

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4565491号
(P4565491)

(45) 発行日 平成22年10月20日 (2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月13日 (2010.8.13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 83/07 (2006.01)

C O 8 L 83/07

C O 8 L 83/05 (2006.01)

C O 8 L 83/05

C O 8 K 3/22 (2006.01)

C O 8 K 3/22

C O 8 K 9/06 (2006.01)

C O 8 K 9/06

F 1 6 C 13/00 (2006.01)

F 1 6 C 13/00

A

請求項の数 8 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-118582 (P2004-118582)
 (22) 出願日 平成16年4月14日 (2004.4.14)
 (65) 公開番号 特開2004-331962 (P2004-331962A)
 (43) 公開日 平成16年11月25日 (2004.11.25)
 審査請求日 平成19年3月27日 (2007.3.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-110557 (P2003-110557)
 (32) 優先日 平成15年4月15日 (2003.4.15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000110077
 東レ・ダウコーニング株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
 (72) 発明者 吉田 宏明
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコン株式会社内
 (72) 発明者 辻 裕一
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコン株式会社内

審査官 吉備永 秀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、粘度が100～1000, 000 mPa・sである液状ジオルガノポリシロキサン 100重量部、
 (B) 平均粒子径が0.1～50 μmであるアルミナ微粉末 50～600重量部、
 (C) 平均粒子径が0.01～0.5 μmである三酸化二鉄微粉末 20～100重量部、
 (D) 酸化セリウム微粉末、水酸化セリウム微粉末またはセリウム原子含有ヘテロオルガノシロキサン 0.1～2.0重量部、
 (E) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン{(E)成分の配合量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して(E)成分中のケイ素原子結合水素原子が0.3～5モルとなる量である。}、および
 (F) 触媒量の白金系触媒

からなり、硬化後の熱伝導率が0.3 W/(m・K)以上である熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物。

【請求項 2】

(B) アルミナ微粉末の形状が球状または不定形状であることを特徴とする請求項1記載の熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物。

【請求項 3】

(B) アルミナ微粉末がテトラアルコキシシランまたはテトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物によって表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の熱伝導性付加

硬化型液状シリコーンゴム組成物。

【請求項 4】

(B) アルミナ微粉末の配合量が (A) 成分 100 重量部に対して 180 ~ 600 重量部であることを特徴とする請求項 1 または請求項 3 記載の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物。

【請求項 5】

(C) 成分があらかじめ (A) 成分の一部に微分散されたペースト状物であることを特徴とする請求項 1 記載の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物。

【請求項 6】

(D) 成分があらかじめ (A) 成分の一部に微分散されたペースト状物であることを特徴とする請求項 1 記載の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物。

【請求項 7】

熱定着用シリコーンゴム被覆ロール用であることを特徴とする請求項 1 記載の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物。

【請求項 8】

熱定着用シリコーンゴム被覆ロールが、フッ素系樹脂またはフッ素系ゴムからなる表面層、ロール軸および表面層とロール軸の間に形成されたシリコーンゴム層からなることを特徴とする請求項 7 記載の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物に関し、詳しくは、硬化途上で接触している基材との接着性に優れ、硬化して十分な強度と高い熱伝導率を有し、さらに、加熱下長期間保持してもこれらの特性が変化しない熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真複写機、電子プリンター、FAX などにおいて使用される熱定着用ロールには、シリコーンゴムが使用されている。これは、シリコーンゴムの耐熱性が他のゴム材料に比較して優れているからである。

この熱定着用ロールに使用される付加硬化型シリコーンゴム組成物としては、石英粉末などの結晶性シリカを含有するものが主に使用されてきた。例えば、特開平 5 - 297747 号公報には、熱定着用シリコーンゴムローラに用いられる石英粉末と酸化鉄とを含有するシリコーンゴム組成物が提案され、特開平 11 - 222558 号公報にはフッ素系樹脂被覆定着用ロール用の結晶性シリカと特定の粒子径を有する酸化鉄とを含んだ液状付加硬化型シリコーンゴム組成物が提案され、特開平 11 - 60955 号公報にはフッ素樹脂又はフッ素ラテックスコーティングシリコーンゴム定着ロール用の充填剤、酸化セリウムと酸化鉄を含有する付加硬化型シリコーンゴム組成物が提案されている。

【0003】

近年、機器ウォームアップの短縮化、印刷の高速化に対応するため、高い熱伝導性を有するシリコーンゴムが使用されるようになった。ところが、上記のシリコーンゴム組成物では、熱伝導性向上のために結晶性シリカや従来の充填剤の含有量を増やすと、十分に熱伝導率が向上しなかったり、加熱下長期間の使用において、硬さなどの物理特性が変動して安定した性能を発揮できなくなったり、ロール軸との接着性が低下したりして、機器の寿命が低下したりする問題があった。

【0004】

このため、熱伝導性フィラーを多量に含有する熱伝導性液状シリコーンゴム組成物が使用されるようになった。熱伝導性フィラーは、上記の結晶性シリカや従来の充填剤と比較して、比較的少ない配合量で優れた熱伝導性を示す。例えば多量のアルミナ微粉末を含有する熱伝導性液状シリコーンゴム組成物が、特開平 9 - 12893 号公報、特開平 10 -

10

20

30

40

50

39666号公報、特開平11-116806号公報、特開平11-158383号公報、特開2002-72728号公報などに提案されている。

【0005】

しかし、これらのシリコンゴム組成物においても、使用条件によっては、やはり、加熱下長期間の使用において、硬さなどの物理特性が変動したり、ロール軸との接着性が低下したりすることが判明した。例えば、加熱状態において高いロール間圧力で高速に回転するロール用の被覆材として用いた場合、初期あるいは加熱状態での長期間使用後の硬化物の強度不足から、シリコンゴム層が破壊・剥離してしまうという問題もあった。一般的に、シリコンゴム硬化物の強度改善のためには、シリカ微粉末などの補強性充填剤が使用されるが、熱伝導性フィラーを多量に含有する熱伝導性液状シリコンゴム組成物にこれらの補強性充填剤を配合すると、硬化前粘度を著しく上昇させ、射出性、加工性に支障をきたすので、その配合量が制限され、結局のところ、補強効果が十分でなかったり、加熱下長時間使用において物理特性が変動したりしやすいという問題があった。

10

【0006】

【特許文献1】特開平5-297747号公報

【特許文献2】特開平11-222558号公報

【特許文献3】特開平11-60955号公報

【特許文献4】特開平9-12893号公報

【特許文献5】特開平10-39666号公報

【特許文献6】特開平11-116806号公報

【特許文献7】特開平11-158383号公報

【特許文献8】特開2002-72728号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、硬化途上で接触している基材への接着性に優れ、硬化して十分な強度と高い熱伝導率を有し、さらに、加熱下長期間保持してもこれらの特性が変化しない熱伝導性液状シリコンゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

