

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月2日(02.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/089957 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 83/07 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08G 77/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/026718

(22) 国際出願日: 2023年7月21日(21.07.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-173740 2022年10月28日(28.10.2022) JP

(71) 出願人: J N C 株式会社(JNC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町
二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 菅野 雄斗(KANNO Yuuto); 〒2908551
千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C
石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP).
小杉 実沙(KOSUGI Misa); 〒2908551 千葉県
市原市五井海岸5番地の1 J N C 石油化

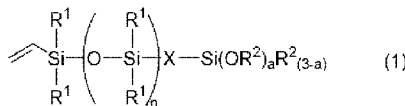
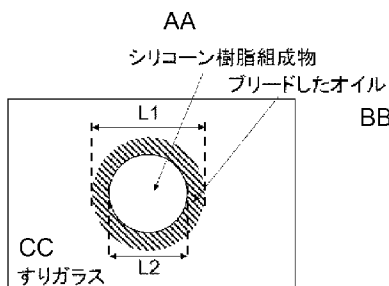
学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP). 田中
脩吾(TANAKA Shugo); 〒2908551 千葉県市原
市五井海岸5番地の1 J N C 石油化学株
式会社 市原研究所内 Chiba (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) Title: SILICONE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: シリコン樹脂組成物



AA ... Silicone resin composition

BB ... Bled-out oil

CC ... Frosted glass

(57) Abstract: Provided is a silicone resin composition that retains flowability even at high levels of filling with a thermally conductive filler, and that provides suppression of oil bleed during use. This silicone resin composition comprises: as a component (A), an organopolysiloxane that is represented by formula (1) and has a molecular weight distribution (Mw/Mn) of not more than 1.30; and, as a component (B), a thermally conductive filler. (In formula (1), each R¹ is independently a monovalent saturated hydrocarbon group or a monovalent aromatic hydrocarbon group, each R² is independently a monovalent saturated hydrocarbon group, X is oxygen or a divalent hydrocarbon group, n is an integer equal to or greater than 1, and a is an integer from 1-3.)

(57) 要約: 熱伝導性充填剤を高充填した場合でも流動性を保持し、かつ使用中のオイルブリードを抑制したシリコン樹脂組成物を提供する。(A)成分として、式(1)で表される、分子量分布(Mw/Mn)が1.30以下であるオルガノポリシロキサンと(B)成分として、熱伝導性充填剤を含有するシリコン樹脂組成物。(式(1)中、R¹は独立して、一価飽和炭化水素基または一価芳香族炭化水素基であり、R²は独立して、一価飽和炭化水素基であり、Xは酸素または二価炭化水素基であり、nは1以上の整数であり、aは1から3の整数である。)

ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：シリコーン樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、シリコーン樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 電子部品の多くは使用中に熱を発生させるため、機能の維持には熱の除去が必要である。特に最近の電子部品では回路基板の高集積化、高出力化に伴い発熱量も多くなっているため、熱対策は重要な課題となっている。

[0003] 電子部品から熱を除去する手段としては、例えば電子部品とヒートシンクなどの冷却部材との間に熱伝導性のグリースやシートなどの熱伝導性材料を介在させることにより電子部品から熱を逃がす方法が提案されている。このような熱伝導性材料の一つとして、オルガノポリシロキサンおよび酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末などの熱伝導性充填剤からなるシリコーン樹脂組成物が利用されている（特許文献1、特許文献2、または特許文献3を参照）。

[0004] 上記の熱伝導性材料においては、熱伝導性を予測する式として、Bruggemanのモデルが知られている。この式においては、熱伝導性充填剤の充填率が低いと充填率に関わらず熱伝導率がほとんど変化しない一方、一定以上の充填率で急激に上昇することが示されている。つまり、熱伝導率を上昇させるためには、いかに多くの熱伝導性充填剤を充填するかが重要となる。

[0005] 一方で、熱伝導性充填剤の充填率を増加させると、熱伝導性材料に使用される樹脂組成物の流動性が著しく低下し、樹脂組成物の吐出や塗布が困難となるだけでなく、電子部品やヒートシンク表面の細かな凹凸に追従できなくなり、接触熱抵抗が大きくなる問題がある。この問題を解決する方法として、樹脂組成物に熱伝導性充填剤の分散性を向上させるための添加剤を使用する方法が知られている（特許文献4を参照）。

[0006] しかしながら、上記の添加剤は使用中に樹脂組成物から遊離し、オイルブリードの原因となる。オイルブリードが発生すると、電子部品の汚れや接点障害による導電不良につながる場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-054099号公報

