

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77220

(P2010-77220A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 23/16 (2006.01)	C08L 23/16	4 J 0 0 2
C08K 3/22 (2006.01)	C08K 3/22	5 F 1 3 6
C08K 5/14 (2006.01)	C08K 5/14	
C09K 5/08 (2006.01)	C09K 5/00	E
H01L 23/36 (2006.01)	H01L 23/36	D
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-244922 (P2008-244922)	(71) 出願人	000005290
(22) 出願日	平成20年9月24日 (2008.9.24)		古河電気工業株式会社
			東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
		(74) 代理人	100076439
			弁理士 飯田 敏三
		(74) 代理人	100118131
			弁理士 佐々木 渉
		(74) 代理人	100131288
			弁理士 宮前 尚祐
		(72) 発明者	原 英明
			東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内
		(72) 発明者	宮原 利雄
			神奈川県平塚市東八幡5丁目1番5号 エフコ株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導用成形体および熱伝導性非シリコン液状ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】高い難燃性と柔軟性とを有し、さらに適度な粘着性を有する電気・電子機器分野に好適な熱伝導用成形体を提供する。

【解決手段】(A) 液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム100質量部に対し、少なくとも(B)有機過酸化物架橋剤1~8質量部と、(C)金属水酸化物フィラー100~1000質量部とを配合してなり、E型粘度計により測定される降伏応力が0.1~1000Paの範囲にある液状またはペースト状の組成物を成形した成形体であって、シクロヘキサン抽出により、下記(式1)で求められるゲル分率 $\times$ が5~60の範囲になるように架橋された熱伝導用成形体。

ゲル分率($\times$) = (成形体に含まれるゴム質量のうちシクロヘキサンに不溶の質量) / (成形体に含まれるゴム質量) $\times$ 100・・・(式1)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム 100 質量部に対し、少なくとも (B) 有機過酸化物架橋剤 1 ~ 8 質量部と、(C) 金属水酸化物フィラー 100 ~ 1000 質量部とを配合してなり、E 型粘度計により測定される降伏応力が 0.1 ~ 1000 Pa の範囲にある液状またはペースト状の組成物を成形した成形体であって、シクロヘキサン抽出により、下記(式 1)で求められるゲル分率 x が 5 ~ 60 の範囲になるように架橋された熱伝導用成形体。

ゲル分率 (x) = (成形体に含まれるゴム質量のうちシクロヘキサンに不溶の質量) / (成形体に含まれるゴム質量) $\times$ 100・・・(式 1)

10

【請求項 2】

(C) 金属水酸化物フィラーの平均粒径 (d_{50}) が 0.5 ~ 30 μ m の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の熱伝導用成形体。

【請求項 3】

さらに、金属水酸化物以外から選ばれる (D) 熱伝導性フィラーを、前記組成物全体に占めるその体積率 (X_D) が下記(式 2)で表される範囲内となるように配合したことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱伝導用成形体。

$X_D + X_C \leq 0.7$ ・・・(式 2)

(式中、 X_C は (C) 金属水酸化物フィラーの前記組成物全体に占める体積率を表す。)

20

【請求項 4】

前記成形体が、JIS Z 0237 に基づくボールタック試験において 3 以上の粘着性を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱伝導用成形体。

【請求項 5】

前記成形体が、UL-94 20mm 燃焼試験にて評価される難燃性レベルが V-0であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱伝導用成形体。

【請求項 6】

熱伝導性シートであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱伝導用成形体。

【請求項 7】

(A) 液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム 100 質量部に対し、少なくとも (B) 有機過酸化物架橋剤 1 ~ 8 質量部と、(C) 金属水酸化物フィラー 100 ~ 1000 質量部とを配合してなり、E 型粘度計により測定される降伏応力が 0.1 ~ 1000 Pa であることを特徴とする熱伝導性非シリコン液状ゴム組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気・電子機器内部の発熱部品からの熱を放熱部品へと伝えるために用いられる、熱伝導性シートに代表される熱伝導性部材として好適な熱伝導用成形体および組成物に関し、さらに詳しくは、高い難燃性を有しながら燃焼した際にハロゲンガスを発生させることがなく、また、使用時に低分子シロキサンの発生のない、柔軟でかつ表面に粘着性を有する熱伝導用成形体および熱伝導性非シリコン液状ゴム組成物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年の電気・電子機器類は軽薄短小化、高速作動化が進み、そのため内部の電子部品等における発熱密度は上昇しており、これらの熱を効率よく放散、電子部品を冷却することは各電子部品の正常な動作のために重要な課題となっている。これらの、自身の発熱および/または周囲の発熱部品からの熱を受けることにより冷却が必要となる電子部品類(以降単に発熱部品とよぶ)は、通常、放熱板やヒートシンク等の放熱部品(以降単に放熱部品と呼ぶ)が取り付けられることで、その熱を大気中や筐体等へ放散させ冷却されている。その際、発熱/放熱部品間には、空気層をなくし効率よく熱を伝達するために、熱伝導

50

性グリス、熱伝導性シートといった熱伝導性部材が塗布もしくは貼り付けて使用されている。

【 0 0 0 3 】

このうち熱伝導性シートにおいては、発熱部品からの熱を効率よく放熱部品へと伝達するため、両部品間に貼り付けた際に、空気層を介在させることなく各部品の表面へと密着するだけの柔らかさ、および、それ自身の熱伝導率が重要な特性として挙げられる。

