

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4463117号
(P4463117)

(45) 発行日 平成22年5月12日(2010.5.12)

(24) 登録日 平成22年2月26日(2010.2.26)

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

F 1

B 3 2 B 27/00 1 O 1

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2005-1776 (P2005-1776)
 (22) 出願日 平成17年1月6日 (2005.1.6)
 (65) 公開番号 特開2006-188610 (P2006-188610A)
 (43) 公開日 平成18年7月20日 (2006.7.20)
 審査請求日 平成19年1月22日 (2007.1.22)

(73) 特許権者 000002060
 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 100084308
 弁理士 岩見谷 周志
 (72) 発明者 朝稻 雅弥
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
 信越化学工業株式会社 シリコーン電子
 材料技術研究所内
 (72) 発明者 櫻井 祐貴
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
 信越化学工業株式会社 シリコーン電子
 材料技術研究所内

審査官 奥野 剛規

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】難燃性・熱伝導性シリコーン成形体およびその製造方法

(57) 【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：100質量部、

(b) 熱伝導性充填剤：200～5,000質量部、

(c) ケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(a)成分中のアルケニル基1モル当たり、本(c)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の量が0.1～5.0モルとなる量、および

(d) 白金族金属系付加反応触媒：有効量、

を含有する組成物の硬化物からなる成形体と、

該成形体の表面に形成され、

(e) ケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと

(f) ベンゾトリアゾールおよびその誘導体、ベンゾイミダゾール、トリアジンおよびその誘導体、ならびにアミノ変性シリコーンオイルからなる群から選択される難燃剤とからなり、該(e)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと前記(a)成分のオルガノポリシロキサンとの間で付加反応体が生成している表面層とを有することを特徴とする難燃性・熱伝導性シリコーン成形体。

【請求項 2】

該熱伝導性充填剤が、金属、酸化物、窒化物、炭化物および人工ダイヤモンドからなる

10

20

群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体であって、フィルム状またはシート状の成形体。

【請求項 4】

電子部品の熱伝達材料として用いられることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体。

【請求項 5】

前記 (f) 成分の難燃剤がベンゾトリアゾールである請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体。 10

【請求項 6】

(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：100 質量部、

(b) 熱伝導性充填剤：200 ~ 5,000 質量部、

(c) ケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(a) 成分中のアルケニル基 1 モル当たり、本 (c) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子の量が 0.1 ~ 5.0 モルとなる量、および

(d) 白金族金属系付加反応触媒：有効量、

を含有する組成物の硬化物からなる成形体の表面に 20

(e) ケイ素に直接結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと

(f) ベンゾトリアゾールおよびその誘導体、ベンゾイミダゾール、トリアジンおよびその誘導体、ならびにアミノ変性シリコーンオイルからなる群から選択される難燃剤との混合物を塗布し硬化させて前記表面層を形成させる

ことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体の製造方法。

【請求項 7】

前記 (f) 成分の難燃剤がベンゾトリアゾールであり、前記難燃性・熱伝導性シリコーン成形体が請求項 5 に記載の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体である請求項 6 に記載の製造方法。 30

【請求項 8】

(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：100 質量部、

(b) 熱伝導性充填剤：200 ~ 5,000 質量部、

(c) ケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(a) 成分中のアルケニル基 1 モル当たり、本 (c) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子の量が 0.1 ~ 5.0 モルとなる量、および

(d) 白金族金属系付加反応触媒：有効量、

を含有する組成物を、 40

(e) ケイ素に直接結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと

(f) ベンゾトリアゾールおよびその誘導体、ベンゾイミダゾール、トリアジンおよびその誘導体、ならびにアミノ変性シリコーンオイルからなる群から選択される難燃剤との混合物

を表面に塗布した型またはセパレーターを用いて、硬化・成形して、該組成物の硬化物からなる成形体を得、該成形体の表面に前記表面層を形成させる

ことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体の製造方法。

【請求項 9】

前記(f)成分の難燃剤がベンゾトリアゾールであり、前記難燃性・熱伝導性シリコーン成形体が請求項5に記載の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体である請求項8に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子部品の冷却のために用いられる熱伝達材料として有効な難燃性・熱伝導性シリコーン成形体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

