



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0094715  
 (43) 공개일자 2013년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 83/14* (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)  
*C08K 5/54* (2006.01) *C08G 77/50* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7030204  
 (22) 출원일자(국제) 2011년05월23일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2012년11월19일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/061757  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/148896  
 국제공개일자 2011년12월01일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2010-123277 2010년05월28일 일본(JP)  
 (뒷면에 계속)

(71) 출원인  
**가부시기가이샤 가네카**  
 일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 2쵸  
 메 3반 18고  
 (72) 발명자  
**니시야마 요시타카**  
 일본국 오사카후 세츠시 도리카이니시 5-1-1 가부  
 시기가이샤 가네카 내  
**다나카 히로유키**  
 일본국 오사카후 세츠시 도리카이니시 5-1-1 가부  
 시기가이샤 가네카 내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**문두현, 문기상**

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **폴리실록산계 조성물, 경화물, 및, 광학 디바이스**

**(57) 요약**

본 발명은, 높은 내열성, 내광성을 가지고, 가스 배리어성이 뛰어난 폴리실록산계 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하고, 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, (A) 알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)에 대하여, 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)을 변성하여 얻어진 다면체 구조 폴리실록산 변성체, 및, (B) 1분자 중에 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산을 함유하는 폴리실록산계 조성물로서, 경화 후의 투습도가 30g/m<sup>2</sup>/24h 이하이며, 상기 (B)성분의 오르가노폴리실록산이, 아릴기 함유 오르가노폴리실록산(B1)인, 및/또는, 또한, (C)성분으로서, 1분자 중에 알케닐기 또는 히드로실릴기를 1개 갖는 유기 규소 화합물(C1), 혹은, 1분자 중에 탄소-탄소 2중 결합을 1개 갖는 환상 올레핀 화합물(C2)을 함유하는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

**스기야마 사토시**

일본국 오사카후 세츠시 도리카이니시 5-1-1 가부  
시키가이샤 가네카 내

**마나베 다카오**

일본국 오사카후 세츠시 도리카이니시 5-1-1 가부  
시키가이샤 가네카 내

(30) 우선권주장

JP-P-2010-153296 2010년07월05일 일본(JP)

JP-P-2011-038456 2011년02월24일 일본(JP)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(A) 알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)에 대하여, 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)을 변성하여 얻어진 다면체 구조 폴리실록산 변성체, 및,

(B) 1분자 중에 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산

을 함유하는 폴리실록산계 조성물로서,

경화 후의 투습도가 30g/m<sup>2</sup>/24h 이하이며,

상기 (B)성분의 오르가노폴리실록산이, 아릴기 함유 오르가노폴리실록산(B1)인, 및/또는,

또한, (C)성분으로서, 1분자 중에 알케닐기 또는 히드로실릴기를 1개 갖는 유기 규소 화합물(C1), 혹은, 1분자 중에 탄소-탄소 2중 결합을 1개 갖는 환상 올레핀 화합물(C2)을 함유하는

것을 특징으로 하는 폴리실록산계 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)가, 온도 20℃에 있어서 액상인 폴리실록산계 조성물.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

히드로실릴기를 갖는 화합물(b)이, 히드로실릴기를 함유하는 환상 실록산인 폴리실록산계 조성물.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

히드로실릴기를 갖는 화합물(b)이, 분자 말단에 히드로실릴기를 함유하는 직쇄상 실록산인 폴리실록산계 조성물.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)이, 식



(a+b는 6~24의 정수, a는 1 이상의 정수, b는 0 또는 1 이상의 정수; A는, 알케닐기; R<sup>1</sup>은, 알킬기 또는 아릴기; R<sup>2</sup>는, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는, 다른 다면체 골격 폴리실록산과 연결하여 있는 기)

으로 표시되는 실록산 단위로 구성된 알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물인 폴리실록산계 조성물.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)가, 알케닐기를 함유하는 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)의 알케닐기 1개당 Si 원자에 직결한 수소 원자가 2.5~20개가 되는 범위에서, 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)을 과잉량 가하여 변성하고, 미반응의 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)을 유거(留去)하여 얻어지는 폴리실록산계 조성물.

### 청구항 7

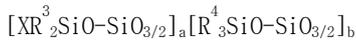
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)가, 분자 중에 적어도 3개의 히드로실릴기를 갖는 폴리실록산계 조성물.

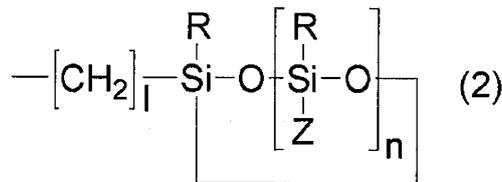
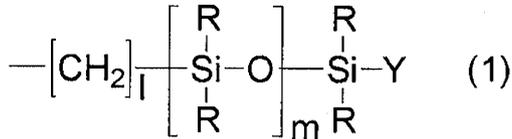
**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)가,



(a+b는 6~24의 정수, a는 1 이상의 정수, b는 0 또는 1 이상의 정수; R<sup>3</sup>은, 알킬기 또는 아릴기; R<sup>4</sup>는, 알케닐기, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는, 다른 다면체 골격 폴리실록산과 연결하여 있는 기; X는, 하기 일반식(1) 혹은 일반식(2)의 어느 구조를 가지고, X가 복수 있는 경우에는 각각의 X의 구조는 동일해도 되며 달라도 된다



(l은 2 이상의 정수; m은 0 이상의 정수; n은 2 이상의 정수; Y는 수소 원자, 알케닐기, 알킬기, 아릴기, 혹은, 알킬렌쇄를 개재하여 다면체 구조 폴리실록산과 결합하고 있는 부위이며, 동일해도 달라도 된다; Z는, 수소 원자, 알케닐기, 알킬기, 아릴기, 혹은, 알킬렌쇄를 개재하여 다면체 구조 폴리실록산과 결합하고 있는 부위이며, 동일해도 달라도 된다. 단, Y 혹은 Z의 적어도 1개는 수소 원자이다))를 구성 단위로 하는 폴리실록산계 조성물.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

아릴기 함유 오르가노폴리실록산(B1)의 중량 평균 분자량이 3500 이하인 폴리실록산계 조성물.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

유기 규소 화합물(C1)이, 아릴기를 적어도 1개 이상 함유하는 유기 규소 화합물인 폴리실록산계 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

환상 올레핀 화합물(C2)의 중량 평균 분자량이 1000 미만인 폴리실록산계 조성물.

**청구항 12**

제1항 내지 제9항, 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

환상 올레핀 화합물(C2)이, 식 C<sub>n</sub>H<sub>2(n-x)</sub>

(n은 4~20의 정수, x는 1~5의 정수, n-x는 3 이상의 정수)으로 표시되는 폴리실록산계 조성물.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,  
히드로실릴화 촉매를 함유하는 폴리실록산계 조성물.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,  
경화 지연제를 함유하는 폴리실록산계 조성물.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,  
접착성 부여제를 함유하는 폴리실록산계 조성물.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,  
무기 필러를 함유하는 폴리실록산계 조성물.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 폴리실록산계 조성물을 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 경화물.

**청구항 18**

제17항에 있어서,  
주파수 10Hz에서 측정된 손실 정점의 극대값이 -40℃~50℃의 온도 범위에 적어도 1개 있고, 저장 탄성률이 50℃에 있어서 10MPa 이하인 것을 특징으로 하는 경화물.

**청구항 19**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 폴리실록산계 조성물을 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 광학 디바이스.

**청구항 20**

제19항에 있어서,  
상기 폴리실록산계 조성물을 사용하여 이루어지는 광소자 봉지제(封止劑)를 구비한 광학 디바이스.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 높은 내열성, 내광성을 가지고, 가스 배리어성이 뛰어난 폴리실록산계 조성물, 및, 이 폴리실록산계 조성물을 사용한 경화물 및 광학 디바이스에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 폴리실록산 조성물은, 내열성, 내한성, 내후성, 내광성, 화학적 안정성, 전기 특성, 난연성, 내수성, 투명성, 착색성, 비점착성, 비부식성이 뛰어나고, 다양한 산업에서 이용되고 있다. 그 중에서도, 다면체 구조를 갖는 폴리실록산으로 구성된 조성물은, 그 특이적인 화학 구조로부터, 더 뛰어난 내열성, 내광성, 화학적 안정성, 저유전성 등을 나타내는 것이 알려져 있고, 그 응용이 기대되고 있다.

[0003] 다면체 구조를 갖는 폴리실록산을 사용한 응용으로서, 광소자 봉지제(封止劑) 용도로의 전개를 의도한 것이 있고, 예를 들면 특허문헌 1에 있어서, 2개 이상의 옥세타닐기를 함유하는 다면체 구조를 갖는 폴리실록산 수지와, 1개 이상의 에폭시기를 함유하는 지방족 탄화수소와 양이온 중합 개시제를 함유하는 다면체 골격을 갖는 폴리실록산 조성물이 개시되고 있고, 이 재료는 고굴절이고 광의 취출 효율이 높다. 그러나, 여기에 기재되

어 있는 폴리실록산 조성물은, 옥세타닐기나 에폭시기를 가지고 있기 때문에, 내열, 내광성이 낮고, 특히, 백색 LED와 같은 높은 내열성·내광성이 요구되는 용도에서의 사용은 곤란했다.

[0004] 이러한 문제에 대하여, 예를 들면, 특허문헌 2에서는, 에폭시기를 갖는 폴리오르가노폴리실록산의 유리 전이 온도를 한정함으로써 내열, 내광성의 과제를 개선하고 있고, 또한, 이 재료는 내(耐)냉열충격 시험 후에도, 크랙이 생기기 어렵게 되어 있다. 그러나, 여전히, 백색 LED와 같은 높은 내열성·내광성이 요구되는 용도에서의 사용은 곤란하며, 내크랙성도 만족할 수 있는 재료가 아니었다.

[0005] 또한, 폴리실록산 조성물은 뛰어난 특성을 갖는 한편에서, 일반적으로 가스 배리어성이 낮다는 문제점을 가지고 있다. 그 때문에 가스 배리어성이 낮은 폴리실록산계 조성물을 봉지재로서 사용했을 경우, 리플렉터가 황화물에 의해 흑색화하는 문제가 있고, 이 문제에 대하여, 예를 들면, 특허문헌 3에서는, 미리 금속 부재를 가스 배리어성이 높은 아크릴계 수지로 코팅 처리를 행하고, 또한, 실리콘 수지로 봉지를 행하고 있다. 그러나, 해당 기술에서 사용하고 있는 실리콘 수지 자체의 가스 배리어성은 낮고, 아크릴계 수지로 코팅 처리를 행한 후에, 별도 실리콘 수지로 봉지하는 등, 수고가 들고, 생산성에 문제가 있었다.

[0006] 또한, 특허문헌 4에 있어서, 다면체 구조를 갖는 폴리실록산 변성체를 사용한 조성물이 개시되고 있다. 이 조성물은, 성형 가공성, 투명성, 내열·내광성, 접착성이 뛰어나고, 광학용 봉지재로서 사용할 수 있다. 그러나, 가스 배리어성에 대해서는 새로운 개량의 여지도 남겨져 있었다.

[0007] 상기와 같이, 폴리실록산을 사용한 재료의 개시는 보이지만, 높은 내열성·내광성을 유지하고, 또한 가스 배리어성이 뛰어난 재료의 예는 보이지 않으며, 새로운 재료의 개발이 요구되고 있었다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특개2008-163260호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특개2007-169427호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특개2009-206124호 공보
- (특허문헌 0004) W008/010545호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0009] 높은 내열성, 내광성을 가지고, 가스 배리어성이 뛰어난 폴리실록산계 조성물, 및, 이 폴리실록산계 조성물을 사용하여 이루어지는 경화물 및 광학 디바이스를 제공한다.

#### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서, 예의 연구를 거듭한 결과, 이하의 구성을 갖는 폴리실록산계 조성물, 경화물 및 광학 디바이스를 완성했다.

[0011] (1) (A) 알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)에 대하여, 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)을 변성하여 얻어진 다면체 구조 폴리실록산 변성체, 및,

[0012] (B) 1분자 중에 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산

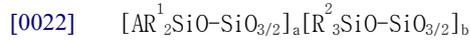
[0013] 을 함유하는 폴리실록산계 조성물로서,

[0014] 경화 후의 투습도가 30g/m<sup>2</sup>/24h 이하이며,

[0015] 상기 (B)성분의 오르가노폴리실록산이, 아릴기 함유 오르가노폴리실록산(B1)인, 및/또는,

[0016] 또한, (C)성분으로서, 1분자 중에 알케닐기 또는 히드로실릴기를 1개 갖는 유기 규소 화합물(C1), 혹은, 1분자 중에 탄소-탄소 2중 결합을 1개 갖는 환상 올레핀 화합물(C2)을 함유하는

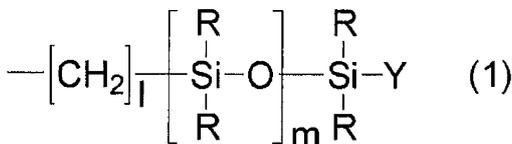
- [0017] 컷을 특징으로 하는 폴리실록산계 조성물.
- [0018] (2) 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)가, 온도 20℃에 있어서 액상인 (1)에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0019] (3) 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)이, 히드로실릴기를 함유하는 환상 실록산인 (1) 또는 (2)에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0020] (4) 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)이, 분자 말단에 히드로실릴기를 함유하는 직쇄상 실록산인 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0021] (5) 알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)이, 식



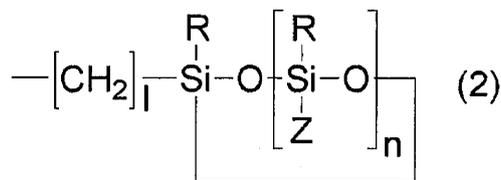
- [0023] (a+b는 6~24의 정수, a는 1 이상의 정수, b는 0 또는 1 이상의 정수; A는, 알케닐기; R<sup>1</sup>은, 알킬기 또는 아릴기; R<sup>2</sup>는, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는, 다른 다면체 골격 폴리실록산과 연결하여 있는 기)
- [0024] 으로 표시되는 실록산 단위로 구성된 알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물인 (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0025] (6) 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)가, 알케닐기를 함유하는 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)의 알케닐기 1개당 Si 원자에 직결한 수소 원자가 2.5~20개가 되는 범위에서, 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)을 과잉량 가하여 변성하고, 미반응의 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)을 유거(留去)하여 얻어지는 (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0026] (7) 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)가, 분자 중에 적어도 3개의 히드로실릴기를 갖는 (1)~(6) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0027] (8) 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)가,



- [0029] (a+b는 6~24의 정수, a는 1 이상의 정수, b는 0 또는 1 이상의 정수; R<sup>3</sup>은, 알킬기 또는 아릴기; R<sup>4</sup>는, 알케닐기, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는, 다른 다면체 골격 폴리실록산과 연결하여 있는 기; X는, 하기 일반식(1) 혹은 일반식(2)의 어느 구조를 가지고, X가 복수 있는 경우에는 각각의 X의 구조는 동일해도 되며 달라도 된다



[0030]



[0031]

- [0032] (l은 2 이상의 정수; m은 0 이상의 정수; n은 2 이상의 정수; Y는 수소 원자, 알케닐기, 알킬기, 아릴기, 혹은, 알킬렌쇄를 개재(介在)하여 다면체 구조 폴리실록산과 결합하고 있는 부위이며, 동일해도 달라도 된다; Z는, 수소 원자, 알케닐기, 알킬기, 아릴기, 혹은, 알킬렌쇄를 개재하여 다면체 구조 폴리실록산과 결합하고 있는 부위이며, 동일해도 달라도 된다. 단, Y 혹은 Z의 적어도 1개는 수소 원자이다))를 구성 단위로 하는 (1)~(7) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.

