I794781

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I794781 B**

(45)公告日： 中華民國 112 (2023) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：110112463 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 04 月 07 日

(51)Int. Cl.： ***C08L83/07 (2006.01)*** ***C08L83/05 (2006.01)***
C08K3/22 (2006.01) ***C08K9/06 (2006.01)***
C08K13/02 (2006.01) ***C09K5/14 (2006.01)***

(30)優先權：2020/05/26 日本 2020-091048

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：岩田充弘 IWATA, MITSUHIRO (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

TW 200927868A CN 108603034A

JP 2011-122084A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

導熱性加成硬化型矽氧組成物及其製造方法

(57)摘要

本發明為一種導熱性加成硬化型矽氧組成物，其含有：

一加熱處理混合物，其包含：

(A)有機聚矽氧烷，其一分子中具有至少 2 個與矽原子鍵結的烯基；

(B)有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少 3 個與矽原子鍵結的氫原子；

(C)氧化鋁；

(D)有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少 2 個與矽原子鍵結的氫原子；

(E)鉑系金屬觸媒；及

(F)陽離子交換、及/或兩性離子交換型的離子阱劑。

藉此，提供一種導熱性加成硬化型矽氧組成物及其製造方法，該導熱性加成硬化型矽氧組成物能夠塗佈於特定模組內，且硬化後能夠發揮優異的應力鬆弛特性及導熱性，該特定模組包含電氣/電子零件及搭載有此等的電路基板。

無

公告本

I794781

【發明摘要】

【中文發明名稱】導熱性加成硬化型矽氧組成物及其製造方法

【英文發明名稱】無

【中文】

本發明為一種導熱性加成硬化型矽氧組成物，其含有：

一加熱處理混合物，其包含：

(A)有機聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的烯基；

(B)有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少3個與矽原子鍵結的氫原子；

(C)氧化鋁；

(D)有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的氫原子；

(E)鉑系金屬觸媒；及

(F)陽離子交換、及/或兩性離子交換型的離子阱劑。

藉此，提供一種導熱性加成硬化型矽氧組成物及其製造方法，該導熱性加成硬化型矽氧組成物能夠塗佈於特定模組內，且硬化後能夠發揮優異的應力鬆弛特性及導熱性，該特定模組包含電氣/電子零件及搭載有此等的電路基板。

【英文】

無

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】導熱性加成硬化型矽氧組成物及其製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明是有關一種導熱性優異的導熱性加成硬化型矽氧組成物及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著電子零件電路的高積體化、高電壓化，而從IC(積體電路)、電路產生的熱量正在增加，而已為了使熱應力鬆弛的目的來使用導熱性矽氧組成物。

【0003】 作為熱應力的鬆弛目的，已知只要使用導熱性良好的填充劑即可，這樣的填充劑已知有：氧化矽粉末、氧化鋁粉末、碳化矽粉末、氮化矽粉末、氮化鋁粉末、氧化鎂粉末、金剛石粉末、鐵、不鏽鋼、銅等金屬粉末、以及碳粉末等。

【0004】 然而，上述填充劑之中，金屬粉末、碳粉末有導電性，而無法用於以電絕緣為目的的導熱性矽氧組成物。碳化矽粉末、金剛石粉末皆為硬度高的材料，而有已藉由此等粉末來填充的基板內的線路和元件會磨損、斷裂的疑慮。從電絕緣性的觀點來看，能夠使用氮化矽粉末、氮化

鋁粉末、氧化鎂粉末等，但皆會顯示水解性，而缺乏長期的安定性。

【0005】 從像上述這樣的觀點來看，能夠實際使用的填充劑可舉例如：氧化矽粉末、氧化鋁粉末，但氧化矽粉末的導熱性不充分，如果要提供高導熱性，則會大幅降低矽氧組成物的黏度等工作性。此外，當使用氧化鋁粉末時，已知會因氧化鋁表面殘留的Al－OH基的影響，而與與矽原子鍵結的氫原子進行反應而發生脫氫反應，在設定為低交聯密度的低硬度材料無法忽視脫氫反應的影響。作為其對策，已提出：使用已以矽烷基烯酮縮醛等來進行處理的氧化鋁(專利文獻1)、和已規定氧化鋁的pH的矽氧凝膠組成物(專利文獻2)。

【0006】 然而，前述已藉由矽烷基烯酮縮醛來進行表面處理的氧化鋁有硬度會經時變化的疑慮，而難以在以應力鬆弛為主要目的的環境中使用。此外，前述已規定pH的氧化鋁中已使用無機酸的處理劑，而會因殘留的無機酸而經時產生脫氫反應，而難以抑制硬度經時變化。

【0007】 因此，已提出一種導熱性矽氧凝膠組成物，其流動性及長期保存性優異，且硬化後應力鬆弛特性優異，並且硬度經時變化少，但因無關於具體的導熱率的記載，並且規定的氧化鋁的煮沸萃取後的Na^+離子量嚴重過多，因此當導熱率成為2.0 W/m・K以上時不充分(專利文獻3)。

【0008】 因此，先前一直尋求一種導熱性加成硬化型矽氧組成物，其在特別是作為電子零件用散熱構件使用時，能夠在不損傷電力元件、電晶體、閘流體、CPU(中央處理裝置)等放熱性電子零件的情形下組裝在電子機器中，且能夠獲得特定導熱性加成硬化型矽氧硬化物，該特定導熱性加成硬化型矽氧硬化物的應力鬆弛及絕緣性優異。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0009】

專利文獻1：日本專利第2741436號公報

專利文獻2：日本專利第3676544號公報

專利文獻3：日本專利第5821160號公報

【發明內容】

【0010】 [發明所欲解決的問題]

於是，雖發現下述事實但當Na^+離子量多時尚未令人滿意：作為導熱性填充劑，將當以60℃x24小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為50 ppm以下的氧化鋁及氧化鋁等導熱性填充劑、與含烯基的有機聚矽氧烷同時在70℃以上的溫度進行加熱處理混合後，在該混合物中加入有機氫聚矽氧烷且同時進行熱處理，然後添加有機氫聚矽氧烷及硬化觸媒，藉此提高保存性並抑制硬度經時變化。

【0011】 本發明是鑒於上述原因而完成，目的在於提供一種導熱性加成硬化型矽氧組成物及其製造方法，該導熱性加成硬化型矽氧組成物能夠塗佈於特定模組內，且硬化後能夠發揮優異的應力鬆弛特性及導熱性，該特定模組包含電氣/電子零件及搭載有此等的電路基板。

[解決問題的技術手段]

【0012】 為了解決上述所欲解決的問題，本發明中提供一種導熱性加成硬化型矽氧組成物，其含有：

一加熱處理混合物，其包含：

(A)下述平均組成式(1)表示的有機聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的烯基：100質量份

$$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

式(1)中，R表示烯基，R^1表示不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，a為0.0001～0.2的數，b為1.7～2.2的數，但是a＋b為滿足1.9～2.4的數；

(B)下述平均組成式(2)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少3個與矽原子鍵結的氫原子：使前述(B)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於前述(A)成分中的烯基1個成為0.1～2個的量

$$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2} \quad (2)$$

式(2)中，R^2為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，c為0.7～2.2的正數，d為0.001～0.5的正數，且c＋d為滿足0.8～2.5的正數；

(C)氧化鋁，其當以120℃x48小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為100 ppm以下：1,000～7,000質量份；

且已以前述(B)成分的一部分來對前述(C)成分進行表面處理；

(D)下述平均組成式(3)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的氫原子：使前述(D)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於前述(A)成分中的烯基1個成為0.01～3個的量

$$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2} \quad (3)$$

式(3)中，R^3為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，e為0.7～2.2的正數，f為0.001～0.5的正數，且e＋f為滿足0.8～2.5的正數；

(E)鉑系金屬觸媒：相對於前述(A)成分100質量份以鉑質量計為1～200 ppm；及

(F)陽離子交換、及/或兩性離子交換型的離子阱劑，其載持有從Zr、Bi、Sb、Mg、Al之中選出的至少1種元素：相對於前述(A)成分100質量份為0.01～10質量份；

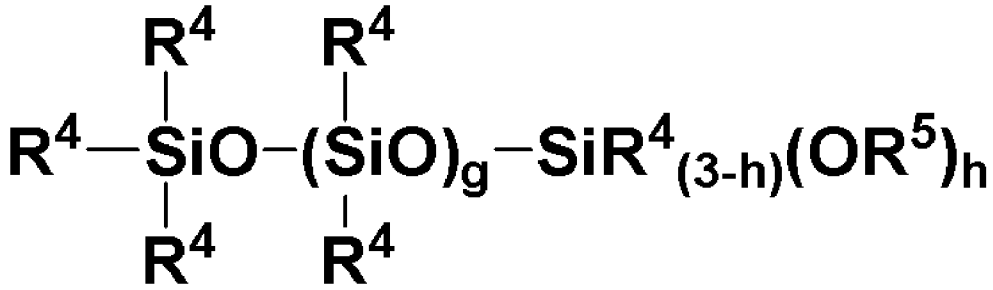
且組成物的導熱率在依據ISO 22007-2的熱圓盤法中為1.0～7.0 W/m・K，且組成物的25℃時的黏度在使用螺旋式黏度計來進行轉數10 rpm測定時為30～800 Pa・s。

