

(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
2025年4月10日(10.04.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/075151 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/07 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/035630
- (22) 国際出願日: 2024年10月4日(04.10.2024)
- (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 2023-173755 2023年10月5日(05.10.2023) JP
- (71) 出願人: ダウ・東レ株式会社 (DOW TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東品川二丁目2番24号 (JP).
- (72) 発明者: 藤澤 豊彦 (FUJISAWA Toyohiko); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 (JP). 太田 健治 (OTA Kenji); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 (JP).
- (74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1006612 東京都千代田区丸の内1丁目9番2号 グラントウキョウサウスタワー12階 阿部・井窪・片山法律事務所 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))

(54) Title: HEAT-RESISTANT SILICONE GEL-FORMING COMPOSITION AND USE OF SAME

(54) 発明の名称: 耐熱性シリコーンゲル形成性組成物およびその用途

(57) Abstract: The present invention provides: a novel silicone gel-forming composition which has excellent heat resistance; and the like. Disclosed is a silicone gel-forming composition which contains the following components (A)-(E): (A) an organopolysiloxane that has two or more alkenyl groups on average in each molecule, the alkenyl groups being each bonded to a silicon atom; (B) an organohydrogenpolysiloxane that has two or more hydrogen atoms which are each bonded to a silicon atom in each molecule; (C) an organosiloxane compound that has one hydrogen atom which is bonded to a silicon atom in each molecule (excluding a compound that has an alkoxysilyl group); (D) a hydrosilylation reaction catalyst; and (E) a heat-resistant additive. With respect to this silicone gel-forming composition, the molar ratio of the silicon atom-bonded hydrogen atoms in the components (B) and (C) to the alkenyl groups in the component (A) is 0.80 or more.

(57) 要約: 耐熱性に優れた新規なシリコーンゲル形成性組成物等を提供する。以下の成分 (A) ~ (E): (A) 1分子中に、ケイ素原子に結合したアルケニル基を平均して2個以上有するオルガノポリシロキサン、(B) 1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン、(C) 1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を1個有するオルガノシロキサン化合物 (但し、アルコキシシリル基を有する化合物を除く)、(D) ヒドロシリル化反応触媒、および (E) 耐熱添加剤、を含み、成分 (B) および (C) におけるケイ素原子結合水素原子の、成分 (A) のアルケニル基に対するモル比が、0.80以上である、シリコーンゲル形成性組成物。



WO 2025/075151 A1

明 細 書

発明の名称：耐熱性シリコーンゲル形成性組成物およびその用途 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性シリコーンゲル形成性組成物、当該組成物を含む電子部品封止剤、当該組成物または当該電子部品封止剤を硬化させてなるシリコーンゲル、当該シリコーンゲルを含む電子部品、および当該電子部品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 硬化性オルガノポリシロキサン組成物の１種として、硬化によってシリコーンゲルを形成できる組成物（シリコーンゲル形成性組成物）が知られている。このようなシリコーンゲル形成性組成物は、電気機器および電子機器等の封入材またはシーラントとして広く使用されている（例えば、特許文献１～３）。シリコーンゲル形成性組成物から得られるシリコーンゲルは、適用される電気機器および電子機器等の使用環境や特性から、例えば２１０℃を超える高温に曝されても安定にゲルを維持できる耐熱性が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特表２０２２－５４５１６２号公報
特許文献２：国際公開第２０２２／０１３９１７号パンフレット
特許文献３：国際公開第２０１５／０３４０２９号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、耐熱性に優れた新規なシリコーンゲル形成性組成物等を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、以下に示すシリコーンゲル形成性組成物等を提供する。

[１]

以下の成分（A）～（E）：

（A） 1 分子中に、ケイ素原子に結合したアルケニル基を平均して 2 個以上有するオルガノポリシロキサン、

（B） 1 分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を 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、

（C） 1 分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を 1 個有するオルガノシロキサン化合物（但し、アルコキシシリル基を有する化合物を除く）、

（D）ヒドロシリル化反応触媒、および

（E）耐熱添加剤、を含み、

成分（B）および（C）におけるケイ素原子結合水素原子の、成分（A）のアルケニル基に対するモル比が、0.80 以上である、シリコーンゲル形成性組成物。

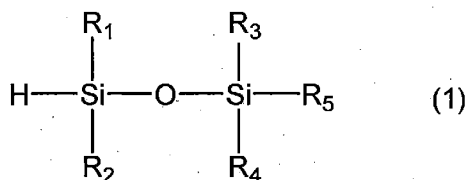
[2]

成分（B）におけるケイ素原子結合水素原子の、成分（A）のアルケニル基に対するモル比が、0.10 以上である、[1] に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[3]

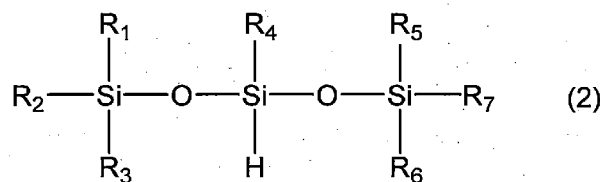
成分（C）が、下記一般式（1）～（7）で表される化合物からなる群から選択される 1 種以上を含む、[1] または [2] に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[化1]



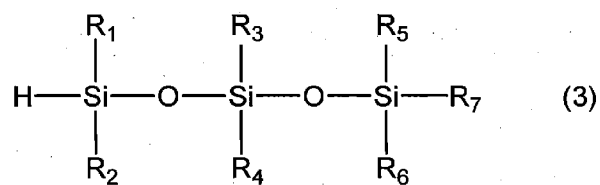
（式（1）において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数 1 ～ 12 の同一のまたは異なる一価炭化水素基である。）

[化2]



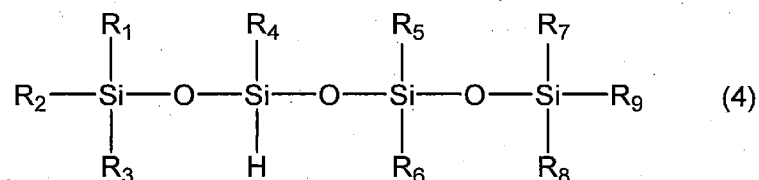
(式(2)において、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基であり、 R_4 は、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。)

[化3]



(式(3)において、 $R_1 \sim R_2$ 、 $R_5 \sim R_7$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基であり、 $R_3 \sim R_4$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。)

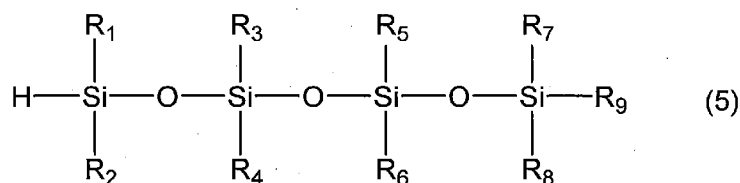
[化4]



(式(4)において、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_7 \sim R_9$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基であり、 $R_4 \sim R_6$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12

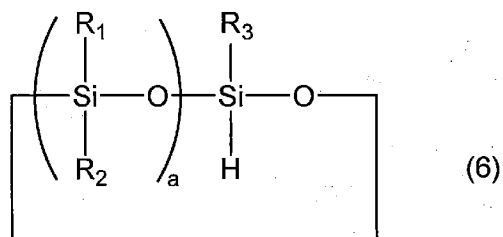
の同一のまたは異なる一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。)

[化5]



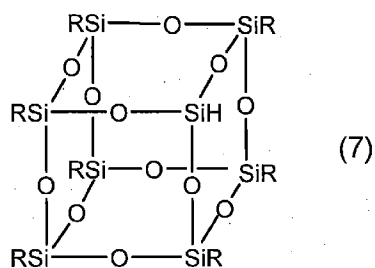
(式(5)において、 $R_1 \sim R_2$ 、 $R_7 \sim R_9$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基であり、 $R_3 \sim R_6$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。)

