

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/172912 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/00 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)
C09J 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062546
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 16 日(16.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-135492 2011 年 6 月 17 日(17.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北川 明子 (KITAGAWA, Hiromi) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 熊本 拓朗 (KUMAMOTO, Takurou) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山本 典輝, 外 (YAMAMOTO, Noriaki et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THERMALLY CONDUCTIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET-LIKE MOLDED BODY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 熱伝導性感圧接着性シート状成形体、その製造方法、及び電子機器

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: a thermally conductive pressure-sensitive adhesive sheet-like molded body which has high thermal conductivity and good moldability; a method for producing the thermally conductive pressure-sensitive adhesive sheet-like molded body; and an electronic device which is provided with the thermally conductive pressure-sensitive adhesive sheet-like molded body. This thermally conductive pressure-sensitive adhesive sheet-like molded body is obtained by molding a mixture composition, which contains 100 parts by mass of a (meth)acrylic resin composition (A) containing a (meth)acrylic acid ester polymer (A1) and a (meth)acrylic acid ester monomer ($\alpha 1$), 100-500 parts by mass (inclusive) of artificial graphite (B) having an average particle diameter of 160-700 μm (inclusive), and 50-500 parts by mass (inclusive) of a thermally conductive filler (C) other than graphite, said thermally conductive filler (C) having an average particle diameter of 1-100 μm (inclusive), into a sheet-like form and then performing at least a polymerization reaction of the (meth)acrylic acid ester monomer ($\alpha 1$), or alternatively by performing at least a polymerization reaction of the (meth)acrylic acid ester monomer ($\alpha 1$), while molding the mixture composition into a sheet-like form.

(57) 要約: 熱伝導性が高く、成形性が良好である熱伝導性感圧接着性シート状成形体、その製造方法、及び該熱伝導性感圧接着性シート状成形体を備えた電子機器を提供することを課題とし、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)、及び、(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)を含む(メタ)アクリル樹脂組成物(A)を100質量部と、平均粒径が160 μm 以上700 μm 以下の人造黒鉛(B)を100質量部以上500質量部以下と、平均粒径が1 μm 以上100 μm 以下の黒鉛以外の熱伝導性フィラー(C)を50質量部以上500質量部以下と、を含む混合組成物をシート状に成形した後、又は混合組成物をシート状に成形しながら、(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)の重合反応が少なくとも行われてなる熱伝導性感圧接着性シート状成形体とする。

WO 2012/172912 A1

明 細 書

発明の名称：

熱伝導性感圧接着性シート状成形体、その製造方法、及び電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性感圧接着性シート状成形体、該熱伝導性感圧接着性シート状成形体の製造方法、及び該熱伝導性感圧接着性シート状成形体を備えた電子機器に関する。

背景技術

[0002] 近年、プラズマディスプレイパネルやパーソナルコンピュータ等の電子機器に備えられる集積回路（ＩＣ）チップ等のような電子部品は、その高性能化に伴って発熱量が増大している。その結果、温度上昇による機能障害対策を講じる必要性が生じている。一般的には、金属製のヒートシンク、放熱板、放熱フィン等の放熱体を電子部品等に備えられる発熱体に取り付けることによって放熱させる方法が採られている。発熱体から放熱体への熱伝導を効率よく行うためには、各種熱伝導シートが使用されている。一般的に、発熱体と放熱体とを固定する用途においては、熱伝導性に加えて感圧接着性も備えたシート（以下、「熱伝導性感圧接着性シート状成形体」という。）が必要とされている。

[0003] 上記熱伝導性感圧接着性シート状成形体は、発熱体から放熱体へと熱を伝えることが主目的であるため、熱伝導性を高くすることが好ましい。熱伝導性感圧接着性シート状成形体などのような樹脂組成物を含むものの熱伝導性を高くするためには、特許文献１及び２に記載されているように、黒鉛などの熱伝導性フィラーを添加することが考えられる。具体的には、特許文献１には、粒径１～２０μｍの人造黒鉛を含むゴム組成物が開示されている。また、特許文献２には、平均粒径１０～１５０μｍのグラファイトを含む熱伝導性ゴム組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平5－247268号公報

特許文献2：特開2002－3670号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 黒鉛は熱伝導性が高く、上述したように、樹脂組成物に添加することによって該樹脂組成物の熱伝導性を高くすることができる。しかしながら、樹脂組成物に多量の黒鉛を添加した場合、該樹脂組成物の粘度が高くなり、該樹脂組成物をシート状に成形することが困難になるという問題があった。すなわち、従来の技術では、熱伝導性感圧接着性シート状成形体の熱伝導性を高めつつ、成形性も良好にするということが困難であった。

[0006] そこで、本発明は、熱伝導性が高く、成形性が良好である熱伝導性感圧接着性シート状成形体を提供することを課題とする。また、該熱伝導性感圧接着性シート状成形体の製造方法、及び該熱伝導性感圧接着性シート状成形体を備えた電子機器を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、所定の黒鉛と黒鉛以外の所定のフィラーとを所定の割合で組み合わせて使用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明の第1の態様は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)、及び、(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)を含む(メタ)アクリル樹脂組成物(A)を100質量部と、平均粒径が $160\mu\text{m}$ 以上 $700\mu\text{m}$ 以下の人造黒鉛(B)を100質量部以上500質量部以下と、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の黒鉛以外の熱伝導性フィラー(C)を50質量部以上500質量部以下と、を含む混合組成物をシート状に成形した後、又は該混合組成物をシート状に成形しながら、(メタ)アクリル酸エステル単量体($\alpha 1$)の重合反応が少なくとも行われてなる、厚さが0.5mm以上4

、5 mm以下の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）である。

[0009] 以下に、本明細書中で用いる文言の定義を記載する。「（メタ）アクリル」とは、「アクリル、及び／又は、メタクリル」を意味する。「平均粒径」とは、以下に説明する方法で測定したものを意味する。すなわち、レーザー式粒度測定機（株式会社セイシン企業製）を用い、マイクロソーティング制御方式（測定領域内にのみ測定対象粒子を通過させ、測定の信頼性を向上させる方式）により測定したものを意味する。この測定方法によれば、セル中に測定対象粒子0.01 g～0.02 gを流すことで、測定領域内に流れてくる測定対象粒子に波長670 nmの半導体レーザー光が照射され、その際のレーザー光の散乱と回折が測定機にて測定されることにより、フランクハウスの回折原理から平均粒径及び粒径分布を算出することができる。「熱伝導性フィラー」とは、添加することによって熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の熱伝導性を向上させることができるフィラーを意味する。「（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）の重合反応」とは、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）由来の構造単位を生じる重合体を得る重合反応を意味する。なお、好ましい態様として後述する、「（メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）及び／又は（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）由来の構造単位を含む重合体の架橋反応」とは、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）同士の架橋反応、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）由来の構造単位を含む重合体同士の架橋反応、及び、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）と（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）由来の構造単位を含む重合体との架橋反応のうち、一又は複数の架橋反応を意味する。

[0010] 本発明の第1の態様の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）において、人造黒鉛（B）が、石油又は石炭から作られるコークスにピッチ又はタールを加えて混練した後、800℃以上1500℃以下で焼成した上で、さらに2000℃以上3000℃以下に加熱して黒鉛化する工程を経たものであることが好ましい。

