

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-63365

(P2020-63365A)

(43) 公開日 令和2年4月23日(2020.4.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 83/07 (2006.01)	C O 8 L 83/07	4 J 0 0 2
C O 8 L 83/05 (2006.01)	C O 8 L 83/05	
C O 8 K 3/22 (2006.01)	C O 8 K 3/22	
C O 8 K 3/28 (2006.01)	C O 8 K 3/28	
C O 8 K 3/013 (2018.01)	C O 8 K 3/013	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-195879 (P2018-195879)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成30年10月17日 (2018.10.17)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	110002240
			特許業務法人英明国際特許事務所
		(72) 発明者	市六 信広
			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 シリコン電子材料
			技術研究所内
		Fターム(参考)	4J002 CP04X CP04Y CP14W DA017 DA027
			DA077 DA087 DA097 DD048 DE076
			DE077 DE106 DE107 DE146 DE147
			DF016 DF017 DJ007 DJ017 DK006
			DK007 FA086 FD010 FD016 FD017
			FD126 FD158 FD340 GQ00 GR00

(54) 【発明の名称】 熱伝導性シリコン組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】塗布性及び広い温度範囲での耐ズレ性に優れた熱伝導性シリコン組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】(A) アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと、(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサンとを、(S i -H / S i -V i) 2 ~ 8 で反応させた反応物、

(C) オルガノハイドロジェンポリシロキサン：(S i -H / S i -V i) 2 ~ 8 となる量、

(D) 金属酸化物及び金属窒化物から選ばれる平均粒径 3 μ m 以下の無機充填材、及び

(E) 平均粒径 5 μ m 以上の熱伝導性無機充填材

含有する熱伝導性シリコン組成物であって、(D) 成分と (E) 成分の合計含有量が、(A)、(B) 及び (C) 成分の合計 1 0 0 質量部に対して 2 0 0 ~ 6 , 0 0 0 質量部であり、2 5 ° C における絶対粘度が 1 0 0 ~ 8 0 0 P a ・ s である熱伝導性シリコン組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと、(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサンとを、(A) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と(B) 成分中の Si-H 基とのモル比 (Si-H/Si-Vi) 2~8 で反応させた反応物、

(C) Si-H 基を 2 個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(A) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と(C) 成分中の Si-H 基とのモル比 (Si-H/Si-Vi) 2~8 となる量、

(D) 金属酸化物及び金属窒化物から選ばれる平均粒径 3 μm 以下の無機充填材、及び

(E) 平均粒径 5 μm 以上の熱伝導性無機充填材

含有する熱伝導性シリコーン組成物であって、(D) 成分と(E) 成分の合計含有量が、(A)、(B) 及び(C) 成分の合計 100 質量部に対して 200~6,000 質量部であり、25℃における絶対粘度が 100~800 Pa・s である熱伝導性シリコーン組成物。

10

【請求項 2】

下記の条件のレオメータ測定

測定治具：パラレル・プレート P20 TL

測定ギャップ：1.00 mm (液量：4.0 mL)

測定モード：固定変形量一周波数依存性測定

変形条件：CD-Auto Strain 1.00±0.05%

測定周波数：0.1~10 Hz

測定温度：25℃±1℃、15℃/分で 150℃に昇温後、150℃±1℃

で貯蔵弾性率を測定した場合、G' (25℃) が 6,000 Pa 以上であり、G' (150℃)/G' (25℃) の比率が 1.2~1.0 である請求項 1 記載の熱伝導性シリコーン組成物。

20

【請求項 3】

(D) 成分が、PZC (ポイントオブゼロチャージ) が pH 6 以上である、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム及び窒化ホウ素粉末から選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 又は 2 記載の熱伝導性シリコーン組成物。

30

【請求項 4】

(I) 上記(A)、(B)、(D) 及び(E) 成分と、白金族金属系硬化触媒とを、(A) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と(B) 成分中の Si-H 基とのモル比 (Si-H/Si-Vi) が 2~8 となるように混合する工程と、

(II) 得られた混合物を 100~180℃で 30 分~4 時間加熱して、(A) 成分と(B) 成分とを反応させる工程と、

(III) 反応後に反応物を冷却する工程と、

(IV) 冷却後に、反応物に(C) 成分を添加して混合する工程

を含む、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を製造する製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性シリコーン組成物に関し、塗布性能と、広い温度範囲において耐ズレ性に優れた熱伝導性シリコーン組成物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、電気・電子部品は使用中に熱が発生するので、これらの部品を適切に動作させるためには除熱が必要であり、従来、その除熱用に使用する種々の熱伝導性材料が提案されている。この場合の熱伝導性材料としては、(1) 取り扱いが容易なシート状のものと

50

、（２）放熱用グリースと称されるペースト状のものという２種類の形態のものがある。

【０００３】

（１）のシート状のものは取り扱いが容易であるだけでなく、安定性にも優れるという利点がある一方、接触熱抵抗が必然的に大きくなるため、放熱性能は放熱用グリースの場合より劣ることになる。またシート状を保つためにある程度の強度及び硬さが必要となるので、素子と筐体の間に生じる公差を吸収することができず、それらの応力によって素子が破壊されることもある。

【０００４】

これに対し、（２）の放熱用グリースの場合には、塗布装置等を用いることによって電気・電子製品の大量生産にも適応できるだけでなく、接触熱抵抗が低いので放熱性能にも

10

【０００５】

そこで、特定のオルガノポリシロキサンと、酸化亜鉛、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素等の増稠剤、及び１分子中にケイ素原子に直結した水酸基を少なくとも１個有するオルガノポリシロキサン、ならびにアルコキシシランとを組み合わせるペーストのブリードを抑えた、グリース状シリコン組成物（特許文献１：特開平１１－４９９５号公報）、液状シリコンと、一定の熱伝導率を有しモース硬度が６以上の熱伝導性無機充填剤、及び一定の熱伝導率を有し、モース硬度が５以下の熱伝導性無機充填剤を組み合わせる、熱伝導性及びディスペンス性に優れた熱伝導性シリコン組成物（特許文献２：特開平１１－２４６８８４号公報）、特定の基油と平均粒径が０．５～５０μmの金属アルミニウム粉体とを組み合わせる熱伝導性グリース組成物（特許文献３：特開２０００－６３８７３号公報）、平均粒径の異なる２種の窒化アルミニウム粉末を混合して使用することにより、シリコングリース中の窒化アルミニウムの充填率を高めたシリコングリース組成物（特許文献４：特開２０００－１６９８７３号公報）、オイルの粘性を高めてブリードアウトを抑制したシリコングリース組成物（特許文献５：特開２００３－３０１１８４号公報）等の、さらに高性能な熱伝導性シリコン組成物が提案されてきた。しかしながら、使用される電子・電気部品の高性能化に十分対応することのできるものは未だ得られていない。

