(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119343425 A
(43)申请公布日 2025.01.21

(21)申请号 202380046100.5
(22)申请日 2023.06.16
(30)优先权数据
2022-098435 2022.06.17 JP
2022-138189 2022.08.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/022400 2023.06.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/243711 JA 2023.12.21
(71)申请人 积水化学工业株式会社
地址 日本
申请人 积水保力马科技株式会社
(72)发明人 须田裕美 岩本达矢
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李照明 段承恩
(51)Int.Cl.
C09K 5/14(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)
C08L 83/05(2006.01)
C08L 83/07(2006.01)

权利要求书2页 说明书27页

(54)发明名称

导热性组合物和导热性部件

(57)摘要

一种导热性组合物,其特征在于,含有以下成分:(A)具有烯基的有机聚硅氧烷、(B)具有氢甲硅烷基的有机氢聚硅氧烷、(C)导热性填充材料、(D)具有甲基丙烯酰基的聚硅氧烷化合物、和(E)硅氢化催化剂,所述(D)成分的重均分子量M_{wd}小于所述(A)成分的重均分子量M_{wa}。

CN 119343425 A

1.一种导热性组合物,含有以下成分:

(A)具有烯基的有机聚硅氧烷、

(B)具有氢甲硅烷基的有机氢聚硅氧烷、

(C)导热性填充材料、

(D)具有甲基丙烯酰基的聚硅氧烷化合物、和

(E)硅氢化催化剂,

所述(D)成分的重均分子量M_{wd}小于所述(A)成分的重均分子量M_{wa}。

2.一种导热性组合物,含有以下成分:

(A)具有烯基的有机聚硅氧烷、

(B)具有氢甲硅烷基的有机氢聚硅氧烷、

(C)导热性填充材料、

(D)具有甲基丙烯酰基的聚硅氧烷化合物、和

(E)硅氢化催化剂,

所述组合物由第一剂与第二剂的组合构成,

所述第一剂含有所述(A)成分和(D)成分中的至少一种以及所述(E)成分,但不含所述(B)成分,

所述第二剂含有所述(B)成分,但不含所述(E)成分,

所述(C)成分被含在所述第一剂和所述第二剂中的至少一者中,

所述(D)成分的重均分子量M_{wd}小于所述(A)成分的重均分子量M_{wa}。

3.如权利要求1或2所述的导热性组合物,所述(D)成分的重均分子量M_{wd}和所述(A)成分的重均分子量M_{wa}满足下述(1)式,

$M_{wd}\times 2.3\leqslant M_{wa}$ (1)。

4.如权利要求1或2所述的导热性组合物,以摩尔基准计,Me含量和Vi含量满足下述(2)式和(3)式,其中,Me含量表示甲基丙烯酰基的含量,Vi含量表示烯基的含量,

$0.10\leqslant\alpha\leqslant 0.60$ (2)

α=Me含量/(Me含量+Vi含量) (3)。

5.如权利要求1或2所述的导热性组合物,以摩尔基准计,氢甲硅烷基的含量H和烯基的含量Vi满足下述(4)式,

$0.8\leqslant H/Vi\leqslant 1.5$ (4)。

6.如权利要求1或2所述的导热性组合物,以摩尔基准计,氢甲硅烷基的含量H、烯基的含量Vi和甲基丙烯酰基的含量Me满足下述(5)式,

$0.4\leqslant H/(Vi+Me)\leqslant 1.2$ (5)。

7.如权利要求1或2所述的导热性组合物,将所述导热性组合物在25℃放置24小时后的E型硬度E1、与将所述导热性组合物在25℃放置24小时、进而在150℃放置250小时后的E型硬度E2的关系满足下述(6)式,

$E2/E1\leqslant 1.5$ (6)。

8.如权利要求1或2所述的导热性组合物,还含有(F)不具有加成反应基的有机聚硅氧烷。

9.如权利要求1或2所述的导热性组合物,在温度25℃、剪切速度3.16的条件下的粘度

为10～1000Pa·s,其中剪切速度的单位是1/s。

10.如权利要求1或2所述的导热性组合物,所述(C)成分含有氧化铝。

11.第一剂,

其通过与第二剂混合而作为含有以下成分的导热性组合物使用,所述成分为:

(A)具有烯基的有机聚硅氧烷、

(B)具有氢甲硅烷基的有机氢聚硅氧烷、

(C)导热性填充材料、

(D)具有甲基丙烯酰基的聚硅氧烷化合物、和

(E)硅氢化催化剂,

所述第一剂含有所述(A)成分和(D)成分中的至少一种、以及所述(E)成分,但不含所述(B)成分,

通过与所述第二剂组合,所述(D)成分的重均分子量M_{wd}小于所述(A)成分的重均分子量M_{wa}。

12.第二剂,

其通过与第一剂混合而作为含有以下成分的导热性组合物使用,所述成分为:

(A)具有烯基的有机聚硅氧烷、

(B)具有氢甲硅烷基的有机氢聚硅氧烷、

(C)导热性填充材料、

(D)具有甲基丙烯酰基的聚硅氧烷化合物、以及

(E)硅氢化催化剂,

所述第二剂含有所述(B)成分,但不含所述(E)成分,

通过与所述第一剂组合,所述(D)成分的重均分子量M_{wd}小于所述(A)成分的重均分子量M_{wa}。

13.一种导热性部件,是使权利要求1或2所述的导热性组合物固化而成的。

14.一种电装部件,使权利要求1或2所述的导热性组合物固化而成的导热性部件介于发热体和散热体之间。

15.如权利要求14所述的电装部件,所述发热体配置在发动机室内和马达附近中的至少一者。

16.如权利要求14或15所述的电装部件,暴露于150℃以上的环境中。

导热性组合物和导热性部件

技术领域

[0001] 本发明涉及导热性组合物和导热性部件。

背景技术

[0002] 作为导热性组合物,可固化且液状的广为人知,例如,填充在发热体和散热体之间、然后通过固化形成固化物、作为将发热体发出的热传递给散热体的散热间隙填料等导热性部件使用。以往,作为导热性组合物,广泛使用含有有机聚硅氧烷和导热性填充材料的有机硅导热性组合物。

[0003] 近年来,在电动汽车产量顺利增长的市场背景下,以提高油耗性能和提高安全性为目的的电装化取得了进展。车载电装部件中,自动安装需求提高,对液状、即使是复杂形状的地方也能使用的散热间隙填料的需求增加。

[0004] 另外,在最近的汽车中,油耗性能成为重要的差别化要素之一,要求尽可能减轻车身重量。对于车载电装部件也不例外,正在推进轻量小型化的开发。但是,若使电装部件小型化,则每单位体积的发热量即发热密度增加。因此,要求散热间隙填料能够在长期不降低导热性等性能的情况下使用的可靠性。

[0005] 一直以来对导热性组合物的可靠性进行了各种研究。例如,在专利文献1中公开了一种导热性有机硅凝胶组合物,其特征在于:将(A)在1分子中具有2个烯基的有机聚硅氧烷、(B)在1分子中具有2个Si-H基的有机氢聚硅氧烷、(C)在1分子中具有3个以上Si-H基的有机氢聚硅氧烷、(D)选自下述(D1)和(D2)中的至少一种化合物、(D1)在1分子中具有1个烯基的有机聚硅氧烷、(D2)在1分子中具有1个Si-H基的有机聚硅氧烷、(E)铂催化剂和(F)导热性填充剂,在将上述(A)~(E)的总量设为100体积%时使含有100~600体积%的成分固化。

[0006] 在专利文献1中,记载了用(D)成分进行调整以使分子量不变大,显示出可以提供既是凝胶状固化物,又是低油析出的导热性有机硅凝胶组合物。但是,在专利文献1中,假定了IC封装等发热性电子部件的表面温度为80℃左右的温度,未提及在更高的高温下的可靠性。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2021/140694号

发明内容

[0010] 发明要解决课题

[0011] 但是,在最近的汽车中,为了提高车室内的居住性,要求扩大室内空间。在车身部件的布局研究中,发动机或马达等的大而重的主干部件往往被优先配置,像电装部件那样比较小而轻的部件有时不得不配置在残留的空间中。结果电装部件在发动机室内或马达附近等有时暴露在150℃以上的高温环境下,随之散热间隙填料也在高温下使用。但是,由现

有的导热性有机硅导热性组合物形成的散热间隙填料,如果在150℃以上的高温环境下长期使用,则硬度上升,对发热体或散热体产生剥离,因此难以抑制热阻上升。

[0012] 另外,以往的以具有烯基的有机聚硅氧烷和具有氢甲硅烷基的有机氢聚硅氧烷作为有机硅树脂的主要成分的导热性组合物,为了提高柔软性,也可以考虑延长交联间的分子链,降低官能团浓度而疏散交联点。

[0013] 但是,如果延长交联间的分子链,则有机硅树脂的分子量变大,成为高粘度。分子量大的有机硅树脂反应性低,固化反应进行,导热性组合物从液状向固体变化时,难以在固体中扩散,因此有机硅树脂的反应越进行,反应基团彼此的接触可能性越低,最终未反应的成分会长时间残留。如果未反应的成分残留,则存在在例如150℃以上的高温环境下的耐热性降低的问题。这种情况下,发生例如氢甲硅烷基彼此的交联反应等来自未反应官能团的反应,固化物的硬度有时会上升。

[0014] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其课题在于提供一种即使在150℃以上的高温环境下,也能够得到抑制了硬度上升的导热性部件的导热性组合物。

[0015] 解决课题手段

[0016] 本发明人等深入研究的结果发现,具有甲基丙烯酰基的有机硅化合物即使在分子量比作为主剂的具有烯基的有机硅化合物低的情况下,加成反应速度也慢,能够解决上述课题。

[0017] 即,本发明提供以下方案[1]~[19]。

[0018] [1].一种导热性组合物,含有以下成分:

[0019] (A)具有烯基的有机聚硅氧烷、

[0020] (B)具有氢甲硅烷基的有机氢聚硅氧烷、

[0021] (C)导热性填充材料、

[0022] (D)具有甲基丙烯酰基的聚硅氧烷化合物、和

[0023] (E)硅氢化催化剂,

[0024] 所述(D)成分的重均分子量M_{wd}小于所述(A)成分的重均分子量M_{wa}。

[0025] [2].一种导热性组合物,含有以下成分:

[0026] (A)具有烯基的有机聚硅氧烷、

[0027] (B)具有氢甲硅烷基的有机氢聚硅氧烷、

[0028] (C)导热性填充材料、

[0029] (D)具有甲基丙烯酰基的聚硅氧烷化合物、和

[0030] (E)硅氢化催化剂,

[0031] 所述组合物由第一剂与第二剂的组合构成,

[0032] 所述第一剂含有所述(A)成分和(D)成分中的至少一种以及所述(E)成分,但不含所述(B)成分,

[0033] 所述第二剂含有所述(B)成分,但不含所述(E)成分,

[0034] 所述(C)成分被含在所述第一剂和所述第二剂中的至少一者中,

[0035] 所述(D)成分的重均分子量M_{wd}小于所述(A)成分的重均分子量M_{wa}。

[0036] [3].如[1]或[2]所述的导热性组合物,所述(D)成分的重均分子量M_{wd}和所述(A)成分的重均分子量M_{wa}满足下述(1)式,

[0037] $M_{wd}\times 2.3\leqslant M_{wa}$ (1)。

[0038] [4].如[1]~[3]的任一项所述的导热性组合物,以摩尔基准计,Me含量和Vi含量满足下述(2)式和(3)式,其中,Me含量表示甲基丙烯酰基的含量,Vi含量表示烯基的含量,

[0039] $0.10\leqslant\alpha\leqslant 0.60$ (2)

[0040] α=Me含量/(Me含量+Vi含量) (3)。

[0041] [5].如[1]~[4]的任一项所述的导热性组合物,以摩尔基准计,氢甲硅烷基的含量H和烯基的含量Vi满足下述(4)式,

[0042] $0.8\leqslant H/Vi\leqslant 1.5$ (4)。

[0043] [6].如[1]~[5]的任一项所述的导热性组合物,以摩尔基准计,氢甲硅烷基的含量H、烯基的含量Vi和甲基丙烯酰基的含量Me满足下述(5)式,

[0044] $0.4\leqslant H/(Vi+Me)\leqslant 1.2$ (5)。

[0045] [7].如[1]~[6]的任一项所述的导热性组合物,将所述导热性组合物在25℃放置24小时后的E型硬度E1、与将所述导热性组合物在25℃放置24小时、进而在150℃放置250小时后的E型硬度E2的关系满足下述(6)式,