【0013】 如果為這樣的導熱性加成硬化型矽氧組成物，則會提高保存性並抑制硬度經時變化。該組成物的硬化物、也就是導熱性加成硬化型矽氧能夠合適地用於保護電氣/電子零件及搭載有此等的電路基板，因此能夠發揮優異的應力鬆弛特性及導熱性。

【0014】 此外，較佳是：前述(B)成分與前述(D)成分中的SiH基的合計量是相對於前述(A)成分中的烯基1個為0.11～5個的比例。

【0015】 如果是這樣，則會成為安定的矽氧硬化物，並且不會過硬或變脆。

【0016】 並且，較佳是：前述加熱處理混合物為前述(A)～(C)成分與矽烷耦合劑(G)及/或下述通式(4)表示的有機聚矽氧烷(H)的加熱處理混合物，該有機聚矽氧烷(H)的25℃時的黏度為0.01～30 Pa・s：



(4)

式(4)中，R^4獨立地為未被取代或已被取代的一價烴基，R^5獨立地為烷基、烷氧基烷基、烯基、或醯基，g為5～100的整數，h為1～3的整數。

【0017】 如果為這樣的導熱性加成硬化型矽氧組成物，則會更加提高保存性並抑制硬度經時變化。

【0018】 此外，提供一種導熱性加成硬化型矽氧組成物的製造方法，其藉由下述方式來在70℃以上的溫度對包含

(A)下述平均組成式(1)表示的有機聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的烯基：100質量份

$$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

式(1)中，R表示烯基，R^1表示不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，a為0.0001～0.2的數，b為1.7～2.2的數，但是a＋b為滿足1.9～2.4的數；

(B)下述平均組成式(2)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少3個與矽原子鍵結的氫原子：使前述(B)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於前述(A)成分中的烯基1個成為0.1～2個的量

$$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2} \quad (2)$$

式(2)中，R^2為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，c為0.7～2.2的正數，d為0.001～0.5的正數，且c＋d為滿足0.8～2.5的正數；

(C)氧化鋁，其當以120℃x48小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為100 ppm以下：1,000～7,000質量份

的混合物進行加熱處理，而以前述(B)成分的一部分來對前述(C)成分進行表面處理，然後冷卻，而獲得加熱處理混合物後，在加熱處理混合物中添加混合

(D)下述平均組成式(3)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的氫原子：使前述(D)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於前述(A)成分中的烯基1個成為0.01～3個的量

$$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2} \quad (3)$$

式(3)中，R^3為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，e為0.7～2.2的正數，f為0.001～0.5的正數，且e+f為滿足0.8～2.5的正數；

(E)鉑系金屬觸媒：相對於前述(A)成分100質量份以鉑質量計為1～200 ppm；及

(F)陽離子交換、及/或兩性離子交換型的離子阱劑，其載持有從Zr、Bi、Sb、Mg、Al之中選出的至少1種元素：相對於前述(A)成分100質量份為0.01～10質量份

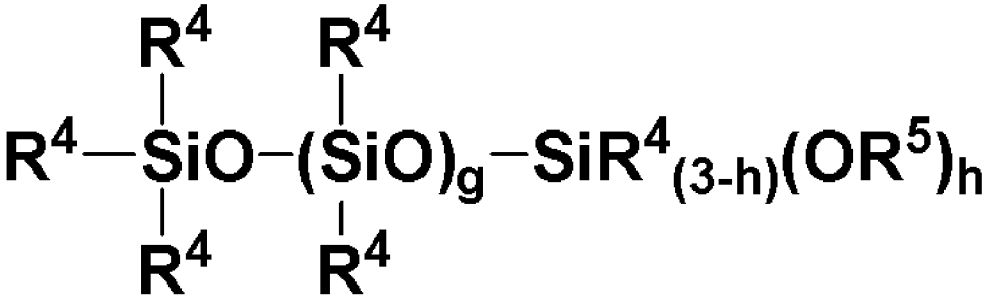
，來獲得一組成物，其導熱率在依據ISO 22007-2的熱圓盤法中為1.0～7.0 W/m・K，且25℃時的黏度在使用螺旋式黏度計來進行轉數10 rpm測定時為30～800 Pa・s。

【0019】 如果為這樣的加成硬化型矽氧橡膠組成物的製造方法，則能夠獲得一種導熱性加成硬化型矽氧組成物，其會提高保存性並抑制硬度經時變化，且該組成物的硬化物、也就是導熱性加成硬化型矽氧能夠合適地用於保護電氣/電子零件及搭載有此等的電路基板，因此能夠發揮優異的應力鬆弛特性及導熱性。

【0020】 並且，較佳為一種導熱性加成硬化型矽氧組成物的製造方法，其將前述(B)成分與前述(D)成分中的SiH基的合計量設為相對於前述(A)成分中的烯基1個為0.11～5個的比例。

【0021】 如果為這樣的製造方法，則所得的硬化物會成為安定的矽氧硬化物，並且不會過硬或變脆。

【0022】 較佳為一種導熱性加成硬化型矽氧組成物的製造方法，其在前述在70℃以上的溫度進行加熱處理的混合物中進一步混合矽烷耦合劑(G)及/或下述通式(4)表示的有機聚矽氧烷(H)並進行加熱處理，該有機聚矽氧烷(H)的25℃時的黏度為0.01～30 Pa・s：



(4)

式(4)中，R^4獨立地為未被取代或已被取代的一價烴基，R^5獨立地為烷基、烷氧基烷基、烯基、或醯基，g為5～100的整數，h為1～3的整數。

【0023】 如果為這樣的加成硬化型矽氧矽膠組成物的製造方法，則能夠獲得一種導熱性加成硬化型矽氧組成物，其會更加提高保存性並抑制硬度經時變化。

[功效]

【0024】 根據本發明，能夠獲得一種導熱性加成硬化型矽氧組成物，其會提高保存性並抑制硬度經時變化，且該組成物的硬化物、也就是導熱性加成硬化型矽氧能夠合適地用於保護電氣/電子零件及搭載有此等的電路基板，因此能夠發揮優異的應力鬆弛特性及導熱性。

【實施方式】

【0025】 本發明人等為了達成上述目的而致力進行研究後，結果發現下述事實而完成本發明：在調製導熱性加成硬化型矽氧組成物時，作為導熱性填充劑，將當以120℃×48小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為100 ppm以下的氧化鋁、含烯基的有機聚矽氧烷、與有機氫聚矽氧烷同時在70℃以上的溫度進行加熱處理混合後，添加有機氫聚矽氧烷、硬化觸媒及離子阱劑，藉此提高保存性並抑制硬度經時變化。

【0026】 也就是說，本發明為一種導熱性加成硬化型矽氧組成物及其製造方法，該導熱性加成硬化型矽氧組成物含有：

一加熱處理混合物，其包含：

(A)下述平均組成式(1)表示的有機聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的烯基：100質量份

$$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

式(1)中，R表示烯基，R^1表示不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，a為0.0001～0.2的數，b為1.7～2.2的數，但是a＋b為滿足1.9～2.4的數；

(B)下述平均組成式(2)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少3個與矽原子鍵結的氫原子：使前述(B)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於前述(A)成分中的烯基1個成為0.1～2個的量

$$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2} \quad (2)$$

式(2)中，R^2為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，c為0.7～2.2的正數，d為0.001～0.5的正數，且c＋d為滿足0.8～2.5的正數；

(C)氧化鋁，其當以120℃x48小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時

的Na^+離子量為100 ppm以下：1,000～7,000質量份；

且已以前述(B)成分的一部分來對前述(C)成分進行表面處理；

(D)下述平均組成式(3)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的氫原子：使前述(D)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於前述(A)成分中的烯基1個成為0.01～3個的量

$$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2} \quad (3)$$

式(3)中，R^3為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，e為0.7～2.2的正數，f為0.001～0.5的正數，且e＋f為滿足0.8～2.5的正數；

(E)鉑系金屬觸媒：相對於前述(A)成分100質量份以鉑質量計為1～200 ppm；及

(F)陽離子交換、及/或兩性離子交換型的離子阱劑，其載持有從Zr、Bi、Sb、Mg、Al之中選出的至少1種元素：相對於前述(A)成分100質量份為0.01～10質量份；

