

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7285368号
(P7285368)

(45)発行日 令和5年6月1日(2023.6.1)

(24)登録日 令和5年5月24日(2023.5.24)

(51)国際特許分類

F I

| | | | | | |
|---------|-------|-----------|---------|-------|-------|
| C 0 8 G | 18/48 | (2006.01) | C 0 8 G | 18/48 | |
| C 0 8 G | 18/08 | (2006.01) | C 0 8 G | 18/08 | 0 3 8 |
| C 0 8 L | 75/08 | (2006.01) | C 0 8 L | 75/08 | |
| C 0 8 K | 3/01 | (2018.01) | C 0 8 K | 3/01 | |
| C 0 8 K | 5/00 | (2006.01) | C 0 8 K | 5/00 | |

請求項の数 10 (全24頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-------------------|-----------------------------|----------|---|
| (21)出願番号 | 特願2022-501275(P2022-501275) | (73)特許権者 | 000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 |
| (86)(22)出願日 | 令和3年6月23日(2021.6.23) | (74)代理人 | 110000914 弁理士法人W i s e P l u s |
| (86)国際出願番号 | PCT/JP2021/023790 | (72)発明者 | 池田 俊介 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 |
| (87)国際公開番号 | WO2021/261519 | (72)発明者 | 太田 智也 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 |
| (87)国際公開日 | 令和3年12月30日(2021.12.30) | (72)発明者 | 吉本 遼 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 |
| 審査請求日 | 令和4年1月11日(2022.1.11) | | |
| (31)優先権主張番号 | 特願2020-110058(P2020-110058) | | |
| (32)優先日 | 令和2年6月26日(2020.6.26) | | |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物、ウレタン樹脂及び放熱用部材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオール(A)と、ポリイソシアネート(B)と、下記一般式(1)で表されるリン酸エステル(C1)、炭素数12~24の脂肪酸(C2)、シヨ糖脂肪酸エステル(C3)、ソルピタン脂肪酸エステル(C4)及びグリセリン脂肪酸エステル(C5)からなる群から選ばれる少なくとも1種の無機充填剤用分散剤(C)と、無機充填剤(D)とを含有し、

無機充填剤(D)が、酸化チタン、アルミナ、酸化マグネシウム、金属窒化物及び金属水酸化物からなる群より選ばれる無機充填剤を少なくとも1種含み、

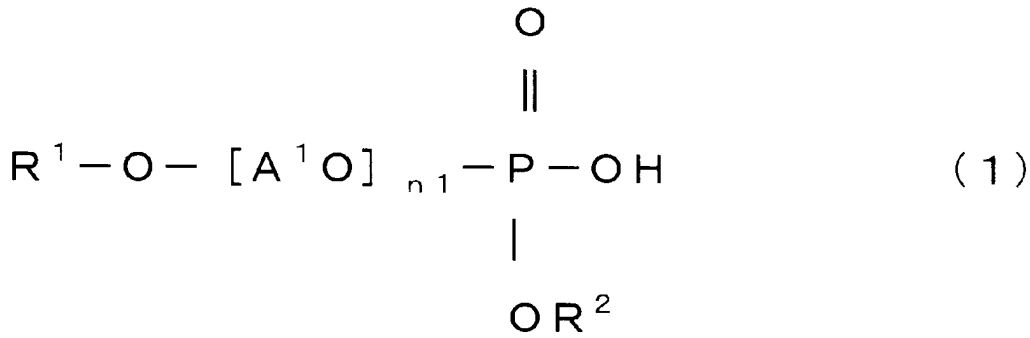
下記(1)~(3)を満たす硬化性組成物。

(1)ポリオール(A)が化学式量又は数平均分子量が1000以下であるポリアルキレングリコール(A1)をポリオール(A)の重量に基づいて50重量%以上含有する。

(2)無機充填剤(D)を硬化性組成物の重量に基づいて70~97重量%含有する。

(3)無機充填剤(D)100重量部に対する、無機充填剤用分散剤(C)の合計重量が1~5重量部である。

【化 1】



10

【一般式(1)中、 R^1 は、水素原子、炭素数2～18のアルキル基、又は、炭素数2～18のアルケニル基であり、 A^1O は炭素数2～3のアルキレンオキシ基であり、 n_1 は3～15の整数であり、 R^2 は、水素原子又は $-(\text{A}^2\text{O})_{n_2}\text{R}^3$ (R^3 は、炭素数2～18のアルキル基、又は、炭素数2～18のアルケニル基であり、 A^2O は炭素数2～3のアルキレンオキシ基であり、 n_2 は3～15の整数である)である。】

【請求項2】

無機充填剤(D)が、レーザー回折式粒度分布測定装置による測定から得られた粒度分布曲線(体積基準、横軸： \log 粒子径[μm]、縦軸：頻度[%])において、粒子径1 μm 以下の粒子を有する請求項1に記載の硬化性組成物。

20

【請求項3】

無機充填剤用分散剤(C)が、リン酸エステル(C1)及び炭素数12～24の脂肪酸(C2)からなる群から選ばれる少なくとも1種と、シヨ糖脂肪酸エステル(C3)、ソルピタン脂肪酸エステル(C4)及びグリセリン脂肪酸エステル(C5)からなる群から選ばれる少なくとも1種とを含む請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】

硬化性組成物が第一剤及び第二剤からなり、

無機充填剤(D)は、第一剤に含まれる第一の無機充填剤(D1)及び第二剤に含まれる第二の無機充填剤(D2)からなり、

第一剤は、ポリオール(A)と、無機充填剤用分散剤(C)と、第一の無機充填剤(D1)とを含有し、

30

第二剤は、ポリイソシアネート(B)と第二の無機充填剤(D2)とを含有する、請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項5】

第一剤中の第一の無機充填剤(D1)の含有量が第一剤の重量に基づいて70～97重量%である請求項4に記載の硬化性組成物。

【請求項6】

無機充填剤用分散剤(C)の合計重量が第一の無機充填剤(D1)100重量部に対して1～8重量部である請求項4又は5に記載の硬化性組成物。

【請求項7】

第二剤中の第二の無機充填剤(D2)の含有量が第二剤の重量に基づいて70～97重量%である請求項4～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

40

【請求項8】

第一剤に対する第二剤の重量比率(第二剤/第一剤)が1/10～10/1である請求項4～7のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化物であるウレタン樹脂。

【請求項10】

請求項9に記載のウレタン樹脂を含む放熱用部材。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は硬化性組成物、前記硬化性組成物を硬化してなるウレタン樹脂及び前記ウレタン樹脂を含む放熱用部材に関する。

【背景技術】

【0002】

電子部品等が発する熱を外部に発散（放熱）する樹脂として、熱伝導性樹脂が知られている。熱伝導性樹脂を用いた放熱方法としては、発熱体の筐体に熱伝導性樹脂を積層する方法が知られており、この様な方法で効率の良い放熱を行うためには、優れた熱伝導性だけでなく、発熱体の形状に追従でき、発熱体の表面に密着できる可撓性が必要である。

10

熱伝導性と可撓性とを有する熱伝導性樹脂としては、特許文献1に記載のポリウレタンポリマーが知られている。しかしながら、特許文献1に記載のポリウレタンポリマーは熱伝導性が十分ではなく、放熱性を高めるために放熱性（熱伝導性）フィラーの量を増やすと、柔軟性が低下して放熱効率が低下するという問題があった。

また、近年、発熱量が多く、形状が複雑な発熱部材が増えていることから、さらに優れた熱伝導性と柔軟性との両立が可能な熱伝導性樹脂の開発が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特表2015-530470号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、熱伝導性に優れ、かつ、柔軟性に優れる熱伝導性ウレタン樹脂を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち本発明は、ポリオール（A）と、ポリイソシアネート（B）と、下記一般式（1）で表されるリン酸エステル（C1）、炭素数12～24の脂肪酸（C2）、シヨ糖脂肪酸エステル（C3）、ソルピタン脂肪酸エステル（C4）及びグリセリン脂肪酸エステル（C5）からなる群から選ばれる少なくとも1種の無機充填剤用分散剤（C）と、無機充填剤（D）とを含有し、下記（1）～（3）：（1）ポリオール（A）が化学式量又は数平均分子量が1000以下であるポリアルキレングリコール（A1）をポリオール（A）の重量に基づいて50重量%以上含有する。

30

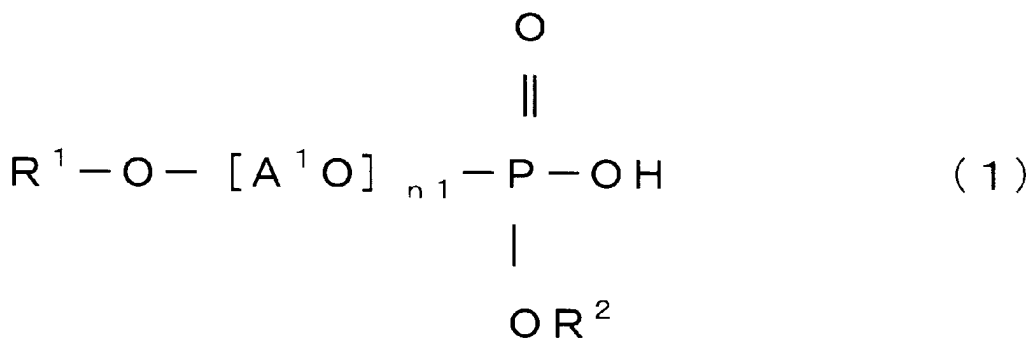
（2）無機充填剤（D）を硬化性組成物の重量に基づいて70～97重量%含有する。

（3）無機充填剤（D）100重量部に対する、無機充填剤用分散剤（C）の合計重量が1～5重量部である。

【0006】

【化1】

40



50

【 0 0 0 7 】

[一般式 (1) 中、 R^1 は、水素原子、炭素数 2 ~ 1 8 のアルキル基、又は、炭素数 2 ~ 1 8 のアルケニル基であり、 A^1O は炭素数 2 ~ 3 のアルキレンオキシ基であり、 n_1 は 3 ~ 1 5 の整数であり、 R^2 は、水素原子又は $-(A^2O)_{n_2}R^3$ (R^3 は、炭素数 2 ~ 1 8 のアルキル基、又は、炭素数 2 ~ 1 8 のアルケニル基であり、 A^2O は炭素数 2 ~ 3 のアルキレンオキシ基であり、 n_2 は 3 ~ 1 5 の整数である) である。] を満たす硬化性組成物；前記の硬化性組成物を硬化してなるウレタン樹脂；及び前記のウレタン樹脂を含む放熱用部材である。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、熱伝導性に優れ、かつ、柔軟性に優れるウレタン樹脂及び放熱用部材を提供することができる。