- [0011] 本発明の第1の態様の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）において、黒鉛以外の熱伝導性フィラー（C）が、長周期表の2、3、又は12族に属する金属の酸化物又は水酸化物を含むことが好ましい。
- [0012] 本発明の第1の態様の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）において、黒鉛以外の熱伝導性フィラー（C）が、アルミニウムの酸化物又は水酸化物を含むことが好ましい。
- [0013] 本発明の第1の態様の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）において、上記混合組成物がさらにリン酸エステル（D）を50質量部以上200質量部以下含むことが好ましい。
- [0014] 本発明の第2の態様は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）、及び、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）を含む（メタ）アクリル樹脂組成物（A）を100質量部と、平均粒径が160 μ m以上700 μ m以下の人造黒鉛（B）を100質量部以上500質量部以下と、平均粒径が1 μ m以上100 μ m以下の黒鉛以外の熱伝導性フィラー（C）を50質量部以上500質量部以下と、を含む混合組成物を作製する工程、並びに、混合組成物をシート状に成形した後、又は、該混合組成物をシート状に成形しながら、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）の重合反応を行う工程、を含む、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の製造方法である。
- [0015] 本発明の第2の態様の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の製造方法の（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）の重合反応を行う工程において、該（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）を100℃以上200℃以下の温度に加熱することが好ましい。
- [0016] 本発明の第2の態様の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の製造方法において、人造黒鉛（B）として、石油又は石炭から作られるコークスにピッチ又はタールを加えて混練した後、800℃以上1500℃以下で焼成した上で、さらに2000℃以上3000℃以下に加熱して黒鉛化する工程を経たものを用いることが好ましい。
- [0017] 本発明の第2の態様の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の製造方

法において、黒鉛以外の熱伝導性フィラー（C）が、長周期表の2、3、又は12族に属する金属の酸化物又は水酸化物を含むことが好ましい。

[0018] 本発明の第2の態様の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の製造方法において、黒鉛以外の熱伝導性フィラー（C）が、アルミニウムの酸化物又は水酸化物を含むことが好ましい。

[0019] 本発明の第2の態様の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の製造方法において、上記混合組成物にさらにリン酸エステル（D）を50質量部以上200質量部以下混合させることが好ましい。

[0020] 本発明の第3の態様は、放熱体及び該放熱体に貼合された上記本発明の第1の態様の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）を備えた電子機器である。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、熱伝導性が高く、成形性が良好である熱伝導性感圧接着性シート状成形体を提供することができる。また、該熱伝導性感圧接着性シート状成形体の製造方法、及び該熱伝導性感圧接着性シート状成形体を備えた電子機器を提供することもできる。

発明を実施するための形態

[0022] 1. 熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）

本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）、及び、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）を含む（メタ）アクリル樹脂組成物（A）と、平均粒径が $160\mu\text{m}$ 以上 $700\mu\text{m}$ 以下の人造黒鉛（B）（以下、単に「人造黒鉛（B）」という場合がある。）と、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の黒鉛以外の熱伝導性フィラー（C）（以下、単に「熱伝導性フィラー（C）」という場合がある。）と、を含む混合組成物をシート状に成形した後、又は該混合組成物をシート状に成形しながら、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）由来の構造単位を生じる重合体を得る重合反応が少なくとも行われてなるものである。このような熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）を構成する主

な物質について以下に説明する。

[0023] < (メタ) アクリル樹脂組成物 (A) >

本発明に用いる (メタ) アクリル樹脂組成物 (A) は、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A1)、及び、(メタ) アクリル酸エステル単量体 (α 1) を含んでいる。なお、熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) を得る際には、(メタ) アクリル酸エステル単量体 (α 1) 由来の構造単位を生じる重合体を得る重合反応の他、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A1) 及び／又は (メタ) アクリル酸エステル単量体 (α 1) 由来の構造単位を含む重合体の架橋反応が行われることが好ましい。当該重合反応と、好ましくは当該架橋反応とを行うことによって (メタ) アクリル酸エステル単量体 (α 1) 由来の構造単位を含む重合体は、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A1) の成分と混合及び／又は一部結合する。

[0024] 本発明において、アクリル酸エステル重合体 (A1) 及び (メタ) アクリル酸エステル単量体 (α 1) の使用量は、(メタ) アクリル樹脂組成物 (A) 100質量%に対して、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A1) 5質量%以上40質量%以下、(メタ) アクリル酸エステル単量体 (α 1) 60質量%以上95質量%以下であることが好ましい。(メタ) アクリル酸エステル単量体 (α 1) の含有比率を上記範囲とすることによって熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) を成形することが容易になる。

[0025] ((メタ) アクリル酸エステル重合体 (A1))

本発明に用いることができる (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A1) は特に限定されないが、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体の単位 (a1)、及び、有機酸基を有する単量体単位 (a2) を含有することが好ましい。

[0026] 上記 (メタ) アクリル酸エステル単量体の単位 (a1) を与える (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a1m) は特に限定はないが、例えば、アクリル酸エチル (単独重合体のガラス転移温度は、 -24°C)、アクリル酸 n-プロピル (同 -37°C)、アクリル酸 n-ブチル (同 -54°C)、アクリル

酸 s e c -ブチル（同 - 2 2 °C）、アクリル酸 n -ヘプチル（同 - 6 0 °C）、アクリル酸 n -ヘキシル（同 - 6 1 °C）、アクリル酸 n -オクチル（同 - 6 5 °C）、アクリル酸 2 -エチルヘキシル（同 - 5 0 °C）、アクリル酸 2 -メトキシエチル（同 - 5 0 °C）、アクリル酸 3 -メトキシプロピル（同 - 7 5 °C）、アクリル酸 3 -メトキシブチル（同 - 5 6 °C）、アクリル酸エトキシメチル（同 - 5 0 °C）、メタクリル酸 n -オクチル（同 - 2 5 °C）、メタクリル酸 n -デシル（同 - 4 9 °C）などを挙げることができる。中でも、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 2 -エチルヘキシル、アクリル酸 2 -メトキシエチルが好ましく、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 2 -エチルヘキシルがより好ましく、アクリル酸 2 -エチルヘキシルがさらに好ましい。これらの（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 1 m）は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0027] （メタ）アクリル酸エステル単量体（a 1 m）は、それから導かれる単量体単位（a 1）が、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 1）中、好ましくは 8 0 質量%以上 9 9 . 9 質量%以下、より好ましくは 8 5 質量%以上 9 9 . 5 質量%以下となるような量で重合に使用する。（メタ）アクリル酸エステル単量体（a 1 m）の使用量が上記範囲内であると、重合時の重合系の粘度を適正な範囲に保つことが容易になる。

[0028] 次に、有機酸基を有する単量体単位（a 2）について説明する。有機酸基を有する単量体単位（a 2）を与える単量体（a 2 m）は特に限定されないが、その代表的なものとして、カルボキシル基、酸無水物基、スルホン酸基などの有機酸基を有する単量体を挙げることができる。また、これらのほか、スルフェン酸基、スルフィン酸基、燐酸基などを含有する単量体も使用することができる。

[0029] カルボキシル基を有する単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸や、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸の他、イタコン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、フマル

酸モノプロピルなどの α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステルなどを挙げることができる。また、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの、加水分解などによりカルボキシル基に誘導することができる基を有するものも同様に使用することができる。

[0030] スルホン酸基を有する単量体の具体例としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの α , β -不飽和スルホン酸、及び、これらの塩を挙げることができる。