且組成物的導熱率在依據ISO 22007-2的熱圓盤法中為1.0～7.0 W/m・K，且組成物的25℃時的黏度在使用螺旋式黏度計來進行轉數10 rpm測定時為30～800 Pa・s。

【0027】 以下詳細說明本發明，但本發明並不受此等所限定。

【0028】 [(A)成分]

本發明的組成物的(A)成分為成為組成物的主劑(基底聚合物)的成分。(A)成分為下述平均組成式(1)表示的有機聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的烯基(以下稱為「與矽原子鍵結的烯基」)。與矽原子鍵結的烯基較佳是具有2～50個，特佳是具有2～20個。此等與矽原子鍵結的烯基可與分子鏈末端的矽原子鍵結、或與分子鏈非末端(也就是分子鏈末端以外)的矽原子鍵結、或為此等的組合。

$$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

式(1)中，R表示烯基，R^1表示不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，a為0.0001～0.2的數，b為1.7～2.2的數，但是a＋b為滿足1.9～2.4的數。

【0029】 上述式(1)中，R表示通常為碳原子數2～6、較佳為2～4的烯基。其具體例可舉例如：乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基等低級烯基，特佳為乙烯基。

【0030】 R^1表示通常為碳原子數1～10、較佳為1～6的不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基。其具體例可舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、己基、環己基、辛基、癸基、十二烷基等烷基；苯基、甲苯基等芳基；苯甲基、苯乙基等芳烷基；此等基的氫原子的一部分或全部被氟、氯等鹵素原子所取代而成的氯甲基、3,3,3-三氟丙基等，從合成

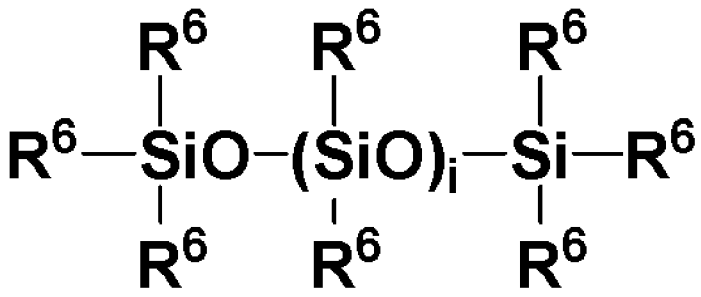
的容易度等的觀點來看，較佳為甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

【0031】 上述式(1)中，a為0.0001～0.2的數，較佳為0.0005～0.1的數，b為1.7～2.2的數，較佳為1.9～2.0的數，a＋b為滿足1.9～2.4的數，較佳為滿足1.95～2.05的數。

【0032】 (A)成分的有機聚矽氧烷的分子結構無特別限定，可為：直鏈狀；分子鏈的一部分包含$RSiO_{3/2}$單元、$R^1SiO_{3/2}$單元、SiO_2單元(式中，R及R^1表示的基是如同上述中的定義所述)等的分枝狀；環狀；三維網狀(樹脂狀)；及此等的組合之中的任一種，特佳為一種直鏈狀的二有機聚矽氧烷，其主鏈基本上是由二有機聚矽氧烷單元的重複所構成且分子鏈兩末端已被三有機矽烷氧基所封閉。

【0033】 (A)成分的有機聚矽氧烷的黏度較佳為50～100,000 mPa・s，更佳為100～10,000 mPa・s。當此黏度為50～100,000 mPa・s時，所得的硬化物的強度、流動性、工作性更優異。再者，黏度為使用旋轉黏度計來測得的25℃時的值(以下相同)。

【0034】 滿足上述要件的(A)成分的有機聚矽氧烷可舉例如下述通式(1A)表示的有機聚矽氧烷：



（1A）

式（1A）中，R^6獨立地表示未被取代或已被取代的1價烴基，但是R^6之中的至少2個為烯基，i為20～2,000的整數。

【0035】 此式（1A）中，R^6表示的未被取代或已被取代的1價烴基與上述R（烯基）、及R^1（不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基）中的定義相同，其碳原子數、具體例等也相同。此外，i為較佳為40～1,200、更佳為50～600的整數。

【0036】 上述式（1A）表示的有機聚矽氧烷的具體例可舉例如：分子鏈兩末端已被二甲基乙烯基矽烷氧基所封閉的二甲基聚矽氧烷、分子鏈單末端已被三甲基矽烷氧基/單末端已被二甲基乙烯基矽烷氧基所封閉的二甲基聚矽氧烷、分子鏈兩末端已被三甲基矽烷氧基所封閉的二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物、分子鏈單末端已被三甲基矽烷氧基/單末端已被二甲基乙烯基矽烷氧基所封閉的二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端已被二甲基乙烯基矽烷氧基所封閉的二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端已被二甲基乙烯基矽烷氧基所封閉的二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物等。

【0037】 (A)成分的有機聚矽氧烷可單獨使用一種、或併用兩種以上。

【0038】 上述具有烯基的有機聚矽氧烷本身已公知，是以先前公知的方法來製造。

【0039】 [(B)成分]

本發明的組成物的(B)成分的一分子中具有至少3個與矽原子鍵結的氫原子，會產生氧化鋁等導熱性填充劑的表面處理劑兼交聯劑的作用。也就是說，在高溫進行熱處理時，一部分會因與殘留在後述(C)成分的表面的Al－OH基和無機酸的表面處理劑殘渣的脫氫反應而消耗且殘留的與矽原子鍵結的氫原子會與(A)成分中的烯基進行加成反應，為本發明必要的成分。

【0040】 (B)成分為下述平均組成式(2)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少3個與矽原子鍵結的氫原子(以下稱為「與矽原子鍵結的氫原子」)。此有機氫聚矽氧烷的一分子中具有的與矽原子鍵結的氫原子較佳為3～100個，更佳為3～50個，特佳為3～20個。

$$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2} \quad (2)$$

式(2)中，R^2為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，c為0.7～2.2的正數，d為0.001～0.5的正數，且c＋d為滿足0.8～2.5的正數。

【0041】 上述式(2)中，R^2獨立地為不含脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，其碳原子數通常為1～10，較佳為1～6。其具體例可舉例如：甲基、乙基、丙

基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苯甲基、苯乙基、苯丙基等芳烷基；此等基的氫原子的一部分或全部被氯、溴、氟等鹵素原子所取代而成的3,3,3-三氟丙基等。其中，較佳為烷基、芳基、3,3,3-三氟丙基，更佳為甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

【0042】 c為0.7～2.2的正數，較佳為1.0～2.1的正數。d為0.001～0.5的正數，較佳為0.005～0.1的正數。c＋d是在0.8～2.5的範圍內，較佳是滿足1.0～2.5的範圍，更佳是滿足1.5～2.2的範圍。

【0043】 (B)成分的有機氫聚矽氧烷的一分子中的矽原子的數目(也就是聚合度)通常為10～1,000個，從組成物的處理工作性及所得的硬化物的特性良好的觀點來看，較佳為20～500個，更佳為20～100個。

【0044】 (B)成分的有機氫聚矽氧烷的分子結構只要滿足上述要件，則無特別限定，(B)成分的有機氫聚矽氧烷的黏度通常為1～10,000 mPa・s，較佳為3～2,000 mPa・s，更佳為10～1,000 mPa・s，宜在室溫(25℃)為液狀。

【0045】 上述式(2)表示的有機氫聚矽氧烷可舉例如：甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷環狀共聚物、兩末端已被二甲基氫矽烷氧基所封閉的甲基氫聚矽氧烷、兩末端已被二甲基氫矽烷氧基所封閉的甲基氫-二甲基矽氧烷共聚物、兩

末端已被二甲基氫矽烷氧基所封閉的甲基氫-二苯基矽氧烷共聚物、兩末端已被二甲基氫矽烷氧基所封閉的甲基氫-二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、兩末端已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫聚矽氧烷、兩末端已被三甲基矽烷氧基所封閉的二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、兩末端已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、兩末端已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫矽氧烷-二苯基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$單元及$(CH_3)_2HSiO$單元及$CH_3SiO_{3/2}$單元所構成的共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$單元及$(C_6H_5)_2SiO$單元及$(CH_3)_2SiO$單元及$CH_3SiO_{3/2}$單元所構成的共聚物、由$(CH_3)(C_6H_5)HSiO_{1/2}$單元及$(CH_3)_2SiO$單元及$CH_3SiO_{3/2}$單元所構成的共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$單元及$(CH_3)_2SiO$單元及$C_6H_5SiO_{3/2}$單元所構成的共聚物、由$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$單元及$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$單元及$CH_3SiO_{3/2}$單元所構成的共聚物、由$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$單元及$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$單元及$(CH_3)_2SiO$單元及$CH_3SiO_{3/2}$單元所構成的共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$單元及$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$單元及$CH_3SiO_{3/2}$單元所構成的共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$單元及$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$單元及$(CH_3)_2SiO$單元及$CH_3SiO_{3/2}$單元所構成的共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$單

