



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0047480  
(43) 공개일자 2024년04월12일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C08L 83/04</i> (2006.01) <i>C08G 77/12</i> (2006.01)<br/> <i>C08G 77/20</i> (2006.01) <i>C08K 3/013</i> (2018.01)<br/> <i>C08K 3/22</i> (2006.01) <i>C08K 3/36</i> (2006.01)<br/> <i>C08K 5/5435</i> (2006.01) <i>C08L 83/00</i> (2006.01)<br/> <i>H01M 10/65</i> (2014.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>C08L 83/04</i> (2013.01)<br/> <i>C08G 77/12</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7010667<br/> (22) 출원일자(국제) 2022년08월17일<br/> 심사청구일자 2024년03월29일<br/> (85) 번역문제출일자 2024년03월29일<br/> (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/031105<br/> (87) 국제공개번호 WO 2023/053760<br/> 국제공개일자 2023년04월06일<br/> (30) 우선권주장<br/> JP-P-2021-162258 2021년09월30일 일본(JP)<br/> (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>와커 헤미 아게</b><br/> 독일연방공화국 81737 문헨 한스-사이델-플라츠 4</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>테라시타 나즈나</b><br/> 일본 3004522 이바라키 치쿠세이-시 무코 우에노<br/> 1500-3 와커 아사히가세이 실리콘 가부시키키가이샤<br/> 내<br/> <b>사카이 가즈야</b><br/> 일본 3004522 이바라키 치쿠세이-시 무코 우에노<br/> 1500-3 와커 아사히가세이 실리콘 가부시키키가이샤<br/> 내<br/> (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>유미특허법인</b></p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 열전도성 실리콘 조성물 및 상기 조성물을 사용하여 갭 충전제를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 양호한 저장 안정성을 가지며, 진공 조건 하에서도 기재(substrate), 예컨대 발열체(heat emitting body) 또는 방열체(heat dissipating body)에 대해 양호한 접촉제 특성을 유지할 수 있고, 높은 열전도도를 가져서 우수한 방열(heat dissipation) 특성을 갖는 열전도성 부재(member)(갭 충전제(gap filler))를 제공하는 열전도성 실리콘 조성물을 제공하는 문제를 해결한다. 이러한 열전도성 실리콘 조성물은 (A) 알케닐기-함유 디 오르가노폴리실록산; (B) 하이드록실기-함유 오르가노폴리실록산; (C) 하기로부터 선택되는 적어도 하나: (C-1) 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나의 유형의 기 중 2개 이상을 갖고 적어도 3개의 탄소를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물, 및 (C-2) 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물; (D) 첨가 촉매; (E) 열전도성 충전제; 및 (F) 축합 촉매를 포함한다.

(52) CPC특허분류

*C08G 77/20* (2013.01)  
*C08K 3/013* (2018.01)  
*C08K 3/22* (2013.01)  
*C08K 3/36* (2013.01)  
*C08K 5/5435* (2013.01)  
*C08L 83/00* (2013.01)  
*H01M 10/65* (2015.04)  
*C08K 2003/2227* (2013.01)  
*C08K 2003/2296* (2013.01)

(72) 발명자

**우치다 다이시**

일본 3004522 이바라키 치쿠세이-시 무코 우에노  
 1500-3 와커 아사히가세이 실리콘 가부시키키가이샤  
 내

**아사카와 유키히코**

일본 3004522 이바라키 치쿠세이-시 무코 우에노  
 1500-3 와커 아사히가세이 실리콘 가부시키키가이샤  
 내

**스즈키 유스케**

일본 3004522 이바라키 치쿠세이-시 무코 우에노  
 1500-3 와커 아사히가세이 실리콘 가부시키키가이샤  
 내

**나카무라 다카시**

일본 3004522 이바라키 치쿠세이-시 무코 우에노  
 1500-3 와커 아사히가세이 실리콘 가부시키키가이샤  
 내

(30) 우선권주장

JP-P-2021-162261 2021년09월30일 일본(JP)  
 JP-P-2021-162279 2021년09월30일 일본(JP)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

열전도성 실리콘 조성물로서,

(A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산;

(B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산;

(C) 하기로부터 선택되는 적어도 하나:

(C-1) 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물, 및

(C-2) 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물;

(D) 첨가 촉매;

(E) 열전도성 충전제; 및

(F) 축합 촉매

를 포함하는, 열전도성 실리콘 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

(F) 축합 촉매는 알콕시기를 함유하는 금속 킬레이트 화합물을 포함하는, 열전도성 실리콘 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

(G) 4 이상 내지 10 이하의 중합도를 갖는 환식 수소화된 실록산을 추가로 포함하는, 열전도성 실리콘 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

성분 (A)와 성분 (B)의 총량의 100 질량부에 대해,

0.2 질량부 이상 내지 5.0 질량부 이하의 성분 (C),

촉매량의 성분 (D),

300 질량부 이상 내지 2,000 질량부 이하의 성분 (E), 및

촉매량의 성분 (F)를 포함하고,

성분 (B)의 함량은 성분 (A) 내 알케닐기의 수에 대한 성분 (B) 내 하이드로실릴기의 수의 비(ratio)가 1/5 내지 7이 되게 하는 범위인, 열전도성 실리콘 조성물.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

성분 (A)와 성분 (B)의 총량의 100 질량부에 대해,

0.01 질량부 이상 내지 2.0 질량부 이하의 성분 (G)를 포함하는, 열전도성 실리콘 조성물.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

성분 (A)와 성분 (B)의 총량의 100 질량부에 대해,

0.05 질량부 이상 내지 10.0 질량부 이하의 (H) 소수성 실리카를 추가로 포함하는, 열전도성 실리콘 조성물.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

성분 (A)는 5 질량% 이상 내지 20 질량% 이하의, 적어도 하나 실라놀기를 분자 사슬 말단에 갖는 알케닐기-함유 디오르가노폴리실록산을 함유하는, 열전도성 실리콘 조성물.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

성분 (E)는 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 하이드록사이드, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 아연 옥사이드, 알루미늄 니트라이드 및 보론 니트라이드로부터 선택되는 적어도 하나인, 열전도성 실리콘 조성물.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

경화 후, 열전도성 실리콘 조성물은  $2.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  이상의 열전도도 및 하기 인장 전단 결합 변위 테스트(tensile shear bond displacement test)에 의해 측정 시:

<인장 전단 결합 변위 측정 테스트>

열전도성 실리콘 조성물은 코팅 영역이 25 mm 길이, 25 mm 폭 및 0.6 mm 두께를 갖도록 양이온성 전기증착 코팅을 받는 알루미늄 시편과 철 시편 사이에 배치되고 23℃에서 24시간 동안 경화되어, 인장 전단 결합 테스트용 시편을 수득하는 단계;

인장 전단 결합 테스트용 시편은 JIS K6850에 따른 방법에 의해 인장 전단 결합 테스트를 받아, S-S 곡선 그래프를 수득하는 단계; 및

S-S 곡선 그래프에서, 응력이 최대가 되는 지점에서의 스트로크 양(stroke amount)은 인장 전단 결합 테스트용 시편에 상응하는 실리콘 조성물의 경화물의 변위로서 취해지는 단계,

0.3 mm 이상의 변위를 갖는 경화물을 제공하는, 열전도성 실리콘 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 따른 열전도성 실리콘 조성물을 제조하는 방법으로서,

2-성분 열전도성 실리콘 조성물을 제조하는 방법이며,

(A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산,

(D) 첨가 촉매,

(E) 열전도성 충전제, 및

(F) 축합 촉매

를 혼합하여 제1 액체를 수득하는 단계; 및

(A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산,

(B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산,

(C) 하기로부터 선택되는 적어도 하나: (C-1) 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물, 및 (C-2) 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물, 및

(E) 열전도성 충전제

를 혼합하여 제2 액체를 수득하는 단계  
를 포함하는, 방법.

#### 청구항 11

제10항에 따른 2-성분 열전도성 실리콘 조성물을 사용하여 갭 충전제를 제조하는 방법으로서,

갭 충전제는 양이온성 전기증착 코팅으로 적어도 부분적으로 코팅된 철 표면을 갖는 배터리 유닛 하우징과 알루미늄 표면을 갖는 냉각기 사이에 배치되고,

제1 액체와 제2 액체를 혼합하여 열전도성 실리콘 조성물을 수득하는 혼합 단계;

열전도성 실리콘 조성물을 배터리 유닛 하우징 및 냉각기 중 적어도 하나에 적용하는 적용 단계; 및

15℃ 이상 내지 60℃ 이하의 온도에서 적용 단계에 적용되는 비경화된(uncured) 열전도성 실리콘 조성물의 경화 단계

를 포함하는, 방법.

#### 청구항 12

진동 조건 하에 양이온성 전기증착 코팅 물질로 코팅된 금속 또는 금속 표면에 대한 열전도성 충전제를 함유하는 열전도성 실리콘 조성물의 경화물의 접착제 특성을 개선하고 열전도성 실리콘 조성물의 저장 안정성을 개선하는 방법으로서,

(A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산,

(B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산, 및

(D) 첨가 촉매

를 함유하는 열전도성 실리콘 조성물에

(C) 하기로부터 선택되는 적어도 하나:

(C-1) 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물, 및

(C-2) 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물, 및

(F) 촉합 촉매

를 첨가하는 단계를 포함하는, 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 열전도성 충전제; 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물, 및 오르가노실리콘 화합물의 가수분해물로부터 선택되는 적어도 하나; 및 촉합 촉매를 함유하는 열전도성 실리콘 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 조성물을 사용하여 갭 충전제(gap filler)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 전자 부품은 소형화, 성능 개선, 출력 증가로 인해 방출되는 열 에너지가 증가하는 경향이 있으며, 전자 부품의 온도도 증가하는 경향이 있다. 최근에는 전기 자동차의 대중화와 함께 고성능 배터리가 개발되고 있다. 이러한 배경에 착안하여, 전자 부품, 배터리 등의 발열체(heat generating body)에서 발생된 열을 히트 싱크와 같은 방열 부재(heat dissipation member)에 전달하기 위한 다양한 방열 실리콘 제품이 개발되었다.

[0003] 방열 실리콘 제품은 크게 방열 시트와 같은 시트 형태로 제공되는 제품과 갭 충전제, 방열 오일 화합물 또는 방

열 그리스와 같은 액체 형태 또는 페이스트 형태로 제공되는 제품으로 크게 분류될 수 있다.

- [0004] 방열 시트는 열전도성 실리콘 조성물을 시트 형태로 경화시켜 수득되는 가요성이고 고도로 열전도성인 실리콘 고무 시트이다. 따라서, 이러한 방열 시트는 부품 표면에 쉽게 밀착 설치되어, 이로써 방열 특성을 증강시킬 수 있다. 그러나, 방열 시트는 형상이 복잡한 부품이나 표면 거칠기가 큰 물질에는 적합하지 않을 수 있으며, 계면에 미세한 공극(void)이 발생할 가능성이 있다.
- [0005] 한편, 갭 충전제는 액체 또는 페이스트 형태의 열전도성 실리콘 조성물을 발열체 또는 방열체에 직접 적용하고, 적용 후 조성물을 경화시켜 수득된다. 따라서, 갭 충전제를 사용하는 것은 복잡하고 불규칙한 형상에 충전제를 적용하는 경우에도 공극을 메우고 높은 방열 효과를 발휘한다는 장점이 있다.
- [0006] 갭 충전제가 보다 높은 방열 효과를 나타내기 위해서는, 갭 충전제의 열전도도를 개선하고, 발열체 또는 방열체와 갭 충전제 사이의 접촉 계면에서의 접촉 및 접촉성을 개선할 필요가 있다.
- [0007] 예를 들어, 특허 문헌 1은 방열 부재로서 사용되며 우수한 열전도도와 내수성 및 포장 동안 선호할 만한 접착성을 갖는 열전도성 실리콘 조성물을 제공하고, 또한 이의 경화물(cured product)을 제공하는 것을 목적으로 한다. 목적은 베이스 중합체로서 오르가노폴리실록산을 포함하고 알루미늄 니트라이드 및 분쇄된 알루미늄을 함유하는 열전도성 실리콘 조성물에 의해 달성되며, 상기 분쇄된 알루미늄은 집합적으로 열전도성 실리콘 조성물의 60 내지 95 질량%를 차지한다. 특허 문헌 1에는 조성물이 100℃ 내지 140℃의 온도에서 경화되는 것이 개시되어 있다.
- [0008] 그러나, 특허 문헌 1에는 진동 조건 하에서의 접착성 발현이 개시되거나 시사되어 있지 않다. 또한, 열전도성 실리콘 조성물은 경화를 위해 고온 가열이 필요하므로 차량용 배터리용 방열 물질로는 적합하지 않다. 특허 문헌 1에서는 열전도성 실리콘 조성물이 실온에서 형성되거나 경화되는 경우에도 열전도성 실리콘 조성물의 특성이 발휘된다는 사실을 개시하거나 시사하지 못하고 있다.
- [0009] 특허 문헌 2에는 엘라스토머에 액상 에폭시 수지를 혼합함으로써 뒤틀림(warping)이 없고, 저온에서 금속층과의 접착 강도가 우수한 전기 절연층이 수득되는 것이 개시되어 있다. 그러나, 전기 절연층은 경화를 위해 고온 가열이 필요하므로 차량용 배터리용 방열 물질로는 적합하지 않다. 특허 문헌 2에는 진동 조건 하에서의 접착성 발현이 개시되거나 시사되어 있지 않다.
- [0010] 특허 문헌 3에는 사전결정된 입자 직경을 갖는 은분말에 에폭시 수지와 같은 결합제 수지와 경화제를 혼합함으로써 접착성이 증강되는 것이 개시되어 있다. 특허 문헌 3의 조성물은 경화를 위해 고온 가열이 필요하기 때문에 차량용 배터리용 방열 물질로는 적합하지 않다. 특허 문헌 3에는 진동 조건 하에서의 접착성 발현이 개시되거나 시사되어 있지 않다. 은분말을 충전제로 사용하기 때문에 조성물이 고가이고 절연성을 요구하는 용도에는 적합하지 않다.
- [0011] 인용 목록
- [0012] 특허 문헌
- [0013] PTL 1: 일본 특허 출원 공개 번호 2017-210518
- [0014] PTL 2: 일본 특허 출원 공개 번호 2019-038969
- [0015] PTL 3: PCT 국제 출원의 국내 재공개 번호 2019/189512

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0016] 최근, 전기 자동차에 탑재되는 배터리 유닛 하우징이나 냉각기의 계면에 적용되는 갭 충전제가 시간이 지남에 따라 벗겨지거나, 자동차 본체의 일부 진동으로 인해 배터리 유닛 하우징 또는 냉각기의 표면과 갭 충전제 사이의 계면에 공극이 발생하는 문제가 있다. 따라서, 진동 조건 하에 선호할 만한 접착성을 갖는 갭 충전제 형성용 열전도성 실리콘 조성물이 요구된다. 열전도성 실리콘 조성물은 장기간에 걸친 저장 안정성도 요구된다.
- [0017] 이러한 상황에서, 본 발명의 목적은 양호한 저장 안정성을 갖고, 진동 조건 하에서도 발열체 또는 방열체와 같은 기재(substrate)에 대해 양호한 접착성을 유지할 수 있고, 높은 열전도도를 갖고, 따라서 우수한 방열 특성을 갖는 열전도성 부재(갭 충전제)를 제공하는 열전도성 실리콘 조성물을 제공하는 것이다.

## 과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명자들은 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물로부터 선택되는 적어도 하나 및 오르가노실리콘 화합물의 가수분해물, 및 축합 축매가 혼합되는, 오르가노폴리실록산을 함유하는 열전도성 실리콘 조성물에 의해 본 발명의 목적이 달성될 수 있음을 발견하였다. 그러므로, 본 발명이 완성되었다.
- [0019] 즉, 본 발명은 열전도성 실리콘 조성물로서,
- [0020] (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산;
- [0021] (B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산;
- [0022] (C) 하기로부터 선택되는 적어도 하나:
- [0023] (C-1) 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물, 및
- [0024] (C-2) 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물;
- [0025] (D) 첨가 촉매;
- [0026] (E) 열전도성 충전제; 및
- [0027] (F) 축합 촉매
- [0028] 를 포함한다.
- [0029] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물(이하, 간단히 조성물이라 칭할 수도 있음)은 발열체 표면 또는 냉각기 등의 기재 표면에 배치되는 열전도성 부재를 형성하기 위한 조성물이다. 열전도성 부재의 형태의 예는 겹 충전제를 포함한다.
- [0030] 본 발명의 열전도성 충전제-함유 경화성 실리콘 조성물은 높은 열전도도를 가지며, 일반적으로 고온에서 경화되고/되거나 고온 처리 없이 경화된다. 진동 조건 하에서도, 경화물은 금속, 유기 수지 등과 같은 기재에 대해 실제 상황에서 충분한 접착 강도를 갖고 접착성을 나타낼 수 있다. 따라서, 진동 조건 하에서도 경화물이 기재 표면에서 박리될 가능성이 적거나, 경화물과 기재 사이의 계면에 공극이 생성될 가능성이 적다. 따라서, 양호한 방열 특성을 갖는 열전도성 부재(겹 충전제)가 얻어질 수 있다.
- [0031] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물에서는, 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산(A)과 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산(B)은 첨가 촉매(D)의 존재 하에 가교 반응을 받는다. 가교 반응에 의한 경화는 실온에서도 성공적으로 진행된다. 가교 반응에 의해 형성된 망상 구조에 열전도성 충전제 (E)가 분산되어, 양호한 열전도성을 갖는 열전도성 부재가 형성된다.
- [0032] 본 발명에서, 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 2개 이상 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물 (C-1) 중에서 선택되는 적어도 하나(C) 및 오르가노실리콘 화합물의 가수분해물 (C-2)은 가수분해되어 실라놀을 생산한다. 생성된 실라놀은 각종 기재의 표면에 존재하는 축합기(예를 들어 하이드록실기, 알콕시기, 산기 등)와 반응하여 결합한다. 이 경우, 축합 촉매 (F)에 의해 성분 (C)의 가수분해 및 실라놀의 생성이 촉진되고, 성분 (C)의 실라놀과 기재 상의 축합기와의 반응 및 결합이 더욱 촉진된다. 그 결과, 다양한 기재에 대한 경화성 실리콘 조성물의 접착이 실온에서도 성공적으로 촉진된다.
- [0033] 성분 (C)는 네트워크 구조에 분산되어 있다. 성분 (C)는 성분 (E)의 표면에 존재하는 하이드록실기와 탈수-축합 반응하여 성분 (E)의 표면의 일부 또는 전부를 덮는다. 이는 네트워크 구조 내에서 성분 (E)의 분산성을 개선시킨다. 즉, 성분 (C)는 기재와의 축합 반응과 열전도성 충전제 (E)의 표면을 덮는 것 모두에 기여하고, 기재와 반응한 성분 (C)도 성분 (E)의 표면과 상호작용한다. 이로써, 성분 (A), (B) 및 (D)를 함유하는 경화물 전체가 기재 표면에 접착된다.
- [0034] 성분 (C) 및 (E)가 성분 (A), (B) 및 (D)와 성분의 네트워크에 분산되고 성분이 상호작용에 의해 서로 통합된 본 출원의 열전도성 실리콘 조성물이 경화되어 양호한 고무 강도(인장 강도 및 신율)를 갖는 경화물을 제공하는 것으로 제시된다.