[化6]



(式(6)において、 $R_1 \sim R_2$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基であり、 R_3 は、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基であり、 a は、2～5の整数である。)

[化7]



(式(7)において、Rは、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基である。)

[4]

成分(A)の25℃における粘度が10～10,000mPa・sであり、

成分(B)の25℃における粘度が2～1,000mPa・sである、[1]～[3]のいずれか一項に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[5]

成分(A)が、直鎖状オルガノポリシロキサン、分岐状オルガノポリシロキサン、およびこれらの混合物からなる群から選択される1種以上である、

[1]～[4]のいずれか一項に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[6]

成分(D)の含有量が、シリコーンゲル形成性組成物の全量基準で、0.01～1,000質量ppmである、[1]～[5]のいずれか一項に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[7]

成分(E)が、金属シラノレートおよび金属カルボン酸塩からなる群から選択される1種以上を含む、[1]～[6]のいずれか一項に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[8]

前記金属が、セリウム、鉄、マンガン、バナジウム、マグネシウム、アル

ミニウム、ニッケル、チタンおよび亜鉛からなる群から選択される、〔７〕に記載のシリコンゲル形成性組成物。

〔９〕

実質的に透明である、〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載のシリコンゲル形成性組成物。

〔１０〕

電子部品の封止に用いるための、〔１〕～〔９〕のいずれか一項に記載のシリコンゲル形成性組成物。

〔１１〕

前記電子部品がパワーデバイスである、〔１０〕に記載のシリコンゲル形成性組成物。

〔１２〕

〔１〕～〔１１〕のいずれか一項に記載のシリコンゲル形成性組成物を含む、電子部品封止剤。

〔１３〕

実質的に透明である、〔１２〕に記載の電子部品封止剤。

〔１４〕

〔１〕～〔１１〕のいずれか一項に記載のシリコンゲル形成性組成物または〔１２〕もしくは〔１３〕に記載の電子部品封止剤を硬化させてなるシリコンゲル。

〔１５〕

JIS K 2210で規定される１／４コーン針入度の値が１０～１５０である、〔１４〕に記載のシリコンゲル。

〔１６〕

〔１４〕または〔１５〕に記載のシリコンゲルを含む、電子部品。

〔１７〕

〔１〕～〔１１〕のいずれか一項に記載のシリコンゲル形成性組成物または〔１２〕もしくは〔１３〕に記載の電子部品封止剤を使用することを含

む、電子部品の製造方法。

発明の効果

[0006] 本発明の一態様によれば、耐熱性に優れたシリコーンゲル形成性組成物が提供される。本発明の好適な一態様によれば、高温環境に長時間（例えば2000時間）曝した後も硬化度の変動が少ないシリコーンゲルを提供可能なシリコーンゲル形成性組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0007] 本明細書に記載された数値範囲については、上限値および下限値を任意に組み合わせることができる。例えば、数値範囲として「好ましくは30～100、より好ましくは40～80」と記載されている場合、「30～80」との範囲や「40～100」との範囲も、本明細書に記載された数値範囲に含まれる。また、例えば、数値範囲として「好ましくは30以上、より好ましくは40以上であり、また、好ましくは100以下、より好ましくは80以下である」と記載されている場合、「30～80」との範囲や「40～100」との範囲も、本明細書に記載された数値範囲に含まれる。

加えて、本明細書に記載された数値範囲として、例えば「60～100」との記載は、「60以上、100以下」という範囲であることを意味する。

[0008] 1. シリコーンゲル形成性組成物

本発明は、一側面として、シリコーンゲル形成性組成物（以下、「本発明の組成物」とも称する。）を提供する。本発明の組成物は、（A）1分子中に、ケイ素原子に結合したアルケニル基を平均して2個以上有するオルガノポリシロキサン、（B）1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を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、（C）1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を1個有するオルガノシロキサン化合物（但し、アルコキシシリル基を有する化合物を除く）、（D）ヒドロシリル化反応触媒、および（E）耐熱添加剤、を含み、成分（B）および（C）におけるケイ素原子結合水素原子の、成分（A）のアルケニル基に対するモル比が、0.80以上である。

以下、本発明の組成物を構成する各成分について詳述する。

[0009] 1. 1 成分（A）：オルガノポリシロキサン

成分（A）は、ベースポリマーとなるオルガノポリシロキサンである。本発明の組成物は、成分（A）として、1分子中に、ケイ素原子に結合したアルケニル基を平均して2個以上有するオルガノポリシロキサンを含む。

本発明の一態様において、前記アルケニル基は、炭素数2～12のアルケニル基であってもよい。炭素数2～12のアルケニル基は、具体的には、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基を含む）、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等を含む。なお、これらの基は、構造異性体も含む。

本発明の一態様において、前記アルケニル基は、炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、炭素数2～8のアルケニル基がより好ましく、ビニル基、アリル基およびヘキセニル基からなる群から選択される基がさらに好ましく、ビニル基が特に好ましい。

[0010] 成分（A）において、アルケニル基以外のケイ素原子結合基は、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の一価炭化水素基であってもよい。

脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の一価炭化水素基は、具体的には、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、およびハロゲン化アルキル基等を含む。

前記アルキル基は、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等のプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等のブチル基、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、ドデシル基等を含む。なお、これらの基は、構造異性体も含む。

前記アリール基は、具体的には、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等を含む。

前記アラルキル基は、具体的には、例えば、ベンジル基、フェネチル基、

3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基等を含む。

前記ハロゲン化アルキル基は、前記アルキル基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部が塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換された基であってよく、具体的には、例えば、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等を含む。

これらの中でも、前記一価炭化水素基は、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0011] 成分(A)の分子構造は、直鎖状、部分分岐直鎖状、分岐状、環状、ネットワーク状、および樹枝状等であってもよい。

本発明の一態様において、成分(A)は、これらの分子構造を有する2種以上の混合物である。本発明の別の態様において、成分(A)は、直鎖状オルガノポリシロキサン、分岐状オルガノポリシロキサン、およびこれらの混合物からなる群から選択される1種以上である。

[0012] 直鎖状オルガノポリシロキサンは、具体的には、例えば、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フェ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ポリシロキサン・メチルフェニルポリシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルフェ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、および分子鎖両末端メチルビニルフェニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン等を含む。

[0013] 分岐状オルガノポリシロキサンは、例えば、トリオルガノシロキシ単位(M単位)(オルガノ基はメチル基のみ、メチル基とビニル基またはフェニル

基である)、ジオルガノシロキシ単位(D単位)(オルガノ基はメチル基のみ、メチル基とビニル基またはフェニル基である)、モノオルガノシロキシ単位(T単位)(オルガノ基はメチル基、ビニル基、またはフェニル基である)およびシロキシ単位(Q単位)の任意の組み合わせからなるMQ樹脂、MDQ樹脂、MTQ樹脂、MDTQ樹脂、TD樹脂、TQ樹脂、およびTDQ樹脂等を含む。

[0014] 本発明の一態様において、成分(A)の25℃における粘度は、例えば10~10,000mPa・s、好ましくは20~10,000mPa・s、さらに好ましくは100~5,000mPa・sの範囲である。

成分(A)の粘度が上記範囲の下限以上である場合、得られるシリコーンゲルの物理的特性、特に可撓性および伸びが大幅に増加し得る。また、成分(A)の粘度が上記範囲の上限以下である場合、得られるシリコーンゲルの取り扱い性が向上し得る。