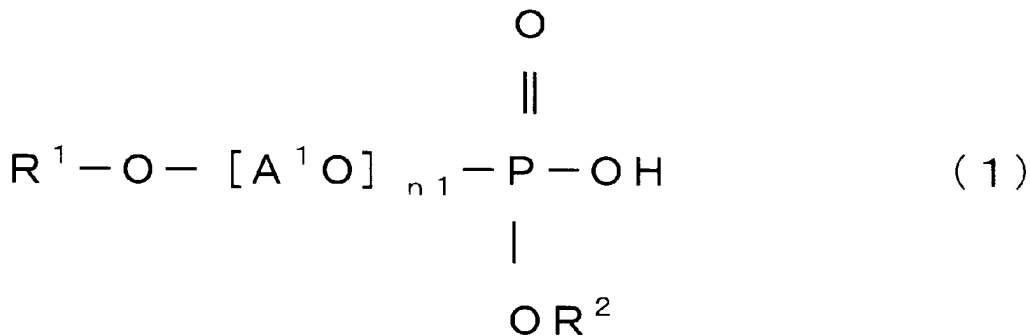
【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

[1 . 硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は、ポリオール (A) と、ポリイソシアネート (B) と、下記一般式 (1)

【 化 2 】



[一般式 (1) 中、 R^1 は、水素原子、炭素数 2 ~ 1 8 のアルキル基、又は、炭素数 2 ~ 1 8 のアルケニル基であり、 A^1O は炭素数 2 ~ 3 のアルキレンオキシ基であり、 n_1 は 3 ~ 1 5 の整数であり、 R^2 は、水素原子又は $-(A^2O)_{n_2}R^3$ (R^3 は、炭素数 2 ~ 1 8 のアルキル基、又は、炭素数 2 ~ 1 8 のアルケニル基であり、 A^2O は炭素数 2 ~ 3 のアルキレンオキシ基であり、 n_2 は 3 ~ 1 5 の整数である) である。]

で表されるリン酸エステル (C 1)、炭素数 1 2 ~ 2 4 の脂肪酸 (C 2)、シヨ糖脂肪酸エステル (C 3)、ソルピタン脂肪酸エステル (C 4) 及びグリセリン脂肪酸エステル (C 5) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の無機充填剤用分散剤 (C) と、無機充填剤 (D) とを含有する。

【 0 0 1 0 】

本発明の硬化性組成物は、一剤中に、ポリオール (A)、ポリイソシアネート (B)、無機充填剤用分散剤 (C) 及び無機充填剤 (D) のすべてを含む態様 (第一の態様)、ならびに、ポリオール (A)、ポリイソシアネート (B)、無機充填剤用分散剤 (C) 及び無機充填剤 (D) の成分を二剤に分けて含む態様 (第二の態様) のいずれであってもよい。まず、第一の態様について説明する。

【 0 0 1 1 】

[第一の態様]

第一の態様の硬化性組成物は、一剤中に、ポリオール (A)、ポリイソシアネート (B)、無機充填剤用分散剤 (C) 及び無機充填剤 (D) を含む。

【 0 0 1 2 】

ポリオール (A) は化学式量又は数平均分子量が 1 0 0 0 以下のポリアルキレングリコール (A 1) をポリオール (A) の重量に基づいて 5 0 重量 % 以上含有する。

ポリアルキレングリコール（A1）としては、炭素数2～20の脂肪族ジオールに炭素数2～4のアルキレンオキサイド（以下、AOと記載する）を付加重合して得られるジオールが挙げられる。

炭素数2～20の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-及び1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール並びにネオペンチルグリコール等が挙げられ、好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコール、更に好ましくはエチレングリコールである。

AOとしては、エチレンオキサイド、1,2-又は1,3-プロピレンオキサイド及び1,2-、1,3-、1,4-又は2,3-ブチレンオキサイド等が挙げられ、好ましくはエチレンオキサイド、1,2-又は1,3-プロピレンオキサイド、更に好ましくは1,2-又は1,3-プロピレンオキサイドである。

これらのAOは2種以上を併用してもよく、2種以上の併用の場合のAOの結合様式は、ブロック付加、ランダム付加及びこれらの併用のいずれでもよい。

【0013】

ポリアルキレングリコール（A1）の化学式量又は数平均分子量は、1000以下であり、好ましくは500以下、更に好ましくは300以下である。ポリアルキレングリコール（A1）の化学式量又は数平均分子量が1000以下であると、硬化性組成物中の無機充填剤の含有量を増やすことができ、容易に硬化性組成物の硬化物を得ることができる。ポリアルキレングリコール（A1）の化学式量又は数平均分子量が1000を超えると、硬化性組成物中の無機充填剤を増やすこと、及び硬化性組成物の硬化物を得ることが困難となる傾向がある。

【0014】

ポリオール（A）に含まれるポリアルキレングリコール（A1）の割合は、ポリオール（A）の重量に基づいて50重量%以上であり、好ましくは70～100重量%、更に好ましくは90～100重量%である。ポリオール（A）中のポリアルキレングリコール（A1）の割合が50重量%以上であると、硬化性組成物中の無機充填剤の含有量を増やすことができ、硬化性組成物の硬化物を容易に得ることができる。ポリオール（A）に含まれるポリアルキレングリコール（A1）の割合が、ポリオール（A）の重量に基づいて50重量%未満であると、硬化性組成物中の無機充填剤の含有量を増やすことが困難となり、硬化性組成物の硬化物を得ることが困難となる。

【0015】

なお、本明細書において、数平均分子量（Mn）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以降GPCと略記）を用いて、以下の条件で測定した値である。

装置本体：HLC-8120（東ソー（株）製）

カラム：東ソー（株）製TSK gel 6000、G3000 PWXL

検出器：RI（Refractive Index）

溶離液：0.5%酢酸ソーダ・水/メタノール（体積比70/30）

溶離液流量：1.0ml/分

カラム温度：40

試料濃度：0.25重量%

注入量：200μl

標準物質：東ソー（株）製TSK STANDARD POLYETHYLENE OXIDE

データ処理ソフト：GPC-8020 model II（東ソー（株）製）

【0016】

化学式量又は数平均分子量が1000以下のポリアルキレングリコール（A1）は公知の方法で製造することができ、例えば、前記の炭素数2～20の脂肪族ジオールに対して公知の方法でAOを付加する方法が挙げられる。用いるAOの量を調整することで化学式量又は数平均分子量を1000以下にすることができる。

【0017】

ポリアルキレングリコール（A1）としては、市場から入手できるものを使用することができ、サンニックスPP-200 [Mn = 200のポリプロピレングリコール、三洋化成工業（株）製]、サンニックスPP-400 [Mn = 400のポリプロピレングリコール、三洋化成工業（株）製]、サンニックスPP-600 [Mn = 600のポリプロピレングリコール、三洋化成工業（株）製]、サンニックスPP-950 [Mn = 950のポリプロピレングリコール、三洋化成工業（株）製]等を好ましく用いることができる。

ポリアルキレングリコール（A1）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用しても良い。

【0018】

ポリオール（A）は、ポリアルキレングリコール（A1）以外に他のポリオール（A2）を含んでも良い。

10

【0019】

他のポリオール（A2）としては、脂肪族ジオール（A21）、3価以上の脂肪族ポリオール（A22）、前記脂肪族ジオール（A21）のAO付加物であって化学式量又は数平均分子量が1000を超えるAO付加物（A23）、前記脂肪族ポリオール（A22）のAO付加物（A24）、脂環式ポリオール（A25）、前記脂環式ポリオール（A25）のAO付加物（A26）、2価以上のフェノールのAO付加物（A27）、ポリエステルポリオール（A28）、ポリブタジエンポリオール（A29）、及びポリカーボネートポリオール（A30）等が挙げられる。

【0020】

脂肪族ジオール（A21）としては、炭素数2～20の脂肪族ジオールが挙げられ、炭素数は好ましくは2～10、更に好ましくは2～5である。

20

【0021】

3価以上の脂肪族ポリオール（A22）としては、炭素数3～20の脂肪族ポリオールのうち3価以上のアルコールが挙げられ、グリセリン、及びペンタエリスリトール等が挙げられ、好ましくはグリセリンである。

【0022】

脂肪族ジオール（A21）のAO付加物（A23）としては、前記の脂肪族ジオール（A21）にAOを付加した化合物が挙げられ、付加するAOの量を調整することで1000を超える化学式量又は数平均分子量としたものが挙げられる。AOとしては、ポリアルキレングリコール（A1）の説明において例示した炭素数2～4のAOを用いることができ、好ましいものも同じである。

30

脂肪族ジオール（A21）のAO付加物（A23）としては、化学式量又は数平均分子量が1000を超えるポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、なかでも好ましくはポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、更に好ましくはポリプロピレングリコールである。

【0023】

脂肪族ポリオール（A22）のAO付加物（A24）としては、前記の脂肪族ポリオール（A22）にAOを付加した化合物などが挙げられる。AOとしては、（A1）の説明において例示したものと同一のものを用いることができ、好ましいものも同じである。

40

脂肪族ポリオール（A22）のAO付加物（A24）としては、グリセリンのAO付加物、ペンタエリスリトールのAO付加物などが挙げられ、具体的にはポリオキシエチレントリオール（ポリエチレングリセリルエーテル）、ポリオキシプロピレントリオール（ポリオキシプロピレングリセリルエーテル）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレントリオール（ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル）等が挙げられる。これらのうち、好ましくはポリプロピレントリオール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレントリオール、更に好ましくはポリオキシエチレンポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレントリオールである。市場から入手できるものとしては、サンニックスGP-1000 [Mn = 1000のポリオキシプロピレングリセリルエーテル、三洋化成工業（株）製]などを好ましく用いる。

50

【 0 0 2 4 】

脂環式ポリオール（A 2 5）としては、炭素数 4 ~ 1 6 の脂環式ポリオール（1, 4 - シクロヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール及び水素添加ビスフェノール A）等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

