



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0028480
(43) 공개일자 2024년03월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 83/04 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
 C08G 77/12 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)
 C08K 3/013 (2018.01) C08K 3/36 (2006.01)
 C08K 9/06 (2006.01) H04R 19/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C08L 83/04 (2013.01)
 B32B 27/08 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7003683
- (22) 출원일자(국제) 2022년07월05일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년01월31일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/026764
- (87) 국제공개번호 WO 2023/282270
 국제공개일자 2023년01월12일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2021-111289 2021년07월05일 일본(JP)
- (71) 출원인
 다투 도레이 캄파니 리미티드
 일본 1408617 도쿄 시나가와-구 히가시-시나가와
 2-초메 2-24
- (72) 발명자
 후쿠이, 히로시
 일본 2990108 치바, 이치하라-시, 치구사카이간,
 2-2, 씨/오 다투 도레이 캄파니, 엘티디.
- (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **트랜스듀서용 오가노폴리실록산 조성물, 그의 경화물 필름으로 이루어진 적층체, 그의 용도, 및 그의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 유전층인 오가노폴리실록산 경화물 필름과 전극층/기재층이 적층된 적층체이며, 경화물 필름의 계면의 접착성이 개선되어 있어, 그의 접착 강도 및 추종성의 부족에 수반하는 박리나 결함의 문제를 발생시키기 어려운 적층체, 그의 용도 및 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 (A) C=C형의 경화 반응성기를 갖는 폴리실록산, (B1) 측쇄 SiH형의 오가노하이드로겐폴리실록산, (B2) 말단 SiH형의 오가노하이드로겐폴리실록산, (C) 하이드로실릴화 반응용 촉매, (D) 보강성 충전제 및 (E) 접착성 부여제를 함유하며, 또한 성분 (B1), (B2) 중의 Si-H 원자수, 및 성분 (A) 중의 경화 반응성기의 총수(Vi)에 대해 $p_{x1} = \{H_{B1}/H_{B2}\} / \{(H_{B1}+H_{B2})/Vi\}$ 의 값이 0.1~6.0의 범위이다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/12 (2013.01)

C08G 77/20 (2013.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08K 9/06 (2013.01)

H04R 19/02 (2013.01)

C08L 2205/025 (2013.01)

C08L 2205/03 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 1종류 또는 2종류 이상의, 분자 중에 적어도 2개의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성기를 갖는 오가노폴리실록산,

(B1) 분자쇄의 측쇄 부위에 적어도 1개의 규소 원자 결합 수소 원자를 가지며, 분자쇄의 적어도 편말단에 규소 원자 결합 수소 원자를 갖지 않고, 분자 내에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로젠 폴리실록산,

(B2) 분자쇄의 양말단에 규소 원자 결합 수소 원자를 가지며, 분자 내에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로젠 폴리실록산,

(C) 유효량의 하이드로실릴화 반응용 촉매,

(D) 보강성 충전제, 및

(E) 접착성 부여제

를 적어도 함유하며, 또한,

성분(B1) 중의 규소 원자 결합 수소 원자수(H_{B1}),

성분(B2) 중의 규소 원자 결합 수소 원자수(H_{B2}), 및

성분(A) 중의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성기의 총수(V_i)

에 의해 이하의 관계식:

$$p_{x1} = \{H_{B1}/H_{B2}\} / \{(H_{B1}+H_{B2})/V_i\}$$

으로 정의되는 p_{x1} 의 값이 0.1~6.0의 범위인 것을 특징으로 하는, 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (A)~(E)의 합계를 100 질량%로 한 경우, 성분 (D)의 함유량(w_f)이 5~40 질량%의 범위인, 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)의 적어도 일부가 (A1) 1종류 또는 2종류 이상의, 분자 중에 적어도 2개의 탄소수 2~12의 알케닐기를 가지며, 규소 원자 위의 모든 치환기의 10 몰% 이상이 $(C_pF_{2p+1})-R-$ (R은 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, p는 1 이상 8 이하의 정수이다)로 표시되는 플루오로알킬기인 플루오로알킬기 함유 오가노폴리실록산인, 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분(D)의 적어도 일부가 무기 산화물 미립자인, 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물이 23℃, 0.02 Hz에서의 미소 변형 시의 저장 탄성률(G')이 $1.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$ Pa의 범위에 있는, 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 25℃ 및 쉬어 레이트 0.1(S⁻¹)로 측정된 전체 점도가 5~5,000,000 mPa·s의 범위이며, 또한 상기 조성물에 대해 쉬어 레이트 0.1(S⁻¹)로 측정된 조성물 전체의 점도 ($n_{0.1}$)와 쉬어 레이트 10.0(S⁻¹)으로 측정된 조성물 전체의 점도($n_{10.0}$)의 비인 텍소트로픽 인덱스(TI)(= $n_{0.1}/n_{10.0}$)의 값이 250 이하인, 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시켜 이루어진, 경화물.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시켜 이루어진, 트랜스듀서용 필름 경화물.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시켜 이루어진 트랜스듀서용 필름 경화물과, 전극층 및 기재층으로부터 선택되는 1종류 이상의 층을 적층시켜 이루어진 구조를 갖는, 적층체.

청구항 10

제9항에 있어서, 트랜스듀서용 필름 경화물과, 전극층 및 기재층으로부터 선택되는 1종류 이상의 층이 양층의 계면에서 적어도 부분적으로 화학적인 결합을 형성하고 있는, 적층체.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 적어도 일부의 전극층 및/또는 기재층이 열가소성 수지로 이루어진 층이며, 트랜스듀서용 필름 경화물과 열가소성 수지로 이루어진 층이 그 양층의 계면에서 적어도 부분적으로 화학적인 결합을 형성하여 접착된 구조를 갖는, 적층체.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 트랜스듀서용 필름 경화물이 그 필름의 양면에 대해, 상하 전극층 혹은 기재로 끼워진 구조를 갖는, 적층체.

청구항 13

전극층 및 기재층으로부터 선택되는 1종류 이상의 층의 적어도 편면에 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 도포하고, 경화시키는 공정을 갖는, 제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 적층체의 제조방법.

청구항 14

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 적층체로 이루어진, 트랜스듀서용 부재.

청구항 15

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 적층체를 포함하는, 트랜스듀서.

청구항 16

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 적층체를 포함하는, 전자 부품 또는 표시 장치.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 트랜스듀서용 오가노폴리실록산 조성물, 그의 경화물 필름으로 이루어진 적층체, 그의 용도, 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리실록산 골격을 갖는 오가노폴리실록산 경화물은 투명성, 전기 절연성, 내열성, 내한성 등이 우수하며, 소망에 따라 플루오로알킬기 등의 고유전성 관능기를 도입함으로써 전기 활성을 개선할 수 있으며, 또한 필름상 또는 시트상으로 용이하게 가공할 수 있기 때문에, 각종 전기·전자 디바이스에 이용하는 접착제 필름이나 액추에이터 등의 트랜스듀서 디바이스에 이용하는 전기 활성 필름을 비롯하여, 다양한 용도로 사용되고 있다. 이들 오가노폴리실록산 경화물은 그의 경화 메커니즘에 따라, 하이드로실릴화 반응 경화형, 축합 반응 경화형, 피옥사이드 경화형 등으로 분류된다. 특히, 실온 방치 혹은 가열에 의해 신속하게 경화하며, 부생물을 발생시키지 않기 때문에, 하이드로실릴화 반응 경화형의 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하는 오가노폴리실록산 경화물 필름이 범용되고 있다.

[0003] 한편, 터치 패널 등의 전자 재료, 표시 장치용 전자 부재, 특히 센서, 액추에이터 등의 트랜스듀서 재료로서 오가노폴리실록산 경화물 필름을 사용하는 경우, 유전층으로서의 전기 활성 필름 위에는 전극층을 설치할 필요가 있다. 예를 들어, 비특허문헌 1, 2에는, 유연성이 우수한 실리콘 엘라스토머 매트릭스 중에 도전성 충전제를 첨가한 전극층을 형성함으로써, 유전층에 대한 추종성이 우수한 전극층을 형성하는 것이 제안되고 있다.

[0004] 또한, 본 발명자들은 추종성이 낮은 기재나 전극층에도 이와 같은 오가노폴리실록산 경화물 필름을 사용할 수 있다는 것을 제안하고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1, 2에는, 오가노폴리실록산 경화물 필름을 필름 기재에 끼워 넣어 감압 접착층이나 유전체층으로서 사용할 수 있다는 것을 제안하고 있다. 그러나, 오가노폴리실록산 경화물 필름의 적층체를 제작 및 사용함에 있어서, 감압 접착이나 기재의 표면 처리 등에 의해 각 계면에 접착성을 부여하는 것으로는 불충분하거나 프로세스상 효율이 나빠 여전히 개선의 여지를 남기고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개(WO) 팜플렛 제2016/098334호
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개(WO) 팜플렛 제2016/163069호

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Kujawski, M.; Pearse, J. D.; Smela, E. Carbon 2010, 48, 2409-2417.
 (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Rosset, S.; Shea, H. R. Appl. Phys. A 2013, 110, 281-307.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 유전층과 전극층 혹은 기재층의 접착성을 개선한 오가노폴리실록산 경화물 필름이 적층된 적층체로서, 당해 적층체를 구성하는 경화물 필름의 계면에 있어서, 그의 접착 강도 및 추종성 부족에 수반하는 박리나 결함의 문제를 발생시키기 어려운 적층체, 그의 용도 및 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 예의 검토한 결과, 본 발명자들은 오가노폴리실록산 조성물 중의 가교 밀도를 결정하는 파라미터인 p_{xl} 의 값, 더욱 바람직하게는 조성물 중의 보강성 충전제의 질량%(w_f)의 값이 특정 범위에 있는 경우에 상기 과제를 해결할

수 있는 것을 밝혀내고, 본 발명에 도달했다.