[0031] 単量体 (a 2 m) としては、上に例示した有機酸基を有する単量体のうち、カルボキシル基を有する単量体がより好ましく、中でも、アクリル酸又はメタクリル酸を有する単量体が特に好ましい。これらの単量体は工業的に安価で容易に入手することができ、他の単量体成分との共重合性も良く、生産性の点でも好ましい。なお、単量体 (a 2 m) は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0032] 有機酸基を有する単量体 (a 2 m) は、それから導かれる単量体単位 (a 2) が (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) 中、好ましくは 0.1 質量%以上 20 質量%以下、より好ましくは 0.5 質量%以上 15 質量%以下となるような量で重合に使用する。有機酸基を有する単量体 (a 2 m) の使用量が上記範囲内であると、重合時の重合系の粘度を適正な範囲に保つことが容易になる。

[0033] なお、有機酸基を有する単量体単位 (a 2) は、前述のように、有機酸基を有する単量体 (a 2 m) の重合によって、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) 中に導入するのが簡便であり好ましいが、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) を生成後に、公知の高分子反応により、有機酸基を導入してもよい。

[0034] また、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) は、有機酸基以外の官能基を有する単量体 (a 3 m) から誘導される単量体単位 (a 3) を含有していてもよい。

- [0035] 上記有機酸基以外の官能基としては、水酸基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、メルカプト基などを挙げることができる。
- [0036] 水酸基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピルなどの、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルなどを挙げることができる。
- [0037] アミノ基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、アミノスチレンなどを挙げることができる。
- [0038] アミド基を有する単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドなどの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体などを挙げることができる。
- [0039] エポキシ基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルなどを挙げることができる。
- [0040] 有機酸基以外の官能基を有する単量体(a 3 m)は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。
- [0041] これらの有機酸基以外の官能基を有する単量体(a 3 m)は、それから導かれる単量体単位(a 3)が、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A 1)中、10質量%以下となるような量で重合に使用することが好ましい。10質量%以下の単量体(a 3 m)を使用することにより、重合時の重合系の粘度を適正な範囲に保つことが容易になる。
- [0042] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A 1)は、上述したガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a 1)、有機酸基を有する単量体単位(a 2)、及び、有機酸基以外の官能基を有する単量体単位(a 3)以外に、上述した単量体と共重合可能な単量体(a 4 m)から誘導される単量体単位(a 4)を含有していてもよい。単量体(a 4 m)は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

- [0043] 単量体 (a 4 m) から導かれる単量体単位 (a 4) の量は、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) 中、10 質量%以下が好ましく、5 質量%以下がより好ましい。
- [0044] 単量体 (a 4 m) は、特に限定されないが、その具体例として、上記 (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m) 以外の (メタ) アクリル酸エステル単量体、 α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステル、アルケニル芳香族単量体、共役ジエン系単量体、非共役ジエン系単量体、シアン化ビニル単量体、カルボン酸不飽和アルコールエステル、オレフィン系単量体などを挙げることができる。
- [0045] 上記 (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m) 以外の (メタ) アクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル (単独重合体のガラス転移温度は、10°C)、メタクリル酸メチル (同 105°C)、メタクリル酸エチル (同 63°C)、メタクリル酸 *n*-プロピル (同 25°C)、メタクリル酸 *n*-ブチル (同 20°C) などを挙げることができる。
- [0046] α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステルの具体例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、イタコン酸ジメチルなどを挙げることができる。
- [0047] アルケニル芳香族単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチル α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどを挙げることができる。
- [0048] 共役ジエン系単量体の具体例としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソプレンと同義)、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、シクロペンタジエンなどを挙げることができる。
- [0049] シアン化ビニル単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどを挙げることができる。
- [0050] カルボン酸不飽和アルコールエステル単量体の具体例としては、酢酸ビニ

ルなどを挙げることができる。

[0051] オレフィン系単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテンなどを挙げることができる。

[0052] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) の重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法 (GPC法) で測定して、標準ポリスチレン換算で10万以上100万以下の範囲にあることが好ましく、20万以上50万以下の範囲にあることが、より好ましい。

[0053] 重合の方法は、特に限定されず、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合などのいずれであってもよく、これ以外の方法でもよい。ただし、好ましくは、溶液重合である。中でも重合溶媒として、酢酸エチル、乳酸エチルなどのカルボン酸エステルやベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒を用いた溶液重合がより好ましい。重合に際して、単量体は、重合反応容器に分割添加してもよいが、全量を一括添加するのが好ましい。重合開始の方法は、特に限定されないが、重合開始剤として熱重合開始剤を用いるのが好ましい。熱重合開始剤は、特に限定されず、過酸化物及びアゾ化合物のいずれでもよい。

[0054] 過酸化物重合開始剤としては、*t*-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシドや、ベンゾイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシドのようなペルオキシドの他、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩などを挙げることができる。これらの過酸化物は、還元剤と適宜組み合わせ、レドックス系触媒として使用することもできる。

[0055] アゾ化合物重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などを挙げることができる。

[0056] 重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、単量体100質量部に対して、0.01質量部以上50質量部以下の範囲であるのが好ましい。

[0057] これらの単量体のその他の重合条件(重合温度、圧力、攪拌条件など)は

、特に制限がない。

[0058] 重合反応終了後、必要により、得られた重合体を重合媒体から分離する。分離の方法は特に限定されない。例えば、溶液重合の場合、重合溶液を減圧下に置き、重合溶媒を留去することにより、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)を得ることができる。

[0059] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)の重量平均分子量は、重合の際に使用する重合開始剤の量や、連鎖移動剤の量を適宜調整することによって制御することができる。

[0060] ((メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1))

(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)は、(メタ)アクリル酸エステル単量体を含有するものであれば特に限定されないが、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)を含有するものであることが好ましい。

[0061] ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)の例としては、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1)の合成に用いる(メタ)アクリル酸エステル単量体(a1m)と同様の(メタ)アクリル酸エステル単量体を挙げることができる。(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0062] (メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)における(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)の比率は、好ましくは50質量%以上100質量%以下、より好ましくは75質量%以上100質量%以下である。(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)における(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)の比率を上記範囲とすることによって、感圧接着性や柔軟性に優れた熱伝導性感圧接着性シート状成形体(G)を得やすくなる。

[0063] また、(メタ)アクリル酸エステル単量体(α 1)は、(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)及びそれと共重合可能な単量体との混合物としてもよい。

[0064] (メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) は、ガラス転移温度が -20°C 以下となる単独重合体を成形する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 5 m)、及び、これらと共重合可能な有機酸基を有する単量体 (a 6 m) を含むものとしてもよい。

[0065] 上記単量体 (a 6 m) の例としては、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) の合成に用いる単量体 (a 2 m) として例示したものと同様の有機酸基を有する単量体を挙げることができる。単量体 (a 6 m) は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0066] (メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) における単量体 (a 6 m) の比率は、30質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下である。(メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) における単量体 (a 6 m) の比率を上記範囲とすることによって、感圧接着性や柔軟性に優れた熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) を得やすくなる。

[0067] (メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) は、(メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 5 m) 及び所望により共重合させることができる有機酸基を有する単量体 (a 6 m) の他に、これらと共重合可能な単量体 (a 7 m) との混合物としてもよい。(メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) における単量体 (a 7 m) の比率は、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。

[0068] 上記単量体 (a 7 m) の例としては、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1) の合成に用いる単量体 (a 3 m)、及び単量体 (a 4 m) として例示したものと同様の単量体を挙げることができる。単量体 (a 7 m) は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0069] <重合開始剤>

熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) を得る際に、(メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) 及び後述する多官能性単量体は重合する。その重合を促進するため、重合開始剤を用いることが好ましい。

