



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월03일

(11) 등록번호 10-1702474

(24) 등록일자 2017년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 83/06 (2006.01) C08G 77/12 (2006.01)

C08G 77/16 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)

C09D 183/14 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01) H01L 33/56 (2010.01)

(52) CPC특허분류

C08L 83/06 (2013.01)

C08G 77/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7022723

(22) 출원일자(국제) 2014년01월22일

심사청구일자 2015년08월21일

(85) 번역문제출일자 2015년08월21일

(65) 공개번호 10-2015-0110710

(43) 공개일자 2015년10월02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/051183

(87) 국제공개번호 WO 2014/115742

국제공개일자 2014년07월31일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-012062 2013년01월25일 일본(JP)

JP-P-2014-008423 2014년01월21일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2012129315 A

JP2012129316 A

JP2009062446 A

JP2001002922 A

(73) 특허권자

샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드

일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253

(72) 발명자

아키야마 가즈히로

일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메

17-5, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리

서치 센터 내

마츠노 유

일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메

17-5, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리

서치 센터 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 실리콘을 포함하는 경화성 조성물 및 그 경화물

(57) 요약

개시되어 있는 것은, Si-OH기 및 Si-H기를 가지는 특정한 구조 및 조성의 실리콘 (A), Si-OH기 및 Si-CH=CH₂기를 가지는 특정한 구조 및 조성의 실리콘 (B) 및 백금 화합물, 팔라듐 화합물 및 로듐 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 화합물을 함유하는 히드로실릴화 촉매를 촉매량 포함하는, 경화성 조성물이다. 이 경화성 조성물에 있어서, 각 실리콘의 종류 및 Si-OH기의 함유량이 조정되어 있기 때문에, 실리콘 경화시에, Si-CH=CH₂기와 Si-H기가 반응하는 히드로실릴화 반응에 대하여, Si-OH기끼리에 의한 탈수 축합 반응을 억제하여, 경화체 내의 발포를 억제할 수 있다. 또한, 경화막으로 했을 때에 반도체 기판 등의 기체와의 우수한 밀착성을 부여할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/16 (2013.01)

C08G 77/20 (2013.01)

C09D 183/14 (2013.01)

C09K 3/1018 (2013.01)

H01L 23/296 (2013.01)

H01L 33/56 (2013.01)

(72) 발명자

에구치 히로시

일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메
17-5, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
치 센터 내

야마나카 가즈히로

일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메
17-5, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
치 센터 내

나카츠지 준야

일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메
17-5, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
치 센터 내

가와이 와타루

일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메
17-5, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
치 센터 내

오가와 츠요시

일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메
17-5, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
치 센터 내

명세서

청구범위

청구항 1

(1) Si-OH기 및 Si-H기를 가지는 실리콘 (A),

(2) Si-OH기 및 Si-CH=CH₂기를 가지는 실리콘 (B),

및

(3) 백금 화합물, 팔라듐 화합물 및 로듐 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 화합물을 함유하는 촉매량의 히드로실릴화 촉매를 포함하는 경화성 조성물에 있어서,

(a) 실리콘 (A)는 아래에 나타내는 실리콘 (A-1) 및 실리콘 (A-2) 중 하나 이상이고, 실리콘 (B)는 아래에 나타내는 실리콘 (B-1) 및 실리콘 (B-2) 중 하나 이상이며, 실리콘 (A)가 실리콘 (A-1)만을 포함할 때에는 실리콘 (B)는 적어도 실리콘 (B-2)를 포함하고, 실리콘 (A)가 실리콘 (A-2)만을 포함할 때에는 실리콘 (B)는 적어도 실리콘 (B-1)을 포함하고,

(b) 당해 경화성 조성물에 포함되는 실리콘 (A)와 실리콘 (B)에 있어서의 Si-H기:Si-CH=CH₂기는, 몰비로 나타내어 Si-H기:Si-CH=CH₂기=4:1~1:1의 범위이고,

(c) 또한 당해 경화성 조성물에 있어서, Si-OH기의 함유량이, 경화성 조성물의 전량에 대하여, 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하, Si-H기의 함유량이, 당해 경화성 조성물에 대한 몰 함량으로 나타내어, 0.1mmol/g 이상, 5.0mmol/g 이하, Si-CH=CH₂기의 함유량이 0.1mmol/g 이상, 5.0mmol/g 이하인 경화성 조성물.

((i) 실리콘 (A-1):

일반식 (1)



(식 중, R¹, R²는, 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R³는, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)로 나타내어지는 알콕시실란,

일반식 (2)



(식 중, R⁴는, 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지쇄상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R⁵는 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)로 나타내어지는 알콕시실란,

및 일반식 (3)



(식 중, R⁶는 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)로 나타내어지는 알콕시실란

으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란과,

일반식 (4)



(식 중, R^7 은 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)

로 나타내어지는 알콕시실란을

산성 조건 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시켜 중축합하여 얻어지는, 실리콘 (A-1) 전량에 대하여 Si-OH기를 10질량% 이상 포함하는 실리콘.

(ii) 실리콘 (A-2):

일반식 (1)



(식 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,

일반식 (2)



(식 중, R^4 및 R^5 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,

및

일반식 (3)

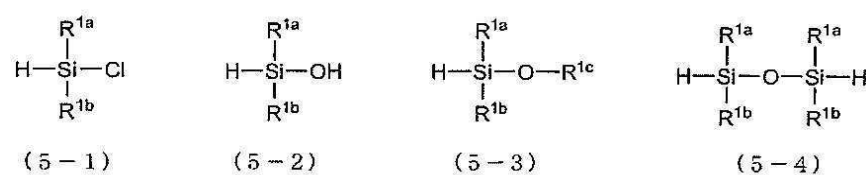


(식 중, R^6 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란

으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란을 산성 조건하 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시키고 중축합시켜 얻어지는 Si-OH기를 가지는 반응 생성물과,

일반식 (5-1), 일반식 (5-2), 일반식 (5-3) 또는 일반식 (5-4)

[화학식 13]



(식 중, R^{1a} 및 R^{1b} 는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지쇄상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R^{1c} 는, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)

로 나타내어지는 Si-H기를 가지는 실란 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 Si-H기를 가지는 실란 화합물을 반응시켜 얻어지는, 실리콘 (A-2) 전량에 대하여 Si-OH기를 3.3질량% 이하 포함하는 실리콘.

(iii) 실리콘 (B-1):

일반식 (1)



(식 중, $R^1 \sim R^3$ 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,

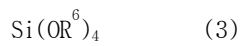
일반식 (2)



(식 중, R^4 및 R^5 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,

및

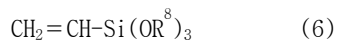
일반식 (3)



(식 중, R^6 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란

으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란을,

일반식 (6)



(식 중, R^8 은 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)

로 나타내어지는 알콕시실란과 산성 조건하 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시키고 중축합시켜 얻어지는, 실리콘 (B-1) 전량에 대하여 Si-OH기를 10질량% 이상 포함하는 실리콘이며,

(iv) 실리콘 (B-2):

일반식 (1)



(식 중, $R^1 \sim R^3$ 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,

일반식 (2)



(식 중, R^4 및 R^5 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,

및

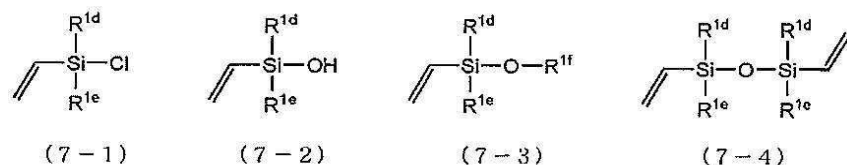
일반식 (3)



(식 중, R^6 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란을 산성 조건하 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시켜 중축합하여 얻어지는 Si-OH기를 포함하는 반응 생성물과,

일반식 (7-1), 일반식 (7-2), 일반식 (7-3) 또는 일반식 (7-4)

[화학식 14]



(식 중, R^{1d} 및 R^{1e} 는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지쇄상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R^{1f} 는, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)

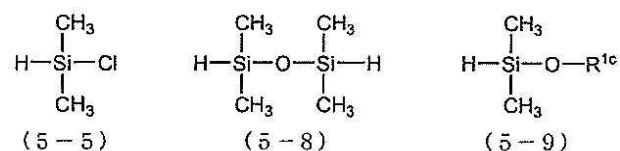
로 나타내어지는 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 기를 가지는 실란 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 반응시켜 얻어지는, 실리콘 (B-2) 전량에 대하여 $\text{Si}-\text{OH}$ 기를 3.3질량% 이하 포함하는 실리콘이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

$\text{Si}-\text{H}$ 기를 가지는 실란 화합물이, 식 (5-5), (5-8) 또는 (5-9)로 나타내어지는 실란 화합물인 경화성 조성물.

[화학식 15]

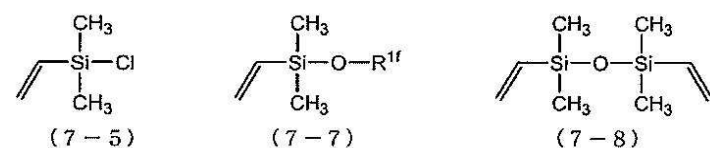


청구항 3

제 1항에 있어서,

$\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 기를 가지는 실란 화합물이, 식 (7-5), (7-7) 또는 (7-8)로 나타내어지는 실란 화합물인 경화성 조성물.

[화학식 16]



청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물이 경화하여 이루어지는 경화물.

청구항 5

제 4항에 기재된 경화물을 이용하여 이루어지는, 밀봉재.

청구항 6

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 70°C 이상, 300°C 이하로 가열함으로써 경화시키는 경화물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은, 내열성이 요구되는 밀봉재 또는 접착제에 사용하는, 실리콘을 포함하는 경화성 조성물 및 그 경화물에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명의 실리콘을 포함하는 경화성 조성물 및 그 경화물은, 탄화 규소(SiC)를 이용하여 내(耐)전압성이 높은 반도체인 파워 반도체용, 또는, 투명성이 요구되는 광학 부재, 렌즈, 광학용 박막, 특히, 발광 다이오드(Light Emitting Diode; 이하, LED라고 부르는 경우가 있다.) 또는 반도체 레이저 등의 반도체용 밀봉재에 사용된다.

배경 기술

- [0003] 반도체용 밀봉재에는, 동작 중의 반도체 소자 및 LED의 발열에 견디기 위한 내열성이 요구된다. 또, LED 등의 광학 부재용의 반도체용 밀봉재에는, 내열성에 더해 투명성이 요구된다. 이러한 밀봉재로서는 에폭시 수지, 또는 실리콘을 경화시킨 경화물이 이용되어 왔다. 또한, 본 명세서에 있어서, 실리콘이란, 실록산 결합에 의한 주골격을 가지는 고분자 화합물을 가리킨다.
- [0004] 그러나, 종래의 에폭시 수지는, 파워 반도체 또는 고휘도 발광 소자, 예를 들면, 자동차 헤드라이트용 또는 액정 텔레비전의 백라이트용의 고휘도 LED 또는 반도체 레이저 등의 반도체용 밀봉재로 이용하기에는 내열성이 불충분하고, 밀봉재의 가열 열화에 의한 전류의 리크, 또 밀봉재의 황변 등의 문제가 일어나는 것이 알려져 있었다.
- [0005] 또, 반도체용 밀봉재에는, 전류의 리크 또는 쇼트 방지를 위해 수분의 통과가 적은 것, 기관 또는 발광 소자와의 밀착성이 좋은 것 등이 요구되고 있다.
- [0006] 이와 같은 요구를 충족시키는 반도체용 밀봉재로서, LED의 밀봉재에는 실리콘의 경화물이 이용된다. LED를 반도체용 밀봉재로 밀봉할 때, 밀봉재의 전구체로서의 실리콘을 포함하는 경화성 조성물을 경화시켜 밀봉시킨다. 그때의, 경화성 조성물의 경화 방법은, 이하의 2개로 나누어진다. 제 1 방법은, 실리콘을 히드로실릴화에 의한 부가 중합에 의해 경화시키는 방법이다. 제 2 방법은, 알콕시실란을 가열하고, Si-OH기(실란올기)의 탈수 축합에 의해 경화시키는 방법이다.
- [0007] 주로, 제 1 방법이, 실리콘을 LED 밀봉재 등으로 이용할 때에 이용된다. 제 1 방법인 히드로실릴화 반응에 의한 경화는, Si-H기(히드로실릴기)와 Si-CH=CH₂기(비닐실릴기)의 부가 중합 반응이며, 경화물의 성형이 용이하다. 그러나, 제 1 방법은, 제 2 방법에 비교하여 경화물의 내열성이 낮아, 장시간의 가열에 의해 황변하기 쉽다.
- [0008] 제 2 방법은, Si-OH기끼리의 탈수 축합(이후, 간단히 축합이라고 부르는 경우가 있다)에 의해 실록산 결합(Si-O-Si)을 형성하고 가교시키기 때문에, 제 1 방법을 이용하는 것보다 내열성이 높은 실리콘의 경화물이 얻어진다. 또 Si-OH기의 함유량이 많을수록, 유리 및 실리콘 등의 기관으로의 밀착성은 향상된다. 그러나, 제 2 방법에는, 상온(본 명세서에서는 약 20℃로 정의한다)에서 Si-OH기가 반응하기 때문에 경화성 조성물이 겔화되기 쉽고, 보존 안정성에 우려가 있는 것 및 성형 경화시에 발포되기 쉽고, 제 1 방법에 비교하여 경화 시간이 긴 등의 문제가 있었다.
- [0009] 예를 들면, 특허문헌 1에 개시되는 규소 함유 경화성 조성물은, 보존 안정성이 우수하고, 경화물이 내열성 및 가요성(可撓性)이 우수하다고 보고되어 있다.
- [0010] 또, 특허문헌 2에는, 특정한 알콕시실란을 탈수 축합시킨 실리콘 수지가 높은 내열성을 가지는 것이 개시되어 있다. 본 실리콘 수지를 기체(基體)에 코팅함으로써, 박막을 얻는 것은 용이하다. 그러나, 포팅(potting) 가공에 의한 벌크체의 성형은 어렵다. 왜냐하면, Si-OH기가 탈수 축합하는 과정에서 물이 부생(副生)하고, 그 수증기에 의해 경화 전의 벌크체의 내부에 발포가 생기고, 경화 후의 벌크체 내에 거품이 잔존하기 때문이다.
- [0011] 또, 특허문헌 3은, 탈포성(脫泡性)이 우수한 광반도체 장치용 밀봉재가 개시되어 있다. 특허문헌 3에 기재된 광반도체 장치용 밀봉재는, 염기 촉매에 의해 알콕시실란 화합물을 가수 분해 중축합하여 합성되는, 아릴기 및 알케닐기를 가지고, 또한 실질적으로 알콕시기를 가지지 않는 제 1 실리콘 수지(단, 규소 원자에 결합한 수소 원자를 가지는 실리콘 수지를 제외)와, 산 촉매에 의해 알콕시실란 화합물을 가수 분해 중축합하여 합성되는, 아릴기 및 규소 원자에 결합한 수소 원자를 가지고, 또한 실질적으로 알콕시기를 가지지 않는 제 2 실리콘 수지와, 히드로실릴화 반응용 촉매를 포함한다. 히드로실릴화 반응용 촉매로서 산 또는 염기를 이용하여 알콕시실란을 축합시켜 밀봉재 원료로서의 실리콘 수지를 얻을 때, 트리메틸메톡시실란 등의 1관능의 알콕시실란을 첨가

하여, 실리콘 수지 중에 포함되는 알콕시실란을 최대한 적게 하여, 광반도체 장치용 밀봉제가 경화할 때, 알콕시실란과 Si-OH기가 축합했을 때에 생기는 알코올을 적게 하여 발포를 억제하고 있다. 그러나, 특허문헌 3에는, 실리콘 수지 중의 Si-OH기의 함유량의 조정에 대해서는 아무런 기재가 없고, 경화시에 발포를 억제하면서 밀착성을 향상시키는 것은 고려되어 있지 않다. 알콕시실란의 축합으로 합성한 실리콘에 있어서는, Si-OH기의 함유량을 미세하게 제어하는 것은 어렵다는 문제가 있다.

