(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0010640
(43) 공개일자 2025년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) *C08F 220/20* (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) *C08F 220/58* (2006.01)
C08F 290/04 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C08K 3/22 (2006.01) *C09K 5/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 290/062 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7040867
(22) 출원일자(국제) 2023년05월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/017982
(87) 국제공개번호 WO 2023/223979
국제공개일자 2023년11월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-082223 2022년05월19일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고
(72) 발명자
후루카와, 나오키
일본 1057325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 내
나카무라, 유키
일본 1057325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 최인호, 오현식

전체 청구항 수 : 총 6 항

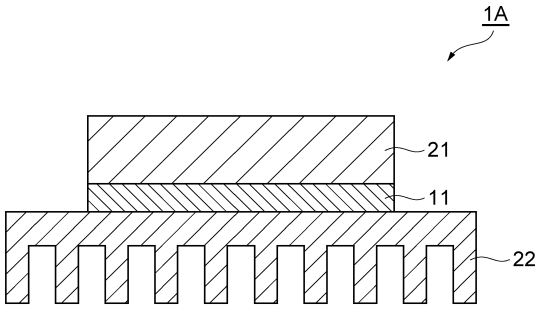
(54) 발명의 명칭 **폴리옥시알킬렌쇄를 갖는 화합물 및 아크릴계 공중합체를 함유하는 조성물**

(57) 요 약

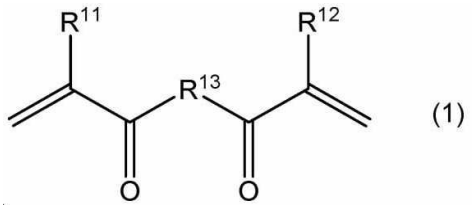
하기 식 (1)로 나타나는 화합물과,

(뒷면에 계속)

대 표 도



[화학식 1]



(1)

[식 (1) 중, R^{11} 및 R^{12}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{13}은 폴리옥시알킬렌쇄를 갖는 2가의 기를 나타낸다.]

메틸(메트)아크릴레이트, 및, 탄소수 2~12의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트를 모노머 단위로서 포함하는 공중합체를 함유하는 조성물로서,

메틸(메트)아크릴레이트의 함유량이, 공중합체에 포함되는 모노머 단위 전량을 기준으로 하여 25질량% 이상인, 조성물.

(52) CPC특허분류
C08F 220/1808 (2022.08)
C08F 220/1811 (2022.08)
C08F 220/20 (2013.01)
C08F 220/283 (2022.08)
C08F 220/58 (2022.08)
C08F 290/046 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/22 (2013.01)
C09K 5/00 (2013.01)

(72) 발명자
마스다, 기요토
일본 1057325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 내
요코타, 히로시
일본 1057325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 내

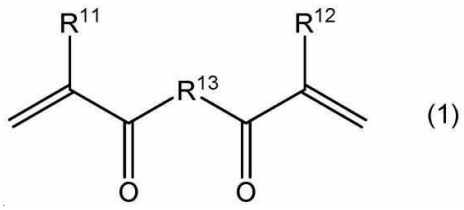
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 식 (1)로 나타나는 화합물과,

[화학식 1]



(1)

[식 (1) 중, R^{11} 및 R^{12}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{13}은 폴리옥시알킬렌쇄를 갖는 2가의 기를 나타낸다.]

메틸(메트)아크릴레이트, 및, 탄소수 2~12의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트를 모노머 단위로서 포함하는 공중합체를 함유하는 조성물로서,

상기 메틸(메트)아크릴레이트의 함유량이, 상기 공중합체에 포함되는 모노머 단위 전량을 기준으로 하여 25질량% 이상인, 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

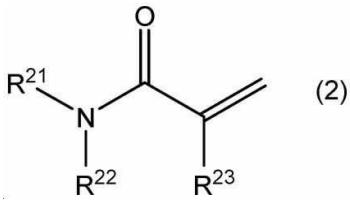
열전도성 필러를 더 함유하는, 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

하기 식 (2)로 나타나는 화합물을 더 함유하는, 조성물.

[화학식 2]



(2)

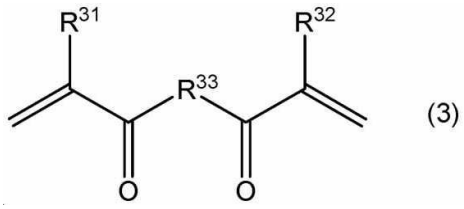
[식 (2) 중, R^{21} 및 R^{22}는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되며, R^{23}은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.]

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

하기 식 (3)으로 나타나는 화합물을 더 함유하는, 조성물.

[화학식 3]



(3)

[식 (3) 중, R^{31} 및 R^{32}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{33}은 폴리(메트)아크릴레이트쇄를 갖는 2가의 기를 나타낸다.]

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 조성물의 경화물.

청구항 6

열원과, 상기 열원에 열적으로 접촉하고 있는 청구항 5에 기재된 경화물을 구비하는 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 폴리옥시알킬렌쇄를 갖는 화합물 및 아크릴계 공중합체를 함유하는 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 프로세서, 파워 모듈 등의 전자 부품, 전기 자동차용의 배터리 등에 있어서는, 사용 중에 발열을 수반한다. 이와 같은 부품을 열로부터 보호하기 위해서는, 발생한 열을 효율적으로 방열하는 수단이 필요하다. 서멀 인터페이스 머티리얼(TIM)이라고 불리는 열전도성 재료(방열재라고 불리는 경우도 있다)는, 열원(源)과, 히트 싱크 등의 방열 부재의 사이에 마련되는 재료이며, 열원 및 방열 부재 사이의 열저항을 저감시켜, 열원으로부터의 열전도를 촉진시킨다. 열원으로부터 발생한 열은 TIM을 통하여 냉각 부재로 효율적으로 전도되기 때문에, 방열 부재로부터 방열되기 쉬워진다.

[0003] 열전도성 재료로서는, 방열 그리스 또는 열전도성 그리스라고도 불리는 액상의 재료가 많이 알려져 있다. 그러나, 액상의 열전도성 그리스를 이용한 경우, 도포 후의 액 드리핑, 또는, 열전도성 그리스가 도포되는 부재의 변형에 의하여 그리스가 부재 사이로부터 외부로 압출되는 펌프 아웃 현상이 일어날 수 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 시트와 같은 고형상(固形狀)으로 형성된 열전도성 재료가 이용되는 경우가 있다. 고형상의 열전도 재료는, 예를 들면, 열전도성 필러에 더하여, 중합성 화합물을 포함하는 조성물을 경화시킴으로써 얻어진다.

[0004] 특허문헌 1에는, 폴리옥시알킬렌쇄를 갖고, 또한 (메트)아크릴로일기를 2개 갖는 특정 화합물을 함유하는 경화성 조성물의 경화물이 신도가 우수한 것을 알아내, 이 경화성 조성물이 열전도성 필러를 함유함으로써, 열전도성 재료로서 적합하게 이용되는 것을 알아냈다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개공보 제2021/107001호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 측면은, 폴리옥시알킬렌쇄를 갖고, 또한 (메트)아크릴로일기를 2개 갖는 특정 화합물을 함유하는

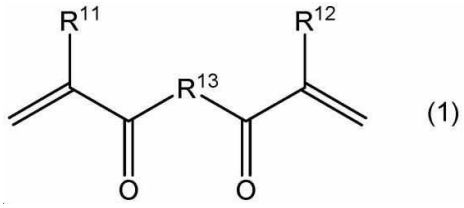
조성물로서, 파단 강도가 우수한 경화물을 형성하는 것이 가능한 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 예의 연구를 행한 결과, 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, 폴리옥시알킬렌쇄를 갖고, 또한 (메트)아크릴로일기를 2개 갖는 특정 화합물을 함유하는 조성물에 있어서, 특정 (메트)아크릴레이트를 모노머 단위로서 포함하는 아크릴계 공중합체를 더 함유시킴으로써, 파단 강도가 우수한 경화물이 얻어지는 것을 알아냈다. 또, 당해 아크릴계 공중합체에 있어서의 공중합비가 특정 범위인 경우에, 폴리옥시알킬렌쇄를 갖고, 또한 (메트)아크릴로일기를 2개 갖는 화합물과 아크릴계 공중합체의 상용성이 양호해져, 상술한 바와 같은 경화물을 적합하게 형성할 수 있는 조성물을 조제 가능해지는 것도 판명되었다. 본 발명은, 몇 개의 측면에 있어서, 하기의 [1]~[6]을 제공한다.

[0008] [1] 하기 식 (1)로 나타나는 화합물과,

[0009] [화학식 1]

[0010] 

(1)

[0011] [식 (1) 중, R^{11} 및 R^{12}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{13}은 폴리옥시알킬렌쇄를 갖는 2가의 기를 나타낸다.]

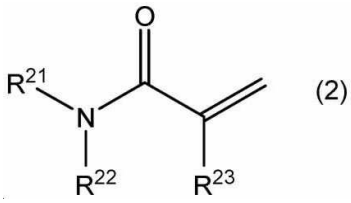
[0012] 메틸(메트)아크릴레이트, 및, 탄소수 2~12의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트를 모노머 단위로서 포함하는 공중합체를 함유하는 조성물로서,

[0013] 메틸(메트)아크릴레이트의 함유량이, 공중합체에 포함되는 모노머 단위 전량을 기준으로 하여 25질량% 이상인, 조성물.

[0014] [2] 열전도성 필러를 더 함유하는, [1]에 기재된 조성물.

[0015] [3] 하기 식 (2)로 나타나는 화합물을 더 함유하는, [1] 또는 [2]에 기재된 조성물.

[0016] [화학식 2]

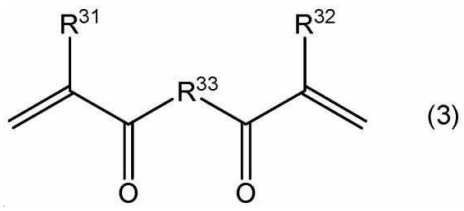
[0017] 

(2)

[0018] [식 (2) 중, R^{21} 및 R^{22}는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되며, R^{23}은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.]

[0019] [4] 하기 식 (3)으로 나타나는 화합물을 더 함유하는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0020] [화학식 3]

[0021] 

(3)

[0022] [식 (3) 중, R^{31} 및 R^{32}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{33}은 폴리(메트)아크릴레이트쇄

를 갖는 2가의 기를 나타낸다.]

[0023] [5] [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 조성물의 경화물.

[0024] [6] 열원과, 열원에 열적으로 접촉하고 있는 [5]에 기재된 경화물을 구비하는 물품.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 일 측면에 의하면, 폴리옥시알킬렌쇄를 갖고, 또한 (메트)아크릴로일기를 2개 갖는 특정 화합물을 함유하는 조성물로서, 파단 강도가 우수한 경화물을 형성하는 것이 가능한 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 물품의 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다.

도 2는 물품의 다른 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되지 않는다.

[0028] 본 명세서에 있어서의, "(메트)아크릴로일"이란, "아크릴로일" 및 그에 대응하는 "메타크릴로일"을 의미하고, "(메트)아크릴레이트", "(메트)아크릴" 등의 유사 표현에 있어서도 동일하다.

[0029] 본 명세서에 있어서의 중량 평균 분자량(Mw) 및 중량 평균 분자량과 수평균 분자량의 비(Mw/Mn)는, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 이하의 조건으로 측정되고, 폴리스타이렌을 표준 물질로 하여 결정되는 값을 의미한다.

[0030] · 측정 기기: HLC-8320GPC(제품명, 도소(주)제)

[0031] · 분석 칼럼: TSKgel SuperMultipore HZ-H(3개 연결)(제품명, 도소(주)제)

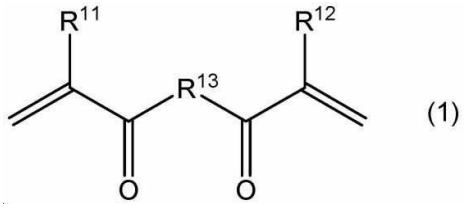
[0032] · 가드 칼럼: TSKguardcolumn SuperMP(HZ)-H(제품명, 도소(주)제)

[0033] · 용리액: THF

[0034] · 측정 온도: 25℃

[0035] 본 발명의 일 실시형태에 관한 조성물은, 하기 식 (1)로 나타나는 화합물을 함유한다.

[0036] [화학식 4]

[0037] 

(1)

[0038] [식 (1) 중, R^{11} 및 R^{12}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{13}은 폴리옥시알킬렌쇄를 갖는 2가의 기를 나타낸다.]

[0039] 일 실시형태에 있어서, R^{11} 및 R^{12}의 일방이 수소 원자이고, 또한 타방이 메틸기여도 된다. 다른 일 실시형태에 있어서, R^{11} 및 R^{12}의 양방이 수소 원자여도 된다. 다른 일 실시형태에 있어서, R^{11} 및 R^{12}의 양방이 메틸기여도 된다.