[0070] 本発明に用いることができる重合開始剤としては、光重合開始剤、アゾ系

熱重合開始剤、有機過酸化物熱重合開始剤などが挙げられる。得られる熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）に優れた接着性を付与する等の観点からは、有機過酸化物熱重合開始剤を用いることが好ましい。

[0071] 光重合開始剤としては、公知の各種光重合開始剤を用いることができる。その中でも、アシルホスフィンオキサイド系化合物が好ましい。好ましい光重合開始剤であるアシルホスフィンオキサイド系化合物としては、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サイド、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サイドなどが挙げられる。

[0072] アゾ系熱重合開始剤としては、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）などが挙げられる。

[0073] 有機過酸化物熱重合開始剤としては、t-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシドや、ベンゾイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、1，6-ビス（t-ブチルペルオキシカルボニルオキシ）ヘキササン、1，1-ビス（t-ブチルペルオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサノンのようなペルオキシドなどを挙げることができる。ただし、熱分解時に臭気の原因となる揮発性物質を放出しないものが好ましい。また、有機過酸化物熱重合開始剤の中でも、1分間半減期温度が100℃以上かつ170℃以下のものが好ましい。

[0074] 重合開始剤の使用量は、（メタ）アクリル樹脂組成物（A）100質量部に対し、0.01質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以上5質量部以下であることがより好ましく、0.3質量部以上1質量部以下であることがさらに好ましい。重合開始剤の使用量を上記範囲とすることによって、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）の重合転化率を適正な範囲にし易くなり、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）に単量体臭が残ることを防止し易くなる。なお、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）の重合転化率は、95質量%以上であることが好ましい。（メ

タ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) の重合転化率が 95 質量%以上であれば、熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) に単量体臭が残ることを防止し易くなる。また、重合開始剤の使用量を上記範囲とすることによって、重合開始剤を添加することにより重合反応の進行を過度に誘発し、その結果、熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) が平滑なシート状にならず、材料破壊を起こす事態を防止し易くなる。

[0075] <多官能性単量体>

本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) を製造する際には、多官能性単量体を用いることが好ましい。多官能性単量体としては、(メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) に含まれる単量体と共重合可能なものを用いる。また、多官能性単量体は重合性不飽和結合を複数有しており、該不飽和結合を末端に有することが好ましい。このような多官能性単量体を用いることによって、共重合体に分子内及び／又は分子間架橋を導入して、熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) の感圧接着剤としての凝集力を高めることができる。

[0076] 通常、ラジカル熱重合などの重合時には、多官能性単量体を用いずとも、ある程度の架橋反応が進行する場合がある。しかしながら、より確実にしかも所望の量の架橋構造を形成させるためには、多官能性単量体を用いることが好ましい。

[0077] 多官能性単量体としては、例えば、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 2-エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 12-ドデカンジオールジ(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレートなどの

多官能性（メタ）アクリレートや、2，4－ビス（トリクロロメチル）－6－*p*－メトキシスチレン－5－トリアジンなどの置換トリアジンの他、4－アクリルオキシベンゾフェノンのようなモノエチレン系不飽和芳香族ケトンなどを用いることができる。中でも、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートが好ましい。多官能性単量体は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0078] 熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の製造に用いる多官能性単量体の量は、（メタ）アクリル樹脂組成物（A）を100質量部として、0.1質量部以上15質量部以下であることが好ましく、0.2質量部以上8質量部以下であることがより好ましく、0.5質量部以上2質量部以下であることがさらに好ましい。多官能性単量体の使用量を上記範囲とすることによって、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）に感圧接着剤としての適正な凝集力を付与し易くなる。

[0079] <人造黒鉛（B）>

本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）を製造する際には、平均粒径が160 μ m以上700 μ m以下の人造黒鉛（B）を用いる。当該人造黒鉛（B）と後述する熱伝導性フィラー（C）とを所定量で併用することによって、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の熱伝導性を向上させつつ、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の成形性を良好に保つことができる。

[0080] 本発明において、人造黒鉛（B）は、石油又は石炭から作られるコークスにピッチ又はタールを加えて混練した後、焼成した上で、さらに加熱して黒鉛化する工程を経たものであることが好ましい。これらの工程を経た後、粉碎することによって、所定の大きさの人造黒鉛（B）を得ることができる。また、人造黒鉛（B）の製造過程において、上記のように混練した後、押出成形や型込成形又はラバープレス（静水圧成形：CIP）によって、例えば電極などに用いるための円筒形などに成型することが好ましい。上記焼成温

度は、好ましくは800℃以上1500℃以下であり、より好ましくは800℃以上1200℃以下であり、特に好ましくは900℃以上1000℃以下である。焼成後に加熱する際の温度は、好ましくは2000℃以上3000℃以下であり、より好ましくは2500℃以上3000℃以下であり、特に好ましくは2700℃以上3000℃以下である。上記の温度範囲にすることで、純度の高い人造黒鉛（B）を得ることができる。

[0081] 本発明に用いる人造黒鉛（B）の平均粒径は、160 μm 以上700 μm 以下である。人造黒鉛（B）の平均粒径の好ましい範囲は、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の厚さや後述する熱伝導性フィラー（C）の粒径にもよると推察されるが、例えば、250 μm 以上500 μm 以下である。

[0082] 従来も人造黒鉛を樹脂組成物に混合させることによって該樹脂組成物の熱伝導性を向上させる技術はあったが、本発明で規定する範囲より小さい粒径の人造黒鉛が使用されていた。これは、通常、粒径の大きなフィラーを用いると、シート状に成形することが難しくなるからである。しかしながら、本発明者らは、人造黒鉛（B）及び熱伝導性フィラー（C）の粒径、並びに、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の厚さなどを所定の範囲とすることによって、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の熱伝導性を向上させつつ、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の成形性を良好に保てることを見出した。

[0083] 本発明によれば、人造黒鉛（B）の平均粒径を上記範囲とすることによって、後述する熱伝導性フィラー（C）との組み合わせで熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）に高い熱伝導性を付与し易くなる。人造黒鉛（B）と後述する熱伝導性フィラー（C）とを併用することによって熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）に高い熱伝導性を付与し易くなるのは、人造黒鉛（B）の粒径が大きく、熱伝導性フィラー（C）の粒径が小さいため、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の厚さ方向において人造黒鉛（B）と熱伝導性フィラー（C）とが繋がって熱の通り道を形成し易くなるためであると推察できる。

[0084] 平均粒径が $160\mu\text{m}$ 未満である人造黒鉛を用いると、熱伝導性感圧接着性シート状成形体の素となる混合組成物の流動性が低くなり易い。混合組成物の流動性が低くなると、該混合組成物をシート状に成形することが困難になり、シート状に成形できたとしても該シートの形状追随性が低くなる。形状追随性が低いシートは、発熱体及び放熱体に貼合した際に、発熱体及び放熱体との密着性が悪くなり、発熱体から放熱体へと熱を伝え難くなる。一方、人造黒鉛（B）より粒径が小さい熱伝導性フィラー（C）を用いたとしても混合組成物の流動性が低くなり難いのは、黒鉛とその他のフィラーとでは、液状成分の吸収のし易さが異なるからであると推察できる。

[0085] 平均粒径が $700\mu\text{m}$ を超える人造黒鉛は、製造することが難しい。また、熱伝導性感圧接着性シート状成形体の厚さに対して人造黒鉛の粒径が大きすぎると、シート状に成形することが困難になる。本発明で規定する厚さを超える厚さの熱伝導性感圧接着性シート状成形体を成形するのであれば、平均粒径が $700\mu\text{m}$ を超える人造黒鉛を使用することも考えられるが、本発明で規定する厚さの範囲を超える厚さの熱伝導性感圧接着性シート状成形体は、厚さ方向の熱抵抗が高くなるため実用的でなくなる虞がある。