特許文献2：特開2004-091743号公報

特許文献3：特開2000-063873号公報

特許文献4：特開2022-075003号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

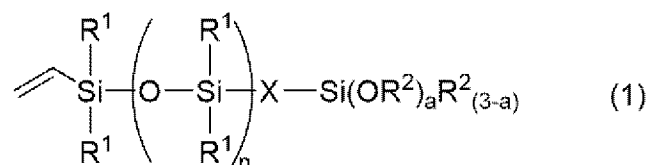
[0008] 本発明の課題は、熱伝導性充填剤を高充填した状態でも流動性を保持し、作業性が良好なだけでなく、オイルブリードを抑制するシリコーン樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の構造を有し、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.30以下であるオルガノポリシロキサンと、熱伝導性充填剤を含有するシリコーン樹脂組成物が有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明によれば、以下に示すシリコーン樹脂組成物が提供される。

項1. (A)成分として、式(1)：



(式(1)中、 R^1 は独立して、一価飽和炭化水素基または一価芳香族炭化水素基であり、 R^2 は独立して、一価飽和炭化水素基であり、Xは酸素または二

価炭化水素基であり、 n は1以上の整数であり、 a は1から3の整数である。
。)

で表される、分子量分布 (M_w/M_n) が1.30以下であるオルガノポリシロキサンと

(B) 成分として、熱伝導性充填剤を含有するシリコーン樹脂組成物。

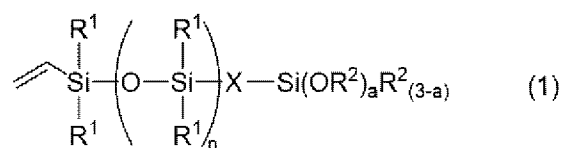
項2. (C) 成分として、(A) 成分以外のオルガノポリシロキサンをさらに含有する、項1に記載のシリコーン樹脂組成物。

項3. (D) 成分として、架橋剤をさらに含有する、項1または2に記載のシリコーン樹脂組成物。

項4. シリコーン樹脂組成物の体積に基づいて、(B) 成分の含有量が50容積%以上である、項1から3のいずれか1項に記載のシリコーン樹脂組成物。

項5. 項3または4に記載のシリコーン樹脂組成物を硬化してなる熱伝導性シート。

項6. 式(1)で表される、分子量分布 (M_w/M_n) が1.30以下であるオルガノポリシロキサン。



(式(1)中、 R^1 は独立して、一価飽和炭化水素基または一価芳香族炭化水素基であり、 R^2 は独立して、一価飽和炭化水素基であり、 X は酸素または二価炭化水素基であり、 n は1以上の整数であり、 a は1から3の整数である。
。)

発明の効果

[0011] 本発明のシリコーン樹脂組成物は、熱伝導性充填剤を高充填した場合でも流動性が保持されるため、作業性に優れる。また、オイルブリードを抑制し、電子部品の汚れや接点障害による導電不良を防ぐ。

図面の簡単な説明

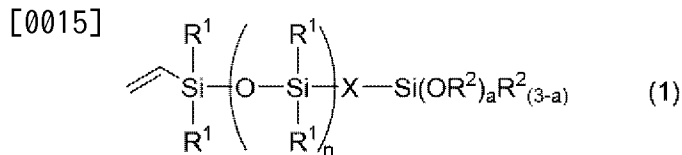
[0012] [図1]オイルブリード評価試験の概念図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

[0014] [(A) 成分]

(A) 成分は、式(1)で表される片方の末端にアルコキシシリル、もう片方の末端にビニルを有するオルガノポリシロキサンである。



(式(1)中、 R^1 は独立して、一価飽和炭化水素基または一価芳香族炭化水素基であり、 R^2 は独立して、一価飽和炭化水素基であり、 X は酸素または二価炭化水素基であり、 n は1以上の整数であり、 a は1から3の整数である。)

[0016] 一価飽和炭化水素基としては、直鎖アルキル、分岐鎖アルキル、環状アルキルなどを挙げることができる。直鎖アルキルとしては、例えば、メチル、エチル、プロピル、 n -ブチルを挙げることができる。分岐鎖アルキルとしては、例えば、イソプロピル、イソブチル、 t -ブチル、2-エチルヘキシルを挙げることができる。環状アルキルとしては、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシルを挙げることができる。一価芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニルやトリルを挙げることができる。

[0017] アルコキシシリルとしては、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル、トリプロポキシシリル、メチルジメトキシシリル、メチルジエトキシシリル、エチルジメトキシシリル、エチルジエトキシシリル、プロピルジメトキシシリル、プロピルジエトキシシリル、ジメチルメトキシシリル、ジメチルエトキシシリル、ジエチルメトキシシリル、ジエチルエトキシシリル、ジプロピルメトキシシリル、ジプロピルエトキシシリル、メチルエチルメトキシシリル、