- [0009] 구체적으로는, 상기 과정은
- [0010] (A) 1종류 또는 2종류 이상의, 분자 중에 적어도 2개의 탄소수 2~12의 알케닐기를 갖는 오가노폴리실록산,
- [0011] (B1) 분자쇄의 측쇄 부위에 적어도 1개의 규소 원자 결합 수소 원자를 가지며, 분자쇄의 적어도 편말단에 규소 원자 결합 수소 원자를 갖지 않고, 분자 내에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로겐 폴리실록산과,
- [0012] (B2) 분자쇄의 양말단에 규소 원자 결합 수소 원자를 가지며, 분자 내에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로겐폴리실록산,
- [0013] (C) 유효량의 하이드로실릴화 반응용 촉매,
- [0014] (D) 보강성 충전제, 및
- [0015] (E) 접착성 부여제를 적어도 함유하며, 또한,
- [0017] 성분 (B1) 중의 규소 원자 결합 수소 원자수(H_{B1}),
- [0018] 성분 (B2) 중의 규소 원자 결합 수소 원자수(H_{B2}), 및
- [0019] 성분 (A) 중의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성기의 총수(V_i)에 의해 이하의 관계식에
- [0020]
$$p_{x1} = \{H_{B1}/H_{B2}\} / \{(H_{B1}+H_{B2})/V_i\}$$
- [0021] 으로 정의되는 p_{x1} 의 값이 0.1~6.0의 범위인 것을 특징으로 하는, 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 의해 해결된다.
- [0023] 여기서, 성분 (A)~(E)의 합계를 100 질량%로 한 경우, 성분 (D)의 함유량(w_f)이 5~40 질량%의 범위인 것이 바람직하며, 성분 (A)의 적어도 일부가 (A1) 1종류 또는 2종류 이상의, 분자 중에 적어도 2개의 탄소수 2~12의 알케닐기를 가지며, 규소 원자 위의 모든 치환기의 10 몰% 이상이 $(C_pF_{2p+1})-R$ (R은 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, p는 1 이상 8 이하의 정수이다)로 표시되는 플루오로알킬기인 플루오로알킬기 함유 오가노폴리실록산인 것이 특히 바람직하다.
- [0024] 또한, 상기 과정은 상기 조성물을 경화시켜 이루어진 트랜스듀서용 필름 경화물, 당해 트랜스듀서용 필름 경화물, 전극층 및 기재층으로부터 선택되는 1종류 이상의 층을 적층시켜 이루어진 구조를 갖는 적층체, 및 당해 적층체를 포함하는 트랜스듀서 등에 의해 적합하게 해결된다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 의해, 유전층과 전극층 혹은 기재층의 접착성을 개선한 오가노폴리실록산 경화물 필름이 적층된 적층체로서, 당해 적층체를 구성하는 경화물 필름의 계면에서, 그의 접착 강도 및 추중성의 부족에 수반하는 박리나 결함의 문제를 발생시키기 어려운 적층체, 그의 용도 및 제조방법이 제공된다.
- [0026] 특히, 본 발명에 관한 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 경화 전의 조성물을 전극층 혹은 기재층의 적어도 편면에 도포하고 경화시킴으로써, 양층의 계면에서 적어도 부분적으로 화학적인 결합을 형성하여 접착된 구조를 갖는 적층체가 형성되기 때문에, 경화물 필름, 전극층 및/또는 기재층이 실용상 충분한 강도로 접착된 적층체를 추가 접착 공정이나 전처리 필요없이 효율적으로 제조할 수 있으며, 또한 트랜스듀서로서의 용도에서의 신뢰성이 우수한 적층체 및 그의 제조방법을 제공할 수 있다는 이점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 우선, 본 발명에 관한 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 대해 상세하게 설명한다. 이하, 본 명세서에서 「트랜스듀서」란 역학적 에너지와 전기적 에너지를 상호 변환하는 기능을 갖는 전자 디바이스 전반을 의미하는 것이며, 센서, 스피커, 액추에이터 및 제너레이터를 포함하는 개념이고, 본 발명에 관한 경화성 오가

노폴리실록산 조성물은 그의 경화물, 특히 경화물 필름이 상기 트랜스듀서를 구성하는 부재로서 사용함에 있어서 적합한 경화 전 및 경화 후의 특성을 구비한다.

- [0028] 본 발명에 관한 조성물은
- [0029] (A) 1종류 또는 2종류 이상의, 분자 중에 적어도 2개의 탄소수 2~12의 알케닐기를 갖는 오가노폴리실록산,
- [0030] (B1) 분자쇄의 측쇄 부위에 적어도 1개의 규소 원자 결합 수소 원자를 가지며, 분자쇄의 적어도 편말단에 규소 원자 결합 수소 원자를 갖지 않고, 분자 내에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로젠 폴리실록산,
- [0031] (B2) 분자쇄의 양말단에 규소 원자 결합 수소 원자를 가지며, 분자 내에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산,
- [0032] (C) 유효량의 하이드로실릴화 반응용 촉매,
- [0033] (D) 보강성 충전제, 및
- [0034] (E) 접착성 부여제
- [0035] 를 적어도 함유하고, 임의로, 하이드로실릴화 반응 저해제, 그 외 유기 용매 및 그 외 임의의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 관한 조성물은 알케닐기와 규소 원자 결합 수소 원자에 의한 하이드로실릴화 반응 경화형의 조성물이며, 비교적 신속하게 전체가 경화하여, 반응을 용이하게 컨트롤할 수 있다는 이점이 있다. 당해 경화 반응은 가열, 고에너지선의 조사 또는 이들의 조합에 대해 진행시킬 수 있다.
- [0037] 상기 성분 (A)는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성기를 갖는 오가노폴리실록산이며, 비닐기 등의 탄소수 2~20의 알케닐기; 3-아크릴옥시프로필기, 3-메타크릴옥시프로필기 등의 (메타)아크릴 함유기로부터 선택되는 경화 반응성기를 분자 내에 함유하는, 직쇄상, 분지쇄상, 환상 또는 수지상(네트워크상)의 오가노폴리실록산이 예시된다.
- [0038] 성분 (A)인 오가노폴리실록산은 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합을 갖지 않는 1가 탄화수소기, 수산기 및 탄소 원자수 1~3의 알콕시기로부터 선택되는 기를 포함할 수도 있다. 또한, 1가 탄화수소기는 그의 수소 원자의 일부가 할로겐 원자 또는 수산기로 치환되어 있을 수도 있으며, 유전층으로서 사용하는 경우에는, 후술하는 유전성 관능기가 도입되어 있을 수도 있다. 공업적으로는, 메틸기, 페닐기, 수산기, 알콕시기 및 후술하는 유전성 관능기가 바람직하다. 아울러, 성분 (A)가 수산기 등을 포함하는 경우, 당해 성분은 하이드로실릴화 반응 경화성에 더하여, 축합 반응성을 갖는다.
- [0039] 유전층에 사용하는 경우, 적합하게는 성분 (A)는 하기 평균 조성식:
- [0040]
$$R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$$
- [0041] 으로 표시되는 오가노폴리실록산, 또는 그의 혼합물일 수 있다.
- [0042] 식 중, R^1 은 상기 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성기이고,
- [0043] R^2 는 상기 탄소-탄소 이중 결합을 갖지 않는 1가 탄화수소기, 수산기 및 알콕시기로부터 선택되는 기이고,
- [0044] a 및 b는 다음 조건: $1 \leq a+b \leq 3$ 및 $0.001 \leq a/(a+b) \leq 0.33$ 을 만족하는 수이며, 바람직하게는 다음 조건: $1.5 \leq a+b \leq 2.5$ 및 $0.005 \leq a/(a+b) \leq 0.2$ 를 만족하는 수이다. 이는, a+b가 상기 범위의 하한 이상이면, 경화물의 유연성이 높아지기 때문이며, 한편 상기 범위의 상한 이하이면, 경화물의 기계 강도가 높아지기 때문이고, a/(a+b)가 상기 범위의 하한 이상이면, 경화물의 기계 강도가 높아지기 때문이며, 한편 상기 범위의 상한 이하이면, 경화물의 유연성이 높아지기 때문이다.
- [0045] 여기서, 성분 (A)의 사용에 있어서는, 후술하는 본 조성물의 가교 밀도 및 가교 구조에 관련된 파라미터인 D_{X1} 의 값이 0.1~6.0의 범위, 바람직하게는 0.5~6.0, 보다 바람직하게는 1.0~6.0, 특히 바람직하게는 1.5~5.5의 범위가 되도록, 성분 (A) 중의 알케닐기 등의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성기의 양(Vi)을 선택 내지 설계할 필요가 있다.

- [0046] 본 발명에서의 성분 (A)는 적합하게는, 분자 내에 유전성 관능기로서, $(C_pF_{2p+1})-R$ (R은 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, p는 1 이상 8 이하의 정수이다)로 표시되는 플루오로알킬기를 도입할 수 있고 또한 바람직하다. 유전 특성, 경제성, 제조 용이성, 얻어지는 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 성형 가공성의 관점에서 p=1인 기, 즉 트리플루오로프로필기가 바람직한 기이다.
- [0047] 적합하게는, 성분 (A)는 그의 적어도 일부 또는 전부가 (A1) 1종류 또는 2종류 이상의, 분자 중에 적어도 2개의 탄소수 2~12의 알케닐기를 가지며, 규소 원자 위의 모든 치환기의 10 몰% 이상이 $(C_pF_{2p+1})-R$ (R은 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, p는 1 이상 8 이하의 정수이다)로 표시되는 플루오로알킬기인 플루오로알킬기 함유 오가노폴리실록산인 것이 바람직하다. 이러한 성분 (A1)을 주체(主劑)로 함으로써, 유전 특성이 우수한 플루오로 오가노폴리실록산 경화물 필름을 얻을 수 있다.
- [0048] 또한, 본 조성물을 경화시켜 이루어진 경화물 필름을 트랜스듀서의 유전층에 사용하는 경우, 본 발명에 관한 성분 (A)는 특히 적합하게는,
- [0049] (a1-1) 분자쇄 말단에만 알케닐기를 갖는 직쇄상 또는 분지쇄상의 플루오로 오가노폴리실록산, 또는
- [0050] (a1-2) 분자 내에 적어도 하나의 분지 실록산 단위를 가지며, 비닐($CH_2=CH-$)기의 함유량이 1.0~5.0 질량%의 범위 내에 있는 알케닐기 함유 플루오로 오가노폴리실록산 수지, 또는
- [0051] 이들을 포함하는 플루오로 오가노폴리실록산 혼합물이다.
- [0052] 성분 (a1-1)은 그의 분자쇄 말단에
- [0053] $(Alk)R^2_2SiO_{1/2}$
- [0054] (식 중, Alk는 탄소 원자수 2 이상의 알케닐기)로 표시되는 실록산 단위를 가지며, 그 외 실록산 단위가 실질적으로 $R^2_2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 실록산 단위만으로 이루어진 직쇄상 또는 분지쇄상의 플루오로 오가노폴리실록산이다. 아울러, R^2 는 상기와 동일한 기를 나타낸다. 또한, 성분 (a1-1)의 실록산 중합도는 말단 실록산 단위를 포함하여 7~1002의 범위이며, 102~902의 범위일 수 있다. 이러한 성분 (a1-1)은 특히 적합하게는, 분자쇄의 양말단이 $(Alk)R^2_2SiO_{1/2}$ 로 표시되는 실록산 단위로 봉쇄된, 직쇄상의 플루오로 오가노폴리실록산이다.
- [0055] 성분 (a1-2)는 알케닐기 함유 플루오로 오가노폴리실록산 수지이며,
- [0056] 평균 단위식:
- [0057] $(RSiO_{3/2})_o(R_2SiO_{2/2})_p(R_3SiO_{1/2})_q(SiO_{4/2})_r(XO_{1/2})_s$
- [0058] 으로 표시되는 알케닐기 함유 플루오로 오가노폴리실록산 수지가 예시된다.
- [0059] 상기 식 중, R은 알케닐기 및 상기 탄소-탄소 이중 결합을 갖지 않는 1가 탄화수소기로부터 선택되는 기이고, X는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~3의 알킬기이다. 다만, 모든 R 중, 적어도 당해 플루오로 오가노폴리실록산 수지 중의 비닐($CH_2=CH-$)기의 함유량이 1.0~5.0 질량%의 범위를 만족하는 범위에서 R은 알케닐기이며, 특히 $R_3SiO_{1/2}$ 로 표시되는 실록산 단위상의 R의 적어도 일부는 알케닐기인 것이 바람직하다.
- [0060] 상기 식 중, (o+r)은 양의 수이고, p는 0 또는 양의 수이고, q는 0 또는 양의 수이고, s는 0 또는 양의 수이고, 또한 p/(o+r)은 0~10의 범위 내의 수이고, q/(o+r)은 0~5의 범위 내의 수이고, (o+r)/(o+p+q+r)은 0.3~0.9의 범위 내의 수이고, s/(o+p+q+r)은 0~0.4의 범위 내의 수이다.
- [0061] 성분 (a1-2)로서, 특히 적합하게는
- [0062] $\{(Alk)R^2_2SiO_{1/2}\}q1(R^2_3SiO_{1/2})q2(SiO_{4/2})r$
- [0063] (식 중, Alk, R^2 는 상기와 동일한 기이고, $q1+q2+r$ 은 50~500의 범위의 수이고, $(q1+q2)/r$ 은 0.1~2.0의 범위의 수이고, $q2$ 는 당해 플루오로 오가노폴리실록산 수지 중의 비닐($CH_2=CH-$)기의 함유량이 1.0~5.0 질량%의 범위를 만족하는 범위의 수이다)로 표시되는 알케닐기 함유 MQ 플루오로 오가노폴리실록산 수지가 예시된다.

