

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6691870号
(P6691870)

(45) 発行日 令和2年5月13日(2020.5.13)

(24) 登録日 令和2年4月15日(2020.4.15)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 83/07	(2006.01)	CO8L 83/07
CO8L 83/08	(2006.01)	CO8L 83/08
CO8K 5/53	(2006.01)	CO8K 5/53
CO8K 3/01	(2018.01)	CO8K 3/01

請求項の数 21 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2016-559201 (P2016-559201)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成27年3月20日 (2015. 3. 20)		スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
(65) 公表番号	特表2017-508853 (P2017-508853A)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
(43) 公表日	平成29年3月30日 (2017. 3. 30)	(74) 代理人	100088155
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/021832		弁理士 長谷川 芳樹
(87) 国際公開番号	W02015/148318	(74) 代理人	100107456
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015. 10. 1)		弁理士 池田 成人
審査請求日	平成30年3月14日 (2018. 3. 14)	(74) 代理人	100128381
(31) 優先権主張番号	61/971, 335		弁理士 清水 義憲
(32) 優先日	平成26年3月27日 (2014. 3. 27)	(74) 代理人	100162352
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

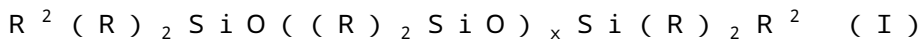
(54) 【発明の名称】 充填されたポリジオルガノシロキサンを含有する組成物、及びこれを使用する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

官能基を有するビニル官能性ポリジオルガノシロキサンと、官能基を有するチオール官能性ポリジオルガノシロキサンと、ホスフィンオキシド光開始剤と、熱伝導性フィラーと、を含む、光硬化性反応混合物であって、

前記ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンにおける前記官能基は、ビニル基からなり、前記ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンは、以下の式(式I)：

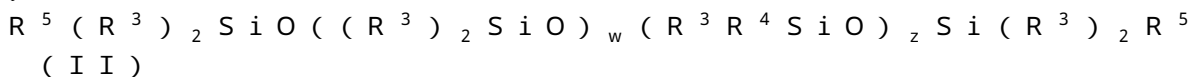


[式中、各Rは、独立して、メチル又はフェニルを表し、

各R²は、独立して、メチル基、フェニル基又はビニル基を表し、

xは1以上である。]で表され；

前記チオール官能性ポリジオルガノシロキサンにおける前記官能基は、チオール基からなり、前記チオール官能性ポリジオルガノシロキサンは、平均チオール当量が1200ダルトン以上であり、前記チオール官能性ポリジオルガノシロキサンは、以下の式(式II)：



[式中、各R³は、独立して、メチル又はフェニルを表し、

各R⁴は、独立して、2～12個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基を表し、

各R⁵は、独立して、メチル基、フェニル基、又は2～12個の炭素原子を有するメル

カプトアルキル基を表し、

w は 1 以上であり、

z は 0 以上であり、

w 個の繰り返し単位 ($(R^3)_2SiO$) 及び z 個の繰り返し単位 (R^3R^4SiO) は、ランダム配置及び/又はブロック配置である] で表され;

前記熱伝導性フィラーは、少なくとも二峰性の粒度分布を有し、前記光硬化性反応混合物の合計重量を基準として、少なくとも 35 wt % である、光硬化性反応混合物。

【請求項 2】

UV - 可視光照射によって硬化可能である、請求項 1 に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 3】

前記フィラーが、少なくとも 33 ミクロンの平均粒径を有する第 1 の部分と、33 ミクロン未満の平均粒径を有する第 2 の部分と、を含む、請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 4】

前記フィラーが、33 ミクロン ~ 150 ミクロンの平均粒径を有する第 1 の部分と、2 ミクロン以上 33 ミクロン未満の平均粒径を有する第 2 の部分とを含む、請求項 3 に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 5】

前記フィラーが、第 1 の部分と第 2 の部分とを含み、前記第 2 の部分は、前記第 1 の部分の平均粒径の 70 % 以下の平均粒径を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 6】

熱伝導性フィラーの合計重量を基準として、前記第 1 の部分は、50 ~ 95 wt % の量で存在し、前記第 2 の部分は、5 ~ 50 wt % の量で存在する、請求項 5 に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 7】

少なくとも 70 wt % の熱伝導性フィラーを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 8】

前記熱伝導性フィラーが、アルミナ、アルミナ三水和物又は水酸化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ホウ素、又はこれらの混合物を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 9】

構成成分が、第 2 の光開始剤を更に含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 10】

前記第 2 の光開始剤が - ヒドロキシケトンである、請求項 9 に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 11】

硬化した組成物は、熱伝導性が、1 kg 質量を用いた熱伝導性試験測定によって測定した場合に少なくとも $2.4 W/m \cdot K$ である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 12】

前記硬化した組成物は、ショア OO 硬度値が最大 85 である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 13】

前記ビニル官能性ポリオルガノシロキサンは、各 R が独立してメチル又はフェニルを表し、各 R^2 がビニルである、式 (I) の化合物から選択される、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記ビニル官能性ポリオルガノシロキサンは、 $20 < x < 2000$ であり、各Rが独立してメチル又はフェニルを表し、各 R^2 がビニルである式(I)の化合物から選択される、請求項13に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項15】

前記ビニル官能性ポリオルガノシロキサンは、 $20 < x < 2000$ であり、各Rがメチルであり、各 R^2 がビニルである式(I)の化合物から選択される、請求項13に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項16】

前記チオール官能性ポリオルガノシロキサンの式(式(II))において、各 R^3 が、独立してメチルを表し、各 R^4 は、独立して、2~12個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基を表し、各 R^5 は、独立して、メチル基、又は2~12個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基を表し、wは1以上であり、zは0以上である、請求項1~15のいずれか一項に記載の光硬化性反応混合物。

10

【請求項17】

式(II)の前記チオール官能性ポリオルガノシロキサンは、zが2以上であり、 $w/z \geq 15$ であり、 $w+z$ が32以上300未満であり、各 R^3 がメチルであり、各 R^4 が、独立して、2~12個の炭素原子を有するメルカプトアルキルを表し、各 R^5 がメチルである、式(II)の化合物から選択される、請求項16に記載の光硬化性反応混合物。

【請求項18】

20

式(II)の前記チオール官能性ポリオルガノシロキサンが、(3-メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(式中、zが2以上であり、 $w/z \geq 15$ であり、 $w+z$ が32以上300未満であり、各 R^3 がメチルであり、各 R^4 が3-メルカプトプロピルであり、各 R^5 がメチルである)から選択される、請求項17に記載の光硬化性反応混合物。

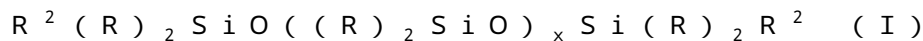
【請求項19】

請求項1~18のいずれか一項に記載の反応混合物から調製される、硬化した組成物。

【請求項20】

硬化した組成物を製造する方法であって、
 構成成分を合わせて光硬化性反応混合物を形成する工程と、
 前記光硬化性反応混合物にUV-可視光を照射し、硬化した組成物を形成する工程と、
 を含み、
 前記構成成分は、官能基を有するビニル官能性ポリオルガノシロキサンと、官能基を有するチオール官能性ポリオルガノシロキサンと、ホスフィンオキシド光開始剤と、熱伝導性フィラーと、を含み、
 前記ビニル官能性ポリオルガノシロキサンにおける前記官能基は、ビニル基からなり、前記ビニル官能性ポリオルガノシロキサンは、以下の式(式I)：

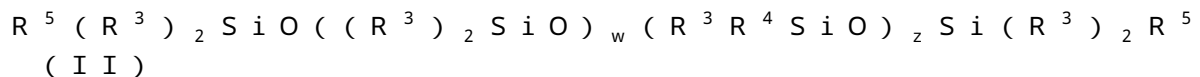
30



[式中、各Rは、独立して、メチル又はフェニルを表し、
 各 R^2 は、独立して、メチル基、フェニル基又はビニル基を表し、
 xは1以上である。]で表され、

40

前記チオール官能性ポリオルガノシロキサンにおける前記官能基は、チオール基からなり、前記チオール官能性ポリオルガノシロキサンは、平均チオール当量が1200ダルトン以上であり、前記チオール官能性ポリオルガノシロキサンは、以下の式(式II)：



[式中、各 R^3 は、独立して、メチル又はフェニルを表し、
 各 R^4 は、独立して、2~12個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基を表し、
 各 R^5 は、独立して、メチル基、フェニル基、又は2~12個の炭素原子を有するメル

50

カプトアルキル基を表し、

wは1以上であり、

zは0以上であり、

w個の繰り返し単位 ($(R^3)_2SiO$) 及び z 個の繰り返し単位 (R^3R^4SiO) は、ランダム配置及び/又はブロック配置である。] で表され、

前記熱伝導性フィラーは、少なくとも二峰性の粒度分布を有し、前記光硬化性反応混合物の合計重量を基準として、少なくとも35wt%である、方法。

【請求項21】

請求項1～18のいずれか一項に記載の光硬化性反応混合物の硬化物である、硬化した組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(背景)

熱源から熱を運び去り、ヒートシンクへと熱を移動し、ヒートシンクが熱を発散させることができるような熱伝導性接着剤及びパッドが知られており、電子機器、照明、再充電可能な電池アセンブリにおいて、使用されている。半導体チップを有する機器(例えば、コンピュータ)、発光ダイオード(LED)に基づく照明(例えば、オーバーヘッド照明及びテレビ)の熱管理において、これらは重要である。従来の製品は、熱伝導性の無機粒子が密に充填されたシリコーン樹脂に由来するものである。典型的には、シリコーン製品は、ウェブを使用した熱硬化プロセスの後、バッチ式の熱硬化によってヒドロシリル化学反応を完結させることによって製造される。

【0002】

これらの製品は、熱伝導率が高いほど、有利である。より大きな熱伝導率を達成するための手法の1つは、熱伝導率が高い無機粒子をより多く添加することであり、これにより材料全体の熱伝導率を高めることができる。しかし、追従性(conformability)は、これらの材料にとって別の重要な性能パラメータである。熱伝導性材料の追従性は、この材料が、不規則で、完全に平滑ではない表面(例えば、光源表面とヒートシンク表面)の間、又は、この材料が埋める、全長にわたっては等距離ではないギャップ内に使用されるため、重要である。追従性が良いほど、熱伝導性材料と、熱源及びヒートシンクの表面との良好な接触を提供することができる。追従性が良いほど、適切な組立が迅速になり、費用が安くなる。追従性が良いほど、熱源及びヒートシンクの表面との接触が改良されるため、これらと材料との界面での熱伝導も向上させることができる。全体的な熱伝導速度は、これらの界面での熱伝導速度と、熱伝導性材料のバルクを通る全体的な熱伝導速度に依存する。

【0003】

したがって、熱伝導性フィラー含有量を増やすことと、最適な性能を達成するために、追従性を維持するか、又は向上させることとの間に均衡が存在する。樹脂及び樹脂の化学も、追従性を決定する際に重要な役割を果たす。

【0004】

(概要)

したがって、優れた熱酸化安定性という固有の利点を有し、全体的な熱伝導性と追従性のバランスを改良し、もっと費用対効果の高いウェブを使用した光硬化プロセスを用いて製造可能なシリコーン系(即ち、ポリジオルガノシロキサン系)組成物及び製品を提供する本開示が必要とされている。

【0005】

本開示は、組成物、特に、照射すると硬化(例えば、重合及び/又は架橋)させることができる光硬化性組成物(即ち、光硬化性反応混合物)、硬化した組成物、及びこのような硬化した組成物を製造する方法を提供する。光硬化性組成物は、ビニル官能基を有するポリジオルガノシロキサンと、チオール(即ち、-SH又はメルカプト)官能基を有する

