



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월12일
(11) 등록번호 10-1092092
(24) 등록일자 2011년12월02일

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01) C08L 83/05 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0081642

(22) 출원일자 2004년10월13일

심사청구일자 2009년05월04일

(65) 공개번호 10-2005-0036749

(43) 공개일자 2005년04월20일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00354122 2003년10월14일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR100289625 B1*

JP3127093 B2

JP3444199 B2

JP07091468 B2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고

(72) 발명자

가시와기,즈포무

일본 군마켄 우스이군 마쓰이다마찌 오아자히또미
1반지 10 신에쓰가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리
콘 텐시 자이료 기쥬쥬 켄쥬쇼 내

시오바라,도시오

일본 군마켄 우스이군 마쓰이다마찌 오아자히또미
1반지 10 신에쓰가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리
콘 텐시 자이료 기쥬쥬 켄쥬쇼 내

(74) 대리인

장수길, 구영창, 김영

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이상우

(54) 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물, 전극 회로 보호재및 전기·전자 부품

(57) 요약

본 발명은 (A) 경화성 실리콘 고무 조성물 100 질량부, (B) 무기 이온 교환체0.1 내지 50 질량부를 필수 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 저탄성으로 저온 가열, 실온 방치나 자외선의 조사로 경화하고, 또한 황화 내식성이 우수하므로, 예를 들면, 액정 전극, PDP 전극, 플라즈마 디스플레이 전극의 보호 코팅제나 각종 전기·전자 부품의 보호 코팅제에 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 경화성 실리콘 고무 조성물 100 질량부,

(B) 안티몬을 함유하지 않는, 비스무스계 또는 지르코늄계의 수산화물 또는 함수산화물로부터 선택되는 무기 이온 교환체 0.1 내지 50 질량부

를 필수 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 경화성 실리콘 고무 조성물이

(a) 1 분자 중에 규소 원자와 결합하는 알케닐기를 2개 이상 함유하는 오르가노폴리실록산,

(b) 1 분자 중에 2개 이상의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 갖는 오르가노히드로젠폴리실록산,

(a) 성분 중의 규소 원자와 결합하는 알케닐기에 대해 규소 원자에 결합한 수소 원자가 몰비로 0.1 내지 5.0 이 되는 양,

(c) 촉매량의 백금족계 촉매

를 포함하는 부가 경화형 실리콘 고무 조성물인 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 경화성 실리콘 고무 조성물이

(d) 자외선 반응성 오르가노폴리실록산,

(e) 광중합 개시제

를 포함하는 자외선 경화형 실리콘 고무 조성물인 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 경화성 실리콘 고무 조성물이

(f) 1 분자 중에 규소 원자와 결합하는 알케닐기를 2개 이상 함유하는 오르가노폴리실록산,

(g) 유기 과산화물

을 포함하는 유기 과산화물 경화형 실리콘 고무 조성물인 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 경화성 실리콘 고무 조성물이

(h) 1 분자 중에 2개 이상의 실라놀기 또는 규소 원자 결합 가수분해성기를 갖는 오르가노폴리실록산,

(i) 임의 성분으로서 가수분해성 실란 또는 그의 부분 가수분해 축합물,

(j) 임의 성분으로서 축합 반응 촉매

를 포함하는 축합 경화형 실리콘 고무 조성물인 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물의 경화물을 포함하는 전극 회로 보호재.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물의 경화물에 의해 전극 회로가 피복 보호된 전기·전자 부품.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 전기·전자 부품에서의 전극 회로의 금속을 황화물에 의한 부식으로부터 보호하기 위한 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물, 전극 회로 보호재 및 전기·전자 부품에 관한 것이다.
- [0002] 최근, 전기·전자 부품에서 금속 전극 회로가 대기 중의 황 화합물, 고무제품의 가황제, 배기 가스 등에 의해 황화되는 것이 큰 문제로 되고 있다.
- [0003] 이 경우, 보호 재료로서는 종래 탄산칼슘 등의 염기성 무기 충전제나 구리 분말 등의 금속 분체의 첨가(일본 특허 공개 2003-096301호 공보, 일본 특허 출원 2003-324171호)가 제안되어 있지만, 이러한 종래의 보호 재료로서는 금속 전극 회로를 방식하여, 황화를 방지하는 점에서 불충분하다는 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0004] 따라서, 본 발명의 과제는 전극 회로의 금속을 황화물의 존재하에서도 황화, 부식으로부터 보호하는 것을 가능하게 하는 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물, 전극 회로 보호재, 및 전극 회로가 황화·부식으로부터 보호된 전기·전자 부품을 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

- [0005] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 경화성 실리콘 고무 조성물에 대해 무기 이온 교환체, 특히 무기 음이온 교환체 또는 무기 양쪽 이온 교환체를 배합함으로써, 황화물의 존재하에서 금속의 황화, 부식을 방지할 수 있는 것, 이 경우 사용 가능한 경화성 실리콘 고무 조성물로서는 비닐기 함유 실리콘과 히드로실릴기를 함유하는 실리콘을 백금족계 촉매로 반응시킴으로써 경화시킬 수 있는 열경화성의 것, 실라놀기나 알콕시기를 함유하는 실리콘을 촉합 반응 촉매 존재하에 촉합 반응에 의해 경화하는 실온 경화형의 것, 또한 아크릴기를 치환기에 갖는 중합체에 광중합 개시제를 첨가한 자외선 경화형 실리콘 고무 조성물, 유기 과산화물 경화형 실리콘 고무 조성물을 사용할 수 있다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0006] 따라서, 본 발명은
- [0007] (A) 경화성 실리콘 고무 조성물 100 질량부,
- [0008] (B) 무기 이온 교환체 0.1 내지 50 질량부
- [0009] 를 필수 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물을 제공한다. 또한, 상기 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물의 경화물을 포함하는 전극 회로 보호재, 및 상기 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물의 경화물에 의해 전극 회로가 피복 보호된 전기·전자 부품을 제공한다.
- [0010] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