20

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開平１１－４９９５号公報

【特許文献２】特開平１１－２４６８８４号公報

【特許文献３】特開２０００－６３８７３号公報

【特許文献４】特開２０００－１６９８７３号公報

【特許文献５】特開２００３－３０１１８４号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【０００７】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、塗布性及び広い温度範囲での耐ズレ性に優れた熱伝導性シリコン組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、（Ａ）ケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと、（Ｂ）オルガノハイドロジェンポリシロキサンとを、特定モル比（ $\text{Si-H} / \text{Si-Vi}$ ）で反応させた反応物と、（Ｃ） Si-H 基を２個以上有し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との反応物に添加するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、（Ｄ）特定の平均粒径の無機充填材、及び（Ｅ）特定の平均粒径

50

の熱伝導性無機充填材を特定量で組み合わせることにより、良好な塗布性及び広い温度範囲での耐ズレ性を得ることができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0009】

従って、本発明は下記熱伝導性シリコン組成物及びその製造方法を提供する。

1. (A) ケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと、(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサンとを、(A) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と(B) 成分中のSi-H基とのモル比(Si-H/Si-Vi) 2~8で反応させた反応物、

(C) Si-H基を2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン；(A) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と(C) 成分中のSi-H基とのモル比(Si-H/Si-Vi) 2~8となる量、

(D) 金属酸化物及び金属窒化物から選ばれる平均粒径3 μm以下の無機充填材、及び
(E) 平均粒径5 μm以上の熱伝導性無機充填材

含有する熱伝導性シリコン組成物であって、(D) 成分と(E) 成分の合計含有量が、(A)、(B) 及び(C) 成分の合計100質量部に対して200~6,000質量部であり、25℃における絶対粘度が100~800 Pa・sである熱伝導性シリコン組成物。

2. 下記の条件のレオメータ測定

測定治具：パラレル・プレート P20 TL

測定ギャップ：1.00mm (液量：4.0mL)

測定モード：固定変形量一周波数依存性測定

変形条件：CD-Auto Strain 1.00±0.05%

測定周波数：0.1~10Hz

測定温度：25℃±1℃、15℃/分で150℃に昇温後、150℃±1℃

で貯蔵弾性率を測定した場合、G' (25℃) が6,000 Pa以上であり、G' (150℃) / G' (25℃) の比率が1.2~10である1記載の熱伝導性シリコン組成物。

3. (D) 成分が、PZC (ポイントオブゼロチャージ) がpH6以上である、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム及び窒化ホウ素粉末から選ばれる1種又は2種以上である1又は2記載の熱伝導性シリコン組成物。

4. (I) 上記(A)、(B)、(D) 及び(E) 成分と、白金族金属系硬化触媒とを、(A) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と(B) 成分中のSi-H基とのモル比(Si-H/Si-Vi) が2~8となるように混合する工程と、

(II) 得られた混合物を100~180℃で30分~4時間加熱して、(A) 成分と(B) 成分とを反応させる工程と、

(III) 反応後に反応物を冷却する工程と、

(IV) 冷却後に、反応物に(C) 成分を添加して混合する工程

を含む、1~3のいずれかに記載の熱伝導性シリコン組成物を製造する製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、塗布性及び広い温度範囲での耐ズレ性に優れた熱伝導性シリコン組成物及びその製造方法を提供することができる。この熱伝導性シリコン組成物は、使用中に熱が発生する電気・電子部品からの除熱に好適である。以下、「熱伝導性シリコン組成物」を「シリコン組成物」と記載する場合がある。

【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。

〔オルガノポリシロキサン〕

本発明のオルガノポリシロキサンは、(A) ケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと、(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサンとを、(A)

成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と（Ｂ）成分中の Si-H 基とのモル比（ $\text{Si-H} / \text{Si-Vi}$ ）２～８で反応させた反応物である。以下、単に「（Ａ）」、（Ｂ）成分反応物」と記載する場合がある。

【００１２】

〔（Ａ）成分〕

アルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、ケイ素原子に結合したアルケニル基を１分子中に平均して少なくとも１個、好ましくはそれぞれの分子につき少なくとも２個（通常２～２０個）、より好ましくは２～１０個程度有するものである。これらは１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

【００１３】

（Ａ）成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状構造、一部分岐を有する直鎖状構造、分岐鎖状構造、環状構造、分岐を有する環状構造が挙げられるが、通常、実質的に直鎖状のオルガノポリシロキサンであることが好ましく、具体的には、分子鎖が主にジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが好ましい。また、（Ａ）成分は、単一のシロキサン単位からなる重合体であっても、２種以上のシロキサン単位からなる共重合体であってもよい。さらに、（Ａ）成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基の位置は特に制限されず、このアルケニル基は分子鎖末端のケイ素原子及び分子鎖非末端（分子鎖途中）のケイ素原子のどちらか一方にのみ結合していてもよいし、これら両者に結合していてもよい。

【００１４】

（Ａ）成分としては、例えば、下記平均組成式（１）

$$\text{R}^1_m \text{R}^2_n \text{SiO}_{(4-m-n)/2} \quad (1)$$

（式中、 R^1 は独立に脂肪族不飽和結合を含有しない非置換又は置換の１価炭化水素基を表し、 R^2 は独立にアルケニル基を表し、 m は、０．５～２．５、好ましくは０．８～２．２の正数であり、 n は、０．０００１～０．２、好ましくは０．０００５～０．１の正数である。但し、 $m+n$ は、通常０．８～２．７、好ましくは０．９～２．２の正数である。）

で表され、ケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも１個有するオルガノポリシロキサンが挙げられる。

【００１５】

上記 R^1 としては、例えば、炭素数１～１０の脂肪族不飽和結合を含有しない非置換又は置換の１価炭化水素基が挙げられる。 R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ベンジル基、２-フェニルエチル基、３-フェニルプロピル基等のアラルキル基；これらの炭化水素基中の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全てが塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；シアノ基等によって置換された基、例えば、クロロメチル基、２-ブロモエチル基、３，３，３-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等が挙げられる。

【００１６】

これらの中でも、メチル基、フェニル基又はこれら両者の組み合わせが好ましい。 R^1 がメチル基、フェニル基又はこれら両者の組み合わせである（Ａ）成分は、合成が容易であり、化学的安定性が良好である。また、（Ａ）成分として特に耐溶剤性が良好なオルガノポリシロキサンを用いる場合には、 R^1 は、メチル基、フェニル基又はこれら両者の組み合わせと３，３，３-トリフルオロプロピル基との組み合わせであることがさらに好ましい。

