(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月17日(17.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/088417 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 83/04 (2006.01)　*C08K 5/54* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)　*C08K 7/18* (2006.01)
C08K 3/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/040203

(22) 国際出願日：　2017年11月8日(08.11.2017)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-218544　2016年11月9日(09.11.2016)　JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社(**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岩田　充弘 (**IWATA Mitsuhiro**); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見１番地１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 細田 也実(**HOSODA Narimi**); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見１番地１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(**PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE**); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目１６番１２号 銀座大塚ビル２階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** THERMALLY CONDUCTIVE SILICONE COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF, AND MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称： 熱伝導性シリコーン組成物及びその硬化物、ならびに製造方法

(57) **Abstract:** A thermally conductive silicone composition including: (A) an organopolysiloxane; (B) a spherical aluminum oxide powder with an average sphericity of 0.8 or greater, 30 hydroxyl groups/nm^2 or less, and an average particle diameter of 10 μm or greater and less than 50μm, in which the percentage of particles 96 to 150μm in size is 0.1 to 30mass% of the entire (B) component; and (C) a spherical or amorphous aluminum oxide powder with an average particle diameter of 0.1 to 5μm, wherein the ratio of the (B) component and the (C) component is 5:5 to 9.5:0.5, the total quantity of the (B) component and the (C) component within the composition is 50% or greater and less than 80%, the thermal conductivity of the composition is 1.2W/m·K or greater and less than 5.5W/m·K, and the viscosity of the composition at 25°C is 5 to 800Pa·s when measured with a spiral viscometer at a rotational speed of 10rpm.

(57) 要約：（Ａ）オルガノポリシロキサン、（Ｂ）平均球形度０．８以上、水酸基が３０個／ｎｍ^{2}以下であり、平均粒子径１０μｍ以上５０μｍ未満であり、９６～１５０μｍの粗粒子の割合が（Ｂ）成分全体の０．１～３０質量％である球状酸化アルミニウム粉末、及び（Ｃ）平均粒子径０．１～５μｍの球状又は不定形状酸化アルミニウム粉末 を含む熱伝導性シリコーン組成物であって、上記（Ｂ）成分と（Ｃ）成分の比が５：５～９．５：０．５であり、（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との合計量が組成物中５０％以上８０％未満であり、組成物の熱伝導率が１．２Ｗ／ｍ・Ｋ以上５．５Ｗ／ｍ・Ｋ未満であり、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、５～８００Ｐａ・ｓである熱伝導性シリコーン組成物。

WO 2018/088417 A1

［続葉有］

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

熱伝導性シリコーン組成物及びその硬化物、ならびに製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性に優れたシリコーン組成物に関するものであり、特に電子部品用放熱部材として使用した際に、パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、ＣＰＵ（中央処理装置）等の発熱性電子部品を損傷させることなく、電子機器に組み込むことができる、絶縁性に優れた熱伝導性シリコーン組成物に関するものである。

背景技術

[0002] パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、ＣＰＵ等の発熱性電子部品においては、使用時に発生する熱を如何に除去するかが重要な問題となっている。従来、このような除熱方法としては、発熱性電子部品を電気絶縁性の放熱シートを介して放熱フィンや金属板に取り付け、熱を逃がすことが一般的に行われており、その放熱シートとしてはシリコーン樹脂に熱伝導性フィラーを分散させたものが使用されている。

[0003] 近年、電子部品内の回路の高集積化に伴いその発熱量も大きくなっており、例えば１００℃以上、特には１５０℃環境といった高温時における熱伝導率が重要になる場合もある。このことから、従来にも増して高い熱伝導性を有する材料が求められてきている。熱伝導性材料の熱伝導性を向上させるためには、これまで酸化アルミニウム粉末、窒化アルミニウム粉末といった高い熱伝導性を示すフィラーをマトリックス樹脂へ含有する手法が一般的であった（特許文献１～４：特開２００５－１６２５５５号公報、特開２００３－３４２０２１号公報、特開２００２－２８０４９８号公報、特開２００５－２０９７６５号公報）。

[0004] そこで熱伝導率を向上させるために、平均球形度、水酸基量、並びに平均粒子径が１０～５０μｍで規定された球状酸化アルミニウム粉末と平均粒子

径が０．３～１μｍで規定され、それぞれの酸化アルミニウムの配合割合と体積比が規定された高熱伝導性樹脂組成物の手法が開示されているが、球状酸化アルミニウム粉末の平均粒子径が最大で５０μｍとの記載はあるものの、粗粒径の範囲や含有量に関する規定がなく、熱伝導率的に不十分な問題があった（特許文献５：特許第５７５５９７７号公報）。

[0005] また、平均粒子径が０．１～１００μｍであるアルミナ粉末を使用した熱伝導性シリコーン組成物が提案されているものの、具体的な熱伝導率や粘度の規定はされていない。さらに、平均粒子径が５～５０μｍ（ただし５μｍを含まない）の球状アルミナ粉末と平均粒子径が０．１～５μｍの球状もしくは不定形状のアルミナ粉末で規定され、それぞれの酸化アルミニウムの配合割合と重量比が規定された熱伝導性シリコーン組成物が開示されているものの、これも特許文献５と同様、平均粒子径が大きい球状アルミナの平均球形度や水酸基量の規定がなく、さらに粗粒径の範囲や含有量に関する規定もなく、高熱伝導率化させるためには不十分であるという問題があった（特許文献６：再公表特許２００２－０９２６９３号公報）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００５－１６２５５５号公報

特許文献2：特開２００３－３４２０２１号公報

特許文献3：特開２００２－２８０４９８号公報

特許文献4：特開２００５－２０９７６５号公報

特許文献5：特許第５７５５９７７号公報

特許文献6：再公表特許２００２－０９２６９３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、絶縁性と熱伝導性に優れ、適度な厚みを形成できる熱伝導性シリコーン組成物を提供することであり、特に

電子部品用放熱部材として好適な熱伝導性シリコーン組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、（Ａ）オルガノポリシロキサンを含有するシリコーン組成物に、（Ｂ）平均球形度０．８以上、水酸基が３０個／ｎｍ^{2}以下であり、平均粒子径１０μｍ以上５０μｍ未満であり、レーザー回折型粒度分布で９６～１５０μｍの粗粒子の割合が（Ｂ）成分全体の０．１～３０質量％である球状酸化アルミニウム粉末と、（Ｃ）平均粒子径０．１～５μｍの球状又は不定形状酸化アルミニウム粉末とを特定比率で、特定量配合することで、上記課題を解決でき、取扱い性や作業性が良好となる熱伝導性シリコーン組成物を得ることができる。また、熱伝導性シリコーン組成物の硬化物の１５０℃における熱伝導率が、ＩＳＯ２２００７－２準拠のホットディスク法において、０．７以上４．０Ｗ／ｍ・Ｋ未満とすることで、高温時における熱伝導性に優れた熱伝導性シリコーン組成物を得ることができる。さらに、本組成物は、硬化剤を配合して硬化性の組成物とすることもできる。

[0009] 従って、本発明は下記発明を提供する。

１．（Ａ）オルガノポリシロキサン、

（Ｂ）平均球形度０．８以上、水酸基が３０個／ｎｍ^{2}以下、平均粒子径１０μｍ以上５０μｍ未満、レーザー回折型粒度分布で９６～１５０μｍの粗粒子の割合が（Ｂ）成分全体の０．１～３０質量％である球状酸化アルミニウム粉末、及び