なお、本明細書中、粘度は、B型粘度計を用いて25℃で測定された値を意味する。

[0015] 1. 2 成分(B): オルガノハイドロジェンポリシロキサン

成分(B)は、主架橋剤として機能するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。本発明の組成物は、成分(B)として、1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を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を含む。

成分(B)は、ヒドロシリル化反応の際に、上述の成分(A)中の脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基に付加するヒドロシリル基(-SiH)を含有する化合物である。

[0016] 成分(B)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、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、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、1-(3-グリシドキシプロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロ

キサン、1,5-ジ(3-グリシドキシプロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-(3-グリシドキシプロピル)-5-トリメトキシシリルエチル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒ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ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒ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ヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒ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メチルヒドロジェンシロキサン・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メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、トリメトキシシランの加水分解縮合物、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 単位とからなる共重合体、およびこれらの2種以上の混合物等を含む。

[0017] 本発明の一態様において、成分(B)の25℃における粘度は、例えば2~1,000 mPa・s、好ましくは2~500 mPa・s、より好ましくは2~100 mPa・s、さらに好ましくは5~50 mPa・sの範囲である。

成分(B)の粘度が上記範囲の下限以上である場合、得られるシリコーンゲルの物理的特性、特に可撓性および伸びが大幅に増加し得る。また、成分(B)の粘度が上記範囲の上限以下である場合、得られるシリコーンゲルの取り扱い性が向上し得る。

[0018] 本発明の一態様において、成分(B)の含有量は、100質量部の成分(A)当たり、好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.2~10質量部、さらに好ましくは0.4~6質量部の範囲である。

成分(B)の含有量が上記範囲の下限以上である場合、組成物の硬化性が向上し得る。また、成分(B)の含有量が上記範囲の上限以下である場合、

高温下における発泡や硬さの変化を抑制し、硬化物（シリコーンゲル）の耐熱性が更に向上し得る。また、成分（B）の含有量が上記範囲の上限以下であれば生産コストを十分に低減することができる。

[0019] また、本発明の一態様において、成分（B）の含有量は、成分（B）におけるケイ素原子結合水素原子の、成分（A）のアルケニル基に対するモル比が、0.10以上、0.20以上、または0.30以上となる量である。成分（B）の含有量が上記モル比以上の量である場合、組成物の硬化性が向上し得る。

当該モル比の上限値は特に限定されないが、例えば、1.00以下、0.90以下、または0.80以下であってもよい。

[0020] 1.3 成分（C）：オルガノシロキサン化合物

成分（C）は、成分（A）のアルケニル基とヒドロシリル化反応することによって成分（A）のアルケニル基をキャッピングできるSiH基を有するオルガノシロキサン化合物である。本発明の組成物は、成分（C）として、1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を1個有するオルガノシロキサン化合物を含む。本発明の組成物において、成分（C）は、アルコキシシリル基を有する化合物を含まない（0質量%）。

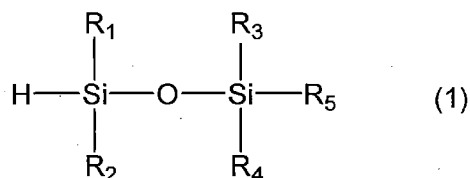
成分（C）中のケイ素原子結合水素原子以外のケイ素原子結合基は、例えば、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の一価炭化水素基であってもよい。当該一価炭化水素基は、「1.1 成分（A）：オルガノポリシロキサン」に記載したものと同様の基であってもよい。

本発明において、加水分解性基であるアルコキシシリル基を有する化合物を含まない上記成分（C）を後述する成分（E）と併用することで、本発明の一態様の組成物を硬化して得られるシリコーンゲルの耐熱性を長期間にわたり安定に維持することができる。一方、成分（C）および（E）を併用しても、本発明の組成物が上記アルコキシシリル基を有する化合物（すなわち、1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を1個有し、かつアルコキシシリル基を1個以上有するオルガノシロキサン化合物）を大量に含む場合、

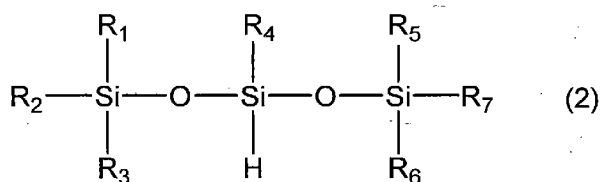
長期間にわたる耐熱性の向上効果が低下する可能性がある。すなわち、本発明の組成物の一態様において、1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を1個有し、かつアルコキシシリル基を1個以上有するオルガノシロキサン化合物の含有量は、硬化物（シリコーンゲル）の耐熱性を更に向上させる観点から、100質量部の成分（A）当たり、好ましくは5質量部以下、より好ましくは1質量部以下、さらに好ましくは0.1質量部以下、特に好ましくは0質量部（すなわち、本発明の組成物が上記化合物を含まない）である。

[0021] 本発明の一態様において、成分（C）は、下記一般式（1）～（7）で表される化合物からなる群から選択される1種以上を含む。

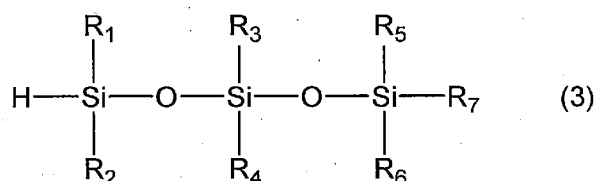
[化8]



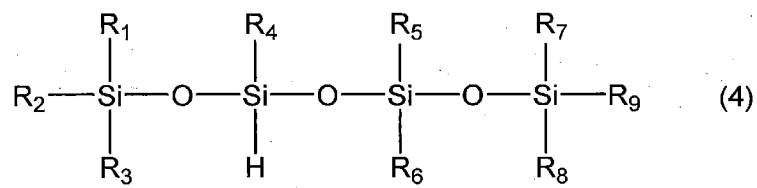
[化9]



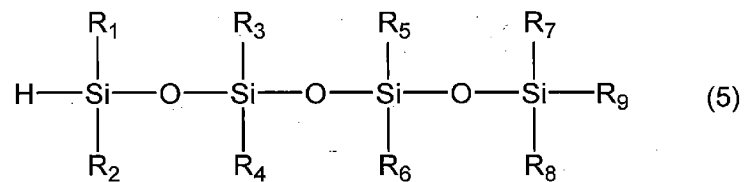
[化10]



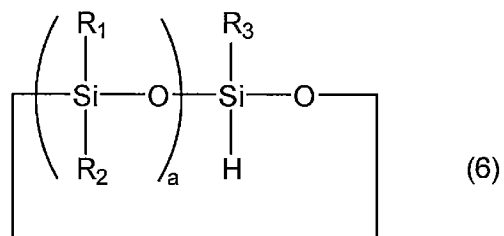
[化11]



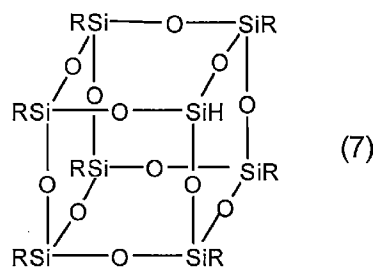
[化12]



[化13]



[化14]



[0022] 上記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の一価炭化水素基である。前記一価炭化水素基は、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。

前記一価炭化水素基は、具体的には、例えば、アルキル基、アリール基、

アラルキル基、およびハロゲン化アルキル基等を含む。

前記アルキル基は、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等のプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等のブチル基、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、ドデシル基等を含む。なお、これらの基は、構造異性体も含む。

前記アリール基は、具体的には、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等を含む。

前記アラルキル基は、具体的には、例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基等を含む。

前記ハロゲン化アルキル基は、前記アルキル基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部が塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換された基であってよく、具体的には、例えば、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等を含む。