[0086] 熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）に含まれる人造黒鉛（B）の量は、（メタ）アクリル樹脂組成物（A） 100 質量部に対して、 100 質量部以上 500 質量部以下であり、好ましくは 250 質量部以上 400 質量部以下である。人造黒鉛（B）の含有量を上記範囲とすることによって、後述する熱伝導性フィラー（C）との組み合わせで熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）に高い熱伝導性を付与し易くなる。一方、人造黒鉛（B）の含有量が 500 質量部を超えると、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の素となる混合組成物の流動性が低下し、上述したように該混合組成物をシート状に成形することが困難になり、シート状に成形できたとしても該シートの形状追随性が低くなる。

[0087] <熱伝導性フィラー（C）>

本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）には、熱伝導性フィラ

ー（C）を用いる。熱伝導性フィラー（C）は、添加することによって熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の熱伝導性を向上させることができるフィラーである。

[0088] 熱伝導性フィラー（C）としては、例えば、長周期表の2、3、又は12族に属する金属の酸化物又は水酸化物を用いることができる。より具体的には、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化マグネシウム、シリカ、ガラス繊維、窒化ホウ素及び窒化アルミニウム等を挙げることができる。この中でも、水酸化アルミニウム及び酸化アルミニウムが、入手が容易で、化学的に安定であり、かつ、多量の配合が可能であることから好ましい。このような熱伝導性フィラー（C）は一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0089] また、本発明に用いる熱伝導性フィラー（C）の平均粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。熱伝導性フィラー（C）の平均粒径の好ましい範囲は、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の厚さや人造黒鉛（B）の粒径にもよると推察されるが、例えば、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。熱伝導性フィラー（C）の平均粒径を上記範囲とすることによって、人造黒鉛（B）との組み合わせで熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）に高い熱伝導性を付与し易くなる。一方、熱伝導性フィラー（C）の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の素となる混合組成物の粘度が高くなり易く、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の成形性が低下する虞がある。

[0090] 熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）に含まれる熱伝導性フィラー（C）の量は、（メタ）アクリル樹脂組成物（A）100質量部に対して、50質量部以上500質量部以下であり、好ましくは250質量部以上400質量部以下である。熱伝導性フィラー（C）の含有量を上記範囲とすることによって、人造黒鉛（B）との組み合わせで熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）に高い熱伝導性を付与し易くなる。一方、熱伝導性フィラー（C）の含有量が500質量部を超えると、熱伝導性感圧接着性シート状成形体

(G)の素となる混合組成物の粘度が増し、熱伝導性感圧接着性シート状成形体(G)の成形性が低下する虞がある。

[0091] <リン酸エステル(D)>

本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体(G)には、リン酸エステル(D)を用いることもできる。リン酸エステル(D)を用いることによって、熱伝導性感圧接着性シート状成形体(G)に難燃性を付与させ易くなる。

[0092] 本発明に用いるリン酸エステル(D)は、25℃における粘度が3000 mPa・s以上300,000 mPa・s以下であることが好ましい。リン酸エステルの粘度を上記範囲とすることで、熱伝導性感圧接着性シート状成形体(G)の成形性が悪くなることを防止し易くなる。なお、本発明においてリン酸エステルの「粘度」とは、以下に説明する方法によって測定した粘度を意味する。

[0093] (リン酸エステルの粘度測定方法)

リン酸エステルの粘度測定には、B型粘度計(東京計器株式会社製)を用いて、以下に示す手順で行う。

(1) 常温の環境でリン酸エステルを300ml計量し、500mlの容器に入れる。

(2) 攪拌用ロータNo. 1、2、3、4、5、6、7から、いずれかを選択し、粘度計に取り付ける。

(3) リン酸エステルが入った容器を粘度計の上に置き、ロータを該容器内の縮合リン酸エステルに沈める。このとき、ロータの目印となる凹みが丁度、リン酸エステルの液状界面にくるように沈める。

(4) 回転数を20、10、4、2の中から選択する。

(5) 攪拌スイッチを入れ、1分後の数値を読み取る。

(6) 読み取った数値に、係数Aを掛け算した値が粘度[mPa・s]となる。

なお、係数Aは、下記表1に示すように、選択したロータNo. と回転数とから決まる。

[0094] [表1]

(表1)

No. \ 回転数	20	10	4	2
1	5	10	25	50
2	20	40	100	200
3	50	100	250	500
4	100	200	500	1000
5	200	400	1000	2000
6	500	1000	2500	5000
7	2000	4000	10000	20000

[0095] また、本発明に用いるリン酸エステル（D）は、大気圧下での15℃以上100℃以下の温度領域において常に液体であることが好ましい。リン酸エステル（D）は、混合する際に液体であれば、作業性が良く、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）を成形することが容易になる。リン酸エステル（D）を含んだ熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）を成形する際、15℃以上100℃以下の環境で、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）を構成する各物質を混合することが好ましい。混合時の温度を上記範囲とすることによって、（メタ）アクリル樹脂組成物（A）のガラス転移温度以上とし、（メタ）アクリル樹脂組成物（A）に含まれる単量体等の揮発あるいは重合反応が始まってしまうことを防止し易くなるため、環境性及び作業性を良くすることができる。

[0096] 本発明には、リン酸エステル（D）として、縮合リン酸エステルも非縮合リン酸エステルも用いることができる。ここでいう「縮合リン酸エステル」とは、1分子内にリン酸エステル部位が複数存在するものを意味し、「非縮合リン酸エステル」とは、1分子内にリン酸エステル部位が1つだけ存在するものを意味する。これまでに説明した条件を満たすリン酸エステルの具体例を以下に列記する。

[0097] 縮合リン酸エステルの具体例としては、1, 3-フェニレンビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）などの芳香族縮合リン酸エステル；ポリオキシアルキレンビスジクロロアルキルホスフェートなどの含ハロゲン系縮合リン酸エステル；非芳香族非ハロゲン系縮合リン酸エステル

；などが挙げられる。これらの中でも、比重が比較的小さく、有害物質（ハロゲンなど）の放出の危険がなく、入手も容易であることなどから、芳香族縮合リン酸エステルが好ましく、1, 3-フェニレンビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）がより好ましい。

[0098] 非縮合リン酸エステルの具体例としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルー2, 6-キシレニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートなどの芳香族リン酸エステル；トリス（ β -クロロプロピル）ホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェートなどの含ハロゲン系リン酸エステル；などが挙げられる。この中でも、有害物質（ハロゲンなど）が発生しないことなどから、芳香族リン酸エステルが好ましい。

[0099] このようなリン酸エステル（D）は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0100] 本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）に使用するリン酸エステル（D）の量は、（メタ）アクリル樹脂組成物（A）を100質量部として、50質量部以上200質量部以下であることが好ましい。リン酸エステル（C）の含有量を上記範囲とすることによって、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の難燃性を向上させやすくなる。

[0101] <その他の添加剤>

本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）には、上述した成分以外にも、本発明の効果を妨げない範囲でさらに公知の各種添加剤を添加することもできる。公知の添加剤としては、発泡剤（発泡助剤を含む。）；ガラス繊維；外部架橋剤；ポリフェノール系、ハイドロキノン系、ヒンダードアミン系などの酸化防止剤；アクリル系ポリマー粒子などの増粘剤；等を挙げることができる。