10

20

30

40

50

ポリオルガノシロキサンと、熱伝導性フィラーとを含む。硬化した組成物を使用し、例えば、熱伝導性接着剤及びパッドを形成することができる。

【0006】

第1の態様において、本開示は、光硬化性組成物（即ち、光硬化性反応混合物）を提供する。この組成物は、官能基を有するビニル官能性ポリオルガノシロキサン（官能基は、ビニル基からなる）；官能基を有するチオール官能性ポリオルガノシロキサン（官能基は、チオール基からなり、チオール官能性ポリオルガノシロキサンは、平均チオール当量が1200ダルトン以上である）；ホスフィンオキシド光開始剤；少なくとも二峰性の粒度分布を有し、光硬化性反応混合物の合計重量を基準として、少なくとも35wt%の熱伝導性フィラーを含む。

10

【0007】

第2の態様において、本開示は、硬化した組成物を製造する方法を提供し、この方法は、構成成分を合わせて光硬化性反応混合物を形成し、光硬化性反応混合物に照射し（例えば、UV-可視光を照射し）、硬化した組成物を形成することを含む。構成要素は、官能基を有するビニル官能性ポリオルガノシロキサン（官能基は、ビニル基からなる）；官能基を有するチオール官能性ポリオルガノシロキサン（官能基は、チオール基からなり、チオール官能性ポリオルガノシロキサンは、1200ダルトン以上の平均チオール当量を有する）；ホスフィンオキシド光開始剤；及び少なくとも二峰性の粒度分布を有し、光硬化性反応混合物の合計重量を基準として、少なくとも35wt%の熱伝導性フィラーを含む。

20

【0008】

第3の態様において、本開示は、-C-S-C-C-結合（例えば、-CH₂-S-CH₂-CH₂-結合）を有するポリオルガノシロキサンポリマーと、少なくとも二峰性の粒度分布を有し、組成物の合計重量を基準として、少なくとも35wt%の熱伝導性フィラーを含む、硬化した組成物を提供し、硬化した組成物は、熱伝導率が、（1kgの錘を用いた熱伝導率試験測定によって測定した場合に）少なくとも2.4W/m²・Kであり、ショアOO硬度が最大85である。

【0009】

本明細書で使用するとき、用語「有機基」は、脂肪族基、環状基又は脂肪族基と環状基との組み合わせ（例えば、アルカリル及びアラルキル基）として分類される、炭化水素基（酸素、窒素、硫黄、リン及びケイ素のような、炭素及び水素以外の任意元素を含む）を意味する。本発明の文脈において、有機基は、硬化反応（例えば、重合及びノ又は架橋反応）を妨害しないものである。用語「脂肪族基」は、飽和若しくは不飽和である直鎖又は分枝鎖の炭化水素基を意味する。この用語は、例えば、アルキル、アルケニル及びアルキニル基を包含するのに使用される。用語「アルキル基」は、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ヘプチル、ドデシル、オクタデシル、アミル、2-エチルヘキシルなどを含む、飽和直鎖又は分枝鎖炭化水素基を意味する。用語「アルケニル基」は、ビニル基のような、1つ以上の炭素-炭素二重結合を有する、不飽和の直鎖又は分枝鎖の、芳香族基を除く炭化水素基を意味する。用語「アルキニル基」は、1つ以上の炭素-炭素三重結合を有する不飽和の、直鎖又は分枝鎖炭化水素基を表す。用語「環状基」は、脂環式基、芳香族基、又は複素環式基として分類される閉じた環状炭化水素基を表す。用語「脂環式基」は、脂肪族基の特性と類似する特性を有する環状炭化水素基を意味する。用語「芳香族基」又は「アリール基」は、モノ-又は多核芳香族炭化水素基を表す。用語「複素環式基」は、環の1つ以上の原子が炭素以外の元素（例えば、窒素、酸素、硫黄など）である閉じた環状炭化水素を表す。同じであっても異なってもよい基は、「独立している」ものであると称される。

30

40

【0010】

用語「含む（comprises）」及びこの変形は、特許請求の範囲及び明細書においてこれらの用語が現れる箇所を制限する意味を持たない。かかる用語は、記載された工程若しくは要素、又は工程若しくは要素の群を包含することを意味するが、いかなる他の工程若し

50

くは要素、又は工程若しくは要素の群を排除することを意味しないものと理解されよう。「からなる (consisting of)」とは、語句「からなる」に続くいかなるものも包含され、かつそれらに限定されることを意味する。したがって、用語「からなる」は、列記された要素が必要又は必須であって、その他の要素が存在し得ないことを示す。「から本質的になる (consisting essentially of)」とは、語句に続いて列記された全ての要素を含み、かつ列記された要素に関して本開示で明記された活性又は作用に干渉又は寄与しない他の要素に限定されることを意味する。したがって、用語「から本質的になる」は、列記された要素は必要又は必須であるが、他の要素は任意選択的であって、記載された要素の活性又は作用に実質的に影響を及ぼすか否かに応じて存在しても又はしなくてもよいことを意味する。

10

【0011】

「好ましい」及び「好ましくは」という語は、特定の状況下で、特定の効果をもたらし得る本開示の実施形態のことを指す。しかしながら、同一又は他の環境下においては、他の実施形態が好ましい場合もある。更に、1つ以上の好ましい実施形態の説明は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を除外することを目的としたものではない。

【0012】

本出願において、「a」、「an」、及び「the」といった語は、1つの実体のみを指すことを意図したものではなく、その説明のために具体的な例が用いられ得る一般的な部類を含む。「a」、「an」、及び「the」なる語は、「少なくとも1つの」なる語と互換可能に使用される。

20

【0013】

「少なくとも1つの」なる語句及び「~の少なくとも1つを含む」なる語句の後にリストが続く場合、そのリストの中の品目のいずれか1つ、及びリストの中の2つ以上の品目の任意の組み合わせのことを指す。

【0014】

本明細書で使用するとき、用語「又は」は、内容が明確にそれ以外を指図しない限り、一般的に「及び/又は」を含む意味で使用される。

【0015】

用語「及び/又は」は、列挙した要素のうちの1つ若しくは全て、又は2つ以上の列挙した要素の任意の組み合わせを意味する。

30

【0016】

また、本明細書においては、全ての数は「約」という用語で修正されたとみなされ、好ましくは「厳密に」という用語で修正されたとみなされる。本明細書で使用するとき、測定した量との関連において、用語「約」は、測定を行い、測定の目的及び使用される測定機器の精度に見合う水準の注意を払う当業者によって期待されるような測定量のばらつきを指す。

【0017】

本明細書ではまた、端点による数値範囲の列挙には、範囲並びに端点内に含まれる全ての数が包含される(例えば、1~5には、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む)。

40

【0018】

ある基が本明細書で記載した式中に2回以上存在するとき、各基は特に記載しようとしまいと、「独立して」選択される。例えば、式中に1つ以上のR基が存在するとき、各R基は独立に選択される。更に、これらの基の中に含まれるサブグループも独立に選択される。

【0019】

本明細書で使用する時、「室温」という用語は、約19 ~ 約25 又は約20 ~ 約23 の温度を指す。

【0020】

50

本開示の上記の概要は、開示される各実施形態又は本開示の全ての実現形態を説明することを目的としたものではない。以下の説明は、例示的实施形態をより詳細に例証する。本出願の全体を通じていくつかの箇所で、実施例の一覧を通じて指針が与えられるが、これらの実施例は様々な組み合わせで使用することができる。いずれの場合も、記載される一覧は、あくまで代表的な群としてのみの役割を果たすものであって、排他的な一覧として解釈するべきではない。

【0021】

(例示的实施形態の詳細な説明)

本開示は、組成物、特に、照射すると硬化(例えば、重合及び/又は架橋)させることができる光硬化性組成物(即ち、光硬化性反応混合物)、硬化した組成物、及びこのような硬化した組成物を製造する方法を提供する。硬化した組成物を使用し、例えば、熱伝導性接着剤及びパッドを形成することができる。

10

【0022】

光硬化性組成物は、ビニル官能基を有するポリオルガノシロキサンと、チオール(即ち、メルカプト)官能基を有するポリオルガノシロキサンと、熱伝導性フィラーと、1種類以上の光開始剤とを含む。

【0023】

本開示の光硬化性組成物は、典型的には、フリーラジカルを生成する開始剤を必要とする。これらのフリーラジカルは、アルケンに対するチオールのフリーラジカル付加を開始し、その後、ビニル官能性ポリオルガノシロキサンを用いたメルカプト官能性ポリオルガノシロキサンの硬化を開始する。光(UV又は可視光)を照射すると分解し、フリーラジカルを発生させる光開始剤を利用してもよい。ホスフィンオキシド光開始剤が好ましく、場合により、1種類以上の第2の光開始剤と組み合わせる。

20

【0024】

特に、本開示は、光硬化性組成物(即ち、光硬化性反応混合物)を提供し、この組成物は、官能基を有するビニル官能性ポリオルガノシロキサン(官能基は、ビニル基からなる);官能基を有するチオール官能性ポリオルガノシロキサン(官能基は、チオール基からなり、チオール官能性ポリオルガノシロキサンは、平均チオール当量が1200ダルトン以上である);ホスフィンオキシド光開始剤;及び光硬化性反応混合物の合計重量を基準として、少なくとも35wt%の熱伝導性フィラーを含む。

30

【0025】

光硬化性反応混合物に照射すると(例えば、UV-可視光照射)、 $-C-S-C-C-$ 結合(例えば、 $-CH_2-S-CH_2-CH_2-$ 結合)を有するポリオルガノシロキサンポリマーと、組成物の合計重量を基準として、少なくとも35wt%の熱伝導性フィラーとを含む、硬化した組成物が形成される。

【0026】

フィラーは、少なくとも二峰性の粒度分布を有する。「少なくとも」とは、本文脈中、フィラーが二峰性、三峰性などであってもよいことを意味する。二峰性のフィラーは、異なる平均粒径を有する2つの別個の集合(例えば、平均粒径が少なくとも33ミクロンの第1の部分と、平均粒径が33ミクロン未満の第2の部分)を含む。三峰性のフィラーは、異なる平均粒径を有する3つの別個の集合を含む。

40

【0027】

硬化した組成物は、熱伝導率が、実施例の章に記載する熱伝導率試験測定に従って1キログラム(kg)の錘の使用下で、少なくとも2.4ワット/メートル・°ケルビン(W/m・°K)である。特定の実施形態では、熱伝導率が高い方がよい。

【0028】

しかし、熱伝導性フィラー含有量を増やすことと、最適な性能を達成するために、追従性を維持するか、又は向上させることとの間に均衡が存在する。硬化した組成物は、ショアOO硬度が最大85(即ち、85以下)、又は最大75(即ち、75以下)である。特定の実施形態では、ショアOO硬度の値が低いほど、材料が柔らかいか、又は追従性が高

50

い。

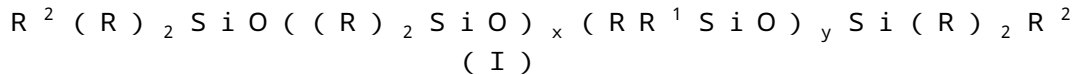
【0029】

ビニル官能性ポリジオルガノシロキサン

好適なビニル官能性ポリジオルガノシロキサンは、複数のビニル基を含む化合物（例えば、オリゴマー、重合可能なポリマー（即ち、プレポリマー））である。好ましくは、これらの化合物は、ビニル官能基のみからなる。すなわち、これらの化合物中に、ビニル基以外に反応性の他の基は存在しない。

【0030】

好ましくは、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンは、以下の式（式I）によって表されてもよく、



各Rは、独立して、メチル又はフェニルを表し、各R¹は、独立してビニル基（即ち、-HC=CH₂）を表し、各R²は、独立して、メチル基、フェニル基又はビニル基を表し、xは1以上であり、yは0以上である。式（I）は、内部ビニル基のみを有する化合物、末端ビニル基のみを有する化合物、又は内部ビニル基と末端ビニル基を有する化合物を含んでいてもよい。内部ビニル基のみを有する式（I）の化合物について、yは2以上であり、各R¹はビニルであり、各R²は、メチル又はフェニル（好ましくは、メチル）である。末端ビニル基のみを有する式（I）の化合物について、yは0であり、各R²はビニルである。内部ビニル基と末端ビニル基を有する式（I）の化合物について、yは1以上であり、各R¹はビニルであり、各R²は、典型的には、ビニルである。1個のR²基がビニルの場合、典型的には、R²基は両方ともビニルである。式（I）において、x繰返し単位（(R)₂SiO）及びy繰返し単位（RR¹SiO）は、ポリマー内でランダム配置及び/又はブロック配置であってもよい。