[0046] $E2/E1\leqslant 1.5$ (6)。

[0047] [8].如[1]~[7]的任一项所述的导热性组合物,还含有(F)不具有加成反应基的有机聚硅氧烷。

[0048] [9].如[1]~[8]的任一项所述的导热性组合物,在温度25℃、剪切速度3.16的条件下的粘度为10~1000Pa·s,其中剪切速度的单位是1/s。

[0049] [10].如[1]~[9]的任一项所述的导热性组合物,所述(C)成分含有氧化铝。

[0050] [11].第一剂,

[0051] 其通过与第二剂混合而作为含有以下成分的导热性组合物使用,所述成分为:

[0052] (A)具有烯基的有机聚硅氧烷、

[0053] (B)具有氢甲硅烷基的有机氢聚硅氧烷、

[0054] (C)导热性填充材料、

[0055] (D)具有甲基丙烯酰基的聚硅氧烷化合物、和

[0056] (E)硅氢化催化剂,

[0057] 所述第一剂含有所述(A)成分和(D)成分中的至少一种、以及所述(E)成分,但不含所述(B)成分,

[0058] 通过与所述第二剂组合,所述(D)成分的重均分子量M_{wd}小于所述(A)成分的重均分子量M_{wa}。

[0059] [12].第二剂,

[0060] 其通过与第一剂混合而作为含有以下成分的导热性组合物使用,所述成分为:

[0061] (A)具有烯基的有机聚硅氧烷、

[0062] (B)具有氢甲硅烷基的有机氢聚硅氧烷、

[0063] (C)导热性填充材料、

[0064] (D)具有甲基丙烯酰基的聚硅氧烷化合物、以及

[0065] (E)硅氢化催化剂,

[0066] 所述第二剂含有所述(B)成分,但不含所述(E)成分,

[0067] 通过与所述第一剂组合,所述(D)成分的重均分子量M_{wd}小于所述(A)成分的重均分子量M_{wa}。

[0068] [13].一种导热性部件,是使[1]~[10]的任一项所述的导热性组合物固化而成的。

[0069] [14].一种电装部件,使[1]~[10]的任一项所述的导热性组合物固化而成的导热性部件介于发热体和散热体之间。

[0070] [15].如[14]所述的电装部件,所述发热体配置在发动机室内和马达附近中的至少一者。

[0071] [16].如[14]或[15]所述的电装部件,暴露于150℃以上的环境中。

[0072] [17].一种使用方法,使[1]~[10]中任一项所述的导热性组合物固化而成的导热性部件介于发热体和散热体之间。

[0073] [18].如[17]所述的使用方法,其中,所述发热体为半导体元件。

[0074] [19].如[17]或[18]所述的使用方法,其中,所述发热体发热至150℃以上。

[0075] 发明效果

[0076] 根据本发明,可以提供能够得到即使在150℃以上的高温环境下也抑制了硬度上升的导热性部件的导热性组合物。

具体实施方式

[0077] [导热性组合物]

[0078] 以下,对本发明的导热性组合物进行详细说明。

[0079] 本发明的导热性组合物具有以下(A)~(E)成分。以下,对(A)~(E)成分进行详细说明。

[0080] <(A)成分>

[0081] (A)成分是具有烯基的有机聚硅氧烷。导热性组合物通过含有(A)成分,可以与后述的有机氢聚硅氧烷进行加成反应,形成具有适度硬度的固化物。(A)成分也可以是将多种具有烯基的有机聚硅氧烷混合而成的混合物。另外,作为(A)成分使用的具有烯基的有机聚硅氧烷可以是直链状或支链状,也可以是直链状和支链状的混合物,但优选直链状。

[0082] (A)成分中的烯基可以含在(A)成分的聚硅氧烷结构的分子链的末端或中途中的任一者,也可以含在末端和中途这两者,但优选至少含在末端,进而优选含在由聚硅氧烷结构构成的分子链的两末端,更优选仅含在两末端。

[0083] 作为烯基,没有特别限定,可以列举出例如碳原子数为2~8的烯基,可以列举出乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基等,其中从合成的容易性、反应性的观点等考虑,优选乙烯基。另外,烯基可以是与硅原子直接键合的烯基。

[0084] (A)成分中的一分子中的烯基的数量只要为1个以上即可,优选为2个以上,更优选为2~4个,进而优选为2~3个,进而优选为2个。

[0085] 另外,(A)成分中可以含有具有烯基的有机聚硅氧烷中的烯基数量不同的多种成分,但从赋予导热性组合物一定的固化性的观点出发,作为主成分含有的有机聚硅氧烷优选烯基的数量为2个以上,更优选为2~4个,进而优选为2~3个,更进而优选为2个。另外,所谓主成分,是指(A)成分中的有机聚硅氧烷中含有比例最高的成分。另外,具有2个以上烯基

的有机聚硅氧烷可以在(A)成分中占例如50～100质量%、优选70～100质量%的比例。

[0086] 另外,在本说明书中,用“～”表示的范围是指从“～”前后记载的规定的数值以上到规定的数值以下的范围。

[0087] 作为烯基以外的与硅原子结合的其他基团,可以例示甲基、乙基、丙基、丁基、己基、十二烷基等烷基,苯基等芳基,2-苯基乙基、2-苯基丙基等芳烷基,还可以列举出氯甲基、3,3,3-三氟丙基等取代烃基等作为具体例。其中,从合成的容易度等观点出发,优选甲基。另外,在与硅原子结合的其他基团中,优选80摩尔%以上为甲基,更优选90摩尔%以上为甲基,进而优选100摩尔%为甲基。另外,(A)成分中作为与硅原子结合的其他基团不具有氢原子,即,(A)成分不含氢甲硅烷基为好。

[0088] (A)成分的有机聚硅氧烷可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0089] 在本发明的导热性组合物中,(A)成分的重均分子量M_{wa}如后所述,只要大于(D)成分的重均分子量M_{wd}即可,但从容易抑制固化物的硬度上升、防止固化物中交联密度过高、容易维持固化后的柔软性的观点出发,优选为12000以上,更优选为15000以上,进而优选为18000以上。另外,从防止导热性组合物成为高粘度或赋予一定的反应性的观点出发,M_{wa}优选为35000以下,更优选为32000以下,进而优选为27000以下。

[0090] 另外,从容易抑制固化物的硬度上升、防止固化物中交联密度过高、维持固化后的柔软性,以及防止导热性组合物成为高粘度、赋予一定的反应性这两方面考虑,(A)成分的重均分子量M_{wa}优选为12000～35000,更优选为15000～32000,进而优选为18000～27000。

[0091] 这里,(A)成分的重均分子量M_{wa}是指导热性组合物中含有的全部(A)成分的重均分子量。对于后述的(D)成分也同样。

[0092] (A)成分在25℃下的粘度没有特别限定,例如为80～5000mPa·s,优选为150～2500mPa·s,更优选为200～1500mPa·s,进而优选为250～800mPa·s。

[0093] 另外,(A)成分有时作为与后述的(B)成分的混合物而被混配,(A)成分和(B)成分的混合物在25℃下的粘度例如为80～5000mPa·s,优选为150～2500mPa·s,更优选为200～1500mPa·s,进而优选为250～800mPa·s。

[0094] 通过使(A)成分或(A)和(B)成分的混合物的粘度为上述下限值以上,可以防止固化物中交联密度过高,从而容易维持固化后的柔软性。另外,通过设定为上述上限值以下,可以防止导热性组合物成为高粘度。进而,通过使粘度在上述范围内,容易使(A)成分或(A)和(B)成分的反应性适当。

[0095] 另外,在双液型的导热性组合物中,关于(A)成分,可以将混配在第一剂中的(A)成分在25℃下的粘度调整到上述粘度范围,另外将混配在第二剂中的(A)成分和(B)成分的混合物在25℃下的粘度调整到上述粘度范围。

[0096] (A)成分的含量没有特别限定,相对于导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷的总量,例如为20～70质量%,优选为25～60质量%,更优选为30～50质量%。另外,上述有机聚硅氧烷总量中含有的有机聚硅氧烷是除了有助于加成反应的(A)成分、(B)成分、(D)成分之外,还有不参与加成反应的(F)成分的合计。

[0097] ＜(B)成分＞

[0098] (B)成分是具有氢甲硅烷基的有机氢聚硅氧烷。导热性组合物通过含有(B)成分,(B)成分与(A)成分和(D)成分进行加成反应,可以形成具有适当硬度的固化物。

[0099] (B)成分可以是直链状或支链状,也可以是直链状和支链状的混合物,优选为直链状。在(B)成分中,氢甲硅烷基可以含在聚硅氧烷结构的分子链的末端或分子链的中途,也可以含在末端和中途两者中,但优选至少含在末端,进而优选在聚硅氧烷结构的分子链的两末端均含有氢甲硅烷基。

[0100] (B)成分中的一分子中的氢甲硅烷基的数量没有特别限定,只要为1个以上即可,优选为2个以上,更优选为2～25个,进而优选为2～20个。

[0101] 作为(B)成分,可以并用具有2个氢甲硅烷基的成分(B-1)和具有3个以上氢甲硅烷基的成分(B-2)。对于具有2个氢甲硅烷基的成分没有特别限定,例如优选直链状且在聚硅氧烷结构的分子链的两末端均含有氢甲硅烷基。另外,具有3个以上氢甲硅烷基的成分,一分子中的氢甲硅烷基的数量优选为3～25个,更优选为3～20个。

[0102] 在(B)成分中,作为氢甲硅烷基以外的与硅原子结合的其他基团,可例示甲基、乙基、丙基、丁基、己基、十二烷基等烷基,苯基等芳基,2-苯基乙基、2-苯基丙基等芳烷基,进而可以列举出氯甲基、3,3,3-三氟丙基等取代烃基作为具体例。其中,从合成的容易度等观点出发,优选甲基。另外,在与硅原子结合的其他基团中,优选80摩尔%以上为甲基,更优选90摩尔%以上为甲基,进而优选100摩尔%为甲基。另外,(B)成分不具有烯基作为与硅原子结合的其他基团,即,(B)成分不含烯基为好。

[0103] (B)成分的有机聚硅氧烷可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0104] (B)成分在25℃下的粘度下限没有特别限定,例如为10mPa·s以上,优选为40mPa·s以上,更优选为80mPa·s以上。

[0105] (B)成分在25℃下的粘度上限没有特别限定,例如为2000mPa·s以下,优选为1500mPa·s以下,更优选为1200mPa·s以下。

[0106] 另外,(B)成分在25℃下的粘度没有特别限定,例如为10～2000mPa·s,优选为40～1500mPa·s,更优选为80～1200mPa·s。通过使(B)成分的粘度为上述下限值以上,可以防止交联密度变高,容易使固化后的柔软性良好。另外,防止反应性变得过快,容易使加成反应适当地进行。另外,通过使(B)成分的粘度为上述上限值以下,可以防止反应性降低或导热性组合物成为高粘度。进而,通过使粘度在上述范围内,容易使(B)成分的反应性适当。

[0107] (B)成分的含量可以适当选择以使后述的含量比H/Vi等能够调整到规定的范围内,没有特别限定,相对于导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷总量,例如为3～35质量%,优选为5～30质量%,更优选为8～25质量%。

[0108] ＜(C)成分＞

[0109] (C)成分是导热性填充材料。本发明的导热性组合物通过含有导热性填充材料,提高了导热性组合物及将该导热性组合物固化而成的固化物(导热性部件)的导热性。

[0110] 作为导热性填充材料,可以列举出例如金属、金属氧化物、金属氮化物、金属氢氧化物、碳材料、金属以外的氧化物、氮化物、碳化物等。另外,导热性填充材料的形状可以列举出球状、不定形的粉末等。

