

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. *C10M 169/02* (2006.01) (45) 공고일자 2006년07월24일
 (11) 등록번호 10-0603490
 (24) 등록일자 2006년07월13일

(21) 출원번호 10-2003-0022182	(65) 공개번호 10-2003-0081091
(22) 출원일자 2003년04월09일	(43) 공개일자 2003년10월17일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00107423 2002년04월10일 일본(JP)

(73) 특허권자 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 지요다구 오떼마치 2조메 6방 1고

(72) 발명자 야마다, 구니히로
 일본군마肯우스이군마쓰이다마찌오아자히토미1반지10신에쓰가가꾸고
 교가부시끼가이샤실리콘덴시자이료기쥬쓰肯규쇼내

우찌다, 오사무
 일본군마肯우스이군마쓰이다마찌오아자히토미1반지10신에쓰가가꾸고
 교가부시끼가이샤실리콘덴시자이료기쥬쓰肯규쇼내

(74) 대리인 장수길
 구영창

심사관 : 정기주

(54) 방열용 실리콘 그리스 조성물

요약

본 발명은 장기간 동안 안정된 열전도성 성능을 발휘할 수 있음과 동시에, 주변에 오일 오물을 초래하거나 접촉 장해 등을 야기하는 일이 없는, 신뢰성이 높은 방열용 실리콘 그리스를 제공한다.

구체적으로, 본 발명은 (A) 틱소도 α 가 1.03 내지 1.50이며 25 °C에서의 점도가 100 내지 1,000,000 mm²/s인 오르가노 폴리실록산 100 중량부 및 (B) 평균 입경이 0.1 내지 100 μm 인 열전도성 무기 충전제 100 내지 2,000 중량부로 이루어지는 방열용 실리콘 그리스 조성물에 관한 것이다.

내표도

도 1

색인어

방열용 실리콘 그리스 조성물, 블리드 아웃, 열전도성, 틱소도

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 블리드 아웃 평가 시험의 개념도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 방열용 그리스 조성물에 관한 것이며, 특히 장기간의 사용에 적합한 방열용 실리콘 그리스 조성물에 관한 것이다.

종래부터 실리콘 그리스를 베이스로 하고, 충전제로서 각종 분말을 사용한 방열용 실리콘 그리스가 알려져 있다 (일본 특허 공고 소52-33272호, 일본 특허 공고 소59-52195호, 일본 특허 공개 소52-125506호, 일본 특허 공개 소57-36302호, 일본 특허 공개 소62-43492호, 일본 특허 공개 평2-212556호 및 일본 특허 공개 평3-162493호 각 공보).

그러나, 이러한 방열용 실리콘 그리스 조성물은 장기간 사용한 경우에 베이스오일이 주변에 블리드 아웃하여 방열 특성이 저하될 뿐만 아니라 전기 접점의 도통 불량 등을 야기하는 일이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 상기 결점을 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 특정한 오르가노폴리실록산을 베이스 오일로 사용함으로써 베이스 오일의 블리드 아웃을 억제할 수 있다는 것을 발견하여 본 발명에 도달하였다.

따라서 본 발명의 목적은 장기간 동안 안정된 열전도성 성능을 발휘할 수 있음과 동시에, 주변에 오일 오염을 초래하거나 접점 장해 등을 야기하는 일이 없는, 신뢰성이 높은 방열용 실리콘 그리스 조성물을 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 상기 목적은 (A) 틱소도 α 가 1.03 내지 1.50이며 25 °C에서의 점도가 100 내지 1,000,000 mm²/s인 오르가노 폴리실록산 100 중량부, 및 (B) 평균 입경이 0.1 내지 100 μm 인 열전도성 무기 충전제 100 내지 2000 중량부로 이루어지는 방열용 실리콘 그리스 조성물에 의해서 달성되었다.

