



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월16일  
(11) 등록번호 10-1022587  
(24) 등록일자 2011년03월08일

(51) Int. Cl.  
C08L 83/04 (2006.01) C08L 83/05 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2004-0074588  
(22) 출원일자 2004년09월17일  
심사청구일자 2009년04월07일  
(65) 공개번호 10-2005-0028843  
(43) 공개일자 2005년03월23일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2003-00327372 2003년09월19일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
US06509423 B1\*  
US20030171476 A1  
JP2000231002 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고  
(72) 발명자  
고토, 도모유키  
일본 군마켄 우스이군 마쓰이다마찌 오아자히또미  
1반지 10 신에쓰가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리  
콘 텐시 자이료 기쥬쯔 켄꾸쇼 내  
다베이, 에이이찌  
일본 군마켄 우스이군 마쓰이다마찌 오아자히또미  
1반지 10 신에쓰가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리  
콘 텐시 자이료 기쥬쯔 켄꾸쇼 내  
야마모토, 아끼라  
일본 군마켄 우스이군 마쓰이다마찌 오아자히또미  
1반지 10 신에쓰가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리  
콘 텐시 자이료 기쥬쯔 켄꾸쇼 내  
(74) 대리인  
장수길, 구영창, 김영

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이상우

(54) 경화성 실리콘 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 투명하고 경도와 굴곡 강도가 우수한 경화물을 제공하는 경화성 실리콘 수지 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은

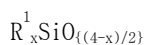
(A) 1분자 중에 2개 이상의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 갖고 상기 규소 원자가 탄화수소 골격에 결합하고 있는 방향환 함유 탄화수소 화합물,

(B) 하기 평균 화학식 1로 나타내지는, 25 °C에서의 점도가 1,000 mPa · s 이상인 분지상 또는 3차원 메쉬상 구조의 오르가노폴리실록산, 및

(C) 히드로실릴화 반응용 촉매

를 함유하여 이루어지는 경화성 실리콘 수지 조성물을 제공한다.

<화학식 1>



식 중, R<sup>1</sup>은 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 히드록시알킬옥시기 또는 수산기이고, 전체 R<sup>1</sup> 중 0.1 내지 80 mol%는 알케닐기이고, x는 1 ≤ x < 2의 양수이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(A) 1분자 중에 2개 이상의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 갖고 상기 규소 원자가 탄화수소 골격에 결합하고 있는 방향환 함유 탄화수소 화합물,

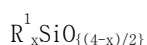
(B) 하기 평균 화학식 1로 나타내지는, 25 ℃에서의 점도가 1,000 mPa · s 이상인 분지상 또는 3차원 메쉬상 구조의 오르가노폴리실록산,

(C) 히드로실릴화 반응용 촉매, 및

(D) 하기 평균 화학식 4로 나타내지는, 1분자 중에 평균 2개 이상의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 갖고, 25 ℃에서의 점도가 1,000 mPa · s 이하인 오르가노하이드로젠폴리실록산

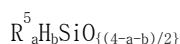
을 함유하여 이루어지는 경화성 실리콘 수지 조성물.

<화학식 1>



식 중,  $R^1$ 은 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 히드록시알킬기 또는 수산기이고, 전체  $R^1$  중 0.1 내지 80 mol%는 알케닐기이고,  $x$ 는  $1 \leq x < 2$ 의 양수이다.

<화학식 4>

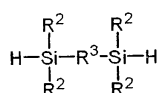


식 중,  $R^5$ 는 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환의 지방족 불포화 탄화수소기 이외의 1가 탄화수소기이며,  $a$ 는  $0.5 \leq a \leq 2.1$ 의 양수이고,  $b$ 는  $0.01 \leq b \leq 1.0$ 의 양수이되, 단  $0.8 \leq a+b \leq 2.6$ 이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (A) 성분의 방향환 함유 탄화수소 화합물이 하기 화학식 2로 나타내지는 방향환 함유 탄화수소 화합물인 경화성 실리콘 수지 조성물.

<화학식 2>

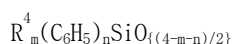


식 중,  $R^2$ 는 동일하거나 상이하고, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 지방족 불포화 탄화수소기 이외의 탄소 원자수 1 내지 12의 1가 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 1 내지 6의 알콕시기이고,  $R^3$ 은 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 12의 2가 방향환 함유 탄화수소기이다.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (B) 성분의 오르가노폴리실록산이 하기 평균 화학식 3으로 나타내지는, 25 ℃에서의 점도가 1,000 mPa · s 이상인 페닐기 함유 오르가노폴리실록산인 경화성 실리콘 수지 조성물.

<화학식 3>



식 중,  $R^4$ 는 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환의 페닐기 이외의 1가 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 알콕시기 또는 수산기이며, 전체  $R^4$  중 0.1 내지 80 mol%는 알케닐기이고,  $m$ 은  $0.1 \leq m < 1.8$ 의 양수이며,  $n$ 은  $0.2 \leq n < 1.9$ 의 양수이되, 단  $1 \leq m+n < 2$ 이고,  $0.20 \leq n/(m+n) \leq 0.95$ 이다.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (D) 성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산이, 상기 평균 화학식 4 중의 R<sup>5</sup>가 페닐기를 포함하고, 전체 R<sup>5</sup>와 전체 H와의 합계에 대한 페닐기의 비율이 3 mol% 이상인 조건을 만족하는 경화성 실리콘 수지 조성물.