[0035] 진술된 바와 같이, 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물은 경화로 인해 기재 표면에 대해 양호한 접착성을 나타내며, 양호한 인장 강도를 갖는 열전도성 부재를 형성할 수 있다. 이러한 열전도성 부재는 높은 인장 전단 결합 변위 및 높은 인장 전단 결합 응력을 나타낸다. 따라서, 기재가 진동하는 조건에서도 열전도성 부재가 기재에서 박리되거나 열전도성 부재와 기재 사이에 공극이 발생하는 현상이 억제되고, 양호한 방열 특성이 진동 조건 하에서도 기재로부터도 유지될 수 있다.

[0036] 또한, 열전도성 실리콘 조성물은 2-성분 열전도성 실리콘 조성물이 비경화된 상태(즉, 제1 액체와 제2 액체를 혼합하지 않은 경우) 1주일 동안 저장된 후에도 우수한 저장 안정성을 나타내고 진동 조건 하에 양호한 접착성을 나타내는 것으로 제시된다.

### 발명의 효과

[0037] 본 발명의 조성물은 양호한 저장 안정성을 가지므로, 일정 기간 저장(예를 들어 40℃에서 7일 저장) 후에도 진동 조건 하에 발열체나 방열체와 같은 기재 표면에 양호한 접착성을 유지할 수 있고, 높은 열전도도를 가지며, 따라서 높은 열전도도로 인해 방열성이 우수한 경화물(겔 충전제)을 제공할 수 있고, 조성물은 겔 충전제의 제조를 위한 열전도성 실리콘 조성물로서 적합하다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 본 발명에 따른 열전도성 실리콘 조성물, 열전도성 실리콘 조성물을 제조하는 방법, 열전도성 실리콘 조성물을 사용하여 경화물(겔 충전제)을 제조하는 방법 및 겔 충전제의 특징을 개선하는 방법은 상세히 기술될 것이다.

[0039] 본 발명에 따른 열전도성 실리콘 조성물은

[0040] (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산;

[0041] (B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산;

[0042] (C) 하기로부터 선택되는 적어도 하나:

[0043] (C-1) 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물, 및

[0044] (C-2) 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물;

[0045] (D) 첨가 촉매;

[0046] (E) 열전도성 충전제; 및

[0047] (F) 촉합 촉매

[0048] 를 포함한다.

[0049] 상기 기술된 열전도성 실리콘 조성물은 양호한 저장 안정성을 갖고, 열전도성 실리콘 조성물이 제조 직후 경화되는 경우(하기 기술된 인장 전단 결합 응력의 측정 테스트에서, 인장 전단 결합 응력은 24시간 7일 저장 후 0.10 MPa 이상)와 동일한 높은 인장 전단 결합 응력, 및 비경화 상태로 7일 동안 저장 후에도 열전도성 실리콘 조성물이 기재에 적용되고 경화될 때에도 높은 인장 전단 결합 변위(인장 전단 결합 변위 측정 테스트에서 최대 응력에서의 변위는 24시간 및 7일 동안 저장 후 0.30 mm 이상임)을 나타낸다. 따라서, 기재가 진동하는 환경에서도 경화물이 기재에서 박리되거나 경화물과 기재 사이에 공극이 발생하는 현상이 억제되어 양호한 결합이 가능하다. 따라서, 진동 조건에서도 양호한 방열 특성을 유지할 수 있다.

[0050] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물은 열전도성 부재를 형성하기 위한 조성물로서, 열전도성 부재의 예로는 자동차 배터리와 같은 발열체 또는 발열체를 덮는 필터에 적용되는 방열 시트 및 겔 충전제가 포함된다.

[0051] 액체 상태의 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물을 경화 전 기재에 적용한 후 경화시켜 열전도성 부재를 제공할 수 있다. 대안적으로, 열전도성 실리콘 조성물은 경화되어 열전도성 부재를 형성할 수 있고, 열전도성 부재는 기재에 적용될 수 있다.

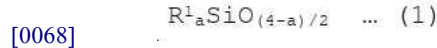
[0052] 본 발명에 따른 열전도성 실리콘 조성물을 경화시키는 온도, 절차 등은 수득되는 경화물의 용도 등에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 이에 제한되지는 않는다. 본 발명은 조성물이 실온 환경에서의 사용으로 제한되는 경



우에도 충분한 성능, 즉 진동 조건 하에 기재에 대한 충분한 경화성 및 접착성을 발휘하는 열전도성 실리콘 조성물을 제공하는 것을 특징으로 한다. 다만, 그러한 환경이 허용되는 경우에는 고온 환경에서의 경화를 배제할 수 없다.

- [0053] 열전도성 실리콘 조성물을 경화시키는 공정은 바람직하게는 첨가 반응 공정이다. 이는 실온부터 약 150℃까지 다양한 온도 범위에서 경화 조절이 가능하고, 부피 변화도 적으며, 탈착 가스 발생도 적고, 열전도성 충전제와의 친화력도 일반적으로 양호하기 때문이다. 일반적으로 경화 온도가 높을수록 경화가 빨라진다. 본 발명에서는 열전도성 실리콘 조성물을 적용시키는 공정, 조성물을 경화시키는 공정 및 후속 공정의 일부 또는 전부가 적용에 따른 다양한 제한에 의해 실온 공정이 요구되는 것으로 가정하며, 이러한 가정을 설명하는 경화 온도를 설정할 수 있다. 적용 분야에서 접착성이 필요한 경우, 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산이 접착성에 기여할 수 있는 경우가 많기 때문에 일반적으로 첨가 반응 공정에 의한 경화가 바람직하다.
- [0054] 이하, 본 발명에 따른 열전도성 실리콘 조성물의 경화 공정이 첨가 반응 공정인 경우, 열전도성 실리콘 조성물의 각 성분을 상세히 설명한다.
- [0055] 성분 (A):
- [0056] 열전도성 조성물의 주 성분인 성분 (A)는 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산이다.
- [0057] 성분 (A)의 점도 및 중합도는 특정 값에 제한되지 않고 열전도성 조성물의 필요한 혼합 점도에 따라 선택될 수 있다. 예를 들어, 성분 (A)는 25℃에서 10 mPa·s 이상 내지 10,000 mPa·s 이하의 점도를 가질 수 있다.
- [0058] 디오르가노폴리실록산으로는 하나의 유형이 단독으로 사용해도 되고, 2개 이상의 유형을 적절히 조합하여 사용해도 된다. 디오르가노폴리실록산은 열전도성 조성물의 주 성분이며, 한 분자 내 규소 원자에 결합된 알케닐기를 평균 2개 이상, 바람직하게는 2 내지 50개, 더 바람직하게는 2 내지 20개의 알케닐기를 갖는다.
- [0059] 성분 (A)는 특별히 한정된 분자 구조를 갖지 않으며, 예를 들어 선형 구조, 부분 분지형 선형 구조, 분지형 사슬 구조, 환식 구조, 분지형 환식 구조를 가질 수 있다. 이들 중에서, 성분 (A)는 실질적으로 선형인 오르가노폴리실록산인 것이 바람직하고, 구체적으로 성분 (A)는 분자 사슬이 주로 디오르가노실록산 반복 단위로 구성되고, 분자 사슬의 양 말단이 분자 사슬의 양쪽 말단이 트리오르가노실록시기로 차단된 선형 디오르가노폴리실록산일 수 있다. 분자 사슬 말단의 일부 또는 전부, 또는 측쇄의 일부는 실라놀기일 수 있다.
- [0060] 성분 (A) 중 규소 원자에 결합된 알케닐기의 위치는 특별히 제한되지 않으며, 성분 (A)는 분자 사슬의 양쪽 말단에 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산일 수 있다. 분자 사슬의 양쪽 말단에 알케닐기가 각각 하나씩 결합되어 있는 오르가노폴리실록산은 가교 반응의 반응 자리 역할을 하는 알케닐기의 함량이 낮고, 경화 후 수득되는 겔 충전제의 가요성이 증가되는 점에서 유리하다.
- [0061] 알케닐기는 분자 사슬 말단의 규소 원자, 비말단 분자 사슬 부위(분자 사슬의 중간)의 규소 원자, 또는 둘 다에 결합될 수 있다.
- [0062] 성분 (A)는 단일 유형의 실록산 단위로 구성된 중합체일 수도 있고, 2개 이상의 실록산 단위로 구성된 공중합체일 수도 있다.
- [0063] 성분 (A)의 25℃에서의 점도는 10 mPa·s 이상 내지 10,000 mPa·s 이하, 바람직하게는 20 mPa·s 이상 내지 5,000 mPa·s 이하, 더 바람직하게는 30 mPa·s 이상 내지 2,000 mPa·s 이하이다.
- [0064] 점도가 상기 점도 범위에 속할 경우, 수득되는 열전도성 조성물이 적절한 유동성을 나타내어 방출성(dischargeability)을 높여 생산성을 높일 수 있다. 또한, 열전도성 조성물을 경화시켜 수득되는 열전도성 부재의 가요성을 증가시킬 수 있다.
- [0065] 액체 조성물을 혼합하여 수득되는 열전도성 조성물의 경화 전 점도(혼합 점도)를 조절하기 위해, 알케닐기를 갖고 점도가 다른 2개 이상의 디오르가노폴리실록산을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0066] 열전도성 실리콘 조성물의 적절한 유동성과 조성물을 경화시켜 수득된 열전도성 부재의 가요성을 모두 보장하기 위해, 성분 (A)는 바람직하게는 25℃에서 점도가 100,000 mPa·s인 디오르가노폴리실록산을 함유하지 않으며, 점도 50,000 mPa·s 이상의 디오르가노폴리실록산을 성분 (A)와 (B)의 총량 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상 함유하지 않는 것이 더 바람직하다.

[0067] 구체적으로, 성분 (A)는 평균 조성식으로서 하기 화학식 (1)로 표시된다:



[0069] (화학식 (1)에서,  $R^1$ 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 또는 치환된 1가 탄화수소 기이고, a는 1.7 내지 2.1, 바람직하게는 1.8 내지 2.5, 더 바람직하게는 1.95 내지 2.05임).

[0070] 일 실시형태에서, 상기 언급된  $R^1$ 로 표시되는 1가 탄화수소 기 중 적어도 2개 이상은 알케닐기, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 이소부테닐기, 헥세닐기, 사이클로헥세닐기이다. 이들 기 이외의 기는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 치환된 또는 비치환된 1가 탄화수소 기이다. 구체적으로, 상기  $R^1$ 은 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 및 도데실기; 사이클로알킬기, 예컨대 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 및 사이클로헵틸기; 아릴기, 예컨대 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 비페닐기 및 나프틸기; 아랄킬기, 예컨대 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 및 메틸벤질기; 및 상기 탄화수소 기 중 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자, 시아노기 등으로 치환된 할로젠 치환 또는 시아노 치환 알킬기, 예컨대 클로로메틸기, 2-브로모에틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 3-클로로프로필기 및 시아노에틸기로부터 선택된다.

[0071] 선택되는  $R^1$ 은 바람직하게는 2개 이상의 알케닐기가 필요하므로 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸알릴기 및 2-부테닐기를 포함하고, 비닐기가 특히 바람직하다. 알케닐기 이외의  $R^1$ 로서는 메틸기, 페닐기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다. 또한, 경화물의 물리적 특성 및 경제성을 고려하면  $R^1$ 의 70몰% 이상이 메틸기인 것이 바람직하며, 일반적으로  $R^1$ 의 80몰% 이상이 메틸기인 것이 사용된다.

[0072] 성분 (A)의 분자 구조는 예를 들어 분자 사슬 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시기로 차단된 디메틸폴리실록산, 분자 사슬 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시기로 차단된 디메틸실록산-메틸페닐실록산 공중합체, 분자 사슬 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시기로 차단된 디메틸실록산-메틸비닐실록산 공중합체, 분자 사슬 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시기로 차단된 디메틸실록산-메틸비닐실록산-메틸페닐실록산 공중합체, 분자 사슬 양쪽 말단이 트리메틸실록시기로 차단된 디메틸실록산-메틸비닐실록산 공중합체, 화학식  $(CH_3)_2ViSiO_{1/2}$ 로 표시된 실록산 단위, 화학식  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 로 표시된 실록산 단위, 및 화학식  $SiO_{4/2}$ (화학식에서 Vi는 비닐기를 나타냄)로 표시된 실록산 단위로 이루어진 오르가노폴리실록산, 상기 언급된 오르가노폴리실록산의 메틸기 중 일부 또는 전부가 알킬기, 예컨대 에틸기 또는 프로필기, 아릴기, 예컨대 페닐기 또는 톨릴기, 및 할로겐화된 알킬기, 예컨대 3,3,3-트리플루오로프로필기인 오르가노폴리실록산, 및 이들 오르가노폴리실록산 중 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 분자 사슬 길이의 증가에 따른 경화물의 파단 신율을 높이는 관점에서, 분자 사슬 양쪽 말단에 비닐기를 갖는 선형 디오르가노폴리실록산이 바람직하다.

[0073] 성분 (A)는 분자 사슬 말단에 하나 이상의 실라놀기를 갖는 알케닐기-함유 디오르가노폴리실록산을 5 질량% 이상 내지 20 질량% 이하 함유한다. 열전도성 실리콘 조성물이 후술하는 (H) 소수성 실리카를 함유하는 경우, 분자 사슬 말단에 실라놀기를 갖는 성분 (A)를 첨가하면 열전도성 실리콘 조성물에서의 저장 동안 충전제((E) 열전도성 충전제 및 실리카와 같은 열전도성 충전제 이외의 충전제)의 침강(settling)을 억제시킬 수 있다.

[0074] 예를 들어, 상기 열전도성 실리콘 조성물을 40℃의 온도에서 6개월 동안 저장한 경우, 열전도성 실리콘 조성물의 상부와 하부의 비중 차이는 0.2 이내이다.

[0075] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물을 2-성분 유형으로 저장하는 경우, 실라놀기를 갖는 알케닐기-함유 디오르가노폴리실록산을 첨가 촉매 (D) 및 촉합 촉매 (F)를 포함하지 않는 제2 액체에 첨가하는 것이 더 바람직하다.

[0076] 이들 디오르가노폴리실록산은 시판되거나 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0077] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물 중 성분 (A) 및 (B)의 총량 100 질량부에 대한 성분 (A)의 오르가노폴리실록산의 함량은 바람직하게는 2 질량부 이상 내지 90 질량부 이하, 더 바람직하게는 10 질량부 이상 내지 80 질량부 이하이다. 함량이 전술한 범위에 속할 경우, 열전도성 조성물 전체의 점도가 적정 범위에 속하게 되며, 조성물의 유동성이 적절하여 작업성 및 방출성이 개선된다.