これらの中でも、前記一価炭化水素基は、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0023] 上記一般式(2)において、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の一価炭化水素基であり、 R_4 は、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。

$R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ はとして選択し得る前記一価炭化水素基は、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。

また、前記一価炭化水素基は、上記一般式(1)で述べたものと同様の基であってもよい。

[0024] 上記一般式(3)において、 $R_1 \sim R_2$ 、 $R_5 \sim R_7$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の一価炭化水素基であり、 $R_3 \sim R_4$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の一価炭化

水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。

前記一価炭化水素基は、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。

また、前記一価炭化水素基は、上記一般式（１）で述べたものと同様の基であってもよい。

[0025] 上記一般式（４）において、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_7 \sim R_9$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数１～１２の一価炭化水素基であり、 $R_4 \sim R_6$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数１～１２の一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。

前記一価炭化水素基は、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。

また、前記一価炭化水素基は、上記一般式（１）で述べたものと同様の基であってもよい。

[0026] 上記一般式（５）において、 $R_1 \sim R_2$ 、 $R_7 \sim R_9$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数１～１２の一価炭化水素基であり、 $R_3 \sim R_6$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数１～１２の一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。

前記一価炭化水素基は、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。

また、前記一価炭化水素基は、上記一般式（１）で述べたものと同様の基であってもよい。

[0027] 上記一般式（６）において、 $R_1 \sim R_2$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数１～１２の一価炭化水素基であり、 R_3 は、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数１～１２の一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基であり、 a は、２～５の整数である。

前記一価炭化水素基は、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。

また、前記一価炭化水素基は、上記一般式（１）で述べたものと同様の基

であってもよい。

aは、2～4の整数、2～3の整数、または2であってもよい。

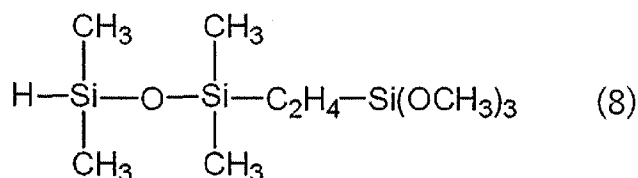
[0028] 上記一般式(7)において、Rは、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の一価炭化水素基である。

前記一価炭化水素基は、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。

また、前記一価炭化水素基は、上記一般式(1)で述べたものと同様の基であってもよい。

[0029] なお、上述したアルコキシシリル基を有する化合物は、例えば、下記式(8)の構造を有する化合物を含む。

[化15]



[0030] 本発明の一態様において、成分(C)の含有量は、100質量部の成分(A)当たり、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.2～8質量部、さらに好ましくは0.4～4質量部の範囲である。

成分(C)の含有量が上記範囲の下限以上である場合、組成物の耐熱性が向上し得る。また、成分(C)の含有量が上記範囲の上限以下である場合、高温下における発泡や硬さの変化を抑制し、硬化物(シリコーンゲル)の耐熱性が更に向上し得る。また、成分(B)の含有量が上記範囲の上限以下であれば生産コストを十分に低減することができる。

[0031] また、本発明の一態様において、成分(C)の含有量は、成分(B)および(C)におけるケイ素原子結合水素原子の、成分(A)のアルケニル基に対するモル比が、0.80以上、0.80超、0.85以上、または0.90以上となる量であることが好ましい。成分(B)の含有量が上記モル比以

上の量である場合、組成物の硬化性を向上させることができる。

当該モル比の上限値は特に限定されないが、例えば、5.00以下、3.00以下、2.00以下、または1.50以下であってもよい。

[0032] 1.4 成分(D)：ヒドロシリル化反応触媒

成分(D)は、ヒドロシリル化反応を促進し、本発明の組成物を硬化させるための成分である。ヒドロシリル化反応触媒は、具体的には、例えば、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒等を含む。その中でも、硬化を著しく促進できることから、白金系触媒が好ましい。

前記白金系触媒は、具体的には、例えば、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金－アルケニルシロキサン錯体、白金－オレフィン錯体、白金－カルボニル錯体、およびこれらの白金系触媒を、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂で分散またはカプセル化した触媒を含む。

その中でも、白金－アルケニルシロキサン錯体が好ましい。当該アルケニルシロキサンは、1,3-ジビニル-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-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサン等であってもよい。

特に、当該白金－アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。

なお、ヒドロシリル化反応を促進する触媒としては、鉄、ルテニウム、鉄／コバルトなどの非白金系金属触媒も挙げられる。

[0033] また、ヒドロシリル化反応触媒は、紫外線等の高エネルギー線照射によりヒドロシリル化反応を促進する高エネルギー線活性化触媒（光活性化触媒とも称される）であってもよい。高エネルギー線は、例えば、紫外線、ガンマ

線、X線、 α 線、および電子線等が挙げられる。

当該高エネルギー線活性化触媒は、具体的には、例えば、（メチルシクロペンタジエニル）トリメチル白金（IV）、（シクロペンタジエニル）トリメチル白金（IV）、（1，2，3，4，5－ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリメチル白金（IV）、（シクロペンタジエニル）ジメチルエチル白金（IV）、（シクロペンタジエニル）ジメチルアセチル白金（IV）、（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）トリメチル白金（IV）、（メトキシカルボニルシクロペンタジエニル）トリメチル白金（IV）、（ジメチルフェニルシリルシクロペンタジエニル）トリメチルシクロペンタジエニル白金（IV）、トリメチル（アセチルアセトナト）白金（IV）、トリメチル（3，5－ヘプタンジオネート）白金（IV）、トリメチル（メチルアセトアセテート）白金（IV）、ビス（2，4－ペンタンジオナト）白金（II）、ビス（2，4－ヘキサンジオナト）白金（II）、ビス（2，4－ヘプタンジオナト）白金（II）、ビス（3，5－ヘプタンジオナト）白金（II）、ビス（1－フェニル－1，3－ブタンジオナト）白金（II）、ビス（1，3－ジフェニル－1，3－プロパンジオナト）白金（II）、およびビス（ヘキサフルオロアセチルアセトナト）白金（II）等を含む。

[0034] 本発明の一態様において、成分（D）の含有量は、100質量部の成分（A）当たり、0.001～5質量部、0.01～3質量部、または0.01～2質量部の範囲である。

[0035] また、本発明の一態様において、成分（D）の含有量は、触媒中の金属原子が、シリコーンゲル形成性組成物の全量基準で、好ましくは0.01～1，000質量ppm、より好ましくは0.01～500質量ppm、さらに好ましくは0.01～200質量ppmの範囲である。

[0036] 1.5 成分（E）：耐熱添加剤

成分（E）は、本発明の組成物に耐熱性を付与するための成分である。耐熱添加剤は、180℃以上などの高温環境下において進行するシリコーンゲルの酸化劣化に対し、例えばジメチルシロキサン鎖長の切断などにより、樹

脂の硬さの増加を抑制する作用を有する。

本発明において、成分（E）の耐熱添加剤は、耐熱性を付与できるものであれば特に制限されず、本技術分野において既知のものを使用することができる。一態様において、耐熱添加剤は、本発明の一態様のシリコーンゲル形成性組成物を実質的に透明にし得るものが好ましい。なお、「実質的に透明」については後述する。

[0037] 本発明の一態様の組成物は、成分（E）として、金属シラノレートおよび金属カルボン酸塩からなる群から選択される1種以上を含む。金属シラノレートは、金属原子が酸素原子を介してケイ素原子と結合した単位を少なくとも1個有する含ケイ素化合物である。また、金属カルボン酸塩は、金属原子とカルボン酸の塩である。