- [0064] 이들 분자쇄 말단에만 알케닐기를 갖는 성분 (a1-1) 및 플루오로 오가노폴리실록산 수지이며 일정량의 알케닐기를 갖는 성분 (a1-2)를 병용할 수도 있으며, 조성물 전체로서 경화성이 우수하며, 또한 기계적 강도 및 유연성이 우수한 경화 반응물을 부여하여, 상기 전자 부품 등에서의 접착층 또는 유전층에 특히 적합한 플루오로 오가노폴리실록산 경화물 필름을 제공할 수 있다.
- [0065] 성분 (B)는 분자 중에 적어도 2개의 규소 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산이며, 성분 (A)의 (B1) 가교제 혹은 (B2) 사슬 연장제로서 기능하는 성분이다. 구체적으로는, 성분 (B1)은 분자쇄의 측쇄 부위에 적어도 1개의 규소 원자 결합 수소 원자를 가지며, 분자쇄의 적어도 편말단에 규소 원자 결합 수소 원자를 갖지 않고, 분자 내에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산이며, 양말단에 규소 원자 결합 수소 원자를 갖지 않는 점에서 성분 (B2)와 구별되고, 적합하게는, 분자쇄 양말단이 하이드로실릴화 반응(특히 상기 성분 (A)와의 반응)에 대해 비반응성인 관능기로 봉쇄된 구조인 것이 바람직하다. 이러한 성분 (B1)은 실록산 분자의 주쇄를 구성하는 규소 원자에 결합한 수소 원자(=측쇄 부위에 결합하는 수소 원자)를 갖기 때문에, 측쇄 위의 수소 원자와 성분 (A) 중의 경화 반응성기의 사이에 분자간의 가교 구조를 형성하는 한편, 가교물의 사슬 길이 연장 효과는 한정적이다. 한편, 성분 (B2)는 분자쇄의 양말단에 규소 원자 결합 수소 원자를 가지며, 분자 내에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산이고, 적합하게는 2개(=분자쇄 양말단만)의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는다. 이러한 성분 (B2)는 성분 (A) 중의 경화 반응성기와 반응하여, 가교물에 긴 실록산 분자 구조를 도입하는 사슬 길이 연장제이며, 가교물에 적절한 유연성과 탄력을 부여할 수 있다.
- [0066] 이러한 성분 (B1)로서, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산, 트리스(디메틸하이드로젠실록시)메틸실란, 트리스(디메틸하이드로젠실록시)페닐실란, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠실록산·디페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠실록산·트리플루오로프로필메틸실록산 공중합체, 트리메톡시실란의 가수 분해 축합물, $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 단위와 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위로 이루어진 공중합체, $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 단위와 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위와 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 단위로 이루어진 공중합체, 및 이들의 2종 이상의 혼합물이 예시된다.
- [0067] 이러한 성분(B2)로서, 분자쇄 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산, 분자쇄 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·트리플루오로프로필메틸실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체 및 이들의 2종 이상의 혼합물이 예시된다.
- [0068] [파라미터 p_{x1}]
- [0069] 본 발명에 관한 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 성분(A), 성분(B1), 성분(B2)에 관련하여, 이하의 파라미터에 의해 정의되는 p_{x1} 의 값이 소정의 범위에 있는 것을 특징으로 한다. p_{x1} 은 본 조성물의 경화에 의해 얻어지는 경화물의 가교 밀도 및 분자간의 가교 구조를 기술하기 위한 파라미터이며,
- [0070] 성분(B1) 중의 규소 원자 결합 수소 원자수(H_{B1}),
- [0071] 성분(B2) 중의 규소 원자 결합 수소 원자수(H_{B2}), 및
- [0072] 성분(A) 중의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 경화 반응성기의 총수(V_i)
- [0073] 에 의해 이하의 관계식:
- [0074]
$$p_{x1} = \{H_{B1}/H_{B2}\} / \{(H_{B1}+H_{B2})/V_i\}$$
- [0075] 으로 정의되고, 성분(A), 성분(B1) 및 성분(B2)의 종류 및 사용량은 p_{x1} 의 값이 0.1~6.0의 범위가 되는 양일 필요가 있다. 아울러, 본 조성물을 경화하여 이루어진 경화물, 특히 경화물 필름의 트랜스듀서용 부재로서의 성능 및 기재층 내지 전극층에의 접착성의 견지에서, p_{x1} 의 값이 0.5~6.0의 범위인 것이 바람직하며, 1.0~6.0의 범위인 것이 보다 바람직하고, 1.5~6.0의 범위가 특히 바람직하다. 한편, p_{x1} 의 값이 상기 상한을 벗어나면, 경화물의 접착성이 저하되거나, 저장 탄성률이 본 발명의 목적에 적합하지 않게 된다. 한편, p_{x1} 의 값이 상기 하한

미만이면, 가교 내지 경화 반응이 불충분해지는 경우가 있다.

[0076] p_{x1} 의 기술적 의의에 대하여 설명한다. 본 조성물은 2종류의 오가노하이드로겐폴리실록산을 포함하며, 성분(B1)은 가교제로서의 기능을 갖고, 성분(B2)는 사슬 길이 연장제로서의 기능을 갖는다. $\{H_{B1}/H_{B2}\}$ 는 가교제와 사슬 길이 연장제 중의 Si-H의 비율을 나타내고 있으며, 이들 비율이 특정 범위에 있으면, 성분(A) 중의 경화 반응성기에 대해 적절히 긴 분자간 거리로 가교 구조가 형성되어, 적절한 단단함과 고무상의 저장 탄성률을 실현하기 쉬워진다. 또한, 조성물 전체로서의 「SiH/Vi비」를 의미하는 $(H_{B1}+H_{B2})/Vi$ 의 값으로 이를 나눈 p_{x1} 의 값의 범위가 0.1~6.0의 범위에 있으면, 가교물인 필름 경화물의 저장 탄성률과 열가소성 수지나 전극층에 대한 추종성과 접착성이 개선된다. 또한, 본 발명에서는, 성분 (E)인 접착성 부여제에 의해 양층이 화학적으로 접착된 구조를 가질 수 있다.

[0077] 아울러, 성분(B1) 및 성분(B2)의 사용량은 상기 범위를 만족할 필요가 있으며, 적합하게는 성분(A) 중의 탄소-탄소 이중 결합 1몰에 대해, 성분(B1) 및 성분(B2)의 규소 결합 수소 원자의 합이 0.1~10몰의 범위가 되는 양이며, 적합하게는 0.5~2.5 몰의 범위가 되는 양이고, 특히 적합하게는 0.5~2.0몰의 범위가 되는 양이다.

[0078] 성분(C)는 성분(A) 및 성분(B)의 하이드로실릴화 반응을 촉진하는 촉매이며, 백금계 촉매, 로듐계 촉매, 팔라듐계 촉매, 니켈계 촉매, 이리듐계 촉매, 루테튬계 촉매 및 철계 촉매가 예시되고, 바람직하게는 백금계 촉매이다. 이 백금계 촉매로서는, 백금 미분말, 염화백금산, 염화백금산의 알코올 용액, 백금-알케닐실록산 착체, 백금-올레핀 착체, 백금-카보닐 착체, 및 이들 백금계 촉매를 실리콘 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지 등의 열가소성 수지로 분산 혹은 캡슐화한 촉매가 예시되며, 특히 백금-알케닐실록산 착체가 바람직하다. 특히, 백금의 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체인 것이 바람직하며, 당해 착체의 알케닐실록산 용액의 형태로 첨가하는 것이 바람직하다. 덧붙여, 취급 작업성 및 조성물의 가사 시간(pot life) 개선의 견지에서, 열가소성 수지로 분산 혹은 캡슐화한 미립자상의 백금 함유 하이드로실릴화 반응 촉매를 사용할 수도 있다. 아울러, 하이드로실릴화 반응을 촉진하는 촉매로서는, 철, 루테튬, 철/코발트 등의 비백금계 금속 촉매를 사용할 수도 있다.