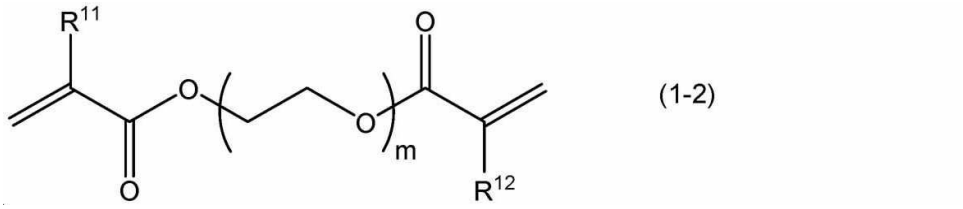
[0040] 일 실시형태에 있어서, 폴리옥시알킬렌쇄는, 하기 식 (1a)로 나타나는 구조 단위를 포함한다. 이로써, 조성물의 점도의 과도한 상승을 억제하면서, 경화물의 강도를 높일 수 있다.

[0041] [화학식 5]

[0042] 
(1a)

[0043] 이 경우, R^{13}은 폴리옥시에틸렌쇄를 갖는 2가의 기여도 되고, 식 (1)로 나타나는 화합물은, 바람직하게는 하기 식 (1-2)로 나타나는 화합물(폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트)이다.

[0044] [화학식 6]

[0045] 
(1-2)

[0046] 식 (1-2) 중, R^{11} 및 R^{12}는 식 (1)에 있어서의 R^{11} 및 R^{12}와 각각 동일한 의미이며, m은 2 이상의 정수이다.

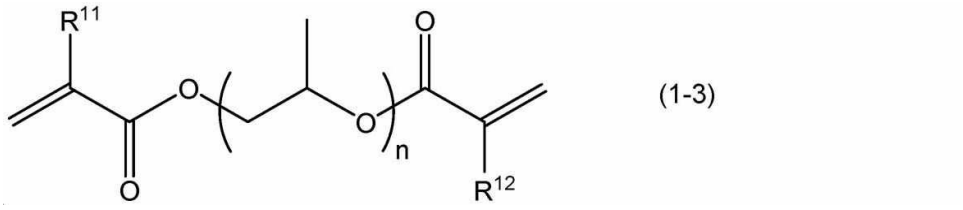
[0047] 다른 일 실시형태에 있어서, 폴리옥시알킬렌쇄는, 하기 식 (1b)로 나타나는 구조 단위를 포함한다. 이로써, 조성물의 취급을 용이하게 할 수 있다.

[0048] [화학식 7]

[0049] 
(1b)

[0050] 이 경우, R^{13}은 폴리옥시프로필렌쇄를 갖는 2가의 기여도 되고, 식 (1)로 나타나는 화합물은, 바람직하게는 하기 식 (1-3)으로 나타나는 화합물(폴리프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트)이다.

[0051] [화학식 8]

[0052] 
(1-3)

[0053] 식 (1-3) 중, R^{11} 및 R^{12}는 식 (1)에 있어서의 R^{11} 및 R^{12}와 각각 동일한 의미이며, n은 2 이상의 정수이다.

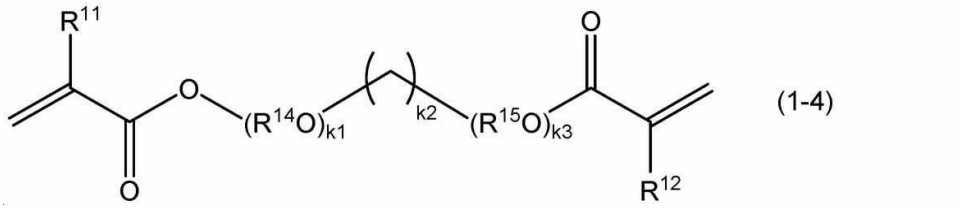
[0054] 다른 일 실시형태에 있어서, 폴리옥시알킬렌쇄는, 식 (1)로 나타나는 화합물의 경화물의 강도와, 조성물의 취급 용이성을 양립시키기 쉽게 하는 관점에서, 바람직하게는, 상술한, 식 (1a)로 나타나는 구조 단위, 및 식 (1b)로 나타나는 구조 단위를 포함하는 공중합쇄이다. 공중합쇄는, 교호(交互) 공중합쇄, 블록 공중합쇄, 또는 랜덤 공중합쇄 중 어느 것이어도 된다. 공중합쇄는, 식 (1)로 나타나는 화합물의 결정성을 더 낮게 하고, 조성물의 취급을 더 용이하게 할 수 있는 관점에서, 바람직하게는 랜덤 공중합쇄이다.

[0055] 상술한 각 실시형태에 있어서, 폴리옥시알킬렌쇄는, 식 (1a)로 나타나는 구조 단위 및 식 (1b)로 나타나는 구조 단위 이외에, 옥시테트라메틸렌기, 옥시뷰틸렌기, 옥시펜틸렌기 등의, 탄소수 4~5의 옥시알킬렌기를 구조 단위로서 갖고 있어도 된다.

[0056] R^{13}은, 상술한 폴리옥시알킬렌쇄에 더하여, 그 외의 유기기를 더 갖는 2가의 기여도 된다. 그 외의 유기기는, 폴리옥시알킬렌쇄 이외의 쇄상의 기여도 되고, 예를 들면, 메틸렌쇄($-CH_2-$를 구조 단위로 하는 쇄), 폴리에스터쇄(-COO-를 구조 단위 중에 포함하는 쇄), 폴리유레테인쇄(-OCON-을 구조 단위 중에 포함하는 쇄) 등이어도 된다.

[0057] 예를 들면, 식 (1)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (1-4)로 나타나는 화합물이어도 된다.

[0058] [화학식 9]

[0059] 

[0060] 식 (1-4) 중, R^{11} 및 R^{12}는 식 (1)에 있어서의 R^{11} 및 R^{12}와 각각 동일한 의미이며, R^{14} 및 R^{15}는, 각각 독립적으로 탄소수 2~5의 알킬렌기이고, k1, k2 및 k3은 각각 독립적으로 2 이상의 정수이다. k2는, 예를 들면 16 이하의 정수여도 된다.

[0061] 복수 존재하는 R^{14} 및 R^{15}는, 각각, 서로 동일해도 되고, 서로 상이해도 된다. 복수 존재하는 R^{14} 및 R^{15}는, 각각, 바람직하게는, 에틸렌기 및 프로필렌기를 포함한다. 즉, $(R^{14}O)_{k1}$로 나타나는 폴리옥시알킬렌쇄, 및 $(R^{15}O)_{k3}$으로 나타나는 폴리옥시알킬렌쇄는, 각각, 바람직하게는, 옥시에틸렌기(상기 식 (1a)로 나타나는 구조 단위), 및 옥시프로필렌기(상기 식 (1b)로 나타나는 구조 단위)를 포함하는 공중합쇄이다.

[0062] 상술한 각 실시형태에 있어서, 폴리옥시알킬렌쇄에 있어서의 옥시알킬렌기의 수는, 바람직하게는 100 이상이다. 폴리옥시알킬렌쇄에 있어서의 옥시알킬렌기의 수가 100 이상이면, 식 (1)로 나타나는 화합물의 주쇄가 길어짐으로써, 경화물의 신도가 더 우수하고, 경화물의 강도를 더 높일 수 있다. 옥시알킬렌기의 수는, 식 (1-2)에 있어서의 m, 식 (1-3)에 있어서의 n, 및 식 (1-4)에 있어서의 k1 및 k3의 각각에 상당한다.

[0063] 폴리옥시알킬렌쇄에 있어서의 옥시알킬렌기의 수는, 보다 바람직하게는, 130 이상, 180 이상, 200 이상, 220 이상, 250 이상, 270 이상, 300 이상, 또는 320 이상이다. 폴리옥시알킬렌쇄에 있어서의 옥시알킬렌기의 수는, 600 이하, 570 이하, 또는 530 이하여도 된다.

[0064] 식 (1)로 나타나는 화합물의 중량 평균 분자량은, 경화물이 보다 저탄성이며 신도가 우수한 관점에서, 바람직하게는, 5000 이상, 6000 이상, 7000 이상, 8000 이상, 9000 이상, 10000 이상, 11000 이상, 12000 이상, 13000 이상, 14000 이상, 또는 15000 이상이다. 식 (1)로 나타나는 화합물의 중량 평균 분자량은, 조성물의 점도를 조정하기 쉽게 하는 관점에서, 바람직하게는, 100000 이하, 80000 이하, 60000 이하, 34000 이하, 31000 이하, 또는 28000 이하이다.

[0065] 식 (1)로 나타나는 화합물은, 25℃에서 액상이어도 된다. 이 경우, 식 (1)로 나타나는 화합물의 25℃에 있어서의 점도는, 도포면에 대하여 조성물을 도포하기 쉽게 하는 관점, 및, 경화물의 도포면에 대한 밀착성을 높이는 관점에서, 바람직하게는, 1000Pa·s 이하, 800Pa·s 이하, 600Pa·s 이하, 500Pa·s 이하, 350Pa·s 이하, 300Pa·s 이하, 또는 200Pa·s 이하이다. 식 (1)로 나타나는 화합물의 25℃에 있어서의 점도는, 0.1Pa·s 이상, 0.2Pa·s 이상, 0.3Pa·s 이상, 1Pa·s 이상, 2Pa·s 이상, 또는 3Pa·s 이상이어도 된다.

[0066] 식 (1)로 나타나는 화합물은, 25℃에서 고체상이어도 된다. 이 경우, 조성물의 취급성을 향상시키는 관점에서, 식 (1)로 나타나는 화합물은, 바람직하게는, 50℃에서 액상이다. 또, 이 경우, 식 (1)로 나타나는 화합물의 50℃에 있어서의 점도는, 조성물의 취급성을 더 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 100Pa·s 이하, 보다 바람직하게는 50Pa·s 이하, 더 바람직하게는 30Pa·s 이하, 특히 바람직하게는 20Pa·s 이하이다. 식 (1)로 나타나는 화합물의 50℃에 있어서의 점도는, 0.1Pa·s 이상, 0.2Pa·s 이상, 또는 0.3Pa·s 이상이어도 된다.

[0067] 본 명세서에 있어서, 점도는, JIS Z8803에 근거하여 측정된 값을 의미하고, 구체적으로는, E형 점도계(예를 들면, 도키 산교(주)제, PE-80L)에 의하여 측정된 값을 의미한다. 또한, 점도계의 교정은, JIS Z8809-JS14000에 근거하여 행할 수 있다. 식 (1)로 나타나는 화합물의 점도는, 당해 화합물의 중량 평균 분자량을 조정함으로써 조정할 수 있다.

[0068] 식 (1)로 나타나는 화합물의 함유량은, 경화물이 보다 신도가 우수한 관점에서, 조성물 전량을 기준으로 하여, 바람직하게는, 1질량% 이상, 1.2질량% 이상, 또는 1.3질량% 이상이며, 예를 들면, 5질량% 이하, 4질량% 이하, 3질량% 이하, 또는 2질량% 이하여도 된다.

[0069] 조성물은, 중합성 화합물로서, 식 (1)로 나타나는 화합물을 함유하고, 일 실시형태에 있어서, 식 (2)로 나타나는 화합물을 더 함유해도 되며, 식 (3)으로 나타나는 화합물을 더 함유해도 되고, 식 (1)로 나타나는 화합물, 식 (2)로 나타나는 화합물 및 식 (3)으로 나타나는 화합물 이외의 다른 중합성 화합물을 더 함유해도 된다(상세는 후술한다). 식 (1)로 나타나는 화합물의 함유량은, 경화물이 보다 신도가 우수한 관점에서, 식 (1)로 나타나는 화합물, 및, 필요에 따라 함유되는 식 (2)로 나타나는 화합물, 식 (3)으로 나타나는 화합물 및 다른 중합성 화합물의 합계(이하, "중합성 성분의 함유량의 합계"라고 한다) 100질량부에 대하여, 바람직하게는, 5질량부 이상, 7질량부 이상, 10질량부 이상, 15질량부 이상, 또는 20질량부 이상이며, 예를 들면, 60질량부 이하, 55질량부 이하, 50질량부 이하, 45질량부 이하, 또는 40질량부 이하여도 된다.

[0070] 본 발명의 일 실시형태에 관한 조성물은, 식 (1)로 나타나는 화합물에 더하여, 메틸(메트)아크릴레이트, 및, 탄소수 2~12의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트(이하, "C2-C12알킬(메트)아크릴레이트"라고도 한다)를 모노머 단위로서 포함하는 공중합체(이하, "아크릴계 공중합체"라고도 한다)를 함유한다.