金属シラノレートおよび金属カルボン酸塩を形成する金属は、具体的には、例えば、セリウム（Ce）（3価および4価のものを含む）、鉄（Fe）（2価および3価のものを含む）、マンガン（Mn）、バナジウム（V）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、亜鉛（Zn）およびニオブ（Nb）等を含む。本発明の一態様において、当該金属は、セリウム（Ce）または鉄（Fe）である。

また、金属カルボン酸塩において、カルボン酸は、具体的には、例えば、エタン酸（酢酸）、プロパン酸（プロピオン酸）、ブタン酸（酪酸）、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸（カプリン酸）、ドデカン酸（ラウリン酸）、テトラデカン酸（ミリスチン酸）、オクタデカン酸（ステアリン酸）、オレイン酸等の直鎖状脂肪族カルボン酸；2-メチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、4-メチルオクタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸等の分岐状脂肪族カルボン酸；ナフテン酸等の脂環族カルボン酸；等であってもよい。

[0038] 金属シラノレートは、具体的には、例えば、セリウムシラノレート、鉄シラノレート、マンガンシラノレート、バナジウムシラノレート、マグネシウ

ムシラノレート、アルミニウムシラノレート、ニッケルシラノレート、チタンシラノレート、亜鉛シラノレートおよびニオブシラノレート等を含む。

金属カルボン酸塩は、具体的には、例えば、セリウムカルボン酸塩、鉄カルボン酸塩、マンガンカルボン酸塩、バナジウムカルボン酸塩、マグネシウムカルボン酸塩、アルミニウムカルボン酸塩、ニッケルカルボン酸塩、チタンカルボン酸塩、亜鉛カルボン酸塩およびニオブカルボン酸塩等を含む。

これらの金属シラノレートおよび金属カルボン酸塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の一態様において、成分(E)は、セリウムシラノレート、鉄シラノレート、セリウムカルボン酸塩および鉄カルボン酸塩からなる群から選択される1種以上を含む。

[0039] 金属シラノレートは、既知の方法で合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。金属シラノレートは、例えば、国際公開第2022/013917号パンフレット、特表2019-518777号公報等の記載を参照して合成することができる。

[0040] 本発明の一態様において、成分(E)の耐熱添加剤は、金属カルボン酸塩とオルガノポリシロキサンとを加熱処理して得られる反応生成物を含むものであってもよい。当該反応生成物は、例えば、特開2015-7203号公報等の記載を参照して合成することができる。

[0041] 成分(E)の含有量は、100質量部の成分(A)に対して、好ましくは0.02～5質量部、より好ましくは0.02～3質量部、さらに好ましくは0.20～1質量部である。

さらに、成分(E)の含有量は、組成物全量に対して、成分(E)中の金属原子の含有量が1～500質量ppmとなる量が好ましく、10～300質量ppmとなる量がより好ましい。

成分(E)の量をこの範囲内に調整することにより、得られるシリコーンゲルの耐熱性を向上することができる。

[0042] 1. 6 任意成分

本発明の一態様の組成物は、成分（Ａ）～（Ｅ）以外に、必要に応じて、他のオルガノポリシロキサン；接着性付与剤；硬化抑制剤；シリカ、ガラス、アルミナ、酸化亜鉛等の無機質充填材；ポリメタクリレート等の有機樹脂微粉末；蛍光体；染料；顔料；難燃性付与剤；溶剤；等を含むしてもよい。

[0043] 本発明の一態様において、接着付与剤は、例えば、１，６－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、１，６－ビス（トリエトキシシリル）ヘキサン、１，４－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、１，５－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、２，５－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、１－メチルジメトキシシリル－６－トリメトキシシリルヘキサン、１－フェニルジエトキシシリル－６－トリエトキシシリルヘキサン、および１，６－ビス（メチルジメトキシシリル）ヘキサン等を含む。

[0044] 本発明の一態様において、硬化抑制剤は、例えば、２－メチル－３－ブチン－２－オール、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オール、２－フェニル－３－ブチン－２－オール、および１－エチニル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、および３，５－ジメチル－３－ヘキセン－１－インなどのエンイン化合物；１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラビニルシクロテトラシロキサン、および１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン（１,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetrahexenylcyclotetrasiloxane）；ベンゾトリアゾールなどのトリアゾール類；ホスフィン；メルカプタン類；ならびにヒドラジン類等を含む。

[0045] １． ７ 本発明の組成物の製造方法および形態

本発明の一態様の組成物は、成分（Ａ）～（Ｅ）、および、必要に応じて用いる任意成分を、室温（例えば、１５～３０℃）下で、ミキサー等の機械力により、均一に混合することで製造することができる。

また、本発明の一態様の組成物は、一成分型（一液型）の組成物であってもよいし、二成分型（二液型）以上の多成分型の組成物であってもよい。

[0046] １． ８ 本発明の組成物の性状

本発明の一態様の組成物は、 25°C における粘度が好ましくは $100\sim10,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $200\sim8,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、さらに好ましくは $300\sim5,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲である。

また、本発明の一態様の組成物は、実質的に透明である。本明細書中、「実質的に透明」とは、ガラス容器等に当該組成物または後述するシリコーンゲルを入れた際、目視により、当該組成物またはシリコーンゲルを通してガラス容器等の底（接地面）が視認可能なことをいう。また、「実質的に透明」か否かは可視光透過率によって判定されてもよく、例えば、可視光透過率が 80% 以上、好ましくは 85% 以上、より好ましくは 90% 以上、さらに好ましくは 95% 以上のものを「実質的に透明」と判定し得る。

[0047] 1. 9 本発明の組成物の用途

本発明の一態様の組成物は、優れた耐熱性が長期間にわたり安定に維持されることから、電子部品の封止のために使用し得る。

前記電子部品は、具体的には、例えば、電気機器および電子機器を含む。当該電気機器および電子機器は、ガラス、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、セラミックス等のベース材料上に金属電極（銀、銅、アルミニウム、または金等）および金属酸化物膜電極（ITO（酸化インジウムスズ）等）を形成した電気回路または電極等を含むものであってもよい。

また、前記電子部品は、例えば、上述の電気機器および電子機器の周辺部品、電子制御ユニット（ECU）等の車載電子部品、車載部品ケース、端子箱、照明部品、および太陽電池モジュール等の耐久性、耐水性等が要求される金属および／または樹脂製構造物等を含む。

さらに、前記電子部品は、例えば、エンジン制御（輸送機器内）、パワー／トレインシステム、およびエアコン制御等のパワーデバイス（パワー半導体）等を含む。

本発明の一態様の組成物は、このような電子部品を保護または接着するための接着剤、ポッティング材、コーティング材、またはシーリング材等として好適に使用し得る。

[0048] 2. 電子部品封止剤

本発明は、一側面として、上記「1. シリコーンゲル形成性組成物」で述べたシリコーンゲル形成性組成物を含む、電子部品封止剤（以下、「本発明の電子部品封止剤」とも称する。）を提供する。

本発明の電子部品封止剤に含まれるシリコーンゲル形成性組成物の成分およびその組成等は、上記「1. シリコーンゲル形成性組成物」で述べた事項が当てはまる。

また、本発明の電子部品封止剤を適用し得る電子部品は、上記「1. 9 本発明の組成物の用途」で述べた事項が当てはまる。

[0049] 本発明の一態様の電子部品封止剤に含まれるシリコーンゲル形成性組成物の含有量は、特に限定されないが、当該電子部品封止剤の全量（100質量％）に対して、30～100質量％、40～99質量％、または50～98質量％であってもよい。