（Ｃ）平均粒子径０．１～５μｍの球状又は不定形状酸化アルミニウム粉末を含む熱伝導性シリコーン組成物であって、

上記（Ｂ）成分と（Ｃ）成分の配合割合体積比（（Ｂ）：（Ｃ））が５：５～９．５：０．５、（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との合計量が組成物中５０体積％以上８０体積％未満であり、組成物の２５℃における熱伝導率が、ＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．２Ｗ／ｍ・Ｋ以

上５．５Ｗ／ｍ・Ｋ未満、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、５～８００Ｐａ・ｓである熱伝導性シリコーン組成物。

２．さらに、（Ｄ）シランカップリング剤を含む１記載の熱伝導性シリコーン組成物。

３．（Ｄ）成分が、下記一般式（１）

$-SiR^1_a(OR^2)_{3-a}$ （１）

（式中、R^1は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、R^2は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基であり、ａは０、１又は２である。）

で表されるシリル基を１分子中に少なくとも１個含有し、２５℃での粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓであるオルガノポリシロキサンである２記載の熱伝導性シリコーン組成物。

４．さらに、（Ｅ）中心粒子径の最大値が１５０μｍ以上であり、SiO_2含有量が５０質量％以上の球状ガラスビーズ又は不定形ガラスを、組成物の全量に対し１０質量％以下含む１～３のいずれかに記載の熱伝導性シリコーン組成物。

５．さらに、硬化剤を含む１～４のいずれかに記載の熱伝導性シリコーン組成物。

６．熱伝導性シリコーン組成物の硬化物の１５０℃における熱伝導率が、ＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、０．７Ｗ／ｍ・Ｋ以上４．０Ｗ／ｍ・Ｋ未満である５記載の熱伝導性シリコーン組成物。

７．付加反応硬化型、縮合反応硬化型又は有機過酸化物硬化型である５又は６記載の熱伝導性シリコーン組成物。

８．付加反応硬化型である７記載の熱伝導性シリコーン組成物。

９．５～８のいずれかに記載の熱伝導性シリコーン組成物の硬化物。

１０．１５０℃における熱伝導率が、ＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、０．７Ｗ／ｍ・Ｋ以上４．０Ｗ／ｍ・Ｋ未満である９

記載の硬化物。

１１．（Ａ）オルガノポリシロキサン、

（Ｂ）平均球形度０．８以上、水酸基が３０個／ｎｍ^{2}以下、平均粒子径１０μｍ以上５０μｍ未満、レーザー回折型粒度分布で９６～１５０μｍの粗粒子の割合が（Ｂ）成分全体の０．１～３０質量％である球状酸化アルミニウム粉末、及び

（Ｃ）平均粒子径０．１～５μｍの球状又は不定形状酸化アルミニウム粉末を混合する工程を含む、上記（Ｂ）成分と（Ｃ）成分の配合割合体積比（（Ｂ）：（Ｃ））が５：５～９．５：０．５、（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との合計量が組成物中５０体積％以上８０体積％未満であり、

組成物の２５℃における熱伝導率が、ＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．２Ｗ／ｍ・Ｋ以上５．５Ｗ／ｍ・Ｋ未満、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、５～８００Ｐａ・ｓである熱伝導性シリコーン組成物を製造する方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、絶縁性と熱伝導性に優れ、適度な厚みを形成できる熱伝導性シリコーン組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、「熱伝導性シリコーン組成物」を「シリコーン組成物」と略す場合がある。

[（Ａ）成分]

（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンは本発明のシリコーン組成物の主剤である。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合している基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等

の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、ターシャリーブチル基、イソブチル基、２－メチルウンデシル基、１－ヘキシルヘプチル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等の環状アルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、２－（２，４，６－トリメチルフェニル）プロピル基等のアラルキル基；３，３，３－トリフルオロプロピル基、３－クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリール基であり、特に好ましくは、メチル基、ビニル基、フェニル基である。

[0012] オルガノポリシロキサンの２５℃における粘度は限定されないが、２０～１００，０００ｍＰａ・ｓの範囲内であることが好ましく、５０～１００，０００ｍＰａ・ｓがより好ましく、５０～５０，０００ｍＰａ・ｓがさらに好ましく、１００～５０，０００ｍＰａ・ｓが特に好ましい。粘度が低すぎると、シリコーン組成物の物理的特性が著しく低下するおそれがあり、粘度が高すぎると、シリコーン組成物の取扱作業性が著しく低下するおそれがある。

[0013] オルガノポリシロキサンの分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、樹枝状（デンドリマー状）が挙げられ、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、これらの分子構造を有する単一の重合体、これらの分子構造からなる共重合体、又はこれらの重合体の混合物が挙げられる。

[0014] このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルフェニルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン

・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル（３，３，３－トリフルオロプロピル）ポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、式：$(CH_3)_3SiO_{1/2}$で表されるシロキサン単位と式：$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$で表されるシロキサン単位と式：$CH_3SiO_{3/2}$で表されるシロキサン単位と式：$(CH_3)_2SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位からなるオルガノシロキサンコポリマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリル基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリエトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチル基封鎖ジメチルポリシロキサンが挙げられ、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0015] シリコーン組成物がヒドロシリル化反応により硬化する場合には、（Ａ）成分は、（Ａ－Ｉ）１分子中に平均０．１個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであることが好ましく、１分子中に平均０．５個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであることがさらに好ましく、１分子中に平均０．８個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであることがより好ましい。これは、１分子中のケイ素原子結合アルケニル基の平均値が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーン組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからである。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合アルケニル基としては、前記と同様のアルケニル基が例示され、好ましくはビニ

ル基である。また、このオルガノポリシロキサン中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合している基としては、前記と同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。

[0016] シリコーン組成物が縮合反応により硬化する場合には、（Ａ）成分は、（Ａ－ＩＩ）１分子中に少なくとも２個のシラノール基もしくはケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノポリシロキサンである。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合加水分解性基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；ビニロキシ基、プロペノキシ基、イソプロペノキシ基、１－エチル－２－メチルビニルオキシ基等のアルケノキシ基；メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基等のアルコキシアルコキシ基；アセトキシ基、オクタノイルオキシ基等のアシロキシ基；ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基等のケトオキシム基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基等のアミノ基；ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基；Ｎ－メチルアセトアミド基、Ｎ－エチルアセトアミド基等のアミド基が挙げられる。また、このオルガノポリシロキサン中のシラノール基及びケイ素原子結合加水分解性基以外のケイ素原子に結合している基としては、前記と同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基が例示される。

[0017] シリコーン組成物が有機過酸化物によるフリーラジカル反応により硬化する場合には、（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンは限定されないが、好ましくは、（Ａ－ＩＩＩ）１分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合している基としては、前記と同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、ア

ラルキル基、ハロゲン化アルキル基が例示され、アルキル基、アルケニル基、アリール基が好ましく、メチル基、ビニル基、フェニル基がより好ましい。

[0018] （Ａ）成分の配合量は、シリコーン組成物中２．０～２０．０質量％が好ましく、２．０～１９．０質量％がより好ましい。

[0019] [（Ｂ）成分]

（Ｂ）成分は、平均球形度０．８以上、水酸基が３０個／ｎｍ^{2}以下であり、平均粒子径１０μｍ以上５０μｍ未満であり、かつレーザー回折型粒度分布で９６～１５０μｍの粗粒子の割合が全体の０．１～３０質量％である球状酸化アルミニウム粉末である。上記範囲を満たすのであれば、平均粒子径が異なる２種類以上の複数種を併用してもよい。