- [0033] (9) 아릴기 함유 오르가노폴리실록산(B1)의 중량 평균 분자량이 3500 이하인 (1)~(8) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.

- [0034] (10) 유기 규소 화합물(C1)이, 아릴기를 적어도 1개 이상 함유하는 유기 규소 화합물인 (1)~(9) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0035] (11) 환상 올레핀 화합물(C2)의 중량 평균 분자량이 1000 미만인 (1)~(9) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0036] (12) 환상 올레핀 화합물(C2)이, 식  $C_nH_{2(n-x)}$
- [0037] ( $n$ 은 4~20의 정수,  $x$ 는 1~5의 정수,  $n-x$ 는 3 이상의 정수)으로 표시되는 (1)~(9) 및 (11) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0038] (13) 히드로실릴화 촉매를 함유하는 (1)~(12) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0039] (14) 경화 지연제를 함유하는 (1)~(13) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0040] (15) 접착성 부여제를 함유하는 (1)~(14) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0041] (16) 무기 필러를 함유하는 (1)~(15) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물.
- [0042] (17) (1)~(16) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물을 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 경화물.
- [0043] (18) 주파수 10Hz에서 측정된 손실 정점의 극대값이  $-40^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ 의 온도 범위에 적어도 1개 있고, 저장 탄성률이  $50^{\circ}C$ 에 있어서 10MPa 이하인 것을 특징으로 하는 (17)에 기재된 경화물.
- [0044] (19) (1)~(16) 중 어느 하나에 기재된 폴리실록산계 조성물을 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 광학 디바이스.
- [0045] (20) 상기 폴리실록산계 조성물을 사용하여 이루어지는 광소자 봉지제를 구비한 (19)에 기재된 광학 디바이스.

**발명의 효과**

- [0046] 높은 내열성, 내광성을 가지고, 가스 배리어성이 뛰어난 폴리실록산계 조성물, 및, 이 폴리실록산계 조성물을 사용하여 이루어지는 경화물 및 광학 디바이스를 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0047] 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, 경화 후의 투습도가,  $30g/m^2/24h$  이하이다. 상기 투습도는,  $20g/m^2/24h$  이하인 것이 바람직하다.
- [0048] 또, 투습도는 이하의 방법에 따라서 산출할 수 있다.
- [0049] 5cm사방의 판유리(0.5mm 두께)의 상부에 5cm사방의 폴리이소부틸렌 고무 시트(3mm 두께, '□'자형이 되도록 내부의 3cm사방을 잘라낸 것)를 고정한 지그를 제작하고, 와코준야쿠고고제 염화칼슘(수분 측정용) 1g을 '□'자형 내에 충전해 이것을 시험체로 한다. 또한 상부에 5cm사방의 평가용 경화물(2mm 두께)을 고정하고, 항온 항습기(에스펙제 PR-2KP) 내에서 온도  $40^{\circ}C$ , 습도, 90% RH에서 24시간 양생한다. 하기 식에 따라, 투습도를 산출할 수 있다.
- [0050] 
$$\text{투습도}(g/m^2/24h) = [(\text{투습성 시험 후의 시험체 총 중량}(g)) - (\text{투습성 시험 전의 시험체 총 중량}(g))] \times 10000/9 \text{ cm}^2$$
- [0051] 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, 경화 후의 투습도가  $30g/m^2/24h$  이하로, 양호한 저투습성 때문에, 상기 폴리실록산계 조성물은, LED의 봉지체로서 특히 유용하다. 투습도가  $30g/m^2/24h$  이하인 것에 의해, 수분, 또한, 산소, 황화수소 등의 가스 투과가 억제되어, LED에 있어서의 은리드프레임이나, 리플렉터 등의 부식이 생기기 어려워지는 결과, LED의 내구성이 향상하는 효과를 기대할 수 있기 때문이다.
- [0052] <알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)>
- [0053] 본 발명에 있어서의 알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)은, 분자 중에 알케닐기를 함유하는, 다면체 골격을 갖는 폴리실록산이면, 특별히 한정은 없다.
- [0054] 구체적으로, 예를 들면, 이하의 식

- [0055]  $[R^5SiO_{3/2}]_x[R^6SiO_{3/2}]_y$
- [0056] ( $x+y$ 는 6~24의 정수;  $x$ 는 1 이상의 정수,  $y$ 는 0 또는 1 이상의 정수;  $R^5$ 는 알케닐기, 또는, 알케닐기를 갖는 기;  $R^6$ 은, 임의의 유기기, 또는, 다른 다면체 골격 폴리실록산과 연결하여 있는 기)
- [0057] 으로 표시되는 실록산 단위로 구성된 알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물을 호적하게 사용할 수 있다.
- [0058] 또한, 식
- [0059]  $[AR^1_2SiO-SiO_{3/2}]_a[R^2_3SiO-SiO_{3/2}]_b$
- [0060] ( $a+b$ 는 6~24의 정수,  $a$ 는 1 이상의 정수,  $b$ 는 0 또는 1 이상의 정수;  $A$ 는, 알케닐기;  $R^1$ 은, 알킬기 또는 아릴기;  $R^2$ 는, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는, 다른 다면체 골격 폴리실록산과 연결하여 있는 기)
- [0061] 으로 표시되는 실록산 단위로 구성된 알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물이 바람직한 것으로서 예시된다.
- [0062] 알케닐기로서는, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 헥세닐기 등이 예시되지만, 내열성·내광성의 관점에서, 비닐기가 바람직하다.
- [0063]  $R^1$ 은, 알킬기 또는 아릴기이다. 알킬기로서는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기 등이 예시되며, 또한, 아릴기로서는, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기가 예시된다. 본 발명에 있어서의  $R^1$ 로서는, 내열성·내광성의 관점에서, 메틸기가 바람직하다.
- [0064]  $R^2$ 는, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는, 다른 다면체 골격 폴리실록산과 연결하여 있는 기이다. 알킬기로서는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기 등이 예시되며, 또한, 아릴기로서는, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기가 예시된다. 본 발명에 있어서의  $R^2$ 로서는, 내열성·내광성의 관점에서, 메틸기가 바람직하다.
- [0065] 상기 수치 $a$ 는 1 이상의 정수이면, 특별히 제한은 없지만, 화합물의 취급성이나 얻어진 경화물의 물성으로부터, 2 이상, 3 이상이 더 바람직하다. 또한, 상기 수치 $b$ 는, 0 또는 1 이상의 정수이면, 특별히 제한은 없다.
- [0066]  $a$ 와  $b$ 의 합( $=a+b$ )은, 6~24의 정수인 것이 바람직하고, 화합물의 안정성, 얻어진 경화물의 안정성의 관점에서, 6~12, 또한, 6~10인 것이 바람직하다.
- [0067] 알케닐기를 함유하는 다면체 구조 폴리실록산( $a$ )의 합성 방법으로서, 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법을 사용하여 합성할 수 있다. 합성 방법으로서, 예를 들면,  $R^7SiX^a_3$ (식 중  $R^7$ 은, 상술의  $R^5$ ,  $R^6$ 을 나타내고,  $X^a$ 는, 할로젠 원자, 알콕시기 등의 가수 분해성 관능기를 나타낸다)의 실란 화합물의 가수 분해 축합 반응에 의해 얻는 방법이 있다. 또는,  $R^7SiX^a_3$ 의 가수 분해 축합 반응에 의해 분자 내에 3개의 실라놀기를 갖는 트리실라놀 화합물을 합성한 후, 또한, 동일 혹은 다른 3관능성 실란 화합물을 반응시키는 것에 의해 폐환하여, 다면체 구조 폴리실록산을 합성하는 방법도 알려져 있다.
- [0068] 그 외에도, 예를 들면, 테트라에톡시실란 등의 테트라알콕시실란을 4급 암모늄히드록시드 등의 염기 존재하에서 가수 분해 축합시키는 방법을 들 수 있다. 본 합성 방법에 있어서는, 테트라알콕시실란의 가수 분해 축합 반응에 의해, 다면체 구조를 갖는 규산염이 얻어지고, 또한 얻어진 규산염을 알케닐기 함유 실릴클로라이드 등의 실릴화제와 반응시키는 것에 의해, 다면체 구조를 형성하는 Si 원자와 알케닐기가, 실록산 결합을 개재하여 결합한 다면체 구조 폴리실록산을 얻는 것이 가능해진다. 본 발명에 있어서는, 테트라알콕시실란 대신에, 실리카나 왕겨(rice husk) 등의 실리카를 함유하는 물질로부터도, 같은 다면체 구조 폴리실록산을 얻는 것이 가능하다.
- [0069] <히드로실릴기를 갖는 화합물(b)>
- [0070] 본 발명에서 사용하는 히드로실릴기를 갖는 화합물은, 분자 중에 1개 이상의 히드로실릴기를 가지고 있으면 특별히 제한은 없지만, 얻어진 다면체 구조 폴리실록산 변성체의 투명성, 내열성, 내광성의 관점에서, 히드로실릴

기를 갖는 실록산 화합물인 것이 바람직하고, 또한, 히드로실릴기를 갖는 환상 실록산 또는 직쇄상 폴리실록산 인 것이 바람직하다. 이들 히드로실릴기를 갖는 화합물은 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0071] 히드로실릴기를 함유하는 직쇄상 폴리실록산으로서는, 디메틸실록산 단위와 메틸하이드로젠실록산 단위 및 말단 트리메틸실록시 단위의 공중합체, 디페닐실록산 단위와 메틸하이드로젠실록산 단위 및 말단 트리메틸실록시 단위의 공중합체, 메틸페닐실록산 단위와 메틸하이드로젠실록산 단위 및 말단 트리메틸실록시 단위의 공중합체, 디메틸하이드로젠실릴기로 말단이 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 디메틸하이드로젠실릴기로 말단이 봉쇄된 폴리디페닐실록산, 디메틸하이드로젠실릴기로 말단이 봉쇄된 폴리메틸페닐실록산 등이 예시된다.

[0072] 특히, 히드로실릴기를 함유하는 직쇄상 폴리실록산으로서는, 변성시킬 때의 반응성이나 얻어진 경화물의 내열성, 내광성 등의 관점에서, 디메틸하이드로젠실릴기로 분자 말단이 봉쇄된 폴리실록산, 또한 디메틸하이드로젠실릴기로 분자 말단이 봉쇄된 폴리디메틸실록산을 호적하게 사용할 수 있고, 구체적으로 예를 들면, 테트라메틸디실록산, 헥사메틸트리실록산 등이 바람직한 예로서 예시된다.

[0073] 히드로실릴기를 함유하는 환상 실록산으로서는, 1,3,5,7-테트라하이드로젠-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1-프로필-3,5,7-트리하이드로젠-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,5-디하이드로젠-3,7-디헥실-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5-트리하이드로젠-1,3,5-트리메틸시클로실록산, 1,3,5,7,9-펜타하이드로젠-1,3,5,7,9-펜타메틸시클로실록산, 1,3,5,7,9,11-헥사하이드로젠-1,3,5,7,9,11-헥사메틸시클로실록산 등이 예시된다.

[0074] 본 발명에 있어서의 환상 실록산으로서는, 공업적 입수성 및 변성시키는 경우의 반응성, 혹은, 얻어진 경화물의 내열성, 내광성, 강도 등의 관점에서, 구체적으로 예를 들면, 1,3,5,7-테트라하이드로젠-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산을 호적하게 사용할 수 있다.

[0075] 본 발명에 있어서의, 내열성, 내광성의 관점에서, Si 원자 상은, 수소 원자, 비닐기 및 메틸기로 구성되는 것이 바람직하다.

[0076] <히드로실릴화 촉매>

[0077] 본 발명에서는, 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)의 합성, 및, 당해 화합물을 사용한 폴리실록산계 조성물을 경화시킬 때에, 히드로실릴화 촉매를 사용한다.

[0078] 본 발명에서 사용하는 히드로실릴화 촉매로서는, 통상 히드로실릴화 촉매로서 공지된 것을 사용할 수 있고 특별히 제한은 없다.