[0111] 在导热性填充材料中,作为金属,可以列举出铝、铜、镍等。作为金属氧化物,可以列举出以氧化铝为代表的氧化铝、氧化镁、氧化锌等。作为金属氮化物,可以例示氮化铝等。作为金属氢氧化物,可以列举出氢氧化铝。此外,作为碳材料,可以列举出球状石墨、金刚石等。作为金属以外的氧化物、氮化物、碳化物,可以列举出石英、氮化硼、碳化硅等。其中,作

为导热性填充材料,从提高导热性的观点出发,优选金属氧化物、金属氮化物、碳材料,其中更优选金属氧化物。另外,具体而言,优选氧化铝、氧化镁、氮化铝、金刚石,进而优选氧化铝。

[0112] 这些导热性填充材料可以单独使用1种,也可以并用2种以上。例如,从提高导热率的观点出发,优选将金刚石、氧化镁、氮化铝中的至少任一种和氧化铝并用。另外,从导热性和阻燃性的平衡的观点出发,优选并用氧化铝和氢氧化铝。

[0113] 对于导热性填充材料的平均粒径的下限没有特别限定,但从提高导热性的观点出发,优选0.1μm以上,更优选为0.3μm以上,更进而优选0.5μm以上。导热性填充材料的平均粒径的上限没有特别限定,但从提高导热性组合物的流动性的观点出发,优选200μm以下,更优选为100μm以下,进而更优选70μm以下。

[0114] 另外,导热性填充材料的平均粒径没有特别限定,但为了兼顾上述观点,优选0.1~200μm,进而优选0.3~100μm,更优选为0.5~70μm。

[0115] 作为导热性填充材料优选将平均粒径为0.1μm以上5μm以下的小粒径导热性填充材料和平均粒径大于5μm且200μm以下的大粒径导热性填充材料并用。通过使用平均粒径不同的导热性填充材料,能够提高填充率。另外,平均粒径是指在通过激光衍射·散射法求出的导热性填充材料的粒度分布中,体积累计为50%时的粒径(D50)。

[0116] 相对于导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷100质量份,导热性组合物中的导热性填充材料的含量下限优选为150质量份以上,更优选为500质量份以上,进而优选为1000质量份以上,更进而优选为1500质量份以上。

[0117] 另一方面,相对于导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷100质量份,导热性组合物中的导热性填充材料的含量的上限优选为4000质量份以下,更优选为3500质量份以下,进而优选为3200质量份以下,进而优选为3000质量份以下。

[0118] 另外,相对于导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷100质量份,导热性组合物中的导热性填充材料的含量优选为150~4000质量份,更优选为500~3500质量份,进而优选为1000~3200质量份,进而优选为1500~3000质量份。

[0119] 另外,在将导热性组合物总量设为100体积%时,导热性填充材料的体积基准含量的下限优选为50体积%以上,更优选为70体积%以上,进而优选为75体积%以上,进而优选为80体积%以上。

[0120] 另外,在将导热性组合物总量设为100体积%时,导热性填充材料的体积基准的含量的上限优选为95体积%以下,更优选为93体积%以下,进而优选为92体积%以下,进而优选为90体积%以下。

[0121] 另外,在将导热性组合物总量设为100体积%时,导热性填充材料的体积基准的含量优选为50~95体积%,更优选为70~93体积%,进而优选为75~92体积%,更进而优选为80~90体积%。

[0122] 通过使导热性填充材料的含量为上述下限值以上,可以对导热性组合物及其固化物赋予一定的导热性。通过使导热性填充材料的含量为上述上限值以下,可以适当地分散导热性填充材料。另外,还可以防止导热性组合物的粘度变得必要以上。另外,通过进而将导热性填充材料的含量设为上述下限值~上限值的范围,可以兼顾能够对导热性组合物及其固化物赋予一定的导热性的观点和能够适当地分散导热性填充材料,也能够防止导热性

组合物的粘度变得高于需要的观点。

[0123] ＜(D)成分＞

[0124] (D)成分是具有甲基丙烯酰基的聚硅氧烷化合物。在本发明的导热组合物中,(D)成分的重均分子量M_{wd}小于(A)成分的重均分子量M_{wa}。在本发明中,通过导热性组合物含有重均分子量M_{wd}比(A)成分的重均分子量M_{wa}小的(D)成分,由此即使在150℃以上的高温环境下也能够抑制硬度上升。若高温环境下的硬度上升得到抑制,则长期耐热性良好,能够维持柔软性,例如,难以产生对发热体或散热体的剥离,容易将它们长期维持在固定的状态。另外,(D)成分在固化时与(B)成分进行加成反应,因此也可以防止固化后析出。

[0125] 另外,在高温环境下抑制硬度上升的原理虽然不确定,但推测如下。

[0126] 本发明的导热性组合物在其固化过程中,在该过程的前半部分,由于烯基的加成反应速度比甲基丙烯酰基快,因此(B)成分中的氢甲硅烷基与(A)成分中的烯基优先反应。然后,当通过加成反应由(A)成分和(B)成分逐渐形成交联结构时,(A)成分和(B)成分难以在组合物内扩散或移动,结果残留无法反应完的(A)成分中的烯基和(B)成分中的氢甲硅烷基(以下也称为“未反应的氢甲硅烷基”)。然后,在该过程的后半部分,(D)成分的甲基丙烯酰基与没有同(A)成分中的烯基反应完的(B)成分中的氢甲硅烷基(以下也称为“未反应的氢甲硅烷基”)反应。本发明的导热性组合物含有重均分子量比(A)成分小的(D)成分,因此即使在(A)成分和(B)成分正在形成交联结构的固化过程的后半部分,由于(D)成分的重均分子量小,因此容易在交联结构内扩散或移动,因此(D)成分的甲基丙烯酰基和未反应的氢甲硅烷基反应容易。因此,可以减少导热性组合物中未反应的氢甲硅烷基的残留量,该组合物固化后,即使在150℃以上的环境中使用,也可以抑制固化物的硬度上升。

[0127] 另外,在以上的固化过程中形成的固化物的硬度实质上由(A)成分中的烯基与(B)成分中的氢甲硅烷基反应形成的交联结构确定。因此,(D)成分中的甲基丙烯酰基与(B)成分中的氢甲硅烷基的反应对固化物的硬度的影响是有限的。因此,即使(D)成分的含量有增减,与其增减率相比,也具有固化物的硬度难以大幅度变化的优点。

[0128] M_{wa}及M_{wd}优选满足以下(1)所示的式子。

[0129] $$M_{wd}\times 2.3 \leqslant M_{wa} \quad (1)$$

[0130] 通过使M_{wa}和M_{wd}满足上述(1)所示的式子,能够提高(D)成分与未反应的氢甲硅烷基的反应性,可以抑制在150℃以上的高温环境下导热性组合物的固化物的硬度上升。从更有效地抑制导热性组合物的固化物的硬度上升的观点出发,M_{wa}和M_{wd}更优选满足以下所示的式(1-A),进而优选满足式(1-B)。

[0131] $$M_{wd}\times 2.5\leqslant M_{wa} \quad (1\text{-}A)$$

[0132] $$M_{wd}\times 3.0\leqslant M_{wa} \quad (1\text{-}B)$$

[0133] 另外,M_{wa}和M_{wd}的差的上限没有特别限定,但通过使它们的差为一定以下,分别调整(A)成分和(D)成分的重均分子量,从而使其与(B)成分中的氢甲硅烷基的反应性适当的观点出发,在以下所示的式(1-C)中,优选t为30,更优选t为10。

[0134] $$M_{wa}\leqslant M_{wd}\times t \quad (1\text{-}C)$$

[0135] 另外,在上述导热性组合物是由后述的第一剂和第二剂的组合构成的双液型导热性组合物的情况下,使第一剂和第二剂混合而成的整体中的M_{wa}和M_{wd}的比率满足上述关系式。

[0136] 作为(D)成分使用的聚硅氧烷化合物,使用有机聚硅氧烷。(D)成分的有机聚硅氧烷可以是直链状也可以是支链状,也可以是直链状和支链状的混合物,优选为直链状。

[0137] 甲基丙烯酰基可以含在聚硅氧烷结构的分子链的末端或分子链的中途中的任一者,优选含在末端,更优选含在聚硅氧烷结构的分子链的一个末端。(D)成分可以在分子中具有1个以上甲基丙烯酰基,但从可得到耐热性优异的固化物的观点出发,优选具有1个甲基丙烯酰基。

[0138] 甲基丙烯酰基可以是与硅原子直接键合的甲基丙烯酰基,但也可以是介由任意的二价基团(例如,二价饱和脂肪族烃基、由-XO-表示的基团(其中,X为二价饱和脂肪族烃基,另外,二价饱和脂肪族烃基例如为碳原子数1～18、优选为1～6、更优选为2～4。另外,-XO-优选氧原子与甲基丙烯酰基键合))或氧原子与硅原子结合。

[0139] (D)成分中,作为与硅原子结合的其他基团,与在(A)成分中列举的基团同样,但从合成的容易性等观点出发,优选甲基。另外,在与硅原子结合的其他基团中,优选80摩尔%以上为甲基,更优选90摩尔%以上为甲基,进而优选100摩尔%为甲基。另外,(D)成分作为与硅原子结合的其他基团不具有氢原子,即,(D)成分不含氢甲硅烷基为好。

[0140] (D)成分的有机聚硅氧烷可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0141] (D)成分的重均分子量M_{wd}小于上述(A)成分的重均分子量M_{wa},优选满足上述(1)所示的式子。M_{wd}优选为15000以下,更优选为12000以下,进而优选为7000以下。通过M_{wd}在上述上限值以下,可以促进与导热性组合物中残留的氢甲硅烷基的反应,抑制固化物的硬度上升。另外,可以防止导热性组合物成为高粘度。

[0142] 另一方面,对于M_{wd}的下限没有特别限定,从降低导热性组合物的粘度的观点出发,优选为800以上,更优选为1500以上,进而优选为3000以上。

[0143] 另外,从能够促进与导热性组合物中残留的氢甲硅烷基的反应、抑制固化物的硬度上升的观点和降低导热性组合物的粘度的观点出发,M_{wd}优选为800～15000,优选为1500～12000,更优选为3000～7000。

[0144] 对于(D)成分在25℃下的粘度没有特别限定,例如为10～2000mPa·s,优选为50～1000mPa·s,更优选为80～600mPa·s。

[0145] 通过使(D)成分的粘度为上述下限值以上,容易降低固化物中的交联密度,容易提高固化后的柔软性。另外,通过设定为上述上限值以下,可以防止导热性组合物成为高粘度。另外,通过将(D)成分的粘度调整在上述范围内,可以将(D)成分的反应性调整为适当的粘度。

[0146] (D)成分的含量可以适当选择以使后述的含量比H/Vi等能够调整到所希望的范围内,没有特别限定,相对于导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷总量,例如为1质量%以上,优选为2质量%以上,更优选为3质量%以上,进而优选为4质量%以上。另外,例如为55质量%以下,优选为50质量%以下,更优选为45质量%以下,进而优选为30质量%以下。

[0147] 另外,(D)成分的含量没有特别限定,相对于导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷总量,例如为1～55质量%,优选为2～50质量%,更优选为3～45质量%,进而优选为4～30质量%。

[0148] ＜(E)成分＞

[0149] 本发明的导热性组合物含有硅氢化催化剂作为(E)成分。本发明的导热性组合物

通过含有硅氢化催化剂,可以促进含有烯基的有机聚硅氧烷与有机氢聚硅氧烷的加成反应,使导热性组合物适当固化。作为硅氢化催化剂,没有特别限定,可以列举出氯铂酸、氯铂酸与烯烃类、乙烯基硅氧烷或乙炔化合物的络合物等。铂族系固化催化剂在导热性组合物中的含量只要是含有能够促进加成反应的量即可,没有特别限定,相对于导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷100质量份,例如为0.001～1质量份,优选为0.005～0.5质量份。

[0150] ＜(F)成分＞

[0151] 本发明的导热性组合物还优选含有不具有加成反应基的有机聚硅氧烷作为(F)成分。本发明的导热性组合物通过含有(F)成分,在固化物中,不会使一定量以上的成分被裹入交联结构中,就能够提高柔软性。另外,容易降低导热性组合物的粘度,容易提高操作性。另外,加成反应基是指通过加成反应反应而反应的官能团,代表性地可以列举出烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、氢甲硅烷基等。