リル、メチルプロピルメトキシシリル、エチルプロピルメトキシシリル、メチルエチルエトキシシリル、メチルプロピルエトキシシリル、エチルプロピルエトキシシリル、などを挙げることができる。これらの中でも、熱伝導性充填剤との親和性、製造原料の入手が容易であること等の観点から、トリメトキシシリルが好ましい。

[0018] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される前記（A）成分のポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比を分子量分布（ M_w/M_n ）とした場合、 M_w/M_n が1.30以下である必要がある。分子量分布（ M_w/M_n ）がこの範囲にあると、分散を阻害する高分子量成分や低分子量成分の含有割合が小さくなり、流動性に優れたシリコーン樹脂組成物を得ることができる。

[0019] [（B）成分]

（B）成分は、本発明のシリコーン樹脂組成物において熱伝導性充填剤として機能する。（B）成分は、一種単独で使用しても、二種以上を併用してもよい。

[0020] （B）成分の具体例としては、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、ダイヤモンド、グラフェン、グラファイト、カーボンナノチューブ、炭素繊維、ガラス繊維、またはこれらの二種以上の組合せを挙げることができる。（B）成分の充填剤において、結晶形、粒子径、表面状態、および表面処理等の有無については特に限定されない。

[0021] 放熱性の観点から、（B）成分の含有量は、シリコーン樹脂組成物の体積に基づいて、30容積%以上が好ましく、50容積%以上がさらに好ましい。本発明のシリコーン樹脂組成物は、流動性を保持しつつ、良好な放熱性を有する。

[0022] [（C）成分]

本発明のシリコーン樹脂組成物には、さらに（C）成分として、前記（A）成分以外のオルガノポリシロキサンを添加することができる。（C）成分は、本発明のシリコーン樹脂組成物の粘度調整、硬化性付与などを目的とし

て適宜用いられるが、これに限定されるものではない。(C)成分は、一種単独で使用しても、二種以上を併用してもよい。

[0023] (C)成分の具体例としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、カルボキシ変性ポリシロキサン、カルビノール変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン、アルケニル変性ポリシロキサン、シラノール変性ポリシロキサン、アルコキシシリル変性ポリシロキサンまたはこれらの二種以上の組合せを挙げることができる。

[0024] 本発明のシリコーン樹脂組成物は、さらに(D)成分として、架橋剤を配合することで、架橋により硬化することができる。架橋剤として、(C)成分以外のポリシロキサンを配合してもよい。

[0025] 硬化機構は特に限定されず、例えば、ヒドロシリル化反応、縮合反応、および有機過酸化物によるフリーラジカル反応を挙げることができる。中でも、速やかに硬化し、副生成物が発生しない点から、硬化機構はヒドロシリル化反応であることが好ましい。硬化機構によって、(C)成分および(D)成分を適宜選択することができる。

[0026] 硬化機構としてヒドロシリル化反応を用いる場合、例えば(C)成分として、一分子中に平均2個以上のアルケニル結合を持つアルケニル変性ポリシロキサン、(D)成分として、一分子中に平均2個以上のケイ素－水素結合を有するケイ素化合物および白金系触媒を使用することができる。

[0027] 一分子中に平均2個以上のケイ素－水素結合を有するケイ素化合物の具体例としては、トリス(ジメチルシロキシ)メチルシラン、テトラキス(ジメチルシロキシ)シラン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンなどのオリゴシロキサン、および分子鎖末端または側鎖にケイ素－水素結合を持つポリシロキサンが挙げられる。

[0028] 白金系触媒の具体例としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボ

ニル錯体を挙げることができる。

[0029] 上記白金系触媒の配合量としては、硬化に必要な量であればよいが、組成物を十分に硬化させるために、組成物の合計量に対し、白金元素に換算して 0.01 ppm 以上が好ましく、組成物の保存安定性を担保するために、組成物の合計量に対し、白金元素に換算して 10 ppm 以下であることが好ましい。

[0030] 硬化機構として縮合反応を用いる場合、例えば (C) 成分として、一分子中に少なくとも 2 個のシラノール基もしくはケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノポリシロキサン、(D) 成分として、一分子中に少なくとも 3 個のケイ素原子結合加水分解性基を有するシランもしくはその加水分解物および／または縮合反应用触媒を使用することができる。

[0031] 上記ケイ素原子結合加水分解性基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、ビロキシ基、プロペノキシ基、イソプロペノキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等のアルケノキシ基；メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基等のアルコキシアルコキシ基；アセトキシ基、オクタノイルオキシ基等のアシロキシ基；ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基等のケトオキシム基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基等のアミノ基；ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基；N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基等のアミド基を上げることができる。

[0032] 前記縮合反应用触媒の具体例としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の有機チタン酸エステル；ジイソプロポキシビス(アセチルアセテート)チタン、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタン等の有機チタンキレート化合物；アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)等の有機アルミニウム化合物；ジルコニウムテトラ(アセチルアセトネート)、ジルコニウムテトラブチレート等の有機ジルコニウム化合物；ジブチルスズジオクトエー