[0079] 구체적으로 예시하면, 백금-올레핀 착체(錯體), 염화백금산, 백금의 단체(單體), 담체(擔體)(알루미나, 실리카, 카본 블랙 등)에 고체 백금을 담지시킨 것; 백금-비닐실록산 착체, 예를 들면,  $Pt_n(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ ,  $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ ; 백금-포스핀 착체, 예를 들면,  $Pt(PPh_3)_4$ ,  $Pt(PBu_3)_4$ ; 백금-포스파이트 착체, 예를 들면,  $Pt[P(OPh)_3]_4$ ,  $Pt[P(OBu)_3]_4$ (식 중, Me는 메틸기, Bu는 부틸기, Vi는 비닐기, Ph는 페닐기를 나타내고, n, m은 정수를 나타낸다),  $Pt(acac)_2$ , 또한, Ashby등의 미국 특허 제3159601 및 3159662호 명세서 중에 기재된 백금-탄화수소 복합체, 및 Lamoreaux등의 미국 특허 제3220972호 명세서 중에 기재된 백금 알코올레이트 촉매도 들 수 있다.

[0080] 또한, 백금 화합물 이외의 촉매의 예로서는,  $RhCl(PPh_3)_3$ ,  $RhCl_3$ ,  $Rh/Al_2O_3$ ,  $RuCl_3$ ,  $IrCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $NiCl_2$ ,  $TiCl_4$  등을 들 수 있다. 이들의 촉매는 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상 병용해도 상관없다. 촉매 활성의 점에서 염화백금산, 백금-올레핀 착체, 백금-비닐실록산 착체,  $Pt(acac)_2$  등이 바람직하다.

[0081] <다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)>

[0082] 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)는, 히드로실릴화 촉매의 존재하, 알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)과 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)의 히드로실릴화 반응에 의해 합성할 수 있다. 이때, 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)의 알케닐기는, 전부 반응할 필요는 없고, 일부 잔존하고 있어도 된다.

[0083] 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)의 첨가량은, 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)의 알케닐기의 개수 1개당, Si 원자에 직결한 수소 원자의 수가 2.5~20개가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 첨가량이 적으면, 가교 반응에 의해 겔화가 진행하기 때문에, 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)의 핸들링성이 뒤떨어지고, 너무 많으면,

경화물의 물성에 악영향을 미치는 경우가 있다.

[0084] 또한, 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)의 합성 시에는, 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)을 과잉량 가하여 변성하고, 미반응의 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)을 유거하는 것이 바람직하다. 이 경우, 예를 들면 감압·가열 조건하에서, 미반응의 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)을 제거하는 것이 바람직하다.

[0085] 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)의 합성 시에 사용하는 히드로실릴화 촉매의 첨가량으로서는 특별히 제한은 없지만, 다면체 구조 폴리실록산(a)의 알케닐기 1몰에 대하여  $10^{-1} \sim 10^{-10}$  몰의 범위에서 사용하는 것이 좋다. 바람직하게는  $10^{-4} \sim 10^{-8}$  몰의 범위에서 사용하는 것이 좋다. 히드로실릴화 촉매가 너무 많으면, 히드로실릴화 촉매의 종류에 따라서는, 단과장의 광에 흡수를 나타내기 때문에, 착색 원인이 되거나, 얻어진 경화물의 내광성이 저하할 우려가 있고, 또한, 경화물이 발포할 우려도 있다. 또한, 히드로실릴화 촉매가 너무 적으면, 반응이 진행되지 않고, 목적물이 얻어지지 않을 우려가 있다.

[0086] 히드로실릴화 반응의 반응 온도로서는, 30~400℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40~250℃, 더 바람직하게는 45~140℃이다. 온도가 너무 낮으면 반응이 충분히 진행하지 않고, 온도가 너무 높으면, 겔화가 생기고, 핸들링성이 악화할 우려가 있다.

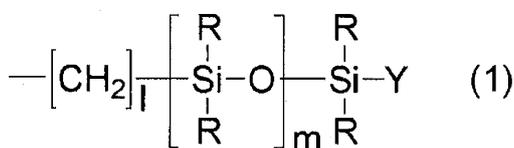
[0087] 이와 같이 하여 얻어진 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)는, 각종 화합물, 특히는 실록산계 화합물과의 상용성을 확보할 수 있고, 또한, 분자 내에 히드로실릴기가 도입되어 있으므로, 각종 알케닐을 갖는 화합물과 반응시키는 것이 가능해진다. 구체적으로는, 후술의 알케닐기를 갖는 화합물(B)과 반응시키는 것에 의해, 경화물을 얻을 수 있다. 이때, 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)에 있어서의 히드로실릴기는, 분자 중에 적어도 3개 함유하는 것이 바람직하다. 히드로실릴기가 3개 미만인 경우, 얻어진 경화물의 강도가 불충분해질 우려가 있다.

[0088] 또한, 본 발명에 있어서의 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)는, 온도 20℃에 있어서 액상으로 하는 것도 가능하다. 이러한 액상의 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)는, 예를 들면, 다면체 구조 폴리실록산계 화합물(a)에, 히드로실릴기를 갖는 환상 실록산 또는 직쇄상 폴리실록산으로 변성함으로써 얻을 수 있다. 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)를 액상으로 함으로써, 핸들링성이 뛰어나므로 바람직하다.

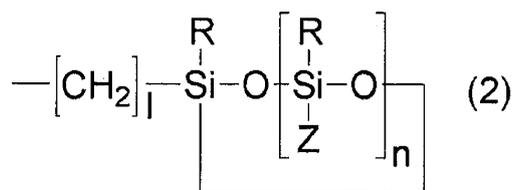
[0089] 본 발명에 있어서의 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)로서는,



[0091] (a+b는 6~24의 정수, a는 1 이상의 정수, b는 0 또는 1 이상의 정수;  $R^3$ 은, 알킬기 또는 아릴기;  $R^4$ 는, 알케닐기, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는, 다른 다면체 골격 폴리실록산과 연결하여 있는 기, X는, 하기 일반식(1) 혹은 일반식(2)의 어느 구조를 가지고, X가 복수 있는 경우에는 각각의 X의 구조는 동일해도 되며 달라도 된다.



[0092]



[0093]

[0094] (l은 2 이상의 정수; m은 0 이상의 정수; n은 2 이상의 정수; Y는 수소 원자, 알케닐기, 알킬기, 아릴기, 혹은, 알킬렌쇄를 개재하여 다면체 구조 폴리실록산과 결합하고 있는 부위이며, 동일해도 달라도 된다; Z는, 수소 원자, 알케닐기, 알킬기, 아릴기, 혹은, 알킬렌쇄를 개재하여 다면체 구조 폴리실록산과 결합하고 있는 부위이며, 동일해도 달라도 된다. 단, Y 혹은 Z의 적어도 1개는 수소 원자이다))를 구성 단위로 하는 것이 내열성, 내광성, 혹은, 얻어진 경화물의 강도의 관점에서, 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0095] <(B) 1분자 중에 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산>

- [0096] 본 발명에 있어서의 (B)성분은, 1분자 중에 알케닐기를 2개 이상 함유하고 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~10개이다. 1분자 중의 알케닐기의 수가 많으면, 보다 가교 구조를 취하여, 본 발명의 폴리실록산계 조성물을 사용한 경화물의 가스 배리어성은 향상하지만, 너무 많으면, 내열·내광성이 저하할 우려도 있다.
- [0097] 본 발명에 있어서의 (B)성분의 실록산의 유닛수는, 특별히 한정되지 않지만, 2개 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 2~10개이다. 1분자 중의 실록산의 유닛수가 적으면, 폴리실록산계 조성물의 계 내에서 휘발하기 쉬워져, 원하는 물성이 얻어지지 않는 일이 있다. 또한, 실록산의 유닛수가 많으면, 얻어진 경화물의 수증기 투과율이 높아지는 등, 가스 배리어성이 낮아지는 일이 있다.
- [0098] 본 발명에 있어서의 (B)성분인 1분자 중에 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산(B)은, 내열성, 내광성의 관점에서, 알케닐기를 2개 이상 갖는 직쇄상 폴리실록산, 분자 말단에 알케닐기를 2개 이상 갖는 폴리실록산, 알케닐기를 2개 이상 갖는 환상 실록산 등의 알케닐기를 갖는 폴리실록산을 바람직한 예로서 들 수 있다. 이들의 알케닐기를 갖는 화합물은 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0099] 알케닐기를 2개 이상 갖는 직쇄상 폴리실록산의 구체예로서는, 디메틸실록산 단위와 메틸비닐실록산 단위 및 말단 트리메틸실록시 단위의 공중합체, 디페닐실록산 단위와 메틸비닐실록산 단위 및 말단 트리메틸실록시 단위의 공중합체, 메틸페닐실록산 단위와 메틸비닐실록산 단위 및 말단 트리메틸실록시 단위의 공중합체, 디메틸비닐실릴기로 말단이 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 디메틸비닐실릴기로 말단이 봉쇄된 폴리디페닐실록산, 디메틸비닐실릴기로 말단이 봉쇄된 폴리메틸페닐실록산, 디메틸실록산 단위와 메틸비닐실록산 단위 및 말단 트리에틸실록시 단위의 공중합체, 디페닐실록산 단위와 메틸비닐실록산 단위 및 말단 트리에틸실록시 단위의 공중합체, 메틸페닐실록산 단위와 메틸비닐실록산 단위 및 말단 트리에틸실록시 단위의 공중합체 등이 예시된다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서, 디메틸실록산 단위와 메틸비닐실록산 단위 및 말단 트리메틸실록시 단위의 공중합체, 디페닐실록산 단위와 메틸비닐실록산 단위 및 말단 트리메틸실록시 단위의 공중합체, 메틸페닐실록산 단위와 메틸비닐실록산 단위 및 말단 트리메틸실록시 단위의 공중합체, 디메틸비닐실릴기로 말단이 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 디메틸비닐실릴기로 말단이 봉쇄된 폴리디페닐실록산, 디메틸비닐실릴기로 말단이 봉쇄된 폴리메틸페닐실록산을 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0100] 분자 말단에 알케닐기를 2개 이상 갖는 폴리실록산의 구체예로서는, 먼저 예시한 디메틸알케닐기로 말단이 봉쇄된 폴리실록산, 디메틸알케닐실록산 단위와 SiO<sub>2</sub> 단위, SiO<sub>3/2</sub> 단위, SiO 단위로 이루어지는 군에 있어서 선택되는 적어도 1개의 실록산 단위로 이루어지는 폴리실록산, 디에틸알케닐기로 말단이 봉쇄된 폴리실록산, 디에틸알케닐실록산 단위와 SiO<sub>2</sub> 단위, SiO<sub>3/2</sub> 단위, SiO 단위로 이루어지는 군에 있어서 선택되는 적어도 1개의 실록산 단위로 이루어지는 폴리실록산 등이 예시된다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서, 디메틸알케닐기로 말단이 봉쇄된 폴리실록산, 디메틸알케닐실록산 단위와 SiO<sub>2</sub> 단위, SiO<sub>3/2</sub> 단위, SiO 단위로 이루어지는 군에 있어서 선택되는 적어도 1개의 실록산 단위로 이루어지는 폴리실록산을 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0101] 알케닐기를 2개 이상 갖는 환상 실록산 화합물로서는, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라비닐-1-페닐-3,5,7-트리메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3-디페닐-5,7-디메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라비닐-1,5-디페닐-3,7-디메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5-트리페닐-7-메틸시클로테트라실록산, 1-페닐-3,5,7-트리비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3-디페닐-5,7-디비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로실록산, 1,3,5,7,9-펜타비닐-1,3,5,7,9-펜타메틸시클로실록산, 1,3,5,7,9,11-헥사비닐-1,3,5,7,9,11-헥사메틸시클로실록산, 1-프로필-3,5,7-트리비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,5-디비닐-3,7-디헥실-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 등이 예시된다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라비닐-1-페닐-3,5,7-트리메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3-디페닐-5,7-디메틸시클로테트라실록산, 1-페닐-3,5,7-트리비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3-디페닐-5,7-디비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로실록산, 1,3,5,7,9-펜타비닐-1,3,5,7,9-펜타메틸시클로실록산, 1,3,5,7,9,11-헥사비닐-1,3,5,7,9,11-헥사메틸시클로실록산을 바람직한 예로서 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상 병용하여 사용해도 된다.
- [0102] (B)성분인 1분자 중에 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산의 첨가량은 다양하게 설정할 수 있지만, 알케닐기 1개당, (A)성분인 다면체 구조 폴리실록산 변성체에 함유되는 Si 원자에 직결한 수소 원자가

0.3~5개, 바람직하게는, 0.5~3개가 되는 비율로 첨가되는 것이 바람직하다. 알케닐기의 비율이 너무 적으면, 발포 등에 의한 외관 불량에 생기기 쉬워지고, 또한, 너무 많으면, 경화물의 물성에 악영향을 미치는 경우가 있다.

[0103] 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, (A)성분인 다면체 구조 폴리실록산 변성체, 및, (B)인 오르가노폴리실록산을 함유함과 함께,

[0104] (B)성분의 오르가노폴리실록산이, 아릴기 함유 오르가노폴리실록산(B1)이거나, 및/또는, (C)성분으로서, 1분자 중에 알케닐기 또는 히드로실릴기를 1개 갖는 유기 규소 화합물(C1), 혹은, 1분자 중에 탄소-탄소 2중 결합을 1개 갖는 환상 올레핀 화합물(C2)을 함유한다.

[0105] 이러한 구성을 구비하는 것에 의해, 폴리실록산계 조성물을 사용한 경화물이, 내열성 및 내후성을 가지고, 가스 배리어성이 더 뛰어난 것이 된다.

[0106] <아릴기 함유 오르가노폴리실록산(B1)>

[0107] 본 발명에 있어서의 (B)성분이, 알케닐기를 갖는 아릴기 함유 오르가노폴리실록산(B1)인 경우, 아릴기 함유 오르가노폴리실록산(B1)은, 1분자 중에 적어도 1개 아릴기를 함유하고 있으면 되며, 그 아릴기는 분자의 측쇄 또는 말단 중의 어디에 있어도 된다.