元及(CH_3)($CF_3C_2H_4$)SiO單元及$(CH_3)_2$SiO單元及($CF_3C_2H_4$)$SiO_{3/2}$單元所構成的共聚物等。

【0046】 (B)成分的有機氫聚矽氧烷可單獨使用一種、或併用兩種以上。此外，此有機氫聚矽氧烷是以先前公知的方法來合成。

【0047】 (B)成分的有機氫聚矽氧烷的調配量是使(B)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於(A)成分中的烯基1個成為0.1～2個的量，較佳是成為0.2～2個的量，更佳是0.5～2個的量。如果調配量過少，則有時保存安定性提高效果不充分，如果調配量過多，則有時所得的導熱性加成硬化型矽氧的物性不安定。

【0048】 [(C)成分]

本發明的組成物的(C)成分為氧化鋁，其當以120℃x48小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為0 ppm以上且100 ppm以下，較佳是Na^+離子量為80 ppm以下，更佳為60 ppm以下。如果Na^+離子量超過100 ppm，則有時(E)成分會經時去活化。

【0049】 此處，為了將本發明中所使用的氧化鋁的Na^+離子量設為上述範圍，而能夠以下述方式調整Na^+離子量：使市售的氧化鋁粉末分散在水中，並藉由在常溫(1～25℃)、或為了縮短步驟時間而加熱至例如60℃並攪拌來水洗。

【0050】 氧化鋁粉末較佳是藉由雷射繞射法測定的平均粒徑為1～100 μm，更佳為5～50 μm，較佳為破碎狀粒子及球狀粒子。可單獨1種、或併用平均粒徑不同的2種以上的複數種。如果平均粒徑為1 μm以上，則粒子彼此會充分接觸，而能夠在粒子間接觸熱阻不增加的情形下獲得充分的導熱率。此外，如果平均粒徑為100 μm以下，則由於片材表面的凹凸不會變大而界面熱阻不會增加，故導熱率良好。

【0051】 (C)成分的導熱性填充劑也就是氧化鋁粉末是每100質量份(A)成分為1,000～7,000質量份，較佳為1,000～6,900質量份，更佳為1,000～6,700質量份。如果調配量在上述範圍外，則無法獲得本發明的導熱性加成硬化型矽氧組成物，本發明的導熱性加成硬化型矽氧組成物能夠獲得特定導熱性加成硬化型矽氧，該特定導熱性加成硬化型矽氧的黏度、導熱率、保存性良好且能夠抑制硬度經時變化。

【0052】 [加熱處理混合物]

本發明是在70℃以上、較佳為100～200℃、更佳為100～170℃、再更佳為100～160℃、特佳為100～150℃的加熱下將此等(A)～(C)成分混合較佳為60分鐘以上，而製作成(A)～(C)成分的加熱處理混合物。熱處理時間的上限無特別限制，進行熱處理較佳為60～240分鐘、更佳為60～180分鐘、再更佳為60～120分鐘。當熱處理溫度未達70℃時，(B)成分的與矽原子鍵結的氫原子

與(C)成分中的Al－OH基和殘留無機酸等可能會降低保存安定性的反應性基和反應性物質的反應會緩慢進行。如果熱處理溫度為200℃以下，則無發生(A)成分和(B)成分的聚合物本身的劣化的疑慮。此外，如果熱處理時間充分，則(B)成分的與矽原子鍵結的氫原子與(C)成分中的Al－OH基和殘留無機酸等可能會降低保存安定性的反應性基和反應性物質的反應會充分進行，而保存安定性提高效果充分。

【0053】 [(D)成分]

本發明的組成物的(D)成分為下述平均組成式(3)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的氫原子。與矽原子鍵結的氫原子的個數的上限無特別限定，較佳為100個以下。

$$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2} \quad (3)$$

式(3)中，R^3為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，e為0.7～2.2的正數，f為0.001～0.5的正數，且e＋f為滿足0.8～2.5的正數。

【0054】 上述式(3)中，R^3獨立地為不含脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，其碳原子數通常為1～10，較佳為1～6。其具體例可舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苯甲基、苯乙基、苯丙基等芳烷基；此等基的氫原子的一部分或全部被氯、溴、氟等鹵素原子所

取代而成的3,3,3-三氟丙基等。其中，較佳為烷基、芳基、3,3,3-三氟丙基，更佳為甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

【0055】 e為0.7～2.2的正數，較佳為1.0～2.1的正數。f為0.001～0.5的正數，較佳為0.005～0.1的正數。e＋f是在0.8～2.5的範圍內，較佳是滿足1.0～2.5的範圍，更佳是滿足1.5～2.2的範圍。

【0056】 (D)成分的有機氫聚矽氧烷的一分子中的矽原子的數目(也就是聚合度)通常為10～1,000個，從組成物的處理工作性及所得的硬化物的特性良好的觀點來看，較佳為15～500個，更佳為18～100個。

【0057】 此外，(D)成分的有機氫聚矽氧烷的分子結構只要滿足上述要件，則無特別限定。

【0058】 (D)成分的有機氫聚矽氧烷的黏度通常為1～10,000 mPa・s，較佳為3～2,000 mPa・s，更佳為10～1,000 mPa・s，宜在室溫(25℃)為液狀。

【0059】 上述式(3)表示的有機氫聚矽氧烷可舉例如：甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷環狀共聚物、兩末端已被二甲基氫矽烷氧基所封閉的聚矽氧烷、兩末端已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫聚矽氧烷、兩末端已被三甲基矽烷氧基所封閉的二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、兩末端已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、兩末端已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫矽氧烷-二苯基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物。

【0060】 必須以成為(D)成分中的SiH基相對於(A)成分中的烯基1個為0.01～3個的比例的方式使用。如果(D)成分中的SiH基相對於(A)成分中的烯基1個未達0.01個，則有時會過軟而無法獲得安定的矽氧硬化物，如果(D)成分中的SiH基相對於(A)成分中的烯基1個超過3個，則有時矽氧硬化物會過硬而變脆。

【0061】 (D)成分的有機氫聚矽氧烷可單獨使用1種、或併用2種以上。此外，此有機氫聚矽氧烷是以先前公知的方法來合成。

【0062】 本發明中，較佳是以成為上述(B)成分與(D)成分中的SiH基的合計量相對於(A)成分中的烯基1個為0.11～5個、特別是0.25～4個的比例的方式使用。如果(B)成分與(D)成分中的SiH基的合計量相對於(A)成分中的烯基1個為0.11個以上，則無會過軟而無法獲得安定的矽氧硬化物的情形，如果(B)成分與(D)成分中的SiH基的合計量相對於(A)成分中的烯基1個為5個以下，則無矽氧硬化物會過硬而變脆的情形。

【0063】 [(E)成分]

本發明的(E)成分的鉑系金屬觸媒為促進(A)成分中的烯基與(B)成分及(D)成分中的與矽原子鍵結的氫原子的加成反應的觸媒。使用例如：氯鉑酸、醇類改質氯鉑酸；氯鉑酸與烯烴類、醛類、乙烯基矽氧烷類或乙炔系化合物的配位錯合物；肆(三苯膦)鈀、氯參(三苯膦)銠等，

較佳為鉑系，最合適是使用氯鉑酸與乙烯基矽氧烷的配位錯合物。

【0064】 (E)成分的調配量為觸媒量即可，通常相對於(A)成分100質量份以鉑族金屬的質量來換算為1～200 ppm，較佳為2～100 ppm。為了獲得適當的硬化性，而必須將(E)成分的調配量設為此範圍內。

【0065】 [(F)成分]

(F)成分為陽離子交換、及/或兩性離子交換型的離子阱劑，為能夠抑制由本發明的組成物中的(C)成分中所含的Na^+離子所造成的(E)成分的經時劣化的成分。因此，本發明中，陰離子交換型的離子阱劑不適合。

【0066】 (F)成分的特徵在於：載持有從Zr、Bi、Sb、Mg、Al之中選出的至少1種元素，較佳是從Zr、Bi、Mg、Al的元素之中選出，再更佳是從Zr、Mg、Al的元素中選出。

【0067】 (F)成分的其它部分無特別限定，其載體較佳為從水滑石類及多價金屬酸性鹽等無機離子交換體之中選出的一種或兩種以上。從提高本發明的組成物的保存特性的觀點來看，此等中，特佳是已被水滑石類載持。

