



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0157075
(43) 공개일자 2024년10월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) C08G 77/12 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08G 77/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7032877
- (22) 출원일자(국제) 2023년02월21일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년10월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/006097
- (87) 국제공개번호 WO 2023/171353
국제공개일자 2023년09월14일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-035272 2022년03월08일 일본(JP)

- (71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1코
- (72) 발명자
다바타, 유지
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1-10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이료 기슈즈 켄큐쇼 내
이와타, 미츠히로
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1-10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이료 기슈즈 켄큐쇼 내
- (74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물 및 그 실리콘 경화물

(57) 요약

제1액과 제2액을 포함하는 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물이며, 제1액이,

- (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산,
- (C) 열전도성 충전재 및
- (E) 백금족 금속 촉매

를 함유하고,

제2액이,

- (A) 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산,
- (B) 오르가노하이드로젠폴리실록산 및
- (C) 열전도성 충전재

를 함유하고,

제1액이 (B) 성분을 함유하지 않고,

제2액이 (E) 성분을 함유하지 않고,

제1액, 제2액 중 어느 것 또는 양쪽에, (D) 금속과 8-퀴놀리놀류의 착체를 함유하는, 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물.

(52) CPC특허분류

C08G 77/20 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C08K 5/0091 (2013.01)

C08K 2003/2227 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1액과 제2액을 포함하는 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물이며,

상기 제1액이,

(A) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산,

(C) 열전도성 충전제 및

(E) 백금족 금속 촉매

를 함유하고,

상기 제2액이,

(A) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산,

(B) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산, 및

(C) 열전도성 충전제

를 함유하고,

제1액이 상기 (B) 성분을 함유하지 않고,

제2액이 상기 (E) 성분을 함유하지 않고,

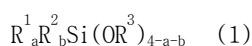
제1액, 제2액 중 어느 것 또는 양쪽에, (D) 금속과 8-퀴놀리놀류의 착체

를 함유하고,

제1액과 제2액을 합한 조성물 전체에 있어서의 (A) 성분 중의 알케닐기 1개에 대하여, (B) 성분 중의 규소 원자 결합 수소 원자가 0.1 내지 5.0개가 되는 양인, 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 추가로, (F) 하기 일반식 (1)

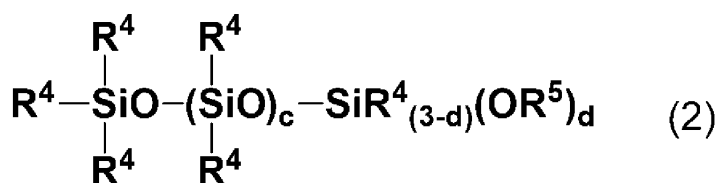


(식 중, R^1 은 독립적으로 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 탄화수소기이며, R^2 는 독립적으로 비치환 또는 치환된 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 탄화수소기이며, R^3 은 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이며, a는 1 내지 3의 정수이며, b는 0 내지 2의 정수이며, 단, a+b는 1 내지 3의 정수이다.)

로 표시되는 오르가노실란을 함유하는, 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 추가로, (G) 하기 일반식 (2)



(식 중, R^4 는 독립적으로 1가 탄화수소기이며, R^5 는 독립적으로 알킬기, 알콕시알킬기, 알케닐기 또는 아실기이

며, c는 5 내지 100의 정수이며, d는 1 내지 3의 정수이다.)

로 표시되는 오르가노폴리실록산을 함유하는, 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, (C) 성분의 배합량이, 제1액과 제2액의 각 액에 있어서,

(A) 성분과 (B)의 합계 100질량부에 대하여 300 내지 3,000질량부이며,

(D) 성분의 배합량이, 제1액과 제2액을 합한 조성물 전체의 0.001 내지 5.0질량%이며,

(E) 성분의 배합량이, 제1액과 제2액을 합한 조성물 전체의 (A) 성분과 (B) 성분의 합계에 대하여, 백금족 금속의 질량 환산으로 0.1 내지 500ppm인, 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 조성물의 경화물인, 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 경화물.

청구항 6

제5항에 있어서, 시트상인, 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 경화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물에 관한 것이다. 특히 150℃의 고온 에이징 시에 초기의 경도로부터의 경도 상승이 억제된 열전도성 실리콘 경화물을 부여하는 실리콘 조성물 및 그 실리콘 경화물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발열성 전자 부품은 사용 중인 발열 및 그것에 의한 성능의 저하가 널리 알려져 있고, 이것을 해결하기 위한 수단으로서, 각종 방열 기술이 사용되고 있다. 일반적으로, 발열부의 부근에 냉각 부재(히트 싱크 등)를 배치하고, 양자를 밀접시킨 다음 냉각 부재로부터 효율적으로 제열함으로써 방열을 행하고 있다. 그 때, 발열 부재와 냉각 부재 사이에 간극이 있으면, 열전도성이 나쁜 공기가 개재함으로써 열전도율이 저하되고, 발열 부재의 온도가 충분히 낮아지지 않게 되어버린다. 이러한 현상을 방지하기 위해서, 열전도율이 양호하고, 부재의 표면에 추종성이 있는 방열 재료, 예를 들어 방열 그리스나 방열 시트가 사용되고 있다(특허문헌 1 내지 13: 일본 특허 제2938428호 공보, 일본 특허 제2938429호 공보, 일본 특허 제3580366호 공보, 일본 특허 제3952184호 공보, 일본 특허 제4572243호 공보, 일본 특허 제4656340호 공보, 일본 특허 제4913874호 공보, 일본 특허 제4917380호 공보, 일본 특허 제4933094호 공보, 일본 특허 제5283346호 공보, 일본 특허 제5233325호 공보, 일본 특허 제5553006호 공보, 일본 특허 제5447337호 공보).

[0003] 그러나, 부재간에 끼워진 후에 경화시켜 사용하는 경화형 방열 그리스는, 실장 시의 전자 부품의 발열에 의해 경시로 경도가 상승하는 경우가 있다. 경도가 상승한 방열 그리스는 접촉 기재면의 열팽창·열수축을 수반하는 「휨」에 추종할 수 없게 되고, 기재로부터 박리되어, 방열 성능의 저하가 발생한다. 또한, 경도의 상승에 수반하여 재료의 신장이 저하되어 추종성이 저하되는 것 이외에도, 영률이 높아져 땀납 접합 수명에 악영향을 미치기 때문에, 높은 신뢰성이 있는 재료를 얻기 위해서는 경시의 경도 상승을 억제하는 것이 중요하다.

[0004] 그래서, 고온에서의 열전도성 폴리실록산 재료의 경도의 경시적인 상승을 방지하기 위해, 프탈로시아나나토계 안료를 도입한 조성물이 보고되어 있다(특허문헌 14: 일본 특허 제6048416호 공보). 일본 특허 제6048416호 공보에서는, 90℃나 120℃에서의 경도 상승을 억제한 열전도성 폴리실록산 재료가 개시되어 있다.

[0005] 또한, 고온 에이징 시의 경도 상승이 작은 열전도성 실리콘 조성물로서, 각종 내열성 향상제를 배합한 조성물이 보고되어 있다(특허문헌 15: 일본 특허 공개 제2018-123200호 공보). 일본 특허 공개 제2018-123200호 공보에서는, 220℃ 250시간에서의 경도 상승을 억제한 열전도성 실리콘 조성물이 개시되어 있다.

[0006] 한편, 주로 차량 탑재 용도에서는 150℃의 장기 에이징 시의 경도 상승을 억제할 것이 요구되는 경우도 많다.

그러나, 종래의 열전도성 실리콘 조성물은 내열성이 충분하지 않고, 125℃보다 높은 또한 250시간을 초과하는 장기 에이징에서는 경도가 상승하는 문제를 안고 있다. 또한, 경도 상승의 원인이 되는 열전도성 충전제의 충전량을 증가시켜 고열전도율화시킨 경우에도, 150℃ 에이징으로 경도가 상승하는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 제2938428호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허 제2938429호 공보
 (특허문헌 0003) 일본 특허 제3580366호 공보
 (특허문헌 0004) 일본 특허 제3952184호 공보
 (특허문헌 0005) 일본 특허 제4572243호 공보
 (특허문헌 0006) 일본 특허 제4656340호 공보
 (특허문헌 0007) 일본 특허 제4913874호 공보
 (특허문헌 0008) 일본 특허 제4917380호 공보
 (특허문헌 0009) 일본 특허 제4933094호 공보
 (특허문헌 0010) 일본 특허 제5283346호 공보
 (특허문헌 0011) 일본 특허 제5233325호 공보
 (특허문헌 0012) 일본 특허 제5553006호 공보
 (특허문헌 0013) 일본 특허 제5447337호 공보
 (특허문헌 0014) 일본 특허 제6048416호 공보
 (특허문헌 0015) 일본 특허 공개 제2018-123200호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 150℃의 고온 에이징 시에 초기의 경도로부터의 경도 상승을 억제할 수 있고, 가열 경화뿐만 아니라 실온 경화에서도 높은 내열성을 갖는 열전도성 실리콘 경화물을 부여하는, 2액형 열전도성 부가 경화형 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

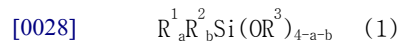
- [0009] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 특정한 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물에, 금속과 8-퀴놀리놀류에 의한 착체를 배합함으로써, 150℃ 에이징 시의 경도 상승을 억제할 수 있는 것을 알아내었다. 추가로, 제1액과 제2액을 포함하는 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물이며, 제1액이, (A) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산, (C) 열전도성 충전제 및 (E) 백금족 금속 촉매를 함유하고, 제2액이, (A) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산, (B) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산, 및 (C) 열전도성 충전제를 함유하고, 제1액 및 제2액 중 어느 것 또는 양쪽에, (D) 금속과 8-퀴놀리놀류의 착체를 배합함으로써, 가열 경화뿐만 아니라 실온 경화에서도 높은 내열성을 갖는 것을 알아내어, 본 발명을 이루기에 이른 것이다.