【0031】

ほとんどの実施形態において、式（I）のビニル官能性ポリジオルガノシロキサンは、材料の混合物として入手可能である。この混合物は、通常、異なる分子量を有する式（I）の材料を含む。更に、内部ビニル基のみを有するビニル官能性ポリジオルガノシロキサンについて、この混合物は、化合物あたり平均で少なくとも2個のビニル基を含む。このような混合物は、3個以上のビニル基を有する化合物だけではなく、0個又は1個のビニル基を有する化合物を含んでいてもよい。

【0032】

好適なビニル官能性ポリジオルガノシロキサンとしては、(a) y = 0であり、xが1以上であり、各Rが、独立してメチル又はフェニルを表し、各R²がビニルである、式（I）の末端がビニルのポリジオルガノシロキサン（これらの化合物は、2個の末端ビニル基を有する）；(b) 内部ケイ素原子のいくつかは、メチル又はフェニルではなくビニル置換基を有し、xは1以上であり、yは2以上であり、各R及びR²は、独立して、メチル又はフェニルを表し、R¹はビニルである、式（I）のポリジオルガノシロキサン（これらの化合物は、2個以上の内部ビニル基を有していてもよい）；(c) それぞれの末端にあるケイ素原子に結合したビニル基を有し、内部のケイ素原子に結合したさらなるビニル基を有し、x及びyが両方とも1以上であり、各Rが独立してメチル又はフェニルを表し、各R¹がビニルであり、各R²がビニルである、式（I）のポリジオルガノシロキサン（これらの化合物は、3個以上のビニル基を有していてもよい）；及び(d) これらの混合物が挙げられる。

【0033】

本明細書で使用するとき、「末端がビニルの」という用語は、各R²がビニルであるビニル官能性ポリジオルガノシロキサンを指す。さらなる内部ビニル基が存在していてもよく、又はさらなる内部ビニル基が存在していなくてもよい。

【0034】

特定の実施形態において、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンは、末端がビニルの

ポリジオルガノシロキサンである。例えば、式(I)のビニル官能性ポリジオルガノシロキサンにおいて、各Rは、メチル又はフェニルであり、各R²はビニル基であり、y = 0、20 < x < 2000である。具体例としては、末端がビニルのポリジメチルシロキサン、例えば、Gelest, Inc. (Morrisville, PA)から入手可能な、商品名DMS-V21、DMS-V22、DMS-V25、DMS-V31、DMS-V35及びDMS-V42；末端がビニルのジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、例えば、Gelest, Inc.から入手可能な、商品名PDV-0325、PDV-0331、PDV-0525、PDV-1625、PDV-1631及びPDV-1635；及びこれらの混合物が挙げられる。

【0035】

最も好ましい(且つ例示的な)ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンとしては、y = 0、20 < x < 2000であり、Rがメチルであり、各R²がビニルである式(I)の末端がビニルのポリジメチルシロキサンが挙げられる。具体例としては、末端がビニルのポリジメチルシロキサン、例えば、Gelest, Inc.から入手可能な、商品名DMS-V21、DMS-V25、DMS-V22、DMS-V31、DMS-V35及びDMS-V42が挙げられる。

【0036】

式(I)のビニル官能性ポリジオルガノシロキサンは、典型的には、化合物の混合物として入手可能であるため、その当量は、式(I)のビニル官能性ポリジオルガノシロキサン化合物の混合物の平均当量を指す。特定の実施形態において、反応混合物のビニル官能性ポリジオルガノシロキサンは、平均ビニル当量が1900ダルトン以上である。すなわち、1900g以上のビニル官能性ポリジオルガノシロキサンが、1gモル(g-mole)のビニル基を与える(即ち、平均ビニル当量は、1900g/g-moleビニル基以上である)。特定の実施形態において、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンは、平均ビニル当量が最大38,000ダルトンである。特定の実施形態について、例えば、(上の式(I)において)末端がビニルのポリジオルガノシロキサンについて20 < x < 2000である場合、平均ビニル当量は、約1900~38000ダルトンである。

【0037】

特定の実施形態において、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンの量は、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンとチオール官能性ポリジオルガノシロキサン、光開始剤の合計重量(フィラーは含まない)を基準として、少なくとも30重量%(wt%)、又は少なくとも50wt%、又は少なくとも70wt%である。特定の実施形態において、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンの量は、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンとチオール官能性ポリジオルガノシロキサン、光開始剤の合計重量(フィラーは含まない)を基準として、最大97wt%、又は最大92wt%、又は最大85wt%である。

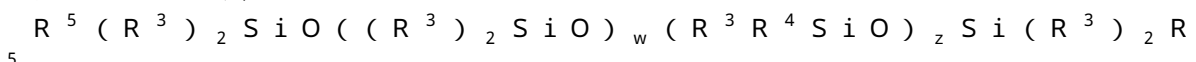
【0038】

チオール官能性ポリジオルガノシロキサン

好適なチオール官能性ポリジオルガノシロキサンは、複数のチオール基を含む化合物(例えば、オリゴマー、重合可能なポリマー(即ち、プレポリマー))である。好ましくは、これらの化合物は、チオール官能基のみからなる。すなわち、これらの化合物中に、チオール基以外に反応性の他の基は存在しない。

【0039】

好ましくは、チオール官能性ポリジオルガノシロキサンは、以下の式(式II)によって表されてもよく、



(II)

[式中、各R³は、独立して、メチル又はフェニル(好ましくはメチル)を表し、各R⁴は、独立して、2~12個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基を表し、各R⁵は、独立して、メチル基、フェニル基、又は2~12個の炭素原子を有するメルカプトアル

10

20

30

40

50

キル基（好ましくは、メチル、又は2～12個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基）を表し、 w は1以上であり、 z は0以上である。]

式(II)は、内部チオール基のみを有する化合物、末端チオール基のみを有する化合物、又は内部チオール基と末端チオール基を有する化合物を含んでもよい。内部チオール基のみを有する式(II)の化合物について、 z は2以上であり、各 R^4 は、メルカプトアルキルであり、各 R^5 は、メチル又はフェニル（好ましくは、メチル）である。末端チオール基のみを有する式(II)の化合物について、 z は0であり、各 R^5 は、メルカプトアルキルである。内部チオール基と末端チオール基を有する式(II)の化合物について、 z は1以上であり、各 R^4 は、メルカプトアルキルであり、各 R^5 は、典型的には、メルカプトアルキルである。1個の R^5 基がメルカプトアルキルである場合、典型的には、 R^5 基は両方ともメルカプトアルキル基である。式(II)において、 w 繰り返し単位 $(R^3)_2SiO$ 及び z 繰り返し単位 (R^3R^4SiO) は、ポリマー内でランダム配置及び/又はブロック配置であってもよい。

10

【0040】

ほとんどの実施形態において、式(II)のチオール官能性ポリオルガノシロキサンは、材料の混合物として入手可能である。この混合物は、通常、異なる分子量を有する式(II)の材料を含む。更に、内部チオール基のみを有するチオール官能性ポリオルガノシロキサンについて、この混合物は、化合物あたり平均で少なくとも2個のチオール基を含む。このような混合物は、3個以上のチオール基を有する化合物だけではなく、0個又は1個のチオール基を有する化合物を含んでもよい。

20

【0041】

チオール官能性ポリオルガノシロキサンの好適な（好ましい）例としては、 $z=0$ であり、 w が29以上1000未満であり、 R^3 がメチルであり、各 R^5 が、独立して、2～12個の炭素原子を有するメルカプトアルキルを表す、式(II)の末端がメルカプトアルキルのポリジメチルシロキサン（具体例は、信越化学工業株式会社（東京、日本）から商品名X-22-167Bで入手可能である）；内部ケイ素原子のいくつかは、メチルではなく、2～12個の炭素原子を有するメルカプトアルキル置換基を有するポリジメチルシロキサンで、これは（メルカプトアルキル）メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーと呼ばれてもよいもので、 z が2以上であり、 $w/z \geq 1.5$ であり、 $w+z$ が32以上300未満であり、 R^3 がメチルであり、各 R^4 が、独立して、2～12個の炭素原子を有するメルカプトアルキルを表し、 R^5 がメチルである、ポリジメチルシロキサン（具体例は、Gelvest, Inc. から入手可能な、商品名SMS-022及びSMS-042、信越化学工業株式会社から入手可能な、商品名KF-2001）；及びこれらの混合物が挙げられる。

30

【0042】

例示的なチオールを含有するポリジメチルシロキサンとしては、内部ケイ素原子のいくつかは、メチルではなく3-メルカプトプロピル置換基を有する式(II)のものが挙げられる。これらは、（3-メルカプトプロピル）メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーと呼ばれてもよく、 z は2以上であり、 $w/z \geq 1.5$ であり、 $w+z$ は、32以上300未満であり、 R^3 はメチルであり、各 R^4 は、3-メルカプトプロピル基であり、 R^5 はメチルであり、具体例は、Gelvest, Inc. から入手可能な、商品名SMS-022及びSMS-042である。

40

【0043】

式(II)のチオール官能性ポリオルガノシロキサンは、典型的には、化合物の混合物として入手可能であるため、報告される当量は、チオール官能性ポリオルガノシロキサン化合物の混合物の平均当量を指す。特定の実施形態において、式(II)のチオール官能性ポリオルガノシロキサンは、平均チオール当量が1200ダルトン以上（即ち、平均が、1200g/g-moleチオール基以上）、又は1500ダルトン以上、又は3000ダルトン以上である。チオール官能性ポリオルガノシロキサンの平均当量が大いほど、柔らかく、順応させることが可能な硬化した組成物が得られるだろう。平均チ

50

オール当量は、最大38,000ダルトン、又はそれより大きくてもよい。例えば、平均チオール当量は、最大35,000ダルトン、最大30,000ダルトン、最大20,000ダルトン、最大10,000ダルトン、又は最大5,000ダルトンであってもよい。

【0044】

特定の実施形態において、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンとチオール官能性ポリジオルガノシロキサン、光開始剤の合計重量（フィラーは含まない）を基準として、チオール官能性ポリジオルガノシロキサンの量は、少なくとも3wt%、又は少なくとも8wt%、又は少なくとも15wt%、又は少なくとも20wt%である。特定の実施形態において、チオール官能性ポリジオルガノシロキサンの量は、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンとチオール官能性ポリジオルガノシロキサン、光開始剤の合計重量（フィラーは含まない）を基準として、最大70wt%、又は最大50wt%、又は最大30wt%、又は最大25wt%、又は最大20wt%、又は最大15wt%、又は最大12wt%である。

10

【0045】

特定の実施形態において、チオール官能性ポリジオルガノシロキサン由来のチオール基に対する、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサン由来のビニル基の比率は、少なくとも0.8であるか、又は少なくとも1.0である。特定の実施形態において、チオール官能性ポリジオルガノシロキサン由来のチオール基に対する、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサン由来のビニル基の比率は、最大2.5、又は最大2.1である。特定の実施形態において、チオール官能性ポリジオルガノシロキサン由来のチオール基に対する、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサン由来のビニル基の比率は、0.8~2.5、好ましくは、1.0~2.1である。

20

【0046】

ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンとチオール官能性ポリジオルガノシロキサンを含み、フィラーを含まない反応混合物の光硬化によって、25、1Hzでの剪断貯蔵弾性率 G' が40,000パスカル未満、好ましくは、10,000パスカル未満、更に好ましくは、5,000パスカル未満、典型的には、100パスカルより大きいシリコンゲル状の材料が生成する。これらの材料は、剪断損失正接（剪断損失弾性率に対する剪断貯蔵弾性率の比率 G'/G'' ）が0.25~1.50、好ましくは、0.30~1.0である。

