

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4557136号
(P4557136)

(45) 発行日 平成22年10月6日(2010.10.6)

(24) 登録日 平成22年7月30日(2010.7.30)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 83/07 (2006.01) CO8L 83/07
CO8K 3/00 (2006.01) CO8K 3/00
CO8L 83/05 (2006.01) CO8L 83/05
CO8L 83/06 (2006.01) CO8L 83/06

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2004-143977 (P2004-143977)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成16年5月13日(2004.5.13)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-325211 (P2005-325211A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成17年11月24日(2005.11.24)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成18年5月16日(2006.5.16)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	後藤 智幸
			群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
			信越化学工業株式会社 シリコン電子
			材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性シリコンゴム組成物及び成型品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 25 における粘度が $50 \sim 100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、一分子中に平均 2 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン：2～99 質量部

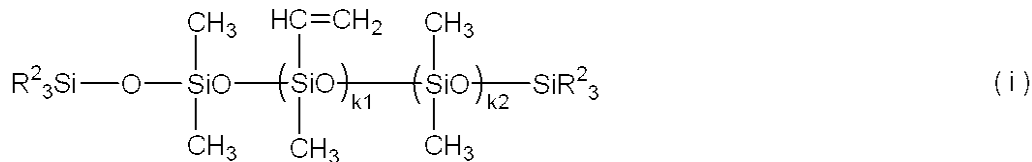
(B) 25 における粘度が $1 \sim 100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、一分子中に平均 2 個以上のケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノポリシロキサン：全成分中の総ケイ素原子結合アルケニル基 1 モルに対して、(B) 成分のケイ素原子結合水素原子が 0.1～6.0 モルとなる量

(C) 熱伝導性充填剤：(A) 成分と (E) 成分との合計 100 質量部に対して 100～3,500 質量部

(D) 白金触媒：有効量

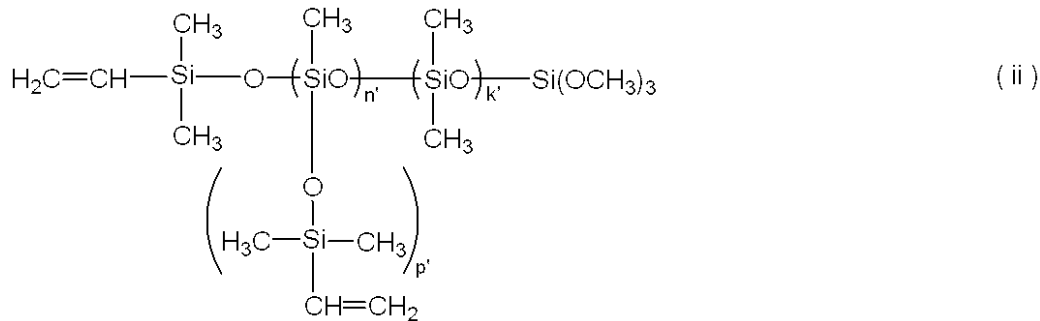
(E) 下記式 (i)～(iii) のいずれかで表される分子量が 10,000 以上のオルガノポリシロキサン：98～1 質量部（但し、(A) 成分と (E) 成分との合計は 100 質量部である。）

【化 1】



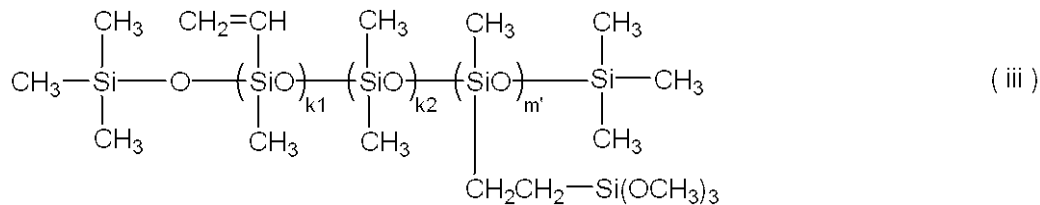
(式中、 R^2 は炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基、アルケニルオキシ基又はアシロキシ基であり、 k_1 は 0 ~ 20 の整数であり、 k_2 は 130 ~ 1,000 の整数であり、 $k_1 + k_2$ の和は 130 ~ 1,000 である。)

