

(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  
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190331 A1

(51) 国際特許分類:  
C09K 5/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006162

(22) 国際出願日: 2024年2月21日(21.02.2024)

(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 2023-041755 2023年3月16日(16.03.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社バルカー (VALQUA, LTD.)  
[JP/JP]; 〒1416024 東京都品川区大崎二丁目  
1番1号 Tokyo (JP). 国立研究開発法人産  
業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE  
OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND  
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千  
代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 伊藤 祥太郎 (ITO Shotaro); 〒7390046  
広島県東広島市鏡山3-1-1-32 国立研  
究開発法人産業技術総合研究所内 Hiroshima  
(JP). 西 亮輔 (NISHI Ryosuke); 〒6370014 奈良  
県五條市住川町テクノパーク・なら工業  
団地5-2 株式会社バルカー内 Nara (JP).  
吉山 友章 (YOSHIYAMA Tomoaki); 〒1940215  
東京都町田市小山ヶ丘二丁目2番2号 株  
式会社バルカー内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人エスエス国際特許事務  
所 (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京  
都品川区西五反田七丁目13番6号 五  
反田山崎ビル6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, 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: PASTE

(54) 発明の名称: ペースト

(57) Abstract: This anaerobic paste contains a polysiloxane (A), which has a mercapto group, and a redox initiator (B), is thickened at room temperature under the condition of being in contact with a metal member and under anaerobic conditions, and is paste-like or rubber-like after thickening.

(57) 要約: メルカプト基を有するポリシロキサン (A) と、レドックス開始剤 (B) とを含み、金属製部材に接する条件下、かつ、嫌気条件下で、常温で増粘し、増粘後はペースト状またはゴム状である、嫌気性ペースト。



WO 2024/190331 A1

## 明 細 書

発明の名称：ペースト

### 技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、ペーストに関する。

### 背景技術

[0002] 摺動部材やブレーキ部材、振動抑制・吸収部材などの部材には、これら部材の所定の動き、耐摩耗性、耐焼付き性等を確保するために、各部材間にペースト（グリースともいう。）が用いられている。

[0003] また、電子部品等における発熱体と放熱部材との間には、発熱体からの熱を効率よく放熱部材に伝達するために、放熱（熱伝導性）材料が使用されている。近年、パワーモジュール等の電子部品の小型化、高出力化等に伴い、該電子部品等から発生する単位面積当たりの発熱量が非常に大きくなってきており、電子部品等を正常に動作させ、長期信頼性を確保するためには、放熱特性に優れる放熱材料が求められている。

[0004] 放熱材料としては、主に、シートタイプとペーストタイプの2種類の形態があるが、シートタイプは、発熱体や放熱部材などの相手面との馴染みの悪さやシート自体にある程度の厚みが必要である等の点から、熱抵抗が大きくなる。このため、薄膜化でき、相手面との馴染みもよく、放熱性能に優れる等の点から、ペーストタイプが用いられている。

[0005] 前記ペーストは、塗装時の粘度が低ければ、塗装性などの作業性や生産性が向上し、所定量、特に少量のペーストを所定の場所に配置しやすい。例えば、前記放熱材料の場合、ペースト層の厚みを薄くでき、放熱性能を向上させることができることから、塗装時の粘度が低いことが求められている。

[0006] 一方で、前記ペーストには、該ペーストに要求される目的を達成するために、所定の場所（例：発熱体と放熱部材との間）に留まることも求められているが、ペーストの塗装時の粘度が低いと流動抵抗が低いため、電子部品等にかかる熱サイクルにより、ペーストが、所定の場所から排出されてしまう

、所謂ポンプアウトが生じ、長期での放熱性能維持が困難になる等の問題があった。

[0007] この問題を解決するために、シリコン系材料を基油とした放熱ペーストでは、白金触媒による付加反応を利用し、塗装時は粘度が低く、塗装後に基油を硬化させることによって、流動抵抗を高め、ポンプアウトを抑制する方法が提案されている（特許文献1）。また、光活性型白金錯体硬化触媒を用い、紫外線照射によって硬化させる方法（特許文献2）や、有機過酸化物を用い、加熱によって硬化させる方法（特許文献3）なども提案されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2017-75282号公報  
特許文献2：特開2016-089127号公報  
特許文献3：特開2017-226724号公報

### 発明の概要

[0009] 例えば、前記特許文献1等に記載の付加反応タイプの組成物には、1液型組成物や、2液型組成物が存在するが、混合の煩雑さ等の作業性を考慮すると、1液型組成物が好まれ、前記特許文献1にも、1液型組成物が記載されている。しかしながら、特許文献1などに記載の1液型組成物の場合、冷凍または冷蔵保存が必須となり、該組成物の保存管理が困難であった。

[0010] また、紫外線照射タイプや加熱硬化タイプは、それぞれ硬化のために紫外線照射工程や加熱工程を必要とするため、これら工程を電子部品等の生産工程に組み込む必要があり、工程の煩雑化・長期化により、生産効率が低下していた。

[0011] 本発明の一実施形態は、初期粘度が低いにもかかわらず、金属製部材に接し、かつ、空気を遮断する（嫌気）条件下で、常温で増粘し（固化せず、あくまでペースト状またはゴム状である）、ポンプアウトを抑制できる嫌気性ペーストを提供する。

なお、ここで初期粘度とは、嫌気性ペースト調製時の粘度であり、嫌気性

ペーストを増粘する前の粘度であり、通常、塗装時の粘度である。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明の構成例は以下の通りである。

[0013] [1]メルカプト基を有するポリシロキサン(A)と、レドックス開始剤(B)とを含み、

金属製部材に接する条件下、かつ、嫌気条件下で、常温で増粘し、増粘後はペースト状またはゴム状である、嫌気性ペースト。

[0014] [2] 23℃における初期剪断粘度が500Pa・s以下である、[1]に記載の嫌気性ペースト。

[0015] [3] 下記式(1)で表される官能基比が $1.0 \times 10^{-3}$ 以下である、[1]または[2]に記載の嫌気性ペースト。

官能基比 = (前記ポリシロキサン(A)の配合量 / 前記ポリシロキサン(A)の官能基当量) × (前記レドックス開始剤(B)の配合量 / 前記レドックス開始剤(B)の活性酸素当量) …… (1)

[0016] [4] 熱伝導性フィラー(D)を含む、[1]～[3]のいずれかに記載の嫌気性ペースト。

[0017] [5] 前記熱伝導性フィラー(D)の含有量が、嫌気性ペースト100体積%に対し、30～80体積%である、[4]に記載の嫌気性ペースト。

### 発明の効果

[0018] 本発明の一実施形態によれば、初期粘度が低いにもかかわらず、金属製部材に接し、かつ、空気(酸素)を遮断する(嫌気)条件下で、常温で増粘し(固化せず、あくまでペースト状またはゴム状である)、ポンプアウトを抑制できる嫌気性ペーストを提供することができる。具体的には、本発明の一実施形態に係る嫌気性ペーストを、例えば、発熱体と放熱部材(これらのうち、嫌気性ペーストに接する少なくとも一方は金属製部材である)との間に配置し、圧縮する(酸素を遮断する)ことだけで、加熱や光照射することなく、短時間で増粘し、流動抵抗が高まり、ポンプアウトを抑制することができる。