[0071] 아크릴계 공중합체에 포함되는 메틸(메트)아크릴레이트의 함유량은, 아크릴계 공중합체에 포함되는 모노머 단위 전량(이하, 간단히 "모노머 단위 전량"이라고도 한다)을 기준으로 하여 25질량% 이상이다. 메틸(메트)아크릴레이트의 함유량은, 모노머 단위 전량을 기준으로 하여, 27질량% 이상, 30질량% 이상, 또는 35질량% 이상이어도 되고, 70질량% 이하, 60질량% 이하, 50질량% 이하, 또는 45질량% 이하여도 된다.

[0072] C2-C12 알킬(메트)아크릴레이트에 있어서의 알킬기의 탄소수는, 3 이상이어도 되고, 8 이하, 7 이하, 또는 6 이하여도 된다. 당해 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분기상이어도 되며, 환상이어도 된다.

[0073] C2-C12 알킬(메트)아크릴레이트에 있어서의 알킬기가 직쇄상인 경우의 구체예로서는, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, n-뷰틸(메트)아크릴레이트, n-펜틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, n-헵틸(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트옥틸(메트)아크릴레이트, n-노닐(메트)아크릴레이트, n-데실(메트)아크릴레이트, 및 라우릴(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. C2-C12 알킬(메트)아크릴레이트에 있어서의 알킬기가 분기상인 경우의 구체예로서는, 아이소프로필(메트)아크릴레이트, s-뷰틸(메트)아크릴레이트, t-뷰틸(메트)아크릴레이트, 아이소뷰틸(메트)아크릴레이트, 아이소펜틸(메트)아크릴레이트, 아이소헥실(메트)아크릴레이트, 아이소헵틸(메트)아크릴레이트, 아이소옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 아이소노닐(메트)아크릴레이트, 및 아이소데실(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. C2-C12 알킬(메트)아크릴레이트에 있어서의 알킬기가 환상(사이클로알킬기)인 경우의 구체예로서는, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0074] 상술한 C2-C12 알킬(메트)아크릴레이트는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용되어도 된다.

[0075] 아크릴계 공중합체에 포함되는 C2-C12알킬(메트)아크릴레이트의 함유량은, 모노머 단위 전량을 기준으로 하여, 40질량% 이상, 50질량% 이상, 55질량% 이상, 또는 60질량% 이상이어도 되고, 75질량% 이하, 70질량% 이하, 또는 65질량% 이하여도 된다.

[0076] 아크릴계 공중합체는, 모노머 단위로서, 메틸(메트)아크릴레이트 및 C2-C12 알킬(메트)아크릴레이트만을 포함하고 있어도 되고, 메틸(메트)아크릴레이트 및 C2-C12 알킬(메트)아크릴레이트와 공중합 가능한 그 외의 모노머 단위를 더 포함하고 있어도 된다. 그 외의 모노머 단위로서는, 예를 들면, 카복실기 함유 모노머, 하이드록실기 함유 모노머, 아이소사이아네이트기 함유 모노머, 아미노기 함유 모노머, 및 에폭시기 함유 모노머를 들 수 있다.

[0077] 카복실기 함유 모노머로서는, (메트)아크릴산, 카복시에틸(메트)아크릴레이트, 카복시펜틸(메트)아크릴레이트, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 아이소크로톤산 등을 들 수 있다. 하이드록실기 함유 모노머로서는, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸(메트)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실(메트)아크릴레이트, 8-하이드록시옥틸(메트)아크릴레이트, 10-하이드록시데실(메트)아크릴레이트, 12-하이드록시라우릴(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0078] 아이소사이아네이트기 함유 모노머로서는, 2-메타크릴로일옥시에틸아이소사이아네이트, 2-아크릴로일옥시에틸아이소사이아네이트 등을 들 수 있다. 아미노기 함유 모노머로서는, N,N-다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-다이에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트, N,N-다이에틸아미노프로필(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0079] 에폭시기 함유 모노머로서는, (메트)아크릴산 글리시딜, α-에틸(메트)아크릴산 글리시딜, α-n-프로필(메트)아

크릴산 글리시딜, α-n-뷰틸(메트)아크릴산 글리시딜, (메트)아크릴산-3,4-에폭시뷰틸, (메트)아크릴산-4,5-에폭시펜틸, (메트)아크릴산-6,7-에폭시헵틸, α-에틸(메트)아크릴산-6,7-에폭시헵틸, (메트)아크릴산-3-메틸-3,4-에폭시뷰틸, (메트)아크릴산-4-메틸-4,5-에폭시펜틸, (메트)아크릴산-5-메틸-5,6-에폭시헥실, (메트)아크릴산-β-메틸글리시딜, α-에틸(메트)아크릴산-β-메틸글리시딜 등을 들 수 있다.

[0080] 그 외의 모노머 단위의 함유량은, 모노머 단위 전량을 기준으로 하여, 10질량% 이하, 5질량% 이하, 3질량% 이하, 또는 1질량% 이하여도 된다.

[0081] 아크릴계 공중합체는, 메틸(메트)아크릴레이트 단위, C2-C12 알킬(메트)아크릴레이트 단위, 및 필요에 따라 그 외의 모노머 단위를 포함하는, 교호 공중합체, 블록 공중합체, 또는 랜덤 공중합체여도 되고, 바람직하게는 블록 공중합체이다.

[0082] 블록 공중합체는, 메틸(메트)아크릴레이트 단위를 포함하는 블록(이하, "제1 블록"이라고도 한다.)과, C2-C12 알킬(메트)아크릴레이트를 포함하는 블록(이하, "제2 블록"이라고도 한다.)을 갖고 있어도 된다.

[0083] 제1 블록에 포함되는 메틸(메트)아크릴레이트의 함유량은, 제1 블록에 포함되는 모노머 단위 전량을 기준으로 하여, 90질량% 이상, 95질량% 이상, 또는 99질량% 이상이어도 된다. 제1 블록은, 예를 들면, 모노머 단위로서 메틸(메트)아크릴레이트만을 포함하는 폴리메틸(메트)아크릴레이트 블록이어도 된다.

[0084] 제2 블록에 포함되는 C2-C12 알킬(메트)아크릴레이트의 함유량은, 제2 블록에 포함되는 모노머 단위 전량을 기준으로 하여, 90질량% 이상, 95질량% 이상, 또는 99질량% 이상이어도 된다. 제2 블록은, 모노머 단위로서, C2-C12 알킬(메트)아크릴레이트로부터 선택되는 1종을 포함하고 있어도 되고, 2종 이상을 포함하고 있어도 된다. 제2 블록은, 예를 들면, 모노머 단위로서 n-뷰틸(메트)아크릴레이트만을 포함하는 폴리 n-뷰틸(메트)아크릴레이트 블록이어도 된다.

[0085] 블록 공중합체는, 제1 블록과, 제2 블록이 이 순서로 결합한 다이 블록 공중합체여도 되고, 제1 블록, 제2 블록, 및 제1 블록이 이 순서로 결합한 트라이 블록 공중합체여도 된다.

[0086] 아크릴계 공중합체의 함유량은, 조성물 전량을 기준으로 하여, 0.05질량% 이상, 0.1질량% 이상, 또는 0.15질량% 이상이어도 되고, 1질량% 이하, 0.5질량% 이하, 또는 0.3질량% 이하여도 된다.

[0087] 아크릴계 공중합체의 함유량은, 중합성 성분의 함유량의 합계 100질량부에 대하여, 1질량부 이상, 2질량부 이상, 또는 3질량부 이상이어도 되고, 10질량부 이하, 7질량부 이하, 또는 5질량부 이하여도 된다.

[0088] 아크릴계 공중합체의 함유량은, 식 (1)로 나타나는 화합물의 함유량 100질량부에 대하여, 5질량부 이상, 7질량부 이상, 10질량부 이상, 또는 13질량부 이상이어도 되고, 40질량부 이하, 30질량부 이하, 또는 25질량부 이하여도 된다.

[0089] 조성물은, 틱소 부여제를 더 함유해도 된다. 틱소 부여제는, 바람직하게는, 에스터 화합물을 포함하는 에스터계 틱소 부여제이다. 틱소 부여제는, 25℃에서 액상이어도 된다.

[0090] 에스터계 틱소 부여제는, 인산 에스터, 지방산 에스터, 및 방향족 에스터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다.

[0091] 인산 에스터는, 폴리에터 인산 에스터여도 된다. 폴리에터 인산 에스터의 예로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌알킬에터 인산의 에스터, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에터 인산의 에스터, 및 고급 알코올 인산의 에스터를 들 수 있다.

[0092] 에스터계 틱소 부여제의 시판품으로서는, 디스파론 3500(구스모토 가세이(주)제), 플로논 RCM-100(교에이샤 가가쿠(주)제), BYK-R606(빅 케미·재팬(주)제) 등을 들 수 있다.

[0093] 상술한 틱소 부여제(바람직하게는 에스터계 틱소 부여제)는, 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용되어도 된다.

[0094] 틱소 부여제(바람직하게는 에스터계 틱소 부여제)의 함유량은, 조성물 전량을 기준으로 하여, 0.01질량% 이상, 0.02질량% 이상, 또는 0.03질량% 이상이어도 되고, 0.5질량% 이하, 0.3질량% 이하, 또는 0.1질량% 이하여도 된다.

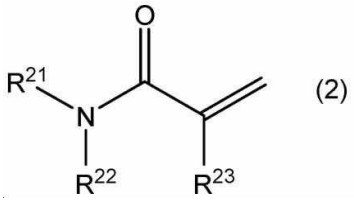
[0095] 틱소 부여제(바람직하게는 에스터계 틱소 부여제)의 함유량은, 중합성 성분의 함유량의 합계 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상, 0.3질량부 이상, 또는 0.5질량부 이상이어도 되고, 5질량부 이하, 4질량부 이하, 또는 3질

량부 이하여도 된다.

[0096] 틱소 부여제(바람직하게는 에스터계 틱소 부여제)의 함유량은, 식 (1)로 나타나는 화합물의 함유량 100질량부에 대하여, 1질량부 이상, 2질량부 이상, 또는 3질량부 이상이어도 되고, 10질량부 이하, 8질량부 이하, 또는 5질량부 이하여도 된다.

[0097] 조성물은, 하기 식 (2)로 나타나는 화합물을 더 함유해도 된다.

[0098] [화학식 10]

[0099] 

(2)

[0100] 식 (2) 중, R^{21} 및 R^{22}는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. R^{23}은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0101] 일 실시형태에 있어서, R^{21} 및 R^{22}의 일방이 수소 원자이고, 또한 타방이 1가의 유기기여도 된다. 다른 일 실시형태에 있어서, R^{21} 및 R^{22}의 양방이 수소 원자여도 된다. 다른 일 실시형태에 있어서, R^{21} 및 R^{22}의 양방이, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되는 1가의 유기기여도 된다.

[0102] R^{21} 및 R^{22}가 서로 결합하여 환을 형성하고 있지 않은 경우, 1가의 유기기는, 예를 들면, 1가의 탄화 수소기여도 되고, 알킬기여도 된다. 1가의 탄화 수소기(예를 들면 알킬기)의 탄소수는, 예를 들면, 1 이상이어도 되고, 6 이하여도 된다. 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기 등을 들 수 있다. R^{21} 및 R^{22}가 서로 결합하여 환을 형성하고 있지 않은 경우의 식 (2)로 나타나는 화합물의 예로서는, 다이메틸아크릴아마이드, 다이에틸아크릴아마이드, 및 다이아이소프로필아크릴아마이드를 들 수 있다.

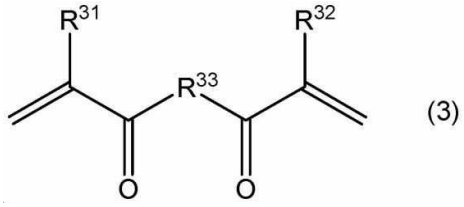
[0103] R^{21} 및 R^{22}는, 바람직하게는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있다. 이 경우, 당해 환은, 예를 들면, 5원환, 6원환, 또는 7원환이어도 되고, 바람직하게는 6원환이다. 당해 환은, 식 (2)에 있어서의 질소 원자와 R^{21} 및 R^{22}로 나타나는 기로 형성되어 있다. 당해 환은, 당해 질소 원자 이외에, 탄소 원자, 수소 원자, 산소 원자, 황 원자 등을 포함하고 있어도 되고, 바람직하게는, 당해 질소 원자 이외에, 탄소 원자, 수소 원자 및 산소 원자만을 포함하고 있다. 즉, R^{21} 및 R^{22}로 나타나는 기는, 탄소 원자, 수소 원자, 산소 원자, 황 원자 등을 포함하는 기여도 되고, 바람직하게는, 탄소 원자, 수소 원자 및 산소 원자만을 포함하는 기여도 된다. R^{21} 및 R^{22}가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우의 식 (2)로 나타나는 화합물의 예로서는, N-(메트)아크릴로일모폴린, N-아크릴로일싸이오모폴린, N-아크릴로일옥사졸린, N-아크릴로일싸이아졸리딘, N-아크릴로일이미다졸리딘, N-(메트)아크릴로일피페라진, N-바이닐피롤리돈, 및 N-바이닐카프로락탐을 들 수 있다.

