(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
2021年6月3日(03.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/106992 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/043978

(22) 国際出願日： 2020年11月26日(26.11.2020)

(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 2019-216616 2019年11月29日(29.11.2019) JP
特願 2020-019070 2020年2月6日(06.02.2020) JP

(71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (**SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

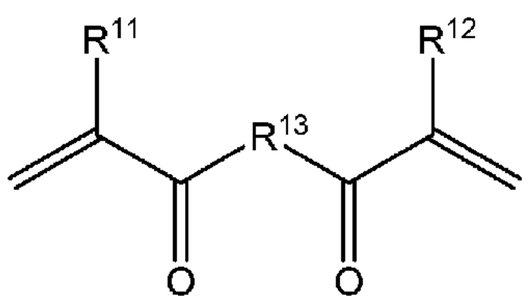
(72) 発明者: 松原 望 (**MATSUBARA Nozomi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 中村 優希(**NAKAMURA Yuki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 古川 直樹(**FURUKAWA Naoki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 横田 弘(**YOKOTA Hiroshi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 森本 剛(**MORIMOTO Tsuyoshi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹，外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,

(54) Title: CURABLE COMPOSITION SET AND ARTICLE

(54) 発明の名称： 硬化性組成物セット及び物品



(1)

(57) Abstract: This curable composition set is provided with a first liquid containing an oxidizing agent and a second liquid containing a reducing agent. At least one of the first liquid and the second liquid contains a compound represented by formula (1) [in formula (1), R^{11} and R^{12} each independently represent a hydrogen atom or a methyl group, and R^{13} represents a divalent group having a polyoxyalkylene chain]. At least one of the first liquid and the second liquid contains a thermoconductive filler.

(57) 要約：酸化剤を含有する第一液と、還元剤を含有する第二液と、を備える硬化性組成物セットであって、第一液及び第二液の少なくとも一方は、下記式（１）で表される化合物を含有し、［式（１）中、R^{11}及びR^{12}はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、R^{13}はポリオキシアルキレン鎖を有する２価の基を表す。］ 第一液及び第二液の少なくとも一方は、熱伝導性フィラーを含有する、硬化性組成物セット。

［続葉有］

WO 2021/106992 A1

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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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)）

明　細　書

発明の名称 ： 硬化性組成物セット及び物品

技術分野

[0001]　本発明は、硬化性組成物セット及び物品に関する。

背景技術

[0002]　プロセッサ、パワーモジュール等の電子部品、電気自動車用のバッテリーなどにおいては、使用中に発熱を伴う。このような部品を熱から保護するためには、生じた熱を効率よく放熱する手段が必要である。サーマルインターフェースマテリアル（ＴＩＭ）と呼ばれる熱伝導性材料（放熱材と呼ばれることもある）は、熱源と、ヒートシンク等の放熱部材との間に設けられる材料であり、熱源及び放熱部材間の熱抵抗を低減し、熱源からの熱伝導を促す。熱源から生じた熱はＴＩＭを介して冷却部材へ効率よく伝導するため、放熱部材から放熱されやすくなる。

[0003]　熱伝導性材料には液状の材料が多く知られており、放熱グリース又は熱伝導性グリースとも呼ばれている。例えば、特許文献１には、液状炭化水素油及び／又はフッ化炭化水素油と、熱伝導性無機充填剤を所定量含有する熱伝導性グリース組成物が開示されている。また、特許文献２には、特定のフェニルエーテル系基油、特定のフェノール系酸化防止剤、及び無機粉末充填剤を含有する熱伝導性グリースが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平１１－２４６８８５号公報

特許文献2：特開２０１１－１１１５１７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　液状の熱伝導性グリースを用いた場合、塗布後の液だれ、又は、熱伝導性グリースが塗布される部材の変形によりグリースが部材間から外へ押し出さ

れるポンプアウト現象が起こり得る。液だれ又はポンプアウト現象は、グリースと部材との間にボイドを発生させてグリースの部材への密着性を低下させ、放熱グリースと部材間の熱抵抗の増大を引き起こす。液だれ又はポンプアウト現象により、他の部材がグリースにより汚染され、絶縁不良が起こる場合もある。

[0006] このような問題を解決すべく、シートのような固形状に形成された熱伝導性材料が用いられる場合がある。固形状の熱伝導性材料を用いることにより、液だれ又はポンプアウト現象を抑制することができる。一方、熱を発生する部材及び放熱部材を備える電子部品では、冷熱を繰り返すことで、部材の反り等の変形が生じ得る。そのため、固形状の熱伝導性材料には、部材の変形に追従できるように、低弾性で伸びに優れる材料が求められている。

[0007] 本発明は、一側面において、低弾性で伸びに優れる硬化物を得ることが可能な硬化性組成物セットを提供することを目的とする。

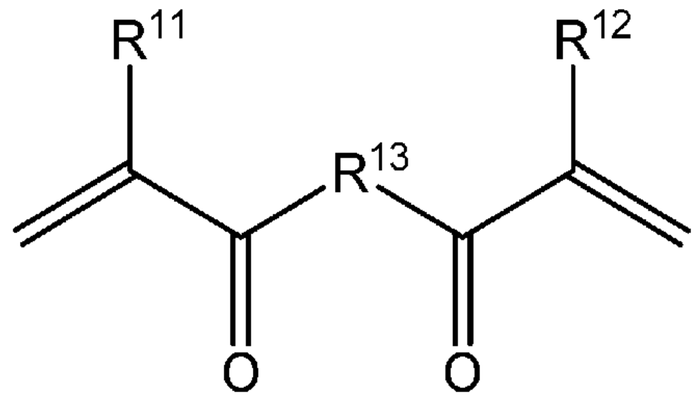
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、ポリオキシアルキレン鎖を有し、かつ（メタ）アクリロイル基を二つ有する特定の化合物を含有する硬化性組成物セットの硬化物が低弾性で伸びに優れることを見出した。また、この硬化性組成物が熱伝導性フィラーを含有することにより、熱伝導性材料として好適に用いられることを見出し、本発明を完成させた。本発明は、いくつかの側面において、下記の［１］～［１１］を提供する。

[0009] ［１］ 酸化剤を含有する第一液と、還元剤を含有する第二液と、を備える硬化性組成物セットであって、

第一液及び第二液の少なくとも一方は、下記式（１）で表される化合物を含有し、

[化1]



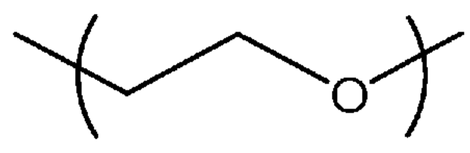
(1)

［式（１）中、Ｒ[11]及びＲ[12]はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、Ｒ[13]はポリオキシアルキレン鎖を有する２価の基を表す。］

第一液及び第二液の少なくとも一方は、熱伝導性フィラーを含有する、硬化性組成物セット。

［２］　ポリオキシアルキレン鎖が、下記式（２）で表される構造単位を含む、［１］に記載の硬化性組成物セット。

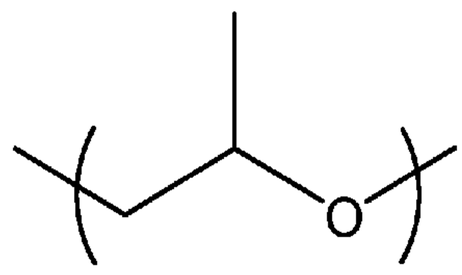
[化2]



(2)

［３］　ポリオキシアルキレン鎖が、下記式（３）で表される構造単位を含む、［１］に記載の硬化性組成物セット。

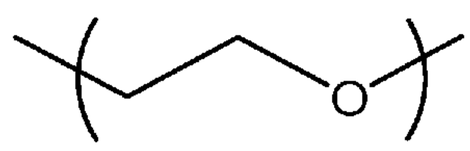
[化3]



(3)

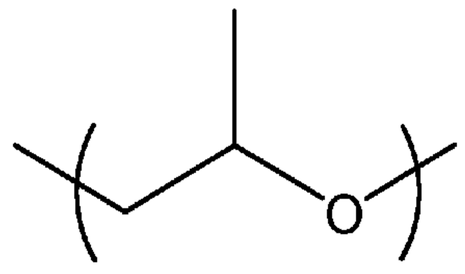
［４］　ポリオキシアルキレン鎖が、下記式（２）で表される構造単位及び下記式（３）で表される構造単位を含む共重合鎖である、［１］に記載の硬化性組成物セット。

[化4]



(2)

[化5]



(3)

［５］　共重合鎖がランダム共重合鎖である、［４］に記載の硬化性組成物セット。

［６］　式（１）で表される化合物の重量平均分子量が５０００以上である、［１］～［５］のいずれかに記載の硬化性組成物セット。

［７］　ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の数が１００以上である、［１］～［６］のいずれかに記載の硬化性組成物セット。