[0020] 酸化アルミニウム粉末の結晶構造は、単結晶体、多結晶体の何れでもよいが、結晶相は高熱伝導性の点からα相が望ましく、また比重は３．７以上が望ましい。比重が３．７未満であると、粒子内部に存在する空孔と低結晶相の割合が多くなるため、熱伝導率を高めることが困難となるおそれがある。酸化アルミニウム粉末の粒度調整は、分級・混合操作によって行うことができる。

[0021] 平均球形度は０．８以上であり、０．９以上であることがより好ましい。平均球形度が０．８未満であると流動性が低下する場合がある。平均球形度が０．８未満であると粒子同士の接触が著しくなり、シート表面の凹凸が大きくなって界面熱抵抗が増大し熱伝導率が悪くなる傾向にある。上限は特に限定されないが、球（平均球形度１）に近ければ近いほどよい。

[0022] 本発明における平均球形度は、走査型電子顕微鏡にて撮影した粒子像を画像解析装置、例えばＪＥＯＬ社製商品名「ＪＳＭ－７５００Ｆ」に取り込み、次のようにして測定することができる。すなわち、写真から粒子の投影面積（Ｘ）と周囲長（Ｚ）を測定する。周囲長（Ｚ）に対応する真円の面積を（Ｙ）とすると、その粒子の球形度はＸ／Ｙとして表示できる。そこで、試料粒子の周囲長（Ｚ）と同一の周囲長をもつ真円を想定すると、Ｚ＝２πｒ

、Ｙ＝π ｒ^{2}であるから、Ｙ＝π×（Ｚ／２π）^{2}となり、個々の粒子の球形度は、球形度＝Ｘ／Ｙ＝Ｘ×４π／Ｚ^{2}として算出することができる。このようにして得られた任意の粒子１００個の球形度を求め、その平均値を平均球形度とした。

[0023] 水酸基は３０個／ｎｍ^{2}以下であり、２５個／ｎｍ^{2}以下が好ましい。下限は特に限定されないが、５個／ｎｍ^{2}としてもよい。表面水酸基が３０個／ｎｍ^{2}を超えると、シリコーン組成物への充填性が悪くなり、熱伝導率が悪くなる傾向にある。

[0024] 本発明における上記水酸基数、つまり表面水酸基濃度はカールフィッシャー電量滴定法、例えば、三菱化学社製商品名「微量水分測定装置ＣＡ－１００」にて測定することができる。具体的には、試料０．３～１．０ｇを水分気化装置に入れ、脱水処理されたアルゴンガスをキャリアガスとして供給しながら電気ヒーターで加熱昇温する。カールフィッシャー電量測定法において、温度２００℃を超え、９００℃までに発生した水分を表面水酸基量と定義する。測定された水分量と比表面積から、表面水酸基の濃度を算出する。

[0025] 平均粒子径は１０μｍ以上５０μｍ未満であり、２０μｍ以上５０μｍ未満が好ましい。平均粒子径が１０μｍ未満では、粒子同士の接触が少なくなり、粒子間接触熱抵抗の増大により熱伝導率が悪くなるおそれがある。また、５０μｍ以上であると、シート表面の凹凸が大きくなって界面熱抵抗が増大し熱伝導率が悪くなるおそれがある。

[0026] （Ｂ）成分は、レーザー回折型粒度分布で９６～１５０μｍの粗粒子の割合が（Ｂ）成分全体の０．１～３０質量％であり、０．１～１０質量％がより好ましい。上記範囲とすることで、所望される厚みと高熱伝導性が両立できる。９６～１５０μｍの粗粒子の割合が全体の０．１質量％未満であると、１００～１５０μｍで所望される厚みとならず、かつ高熱伝導性が達成できず、３０質量％以上であると、１００～１５０μｍで所望される厚みは達成できるものの、（Ｂ）成分の充填性が悪くなる傾向にある。

[0027] 本発明における平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置、例えば、

島津製作所製「レーザー回折式粒度分布測定装置ＳＡＬＤ－２３００」を用いて測定することができる。評価サンプルは、ガラスビーカーに５０ｃｃの純水と測定する熱伝導性粉末を５ｇ添加して、スパチュラを用いて撹拌し、その後超音波洗浄機で１０分間、分散処理を行う。分散処理を行った熱伝導性材料の粉末の溶液をスポイトにて、装置のサンプラ部に一滴ずつ添加して、吸光度が測定可能になるまで安定するのを待つ。このようにして吸光度が安定になった時点で測定を行う。レーザー回折式粒度分布測定装置では、センサで検出した粒子による回折／散乱光の光強度分布のデータから粒度分布を計算する。平均粒子径は測定される粒子径の値に相対粒子量（差分％）を掛けて、相対粒子量の合計（１００％）で割って求められる。なお、平均粒子径は粒子の平均直径である。また、９６μｍ以上の粗粒子の割合も全体の粒度分布から容易に求めることができる。

[0028] [（Ｃ）成分]

（Ｃ）成分は、平均粒子径０．１～５μｍ、好ましくは０．５～２μｍの酸化アルミニウム粉末であり、球状でも不定形状でもよい。なお、球状以外のものが不定形状である。本発明を損なわない範囲で、１種単独でも、平均粒子径が異なる２種類以上の複数種を併用してもよい。平均粒子径が０．１μｍ未満では、粒子同士の接触が少なくなり、粒子間接触熱抵抗の増大により熱伝導率が悪くなる傾向にある。また、５μｍ超であると、シート表面の凹凸が大きくなって界面熱抵抗が増大し熱伝導率が悪くなる傾向にある。なお、（Ｃ）成分が球状の場合、（Ｂ）成分と同様、平均球形度０．８以上、水酸基が３０個／ｎｍ^{2}以下であることが好ましい。なお、平均粒子径、平均球形度、水酸基の測定方法は（Ｂ）成分と同じである。

[0029] 上記（Ｂ）成分と（Ｃ）成分の配合割合体積比は、５：５～９．５：０．５であり、６：４～９：１がより好ましい。（Ｂ）成分の割合が体積比で５（（Ｂ）成分と（Ｃ）成分合計で１０、以下同様）より小さくなると、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分の充填性が悪くなる傾向にある。一方、（Ｃ）成分の割合が、９．５より大きくなると、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分が緻密に充填

し難くなり、熱伝導性が減少する傾向にある。

[0030] （Ｂ）成分と（Ｃ）成分との合計配合量はシリコーン組成物中５０体積％以上８０体積％未満であり、６０体積％以上８０体積％未満が好ましい。配合量が５０体積％未満では、シリコーン組成物の熱伝導性が不十分となる場合があり、８０体積％以上だと、熱伝導性フィラーの充填が困難となりパテ状となる場合がある。

[0031] [（Ｄ）成分]

本発明においては、さらに（Ｄ）シランカップリング剤を含み、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分が（Ｄ）シランカップリング剤で表面処理されていることが好ましい。

[0032] （Ｄ－１）

（Ｄ）シランカップリング剤としては、ビニル系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、アクリル系シランカップリング剤、並びに長鎖アルキル系シランカップリング剤等が挙げられ、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。中でも、長鎖アルキル系シランカップリング剤が好ましく、デシルトリメトキシシランが好ましい。