- [0010] 따라서, 본 발명은 하기 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물을 제공한다.

- [0011] 1. 제1액과 제2액을 포함하는 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물이며,

- [0012] 상기 제1액이,
 [0013] (A) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산,
 [0014] (C) 열전도성 충전재 및
 [0015] (E) 백금족 금속 촉매
 [0016] 를 함유하고,
 [0017] 상기 제2액이,
 [0018] (A) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산,
 [0019] (B) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산, 및
 [0020] (C) 열전도성 충전재
 [0021] 를 함유하고,
 [0022] 제1액이 상기 (B) 성분을 함유하지 않고,
 [0023] 제2액이 상기 (E) 성분을 함유하지 않고,
 [0024] 제1액, 제2액 중 어느 것 또는 양쪽에, (D) 금속과 8-퀴놀리놀류의 착체
 [0025] 를 함유하고,
 [0026] 제1액과 제2액을 혼합한 조성물 전체에 있어서의 (A) 성분 중의 알케닐기 1개에 대하여 (B) 성분 중의 규소 원자 결합 수소 원자가 0.1 내지 5.0개가 되는 양인, 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물.

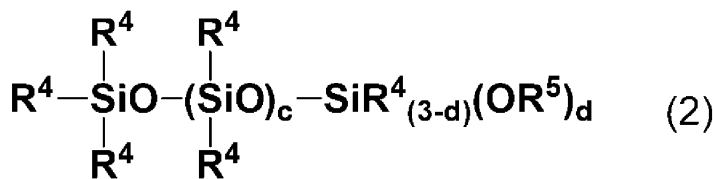
[0027] 2. 추가로, (F) 하기 일반식 (1)



[0029] (식 중, R^1 은 독립적으로 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 탄화수소기이며, R^2 는 독립적으로 비치환 또는 치환된 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 탄화수소기이며, R^3 은 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이며, a는 1 내지 3의 정수이며, b는 0 내지 2의 정수이며, 단, a+b는 1 내지 3의 정수이다.)

[0030] 로 표시되는 오르가노실란을 함유하는, 1에 기재된 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물.

[0031] 3. 추가로, (G) 하기 일반식 (2)



[0032] (식 중, R^4 는 독립적으로 1가 탄화수소기이며, R^5 는 독립적으로 알킬기, 알콕시알킬기, 알케닐기 또는 아실기이며, c는 5 내지 100의 정수이며, d는 1 내지 3의 정수이다.)

[0034] 로 표시되는 오르가노폴리실록산을 함유하는, 1 또는 2에 기재된 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물.

[0035] 4. (C) 성분의 배합량이, 제1액과 제2액의 각 액에 있어서,

[0036] (A) 성분과 (B)의 합계 100질량부에 대하여 300 내지 3,000질량부이며,

[0037] (D) 성분의 배합량이, 제1액과 제2액을 혼합한 조성물 전체의 0.001 내지 5.0질량%이며,

[0038] (E) 성분의 배합량이, 제1액과 제2액을 혼합한 조성물 전체의 (A) 성분과 (B) 성분의 합계에 대하여, 백금족 금속의 질량 환산으로 0.1 내지 500ppm인, 1 내지 3 중 어느 것에 기재된 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물.

- [0039] 5. 1 내지 4 중 어느 것에 기재된 실리콘 조성물의 경화물인, 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 경화물.
 [0040] 6. 시트상인, 5에 기재된 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 경화물.

발명의 효과

- [0041] 본 발명에 따르면, 150℃에서의 에이징 시에, 종래의 열전도성 실리콘 조성물을 포함하는 경화물에 비해, 초기의 경도로부터의 경도 상승을 억제할 수 있는 경화물을 부여하는 2액형 열전도성 부가 경화형 조성물을 부여할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

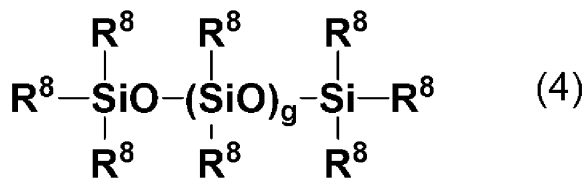
- [0042] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0043] 본 발명의 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물은, 제1액과 제2액을 포함하는 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물이며,
- [0044] 상기 제1액이,
- [0045] (A) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산,
- [0046] (C) 열전도성 충전재 및
- [0047] (E) 백금족 금속 촉매
- [0048] 를 함유하고,
- [0049] 상기 제2액이,
- [0050] (A) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산,
- [0051] (B) 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산, 및
- [0052] (C) 열전도성 충전재
- [0053] 를 함유하고,
- [0054] 제1액이 상기 (B) 성분을 함유하지 않고,
- [0055] 제2액이 상기 (E) 성분을 함유하지 않고,
- [0056] 제1액, 제2액 중 어느 것 또는 양쪽에, (D) 금속과 8-퀴놀리놀류의 착체
- [0057] 를 함유하고,
- [0058] 제1액과 제2액을 합한 조성물 전체에 있어서의 (A) 성분 중의 알케닐기 1개에 대하여 (B) 성분 중의 규소 원자 결합 수소 원자가 0.1 내지 5.0개가 되는 양이다.
- [0059] [(A) 성분]
- [0060] 본 발명의 조성물의 (A) 성분은, 조성물의 주체(베이스 폴리머)가 되는 성분이며, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. (A) 성분은, 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 알케닐기(이하, 「규소 원자 결합 알케닐기」라고 하는 경우가 있음)를 갖는 오르가노폴리실록산이다. 규소 원자 결합 알케닐기는 2 내지 50개 갖는 것이 바람직하고, 2 내지 20개 갖는 것이 보다 바람직하다. 이들 규소 원자 결합 알케닐기는, 분자쇄 말단의 규소 원자에 결합되어 있어도, 분자쇄 비말단(즉, 분자쇄 말단 이외)의 규소 원자에 결합되어 있어도, 혹은 그들의 조합이어도 된다
- [0061] $R^6_e R^7_f SiO_{(4-e-f)/2}$ (3)
- [0062] (식 중, R^6 은 독립적으로 알케닐기이며, R^7 은 독립적으로 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이며, e는 0.0001 내지 0.2, f는 1.7 내지 2.2이며, 또한 e+f가 1.9 내지 2.4를 만족시키는 양수이다.)
- [0063] 또한, e, f는 1 분자 중에 규소 원자에 결합된 알케닐기를 적어도 2개 갖도록 적절히 선정된다.

[0064] 알케닐기로서는, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 1-펜테닐기, 1-헥세닐기 등의 탄소 원자수 2 내지 6의 것을 들 수 있다. 이들 중, 탄소 원자수가 2 내지 4인 알케닐기가 바람직하고, 비닐기가 보다 바람직하다.

[0065] 규소 원자에 결합하는 잔여의 유기기(예를 들어, R⁷)로서는, 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기를 들 수 있고, 탄소 원자수는 1 내지 12가 바람직하고, 1 내지 6이 보다 바람직하다. 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 도데실기 등의 알킬기; 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 톨릴기 등의 아릴기; 벤질기, 2-페닐에틸기 등의 아르알킬기; 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐 원자로 치환된, 클로로메틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기 등을 들 수 있지만, 합성의 용이함 등의 관점에서, 메틸기, 페닐기, 3,3,3-트리플루오로프로필기가 바람직하다.

[0066] 식 (3) 중, e는 0.0001 내지 0.2의 양수이며, 0.0005 내지 0.1의 양수가 바람직하다. f는 1.7 내지 2.2의 양수이며, 1.9 내지 2.0의 양수가 바람직하다. e+f는 1.9 내지 2.4를 만족시키는 양수이며, 1.95 내지 2.05를 만족시키는 양수가 바람직하다.

[0067] (A) 성분의 오스트발트계에 의해 측정된 25℃에서의 동점도는, 10 내지 100,000mm²/s의 범위가 바람직하고, 100 내지 50,000mm²/s가 보다 바람직하다. 이 점도가 50 내지 100,000mm²/s인 경우에는, 얻어지는 경화물은, 강도, 유동성, 작업성이 보다 우수한 것이 된다. 이상의 요건을 만족시키는 (A) 성분의 오르가노폴리실록산으로서, 예를 들어 하기 일반식 (4):



[0068]

[0069] (식 중, R⁸은 독립적으로 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이다. 단, R⁸의 적어도 2개는 알케닐기이며, g는 20 내지 2,000의 정수이다.)

[0070] 로 표시되는 것을 들 수 있다.

[0071] 이 식 (4) 중, R⁸로 표시되는 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기는, 상기 R⁶(알케닐기) 및 R⁷(지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기)에서 정의한 것과 동일하고, 그 탄소 원자수, 구체예 등도 동일하다. 단, R⁸의 적어도 2개, 바람직하게는 2 내지 50개, 보다 바람직하게는 2 내지 20개는 알케닐기이다. 알케닐기의 수가 너무 적으면 얻어지는 열전도성 실리콘 경화물의 가교 밀도가 너무 낮아져서 경화되지 않게 되는 경우가 있다. 알케닐기의 수가 너무 많으면, 얻어지는 열전도성 실리콘 경화물의 가교 밀도는 높아지지만, 경화성은 불안정해지는 경우가 있다. 또한, g는 40 내지 1,200의 정수가 바람직하고, 50 내지 600의 정수가 보다 바람직하다. g의 수가 너무 작으면, 얻어지는 열전도성 실리콘 조성물의 점도가 낮아져, 취급 작업성이 나빠질 뿐 아니라, 얻어지는 경화물이 취화된다. 한편, g의 수가 너무 크면 얻어지는 열전도성 실리콘 조성물의 점도가 높아져, 취급 작업성이 나빠진다.