30

【0047】

充填剤

本開示の組成物に使用されるフィラーは、（光硬化性であるか、又は硬化されたものであるかにかかわらず）少なくとも二峰性の粒度分布を有する（例えば、二峰性、三峰性など、又は多峰性）。これは、粒子の量に対して粒径をプロットすると（即ち、y軸が数、x軸が粒径である）、二峰性分布の場合には2つの別個のピークがみられ、三峰性の分布の場合には3つの別個のピークがみられる。即ち、二峰性のフィラーは、2つの別個の集合を有し、それぞれが異なる平均粒径を有する。三峰性のフィラーは、3つの別個の集合を有し、それぞれが異なる平均粒径を有する。多峰性の粒度分布は、一峰性の粒度分布と比較して、熱伝導性粒子の良好な充填を与えることができ、これにより、硬化した組成物の高い熱伝導率が得られる。多峰性の粒度分布によって、一峰性の粒度分布と比較して、同じ重量パーセント又は体積パーセントのフィラーで、光硬化性組成物の粘度も低くなりうる。密に充填された組成物の粘度が下がると、その処理に役立つことが多い。

40

【0048】

好ましくは、フィラーは、異なる平均粒径を有する2つの別個の集合（例えば、平均粒径が少なくとも33ミクロンの第1の部分と、平均粒径が33ミクロン未満の第2の部分）を含む二峰性のフィラーである。この観点で、「粒径」は、それぞれの粒子の最長寸法を指すか、又は球状の粒子における直径を指す。

【0049】

50

特定の実施形態において、フィラーは、平均粒径が少なくとも33ミクロンの第1の部分と、平均粒径が33ミクロン未満の第2の部分とを含む。特定の実施形態において、第1の部分は、平均粒径が33ミクロン~150ミクロンであり、第2の部分は、平均粒径が2ミクロンから33ミクロン未満である。三峰性フィラーの場合、第3の部分は、平均粒径が0.01ミクロンから2ミクロン未満であってもよい。

【0050】

特定の実施形態において、第2の部分は、平均粒径が、第1の部分の平均粒径の70%以下である。例えば、第1の部分は、平均粒径が45ミクロンであってもよく、第2の部分は、平均粒径が5ミクロンであってもよい。三峰性フィラーの場合、第3の部分は、平均粒径が、第2の部分の平均粒径の70%以下である。

10

【0051】

特定の実施形態において、熱伝導性二峰性フィラーの合計重量を基準として、第1の部分は、50~95wt%の量で存在し、第2の部分は、5~50wt%の量で存在する。特定の実施形態において、熱伝導性三峰性フィラーの合計重量を基準として、第1の部分は、40~95wt%の量で存在し、第2の部分は、5~50wt%の量で存在し、第3の部分は、0.1~20wt%の量で存在する。

【0052】

好適な熱伝導性フィラーは、熱伝導係数が5W/m²・Kより大きく、10W/m²・Kより大きく、又は15W/m²・Kより大きいものである。熱伝導性フィラーの例としては、アルミナ、アルミナ三水和物又は水酸化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ホウ素、ダイアモンド及びグラファイト、又はこれらの混合物が挙げられる。

20

【0053】

好ましい熱伝導性フィラーとしては、アルミナ、アルミナ三水和物又は水酸化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ホウ素、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0054】

本開示の組成物（光硬化性又は硬化したもの）中の熱伝導性フィラーの合計量は、組成物の合計重量を基準として、少なくとも35wt%である。特定の実施形態において、熱伝導性フィラーの合計量は、組成物（光硬化性又は硬化したもの）の合計重量を基準として、少なくとも40wt%、又は少なくとも50wt%、又は少なくとも60wt%、又は少なくとも70wt%、又は少なくとも75wt%、又は少なくとも80wt%、又は少なくとも85wt%、又は少なくとも88wt%である。特定の実施形態において、熱伝導性フィラーの合計量は、組成物（光硬化性又は硬化したもの）の合計重量を基準として、最大95wt%、又は最大92wt%、又は最大90wt%である。

30

【0055】

ホスフィンオキシド光開始剤

本開示の組成物に使用するのに適したホスフィンオキシド光開始剤としては、フリーラジカルによって光重合可能な組成物を硬化させるホスフィンオキシド光開始剤が挙げられる。これらの開始剤には、典型的には、約370ナノメートル（nm）~1200nmの波長範囲で作用可能な種類のホスフィンオキシドが挙げられる。好ましいホスフィンオキシドフリーラジカル光開始剤は、約370nm~450nmの波長範囲で作用可能である（例えば、モノアシルホスフィンオキシド及びビスアシルホスフィンオキシド）。

40

【0056】

好適なホスフィンオキシドは、モノアシルホスフィンオキシド、例えば、（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-ジフェニル-ホスフィンオキシド又はフェニル-（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-ホスフィン酸エチルエステル；ビスアシルホスフィンオキシド、例えば、ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-（2,4,4-トリメチル-ペンタ-1-イル）ホスフィンオキシド、ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニル-ホスフィンオキシド又はビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-（2,4-ジペンチシフェニル）ホスフィンオキシド；及びトリスアシルホスフィンオキシドである。

50

【0057】

380 nm ~ 450 nmの波長範囲で照射したときにフリーラジカルによる開始が可能な、好適な市販のホスフィンオキシド光開始剤としては、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(IRGACURE 819、BASF Corp., タリータウン、NY)、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィンオキシド(CGI 403、BASF Corp.)、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド(重量で2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンとの25:75混合物中、IRGACURE 1700として入手可能、BASF Corp.)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(重量で2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンとの1:1混合物中、DAROCUR 4265として入手可能、BASF Corp.)、及びエチル2,4,6-トリメチルベンジルフェニルホスフィナート(LUCIRIN LR8893X、BASF Corp.)が挙げられる。

10

【0058】

他の好適な市販のホスフィンオキシド光開始剤としては、商品名IRGACURE 379(2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-ホルホルン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン)、IRGACURE 2100(フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシドであるIRGACURE 819を構成要素の1つとして含む)、LUCIRIN TPO(2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)、LUCIRIN TPO-L(エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィナート)、及びLUCIRIN TPO-XL(フェニル-ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドを含む)が挙げられ、これらは全てBASF Corp.から入手可能である。

20

【0059】

特定の実施形態において、ホスフィンオキシド光開始剤の量は、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンとチオール官能性ポリジオルガノシロキサン、光開始剤の合計重量(フィラーは含まない)を基準として、少なくとも0.1wt%、又は少なくとも0.5wt%である。特定の実施形態において、ホスフィンオキシド光開始剤の量は、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンとチオール官能性ポリジオルガノシロキサン、光開始剤の合計重量(フィラーは含まない)を基準として、最大7wt%、又は最大3wt%である。

30

【0060】

任意の第2の光開始剤

所望によって、本開示の組成物に1種類以上の第2の光開始剤を使用してもよい。硬化プロセス中に吸収される放射線の範囲を広げるために、1種類以上の第2の光開始剤を使用してもよい。ホスフィンオキシドが固体である場合、例えば、ホスフィンオキシドを可溶化するために第2の光開始剤を使用してもよい。又は、第2の光開始剤は、ホスフィンオキシドに溶解する固体であってもよい。

【0061】

第2の光開始剤の例としては、
 - アミノケトン、
 - ヒドロキシケトン、フェニルグリオキサレート、チオキサントン、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、オキシムエステル、アミン協力剤、及びこれらの混合物が挙げられる。例えば、光開始剤としては、
 - ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン又はジアルコキシアセトフェノン；
 - ヒドロキシ-又は
 - アミノ-アセトフェノン、例えば、オリゴ-[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)-フェニル]-プロパノン]、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン、2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシ-エトキシ)-フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-ホルホルニル)-プロパン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-ホルホルン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(3,4-ジメトキシ

40

50

-フェニル)-ブタン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホル
 ホリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、及び2-メチル-1-(4-メチル
 スルファニル-フェニル)-2-ホルホリン-4-イル-プロパン-1-オン；4-アロ
 イル-1,3-ジオキソラン；ベンゾインアルキルエーテル及びベンジルケタール、例え
 ば、ベンジルジメチルケタール、フェニルグリオキサレート及びこれらの誘導体、例え
 ば、メチルベンゾイルホルメート；ダイマーフェニルグリオキサレート、例え
 ば、オキソ-フェニル-酢酸2-[2-(2-オキソ-2-フェニル-アセトキシ)-エトキシ]-エ
 チルエステル；パーエステル、例え、例え、欧州特許126541号(Komai
 ら)、米国特許第4,777,191号(Komaiら)及び米国特許第4,970,2
 44号(Komaiら)に記載されるような、ベンゾフェノン-テトラカルボン酸パーエ
 ステル；ハロメチルトリアジン、例え、2-[2-(4-メトキシ-フェニル)-ビニ
 ル]-4,6-ビス-トリクロロメチル-[1,3,5]トリアジン、2-(4-メトキシ
 シ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-[1,3,5]トリアジン、2-(
 3,4-ジメトキシ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-[1,3,5]ト
 リアジン、及び2-メチル-4,6-ビス-トリクロロメチル-[1,3,5]トリアジ
 ン；ヘキサアリアルビスイミダゾール/共開始剤系、例え、2-メルカプトベンゾチ
 ザールと共にオルト-クロロヘキサフェニル-ビスイミダゾール；フェノセニウム化合物
 又はチタノセン、例え、ジシクロペンタジエニルビス(2,6-ジフルオロ-3-ピロ
 ロ-フェニル)チタニウム；例え、米国特許第6,596,445号(Matsumo
 toら)に記載されるような、ホウ酸光開始剤又はO-アシルオキシム光開始剤が挙げら
 れる。

10

20

【0062】

特に好ましい種類の第2の光開始剤は、-ヒドロキシケトンである。好ましい光開始
 剤は、Ciba Geigy、現在はBASFから商品名IRGACURE 184とし
 て入手可能な1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、-ヒドロキシケトンオリ
 ゴマー、例え、商品名ESACURE ONE又はKIP 150でLambert
 iから入手可能なもの、及びCiba Geigy、現在はBASFから商品名DAROCUR
 1173で入手可能な2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパ
 ノンである。

【0063】

特定の実施形態において、使用される場合、任意の第2の光開始剤の量は、ビニル官能
 性ポリオルガノシロキサンとチオール官能性ポリオルガノシロキサン、光開始剤の合
 計重量(フィラーは含まない)を基準として、少なくとも0.1wt%、又は少なくとも
 0.5wt%である。特定の実施形態において、使用される場合、任意の第2の光開始剤
 の量は、ビニル官能性ポリオルガノシロキサンとチオール官能性ポリオルガノシロキ
 サン、光開始剤の合計重量(フィラーは含まない)を基準として、最大7wt%、又は最
 大3wt%である。

30

【0064】

任意の光増感剤

ここで、「光増感剤」は、光によって開始される重合の速度を上げるか、又は重合が起
 こる波長をシフトする物質を意味する。

40

【0065】

典型的な光増感剤は、400nm~520nm(好ましくは、450nm~500nm
)のある光を吸収するモノケトン、ジケトン及び-ジケトンである。典型的な化合物と
 しては、カンファーキノン、ベンジル、フリル、3,3,6,6-テトラメチルシクロヘ
 キサンジオン、フェナントラキノン、9,10-ジアルコキシアントラセン、1-フェニ
 ル-1,2-プロパンジオン及び他の1-アリアル-2-アルキル-1,2-エタンジ
 オン、並びに環状-ジケトンが挙げられる。

【0066】

特定の実施形態において、使用される場合、光増感剤の量は、ビニル官能性ポリオル

50

ガノシロキサンとチオール官能性ポリジオルガノシロキサン、光開始剤の合計重量（フィラーは含まない）を基準として、少なくとも0.1wt%である。特定の実施形態において、使用される場合、光増感剤の量は、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンとチオール官能性ポリジオルガノシロキサン、光開始剤の合計重量（フィラーは含まない）を基準として、最大2wt%である。