본 발명의 방열용 실리콘 그리스 조성물을 구성하는 성분 (A)의 오르가노폴리실록산은 틱소성을 갖고 있는 것이다. 오일의 틱소성은 틱소도 α 에 의해 표시되고, 이 α 가 클수록 오일의 점성이 강하다는 것을 나타낸다. 본 발명에서는 오일의 틱소도가 1.03 내지 1.50의 범위일 필요가 있고, 특히 1.05 내지 1.40인 것이 바람직하다. 틱소도 α 가 1.03보다 작으면 오일의 점성이 작기 때문에 이 오르가노폴리실록산과 열전도성 충전제의 친화성이 약해서 실리콘 그리스 조성물로부터 오일이 블리드 아웃하기 쉽다. 한편, 틱소도가 1.50보다 크면 성분 (A)와 성분 (B)의 혼합이 곤란하다.

상기 틱소도 α 는 $\alpha = n_1/n_2$ 의 식으로부터 계산할 수 있다. 여기서 n_1 및 n_2 는 25 °C에서의 B형 회전 점도계에 의한 측정 점도이고, n_1 은 로터의 회전수를 $\beta \text{ rpm}$ 으로서 측정한 값, n_2 는 $2 \times \beta \text{ rpm}$ 회전수로 측정한 값이다.

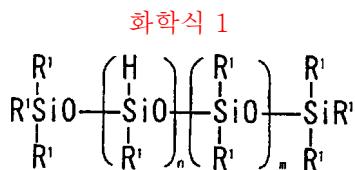
또한 이 오르가노폴리실록산의 B형 회전 점도계에 의한 25 °C에서의 점도는, 100 내지 1,000,000 mm²/s 범위일 필요가 있고, 특히 1000 내지 100,000 mm²/s인 것이 바람직하다. 100 mm²/s보다 작으면 열어지는 실리콘 그리스 조성물의 안정성이 부족하게 되고, 1,000,000 mm²/s보다 크면 성분 (B)와의 혼합이 곤란하다.

성분 (A)의 오르가노폴리실록산은 예를 들면 1 분자 중에 2개 이상의 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산과 2개 이상의 SiH기를 갖는 하이드로젠포르가노폴리실록산을, 백금 단체, 염화 백금산, 백금-올레핀 착체, 백금-알코올 아세트체 등의

백금계 촉매를 사용한 부가 반응에 의해 쉽게 얻을 수 있다. 상기 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산은 규소 원자에 직접 결합된 알케닐기를 1 분자 중에 2개 이상 갖는 것이면 적쇄상일 수도 분지상일 수도 있다. 또한 점도가 상이한 2종 이상의 혼합물일 수도 있다. 알케닐기로서는 비닐기, 알릴기, 1-부테닐기, 1-헥세닐기 등이 예시되지만, 합성의 용이함 및 비용 면에서 비닐기인 것이 바람직하다.

규소 원자에 결합하는 다른 유기기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 도데실기 등의 알킬기, 페닐기 등의 아릴기, 2-페닐에틸기, 2-페닐프로필기 등의 아랄킬기가 예시되는 것 이외에, 클로로메틸기, 3,3,3,-트리플루오로프로필기 등의 치환 탄화수소기도 예로 들 수 있다. 이들 중에서 합성의 용이함 및 비용 면에서, 90 % 이상의 유기기가 메틸기인 것이 바람직하다. 규소 원자에 결합하는 알케닐기는 오르가노폴리실록산의 분자쇄의 말단 및 중간 어디에나 존재할 수도 있지만, 유연성의 면에서는 양말단에만 존재하는 것이 바람직하다.

상기한 2개 이상의 Si-H기를 갖는 하이드로젠헬리드가노폴리실록산은 하기 화학식 1로 표시된다.