【0068】 (F)成分的元素的載持量較佳是以各離子的總交換量計為0.1～10 meq/g，特佳為1～8 meq/g。如果在此範圍內，則能夠更有效地提高本發明的組成物的保存特性。再者，所謂離子的總交換量，是指0.1 N鹽酸中或0.1 N氫氧化鈉水溶液中的離子交換量。

【0069】 (F)成分能夠使用例如：IXE-100、IXE-600、IXEPLAS-A1、IXEPLAS-A2(東亞合成股份有限公司製)等市售物。

【0070】 (F)成分的添加量是相對於(A)成分100質量份為0.01～10質量份，較佳為0.1～10質量份，更佳為0.5～10質量份。如果(F)成分為未達0.01質量份，則有時無法抑制(E)成分的經時劣化，如果(F)成分超過10質量份，則有時無法獲得適當的硬化性。

【0071】 [(G)成分]

本發明的組成物中，可因應需要來使用(G)矽烷耦合劑。(G)矽烷耦合劑可舉例如：乙烯系矽烷耦合劑、環氧系矽烷耦合劑、丙烯酸系矽烷耦合劑、以及長鏈烷基系矽烷耦合劑等，能夠單獨使用1種、或適當組合使用2種以上。其中，較佳為長鏈烷基系矽烷耦合劑，較佳為癸基三甲氧基矽烷。

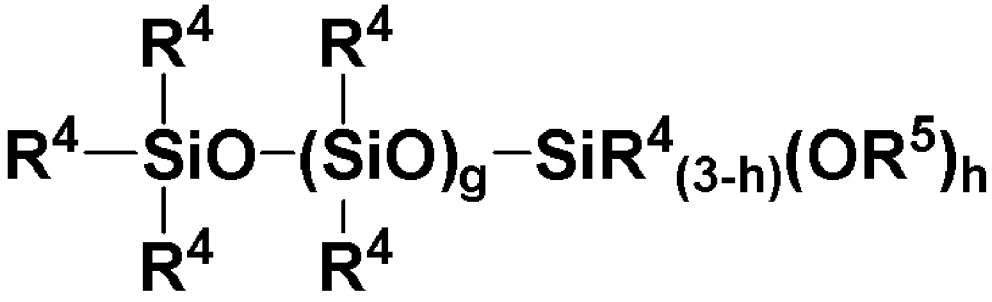
【0072】 本發明中，當使用(G)成分時，較佳是與上述(A)～(C)成分一起在70℃以上的溫度製作成加熱處理混合物，也能夠事先以(G)成分來對(C)成分進行處理。此時，藉由(G)成分來進行的(C)成分的表面處理方法能夠採用：使用流體噴嘴的噴霧方式、具有剪切力的攪拌方式、球磨機、混合器等乾式法；水系或有機溶劑系等濕式法。攪拌式是設為球狀氧化鋁粉末不會發生破壞的程度來進行。乾式法中的系統內溫度或處理後的乾燥溫度是因應

表面處理劑的種類來在表面處理劑不會揮發和分解的區域內適當決定，為80～180℃。

【0073】 當使用(G)成分時，相對於(C)成分100質量份，使用量較佳為0.1～5質量份，更佳為1～5質量份。如果設為0.1質量份以上，則會充分發揮其效果，只要使用5質量份即已充分，且更多也不會顯現使用量具有的效果，且經濟效益不良。

【0074】 [(H)成分]

本發明的組成物中，能夠因應需要來使用(H)下述通式(4)表示的有機聚矽氧烷，其1分子中含有至少1個水解性矽烷基且25℃時的黏度為0.01～30 Pa・s。



(4)

式(4)中，R^4獨立地為未被取代或已被取代的一價烴基，R^5獨立地為烷基、烷氧基烷基、烯基、或醯基，g為5～100的整數，h為1～3的整數。

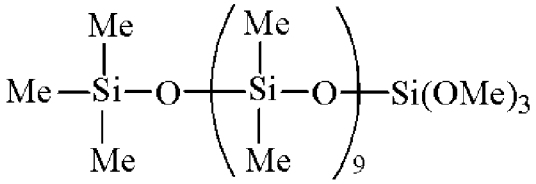
【0075】 通式(4)中，R^4獨立地為未被取代或已被取代的較佳為碳數1～10、更佳為1～6、再更佳為1～3的一價烴基，其例可舉例如：直鏈狀烷基、支鏈狀烷基、環狀烷基、烯基、芳基、芳烷基、鹵烷基。直鏈狀烷基可舉例如：甲基、乙基、丙基、己基、辛基、癸基等。支鏈狀烷

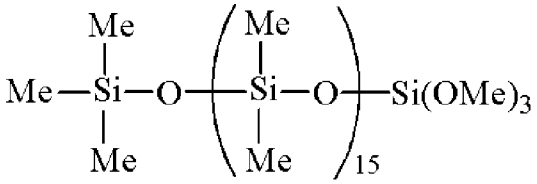
基可舉例如：異丙基、異丁基、三級丁基、2-乙基己基等。環狀烷基可舉例如：環戊基、環己基等。烯基可舉例如：乙烯基、烯丙基等。芳基可舉例如：苯基、甲苯基等。芳烷基可舉例如：2-苯基乙基、2-甲基-2-苯基乙基等。鹵烷基可舉例如：3,3,3-三氟丙基、2-(九氟丁基)乙基、2-(十七氟辛基)乙基等。R^4較佳為甲基、苯基。

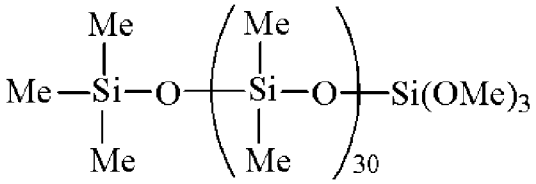
【0076】 通式(4)中，R^5獨立地為烷基、烷氧基烷基、烯基、或醯基。烷基可舉例如與R^4中的例示相同的直鏈狀烷基、支鏈狀烷基、環狀烷基。烷氧基烷基可舉例如：甲氧基乙基、甲氧基丙基等，較佳為碳原子數2～10。烯基可舉例如與前述R中的例示相同的基，較佳為碳原子數1～8。醯基可舉例如：乙醯基、辛醯基等，較佳為碳原子數2～10。R^5較佳為烷基，特佳為甲基、乙基。

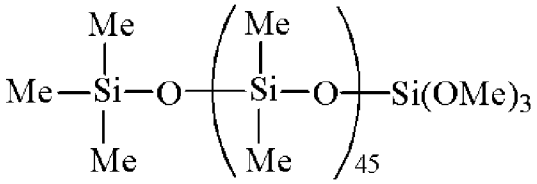
【0077】 g為5～100的整數，較佳為8～50的整數，h為1～3的整數，較佳為3。

【0078】 (H)成分的有機聚矽氧烷的合適的具體例可舉例如下述。









式中，Me為甲基；以下相同。

【0079】 (H)成分的有機聚矽氧烷的25℃時的黏度通常為0.01～30 Pa・s，較佳為0.01～10 Pa・s。如果黏度為0.01 Pa・s以上，則不容易從矽氧組成物發生(G)成分的油滲出，如果黏度為30 Pa・s以下，則所得的矽氧組成物的流動性充分而塗佈工作性良好。

【0080】 當使用(H)成分時，相對於(A)成分100質量份，調配量較佳為5～900質量份，更佳為10～900質量份，再更佳為15～700質量份。如果(H)成分的調配量為5質量份以上，則其效果充分，當為900質量份以下時，不容易從矽氧組成物發生(H)成分的油滲出。

【0081】 再者，當調配(H)成分時，(H)成分較佳是：在與(A)～(C)成分一起調配並在70℃以上的溫度進行加熱處理後，冷卻而製作成加熱處理混合物後，調配(D)、(E)、(F)成分。

【0082】 [其它成分]

本發明的組成物中，除了上述(A)～(H)成分以外，還能夠調配本身公知的各種添加劑來作為其它調配劑。

【0083】 能夠例如：將用以調節硬化速度和保存安定性的反應控制劑，具體而言為甲基乙烯基環四矽氧烷等含乙烯基的有機聚矽氧烷、三烯丙基異氰酸酯烷基馬來酸酯、乙炔基環己醇等乙炔醇及此等的矽烷類、矽氧烷改質物；氫過氧化物、四甲基乙二胺、苯并三唑、作為著色劑的氧化亞鐵、氧化鐵等單獨或組合，並調配作為觸變性賦予劑的

發煙氧化矽。其調配量較佳是每單位本組成物以質量來換算為0.01～100,000 ppm。

【0084】 本發明的組成物能夠藉由下述方式來獲得：在70℃以上將上述(A)～(C)成分、及因應需要的(G)、(H)成分加熱混合而獲得加熱處理混合物後，將該加熱處理混合物較佳是冷卻至0～50℃、較佳為室溫(1～25℃)後，添加上述(D)、(E)、(F)成分、及因應需要的其它調配劑，並均勻混合。