【0067】

その他の任意の添加剤

酸化防止剤及び/又は安定化剤、例えば、ヒドロキノンモノメチルエーテル（p-メトキシフェノール、MeHQ）、ピロガロール、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩、及びBASF Corp. 製の商品名IRGANOX 1010（テトラキス（メチレン（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート））メタン）を硬化性反応混合物に混合し、その温度安定性を高めることができる。特定の実施形態において、使用される場合、酸化防止剤及び/又は安定化剤は、典型的には、硬化性反応混合物の合計重量を基準として、0.01重量パーセント（重量%、wt%）～1.0wt%の範囲で使用される。

【0068】

製造法

所望によって、硬化可能な照射を行う前に、構成要素を合わせ、保存してもよい。例えば、反応混合物を室温で最長3ヶ月まで保存してもよく、多くの場合、最長6ヶ月まで、又は室温で最長12ヶ月まで保存してもよい。

【0069】

本開示の組成物（光硬化性又は硬化したもの）中の熱伝導性フィラーの合計量は、組成物（光硬化性又は硬化したもの）の合計重量を基準として、少なくとも35wt%、少なくとも40wt%、又は少なくとも50wt%、又は少なくとも60wt%、又は少なくとも70wt%、又は少なくとも75wt%、又は少なくとも80wt%、又は少なくとも85wt%、又は少なくとも88wt%である。本開示の組成物（光硬化性又は硬化したもの）中の熱伝導性フィラーの合計量は、組成物（光硬化性又は硬化したもの）の合計重量を基準として、最大95wt%、又は最大92wt%、又は最大90wt%である。この量を1つ以上に分けて、非フィラー構成要素（特に、ポリジオルガノシロキサンの）の合計量と合わせてもよい。本開示の組成物（光硬化性又は硬化したもの）中の非フィラー構成要素（特に、ポリジオルガノシロキサンの）の合計量は、組成物（光硬化性又は硬化したもの）の合計重量を基準として、最大65wt%、又は最大60wt%、又は最大55wt%、又は最大50wt%、又は最大40wt%、又は最大30wt%、又は最大25wt%、又は最大20wt%、又は最大15wt%、又は最大12wt%である。本開示の組成物（光硬化性又は硬化したもの）中の非フィラー構成要素（特に、ポリジオルガノシロキサンの）の合計量は、組成物（光硬化性又は硬化したもの）の合計重量を基準として、少なくとも5wt%、又は少なくとも8wt%、又は少なくとも10wt%である。

【0070】

種々の構成要素を合わせ、好ましくは、連続的なウェブを用いた処理方法を用いて硬化させてもよい。例えば、反応混合物の構成要素を合わせ、反応混合物の層を、フルオロシリコーン剥離剤を含む剥離ライナー上に押出成形又はコーティングしてもよい。第2の剥離ライナーを、反応混合物の層の上部に適用してもよい。この構成は、場合により、カレンダーロールを通し、好ましくは両側にUV照射してもよい。これは、不活性雰囲気中（例えば、窒素下）で行われてもよく、又は空気中で行われてもよい。線量及び波長は、特定の光開始剤の組み合わせに依存するが、一般的に、5～20J/cm²の線量のUV-A照射（ある程度のUV-B、UV-C及び可視光と共に）を使用してもよい。

【0071】

使用

本開示の熱伝導性組成物は、電子機器、照明、再充電可能な電池アセンブリに使用し、熱源から熱を運び去り、ヒートシンクへと熱を移動して発散させてよい。本開示の熱伝導

10

20

30

40

50

性組成物は、半導体チップを有する機器（例えば、コンピュータ）、発光ダイオード（LED）に基づく照明（例えば、一般的なオーバーヘッド照明及びテレビ）の熱管理システムの一部であってもよい。

【0072】

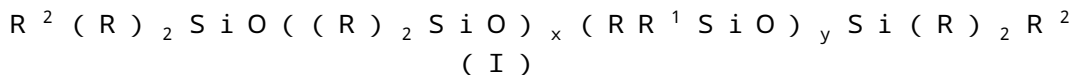
種々の物品を、本開示の硬化した組成物から製造することができる。特に、熱伝導性パッドを製造することができる。このようなパッドは、電子機器及び照明に使用され、熱源から熱を運び去り、熱を発散させることができるヒートシンクへと熱を移動する。典型的な熱伝導性パッドは、呼び厚さが0.25mm～2mm、好ましくは0.5mmである。

【0073】

詳細な実施形態

実施形態1は、官能基を有するビニル官能性ポリジオルガノシロキサンと、官能基を有するチオール官能性ポリジオルガノシロキサンと、ホスフィンオキシド光開始剤と、熱伝導性フィラーと、を含む光硬化性反応混合物であって、

ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンにおける官能基は、ビニル基からなり、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンは、以下の式（式I）：



[式中、各Rは、独立して、メチル又はフェニルを表し、

各R¹は、独立して、ビニル基を表し、

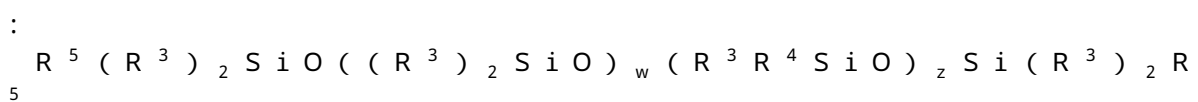
各R²は、独立して、メチル基、フェニル基又はビニル基を表し、

xは1以上であり、

yは0以上であり、並びに

x繰り返し単位((R)₂SiO)及びy繰り返し単位(RR¹SiO)は、ランダム配置及び/又はブロック配置である。]で表され、

官能基を有するチオール官能性ポリジオルガノシロキサンにおける官能基は、チオール基からなり、チオール官能性ポリジオルガノシロキサンは、平均チオール当量が1200ダルトン以上であり、チオール官能性ポリジオルガノシロキサンは、以下の式（式II）：



[式中、各R³は、独立して、メチル又はフェニルを表し、

各R⁴は、独立して、2～12個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基を表し、

各R⁵は、独立して、メチル基、フェニル基、又は2～12個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基を表し、

wは1以上であり；並びに

zは0以上であり；

w繰り返し単位((R³)₂SiO)_z及びz繰り返し単位(R³R⁴SiO)は、ランダム配置及び/又はブロック配置である。]で表され、

熱伝導性フィラーは、少なくとも二峰性の粒度分布を有し、光硬化性反応混合物の合計重量を基準として、少なくとも35wt%である、光硬化性反応混合物である。

【0074】

実施形態2は、UV-可視光照射によって硬化可能である、実施形態1に記載の光硬化性反応混合物である。

【0075】

実施形態3は、フィラーが、平均粒径が少なくとも33ミクロンの第1の部分と、平均粒径が33ミクロン未満の第2の部分とを含む、実施形態1又は2に記載の光硬化性反応混合物である。

【0076】

実施形態4は、フィラーが、平均粒径が33ミクロン～150ミクロンの第1の部分と

10

20

30

40

50

、平均粒径が2ミクロンから33ミクロン未満の第2の部分とを含む、実施形態3に記載の光硬化性反応混合物である。

【0077】

実施形態5は、フィラーが、第1の部分と第2の部分とを含み、第2の部分は、平均粒径が第1の部分の平均粒径の70%以下である、実施形態1～4のいずれかに記載の光硬化性反応混合物である。

【0078】

実施形態6は、熱伝導性フィラーの合計重量を基準として、第1の部分は、50～95wt%の量で存在し、第2の部分は、5～50wt%の量で存在する、実施形態5に記載の光硬化性反応混合物である。

10

【0079】

実施形態7は、少なくとも50wt%（又は少なくとも70wt%）の熱伝導性フィラーを含む、実施形態1～6のいずれかに記載の光硬化性反応混合物である。

【0080】

実施形態8は、熱伝導性フィラーが、アルミナ、アルミナ三水和物又は水酸化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ホウ素、又はこれらの混合物を含む、実施形態1～7のいずれかに記載の光硬化性反応混合物である。

【0081】

実施形態9は、構成成分が、更に第2の光開始剤を含む、実施形態1～8のいずれかに記載の光硬化性反応混合物である。

20

【0082】

実施形態10は、第2の光開始剤が - ヒドロキシケトンである、実施形態9に記載の光硬化性反応混合物である。

【0083】

実施形態11は、硬化した組成物が、熱伝導率が、1kgの錘を用いた熱伝導率試験測定によって測定した場合に少なくとも2.4W/m²・Kである、実施形態1～10のいずれかに記載の光硬化性反応混合物である。

【0084】

実施形態12は、硬化した組成物のショアOO硬度値が最大85である、実施形態1～11のいずれかに記載の光硬化性反応混合物である。

30

【0085】

実施形態13は、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンが、末端がビニルのポリジオルガノシロキサンである、実施形態1～12のいずれかに記載の光硬化性反応混合物である。

【0086】

実施形態14は、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンが、
 (a) $y = 0$ であり、 x が1以上であり、各Rが独立してメチル又はフェニルを表し、各R²がビニルである、式(I)の化合物；
 (b) x が1以上であり、 y が2以上であり、各R及び各R²が、独立してメチル又はフェニルを表し、各R¹がビニルである、式(I)の化合物；
 (c) x 及び y が両方とも1以上であり、各Rが独立してメチル又はフェニルを表し、各R¹がビニルであり、各R²がビニルである、式(I)の化合物；及び
 (d) これらの混合物から選択される、実施形態1～12のいずれかに記載の光硬化性反応混合物である。

40

【0087】

実施形態15は、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンが、 $y = 0$ 、 $20 < x < 200$ であり、各Rが独立してメチル又はフェニルを表し、各R²がビニルである式(I)の化合物から選択される、実施形態14に記載の光硬化性反応混合物である。

【0088】

実施形態16は、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンが、 $y = 0$ 、 $20 < x < 200$

50

00であり、各Rがメチルであり、各R²がビニルである式(I)の化合物から選択される、実施形態14に記載の光硬化性反応混合物である。

【0089】

実施形態17は、チオール官能性ポリジオルガノシロキサンの式(式(II))において、各R³が、独立してメチルを表し、各R⁴は、独立して、2~12個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基を表し、各R⁵は、独立して、メチル基、又は2~12個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基を表し、wは1以上であり、zは0以上である、実施形態1~16のいずれかに記載の光硬化性反応混合物である。

【0090】

実施形態18は、式(II)のチオール官能性ポリジオルガノシロキサンが、
(a) zが0であり、wが29以上1000未満であり、各R³がメチルであり、各R⁵が、独立して、2~12個の炭素原子を有するメルカプトアルキルを表す、式(II)の化合物、

10

(b) zが2以上であり、w/z 15であり、w+zが32以上300未満であり、各R³がメチルであり、各R⁴が、独立して、2~12個の炭素原子を有するメルカプトアルキルを表し、各R⁵がメチルである、式(II)の化合物、及び

(c) これらの混合物、から選択される、実施形態17に記載の光硬化性反応混合物である。

【0091】

実施形態19は、式(II)のチオール官能性ポリジオルガノシロキサンが、(3-メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーから選択され、zが2以上であり、w/z 15であり、w+zが32以上300未満であり、各R³がメチルであり、各R⁴が3-メルカプトプロピルであり、各R⁵がメチルである、実施形態18に記載の光硬化性反応混合物である。

20

【0092】

実施形態20は、実施形態1~19のいずれかに記載の反応混合物から調製された、硬化した組成物である。

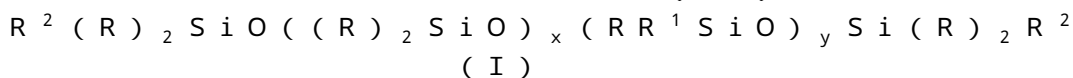
【0093】

実施形態21は、硬化した組成物を製造する方法であって、
構成成分を合わせて光硬化性反応混合物を形成する工程と、光硬化性反応混合物にUV-可視光を照射し、硬化した組成物を形成する工程と、を含み、

30

上記構成成分は、官能基を有するビニル官能性ポリジオルガノシロキサンと、官能基を有するチオール官能性ポリジオルガノシロキサンと、ホスフィンオキシド光開始剤と、熱伝導性フィラーと、を含み、