【 0 0 0 4 】

また、このような熱伝導性シートとしては、シリコンゴム、アクリルゴム、熱可塑性エラストマー等のポリマーをマトリックスとし、そこに熱伝導性フィラーとして、アルミニウム、銅、銀などの金属、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化アルミニウムなどのセラミックス、およびダイヤモンド、炭素繊維などカーボン系材料などの高い熱伝導率を有する物質の粉体を配合することにより熱伝導率を高めたポリマー組成物を用いた成形体が一般的に用いられている。

10

【 0 0 0 5 】

熱伝導性フィラーを配合することにより熱伝導率を上昇させる場合、配合量が増加するに従ってポリマーが元来有している柔軟性が損なわれるという問題がある。すなわち、熱伝導性フィラー等のフィラーの配合量と組成物の柔軟性との間には二律背反の関係がある。この問題に対し、フィラーを多量に配合した際にも成形体の柔軟性を得るために、熱可塑性エラストマーなどのポリマーに可塑剤・オイル等が添加したシートが提案されている。(特許文献 1 ~ 2 参照。)

20

【 0 0 0 6 】

しかしながら、可塑剤・オイル等を添加した場合、高温環境下での使用や、長期の使用、ヒートサイクルが加わることによってそれらが染み出し、ブリードアウトを起こす場合があるほか、他のポリマー部材との接触(例えば筐体など)によりそのオイル・可塑剤が被接触物へ移行する場合もあり問題となるため、可塑剤・オイル等の添加は本来好ましくない。

【 0 0 0 7 】

これに対し、多量のフィラーを配合した場合にも柔軟な組成を得る手法として、液状のポリマーを用い、これを架橋させる手法が提案されている。(特許文献 3 ~ 4 参照。)

【 0 0 0 8 】

ところで、このような熱伝導性シートに求められる特性の一つに難燃性が挙げられる。これは、電気・電子機器類内部の部材として使用される際に、火災に対する安全性の確保の点から重要であり、特に家電製品などへ利用される部材では安全規格 U L - 9 4 (Underwriter Laboratories, inc. Standard No. 9 4 " flammability testing ") における 2 0 mm 垂直燃焼試験での難燃性評価が V - 0 であることなど、高い難燃性が求められる場合が多くある。熱伝導性シートでは発熱部から放熱部へと熱を伝導させる際の熱抵抗を低減させるために 2 m m 以下の薄いシートが好んで使用されるが、このような薄いシートにおいて V - 0 といった高い難燃性評価を得ることはことさら難しく、難燃性は熱伝導率および柔軟性に加えて熱伝導性シートにおける重要な課題の一つとなっている。

30

40

【 0 0 0 9 】

ポリマー組成物・成形体の難燃化に関しては、一般的に、成形体に用いられる組成物に難燃剤を配合することが有効であり、従来では、臭素化合物や塩素化合物といったハロゲン系難燃剤を配合することにより高い難燃性能が得られてきた。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、ハロゲン系難燃剤を配合した組成物を用いると、その組成物・成形体が燃焼した際に、有害なハロゲン系ガスが発生してしまうため、人体への配慮はもちろん、特に近年では環境への配慮の点からも好ましくない。

【 0 0 1 1 】

ハロゲン系以外の有力な難燃剤として、赤リンおよび、リン酸エステル、ポリリン酸と

50

いった有機リン化合物を含むリン系難燃剤が挙げられる。しかしながら、赤燐は高温恒湿条件下において有害なホスフィンガスを発生する、有機リン化合物は加水分解により使用されているシートそのものを劣化させたり、また使用されている周囲に存在する銅などの金属を腐食させたりしてしまうおそれがあるなどといった問題点をそれぞれ有しており、特に電気・電子機器分野でのリン系難燃剤の使用はハロゲン系難燃剤同様好ましくない。

【 0 0 1 2 】

ハロゲン系およびリン系難燃剤以外の難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物が挙げられる。金属水酸化物は金属イオンに対して水酸基（OH）が結合した組成となっており、加熱されることで金属酸化物と水とに分解するが、この時の分解に伴う吸熱により燃焼を抑制させる働きを有している。このため、上記のハロゲン系およびリン系難燃剤のように、燃焼した際に有害ガスを発生する、使用時において周囲の他部材に悪影響を与える、などといった懸念がなく、安全・環境への配慮の面から金属水酸化物を難燃剤として使用する傾向が近年では高まっている。（特許文献 5 ～ 6 参照。）

10

【 0 0 1 3 】

しかしながら、金属水酸化物系難燃剤は、上記ハロゲン系、リン系難燃剤に比べて配合量が高くなるという欠点があり、特に高い難燃性を得るために多量の金属水酸化物系難燃剤を配合した組成物では、先に熱伝導性フィラーの充填に関して述べたのと同様、柔軟性の低下や、その他機械物性、成型加工性の低下などが起こるため、金属水酸化物系難燃剤を使用する際の課題となっている。

20

【 0 0 1 4 】

特に、熱伝導用成形体に用いられる組成物は、高い熱伝導性を得るために熱伝導性フィラーを多量に配合する場合が多く、さらに金属水酸化物系難燃剤を多量に配合した場合、概して、組成物の柔軟性が損なわれ、場合によっては組成物の成形加工が不能になる。そのため、熱伝導性シートにおいては、高い難燃性を得るために、上記のハロゲン系難燃剤もしくはリン系難燃剤に頼っているのが実情である。（特許文献 4 および 7 参照。）