ト、ジブチルスズジラウレート、ブチルスズー2-エチルヘキソエート等の有機スズ化合物；ナフテン酸スズ、オレイン酸スズ、ブチル酸スズ、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛等の有機カルボン酸の金属塩；ヘキシルアミン、燐酸ドデシルアミン等のアミン化合物、およびその塩；ベンジルトリエチルアンモニウムアセテート等の4級アンモニウム塩；酢酸カリウム、硝酸リチウム等のアルカリ金属の低級脂肪酸塩；ジメチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等のジアルキルヒドロキシルアミン；グアニジル基含有有機ケイ素化合物を挙げることができる。

[0033] 硬化機構として有機過酸化物によるフリーラジカル反応を使用する場合、(C)成分として、一分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(D)成分として有機過酸化物を使用することができる。

[0034] 前記有機過酸化物の具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチルビス(2,5-tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーベンゾエートを挙げることができる。

[0035] 本発明のシリコーン樹脂組成物は、(B)成分100質量部に対して、(A)成分の含有量が0.1から50質量部であることが好ましく、1.0から30質量部であることがさらに好ましい。(B)成分100質量部に対する(A)成分の含有量がこの範囲であると、(B)成分を安定して分散させることができ、(B)成分の充填率を十分に確保できるため、十分な放熱性が得られる。(C)成分が含有される場合、(B)成分100質量部に対して、(A)成分と(C)成分の含有量の合計が0.1から50質量部であることが好ましく、1.0から30質量部であることがさらに好ましい。

[0036] 本発明のシリコーン樹脂組成物の25℃における粘度は、好ましくは1000Pa・s以下である。該粘度がこの範囲内にあると、組成物の流動性が良好で、吐出・塗布などの取り扱いが容易になる。

[0037] 本発明のシリコーン樹脂組成物には、その目的が損なわれない範囲で、界

面活性剤、可塑剤、消泡剤、密着性付与剤、増粘剤などの各種添加剤を配合させることができる。

[0038] 本発明のシリコーン樹脂組成物が硬化性である場合、さらに（E）成分として、組成物の硬化速度を調節し、取り扱い作業性を向上させるため、硬化反応抑制剤を配合させることができる。

[0039] 硬化反応抑制剤の具体例としては、1，3，5，7-テトラメチル-1，3，5，7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1-エチニル-2-シクロヘキサノール、ホスフィン系化合物、メルカプト系化合物を挙げることができる。

[0040] 本発明のシリコーン樹脂組成物を硬化させることで、熱伝導性シートを得ることができる。

[0041] 上記の熱伝導性シートは、電子機器内部などにおいて電子部品と冷却部材との間に介在させることで使用し、電子部品で発した熱を効率よく冷却部材に伝導させる。電子部品の具体例としては、CPU、パワーアンプ、電源を挙げることができる。冷却部材の具体例としては、ヒートシンクを挙げることができる。

[0042] 上記の熱伝導性シートの製造方法は特に限定されないが、例えば上記（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分を混合してシリコーン樹脂組成物を作製する工程と、当該シリコーン樹脂組成物をシート状に成形して硬化し、シート状成形体を得る工程を備える方法等によって製造できる。

実施例

[0043] 以下、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における「部」、「％」は特記のない限りいずれも質量基準（質量部、質量％）である。また、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0044] <分子量の測定>

オルガノポリシロキサンの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定し、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比を分子量分布（ M_w/M_n ）とした。標準試料としてポリスチレ

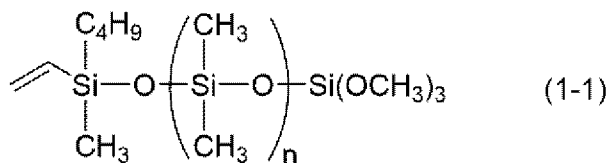
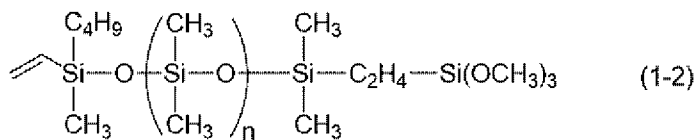
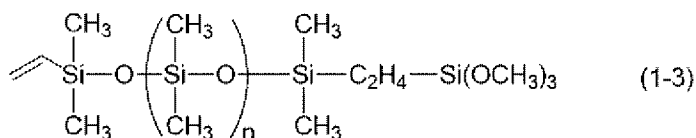
ンを用い、ポリスチレン換算分子量を測定した。なおGPCによるポリスチレン換算分子量測定は、以下の測定条件で行ったものとする。