[0108] 이러한 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 2-에틸페닐기, 3-에틸페닐기, 4-에틸페닐기, 2-프로필페닐기, 3-프로필페닐기, 4-프로필페닐기, 3-이소프로필페닐기, 4-이소프로필페닐기, 2-부틸페닐기, 3-부틸페닐기, 4-부틸페닐기, 3-이소부틸페닐기, 4-이소부틸페닐기, 3-t부틸페닐기, 4-t부틸페닐기, 3-펜틸페닐기, 4-펜틸페닐기, 3-헥실페닐기, 4-헥실페닐기, 3-시클로헥실페닐기, 4-시클로헥실페닐기, 2,3-디메틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기, 2,5-디메틸페닐기, 2,6-디메틸페닐기, 3,4-디메틸페닐기, 3,5-디메틸페닐기, 2,3-디에틸페닐기, 2,4-디에틸페닐기, 2,5-디에틸페닐기, 2,6-디에틸페닐기, 3,4-디에틸페닐기, 3,5-디에틸페닐기, 시클로헥실페닐기, 비페닐기, 2,3,4-트리메틸페닐기, 2,3,5-트리메틸페닐기, 2,4,5-트리메틸페닐기, 3-에폭시페닐기, 4-에폭시페닐기, 3-글리시딜페닐기, 4-글리시딜페닐기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서, 페닐기를 바람직한 예로서 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상 병용하여 사용해도 된다.

[0109] 아릴기 함유 오르가노폴리실록산(B1)의 중량 평균 분자량은, 3500 이하인 것이 바람직하고, 150~2000이 보다 바람직하고, 200~1000이 더 바람직하다. 중량 평균 분자량이 작으면, (B1)성분이 폴리실록산계 조성물의 계 내에서 휘발하기 쉬워져, 원하는 물성이 얻어지지 않는 일이 있다. 또한, 중량 평균 분자량이 많으면, 얻어진 경화물의 수증기 투과율이 높아지는 등, 가스 배리어성이 낮아지는 일이 있다.

[0110] (B1)성분의 아릴기 함유량은, 0.1~10mmol/g의 범위 내인 것이 바람직하고, 또한 1~10mmol/g이 보다 바람직하다. 또한, 아릴기와 아릴기 이외의 치환 또는 비치환의 1가의 탄화수소기의 몰비(아릴기의 몰/아릴기 이외의 치환 또는 비치환의 1가의 탄화수소기의 몰)는, 0.01~30의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 이 아릴기의 양이 많을수록, 경화물의 가스 배리어성이 향상하고, 또한 방향족 기관에의 접착 강도가 향상한다.

[0111] 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, (C)성분으로서, 1분자 중에 알케닐기 또는 히드로실릴기를 1개 갖는 유기 규소 화합물(C1), 또는, 1분자 중에 탄소-탄소 2중 결합을 1개 갖는 환상 올레핀 화합물(C2)을 함유하는 일이 있다.

[0112] <1분자 중에 알케닐기 또는 히드로실릴기를 1개 갖는 유기 규소 화합물(C1)>

[0113] (C1)성분이 1분자 중에 알케닐기를 갖는 경우, 상기 (A)성분의 히드로실릴기와 반응한다. 한편, (C1)성분이 1분자 중에 히드로실릴기를 갖는 경우, 상기 (B)성분의 알케닐기와 반응한다. 본 발명에 있어서의 (C1)성분을 사용함으로써, 경화물의 탄성률을 저하할 수 있고, 또한, 내열충격성을 포함하는 내크랙성, 가스 배리어성 등을 향상할 수 있다.

[0114] 본 발명에 있어서의 (C1)성분은, 1분자 중에 적어도 아릴기를 1개 이상 함유하고 있는 것이, 가스 배리어성이나 굴절율 등의 관점에서 바람직하고, 또한, 당해 아릴기가 직접 규소 원자에 결합하고 있는 것이, 내열·내광성의 관점에서 보다 바람직하다. 이러한 (C1)성분은 1분자 중의 아릴기의 수가 많을수록, 경화물의 가스 배리어성이나 굴절율의 향상 효과가 크다.

[0115] 본 발명에 있어서의 (C1)성분은, 내열·내광성의 관점에서, 실란, 또는 폴리실록산인 것을 바람직한 예로서 들

수 있다. 이러한 (C1)성분이, 1분자 중에 알케닐기를 1개 갖는 실란인 경우, 구체적으로 예를 들면, 비닐트리메틸실란, 비닐디메틸페닐실란, 비닐디페닐메틸실란, 비닐트리페닐실란, 비닐트리에틸실란, 비닐디에틸페닐실란, 비닐디페닐에틸실란, 알릴디메틸페닐실란, 알릴디페닐메틸실란, 알릴트리페닐실란, 알릴디에틸페닐실란, 알릴디페닐에틸실란 등이 예시된다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서 비닐트리메틸실란, 비닐디메틸페닐실란, 비닐디페닐메틸실란, 비닐트리페닐실란을 바람직한 예로서 들 수 있다. 또한, (C1)성분이 1분자 중에 히드로실릴기를 1개 갖는 실란인 경우, 구체적으로 예를 들면, 트리메틸실란, 디메틸페닐실란, 디페닐메틸실란, 트리페닐실란, 트리에틸실란, 디에틸페닐실란, 디페닐에틸실란 등이 예시된다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서 트리메틸실란, 디메틸페닐실란, 디페닐메틸실란, 트리페닐실란을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0116] 또한, (C1)성분이 폴리실록산인 경우, 알케닐기 또는 히드로실릴기를 1개 갖는 직쇄 구조의 폴리실록산, 분자 말단에 알케닐기 또는 히드로실릴기를 1개 갖는 폴리실록산, 알케닐기 또는 히드로실릴기를 1개 갖는 환상 실록산 등이 예시된다.

[0117] (C1)성분이, 1분자 중에 알케닐기를 1개 갖는 직쇄 구조의 폴리실록산인 경우, 구체적으로 예를 들면, 디메틸비닐실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 디메틸비닐실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리메틸페닐실록산, 디메틸비닐실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디페닐실록산, 디메틸비닐실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 디메틸실록산 단위와 메틸페닐실록산 단위의 공중합체, 디메틸비닐실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 디에틸비닐실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리메틸페닐실록산, 디에틸비닐실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디페닐실록산, 디에틸비닐실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 디메틸실록산 단위와 메틸페닐실록산 단위의 공중합체, 디에틸비닐실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 디에틸비닐실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리메틸페닐실록산, 디에틸비닐실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디페닐실록산, 디에틸비닐실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 디메틸실록산 단위와 메틸페닐실록산 단위의 공중합체, 디에틸비닐실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 디메틸실록산 단위와 디페닐실록산 단위의 공중합체 등이 예시된다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서, 디메틸비닐실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 디메틸비닐실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리메틸페닐실록산, 디메틸비닐실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디페닐실록산, 디메틸비닐실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 디메틸실록산 단위와 메틸페닐실록산 단위의 공중합체, 디메틸비닐실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 디메틸실록산 단위와 디페닐실록산 단위의 공중합체를 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0118] 또한, (C1)성분이 1분자 중에 히드로실릴기를 1개 갖는 직쇄 구조의 폴리실록산인 경우, 구체적으로 예를 들면, 디메틸하이드로젠실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 디메틸하이드로젠실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리메틸페닐실록산, 디메틸하이드로젠실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디페닐실록산, 디메틸하이드로젠실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 디메틸실록산 단위와 메틸페닐실록산 단위의 공중합체, 디메틸하이드로젠실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 디에틸하이드로젠실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리메틸페닐실록산, 디에틸하이드로젠실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디페닐실록산, 디에틸하이드로젠실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 디메틸실록산 단위와 메틸페닐실록산 단위의 공중합체, 디에틸하이드로젠실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 디메틸실록산 단위와 디페닐실록산 단위의 공중합체 등이 예시된다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서, 디메틸하이드로젠실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디메틸실록산, 디메틸하이드로젠실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리메틸페닐실록산, 디메틸하이드로젠실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 폴리디페닐실록산, 디메틸하이드로젠실릴기와 트리메틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 디메틸실록산 단위와 메틸페닐실록산 단위의 공중합체, 디메틸하이드로젠실릴기와 트리에틸실릴기로 말단이 각각 1개씩 봉쇄된 디메틸실록산 단위와 디페닐실록산 단위의 공중합체를 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0119] 또한, (C1)성분이, 분자 말단에 알케닐기를 1개 갖는 폴리실록산인 경우, 구체적으로 예를 들면, 디메틸비닐실릴기로 말단이 1개 봉쇄된 폴리실록산으로, 당해 폴리실록산이 SiO<sub>2</sub> 단위, SiO<sub>3/2</sub> 단위, SiO 단위로 이루어지는 군에 있어서 선택되는 적어도 1개의 실록산 단위로 이루어지는 폴리실록산, 디에틸비닐실릴기로 말단이 1개 봉쇄된 폴리실록산으로, 당해 폴리실록산이 SiO<sub>2</sub> 단위, SiO<sub>3/2</sub> 단위, SiO 단위로 이루어지는 군에 있어서 선택되는

적어도 1개의 실록산 단위로 이루어지는 폴리실록산 등이 예시된다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서, 디메틸비닐실릴기로 말단이 1개 봉쇄된 폴리실록산으로, 당해 폴리실록산이 SiO<sub>2</sub> 단위, SiO<sub>3/2</sub> 단위, SiO 단위로 이루어지는 군에 있어서 선택되는 적어도 1개의 실록산 단위로 이루어지는 폴리실록산을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0120] 또한, (C1)성분이, 분자 말단에 히드로실릴기를 1개 갖는 폴리실록산인 경우, 구체적으로 예를 들면, 디메틸하이드로젠실릴기로 말단이 1개 봉쇄된 폴리실록산으로, 당해 폴리실록산이 SiO<sub>2</sub> 단위, SiO<sub>3/2</sub> 단위, SiO 단위로 이루어지는 군에 있어서 선택되는 적어도 1개의 실록산 단위로 이루어지는 폴리실록산, 디메틸하이드로젠실릴기로 말단이 1개 봉쇄된 폴리실록산으로, 당해 폴리실록산이 SiO<sub>2</sub> 단위, SiO<sub>3/2</sub> 단위, SiO 단위로 이루어지는 군에 있어서 선택되는 적어도 1개의 실록산 단위로 이루어지는 폴리실록산 등이 예시된다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서, 디메틸하이드로젠실릴기로 말단이 1개 봉쇄된 폴리실록산으로, 당해 폴리실록산이 SiO<sub>2</sub> 단위, SiO<sub>3/2</sub> 단위, SiO 단위로 이루어지는 군에 있어서 선택되는 적어도 1개의 실록산 단위로 이루어지는 폴리실록산을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0121] 또한, (C1)성분이, 알케닐기를 1개 갖는 환상 실록산인 경우, 구체적으로 예를 들면, 1-비닐-1,3,3,5,5,7,7-헵타메틸시클로테트라실록산, 1-비닐-3-페닐-1,3,3,5,5,7,7-헥사메틸시클로테트라실록산, 1-비닐-3,5-디페닐-1,3,3,5,7,7-펜타메틸시클로테트라실록산, 1-비닐-3,5,7-트리페닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1-비닐-1,3,3,3,5,5,7,7-헵타에틸시클로테트라실록산, 1-비닐-3-페닐-1,3,5,5,7,7-헥사메틸시클로테트라실록산, 1-비닐-3,5-디페닐-1,3,5,7,7-펜타에틸시클로테트라실록산, 1-비닐-3,5,7-트리페닐-1,3,5,7-테트라에틸시클로테트라실록산 등이 예시된다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서, 1-비닐-1,3,3,3,5,5,7,7-헵타메틸시클로테트라실록산, 1-비닐-3-페닐-1,3,3,5,5,7,7-헥사메틸시클로테트라실록산, 1-비닐-3,5-디페닐-1,3,5,7,7-펜타메틸시클로테트라실록산, 1-비닐-3,5,7-트리페닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0122] 또한, (C1)성분이, 히드로실릴기를 1개 갖는 환상 실록산인 경우, 구체적으로 예를 들면, 1-하이드로젠-1,3,3,3,5,5,7,7-헵타메틸시클로테트라실록산, 1-하이드로젠-3-페닐-1,3,3,5,5,7,7-헥사메틸시클로테트라실록산, 1-하이드로젠-3,5-디페닐-1,3,5,7,7-펜타메틸시클로테트라실록산, 1-하이드로젠-3,5,7-트리페닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1-하이드로젠-1,3,3,3,5,5,7,7-헵타에틸시클로테트라실록산, 1-하이드로젠-3-페닐-1,3,3,5,5,7,7-헥사메틸시클로테트라실록산, 1-하이드로젠-3,5-디페닐-1,3,5,7,7-펜타에틸시클로테트라실록산, 1-하이드로젠-3,5,7-트리페닐-1,3,5,7-테트라에틸시클로테트라실록산 등이 예시된다. 그 중에서도, 내열·내광성의 관점에서, 1-하이드로젠-1,3,3,3,5,5,7,7-헵타메틸시클로테트라실록산, 1-하이드로젠-3-페닐-1,3,3,5,5,7,7-헥사메틸시클로테트라실록산, 1-하이드로젠-3,5-디페닐-1,3,5,7,7-펜타메틸시클로테트라실록산, 1-하이드로젠-3,5,7-트리페닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0123] (C1)성분의 첨가량은 다양하게 설정할 수 있지만, (C1)성분은, (C1)성분 및 상기 (A)성분 및 상기 (B)성분과의 합계(100중량%)에 대하여, 바람직하게는, 1중량%~60중량%, 더 바람직하게는 5~50중량%이 되는 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. (C1)성분이 너무 많으면, 경화물이 너무 연해져서, 성능에 불량이 생길 우려가 있다. 또한, 너무 적으면, 조성물의 가교 밀도가 너무 높은 경우가 있고, 크랙이 생길 우려가 있다.