上記ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンにおける官能基は、ビニル基からなり、ビニル官能性ポリジオルガノシロキサンは、以下の式(式I)：



[式中、各Rは、独立して、メチル又はフェニルを表し、

各R¹は、独立して、ビニル基を表し、

40

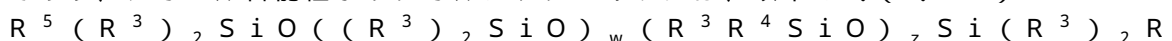
各R²は、独立して、メチル基、フェニル基又はビニル基を表し、

xは1以上であり、

yは0以上であり、及び

x繰り返し単位((R)₂SiO)及びy繰り返し単位(RR¹SiO)は、ランダム配置及び/又はブロック配置である。]で表され、

上記チオール官能性ポリジオルガノシロキサンにおける官能基は、チオール基からなり、チオール官能性ポリジオルガノシロキサンは、平均チオール当量が1200ダルトン以上であり、チオール官能性ポリジオルガノシロキサンは、以下の式(式II)：



(I I)

[式中、各 R^3 は、独立して、メチル又はフェニルを表し、
 各 R^4 は、独立して、2 ~ 12 個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基を表し、
 各 R^5 は、独立して、メチル基、フェニル基、又は2 ~ 12 個の炭素原子を有するメルカプトアルキル基を表し、
 w は1以上であり、及び
 z は0以上であり、
 w 繰り返し単位 $((R^3)_2 S i O)_z$ 及び z 繰り返し単位 $(R^3 R^4 S i O)$ は、ランダム配置及びノ又はブロック配置である。] で表され、

上記熱伝導性フィラーは、少なくとも二峰性の粒度分布を有し、光硬化性反応混合物の合計重量を基準として、少なくとも35wt%である、方法である。

10

【 0 0 9 4 】

実施形態22は、実施例21に記載の方法によって調製された、硬化した組成物である。

【 0 0 9 5 】

実施形態23は、

- C - S - C - C - 結合を有するポリジオルガノシロキサンポリマー；及び
 少なくとも二峰性の粒度分布を有し、組成物の合計重量を基準として、少なくとも35wt%の熱伝導性フィラーを含む、硬化した組成物であり、

熱伝導性が、1kgの錘を用いた熱伝導性試験測定によって測定した場合に少なくとも2.4W/m²・Kであり、ショアOO硬度が最大85である、硬化した組成物である。

20

【 0 0 9 6 】

実施形態24は、実施形態20、22又は23のいずれかに記載の硬化した組成物を含む熱伝導性パッド又はシートである。

【 0 0 9 7 】

実施形態25は、パッド又はシートの厚みが0.25mm ~ 2.0mmである、実施形態24に記載の熱伝導性パッド又はシートである。

【 実施例 】

【 0 0 9 8 】

特に記載が無い限り、実施例及びこれ以降の明細書における部、%、比率などはいずれも重量基準である。

30

【 0 0 9 9 】

試験方法：

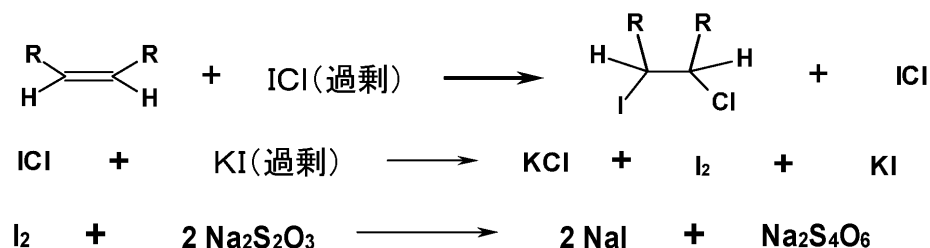
末端がビニルのポリジメチルシロキサンのビニル当量の滴定による測定

ビニル含有量を、W i j s 法 (S n e l l 及び B i f f e n 、 C o m m e r c i a l M e t h o d s o f A n a l y s i s 、 M c G r a w - H i l l 、 1 9 4 4 、 p . 3 4 5 を 参 照) に よ っ て 決 定 し た 。 炭 素 二 重 結 合 を 一 塩 化 ヨ ウ 素 (過 剰 量) と 反 応 さ せ 、 そ の 後 、 過 剰 な 一 塩 化 ヨ ウ 素 を ヨ ウ 化 カ リ ウ ム と 反 応 さ せ 、 ヨ ウ 素 (I_2) を 生 成 さ せ 、 こ れ を チ オ 硫 酸 ナ ト リ ウ ム で 滴 定 し た 。 一 般 的 な 反 応 シ ー ケ ン ス は 、 以 下 に 示 す と お り で あ る と 考 え ら れ る 。

40

【 0 1 0 0 】

【 化 1 】



50

上の反応シーケンス中の一方のRは水素を表し、他方のRは、ビニル官能性ポリジメチルシロキサンを125ミリリットル(mL)のヨウ素フラスコに秤量し、このサンプルは、不飽和部を最大1.6ミリモル(mmol)含むが、これを超えない量を含む。ビニル含有量に関する供給業者の情報を最初に使用し、適切なサンプルの重さを決定した。滴定によって、サンプルの重量が、仕様(即ち、不飽和部が1.6mmolを超えていない)の範囲内に入っていなかったことが示された場合、サンプルの重量を調整し、滴定を繰り返した。このフラスコにクロロホルム(25mL)を加え、サンプルを溶解した。W i j s 溶液(15mL、0.1規定(N)の一塩化ヨウ素の水酢酸溶液)をピペットによって上述のフラスコに加え、次いで、フラスコに栓をして、その後、激しく回転させた。時々回転させつつ(約10分ごと)、サンプルを暗所に30分間(min)置いた。30分の反応時間が終わったら、約1グラム(g)の固体KI(顆粒)を、上述のフラスコの漏斗の上に加え、栓をわずかに開放し、約15mLの蒸留した脱イオン水を用い、KIをフラスコに洗い入れ、1~2分間回転させた。次いで、50mLの蒸留した脱イオン水を上述のフラスコに加え、白金/pH複合電極とMETROHM 751 TITRINO自動滴定機を用い、0.1N Na₂S₂O₃水溶液で、ゆっくりと電位差計で滴定した。一連の3個のブランクを同じ方法で滴定した(即ち、ビニル官能性ポリジメチルシロキサンを含まないサンプルをヨウ素フラスコに入れるが、手順の残りは上述のものと同じであった)。

10

【0101】

ビニル当量は、以下の式を使用して計算した。

20

【0102】

【数1】

$$\text{ビニル当量} = \frac{(SW_{\text{grams}}) * (1000) * (2)}{(V_b - V_s) * (N)}$$

[式中、V_sは、サンプルを滴定するために用いたNa₂S₂O₃水溶液の体積である(単位:mL)、

V_bは、ブランクを滴定するために用いたNa₂S₂O₃水溶液の体積である(単位:mL)、

30

Nは、Na₂S₂O₃滴定液の規定度(単位:モル/L)であり、

SW_{grams} = サンプルの重量(単位:g)である。]

【0103】

上の計算した当量は、サンプル中に含まれる末端がビニルのポリジメチルシロキサン全ての平均値である(即ち、計算した値は、それぞれのサンプル中の材料の平均当量である)。同じビニル官能性ポリジメチルシロキサン材料のサンプルを2個、この方法で滴定し、この2つの滴定から決定されたビニル当量の2つの値を平均し、「ビニル当量」を得た。

【0104】

(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーのチオール当量の滴定による測定

40

チオール含有量を決定するために使用した方法は、メルカプタン(チオール)による銀イオンの配位/沈殿に基づいていた。この方法は、S. Siggia, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, Wiley & Sons, 1963, pp. 582~586に引用されるようなJ. H. Karchmerの方法を応用した。

【0105】

(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(0.5ミリ当量(meq)~1.5meq)を滴定フラスコに秤量し、60mLのテトラヒドロフランを加え、サンプルを溶解した。チオール含有量に関する供給業者の情報を最初に使用

50

し、適切なサンプルの重さを決定した。滴定によって、サンプルの重量が、仕様（即ち、 $0.5 \text{ meq} \sim 1.5 \text{ meq}$ ）の範囲内に入っていなかったことが示された場合、サンプルの重量を調整し、滴定を繰り返した。次に、脱イオン水（ 18 M ）で洗浄し、移送用に氷酢酸で洗浄したホールピペットを用い、 2 mL の氷酢酸を上述のフラスコに加えた。約 0.005 N の酢酸銀のテトラヒドロフラン溶液を用い、銀 - ガラス pH 複合電極（METROHM 6.0430.100「SILVER TITRODE」）を使用して、フラスコの内容物を滴定した。一連の3個のブランクも、同じ方法で滴定した（即ち、サンプルを加えずに、 60 mL のテトラヒドロフランを滴定フラスコに加え、その後、 2 mL の氷酢酸を加え、次いで、約 0.005 N の酢酸銀のテトラヒドロフラン溶液を用い、内容物を滴定した）。ブランクの滴定は、滴定剤 0.01 mL の範囲内に一致した。

10

【0106】

チオール当量は、以下の式を使用して計算した。

【0107】

【数2】

$$\text{チオール当量} = \frac{(SW_{\text{grams}}) * (1000)}{(V_s - V_b) * N}$$

[式中、 SW_{grams} = サンプルの重量（単位：g）であり、

V_s は、サンプルを滴定するために用いた滴定剤の体積（単位：mL）であり、

20

V_b は、ブランクを滴定するために用いた滴定剤の体積（単位：mL）であり、

N は、滴定剤の規定度（単位：モル/L）である。]

【0108】

上の計算した当量は、サンプル中に含まれるチオール官能化ポリジメチルシロキサン全ての平均値である（即ち、計算した値は、それぞれのサンプル中の材料の平均当量である）。同じ（メルカプトプロピル）メチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー材料のサンプルを3個、この方法で滴定し、この3つの滴定から決定されたビニル当量の3つの値を平均し、「チオール当量」を得た。

【0109】

ビニル官能性ポリジメチルシロキサンのビニル当量のNMR分光法による測定

30

2 dram バイアル中で、3滴のビニル官能性ポリジメチルシロキサン（PDMS）ポリマーを、約 500 マイクロリットル（ μL ）の重水素化テトラヒドロフラン（ $d\text{-THF}$ ）と混合した。PDMSが $d\text{-THF}$ に完全に溶解したら、得られた溶液をWilma deconomyグレードの 5 mm ハウケイ酸ガラスNMR管に移した。NMR管をスピナーに置き、低温に冷却したブロードバンドNMRプローブヘッドを取り付けたBruker 500 MHz AVANCE NMR分光計に空気圧で挿入した。 $d\text{-THF}$ の重水素を用いてロックとシムの調整操作を終了した後、一次元（ 1D ）プロトンNMRデータを、 15 度（ 15° ）パルス幅を用いて集めた。約4秒の積算時間を用い、繰り返し時間なく、 32000 点の遷移を 128 回収集した。アポディゼーション、線形予測、又はゼロフィリングを行わず、データをフーリエ変換（FT）した。

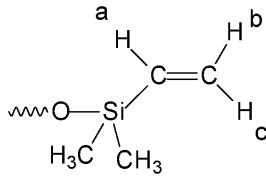
40

【0110】

残存プロトン - 溶媒の共鳴を無視すると、得られたスペクトルは、ビニル部分に割り当てることができる、即ち、以下の構造に一致する3つの二重線の二重線（ ^1H NMR（ 500 MHz , THF ） ppm 5.77 （ dd , $J = 20.54$, 4.16 Hz , 1 H , ビニル a）, 5.94 （ dd , $J = 14.79$, 4.03 Hz , 1 H , b）, 6.15 （ dd , $J = 20.30$, 14.92 Hz , 1 H , c））、及び