- [0011] 본 발명의 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물은 경화성 실리콘 고무 조성물에 무기 이온 교환체를 배합한 것이지만, 이 경화성 실리콘 고무 조성물은 공지된 것이 사용된다.
- [0012] 구체적으로는, 본 발명에서 사용되는 실리콘 고무 조성물로서 부가 경화형, 자외선 경화형, 전자선 경화형, 유기 과산화물 경화형, 축합 경화형의 오르가노폴리실록산 조성물 등을 들 수 있다. 부가 경화형 실리콘 고무 조성물로서는, 예를 들면 분자쇄 양쪽 말단, 분자쇄 도중, 또는 분자쇄 양쪽 말단 및 분자쇄 도중에 비닐기 등의 알케닐기를 갖는 직쇄상 디오르가노폴리실록산과 오르가노히드로젠폴리실록산을 백금촉매 촉매의 존재하에서 반응(히드로실릴화 부가 반응)시키는 것을 들 수 있다. 자외선 경화형 실리콘 고무 조성물로서는 기본적으로 파장 200 내지 400 nm의 자외선의 에너지에 의해 경화하는 것으로서, 어떠한 경화 기구에 의한 것이어도 좋다. 구체적으로는, 아크릴기 또는 메타크릴기를 갖는 오르가노폴리실록산에 광중합 개시제를 부가한 아크릴실리콘계, 머캅토기 함유 오르가노폴리실록산과 비닐기 등의 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산에 광중합 개시제를 부가한 머캅토-비닐 부가 중합계, 열경화성의 부가 반응형과 동일한 백금촉매 촉매를 사용한 부가 반응계, 에폭시기를 갖는 오르가노폴리실록산에 오늄염 촉매를 첨가한 양이온 중합계 등이 있고, 이 중 어느 것도 사용할 수 있다. 전자선 경화형 실리콘 고무 조성물로서는, 라디칼 중합성기를 갖는 오르가노폴리실록산에 전자선을 조사하여 라디칼 중합에 의해 경화시키는 것이면 모두 사용할 수 있다. 또한, 유기 과산화물 경화형 실리콘 고무 조성물로서는 상기한 알케닐기 함유 직쇄상 디오르가노폴리실록산을 유기 과산화물의 존재하에서 라디칼 중합시키는 것을 들 수 있다. 축합 경화형 실리콘 고무 조성물로서는, 예를 들면 양쪽 말단 실라놀기 봉쇄의 디오르가노폴리실록산과 오르가노히드로젠폴리실록산 또는 테트라알콕시실란, 오르가노트리알콕시실란 등의 가수분해성 실란 또는 부분 가수분해 축합물을 유기 주석계 촉매 등의 축합 반응 촉매의 존재하에서 반응시키는 것, 양쪽 말단이 트리알콕시실록시기, 디알콕시오르가노실록시기, 트리알콕시실록시에틸기, 디알콕시오르가노실록시에틸기 등의 알콕시 함유 실록시기 또는 알콕시 함유 실록시알킬기로 봉쇄된 디오르가노폴리실록산을 유기 주석계 촉매 등의 축합 반응 촉매의 존재하에서 반응시키는 것 등을 들 수 있다.
- [0013] 더욱 상세하게 설명하면 부가 경화형 실리콘 고무 조성물로서, 구체적으로는
- [0014] (a) 1 분자 중에 규소 원자와 결합하는 알케닐기를 2개 이상 함유하는 오르가노폴리실록산,
- [0015] (b) 1 분자 중에 2개 이상의 규소 원자에 결합한 수소 원자(즉, SiH기)를 갖
- [0016] 는 오르가노히드로젠폴리실록산,
- [0017] (a) 성분 중의 규소 원자와 결합하는 알케닐기에 대하여 규소 원자에 결합한 수소 원자가 몰비로 0.1 내지 5.0이 되는 양,
- [0018] (c) 촉매량의 백금촉매 촉매
- [0019] 를 포함하는 부가 경화형 실리콘 고무 조성물을 들 수 있다.
- [0020] 부가 경화형 실리콘 고무 조성물에 사용되는 (a) 성분인 1 분자 중에 규소 원자와 결합하는 알케닐기를 2개 이상 함유하는 오르가노폴리실록산은 부가 경화형 실리콘 고무 조성물의 기재 수지로서 사용되고 있는 공지된 오르가노폴리실록산으로서, 중량 평균 분자량이 통상 3,000 내지 300,000 정도이며, 상온(25 ℃)에서 100 내지 1,000,000 mPa·s, 특히 200 내지 100,000 mPa·s 정도의 점도를 갖는 것이 바람직하고, 하기 평균 화학식 1로 나타내지는 것이 사용된다.

화학식 1

- [0021]
$$R^1_a SiO_{(4-a)/2}$$
- [0022] 식 중, R^1 은 상호 동일하거나 또는 상이한 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 8의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이고, a는 1.5 내지 2.8, 바람직하게는 1.8 내지 2.5, 보다 바람직하게는 1.95 내지 2.05의 범위의 양수이다.
- [0023] 상기 R^1 로 나타내지는 규소 원자에 결합한 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 알릴기, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥

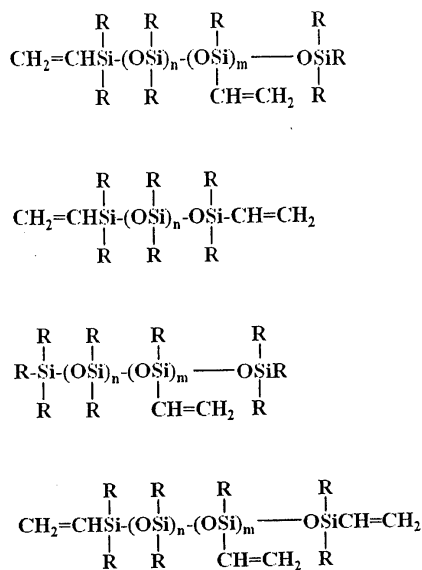
세닐기, 옥테닐기 등의 알케닐기나, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소, 브롬, 염소 등의 할로젠 원자, 시아노기 등으로 치환한 것, 예를 들면 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기, 시아노에틸기 등을 들 수 있다.

[0024] 이 경우, R^1 중 적어도 2개는 알케닐기(특히, 탄소수 2 내지 8의 것이 바람직하고, 2 내지 6의 것이 더욱 바람직함)일 필요가 있다. 또한, 알케닐기의 함유량은 규소 원자에 결합하는 전체 유기기 중(즉, 상기 평균 화학식 1에서 R^1 로서의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기 중) 0.01 내지 20 몰%, 특히 0.1 내지 10 몰%로 하는 것이 바람직하다. 이 알케닐기는 분자쇄 말단의 규소 원자에 결합하고 있어도, 분자쇄 도중의 규소 원자에 결합하고 있어도, 양쪽에 결합하고 있어도 좋지만, 조성물의 경화 속도, 경화물의 물성 등의 면에서 본 발명에서 사용하는 오르가노폴리실록산은 적어도 분자쇄 말단의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 포함하는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 오르가노폴리실록산의 구조는 통상 주쇄가 디오르가노실록산 단위($(R^1)_2SiO_{2/2}$ 단위)의 반복을 포함하고, 분자쇄 양쪽 말단이 트리오르가노실록시기($(R^1)_3SiO_{1/2}$ 단위)로 봉쇄된 기본적으로는 직쇄상 구조를 갖는 디오르가노폴리실록산이지만, 부분적으로는 $R^1SiO_{3/2}$ 단위나 $SiO_{4/2}$ 단위를 포함하는 분지상 구조, 환상 구조 등일 수도 있다.

[0026] 규소 원자의 치환기는 기본적으로는 상기한 것 중 어느 것일 수도 있지만, 알케닐기로서는 바람직하게는 비닐기, 그 밖의 치환기로서는 메틸기, 페닐기가 바람직하다.

[0027] (a) 성분의 예로서는 하기 화학식으로 나타내지는 화합물 등을 들 수 있다.



[0028]

[0029] 또한, 상기 화학식 중의 R 은 R^1 과 마찬가지로이지만 알케닐기는 포함하지 않는다. m , n 은 $m \geq 1$, $n \geq 0$ 의 정수이고, $m+n$ 은 이 오르가노폴리실록산의 분자량 또는 점도를 상기의 값으로 하는 수이다.

[0030] (b) 성분인 오르가노히드로젠폴리실록산은 1 분자 중에 2개 이상의 규소 원자에 결합한 수소 원자(SiH 기)를 갖는 오르가노히드로젠폴리실록산이다. 여기서, (b) 성분은 (a) 성분과 반응하여 가교제로서 작용하는 것이고, 그의 분자 구조에 특별한 제한은 없고, 종래 제조되고 있는, 예를 들면 선상, 환상, 분지상, 3차원 메쉬상 구조(수지상) 등 여러가지 종류의 것을 사용할 수 있지만, 1 분자 중에 2개 이상의 규소 원자에 결합한 수소 원자(SiH 기)를 가질 필요가 있고, 2 내지 200개 갖는 것이 바람직하며, 3 내지 100개 갖는 것이 보다 바람직하다. 오르가노히드로젠폴리실록산으로서의 하기 평균 화학식 2로 나타내지는 것이 사용된다.

화학식 2

[0031] $R^2_b H_c SiO_{(4-b-c)/2}$

[0032] 상기 화학식 2 중, R^2 는 탄소수 1 내지 10의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이고, 이 R^2 로서는 상기 화학식

1 중의 R^1 과 마찬가지로의 기를 들 수 있다. 또한, b는 0.7 내지 2.1, c는 0.001 내지 1.0이고, 또한 b+c가 0.8 내지 3.0을 만족하는 양수이며, 바람직하게는 b는 1.0 내지 2.0, c는 0.01 내지 1.0, b+c는 1.5 내지 2.5이다.