［８］　式（１）で表される化合物の２５℃における粘度が１０００Ｐａ・ｓ以下である、［１］～［７］のいずれかに記載の硬化性組成物セット。

［９］　酸化防止剤を更に含有する、［１］～［８］のいずれかに記載の硬化性組成物セット。

［１０］　酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤である、［９］に記載の硬化性組成物セット。

［１１］　熱源と、熱源と熱的に接触するように設けられた、［１］～［１０］のいずれかに記載の硬化性組成物セットの硬化物と、を備える、物品。

発明の効果

[0010] 本発明の一側面によれば、低弾性で伸びに優れる硬化物を得ることが可能な硬化性組成物セットを提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]硬化性組成物セットの硬化物を備える物品の一実施形態を示す模式断面図である。

[図2]硬化性組成物セットの硬化物を備える物品の他の一実施形態を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、図面を適宜参照しながら、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されない。

[0013] 本明細書における、「（メタ）アクリロイル」とは、「アクリロイル」及びそれに対応する「メタクリロイル」を意味し、「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリル」等の類似表現においても同様である。

[0014] 本明細書における重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて以下の条件で測定され、ポリスチレンを標準物質として決定される値を意味する。

・測定機器：ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ（製品名、東ソー（株）製）

・分析カラム：ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅ　ＨＺ－Ｈ（３本連結）（製品名、東ソー（株）製）

・ガードカラム：ＴＳＫｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＳｕｐｅｒＭＰ（ＨＺ）－Ｈ（製品名、東ソー（株）製）

・溶離液：ＴＨＦ

・測定温度：２５℃

[0015] ［硬化性組成物セット］

一実施形態に係る硬化性組成物セットは、酸化剤を含有する第一液と、還元剤を含有する第二液と、を備える。第一液と第二液を混合することにより、酸化剤及び還元剤が反応して遊離ラジカルが発生し、後述する式（１）で表される化合物等の重合性成分の重合が進行する。本実施形態に係る硬化性組成物セットによれば、第一液と第二液を混合することにより、第一液と第二液との混合物の硬化物（以下、この硬化物を「硬化性組成物セットの硬化物」ともいう）が得られる。

[0016] 第一液に含まれる酸化剤は、重合開始剤（ラジカル重合開始剤）としての役割を有する。酸化剤は、例えば、有機過酸化物又はアゾ化合物であってよい。有機過酸化物は、例えば、ハイドロパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド等であってよい。アゾ化合物は、ＡＩＢＮ

（２、２’－アゾビスイソブチロニトリル）、Ｖ－６５（アゾビスジメチルバレロニトリル）等であってよい。酸化剤は、１種類を単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0017] ハイドロパーオキサイドとしては、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

[0018] パーオキシジカーボネートとしては、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ－２－エトキシメトキシパーオキシジカーボネート、ジ（２－エチルヘキシルパーオキシ）ジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ（３－メチル－３メトキシブチルパーオキシ）ジカーボネート等が挙げられる。

[0019] パーオキシエステルとしては、クミルパーオキシネオデカノエート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、１－シクロヘキシル－１－メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノネート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（２－エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、１－シクロヘキシル－１－メチルエチルパーオキシ－２－エチルヘキサノネート、ｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノネート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノネート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノネート、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｍ－トルオイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシアセテート等が挙げられる。

[0020] パーオキシケタールとしては、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパ

ーオキシ）シクロヘキサン、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、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロドデカン、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）デカン等が挙げられる。

[0021] ジアルキルパーオキサイドとしては、α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド等が挙げられる。

[0022] ジアシルパーオキサイドとしては、イソブチルパーオキサイド、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシニツクパーオキサイド、ベンゾイルパーオキシトルエン、ベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。

[0023] 酸化剤は、貯蔵安定性の観点から、好ましくは過酸化物であり、より好ましくはハイドロパーオキサイドであり、更に好ましくは１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド又はクメンハイドロパーオキサイドであり、特に好ましくは１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイドである。

[0024] 酸化剤の含有量は、第一液及び第二液の合計量を基準として、０．１質量％以上、０．５質量％以上、又は１質量％以上であってよく、１０質量％以下、５質量％以下、又は３質量％以下であってよい。

[0025] 第二液に含まれる還元剤は、例えば、第３級アミン、チオ尿素誘導体、遷移金属塩等であってよい。第３級アミンとしては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルパラトルイジン等が挙げられる。チオ尿素誘導体としては、２－メルカプトベンズイミダゾール、メチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、エチレンチオ尿素等が挙げられる。遷移金属塩としては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、バナジルアセチルアセトネート等が挙げられる。還元剤は、１種類

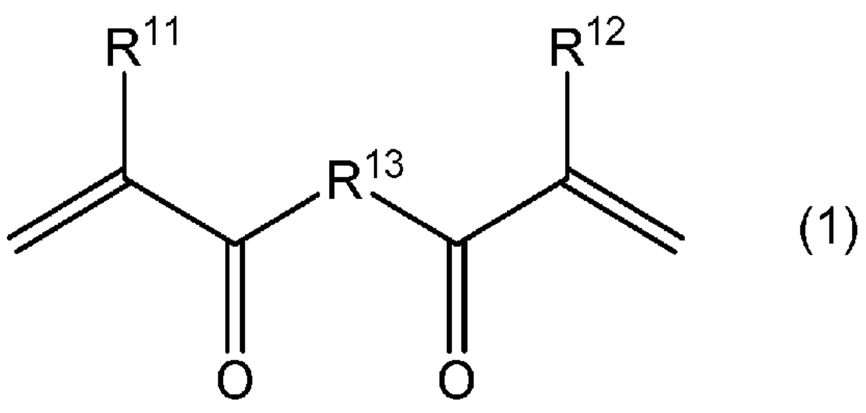
を単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0026] 還元剤は、硬化速度に優れる観点から、好ましくは、チオ尿素誘導体又は遷移金属塩である。チオ尿素誘導体は、例えば、エチレンチオ尿素であってよい。同様の観点から、遷移金属塩は、好ましくはバナジルアセチルアセトネートである。

[0027] 還元剤の含有量は、第一液及び第二液の合計量を基準として、０．０５質量％以上、０．１質量％以上、又は０．３質量％以上であってよく、５質量％以下、３質量％以下、又は１質量％以下であってよい。

[0028] 硬化性組成物セットにおいて、第一液及び第二液の少なくとも一方は、下記式（１）で表される化合物を含有する。

[化6]



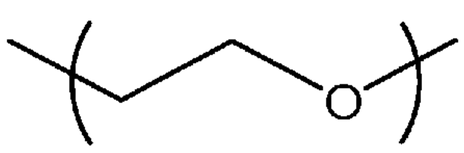
(1)

式（１）中、R^{11}及びR^{12}はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、R^{13}はポリオキシアルキレン鎖を有する２価の基を表す。

[0029] 一実施形態において、R^{11}及びR^{12}の一方が水素原子であり、かつ他方がメチル基であってよく、他の一実施形態において、R^{11}及びR^{12}の両方が水素原子であってよく、他の一実施形態において、R^{11}及びR^{12}の両方がメチル基であってよい。

[0030] 一実施形態において、ポリオキシアルキレン鎖は、下記式（２）で表される構造単位を含む。これにより、硬化性組成物（第一液及び第二液の一方又は両方を指す。以下同様。）の粘度の過度な上昇を抑制しつつ、硬化物の強度を高めることができる。

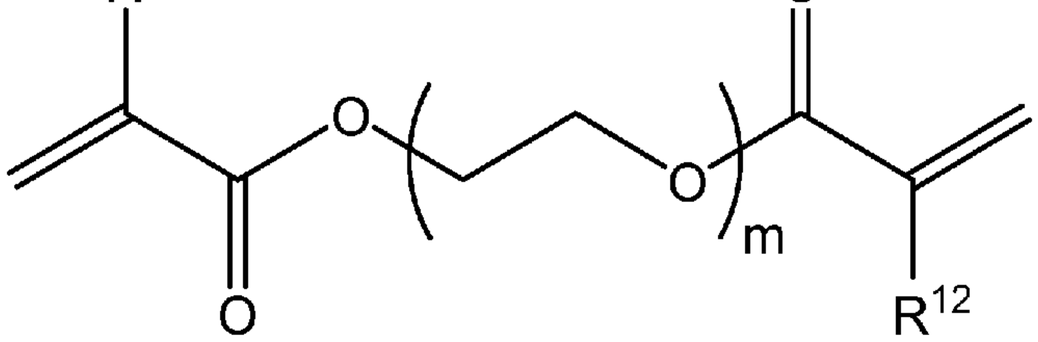
[化7]



(2)

[0031] この場合、Ｒ１３はポリオキシエチレン鎖を有する２価の基であってよく、式（１）で表される化合物は、好ましくは下記式（１－２）で表される化合物（ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート）である。

[化8]