[0124] 이들 (C1)성분인 1분자 중에 알케닐기, 또는 히드로실릴기를 1개 갖는 유기 규소 화합물은 1종을 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0125] <1분자 중에 탄소-탄소 2중 결합을 1개 갖는 환상 올레핀 화합물(C2)>

[0126] 본 발명에 있어서의 1분자 중에 탄소-탄소 2중 결합을 1개 갖는 환상 올레핀 화합물(C2)은, 상기 (A)성분의 히드로실릴기와 반응한다. (C2)성분을 사용함으로써, 경화물의 탄성률을 저하할 수 있고, 또한, 내냉열충격성을 포함하는 내크랙성, 파괴 강도, 가스 배리어성 등을 향상할 수 있다.

[0127] 본 발명에 있어서의 (C2)성분은, 1분자 중에 탄소-탄소 2중 결합을 1개 갖는 환상 올레핀 화합물이면 되며, 이 탄소-탄소 2중 결합은, 비닐렌기, 비닐리덴기, 알케닐기의 어느 것이어도 된다. 알케닐기로서는, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 헥세닐기 등이 예시되지만, 내열성·내광성의 관점에서, 비닐기가 바람직하다.

[0128] 본 발명에 있어서의 (C2)성분은, 평균 분자량이 1000 이하인 것이 바람직하다.

[0129] 더 바람직한 예로서는, 하기 식

- [0130]  $C_nH_{2(n-x)}$
- [0131] ( $n$ 은 4~20의 정수,  $x$ 는 1~5의 정수,  $n-x$ 는 3 이상의 정수)으로 표시되는 환상 올레핀 화합물이, (b)성분과의 반응성의 관점에서 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0132] 이러한 환상 올레핀 화합물로서, 지방족 환상 올레핀 화합물, 치환 지방족 환상 올레핀 화합물 등을 들 수 있다.
- [0133] 지방족 환상 올레핀 화합물로서, 구체적으로 예를 들면, 시클로헥센, 시클로헥텐, 시클로옥텐, 비닐시클로헥산, 비닐시클로헥탄, 비닐시클로옥탄, 알릴시클로헥산, 알릴시클로헥탄, 알릴시클로옥탄, 메틸렌시클로헥산 등을 들 수 있다.
- [0134] 치환 지방족 환상 올레핀 화합물로서, 구체적으로 예를 들면, 노르보넨, 1-메틸노르보넨, 2-메틸노르보넨, 7-메틸노르보넨, 2-비닐노르보르넨, 7-비닐노르보르넨, 2-알릴노르보르넨, 7-알릴노르보르넨, 2-메틸렌노르보르넨, 7-메틸렌노르보르넨, 캄펜, 비닐노르캄펜, 6-메틸-5-비닐-비시클로[2,2,1]-헵탄, 3-메틸-2-메틸렌-비시클로[2,2,1]-헵탄,  $\alpha$ -피넨,  $\beta$ -피넨, 6,6-디메틸-비시클로[3,1,1]-2-헵텐, 룡기폴렌, 2-비닐아다만탄, 2-메틸렌아다만탄 등을 들 수 있다.
- [0135] 그 중에서도 입수성의 관점에서, 시클로헥센, 비닐시클로헥산, 노르보넨, 캄펜, 피넨을 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0136] 이들, 1분자 중에 탄소-탄소 2중 결합을 1개 갖는 환상 올레핀 화합물(C2)은, 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0137] 1분자 중에 탄소-탄소 2중 결합을 1개 갖는 환상 올레핀 화합물(C2)의 첨가량은, 후술의 히드로실릴기를 갖는 화합물(b)의 히드로실릴기 1개당, (C2)성분의 탄소-탄소 2중 결합의 수가, 0.01~0.5개가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 첨가량이 적으면, 얻어진 경화물의 내열충격성이 저하하는 경우가 있고, 첨가량이 많으면, 얻어진 경화물에 경화 불량이가 생기는 경우가 있다.
- [0138] <경화 촉매>
- [0139] 본 발명에서는, 폴리실록산계 조성물을 경화시킬 때에, 히드로실릴화 촉매를 사용한다. 본 발명에서 사용하는 히드로실릴화 촉매로서는, 통상 히드로실릴화 촉매로서 공지된 것을 사용할 수 있고 특별히 제한은 없다.
- [0140] 상기 히드로실릴화 촉매의 구체예는, 상술과 같으며, 다면체 구조 폴리실록산 변성체(A)의 합성 시에 사용하는 히드로실릴화 촉매와 같다.
- [0141] <경화 지연제>
- [0142] 경화 지연제는, 본 발명의 폴리실록산계 조성물의 보존 안정성을 개량 혹은, 경화 과정에서의 히드로실릴화 반응의 반응성을 조정하기 위한 성분이며, 임의 성분이다. 본 발명에 있어서는, 경화 지연제로서는, 히드로실릴화 촉매에 의한 부가형 경화성 조성물로 사용되고 있는 공지의 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는 지방족 불포화 결합을 함유하는 화합물, 유기 인화합물, 유기 황화합물, 질소 함유 화합물, 주석계 화합물, 유기 과산화물 등을 들 수 있다. 이들을 단독 사용, 또는 2종 이상 병용해도 된다.
- [0143] 지방족 불포화 결합을 함유하는 화합물로서는, 구체적으로는 3-히드록시-3-메틸-1-부틴, 3-히드록시-3-페닐-1-부틴, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 1-에티닐-1-시클로헥산올 등의 프로파르길알코올류, 엔-인 화합물류, 무수말레산, 말레산디메틸 등의 말레산에스테르류 등을 예시할 수 있다.
- [0144] 유기 인화합물로서는, 구체적으로는 트리오르가노포스핀류, 디오르가노포스핀류, 오르가노포스핀류, 트리오르가노포스파이트류 등을 예시할 수 있다.
- [0145] 유기 황화합물로서는, 구체적으로는 오르가노메르캅탄류, 디오르가노설피드류, 황화수소, 벤조티아졸, 티아졸, 벤조티아졸디설피드 등을 예시할 수 있다.
- [0146] 질소 함유 화합물로서는, 구체적으로는 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, N,N-디부틸에틸렌디아민, N,N-디부틸-1,3-프로판디아민, N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N,N',N'-테트라에틸에틸렌디아민, N,N-디부틸-1,4-부탄디아민, 2,2'-비피리딘 등을 예시할 수 있다.
- [0147] 주석계 화합물로서는, 구체적으로는 할로겐화 제1주석2수화물, 카르복시산 제1주석 등을 예시할 수 있다.

- [0148] 유기 과산화물로서는, 구체적으로는 디-t-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 과벤조산t-부틸 등이 예시될 수 있다. 이들 중, 말레산디메틸, 3,5-디메틸-1-핵신-3-올, 1-에티닐-1-시클로hexan올을, 특히 바람직한 경화 지연제로서 예시할 수 있다.
- [0149] 경화 지연제의 첨가량은, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 히드로실릴화 촉매 1몰에 대하여  $10^{-1} \sim 10^3$ 몰의 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 1~100몰의 범위에서 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 이들의 경화 지연제는 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상 조합시켜서 사용해도 된다.
- [0150] <접착성 부여제>
- [0151] 접착성 부여제는, 본 발명에 있어서의 폴리실록산계 조성물과 기재의 접착성을 향상하는 목적으로 사용하는 임의 성분이며, 그와 같은 효과가 있는 것이면 특별히 제한은 없지만, 실란 커플링제를 바람직한 예로서 예시할 수 있다.
- [0152] 실란 커플링제로서는, 분자 중에 유기기와 반응성이 있는 관능기와 가수 분해성의 규소기를 각각 적어도 1개 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 유기기와 반응성이 있는 기로서는, 취급성의 점에서 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 비닐기, 카르바메이트기에서 선택되는 적어도 1개의 관능기가 바람직하고, 경화성 및 접착성의 점에서, 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기가 보다 바람직하다. 가수 분해성의 규소기로서는 취급성의 점에서 알콕시실릴기가 바람직하고, 반응성의 점에서 메톡시실릴기, 에톡시실릴기가 보다 바람직하다.
- [0153] 바람직한 실란 커플링제로서는, 구체적으로는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로hexyl)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로hexyl)에틸메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로hexyl)에틸트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로hexyl)에틸메틸디에톡시실란 등의 에폭시 관능기를 갖는 알콕시실란류 : 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, 아크릴옥시메틸트리메톡시실란, 아크릴옥시메틸트리에톡시실란 등의 메타크릴기 혹은 아크릴기를 갖는 알콕시실란류를 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상 병용해도 된다.
- [0154] 실란 커플링제의 첨가량으로서, (A)성분과 (B)성분의 혼합물 100중량부에 대하여, 0.05~30중량부인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는, 0.1~10중량부이다. 첨가량이 적으면 접착성 개량 효과가 나타나지 않고, 첨가량이 많으면 경화물의 물성에 악영향을 끼치는 경우가 있다.
- [0155] 본 발명에 있어서는, 접착성 부여제의 효과를 높이기 위해서, 공지의 접착성 촉진제를 사용할 수 있다. 접착성 촉진제로서는, 에폭시 함유 화합물, 에폭시 수지, 보론산에스테르 화합물, 유기 알루미늄 화합물, 유기 티타늄 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0156] <무기 필러>
- [0157] 본 발명의 폴리실록산 조성물은, 필요에 따라서 무기 필러를 첨가할 수 있다.
- [0158] 본 발명의 폴리실록산계 조성물의 조성분으로서 무기 필러를 사용하는 것에 의해, 얻어진 성형체의 강도, 경도, 탄성률, 열팽창율, 열전도율, 방열성, 전기적 특성, 광의 반사율, 난연성, 내화성, 및 가스 배리어성 등의 여러 물성을 개선할 수 있다.
- [0159] 무기 필러는, 무기물 혹은 무기물을 함유하는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로 예를 들면, 석영, 흡드 실리카, 침강성 실리카, 무수규산, 용융 실리카, 결정성 실리카, 초미분 무정형 실리카 등의 실리카계 무기 필러, 알루미늄, 지르콘, 산화철, 산화아연, 산화티타늄, 질화규소, 질화붕소, 질화알루미늄, 탄화규소, 유리 섬유, 유리 플레이크, 알루미늄 섬유, 탄소 섬유, 마이카, 흑연, 카본 블랙, 페라이트, 그라파이트, 규조토, 백토, 클레이, 탈크, 수산화알루미늄, 탄산칼슘, 탄산망간, 탄산마그네슘, 황산바륨, 티탄산칼륨, 규산칼슘, 무기 벌룬, 은분 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상 병용해도 된다.
- [0160] 무기 필러는, 적의 표면 처리를 실시해도 된다. 표면 처리로서는, 알킬화 처리, 트리메틸실릴화 처리, 실리콘 처리, 커플링제에 의한 처리 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0161] 상기 커플링제의 예로서는, 실란 커플링제를 들 수 있다. 실란 커플링제로서는, 분자 중에 유기기와 반응성이

있는 관능기와 가수 분해성의 규소기를 각각 적어도 1개 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 유기기와 반응성이 있는 기로서는, 취급성의 점에서 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 비닐기, 카르바메이트기에서 선택되는 적어도 1개의 관능기가 바람직하고, 경화성 및 접착성의 점에서, 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기가 특히 바람직하다. 가수 분해성의 규소기로서는 취급성의 점에서 알콕시실릴기가 바람직하고, 반응성의 점에서 메톡시실릴기, 에톡시실릴기가 특히 바람직하다.

[0162] 바람직한 실란 커플링제로서는, 3-글리시옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시옥시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란 등의 에폭시 관능기를 갖는 알콕시실란류 : 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, 아크릴옥시메틸트리메톡시실란, 아크릴옥시메틸트리에톡시실란 등의 메타크릴기 혹은 아크릴기를 갖는 알콕시실란류를 들 수 있다.

[0163] 무기 필러의 형상으로서, 파쇄상, 편상, 구상, 봉상 등, 각종 사용할 수 있다. 무기 필러의 평균 입경이나 입경 분포는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 평균 입경이 0.005~100 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 또한 0.01~50 $\mu$ m인 것이 보다 바람직하다.

[0164] 마찬가지로, BET 비표면적에 대해서도, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 가스 배리어성의 관점에서, 70m<sup>2</sup>/g 이상인 것이 바람직하고, 100m<sup>2</sup>/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한 200m<sup>2</sup>/g 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0165] 여기에서, BET 비표면적이란, 가스 흡착법에 의해 산출되는 입자의 비표면적으로써, 가스 흡착법에 의한 입자의 비표면적 산출은, 질소 gas와 같이 흡착 점유 면적을 알 수 있는 가스 분자를 입자에 흡착시켜, 그 흡착량으로부터 입자의 비표면적을 산출하는 것이다. BET 비표면적은, 고체 표면에 직접 흡착한 가스 분자의 양(단분자층 흡착량)을 정확히 산출할 수 있다. BET 비표면적은, 하기에 나타내는 BET의 식이라고 불리는 수식을 사용하여 산출할 수 있다.

[0166] 하기 식(1)에 나타내는 바와 같이, BET의 식은 일정 온도에서 흡착 평형 상태에 있을 때의 흡착 평형압P와 그 압력에 있어서의 흡착량V의 관계를 나타내는 것으로 이하와 같이 나타낸다.

[0167] 식(1) : 
$$P/V(P_0-P) = (1/V_m C) + ((C-1)/V_m C)(P/P_0)$$

[0168] (P<sub>0</sub> : 포화 증기압, V<sub>m</sub> : 단분자층 흡착량, 기체 분자가 고체 표면에서 단분자층을 형성했을 때의 흡착량, C : 흡착열 등에 관한 파라미터(>0))

[0169] 상기 식으로 단분자 흡착량V<sub>m</sub>을 산출하고, 이것에 가스 분자 1개가 차지하는 단면적을 곱하는 것에 의해, 입자의 표면적을 구할 수 있다.

[0170] 무기 필러의 첨가량은 특별히 한정되지 않지만, (A)성분, (B)성분 및 (C)성분의 혼합물 100중량부에 대하여, 1~1000중량부, 보다 바람직하게는, 5~500중량부, 더 바람직하게는, 10~300중량부이다. 무기 필러의 첨가량이 너무 많으면, 유동성이 나빠지는 경우가 있고, 적으면, 얻어지는 성형체의 물성이 불충분하게 되는 경우가 있다.