30

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物は、

(A) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、粘度が100～100,000 mPa・sである液状ジオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B) 平均粒子径が0.1～50 μmであるアルミナ微粉末 50～600重量部、

(C) 平均粒子径が0.01～0.5 μmである酸化鉄微粉末 20～100重量部、

(D) 酸化セリウム微粉末、水酸化セリウム微粉末またはセリウム原子含有ヘテロオルガノシロキサン 0.1～2.0重量部、

(E) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン{(E)成分の配合量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して(E)成分中のケイ素原子結合水素原子が0.3～5モルとなる量である。}、および

40

(F) 触媒量の白金系触媒

からなり、硬化後の熱伝導率が0.3 W/(m・K)以上である熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物は、(A)成分～(F)成分からなり、特に(B)アルミナ微粉末、(C)酸化鉄微粉末、(D)酸化セリウム微粉末、水酸化セリウム微粉末またはセリウム原子含有ヘテロオルガノシロキサンを含んでいるので、硬化途上で接触している基材への接着性が優れ、硬化後に良好な熱伝導特性と十分な

50

強度を有し、加熱下で長期間保持しても優れた硬度安定性を有するシリコーンゴムを形成し得る。このような熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を硬化させてなる部材は、高い熱伝導特性を有し、加熱下での長期の使用においても物理特性や強度の変化が少ないので、例えば、電子写真複写機、電子プリンター、ファクシミリ等の定着用ロールやベルトに好適に使用することができる。特に、金属およびフッ素系樹脂やフッ素ゴムへの接着性に優れているので、フッ素系樹脂またはフッ素系ゴムによりシリコーンゴム層表面が被覆された熱定着用シリコーンゴム被覆ロールのシリコーンゴム用に好適に使用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

10

以下、本発明について詳細に説明する。

(A)成分の1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、粘度が100~100,000 mPa・sである液状ジオルガノポリシロキサンは、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物が架橋してゴムとなるための主成分である。かかるジオルガノポリシロキサンは、平均単位式： $R_nSiO_{(4-n)/2}$ （式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン原子置換一価炭化水素基であり、nは1.9~2.1である。）で表わされる。(A)成分の分子構造は、具体的には、直鎖状、または、一部分岐を有する直鎖状であり、好ましくは直鎖状である。かかるジオルガノポリシロキサンは、通常、R中におけるアルケニル基の含有量が0.01~5モル%である。かかるジオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体が例示される。

20

30

【0011】

(B)アルミナ微粉末は、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の硬化後の熱伝導率を向上させるための成分である。(B)成分の形状は限定されず、球状、不定形状のいずれでもよい。また、(B)成分の平均粒子径は0.1~50 μmの範囲内であるが、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の長期保管中におけるアルミナ微粉末の沈降を防止するため0.1~20 μmの範囲内であることが好ましい。また、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の硬化後の熱時硬度安定性を良好にさせるため、JIS H 1901に規定する強熱減量法（加熱温度1100、加熱時間1時間）にしたがって測定した強熱減量が0.25重量%以下であるものが好ましい。

40

【0012】

また、(B)アルミナ微粉末は表面処理剤により表面処理されていることが好ましい。(A)成分との混合が容易になったり、(B)成分の本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物からの分離、沈降が防止されたり、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シ

50

リコーンゴム組成物の粘度を下げることであり得るからである。表面処理剤としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、
-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 n -オクチルトリメトキシシランなどの
オルガノアルコキシシラン；テトラメトキシシラン、テトラプロボキシシラン、エチル
ポリシリケートなどのテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物；ジメチル
ジクロロシラン、メチルトリクロロシランなどのオルガノハロシラン；ヘキサメチルジシ
ラザンなどのオルガノシラザン；ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジオルガノシロキサ
ンオリゴマー、シクロポリジオルガノシロキサンなどの有機ケイ素化合物；トリ- n -ブ
チルアミン、トリ- n -オクチルアミンなどのアミン化合物が例示される。中でも、硬化
阻害が少ないという点で有機ケイ素化合物であることが好ましく、特に、オルガノアルコ
キシシラン、テトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物が、表面処理操作の
容易さの点から好ましい。(B)アルミナ微粉末の表面処理は、(B)成分に表面処理剤
を加えミキサー中で加熱攪拌するなどして行ってもよく、(B)成分を(A)成分に配合す
る際に、表面処理剤を同時に配合し、ミキサーで加熱攪拌するなどして行ってもよい。表
面処理剤の配合量は特に限定されないが、一般的に(B)アルミナ微粉末に対して0.05
~ 5重量%の範囲である。

10

【0013】

(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して50~600重量部の範囲内
であるが、80~500重量部であることが好ましい。これは、上記範囲の下限未満である
とシリコーンゴムに十分な熱伝導性を付与することができないからであり、上記範囲の上
限を超えると本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の粘度が過度に増加
し、作業性の低下を招くからである。本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組
成物の熱伝導率を $0.5\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 以上とするためには、(B)成分の粒子形状が不
定形状である場合、(A)成分100重量部に対して、(B)成分を180~400重量
部配合することが好ましく、(B)成分の粒子形状が球状である場合は、(A)成分10
0重量部に対して、(B)成分を180~600重量部配合することが好ましい。

20

【0014】

(C)酸化鉄微粉末は、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の硬化
物の強度および熱時硬度安定性や接着強度を向上するための成分である。(C)成分の形
状は限定されず、球状、針状、斜方晶形、サイコロ状、不定形状のいずれでもよい。

30

【0015】

(C)成分の平均粒子径は $0.01\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であるが、 $0.1\sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ の
範囲内であることが好ましい。これは、上記範囲の下限未満であると作業性の悪化を招き
、上記範囲の上限を超えると本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の長
期保管中に(C)成分が沈降することがあるためである。また平均粒子径の異なる(C)
成分を二種類以上組み合わせてもよい。酸化鉄としては、例えば三酸化二鉄(赤色ベンガ
ラ)、四酸化三鉄(黒色ベンガラ)が挙げられる。また(C)成分表面を前記した表面処
理剤により表面処理したものであってもよい。その際の表面処理の方法も前記と同様に
行うことができる。

【0016】

40

(C)成分の配合量は、(A)成分に100重量部に対して20~100重量部である
が、好ましくは20~50重量部である。これは、上記範囲未満であると本発明の熱伝導
性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の硬化物の熱時硬度安定性や接着強度が十分で
なくなるからであり、また、上記範囲の上限を超えると、本発明の熱伝導性付加硬化型液
状シリコーンゴム組成物の硬化前粘度が著しく上昇し、作業性が損なわれるためである。

【0017】

(C)酸化鉄微粉末は、あらかじめ(A)成分の一部に微分散させたペースト状物である
ことが、取扱い作業性や分散性の点で好ましい。ペースト状物中での(C)成分の含有量
は特に限定されないが、取扱い作業性の点で10~80重量%の範囲であることが好まし
い。このようなペースト状物は、(C)成分を所定量の(A)成分に配合し、例えば3本