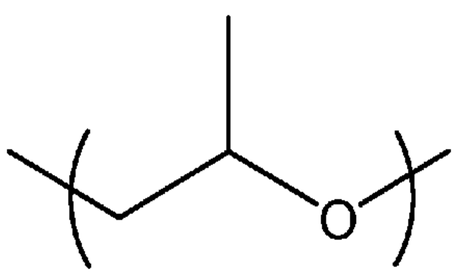


(1-2)

式（１－２）中、Ｒ１１及びＲ１２は式（１）におけるＲ１１及びＲ１２とそれぞれ同義であり、ｍは２以上の整数である。

[0032] 他の一実施形態において、ポリオキシアルキレン鎖は、下記式（３）で表される構造単位を含む。これにより、硬化性組成物の取扱いを容易にすることができる。

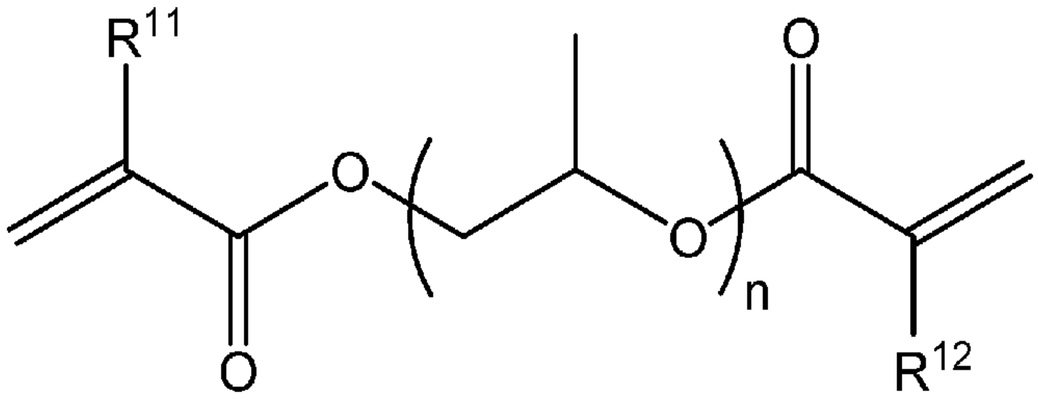
[化9]



(3)

[0033] この場合、Ｒ１３はポリオキシプロピレン鎖を有する２価の基であってよく、式（１）で表される化合物は、好ましくは下記式（１－３）で表される化合物（ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート）である。

[化10]



(1-3)

式（１－３）中、Ｒ１１及びＲ１２は式（１）におけるＲ１１及びＲ１２とそれぞれ同義であり、ｎは２以上の整数である。

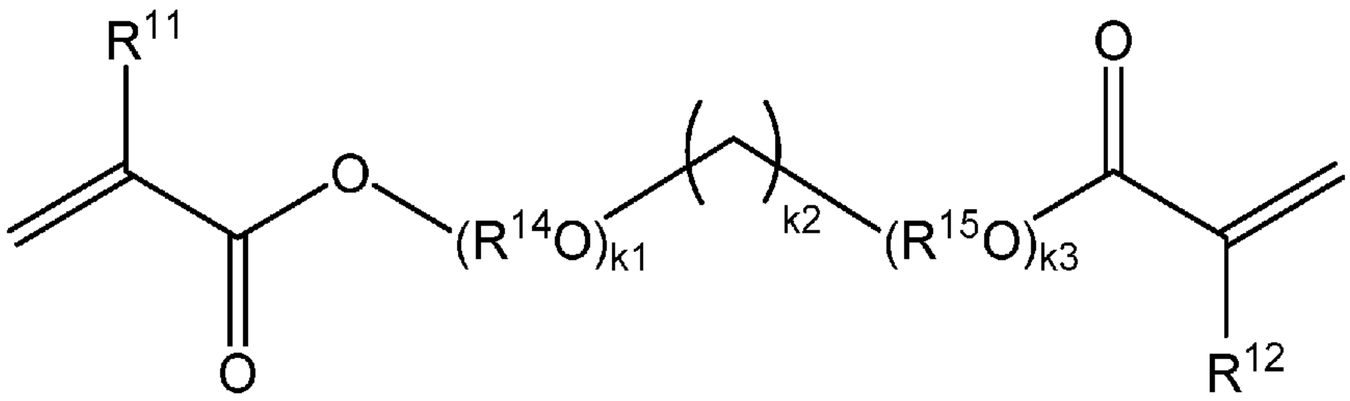
[0034] 他の一実施形態において、ポリオキシアルキレン鎖は、式（１）で表される化合物の硬化物の強度と、硬化性組成物の取扱い性を両立させやすくする観点から、好ましくは、上述した、式（２）で表される構造単位、及び式（３）で表される構造単位を含む共重合鎖である。共重合鎖は、交互共重合鎖、ブロック共重合鎖、又はランダム共重合鎖のいずれであってもよい。共重合鎖は、式（１）で表される化合物の結晶性を更に低くし、硬化性組成物の取扱いを更に容易にできる観点から、好ましくはランダム共重合鎖である。

[0035] 上述した各実施形態において、ポリオキシアルキレン鎖は、式（２）で表される構造単位及び式（３）で表される構造単位以外に、オキシテトラメチレン基、オキシブチレン基、オキシペンチレン基等の、炭素数４～５のオキシアルキレン基を構造単位として有していてもよい。

[0036] R^{13}は、上述したポリオキシアルキレン鎖に加えて、その他の有機基を更に有する２価の基であってもよい。その他の有機基は、ポリオキシアルキレン鎖以外の鎖状の基であってよく、例えば、メチレン鎖（－CH_2－を構造単位とする鎖）、ポリエステル鎖（－ＣＯＯ－を構造単位中に含む鎖）、ポリウレタン鎖（－ＯＣＯＮ－を構造単位中に含む鎖）等であってよい。

[0037] 例えば、式（１）で表される化合物は、下記式（１－４）で表される化合物であってもよい。

[化11]



(1-4)

式（１－４）中、R^{11}及びR^{12}は式（１）におけるR^{11}及びR^{12}とそれぞれ同義であり、R^{14}及びR^{15}は、それぞれ独立に炭素数２～５のアルキレン基であり、ｋ１、ｋ２及びｋ３はそれぞれ独立に２以上の整数である。ｋ２は、例えば１６以下の整数であってよい。

[0038] 複数存在するR^{14}及びR^{15}は、それぞれ、互いに同一であってよく、互い

に異なっていてもよい。複数存在するＲ^{14}及びＲ^{15}は、それぞれ、好ましくは、エチレン基及びプロピレン基を含む。すなわち、（Ｒ^{14}Ｏ）$_{k1}$で表されるポリオキシアルキレン鎖、及び（Ｒ^{15}Ｏ）$_{k3}$で表されるポリオキシアルキレン鎖は、それぞれ、好ましくは、オキシエチレン基（上記式（２）で表される構造単位）、及びオキシプロピレン基（上記式（３）で表される構造単位）を含む共重合鎖である。

[0039] 上述した各実施形態において、ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の数は、好ましくは１００以上である。ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の数が１００以上であると、式（１）で表される化合物の主鎖が長くなることにより、硬化物の伸びが更に優れ、硬化物の強度も高めることができる。オキシアルキレン基の数は、式（１－２）におけるｍ、式（１－３）におけるｎ、式（１－４）におけるｋ１及びｋ３のそれぞれに相当する。

[0040] ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の数は、より好ましくは、１３０以上、１８０以上、２００以上、２２０以上、２５０以上、２７０以上、３００以上、又は３２０以上である。ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の数は、６００以下、５７０以下、又は５３０以下であってよい。

[0041] 式（１）で表される化合物の重量平均分子量は、硬化物がより低弾性で伸びに優れる観点から、好ましくは、５０００以上、６０００以上、７０００以上、８０００以上、９０００以上、１００００以上、１１０００以上、１２０００以上、１３０００以上、１４０００以上、又は１５０００以上である。式（１）で表される化合物の重量平均分子量は、硬化性組成物の粘度を調整しやすくする観点から、好ましくは、１００００００以下、８００００以下、６００００以下、３４０００以下、３１０００以下、又は２８０００以下である。

[0042] 式（１）で表される化合物は、２５℃で液状であってよい。この場合、式（１）で表される化合物の２５℃における粘度は、塗布面に対して塗布しや

すくする観点、硬化物の塗布面に対する密着性を高める観点から、好ましくは、１０００Ｐａ・ｓ以下、８００Ｐａ・ｓ以下、６００Ｐａ・ｓ以下、５００Ｐａ・ｓ以下、３５０Ｐａ・ｓ以下、３００Ｐａ・ｓ以下、又は２００Ｐａ・ｓ以下である。式（１）で表される化合物の２５℃における粘度は、０．１Ｐａ・ｓ以上、０．２Ｐａ・ｓ以上、０．３Ｐａ・ｓ以上、１Ｐａ・ｓ以上、２Ｐａ・ｓ以上、又は３Ｐａ・ｓ以上であってよい。