- a) 測定機器：日本分光製HPLC LC-2000Plus series
- b) カラム：Shodex KF-804L ×2本
- c) オープン温度：40℃
- d) 溶離液：トルエン0.7mL/min
- e) 標準試料：ポリスチレン
- f) 注入量：20μL
- g) 濃度：0.05g/10mL
- h) 試料調製：トルエンを溶媒として、室温で攪拌して溶解させた。

[0045] <評価用サンプル>

1. (A) 成分

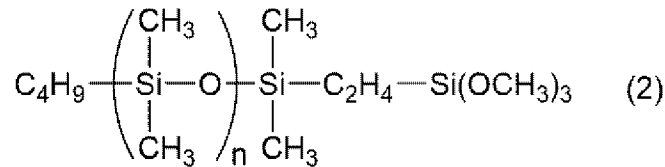
(A) 成分として、式(1-1)で表される化合物(A-1)および化合物(A-2)、式(1-2)で表される化合物(A-3)、式(1-3)で表される化合物(A-4)を用いた。



(式(1-1)、式(1-2)および式(1-3)中、nは表1に示す数平均分子量になるように任意に選択される整数である)

2. 比較成分

比較成分として、上記式（１－１）で表される化合物（Ｃ－１）および化合物（Ｃ－２）、並びに下記式（２）で表される化合物（Ｃ－３）を用いた。化合物（Ｃ－１）および化合物（Ｃ－２）は、 M_w/M_n が１．３０よりも大きくなるように調製し、化合物（Ｃ－３）は、 M_w/M_n が１．３０以下となるように調製した。



（式（２）中、 n は表１に示す数平均分子量になるように任意に選択される整数である）

[0046] 化合物（Ａ－１）、化合物（Ａ－２）、化合物（Ａ－３）、化合物（Ａ－４）、化合物（Ｃ－１）、化合物（Ｃ－２）、および化合物（Ｃ－３）の分子量分布等を表１にまとめた。

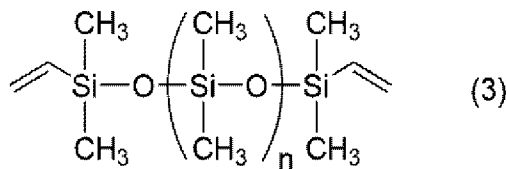
表１

	Mn	Mw	Mw/Mn
A-1(実施例1、3)	3,790	4,500	1.19
A-2(実施例2)	4,240	4,780	1.13
A-3(実施例4)	3,610	4,250	1.18
A-4(実施例5)	3,260	3,850	1.18
C-1(比較例1)	3,720	5,340	1.44
C-2(比較例2)	4,060	8,010	1.98
C-3(比較例3、5)	3,000	3,270	1.09

[0047] [実施例１]

（Ａ）成分として、表１における（Ａ－１）のポリジメチルシロキサン、
 （Ｂ）成分として、平均径４μmの球状アルミナ（デンカ株式会社製DAW-03）（Ｂ－１）および平均径４.3μmの球状アルミナ（デンカ株式会社製DAW-45）（Ｂ－２）、（Ｃ）成分として、式（３）で表されるビニル含有ジメチルポリシロキサン（ビニル基量０．２mmol/g）（Ｃ－４）をそれぞれ表２に示す成分比となるように混合したのち、スパチュラを用いて攪拌し、次いでシンキー社 あわとり練太郎 真空タイプ（型式：AR

V-310)を用いて、常圧条件下にて1000rpmで2分間、減圧条件下にて1000rpmで1分間混練した。混練後、さらに(D)成分として、テトラキス(ジメチルシロキシ)シラン(D-1)およびカルステッド触媒(D-2)、さらに(E)成分として、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサンをそれぞれ表2に示す成分比で添加したのち、スパチュラを用いて攪拌し、次いでシンキー社 あわとり練太郎 真空タイプ(型式:ARV-310)を用いて、常圧条件下にて1000rpmで2分間、減圧条件下にて1000rpmで1分間混練し、評価用組成物を調製した。なおカルステッド触媒および1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサンは、重量比が1:9となるように調製した混合液を用いた。また表2において、各成分の値は、(B)成分を100質量部としたときの部数である。



[0048] <流動性評価>

上記のとおり調製した組成物の流動性を、レオメーター(アントンパール社製、MCR302)を用い、下記条件にてせん断粘度を測定することで評価した。

- a) プレート形状: 円形平板 25 mm φ
- b) 試料厚み: 1 mm
- c) 温度: 25 ± 1 °C
- d) せん断速度: 10 s⁻¹

[0049] <オイルブリード評価>

上記の通り調製した組成物0.6 gをすりガラス板に塗布し、厚さ1 mmとなるように別のガラス板で挟み込み、180 °Cで3時間加熱硬化した後、該組成物の周辺に染みだしたオイルブリードの長さを測定し、組成物の幅との比を算出することでオイルブリードの評価を行なった。すなわち、図1の