[0104] 식 (2)로 나타나는 화합물의 함유량은, 경화물이 보다 내열성이 우수한 관점에서, 조성물 전량을 기준으로 하여, 바람직하게는, 0.1질량% 이상, 0.2질량% 이상, 0.3질량% 이상, 또는 0.5질량% 이상이며, 예를 들면, 2질량% 이하, 1.5질량% 이하, 1.3질량% 이하, 또는 1질량% 이하여도 된다.

[0105] 식 (2)로 나타나는 화합물의 함유량은, 경화물이 보다 내열성이 우수한 관점에서, 중합성 성분의 함유량의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는, 1질량부 이상, 2질량부 이상, 5질량부 이상, 8질량부 이상, 또는 9질량부 이상이며, 예를 들면, 30질량부 이하, 25질량부 이하, 20질량부 이하, 15질량부 이하, 또는 12질량부 이하여도 된다.

[0106] 조성물은, 하기 식 (3)으로 나타나는 화합물을 더 함유해도 된다.

[0107] [화학식 11]

[0108] 

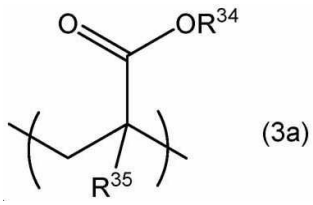
(3)

[0109] [식 (3) 중, R^{31} 및 R^{32}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{33}은 폴리(메트)아크릴레이트쇄를 갖는 2가의 기를 나타낸다.]

[0110] 일 실시형태에 있어서, R^{31} 및 R^{32} 중 일방이 수소 원자이고, 또한 타방이 메틸기여도 된다. 다른 일 실시형태에 있어서, R^{31} 및 R^{32}의 양방이 수소 원자여도 된다. 다른 일 실시형태에 있어서, R^{31} 및 R^{32}의 양방이 메틸기여도 된다.

[0111] 폴리(메트)아크릴레이트쇄는, 하기 식 (3a)로 나타나는 구조 단위를 포함한다.

[0112] [화학식 12]

[0113] 

(3a)

[0114] 식 (3a) 중, R^{34}는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^{35}는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0115] R^{34}로 나타나는 1가의 유기기는, 예를 들면, 탄화 수소기여도 되고, 산소 원자, 질소 원자 등을 갖는 유기기여도 된다. 탄화 수소기는, 쇄상이어도 되고, 환(예를 들면 방향족환)을 갖고 있어도 된다. 탄화 수소기의 탄소수는, 예를 들면, 1 이상이어도 되고, 18 이하여도 된다. 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, 2-프로필헵틸기, 노닐기, 데실기, 아이소데실기, 도데실기, 옥타데실기, 페닐기, 톨루일기, 및 벤질기를 들 수 있다.

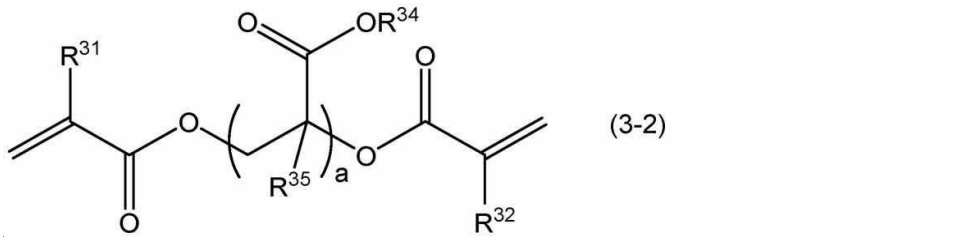
[0116] 산소 원자를 갖는 유기기로서는, 예를 들면, 알콕시기를 갖는 기, 하이드록실기를 갖는 기, 카복실기를 갖는 기, 및 글리시딜기를 갖는 기를 들 수 있다. 알콕시기를 갖는 기의 예로서, 2-메톡시에틸기, 및 3-메톡시뷰틸기를 들 수 있다. 하이드록실기를 갖는 기의 예로서, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시프로필기, 및 4-하이드록시뷰틸기를 들 수 있다. 카복실기를 갖는 기의 예로서, 카복실기를 들 수 있다. 글리시딜기를 갖는 기의 예로서, 글리시딜기를 들 수 있다. 즉, 산소 원자를 갖는 유기기로서는, 예를 들면, 2-메톡시에틸기, 3-메톡시뷰틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시프로필기, 4－하이드록시뷰틸기, 카복실기, 및 글리시딜기를 들 수 있다.

[0117] 질소 원자를 갖는 유기기로서는, 예를 들면, 아미노기 또는 나이트릴기를 갖는 기를 들 수 있다. 아미노기를 갖는 기의 예로서, 2-아미노에틸기를 들 수 있다. 나이트릴기를 갖는 기의 예로서, 나이트릴기를 들 수 있다. 즉, 질소 원자를 갖는 유기기로서는, 예를 들면 2-아미노에틸기, 및 나이트릴기를 들 수 있다.

[0118] R^{34}로 나타나는 1가의 유기기는, 일 실시형태에 있어서, 극성기를 갖는 기여도 되고, 하이드록실기 또는 카복실기를 갖는 기여도 된다.

[0119] 예를 들면, 식 (3)으로 나타나는 화합물은, 하기 식 (3-2)로 나타나는 화합물이어도 된다.

[0120] [화학식 13]

[0121] 

(3-2)

[0122] 식 (3-2) 중, R^{31} 및 R^{32}는 식 (3)에 있어서의 R^{31} 및 R^{32}와 각각 동일한 의미이고, R^{34} 및 R^{35}는 식 (3a)에 있어서의 R^{34} 및 R^{35}와 각각 동일한 의미이며, a는 2 이상의 정수이다.

[0123] 식 (3)으로 나타나는 화합물의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는, 3000 이상, 4000 이상, 5000 이상, 6000 이상, 7000 이상, 8000 이상, 9000 이상, 10000 이상, 11000 이상, 12000 이상, 또는 13000 이상이다. 식 (3)으로 나타나는 화합물의 중량 평균 분자량은, 조성물의 점도를 조정하기 쉽게 하는 관점에서, 바람직하게는, 100000 이하, 80000 이하, 60000 이하, 34000 이하, 31000 이하, 또는 28000 이하이다. 식 (3a) 중의 a는, 식 (3)으로 나타나는 화합물의 중량 평균 분자량이 상기와 같은 범위가 되는 것 같은 정수여도 된다.

[0124] 식 (3)으로 나타나는 화합물의 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)는, 바람직하게는, 1.4 이하 또는 1.2 이하이다.

[0125] 식 (3)으로 나타나는 화합물은, 23℃에서 액상이어도 된다. 이 경우, 식 (3)으로 나타나는 화합물의 23℃에 있어서의 점도는, 도포면에 대하여 조성물을 도포하기 쉽게 하는 관점, 및, 경화물의 도포면에 대한 밀착성을 높이는 관점에서, 1000Pa·s 이하, 800Pa·s 이하, 700Pa·s 이하, 600Pa·s 이하, 또는 550Pa·s 이하이다. 식 (3)으로 나타나는 화합물의 25℃에 있어서의 점도는, 5Pa·s 이상, 10Pa·s 이상, 15Pa·s 이상, 20Pa·s 이상, 25Pa·s 이상, 30Pa·s 이상, 또는 35Pa·s 이상이어도 된다.

[0126] 식 (3)으로 나타나는 화합물의 유리 전이 온도 (Tg)는, 0℃ 이하, -10℃ 이하, 또는 -30℃ 이하여도 되고, -60℃ 이상, -50℃ 이상, 또는 -40℃ 이상이어도 된다. 유리 전이 온도는, 시차 주사 열량 측정에 의하여 측정된 값을 의미한다.

[0127] 식 (3)으로 나타나는 화합물의 함유량은, 경화물이 보다 내열성이 우수한 관점에서, 조성물 전량을 기준으로 하여, 바람직하게는, 0.1질량% 이상, 0.3질량% 이상, 또는 0.4질량% 이상이며, 예를 들면, 3질량% 이하, 2질량% 이하, 또는 1질량% 이하여도 된다.

[0128] 식 (3)으로 나타나는 화합물의 함유량은, 경화물이 보다 내열성이 우수한 관점에서, 중합성 성분의 함유량의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는, 1질량부 이상, 3질량부 이상, 5질량부 이상, 또는 6질량부 이상이며, 예를 들면, 40질량부 이하, 20질량부 이하, 또는 10질량부 이하여도 된다.

[0129] 조성물은, 조성물의 물성을 조정하는 것 등을 목적으로 하여, 상술한 식 (1)로 나타나는 화합물, 식 (2)로 나타나는 화합물 및 식 (3)으로 나타나는 화합물과 공중합 가능한, 다른 중합성 화합물을 더 함유해도 된다.

[0130] 다른 중합성 화합물은, 예를 들면, 식 (2)로 나타나는 화합물 이외의 (메트)아크릴로일기를 하나 갖는 화합물이어도 된다. 당해 화합물은, 예를 들면, 알킬(메트)아크릴레이트여도 된다. 다른 중합성 화합물은, 하나의 (메트)아크릴로일기에 더하여, 방향족 탄화 수소기, 폴리옥시알킬렌쇄를 포함하는 기, 헤테로환을 포함하는 기, 알콕시기, 페녹시기, 실레인기를 포함하는 기, 실록세인 결합을 포함하는 기, 할로젠 원자, 하이드록실기, 카복실기, 아미노기, 또는 에폭시기를 갖는 화합물이어도 된다. 특히, 조성물이 알킬(메트)아크릴레이트를 함유함으로써, 조성물의 점도를 조정하기 쉽게 할 수 있다. 또, 조성물이, (메트)아크릴로일기에 더하여, 하이드록실기, 카복실기, 아미노기, 또는 에폭시기를 갖는 화합물을 함유함으로써, 조성물 및 그 경화물의 부재에 대한 밀착성을 더 향상시킬 수 있다.

[0131] 알킬(메트)아크릴레이트에 있어서의 알킬기((메트)아크릴로일기 이외의 알킬기 부분)는, 직쇄상이어도 되고, 분기상이어도 되며, 환상이어도 된다. 알킬기의 탄소수는, 예를 들면, 1~30이어도 된다. 알킬기의 탄소수는, 1~11, 1~8, 1~6, 또는 1~4여도 되고, 12~30, 12~28, 12~24, 12~22, 12~18, 또는 12~14여도 된다.

[0132] 직쇄상의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 탄소수 1~11의 직쇄상 알킬기를 갖는 알킬

(메트)아크릴레이트, 및, 탄소수 12~30의 직쇄상 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0133] 탄소수 1~11의 직쇄상 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트로서는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 뷰틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, n-헵틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 또는 운데실(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0134] 탄소수 12~30의 직쇄상 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트로서는, 도데실(메트)아크릴레이트(라우릴(메트)아크릴레이트), 테트라데실(메트)아크릴레이트, 헥사데실(메트)아크릴레이트(세틸(메트)아크릴레이트), 옥타데실(메트)아크릴레이트(스테아릴(메트)아크릴레이트), 도코실(메트)아크릴레이트(베헤닐(메트)아크릴레이트), 테트라코실(메트)아크릴레이트, 헥사코실(메트)아크릴레이트, 옥타코실(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0135] 분기상의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 탄소수 1~11의 분기상 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트, 및, 탄소수 12~30의 분기상 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0136] 탄소수 1~11의 분기상 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트로서는, s-뷰틸(메트)아크릴레이트, t-뷰틸(메트)아크릴레이트, 아이소뷰틸(메트)아크릴레이트, 아이소펜틸(메트)아크릴레이트, 아이소아밀(메트)아크릴레이트, 아이소옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 아이소노닐(메트)아크릴레이트, 아이소데실(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0137] 탄소수 12~30의 분기상 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트로서는, 아이소미리스틸(메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸(메트)아크릴레이트, 아이소운데실(메트)아크릴레이트, 아이소도데실(메트)아크릴레이트, 아이소트라이데실(메트)아크릴레이트, 아이소펜타데실(메트)아크릴레이트, 아이소헥사데실(메트)아크릴레이트, 아이소헵타데실(메트)아크릴레이트, 아이소스테아릴(메트)아크릴레이트, 데실테트라데칸일(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0138] 환상의 알킬기(사이클로알킬기)를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트로서는, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 아이소보닐(메트)아크릴레이트, 터펜(메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜탄일(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0139] (메트)아크릴로일기 및 방향족 탄화 수소기를 갖는 화합물로서는, 벤질(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0140] (메트)아크릴로일기, 및 폴리옥시알킬렌쇄를 포함하는 기를 갖는 화합물로서는, 폴리에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 폴리뷰틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리뷰틸렌글라이콜(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0141] (메트)아크릴로일기, 및 헤테로환을 포함하는 기를 갖는 화합물로서는, 테트라하이드로퍼퓨릴(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0142] (메트)아크릴로일기 및 알콕시기를 갖는 화합물로서는, 2-메톡시에틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0143] (메트)아크릴로일기 및 페녹시기를 갖는 화합물로서는, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0144] (메트)아크릴로일기, 및 실레인기를 포함하는 기를 갖는 화합물로서는, 3-아크릴옥시프로필트라이에톡시실레인, 10-메타크릴로일옥시데실트라이메톡시실레인, 10-아크릴로일옥시데실트라이메톡시실레인, 10-메타크릴로일옥시데실트라이에톡시실레인, 10-아크릴로일옥시데실트라이에톡시실레인 등을 들 수 있다.