[0033] （Ｄ－Ｉ）成分による（Ｂ）成分、（Ｃ）成分の表面処理方法としては、流体ノズルを用いた噴霧方式、せん断力のある攪拌方式、ボールミル、ミキサー等の乾式法、水系又は有機溶剤系等の湿式法を採用することができる。攪拌式は、球状酸化アルミニウム粉末の破壊が起こらない程度にして行う。乾式法における系内温度又は処理後の乾燥温度は、表面処理剤の種類に応じ、表面処理剤の揮発や分解しない領域で適宜決定されるが、８０～１８０℃である。

[0034] （Ｄ－Ｉ）成分の処理使用量は、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分の合計１００質量部に対して、０．１～５質量部であることが好ましい。０．１質量部より少ないとその効果は小さく、５質量部より多くても使用量にあった効果は発現しない。

[0035] （Ｄ）成分として、（Ｄ－ＩＩ）下記一般式（１）で表されるシリル基を

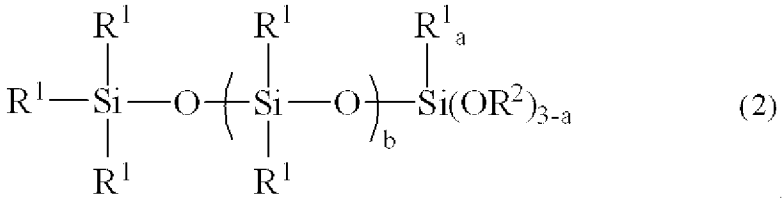
１分子中に少なくとも１個含有し、２５℃での粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓであるオルガノポリシロキサンが挙げられる。

－ＳｉＲ$^{1}_{a}$（ＯＲ^{2}）$_{3-a}$　　（１）

（式中、Ｒ^{1}は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、Ｒ^{2}は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基であり、ａは０、１又は２である。）

[0036] （Ｄ－ＩＩ）成分としては、下記一般式（２）で表されるオルガノポリシロキサンが挙げられる。

[化1]



(2)

（式中、Ｒ^{1}は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、Ｒ^{2}は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基であり、ｂは２～１００の整数であり、ａは０、１又は２である。）

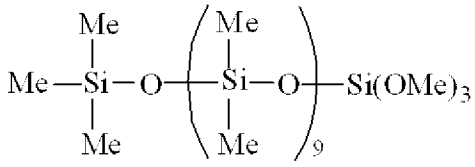
[0037] 式（１），（２）中、Ｒ^{1}は独立に非置換又は置換の、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは１～６、さらに好ましくは１～３の１価炭化水素基であり、その例としては、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。直鎖状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。分岐鎖状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基等が挙げられる。環状アルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基等が挙げられる。アラルキル基としては、例えば、２－フェニルエチル基、２－メチル－２－フェニルエチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、例えば、３，３，３－

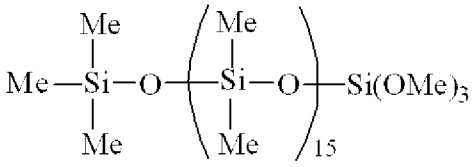
トリフルオロプロピル基、２－（ノナフルオロブチル）エチル基、２－（ヘプタデカフルオロオクチル）エチル基等が挙げられる。R^1として、メチル基、フェニル基が好ましい。

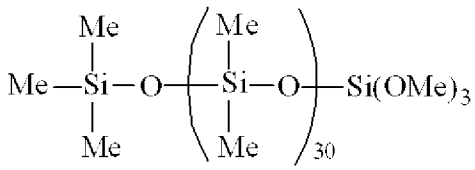
[0038] 式（１），（２）中、R^2は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基である。アルキル基としては、例えば、R^1において例示したのと同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基が挙げられる。アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシエチル基、メトキシプロピル基等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、R^1において例示したのと同様のものが挙げられる。炭素数は１～８のものが好ましい。アシル基としては、例えば、アセチル基、オクタノイル基等が挙げられる。R^2はアルキル基であることが好ましく、特にはメチル基、エチル基であることが好ましい。ｂは２～１００の整数であり、好ましくは５～５０である。ａは０、１又は２であり、好ましくは０である。

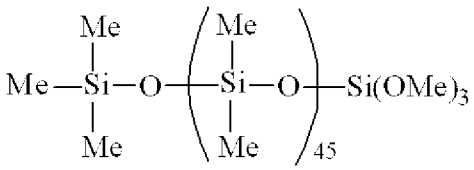
[0039] （Ｄ－ＩＩ）成分のオルガノポリシロキサンの好適な具体例としては、下記のものを挙げることができる。

[化2]









（式中、Ｍｅはメチル基である。）

[0040] （Ｄ－ＩＩ）成分のオルガノポリシロキサンの２５℃における粘度は、通常、０．０１～３０Ｐａ・ｓであり、０．０１～１０Ｐａ・ｓが好ましい。粘度が０．０１Ｐａ・ｓより低いと、シリコーン組成物からオイルブリードが発生し易くなってしまい、また垂れ易くなってしまうおそれがある。粘度

が３０ｍＰａ・ｓより大きいと、得られるシリコーン組成物の流動性が著しく乏しくなり、塗布作業性が悪化してしまうおそれがある。なお、この粘度は、回転粘度計による測定値である（以下同様）。

[0041] （Ｄ－ＩＩ）成分の配合量は、（Ａ）成分１００質量部に対して５～９００質量部が好ましく、１０～９００質量部がより好ましく、２０～７００質量部がさらに好ましい。

[0042] [（Ｅ）成分]

本発明のシリコーン組成物には、（Ｅ）中心粒子径の最大値が１５０μｍ以上であり、SiO_2含有量が５０質量％以上の球状ガラスビーズ又は不定形ガラスを、シリコーン組成物の全量に対し１０質量％以下配合することが好ましい。（Ｅ）成分は、中心粒子径の最大値が（Ｂ）成分の平均粒子径よりも大きいことが特徴であり、上限は特に限定されないが、３００μｍ以下とすることもできる。（Ｅ）成分を配合すると、極少量であっても熱伝導性シリコーン組成物を、所望される１５０μｍ以上の硬化厚みとすることができる。材料としては、ソーダ石灰ガラス、ソーダ石灰シリカガラス、又はホウケイ酸ガラスが挙げられる。硬化厚みの均一性の観点から、（Ｅ）成分は不定形よりも球状の方が好ましく、（Ｅ）成分が球状ガラスビーズの場合、平均球形度は（Ｂ）成分と同様、０．８以上が好ましい。

[0043] （Ｅ）成分は本発明を損なわない範囲で少量添加することが好ましく、具体的に熱伝導性シリコーン組成物の熱伝導率を顕著に低下させないためには、シリコーン組成物の全量に対し、（Ｆ）成分量は１０質量％以下（０～１０質量％）であることが好ましい。なお、中心粒子径の測定は、レーザー回折法で、例えば、島津製作所製「レーザー回折式粒度分布測定装置ＳＡＬＤ－２３００」を用いて測定することができる。