また、本発明の一実施形態によれば、放熱性能に優れる嫌気性放熱ペーストを提供することもできる。

### 発明を実施するための形態

#### [0019] ≪嫌気性ペースト≫

本発明の一実施形態に係る嫌気性ペースト（以下「本ペースト」ともいう。）は、メルカプト基を有するポリシロキサン（A）〔以下「成分（A）」ともいう。他の成分についても同様。〕と、レドックス開始剤（B）とを含み、

金属製部材に接する条件下、かつ、嫌気条件下で常温で増粘（以下「嫌気常温増粘」ともいう。）し、嫌気常温増粘後はペースト状またはゴム状である。

[0020] 本ペーストを、例えば、発熱体と放熱部材（これらのうち、嫌気性ペーストに接する少なくとも一方は金属製部材である）との間に配置し、圧縮する（酸素を遮断する）ことで、酸素が遮断されることによって、さらに、金属製部材からの金属イオンやメルカプト基の触媒効果によって、レドックス開始剤が開裂し、ラジカルが発生する。発生したラジカルは、メルカプト基からプロトンを引き抜き架橋反応が進行することで、本ペーストは増粘すると考えられる。

従って、本ペーストは、使用時に、従来必要であった工程（例：加熱、光照射）を行うことなく、短時間、簡略した工程で増粘し、ポンプアウトを抑制し、長期の性能（例：放熱性）の維持が可能となる。

[0021] 本発明において「ペースト」とは、該ペースト0.2gを5mm角にした後、23℃下、1.0MPaの圧力で圧縮した際に、該ペーストの厚みが200μm以下になるものとして定義される。

前記厚みの測定方法は、具体的には、下記実施例に記載の通りである。

[0022] また、本発明において「ゴム」とは、ペースト状でなく弾性を有し、かつ、測定圧子として三角錐圧子（稜間角115°）を用いた超微小硬度計により、最大試験力0.3mNにて測定される表面マルテンス硬度が10N/m

m<sup>2</sup>以下であるものとして定義される。

なお、本発明において「固化」とは、前記ペースト状でもゴム状でもない状態をいい、測定圧子として三角錐圧子（稜間角115°）を用いた超微小硬度計により、最大試験力0.3mNにて測定される表面マルテンス硬度が10N/mm<sup>2</sup>を超えるものとして定義することができる。

[0023] 本ペーストは、嫌気常温増粘後においても固化せず、嫌気常温増粘後はペースト状またはゴム状である。

このような本ペーストは、金属製部材に接する条件下、かつ、嫌気条件下で、常温で増粘を行った後、具体的には、本ペースト4gを、23℃において、2枚の銅板で挟み、該ペーストの厚みが0.4mmになるように、2.5時間圧縮した後の圧縮体0.2gを5mm角にした後、23℃下、1.0MPaの圧力で圧縮した際の厚みが200μm以下になる、または、該圧縮体表面を、測定圧子として三角錐圧子（稜間角115°）を用いた超微小硬度計により、最大試験力0.3mNにて測定された表面マルテンス硬度が10N/mm<sup>2</sup>以下になる。

前記厚みの測定方法は、具体的には、下記実施例に記載の通りである。

[0024] なお、本発明における「増粘」とは、嫌気常温増粘後の粘度が、少なくとも初期粘度より10%以上増加することをいう。

[0025] 本ペーストは、成分（A）を含む第1剤と、成分（B）を含む第2剤とを含む、2成分型（例：2液型）以上の組成物であってもよいが、混合の煩雑さ等の作業性を考慮すると、1成分型（例：1液型）の組成物であることが好ましい。

[0026] <ポリシロキサン（A）>

成分（A）は、メルカプト基（-SH）を有するポリシロキサンであれば特に制限されない。なお、成分（A）は、メルカプト基以外の官能基（例：エチレン性不飽和結合を有する基〔例：ビニル基、（メタ）アクリロイル基〕）を有していてもよい。

このような成分（A）を用いることで、耐熱性に優れ、嫌気常温増粘後に

においても固化せず、嫌気常温増粘後はペースト状またはゴム状であるペーストを容易に得ることができる。

本ペーストに用いる成分（A）は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0027] 前記メルカプト基の結合位置は特に制限されず、所謂、側鎖型であってもよく、末端型（片末端型、両末端型を含む）であってもよく、側鎖両末端型であってもよいが、側鎖型または両末端型であることが好ましく、側鎖型であることがより好ましい。

[0028] 成分（A）としては、ケイ素原子に有機基が結合したオルガノポリシロキサンであり、該オルガノポリシロキサンの少なくとも一部にメルカプト基を有するポリシロキサンであることが好ましい。

[0029] ケイ素原子に結合した有機基としては、例えば、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、アルコキシ基が挙げられる。

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、デシル基等の炭素数1～20、好ましくは炭素数1～6の基が挙げられる。

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、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数3～20、好ましくは炭素数3～6の基が挙げられる。

環状アルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～20の基が挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基等の炭素数6～20の基が挙げられる。

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、2-フェニルエチル基、2-メチル-2-フェニルエチル基等の炭素数7～20の基が挙げられる。

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)エチル基等の炭素数1～20、好ましくは炭素数1～6の基が挙

げられる。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 6 の基が挙げられる。

[0030] 前記ケイ素原子に結合した有機基としては、直鎖状アルキル基、アリアル基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状アルキル基、アリアル基がより好ましく、メチル基、フェニル基が特に好ましい。

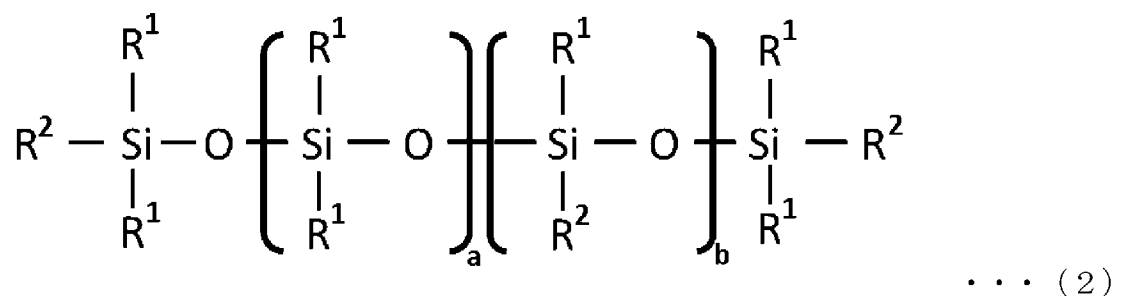
つまり、前記オルガノポリシロキサンにおけるメルカプト基を有する部分以外の構造としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンおよびジフェニルポリシロキサンから選ばれる少なくとも 1 種のポリシロキサン構造を有することが好ましく、ジメチルポリシロキサン構造がより好ましい。

[0031] 前記メルカプト基は、直接ケイ素原子に結合していてもよく、前記ケイ素原子に結合した有機基を介してケイ素原子に結合していてもよい。

[0032] 成分 (A) の分子構造は特に限定されず、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。成分 (A) は、これらの分子構造を有する単一の重合体であってもよく、これらの分子構造を有する共重合体であってもよく、これらの重合体の 2 種以上の混合物であってもよい。

[0033] 成分 (A) としては、具体的には、下記式 (2) で表されるポリシロキサンが挙げられる。

[0034] [化1]