【0085】 本發明的組成物的導熱率在依據ISO 22007-2的熱圓盤法中為1.0～7.0 W/m・K，較佳為2.2～7.0 W/m・K。如果導熱率過低，則有時放熱性電子零件的散熱性能不充分。再者，本發明中，為了將導熱率設為上述範圍，能夠藉由特別是將(C)成分的調配量設為上述規定的範圍內來達成。

【0086】 本發明的組成物的25℃時的黏度在使用螺旋式黏度計來進行轉數10 rpm測定時為30～800 Pa・s，較佳為30～700 Pa・s。如果黏度過低，則有時本組成物的形狀保持性不充分，如果過高，則有時工作性困難。再者，本發明中，為了將黏度設為上述範圍，能夠藉由特別是將(C)成分的調配量設為上述規定的範圍內來達成。

【0087】 上述中所得的本發明組成物的硬化條件可在與一般進行的導熱性加成硬化型矽氧組成物的硬化條件相同的條件下加熱，也可在室溫使其硬化。當加熱來使其硬化

時，雖會因期望的硬化時間而異，但通常只要為80℃以上即已充分。

【0088】 所得的本發明組成物的硬化物較佳是在ASTM D2240-05所規定的Shore OO硬度計中在5～95、特別是10～90的範圍內。

【0089】 [組成物的製造方法]

此外，本發明中提供一種導熱性加成硬化型矽氧組成物的製造方法，其藉由在70℃以上的溫度對包含

(A)下述平均組成式(1)表示的有機聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的烯基：100質量份

$$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

式(1)中，R表示烯基，R^1表示不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，a為0.0001～0.2的數，b為1.7～2.2的數，但是a＋b為滿足1.9～2.4的數；

(B)下述平均組成式(2)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少3個與矽原子鍵結的氫原子：使(B)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於(A)成分中的烯基1個成為0.1～2個的量

$$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2} \quad (2)$$

式(2)中，R^2為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，c為0.7～2.2的正數，d為0.001～0.5的正數，且c＋d為滿足0.8～2.5的正數；

(C)氧化鋁，其當以120℃x48小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為100 ppm以下：1,000～7,000質量份

的混合物進行加熱處理，而以(B)成分的一部分來對(C)成分進行表面處理，然後冷卻，而獲得加熱處理混合物後，在加熱處理混合物中添加混合

(D)下述平均組成式(3)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的氫原子：使(D)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於(A)成分中的烯基1個成為0.01～3個的量

$$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2} \quad (3)$$

式(3)中，R^3為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，e為0.7～2.2的正數，f為0.001～0.5的正數，且e+f為滿足0.8～2.5的正數；

(E)鉑系金屬觸媒：相對於(A)成分100質量份以鉑質量計為1～200 ppm；及

(F)陽離子交換、及/或兩性離子交換型的離子阱劑，其載持有從Zr、Bi、Sb、Mg、Al之中選出的至少1種元素：相對於(A)成分100質量份為0.01～10質量份

，來獲得一組成物，其導熱率在依據ISO 22007-2的熱圓盤法中為1.0～7.0 W/m・K，且25℃時的黏度在使用螺旋式黏度計來進行轉數10 rpm測定時為30～800 Pa・s。

【0090】 如果為這樣的加成硬化型矽氧橡膠組成物的製造方法，則能夠獲得一種導熱性加成硬化型矽氧組成物，其會提高保存性並抑制硬度經時變化，且該組成物的硬化物、也就是導熱性加成硬化型矽氧能夠合適地用於保護電氣/電子零件及搭載有此等的電路基板，因此能夠發揮優異的應力鬆弛特性及導熱性。

【0091】 並且，較佳為一種導熱性加成硬化型矽氧組成物的製造方法，其將(B)成分與(D)成分中的SiH基的合計量設為相對於(A)成分中的烯基1個為0.11～5個的比例。

【0092】 如果為這樣的製造方法，則所得的硬化物會成為具有充分的硬度且安定的矽氧硬化物，並且不會過硬或變脆。

【0093】 較佳為一種導熱性加成硬化型矽氧組成物的製造方法，其在在70℃以上的溫度進行加熱處理的混合物中進一步混合矽烷耦合劑(G)及/或前述有機聚矽氧烷(H)並進行加熱處理，該有機聚矽氧烷(H)的25℃時的黏度為0.01～30 Pa・s。

【0094】 如果為這樣的加成硬化型矽氧矽膠組成物的製造方法，則能夠獲得一種導熱性加成硬化型矽氧組成物，其會更加提高保存性並抑制硬度經時變化。

【0095】 (A)～(H)及其它調配劑能夠以上述方式添加、混合。

[實施例]

【0096】 以下例示實施例及比較例來具體說明本發明，但本發明並不受下述實施例所限制。再者，下述例中，Vi表示乙烯基。

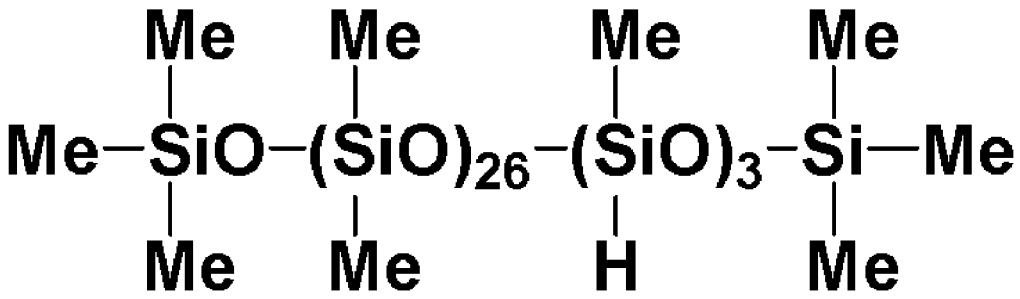
【0097】 [實施例1]

在井上製作所公司製5 L行星攪拌機中，添加混合黏度600 mPa・s的分子鏈兩末端已被二甲基乙烯基矽烷氧基所封閉的二甲基聚矽氧烷100質量份、下述通式(5)表示的25℃時的黏度為28 mPa・s的已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫-二甲基聚矽氧烷1.26質量份、下述通式(6)表示的25℃時的黏度為30 mPa・s的有機聚矽氧烷18質量份、當以120℃×48小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為57 ppm且平均粒徑為43 μm的熔融球狀氧化鋁A 600質量份、當以120℃×48小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為1 ppm且平均粒徑為1.2 μm的破碎狀氧化鋁B 400質量份，並在100℃進行加熱處理混合1小時。

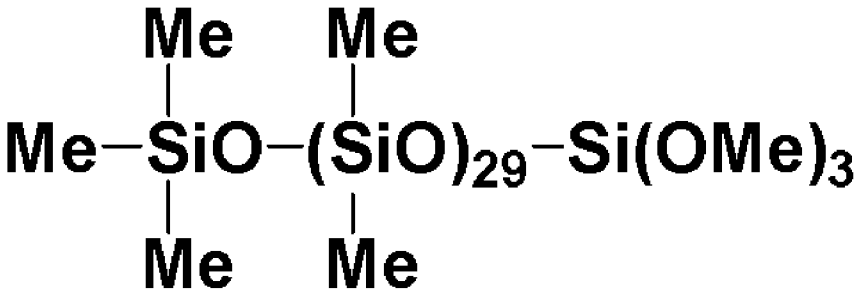
【0098】 然後，將此混合物充分冷卻直到室溫為止後，進一步將下述通式(7)表示的25℃時的黏度為17 mPa・s的已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫-二甲基聚矽氧烷9.4質量份(此時Si－H基/Si－Vi基＝0.9)、氯鉑酸的乙烯基矽氧烷錯合物(Pt含量為1質量%)0.18質量份、兩性離子交換型的離子阱劑IXEPLAS-A1(東亞合成股份有限公

司製)1.00質量份、乙炔基環己醇0.18質量份均勻混合，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物1。

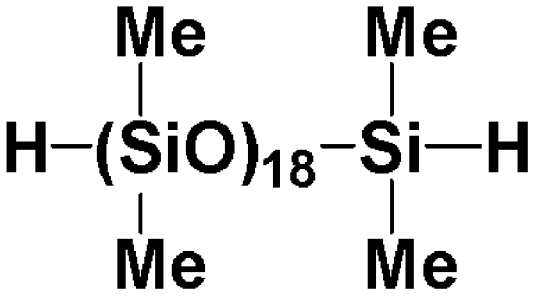
【0099】



(5)



(6)