[0079] 또한, 성분(C)인 하이드로실릴화 반응용 촉매로서는, 고에너지선의 조사가 없으면 활성을 나타내지 않지만, 고에너지선의 조사에 의해 조성물 중에서 활성을 나타내는 하이드로실릴화 반응용 촉매, 이른바 고에너지선 활성화 촉매 또는 광활성화 촉매일 수도 있다. 이러한 성분(C)를 사용함으로써, 조성물 전체로서 고에너지선의 조사를 트리거로 하여 저온에서도 경화가 가능하고, 보존 안정성이 우수한 동시에, 반응의 컨트롤이 용이하기 때문에, 취급 작업성이 우수하다는 특성을 실현할 수 있다.

[0080] 고에너지선은 자외선, 감마선, X선, α 선, 전자선 등을 들 수 있다. 특히, 자외선, X선 및 시판의 전자선 조사 장치로부터 조사되는 전자선을 들 수 있으며, 이들 중에서도 자외선이 촉매 활성화 효율의 점에서 바람직하고, 파장 280~380 nm의 범위의 자외선이 공업적 이용의 견지에서 바람직하다. 또한, 조사량은 고에너지선 활성화형 촉매의 종류에 따라 다르지만, 자외선의 경우에는 파장 365 nm에서의 적산 조사량이 $100 \text{ mJ/cm}^2 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ 의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0081] 성분(C)의 구체예로서는, (메틸사이클로펜타디에닐)트리메틸 백금(IV), (사이클로펜타디에닐)트리메틸 백금(IV), (1,2,3,4,5-펜타메틸사이클로펜타디에닐)트리메틸 백금(IV), (사이클로펜타디에닐)디메틸에틸 백금(IV), (사이클로펜타디에닐)디메틸아세틸 백금(IV), (트리메틸실릴사이클로펜타디에닐)트리메틸 백금(IV), (메톡시카보닐사이클로펜타디에닐)트리메틸 백금(IV), (디메틸페닐실릴사이클로펜타디에닐)트리메틸사이클로펜타디에닐 백금(IV), 트리메틸(아세틸아세토나토) 백금(IV), 트리메틸(3,5-헵탄디오네이트) 백금(IV), 트리메틸(메틸아세토아세테이트) 백금(IV), 비스(2,4-헵탄디오나토) 백금(II), 비스(2,4-헥산디오나토) 백금(II), 비스(2,4-헵탄디오나토) 백금(II), 비스(3,5-헵탄디오나토) 백금(II), 비스(1-페닐-1,3-부탄디오나토) 백금(II), 비스(1,3-디페닐-1,3-프로판디오나토) 백금(II), 비스(헥사플루오로아세틸아세토나토) 백금(II)을 들 수 있으며, 이들 중에서도 (메틸사이클로펜타디에닐)트리메틸 백금(IV)과 비스(2,4-헵탄디오나토) 백금(II)이 범용성과 입수의 용이함의 점에서 바람직하다.

[0082] 성분(C)의 사용량은 유효량이며, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화를 촉진하는 양이면 특히 한정되지 않는다. 구체적으로는, (A)~(C) 성분의 합(전체를 100 질량%로 한다)에 대하여, 이 촉매 중의 금속 원자가 질량 단위로 0.01~1,000 ppm, 적합하게는 (C) 성분 중의 백금 금속 원자가 0.1~500 ppm의 범위 내가 되는 양이다. 이는, (C) 성분의 함유량이 상기 범위의 하한 미만이면, 경화가 불충분해지는 경우가 있고, 상기 범위의 상한을 초과하면, 비경제적인 외 얻어지는 경화물의 착색 등, 투명성에 악영

향을 미치는 경우가 있다.

- [0083] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 (D) 보강성 충전제를 포함한다. 성분(D)인 보강성 충전제는 본 조성물을 경화하여 유전층인 트랜스듀서용 경화물 필름을 얻는 경우, 적어도 그의 일부가 실리카로 대표되는 무기 산화물 미립자인 것이 바람직하며, 1종류 이상의 유기 규소 화합물에 의해 표면 처리되어, 평균 BET 비표면적이 상이한 성분(D)인 보강성 충전제 또는 그의 복합체를, 당해 조성물 중의 경화 반응에 의해 불휘발성 고형분을 형성하는 성분(즉, 성분(A)~(F))의 합에 대하여 일정한 범위 내로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0084] 여기서, 보강성 미립자는 경화물의 기계적 강도의 견지에서, 평균 일차 입자 지름이 50 nm 미만인 1종 이상의 보강성 무기 미립자인 것이 바람직하며, 흙드 실리카, 습식 실리카, 분쇄 실리카, 탄산 칼슘, 규조토, 미분쇄 석영, 알루미나·산화아연 이외의 각종 금속 산화물 분말, 유리 섬유, 탄소 섬유 등이 예시되며, 이들을 후술하는 1종류 이상의 유기 규소 화합물로 처리한 것이 사용된다. 그의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 입자상, 판상, 침상, 섬유상 등의 임의의 형상의 것을 이용할 수 있다.
- [0085] 바람직한 예로서는, 유전층의 기계적 강도 향상의 관점에서, 평균 일차 입자 지름이 10 nm 이하이고, 부분적으로 응집하여 그 BET 비표면적이 후술하는 바와 같이 서로 상이한, 친수성 또는 소수성의 흙드 실리카 혹은 그의 금속 산화물 복합체를 들 수 있다. 또한, 분산성 향상의 점에서, 흙드 실리카 혹은 그의 금속 산화물 복합체를 디실라잔 또는 후술하는 실란 커플링제로 처리한 것이 바람직하다. 이들 보강성 무기 입자는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0086] 본 발명에 있어서, 유전층에 사용하는 보강성 충전제는
- [0087] (D1) 1종류 이상의 유기 규소 화합물에 의해 표면 처리된, 평균 BET 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 보강성 미립자 또는 그의 복합체와,
- [0088] (D2) 1종류 이상의 유기 규소 화합물에 의해 표면 처리된, 평균 BET 비표면적이 $10\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있는 보강성 미립자 또는 그의 복합체를 포함하여 이루어지며, 또한
- [0089] 성분(D1)과 성분(D2)의 질량비가 50:50~99:1의 범위이고, 70:30~97:3의 범위일 수 있으며, 70:30~95:5의 범위가 바람직하다. 상기 질량비 범위를 벗어난 경우, 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물의 경화 전 점도가 상승하거나, 또한 경화 후의 역학 강도나 절연 파괴 강도가 저하될 우려가 있다.
- [0090] 상기 (D1) 및 (D2) 성분인 보강성 충전제를 조성물 중에 배합함으로써, 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화하여 이루어진 오가노폴리실록산 경화물의 역학 강도, 절연 파괴 강도를 증가시키는 것이 가능해진다.
- [0091] [성분(D)의 함유량(w_f)]
- [0092] 본 발명에 관한 조성물은 경화 반응에 의해 불휘발성의 고형분을 형성하는 성분의 합인, 성분(A)~(E)의 합계를 100 질량%로 한 경우, 성분(D)의 함유량(w_f)이 5~40 질량%의 범위인 것이 바람직하며, 10~30 질량%의 범위가 특히 바람직하다. 트랜스듀서 용도에서의 유전성 필름에는 변형성 및 적절한 복원력이 요구되는데, 성분(D)의 함유량(w_f)이 상기 상한을 초과하면 조성물의 점도가 상승하기 쉽고, 고점도가 되어 균일하면서도 박막 위의 도포가 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 경화 후의 저장 탄성률이 상승하기 쉽고, 너무 단단하기 때문에, 트랜스듀서 용도에서의 성능을 충분히 실현할 수 없게 되는 경우가 있다. 한편, 상기 질량% 범위의 하한 미만이면, 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화 후의 물성이 불충분해질 우려가 있다.
- [0093] 보다 바람직하게는, (D1) 성분과 (D2) 성분의 합으로서, 성분(A)~(E)의 합계를 100 질량%로 한 경우, 5~40 질량%의 범위 내이며, 5.0~35 질량%의 범위일 수 있고, 6.5~30 질량%의 범위가 특히 바람직하다. 상기 질량% 범위의 상한을 초과하면, 균일하면서도 박막상의 도포가 곤란해지는 경우가 있으며, 또한 경화 후의 저장 탄성률이 높아진다. 상기 질량% 범위의 하한 미만이면, 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화 후의 물성이 불충분해질 우려가 있다.
- [0094] 상기 (D1) 및 (D2) 성분인 보강성 충전제는 1종류 이상의 유기 규소 화합물에 의해 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 유기 규소 화합물에 의한 표면 처리는 소수화 처리인데, 이와 같은 유기 규소 화합물에 의해 표면 처리된 보강성 충전제는 플루오로 오가노폴리실록산 조성물 중에 고충전율이면서도 균일하게 분산시킬 수 있다. 또한, 조성물의 점도 증대가 억제되어, 성형 가공성이 향상된다.