[0043] 式（１）で表される化合物は、２５℃で固体状であってもよい。この場合、硬化性組成物の取扱い性を更に向上させる観点から、式（１）で表される化合物は、好ましくは、５０℃で液状である。また、この場合、式（１）で表される化合物の５０℃における粘度は、硬化性組成物の取扱い性を更に向上させる観点から、好ましくは１００Ｐａ・ｓ以下、より好ましくは５０Ｐａ・ｓ以下、更に好ましくは３０Ｐａ・ｓ以下、特に好ましくは２０Ｐａ・ｓ以下である。式（１）で表される化合物の５０℃における粘度は、０．１Ｐａ・ｓ以上、０．２Ｐａ・ｓ以上、又は０．３Ｐａ・ｓ以上であってよい。

[0044] 粘度は、ＪＩＳ　Ｚ　８８０３に基づいて測定された値を意味し、具体的には、Ｅ型粘度計（例えば、東機産業（株）製、ＰＥ－８０Ｌ）により測定された値を意味する。なお、粘度計の校正は、ＪＩＳ　Ｚ　８８０９－ＪＳ１４０００に基づいて行うことができる。式（１）で表される化合物の粘度は、当該化合物の重量平均分子量を調整することにより調整することができる。

[0045] 式（１）で表される化合物の含有量は、硬化物がより低弾性で伸びに優れる観点から、第一液及び第二液の合計量を基準として、好ましくは１質量％以上、より好ましくは１．５質量％以上、更に好ましくは２質量％以上である。式（１）で表される化合物の含有量は、第一液及び第二液の合計量を基準として、２０質量％以下、１７質量％以下、又は１５質量％以下であってよい。

[0046] 硬化性組成物は、式（１）で表される化合物以外の他の重合性化合物（詳

細は後述する）を含有してもよい。この場合、式（１）で表される化合物の含有量は、硬化物がより低弾性で伸びに優れる観点から、式（１）で表される化合物及び他の重合性化合物の合計（以下、「重合性成分の含有量の合計」という）１００質量部に対して、好ましくは、１０質量部以上、２０質量部以上、２５質量部以上、３０質量部以上、又は３５質量部以上である。式（１）で表される化合物の含有量は、重合性成分の含有量の合計１００質量部に対して、８０質量部以下、６０質量部以下、又は５０質量部以下であってよい。

[0047] 硬化性組成物セットにおいて、第一液及び第二液の少なくとも一方は、熱伝導性フィラーを含有する。これにより、硬化性組成物及びその硬化物の熱伝導性が向上するため、硬化性組成物を熱伝導性材料、放熱材等として好適に利用することができる。熱伝導性フィラーは、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上のフィラーをいう。第一液及び第二液の両方が、熱伝導性フィラーを含有することが好ましい。

[0048] 熱伝導性フィラーは、絶縁性であってよく、導電性であってもよく、好ましくは絶縁性のフィラーである。絶縁性の熱伝導性フィラーを構成する材料としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、二酸化ケイ素、フッ化アルミニウム、フッ化カルシウム、酸化亜鉛等が挙げられる。導電性の熱伝導性フィラーを構成する材料としては、アルミニウム、銀、銅等が挙げられる。熱伝導性フィラーの形状は、球状であってよく、多面体であってもよい。

[0049] 熱伝導性フィラーの平均粒径は、硬化性組成物セットの硬化物を薄く配置できる観点から、好ましくは５０μｍ以下、より好ましくは４０μｍ以下、更に好ましくは３０μｍ以下であり、０．０５μｍ以上、０．１μｍ以上、又は０．３μｍ以上であってよい。熱伝導性フィラーの平均粒径は、体積累積粒度分布が５０％となる粒子径（Ｄ５０）を意味し、レーザ回折式粒子径分布測定装置（例えばＳＡＬＤ－２３００（（株）島津製作所製）を用いて

測定される。

[0050] 熱伝導性フィラーの含有量は、硬化性組成物の熱伝導性を高める観点から、第一液及び第二液の合計量を基準として、好ましくは６０質量％以上であり、より好ましくは７０質量％以上であり、更に好ましくは８０質量％以上であり、９７質量％以下、９５質量％以下、又は９３質量％以下であってよい。

[0051] 熱伝導性フィラーの含有量は、硬化性組成物の熱伝導性を高める観点から、硬化性組成物の全体積を基準として、好ましくは７０体積％以上であり、より好ましくは７５体積％以上であり、更に好ましくは８０体積％以上であり、９０体積％以下、８８体積％以下、又は８５体積％以下であってよい。

[0052] 硬化性組成物は、硬化性組成物の物性を調整すること等を目的として、上述した式（１）で表される化合物と共重合可能な、他の重合性化合物を更に含有してもよい。

[0053] 他の重合性化合物は、例えば、（メタ）アクリロイル基を一つ有する化合物であってよい。当該化合物は、例えば、アルキル（メタ）アクリレートであってよい。他の重合性化合物は、一つの（メタ）アクリロイル基に加えて、芳香族炭化水素基、ポリオキシアルキレン鎖を含む基、ヘテロ環を含む基、アルコキシ基、フェノキシ基、シラン基を含む基、シロキサン結合を含む基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、又はエポキシ基を有する化合物であってもよい。特に、硬化性組成物がアルキル（メタ）アクリレートを含有することにより、硬化性組成物の粘度を調整することができる。また、硬化性組成物が、（メタ）アクリロイル基に加えて、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、又はエポキシ基を有する化合物を含有することにより、硬化性組成物及びその硬化物の部材に対する密着性を更に向上できる。

[0054] アルキル（メタ）アクリレートにおけるアルキル基（（メタ）アクリロイル基以外のアルキル基部分）は、直鎖状であっても分岐状であっても脂環式であってもよい。アルキル基の炭素数は、例えば、１～３０であってよい。

アルキル基の炭素数は、１～１１、１～８、１～６、又は１～４であってよく、１２～３０、１２～２８、１２～２４、１２～２２、１２～１８、又は１２～１４であってもよい。

[0055] 直鎖状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、又はウンデシル（メタ）アクリレート等の炭素数１～１１の直鎖状アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート（ラウリル（メタ）アクリレート）、テトラデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート（セチル（メタ）アクリレート）、オクタデシル（メタ）アクリレート（ステアリル（メタ）アクリレート）、ドコシル（メタ）アクリレート（ベヘニル（メタ）アクリレート）、テトラコシル（メタ）アクリレート、ヘキサコシル（メタ）アクリレート、オクタコシル（メタ）アクリレート等の炭素数１２～３０の直鎖状アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0056] 分岐状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、ｓ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート等の炭素数１～１１の分岐状アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、２－プロピルヘプチル（メタ）アクリレート、イソウンデシル（メタ）アクリレート、イソドデシル（メタ）アクリレート、イソトリデシル（メタ）アクリレート、イソペンタデシル（メタ）アクリレート、イソヘキサデシル（メタ）アクリレート、イソヘプタデシル（メタ）アクリレート、イソステアリ

ル（メタ）アクリレート、デシルテトラデカニル（メタ）アクリレート等の炭素数１２～３０の分岐状アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0057] 脂環式であるアルキル基（シクロアルキル基）を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、３，３，５－トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、テルペン（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0058] （メタ）アクリロイル基及び芳香族炭化水素基を有する化合物としては、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0059] （メタ）アクリロイル基、及びポリオキシアルキレン鎖を含む基を有する化合物としては、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリブチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0060] （メタ）アクリロイル基、及びヘテロ環を含む基を有する化合物としては、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0061] （メタ）アクリロイル基及びアルコキシ基を有する化合物としては、２－メトキシエチルアクリレート等が挙げられる。

[0062] （メタ）アクリロイル基及びフェノキシ基を有する化合物としては、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0063] （メタ）アクリロイル基、及びシラン基を含む基を有する化合物としては、３－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、１０－メタクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、１０－アクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、１０－メタクリロイルオキシデシルトリエトキシシラン、１０－アクリロイルオキシデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0064] （メタ）アクリロイル基、及びシロキサン結合を含む基を有する化合物と

しては、シリコーン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0065] （メタ）アクリロイル基及びハロゲン原子を有する化合物としては、トリフルオロメチル（メタ）アクリレート、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロエチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロプロピルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロブチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロペンチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロヘプチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロノニルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロデシルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロウンデシルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロドデシルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロトリデシルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロテトラデシルメチル（メタ）アクリレート、２－（トリフルオロメチル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロエチル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロプロピル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロペンチル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロヘプチル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロノニル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロトリデシル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロテトラデシル）エチル（メタ）アクリレート等のフッ素原子を有する（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0066] （メタ）アクリロイル基及びヒドロキシル基を有する化合物としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリ

レート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、８－ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、１０－ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、１２－ヒドロキシラウリル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；（４－ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキルシクロアルカン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0067] （メタ）アクリロイル基及びカルボキシル基を有する化合物としては、（メタ）アクリル酸、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシペンチル（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート（例えば、東亞合成（株）製「アロニックスＭ５４００」）、及び２－アクリロイルオキシエチルサクシネート（例えば、新中村化学株式会社製「ＮＫエステル　Ａ－ＳＡ」）等が挙げられる。

[0068] （メタ）アクリロイル基及びアミノ基を有する化合物としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0069] （メタ）アクリロイル基及びエポキシ基を有する化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル、α－エチル（メタ）アクリル酸グリシジル、α－ｎ－プロピル（メタ）アクリル酸グリシジル、α－ｎ－ブチル（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸－３，４－エポキシブチル、（メタ）アクリル酸－４，５－エポキシペンチル、（メタ）アクリル酸－６，７－エポキシヘプチル、α－エチル（メタ）アクリル酸－６，７－エポキシヘプチル、（メタ）アクリル酸－３－メチル－３，４－エポキシブチル、（メタ）アクリル酸－４－メチル－４，５－エポキシペンチル、（メタ）アクリル酸－５－メチル－５，６－エポキシヘキシル、（メタ）アクリル酸－β－メチルグリシジル、α－エチル（メタ）アクリル酸－β－メチルグリシジル等が挙げられる。

[0070] 他の重合性化合物の含有量は、硬化性組成物の粘度を調整しやすくする観点、又は硬化性組成物の密着性をより高める観点から、第一液及び第二液の合計量を基準として、好ましくは１質量％以上、より好ましくは３質量％以上、更に好ましくは５質量％以上であり、２０質量％以下、１５質量％以下、又は１０質量％以下であってよい。

[0071] 他の重合性化合物の含有量は、硬化性組成物の粘度を調整しやすくする観点、又は硬化性組成物の密着性をより高める観点から、重合性成分の含有量の合計１００質量部に対して、好ましくは３０質量部以上、より好ましくは４０質量部以上、更に好ましくは５０質量部以上であり、９０質量部以下、８０質量部以下、又は７０質量部以下であってよい。

[0072] 硬化性組成物は、可塑剤を更に含有することができる。硬化性組成物が可塑剤を含有することにより、硬化性組成物の密着性、及び硬化物の伸びを更に高めることができる。可塑剤としては、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、シリコンゴム、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴム、アクリル樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂等のタッキファイヤー、又はポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

[0073] 可塑剤の含有量は、重合性成分の含有量の合計１００質量部に対して、０．１質量部以上、１質量部以上、又は３質量部以上であってよく、２０質量部以下、１５質量部以下、１２質量部以下、又は１０質量部以下であってよい。

[0074] 硬化性組成物は、硬化性組成物セットの硬化物の熱的信頼性を向上させる観点から、酸化防止剤を更に含有してもよい。酸化防止剤は、例えば、フェノール系酸化防止剤、ベンゾフェノン系酸化防止剤、ベンゾエート系酸化防止剤、ヒンダートアミン系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系酸化防止剤等であってよく、好ましくはフェノール系酸化防止剤である。

[0075] フェノール系酸化防止剤は、例えばヒンダードフェノール構造（ヒンダードフェノール環）を有している。ヒンダードフェノール構造（ヒンダードフ

ェノール環）は、例えば、フェノール環における水酸基に対してオルト位の位置の一方又は両方にｔ－ブチル基が結合した構造であってよい。フェノール系酸化防止剤は、このようなヒンダードフェノール環を１個以上有しており、好ましくは２個以上、より好ましくは３個以上、更に好ましくは４個以上有している。

[0076] 酸化防止剤の含有量は、第一液及び第二液の合計量基準で、０．１質量％以上、０．２質量％以上、又は０．３質量％以上であってよく、５質量％以下、４質量％以下、３質量％以下、２質量％以下、又は１質量％以下であってよい。

[0077] 硬化性組成物は、必要に応じて、その他の添加剤を更に含有することができる。その他の添加剤としては、例えば、表面処理剤（例えばシランカップリング剤）、分散剤、硬化促進剤、着色剤、結晶核剤、熱安定剤、発泡剤、難燃剤、制振剤、脱水剤、難燃助剤（例えば金属酸化物）等が挙げられる。その他の添加剤の含有量は、第一液及び第二液の合計量基準で、０．１質量％以上であってよく、３０質量％以下であってよい。

[0078] 第一液及び第二液は、２５℃で液状であってよい。これにより、熱源となる部材、冷却部材等の対象物の表面に好適に塗布することができ、塗布面への密着性も高めることができる。

[0079] 硬化物組成物セットにおいて、酸化剤及び還元剤以外の各成分は、第一液及び第二液の両方に含まれていることが好ましい。すなわち、一実施形態において、第一液が酸化剤、式（１）で表される化合物及び熱伝導性フィラー（更には必要に応じて用いられる他の成分）を含有し、第二液が還元剤、式（１）で表される化合物及び熱伝導性フィラー（更には必要に応じて用いられる他の成分）を含有することが好ましい。

[0080] ［硬化物及び熱伝導性材料］

上述した硬化性組成物セットの硬化物は、熱伝導性を有しており、低弾性でかつ伸びに優れるため、パワーモジュール、ＣＰＵ、ＥＣＵ等の電子部品、バッテリー、ＬＥＤ照明、ＬＥＤバックライトなどにおいて、熱伝導性材

料（放熱材とも呼ばれる）として好適に用いられる。すなわち、本発明の一実施形態は、上述した式（１）で表される化合物と、熱伝導性フィラーと、を含有する熱伝導性材料を提供する。

[0081] ［物品］

続いて、上述した硬化性組成物セットの硬化物を備える物品について、電子部品を例に挙げて説明する。図１は、硬化性組成物セットの硬化物を備える電子部品の一実施形態を示す模式断面図である。図１に示す電子部品１Ａは、熱源としての半導体チップ２１と、放熱部としてのヒートシンク２２を備える。

[0082] 電子部品１Ａは、半導体チップ２１とヒートシンク２２との間に設けられた、上述した硬化性組成物セットの硬化物１１を備える。硬化物１１は熱伝導性を有するため、電子部品１Ａにおいて硬化物１１が熱伝導性材料（サーマルインターフェースマテリアル）として働き、半導体チップ２１からヒートシンク２２へ熱が伝導する。そして、ヒートシンク２２から熱が外部へ放熱される。

[0083] 硬化物１１は、上述の硬化性組成物セットを用いることにより、低弾性で伸びに優れる。そのため、熱等によって生じる電子部品１Ａの変形に対する追従性が高い。したがって、半導体チップ２１から生じる熱を効果的にヒートシンク２２へ伝導させることができる。また、硬化物１１は、上述した硬化性組成物セットの硬化物であるため、強度（例えば破断強度）にも優れている。

[0084] 硬化物１１は、第一液及び第二液を半導体チップ２１及びヒートシンク２２間に配置することにより得られる。そのため、液だれ及びポンプアウト現象によるボイドの発生を抑制することができ、結果として、硬化物１１の密着性（半導体チップ２１及びヒートシンク２２の表面に対する密着性）を優れたものとすることができる。

[0085] 図１で説明した電子部品１Ａでは、硬化物１１が半導体チップ２１とヒートシンク２２に直接接するように配置されているが、硬化物１１は熱源に熱

的に接触していればよく、他の一実施形態では、他の部材を介して熱源（半導体チップ）に接するように配置されてもよい。

[0086] 図２は、硬化性組成物セットの硬化物を備える電子部品の他の一実施形態を示す模式断面図である。図１に示す電子部品１Ｂは、基板２３の一面上に、アンダーフィル２４を介して配置された熱源としての半導体チップ２１と、放熱部としてのヒートシンク２２と、半導体チップ２１及びヒートシンク２２の間に設けられたヒートスプレッダ２５とを備えるプロセッサである。半導体チップ２１及びヒートスプレッダ２５の間には、半導体チップ２１に接するように設けられた第１の硬化物１１が設けられている。ヒートスプレッダ２５及びヒートシンク２２の間には、第２の硬化物１１が設けられている。

[0087] 基板２３、アンダーフィル２４、ヒートスプレッダ２５は、当該技術分野において一般的に用いられる材料で形成されていてよい。例えば、基板２３はラミネート基板等であってよく、アンダーフィル２４はエポキシ樹脂等の樹脂などで形成されていてよく、ヒートスプレッダ２５は金属板等であってよい。

[0088] 第１の硬化物１１及び第２の硬化物１１は、上述した硬化性組成物セットの硬化物である。第１の硬化物１１は熱源である半導体チップ２１に直接接しているが、第２の硬化物１１は、第１の硬化物１１及びヒートスプレッダ２５を介して、熱源である半導体チップ２１に熱的に接している。