[0102] <厚さ>

熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の厚さは、0.5 mm以上4.5 mm以下である。熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）を0.5 mm以上とすることによって、当該熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）を発熱体及び放熱体に貼付する際に空気を巻き込むことを防止し易く、結果として熱抵抗の増加を防止し、被着体への貼り付け工程における作業性を良好にし易くなる。また、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）は、ある程度の厚さを有する方が製造し易い。かかる観点から、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の厚さの下限は、好ましくは1 mmであり、より好ましくは1.5 mmである。一方、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）が厚過ぎると厚さ方向の熱抵抗が高くなるため、実用性がなくなる虞がある。かかる観点から、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の厚さの上限は、好ましくは4 mmであり、より好ましくは3 mmである。厚さが0.5 mm未満であると熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の外観が悪化し、一方、厚さが4.5 mmを超えると熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の熱抵抗が大きくなる虞がある。

[0103] 2. 製造方法

本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）は、これまでに説明した物質を混合してシート状に成形した後、又はシート状に成形しながら、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）の重合反応を少なくとも行うことにより得ることができる。

[0104] すなわち、本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の製造方法は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A1）、及び、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）を含む（メタ）アクリル樹脂組成物（A）と、平均粒径が160 μm 以上700 μm 以下の人造黒鉛（B）と、平均粒径が1 μm 以上100 μm 以下の黒鉛以外の熱伝導性フィラー（C）と、を含む混合組成物を作製する工程、並びに、混合組成物をシート状に成形した後、又は、混合組成物をシート状に成形しながら、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ $\alpha 1$ ）の重合反応を行う工程を含んでいる。なお、（メタ）アクリル

酸エステル重合体（A 1）及び／又は（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）由来の構造単位を含む重合体の架橋反応を行う工程を含むことが好ましい。また、その他に使用できる物質や、各物質の好ましい含有比率や、各物質の好ましい平均粒径等は上述した通りであり、説明を省略する。

[0105] 本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の製造方法において、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）の重合反応と、行うことが好ましい、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A 1）及び／又は（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）由来の構造単位を含む重合体の架橋反応と、を行う際には、加熱することが好ましい。当該加熱には、例えば、熱風、電気ヒーター、赤外線などを用いることができる。このときの加熱温度は、重合開始剤が効率良く分解し、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ α 1）及び多官能性単量体の重合が進行する温度が好ましい。温度範囲は、用いる重合開始剤の種類により異なるが、100℃以上200℃以下が好ましく、130℃以上180℃以下がより好ましい。

[0106] 上記混合組成物をシート状に成形する方法は、特に限定されない。好適な方法としては、例えば、剥離処理したポリエステルフィルムなどの工程紙の上に混合組成物を塗布するキャスト法、二枚の剥離処理した工程紙間に混合組成物を挟んでロールの間を通す方法、及び、押出機を用いて混合組成物を押出す際にダイスを通して厚さを制御する方法などが挙げられる。

[0107] また、熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）は、基材の片面又は両面に成形することもできる。当該基材を構成する材料は特に限定されない。当該基材の具体例としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ベリリウム銅などの熱伝導性に優れる金属、及び、合金の箔状物や、熱伝導性シリコーンなどのそれ自体熱伝導性に優れるポリマーからなるシート状物や、熱伝導性添加物を含有させた熱伝導性プラスチックフィルムや、各種不織布や、ガラスクロスや、ハニカム構造体などを挙げることができる。プラスチックフィルムとしては、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルケトン、ポリエー

テルスルホン、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、芳香族ポリアミドなどの耐熱性ポリマーのフィルムを使用することができる。

[0108] 3. 使用例

本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）は、電子機器等に備えられる電子部品等の一部として用いることができる。その際、放熱体のような基材上に直接的に成形して、電子機器に備えられる部品の一部として提供することもできる。当該電子機器及び電子部品の具体例としては、エレクトロルミネッセンス（EL）、発光ダイオード（LED）光源を有する機器における発熱部周囲の部品、自動車等のパワーデバイス周囲の部品、燃料電池、太陽電池、バッテリー、携帯電話、携帯情報端末（PDA）、ノートパソコン、液晶、表面伝導型電子放出素子ディスプレイ（SED）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、又は集積回路（IC）など発熱部を有する機器や部品を挙げることができる。

[0109] なお、本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の電子機器への使用方法の一例として、LED光源を具体例に下記に記述するような使用方法を挙げることができる。すなわちLED光源に直接貼り付ける；LED光源と放熱材料（ヒートシンク、ファン、ペルチェ素子、ヒートパイプ、グラファイトシートなど）との間に挟みこむ；LED光源に接続された放熱材料（ヒートシンク、ファン、ペルチェ素子、ヒートパイプ、グラファイトシートなど）に貼り付ける；LED光源を取り囲む筐体として使用する；LED光源を取り囲む筐体に貼り付ける；LED光源と筐体との隙間を埋める；などの方法である。LED光源の用途例としては、透過型の液晶パネルを有する表示装置のバックライト装置（テレビ、携帯、PC、ノートPC、PDAなど）；車両用灯具；工業用照明；商業用照明；一般住宅用照明；などが挙げられる。

[0110] また、LED光源以外の具体例としては、以下が挙げられる。すなわち、PDPパネル；IC発熱部；冷陰極管（CCFL）；有機EL光源；無機E

L光源；高輝度発光LED光源；高輝度発光有機EL光源；高輝度発光無機EL光源；CPU；MPU；半導体素子；などである。

[0111] 更に本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の使用方法としては、装置の筐体に貼り付けることなどを挙げることができる。例えば、自動車などに使用される装置では、自動車に備えられる筐体の内部に貼り付ける；自動車に備えられる筐体の外側に貼り付ける；自動車に備えられる筐体の内部にある発熱部（カーナビ／燃料電池／熱交換器）と該筐体とを接続する；自動車に備えられる筐体の内部にある発熱部（カーナビ／燃料電池／熱交換器）に接続した放熱板に貼り付ける；ことなどが挙げられる。

[0112] なお、自動車以外にも、同様の方法で本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）を使用することができる。その対象としては、例えばパソコン；住宅；テレビ；携帯電話機；自動販売機；冷蔵庫；太陽電池；表面伝導型電子放出素子ディスプレイ（SED）；有機ELディスプレイ；無機ELディスプレイ；有機EL照明；無機EL照明；有機ELディスプレイ；ノートパソコン；PDA；燃料電池；半導体装置；炊飯器；洗濯機；洗濯乾燥機；光半導体素子と蛍光体とを組み合わせた光半導体装置；各種パワーデバイス；ゲーム機；キャパシタ；などが挙げられる。

[0113] 更に、本発明の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）は上記の使用方法に留まらず、用途に応じて他の方法で使用することも可能である。例えば、カーペットや温暖マットなどの熱の均一化のために使用する；LED光源／熱源の封止剤として使用する；太陽電池セルの封止剤として使用する；太陽電池のバックシートとして使用する；太陽電池のバックシートと屋根との間に使用する；自動販売機内部の断熱層の内側に使用する；有機EL照明の筐体内部に、乾燥剤や吸湿剤と共に使用する；有機EL照明の筐体内部の熱伝導層及びその上に、乾燥剤や吸湿剤と共に使用する；有機EL照明の筐体内部の熱伝導層、放熱層、及びその上に、乾燥剤や吸湿剤と共に使用する；有機EL照明の筐体内部の熱伝導層、エポキシ系の放熱層、及びその上に、乾燥剤や吸湿剤と共に使用する；人や動物を冷やすための装置、衣類、タオ