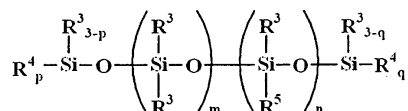
- [0033] 1 분자 중에 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상 함유되는 SiH기는 분자쇄 말단, 분자쇄 도중 중 어느 곳에 위치하고 있을 수도 있고, 두 곳 모두에 위치하는 것일 수도 있다. 또한, 상기 오르가노히드로젠폴리실록산의 분자 구조는 직쇄상, 환상, 분지상, 3차원 메쉬상 구조 중 어느 것일 수도 있지만, 1 분자 중의 규소 원자의 수(또는 중합도)는 통상 2 내지 300개, 바람직하게는 4 내지 150개 정도의 실온(25 °C)에서 액상인 것이 바람직하다.
- [0034] 화학식 2의 오르가노히드로젠폴리실록산으로서 구체적으로는, 예를 들면 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 트리스(히드로젠디메틸실록시)메틸실란, 트리스(히드로젠디메틸실록시)페닐실란, 메틸히드로젠시클로폴리실록산, 메틸히드로젠실록산·디메틸실록산 환상 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸히드로젠폴리실록산, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸히드로젠실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸히드로젠실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 양쪽 말단 디메틸히드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸히드로젠실록산 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸히드로젠실록산·디페닐실록산 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸히드로젠실록산·디페닐실록산·디메틸실록산 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸히드로젠실록산·메틸페닐실록산·디메틸실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸히드로젠실록시기 봉쇄 메틸히드로젠실록산·디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸히드로젠실록시기 봉쇄 메틸히드로젠실록산·디메틸실록산·메틸페닐실록산 공중합체, $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 단위, $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 포함하는 공중합체, $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 단위, $SiO_{4/2}$ 단위를 포함하는 공중합체, $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 단위, $SiO_{4/2}$ 단위 및 $(C_6H_5)_3SiO_{1/2}$ 단위를 포함하는 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0035] 상기 (b) 성분의 첨가량은 (a) 성분 중의 규소 원자와 결합하는 알케닐기 1개에 대하여 규소 원자에 결합한 수소 원자가 몰비로 0.1 내지 5.0 당량이 되는 양이고, 바람직하게는 0.5 내지 3.0 당량, 보다 바람직하게는 0.8 내지 2.0 당량의 범위가 된다. 0.1 당량보다 적은 경우에는 가교 밀도가 지나치게 낮아져 경화된 실리콘 고무의 내열성에 악영향을 미친다. 또한, 5.0 당량보다 많은 경우에는 탈수소 반응에 의한 발포의 문제가 생겨 역시 내열성에 악영향을 미친다.
- [0036] (c) 성분의 백금족계 촉매는 (a) 성분과 (b) 성분의 경화 부가 반응(히드로사일레이션)을 촉진시키기 위한 촉매로서 사용되는 것이다. 백금족계 촉매는 공지된 것을 사용할 수 있지만, 백금 또는 백금 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 백금 화합물에는 백금족, 염화제2 백금, 염화백금산, 염화백금산의 알코올 변성물, 염화백금산과 올레핀, 알데히드, 비닐실록산 또는 아세틸렌 알코올류 등과의 착체 등이 예시된다.
- [0037] 또한, 이 백금족계 촉매의 배합량은 목적하는 경화 속도에 따라 적절하게 증감하면 좋지만, 통상은 (a) 성분에 대하여 백금량으로 0.1 내지 1,000 ppm, 바람직하게는 1 내지 200 ppm의 범위로 하면 좋다.
- [0038] 자외선 경화형 실리콘 고무 조성물로서, 구체적으로는
- [0039] (d) 자외선 반응성 오르가노폴리실록산,
- [0040] (e) 광중합 개시제
- [0041] 를 포함하는 자외선 경화형 실리콘 고무 조성물을 들 수 있다.
- [0042] (d) 성분의 자외선 반응성 오르가노폴리실록산은 자외선 경화형 실리콘 고무 조성물에 있어서 통상 기재 중합체로서 작용하고, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 1 분자 중에 2개 이상, 보다 바람직하게는 2 내지 20개, 특히 바람직하게는 2 내지 10개의 자외선 반응성기를 갖는 오르가노폴리실록산이다. 또한, 상기 중합체의 분자 중에 복수개 존재하는 상기 자외선 반응성기는 모두 동일한 것이어도, 다른 것이어도 좋다.
- [0043] 상기 자외선 반응성기를 갖는 오르가노폴리실록산은 그의 분자쇄 말단 및(또는) 분자쇄 도중에, 바람직하게는 적어도 분자쇄 양쪽 말단에 자외선 반응성기를 갖는 것이다. 이 자외선 반응성기로서는, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 비닐옥시기, 알릴옥시기, 프로페닐옥시기, 이소프로페닐옥시기 등의 알케닐옥시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 등의 지방족 불포화기, 머캅토기, 에폭시기, 히드로실릴기 등, 바람직하게는 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 머캅토기, 에폭시기, 히드로실릴기, 보다 바람직하게는 아크릴로일기, 메타크릴로일기를 들 수 있다.

[0044] 상기 오르가노폴리실록산의 점도는 특별히 한정되지는 않지만, 25 ℃에서 25 mPa · s 이상인 것이 바람직하고, 100 내지 10,000,000 mPa · s인 것이 보다 바람직하며, 100 내지 100,000 mPa · s인 것이 특히 바람직하다.

[0045] 이 오르가노 폴리실록산은 주쇄가 기본적으로 디오르가노실록산 단위의 반복을 포함하고, 분자쇄 양쪽 말단이 트리오르가노실록시기 또는 트리오르가노실릴에틸기 등의 트리오르가노실릴 치환 알킬기로 봉쇄된 직쇄상 구조의 것이 바람직하지만, 부분적으로 3관능성 실록산 단위나 SiO₂ 단위 등의 분지상 구조를 함유하는 것일 수도 있다.

[0046] (d) 성분의 바람직한 한 형태로서, 예를 들면 하기 화학식 3a 또는, 하기 화학식 3b로 나타내지는 2개 이상의 자외선 반응성기를 갖는 오르가노폴리실록산을 들 수 있다.

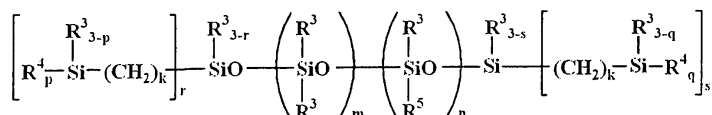
화학식 3a



[0047]

[0048] 식 중, R³은 동일하거나 또는 상이하고, 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이며, R⁴는 동일하거나 또는 상이하고, 자외선 반응성기를 갖는 기이며, R⁵도 자외선 반응성기를 갖는 기이고, m은 5 내지 1,000의 정수이며, n은 0 내지 100의 정수이고, p는 0 내지 3의 정수이며, q는 0 내지 3의 정수이되, 단 p+q+n≥2이다.

화학식 3b



[0049]

[0050] 식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 각각 동일하거나 또는 상이하고, 상기 화학식 3a에서 정의한 바와 같으며, m, n, p 및 q도 상기 화학식 3a에서 정의한 바와 같고, k는 2내지 4의 정수이며, r 및 s는 각각 1 내지 3의 정수이되, 단 pr+qs+n≥2이다.