脂環式ポリオール（A 2 5）の A O 付加物（A 2 6）としては、前記の脂環式ポリオール（A 2 5）に A O を付加した化合物が挙げられる。A O としては、（A 1）の説明において例示したものと同一ものを用いることができ、好ましいものも同じである。

【 0 0 2 6 】

2 価以上のフェノールの A O 付加物（A 2 7）における 2 価以上のフェノールとしては、炭素数 6 ~ 1 6 の多価フェノール（ビスフェノール A、ビスフェノール S 及びヒドロキノン等）等が挙げられる。2 価以上のフェノールの A O 付加物（A 2 7）としては、前記の 2 価以上のフェノールに A O を付加した化合物等が挙げられる。A O としては、（A 1）の説明において例示したものと同一ものを用いることができ、好ましいものも同じである。

10

【 0 0 2 7 】

ポリエステルポリオール（A 2 8）としては、ポリオール [前記のポリアルキレングリコール（A 1）、脂肪族ジオール（A 2 1）、脂肪族ポリオール（A 2 2）、脂肪族ジオール（A 2 1）の A O 付加物（A 2 3）、脂肪族ポリオール（A 2 2）の A O 付加物（A 2 4）、脂環式ポリオール（A 2 5）、脂環式ポリオール（A 2 5）の A O 付加物（A 2 6）、2 価以上のフェノールの A O 付加物（A 2 7）等] と、ポリカルボン酸との縮合物等

20

が挙げられる。
 ポリカルボン酸としては、炭素数 2 ~ 2 0 の鎖状脂肪族ポリカルボン酸 [シュウ酸、マロン酸、ジプロピルマロン酸、コハク酸、2, 2 - ジメチルコハク酸、グルタル酸、2 - メチルグルタル酸、2, 2 - ジメチルグルタル酸、2, 4 - ジメチルグルタル酸、3 - メチルグルタル酸、3, 3 - ジメチルグルタル酸、3 - エチル - 3 - メチルグルタル酸、アジピン酸、3 - メチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ペンタデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸及びエイコサン二酸等] ; 炭素数 5 ~ 2 0 の脂環式ポリカルボン酸 [シクロプロパンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、ジシクロヘキシル - 4, 4' - ジカルボン酸及びシヨウノウ酸] ; 炭素数 8 ~ 2 0 の芳香族ポリカルボン酸 [テレフタル酸、イソフタル酸、2 - メチルテレフタル酸、4, 4 - スチルベンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、4, 4 - ビフェニルジカルボン酸、オルトフタル酸及びジフェニルエーテルジカルボン酸等] 等が挙げられ、クラレポリオール P - 2 0 1 0 [(株)クラレ製] 等として、市場から入手することができる。

30

【 0 0 2 8 】

ポリブタジエンポリオール（A 2 9）としては、「G - 1 0 0 0」、「G - 2 0 0 0」及び「G - 3 0 0 0」 [日本曹達（株）製] 等として、市場から入手したものを用いてもよい。

また、ポリブタジエンポリオール（A 2 9）として、ポリブタジエンポリオールの水添物を用いても良く、水添物は「G I - 1 0 0 0」、「G I - 2 0 0 0」及び「G I - 3 0 0 0」 [日本曹達（株）製] 等として、市場から入手することができる。

40

【 0 0 2 9 】

ポリカーボネートポリオール（A 3 0）としては、ポリオール [前記のポリアルキレングリコール（A 1）、脂肪族ジオール（A 2 1）、脂肪族ポリオール（A 2 2）、脂肪族ジオール（A 2 1）の A O 付加物（A 2 3）、脂肪族ポリオール（A 2 2）の A O 付加物（A 2 4）、脂環式ポリオール（A 2 5）、脂環式ポリオール（A 2 5）の A O 付加物（A 2 6）、2 価以上のフェノールの A O 付加物（A 2 7）等] とホスゲンとの反応物等が挙げられ、クラレポリオール C - 5 9 0、C 2 0 9 0 [(株)クラレ製] 等として、市場から入手することができる。

50

【 0 0 3 0 】

ポリアルキレングリコール (A 1) と共に用いる他のポリオール (A 2) としては、硬化性組成物から得られる成形体の成形性等に優れるという観点から、好ましくは、脂肪族ジオール (A 2 1)、脂肪族ポリオール (A 2 2)、脂肪族ジオール (A 2 1) の A O 付加物 (A 2 3)、脂肪族ポリオール (A 2 2) の A O 付加物 (A 2 4)、ポリカーボネートポリオール (A 3 0) であり、更に好ましくはグリセリンの A O 付加物、ペンタエリスリトールの A O 付加物及び 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールと 1 , 6 ヘキサジオールとホスゲンとの反応物であるポリカーボネートポリオールである。

以下の説明において、「硬化性組成物から得られる成形体の成形性」を単に「成形性」ということがある。本明細書において、「成形性に優れる」とは所望の形状に成形しやすいことをいう。

10

ポリオール (A 2) は、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用しても良い。

【 0 0 3 1 】

ポリオール (A) としては、成形性に優れるという観点から、一分子当たり平均して水酸基を少なくとも 2 個以上有するものが好ましい。

【 0 0 3 2 】

ポリオール (A) の数平均分子量は、成形性に優れるという観点から、1 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 であることが好ましく、1 , 5 0 0 ~ 9 , 0 0 0 であることが更に好ましい。

【 0 0 3 3 】

ポリイソシアネート (B) としては、鎖状脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、及び、これらのポリイソシアネートのイソシアヌレート体等が挙げられる。

20

【 0 0 3 4 】

鎖状脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数 4 ~ 2 0 の鎖状脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられ、好ましくはエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、及びリジンジイソシアネート等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

脂環式ポリイソシアネートとしては、炭素数 6 ~ 1 7 の脂環式ポリイソシアネート等が挙げられ、好ましくはイソホロンジイソシアネート、4 , 4 - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス (2 - イソシアナトエチル) - 4 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボキシレート及び 2 , 5 - 又は 2 , 6 - ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。脂環式ポリイソシアネートとしては、デスモジュール I [住化コベストロウレタン (株)] などとして市場から入手することができる。

30

【 0 0 3 6 】

芳香族ポリイソシアネートとしては、炭素数 8 ~ 2 2 の芳香族ポリイソシアネート等が挙げられ、好ましくは 1 , 3 - 又は 1 , 4 - フェレンジイソシアネート、2 , 4 - 又は 2 , 6 - トリレンジイソシアネート (T D I)、4 , 4 ' - 又は 2 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I)、m - 又は p - イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、4 , 4 ' - ジイソシアナトビフェニル、3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジイソシアナトビフェニル、3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジイソシアナトジフェニルメタン、1 , 5 - ナフチレンジイソシアネート、m - 又は p - イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、m - 又は p - キシリレンジイソシアネート (X D I) 及び , , ' , ' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート (T M X D I) 等が挙げられる。

40

【 0 0 3 7 】

ポリイソシアネートのイソシアヌレート体は、ポリイソシアネート (前記の鎖状脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート及び芳香族ポリイソシアネート等) の 3 量体等が挙げられる。

50

ポリイソシアネートのイソシアヌレート体は、TLA-100 [旭化成(株)]等として、市場から入手することができる。

【0038】

ポリイソシアネート(B)のうち、成形性に優れるという観点から、鎖状脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、鎖状脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体及び脂環式ポリイソシアネートのイソシアヌレート体が好ましい。

ポリイソシアネート(B)は、1種を単独で用いても、2種以上を併用しても良い。

【0039】

硬化性組成物中のポリオール(A)及びポリイソシアネート(B)の合計重量の割合は、硬化性組成物の重量を基準として3~30重量%であることが好ましく、更に好ましくは3~20重量%である。

10

【0040】

ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)とのイソシアネートインデックス[ポリイソシアネート(B)が有するイソシアネート基の合計モル数/ポリオール(A)が有する水酸基の合計モル数]は、0.2~1.0(さらに好ましくは0.5~0.8)であることが好ましい。イソシアネートインデックスが前記範囲であると、硬化性組成物の硬化性及び硬化物の柔軟性が良好となる。

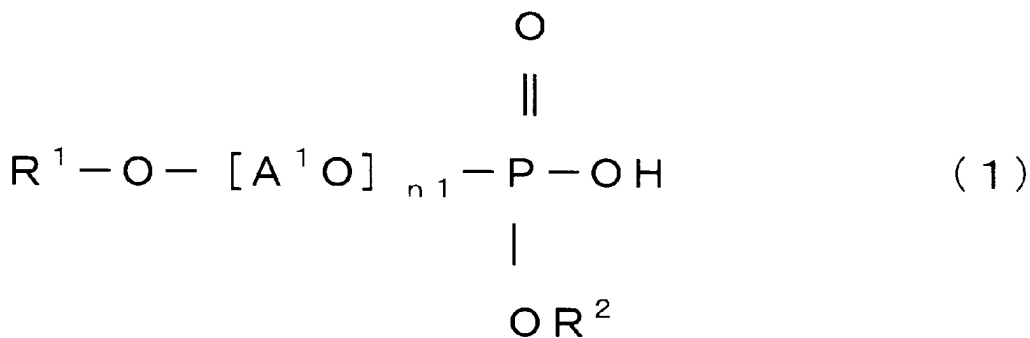
【0041】

本発明の硬化性組成物は、下記一般式(1)で表されるリン酸エステル(C1)、炭素数12~24の脂肪酸(C2)、シヨ糖脂肪酸エステル(C3)、ソルビタン脂肪酸エステル(C4)及びグリセリン脂肪酸エステル(C5)からなる群から選ばれる少なくとも1種の無機充填剤用分散剤(C)を含む。

20

【0042】

【化3】



30

[一般式(1)中、R¹は、水素原子、炭素数2~18のアルキル基、又は、炭素数2~18のアルケニル基であり、A¹Oは炭素数2~3のアルキレンオキシ基であり、n₁は3~15の整数であり、R²は、水素原子又は-(A²O)_{n₂}R³(R³は、炭素数2~18のアルキル基、又は、炭素数2~18のアルケニル基であり、A²Oは炭素数2~3のアルキレンオキシ基であり、n₂は3~15の整数である)である。]

【0043】

40

リン酸エステル(C1)に関し、一般式(1)中、R¹は、水素原子、炭素数2~18のアルキル基、又は、炭素数2~18のアルケニル基である。

【0044】

炭素数2~18のアルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基及びオクタデシル基等が挙げられ、それぞれ直鎖状であっても分枝状であってもよい。