[0145] (메트)아크릴로일기, 및 실록세인 결합을 포함하는 기를 갖는 화합물로서는, 실리콘(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0146] (메트)아크릴로일기 및 할로젠 원자를 갖는 화합물로서는, 불소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 불소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트로서는, 트라이플루오로메틸(메트)아크릴레이트, 2,2,2-트라이플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로에틸메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로프로필메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로뷰틸메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로펜틸메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로헵틸메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로노닐메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로데실메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로운데실메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로도데실메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로트라이데실메틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로테트라데실메틸(메트)아크릴레이트, 2-(트라이플루오로메틸)에틸(메

트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로에틸)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로프로필)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로뷰틸)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로펜틸)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로헵틸)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로노닐)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로트라이데실)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로테트라데실)에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0147] (메트)아크릴로일기 및 하이드록실기를 갖는 화합물로서는, 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트, 하이드록시알킬사이클로알케인(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트로서는, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸(메트)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실(메트)아크릴레이트, 8-하이드록시옥틸(메트)아크릴레이트, 10-하이드록시데실(메트)아크릴레이트, 12-하이드록시라우릴(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 하이드록시알킬사이클로알케인(메트)아크릴레이트로서는, (4-하이드록시메틸사이클로헥실)메틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0148] (메트)아크릴로일기 및 카복실기를 갖는 화합물로서는, (메트)아크릴산, 카복시에틸(메트)아크릴레이트, 카복시펜틸(메트)아크릴레이트, 프탈산 모노하이드록시에틸아크릴레이트(예를 들면, 도아 고세이(주)제 "아로닉스 M5400"), 및 2-아크릴로일옥시에틸석시네이트(예를 들면, 신나카무라 가가쿠 주식회사제 "NK 에스터 A-SA") 등을 들 수 있다.

[0149] (메트)아크릴로일기 및 아미노기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, N,N-다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-다이에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트, N,N-다이에틸아미노프로필(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0150] (메트)아크릴로일기 및 에폭시기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산 글리시딜, α-에틸(메트)아크릴산 글리시딜, α-n-프로필(메트)아크릴산 글리시딜, α-n-뷰틸(메트)아크릴산 글리시딜, (메트)아크릴산-3,4-에폭시뷰틸, (메트)아크릴산-4,5-에폭시펜틸, (메트)아크릴산-6,7-에폭시헵틸, α-에틸(메트)아크릴산-6,7-에폭시헵틸, (메트)아크릴산-3-메틸-3,4-에폭시뷰틸, (메트)아크릴산-4-메틸-4,5-에폭시펜틸, (메트)아크릴산-5-메틸-5,6-에폭시헥실, (메트)아크릴산-β-메틸글리시딜, α-에틸(메트)아크릴산-β-메틸글리시딜 등을 들 수 있다.

[0151] 다른 중합성 화합물의 함유량은, 조성물의 점도를 조정하기 쉽게 하는 관점, 또는 조성물의 밀착성을 보다 높이는 관점에서, 조성물 전량을 기준으로 하여, 바람직하게는, 1질량% 이상, 2질량% 이상, 3질량% 이상, 또는 3.5질량% 이상이며, 예를 들면, 10질량% 이하, 8질량% 이하, 6질량% 이하, 또는 5질량% 이하여도 된다.

[0152] 다른 중합성 화합물의 함유량은, 조성물의 점도를 조정하기 쉽게 하는 관점, 또는 조성물의 밀착성을 보다 높이는 관점에서, 중합성 성분의 함유량의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는, 30질량부 이상, 40질량부 이상, 50질량부 이상, 55질량부 이상, 또는 60질량부 이상이며, 예를 들면, 90질량부 이하, 80질량부 이하, 70질량부 이하, 또는 65질량부 이하여도 된다.

[0153] 조성물은, 중합 개시제를 더 함유해도 된다. 중합 개시제는, 예를 들면, 열에 의하여 라디칼을 발생시키는 열중합 개시제, 광에 의하여 라디칼을 발생시키는 광중합 개시제 등이어도 된다. 중합 개시제는, 바람직하게는 열중합 개시제이다.

[0154] 조성물이 열중합 개시제를 함유하는 경우, 조성물에 열을 가함으로써, 조성물의 경화물을 얻을 수 있다. 이 경우, 조성물은, 바람직하게는 105℃ 이상, 보다 바람직하게는 110℃ 이상, 더 바람직하게는 115℃ 이상에서의 가열에 의하여 경화시키는 조성물이어도 되고, 예를 들면, 200℃ 이하, 190℃ 이하, 또는 180℃ 이하에서의 가열에 의하여 경화시키는 조성물이어도 된다. 조성물을 가열할 때의 가열 시간은, 조성물이 적합하게 경화되도록, 조성물의 조성에 따라 적절히 선택되어도 된다.

[0155] 열중합 개시제로서는, 아조 화합물, 유기 과산화물 등을 들 수 있다. 아조 화합물로서는, 아조비스아이소뷰티로나이트릴, 아조비스-4-메톡시-2,4-다이메틸발레로나이트릴, 아조비스사이클로헥산온-1-카보나이트릴, 아조다이벤조일 등을 들 수 있다. 유기 과산화물로서는, 과산화 벤조일, 과산화 라우로일, 다이-t-뷰틸퍼옥사이드, 다이-t-헥실퍼옥사이드, 다이-t-뷰틸퍼옥시헥사하이드로테레프탈레이트, t-뷰틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-t-뷰틸퍼옥시-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, t-뷰틸퍼옥시아이소프로필카보네이트 등을 들 수 있다. 열중합 개시제는, 이들을 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용되어도 된다.

[0156] 조성물이 광중합 개시제를 함유하는 경우, 예를 들면, 광(예를 들면 200~400㎚ 중 적어도 일부의 파장을 포함하

는 광(자외광))을 조성물에 조사함으로써, 조성물의 경화물을 얻을 수 있다. 광조사의 조건은, 광중합 개시제의 종류에 따라 적절히 설정되어도 된다.

[0157] 광중합 개시제는, 예를 들면, 벤조인에터계 광중합 개시제, 아세토페논계 광중합 개시제, α-케톨계 광중합 개시제, 방향족 설폰일 클로라이드계 광중합 개시제, 광활성 옥심계 광중합 개시제, 벤조인계 광중합 개시제, 벤질계 광중합 개시제, 벤조페논계 광중합 개시제, 케탈계 광중합 개시제, 싸이오잔톤계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제 등이어도 된다.

[0158] 벤조인에터계 광중합 개시제로서는, 벤조인메틸에터, 벤조인에틸에터, 벤조인프로필에터, 벤조인아이소프로필에터, 벤조인아이소뷰틸에터, 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온(예를 들면, BASF사제 "이르가큐어 651"), 아니솔메틸에터 등을 들 수 있다. 아세토페논계 광중합 개시제로서는, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤(예를 들면, BASF사제 "이르가큐어 184"), 4-페녹시다이클로로아세토페논, 4-t-뷰틸-다이클로로아세토페논, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(예를 들면, BASF사제 "이르가큐어 2959"), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(예를 들면, BASF사제 "이르가큐어 1173"), 메톡시아세토페논 등을 들 수 있다.

[0159] α-케톨계 광중합 개시제로서는, 2-메틸-2-하이드록시프로피오페논, 1-[4-(2-하이드록시에틸)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온 등을 들 수 있다. 방향족 설폰일 클로라이드계 광중합 개시제로서는, 2-나프탈렌설폰일 클로라이드 등을 들 수 있다. 광활성 옥심계 광중합 개시제로서는, 1-페닐-1,1-프로페인다이온-2-(o-에톡시카보닐)-옥심 등을 들 수 있다.

[0160] 벤조인계 광중합 개시제로서는, 벤조인 등을 들 수 있다. 벤질계 광중합 개시제로서는, 벤질 등을 들 수 있다. 벤조페논계 광중합 개시제로서는, 벤조페논, 벤조일벤조산, 3,3'-다이메틸-4-메톡시벤조페논, 폴리바이닐벤조페논, α-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 등을 들 수 있다. 케탈계 광중합 개시제로서는, 벤질다이메틸케탈 등을 들 수 있다. 싸이오잔톤계 광중합 개시제로서는, 싸이오잔톤, 2-클로로싸이오잔톤, 2-메틸싸이오잔톤, 2,4-다이메틸싸이오잔톤, 아이소프로필싸이오잔톤, 2,4-다이클로로싸이오잔톤, 2,4-다이에틸싸이오잔톤, 아이소프로필싸이오잔톤, 2,4-다이아이소프로필싸이오잔톤, 도데실싸이오잔톤 등을 들 수 있다.

[0161] 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제로서는, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)(2,4,4-트라이메틸펜틸)포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-n-뷰틸포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-(2-메틸프로판-1-일)포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-(1-메틸프로판-1-일)포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-t-뷰틸포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)사이클로헥실포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)옥틸포스핀옥사이드, 비스(2-메톡시벤조일)(2-메틸프로판-1-일)포스핀옥사이드, 비스(2-메톡시벤조일)(1-메틸프로판-1-일)포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이에톡시벤조일)(2-메틸프로판-1-일)포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이에톡시벤조일)(1-메틸프로판-1-일)포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이뷰톡시벤조일)(2-메틸프로판-1-일)포스핀옥사이드, 비스(2,4-다이메톡시벤조일)(2-메틸프로판-1-일)포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)(2,4-다이펜톡시페닐)포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)벤질포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2-페닐프로필포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2-페닐에틸포스핀옥사이드, 2,6-다이메톡시벤조일벤질뷰틸포스핀옥사이드, 2,6-다이메톡시벤조일벤질옥틸포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-2,5-다이아이소프로필페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-2-메틸페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-4-메틸페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-2,5-다이에틸페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-2,3,5,6-테트라메틸페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-2,4-다이-n-뷰톡시페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸펜틸포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)아이소뷰틸포스핀옥사이드, 2,6-다이메톡시벤조일-2,4,6-트라이메틸벤조일-n-뷰틸포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-2,4-다이뷰톡시페닐포스핀옥사이드, 1,10-비스[비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀옥사이드]데케인, 트라이(2-메틸벤조일)포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.

[0162] 상술한 광중합 개시제는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용되어도 된다.

[0163] 중합 개시제의 함유량은, 중합을 적합하게 진행시키는 관점에서, 중합성 성분의 함유량의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.05질량부 이상, 더 바람직하게는 0.1질량부 이상, 특히 바람직하게는 0.5질량부 이상이다. 중합 개시제의 함유량은, 조성물의 경화물에 있어서의 중합체의 분자량이 적합한 범위가 됨과 함께, 분해 생성물을 억제하는 관점에서, 중합성 성분의 함유량의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는 10질량부 이하, 보다 바람직하게는 5질량부 이하, 더 바람직하게는 3질량부 이하이다.

[0164] 조성물은, 열전도성 필러를 더 함유해도 된다. 이 경우, 조성물 및 그 경화물의 열전도성이 향상되기 때문에, 조성물을 열전도성 재료, 방열재 등으로서 적합하게 이용할 수 있다. 열전도성 필러는, 열전도율이 10W/m·K 이상인 필러를 말한다.

[0165] 열전도성 필러는, 절연성이어도 되고, 도전성이어도 된다. 열전도성 필러는, 바람직하게는 절연성의 필러이다. 절연성의 열전도성 필러를 구성하는 재료로서는, 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 산화 베릴륨, 질화 붕소, 질화 알루미늄, 질화 규소, 탄화 규소, 이산화 규소, 불화 알루미늄, 불화 칼슘, 산화 아연 등을 들 수 있다. 도전성의 열전도성 필러를 구성하는 재료로서는, 알루미늄, 은, 구리 등을 들 수 있다. 열전도성 필러의 형상은, 구상이어도 되고, 다면체여도 된다.

[0166] 열전도성 필러의 평균 입경은, 조성물의 경화물을 얇게 배치할 수 있는 관점에서, 바람직하게는 50㎛ 이하, 보다 바람직하게는 40㎛ 이하, 더 바람직하게는 30㎛ 이하이며, 0.05㎛ 이상, 0.1㎛ 이상, 또는 0.3㎛ 이상이어도 된다. 열전도성 필러의 평균 입경은, 체적 누적 입도 분포가 50%가 되는 입자경(D50)을 의미하며, 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치(예를 들면 SALD-2300((주)시마즈 세이사쿠쇼제)를 이용하여 측정된다.