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 투명하고 경도와 굴곡 강도가 우수한 경화물을 제공하는 경화성 실리콘 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0002] 종래, 광학 재료용 부재, 특히 발광 다이오드(LED) 소자의 봉지 재료로는 일반적으로 에폭시 수지가 사용되고 있다. 또한, 실리콘 수지에 대해서도 LED 소자의 몰드 부재 등으로서 사용하는 것(일본 특허 공개 (평)10-228249호 공보, 일본 특허 공개 (평)10-242513호 공보), 컬러 필터 재료로서 사용하는 것(일본 특허 공개 2000-123981호) 등이 시도되고 있지만, 실제상의 사용에는 적다.
- [0003] 최근, 백색 LED가 주목받는 가운데 지금까지 문제되지 않았던 에폭시 봉지재의 자외선 등에 의한 황변이나 소형화에 따른 발열량의 증가에 의한 균열 등의 문제가 발생하고 있어, 그 해결이 요구되고 있다.

##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0004] 본 발명은 상기 문제를 해결하여, 투명하고 굴곡 강도가 우수한 경화물을 제공하는 경화성 실리콘 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

##### 발명의 구성 및 작용

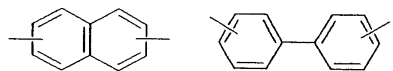
- [0005] 본 발명은 (A) 1분자 중에 2개 이상의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 갖고, 상기 규소 원자가 탄화수소 골격에 결합하고 있는 방향환 함유 탄화수소 화합물,
- [0006] (B) 하기 평균 화학식 1로 나타내지는, 25 ℃에서의 점도가 1,000 mPa · s 이상인 분지상 또는 3차원 메쉬상 구조의 오르가노폴리실록산, 및
- [0007] (C) 히드로실릴화 반응용 촉매
- [0008] 를 함유하여 이루어지는 경화성 실리콘 수지 조성물을 제공한다.

### 화학식 1

- [0009] 
$$R^1_x SiO_{((4-x)/2)}$$
- [0010] 식 중, R<sup>1</sup>은 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 히드로카르빌옥시기 또는 수산기이고, 전체 R<sup>1</sup> 중의 0.1 내지 80 mol%는 알케닐기이고, x는 1 ≤ x < 2의 양수이다.
- [0011] 이하, 본 발명의 경화성 실리콘 수지 조성물에 대해 상세하게 설명한다. 이경화성 실리콘 수지 조성물은 상기 (A) 내지 (C) 성분을 함유하여 이루어지는 것이다.
- [0012] <(A) 방향환 함유 탄화수소 화합물>
- [0013] (A) 성분은 1분자 중에 2개 이상의 규소 원자에 결합한 수소 원자(이하, "Si-H기" 라고 함)를 갖고, 상기 규소

원자는 탄화수소 골격에 결합하고 있는 방향환 함유 탄화수소 화합물이다. 상기 방향환 함유 탄화수소 화합물은 상기 Si-H기를 1분자 중에 2 내지 5개 갖고 있는 것이 바람직하고, 2 내지 3개 갖고 있는 것이보다 바람직하다. 이 Si-H기가 1분자 중에 2개 미만인 경우, 조성물이 충분히 경화되지 않게 된다.

[0014] 상기 방향환으로는, 예를 들면 o-, m-, p-페닐렌기, 톨릴렌기, o-, m-, p-크실릴렌기, 하기 화학식

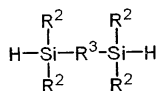


[0015]

[0016] 으로 나타내지는 2가의 아릴렌기나, 이들 방향환의 수소 원자의 일부(통상 1 내지 8개, 특히 1 내지 4개)가 메틸기 등의 알킬기나 불소, 염소 등의 할로겐 원자로 치환된 치환 아릴렌기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 o-, m-, p-페닐렌기, 톨릴렌기, o-, m-, p-크실릴렌기, 비페닐렌기, 보다 바람직하게는 o-, m-, p-페닐렌기를 들 수 있다.

[0017] 상기 방향환 함유 탄화수소 화합물로서는 상기 조건을 만족하면 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면 하기 화학식 2로 나타내지는 화합물이 바람직하다.

## 화학식 2



[0018]

[0019] 식 중,  $R^2$ 는 동일하거나 상이하고, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 지방족 불포화 탄화수소기 이외의 탄소 원자수 1 내지 12의 1가 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 1 내지 6의 알콕시기이며,  $R^3$ 은 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 12의 2가 방향환 함유 탄화수소기이다.

[0020] 상기 화학식 2 중,  $R^2$ 는 수소 원자, 치환 또는 비치환의 지방족 불포화 탄화수소기 이외의 탄소 원자수가 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 6인 1가 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수가 바람직하게는 1 내지 4, 보다 바람직하게는 1 내지 2인 알콕시기이다.