[0171] 무기 필러의 혼합의 순서로서는, 특별히 한정되지 않지만, 저장 안정성이 양호해지기 쉽다는 점에 있어서는, (B)성분에 섞은 후, (A)성분, (C)성분과 혼합하는 방법이 바람직하다. 또한, 반응 성분인 (A)성분, (B)성분, (C)성분이 잘 혼합되어 안정한 성형체가 얻어진다는 점에 있어서는, (A)성분, (B)성분, (C)성분을 혼합한 것에, 무기 필러를 혼합하는 것이 바람직하다.

[0172] 이들 무기 필러를 혼합하는 수단으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로 예를 들면, 2분물 혹은 3분물, 유성식 교반 탈포 장치, 호모지나이저, 디졸바, 플래네티리 믹서 등의 교반기, 플라스틱밀 등의 용융 혼련기 등을 들 수 있다. 무기 필러의 혼합은, 상온에서 행해도 되며 가열하여 행해도 되며, 또한, 상압하에서 행해도 되며 감압하에서 행해도 된다. 혼합할 때의 온도가 높으면, 성형하기 전에 조성물이 경화하는 경우가 있다.

[0173] <폴리실록산계 조성물 및 경화물>

[0174] 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, (A)성분에, 소정의 (B)~(C)성분, 또한 필요에 따라, 히드로실릴화 촉매, 경화 지연제, 접착성 부여제를 가하는 것에 의해 얻을 수 있다. 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, 액상 수지 조성물로서 취급하는 것이 가능하다. 액상 조성물로 하는 것에 의해, 형, 패키지, 기관 등에 유입(流入)하고, 가

열하여 경화시킴으로써, 용이하게 성형체를 얻을 수 있다.

- [0175] 본 발명의 폴리실록산계 조성물을 사용하여 얻어진 경화물은, 내열성, 내후성 및 가스 배리어성이 뛰어난 것은 물론, 고경도, 저열팽창율을 가지고 있고, 열치수안정성이 뛰어나다.
- [0176] 경화시킬 때에 온도를 가하는 경우에는, 바람직하게는, 30~400℃, 더 바람직하게는 50~250℃이다. 경화 온도가 너무 높으면, 얻어지는 경화물에 외관 불량이나 색이 생기는 경향이 있고, 너무 낮으면 경화가 불충분해진다. 또한, 2단계 이상의 온도 조건을 조합시켜서 경화시켜도 된다. 구체적으로 예를 들면, 70℃, 120℃, 150℃와 같이 단계적으로 경화 온도를 인상함으로써, 양호한 경화물을 얻을 수 있어 바람직하다.
- [0177] 본 발명에 있어서는, 필요에 따라, 히드로실릴화 촉매를 추가하여 사용할 수 있다.
- [0178] 경화 시간은 경화 온도, 사용하는 히드로실릴화 촉매의 양 및 히드로실릴기의 양, 그 외, 본원 조성물의 그 외의 배합물의 조합에 따라 적의(適宜) 선택할 수 있지만, 굳이 예시하면, 1분~12시간, 바람직하게는 10분~8시간 행하는 것에 의해, 양호한 경화물을 얻을 수 있다.
- [0179] 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, 구체적으로 예를 들면, 패키지가나 기관 등에, 주입 혹은 도포하여 사용하는 것이 가능하다. 주입 혹은 도포한 후, 상술의 경화 조건으로, 경화시킴으로써, 용도에 따른 성형체(경화물)를 용이하게 얻을 수 있다.
- [0180] 또한, 본 발명의 폴리실록산계 조성물에는, 필요에 따라서 형광체, 착색제, 내열성 향상제 등의 각종 첨가제나 반응 제어제, 이형제 혹은 충전제용 분산제 등을 임의로 첨가할 수 있다. 이 충전제용 분산제로서는, 예를 들면, 디페닐실란디올, 각종 알콕시실란, 카본 핑서닐 실란, 실라놀기 함유 저분자량 실록산 등을 들 수 있다. 또, 이들 임의 성분은, 본 발명의 효과를 손상하지 않도록 최소한의 첨가량으로 멈추는 것이 바람직하다.
- [0181] 본 발명에 사용하는 폴리실록산계 조성물은, 상기한 성분을 물, 벤버리 믹서, 니더 등의 혼련기를 사용하거나, 유성식 교반 탈포기를 사용하여 균일하게 혼합하고, 필요에 따라 가열 처리를 실시하거나 해도 된다.
- [0182] 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, 성형체로서 사용할 수 있다. 성형 방법으로는, 압출 성형, 압축 성형, 블로우 성형, 캐스팅 성형, 진공 성형, 발포 성형, 사출 성형, 액상 사출 성형, 주형 성형 등의 임의의 방법을 사용할 수 있다.
- [0183] 본 발명에 있어서 얻어지는 성형체의 용도로서는, 구체적으로 예를 들면, 액정 디스플레이 분야에 있어서의 기관 재료, 도광판, 프리즘 시트, 편향판, 위상차판, 시야각 보정 필름, 접착제, 컬러 필터, 편광자 보호 필름, 패시베이션막 등의 액정용 필름 등의 액정 표시 장치 주변 재료가 예시된다. 또한, PDP(플라즈마 디스플레이)의 봉지재, 반사 방지 필름, 광학 보정 필름, 하우징재, 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료, 접착제, 컬러 필터, 패시베이션막, 또한 LED 표시 장치에 사용되는 LED 소자의 몰드재, 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료, 접착제, 컬러 필터, 패시베이션막, 또한 플라즈마 어드레스 액정 디스플레이에 있어서의 기관 재료, 도광판, 프리즘 시트, 편향판, 위상차판, 시야각 보정 필름, 접착제, 컬러 필터, 편광자 보호 필름, 패시베이션막, 또한 유기 EL 디스플레이에 있어서의 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료, 컬러 필터, 접착제, 패시베이션막, 또한 필드 에미션 디스플레이(FED)에 있어서의 각종 필름 기관, 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료, 접착제, 컬러 필터, 패시베이션막이 예시된다.
- [0184] 자동차·수송기 분야에서는, 자동차용의 램프 리플렉터, 베어링 리테이너, 기어 부분, 내식 코팅, 스위치 부분, 핸드 램프, 엔진내 부품, 전장 부품, 각종 내외장품, 구동 엔진, 브레이크 오일 탱크, 자동차용 방청 강판, 인테리어 패널, 내장재, 보호·결속용 와이어 하네스(wire harness), 연료 호스, 자동차 램프, 유리 대체품이 예시된다. 또한, 철도 차량용의 복층 유리가 예시된다. 또한, 항공기의 구조재의 인성 부여제, 엔진 주변 부재, 보호·결속용 와이어 하네스, 내식 코팅이 예시된다.
- [0185] 건축 분야에서는, 내장·가공용 재료, 전기 커버, 시트, 유리 중간막, 유리 대체품, 태양 전지 주변 재료가 예시된다. 농업용에서는, 하우스 피복용 필름이 예시된다.
- [0186] 차세대 광·전자 기능 유기 재료로서는, 차세대 DVD, 유기 EL 소자 주변 재료, 유기 포토리플렉티브 소자, 광-광 변환 디바이스인 광증폭 소자, 광연산 소자, 유기 태양 전지 주변의 기관 재료, 파이버 재료, 소자의 봉지재, 접착제 등이 예시된다. 또한, 본 발명에 있어서 얻어지는 폴리실록산계 조성물은, 이하에 기재하는 광학 디바이스에 사용할 수 있다.
- [0187] <경화물의 점탄성 거동>

- [0188] 본 발명에 있어서의 폴리실록산계 조성물로 이루어지는 경화물은 특정의 점탄성 거동을 나타내는 것이다.
- [0189] 일반적으로 각 주파수  $\omega$ 의 정현파형 진동 응력(변형(strain))을 받았을 경우, 변형과 응력에 있어서의 복소 탄성률은  $E^* = E' + iE''$ 으로 나타낸다. 여기에서  $E'$ 은 저장 탄성률,  $E''$ 은 손실 탄성률이다. 응력과 변형의 위상차가  $\delta$ 인 경우, 손실 정점( $\tan \delta$ )은,  $E''/E'$ 으로서 나타낸다.
- [0190] 본 발명의 경화물은,  $-40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 에 있어서, 적어도 1개의 손실 정점의 극대값을 가지고, 또한  $50^\circ\text{C}$ 에서의 저장 탄성률이 10MPa 이하인 경화물이다. 손실 정점의 극대값은,  $-5^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하고,  $0^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 의 범위 내에 있는 것이 더 바람직하다. 저온에 극대값을 가지면 경화물의 가스 배리어 성이 저하하는 경우가 있고, 고온에 극대값을 가지면 경화물을 얻을 때의 내부(잔류) 응력이 커지고, 경화물의 내냉열충격성이 악화하는 경우가 있다. 또한,  $50^\circ\text{C}$ 에서의 저장 탄성률은 8MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 MPa 이하인 것이 더 바람직하다.  $50^\circ\text{C}$ 에서의 저장 탄성률이 10MPa보다 크면, 경화물의 내냉열충격성이 악화하는 경우가 있다.
- [0191] 경화물의 점탄성 거동이 상기의 범위 내이면, 광학 디바이스의 제작 과정에서 일어날 수 있는 봉지층의 크랙 등의 현상이 없이 양호한 광학 디바이스가 얻어진다.
- [0192] <광학 디바이스>
- [0193] 본 발명의 광학 디바이스는, 본 발명의 폴리실록산계 조성물을 사용하여 이루어지는 광학 디바이스이다.
- [0194] 본 발명의 폴리실록산계 조성물을 사용함으로써 낮은 투습성(뛰어난 가스 배리어성)을 가지고, 광소자 봉지제로서도 유용함과 함께, 당해 봉지제를 구비한 광학 디바이스를 작성하는 것도 가능하다.
- [0195] 본 발명의 광학 디바이스로서는, 구체적으로 예를 들면, 광기록 분야에서는, VD(비디오 디스크), CD/CD-ROM, CD-R/RW, DVD-R/DVD-RAM, MO/MD, PD(상변화 디스크), 광카드용의 디스크 기판 재료, 픽업 렌즈, 보호 필름, 봉지제가 예시된다. 또한 구체적으로는, 차세대 DVD 등의 광픽업용의 부재, 예를 들면, 픽업 렌즈, 콜리메이터 렌즈, 대물 렌즈, 센서 렌즈, 보호 필름, 소자 봉지제, 센서 봉지제, 그레이팅, 접착제, 프리즘, 파장판, 보정판, 스플리터, 홀로그램, 미러 등에 호적하게 사용할 수 있다.
- [0196] 광학 기기 분야에서는, 스틸 카메라의 렌즈용 재료, 파인더 프리즘, 타겟 프리즘, 파인더 커버, 수광 센서부가 예시된다. 또한, 비디오 카메라의 촬영 렌즈, 파인더가 예시된다. 또한 프로젝션 텔레비전의 투사 렌즈, 보호 필름, 봉지제, 접착제 등이 예시된다. 광센싱 기기의 렌즈용 재료, 봉지제, 접착제, 필름 등이 예시된다.
- [0197] 광부품 분야에서는, 광통신 시스템에서의 광스위치 주변의 파이버 재료, 렌즈, 도파로, 소자의 봉지제, 접착제 등이 예시된다. 광커넥터 주변의 광파이버 재료, 패들, 봉지제, 접착제 등이 예시된다. 광수동 부품, 광회로 부품으로는 렌즈, 도파로, LED 소자의 봉지제, 접착제 등이 예시된다. 광전자 집적 회로(OEIC) 주변의 기판 재료, 파이버 재료, 소자의 봉지제, 접착제 등이 예시된다.
- [0198] 광파이버 분야에서는, 장식 디스플레이용 조명·라이트 가이드 등, 공업 용도의 센서류, 표시·표지류 등, 또한 통신 인프라용 및 가정 내의 디지털 기기 접속용의 광파이버가 예시된다.
- [0199] 반도체 집적 회로 주변 재료로는, 층간 절연막, 패시베이션막, LSI, 초LSI 재료용의 마이크로 리소그래피용의 레지스트 재료가 예시된다.
- [0200] [실시예]
- [0201] 다음으로, 본 발명에 대해서, 실시예에 의거하여 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0202] (실시예1~5 및 비교예1~3)
- [0203] 실시예1~5 및 비교예1~3의 평가는 하기의 방법에 의해 행했다. 결과는 표 1에 나타냈다.
- [0204] (목시(目視) 평가)
- [0205] 10cm×10cm의 판유리 2매를 순수(純水)로 세정하고, 건조시켰다. 그 후, 불소계 이형제(다이킨고교사제 다이프 리, GA6010)로 스프레이하고, 김ワイ프로 균일하게 도포한 후, 잉여분을 제거했다. 'ㄱ'자형으로 자른 2mm 두께의 실리콘 고무에 테플론(등록 상표) 씬을 감은 스페이서를 2매의 상기 판유리로 끼워서 클립으로 고정하고,  $150^\circ\text{C}$ , 1h 가열 건조하여 유리셀을 작성했다.