[0167] 열전도성 필러의 함유량은, 조성물의 열전도성을 높이는 관점에서, 조성물 전량을 기준으로 하여, 바람직하게는 60질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 70질량% 이상이며, 더 바람직하게는 80질량% 이상이고, 97질량% 이하, 95질량% 이하, 또는 93질량% 이하여도 된다.

[0168] 열전도성 필러의 함유량은, 조성물의 열전도성을 높이는 관점에서, 조성물의 전체 체적을 기준으로 하여, 바람직하게는 65체적% 이상이고, 보다 바람직하게는 70체적% 이상이며, 더 바람직하게는 75체적% 이상이고, 90체적% 이하, 88체적% 이하, 또는 85체적% 이하여도 된다.

[0169] 조성물은, 커플링제를 더 함유하고 있어도 된다. 커플링제는, 예를 들면, 실레인 커플링제, 타이타네이트 커플링제, 알루미네이트 커플링제 등이어도 된다. 커플링제는, 바람직하게는 실레인 커플링제이다.

[0170] 실레인 커플링제는, 다이알콕시실릴기, 트라이알콕시실릴기 등의 알콕시실릴기를 갖는 화합물이어도 된다. 실레인 커플링제는, 예를 들면, 유기 관능기, 탄소수 1~10의 알킬기 등을 갖고 있어도 된다. 유기 관능기로서는, 바이닐기, (메트)아크릴로일기, 에폭시기, 아미노기, 머캅토기, 이미다졸기 등을 들 수 있다. 실레인 커플링제는, 바람직하게는 (메트)아크릴로일기를 갖는다. 상술한 커플링제는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0171] 커플링제의 함유량은, 조성물의 점도를 저감하고, 경화물의 파단 강도를 높이는 관점에서, 열전도성 필러의 함유량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01질량부 이상, 0.02질량부 이상, 또는 0.025질량부 이상이다. 또, 커플링제의 함유량은, 열전도성 필러의 함유량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 2질량부 이하, 1.5질량부 이하, 또는 1질량부 이하이다. 커플링제의 함유량이 너무 많으면, 커플링제가 자기 축합하기 쉽고, 그 결과 경화물의 파단 강도의 과도한 상승, 인장 탄성률의 상승, 및 파단 신장률의 과도한 저하가 일어날 가능성이 있기 때문다.

[0172] 조성물이 커플링제를 함유하는 경우, 열전도성 필러의 표면에 커플링제가 화학 흡착되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 조성물의 점도가 저하하고, 또, 조성물의 경화물의 파단 강도가 보다 높아진다. 조성물에 포함되는 커플링제 중, 모두가 열전도성 필러의 표면에 화학 흡착되어 있어도 되고, 일부가 열전도성 필러의 표면에 화학 흡착되어 있어도 된다.

[0173] 열전도성 필러의 표면에 커플링제가 화학 흡착되어 있는 것은, 열전도성 필러의 IR 측정(확산 반사법)에 의하여 확인할 수 있다. 구체적으로는, 먼저, 조성물에 용제(예를 들면 메틸에틸케톤)를 더하여, 중합성 성분 등의 열전도성 필러 이외의 성분을 용해한 후, 여과에 의하여 열전도성 필러를 회수하고, 진공 건조시킨다. 이때, 열전도성 필러의 표면에 화학 흡착되어 있지 않은 미반응의 커플링제가 반응하는 것을 방지하기 위하여, 100℃ 미만으로 건조시킨다. 다음으로, 건조시킨 열전도성 필러를 과잉의 메틸에틸케톤(조성물에 포함되는 열전도성 필러의 40질량배 이상)에 첨가하여 교반하고, 12시간 이상 실온(20~30℃)으로 정치하며, 열전도성 필러를 침강시킨 후, 상등액(첨가한 메틸에틸케톤의 90질량% 이상)을 제거한다. 이로써, 열전도성 필러의 표면에 화학 흡착되어 있지 않은 커플링제는 제거된다고 생각된다. 그리고, 열전도성 필러를 100℃의 오븐에서 건조시킨 후, 열전도성 필러의 IR 측정(확산 반사법)을 행한다. 열전도성 필러의 표면에 커플링제가 화학 흡착되어 있는 경우는, 2800~3000cm^{-1}의 범위에 커플링제 유래의 메톡시기, 메틸기, 또는 메틸렌쇄의 피크가 관측된다.

[0174] 열전도성 필러의 표면에 커플링제를 화학 흡착시키는 방법으로서는, 예를 들면, 먼저, 커플링제를 가수분해시킨

액(가수분해 처리액)을 제작하고, 당해 가수분해 처리액을 열전도성 필러에 더하여, 교반한 후, 열전도성 필러를 건조시키며, 필요에 따라서 분쇄하고, 분급하는 방법을 들 수 있다.

[0175] 조성물은, 태키파이어를 더 함유해도 된다. 태키파이어의 예로서는, 로진계 수지, 및 터펜 수지를 들 수 있다. 태키파이어의 함유량은, 중합성 성분의 함유량의 합계 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상, 1질량부 이상, 또는 3질량부 이상이어도 되고, 20질량부 이하, 15질량부 이하, 12질량부 이하, 또는 10질량부 이하여도 된다.

[0176] 조성물은, 조성물의 경화물의 열적 신뢰성을 향상시키는 관점에서, 산화 방지제를 더 함유해도 된다. 산화 방지제는, 예를 들면, 페놀계 산화 방지제, 벤조페논계 산화 방지제, 벤조에이트계 산화 방지제, 힌더드 아민계 산화 방지제, 벤조트라이아졸계 산화 방지제 등이어도 되고, 바람직하게는 페놀계 산화 방지제이다.

[0177] 페놀계 산화 방지제는, 예를 들면 힌더드 페놀 구조(힌더드 페놀환)를 갖고 있다. 힌더드 페놀 구조(힌더드 페놀환)는, 예를 들면, 페놀환에 있어서의 수산기에 대하여 오쏘위의 위치의 일방 또는 양방에 t-뷰틸기가 결합된 구조여도 된다. 페놀계 산화 방지제는, 예를 들면, 이와 같은 힌더드 페놀환을 1개 이상 갖고 있으며, 바람직하게는 2개 이상, 보다 바람직하게는 3개 이상, 더 바람직하게는 4개 이상 갖고 있다.

[0178] 산화 방지제의 함유량은, 조성물 전량 기준으로, 0.1질량% 이상, 0.2질량% 이상, 또는 0.3질량% 이상이어도 되고, 10질량% 이하, 9질량% 이하, 8질량% 이하, 또는 7질량% 이하여도 된다.

[0179] 조성물은, 필요에 따라, 그 외의 첨가제를 더 함유할 수 있다. 그 외의 첨가제로서는, 예를 들면, 표면 처리제(커플링제를 제외한다), 분산제, 경화 촉진제, 착색제, 결정핵제, 열안정제, 발포제, 난연제, 제진(制振)제, 탈수제, 난연 조제(助劑)(예를 들면 금속 산화물) 등을 들 수 있다. 그 외의 첨가제의 함유량은, 조성물 전량 기준으로, 0.1질량% 이상이어도 되고, 30질량% 이하여도 된다.

[0180] 조성물은, 바람직하게는 25℃에서 액상이다. 이로써, 열원이 되는 부재, 냉각 부재 등의 대상물의 표면에 적합하게 도포할 수 있으며, 도포면에 대한 밀착성도 높일 수 있다. 조성물은 25℃에서 고체상이어도 된다. 그 경우, 가열에 의하여(예를 들면 50℃ 이상에서) 조성물이 액상이 되는 것이 바람직하다.

[0181] [조성물 세트]

[0182] 상술한 조성물은, 복수 액형의 조성물(조성물 세트)의 상태여도 된다. 일 실시형태에 관한 조성물 세트는, 산화제를 함유하는 제1 액과, 환원제를 함유하는 제2 액을 구비하는 조성물 세트이다. 제1 액 및 제2 액 중 적어도 일방은, 상술한 식 (1)로 나타나는 화합물을 함유한다. 또, 제1 액 및 제2 액 중 적어도 일방은, 상술한 아크릴계 공중합체를 함유한다. 제1 액과 제2 액을 혼합함으로써, 산화제 및 환원제가 반응하여 유리(遊離) 라디칼이 발생하고, 식 (1)로 나타나는 화합물 등의 중합성 성분의 중합이 진행된다. 본 실시형태에 관한 조성물 세트에 의하면, 제1 액과 제2 액을 혼합함으로써, 즉시 제1 액과 제2 액의 혼합물의 경화물이 얻어진다. 즉, 조성물 세트에 의하면, 빠른 속도로 조성물의 경화물이 얻어진다.

[0183] 조성물 세트에 있어서는, 바람직하게는, 제1 액이, 산화제, 식 (1)로 나타나는 화합물 및 아크릴계 공중합체를 함유하고, 제2 액이, 환원제, 식 (1)로 나타나는 화합물 및 아크릴계 공중합체를 함유한다.

[0184] 조성물 세트를 구성하는 액 전량(예를 들면, 2액형의 조성물 세트이면, 제1 액 및 제2 액의 합계량)을 기준으로 한, 식 (1)로 나타나는 화합물의 함유량은, 상술한 조성물의 전량을 기준으로 한 식 (1)로 나타나는 화합물의 함유량의 범위와 동일해도 된다. 조성물 세트에 포함되는 아크릴계 공중합체의 함유량에 있어서도 동일하다.

[0185] 제1 액에 포함되는 산화제는, 중합 개시제(라디칼 중합 개시제)로서의 역할을 갖는다. 산화제는, 예를 들면, 유기 과산화물 또는 아조 화합물이어도 된다. 유기 과산화물은, 예를 들면, 하이드로퍼옥사이드, 퍼옥시다이카보네이트, 퍼옥시에스터, 퍼옥시케탈, 다이알킬퍼옥사이드, 다이아실퍼옥사이드 등이어도 된다. 아조 화합물은, AIBN(2,2'-아조비스아이소뷰티로나이트릴), V-65(아조비스다이메틸발레로나이트릴) 등이어도 된다. 산화제는, 1종류를 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0186] 하이드로퍼옥사이드로서는, 다이아이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

[0187] 퍼옥시다이카보네이트로서는, 다이-n-프로필퍼옥시다이카보네이트, 다이아이소프로필퍼옥시다이카보네이트, 비스(4-t-뷰틸사이클로헥실)퍼옥시다이카보네이트, 다이-2-에톡시메톡시퍼옥시다이카보네이트, 다이(2-에틸헥실퍼옥시)다이카보네이트, 다이메톡시뷰틸퍼옥시다이카보네이트, 다이(3-메틸-3메톡시뷰틸퍼옥시)다이카보네이트 등을 들 수 있다.

[0188] 퍼옥시에스터로서는, 큐밀퍼옥시네오데카노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸뷰틸퍼옥시네오데카노에이트, 1-사이클로헥실-1-메틸에틸퍼옥시네오데카노에이트, t-헥실퍼옥시네오데카노에이트, t-뷰틸퍼옥시피발레이트, 1,1,3,3-테트라메틸뷰틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 2,5-다이메틸-2,5-다이(2-에틸헥산오일퍼옥시)헥세인, 1-사이클로헥실-1-메틸에틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-뷰틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-뷰틸퍼옥시아이소뷰틸레이트, 1,1-비스(t-뷰틸퍼옥시)사이클로헥세인, t-뷰틸퍼옥시-3,5,5-트라이메틸헥사노에이트, t-뷰틸퍼옥시라우레이트, 2,5-다이메틸-2,5-다이(m-톨루오일퍼옥시)헥세인, t-헥실퍼옥시벤조에이트, t-뷰틸퍼옥시아세테이트 등을 들 수 있다.

[0189] 퍼옥시케탈로서는, 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)사이클로헥세인, 1,1-비스(t-뷰틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(t-뷰틸퍼옥시)사이클로도데케인, 2,2-비스(t-뷰틸퍼옥시)데케인 등을 들 수 있다.

[0190] 다이알킬퍼옥사이드로서는, α,α'-비스(t-뷰틸퍼옥시)다이아이소프로필벤젠, 다이큐밀퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-뷰틸퍼옥시)헥세인, t-뷰틸큐밀퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

[0191] 다이아실퍼옥사이드로서는, 아이소뷰틸퍼옥사이드, 2,4-다이클로로벤조일퍼옥사이드, 3,5,5-트라이메틸헥산오일퍼옥사이드, 옥탄오일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 스테아로일퍼옥사이드, 석시닉퍼옥사이드, 벤조일퍼옥시톨루엔, 벤조일퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

[0192] 산화제는, 저장 안정성의 관점에서, 바람직하게는 과산화물이고, 보다 바람직하게는 하이드로퍼옥사이드이며, 더 바람직하게는 큐멘하이드로퍼옥사이드이다.