[0012] 실리콘을 포함하는 경화성 조성물에 있어서, 이용하는 실리콘은 분자량의 조정이 용이한 것이 바람직하다. 추가로 경화시켰을 때에 발포하지 않고, 또한 얻어진 경화물의 내열성이 우수하면, 유용한 반도체용 밀봉제가 된다. 예를 들면, LED, 반도체 레이저 등의 고휘도 발광 소자의 밀봉제에 있어서는, 더욱 고내열성이 요구되고 있다.

[0013] 또, 반도체용 밀봉제에는, 고온하에 있어서 변질 및 착색 등의 열화하지 않고 투명성을 유지하는 것과, 반도체 칩을 보호하기 위한 저투습성이 요구된다. 그러나, 종래의 에폭시 수지나 실리콘 수지를 이용한 반도체용 밀봉제에 있어서는, 150℃ 이상의 고온하에 장시간 노출되어도 충분한 투명성을 유지하는 것 및 저투습성을 함께 충족시키는 밀봉제는 알려져 있지 않다.

[0014] Si-OH기의 축합에 의해 얻어지는 실리콘(이하, 간단히 실리콘이라고 부르는 경우가 있다)은 고온하에서 장시간 폭로되었다고 하더라도 투명성을 유지하여, 투습성이 낮고, 또한 기관으로의 밀착성이 높다. 그러나, 이 실리콘에는, 가열시에 발포하는 등, 벌크체의 성형이 어렵다는 문제가 있었다. 가열하여 Si-OH기가 축합할 때, 서서히 승온하고, 부생하는 물이 수증기로서 거품을 형성하고, 벌크체 내에 기포가 생성되지 않도록 조건을 선택하여 성형함으로써, 기포가 없는 벌크체가 얻어진다. 그러나, 기포가 없는 벌크체를 얻기에는, 벌크체를 형성할 때, 저온으로부터 매우 천천히 승온하고, 최종적으로 고온에서 장시간 가열할 필요가 있기 때문에, 생산성이 낮아, LED, 반도체 레이저 등의 고휘도 발광 소자 등의 반도체용 밀봉재로 사용하는 것이 곤란하다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허 특개2005-325174호 공보
(특허문헌 0002) 일본국 공개특허 특개2009-215345호 공보
(특허문헌 0003) 일본국 공개특허 특개2012-129316호 공보

발명의 내용

[0016] 본 발명은, 가열 조건하에서 경화시켜 경화물로 했을 때의 실리콘의 탈수 축합에 있어서, 부생한 물이 수증기가 되어 경화물 내에서 발포하는 것을 억제하는 것에 더해, 경화막으로 했을 때에 반도체 기관 등의 기체와의 우수한 밀착성을 부여하고, 가열에 의한 착색이 없는 내열성을 부여하는, 경화성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 제법이 다른 2종의 히드로실릴기 함유 실리콘 (A-1) 및 (A-2)와, 동일하게 제법이 다른 2종의 비닐실릴기 함유 실리콘 (B-1) 및 (B-2)의 조합이며, 실리콘 (A-1)과 실리콘 (B-1)만으로 이루어지는 조합 및 실리콘 (A-2)와 실리콘 (B-2)만으로 이루어지는 조합을 제외한 조합으로, 특정한 조성비로 혼합함으로써, 경화시의 발포 없이 기체와의 밀착성이 우수하고, 가열(200℃에서 200시간 연속 가열)에 의한 착색이 없는 내열성이 우수한 경화물을 제공하는, 경화성 조성물이 얻어진다.

[0018] 본 발명의 경화성 조성물은, Si-OH기 및 Si-H기를 가지는 실리콘 (A)와, Si-OH기 및 Si-CH=CH₂기를 가지는 실리콘 (B)의 2종류의 구조가 다른 실리콘 및 백금 화합물, 팔라듐 화합물 및 로듐 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 화합물을 함유하는 히드로실릴화 촉매로 이루어진다.

[0019] 본 발명의 경화성 조성물은, Si-H기를 가지는 실리콘 (A) 및 Si-CH=CH₂기를 가지는 실리콘 (B)를 동시에 이용하고, 경화시에, Si-OH기끼리가 반응하는 탈수 축합 반응과, Si-H기와 Si-CH=CH₂기가 반응하는 히드로실릴화 반응의 양방을 병렬하여 진행시킨다. 그때, 경화물로 했을 때에 기체와의 밀착성을 손상시키지 않을 정도로,

경화성 조성물 내의 Si-OH기의 함유량을 억제하고, 물이 부생하여 발포에 관여하는 Si-OH기의 축합 반응을 억제하고, Si-H기 및 Si-CH=CH₂기의 함유량을 조정함으로써, Si-H기 및 Si-CH=CH₂기의 실릴화 반응에 의한 부가 중합 반응의 비율을 높여, 경화체 내의 거품(泡)의 형성을 억제하는 것이다.

[0020] 즉, 본 발명은 이하의 발명 1~6을 포함한다.

[0021] [발명 1]

[0022] (1) Si-OH기 및 Si-H기를 가지는 실리콘 (A),

[0023] (2) Si-OH기 및 Si-CH=CH₂기를 가지는 실리콘 (B),

[0024] 및

[0025] (3) 백금 화합물, 팔라듐 화합물 및 로듐 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 화합물을 함유하는 촉매량의 히드로실릴화 촉매를 포함하는 경화성 조성물에 있어서,

[0026] (a) 실리콘 (A)는 아래에 나타내는 실리콘 (A-1) 및/또는 실리콘 (A-2)이고, 실리콘 (B)는 아래에 나타내는 실리콘 (B-1) 및/또는 실리콘 (B-2)이며, 실리콘 (A)가 적어도 실리콘 (A-1)을 포함할 때에는 실리콘 (B)는 적어도 실리콘 (B-2)를 포함하고, 실리콘 (A)가 적어도 실리콘 (A-2)를 포함할 때에는 실리콘 (B)는 적어도 실리콘 (B-1)을 포함하고,

[0027] (b) 당해 경화성 조성물에 포함되는 실리콘 (A)와 실리콘 (B)에 있어서의 Si-H기:Si-CH=CH₂기는, 몰비로 나타내어 Si-H기:Si-CH=CH₂기=4:1~1:1의 범위이고,

[0028] (c) 또한 당해 경화성 조성물에 있어서, Si-OH기의 함유량이, 경화성 조성물의 전량에 대하여, 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하, Si-H기의 함유량이, 당해 경화성 조성물에 대한 물 함량으로 나타내어, 0.1mmol/g 이상, 5.0mmol/g 이하, Si-CH=CH₂기의 함유량이 0.1mmol/g 이상, 5.0mmol/g 이하인 경화성 조성물.

[0029] ((i) 실리콘 (A-1):

[0030] 일반식 (1)

[0031]
$$R^1 R^2 Si(OR^3)_2 \quad (1)$$

[0032] (식 중, R¹, R²는, 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R³는, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)로 나타내어지는 알콕시실란,

[0033] 일반식 (2)

[0034]
$$R^4 Si(OR^5)_3 \quad (2)$$

[0035] (식 중, R⁴는, 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지쇄상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R⁵는 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)로 나타내어지는 알콕시실란,

[0036] 및 일반식 (3)

[0037]
$$Si(OR^6)_4 \quad (3)$$

[0038] (식 중, R⁶는 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)로 나타내어지는 알콕시실란

[0039] 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란과,

[0040] 일반식 (4)

[0041] $\text{H-Si}(\text{OR}^7)_3$ (4)

[0042] (식 중, R^7 은 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)로 나타내어지는 알콕시실란을

[0043] 산성 조건 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시켜 중축합하여 얻어지는, 실리콘 (A-1) 전량에 대하여 Si-OH기를 10질량% 이상 포함하는 실리콘.

[0044] (ii) 실리콘 (A-2):

[0045] 일반식 (1)

[0046] $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_2$ (1)

[0047] (식 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,

[0048] 일반식 (2)

[0049] $\text{R}^4\text{Si}(\text{OR}^5)_3$ (2)

[0050] (식 중, R^4 및 R^5 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,

[0051] 및

[0052] 일반식 (3)

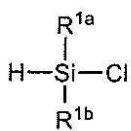
[0053] $\text{Si}(\text{OR}^6)_4$ (3)

[0054] (식 중, R^6 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란

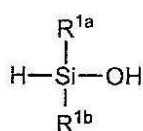
[0055] 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란을 산성 조건하 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시키고 중축합시켜 얻어지는 Si-OH기를 가지는 반응 생성물과,

[0056] 일반식 (5-1), 일반식 (5-2), 일반식 (5-3) 또는 일반식 (5-4)

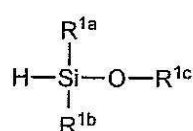
[0057] [화학식 1]



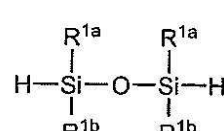
(5-1)



(5-2)



(5-3)



(5-4)

[0058]

[0059] (식 중, R^{1a} 및 R^{1b} 는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지쇄상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R^{1c} 는, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)

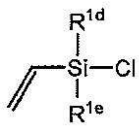
[0060] 로 나타내어지는 Si-H기를 가지는 실란 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 Si-H기를 가지는 실란 화합물을 반응시켜 얻어지는, 실리콘 (A-2) 전량에 대하여 Si-OH기를 3.3질량% 이하 포함하는 실리콘.

[0061] (iii) 실리콘 (B-1):

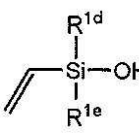
[0062] 일반식 (1)

[0063] $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_2$ (1)

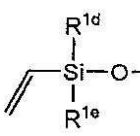
[0064] (식 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,

- [0065] 일반식 (2)
- [0066] $R^4Si(OR^5)_3$ (2)
- [0067] (식 중, R^4 및 R^5 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,
- [0068] 및
- [0069] 일반식 (3)
- [0070] $Si(OR^6)_4$ (3)
- [0071] (식 중, R^6 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란
- [0072] 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란을,
- [0073] 일반식 (6)
- [0074] $CH_2=CH-Si(OR^8)_3$ (6)
- [0075] (식 중, R^8 은 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)
- [0076] 로 나타내어지는 알콕시실란과 산성 조건하 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시키고 중축합시켜 얻어지는, 실리콘 (B-1) 전량에 대하여 Si-OH기를 10질량% 이상 포함하는 실리콘.
- [0077] (iv) 실리콘 (B-2):
- [0078] 일반식 (1)
- [0079] $R^1R^2Si(OR^3)_2$ (1)
- [0080] (식 중, $R^1 \sim R^3$ 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,
- [0081] 일반식 (2)
- [0082] $R^4Si(OR^5)_3$ (2)
- [0083] (식 중, R^4 및 R^5 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,
- [0084] 및
- [0085] 일반식 (3)
- [0086] $Si(OR^6)_4$ (3)
- [0087] (식 중, R^6 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란을 산성 조건하 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시켜 중축합하여 얻어지는 Si-OH기를 포함하는 반응 생성물과,
- [0088] 일반식 (7-1), 일반식 (7-2), 일반식 (7-3) 또는 일반식 (7-4)
- [0089] [화학식 2]
- 

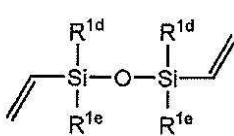
(7-1)



(7-2)



(7-3)



(7-4)
- [0090]

- [0091] (식 중, R^{1d} 및 R^{1e} 는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지쇄상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R^{1f} 는, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)
- [0092] 로 나타내어지는 $Si-CH=CH_2$ 기를 가지는 실란 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 반응시켜 얻어지는, 실리콘 (B-2) 전량에 대하여 $Si-OH$ 기를 3.3질량% 이하 포함하는 실리콘.)
- [0093] 「(a) 실리콘 (A)는 위에 나타낸 실리콘 (A-1) 및/또는 실리콘 (A-2)이고, 실리콘 (B)는 위에 나타내는 실리콘 (B-1) 및/또는 실리콘 (B-2)이며, 실리콘 (A)가 적어도 실리콘 (A-1)을 포함할 때에는 실리콘 (B)는 적어도 실리콘 (B-2)를 포함하고, 실리콘 (A)가 적어도 실리콘 (A-2)를 포함할 때에는 실리콘 (B)는 적어도 실리콘 (B-1)을 포함」이라는 기재는, 바꾸어 말하면 「실리콘 (A-1)과 실리콘 (B-1)만으로 이루어지는 조합 및 실리콘 (A-2)와 실리콘 (B-2)만으로 이루어지는 조합을 제외」라는 의미이다.
- [0094] 실리콘 (A-1)과 실리콘 (B-1)만으로 이루어지는 조합 및 실리콘 (A-2)와 실리콘 (B-2)만으로 이루어지는 조합의 조성물은, 경화시에 발포되거나, 기판과의 밀착성이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0095] [발명 2]
- [0096] $Si-H$ 기를 가지는 실란 화합물이, 식 (5-5), (5-8) 또는 (5-9)로 나타내어지는 실란 화합물인, 발명 1에 기재된 경화성 조성물.
- [0097] [화학식 3]
- $$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-Si-Cl \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

(5-5)

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ | \quad | \\ H-Si-O-Si-H \\ | \quad | \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

(5-8)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-Si-O-R^{1c} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

(5-9)
- [0098]
- [0099] [발명 3]
- [0100] $Si-CH=CH_2$ 기를 가지는 실란 화합물이, 식 (7-5), (7-7) 또는 (7-8)로 나타내어지는 실란 화합물인, 발명 1에 기재된 경화성 조성물.
- [0101] [화학식 4]
- $$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{---}Si-Cl \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

(7-5)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{---}Si-O-R^{1f} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

(7-7)

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ | \quad | \\ \text{---}Si-O-Si\text{---} \\ | \quad | \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

(7-8)
- [0102]
- [0103] [발명 4]
- [0104] 발명 1~3의 경화성 조성물이 경화하여 이루어지는 경화물.
- [0105] [발명 5]
- [0106] 발명 4의 경화물을 이용하여 이루어지는, 밀봉재.
- [0107] [발명 6]
- [0108] 발명 1~3의 경화성 조성물을 70℃ 이상, 300℃ 이하로 가열함으로써 경화시키는 경화물의 제조 방법.
- [0109] [발명의 효과]
- [0110] 본 발명의 경화성 조성물은, $Si-OH$ 기 및 $Si-H$ 기를 가지는 실리콘 (A)와, $Si-OH$ 기 및 $Si-CH=CH_2$ 기를 가지는 실리콘 (B)의 구조가 다른 특정한 2종류의 실리콘을 이용하고, 각 실리콘 중의 $Si-OH$ 기의 함유량을 조정 가능하게 함으로써, 실리콘 경화시에, $Si-CH=CH_2$ 기와 $Si-H$ 기가 반응하는 히드로실릴화 반응에 대하여, $Si-OH$ 기끼리에 의

한 탈수 축합 반응을 억제하고, 경화체 내의 발포를 억제하면서, 경화물과 경화물이 밀봉되는 기체와의 원하는 밀착성을 얻을 수 있는 것이다.