【 0 0 1 5 】

一方で、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムといった金属水酸化物フィラーを難燃剤兼熱伝導性フィラーとした発明が公開されている。これは熱伝導性を付与するために金属酸化物、金属窒化物、金属粉末等の熱伝導性フィラーを配合した場合に比べると熱伝導率は劣るものの、熱伝導性と難燃性を両立する一つの手段といえる。（特許文献 8 および 9 参照。）

30

【 0 0 1 6 】

ところで、熱伝導性シート用途の組成物としては、シリコンゴム等のシリコンポリマーをマトリックスとしたものが好適に用いられている。これは、マトリックスとしてシリコンポリマーを用いた場合に他のポリマーを用いた場合に比較して柔軟な組成物が得られやすく、また、シリコンポリマーそのものが有する難燃性のために、他のポリマーを用いる場合に比べ容易に（難燃剤の配合量が少なくても）高い難燃性をもつ組成物を得ることができるため、熱伝導性フィラーの添加量を増量でき、柔軟性と熱伝導性と難燃性を並立しやすいという利点を有するためである。（特許文献 10 参照。）

40

【 0 0 1 7 】

このように、シリコンポリマーをマトリックスとした熱伝導性組成物は熱伝導性・柔軟性・難燃性の観点から優れた特性を持つが、一方でシリコンポリマー自身に由来する問題点も指摘されている。

【 0 0 1 8 】

すなわち、シリコンポリマー中に残留するシリコンモノマーおよび／もしくはポリマーが分解して生じる低分子量のシリコン分子がシロキサンガスとして揮発し、これが電子機器内部において酸化皮膜を形成することにより接点障害を起こすといった問題点である。このため、特に電気・電子機器分野への使用においてはシリコンポリマー以外のポリマーをマトリックスとすることが望まれている。

50

【 0 0 1 9 】

この点を鑑み、シリコンポリマー以外のポリマーをマトリックスとした熱伝導用途の組成物およびそれを用いた成形体が提案されている。

【 0 0 2 0 】

なかでも、特許文献 1 1 では非シリコン系ポリマーをマトリックスとして用いることでシロキサンガスの発生が低減された熱伝導用途の組成物が公開されている。しかしながら、架橋剤にシラン系の物質を用いているため、シリコンポリマーを使用したときに比べれば少ないものの、やはりシロキサンの発生があるため好ましくない。

【 0 0 2 1 】

一方、熱伝導性シートは、放熱部品および / または発熱部品に対して粘着性を持つことが望まれることがしばしばある。これは、熱伝導性シートを挟み込む両部品をネジで締め付けるなどし、熱伝導性シートが両部品に十分に密着するように圧力が加わる状態で使用される場合には不要であるが、そのような条件で使用されることは必ずしも多くはなく、熱伝導性シート自身に粘着性が求められることが多い。このため、場合によっては熱伝導性シートに対して粘着剤を別途塗布するなどして使用されることもある。しかしながら、このように粘着剤の塗布工程を追加するということはコストの面からも製造工程の複雑化という点でも好ましくないということは言うまでもない。

10

【 0 0 2 2 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 3 1 0 9 7 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 1 2 1 3 5 4 号公報

20

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 0 4 8 1 2 4 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 6 - 0 2 2 2 6 3 号公報

【特許文献 5】特開平 1 5 - 3 1 3 4 3 1 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 7 - 0 5 6 0 6 7 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 5 - 2 2 6 0 0 7 号公報

【特許文献 8】特開平 1 4 - 1 3 8 2 0 5 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 5 - 1 0 5 0 2 8 号公報

【特許文献 1 0】特許 0 3 1 8 2 2 5 7 号公報

【特許文献 1 1】特開 2 0 0 8 - 5 6 7 2 3 号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 2 3 】

上記現状を鑑み、本発明では、非シリコンポリマーをマトリックスとして用い、高い難燃性と柔軟性とを有し、さらに適度な粘着性を有する電気・電子機器分野に好適な熱伝導用成形体および熱伝導性組成物を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 4 】

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、所定の非シリコン液状ゴム材料に対し、所定の量の架橋剤および多量の金属水酸化物を配合し、またこれにより組成物を所定の粘度とすることで、架橋した後に高い難燃性と熱伝導性および、柔軟性と粘着性とを有する、上記課題を達成する液状ゴム組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【 0 0 2 5 】

すなわち、本発明によれば以下に示す熱伝導用成形体および熱伝導性液状ゴム組成物が得られる。

(1) (A) 液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム 1 0 0 質量部に対し、少なくとも (B) 有機過酸化物架橋剤 1 ~ 8 質量部と、(C) 金属水酸化物フィラー 1 0 0 ~ 1 0 0 0 質量部とを配合してなり、E 型粘度計により測定される降伏応力が 0 . 1 ~ 1 0 0 0 P a の範囲にある液状またはペースト状の組成物を成形した成形体であって、シクロヘキサン抽出により、下記 (式 1) で求められるゲル分率 x が 5 ~ 6 0 の範囲になるように架橋さ

50

れた熱伝導用成形体。

ゲル分率 (x) = (成形体に含まれるゴム質量のうちシクロヘキサンに不溶の質量) / (成形体に含まれるゴム質量) × 100・・・(式1)

