

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/104129 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 151/06, 7/00, 東京都区部芝公園二丁目 4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内 Tokyo (JP).
11/00, C08L 51/06, 33/04, C08K 3/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007408 (74) 代理人: 内田 幸男 (UCHIDA, Yukio); 〒1050014 東京都港区芝二丁目 5 番 10 号 サニーポート芝
(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 24 日 (24.05.2004) 1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ:
特願2003-144208 2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003) JP
特願2003-337057 2003 年 9 月 29 日 (29.09.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo
(JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三国 隆光
(MIKUNI, Takamitsu) [JP/JP]; 〒1050014 東京都港
区芝公園二丁目 4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内
Tokyo (JP). 関口 謙一 (SEKIGUCHI, Ken-ichi) [JP/JP];
〒1050014 東京都港区芝公園二丁目 4 番 1 号 ゼオ
ン化成株式会社内 Tokyo (JP). 岩渕 智 (IWABUCHI,
Satoshi) [JP/JP]; 〒1050014 東京都港区芝公園二丁目
4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内 Tokyo (JP). 江川 亮
子 (EGAWA, Ryoko) [JP/JP]; 〒1050014 東京都港区芝
公園二丁目 4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内 Tokyo
(JP). 荻原 学 (OGIWARA, Manabu) [JP/JP]; 〒1050014
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMALLY CONDUCTIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION, THERMALLY CONDUCTIVE SHEET-LIKE MOLDINGS, AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF THE MOLDINGS

(54) 発明の名称: 熱伝導性感圧接着剤組成物、熱伝導性シート状成形体および該成形体の製造方法

(57) Abstract: A thermally conductive pressure-sensitive adhesive composition consisting of 100 parts by weight of a (meth)acrylic ester copolymer (A) which is obtained by polymerizing 5 to 70 parts by weight of a monomer mixture consisting of 40 to 100 wt% of a (meth)acrylic ester monomer capable of forming a homopolymer having a glass transition temperature of -20°C or below, 60 to 0 wt% of a monomer having an organic acid group, and 0 to 20 wt% of a monomer copolymerizable with these monomers in the presence of 100 parts by weight of a copolymer comprising 80 to 99.9 wt% of units derived from a (meth)acrylic ester monomer capable of forming a homopolymer having a glass transition temperature of -20°C or below, 0.1 to 20 wt% of units derived from a monomer having an organic acid group, 0 to 10 wt% of units derived from a monomer having a functional group other than organic acid groups, and 0 to 10 wt% of units derived from a monomer copolymerizable with these monomers, and 70 to 170 parts by weight of a thermally conductive inorganic compound.

(57) 要約: ガラス転移温度が-20°C以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位80~99.9重量%、有機酸基を有する単量体単位0.1~20重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位0~10重量%およびこれらと共重合可能な単量体の単位0~10重量%を含有してなる共重合体100重量部の存在下で、ガラス転移温度が-20°C以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体40~100重量%、有機酸基を有する単量体60~0重量%およびこれらと共重合可能な単量体0~20重量%からなる単量体混合物5~70重量部を重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と、(A)100重量部に対し、70~170重量部の熱伝導性無機化合物と、からなる熱伝導性感圧接着剤組成物。

明細書

熱伝導性感圧接着剤組成物、熱伝導性シート状成形体および該成形体の製造方法

技術分野

本発明は、熱伝導性感圧接着剤組成物、それからなる熱伝導性シート状成形体および熱伝導性シート状成形体の製造方法に関する。

背景技術

近年、プラズマディスプレイパネル（PDP）、集積回路（IC）チップなどのような電子部品は、その高性能化に伴って発熱量が増大している。この結果、温度上昇による機能障害対策を講じる必要性が生じている。一般的には、電子部品などの発熱体に、ヒートシンク、放熱金属板、放熱フィンなどの放熱体を取り付けることで、熱を拡散させる方法が取られている。発熱体から放熱体への熱伝導を効率よく行うために、各種熱伝導シートが使用されているが、一般に、発熱体と放熱体とを固定する用途においては感圧接着シートが必要とされる。

特開平6-88061号公報1には、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な極性モノマーを含有するモノマーからのポリマーおよび熱伝導性電気絶縁性粒子（熱伝導性フィラー）とを含有する熱伝導性電気絶縁性感圧接着剤が開示されている。具体的には、ポリイソオクチルアクリレートシロップにアクリル酸とアルミナとトリプロピレングリコールジアクリレートなどの架橋剤を添加して、光重合により感圧接着剤を得ている。

特開平10-324853号公報には、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、かつ極性基含有単量体を含まない単量体混合物、光重合開始剤、交叉結合剤としての多官能(メタ)アクリレートおよび熱伝導性充填剤の混合物の光重合物からなる熱伝導性感圧接着剤が開示されている。

これらの文献に開示された感圧接着剤は、硬度と感圧接着性とのバランスをとるのが難しく、また、現実には、光重合を必要とするため、そのための設備が必要であり、経済的に有利とはいえない。

また、特開2002-322449号公報には、アルキル(メタ)アクリレートと特定の式を満足するビニルモノマーとの共重合体に熱伝導粒子を配合してなる熱伝導性感圧接着剤が開示されている。ここで用いられる特定のビニルモノマーは、好ましくは燐酸基を有する(メタ)アクリレートや2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートなどの特殊なものである。

さらに、WO98/24860号公報には、ホモポリマーとしてのガラス転移温度が0℃以下となる極性モノマーを共重合したアクリル酸エステル重合体と特定の極性を有する熱

伝導性充填剤とを配合してなる熱伝導性感圧接着剤が開示されている。ここに開示された感圧接着剤は、共重合された極性モノマーに対応して充填材を選定する必要がある。

これらの方法では、相応の効果を得るためには、特殊なモノマーを多量に使用しなければならず、経済的に有利とはいえず、また、硬度と感圧接着性とのバランスをとるのが難しいという問題がある。

本出願人は、これらの先行技術の問題点を解消するものとして、特定の溶媒可溶性を有する（メタ）アクリレート系ポリマーを含有してなる感圧接着剤組成物を提案した（特開2002-285121号公報）が、やはり、硬度と感圧接着性とのバランスを十分に良好に保つことが難しいことが分かった。

それに加えて、熱伝導性感圧接着剤においては、残留単量体や重合開始剤およびその残渣などに由来する臭気の改善が求められている。一般的に残留単量体量は重合転化率を上げることにより減少させることができるが、そのような手法を採用しても解決できない臭気が実用上で大きな問題となっていた。

このように、熱伝導性感圧接着剤については、精力的に数多くの研究がなされているが、十分な感圧接着性を有し、操作性および輸送性がよく、経済的にも問題がないものは、未だ見出されておらず、特に、硬度、感圧接着性、および低臭気性とのバランスに優れたものは得られていないのが現状である。

発明の開示

上記のような背景技術に鑑み、本発明の目的は、十分な感圧接着性を有し、特に、硬度、感圧接着性、および低臭気性とのバランスに優れる熱伝導性感圧接着剤組成物および熱伝導性感圧接着シートを提供することにある。

本発明者らは、熱伝導性感圧接着剤組成物について鋭意研究を続けてきた結果、（メタ）アクリル酸エステル共重合体の合成に当たり、特定の重合法を採用して特定の構造を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体を得て、これを感圧接着剤として使用すれば前記目的を達成できることを見出し、この知見に基づいて本願発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、第一に、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する（メタ）アクリル酸エステル単量体由来の単位（a1）80～99.9重量%、有機酸基を有する単量体単位（a2）0.1～20重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位（a3）0～10重量%およびこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位（a4）0～10重量%を含有してなる共重合体（A1）100重量部の存在下で、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する（メタ）アクリル酸エステル単量体（a5m）40～100重量%、有機酸基を有する単量体（a6m）60～0重量%およびこれらと共重合可能な単量体（a7m）0～20重量%からなる単量体混合物（A

2m) 5～70重量部を重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と、該(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A) 100重量部に対して、70～170重量部の熱伝導性無機化合物(B)とを含んでなることを特徴とする熱伝導性感圧接着剤組成物が提供される。