[0111] 구체적으로는, 본 발명의 경화성 조성물은, Si-OH기를 10질량% 이상 포함하여 Si-H기를 가지는 실리콘 (A-1)과, Si-OH기를 10질량% 이상 포함하여 Si-CH=CH₂기를 가지는 실리콘 (B-1), Si-OH기를 3.3질량% 이하 포함하여 Si-H기를 가지는 실리콘 (A-2)와, Si-OH기를 3.3질량% 이하 포함하여 Si-CH=CH₂기를 가지는 실리콘 (B-2)의 4종류의 구조가 다른 실리콘을 조합, Si-OH기의 함유량을 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하로 조정함으로써, 실리콘 경화시에, Si-CH=CH₂기와 Si-H기가 반응하는 히드로실릴화 반응이, Si-OH기끼리에 의한 탈수 축합 반응에 대하여 우선적으로 반응하고, 경화체 내의 발포를 억제하여, 성형성을 담보하면서, 경화물과 경화물이 밀봉되는 기체와의 원하는 밀착성을 얻을 수 있는 것이다.(단, 실리콘 (A-1)과 실리콘 (B-1)만으로 이루어지는 조합 및 실리콘 (A-2)와 실리콘 (B-2)만으로 이루어지는 조합을 제외)

[0112] 또한, 본 발명의 경화성 조성물은, 가열(200℃에서 200시간 연속 가열)에 의한 착색이 없는 내열성이 우수한 경화물을 부여한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0113] 본 발명의 경화성 조성물은, Si-OH기를 10질량% 이상 포함하여 Si-H기를 가지는 실리콘 (A-1)과, Si-OH기를 10질량% 이상 포함하여 Si-CH=CH₂기를 가지는 실리콘 (B-1), Si-OH기를 3.3질량% 이하 포함하여 Si-H기를 가지는 실리콘 (A-2)와, Si-OH기를 3.3질량% 이하 포함하여 Si-CH=CH₂기를 가지는 실리콘 (B-2)의 4종류의 구조가 다른 실리콘의 선택 및 백금 화합물, 팔라듐 화합물 및 로듐 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 화합물을 함유하는 히드로실릴화 촉매로 이루어진다.

[0114] 본 발명의 경화성 조성물은, 상기 실리콘 (A-1), (A-2), (B-1), (B-2)를 선택하고, 조합함으로써, 경화성 조성물 내의 Si-OH기량을 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하로 조절하고, 조성물에 히드로실릴 촉매를 첨가함으로써 성형성과 밀착성을 양립할 수 있다. 경화성 조성물 내에 Si-H기, Si-CH=CH₂기 및 Si-OH기가 존재하면, 경화시에, Si-OH기끼리가 반응하는 탈수 축합 반응과, Si-H기와 Si-CH=CH₂기가 반응하는 히드로실릴화 반응의 양방이 병렬하여 진행된다. 그때, Si-OH기의 양을 조절함으로써, 경화물로 했을 때에 기체와의 밀착성을 손상시키지 않을 정도로, 경화성 조성물 내의 Si-OH기의 함유량을 억제하여, Si-OH기의 축합 반응에 의해 물이 부생하는 것에 의한 경화물 내의 발포를 억제할 수 있다. 또, Si-H기 및 Si-CH=CH₂기의 몰비를 4:1~1:1로 조정함으로써, Si-H기 및 Si-CH=CH₂기의 실릴화 반응에 의한 부가 중합 반응의 비율을 높여, 경화체 내의 거품의 형성을 억제하는 것이다.

[0115] 상기 조합 중, 상기 실리콘 (A-1)과 (B-1)만의 조합으로 이루어지는 경화성 조성물은, 경화성 조성물 내의 Si-OH기량이 9.8질량% 보다 많아지기 때문에, 경화물로 했을 때에 발포를 억제할 수 없어 바람직하지 않다. 또한, 상기 실리콘 (A-2)와 (B-2)만의 조합으로 이루어지는 경화성 조성물은, 경화성 조성물 내의 Si-OH기량이 3.4질량% 보다 적어지기 때문에, 경화물로 했을 때에 기체와의 밀착성이 불량이 되어 바람직하지 않다.

[0116] 본 발명의 경화성 조성물을 가열함으로써, Si-H기와 Si-CH=CH₂기에 의한 히드로실릴화 반응과 Si-OH기끼리에 의한 탈수 축합 반응이 병행하여 진행된다. 경화성 조성물 내의 Si-OH기의 함유량을 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하로 조절하고, 히드로실릴화 반응에 관여하는 Si-H기 및 Si-CH=CH₂기의 함유량을 조정하고, Si-OH기의 함유량을, Si-H기 및 Si-CH=CH₂기의 함유량에 비해 적게 하는 것이다. 실리콘 (A-1), (A-2), (B-1), (B-2)를 선택하고, 조합하여 경화시킬 때에, 히드로실릴화 반응과 탈수 축합 반응이 공존하는 반응계에 있어서, 탈수 축합 반응에 의한 물의 부생에 의한 수증기의 발생을 경감하고, 경화물인 벌크 내의 발포를 억제하는 것이 가능하게 된다.

[0117] 경화성 조성물의 Si-OH기, Si-H기, Si-OH기 및 Si-CH=CH₂기의 함유량의 조정, 경화성 조성물의 점도 조정은, 실리콘 (A-1), (A-2) 및 실리콘 (B-1), (B-2)의 종류, 조성비, 분자량 및 제조 방법을 특정함으로써 행할 수 있다.

[0118] 1. 경화성 조성물

[0119] 본 발명의 경화성 조성물은, Si-OH기를 10질량% 이상, 3.3질량% 이하를 포함하는 Si-H기를 가지는 실리콘 (A-

1), (A-2) 및 Si-OH기를 10질량% 이상, 3.3질량% 이하를 포함하는 Si-CH=CH₂기를 가지는 실리콘 (B-1), (B-2)로부터 선택되어, 조합된 것이며, 또 백금 화합물, 팔라듐 화합물 및 로듐 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 히드로실릴화 촉매 (C)를 포함한다.

[0120] 상기 4개의 종류의 실리콘으로부터 선택하여, Si-OH기를 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하로 조절한, 경화성 조성물에 있어서, Si-H기와 Si-CH=CH₂기의 비는 몰비로 나타내어, Si-H:Si-CH=CH₂는 4:1~1:1의 범위이고, 경화성 조성물의 전량에 대하여, 히드로실릴화 촉매의 함유량은 0.1질량ppm 이상, 200질량ppm 이하이며, 경화성 조성물 전(全) 질량에 대하여, Si-OH기가 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하이다. 경화성 조성물에 대한 물 함량으로 나타내어, Si-H기의 함유량은, 0.1mmol/g이상, 5.0mmol/g이하 및 Si-CH=CH₂기의 함유량은 0.1mmol/g 이상, 5.0mmol/g 이하이다.

[0121] Si-CH=CH₂기 1몰비에 대하여 Si-H기가 4몰비보다 많으면 경화가 잘 진행되지 않고, 1몰비보다 적으면, 얻어지는 경화물의 내열성이 부족하게 되어, 고온하에서 경화물이 황변하기 쉽다.

[0122] Si-OH기가 3.4질량% 보다 적으면 기관으로의 밀착성이 저하되고, 9.8질량% 보다 많으면 경화시에 발포하기 쉽다. Si-H기가 0.1mmol/g보다 적으면, 경화하기 어려워 택(tack)성이 생기기 쉽다. Si-CH=CH₂기가 0.1mmol/g보다 적으면 경화하기 어려워 택성이 생기기 쉽다. 5.0mmol/g보다 많으면 내열성이 열화하여, 경화물이 황변하기 쉽다.

[0123] 2. 실리콘 (A-1), (A-2) 및 실리콘 (B-1), (B-2)의 종류

[0124] 본 발명의 경화성 조성물은, 실리콘 (A-1) 및 실리콘 (A-2)로부터 선택되는 적어도 1종을 선택하고, 실리콘 (B-1) 및 실리콘 (B-2)로부터 선택되는 적어도 1종을 선택하고, 경화성 조성물 내의 Si-OH기의 함유량 및 Si-H기와 Si-CH=CH₂기의 몰비의 조절을 행한다. 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 실리콘 (A-1)과 실리콘 (B-1)만의 조합 및 실리콘 (A-2)와 실리콘 (B-2)만의 조합을 제외하고, 실리콘 (A-1) 또는 실리콘 (A-2), 실리콘 (B-1) 또는 실리콘 (B-2)로부터 선택되는 2종류 이상의 실리콘을 이용하고, Si-OH기를 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하로, Si-H기와 Si-CH=CH₂기의 비를 몰비로 나타내어, Si-H:Si-CH=CH₂를 4:1~1:1의 범위로 조절함으로써, 발포가 없는 경화물을 얻음과 함께, 경화물과 기체의 원하는 밀착성을 얻는 것이 가능하게 된다.

[0125] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 알콕시실란, 일반식 (2)로 나타내어지는 알콕시실란 및 일반식 (3)으로 나타내어지는 알콕시실란으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란과, 상기 Si-H기를 가지는 알콕시실란 (4)를 이용하여 축합 반응을 행하고, Si-H기를 가지는 실리콘 (A-1)을 합성하고, 또, 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 알콕시실란, 일반식 (2)로 나타내어지는 알콕시실란 및 일반식 (3)으로 나타내어지는 알콕시실란으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란과 상기 Si-CH=CH₂기를 가지는 알콕시실란 (6)을 이용하여 축합 반응을 행하고, Si-CH=CH₂기를 가지는 실리콘 (B-1)을 합성한다.

[0126] 실리콘 (A-1) 및 실리콘 (B-1)은, 이들 실리콘 전량에 대하여, Si-OH기를 10질량% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 이 범위를 넘으면 4종의 실리콘을 혼합할 때의 Si-OH기, Si-H기와 Si-CH=CH₂기의 몰비의 조절을 하기 어려워진다.

[0127] 또 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 알콕시실란(1), 일반식 (2)로 나타내어지는 알콕시실란(2) 및 일반식 (3)으로 나타내어지는 알콕시실란(3)으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란과, 상기 Si-H기를 가지는, 모노클로로실란 화합물 (5-1), 모노알콕시실란 화합물 (5-2), 모노실란을 화합물 (5-3) 또는 디실록산 화합물 (5-4)를 반응시킴으로써, Si-H기를 가지는 실리콘 (A-2)를 합성하고, 또, 상기 Si-CH=CH₂기를 가지는, 모노클로로실란 화합물 (7-1), 모노알콕시실란 화합물 (7-2), 모노실란을 화합물 (7-3) 또는 디실록산 화합물 (7-4)를 반응시킴으로써, Si-CH=CH₂기를 가지는 실리콘 (B-2)를 합성한다. 실리콘 (A-2) 및 실리콘 (B-2)는, 이들 실리콘 전량에 대하여, Si-OH기를 3.3질량% 이하 포함하는 것이 바람직하다. 이 범위를 넘으면 4종의 실리콘을 혼합할 때의 Si-OH기, Si-H기와 Si-CH=CH₂기의 몰비의 조절을 하기 어렵다.

[0128] [실리콘 (A-1)]

[0129] 실리콘 (A-1)은,

- [0130] 일반식 (1)
- [0131] $R^1R^2Si(OR^3)_2$ (1)
- [0132] (식 중, R^1 , R^2 는, 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R^3 는, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)로 나타내어지는 알콕시실란,
- [0133] 일반식 (2)
- [0134] $R^4Si(OR^5)_3$ (2)
- [0135] (식 중, R^4 는, 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지쇄상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R^5 는 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)로 나타내어지는 알콕시실란,
- [0136] 및
- [0137] 일반식 (3)
- [0138] $Si(OR^6)_4$ (3)
- [0139] (식 중, R^6 는 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)로 나타내어지는 알콕시실란
- [0140] 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란과,
- [0141] 일반식 (4)
- [0142] $H-Si(OR^7)_3$ (4)
- [0143] (식 중, R^7 는 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)로 나타내어지는 알콕시실란을
- [0144] 산성 조건 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시켜 중축합하여 얻어지는, 전량에 대하여 Si-OH기를 10질량% 이상 포함하는 실리콘이다.
- [0145] R^1 , R^2 및 R^4 로 나타내어지는 유기기는, 구체적으로는, 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, t-부틸기, 페닐기, 나프틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로-n-프로필기 또는 노나플루오로-n-부틸기를 예시할 수 있다.
- [0146] [실리콘 (A-2)]
- [0147] 실리콘 (A-2)는,
- [0148] 일반식 (1)
- [0149] $R^1R^2Si(OR^3)_2$ (1)
- [0150] (식 중, $R^1 \sim R^3$ 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,
- [0151] 일반식 (2)
- [0152] $R^4Si(OR^5)_3$ (2)
- [0153] (식 중, R^4 및 R^5 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,

[0154]

및

[0155]

일반식 (3)

[0156]

$\text{Si}(\text{OR}^6)_4$ (3)

[0157]

(식 중, R^6 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란

[0158]

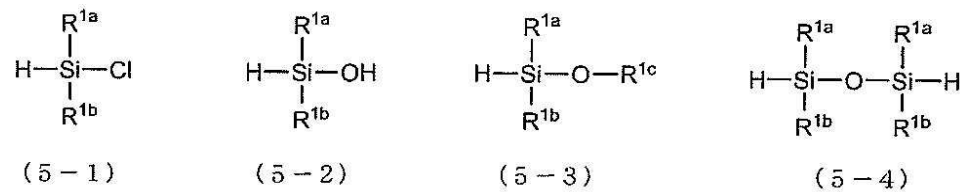
으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란을 산성 조건하 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시키고 중축합시켜 얻어지는 Si-OH기를 가지는 반응 생성물과,

[0159]

일반식 (5-1), 일반식 (5-2), 일반식 (5-3) 또는 일반식 (5-4)

[0160]

[화학식 5]



[0161]

[0162]

(식 중, R^{1a} 및 R^{1b} 는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지쇄상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R^{1c} 는, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)

[0163]

로 나타내어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 Si-H기를 가지는 실란 화합물을 반응시켜 얻어지는, 전량에 대하여 Si-OH기를 3.3질량% 이하 포함하는 실리콘이다.

[0164]

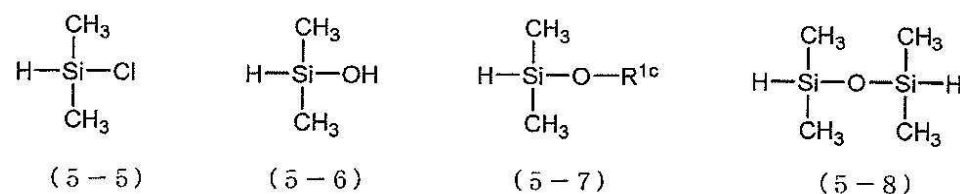
R^{1a} 및 R^{1b} 로 나타내어지는 유기기는, 구체적으로는, 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, t-부틸기, 페닐기, 나프틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로-n-프로필기 또는 노나플루오로-n-부틸기를 예시할 수 있다.