- [0095] 유기 규소 화합물의 예는 실란, 실라잔, 실록산 또는 동일물 등의 저분자량 유기 규소 화합물, 및 폴리실록산, 폴리카보실록산, 또는 동일물 등의 유기 규소 폴리머 또는 올리고머이다. 적합하게는, 표면 처리에 사용하는 유기 규소 화합물이 적어도 헥사메틸디실라잔 및 1,3-비스(3,3,3-트리플루오로프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔으로부터 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 가장 바람직하다.
- [0096] 상기 표면 처리에 있어서, 충전제 총량에 대한 표면 처리제의 비율은 0.1 질량% 이상, 50 질량% 이하의 범위가 바람직하며, 0.3 질량% 이상, 40 질량% 이하의 범위가 보다 바람직하다. 아울러, 처리량에 대해서는, 충전제와 표면 처리제의 투입비이며, 처리 후에 잉여 처리제를 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라 처리할 때에는 반응을 촉진 혹은 보조하는 첨가제 등을 사용해도 문제 없다.
- [0097] 상기 표면 처리에 있어서, 표면 처리제의 성분이 충전제 표면에 화학적 혹은 물리적으로 고정되어 있는지는 중요한 파라미터이다. 예를 들어, 표면 처리제의 고정량은 알칼리 조건하 과잉의 테트라에톡시실란과 충전제를 포함시킨 조성물을 반응시키고, 반응 생성물을 가스 크로마토그래피로 검출함으로써 분석할 수 있다. 상기 충전제 표면에 고정된 표면 처리제의 성분량은 충전제량 100 질량부에 대해, 1.0 질량부 이상, 바람직하게는 3.0 질량부 이상이 좋다. 그 중에서도, 본 발명에 관한 (D1) 성분과 (D2) 성분의 표면 처리에 사용하는 유기 규소 화합물이 헥사메틸디실라잔 및 1,3-비스(3,3,3-트리플루오로프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔을 2종 사용하는 경우에는, 각각의 충전제 표면 위에 대한 고정 비율을 필요에 따라 바꿀 수 있다. 예를 들어, 본 발명에서는, 상술한 바와 같이, 성분 (A) 또는 성분 (B1), (B2)의 일부 또는 전부에, 고유전성 관능기는 $(C_pF_{2p+1})-R-$ (R은 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, p는 1 이상 8 이하의 정수이다)로 표시되는 플루오로알킬기를 도입할 수 있다. 유전 특성, 경제성, 제조 용이성, 얻어지는 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물의 성형 가공성의 관점에서 p=1인 기, 즉 트리플루오로프로필기가 바람직한 기이다. 그 경우, 헥사메틸디실라잔 및 1,3-비스(3,3,3-트리플루오로프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔 유래의 처리 성분의 충전제 표면에 고정된 중량비는 0 이상 10 이하가 좋다. 이 범위를 벗어나면, 성분(A) 또는 성분(B)와 충전제 표면의 친화성이 나빠져, 가공성이나 경화 후의 물성이 저하될 우려가 있다.
- [0098] [그 외 기능성 충전제]
- [0099] 본 발명에 관한 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물에 있어서, 그 외 충전제는 소망에 따라 사용할 수도 사용하지 않을 수도 있고, 예를 들어 고유전성 충전제, 열전도성 무기 미립자, 절연성 충전제 등을 들 수 있으며, 이들 무기 미립자는 보강성 충전제로서의 기능 등, 2종류 이상의 기능을 함께 갖는 경우가 있다.
- [0100] 바람직한 유전성 무기 미립자의 예로서, 산화티타늄, 티탄산 바륨, 티탄산 스트론튬, 티탄산 지르콘산 납 및 티탄산 바륨의 바륨 및 티타늄 부위의 일부를 칼슘, 스트론튬, 이트륨, 네오디뮴, 사마륨, 디스프로슘 등의 알칼리 토류 금속, 지르코늄 또는 희토류 금속으로 치환한 복합 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 무기 미립자를 들 수 있으며, 산화티타늄, 티탄산 바륨, 티탄산 지르콘산 바륨 칼슘 및 티탄산 스트론튬이 보다 바람직하고, 산화티타늄, 티탄산 바륨이 더욱 바람직하다. 특히, 유전성 무기 미립자는 그의 적어도 일부가 실온, 1 kHz에서의 비유전율이 10 이상인 유전성 무기 미립자인 것이 특히 바람직하다. 아울러, 당해 무기 미립자의 바람직한 크기(평균 일차 입자 지름)의 상한은 20,000 nm(20 μ m)이지만, 후술하는 트랜스듀서용 박막으로의 가공성을 고려하면, 10,000 nm(10 μ m)가 보다 바람직하다. 당해 유전성 무기 미립자의 사용에 의해, 플루오로 오가노폴리실록산 경화물에 대해 기계 특성 및/또는 전기적 특성, 특히 그 비유전율을 더욱 개선할 수 있는 경우가 있다.
- [0101] 본 발명에서 사용 가능한 절연성 무기 미립자로서는, 일반적으로 알려진 절연형 무기 재료, 즉 부피 저항률이 $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 무기 재료의 입자이면 제한이 없으며, 입자상, 플레이크상, 파이버(위스커를 포함한다)상의 어느 형상이든 사용할 수 있다. 구체적으로는, 세라믹의 구상 입자, 판상 입자 또는 파이버를 들 수 있으며, 알루미늄, 산화철, 산화구리, 마이카나 탈크 등의 금속 실리케이트, 석영, 비정질 실리카, 유리 등의 입자를 바람직한 사용예로서 들 수 있다. 또한, 이들을 후술하는 각종 표면 처리제로 처리한 것일 수도 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다. 절연성 무기 미립자를 조성물 중에 배합함으로써, 플루오로 오가노폴리실록산 경화물의 역학 강도, 절연 파괴 강도를 증가시키는 것이 가능해지고, 비유전율의 증가도 보이는 경우가 있다.
- [0102] 본 발명에서 사용 가능한 열전도성 무기 미립자로서는, 산화마그네슘, 산화아연, 산화니켈, 산화바나듐, 산화구리, 산화철, 산화은 등의 금속 산화물 입자, 및 질화알루미늄, 질화붕소, 탄화규소, 질화규소, 탄화붕소, 탄화티타늄, 다이아몬드, 다이아몬드 라이크 카본 등의 무기 화합물 입자를 들 수 있으며, 산화아연, 질화붕소, 탄

화규소 및 질화규소가 바람직하다. 이들 열전도성 무기 미립자의 1종 이상을 조성물 중에 배합함으로써, 플루오로 오가노폴리실록산 경화물의 열전도율을 증가시키는 것이 가능해진다.

[0103] 이들 무기 입자의 평균 입자 지름의 측정은 당해 분야에서 통상의 측정 방법에 의해 수행할 수 있다. 예를 들어, 평균 입자 지름이 50 nm 이상, 500 nm 정도 이하인 경우에는, 투과형 전자 현미경(TEM), 전계 방사형 투과 전자 현미경(FE-TEM), 주사형 전자 현미경(SEM), 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM) 등의 현미경 관찰에 의해 입자 지름을 측정하고, 평균값을 구함으로써 평균 입자 지름의 측정을 할 수 있다. 한편, 평균 입자 지름이 500 nm 정도 이상인 경우에는, 레이저 회절·산란식 입도 분포 측정 장치 등에 의해 평균 입자 지름의 값을 직접 구할 수 있다.

[0104] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 (E) 접착 부여제를 포함한다. 특히, 본 발명에서의 조성물은 경화하여 특정한 가교 밀도 및 분자간의 가교 구조를 갖는 경화물을 부여하는 것인데, 여기에 접착 부여제가 포함됨으로써, 본 조성물을 도포한 기재층 또는 전극층과의 표면에서 화학적인 결합이 형성되어, 견고한 접착성 및 추중성이 실현된다. 한편, 먼저 설명한 가교 밀도/가교 구조에 관한 파라미터 p_{x1} 의 값이 상기 범위를 만족하지 않는 경우, 접착 부여제를 포함하는 경화물이라도 기재층 등에 대한 접착성이 충분히 개선되지 않는 경우가 있다.

[0105] (E) 접착 부여제의 사용량은 소망의 접착력이나 기재층 또는 전극층의 종류 등에 따라 적절히 설계 가능하지만, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 등의 열가소성 수지로 이루어진 기재층이나 전극층에 대해, 실용상 충분한 접착 강도 및 추중성을 실현하는 견지에서, 조성물을 구성하는 성분 (A)~(E)의 합계를 100 질량%로 한 경우, 성분 (E)의 함유량이 0.1 질량%~10 질량%, 바람직하게는 0.25 질량%~5.0 질량%, 특히 바람직하게는 0.5 질량%~2.0 질량%의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0106] 접착 부여제로서는, 규소 원자에 결합한 알콕시기를 1분자 중에 적어도 1개 갖는 유기 규소 화합물이 바람직하다. 이 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 메톡시에톡시기가 예시되며, 특히 메톡시기가 바람직하다. 또한, 유기 규소 화합물 중의 알콕시기 이외의 규소 원자에 결합하는 기로서는, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아르알킬기, 할로젠화 알킬기 등의 할로젠 치환 혹은 비치환의 1가 탄화수소기; 3-글리시독시프로필기, 4-글리시독시부틸기 등의 글리시독시알킬기; 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸기, 3-(3,4-에폭시사이클로헥실)프로필기 등의 에폭시사이클로헥실알킬기; 3,4-에폭시부틸기, 7,8-에폭시옥틸기 등의 에폭시알킬기; 3-메타크릴옥시프로필기 등의 아크릴기 함유 1가 유기기; 수소 원자가 예시된다. 이 유기 규소 화합물은 본 조성물 중의 알케닐기 또는 규소 원자 결합 수소 원자와 반응할 수 있는 기를 갖는 것이 바람직하며, 구체적으로는 규소 원자 결합 수소 원자 또는 알케닐기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 각종 기재에 대해 양호한 접착성을 부여할 수 있기 때문에, 이 유기 규소 화합물은 1분자 중에 적어도 1개의 에폭시기 함유 1가 유기기를 갖는 것인 것이 바람직하다.

[0107] 이러한 유기 규소 화합물로서는, 오가노실란 화합물, 오가노실록산 올리고머, 알킬 실리케이트가 예시된다. 이 오가노실록산 올리고머 혹은 알킬 실리케이트의 분자 구조로서는 직쇄상, 일부 분지를 갖는 직쇄상, 분지쇄상, 환상, 망상이 예시되며, 특히 직쇄상, 분지쇄상, 망상인 것이 바람직하다. 유기 규소 화합물로서는, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 실란 화합물; 1분자 중에 규소 원자 결합 알케닐기 혹은 규소 원자 결합 수소 원자, 및 규소 원자 결합 알콕시기를 각각 적어도 1개씩 갖는 실록산 화합물, 규소 원자 결합 알콕시기를 적어도 1개 갖는 실란 화합물 또는 실록산 화합물과 1분자 중에 규소 원자 결합 하이드록시기와 규소 원자 결합 알케닐기를 각각 적어도 1개씩 갖는 실록산 화합물의 혼합물, 아미노기 함유 오가노알콕시실란과 에폭시기 함유 오가노알콕시실란의 반응 혼합물, 1분자 중에 적어도 2개의 알콕시실릴기를 갖는 동시에, 이들 실릴기의 사이에 규소-산소 결합 이외의 결합이 포함되어 있는 유기 화합물,

[0108] 일반식: $R^a_nSi(OR^b)_{4-n}$

[0109] (식 중, R^a 는 1가의 에폭시기 함유 유기기이고, R^b 는 탄소 원자수 1~6의 알킬기 또는 수소 원자이다. n은 1~3의 범위의 수이다)

[0110] 으로 표시되는 에폭시기 함유 실란 또는 그의 부분 가수 분해 축합물, 비닐기 함유 실록산 올리고머(쇄상 또는 환상 구조인 것을 포함한다)와 에폭시기 함유 트리알콕시실란의 반응 혼합물, 메틸 폴리실리케이트, 에틸 폴리실리케이트, 에폭시기 함유 에틸 폴리실리케이트가 예시된다. 이 접착 부여제는 저점도 액상인 것이 바람직하

며, 그의 점도는 한정되지 않으나, 25℃에서 1~500 mPa·s의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 이 접착 부여제의 함유량은 한정되지 않으나, 본 조성물의 합계 100 질량부에 대하여 0.01~10 질량부의 범위 내인 것이 바람직하다.