長さ L_1 、 L_2 を用いて、式(4)によりブリード長さ比を算出した。この比が小さいほど、オイルブリードの抑制効果が高いことを示している。

$$(\text{ブリード長さ比}) = (L_1 - L_2) / L_2 \quad (4)$$

[0050] [実施例2]

実施例1の(A-1)を(A-2)に変更した以外は実施例1と同様の方法で組成物を調製し、流動性評価およびオイルブリード評価を行なった。

[0051] [実施例3]

実施例1の各成分を表3に示す成分比となるように変更した以外は実施例1と同様の方法で組成物を調製し、流動性評価およびオイルブリード評価を行なった。

[0052] [実施例4]

実施例3の(A-1)を(A-3)に変更した以外は実施例3と同様の方法で組成物を調製し、流動性評価およびオイルブリード評価を行なった。

[0053] [実施例5]

実施例3の(A-1)を(A-4)に変更した以外は実施例3と同様の方法で組成物を調製し、流動性評価およびオイルブリード評価を行なった。

[0054] [比較例1から3]

実施例1の(A-1)をそれぞれ(C-1)から(C-3)に変更した以外は実施例1と同様の方法で組成物を調製し、流動性評価およびオイルブリード評価を行なった。

[0055] [比較例4]

実施例1の(A-1)を含有しない以外は実施例1と同様の方法で組成物を調製し、流動性評価およびオイルブリード評価を行なった。

[0056] 実施例と比較例の成分、流動性評価およびオイルブリード評価の結果を表2および表3にまとめた。

表2

		実施例		比較例			
		1	2	1	2	3	4
(A)成分	A-1	1					
	A-2		1				
(B)成分*	B-1	40	40	40	40	40	40
	B-2	60	60	60	60	60	60
(C)成分	C-1			1			
	C-2				1		
	C-3					1	
	C-4	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	13.7
(D)成分	D-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	D-2	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
(E)成分		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
せん断粘度 (Pa・s)		12	13	14	20	13	24
ブリード長さ比		0.26	0.20	0.29	0.24	0.32	0.23

* (B)成分の含有量は、シリコーン樹脂組成物の体積に基づいて65容積%である。

表3

		実施例			比較例	
		3	4	5	4	5
(A)成分	A-1	3				
	A-3		3			
	A-4			3		
(B)成分*	B-1	40	40	40	40	40
	B-2	60	60	60	60	60
(C)成分	C-1					
	C-2					
	C-3					3
	C-4	10.6	10.6	10.6	13.7	10.7
(D)成分	D-1	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2
	D-2	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
(E)成分		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
せん断粘度 (Pa・s)		8	10	9	24	7
ブリード長さ比		0.23	0.17	0.07	0.25	0.33

* (B)成分の含有量は、シリコーン樹脂組成物の体積に基づいて65容積%である。

[0057] 異なる分子量分布での比較において、(A)成分を添加した組成物（実施例1および2）は、比較例1に対して、せん断粘度は同程度であり、オイル

ブリードの抑制効果は高く、比較例 2 に対して、オイルブリードの抑制効果は同程度であり、せん断粘度は低いことがわかった。異なるポリジメチルシロキサンでの比較において、(A) 成分を添加した組成物（実施例 1 および 2）は、比較例 3 に対して、せん断粘度は同等以下であり、オイルブリードの抑制効果は高いことがわかった。(A) 成分の有無での比較において、(A) 成分を添加した組成物（実施例 1 および 2）は、比較例 4 に対して、オイルブリードの抑制効果は同程度であり、せん断粘度は低いことがわかった。

[0058] 実施例 1 に対して (A) 成分を多く添加した組成物（実施例 3）は、比較例 4 と比較して、せん断粘度が低いことがわかった。(A-3) あるいは (A-4) 成分を添加した組成物（実施例 4 および 5）は、比較例 4 と比較して、せん断粘度が低いことがわかった。(A) 成分を添加した組成物（実施例 3、4 および 5）は、比較例 4 および 5 に対して、オイルブリードの抑制効果は高いことがわかった。

[0059] このことより、分子量分布が 1.30 以下である式 (1) で表されるポリジメチルシロキサンを添加した組成物は、せん断粘度およびオイルブリードの抑制を両立できることがわかった。

[0060] [実施例 6]