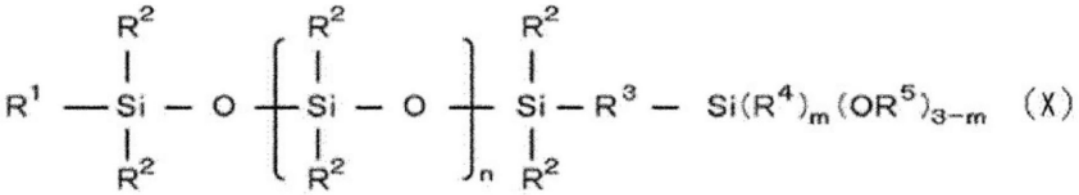
[0152] 作为(F)成分可以列举出(F-1)硅油和(F-2)具有至少一个烷氧基的有机聚硅氧烷。(F)成分可以含有(F-1)成分和(F-2)成分中的任一种,但优选至少含有(F-2)成分。通过含有(F-2)成分,容易进而降低导热性组合物的粘度。当含有(F-2)成分时,导热性组合物也可以含有(F-1)成分。

[0153] 作为(F-1)硅油,除了二甲基硅油、甲基苯基硅油等直链硅油之外,还可以列举出在具有聚硅氧烷结构的主链、与主链结合的侧链、或主链的末端导入了非反应性有机基团的非反应性改性硅油等。非反应性有机基团是指不具有加成反应基团的有机基团。作为非反应性改性硅油可以列举出例如聚醚改性硅油、芳烷基改性硅油、氟烷基改性硅油、长链烷基改性硅油、高级脂肪酸酯改性硅油、高级脂肪酰胺改性硅油和苯基改性硅油。在上述中,作为硅油优选直链硅油,在直链硅油中更优选二甲基硅油。

[0154] (F-1)硅油可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0155] (F-2)成分可以是直链状或支链状,也可以是直链状和支链状的混合物,但优选为直链状。另外,作为(F-2)成分,只要是具有至少1个烷氧基的有机聚硅氧烷即可,优选在聚硅氧烷结构的分子链末端具有至少1个烷氧基的有机聚硅氧烷,更优选仅在一个末端具有至少1个烷氧基的有机聚硅氧烷。推定(F-2)成分通过在烷氧基、特别是末端具有烷氧基,容易与存在于导热性填充材料表面的官能团等反应或相互作用,并且还与具有聚硅氧烷结构的情况相互促进,从而容易降低填充材料的摩擦,容易降低导热性组合物的粘度。

[0156] (F-2)成分具体而言,优选具有下述式(X)所示的结构。

[0157] 

$$R^1-\overset{\overset{R^2}{|}}{\underset{\underset{R^2}{|}}{Si}}-O-\left[\overset{\overset{R^2}{|}}{\underset{\underset{R^2}{|}}{Si}}-O\right]_n-\overset{\overset{R^2}{|}}{\underset{\underset{R^2}{|}}{Si}}-R^3-Si(R^4)_m(OR^5)_{3-m} \quad (X)$$

[0158] (式(X)中,R^1、R^2、R^4、R^5分别独立为饱和烃基,R^3为氧原子或二价烃基,n为15～315的整数,m为0～2的整数)

[0159] 通过使用式(X)表示的结构的(F-2)成分,导热性组合物的粘度降低效果更高。

[0160] 式(X)中,R^1、R^2、R^4、R^5分别独立地为饱和烃基。作为饱和烃基,可以列举出例如直链状烷基、支链状烷基、环状烷基等烷基、芳基、芳烷基、卤代烷基等。

[0161] 作为直链状烷基,可以列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬

基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等。作为支链状烷基,可以列举出异丙基、叔丁基、异丁基、2-甲基十一烷基、1-己基庚基等。作为环状烷基,可以列举出环戊基、环己基、环十二烷基等。

[0162] 作为芳基,可以列举出苯基、甲苯基、二甲苯基等。作为芳烷基可以列举出例如苄基、苯乙基、2-(2,4,6-三甲基苯基)丙基等。作为卤代烷基,可以列举出3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基等。

[0163] 从提高粘度降低效果的观点出发,式(X)中的R^1～R^5、m、n优选如下。

[0164] 式(X)中的R^1优选为碳原子数1～8的烷基,更优选为碳原子数2～6的烷基,特别优选为丁基。

[0165] 式(X)中的R^2、R^4、R^5分别独立地优选为碳原子数为1～8的烷基,更优选为碳原子数为1～4的烷基,特别优选为甲基。

[0166] 式(X)中的R^3为氧原子或二价烃基,优选为二价烃基。作为二价烃基,可以列举出例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、甲基亚乙基等,其中优选亚乙基。

[0167] 式(X)中的n是15～315的整数,优选18～280的整数,更优选20～220的整数。式(X)中的m为0～2的整数,优选为0或1,更优选为0。因此,(F-2)成分优选为在一个末端具有三烷氧基甲硅烷基的有机聚硅氧烷。

[0168] (F-2)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0169] (F)成分在25℃下的粘度下限没有特别限定,例如为1mPa·s以上,优选为5mPa·s以上,更优选为10mPa·s以上。

[0170] 另一方面,对(F)成分在25℃下的粘度的上限没有特别限定,例如为800mPa·s以下,优选为250mPa·s以下,更优选为150mPa·s以下。

[0171] 另外,对(F)成分在25℃下的粘度没有特别限定,例如为1～800mPa·s,优选为5～250mPa·s,更优选为10～150mPa·s。通过使(F)成分的粘度为上述下限值以上,还容易防止固化后的析出。另一方面,通过使(F)成分的粘度为上述上限值以下,可以在(F)成分自身的粘度不会变得过高的情况下,在降低导热性组合物的粘度的同时,还容易形成固化物。另外,通过使(F)成分的粘度在上述范围内,还容易防止固化后的析出,能够通过(F)成分有效地降低导热性组合物的粘度,同时还容易形成固化物。

[0172] (F)成分在导热性组合物中的含量,以导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷总量为基准,例如为3质量%以上,例如为63质量%以下。通过使(F)成分的含量为上述下限值以上,容易提高由导热性组合物得到的固化物的柔软性,还容易通过(F)成分降低导热性组合物的粘度。另外,通过使(F)成分的含量为上述上限值以下,能够对导热性组合物赋予一定的固化性,容易得到所希望的物性的固化物,还容易防止固化后的析出。(F)成分在导热性组合物中的含量下限优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进而优选为15质量%以上。另一方面,(F)成分在导热性组合物中的含量的上限优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进而优选为35质量%以下。另外,(F)成分在导热性组合物中的含量的上限优选为3～63质量%,更优选为5～50质量%,进而优选为10～40质量%,更进而优选为15～35质量%。

[0173] (F)成分如上所述,优选含有(F-2)成分。(F-2)成分在导热性组合物中的含量的下限,以导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷总量为基准,优选为2质量%以上,更优选为4质

量%以上,进而优选为8质量%以上。另一方面,(F-2)成分在导热性组合物中的含量的上限优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进而优选为20质量%以下。另外,(F-2)成分在导热性组合物中的含量优选为2～40质量%,更优选为4～30质量%,进而优选为8～20质量%。

[0174] 含有上述下限值以上的(F-2)成分的导热性组合物,通过在(F)成分中以一定量以上含有(F-2)成分,从而更容易降低导热性组合物的粘度。另外,通过使(F)成分为上述上限值以下,能够对导热性组合物赋予一定的固化性,容易得到所希望物性的固化物,还容易防止固化后的析出。

[0175] 在本发明的导热性组合物中,(A)、(B)、(D)和(F)成分的总含量的下限相对于导热性组合物总量优选为2质量%以上。另外,在本发明的导热性组合物中,(A)、(B)、(D)和(F)成分的合计含量的上限相对于导热性组合物总量优选为40质量%以下。通过使(A)、(B)、(D)和(F)成分的合计量为一定量以上,这些成分能够适当地发挥作为粘合剂树脂的功能,通过这些成分能够适当地保持导热性填充材料。另外,通过使上述合计含量为一定量以下,可以大量含有导热性填充材料而提高导热性。

[0176] 从上述观点出发,相对于导热性组合物总量,(A)、(B)、(D)和(F)成分的合计含量的下限更优选为3质量%以上,进而优选为3.5质量%以上,更进而优选为4质量%以上。另一方面,相对于导热性组合物总量,(A)、(B)、(D)和(F)成分的合计含量的上限更优选为20质量%以下,进而优选为15质量%以下,更进而优选为10质量%以下。另外,相对于导热性组合物总量,(A)、(B)、(D)和(F)成分的合计含量更优选为3～20质量%,进而优选为3.5～15质量%,进而优选为4～10质量%。

[0177] 本发明的导热性组合物中的有机聚硅氧烷可以由(A)、(B)、(D)成分构成或由(A)、(B)、(D)和(F)成分构成,但在不损害本发明效果的范围内,也可以含有除(A)、(B)、(D)和(F)成分以外的有机聚硅氧烷。除(A)、(B)、(D)和(F)成分以外的有机聚硅氧烷的含量相对于导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷总量例如为30质量%以下,优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进而优选为5质量%以下,最优选为0质量%。

[0178] 在本发明的导热性组合物中可以含有各种添加剂。作为添加剂,可以列举出例如反应控制剂、分散剂、阻燃剂、增塑剂、抗氧化剂、着色剂等。另外,各添加剂在双液型的导热性组合物中,只要在第一剂和第二剂中的任一者中含有即可,但也可以在两者中含有。作为添加剂可以从中适当选择1种或2种以上使用。

[0179] <烯基和甲基丙烯酰基的含量>

[0180] 导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷总量中的烯基和甲基丙烯酰基的合计含量(以下也称为“合计Vi+Me含量1”)优选为0.30mmol/g以下。通过使合计Vi+Me含量1为0.30mmol/g以下,容易降低固化物的交联密度,使柔软性良好。合计Vi+Me含量1更优选为0.25mmol/g以下,进而优选为0.15mmol/g以下,更进而优选为0.12mmol/g以下。

[0181] 从赋予导热性组合物一定的固化性和适当的交联密度的观点出发,合计Vi+Me含量1优选为0.02mmol/g以上,更优选为0.04mmol/g以上,进而优选为0.06mmol/g以上,更进而优选为0.08mmol/g以上。

[0182] 另外,从使固化物的交联密度适度、具有适度的柔软性的观点出发,合计Vi+Me含量优选为0.02～0.30mmol/g,更优选为0.04～0.25mmol/g,进而优选为0.06～0.15mmol/g,

更进而优选为0.08～0.12mmol/g。

[0183] 另外,在双液型的导热性组合物中,对于第一剂和第二剂,可以分别测定合计Vi+Me含量1,但上述合计Vi+Me含量1的优选范围是第一剂和第二剂加起来的值。

[0184] 导热性组合物中烯基和甲基丙烯酰基的总含量(以下也称为“合计Vi+Me含量2”)为8.0μmol/g以下是优选的。通过将合计Vi+Me含量2设定为8.0μmol/g以下,容易降低固化物中的交联密度,使柔软性良好。合计Vi+Me含量2更优选为7.0μmol/g以下,更优选6.5μmol/g以下,进而更优选6.0μmol/g以下。

[0185] 从赋予导热性组合物一定的固化性和适当的交联密度的观点出发,合计Vi+Me含量2为0.5μmol/g以上是优选,1.0μmol/g以上为更优选,2.0μmol/g以上为进而更优选,3.0μmol/g以上为更进而优选。

[0186] 另外,从使固化物中交联密度适度,赋予固化物适度的柔软性的观点出发,合计Vi+Me含量2优选为0.5～8.0μmol/g,更优选1.0～7.0μmol/g,更进而优选2.0～6.5μmol/g,还更优选3.0～6.0μmol/g。

[0187] 另外,上述烯基和后述的甲基丙烯酰基的含量可以是根据使用NMR测定装置测定的1H-NMR光谱的积分比计算出的值。

[0188] 导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷总量中的甲基丙烯酰基的含量(以下也称为“Me含量1”)优选为0.15mmol/g以下。通过使Me含量1为0.15mmol/g以下,能够在不含有必要量以上的甲基丙烯酰基的情况下容易减少未反应的氢甲硅烷基的残留量,抑制固化后的高温环境下的硬度上升。Me含量1更优选为0.12mmol/g以下,进而优选为0.08mmol/g以下,进而优选为0.05mmol/g以下。

