다.

[0130] 3) 형광체의 분산 안정성

[0131] 직경 6 mm, 중심 깊이 2 mm이며, 알루미늄 베이스로 오목한 바닥면이 형성된 함몰부에, 상술한 방식으로 제조한 직후의 수지 조성물을 충전하고, 상기와 동일한 조건에서 가열 경화시켜 도 1에 나타난 형상을 갖는 렌즈 성형물 (1)을 수득하였다. 렌즈 성형물 (1)의 상부 (2) 및 하부 (3)로부터 샘플을 잘라내었다. 각각의 샘플을 80 °C로 가열하여 회분으로 만들고, 각 회분 샘플 내의 형광체의 양 (질량%)을 측정하고, 상부 (2) 및 하부 (3) 내의 형광체의 양을 비교하였다. 또한, 동일한 조성물의 다른 샘플을 -20°C의 냉장고에서 3개월간 보관한 후, 이 조성물을 사용하여 상기와 동일한 방식으로 렌즈 성형물을 성형하고, 상부 및 하부 내의 형광체의 양을 상기와 동일한 방식으로 비교하였다. 이 방법을 사용하여 형광체의 분산 안정성을 측정하였다.

[0132] 이들 측정 결과는 하기 표 1에 나타낸다.

[0133] [실시에 2]

[0134] 합성예 3의 비닐기-함유 수지 (A2) 189 g, 합성예 4로부터의 히드로실릴기-함유 수지 (B2) 189 g, 반응 저해제로서의 아세틸렌 알코올계 화합물 에티닐시클로hex산올 0.2 g, 및 클로로백금산의 옥틸 알코올-개질 용액 0.1 g을 포함하는 조성물 70 질량부에 입도 5 μm (평균 입도)의 형광체 (YAG) 30 질량부를 첨가하고, 얻어진 혼합물을 60 °C로 가열된 유성 혼합기 내에서 충분히 혼합하여 실리콘 수지 조성물을 수득하였다. 이 조성물은 25 °C에서 플라스틱-유사 고상물이었다. 이 조성물을 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0135] [비교예 1]

[0136] 실시예 1에서 제조한 실리콘 수지 조성물을 사용하는 대신, 5 내지 300개의 반복 단위를 갖는 직쇄 디오르가노 폴리실록산 연속쇄 구조를 포함하지 않지만 주성분으로 액상 비닐기-함유 오르가노폴리실록산 수지를 포함하는 시판 부가 반응-경화성 실리콘 바니시 KJR-632 (제품명, 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 제조) 90 질량부에 입도 5 μm (평균 입도)의 실시예 1과 동일한 형광체 (YAG) 10 질량부를 첨가하고, 얻어진 혼합물을 60 °C로 가열된 유성 혼합기 내에서 충분히 혼합하여 조성물을 수득하고, 이 조성물을 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0137] [비교예 2]

[0138] 실시예 1에서 제조한 실리콘 수지 조성물을 사용하는 대신, 5 내지 300개의 반복 단위를 갖는 직쇄 디오르가노 폴리실록산 연속쇄 구조를 포함하지 않지만 주성분으로 액상 비닐기-함유 오르가노폴리실록산 수지를 포함하는 시판 부가 반응-경화성 실리콘 바니시 KJR-632L-1 (제품명, 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조) 70 질량부에 입도 5 μm (평균 입도)의 실시예 1과 동일한 형광체 (YAG) 30 질량부를 첨가하고, 얻어진 혼합물을 60 °C로 가열된 유성 혼합기 내에서 충분히 혼합하여 조성물을 수득하고, 이 조성물을 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2
SiH/SiVi (*1)	1.0	1.0	1.0	1.0
2차 경화 조건	150 °C×4시간	150 °C×4시간	150 °C×4시간	150 °C×4시간
경도 (유형 D)	55	60	75	80
신장도 (%)	15	15	0	0
인장 강도 (MPa)	8	8	1	1
표면 점착성에 의한 은 분말의 부착성	없음	없음	없음	없음

형광체 함량(제조 직후) 상부:하부 (질량%)	상부10:하부10 (변동 없음)	상부30:하부30 (변동 없음)	상부8:하부11	상부26:하부33
형광체 함량(제조 3개월 후) 상부:하부 (질량%)	상부10:하부10 (변동 없음)	상부30:하부30 (변동 없음)	상부2:하부18	상부3:하부50
(참조) *1: 비닐기-함유 수지 내의 규소 원자가 결합된 비닐기에 대한 히드로실릴기-함유 수지 내의 규소 원자가 결합된 수소 원자의 몰비				

발명의 효과

- [0140] 경화 후, 본 발명의 조성물은 경질 수지임에도 불구하고 우수한 가요성을 나타내며, 내균열성 및 내충격성이 우수하고, 최소 표면 점착성을 갖는 경화물을 생성한다. 이 조성물은 통상적인 성형 장치를 사용해서도 손쉽게 성형할 수 있다.
- [0141] 본 발명의 조성물은 실온에서 고상이므로 장기간 보관하는 경우에도 형광체 충전제의 침강과 같은 문제점이 발생하지 않아, 장기간 보관하는 경우 발광성의 변화나 변동이 없어 높은 수준의 안정성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0001] 도 1은 조성물 내의 형광체의 분산 안정성을 평가하기 위해 제조된 렌즈 성형물의 정면도를 도시한다.

도면

도면1