[0193] 산화제의 함유량은, 조성물 세트를 구성하는 액 전량을 기준으로 하여, 0.1질량% 이상, 0.5질량% 이상, 또는 1질량% 이상이어도 되고, 10질량% 이하, 5질량% 이하, 또는 3질량% 이하여도 된다.

[0194] 제2 액에 포함되는 환원제는, 예를 들면, 제3급 아민, 싸이오 요소 유도체, 천이 금속염 등이어도 된다. 제3급 아민으로서는, 트라이에틸아민, 트라이프로필아민, 트라이뷰틸아민, N,N-다이메틸파라톨루이딘 등을 들 수 있다. 싸이오 요소 유도체로서는, 2-머캅토벤즈이미다졸, 메틸싸이오 요소, 다이뷰틸싸이오 요소, 테트라메틸싸이오 요소, 에틸렌싸이오 요소 등을 들 수 있다. 천이 금속염으로서는, 나프텐산 코발트, 나프텐산 구리, 바나딜아세틸아세토네이트 등을 들 수 있다. 환원제는, 1종류를 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0195] 환원제는, 경화 속도가 우수한 관점에서, 바람직하게는, 싸이오 요소 유도체 또는 천이 금속염이다. 싸이오 요소 유도체는, 예를 들면, 에틸렌싸이오 요소여도 된다. 동일한 관점에서, 천이 금속염은, 바람직하게는 바나딜아세틸아세토네이트이다.

[0196] 환원제의 함유량은, 조성물 세트를 구성하는 액 전량을 기준으로 하여, 0.05질량% 이상, 0.1질량% 이상, 또는 0.3질량% 이상이어도 되고, 5질량% 이하, 3질량% 이하, 또는 1질량% 이하여도 된다.

[0197] 조성물 세트는, 상술한 조성물에 이용될 수 있는 에스터계 틱소 부여제, 식 (2)로 나타나는 화합물, 식 (3)으로 나타나는 화합물, 다른 중합성 화합물, 및 첨가제를 더 함유해도 된다. 상술한 조성물에 이용될 수 있는 첨가제의 예로서는, 커플링제, 태키파이어, 산화 방지제, 및 그 외의 첨가제를 들 수 있다. 또, 조성물 세트는, 상술한 조성물에 이용될 수 있는 열전도성 필러를 더 함유해도 되고, 당해 열전도성 필러의 표면에 커플링제가 화학 흡착되어 있어도 된다. 이들 성분은, 제1 액 및 제2 액의 일방 또는 양방에 포함되어 있어도 되고, 제1 액 및 제2 액과는 상이한 제3 액에 포함되어 있어도 된다. 조성물 세트를 구성하는 액 전량을 기준으로 한 이들 성분의 함유량은, 상술한 조성물의 전량을 기준으로 한 이들 성분의 함유량의 범위와 동일해도 된다.

[0198] 상술한 조성물 및 조성물 세트는, 그 경화물이 열전도성을 갖고, 파단 강도가 우수하기 때문에, 열전도성 재료(방열재라고도 불린다), 점착제, 다이 어태치재, 구조용 접착제, 배터리용 바인더, 응력 완화제, 실링제, 코팅제, 도료 등의 용도에 적합하다. 동일하게, 상술한 조성물의 경화물, 및 조성물 세트의 혼합물의 경화물은, 파단 강도가 우수하기 때문에, 상기의 각 용도에 적합하다. 조성물 및 조성물 세트가 열전도성 필러를 함유하는 경우, 당해 조성물, 조성물 세트 및 그들 경화물은, 열전도성 재료(방열재라고도 불린다)로서 특히 적합하게 이용된다. 또한, 열전도성 필러의 표면에 커플링제가 화학 흡착되어 있는 경우, 조성물 및 조성물 세트는 저점도이며, 그들의 경화물은 보다 높은 파단 강도를 갖기 때문에, 상기의 용도에 특히 적합하다.

[0199] [물품]

[0200] 계속해서, 상술한 조성물 또는 조성물 세트의 경화물(이하, 단순히 "경화물"이라고도 말한다)을 구비하는 물품

에 대하여 설명한다. 일 실시형태에 관한 물품은, 열원과, 열원에 열적으로 접촉하고 있는 경화물을 구비한다. 이하, 당해 물품의 것보다 구체적인 예로서 전자 부품을 예로 들어 설명한다. 도 1은, 경화물을 구비하는 전자 부품의 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다. 도 1에 나타내는 전자 부품(1A)은, 열원으로서의 반도체 칩(21)과, 방열부로서의 히트 싱크(22)를 구비한다.

[0201] 전자 부품(1A)은, 반도체 칩(21)과 히트 싱크(22)의 사이에 마련된, 경화물(11)을 구비한다. 경화물(11)은, 상술한 조성물의 경화물, 또는, 조성물 세트의 혼합물의 경화물이다.

[0202] 경화물(11)은 열전도성을 갖기 때문에, 전자 부품(1A)에 있어서 경화물(11)이 열전도성 재료(서멀 인터페이스 머티리얼)로서 작용하여, 반도체 칩(21)으로부터 히트 싱크(22)로 열이 전도된다. 그리고, 히트 싱크(22)로부터 열이 외부로 방열된다.

[0203] 경화물(11)은 내열성이 우수하기 때문에, 열에 의한 경화물(11)의 열화가 억제된다. 따라서, 반도체 칩(21)으로부터 발생하는 열을 효과적으로 히트 싱크(22)로 전도시킬 수 있다.

[0204] 경화물(11)은, 액상의 조성물(또는 조성물 세트)을 반도체 칩(21) 및 히트 싱크(22) 사이에 배치하고, 그 후 경화함으로써 얻을 수도 있다. 그 때문에, 액 드리핑 및 펌프 아웃 현상에 의한 보이드의 발생을 억제할 수 있으며, 결과적으로, 경화물(11)의 밀착성(반도체 칩(21) 및 히트 싱크(22)의 표면에 대한 밀착성)을 우수한 것으로 할 수 있다. 또한, 조성물의 경화 수단 및 경화 조건은, 조성물의 조성, 또는 중합 개시제의 종류에 따라 조정하면 된다.

[0205] 도 1에서 설명한 전자 부품(1A)에서는, 경화물(11)이 반도체 칩(21)과 히트 싱크(22)에 직접 접하도록 배치되어 있지만, 경화물(11)은 열원에 열적으로 접촉하고 있으면 되고, 다른 일 실시형태에서는, 다른 부재를 개재하여 열원(예를 들면 반도체 칩)에 접하도록 배치되어도 된다.

[0206] 도 2는, 경화물을 구비하는 전자 부품의 다른 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다. 도 2에 나타내는 전자 부품(1B)은, 기판(23)의 일면 상에, 언더 필(24)을 개재하여 배치된 열원으로서의 반도체 칩(21)과, 방열부로서의 히트 싱크(22)와, 반도체 칩(21) 및 히트 싱크(22)의 사이에 마련된 히트 스프레더(25)를 구비하는 프로세서이다. 반도체 칩(21) 및 히트 스프레더(25)의 사이에는, 반도체 칩(21)에 접하도록 마련된 제1 경화물(11)이 마련되어 있다. 히트 스프레더(25) 및 히트 싱크(22)의 사이에는, 제2 경화물(11)이 마련되어 있다.

[0207] 기판(23), 언더 필(24), 히트 스프레더(25)는, 당해 기술분야에 있어서 일반적으로 이용되는 재료로 형성되어 있어도 된다. 예를 들면, 기판(23)은 래미네이트 기판 등이어도 되고, 언더 필(24)은 에폭시 수지 등의 수지 등으로 형성되어 있어도 되며, 히트 스프레더(25)는 금속판 등이어도 된다.

[0208] 제1 경화물(11) 및 제2 경화물(11)은, 상술한 경화성 조성물의 경화물, 또는 상술한 경화성 조성물 세트의 혼합물의 경화물이다. 제1 경화물(11)은 열원인 반도체 칩(21)에 직접 접하고 있지만, 제2 경화물(11)은, 제1 경화물(11) 및 히트 스프레더(25)를 개재하여, 열원인 반도체 칩(21)에 열적으로 접하고 있다.

[0209] 제1 경화물(11) 및 제2 경화물(11)은 열전도성을 갖기 때문에, 전자 부품(1B)에 있어서 열전도성 재료(서멀 인터페이스 머티리얼)로서 작용한다. 즉, 제1 경화물(11)은, 반도체 칩(21)으로부터 히트 스프레더(25)에 대한 열전도를 촉진시킨다. 또, 제2 경화물(11)은, 히트 스프레더(25)로부터 히트 싱크(22)로 열전도를 촉진시킨다. 그리고, 히트 싱크(22)로부터 열이 외부로 방열된다.

[0210] 제1 경화물(11) 및 제2 경화물(11)도, 내열성이 우수하기 때문에, 제1 경화물(11) 및 제2 경화물(11)은, 열에 의한 열화가 억제된다. 따라서, 반도체 칩(21)으로부터 발생하는 열을, 보다 효과적으로 히트 스프레더(25)로 전도시킬 수 있으며, 나아가서는, 히트 싱크(22)로 그 열을 보다 효과적으로 전도시킬 수 있다.

[0211] 제1 경화물(11) 및 제2 경화물(11)은, 액상의 조성물(조성물 세트)을, 반도체 칩(21) 및 히트 스프레더(25) 사이, 또는 히트 스프레더(25) 및 히트 싱크(22) 사이에 배치하고, 그 후 경화함으로써 얻을 수도 있다. 그 때문에, 전자 부품(1B)에 있어서도, 조성물(조성물 세트)의 액 드리핑 및 펌프 아웃 현상에 의한 보이드의 발생을 억제할 수 있으며, 결과적으로, 제1 경화물(11) 및 제2 경화물(11)의 밀착성(반도체 칩(21), 히트 스프레더(25) 및/또는 히트 싱크(22)의 표면에 대한 밀착성)을 우수한 것으로 할 수 있다.

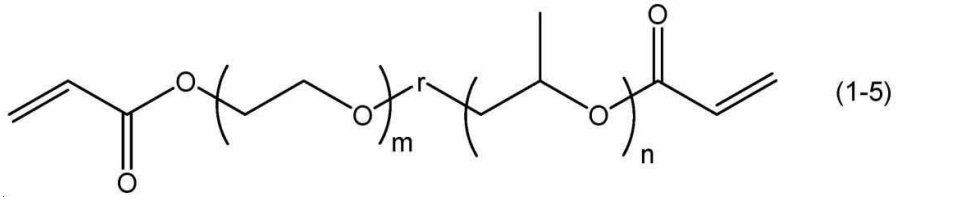
[0212] 실시예

[0213] 이하, 실시예에 근거하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에 결코 한정되는 것은 아니다.

[0214] 실시예 및 비교예에서는, 이하의 각 성분을 이용했다.

[0215] (A) 하기에 나타내는 수순으로 합성된 하기 식 (1-5)로 나타나는 화합물(중량 평균 분자량: 16000, 식 (1-5) 중의 m이 대략 246±5, n이 대략 105±5의 정수인 혼합물, 25℃에 있어서의 점도: 55Pa·s)

[0216] [화학식 14]

[0217] 

[0218] 식 (1-5) 중, -r-은 랜덤 공중합을 나타내는 부호이다.