[0189] 从充分减少导热性组合物中未反应的氢甲硅烷基的残留量、抑制固化后的高温环境下的硬度上升的观点出发,Me含量1优选为0.002mmol/g以上,更优选为0.004mmol/g以上,进而优选为0.006mmol/g以上,更进而优选为0.008mmol/g以上。

[0190] 另外,从在不含有必要量以上的甲基丙烯酰基的情况下容易减少未反应的氢甲硅烷基的残留量,抑制固化后的高温环境下的硬度上升的观点出发,合计Me含量1优选为0.002～0.15mmol/g,更优选为0.004～0.12mmol/g,进而优选为0.006～0.08mmol/g,进而更优选为0.008～0.05mmol/g。

[0191] 另外,在双液型的导热性组合物的情况下,可以对第一剂和第二剂分别测定合计Me含量1,但上述合计Me含量1的优选范围是第一剂和第二剂加起来的值。

[0192] 导热性组合物中甲基丙烯酰基的含量(以下也称为“Me含量2”)为4.0μmol/g以下是优选的。通过将Me含量2设为4.0μmol/g以下,能够在不含有必要量以上的甲基丙烯酰基的情况下,减少未反应的氢甲硅烷基的残留量,容易抑制固化后的高温环境下的硬度上升。Me含量2更优选为3.5μmol/g以下,更优选3.0μmol/g以下,进而更优选2.5μmol/g以下。

[0193] 从充分减少导热性组合物中未反应的氢甲硅烷基的残留量、抑制固化后的高温环境下的硬度上升的观点出发,Me含量2为0.05μmol/g以上是优选的,0.1μmol/g以上为更优选,0.2μmol/g以上为进而优选,0.3μmol/g以上是还更优选。

[0194] 另外,从不含有必要量以上的甲基丙烯酰基、减少未反应的氢甲硅烷基的残留量、容易抑制固化后的高温环境下的硬度上升的观点出发,合计Me含量2优选为0.05～4.0μmol/g,更优选0.1～3.5μmol/g,进而更优选0.2～3.0μmol/g,还更优选0.3～2.5μmol/g。

[0195] 另外,在将导热性组合物中含有的有机聚硅氧烷总量中的烯基的合计含量以下记为“合计Vi含量1”,在将导热性组合物中的烯基的合计含量以下记为“合计Vi含量2”时,“Me含量1”和“合计Vi含量1”的合计为“合计Vi+Me含量1”,“Me含量2”和“合计Vi含量2”的合计为“合计Vi+Me含量2”。

[0196] 以摩尔基准,优选Me含量2及合计Vi含量2满足下述(2)及(3)式。

[0197] $0.10 \leqslant \alpha \leqslant 0.60$ (2)

[0198] α=Me含量2/(合计Vi+Me含量2) (3)

[0199] 如上述(2)和(3)式所示,通过使Me含量在合计Vi+Me含量中所占的比例为一定量以上,可以减少导热性组合物中未反应的氢甲硅烷基的残留量,防止交联点变得过密,同时可以抑制在高温环境下固化物的硬度上升。相对于合计Vi+Me含量,Me含量更优选为0.15以上,进而优选为0.19以上。另外,从减少未反应的氢甲硅烷基的残留量而不含有必要量以上的甲基丙烯酰基,抑制固化后的高温环境下的硬度上升的观点出发,相对于合计Vi+Me含量,Me含量更优选为0.55以下,进而优选为0.50以下。

[0200] 另外,相对于合计Vi+Me含量,Me含量更优选为0.15~0.55,进而优选为0.19~0.50以上。

[0201] 另外,在导热性组合物中,在(A)成分(即,具有烯基的有机聚硅氧烷)的仅一个末端具有烯基的(A)成分中含有的烯基的含量(以下,也称为“DVi含量”),从赋予导热性组合物一定的固化性的观点出发,相对于合计Vi+Me含量,优选为0.17以下,更优选为0.15以下,进而优选为0.10以下,还进而优选为0.05以下。从赋予固化物适当的交联结构的观点出发,相对于合计Vi+Me含量的DVi含量越低越好,只要为0以上即可。

[0202] <含量比H/Vi>

[0203] 在导热性组合物中,摩尔基准的氢甲硅烷基的含量H和烯基的含量Vi优选满足以下式(4)的关系。

[0204] $0.8 \leqslant H/Vi \leqslant 1.5$ (4)

[0205] 由于本发明的导热性组合物含有(D)成分,因此通过满足以上式(4)的关系,可以使导热性组合物的固化性良好,例如可以使导热性组合物在常温下适度固化。另外,即使在150℃以上的高温环境中,抑制导热性组合物的固化物的硬度上升的效果也提高。从减少未反应的烯基的量的观点出发,上述H/Vi更优选为0.95以上,进而优选为1.05以上。另一方面,从减少未反应的氢甲硅烷基的量的观点出发,上述H/Vi更优选为1.40以下,进而优选为1.20以下。另外,从减少未反应的加成反应基来抑制导热性组合物的固化物的硬度上升的观点出发,H/Vi更优选为0.95~1.40,进而优选为1.05~1.20。

[0206] 另外,不管H/Vi的值如何,即使在固化过程的前半部分,由于有未反应的烯基和未反应的氢甲硅烷基残留而H/Vi为1以下的情况,在固化过程的后半部分,通过使未反应的氢甲硅烷基与(D)成分反应,也能够抑制导热性组合物的固化物的硬度上升。另一方面,在未反应的烯基的残留量成为问题的情况下,通过使氢甲硅烷基的含量H量比烯基的含量Vi多,能够减少未反应的烯基的量,进而通过使未反应的氢甲硅烷基在固化过程的后半部分与(D)成分反应,能够抑制导热性组合物的固化物的硬度上升。

[0207] <含量比H/(Vi+Me)>

[0208] 在导热性组合物中,以摩尔基准计的氢甲硅烷基的含量H、烯基的含量Vi和甲基丙

烯酰基的含量Me优选满足以下式(5)的关系。

[0209] $0.4 \leqslant H/(Vi+Me) \leqslant 1.2$ (5)

[0210] 本发明的导热性组合物通过满足以上式(5)的关系,可以使导热性组合物的固化性良好,例如可以使导热性组合物在常温下适度固化。另外,即使在150℃以上的高温环境中,抑制导热性组合物的固化物的硬度上升的效果也提高。

[0211] 另外,从固化性的观点出发,H/(Vi+Me)更优选为0.50以上,进而优选为0.55以上。另外,从抑制硬度上升的观点出发,H/(Vi+Me)更优选为1.05以下,进而优选为0.95以下。

[0212] 此外,从抑制固化性和硬度上升的观点出发,H/(Vi+Me)更优选为0.50～1.05,进而优选为0.55～0.95。

[0213] 另外,含量比H/Vi和含量比H/(Vi+Me)可以根据混配的各成分的官能团量和各成分的含量来计算。混配的各成分的官能团量如上所述可以根据1H-NMR光谱的积分比计算。

[0214] 另外,通过满足下述式(5-2)的关系,在导热性组合物中含有甲基丙烯酰基,在高温环境下,能够抑制导热性组合物的固化物的硬度上升。

[0215] $H/(Vi+Me) < H/Vi$ (5-2)

[0216] ＜E型硬度＞

[0217] 本发明的导热性组合物优选在25℃下放置24小时后的E型硬度(E1)与在25℃下放置24小时、进而在150℃下放置250小时后的E型硬度(E2)的关系满足下述(6)式。

[0218] $E2/E1 \leqslant 1.5$ (6)

[0219] 如果E2/E1为1.5以下,则固化后的硬度变化不会过大,因此耐热性变得良好,例如难以发生对发热体或散热体等的剥离,能够稳定地固定。从这样的观点出发,E2/E1更优选为1.45以下。另一方面,E2/E1的下限没有特别限定,但在实用上例如为1以上,优选为1.15以上。

[0220] 另外,本发明中的E型硬度是由日本工业规格JIS K 6253的E型硬度计测定的值。

[0221] 导热性组合物的E型硬度(E1)优选为40以上,更优选为45以上,进而优选为50以上。导热性组合物通过使E型硬度(E1)为一定值以上,仅在常温下放置即可得到具有一定硬度的固化物。因此,例如在常温固化后的状态下,能够充分地支撑设置在固化物上部的部件的重量,能够防止使用时沿厚度方向压缩。另外,导热性组合物的E型硬度(E1)优选为65以下,更优选为62以下,进而优选为60以下。通过使E型硬度(E1)为上述上限值以下,能够提高导热性组合物的固化物的柔软性。

[0222] 导热性组合物优选E型硬度(E2)满足下述(7-2)式。

[0223] $E2 < 80$ (7-2)

[0224] 另外,导热性组合物,在双液型的导热性组合物中将第一剂和第二剂混合后在25℃下放置24小时即可。在其他硬度的测定中也同样。

[0225] 如果上述E型硬度(E2)小于80,则在150℃以上的环境下容易维持固化物的柔软性,容易缓和振动等应力,因此难以从发热体或散热体产生剥离。因此,如果将导热性组合物的固化物在150℃以上的环境下作为散热间隙填料(导热性部件)使用,则能够防止对发热体或散热体等产生剥离、防止热阻上升,能够维持可靠性。从柔软性和可靠性的观点出发,E型硬度(E2)优选为75以下,更优选为73以下,进而优选为70以下。另外,如果柔软性变高,则容易发挥缓冲性,能够在产生振动的环境下很好地使用。

[0226] 另外,对于E型硬度(E2)没有特别限定,例如为30以上,优选为40以上,更优选为50以上。通过将E型硬度(E2)设定为一定值以上,能够容易地在150℃以上的环境下维持固化物的柔软性,而且例如能够充分地支撑设置在固化物上部的部件的重量,能够防止使用时固化物在厚度方向上被过度压缩。

[0227] 如果将在25℃下放置24小时,再在150℃下放置1000小时后的E型硬度设为E3,则由E3-E2的值表示的硬度变化表示长时间在150℃下加热时的硬度变化。E3-E2的值越低,意味着即使在150℃以上的温度下长期使用,性能变化也越少,长期耐热性越好。从长期耐热性的观点出发,以E3-E2的值表示的硬度变化优选为6以下,更优选为4以下,还优选为2以下。另外,对于以E3-E2的值表示的硬度变化没有特别限定,通常为0以上。

[0228] <氢甲硅烷基的浓度比>

[0229] 在本发明的一个实施方式的导热性组合物中,(B)成分中含有的(B-1)成分和(B-2)成分优选以满足下述(1-2)式的关系的方式被含有。

[0230] $b1/(b1+b2)>0.45$ (1-2)

[0231] 在式(1-2)中,b1为(B-1)成分所具有的氢甲硅烷基的浓度,b2为(B-2)成分所具有的氢甲硅烷基的浓度。这里所说的氢甲硅烷基的浓度是导热性组合物中的氢甲硅烷基的浓度。但是,在后述的双液型的导热性组合物中,有机氢聚硅氧烷不含在第一剂中,仅含在第二剂中。因此,在双液型的导热性组合物中,也可以说是指第二剂中的氢甲硅烷基的浓度。即,(B-1)成分和(B-2)成分可以以满足(1-2)式的关系的方式被含在第二剂中。

[0232] 在本组合物中,当b1/(b1+b2)大于0.45时,交联点容易变得稀疏,在150℃以上的环境下容易良好地维持固化物的柔软性。因此,如果将导热性组合物的固化物在150℃以上的环境下作为散热间隙填料使用,则难以产生对发热体或散热体等的剥离,难以产生热阻上升的不良情况,可靠性提高。进而,通过提高柔软性,例如在加厚的情况等下,能够发挥缓冲性,能够在产生振动的环境下很好地使用。

[0233] 从使交联点稀疏而使可靠性和柔软性更良好的观点出发,b1/(b1+b2)优选为0.48以上,更优选为0.50以上,进而优选为0.52以上。

[0234] b1/(b1+b2)优选小于0.85。通过使b1/(b1+b2)小于0.85,容易在固化物中以适当的交联密度导入交联结构。因此,即使长时间在高温下加热,也容易将硬度维持在一定的值,容易使长期耐热性等良好。从以上观点出发,b1/(b1+b2)更优选为0.75以下,进而优选为0.70以下,还进而优选为0.63以下。