50

ロールを用いて均一に微分散させることで容易に得られる。

【0018】

(D)酸化セリウム微粉末、水酸化セリウム微粉末またはセリウム原子含有ヘテロオルガノシロキサンは(C)成分と相乗的に作用して、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の硬化物の熱時硬度安定性や接着強度を向上するための成分である。(D)成分の配合量は、0.1部未満であると本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の硬化物の熱時硬度安定性や接着強度が向上しない場合があり、2.0重量部を超えても特性の更なる改良にならないため、経済的な理由から(A)成分100重量部に対して0.1~2.0重量部の範囲が好ましい。

【0019】

酸化セリウム微粉末、水酸化セリウム微粉末は平均粒子径0.01~10 μ mであることが好ましい。酸化セリウム微粉末と水酸化セリウム微粉末は、あらかじめ(A)成分の一部に微分散させたペースト状物であることが、取扱い作業性や分散性の点で好ましい。ペースト状物中での(D)成分の含有量は特に限定されないが、取扱い作業性の点で10~80重量%の範囲であることが好ましい。このようなペースト状物は、(D)成分を所定量の(A)成分に配合し、例えば3本ロールを用いて均一に微分散させることで容易に得られる。

【0020】

セリウム原子含有ヘテロオルガノシロキサンは、セリウム原子が酸素原子を介してケイ素原子と結合した単位を少なくとも1個有するオルガノシロキサンである。該オルガノシロキサンはオリゴマーであることが好ましい。ケイ素原子結合有機基は、(A)成分のRと同様な一価炭化水素基が好ましい。このようなセリウム原子含有ヘテロオルガノシロキサンとしては、例えば特公昭51-24377号公報に記載されているような有機カルボン酸セリウム塩とオルガノシロキサン単位を有するアルカリ金属シラノレートとの反応生成物、特公昭53-980号公報に記載されているような塩化セリウムとオルガノシロキサン単位を有するアルカリ金属シラノレートとの反応生成物、特公昭53-12541号公報に記載されているような有機カルボン酸セリウム塩とアルカリ金属シラノレートとの反応生成物にチタンの有機カルボン酸塩もしくはアルコキシ化合物を配合してなる組成物が例示される。

【0021】

中でも、酸化セリウム微粉末が、入手が容易でありコスト的に有利であること、また、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の粘度に与える影響が少ないので好ましい。

【0022】

(E)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサンは、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を硬化させるための成分である。(E)成分の分子構造は限定されず、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状が例示され、特に、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状であることが好ましい。また、(E)成分の粘度は特に限定されず、例えば、25における粘度が3~10,000センチポイズの範囲内であることが好ましく、さらに3~300センチポイズの範囲内であることが好ましい。また、(E)成分中のケイ素原子結合水素原子の結合位置は限定されず、分子鎖末端および/または分子鎖側鎖が例示される。(E)成分中のケイ素原子に結合する水素原子以外の基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。なお、(A)成分1分子中のケイ素原子結合アルケニル基が2個のときは、(E)成分1分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合水素原子が必要である。

【0023】

このような(E)成分としては、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジ

10

20

30

40

50

メチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、式： $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、式： $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で示されるシロキサン単位または式： $\text{HSiO}_{3/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、これらオルガノポリシロキサンのメチル基の一部をフェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等で置換したオルガノポリシロキサン、およびこれらオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が例示される。

【0024】

(E)成分の配合量は、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.3～5モルの範囲内となる量であり、好ましくは、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.5～3モルの範囲内となる量である。これは、上記範囲下限未満であると、架橋密度が低くなりすぎて硬化したシリコーンゴムの耐熱性に悪影響を与える場合があるからであり、また、上記範囲上限を超えると、脱水素反応が生じて水素発泡の問題を生じたり、耐熱性に悪影響を与えたりする場合がある。

【0025】

(F)白金系触媒は、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の硬化を促進するための触媒であり、一般に、ヒドロシリル化反応用触媒として周知の化合物が使用できる。例えば、微粒子白金、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、白金のキレート化合物、白金とジケトンの錯体、塩化白金酸とオレフィン類の配位化合物、塩化白金酸とアルケニルシロキサンの錯体、およびこれらをアルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に担持させたものが例示され、これらの中でも塩化白金酸とアルケニルシロキサンの錯体がヒドロシリル化反応用触媒として活性が高いので好ましく、特に特公昭42-22924号公報に開示されているような白金アルケニルシロキサン錯体が好ましい。また、白金系触媒を白金金属原子として0.01重量%以上含有する熱可塑性樹脂から構成される球状微粒子触媒を使用することもできる。(F)成分の本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物中の配合量は、触媒量であり本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を硬化させるに十分な量であれば足りるが、一般的に(A)成分100万重量部に対して、白金金属として0.01～500重量部の範囲内であることが好ましく、特に、これが1～50重量部の範囲内であることが好ましい。

【0026】

本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物は、上記(A)成分～(F)成分を均一に配合することにより得られるが、これらの成分に加えて、シリコーンゴム組成物に添加配合することが公知とされる各種添加剤、例えば、顔料、難燃剤、内部離型剤、静電気除去のための導電性充填剤、増量充填剤、可塑剤等を添加配合することは、本発明の目的を損なわない限り差し支えない。また、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の取扱作業性や貯蔵安定性を向上させるために、2-メチル-3-ブチン-2-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、1,5-ヘキサジイン、1,6-ヘプタジイン等のアセチレン系化合物；3,5-ジメチル-1-ヘキセン-1-イン、3-エチル-3-ブテン-1-イン、3-フェニル-3-ブテン-1-イン等のエン・イン化合物；1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラビニルテト

ラメチルシクロテトラシロキサン、1,3-ジビニル-1,3-ジフェニルジメチルジシロキサン等のアルケニルシロキサンオリゴマー；メチルトリス(3-メチル-1-ブチン-3-オキシ)シラン等のエチニル基含有ケイ素化合物；トリブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール等の窒素含有化合物；トリフェニルホスフィン等のリン含有化合物；その他、硫黄含有化合物、ヒドロパーオキシ化合物、ヒドラジン類、マレイン酸誘導体等の硬化抑制剤を配合することが好ましい。これらの硬化抑制剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.001~5重量部の範囲内であることが好ましい。

【0027】

さらに、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の硬化物の強度をさらに向上させるため、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の補強性微粉状シリカを配合してもよい。このようなシリカ的具体例としては、親水性シリカとして、AEROSIL 50、130、200、300(日本アエロジル社製、Degussa社製)、Cab-o-Sil MS-5、MS-7、MS-75(Cabot社製)、Rheorosil QS-102、QS-103(トクヤマ社製)などの乾式法シリカ；Nipsil LP(日本シリカ社製)などの湿式法シリカが例示され、上記親水性シリカに表面処理を施した疎水性シリカとして、Aerosil R812、R-812S、R-972、R-974(Degussa社製)、Rheorosil MT-10(トクヤマ社製)、Nipsil SSシリーズ(日本シリカ社製)が例示される。これら補強性微粉末状シリカの好ましい配合量は、(A)成分100重量部に対して0.1~80重量部であり、さらに好ましくは5~50重量部であり、最も好ましくは5~10重量部である。