ル、シートなどの冷却部材に対し、身体と反対の面に使用する；電子写真複写機、電子写真プリンタなどの画像形成装置に搭載する定着装置の加圧部材に使用する；電子写真複写機、電子写真プリンタなどの画像形成装置に搭載する定着装置の加圧部材そのものとして使用する；製膜装置の処理対象体を載せる熱流制御用伝熱部として使用する；製膜装置の処理対象体を載せる熱流制御用伝熱部に使用する；放射性物質格納容器の外層と内装の間に使用する；太陽光線を吸収するソーラパネルを設置したボックス体の中に使用する；CCFLバックライトの反射シートとアルミシャーシの間に使用する；ことなどを挙げることができる。

実施例

[0114] 以下に、実施例にて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、ここで用いる「部」や「%」は、特に断らない限り、質量基準である。

[0115] <流動性>

後述する第1及び第2混合工程を経て得られた混合組成物の流動性を評価した。具体的には、混合組成物が入れられたホバート容器を水平面に対して30°傾け、1分後の該混合組成物の状態で評価した。その結果を表2及び表3に示した。混合組成物が傾斜に沿って流れた場合を「○」、動かなかった場合を「×」とした。混合組成物に流動性がある方が、該混合組成物をシート化し易くなる。すなわち、熱伝導性感圧接着性シート状成形体を製造し易くなる。

[0116] <熱抵抗>

後述する方法で作製した熱伝導性感圧接着性シート状成形体を25mm×25mmの大きさに裁断した試験片を用意した。試験片を150mm×150mm×厚さ3mmのアルミニウム板に貼り付け、試験片の、アルミニウム板に貼り付けた側とは反対側の面に、マイクロセラミックヒーター（坂口電熱株式会社製、商品名：MS-5、25mm×25mm）を両面テープで固定し、該アルミニウム板を宙吊りにした。その後、マイクロセラミックヒ-

ターをスライダックに接続し、60Wで60分間加熱してサーモグラフィーで撮影した。なお、本評価は23℃雰囲気下で行った。

[0117] 表2及び表3に示した「熱抵抗 [°C/W]」は、「{(マイクロセラミックヒーターの表面の最高温度) - (アルミニウム板の、熱伝導性感圧接着性シート状成形体が貼り付けられた側とは反対側の面の最高温度)} [°C] / 発熱量 [W]」を示している。また、表2及び表3に示した「1mm換算値 [°C/W]」は、上記「熱抵抗 [°C/W]」を試験に供した熱伝導性感圧接着性シート状成形体の厚さ [mm] で割った値を示している。

[0118] (実施例1)

反応器に、アクリル酸2-エチルヘキシル94%とアクリル酸6%とからなる単量体混合物100部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.03部及び酢酸エチル700部を入れて均一に溶解し、窒素置換後、80℃で6時間重合反応を行った。重合転化率は97%であった。得られた重合体を減圧乾燥して酢酸エチルを蒸発させ、粘性のある固体状の(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1-1)を得た。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1-1)の重量平均分子量(Mw)は270,000、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)は3.1であった。重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、テトラヒドロフランを溶離液とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレン換算で求めた。

[0119] 次に、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート及びペンタエリスリトールジアクリレートを60:35:5の割合で混合した多官能性単量体0.8部と、アクリル酸2-エチルヘキシル(表2及び表3では、「2EHA」と略記している。)90部と、有機過氧化物熱重合開始剤(1, 6-ビス(t-ブチルペルオキシカルボニルオキシ)ヘキサン(1分間半減期温度は150℃である。))0.8部と、を電子天秤で計量し、これらを上記(メタ)アクリル酸エステル重合体(A1-1)10部と混合した。混合には、恒温槽(東機産業株式会社製、商品名

「ビスコメイト 150111」) 及びホバートミキサー (株式会社小平製作所製、商品名「ACM-5LV T型」、容量: 5 L) を用いた。ホバート容器の温調は60℃に設定し、回転数目盛を3にして10分間攪拌した。この工程を第1混合工程という。

[0120] 次に、リン酸エステル (味の素ファインテクノ株式会社製、商品名「レオフォス65」、化合物名「リン酸トリアリールイソプロピル化物」) 80部と、人造黒鉛 (1) (伊藤黒鉛工業株式会社製、商品名「AGB-特20」、比重: 2.4、平均粒径: $500\ \mu\text{m}$) 300部と、水酸化アルミニウム (日本軽金属株式会社製、商品名「BF-083」、平均粒径: $8\ \mu\text{m}$ 、BET比表面積: $0.8\ \text{m}^2/\text{g}$) 300部と、を計量して上記ホバート容器に投入し、ホバート容器の温調を60℃に設定し、回転数目盛を5にして10分間攪拌した。この工程を第2混合工程という。

[0121] 次に、上記第1及び第2混合工程を経て得た混合組成物を離型PETフィルム上に垂らし、当該混合組成物上にさらに離型PETフィルムを被せた。混合組成物が離型PETフィルムに挟持されたこの積層体を、両者の間隔を2mmにしたロールの間を通し、シート状にした。その後、当該積層体をオーブンに投入し、150℃で15分間加熱した。この加熱工程によって、アクリル酸エステル単量体を重合及び架橋反応させ、熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (以下、単に「シート」と表記する。) (G1) を得た。なお、シート (G1) 中の残存単量体量から (メタ) アクリル酸エステル単量体の重合転化率を計算したところ、99.9%であった。

[0122] (実施例2乃至6、及び比較例1乃至6)

各物質の配合、及びシート厚さを表2及び表3に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、シート (G2~6、GC1~6) を得た。

実施例2乃至6、及び比較例1乃至6で使用した、これまでに説明していない添加剤は、下記の通りである。

・球状アルミナ (電気化学工業株式会社製、商品名「DAM-45」、比重: 3.9、平均粒径: $45\ \mu\text{m}$)

- ・人造黒鉛（２）（伊藤黒鉛工業株式会社製、商品名「AGB-32」、比重：2.4、平均粒径：250 μ m）
- ・人造黒鉛（３）（伊藤黒鉛工業株式会社製、商品名「AGB-130」、比重：2.4、平均粒径：80 μ m）
- ・りんぺん状黒鉛（伊藤黒鉛工業株式会社製、商品名「Z+80」、比重：2.4、平均粒径：250 μ m）

[0123] [表2]

(表2)

	実施例1 (G1)	実施例2 (G2)	実施例3 (G3)	実施例4 (G4)	実施例5 (G5)	実施例6 (G6)
(メタ)アクリル酸 エステル重合体	10	10	10	10	10	10
2EHA	90	90	90	90	90	90
有機過氧化物熱重合開始剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
多官能性単量体	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
リン酸エステル	80	80	80	80	80	80
人造黒鉛(1)	300	300	300		300	300
人造黒鉛(2)				300		
人造黒鉛(3)						
りんぺん状黒鉛						
水酸化アルミニウム	300	300	300	300		
球状アルミナ					300	100
シート厚み[mm]	2	0.8	4	2	2	2
流動性	○	○	○	○	○	○
熱抵抗[°C/W]	0.8	0.5	1.3	1.3	0.8	0.9
1mm換算値[°C/W]	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.5

[0124] [表3]

(表3)