- [0111] 본 발명에 있어서, 특히 적합한 접착 부여제로서 비닐기 함유 실록산 올리고머(쇄상 또는 환상 구조인 것을 포함한다)와 에폭시기 함유 트리알콕시실란의 반응 혼합물을 예시할 수 있다.
- [0112] [하이드로실릴화 반응 억제제]
- [0113] 하이드로실릴화 반응 억제제는 성분 (A) 및 성분 (B)의 사이에서 일어나는 가교 반응이나 사슬 연장 반응을 억제하고, 상온에서의 가사 시간을 연장하여, 보존 안정성을 향상시키기 위해 배합하는 것이다. 따라서, 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 실용상 필연적으로 배합되는 성분이다.
- [0114] 하이드로실릴화 반응 억제제로서, 아세틸렌계 화합물, 엔인 화합물, 유기 질소 화합물, 유기 인 화합물, 옥심 화합물이 예시된다. 구체적으로는, 3-메틸-1-부틴-3-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 3-메틸-1-펜텐-3-올, 1-에티닐-1-사이클로헥산올, 페닐부틴올 등의 알킨 알코올; 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-1-헥신-3-인 등의 엔인 화합물; 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐 사이클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라헥세닐 사이클로테트라실록산 등의 메틸알케닐 사이클로실록산; 벤조트리아졸이 예시된다.
- [0115] 하이드로실릴화 반응 억제제의 배합량은 본 발명에 관한 필름 형성용 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물의 상온에서의 가사 시간을 연장하여, 보존 안정성을 향상하는데 유효한 양이다. 통상, 성분 (A) 100 질량%당 0.001~5 질량%의 범위 내이며, 바람직하게는 0.01~2 질량%의 범위 내이지만, 본 성분의 종류, 백금계 촉매의 성능과 함유량, 성분 (A) 중의 알케닐기 양, 성분 (B) 중의 규소 원자 결합 수소 원자량 등에 따라 적절히 선정하면 된다.
- [0116] [용매의 사용]
- [0117] 본 발명에 관한 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물은 그대로 경화 반응에 제공할 수 있으나, 한편, 당해 조성물 또는 그 성분의 일부(예를 들어, 플루오로 오가노폴리실록산 레진)가 고형상인 경우나 점조액상(粘稠液狀)인 경우에는, 그 혼합성 및 취급성을 향상시키기 위해, 필요에 따라 유기 용매를 사용할 수도 있다. 특히, 본 발명의 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물을 필름상으로 도공하는 경우, 전체 점도가 100~50,000 mPa·s가 되는 범위로 용매를 사용하여 점도 조절을 할 수도 있으며, 용매로 희석하는 경우, 상기 (A)~(C) 성분의 합(100 질량부)에 대해 0~2000 질량부의 범위로 사용할 수 있다. 즉, 본 발명 조성물에 있어서, 용매는 0 질량부일 수도 있으며, 무용제형이 되어 바람직하다. 특히, 본 발명의 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물에 저중합도의 폴리머를 선택함으로써, 용매 프리로 하는 설계가 가능하며, 경화하여 얻어지는 필름 중에 불소계 용매, 유기 용매 등이 잔류하지 않아, 환경 부하의 문제 및 전자 디바이스에 대한 용매의 영향을 해소할 수 있다는 이점이 있다. 또한, 용매의 사용량이 상기 (A)~(C) 성분의 합(100 질량부)에 대해 10 질량부 이하, 적합하게는 5 질량부 이하인 저용제형의 조성물일 수도 있고 또한 바람직하다. 또한, 특히 전극층에 사용하는 조성물은 후술하는 실시예와 같이, 용제로 희석하여 스프레이 도포에 의해 박막상으로 도포할 수도 있다.
- [0118] 적합하게는, 이러한 유기 용매는
- [0119] (F1) 유기계 극성 용매,
- [0120] (F2) 저분자 실록산계 용매, 및
- [0121] (F3) 할로젠계 용매
- [0122] 로부터 선택되는 1종류 이상의 유기 용매 또는 이들의 혼합 용매이며, 비점이 80℃ 이상 200℃ 미만인 것이 바람직하게 사용된다. 아울러, 이종 또는 동종의 상이한 유기 용매의 임의 비율의 혼합 용매일 수도 있다. 적합하게는, 유기 용매는 헥사메틸디실록산 및 옥타메틸트리실록산으로부터 선택되는 적어도 1종의 저분자 실록산계 용매 및 이들의 혼합 용매를 포함하는 것이며, 이들은 OS-10, O-20 및 OS-2의 명칭으로 다우 실리콘즈 코퍼레이션(Dow Silicones Corporation)에서 시판되고 있다. 또한, 경화성 엘라스토머 조성물 중의 플루오로알킬기 함유량이 높은 경우에는, 임의로 이들 저분자 실록산계 용매와 상기 할로젠계 용매를 병용하는 것도 본 발명의 적합한 형태에 포함된다.
- [0123] [조성물의 점도 및 요변성]
- [0124] 본 발명에 관한 조성물은 기재층 또는 전극층 등에 도포하고 필름상으로 경화시켜 사용할 수 있으며, 특히 그의

전체 점도 및 요변성이 일정 범위에 있는 경우, 기재층 등에 대해 균일하게 도포하기 쉽고, 경화 시의 기재/전극층과의 접착성 및 추중성을 개선할 수 있는 경우가 있다. 특히, 이하에 정의되는 틱소트로픽 인덱스(Thixotropic Index)를 가지며, 접착 부여제를 포함하는 조성물은 계면에서의 접착 및 화학적인 결합을 형성하기 쉬워지는 점에서 특히 바람직하다.

[0125] [전체 점도]

[0126] 본 발명에서 사용하는 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물은 25℃ 및 쉬어 레이트(shear rate) 0.1(S⁻¹)로 측정된 전체 점도가 5~5,000,000 mPa·s의 범위인 것이 바람직하며, 1,000~2,500,000 mPa·s의 범위가 특히 바람직하다. 바람직한 점도 범위로 설정하는 목적으로 상기 유기 용매의 사용량을 조정하는 것도 가능하지만, 저용제형 또는 용매 프리(=무용제형)로 할 수도 있다.

[0127] [틱소트로픽 인덱스(TI)]

[0128] 본 발명의 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물은 유동성이 우수하고, 틱소트로픽한 거동이 적절한 것이 바람직하다. 이로써, 전체 점도가 낮은 동시에, 균일 도포성이 우수한 성질을 실현 가능하다. 구체적으로는, 당해 조성물에 대해 쉬어 레이트 0.1(S⁻¹)로 측정된 조성물 전체의 점도($\eta_{0.1}$)와 쉬어 레이트 10.0(S⁻¹)으로 측정된 조성물 전체의 점도($\eta_{10.0}$)의 비인 $TI(=\eta_{0.1}/\eta_{10.0})$ 가 250 이하인 것이 좋다. 균일 도포성의 견지에서, 본 조성물의 TI는 특히 바람직하게는 100 이하, 보다 바람직하게는 10~80의 범위이다.

[0129] [고형분량]

[0130] 본 발명에 관한 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물에 있어서, 경화하여 불휘발성의 고형분인 플루오로 오가노폴리실록산 경화물을 형성하는 성분의 함유량(본 발명에서 단순히 「고형분」이라고 하는 경우가 있다)이 조성물 전체의 5~100 질량%의 범위인 것이 바람직하며, 50~100 질량%의 범위, 75~100 질량% 또는 85~100 질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0131] [유전성 관능기의 도입]

[0132] 본 발명에 관한 오가노폴리실록산 경화물 필름을 센서, 액추에이터 등의 트랜스듀서에 사용하는 전기 활성 필름(예를 들어, 유전성 필름)으로서 이용하는 경우, 경화물에 고유전성 관능기를 도입할 수도 있다. 다만, 고유전성 관능기를 포함하지 않는 오가노폴리실록산 경화물 필름이더라도, 전기 활성 필름으로서 사용하는 것은 가능하다. 아울러, 이들 고유전성 관능기의 도입 및 비유전율의 향상에 대해서는, 예를 들어 본건 출원인들의 국제 특허 공개 공보 제W02014/105959호 등에 제안되어 있다.

[0133] 고유전성 관능기의 도입은 상기 성분 (A) 또는 성분 (B)의 일부 또는 전부로서 고유전성 관능기를 갖는 플루오로 오가노폴리실록산 또는 오가노하이드로젠폴리실록산을 사용하거나, 고유전성 관능기를 갖는 유기 첨가제, 고유전성 관능기를 갖는 비반응성의 유기 규소 화합물 등을 상기 경화성 조성물에 첨가함으로써 수행할 수 있다. 경화성 조성물에서의 혼화성 및 경화물의 비유전율 향상의 견지에서, 상기 성분 (A) 또는 성분 (B)인 플루오로 오가노폴리실록산 또는 오가노하이드로젠폴리실록산에 있어서, 그의 규소 원자 위의 모든 치환기의 10 몰% 이상, 적합하게는 20 몰% 이상, 보다 적합하게는 40 몰% 이상이 고유전성 관능기에 의해 치환되어 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 성분 (A1)에서, (C_pF_{2p+1})-R-(R은 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, p는 1 이상 8 이하의 정수이다)로 표시되는 플루오로알킬기가 규소 원자 위의 모든 치환기의 10 몰% 이상, 적합하게는 20 몰% 이상, 보다 적합하게는 40 몰% 이상일 수 있다.

[0134] 오가노폴리실록산 경화물 필름에 도입되는 고유전성 관능기의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니지만, a) 3,3,3-트리플루오로프로필기 등으로 대표되는 할로젠 원자 및 할로젠 원자 함유기, b) 시아노프로필기 등으로 대표되는 질소 원자 함유기, c) 카보닐기 등으로 대표되는 산소 원자 함유기, d) 이미다졸기 등의 복소환기, e) 보레이트 에스테르기 등의 붕소 함유기, f) 포스핀기 등의 인 함유기, 및 g) 티올기 등의 황 함유기가 예시되며, 적합하게는 불소 원자를 포함하는 할로젠 원자 및 할로젠 원자 함유기의 사용이 바람직하다.