【0045】

炭素数2~18のアルケニル基としては、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウン

50

デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、およびオクタデセニル基等が挙げられ、これらはそれぞれ直鎖状であっても分枝状であってもよく、二重結合の位置は限定されない。

【0046】

R^1 は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよいが、直鎖状であることが好ましい。また、硬化性組成物の硬化物の機械的強度及び無機充填剤の分散性等の観点から、炭素数12～18のアルキル基が好ましい。

【0047】

一般式(1)において、 A^1O は炭素数2～3のアルキレンオキシ基を意味し、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基が挙げられる。これらのうち、分散性の観点から、好ましいのはエチレンオキシ基である。

n_1 は3～15の整数であり、無機充填剤の分散性および硬化物の機械的強度が良好であるという観点から好ましくは3～13、さらに好ましくは4～11である。

【0048】

R^2 は、水素原子又は $-(A^2O)_{n_2}R^3$ (R^3 は、炭素数2～18のアルキル基、又は、炭素数2～18のアルケニル基であり、 A^2O は炭素数2～3のアルキレンオキシ基であり、 n_2 は3～15の整数である)である。

R^3 としては、 R^1 と同様のものを挙げることができ、好ましいものも同様である。

A^2O としては A^1O と同様のものをあげることができ、好ましいものも同様である。

R^2 が水素原子であると、一般式(1)の化合物はモノエステルであり、 R^2 が $-(A^2O)_{n_2}R^3$ であると、一般式(1)の化合物はジエステルである。また、 R^2 が $-(A^2O)_{n_2}R^3$ の場合、 R^1 と R^3 は同一であっても異なっていてよい。 n_1 と n_2 は同一であっても異なっていてよい。

【0049】

一般式(1)で示されるリン酸エステル(C1)として、 R^1 の異なるものを2種以上混合して使用してもよいし、モノエステル(R^2 がH)とジエステル(R^2 が $-(A^2O)_{n_2}R^3$)の混合物を使用してもよい。一般式(1)で示されるリン酸エステル(C1)は、モノエステルとジエステルの混合物(モノ・ジ混合物)として得られることが一般的である。また、一般式(1)で示されるリン酸エステルの塩(ナトリウム、カリウム、及び、マグネシウム等の金属塩、アンモニウム塩等)も用いる。

【0050】

一般式(1)で表されるリン酸エステル(C1)として好ましいものとしては、アルキルエーテルリン酸エステル、アルキルリン酸エステル等が挙げられ、アルキルエーテルリン酸エステルが更に好ましい。

一般式(1)で表されるリン酸エステル(C1)は、ポリエーテルと酸化リンによるリン酸エステル化によって得ることができ、市場からも、ディスパロンDA-375[楠本化成(株)製]、プライサーフA208N[第一工業製薬(株)製]、フォスファノールRL-210[東邦化学工業(株)製、 $R^1, R^3: C_{18}H_{37}$ 、モノ・ジ混合物、 $n_1, n_2: 2$]、フォスファノールRS-710[東邦化学工業(株)製、 $R^1, R^3: C_{12} \sim 15$ のアルキル基、モノ・ジ混合物、 $n_1, n_2: 9$]、フォスファノールRS-410[東邦化学工業(株)製、 $R^1, R^3: C_{12} \sim 15$ のアルキル基、モノ・ジ混合物、 $n_1, n_2: 3$]等として入手することができる。

【0051】

炭素数12～24の脂肪酸(C2)としては、炭素数12～24の飽和脂肪酸(ドデカン酸、ヘキサデカン酸、エイコサン酸及びテトラコサン酸等)及び炭素数12～24の不飽和脂肪酸(ヘキサデセン酸、オクタデセン酸及びオクタデカンジエン酸等)等が挙げられ、ヘキサデセン酸(オレイン酸)が好ましい。

【0052】

シヨ糖脂肪酸エステル(C3)としては、シヨ糖と炭素数8～22の脂肪酸とのエステルが挙げられ、具体的には、シヨ糖ステアリン酸エステル[第一工業製薬(株)製のDKE

10

20

30

40

50

ステル F - 50 (HLB = 6)、F - 70 (HLB = 8) 及び F - 110 (HLB = 11) 等、三菱ケミカル(株)製のリョートーシュガーエステル S - 770 (HLB = 約 7)、S - 970 (HLB = 約 9)、S - 1170 (HLB = 約 11) 及び S - 1170F (HLB = 約 11) 等] 等が挙げられる。

【0053】

ソルビタン脂肪酸エステル(C4)としては、ソルビタンと炭素数 8 ~ 22 の脂肪酸とのモノ~トリエステルが挙げられ、具体的にはソルビタンパルミテート[花王(株)製のレオドル SP - P10 (HLB = 6.7) 等、及び理研ビタミン(株)製のリケマール P - 300 (HLB = 5.6) 等]、ソルビタンオレイン酸モノエステル、脂肪酸ソルビタンエステル[三洋化成工業(株)製、イオネット S - 80]、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル[三洋化成工業(株)製、イオネット T - 60V] 等が挙げられる。

10

【0054】

グリセリン脂肪酸エステル(C5)としては、グリセリン又はポリグリセリンの重合体(重合度 2 ~ 20)と炭素数 8 ~ 22 の脂肪酸とのモノ~トリエステルが挙げられ、具体的には、ジグリセリンモノラウレート[理研ビタミン(株)製のポエム DL - 100 (HLB = 9.4) 等]、ジグリセリンモノミリステート[理研ビタミン(株)製のポエム DM - 100 (HLB = 8.7) 等]、ジグリセリンモノステアレート[理研ビタミン(株)製のポエム DS - 100A (HLB = 7.7) 等]、ジグリセリンモノオレート[理研ビタミン(株)製のポエム DO - 100V (HLB = 7.3)、リケマール DO - 100 (HLB = 7.4) 等]、デカグリセリンステアレート[理研ビタミン(株)製のポエム J - 0081HV (HLB = 12)、ポエム J - 0381V (HLB = 12) 等] 等が挙げられる。

20

【0055】

シヨ糖脂肪酸エステル(C3)、ソルビタン脂肪酸エステル(C4)及びグリセリン脂肪酸エステル(C5)の中では、ソルビタン脂肪酸エステル(C4)が好ましく、ソルビタンオレイン酸モノエステルが更に好ましい。

【0056】

リン酸エステル(C1)及び炭素数 12 ~ 24 の脂肪酸(C2)の合計重量の割合は、無機充填剤(D)の分散性及び成形性の観点から、硬化性組成物の重量に基づいて、好ましくは 1 ~ 5 重量%、より好ましくは 1 ~ 3 重量%、更に好ましくは 1 ~ 2 重量%である。

30

【0057】

シヨ糖脂肪酸エステル(C3)、ソルビタン脂肪酸エステル(C4)及びグリセリン脂肪酸エステル(C5)の合計重量の割合は、無機充填剤(D)の分散性及び成形性の観点から、硬化性組成物の重量に基づいて、好ましくは 1 ~ 5 重量%、より好ましくは 1 ~ 3 重量%、更に好ましくは 1 ~ 2 重量%である。

【0058】

無機充填剤(D)の分散性の観点から、無機充填剤用分散剤(C)は、リン酸エステル(C1)及び炭素数 12 ~ 24 の脂肪酸(C2)からなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、シヨ糖脂肪酸エステル(C3)、ソルビタン脂肪酸エステル(C4)及びグリセリン脂肪酸エステル(C5)からなる群から選ばれる少なくとも 1 種とを含むことが好ましい。

40

【0059】

無機充填剤(D)100重量部に対する、無機充填剤用分散剤(C)の合計重量は 1 ~ 5 重量部であり、好ましくは 1 ~ 3 重量部、更に好ましくは 1 ~ 2 重量部である。無機充填剤(D)100重量部に対する、無機充填剤用分散剤(C)の合計重量が 1 ~ 5 重量部であると、無機充填剤(D)の分散性に優れ、かつ成形性に優れる。前記割合が 1 重量部未満であると、無機充填剤の分散性が悪化することがあり、前記割合が 5 重量部を超えると成形性が悪化することがある。

【0060】

無機充填剤(D)としては、ケイ酸塩(タルク、クレー、マイカ、及びガラス等)、金属酸化物(酸化チタン、アルミナ、シリカ、及び酸化マグネシウム等)、金属炭酸塩(炭酸

50

カルシウム、炭酸マグネシウム、及びハイドロタルサイト等)、金属水酸化物(水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化カルシウム等)、金属(亜)硫酸塩(硫酸バリウム、硫酸カルシウム、及び亜硫酸カルシウム等)、金属ホウ酸塩(ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、及びホウ酸ナトリウム等)、金属窒化物(窒化アルミニウム、窒化ホウ素、及び窒化ケイ素等)、及び金属(金、銀、銅、及びこれらを含む合金等)等の粒子が挙げられる。

なかでも、熱伝導率が $0.5 \sim 200 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ (更に好ましくは $1 \sim 200 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であり、特に好ましくは $10 \sim 200 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)の無機充填剤を好ましく用いることができる。無機充填剤の熱伝導率が前記の範囲であると硬化性組成物の硬化物を放熱用部材として好ましく用いることができる。

【0061】

硬化性組成物の硬化物を放熱用部材として用いた場合の放熱性が良好である等の観点から、無機充填剤(D)として好ましいのは、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属水酸化物及び金属炭酸塩であり、さらに好ましいのは金属酸化物、特に好ましいのは酸化マグネシウム及びアルミナである。これらは1種のみを用いてもよいし2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0062】

無機充填剤(D)の形状としては特に制限はなく、繊維状、及び粒子状のものを好ましく用いることができる。粒子である場合、球状、板状、針状又は不定形(破碎等により得られる)の粒子等が使用できる。成形性に優れるという観点から、無機充填剤(D)の形状として好ましいのは球状の粒子である。

【0063】

無機充填剤(D)が球状の粒子の場合、無機充填剤(D)の体積平均粒子径[D50:体積基準での粒度分布における積算粒子量が50%となる粒子径]は、成形性に優れるという等の観点から好ましくは $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ である。

無機充填剤(D)の体積平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置[(株)島津製作所製SALD-2000A、(株)堀場製作所製LA-920等]を用いて、測定することができる。無機充填剤(D)以外の成分が溶媒に溶解する場合は、組成物の溶液を測定してもよい。