パソコン用コンピューター、デジタルビデオディスク、携帯電話等の電子機器に使用されるCPU、ドライバIC、メモリー等のLSIチップは、高性能化・高速化・小型化・高集積化に伴い、それ自身が大量の熱を発生するようになった。その熱によるチップの温度上昇はチップの動作不良、破壊を引き起こす。そのため、動作中のチップの温度上昇を抑制するための熱放散方法およびそれに使用する熱放散部材が多く提案されている。

【0003】

従来、電子機器等においては、動作中のチップの温度上昇を抑えるために、アルミニウムや銅等の熱伝導率の高い金属板を用いたヒートシンクが使用されている。このヒートシンクは、そのチップが発生する熱を伝導し、その熱を外気との温度差によって表面から放出する。

【0004】

ここで、チップから発生する熱をヒートシンクに効率よく伝えるために、ヒートシンクをチップに密着させる必要があるが、各チップの高さの違いや組み付け加工による公差があるため、柔軟性を有する成形体やグリースをチップとヒートシンクとの間に介装させ、この成形体またはグリースを介してチップからヒートシンクへの熱伝導を実現している。

【0005】

成形体はグリースに比べて取り扱いに優れており、特に、熱伝導性シリコーンゴム等で形成された熱伝導性成形体（即ち、熱伝導性シリコーンゴム成形体）は様々な分野に用いられている。

【0006】

これら熱伝導性成形体は、チップおよびヒートシンクに対する密着性を向上させるために低硬度であることが望ましく、また薄いシート状であることが望ましい。しかし、低硬度の熱伝導性成形体は粘着感が強いため、被放熱物に手で設置するときに手から離れにくく設置に手間取ることが多い。更に、手から離すために熱伝導性成形体を引っ張ると、該熱伝導性成形体が伸びてしまう。このように、熱伝導性成形体は取り扱い性が悪いことが指摘されていた。熱伝導性成形体の伸びを解決するために補強材を介在させることが試みられているが、補強材の介在による放熱性能の低下が指摘されている。特許文献1では、補強層の上に低硬度層を形成する複層構造にすることで、成形体の変形を防止するとともに該成形体の片面を非粘着にして取り扱い性を向上させることが提案されている。しかし、この成形体を製造するには、補強層成形工程および低硬度層成形工程という複数の工程が必要となってしまい、また、コストの増大を招いてしまう。特許文献2では、成形体の表面に架橋剤を塗布することで、成形体表面に硬度の高い非粘着層を形成させることが提案されている。特許文献2にしたがって表面に架橋剤を塗布した成形体では、放熱性能の低下を極力抑えることができる。しかしながら、この成形体では架橋剤塗布前の成形体に比べ難燃性が悪化することが指摘されている。一般に熱伝導性成形体には熱伝導性と同時に難燃性が要求されるが、特許文献2の成形体はこの要求を満たしていない。

【特許文献1】特許第2536120号

【特許文献2】特許第3280224号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0007】

本発明は、上記問題に鑑み、低硬度でありながら取り扱い性の向上した難燃性・熱伝導性シリコーン成形体およ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】

本発明者らは、上記目的を達成するために銳意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、

(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：100質量部、

(b) 熱伝導性充填剤：200～5,000質量部、10

(c) ケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(a)成分中のアルケニル基1モル当たり、本(c)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の量が0.1～5.0モルとなる量、および

(d) 白金族金属系付加反応触媒：有効量、
を含有する組成物の硬化物からなる成形体と、

該成形体の表面に形成され、

(e) ケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと
20

(f) 難燃剤

とからなり、該(e)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと前記(a)成分のオルガノポリシロキサンとの間で付加反応体が生成している表面層と
を有することを特徴とする難燃性・熱伝導性シリコーン成形体を提供する。また、本発明は、該難燃性・熱伝導性シリコーン成形体の製造方法を提供する。20

【発明の効果】

【0009】

本発明の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体は、軟らかいので被放熱物の形状に沿うよう容易に変形して良好な放熱特性を示すとともに、表面には表面層があるので取り扱いに優れ、かつ難燃性に優れる。よって、特に発熱性電子部品の冷却のために該電子部品とヒートシンク、回路基板などの熱放散部材との間に介装する熱伝達材料として有効である。30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】

[(a) 成分]