【００１７】

上記 R^2 としては、例えば、炭素数２～８のアルケニル基が挙げられる。 R^2 の具体例と

しては、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。これらの中でもビニル基が好ましい。R²がビニル基である(A)成分は、合成が容易であり、化学的安定性が良好である。

【0018】

(A)成分の具体例としては、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共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、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・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、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・ジフェニルシロキサン共重合体、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、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、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・メチルビニルシロキサン共重合体、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・メチルフェニルシロキサン共重合体、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・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジビニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン等が挙げられる。これらのオルガノポリシロキサンは、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせて使用してもよく、また重合度の異なる1種又は2種以上を併用してもよい。

【0019】

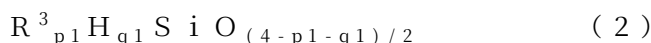
(A)成分の25℃における粘度は、0.1~20,000mPa・sが好ましく、10~1,000mPa・sがより好ましい。上記粘度が低すぎると、得られるシリコーン組成物の熱伝導性無機充填材が沈降しやすくなり、長期の保存性に欠けるおそれがある。また、上記粘度が高すぎると、得られるシリコーン組成物は著しく流動性に欠けたものとなりやすく、作業性が劣ったものとなるおそれがある。なお、本発明において、絶対粘度値は、マルコム粘度計(タイプPC-10AA)等のスパイラル粘度計による測定値である。

【0020】

[(B)成分]

(B)成分は、1分子中に1個以上のケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、シリコーン組成物の硬化剤であり、好ましくは1分子中に平均3個以上、より好ましくは4個以上(通常4~300個程度)、さらに好ましくは5個以上(例えば5~200個程度)のケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を有するものである。(B)成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、又は三次元網状構造の樹脂状物のいずれのものであってもよいが、下記平均組成式(2)で示されるものを用いることができる。

【0021】



(式中、R³は脂肪族不飽和炭化水素基を除く、非置換又は置換の1価炭化水素基である。p₁は1.0~3.0、好ましくは0.5~2.5、q₁は0.05~2.0、好ましくは0.01~1.0であり、かつp₁+q₁は0.5~3.0、好ましくは0.8~2.5を満足する正数である。)

【0022】

式(2)中のR³としては、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、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；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、フェネチル基等のアラールキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の、脂肪族不飽和結合を除く、通常、炭素数1~10、好ま

しくは1～8程度の非置換又はハロゲン置換の1価炭化水素基等が例示される。メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【0023】

(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、具体的には、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、メチルハイドロジェンシクロポリシロキサン、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、トリス(ジメチルハイドロジェンシロキシ)メチルシラン、トリス(ジメチルハイドロジェンシロキシ)フェニルシラン、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共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、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・ジフェニルシロキサン共重合体、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共重合体、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・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、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共重合体、 $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位との共重合体、 $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位と $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位との共重合体や、これらのオルガノハイドロジェンポリシロキサンの2種以上の混合物等が挙げられる。

【0024】

(B)成分の25℃における粘度は特に限定されないが、0.5～1,000,000 mPa・sが好ましく、1～100,000 mPa・sがより好ましい。また、(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1分子中のケイ素原子数(又は重合度)が3～500個、特に好ましくは4～300個程度のものが好ましい。

【0025】

本発明は、(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と(B)成分中のSi-H基とのモル比($Si-H/Si-Vi$)2～8の反応生成物を含むものであるため、そのような範囲となるように、(A)成分と(B)成分とを配合する。上記モル比は、2.0～7.0となる量がより好ましく、3.0～6.0となる量がさらに好ましい。上記モル比が $0 < Si-H/Si-Vi < 2.0$ であると、高粘度化して非常に塗布性能が悪化する。特に上記モル比が $0 < Si-H/Si-Vi < 1.0$ であると、後から添加する(C)成分のSi-Hと反応する可能性があり、高温での使用環境において経時で硬度が上昇して応力が発生し、電子機器に対してダメージを与える可能性がある。一方、上記モル比範囲の上限を超えると、室温や低温環境下での弾性率の低下を引き起こし、熱サイクル時にシリコン組成物のズレが発生するおそれがある。また、 $Si-H/Si-Vi > 8.0$ であると、高温時の $G'(150^\circ C)/G'(25^\circ C)$ の比率は大きくなるが、25℃から150℃にいたるまでの G' が低下して、ズレが発生する。

【0026】

シリコン組成物には、上記反応を促進するための付加反応触媒である白金族金属系硬化触媒を含有することが好ましく、ヒドロシリル化反応に用いられる触媒として周知の触媒が挙げられる。これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。塩化白金酸又は塩化白金酸塩等の白金錯体を、アルケニル基等のビニル基を有するオルガノポリシロキサンで希釈したヒドロシリル化触媒が好ましい。これは、白金錯体と、ビニル基を有するオルガノポリシロキサンとを混合することで得ることができる。白金錯体中にトルエン等の溶媒が含まれる場合は、混合後に溶媒を取り除くとよい。

【0027】

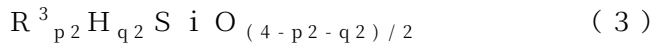
付加反応触媒を用いる場合は、所謂触媒量でよく、通常、(A)成分に対する白金族金属元素質量換算で0.1～2,000 ppm程度がよい。

【0028】

〔(C)成分〕

(C)成分は、1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、シリコン組成物の硬化剤として機能せず、(A)成分とは反応しない。(C)成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、又は三次元網状構造の樹脂状物のいずれのものであってもよい。(B)成分と同じものでも、違うものでもよい。(C)成分としては、下記平均組成式(3)で示されるものを用いることができる。

【0029】



(式中、 R^3 は脂肪族不飽和炭化水素基を除く、非置換又は置換の1価炭化水素基である。p2は1.0~3.0、好ましくは0.5~2.5、q2は0.05~2.0、好ましくは0.01~1.0であり、かつp2+q2は0.5~3.0、好ましくは0.8~2.5を満足する正数である。)

【0030】

式(3)中の R^3 としては、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、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；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、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の、脂肪族不飽和結合を除く、通常、炭素数1~10、好ましくは1~8程度の非置換又はハロゲン置換の1価炭化水素基等が例示される。メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、3,3,3-トリフロロプロピル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【0031】

(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、具体的には、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、メチルハイドロジェンシクロポリシロキサン、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、トリス(ジメチルハイドロジェンシロキシ)メチルシラン、トリス(ジメチルハイドロジェンシロキシ)フェニルシラン、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共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、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・ジフェニルシロキサン共重合体、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共重合体、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・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、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共重合体、 $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位との共重合体、 $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位と $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位との共重合体や、これらのオルガノハイドロジェンポリシロキサンの2種以上の混合物等が挙げられる。