【0064】

中でも、熱伝導性と成形物の柔軟性の観点から、硬化性組成物に含まれる無機充填剤(D)が、レーザー回折式粒度分布測定装置による測定から得られた粒度分布曲線(体積基準、横軸: \log 粒子径 [μm]、縦軸: 頻度 [%])において、粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子を含むことが好ましい。粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子は、その合計頻度が10%以下であることがさらに好ましく、1~5.5%が特に好ましい。

粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の合計頻度は、粒度分布曲線(体積基準、横軸: \log 粒子径 [μm]、縦軸: 頻度 [%])における粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の各粒子径の頻度を合計して得られる値、すなわち、粒子径 $1 \mu\text{m}$ での累積頻度である。

このような無機充填剤(D)として、体積平均粒子径が異なる2種以上の無機充填剤の混合物を使用してもよく、例えば、体積平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満の無機充填剤と、体積平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上の無機充填剤との混合物が挙げられる。体積平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満の無機充填剤を使用する場合、体積平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満の無機充填剤は、無機充填剤(D)の合計重量に基づいて1~10重量%含むことが好ましく、3~7重量%含むことが更に好ましい。

また、体積平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上の無機充填剤として、体積平均粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の無機充填剤(Da)と体積平均粒子径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の無機充填剤(Db)とを含むことが好ましく、無機充填剤(Da)と無機充填剤(Db)とをDa:Dbが10:90~90:10(更に好ましくは20:80~80:20であり、特に好ましくは30:70~70:30)の重量比で含むことが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

硬化性組成物は、無機充填剤（D）を硬化性組成物の重量に基づいて70～97重量%、好ましくは80～97重量%含有する。無機充填剤（D）の含有量が70重量%以上であることにより、硬化性組成物の硬化物の熱伝導性を良好なものとし、97重量%以下とすることにより成形性を良好なものとすることができる。無機充填剤（D）の含有量が70重量%未満であると硬化物の熱伝導性が不十分となることがあり、97重量%を超えると成形性が悪化することがある。

【 0 0 6 6 】

第一の態様の硬化性組成物は、ポリオール（A）、ポリイソシアネート（B）、無機充填剤用分散剤（C）及び無機充填剤（D）に該当しない他の成分を含有していてもよい。当該他の成分としては、界面活性剤（E）、可塑剤（F）及びウレタン化触媒（G）が挙げられる。硬化性組成物は、更に、他の成分として、ウレタン樹脂に用いられる公知の添加剤（特開2018-076537号公報に記載の酸化防止剤及び紫外線吸収剤等）を含有しても良い。

10

【 0 0 6 7 】

界面活性剤（E）としては、ポリオキシアルキレン型ノニオン性界面活性剤（E1）、エステル型ノニオン性界面活性剤（E2）、アニオン性界面活性剤（E3）及びカチオン性界面活性剤（E4）を好ましく用いることができる。

【 0 0 6 8 】

ポリオキシアルキレン型ノニオン性界面活性剤（E1）としては、脂肪族アルコール（炭素数4～30）、アルキル（炭素数1～30）フェノール、脂肪族（炭素数4～30）アミン又は脂肪族（炭素数4～30）アミドのAO付加物（好ましい付加モルが1～30）等が挙げられる。

20

ポリオキシアルキレン型ノニオン性界面活性剤（E1）を構成する脂肪族アルコールとしては、n-、i-、sec-又はt-ブタノール、オクタノール、及びドデカノール等が好ましく、アルキルフェノールとしては、フェノール、メチルフェノール及びノニルフェノール等が好ましく、脂肪族アミンとしては、ラウリルアミン及びメチルステアリルアミン等が好ましく、脂肪族アミドとしては、ステアリン酸アミド等が好ましい。

【 0 0 6 9 】

エステル型ノニオン性界面活性剤（E2）としては、炭素数4～30の脂肪酸（ラウリン酸、ステアリン酸及びオレイン酸等）と、ショ糖、ソルビトール及びグリセリンを除く多価アルコールとのエステル化合物等が挙げられる。

30

【 0 0 7 0 】

アニオン性界面活性剤（E3）としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型及びスルホン酸塩型が挙げられる。

カルボン酸塩型としては、炭素数4～30の上記脂肪酸のアルカリ金属塩、及びポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸のアルカリ金属塩等が挙げられ、硫酸エステル型としては、炭素数4～30の前記脂肪族アルコール又は脂肪族アルコールのAO付加物の硫酸エステルアルカリ金属塩等が挙げられ、スルホン酸塩型としては、アルキルフェノールのスルホン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。市場からも、ポリエーテルカルボン酸〔花王（株）製、カオーアキボRLM-100〕等として入手することができる。

40

【 0 0 7 1 】

カチオン性界面活性剤（E4）としては、1～3級アミン塩型及び4級アンモニウム塩型等が挙げられる。

1～3級アミン塩型としては、炭素数4～30の脂肪族アミン〔1級（ラウリルアミン等）、2級（ジブチルアミン等）及び3級アミン（ジメチルステアリルアミン等）等〕塩酸塩、トリエタノールアミンと炭素数4～30の脂肪酸のモノエステルの無機酸（塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸等）塩等が挙げられ、4級アンモニウム塩型としては、炭素数4～30の4級アンモニウム（ブチルトリメチルアンモニウム、ジエチルラウリルメチルアンモニウム、ジメチルジステアリルアンモニウム等）の無機酸塩等が挙げられる。市場からも

50

、ノブコスパース092 [サンノブコ(株)製、カチオン系界面活性剤]等として入手することができる。

【0072】

可塑剤(F)としては、フタル酸系可塑剤[ジイソノニルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート、プチルベンジルフタレート等]、脂肪酸エステル系可塑剤[ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ-n-デシルアジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジブチルセバケート、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート等]、リン酸エステル系可塑剤[トリブチルホスフェート、トリ-(2-エチルヘキシル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート等]、安息香酸系可塑剤[ポリエチレングリコール安息香酸エステル]、エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤、トリメリテート系可塑剤、ピロメリテート系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、スルホン酸エステル系可塑剤等が挙げられる。市場からも、ジイソノニルフタレート[Aekyung Petrochemical社製、DINP]、ポリエチレングリコール安息香酸エステル[三洋化成工業(株)製、EB-300]等として入手することができる。

10

【0073】

ウレタン化触媒(G)としては、アミン触媒[トリエチレンジアミン、N-エチルモルホリン、ジエチルエタノールアミン及び1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等]及び金属触媒[ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)、オクチル酸第一錫、ジブチル錫ジラウレート及びオクチル酸鉛等]等が挙げられる。市場からも、無機ビスマス触媒[日東化成(株)製、ネオスタンU-600]等として入手することができる。

20

【0074】

第一の態様の硬化性組成物が界面活性剤(E)を含有する場合、無機充填剤(D)100重量部に対して、界面活性剤(E)を0.001~30重量部含有することが好ましく、更に好ましくは0.01~10重量部であり、特に好ましくは0.1~5重量部である。

【0075】

第一の態様の硬化性組成物が可塑剤(F)を含有する場合、ポリオール(A)及びポリイソシアネート(B)の合計重量100重量部に対する可塑剤(F)の量は、25重量部以下であることが好ましく、更に好ましくは1~25重量部であり、特に好ましくは5~20重量部である。

30

【0076】

第一の態様の硬化性組成物がウレタン化触媒(G)を含有する場合、ポリオール(A)及びポリイソシアネート(B)の合計重量100重量部に対するウレタン化触媒(G)の量は3重量部以下であることが好ましく、更に好ましくは0.001~3重量部であり、特に好ましくは0.005~3重量部である。

【0077】

第一の態様の硬化性組成物は、ポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)、無機充填剤用分散剤(C)及び無機充填剤(D)、並びに必要により用いる他の成分(界面活性剤(E)、可塑剤(F)及びウレタン化触媒(G)など)を、公知の混合装置(攪拌装置付き混合槽等)を用いて均一混合することで得られる。硬化性組成物の製造において、各成分は一括で混合しても良く、任意の2成分又はそれ以上の成分を予め混合して残りの成分(残りの成分は混合物であっても良い)を混合してもよい。

40

【0078】

第一の態様の硬化性組成物を、任意の基材上又は目的に応じた形状を有する成型型の中で公知の方法でウレタン化反応することで硬化物を得ることができる。

【0079】

[第二の態様]

第二の態様の硬化性組成物は、ポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)、無機充填剤用分散剤(C)及び無機充填剤(D)の成分を、第一剤と第二剤の二つに分けて含む。第一剤と第二剤とを混合した直後の組成物は流動性が低く、基材への密着性が高くなると

50

いう観点から、第二の態様が好ましい。

【0080】

第二の態様の一実施態様（以下「態様A」とする）として、無機充填剤（D）が、第一剤に含まれる第一の無機充填剤（D1）及び第二剤に含まれる第二の無機充填剤（D2）からなり、第一剤がポリオール（A）と、無機充填剤用分散剤（C）と、第一の無機充填剤（D1）とを含有し、第二剤がポリイソシアネート（B）と第二の無機充填剤（D2）とを含有する態様が挙げられる。以下、態様Aを中心に第二の態様について説明する。

【0081】

態様Aの硬化性組成物において、第一剤に含まれる、ポリオール（A）、無機充填剤用分散剤（C）、及び第一の無機充填剤（D1）としては、第一の態様で説明したポリオール（A）、無機充填剤用分散剤（C）、及び無機充填剤（D）と同じものを用いることができ、好ましいものも同じである。

10

【0082】

第二の態様においても、ポリオール（A）に含まれるポリアルキレングリコール（A1）の重量割合は、ポリオール（A）の重量に基づいて50重量%以上であり、好ましくは70～100重量%、更に好ましくは90～100重量%である。ポリオール（A）中のポリアルキレングリコール（A1）の重量割合が50重量%以上であると、硬化性組成物中の無機充填剤の含有量を増やすことができ、硬化性組成物の硬化物を容易に得ることができる。ポリオール（A）に含まれるポリアルキレングリコール（A1）の重量割合が、ポリオール（A）の重量に基づいて50重量%未満であると硬化性組成物中の無機充填剤の含有量を増やすこと、及び硬化性組成物の硬化物を得ることが困難となる。