[0078] 성분 (B):

- [0079] 성분 (B)는 규소 원자에 결합된 2개 이상의 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산이다.
- [0080] 성분 (B)는 특정 값에 제한되지 않고 열전도성 조성물의 필요한 혼합 점도에 따라 선택될 수 있는 점도 및 중합도를 가질 수 있다. 예를 들어, 성분 (B)는 25℃에서 10 mPa·s 이상 내지 10,000 mPa·s 이하의 점도를 가질 수 있다.
- [0081] 성분 (B)는 한 분자 내의 규소 원자에 결합된 2개의 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산이며, 본 발명의 열전도성 조성물을 경화시키기 위한 가교제로서 작용한다.
- [0082] 수소 원자의 결합 위치는 규소 원자에 결합된 수소 원자의 수가 2 이상이면 특별히 제한되지 않으며, 그 수는 2 이상 내지 4 이하일 수 있다. 선형인 성분 (B)는 분자 사슬의 양쪽 말단 각각에 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖고, 1분자 내에서 하나의 규소 원자에 결합된 수소 원자의 수는 2개일 수 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0083] 성분 (B)의 수소 함량은 특별히 제한되지 않지만, 성분 (B)의 수소 함량은 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물을 경화시켜 수득된 열전도성 부재에 실용상 적절한 신율을 부여하기 위해 0.01 mmol/g 이상 내지 2.0 mmol/g 이하인 것이 바람직하고, 0.05 mmol/g 이상 내지 1.0 mmol/g 이하인 것이 더 바람직하고, 더 바람직하게는 0.4 mmol/g 이상 내지 0.8 mmol/g 이상이다.
- [0084] 성분 (B)는 한 분자 내에 규소 원자에 결합된 2개의 수소 원자(하이드로실틸기)를 함유하는 한 임의의 오르가노하이드로겐폴리실록산일 수 있다. 사용될 수 있는 이의 예에는 메틸하이드로겐폴리실록산, 디메틸실록산-메틸하이드로겐실록산 공중합체, 메틸페닐실록산-메틸하이드로겐실록산 공중합체, 환식 메틸하이드로겐폴리실록산, 및 디메틸하이드로겐실록시 단위와  $\text{SiO}_{4/2}$  단위로 이루어진 공중합체가 포함된다.
- [0085] 성분 (B)는 하나의 유형을 단독으로 사용해도 되고, 2개 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0086] 성분 (B)의 분자 구조는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 선형, 분지형, 환식 또는 3차원 네트워크 구조일 수 있다. 구체적으로는 하기 평균 조성식 (2)로 표시되는 구조를 사용할 수 있다:
- [0087] 
$$\text{R}^3_p\text{H}_q\text{SiO}_{(4-p-q)/2} \quad (2)$$
- [0088] (화학식에서,  $\text{R}^3$ 은 지방족 불포화 탄화수소 기를 제외한 비치환된 또는 치환된 1가 탄화수소 기이며, p는 0 내지 3.0, 바람직하게는 0.7 내지 2.1이고, q는 0.0001 내지 3.0, 바람직하게는 0.001 내지 1.0이며, p+q는 0.5 내지 3.0, 바람직하게는 0.8 내지 3.0을 만족하는 양수임).
- [0089] 화학식 (2)의  $\text{R}^3$ 의 예는 지방족 불포화된 결합을 배제하면서 통상 1 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비(non)치환된 또는 할로젠-치환된 1가 탄화수소 기 등을 포함한다. 이의 구체적인 예는 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기 및 사이클로헥실기; 아릴기, 예컨대 페닐기, 톨릴기 및 자일릴기; 아랄킬기, 예컨대 벤질기 및 페네틸기; 및 알킬 할라이드 기, 예컨대 3-클로로프로필기 및 3,3,3-트리플루오로프로필기를 포함한다. 이 중에서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기 및 3,3,3-트리플루오로프로필기가 바람직하며, 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0090] 성분 (B)의 구체적인 예는 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산, 메틸수소사이클로폴리실록산, 메틸수소실록산-디메틸실록산 환식 공중합체, 트리스(디메틸수소실록시)메틸실란, 트리스(디메틸수소실록시)페닐실란, 분자 사슬 말단 둘 다 디메틸수소실록시기로 차단된 디메틸실록산-메틸수소실록산 공중합체, 분자 사슬 말단 둘 다 디메틸수소실록시기로 차단된 메틸수소폴리실록산, 분자 사슬 말단 둘 다 트리메틸실록시기로 차단된 메틸수소폴리실록산, 분자 사슬 말단 둘 다 디메틸수소실록시기로 차단된 디메틸폴리실록산, 분자 사슬 말단 둘 다 디메틸수소실록시기로 차단된 디메틸실록산-디페닐실록산 공중합체, 분자 사슬 말단 둘 다 트리메틸실록시기로 차단된 디메틸실록산-메틸수소실록산 공중합체, 분자 사슬 말단 둘 다 트리메틸실록시기로 차단된 디메틸실록산-디페닐실록산-메틸수소실록산 공중합체, 분자 사슬 말단 둘 다 디메틸수소실록시기로 차단된 디메틸실록산-메틸수소실록산 공중합체,  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  단위와  $\text{SiO}_2$  단위의 공중합체,  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  단위,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  단위 및  $\text{SiO}_2$  단위의 공중합체, 및 이들 오르가노하이드로겐실록산 중 2개 이상의 혼합물을 포함한다.
- [0091] 상기 실리콘 조성물에서, 성분 (B)의 함량은 바람직하게는 성분 (A)의 알케닐기의 수에 대한 성분 (B)의 하이드로실틸기의 수의 비가 2/5 내지 7의 범위, 더 바람직하게는 1/2 내지 2의 범위, 더 바람직하게는 2/5 내지 5/4

의 범위가 되는 범위이다. 함량이 상기 범위에 속할 경우, 열전도성 실리콘 조성물은 충분히 경화되어 열전도성 조성물 전체의 경도가 더 바람직한 범위가 되므로, 갭 충전제로 사용 시 균열이 발생할 가능성이 적어진다. 이 외에도 열전도성 실리콘 조성물은 가요성과 접착성을 모두 갖고 있어 인장 전단 결합 응력 및 인장 전단 결합 변위가 우수하다는 장점이 있다.

- [0092] 성분 (B)의 하이드로실릴기는 분자 사슬 말단에 있을 수도 있고, 측쇄에 있을 수도 있고, 분자 사슬 말단과 측쇄 모두에 있을 수도 있다. 분자 사슬 말단에만 하이드로실릴기를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산과 분자 사슬의 측쇄에만 하이드로실릴기를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0093] 성분 (B)는 분자 사슬의 양쪽 말단에서 규소 원자에만 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산일 수 있다. 분자 사슬 양쪽 말단에서 각 말단에 하나씩 하이드로실릴기를 갖는 오르가노폴리실록산은 하이드로실릴기 함량이 낮아 경화 후 수득되는 열전도성 부재의 가요성을 증가시킬 수 있고, 기재에 대한 접착력을 더욱 개선시킬 수 있어 유리하다.
- [0094] 분자 사슬 말단에만 하이드로실릴기를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산은 낮은 입체 장애로 인해 반응성이 높은 장점이 있고, 측쇄에 하이드로실릴기를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산은 가교 반응에 의한 네트워크 구축에 기여하므로, 강도를 개선시키는 장점이 있다.
- [0095] 경화 후 열전도성 부재에 가요성을 부여하기 위해, 분자 사슬 말단에만 하이드로실릴기를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0096] 접착성 및 내열성을 개선시키는 관점에서, 성분 (B)는 분자 사슬의 양쪽 말단에 트리메틸실록시기를 갖고, 분자 내에 적어도 하나의 방향족 기를 함유하는 오르가노하이드로젠폴리실록산을 포함할 수 있다. 경제적인 이유로 방향족 기는 페닐기인 것이 더 바람직하다. 방향족 기-함유 오르가노하이드로젠폴리실록산과 방향족 기-무함유 오르가노하이드로젠폴리실록산을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0097] 성분 (B)의 25℃에서의 점도는 10 mPa·s 이상 내지 10,000 mPa·s 이하, 바람직하게는 20 mPa·s 이상 내지 5,000 mPa·s 이하, 더 바람직하게는 30 mPa·s 이상 내지 2,000 mPa·s 이하이다.
- [0098] 최종 제품인 열전도성 조성물의 점도를 조정하기 위해, 수소 원자를 가지며 각각 점도가 다른 2개 이상의 디오르가노폴리실록산을 사용하는 것도 가능하다. 갭 충전제 조성물의 혼합 점도는 10 Pa·s 이상 내지 1,000 Pa·s 이하의 범위일 수 있으며, 더 바람직하게는 20 Pa·s 이상 내지 500 Pa·s 이하의 범위일 수 있으며, 심지어 더 바람직하게는 30 Pa·s 이상 내지 250 Pa·s 이하의 범위일 수 있다.
- [0099] 본 발명의 열전도성 조성물 내 성분 (A)와 성분 (B)의 총량 100 질량부에 대한 성분 (B)의 오르가노하이드로젠폴리실록산의 함량은 바람직하게는 10 질량부 이상 내지 98 질량부 이하, 더 바람직하게는 20 질량부 이상 내지 90 질량부 이하이다.
- [0100] 또한, 성분 (B)의 함량은 성분 (A)에 포함되는 알케닐기 수에 대한 성분 (B)에 포함되는 하이드로실릴기 수의 비가 1/5 내지 7이 되는 범위일 수 있다.
- [0101] 함량이 전술한 범위에 속할 경우, 경화된 열전도성 조성물의 경도가 적절한 범위에 속할 수 있으며, 경화 후 수득되는 열전도성 부재는 우수한 인장 전단 결합 응력 및 인장 전단 결합 변위를 가질 수 있다.
- [0102] 성분 (C):
- [0103] 성분 (C)는 배터리 유닛 하우징, 냉각기 등의 기재에 대한 열전도성 부재의 접착성을 개선시키거나 열전도성 부재에 인장 강도 또는 신율을 부여하기 위해 후술하는 성분(F)와 혼합되는 성분이다.
- [0104] 성분 (C)는 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물 (C-1) 및 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물 (C-2)을 함유한다.
- [0105] 성분 (C-1)로서, 에톡시기를 갖는 화합물을 사용할 수도 있다. 이 경우, 화합물 (C-1)은 에톡시기, 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 2개 이상 갖고, 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물이다.
- [0106] 성분 (C-1)의 예는 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 테트라에톡시실란, 메틸트리에톡시실란 및 디메틸디에톡시실란을 포함한다.



- [0107] 성분 (C-2)로는 성분 (C-1)의 가수분해물을 들 수 있다.
- [0108] 성분 (C-1)은 가장 바람직하게는 테트라에톡시실란이고, 성분 (C-2)는 가장 바람직하게는 테트라에톡시실란의 가수분해물이다.
- [0109] 성분 (C)는 특별히 제한되지 않으며, 공지된 화합물을 적절히 사용할 수 있다. 예를 들어, Wacker Chemie AG로부터 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 테트라에톡시실란 및 테트라에톡시실란의 올리고머가 이용 가능하다.
- [0110] 성분 (C)는 성분 (C-1)을 단독으로 함유할 수도 있고, 성분 (C-2)를 단독으로 함유할 수도 있고, 성분 (C-1)과 성분 (C-2)를 모두 함유할 수도 있다.
- [0111] 성분 (C-1) 또는 (C-2)로서, 하나의 종류의 화합물을 사용할 수도 있고, 2개 이상의 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0112] 성분 (C)는 축합 촉매 (F)의 존재 하에 가수분해 반응을 받아 실라놀을 생성한다. 생성된 실라놀은 배터리 유닛 하우징, 냉각기 등의 기재 표면에 존재하는 축합기와 반응하여 이에 결합하여 열전도성 실리콘 조성물을 경화시켜 수득된 열전도성 부재에 접착성을 부여한다.
- [0113] 또한, 성분 (C)는 열전도성 충전제 (E)의 표면에 존재하는 하이드록실기와 탈수 축합 반응을 거쳐 성분 (E)의 표면의 일부 또는 전체를 덮는다. 이는 성분 (E)의 분산성을 개선시키고, 시간이 지남에 따라 열전도성 실리콘 조성물에 열전도성 충전제 (E)가 침전되는 현상을 억제시킨다.
- [0114] 따라서, 성분 (C)를 혼합하지 않은 경우와 비교하여 진동 조건 하에 기재에 대한 접착성이 더 양호하고, 열전도성 실리콘 조성물을 장기간 저장한 후에도 조성물 내 성분의 불균일성이 적고, 장기간에 걸쳐 더 안정적인 품질을 갖는 열전도성 부재가 수득될 수 있다.
- [0115] 열전도성 충전제의 표면 처리에 성분 (C)를 사용하는 경우, 성분 (C)를 용매에 용해 또는 분산시키고, 이에 열전도성 충전제를 혼합하여 가열하고, 일반적으로 건조가 채택된다. 본 발명에서는 가열 및 건조에 의해 열전도성 충전제 (E)의 표면을 성분 (C)로 덮을 수 있으나, 가열 및 건조 단계를 수행하지 않고도 열전도성 충전제 (E)의 표면을 덮을 수 있다.
- [0116] 즉, 본 발명에서는 성분 (A) 내지 (F)를 가열 단계 및 성분 (C)의 용해 또는 분산 단계 없이 실온(예를 들어 23℃)에서 혼합함으로써 열전도성 충전제 (E)의 표면을 성분 (C)로 덮을 수 있지만, 가열 및 건조 단계를 수행하지 않고도 열전도성 충전제 (E)의 표면을 덮을 수 있다. 혼합 순서는 제한되지 않는다. 성분 (C)와 (E)를 미리 혼합한 후, 다른 성분의 혼합물에 도입할 수도 있거나, 성분 (E)를 포함하는 혼합물에 성분 (C)를 첨가할 수도 있거나, 성분 (E)를 성분 (C)를 함유하는 혼합물에 도입할 수 있다.
- [0117] 따라서, 성분을 혼합하는 순서의 자유도가 높고, 가열 단계가 필요하지 않다. 따라서, 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물은 간단한 공정으로 제조될 수 있다.
- [0118] 여기서, 기재는 유리, 금속, 세라믹, 수지 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0119] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물이 결합되는 금속 기재는 바람직하게는 알루미늄, 마그네슘, 철, 니켈, 티타늄, 스테인레스 스틸, 구리, 납, 아연, 몰리브덴 및 실리콘으로부터 선택되는 금속 기재이다.
- [0120] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물이 결합되는 세라믹 기재는 바람직하게는 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 니트라이드, 알루미늄 지르코니아, 지르코늄 옥사이드, 아연 옥사이드, 바륨 티타네이트, 납 지르코네이트 티타네이트, 베릴륨 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 카바이드 등, 뿐만 아니라 옥사이드, 카바이드, 니트라이드이다.
- [0121] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물이 경화되어 결합되는 수지 기재는 바람직하게는 폴리에스테르, 에폭시, 폴리아미드, 폴리이미드, 에스테르, 폴리아크릴아미드, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 스티렌, 폴리프로필렌, 폴리아세탈, 아크릴, 폴리카르보네이트(PC), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 실리콘 수지 기재로부터 선택되는 수지 기재이다.
- [0122] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물을 경화시켜 수득된 열전도성 부재가 배터리 유닛용 겹 충전제인 경우, 결합될 기재인 배터리 유닛 하우징은 기재 표면으로서 철 표면을 가질 수 있으며, 여기서 적어도 양이온 전기중화

코팅으로 덮여 있으며 히트 싱크는 알루미늄 표면을 가질 수 있다.