- [0206] 이 유리셀에 폴리실록산계 조성물을 유입하고, 대류식 오븐에서 80℃×2시간, 100℃×1시간, 150℃×6시간 열경화시킴으로써, 경화물(2mm 두께의 판상 성형체)을 작성했다.
- [0207] (초기)
- [0208] 2mm 두께의 판상 성형체를 눈으로 관찰했다. 착색 등에 의한 색목(色目)의 변화가 보이지 않는 것을 ○, 보인 것을 ×로 평가했다.
- [0209] (내열 시험)
- [0210] 200℃로 온도 설정한 열풍 순환 오븐 내에서, 2mm 두께의 판상 성형체를 24시간 양생하고, 눈으로 관찰했다. 착색 등에 의한 색목의 변화가 보이지 않는 것을 ○, 보인 것을 ×로 평가했다.
- [0211] (내광 시험)
- [0212] 스가시켄키(주)제, 메탈링 웨더미터(형식 M6T)를 사용했다. 2mm 두께의 판상 성형체를, 블랙 패널 온도 120℃, 방사 조도 0.53kW/m<sup>2</sup>로, 적산 방사 조도 50MJ/m<sup>2</sup>까지 조사하고, 눈으로 관찰했다. 착색 등에 의한 색목의 변화가 보이지 않은 것을 ○, 보인 것을 ×로 평가했다.
- [0213] (투습성 시험)
- [0214] 봉지체를 형에 충전하고, 대류식 오븐에서 80℃×2시간, 100℃×1시간, 150℃×6시간 열경화시켜서 두께 2mm의 시료를 작성했다. 이 경화물을 실온 25℃, 습도 55% RH의 상태에서 24시간 양생했다.
- [0215] 상기 투습도란 이하의 방법에 따라서 산출한 것이다.
- [0216] 5cm사방의 판유리(0.5mm 두께)의 상부에 5cm사방의 폴리이소부틸렌 고무 시트(3mm 두께, '□'자형이 되도록 내부의 3cm사방을 잘라낸 것)를 고정된 지그를 제작하고, 와코준야쿠고교제 염화칼슘(수분 측정용) 1g을 '□'자형 내에 충전해 이것을 시험체로 했다. 또한 상부에 5cm사방의 평가용 경화물(2mm 두께)을 고정하고, 향온 항습기(에스펙제 PR-2KP) 내에서 온도 40℃, 습도, 90% RH에서 24시간 양생했다. 하기 식에 따라, 투습도를 산출했다.
- [0217] 투습도(g/m<sup>2</sup>/24h)=[(투습성 시험 후의 시험체 총 중량(g))-(투습성 시험 전의 시험체 총 중량(g))]×10000/9.0cm<sup>2</sup>
- [0218] (황화수소 시험(H<sub>2</sub>S 시험))
- [0219] 가부시키가이샤에노모토제 LED 패키지(품명 : TOP LED 1-IN-1, 외형 치수 3528, 3.5mm×2.8mm×1.9mm, 내경 2.4mm)에 조성물을 주입하고, 대류식 오븐에서 80℃×2시간, 100℃×1시간, 150℃×6시간 열경화시켜서 시료를 작성했다. 이 시료를, 플로우식 가스 부식 시험기(팩트케이가부시키가이샤제 KG130S) 내에 넣고, 40℃, 80% RH, 황화수소 3ppm의 조건하에서, 96시간, 황화수소 폭로 시험을 행했다. 시험 후, 패키지의 리플렉터가 변색하고 있지 않으면 ○, 약간 변색하고 있는 경우에는 △, 흑색화하고 있는 경우에는 ×로 했다.
- [0220] (제조예1)
- [0221] 48% 콜린 수용액(트리메틸-2히드록시에틸암모늄하이드록사이드 수용액) 1262g에 테트라에톡시실란 1083g을 가하고, 실온에서 2시간 격렬하게 교반했다. 반응계 내가 발열하고, 균일 용액이 된 단계에서, 교반을 늦추고, 12시간 더 반응시켰다. 다음으로, 반응계 내에 생성한 고형물에, 메탄올 1000mL을 가하고, 균일 용액으로 했다.
- [0222] 디메틸비닐클로로실란 537g, 트리메틸실릴클로리드 645g 및 헥산 1942mL의 용액을 격렬하게 교반하면서, 메탄올 용액을 천천히 적하했다. 적하 종료 후, 1시간 반응시킨 후, 유기층을 추출, 농축하는 것에 의해, 고형물을 얻었다. 다음으로, 생성한 고형물을 메탄올 중에서 격렬하게 교반하는 것에 의해 세정하고, 여별(濾別)하는 것에 의해, Si 원자 16개와, 비닐기 3개를 갖는 알케닐기 함유 다면체 구조 폴리실록산계 화합물인 트리스(비닐디메틸실록시)펜타키스(트리메틸실록시)옥타실세스퀴옥산을 백색 고체로서 536g 얻었다.
- [0223] (제조예2)
- [0224] 제조예1에서 얻어진 다면체 구조 폴리실록산계 화합물인 트리스(비닐디메틸실록시)펜타키스(트리메틸실록시)옥타실세스퀴옥산 80.0g을 톨루엔 120.0g에 용해시키고, 또한 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3wt% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레스스메탈즈자판제, Pt-VTSC-3X) 11.22μl를 용해시켰다.

- [0225] 이와 같이 하여 얻어진 용액을, 1,3,5,7-테트라하이드로젠-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 123.76g, 톨루엔 123.76g의 용액에 천천히 적하하고, 95℃에서 3시간 반응시켜, 실온까지 냉각했다.
- [0226] 반응 종료 후, 톨루엔과 과잉량 가한 1,3,5,7-테트라하이드로젠-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산을 유거하는 것에 의해, 액상의 다면체 구조 폴리실록산 변성체 115.6g을 얻었다(<sup>1</sup>H-NMR에서 측정된 바, SiH가수 4.77 mol/kg이었다).
- [0227] (제조예3)
- [0228] 제조예1에서 얻어진 다면체 구조 폴리실록산계 화합물인 트리스(비닐디메틸실록시)펜타키스(트리메틸실록시)옥타실세스퀴옥산 20.0g을 톨루엔 40.0g에 용해시키고, 또한 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3wt% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레스스메탈즈사판제, Pt-VTSC-3X) 3.85 $\mu$ l를 용해시켰다.
- [0229] 이와 같이 하여 얻어진 용액을, 1,3,5,7-테트라하이드로젠-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 20.62g, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 11.52g, 톨루엔 32.14g의 용액에 천천히 적하하고, 95℃에서 3시간 반응시켜, 실온까지 냉각했다.
- [0230] 반응 종료 후, 톨루엔과 과잉량 가한 1,3,5,7-테트라하이드로젠-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산을 유거하는 것에 의해, 액상의 다면체 구조 폴리실록산 변성체 29.0g(SiH가수 3.93 mol/kg)을 얻었다.
- [0231] (실시예1)
- [0232] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 함유하는 페닐실록산(아테카사제, FX-T350, 중량 평균 분자량 460, Vi가수 7.41mol/kg) 2.56g을 가하고, 잘 혼합하는 것에 의해 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 형틀 및 LED 패키지에 유입하고, 80℃에서 2h, 100℃에서 1h, 150℃에서 6h 가열하여 경화시켜, 평가용 성형체를 얻었다.
- [0233] (실시예2)
- [0234] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 함유하는 페닐실록산(아테카사제, FX-T180, 중량 평균 분자량 490, Vi가수 5.02mol/kg) 2.71g을 가하고, 잘 혼합하는 것에 의해 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 형틀 및 LED 패키지에 유입하고, 80℃에서 2h, 100℃에서 1h, 150℃에서 6h 가열하여 경화시켜, 평가용 성형체를 얻었다.
- [0235] (실시예3)
- [0236] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 1,5-디비닐-3,3-디페닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산(Gelest사제, SID 4609.0, 중량 평균 분자량 385, Vi가수 5.20mol/kg) 2.23g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(도레다우코닝제, SH6040) 0.23g을 가하고, 교반했다.
- [0237] 또한, 에틸닐시클로헥산올을 0.56 $\mu$ l, 말레산디메틸을 0.64 $\mu$ l 첨가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 형틀 및 LED 패키지에 유입하고, 80℃에서 2h, 100℃에서 1h, 150℃에서 6h 가열하여 경화시켜, 평가용 성형체를 얻었다.
- [0238] (실시예4)
- [0239] 제조예3에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 3.93mol/kg)에, 1,5-디비닐-3,3-디페닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산(Gelest사제, SID 4609.0, 중량 평균 분자량 385, Vi가수 5.20mol/kg) 2.62g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(도레다우코닝제, SH6040) 0.23g을 가하고, 교반했다.
- [0240] 또한, 에틸닐시클로헥산올을 0.56 $\mu$ l, 말레산디메틸을 0.64 $\mu$ l 첨가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 형틀 및 LED 패키지에 유입하고, 80℃에서 2h, 100℃에서 1h, 150℃에서 6h 가열하여 경화시켜, 평가용 성형체를 얻었다.
- [0241] (실시예5)
- [0242] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 2.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 양말단에 함유하는 페닐실록산(게레스토사제, 상품명 PMV9925, 중량 평균 분자량 3000, Vi가수 0.67mol/kg) 9.53g을 가하고, 잘 혼합하는 것에 의해 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 형틀 및 LED 패키지에 유입하

고, 80℃에서 2h, 100℃에서 1h, 150℃에서 6h 가열하여 경화시켜, 평가용 성형체를 얻었다.

[0243] (비교예1)

[0244] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 1.00g에, 비닐기를 함유하는 페닐실록산(아데카사제, FX-T153, 중량 평균 분자량 5000, Vi가수 0.40mol/kg) 9.52g을 가하고, 잘 혼합하는 것에 의해 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 형틀 및 LED 패키지에 유입하고, 80℃에서 2h, 100℃에서 1h, 150℃에서 6h 가열하여 경화시켜, 평가용 성형체를 얻었다.

[0245] (비교예2)

[0246] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 0.50g에, 비닐기를 양말단에 함유하는 페닐실록산(케레스토사제, 상품명 PDV2331, 중량 평균 분자량 10000, Vi가수 0.20mol/kg) 11.90g을 가하고, 잘 혼합하는 것에 의해 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 형틀 및 LED 패키지에 유입하고, 80℃에서 2h, 100℃에서 1h, 150℃에서 6h 가열하여 경화시켜, 평가용 성형체를 얻었다.

[0247] (비교예3)

[0248] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g에, 비닐기를 양말단에 함유하는 직쇄상 폴리디메틸실록산(클라리언트제, 상품명 MVD8V, 중량 평균 분자량 780, Vi가수 2.56mol/kg) 8.33g을 가하고, 잘 혼합하는 것에 의해 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 형틀 및 LED 패키지에 유입하고, 80℃에서 2h, 100℃에서 1h, 150℃에서 6h 가열하여 경화시켜, 평가용 성형체를 얻었다.

[0249] [표 1]

실시예	목시 평가			투습도 (g/m <sup>2</sup> ·24h)	H <sub>2</sub> S 시험
	초기	내열성 시험	내광성 시험		
실시예 1	○	○	○	11.2	○
실시예 2	○	○	○	15.9	○
실시예 3	○	○	○	13.8	○
실시예 4	○	○	○	19.1	○
실시예 5	○	○	○	22.4	△
비교예 1	○	○	○	32.5	×
비교예 2	○	○	○	41.8	×
비교예 3	○	○	○	51.5	×

[0250]

[0251] 상기와 같이, 실시예1~5의 폴리실록산계 조성물로 얻어진 성형체는, 높은 내열성, 내광성을 가지고, 가스 배리어성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 따라서, 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, 낮은 투습성을 가지고, 광소자 봉지체로서도 유용한 경화물을 제작하는데에 적합하고, 특히, 광학 디바이스의 봉지체를 제작하는데에 호적하다.

[0252] (실시예6~12 및 비교예4~6)

[0253] 실시예6~12 및 비교예4~6의 평가는 하기의 방법에 의해 행했다. 결과는 표 2에 나타냈다.

[0254] (목시 평가)

[0255] 실시예1~5 및 비교예1~3을 대상으로 한 방법과 같은 방법에 의해 행했다.

[0256] (크랙성 시험)

[0257] 가부시키가이샤에노모토제 LED 패키지(품명 : TOP LED 1-IN-1, 외형 치수 3528, 3.5mm×2.8mm×1.9mm, 내경 2.4mm)에, 0.4mm×0.4mm×0.2mm의 단결정 실리콘칩 2개를, 가부시키가이샤켄켄자판제 에폭시계 접착제(품명 : LOCTITE348)로 첨부하고, 150℃에서 30분 오븐에 넣었다. 이 LED 패키지에 폴리실록산계 조성물을 주입하고, 대류식 오븐에서 80℃×2시간, 100℃×1시간, 150℃×6시간 열경화시켜서 시료를 작성했다. 경화 후의 시료를 현미경으로 관찰하고, 변화가 없으면 ○, 크랙이 있거나, 패키지와의 사이에 박리가 일어나거나 한 경우에는 ×라고 했다.

[0258] (냉열 충격 시험, 히트 사이클(H/C) 시험)

[0259] 상기 LED 패키지에 폴리실록산계 조성물을 주입하고, 대류식 오븐에서 80℃×2시간, 100℃×1시간, 150℃×6시간 열경화시켜서 시료를 작성했다. 시료를 열 충격 시험기(에스팩제 TSA-71H-W)에 의해, 고온 유지 100℃, 30

분간, 저온 유지-40℃, 30분간의 사이클을 100사이클 행한 후, 시료를 현미경으로 관찰했다. 시험 후, 변화가 없으면 ○, 크랙이 있거나, 패키지와 사이에 박리가 일어나거나 한 경우에는 ×라고 했다.