いくつかの態様において、本発明の電子部品封止剤は、実質的に本発明の一態様のシリコーンゲル形成性組成物のみからなってもよい。本明細書において、「実質的に本発明の一態様のシリコーンゲル形成性組成物のみからなる」とは、シリコーンゲル形成性組成物の製造過程において不可避免的に含まれ得る不純物等の他の成分が含まれていてもよいことを意味する。当該態様において、本発明の電子部品封止剤は、例えば、電子部品封止剤の全量（100質量％）に対して、5質量％以下、4質量％以下、3質量％以下、2質量％以下、1.0質量％以下、または0.5質量％以下の他の成分を含んでいてもよい。

[0050] 本発明の一態様の電子部品封止剤は、実質的に透明である。

[0051] 3. 本発明の組成物の硬化方法およびシリコーンゲル

本発明は、一側面として、上記「1. シリコーンゲル形成性組成物」で述べたシリコーンゲル形成性組成物または上記「2. 電子部品封止剤」で述べた電子部品封止剤を硬化させてなる、シリコーンゲル（以下、「本発明のシリコーンゲル」とも称する。）を提供する。

本発明のシリコーンゲルは、本発明の一態様のシリコーンゲル形成性組成物を、用途に応じた温度条件下で硬化させることにより調製することができる。

シリコーンゲル形成性組成物を硬化させるための温度は、特に限定されないが、通常25℃～150℃の範囲内である。

[0052] 本発明の一態様のシリコーンゲルは、JIS K2210で規定される1／4コーン針入度の値（初期針入度）が、好ましくは10～150、より好ましくは20～120、さらに好ましくは30～100である。

[0053] 本発明の一態様のシリコーンゲルは、210℃超の高温で1000時間以上保持し、その後室温で25℃まで冷却した後の前記1／4コーン針入度の値（1000時間後針入度）が、好ましくは10～150、より好ましくは20～120、さらに好ましくは30～100である。

本発明の一態様のシリコーンゲルは、210℃超の高温で2000時間以上保持し、その後室温で25℃まで冷却した後の前記1／4コーン針入度の値（2000時間後針入度）が、好ましくは10～150、より好ましくは20～120、さらに好ましくは30～100である。

[0054] 本発明の一態様のシリコーンゲルにおいて、1000時間後針入度の初期針入度からの変化率は、好ましくは40％以内、より好ましくは35％以内、さらに好ましくは30％以内である。

本発明の一態様のシリコーンゲルにおいて、2000時間後針入度の初期針入度からの変化率は、好ましくは50％以内、より好ましくは45％以内、さらに好ましくは40％以内である。

[0055] 4. 電子部品および電子部品の製造方法

本発明は、一側面として、上記「3. 本発明の組成物の硬化方法およびシリコーンゲル」で述べたシリコーンゲルを含む、電子部品（以下、「本発明の電子部品」とも称する。）を提供する。

前記電子部品の具体例は、上記「1. 9 本発明の組成物の用途」で述べたものが当てはまる。

本発明の一態様の電子部品は、本発明の一態様のシリコーンゲルからなる硬化層を含む。当該硬化層は、電子部品の種類に応じて、1～50mm、2～40mm、5～30mm、5～20mm、または5～10mmの厚さを有するものであってもよい。

[0056] さらに、本発明は、一側面として、上記「1. シリコーンゲル形成性組成物」で述べたシリコーンゲル形成性組成物または上記「2. 電子部品封止剤」で述べた電子部品封止剤を使用することを含む、電子部品の製造方法（以下、「本発明の電子部品の製造方法」とも称する。）を提供する。

前記電子部品の具体例は、上記「1. 9 本発明の組成物の用途」で述べたものが当てはまる。

また、前記使用することは、特に限定されないが、対象物である電子部品の製造工程のいずれかの段階において、本発明のシリコーンゲル形成性組成物または本発明の電子部品封止剤を接着剤、ポッティング材、コーティング材、またはシーリング材等として電子部品に適用することであってもよい。適用量または適用範囲は、電子部品の種類に応じて適宜設計することができる。

実施例

[0057] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0058] 下記成分を表1に示す組成で均一に混合し、実施例1～9、比較例1～4のシリコーンゲル形成性組成物を調製した。これらの組成物を後述する方法で硬化させ、得られた硬化物（シリコーンゲル）の1/4コーン針入度および耐熱性を評価した。評価結果は表1に示した。なお、表1において、各成分の組成は、100質量部の成分（A）に対する質量部として記載した。また、表1中、「 H/V_i （成分（B）/成分（A））」は、成分（A）の総ビニル基1モル当たりの、成分（B）のケイ素原子結合水素原子の総モルを表す。同様に、表1中、「 H/V_i （成分（B）+（C）/成分（A））」は、成分（A）の総ビニル基1モル当たりの、成分（B）と成分（C）のケイ

素原子結合水素原子の総モルを表す。

[0059] <成分 (A)>

・成分 (A-1) : 下記式 :

$((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2})_2((\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2})_{160}$ で表される、直鎖状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 (粘度 : $430 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、ビニル基の含有量 : 0.44 質量%)

・成分 (A-2) : $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位 91.7 モル%、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 単位 5.3 モル%、 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1/2}$ 単位 2.4 モル%、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 単位 0.6 モル% からなる分岐状ポリオルガノシロキサン (粘度 : $680 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、ビニル基の含有量 : 0.20 質量%)

・成分 (A-3) : $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位 98.4 モル%、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{4/2}$ 単位 0.3 モル%、 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1/2}$ 単位 0.2 モル%、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 単位 1.1 モル% からなる分岐状ポリオルガノシロキサン (粘度 : $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、ビニル基の含有量 : 0.46 質量%)

・成分 (A-4) : 下記式 :

$((\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2})_2((\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2})_{250}((\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2})_{15}$

で表される、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

・メチルフェニルポリシロキサン共重合体 (粘度 : $3200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、ビニル基の含有量 : 0.25 質量%)

なお、上記の成分 (A-1) ~ (A-4) はいずれも、1 分子中に、ケイ素原子に結合したアルケニル基を平均して 2 個以上有するものである。

[0060] <成分 (B)>

・成分 (B-1) : 下記式 :

$((\text{CH}_3)\text{HSiO}_{1/2})_{0.67}(\text{SiO}_{4/2})_{0.33}$

で表される、分岐状のポリオルガノシロキサン (粘度 : $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、ケイ素原子結合水素原子の含有量 : 0.96 質量%)

・成分（Ｂ－２）：直鎖状の分子鎖両末端トリメチルシロキシ封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサンの共重合体（粘度：9 mPa・s、ケイ素原子結合水素原子の含有量：0.75質量％）

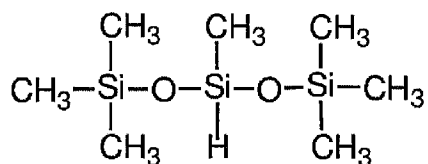
・成分（Ｂ－３）：直鎖状の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ封鎖ジメチルポリシロキサン（粘度：14 mPa・s、ケイ素原子結合水素原子の含有量：0.15質量％）

なお、上記の成分（Ｂ－１）～（Ｂ－３）はいずれも、1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有するものである。

[0061] ＜成分（Ｃ）＞

・成分（Ｃ－１）：下記式で表されるトリシロキサン（粘度：0.8 mPa・s）

[化16]



[0062] ＜成分（Ｄ）＞

・成分（Ｄ－１）：白金と1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの錯体（白金含有量：0.5質量％）