共重合体(A1)の存在下に重合せしめる単量体混合物(A2m)は、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m) 50～99.9重量%、有機酸基を有する単量体(a6m) 0.1～30重量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a7m) 0～20重量%からなる単量体混合物(A'2m)が好ましく、また、この単量体混合物(A'2m) 100重量部に対して0.01～3重量部の、1分間半減期温度が $135\sim 165^{\circ}\text{C}$ でありかつ〔式1〕の条件を満たす有機過酸化物系熱重合開始剤(C'2)、および0～20重量部の、2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D2)の存在下に重合することが好ましい。

〔式1: $A \cdot O / M \times 100 < 3$ (A・O:有機過酸化物系熱重合開始剤の理論活性酸素量(重量%)、M:有機過酸化物系熱重合開始剤の分子量)〕

上記熱伝導性感圧接着剤組成物において、熱伝導性無機化合物(B)は水酸化アルミニウムであることが好ましい。

また、本発明によれば、第二に、上記の熱伝導性感圧接着剤組成物からなる熱伝導性シート状成形体が提供される。

さらに、本発明によれば、第三に、基材と、その少なくとも一部の表面上に形成された上記の熱伝導性感圧接着剤組成物の層からなる熱伝導性シート状成形体が提供される。

さらに、本発明によれば、第四に、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の単位(a1) 80～99.9重量%、有機酸基を有する単量体単位(a2) 0.1～20重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3) 0～10重量%およびこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位(a4) 0～10重量%を含有してなる共重合体(A1) 100重量部、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m) 40～100重量%、好ましくは50～99.9重量%、有機酸基を有する単量体(a6m) 0～60重量%、好ましくは0.1～30重量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a7m) 0～20重量%からなる単量体混合物(A2m) 5～70重量部、単量体混合物(A2m) 100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.01～3重量部の熱重合開始剤(C2)、並びに共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100重量部に対して70～170重量部の熱伝導性無機化合物(B)を、混合、加熱およびシート化することを特徴とする熱伝導性シート状成形体の製造方法が提供される。

上記製造方法において、熱重合開始剤(C2)としては、1分間半減期温度が $135\sim$

165℃であり、かつ下記式1

式1: $A \cdot O / M \times 100 < 3$ (A・O:有機過酸化物系熱重合開始剤の理論活性酸素量(重量%), M:有機過酸化物系熱重合開始剤の分子量)

の条件を満たす有機過酸化物系熱重合開始剤(C'2)が好ましく用いられ、また、0～20重量部の、2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D2)を用いることも好ましい。

本発明の一つの態様においては、熱伝導性シート状成形体は、共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、有機過酸化物系熱重合開始剤(C'2)、熱伝導性無機化合物(B)、および必要に応じて2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D2)を混合した後、加熱下にシート化することによって得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、第一の必須成分として、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)を含有する。(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)は、ガラス転移温度が-20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の単位(a1)80～99.9重量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1～20重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0～10重量%およびこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位(a4)0～10重量%を含有してなる共重合体(A1)100重量部の存在下で、ガラス転移温度が-20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40～100重量%、好ましくは50～99.9重量%、有機酸基を有する単量体(a6m)0～60重量%、好ましくは0.1～30重量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a7m)0～20重量%からなる単量体混合物(A2m)5～70重量部を重合して得られる。

本発明において、(メタ)アクリル酸エステルというときは、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルを意味する。(メタ)アクリル酸エステルとしては、炭素数2～10のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル、または炭素数2～8のアルコキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルなどが好ましく用いられる。

(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)を得るために使用する共重合体(A1)は、ガラス転移温度が-20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の単位(a1)80～99.9重量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1～20重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0～10重量%

およびこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位 (a 4) 0~10重量%を含有してなるものである。

ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 (a 1) を与える(メタ)アクリル酸エステル単量体 (a 1m) には、特に限定はないが、例えば、アクリル酸エチル(単独重合体のガラス転移温度は -24°C)、アクリル酸n-プロピル(同 -37°C)、アクリル酸n-ブチル(同 -54°C)、アクリル酸sec-ブチル(同 -22°C)、アクリル酸n-ペンチル(同 -60°C)、アクリル酸n-ヘキシル(同 -61°C)、アクリル酸n-オクチル(同 -65°C)、アクリル酸2-エチルヘキシル(同 -50°C)、アクリル酸2-メトキシエチル(同 -50°C)、アクリル酸3-メトキシプロピル(同 -75°C)、アクリル酸3-メトキシブチル(同 -56°C)、アクリル酸2-エトキシメチル(同 -50°C)、メタクリル酸n-オクチル(同 -25°C)、メタクリル酸n-デシル(同 -49°C)を挙げることができる。これらの(メタ)アクリル酸エステル単量体 (a 1m) は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

これらの(メタ)アクリル酸エステル単量体 (a 1m) は、それから導かれる単量体単位 (a 1) が(メタ)アクリル酸エステル共重合体 (A 1) 中、80~99.9重量%、好ましくは85~99重量%、より好ましくは90~97重量%となるような量で重合に使用される。(メタ)アクリル酸エステル単量体 (a 1m) の使用量が、前記範囲下限未満では、これから得られる熱伝導性感圧接着剤組成物の室温付近での感圧接着性が低下する。

有機酸基を有する単量体単位 (a 2) を与える単量体 (a 2m) は、特に限定されず、その代表的なものとして、カルボキシル基、酸無水物基、スルホン酸基などの有機酸基を有する単量体を挙げることができる。さらに、スルフェン酸基、スルフィン酸基、燐酸基などを含有する単量体も使用することができる。カルボキシル基を有する単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸；イタコン酸メチル、マレイン酸ブチル、フマル酸プロピルなどの α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステル；などを挙げることができる。また、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの、加水分解などによりカルボキシル基に誘導することができる基を有するものも同様に使用することができる。

スルホン酸基を有する単量体の具体例としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの α , β -不飽和スルホン酸およびこれらの塩を挙げることができる。

これらの有機酸基を有する単量体のうち、カルボキシル基を有する単量体が好ましく、中でも、アクリル酸およびメタクリル酸がより好ましい。これらは、工業的に安価で容易

に入手することができ、他の単量体成分との共重合性も良く生産性の点でも好ましい。

これらの有機酸基を有する単量体 (a 2 m) は、1 種類を単独で使用してもよく、2 種類以上を併用してもよい。

これらの有機酸基を有する単量体 (a 2 m) は、それから導かれる単量体単位 (a 2) が (メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A 1) 中、0. 1 ~ 2 0 重量%、好ましくは 1 ~ 1 5 重量%、より好ましくは 3 ~ 1 0 重量%となるような量で重合に使用される。0. 1 重量%未満の単量体 (a 2 m) の使用では、得られる熱伝導性感圧接着シートの感圧接着性に劣る。

なお、有機酸基を有する単量体単位 (a 2) は、前述のように、有機酸基を有する単量体 (a 2 m) の重合によって、共重合体中に導入するのが簡便であるが、共重合体生成後に、公知の高分子反応により、有機酸基を導入してもよい。

(メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A) を得るために使用する共重合体 (A 1) は、有機酸基以外の官能基を含有する単量体 (a 3 m) から誘導される重合体単位 (a 3) 1 0 重量%以下、好ましくは、5 重量%以下を含有していてもよい。

有機酸基以外の官能基としては、水酸基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、メルカプト基などを挙げることができる。

水酸基を有する単量体としては、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピルなどの、(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルなどを挙げることができる。

アミノ基を含有する単量体としては、(メタ) アクリル酸 N, N-ジメチルアミノメチル、(メタ) アクリル酸 N, N-ジメチルアミノエチル、アミノスチレンなどを挙げることができる。

アミド基を有する単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミドなどの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体などを挙げることができる。

エポキシ基を有する単量体としては、(メタ) アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

有機酸基以外の官能基を含有する単量体 (a 3 m) は、1 種類を単独で使用してもよく、2 種類以上を併用してもよい。

これらの有機酸基以外の官能基を有する単量体 (a 3 m) は、それから導かれる単量体単位 (a 3) が (メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A 1) 中、1 0 重量%以下、好ましくは、5 重量%以下となるような量で重合に使用される。1 0 重量%を超えて単量体 (a 3 m) を使用すると、重合時の増粘が著しく、固化してポリマーの取り扱いが困難になる。