[0235] 在本发明中,只要满足上述式(1-1)的要件及式(1-2)的要件中的任一者即可,但也可以满足两者。

[0236] 另外,(B-1)成分和(B-2)成分的氢甲硅烷基的浓度可以是根据使用NMR测定装置测定的1H-NMR光谱的积分比计算出的值。

[0237] <拉曼强度比p2/p1>

[0238] 在本发明的一个实施方案中,导热性组合物优选在拉曼光谱中2160cm^{-1}的拉曼强度p1和2130cm^{-1}的拉曼强度p2满足下述(1-1)式的关系。

[0239] $p2/p1>3.00$ (1-1)

[0240] 拉曼光谱中2160cm^{-1}的拉曼强度p1是来自聚硅氧烷结构的分子链中途含有的氢甲硅烷基的峰值波长的拉曼强度。拉曼光谱中2130cm^{-1}的拉曼强度p2是来自聚硅氧烷结构的

分子链末端所含的氢甲硅烷基的峰值波长的拉曼强度。因此,可以说p2/p1是表示末端氢甲硅烷基相对于分子链中途含有的氢甲硅烷基的量的指标。

[0241] 通过使p2/p1大于3.0,分子链末端含有的氢甲硅烷基的量增多,另一方面,分子链中途含有的氢甲硅烷基的量减少,交联点容易变得稀疏,在150℃以上的环境下也容易抑制固化物的硬度上升。

[0242] 从使交联点稀疏而使可靠性、柔软性更良好的观点出发,p2/p1优选为3.10以上,更优选为3.20以上,进而优选为3.30以上。

[0243] 另外,p2/p1优选小于5.5。通过使p2/p1小于5.5,容易在固化物中以适当的交联密度导入三维交联结构。因此,即使长时间在高温下加热,也容易将硬度维持在一定的值,容易使长期耐热性等良好。从以上观点出发,p2/p1更优选小于4.5,进而优选4.2以下,更进而优选4.0以下。

[0244] ＜拉曼强度比H/(Vi+Me)＞

[0245] 从固化性的观点出发,拉曼光谱中来自氢甲硅烷基的峰的强度与来自烯基和甲基丙烯酰基的峰的强度之比(也称为“拉曼强度比H/(Vi+Me)”)优选为3.00以上,更优选为4.00以上,进而优选为5.00以上。另一方面,从抑制硬度上升的观点出发,上述拉曼强度比H/(Vi+Me)优选为12.00以下,更优选为10.00以下,进而优选为9.00以下。

[0246] 另外,拉曼强度比H/(Vi+Me)优选为3.00～12.00,更优选为4.00～10.00,进而优选为5.00～9.00。通过使拉曼强度比H/(Vi+Me)在上述范围内,氢甲硅烷基的数量与烯基和甲基丙烯酰基的合计数量达成平衡,容易使(A)、(B)和(D)成分适当地固化,例如即使在常温下也容易适当地进行固化。另外,容易抑制固化后的高温环境下的硬度上升。

[0247] ＜拉曼强度比H/Vi＞

[0248] 从减少未反应的烯基的量的观点出发,拉曼光谱中的来自氢甲硅烷基的峰的强度相对于来自烯基的峰的强度之比(也称为“拉曼强度比H/Vi”)优选为7.00以上,更优选为8.00以上,进而优选为9.50以上。另一方面,从减少未反应的氢甲硅烷基的量的观点出发,上述拉曼强度比H/Vi优选为14.00以下,更优选为12.50以下,进而优选为11.00以下。

[0249] 另外,从减少未反应的加成反应基团来抑制导热性组合物的固化物的硬度上升的观点出发,拉曼强度比H/Vi优选为7.00～14.00,更优选为8.00～12.50,进而优选为9.50～11.00。

[0250] 另外,上述拉曼强度比H/Vi为比拉曼强度比H/(Vi+Me)大的值。

[0251] 另外,关于拉曼光谱的测定,对于导热性组合物,可以至少分离开有机聚硅氧烷和导热性填充材料,对有机聚硅氧烷进行拉曼测定。此时,在有机聚硅氧烷中,只要在不影响测定的范围内,也可以混合有机聚硅氧烷以外的成分。因此,通常可以通过离心分离机等使液状成分和固体成分分离,对液状成分测定拉曼光谱。

[0252] 另外,对于双液型的导热性组合物,可以分别对第一剂和第二剂进行拉曼测定,计算出拉曼强度比p2/p1、H/Vi、H/(Vi+Me),但是拉曼强度比p2/p1可以根据第二剂的拉曼光谱计算出。这是因为有机氢聚硅氧烷不含在第一剂中,而仅含在第二剂中。拉曼测定的测定条件如下所述。另外,烯基代表性地为乙烯基,上述拉曼强度比H/Vi典型地如后所述,可以通过计算氢甲硅烷基/乙烯基比的指标来求出,上述拉曼强度比H/Vi典型地如后所述,可以通过计算氢甲硅烷基/(乙烯基+甲基丙烯酰基)比的指标来求出。

[0253] 以下对导热性组合物为双液型且烯基为乙烯基时的拉曼测定的具体例进行说明，但拉曼测定法并不限定于以下的方法。

[0254] 对于第一剂和第二剂，分别使用离心分离器分离开液体成分和固体成分(导热性填充材料)。然后，对于分离得到的液体成分，测定各自的拉曼光谱。拉曼光谱的测定条件例如采用以下条件。

[0255] 装置:RENISHAW公司生产的inVia拉曼显微镜QONTOR

[0256] 光谱范围:300～2500cm^{-1}

[0257] 激光波长:532nm、100mW(减光至10％)

[0258] 光栅:1800line/mm

[0259] 照射时间:1.0s

[0260] 累计:100

[0261] 物镜:50倍

[0262] 拉曼强度比p2/p1是根据从含有氢甲硅烷基的第二剂得到的拉曼光谱，从波数2130cm^{-1}的拉曼强度p2和波数2160cm^{-1}的拉曼强度p1估算的。

[0263] 拉曼强度比H/Vi(来自氢甲硅烷基的峰的强度相对于来自烯基的峰的强度之比)如下计算。即，对于第一剂的拉曼光谱和第二剂的拉曼光谱，首先计算出波数490cm^{-1}所示的Si-O-Si的峰的面积C、在波数1600cm^{-1}出现的乙烯基的峰的面积D、以及在波数2130～2160cm^{-1}出现的氢甲硅烷基的峰的面积F。接着，以面积C为基准进行以下的计算，修正每个测定的强度的误差并标准化。

[0264] 面积D/面积C＝面积比例D1

[0265] 面积F/面积C＝面积比例F1

[0266] 接着，将第一剂的面积比例D1乘以第一剂所含的液体成分的质量比例而得的值与第二剂的面积比例D1、F1乘以第二剂的液体成分所含的质量比例而得的值加起来，估算出导热性组合物中的D1、F1。

[0267] 然后，通过下述式计算氢甲硅烷基/乙烯基比的指标来求出。

[0268] 拉曼强度比H/Vi＝面积比例F1/面积比例D1

[0269] 另外，拉曼强度比H/(Vi+Me)(来自氢甲硅烷基的峰的强度相对于来自烯基和甲基丙烯酰基的峰的强度之比)如下计算。即，对于第一剂的拉曼光谱和第二剂的拉曼光谱，首先计算出在波数490cm^{-1}出现的Si-O-Si的峰的面积C、在波数1600cm^{-1}出现的乙烯基的峰的面积D、在波数1640cm^{-1}出现的甲基丙烯酰基的峰的面积E、以及在波数2130～2160cm^{-1}出现的氢甲硅烷基的峰的面积F。接着，以面积C为基准进行以下的计算，修正每个测定的强度的误差并标准化。

[0270] 面积D/面积C＝面积比例D1

[0271] 面积E/面积C＝面积比例E1

[0272] 面积F/面积C＝面积比例F1

[0273] 接着，将第一剂的面积比例D1、E1乘以第一剂所含的液体成分的质量比例所得的值和第二剂的面积比例D1、E1、F1乘以第二剂的液体成分所含的质量比例所得的值加起来，估算出导热性组合物中的D1、E1、F1。

[0274] 然后，通过下述式计算氢甲硅烷基/(乙烯基+甲基丙烯酰基)比的指标来求出。另

外,由于乙烯基和甲基丙烯酰基存在拉曼散射强度的差异,因此作为修正系数乘以0.5进行计算。

[0275] 拉曼强度比H/(Vi+Me)＝面积比F1/[面积比D1+(面积比E1×0.5)]

[0276] 另外,在导热性组合物中,即使在具有乙烯基以外的烯基的情况下,也可以同样计算来自乙烯基以外的烯基的峰强度,计算拉曼强度比H/Vi和拉曼强度比H/(Vi+Me)。

[0277] <双液型导热性组合物>

[0278] 本发明的导热性组合物可以是1液型,也可以是将第一剂和第二剂组合而成的双液型,从保存稳定性的观点出发,优选双液型。双液型是在使用时使第一剂和第二剂混合而得到导热性组合物。

[0279] 在双液型的导热性组合物中,第一剂与第二剂的质量比(第二剂/第一剂)优选为1或接近1的值,优选为0.8～1.2,更优选为0.9～1.1,更优选为0.95～1.05。这样,通过使第一剂和第二剂的质量比为1或接近1的值,导热性组合物的制备变得容易。

[0280] 另外,在双液型的导热性组合物中,通过第一剂和第二剂混合而得到导热性组合物的方法没有限定,例如可以使用静态混合器、具有搅拌叶片的混合器、振动搅拌机或自转公转混合器等。

[0281] 在双液型导热组合物中,第一剂含有具有烯基或甲基丙烯酰基的有机聚硅氧烷(含烯基的有机聚硅氧烷)和(E)硅氢化催化剂,但不含机氢聚硅氧烷。另外,第二剂含有有机氢聚硅氧烷,但不含(E)硅氢化催化剂。另外,在第一剂和第二剂中的至少一方中含有(C)导热性填充材料。另外,优选在第一剂和第二剂中都含有(C)导热性填充材料。

[0282] 更具体地说,第一剂含有(A)成分和(D)成分中的至少一种和(E)成分,但不含(B)成分。另一方面,第二剂含有(B)成分,但不含(E)成分。另外,在第一剂和第二剂中的至少一方中含有(C)成分。

[0283] 另外,更优选第一剂含有(A)成分和(D)成分中的至少一种、以及(C)成分和(E)成分,但不含(B)成分。另一方面,第二剂含有(B)成分和(C)成分,但不含(E)成分。

[0284] 具有以上结构的第一剂含有促进加成反应的(E)硅氢化催化剂,但不含有机氢聚硅氧烷,因此能够防止在与第二剂混合之前加成反应进行。第二剂含有有机氢聚硅氧烷,但不含促进加成反应的(E)硅氢化催化剂,因此可以防止在与第一剂混合之前加成反应进行。

[0285] 含有构成导热性组合物的烯基和甲基丙烯酰基中的任一种的有机聚硅氧烷可以全部被含在第一剂中,但优选部分含在第一剂中,其余的含在第二剂中。更具体地说,导热性组合物中的(A)和(D)成分可以全部含在第一剂中,但优选(A)和(D)成分的部分含在第一剂中,(A)和(D)成分的其余部分含在第二剂中。

[0286] 这样,通过将含有烯基或甲基丙烯酰基中的任一种的有机聚硅氧烷分割为第一剂和第二剂而被含有,容易将第一剂和第二剂的粘度调整到所希望的范围,另外,容易使第一剂和第二剂的质量比为1或接近1的值。另外,第二剂虽然也含有有机氢聚硅氧烷,但由于不含(E)铂族系固化催化剂,所以即使含有具有烯基和甲基丙烯酰基中的任一种的有机聚硅氧烷,在保管时等,也可以使加成反应实质上不进行。另外,第二剂中也可以含有反应控制剂,防止第二剂中的反应进行。

[0287] 另外,含有烯基或甲基丙烯酰基中的任一种的有机聚硅氧烷被含在第二剂中时,可以作为与有机氢聚硅氧烷的混合物混配在第二剂中,例如,(A)成分可以作为与(B)成分