20

【0083】

第二の態様においても、無機充填剤用分散剤（C）の合計重量は、無機充填剤（D）の合計100重量部に対して1～5重量部であり、好ましくは1～3重量部、更に好ましくは1～2重量部である。無機充填剤（D）100重量部に対する、無機充填剤用分散剤（C）の合計重量が1～5重量部であると無機充填剤の分散性に優れ、かつ成形性に優れる。前記重量が1重量部未満であると無機充填剤の分散性が悪化することがあり、5重量部を超えると成形性が悪化することがある。

【0084】

第二の態様においても、硬化性組成物は、無機充填剤（D）を硬化性組成物の重量に基づいて70～97重量%、好ましくは80～97重量%含有する。無機充填剤（D）の含有量が70重量%以上であることにより、硬化性組成物の硬化物の熱伝導性を良好なものとし、97重量%以下とすることにより成形性を良好なものとするができる。無機充填剤（D）の含有量が70重量%未満であると硬化物の熱伝導性が不十分となることがあり、97重量%を超えると成形性が悪化することがある。第二の態様において硬化性組成物の重量は第一剤と第二剤との合計重量を意味する。

30

【0085】

第一剤中の第一の無機充填剤（D1）の含有量は、第一剤の重量に基づいて、好ましくは70～97重量%、より好ましくは80～97重量%、更に好ましくは85～95重量%である。第一剤中の第一の無機充填剤（D1）の含有量が70重量%以上であることにより、第一剤と第二剤とを混合して硬化させた後に得られる硬化物の熱伝導性をより良好なものとすることができる。第一剤中の第一の無機充填剤（D1）の含有量が97重量%以下であることにより、第一剤と第二剤とを混合して硬化させた後に得られる硬化物の柔軟性をより優れたものとするができる。

40

【0086】

リン酸エステル（C1）及び炭素数12～24の脂肪酸（C2）の合計重量の割合は、硬化性組成物の重量（つまり、第一剤の重量及び第二剤の重量の合計）に基づいて好ましくは1～5重量%であり、より好ましくは1～3重量%、更に好ましくは1～2重量%である。割合が1重量%以上であると無機充填剤（D）の分散性をより良好なものとすることができ、5重量%以下であると第二剤と混合して硬化させた後に得られる硬化物の成形性

50

をより優れたものとすることができる。

【0087】

シヨ糖脂肪酸エステル(C3)、ソルビタン脂肪酸エステル(C4)及びグリセリン脂肪酸エステル(C5)の合計重量の割合は、硬化性組成物の重量(つまり、第一剤の重量及び第二剤の重量の合計)に基づいて好ましくは1~5重量%であり、より好ましくは1~3重量%、更に好ましくは1~2重量%である。割合が1重量%以上であると無機充填剤(D)の分散性をより良好なものとすることができ、5重量%以下であると第二剤と混合して硬化させた後に得られる硬化物の成形性をより優れたものとすることができる。

【0088】

第二の態様においても、無機充填剤(D)の分散性の観点から、無機充填剤用分散剤(C)は、リン酸エステル(C1)及び炭素数12~24の脂肪酸(C2)からなる群から選ばれる少なくとも1種と、シヨ糖脂肪酸エステル(C3)、ソルビタン脂肪酸エステル(C4)及びグリセリン脂肪酸エステル(C5)からなる群から選ばれる少なくとも1種とを含むことが好ましい。

10

【0089】

第一剤に含まれる無機充填剤用分散剤(C)の合計重量は、第一の無機充填剤(D1)100重量部に対して、好ましくは1~8重量部、より好ましくは1~6重量部、更に好ましくは1~5重量部である。第一の無機充填剤(D1)100重量部に対する無機充填剤用分散剤(C)の合計重量が1重量部以上であると、無機充填剤(D)の分散性をより良好なものとし第二剤と混合して硬化させた後に得られる硬化物の熱伝導性及び成形性をより優れたものとすることができる。第一の無機充填剤(D1)100重量部に対する無機充填剤用分散剤(C)の合計重量が8重量部以下であると、第二剤と混合して硬化させた後に得られる硬化物の強度をより向上させることができる。

20

【0090】

第二剤に含まれるポリイソシアネート(B)及び第二の無機充填剤(D2)は、第一の態様で説明したポリイソシアネート(B)及び無機充填剤(D)と同じものを用いることができ、好ましいものも同じである。第一の無機充填剤(D1)と第二の無機充填剤(D2)とは、同一であってもよいし、相違していてもよい。第一の無機充填剤(D1)と第二の無機充填剤(D2)が相違するとは、第一の無機充填剤(D1)および第二の無機充填剤(D2)がそれぞれ二種以上の無機充填剤からなる場合に、配合比のみが相違するものも含む。

30

【0091】

第二剤中の第二の無機充填剤(D2)の含有量は、第二剤の重量に基づいて、好ましくは70~97重量%、より好ましくは80~95重量%、更に好ましくは85~95重量%である。第二剤中の第二の無機充填剤(D2)の含有量が70重量%以上であると第一剤と第二剤とを混合して硬化させて得られる硬化物の熱伝導性をより良好なものとすることができる。第二剤中の第二の無機充填剤(D2)の含有量が97重量%以下であると、第一剤と第二剤とを混合して硬化させた後に得られる硬化物の柔軟性をより良好なものとすることができる。

【0092】

第一剤に含まれるポリオール(A)と第二剤に含まれるポリイソシアネート(B)とのイソシアネートインデックスは、0.2~1.0であることが好ましく、0.5~0.8であることがより好ましい。この範囲であると、硬化性組成物の硬化性と、硬化物の柔軟性が良好となる。

40

【0093】

ポリオール(A)及びポリイソシアネート(B)の合計重量の割合は、硬化性組成物の重量(つまり第一剤及び第二剤の合計重量)を基準として3~30重量%であることが好ましく、更に好ましくは3~20重量%である。

【0094】

第二の態様の硬化性組成物において、第一剤に対する第二剤の重量比率(第二剤/第一剤

50

)は好ましくは1/10~10/1、より好ましくは1/4~4/1、更に好ましくは1/3~2/1である。第一剤に対する第二剤の重量比率(第二剤/第一剤)が1/10以上であると第一剤と第二剤とを混合して得られる硬化物の強度を良好なものとすることができ、前記重量比率が10/1以下であると前記硬化物の硬化性をより良好なものとすることができる。

【0095】

第一剤及び第二剤は、第一の態様の硬化性組成物の説明において例示したポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)、無機充填剤用分散剤(C)及び無機充填剤(D)以外の他の成分(界面活性剤(E)、可塑剤(F)及びウレタン化触媒(G)など)を、含有していても良い。

10

【0096】

第一剤及び/又は第二剤が界面活性剤(E)を含有する場合、硬化性組成物中の無機充填剤(D)100重量部に対し、界面活性剤(E)を合計0.001~30重量部含有することが好ましく、更に好ましくは0.01~10重量部であり、特に好ましくは0.1~5重量部である。

【0097】

第一剤及び/又は第二剤が可塑剤(F)を含有する場合、ポリオール(A)及びポリイソシアネート(B)の合計重量100重量部に対する可塑剤(F)の合計重量は、25重量部以下であることが好ましく、更に好ましくは1~25重量部であり、特に好ましくは5~20重量部である。

20

【0098】

第一剤及び/又は第二剤がウレタン化触媒(G)を含有する場合、ポリオール(A)及びポリイソシアネート(B)の合計重量100重量部に対するウレタン化触媒(G)の合計重量は3重量部以下であることが好ましく、更に好ましくは0.001~3重量部であり、特に好ましくは0.005~3重量部である。

【0099】

態様Aにおいて、第一剤は、ポリオール(A)、無機充填剤用分散剤(C)及び第一の無機充填剤(D1)、並びに必要により用いる他の成分(界面活性剤(E)、可塑剤(F)及びウレタン化触媒(G)など)を、公知の混合装置(攪拌装置付き混合槽等)を用いて均一混合することで得られる。各成分は一括で混合しても良く、任意の2成分又はそれ以上の成分を予め混合して残りの成分(残りの成分は混合物であっても良い)を混合してもよい。

30

【0100】

態様Aにおいて、第二剤は、ポリイソシアネート(B)及び第二の無機充填剤(D2)、並びに必要により用いる他の成分(界面活性剤(E)、可塑剤(F)及びウレタン化触媒(G)など)を、公知の混合装置(攪拌装置付き混合槽等)を用いて均一混合することで得られる。各成分は一括で混合しても良く、任意の2成分又はそれ以上の成分を予め混合して残りの成分(残りの成分は混合物であっても良い)を混合してもよい。

【0101】

第二の態様の硬化性組成物は、第一剤と第二剤とを混合し、任意の基材上又は目的に応じた形状を有する成形型の中で公知の方法でウレタン化反応することで硬化物を得ることができる。

40

第一剤と第二剤との混合は、手動又は公知の混合装置(攪拌装置付きの容器等)により混合しても良く、公知の二液混合供給装置を用いて連続的に行ってもよい。

【0102】

[2.ウレタン樹脂]

本発明のウレタン樹脂は、本発明の硬化性組成物を反応させてなる。本発明のウレタン樹脂は、上述の第一の態様又は第二の態様の硬化性組成物を公知の方法で硬化させることで得られるウレタン樹脂である。

【0103】

50

本発明のウレタン樹脂は、無機充填剤（D）を含み、かつ柔軟性に優れるウレタン樹脂である。よって、本発明のウレタン樹脂によれば、形状に制限されることなく、電磁波遮蔽、半導体素子（CPU等）、LEDバックライト及びバッテリー等、無機充填剤（D）の機能に応じた機能を発現することができる。なかでも、無機充填剤（D）として金属、金属酸化物、金属窒化物、金属水酸化物及び金属炭酸塩からなる群より選ばれる無機充填剤を用いることにより、ウレタン樹脂の柔軟性及び熱伝導性をより優れたものとすることができる。

無機充填剤（D）として金属、金属酸化物、金属窒化物、金属水酸化物及び金属炭酸塩からなる群より選ばれる無機充填剤を用いる場合、ウレタン樹脂の形状はフィルム及びシート等の膜状であることが好ましい。

10

【0104】

[3. 放熱用部材]

本発明の放熱用部材は、本発明のウレタン樹脂を含む。本発明の放熱用部材は、本発明のウレタン樹脂と受熱部材とを備えるものであってもよいし、本発明のウレタン樹脂そのものを放熱用部材として用いてもよい。

【0105】

本発明の放熱用部材が本発明のウレタン樹脂と受熱部材とを備えるものである場合、受熱部材としては、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、錫、及び、これらの合金等からなるシート状の基材並びにグラフィートシート等が挙げられる。