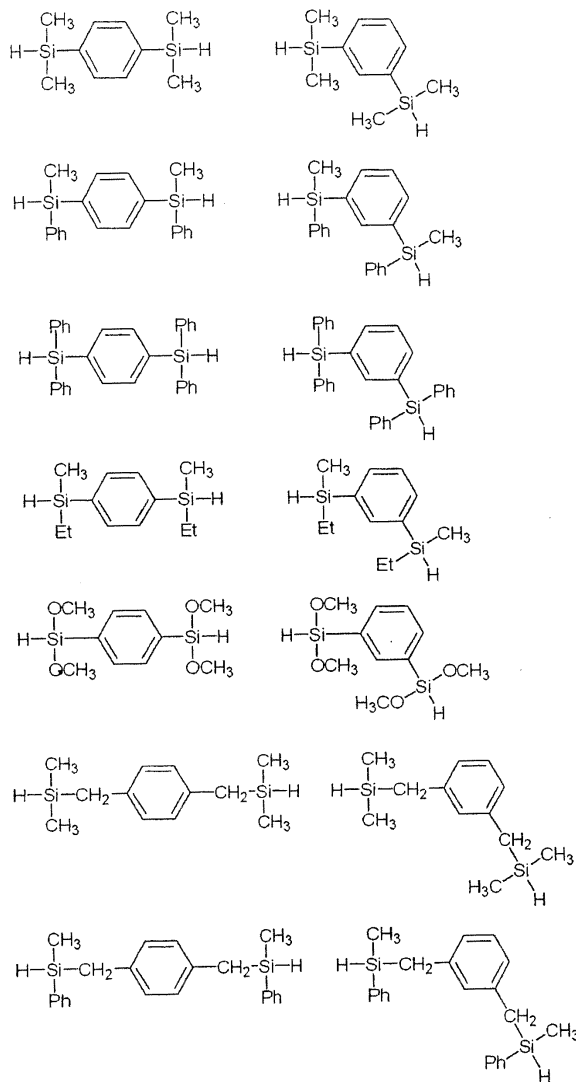
[0021]  $R^2$ 로 나타내지는 치환 또는 비치환의 지방족 불포화 탄화수소기 이외의 1가 탄화수소기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 헥실기, sec-헥실기 등의 알킬기; 페닐기, o-, m-, p-톨릴기 등의 아릴기; 벤질기, 2-페닐에틸기 등의 아랄킬기; 및 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자, 시아노기, 에폭시기 함유 기 등으로 치환된, 예를 들면 클로로메틸기, 3-클로로프로필기, 3,3,3-트리플루오로프로필기 등의 할로젠화 알킬기, 2-시아노에틸기, 3-글리시독시프로필기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알킬기, 아릴기, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 페닐기를 들 수 있다.

[0022] 상기 화학식 2 중,  $R^2$ 로 나타내지는 치환 또는 비치환의 알콕시기로는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, 메톡시에톡시기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 보다 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기를 들 수 있다.

[0023] 이 중에서도, 상기  $R^2$ 의 전부가 메틸기인 것이 공업적인 면에서 제조하기에 용이하고, 입수하기 쉬우므로 바람직하다.

[0024] 상기 화학식 2 중,  $R^3$ 은 치환 또는 비치환의, 탄소 원자수가 바람직하게는 6 내지 10, 보다 바람직하게는 6 내지 8인 2가 방향환 함유 탄화수소기이다.  $R^3$ 으로 나타내지는 2가 방향환 함유 탄화수소기로는, 예를 들면 상기 방향환 함유 탄화수소 화합물 중의 방향환의 구체예로서 예시한 것 등을 들 수 있고, 바람직하게는 o-, m-, p-페닐렌기, o-, m-, p-크실릴렌기, 비페닐렌기, 보다 바람직하게는, o-, m-, p-페닐렌기를 들 수 있다.

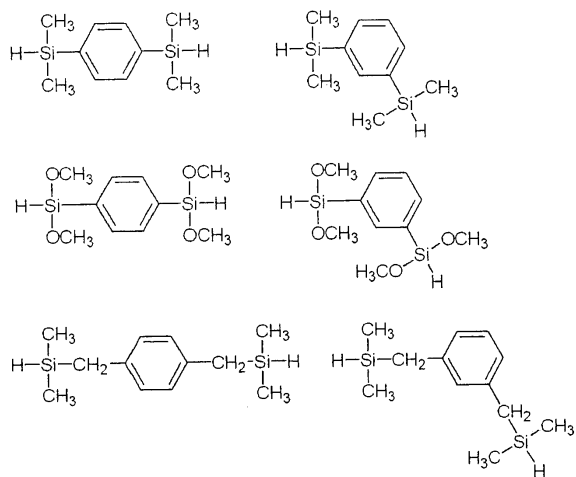
[0025] (A) 성분의 구체예로는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 또한, 이하에서 "Et" 는 에틸기를, "Ph" 는 페닐기를 의미한다.



[0026]

[0027]

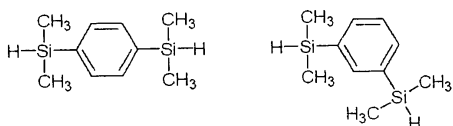
상기 예시 중에서도 합성의 용이함 등의 면에서



[0028]

[0029]

이 바람직하고,



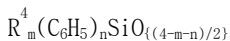
[0030]