[0165]

R^{1a} 및 R^{1b} 로 나타내어지는 유기기는 메틸기인 것이 바람직하며, 이하의 실란 화합물을 예시할 수 있다.

[0166]

[화학식 6]



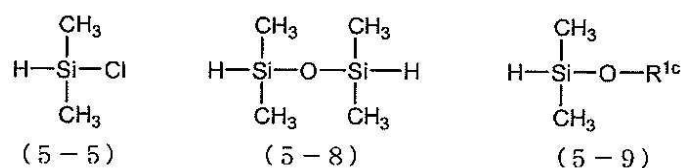
[0167]

[0168]

Si-H기를 가지는 실란 화합물은, 입수의 용이함 및 합성의 용이함으로부터, 식 (5-5), (5-8), 또는 (5-9)로 나타내어지는 실란 화합물인 것이 바람직하다.

[0169]

[화학식 7]



[0170]

[0171]

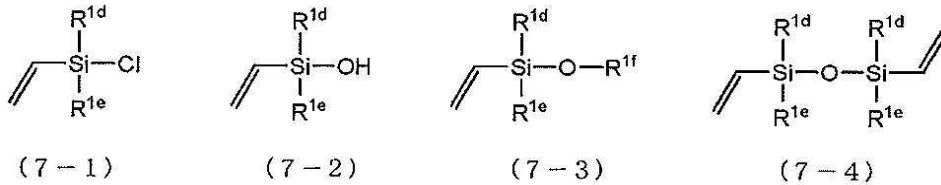
[실리콘 (B-1)]

[0172]

실리콘 (B-1)은,

- [0173] 일반식 (1)
- [0174] $R^1R^2Si(OR^3)_2$ (1)
- [0175] (식 중, $R^1 \sim R^3$ 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,
- [0176] 일반식 (2)
- [0177] $R^4Si(OR^5)_3$ (2)
- [0178] (식 중, R^4 및 R^5 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,
- [0179] 및
- [0180] 일반식 (3)
- [0181] $Si(OR^6)_4$ (3)
- [0182] (식 중, R^6 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란
- [0183] 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란을,
- [0184] 일반식 (6)
- [0185] $CH_2=CH-Si(OR^8)_3$ (6)
- [0186] (식 중, R^8 은 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)
- [0187] 로 나타내어지는 알콕시실란과 산성 조건하 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시키고 중축합시켜 얻어지는, 전
량에 대하여 Si-OH기를 10질량% 이상 포함하는 실리콘이다.
- [0188] [실리콘 (B-2)]
- [0189] 실리콘 (B-2)는,
- [0190] 일반식 (1)
- [0191] $R^1R^2Si(OR^3)_2$ (1)
- [0192] (식 중, $R^1 \sim R^3$ 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,
- [0193] 일반식 (2)
- [0194] $R^4Si(OR^5)_3$ (2)
- [0195] (식 중, R^4 및 R^5 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란,
- [0196] 및
- [0197] 일반식 (3)
- [0198] $Si(OR^6)_4$ (3)
- [0199] (식 중, R^6 는 상기와 동일)로 나타내어지는 알콕시실란으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕
시실란을 산성 조건하 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시켜 중축합하여 얻어지는 Si-OH기를 포함하는 반응 생
성물과,
- [0200] 일반식 (7-1), 일반식 (7-2), 일반식 (7-3) 또는 일반식 (7-4)

[0201] [화학식 8]



[0202]

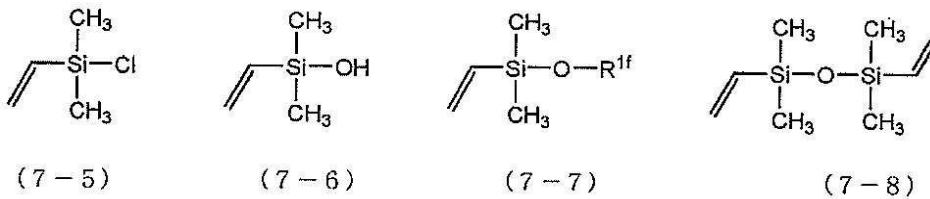
[0203] (식 중, R^{1d} 및 R^{1e} 는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상, 탄소수 3~6의 분지쇄상 또는 탄소수 3~6의 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기이며, 이들 알킬기 또는 아릴기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 탄소 원자의 일부가 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 되며, R^{1f} 는, 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)

[0204] 로 나타내어지는 $Si-CH=CH_2$ 기를 가지는 실란 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 반응시켜 얻어지는, 전량에 대하여 $Si-OH$ 기를 3.3질량% 이하 포함하는 실리콘이다.

[0205] R^{1d} 및 R^{1e} 로 나타내어지는 유기기는, 구체적으로는, 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, t-부틸기, 페닐기, 나프틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로-n-프로필기 또는 노나플루오로-n-부틸기를 예시할 수 있다.

[0206] R^{1d} 및 R^{1e} 로 나타내어지는 유기기는 메틸기인 것이 바람직하며, 이하의 실란 화합물을 예시할 수 있다.

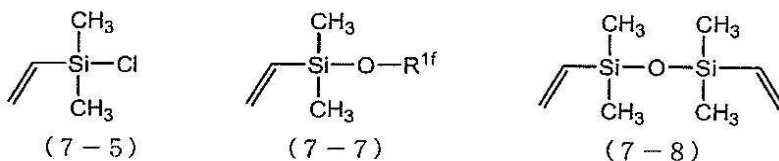
[0207] [화학식 9]



[0208]

[0209] 이때, $Si-CH=CH_2$ 기를 가지는 실란 화합물은, 입수의 용이함 및 합성의 용이함으로부터, 식 (7-5), 식 (7-7) 또는 식 (7-8)로 나타내어지는 실란 화합물(식 중, R^{1f} 는 메틸기, 에틸기 또는 이소프로필기이다.)인 것이 바람직하다.

[0210] [화학식 10]



[0211]

[0212] 3. 실리콘 (A-1), (A-2), 실리콘 (B-1), (B-2)의 조제 방법

[0213] 본 발명의 경화성 조성물에 이용하는, 실리콘 (A-1) 및 (A-2), 실리콘 (B-1) 및 (B-2)의 조제 방법의 구체예에 대하여 설명한다. 그러나, 이러한 조제 방법은, 이하의 조제 방법으로 한정되는 것은 아니다.

[0214] [실리콘 (A-1), 실리콘 (B-1)의 조제 방법]

[0215] 실리콘을 합성할 때에, 상기 일반식 (1)~(3)으로 나타내어지는 알콕시실란으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란에, 상기 일반식 (4)로 나타내어지는 $Si-H$ 기를 가지는 알콕시실란을 첨가하고, 축합시킴으로써 실리콘 (A-1)이 얻어진다.

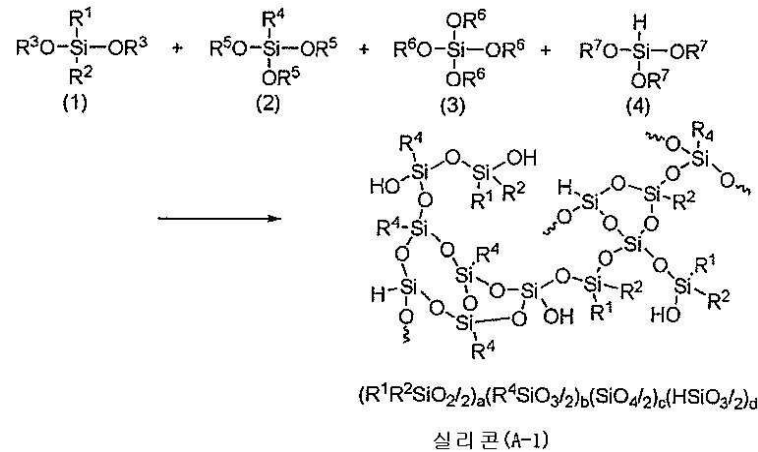
[0216] 실리콘을 합성할 때에, 상기 일반식 (1)~(3)으로 나타내어지는 알콕시실란으로부터 선택되는 적어도 1종의 알콕시실란에, 상기 일반식 (6)으로 나타내어지는 $Si-CH=CH_2$ 기를 가지는 알콕시실란을 첨가하고, 축합시킴으로써

실리콘 (B-1)이 얻어진다.

<실리콘 (A-1)>

실리콘 (A-1)은, 이하의 반응 스킴에 나타낸 반응으로 조제된다. 상기 일반식 (1)~(3)에 나타낸 알콕시실란으로부터 적어도 1종을 선택하고, 일반식 (4)로 나타내어지는 알콕시실란과 함께 산성 조건 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시켜 중축합시킴으로써 얻어진다.

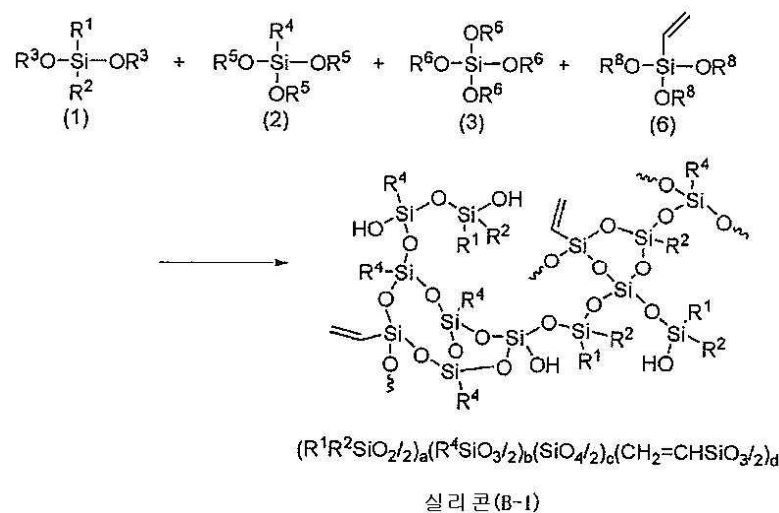
[화학식 11]



<실리콘 (B-1)>

실리콘 (B-1)은, 이하의 반응 스킴에 나타낸 반응으로 조제된다. 상기 일반식 (1)~(3)에 나타낸 알콕시실란으로부터 적어도 1종을 선택하고, 일반식 (6)으로 나타내어지는 알콕시실란과 함께 산성 조건 또는 염기성 조건하에서 가수 분해시켜 중축합시킴으로써 얻어진다.

[화학식 12]



<조제>

구체적으로는, 일반식 (1)~(3)에 나타낸 알콕시실란 중 적어도 1종을 선택하고, 일반식 (4) 또는 일반식 (6)으로 나타내어지는 알콕시실란을, 실온에서 반응 용기 내에 소정량 넣은 후, 각각의 알콕시실란을 가수 분해하기 위한 물, 반응 용제로서 친수성 유기 용제, 바람직하게는, 알코올, 축합 반응을 진행시키기 위한 산촉매, 바람직하게는, 아세트산을 첨가하고, 이어서 반응 용액을 90℃ 이상, 100℃ 이하로 가열하여 내용물을 교반하고, 가수 분해 및 축합 반응을 진행시켜, 실리콘 (A-1) 또는 실리콘 (B-1)을 얻는다. 이때, 반응계 내의 미반응의 알콕시실란, 물, 알코올 또는 아세트산이, 반응계 외로 증류 제거되는 것을 막기 위해, 반응 용기에는 환류 장치인 콘덴서를 구비하는 것이 바람직하다.

본 반응의 가수 분해 중축합 촉매로서 산성 촉매 또는 염기성 촉매를 사용할 수 있다. 2개의 촉매 중 가수 분

해 축합물의 분자량 제어가 용이한 관점에서 산성 촉매가 바람직하다.

- [0228] 본 반응에서 사용하는 산성 촉매로서는, 아세트산, 염산, 질산, 황산, 불화수소산, 트리플루오로메탄술포산, 토실산 또는 트리플루오로아세트산을 예시할 수 있다. 제거가 용이한 점에서, 바람직하게는 아세트산, 염산, 질산, 황산 또는 불화수소산이며, 보다 바람직하게는 아세트산이다.
- [0229] 본 반응에서 사용하는 염기성 촉매로서는, 무기염기인, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬, 수산화 마그네슘, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨 또는 탄산 세슘 등을 들 수 있다.
- [0230] 축합 반응에 필요한 시간은, 통상, 3시간 이상, 15시간 이하이다. 축합 반응 후에 반응 용액을 실온까지 강온(降溫)시킨 후, 반응계 내에 존재하는 실리콘 (A-1) 또는 실리콘 (B-1)을 추출하기 위해, 비수 유기 용제를 접촉시킴으로써 추출하고, 이어서, 반응계에 포함되는 아세트산을 물로 세정하여 제거한다. 그 후, 고체 건조제를 첨가하고, 반응계에 용해되어 있는 미량의 물을 제거한 후, 고체 건조제를 첨가하여 여과함으로써 수분을 완전히 제거한다. 마지막으로 비수 유기 용제 내를 감압 제거함으로써 목적으로 하는 실리콘 (A-1) 또는 실리콘 (B-1)을 얻을 수 있다. 또, 고체 건조제를 이용하지 않고, 비수 유기 용제 내를 감압 제거하는 과정에서, 물을 동시에 감압 제거해도 된다.
- [0231] 또한, 실리콘 (A-1) 및 실리콘 (B-1)을 얻기 위한 가수 분해 및 축합 반응에 있어서 사용하는 물의 물 당량은, 원료 화합물인 알콕시실란이 함유하는 알콕시기의 합계 몰 당량의 1.5배 이상, 5배 이하인 것이 바람직하다. 1.5배 당량보다 적으면, 알콕시실란의 가수 분해가 효율적으로 행해지지 않아, 보존했을 때에 시간 경과에 따른 열화가 생기기 쉽다. 5배 몰 당량 보다 많이 첨가할 필요는 없다.
- [0232] 상기 친수성 용매는, 알코올이 적합하고, 에탄올, 노르말프로판올, 이소프로판올 또는 부탄올을 예시할 수 있다. 상기 비수 유기 용제로서는, 디에틸에테르, 이소프로필에테르 또는 디부틸에테르를 예시할 수 있다. 실리콘 (A-1) 또는 실리콘 (B-1)을 얻기 위한 축합 반응 후에 상기 비수 유기 용제로부터 물을 제거하기 위해 사용되는 고체 건조제로서는, 황산 마그네슘을 들 수 있다.
- [0233] 얻어진 실리콘 (A-1) 또는 실리콘 (B-1)에 가열 교반을 행하여, 분자량을 증가시킬 수도 있다(이하, 분자량 증가 처리라고 하는 경우가 있다). 분자량 증가 처리를 행하고 있지 않은 것을 실리콘 (A-1-1) 또는 실리콘 (B-1-1)이라고 하고, 분자량 증가 처리를 행한 것을 실리콘 (A-1-2) 또는 실리콘 (B-1-2)라고 부르기로 한다.
- [0234] 실리콘 (A-1-2) 또는 실리콘 (B-1-2)를 얻는 방법에는, 무용매로 축합물을 가열하는 방법과, 톨루엔 중에서 축합물을 가열 환류하는 방법이 있다. 전자의 방법은, 먼저, 축합물을 반응 용기에 넣는다. 가열시에는 실리콘의 조성비의 변화를 억제하기 위해 반응 용기에 콘덴서를 구비시키는 것이 바람직하다. 축합물을 100℃ 이상, 150℃ 이하로 가열하여 6~18시간 교반한다. 반응 후에 반응 용액을 실온까지 강온시킨다. 이 조작을 1~4회 행하고, 점도 및 Si-OH기의 함유량을 조정하는 방법이다. 후자의 방법은 축합물을 반응 용기에 넣고, 톨루엔 용매로 용해시킨다. 반응 용기에 딥스탁 트랩을 구비시켜, 톨루엔 용액을 가열 환류하고, 용액 중의 물과 공비(共沸)시키는 방법이다. 이때 용액 내에 토실산 등을 첨가해도 된다. 경화성 조성물에 있어서의 바람직한 점도는, 50센티포이즈 이상, 1000000센티포이즈 이하이므로, 실리콘 (A-1-2) 또는 실리콘 (B-1-2)의 점도를 50센티포이즈 이상, 1000000센티포이즈 이하가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 점도가 본 범위를 벗어난 경화성 조성물은 포팅(주형 밀봉) 성형하기 어렵다. 점도란, 회전점도계(브룩필드·엔지니어링·래보러토리즈·잉크제, 품명, DV-II+PRO)와 온도 제어 유닛(브룩필드·엔지니어링·래보러토리즈·잉크제, 품명, THERMOSEL)을 이용하여 측정한, 경화성 조성물의 25℃에 있어서의 점도를 말한다.
- [0235] [실리콘 (A-2), 실리콘 (B-2)의 조제 방법]
- [0236] 일반식 (4) 및 일반식 (6)으로 나타내어지는 알콕시실란을 이용하지 않은 것 이외에는, 실리콘 (A-1) 및 실리콘 (B-1)의 조제와 동일하게, 상기 일반식 (1)~(3)으로 나타내어지는 알콕시실란으로부터 선택되는 적어도 2종의 알콕시실란으로부터, 실리콘 (A-2) 또는 실리콘 (B-2)의 전구체인, 전구체 실리콘을 합성한다. 이어서, 전구체 실리콘과, Si-H기를 가지는 일반식 (5-1), 일반식 (5-2), 일반식 (5-3) 또는 일반식 (5-4)와 반응시킴으로써, 실리콘 (A-2)가 얻어지고, 전구체 실리콘과, Si-CH=CH₂기를 가지는 일반식 (7-1), 일반식 (7-2), 일반식 (7-3) 또는 일반식 (7-4)로 나타내어지는 실란 화합물과 반응시킴으로써, 상기 실리콘 (B-2)가 얻어진다.
- [0237] [실리콘 (A-2), 실리콘 (B-2)의 조제 방법]
- [0238] 실리콘 (A-2), 실리콘 (B-2)의 조제 방법을 구체적으로 예시한다. 합성 방법은 Si-H기 또는 Si-CH=CH₂기를 가