【0032】

(C)成分の25℃における粘度は特に限定されないが、0.5~1,000,000 mPa・sが好ましく、1~100,000 mPa・sがより好ましい。また、(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1分子中のケイ素原子数(又は重合度)が2~500個、好ましくは3~300個程度のものが好ましい。

【0033】

本発明は、(C)オルガノハイドロジェンポリシロキサンは(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と反応はしない。ただし配合量としては、(A)成分中のアルケ

10

20

30

40

50

ニル基に対してモル比は、2～8とする量がより好ましい。上記モル比が $0 < \text{Si-H} / \text{Si-Vi} < 2$ であると、(D)成分の活性サイトに対して、(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサン中に十分なSi-Hがないため、150℃で高弾性率化せず、150℃と25℃の貯蔵弾性率比である $G'(150^\circ\text{C}) / G'(25^\circ\text{C})$ が1.2未満となり、熱サイクル時にシリコン組成物のズレが発生したり、シリコン組成物の粘度が高くなり塗布性が劣る組成物になるおそれがある。一方、上記モル比が8を超えると、(D)成分の活性サイトを(C)成分の片末端で埋めてしまい、(A)成分と(B)成分の反応からなるオルガノポリシロキサン中のSi-H基や(C)成分のSi-H基で(D)成分の活性サイトをブリッジすることができなくなり、得られるシリコン組成物の150℃と25℃の貯蔵弾性率比である $G'(150^\circ\text{C}) / G'(25^\circ\text{C})$ が1.2未満となり、熱サイクル時にシリコン組成物のズレが発生するおそれがある。

10

【0034】

[(D)成分]

(D)成分は、金属酸化物及び金属窒化物から選ばれる平均粒径3μm以下の無機充填材である。この無機充填材は、比表面積が大きく、Si-H基がリッチに存在する(A)、(B)成分反応物や(C)成分と相互作用をすることにより、150℃における貯蔵弾性率を向上させる成分である。また、(E)成分の熱伝導性無機充填材の粒度分布を整えて、最密充填にして配合量を増大させ、シリコン組成物の熱伝導率を向上させるための成分である。

【0035】

20

好ましい材料として、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素粉末が挙げられる。これらは絶縁材料であり、工業的に広範囲な粒径の品種が選択可能であり、資源的に入手が容易であり、比較的安価で入手可能であることから、放熱材料として広範に用いられる。金属酸化物の場合は表面に-OH残基が存在し、金属窒化物の場合は表面に-NH₂残基が存在するために、オルガノポリシロキサン中に存在するSi-H残基と相互作用することが期待できる。

【0036】

また、(D)成分はPZC(ポイントオブゼロチャージ)がpH6以上の無機充填材が好ましい。PZCがpH6未満であると、無機充填材表面のSi-Hと相互作用するサイト数が減ってしまい、150℃における貯蔵弾性率の向上が発現しないために、ズレが発生する可能性がある。上限は特に限定されず、12以下とすることができる。PZCとは、水溶液中で金属酸化物及び金属窒化物の表面電荷がゼロになるpHである。

30

【0037】

本発明で用いられる(D)成分の無機充填材としては、不定形、造粒粉、球状でも使用可能であるが、その中でも特に充填性の観点から、球状無機充填材を使用することが好ましい。

【0038】

(D)成分の平均粒径は3μm以下であり、0.1～2.5μmがより好ましい。平均粒径が小さすぎると、シリコン組成物の流動性が低下し、平均粒径が大きすぎるとSi-H基と相互作用をするサイト数が減り、150℃における十分な貯蔵弾性率の向上が見られないおそれがある。なお、本発明において、(D)及び(E)成分の平均粒径の測定は、レーザ回折・散乱法、例えば、日機装株式会社製の粒度分析計であるマイクロトラックMT3300EXにより測定した体積累積平均粒径値D₅₀(又はメジアン径)である。

40

【0039】

シリコン組成物中、(D)成分の含有量は、(A)、(B)と(C)成分との合計100質量部に対して50～4,000質量部が好ましく、100～3,000質量部がより好ましい。(D)成分の含有量が少なすぎると、得られるシリコン組成物にズレが発生や熱伝導率が低下するおそれがあり、一方、多すぎると高粘度になり、シリコン組成物を均一に塗布することが困難となるおそれがある。なお、(D)成分は、(A)、(B)成分中に予め加熱混合された混合物であることが好ましい。

50

【0040】

〔(E)成分〕

(E)成分は平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以上の熱伝導性無機充填材であり、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ダイヤモンド、グラファイト、金属珪素等が挙げられ、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。なお、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素は上記(D)成分と重複するが、平均粒径が相違する。

【0041】

(E)成分の平均粒径は平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以上であり、 $5\sim 200\mu\text{m}$ が好ましく、 $6\sim 100\mu\text{m}$ がより好ましい。平均粒径が $5\mu\text{m}$ より小さいと、シリコン組成物が不均一になり、耐ズレ性が悪くなる。平均粒径が大きすぎても、シリコン組成物が不均一になり、耐ズレ性が悪くなるおそれがある。

【0042】

シリコン組成物中、(E)成分の含有量は、(A)、(B)と(C)成分との合計100質量部に対して100～5,000質量部が好ましく、200～4,000質量部がより好ましい。

【0043】

シリコン組成物中、(D)成分と(E)成分の合計含有量が、(A)、(B)及び(C)成分の合計100質量部に対して200～6,000質量部であり、500～5,000質量部が好ましい。上記合計含有量が200質量部未満だと十分な熱伝導率を達成できず、6,000質量部を超えると十分な塗布性能を得られない。また(D):(E)の質量比は、55:45～95:5が好ましく、60:40～80:20がより好ましい。

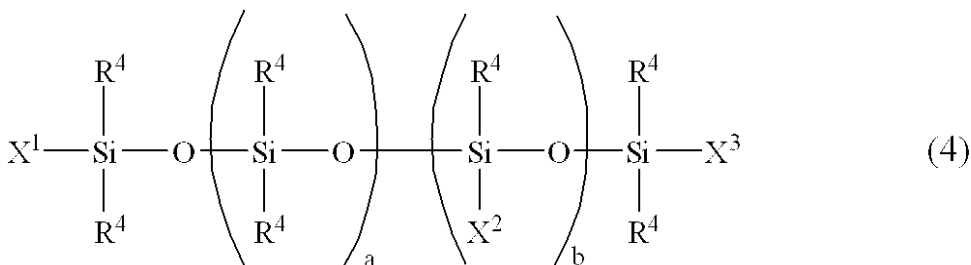
【0044】

〔(F)成分〕

本発明のシリコン組成物には、熱硬化前の粘度を低下させるため、さらに(F)成分として加水分解性オルガノポリシロキサンを含有することができ、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。(F)成分は、(D)、(E)成分をシリコン組成物に高充填しても、シリコン組成物の流動性を保ち、この組成物に良好な取り扱い性を付与する役割も兼ね備えている。(F)成分としては、下記一般式(4)で表されるオルガノポリシロキサン、特に、3官能の加水分解性オルガノポリシロキサンを含有することが好ましい。