- [0031] 이 보다 바람직하다.
- [0032] 상기 방향환 함유 탄화수소 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0033] (A) 성분의 배합량은 특별히 한정되지는 않지만, 하기의 (B) 성분 100 중량부에 대하여 통상 3 내지 100 중량부, 바람직하게는 5 내지 90 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 80 중량부이다. 이 배합량이 3 내지 100 중량부를 만족할 때, 얻어지는 조성물은 성형에 적합한 점도를 갖고, 그 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물은 충분한 경도와 굴곡 강도를 갖는 것이 된다.
- [0034] 상기 조건을 만족하는 것 중에서도 (A) 성분 중의 Si-H기가 (B) 성분 중의 알케닐기 1 mol에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 6.0 mol, 보다 바람직하게는 0.2 내지 3.0 mol, 특히 바람직하게는 0.3 내지 2.0 mol이 되는 양으로 배합한 것이 바람직하다. 상기 0.1 내지 6.0 mol의 범위를 만족하면 매우 경질이고 굴곡 강도가 우수한 경화물을 제공할 수 있다.
- [0035] <(B) 오르가노폴리실록산>
- [0036] (B) 성분의 오르가노폴리실록산은 상기 평균 화학식 1로 나타내지는 것이다. 상기 오르가노폴리실록산은 분자 중에  $R^1SiO_{3/2}$  (식 중,  $R^1$ 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같음) 단위 및  $SiO_2$  단위 중 1종 이상의 단위를 함유하는 분지상 또는 3차원 메쉬상의 구조를 갖는 것이고, 바람직하게는  $(C_6H_5)SiO_{3/2}$  단위 등의  $R^1SiO_{3/2}$  단위를 함유하는 3차원 메쉬상의 구조를 갖는 것이다.
- [0037] 또한, 상기 오르가노폴리실록산의 25 ℃에서의 점도는 1,000 mPa·s 이상일 필요가 있고, 바람직하게는 100,000 mPa·s 이상, 보다 바람직하게는 500,000 mPa·s 이상, 특히 바람직하게는 1,000,000 mPa·s 이상일 필요가 있다. 이 점도가 1,000 mPa·s 미만인 경우, 얻어지는 경화물의 굴곡 강도가 저하될 우려가 있다. 또한, 이 오르가노폴리실록산의 점도의 상한은 특별히 한정되지는 않고, 실온 (25 ℃)에서 거의 유동성을 나타내지 않는 물엿상 내지 고체상의 것일 수도 있다.
- [0038] 상기 화학식 1 중,  $R^1$ 은 치환 또는 비치환의 탄소 원자수가 통상 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10인 1가 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수가 통상 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 6인 알콕시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기 등의 히드로카르빌옥시기 또는 수산기이다.
- [0039]  $R^1$ 로 나타내지는 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, tert-부틸기, 헥실기 등의 알킬기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기 등의 지방족 포화 탄화수소기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기 등의 아릴알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기 등의 알케닐기 등의 지방족 불포화 탄화수소기, 또는 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자, 시아노기 등에 의해 치환된 3,3,3-트리플루오로프로필기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 할로겐화 알킬기, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 페닐기, 비닐기, 알릴기, 3,3,3-트리플루오로프로필기를 들 수 있다.
- [0040]  $R^1$ 로 나타내지는 치환 또는 비치환의 히드로카르빌옥시기로는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 페녹시기 등, 또는 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알콕시기 등으로 치환된 메톡시에톡시기, 에톡시에톡시기 등의 알콕시 치환 히드로카르빌옥시기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 보다 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기를 들 수 있다.
- [0041] 상기 화학식 1 중, 모든  $R^1$  중의 0.1 내지 80 mol%는 알케닐기일 필요가 있고, 바람직하게는 0.3 내지 70 mol%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 60 mol%가 알케닐기일 필요가 있다. 이 알케닐기의 함유량이 0.1 mol%보다 적은 경우, 실리콘 수지 경화물로서 필요한 경도가 얻어지기 어렵고, 80 mol%보다 많은 경우, 가교점이 지나치게 많기 때문에 얻어지는 실리콘 수지 경화물이 현저하게 취약한 것이 되는 경우가 있다.
- [0042] 상기 화학식 1 중,  $x$ 는  $1 \leq x < 2$ 의 양수일 필요가 있고, 바람직하게는  $1.1 \leq x \leq 1.95$ , 보다 바람직하게는  $1.2 \leq x \leq 1.9$ 의 양수일 필요가 있다.  $x$ 가 1보다 작은 경우 또는 2 이상인 경우, 실리콘 수지 경화물로서 필요한 정도 및 강도가 얻어지기 어렵다.
- [0043] 상기 오르가노폴리실록산으로서는 상기한 조건을 만족하는 것이면 특별히 한정되지는 않지만, 얻어지는 실리콘 수지 경화물의 굴곡 강도가 대폭 향상될 뿐만 아니라, 재료의 고굴절률화도 달성된다는 점에서, 예를 들면 하기

평균 화학식 3으로 나타내지는, 25 ℃에서의 점도가 1,000 mPa·s 이상인 페닐기 함유 오르가노폴리실록산인 것이 바람직하다. 상기 페닐기 함유 오르가노폴리실록산의 25 ℃에서의 점도가 1,000 mPa·s 이상이면 특별히 한정되지는 않지만, 10,000 mPa·s 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50,000 mPa·s 이상, 특히 바람직하게는 100,000 mPa·s 이상이다. 이 점도가 1,000 mPa·s 미만인 경우, 경화물의 굴곡 강도가 저하되는 경우가 있다.

### 화학식 3

[0044]



[0045]

식 중,  $R^4$ 는 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환의 페닐기 이외의 1가 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 알콕시기 또는 수산기이며, 전체  $R^4$  중의 0.1 내지 80 mol%는 알케닐기이고,  $m$ 은  $0.1 \leq m < 1.8$ 의 양수이며,  $n$ 은  $0.2 \leq n < 1.9$ 의 양수이되, 단  $1 \leq m+n < 2$ 이고,  $0.20 \leq n/(m+n) \leq 0.95$ 이다.