共重合体 (A 1) は、ガラス転移温度が - 2 0 °C 以下となる単独重合体を形成する (メ

タ) アクリル酸エステル単量体由来の単位 (a 1)、有機酸基を有する単量体単位 (a 2) および有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位 (a 3) 以外に、これらの単量体と共重合可能な単量体 (a 4m) から誘導される単量体単位 (a 4) を含有していてもよい。

単量体 (a 4m) は、1 種類を単独で使用してもよく、2 種類以上を併用してもよい。単量体 (a 4m) は、特に限定されないが、その具体例として、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1m) 以外の (メタ) アクリル酸エステル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステル、アルケニル芳香族単量体、共役ジエン系単量体、非共役ジエン系単量体、シアン化ビニル単量体、カルボン酸不飽和アルコールエステル、オレフィン系単量体などを挙げることができる。

単量体 (a 4m) から導かれる単量体単位 (a 4) の量は、共重合体 (A 1) の 10 重量%以下となる量、好ましくは、5 重量%以下となる量である。

ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1m) 以外の (メタ) アクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル (単独重合体のガラス転移温度は、 10°C)、メタクリル酸メチル (同 105°C)、メタクリル酸エチル (同 63°C)、メタクリル酸 *n*-プロピル (同 25°C)、メタクリル酸 *n*-ブチル (同 20°C) などを挙げることができる。

α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステルの具体例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ-*n*-ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-*n*-ブチル、イタコン酸ジメチルなどを挙げることができる。

アルケニル芳香族単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチル α -メチルスチレン、ビニルトルエンおよびジビニルベンゼンなどを挙げることができる。

共役ジエン系単量体の具体例としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、シクロペンタジエンなどを挙げることができる。

非共役ジエン系単量体の具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどを挙げることができる。

シアン化ビニル単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどを挙げることができる。

カルボン酸不飽和アルコールエステル単量体の具体例としては、酢酸ビニルなどを挙げることができる。

オレフィン系単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテンなどを挙げることができる。

共重合体 (A 1) の重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ

法（GPC法；標準物質としてポリスチレンを使用）で測定して、20万以上であることが好ましく、25万から40万の範囲にあることが、特に好ましい。重量平均分子量（M_w）がこの範囲にあることにより、形状保持性に優れたものとなる。

共重合体（A1）は、ガラス転移温度が−20℃以下となる単独重合体を形成する（メタ）アクリル酸エステル単量体（a1m）、有機酸基を有する単量体（a2m）、有機酸基以外の官能基を含有する単量体（a3m）および必要に応じて使用するこれらの単量体と共重合可能な単量体（a4m）を共重合することによって得ることができる。

重合の方法は、特に限定されず、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合などのいずれであってもよく、これ以外の方法でもよい。好ましくは、溶液重合であり、中でも重合溶媒として、酢酸エチル、乳酸エチルなどのカルボン酸エステルやベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒を用いた溶液重合が好ましい。

重合に際して、単量体は、重合反応容器に分割添加してもよいが、全量を一括添加するのが好ましい。

重合開始の方法は、特に限定されないが、重合開始剤として熱重合開始剤（C1）を用いるのが好ましい。熱重合開始剤（C1）は、特に限定されず、過酸化物およびアゾ化合物のいずれでも良い。

過酸化物熱重合開始剤としては、t-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシドのようなペルオキシド；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；などを挙げることができる。

これらの過酸化物は、還元剤と適宜組み合わせ、レドックス系触媒として使用することもできる。

アゾ化合物熱重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）などを挙げることができる。

重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、通常、単量体100重量部に対して、0.01～5重量部の範囲である。

これらの単量体のその他の重合条件（重合温度、圧力、攪拌条件など）に、特に制限はない。

重合反応終了後、必要により、得られた重合体を重合媒体から分離する。分離の方法は、特に限定されないが、溶液重合の場合、重合溶液を減圧下に置き、重合溶媒を留去することにより、重合体を得ることができる。

本発明で使用する（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）は、前述のようにして得られた共重合体（A1）100重量部の存在下で、ガラス転移温度が−20℃以下となる

単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 5m) 40~100重量%、好ましくは50~99.9重量%、有機酸基を有する単量体(a 6m) 0~60重量%、好ましくは0.1~30重量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a 7m) 0~20重量%からなる単量体混合物(A 2m) 5~70重量部を重合して得られる。

ガラス転移温度が-20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 5m)の例としては、重合体(A 1)の合成に用いる(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 1m)と同様の(メタ)アクリル酸エステル単量体を挙げることができる。

(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 5m)は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

単量体混合物(A 2m)における、(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 5m)の比率は、40~100重量%、好ましくは50~99.9重量%、より好ましくは70~99.5重量%、特に好ましくは90~99重量%である。

(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 5m)の比率が、前記範囲より少ないときは、共重合体(A)を用いて得られる熱伝導性感圧接着剤組成物の柔軟性が不十分となる。単量体(A 2m)は、(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 5m)以外の単量体を含まなくともよいが、含まない場合は、得られる熱伝導性シート状成形体の高温接着力が劣りがちであり、また、未反応単量体による臭気などの問題が生じやすい。

有機酸基を有する単量体(a 6m)の例としては、重合体(A 1)の合成に用いる単量体(a 2m)として例示したと同様の有機酸基を有する単量体を挙げることができる。

有機酸基を有する単量体(a 6m)は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

単量体混合物(A 2m)における、有機酸基を有する単量体(a 6m)の比率は、0~60重量%、好ましくは0.1~30重量%、より好ましくは0.5~20重量%、特に好ましくは1~10重量%である。

有機酸基を有する単量体(a 6m)は必須ではないが、この単量体(a 6m)を使用すると、得られる熱伝導性感圧接着剤組成物の感圧接着性が向上する。ただし、60重量%を超えて単量体(a 6m)を使用すると、熱伝導性感圧接着シートの硬度が高くなる。

ガラス転移温度が-20℃以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 5m)、および有機酸基を有する単量体(a 6m)と共重合可能な単量体(a 7m)の例としては、重合体(A 1)の合成に用いる単量体(a 3m)または単量体(a 4m)として例示したと同様の単量体を挙げることができる。

単量体混合物(A 2m)における、単量体(a 7m)の比率は、単量体混合物(A 2m)の20重量%以下となる量、好ましくは、10重量%以下となる量である。

単量体混合物（A 2 m）の量は、共重合体（A 1）100重量部に対して5～70重量部、好ましくは20～60重量部である。単量体混合物（A 2 m）の量が前記範囲の下限未満では、（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）と熱伝導性無機化合物（B）とを均一に混合させることが困難となり、得られる熱伝導性シート状成形体の高温保持力、熱伝導率などが低下する。他方、前記範囲の上限を超えると、重合反応が十分に進行せず、得られる熱伝導性シート状成形体の高温接着力が劣り、また、未反応単量体による臭気などの問題が生じる。

共重合体（A 1）の存在下で、単量体混合物（A 2 m）を重合するための条件は、重合開始の方法を除いて特に限定されず、共重合体（A 1）の合成と同様の条件を示すことができる。

本発明において、共重合体（A 1）の存在下で単量体混合物（A 2 m）を重合するための重合開始の方法としては、熱重合開始剤（C 2）を用いる。熱重合開始剤に代えて光重合開始剤を使用すると、得られる熱伝導性感圧接着剤組成物から形成されるシートの、光照射面の表面近傍と内部とで重合度が不均一になる恐れがあり、シートの接着力が劣る。

熱重合開始剤（C 2）としては、共重合体（A 1）の合成に使用する重合開始剤のうち好ましいものとして挙げた熱重合開始剤（C 1）と同種のことを挙げるができるが、通常、1分間半減期温度が120～170℃以下のものが用いられ、好ましくは、1分間半減期温度が135～165℃であり、かつ下記式1：

$$A \cdot O / M \times 100 < 3 \quad (A \cdot O : \text{有機過酸化物系熱重合開始剤の理論活性酸素量 (重量\%)}, M : \text{有機過酸化物系熱重合開始剤の分子量})$$