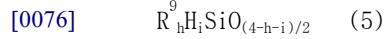
[0072] 상기 식 (4)로 표시되는 오르가노폴리실록산의 구체예로서는, 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 분자쇄 편말단 트리메틸실록시기·편말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합체, 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체 등을 들 수 있다.

[0073] 상술한 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산은, 그 자체 공지된 것이고, 종래 공지된 방법으로 제조된다.

[0074] [(B) 성분]

[0075] (B) 성분의 예로서는, 예를 들어 하기 평균 조성식 (5)로 표시되고, 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결

합된 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산을 들 수 있다.



[0077] (식 중, R^9 는 독립적으로 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이며, h는 0.7 내지 2.2, i는 0.001 내지 0.5이며, 또한 h+i가 0.8 내지 2.5를 만족시키는 양수이다. h, i는 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖도록 적절히 선정된다.)

[0078] 상기 식 (5) 중, R^9 는 독립적으로 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환된 탄소 원자수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 6의 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 1가 탄화수소기이다. 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 도데실기 등의 알킬기; 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 톨릴기 등의 아릴기; 벤질기, 2-페닐에틸기 등의 아르알킬기; 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소, 염소, 브롬 등의 할로젠 원자로 치환된, 클로로메틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 합성의 용이함 등의 관점에서, 메틸기, 페닐기, 3,3,3-트리플루오로프로필기가 바람직하다.

[0079] 상기 식 (5) 중, h는 0.7 내지 2.2의 양수이며, 1.0 내지 2.1의 양수가 바람직하다. i는 0.001 내지 0.5의 양수이며, 0.005 내지 0.1의 양수가 바람직하다. h+i는 0.8 내지 2.5를 만족시키는 양수이며, 1.0 내지 2.3을 만족시키는 양수가 바람직하고, 1.5 내지 2.2를 만족시키는 양수인 것이 보다 바람직하다. 또한, h, i는 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합된 수소 원자를 갖도록 적절히 선정된다.

[0080] (B) 성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산 1분자 중의 규소 원자의 수(즉, 중합도)는, 통상 10 내지 1,000개인 데, 조성물의 취급 작업성 및 얻어지는 경화물의 특성이 양호해지는 점에서, 바람직하게는 20 내지 500개, 보다 바람직하게는 20 내지 100개이다. 중합도가 너무 작으면 얻어지는 열전도성 실리콘 조성물의 점도가 낮아져, 취급 작업성이 나빠질 뿐 아니라, 얻어지는 경화물이 취화된다. 중합도가 너무 크면 얻어지는 열전도성 실리콘 조성물의 점도가 높아져, 취급 작업성이 나빠진다.

[0081] 또한, (B) 성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산 분자 구조는, 상기 요건을 만족시키는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[0082] (B) 성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산의 25°C에서의 점도는, 1 내지 10,000mPa·s가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 2,000mPa·s, 더욱 바람직하게는 10 내지 1,000mPa·s이며, 실온(25°C)에서 액상인 것이 바람직하다. 또한, 점도는 B형 회전 점도계로 측정된 값이며, 스피ndl의 종류(예를 들어, BL형, BM형, BH형, BS형)나 회전수는 점도에 따라서 적절히 선정된다.

[0083] 상기 식 (4)로 표시되는 오르가노하이드로젠폴리실록산으로서, 예를 들어 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산 환상 공중합체, 분자쇄 양쪽 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 분자쇄 양쪽 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠·디메틸실록산 공중합체, 분자쇄 양쪽 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠·디페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양쪽 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠·디페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 분자쇄 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 분자쇄 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠실록산·디페닐실록산·디메틸실록산 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2} 단위와 (CH₃)₂SiO 단위와 (CH₃)HSiO 단위와 CH₃SiO_{3/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)₃SiO_{1/2} 단위와 (CH₃)₂SiO 단위와 (CH₃)HSiO 단위와 CH₃SiO_{3/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2} 단위와 (C₆H₅)₂SiO 단위와 (CH₃)₂SiO 단위와 CH₃SiO_{3/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)(C₆H₅)HSiO_{1/2} 단위와 (CH₃)₂SiO 단위와 CH₃SiO_{3/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2} 단위와 (CH₃)₂SiO 단위와 C₆H₅SiO_{3/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)(CF₃C₂H₄)HSiO_{1/2} 단위와 (CH₃)(CF₃C₂H₄)SiO 단위와 CH₃SiO_{3/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)(CF₃C₂H₄)HSiO_{1/2} 단위와 (CH₃)(CF₃C₂H₄)SiO 단위와 (CH₃)₂SiO 단위와 CH₃SiO_{3/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2} 단위와 (CH₃)(CF₃C₂H₄)SiO 단위와 CH₃SiO_{3/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2} 단위와 (CH₃)(CF₃C₂H₄)SiO 단위와 (CH₃)₂SiO 단위와 CH₃SiO_{3/2} 단위를 포함하는 공중합체,

(CH₃)₂HSiO_{1/2} 단위와 (CH₃)(CF₃C₂H₄)SiO 단위와 (CH₃)₂SiO 단위와 (CF₃C₂H₄)SiO_{3/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2} 단위와 (CH₃)₃SiO 단위와 SiO_{4/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2} 단위와 (CH₃)₂SiO 단위와 SiO_{4/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2} 단위와 (CH₃)₂SiO 단위와 (CH₃)HSiO 단위와 SiO_{4/2} 단위를 포함하는 공중합체와, (CH₃)₃SiO_{1/2} 단위와 (CH₃)₂SiO 단위와 (CH₃)HSiO 단위와 SiO_{4/2} 단위를 포함하는 공중합체 등을 들 수 있다.

[0084] (B) 성분은 제2액에 사용되는 것이며, 제1액에는 함유되지 않는다. (B) 성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산 배합량은, 제1액과 제2액을 합한 조성물 전체에 있어서의 (A) 성분 중의 알케닐기 1개에 대하여, (B) 성분 중의 규소 원자 결합 수소 원자(SiH기)가 0.1 내지 5.0개가 되는 양이며, 0.1 내지 2.0개가 되는 양이 바람직하고, 0.1 내지 1.5개가 되는 양이 보다 바람직하다. 배합량이 너무 적으면 보존 안정성 향상 효과가 불충분해질 우려가 있고, 배합량이 너무 많으면 얻어지는 열전도성 실리콘 경화물의 물성이 불안정해질 우려가 있다.

[0085] [(C) 성분]

[0086] (C) 성분은 열전도성 충전제이며, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 열전도성 충전제로서 는, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화알루미늄, 결정성 실리카, 산화아연, 산화마그네슘, 산화티타늄, 산화베릴륨, 질화알루미늄, 질화붕소, 금속 규소, 질화규소, 탄화규소, 금, 은, 구리, 철, 니켈, 알루미늄, 스테인리스, 갈륨, 인듐, 흑연, 탄소 섬유, 다이아몬드 등을 들 수 있다.

[0087] (C) 성분의 열전도성 충전제의 열전도율은 1 내지 1,000W/m·℃[W/(m·℃)]가 바람직하고, 열전도율의 하한이 10W/m·℃ 이상이 바람직하고, 15W/m·℃ 이상이 더욱 바람직하다. 열전도율은 높으면 높을수록 바람직하지만, 기술상, 취급 가능한 열전도성 충전제의 열전도율의 상한은 1,000W/m·℃이다. 충전제가 갖는 열전도율이 1W/m·℃보다 작으면, 열전도성 실리콘 조성물의 열전도율 그 자체가 작아질 우려가 있다.

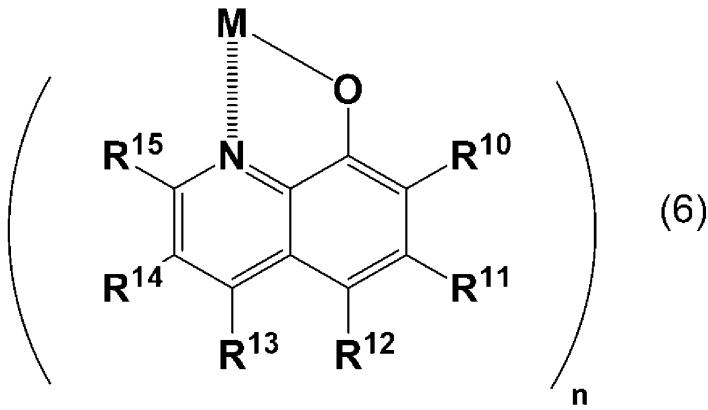
[0088] (C) 성분의 입자 형상은 어떤 형상이어도 되지만, 과쇄상 입자, 환상을 띤 입자, 구상 입자 또는 다면체상 입자가 바람직하다. (C) 성분의 평균 입자경은, 0.1 내지 100μm가 바람직하고, 0.1 내지 80μm가 보다 바람직하다. 평균 입자경의 측정 방법은, 레이저 회절법 측정에 의한 체적 평균 입경(누적 평균 직경 D₅₀(메디안 직경))이다. 평균 입자경이 0.1μm 미만에서는 얻어지는 조성물이 그리스상으로 되지 않고 신전성이 부족한 것으로 될 우려가 있고, 100μm보다 크면 방열 그리스의 열저항이 커져버려 성능이 저하될 우려가 있다.