(a) 成分は、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である。(a)成分のオルガノポリシロキサンは、直鎖状でも環状でもよく、どちらの場合にもその分子内に分枝状の構造を含んでいてよいが、硬化物の機械的強度等の物性の点などから、通常は、実質的に直鎖状であることが好ましく、具体的には主鎖が主にジオルガノシロキサン単位からなる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。前記アルケニル基の位置には特に制限はない。(a)成分が直鎖状の場合、該アルケニル基は分子鎖の末端および末端でない部分のどちらか一方にのみ存在していてもよいし、その両方に存在していてもよい。なお、直鎖状ジオルガノポリシロキサンの両末端はトリオルガノシロキシ基で封鎖されているのが通常である。40

【0012】

(a) 成分の具体例としては、下記一般式(1)～(3)：



(式中、R¹は独立に脂肪族不飽和結合を含有しない非置換または置換の、炭素原子数が好ましくは1～12、より好ましくは1～10、更により好ましくは1～6の1価炭化水50

素基であり、Xは炭素原子数が好ましくは2～8、より好ましくは2～5のアルケニル基であり、aおよびbは0以上の整数であり、cおよびdは1以上の整数である)で表されるオルガノポリシロキサンが挙げられる。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種以上を併用してもよい。2種以上のオルガノポリシロキサンを併用する場合、それらの粘度は互いに異なっていてもよい。

【0013】

上記R¹としては、例えば、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、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基；およびこれらの炭化水素基の一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、シアノ基などで置換された基、例えば、クロロメチル基、2-ブロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等の非置換または置換の炭素原子数1～3のアルキル基およびフェニル基が好ましく、メチル基、フェニル基が特に好ましい。特に、R¹の80モル%以上がメチル基であることが好ましい。また、R¹は全てが同一であっても、異なるっていてもよい。

【0014】

上記Xとしては、例えば、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、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられ、中でもビニル基、アリル基等の低級アルケニル基が好ましく、ビニル基が特に好ましい。

【0015】

上記aは0以上の整数であるが、好ましくは10 a 10,000を満たす整数であり、より好ましくは50 a 2,000を満たす整数であり、更により好ましくは100 a 1,000を満たす整数である。上記bは0以上の整数であるが、好ましくは0 b / (a + b) 0.5を満たす整数であり、更により好ましくは0 b / (a + b) 0.1を満たす整数である。上記cは1以上の整数であるが、好ましくは0 < c / (a + c) 0.5を満たす整数であり、更により好ましくは0 < c / (a + c) 0.1を満たす整数である。上記dは1以上の整数であるが、好ましくは0 < d / (a + d) 0.5を満たす整数であり、更により好ましくは0 < d / (a + d) 0.1を満たす整数である。

【0016】

[(b)成分]

(b)成分は熱伝導性充填剤である。(b)成分の平均粒径は、好ましくは0.1～100μm、より好ましくは0.5～50μm、更により好ましくは0.5～30μmである。ここで、「平均粒径」とは、レーザー光回折法を用いた粒度分布測定装置により求めた重量平均値(またはメジアン径)である。

【0017】

(b)成分としては、一般に熱伝導性充填剤とされる物質を用いることができ、その具体例としては、非磁性の銅、アルミニウム等の金属；アルミナ、シリカ、マグネシア、ベンガラ、ベリリア、チタニア、ジルコニア等の酸化物；窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の窒化物；炭化ケイ素等の炭化物；人工ダイヤモンドなどが挙げられる。これらの熱伝導性充填剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上の熱伝導性充填剤を混合して用いる場合、それらの平均粒径は異なっていてもよい。

【0018】

10

20

30

40

50

(b) 成分の使用量は、(a) 成分 100 質量部に対して、通常、200~5,000 質量部、好ましくは 300~1500 質量部である。該使用量が多すぎると、(a)~(d) 成分を含有する組成物は作業性が悪くなり、成形が困難となり、該使用量が少なすぎると、所望の熱伝導性を有するシリコーン成形体を得ることができない。

【0019】

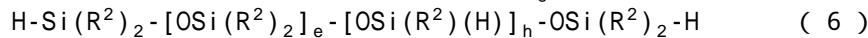
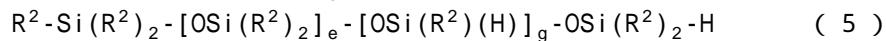
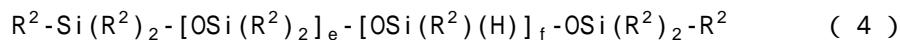
[(c) 成分]