- [0260] (투습성 시험)
- [0261] 실시예1~5 및 비교예1~3을 대상으로 한 방법과 같은 방법에 의해 행했다.
- [0262] (황화수소 시험(H<sub>2</sub>S 시험))
- [0263] 실시예1~5 및 비교예1~3을 대상으로 한 방법과 같은 방법에 의해 행했다.
- [0264] (동적 점탄성 측정용 샘플 작성)
- [0265] 폴리실록산계 조성물을 형에 충전하고, 대류식 오븐에서 80℃×2시간, 100℃×1시간, 150℃×6시간 열경화시켜서, 길이 35mm, 폭 5mm, 두께 2mm의 샘플을 작성했다.
- [0266] (동적 점탄성 측정)
- [0267] 상기와 같이 작성한 샘플의 동적 점탄성을, UBM사제 동적 점탄성 측정 장치 Reoge1E4000을 사용하고, 측정 온도 -40℃~150℃, 승온 속도 4℃ 매분, 변형 4μm, 주파수 10Hz, 척간 25mm, 인장 모드에서 측정했다.
- [0268] (실시예6)
- [0269] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 1,5-디비닐-3,3-디페닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산(Gelst사제, SID 4609.0, 중량 평균 분자량 385, Vi가수 5.20mol/kg) 1.74g, 비닐디페닐메틸실란(신에츠가가쿠고교사제, LS5600, 중량 평균 분자량 225, Vi가수 4.44mol/kg) 1.90g을 가하고, 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리실록산계 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 기재했다.
- [0270] (실시예7)
- [0271] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 1,5-디비닐-3,3-디페닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산(Gelst사제, SID 4609.0, 중량 평균 분자량 385, Vi가수 5.20mol/kg) 1.74g, 비닐디페닐메틸실란(신에츠가가쿠고교사제, LS5600, 중량 평균 분자량 225, Vi가수 4.44mol/kg) 1.90g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.21g 가하고, 교반했다. 또한, 에틸닐시클로hex산올을 0.21μl, 말레산디메틸을 0.10μl, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민을 0.016μl 첨가해 교반하고, 이것에, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레스스메탈즈사판제, Pt-VTSC-3X)을 0.10μl 가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리실록산계 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 기재했다.
- [0272] (실시예8)
- [0273] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 양말단에 함유하는 페닐실록산(아데카사제, FX-T180, 중량 평균 분자량 490, Vi가수 5.02mol/kg) 4.33g, 디페닐메틸실란(SID 4555.0, Gelst사제, SiH가수 5.03mol/kg) 1.25g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.32g 가하고, 교반했다. 또한, 에틸닐시클로hex산올을 0.48μl, 말레산디메틸을 0.56μl 첨가해 교반하고, 이것에, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레스스메탈즈사판제, Pt-VTSC-3X)을 0.24μl 가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리실록산계 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 기재했다.
- [0274] (실시예9)
- [0275] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 양말단에 함유하는 페닐실록산(아데카사제, FX-T180, 중량 평균 분자량 490, Vi가수 5.02mol/kg) 1.92g, 비닐펜타메틸디실록산(SIV9090.0, Gelst사제, Vi가수 5.68mol/kg) 1.23g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.20g 가하고, 교반했다. 또한, 에틸닐시클로hex산올을 0.21μl, 말레산디메틸을 0.10μl 첨가해 교반하고, 이것에, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레스스메탈즈사판제, Pt-VTSC-3X)을 0.12μl 가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴

리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리실록산계 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 기재했다.

[0276] (실시예10)

[0277] 제조예3에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 3.93mol/kg)에, 1,5-디비닐-3,3-디페닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산(Gelst사제, SID 4609.0, 중량 평균 분자량 385, Vi가수 5.20mol/kg) 1.64g, 비닐디페닐메틸실란(신에츠가가쿠고교사제, LS5600, 중량 평균 분자량 225, Vi가수 4.44mol/kg) 1.17g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(도레다우코닝제, SH6040)을 0.19g 가해, 교반했다. 또한, 에틸닐시클로hex산올을 0.22  $\mu$ l, 말레산디메틸을 0.11  $\mu$ l, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민을 0.016  $\mu$ l 첨가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리실록산계 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 기재했다.

[0278] (실시예11)

[0279] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 말단에 함유하는 직쇄상 폴리디메틸실록산(DMS-V03, Gelst사제) 2.20g, 비닐디페닐메틸실란(신에츠가가쿠고교사제, LS5600, 중량 평균 분자량 225, Vi가수 4.44mol/kg) 2.40g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.24g 가하고, 교반했다. 또한, 에틸닐시클로hex산올을 0.21  $\mu$ l, 말레산디메틸을 0.10  $\mu$ l 첨가해 교반하고, 이것에, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레스스메탈즈사판제, Pt-VTSC-3X)을 0.14  $\mu$ l 가해 교반했다. 또한, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민을 0.006  $\mu$ l 첨가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리실록산계 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 기재했다.

[0280] (실시예12)

[0281] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 1,5-디비닐-3,3-디페닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산(Gelst사제, SID 4609.0, 중량 평균 분자량 385, Vi가수 5.20mol/kg) 1.96g, 비닐디페닐메틸실란(신에츠가가쿠고교사제, LS5600, 중량 평균 분자량 225, Vi가수 4.44mol/kg) 2.03g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.22g 가하고, 교반했다. 또한, 흡드 실리카(니혼아에로질사제, R812, 1차 평균 입경 7nm로 BET 비표면적이 260(m<sup>2</sup>/g)) 0.539g을 첨가하고, 교반했다. 또한, 에틸닐시클로hex산올을 0.42  $\mu$ l, 말레산디메틸을 0.10  $\mu$ l, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민을 0.007  $\mu$ l 첨가해 교반하고, 이것에, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레스스메탈즈사판제, Pt-VTSC-3X)을 0.35  $\mu$ l 가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리실록산계 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 기재했다.

[0282] (비교예4)

[0283] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 양말단에 함유하는 페닐실록산(FX-T180A, 아테카사제) 2.71g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.23g 가하고, 교반했다. 또한, 에틸닐시클로hex산올을 0.56  $\mu$ l, 말레산디메틸을 0.64  $\mu$ l 첨가해 교반하고, 이것에, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레스스메탈즈사판제, Pt-VTSC-3X)을 0.10  $\mu$ l 가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하고, 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 기재했다.

[0284] (비교예5)

[0285] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 말단에 함유하는 직쇄상 폴리디메틸실록산(클라리언트사제, MVD8MV, 중량 평균 분자량 780, Vi가수 2.56mol/kg) 5.45g을 가하고, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.31g 가하고, 교반했다. 또한, 에틸닐시클로hex산올을 0.56  $\mu$ l, 말레산디메틸을 0.65  $\mu$ l 첨가해 교반하고, 이것에, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레스스메탈즈사판제, Pt-VTSC-3X)을 0.10  $\mu$ l 가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하고, 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 기재했다.

[0286] (비교예6)

[0287] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 말단에 함유하는 직쇄상 폴리디메틸실록산(클라리언트사제, MVD8MV, 중량 평균 분자량 780, Vi가수 2.56mol/kg) 5.45g을 가하고, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.31g 가하고, 또한, 흠드 실리카(니혼아에로질사제, 상품명 에어로질 R812, 1차 평균 입경 7nm로 BET 비표면적이 260(m<sup>2</sup>/g)) 1.45g을 가하고, 교반했다. 또한, 에틸닐시클로헥산올을 0.56μl, 말레산디메틸을 0.65μl 첨가해 교반하고, 이것에, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레스스메탈즈사판제, Pt-VTSC-3X)을 0.10μl 가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하고, 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 기재했다.

[0288] [표 2]

실시예	목시 평가			내크랙성		투습도 (g/m <sup>2</sup> ·24h)	H <sub>2</sub> S 시험	저장 탄성률 (MPa,@50°C)	손실 정점의 극대 위치 (°C)
	초기	내열성 시험	내광성 시험	초기	H/C 시험				
실시예 6	○	○	○	○	○	9	○	3	18
실시예 7	○	○	○	○	○	11	○	2	18
실시예 8	○	○	○	○	○	13	○	6	15
실시예 9	○	○	○	○	○	17	○	4	16
실시예 10	○	○	○	○	○	15	○	3	22
실시예 11	○	○	○	○	○	19	○	5	-36
실시예 12	○	○	○	○	○	10	○	5	23
비교예 4	○	○	○	△	×	12	○	10	27
비교예 5	○	○	○	○	○	41	×	8	-40°C보다 아래
비교예 6	○	○	○	○	○	36	×	11	-28

[0289]

[0290] 상기와 같이, 실시예6~12의 폴리실록산계 조성물로 얻어진 성형체는, 높은 내열성, 내광성을 가지고, 내내열충격성을 포함하는 내크랙성 및 가스 배리어성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 따라서, 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, 낮은 투습성을 가지고, 광소자 봉지체로서도 유용한 경화물을 제작하는데에 적합하고, 특히, 광학 디바이스의 봉지체를 제작하는데에 호적하다.

[0291] (실시예13~16 및 비교예7~8)

[0292] 실시예13~16 및 비교예7~8의 평가는 하기의 방법에 의해 행했다. 결과는 표 3에 나타냈다.

[0293] (목시 평가)

[0294] 실시예1~5 및 비교예1~3을 대상으로 한 방법과 같은 방법에 의해 행했다.

[0295] (크랙성 시험)

[0296] 실시예6~12 및 비교예4~6을 대상으로 한 방법과 같은 방법에 의해 행했다.

[0297] (냉열 충격 시험, 히트 사이클(H/C) 시험)

[0298] 실시예6~12 및 비교예4~6을 대상으로 한 방법과 같은 방법에 의해 행했다.

[0299] (투습성 시험)

[0300] 실시예6~12 및 비교예4~6을 대상으로 한 방법과 같은 방법에 의해 행했다.

[0301] (황화수소 시험, (H<sub>2</sub>S시험))

[0302] 실시예6~12 및 비교예4~6을 대상으로 한 방법과 같은 방법에 의해 행했다.

[0303] (동적 점탄성 측정용 샘플 작성)

[0304] 실시예6~12 및 비교예4~6을 대상으로 한 방법과 같은 방법에 의해 행했다.

[0305] (동적 점탄성 측정)

[0306] 실시예6~12 및 비교예4~6을 대상으로 한 방법과 같은 방법에 의해 행했다.

[0307] (실시예13)

[0308] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 양말단에 함유하는 페

닐실록산(아데카사제, 중량 평균 분자량 385, Vi가수 5.02mol/kg) 1.73g, 캄펜(중량 평균 분자량 136, Vi가수 7.35mol/kg) 1.25g을 가하고, 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리실록산계 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 3에 기재했다.

[0309] (실시예14)

[0310] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 양말단에 함유하는 페닐실록산(아데카사제, FX-T180, 중량 평균 분자량 490, Vi가수 5.02mol/kg) 1.73g, β-피넨(중량 평균 분자량 136, Vi가수 7.35mol/kg) 1.09g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.20g 가하고, 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리실록산계 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 3에 기재했다.

[0311] (실시예15)

[0312] 제조예3에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 3.93mol/kg)에, 1,5-디비닐-3,3-디페닐-1,1,5,5-테트라메틸트리실록산(중량 평균 분자량 385, Vi가수 5.20mol/kg) 1.45g, 캄펜(중량 평균 분자량 136, Vi가수 7.35mol/kg) 0.94g을 가하고, 교반했다. 또한, 에티닐시클로hex산올을 0.21μl, 말레산디메틸을 0.11μl, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민을 0.008μl 첨가해 교반한 후, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레셔스메탈즈자판제, Pt-VTSC-3X)을 0.10μl 가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리실록산계 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 3에 기재했다.

[0313] (실시예16)

[0314] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 말단에 함유하는 직쇄상 폴리디메틸실록산(Gelst사제, DMS-V03, 중량 평균 분자량 500, Vi가수 4.00mol/kg) 2.03g, 캄펜(중량 평균 분자량 136, Vi가수 7.35mol/kg) 1.32g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.21g 가하고, 교반했다. 또한, 흡드 실리카(니혼아어로질사제, R812, 1차 평균 입경 7nm, BET 비표면적이 260(m<sup>2</sup>/g)) 0.42g을 첨가하고, 교반했다. 또한, 에티닐시클로hex산올을 0.21μl, 말레산디메틸을 0.10μl 첨가해 교반하고, 이것에, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레셔스메탈즈자판제, Pt-VTSC-3X) 0.14μl 가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하여, 폴리실록산계 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 폴리실록산계 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 3에 기재했다.

[0315] (비교예7)

[0316] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 양말단에 함유하는 페닐실록산(아데카사제, FX-T180, 중량 평균 분자량 490, Vi가수 5.02mol/kg) 2.71g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.23g 가하고, 교반했다. 또한, 에티닐시클로hex산올을 0.56μl, 말레산디메틸을 0.64μl 첨가해 교반하고, 이것에, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레셔스메탈즈자판제, Pt-VTSC-3X)을 0.10μl 가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하고, 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 3에 기재했다.

[0317] (비교예8)

[0318] 제조예2에서 얻은 다면체 구조 폴리실록산 변성체 5.00g(SiH가수 4.77mol/kg)에, 비닐기를 말단에 함유하는 직쇄상 폴리디메틸실록산(클라리엔트사제, MVD8MV, 중량 평균 분자량 780, Vi가수 2.56mol/kg) 5.45g을 가하고, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란인 도레다우코닝제 SH6040을 0.31g 가하고, 교반했다. 또한, 에티닐시클로hex산올을 0.56μl, 말레산디메틸을 0.65μl 첨가해 교반하고, 이것에, 백금비닐실록산 착체의 자일렌 용액(백금으로서 3중량% 함유하는 백금비닐실록산 착체, 유미코어프레셔스메탈즈자판제, Pt-VTSC-3X)을 0.10μl 가해 교반한 후, 유성식 교반 탈포기에서 교반·탈포를 행하고, 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물을 사용하여, 상술의 각 시험법에 따라 평가했다. 그 결과를 표 3에 기재했다.

[0319] [표 3]

실시예	목시 평가			내크랙성		투습도 (g/m <sup>2</sup> ·24h)	H <sub>2</sub> S 시험	저장 탄성률 (MPa,@50°C)	손실 정점의 극대 위치 (°C)
	초기	내열성 시험	내광성 시험	초기	H/C 시험				
실시예 13	○	○	○	○	○	8	○	8	30
실시예 14	○	○	○	○	○	11	○	5	23
실시예 15	○	○	○	○	○	15	○	3	14
실시예 16	○	○	○	○	○	13	○	4	18
비교예 7	○	○	○	△	×	12	○	10	27
비교예 8	○	○	○	○	○	41	×	8	-40°C보다 아래

[0320]

[0321] 상기와 같이, 실시예13~16의 폴리실록산계 조성물로 얻어진 경화물은, 높은 내열성, 내광성을 가지고, 내냉열 충격성을 포함하는 내크랙성 및 가스 배리어성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 따라서, 본 발명의 폴리실록산계 조성물은, 낮은 투습성을 가지고, 광소자 봉지체로서도 유용한 경화물을 제작하는데에 적합하고, 특히, 광학 디바이스의 봉지체를 제작하는데에 호적하다.