[0089] (C) 성분은, 제1액, 제2액의 양쪽에 사용하는 것이며, 제1액과 제2액에 사용하는 (C) 성분의 비율은, 제1액과 제2액의 혼합 비율이 거의 동등한 질량비가 되도록 사용하면, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0090] (C) 성분의 배합량은, 제1액과 제2액의 각 액에 있어서, (A) 성분과 (B)의 합계 100질량부에 대하여 300 내지 3,000질량부가 바람직하고, 300 내지 2,800질량부가 보다 바람직하고, 300 내지 2,500질량부가 더욱 바람직하다. 300질량부보다 적으면 조성물의 열전도율이 낮아질 우려가 있고, 3,000질량부를 초과하면, 조성물의 점도가 상승하고, 신전성이 부족한 것으로 될 우려가 있다.

[0091] [(D) 성분]

[0092] 본 발명의 (D) 성분은, 금속과 8-퀴놀리놀류의 착체이며, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 금속으로서는, 리튬, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 철, 구리, 갈륨, 인듐 등을 들 수 있고, 알루미늄, 아연, 구리가 바람직하고, 구리가 보다 바람직하다. (D) 성분으로서는, 예를 들어 하기 일반식 (6)으로 표시되는, 금속과 8-퀴놀리놀류에 의한 착체에서 선택되는 첨가제를 들 수 있다.



[0093]

[0094] (식 중, R¹⁰ 내지 R¹⁵는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기, n은 1 내지 3의 양수이다.)

[0095] 이들에는, 수화물도 포함된다.

[0096] R¹⁰ 내지 R¹⁵는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 비치환 또는 치환된 1가 유기기이며, 할로겐 원자로서는, 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있고, 유기기로서는, 1가 탄화수소기, 알콕시기, 아실기, 아미드기, 아미노기를 들 수 있다.

[0097] 1가 탄화수소기로서는, 탄소 원자수 1 내지 12가 바람직하고, 탄소 원자수 1 내지 6이 보다 바람직하다. 1가 탄화수소기의 구체예로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 도데실기; 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 톨릴기 등의 아릴기; 벤질기, 2-페닐에틸기 등의 아르알킬기; 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐 원자로 치환된, 클로로메틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기 등을 들 수 있다.

[0098] 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소 원자수 1 내지 10의 알콕시기를 들 수 있고, 아실기로서는 포르밀기, 아세틸기, 벤조일기 등을 들 수 있고, 아미드기로서는 아세틸아미드기를 들 수 있고, 니트로기나 니트로소기나 술포기나 1급 내지 2급의 아미노기 등도 들 수 있다.

[0099] 상기 식 (6) 중, M의 금속 원자로서는, 리튬, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 철, 구리, 갈륨, 인듐 등이 바람직하고, 알루미늄, 아연, 구리가 보다 바람직하고, 구리가 더욱 바람직하다.

[0100] 상기 식 (6)으로 표시되는, 금속과 8-퀴놀리놀을 포함하는 착체로서는, 예를 들어 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II), 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III), 비스(8-퀴놀리놀라토)아연(II), (8-퀴놀리놀라토)리튬(I), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)구리(II), 비스(2-메톡시-8-퀴놀리놀라토)구리(II), 비스(2-포르밀-8-퀴놀리놀라토)구리(II), 비스(5-플루오로-8-퀴놀리놀라토)구리(II), 비스(5-클로로-8-퀴놀리놀라토)구리(II), 비스(5-브로모-8-퀴놀리놀라토)구리(II), 비스(5,7-디브로모-8-퀴놀리놀라토)구리(II), 비스(5-니트로소-8-퀴놀리놀라토)구리(II) 등을 들 수 있다.

[0101] (D) 성분은, 제1액, 제2액 중 어느 것 또는 양쪽에 배합한다.

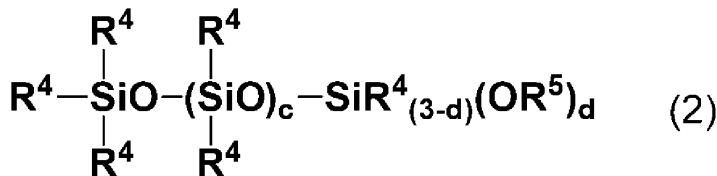
[0102] (D)의 배합량은, 조성물 전체에 대하여 0.001 내지 5.0질량%가 바람직하고, 0.01 내지 1.0질량%가 보다 바람직하고, 0.01 내지 0.5질량%가 더욱 바람직하다. 고온 에이징 시의 경도 상승을 억제하는 효과를 보다 발휘하는 점에서, (D) 성분의 배합량은 0.001질량% 이상이 바람직하고, 5.0질량% 보다 많아도 사용량에 따른 효과는 발현되지 않는다.

[0103] [(E) 성분]

[0104] 본 발명의 조성물의 (E) 성분은 백금족 금속 촉매이며, (A) 성분 중의 알케닐기와 (B) 성분 중의 규소 원자에 결합된 수소 원자의 부가 반응을 촉진시키는 촉매이다. (E) 성분은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. (E) 성분으로서, 예를 들어 염화백금산, 알코올 변성 염화백금산, 염화백금산과 올레핀류, 알데히드류, 비닐실록산류, 또는 아세틸렌 화합물과의 배위 화합물, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐, 클로로트리스(트리페닐포스핀)로듐 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 백금 촉매가 바람직하고, 염화백금산과 비닐실록산의

착체(배위 화합물)가 보다 바람직하다.

- [0105] (E) 성분은 제1액에만 배합하고, 제2액에는 배합하지 않는다.
- [0106] (E) 성분의 배합량은 촉매량이면 되지만, 제1액과 제2액을 합한 조성물 전체의 (A) 성분과 (B) 성분의 합계에 대하여, 백금족 금속의 질량 환산으로 0.1 내지 500ppm이 바람직하고, 2 내지 100ppm이 보다 바람직하다. (E) 성분의 배합량을 이 범위 내로 하는 것이, 적절한 경화성이 얻어지는 점에서 바람직하다.
- [0107] [(F) 성분]
- [0108] 본 발명의 조성물에는, 필요에 따라서 하기 일반식 (1)
- [0109] $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_{4-a-b}$ (1)
- [0110] (식 중, R^1 은 독립적으로 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 탄화수소기이며, R^2 는 독립적으로 비치환 또는 치환된 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 탄화수소기이며, R^3 은 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이며, a는 1 내지 3의 정수이며, b는 0 내지 2의 정수이며, 단, a+b는 1 내지 3의 정수이다.)
- [0111] 로 표시되는 (F) 오르가노실란을 배합할 수 있다. (F) 성분을 배합함으로써 실리콘 조성물을 저점도화시키는 효과가 얻어진다. (F) 오르가노실란은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다. (F) 성분으로서는, 예를 들어 헥실트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란, 데실메틸디메톡시실란, 데실디메틸메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 7-옥테닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란 등을 들 수 있지만, 특히 데실트리메톡시실란이 적합하다.
- [0112] 본 발명에 있어서, (F) 성분을 사용하는 경우, 상술한 (C) 성분, 또는 (A) 내지 (C) 성분과 함께 70℃ 이상의 온도에서 가열 처리 혼합물로 하는 것이 바람직하지만, (C) 성분을 (F) 성분으로 사전에 처리할 수도 있다. (C) 성분을 (F) 성분으로 처리함으로써, 얻어지는 실리콘 조성물을 저점도화시키는 효과가 얻어진다. 이 경우, (F) 성분에 의한 (C) 성분의 표면 처리 방법으로는, 유체 노즐을 사용한 분무 방식, 전단력이 있는 교반 방식, 불 밀, 믹서 등의 건식법, 수계 또는 유기 용제계 등의 습식법을 채용할 수 있다. 교반은, 열전도성 충전재의 파괴가 일어나지 않을 정도로 하여 행한다. 건식법에 있어서의 계 내 온도 또는 처리 후의 건조 온도는, 표면 처리제의 종류에 따라서, 표면 처리제가 휘발이나 분해되지 않는 영역에서 적절히 결정되지만, 80 내지 180℃이다.
- [0113] (F) 성분을 배합하는 경우, 제1액, 제2액 중 어느 것 또는 양쪽에 배합할 수 있다. (F) 성분을 배합하는 경우의 배합량은, 제1액과 제2액을 합한 조성물 전체의 (C) 성분 100질량부에 대하여, 0.1 내지 5.0질량부가 바람직하고, 0.3 내지 5.0질량부가 보다 바람직하다. 0.1질량부보다 적으면 저점도화시키는 효과는 작고, 5.0질량부보다 많아도 사용량에 따른 효과는 발현되지 않는다.
- [0114] [(G) 성분]
- [0115] 본 발명의 조성물에는, 필요에 따라서 하기 일반식 (2)로 표시되는 가수 분해성 실릴기를 1 분자 중에 적어도 1 개 함유하는 오르가노폴리실록산을 사용할 수 있다. (G) 성분을 배합함으로써, 얻어지는 실리콘 조성물을 저점도화시키는 효과가 얻어진다.

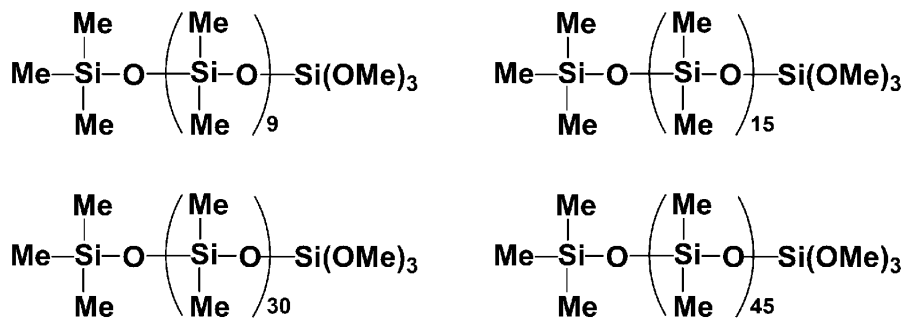


- [0116]
- [0117] (식 중, R^4 는 독립적으로 1가 탄화수소기이며, R^5 는 독립적으로 알킬기, 알콕시알킬기, 알케닐기 또는 아실기이며, c는 5 내지 100의 정수이며, d는 1 내지 3의 정수이다.)
- [0118] 상기 식 (2) 중, R^4 는 독립적으로 비치환 또는 치환된, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 6, 더욱 바람직하게는 1 내지 3의 1가 탄화수소기이며, 구체예로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 도데실기; 페닐기, 1-나

프틸기, 2-나프틸기, 톨틸기 등의 아틸기; 벤질기, 2-페닐에틸기 등의 아르알킬기; 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 불소, 염소, 브롬 등의 할로젠 원자로 치환된, 클로로메틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기 등을 들 수 있다. R⁴로서는, 메틸기, 페닐기, 3,3,3-트리플루오로프로필기가 바람직하다.