実施例 1 と同様の方法で組成物を調製し、耐熱質量減少率の評価および引張試験の評価を行なった。

[0061] <耐熱質量減少率の評価>

ガラス 2 枚にニチアス（株）製ナフロン SP パッキン（4 mm 径）をスペーサーとして挟み、この中に上記の通り調製した組成物を流し込み、150℃にて 3 時間加熱することにより硬化させ、ガラスをはがして 4 mm 厚の表面が平滑な硬化物を得た。この硬化物を、それぞれ対流式の乾燥炉にて大気中で 150℃の環境下にて 1,000 時間保管し、電子天秤〔メトラー・トレド社製〕にて質量（重量）を測定し、元の質量（重量）に対して減少した質量（重量）の変化率（質量（重量）減少率）〔〔質量（重量）変化率（％）

$$= (\text{初期の質量 (重量)} - 1, 000 \text{時間経過後の質量 (重量)}) / \text{初期の質量 (重量)} \times 100]$$
 を測定した。

[0062] <引張試験の評価>

アプリケーションを用いてガラス基板上に塗布製膜した。これを、150℃で3時間加熱乾燥させ、ガラス基板から剥がし薄膜を調製した。得られた硬化物について、引張速度5mm/min、8号形ダンベル試験片を用い、室温で引張試験を行い、伸び（破断伸度）と応力（破断応力）を測定した。

[0063] [実施例7]

実施例6の（A-1）を（A-3）に変更した以外は実施例6と同様の方法で組成物を調製し、耐熱質量減少率の評価および引張試験の評価を行なった。

[0064] [比較例6]

実施例6の（A-1）を（C-3）に変更した以外は実施例6と同様の方法で組成物を調製し、耐熱質量減少率の評価および引張試験の評価を行なった。

[0065] [比較例7]

実施例6の（A-1）を含有しない以外は実施例6と同様の方法で組成物を調製し、耐熱質量減少率の評価および引張試験の評価を行なった。

表4

		実施例		比較例	
		6	7	6	7
(A)成分	A-1	1			
	A-3		1		
(B)成分*	B-1	40	40	40	40
	B-2	60	60	60	60
	C-3			1	
	C-4	12.6	12.6	12.6	13.7
(D)成分	D-1	0.2	0.2	0.2	0.2
	D-2	0.001	0.001	0.001	0.001
(E)成分		0.01	0.01	0.01	0.01
質量減少率[%] (150℃、1,000時間保管後)		0.24	0.24	0.41	0.32
伸び[%]		39.11	24.95	17.32	23.48
破断応力[N/mm ²]		2.03	2.23	0.16	1.09

* (B)成分の含有量は、シリコン樹脂組成物の体積に基づいて65容積%である。

[0066] 耐熱質量減少率の評価において、(A)成分を添加した組成物（実施例6および7）は、比較例6および7に対して、質量減少率が小さいことがわかった。

[0067] このことより、分子量分布が1.30以下である式(1)で表されるポリジメチルシロキサンを添加した組成物は、回路基板の高集積化、高出力化に伴う発熱量が多い環境下においても耐熱性に優れるため、利用可能であることがわかった。

[0068] 引張試験の評価において、(A)成分を添加した組成物（実施例6および7）は、比較例6および7に対して、伸び（破断伸度）と応力（破断応力）がそれぞれ大きいことがわかった。

[0069] このことより、分子量分布が1.30以下である式(1)で表されるポリジメチルシロキサンを添加した組成物は、伸びと破断応力が大きくなるため他部材への追従が可能となり、電子機器内部などにおいて電子部品と冷却部材との間に介在させ、利用可能であることがわかった。

[0070] 以上のことから、本発明のシリコン樹脂組成物は作業性に優れ、かつ使

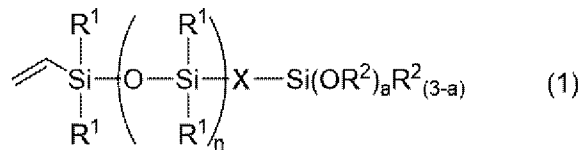
用中のオイルブリードを抑制する性能に優れていると結論できる。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明のシリコーン樹脂組成物は、トランジスター、ＩＣチップ、メモリー素子などの発熱性電子部品とヒートシンクなどの冷却部材との間に介在させる熱伝導性材料として利用できる。

請求の範囲

[請求項1] (A) 成分として、式 (1) :



(式 (1) 中、 R^1 は独立して、一価飽和炭化水素基または一価芳香族炭化水素基であり、 R^2 は独立して、一価飽和炭化水素基であり、 X は酸素または二価炭化水素基であり、 n は 1 以上の整数であり、 a は 1 から 3 の整数である。)

で表される、分子量分布 (Mw/Mn) が 1.30 以下であるオルガノポリシロキサンと

(B) 成分として、熱伝導性充填剤を含有するシリコーン樹脂組成物。

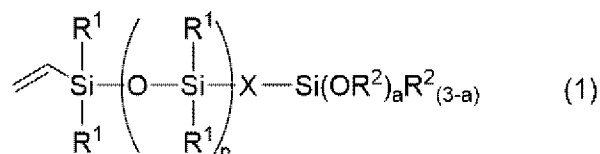
[請求項2] (C) 成分として、(A) 成分以外のオルガノポリシロキサンをさらに含有する、請求項 1 に記載のシリコーン樹脂組成物。