の条件を満たす有機過酸化物系熱重合開始剤（C' 2）が用いられる。1分間半減期温度または〔式1〕のうち、少なくともどちらか一方が前記範囲を満たさない場合は、生成した熱伝導性感圧接着剤組成物の臭気強度が大きくなりがちである。

有機過酸化物系熱重合開始剤（C' 2）の具体例としては、1, 6-ビス（*t*-ブチルペルオキシカルボニルオキシ）ヘキサン〔1分間半減期温度150℃、 $A \cdot O / M \times 100 = 2.6$ ：以下、省略形（150、2.6）で示す。〕、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカルボネート（161、2.6）、2, 2-ビス（4, 4-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル）プロパン（154、2.0）、*t*-ブチルペルオキシラウレート（159、2.2）、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*m*-トルオイルペルオキシ）ヘキサン（156、1.9）、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン（158、2.1）、ジエチレングリコールビス（*t*-ブチルペルオキシカルボネート）（158、2.8）、*t*-ブチルペルオキシ2エチルヘキシルカルボネート（156、2.6）などが挙げられる。

熱重合開始剤（C 2）の使用量は、単量体混合物（A 2 m）100重量部に対して、5

0重量部以下の範囲で適宜選ぶことができるが、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.01～3重量部、より好ましくは0.05～2重量部、特に好ましくは0.1～1.5重量部の範囲である。熱重合開始剤(C2)を使用しないと、得られる熱伝導性シートに単量体臭が残るので好ましくない。他方、使用量が過多であると、開始剤またはその残渣による臭気強度が高くなり、好ましくない。

所望により、感圧接着剤としての凝集力を高めるために、2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D2)を用いて、共重合体に分子内および/または分子間架橋を形成することができる。

2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D2)の例としては、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2-エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(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ヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能性(メタ)アクリレート；などが挙げられる。

2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D2)の含有量は、単量体混合物(A2m)100重量部に対して、0～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、より好ましくは0.5～10重量部である。2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D2)の含有量が20重量部を超えると、熱伝導性感圧接着シートの硬度が高くなり好ましくない。

単量体混合物(A2m)の重合転化率および2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D2)の反応率は、共に95重量%以上であることが好ましい。重合転化率または反応率が低すぎると、得られる熱伝導性シートに単量体臭が残るので好ましくない。

熱伝導性無機化合物(B)

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と熱伝導性無機化合物(B)とよりなる。

熱伝導性無機化合物(B)としては、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化チタンなどの金属酸化物；窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの金属窒化物；炭化ケイ素などの炭化物；銅、銀、鉄、アルミニウム、ニッケルなどの金属；ダイヤモンド、カーボンなどの炭素化合物；石英、石英ガラスなどのシリカ粉末などが挙げられるが、好ましくは、周期律表第2族または第13族の金属の水酸化物、酸化物または窒化物である。

第2族の金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどを、第13族の金属としては、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどを挙げることができる。中でも、金属の水酸化物が好ましく、特に水酸化アルミニウムが好ましい。水酸化アルミニウムを用いることにより、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物に優れた難燃性を付与することができる。

これらの熱伝導性無機化合物（B）は、一種類を単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

熱伝導性無機化合物（B）の形状も特に限定されず、球状、針状、繊維状、鱗片状、樹枝状、平板状および不定形状のいずれでもよい。

水酸化アルミニウムとしては、通常、 $0.2 \sim 120 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.7 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒径を有するものを使用する。また、 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ の粒径を有するものがより好ましい。平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 未満のものは感圧接着剤組成物の粘度を増大させ、ポリマーと熱伝導性無機化合物との混練が困難となるおそれがあり、また、同時に硬度も増大し、シート状成形体の密着性を低下させるおそれがある。一方、 $120 \mu\text{m}$ を超えるものは、感圧接着剤組成物やシート状成形体の保持力が低下するおそれがある。

本発明において、熱伝導性無機化合物（B）の使用量は、共重合体（A）100重量部に対して70～170重量部、好ましくは80～160重量部、より好ましくは100～150重量部の範囲である。使用量が過少であると、高温接着力、熱伝導率低下などの問題があり、逆に過多であると、硬度が増大し、密着性低下の問題が生じる。

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、共重合体（A）と熱伝導性無機化合物（B）とを前記割合で含むほか、必要により、顔料、その他の充填材、難燃剤、老化防止剤、増粘剤、粘着付与剤などの公知の各種添加剤を含有することができる。

顔料としては、カーボンブラックや二酸化チタンなど、有機系、無機系を問わず使用できる。

その他の充填材としては、無機化合物や有機化合物微粒子が挙げられる。フラーレンやカーボンナノチューブなどのナノ粒子を添加しても良い。

難燃剤としては、ポリリン酸アンモニウム、ホウ酸亜鉛、錫化合物、有機リン系化合物、赤リン系化合物、シリコーン系難燃剤を挙げることができる。

酸化防止剤としては、ラジカル重合を阻害する可能性が高いため通常は使用しないが、必要に応じてポリフェノール系、ハイドロキノン系、ヒンダードアミン系などの酸化防止剤を使用することができる。

増粘剤としては、アクリル系ポリマー粒子、微粒シリカなどの無機化合物微粒子、酸化マグネシウムなどのような反応性無機化合物を使用することができる。

粘着付与剤としては、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、ロジン系樹脂、石

油系樹脂、クマロンーインデン樹脂、フェノール系樹脂、水添ロジンエステル、不均化ロジンエステル、キシレン樹脂などを挙げることができる。

さらに、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物には、感圧接着剤としての凝集力を高め、耐熱性などを向上させるために、外部架橋剤を添加して、共重合体に架橋構造を導入することができる。

外部架橋剤としては、トリメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンジイソシアネート、ジフェニルメタントリイソシアネートなどの多官能性イソシアネート系架橋剤；ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどのエポキシ系架橋剤；メラミン樹脂系架橋剤；アミノ樹脂系架橋剤；金属塩系架橋剤；金属キレート系架橋剤；過酸化物系架橋剤；などが挙げられる。

外部架橋剤は、共重合体を得た後、これに添加して、加熱処理や放射線照射処理を行うことにより、共重合体の分子内および／または分子間に架橋を形成させるものである。

(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と熱伝導性無機化合物(B)とから本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物を得る方法は、特に限定されず、熱伝導性無機化合物(B)と、別途合成した(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)とを混合する方法でもよいが、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と熱伝導性無機化合物(B)とを均一に混合できる観点から、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の合成と熱伝導性無機化合物(B)との混合を同時に行う方法が好ましい。

熱伝導性無機化合物(B)と、別途合成した(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)とを混合する方法を採用する場合、混合の方法は、特に限定されず、例えば、乾燥した(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と熱伝導性無機化合物(B)とをロール、ヘンシェルミキサー、ニーダーなどを用いて混合する乾式混合法でも、攪拌機を備えた容器中で有機溶媒の存在下に混合する湿式混合法でもよい。

(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の合成と、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と熱伝導性無機化合物(B)との混合とを、同時に行う方法を採用する場合は、共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、有機過酸化物系熱重合開始剤(C'2)、熱伝導性無機化合物(B)、および必要に応じて2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D2)、の混合物を得た後に重合条件下に加熱するのが好ましい。このとき、各成分の混合順序は特に限定されない。また、単量体混合物(A2m)の重合が進行しないような温度で、混合を実施するのが好ましい。

シート状成形体

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、シート状成形体とすることができる。

シート状成形体は、熱伝導性感圧接着剤組成物のみからなるものであってもよく、基材

とその少なくとも一部の表面、通常、片面または両面に形成された熱伝導性感圧接着剤組成物層とからなる複合体であってもよい。

本発明のシート状成形体における熱伝導性感圧接着剤組成物層の厚さは特に限定されないが、通常、 $50\mu\text{m}$ ～ 3mm である。 $50\mu\text{m}$ より薄いと、発熱体と放熱体に貼付する際に空気を巻き込み易く、結果として十分な熱伝導性を得られないおそれがある。一方、 3mm より厚いと、シートの熱抵抗が大きくなり、放熱性が損なわれるおそれがある。