상기 식 중, R^1 은 수소 원자 및 탄소수 1 내지 20의 포화 또는 불포화 1가 탄화수소기의 군에서 선택되는 1종 이상의 기이다. 이러한 기로서는 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 옥타데실기 등의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로헥실기, 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기, 2-페닐에틸기, 2-메틸-2-페닐에틸기 등의 아랄킬기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 2-(퍼플루오로부틸)에틸기, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸기, p-클로로페닐기 등의 할로겐화탄화수소기 등을 들 수 있다. 합성의 용이함 및 비용 면에서 R^1 의 90 % 이상이 메틸기인 것이 바람직하다. n 및 m 은 각각 $2 \leq n \leq 1,000$, $0 \leq m \leq 1,000$ 이다.

상기 부가 반응에 의해 성분 (A)인 오르가노폴리실록산을 얻는 경우에는 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산 및 Si-H기 를 갖는 오르가노폴리실록산을 각각 2종류 이상 사용할 수도 있다. 또한, 반응기를 갖지 않은 디메틸폴리실록산 등을 혼합 할 수도 있다.

또한, 다른 방법으로서 일반적인 선형 오르가노폴리실록산의 구조 단위인 $[R^2_3SiO_{1/2}]$ 단위 및 $[R^2_2SiO]$ 단위에 더하여 $[R^2SiO_{3/2}]$ 단위 또는 $[SiO_{4/2}]$ 단위를 도입함으로써도 얻어진다. 여기서 R^2 는 상기 화학식 1에 있어서의 R^1 과 동일하다.

이러한 오르가노폴리실록산의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 (1) $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)SiCl_3$ 등을 가수 분해, 축합하거나, (2) 이 축합물과 환상 저분자 실록산을 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 실라놀레이트 또는 테트라알킬포스포늄히드록시드, 테트라알킬암모늄히드록시드 등의 수산화물, 또는 황산, 유기 술폰산 등의 강산 등으로부터 선택되는 촉매의 존재하에 실온 또는 가열하에서 반응시키거나, (3) 또는 수산기를 가지며 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 단위와 SiO_2 단위로 이루어지는 오르가노폴리실록산과 실라놀기를 갖는 폴리디오르가노실록산 등을 아민 촉매, 주석 촉매 등의 축합 촉매 존재하에 실온 또는 가열하에서 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

성분 (B)인 열전도성 무기 충전제는 본 발명에 열전도성을 부여하기 위한 것이다. 이 열전도성 충전제의 평균 입경은 0.1 내지 100 μm 의 범위인 것이 필요하지만, 특히 1 내지 20 μm 의 범위인 것이 바람직하다. 0.1 μm 보다 작으면 얻어지는 조성물의 점도가 지나치게 높게 되어 진전성이 부족하게 되고, 100 μm 보다 크면 얻어지는 조성물이 불균일해진다. 또한 그 배합량은 100 내지 2,000 중량부의 범위이지만, 특히 200 내지 1,500 중량부의 범위인 것이 바람직하다. 배합량이 100 중량부보다 적으면 얻어지는 조성물의 열전도율이 나쁘고, 또한 보존 안정성이 부족하게 되고, 2,000 중량부보다 많으면 신전성이 부족하게 된다.

상기 충전제는 열전도율이 양호한 공지된 무기물 중에서 적절하게 선택되지만, 바람직한 것으로서는 예를 들면 알루미늄 분말, 산화아연 분말, 알루미나 분말, 질화붕소 분말, 질화알루미늄 분말, 질화규소 분말, 구리 분말, 은 분말, 다이아몬드 분말, 니켈 분말, 아연 분말, 스테인레스 분말, 카본 분말 등을 들 수 있다. 이들은 구형, 부정형 중 어느 하나일 수 있고, 이들을 2 종류 이상 혼합할 수도 있다.