【0045】

【化1】



(式中、 R^4 は独立に脂肪族不飽和基を含有しない非置換又は置換の1価炭化水素基である。 X^1 、 X^2 、 X^3 は R^4 又は $-\text{R}^5-\text{Si}(\text{R}^6)_g(\text{OR}^7)_{3-g}$ で示される基であり、それぞれ異なってもよいが、少なくとも1つは $-\text{R}^5-\text{Si}(\text{R}^6)_g(\text{OR}^7)_{3-g}$ である。 R^5 は酸素原子又は炭素数1～4のアルキレン基、 R^6 は独立に脂肪族不飽和結合を含有しない非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 R^7 は独立に炭素数1～4のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、 g は1～3の整数である。 a 及び b はそれぞれ $1 \leq a \leq 1,000$ 、 $0 \leq b \leq 1,000$ である。)

(F) 成分としては、下記一般式(5)

$$\text{R}^4-\text{Si}(\text{R}^4)_2-\text{O}-\left(\text{Si}(\text{R}^4)_2-\text{O}\right)_c-\text{Si}(\text{R}^4)_{3-g}(\text{OR}^7)_g \quad (5)$$

で表されるオルガノポリシロキサン、特に25℃における粘度が0.005～100 mPa・sのオルガノポリシロキサンが好ましい。

上記式（４）及び（５）中、 R^4 は独立に脂肪族不飽和基を含有しない非置換又は置換の、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、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。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)エチル基が挙げられる。 R^4 として、メチル基、フェニル基が好ましい。

R⁵は酸素原子又は炭素数1～4のアルキレン基であり、R⁶は独立に脂肪族不飽和結合を含有しない非置換又は置換の1価炭化水素基であり、上記R¹について例示したものが挙げられる。

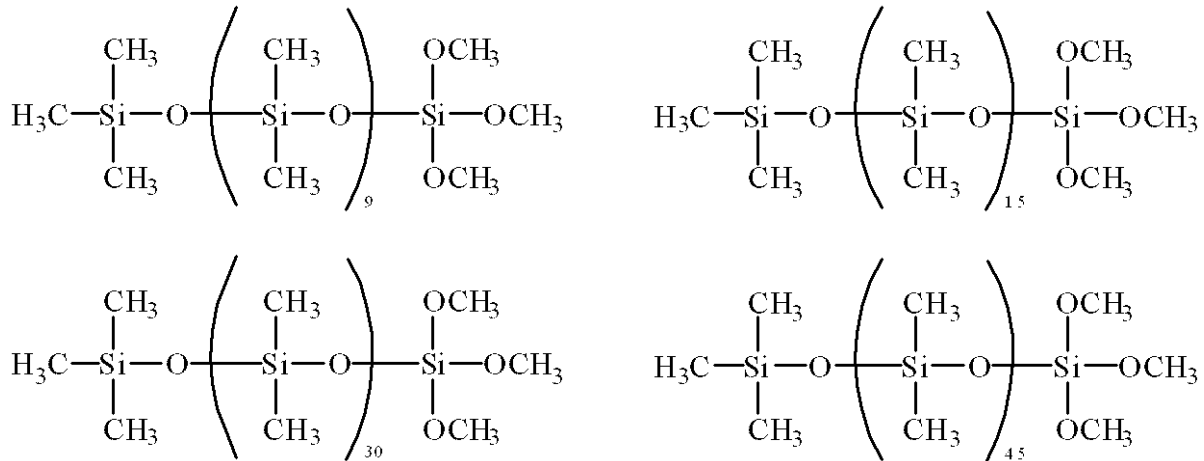
上記 R⁷は独立に炭素数 1～4 のアルキル基もしくはアルコキシアルキル基、又はアシル基である。アルキル基としては、例えば、R⁴について例示したものと同様の、炭素数 1～4 のアルキル基等が挙げられる。アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシエチル基、メトキシプロピル基等が挙げられる。アシル基としては、例えば、炭素数 2～8 が好ましく、アセチル基、オクタノイル基等が挙げられる。R⁷はアルキル基であることが好ましく、特にメチル基、エチル基であることが好ましい。

a, bは上記の通りであるが、好ましくはa + bが10～50であり、cは5～100の整数であり、好ましくは10～50である。gは1～3の整数であり、好ましくは3である。なお、分子中にOR⁷基は1～6個、特に3又は6個有することが好ましい。

(F) 成分の好適な具体例としては、下記のことを挙げるができる。

【 0 0 5 1 】

【化 3】



10

【0052】

(F) 成分を配合する場合、シリコン組成物中の (F) 成分の含有量は、(A)、(B) と (C) 成分との合計 100 質量部に対して、50～300 質量部が好ましい。50 質量部よりも少ないとシリコン組成物が増粘して吐出不可となるおそれがあり、一方、300 質量部より多いと低粘度になりすぎて (F) 成分がブリードするおそれがある。

【0053】

20

[その他成分]

本発明のシリコン組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の成分を配合することができる。

充填剤は 1 種単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。充填剤としては、例えば、ウォラストナイト、タルク、酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン等のクレー；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、グラファイト、バライト、マラカイト等の炭酸銅；ザラカイト等の炭酸ニッケル；ウィザライト等の炭酸バリウム；ストロンチアナイト等の炭酸ストロンチウム；フォーステライト、シリマナイト、ムライト、パイロフィライト、カオリナイト、バーミキュライト等のケイ酸塩；ケイ藻土等の非補強性の充填剤；これらの充填剤の表面を有機ケイ素化合物で処理したもの等が挙げられる。充填剤を配合する場合、シリコン組成物中の上記充填剤の含有量は、(A)、(B) と (C) 成分との合計 100 質量部に対して 100 質量部以下が好ましい。

30

【0054】

シリコン組成物の接着性を向上させるために、接着付与剤を配合してもよい。接着付与剤は 1 種単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせ用いることができる。接着付与剤として、具体的には、メチルビニルジメトキシシラン、エチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、エチルビニルジエトキシシラン等のアルキルアルケニルジアルコキシシラン；メチルビニルジオキシシラン、エチルビニルジオキシシラン等のアルキルアルケニルジオキシシラン；メチルビニルジアセトキシシラン、エチルビニルジアセトキシシラン等のアルキルアルケニルジアセトキシシラン；メチルビニルジヒドロキシシラン、エチルビニルジヒドロキシシラン等のアルケニルアルキルジヒドロキシシラン；メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリ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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリル)プロパン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン等のオルガノトリアルコキシシラン；トリアリルイソシアヌレート、ジアリル(3-トリメトキシシリル)イソシアヌレート、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、トリス(3-トリプロポキシシリルプロピル)イソシアヌレート等のイソシアヌレート化合物；テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチル

40

50

チタネート、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート、チタンエチルアセトネート、チタンアセチルアセトネート等のチタン化合物；エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）等のアルミニウム化合物；ジルコニウムアセチルアセトネート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムビスアセチルアセトネート、ジルコニウムエチルアセトアセテート等のジルコニウム化合物が挙げられる。

【００５５】

接着付与剤を配合する場合、シリコーン組成物中の接着付与剤の含有量は特に限定されないが、（Ａ）、（Ｂ）と（Ｃ）成分との合計１００質量部に対して０．０１～１０質量部が好ましい。

10

【００５６】

[製造方法]

シリコーン組成物を製造する場合は、例えば、下記工程を含むものが挙げられる。

（Ｉ）上記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）及び（Ｅ）成分と、白金族金属系硬化触媒とを、（Ａ）成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と（Ｂ）成分中のＳｉ－Ｈ基とのモル比（Ｓｉ－Ｈ／Ｓｉ－Ｖｉ）が２～８となるように混合する工程

（ＩＩ）得られた混合物を１００～１８０℃で３０分～４時間加熱して、（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを反応させる工程

20

（ＩＩＩ）反応後に反応物を冷却する工程

（ＩＶ）冷却後、反応物に（Ｃ）成分を添加して混合する工程

【００５７】

（Ｉ）（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）及び（Ｅ）成分と、白金族金属系硬化触媒、場合により（Ｆ）成分やその他成分を加えて、トリミックス、ツウィンミックス、プラネタリーミキサー（何れも井上製作所（株）製混合機の登録商標）、ウルトラミキサー（みずほ工業（株）製混合機の登録商標）、ハイビスディスパーミックス（特殊機化工業（株）製混合機の登録商標）等の混合機を用いて混合する。液状物と無機充填材を混合する温度は特に限定されず、室温で５～３０分混合するとよい。

【００５８】

30

（ＩＩ）混合後に（Ａ）成分と（Ｂ）成分を反応させるために１００～１８０℃で３０分～４時間、好ましくは１～３時間加熱する。加熱後減圧下で混合してもよい。

（Ｃ）成分の添加は必ず、（Ａ）と（Ｂ）成分の加熱反応後に行う。

【００５９】

（ＩＩＩ）反応後に反応物を冷却する工程

反応後２０～４０℃に反応物を冷却することが好ましい。

冷却方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

【００６０】

（ＩＶ）冷却後、反応物に（Ｃ）成分を添加して混合する工程

添加方法及び混合方法は特に限定されないが、反応物に（Ｃ）成分を添加して攪拌して混合することが好ましい。混合装置は上記（Ｉ）工程と同様のものを用いることができる。

40

【００６１】

[シリコーン組成物（硬化物）]

シリコーン組成物の熱伝導率は２Ｗ／ｍＫ以上が好ましく、３Ｗ／ｍＫ以上がより好ましい。上限は特に限定されないが、２０Ｗ／ｍＫ以下とすることができる。このように優れた熱伝導率を有するため、放熱用として好適である。

【００６２】

シリコーン組成物の２５℃における絶対粘度は１００～８００Ｐａ・ｓであり、１５０～６００Ｐａ・ｓが好ましい。絶対粘度が１００Ｐａ・ｓ未満だと、塗付中のシリコーン

50

組成物の液だれが生じ、塗布性が低下する。さらに、長期保管中の（D）成分及び（E）成分の沈降が生じるおそれがある。一方、800 Pa・sを超えると、塗布性が低下して、生産効率が低下する。例えば、（A）成分と（B）成分の架橋度合や、（C）成分及び、（D）成分と（E）成分の量を調整することで上記範囲の絶対粘度を有するシリコン組成物を得ることができる。

【0063】

また、下記レオメータ測定条件で貯蔵弾性率を測定した場合、ズレ防止と塗布性能のバランスの観点から、 $G' (150^\circ\text{C}) / G' (25^\circ\text{C})$ の比率が大きくなる方が好ましく、具体的には、 $G' (25^\circ\text{C})$ が6,000 Pa以上が好ましく、8,000 Pa以上がより好ましい。上限は特に限定されないが、80,000 Pa以下とすることもできる。かつ、 $G' (150^\circ\text{C}) / G' (25^\circ\text{C})$ の比率が1.2～10が好ましく、1.5～8.0がより好ましい。測定機としては、HAAKE MARS（サーモフィッシャーサイエントフィック製）を用いることができる。

10

レオメータ測定条件

測定冶具：パラレル・プレート P20 TL

測定ギャップ：1.00 mm（液量：4.0 mL）

測定モード：固定変形量－周波数依存性測定

変形条件：CD-Auto Strain 1.00 ± 0.05 %

測定周波数：0.1～10 Hz

測定温度：25 °C ± 1 °C、15 °C / 分で150 °Cに昇温後、150 °C ± 1 °C

20

【実施例】

【0064】

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、実施例中の粘度は、（A）、（B）、（C）成分及びシリコン組成物の粘度は、以下に示すマルコム粘度計で測定した25 °Cにおける値である。

【0065】

実施例及び比較例で使用した成分を下記に説明する。

[付加反応触媒]

塩化白金酸 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （37.6質量%白金）8.0 gを還流コンデンサー、温度計、攪拌装置を取り付けた100 mLの反応フラスコに入れ、次いでエタノールを40.0 g及びジビニルテトラメチルジシロキサンを16.0 g加えた。70 °Cで50時間加熱反応させた後、反応混合物を室温にて攪拌しながら炭酸水素ナトリウム16 gを徐々に加えて2時間中和した。反応混合物を吸引濾過し、濾液を減圧留去し、エタノール及び過剰のジビニルテトラメチルジシロキサンを実質的に取り除いた後、トルエンで希釈し、全量を600 gとした（白金0.5質量%含有）。

30

【0066】

上述した白金－ビニルシロキサン錯体トルエン溶液に290 gの粘度600 mPa・sの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を加えて攪拌し、トルエンを60 °C / 20 torrで減圧留去し、実質的にトルエンを取り除いたものをヒドロシリル化触媒とした（白金1.0質量%含有）。

40

【0067】

（A）成分

（A-1）粘度600 mPa・sの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（ビニル基含量：0.015 mol / 100 g）