基材の表面の少なくとも一部に熱伝導性感圧接着剤組成物層を形成する場合、基材は、特に限定されない。

その具体例としては、アルミニウム、銅、ステンレススティール、ベリリウム銅などの熱伝導性に優れる金属および合金の箔状物；熱伝導性シリコンなどのそれ自体熱伝導性に優れるポリマーからなるシート状物；熱伝導性フィラーを含有させた熱伝導性プラスチックフィルム；各種不織布；ガラスクロス；ハニカム構造体；などを用いることができる。プラスチックフィルムとしては、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、芳香族ポリアミドなどの耐熱性ポリマーからなるフィルムを使用することができる。

熱伝導性感圧接着剤組成物からシート状成形体を製造する方法は、特に限定されず、例えば、熱伝導性感圧接着剤組成物またはその溶液を、剥離処理したポリエステルフィルムなどの工程紙の上に塗布し、必要ならば適宜の方法により溶剤を除去すればよい。また、熱伝導性感圧接着剤組成物を、必要ならば二枚の剥離処理した工程紙間に挟んで、ロールの間を通すことによってシート化してもよい。さらに、押出し機から押出す際に、ダイスを通して厚さを制御することも可能である。

また、例えば、熱伝導性感圧接着剤組成物またはその溶液を基材の片面または両面に塗布し、必要ならば溶剤を除去した後、熱風、電気ヒーター、赤外線などにより加熱することによって、基材とその片面または両面に形成された熱伝導性感圧接着剤組成物層とからなる熱伝導性シート状成形体を得ることができる。

また、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、放熱体のような基材上に直接的に形成して、電子部品の一部として提供することもできる。

本発明の熱伝導性シート状成形体は、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の単位(a1)80～99.9重量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1～20重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0～10重量%およびこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位(a4)0～10重量%を含有してなる共重合体(A1)100重量部、ガラス転移

温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 5m) 50~99.9重量%、有機酸基を有する単量体(a 6m) 0.1~30重量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a 7m) 0~20重量%からなる単量体混合物(A 2m) 5~70重量部、単量体混合物(A 2m) 100重量部に対して0.01~3重量部の有機過氧化物系熱重合開始剤(C' 2)、0~20重量部の、2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D 2)、並びに共重合体(A 1)と単量体混合物(A 2m)との合計100重量部に対して70~170重量部の熱伝導性無機化合物(B)を、混合、加熱およびシート化することによって、好適に得ることができる。

この方法によれば、共重合体(A 1)および単量体混合物(A 2m)からの(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の生成と同時に、これが熱伝導性無機化合物(B)と均一に混合された熱伝導性感圧接着剤組成物のシート状成形体を製造することができる。この(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の生成と同時に、これが熱伝導性無機化合物(B)と均一に混合された熱伝導性感圧接着剤組成物を形成する方法によれば、従来光重合や光架橋を併用しなければ困難であった熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体の高温接着力と、低温から高温までの広温度範囲に亘る感圧接着性とを併せ持つという性能を熱処理のみで達成できる。加えて、熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体の臭気を低いレベルに抑えることができる。

このとき、共重合体(A 1)、単量体混合物(A 2m)、有機過氧化物系熱重合開始剤(C' 2)、熱伝導性無機化合物(B)、および必要に応じて2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D 2)を加熱下に混合した後、得られる混合物をシート化してもよいが(この方法を、「製法I」という。)、共重合体(A 1)、単量体混合物(A 2m)、有機過氧化物系熱重合開始剤(C' 2)、熱伝導性無機化合物(B)、および必要に応じて2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D 2)を混合した後、加熱下にシート化するのが好ましい(この方法を、「製法II」という。)

製法(I)においては、共重合体(A 1)、単量体混合物(A 2m)、有機過氧化物系熱重合開始剤(C' 2)、熱伝導性無機化合物(B)、および必要に応じて2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D 2)を加熱下に混合した後、得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と熱伝導性無機化合物(B)とが均一に混合された熱伝導性感圧接着剤組成物をシート化する。

混合方法は、特に限定されないが、共重合体(A 1)と単量体混合物(A 2m)との重合を有機過氧化物系熱重合開始剤(C' 2)および必要に応じて2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D 2)の存在下に行い、得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と熱伝導性無機化合物(B)との均一な混合を確実にするために、強力な混合機を使用することが好ましい。混合は、バッチ式で行っても連続して行ってもよい。

各成分の混合の順序は、特に限定されない。

バッチ式混合機としては、擂潰機、ニーダー、インターナルミキサー、プラネタリーミキサーなどの高粘度原料用混練機や攪拌機が挙げられる。連続式混合機としては、ローターとスクリーを組み合わせたファレル型連続混練機などやスクリー式の特種な構造の混練機が挙げられる。また、押出し加工に使用されている単軸押出機や二軸押出機が挙げられる。これらの押出機や混練機は、二種類以上組み合わせてもよいし、同型の機械を複数連結して使用してもよい。なかでも、連続性および剪断速度の観点から二軸押出機が好ましい。

加熱温度は、重合が円滑に進行する温度であることが必要であり、通常、100～180℃、好ましくは120℃から160℃の範囲である。

加熱混合時の雰囲気は、ラジカル重合の進行が可能な雰囲気であれば特に制限はない。

加熱混合により得られた熱伝導性感圧接着剤組成物をシート状にする方法は、特に限定されないが、工程紙に挟んでロール間を通す方法、混練機から押出す際にダイスを通す方法などがある。

製法(I I)においては、共重合体(A 1)、単量体混合物(A 2m)、有機過氧化物系熱重合開始剤(C' 2)、熱伝導性無機化合物(B)、および必要に応じて2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D 2)を混合した後、加熱下にシート化する。

混合物調製のための混合機としては、製法(I)で使用するのと同じものを挙げることができる。

各成分の混合の順序は、特に限定されない。

各成分を混合する際の温度は、60℃以下とする。60℃より高い温度で混合を行うと、混合中に単量体混合物(A 2m)が重合を開始して粘度が上昇してしまい、その後の操作が困難となる。

次に、各成分の混合物を加熱下にシート化する。加熱により、共重合体(A 1)と単量体混合物(A 2m)との重合が有機過氧化物系熱重合開始剤(C' 2)および必要に応じて2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D 2)の存在下に進行し、同時にシート化を行うことにより、熱伝導性シート状成形体が形成される。

加熱温度は、100℃から180℃、好ましくは120℃から160℃の範囲である。100℃未満では単量体混合物(A 2m)の重合反応が十分進行せず、得られるシート状成形体の高温保持力が低下し、未反応単量体による臭気が発生するなどの問題が生じるおそれがある。180℃を超えると得られる熱伝導性シート状成形体に発泡などの外観不良などが生じるおそれがある。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。実施例中における部および%は、

特に言及がない限り、重量基準である。

なお、(メタ) アクリル酸エステル共重合体、熱伝導性感圧接着剤組成物および熱伝導性シートの各特性の評価法は、下記のとおりである。

(1) (メタ) アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn)

テトラヒドロフランを展開溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレン換算で求める。

(2) 臭気強度

サンプルを 60℃で 30 分間加熱する。加熱により発生したガス成分を回収し、その総量を GC-MS にて測定する。

(3) 熱伝導性シート状成形体の硬度

日本ゴム協会規格 (SRIS) アスカー C 法で測定する。

(4) 熱伝導性シート状成形体の熱伝導性

迅速熱伝導率計 (QTM-500、京都電子工業社製) により、室温で測定する。

(5) 熱伝導性シート状成形体の室温接着力

25mm×125mm の試験片をアルミ板に重ね、2kg のローラで圧着させた後、1 時間放置する。このサンプルを室温設定した恒温槽内にセットし、引張速度 50mm/分 で 90 度方向の最大接着強度を測定する。

(6) 熱伝導性シート状成形体の高温接着力

恒温槽の温度を 100℃にする他は、室温接着力の試験と同様に行う。

(7) 感圧接着性 (保持性能時間)