(2)(C)金属水酸化物フィラーの平均粒径(d_{50})が0.5~30 μ mの範囲にあることを特徴とする(1)項に記載の熱伝導用成形体。

(3)さらに、金属水酸化物以外から選ばれる(D)熱伝導性フィラーを、前記組成物全体に占めるその体積率(X_D)が下記(式2)で表される範囲内となるように配合したことを特徴とする(1)または(2)項に記載の熱伝導用成形体。

$$X_D + X_C = 0.7 \cdots \text{(式2)}$$

(式中、 X_C は(C)金属水酸化物フィラーの前記組成物全体に占める体積率を表す。)

(4)前記成形体が、JIS Z 0237に基づくボールタック試験において3以上の粘着性を有する(1)~(3)のいずれか1項に記載の熱伝導用成形体。

(5)前記成形体が、UL-94 20mm燃焼試験にて評価される難燃性レベルがV-0であることを特徴とする(1)~(4)のいずれか1項に記載の熱伝導用成形体。

(6)熱伝導性シートであることを特徴とする(1)~(5)のいずれか1項に記載の熱伝導用成形体。

(7)(A)液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム100質量部に対し、少なくとも(B)有機過酸化物架橋剤1~8質量部と、(C)金属水酸化物フィラー100~1000質量部とを配合してなり、E型粘度計により測定される降伏応力が0.1~1000Pa・secであることを特徴とする非シリコン液状ゴム組成物。

【発明の効果】

【0026】

本発明の、(A)液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム、(B)有機過酸化物架橋剤(C)金属水酸化物フィラーを少なくとも含む組成物をゲル分率が5~60(%)となるように架橋させることにより得られる成形体は、多量の金属水酸化物を配合することにより難燃性と熱伝導性を同時に達成すると共に、アスカ-C硬度で40以下という非常に柔らかくすることができ、また低分子シロキサンの揮発の全くない放熱部材として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

まず、本発明に係る非シリコン液状ゴム組成物およびその用途について具体的に説明する。

【0028】

(A)液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム

本発明においては、シロキサンの発生源となるシラン系物質を全く含まない(A)液状エチレン・プロピレン共重合体ゴムおよび有機過酸化物架橋剤を用いるため、シロキサンの発生による接点障害を引き起こすことがない。また、液状ゴム材料を用いることにより、高い難燃性および高い熱伝導性を付与するために(C)金属水酸化物フィラー等のフィラーを多量に配合した組成物を用いても、架橋剤の添加量を適量に調整することにより架橋後の成形体の柔軟性を保つことができるという特徴を持つ。また、得られる成形体はゴム分子同士が架橋したものであるため、固形ゴム材料に可塑剤/オイル等を添加して柔軟性を付与した場合と異なり、高温環境下での使用や長期の使用においても可塑剤/オイル等の染み出し・ブリードアウトが生じない点で優れている。

【0029】

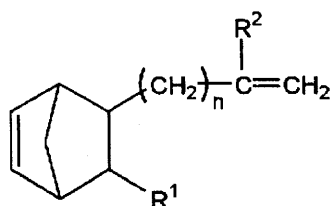
本発明において用いられる(A)液状エチレン・プロピレン共重合体ゴムとしては、エチレン・プロピレン成分に加え、さらに第三成分として非共役ポリエンを共重合させた、(A1)液状エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴムを用いることができるが、非共役ポリエン成分が加わることにより架橋反応を効率的に進行させることができるため、本発明において特に好適である。

【0030】

(A1) 液状エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴムの非共役ポリエン成分は、下記一般式(1)または(2)で表される少なくとも一種の非共役ポリエンから導かれたものを主成分として含むことが好ましい。これは末端に二重結合を含むため、架橋反応がより起こりやすいためである。

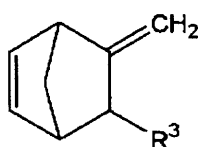
【0031】

【化1】



... (1)

10



... (2)

20

【0032】

(式中、R¹、R³は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、R²は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す)

【0033】

また、本発明に用いる(A1)液状エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴムが、例えば鎖状非共役ジエン、環状非共役ジエンといった上記式で表される以外のジエン成分を含むことは、本発明の目的とする物性を損なわない範囲であれば、特に制限されるものではない。

【0034】

また、この液状エチレン・プロピレン共重合体ゴムは以下の(1)～(4)の少なくとも1つを満たしていることが好ましい。

30

(1) 含まれるエチレン単位とプロピレン単位の比(エチレン単位/プロピレン単位)は、40/60～95/5にあること

(2) ヨウ素価が0.5～50(g/100g)であること

(3) 135 デカリン中で測定した極限粘度が0.01～2dl/gであること

(4) GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)が3～50であること

【0035】

液状エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴムとしては、例えば、三井化学株式会社製、液状EPT(製品名)を用いることができる。また、特開2008-56723号公報の記載に基づき合成することができる。

40

【0036】

(B) 有機過酸化物架橋剤

(B) 有機過酸化物架橋剤は、それ自身が分解しラジカルを発生することで分子同士に架橋構造を導入するものであるが、ゴム材料のみに限らず各種ポリマーに架橋構造を導入させる場面において幅広く使用されている。このため、材料・加工条件に合わせた多くの種類のものが容易に入手可能であり、組成および加工条件に応じた適当なものを選択することが容易である。