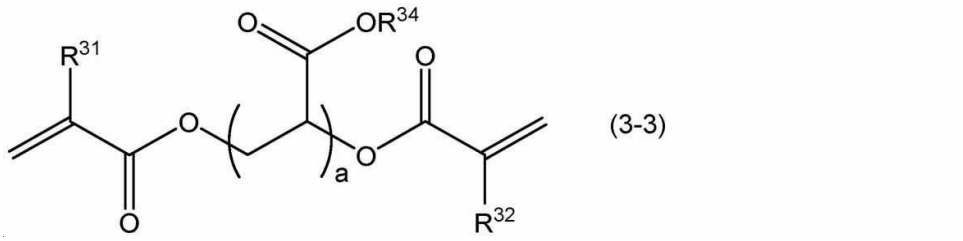
[0219] (B) 하기 식 (2-2)로 나타나는 N-아크릴로일모폴린(KJ케미컬즈(주)제 "ACMO")

[0220] [화학식 15]

[0221] 

[0222] (C) 하기 식 (3-3)으로 나타나는 화합물((주)가네카제 "RC200C", 중량 평균 분자량: 18000, 식 (3-3) 중의 R^{31} 및 R^{32}가 수소 원자 또는 메틸기이며, R^{34}가 극성기를 갖는 기인 화합물, 23℃에 있어서의 점도: 530Pa·s, Tg: -39℃)

[0223] [화학식 16]

[0224] 

[0225] (D-1) 2-에틸헥실아크릴레이트((주)닛폰 쇼쿠바이제 "AEH")

[0226] (D-2) 아이소데실아크릴레이트(쇼와 덴코 머티리얼즈(주)제 "FA111A")

[0227] (D-3) 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트(오사카 유키 가가쿠 고교(주)제)

[0228] (D-4) 2-아크릴로일옥시에틸석시네이트(신나카무라 고교(주)제 "NK 에스터 A-SA")

[0229] (E-1) 폴리메틸메타크릴레이트 블록, 폴리n-뷰틸아크릴레이트 블록, 및 폴리메틸메타크릴레이트 블록이 이 순서로 결합한 트라이 블록 공중합체((주)구라레제 "클래리티(등록 상표) LA2270", 모노머 단위 전량을 기준으로 하는 메틸메타크릴레이트의 함유량: 40질량%, 중량 평균 분자량: 약 50000)

[0230] (E-2) 폴리메틸메타크릴레이트 블록, 폴리n-뷰틸아크릴레이트 블록, 및 폴리메틸메타크릴레이트 블록이 이 순서로 결합한 트라이 블록 공중합체((주)구라레제 "클래리티(등록 상표) LA2250", 모노머 단위 전량을 기준으로 하는 메틸메타크릴레이트의 함유량: 30질량%, 중량 평균 분자량: 약 46000)

[0231] (e-1) 폴리메틸메타크릴레이트 블록, 폴리n-뷰틸아크릴레이트 블록, 및 폴리메틸메타크릴레이트 블록이 이 순서로 결합한 트라이 블록 공중합체((주)구라레제 "클래리티(등록 상표) LA2140", 모노머 단위 전량을 기준으로 하는 메틸메타크릴레이트의 함유량: 20질량%, 중량 평균 분자량: 약 47000)

[0232] (F-1) 에스터계 틱소 부여제(구스모토 가세이(주)제 "디스파론 3500", 폴리에터 인산 에스터.)

[0233] (F-2) 에스터계 틱소 부여제(교에이샤 가가쿠(주)제 "플로논 RCM100", 주성분: 지방산 에스터 및 방향족 에스터.)

[0234] (G) 태키파이어(아라카와 가가쿠 고교(주)제 "태키파이어 KE311")

[0235] (H) 페놀계 산화 방지제(BASF 재팬(주)제 "Irganox1010")

[0236] (I-1) 알루미나제 필러(스미토모 가가쿠(주)제 "어드밴스트 알루미나 AA-18")

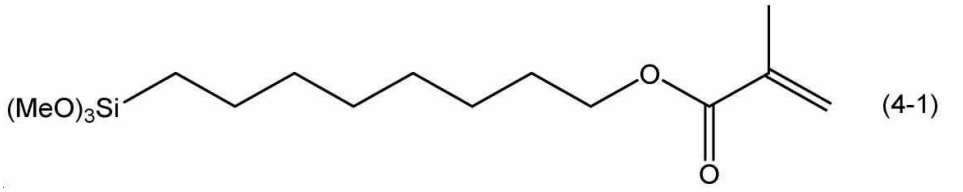
[0237] (I-2) 알루미나제 필러(쇼와 덴코(주)제 "알루미나 비즈 CB-A30S")

[0238] (I-3) 알루미나제 필러(스미토모 가가쿠(주)제 "어드밴스트 알루미나 AA-3")

[0239] (I-4) 알루미나제 필러(스미토모 가가쿠(주)제 "어드밴스트 알루미나 AA-04")

[0240] (J-1) 하기 식 (4-1)로 나타나는 실레인 커플링제(신에쓰 가가쿠 고교(주)제 "KBM-5803")

[0241] [화학식 17]

[0242] 

[0243] (J-2) 하기 식 (4-2)로 나타나는 실레인 커플링제(신에쓰 가가쿠 고교(주)제 "KBM3103C")

[0244] [화학식 18]

[0245] 

[0246] [식 (1-5)으로 나타나는 화합물의 합성]

[0247] 교반기, 온도계, 질소 가스 도입관, 배출관 및 가열 재킷으로 구성된 500mL 플라스크를 반응기로서 이용했다. 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글라이콜(분자량 16000) 240g, 톨루엔 300g을 반응기에 더하고, 45℃, 교반 회전수 250회/분으로 교반하며, 질소를 100mL/분으로 흘려보내, 30분 교반했다. 그 후, 25℃에서 강온하고, 강온 완료 후, 염화 아크릴로일 2.9g을 반응기에 적하하여, 30분 교반했다. 그 후, 트라이에틸아민 3.8g을 적하하여, 2시간 교반했다. 그 후, 45℃에서 승온시켜, 2시간 반응시켰다. 반응액을 여과하고, 여과액을 탈용하여, 식 (1-5)로 나타나는 화합물을 얻었다.

[0248] [조성물의 제작]

[0249] 표 1에 나타내는 배합비로 각 성분을 혼합하여, 실시예 및 비교예의 각 조성물을 얻었다. 또한, 표 1 중의 혼합 필러는, 상기 열전도성 필러 (I-1)~(I-4)를, 질량비가 (I-1):(I-2):(I-3):(I-4)=33:33:24:10이 되도록 혼합한 것이다. 당해 혼합 필러는, 다른 성분과 혼합되기 전에, 커플링제 (J-1) 및 (J-2)에 의하여 표면 처리되었다. 표면 처리에는, 혼합 필러 100질량부에 대하여, 0.025질량부의 커플링제 (J-1) 및 0.025질량부의 커플링제 (J-2)를 이용했다. 표면 처리의 구체적인 방법은 다음과 같다.

[0250] 10L 플래닛 믹서(내벽, 교반날은 스테인리스제)에 상기 혼합 필러를 투입하고, 회전수 200rpm~500rpm로 10분간 교반한 후, 후술하는 방법에 의하여 조제한 커플링제의 가수분해 처리액을 투입하며, 회전수 200rpm~500rpm로 10분간 교반했다. 그 후, 배트로 옮기고, 오븐에 의하여 120℃에서 8시간 건조하며, 필요에 따라 분쇄하고, 분급함으로써, 표면 처리 후의 열전도성 필러를 얻었다.

[0251] 커플링제의 가수분해 처리액의 제작 방법은 다음과 같다. 0.1mol/L의 아세트산 수용액, 메탄올, 및 커플링제 (J-1)을, 아세트산 수용액 38질량%, 메탄올 56질량%, 및 커플링제 6질량%의 배합비로 비커에 배합하고, 50℃에서 1시간 교반 혼합했다. 얻어진 혼합액을 냉각한 후, 메탄올과, 커플링제 (J-2)를 더 배합하고, 25℃에서 10분간 교반 혼합하여, 가수분해 처리액을 제작했다. 커플링제의 가수분해 처리액은, 제작 후 30분 이내에 혼합 필러에 첨가했다.

[0252] 표면 처리 후의 혼합 필러의 체적과, 그 외의 성분의 합계 체적의 비(그 외의 성분의 합계 체적: 혼합 필러의 체적)는, 25:75였다.

[0253] 또한, (E-1) 또는 (E-2) 대신에 (e-1)을 이용한 경우에는, 조성물의 제작 도중에 혼탁이 발생해 버려, 조성물의 제작 및 하기의 경화물의 제작 및 평가를 할 수 없었다.

[0254] [경화물의 제작]

[0255] 각 예의 조성물을 각각 10cm×10cm×0.2mm의 형틀(SUS판제)에 충전하고, SUS판으로 상덮개를 덮은 후에 135℃의 조건으로 15분간 가열하여 경화시킴으로써, 두께 0.2mm의 경화물을 얻었다.

[0256] [파단 강도, 파단 신장률 및 인장 탄성률의 측정]

[0257] 인장 시험기((주)시마즈 세이사쿠쇼제 "Autograph EZ-TEST EZ-S")를 이용하여, 경화물의 25℃에 있어서의 파단 신장률, 인장 탄성률, 및 파단 강도를 측정했다. 측정에 있어서는, 0.2mm(두께)×5mm(폭)×30mm(길이)의 형상의 경화물에 대하여, 척 간 거리 20mm, 인장 속도 5mm/분의 조건으로, JIS K7161에 근거하여 측정했다.

[0258] [열전도율의 측정]

[0259] 경화물을 10mm×10mm×0.2mm의 정사각형으로 절단하고, 그래파이트 스프레이로 흑화 처리한 후, 제논 플래시법(NETZSCHGeraetebauGmbH, Selb/Bayern제 "LFA447nanoflash")으로 25℃의 조건에서의 열확산율을 측정했다. 이 값과, 아르키메데스법으로 측정한 밀도와, 시차 주사 열량계(TA 인스트루먼트사제 "DSC250")로 측정한 25℃의 비열(比熱)의 곱으로부터, 하기 식에 근거하여, 경화물의 두께 방향의 열전도율을 구했다.

[0260] 열전도율 $\lambda(W/(m \cdot K)) = \alpha \times \rho \times Cp$

[0261] α: 열확산율(m^2/s)

[0262] ρ: 밀도(kg/cm^3)

[0263] Cp: 비열(용량)(kJ/(kg·K))

[0264] [내열성의 평가]

[0265] 경화물을 3cm×3cm로 절단하고, 중량(초기 중량)을 측정한 후, 150℃의 항온조에 넣어, 1000시간 후 또는 1500시간 후에 취출하며, 재차 중량(1000시간 후 중량 또는 1500시간 후 중량)을 측정했다. 하기 식에 의하여 중량 감소량을 구했다.

[0266] 1000시간 후 중량 감소량(%)=(1000시간 후 중량/초기 중량)×100

[0267] 1500시간 후 중량 감소량(%)=(1500시간 후 중량/초기 중량)×100

[0268] 실시예 및 비교예의 조성물 및 그 경화물에 대하여, 각 물성의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

[0269] [표 1]

			비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
배합비 (질량부)	중합성 성분	(A)	21.1	21.8	22.3	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.6
		(B)	10.3	10.6	10.9	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.5
		(C)	6.2	6.4	6.5	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.3
		(D-1)	-	-	-	-	13.8	27.7	55.3	13.8	13.7
		(D-2)	56.2	55.3	54.3	55.3	41.5	27.7	-	41.4	42.1
		(D-3)	6.1	5.7	5.9	5.7	5.7	5.7	5.7	5.8	5.7
		(D-4)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	중합성 성분의 합계		100	100	100	100	100	100	100	100	100
	아크릴계 공중합체	(E-1)	-	3.2	5.4	-	3.2	3.2	3.2	3.2	2.1
		(E-2)	-	-	-	3.2	-	-	-	-	-
	티소 부여제	(F-1)	-	-	-	-	-	-	-	1.1	-
		(F-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.1
	데키파이어	(G)	3.1	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	산화 방지제	(H)	5.2	6.4	6.5	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.3
	혼합 필러		1450.7	1497.0	1529.6	1497.0	1497.0	1497.0	1497.0	1495.4	1481.3
경화물의 물성	파단 강도(MPa)		1.3	1.6	1.8	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	파단 신도율(%)		32.1	39.2	40.0	34.6	36.5	30.3	34.8	33.4	27.2
	인장 탄성율(MPa)		17.2	22.0	23.1	24.5	20.2	23.4	21.2	25.6	26.2
	열전도율(W/(m·K))		4.1	4.0	4.1	4.0	4.0	4.0	4.2	4.0	4.1
	내열성 (1000시간 후 중량 감소량(%))		0.84	0.56	0.52	0.71	0.61	0.55	0.55	0.66	0.78
	내열성 (1500시간 후 중량 감소량(%))		1.98	1.34	1.20	1.37	1.60	1.21	1.09	0.93	1.90

[0270]

부호의 설명

[0271] 1A, 1B…전자 부품

11…조성물의 경화물

21…반도체 칩(열원)

22…히트 싱크

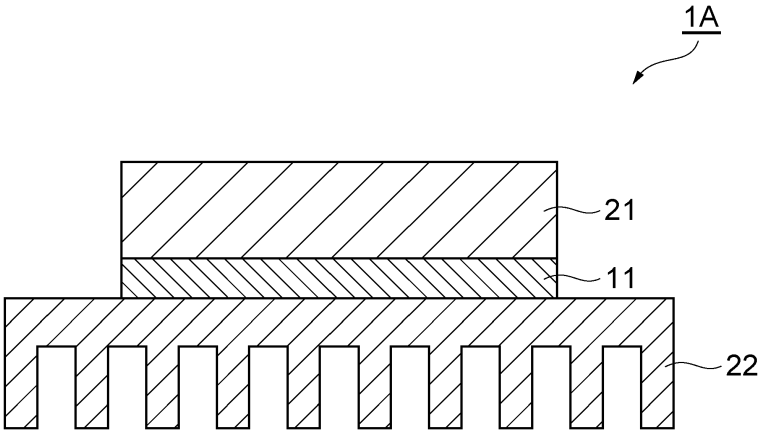
23…기판

24…언더 필

25…히트 스프레더

도면

도면1



도면2