【0111】

【化2】



P D M Sメチルの共鳴に帰属することができる0.12百万分率(ppm)の大きな多重線を示した。データを電氣的に積分し、積分スケールは、それぞれのビニルプロトンが約2単位の積分となるように選択した。このスケールに設定した後、0.12ppmが中央値のP D M S共鳴の積分値を、2つの末端のビニル末端基に結合する2個のケイ素原子に結合する4個のメチル基の12個のプロトンに対応する12単位を引き算することによって調整した。次いで、2個の末端のビニル末端基に関連するシロキサン繰り返し単位 - (CH₃)₂SiO - の数を、調整したP D M S共鳴の積分値を6で割ることによって求めた。この値に、シロキサン繰り返し単位の分子量(74.15)を掛け、両方のビニル末端基の分子量(CH₂CHSi(CH₃)₂ - の場合85.20、CH₂CHSi(CH₃)₂O - の場合101.20)を加え、次いで、合計重量を2で割ることによって、ビニル当量を決定した。

10

【0112】

(メルカプトプロピル)メチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマーのチオール当量のNMR分光法による測定

20

2 dramバイアル中、3滴の(メルカプトプロピル)メチルシロキサン - ジメチルシロキサンを、約500マイクロリットル(μL)の重水素化テトラヒドロフラン(d-THF)と混合した。P D M Sコポリマーがd-THFに完全に溶解したら、得られた溶液をWilma de economyグレードの5mmホウケイ酸ガラスNMR管に移した。NMR管をスピナーに置き、インバースNMRプローブヘッドを取り付けたVarian 600MHz Inova NMR分光計に空気圧で挿入した。d-THFの重水素を用いてロックとシム調整の操作を終了した後、一次元(1D)プロトンNMRデータを、15°パルス幅を用いて集めた。3秒の積算時間を用い、繰り返し時間なく、32000点の遷移を128回収集した。アポディゼーション、線形予測、又はゼロフィリングを行わず、データをフーリエ変換(FT)した。

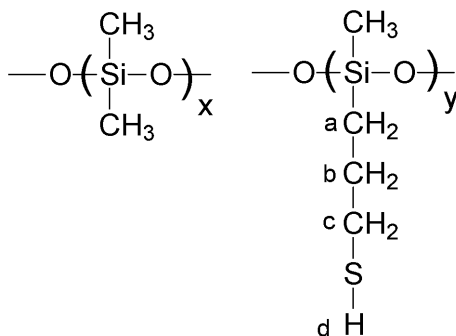
30

【0113】

残存プロトン - 溶媒の共鳴を無視すると、得られたスペクトルは、以下の構造に一致し、3 - メルカプトプロピル部分に割り当てることができる7つの多重線(1H NMR (600MHz, THF) ppm 2.49(四重線、2H、c)、1.67(多重線、2H、b)、1.51(三重線、1H、d)、0.66(多重線、2H、a))と、

【0114】

【化3】



40

シロキサンコポリマーのメチル共鳴に帰属することができる0.10ppmでの大きな多重線を示した。データを電氣的に積分化し、積分化スケールは、それぞれの3 - メルカプ

50

トプロピルプロトンの共鳴が、約2単位の積分を有し、チオールプロトンが、約1単位の積分を有するように選択した。このスケールに設定した後、0.10 ppmが中央値のメチル共鳴の積分値を、3-メルカプトプロピル部分に結合するケイ素原子に結合したメチル基の3個のプロトンに対応する3単位を引き算することによって調整した。次いで、ジメチルシロキサン繰り返し単位 - (CH₃)₂SiO- の数を、調整したメチル共鳴の積分値を6で割ることによって求めた。この値に、ジメチルシロキサン繰り返し単位の分子量(74.15)を掛け、(3-メルカプトプロピル)メチルシロキサン部分の分子量(134.27)を加えることによって、チオール当量を求めた。

【0115】

ショアOO硬度試験：

ショアOOスケールでの測定硬度を測定するように取り付けられたPTC Instruments MODEL 470 DUROMETER (Pacific Transducer Corp., Los Angeles, CA) を用い、硬度測定を行った。1インチ×1インチ(2.5 cm×2.5 cm)平方の試験片を、熱伝導性パッドから切り出すか、パンチにより切断し、合計厚みが6ミリメートル(mm)になるように積み重ねた。実施例1~12の場合、パッドは、厚みが約0.5 mmであり、厚み6 mmを達成するために、四角片12個を積み重ねた。積み重ねの1インチ×1インチ(2.5 cm×2.5 cm)表面の3つの点で、硬度を測定し、平均し、平均ショアOO硬度を得た。ショアOO硬度は、追従性と柔軟性の指標である。

【0116】

熱伝導率、即ち、熱伝導係数kの測定：

1インチ×1インチ(2.5 cm×2.5 cm)平方の試験片を、熱伝導性パッドから切り出すか、パンチにより切断し、水冷し、ヒートシンクとして用いられている、標準的な光沢仕上げのアルミニウムブロックの上に置くことによってサンプルの熱伝導率を決定した。1インチ×1インチ(2.5 cm×2.5 cm)のアルミニウムシート(標準的な光沢仕上げ、厚みが約60 mil(約1.5 mm))を、サンプルの他の側面に置き、サンプルをアルミニウムブロック(ヒートシンク)とアルミニウムシートの上に配置した。熱源(1インチ×1インチ(2.5 cm×2.5 cm) Kapton抵抗ヒーター)を、サンプルの反対側の側面にあるアルミニウムシートに接続した。抵抗ヒーターは、サンプルの反対側の側面で十分に絶縁されているか、又はサンプルから最も離れた位置に置かれるため、熱源から出た実質的に全ての熱が、サンプルを通過してヒートシンクに流れた。アルミニウムブロック(ヒートシンク)とアルミニウムシートに熱電対が埋め込んで、検知する接合点が、サンプルと接触する表面に隣接するようにした。測定を開始する前に、異なる重さ(1 kg、3 kg及び5 kg)のステージをこの集合体に向けて下げていき、測定中、その錘を維持した。3種類の異なる厚みの同じパッド材料(1層(約0.5 mm)、2層(約1.0 mm)、3層(約1.5 mm))を測定した。ヒーターは、5.239ワットを発生し、サンプルの2つの対向する側面の温度差を熱電対で監視した。温度を平衡状態にして(即ち、定常状態にして)、次いで、温度の差を記録した。ヒートシンク側の温度は、通常は、全ての測定で一定であった。(温度差)×面積/ワット対厚みのプロットを作成した。線形回帰を行い、プロットの傾きを求めた。傾きの逆数をサンプルの熱伝導率「k」として得た。この熱伝導率試験方法は、全体的な熱伝導率を測定する。

【0117】

調製例及び実施例で使用される材料

調製例及び実施例で使用される材料を表1に列挙する。表1の説明情報は、それぞれの供給業者から提供された。

【0118】

【表1】

+11表1:材料の説明

製品名	供給業者及び説明
比較例1 (「CE-1」)	3M Co. (St. Paul, MN)、市販の熱伝導性パッド、シリコーン系
比較例2 (「CE-2」)	3M Co. (St. Paul, MN)、市販の熱伝導性パッド、シリコーン系
DAM-05	デンカ、正式名称電気化学工業株式会社(東京、日本)、平均粒径が約5マイクロメートルの球状アルミナ
DAM-45	デンカ、平均粒径が約45マイクロメートルの球状アルミナ
DAROCUR 4265	Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY)(現在はBASF)、光開始剤、約50wt%の2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノンと、50wt%のジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド
DMS-V25	Gelest, Inc. (Morrisville, PA)、末端がビニルのポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビニル-ポリジメチルシロキサンとも呼ばれ、動粘度が約500センチストークス(「cSt」)(500平方ミリメートル/秒(mm ² /s))
DMS-V31	Gelest, Inc.、末端がビニルのポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビニル-ポリジメチルシロキサンとも呼ばれ、動粘度が約1000cSt(1000mm ² /s)
SMS-022	Gelest, Inc.、2~3mole%の(メルカプトプロピル)メチルシロキサンを含み、動粘度が約120~180cSt(120~180mm ² /s)の(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー
SMS-042	Gelest, Inc.、4~6mole%の(メルカプトプロピル)メチルシロキサンを含み、動粘度が約120~170cSt(120~170mm ² /s)の(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

10

20

【0119】

調製例:

調製例1

末端がビニルのポリジメチルシロキサン(即ち、 α , ω -ビニル-ポリジメチルシロキサン)DMS-V25及びDMS-V31と、(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーSMS-022及びSMS-042をGelest, Inc. (Morrisville, PA)から購入し、受領したままの状態で使用した。これらの化合物を、それぞれの製品についてGelestによって報告されているおおよその分子量、粘度、重量あたりのビニル当量又はチオールを含有する繰り返し単位のmole%の範囲と合わせて、表2及び表3に列挙する。

30

【0120】

【表2】

表2:Gelest Product Informationから得た、末端がビニルのポリジメチルシロキサンの特性

材料	分子量	粘度(cst)	ビニル当量/kg
DMS-V25	17200	500	0.11~0.13
DMS-V31	28000	1000	0.07~0.10

40

【0121】

【表3】

表3:Gelest Product Informationから得た、(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーの特性

材料	分子量	粘度(cst)	CH ₃ Si((CH ₂) ₃ SH)Oのmole%
SMS-022	6000~8000	120~180	2~3
SMS-042	7200~8000	120~170	4~6

【0122】

末端がビニルのポリジメチルシロキサンとメルカプト官能性ポリジメチルシロキサンの

50

ビニル含有量及びチオール含有量は、それぞれ、試験方法の章に記載したように、 ^1H NMR及び滴定の両方から決定した。2つの異なるロットのDMS-V31を利用し、DMS-V31a及びDMS-V31bと称した。その結果を表4に記す。

【0123】

【表4】

表4: 官能性ポリジメチルシロキサンのビニル当量又はチオール当量

材料	官能基の当量	
	^1H NMRによる	滴定による
DMS-V25	7067	6864
DMS-V31a	9018	8669
DMS-V31b	8938	8505
SMS-022	3415	3585
SMS-042	1916	1903

10

【0124】

調製例PE-2からPE-10

末端がビニルのポリジメチルシロキサン(ビニル-ポリジメチルシロキサン)と、(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーと、約1wt%のフリーラジカル光開始剤とをガラスバイアル中で一緒に混合することによって、数種類の配合物を製造した。この配合物は、フィラーを含んでいなかった。表5は、末端がビニルのポリジメチルシロキサン(ビニル-PDMS)及び(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(チオール-PDMS)といった構成要素の重量と、チオール基に対するビニル基のモル比を含む。この比率は、末端がビニルのポリジメチルシロキサン及び(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーの重量と、表4に与えられている ^1H NMR及び滴定によって求められたビニル当量及びチオール当量から計算された。

20

【0125】

【表5】

表5: PE-2からPE-10の組成

調製例番号	ビニル-PDMS (g)	チオール-PDMS (g)	光開始剤	ビニルのmole数/チオールのmole数	
				^1H NMR	滴定
PE-2	DMS-V25 1.5515	SMS-022 0.4575	DAROCUR 1173	1.60	1.73
PE-3	DMS-V25 1.5452	SMS-022 0.4364	DAROCUR 1173	1.73	1.87
PE-4	DMS-V25 1.5799	SMS-022 0.4051	DAROCUR 1173	1.87	2.02
PE-5	DMS-V31a 6.2313	SMS-022 1.6914	DAROCUR 1173	1.18	1.29
PE-6	DMS-V31a 1.2609	SMS-022 0.3363	DAROCUR 4265	1.18	1.29
PE-7	DMS-V31a 1.3095	SMS-022 0.2807	DAROCUR 4265	1.47	1.61
PE-8	DMS-V31b 1.6329	SMS-022 0.3474	DAROCUR 1173	1.79	1.97
PE-9	DMS-V31a 1.3518	SMS-022 0.2444	DAROCUR 4265	1.77	1.93
PE-10	DMS-V31b 1.7841	SMS-042 0.1954	DAROCUR 1173	1.96	2.05