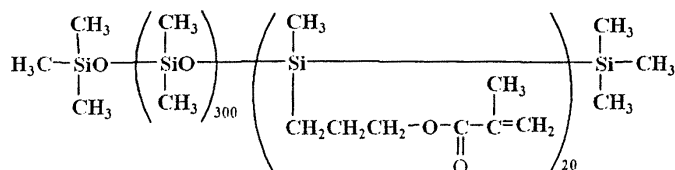
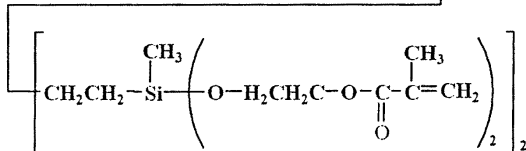
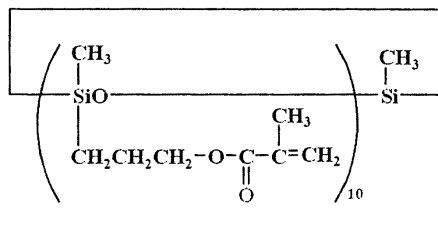
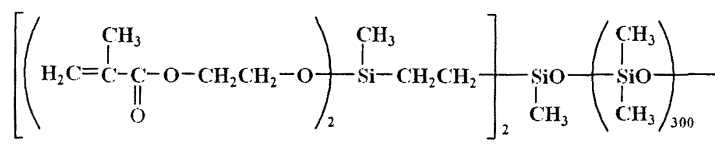
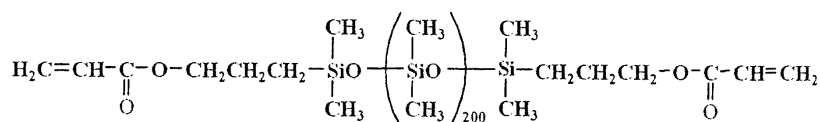
[0051] 상기 화학식 3a 및 3b 중, R³은 자외선 반응성기를 갖지 않는, 통상 탄소 원자수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 8의 1가 탄화수소기이다. R³으로 나타내지는 1가 탄화수소기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 2-에틸부틸기, 옥틸기 등의 알킬기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기 등의 시클로알킬기, 헥세닐기 등의 알케닐기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 디페닐기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기 등의 아릴알킬기, 이들 기의 탄소 원자에 결합하고 있는 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, 카르복실기 등으로 치환된 기, 또는 상기 관능기를 갖는 기, 예를 들면 클로로메틸기, 트리플루오로프로필기, 2-시아노에틸기, 3-시아노프로필기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 메틸기, 페닐기, 보다 바람직하게는 메틸기를 들 수 있다. 또한, 상기 R³으로 나타내지는 1가 탄화수소기의 골격 중에 술폰닐기, 에테르 결합(-O-), 카르보닐기 등을 1종 또는 2종 이상 갖는 것일 수도 있다.

[0052] 상기 화학식 3a 및 3b 중, R⁴ 및 R⁵로 나타내지는 자외선 반응성기를 갖는 기에 포함되는 자외선 반응성기로서는, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 비닐옥시기, 알릴옥시기, 프로페닐옥시기, 이소프로페닐옥시기 등의 알케닐옥시기, 아크릴로일기, 메타크로일기 등의 지방족 불포화기, 머캅토기, 에폭시기, 히드로실릴기 등, 바람직하게는 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 머캅토기, 에폭시기, 히드로실릴기, 보다 바람직하게는 아크릴로일기, 메타크릴로일기를 들 수 있다. 따라서, R⁴ 및 R⁵로 나타내지는 자외선 반응성기를 갖는 기는 상기에서 예시한 자외선 반응성기를 갖는 1가의 기이면 좋고, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 3-글리시독시프로필기, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸기, 3-메타크릴옥시프로필기, 3-아크릴옥시프로필기, 3-머캅토프로필기, 2-{비스(2-메타크릴옥시에톡시)메틸실릴}에틸기, 2-{(2-메타크릴옥시에톡시)디메틸실릴}에틸기, 2-{비스(2-아크릴옥시에톡시)메틸실릴}에틸기, 2-{(2-아크릴옥시에톡시)디메틸실릴}에틸기, 2-{비스(1,3-디메타

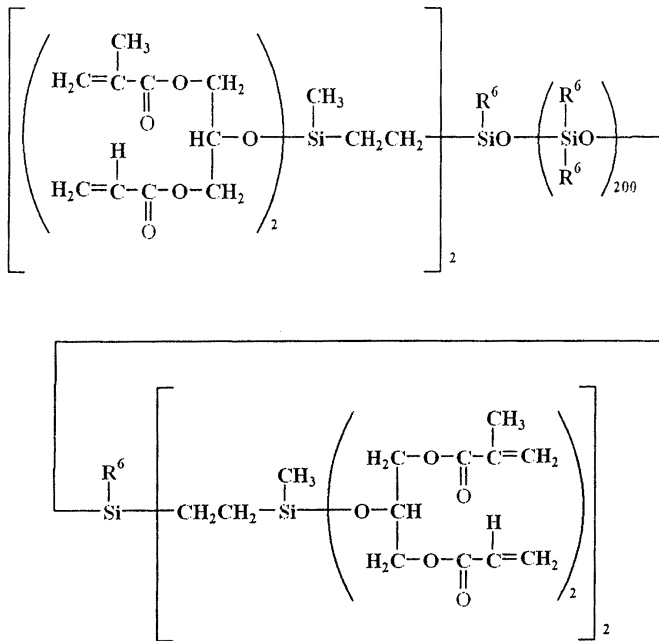
크릴옥시-2-프로폭시)메틸실릴}에틸기, 2-{(1,3-디메타크릴옥시-2-프로폭시)디메틸실릴}에틸기, 2-{비스(1-아크릴옥시-메타크릴옥시-2-프로폭시)메틸실릴}에틸기, 2-{(1-아크릴옥시-3-메타크릴옥시-2-프로폭시)디메틸실릴}에틸기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 3-메타크릴옥시프로필기, 3-아크릴옥시프로필기, 2-{비스(2-메타크릴옥시에톡시)메틸실릴}에틸기, 2-{(2-메타크릴옥시에톡시)디메틸실릴}에틸기, 2-{비스(2-아크릴옥시에톡시)메틸실릴}에틸기, 2-{(2-아크릴옥시에톡시)디메틸실릴}에틸기, 2-{비스(1,3-디메타크릴옥시-2-프로폭시)메틸실릴}에틸기, 2-{(1,3-디메타크릴옥시-2-프로폭시)디메틸실릴}에틸기, 2-{비스(1-아크릴옥시-3-메타크릴옥시-2-프로폭시)메틸실릴}에틸기, 2-{(1-아크릴옥시-3-메타크릴옥시-2-프로폭시)디메틸실릴}에틸기, 보다 바람직하게는 3-아크릴옥시프로필기, 2-{비스(2-메타크릴옥시에톡시)메틸실릴}에틸기, 2-{(2-메타크릴옥시에톡시)디메틸실릴}에틸기, 2-{(2-아크릴옥시에톡시)디메틸실릴}에틸기, 2-{비스(1,3-디메타크릴옥시-2-프로폭시)메틸실릴}에틸기, 2-{비스(1-아크릴옥시-3-메타크릴옥시-2-프로폭시)메틸실릴}에틸기를 들 수 있다. 상기 R⁴ 및 R⁵는 동일한 것일 수도, 상이한 것일 수도 있다.

[0053] 상기 화학식 3a 및 3b 중, m은 10 내지 800의 정수가 바람직하고, 50 내지 500의 정수가 보다 바람직하다. n은 0 내지 50의 정수가 바람직하고, 0 내지 20의 정수가 보다 바람직하다. 상기 화학식 3b 중 k는 2 또는 3이 바람직하다. p는 0 내지 2의 정수가 바람직하고, 1 또는 2의 정수가 보다 바람직하다. q는 0 내지 2의 정수가 바람직하고, 1 또는 2의 정수가 보다 바람직하다. r 및 s는 각각 1 또는 2의 정수가 바람직하다. 또한, 상기 화학식 3a 및 3b로 나타내지는 오르가노폴리실록산은 상기한 바와 같이 상기 자외선 반응성기를 2개 이상 갖기 때문에, 화학식 3a에서는 p+q+n≥2가 되는 것이 필요하고, 화학식 3b에서는 pr+qs+n≥2가 되는 것이 필요하다.