【0037】

(B) 有機過酸化物架橋剤には、ヒドロパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシドエステル、ジアルキルパーオキシド、ケトンパーオキシド、パーオキシ

50

ケタール、パーオキシカーボネートなどの種類があり、いずれの種類を用いることもできるが、中でも好適なのはジクミルパーオキサイドに代表されるジアルキルパーオキサイド類、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に代表されるパーオキシケタール類である。また、これらの有機過酸化物架橋剤は希釈剤等により希釈して用いることができる。

【0038】

本発明における (B) 有機過酸化物架橋剤は、 (A) 液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム 100 質量部に対する配合量が、1 ~ 8 質量部であり、好ましくは 2 ~ 5 質量部、さらに好ましくは 2 . 5 ~ 4 質量部である。なお、配合量は架橋剤当量であり、希釈された架橋剤を用いるときは、架橋剤成分のみの質量が当数値範囲内に入るようにすることが必要である。

10

【0039】

(B) 有機過酸化物架橋剤の配合量は、1 質量部よりも少ないと、液状ゴム組成物の架橋度が低いため、ペースト状もしくはパテ状となって成形体として取り扱えないか、もしくは成形体を熱伝導性シートとして使用した際に、熱が加わる (50 以上) ことで未架橋成分が染み出すなどの不具合が生じてしまう。一方、8 質量部以上配合すると、本発明の目的である柔軟性が損なわれる。

【0040】

特に、 (A) 液状エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴムの数平均分子量 M_n に応じて、架橋剤の配合量 m は、 (式 1 a) により m で表せる質量部の範囲内にあることが好ましい。

20

$$2000 / M_n < m < 5000 / M_n \quad (\text{式 1 a})$$

これは、分子が小さいほど架橋密度を高くする必要がある、分子量が大きいものであれば架橋密度が低くて済むためである。

【0041】

また本発明では、架橋剤と併用してトリアリルイソシアヌレート (T A I C)、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどの架橋助剤をさらに添加してもよい。架橋助剤は架橋反応を効率的に進行させるための助剤であり、本発明においても通常の使用と同様に架橋反応を効率的に進行させるために添加することができるが、本発明において重要である柔軟性を損なわないように注意が必要であり、その配合量は好ましくは (A) 液状エチレン・プロピレンゴム 100 質量部に対して 10 質量部以下である。

30

【0042】

(C) 金属水酸化物フィラー

本発明に用いる金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられ、これらを単独で用いても、または二種類以上を混合して用いても良い。ここで用いられる金属水酸化物は、レーザー回折法、動的光散乱法などにより計測される平均粒径 (d_{50} 値) が好ましくは 0 . 5 ~ 30 μm 、さらに好ましくは 8 ~ 30 μm であり、粒度分布において、分散が単分散の一山型のピークを示すものでも、粒度分布において、分散が複数の分散ピークを示し複数山型であるもののどちらも用いることができるが、このような複数分散を有する粒子は、異なる単分散を有する粒子を、2 種類以上所定量ずつ混合することで得ることができるが、より柔軟な組成物とするためには後者の方が望ましい。

40

【0043】

一方、柔軟性および高い熱伝導率を得るためにはフィラーの粒径は大きい方が好適である。しかしながら、本発明においては、 d_{50} 値が 30 μm 以上の水酸化アルミニウムを使用すると成形後の表面状態が荒れやすく、また、そのため難燃性も低下しやすいため、好ましくない。

【0044】

また、 (A) 液状エチレン・プロピレン共重合体ゴムとの相容性のため、上記 (C) 金属水酸化物フィラーは脂肪酸および / またはカップリング剤により表面処理されているこ

50

とがより好ましい。脂肪酸としては、ステアリン酸、マルガリン酸、パルチミン酸、オレイン酸などが挙げられ、これらから一種以上を選ぶことができる。また、カップリング剤はシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミネートカップリング剤などが挙げられ、これらから一種以上を選んで用いることができる。しかし中でも、チタンカップリング剤を用いることが特に好ましく、これを用いた組成物においてその加工性がよく、また組成物を架橋して得られる成形体の難燃性、柔軟性が特に良いものが得られる。

【0045】

これら表面処理剤の処理量については特に制限はないが、一般に粉体に対し0.1～5%の処理量を用いられ、これは処理する金属水酸化物の平均粒径等により調整される。

【0046】

また本発明では、(C)金属水酸化物フィラーを(A)液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム100質量部に対し、100～1000質量部配合することにより高難燃性、高熱伝導性および柔軟性を持つ成形体得られる。100質量部以下になると難燃性が不足してしまい、1000質量部以上になると成形体の硬度が高くなりすぎる。(C)金属水酸化物フィラーの(A)液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム100質量部に対する含有量は、好ましくは200～600質量部、さらに好ましくは250～450質量部である。

【0047】

本発明では、成形体の形状には特に制限はなく、用途に応じた形状に成形して用いることができるが、成形体の厚さが薄くなった際には本発明の目的とする難燃性が損なわれやすくなるため注意が必要である。そのため、特に、本発明の成形体を2.0mm以下の厚さにて用いる場合には、(C)金属水酸化物フィラーの配合量は200質量部以上が望ましく、同様に、1.5mm以下の厚さでは250質量部以上、1.0mm以下の厚さでは300質量部以上、0.5mm以下では350質量部以上であることが好ましい。