[0046]

상기 화학식 3 중,  $R^4$ 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수가 통상 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10인 페닐기 이외의 1가 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수가 통상 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 6인 알콕시기 또는 수산기이다.

[0047]

상기 화학식 3 중,  $R^4$ 로 나타내지는 치환 또는 비치환의 페닐기 이외의 1가 탄화수소기로는, 예를 들면 상기  $R^1$ 로 나타내지는 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기의 예시된 것 중, 페닐기 및 페닐기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환된 것 이외의 것을 들 수 있고, 바람직하게는 알킬기, 알케닐기, 할로겐화 알킬기, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 비닐기, 알릴기, 3,3,3-트리플루오로프로필기를 들 수 있다.

[0048]

상기 화학식 3 중, 모든  $R^4$  중의 0.1 내지 80 mol%는 알케닐기일 필요가 있고, 바람직하게는 0.3 내지 70 mol%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 60 mol%가 알케닐기일 필요가 있다. 이 알케닐기의 함유량이 0.1 mol%보다 적은 경우, 실리콘 수지 경화물로서 필요한 경도가 얻어지기 어렵고, 80 mol%보다 많은 경우, 가공점이 지나치게 많기 때문에 얻어지는 실리콘 수지 경화물이 현저하게 취약한 것이 되는 경우가 있다.

[0049]

상기 화학식 3 중,  $m$ 은  $0.1 \leq m < 1.8$ 일 필요가 있고, 바람직하게는  $0.2 \leq m \leq 1.6$ , 보다 바람직하게는  $0.3 \leq m \leq 1.4$ 의 양수일 필요가 있다.  $n$ 은  $0.2 \leq n < 1.9$ 일 필요가 있고, 바람직하게는  $0.25 \leq n \leq 1.7$ , 보다 바람직하게는  $0.3 \leq n \leq 1.5$ 의 양수일 필요가 있다. 단,  $1 \leq m+n < 2$ 를 만족할 필요가 있고, 바람직하게는  $1.1 \leq m+n \leq 1.9$ , 보다 바람직하게는  $1.2 \leq m+n \leq 1.8$ 을 만족하는 양수이며, 또한  $0.20 \leq n/(m+n) \leq 0.95$ 를 만족할 필요가 있고, 바람직하게는  $0.25 \leq n/(m+n) \leq 0.90$ , 보다 바람직하게는  $0.3 \leq n/(m+n) \leq 0.85$ 를 만족하는 양수이다.  $m$ 이 0.1보다 작은 경우 경화물의 경도가 저하되는 경우가 있고, 1.8 이상의 경우 고굴절률화에 대한 페닐기의 효과가 충분히 발휘되지 않는 경우가 있다.  $n$ 이 0.2보다 작은 경우 고굴절률화에 대한 페닐기의 효과가 충분히 발휘되지 않는 경우가 있고, 1.9 이상의 경우 경화물의 경도가 저하되는 경우가 있다.  $m+n$ 이 1보다 작은 경우 또는 2 이상인 경우, 실리콘 수지 경화물로서 필요한 경도 및 강도가 얻어지기 어렵다.

[0050]

이들 오르가노폴리실록산은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0051]

<(C) 히드로실릴화 반응용 촉매>

[0052]

(C) 성분의 히드로실릴화 반응용 촉매는 얻어지는 실리콘 수지 조성물의 경화를 촉진하는 것이다. 이 히드로실릴화 반응용 촉매로는 종래 공지된 것을 모두 사용할 수 있다. 그의 구체예로는, 예를 들면 백금족, 염화 제2 백금, 염화백금산, 염화백금산과 1가 알코올의 반응 생성물, 염화백금산과 올레핀류의 착체, 백금비스아세트아세테이트 등의 백금계 촉매; 팔라듐계 촉매, 로듐계 촉매 등의 백금족계 금속 촉매 등을 들 수 있고, 바람직하게는 백금계 촉매, 팔라듐계 촉매, 보다 바람직하게는 백금계 촉매를 들 수 있다.

[0053]

(C) 성분의 배합량은 촉매로서의 유효량이면 좋고, 특별히 제한되지는 않지만 (A) 성분과 (B) 성분의 합계(하기의 (D) 성분을 배합하는 경우에는 (D) 성분도 상기의 합계에 포함함)에 대하여 백금족 금속 원자로서 중량 환산으로 0.01 내지 1,000 ppm이 되는 양이 바람직하고, 0.05 내지 500 ppm이 되는 양이 보다 바람직하며, 0.1 내지 500 ppm이 되는 양이 특히 바람직하다.

[0054]

< (D) 오르가노하이드로젠폴리실록산>



[0055] (D) 성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산은 얻어지는 조성물의 경도 및 굴곡 강도를 보다 향상시키기 위해 필요에 따라 배합할 수 있다. (D) 성분은 하기 평균 화학식 4로 나타내지는, 1분자 중에 평균 2개 이상의 Si-H기를 갖고, 25 °C에서의 점도가 1,000 mPa · s 이하인 오르가노하이드로젠폴리실록산이다.