본 발명의 그리스를 제조하기 위해서는 성분 (A) 및 성분 (B)를 트리믹스, 트윈 믹스, 프라네티리 믹서 (모두 이노우에 세 이사꾸쇼(주) 제조 혼합기의 등록 상표), 울트라 믹서 (미즈호 고교(주) 제조 혼합기의 등록 상표), 하이비스 디스퍼믹스 (특수 기화 공업(주)제조 혼합기의 등록 상표) 등의 혼합기로 혼합한다. 필요에 따라 50 내지 150 °C로 가열할 수도 있다. 또한, 상기한 바와 같이 (A) 성분으로서 1 분자 중에 2개 이상의 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산과 2개 이상의 Si-H 기를 갖는 하이드로젠헬리오르가노폴리실록산과의 부가 반응물을 사용할 경우에는, 상기 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산과 하이드로젠헬리오르가노폴리실록산과 함께 성분 (B)를 미리 교반 혼합해 두고, 거기에 백금 화합물 등의 촉매를 첨가하여 부가 반응시킴으로서 제조 공정을 간략화할 수도 있다.

또한 혼합한 후, 균일 마무리를 위해, 또한 고전단력하에서 혼련 조작을 행하는 것이 바람직하다. 혼련 장치로서는 3축 롤, 쿨로이드밀, 샌드 글라인더 등이 있지만 그 중에서도 3축 롤에 의한 방법이 바람직하다.

<실시예>

이하, 본 발명을 실시예에 따라 더욱 상술하지만 본 발명은 이에 따라 한정되는 것이 아니다.

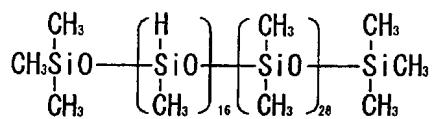
또한, 블리드 아웃 억제 효과에 관한 시험은, 도 1에 도시한 바와 같이 10 cm×10 cm 사각형의 불투명 유리판을 수평에 두고, 그리스를 직경 1 cm의 원형으로 0.25 g 씩 도포하여 실온에 정치하고, 1일 후, 7일 후, 1 개월 후에 있어서의 오일 블리드에 의해 불투명 유리가 반투명하게 된 폭을 mm 단위로 측정함으로써 행하였다. 또 열전도율은 신속 열전도율계 QTM-500 (쿄토 전자 공업(주))을 이용하여, 25 °C에 있어서 측정하였다. 추가로, 점도는 25 °C에 있어서의 값을 나타내고, 그 측정에는 토키메크사 제조 DVM-II 형 점도계를 사용하였다.

또한, 텍소도 a 는 $a = n_1/n_2$ 의 식으로부터 산출하였다. 여기서 n_2 는 n_1 의 측정에 있어서의 로터 회전수의 배의 회전수로 측정하였을 때의 점도이다.

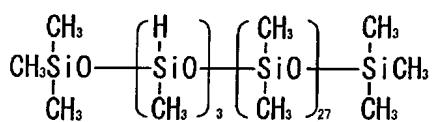
<합성 예 1: 성분 (A)의 오르가노폴리실록산 A-1의 합성>

교반기, 온도계, 냉각관 및 질소 가스 도입관을 설치한 내용적 1,000 mL의 플라스크에, 양말단이 디메틸비닐실릴기로 봉쇄되어 있으며 주쇄의 5 몰%가 폐닐기, 나머지 95 몰%가 메틸기인, 25 °C에서의 점도가 700 mm²/s인 오르가노폴리실록산 (상품명 VMF-5Φ-700 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤제) 500 g, 하기 화학식 2로 표시되는 하이드로젠헬리오르가노폴리실록산 3.0 g 및 하기 화학식 3으로 표시되는 하이드로젠헬리오르가노폴리실록산 5.0 g을 투입하였다.

화학식 2



화학식 3



다음으로, 백금 원자를 1 중량% 함유하는 백금-디비닐테트라메틸디실록산 핵체의 디메틸비닐실릴 말단 봉쇄의 디메틸폴리실록산 용액을 0.25 g 투입한 후, 120 °C에서 1 시간 혼합 교반하여 오르가노폴리실록산 A-1을 얻었다. 얻어진 오르가노폴리실록산의 점도를 측정하였더니 하기의 점도가 얻어졌다.