30

40

【0126】

次いで、約1.34gのそれぞれの配合物を、直径が約50mmの別個の円形のアルミ

50

ニウム皿又は缶に注いだ。この皿を室温で真空オーブンに入れ、28～30インチHg（711.2～762mmHg）の減圧状態を2分間適用することによって配合物を脱気した。次いで、真空オーブンから皿を取り出し、ブラックライト電球を設置した窒素をパージしたチャンバに入れた。チャンバに窒素を15分間パージし、次いで、窒素のパージを継続しつつ、配合物に紫外光を2.94mW/cm²の強度で10分間照射した。TA Instruments（New Castle, DE）AR-2000で、直径8mmのアルミニウムプレートを使用して、平行板レオメトリーによって、硬化した配合物の粘弾性を求めた。歪み0.40%、プレート間のギャップ1.0～1.5mmで振動剪断測定を行った。表6は、硬化した配合物について、約25、1Hzでの剪断貯蔵弾性率G'、剪断損失弾性率G''及び剪断正接（tan δ又はG''/G'）を報告する。

10

【0127】

【表6】

表6:PE-2からPE-10の特性

調製例	ビニル-PDMS	チオール-PDMS	ビニル/チオール ¹ H NMRによる	G' (Pa)	G'' (Pa)	tan δ
PE-2	DMS-V25	SMS-022	1.60	1470	751	0.51
PE-3	DMS-V25	SMS-022	1.73	1307	872	0.67
PE-4	DMS-V25	SMS-022	1.87	1069	764	0.72
PE-5	DMS-V31	SMS-022	1.18	2452	1129	0.46
PE-6	DMS-V31	SMS-022	1.18	3884	1654	0.43
PE-7	DMS-V31	SMS-022	1.47	1186	836	0.70
PE-8	DMS-V31	SMS-022	1.79	412	480	1.16
PE-9	DMS-V31	SMS-022	1.77	527	734	1.39
PE-10	DMS-V31	SMS-042	1.96	2842	850	0.30

20

【0128】

(実施例1～12)

末端がビニルのポリジメチルシロキサン（、-ビニル-ポリジメチルシロキサン）、（メルカプトプロピル）メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、フリーラジカル光開始剤、DAROCUR 4265、球状アルミナ、DAM-45及びDAM-05をプラスチック製の混合カップに秤量することによって配合物を作成した。実施例5を除く全ての実施例は、MAX 40混合カップ（Flack Tek Inc., Landrum, SC）を使用した。実施例5において、もっと多くの量の配合物を入れるために、もっと大きな混合カップ（MAX 100）を使用した。カップの内容物を遠心分離ミキサーSPEEDMIXER DAC 150（Flack Tek Inc., Landrum, SC）で、毎分約3000回転（rpm）で1分間混合した。全ての配合物は、シリコーン樹脂構成要素約11wt%、球状アルミナDAM-45（デンカ、日本）55wt%、球状アルミナDAM-05（デンカ）34wt%であった。DAM-45とDAM-05の組み合わせで、球状アルミナについて二峰性の粒度分布となった。シリコーン樹脂構成要素は、末端がビニルのポリジメチルシロキサンと、（メルカプトプロピル）メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーと、DAROCUR 4265と

30

40

【0129】

【表 7】

表7: 実施例1~12の組成

実施例	ビニール-PDMS (g)	チオール-PDMS (g)	DAROCUR 4265 (g)	DAM-45 (g)	DAM-05 (g)
1	DMS-V25 3.7231	SMS-022 1.1302	0.0992	24.7496	15.2996
2	DMS-V25 3.7900	SMS-022 1.0605	0.0982	24.7535	15.3040
3	DMS-V25 3.8282	SMS-022 1.0292	0.0982	24.7494	15.3008
4	DMS-V25 3.8524	SMS-022 0.9994	0.0985	24.9185	15.3062
5	DMS-V31a 6.3639	SMS-022 1.7229	0.1654	41.2564	25.5038
6	DMS-V31b 3.8595	SMS-022 0.9924	0.0993	24.7504	15.3039
7	DMS-V31b 3.9315	SMS-022 0.9222	0.0980	24.7481	15.3029
8	DMS-V31b 3.8141	SMS-022 0.8178	0.0965	23.6500	14.6215
9	DMS-V31b 3.8429	SMS-022 0.7922	0.0935	23.6490	14.6193
10	DMS-V31b 3.8697	SMS-022 0.7665	0.0945	23.6522	14.6198
11	DMS-V31b 4.3817	SMS-042 0.4795	0.0990	24.7520	15.3055
12	DMS-V31b 4.4069	SMS-042 0.4517	0.0990	24.7550	15.2983

10

20

【0130】

実施例1~12の配合物について、末端がビニルのポリジメチルシロキサン及び(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーの重量と、表4に示されている¹H NMR及び滴定によって求められたビニル当量及びチオール当量をもとに、チオール基に対するビニル基のモル比を計算した。配合物のモル比は、表8に示すとおりであった。

30

【0131】

【表 8】

表8: 実施例1-12チオールのmole数に対するビニルのmole数の比率

実施例	ビニルのmole数/チオールのmole数	
	¹ H NMRによる	滴定による
1	1.60	1.73
2	1.73	1.87
3	1.80	1.95
4	1.87	2.02
5	1.18	1.29
6	1.49	1.64
7	1.64	1.81
8	1.79	1.97
9	1.86	2.05
10	1.93	2.13
11	1.96	2.05
12	2.12	2.22

40

50

【 0 1 3 2 】

40.93 g ~ 43.77 g の配合物を、180 mm × 140 mm の長方形の剥離ライナー（2 mil（51 マイクロメートル）の厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム上にフルオロシリコン剥離剤（MD11）を適用したもの（Siliconature USA, LLC, Chicago, IL より入手））に配置して、熱伝導性パッドを作成した。この長方形の領域は、厚み 0.5 mm、幅 19 mm のステンレス製のシムを 4 つ、MD11 上に置いて、長方形の領域を作ることによって輪郭を区切った。別の剥離ライナー片を、配合物、シム、底部の剥離ライナーの上に置いた。この集合体全体を、2 つの 3.2 mm の厚いアルミニウムプレートの間に置き、液圧平板プレス機で、室温で 0 ~ 18000 ポンド（lb）（8165 キログラム（kg））で 7 分（min）圧縮し、次いで、18000 lb（8165 kg）で 3 分間保持した。次いで、この集合体をプレス機から取り出し、上部のアルミニウムプレートを除去し、「FUSION PROCESSOR」（Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, MD）のコンベアベルトの上に置き、剥離ライナーの間の配合物に UV 光を照射し、D BULB の下を通過させて、線量が約 1.75 ジュール/cm² の UV - A を 1 回照射した。UV - B 及び UV - C の照射は実施しなかった。この集合体を、D BULB の下を 4 回通過させ、次いで、剥離ライナーの間の配合物をひっくり返し、D BULB の下を更に 4 回、合計 8 回通過させた。剥離ライナー及びステンレス製のシムを取り外し、約 180 mm × 140 mm × 0.5 mm の熱伝導性パッドを得た。これらのパッドのショア OO 硬度及び熱伝導性を、試験方法に記載したように測定し、結果を表 9 に列挙している。2 つの比較例（即ち、「CE - 1」及び「CE - 2」、これらは、加熱ヒドロシリル化反応によって作られた市販のシリコン系熱伝導性パッドであった）を、同じ様式で、即ち、試験方法に記載したように測定し、表 9 に列挙したショア OO 硬度及び熱伝導率の値を有していた。表 9 において、「ND」は、「測定できず」を示し、「NA」は、「適用不可」を示す。

【 0 1 3 3 】

【表 9】

表 9: 充填されたサンプルパッドの特性

実施例	ビニルー PDMS	チオール PDMS	ビニル／チオール ¹ H NMRによる	ショア OO 硬度(平均)	熱条件、k (W/m ² K)		
					1kg	3kg	5kg
1	DMS-V25	SMS-O22	1.60	64	2.50	2.44	2.36
2	DMS-V25	SMS-O22	1.73	61	2.56	2.78	2.94
3	DMS-V25	SMS-O22	1.80	55	3.23	3.23	3.22
4	DMS-V25	SMS-O22	1.87	40	2.89	3.07	3.58
5	DMS-V31	SMS-O22	1.18	75	ND	ND	ND
6	DMS-V31	SMS-O22	1.49	73	3.90	3.89	3.56
7	DMS-V31	SMS-O22	1.64	67	2.60	2.60	3.07
8	DMS-V31	SMS-O22	1.79	49	2.57	2.66	2.97
9	DMS-V31	SMS-O22	1.86	46	2.64	2.64	3.14
10	DMS-V31	SMS-O22	1.93	35	3.18	3.18	3.40
11	DMS-V31	SMS-O42	1.96	84	2.52	2.59	3.62
12	DMS-V31	SMS-O42	2.12	76	ND	ND	ND
CE-1	NA	NA	NA	75	2.40	2.40	2.40
CE-2	NA	NA	NA	29	1.48	1.86	2.31

【 0 1 3 4 】

比較例 3 (CE - 3)

実施例 1 の配合物に非常によく似た配合物を、DAM - 45 及び DAM - 05 の両方を使用せずに DAM - 45 のみを使用した以外は、実施例 1 と同様に、作成した。使用した DAM - 45 の量は、配合物全体の 89 wt % であり、これは、実施例 1 の配合物中の DAM - 45 及び DAM - 05 の組み合わせの wt % と同じであった。次いで、熱伝導性パ

ッドを製造するために、この配合物を実施例1と同様に処理した。しかし、配合物を液圧平板プレス機で、18,0001bで圧縮し、3分間保持した後にも、配合物は、ステンレス製のシムによって輪郭が区切られた領域全体を満たすように広がらず、そのため、この集合体をこのプレス機で再び圧縮し、37,0001bに数分間圧縮し、37,0001bで3分間保持した。サンプルをプレス機から取り出した後、配合物は、シムによって輪郭が区切られた180mm×140mmの約41%を覆うようにしか広がらず、その結果、このサンプルは、目標とする0.5mmの厚みよりもかなり厚くなった。この配合物の粘度は、パッドを製造するには高すぎた。

【0135】

比較例4(CE-4)

実施例1の配合物に非常によく似た配合物を、DAM-45及びDAM-05の両方を使用せずにDAM-05のみを熱伝導性フィラーとして使用した以外は、実施例1と同様に作成した。使用したDAM-05の量は、配合物全体の89wt%であり、これは、実施例1の配合物中のDAM-45及びDAM-05の組み合わせのwt%と同じであった。次いで、熱伝導性パッドを製造するために、この配合物を実施例1と同様に処理した。しかし、配合物を液圧平板プレス機で、18,0001bで圧縮し、3分間保持した後も、配合物は、ステンレス製のシムによって輪郭が区切られた領域全体を満たすように広がらず、そのため、この集合体をこのプレス機で再び圧縮し、25,0001bに圧縮し、配合物の流動性は上がったが、シムによって輪郭が区切られた領域全体を満たさなかった。ここでも、この集合体をプレス機に入れ、30,0001bで数分間圧縮し、3分間保持した。サンプルをプレス機から取り出した後、配合物は、シムによって輪郭が区切られた180mm×140mmの95%より多い範囲を覆うように広がった。実施例1と同様に、サンプルにUV光を照射することによって硬化させ、一峰性の粒度分布を有する熱伝導性フィラーを含む熱伝導性パッドを得た。熱伝導率(1kgの錘を用いる)及びショアOO硬度を、実施例1に記載したのと同様に求めた。このサンプルは、熱伝導率kが1.84W/m²・Kであり、ショアOO硬度が81であった。

【0136】

特許証のための上記出願の中にある全ての引用文献、特許又は特許出願は、全体として一貫した方法で参照することにより本明細書に組み込まれる。これらの組み込まれた参照と本明細書との間に部分的に不一致又は矛盾がある場合、先行する記述の情報が優先するものとする。当業者が請求項の開示を実行することを可能にするために与えられた先行する記述は、本請求項及びそれと等しい全てのものによって定義される本開示の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 クロウ, ロバート エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開平04 - 153295 (JP, A)
特開平04 - 198270 (JP, A)
米国特許第06284829 (US, B1)
特開2000 - 256558 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 83/07
C08L 83/08
C08K 5/53
C08K 3/01