#### 화학식 4

[0056]  $R^5_a H_b SiO_{((4-a-b)/2)}$

[0057] 식 중,  $R^5$ 는 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환의 지방족 불포화 탄화수소기 이외의 1가 탄화수소기이며, a는  $0.5 \leq a \leq 2.1$ 의 양수이고, b는  $0.01 \leq b \leq 1.0$ 의 양수이되, 단  $0.8 \leq a+b \leq 2.6$ 이다.

[0058] 이 오르가노하이드로젠폴리실록산은 상기 Si-H기를 1분자 중에 평균 3개 이상(통상, 3 내지 200개) 갖는 것이 바람직하고, 평균 3 내지 100개 갖는 것이 보다 바람직하다. 1분자 중에 평균 2개 이상, 바람직하게는 평균 3개 이상 함유되는 Si-H기는 분자쇄 말단, 분자쇄 도중의 어느 한 곳에 위치할 수도 있고, 또한 양쪽 방향에 위치하는 것일 수도 있다. 또한, 25 °C에서의 점도는 바람직하게는 0.5 내지 1000 mPa · s, 보다 바람직하게는 1 내지 500 mPa · s이다.

[0059] 상기 오르가노하이드로젠폴리실록산의 분자 구조는 직쇄상, 분지상, 환상 또는 3차원 메쉬상 구조 중 어느 하나일 수도 있고, 또한 1분자 중의 규소 원자의 수(또는 중합도)는 통상 2 내지 300개, 바람직하게는 4 내지 150개 정도이다.

[0060] 상기 화학식 4 중,  $R^5$ 는 치환 또는 비치환의 지방족 불포화 탄화수소기 이외의, 바람직하게는 탄소 원자수가 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10, 특히 바람직하게는 1 내지 6인 1가 탄화수소기이다.  $R^5$ 로 나타내지는 1가 탄화수소기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, tert-부틸기, 헥실기 등의 알킬기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기 등의 포화 탄화수소기, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기 등의 아릴알킬기, 또는 이들 분자 중의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자, 시아노기 등으로 치환된 3,3,3-트리플루오로프로필기 등의 할로젠 치환 또는 시아노 치환 1가 탄화수소기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알킬기, 아릴기, 할로젠 치환 1가 탄화수소기, 보다 바람직하게는 메틸기, 페닐기를 들 수 있다.

[0061] a는  $0.5 \leq a \leq 2.1$ 의 양수일 필요가 있고, 바람직하게는  $0.7 \leq a \leq 2.0$ , 보다 바람직하게는  $1.0 \leq a \leq 1.8$ 의 양수일 필요가 있다. b는  $0.01 \leq b \leq 1.0$ 의 양수일 필요가 있고, 바람직하게는  $0.02 \leq b \leq 1.0$ , 보다 바람직하게는  $0.10 \leq b \leq 1.0$ 의 양수일 필요가 있다. 단,  $0.8 \leq a+b \leq 2.6$ 을 만족할 필요가 있고, 바람직하게는  $1.01 \leq a+b \leq 2.4$ , 보다 바람직하게는  $1.6 \leq a+b \leq 2.2$ 를 만족할 필요가 있다. b가 0.01 미만이면, 반대로 얻어지는 실리콘 수치 경화물의 경도가 저하되는 경우가 있다.

[0062] 또한, 상기 오르가노하이드로젠폴리실록산은

[0063] i) 상기 평균 화학식 4 중의  $R^5$ 가 페닐기를 포함하고, 전체  $R^5$ 와 전체 H의 합계에 대한 페닐기의 비율이 3 mol% 이상인 것, 바람직하게는 5 mol% 이상, 보다 바람직하게는 10 내지 60 mol%인 것, 및

[0064] ii) 분자량이 500 이하, 바람직하게는 100 내지 450, 보다 바람직하게는 130 내지 400인 것 중 하나 이상의 조건을 만족하는 것이 바람직하다. 상기 i) 또는 ii) 중 어느 하나의 조건을 만족하면, (B) 성분과의 상용성이 양호해진다. 상기  $R^5$  중 페닐기가 아닌 것은 합성상의 용이성면에서 메틸기인 것이 바람직하다.

[0065] 상기 오르가노하이드로젠폴리실록산의 구체예로서는, 예를 들면 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 트리스(하이드로젠디메틸실록시)메틸실란, 트리스(하이드로젠디메틸실록시)페닐실란, 메틸하이드로젠시클로폴리실록산, 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산 환상 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 양쪽 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠실록산·디페닐실록산·디메틸실록산 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산·메틸페닐실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산·메틸페닐실록산 공중합체,



$(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$  단위,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  단위 및  $\text{SiO}_{4/2}$  단위로 이루어지는 공중합체,  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$  단위와  $\text{SiO}_{4/2}$  단위로 이루어지는 공중합체,  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$  단위,  $\text{SiO}_{4/2}$  단위 및  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$  단위로 이루어지는 공중합체 등을 들 수 있다.

[0066] (D) 성분의 배합량은 (B) 성분 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0 내지 60 중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 45 중량부, 특히 바람직하게는 1 내지 30 중량부이다. 또한, 얻어지는 조성물의 점도를 성형에 적합한 것으로 하여, 그 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물의 경도 및 굴곡 강도가 충분한 것이 되므로, (D) 성분과 상기 (A) 성분과의 합계의 배합량은 (B) 성분 100 중량부에 대하여 3 내지 100 중량부인 것이 바람직하고, 5 내지 90 중량부인 것이 보다 바람직하며, 10 내지 80 중량부인 것이 특히 바람직하다.