25mm×25mm の試験片をアルミ板に重ね、2kg のローラーで圧着させた後、もう一方の面にガラス板を圧着させる。1 時間放置した後、この試験片を垂直にした状態で、アルミ板を壁に固定し、ガラス板に 500g のおもりを吊り下げ 100℃雰囲気化の恒温層に設置する。この状態でおもりが落下するまでの時間を計測する。

(8) 難燃性

UL 規格 UL 94「機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験方法」に準じて試験する。シート状の試料に 10 秒間の接炎を行い、残炎燃焼が止んだらすぐに 2 回目の 10 秒間の接炎を行い、表 1 に示す試験項目について評価を行う。同一試料種につき 5 枚ずつ試験を行い、その結果に基づいて、表 1 に示す燃焼クラス分類を行う。

表 1

燃焼クラス分類	UL94 V-0	UL94 V-1	UL94 V-2
残炎燃焼時間最大値 (* 1)	≤10秒	≤ 30秒	≤ 30秒
第1回及び第2回接炎後の残炎燃焼時間の和の合計値 (* 2)	≤50秒	≤250秒	≤250秒
第2回接炎後の残炎時間と無炎燃焼時間の和の最大値 (* 3)	≤30秒	≤ 60秒	≤ 60秒
滴下物による綿への着火	なし(* 4)	なし(* 4)	あり
クランプまでの残炎または無炎燃焼	なし(* 4)	なし(* 4)	なし(* 4)

(表1の注)

- * 1 : 各試料についてそれぞれ得られた残炎燃焼時間の、5枚の試料についての最大値
- * 2 : 各試料についてそれぞれ得られた残炎燃焼時間の和の、5枚の試料についての合計値
- * 3 : 各試料についてそれぞれ得られた残炎時間と無炎燃焼時間の和の、5枚の試料についての最大値
- * 4 : 5枚の試料について、いずれも、「なし」であること

実施例 1

反応器に、アクリル酸2-エチルヘキシル94%とアクリル酸6%とからなる単量体混合物100部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.03部および酢酸エチル700部を入れて均一に溶解し、窒素置換後、80℃で6時間重合反応を行った。重合転化率は97%であった。得られた重合体を減圧乾燥して酢酸エチルおよび未反応単量体を蒸発させ、粘性のある固体状の共重合体(A1)(1)を得た。共重合体(A1)(1)のMwは280,000、Mw/Mnは3.1であった。

擂潰機用乳鉢に、共重合体(A1)(1)100部、アクリル酸ブチル50.6%、メタクリル酸11.2%、アクリル酸2-エチルヘキシル33.7%およびポリエチレングリコールジメタクリレート(オキシエチレン鎖の繰り返し数=約23、新中村化学工業社製NKエステル23G(ポリエチレングリコール#1000ジメタクリレート))(以下、「PEGDMA」と略称する。)4.5%からなる単量体混合物(A2m)(1)44.5部、1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(以下、「TMCH」と略称する。)[1分間半減期温度は149℃である。]1.6部、並びに水酸化アルミニウム210部を一括して投入し、擂潰機により室温で十分混合した。このとき、共重合体(A1)(1)と単量体混合物(A2m)(1)との合計100部に対する水酸化アルミニウムの重量比は、145部となる。その後、減圧で攪拌しながら脱泡して、粘性

液状試料を得た。縦400mm、横400mm、深さ2mmの金型の底面に離型剤付きポリエステルフィルムを敷いてから、同試料を金型いっぱい注入し、その上を離型剤付きポリエステルフィルムで覆った。これを金型から取り出し、130℃、0.5MPaの条件下で、30分間油圧プレスを用いてプレスして重合を行わせ、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体(1)を得た。

シート中の残存単量体量から単量体混合物(A2m)(1)の重合転化率を計算したところ、99.9%であった。

この熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体(1)について各特性を評価した。その結果を表2に示す。

比較例 1

反応器に、アクリル酸ブチル15.6%、アクリル酸2-エチルヘキシル75.4%、メタクリル酸3.5%、アクリル酸4.1%、PEGDMA1.4%とからなる単量体混合物100部、TMCH13.4部、酢酸エチル700部および水酸化アルミニウム145部を入れて均一に混合し、窒素置換後、80℃で6時間重合反応を行った。重合転化率は97%であった。得られた重合体と水酸化アルミニウムとの混合物を減圧乾燥して酢酸エチルを蒸発させたところ、著しく増粘して固化してしまった。

実施例 2

実施例1におけると同様にして得た共重合体(A1)(1)100部、アクリル酸ブチル50.6%、メタクリル酸11.2%、アクリル酸2-エチルヘキシル33.7%およびPEGMA4.5%からなる単量体混合物(A2m)44.5部、TMCH1.6部、および水酸化アルミニウム210部を、スクリー径40mm、バレル長さ1618mmの二軸押出機のホッパーから毎時30部の速さで、一括供給した。この際、PEGDMAは、アクリル酸2-エチルヘキシルに混合して供給した。

二軸押出機のスクリー回転数を120回転/分とし、押出機内全バレルは50℃に制御した。

二軸押出機から排出される粘性液状試料を用いて、実施例1と同様にして、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性感圧接着剤組成物シート(2)を得た。この熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体(2)について各特性を評価した。その結果を表2に示す。

比較例 2

1, 1-ビス(4-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンを使用しないほかは、実施例2と同様にして熱伝導性感圧接着剤組成物シート作製を試みたが、硬化が十分に進行せず、シートが得られなかった。

比較例 3

TMCHに代えて光重合開始剤である2, 2-ジメトキシー-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン2. 5部を用いるほかは、実施例2と同様にして、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性感圧接着剤組成物シート(3)を得た。この熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体(3)について各特性を評価した。その結果を表2に示す。

表2

配合物(部)	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	比較例3
ポリマー(A1)[部]	100	—	100	100	100
アクリル酸2-エチルヘキシル単位[%]	94	—	94	94	94
アクリル酸単位[%]	6	—	6	6	6
単量体混合物(A2m)[部]	44.5	100	44.5	44.5	44.5
アクリル酸ブチル[%]	50.6	15.6	50.6	50.6	50.6
アクリル酸2-エチルヘキシル[%]	33.7	75.4	33.7	33.7	33.7
メタクリル酸[%]	11.2	3.5	11.2	11.2	11.2
アクリル酸[%]	—	4.1	—	—	—
PEGDMA(*5)[%]	4.5	1.4	4.5	4.5	4.5
重合副資材					
重合開始剤[部]					
TMCH(*6)	1.6	13.4	1.6	—	—
DMDPEO(*7)	—	—	—	—	2.5
重合開始剤の単量体混合物に対する比[%]	3.6	13.4	3.6	0	5.6
酢酸エチル[部]	—	700	—	—	—
熱伝導性無機化合物					
水酸化アルミニウム[部]	210	145	210	210	210
A1とA2mとの合計100重量部に対する部数[部]	145	145	145	145	145
シートの特性		シート得られず		シート得られず	
硬度	45	—	42	—	35
熱伝導性(W/m・K)	0.7	—	0.6	—	0.6
室温接着力(N/cm)	2.7	—	3.1	—	1.2
高温接着力(N/cm)	0.7	—	0.6	—	0.5
難燃性(UL 94)	V-1	—	V-1	—	V-2

(表2の注)

*5: ポリエチレングリコールジメタクリレート (オキシエチレン鎖の繰り返し数=約23)

*6: 1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン

*7: 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン

表2の結果から、以下のことが分かる。

共重合体 (A1)、単量体混合物 (A2m)、熱重合開始剤 (C2) および熱伝導性無機化合物 (B) を混合して混合物を得て、加熱下に熱伝導性感圧接着剤組成物の調製と同時にシート化を行ってシート状成形体の調製をした実施例1および2では、熱伝導性に優れ、硬度が良好で、しかも接着力に優れたシート状成形体を得られた。

これに対して、実施例1におけると同一の全単量体組成を有するが共重合体 (A1) の存在下での重合ではなく、全単量体の一括仕込みで重合を行った比較例1では、シートが得られなかった。

また、重合開始剤を使用しなかった比較例2ではシートが得られなかった。さらに、熱重合開始剤に代えて、光重合開始剤を使用した比較例3では、シートは得られたが、硬度が低く、また、接着力にも劣るものであった。