(c) 成分は、ケイ素原子に結合した水素原子（即ち、Si-H 基）を分子内に 2 個以上、好ましくは 3 個以上有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンである。（c）成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、直鎖状でも環状でもよく、どちらの場合にもその分子内に分枝状の構造を含んでいてよい。前記 Si-H 基の位置には特に制限はない。（c）成分が直鎖状の場合、該 Si-H 基は分子鎖の末端および末端でない部分のどちらか一方にのみ存在していてもよいし、その両方に存在していてもよい。

10

【0020】

(c) 成分の具体例としては、下記一般式(4)~(6)：



（式中、R² は独立に脂肪族不飽和結合を含有しない非置換または置換の、炭素原子数が好ましくは 1~12、より好ましくは 1~10、更により好ましくは 1~6 の 1 倍炭化水素基であり、e および h は 0 以上の整数であり、f および g は 1 以上の整数である）で表されるオルガノハイドロジエンポリシロキサンが挙げられる。これらのオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、1 種単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

20

【0021】

上記 R² としては、例えば、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、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシリル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基；およびこれらの炭化水素基の一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、シアノ基などで置換された基、例えば、クロロメチル基、2-ブロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシリル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等の非置換または置換の炭素原子数 1~3 のアルキル基およびフェニル基が好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基がほしい。また、R² は全てが同一であっても、異なっていてもよい。

30

【0022】

上記 e は 0 以上の整数であるが、好ましくは 0~500 の整数であり、より好ましくは 5~100 の整数である。上記 f は 1 以上の整数であるが、好ましくは 1~100 の整数であり、より好ましくは 2~50 の整数である。上記 g は 1 以上の整数であるが、好ましくは 1~100 の整数であり、より好ましくは 1~50 の整数である。上記 h は 0 以上の整数であるが、好ましくは 0~100 の整数であり、より好ましくは 0~50 の整数である。

40

【0023】

(c) 成分の使用量は、(a) 成分中のアルケニル基 1 モル当たり、本(c) 成分中の Si-H 基の量が、通常、0.1~5.0 モルとなる量、好ましくは 0.3~3 モルとなる量、より好ましくは 0.5~2 モルとなる量である。(c) 成分の使用量が上記下限未満では該組成物の硬化が不十分で、得られた硬化物を成形体として取り扱うことができない場合があり、該使用量が上記上限を超えると、該組成物の硬化物からなる成形体は、硬

50

度が高くなりすぎて被放熱物への密着度が低下したり、加熱成形時に発泡して成形物中にボイドができたりして、熱伝導性が悪化する場合がある。

【0024】

[(d) 成分]

(d) 成分の白金族金属系硬化触媒は、(a) 成分中のアルケニル基と、(c) 成分および(e) 成分中の Si - H 基との付加反応(ヒドロシリル化反応)を促進させる作用を有する。(d) 成分としては、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。その具体例としては、例えば、白金(白金黒を含む)、ロジウム、パラジウム等の白金族金属； $H_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $NaHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $KHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $Na_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $K_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_2$ 、 $Na_2HPTCl_4 \cdot nH_2O$ (式中、nは0～6の整数であり、好ましくは0または6である)等の塩化白金、塩化白金酸および塩化白金酸塩、アルコール変性塩化白金酸(米国特許第3,220,972号参照)、塩化白金酸とオレフィンとの錯体(米国特許第3,159,601号、第3,159,662号、第3,775,452号参照)；白金黒、パラジウム等の白金族金属をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させたもの；ロジウム-オレフィン錯体；クロロトリス(トリフェニルfosfin)ロジウム(ウィルキンソン触媒)；塩化白金、塩化白金酸または塩化白金酸塩とビニル基含有シロキサン、特にビニル基含有環状シロキサンとの錯体などが挙げられる。10

【0025】

(d) 成分の使用量は、白金族金属系付加反応触媒としての有効量でよいが、希望する硬化速度に応じて適宜増減することができる。具体的には、該使用量は、(a) 成分に対して白金族金属に換算して質量基準で好ましくは0.1～1000 ppm、より好ましくは0.5～200 ppm、更により好ましくは1.0～100 ppmである。20