[0067] 상기 조건을 만족하는 것 중에서도 (A) 성분과 (D) 성분 중 Si-H기의 합계는 (B) 성분 중의 알케닐기 1 mol에 대하여 바람직하게는 0.3 내지 5.0 mol, 보다 바람직하게는 0.4 내지 4.0 mol, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3.0 mol이 되는 양으로 배합한 것이 바람직하다. 상기 0.3 내지 5.0 mol의 범위를 만족하면 얻어지는 경화물의 굴곡 강도가 더욱 강해진다.

[0068] <그 밖의 임의 성분>

[0069] 본 발명의 조성물에는 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 상기 (A) 내지 (C) 성분(경우에 따라 (D) 성분도 포함함) 이외에, 얻어지는 조성물의 경화 속도, 보존 안정성 등을 조절하기 위해 필요에 따라 그 밖의 임의 성분을 배합할 수도 있다. 그의 구체예로는, 예를 들면 메틸비닐시클로테트라실록산 등의 비닐기 함유 오르가노폴리실록산, 트리알릴이소시아누레이트, 아세틸렌알코올 또는 그의 실록산 변성물 등의 반응 제어제, 예를 들면 직쇄상의 반응성 오르가노폴리실록산, 규소 원자수가 2 내지 10 개인 직쇄상 또는 환상의 저분자 오르가노폴리실록산 등의 경도, 점도 등의 조정제를 배합할 수도 있다.

[0070] 또한, 얻어지는 경화물의 투명성을 손상하지 않는 범위이면 이 경화물의 강도를 향상시키기 위해 발연 실리카 등의 무기질 충전제를 배합할 수도 있다. 이 외에도, 예를 들면 접착성 부여제, 파장 조정제, 안료, 난연제, 내열제, 내산화 열화제 등을 필요에 따라 배합할 수 있다.

[0071] <경화 방법>

[0072] 본 발명의 실리콘 수지 조성물을 경화시키는 방법은 특별히 한정되지는 않고, 예를 들면 상기 조성물을 제조하여 성형한 후, 실온(20 내지 40 °C)에서 방치함으로써 경화시키는 방법, 이 조성물을 제조하여 성형한 후, 50 내지 200 °C로 가열함으로써 경화시키는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 조성물을 사용하여 원하는 성형품을 얻는 경우, 그 성형법은 특별히 제한되지는 않지만, 주형법이 바람직하다.

[0073] <실시예>

[0074] 이하, 실시예를 이용하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 어떤 식으로든 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예 중 (B) 성분의 오르가노폴리실록산을 나타내는 평균 화학식을 구성하는 각 단위의 비율은 소수점 셋째자리 이하를 사사오입한 것이다.

[0075] <실시예 1>

[0076] (A) 하기 화학식 5로 나타내지는 방향환 함유 탄화수소 화합물: 10 중량부,

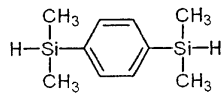
[0077] (B) 페닐트리클로로실란, 메틸비닐디클로로실란 및 디메틸디클로로실란을 동시에 가수분해하는 것(이하, "공가수분해" 라고 함)에 의해 얻어진 하기 평균 화학식 6으로 나타내지는, 25 °C에서 물엿상(점도: 100,000 mPa·s 이상)의 3차원 메쉬상 구조의 오르가노폴리실록산: 100 중량부,

[0078] (C) 염화백금산의 이소프로판올 용액: (A) 성분, (B) 성분 및 (D) 성분의 합계에 대하여 백금 금속 원자로서 중량 환산으로 40 ppm이 되는 양, 및

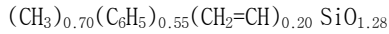
[0079] (D) 하기 평균 화학식 7로 나타내지는, 25 °C에서의 점도가 20 mPa·s인 오르가노하이드로젠폴리실록산: 10 중량부

[0080] 를 배합한 후, 균일해지도록 혼합하여 실리콘 수지 조성물 1을 얻었다. 이 실리콘 수지 조성물 1을 탈포한 후, 두께 4 mm, 10 mm × 100 mm의 금형에 유입시켜, 120°C에서 1 시간, 150 °C에서 1 시간 더 가열함으로써, 실리콘 수지 경화물 1을 얻었다.

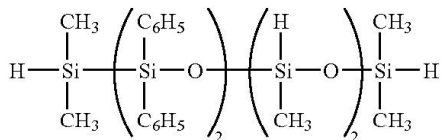
화학식 5



화학식 6



화학식 7



<실시예 2>

(A) 상기 화학식 5로 나타내지는 방향환 함유 탄화수소 화합물: 25 중량부,

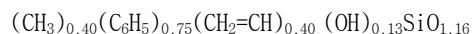
(B) 페닐트리클로로실란, 메틸비닐디클로로실란 및 디페닐디클로로실란의 공기수분해에 의해 얻어진 하기 평균 화학식 8로 나타내지는, 25 °C에서 물엿상(점도: 100,000 mPa · s 이상)의 3차원 메쉬상 구조의 오르가노폴리실록산: 100 중량부,

(C) 염화백금산의 이소프로판올 용액: (A) 성분, (B) 성분 및 (D) 성분의 합계에 대하여 백금 금속 원자로서 중량 환산으로 40 ppm이 되는 양, 및

(D) 상기 평균 화학식 7로 나타내지는, 25 °C에서의 점도가 20 mPa · s인 오르가노하이드로젠폴리실록산: 10 중량부

를 배합한 후, 균일해지도록 혼합하여 실리콘 수지 조성물 2를 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일하게 하여 실리콘 수지 경화물 2를 얻었다.