【0028】

また、同目的のため、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、式： $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、式： $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{3/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンなどのケイ素原子結合水素原子を有さないオルガノポリシロキサンレジンを使用してもよい。その配合量は好ましくは(A)成分100重量部に対して0.1~80重量部であり、さらに好ましくは1~50重量部である。

【0029】

本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物は、上記(A)成分~(F)成分および必要に応じて上記任意の成分を、2本ロール、バンバリーミキサー、ニーダーミキサー、プラネタリーミキサー、ロスミキサー、ホバートミキサー等の周知の混練手段により均一に混合することにより調製することができる。

また、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の室温付近での貯蔵安定性を向上させ、貯蔵後に多色成形方法等に適用した場合に優れた硬化性を保持するために、(A)成分および(F)成分を少なくとも含み、(E)成分を含まない組成物と、(A)成分および(E)成分を少なくとも含み、(F)成分を含まない組成物とに分けてなる2液型のシリコーンゴム組成物であることが好ましい。

【0030】

このようにして得られた本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物は、公知の成形方法によって適宜成形加工することができる。特にプレス成形、押出成形、トランスファー成形、射出成形、カレンダー成形、コーティング成形などにより硬化させることにより、シート状のみならず、各種の形状の成形品に加工することができる。また、プライマー等を塗工した金属等の基材に硬化途上で接触させることで、各種の基材と一体化した一体化物を容易に得ることができる。このような成形加工温度は、通常、80以上であり、100~180の範囲内であることが好ましい。ヒドロシリル化反応を利用したシリコーンゴムの付加硬化反応は上記温度範囲の下限未満でも進行するが、その場合、

成形に長時間を要したり、他部品と接着させて複合部品を作製する際に接着力が十分発現しなくなったりする場合がある。また、硬化後の物理特性を安定させるために、さらに 150 ~ 300 で数時間の後加硫を行うことが好ましい。

【0031】

また、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の硬化物の熱伝導率は $0.3 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である。熱伝導率は京都電子工業製「迅速熱伝導率計 Q T M - 500」等を用いて容易に測定できる。

【0032】

また、(B) アルミナ微粉末の表面が、オルガノアルコキシシラン、テトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物等で表面処理されていると、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物の粘度が低下するので取扱い作業性が向上し、(B) アルミナ微粉末の沈降が防止されるので保存安定性が向上する。

【0033】

また、(C) 酸化鉄微粉末があらかじめ(A)成分であるジオルガノポリシロキサンの一部に微分散されたペースト状物であると、その取扱い作業性および(A)成分中への分散性が向上する。

【0034】

次に、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を用いた熱定着用シリコーンゴム被覆ロールについて説明する。このような熱定着用シリコーンゴム被覆ロールは、通常ロール軸の外周面にシリコーンゴム層を介してフッ素系樹脂層もしくはフッ素系ゴム層が形成されてなる。このロール軸の材質としては、例えば、鉄、ステンレススチール、銅、アルミニウムが挙げられる。また、このシリコーンゴム層を形成するシリコーンゴムは上記の本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を硬化させて得られたものである。

【0035】

フッ素系樹脂層を形成するフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン樹脂(P T F E)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂(P F A)、フッ化エチレン・ポリプロピレン共重合体樹脂(F E P)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体樹脂(E T F E)、ポリクロロトリフルオロエチレン共重合体樹脂(P C T F E)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(P V D F)、ポリフッ化ビニル樹脂(P V F)、三フッ化塩化エチレン・エチレン共重合体樹脂(E C T F E)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体樹脂(F E P)が例示される。また、フッ素系ゴム層を形成するフッ素系ゴムとしては、ビニリデンフルオライド・ヘキサフルオロプロピレン共重合体ゴム(V D F - H F P)、ビニリデンフルオライド・ヘキサフルオロプロピレン・テトラフルオロエチレン共重合体ゴム(V D F - H F P - T F E)、テトラフルオロエチレン・プロピレン共重合体ゴム(T F E - P r)が例示される。このフッ素系樹脂層もしくはフッ素系ゴム層3の厚さとしては、0.1 mm以下であることが好ましく、特に、0.1 ~ 50 μm であることが好ましい。

【0036】

上記本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を用いて熱定着用シリコーンゴム被覆ロールを作成する方法としては、例えば、ロール形成用金型の内部に金属製ロール軸を載置し、次いで、このロール形成用金型の内壁にフッ素系樹脂もしくはフッ素系ゴム製のチューブを載置した後、このロール軸とチューブとのキャビティに熱伝導性シリコーンゴム組成物を圧入して、このシリコーンゴム組成物を硬化させる方法、ロール形成用金型の内部に金属製ロール軸を載置した後、熱伝導性シリコーンゴム組成物を圧入して、このシリコーンゴム組成物を硬化させ、次いで、このシリコーンゴムロールの外周面にフッ素系樹脂もしくはフッ素系ゴムを塗布して加熱処理する方法が挙げられ、特に、前者の方法が好ましい。この際、ロール軸とシリコーンゴム層との接着性およびシリコーンゴム層とフッ素系樹脂もしくはフッ素系ゴム層との接着性を向上させるために、このロール軸の外周面およびフッ素系樹脂もしくはフッ素系ゴム製のチューブの内周面を予めブライ

マー処理しておくことが好ましい。ロール軸とフッ素系樹脂もしくはフッ素系ゴム製のチューブとのキャビティに熱伝導性シリコンゴム組成物を圧入する方法としては、例えば、圧縮成形機、トランスファー成形機、射出成形機を用いることができる。また、熱伝導性シリコンゴム組成物の硬化温度が著しく低いと、この硬化速度が遅くなり、この定着ロールの生産性が著しく低下してしまい、また、この硬化温度が著しく高いと、この定着ロール表面にしわが生じるため、この硬化温度としては30～200の範囲内であることが好ましく、特に、50～150の範囲内であることが好ましい。また、比較的低温で硬化させて得られたシリコンゴムの圧縮永久ひずみを小さくするために、さらに、これを150～250に熱処理することが好ましい。

【実施例】

10

【0037】

本発明の熱伝導性液状シリコンゴム組成物を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部は重量部のことであり、粘度の値は、25において測定した値である。各実施例、比較例で得られた組成物の粘度は、25において東京計器製BH型回転粘度計（ローターNo7、回転数：10rpm）を用いて測定した値である。

【0038】

[硬さの測定方法]