- [0123] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물은 양이온 전기증착 코팅으로 덮힌 철 표면과 알루미늄 표면 사이의 갭을 충전시키도록 주입한 후 경화되어 갭 충전제를 제공한다. 갭 충전제는 배터리 유닛 하우징이 진동하는 조건에서도 배터리 유닛 하우징의 표면과 히트 싱크의 표면 모두에 양호하게 결합된다.
- [0124] 성분 (C)의 혼합량은 성분 (A)와 (B)의 총량 100 질량부에 대하여 0.2 질량부 이상 내지 5.0 질량부 이하의 범위 내이고, 더 바람직하게는 0.3 질량부 이상 내지 3.0 질량부 이하의 범위 내이고, 더 바람직하게는 0.5 질량부 이상 내지 1.0 질량부 이하의 범위이다. 성분 (C)의 양이 상기 범위 내에 있으면, 경화 후의 열전도성 실리콘 조성물은 진동 조건 하에서도 기재에 양호하게 결합될 수 있다. 열전도성 실리콘 조성물은 저장 안정성이 우수하고, 2-성분 열전도성 실리콘 조성물이 비경화 상태(즉, 제1 액체와 제2 액체가 혼합되지 않는 상태)로 1주일 동안 저장된 후에도 진동 조건 하에 양호한 접착성이 유지될 수 있다.
- [0125] 성분 (D):
- [0126] 성분 (D)의 첨가 촉매는 상기 성분 (A)의 규소 원자에 결합된 알케닐기와 성분 (B)의 규소 원자에 결합된 수소 원자 사이의 첨가 경화 반응을 촉진시키는 첨가 촉매이고, 당업자에게 공지된 촉매이다. 성분 (D)의 예에는 백금, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 루테튬과 같은 백금족 금속, 및 상기 언급된 금속 중 임의의 것은 입자상 담체 물질(예를 들어 활성탄, 알루미늄 옥사이드, 실리콘 옥사이드)에 의해 지지된다.
- [0127] 또한, 성분 (D)의 예는 백금 할라이드, 백금-올레핀 착화합물, 백금-알코올 착화합물, 백금-알코올 착화합물, 백금-비닐실록산 착화합물, 디사이클로펜타디엔-백금 디클로라이드, 사이클로옥타디엔-백금 디클로라이드, 및 사이클로펜타디엔-백금 디클로라이드와 같은 백금 화합물을 포함한다.
- [0128] 또한, 경제적 관점에서 성분 (D)로서 상기 백금족 금속 이외의 금속 화합물 촉매를 사용할 수도 있다. 하이드로실릴화용 철 촉매로는 철-카르보닐 착화합물 촉매, 사이클로펜타디엔기를 리간드로 갖는 철 촉매, 테르피리딘계 리간드를 갖거나 테르피리딘계 리간드와 비스트리메틸실릴메틸기를 갖는 철 촉매, 비스이미노피리딘 리간드를 갖는 철 촉매, 비스이미노퀴놀린 리간드를 갖는 철 촉매, 아틸기를 리간드로 갖는 철 촉매, 불포화기와 함께 환식 또는 비환식 올레핀기를 갖는 철 촉매, 및 불포화기와 함께 환식 또는 비환식 올레핀기를 갖는 철 촉매를 포함한다. 하이드로실릴화용 촉매의 다른 예로는 코발트 촉매, 바나듐 촉매, 루테튬 촉매, 이리듐 촉매, 사마륨 촉매, 니켈 촉매 및 망간 촉매가 포함된다.
- [0129] 성분 (D)의 첨가량은 촉매 금속 원소의 농도 환산으로 열전도성 실리콘 조성물의 총량에 대해 0.5 ppm 이상 내지 1,000 ppm 이하가 바람직하고, 1 ppm 이상 내지 500 ppm 이하가 더 바람직하고, 1 ppm 이상 내지 100 ppm 이하가 더 바람직하지만, 사용 적용에 따라 원하는 경화 온도 및 경화 시간에 따라 이의 유효량이 사용된다. 양이 0.5 ppm 미만이면, 첨가 반응이 현저히 느려진다. 양이 1,000 ppm을 초과하면, 비용 상승으로 인해 경제적으로 바람직하지 않다.
- [0130] 성분 (E):
- [0131] 성분 (E)의 열전도성 충전제는 열전도성 조성물의 열전도성을 개선시키는 충전제 성분이다. 본 발명에 사용되는 열전도성 충전제는 열전도성을 갖는 충전제라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 금속, 금속 옥사이드, 금속 하이드록사이드, 금속 니트라이드 및 금속 카바이드 중에서 선택되는 적어도 하나 또는 2개 이상일 수 있다.
- [0132] 전자 기재 등에 적용하기 위한 높은 절연성을 갖는 갭 충전제를 수득하기 위해서는 열전도성 충전제 (E)로서 열전도도뿐만 아니라 절연성이 우수한 물질을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0133] 열전도성 충전제 (E)로서는, 예를 들어 알루미늄 옥사이드, 아연 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 실리콘 옥사이드 및 베릴륨 옥사이드와 같은 금속 옥사이드; 알루미늄 하이드록사이드 및 마그네슘 하이드록사이드와 같은 금속 하이드록사이드; 알루미늄 니트라이드, 실리콘 니트라이드 및 보론 니트라이드와 같은 니트라이드; 보론 카바이드, 티타늄 카바이드 및 실리콘 카바이드와 같은 카바이드; 흑연 및 블랙 납과 같은 흑연, 알루미늄, 구리, 니켈 및 은과 같은 금속 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특히, 실리콘 조성물에 전기 절연성이 요구되는 경우, 열전도성 충전제 (E)는 금속 옥사이드, 금속 하이드록사이드, 니트라이드 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하며, 양쪽성 하이드록사이드 또는 양쪽성 옥사이드일 수 있다. 구체적으로는 알루미늄 하이드록사이드, 보론 니트라이드, 알루미늄 니트라이드, 아연 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 마그네슘 옥사이드 및 마그네슘 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 2개 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0134] 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 하이드록사이드, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 아연 옥사이드, 알루미늄 니트라이드 및 보론 니트라이드는 절연재료이기 때문에, 성분 (A) 및 (B)와 비교적 양호한 상용성을 가질 수 있고, 산업적으로 다양한 입자 직경 중에서 선택되고, 쉽게 구할 수 있는 자원이며, 상대적으로 가격이 저렴하여 열전도성 무기 충전제로 적합하다는 점에 유의해야 한다.
- [0135] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물에서, 진동 조건에서 접착성과 신율을 수득하기 위해 성분 (E)로서 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 하이드록사이드, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 아연 옥사이드, 알루미늄 니트라이드 및 보론 니트라이드로부터 선택된 하나 이상을 사용하는 것이 더 바람직하다. 성분 (E)로서 하나의 성분만을 사용하는 경우에는, 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 하이드록사이드, 아연 옥사이드를 선택하는 것이 바람직하고, 알루미늄 옥사이드를 선택하는 것이 더 바람직하다. 한 종류만 사용하더라도 모양이 상이한 두 종류 이상을 조합하는 것이 더 바람직하다. 그 예에는 구형 알루미늄 옥사이드와 비정질 알루미늄 옥사이드의 조합, 구형 아연 옥사이드와 비정질 아연 옥사이드의 조합이 포함된다.
- [0136] 성분 (E)로서는 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 하이드록사이드, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 아연 옥사이드, 알루미늄 니트라이드 및 보론 니트라이드로부터 선택되는 2개 이상을 사용하는 것이 더 바람직하다. 예로는 구형 알루미늄 옥사이드, 비정질 알루미늄 옥사이드 및 비정질 아연 옥사이드의 조합이 포함된다.
- [0137] 열전도성 충전제의 형상은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 열전도성 충전제의 형상은 구형, 비정질, 미세 분말, 섬유상, 비늘형 등일 수 있다. 열전도성 부재의 열전도도를 높이는 데 필요한 양만큼 열전도성 충전제를 첨가하기 위해서는 열전도성 충전제의 형상은 구형인 것이 바람직하고, 평균 입자 직경은 1 내지 100  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 여기서, 구형의 형태는 진구(true spherical) 형태뿐만 아니라 둥근 형태도 가능하다.
- [0138] 성분 (E)로 구형 알루미늄 옥사이드를 사용하는 경우에는 알루미늄 수화물을 고온 용사(thermal spraying) 또는 수열처리하여 수득된  $\alpha$ -알루미나를 사용할 수 있다.
- [0139] 열전도성 충전제의 충전율을 개선시키기 위해서는 구형의 열전도성 충전제와 구형 충전제 이외의 열전도성 충전제를 사용하는 것이 더 바람직하다. 형상이 다른 적어도 2개 이상의 열전도성 충전제를 조합하여 사용하는 경우, 충전제가 거의 가장 밀착된 상태로 충전될 수 있어 열전도도를 높이는 효과를 얻을 수 있다. 구형 열전도성 충전제와 구형 이외의 열전도성 충전제(예를 들어, 비정질 열전도성 충전제)를 조합하면 열전도도를 더욱 개선시킬 수 있다.
- [0140] 열전도성 충전제는 열전도도가 10  $\text{W/m}\cdot\text{K}$  이상인 것이 바람직하다. 열전도도가 10  $\text{W/m}\cdot\text{K}$  미만이면 열전도성 실리콘 조성물의 열전도도 자체가 저하될 수 있다. 특히, 열전도성 부재가 전기적 절연을 필요로 하는 경우에는 비전도성 열전도성 충전제를 선택하는 것도 생각할 수 있다.
- [0141] 열전도성 충전제는 열전도성 부재의 열전도도를 높이는 데 필요한 양(예를 들어, 2.0  $\text{W/m}\cdot\text{K}$  이상)으로 첨가될 수 있다. 예를 들어, 성분 (A)와 성분 (B)의 총량 100 질량부에 대하여 성분 (E)의 함량을 500 질량부 이상 내지 2,000 질량부 이하로 해도 된다. 성분 (E)의 함량은 바람직하게는 300 질량부 이상 내지 2,000 질량부 이하이고, 더 바람직하게는 400 질량부 이상 내지 1,900 질량부 이하, 더 바람직하게는 500 질량부 이상 내지 1,800 질량부 이하이다.
- [0142] 함량이 상기 범위 내인 경우, 열전도성 조성물 전체가 충분한 열전도도를 가지며, 배합 시 혼합이 용이하고, 경화 후에도 가요성을 유지하며, 비중이 과도하게 증가하지 않는 장점이 있다. 따라서, 생성된 조성물은 열전도도 및 경량화가 요구되는 열전도성 부재를 형성하기 위한 열전도성 조성물로서 더 적합하다. 성분 (E)의 함량이 너무 적으면, 수득되는 열전도성 조성물의 경화물의 열전도성을 충분히 높이는 것이 어려워진다. 성분 (E)의 함량이 너무 많으면, 실리콘 조성물의 점성이 높아져 열전도성 조성물을 균일하게 적용하는 것이 어려워져 경화된 조성물의 내열성의 증가 및 가요성의 감소의 문제가 발생할 가능성이 있다.
- [0143] 성분 (E)의 평균 입자 직경은 특별히 제한되지 않으며, 1  $\mu\text{m}$  이상 내지 100  $\mu\text{m}$  이하의 범위일 수 있다. 평균 입자 직경이 너무 작으면, 실리콘 조성물의 유동성은 저하될 것이다. 평균 입자 직경이 너무 크면, 충전제가 장치의 슬라이딩 부분에 의해 포획됨으로 인해 코팅 장치의 긁어짐(scraping)과 같은 문제가 발생할 만한 가능성이 있다. 본 발명에서, 성분 (C)의 평균 입자 직경은 레이저 회절 입자 크기 측정 장치에 의해 측정 시 부피-기초 누적 입자 크기 분포에서 50% 입자 직경인 D50(또는 중앙 직경)에 의해 정의된다.
- [0144] 성분 (F):



- [0145] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물은 축합 촉매를 성분 (F)로서 함유한다. 축합 촉매 (F)는 고온 경화 및/또는 정상 온도인 고온 처리를 수행하지 않으면서도 진동 조건 하에 금속 및 유기 수지에 대한 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물의 경화물의 접착제 특성에 기여하는 성분이다. 알루미늄과 같은 금속 기재의 표면 및 PET와 같은 유기 수지 기재의 표면 상에는 통상 축합 가능한 기, 예컨대 하이드록실기, 알콕시기, 알코올기, 케톤기, 에스테르기, 아크릴기, 에테르기, 페놀기, 및 산성기가 있다. 성분 (F)는 알콕시기, 하이드록실기, 및 규소 원자에 결합된 수소 원자와 같이 본 발명의 열전도성 충전제-함유 열전도성 실리콘 조성물에 존재하는 기(group) 또는 원자와 축합 가능한 기의 축합을 촉진한다.
- [0146] 성분 (F)의 축합 촉매로서, 마그네슘, 알루미늄, 티타늄, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄, 텅스텐 및 비스무트로부터 선택되는 금속의 화합물이 사용될 수 있다. 금속 화합물, 예컨대 3가 알루미늄, 3가 철, 3가 코발트, 2가 아연, 4가 지르코늄 및 3가 비스무트의 유기산 염, 알콕사이드 및 킬레이트 화합물이 바람직하게 언급된다.
- [0147] 이의 구체적인 예는 유기산, 예컨대 옥탈산, 라우르산 및 스테아르산, 알콕사이드, 예컨대 프로폭사이드 및 부톡사이드, 및 여러자리(multidentate) 리간드 킬레이트화 화합물, 예컨대 카테콜, 크라운 에테르, 다가 카르복실산, 하이드록시산, 디케톤, 예컨대 에틸 아세토아세테이트, 및 케토산을 포함한다. 본원에서, 복수의 유형의 리간드는 하나의 금속에 결합될 수 있다. 특히, 알콕시기를 함유하는 금속 킬레이트 화합물이 바람직하다.
- [0148] 특히, 티타늄, 지르코늄 및 알루미늄의 화합물은 첨가되는 양 및 사용 조건이 다소 상이하더라도 안정한 경화성을 획득하기 용이한 것이다.
- [0149] 알콕시기-함유 티타늄 화합물인 축합 촉매 (F)의 예는 티타늄 테트라메톡사이드, 티타늄 테트라에톡사이드, 티타늄 테트라알릴옥사이드, 티타늄 테트라-n-프로폭사이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 티타늄 테트라-n-부톡사이드, 티타늄 테트라이소부톡사이드, 티타늄 테트라-s-부톡사이드, 티타늄 테트라-t-부톡사이드, 티타늄 테트라-n-펜틸옥사이드, 티타늄 테트라사이클로펜틸옥사이드, 티타늄 테트라헥실옥사이드, 티타늄 테트라사이클로헥실옥사이드, 티타늄 테트라벤질옥사이드, 티타늄 테트라옥틸옥사이드, 티타늄 테트라키스(2-에틸헥실옥사이드), 티타늄 테트라데실옥사이드, 티타늄 테트라도데실옥사이드, 티타늄 테트라스테아릴옥사이드, 티타늄 테트라부톡사이드 이량체, 티타늄 테트라키스(8-하이드록시옥틸옥사이드), 티타늄 디이소프로폭사이드비스(2-에틸-1,3-헥산디올레이트), 티타늄 비스(2-에틸헥실옥시)비스(2-에틸-1,3-헥산디올레이트), 티타늄 테트라키스(2-메톡시에톡사이드), 티타늄 테트라키스(2-에톡시에톡사이드), 티타늄 부톡사이드 트리메톡사이드, 티타늄 디부톡사이드 디메톡사이드, 티타늄 부톡사이드 트리에톡사이드, 티타늄 디부톡사이드 디에톡사이드, 티타늄 부톡사이드 트리아소프로폭사이드, 티타늄 디부톡사이드 디이소프로폭사이드, 및 티타늄 테트라페녹사이드를 포함한다.
- [0150] 티타늄 킬레이트 화합물인 축합 촉매 (F)의 예는 티타늄 디메톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 티타늄 디메톡사이드 비스(아세틸 아세토네이트), 티타늄 디에톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 티타늄 디에톡사이드 비스(아세틸 아세토네이트), 티타늄 디이소프로폭시비스(에틸 아세토아세테이트), 티타늄 디이소프로폭시비스(메틸 아세토아세테이트), 티타늄 디이소프로폭시비스(t-부틸 아세토아세테이트), 티타늄 디이소프로폭시비스(메틸-3-옥소-4,4-디메틸헥사노에이트), 티타늄 디이소프로폭시비스(아세틸 아세토네이트), 티타늄 디-n-부톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 티타늄 디-n-부톡시비스(아세틸 아세토네이트), 티타늄 디이소부톡시비스(아세틸 아세토네이트), 티타늄 디-t-부톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 티타늄 디-t-부톡시비스(아세틸 아세토네이트), 티타늄 테트라키스(에틸 아세토아세테이트), 티타늄 테트라키스(아세틸 아세토네이트), 티타늄 비스(트리메틸실록시)비스(에틸 아세토아세테이트), 및 티타늄 비스(트리메틸실록시)비스(아세틸 아세토네이트)를 포함한다.
- [0151] 알콕시기-함유 지르코늄 화합물인 축합 촉매 (F)의 예는 지르코늄 테트라메톡사이드, 지르코늄 테트라에톡사이드, 지르코늄 테트라알릴 옥사이드, 지르코늄 테트라-n-프로폭사이드, 지르코늄 테트라이소프로폭사이드, 지르코늄 테트라-n-부톡사이드, 지르코늄 테트라이소부톡사이드, 지르코늄 테트라-s-부톡사이드, 지르코늄 테트라-t-부톡사이드, 지르코늄 테트라-n-펜틸옥사이드, 지르코늄 테트라사이클로펜틸옥사이드, 지르코늄 테트라헥실옥사이드, 지르코늄 테트라사이클로헥실옥사이드, 지르코늄 테트라벤질옥사이드, 지르코늄 테트라옥틸옥사이드, 지르코늄 테트라키스(2-에틸헥실옥사이드), 지르코늄 테트라데실옥사이드, 티타늄 테트라도데실옥사이드, 지르코늄 테트라스테아릴옥사이드, 지르코늄 테트라키스(2-메톡시에톡사이드), 지르코늄 테트라키스(2-에톡시에톡사이드), 지르코늄 부톡사이드 트리메톡사이드, 지르코늄 디부톡사이드 디메톡사이드, 지르코늄 부톡사이드 트리에톡사이드, 지르코늄 디부톡사이드 디에톡사이드, 지르코늄 부톡사이드 트리아소프로폭사이드, 지르코늄 디부톡사이드 디이소프로폭사이드, 및 지르코늄 테트라페녹사이드를 포함한다.

- [0152] 지르코늄 킬레이트 화합물인 축합 촉매 (F)의 예는 지르코늄 테트라(아세틸 아세토네이트), 지르코늄 디메톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 지르코늄 디메톡사이드비스(아세틸 아세토네이트), 지르코늄 디에톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 지르코늄 디에톡사이드비스(아세틸 아세토네이트), 지르코늄 디에톡사이드비스(에틸 아세토아세테이트), 지르코늄 디이소프로폭시비스(에틸 아세토아세테이트), 지르코늄 트리이소프로폭시(에틸 아세토아세테이트), 지르코늄 트리-n-부톡사이드(에틸 아세토아세테이트), 지르코늄 디이소프로폭시비스(메틸 아세토아세테이트), 지르코늄 디이소프로폭시비스(t-부틸 아세토아세테이트), 지르코늄 디이소프로폭시비스(아세틸 아세토네이트), 지르코늄 디-n-부톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 지르코늄 디-n-부톡시비스(아세틸 아세토네이트), 지르코늄 디이소부톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 지르코늄 디이소부톡시비스(아세틸 아세토네이트), 지르코늄 디-t-부톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 지르코늄 디-t-부톡시비스(아세틸 아세토네이트), 지르코늄 이소프로폭시트리스(에틸 아세토아세테이트), 지르코늄-n-부톡사이드트리스(에틸 아세토아세테이트), 지르코늄 테트라키스(에틸 아세토아세테이트), 및 지르코늄 테트라키스(아세틸 아세토네이트)를 포함한다.
- [0153] 지르코늄을 함유하는 아실레이트 화합물인 축합 촉매 (F)의 예는 지르코늄 옥틸레이트 및 지르코늄 스테아레이트를 포함한다.
- [0154] 알루미늄-함유 알루미늄 화합물인 축합 촉매 (F)의 예는 알루미늄 트리메톡사이드, 알루미늄 트리에톡사이드, 알루미늄 트리알릴 옥사이드, 알루미늄 트리-n-프로폭사이드, 알루미늄 트리이소프로폭사이드, 알루미늄 트리-n-부톡사이드, 알루미늄 트리이소부톡사이드, 알루미늄 트리-s-부톡사이드, 알루미늄 트리-t-부톡사이드, 알루미늄 트리-n-펜틸옥사이드, 알루미늄 트리사이클로펜틸옥사이드, 알루미늄 트리데실옥사이드, 알루미늄 트리도데실옥사이드, 알루미늄 트리스테아릴옥사이드, 알루미늄 트리스(2-메톡시에톡사이드), 알루미늄 트리스(2-에톡시에톡사이드), 알루미늄 부톡사이드 디메톡사이드, 알루미늄 메톡사이드 디부톡사이드, 알루미늄 부톡사이드 디에톡사이드, 알루미늄 에톡사이드 디부톡사이드, 알루미늄 부톡사이드 디이소프로폭사이드, 알루미늄 이소프로폭사이드 디부톡사이드, 및 알루미늄 트리페녹사이드를 포함한다.
- [0155] 알루미늄 킬레이트 화합물인 축합 촉매 (F)의 예는 알루미늄 메톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 알루미늄 메톡사이드비스(아세틸 아세토네이트), 알루미늄 에톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 알루미늄 에톡사이드비스(아세틸 아세토네이트), 알루미늄 이소프로폭시비스(에틸 아세토아세테이트), 알루미늄 이소프로폭시비스(메틸 아세토아세테이트), 알루미늄 이소프로폭시비스(t-부틸 아세토아세테이트), 알루미늄 디메톡사이드(에틸 아세토아세테이트), 알루미늄 디메톡시(아세틸 아세토네이트), 알루미늄 디에톡시(에틸 아세토아세테이트), 알루미늄 디에톡시(아세틸 아세토네이트), 알루미늄 디이소프로폭시(에틸 아세토아세테이트), 알루미늄 디이소프로폭시(메틸 아세테이트), 알루미늄 디이소프로폭시(t-부틸 아세토아세테이트), 알루미늄 디이소프로폭시(메틸 아세토아세테이트), 알루미늄 이소프로폭시비스(아세틸 아세토네이트), 알루미늄-n-부톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 알루미늄-n-부톡시비스(아세틸 아세토네이트), 알루미늄 이소부톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 알루미늄 이소부톡시비스(아세틸 아세토네이트), 알루미늄-t-부톡시비스(에틸 아세토아세테이트), 알루미늄-t-부톡시비스(아세틸 아세토네이트), 알루미늄-2-에틸헥소시비스(에틸 아세토아세테이트), 알루미늄 트리스(에틸 아세토아세테이트), 알루미늄 트리스(아세틸 아세토네이트), 및 알루미늄(아세틸 아세토네이트)비스(에틸 아세토아세테이트)를 포함한다.
- [0156] 진동 조건 하에 기재에 대한 열전도성 실리콘 조성물의 경화물의 접착제 특성이 6개월 동안 저장 후에도 유지될 수 있기 때문에, 성분 (F)로서의 티타늄 디이소프로폭시 비스(에틸아세토아세테이트)의 사용이 가장 바람직하다.
- [0157] 성분 (F)로서의 축합 촉매의 함량은 촉매량일 수 있고, 열전도성 실리콘 조성물의 화학적 조성, 경화 조건 등에 따라 적절하게 설정할 수 있다. 예를 들어, 성분 (F)의 함량은 성분 (A)의 질량에 대해 금속 환산으로 0.1 내지 20 질량%일 수 있다.
- [0158] 열전도성 실리콘 조성물은 양호한 저장 안정성을 갖고, 경화 후에도 진동 조건 하에 발열체 또는 방열체와 같은 기재에 대해 양호한 접착성을 유지할 수 있고, 높은 열전도성을 가지므로, 열적으로 방열성이 우수한 전도성 부재를 제공할 수 있다.
- [0159] 구체적으로, 경화 후 수득되는 열전도성 부재의 열전도율은  $2.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  이상이며, 상기 열전도성 부재는 아래에 기술된 인장 전단 결합 응력 측정 테스트에서  $0.10 \text{ MPa}$  이상의 높은 인장 전단 결합 응력 및 인장 전단 결합 변위 측정 테스트에서 최대 응력에서의 변위가  $0.30 \text{ mm}$  이상인 높은 인장 전단 결합 변위를 나타낸다. 열전도성 부재의 인장 전단 결합 응력 및 인장 전단 결합 변위가 전술한 범위 내에 있는 경우, 열전도성 부재는 진동 조

건 하에 기재에 대해 양호한 접착성을 나타낸다.