【0048】

ただし、難燃助剤を別途添加した場合においては、これらの(C)金属水酸化物フィラーの配合量を減量することができる。

【0049】

一方、本発明では好ましくはアスカーC硬度40以下の柔軟な成形体得られるが、特にアスカーC硬度30以下の柔軟性が必要となる用途においては、(C)金属水酸化物フィラーの配合量は600部以下であることが好ましい。

【0050】

(D)熱伝導性フィラー

本発明では、(C)金属水酸化物フィラーを多量に配合することにより高い難燃性を得ると同時に、高い熱伝導性を得ているが、さらに(C)金属水酸化物以外から選ばれる(D)熱伝導性フィラーを配合することにより、さらに熱伝導率に優れた組成物を得ることができる。

【0051】

このような(D)熱伝導性フィラーとしては、例えばアルミニウム、銅、銀などの金属、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化アルミニウムなどのセラミックス、およびダイヤモンドなどの高い熱伝導率を有する物質の粉体が挙げられる。これらのなかでも、電気・電子機器分野での使用においては、絶縁性であるものを用いるのがより好ましい。また、これらは1種類を単独で配合してもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0052】

また、(D)熱伝導性フィラーを配合する場合の配合量は、その、組成物全体に占める体積率 X_D が下記(式2)で表される範囲となるように配合することが好ましい。ただし、 X_C は(C)金属水酸化物フィラーの組成物全体に占める体積率を表す。

$$X_D + X_C \geq 0.7 \cdots (\text{式2})$$

これ以上の配合量となると組成物の硬度が高くなり、柔軟性が損なわれてしまうため、

10

20

30

40

50

本発明において不適である。

【0053】

(D)熱伝導性フィラーは球状もしくは球状により近いものを用いるのがより好ましい。これは不定形(角張った形状)では液状ゴムに配合した際に粘度が極端に上がりやすく、配合が困難になることが多いほか、成形体の柔軟性も損なわれやすいためである。

【0054】

(D)熱伝導性フィラーの d_{50} 値は特に制限はないが、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ にあることがより望ましく、単一の平均粒径のものを用いても、2つ以上の異なる平均粒径を持つものを混合して用いても良いが、柔軟性のためには後者のほうがより好ましい。また、(C)金属水酸化物フィラーと同様、表面処理がなされているほうが好ましい。

10

【0055】

(その他の添加剤等)

また、本発明の液状ゴム組成物では、さらに必要に応じて架橋助剤、加工助剤、分散剤、老化防止剤、光安定剤、難燃助剤(ハロゲン、リンを含むものを除く)、着色剤、脱泡剤などを本発明の目的とする特性を損なわない範囲内で添加してもよい。その配合量は(A)液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム100質量部に対し100質量部以下が好ましく、さらに好ましくは10質量部以下である。

【0056】

(組成物の調製および成形体を得る方法)

本発明においては、(A)液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム、(B)架橋剤、(C)金属水酸化物フィラー(、および必要に応じて(D)熱伝導性フィラー)を配合した液状ゴム組成物の、E型粘度計を用いて20 で測定される降伏応力が $0.1 \sim 1000 \text{ Pa}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \text{ Pa}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 400 \text{ Pa}$ の範囲にあるものを架橋させて成形体を得る。組成物の粘度が上記範囲内にあることにより、組成物の成形性が良く、架橋させた組成物の柔軟性、粘着性が適当なものが得られる。組成物の粘度が $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下では架橋後の成形体の強度が弱く脆くなってしまう、 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以上では架橋後の組成物の柔軟性が損なわれてしまう。

20

【0057】

本発明に用いる液状ゴム組成物は、通常の液状ゴムと同様な方法により調整することができる。すなわち、プラネタリーミキサーなどの密閉式混合攪拌機、もしくは、3本ロール、オープンロールなどのロール類、自転公転ミキサーなどである。(A)非シリコン液状ゴムと(B)架橋剤、(C)金属水酸化物(、および(D)熱伝導性フィラー)は一括して混練しても良いし、先にどちらかを配合し混練した後に他方を配合しても良い。しかし、(B)架橋剤は配合量が少なく、また、均一に分散させることが好ましいため、あらかじめ(A)非シリコン液状ゴムと(B)架橋剤を混合、均一にした後に(C)金属水酸化物フィラー(、および(D)熱伝導性フィラー)を配合するほうがより好ましい。

30

【0058】

また、本発明の液状ゴム組成物は粘度によっては、混合・攪拌により発熱、温度が上昇しやすい。使用する有機過酸化物架橋剤の種類によって、比較的低温でも分解が進行するものがあるため混合・攪拌中の温度が上がり過ぎないように注意する必要がある、場合によっては冷却することが望ましい。

40

【0059】

上記のようにして得られた、本発明における液状ゴム組成物は、既知の方法により成形・架橋させることができ、例えば熱伝導性シートとして使用することができる。即ち、インジェクション、プレス、トランスファー、注型、といった手法により成形可能である。また、架橋反応は通常熱をかけることにより進行させることができるが、電子線や紫外線を使用することも可能である。

【0060】

上記方法により得られる架橋成形体は、ゲル分率 x が $5 \sim 60 (\%)$ の範囲にあり、好ましくは $5 \sim 40 (\%)$ 、さらに好ましくは $10 \sim 35 (\%)$ となるようにする。 5% 以