[0119] 상기 식 (2) 중, R⁵는 독립적으로 알킬기, 알콕시알킬기, 알케닐기 또는 아실기이다. 알킬기로서는, 예를 들어 R⁴에 예시된 것과 마찬가지로 직쇄상 알킬기, 분지쇄상 알킬기, 환상 알킬기를 들 수 있다. 알콕시알킬기로서는, 예를 들어 메톡시에틸기, 메톡시프로필기 등을 들 수 있고, 탄소 원자수 2 내지 10의 것이 바람직하다. 알케닐기로서는, 예를 들어 상술한 R⁴에 있어서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 탄소 원자수는 1 내지 8의 것이 바람직하다. 아실기로서는, 예를 들어 아세틸기, 옥타노일기 등을 들 수 있고, 탄소 원자수 2 내지 10의 것이 바람직하다. R⁵는 알킬기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0120] 또한, c는 5 내지 100의 정수, 바람직하게는 8 내지 50의 정수이며, d는 1 내지 3의 정수, 바람직하게는 3이다. (G) 성분으로서, 실시예에서 사용되고 있는 (G1), 및 하기에 나타내는 오르가노폴리실록산이 예시된다.



[0121]

(식 중, Me는 메틸기이다. 이하 동일하다.)

[0122]

[0123] (G) 성분의 오르가노폴리실록산의 25℃에서의 점도는, 통상 0.01 내지 30Pa·s이며, 0.01 내지 10Pa·s가 바람직하다. 점도가 0.01Pa·s보다 낮으면, 실리콘 조성물로부터 (G) 성분의 오일 블리드가 발생하기 쉬워져 버릴 우려가 있다. 점도가 30Pa·s보다 높으면, 얻어지는 실리콘 조성물의 유동성이 현저하게 부족하여, 도포 작업성이 악화되어버릴 우려가 있다. 또한, 점도는 B형 회전 점도계로 측정된 값이며, 스펀들의 종류(예를 들어, BL형, BM형, BH형, BS형)나 회전수는 점도에 따라서 적절히 선정된다.

[0124] 본 발명에 있어서, (G) 성분을 사용하는 경우, 상술한 (C) 성분 또는 (A) 내지 (D) 성분과 함께 70℃ 이상의 온도에서 가열 처리 혼합물로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 온도는 80 내지 180℃이다.

[0125] (G) 성분을 배합하는 경우, 제1액, 제2액 중 어느 것 또는 양쪽에 배합할 수 있다. (G) 성분을 배합하는 경우의 배합량은, 제1액과 제2액을 합한 조성물 전체의 (C) 성분 100질량부에 대하여, 0.5 내지 90.0질량부가 바람직하고, 1.0 내지 90.0질량부가 보다 바람직하고, 1.5 내지 70.0질량부가 더욱 바람직하다. (G) 성분의 배합량이, 0.5질량부보다 적으면 저점도화시키는 효과는 작고, 90.0질량부보다 많은 경우에는, 실리콘 조성물로부터 (G) 성분의 오일 블리드가 발생하기 쉬워져 버릴 우려가 있다.

[0126] 본 발명의 조성물에는, 기타 배합제로서 상술한 (A) 내지 (G) 성분 이외에도, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에 있어서, 그 자체 공지된 각종 첨가제를 배합할 수 있다.

[0127] 예를 들어, 경화 속도나 보존 안정성을 조절하기 위한 반응 제어제, 구체적으로는 트리알릴이소시아네이트알킬 말레에이트, 에틸닐데실메틸카르비놀, 에틸닐시클로hexan올 등의 아세틸렌알코올 및 이들의 실란류, 실록산 변성물, 하이드로퍼옥사이드, 테트라메틸에틸렌디아민, 벤조트리아졸 등, 착색제로서의 산화제1철, 산화제2철 등의 단독 또는 조합하여, 틱소 부여제로서의 폼드 실리카 등을 배합할 수 있다. 이들의 배합량은 각각 제1액과 제2액을 합한 조성물 전체의, 질량 환산으로 0.01 내지 100,000ppm인 것이 바람직하다

[0128] [제조 방법]

[0129] 본 발명의 조성물은, 상기 (A), (C), (E) 성분, 및 필요에 따라서 상기 (F), (G) 성분이나 기타 성분을 함유하고, 상기 (B) 성분을 함유하지 않는 제1액과, 상기 (A), (B), (C) 성분, 및 필요에 따라서 상기 (F), (G) 성분

이나 기타 성분을 함유하고, 상기 (E) 성분을 함유하지 않는 제2액, 상기 (D) 성분은 제1액, 제2액 중 어느 것 또는 양쪽에 함유하는, 2액형 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물이다.

- [0130] 본 발명의 조성물의 제조 방법으로서, 상기 제1액, 제2액의 성분을 혼합하면 되지만, 제1액은, 예를 들어 하기 공정을 갖는 제조 방법을 들 수 있다.
- [0131] (A), (C) 성분 및 ((D) 성분), 및 필요에 따라서 (F), (G) 성분을 혼합하고, 온도 70℃ 이상에서 가열 처리하여, 가열 혼합물을 얻는 공정,
- [0132] 상기에서 얻어진 가열 혼합물을, 실온(25℃) 이하로 냉각시킨 후, (E) 성분을 첨가하는 공정.
- [0133] 제2액은,
- [0134] (A), (B), (C) 성분 및 ((D) 성분), 및 필요에 따라서 (F), (G) 성분을 혼합하고, 온도 70℃ 이상으로 가열 처리하여, 가열 혼합물을 얻는 공정,
- [0135] 상기에서 얻어진 가열 혼합물을 실온(25℃) 이하로 냉각시킨 후, 반응 제어제나 착색제, 틱소제를 첨가하는 공정.
- [0136] 제1액, 제2액 모두, 가열 온도는 70℃ 이상이 바람직하고, 70 내지 180℃가 보다 바람직하다. 가열시간은 특별히 한정되지 않고, 1시간 이상이 바람직하고, 1 내지 3시간이 보다 바람직하다. 또한, 첨가제를 배합하는 경우에는, 어느 공정에서 배합해도 되지만, 가열 혼합물을 냉각시킨 후가 바람직하다. 상기 제1액 및 제2액을 제조할 때의 혼합 장치는, 스태틱 믹서, 플라네타리 믹서, 패들 믹서 등의 공지된 혼합기를 사용할 수 있다.
- [0137] 본 발명의 제1액 및 제2액의 열전도율은, ISO 22007-2 준거의 핫 디스크법에 있어서, 각각 0.1W/m·K 이상이 바람직하고, 0.5W/m·K 이상이 보다 바람직하다. 열전도율이 너무 낮으면 발열성 전자 부품의 방열 성능이 불충분해질 우려가 있다. 또한, 열전도율의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 20.0W/m·K 이하, 15.0W/m·K 이하로 할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 열전도율을 상기 범위로 하기 위해서는, 특히 (C) 성분의 배합량을 상기에 규정한 범위 내로 함으로써 달성할 수 있다.
- [0138] 본 발명의 제1액 및 제2액에 25℃에서의 점도는, 스파이럴 점도계: 말콤 점도계(타입 PC-10AA, 회전수 10rpm)에 있어서, 각각 10 내지 1000Pa·s가 바람직하고, 30 내지 800Pa·s가 보다 바람직하다. 점도가 너무 낮으면 본 조성물의 형상 유지성이 불충분해지는 경우가 있고, 너무 높으면 작업성이 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 점도를 상기 범위로 하기 위해서는, 특히 (C) 성분의 배합량을 상기에 규정한 범위 내로 함으로써 달성할 수 있다.
- [0139] 본 발명의 조성물에 있어서, 제1액 및 제2액은, 점도의 차가 작은 것이 바람직하다. 이들을 스태틱 믹서 등의 정지형 혼합기에 의해 균일하게 혼합할 수 있다. 25℃에서의 점도는, 스파이럴 점도계로 측정할 수 있다. 스파이럴 점도계로서는, 예를 들어 말콤 점도계(타입 PC-10AA)를 사용할 수 있고,
- [0140] 회전수는 10rpm에 있어서, 제1액, 제2액의 초기(조제 시) 점도차가 제1액의 점도를 기준으로 하여, ±0 내지 80%, 특히 ±0 내지 50%인 것이 바람직하다.
- [0141] 본 발명의 조성물에 있어서, 상기 제1액과 제2액의 혼합 비율은, 거의 동등한 질량비로 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 제1액과 제2액이 1:0.5 내지 1:2가 바람직하고, 1:0.75 내지 1:1.25가 보다 바람직하고, 1:0.9 내지 1:1.1이 더욱 바람직하고, 1:0.95 내지 1:1.05가 특히 바람직하다.
- [0142] 상기 제1액과 제2액의 혼합 조성물의 경화 전의 열전도율은, ISO 22007-2 준거의 핫 디스크법에 있어서, 0.1W/m·K 이상이 바람직하고, 0.5W/m·K 이상이 보다 바람직하다. 열전도율이 너무 낮으면 발열성 전자 부품의 방열 성능이 불충분해질 우려가 있다. 또한, 열전도율의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 20.0W/m·K 이하, 15.0W/m·K 이하로 할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 열전도율을 상기 범위로 하기 위해서는, 특히 (C) 성분의 배합량을 상기에 규정한 범위 내로 함으로써 달성할 수 있다.
- [0143] [열전도성 부가 경화형 실리콘 경화물]
- [0144] 본 발명의 조성물의 경화 조건은 특별히 한정되지 않고, 공지된 부가 반응 경화형 실리콘 조성물의 경화 조건과 동일하면 되고, 예를 들어 상온에서도 충분히 경화되지만, 필요에 따라서 가열해도 된다. 상온에서 경화시킨 경우, 상온에서 경화시킨 경우의 경화 조건으로서, 0 내지 40℃에서 1 내지 96시간으로 할 수 있다. 또한, 가열하는 경우의 경화 조건으로서, 70 내지 200℃에서 1 내지 180분간으로 할 수 있다.