的混合物混配在第二剂中。

[0288] 构成导热性组合物的有机氢聚硅氧烷全部被含在第二剂中,不含在第一剂中。

[0289] (C)导热性填充材料可以含在用于形成导热性组合物的第一剂和第二剂中的任一种,如上所述,优选被含在第一剂和第二剂这两者中,更优选大致均等地被含有。具体而言,第二剂中的(E)导热性填充材料的含量相对于第一剂中的(C)导热性填充材料的含量的比(质量比)优选为0.67～1.5,更优选为0.83～1.2,进而优选为0.91～1.1。通过将(C)导热性填充材料大致均等地分配给第一剂和第二剂,容易减小第一剂和第二剂的粘度差,另外,还容易使第一剂和第二剂的质量比接近1。

[0290] 导热性组合物优选含有(F)成分,(F)成分可以含在第一剂和第二剂中的至少任一种。其中,(F)成分优选至少在第一剂中含有,更优选在第一剂和第二剂两者中都含有。当第一剂和第二剂都含有(F)成分时,第一剂和第二剂的粘度可以由(F)成分调节,并且能够使第一剂和第二剂的粘度相对较低。另外,在(F)成分含有(F-2)成分的情况下,在第一剂和第二剂两者中都含有(F-2)成分是更有效且优选的。

[0291] ＜粘度＞

[0292] 对于导热性组合物中含有的粘合剂树脂在25℃下的粘度VB没有特别限定,优选为50～800mPa·s,更优选为80～600mPa·s,进而优选为100～400mPa·s。另外,粘合剂树脂的粘度VB是指导热性组合物中所含的有机聚硅氧烷的粘度,通常为(A)～(D)成分、或(A)～

[0293] (D)成分和(F)成分的混合物的粘度,但在含有这些以外的有机聚硅氧烷的情况下,是还含有该有机聚硅氧烷的混合物的粘度。对于后述的第一剂和第二剂的粘合剂树脂的粘度VB1、VB2,同样也是分别含在第一剂和第二剂中的有机聚硅氧烷的粘度。

[0294] 在双液型的导热性组合物中,第一剂和第二剂中各自含有的粘合剂树脂在25℃下的粘度VB1、VB2分别优选为50～800mPa·s,更优选为80～600mPa·s,进而优选为100～400mPa·s。

[0295] 另外,第一剂和第二剂中各自的粘合剂树脂的粘度VB1、VB2,可以通过混合第一剂和第二剂中各自含有的有机聚硅氧烷,对混合得到的有机聚硅氧烷测定粘度。导热性组合物中的粘合剂树脂的粘度VB也可以同样测定,但在双液型的导热性组合物的情况下,也可以根据第一剂及第二剂各自中的粘合剂树脂的粘度VB1、VB2估算大致的粘度VB。

[0296] 各有机聚硅氧烷在25℃下的粘度、第一剂和第二剂中含有的粘合剂树脂的粘度VB1、VB2可以如下测定。

[0297] 使用流变仪(例如,安东帕公司制造流变仪“MCR-302e”),将样品的温度用珀耳帖板调整到25℃,使用50mmφ的1°角的锥板,在剪切速度10～100(1/sec)的范围内连续地改变剪切速度同时进行粘度测定。粘度值采用剪切速率为10(1/s)的粘度。

[0298] 在双液型的导热性组合物中,第一剂和第二剂在各自的温度为25℃、剪切速度为3.16(1/s)的条件下的粘度V1、V2分别优选为10～1000Pa·s,更优选为50～700Pa·s,进而优选为200～450Pa·s。通过第一剂及第二剂具有上述那样的粘度,容易提高操作性。

[0299] 另外,本发明的导热性组合物在温度25℃、剪切速度3.16(1/s)的条件下的粘度V优选为10～1000Pa·s,更优选为50～700Pa·s,进而优选为200～450Pa·s。由于导热性组合物具有如上所述的粘度,因此在固化前具有规定的流动性,对于狭窄的间隙和复杂的形状也可以应对。

[0300] 在导热性组合物的粘度V为双液型时,可以通过混合第一剂和第二剂后立即测定来求出,但也可以通过第一剂和第二剂的粘度V1、V2估计大致的粘度值。

[0301] 上述第一剂的粘度V1与第二剂的粘度V2之差(|V1-V2|),从容易均匀混合导热性组合物的观点出发,优选较小。具体而言,第一剂和第二剂的粘度差(|V1-V2|)例如可以为130Pa·s以下,优选为100Pa·s以下,更优选为30Pa·s以下。另外,第一剂和第二剂的粘度差(|V1-V2|)只要为0Pa·s以上即可。

[0302] 第一剂和第二剂的粘度V1、V2可以通过以下方法测定。

[0303] 使用流变仪(例如,安东帕公司制造流变仪“MCR-302e”),将样品的温度用珀耳帖板调整到25℃,使用25mmφ的平行板,在剪切速度0.0001～100(1/s)的范围内连续地使剪切速度变化,同时进行粘度测定。然后,可以读取上述剪切速度下的粘度。

[0304] [导热性部件]

[0305] 本发明的导热性组合物优选作为散热间隙填料等导热性部件使用。导热性部件是使导热性组合物固化而成的固化物。

[0306] 导热性部件在电子设备内部等中使用。具体而言,导热性部件介于发热体和散热体之间,将由发热体产生的热传导至散热体而移动至散热体,从散热体散热。这里,作为发热体,可以列举出在电子设备内部使用的CPU、功率放大器、电源、半导体元件等各种电子部件。另外,散热体可以列举出散热片、热泵、电子设备的金属框体等。

[0307] 另外,导热性部件可以用于电装部件,在电装部件中,所述发热体可以配置在发动机室内和马达附近的至少任意一方,本发明特别适用于暴露在150℃以上的高温环境下的电装部件的用途。另外,也适合于发热到150℃以上的发热体的散热。

[0308] 导热性部件例如可以在发热体和散热体之间的间隙中填充导热性组合物,固化而形成。固化可以加热进行,但优选在常温附近(例如0～40℃左右,优选15～35℃左右)进行。通过在常温附近固化,能够在不对电子部件施加热历程的情况下将导热性部件配置在电子设备内部。在导热性组合物为双液型的情况下,可以在使第一剂和第二剂混合后填充在发热体和散热体之间的间隙等中使其固化。

[0309] 导热性部件的形状没有特别限定,可以是片状,也可以以其他形状使用。导热性部件的厚度没有特别限定,例如可以以0.3～5mm、优选0.5～4mm使用。在本发明中,由于导热性部件具有柔软性,因此如果增大其厚度(例如0.5mm以上),则能够发挥缓冲性,能够在产生振动的环境下很好地使用。

[0310] 实施例

[0311] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明不受这些例子的任何限定。

[0312] <导热性组合物的固化物的硬度>

[0313] 将第一剂及第二剂填充到50cc的双液并列盒(MIXPAC公司制的1:1混合用盒“CDA050-01-PP”)中,使用静态混合器(双液混合用静态混合器“MA6.3-12S”、元件数6.3mm×12、喷出口内径1.5mm)混合,将得到的导热性组合物(体积比1:1、质量比1:1)以样品的厚度为2mm的方式涂布在被脱模处理了的PET薄膜(パナック公司生产的“SG2”)的脱模面上,然后在该样品上将另一张PET薄膜(パナック公司生产的“SG2”)以脱模面与样品接触的方式按压并固定。在温度25℃、湿度50％RH下放置24小时,得到样品1A。使用从得到的样品1A冲裁5张30mm见方的片材并重叠而成的试样,测定E型硬度,作为硬度E1。

[0314] 将通过与上述同样的方法得到的样品2A投入设定为150℃的恒温槽内部,在恒温槽内部放置250小时。将放置250小时后的样品2A从恒温槽取出并冷却至25℃后,测定样品2A的E型硬度作为硬度E2。根据得到的硬度E1、E2求出E2/E1。

[0315] <(A)成分和(D)成分的重均分子量>

[0316] (A)对于含有成分和(D)成分的第一剂和第二剂(以下也称为“试样”),使用高效液相色谱(HPLC)-拉曼显微镜复合装置(LC-Raman系统:岛津制作所公司制,色谱柱:Shodex HK-404L(150mm×4.6mmI.D.、3.5μm),测定各成分的重均分子量。具体而言,使各试样溶解于四氢呋喃中,调制出0.2重量%溶液,将该溶液用0.2μm的过滤器过滤后,用于测定。GPC测定在柱温度40℃下进行,使用四氢呋喃作为洗脱液,柱的流动相的流速为0.2mL/min。注射容量为10μL,分流比为9:1。点样时间(spotting time)为20秒,点样板使用Hudson PL-PC-000040-P。通过对按分子量顺序洗脱的色谱上的不同溶出位置,即将不同分子量的溶出液滴在点样板上,进行拉曼测定并确认得到的拉曼光谱,来识别是(A)成分还是(D)成分,估算各成分的重均分子量。另外,在拉曼光谱中,乙烯基被识别为1600cm^{-1}的峰,甲基丙烯酰基被识别为1640cm^{-1}的峰。接着,基于第一剂和第二剂的混合比,估算导热性组合物中含有的(A)成分和(D)成分的重均分子量。

[0317] 另外,上述对第一剂和第二剂分别进行分析,但即使是混合物也可以同样进行分析。另外,在各原料能够分离的情况下,也可以对各成分测定重均分子量。

[0318] 实施例和比较例中使用的各原料如下。

[0319] <有机聚硅氧烷>

[0320] 有机聚硅氧烷1((A)成分):在分子链的两末端具有乙烯基的有机聚硅氧烷(乙烯基含量0.17mmol/g、粘度410mPa·s、重均分子量25400)

[0321] 有机聚硅氧烷2((A)成分和(B)成分):分子链两端具有乙烯基的有机聚硅氧烷((A)成分)和具有3个以上氢甲硅烷基的有机聚硅氧烷((B)成分)的混合物(乙烯基含量0.15mmol/g、氢甲硅烷基含量0.19mmol/g、粘度336mPa·s、重均分子量25000、质量比(A)成分:(B)成分=90:10)

[0322] 有机聚硅氧烷3((A)成分):在分子链的两末端具有乙烯基的有机聚硅氧烷(乙烯基含量0.314mmol/g、粘度100mPa·s、重均分子量11300)

[0323] (在有机聚硅氧烷2中,(A)成分不具有氢甲硅烷基,(B)成分不具有乙烯基(烯基)。)

[0324] 有机聚硅氧烷4((B)成分):在分子链的两末端具有氢甲硅烷基的有机聚硅氧烷(氢甲硅烷基含量0.329mmol/g、粘度128mPa·s、重均分子量6000)

[0325] 有机聚硅氧烷5((D)成分):在分子链的一个末端具有甲基丙烯酰基的有机聚硅氧烷(甲基丙烯酰基含量0.20mmol/g,粘度65mPa·s,重均分子量5000)

[0326] 有机聚硅氧烷6((D)成分):在分子链的一个末端具有甲基丙烯酰基的有机聚硅氧烷(甲基丙烯酰基含量0.10mmol/g、粘度177mPa·s、重均分子量10000)

[0327] 有机聚硅氧烷7:分子链的一个末端具有乙烯基的有机聚硅氧烷((A)成分、50质量%)、分子链的两末端具有乙烯基的有机聚硅氧烷((A)成分、25质量%)、和不具有乙烯基的有机聚硅氧烷((F)成分、25质量%)的混合物(乙烯基含量0.22mmol/g、粘度110mPa·s、重均分子量5000)

[0328] 有机聚硅氧烷8((F-1)成分):不具有硅氢化加成反应基的二甲基硅油(粘度101mPa·s)

[0329] 有机聚硅氧烷9(((F-2)成分):不具有硅氢化加成反应基,末端具有三烷氧基甲硅烷基的有机聚硅氧烷(粘度26mPa·s)

[0330] 有机聚硅氧烷10((A)成分):在分子链的两末端具有乙烯基的有机聚硅氧烷(乙烯基含量0.34mmol/g、粘度110mPa·s、重均分子量9200)

[0331] 有机聚硅氧烷11((A)成分和(B)成分):分子链两端具有乙烯基的有机聚硅氧烷((A)成分)和具有3个以上氢甲硅烷基的有机聚硅氧烷((B)成分)的混合物(乙烯基含量0.30mmol/g、氢甲硅烷基含量0.19mmol/g、粘度90mPa·s、重均分子量9200、质量比(A)成分:(B)成分=90:10)