[式 (2) 中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、非置換または置換の 1 価の炭化水素基、メルカプト基、アルコキシ基または -R-SH (R は炭素数 1 ~

20の炭化水素基である)であり、aとbとの和は、2~500の整数である。但し、式(2)中の $R^1$ および $R^2$ のうち少なくとも1つは、メルカプト基または $-R-SH$ を含み、式(2)中に存在する複数の $R^1$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、式(2)中に存在する複数の $R^2$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[0035]  $R^1$ および $R^2$ における、非置換または置換の1価の炭化水素基としては、非置換または置換の炭素数1~20の1価の炭化水素基が好ましく、その例としては、前記ケイ素原子に結合した有機基として例示した基(アルコキシ基以外)と同様の基等が挙げられる。これらの中では、炭素数1~6の1価の炭化水素基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基、アリアル基がより好ましい。

[0036]  $R^1$ および $R^2$ における、アルコキシ基の例としては、前記ケイ素原子に結合した有機基として例示したアルコキシ基と同様の基が挙げられる。

[0037]  $-R-SH$ におけるRは、炭素数1~20の炭化水素基であり、該Rとしては、前記ケイ素原子に結合した有機基として例示した基(ハロゲン化アルキル基およびアルコキシ基以外の基)から水素原子を1つ除いた基等が挙げられる。

[0038] 成分(A)としては、従来公知の方法で合成したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。

[0039] 成分(A)のコーンプレート型粘度計(回転数:0.5rpm)で測定した23°Cにおける剪断粘度は、好ましくは0.005~60.00Pa·s、より好ましくは0.01~5.00Pa·sである。

成分(A)の粘度が前記範囲にあると、初期粘度が低く、塗装性に優れるペーストを容易に得ることができる。また、このような初期粘度の低いペーストが放熱ペーストである場合、例えば、発熱体と放熱部材との間などの所定の場所に厚みの薄いペースト層を容易に形成することができ、発熱体や放熱部材などの相手面と馴染みやすいペースト層を容易に形成することができる。このため、該ペースト層による熱抵抗を低減することができ、放熱特性

に優れる電子部品等を容易に得ることができる。

[0040] 成分(A)の官能基当量は、嫌気常温増粘後にはポンプアウトを抑制できるだけの粘度を有するが、嫌気常温増粘後においても固化せず、嫌気常温増粘後でもペースト状またはゴム状であり続けるペーストを容易に得ることができる等の点から、好ましくは1000~50000 g/mol、より好ましくは1500~35000 g/molである。

なお、成分(A)の官能基とは、レドックス開始剤から生じたラジカルにより反応する基のことをいい、具体的には、メルカプト基および前記メルカプト基以外の官能基が挙げられる。

[0041] また、成分(A)としては、嫌気常温増粘後にはポンプアウトを抑制できるだけの粘度を有するが、嫌気常温増粘後においても固化せず、嫌気常温増粘後でもペースト状またはゴム状であり続けるペーストを容易に得ることができる等の点から、官能基当量が、好ましくは1000~5000 g/mol、より好ましくは1500~5000 g/molの範囲にあるポリシロキサン(A1)と、官能基当量が、好ましくは15000~50000 g/mol、より好ましくは20000~35000 g/molの範囲にあるポリシロキサン(A2)とを用いることが望ましい。

このようなポリシロキサン(A1)と(A2)とを用いる場合、これらの合計100質量%に対する、ポリシロキサン(A2)の割合は、好ましくは50.0~99.5質量%、より好ましくは75.0~99.0質量%である。

[0042] 成分(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した数平均分子量(Mn)は、初期粘度が低いにもかかわらず、嫌気常温増粘後にはポンプアウトを抑制できるペーストを容易に得ることができる等の点から、好ましくは3000~50000、より好ましくは15000~25000である。

[0043] 耐熱性と、低い初期粘度と、ポンプアウトの抑制性とにバランスよく優れるペーストを容易に得ることができる等の点から、本ペーストが下記成分(

D) を含有しない場合、本ペースト中の成分 (A) の含有量は、本ペースト 100 質量% に対し、好ましくは 40.0 ~ 98.0 質量%、より好ましくは 60.0 ~ 95.0 質量% であり、本ペーストが下記成分 (D) を含有する場合、本ペースト中の成分 (A) の含有量は、本ペースト 100 質量% に対し、好ましくは 5.0 ~ 40.0 質量%、より好ましくは 10.0 ~ 30.0 質量% である。

[0044] 本ペースト中の成分 (A) の含有量は、耐熱性と、低い初期粘度と、ポンプアウトの抑制性とにバランスよく優れるペーストを容易に得ることができる等の点から、本ペーストが下記成分 (C) を含有する場合、本ペースト中の成分 (A) および (C) の合計 100 質量% に対し、好ましくは 40.0 ~ 99.0 質量%、より好ましくは 70.0 ~ 99.0 質量%、さらに好ましくは 85.0 ~ 98.5 質量% である。

[0045] <レドックス開始剤 (B)>

成分 (B) はレドックス開始剤であれば特に制限されず、従来公知のレドックス開始剤を用いることができる。

メルカプト基を有する成分 (A) は、還元剤として作用するため、成分 (B) としては、該成分 (A) によりレドックス反応を起こし、ラジカルを発生することができる成分 (酸化剤) であることが好ましい。

本ペーストに用いる成分 (B) は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0046] 成分 (B) としては、例えば、有機過酸化物、過硫酸塩、過マンガン酸、過マンガン酸塩、三酢酸マンガン、セリウム硝酸アンモニウム、セリウム硫酸アンモニウム、臭素酸、臭素酸塩、過酸化水素が挙げられる。これらの中でも、有機過酸化物が好ましい。

有機過酸化物としては、例えば、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-アミルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド；2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒド

ロパーオキシドなどのジハイドロパーオキシド；アセチルアセトンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド；*t*-ブチルペルオキシベンゾエートなどのパーオキシエステル；ジコハク酸パーオキシド；ジグルタル酸パーオキシド；が挙げられる。

過硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムが挙げられる。

過マンガン酸塩としては、例えば、過マンガン酸アンモニウム、過マンガン酸のアルカリ金属塩（例：過マンガン酸カリウム）、過マンガン酸のアルカリ土類金属塩が挙げられる。

臭素酸塩としては、例えば、臭素酸アンモニウム、臭素酸のアルカリ金属塩、臭素酸のアルカリ土類金属塩が挙げられる。

[0047] 本ペーストにおける下記式（1）で表される官能基比は、好ましくは $1.0 \times 10^{-3}$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^{-4}$ 以下、さらに好ましくは $3.0 \times 10^{-4}$ 以下である。

本ペーストを、1成分型のペーストとする場合、貯蔵時に増粘しやすい傾向にあるが、官能基比が前記範囲にあることで、貯蔵安定性に優れるペーストを容易に得ることができる傾向にある。官能基比が前記範囲を超えると、貯蔵安定性（貯蔵保管性）に優れるペーストを容易に得ることができない場合がある。

また、嫌気常温増粘し、ポンプアウトを抑制できるペーストを容易に得ることができる等の点から、本ペーストにおける下記式（1）で表される官能基比は、好ましくは $1.0 \times 10^{-6}$ 以上、より好ましくは $1.0 \times 10^{-5}$ 以上である。