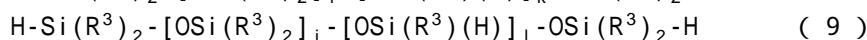
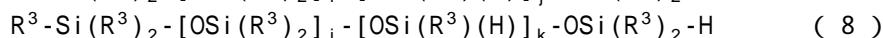
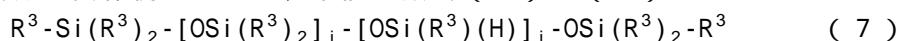
【0026】

[(e) 成分]

(e) 成分は、(c) 成分と同様の成分であり、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る。(e) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、直鎖状でも環状でもよく、どちらの場合にもその分子内に分枝状の構造を含んでいてよい。前記 Si - H 基の位置には特に制限はない。(e) 成分が直鎖状の場合、該 Si - H 基は分子鎖の末端および末端でない部分のどちらか一方にのみ存在していてもよいし、その両方に存在していてもよい。30

【0027】

(e) 成分の具体例としては、下記一般式(7)～(9)：



(式中、R³は独立に脂肪族不飽和結合を含有しない非置換または置換の、炭素原子数が好ましくは1～12、より好ましくは1～10、更により好ましくは1～6の1価炭化水素基であり、iおよびlは0以上の整数であり、jおよびkは1以上の整数である)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが挙げられる。これらのオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。40

【0028】

上記 R³としては、例えば、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、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基；シクロペニチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基；およびこれらの炭化水素基の一箇以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、シ50

アノ基などで置換された基、例えば、クロロメチル基、2-ブロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、ブロモエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等の非置換または置換の炭素原子数1~3のアルキル基およびフェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基等の非置換または置換のフェニル基が特に好ましい。また、R³は全てが同一であっても、異なっていてもよい。

【0029】

上記iは0以上の整数であるが、好ましくは0~500の整数であり、より好ましくは5~100の整数である。上記jは1以上の整数であるが、好ましくは3~100の整数であり、より好ましくは5~50の整数である。上記kは1以上の整数であるが、好ましくは3~100の整数であり、より好ましくは5~50の整数である。上記lは0以上の整数であるが、好ましくは3~100の整数であり、より好ましくは5~50の整数である。

【0030】

(e)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、(c)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンと同一であってもよいし、異なっていてもよい。

【0031】

[(f)成分]

(f)成分は難燃剤である。(f)成分は、(e)成分と混合されて、(a)~(d)成分を含有する組成物の硬化物からなる成形体の表面に塗布させる。よって、(f)成分は、(e)成分と相溶性のよい難燃剤が好ましい。そのため、(f)成分は、一般的にシリコーン組成物に添加されうる非顔料系難燃剤が好ましい。(f)成分としては、例えば、窒素含有化合物、アミノ変性シリコーンオイル、イオウ含有化合物、リン含有化合物が挙げられ、中でも窒素含有複素環式化合物等の窒素系化合物が好ましい。具体例としては、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体、ベンゾイミダゾール、トリアジンおよびその誘導体等の窒素含有化合物；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフィン等のリン含有化合物が挙げられ、窒素含有化合物が好ましく、窒素含有複素環式化合物が特に好ましい。とりわけ、ベンゾトリアゾール系化合物（ベンゾトリアゾールおよびその誘導体）が好ましい。

【0032】

(e)成分と(f)成分との混合物中における(f)成分の含有量は、(e)成分10質量部に対して、好ましくは0.001~5.0質量部であり、より好ましくは0.005~1.0質量部である。該含有量がこの範囲であれば、難燃性向上の効果が十分に得られ、また、(e)成分と(a)成分との間での付加反応体の生成が阻害されにくく、容易に表面層を形成させることができる。

【0033】

[他の成分]

(a)~(d)成分を含有する組成物には、これらの成分の他に、必要に応じて、例えば、熱伝導性充填剤の表面処理剤、硬化速度を調整するための反応抑制剤、着色のための顔料・染料、難燃性付与剤、金型やセパレーターフィルムからの型離れをよくするための内添離型剤等のさまざまな添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0034】

[形状]

本発明の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体の形状は特に制限されず、用途に応じて適宜選択することができるが、フィルム状またはシート状が好ましい。表面層は、(a)~(d)成分を含有する組成物の硬化物からなる成形体の表面に薄膜として形成されているだけなので、本発明の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体の形状に大きな影響は与えない