[0332] <导热性填充材料>

[0333] 氧化铝1((C)成分):球状氧化铝(D50:0.5μm)

[0334] 氧化铝2((C)成分):球状氧化铝(D50:3μm)

[0335] 氧化铝3((C)成分):球状氧化铝(D50:18μm)

[0336] 氧化铝4((C)成分:球状氧化铝(D50:45)μm)

[0337] 氧化铝5(((C)成分):球状氧化铝(D50:70μm)

[0338] <硅氢化催化剂>

[0339] 铂催化剂(((E)成分)

[0340] [实施例1~9、比较例1~4]

[0341] 按照下表1~3所示的混配组成准备了第一剂和第二剂。使用第一剂和第二剂混合得到的导热性组合物,进行各种物性的测定及各种评价。

[0342] 表1

[0343]

			实施例1		实施例2		实施例3		实施例4		实施例5	
			第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂
混配组成（质量份）	有机聚硅氧烷1(A)		45.0		45.0		45.0		45.0		45.0	
	有机聚硅氧烷2(A,B)			45.0		45.0		45.0		45.0		45.0
	有机聚硅氧烷3(A)		7.0	7.0	5.3	5.3	3.5	3.5	7.0	7.0	5.3	5.3
	有机聚硅氧烷4(B)			30.0		30.0		30.0		30.0		30.0
	有机聚硅氧烷5(D)		11.0	11.0	8.3	8.3	5.5	5.5				
	有机聚硅氧烷6(D)								22.0	22.0	16.5	16.5
	有机聚硅氧烷7(A,F)											
	有机聚硅氧烷8(F)		37.0	7.0	41.5	11.5	46.0	16.0	22.0		33.3	3.3
	有机聚硅氧烷9(F)		17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	21.5	13.5	17.5	17.5
	铂催化剂(E)		0.10		0.10		0.10		0.10		0.10	
	氧化铝1(C)		228	228	228	228	228	228	228	228	228	228
	氧化铝2(C)		551	551	551	551	551	551	551	551	551	551
	氧化铝3(C)		163	163	163	163	163	163	163	163	163	163
	氧化铝4(C)		305	305	305	305	305	305	305	305	305	305
	氧化铝5(C)		1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096
	(C)导热性填充材料的合计量		2343	2343	2343	2343	2343	2343	2343	2343	2343	2343
官能团量*含量	合计Vi+Me含量1	mmol/g	0.10	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.10	0.09	0.09	0.09
	合计Vi+Me含量2	μmol/g	4.7		4.3		3.8		4.7		4.3	
	合计Me含量1	mmol/g	0.019	0.019	0.014	0.014	0.009	0.009	0.019	0.019	0.014	0.014
	合计Me含量2	μmol/g	0.9		0.7		0.4		0.9		0.7	
	氢甲硅烷基量1	mmol/g	0	0.16	0	0.16	0	0.16	0	0.16	0	0.16
	氢甲硅烷基量2	μmol/g	3.8		3.8		3.8		3.8		3.8	
	含量比H／(Vi+Me)		0.80		0.88		0.99		0.80		0.88	
	含量比H／Vi		0.99		1.05		1.12		0.99		1.05	
	含量比(H／Vi)－(H／(Vi+Me))		0.19		0.16		0.13		0.19		0.16	
	氢甲硅烷基浓度比[b1/(b1+b2)]		0.53		0.53		0.53		0.53		0.53	
	DVi含量/合计Vi+Me含量		0		0		0		0		0	
	Me含量/合计Vi+Me含量		0.19		0.16		0.12		0.19		0.16	
	(F)成分的合计含量（质量%）（有机聚硅氧烷总量基准）		34%		37%		41%		24%		30%	
	全部（A）成分的重均分子量（第一剂和第二剂）		23500	23000	23900	23400	24400	23900	23500	23000	23900	23400
	全部（A）成分的重均分子量		23300		23700		24200		23300		23700	
	拉曼强度p2／p1		3.55		3.55		3.55		3.55		3.55	
	拉曼强度比H／(Vi+Me)		7.26		8.02		8.96		7.26		8.02	
	拉曼强度比H／Vi		8.96		9.52		10.15		8.96		9.52	
固化物的物性	25℃24小时后的E型硬度(E1)		50		57		51		54		58	
	150℃250小时后的E型硬度(E2)		70		72		73		73		69	
	E2／E1		1.40		1.26		1.43		1.35		1.19	

[0344] 表2

[0345]

			实施例6		实施例7		实施例8		实施例9	
			第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂
混配组成（质量份）	有机聚硅氧烷1(A)		45.0		45.0		45.0		45.0	
	有机聚硅氧烷2(A,B)			45.0		45.0		45.0		45.0
	有机聚硅氧烷3(A)		3.5	3.5	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	有机聚硅氧烷4(B)			30.0		30.0		30.0		30.0
	有机聚硅氧烷5(D)				26.4	18.0	31.4	18.0	36.4	18.0
	有机聚硅氧烷6(D)		11.0	11.0						
	有机聚硅氧烷7(A,F)									
	有机聚硅氧烷8(F)		40.5	10.5	23.4	1.8	18.4	1.8	13.4	1.8
	有机聚硅氧烷9(F)		17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
	铂催化剂(E)		0.10		0.10		0.10		0.10	
	氧化铝1(C)		228	228	228	228	228	228	228	228
	氧化铝2(C)		551	551	551	551	551	551	551	551
	氧化铝3(C)		163	163	163	163	163	163	163	163
	氧化铝4(C)		305	305	305	305	305	305	305	305
	氧化铝5(C)		1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096
	(C)导热性填充材料的合计量		2343	2343	2343	2343	2343	2343	2343	2343
官能团量*含量	合计Vi+Me含量1	mmol/g	0.08	0.08	0.12	0.10	0.13	0.10	0.14	0.10
	合计Vi+Me含量2	μmol/g	3.8		5.4		5.6		5.8	
	合计Me含量1	mmol/g	0.009	0.009	0.045	0.031	0.053	0.031	0.062	0.031
	合计Me含量2	μmol/g	0.4		1.8		2.0		2.2	
	氢甲硅烷基量1	mmol/g	0	0.16	0	0.16	0	0.16	0	0.16
	氢甲硅烷基量2	μmol/g	3.8		3.8		3.8		3.8	
	含量比H／(Vi+Me)		0.99		0.70		0.67		0.65	
	含量比H／Vi		1.12		1.05		1.05		1.05	
	含量比(H／Vi)－(H／(Vi+Me))		0.13		0.35		0.38		0.40	
	氢甲硅烷基浓度比[b1/(b1+b2)]		0.53		0.53		0.53		0.53	
	DVi含量/合计Vi+Me含量		0		0		0		0	
	Me含量/合计Vi+Me含量		0.12		0.33		0.36		0.38	
	(F)成分的合计含量（质量%）（有机聚硅氧烷总量基准）		37%		26%		23%		21%	
	全部（A）成分的重均分子量（第一剂和第二剂）		24400	23900	23900	23400	23900	23400	23900	23400
	全部（A）成分的重均分子量		24200		23700		23700		23700	
	拉曼强度p2／p1		3.55		3.55		3.55		3.55	
	拉曼强度比H／(Vi+Me)		8.96		6.34		6.11		5.90	
	拉曼强度比H／Vi		10.15		9.52		9.52		9.52	
固化物的物性	25℃24小时后的E型硬度(E1)		55		52		50		51	
	150℃250小时后的E型硬度(E2)		68		72		68		69	
	E2／E1		1.24		1.38		1.36		1.35	

[0346] 表3

[0347]

			比较例1		比较例2		比较例3		比较例4	
			第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂
混配组成（质量份）	有机聚硅氧烷1(A)		45.0		45.0		45.0			
	有机聚硅氧烷2(A,B)			45.0		45.0		45.0		
	有机聚硅氧烷3(A)								5.3	5.3
	有机聚硅氧烷4(B)			30.0		30.0		30.0		30.0
	有机聚硅氧烷5(D)									
	有机聚硅氧烷6(D)								16.5	16.5
	有机聚硅氧烷7(A,F)		20.0	20.0	15.0	15.0	10.0	10.0		
	有机聚硅氧烷8(F)		35.0	5.0	40.0	10.0	45.0	15.0	33.3	3.3
	有机聚硅氧烷9(F)		17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
	有机聚硅氧烷10(A)								45.0	
	有机聚硅氧烷11(A,B)									45.0
	铂催化剂(E)		0.10		0.10		0.10		0.10	
	氧化铝1(C)		228	228	228	228	228	228	228	228
	氧化铝2(C)		551	551	551	551	551	551	551	551
	氧化铝3(C)		163	163	163	163	163	163	163	163
	氧化铝4(C)		305	305	305	305	305	305	305	305
	氧化铝5(C)		1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096
	(C)导热性填充材料的合计量		2343	2343	2343	2343	2343	2343	2343	2343
官能团量*含量	合计Vi+Me含量1	mmol/g	0.10	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.16	0.14
	合计Vi+Me含量2	μmol/g	4.7		4.3		3.8		7.2	
	合计Me含量1	mmol/g	0	0	0	0	0	0	0.014	0.014
	合计Me含量2	μmol/g	0		0		0		0.7	
	氢甲硅烷基量1	mmol/g	0	0.16	0	0.16	0	0.16	0	0.16
	氢甲硅烷基量2	μmol/g	3.8		3.8		3.8		3.8	
	含量比H／(Vi+Me)		0.80		0.88		0.99		0.52	
	含量比H／Vi		0.80		0.88		0.99		0.58	
	含量比(H／Vi)－(H／(Vi+Me))		0		0		0		0.06	
	氢甲硅烷基浓度比[b1/(b1+b2)]		0.53		0.53		0.53		0.53	
	DVi含量/合计Vi+Me含量		0.19		0.16		0.12		0.00	
	Me含量/合计Vi+Me含量		0		0		0		0.09	
	(F)成分的合计含量（质量%）（有机聚硅氧烷总量基准）		32%		36%		40%		30%	
	全部（A）成分的重均分子量（第一剂和第二剂）		21700	25000	22500	25000	23400	25000	9200	9200
	全部（A）成分的重均分子量		25200		25200		25200		9200	
	拉曼强度p2／p1		3.55		3.55		3.55		4.05	
	拉曼强度比H／(Vi+Me)		7.26		8.02		8.96		3.04	
	拉曼强度比H／Vi		7.26		8.02		8.96		3.73	
固化物的物性	25℃24小时后的E型硬度(E1)		未硬化		14		45		55	
	150℃250小时后的E型硬度(E2)		未硬化		52		71		85	
	E2／E1		—		3.71		1.58		1.55	

[0348] ※合计Vi+Me含量1是相对于第一剂及第二剂中的有机聚硅氧烷1～9的合计量,烯基及甲基丙烯酰基的合计含量。

[0349] ※合计Vi+Me含量2是相对于导热性组合物(第一剂和第二剂)的合计量,烯基和甲基丙烯酰基的合计含量。

[0350] ※合计Me含量1是相对于第一剂及第二剂各自中的有机聚硅氧烷1～9的合计量,

甲基丙烯酰基的合计含量。

[0351] ※合计Me含量2是相对于导热性组合物(第一剂和第二剂)的合计量,甲基丙烯酰基的合计含量。

[0352] ※氢甲硅烷基量1是相对于第一剂及第二剂各自中的有机聚硅氧烷1～9的合计量,氢甲硅烷基的合计含量。

[0353] ※氢甲硅烷基量2是相对于导热性组合物(第一剂和第二剂)的合计量,氢甲硅烷基的合计含量。

[0354] 由以上的实施例可知,由满足本发明的要件的导热性组合物形成的导热性部件即使在放置于高温环境下的情况下也能够抑制硬度上升。

[0355] 与此相对,由比较例2及3的导热性组合物形成的导热性部件均不含(D)成分,在高温环境下无法抑制硬度上升。另外,比较例1的导热性组合物由于不能固化,所以不能形成导热性部件,不能评价有无抑制硬度上升。此外,对于(D)成分的重均分子量M_{wd}大于(A)成分的重均分子量M_{wa}的比较例4,在高温环境下也不能抑制硬度上升。