官能基比 = (成分(A)の配合量 / 成分(A)の官能基当量) × (成分(B)の配合量 / 成分(B)の活性酸素当量) …… (1)

[0048] 前記式（1）では、成分(A)の配合量を100質量部とし、成分(B)の配合量は、成分(A)の配合量100質量部に対する成分(B)の配合量とする。

なお、成分（A）として、例えば、官能基当量  $a \text{ g/mol}$  の成分（A）を配合量  $x_1$  質量％で用い、官能基当量  $b \text{ g/mol}$  の成分（A）を配合量  $x_2$  質量％で用いる場合（但し、 $x_1 + x_2 = 100$ ）、前記式（1）における「成分（A）の配合量／成分（A）の官能基当量」は、「 $(x_1/a + x_2/b)$ 」となる。成分（A）や（B）として2種類以上を用いる場合も同様である。

なお、前記「成分（A）の配合量」は、例えば、成分（A）として、純度（有効成分量） $z$  質量％の市販品を100質量％用いる場合、 $100 \times z / 100$ となる。前記「成分（B）の配合量」も同様である。

[0049] 本ペースト中の成分（B）の含有量は、前記式（1）を満たすような量であることが好ましいが、嫌気常温増粘し、ポンプアウトを抑制でき、さらに貯蔵安定性に優れたペーストを容易に得ることができる等の点から、本ペースト中の成分（A）100質量部に対し、好ましくは0.05～30質量部、より好ましくは0.5～20質量部、特に好ましくは1～10質量部である。

[0050] <その他の成分>

本ペーストは、必要に応じて、本発明の効果を損なわない限り、前記成分（A）および（B）以外のその他の成分を含んでもよい。

該その他の成分としては、例えば、前記成分（A）以外の、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物（C）；熱伝導性フィラー（D）；安定剤；触媒；フッ素系やシリコン系オイル等の可塑剤；シランカップリング剤；界面活性剤；溶剤；分散剤；難燃剤；顔料が挙げられる。

該その他の成分はそれぞれ、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0051] 本ペーストは、例えば、ポットライフが長いペーストを容易に得ることができる等の点から、白金系触媒を含まないことが好ましい。

従来のペーストは、白金系触媒を用いていたが、白金系触媒を用いると、ポットライフが短く、ペーストの長期保存ができなかった。

なお、白金系触媒を含まないとは、成分（A）100質量部に対する白金系触媒の含有量が、例えば0.0001質量部以下であることをいい、下限は好ましくは0質量部である。

[0052] [1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物（C）]

成分（C）は、前記成分（A）以外の、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物であれば特に制限されず、従来公知の化合物（共架橋剤）を用いることができる。

成分（C）を用いることで、嫌気常温増粘後にはポンプアウトの抑制性により優れるペーストを容易に得ることができる。

本ペーストに用いる成分（C）は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0053] 成分（C）におけるエチレン性不飽和結合の数は2個であってもよいが、ポンプアウトをより抑制することができる等の点から、好ましくは3個以上であり、より好ましくは3～6個である。

前記成分（C）に含まれる2個以上のエチレン性不飽和結合は、それぞれ同一でも異なってもよい。つまり、成分（C）は、2種以上のエチレン性不飽和結合を有していてもよい。

[0054] 前記エチレン性不飽和結合を有する基としては、例えば、ビニル基、メチルビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基等の炭素数2～8のアルケニル基、ビニルフェニル基、（メタ）アクリロイル基、アリルオキシ基、スチリル基、プロパルギル基、マレイミド基が挙げられる。これらの中でも、炭素数2～8のアルケニル基、（メタ）アクリロイル基が好ましく、炭素数2～4のアルケニル基、（メタ）アクリロイル基がより好ましく、ビニル基、（メタ）アクリロイル基が特に好ましい。

[0055] 成分（C）としては、例えば、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するポリシロキサン；

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、

ロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートコハク酸変性物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートコハク酸変性物、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートフタル酸変性物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートフタル酸変性物、トリ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、アルキレンオキシド付加ト

リ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート等の多官能（メタ）アクリレート化合物；

エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキシドジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル等の多官能ビニルエーテル類；

（メタ）アクリル酸2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸5-ビニロキシペンチル、（メタ）アクリル酸6-ビニロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸p-ビニロキシメチルフェニルメチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシエトキシエトキシ）エチル等のビニルエーテル基含有（メタ）アクリル酸エステル類；

エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、ブチレングリコールジアリルエーテル、ヘキサジオール

ルジアリルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジアリルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキシドジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラアリルエーテル、ジアリルフタレート、グリセリントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタアリルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサアリルエーテル、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリアリルエーテル、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラアリルエーテル、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサアリルエーテル、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルホルマール、トリアリルトリメリテート、テトラアリルテレフタルアミド等の多官能アリル化合物；

(メタ) アクリル酸アリル等のアリル基含有 (メタ) アクリル酸エステル類；

N, N-エチレンビス (メタ) アクリルアミド等の多官能 (メタ) アクリルアミド化合物；

ジプロパルギルテレフタレート等の多官能プロパルギル化合物；

N, N'-m-フェニレンビスマレイミド等の多官能マレイミド化合物；

トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の多官能イソシアネートと、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等の水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル類との反応で得られる多官能ウレタン (メタ) アクリレート類；

ジビニルベンゼン等の多官能芳香族ビニル類；

が挙げられる。

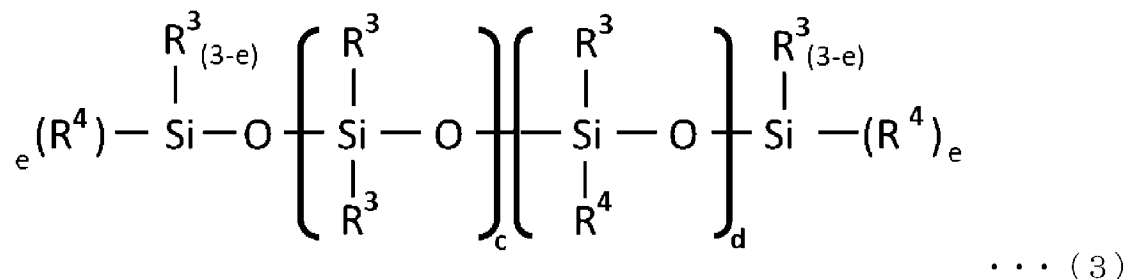
[0056] これらの中では、反応性に優れ、耐熱性に優れるペーストを容易に得ることができる等の点から、多官能 (メタ) アクリレート化合物、多官能アリル化合物、多官能 (メタ) アクリルアミド化合物が好ましく、3官能以上の多

官能（メタ）アクリレート化合物、3官能以上の多官能アリル化合物がより好ましく、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0057] 前記1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する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共重合体、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共重合体、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共重合体、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、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位とからなるオルガノシロキサン共重合体が挙げられる。

[0058] 前記1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するポリシロキサンの具体例としては、下記式（3）で表される化合物が挙げられる。

[0059] [化2]



[式（3）中、 $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に、非置換または置換の1価の炭化水素基であり、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルケ

ニル基またはアシル基であり、 $c$ と $d$ との和は2～1000の整数であり、 $e$ は1～3の整数である。但し、式(3)中の $R^3$ および $R^4$ のうち少なくとも2つは、前記エチレン性不飽和結合を含み、式(3)中に存在する複数の $R^3$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、式(3)中に存在する複数の $R^4$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[0060]  $R^3$ はそれぞれ独立に、非置換または置換の、好ましくは炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、その例としては、前記ケイ素原子に結合した有機基として例示した基（ハロゲン化アルキル基およびアルコキシ基以外）と同様の基およびアルケニル基が挙げられる。これらの中では、炭素数1～6の1価の炭化水素基が好ましく、アルケニル基、アリアル基、炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

[0061]  $R^4$ におけるアルキル基としては、例えば、前記ケイ素原子に結合した有機基として例示した基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。

$R^4$ におけ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の炭素数2～10の基が挙げられる。

$R^3$ および $R^4$ におけるアルケニル基としては、例えば、前記エチレン性不飽和結合として例示した基と同様のアルケニル基が挙げられる。

$R^4$ におけるアシル基としては、例えば、アセチル基、オクタノイル基等の炭素数2～10の基が挙げられる。

$c$ と $d$ との和は、好ましくは10～50の整数であり、 $e$ は、好ましくは1である。

[0062] 成分(C)の官能基（エチレン性不飽和結合）当量は、嫌気常温増粘後にはポンプアウトを抑制できるだけの粘度を有するが、嫌気常温増粘後においても固化せず、嫌気常温増粘後でもペースト状またはゴム状であり続けるペーストを容易に得ることができる等の点から、好ましくは4～25000g/mol、より好ましくは50～25000g/mol、さらに好ましくは75～130g/molである。

[0063] 成分 (C) は、嫌気常温増粘後にはポンプアウトを抑制できるだけの粘度を有するが、嫌気常温増粘後においても固化せず、嫌気常温増粘後でもペースト状またはゴム状であり続けるペーストを容易に得ることができる等の点から、下記式 (4) で表される官能基比が、好ましくは3以下、より好ましくは0.01~3、さらに好ましくは0.01~2、より好ましくは0.015~1、特に好ましくは0.02~0.8となるように用いることが好ましい。

$$\text{官能基比} = (\text{成分 (A) の配合量} / \text{成分 (A) の官能基当量}) / (\text{成分 (C) の配合量} / \text{成分 (C) の官能基当量}) \quad \dots (4)$$

[0064] 前記式 (4) では、成分 (A) の配合量を100質量部とし、成分 (C) の配合量は、成分 (A) の配合量100質量部に対する成分 (C) の配合量とする。

なお、成分 (A) として、例えば、官能基当量  $a \text{ g} / \text{mol}$  の成分 (A) を配合量  $x_1$  質量% で用い、官能基当量  $b \text{ g} / \text{mol}$  の成分 (A) を配合量  $x_2$  質量% で用いる場合 (但し、 $x_1 + x_2 = 100$ )、前記式 (4) における「成分 (A) の配合量 / 成分 (A) の官能基当量」は、「 $(x_1 / a + x_2 / b)$ 」となる。成分 (A) や (C) として2種類以上を用いる場合も同様である。

なお、前記成分 (A) の配合量は、例えば、成分 (A) として、純度 (有効成分量)  $z$  質量% の市販品を100質量%用いる場合、 $100 \times z / 100$  となる。前記成分 (C) の配合量も同様である。

[0065] 成分 (C) の含有量は、前記式 (4) を満たすような量であることが好ましいが、本ペースト中の成分 (C) の含有量はできるだけ少ない方が好ましい。この点と、嫌気常温増粘後にはポンプアウトを抑制できるだけの粘度を有するが、嫌気常温増粘後においても固化せず、嫌気常温増粘後でもペースト状またはゴム状であり続けるペーストを容易に得ることができる等の点からは、本ペースト100質量%に対する成分 (C) の含有量は、好ましくは0.2~50質量%、より好ましくは0.3~15質量%、さらに好ましく

は0.5～5.5質量%である。

[0066] [熱伝導性フィラー (D)]

本ペーストを放熱ペーストとして用いる場合、本ペーストは、成分 (D) を含有することが好ましい。

本ペーストに成分 (D) を用いる場合、用いる成分 (D) は、1種でもよく、2種以上でもよい。2種以上の成分 (D) を用いる場合、材質の異なる2種以上の成分 (D) を用いてもよく、形状や平均粒子径等の異なる2種以上の成分 (D) を用いてもよい。

[0067] 成分 (D) としては、熱伝導率が  $1\text{ W/m}\cdot\text{K}$  以上のフィラーを用いることが好ましい。

このような成分 (D) としては、例えば、金属粉、金属酸化物粉、金属窒化物粉、金属水酸化物粉、金属酸窒化物粉、金属炭化物粉、炭素材料が挙げられ、具体的には、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、酸化ベリリウム ( $\text{BeO}$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、窒化ホウ素 (例：六方晶BNや立方晶BN)、窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ )、炭化ケイ素 ( $\text{SiC}$ )、グラファイト、ダイヤモンド、カーボンナノチューブが挙げられる。

[0068] 成分 (D) の形状は特に制限されず、例えば、粒状、鱗片状、針状が挙げられるが、より高密度充填できることから粒状であることが好ましい。

粒状である成分 (D) の平均粒子径は、例えば  $0.1\sim 100\ \mu\text{m}$  であり、好ましくは  $0.5\sim 50\ \mu\text{m}$  である。該平均粒子径は、レーザー回折・散乱法 (マイクロトラック法) により得られる粒径分布における  $d_{50}$  の値である。

[0069] 本ペーストが成分 (D) を含有する場合、該成分 (D) の含有量は、初期粘度が低く、かつ、放熱性により優れるペーストを容易に得ることができる等の点から、本ペースト100体積%に対し、好ましくは30～80体積%、より好ましくは30～70体積%である。

[0070] なお、成分 (D) の配合量が多いほど、例えば放熱材料として用いた場合

に、熱特性に優れる（例：熱拡散値の増加、熱抵抗値の低下）傾向にあるため、用途によっては、成分（D）を多く配合したい場合があるが、従来のペーストにおいて、成分（D）の配合量を多くすると、初期粘度が高くなり、作業性が低下（塗装や流し込みなどにより所定の場所にペーストを形成し難い）していたため、従来ペーストでは、成分（D）を多く配合することはできなかつた。

一方、本ペーストは、初期粘度が低いため、本ペーストによれば、成分（D）の配合量を多くしても、作業性が低下し難い。

従って、本発明の一実施形態によれば、熱特性に特に優れるペーストを得ることを目的として、本ペースト100体積%に対し、成分（D）を、好ましくは40～80体積%、より好ましくは50～70体積%配合しても、初期粘度が低く、作業性に優れるペーストを得ることができる。

[0071] [安定剤]

前記安定剤としては特に制限されないが、本ペーストの貯蔵安定性を高める安定剤を用いることが好ましい。

本ペーストに安定剤を用いる場合、用いる安定剤は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0072] 前記安定剤としては、例えば、金属イオン封止剤、重合禁止剤が挙げられ、具体例としては、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物（EDTA2Na）、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物（EDTA4Na）などのキレート剤；ジブチルヒドロキソトルエン（BHT）、*p*-ヒドロキソトルエン、ヒドロキノン（HQ）、ジ-*tert*-ブチルヒドロキノン（DTBHQ）、モノ-*tert*-ブチルヒドロキノン（MTBHQ）、1,4-ナフトキノン、*tert*-ブチルヒドロキシアニソール、*p*-ヒドロキシアニソール、安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸、トルイル酸、カテコール、*t*-ブチルカテコール、4-アリルカテコール、4-アセチルカテコール、2-メトキシフェノール、*p*-メトキシフェノール、2-エトキシフェノール、2-メトキシ-4