実施例3

反応器に、実施例1で得たものと同じ共重合体 (A1) (1) 100部、アクリル酸2-エチルヘキシル35.3%、アクリル酸ブチル53.0%、およびメタクリル酸11.2%からなる単量体混合物 (A2m) (4) 42.5部、1, 6-ビス (t-ブチルペルオキシカルボニルオキシ) ヘキサン [1分間半減期温度は150℃、 $A \cdot O / M \times 100 = 2.61$ である。] (C'2) (4) 0.66部、ペンタエリスリトールトリアクリレート (以下、「PETA」と略称する) (D2) (4) 5.0部、並びに水酸化アルミニウム (B) (4) 210部を一括して投入し、室温で十分混合した。このとき、単量体混合物 (A2m) (4) 100部に対する1, 6-ビス (t-ブチルペルオキシカルボニルオキシ) ヘキサン (C'2) (4) およびPETA (D2) (4) の重量比はそれぞれ1.55部および11.8部である。また、共重合体 (A1) (1) と単量体混合物 (A2m) (4) との合計100部に対する水酸化アルミニウム (B) (4) の重量比は147部となる。その後、減圧で攪拌しながら脱泡して、粘性液状試料を得た。縦300mm、横200mm、深さ2mmの金型の底面に離型剤付きポリエステルフィルムを敷いてから、同試料を金型いっぱい注入し、その上を離型剤付きポリエステルフィルムで覆った。これを金型から取り出し、130℃、0.5MPaの条件下で、30分間油圧プレスを用いてプレスして重合を行わせ、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体 (4) を得た。

シート中の残存単量体量から単量体混合物(A 2 m)(4)の重合転化率を計算したところ、99.9%であった。

この熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体(4)について各特性を評価した。その結果を表3に示す。

実施例 4

1, 6-ビス(t-ブチルペルオキシカルボニルオキシ)ヘキサン(C' 2)(4) 0.66部に代えて、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカルボネート[1分間半減期温度は161℃、 $A \cdot O / M \times 100 = 2.63$ である。](C' 2)(5) 0.35部を用いた他は、実施例3と同様にして、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体(5)を得た。

シート中の残存単量体量から単量体混合物(A 2 m)(4)の重合転化率を計算したところ、99.9%であった。

この熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体(5)について各特性を評価した。その結果を表3に示す。

実施例 5

1, 6-ビス(t-ブチルペルオキシカルボニルオキシ)ヘキサン(C' 2)(4) 0.66部に代えて、TMCH[1分間半減期温度は149℃、 $A \cdot O / M \times 100 = 3.50$ である。](C' 2)(6) 0.30部を用いた他は、実施例3と同様にして、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体(6)を得た。

シート中の残存単量体量から単量体混合物(A 2 m)(4)の重合転化率を計算したところ、99.9%であった。

この熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体(6)について各特性を評価した。その結果を表3に示す。

実施例 6

1, 6-ビス(t-ブチルペルオキシカルボニルオキシ)ヘキサン(C' 2)(4) 0.66部に代えて、ベンゾイルペルオキシド[1分間半減期温度は130℃、 $A \cdot O / M \times 100 = 2.73$ である。](C' 2)(7) 0.60部を用いた他は、実施例3と同様にして、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体(7)を得た。

シート中の残存単量体量から単量体混合物(A 2 m)(4)の重合転化率を計算したところ、99.9%であった。

この熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体(7)について各特性を評価した。その結果を表3に示す。

表 3

		1分間半減期 温度 (°C)	A・O/M x100	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
共重合体 (A1)	(重量部)	/	/	100	100	100	100
アクリル酸2-エチルヘキシル単位	(重量%)			94	94	94	94
アクリル酸単位	(重量%)			6	6	6	6
単量体混合物 (A2m)	(重量部)			42.5	42.5	42.5	42.5
アクリル酸ブチル	(重量%)			50.6	50.6	50.6	50.6
アクリル酸2-エチルヘキシル	(重量%)	/	/	33.7	33.7	33.7	33.7
メタクリル酸	(重量%)			11.2	11.2	11.2	11.2
有機過酸化物系熱重合開始剤 (C' 2)							
1,6-ビス(tert-ブチルペルオキシカルボニルオキシ)ヘキサン	(重量部)	150	2.61	0.66	—	—	—
tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカルボネート	(重量部)	161	2.63	—	0.35	—	—
1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン)	(重量部)	149	3.50	—	—	0.30	—
ベンゾイルペルオキシド	(重量部)	130	2.73	—	—	—	0.60
内部架橋剤 (D2)'							
ペンタエリスリトールトリアクリレート	(重量部)	/	/	5	5	5	5
熱伝導性無機化合物 (B)							
水酸化アルミニウム	(重量部)			210	210	210	210
シートの特性							
臭気強度	(ppm)	/	/	208	244	360	480
硬度 (アスカ-C)	(—)			54	54	57	62
性能保持時間 (感圧接着性)	(秒)			> 3600	> 3600	2300	> 3600

表3の結果から、以下のことが分かる。

共重合体 (A 1)、単量体混合物 (A 2 m)、有機過酸化物系熱重合開始剤 (C' 2)、2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤 (D 2)、および熱伝導性無機化合物 (B)を混合して混合物を得て、加熱下に熱伝導性感圧接着剤組成物の調製と同時にシート化を行ってシート状成形体の調製をする際に、1分間半減期温度が135～165℃の間にあり、かつ $(A \cdot O / M \times 100)$ の値が3未満の有機過酸化物系熱重合開始剤を使用した実施例3および4では、臭気強度が低く(低臭気性に優れ)、硬度が良好で、かつ保持性能時間が長い(感圧接着性に優れた)熱伝導性シート状成形体が得られた。

これに対して、 $(A \cdot O / M \times 100)$ の値が3以上の有機過酸化物系熱重合開始剤を使用した実施例5では、実施例3および4と比較して、臭気強度が高く(低臭気性に劣り)、かつ性能保持時間が短い(感圧接着性に劣る)ものとなった。同様に、1分間半減期温度が135～165℃の外にある有機過酸化物系熱重合開始剤を使用した実施例6でも、臭気強度が高く(低臭気性に劣り)、硬度も高めになった。

産業上の利用可能性

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、十分な感圧接着性を有し、特に、硬度、感圧接着性、および低臭気性とのバランスに優れ、且つ、十分な熱伝導性を有する。従って、これから得られる熱伝導性シート状成形体は、プラズマディスプレイパネル (PDP) などの電子部品などの発熱体から放熱体への熱伝導を効率よく行うための熱伝導シートなどとして有用である。

請求の範囲

1. ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の単位(a1)80~99.9重量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1~20重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0~10重量%およびこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位(a4)0~10重量%を含有してなる共重合体(A1)100重量部の存在下で、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40~100重量%、有機酸基を有する単量体(a6m)60~0重量%およびこれらと共重合可能な単量体(a7m)0~20重量%からなる単量体混合物(A2m)5~70重量部を重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と、該(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)100重量部に対して、70~170重量部の熱伝導性無機化合物(B)とを含んでなることを特徴とする熱伝導性感圧接着剤組成物。

2. 前記共重合体(A1)100重量部の存在下で、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)50~99.9重量%、有機酸基を有する単量体(a6m)0.1~30重量%、およびこれらと共重合可能な単量体(a7m)0~20重量%からなる単量体混合物(A'2m)5~70重量部を、前記単量体混合物(A'2m)100重量部に対して0.01~3重量部の、1分間半減期温度が $135\sim 165^{\circ}\text{C}$ でありかつ〔式1〕の条件を満たす有機過酸化物系熱重合開始剤(C'2)、および0~20重量部の、2以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤(D2)の存在下に重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と、該(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)100重量部に対して、70~170重量部の熱伝導性無機化合物(B)とを含んでなる請求項1記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。

〔式1: $A \cdot O / M \times 100 < 3$ (A・O:有機過酸化物系熱重合開始剤の理論活性酸素量(重量%)、M:有機過酸化物系熱重合開始剤の分子量)〕

3. 前記共重合体(A1)が、前記単位(a1)85~99重量%、前記単位(a2)1~15重量%、前記単位(a3)0~5重量%および前記単位(a4)0~5重量%を含有してなる、請求項1または2に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。