지는 클로로실란과 축합물의 Si-OH기를 반응시키는 방법, 또는 Si-OH기를 가지는 클로로실란을 Si-H기 또는 Si-CH=CH₂기를 가지는 디실록산 또는 알콕시실란과 산성 조건하에서 가수 분해, 탈수 축합시키는 방법의 2종류가 있다. 이후, 전자의 방법으로 합성한 실리콘을 (A-2-1) 또는 (B-2-1)이라고 하고, 후자의 방법으로 합성한 실리콘을 (A-2-2) 또는 (B-2-2)라고 기재한다.

[0239] [실리콘 (A-2-1) 또는 실리콘 (B-2-1)의 합성 방법]

[0240] 반응 용기에 축합물을 넣고, 반응에 이용하는 반응 용제로서 비수성 유기 용제, 바람직하게는, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 또는 디이소프로필에테르를 반응 용기 내에 소정량 넣어 축합물을 용해시키고, 이어서 반응계를 빙욕에서 냉각하면서 내용물을 교반하고, 내용물 중에 Si-H기 또는 Si-CH=CH₂기를 가지는 실란 화합물, 구체적으로는, 일반식 (5-1)로 나타내어지는 Si-H기를 가지는 클로로실란, 또는 일반식 (7-1)로 나타내어지는 Si-CH=CH₂기를 가지는 클로로실란을 적하한다. 적하 종료 후, 실온하에서 내용물을 수시간 교반하여 반응시킨다. 반응물 비수성 유기 용제층을 분취(分取)한다. 이어서 그 비수성 유기 용제층을 산 수용액, 바람직하게는 염산으로 세정하고, 추가로 물로 세정한다. 또한 고체 건조제를 이용하여 비수성 유기 용제층 내에 용해되어 있는 미량의 물을 제거한 후, 고체 건조제를 여과에 의해 제거한다.

[0241] 마지막으로 비수성 유기 용제를 감압 제거함으로써 목적으로 하는 실리콘 (A-2-1) 또는 실리콘 (B-2-1)을 얻을 수 있다. 또는 고체 건조제를 이용하지 않고, 비수성 유기 용제를 감압 제거하는 과정에서, 물을 동시에 감압 제거해도 된다. 그 후, 실리콘 (A-2-1) 또는 실리콘 (B-2-1)을 무용매 조건으로 가열 교반하고, 실리콘 중의 수분을 제거한다. 경화성 조성물에 있어서의 바람직한 점도는, 50센티포이즈 이상, 1000000센티포이즈 이하이므로, 실리콘 (A-2-1) 또는 실리콘 (B-2-1)의 점도를 50센티포이즈 이상, 1000000센티포이즈 이하가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 본 범위의 점도를 벗어난 경화성 조성물은 포팅 성형하기 어렵다.

[0242] [실리콘 (A-2-2) 또는 실리콘 (B-2-2)의 합성 방법]

[0243] 반응 용기에 축합물을 넣고, 반응에 이용하는 반응 용제로서 비수성 유기 용제, 바람직하게는, 톨루엔 또는 크실렌과 알코올계 용제, 바람직하게는 메탄올, 에탄올 또는 2-프로판올을 반응 용기 내에 소정량 넣고 축합물을 용해시킨다. 이어서, Si-H기 또는 Si-CH=CH₂기를 가지는 디실록산 또는 알콕시실란, 구체적으로는 일반식 (5-2), 일반식 (5-3), 일반식 (5-4)로 나타내어지는 Si-H기를 가지는 실란올, 알콕시실란, 디실록산 화합물 또는 일반식 (7-2), (7-3), (7-4)로 나타내어지는 Si-CH=CH₂기를 가지는 실란올, 알콕시실란, 디실록산 화합물을 첨가한다. 가수 분해 및 탈수 축합 촉매로서 무기산, 바람직하게는 질산, 염산, 황산을 반응계에 첨가하고 내용물을 실온에서 교반하여 반응시킨다. 반응 후에 물을 첨가하여 교반하고, 비수성 유기 용제층을 분취한다. 이어서 그 비수성 유기 용제층을 이온 교환수로 세정한다. 또한 고체 건조제를 이용하여 비수성 유기 용제층 내에 용해되어 있는 미량의 물을 제거한 후, 고체 건조제를 여과에 의해 제거한다.

[0244] 마지막으로 비수성 유기 용제를 감압 제거함으로써 목적으로 하는 실리콘 (A-2-2) 또는 실리콘 (B-2-2)를 얻을 수 있다. 또는 고체 건조제를 이용하지 않고, 비수성 유기 용제를 감압 제거하는 과정에서, 물을 동시에 감압 제거해도 된다. 그 후, 실리콘 (A-2-2) 또는 실리콘 (B-2-2)를 무용매 조건으로 가열 교반하고, 실리콘 중의 수분의 제거를 행한다. 경화성 조성물에 있어서의 바람직한 점도는, 50센티포이즈 이상, 1000000센티포이즈 이하이므로, 실리콘 (A-2-2) 또는 실리콘 (B-2-2)의 점도를 50센티포이즈 이상, 1000000센티포이즈 이하가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 본 범위의 점도를 벗어난 경화성 조성물은 포팅 성형하기 어렵다.

[0245] <Si-H기를 가지는 클로로실란>

[0246] 식 (5-1)로 나타내어지는 Si-H기를 가지는 클로로실란을 구체적으로 나타내면, 클로로실란, 클로로메틸실란, 클로로디메틸실란, 에틸메틸클로로실란, 디에틸클로로실란, 디이소프로필클로로실란, 클로로(클로로메틸)메틸실란, 클로로페닐실란, 페닐메틸클로로실란, 클로로(2-클로로에틸)실란, 클로로(3-클로로프로필)실란 또는 클로로디에톡시실란을 예시할 수 있다. 반응이 용이하여 원하는 실리콘 (A-2-1)을 얻기 쉽기 때문에, 클로로디메틸실란(ClSi(Me)₂-H)을 이용하는 것이 바람직하다.(Me는 메틸기를 나타낸다.)

[0247] <Si-CH=CH₂기를 가지는 클로로실란>

[0248] 식 (7-1)로 나타내어지는 Si-CH=CH₂기를 가지는 클로로실란을 구체적으로 나타내면, 클로로디메틸비닐실란, 트리비닐클로로실란, 클로로디에틸비닐실란, 클로로디이소프로필비닐실란, 클로로(클로로메틸)에테닐메틸실란, 클

로로(클로로메틸)디에테닐실란, 비닐페닐메틸클로로실란, 또는 비닐디페닐클로로실란을 예시할 수 있다. 반응이 용이하여 원하는 실리콘 (B-2-1)을 얻기 쉽기 때문에, 클로로디메틸비닐실란($\text{ClSi}(\text{Me})_2\text{-CH=CH}_2$)을 이용하는 것이 바람직하다.

[0249] 상기한 클로로실란 이외에, 일반식 (5-2) 및 일반식 (7-2)로 나타내어지는 실란올, 일반식 (5-3) 및 일반식 (7-3)으로 나타내어지는 알콕시실란, 일반식 (5-4) 및 일반식 (7-4)로 나타내어지는 디실록산을 이용함으로써, 목적으로 하는 실리콘 (A-2-2) 또는 실리콘 (B-2-2)를 얻을 수 있다. 당해 실란올, 알콕시실란 및 디실록산의 구체적 화합물을 이하에 예시한다.

[0250] <Si-H기를 가지는 실란올>

[0251] 식 (5-2)로 나타내어지는 Si-H기를 가지는 실란올을 구체적으로 나타내면, 히드록시실란, 히드록시메틸실란, 히드록시디메틸실란, 에틸메틸히드록시실란, 디에틸히드록시실란, 디이소프로필히드록시실란, 히드록시(클로로메틸)메틸실란, 히드록시페닐실란, 페닐메틸히드록시실란, 히드록시(2-클로로에틸)실란, 히드록시(3-클로로프로필)실란 또는 히드록시디에톡시실란을 예시할 수 있다. 반응이 용이하여 원하는 실리콘 (A-2-2)을 얻기 쉽기 때문에, 히드록시디메틸실란($\text{HO-Si}(\text{Me})_2\text{-H}$)을 이용하는 것이 바람직하다.

[0252] <Si-CH=CH₂기를 가지는 실란올>

[0253] 식 (7-2)로 나타내어지는 Si-CH=CH₂기를 가지는 실란올을 구체적으로 나타내면, 히드록시디메틸비닐실란, 트리비닐히드록시실란, 히드록시디에틸비닐실란, 히드록시디이소프로필비닐실란, 히드록시(클로로메틸)에테닐메틸실란, 히드록시(클로로메틸)디에테닐실란, 비닐페닐메틸히드록시실란 또는 비닐디페닐히드록시실란을 예시할 수 있다. 반응이 용이하여 원하는 실리콘 (B-2-2)을 얻기 쉽기 때문에, 히드록시디메틸비닐실란($\text{HO-Si}(\text{Me})_2\text{-CH=CH}_2$)을 이용하는 것이 바람직하다.

[0254] <Si-H기를 가지는 알콕시실란>

[0255] 식 (5-3)으로 나타내어지는 Si-H기를 가지는 알콕시실란을 구체적으로 나타내면, 메톡시실란, 에톡시실란, 이소프로폭시실란, 메톡시메틸실란, 에톡시메틸실란, 이소프로폭시메틸실란, 메톡시디메틸실란, 에톡시디메틸실란, 이소프로폭시디메틸실란, 에틸메틸메톡시실란, 에틸메틸에톡시실란, 에틸메틸이소프로폭시실란, 디에틸메톡시실란, 디에틸에톡시실란, 디에틸이소프로폭시실란, 디이소프로필메톡시실란, 디이소프로필에톡시실란, 디이소프로필이소프로폭시실란, 메톡시(클로로메틸)메틸실란, 에톡시(클로로메틸)메틸실란, 이소프로폭시(클로로메틸)메틸실란, 메톡시페닐실란, 에톡시페닐실란, 이소프로폭시페닐실란, 페닐메톡시실란, 페닐에톡시실란, 페닐이소프로폭시실란, 메톡시(2-클로로에틸)실란 또는 에톡시(2-클로로에틸)실란을 예시할 수 있다. 반응이 용이하여 원하는 실리콘 (A-2-2)을 얻기 쉽기 때문에, 메톡시디메틸실란($\text{MeO-Si}(\text{Me})_2\text{-H}$) 또는 에톡시디메틸실란($\text{EtO-Si}(\text{Me})_2\text{-H}$)을 이용하는 것이 바람직하다.

[0256] <Si-CH=CH₂기를 가지는 알콕시실란>

[0257] 식 (7-3)으로 나타내어지는 Si-CH=CH₂기를 가지는 알콕시실란을 구체적으로 나타내면, 메톡시비닐실란, 에톡시비닐실란, 이소프로폭시비닐실란, 메톡시메틸비닐실란, 에톡시메틸비닐실란, 이소프로폭시메틸비닐실란, 메톡시디메틸비닐실란, 에톡시디메틸비닐실란, 이소프로폭시디메틸비닐실란, 에틸메틸메톡시비닐실란, 에틸메틸에톡시비닐실란, 에틸메틸이소프로폭시비닐실란, 디에틸메톡시비닐실란, 디에틸에톡시비닐실란, 디에틸이소프로폭시비닐실란, 디이소프로필메톡시비닐실란, 디이소프로필에톡시비닐실란, 디이소프로필이소프로폭시비닐실란, 메톡시(클로로메틸)메틸비닐실란, 에톡시(클로로메틸)메틸비닐실란, 이소프로폭시(클로로메틸)메틸비닐실란, 메톡시페닐비닐실란, 에톡시페닐비닐실란, 이소프로폭시페닐비닐실란, 페닐메톡시비닐실란, 페닐에톡시비닐실란, 페닐이소프로폭시비닐실란, 메톡시(2-클로로에틸)비닐실란 또는 에톡시(2-클로로에틸)비닐실란을 예시할 수 있다. 반응이 용이하여 원하는 실리콘 (B-2-2)을 얻기 쉽기 때문에, 메톡시디메틸비닐실란($\text{MeO-Si}(\text{Me})_2\text{-CH=CH}_2$) 또는 에톡시디메틸비닐실란($\text{EtO-Si}(\text{Me})_2\text{-CH=CH}_2$)을 이용하는 것이 바람직하다.

[0258] <Si-H기를 가지는 디실록산>

[0259] 식 (5-4)로 나타내어지는 Si-H기를 가지는 디실록산을 구체적으로 나타내면, 헥사히드록시디실록산, 1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디에틸-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라에틸디실록산,

1,1,3,3-테트라프로필디실록산, 1,3-디페닐디실록산, 1,3-디페닐-1,3-디메틸디실록산 또는 1,1,3,3-테트라페닐디실록산을 예시할 수 있다. 반응이 용이하여 원하는 실리콘 (A-2-2)를 얻기 쉽기 때문에, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산($\text{H-Si(Me)}_2\text{-O-Si(Me)}_2\text{-H}$)을 이용하는 것이 바람직하다.