[0054] 상기 화학식 3a 또는 3b로 나타내지는 오르가노폴리실록산의 구체예로는, 예를 들면 하기에 나타내는 것 등을 들 수 있다.



[0055]



[0056]

[0057]

식 중, R⁶은 90 %가 메틸기이고, 10 %가 페닐기이다.

[0058]

(e) 성분의 광중합 개시제는 상기 (d) 성분 중의 자외선 반응성기의 광중합을 촉진시키는 작용을 갖는 것이다. 이 광중합 개시제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 아세토페논, 프로피오페논, 벤조페논, 크산톨, 플루오레인, 벤즈알데히드, 안트라퀴논, 트리페닐아민, 4-메틸아세토페논, 3-펜틸아세토페논, 4-메톡시아세토페논, 3-브로모아세토페논, 4-알릴아세토페논, p-디아세틸벤젠, 3-메톡시벤조페논, 4-메틸벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4-클로로-4'-벤질벤조페논, 3-클로로크산톤, 3,9-디클로로크산톤, 3-클로로-8-노닐크산톤, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인부틸에테르, 비스(4-디메틸아미노페닐)케톤, 벤질메톡시아세탈, 2-클로로티오키산톤, 디에틸아세토페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-(4-(메틸티오)페닐)-2-모르폴리노-1-프로판, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 디에톡시아세토페논 등을 들 수 있고, 바람직하게는 벤조페논, 4-메톡시아세토페논, 4-메틸벤조페논, 디에톡시아세토페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 보다 바람직하게는 디에톡시아세토페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤을 들 수 있다.

[0059]

상기 광중합 개시제는 1종 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. (e) 성분의 배합량은 특별히 한정되지는 않지만, (d) 성분 100 질량부에 대하여 통상 0.01 내지 10 질량부, 바람직하게는 0.1 내지 3 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3 질량부이다. 이 배합량이 0.01 내지 10 질량부이면 얻어지는 경화성 조성물을 경화시킨 경화 고무는 강도 및 인장 강도 등의 물리 특성이 우수한 것이 된다.

[0060]

유기 과산화물 경화형 실리콘 고무 조성물로서, 구체적으로는

[0061]

(f) 1 분자 중에 규소 원자와 결합하는 알케닐기를 2개 이상 함유하는 오르가노폴리실록산,

[0062]

(g) 유기 과산화물

[0063]

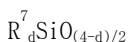
을 포함하는 유기 과산화물 경화형 실리콘 고무 조성물을 들 수 있다.

[0064]

유기 과산화물 경화형 실리콘 고무 조성물의 주제(기재 중합체)인 (f) 성분은 하기 평균 화학식 4로 나타내지는 1 분자 중에 평균 2개 이상의 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산이다.

화학식 4

[0065]



[0066]

식 중, R⁷은 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기를 나타내고, R⁷의 0.0001 내지 10 몰%는 알케닐기이며, 80 몰% 이상은 메틸기이다. d는 1.9 내지 2.4의 양수이다.

[0067]

여기서, R⁷은 상호 동일하거나 또는 상이한 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 8의 비치환 또는 치환의 1

가 탄화수소기이고, d는 1.9 내지 2.4, 바람직하게는 1.95 내지 2.05, 보다 바람직하게는 1.98 내지 2.02의 범위의 양수이다. 상기 R^7 로 나타내지는 규소 원자에 결합한 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기로서는 상기 평균 화학식 1의 R^1 과 마찬가지로, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 아릴알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기, 옥테닐기 등의 알케닐기나, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소, 브롬, 염소 등의 할로겐 원자, 시아노기 등으로 치환한 것, 예를 들면 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기 등의 할로겐 치환 알킬기나 시아노에틸기 등을 들 수 있다.

[0068] 이 경우, R^7 중 2개 이상은 알케닐기(탄소수 2 내지 8의 것이 바람직하고, 2 내지 6의 것이 더욱 바람직함)인 것이 필요하다. 또한, 알케닐기의 함유량은 전체 유기기(즉, 상기의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기) R^7 중 0.0001 내지 10 몰%, 특히 0.001 내지 5 몰%로 하는 것이 바람직하다. 이 알케닐기는 분자쇄 말단의 규소 원자에 결합하고 있을 수도, 분자쇄 도중의 규소 원자에 결합하고 있을 수도, 양쪽에 결합하고 있을 수도 있다.

[0069] 중합도에 대해 특별히 제한은 없고 상온에서 액체 상태의 것부터 생고무상의 것까지 사용할 수 있지만, 통상 평균 중합도가 50 내지 20,000, 바람직하게는 100 내지 10,000, 보다 바람직하게는 100 내지 2,000 정도인 것이 사용된다.

[0070] 또한, 이 오르가노폴리실록산의 구조는 기본적으로는 주쇄가 디오르가노실록산 단위($R^7_2SiO_{2/2}$)의 반복을 포함하고, 분자쇄 양쪽 말단이 트리오르가노실록시기($R^7_3SiO_{1/2}$) 또는 히드록시디오르가노실록시기($(HO)R^7_2SiO_{1/2}$)로 봉쇄된 직쇄상 구조를 갖지만, 부분적으로는 분지상의 구조, 환상 구조 등일 수도 있다.

[0071] (g) 성분의 유기 과산화물로서는 유기 과산화물 경화형 오르가노폴리실록산 조성물에 있어서, (f) 성분의 가교 반응을 촉진하기 위한 촉매로서 사용되는 것이면 좋고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들면 벤조일퍼옥시드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥시드, p-메틸벤조일퍼옥시드, o-메틸벤조일퍼옥시드, 2,4-디쿠밀퍼옥시드, 2,5-디메틸-비스(2,5-t-부틸퍼옥시)헥산, 디-t-부틸퍼옥시드, t-부틸퍼벤조에이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)카르복시)헥산 등을 들 수 있지만, 특별히 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0072] 또한, 유기 과산화물의 첨가량은 촉매량이고, 경화 속도에 따라 적절하게 선택하면 되지만, 통상은 (f) 성분 100 질량부에 대하여 0.1 내지 10 질량부, 바람직하게는 0.2 내지 2 질량부의 범위로 할 수 있다.

[0073] 축합 경화형 실리콘 고무 조성물로서, 구체적으로는

[0074] (h) 1 분자 중에 2개 이상의 실라놀기(즉, 규소 원자 결합 수산기) 또는 규소 원자 결합 가수분해성기를 바람직하게는 분자쇄 양쪽 말단에 갖는 오르가노폴리실록산,

[0075] (i) 임의 성분으로서 가수분해성 실란 또는 그의 부분 가수분해 축합물,

[0076] (j) 임의 성분으로서 축합 반응 촉매

[0077] 를 포함하는 축합 경화형 실리콘 고무 조성물을 들 수 있다.

[0078] (h) 성분은 축합 경화형 실리콘 고무 조성물의 기재 수지로서 분자쇄 양쪽 말단에 실라놀기 또는 규소 원자 결합 가수분해성기를 갖는 오르가노폴리실록산에 있어서, 실라놀기 이외의 가수분해성기로서는, 예를 들면 아세톡시기, 옥타노일옥시기, 벤조일옥시기 등의 아실옥시기; 디메틸케톡심기, 메틸에틸케톡심기, 디에틸케톡심기 등의 케톡심기(즉, 이미녹시기); 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 알콕시기; 메톡시에톡시기, 에톡시에톡시기, 메톡시프로폭시기 등의 알콕시알콕시기; 비닐옥시기, 이소프로페닐옥시기, 1-에틸-2-메틸비닐옥시기 등의 알케닐옥시기; 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 부틸아미노기, 시클로헥실아미노기 등의 아미노기; 디메틸아미녹시기, 디에틸아미녹시기 등의 아미녹시기; N-메틸아세트아미드기, N-에틸아세트아미드기, N-메틸벤즈아미드기 등의 아미드기 등을 들 수 있다.