[0044] 本発明の熱伝導性シリコーン組成物はそのままでもよいし、さらに硬化剤を配合し、硬化性の組成物とすることもできる。

[0045] 硬化性熱伝導性シリコーン組成物とする際には、以下の３形態が挙げられ、ベースポリマーであるオルガノポリシロキサン（Ａ）として、上記（Ａ－

Ｉ）～（Ａ－ＩＩＩ）成分のオルガノポリシロキサンを用い、上述した熱伝導性充填材（Ｂ）及び（Ｃ）を配合したものとすることができる。

［Ｉ］付加反応硬化型熱伝導性シリコーン組成物

［ＩＩ］縮合反応硬化型熱伝導性シリコーン組成物

［ＩＩＩ］有機過酸化物硬化型熱伝導性シリコーン組成物

速やかに硬化し、副生成物が発生しないことから、［Ｉ］付加反応硬化型熱伝導性シリコーン組成物であることが好ましい。以下に、それぞれの組成物について具体的に示す。

[0046] ［Ｉ］付加反応硬化型熱伝導性シリコーン組成物

シリコーン組成物がヒドロシリル化反応により硬化する付加反応硬化型熱伝導性シリコーン組成物である場合には、上記（Ａ）として上記に示す（Ａ－Ｉ）成分を用い、さらに、下記成分を含むものであり、硬化剤は下記（Ｆ）及び（Ｇ）成分である。

（Ｆ）架橋剤として、ケイ素原子に直接結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

（Ｇ）白金族金属系硬化触媒、

（Ｈ）必要に応じて、付加反応制御剤

[0047] [（Ｆ）成分]

ケイ素原子に直接結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンは架橋剤として作用する成分である。オルガノハイドロジェンポリシロキサンのケイ素原子結合に結合している基としては、前記と同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。（Ｆ）成分の２５℃における粘度は限定されないが、１～１００，０００ｍＰａ・ｓの範囲が好ましく、１～５，０００ｍＰａ・ｓの範囲がより好ましい。（Ｆ）成分の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、樹枝状（デンドリマー状）が挙げられる

。このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、これらの分子構造を有する単一重合体、これらの分子構造からなる共重合体、またはこれらの混合物が挙げられる。

[0048] （Ｆ）成分としては、例えば、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサンコポリマー、式：$(CH_3)_3SiO_{1/2}$で表されるシロキサン単位と式：$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$で表されるシロキサン単位と式：$SiO_{4/2}$で表されるシロキサン単位からなるオルガノシロキサンコポリマーが挙げられ、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0049] （Ｆ）成分の配合量は、シリコーン組成物の硬化に必要な量であり、具体的には、（Ａ－Ｉ）成分中のケイ素原子結合アルケニル基１モルに対して、（Ｆ）成分中のケイ素原子結合水素原子が０．１～１０モルの範囲内となる量であることが好ましく、さらに、０．１～５モルの範囲内となる量であることが好ましく、特に、０．１～３．０モルの範囲内となる量であることが好ましい。これは本成分の含有量が上記範囲の下限未満となる量であると、得られるシリコーン組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーン硬化物が非常に硬質となり、表面に多数のクラックを生じたりする場合がある。

[0050] （Ｇ）白金族金属系硬化触媒は、シリコーン組成物の硬化を促進するための触媒であり、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体が挙げられる。

[0051] （Ｇ）成分の配合量は、シリコーン組成物の硬化に必要な量であり、具体的には、（Ａ－Ｉ）成分に対して（Ｇ）成分中の白金金属が質量単位で０．０１～１，０００ｐｐｍの範囲内となる量であることが好ましく、特に、０

．１～５００ｐｐｍの範囲内となる量であることが好ましい。これは、（Ｇ）成分の配合量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーン組成物が十分に硬化しなくなる傾向があり、一方、上記範囲の上限を超える量を配合しても得られるシリコーン組成物の硬化速度は顕著に向上しない。

[0052] （Ｈ）硬化反応抑制剤

シリコーン組成物の硬化速度を調節し、取扱作業性を向上させるために、硬化反応抑制剤を配合することができる。硬化反応抑制剤としては、２－メチル－３－ブチン－２－オール、２－フェニル－３－ブチン－２－オール、１－エチニル－１－シクロヘキサノール等のアセチレン系化合物；３－メチル－３－ペンテン－１－イン、３，５－ジメチル－３－ヘキセン－１－イン等のエン－イン化合物；その他、ヒドラジン系化合物、フォスフィン系化合物、メルカプタン系化合物等が挙げられ、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0053] （Ｈ）成分の配合量は特に限定されないが、シリコーン組成物に対して０．０００１～１．０質量％が好ましい。上記範囲とすることで、シリコーン組成物の作業性や、硬化速度がより好適となる。

[0054] ［ＩＩ］縮合反応硬化型熱伝導性シリコーン組成物

シリコーン組成物が縮合反応硬化型熱伝導性シリコーン組成物である場合には、上記（Ａ）として上記に示す（Ａ－ＩＩ）成分を用い、さらに、下記成分を含むものであり、硬化剤は下記（Ｉ）成分である。

（Ｉ）１分子中に少なくとも３個のケイ素原子結合加水分解性基を有するシランもしくはその部分加水分解物、

（Ｊ）必要に応じて、縮合反応用触媒

[0055] （Ｉ）成分中のケイ素原子結合加水分解性基としては、前記と同様のアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシロキシ基、ケトオキシム基、アルケノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基が例示される。また、このシランのケイ素原子には上記の加水分解性基以外に、例えば、前記と同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、

アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基を結合していてもよい。このようなシランもしくはその部分加水分解物としては、例えば、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、エチルオルソシリケートが挙げられる。

[0056] （Ｉ）成分の配合量は、シリコーン組成物の硬化に必要な量であり、具体的には、（Ａ－ＩＩ）成分１００質量部に対して０．０１～２０質量部の範囲内であることが好ましく、特に、０．１～１０質量部の範囲内であることが好ましい。これは、このシランもしくはその部分加水分解物の含有量が上記範囲の下限未満の量であると、得られるシリコーン組成物の貯蔵安定性が低下するおそれがあり、一方、上記範囲の上限を超える量であると、得られるシリコーン組成物の硬化が著しく遅くなったりするおそれがある。

[0057] （Ｊ）成分は任意の成分であり、例えば、アミノキシ基、アミノ基、ケトオキシム基等の加水分解性基を有するシランを硬化剤として用いる場合には必須ではない。このような縮合反応用触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の有機チタン酸エステル；ジイソプロポキシビス（アセチルアセテート）チタン、ジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）チタン等の有機チタンキレート化合物；アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）等の有機アルミニウム化合物；ジルコニウムテトラ（アセチルアセトネート）、ジルコニウムテトラブチレート等の有機アルミニウム化合物；ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ブチルスズ－２－エチルヘキソエート等の有機スズ化合物；ナフテン酸スズ、オレイン酸スズ、ブチル酸スズ、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛等の有機カルボン酸の金属塩；ヘキシルアミン、燐酸ドデシルアミン等のアミン化合物、及びその塩；ベンジルトリエチルアンモニウムアセテート等の４級アンモニウム塩；酢酸カリウム、硝酸リチウム等のアルカリ金属の低級脂肪酸塩；ジメチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等のジアルキルヒドロキシルアミン；グアニジル基含有有機ケイ素化合物が挙げられる。

[0058] （Ｊ）成分を配合する場合、その配合量はシリコーン組成物の硬化に必要な量であればよく、具体的には、（Ａ）成分１００質量部に対して０．０１～２０質量部の範囲内であることが好ましく、特に０．１～１０質量部の範囲内であることが好ましい。これは、この触媒が必須である場合、この触媒の含有量が上記範囲の下限未満の量であると、得られるシリコーン組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーン組成物の貯蔵安定性が低下する傾向があるからである。