50

下になると、成形体として形状を保つのが難しいほか、熱が加わった際に未架橋成分が染み出す可能性がある。一方、60%以上となると、架橋分が多くなり、硬度が高くなるため、本発明の目的において不適である。

【0061】

ところで、上記架橋後の成形体のゲル分率は、(C)金属水酸化物フィラー（および(D)熱伝導性フィラー）の配合量が高いものにおいて、上記範囲内で相対的に低くなるようにする。これは、フィラー配合量が多いものほど成形体の硬度が高くなりやすいためである。逆に、フィラー配合量が低いものでは、成形体のゲル分率は上記範囲内で相対的に高めであることが望ましい。

【0062】

なお、ここでいうゲル分率は以下に示す方法にて測定されたものとする。

【0063】

組成物を架橋させた成形体約0.1g(m_1 (g)とする)をシクロヘキサン（純度95%以上）約100gへ浸漬し、常温(20)にて24時間以上保持する。次に一度シクロヘキサンを捨て、新しいシクロヘキサンと取り替え、さらに24時間以上保持し、未架橋のゴム成分を抽出する。その後、成形体を静かに取り出し、真空乾燥機にて80にて16hr以上真空乾燥させる。乾燥後の成形体の質量 m_2 (g)を測定し、これと、あらかじめ求めておいた元の組成物における液状ゴム成分以外の質量割合 y (=液状ゴム成分以外の質量/組成物全体の質量)から、ゲル分率 x を以下の式より求める。

$x(\%) = (\text{成形体に含まれるゴム質量のうちシクロヘキサンに不溶の質量}) / (\text{成形体に含まれるゴム質量}) \times 100$

$$= (\text{架橋されたゴム分}) / (\text{全体のゴム分}) \times 100$$

$$= (m_2 - (m_1 \times y)) / (m_1 - (m_1 \times y)) \times 100$$

【0064】

(粘着性)

また、成形体の表面はJIS Z 0237に基づくボールタック3以上の粘着性を有することが望ましい。これは、本発明の成形体を発熱部品および/もしくは放熱部品と接触させた際に、その成形体のみで隙間なく密着すること、また振動などでその位置がずれないために重要である。

【0065】

本発明の成形体はUL-94 20mm燃焼試験にて評価される難燃性レベルがV-0である高難燃性の成形体であることが好ましい。

【0066】

(成形体の応用)

上記の手法にて得られた本発明の成形体は熱伝導用成形体である。本発明の熱伝導用成形体は、特にシート状に成形し、熱伝導性シートとして電気・電子機器の内部において発熱部品と放熱部品との間に介在させ熱を効率的に伝導させる用途に対して好適に用いることができる。

【0067】

具体的には、ノート型を含むパーソナルコンピューター、携帯電話、オーディオ機器類、デジタルカメラ、デジタルビデオ、照明類、液晶画面等発熱する光源を有するディスプレイ、自動車用電子機器類等に用いることができる。

【実施例】

【0068】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0069】

(実施例1~11)

(A)液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム、(B)架橋剤、(C)金属水酸化物、(D)熱伝導性フィラーおよびその他の添加剤を、表1に示す割合(質量部)で秤量した

。まず（Ａ）液状エチレン・プロピレン共重合体ゴムと（Ｂ）架橋剤を、ハイブリッドミキサーＡＲ－２５０（キーエンス（株）製）にて混合し、ついで（Ｃ）金属水酸化物フィラーおよび（Ｄ）熱伝導性フィラー、その他の配合剤を配合、混合した。

混合された組成物を所定のモールドに流し込み、１００トンプレスにて１５０ にて２０分間保持することにより架橋するとともに、１０ｍｍ、２．０ｍｍ、１．０ｍｍ厚および０．５ｍｍ厚のシートをそれぞれ成形した。

【００７０】

（評価試験）

実施例１～１２のシートを用いて以下の評価試験を行った。結果を表１～２に示す。

・熱伝導率

１０ｍｍ厚のシートを用いて、迅速熱伝導率計ＱＴＭ－５００（京都電子工業（株）製）にて熱伝導率（Ｗ／ｍＫ）を２０ で測定した。

・硬度

１０ｍｍ厚のシートを用いて、アスカーＣ硬度計（高分子計器（株）製）により硬度の測定を２０ 行った。

【００７１】

・難燃性

２．０ｍｍ、１．０ｍｍ、０．５ｍｍのシートを用い、ＵＬ－９４に定められた２０ｍｍ垂直燃焼試験を実施し、難燃性評価がＶ－０となったものについて“○”とした。

【００７２】

・シロキサンの発生

架橋されたシートから切り出した１～５ｇの小試験片を１００ に保持したときの低分子シロキサンの発生を測定し、検出下限以下の場合は「なし」、検出されたものについては×で示した。