本発明の放熱用部材は、熱放散性の観点から、本発明のウレタン樹脂と、受熱部材とが接着していることが好ましい。

20

【0106】

本発明の放熱用部材が本発明のウレタン樹脂と受熱部材とを備えるものである場合、当該放熱用部材は本発明の硬化性組成物を受熱部材の上に塗布して硬化する方法、及び膜状に成形した本発明のウレタン樹脂と受熱部材とを積層して、接着する方法等で製造することができる。ウレタン樹脂と受熱部材との接着に際しては、公知の接着剤等を用いても良く、ウレタン樹脂の表面が粘着性を有するものであれば、接着剤等を用いずにウレタン樹脂自体が有する粘着性によって、接触面に対して受熱部材を接着させても良い。

【0107】

本発明の放熱用部材は発熱部材の冷却用に用いることができる。

30

発熱部材とは、放熱用部材による冷却の対象となる部材であり、具体的には、半導体素子（CPU等）、LEDバックライト、バッテリー、およびこれらを備えた電気回路等が挙げられる。

【0108】

本発明のウレタン樹脂そのものから構成される放熱用部材を、発熱部材の冷却用に用いる場合、熱放散性の観点から、本発明の放熱用部材と、発熱部材とが接着していることが好ましい。放熱用部材と発熱部材とが接着している態様は、本発明の硬化性組成物を発熱部材の上に塗布して硬化する方法、及び膜状に成形した本発明のウレタン樹脂と発熱部材とを積層して接着する方法等で製造することができる。

ウレタン樹脂と発熱部材との接着に際しては、公知の接着剤等を用いても良く、ウレタン樹脂の表面が粘着性を有するものであれば、接着剤等を用いずに、ウレタン樹脂自体が有する粘着性によって、接触面に対して発熱部材を接着させても良い。

40

【0109】

放熱用部材が本発明のウレタン樹脂と受熱部材とを備える態様である場合、前記発熱部材と前記受熱部材とが、本発明のウレタン樹脂を介して接着していることが好ましい。例えば、電気回路等の発熱部材の片面又は両面に、受熱部材が、ウレタン樹脂を介して接着されている態様等が挙げられる。

【実施例】

【0110】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定される

50

ものではない。尚、以下において部は重量部を表す。実施例および比較例において使用した(A)~(G)の各成分は表1に記載の通りである。表1中、NCOとはイソシアネートを意味する。表1のリン酸エステル(c-1)の成分の欄の「R¹, R³: C₁₂~C₁₅アルキル基、EO₉モル付加」との記載は、一般式(1)中のR¹が炭素数12~15のアルキル基、R³が炭素数12~15のアルキル基、A¹OおよびA²Oが炭素数2のアルキレンオキシ基(エチレンオキシ基(EO))、n₁およびn₂が9であることを意味する。表1のリン酸エステル(c-2)の成分の欄の「R¹, R³: C₁₂~C₁₅アルキル基、EO₃モル付加」との記載は、一般式(1)中のR¹が炭素数12~15のアルキル基、R³が炭素数12~15のアルキル基、A¹OおよびA²Oが炭素数2のアルキレンオキシ基(エチレンオキシ基(EO))、n₁およびn₂が3であることを意味する。リン酸エステル(c-1)および(c-2)はモノエステルとジエステルの混合物である。

10

【0111】

20

30

40

50

【表 1】

| 成分及び物性値など | 商品名 | メーカー |
|--|-----------------|--------------------------------|
| ポリオキシプロピレングリコール(Mn:600、官能基数2) | サンニックス PP-600 | 三洋化成工業(株) |
| ポリエチレングリコール(Mn:400、官能基数2) | PEG400 | (株)成興 |
| ポリカーボネートジオール(Mw:500、官能基数2) | クラレポリアル C-590 | (株)クラレ |
| ポリエステルポリアル(Mw:2000、官能基数2) | クラレポリアル P-2010 | (株)クラレ |
| ポリオキシプロピレングリセリルエーテル(Mn:1000、官能基数3) | サンニックス GP-1000 | 三洋化成工業(株) |
| ポリテトラメチレングリコール(Mw:2000、官能基数2) | PTMG 2000 | 三菱化学(株) |
| ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体(NCO含量:23.2重量%) | TLA-100 | 旭化成(株) |
| イソホロンジイソシアネート(NCO含量:37.8重量%) | デスモジュール | 住化コベストロワレタン(株) |
| ポリオキシエチレンアクリルエーテルリン酸エステル (R ¹ , R ² :C12~C15アルキル基, EO9モル付加) | フォスファノール RS-710 | 東邦化学工業(株) |
| ポリオキシエチレンアクリルエーテルリン酸エステル (R ¹ , R ² :C12~C15アルキル基, EO3モル付加) | フォスファノール RS-410 | 東邦化学工業(株) |
| モノ脂肪酸ソルビタンエステル | イオネットS-80 | 三洋化成工業(株) |
| ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸モノエステル | イオネットT-60V | 三洋化成工業(株) |
| 球状の酸化マグネシウム(体積平均粒子径:4~10μm、熱伝導率:59W/m・K) | RF-70C | 宇部マテリアルズ(株) |
| 球状アルミナ(体積平均粒子径:75μm、熱伝導率:30W/m・K) | RF-10CS | 宇部マテリアルズ(株) |
| 球状アルミナ(体積平均粒子径:5.5μm、熱伝導率:30W/m・K) | AZ75-150 | 日鉄ケミカル&マテリアル(株) |
| 球状アルミナ(体積平均粒子径:2.5μm、熱伝導率:30W/m・K) | AZ4-75 | 日鉄ケミカル&マテリアル(株) |
| 球状アルミナ(体積平均粒子径:0.3μm、熱伝導率:30W/m・K) | AZ2-75 | 日鉄ケミカル&マテリアル(株) |
| カチオン性界面活性剤 | ASF-P-20 | テンカ(株) |
| シリコーン系界面活性剤 | ノブスバース092 | サンノコ(株) |
| ジイソニルフラート | カオナーキPRLM-100 | 花王(株) |
| リン酸エステル | DIMP | Aekyung Petrochemical Co., Ltd |
| 無機充填剤用分散剤(C) | EB-300 | 三洋化成工業(株) |
| ウレタン化触媒(G) | ネオスタン U-600 | 日東化成(株) |

10

20

30

40

【0112】

<実施例1~5及び比較例1~3の組成物の製造>

(A)~(G)の各成分を、表2に示す配合割合で混合し、実施例1~5の組成物及び比較例1~3の組成物を得た。

【0113】

<実施例6~10及び比較例4~6のウレタン樹脂シートの製造>

実施例1~5の組成物又は比較例1~3の組成物を用いて、以下の製造方法でウレタン樹脂シート(実施例6~10)及び比較用のウレタン樹脂シート(比較例4~6)を製造した。

50

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 3 の各組成物を、それぞれ、成形用型（縦 1 c m × 横 1 c m × 深さ 0 . 2 c m）を満たすように注ぎ込み、プレス機でプレスし、25 で 2 4 時間静置することで、反応させた。実施例 1 ~ 5 の各組成物から実施例 6 ~ 1 0 の各ウレタン樹脂シートが得られ、比較例 3 の組成物から比較例 6 のウレタン樹脂シートが得られた。比較例 1 の組成物を用いた比較例 4 及び比較例 2 の組成物を用いた比較例 5 では、成形することができず、ウレタン樹脂シートを得ることができなかった。

成形できたもの（実施例 6 ~ 1 0 のウレタン樹脂シートおよび比較例 6 のウレタン樹脂シート）について、以下の方法により熱伝導率と柔軟性を評価した。結果を表 2 に示す。比較例 4 および 5 については、上述したように樹脂シートを得られず、熱伝導率及び柔軟性の測定を行うことができなかったため、表 2 において「測定不可」と示した。

10

【 0 1 1 4 】

< 実施例 1 1 ~ 1 5 及び比較例 7 ~ 9 の組成物の製造 >

表 1 に示す各成分を、表 3 に示す配合量で混合し、第一剤及び第二剤を作製した。次に第一剤と第二剤とを均一になるまで混合し、実施例 1 1 ~ 1 5 の組成物及び比較例 7 ~ 9 の組成物を得た。

【 0 1 1 5 】

< 実施例 1 6 ~ 2 0 及び比較例 1 0 ~ 1 2 のウレタン樹脂シートの製造 >

実施例 1 1 ~ 1 5 の組成物又は比較例 7 ~ 9 の組成物を用いて、以下の製造方法でウレタン樹脂シート（実施例 1 6 ~ 2 0 ）及び比較用のウレタン樹脂シート（比較例 1 0 ~ 1 2 ）を製造した。

20

実施例 1 1 ~ 1 5 および比較例 7 ~ 9 の各組成物を、それぞれ、成形用型（縦 1 c m × 横 1 c m × 深さ 0 . 2 c m）を満たすように注ぎ込み、プレス機でプレスし、25 で 2 4 時間静置することで、反応させた。実施例 1 1 ~ 1 5 の各組成物から実施例 1 6 ~ 2 0 の各ウレタン樹脂シートが得られ、比較例 9 の組成物から比較例 1 2 のウレタン樹脂シートが得られた。比較例 7 の組成物を用いた比較例 1 0 及び比較例 8 の組成物を用いた比較例 1 1 では、成形することができず、ウレタン樹脂シートを得ることができなかった。

成形できたもの（実施例 1 6 ~ 2 0 のウレタン樹脂シートおよび比較例 1 2 のウレタン樹脂シート）について、以下の方法により熱伝導率と柔軟性を評価した。結果を表 3 に示す。比較例 1 0 および 1 1 については、上述したように樹脂シートを得られず、熱伝導率及び柔軟性の測定を行うことができなかったため、表 3 において「測定不可」と示した。

30

【 0 1 1 6 】

[評価方法]

< レーザー回折式粒度分布測定装置による無機充填剤（D）の粒度分布曲線 >

各組成物（0 . 1 g）を、メタノール（10 g）に溶解し、粒度分布測定用試料を作成した。作製した測定試料について、レーザー回折式粒度分布測定装置（（株）堀場製作所製 LA - 9 2 0 ）を用いて粒度分布測定を行い、粒度分布曲線（体積基準、横軸：1 0 g 粒子径 [μ m]、縦軸：頻度 [%]）を作成した。