[0059] ［ＩＩＩ］有機過酸化物硬化型熱伝導性シリコーン組成物

シリコーン組成物が有機過酸化物硬化型熱伝導性シリコーン組成物である場合には、上記（Ａ）として上記に示す（Ａ－ＩＩＩ）成分を用い、さらに、下記成分を含むものであり、硬化剤は下記（Ｋ）成分である。

（Ｋ）有機過酸化物

[0060] （Ｋ）有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチルビス（２，５－ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーベンゾエートが挙げられる。

[0061] （Ｋ）成分の配合量は、シリコーン組成物の硬化に必要な量であり、具体的には、上記（Ａ－ＩＩＩ）成分のオルガノポリシロキサン１００質量部に対して０．１～５質量部の範囲が好ましい。（Ｋ）成分の配合量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーン組成物が十分に硬化しなくなる傾向があり、一方、上記範囲の上限を超える量を配合しても得られるシリコーン組成物の硬化速度は顕著に向上せず、寧ろボイドの原因となるおそれがある。

[0062] さらに、本発明のシリコーン組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、例えば、酸化亜鉛、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、ヒュームド酸化チタン等の充填剤、この充填剤の表面を有機ケイ素化合物により疎水化処理した充填剤；３－グリシドキシプロピルトリメトキ

シシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の接着付与剤；その他、顔料、染料、蛍光染料、耐熱添加剤、トリアゾール系化合物等の難燃性付与剤、可塑剤を含有してもよい。なお、本発明の効果を損なわない範囲において、（Ｂ）成分以外の熱伝導性充填材を配合してもよく、例えば、アルミニウム粉末、銅粉末、銀粉末、ニッケル粉末、金粉末、酸化亜鉛粉末、酸化マグネシム粉末、窒化ホウ素粉末、窒化アルミニウム粉末、ダイヤモンド粉末、カーボン粉末等が挙げられる。

[0063] ［製造方法］

本発明のシリコーン組成物は、上記各成分の所定量を均一に混合することにより調製できる。例えば、（Ａ）オルガノポリシロキサン、

（Ｂ）平均球形度０．８以上、水酸基が３０個／ｎｍ^{2}以下、平均粒子径１０μｍ以上５０μｍ未満、レーザー回折型粒度分布で９６～１５０μｍの粗粒子の割合が（Ｂ）成分全体の０．１～３０質量％である球状酸化アルミニウム粉末、及び

（Ｃ）平均粒子径０．１～５μｍの球状又は不定形状酸化アルミニウム粉末を混合する工程を含む、上記（Ｂ）成分と（Ｃ）成分の配合割合体積比（（Ｂ）：（Ｃ））が５：５～９．５：０．５、（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との合計量が組成物中５０体積％以上８０体積％未満であり、

組成物の熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．２Ｗ／ｍ・Ｋ以上５．５Ｗ／ｍ・Ｋ未満、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、５～８００Ｐａ・ｓである熱伝導性シリコーン組成物を製造する方法が挙げられる。さらに、任意成分を混合する工程を含んでいてもよい。

[0064] [熱伝導性シリコーン組成物]

熱伝導性シリコーン組成物の熱伝導率は、ＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．２Ｗ／ｍ・Ｋ以上５．５Ｗ／ｍ・Ｋ未満であり、１．５～５．５Ｗ／ｍ・Ｋがより好ましい。測定温度は２５℃である。

[0065] また、熱伝導性シリコーン組成物の２５℃における粘度は、スパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、５～８００Ｐａ・ｓであり、３０～６００Ｐａ・ｓが好ましい。

[0066] [硬化物]

シリコーン組成物が硬化性のものである場合、それを硬化させる方法は限定されず、例えば、シリコーン組成物を成形後、常温で放置する方法、シリコーン組成物を成形後、４０～２００℃に加熱する方法が挙げられ、シリコーンエラストマー成形品が得られる。また、このようにして得られるシリコーンゴムの性状は限定されないが、例えば、ゲル状、低硬度のゴム状、あるいは高硬度のゴム状が挙げられる。その硬化厚みは１５０μｍ以上が好ましい。上限は特に限定されないが、本組成物を使用した発熱性電子部品の大きさを考慮した場合、５ｍｍ以下が好ましい。なお、硬化物の硬度は、シリコーン組成物を６ｍｍ硬化厚みとなるような成形型に流し込み、１００℃で１時間硬化させた。次に６ｍｍ厚みの硬化物を２枚重ねてアスカーＣ硬度計で測定した場合、３～９０が好ましく、５～８０がより好ましい。

[0067] 硬化物の１５０℃における熱伝導率は、ＩＳＯ ２２００７－２準拠のホットディスク法において、０．７Ｗ／ｍ・Ｋ以上４．０Ｗ／ｍ・Ｋ未満が好ましく、１．０Ｗ／ｍ・Ｋ以上４．０Ｗ／ｍ・Ｋ未満がより好ましい。さらに、硬化物の２５℃における熱伝導率は、ＩＳＯ ２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．２Ｗ／ｍ・Ｋ以上５．５Ｗ／ｍ・Ｋ未満であり、１．５～５．５Ｗ／ｍ・Ｋがより好ましい。なお、２５℃における、１５０℃におけるとは、測定温度をいい１５０℃において上記のような熱伝導率を有することで、高温時における熱伝導性に優れたものが得られる。

また、横軸を温度、縦軸を熱伝導率とした際、２５℃と１５０℃で得られた熱伝導率をプロットして得られた一次直線において、各温度から推定される熱伝導率も本発明に網羅される。

実施例

[0068] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は

下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記式において、Ｍｅはメチル基である。

[0069] 実施例及び比較例に用いられている成分を下記に示す。

まず、以下の各成分を用意した。

（Ａ）成分

Ａ－１：２５℃における粘度が４００ｍＰａ・ｓであり、両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖され、Ｖｉ基量が０．０１８ｍｏＬ／１００ｇであるジメチルポリシロキサン

Ａ－２：信越化学工業製ＫＦ－５４、比重（２５℃）が１．０７であり、動粘度（２５℃）が４００ｍｍ^2／ｓの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサンコポリマー

Ａ－３：信越化学工業製ＫＦ－５０－１，０００ｃｓ、比重（２５℃）が１．００であり、動粘度（２５℃）が１，０００ｍｍ^2／ｓの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサンコポリマー

[0070] （Ｂ）成分

下記表に示す性質を有する球状酸化アルミニウム

[表1]

	平均粒子径（μｍ）	平均球形度	水酸基（個／ｎｍ^2）	粗粒含有率（質量％）
Ｂ－１	13	0.85	25	0.4
Ｂ－２	28	0.85	20	0.5
Ｂ－３	42	0.90	15	11.8
Ｂ－４（比較品）	8.2	0.85	25	0.2
Ｂ－５（比較品）	54	0.90	20	35.2
Ｂ－６（比較品）	43	0.70	20	14.2
Ｂ－７（比較品）	42	0.90	45	24.5

ここで示した粗粒含有率とは、レーザー回折型粒度分布で得られた粒度分

布全体に対する９６～１５０μｍの粗粒子の割合

[0071] （Ｃ）成分

下記表に示す性質を有する球状又は不定形状酸化アルミニウム

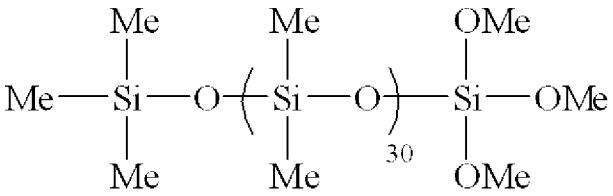
[表2]