- [0160] 열전도도, 인장 전단 결합 응력 및 인장 전단 결합 변위는 2-성분 열전도성 실리콘 조성물을 비경화 상태(즉, 1차 액체와 제2 액체가 혼합되지 않은 상태)에서 24시간 및 7일 동안 저장한 후에 전술된 범위 내에서 유지될 수 있기 때문에, 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물은 우수한 저장 안정성을 갖는다.
- [0161] <인장 전단 결합 변위 측정 테스트 및 인장 전단 결합 응력 측정 테스트>
- [0162] 열전도성 실리콘 조성물은 코팅 영역이 25 mm 길이, 25 mm 폭 및 0.6 mm 두께를 갖도록 양이온성 전기증착 코팅을 받는 알루미늄 시편과 철 시편 사이에 배치되고 23℃에서 24시간 동안 경화되어, 인장 전단 결합 테스트용 시편을 수득한다.
- [0163] 인장 전단 결합 테스트용 시편은 JIS K6850에 따른 방법에 의해 인장 전단 결합 테스트를 받아, S-S 곡선 그래프를 수득한다.
- [0164] S-S 곡선 그래프에서, 응력이 최대가 되는 지점에서의 스트로크 양(stroke amount)은 인장 전단 결합 테스트용 시편에 상응하는 실리콘 조성물의 경화물의 인장 전단 결합 변위로서 취해진다.
- [0165] S-S 곡선 그래프에서, 응력의 최대값은 인장 전단 결합 테스트용 시편에 상응하는 실리콘 조성물의 경화물의 인장 전단 결합 응력으로서 취해진다.
- [0166] 성분 (G):
- [0167] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물은 선택적으로 4 이상 10 이하의 중합도를 갖는 환식 수소화 실록산을 추가로 함유할 수 있다. 성분 (G)는, 중합도가 4 이상 10 이하의 범위 내이면, 하나의 유형의 환식 수소화 실록산일 수 있거나, 복수 종류의 환식 수소화 실록산을 함유하는 것일 수도 있다. 성분 (G)의 중합도는 열전도성 실리콘 조성물에 요구되는 안정성 및 열전도성 부재에 요구되는 인장 강도, 접착력, 내열성 및 내습성에 따라 선택될 수 있다.
- [0168] 성분 (G)로서 (G-1) 1,3,5,7,9-펜타메틸사이클로펜타실록산 또는 (G-2) 1,3,5,7,9,11-헥사메틸사이클로헥사실록산이 함유되는 것이 바람직하다. 성분 (G-1) 또는 (G-2)를 혼합함으로써, 가교 밀도를 높일 수 있고, 수득되는 경화물의 인장 강도 및 접착력을 개선시킬 수 있다. 성분 (G-1) 및 (G-2)를 모두 혼합함으로써, 열전도성 실리콘 조성물을 경화시켜 수득되는 열전도성 부재의 내열성 및 내습성이 개선될 수 있다.
- [0169] 성분 (G)의 첨가량은 열전도성 부재에 요구되는 강도, 접착력 등의 특성에 따라 결정될 수 있다. 성분 (G)의 첨가량은 성분 (A)와 성분 (B)의 총량 100 질량부에 대하여 0.01 질량부 이상 내지 2.0 질량부 이하이다.
- [0170] 성분 (G)로서 성분 (G-1) 및/또는 성분 (G-2)를 함유하는 경우, 성분 (G-1) 및 성분 (G-2)의 양은 각각 0.01 질량부 이상 내지 1.0 질량부 이하, 바람직하게는 0.05 질량부 이상 내지 0.7 질량부 이하, 더 바람직하게는 0.1 질량부 이상 내지 0.5 질량부 이하이다.
- [0171] 성분 (G)에 포함되는 성분 (G-1) 및 성분 (G-2)의 총량은 전체 성분 (G)의 100 질량%에 대해 바람직하게는 30 질량% 이상 내지 99 질량% 이하이다. 성분 (G)가 성분 (G-1) 및 성분 (G-2)를 함유하는 경우, 성분 (G-1) 및 성분 (G-2)의 비율은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 성분 (G-2)의 양은 성분 (G-1) 중량의 50% 이상 내지 150% 이하, 또는 70% 이상 내지 110% 이하일 수 있다.
- [0172] 성분 (H):
- [0173] 본 발명에 따른 열전도성 실리콘 조성물에는 성분 (E) 이외의 충전제를 추가로 혼합할 수 있다. 성분 (E) 이외의 충전제로서는 친수성 실리카, 소수성 실리카, 결정질 실리카, 침강 실리카, 중공 충전제, 실세스퀴옥산, 마그네슘 카르보네이트, 칼슘 카르보네이트, 아연 카르보네이트, 라멜라 운모, 카본 블랙, 규조토, 유리 섬유, 실리콘 고무 분말 및 실리콘 수지 분말과 같은 비(non)열전도성을 갖는 충전제를 들 수 있다.
- [0174] 소수성 실리카 (H)를 혼합하는 경우, 인장 강도를 증강시키고, 저장 시 충전제의 경시적인 침전을 억제시키는 침전 억제 특성이 우수한 열전도성 실리콘 조성물을 얻을 수 있으므로 특히 바람직하다. 소수성 실리카 (H)의 첨가량은 성분 (A)와 (B)의 총량 100 질량부에 대하여 0.05 질량부 이상 10.0 질량부 이하가 바람직하고, 0.1 질량부 이상 1.0 질량부 이하가 더 바람직하다. 양이 0.05 질량부 미만이면, 침전 억제 효과가 낮다. 양이 10 질량부를 초과하면, 흡습성이 증가하고 유동성이 저하된다.
- [0175] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물에서, 상기 언급된 성분 (A) 내지 (H) 이외의 부가적인 선택적 성분으로서,

본 발명의 목적은 손상되지 않는 한 실리콘 고무 또는 겔에 사용되는 통상적으로 공지된 첨가제를 사용할 수 있다. 이러한 첨가제의 예로는 가수분해에 의해 실라놀을 생성하는 성분 (C) 이외의 오르가노실리콘 화합물 또는 오르가노실록산(실란 커플링제라고도 함), 가교제, 접착 보조제, 안료, 염료, 경화 저해제, 내열성 부여제, 난연제, 대전 방지제, 전도성 부여제, 기밀성 개선제, 방사선 차폐제, 전자파 차폐제, 방부제, 안정화제, 유기 용매, 가스제, 살균제, 한 분자 내에 하나의 수소 원자 또는 규소 원자에 결합된 알케닐기를 포함하고 다른 작용기를 포함하지 않는 오르가노폴리실록산, 및 수소 원자 또는 규소 원자에 결합된 알케닐기를 포함하지 않는 비작용성 오르가노폴리실록산 실리콘 원자를 포함한다. 이들 선택적 성분으로서는 하나의 유형을 단독으로 사용해도 되고, 2개 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0176] 실란 커플링제의 예는 하나의 분자 내에 3개 이상의 탄소 원자 및 규소 원자-결합된 알콕시기를 갖는 유기 기를 갖는 오르가노실록산 및 오르가노실리콘 화합물을 포함하며, 유기 기는 에폭시기, 알킬기, 아릴기, 비닐기, 스티릴기, 메타크릴기, 아크릴기, 아미노기, 이소시아나이드기, 우레이드기, 머캅토기, 이소시아네이트기, 및 산 무수물을 포함한다. 실란 커플링제의 일례는 실란 화합물, 에컨대 옥틸트리메톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 도데실트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 트리스-(트리메톡시실릴프로필)이소시아나이드, 3-우레이도프로필트리알콕시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란, 및 3-트리메톡시실릴프로필 숙신산 무수물이다. 실란 화합물은 어떠한 하이드로실릴기도 갖지 않는 화합물일 수 있다. 이의 하나의 유형은 단독으로 사용될 수 있거나, 이의 2개 이상의 유형이 조합되어 사용될 수 있다. 열전도성 충전제의 표면이 실란 커플링제로 처리될 때, 실리콘 중합체와의 친화도는 개선될 수 있으며, 조성물의 점성은 감소될 수 있고, 열전도성 충전제의 충전 특성은 개선될 수 있다. 따라서, 더 많은 양의 열전도성 충전제가 첨가될 때, 열전도도는 개선될 수 있다.

[0177] 열전도성 충전제 대비 실란 커플링제의 첨가량은 사용 적용에 따라 원하는 경화 온도 또는 경화 시간에 따른 유효량이 사용된다. 일반적인 최적량은 열전도성 충전제의 함량 대비 일반적으로 0.5 중량% 이상 2 중량% 이하이다. 필요량의 기준은 하기 식으로 계산된다. 실란 커플링제는 필요량 기준의 1배 내지 3배 첨가할 수 있다.

[0178] 실란 커플링제 필요량(g) = 열전도성 충전제의 질량(g) X 열전도성 충전제의 비표면적( $\text{m}^2/\text{g}$ ) / 실란 커플링제 특유의 최소 피복 면적( $\text{m}^2/\text{g}$ )

[0179] 오르가노하이드로젠폴리실록산은 가교제로서 사용될 수 있다. 가교제 성분은 알케닐기와 첨가 반응을 거쳐 경화 생성물을 형성할 수 있고, 분자의 측쇄에서 적어도 하나 이상의 규소 원자에 결합된 수소 원자(하이드로실릴기)를 가질 수 있다. 가교제는 바람직하게는 한 분자 내에 3개 이상의 하이드로실릴기를 갖고, 분자 내의 측쇄에 적어도 하나의 하이드로실릴기를 갖는다.

[0180] 본 발명에서 가교제는 더 바람직하게는 5개 이상의 하이드로실릴기를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산이고, 10개 이상 내지 15개 이하의 하이드로실릴기를 가질 수 있다. 가교제인 오르가노하이드로젠폴리실록산은 측쇄에 2개 이상의 하이드로실릴기를 갖는다. 분자 사슬 말단의 하이드로실릴기의 수는 0개 이상 내지 2개 이하일 수 있지만, 비용 측면에서 바람직하게는 2개이다. 오르가노하이드로젠폴리실록산의 분자 구조는 선형, 환식, 분지형 및 3차원 네트워크 구조 중 하나일 수 있다. 수소 원자가 결합되는 규소 원자의 위치는 특별히 제한되지 않는다. 이러한 규소 원자는 분자 사슬 말단, 비말단 분자 사슬 부위, 또는 측쇄에 있을 수 있다. 그 밖의 조건, 하이드로실릴기 이외의 유기 기, 이의 결합 위치, 중합도, 구조 등은 특별히 제한되지 않는다. 2개 이상의 유형의 오르가노하이드로젠폴리실록산이 사용될 수 있다.

[0181] 가교제는 가교에 의해 성분 (A) 및 성분 (B)를 포함하는 매트릭스를 형성하는 데 필요한 양으로 첨가될 수 있다. 가교제 성분의 첨가량은 예를 들어, 성분 (A)과 성분 (B)의 총량 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상 내지 10 질량부 이하일 수 있고, 더 바람직하게는 1 질량부 이상 내지 6 질량부 이하, 더 바람직하게는 1 질량부 이상 내지 4 질량부 이하일 수 있다.

[0182] 접착 보조제로서, 바람직하게는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 올리고머, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란의 올리고머, 및 유기 작용기로서 비닐기, 메타크릴기, 아크릴기, 이소시아네이트기로부터 선택된 하나 이상의 기를 갖는 것들이 언급된다. 이의 추가 예로는 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란과 같은 메타크릴옥시실란, 3-트리메톡시실릴프로필숙신산 무수물, 및 디하이드로-3-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-2,5-푸란디온과 같



은 푸란디온이 포함된다.

- [0183] 유기 작용기는 알킬렌기와 같은 다른 기를 통해 규소 원자에 결합될 수 있다. 상기 외에, 에폭시기, 알킬기, 아릴기 등의 유기 기와 규소 원자 결합 알콕시기를 하나의 분자 내에 갖는 오르가노실리콘 화합물 또는 오르가노실록산을 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 에폭시기, 알킬기, 아릴기 등의 유기 기 하나 이상과, 규소 원자-결합 알콕시기 하나 이상을 하나의 분자 내에 갖는 오르가노실리콘 화합물 또는 유기실록산이 바람직하다. 이러한 에폭시기는 글리시독시프로필기와 같은 글리시독시알킬기, 또는 2,3-에폭시사이클로헥실에틸기 또는 3,4-에폭시사이클로헥실에틸기와 같은 에폭시-함유 사이클로헥실알킬기의 형태로 실리콘 원자에 결합될 수 있다. 또한, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기 또는 방향족 고리를 갖는 유기 기가 바람직하다. 에폭시기가 포함되는 경우, 한 분자 내에 에폭시기가 2개 내지 3개 포함될 수 있다. 규소 원자-결합 알콕시기의 바람직한 예에는 메톡시기, 에톡시기 및 프로폭시기가 포함된다. 추가 예에는 메틸디메톡시실릴기, 에틸디메톡시실릴기, 메틸디에톡시실릴기 및 에틸디에톡시실릴기와 같은 알킬디알콕시실릴기가 포함된다.
- [0184] 상기 이외의 작용기로는, 예를 들어 비닐기 등의 알케닐기, (메트)아크릴옥시기, 하이드로실릴기(하이드로실릴기), 이소시아네이트기 등의 작용기 중에서 선택되는 작용기를 사용할 수 있다.
- [0185] 안료의 예로는 티타늄 옥사이드, 알루미늄 규산, 철 옥사이드, 아연 옥사이드, 칼슘 카르보네이트, 카본 블랙, 희토류 옥사이드, 크롬 옥사이드, 코발트 안료, 울트라마린 블루, 세륨 실라놀레이트, 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 하이드록사이드, 티타늄 엘로우, 카본 블랙, 바륨 설페이트, 침전 바륨 설페이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0186] 안료의 첨가량은 사용 적용에 따라 원하는 경화 온도 및 경화 시간에 따라 유효량이 사용되지만, 열전도성 실리콘 조성물 총 질량에 대하여 0.001% 내지 5% 범위가 바람직하다. 안료의 양은 0.01% 이상 내지 2% 이하의 범위가 바람직하고, 0.05% 이상 내지 1% 이하의 범위가 더 바람직하다. 첨가량이 0.001% 미만이면 생성된 조성물의 착색이 불충분하여 제1 액체와 제2 액체를 육안으로 구별하기 어렵다. 반면, 첨가량이 5%를 초과하면 비용이 증가하므로 경제적으로 바람직하지 않다.
- [0187] 경화 저해제는 첨가 반응의 경화 속도를 조절하는 능력을 가지며, 경화 억제 효과를 갖는 화합물로는 당해 분야에 통상적으로 공지된 경화 저해제를 사용할 수 있다. 예를 들어 아세틸렌계 화합물, 하이드라진, 트리아졸, 포스핀, 메르캅탄 등을 들 수 있다. 이러한 화합물의 구체적인 예로는 트리페닐포스핀 등의 인-함유 화합물, 트리부틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 벤조트리아졸 등의 질소-함유 화합물, 황-함유 화합물, 아세틸렌계 화합물, 알케닐기를 2개 이상 함유하는 화합물, 하이드로퍼옥시 화합물, 말레산 유도체가 있다. 실란 및 아미노기를 갖는 실리콘 화합물을 사용할 수 있다.
- [0188] 경화 저해제의 첨가량은 성분 (A)와 성분 (B)의 총량 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 내지 15 질량부의 범위가 바람직하지만, 유효량은 사용 적용에 따라 원하는 경화 온도와 경화 시간에 따라 다르게 사용된다. 첨가량은 0.2 내지 10 질량부의 범위가 바람직하고, 0.5 내지 5 질량부의 범위가 더 바람직하다. 0.1 질량부 미만이면 첨가 반응이 현저하게 촉진되고, 적용 시 경화 반응이 진행되어 작업성이 악화될 수 있다. 한편, 10 질량부를 초과하면 첨가반응이 느려져 펌프아웃(pump-out) 현상이 발생할 수 있다.
- [0189] 이의 구체적인 예로는 3-메틸-3-펜텐-1-인 및 3,5-디메틸-3-헥센-1-인과 같은 다양한 "엔-인(ene-yne)" 시스템; 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 1-에티닐-1-사이클로헥산을, 2-페닐-3-부틴-2-올 등의 아세틸렌성 알코올; 디알킬말레이트, 디알케닐말레이트, 디알콕시알킬말레이트, 디알킬푸마레이트, 디알케닐푸마레이트, 디알콕시알킬푸마레이트 등의 공지된 말레이트 및 푸마레이트; 및 사이클로비닐실록산을 함유하는 것들이 있다.
- [0190] 내열성 부여제의 예로는 세륨 하이드록사이드, 세륨 옥사이드, 철 옥사이드, 흙드 티타늄 디옥사이드 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0191] 기밀성 개선제로는 경화물의 통기성을 저하시키는 효과가 있는 물질이면 어떠한 물질이라도 사용할 수 있으며, 유기 성분 또는 무기 성분이라면 모두 사용할 수 있다. 구체적으로는 우레탄, 폴리비닐 알코올, 폴리이소부틸렌, 이소부틸렌-이소프렌 공중합체, 판상의 탈크, 운모, 유리 플레이크, 보에마이트, 다양한 금속박 및 금속 옥사이드의 분말 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0192] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물은 임의의 1개 또는 2개 이상의 유형의 옥타메틸사이클로테트라실록산 (D4), 데카메틸사이클로펜타실록산 (D5), 또는 도데카메틸사이클로헥사실록산 (D6), 테트라데카메틸사이클로헥타실록산 (D7), 헥사데카메틸사이클로옥타실록산 (D8)을 함유할 수 있다.