[0260] <Si-CH=CH₂기를 가지는 디실록산>

[0261] 식 (7-4)로 나타내어지는 Si-CH=CH₂기를 가지는 디실록산을 구체적으로 나타내면, 1,3-디비닐디실록산, 1,3-디메틸-1,3-디비닐디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디비닐디실록산, 1,3-디에틸-1,3-디메틸-1,3-디비닐디실록산, 1,1,3,3-테트라에틸-1,3-디비닐디실록산, 1,1,3,3-테트라프로필-1,3-디비닐디실록산, 1,3-디페닐-1,3-디비닐디실록산, 1,3-디페닐-1,3-디메틸-1,3-디비닐디실록산 또는 1,1,3,3-테트라페닐-1,3-디비닐디실록산을 예시할 수 있다. 반응이 용이하여 원하는 실리콘 (B-2-2)을 얻기 쉽기 때문에, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산($\text{CH}_2=\text{CH-Si(Me)}_2\text{-O-Si(Me)}_2\text{-CH=CH}_2$)을 이용하는 것이 바람직하다.

[0262] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, (A-1), (A-2), (B-1) 및 (B-2)의 실리콘으로부터 선택하여 혼합하고, Si-OH 기량을 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하로 하고, Si-H기와 Si-CH=CH₂기의 몰비를 4:1~1:1로 조절한다.

[0263] 실리콘 (A-1)과 실리콘 (B-1)만으로 이루어지는 조합에서는 경화시에 발포하고, 또는 실리콘 (A-2)와 실리콘 (B-2)만으로 이루어지는 조합에서는 밀봉제로 했을 때에 기체와의 밀착성이 얻어지지 않는다. 그래서 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 실리콘 (A-1)과 실리콘 (B-1)만으로 이루어지는 조합 및 실리콘 (A-2)와 실리콘 (B-2)만으로 이루어지는 조합을 제외한 경화성 조성물을 이용한다.

[0264] 4. 히드로실릴화 촉매

[0265] 이어서, 본 발명의 경화성 조성물에 있어서 필수인, 백금 화합물, 팔라듐 화합물 및 로듐 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 화합물을 포함하는 히드로실릴화 촉매에 대하여 설명한다.

[0266] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 금속 화합물은 경화시에 히드로실릴화 촉매로서 작용한다, 즉, 경화를 촉진하고, 경도 및 내열성이 우수한 경화물이 얻어진다. 금속 화합물은, 백금 화합물, 팔라듐 화합물 및 로듐 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 화합물이며, 구체적으로는, 백금 화합물로서는, 백금-카르보닐비닐메틸 착체, 백금-디비닐테트라메틸디실록산 착체, 백금-시클로비닐메틸실록산 착체, 또는 백금-옥틸알데히드 착체를 예시할 수 있다. 팔라듐 화합물로서는, 팔라듐-카르보닐비닐메틸 착체, 팔라듐-디비닐테트라메틸디실록산 착체, 팔라듐-시클로비닐메틸실록산 착체, 또는 팔라듐-옥틸알데히드 착체를 예시할 수 있다. 로듐 화합물로서는, 로듐-카르보닐비닐메틸 착체, 로듐-디비닐테트라메틸디실록산 착체, 로듐-시클로비닐메틸실록산 착체, 또는 로듐-옥틸알데히드 착체를 예시할 수 있다. 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 이들의 금속 화합물을 단독 또는 2종 이상을 병용해도 된다. 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 입수하기 쉽고, 경화물의 경도가 우수하며, 경화물의 열화가 적기 때문에, 백금 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0267] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 히드로실릴화 촉매의 함유량은, 실리콘 (A) 및 실리콘 (B)를 합한, 실리콘의 전량에 대하여, 0.1ppm 이상, 200ppm 이하이며, 바람직하게는, 0.5ppm 이상, 30ppm 이하이다. 히드로실릴화 촉매가 0.1ppm보다 적으면 경화가 잘 진행되지 않고, 200ppm보다 많으면 내열성이 저하되어, 가열에 의해 경화물이 황변하기 쉽다.

[0268] 5. 첨가물

[0269] 또, 본 발명의 경화성 조성물의 경화에 지장을 초래하지 않고, 경화물의 성능을 손상시키지 않는 범위에서, 충전제로서의 각종 수지, 무기 미립자 및 첨가제 등의 첨가물을 첨가해도 된다. 첨가물을 첨가하는 목적으로서는, 기계적 강도의 향상 및 수(水) 배리어성의 향상 등을 들 수 있다.

[0270] 수지로서는, 폴리에틸렌 수지, 폴리에테르 수지, 폴리우레탄 수지, 페놀 수지, 폴리에스테르 수지, 멜라민 수지, 폴리아미드 수지 또는 폴리페닐렌설파이드 수지를 예시할 수 있다.

[0271] 또, 본 발명의 경화성 조성물의 포팅 성형에 있어서의 점도 조정, 또 경화물의 내열성이나 투명성 등의 향상의 목적으로, 무기 미립자를 첨가해도 된다. 이와 같은 무기 미립자로서는, 이산화규소 미립자, 콜로이드 실리카, 실리카 필러, 산화 알루미늄, 산화 아연 또는 인산 텅스텐 지르코늄을 예시할 수 있다. 바람직하게는, 이산화규소 미립자가 바람직하다. 상기 경화물의 투명성을 손상시키지 않기 위해, 이들 무기 미립자의 입경은 최대 직경 50 μm 이하가 바람직하다. 이들 무기 미립자에는, 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼스·재팬 합동 회사제, 상

품명 토스필, 아사히카세이 와커실리콘 주식회사제, 상품명 와커 HDK, 닛폰 아에로질 주식회사제, 상품명 아에로질, 텐키가가쿠고고 주식회사제, 용융 실리카 FB를 예시할 수 있다.

[0272] 첨가제로서는, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 산화 방지제 또는 황변 방지제 등을 예시할 수 있다.

[0273] 첨가물은 광학계의 밀봉재에 있어서 투명성을 손상시키지 않는 범위에 있어서 첨가할 수 있다. 첨가량은 경화성 조성물 전질량에 대한 질량비로 나타내고, 바람직하게는 50% 이하, 더 바람직하게는 20% 이하이다.

[0274] 6. 경화성 조성물의 경화

[0275] 본 발명의 경화성 조성물은 가열함으로써, Si-OH기끼리의 탈수 축합 반응에 대하여, Si-H기와 Si-CH=CH₂기가 결합하는 실릴화 반응을 주반응으로 하여 경화가 진행된다. 실릴화 반응을 진행시키기 위해서는, (A-1), (A-2), (B-1) 및 (B-2)의 4종류의 실리콘으로부터, (A-1)과 (B-1)만의 조합 및 (A-2)와 (B-2)만의 조합을 제외한, (A-1)과 (B-2)만, (A-2)와 (B-1)만, 또는 3종류 이상의 실리콘을 선택하고, 경화성 조성물 전량에 대하여 Si-OH기의 함유량이, 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하, Si-H기와 Si-CH=CH₂기의 몰비를 4:1~1:1이 되도록 조정한다.

[0276] 또, 백금 화합물, 팔라듐 화합물 및 로듐 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 화합물을 함유하는 히드로실릴화 촉매를 사용함으로써, 경화 온도가 200℃ 이하여도, 경시(經時)에 의해 물성이 열화하지 않는 경화물이 얻어진다.

[0277] 경화성 조성물을 경화시킬 때의 경화 온도는 70℃ 이상, 300℃ 이하이며, 경화 온도가 70℃ 보다 낮으면 경화물에 경도가 얻어지기 어려워 특성을 나타내는 경우가 있다. 온도를 올리는 정도로 경화는 진행되지만, 경화 온도가 300℃보다 높으면 발포가 생길 우려가 있어 실용적이지 않다. 바람직하게는 80℃ 이상, 200℃ 이하이다. 가열 시간은 0.5시간 이상, 12시간 이하이다. 가열 시간이 0.5시간보다 짧으면, 경화가 완전히 진행되지 않을 우려가 있고, 12시간보다 길게 가열할 필요는 없다. 더 바람직하게는, 1시간 이상, 10시간 이하이다.

[0278] 7. 경화물

[0279] 본 발명의 경화물은, 양호한 내열성, 투명성, 저투습성 및 밀착성을 가지고, LED나 반도체 레이저용 등의 광학부재용 밀봉재나 파워 반도체용 밀봉재에 적합하게 사용된다.

[0280] 실시예

[0281] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0282] <중량 평균 분자량(Mw) 측정>

[0283] 축합물의 중량 평균 분자량(Mw)은, 겔 침투 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography) 이후, GPC로 약칭한다. 도소 주식회사제, 제품명, HLC-8320GPC, 칼럼, 도소 주식회사제, 제품명, TSK gel Super HZ 2000x4, 3000x2)를 이용하고, 용매에 테트라히드로푸란을 이용하여, 폴리스티렌 환산으로 측정하였다.

[0284] <NMR(핵자기공명) 측정>

[0285] 공명 주파수 400MHz의 핵자기공명 장치(니폰덴시 주식회사제)를 사용하여, ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR의 측정을 행하였다. ²⁹Si-NMR에 의해 Si-OH기량을 결정하였다.

[0286] <Si-H기 및 Si-Vinyl기의 정량 방법>

[0287] 6mL의 샘플관에 측정 자료를 20~30mg 채취하고, 0.8mL의 중(重) 디클로로메탄을 첨가하여, 시료를 용해시킨다. 용액에 2.0 μL의 DMSO(0.0282mmol)를 마이크로 시린지로 첨가하고, 샘플관을 닫아, 용액을 교반한다. 용액을 ¹H-NMR로 측정하고, DMSO의 프로톤비와 Si-H기, 비닐기의 프로톤비를 산출하여, 채취한 시료 중의 Si-H기 및 Si-vinyl기의 몰수를 결정하고, 이하의 식에서 시료 1g 중의 관능기량을 산출한다.

[0288] 산출한 관능기의 몰수(mmol)/채취 시료량(mg)×1000=시료 1g 중의 관능기량(mmol/g).

[0289] <Si-OH기의 정량 방법>

[0290] 측정 시료 200mg을 채취하고, 0.8mL의 중 클로로포름을 첨가하여, 시료를 용해시키고, 완화제로서, 크롬(III)아세틸아세트네이트 착체를 10mg 첨가하였다. 조정한 용액을 ²⁹Si-NMR에 의해 측정하였다. 이하와 같이 피크를

귀속하여, 각각의 피크의 적분비를 백분율로 산출한다. $-5 \sim -15\text{ppm}:\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH})$, $-15 \sim -25\text{ppm}:\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $-55 \sim -65\text{ppm}:\text{PhSiO}_{1/2}(\text{OH})_2$, $-65 \sim -75\text{ppm}:\text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH})$, $-75 \sim -80\text{ppm}:\text{PhSiO}_{3/2}$, $-85 \sim -95\text{ppm}:\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_{2/2}$, $-95 \sim -105\text{ppm}:\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2}$, $-105 \sim -115\text{ppm}:\text{SiO}_{4/2}$, $0 \sim -5\text{ppm}:\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{O}_{1/2}$, $-5 \sim -10\text{ppm}:\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}_{1/2}$

[0291] 산출된 적분비로부터 이하의 식에 의해 Si-OH기량을 구하였다.

[0292] $(A) = (\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH}) \text{ 적분비} + \text{PhSiO}_{1/2}(\text{OH})_2 \text{ 적분비} \times 2 + \text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH}) \text{ 적분비} + \text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_{2/2} \text{ 적분비} \times 2 + \text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2} \text{ 적분비}) \times \text{OH분자량}(17.01)$

[0293] $(B) = \text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH}) \text{ 적분비} \times \text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH}) \text{ 분자량}(83.16) + \text{Me}_2\text{SiO}_{2/2} \text{ 적분비} \times \text{Me}_2\text{SiO}_{2/2} \text{ 분자량}(74.15) + \text{PhSiO}_{1/2}(\text{OH})_2 \text{ 적분비} \times \text{PhSiO}_{1/2}(\text{OH})_2 \text{ 분자량}(147.2) + \text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH}) \text{ 적분비} \times \text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH}) \text{ 분자량}(138.2) + \text{PhSiO}_{3/2} \text{ 적분비} \times \text{PhSiO}_{3/2} \text{ 분자량}(129.2) + \text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_{2/2} \text{ 적분비} \times \text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_{2/2} \text{ 분자량}(61.09) + \text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2} \text{ 적분비} \times \text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2} \text{ 분자량}(69.10) + \text{SiO}_{4/2} \text{ 적분비} \times \text{SiO}_{4/2} \text{ 분자량}(60.09) + \text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{O}_{1/2} \text{ 적분비} \times \text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{O}_{1/2} \text{ 분자량}(67.16) + \text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}_{1/2} \text{ 적분비} \times \text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}_{1/2} \text{ 분자량}(93.20)$

[0294] $\text{Si-OH기량 wt\%} = (A) / (B) \times 100$

[0295] $^{29}\text{Si-NMR}$ 의 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{O}_{1/2}$ 및 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}_{1/2}$ 의 피크가 $\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH})$ 의 피크가 겹칠 때, $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 $\text{PhSi}:\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})$ 및 $\text{PhSi}:\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 를 구하고, $^{29}\text{Si-NMR}$ 의 $\text{PhSiO}_{1/2}(\text{OH})_2$ 적분비 + $\text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH})$ 적분비 + $\text{PhSiO}_{3/2}$ 적분비의 값으로부터 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})$ 및 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 의 $^{29}\text{Si-NMR}$ 의 적분비를 구하고, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{O}_{1/2}$ 및 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}_{1/2}$ 피크와 $\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH})$ 피크가 겹친 적분값으로부터 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})$ 및 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 의 적분비를 빼고, $\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH})$ 의 피크를 산출한다.

[0296] <점도 측정>

[0297] 회전점도계(브룩필드·엔지니어링·래보라토리즈·잉크제, 품명, DV-II+PRO)와 온도 제어 유닛(브룩필드·엔지니어링·래보라토리즈·잉크제, 품명, THERMOSEL)을 이용하여 25℃에 있어서의 점도를 측정하였다.

[0298] <광 투과율>

[0299] 자외 가시 분광광도계(주식회사 시마즈세이사쿠쇼제 형번(型番) UV-3150)를 사용하여, 측정하였다.

[0300] 1. 알콕시실란 축합 반응에 의한 실리콘의 합성

[0301] 1.1 실리콘 (A-1-1A)의 조제

[0302] 불소 수지제의 교반 날개, 짐 로트형 환류기를 구비한 용적 2L의 3구 플라스크에, 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 알콕시실란인 $\text{Me}_2\text{-Si}(\text{OEt})_2$, 148.3g(1.00mol), 상기 일반식 (2)로 나타내어지는 알콕시실란인 $\text{Ph-Si}(\text{OEt})_3$, 187.0g(0.778mol), 상기 일반식 (4)로 나타내어지는 알콕시실란인 $\text{H-Si}(\text{OEt})_3$, 73.0g(0.444mol)을 채취하였다. 또한, Me는 메틸기, Et는 에틸기, Ph는 페닐기이다. 이하, 동일.