[0063] ＜成分（Ｅ）＞

・成分（Ｅ－１）：分子中にSi-O-Ce結合を有するセリウムシラノレート（シラノレート中のセリウム含有量：0.5質量％）

・成分（Ｅ－２）：鉄（III）トリス（2-エチルヘキサノエート）ミネラルスピリット溶液（溶液中の鉄含有量：6質量％）

[0064] ＜成分（Ｆ）＞

・成分（Ｆ－１）：1-エチニルシクロヘキサノール（ETCH）

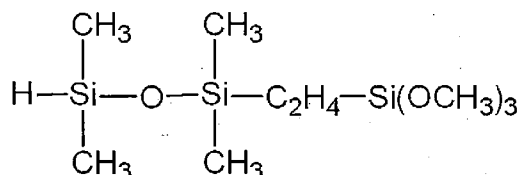
[0065] ＜成分（Ｇ）＞

・成分（Ｇ－１）：1,6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン

[0066] <成分 (H) >

・成分 (H-1) : 下記式で表される、トリアルコキシシリル基を有するハイドロジェンシロキサン (粘度 : 1.6 mPa・s)

[化17]



[0067] [シリコーンゲルの1/4コーン針入度]

50 mLのガラスビーカーに、ビーカーの底から3 cmの高さになるまでシリコーンゲル形成性組成物を静かに注いだ後、100℃で30分加熱してシリコーンゲルを作製した。このシリコーンゲルの1/4コーン針入度をJIS K 2220に規定された方法により測定した。後述する耐熱性試験に供する前のシリコーンゲルの1/4コーン針入度を「初期針入度」とした。

[0068] [シリコーンゲルの透明性]

硬化したシリコーンゲルをビーカーの上から目視で観察し、ビーカーの底が視認できるものを透明とみなし、合格と判定した。

[0069] [シリコーンゲルの耐熱性]

上記の方法で硬化させたシリコーンゲルを、225℃のオーブン中に静置した。そして、1000時間後、2000時間後に各サンプルを取り出し、室温で25℃まで冷却した。その後、このシリコーンゲルの1/4コーン針入度をJIS K 2220に規定された方法により測定した。1000時間後、2000時間後の1/4コーン針入度をそれぞれ「1000時間後針入度」、「2000時間後針入度」とし、2000時間後針入度の初期針入度からの変化率が50%以内のものを合格と判定した。

[0070]

[表1]

1 表

	單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
組成	(A-1)	質量部	100	100	100				100	100	100	100	100		
	(A-2)	質量部				100								100	
	(A-3)	質量部					100								
	(A-4)	質量部						100							
	(B-1)	質量部	0.64								0.64				
	(B-2)	質量部		0.93	0.93	0.70	0.21		0.45	0.93		0.93	0.93	0.21	
	(B-3)	質量部	4.00			3.00	3.00	5.00			4.00			3.00	
	(C-1)	質量部	1.20	2.30	2.30	2.00	0.50	2.50	1.30	2.80	1.80		2.30	1.00	
	(D-1)	質量部	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
	(E-1)	質量部	0.50	0.50		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
	(E-2)	質量部			0.02										
	(F-1)	質量部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
	(G-1)	質量部								0.3					
	(H-1)	質量部												0.5	
	H/V _I (成分 (B) / 成分 (A))		0.75	0.43	0.43	0.60	0.82	0.44	0.36	0.43	0.43	0.75	0.43	0.43	0.82
	H/V _{II} ((成分 (B) + (C)) / 成分 (A))		1.08	1.06	1.06	1.15	1.12	1.10	1.00	1.20	0.93	0.75	1.06	0.70	1.06
性状	粘度	mPa・s	380	400	400	380	650	460	380	400	380	390	390	660	
	初期針入度	1/10mm	55	58	54	61	62	70	40	59	62	58	60	59	
	1000時間後針入度	1/10mm	50	68	65	75	66	65	38	60	68	<1	40	40	
	2000時間後針入度	1/10mm	49	60	54	61	56	69	35	57	50	<1	10	<1	
評価	透明性	-	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
	耐熱性	-	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	

[0071] 表1に示したとおり、成分(A)～(E)をすべて含有する実施例1～9のシリコーンゲルは、高温環境への曝露から2000時間後においても、1/4コーン針入度の値が曝露前と比べ変動が少なく、耐熱性が長期間にわたり優れたものであり、かつ透明性を有するものであった。

一方、成分(C)を含まない比較例1は、2000時間後の1/4コーン針入度の値が曝露前と比べ顕著に小さくなり、十分な耐熱性を有さないものであった。

また、成分(E)を含まない比較例2は、1000時間後でも1/4コーン針入度の値が曝露前と比べ顕著に小さくなり、十分な耐熱性を有さないものであった。

また、成分(B)および(C)におけるケイ素原子結合水素原子の、成分(A)のアルケニル基に対するモル比が、0.80未満である比較例3は、2000時間後の1/4コーン針入度の値が曝露前と比べ顕著に小さくなり、十分な耐熱性を有さないものであった。

そして、トリアルコキシシリル基を有するハイドロジェンシロキサン(成分(H))を含有する比較例4は、2000時間後の1/4コーン針入度の値が曝露前と比べ顕著に小さくなり、十分な耐熱性を有さないものであった。

請求の範囲

[請求項1] 以下の成分（A）～（E）：

（A）1分子中に、ケイ素原子に結合したアルケニル基を平均して2個以上有するオルガノポリシロキサン、

（B）1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を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、

（C）1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を1個有するオルガノシロキサン化合物（但し、アルコキシシリル基を有する化合物を除く）、

（D）ヒドロシリル化反応触媒、および

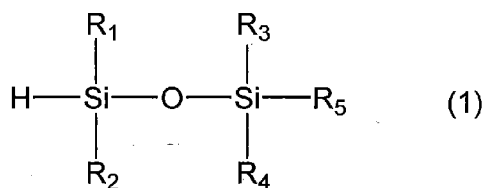
（E）耐熱添加剤、を含み、

成分（B）および（C）におけるケイ素原子結合水素原子の、成分（A）のアルケニル基に対するモル比が、0.80以上である、シリコーンゲル形成性組成物。

[請求項2] 成分（B）におけるケイ素原子結合水素原子の、成分（A）のアルケニル基に対するモル比が、0.10以上である、請求項1に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

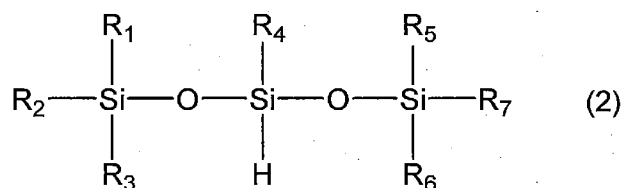
[請求項3] 成分（C）が、下記一般式（1）～（7）で表される化合物からなる群から選択される1種以上を含む、請求項1に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[化1]



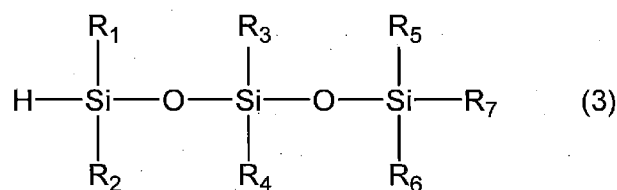
（式（1）において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基である。）

[化2]



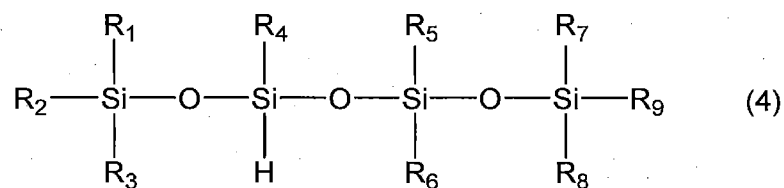
(式(2)において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基であり、 R_4 は、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。)

[化3]



(式(3)において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_2$ 、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基であり、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_4$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。)

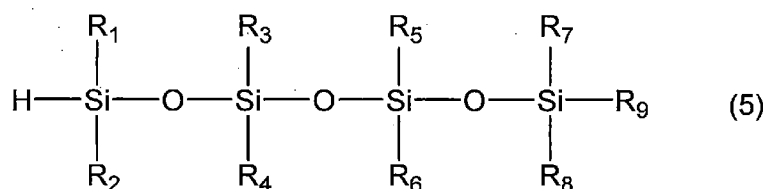
[化4]