- [0193] (D4), (D5), (D6), (D7) 및 (D8) 각각의 총 함량은 성분 (A)와 (B)의 총량 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 미만(1,000 ppm 미만)일 수 있다.
- [0194] 열전도성 실리콘 조성물에 포함되는 (D4) 내지 (D8)의 총 함량이 전술한 범위 내인 경우, 조성물 전체의 인화점을 증가시킬 수 있고, 저장 시 안전성을 개선시킬 수 있다. 또한, 조성물을 경화시켜 수득된 열전도성 부재는 전자 부품 등과의 접촉 불량을 일으키기 어려운 방식으로 제공될 수 있다.
- [0195] 성분 (A)와 성분 (B)의 총량 100 질량부에 대하여 (D4) 내지 (D8)의 총 함량으로서 0.1 질량부 미만의 양으로 (D4) 내지 (D8)을 함유하는 열전도성 실리콘 조성물은 (D4) 내지 (D8)의 총 함량이 0.1 질량부 미만인 성분 (A), (D4) 내지 (D8)의 총 함량이 0.1 질량부 미만인 성분 (B), 및 (D4) 내지 (D8)의 총 함량이 0.1 질량부 미만인 성분 (C)를 사용함으로써 생성될 수 있다.
- [0196] (D4) 내지 (D8)의 각 함량은 가스 크로마토그래피로 측정한다. 가스 크로마토그래피의 측정 조건은 종래 공지된 방법에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0197] (D4), (D5), (D6), (D7) 및 (D8)의 함량이 적은 성분 (A), (B) 및 (C)를 사용하면 (D4) 내지 (D8)은 모두 상기 범위에 속한다. 성분 (A) 내지 (C) 중의 (D4) 내지 (D8)의 함량을 감소시키는 방법으로서, 성분을 감압 하에서 가열 처리하는 방법이 널리 알려져 있다. 예를 들어, 성분 (A) 내지 (C)의 원료 제조 시, 180℃, 20 mmHg에서 약 8시간 동안 감압 가열 처리를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0198] 본 발명에 따른 열전도성 실리콘 조성물은 첨가-경화성 조성물이고, 1-성분 조성물 또는 2-성분 조성물일 수 있다. 상기 조성물이 1-성분 유형인 경우, 열에 의해 경화되도록 적절하게 설계하면 저장성을 개선시킬 수 있다.
- [0199] 2-성분 조성물의 경우, 이러한 고충 없이 저장 안정성을 더욱 개선시키는 것이 가능해지고, 실온(예를 들어 25℃)에서 경화되는 조성물을 수득하기가 용이하다. 그 경우, 본 발명에 따른 열전도성 조성물은 예를 들어 하기와 같이 제1 액체와 제2 액체에 분배될 수 있다. 제1 액체는 성분 (B)를 함유하지 않고 성분 (D)와 성분 (F)를 함유하며, 제2 액체는 성분 (B)과 성분 (C)를 함유하고 성분 (D)와 성분 (F)를 함유하지 않는다.
- [0200] 성분 (E)는 제1 액체에만 함유되어 있을 수 있고, 제2 액체에만 함유되어 있을 수 있지만, 양쪽 모두에 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0201] 성분 (G)가 선택적 성분으로서 함유되는 경우, 이들 성분은 제2 액체에 함유되는 것이 바람직하다.
- [0202] 분자 사슬 말단에 하나 이상의 실라놀기를 갖는 알케닐기-함유 디오르가노폴리실록산이 성분 (A)로서 함유되는 경우, 이 성분은 제2 액체에 함유되는 것이 바람직하다. 이는 제2 액체가 촉합 촉매를 함유하지 않기 때문이며, 실라놀기를 갖는 알케닐기-함유 디오르가노폴리실록산이 저장 중에 촉매 존재 하에서 성분 (C)와 반응하여 시간이 지남에 따라 물리적 특성이 변경되는 현상을 방지할 수 있기 때문이다.
- [0203] 따라서, 본 발명의 2-성분 열전도성 실리콘 조성물을 제조하는 방법은
- [0204] (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산, (D) 첨가 촉매, (E) 열전도성 충전제 및 (F) 촉합 촉매를 혼합하여 제1 액체를 수득하는 제1 단계; 및
- [0205] (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산, (B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산, (C) (C-1) 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나의 기인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물 및 (C-2) 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물로써 선택되는 적어도 하나를 혼합하는 제2 단계; 및
- [0206] (E) 열전도성 충전제를 사용하여 제2 액체를 수득하는 단계
- [0207] 를 포함한다.
- [0208] 본 발명은 또한, 전술한 2-성분 열전도성 조성물의 제1 액체와 제2 액체를 혼합하는 혼합 단계; 상기 혼합 단계에서 수득된 제1 액체와 제2 액체의 혼합물인 열전도성 실리콘 조성물을 배터리 유닛 하우징 및 냉각기 중 적어도 하나에 적용하는 적용 단계; 및 상기 적용 단계에서 적용된 비경화된 열전도성 실리콘 조성물을 15℃ 이상 내지 40℃ 이하의 온도에서 경화시키는 경화 단계를 포함한다.
- [0209] 적용 단계에서 기재에 적용된 열전도성 조성물로부터, 비유동성 경화 생성물인 열전도성 부재는 적용 후 약 120분 이내에 형성된다.

- [0210] 조성물을 기재에 적용한 후 경화시키는 온도는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 15℃ 이상 내지 60℃ 이하일 수 있다. 배터리 유닛 하우징, 냉각기 등과 같은 기재에 대한 열 손상을 줄이기 위해 온도는 15℃ 이상 내지 40℃ 이하일 수 있다.
- [0211] 전기 자동차 등의 배터리 팩은 배터리 유닛 하우징과, 배터리 유닛 하우징에 수용된 배터리 유닛을 포함한다. 배터리 유닛은 배열된 복수의 배터리 셀을 포함한다. 배터리 유닛 하우징은 열전도성 부재인 갭 충전제를 통해 냉각기에 연결된다.
- [0212] 냉각기의 예로는 히트 싱크, 방열체, 냉각팬, 히트 파이프, 냉각 핀, 금속 커버 등이 있으나 이로 제한되지 않는다.
- [0213] 갭 충전제가 적용되는 기재는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트)(PBT) 및 폴리카르보네이트와 같은 수지, 세라믹, 유리 및 알루미늄과 같은 금속 등을 들 수 있다.
- [0214] 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물을 경화시켜 수득된 갭 충전제는 진동 조건 하에 표면에 축합성 기를 갖는 기재에 대해 양호한 접착성을 나타낸다. 따라서, 배터리 유닛 하우징의 적어도 일부가 양이온 전기증착 코팅으로 덮인 철 표면을 갖고 냉각기가 알루미늄 표면을 갖는 경우, 갭 충전제는 진동 조건에서 특히 높은 접착성을 발휘한다.
- [0215] 본 발명은 진동 조건 하에 양이온성 전기증착 코팅 물질로 코팅된 금속 또는 금속 표면에 대한 열전도성 충전제를 함유하는 열전도성 실리콘 조성물의 경화물의 접착제 특성을 개선하고 열전도성 실리콘 조성물의 저장 안정성을 개선하는 방법으로서,
- [0216] (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산,
- [0217] (B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산, 및
- [0218] (D) 첨가 촉매
- [0219] 를 함유하는 열전도성 실리콘 조성물에
- [0220] (C) 하기로부터 선택되는 적어도 하나:
- [0221] (C-1) 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물, 및
- [0222] (C-2) 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물, 및
- [0223] (F) 축합 촉매
- [0224] 를 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0225] 성분 (C) 및 성분 (F)를 첨가하면, 성분 (C)가 가수분해되어 생성된 실라놀이 기재 표면의 축합기와 반응하여 기재와의 접착이 성공적으로 진행된다. 본 발명의 열전도성 실리콘 조성물을 경화시킴으로써 양호한 인장 강도 및 신율을 갖는 경화물이 제공되므로, 진동 조건 하에서도 기재에 대한 접착 상태를 유지할 수 있다.
- [0226] 실시예
- [0227] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 표 1 및 2에 실시예 및 비교예의 성분 혼합비와 평가 결과를 나타내었다. 표 1 및 2에 나타난 혼합 비율의 숫자는 질량부로 표시된다.
- [0228] 여기서 기술하는 점도는 회전 점도계(JIS K7117-2)를 사용하여 25℃, 전단 속도 10/s에서 측정한 값이다.
- [0229] <열전도성 조성물의 경화물(열전도성 부재)의 제조 방법>
- [0230] 각 실시예 및 비교예에 기술된 제1 액체와 제2 액체를 1:1의 비율로 칭량하고, 교반기로 충분히 혼합한 후, 진공 펌프로 탈기하여 열전도성 조성물을 제조하였다. 열전도성 조성물을 각각 23℃에서 24시간 동안 경화시켜 각 평가 항목에 대한 시편을 얻고, 열전도성 부재로서의 경화물을 수득하였다.
- [0231] <인장 전단 결합 변위 측정 테스트 및 인장 전단 결합 응력 측정 테스트를 통한 진동 조건 하에 접착성, 내열성 및 내습성을 평가하는 방법>



- [0232] 인장 전단 결합 변위 측정 테스트와 인장 전단 결합 응력 측정 테스트를 위해 하기 조건을 만족하는 시편을 사용하였다.
- [0233] 24시간 저장 후 인장 전단 결합 변위 및 인장 전단 결합 응력 측정: 제1 액체와 제2 액체는 각각 다음 절차에 따라 생성되고 23℃에서 24시간 동안 방치한 후 혼합, 탈기 및 경화하여 시편을 얻었다(표에서는 "24시간 후"로 표시됨).
- [0234] 7일 저장 후 인장 전단 결합 변위 및 인장 전단 결합 응력 측정: 제1 액체와 제2 액체는 각각 다음 절차에 따라 생성되었으며 밀폐 용기에 40℃에서 7일 동안 저장한 후 혼합하고 탈기한 다음, 경화시켜 시편을 수득하였다(표에서 "7일 후"로 표시됨).
- [0235] 6개월 저장 후 인장 전단 결합 변위 및 인장 전단 결합 응력 측정: 제1 액체와 제2 액체는 각각 다음 절차에 따라 제조되었으며 밀폐 용기에 40℃에서 6개월 동안 저장한 후 혼합, 탈기 및 건조 과정을 거쳐 경화시켜 시편을 수득하였다(표에서 "6개월 후"로 표시됨).
- [0236] 수분 및 열 노출 후 인장 전단 결합 변위 및 인장 전단 결합 응력 측정: 24시간 저장 후 시편과 유사하게 제조된 시편을 경화하여 온도 85℃, 수분 95%에서 4일 동안 방치하여 시편을 수득하였다(표에서는 "경화 후 수분 및 열에 노출된 후"로 표시됨).
- [0237] "24시간 후", "7일 후", "6개월 후"의 시편을 이용한 측정은 열전도성 실리콘 조성물이 2-성분 열전도성 실리콘 조성물일 때 경화 전(7일)과 장기 저장 안정성(6개월)을 평가하기 위한 것이다.
- [0238] 인장 전단 결합 변위는 "24시간 후"의 조건에서 0.30 mm 이상이 필요하다. 인장 전단 결합 변위는 0.40 mm 이상이 더 바람직하고, 0.50 mm 이상이 가장 바람직하다고 평가된다.
- [0239] 인장 전단 접착 응력은 "24시간 후"의 조건에서 0.10 MPa 이상이 필요하다. 인장 전단 접착 응력은 0.15 MPa 이상이 더 바람직하고, 0.20 MPa 이상이 가장 바람직하다고 평가된다.
- [0240] 인장 전단 결합 변위가 0.30 mm 이상이고 인장 전단 결합 응력이 0.10 MPa 이상인 열전도성 부재는 진동 조건 하에 기재 표면에 대한 접착성이 양호하다.
- [0241] 제1 액체와 제2 액체를 제조하여 7일 동안 저장한 후 측정 결과가 전술한 요건을 만족하는 경우 저장 안정성이 양호하다고 판단된다.
- [0242] 제1 액체와 제2 액체를 제조하여 6개월간 저장한 후 측정 결과가 전술한 요건을 만족할 경우 장기 저장 안정성이 양호한 것으로 판단된다.
- [0243] 열전도성 실리콘 조성물을 경화시켜 수득된 열전도성 부재의 내열성 및 내습성을 평가하기 위해 "경화 후 수분 및 열에 노출 후" 시편을 사용한 측정을 수행한다. 수분 및 열에 노출된 후 측정 결과가 앞서 언급한 요구 사항을 만족하면 내열성 및 내습성이 양호한 것으로 간주된다.
- [0244] <인장 전단 결합 변위 측정 테스트 방법>
- [0245] 열전도성 실리콘 조성물은 코팅 영역이 25 mm 길이, 25 mm 폭 및 0.6 mm 두께를 갖도록 양이온성 전기증착 코팅을 받는 알루미늄 시편과 철 시편 사이에 배치되고 23℃에서 24시간 동안 경화되어, 인장 전단 결합 테스트용 시편을 수득하였다.
- [0246] 인장 전단 결합 테스트용 시편은 JIS K6850에 따른 방법에 의해 인장 전단 결합 테스트를 받아, S-S 곡선 그래프를 수득하였다.
- [0247] S-S 곡선 그래프에서, 응력이 최대가 되는 지점에서의 스트로크 양을 인장 전단 결합 테스트용 시편에 상응하는 실리콘 조성물의 경화물의 인장 전단 결합 변위로서 취하였다.
- [0248] <인장 전단 결합 응력의 측정 테스트 방법>
- [0249] 열전도성 실리콘 조성물은 코팅 영역이 25 mm 길이, 25 mm 폭 및 0.6 mm 두께를 갖도록 양이온성 전기증착 코팅을 받는 알루미늄 시편과 철 시편 사이에 배치되고 23℃에서 24시간 동안 경화되어, 인장 전단 결합 테스트용 시편을 수득하였다.
- [0250] 인장 전단 결합 테스트용 시편은 JIS K6850에 따른 방법에 의해 인장 전단 결합 테스트를 받아, S-S 곡선 그래프를 수득하였다.