[0303] 이어서, 2-프로판올, 224.0g, 물, 168.0g 및 아세트산 0.12g을, 3구 플라스크 내에 첨가하여, 플라스크 내를 19시간, 연속적으로 100℃에서 가온하고, 가수 분해 및 축합 반응을 행하여, 반응액을 얻었다. 반응액을 실온으로 되돌려, 2L의 분액 깔때기로 옮겼다. 분액 깔때기에, 이소프로필에테르 400mL 및 물 400mL를 첨가하여 교반한 후, 2층 분리된 반응액의 상층측 유기층을 회수하고, 물 400mL를 이용하여 세정하였다. 이어서, 이소프로필에테르 내에 용해된 미량의 수분을 황산 마그네슘에 흡착시켜 제거한 후, 황산 마그네슘을 여과 분리하였다. 이때퍼레이터에 의해, 유기층으로부터 이소프로필에테르를 감압 증류 제거하였더니, 무색의 점성 액체로서 실리콘 (A-1-1A)가 얻어졌다. 실리콘 (A-1-1A)의 수량(收量)은 182.3g, Mw는 980, 점도는 4000cP이고, 생성물의 조성비는 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.34}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.48}(\text{HSiO}_{3/2})_{0.18}$ 이며, Si-H기의 함유량은 1.79mmol/g, Si-OH기의 함유량은 12질량%였다.

[0304] 1.2 실리콘 (A-1-1A)의 고분자량화, (A-1-2A)의 조제

[0305] 실리콘 (A-1-1A)를 300mL의 비커에 95g 채취하고, 오일 배스 내에서 시료 온도 92℃가 되도록 하여, 10시간 교

반하고 (A-1-2A)를 조제하였다. 본 조작에 의해, 중량 평균 분자량이 980에서 7500으로 상승하고, 점도가 4000cP에서 60000cP로 상승한, 생성물의 조성비는 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.47}(\text{HSiO}_{3/2})_{0.18}$ 이며, Si-H기의 함유량은 1.81mmol/g, Si-OH기의 함유량은 10질량%였다.

[0306] 1.3 실리콘 (A-1-1B)의 조제

[0307] 상기 일반식 (3)으로 나타내어지는 알콕시실란인 $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 10.4g(0.05mol)을 1.1의 처방에 첨가하여, 실리콘 (A-1-1A)를 조제했을 때와 동일한 순서로 조작을 행하였더니, 무색 투명한 실리콘 (A-1-1B)가 얻어졌다. 실리콘 (A-1-1B)의 수량은 205.3g, Mw는 1050, 점도는 7000cP이고, 생성물의 조성비는 $((\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.32}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.46}(\text{HSiO}_{3/2})_{0.18}(\text{SiO}_{4/2})_{0.04})$ 이며, Si-H기의 함유량은 1.75mmol/g, Si-OH기의 함유량은 13질량%였다.

[0308] 1.4 실리콘 (B-1-1A)의 조제

[0309] 1.1에 기재되어 있는 원료에 있어서, H-Si(OEt)₃ 대신, 상기 일반식 (6)으로 나타내어지는 알콕시실란인 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OMe})_3$, 65.8g(0.444mol)을 이용하여, 실리콘 (A-1-1A)를 조제했을 때와 동일한 순서로 조작을 행하였더니, 무색 투명한 실리콘 (B-1-1A)가 얻어졌다. 실리콘 (B-1-1A)의 수량은 201.2g, Mw는 980, 점도는 2900cP이고, 생성물의 조성비는 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.37}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.41}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.22}$ 이며, Si-CH=CH₂기의 함유량은 2.06mmol/g, Si-OH기의 함유량은 13질량%였다.

[0310] 1.5 실리콘 (B-1-1A)의 고분자량화, (B-1-2A)의 조제

[0311] 실리콘 (B-1-1A)에 대하여 상기 1.2의 순서와 동일한 조작을 행하여, (B-1-2A)를 조제하였다. 중량 평균 분자량은 890에서 2600으로 상승하고, 점도는 2900cP에서 61000cP로 상승하였다. 생성물의 조성비는 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.36}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.42}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.23}$ 이며, Si-CH=CH₂기의 함유량은 2.16mmol/g, Si-OH기의 함유량은 11질량%였다.

[0312] 1.6 실리콘 (B-1-1B)의 조제

[0313] H-Si(OEt)₃ 대신, 상기 일반식 (6)으로 나타내어지는 알콕시실란인 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OMe})_3$, 65.8g(0.444mol)을 이용하여, 상기 일반식 (3)으로 나타내어지는 알콕시실란인 $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 10.4g(0.05mol)을, 1.1에 기재되어 있는 처방에 첨가하여, 실리콘 (A-1-1A)를 조제했을 때와 동일한 순서로 조작을 행하였더니, 무색 투명한 실리콘 (B-1-1B)가 얻어졌다. 실리콘 (B-1-1B)의 수량은 203.6g, Mw는 1030, 점도는 8000cP이고, 생성물의 조성비는 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.36}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.21}$ 이며, Si-CH=CH₂기의 함유량은 2.02mmol/g, Si-OH기의 함유량은 14질량%였다.

[0314] 2. 클로로실란에 의한 Si-H, 또는 Si-CH=CH₂기의 도입, 실리콘 (A-2-1A), (B-2-1A)의 조제

[0315] 처음에, 알콕시실란을 축합시켜 전구체 실리콘 (A-2-I)을 조제한 후, 100~150℃에서 가열 교반하고, 분자량 및 점도를 조정하여 전구체 (A-2-II)를 얻고, 또한, Si-H, 또는 Si-CH=CH₂기를 가지는 클로로실란과 반응시킴으로써, 실리콘 (A-2-1A), (B-2-1A)를 합성하였다.

[0316] 2.1 전구체 (A-2-I)의 조제

[0317] 실리콘 (A-2-A1)의 전구체 (A-2-I)를 조제하였다.

[0318] 불소수지계의 교반 날개 및 짐 로트형 환류기를 구비한 용적 2L의 4구 플라스크에, 상기 일반식 (1)의 알콕시실란으로서 $\text{Me}_2\text{-Si}(\text{OEt})_2$ 148.3g(1.00mol), 일반식 (4)의 알콕시실란으로서 $\text{Ph-Si}(\text{OEt})_3$ 240.1g(1.00mol)을 채취하였다. 이어서, 2-프로판올, 240.51g, 물, 181.01g(10.0mol) 및 아세트산 0.13g을, 4구 플라스크 내에 첨가하고, 플라스크 내를 100℃로 가온하여, 가수 분해 및 축합 반응을 행하였다. 18시간 후, 반응액(반응계)을 실온으로 되돌려, 2L의 분액 깔때기로 옮겼다. 분액 깔때기에, 이소프로필에테르 400mL, 물 400mL를 넣고, 교반한 후, 2층 분리된 반응액의 상층측(유기층)을 회수하여, 물 200mL로 2회 세정하였다. 이어서, 이소프로필에테르 내에 용해된 미량의 수분을 황산 마그네슘으로 제거한 후, 황산 마그네슘을 여과 분리하였다. 이배퍼레이터에 의해, 이소프로필에테르를 감압 증류 제거하였더니, 축합물이 무색의 점성 액체로서 전구체 (A-2-I)가 얻어졌다. 전구체 (A-2-I)의 수량은 204.40g, Mw=900, 점도는 2600cP였다. 생성물의 조성비는

$(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.44}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.56}$ 이며, Si-OH기의 함유량은 13.7질량%였다.

[0319] 2.2 전구체 (A-2-II)의 조제

[0320] 전구체 (A-2-I)로부터, 전구체 (A-2-II)를 조제하였다.

[0321] 상기, 전구체 (A-2-I) 170g을 500mL의 비커에 채취하고, 오일 베스 내에서, 온도 93℃로 조정하면서 연속적으로 10시간 가온하였다. 이어서, 온도 110℃가 되도록 조정하면서, 연속적으로 교반하면서 10시간 가온하였다. 본 조작에 의해, 중량 평균 분자량이 900에서 3700으로 상승하고, 점도가 2600cP에서 2,376,000cP로 상승하고, Si-OH기의 함유량은 8.7질량%였다. 생성물의 조성비는 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.37}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.63}$ 이었다.

[0322] 2.3 실리콘 (A-2-1A)의 합성

[0323] 적하 깔때기, 셉텀, T자관을 구비하고, 교반자를 넣은 1L 3구 나스 플라스크에, 상기의 고분자량화한 전구체 (A-2-II)(분자량 3700, 점도 2,376,000cP, Si-OH기, 8.7질량%)를, 80g 첨가하고, 진공 펌프로 용기 내의 공기를 탈기한 후, 질소를 충전시켰다. 반응 용기에 탈수 디에틸에테르 600mL를 첨가하고, 기질을 용해시킨 후, 트리에틸아민 86.4mL(620mmol)를 첨가하였다. 그 후, 빙욕에서 용액을 0℃로 냉각하고, 클로로디메틸실란, 65.3mL(600mmol)를 적하하였다. 5℃로 유지하면서 2시간 교반한 후, 증류수 400mL를 넣은 2L 삼각 플라스크에, 반응 용액을 부어 넣었다. 증류수 400mL, 이어서 디에틸에테르 100mL를 이용하여 반응 용기를 세정하였다. 이러한 용액을 분액 깔때기에 합쳐, 2층 분리된 반응액의 상층층(유기층)을 회수하고, 1N HCl 수용액 200mL, 이어서 포화 NaHCO_3 수용액 100mL로 세정하고, 추가로 증류수 200mL로 2회 세정하였다. 디에틸에테르 내에 용해된 미량의 수분을 황산 마그네슘으로 제거한 후, 황산 마그네슘을 여과 분리하고, 이베퍼레이터를 이용하여, 디에틸에테르를 감압 증류 제거하면, 실리콘 (A-2-1A)가 무색의 점성 액체로서 얻어졌다. 축합물의 수량은 82.53g, $M_w=3700$, 점도는 6000cP이고, 생성물의 조성비는 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.33}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.17}$, Si-H기의 함유량은 1.58mmol/g, Si-OH기의 함유량은 3.0질량%였다.

[0324] 2.4 클로로실란을 이용한 실리콘 (B-2-1A)의 합성

[0325] 클로로디메틸실란 대신 클로로디메틸비닐실란 40.7mL(300mmol)를 이용하여, 실리콘 (A-2-1A)를 조제했을 때와 동일한 조작을 행함으로써, 무색 투명한 실리콘 (B-2-1A)를 얻었다. 실리콘 (B-2-1A)의 수량은 44.7g, $M_w=3700$, 점도는 12000cP이고, 생성물의 조성비는 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.15}$, Si-CH=CH₂기의 함유량은 1.74mmol/g, Si-OH기의 함유량은 3.0질량%였다.

[0326] 3. 디실록산의 산(酸) 개열 반응에서의 Si-H, 또는 Si-CH=CH₂기의 도입, 실리콘 (A-2-2A), (B-2-2A), (A-2-2B), (B-2-2B)의 조제

[0327] 3.1 실리콘 (A-2-2A)의 합성

[0328] 전항과 동일한 순서로 알콕시실란을 축합시켜 전구체 실리콘 (A-2-I)를 조제한 후, 100~150℃에서 가열 교반하고, 분자량 및 점도를 조정하여 전구체 (A-2-II)를 얻고, 또한, Si-H기를 가지는 디실록산과 반응시킴으로써, 실리콘 (A-2-2A)를 합성하였다.

[0329] 전구체 (A-2-II)를 28.91g, 톨루엔 71.6g, 메탄올 25.12g, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 5.91g(0.044mol), 농질산 0.1mL를 4구 플라스크 내에 첨가하고, 실온에서 반응을 행하였다. 4시간 후, 1L의 분액 깔때기로 옮겼다. 분액 깔때기에, 물 75mL를 넣어, 교반한 후, 2층 분리된 반응액의 상층층(유기층)을 회수하였다. 동일한 조작을 계속하여 4회 반복하여 세정하였다. 그 후, 감압 증류 제거하였더니 무색의 점성 액체로서 실리콘 (A-2-2A)가 얻어졌다. 실리콘 (A-2-2A)의 수량은 26.8g, $M_w=3000$, 점도는 2400cP이고, 조성비는 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.36}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}\text{H})_{0.19}$, Si-H기는 2.18mmol/g, Si-OH기의 함유량은 2.2질량%였다.

[0330] 3.2 실리콘 (B-2-2A)의 합성

[0331] 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 대신, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 5.83g(0.031mol)을 이용하여, 실리콘 (A-2-2A)를 조제했을 때와 동일한 조작을 행함으로써, 무색 투명한 실리콘 (B-2-2A)를 얻었다. 실리콘 (B-2-2A)의 수량은 28.0g, $M_w=2800$, 점도는 8500cP이고, 조성비는 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.30}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.56}(\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{Me})_2\text{O}_{1/2})$, Si-CH=CH₂기는 1.10mmol/g, Si-OH기의 함유량은 2.7질량%였다.