(7)

【0100】 [比較例1]

除了不添加實施例1的兩性離子交換型的離子阱劑IXEPLAS-A1(東亞合成股份有限公司製)以外，其餘同樣地進行，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物2。

【0101】 [比較例2]

除了從實施例1的兩性離子交換型的離子阱劑IXEPLAS-A1(東亞合成股份有限公司製)變更為陰離子硬化型的離子阱劑IXE500(東亞合成股份有限公司製)1.00質量份以外，其餘同樣地進行，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物3。

【0102】 [比較例3]

在井上製作所公司製5 L行星攪拌機中，添加混合黏度600 mPa・s的分子鏈兩末端已被二甲基乙烯基矽烷氧基所封閉的二甲基聚矽氧烷100質量份、下述通式(6)表示的25℃時的黏度為30 mPa・s的有機聚矽氧烷18質量份、平均粒徑43 μm的熔融球狀氧化鋁A 600質量份、平均粒徑為1.2 μm的破碎狀氧化鋁B 400質量份，並在150℃進行加熱處理混合1小時。

【0103】 然後，將此混合物充分冷卻直到室溫為止後，進一步將下述通式(5)表示的25℃時的黏度為28 mPa・s的已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫-二甲基聚矽氧烷1.26質量份、下述通式(7)表示的25℃時的黏度為17 mPa・s的已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫-二甲基聚矽氧烷9.4質量份(此時Si－H基/Si－Vi基的比例＝0.9)、氯鉑酸的乙烯基矽氧烷錯合物(Pt含量為1質量%)0.18質量份、兩性離子交換型的離子阱劑IXEPLAS-A1(東亞合成股份有限公司製)1.00質量份、乙炔基環己醇0.18質量份均勻混合，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物4。

【0104】 [比較例4]

除了將實施例1中所記載的熱處理溫度設為50℃以外，其餘同樣地進行，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物5。

【0105】 [比較例5]

除了從實施例1中所記載的熔融球狀氧化鋁A置換為當以120℃×48小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為111 ppm且平均粒徑為41 μm的熔融球狀氧化鋁C以外，其餘同樣地進行，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物6。

【0106】 [實施例2]

在井上製作所公司製5 L行星攪拌機中，添加混合黏度400 mPa・s的分子鏈兩末端已被二甲基乙烯基矽烷氧基所封閉的二甲基聚矽氧烷100質量份、上述通式(5)表示的25℃時的黏度為28 mPa・s的已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫-二甲基聚矽氧烷2.33質量份、上述通式(6)表示的25℃時的黏度為30 mPa・s的有機聚矽氧烷2.34質量份、當以60℃×24小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為52 ppm且平均粒徑為60 μm的熔融球狀氧化鋁D 4,836質量份、平均粒徑為1.2 μm的破碎狀氧化鋁B 1,814質量份，並在100℃進行加熱處理混合1小時。

【0107】 然後，將此混合物充分冷卻直到室溫為止後，進一步將上述通式(7)表示的25℃時的黏度為17 mPa・s的

已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫-二甲基聚矽氧烷13.0質量份(此時Si－H基/Si－Vi基＝1.0)、氯鉑酸的乙烯基矽氧烷錯合物(Pt含量為1質量%)1.00質量份、兩性離子交換型的離子阱劑IXEPLAS-A1(東亞合成股份有限公司製)2.00質量份、乙炔基環己醇1.00質量份均勻混合，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物7。

【0108】 [比較例6]

除了不添加實施例2的兩性離子交換型的離子阱劑IXEPLAS-A1(東亞合成股份有限公司製)以外，其餘同樣地進行，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物8。

【0109】 [比較例7]

除了從實施例2的兩性離子交換型的離子阱劑IXEPLAS-A1(東亞合成股份有限公司製)變更為陰離子硬化型的離子阱劑IXE500(東亞合成股份有限公司製)2.00質量份以外，其餘同樣地進行，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物9。

【0110】 [比較例8]

在井上製作所公司製5 L行星攪拌機中，添加混合黏度400 mPa・s的分子鏈兩末端已被二甲基乙烯基矽烷氧基所封閉的二甲基聚矽氧烷100質量份、下述通式(6)表示的25℃時的黏度為30 mPa・s的有機聚矽氧烷234質量份、平均粒徑為60 μm的熔融球狀氧化鋁D 4,836質量份、平均粒徑為1.2 μm的破碎狀氧化鋁B 1,814質量份，並在150℃進行加熱處理混合1小時。

【0111】 然後，將此混合物充分冷卻直到室溫為止後，進一步將下述通式(5)表示的25℃時的黏度為28 mPa・s的已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫-二甲基聚矽氧烷2.33質量份、上述通式(7)表示的25℃時的黏度為17 mPa・s的已被三甲基矽烷氧基所封閉的甲基氫-二甲基聚矽氧烷13.0質量份(此時Si－H基/Si－Vi基的比例＝1.0)、氯鉑酸的乙烯基矽氧烷錯合物(Pt含量為1質量%)1.00質量份、乙炔基環己醇1.00質量份均勻混合，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物10。

【0112】 [比較例9]

除了將實施例2中所記載的熱處理溫度設為50℃以外，其餘同樣地進行，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物11。

【0113】 [比較例10]

除了從實施例2中所記載的熔融球狀氧化鋁A置換為當以120℃×48小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為108 ppm且平均粒徑為61 μm的熔融球狀氧化鋁E以外，其餘同樣地進行，而獲得導熱性加成硬化型矽氧組成物12。

【0114】 對於所得的導熱性加成硬化型矽氧橡膠組成物1～12，以下述方法來測定初期的黏度、導熱率、及硬度。並且，在5℃將組成物1～12保存6個月後，進行相同的測定。結果是如表1所示。

【0115】 [黏度]

25℃時的黏度是在使用螺旋式黏度計來進行轉數10rpm測定時進行測定。

【0116】 [導熱率]

導熱率是在依據ISO 22007-2的熱圓盤法中進行測定。

【0117】 [硬度]

上述中所得的本發明組成物的硬化是與一般進行的導熱性加成硬化型矽氧組成物的硬化條件同樣地進行，所得的本發明組成物的硬化物是在ASTM D 2240-05所規定的Shore OO硬度計中進行測定。

【0118】 [表1]

物性確認項目	實施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
黏度(Pa·s):初期	114	112	115	110
導熱率(W/m·K):初期	2.3	2.3	2.3	2.3
硬度(Shore OO):初期	61	60	62	61
黏度(Pa·s):5℃保存下6個月後	113	114	118	111
導熱率(W/m·K):5℃保存下6個月後	2.3	2.3	2.3	2.3
硬度(Shore OO):5℃保存下6個月後	61	40	41	49

物性確認項目	比較例 4	比較例 5
黏度(Pa·s):初期	113	119
導熱率(W/m·K):初期	2.3	2.3
硬度(Shore OO):初期	60	58
黏度(Pa·s):5℃保存下6個月後	113	121
導熱率(W/m·K):5℃保存下6個月後	2.3	2.3
硬度(Shore OO):5℃保存下6個月後	48	47

物性確認項目	實施例 2	比較例 6	比較例 7	比較例 8
黏度(Pa·s):初期	292	294	299	292
導熱率(W/m·K):初期	6.6	6.6	6.6	6.6
硬度(Shore OO):初期	62	60	61	61
黏度(Pa·s):5℃保存下6個月後	301	298	309	303
導熱率(W/m·K):5℃保存下6個月後	6.6	6.6	6.6	6.6
硬度(Shore OO):5℃保存下6個月後	62	33	35	50

物性確認項目	比較例 9	比較例 10
黏度(Pa·s):初期	305	300
導熱率(W/m·K):初期	6.6	6.6
硬度(Shore OO):初期	59	58
黏度(Pa·s):5℃保存下6個月後	312	302
導熱率(W/m·K):5℃保存下6個月後	6.6	6.6
硬度(Shore OO):5℃保存下6個月後	46	45

【0119】 由上述結果明顯可知：實施例1、2中顯示良好的保存性。因有無兩性離子交換型的離子阱劑，而保存性大

幅不同(比較例1、6)，並且陰離子交換型的離子阱劑無效果(比較例2、7)。此外，如果長時間保存，則因有無能夠對導熱性填充劑的表面進行處理的處理劑也就是(B)成分，而雖黏度和導熱率無法觀察到顯著的變化，但硬度能夠觀察到從初期開始經時大幅變化10點以上(比較例3、8)。並且也可知：(C)成分中規定的Na^+離子量較佳為100 ppm以下(比較例5、10)，且將(A)成分、(B)成分、(C)成分混合後，熱處理溫度較佳是設為70℃以上(比較例4、9)。我們認為其原因為：(C)成分的表面未以(B)成分來進行處理。因此，根據本發明的製造方法，能夠獲得具有長時間的保存安定性的導熱性加成硬化型矽氧組成物及其硬化物。