【００７３】

（比較例１～５）

表３に示す組成内容に変更した以外は実施例１～１２と同様にしてサンプルを作製し評価試験を行った。評価試験の結果を表３にあわせて示す。

【００７４】

10

20

【表 1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
(A) 液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム	液状 EPT ゴム a	100	100	100	100	100	100
	液状 EPT ゴム b						
(B) 有機過酸化物質架橋剤 (70%希釈品)	上段: 架橋剤当量 (下段: 配合量)	2.8 (4)	5.6 (8)	7 (10)	2.8 (4)	2.8 (4)	2.8 (4)
(C) 金属水酸化物フィラー	水酸化アルミニウム a	400	400	400	200	600	800
	水酸化アルミニウム b						
	水酸化マグネシウム a						
(D) 熱伝導性充填剤	球状アルミナ a						
その他の助剤等	難燃助剤 a						
ゲル分率 (%)		33	44	52	38	30	19
熱伝導率 (w/mK)		1.0	1.1	1.1	0.7	1.3	1.4
硬度 (アスカ-C)		29	36	39	33	36	39
難燃性 (UL-94 V-0)	2.0mm	○	○	○	○	○	○
	1.0mm	○	○	○		○	○
	0.5mm	○	○	○		○	○
ボールタック		12	10	9	15	8	4
シロキサンが発生		なし	なし	なし	なし	なし	なし

10

20

【0075】

【表 2】

表 2

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
(A) 液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム	液状 EPT ゴム a		100	100	100	100	100
	液状 EPT ゴム b	100					
(B) 有機酸化物質架橋剤	上段: 架橋剤当量 (下段: 配合量)	1.4 (2)	2.8 (4)	2.8 (4)	2.8 (4)	2.8 (4)	2.8 (4)
(C) 金属水酸化物フィラー	水酸化アルミニウム a	400			350	200	300
	水酸化アルミニウム b		400				100
	水酸化マグネシウム a			300			
(D) 熱伝導性充填剤	球状アルミナ a					400	
その他の助剤等	難燃助剤 a				50		
ゲル分率		34	35	38	33	26	34
熱伝導率 (w/mK)		1.1	1.1	0.8	0.9	1.6	1.1
硬度 (アスカ-C)		29	28	31	30	35	27
難燃性 (UL-94 V-0)	2.0mm	○	○	○	○	○	○
	1.0mm	○	○	○	○		○
	0.5mm	○	○		○		○
ボールタック		13	12	11	12	9	11
シロキサンが発生		なし	なし	なし	なし	なし	なし

30

40

※実施例 11 における $X_c = 28$ (%)、 $X_D = 33$ (%)

【0076】

50

【表 3】

表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(A) 液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム	液状 EPT ゴム a	100	100	100	100	100
(B) 有機過酸化 物架橋剤	上段：架橋剤当量 (下段：配合量)	0.35 (0.5)	9.1 (13)	2.8 (4)	2.8 (4)	
(B') シラン架 橋剤						4.5
(C) 金属水酸化 物フィラー	水酸化アルミニウム a	400	400	100	1200	400
ゲル分率		4	65	39	29	33
熱伝導率 (w/mK)		未測定 (未硬化)	1.3	0.5	1.4	1.2
硬度 (アスカ-C)		—	44	28	43	28
難燃性 (UL-94 V-0)	2.0mm	—		x	O	O
	1.0mm	—			O	O
	0.5mm	—			O	O
ボールタック		—	11	15	<3	12
シロキサンが発生		—	なし	なし	なし	x

【0077】

(材料)

表 1～3 における材料は以下の通りである。

(A) 液状エチレン・プロピレン共重合体ゴム

液状 EPT ゴム a；液状エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴム、三井化学(株)製、Mn = 920

液状 EPT ゴム b；液状エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴム、三井化学(株)製、Mn = 1980

(B) 有機過酸化物架橋剤

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、商品名：パーヘキサ C、日油(株)製を流動パラフィンにより 70 質量%に希釈したもの (B') シラン架橋剤

 $C_6H_5Si(-OSi(CH_3)_2H)_3$ で表される SiH 基含有化合物

(C) 金属水酸化物フィラー

水酸化アルミニウム a；商品名：B153T、日本軽金属(株)製、 $d_{50} = 1.5 \mu m$ 、チタンカップリング剤処理水酸化アルミニウム b；商品名：B703T、日本軽金属(株)製、 $d_{50} = 2 \mu m$ 、チタンカップリング剤処理水酸化マグネシウム a；商品名：キスマ 5A、協和化学工業(株)、 $d_{50} = 1 \mu m$ 、ステアリン酸処理

(D) 熱伝導性フィラー

球状アルミナ；商品名：AW50-74、マイクロン(株)製

その他助剤

架橋助剤；トリアリルイソシアヌレート、商品名：タイク、日本化成(株)

難燃助剤；スズ酸亜鉛、商品名：Flamtar d S、デーケーファイン(株)製

【0078】

表 1～2 に示されるように、実施例 1～12 のシートでは、熱伝導率が $0.7 w/mK$ 以上の高熱伝導性と、アスカ-C 硬度 39 以下の柔軟性と、少なくとも 2.0mm 厚にお

けるUL - 94の垂直燃焼試験での難燃性評価V - 0の難燃性を有し、低分子シロキサン
の発生もない。

これに対し、表3に示されるように、比較例1では硬化せず成形できなかった。また、
比較例2では、柔軟性および難燃性に劣るものであった。比較例3では難燃性に劣るもの
であった。比較例4では柔軟性に劣るものであった。比較例5では有害な低分子シロキサ
ンが発生した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 23/373 (2006.01)	H 0 1 L 23/36 M	

F ターム(参考) 4J002 BB151 DA018 DA078 DA098 DE077 DE108 DE147 DE148 DF018 EK016
EK036 EK046 EK056 EK066 EK086 FD137 FD146 FD207 FD208 GN00
GQ00
5F136 BC07 FA51 FA63 FA82