	平均粒子径（μｍ）
Ｃ－１	０．１
Ｃ－２	１．０
Ｃ－３	４．８
Ｃ－４（比較品）	０．０１
Ｃ－５（比較品）	５．９

[0072] （Ｄ）成分

Ｄ－１：下記式で表されるオルガノポリシロキサン

[化3]



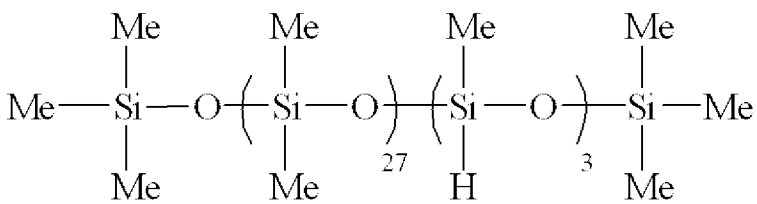
[0073] （Ｅ）成分

Ｅ－１：ポッターズ・バロティーニ製ＭＩＬ粒度シリーズＭ－９（中心粒子径の最大値が１８０μｍ）、SiO_2含有量が９９．４質量％の球状ガラスビーズ

[0074] （Ｆ）成分

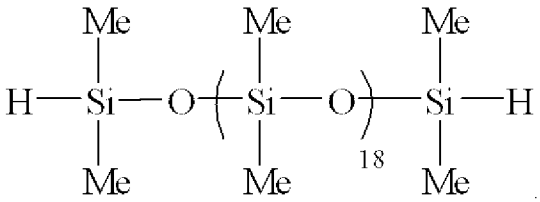
Ｆ－１：下記式で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

[化4]



Ｆ－２：下記式で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

[化5]



[0075] （Ｇ）成分

Ｇ－１：白金濃度が１質量％である塩化白金酸－１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体

[0076] （Ｈ）成分

Ｈ－１：１－エチニル－１－シクロヘキサノールの５０％トルエン溶液

[0077] ［実施例１～１６、比較例１～１６］

上記成分を用い、下記に示す方法でシリコーン組成物を調製し、このシリコーン組成物を用いて熱伝導性成型物を得た。これらを用いて下記に示す方法により評価した。結果を表中に併記する。

[0078] 上記成分を下記表３～６に示す配合量で以下のように混合して、シリコーン組成物を得た。即ち、５リットルゲートミキサー（井上製作所（株）製、商品名：５リットルプラネタリミキサー）に、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）成分を表１に示す配合量で取り、１５０℃で２時間脱気加熱混合した。その後、常温（２５℃）になるまで冷却し、（Ｇ）成分を加え、均一になるように室温（２５℃）にて混合し、続けて（Ｈ）成分を加え、均一になるように室温（２５℃）にて混合した。さらに（Ｅ）及び（Ｆ）成分を加え、均一になるように室温にて脱気混合した。このようにして得られたシリコーン組成物について、初期粘度、硬化後硬度、硬化前後の熱伝導率を下記に示す方法により評価した。その結果を表中に併記する。

[0079] 〔初期粘度評価〕

シリコーン組成物の初期粘度は２５℃における値であり、その測定はスパイラル粘度計：マルコム粘度計（タイプＰＣ－１０ＡＡ、回転数１０ｒｐｍ）を用いた。

〔硬化後硬度評価〕

シリコーン組成物を６ｍｍ硬化厚みとなるような成形型に流し込み、１００℃で１時間硬化させた。次に６ｍｍ厚みの硬化物を２枚重ねてアスカーＣ硬度計で測定した。

〔熱伝導率評価〕

京都電子工業（株）製ホットディスク法熱物性測定装置ＴＰＳ　２５００Ｓを用いて２５℃におけるシリコーン組成物の硬化前の熱伝導率を測定した（ＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法）。

さらに、シリコーン組成物を６ｍｍ硬化厚みとなるような成形型に流し込み、１００℃で１時間硬化させた。得られた６ｍｍ厚みの硬化物について、２５℃及び１５０℃における硬化物の熱伝導率を測定した。

[0080]

[表3]

配合量（質量部）		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
(A)	A-1	56	56	56	56	56	56	56	56
	A-2	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
	A-3	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
(B)	B-1	714							
	B-2		714						
	B-3			714	1140	1440	1440	1920	1440
(C)	C-1	476							
	C-2		476	476	760	960			960
	C-3						960	480	
(D)	D-1	84	84	84	84	84	84	84	84
(E)	E-1	10	10	10	10	10	10	10	
(F)	F-1	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
	F-2	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14
(G)	G-1	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
(H)	H-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(B)及び(C)成分配合量(体積%)		66.3	66.3	66.3	75.8	79.8	79.8	79.8	79.8
(B):(C)体積比		6:4	6:4	6:4	6:4	6:4	6:4	8:2	6:4
(A)100質量部に対する(D)質量部		141	141	141	141	141	141	141	141
(A)質量%		4.4	4.4	4.4	2.9	2.3	2.3	2.3	2.3
(E)質量%		0.7	0.7	0.7	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
(H)質量%		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
粘度(Pa・s)		684	166	41	94	180	476	259	174
硬さ(アスカーC)		8	10	11	14	16	18	23	16
硬化前 25℃熱伝導率(W/m・K)		1.4	1.9	2.3	3.5	5.0	5.1	5.3	5.0
硬化後 25℃熱伝導率(W/m・K)		1.4	1.9	2.3	3.5	5.0	5.1	5.3	5.0
硬化後 150℃熱伝導率(W/m・K)		1.0	1.3	1.6	2.1	3.1	3.4	3.9	3.2

[0081]

[表4]

配合量（質量部）		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
(A)	A-1	56	56	56	56	56	56	56	56
	A-2	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
	A-3	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
(B)	B-1	714	714						
	B-2			714	714				
	B-3					714	714	714	1140
(C)	C-1			476		476			
	C-2	476						476	760
	C-3		476		476		476		
(D)	D-1	84	84	84	84	84	84	84	84
(E)	E-1	10	10	10	10	10	10		
(F)	F-1	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
	F-2	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14
(G)	G-1	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
(H)	H-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(B)及び(C)成分配合量(体積%)		66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	75.8
(B):(C)体積比		6:4	6:4	6:4	6:4	6:4	6:4	6:4	6:4
(B)+(C) 100質量部に対する(D)質量部		7	7	7	7	7	7	7	4
(A)質量%		4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	2.9
(E)質量%		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0
(H)質量%		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
粘度(Pa・s)		454	552	367	288	221	79	37	91
硬さ(アスカーC)		9	10	9	12	10	12	10	14
硬化前 25℃ 熱伝導率(W/m・K)		1.5	1.4	1.7	1.8	2.0	2.2	2.3	3.5
硬化後 25℃ 熱伝導率(W/m・K)		1.5	1.4	1.7	1.8	2.0	2.2	2.3	3.5
硬化後 150℃ 熱伝導率(W/m・K)		1.1	1.0	1.2	1.3	1.4	1.6	1.6	2.2

[0082]

[表5]