[0079] 이들 가수분해성기는, 예를 들면 트리알콕시실록시기, 디알콕시오르가노실록시기, 트리아실옥시실록시기, 디아실옥시오르가노실록시기, 트리아미녹시실록시기(즉, 트리케톡심실록시기), 디이미녹시오르가노실록시기, 트리알케녹시실록시기, 디알케녹시오르가노실록시기, 트리알콕시실록시에틸기, 디알콕시오르가노실록시에틸기 등의 2

개 또는 3개의 가수분해성기 함유 실록시기 또는 2개 또는 3개의 가수분해성기 함유 실록시알킬기 등의 형태로 직쇄상 디오르가노폴리실록산의 분자쇄 양쪽 말단에 위치하고 있는 것이 바람직하다.

[0080] 그 밖의 규소 원자에 결합한 1가 탄화수소기로서는 상기 부가 경화형 실리콘 고무 조성물에서 기재 중합체로서의 (a) 성분의 평균 화학식 1에서 R^1 로 예시한 것과 동일한 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기를 들 수 있다.

[0081] 이러한 오르가노폴리실록산의 구체예로서는, 예를 들면 분자쇄 양쪽 말단 실라놀기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양쪽 말단 실라놀기 봉쇄 디메틸실록산·메틸페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양쪽 말단 실라놀기 봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양쪽 말단 트리메톡시실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양쪽 말단 트리메톡시실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양쪽 말단 트리메톡시실록시기 봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양쪽 말단 메틸디메톡시실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양쪽 말단 트리에톡시실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양쪽 말단 2-트리메톡시실록시에틸기 봉쇄 디메틸폴리실록산 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0082] (i) 성분의 1 분자 중에 3개 이상의 규소 원자 결합 가수분해성기를 함유하는 실란 또는 그의 부분 가수분해 축합물(즉, 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 가수분해성기가 잔존하는 오르가노폴리실록산)은 경화제로서 작용하는 성분이지만, (h) 성분의 기재 중합체가 실라놀기 이외의 규소 원자 결합 가수분해성기를 1 분자 중에 2개 이상 함유하는 것인 경우에는 조성물에서의 배합을 생략할 수 있다. 상기 실란으로서의 화학식 $R_e^8SiX_{4-e}$ (식 중, R^8 은 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기, X는 가수분해성기, e는 0 또는 1이다.)로 나타내지는 것이 바람직하다. 상기 R^8 로서는, 특히 메틸기, 에틸기 등의 알킬기; 비닐기, 알릴기, 프로페닐기 등의 알케닐기; 페닐기 등의 아릴기가 바람직하다. 상기 X로서는 상기 (h) 성분에서의 규소 원자 결합 가수분해성기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있고, 예를 들면 알콕시기, 알케녹시기, 케톡시기, 아세톡시기, 아미노기, 아미녹시기 등을 들 수 있다.

[0083] 이러한 실란 또는 그의 부분 가수분해 축합물의 구체예로서는, 예를 들면 메틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 에틸오르토실리케이트 등, 및 이들의 부분 가수분해 축합물을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0084] 본 조성물에 있어서 상기 실란 또는 그의 부분 가수분해 축합물의 함유량은 통상 (h) 성분 100 질량부에 대하여 0.01 내지 20 질량부인 것이 바람직하고, 특히 0.1 내지 10 질량부인 것이 바람직하다. 이 함유량이 상기 범위의 하한 미만의 양이면 얻어지는 조성물의 저장 안정성이 저하되거나, 접착성이 저하되는 경향이 있고, 한편 상기 범위의 상한을 초과하는 양이면 얻어지는 조성물의 경화가 현저히 늦어지기도 하는 경향이 있다.

[0085] 또한, (j) 성분의 축합 반응 촉매는 임의의 성분이고, 상기 실란 또는 그의 부분 가수분해 축합물이, 예를 들면 아미녹시기, 아미노기, 케톡시기 등을 갖는 경우에는 사용하지 않아도 좋다. 이러한 축합 반응 촉매로서는, 예를 들면 테트라부틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트 등의 유기 티탄산 에스테르; 디이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트)티탄, 디이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트)티탄 등의 유기 티탄 킬레이트 화합물; 알루미늄트리(아세틸아세토네이트), 알루미늄트리(에틸아세토아세테이트) 등의 유기 알루미늄 화합물; 지르코늄테트라(아세틸아세토네이트), 지르코늄테트라부틸레이트 등의 유기 지르코늄 화합물; 디부틸주석디옥토에이트, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석디(2-에틸헥사노에이트) 등의 유기 주석 화합물; 나프텐산 주석, 올레산 주석, 부틸산 주석, 나프텐산 코발트, 스테아르산 아연 등의 유기 카르복실산의 금속염; 헥실아민, 인산 도데실아민 등의 아민 화합물 및 그의 염; 벤질트리에틸암모늄아세테이트 등의 4급 암모늄염; 아세트산 칼륨, 질산 리튬 등의 알칼리 금속의 저급 지방산염; 디메틸히드록실아민, 디에틸히드록실아민 등의 디알킬히드록실아민; 구아니딜기 함유 유기 규소 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0086] 본 조성물에 있어서, 상기 (j) 성분의 축합 반응 촉매를 사용하는 경우, 그 배합량은 특별히 제한되지 않는 촉매로서의 유효량이면 좋지만, 통상 (h) 성분 100 질량부에 대하여 0.01 내지 20 질량부인 것이 바람직하고, 특히 0.1 내지 10 질량부인 것이 바람직하다. 이 촉매를 사용하는 경우, 이 촉매의 함유량이 상기 범위의 하한 미만의 양이면 가교제의 종류에 따라 얻어지는 조성물이 충분히 경화되지않게 되는 경우가 있고, 한편 상기 범위의 상한을 초과하면 얻어지는 조성물의 저장 안정성이 저하되는 경우가 있다.

[0087] 본 발명의 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물중에 함유되는 (B) 성분은 무기 이온 교환체이고, 바람직하게는

무기 음이온 교환체 또는 무기 양쪽 이온 교환체가 적합하다.