（A-2）粘度700 mPa・sの分子鎖平均片末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルポリシロキサン（ビニル基含量：0.0036 mol / 100 g）

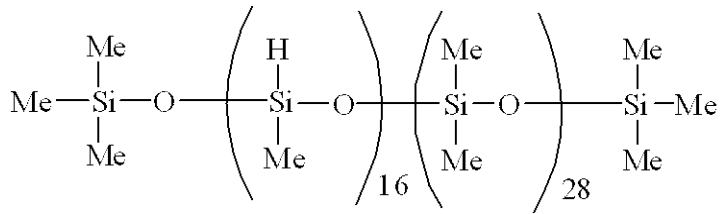
【0068】

（B）成分

（B-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

50

【化 4】



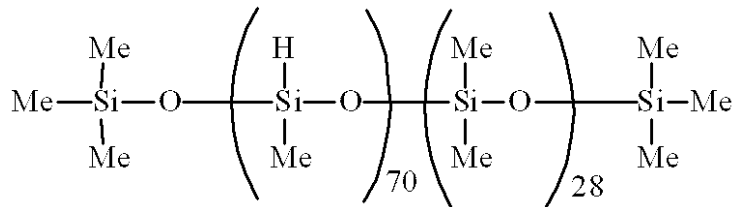
(Me はメチル基である) (Si-H 基含量: 0.0055 mol/g)

各シロキサン単位の結合順序は、上記に制限されるものではない。以下同様である。

【0069】

(B-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】



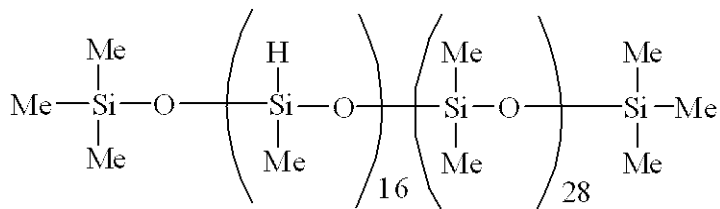
(Me はメチル基である) (Si-H 含量 0.0107 mol/g)

【0070】

(C) 成分

(C-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 6】

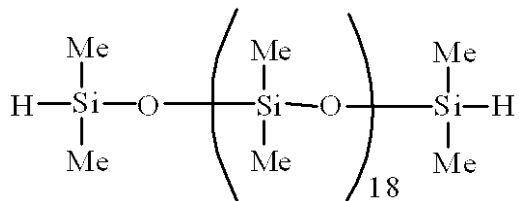


(Me はメチル基である) (Si-H 基含量: 0.0055 mol/g)

【0071】

(C-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 7】



(Me はメチル基である) (Si-H 含量 0.0013 mol/g)

【0072】

(D) 無機充填材

D-1: 酸化亜鉛 2 種 (JIS 規格、平均粒径 1 μm): PZC 9.5

D-2: 酸化マグネシウム粉末 (平均粒径 1 μm): PZC 11.5

D-3: 炭化ケイ素 (平均粒径 1 μm): PZC 4 (比較品)

【0073】

(E) 熱伝導性無機充填材

E-1: 酸化アルミニウム粉末 (平均粒径 10 μm)

【0074】

(F) F-1: 下記式で表わされるオルガノポリシロキサン

10

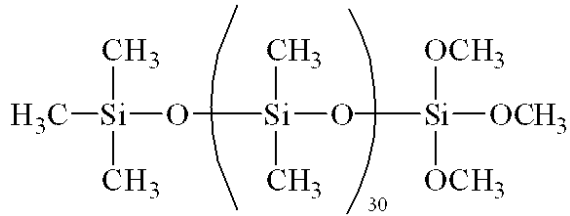
20

30

40

50

【化 8】



【0075】

(G) G-1：上記の白金ヒドロシリル化触媒

【0076】

下記方法で、表に示す組成の熱伝導性シリコン組成物を製造した。

[実施例、比較例]

熱伝導性シリコン組成物の製造

(A)、(B)、(D)、(E)、(F)及びヒドロシリル化触媒を室温で配合して、プラネタリーミキサーを用いて10～30分混合した((D)成分は、(A)、(B)成分中に予め加熱混合された混合物として用いた。)。得られた混合物を165℃に加熱し、減圧下で120分混合した。その後、加熱を停止して室温送風条件下で50℃以下まで冷却した。冷却後に所定の(C)成分を添加して、室温にて攪拌混合を行った。

【0077】

熱伝導性シリコン組成物の特性は次に示す方法にて測定した。

[熱伝導率測定]

京都電子工業株式会社製のTPA-501を用いて、25℃において測定した。

【0078】

[粘度測定]

粘度は25℃における値を示し、その測定はマルコム粘度計(タイプPC-10AA)を用いた。組成物の塗布プロセスにおいて実用上800Pa・sを超える粘度は使用不可と考えられる。

【0079】

[25℃、150℃のシリコン組成物の貯蔵弾性の比率]

得られたシリコン組成物の25℃と150℃でのG'(せん断貯蔵弾性率)とその比率を測定した。

下記の条件

レオメータ測定

測定機：HAAKE MARS 40

測定治具：パラレル・プレート P20 TL

測定ギャップ：1.00mm(液量：4.0mL)

測定モード：固定変形量一周波数依存性測定

変形条件：CD-Auto Strain 1.00±0.05%

測定周波数：0.1～10Hz

測定温度：25℃±1℃、15℃/分で150℃に昇温後、150℃±1℃で貯蔵弾性率を測定した場合、G'(150℃)/G'(25℃)の比率を算出した。

【0080】

[シリコン組成物のズレ性試験]

調製したシリコン組成物をガラス板上に0.35mL塗布して、1mmのスペーサーを挿入しガラス板で挟んで直径約20mm/厚さ1mmの円盤状のサンプルを作製した。

ガラスに挟まれたサンプルを円盤が垂直状態になるように配置して、冷熱試験条件：-40℃/30分⇔150℃/30分の条件でサイクル試験を行い、サイクル250回後の状態を観察した。