【0120】 再者，本發明並不受上述實施形態所限定。上述實施形態只是例示，只要具有與本發明的申請專利範圍中所記載的技術思想實質上相同的構成且產生相同的作用效果，無論是何種，都包含在本發明的技術範圍內。

[產業上的可利用性]

【0121】 藉由本發明的製造方法來獲得導熱性矽氧組成物後，藉由使該導熱性矽氧組成物硬化來獲得導熱性矽氧，而該導熱性矽氧由於在長時間保存後也不會受到導熱性填充劑的作用，而能夠維持安定的硬度，故在電力元件、電晶體、閘流體、CPU(中央處理裝置)等電子零件的散熱兼保護用途中能夠期待可靠性提高。

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種導熱性加成硬化型矽氧組成物，其特徵在於：

含有：

一加熱處理混合物，其包含：

(A)下述平均組成式(1)表示的有機聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的烯基：100質量份

$$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

式(1)中，R表示烯基，R^1表示不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，a為0.0001～0.2的數，b為1.7～2.2的數，但是a＋b為滿足1.9～2.4的數；

(B)下述平均組成式(2)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少3個與矽原子鍵結的氫原子：使前述(B)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於前述(A)成分中的烯基1個成為0.1～2個的量

$$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2} \quad (2)$$

式(2)中，R^2為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，c為0.7～2.2的正數，d為0.001～0.5的正數，且c＋d為滿足0.8～2.5的正數；

(C)氧化鋁，其當以120℃x48小時以純水來將

氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的 Na^+ 離子量為 100 ppm 以下：1,000～7,000 質量份；

且已以前述(B)成分的一部分來對前述(C)成分進行表面處理；

(D)下述平均組成式(3)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少 2 個與矽原子鍵結的氫原子：使前述(D)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是 SiH 基相對於前述(A)成分中的烯基 1 個成為 0.01～3 個的量

$$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2} \quad (3)$$

式(3)中，R^3 為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的 1 價烴基，並且，e 為 0.7～2.2 的正數，f 為 0.001～0.5 的正數，且 e＋f 為滿足 0.8～2.5 的正數；

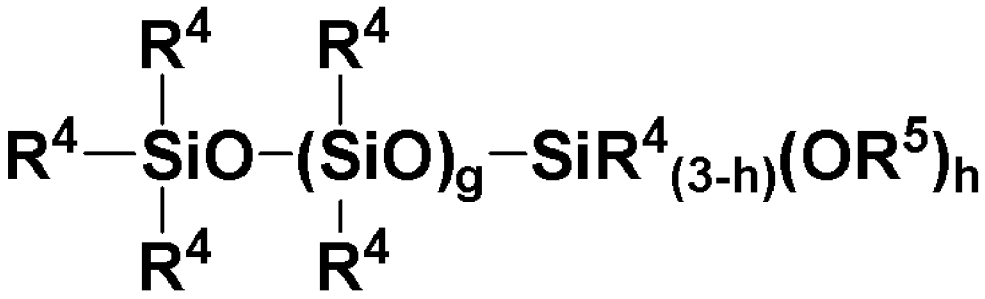
(E)鉑系金屬觸媒：相對於前述(A)成分 100 質量份以鉑質量計為 1～200 ppm；及

(F)陽離子交換、及/或兩性離子交換型的離子阱劑，其載持有從 Zr、Bi、Sb、Mg、Al 之中選出的至少 1 種元素：相對於前述(A)成分 100 質量份為 0.01～10 質量份；

且組成物的導熱率在依據 ISO 22007-2 的熱圓盤法中為 1.0～7.0 W/m・K，且組成物的 25℃時的黏度在使用螺旋式黏度計來進行轉數 10 rpm 測定時為 30～800 Pa・s。

【請求項2】 如請求項1所述的導熱性加成硬化型矽氧組成物，其中，前述(B)成分與前述(D)成分中的SiH基的合計量是相對於前述(A)成分中的烯基1個為0.11～5個的比例。

【請求項3】 如請求項1或2所述的導熱性加成硬化型矽氧組成物，其中，前述加熱處理混合物為前述(A)～(C)成分與矽烷耦合劑(G)及/或下述通式(4)表示的有機聚矽氧烷(H)的加熱處理混合物，該有機聚矽氧烷(H)的25℃時的黏度為0.01～30 Pa・s：



(4)

式(4)中，R^4獨立地為未被取代或已被取代的一價烴基，R^5獨立地為烷基、烷氧基烷基、烯基、或醯基，g為5～100的整數，h為1～3的整數。

【請求項4】 一種導熱性加成硬化型矽氧組成物的製造方法，其特徵在於：藉由在70℃以上的溫度對包含

(A)下述平均組成式(1)表示的有機聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的烯基：100質量份

$$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

式(1)中，R表示烯基，R^1表示不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，a為0.0001～

0.2的數，b為1.7～2.2的數，但是a＋b為滿足1.9～2.4的數；

(B)下述平均組成式(2)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少3個與矽原子鍵結的氫原子：使前述(B)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於前述(A)成分中的烯基1個成為0.1～2個的量

$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ (2)

式(2)中，R^2為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，c為0.7～2.2的正數，d為0.001～0.5的正數，且c＋d為滿足0.8～2.5的正數；

(C)氧化鋁，其當以120℃×48小時以純水來將氧化鋁粉末加熱萃取後以離子層析法來測定其水層時的Na^+離子量為100 ppm以下：1,000～7,000質量份

的混合物進行加熱處理，而以前述(B)成分的一部分來對前述(C)成分進行表面處理，然後冷卻，而獲得加熱處理混合物後，在加熱處理混合物中添加混合

(D)下述平均組成式(3)表示的有機氫聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的氫原子：使前述(D)成分中的與矽原子鍵結的氫原子也就是SiH基相對於前述(A)成分中的烯基1個成為0.01～3個的量

$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$ (3)

式(3)中，R^3為不具有脂肪族不飽和鍵的未被取代或已被取代的1價烴基，並且，e為0.7～2.2的正數，f

為 0.001～0.5 的正數，且 e＋f 為滿足 0.8～2.5 的正數；

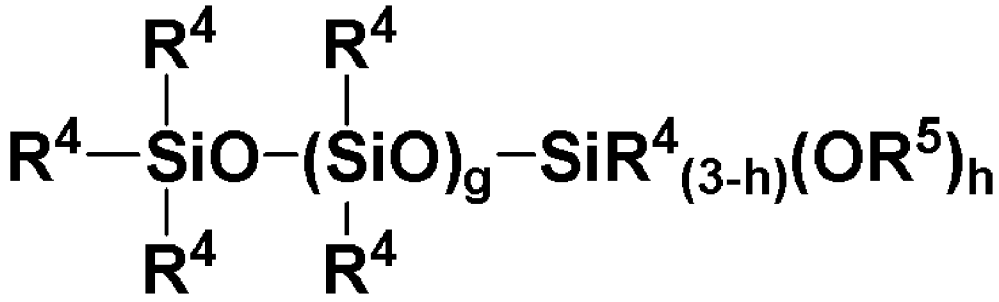
(E)鉑系金屬觸媒：相對於前述(A)成分 100 質量份以鉑質量計為 1～200 ppm；及

(F)陽離子交換、及/或兩性離子交換型的離子阱劑，其載持有從 Zr、Bi、Sb、Mg、Al 之中選出的至少 1 種元素：相對於前述(A)成分 100 質量份為 0.01～10 質量份

，來獲得一組成物，其導熱率在依據 ISO 22007-2 的熱圓盤法中為 1.0～7.0 W/m・K，且 25℃時的黏度在使用螺旋式黏度計來進行轉數 10 rpm 測定時為 30～800 Pa・s。

【請求項5】 如請求項 4 所述的導熱性加成硬化型矽氧組成物的製造方法，其將前述(B)成分與前述(D)成分中的 SiH 基的合計量設為相對於前述(A)成分中的烯基 1 個為 0.11～5 個的比例。

【請求項6】 如請求項 4 或 5 所述的導熱性加成硬化型矽氧組成物的製造方法，其在前述在 70℃以上的溫度進行加熱處理的混合物中進一步混合矽烷耦合劑(G)及/或下述通式(4)表示的有機聚矽氧烷(H)並進行加熱處理，該有機聚矽氧烷(H)的 25℃時的黏度為 0.01～30 Pa・s：



(4)

式(4)中，R^4 獨立地為未被取代或已被取代的一價烴基，R^5 獨立地為烷基、烷氧基烷基、烯基、或醯基，g 為 5～100 的整數，h 為 1～3 的整數。