[0089] 第１の硬化物１１及び第２の硬化物１１は熱伝導性を有するため、電子部品１Ｂにおいて熱伝導性材料（サーマルインターフェースマテリアル）として働く。すなわち、第１の硬化物１１は、半導体チップ２１からヒートスプレッダ２５への熱伝導を促進する。また、第２の硬化物１１は、ヒートスプレッダ２５からヒートシンク２２へ熱伝導を促進する。そして、ヒートシンク２２から熱が外部へ放熱される。

[0090] 第１の硬化物１１及び第２の硬化物１１も、上述の硬化性組成物セットを用いることにより、低弾性で伸びに優れる。そのため、第１の硬化物１１及

び第２の硬化物１１は、熱によって生じる電子部品１Ｂの変形に対する追従性が高い。したがって、半導体チップ２１から生じる熱を、より効果的にヒートスプレッダ２５へ伝導させることができ、更には、ヒートシンク２２へその熱をより効果的に伝導させることができる。また、第１の硬化物１１及び第２の硬化物１１は、上述の硬化性組成物セットの硬化物であるため、強度（例えば破断強度）にも優れている。

[0091] 第１の硬化物１１及び第２の硬化物１１は、第一液及び第二液を、半導体チップ２１及びヒートスプレッダ２５間、又はヒートスプレッダ２５及びヒートシンク２２間に配置することにより得られる。そのため、電子部品１Ｂにおいても、硬化性組成物の液だれ及びポンプアウト現象によるボイドの発生を抑制することができ、結果として、第１の硬化物１１及び第２の硬化物１１の密着性（半導体チップ２１、ヒートスプレッダ２５及び／又はヒートシンク２２の表面に対する密着性）を優れたものとすることができる。

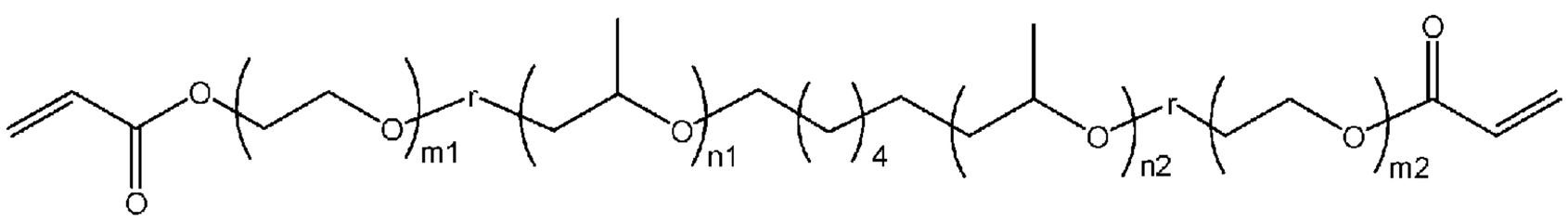
実施例

[0092] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0093] 実施例では、第一液及び第二液の共通成分として、以下の各成分を用いた。

（Ａ－１）下記に示す手順で合成された式（１－７）で表される化合物（重量平均分子量：１５０００、式（１－７）中のｍ１＋ｍ２が概ね２５２±５、ｎ１＋ｎ２が概ね６３±５の整数（ただし、ｍ１、ｍ２、ｎ１及びｎ２はそれぞれ独立に２以上の整数、ｍ１＋ｎ１≧１００、ｍ２＋ｎ２≧１００）である混合物、２５℃における粘度：５０Ｐａ・ｓ）

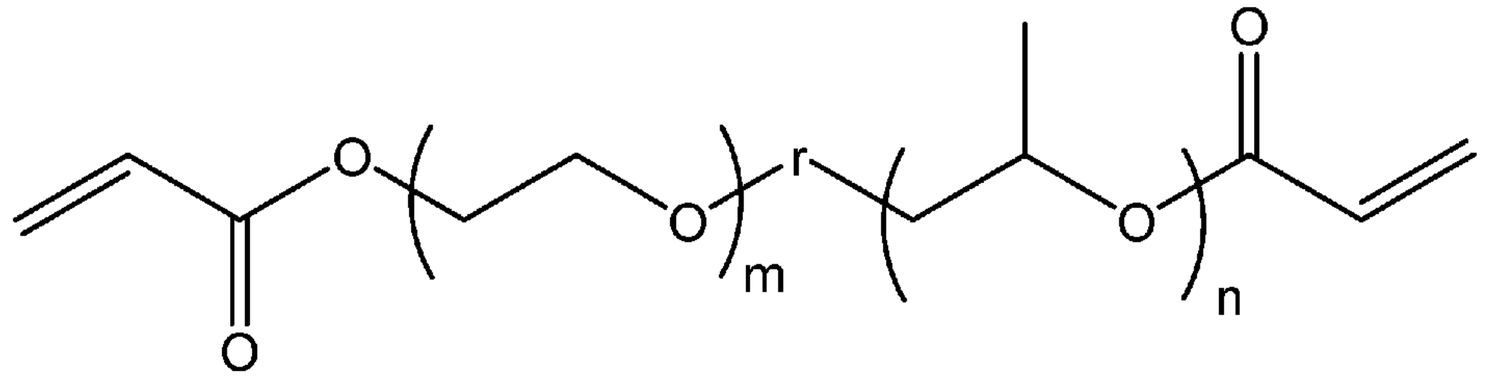
[化12]



式（１－７）中、－ｒ－はランダム共重合を表す符号である。

（Ａ－２）下記に示す手順で合成された式（１－８）で表される化合物（重量平均分子量：１６０００、式（１－８）中のｍが概ね２４６±５、ｎが概ね１０５±５の整数である混合物、２５℃における粘度：５５Ｐａ・ｓ）

[化13]



(1-8)

式（１－８）中、－ｒ－はランダム共重合を表す符号である。

[0094] （Ｂ－１）４－ヒドロキシブチルアクリレート（大阪有機化学工業（株）製）

（Ｂ－２）イソデシルアクリレート（日立化成（株）製「ＦＡ１１１Ａ」）

[0095] （Ｃ）可塑剤（荒川化学工業（株）製「タッキファイヤーＫＥ３５９」）

（Ｄ）フェノール系酸化防止剤（（株）ＡＤＥＫＡ製「アデカスタブＡＯ－８０」）

[0096] （Ｅ－１）アルミナ製フィラー（住友化学（株）製「アドバンストアルミナＡＡ－１８」）

（Ｅ－２）アルミナ製フィラー（住友化学（株）製「アドバンストアルミナＡＡ－３」）

（Ｅ－３）アルミナ製フィラー（住友化学（株）製「アドバンストアルミナＡＡ－０４」）

（Ｆ）シランカップリング剤（信越化学工業（株）製「ＫＢＭ－５８０３」）

[0097] ［式（１－７）で表される化合物の合成］

撹拌機、温度計、窒素ガス導入管、排出管及び加熱ジャケットから構成された５００ｍＬフラスコを反応器とし、ポリオキシアルキレン鎖を有するグリコール（三洋化成（株）製「ニューポール７５Ｈ－９００００」）２２５ｇ、トルエン３００ｇを反応器に加え、４５℃、撹拌回転数２５０回／分で

撹拌し、窒素を１００ｍＬ／分で流し、３０分撹拌した。その後、２５℃に降温し、降温完了後、塩化アクリロイル２．９ｇを反応器に滴下し、３０分撹拌した。その後、トリエチルアミン３．８ｇを滴下し、２時間撹拌した。その後、４５℃に昇温し、２時間反応させた。反応液を濾過し、濾液を脱溶し、式（１－７）で表される化合物を得た。

[0098] ［式（１－８）で表される化合物の合成］

式（１－７）で表される化合物の合成方法において、ポリオキシアルキレン鎖を有するグリコール（三洋化成（株）製「ニューポール７５Ｈ－９００００」）を、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（分子量１６０００）２４０ｇに変更した以外は、同様の方法により式（１－８）で表される化合物を得た。

[0099] ［硬化性組成物セットの調製］

表１に示す配合量（質量部）で共通成分と酸化剤（酸化剤１：クメンハイドロパーオキサイド（約２０％芳香族炭化水素含有）（東京化成工業株式会社）、又は酸化剤２：１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド（化薬ヌーリオン（株）製「Ｔｒｉｇｏｎｏｘ　ＴＭＢＨ－Ｌ」））とを混合し、第一液を得た。また、表１に示す配合量（質量部）で共通成分と還元剤（エチレンチオ尿素）とを混合し、第二液を得た。なお、表１に示す共通成分の配合量は、第一液及び第二液のそれぞれにおける配合量である。

[0100] ［硬化時間の評価］

硬化時間は、レオメータ（Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ社製）を用いて評価した。表１に示す混合質量比率で第一液と第二液とを混合し、第一液と第二液との混合物（硬化性組成物）を得た。レオメータのディスポーザブルサンプルディッシュ（Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ社）に硬化性組成物を約１．５ｇ秤量し、硬化性組成物の厚みが０．５ｍｍとなるようにディスポーザブルディッシュとディスポーザブルプレートＤ－ＰＰ２５（Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ社製）の間隔を調整した。ディスポーザブルディッシュ上の余分な硬化性組成物を