4. 前記共重合体(A1)が、前記単位(a1)90~97重量%、前記単位(a2)3~10重量%、前記単位(a3)0~5重量%および前記単位(a4)0~5重量%を含有してなる、請求項1~3のいずれか1項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。

5. 前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)が、前記共重合体(A1)100重量部の存在下で、前記単量体混合物(A2m)または(A'2m)20~60重量部を重合して得られる、請求項1~4のいずれか1項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。

6. 前記単量体混合物 (A 2 m) または (A' 2 m) が、前記単量体 (a 5 m) 70 ~ 99.5 重量%、前記単量体 (a 6 m) 0.5 ~ 20 重量%、および前記単量体 (a 7 m) 0 ~ 10 重量%からなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。

7. 前記単量体混合物 (A 2 m) または (A' 2 m) が、前記単量体 (a 5 m) 90 ~ 99 重量%、前記単量体 (a 6 m) 1 ~ 10 重量%、および前記単量体 (a 7 m) 0 ~ 10 重量%からなる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。

8. 熱伝導性無機化合物 (B) が水酸化アルミニウムである請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。

9. 前記有機過酸化化物系熱重合開始剤 (C' 2) の使用量が、単量体混合物 (A' 2 m) 100 重量部に対して 0.05 ~ 2 重量部である、請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。

10. 前記有機過酸化化物系熱重合開始剤 (C' 2) の使用量が、単量体混合物 (A' 2 m) 100 重量部に対して 0.1 ~ 1.5 重量部である、請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。

11. 請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物からなる熱伝導性シート状成形体。

12. 基材と、その少なくとも一部の表面上に形成された請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物の層とからなる熱伝導性シート状成形体。

13. ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体由来の単位 (a 1) 80 ~ 99.9 重量%、有機酸基を有する単量体単位 (a 2) 0.1 ~ 20 重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位 (a 3) 0 ~ 10 重量%およびこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位 (a 4) 0 ~ 10 重量%を含有してなる共重合体 (A 1) 100 重量部、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 5 m) 40 ~ 100 重量%、有機酸基を有する単量体 (a 6 m) 60 ~ 0 重量%およびこれらと共重合可能な単量体 (a 7 m) 0 ~ 20 重量%からなる単量体混合物 (A 2 m) 5 ~ 70 重量部、単量体混合物 (A 2 m) 100 重量部に対して 0.1 ~ 50 重量部の熱重合開始剤 (C 2)、並びに共重合体 (A 1) と単量体混合物 (A 2 m) との合計 100 重量部に対して 70 ~ 170 重量部の熱伝導性無機化合物 (B) を、混合、加熱およびシート化することを特徴とする熱伝導性シート状成形体の製造方法。

14. 前記共重合体 (A 1) 100 重量部、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 5 m) 50 ~ 99.9 重量%、有機酸基を有する単量体 (a 6 m) 0.1 ~ 30 重量%、およびこれらと共重合可能な単量

体 (a 7 m) 0 ~ 20 重量% からなる単量体混合物 (A' 2 m) 5 ~ 70 重量部、前記単量体混合物 (A' 2 m) 100 重量部に対して 0.01 ~ 3 重量部の、1 分間半減期温度が 135 ~ 165℃ でありかつ [式 1] の条件を満たす有機過酸化物系熱重合開始剤 (C' 2)、および 0 ~ 20 重量部の、2 以上の重合性不飽和結合を有する内部架橋剤 (D 2)、並びに共重合体 (A 1) と単量体混合物 (A 2 m) との合計 100 重量部に対して 70 ~ 170 重量部の熱伝導性無機化合物 (B) を、混合、加熱およびシート化する請求項 13 記載の熱伝導性シート状成形体の製造方法。

[式 1 : $A \cdot O / M \times 100 < 3$ (A · O : 有機過酸化物系熱重合開始剤の理論活性酸素量 (重量%), M : 有機過酸化物系熱重合開始剤の分子量)]

15. 前記共重合体 (A 1)、前記単量体混合物 (A 2 m)、前記熱重合開始剤 (C 2) および前記熱伝導性無機化合物 (B) を混合した後、加熱下にシート化する請求項 13 記載の熱伝導性シート状成形体の製造方法。

16. 前記共重合体 (A 1)、前記単量体混合物 (A' 2 m)、前記有機過酸化物系熱重合開始剤 (C' 2)、前記熱伝導性無機化合物 (B)、および必要に応じて 2 以上の重合性不飽和結合を有する前記内部架橋剤 (D 2) を混合した後、加熱下にシート化する請求項 14 記載の熱伝導性シート状成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J151/06, C09J7/00, C09J11/00, C08L51/06, C08L33/04, C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J151/06, C09J7/00, C09J11/00, C08L51/06, C08L33/04, C08K3/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-285121 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-322447 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Claims (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-322449 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Claims (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 July, 2004 (01.07.04)Date of mailing of the international search report
20 July, 2004 (20.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007408

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-294192 A (3M Innovative Properties Co.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims (Family: none)	1-16
Y	JP 2003-105299 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), Claims (Family: none)	1-16
Y	JP 2000-281997 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims (Family: none)	1-16
Y	JP 11-269438 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims (Family: none)	1-16
Y	JP 11-181368 A (Nitto Denko Corp.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims & EP 924761 A1	1-16
Y	JP 10-316953 A (Nitto Denko Corp.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims & EP 878527 A1 & US 6207272 A	1-16
Y	JP 6-88061 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 29 March, 1994 (29.03.94), Claims & EP 566093 A1	1-16
Y	JP 7-157736 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 June, 1995 (20.06.95), Claims; Par. Nos. [0006] to [0011] (Family: none)	1-16
Y	JP 11-181381 A (Toyo Chemical Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; Par. No. [0007] (Family: none)	1-16
P, X	JP 2003-201306 A (Clariant Polymers Kabushiki Kaisha), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims; Par. No. [0055] & WO 2003/57738 A1	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007408

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP 2003-321658 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 14 November, 2003 (14.11.03), Claims (Family: none)	1-16
P, Y	JP 2003-160775 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 06 June, 2003 (06.06.03), Claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J 151/06, C09J 7/00, C09J 11/00, C08L 51/06,
C08L 33/04, C08K 3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J 151/06, C09J 7/00, C09J 11/00, C08L 51/06,
C08L 33/04, C08K 3/00

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 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004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 請求の範囲の番号
X	JP 2002-285121 A (日本ゼオン株式会社) 200 2. 10. 03, 特許請求の範囲, 【0011】 (ファミリーな し)	1-16
Y	JP 2002-322447 A (日本ゼオン株式会社) 200 2. 11. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2002-322449 A (積水化学工業株式会社) 20 02. 11. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 07. 2004

国際調査報告の発送日

20. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4V 8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-294192 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2002. 10. 09, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2003-105299 A (積水化学工業株式会社) 20 03. 04. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2000-281997 A (大日本インキ化学工業株式会 社) 2000. 10. 10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 11-269438 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1999. 10. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 11-181368 A (日東電工株式会社) 1999. 0 7. 06, 特許請求の範囲 &EP 924761 A1	1-16
Y	JP 10-316953 A (日東電工株式会社) 1998. 1 2. 02, 特許請求の範囲 &EP 878527 A1 &US 6207272 A	1-16
Y	JP 6-88061 A (ミネソタ マイニング アンド マニ ュファクチャリング カンパニー) 1994. 03. 29, 特許請 求の範囲 &EP 566093 A1	1-16
Y	JP 7-157736 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 06. 20, 特許請求の範囲, 【0006】 - 【0011】 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 11-181381 A (東洋化学株式会社) 1999. 0 7. 06, 特許請求の範囲, 【0007】 (ファミリーなし)	1-16
P, X	JP 2003-201306 A (クラリアントポリマー株式会 社) 2003. 07. 18, 特許請求の範囲, 【0055】 &WO 2003/57738 A1	1-16
P, Y	JP 2003-321658 A (大日本インキ化学工業株式会 社) 2003. 11. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
P, Y	JP 2003-160775 A (大日本インキ化学工業株式会 社) 2003. 06. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16