本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物を、型締め圧力50トンで、120、10分間プレス成形し、さらに200の熱風循環式オープンに4時間投入して厚さ6mmの硬さ測定用試験片を得た。この試験片の硬さをJIS K 6249に従って測定した。また、ここで硬さを測定した試験片を230のオープン中に入れ所定時間経過後に取り出して同様に硬さを測定し、硬さ変化を測定した。

20

【0039】

[初期物理特性の測定方法]

その他の初期物理特性は、以下のようにして測定した。本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物を、型締め圧力50トンで、120、10分間プレス成形し、さらに200の熱風循環式オープンに4時間投入して厚さ2mmの物理特性測定用シリコンゴム試験片を得た。この試験片の引張強さ、伸びをJIS K 6249に従って測定した。また、圧縮永久歪、反発弾性率は、JIS K 6249に従った試験片を上記条件で作製し、それぞれJIS K 6249、JIS K 6255に記載される方法で測定した。

30

【0040】

[熱伝導率の測定方法]

本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物を、型締め圧力50トンで、120、10分間プレス成形し、さらに200の熱風循環式オープンに4時間投入して厚さ12mmの熱伝導率測定用シリコンゴム試験片を得た。この試験片の熱伝導率を京都電子工業製「迅速熱伝導率計QTM-500」を用いて測定した。

【0041】

[アルミパネルとの一体化物の強度および接着性評価方法]

40

パルテック社製アルミニウムテストパネル（A5052P、7.5cm×2.5cm×1mm）表面上に市販のシラン系プライマー（東レ・ダウコーニング・シリコン社製；商品名DY39-067）を均一に塗布後、温度25、湿度60%RH、60分間の条件で乾燥させた。これらテストパネルを金型内のキャビティに静置し、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物を注入、型締め圧力50トンで、120、10分間プレス成形後、200の熱風循環式オープン中に4時間放置して、厚さ5mmのシリコンゴム層を形成したアルミパネル一体化試験片を作製した。

【0042】

続いて、その試験片上のシリコンゴム層にカッターで幅2mm×長さ1.25cm×深さ5mmの切込みを入れて、アルミパネル上のシリコンゴム層を60個のゴム片に切

50

り分けた。各々のゴム片を引張試験機（島津製作所製、autograph AGC-50D）に連結し、90度方向に50mm/分のスピードで剥離試験を実施した。このとき、ゴム片とアルミパネルとの剥離に要した力を記録して、試験片の破壊強度を測定した。また、その破断面の凝集破壊率を観察してその接着性も評価した。破壊強度はゴム片の剥離に要した荷重をゴム片の幅で割った値とした。

【0043】

また、上記のアルミパネル一体化試験片を230℃オーブン中に投入し、所定の時間加熱エージングさせたのち、上記と同様にして試験片の破壊強度と接着性を評価した。

【0044】

[フッ素樹脂への接着性評価方法]

10

金属ナトリウム液体アンモニア溶液による化学エッチング処理をチューブ内面に施したフッ素樹脂（PFA）チューブを短冊状（4.0cm×7.0cm）に切断した。そのチューブ内面側に市販のシラン系プライマー（東レ・ダウコーニング・シリコン社製；商品名DY39-067）を均一に塗布し、温度25℃、湿度60%RH、60分間の条件で乾燥させた。これをプライマー処理面が上面になるよう金型内のキャビティーに静置し、本発明の熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物を注入、120℃、10分間プレス成形した後、200℃の熱風循環式オーブン中に4時間放置して厚さ約6mmのシリコンゴム層を形成した。

【0045】

得られた上記接着試験用試験片を短冊状に切断し（長さ4.0cm×幅1.0cm×厚さ0.6cm）、180度方向に50mm/分のスピードで剥離試験を行った。接着破断面の凝集破壊率を観察して接着性を評価した。

20

【0046】

さらにこれら接着試験用試験片を230℃オーブン中へ投入し、所定の時間、加熱エージングさせたのち、上記と同様にして接着性を評価した。

【0047】

[ロール耐久性評価方法]

直径80mm×長さ400mmのアルミロール軸上に市販のシラン系プライマー（東レ・ダウコーニング・シリコン社製；商品名DY39-067）を塗布、温度25℃、湿度60%RH、60分間の条件で乾燥させた後、本発明シリコンゴム組成物を円筒状に被覆し150℃で30分間加熱硬化し、さらに200℃で4時間二次硬化してアルミロール軸上に厚さ6mmのシリコンゴム層を形成した。このシリコンゴム層表面にフッ素ゴム用プライマー（ダイキン社製；商品名GLS-103SR）をスプレー塗布し、50℃で10分間乾燥させた後、フッ素ゴム系ラテックス（ダイキン社製；ダイエルラテックスGLS-213）をスプレー塗布し、320℃で30分間焼成して40μmの厚さのフッ素ゴム系表面層を有するシリコンゴム被覆ロールを得た。

30

【0048】

このロールをPPC複写機の定着ロールとして組み込み、2450Nのニップ荷重をかけ、定着部ヒーター温度190℃の条件で、1分あたり60枚の速度で白紙を定着ロール間に通過させ、ロール耐久性評価試験を実施した。

40

【0049】

[参考例1]

[酸化鉄含有ジオルガノポリシロキサンペーストの調製]

粘度10,000mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基の含有量=0.13重量%）60部に平均粒子径0.17μmの酸化鉄微粉末（バイフェロックス130M、バイエル社製）を40部配合し、均一に混合した後、3本ロールを3回通して酸化鉄含有ジオルガノポリシロキサンペーストを作製した。

【0050】

[実施例1]

50

ロスミキサーに粘度 $7,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体（ビニル基の含有量 $=0.30$ 重量％） 40 部、平均粒子径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ微粉末（アルミナAL-43ME、昭和電工社製） 280 部、参考例1で作製した酸化鉄含有ジオルガノポリシロキサンペースト 100 部、表面処理剤としてテトラ（ n -プロポキシ）シラン 0.5 部を投入し、 30 分室温で攪拌した後、 170°C で、 90 分間加熱減圧攪拌を行った。室温まで冷却後した後、粘度 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 $=0.16$ 重量％） 3.3 部（上記のジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体中のビニル基 1 モルに対して、この分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が 0.5 モルとなる量）、および粘度 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量 $=0.75$ 重量％） 0.73 部（上記のジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体中のビニル基 1 モルに対して、このジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体中のケイ素原子結合水素原子が 0.5 モルとなる量）、および酸化セリウム微粉末（高純度酸化セリウム、阿南化成社製） 0.25 部、および硬化抑制剤として $3,5$ -ジメチル- 1 -ヘキシン- 3 -オール 0.15 部を均一に混合した後、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（白金金属の含有量 $=5$ 重量％） 0.5 部を均一に混合して熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物を調製した。得られた組成物の粘度は $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