除去した後、ディスポーザブルプレートを１Ｈｚ、歪み２％で振動させ、サンプルを２５℃で一定に保温した状態で測定を開始した。測定開始から貯蔵弾性率の値が立ち上がるまでの時間を硬化時間とした。

[0101] ［熱伝導率の測定］

表１に示す混合質量比率で第一液と第二液とを混合し、第一液と第二液との混合物（硬化性組成物）を得た。次に、硬化性組成物を１０ｃｍ×１０ｃｍ×０．２ｍｍの型枠（ＳＵＳ板製）に充填し、ＳＵＳ板で上蓋をした後に５０℃の条件で３０分間加熱して硬化させることにより、厚さ０．２ｍｍの硬化性組成物セットの硬化物（第一液及び第二液の混合物の硬化物）を得た。得られた硬化物を１０ｍｍ×１０ｍｍ×０．２ｍｍの正方形に切断し、グラファイトスプレーにて黒化処理した後、キセノンフラッシュ法（ＮＥＴＺＳＣＨ－Ｇｅｒａｔｅｂａｕ　ＧｍｂＨ，　Ｓｅｌｂ／Ｂａｙｅｒｎ製「ＬＦＡ４４７　ｎａｎｏｆｌａｓｈ」）にて２５℃の条件での熱拡散率を測定した。この値と、アルキメデス法で測定した密度と、示差走査熱量計（ＴＡインストルメント社製「ＤＳＣ２５０」）にて測定した２５℃の比熱との積から、下記式に基づいて、硬化物の厚さ方向の熱伝導率を求めた。

熱伝導率λ（Ｗ／（ｍ・Ｋ））＝α×ρ×Ｃｐ

α：熱拡散率（m^2／ｓ）

ρ：密度（ｋｇ／cm^3）

Ｃｐ：比熱（容量）（ｋＪ／（ｋｇ・Ｋ））

[0102] ［引張弾性率、破断伸び率、及び破断強度の測定］

引っ張り試験機（（株）島津製作所製「Ａｕｔｏｇｒａｐｈ　ＥＺ－ＴＥＳＴ　ＥＺ－Ｓ」）を用いて、上記で得られた硬化物の２５℃における引張弾性率、破断伸び率、及び破断強度を測定した。測定においては、０．２ｍｍ（厚さ）×５ｍｍ（幅）×３０ｍｍ（長さ）の形状の硬化物について、チャック間距離２０ｍｍ、引張速度５ｍｍ／分の条件で、ＪＩＳ　Ｋ７１６１に基づき測定した。

[0103] 実施例１～９の硬化物について、各物性の測定結果を表１に示す。

[0104] [表1]

			実施例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
配合量（質量部）	第一液及び第二液の共通成分	(A-1)	1.31	1.31	1.31	1.18	1.18	1.18	1.18	1.06	-
		(A-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.18
		(B-1)	0.66	0.66	0.66	0.59	0.59	0.59	0.59	0.53	0.59
		(B-2)	2.08	2.08	2.08	1.97	1.97	1.97	1.97	1.77	1.97
		(C)	0.33	0.33	0.33	0.20	0.20	0.20	0.20	0.18	0.20
		(D)	0.26	0.26	0.26	0.24	0.24	0.24	0.24	0.21	0.24
		(E-1)	31.51	31.51	31.51	31.51	31.51	31.51	31.51	31.51	31.51
		(E-2)	11.46	11.46	11.46	11.46	11.46	11.46	11.46	11.46	11.46
		(E-3)	4.78	4.78	4.78	4.78	4.78	4.78	4.78	4.78	4.78
		(F)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	第一液	酸化剤 1	0.38	0.19	0.10	0.09	0.14	0.18	-	-	-
		酸化剤 2	-	-	-	-	-	-	0.10	0.09	0.10
	第二液	還元剤	0.14	0.07	0.04	0.03	0.05	0.07	0.04	0.03	0.04
第一液：第二液の混合質量比率			1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
フィラー配合量（体積%）			76	76	76	78	78	78	78	80	78
硬化時間（分）			7	11	25	30	17	10	49	59	48
熱伝導率（W/(m・K)）			3	3.1	3	3.1	3.1	3.2	3.9	4.3	3.5
引張弾性率（MPa）			12	11.5	11.2	14.3	11.9	11.9	7.5	10.1	6.8
破断伸び率（%）			11.2	12.1	11.3	10.9	14.7	14.5	22.6	19.4	25.8
破断強度（MPa）			1.3	1.3	1.3	1.6	1.5	1.4	1.1	1.4	1.1

[0105] 表１から分かるとおり、硬化性組成物セットが式（１）で表される化合物を含有することにより、低弾性かつ伸びに優れる（引張弾性率が低く、破断伸び率が高い）硬化物が得られた。

符号の説明

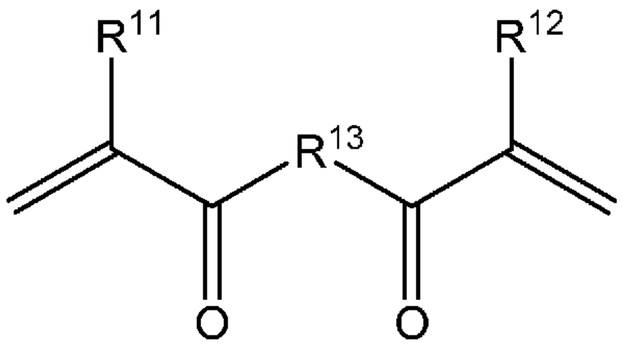
[0106] １Ａ、１Ｂ…電子部品、１１…硬化性組成物セットの硬化物、２１…半導体チップ（熱源）、２２…ヒートシンク、２３…基板、２４…アンダーフィル、２５…ヒートスプレッダ。

請求の範囲

[請求項1] 酸化剤を含有する第一液と、還元剤を含有する第二液と、を備える硬化性組成物セットであって、

前記第一液及び前記第二液の少なくとも一方は、下記式（１）で表される化合物を含有し、

[化1]



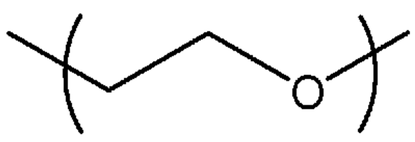
(1)

［式（１）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、Ｒ^{13}はポリオキシアルキレン鎖を有する２価の基を表す。］

前記第一液及び前記第二液の少なくとも一方は、熱伝導性フィラーを含有する、硬化性組成物セット。

[請求項2] 前記ポリオキシアルキレン鎖が、下記式（２）で表される構造単位を含む、請求項１に記載の硬化性組成物セット。

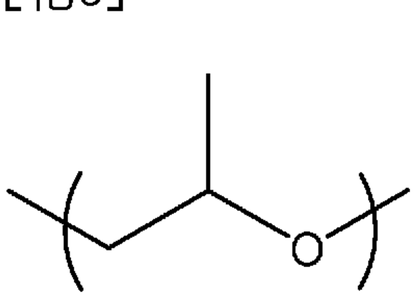
[化2]



(2)

[請求項3] 前記ポリオキシアルキレン鎖が、下記式（３）で表される構造単位を含む、請求項１に記載の硬化性組成物セット。

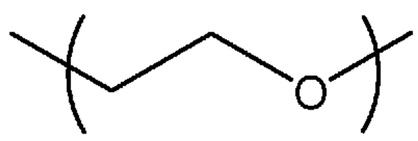
[化3]



(3)

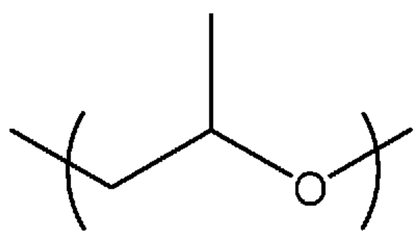
[請求項4] 前記ポリオキシアルキレン鎖が、下記式（２）で表される構造単位及び下記式（３）で表される構造単位を含む共重合鎖である、請求項１に記載の硬化性組成物セット。

[化4]



(2)

[化5]



(3)

[請求項5] 前記共重合鎖がランダム共重合鎖である、請求項４に記載の硬化性組成物セット。

[請求項6] 前記式（１）で表される化合物の重量平均分子量が５０００以上である、請求項１～５のいずれか一項に記載の硬化性組成物セット。

[請求項7] 前記ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の数が１００以上である、請求項１～６のいずれか一項に記載の硬化性組成物セット。