[0135] 본 발명에서는, 성분(A) 또는 성분(B)의 일부 또는 전부에, 고유전성 관능기는 (C_pF_{2p+1})-R-(R은 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기이고, p는 1 이상 8 이하의 정수이다)로 표시되는 플루오로알킬기가 도입되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 플루오로알킬기는 비유전율이 우수한 경화물을 부여하며, 또한 각 성분이 불소 원자를 가짐으로써 각 성분의 상용성을 개선하고, 투명성이 우수한 경화물을 부여한다. 이러한 플루오로알킬기의 구체적인 예

로서는, 트리플루오로프로필기, 펜타플루오로부틸기, 헵타플루오로펜틸기, 노나플루오로헥실기, 운데카플루오로헵틸기, 트리데카플루오로옥틸기, 펜타데카플루오로노닐기, 헵타데카플루오로데실기이다. 이 중에서는, 유전 특성, 경제성, 제조 용이성, 얻어지는 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물의 성형 가공성의 관점에서 $p=1$ 인 기, 즉 트리플루오로프로필기가 바람직한 기이다.

[0136] 본 발명의 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물은 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 및 경화 반응의 촉진 성분, 적합하게는 상기 성분 (A)~(E)를 균일하게 혼합함으로써, 또한 필요에 따라 그 외 임의의 성분을 첨가하고, 균일하게 혼합함으로써 조제할 수 있다. 각종 교반기 혹은 혼련기를 사용하여 상온에서 혼합하면 무방하지만, 혼합 중에 경화하지 않는 성분의 조합이면 가열하에서 혼합할 수도 있다.

[0137] 혼합 중에 경화하지 않으면, 각 성분의 배합 순서는 특별히 제한되는 것은 아니다. 혼합 후, 즉시 사용하지 않을 때는 가교제(예를 들어, 성분 (B1))와 경화 반응의 촉진 성분(예를 들어, 성분(C))이 동일한 용기 내에 존재하지 않도록 복수의 용기에 나누어 보관해 두고, 사용 직전에 전체 용기 내의 성분을 혼합할 수도 있다.

[0138] 본 발명에 관한 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물의 경화 반응은 탈수, 탈알코올 등의 축합 반응을 기초로 하는 경화 반응에서는 실온에서 진행하지만, 플루오로 오가노폴리실록산 경화물 필름을 공업적 생산 프로세스로 생산하는 경우, 통상, 당해 조성물을 가열 혹은 활성 에너지선에 노출시킴으로써 달성된다. 열에 의한 경화 반응 온도는 특별히 한정되지 않으나, 50℃ 이상 200℃ 이하가 바람직하며, 60℃ 이상 200℃ 이하가 보다 바람직하고, 80℃ 이상 180℃ 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 경화 반응에 들어가는 시간은 상기 (A), (B), (C) 및 (E) 성분의 구조에 의존하지만, 통상 1초 이상 3시간 이하이다. 일반적으로는, 90~180℃의 범위 내에서 10초~120분 유지함으로써 경화물을 얻을 수 있다. 아울러, 필름의 제조법에 대해서는 후술한다.

[0139] 경화 반응에 사용될 수 있는 활성 에너지선으로서, 자외선, 전자선 및 방사선 등을 들 수 있으나, 실용성의 점에서 자외선이 바람직하다. 자외선에 의해 경화 반응을 수행하는 경우에는, 사용하는 자외선에 대해 높은 활성을 갖는 하이드로실릴화 반응용 촉매, 예를 들어 비스(2,4-펜탄디오나토) 백금 착체, (메틸사이클로펜타디에닐)트리메틸 백금 착체를 첨가하는 것이 바람직하다. 자외선 발생원으로서 고압 수은 램프, 중압 수은 램프, Xe-Hg 램프 및 닙 UV 램프 등이 아주 알맞으며, 이 때의 조사량은 100~8,000 mJ/cm²가 바람직하다.

[0140] [오가노폴리실록산 경화물]

[0141] 본 조성물을 경화시켜 이루어진 경화물은 23℃, 0.02 Hz에서의 미소 변형 시의 저장 탄성률(G')이 $1.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$ Pa의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이 값보다 낮으면 강도나 가공성의 저하를 초래하고, 이보다 높으면 경도가 높아져, 트랜스듀서로서 성능이 저하되는 경우가 있다.

[0142] 본 발명에 관한 오가노폴리실록산 경화물은 성분(A) 등의 일부로서 트리플루오로프로필기로 대표되는 고유전성 관능기가 도입되어, 비유전율이 우수한 경화물인 것이 바람직하다. 이러한 경화물은 필름상인 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물 필름은 트랜스듀서에서의 유전층으로서 적합하게 사용할 수 있으며, 트랜스듀서용 오가노폴리실록산 경화물 필름의 형태(이하, 「트랜스듀서용 필름 경화물」이라고 부르는 경우가 있다)가 특히 바람직하다.

[0143] [적층체 및 그의 제조방법]

[0144] 본 발명에 관한 적층체는 트랜스듀서 또는 트랜스듀서용 부재이며, 상기 트랜스듀서용 필름 경화물과, 전극층 및 기재층으로부터 선택되는 1종류 이상의 층을 적층하여 이루어진 구조를 갖는다. 여기서, 유전층인 트랜스듀서용 필름 경화물은 그의 양면(상하층)에 전극층을 구비하는 구조일 수도 있고, 그의 양면(상하층)이 기재층에 의해 협지된 구조일 수도 있고, 한쪽 면에 전극층을 구비하고, 다른 면이 기재층을 갖는 구조일 수도 있다.

[0145] 본 발명에 관한 트랜스듀서용 필름 경화물과 전극층 및 기재층으로부터 선택되는 1종류 이상의 층의 계면에서 적어도 부분적으로 화학적인 결합에 의해 접촉되어 있는 것이 바람직하며, 적층체를 박리하려고 한 경우, 그 계면에서 트랜스듀서용 필름 경화물의 응집 파괴(CF)가 일어나는 것이 바람직하다.

[0146] 본 발명에 관한 적층체를 구성하는 다른 층은 열가소성 수지 등의 합성 수지층, 금속층 또는 도전성 미립자 등을 포함하는 실리콘 경화물층(전극층이며, 본 발명의 트랜스듀서용 필름 경화물과는 상이한 층이다)일 수 있으며, 특별히 한정되지 않으나, 적어도 일부의 전극층 및/또는 기재층이 열가소성 수지층(전극층에 있어서는 도전성 미립자를 함유하는 열가소성 수지층)인 경우, 이들 층의 적어도 일부에 본 발명에 관한 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 도포하고 경화함으로써, 그 양층의 계면에서 적어도 부분적으로 화학적인 결합을 형성

성하여 접촉된 구조를 갖는 적층체를 얻을 수 있다. 특히 PET 등의 열가소성 수지층은 통상의 실리콘 경화층이면 충분한 밀착성/접착성을 실현할 수 없어, 트랜스듀서 부재로서 이용한 경우에 층간 박리의 문제를 야기하는 경우가 있지만, 본 발명의 트랜스듀서용 필름 경화물에서는 양자를 견고하게 접촉하고, 고도의 추종성을 실현할 수 있는 점에서, 트랜스듀서 부재로서의 성능, 신뢰성 및 내구성을 현저하게 개선할 수 있다는 이점이 있다.

[0147] 본 발명에 관한 적층체에 사용 가능한 열가소성 수지층은 특별히 제한되지 않으나, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리카보네이트, 사이클로 폴리올레핀, 나일론 등으로 이루어진 열가소성 수지 필름층이 예시된다. 특히 내열성이 요구되는 경우에는, 폴리이미드, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 액정 폴리아릴레이트, 폴리아미드이미드, 폴리에테르 설펜 등의 내열성 합성 수지의 필름이 적합하다. 한편, 표시 디바이스 등 시인성이 요구되는 용도에서는, 투명 기재, 구체적으로는 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐리덴, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, PEN 등의 투명 재료를 이용할 수도 있다. 아울러, 공업적으로는 PET 필름이 범용되고 있으며, 본 발명의 트랜스듀서용 필름 경화물과 PET 필름은 용이하게 접촉하는 것이 가능하다.

[0148] 상기 기재층은 필름상 또는 시트상인 것이 바람직하다. 그의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 용도에 따라 소망의 두께로 설계할 수 있다. 또한, 기재층 등과 트랜스듀서용 필름 경화물의 밀착성을 향상시키기 위해, 사전에 기재층 표면에 프라이머 처리, 코로나 처리, 에칭 처리, 플라즈마 처리를 이용할 수도 있으나, 본 발명에서는 양자간에 화학적인 결합을 용이하게 형성할 수 있기 때문에, 이들 하처리를 수행하지 않아도 용이하게 접착성의 적층체가 얻어진다는 이점을 갖는다.

[0149] 이러한 적층체를 얻는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 본 발명에 관한 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 전극층 및 기재층으로부터 선택되는 1종류 이상의 층의 적어도 편면에 도포하고, 경화시키는 공정을 갖는 제조방법에 의해 용이하게 제조가 가능하다.

[0150] 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물을 필름상으로 도포하는 방법으로서, 그라비아 코팅, 오프셋 코팅, 오프셋 그라비아 및 오프셋 전사 롤 코터 등을 이용한 롤 코팅, 리버스 롤 코팅, 에어 나이프 코팅 및 커튼 플로우 코터 등을 이용한 커튼 코팅, 콤팩트 코팅, 메이어 바 및 그 외 공지의 경화층을 형성하는 목적으로 사용되는 방법을 제한없이 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 복수층 도포할 수도 있다.

[0151] 본 발명에 관한 적층체는 적합하게는, 적층된 오가노폴리실록산 경화물 필름이 그 계면에서 화학적으로 결합한 구조를 갖는 것이며, 당해 구조는 경화 후 또는 경화 전에 오가노폴리실록산 경화물 필름 또는 그의 전구체인 미경화 내지 반경화 상태에 있는 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 박층(완전히 경화하기 전의 상태)을 접촉시키고, 가열 등의 수단을 이용하여 완전히 경화함으로써, 당해 경화물 필름의 계면에서 경화성 반응기끼리의 반응이 진행되어 형성된다. 당해 프로세스는 공업적 생산 및 생산 효율의 견지에서, 한층 마다 경화 반응을 진행시켜 적층시킬 수 있으며, 복수의 경화 반응성의 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 박층을 사전에 적층시킨 후, 전체를 가열 등의 수단을 이용하여 완전히 경화시킬 수도 있다.