- [0088] 무기 이온 교환체로서는, 예를 들면 다음과 같은 화합물을 들 수 있다. 천연 제올라이트, 합성 제올라이트 등의 알루미늄규산염; 산화알루미늄, 산화마그네슘 등의 금속 산화물; 함수산화 티탄, 함수산화 비스무스, 함수산화 안티몬 등의 수산화물 또는 함수산화물; 인산 지르코늄, 인산 티탄 등의 산성염; 히드로탈사이트류 등의 염기성염이나 복합 함수산화물; 물리브도인산 암모늄 등의 헤테로폴리인산류; 또는 헥사시아노철(III)염이나 헥사시아노아연 등을 예시할 수 있지만, 그 중에서도 내약품성이나 내습 조건하에서의 이온 불순물이라는 면에서 보면 금속의 수산화물 또는 함수산화물이 좋고, 함수산화 티탄, 함수산화 비스무스, 함수산화 안티몬 등이 바람직하다.
- [0089] 그 중에서도 음이온 교환으로 안티몬을 포함하지 않는 비스무스계, 알루미늄계, 지르코늄계의 무기 이온 교환체가 적합하다. (B) 성분의 무기 이온 교환체의 바람직한 구체예로서는 도아 고세이(주)의 IXE가 예시되고, 상품명으로서 IXE500, IXE530, IXE550, IXE700, IXE700F, IXE800 등이 있다. 또한 다른 무기 이온 교환체로서 예시할 수 있는 히드로탈사이트류 화합물은 층상 구조를 한 마그네슘, 알루미늄을 포함하는 화합물이며, 상품명으로서 KW2200, KW2100, DHT-4A, DHT-4B, DHT-4C(교와 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있지만, 히드로탈사이트류는 황화물에 의한 부식에 대해서는 상기의 안티몬을 함유하지 않는 비스무스계, 알루미늄계, 지르코늄계의 수산화물 또는 함수산화물과 비교하면 내성이 뒤떨어지는 면이 있다. 이들 무기 이온 교환체의 본 용도로는 5 μm 이하, 통상 0.01 내지 5 μm , 특히 0.1 내지 5 μm 의 평균 입경이 바람직하게 사용된다. 또한, 상기 각종 무기 이온 교환체는 1종 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상 병용할 수 있다.
- [0090] 또한 이 평균 입경은, 예를 들면 레이저광 회절법 등에 의한 입도 분포 측정 장치 등을 이용하여 중량 평균치(또는 메디안 직경) 등으로서 구할 수 있다.
- [0091] (B) 성분의 무기 이온 교환체는 상기한 (A) 성분으로서의 경화성 실리콘 고무 조성물 100 질량부에 대하여 0.1 내지 50 질량부, 특히 0.5 내지 30 질량부를 첨가할 수 있다. 이 배합량이 지나치게 적으면 불순물 이온 트랩 효과가 뒤떨어지고, 지나치게 많으면 본 조성물을 경화하여 얻어지는 실리콘 고무의 기계적 물성이 저하되어 바람직하지 않다.
- [0092] 본 발명의 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물에는 필요에 따라 상기 이외의 성분을 배합할 수 있다. 예를 들면, 경화시의 수축률 및 얻어지는 경화물의 열팽창 계수, 기계적 강도, 내열성, 내약품성, 난연성, 연소팽창 계수, 가스 투과율 및 (B) 성분의 침강 방지 등을 적절하게 조정하기 위한 각종 첨가제를 들 수 있다. 이들 임의 성분으로서 (B) 성분 이외의 무기질 충전제, 내열성 향상제, 백금 제어제(부가 반응 제어제), 중합 금지제(가사 시간 연장제) 등을 들 수 있다. 또한, 접착을 부여하는 공지 성분, 예를 들면 알콕시실란(예를 들면, 테트라알콕시실란 및(또는) 그의 가수분해 축합물)이나 하기에 예시하는 실란 커플링제 등을 배합할 수 있다.
- [0093] 여기서, 무기질 충전제는 실리콘 고무 조성물에 소정의 경도 및 인장 강도 등의 물리적 강도를 부여하는 것이다. 충전제로서는 실리콘 고무 조성물에 통상 사용되는 것이면 좋다. 구체적으로는, 예를 들면 발연 실리카(연무질 실리카), 결정성 실리카(석영 분말), 침강성 실리카, 소수화 처리한 실리카, 실리카 에어로겔 등의 실리카계 충전제 이외에, 유리 섬유, 산화티탄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이러한 재료의 예로서 실리카계 충전제로서는 친수성 실리카로서 Aerosil 130, 200, 300(닛본 에어로질사, 테구사 제조), Cabosil MS-5, MS-7(캐보트사제), Rheosil QS-102, 103(도꾸야마소다쓰사 제조), Nipsil LP(닛본 실리카 제조) 등을 들 수 있다. 또한, 소수성 실리카로서는 Aerosil R-812, R-812S, R-972, R-974(테구사 제조), Rheosil MT-10(도꾸야마소다쓰사 제조), Nipsil SS 시리즈(닛본 실리카 제조), 결정성 실리카로서는 크리스탈라이트, Minusil, Imisil 등을 들 수 있다. 충전제의 배합량은 (a) 성분 100 질량부에 대하여 5 내지 300 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 내지 200 질량부이다.
- [0094] 내열성 향상제로서는 산화티탄, 산화세륨, 수산화세륨, 산화철 등을 사용할 수 있다. 이들 성분은 단독으로 또는 병용하여 각 성분을 사용할 수 있다. 산화철로서는 흑색 산화철(Fe_3O_4), 적색 산화철(Fe_2O_3)이 바람직하게 사용된다.
- [0095] 이들 무기질 충전제는 그대로 사용할 수도 있지만, 실란, 실라잔, 티타네이트계의 커플링제, 디메틸폴리실록산, 스테아르산 등으로 표면 처리한 것을 사용할 수도 있다.
- [0096] 이 경우, 실란계, 실라잔계의 커플링제로서 헥사메틸디실라잔, 디비닐테트라메틸디실라잔, 디페닐테트라메틸디실라잔 등의 헥사오르가노디실라잔 등의 오르가노실라잔류, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 디비닐디

메톡시실란, 비닐트리스(메톡시에톡시)실란 등의 비닐기 함유 알콕시실란류, 트리메틸클로로실란 등의 오르가노클로로실란류, 트리메틸아미노실란 등의 아미노실란류, 글리시독시프로필트리메톡시실란, 글리시독시프로필메틸디에톡시실란, (에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시 관능성기 함유 알콕시실란류, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 (메트)아크릴옥시 관능성기 함유 알콕시실란류, 디메틸디메톡시실란, 트리메틸에톡시실란 및 클로로프로필트리메톡시실란 등의 비치환 또는 할로겐 치환 알킬기 함유 알콕시실란류 등이 예시된다.

[0097] 또한, 티타네이트계 커플링제로서는 테트라이소프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 부틸티타네이트 다이며, 테트라스테아릴티타네이트, 트리에탄올아민티타네이트, 티탄아세틸아세테이트, 티탄에틸아세토아세테이트, 티탄락테이트, 옥틸렌글리콜티타네이트, 이소프로필트리스테아로일티타네이트, 이소프로필트리도데실벤젠술포닐티타네이트, 이소프로필트리스(디옥틸피로포스페이트)티타네이트, 비스(디옥틸피로포스페이트)옥시아세테이트티타네이트, 비스(디옥틸피로포스페이트)에틸렌티타네이트 등이 예시된다.

[0098] 부가 반응 제어제로서는 비닐시클로테트라실록산과 같은 비닐기 함유 오르가노폴리실록산, 트리알릴이소시아누레이트, 알킬말레이트, 아세틸렌 알코올류 및 그의 실란, 실록산 변성물, 히드로퍼옥시드, 테트라메틸에틸렌디아민, 벤조트리아졸 및 이들의 혼합물 등이 예시된다.

[0099] 중합 금지제(가사 시간 연장제)로서는 히드로퀴논, 메톡시히드로퀴논 등을 들 수 있다.

[0100] 본 발명의 실리콘 고무 조성물의 제조 방법은 특별히 제한되지는 않고 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0101] 본 발명의 조성물은 그의 경화성 실리콘 고무 조성물의 종류에 따른 공지된 성형, 경화 방법, 경화 조건으로 경화되지만 얻어지는 경화물은, 예를 들면 플랫 패널 디스플레이의 전극을 가혹한 조건하(H₂S 분위기)에서 시험한 경우, 매우 높은 내부식성을 제공한다.

[0102] 또한, 본 발명의 전극 회로 보호용 실리콘 고무 조성물은 금속 회로, 특히 LCD, PDP, 유기 EL 등의 플랫 패널 디스플레이 등의 금속 회로의 황화, 부식을 방지하는 데 유효하다. 이 경우, 보호 방법으로는 회로의 보호해야 할 부분에 상기 조성물을 도포하여 10 내지 1,000 μm, 특히 100 내지 500 μm의 피막을 형성하여 이것을 경화하는 방법이 채용된다.

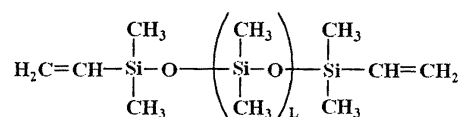
[0103] <실시예>

[0104] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기의 예에서 부는 질량부, Me는 메틸기, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0105] <실시예 1>

[0106] 하기 화학식 5로 나타내지는 양쪽 말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 100 부에 하기 화학식 6으로 나타내지는 오르가노히드로젠폴리실록산을 상기 화학식 5의 비닐기 함유 디메틸폴리실록산 중의 비닐기에 대한 SiH기의 몰비가 1.5가 되는 양, 및 염화백금산의 옥틸 알코올 변성 용액 0.05 부를 첨가하고, 잘 교반하여 얻은 실리콘 고무 조성물 100 부에 IXE500(도아 고세이(주) 제조, 안티몬을 함유하지 않는 비스무스계 무기 음이온 교환체)을 10 부 첨가하여 액체 상태의 실리콘 고무 조성물을 제조하였다. 이 조성물을 80 °C × 4 시간의 조건으로 경화시켰다.