(式(4)において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 $\text{R}_7 \sim \text{R}_9$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭

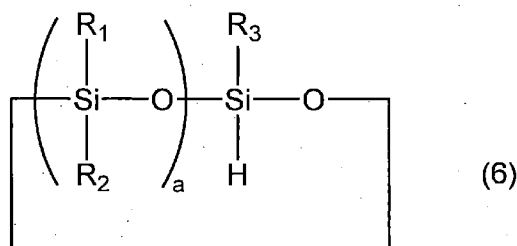
化水素基であり、 $R_4 \sim R_6$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。）

[化5]



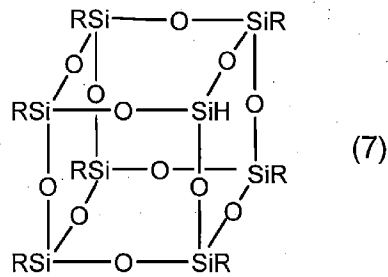
（式（5）において、 $R_1 \sim R_2$ 、 $R_7 \sim R_9$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基であり、 $R_3 \sim R_6$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基である。）

[化6]



（式（6）において、 $R_1 \sim R_2$ は、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基であり、 R_3 は、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基、および、トリメチルシロキシ基から選択される基であり、 a は、2～5の整数である。）

[化7]



(式(7)において、Rは、各々独立に、脂肪族不飽和結合を含まない、炭素数1～12の同一のまたは異なる一価炭化水素基である。)

[請求項4] 成分(A)の25℃における粘度が10～10,000 mPa・sであり、

成分(B)の25℃における粘度が2～1,000 mPa・sである、請求項1に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[請求項5] 成分(A)が、直鎖状オルガノポリシロキサン、分岐状オルガノポリシロキサン、およびこれらの混合物からなる群から選択される1種以上である、請求項1に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[請求項6] 成分(D)の含有量が、シリコーンゲル形成性組成物の全量基準で、0.01～1,000質量ppmである、請求項1に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[請求項7] 成分(E)が、金属シラノレートおよび金属カルボン酸塩からなる群から選択される1種以上を含む、請求項1に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[請求項8] 前記金属が、セリウム、鉄、マンガン、バナジウム、マグネシウム、アルミニウム、ニッケル、チタンおよび亜鉛からなる群から選択される、請求項7に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[請求項9] 実質的に透明である、請求項1に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

[請求項10] 電子部品の封止に用いるための、請求項1に記載のシリコーンゲル形成性組成物。

- [請求項11] 前記電子部品がパワーデバイスである、請求項10に記載のシリコーンゲル形成性組成物。
- [請求項12] 請求項1に記載のシリコーンゲル形成性組成物を含む、電子部品封止剤。
- [請求項13] 実質的に透明である、請求項12に記載の電子部品封止剤。
- [請求項14] 請求項1～11のいずれか一項に記載のシリコーンゲル形成性組成物または請求項12もしくは13に記載の電子部品封止剤を硬化させてなるシリコーンゲル。
- [請求項15] JIS K2210で規定される1/4コーン針入度の値が10～150である、請求項14に記載のシリコーンゲル。
- [請求項16] 請求項14に記載のシリコーンゲルを含む、電子部品。
- [請求項17] 請求項1～11のいずれか一項に記載のシリコーンゲル形成性組成物または請求項12もしくは13に記載の電子部品封止剤を使用することを含む、電子部品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/035630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08L 83/07*(2006.01)i; *C08L 83/05*(2006.01)i; *H01L 23/29*(2006.01)i; *H01L 23/31*(2006.01)i

FI: C08L83/07; C08L83/05; H01L23/30 R

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)

C08L83/07; C08L83/05; H01L23/29; H01L23/31

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 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/215510 A1 (DOW TORAY CO., LTD.) 13 October 2022 (2022-10-13) claims, paragraphs [0015]-[0020], [0035]-[0039], [0070]-[0073], example 10	1-9, 14-17
Y		10-13
Y	JP 2022-545162 A (DOW SILICONES CORP.) 26 October 2022 (2022-10-26) claims, examples	10-13
A		1-9, 14-17
Y	WO 2022/013917 A1 (DOW TORAY CO., LTD.) 20 January 2022 (2022-01-20) claims, examples	10-13
A		1-9, 14-17
A	WO 2022/270366 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 29 December 2022 (2022-12-29) claims, examples	1-17



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

03 December 2024

Date of mailing of the international search report

17 December 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/035630

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-194399 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 21 July 2005 (2005-07-21) claims, examples	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/035630

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/215510	A1	13 October 2022	US 2024/0199935 A1	
				claims, paragraphs [0040]-	
				[0045], [0060]-[0064], [0109]-	
				[0112], example 10	
				EP 4321572 A1	
JP	2022-545162	A	26 October 2022	CN 117203284 A	
				KR 10-2023-0169195 A	
				US 2022/0275206 A1	
				claims, examples	
				EP 4004117 A1	
WO	2022/013917	A1	20 January 2022	CN 114144477 A	
				KR 10-2022-0043145 A	
				US 2023/0250284 A1	
				claims, examples	
				EP 4181183 A1	
WO	2022/270366	A1	29 December 2022	CN 115885015 A	
				KR 10-2023-0037595 A	
				EP 4361219 A1	
				claims, examples	
				CN 117545806 A	
JP	2005-194399	A	21 July 2005	KR 10-2024-0023416 A	
				(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08L 83/07(2006.01)i; C08L 83/05(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i

FI: C08L83/07; C08L83/05; H01L23/30 R

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））

C08L83/07; C08L83/05; H01L23/29; H01L23/31

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1971-2024年

日本国実用新案登録公報1996-2024年

日本国登録実用新案公報1994-2024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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2022/215510 A1（ダウ・東レ株式会社）13.10.2022（2022-10-13） 請求の範囲，段落[0015]-[0020]，[0035]-[0039]，[0070]-[0073]，実施例10	1-9，14-17
Y		10-13
Y	JP 2022-545162 A（ダウ シリコーンズ コーポレーション）26.10.2022（2022-10-26） 請求の範囲，実施例	10-13
A		1-9，14-17
Y	WO 2022/013917 A1（ダウ・東レ株式会社）20.01.2022（2022-01-20） 請求の範囲，実施例	10-13
A		1-9，14-17
A	WO 2022/270366 A1（信越化学工業株式会社）29.12.2022（2022-12-29） 請求の範囲，実施例	1-17
A	JP 2005-194399 A（信越化学工業株式会社）21.07.2005（2005-07-21） 特許請求の範囲，実施例	1-17

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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03.12.2024

国際調査報告の発送日17.12.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

大塚 龍平 4W 2567

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/035630

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/215510	A1	13.10.2022	US 2024/0199935 A1 Claims, Paragraphs[0040]- [0045], [0060]-[0064], [0109]-[0112], Example10 EP 4321572 A1 CN 117203284 A KR 10-2023-0169195 A	
JP	2022-545162	A	26.10.2022	US 2022/0275206 A1 Claims, Examples EP 4004117 A1 CN 114144477 A KR 10-2022-0043145 A	
WO	2022/013917	A1	20.01.2022	US 2023/0250284 A1 Claims, Examples EP 4181183 A1 CN 115885015 A KR 10-2023-0037595 A	
WO	2022/270366	A1	29.12.2022	EP 4361219 A1 Claims, Examples CN 117545806 A KR 10-2024-0023416 A	
JP	2005-194399	A	21.07.2005	(ファミリーなし)	