配合量（質量部）		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
(A)	A-1	56	56	56	56	56	56	56	56
	A-2	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
	A-3	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
(B)	B-1	714	714						
	B-4			714	952	714	952	714	952
(C)	C-1			476	238				
	C-2					476	238		
	C-3							476	238
	C-4	476							
	C-5		476						
(D)	D-1	84	84	84	84	84	84	84	84
(F)	F-1	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
	F-2	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14
(G)	G-1	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
(H)	H-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(B)及び(C)成分配合量(体積%)		66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3
(B):(C)体積比		6:4	6:4	6:4	8:2	6:4	8:2	6:4	8:2
粘度(Pa·s)			測定不可	測定不可		762			
硬さ(アスカーC)			12	10		11			
硬化前 25℃ 熱伝導率(W/m·K)		*	1.1	1.0	*	1.1	*	*	*
硬化後 25℃ 熱伝導率(W/m·K)			1.1	1.0		1.1			
硬化後 150℃ 熱伝導率(W/m·K)			0.6	0.5		0.6			

＊混練不可により測定出来ず

[0083]

[表6]

配合量（質量部）		比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
(A)	A-1	56	56	56	56	56	56	56	56
	A-2	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
	A-3	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
(B)	B-2	714							
	B-3		714						
	B-5			714	952				
	B-6					714	952		
	B-7							714	952
(C)	C-3			476	238	476	238	476	238
	C-4	476	476						
(D)	D-1	84	84	84	84	84	84	84	84
(F)	F-1	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
	F-2	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14	7.14
(G)	G-1	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
H-1	H-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(B)及び(C)成分配合量(体積%)		66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3
(B):(C)体積比		6:4	6:4	6:4	8:2	6:4	8:2	6:4	8:2
粘度(Pa·s)		*	*	*	*	*	*	*	*
硬さ(アスカーC)									
硬化前 25℃ 熱伝導率(W/m·K)									
硬化後 25℃ 熱伝導率(W/m·K)									
硬化後 150℃ 熱伝導率(W/m·K)									

＊混練不可により測定出来ず

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）オルガノポリシロキサン、

（Ｂ）平均球形度０．８以上、水酸基が３０個／ｎｍ^{2}以下、平均粒子径１０μｍ以上５０μｍ未満、レーザー回折型粒度分布で９６～１５０μｍの粗粒子の割合が（Ｂ）成分全体の０．１～３０質量％である球状酸化アルミニウム粉末、及び

（Ｃ）平均粒子径０．１～５μｍの球状又は不定形状酸化アルミニウム粉末

を含む熱伝導性シリコーン組成物であって、

上記（Ｂ）成分と（Ｃ）成分の配合割合体積比（（Ｂ）：（Ｃ））が５：５～９．５：０．５、（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との合計量が組成物中５０体積％以上８０体積％未満であり、組成物の２５℃における熱伝導率が、ＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．２Ｗ／ｍ・Ｋ以上５．５Ｗ／ｍ・Ｋ未満、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、５～８００Ｐａ・ｓである熱伝導性シリコーン組成物。

[請求項2] さらに、（Ｄ）シランカップリング剤を含む請求項１記載の熱伝導性シリコーン組成物。

[請求項3] （Ｄ）成分が、下記一般式（１）

$-SiR^1_a(OR^2)_{3-a}$ （１）

（式中、R^1は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、R^2は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基であり、ａは０、１又は２である。）

で表されるシリル基を１分子中に少なくとも１個含有し、２５℃での粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓであるオルガノポリシロキサンである請求項２記載の熱伝導性シリコーン組成物。

[請求項4] さらに、（Ｅ）中心粒子径の最大値が１５０μｍ以上であり、SiO_2含有量が５０質量％以上の球状ガラスビーズ又は不定形ガラスを

、組成物の全量に対し１０質量％以下含む請求項１～３のいずれか１項記載の熱伝導性シリコーン組成物。

[請求項5] さらに、硬化剤を含む請求項１～４のいずれか１項記載の熱伝導性シリコーン組成物。

[請求項6] 熱伝導性シリコーン組成物の硬化物の１５０℃における熱伝導率が、ＩＳＯ ２２００７－２準拠のホットディスク法において、０．７Ｗ／ｍ・Ｋ以上４．０Ｗ／ｍ・Ｋ未満である請求項５記載の熱伝導性シリコーン組成物。

[請求項7] 付加反応硬化型、縮合反応硬化型又は有機過酸化物硬化型である請求項５又は６記載の熱伝導性シリコーン組成物。

[請求項8] 付加反応硬化型である請求項７記載の熱伝導性シリコーン組成物。

[請求項9] 請求項５～８のいずれか１項記載の熱伝導性シリコーン組成物の硬化物。

[請求項10] １５０℃における熱伝導率が、ＩＳＯ ２２００７－２準拠のホットディスク法において、０．７Ｗ／ｍ・Ｋ以上４．０Ｗ／ｍ・Ｋ未満である請求項９記載の硬化物。

[請求項11] （Ａ）オルガノポリシロキサン、

（Ｂ）平均球形度０．８以上、水酸基が３０個／ｎｍ^{2}以下、平均粒子径１０μｍ以上５０μｍ未満、レーザー回折型粒度分布で９６～１５０μｍの粗粒子の割合が（Ｂ）成分全体の０．１～３０質量％である球状酸化アルミニウム粉末、及び

（Ｃ）平均粒子径０．１～５μｍの球状又は不定形状酸化アルミニウム粉末

を混合する工程を含む、上記（Ｂ）成分と（Ｃ）成分の配合割合体積比（（Ｂ）：（Ｃ））が５：５～９．５：０．５、（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との合計量が組成物中５０体積％以上８０体積％未満であり、

組成物の２５℃における熱伝導率が、ＩＳＯ ２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．２Ｗ／ｍ・Ｋ以上５．５Ｗ／ｍ・

Ｋ未満、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、５～８００Ｐａ・ｓである熱伝導性シリコーン組成物を製造する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/040203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08L83/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/40(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08K7/18(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08L83/04, C08K3/22, C08K3/40, C08K5/54, C08K7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-280498 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 27 September 2002, claim 1, paragraphs [0007], [0029], table 1 (Family: none)	1, 5-11 2-4
Y	JP 2015-65330 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 09 April 2015, claims 1-10, paragraphs [0067], [0081] (Family: none)	2, 3
Y	JP 2010-13521 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 21 January 2010, examples 1-4, paragraphs [0010], [0019] (Family: none)	2, 3
Y	JP 2016-150967 A (RIKKYO EDUCATIONAL CORPORATION) 22 August 2016, paragraphs [0037], [0038] (Family: none)	4
Y	JP 2008-95001 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 24 April 2008, claims 1, 2, paragraphs [0003], [0028], [0032] (Family: none)	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 January 2018 (04.01.2018)	16 January 2018 (16.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４０２０３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L83/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/40(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08K7/18(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L83/04, C08K3/22, C08K3/40, C08K5/54, C08K7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2002-280498 A (電気化学工業株式会社) 2002.09.27, [請求項 1],段落[0007],[0029],[表 1] (ファミリーなし)	1,5-11 2-4
Y	JP 2015-65330 A (信越化学工業株式会社) 2015.04.09, [請求項 1]-[請求項 10],段落[0067],[0081] (ファミリーなし)	2,3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０４．０１．２０１８	１６．０１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４７７０
小森　勇
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2010-13521 A (信越化学工業株式会社) 2010.01.21, [請求項 1]-[請求項 4],段落[0010],[0019] (ファミリーなし)	2,3
Y	JP 2016-150967 A (学校法人立教学院) 2016.08.22, 段落[0037],[0038] (ファミリーなし)	4
Y	JP 2008-95001 A (日本電気硝子株式会社) 2008.04.24, [請求項 1],[請求項 2],段落[0003],[0028],[0032] (ファミリーなし)	4