得られた組成物の硬さ、初期物理特性、アルミパネル一体化物の破壊強度と接着性、フッ素樹脂との接着性、および 230°C における加熱エージング後の特性を前記の方法に従って測定した。これらの結果を表2～6に示した。

【0051】

【実施例2】

実施例1において、アルミナ微粉末を 295 部、参考例1で作製した酸化鉄含有ジオルガノポリシロキサンペースト 63 部とし、さらに、参考例1で使用した粘度 $10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基の含有量 $=0.13$ 重量％）を 22 部配合した以外は同様にして、熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物を調製した。得られた組成物の粘度は $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

得られた組成物の硬さ、初期物理特性、アルミパネル一体化物の破壊強度と接着性、フッ素樹脂との接着性、および 230°C における加熱エージング後の特性を前記の方法に従って測定した。これらの結果を表2～6に示した。

【0052】

【実施例3】

実施例1において、表面をジメチルジクロロシランで処理した疎水性乾式シリカ（トクヤマ社製；商品名レオロシールDM30） 5 部をアルミナ微粉末と同時に配合した以外は同様にして熱伝導性付加硬化型液状シリコンゴム組成物を調製した。得られた組成物の粘度は $180\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

得られた組成物の硬さ、初期物理特性、アルミパネル一体化物の破壊強度と接着性、フッ素樹脂との接着性、および 230°C における加熱エージング後の特性を前記の方法に従って測定した。これらの結果を表2～6に示した。

【0053】

【実施例4】

ロスミキサーに粘度 $7,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体（ビニル基の含有量 $=0.30$ 重量％） 40 部、平均粒子径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ微粉末（アルミナAL-43ME、昭和電工社製） 280 部、参考例1で作製した酸化鉄含有ジオルガノポリシロキサンペースト 100 部、表面処理剤としてテトラ（ n -プロポキシ）シラン 0.5 部、式：

$\{[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.001}[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}]_{0.65}(\text{SiO}_{4/2})_{1.0}\}_n$
 で示されるオルガノポリシロキサンレジン（ビニル基の含有量＝0.8重量％、nは上式のオルガノポリシロキサンの数平均分子量が4600となるような数）5部を投入し、30分室温で攪拌した後、170、90分間加熱減圧攪拌を行った。室温まで冷却後した後、粘度10mPa・sの分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝0.16重量％）4.5部（上記のジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体中のビニル基1モルに対して、この分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が0.5モルとなる量）、および粘度5mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝0.75重量％）1.0部（上記のジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体中のビニル基1モルに対して、このジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体中のケイ素原子結合水素原子が0.5モルとなる量）、および酸化セリウム微粉末（高純度酸化セリウム、阿南化成社製）0.25部、硬化抑制剤として3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール0.15部を均一に混合した後、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（白金金属の含有量＝5重量％）0.5部を均一に混合し熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を調製した。得られた組成物の粘度は120Pa・sであった。

10

得られた組成物の硬さ、初期物理特性、アルミパネル一体化物の破壊強度と接着性、および230における加熱エージング後の特性を前記の方法に従って測定した。これらの結果を表2～6に示した。

20

【0054】

[実施例5]

実施例1において、アルミナ微粉末を平均粒径12μmの球状アルミナ（AS-40、昭和電工社製）350部に替え、粘度10mPa・sの分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝0.16重量％）を2.8部（上記のジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体中のビニル基1モルに対して、この分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が0.43モルとなる量）とし、粘度5mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝0.75重量％）を0.61部（上記のジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体中のビニル基1モルに対して、このジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体中のケイ素原子結合水素原子が0.43モルとなる量）とした以外は同様にして、熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を調製した。得られた組成物の粘度は110Pa・sであった。

30

得られた組成物の硬さ、初期物理特性、アルミパネル一体化物の破壊強度と接着性、フッ素樹脂との接着性、および230における加熱エージング後の特性を前記の方法に従って測定した。これらの結果を表2～6に示した

【0055】

40

[比較例1]

実施例1において、参考例1で作製した酸化鉄含有ジオルガノポリシロキサンペーストを38部とし、さらに参考例1で使用した粘度10,000mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基の含有量＝0.13重量％）38部を配合し、アルミナ微粉末の配合量を305部に変更した以外は同様にして熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を調製した。得られた組成物の粘度は100Pa・sであった。

得られた組成物の硬さ、初期物理特性、アルミパネル一体化物の破壊強度と接着性、フッ素樹脂との接着性、および230における加熱エージング後の特性を前記の方法に従って測定した。これらの結果を表2～6に示した。

50

【 0 0 5 6 】

[比較例 2]

実施例 1 において酸化鉄含有ジオルガノポリシロキサンペーストの替わりに粘度 10, 000 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン (ビニル基の含有量 = 0.13 重量%) 60 部を使用し、アルミナ微粉末の配合量を 320 部に変更した以外は同様にして熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を調製した。得られた組成物の粘度は 90 Pa・s であった。

得られた組成物の硬さ、初期物理特性、アルミパネル一体化物の破壊強度と接着性、フッ素樹脂との接着性、および 230 における加熱エージング後の特性を前記の方法に従って測定した。これらの結果を表 2 ~ 6 に示した。

10

【 0 0 5 7 】

[比較例 3]

比較例 2 において酸化セリウム微粉末を配合しなかった以外は同様にして熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を調製した。得られた組成物の粘度は 90 Pa・s であった。

得られた組成物の硬さ、初期物理特性、アルミパネル一体化物の破壊強度と接着性、フッ素樹脂との接着性、および 230 における加熱エージング後の特性を前記の方法に従って測定した。これらの結果を表 2 ~ 6 に示した。

【 0 0 5 8 】

[比較例 4]

実施例 1 において酸化セリウム微粉末を配合しなかった以外は同様にして熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を調製した。得られた組成物の粘度は 90 Pa・s であった。

得られた組成物の硬さ、初期物理特性、アルミパネル一体化物の破壊強度と接着性、フッ素樹脂との接着性、および 230 における加熱エージング後の特性を前記の方法に従って測定した。これらの結果を表 2 ~ 6 に示した。

20

【 0 0 5 9 】

[比較例 5]

実施例 1 においてアルミナ微粉末の代わりに石英微粉末 (龍森社製; 商品名クリスタライト V X - S 2) を 140 部添加した以外は同様にして熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を調製した。得られた組成物の粘度は 90 Pa・s であった。

得られた組成物の硬さ、初期物理特性、アルミパネル一体化物の破壊強度と接着性、フッ素樹脂との接着性、および 230 における加熱エージング後の特性を前記の方法に従って測定した。これらの結果を表 2 ~ 6 に示した。

30

【 0 0 6 0 】

[比較例 6]

比較例 2 において、アルミナ微粉末を 310 部、表面をジメチルジクロロシランで処理した疎水性乾式シリカ (トクヤマ社製; 商品名レオロシール DM 30) 10 部をアルミナ微粉末と同時に配合した以外は同様にして熱伝導性付加硬化型液状シリコーンゴム組成物を調製した。得られた組成物の粘度は 280 Pa・s であった。