- [0332] 3.3 (A-2-2B)의 합성
- [0333] 상기 2.1에서 A-2-I를 합성할 때에, 상기 일반식 (3)으로 나타내어지는 알콕시실란인 $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 10.4g(0.05mol)을 처방에 첨가하여, 이하 2.1, 2.2, 3.1에 기재된 순서로 동일한 조작을 행함으로써 무색 투명한 실리콘 (A-2-2B)를 합성하였다. 생성물의 점도는 10000cP이고, 조성비는 $((\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.30}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}(\text{HSi}(\text{Me})_2\text{O}_{3/2})_{0.15}(\text{SiO}_{4/2})_{0.05})$ 이며, Si-H기의 함유량은 1.80mmol/g, Si-OH기의 함유량은 3.1질량%였다.
- [0334] 3.4 (B-2-2B)의 합성
- [0335] 상기 2.1에서 A-2-I를 합성할 때에, 상기 일반식 (3)으로 나타내어지는 알콕시실란인 $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 10.4g(0.05mol)을 처방에 첨가하여, 이하 2.1, 2.2, 3.2에 기재된 순서로 동일한 조작을 행함으로써 무색 투명한 실리콘 (B-2-2B)를 합성하였다. 생성물의 점도는 12000Cp이고, 조성비는 $((\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.31}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.49}(\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{Me})_2\text{O}_{3/2})_{0.15}(\text{SiO}_{4/2})_{0.05})$ 이며, Si-H기의 함유량은 1.77mmol/g, Si-OH기의 함유량은 3질량%였다.
- [0336] 6. 실시예 및 비교예
- [0337] 실시예 1~19
- [0338] 합성한 실리콘 (A-1-1A), (A-1-2A), (A-1-1B), (B-1-1A), (B-1-2A), (B-1-1B) 및 실리콘 (A-2-1A), (A-2-2A), (A-2-2B), (B-2-1A), (B-2-2A), (B-2-2B)의 12종류의 실리콘을 조합, 히드로실릴화 촉매로서 백금(0)-1,3-디비닐 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체 0.03질량% 크실렌 용액(카스테드 촉매)을 첨가하여, 표 1에 나타난 배합의 실시예 1~19의 경화성 조성물을 조제하였다. 경화성 조성물 내의 실란올량은 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하로 조절되어 있다.
- [0339] 비교예 1~19
- [0340] 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 범주에 없는, 비교예 1~19의 경화성 조성물을 조제하였다. 비교예 1에서는, 전술한 실리콘 전구체 (A-2-I)를 이용하여 가열 경화를 행하였다. 비교예 2~4에서는, 실리콘 (A-2-1A)와 실리콘 (B-2-1A), (A-2-2A)와 실리콘 (B-2-2A) 및 실리콘(A-2-2B)와 실리콘 (B-2-2B)의 조합으로, 무촉매로 가열하여 경화시켰다. 비교예 5~7에서는 실리콘 (A-2-1A)와 실리콘 (B-2-1A), 실리콘 (A-2-2A)와 실리콘 (B-2-2A) 및 실리콘 (A-2-2B)와 실리콘 (B-2-2B)의 조합으로, 히드로실릴화 촉매를 이용하여 경화시켰다. 비교예 8~10에서는 실리콘 (A-1-1A)와 실리콘 (B-1-1A), 실리콘 (A-1-2A)와 실리콘 (B-1-2A) 및 실리콘 (A-1-1B)와 실리콘 (B-1-1B)의 조합으로, 무촉매로 가열하여 경화시켰다. 비교예 11~13에서 실리콘 (A-1-1A)와 실리콘 (B-1-1A), 실리콘 (A-1-2A)와 실리콘 (B-1-2A) 및 실리콘 (A-1-1B)와 실리콘 (B-1-1B)의 조합으로, 히드로실릴화 촉매를 이용하고, 가열하여 경화시켰다. 비교예 1~13의 혼합 후의 실란올량은 3.4질량%보다 적고, 또는 9.8질량%보다 많아지도록 조절되어 있다. 비교예 14~19는 Si-OH기가 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하로 조절되기는 하나, Si-H기:Si-CH=CH₂기의 몰비가 4:1~1:1의 범위로부터 벗어난 것이다.
- [0341] 경화 조건은, 경화성 조성물 전량에 대한 Si-OH기의 함유량이 5.0질량% 미만인 경우에는, 온도 150℃ 하에 6시간 연속 가열하였다. 이 조건을 표 1 및 표 2에 있어서 경화 조건 A로 하였다. 경화성 조성물 전량에 대한 Si-OH기의 함유량이 5.0질량% 이상인 경우에는, 단계적으로 온도 90℃ 하에 7시간 연속 가열한 후에 승온하고, 150℃ 하에 1시간 가열하고, 한층 더 승온하여 200℃ 하에 1시간 연속 가열하였다. 이 조건을 표 1 및 표 2에 있어서 경화 조건 B로 하였다
- [0342] 상세하게는, 표 1의 실시예 1~19 및 표 2의 비교예 1~19에 나타난 경화성 조성물을, 직경 22mm의 유리제 샬레에 실온에서 흘려 넣고, 실시예 1~3, 6~8, 15~17 및 비교예 2~7, 14~19의 경화성 조성물에 대해서는, 경화 조건 A에서 실시예 4~5, 9~14, 18~19 및 비교예 1, 8~13의 경화성 조성물에 대해서는, 경화 조건 B에서 경화물을 얻었다. 조성물은 모두, 실온에서 유동성이 있고, 형(型)에 흘려 넣는 것이 용이하였다. 표 1 및 표 2에 기재되어 있는 Si-OH기, Si-H기, Si-CH=CH₂기는, 각종의 실리콘을 혼합한 후의 실리콘에 포함되는 Si-OH기, Si-H기, Si-CH=CH₂기의 함유량을 질량%, 또는 mmol/g을 각 실리콘의 측정값으로부터 산출한 것이다.

표 1

경화성 조성물	실리콘(질량%)				히드로실릴화 촉매(ppm)	Si-OH기 질량%	Si-H기 mmol/g	Si-CH=CH ₂ 기 mmol/g	경화 조건
	A-1	A-2	B-1	B-2					
실시에 1	A-1-1A 3	A-2-1A 64	B-1-1A 2	B-2-1A 31	2	3.47	1.06	0.58	A
" 2	A-1-1A 15	A-2-1A 52	없음	B-2-1A 33	2	4.35	1.09	0.57	A
" 3	없음	A-2-1A 66	B-1-1A 10	B-2-1A 24	2	4.00	1.04	0.62	A
" 4	없음	A-2-1A 67	B-1-1A 33	없음	2	6.30	1.06	0.68	B
" 5	없음	A-2-1A 67	B-1-2A 33	없음	2	5.64	1.06	0.71	B
" 6	A-1-1A 10	A-2-2A 57	B-1-1A 3	B-2-2A 30	2	3.65	1.42	0.39	A
" 7	A-1-1A 15	A-2-2A 52	없음	B-2-2A 33	2	3.84	1.40	0.36	A
" 8	없음	A-2-2A 66	B-1-1A 10	B-2-2A 24	2	3.40	1.44	0.47	A
" 9	없음	A-2-2A 67	B-1-1A 33	없음	2	5.76	1.46	0.68	B
" 10	없음	A-2-2A 67	B-1-2A 33	없음	2	5.10	1.46	0.71	B
" 11	A-1-1A 67	없음	없음	B-2-1A 33	2	9.03	1.20	0.57	B
" 12	A-1-1A 67	없음	없음	B-2-2A 33	2	8.93	1.20	0.36	B
" 13	A-1-2A 67	없음	없음	B-2-1A 33	2	7.69	1.21	0.57	B
" 14	A-1-2A 67	없음	없음	B-2-2A 33	2	7.59	1.21	0.36	B
" 15	A-1-1B 3	A-2-2B 64	B-1-1B 2	B-2-2B 31	2	3.58	1.20	0.59	A
" 16	A-1-1B 7	A-2-2B 60	없음	B-2-2B 33	2	3.76	1.20	0.58	A
" 17	없음	A-2-2B 66	B-1-1B 10	B-2-2B 24	2	4.17	1.19	0.63	A
" 18	없음	A-2-2B 67	B-1-1B 33	없음	2	6.70	1.21	0.67	B
" 19	A-1-1A 67	없음	없음	B-2-2B 33	2	9.70	1.17	0.58	B

경화 방법 A : 150℃에서 6시간 가열

경화 방법 B : 90℃에서 7시간 가열 후, 150℃에서 1시간 가열, 추가로 200℃에서 1시간 가열

[0343]

표 2

경화성 조성물	실리콘(질량%)				히드로실릴화 촉매(ppm)	Si-OH 기 질량%	Si-H 기 mmol/g	Si-CH=CH ₂ 기 mmol/g	경화 조건
	A-1	A-2	B-1	B-2					
비교예 1	없음	A-2-1 100	없음	없음	없음	10.0	0	0	B
" 2	없음	A-2-1A 67	없음	B-2-1A 33	없음	3.00	1.06	0.57	A
" 3	없음	A-2-2A 67	없음	B-2-2A 33	없음	2.37	1.46	0.36	A
" 4	없음	A-2-2B 67	없음	B-2-2B 33	없음	3.07	1.21	0.58	A
" 5	없음	A-2-1A 67	없음	B-2-1A 33	2	3.00	1.06	0.57	A
" 6	없음	A-2-2A 67	없음	B-2-2A 33	2	2.37	1.46	0.36	A
" 7	없음	A-2-2B 67	없음	B-2-2B 33	2	3.07	1.21	0.58	A
" 8	A-1-1A 67	없음	B-1-1A 33	없음	없음	12.3	1.20	0.68	B
" 9	A-1-2A 67	없음	B-1-2A 33	없음	없음	10.3	1.21	0.71	B
" 10	A-1-1B 67	없음	B-1-1B 33	없음	없음	13.3	1.17	0.67	B
" 11	A-1-1A 67	없음	B-1-1A 33	없음	2	12.3	1.20	0.68	B
" 12	A-1-2A 67	없음	B-1-2A 33	없음	2	10.3	1.21	0.71	B
" 13	A-1-1B 67	없음	B-1-1B 33	없음	2	13.3	1.17	0.67	B
" 14	A-1-1A 10	A-2-1A 80	없음	B-2-1A 10	2	3.90	1.44	0.17	A
" 15	A-1-1A 10	A-2-2A 80	없음	B-2-2A 10	2	3.23	1.92	0.11	A
" 16	A-1-1B 10	A-2-2B 80	없음	B-2-2B 10	2	4.08	1.62	0.18	A
" 17	A-1-1A 20	A-2-1A 20	없음	B-2-1A 60	2	4.80	0.67	1.04	A
" 18	A-1-1A 20	A-2-2A 10	없음	B-2-2A 70	2	4.51	0.58	0.77	A
" 19	A-1-1B 20	A-2-2B 20	없음	B-2-2B 60	2	5.02	0.71	1.06	A

경화 방법 A : 150℃에서 6시간 가열

경화 방법 B : 90℃에서 7시간 가열 후, 150℃에서 1시간 가열, 추가로 200℃에서 1시간 가열

[0344]

[0345]

[경화물의 투명성 · 내열성 평가]

[0346]

표 3에 기재된 배합 및 경화 조건으로 얻어진, 실시예 1~19의 경화물의 외관을 확인하고, 파장 400nm에 있어서의 광 투과율, 탁 및 경화물과 유리 몰드와의 밀착성을 평가하였다. 또 경화물의 내열성 평가를 위해, 온도 200℃에서 200시간 연속 가열하고, 가열 후의 외관을 확인하여, 파장 400nm에 있어서의 광 투과율을 측정하였다. 또한, 표 3의 외관에 있어서, 양호란, 투명하여 발포 및 크랙이 관측되지 않은 상태이며, 발포란, 경화물 내에 거품이 관측되는 상태이며, 미경화란 경화가 완전히 진행되지 않아 점착 상태인 고체이다. 또 밀착성에 있어서, 양호란 경화 후의 경화물을 형으로부터 취출할 때에, 용이하게 벗겨진 것을 「박리 용이」, 벗겨지지 않은 것을 「밀착」이라고 평가하고 있다.

표 3

경화물	경화 생성물(내열 시험 전)				내열 시험 후	
	외관	투과율 400nm	택	밀착성	외관	투과율 400nm
실시에 1	양호	89	없음	밀착	양호	83
" 2	양호	89	없음	밀착	양호	83
" 3	양호	89	없음	밀착	양호	83
" 4	양호	89	없음	밀착	양호	84
" 5	양호	89	없음	밀착	양호	83
" 6	양호	89	없음	밀착	양호	85
" 7	양호	89	없음	밀착	양호	83
" 8	양호	89	없음	밀착	양호	83
" 9	양호	89	없음	밀착	양호	84
" 10	양호	89	없음	밀착	양호	84
" 11	양호	89	없음	밀착	양호	84
" 12	양호	89	없음	밀착	양호	84
" 13	양호	89	없음	밀착	양호	84
" 14	양호	89	없음	밀착	양호	85
" 15	양호	89	없음	밀착	양호	84
" 16	양호	89	없음	밀착	양호	84
" 17	양호	89	없음	밀착	양호	83
" 18	양호	89	없음	밀착	양호	84
" 19	양호	89	없음	밀착	양호	85
비교예 1	발포		있음	밀착		
" 2	발포		있음	밀착		
" 3	발포		있음	밀착		
" 4	발포		있음	밀착		
" 5	양호	89	없음	박리 용이		
" 6	양호	89	없음	박리 용이		
" 7	양호	89	없음	박리 용이		
" 8	발포		있음	밀착		
" 9	발포		있음	밀착		
" 10	발포		있음	밀착		
" 11	발포		없음	밀착		
" 12	발포		없음	밀착		
" 13	발포		없음	밀착		
" 14	미경화		있음	밀착		
" 15	미경화		있음	밀착		
" 16	미경화		있음	밀착		
" 17	양호	89	없음	밀착	황색으로 착색	50
" 18	양호	89	없음	밀착	황색으로 착색	65
" 19	양호	89	없음	밀착	황색으로 착색	55

[0347]

[0348]

표 3에 나타난 바와 같이, 얻어진 실시예 1~19의 경화물은, 내열성 시험 전에 있어서, 모두 발포 및 크랙이 관찰되지 않아, 외관이 양호한 상태였다. 또,택성도 없고, 투명성이 있어, 파장 400nm에 있어서의 광 투과율은 모두 89%였다. 또, 경화물을 200℃에서 200시간 연속 가열한 내열성 시험 후에도, 외관도 양호한 상태를 유지하고 있고, 파장 400nm에 있어서의 광 투과율은 83%~85%로 높은 값을 유지하고 있었다.

[0349]

이와 같이, 본 발명의 실시예 1~19의 경화성 조성물이 경화하여 이루어지는 경화물은, 경화시에, 발포 및 크랙이 모두 발생하지 않아 투명하고, 택, 밀착성도 양호하였다. 내열 시험 후에도 외관은 양호하여, 투명성 역시 유지하고 있었다.

[0350]

비교예 1의 경화성 조성물에서는, 경화물에 발포 및 택이 보였다. Si-OH기의 탈수 축합에서만 경화하는 비교예 1의 경화성 조성물은 성형성이 뒤떨어지는 것을 알았다. 비교예 2, 3, 4의 경화성 조성물은, Si-OH기량을 3.4 질량%보다 적어지도록 조절한 실리콘이며, 히드로실릴화에 관여하는 Si-H기, Si-CH=CH₂기가 존재하지만, 무촉매의 조건이다. 이 조건에서는 탈수 축합이 우선적으로 진행되어, 경화물에 발포 및 택이 관측되었다. 비교예

8, 9, 10은 Si-OH기량을 9.8질량%보다 많아지도록 조절한 실리콘에서 촉매가 존재하지 않는 조건이며, 발포와택이 관측되었다.

[0351] 비교예 5, 6, 7은 히드로실릴화 촉매가 존재하기 때문에, 히드로실릴화가 우선적으로 진행되어, 외관이 양호한 경화물이 얻어졌으나, 밀착성이 약해, 경화물은 몰드로부터 벗겨지기 쉬웠다. 비교예 8, 9, 10은 히드로실릴화 촉매가 존재하지만 Si-OH기량이 9.8질량%보다 많기 때문에, 히드로실릴화 반응에 대하여 Si-OH기의 탈수 축합의 영향이 강해져, 발포가 생긴 것으로 생각된다.

[0352] 비교예 14, 15, 16은 외관이 미경화로택이 있는 점착성의 고체가 얻어졌다. Si-H기:Si-Vinyl기의 몰비가 8:1~17:1에 있는 이러한 조건에서는 히드로실릴화가 우선적으로 진행되지 않아, 미경화로 되어버렸다고 생각된다.

[0353] 비교예 17, 18, 19에서는 양호한 경화물이 얻어지고, 유리 몰드에도 밀착되어 있었다. 그러나 내열 시험 후의 경화물은 노랗게 착색되어 있었다. Si-H기:Si-Vinyl기의 몰비가 1:0.6~1:0.8의 범위에 있는 이러한 조건에서는, 경화물의 내열성이 저하되었다고 생각된다.

[0354] 이러한 결과로부터 경화성 조성물에 있어서의 Si-OH기의 함유량을 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하로 조절함으로써, 경화물의 성형성과 기관과의 밀착성, 유리 기관에서는 Si-OH기가 3.4질량% 이상이면, 양호한 밀착성이 얻어지는 것을 알았다. 따라서, 발포가 없는 양호한 경화물을 얻기 위해서는, 실시예 1~19의 본 발명의 경화성 조성물과 같이, 경화성 조성물 Si-OH기의 함유량을 3.4질량% 이상, 9.8질량% 이하의 범위로 조정하면서, Si-H기:Si-Vinyl기의 몰비를 4:1~1:1로 조절하고, 히드로실릴화에 의한 경화를 행하는 것이, 유효하다는 것을 알았다. 또 경화물의 기관으로의 밀착성은, 경화성 조성물 전량에 대한 Si-OH기의 함유량은, 3.4질량% 이상이 바람직하다는 것을 알았다.