[0145] 경화물의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 시트상이 바람직하다. 시트의 두께 0.1 내지 10.0mm가 바람직하다. 또한, 본 발명 조성물의 경화물은, ASTM D 2240-05에 규정되는 Shore 00 경도계에 있어서, 25℃ 환경 하에서 측정된 경도는, 10 내지 90이 바람직하고, 20 내지 80이 보다 바람직하다. 또한, 150℃에서 2,000시간 에이징 후의 경도는, 10 내지 90이 바람직하고, 20 내지 80이 보다 바람직하다.

[0146] 실시예

[0147] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명에 있어서, 식의 실록산 결합의 순서는 특별히 한정되지 않는다.

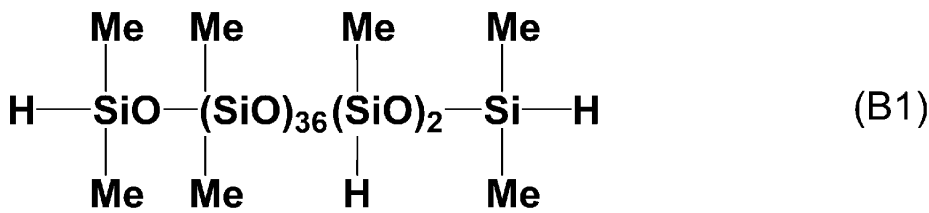
[0148] [실시예 1]

[0149] (주)이노우에 세이사꾸쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 600mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 50질량부, 점도가 30,000mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 40질량부, (C) 성분으로서, 평균 입자경 43μm의 용융 구상 산화알루미늄 A를 240질량부, 평균 입자경 1.2μm의 파쇄상 산화알루미늄 B를 160질량부, (F) 성분으로서 n-데실트리메톡시실란을 5질량부 첨가하여 혼합하고, 70℃에서 1시간 가열 처리 혼합한 후, 150℃에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.

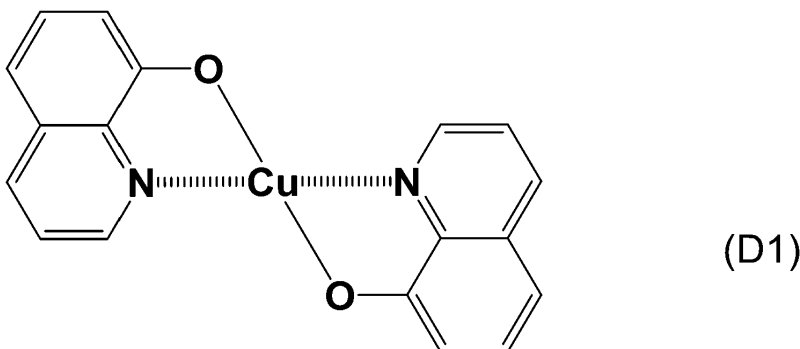
[0150] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25℃)까지 충분히 냉각시킨 후, (E) 성분으로서 염화백금산의 비닐실록산 착체(Pt 함유량 1질량%) 0.25질량부를 균일하게 실온(25℃)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액)을 얻었다.

[0151] (주)이노우에 세이사꾸쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 600mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 50질량부, 점도가 30,000mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 30질량부, (B) 성분으로서 일반식 (B1)로 표시되는 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠·디메틸폴리실록산 5.2질량부((B) 성분의 폴리실록산 중의 Si-H기/제1액과 제2액을 1:1(질량비)로 혼합했을 때의, 조성물 전체에 있어서의 (A) 성분의 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 중의 합계 Si-Vi기=0.41), (C) 성분으로서, 평균 입자경이 43μm인 용융 구상 산화알루미늄 A를 240질량부, 평균 입자경이 1.2μm인 파쇄상 산화알루미늄 B를 160질량부, (D) 성분으로서 일반식 (D1)로 표시되는 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키가이샤 제조) 0.25질량부, (F) 성분으로서 n-데실트리메톡시실란을 5질량부 첨가하여 혼합하고, 70℃에서 1시간 가열 처리 혼합한 후, 150℃에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.

[0152] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25℃)까지 충분히 냉각시킨 후, 에틸닐데실메틸카르비놀 0.03질량부를 균일하게 실온(25℃)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제2액)을 얻었다.



[0153]



[0154]

- [0155] [비교예 1]
- [0156] 실시예 1에 기재된 제2액 중의 (D) 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)를 첨가하지 않은 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.
- [0157] [실시예 2]
- [0158] (주)이노우에 세이사꾸쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 600mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 50질량부, 점도가 30,000mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 40질량부, (C) 성분으로서, 평균 입자경 43 μ m의 용융 구상 산화알루미늄 A를 480질량부, 평균 입자경 1.2 μ m의 파쇄상 산화알루미늄 B를 320질량부 첨가하여 혼합하고, 150℃에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.
- [0159] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25℃)까지 충분히 냉각시킨 후, (E) 성분으로서 염화백금산의 비닐실록산 착체(Pt 함유량 1질량%) 0.25질량부를 균일하게 실온(25℃)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액)을 얻었다.
- [0160] (주)이노우에 세이사꾸쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 600mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 50질량부, 점도가 30,000mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 30질량부, (B) 성분으로서 일반식 (B1)로 표시되는 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠·디메틸폴리실록산 6.2질량부((B) 성분의 폴리실록산 중의 SiH기/제1액과 제2액을 1:1(질량비)로 혼합했을 때의, 조성물 전체에 있어서의 (A) 성분의 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 중의 합계 Si-Vi기=0.49), (C) 성분으로서, 평균 입자경 43 μ m의 용융 구상 산화알루미늄 A를 480질량부, 평균 입자경 1.2 μ m의 파쇄상 산화알루미늄 B를 320질량부, (D) 성분으로서 일반식 (D1)로 표시되는 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조) 0.5질량부 첨가하여 혼합하고, 150℃에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.
- [0161] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25℃)까지 충분히 냉각시킨 후, 에틸데실메틸카르비놀 0.03질량부를 균일하게 실온(25℃)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제2액)을 얻었다.
- [0162] [비교예 2]
- [0163] 실시예 2에 기재된 제2액 중의 (D) 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)를 첨가하지 않은 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.
- [0164] [실시예 3]
- [0165] (주)이노우에 세이사꾸쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 600mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 50질량부, 점도가 30,000mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 40질량부, (C) 성분으로서, 평균 입자경 43 μ m의 용융 구상 산화알루미늄 A를 480질량부, 평균 입자경 1.2 μ m의 파쇄상 산화알루미늄 B를 320질량부, (F) 성분으로서 n-데실트리메톡시실란을 5질량부 첨가하여 혼합하고, 70℃에서 1시간 가열 처리 혼합한 후, 150℃에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.
- [0166] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25℃)까지 충분히 냉각시킨 후, (E) 성분으로서 염화백금산의 비닐실록산 착체(Pt 함유량 1질량%) 0.25질량부를 균일하게 실온(25℃)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액)을 얻었다.
- [0167] (주)이노우에 세이사꾸쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 600mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 50질량부, 점도가 30,000mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 30질량부, (B) 성분으로서 일반식 (B1)로 표시되는 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠·디메틸폴리실록산 6.2질량부((B)폴리실록산 중의 SiH기/제1액과 제2액을 1:1(질량비)로 혼합했을 때의, 조성물 전체에 있어서의 (A) 성분의 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 중의 합계 Si-Vi기=0.49), (C) 성분으로서, 평균 입자경 43 μ m의 용융 구상 산화알루미늄 A를 480질량부, 평균 입자경 1.2 μ m의 파쇄상 산화알루미늄 B를 320질량부, (D) 성분으로서 일반식 (D1)로 표시되는 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조) 0.5질량부, (F) 성분으로서 n-데실트리메톡시실란을 5질량부 첨

가하여 혼합하고, 70℃에서 1시간 가열 처리 혼합한 후, 150℃에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.

[0168] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25℃)까지 충분히 냉각시킨 후, 에틸닐테실메틸카르비놀 0.03질량부를, 실온(25℃)에서 20분간 균일하게 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제2액)을 얻었다.

[0169] [실시예 4]

[0170] (주)이노우에 세이사쿠쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 600mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 50질량부, 점도가 30,000mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 40질량부, (C) 성분으로서, 평균 입자경 43μm의 용융 구상 산화알루미늄 A를 480질량부, 평균 입자경 1.2μm의 파쇄상 산화알루미늄 B를 320질량부, (F) 성분으로서 n-데실트리메톡시실란을 5질량부, (D) 성분으로서 일반식 (D1)로 표시되는 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조) 0.5질량부 첨가하여 혼합하고, 70℃에서 1시간 가열 처리 혼합한 후, 150℃에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.