- [0251] S-S 곡선 그래프에서, 응력의 최대값은 인장 전단 결합 테스트용 시편에 상응하는 실리콘 조성물의 경화물의 인장 전단 결합 응력으로 취하였다.
- [0252] <열전도도의 측정 방법>
- [0253] 각 실시예 및 비교예에 기술된 제1 액체와 제2 액체를 1:1의 비율로 칭량하고, 교반기로 충분히 혼합한 후, 진공 펌프로 탈기하였다. 이를 직경 30 mm, 높이 6 mm의 원주형 프레스 금형에 붓고, 23℃에서 24시간 동안 경화시켜 각각의 원주형 경화물을 수득하였다. 경화물의 열전도율은 ISO 22007-2에 따라 핫 디스크법에 기초하여 측정 장치(Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd. 제조 TPS-500)로 측정하였다. 상기와 같이 제조된 2개의 원주형 경화물 사이에 센서를 배치하고, 측정 장치로 열전도율을 측정하였다.
- [0254] 열전도율은 2.0 W/m·K 이상이 바람직하다.
- [0255] <열전도도 측정 테스트에 의한 저장 동안의 침전 억제 평가 방법>
- [0256] 열전도성 실리콘 조성물의 열전도성 충전제 및 기타 충전제의 침전 특성을 확인하기 위해, 열전도성 실리콘 조성물의 저장 동안의 침전 특성을 평가한다. 침전 특성 평가 결과가 양호할 경우, 저장 시 충전제의 침전이 적어 침전 억제 효과가 양호한 것으로 판단된다.
- [0257] 1 L 금속 원통형 금속 캔에 내부 포장에 담긴 각 용기에, 각 실시예 및 비교예에서 설명한 제1 액체와 제2 액체를 각각 약 0.7 L씩 넣었다. 상부에 0.05 mm 두께의 폴리에틸렌 필름을 놓고 금속캔의 뚜껑을 닫은 후 40℃에서 6개월 동안 방치하였다.
- [0258] 6개월간 방치한 뒤 윗부분과 아랫부분이 섞이지 않도록 윗부분부터 내용물을 꺼내어 3개로 나누었다. 내용물의 상단 1/3을 상단으로, 하단 1/3을 하단으로 사용하였다.
- [0259] 상부의 제1 액체와 상부의 제2 액체를 1:1의 비율로 칭량한 후 교반기로 충분히 혼합한 후 진공 펌프로 탈기하였다. 이를 직경 30 mm, 높이 6 mm의 원주형 프레스 금형에 붓고, 23℃에서 24시간 동안 경화시켜 원주형 경화물을 수득하였다. 상기 열전도도 측정 방법에 따라 경화물의 열전도도를 측정한 결과를 표에서 "상부 1/3"로 나타내었다.
- [0260] 하부의 제1 액체와 하부의 제2 액체에 대해서도 동일한 방법으로 측정하였다. 결과는 표에서 "하부의 1/3"로 표시된다.
- [0261] 열전도율은 2.0 W/m·K 이상이 바람직하다.
- [0262] 제1 액체와 제2 액체를 제조하여 6개월간 저장한 후 상부와 하부의 열전도도가 2.0 W/m·K 이상을 만족하는 경우 침전 억제 효과가 양호한 것으로 판단된다.
- [0263] <인장 강도 및 신율의 측정 방법>
- [0264] 각 실시예 및 비교예에 기술된 제1 액체와 제2 액체를 1:1의 비율로 칭량하고, 교반기로 충분히 혼합한 후, 진공 펌프로 탈기하였다. 길이 120 mm, 폭 120 mm, 두께 2 mm의 금형에 부어 PET 필름과 철판을 순서대로 덮고 프레스기로 5 MPa로 압축성형하였다. 5초 동안 경화시킨 후 100℃에서 1시간 동안 경화시켜 시트 형태의 경화물을 제조한다. 제조된 경화물을 덤벨 No.5로 펀칭하여 덤벨형의 경화물(이하, 덤벨이라 함)을 수득하였다.
- [0265] 덤벨은 Shimadzu Corporation에서 제조한 Autograph AGS-X를 사용하여 척 사이의 간격을 75 mm로 고정하고 인장 속도 50 mm/min으로 인장 테스트를 실시하였다. 덤벨이 파단될 때의 응력을 인장 강도(MPa)로 하고, 이때의 스트로크량을 척 사이의 거리로 나누어 신율(%)을 구하였다. 기타 조건은 JIS K6249에 따른다.
- [0266] <저분자 환식 실록산의 함량 평가 방법>
- [0267] 각 실시예 및 비교예에 기술된 제1 액체와 제2 액체를 1:1의 비율로 칭량하고, 교반기로 충분히 혼합한 후, 진공 펌프로 탈기하였다. 이를 폭 100 mm, 길이 100 mm, 높이 6 mm의 판형 프레스 금형에 붓고, 23℃에서 24시간 동안 경화시켜 경화물을 수득하였다. 경화물을 0.3 g의 양으로 칭량하고 샘플 바이알에 있는 10 mL의 아세톤 용액에 넣었다. 바이알을 닫고 12시간에 걸쳐 추출을 진행하였다. 이 추출액을 사용하여 저분자 환식 화합물((D4) 내지 (D8))을 가스 크로마토그래피로 칭량하였다.
- [0268] <경화성 실리콘 조성물의 경화물의 제조 방법>
- [0269] (실시예 1)

- [0270] 각 실시예 및 비교예에 기술된 제1 액체와 제2 액체를 각각 표에 나타낸 각 화학 조성에 따라 이하의 순서에 따라 제조하였다. 표에 기술된 각 성분의 혼합비 단위는 질량부이다.
- [0271] [실시예 1의 제1 액체]
- [0272] 성분 (A)로서 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산, 성분 (D)로서 백금-디비닐테트라메틸디실록산 착화합물, 성분 (F)로서 촉합 촉매, 선택적 성분으로서 BET 비표면적이  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 소수성 실리카 (H), 및 선택적 성분으로서 절반 양의 n-옥틸트리에톡시실란을 각각 칭량하여 함께 첨가하고, 플래너터리 믹서로 실온에서 30분간 혼련하였다.
- [0273] 성분 (A)는 점도  $120 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 의 양쪽 말단 각각에 알케닐기를 갖는 선형 디메틸폴리실록산 (A-1)과 점도  $1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 의 양쪽 말단 각각에 알케닐기를 갖는 선형 디메틸폴리실록산 (A-2)의 혼합물이었다.
- [0274] 성분 (F)는 Matsumoto Fine Chemical Co., Ltd. 제조 ORGATIX TC-750(티타늄 디이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트))(F-1)이며, 알콕시기-함유 티타늄 킬레이트 화합물이었다.
- [0275] 그 후, (E-1) 평균 입자 직경  $0.6 \text{ }\mu\text{m}$ 의 비정질 아연 옥사이드, (E-2) 평균 입자 직경  $4 \text{ }\mu\text{m}$ 의 비정질 알루미늄 옥사이드, 및 (E-3) 평균 입자 직경  $50 \text{ }\mu\text{m}$ 의 구형 알루미늄 옥사이드를 각각 반량씩 성분 (E)로서 첨가하고, 플래너터리 믹서로 실온에서 15분간 혼련하였다.
- [0276] 그 후, 절반량의 실란 커플링제, 성분 (E)로서 상기 (E-1), (E-2), (E-3)을 각각 절반씩 첨가하고, 플래너터리 믹서를 사용하여 실온에서 15분 동안 혼련하여 1차 액체를 제조하였다.
- [0277] 비정질 아연옥사이드 (E-1)로는 Grillo Zinkoxid GmbH 제조 Pharma 4 API(평균 입자 직경(D50):  $0.6 \text{ }\mu\text{m}$ , BET 비표면적  $4.1 \text{ m}^2/\text{g}$ )을 사용하였다.
- [0278] 비정질 알루미늄 옥사이드 (E-2)로는 ALMATIS GmbH 제조 CL 3000 SG(평균 입자 직경(D50):  $3.9 \text{ }\mu\text{m}$ , BET 비표면적  $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ )을 사용하였다.
- [0279] 구형 알루미늄 옥사이드 (E-3)로는 Shanghai Bestry Performance Materials Co., Ltd. 제조 BAK-40(평균 입자 직경(D50):  $40 \text{ }\mu\text{m}$ , BET 비표면적은  $0.12 \text{ m}^2/\text{g}$ )을 사용하였다.
- [0280] [실시예 1의 제2 액체]
- [0281] 성분 (A)로서, 제1 액체와 동일한 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산 (A-1) 및 (A-2)에 더하여, 양쪽 말단에 실라놀기를 갖는 디오르가노폴리실록산 (A-3)을 사용하였다. 이들 성분 (A)는, 성분 (B)로서 점도  $70 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (수소량은  $0.5 \text{ mmol/g}$ ), 양쪽 말단에 수소 원자 2개를 갖는 선형 디오르가노폴리실록산, 성분 (C), 성분 (G-1)로서 1,3,5,7,9-펜타메틸사이클로펜타실록산, 성분 (G-2)로서 1,3,5,7,9,11-헥사메틸사이클로헥사실록산, (H) 성분, 선택적 성분으로서 가교제 (F)와 절반량의 선택적 실란 커플링제를 각각 칭량하여 첨가하고, 플래너터리 믹서로 실온에서 30분간 혼련하였다. 성분 (H) 및 실란 커플링제는 제1 액체와 동일하였다.
- [0282] 성분 (C)에는 (C-1) Wacker Chemie AG 제조 TES 28(등록 상표)(테트라에톡시실란) 및 (C-2) 동사 제조의 TES 40(등록 상표)(테트라에톡시실란의 가수분해물인 올리고머)이 포함된다.
- [0283] 가교제 (F)는  $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 의 점도를 갖는 측쇄의 규소 원자에 결합된 12 내지 18개의 수소 원자를 갖는 디메틸폴리실록산이다.
- [0284] 그 후, 실란 커플링제의 절반량과 성분 (E)로서 제1 액체와 동일한 열전도성 충전제를 첨가하고, 플래너터리 믹서로 실온에서 15분간 혼련하여 제2 액체를 제조하였다.
- [0285] 실시예 1의 경우, 24시간 저장 후 열전도성 실리콘 조성물을 경화시켰을 때 인장 전단 결합 변위는  $0.65 \text{ mm}$ , 인장 전단 결합 응력은  $0.24 \text{ MPa}$ 로 매우 양호한 값을 나타내었다. 진동 조건에서의 접착성은 매우 양호하였다. 열전도성 실리콘 조성물을 7일간 저장한 후 측정한 결과, 변화가 나타나지 않았으며, 저장 안정성이 현저히 양호하였다. 6개월 저장 후 인장 전단 결합 변위와 인장 전단 결합 응력은 매우 양호한 값을 유지하였으며, 장기 저장 안정성은 현저히 양호하였다.
- [0286] 경화 후의 열전도성 부재의 열전도율은  $2.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  이상으로 양호한 값이었고, 방열 특성도 양호하였다. 열전도성 실리콘 조성물의 6개월 저장 후 상부와 하부를 사용한 경우, 경화 후 열전도율은 모두  $2.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  이상을

나타내었다. 따라서, 저장시 충전제의 침전이 충분히 억제되었으나 침전 억제는 양호한 것으로 판단되었다. 신장률, 인장 강도 모두 양호한 값이었다. 이는 고무 강도가 양호하다는 것을 보여준다.

[0287] (실시예 2)

[0288] 실시예 2에서는 (A-2), (E-1), (E-3), (H), 실란 커플링제, (C-1), (G-1), (G-2) 및 가교제를 첨가하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다. 성분 (A), (C) 및 (E)의 총량이 실시예 1과 동일하도록 성분의 양을 조정하였다.

[0289] 실시예 2의 경우, 인장 전단 결합 변위, 인장 전단 결합 응력, 신율 및 인장 강도의 값이 실시예 1에 비해 전반적으로 낮았으나 겹 충전제로 사용하기에 충분한 범위에 속하였다. 내열성, 내습성도 저하되었다. 이는 소수성 실리카와 (G)성분을 첨가하지 않은 것이 주된 원인으로 생각된다.

[0290] 또한, 열전도성 부재의 열전도도는 실시예 1에 비해 약간 낮았으나 허용 범위 내에 들었다.

[0291] 저장 안정성 및 장기 저장 안정성은 실시예 1에 비하여 낮으나 허용 범위 내에 들었다.

[0292] 침전 억제율은 실시예 1에 비해 낮았다.

[0293] (실시예 3)

[0294] 실시예 3에서는 성분 (C-2)를 첨가하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다.

[0295] (실시예 4)

[0296] 실시예 4에서는 성분 (C-1)를 첨가하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다.

[0297] 실시예 3 및 4에서는 실시예 1에 비해 인장 전단 결합 변위 및 인장 전단 결합 응력이 약간 낮았다. 이는 접착성 등에 기여하는 성분 (C-2) 또는 성분 (C-1) 등은 첨가하지 않았다.

[0298] (실시예 5)

[0299] 실시예 5에서는 촉합 촉매 (F)로서 ORGATIX TC-750 대신 (F-2) Wacker사의 Cat-77(지르코늄 테트라부톡사이드)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다.

[0300] (실시예 6)

[0301] 실시예 6에서는 촉합 촉매 (F)로서 ORGATIX TC-750 대신 (F-3) KANTO KAGAKU사 제조 티타늄 테트라 n-부톡사이드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다.

[0302] (실시예 7)

[0303] 실시예 7에서는 촉합 촉매 (F)로서 ORGATIX TC-750 대신에 (F-4) Matsumoto Fine Chemical Co., Ltd. 제조 ZC-200(지르코늄 옥틸레이트 화합물)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다.

[0304] (실시예 8)

[0305] 실시예 8에서는 촉합 촉매 (F)로서 ORGATIX TC-750 대신에 (F-5) Matsumoto Fine Chemical Co., Ltd. 제조 ZC-540(지르코늄 모노아세틸아세토네이트)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다.

[0306] (실시예 9)

[0307] 실시예 9에서는 촉합 촉매 (F)로서 ORGATIX TC-750 대신에 (F-6) Matsumoto Fine Chemical Co., Ltd. 제조 ZC-700(지르코늄 테트라아세틸아세토네이트)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다.

[0308] (실시예 10)

[0309] 실시예 10에서는 촉합 촉매 (F)로서 ORGATIX TC-750 대신 (F-2)와 (F-6)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 액체와 제2 액체를 제조하였다.

- [0310] 실시예 5 내지 10의 경우 실시예 1에 비하여 인장 전단 결합 변위 및 인장 전단 결합 응력이 낮으나, 24시간 저장 후와 7시간 저장 후 인장 전단 결합 변위 및 인장 전단 결합 응력이 평가 기준을 벗어났음을 알 수 있다. 조성물은 겔 충전제로 사용하기에 충분한 특성(저장 안정성)을 가지고 있었다.
- [0311] 반면, 6개월 저장 후 인장 전단 결합 변위와 인장 전단 결합 응력은 낮아졌고, 특히 실시예 5 내지 7의 경우 인장 전단 결합 변위와 인장 전단 결합 응력이 평가 기준 이하로 나타났다. 따라서, 이들 실시예에서는 6개월 동안의 장기 저장 안정성이 바람직하지 않았다.
- [0312] 내열성 및 내습성은 실시예 1에 비해 낮았다.
- [0313] 실시예 10에서는 알콕시기를 갖는 축합 촉매와 킬레이트 화합물인 축합 촉매의 혼합물을 사용하였다. 7일 저장 후와 6개월 저장 후의 평가 결과는 모두 한 분자 내에 알콕시기와 킬레이트 구조를 갖는 축합 촉매를 이용한 실시예 1에 비해 낮은 값을 보였다.
- [0314] 축합 촉매가 알콕시기를 갖는 킬레이트 금속화합물인 경우 진동 조건에서의 접착성, 저장 안정성, 내열성, 내습성 모두 가장 양호하였다.
- [0315] (실시예 11)
- [0316] 실시예 11에서는, 제2 액체에 성분 (A-3)을 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다.
- [0317] 실시예 11에서는 실시예 1과 비교하여 각각 경화된 열전도성 실리콘 조성물의 6개월 저장 후 상부와 하부의 열전도도 차이가 약간 더 커졌다. 이는 (A-3)을 첨가하지 않았기 때문에 열전도성 실리콘 조성물에서 충전제의 침전 억제 효과가 저하되었기 때문인 것으로 생각되었다.
- [0318] (실시예 12)
- [0319] 실시예 12에서는 (H) 소수성 실리카를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 액체와 제2 액체를 제조하였다.
- [0320] 실시예 12에서는 실시예 1과 비교하여 각각 경화된 열전도성 실리콘 조성물의 6개월 저장 후 상부와 하부의 열전도도 차이가 약간 더 커졌고, 인장력은 힘도 조금 떨어졌다. 소수성 실리카는 또한 열전도성 실리콘 조성물에서 충전제 침전 억제에 기여하는 것으로 여겨졌다.
- [0321] (실시예 13)
- [0322] 실시예 13에서는 상기 성분 (G-1) 및 (G-2) 대신 (G-3) 1,3,5,7,9,11,13-헵타메틸사이클로헵타실록산을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다.
- [0323] 실시예 13에서는 실시예 1과 비교하여 인장 전단 결합 변위 및 인장 전단 결합 응력이 약간 저하되었으며, 내열성 및 내습성 역시 약간 저하되었다.
- [0324] (비교예 1)
- [0325] 비교예 1에서는 성분 (C)와 성분 (F)를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 제1 액체와 제2 액체를 제조하였다.
- [0326] (비교예 2)
- [0327] 비교예 2에서는 성분 (F)를 첨가하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다.
- [0328] 비교예 1 및 비교예 2에서는 인장 전단 결합 변위 값이 낮아지고, 인장 전단 결합 응력도 기준값인 0.10 MPa보다 낮은 값을 나타내었다. 따라서, 진동 조건에서의 접착성이 불충분하였다.
- [0329] 이 결과는 진동 조건에서 접착성을 발휘하기 위해서는 성분 (C)와 성분 (F)를 모두 첨가할 필요가 있음을 보여주었다.
- [0330] (비교예 3)
- [0331] 비교예 3에서는 성분 (C-1) 대신에 (C-1(R)) 테트라프로폭시실란을 첨가하고, (C-2)를 첨가하지 않았다.



- [0332] 비교예 3에서는 열전도성 실리콘 조성물을 7일 동안 저장한 후, 경화물의 인장 전단 결합 응력이 기준값인 0.10 MPa보다 낮아서 저장 안정성이 불충분하였다.
- [0333] (비교예 4)
- [0334] 비교예 4에서는 성분 (C)를 첨가하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 제1 액체 및 제2 액체를 제조하였다.
- [0335] 비교예 4의 경우, 열전도성 실리콘 조성물을 6개월 동안 저장한 경우 인장 전단 결합 변위는 0.30 mm 미만이고, 7일 저장 후 인장 전단 결합 응력은 0.1 MPa 미만이었다. 저장 안정성이 부족하다고 볼 수 있었다.
- [0336] 열전도성 실리콘 조성물을 경화시켜 수득된 열전도성 부재의 열전도율은 모든 실시예 및 비교예에서 2.0 W/m·K 이상으로 양호한 값이었다.
- [0337] 저분자량 환식 실록산 (D4) 내지 (D8)의 총량은 모든 실시예 및 비교예에서 1,000 ppm 이하였다. 이들 경우 모두 열전도성 실리콘 조성물의 인화점은 100℃ 이상이었다.