[請求項8] 前記式（１）で表される化合物の２５℃における粘度が１０００Ｐａ・ｓ以下である、請求項１～７のいずれか一項に記載の硬化性組成物セット。

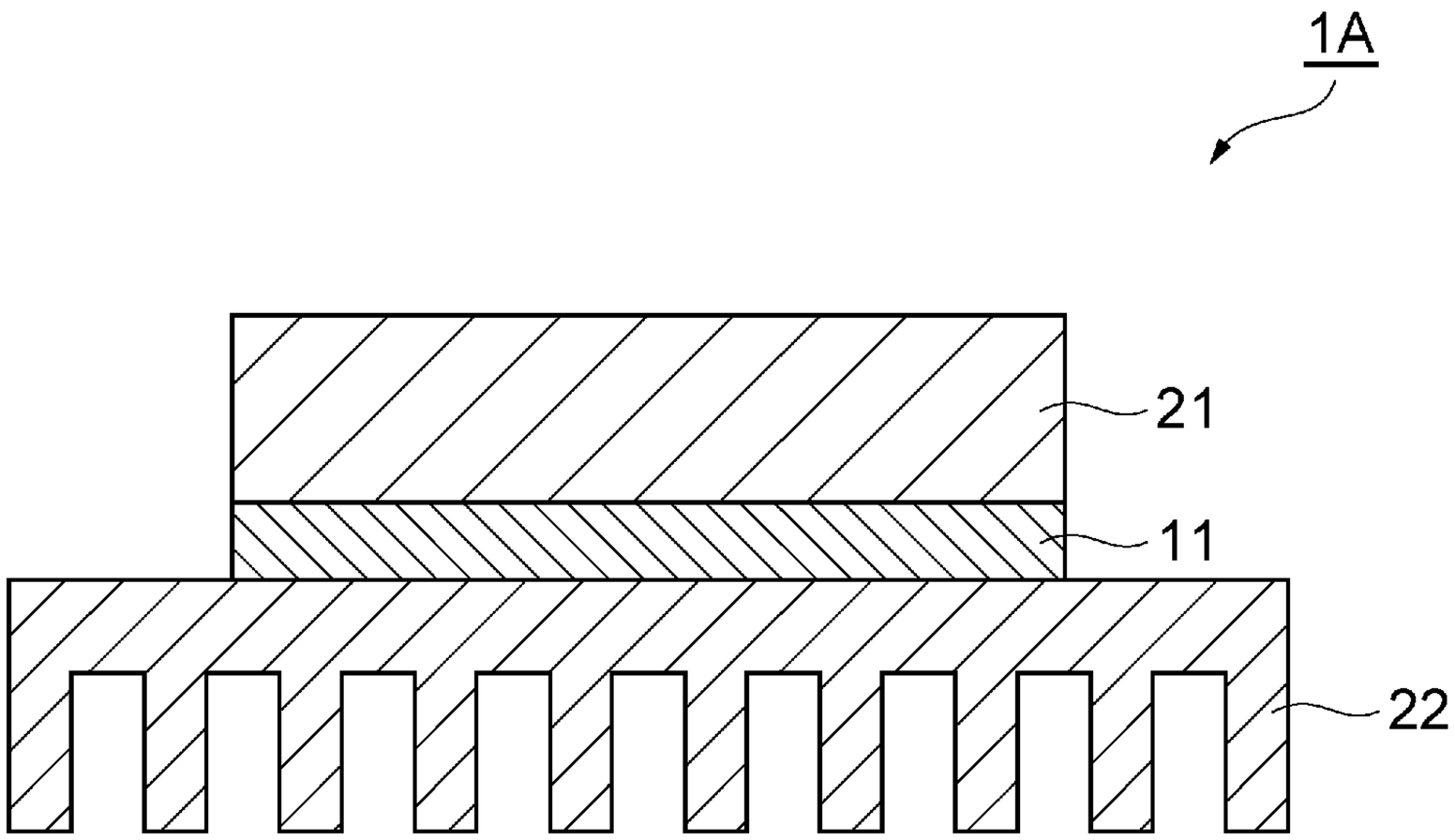
[請求項9] 酸化防止剤を更に含有する、請求項１～８のいずれか一項に記載の硬化性組成物セット。

[請求項10] 前記酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤である、請求項９に記載の硬化性組成物セット。

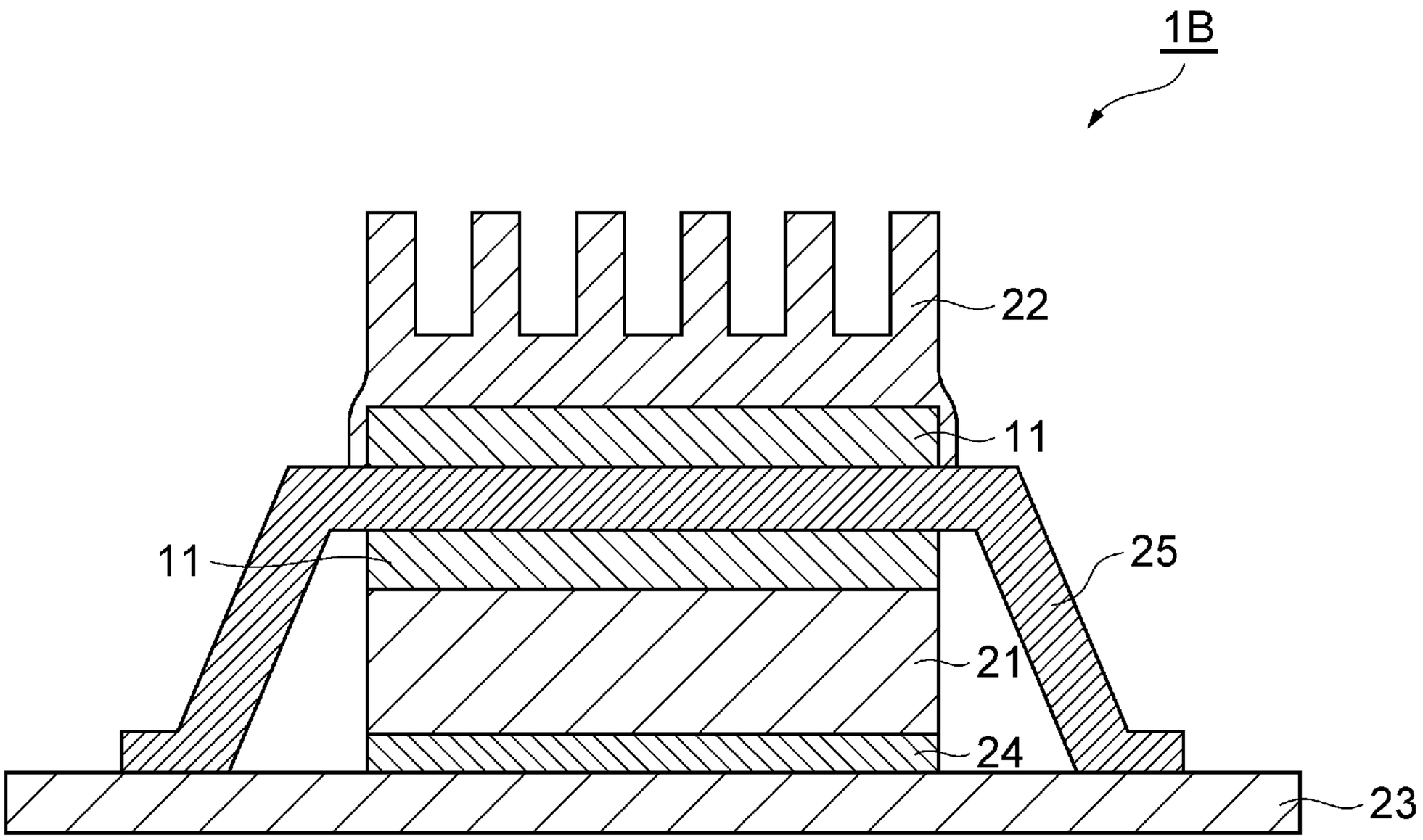
[請求項11] 熱源と、

前記熱源と熱的に接触するように設けられた、請求項１～１０のいずれか一項に記載の硬化性組成物セットの硬化物と、を備える、物品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/043978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08F290/06(2006.01)i, C08K3/013(2018.01)i
FI: C08F290/06, C08K3/013

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.Cl. C08F290/06, C08K3/013

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 2012-188507 A (KANEKA CORPORATION) 04 October 2012 (2012-10-04), claims, paragraphs [0072]-[0079], [0094]-[0096], [0144]-[0148], examples	1-11

☐ 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	Date of mailing of the international search report
25 January 2021	02 February 2021

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/043978

JP 2012-188507 A 04 October 2012 (Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/043978

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 290/06(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i
FI: C08F290/06; C08K3/013

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））

C08F290/06; C08K3/013

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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 2012-188507 A (株式会社カネカ) 04.10.2012 (2012-10-04) 特許請求の範囲、[0072]-[0079],[0094]-[0096],[0144]-[0148]、実施例	1-11

☐ 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	国際調査報告の発送日
25.01.2021	02.02.2021

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）
牟田　博一　4J 3343
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/043978

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-188507 A	04.10.2012	（ファミリーなし）	