— (2-プロペニル)フェノール、3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、2, 3-ジヒドロキシベンズアルデヒド、ベンジルアミン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、tert-ブチルヒドロキシアニリン、p-ヒドロキシアニリン、没食子酸プロピルなどの重合禁止剤；が挙げられる。

[0073] 本ペーストが安定剤を含有する場合、該安定剤の含有量は、貯蔵安定性に優れるペーストを容易に得ることができる等の点から、成分(A)100質量部に対し、好ましくは0.01~3.0質量部、より好ましくは0.1~2.0質量部である。

[0074] [触媒]

前記触媒としては特に制限されないが、嫌気性反応を促進する触媒を用いることが好ましい。

本ペーストに触媒を用いる場合、用いる触媒は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0075] 前記触媒としては、例えば、金属イオン、成分(B)のラジカル発生を促進する触媒が挙げられ、具体例としては、酸や還元剤が挙げられる。

前記触媒の具体例としては、サッカリン、マレイン酸、アミン化合物、メルカプタン化合物、ヒドラジン誘導体が挙げられる。

アミン化合物としては、例えば、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナルジンなどの複素環第2級アミン；キノリン、メチルキノリン、キナルジン、キノキサリンフェナジンなどの複素環第3級アミン；N, N-ジメチルアニシジン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン(DMPT)などの芳香族第3級アミン類；N, N'-1, 4-フェニレンビス(5-メチル-2-ヘキサジアミン)などの芳香族第2級アミン類；1, 2, 4-トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、1, 2, 3-ベンゾチアジアゾール、3-メルカプトベンゾトリアゾールなどのアゾ-

ル系化合物；が挙げられる。

メルカプタン化合物としては、例えば、*n*-ドデシルメルカプタン、エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、2-メルカプトエタノールなどの直鎖型メルカプタンが挙げられる。

ヒドラジン誘導体としては、例えば、メチルカルバゼート、1-アセチル-2-フェニルヒドラジン（APH）、ニトロフェニルヒドラジン（NPH）、*p*-トリスルホニルヒドラジドが挙げられる。

[0076] 本ペーストが触媒を含有する場合、該触媒の含有量は、嫌気常温増粘しやすいペーストを容易に得ることができる等の点から、成分（A）100質量部に対し、好ましくは0.01～1.0質量部、より好ましくは0.01～0.1質量部である。

[0077] <本ペーストの調製方法>

本ペーストは、例えば、前記成分（A）～（B）および必要により用いられる前記その他の成分を混合し、ミキサーやロール等を用いて混練分散させることにより調製することができる。

[0078] <本ペーストの物性>

本ペーストのコーンプレート型粘度計（回転数：0.5rpm）で測定した23℃における初期剪断粘度（この粘度は、初期粘度のことである。）は、低いことが好ましく、具体的には、好ましくは500Pa・s以下、より好ましくは100Pa・s以下、特に好ましくは50Pa・s以下であり、好ましくは1Pa・s以上である。

本ペーストの初期粘度が前記範囲にあると、作業性に優れる（塗装や流し込みなどにより所定の場所にペーストを形成しやすい）ペーストを容易に得ることができる。また、このような初期粘度が低いペーストが放熱ペーストである場合、例えば、発熱体と放熱部材との間などの所定の場所に厚みの薄いペースト層を容易に形成することができ、発熱体や放熱部材などの相手面と馴染みやすいため、該ペースト層による熱抵抗を低減することができ、放熱特性に優れる電子部品等を容易に得ることができる。

通常、初期粘度の低いペーストは、増粘したとしてもポンプアウトしやすかったが、本発明の一実施形態によれば、初期粘度の低いペーストであっても、嫌気常温増粘後にはポンプアウトを抑制することができる。

[0079] 本ペースト4 gを、23℃において、2枚の銅板で挟み、該ペーストの厚みが0.4 mmになるように2.5時間圧縮した際の、圧縮体（ペースト）の剪断粘度（嫌気常温増粘後の粘度）は、嫌気常温増粘前のペーストの剪断粘度（初期粘度）に対し、好ましくは1.5倍以上、より好ましくは3倍以上、さらに好ましくは10倍以上である。なお、圧縮体がゴム状である場合は、圧縮体の剪断粘度（嫌気常温増粘後の粘度）は、初期粘度に対し、実質的に無限大倍になるので、この範囲を満たすといえる。

初期粘度に対する嫌気常温増粘後の粘度の比が前記範囲にあると、低い初期粘度と、ポンプアウトの抑制性とにバランスよく優れるペーストを容易に得ることができる。

[0080] 前記嫌気常温増粘後の粘度は、初期粘度に対する嫌気常温増粘後の粘度の比が前記範囲となるような粘度であることが好ましいが、ポンプアウトを抑制できる等の点から、具体的には、好ましくは20 Pa·s以上、より好ましくは40 Pa·s以上、さらに好ましくは50 Pa·s以上であり、ポンプアウトの抑制が極めて重要な用途に本ペーストを用いる場合、嫌気常温増粘後の粘度の具体的な値の例としては、好ましくは500 Pa·s以上、より好ましくは1000 Pa·s以上、特に好ましくは1500 Pa·s以上である。

嫌気常温増粘後の粘度が前記範囲にあると、流動抵抗により、嫌気常温増粘後にはポンプアウトを容易に抑制することができる。

なお、前記嫌気常温増粘後の粘度は、具体的には、下記実施例に記載の方法で測定した粘度である。

[0081] <本ペーストの用途>

本ペーストは、従来のペーストが用いられてきた用途に制限なく用いることができるが、本発明の効果がより発揮される等の点から、高温（例：20

0℃以上)下に曝される可能性のある用途、所定の場所に配置したペーストに加熱や光照射し難い用途、特に、塗装や流し込みなどにより所定の場所にペーストを形成する際には粘度が低く、嫌気常温増粘後には、該所定の場所にペースト状またはゴム状で留まることが求められている用途に好適に用いることができる。

[0082] 前記用途としては、具体的には、摺動部材やブレーキ部材、振動抑制・吸収部材などの部材用が挙げられ、また、前記成分(D)を含む本ペーストは、電子部品等における発熱体と放熱部材との間などに用いられる放熱ペースト用が挙げられる。前記ポンプアウトの抑制が極めて重要な用途としては、該放熱ペースト用が挙げられる。

なお、本ペーストと接する部材(例:摺動部材やブレーキ部材、振動抑制・吸収部材、発熱体、放熱部材)の少なくとも一部(本ペーストと接する箇所の少なくとも一部)は、金属製であることが好ましい。