[0171] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25℃)까지 충분히 냉각시킨 후, (E) 성분으로서 염화백금산의 비닐실록산 착체(Pt 함유량 1질량%) 0.25질량부를 균일하게 실온(25℃)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액)을 얻었다.

[0172] (주)이노우에 세이사쿠쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 600mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 50질량부, 점도가 30,000mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 30질량부, (B) 성분으로서 일반식 (B1)로 표시되는 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠·디메틸폴리실록산 6.2질량부((B)폴리실록산 중의 Si-H기/제1액과 제2액을 1:1(질량비)로 혼합했을 때의, 조성물 전체에 있어서의 (A) 성분의 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 중의 합계 Si-Vi기=0.49), (C) 성분으로서, 평균 입자경이 43μm인 용융 구상 산화알루미늄 A를 480질량부, 평균 입자경이 1.2μm인 파쇄상 산화알루미늄 B를 320질량부, (F) 성분으로서 n-데실트리메톡시실란을 5질량부 첨가하여 혼합하고, 70℃에서 1시간 가열 처리 혼합한 후, 150℃에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.

[0173] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25℃)까지 충분히 냉각시킨 후, 에틸닐테실메틸카르비놀 0.03질량부를 균일하게 실온(25℃)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제2액)을 얻었다.

[0174] [실시예 5]

[0175] 실시예 3에 기재된 제2액 중의 (D) 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)의 배합량을, 5질량부로 한 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.

[0176] [실시예 6]

[0177] 실시예 3에 기재된 제2액 중의 (D) 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)를 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조) 0.5질량부로 한 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.

[0178] [실시예 7]

[0179] 실시예 3에 기재된 제2액 중의 (D) 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)를 비스(8-퀴놀리놀라토)아연(II)수화물(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조) 0.5질량부로 한 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.

[0180] [비교예 3]

[0181] 실시예 3에 기재된 제2액 중의 (D) 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)를 배합하지 않은 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.

[0182] [비교예 4]

[0183] 실시예 3에 기재된 제2액 중의 (D) 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)를 8-퀴놀리놀(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조) 0.41질량부로 변경한 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성

부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.

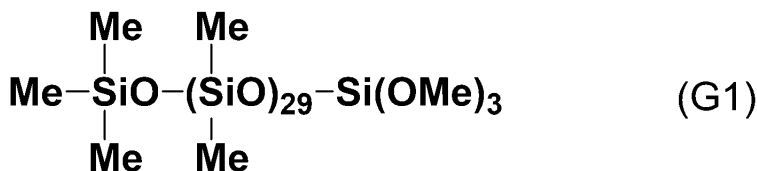
[0184] [실시에 8]

[0185] (주)이노우에 세이사꾸쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 $600\text{mm}^2/\text{s}$ 인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸 비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 50질량부, 점도가 $30,000\text{mm}^2/\text{s}$ 인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 40질량부, (C) 성분으로서, 평균 입자경 $43\mu\text{m}$ 의 용융 구상 산화알루미늄 A를 510질량부, 평균 입자경 $1.2\mu\text{m}$ 의 파쇄상 산화알루미늄 B를 340질량부, (G) 성분으로서 일반식 (G1)로 나타내지고, 25°C 에서의 점도가 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 인 오르가노폴리실록산 15질량부 첨가하여 혼합하고, 150°C 에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.

[0186] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25°C)까지 충분히 냉각시킨 후, (E) 성분으로서 염화백금산의 비닐실록산 착체(Pt 함유량 1질량%) 0.25질량부를 균일하게 실온(25°C)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액)을 얻었다.

[0187] (주)이노우에 세이사꾸쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 $600\text{mm}^2/\text{s}$ 인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸 비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 50질량부, 점도가 $30,000\text{mm}^2/\text{s}$ 인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 30질량부, (B) 성분으로서 일반식 (B1)로 표시되는 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠·디메틸폴리실록산 6.2질량부((B)의 폴리실록산 중의 Si-H기/제1액과 제2액을 1:1(질량비)로 혼합했을 때의, 조성물 전체에 있어서의 (A) 성분의 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 중의 합계 Si-Vi기=0.49), (C) 성분으로서, 평균 입자경 $43\mu\text{m}$ 의 용융 구상 산화알루미늄 A를 510질량부, 평균 입자경 $1.2\mu\text{m}$ 의 파쇄상 산화알루미늄 B를 340질량부, (D) 성분으로서 일반식 (D1)로 표시되는 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시기가이샤 제조) 0.5질량부, (G) 성분으로서 일반식 (G1)로 나타내지고, 25°C 에서의 점도가 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 인 오르가노폴리실록산 15질량부 첨가하여 혼합하고, 150°C 에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.

[0188] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25°C)까지 충분히 냉각시킨 후, 에티닐데실메틸카르비놀 0.03질량부를 균일하게 실온(25°C)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제2액)을 얻었다.



[0189]

[0190] [비교예 5]

[0191] 실시예 8에 기재된 제2액 중의 (D) 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시기가이샤 제조)를 배합하지 않은 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.

[0192] [실시에 9]

[0193] (주)이노우에 세이사꾸쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 $600\text{mm}^2/\text{s}$ 인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸 비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 66질량부, (C) 성분으로서, 평균 입자경 $43\mu\text{m}$ 의 용융 구상 산화알루미늄 A를 480질량부, 평균 입자경 $1.2\mu\text{m}$ 의 파쇄상 산화알루미늄 B를 320질량부, (F) 성분으로서 n-데실트리메톡시실란을 5질량부 첨가하여 혼합하고, 70°C 에서 1시간 가열 처리 혼합한 후, 150°C 에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.

[0194] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25°C)까지 충분히 냉각시킨 후, (E) 성분으로서 염화백금산의 비닐실록산 착체(Pt 함유량 1질량%) 0.25질량부를 균일하게 실온(25°C)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액)을 얻었다.

[0195] (주)이노우에 세이사꾸쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 $600\text{mm}^2/\text{s}$ 인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸 비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 57질량부, (B) 성분으로서 일반식 (B1)로 표시되는 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠·디메틸폴리실록산 5.6질량부((B)의 폴리실록산 중의 SiH기/제1액과 제2액을 1:1로

혼합했을 때의, 조성물 전체에 있어서의 (A) 성분의 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 중의 합계 SiVi기=0.43), (C) 성분으로서 평균 입자경이 43 μ m인 용융 구상 산화알루미늄 A를 480질량부, 평균 입자경 1.2 μ m의 파쇄상 산화알루미늄 B를 320질량부, (D) 성분으로서 일반식 (D1)로 표시되는 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조) 0.5질량부, (F) 성분으로서 n-데실트리메톡시실란을 5질량부 첨가하여 혼합하고, 70 $^{\circ}$ C에서 1시간 가열 처리 혼합한 후, 150 $^{\circ}$ C에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.

- [0196] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25 $^{\circ}$ C)까지 충분히 냉각시킨 후, 에티닐데실메틸카르비놀 0.03질량부를 균일하게 실온(25 $^{\circ}$ C)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제2액)을 얻었다.
- [0197] [비교예 6]
- [0198] 실시예 9에 기재된 제2액 중의 (D) 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)를 배합하지 않은 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.
- [0199] [비교예 7]
- [0200] 실시예 9에 기재된 제2액 중의 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)를 프탈로시아닌구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조) 0.7질량부로 변경한 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.
- [0201] [비교예 8]
- [0202] 실시예 9에 기재된 제2액 중의 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)를 삼산화 2철 1질량부로 변경한 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.
- [0203] [실시예 10]
- [0204] (주)이노우에 세이사쿠쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 600mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 66질량부, (C) 성분으로서, 평균 입자경 64 μ m의 파쇄상 질화알루미늄 C를 660질량부, 평균 입자경 1.2 μ m의 파쇄상 산화알루미늄 B를 180질량부, (F) 성분으로서 n-데실트리메톡시실란을 5질량부 첨가하여 혼합하고, 70 $^{\circ}$ C에서 1시간 가열 처리 혼합한 후, 150 $^{\circ}$ C에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.
- [0205] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25 $^{\circ}$ C)까지 충분히 냉각시킨 후, (E) 성분으로서 염화백금산의 비닐실록산 착체(Pt 함유량 1질량%) 0.25질량부를 균일하게 실온(25 $^{\circ}$ C)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액)을 얻었다.
- [0206] (주)이노우에 세이사쿠쇼제 5L 플라네타리 믹서에, (A) 성분으로서 점도가 600mm²/s인 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산을 57질량부, (B) 성분으로서 일반식 (B1)로 표시되는 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠·디메틸폴리실록산 5.6질량부((B) 폴리실록산 중의 SiH기/제1액과 제2액을 1:1(질량비)로 혼합했을 때의, 조성물 전체에 있어서의 (A) 성분의 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산 중의 합계 Si-Vi기=0.43), (C) 성분으로서 평균 입자경 64 μ m의 파쇄상 질화알루미늄 C를 660질량부, 평균 입자경 1.2 μ m의 파쇄상 산화알루미늄 B를 180질량부, (D) 성분으로서 일반식 (D1)로 표시되는 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조) 0.5질량부, (F) 성분으로서 n-데실트리메톡시실란을 5질량부 첨가하여 혼합하고, 70 $^{\circ}$ C에서 1시간 가열 처리 혼합한 후, 150 $^{\circ}$ C에서 1시간 가열 처리 혼합하였다.
- [0207] 이어서, 이 가열 처리 혼합물을 실온(25 $^{\circ}$ C)까지 충분히 냉각시킨 후, 에티닐데실메틸카르비놀 0.03질량부를 균일하게 실온(25 $^{\circ}$ C)에서 20분간 혼합하여, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제2액)을 얻었다.
- [0208] [비교예 9]
- [0209] 실시예 10에 기재된 제2액 중의 (D) 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤 제조)를 배합하지 않은 것 이외에는, 마찬가지로 하여 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물(제1액/제2액)을 얻었다.
- [0210] 상기 실시예, 비교예에 기재된 (A) 성분의 점도는, 오스트발트계에 의해 측정된 25 $^{\circ}$ C에서의 동점도이며, (C) 성분의 평균 입자경의 측정 방법은, 레이저 회절법 측정에 의한 체적 평균 입경(누적 평균 직경 D₅₀(메디안 직경))이다. 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물 1(제1액/제2액) 내지 19(제1액/제2액)의 점도는, 스파이럴 점도계: 말콤 점도계(타입 PC-10AA, 회전수 10rpm)를 사용하여 25 $^{\circ}$ C 환경 하에서 측정하였다. 열전도율은 교토

덴시 고교(주)제 핫 디스크법 열 물성 측정 장치 TPS 2500 S를 사용하여 25℃에서의 실리콘 조성물의 경화 전의 열전도율을 측정하였다(ISO 22007-2 준거의 핫 디스크법).