[請求項3] (D) 成分として、架橋剤をさらに含有する、請求項 2 に記載のシリコーン樹脂組成物。

[請求項4] シリコーン樹脂組成物の体積に基づいて、(B) 成分の含有量が 50 容積%以上である、請求項 1 に記載のシリコーン樹脂組成物。

[請求項5] 請求項 3 または 4 に記載のシリコーン樹脂組成物を硬化してなる熱伝導性シート。

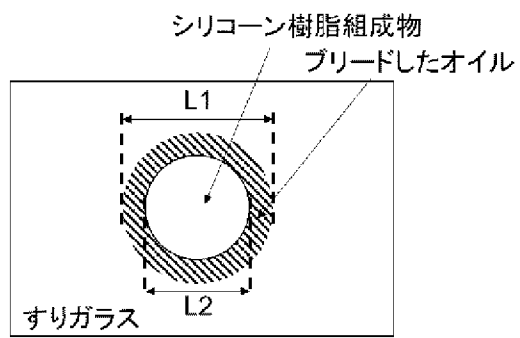
[請求項6] 式 (1) で表される、分子量分布 (Mw/Mn) が 1.30 以下であるオルガノポリシロキサン。



(式 (1) 中、 R^1 は独立して、一価飽和炭化水素基または一価芳香族炭化水素基であり、 R^2 は独立して、一価飽和炭化水素基であり、

Xは酸素または二価炭化水素基であり、nは1以上の整数であり、aは1から3の整数である。)

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08L 83/07**(2006.01)i; **C08G 77/20**(2006.01)i; **C08K 3/013**(2018.01)i

FI: C08L83/07; C08K3/013; C08G77/20

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L83/00-83/16; C08G77/00-77/62; C08K3/00-13/08

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-158547 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO LTD) 01 October 2020 (2020-10-01) claims, paragraph [0039], example 3	1-6
X	JP 2012-7057 A (DOW CORNING TORAY CO LTD) 12 January 2012 (2012-01-12) claims, paragraphs [0010], [0014]-[0016], examples	1-6
A	JP 2006-169411 A (DOW CORNING TORAY CO LTD) 29 June 2006 (2006-06-29) claims	1-6
A	JP 2011-219664 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO LTD) 04 November 2011 (2011-11-04) claims, example 2	1-6

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2023

Date of mailing of the international search report

26 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/026718

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-158547	A	01 October 2020	(Family: none)	
JP	2012-7057	A	12 January 2012	US 2013/0137613 A1 claims, paragraphs [0018], [0025]-[0029], examples	
				CN 102947430 A	
				KR 10-2013-0122524 A	
JP	2006-169411	A	29 June 2006	US 2008/0085966 A1 claims	
				KR 10-2007-0089161 A	
				CN 101098912 A	
JP	2011-219664	A	04 November 2011	US 2011/0248211 A1 claims, example 2	
				CN 102220181 A	
				KR 10-2011-0114477 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 83/07(2006.01)i; C08G 77/20(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i FI: C08L83/07; C08K3/013; C08G77/20														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L83/00-83/16; C08G77/00-77/62; C08K3/00-13/08														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2023年													
日本国実用新案登録公報	1996-2023年													
日本国登録実用新案公報	1994-2023年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2020-158547 A（信越化学工業株式会社）01.10.2020（2020-10-01） 特許請求の範囲、[0039]、実施例3	1-6												
X	JP 2012-7057 A（東レ・ダウコーニング株式会社）12.01.2012（2012-01-12） 特許請求の範囲、[0010]、[0014] - [0016]、実施例	1-6												
A	JP 2006-169411 A（東レ・ダウコーニング株式会社）29.06.2006（2006-06-29） 特許請求の範囲	1-6												
A	JP 2011-219664 A（信越化学工業株式会社）04.11.2011（2011-11-04） 特許請求の範囲、実施例2	1-6												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 19.09.2023	国際調査報告の発送日 26.09.2023													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 のぞみ 4J 4513 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/026718

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-158547	A	01.10.2020	(ファミリーなし)	
JP	2012-7057	A	12.01.2012	US 2013/0137613 A1	
				特許請求の範囲、[0018]、[0025] - [0029]、実施例	
				CN 102947430 A	
				KR 10-2013-0122524 A	
JP	2006-169411	A	29.06.2006	US 2008/0085966 A1	
				特許請求の範囲	
				KR 10-2007-0089161 A	
				CN 101098912 A	
JP	2011-219664	A	04.11.2011	US 2011/0248211 A1	
				特許請求の範囲、実施例 2	
				CN 102220181 A	
				KR 10-2011-0114477 A	