[0083] 特に、前記成分(D)を含む本ペーストは、初期粘度が低く、かつ、嫌気増粘後には、ポンプアウト、基油抜け、固化、タレ落ち等が抑制されたペーストであり、放熱性(熱伝導性)を長期にわたって維持することができるため、発熱体を有する装置、機器、部品等に好適に用いることができる。これらに本ペーストを用いることで、長期信頼性に優れる装置、機器、部品等を得ることができる。特に、該ペーストは、初期粘度が低く、発熱体や放熱部材との馴染みがよいため、発熱体と放熱部材との間に薄いペースト層を形成することができ、該ペースト層による熱抵抗を低減できるため、発熱体と放熱部材との間に設けられる放熱ペーストとして好適に用いられ、さらには、固化せず、割れ難く、振動を吸収(抑制)することができるため、パワーモジュール等の半導体デバイス用の放熱ペースト、自動車等の乗り物用の放熱ペーストとして好適に用いられ、パワーモジュール用の放熱ペーストとして特に好適に用いられる。

[0084] 本ペーストを所定の場所に形成する方法としては、例えば、従来公知の塗装方法により本ペーストを所定の場所に塗布することや、本ペーストを所定

の場所に流し込む方法が挙げられる。2つの部材間に本ペーストを形成する場合、これら部材間に本ペーストを塗布または流し込んだ後、圧力をかけることが好ましい。この場合、必要により加熱をしてもよい。例えば、発熱体と放熱部材との間に本ペーストを形成する場合、熱抵抗を考慮すると、形成される本ペースト（層）の厚みは薄い方が好ましい。従って、この場合には、発熱体と放熱部材との間に本ペーストを形成した後、圧力をかけて、本ペーストを伸ばすことが好ましい。

### 実施例

[0085] 以下、実施例を挙げて本発明の一実施形態をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

[0086] [実施例1～17および比較例1～3]

表1に示す配合比率（数値の単位は質量部である）で、表1の各配合成分を混合することで嫌気性ペーストを調製した。

表1中の各成分の詳細は、表2の通りである。

なお、表1中の「官能基比」は、下記式（5）から算出した値である。例えば、「E-04」は、「 $10^{-4}$ 」のことを示す。

官能基比 = (ポリシロキサン配合量 / 該ポリシロキサンの官能基当量) × (開始剤配合量 / 該開始剤の活性酸素当量) …… (5)

[式（5）におけるポリシロキサンの配合量は100質量部であり、開始剤の配合量は、ポリシロキサンの配合量100質量部に対する開始剤の配合量である。なお、2種類のポリシロキサンを用いる場合、これらの合計の配合量が100質量部である。]

[0087] <初期粘度>

調製した嫌気性ペーストを、物性安定化のため、1日間、空气中、常温で静置した後、23℃における粘度（初期粘度）を、コーンプレート型粘度計（HBDVNEXTCP [ブルックフィールド社製]）を用い、回転数0.5rpmの条件で測定した。結果を表1に示す。

[0088] <嫌気常温増粘後の粘度>

調製した嫌気性ペーストを、物性安定化のため、1日間、空气中、常温で静置した後、該嫌気性ペースト4gを、23℃において、2枚の銅板（タフピッチ銅 C1100P [白銅（株）製]）で挟み、該ペーストの厚みが0.4mmになるように、シムを用いて2.5時間圧縮した。次いで、圧縮後の嫌気性ペーストの剪断粘度を、コーンプレート型粘度計（HB DV Next CP [ブルックフィールド社製]）を用いて回転数0.5rpmで測定した。なお、コーンプレート型粘度計を用いて回転数0.5rpmで測定した際に、測定上限粘度を超えた場合には、回転数を0.1rpmに変更して測定した。結果を表1に示す。

なお、回転数を0.1rpmに変更した場合であっても、測定上限粘度を超えた場合、表1では、「>8000」と示す。

[0089] <嫌気常温増粘後の性状>

調製した嫌気性ペーストを、物性安定化のため1日間常温で静置した後、該嫌気性ペースト4gを、23℃において、2枚の銅板（タフピッチ銅 C1100P [白銅（株）製]）で挟み、該ペーストの厚みが0.4mmになるように、シムを用いて2.5時間圧縮することで圧縮体を得た。実施例2、4～15、17および比較例1～3で調製した嫌気性ペーストを用いて得られた圧縮体0.2gを5mm角にし、23℃において、1.0MPaの圧力で圧縮した際の厚みを測定した。この圧縮の条件等は、以下の通りである。

また、実施例1、3および16で調製した嫌気性ペーストを用いて得られた圧縮体については、測定圧子として三角錐圧子（稜間角115°）を用いた超微小硬度計（DUH-211 [（株）島津製作所製]）により、最大試験力0.3mNにてその表面マルテンス硬度を測定した。

実施例2、4～15、17および比較例1～3で調製した嫌気性ペーストを用いて測定した圧縮体の厚みが200μm以下である場合を○（ペースト状である）とし、測定した圧縮体の厚みが200μmを超えた場合を×（ペースト状ではない）とした。

また、実施例 1、3 および 16 で調製した嫌気性ペーストを用いて得られた圧縮体については、表面マルテンス硬度が  $10\text{ N/mm}^2$  以下である場合を○（ゴム状である）とし、測定した圧縮体の表面マルテンス硬度が  $10\text{ N/mm}^2$  を超えた場合を×（固化（＝ゴム状ではない））とした。

結果を表 1 に示す。

[0090] <貯蔵保管性>

調製した嫌気性ペーストを、5 日間、空气中、常温で静置した後、該嫌気性ペースト 0.2 g を 5 mm 角にし、 $23^\circ\text{C}$  において、 $1.0\text{ MPa}$  の圧力で圧縮した際の厚みを測定した。この圧縮の条件等は、以下の通りである。

測定した嫌気性ペーストの厚みが  $200\ \mu\text{m}$  以下である場合を○（ペースト状である）とし、測定した嫌気性ペーストの厚みが  $200\ \mu\text{m}$  を超えた場合を×（ペースト状ではない）とした。結果を表 1 に示す。

[0091] <圧縮の条件等>

嫌気性ペーストの圧縮は、金属円盤上に、0.2 g の嫌気性ペーストを 5 mm 角に引き延ばした後、もう一枚の金属円盤によって挟み込み、トルクレンチでねじを締めこむことによって所定の荷重をサンプルに負荷することで行った。

[0092] 厚みの測定は、前もって金属円盤 2 枚を重ね  $1\text{ MPa}$  を負荷した状態における、2 枚の金属円盤両端の長さ（サンプルなしの長さ）を測定しておき、サンプルを挟んだ状態における 2 枚の金属円盤両端の長さ（サンプルありの長さ）を測定した後、サンプルありの長さからサンプルなしの長さを引くことで測定した。

なお、圧縮による厚みの変化を考慮し、厚みの測定は、圧縮から 3 分経過後に実施した。

[0093] 前記圧力をかける際には、Pressure sample holder（ネッチジャパン（株）製、フラッシュアナライザ LFA467 アクセサリ）とトルクレンチとを用い、厚みの測定は、ライトマチック VL-50（株）ミットヨ製）を用いた。

前記金属円盤としては、嫌気常温増粘後の性状試験では、銅板（タフピッチ銅 C1100P [白銅（株）製]）を用い、貯蔵保管性試験では、材質がSUS304であり、直径14mm、厚み3mm、表面粗さRa0.2の板を使用した。

[0094]