円盤状の硬化されたシリコン組成物が、ガラス板の元の位置からズレている場合は「ズレ有」とした。

10

20

30

40

50

垂直にシリコン組成物を配置して、ガラス板の元の位置からまったくズレが発生しない場合を「ズレ無」とした。このような状況が好ましい。

【 0 0 8 1 】

【表 1】

組成 (質量部)		H基当量 ビニル当量 (mol/g)	比重 (g/cm ³)	実施例				
				1	2	3	4	5
(A)	A-1	1.50E-04	1.0	40.0	40.0	40.0		15.0
	A-2	4.80E-05	1.0				80.0	35.0
(B)	B-1	5.50E-03	1.0	5.5	3.3	7.6	2.1	2.1
	B-2	1.07E-02	1.0					
(C)	C-1	5.50E-03	1.0	5.5	7.6	3.3	4.9	3.6
	C-2	1.30E-03	1.0					
(D)	D-1	N.A.	5.6	550	550	550	550	550
	D-2	N.A.	3.7					
	D-3	N.A.	3.2					
(E)	E-1	N.A.	3.9	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300
(F)	F-1	N.A.	1.0	120	120	120	80	110
(G)	G-1	N.A.	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(A),(B)成分の Si-H/Si-Vi(モル比)				5	3	7	3	3
(A),(C)成分の Si-H/S-Vi(モル比)				5	7	3	7	5
(A)、(B)及び(C)成分の 合計 100 質量部に対する (D)成分と(E)成分の合計量 質量部				3,600	3,600	3,600	2,100	3,300
熱伝導率(W/mK)				3.2	3.2	3.2	3.4	3.3
粘度(Pa・s)				600	700	450	350	400
G' (25℃, Pa)				21,000	32,000	15,000	30,000	32,000
G' (150℃) / G' (25℃)比率				2.2	2.0	2.8	3.4	2.9
ズレ性試験				ズレ無	ズレ無	ズレ無	ズレ無	ズレ無

10

20

30

【 0 0 8 2 】

【表 2】

組成 (質量部)		H基当量 ビニル当量 (mol/g)	比重 (g/cm ³)	実施例				
				6	7	8	9	10
(A)	A-1	1.50E-04	1.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	A-2	4.80E-05	1.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
(B)	B-1	5.50E-03	1.0	2.1	2.1	2.1		2.1
	B-2	1.07E-02	1.0				1.1	
(C)	C-1	5.50E-03	1.0	5.0	2.1	5.0	5.0	
	C-2	1.30E-03	1.0					21.2
(D)	D-1	N.A.	5.6	550	550		550	550
	D-2	N.A.	3.7			363		
	D-3	N.A.	3.2					
(E)	E-1	N.A.	3.9	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300
(F)	F-1	N.A.	1.0	110	110	110	110	110
(G)	G-1	N.A.	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(A),(B)成分の Si-H/Si-Vi(モル比)				3	3	3	3	3
(A),(C)成分の Si-H/S-Vi(モル比)				7	3	7	7	7
(A)、(B)及び(C)成分の 合計 100 質量部に対する (D)成分と(E)成分の合計量 質量部				3,200	3,400	2,900	3,300	2,500
熱伝導率(W/mK)				3.3	3.3	3.6	3.3	3.3
粘度(Pa・s)				300	450	400	450	200
G' (25℃, Pa)				32,000	35,000	36,000	40,000	30,000
G' (150℃) / G' (25℃)比率				3.3	2.7	4.1	3.3	3.3
ブレ性試験				スレ無	スレ無	スレ無	スレ無	スレ無

【0083】

10

20

30

【表 3】

組 成 (質 量 部)		H当量 ビニル当量 (mol/g)	比重 (g/cm ³)	比 較 例				
				1	2	3	4	5
(A)	A-1	1.50E-04	1.0	40.0	40.0	15.0	15.0	15.0
	A-2	4.80E-05	1.0			35.0	35.0	35.0
(B)	B-1	5.50E-03	1.0	10.9	10.9	7.1	7.1	0.7
	B-2	1.07E-02	1.0					
(C)	C-1	5.50E-03	1.0		5.5		3.6	
	C-2	1.30E-03	1.0					
(D)	D-1	N.A.	5.6	550	550	550	550	550
	D-2	N.A.	3.7					
	D-3	N.A.	3.2					
(E)	E-1	N.A.	3.9	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300
(F)	F-1	N.A.	1.0	80	80	110	110	110
(G)	G-1	N.A.	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(A),(B)成分の Si-H/Si-Vi(モル比)				10	10	10	10	1
(A),(C)成分の Si-H/S-Vi(モル比)				0	5	0	5	0
(A)、(B)及び(C)成分の 合計 100 質量部に対する (D)成分と(E)成分の合計量 質量部				3,600	3,300	3,200	3,000	3,600
熱伝導率(W/mK)				3.2	3.1	3.2	3.2	3.4
粘度(Pa・s)				200	150	150	120	>1,000
G' (25℃, Pa)				4,500	4,000	3,000	2,800	50,000
G' (150℃)/G' (25℃)比率				4.0	4.1	3.9	4.2	1.1
ズレ性試験				ズレ有	ズレ有	ズレ有	ズレ有	塗付 不可

10

20

30

【 0 0 8 4 】

【表 4】

組成 (質量部)		H当量 ビニル当量 (mol/g)	比重 (g/cm ³)	比較例			
				6	7	8	9
(A)	A-1	1.50E-04	1.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	A-2	4.80E-05	1.0	35.0	35.0	35.0	35.0
(B)	B-1	5.50E-03	1.0	0.7	0.7		0.7
	B-2	1.07E-02	1.0			0.4	
(C)	C-1	5.50E-03	1.0	6.4	5.0	6.4	
	C-2	1.30E-03	1.0				27.1
(D)	D-1	N.A.	5.6	550		550	550
	D-2	N.A.	3.7				
	D-3	N.A.	3.2		314		
(E)	E-1	N.A.	3.9	1,300	1,300	1,300	1,300
(F)	F-1	N.A.	1.0	110	110	110	110
(G)	G-1	N.A.	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2
(A),(B)成分の Si-H/Si-Vi(モル比)				1	1	1	1
(A),(C)成分の Si-H/S-Vi(モル比)				9	7	9	9
(A),(B)及び(C)成分の 合計 100 質量部に対する (D)成分と(E)成分の合計量 質量部				3,200	2,900	3,300	2,400
熱伝導率(W/mK)				3.5	3.2	3.5	3.5
粘度(Pa・s)				1,000	300	1,300	700
G'(25℃, Pa)				45,000	5,000	65,000	35,000
G'(150℃)/G'(25℃)比率				1.5	1.1	2.0	1.1
ズレ性試験				ズレ有	ズレ有	ズレ有	ズレ有

10

20

30

【0085】

表1～4の結果は、本発明の熱伝導性シリコーン組成物は、熱伝導率に優れるだけでなく、長期に保存しても冷熱サイクル時のズレが発生しないことから、使用中に熱が発生する電気・電子部品からの除熱に優れていることを実証するものである。

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明の熱伝導性シリコーン組成物は、熱伝導性に優れるだけでなく、広い温度範囲で耐ズレ性と塗布性が良好であるので、使用中に熱が発生する電気・電子部品からの除熱に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 K 3/00 (2018.01)

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/38 (2006.01)

C 0 8 K 3/38

C 0 8 K 3/16 (2006.01)

C 0 8 K 3/16