표 1

제1 액체		실시예								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
A-1	양쪽 말단에 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산	25°C에서 점도 120 mPa·s	10.0	12.9	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
A-2	양쪽 말단에 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산	25°C에서 점도 1,000 mPa·s	2.8	0	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
D	첨가 촉매	백금 촉매	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
E-1	비정질 아연 옥사이드		22.1	0	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1
E-2	비정질 알루미늄 옥사이드		35.2	86.8	35.2	35.2	35.2	35.2	35.2	35.2
E-3	구형 알루미늄 옥사이드		28.9	0	28.9	28.9	28.9	28.9	28.9	28.9
F-1	티타늄 디이소프로폭시 비스(에틸아세토아세테이트)	알콕시기-함유 Ti 칼레이트 촉매	0.08	0.08	0.08	0.08	0	0	0	0
F-2	지르코늄 부톡사이드	알콕시기-함유 Zr 촉매	0	0	0	0	0.08	0	0	0
F-3	티타늄 테트라-n-부톡사이드	알콕시기-함유 Ti 촉매	0	0	0	0	0	0.08	0	0
F-4	지르코늄 옥틸레이트 환원물	아크릴레이트-함유 Zr 촉매	0	0	0	0	0	0.08	0	0
F-5	지르코늄 모노아세토아세토네이트	Zr 칼레이트 촉매	0	0	0	0	0	0	0.08	0
F-6	지르코늄 테트라아세토아세토네이트	Zr 칼레이트 촉매	0	0	0	0	0	0	0	0.08
H	소수성 실리카 (BET 300 m <sup>2</sup> /g)		0.14	0	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
	실란 커플링제	n-옥틸트리메톡시실란	0.6	0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
합계			100	100	100	100	100	100	100	100
제2 액체										
A-1	양쪽 말단에 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산	25°C에서 점도 120 mPa·s	0.5	없음	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
A-2	양쪽 말단에 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산	25°C에서 점도 1,000 mPa·s	2.4	4.8	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
A-3	양쪽 말단에 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산	OH 기-함유	1.8	없음	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
B	양쪽 말단에 하이드로실릴기를 갖는 오르가노폴리실록산		6.3	6.4	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
C-1	테트라메톡시실란		0.03	0	0.17	없음	0.03	0.03	0.03	0.03
C-1(R)	테트라프로폭시실란		0	0	0	0	0	0	0	0
C-2	테트라메톡시실란의 올리고머		0.14	0.17	없음	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
E-1	비정질 아연 옥사이드		22.5	없음	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
E-2	비정질 알루미늄 옥사이드		35.5	88.63	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5
E-3	구형 알루미늄 옥사이드		29.4	0	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4
G-1	1,3,5,7,9-펜타메틸 사이클로펜타실록산		0.02	0	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
G-2	1,3,5,7,9,11-헥사메틸 사이클로헥사실록산		0.016	0	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016
G-3	1,3,5,7,9,11,13-헵타메틸 사이클로헵타실록산		0	0	0	0	0	0	0	0
H	소수성 실리카 (BET 300 m <sup>2</sup> /g)		0.26	0	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
	가교제		0.27	0	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
	실란 커플링제		0.89	0	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
합계			100	100	100	99.97	100	100	100	100

[0338]

		실시예								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
평가 결과										
테스트 항목	적합한 범위									
(초기값) 인장 전단 결합 변위(24시간 후) (mm)	≥0.30	0.65	0.45	0.60	0.50	0.54	0.49	0.45	0.34	0.30
(보관 안정성) 인장 전단 결합 변위(7일 후) (mm)	≥0.30	0.65	0.40	0.60	0.50	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
(장기간 보관 안정성) 인장 전단 결합 변위 (경화 전 및 6개월 동안 보관 후) (mm)	≥0.30	0.52	0.35	0.50	0.40	0.20	0.20	0.25	0.30	0.30
(초기) 인장 전단 결합 응력(24시간 후) (MPa)	≥0.10	0.24	0.15	0.20	0.15	0.15	0.13	0.12	0.10	0.15
(보관 안정성) 인장 전단 결합 응력(7일 후) (MPa)	≥0.10	0.24	0.14	0.20	0.15	0.15	0.10	0.10	0.10	0.13
(장기간 보관 안정성) 인장 전단 결합 응력 (6개월 후) (MPa)	≥0.10	0.18	0.12	0.16	0.10	0.005	0.005	0.005	0.10	0.10
(내열성, 내습성) 인장 전단 결합 변위 (경화 후, 습기 및 열에 노출 후)	≥0.30	1.0	0.60	0.90	0.86	0.32	0.32	0.42	0.40	0.43
(내열성, 내습성) 인장 전단 결합 응력 (경화 후, 습기 및 열에 노출 후)	≥0.10	0.40	0.30	0.35	0.36	0.11	0.11	0.11	0.20	0.20
열전도도 (W/m·K)	≥2.0	2.20	2.00	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20
(침전 억제) 6개월 후 열전도도 (상부 층 1/3)	≥2.0	2.15	1.80	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15
(침전 억제) 6개월 후 열전도도 (하부 층 1/3)	≥2.0	2.25	2.10	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
신율	≥30%	50%	30%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
인장 강도	≥0.20 MPa	0.40	0.20	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
토로이드 양 (ppm)	≤0.1%	300	340	330	320	340	320	320	310	300

[0339]

표 2

제1 액체			실시예				비교예			
			10	11	12	13	1	2	3	4
A-1	양쪽 말단에 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산	25°C에서 점도 120 mPa·s	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
A-2	양쪽 말단에 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산	25°C에서 점도 1,000 mPa·s	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
D	첨가 촉매	백금 촉매	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19
E-1	비정질 아연 옥사이드		22.1	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1
E-2	비정질 알루미늄 옥사이드		35.2	35.2	35.3	35.2	35.3	35.2	35.2	35.2
E-3	구형 알루미늄 옥사이드		28.9	28.9	28.9	28.9	28.9	28.9	28.9	28.9
F-1	티타늄 디아소프로폭시 비스(에틸아세토아세토네이트)	알콕시기-함유 Ti 킬레이트 촉매	0	0.08	0.08	0.08	없음	없음	0.08	0.08
F-2	지르코늄 부톡사이드	알콕시기-함유 Zr 촉매	0.04	0	0	0				
F-3	티타늄 테트라-n-부톡사이드	알콕시기-함유 Ti 촉매	0	0	0	0				
F-4	지르코늄 옥틸레이트 화합물	아크릴레이트-함유 Zr 촉매	0	0	0	0				
F-5	지르코늄 모노아세토아세토네이트	Zr 킬레이트 촉매	0	0	0	0				
F-6	지르코늄 테트라아세토아세토네이트	Zr 킬레이트 촉매	0.04	0	0	0				
H	소수성 실리카 (BET 300 m <sup>2</sup> /g)		0.14	0.14	0	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
	실란 커플링제	n-옥틸트리에톡시실란	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
합계			100	100	100	100	100.03	99.93	100.01	100.01
제2 액체										
A-1	양쪽 말단에 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산	25°C에서 점도 120 mPa·s	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
A-2	양쪽 말단에 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산	25°C에서 점도 1,000 mPa·s	2.4	4.2	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
A-3	양쪽 말단에 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산	OH 기-함유	1.8	0	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
B	양쪽 말단에 하이드로실릴기를 갖는 오르가노폴리실록산		6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
C-1	테트라에톡시실란		0.03	0.03	0.03	0.03	0	0.03	0	0
C-1(R)	테트라프로폭시실란		0	0	0	0	0	0	0.17	0
C-2	테트라에톡시실란의 올리고머		0.14	0.14	0.14	0.14	0	0.14	0	0
E-1	비정질 아연 옥사이드		22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
E-2	비정질 알루미늄 옥사이드		35.5	35.5	35.5	35.5	35.6	35.5	35.5	35.67
E-3	구형 알루미늄 옥사이드		29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4
G-1	1,3,5,7,9-펜타메틸 사이클로펜타실록산		0.02	0.02	0.02	없음	0.02	0.02	0.02	0.02
G-2	1,3,5,7,9,11-헥사메틸 사이클로헥사실록산		0.016	0.016	0.016	0	0.016	0.016	0.016	0.016
G-3	1,3,5,7,9,11,13-헵타메틸 사이클로헥사실록산		0	0	0	0.04	0	0	0	0
H	소수성 실리카 (BET 300 m <sup>2</sup> /g)		0.26	0.26	0	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
	가교제		0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
	실란 커플링제		0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
합계			100	100	99.74	100.03	99.956	100.026	100.026	100.026

[0340]



평가 결과		실시예				비교예			
		10	11	12	13	1	2	3	4
테스트 항목	적합한 범위								
(초기값) 인장 전단 결합 변위(24시간 후) (mm)	$\geq 0.30$	0.60	0.60	0.65	0.58	0.35	0.35	0.38	0.30
(보관 안정성) 인장 전단 결합 변위(7일 후) (mm)	$\geq 0.30$	0.40	0.60	0.65	0.58	0.35	0.35	0.38	0.30
(장기간 보관 안정성) 인장 전단 결합 변위 (경화 전 및 6개월 동안 보관 후) (mm)	$\geq 0.30$	0.35	0.52	0.52	0.45	0.35	0.35	0.32	0.25
(초기) 인장 전단 결합 응력(24시간 후) (MPa)	$\geq 0.10$	0.18	0.24	0.24	0.20	0.05	0.05	0.12	0.10
(보관 안정성) 인장 전단 결합 응력(7일 후) (MPa)	$\geq 0.10$	0.15	0.24	0.24	0.20	0.05	0.05	0.09	0.08
(장기간 보관 안정성) 인장 전단 결합 응력 (6개월 후) (MPa)	$\geq 0.10$	0.10	0.18	0.18	0.25	0.01	0.01	0.07	0.05
(내열성, 내습성) 인장 전단 결합 변위 (경화 후, 습기 및 열에 노출 후)	$\geq 0.30$	0.50	1.0	1.0	0.90	0.30	0.30	0.33	0.31
(내열성, 내습성) 인장 전단 결합 응력 (경화 후, 습기 및 열에 노출 후)	$\geq 0.10$	0.22	0.40	0.40	0.35	0.03	0.03	0.08	0.12
열전도도 (W/m·K)	$\geq 2.0$	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20
(점전 억제) 6개월 후 열전도도 (상부 층 1/3)	$\geq 2.0$	2.15	2.10	1.98	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15
(점전 억제) 6개월 후 열전도도 (하부 층 1/3)	$\geq 2.0$	2.25	2.30	2.42	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
신율	$\geq 30\%$	50%	50%	50%	40%	50%	50%	50%	50%
인장 강도	$\geq 0.20$ MPa	0.40	0.40	0.30	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40
토로이드 양 (ppm)	$\leq 0.1\%$	300	300	310	330	300	320	310	300

진술된 실시형태 중 일부 또는 전부는 하기 항목으로서 기술될 수 있으나, 하기 설명에 제한되지 않는다.

(항목 1)

열전도성 실리콘 조성물로서,

(A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산;

(B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산;

(C) 하기로부터 선택되는 적어도 하나:

(C-1) 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물, 및

(C-2) 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물;

(D) 첨가 촉매;

(E) 열전도성 충전제; 및

(F) 축합 촉매

를 포함하는, 열전도성 실리콘 조성물.

(항목 2)

항목 1에 있어서, (F) 축합 촉매는 알콕시기를 함유하는 금속 킬레이트 화합물을 포함하는, 열전도성 실리콘 조성물.

(항목 3)

항목 1 또는 항목 2에 있어서, (G) 4 이상 내지 10 이하의 중합도를 갖는 환식 수소화된 실록산을 추가로 포함하는, 열전도성 실리콘 조성물.

(항목 4)

항목 3에 있어서, 성분 (G)는 (G-1) 1,3,5,7,9-펜타메틸사이클로펜타실록산 및 (G-2) 1,3,5,7,9,11-헥사메틸사이클로헥사실록산을 함유하는, 열전도성 실리콘 조성물.

(항목 5)

항목 1 내지 항목 4 중 어느 한 항목에 있어서,

- [0362] 성분 (A)와 성분 (B)의 총량의 100 질량부에 대해,
- [0363] 0.2 질량부 이상 내지 5.0 질량부 이하의 성분 (C),
- [0364] 촉매량의 성분 (D),
- [0365] 300 질량부 이상 내지 2,000 질량부 이하의 성분 (E), 및
- [0366] 촉매량의 성분 (F)를 포함하고,
- [0367] 성분 (B)의 함량은 성분 (A) 내 알케닐기의 수에 대한 성분 (B) 내 하이드로실릴기의 수의 비(ratio)가 1/5 내지 7이 되게 하는 범위인, 열전도성 실리콘 조성물.
- [0368] (항목 6)
- [0369] 항목 3 내지 항목 5 중 어느 한 항목에 있어서,
- [0370] 성분 (A)와 성분 (B)의 총량의 100 질량부에 대해,
- [0371] 0.01 질량부 이상 내지 2.0 질량부 이하의 성분 (G)를 포함하는, 열전도성 실리콘 조성물.
- [0372] (항목 7)
- [0373] 항목 4 내지 항목 6 중 어느 한 항목에 있어서,
- [0374] 성분 (A)와 성분 (B)의 총량의 100 질량부에 대해,
- [0375] 0.01 질량부 이상 내지 1.0 질량부 이하의 성분 (G-1), 및
- [0376] 0.01 질량부 이상 내지 1.0 질량부 이하의 성분 (G-2)를 포함하는, 열전도성 실리콘 조성물.
- [0377] (항목 8)
- [0378] 항목 5 내지 항목 7 중 어느 한 항목에 있어서,
- [0379] 성분 (A)와 성분 (B)의 총량의 100 질량부에 대해,
- [0380] 0.05 질량부 이상 내지 10.0 질량부 이하의 (H) 소수성 실리카를 포함하는, 열전도성 실리콘 조성물.
- [0381] (항목 9)
- [0382] 항목 1 내지 항목 8 중 어느 한 항목에 있어서, 성분 (A)는 5 질량% 이상 내지 20 질량% 이하의, 적어도 하나 실라놀기를 분자 사슬 말단에 갖는 알케닐기-함유 디오르가노폴리실록산을 함유하는, 열전도성 실리콘 조성물.
- [0383] (항목 10)
- [0384] 항목 1 내지 항목 9 중 어느 한 항목에 있어서, 성분 (E)는 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 하이드록사이드, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 아연 옥사이드, 알루미늄 니트라이드, 및 보론 니트라이드로부터 선택되는 적어도 하나인, 열전도성 실리콘 조성물.
- [0385] (항목 11)
- [0386] 항목 1 내지 항목 10 중 어느 한 항목에 있어서, 경화 후, 열전도성 실리콘 조성물은 2.0 W/m·K 이상의 열전도도 및 아래 기재된 인장 전단 결합 변위 테스트에 의해 측정 시 0.3 mm 이상의 변위를 갖는 경화물을 제공하는, 열전도성 실리콘 조성물:
- [0387] <인장 전단 결합 변위 측정 테스트>
- [0388] 열전도성 실리콘 조성물은 코팅 영역이 25 mm 길이, 25 mm 폭 및 0.6 mm 두께를 갖도록 양이온성 전기증착 코팅을 받는 알루미늄 표본과 철 표본 사이에 배치되고 23℃에서 24시간 동안 경화되어, 인장 전단 결합 테스트용 표본을 수득한다.
- [0389] 인장 전단 결합 테스트용 표본은 JIS K6850에 따른 방법에 의해 인장 전단 결합 테스트를 받아, S-S 곡선 그래프를 수득한다.
- [0390] S-S 곡선 그래프에서, 응력이 최대가 되는 지점에서의 스트로크 양은 인장 전단 결합 테스트용 표본에 상응하는 실리콘 조성물의 경화물의 변위로서 취해진다.

- [0391] (항목 12)
- [0392] 항목 1 내지 항목 11 중 어느 한 항목에 따른 열전도성 실리콘 조성물을 제조하는 방법으로서,
- [0393] 2-성분 열전도성 실리콘 조성물을 제조하는 방법이며,
- [0394] (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산,
- [0395] (D) 첨가 촉매,
- [0396] (E) 열전도성 충전제, 및
- [0397] (F) 축합 촉매
- [0398] 를 혼합하여 제1 액체를 수득하는 단계; 및
- [0399] (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산,
- [0400] (B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산,
- [0401] (C) 하기로부터 선택되는 적어도 하나: (C-1) 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물, 및 (C-2) 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물, 및
- [0402] (E) 열전도성 충전제
- [0403] 를 혼합하여 제2 액체를 수득하는 단계
- [0404] 를 포함하는, 방법.
- [0405] (항목 13)
- [0406] 항목 12에 따른 2-성분 열전도성 실리콘 조성물을 사용하여 갭 충전제를 제조하는 방법으로서,
- [0407] 갭 충전제는 양이온성 전기증착 코팅으로 적어도 부분적으로 코팅된 철 표면을 갖는 배터리 유닛 하우징과 알루미늄 표면을 갖는 냉각기 사이에 배치되고,
- [0408] 제1 액체와 제2 액체를 혼합하여 열전도성 실리콘 조성물을 수득하는 혼합 단계;
- [0409] 열전도성 실리콘 조성물을 배터리 유닛 하우징 및 냉각기 중 적어도 하나에 적용하는 적용 단계; 및
- [0410] 15℃ 이상 내지 60℃ 이하의 온도에서 적용 단계에 적용되는 비경화된(uncured) 열전도성 실리콘 조성물의 경화 단계
- [0411] 를 포함하는, 방법.
- [0412] (항목 14)
- [0413] 진동 조건 하에 양이온성 전기증착 코팅 물질로 코팅된 금속 또는 금속 표면에 대한 열전도성 충전제를 함유하는 열전도성 실리콘 조성물의 경화물의 접착제 특성을 개선하고 열전도성 실리콘 조성물의 저장 안정성을 개선하는 방법으로서,
- [0414] (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 디오르가노폴리실록산,
- [0415] (B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 디오르가노폴리실록산, 및
- [0416] (D) 첨가 촉매
- [0417] 를 함유하는 열전도성 실리콘 조성물에
- [0418] (C) 하기로부터 선택되는 적어도 하나:
- [0419] (C-1) 메톡시기 및 에톡시기로부터 선택되는 적어도 하나인 2개 이상의 기를 갖고 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 또는 비닐기를 갖지 않는 오르가노실리콘 화합물, 및
- [0420] (C-2) 오르가노실리콘 화합물 (C-1)의 가수분해물, 및
- [0421] (F) 축합 촉매

- [0422]       를 첨가하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0423]       (항목 15)
- [0424]       항목 1 내지 항목 9 중 어느 한 항목에 있어서, 옥타메틸사이클로테트라실록산 (D4), 데카메틸사이클로펜타실록산 (D5) 및 도데카메틸사이클로헥사실록산 (D6), 테트라데카메틸사이클로헵타실록산 (D7), 및 헥사데카메틸사이클로옥타실록산 (D8) 각각의 총 함량은 성분 (A)와 성분 (B)의 총량의 100 질량부에 대해 0.1 질량부 미만인, 열전도성 실리콘 조성물.