- [0211] 제1액 및 제2액을 합친 조성물로서, (C), (D), (F), (G) 성분만, 표 중에 기재한다.
- [0212] C1: 각 실시예 및 비교예의 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물의 열전도율이 1.0W/m·℃
- [0213] C2: 각 실시예 및 비교예의 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물의 열전도율이 2.5W/m·℃
- [0214] C3: 각 실시예 및 비교예의 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물의 열전도율이 3.5W/m·℃
- [0215] C4: 각 실시예 및 비교예의 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물의 열전도율이 5.0W/m·℃
- [0216] D1: 비스(8-퀴놀리놀라토)구리(II)
- [0217] D2: 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)
- [0218] D3: 비스(8-퀴놀리놀라토)아연(II)수화물
- [0219] D4 비교품: 8-퀴놀리놀
- [0220] D5 비교품: 프탈로시아닌구리(II)
- [0221] D6 비교품: 삼산화2철
- [0222] F1: n-데실트리메톡시실란
- [0223] G1: 일반식 (G1)로 나타내지고, 25℃에서의 점도가 30mPa·s인 오르가노폴리실록산
- [0224] 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물을, 가부시키가이샤 노리타케 컴퍼니 리미티드제의 스태틱 믹서(MXA6.3-21)를 사용하여, 각 조성물의 제1액과 제2액을 1:1의 질량비로 균일해지도록 상온(25℃)에서 혼합 토출 후, 충분히 진공 탈포하고 나서 6mm 경화 두께가 되는 성형형에 유입하고, 25℃×24시간 경화하여 시트상의 경화물을 얻고, 그 경도(딱딱함)를 ASTM D 2240-05에 규정되는 Shore OO 경도계에 의해 측정하였다. 그 후, 열전도성 부가 경화형 실리콘 조성물 1 내지 19 유래의 시트상 경화물에 대하여, 150℃에서 2000시간 에이징을 행하고, 그 동안에 500시간마다 경도를 ASTM D 2240-05에 규정되는 Shore OO 경도계에 의해 측정하였다. 상기 점도, 열전도율, 초기의 경도, 에이징 후의 경도 결과를 표 1 내지 5에 나타낸다.

표 1

	실시예 1	비교예 1	실시예 2	비교예 2
(C)	C1	C1	C2	C2
(D)	D1 0.25질량부 2액	—	D1 0.5질량부 2액	—
(F)	F1	F1	—	—
(G)	—	—	—	—
(B)SI-H/(A)Si-알케닐기(개)	0.41	0.41	0.49	0.49
제1액/제2액의 점도(Pa·s)	111/116	111/105	312/320	312/319
제1액/제2액의 열전도율(W/m·℃)	1.2/1.2	1.2/1.1	2.7/2.8	2.7/2.7
경도(Shore OO) : 초기	26	30	75	76
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 500시간 후	24	70	76	79
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 1,000시간 후	24	70	78	83
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 1,500시간 후	27	72	76	85
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 2,000시간 후	27	71	78	88
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 2,000시간 후 - 초기	+1	+41	+3	+12

[0225]

표 2

	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
(C)	C2	C2	C2	C2
(D)	D1 0.5질량부 2액	D1 0.5질량부 1액	D1 5질량부 2액	D2 0.5질량부 2액
(F)	F1	F1	F1	F1
(G)	—	—	—	—
(B) SI-H/(A) Si-알케닐기(개)	0.49	0.49	0.49	0.49
제1액/제2액의 점도(Pa·s)	243/254	243/279	225/220	243/201
제1액/제2액의 열전도율(W/m·℃)	2.5/2.6	2.5/2.8	2.6/2.8	2.5/2.7
경도(Shore OO) : 초기	63	61	59	61
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 500시간 후	59	60	58	62
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 1,000시간 후	64	61	60	64
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 1,500시간 후	65	61	61	66
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 2,000시간 후	65	63	64	68
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 2,000시간 후 - 초기	+2	+2	+5	+7

[0226]

표 3

	실시예 7	비교예 3	비교예 4	실시예 8
(C)	C2	C2	C2	C2
(D)	D3 0.5질량부 2액	—	D4 비교품 0.41 질량 부 2액	D1 0.5질량부 2액
(F)	F1	F1	F1	—
(G)	—	—	—	G1
(B) SI-H/(A) Si-알케닐기(개)	0.49	0.49	0.49	0.49
제1액/제2액의 점도(Pa·s)	243/292	243/224	243/319	158/191
제1액/제2액의 열전도율(W/m·℃)	2.5/2.6	2.5/2.6	2.5/2.6	2.8/2.8
경도(Shore OO) : 초기	61	62	정확되지 않음	60
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 500시간 후	61	69		62
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 1,000시간 후	64	77		62
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 1,500시간 후	64	82		69
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 2,000시간 후	65	85		72
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 2,000시간 후 - 초기	+4	+23		+12

[0227]

표 4

	비교예 5	실시예 9	비교예 6	비교예 7
(C)	C2	C3	C3	C3
(D)	—	D1 0.5질량부 2액	—	D5 비교품 0.7질량부 2액
(F)	—	F1	F1	F1
(G)	G1	—	—	—
(B) SI-H/ (A) Si-알케닐기(개)	0.49	0.43	0.43	0.43
제1액/제2액의 점도(Pa·s)	158/209	236/244	236/254	236/264
제1액/제2액의 열전도율(W/m·℃)	2.8/2.9	3.6/3.6	3.6/3.6	3.6/3.5
경도(Shore OO) : 초기	62	46	44	46
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 500시간 후	72	36	82	48
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 1,000시간 후	75	40	85	56
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 1,500시간 후	75	45	87	61
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 2,000시간 후	78	48	88	65
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 2,000시간 후-초기	+16	+2	+44	+19

[0228]

표 5

	비교예 8	실시예 10	비교예 9
(C)	C3	C4	C4
(D)	D6 비교품 1질량부 2액	D1 0.5질량부 2액	—
(F)	F1	F1	F1
(G)	—	—	—
(B) SI-H/ (A) Si-알케닐기(개)	0.43	0.43	0.43
제1액/제2액의 점도(Pa·s)	236/250	349/336	349/341
제1액/제2액의 열전도율(W/m·℃)	3.6/3.6	5.0/5.2	5.0/5.0
경도(Shore OO) : 초기	46	51	50
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 500시간 후	68	51	68
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 1,000시간 후	74	54	79
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 1,500시간 후	79	52	87
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 2,000시간 후	84	54	90
경도(Shore OO) : 150℃ 보존 하 2,000시간 후-초기	+38	+3	+40

[0229]

[0230] 상기 결과로부터, 본 발명의 실시예 1 내지 10의 조성물은 150℃ 보존 하 2,000시간 후에 있어서도 경도의 상승은 작은 것에 비해, 비교예 1 내지 3, 5 내지 9의 조성물은 150℃ 보존 하 2000시간 후에 있어서, 현저하게 경도가 상승하였다. 실시예 2와 3으로부터 필러를 오르가노실란으로 처리하지 않아도, (D) 성분을 첨가함으로써 경도 상승을 억제하는 효과를 얻어지는 것을 알았다. 또한, 실시예 3과 4로부터 (D) 성분은 제1액과 제2액 중 어느 한쪽에 첨가되어 있으면 경도 상승을 억제하는 효과가 얻어지는 것을 알았다. 실시예 3과 6과 7에서 경도 상승을 억제하는 효과가 얻어지는 착체의 중심 금속은 구리에 제한되지 않는 것을 알았다. 실시예 8에서는 필러를 오르가노폴리실록산으로 처리하여도, (D) 성분을 첨가함으로써 경도 상승을 억제하는 효과가 얻어지는 것을 알았다. 실시예 및 비교예의 결과에서, 본 발명의 (D) 성분에 의해, 경도 상승이 억제되는 것을 알았다. 따라서, 본 발명에 따르면, 150℃ 에이징 시에 초기의 경도로부터의 경도 상승을 억제할 수 있는 열전도성 실리콘 조성물 및 그 경화물이 얻어진다.

산업상 이용가능성

[0231] 본 발명에 의해 얻어지는 고온 에이징 시에 초기의 경도로부터의 경도 상승이 억제되는 열전도성 실리콘 조성물을 경화함으로써 얻어지는 열전도성 실리콘 경화물은, 장기간에 걸쳐 실장 시의 전자 부품에 의한 발열을 받아도, 초기의 경도를 유지할 수 있기 때문에, 파워 디바이스, 트랜지스터, 사이리스터, CPU(중앙 처리 장치) 등의 전자 부품의 방열겸 보호 용도에서 신뢰성의 향상이 기대된다.