10

20

30

40

50

。よって、該形状は該組成物の硬化物からなる成形体の形状によりほぼ決定することができる。例えば、該組成物をフィルム状またはシート状に硬化・成形することによって、本発明の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体の形状をフィルム状またはシート状とすることができます。この場合、該成形体の厚さは0.1~10mmであることが好ましく、0.3~5mmであることが特に好ましい。また、該成形体の表面に形成される表面層の厚さは、100μm以下であることが好ましい。なお、該成形体の表面に表面層が形成されている限り、該表面層の厚さの下限は特に制限されないが、0.1μm程度であることが好ましい。

【0035】

[用途]

10

本発明の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体は、例えば、電子部品の熱伝達材料として好適に用いることができる。これにより、該電子部品を効果的に冷却することができる。この場合、該成形体の形状は、上記のとおり、フィルム状またはシート状とすることができます。

【0036】

[製造方法]

20

本発明の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体は、(a)~(d)成分を含有する組成物の硬化物からなる成形体の表面に(e)成分と(f)成分との混合物を塗布し硬化させて表面層を形成させることにより製造することができる(以下、「製造方法1」とする)。また、本発明の難燃性・熱伝導性シリコーン成形体は、(a)~(d)成分を含有する組成物を、(e)成分と(f)成分との混合物を表面に塗布した型またはセパレーターを用いて、硬化・成形して、該組成物の硬化物からなる成形体を得、該成形体の表面に表面層を形成させることにより製造することもできる(以下、「製造方法2」とする)。

【0037】

ここで、該組成物は、それに含有される成分を常法に準じて混合することにより製造することができる。該組成物の硬化物からなる成形体は、該組成物を公知の方法により硬化・成形することにより製造することができる。例えば、該組成物をフィルム状またはシート状に硬化・成形するためには、公知の付加反応硬化型シリコーンゴム組成物をフィルム状またはシート状に硬化・成形する場合と同様の条件を採用することができる。該組成物は常温でもフィルム状またはシート状に硬化・成形することは十分にできるが、必要に応じて加熱してもよい。

30

【0038】

上記表面層は、(a)~(d)成分を含有する組成物の硬化物からなる成形体の表面に形成される。該表面層は(e)成分と(f)成分とからなり、(e)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと(a)成分のオルガノポリシロキサンとの間では付加反応体が生成している。該付加反応体は、(e)成分中のSi-H基と、該成形体に残存する(a)成分中のアルケニル基とが付加反応して共有結合が生じることにより生成する。

【0039】

製造方法1において、(e)成分と(f)成分との混合物を成形体の表面に塗布する量は、好ましくは0.1~100g/m²であり、より好ましくは0.2~20g/m²、更により好ましくは1.0~10g/m²である。塗布方法は特に制限されず、例えば、刷毛塗り、スプレー塗布、バーコーターなどによる直接コーティング、他のフィルム(例えば、PETシートなど)に塗布後に成形体に張り合わせる転写塗布などが挙げられる。

40

【0040】

製造方法2において、(e)成分と(f)成分との混合物を型またはセパレーターの表面に塗布する量は、好ましくは0.1~100g/m²であり、より好ましくは0.2~20g/m²、更により好ましくは1.0~10g/m²である。塗布方法は特に制限されず、例えば、刷毛塗り、スプレー塗布、バーコーターなどによる直接コーティングなどが挙げられる。

【実施例】

50

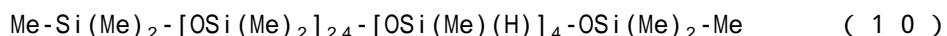
【0041】

以下に、実施例および比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。なお、「Me」はメチル基を表す。

【0042】

[実施例1]

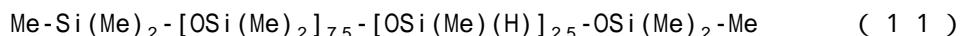
両末端がビニル基で封鎖され、25で $600\text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度を有するジメチルポリシロキサン100質量部と、4μmの平均粒径を有するアルミナ400質量部と、BET比表面積が 68 m^2 であるアセチレンブラック1.0質量部とを品川式万能攪拌機（（株）品川工業所製）に仕込み、60分間混合させた。得られた混合物を更に3本ロールミルにかけ、均一な液状物を得た。この液状物501質量部に塩化白金酸の2質量%2-エチルヘキサノール溶液0.2質量部とエチニルシクロヘキサノールの50質量%トルエン溶液0.2質量部とを添加して均一に混合した。更に下記一般式（10）：