得られた組成物の硬さ、初期物理特性、アルミパネル一体化物の破壊強度と接着性、フッ素樹脂との接着性、および 230 における加熱エージング後の特性を前記の方法に従って測定した。これらの結果を表 2 ~ 6 に示した。

40

【 0 0 6 1 】

上記の実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 6 の組成物における各成分の配合量を表 1 にまとめた。

【表 1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| (A) 成分 1 | 6 0 | 6 0 | 6 0 | 6 0 | 6 0 |
| (A) 成分 2 | 4 0 | 4 0 | 4 0 | 4 0 | 4 0 |
| (B) 成分 1 | 2 8 0 | 2 9 5 | 2 8 0 | 2 8 0 | |
| (B) 成分 2 | | | | | 3 5 0 |
| (C) 成分 | 4 0 | 2 5 | 4 0 | 4 0 | 4 0 |
| 補強性シリカ | — | — | 5 | — | — |
| シリコーンレジン | — | — | — | 5 | — |
| (D) 成分 | 0. 2 5 | 0. 2 5 | 0. 2 5 | 0. 2 5 | 0. 2 5 |
| (E) 成分 1 | 3. 3 | 3. 3 | 3. 3 | 4. 5 | 2. 8 |
| (E) 成分 2 | 0. 7 3 | 0. 7 3 | 0. 7 3 | 1 | 0. 6 1 |
| (F) 成分 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 |
| 表面処理剤 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 |
| 増量充填剤 | — | — | — | — | — |
| 硬化抑制剤 | 0. 1 5 | 0. 1 5 | 0. 1 5 | 0. 1 5 | 0. 1 5 |

10

20

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| (A) 成分 1 | 6 0 | 6 0 | 6 0 | 6 0 | 6 0 | 6 0 |
| (A) 成分 2 | 4 0 | 4 0 | 4 0 | 4 0 | 4 0 | 4 0 |
| (B) 成分 1 | 3 0 5 | 3 2 0 | 2 8 0 | 3 2 0 | — | 3 1 0 |
| (B) 成分 2 | | | | | | |
| (C) 成分 | 1 5 | — | 4 0 | — | 4 0 | — |
| 補強性シリカ | — | — | — | — | — | 1 0 |
| シリコーンレジン | — | — | — | — | — | — |
| (D) 成分 | 0. 2 5 | 0. 2 5 | — | — | 0. 2 5 | 0. 2 5 |
| (E) 成分 1 | 3. 3 | 3. 3 | 3. 3 | 3. 3 | 3. 3 | 3. 3 |
| (E) 成分 2 | 0. 7 3 | 0. 7 3 | 0. 7 3 | 0. 7 3 | 0. 7 3 | 0. 7 3 |
| (F) 成分 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 |
| 表面処理剤 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 | 0. 5 |
| 増量充填剤 | — | — | — | — | 1 4 0 | — |
| 硬化抑制剤 | 0. 1 5 | 0. 1 5 | 0. 1 5 | 0. 1 5 | 0. 1 5 | 0. 1 5 |

30

40

(A) 成分 1 : 粘度が 1 0 , 0 0 0 m P a ・ s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン (ビニル基の含有量 = 0 . 1 3 重量 %)

(A) 成分 2 : 粘度が 7 , 0 0 0 m P a ・ s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体 (ビニル基の含有量 = 0 . 3 0 重量 %)

(B) 成分 1 : 平均粒子径 2 . 0 μ m、加熱減量 0 . 1 8 重量 % である不定形状アルミナ

50

微粉末（アルミナAL-43ME、昭和電工社製）

（B）成分2：平均粒子径12.0 μm 、加熱減量0.07重量%である球状アルミナ微粉末（アルミナAS-40、昭和電工社製）

（C）成分：平均粒子径が0.17 μm である酸化鉄微粉末（バイフェロックス130M、バイエル社製）

（D）成分：平均粒子径が3.1 μm である酸化セリウム微粉末（高純度酸化セリウム、阿南化成社製）

（E）成分1：10 mPa・sの分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.16重量%）5.0部

（E）成分2：粘度が5 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.75重量%）

（F）成分：塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（白金金属の含有量 = 5%）

表面処理剤：テトラ（n-プロポキシ）シラン

増量充填剤：平均粒子径5 μm の石英微粉末（クリスタライトVX-S2、龍森社製）

硬化抑制剤：3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール

【0062】

【表 2】

初期物理特性

| | 単位 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 |
|---------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 比重 | — | 2. 2 5 | 2. 2 4 | 2. 2 5 | 2. 2 5 | 2. 4 3 |
| 硬さ (J I SタイプA) | — | 5 7 | 5 7 | 6 0 | 6 1 | 5 7 |
| 引張強さ (3号形) | MP a | 4. 0 | 3. 9 | 4. 8 | 4. 7 | 3. 8 |
| 伸び (3号形) | % | 2 0 0 | 1 9 0 | 1 8 0 | 1 7 0 | 1 9 0 |
| 反発弾性率 | % | 5 8 | 5 8 | 5 5 | 5 5 | 5 2 |
| 熱伝導率 | W/m・K | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 | 1. 1 |
| 圧縮永久ひずみ (180℃/22時間 25%圧縮) | % | 1 1 | 1 2 | 1 5 | 1 5 | 8 |

10

20

| | 単位 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|---------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 比重 | — | 2. 2 4 | 2. 2 3 | 2. 2 5 | 2. 2 3 | 1. 6 7 | 2. 2 3 |
| 硬さ (J I SタイプA) | — | 5 7 | 5 7 | 5 7 | 5 7 | 5 8 | 6 3 |
| 引張強さ (3号形) | MP a | 3. 7 | 3. 6 | 4. 2 | 3. 6 | 3. 8 | 2. 9 |
| 伸び (3号形) | % | 2 2 0 | 2 2 0 | 1 9 0 | 2 2 0 | 1 9 0 | 1 7 0 |
| 反発弾性率 | % | 5 9 | 6 0 | 5 8 | 6 0 | 5 5 | 5 0 |
| 熱伝導率 | W/m・K | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 | 1. 0 | 0. 6 | 1. 0 |
| 圧縮永久ひずみ (180℃/22時間 25%圧縮) | % | 1 2 | 1 0 | 1 2 | 1 2 | 8 | 2 0 |