[0152] 보다 구체적으로는, 본 발명에 관한 적층체는 전극층 및 기재층으로부터 선택되는 1종류 이상의 층의 적어도 편면에 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 도포한 후, 미경화 상태 또는 반경화 상태의 조성물의 도포층에 다시 그 외 전극층 및 기재층으로부터 선택되는 1종류 이상의 층을 적층하고, 전체를 완전히 경화시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 2층 또는 3층 이상의 전극층 및 기재층으로부터 선택되는 층을 적층하고, 이들 층 사이에 미경화의 트랜스듀서용 경화성 오가노폴리실록산 조성물로 이루어진 도포층을 갖는 적층체 전구체(예를 들어, 전극층/기재층/(미경화의 조성물층)/기재층/전극층 등의 구성을 갖지만, 이것으로 한정되지 않는다)를 제작하고, 전체를 경화시킴으로써 층 사이에 트랜스듀서용 필름 경화물을 갖는 적층체를 제작할 수도 있다.

[0153] 당해 제조방법은 트랜스듀서용 부재에서의 전극층의 형성 방법으로서 특별히 유용하며, 유전층과 전극층이 견고하게 접합되어, 그의 접착 강도 및 추종성의 부족에 수반하는 박리나 결합의 문제를 발생시키기 어려운 적층체, 전자 부품 또는 표시 장치의 부재를 공업적으로 용이하게 제공할 수 있다.

[0154] 본 발명에 관한 플루오로 오가노폴리실록산 경화물 필름의 적층체는 전자 재료, 표시 장치용 부재 또는 트랜스듀서용 부재(센서, 스피커, 액추에이터 및 제너레이터용을 포함한다)로서 유용하며, 특히 전극층을 구비한 전기 활성 필름(고유전성 필름을 포함한다)으로서, 전자 부품 또는 표시 장치의 부재로서 적합하게 사용 가능하다. 또한, 상기와 같이, 절연 파괴 강도가 높은 전기 활성 필름은 단층 또는 적층 필름의 형태로 하여 액추에이터 등의 트랜스듀서용 부재에 적합하며, 또한 전극층이 견고하게 접합한 구조를 구비하기 때문에, 고전압하에서 기

동하는 액추에이터 용도로 특히 유용하다.

- [0155] **실시예**
- [0156] 이하, 본 발명에 관하여 실시예를 들어 설명하지만, 본 발명이 이들에 의해 한정되는 것은 아니다. 이하에 나타내는 실시예 및 비교예에서는 하기 화합물을 사용했다. 또한, 각 조성물의 물성은 이하의 방법으로 측정했다.
- [0157] [조성물의 경화 전의 점도]
- [0158] 각 조성물의 경화 전 점도는 점탄성 측정 장치(안톤파사(Anton Paar GmbH) 제품, 모델 번호 MCR302)를 사용하여 측정했다. 직경 20 mm, 2°의 콘 플레이트를 이용하여, 쉬어 레이트를 바꾸어 측정을 수행했다. 25°C, 쉬어 레이트 0.1(S⁻¹) 및 10.0(S⁻¹)으로 측정된 조성물의 전체 점도 $\eta_{0.1}$ 및 $\eta_{10.0}$ 을 각각 기록했다. 틱스토로픽 인덱스(TI)값을 포함하여 표 1 및 2에 결과를 나타낸다.
- [0159] [저장 탄성률 및 손실 탄성률]
- [0160] 각 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물을 130°C, 1시간으로 경화시킨 후, 저장 탄성률을 점탄성 측정 장치(안톤파사 제품, 모델 번호 MCR302)로 측정했다. 켈티에 소자 온도 제어 시스템 및 직경 8 mm의 평행 플레이트(parallel plate)를 사용하여 샘플을 약 2 mm 두께가 되도록 세팅했다. 23°C에서, 미소 변형(0.2% 정도)하, 주파수 소인하여 측정을 수행했다. 0.02 Hz에서의 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G'') 및 손실 정점을 표 1 및 2에 나타낸다.
- [0161] [접착성 평가]
- [0162] 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물을 200 μ m 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 약 1 g 정도 도포하고, 130°C, 1시간으로 경화시켰다. 그 후, 헤라로 경화물을 떼고, 경화물의 잔사 유무를 기준으로 하여 박리 모드가 계면 박리(AF)인지 응집 파괴(CF)인지를 육안으로 평가를 수행했다. 표 1 및 2에 결과를 나타낸다.
- [0163] · 성분 (A): 양말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄, 3,3,3-트리플루오로프로필메틸, 디메틸실록산 코폴리머(비닐기 함유량: 0.26 질량%, 실록산 중합도 193)
- [0164] · 성분 (B1): 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄, 디메틸실록산 · 3, 3, 3-트리플루오로프로필메틸실록산 · 메틸하이드로젠실록산 코폴리머(규소 원자 결합 수소의 함유량: 약 0.23 질량%)
- [0165] · 성분 (B2): 양말단 디메틸하이드로실록시기 봉쇄, 디메틸실록산 · 3, 3, 3-트리플루오로프로필메틸실록산 코폴리머(규소 원자 결합 수소의 함유량: 약 0.013 질량%)
- [0166] · 성분 (C): 백금-1,3-디비닐 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 양말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산 폴리머 용액(백금 농도로 약 0.6 질량%)
- [0167] · 성분 (D1): 헥사메틸디실라잔과 1,3-비스(3,3,3-트리플루오로프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔으로 처리한 흡드 실리카(처리 전 제품명: 에어로질 200, BET 비표면적 200 m²/g)
- [0168] · 성분 (D2): 헥사메틸디실라잔과 1,3-비스(3,3,3-트리플루오로프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔으로 처리한 흡드 실리카(처리 전 제품명: 에어로질 50, BET 비표면적 50 m²/g)
- [0169] · 성분 (E): 접착 향상제(=양말단 하이드록시디메틸실록시기 봉쇄, 메틸비닐실록산과 글리시독시프로필트리메톡시실란의 반응물(비닐기의 함유량(중량%)이 약 5.6))
- [0170] · 성분 (F): 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐-사이클로테트라실록산
- [0171] [실시예 1~4, 비교예 1~6에 관한 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물]
- [0172] 액상의 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물로서, 상기 각 성분을 표 1에 기재한 바와 같이 중량%로 배합했다. 그 때, 조성물 중의 p_{K1} 값을 표 1에 기재한 바와 같이 설정했다. 각 성분의 혼합에 있어서는, 재료를 진공하에서 자전·공전 믹서(제품명 ARE-310, 신키 가부시키키가이샤(THINKY CORPORATION) 제품)로 혼합하여 조제했다. 각종 물성도 함께 표 1 및 2에 나타낸다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
성분 A	70.21	68.38	64.51	74.98	71.04
성분 B1	2.90	2.56	1.82	2.88	3.16
성분 B2	13.77	17.36	25.07	13.55	14.74
성분 C	0.06	0.05	0.04	0.04	0.89
성분 D1	10.63	9.37	6.66	6.65	7.76
성분 D2	1.30	1.15	0.82	0.82	0.96
성분 E	0.99	1.00	0.99	1.00	1.16
성분 F	0.16	0.14	0.10	0.10	0.29
합계	100	100	100	100	100
$([H_{B1}] + [H_{B2}]) / [Total_Vi]$	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6
$[H_{B1}] / [H_{B2}]$	3.8	2.6	1.3	3.7	3.61
p_{x1}	5.0	3.5	1.7	4.9	5.8
$w_f\%$	12	11	7	7	9
성분 E 중량%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
G' / Pa	3.8×10^4	2.0×10^4	8.0×10^3	1.4×10^4	3.6×10^4
G'' / Pa	5.2×10^3	2.5×10^3	1.3×10^3	1.3×10^3	2.5×10^3
손실 정접	0.14	0.13	0.16	0.09	0.07
$\eta_{0.1} / Pa \cdot s$	1871	1176	424	445	755
$\eta_{10.0} / Pa \cdot s$	40	27	13	13	21
TI	47	43	32	34	36
PET에의 접착성	CF	CF	CF	CF	CF

[0173]

표 2

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
성분 A	76.31	71.11	79.60	79.16	80.60	65.22
성분 B1	2.54	3.12	2.49	2.55	5.17	5.87
성분 B2	9.56	11.75	9.34	6.63	5.64	6.73
성분 C	0.05	0.06	0.04	0.05	0.04	0.08
성분 D1	9.28	11.41	6.67	9.32	6.68	18.69
성분 D2	1.14	1.40	0.82	1.14	0.82	2.29
성분 E	1.01	1.00	0.96	1.01	0.97	0.83
성분 F	0.14	0.17	0.10	0.14	0.10	0.32
합계	100	100	100	100	100	100
$([H_{B1}] + [H_{B2}]) / [Total_Vi]$	0.6	0.8	0.6	0.6	1.1	1.2
$[H_{B1}] / [H_{B2}]$	4.7	4.7	4.7	6.9	16.5	16.5
p_{x1}	7.8	6.3	7.8	12.4	15.1	14.2
$w_f\%$	10	13	7	10	7	21
성분 E 중량%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8
G' / Pa	1.5×10^4	5.9×10^4	5.2×10^3	1.1×10^4	5.9×10^4	명확히 높아 미측정
G'' / Pa	2.8×10^3	7.7×10^3	8.4×10^2	2.1×10^3	3.6×10^3	미측정
손실 정접	0.19	0.13	0.16	0.19	0.06	미측정
$\eta_{0.1} / Pa \cdot s$	1239	2409	460	1273	461	7409
$\eta_{10.0} / Pa \cdot s$	29	49	14	29	14	160
TI	43	49	33	44	33	46
PET에의 접착성	AF	AF	AF	AF	CF	CF

[0174]

[0175] [총괄]

[0176] 실시예 1~4에 관한 경화성 플루오로 오가노폴리실록산 조성물은 본 발명의 목적을 달성하기 위해, p_{x1} 값, 적합하

계는 w_f 값을 최적화함으로써, 적절한 점도와 틱소트로픽 인덱스를 갖기 때문에, 균일 도포성이 우수한 동시에, 트랜스듀서용 부재로서 적절한 저장 탄성률(G')을 가지며, 또한 양자간의 박리 모드가 응집 파괴(CF)이고 PET 필름과 경화물이 층 사이에서 화학적으로 결합되어, 양호한 접착성 및 추중성을 실현할 수 있었다.

[0177]

한편, p_{x1} 값 및 w_f 값이 최적값을 벗어나면, 충분한 접착성 및 접착 강도가 발현되지 않아, 층 사이가 계면 박리(AF)가 되거나, 일정 접착 강도가 발현되어 있어도, 경화물의 G' 값이 높아지기 때문에 트랜스듀서용 부재로서는 실용상 문제가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.