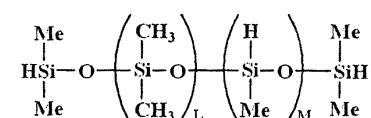
화학식 5



[0107]

[0108] 단, L은 450이다.

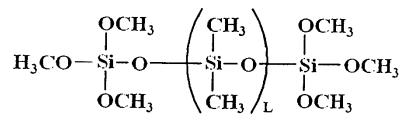
화학식 6



[0109]

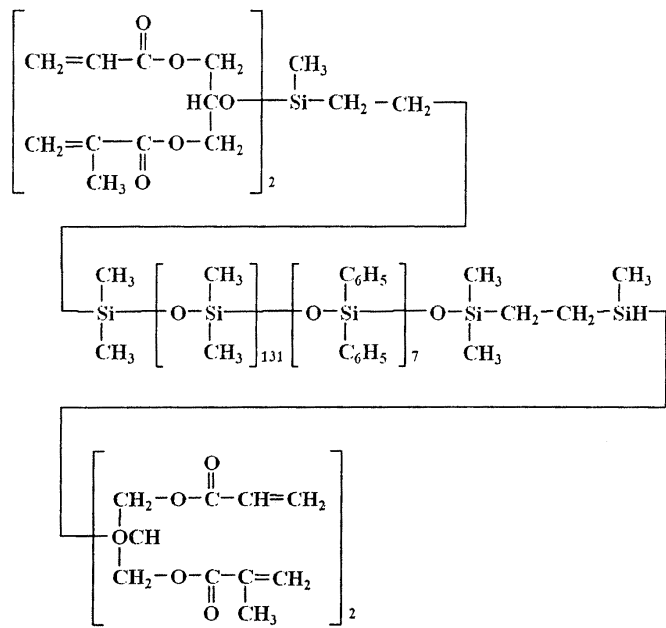
- [0110] 단, L은 10이고, M은 8이다.
- [0111] 얻어진 경화물의 물성을 JIS K6301에 따라 측정하였다. 또한, 경도는 스프링식 Type A형 시험기에 의한다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.
- [0112] 또한, 유리 기관 상에 구리에 은도금을 실시한 기관을 놓고, 그 위에서부터 상기 조성물을 두께 0.3 mm로 도포하여 70 ℃, 1 시간으로 경화시켜 평가 샘플을 제조하였다. 이 평가 샘플을 체적 2 리터의 밀폐 용기에 넣음과 동시에, 이 밀폐 용기에 (NH₄)₂S 20 g과 H₂O 10 g을 넣고, H₂S 가스를 발생시킨 밀폐 상태로 23 ℃에서 하기 표 2에 나타내는 시간으로 방치하여 구리에 은도금한 기관의 부식의 발생을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0113] <실시예 2>
- [0114] 상기 화학식 5의 양쪽 말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 100 부에 상기 화학식 6의 오르가노히드로젠폴리실록산을 화학식 5의 비닐기 함유 디메틸폴리실록산 중의 비닐기에 대한 SiH기의 몰비가 1.5가 되는 양, 및 염화백금산의 옥틸알코올 변성 용액 0.05 부를 첨가하고, 잘 교반하여 얻은 실리콘 고무 조성물 100 부에 IXE530을 20 부 첨가하여 액체 상태의 실리콘 고무 조성물을 제조하였다. 이 조성물을 80 ℃ × 4 시간의 조건으로 경화시켰다.
- [0115] 얻어진 경화물의 물성과 부식 시험을 실시예 1과 마찬가지로 측정하였다.
- [0116] <실시예 3>
- [0117] 하기 화학식 7로 나타내지는 양쪽 말단 트리메톡시실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 100 부에 티탄킬레이트 촉매(상품명 TC-750) 0.1 부를 첨가하고, 잘 교반하여 얻은 실리콘 고무 조성물 100 부에 IXE500을 5 부 첨가하여 액상 실리콘 고무 조성물을 제조하였다.
- [0118] 23 ℃/50 %RH, 24 시간으로 경화시킨 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 경화물의 물성과 부식 시험을 행하였다.

화학식 7

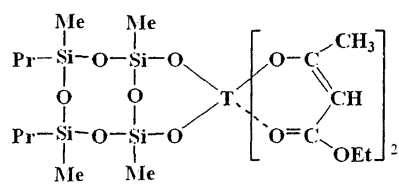


- [0119]
- [0120] 단, L은 450이다.
- [0121] <실시예 4>
- [0122] 상기 화학식 7의 양쪽 말단 트리메톡시실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 100 부에 티탄킬레이트 촉매(상품명 TC-750) 0.1부를 첨가하고, 잘 교반하여 얻은 실리콘 고무 조성물 100 부에 IXE500을 30 부 첨가하여 액상 실리콘 고무 조성물을 제조하였다.
- [0123] 23 ℃/50 %RH, 24 시간으로 경화시킨 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 경화물의 물성과 부식 시험을 행하였다.
- [0124] <실시예 5>
- [0125] 하기 화학식 8로 나타내지는 오일상의 오르가노폴리실록산 100 부, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 2 부, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드 1 부, 테트라메톡시실란의 부분 가수분해 축합물(메톡시실록산 올리고머) 1 부, IXE530 10 부, 및 하기 화학식 9로 나타내지는 티탄킬레이트 화합물 0.1 부를 혼합하여 방사선 경화성 오르가노폴리실록산 조성물을 얻었다.

화학식 8



화학식 9



이 조성물을 메탈 할라이드 수은등 2개를 구비하는 컨베이어노대(조도: 80 W/cm²)에서 2 초간 자외선을 조사하여 (에너지량: 800 mJ) 경화시킨 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 경화물의 물성과 부식 시험을 행하였다

<비교예 1>

실시예 1에서 IXE530을 첨가하지 않는 것 이외에는, 동일한 액체 상태의 실리콘 고무 조성물을 제조하였다. 이 조성물을 실시예 1과 마찬가지로 시험하였다.

<비교예 2>

실시예 3에서 IXE530을 첨가하지 않는 것 이외에는, 동일한 액체 상태의 실리콘 고무 조성물을 제조하였다. 이 조성물을 실시예 3과 마찬가지로 시험하였다.

<비교예 3>

실시예 5에서 IXE530을 첨가하지 않는 것 이외에는, 동일한 액체 상태의 실리콘 고무 조성물을 제조하였다. 이 조성물을 실시예 5와 마찬가지로 시험하였다.

<표 1>

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
경화 특성	경도 (TypeA)	22	30	20	30	48	20	17	45
	신도 (%)	150	100	100	80	60	130	150	50
	인장 강도 (MPa)	0.8	0.7	0.8	1.3	1.0	0.7	0.5	1.0

[0137] <표 2>

		실시에	실시에	실시에	실시에	실시에	비교예	비교예	비교예
		1	2	3	4	5	1	2	3
방치 시간	0 시간	○	○	○	○	○	○	○	○
	2 시간	○	○	○	○	○	△	△	△
	4 시간	○	○	○	○	○	×	×	×
	10시간	○	○	○	○	○	×	×	×
	24시간	○	○	○	○	○	×	×	×

[0138]

[0139] ○ : 부식 없음, △ : 일부 변색, × : 흑색으로 변색(완전 부식)

발명의 효과

[0140] 본 발명의 실리콘 고무 조성물은 저탄성으로 저온 가열, 실온 방치나 자외선의 조사로 경화하고, 또한 황화 내식성이 우수하므로, 예를 들면 액정 전극, PDP 전극, 플라즈마 디스플레이 전극의 보호 코팅제나 각종 전기·전자 부품의 보호 코팅제에 유용하다.