## [0095] [表2]

ポリシロキサンA1	KF-2001(信越化学工業(株)製、メルカプト基を有するポリシロキサン、官能基当量:1900g/mol)
ポリシロキサンA2	KF-2004(信越化学工業(株)製、メルカプト基を有するポリシロキサン、官能基当量:30000g/mol)
ポリシロキサン	KF-96-100cs(信越化学工業(株)製、ジメチルポリシロキサン)
レドックス開始剤B1	パークミルH-80(日油(株)製、純度:82質量%、活性酸素当量:152.2g/mol)
レドックス開始剤B2	パークミルP(日油(株)製、純度:50質量%、活性酸素当量:194.3g/mol)
非レドックス開始剤	パーヘキサ25B(日油(株)製、純度:100質量%、活性酸素当量:145.2g/mol)
化合物1	TAIC(三菱ケミカル(株)製、トリアリルイソシアヌレート、官能基当量:83.1g/mol)
化合物2	ハイクロスM(精工化学(株)製、トリメチロールプロパントリメタクリレート、官能基当量:112.8g/mol)
触媒1	サッカリン(東京化成工業(株)製、 <i>o</i> -スルホベンズイミド)
触媒2	APH(東京化成工業(株)製、1-アセチル-2-フェニルヒドラジン)
安定剤1	EDTA2Na(東京化成工業(株)製、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物)
安定剤2	<i>o</i> -メキシフェノール(東京化成工業(株)製、4-メキシフェノール)
安定剤3	BHT(東京化成工業(株)製、ブチルヒドロキシトルエン)
フィラー1	アドバンスアルミナAA-1.5(住友化学(株)製、アルミナ粉末)
フィラー2	Agglomerates CFA 50M(3M社製、窒化ホウ素粉末)
フィラー3	RF-10GS-SC(宇部マテリアルズ(株)製、酸化マグネシウム粉末)

### 請求の範囲

- [請求項1]           メルカプト基を有するポリシロキサン（A）と、レドックス開始剤（B）とを含み、  
                  金属製部材に接する条件下、かつ、嫌気条件下で、常温で増粘し、増粘後はペースト状またはゴム状である、嫌気性ペースト。
- [請求項2]           23℃における初期剪断粘度が500Pa・s以下である、請求項1に記載の嫌気性ペースト。
- [請求項3]           下記式（1）で表される官能基比が $1.0 \times 10^{-3}$ 以下である、請求項1に記載の嫌気性ペースト。  
                  官能基比 = （前記ポリシロキサン（A）の配合量 / 前記ポリシロキサン（A）の官能基当量） × （前記レドックス開始剤（B）の配合量 / 前記レドックス開始剤（B）の活性酸素当量）     ...（1）
- [請求項4]           熱伝導性フィラー（D）を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の嫌気性ペースト。
- [請求項5]           前記熱伝導性フィラー（D）の含有量が、嫌気性ペースト100体積%に対し、30～80体積%である、請求項4に記載の嫌気性ペースト。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006162

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><b>C09K 5/14</b>(2006.01)i  FI: C09K5/14 101E</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K5/14; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/16		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 53-31902 B2 (DOW CORNING CORP.) 05 September 1978 (1978-09-05) claim 1, examples	1-5
X	JP 53-35985 B2 (DOW CORNING CORP.) 29 September 1978 (1978-09-29) claim 1, examples	1-5
X	JP 54-43025 B2 (DOW CORNING CORP.) 18 December 1979 (1979-12-18) claim 1, examples 1-2	1-5
X	JP 55-39262 B2 (DOW CORNING CORP.) 09 October 1980 (1980-10-09) claim 1, examples 2-3	1-5
A	JP 56-501607 A (DOW CORNING CORP.) 05 November 1981 (1981-11-05) claims 1-5	1-5
A	JP 61-218660 A (TORAY SILICONE CO., LTD.) 29 September 1986 (1986-09-29) claim 1	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>26 April 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>14 May 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/006162**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	53-31902	B2	05 September 1978	US 4039504 A claims 1-3, examples	
				GB 1575211 A	
				DE 2702056 A	
				FR 2343030 A	
				CA 1055636 A1	
JP	53-35985	B2	29 September 1978	US 4039505 A claims 1-5, examples	
				GB 1577893 A	
				DE 2702057 A	
				FR 2343029 A	
JP	54-43025	B2	18 December 1979	US 4070328 A claims 1-4, examples 1-2	
				GB 1590110 A	
				DE 2754703 A	
				FR 2376187 A	
				CA 1096095 A1	
JP	55-39262	B2	09 October 1980	US 4070329 A claims 1-2, examples 2-3	
				GB 1590109 A	
				DE 2754702 A	
				FR 2376186 A	
				CA 1096096 A1	
JP	56-501607	A	05 November 1981	WO 1981/001571 A1 claims 1-5	
				US 4279792 A	
				EP 30800 A2	
				BR 8008943 A	
				AU 6644181 A	
				ES 497379 A	
				CA 1145885 A1	
				ZA 8007227 A	
JP	61-218660	A	29 September 1986	(Family: none)	
WO	2023/182414	A1	28 September 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 5/14(2006.01)i FI: C09K5/14 101E		
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）） C09K5/14; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/16 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）		
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	JP 53-31902 B2 (ダウ・コーニング・コーポレーション) 05.09.1978 (1978 - 09 - 05) 請求項1、実施例	1-5
X	JP 53-35985 B2 (ダウ・コーニング・コーポレーション) 29.09.1978 (1978 - 09 - 29) 請求項1、実施例	1-5
X	JP 54-43025 B2 (ダウ・コーニング・コーポレーション) 18.12.1979 (1979 - 12 - 18) 請求項1、実施例1-2	1-5
X	JP 55-39262 B2 (ダウ・コーニング・コーポレーション) 09.10.1980 (1980 - 10 - 09) 請求項1、実施例2-3	1-5
A	JP 56-501607 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 05.11.1981 (1981 - 11 - 05) 請求項1-5	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “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 26. 04. 2024	国際調査報告の発送日 14. 05. 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） 中野 孝一 4V 9153 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	JP 61-218660 A (トーレ・シリコン株式会社) 29.09.1986 (1986 - 09 - 29) 請求項1	1-5
P, X	WO 2023/182414 A1 (株式会社バルカー) 28.09.2023 (2023 - 09 - 28) 請求項1-7、段落0006-0085	1-5

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/JP2024/006162

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 53-31902 B2	05.09.1978	US 4039504 A 請求項1-3、実施例	
		GB 1575211 A	
		DE 2702056 A	
		FR 2343030 A	
		CA 1055636 A1	
JP 53-35985 B2	29.09.1978	US 4039505 A 請求項1-5、実施例	
		GB 1577893 A	
		DE 2702057 A	
		FR 2343029 A	
JP 54-43025 B2	18.12.1979	US 4070328 A 請求項1-4、実施例1-2	
		GB 1590110 A	
		DE 2754703 A	
		FR 2376187 A	
		CA 1096095 A1	
JP 55-39262 B2	09.10.1980	US 4070329 A 請求項1-2、実施例2-3	
		GB 1590109 A	
		DE 2754702 A	
		FR 2376186 A	
		CA 1096096 A1	
JP 56-501607 A	05.11.1981	WO 1981/001571 A1 請求項1-5	
		US 4279792 A	
		EP 30800 A2	
		BR 8008943 A	
		AU 6644181 A	
		ES 497379 A	
		CA 1145885 A1	
		ZA 8007227 A	
JP 61-218660 A	29.09.1986	(ファミリーなし)	
WO 2023/182414 A1	28.09.2023	(ファミリーなし)	