で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを5.0質量部添加し、均一に混合し、組成物aを得た。

【0043】

調製した組成物aをPETフィルムの片面に1.0mmの厚さで塗布し、120で10分間加熱して硬化させた。一方、下記一般式（11）：



で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン100質量部にベンゾトリアゾール0.1質量部を溶解させて得た混合液を 5 g/m^2 の量で別のPETフィルムの片面に塗布した。これら二枚のPETフィルムの塗布面どうしを貼り合わせ、80で30分放置した。その後、両PETフィルムを剥がして、シートAを得た。シートAの取り扱い性、熱抵抗および難燃性を確認した。

【0044】

<取り扱い性>

シートからPETフィルムを剥離させた際にシートが変形しない、または、変形が小さく、張力がない状態でシートの形状が復元する場合を「良好」と評価した。一方、シートからPETフィルムを剥離させた際にシートの変形が大きく、張力がない状態でもシートの形状が復元しない場合を「不良」と評価した。結果を表1に示す。

【0045】

<熱抵抗>

TO-3型トランジスタのアルミニウム製ケースの中にトランジスタの代わりにヒーターを埋め込んでモデルヒーターとして用いた。このモデルヒーターをヒートシンク（商品名：フラット型60F230×70mm、LEX（株）丸三電機製）に設置した（設置面積 7 cm^2 ）。モデルヒーターとヒートシンクとの間には該モデルヒーターの設置面と同じ形状にカットしたシートAを挟み込み、 300 gf/cm^2 の荷重で圧着させた。モデルヒーターに28Wの電力を印加し、モデルヒーターの温度T1とヒートシンクの温度T2をそれぞれ熱電対で測定した。次式：

$$\text{熱抵抗 } R = (T_1 - T_2) / 28$$

からシートAの熱抵抗を求めた。結果を表1に示す。

【0046】

<難燃性>

シートAについて、アンダーライターズ・ラボラトリーズ社によって定められたUL94準拠の難燃性試験を行った。5回の試験で測定された燃焼時間を合計した。結果を表1に示す。

【0047】

[比較例1]

実施例1で調製した組成物aをPETフィルムの片面に1.0mmの厚さで塗布し、120で10分間加熱して硬化されることにより、シートA'を得た。シートA'の取り

10

20

30

40

50

扱い性、熱抵抗および難燃性を確認した。結果を表1に示す。

【0048】

[比較例2]

実施例1で調製した組成物aをPETフィルムの片面に1.0mmの厚さで塗布し、120で10分間加熱して硬化させた。一方、上記一般式(11)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを5g/m²の量で別のPETフィルムの片面に塗布した。これら二枚のPETフィルムの塗布面どうしを貼り合わせ、80で30分放置した。後者のPETフィルムを剥がして、シートA"を得た。シートA"の取り扱い性、熱抵抗および難燃性を確認した。結果を表1に示す。

【0049】

[比較例3]

両末端がビニル基で封鎖され、25で600mm²/sの粘度を有するジメチルポリシロキサン100質量部と、4μmの平均粒径を有するアルミナ400質量部とを品川式万能攪拌機((株)品川工業所製)に仕込み、60分間混合させた。得られた混合物を更に3本ロールミルにかけ、均一な液状物を得た。この液状物500質量部に塩化白金酸の2質量%2-エチルヘキサノール溶液0.2質量部とエチニルシクロヘキサノールの50質量%トルエン溶液0.2質量部とを添加して均一に混合した。更に上記一般式(10)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを10.0質量部添加し、均一に混合し、組成物bを得た。

【0050】

調製した組成物bをPETフィルムの片面に1.0mmの厚さで塗布し、120で10分間加熱して硬化させることにより、シートBを得た。シートBの取り扱い性、熱抵抗および難燃性を確認した。結果を表1に示す。

【0051】

[表1]

	シート	取り扱い性	熱抵抗(°C/W)	難燃性(秒)
実施例1	A	良好	1.04	16
比較例1	A'	不良	0.98	19
比較例2	A"	良好	0.99	51
比較例3	B	良好	2.52	14

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-199690(JP,A)
特開平11-049959(JP,A)
特開2004-130646(JP,A)
特開2004-010691(JP,A)
特開2004-176016(JP,A)
特開2004-202966(JP,A)
特開2002-003831(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
C08J 7/04
C08L 83/00 - 83/16