	比較例1 (GC1)	比較例2 (GC2)	比較例3 (GC3)	比較例4 (GC4)	比較例5 (GC5)	比較例6 (GC6)
(メタ)アクリル酸 エステル重合体	10	10	10	10	10	10
2EHA	90	90	90	90	90	90
有機過氧化物熱重合開始剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
多官能性単量体	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
リン酸エステル	80	80	80	80	80	80
人造黒鉛(1)	300	50			300	300
人造黒鉛(2)						
人造黒鉛(3)			300			
りんぺん状黒鉛				300		
水酸化アルミニウム		300	300	300	300	300
球状アルミナ						
シート厚み[mm]	2	2	2	2	0.3	5
流動性	○	○	×	×	○	○
熱抵抗[°C/W]	1.6	2.9	-	-	0.5	3.6
1mm換算値[°C/W]	0.8	1.5	-	-	0.6	0.7

[0125] 表2に示すように、実施例にかかるシート（G1）乃至（G6）は、いずれもシート状に成形する前の混合組成物の流動性が良く、シート状に成形することが容易であった。また、シート（G1）乃至（G6）は熱抵抗の値が低く、熱伝導性に優れていた。一方、表3に示すように、比較例にかかるシート（GC1）乃至（GC6）はシート状に成形することが困難であるか、シート状に成形できたとしても熱抵抗の値が高く、熱伝導性が劣っていた。具体的には、以下の通りであった。

- ・比較例1：黒鉛以外の所定の熱伝導性フィラーを含まない比較例1のシート（GC1）は、熱伝導性が劣っていた。粒径が比較的大きな人造黒鉛だけでは、シートの厚さ方向において熱が通る道を形成し難かったためであると推察できる。

- ・比較例2：所定の人造黒鉛の含有量が本発明で規定する範囲に満たない比較例2のシート（GC2）も、熱伝導性が劣っていた。人造黒鉛の含有量が少なかったことで、シートの厚さ方向において熱が通る道を形成し難かったためであると推察できる。

- ・比較例3：比較例3では従来よく使用されている程度の粒径の人造黒鉛を、実施例で用いた人造黒鉛と同量用いた。その結果、原因は定かでないが、混合組成物の流動性が劣り、シート状に成形し難かった。

- ・比較例4：比較例4では、実施例で用いた人造黒鉛と同程度の粒径及び比重である天然黒鉛（りんぺん状黒鉛）を使用した。その結果、原因は定かでないが、混合組成物の流動性が劣り、シート状に成形し難かった。

- ・比較例5：シート厚が本発明で規定する範囲未満である比較例5のシート（GC5）は、熱伝導性が劣っていた。これは、使用した人造黒鉛の粒径がシート厚に対して大きかったため、シート状に成形することができはしたものの表面状態が悪くなり、アルミニウム板とヒーターとに密着できていなかったためであると推察できる。

- ・比較例6：シート厚が本発明で規定する範囲を超えた比較例6のシート（GC6）も、熱伝導性が劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1)、及び、(メタ) アクリル酸エステル単量体 (α 1) を含む(メタ) アクリル樹脂組成物 (A) を100質量部と、
- 平均粒径が160 μ m以上700 μ m以下の人造黒鉛 (B) を100質量部以上500質量部以下と、
- 平均粒径が1 μ m以上100 μ m以下の黒鉛以外の熱伝導性フィラー (C) を50質量部以上500質量部以下と、
- を含む混合組成物をシート状に成形した後、又は前記混合組成物をシート状に成形しながら、前記(メタ) アクリル酸エステル単量体 (α 1) の重合反応が少なくとも行われてなる、
- 厚さが0.5 mm以上4.5 mm以下の熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G)。
- [請求項2] 前記人造黒鉛が、石油又は石炭から作られるコークスにピッチ又はタールを加えて混練した後、800℃以上1500℃以下で焼成した上で、さらに2000℃以上3000℃以下に加熱して黒鉛化する工程を経たものである、請求項1に記載の熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G)。
- [請求項3] 前記黒鉛以外の熱伝導性フィラー (C) が、長周期表の2、3、又は12族に属する金属の酸化物又は水酸化物を含む、請求項1又は2に記載の熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G)。
- [請求項4] 前記黒鉛以外の熱伝導性フィラー (C) が、アルミニウムの酸化物又は水酸化物を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G)。
- [請求項5] 前記混合組成物がさらにリン酸エステル (D) を50質量部以上200質量部以下含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G)。
- [請求項6] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A 1)、及び、(メタ) アク

リル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) を含む (メタ) アクリル樹脂組成物 (A) を 100 質量部と、

平均粒径が $160\ \mu\text{m}$ 以上 $700\ \mu\text{m}$ 以下の人造黒鉛 (B) を 100 質量部以上 500 質量部以下と、

平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の黒鉛以外の熱伝導性フィラー (C) を 50 質量部以上 500 質量部以下と、

を含む混合組成物を作製する工程、並びに、

前記混合組成物をシート状に成形した後、又は、前記混合組成物をシート状に成形しながら、前記 (メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) の重合反応を行う工程、

を含む、熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) の製造方法。

[請求項7] 前記 (メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) の重合反応を行う工程において、該 (メタ) アクリル酸エステル単量体 ($\alpha 1$) を 100°C 以上 200°C 以下の温度に加熱することを特徴とする、請求項6に記載の熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) の製造方法。

[請求項8] 前記人造黒鉛として、石油又は石炭から作られるコークスにピッチ又はタールを加えて混練した後、 800°C 以上 1500°C 以下で焼成した上で、さらに 2000°C 以上 3000°C 以下に加熱して黒鉛化する工程を経たものを用いる、請求項6又は7に記載の熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) の製造方法。

[請求項9] 前記黒鉛以外の熱伝導性フィラー (C) が、長周期表の2、3、又は12族に属する金属の酸化物又は水酸化物を含む、請求項6～8のいずれか一項に記載の熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) の製造方法。

[請求項10] 前記黒鉛以外の熱伝導性フィラー (C) が、アルミニウムの酸化物又は水酸化物を含む、請求項6～9のいずれか一項に記載の熱伝導性感圧接着性シート状成形体 (G) の製造方法。

[請求項11] 前記混合組成物にさらにリン酸エステル (D) を 50 質量部以上 2

00質量部以下を混合させる、請求項6～10のいずれか一項に記載の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）の製造方法。

[請求項12] 放熱体及び該放熱体に貼合された請求項1～5のいずれか一項に記載の熱伝導性感圧接着性シート状成形体（G）を備えた電子機器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J7/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09J4/06(2006.01)i, C09J9/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10, C08F2/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/116686 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), claims; paragraphs [0025], [0066] to [0072] & CN 101454419 A & KR 10-2008-0113427 A	1-12
A	JP 2008-291220 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; example 2 (Family: none)	1-12
A	JP 2006-510761 A (Tesa AG.), 30 March 2006 (30.03.2006), claims; examples & US 2006/0153981 A1 & EP 1576065 A1 & WO 2004/056932 A1 & KR 10-2005-0085822 A	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2012 (18.06.12)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J7/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09J4/06(2006.01)i, C09J9/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J1/00-201/10, C08F2/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/116686 A1（日本ゼオン株式会社） 2007. 10. 18, 【請求の範囲】、【0 0 2 5】、【0 0 6 6】－ 【0 0 7 2】 & CN 101454419 A & KR 10-2008-0113427 A	1-12
A	JP 2008-291220 A（日立化成工業株式会社） 2008. 12. 04, 【特許請求の範囲】、【実施例 2】 (ファミリーなし)	1-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

松原 宜史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

4 1 6 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-510761 A (テサ・アクチエンゲゼルシャフト) 2006. 03. 30, 【特許請求の範囲】、【実施例】 & US 2006/0153981 A1 & EP 1576065 A1 & WO 2004/056932 A1 & KR 10-2005-0085822 A	1-12