점도 측정 결과: 26,000 mm²/s (로터 No. 4/6 rpm),

22,500 mm²/s (로터 No. 4/12 rpm)

$\alpha = n_1/n_2$ 의 식에서 얻어진 틱소도 α 는 1.16이었다.

<베이스 오일 X의 합성>

교반기, 온도계, 냉각관 및 적하 장치를 구비한 내용적 5 리터의 플라스크에 물 3,000 g을 넣고, 계속해서 교반하면서 트리메틸클로로실란 490 g, 디메틸디클로로실란 560 g 및 메틸트리클로로실란 650 g의 혼합물을, 반응액의 온도가 50 °C 이하가 되도록 냉각하면서 3 시간 동안 적하하였다. 또한 30 °C에서 2 시간 교반하고, 수층(염산 및 물)을 분리한 후, 유기층에 3 중량%의 탄산나트륨 수용액 1,700 g을 가하여 실온에서 2 시간 교반하였다. 수층을 분리하여 제거하고, 남은 유기층에 무수 황산나트륨 70 g을 가하여, 실온에서 3 시간 교반한 후 이것을 여과하여, 점도가 14 mm²/s인 무색 투명한 오일 X를 얻었다.

<합성 예 2: 성분 (A)의 오르가노폴리실록산 A-2의 합성>

교반기, 온도계, 냉각관 및 질소 가스 도입관을 설치한 내용적 500 mL의 플라스크에, 얻어진 베이스 오일 X 10 g, 점도 10 mm²/s의 트리메틸실릴 말단 봉쇄 폴리디메틸실록산(상품명 KF-96 (10cs) 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤제) 22 g 및 옥타메틸시클로테트라실록산 300 g을 넣고, 질소 가스를 통기하면서 120 °C까지 가열하였다. 계속해서, 수산화칼륨 0.3 g을 가하고, 또한 150 °C까지 승온시켜 4 시간 교반한 후 100 °C까지 냉각하였다. 에틸렌클로로히드린 2 g을 첨가하고, 미반응의 저분자 실록산을 제거하여 오르가노폴리실록산 A-2를 얻었다. 점도는 하기와 같다.

점도 측정 결과: 36,000 mm²/s (로터 No. 4/6 rpm),

27,300 mm²/s (로터 No. 4/12 rpm)

상기 점도에 기초하여 계산한 결과, 틱소도 α 는 1.32이었다.

<합성 예 3: 성분 (A)의 오르가노폴리실록산 A-3의 합성>

오일 X를 25 g, 옥타메틸시클로테트라실록산을 308 g 사용한 것 이외에는 합성 예 2와 완전 동일하게 하여 오르가노폴리실록산 A-3를 얻었다. 이 점도를 측정하였더니 하기의 값이 얻어졌고, 틱소도 α 는 1.05이었다.

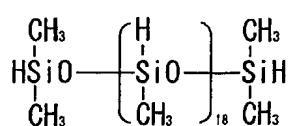
점도 측정 결과: 2,200 mm²/s (로터 No. 2/6 rpm),

2,100 mm²/s (로터 No. 2/12 rpm)

<합성 예 4: 성분 (A)의 오르가노폴리실록산 A-4의 합성>

원료로서, 양말단이 디메틸비닐실릴기로 봉쇄되고 25 °C에서의 점도가 600 mm²/s인 디메틸폴리실록산(상품명 VF-600N 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤제) 500 g, 상기 화학식 3으로 표시되는 하이드로젠포르가노폴리실록산 23 g 및 하기 화학식 4로 표시되는 오르가노폴리실록산 33 g을 투입한 것 이외에는 전부 합성 예 1과 동일하게 하여 오르가노폴리실록산 A-4를 얻었다.

화학식 4



이 점도를 측정하였더니 하기의 값이 얻어졌고, 틱소도 α 는 1.57이었다.