화학식 8



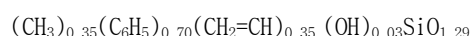
<실시예 3>

(A) 상기 화학식 5로 나타내지는 방향환 함유 탄화수소 화합물: 30 중량부,

(B) 페닐트리클로로실란, 메틸비닐디클로로실란 및 디페닐디클로로실란의 공기수분해에 의해 얻어진 하기 평균 화학식 9로 나타내지는, 25°C에 있어서 물엿상(점도: 100,000 mPa · s 이상)의 3차원 메쉬상 구조의 오르가노폴리실록산: 100 중량부, 및

(C) 염화백금산의 이소프로판올 용액: (A) 성분과 (B) 성분의 합계에 대하여 백금 금속 원자로서 중량 환산으로 40 ppm이 되는 양을 배합한 후, 균일해지도록 혼합하여 실리콘 수지 조성물 3을 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일하게 하여 실리콘 수지 경화물 3을 얻었다.

화학식 9



<비교예 1>

(B) 디메틸디메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 테트라메톡시실란, 헥사메틸디실록산 및 테트라메틸비닐디실록산을 산 촉매(황산)를 사용하여 평형화 반응함으로써 얻어진 하기 평균 화학식 10으로 나타내지는, 25 °C에서 거의 유동성이 없는 고체상의 3차원 메쉬상 구조의 오르가노폴리실록산: 100 중량부,

[0098] (C) 염화백금산의 이소프로판올 용액: (B) 성분과 (D) 성분의 합계에 대하여 백금 금속 원자로서 중량 환산으로 40 ppm이 되는 양, 및

[0099] (D) 상기 평균 화학식 7로 나타내지는, 25 °C에서의 점도가 20 mPa · s인 오르가노하이드로젠폴리실록산: 30 중량부

[0100] 를 배합한 후, 균일해지도록 혼합하여 실리콘 수지 조성물 C1을 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일하게 하여 실리콘 수지 경화물 C1을 얻었다.

### 화학식 10

[0101]  $(CH_3)_{0.74}(CH_2=CH)_{0.16}(OCH_3)_{0.06}SiO_{1.52}$

[0102] <비교예 2>

[0103] (B) 페닐트리클로로실란, 메틸비닐디클로로실란 및 디메틸디클로로실란의 공가수분해에 의해 얻어진 상기 평균 화학식 6으로 나타내지는, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 오르가노폴리실록산: 100 중량부,

[0104] (C) 염화백금산의 이소프로판올 용액: (B) 성분과 (D) 성분의 합계에 대하여 백금 금속 원자로서 중량 환산으로 40 ppm이 되는 양, 및

[0105] (D) 상기 평균 화학식 7로 나타내지는, 25 °C에서의 점도 20 mPa · s의 오르가노하이드로젠폴리실록산: 30 중량부,

[0106] 를 배합한 후, 균일해지도록 혼합하여 실리콘 수지 조성물 C2를 얻다. 그 후, 실시예 1과 동일하게 하여 실리콘 수지 경화물 C2를 얻었다.

[0107] <평가·측정 방법>

[0108] 상기한 실시예 및 비교예에서 얻어진 실리콘 수지 경화물의 특성을 이하의 평가·측정 방법에 의해 평가·측정하였다. 얻어진 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0109] 1. 외관

[0110] 상기에서 얻어진 경화물의 외관을 육안으로 관찰하였다.

[0111] 2. 경도

[0112] ASTM D 2240을 기준으로 하여, 상기에서 얻어진 경화물의 경도(Shore D)를 측정하였다.

[0113] 3. 굴곡 강도

[0114] 상기에서 얻어진 두께 4 mm, 10 mm × 100 mm의 경화물을 사용하여, JIS K-6911을 기준으로 한 3점 굴곡 시험을 행함으로써, 굴곡 강도 (N)을 측정하였다.

### 표 1

	실시예			비교예	
	1	2	3	1	2
외관	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명
경도 (shore D)	74	78	73	45	73
굴곡 강도 [N]	34	50	50	4	16

[0115]

[0116] <평가>

[0117] 실시예 1 내지 3은 본 발명의 요건을 만족하는 실리콘 수지 조성물이고, 이 조성물은 외관이 투명하고 경도와 굴곡 강도가 우수한 경화물을 제공한다.

[0118] 비교예 1은 (A) 성분을 배합하지 않은 실리콘 수지 조성물이고, 이 조성물은 경도 및 굴곡 강도가 현저하게 뒤떨어진다.

[0119] 비교예 2는 (A) 성분을 배합하지 않은 실리콘 수지 조성물이고, 이 조성물은 굴곡 강도가 현저히 뒤떨어진다.

### 발명의 효과

[0120] 본 발명의 조성물을 적용함으로써, 투명하고 경도와 굴곡 강도가 우수한 경화물을 제공하는 경화성 실리콘 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 이 조성물은 광학 재료용 부재, 전자 재료용 절연재, 키톱 등으로서 유용하여, 이들에의 응용을 기대할 수 있다.