30

【 0 0 6 3 】

【表 3】

硬さ変化（230℃加熱エージング）

| | 初期 | 170 時間後 | 220 時間後 | 310 時間後 | 480 時間後 |
|-------|----|------------|------------|------------|------------|
| 実施例 1 | 57 | 57 | 57 | 57 | 58 |
| 実施例 2 | 57 | 57 | 57 | 58 | 58 |
| 実施例 3 | 60 | 60 | 60 | 61 | 61 |
| 実施例 4 | 61 | 61 | 61 | 61 | 62 |
| 実施例 5 | 57 | 56 | 57 | 58 | 58 |
| 比較例 1 | 57 | 53 | 53 | 54 | 55 |
| 比較例 2 | 57 | 51 | 52 | 53 | 57 |
| 比較例 3 | 57 | 53 | 53 | 53 | 55 |
| 比較例 4 | 56 | 47 | 52 | 57 | 61 |
| 比較例 5 | 58 | 54 | 52 | 52 | 52 |
| 比較例 6 | 63 | 53 | 55 | 56 | 58 |

（JISタイプA硬度、テストピース厚み：6mm）

【0064】

【表 4】

アルミテストパネル一体化試験片の破壊強度

| | 初期 | 170 時間後 | 220 時間後 | 310 時間後 | 480 時間後 |
|-------|-----|------------|------------|------------|------------|
| 実施例 1 | 2.1 | 2.1 | 2.3 | 2.0 | 2.0 |
| 実施例 2 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1.9 | 2.0 |
| 実施例 3 | 2.5 | 2.5 | 2.7 | 2.3 | 2.4 |
| 実施例 4 | 2.5 | 2.5 | 2.6 | 2.4 | 2.4 |
| 実施例 5 | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 1.9 | 2.0 |
| 比較例 1 | 1.7 | 1.7 | 1.6 | 1.5 | 1.3 |
| 比較例 2 | 1.6 | 1.7 | 1.6 | 1.5 | 1.2 |
| 比較例 3 | 1.7 | 1.8 | 1.8 | 1.7 | 1.7 |
| 比較例 4 | 0.8 | 1.7 | 1.7 | 1.2 | 1.4 |
| 比較例 5 | 1.6 | 1.7 | 1.6 | 1.2 | 1.2 |
| 比較例 6 | 0.8 | 1.7 | 1.6 | 1.4 | 1.2 |

（強度 単位 N/mm²）

【0065】

【表 5】

アルミテストパネルへの接着性（凝集破壊率）

| | 初期 | 170 時間後 | 220 時間後 | 310 時間後 | 480 時間後 |
|------|----|------------|------------|------------|------------|
| 実施例1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | ○ | △ | △ | △ | △ |
| 比較例2 | △ | △ | △ | × | × |
| 比較例3 | △ | ○ | △ | △ | △ |
| 比較例4 | △ | △ | △ | × | × |
| 比較例5 | △ | △ | △ | × | × |
| 比較例6 | △ | ○ | △ | × | × |

（凝集破壊率 90%以上：○、50 - 89%：△、49%以下：×）

【0066】

【表 6】

フッ素樹脂への接着性（凝集破壊率）

| | 初期 | 170 時間後 | 220 時間後 | 310 時間後 | 480 時間後 |
|------|----|------------|------------|------------|------------|
| 実施例1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | ○ | △ | △ | × | × |
| 比較例2 | △ | △ | × | × | × |
| 比較例3 | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| 比較例4 | △ | × | × | × | × |
| 比較例5 | × | × | △ | △ | × |
| 比較例6 | △ | ○ | × | × | × |

（凝集破壊 90%以上：○、50 - 89%：△、49%以下：×）

【0067】

[実施例 6]

実施例1のシリコンゴム組成物を使用して、段落[0047]に記載した要領でシリコンゴム被覆ロールを作製し、ロール耐久性評価試験を実施したところ、30万枚以上問題なく通紙でき、ロール自身にも何ら異常は認められなかった。

【 0 0 6 8 】

[実施例 7]

実施例 6 において、実施例 1 のシリコーンゴム組成物の替わりに実施例 2 のシリコーンゴム組成物を使用した以外は同様にして、ロール耐久性評価試験を実施したところ、30 万枚以上問題なく通紙でき、ロール自身にも何ら異常は認められなかった。

【 0 0 6 9 】

[実施例 8]

実施例 6 において、実施例 1 のシリコーンゴム組成物の替わりに実施例 3 のシリコーンゴム組成物を使用した以外は同様にして、ロール耐久性評価試験を実施したところ、30 万枚以上問題なく通紙でき、ロール自身にも何ら異常は認められなかった。

10

【 0 0 7 0 】

[実施例 9]

実施例 6 において、実施例 1 のシリコーンゴム組成物の替わりに実施例 4 のシリコーンゴム組成物を使用した以外は同様にして、ロール耐久性評価試験を実施したところ、30 万枚以上問題なく通紙でき、ロール自身にも何ら異常は認められなかった。

【 0 0 7 1 】

[実施例 1 0]

実施例 6 において、実施例 1 のシリコーンゴム組成物の替わりに、実施例 5 のシリコーンゴム組成物を使用した以外は同様にして、ロール耐久性評価試験を実施したところ、30 万枚以上問題なく通紙でき、ロール自身にも何ら異常は認められなかった。

20

【 0 0 7 2 】

[比較例 7]

実施例 6 において、実施例 1 のシリコーンゴム組成物の替わりに、比較例 1 のシリコーンゴム組成物を使用した以外は同様にして、ロール耐久性評価試験を実施したところ、10 万枚目に紙シワが発生した。ロール表面を観察すると、フッ素ゴム系表面層に一部剥離が認められた。

【 0 0 7 3 】

[比較例 8]

実施例 6 において、実施例 1 のシリコーンゴム組成物の替わりに、比較例 2 のシリコーンゴム組成物を使用した以外は同様にして、ロール耐久性評価試験を実施したところ、8 万 2 千枚目に紙詰まりが発生した。ロール表面を観察すると、フッ素ゴム系表面層のほとんどが剥離していた。

30

【 0 0 7 4 】

[比較例 9]

実施例 6 において、実施例 1 のシリコーンゴム組成物の替わりに、比較例 6 のシリコーンゴム組成物を使用した以外は同様にして、ロール耐久性評価試験を実施したところ、6 万枚目に紙詰まりが発生した。ロール表面を観察すると、フッ素ゴム系表面層のほとんどが剥離しており、一部でシリコーンゴム層が破壊されアルミロール軸が露出していた。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 1 6 C 13/00 C

(56)参考文献 特開平04-023865(JP,A)
特開平11-222558(JP,A)
特開平11-279312(JP,A)
特開平02-097560(JP,A)
特開2002-318497(JP,A)
特開2002-072728(JP,A)
特開平02-041362(JP,A)
特開平05-297747(JP,A)
特開平11-158383(JP,A)
特開平11-116806(JP,A)
特開平10-039666(JP,A)
特開平09-012893(JP,A)
特開平11-060955(JP,A)
特開昭62-256863(JP,A)
特公昭53-000980(JP,B1)
特公昭53-012541(JP,B1)
特公昭42-022924(JP,B1)
特公昭51-024377(JP,B1)
特開2003-208052(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 0 8
F 1 6 C 1 3 / 0 0 - 1 5 / 0 0