점도 측정 결과: $72,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ (로터 No. 4/3 rpm),

$46,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ (로터 No. 4/6 rpm)

<합성 예 5: 성분 (A)의 오르가노폴리실록산 A-5의 합성>

원료로서 오일 X를 100 g, 옥타메틸시클로테트라실록산을 200 g 이용한 것 이외에는, 합성 예 2와 완전 동일하게 하여 오르가노폴리실록산 A-5를 얻었다. 이 점도를 측정하였더니 하기의 값이 얻어졌고, 틱소도 α 는 1.02이었다.

점도 측정 결과: $450 \text{ mm}^2/\text{s}$ (로터 No. 1/6 rpm),

$440 \text{ mm}^2/\text{s}$ (로터 No. 1/12 rpm)

<방열용 실리콘 그리스 조성물의 제조>

합성 예 1 내지 5에서 얻어진 오르가노폴리실록산 A1 내지 5, 및 하기 화학식 5로 표시되고 틱소도 α 가 1.01인 디메틸폴리실록산 A-6의 6 종류를 사용하여 표 1 및 표 2에 나타낸 조성으로 배합하여, 프라네티리믹서 (이노우에 세이사꾸쇼 (주) 제조)를 사용하여 120°C 에서 1 시간 혼합하여 실시 예 1 내지 6, 비교 예 1 내지 3의 방열용 실리콘 조성물을 얻었다. 단, 표 중의 B-1 내지 B-3은 각각 다음과 같다.

B-1: 산화아연 분말 (부정형, 평균 입경: $2 \mu\text{m}$)

B-2: 은 분말 (부정형, 평균 입경: $5 \mu\text{m}$)

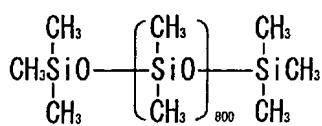
B-3: 알루미늄 분말 (부정형, 평균 입경 $7 \mu\text{m}$)

또한, 상기 디메틸폴리실록산 A-6의 점도의 측정 결과를 하기의 표에 나타낸다.

점도 측정 결과: $9,800 \text{ mm}^2/\text{s}$ (로터 No. 3/6 rpm),

$9,700 \text{ mm}^2/\text{s}$ (로터 No. 3/12 rpm)

화학식 5



[표 1]

		성분	실시 예					
			1	2	3	4	5	
배합 (g)	성분 (A)	A-1	100					
		A-2		100				
		A-3			100	100	100	
	성분 (B)	B-1	400	500	500	200	180	
		B-2				1200		
		B-3					720	
오일블리드		1일 후	0	0	0	0	0	
		7일 후	1	1	2	2	1	
		1개월 후	2	2	2	3	2	
열전도율 ($\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$)			1.1	1.4	1.3	2.0	3.4	

[표 2]

		성분	비교예			
			1	2	3	
배합 (g)	성분 (A)	A-4	100			
		A-5		100		
		A-6			100	
	성분 (B)	B-1	400	400	400	
		B-2				
		B-3				
오일블리드		1일후	그리스상	3	2	
		7일후	으로 되지	12	7	
		1개월후	않음	20	10	
열전도율 (W/m°C)			—	1.1	1.1	

발명의 효과

이상과 같이 얻어진 본 발명의 실리콘 그리스 조성물은 장기간에 걸쳐 사용한 경우라도 베이스 오일이 주변에 블리드 아웃하는 일이 없고, 장기간 동안 안정된 열전도성을 발휘할 수 있기 때문에 방열용 그리스로서 적합하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) 턱소도 α 가 1.03 내지 1.50이며 25 °C에서의 점도가 100 내지 1,000,000 mm²/s인 오르가노폴리실록산 100 중량부, 및 (B) 평균 입경이 0.1 내지 100 μm 인 열전도성 무기 충전제 100 내지 2,000 중량부로 이루어지는 방열용 실리콘 그리스 조성물.

도면

도면1

방열용 실리콘 그리스 조성물