得られた粒度分布曲線において、粒子径 1 μ m 以下の粒子の頻度を合計し、粒子径 1 μ m 以下の粒子の合計頻度（粒子径 1 μ m での累積頻度）を算出した。

40

【 0 1 1 7 】

< 熱伝導率 >

各ウレタン樹脂シートを、25 で 2 時間静置した後、熱伝導率計「キセノンフラッシュアナライザー L F A 4 4 7 N a n o F l a s h、ネッチ・ジャパン（株）製」を用いて、レーザーフラッシュ法にて、熱伝導率（単位：W / m · K）を測定した。熱伝導率が高いほど、熱放散性に優れることを示す。

【 0 1 1 8 】

< 柔軟性 >

25 で 2 時間静置した後の各ウレタン樹脂シートについて、J I S K 7 3 1 2（1996）の「7 . 硬さ試験」に準拠して、25 における硬さ（アスカ C 硬度）を測定した。試験の種類としては、タイプ C を選択し、試験機を各シートに密着させた直後の値を

50

読み取った。柔軟性に関しては下記の基準で判断した。C硬度は低いほうが柔軟性に優れる。表には、判定結果とともに測定値(カッコ内に記載)を示した。

(柔軟性の判定基準)

A : C硬度が40以下

B : C硬度が41~60

C : C硬度が60以上

【0119】

【表2】

| 組成物 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|-----------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| ポリアルキレングリコール(A1) | a1-1 | 100 | - | - | - | 50 | 45 | - | 50 |
| | a1-2 | - | 90 | 70 | 50 | - | - | 45 | - |
| | a2-1 | - | - | 30 | - | - | - | - | - |
| | a2-2 | - | - | - | 50 | - | - | - | - |
| 他のポリオール(A2) | a2-3 | - | - | - | - | 50 | - | - | - |
| | a2-4 | - | 10 | - | - | - | - | - | - |
| | b-1 | 30 | - | 50 | - | 30 | 20 | - | 30 |
| | b-2 | - | 30 | - | 20 | - | - | 25 | - |
| ポリイソシアネート(B) | c-1 | 20 | - | - | 45 | - | 8 | - | - |
| | c-2 | - | 3 | - | - | 10 | - | 5 | - |
| | c-3 | - | - | 40 | - | 10 | 7 | - | - |
| | c-4 | - | 2 | - | 45 | - | 8 | 5 | - |
| 無機充填剤用分散剤(C) | d-1 | 350 | 280 | - | - | 1100 | 150 | - | - |
| | d-2 | 88 | 120 | - | - | - | 150 | - | - |
| | d-3 | - | - | 2600 | 1600 | - | - | 4500 | 210 |
| | d-4 | - | - | 928 | 400 | 392 | - | 1929 | 126 |
| 無機充填剤(D) | d-5 | - | - | - | - | - | - | - | 84 |
| | d-6 | - | - | 186 | - | 79 | - | - | - |
| | e-1 | 10 | - | 5 | - | 10 | 5 | - | 5 |
| | e-2 | - | 10 | - | 5 | - | - | 5 | - |
| 界面活性剤(E) | f-1 | 10 | - | 5 | - | 5 | 5 | - | - |
| | f-2 | - | 10 | - | 5 | 5 | - | - | 5 |
| 可塑剤(F) | g-1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | ウレタン化触媒(G) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 組成物中の(D)成分の含有量(重量%) | 組成物中の(D)成分の含有量(重量%) | 71.8 | 71.8 | 94.8 | 90.0 | 90.1 | 65.9 | 97.8 | 74.7 |
| | 組成物中の(D)成分の粒度分布曲線における粒子径1μmでの累積頻度(%) | 0.0 | 0.0 | 5.0 | 0.0 | 5.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | (D)100重量部に対する(C)の合計量(重量部) | 4.6 | 1.3 | 1.1 | 4.5 | 1.3 | 7.7 | 0.16 | 0.0 |
| | (A)成分中の(A1)の含有割合(重量%) | 100 | 90 | 70 | 50 | 50 | 45 | 45 | 50 |
| イソシアネートインデックス(NCO/OH) | イソシアネートインデックス(NCO/OH) | 0.50 | 0.59 | 0.59 | 0.60 | 0.52 | 0.54 | 0.80 | 0.76 |
| | ウレタン樹脂 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
| 熱伝導率(W/m・K) | 熱伝導率(W/m・K) | 1.3 | 1.5 | 6.1 | 2.4 | 2.5 | 測定不可 | 測定不可 | 0.7 |
| | 柔軟性(C硬度) | A(15) | A(20) | A(38) | A(36) | A(30) | 測定不可 | 測定不可 | C(65) |

(発明)の要約

【0120】

【表 3】

| 組成物 | | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 比較例7 | 比較例8 | 比較例9 | |
|--------------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| 第一剤 | ポリアクリレングリコール(A1) | 100 | - | - | - | 50 | 45 | - | 50 | |
| | 他のポリオール(A2) | a1-2 | - | 90 | 70 | 50 | - | - | 45 | - |
| | | a2-1 | - | - | 30 | - | - | - | - | - |
| | | a2-2 | - | - | - | 50 | - | - | - | - |
| | | a2-3 | - | - | - | - | 50 | - | - | - |
| | a2-4 | - | 10 | - | - | - | 55 | 55 | 50 | |
| | 無機充填剤(C) | c-1 | 20 | - | - | 45 | - | 8 | - | - |
| | | c-2 | - | 3 | - | - | 10 | - | 5 | - |
| | | c-3 | - | - | 40 | - | 10 | 7 | - | - |
| | | c-4 | - | 2 | - | 45 | - | 8 | 5 | - |
| | 無機充填剤(D1) | d-1 | 269 | 209 | - | - | 840 | 126 | - | - |
| | | d-2 | 67 | 90 | - | - | - | 126 | - | - |
| | | d-3 | - | - | 1900 | 1420 | - | - | 3800 | 158 |
| | | d-4 | - | - | 678 | 355 | 300 | - | 1629 | 95 |
| | | d-5 | - | - | - | - | - | - | - | 63 |
| | | d-6 | - | - | 136 | - | 60 | - | - | - |
| 界面活性剤(E) | e-1 | 10 | - | 5 | - | 10 | 5 | - | 5 | |
| | e-2 | - | 10 | - | 5 | - | - | 5 | - | |
| ウレタン化触媒(G) | g-1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | g-2 | 30 | - | 50 | - | 30 | 20 | - | 30 | |
| 第二剤 | ポリアシアンレート(B) | b-1 | - | 30 | - | 20 | - | 25 | - | |
| | | b-2 | - | 30 | - | 20 | - | - | - | |
| | 無機充填剤(D2) | d-1 | 81 | 71 | - | - | 260 | 24 | - | - |
| | | d-2 | 20 | 30 | - | - | - | 24 | - | - |
| | | d-3 | - | - | 700 | 180 | - | - | 700 | 52 |
| | | d-4 | - | - | 250 | 45 | 91 | - | 300 | 31 |
| d-5 | - | - | - | - | - | - | - | 21 | | |
| d-6 | - | - | 50 | - | 20 | - | - | - | | |
| 可塑剤(F) | f-1 | 10 | - | 5 | - | 5 | 5 | - | - | |
| | f-2 | - | 10 | - | 5 | 5 | - | - | 5 | |
| 組成物中の(D)成分の含有量(重量%) | | 71.8 | 71.8 | 94.8 | 90.0 | 90.1 | 65.9 | 97.8 | 74.7 | |
| 組成物中の(D)成分の粒度分布曲線における粒子径1μmでの累積頻度(%) | | 0.0 | 0.0 | 5.0 | 0.0 | 5.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | |
| (D)100重量部に対する(C)の合計量(重量%) | | 4.6 | 1.3 | 1.1 | 4.5 | 1.3 | 7.7 | 0.16 | 0.0 | |
| (A)成分中の(A1)の含有割合(重量%) | | 100 | 90 | 70 | 50 | 50 | 45 | 45 | 50 | |
| インシアンレートインテックス(NCO/OH) | | 0.50 | 0.59 | 0.59 | 0.60 | 0.52 | 0.54 | 0.80 | 0.76 | |
| 第一剤中の(D1)成分の含有量(重量%) | | 71.8 | 71.8 | 94.9 | 90.0 | 90.1 | 66.0 | 97.9 | 74.7 | |
| 第二剤中の(D2)成分の含有量(重量%) | | 71.7 | 71.7 | 94.8 | 90.0 | 90.3 | 65.8 | 97.6 | 74.8 | |
| (D1)100重量部に対する(C)の合計量(重量%) | | 5.9 | 1.7 | 1.5 | 5.1 | 1.7 | 9.1 | 0.18 | 0.0 | |
| 第一剤に対する第二剤の重量比(第二剤/第一剤) | | 0.30 | 0.34 | 0.37 | 0.13 | 0.31 | 0.19 | 0.18 | 0.33 | |
| ウレタン樹脂 | | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 | 実施例20 | 比較例10 | 比較例11 | 比較例12 | |
| 熱伝導率(W/m・K) | | 1.3 | 1.5 | 6.1 | 2.4 | 2.5 | 測定不可 | 測定不可 | 0.7 | |
| 柔軟性(C硬度) | | A(15) | A(20) | A(38) | A(36) | A(30) | 測定不可 | 測定不可 | C(65) | |

【0121】

実施例1～5の組成物を用いて製造した実施例6～10のウレタン樹脂シートでは、比較例3の組成物を用いて製造した比較例6のウレタン樹脂シートよりも熱伝導率が高く、かつ柔軟性に優れていた。

また、実施例11～15の組成物を用いて製造した実施例16～20のウレタン樹脂シートでは、比較例9の組成物を用いて製造した比較例12のウレタン樹脂シートよりも熱伝導率が高く、かつ柔軟性に優れていた。

これらの結果から、本発明の硬化性組成物によれば、熱伝導性に優れ、かつ、柔軟性に優れたウレタン樹脂及び放熱用部材を提供することができるということが分かった。

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 0 9 K 5/14 (2006.01) C 0 9 K 5/14 E

(72)発明者 森 宏一

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

審査官 尾立 信広

(56)参考文献 国際公開第 2 0 2 0 / 0 4 0 1 7 7 (W O , A 1)
特開 2 0 1 0 - 2 8 0 7 6 0 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 1 8 9 8 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 1 2 6 1 4 1 (W O , A 1)
特開 2 0 1 4 - 2 2 7 4 4 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8