【化 2】



(式中、 k' は 99 ~ 999 の整数、 n' は 1 ~ 20 の整数、 p' は 50 ~ 1,000 の整数であり、 $k' + n'$ の和は 100 ~ 1,000 である。)

【化 2 4】



(式中、 k_1 は 0 ~ 20 の整数、 k_2 は 99 ~ 999 の整数、 m' は 1 ~ 20 の整数であり、 $k_1 + k_2 + m'$ の和は 100 ~ 1,000 である。)

(F) 下記一般式 (III) で表されるジオルガノポリシロキサン：上記 (C) 成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 30 質量部

【化 3】



(式中、Dはメチル基又はアルケニル基であり、 R^2 は前記で示される基である。また、 s は 0 ~ 10 の整数、 t は 3 ~ 120 の整数であり、 $s + t$ の和は 5 ~ 129 の整数である。)

を含有してなる熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項 2】

式 (i) のオルガノポリシロキサンが、下記式 (i) - 1 又は (i) - 2 で示されるものである請求項 1 記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

10

20

30

40

ルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛から選ばれる少なくとも１種以上の金属酸化物を１００～８００重量部配合した絶縁性組成物が開示されている。

【０００４】

また、絶縁性を必要としない場所に用いられる放熱材料として、特開昭５６－１００８４９号公報（特許文献２）には、付加硬化型シリコンゴムにシリカ及び銀、金、ケイ素等の熱伝導性粉末６０～５００重量部を配合した組成物が開示されている。

【０００５】

しかし、これらの熱伝導性材料は、熱伝導率が１．５Ｗ／ｍＫ未満のものしか得られず、熱伝導性を向上させるために熱伝導性充填剤を多量に高充填すると流動性が低下し、成形加工性が非常に悪くなるという問題があった。

10

【０００６】

そこで、これを解決する方法として、特開平１－６９６６１号公報（特許文献３）には、平均粒径５μｍ以下のアルミナ粒子１０～３０重量％と、残部が単一粒子の平均粒径１０μｍ以上であり、かつカッティングエッジを有しない形状である球状コランダム粒子からなるアルミナを充填する高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物が開示されている。また、特開平４－３２８１６３号公報（特許文献４）には、平均重合度６，０００～１２，０００のゴム状のオルガノポリシロキサンと平均重合度２００～２，０００のオイル状のオルガノポリシロキサンを併用したベースポリマー成分１００重量部当たり球状酸化アルミニウム粉末５００～１，２００重量部からなる熱伝導性シリコンゴム組成物が開示されている。

20

【０００７】

しかし、これらの方法を用いてもベースポリマー成分１００重量部当たり酸化アルミニウム粉末を１，０００重量部以上（酸化アルミニウム７０体積％以上）の充填を行おうとすると、粒子の組合せ及びシリコンベースの粘度調整だけでは成形加工性の向上に限界があった。

【０００８】

そこで、成形加工性の向上を解決する手段として、特開２０００－２５６５５８号公報（特許文献５）では、ウェッターとして加水分解性基含有メチルポリシロキサンを０．１～５０体積％含有してなる熱伝導性シリコンゴム組成物が開示されている。この方法により、熱伝導性シリコンゴム組成物の成形加工性は大きく向上することとなった。しかしながら、該手法においても、更なる高熱伝導性を実現する為、ウェッターの添加割合を増やしていくと、粘度上昇は低減されるものの、流れ性が低下するという問題があった。

30

【０００９】

【特許文献１】特開昭４７－３２４００号公報

【特許文献２】特開昭５６－１００８４９号公報

【特許文献３】特開平１－６９６６１号公報

【特許文献４】特開平４－３２８１６３号公報

【特許文献５】特開２０００－２５６５５８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【００１０】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱性及び成形性、特に流れ性が良好な熱伝導性シリコンゴム組成物、及びこの組成物を硬化させて得られる成型品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、（Ａ）２５における粘度が５０～１００，０００ｍＰａ・ｓであり、一分子中に平均２個以上のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、（Ｂ）２５における粘度が１～１００，０００ｍＰａ・ｓであり、一分子中に平均２個以上のケイ素原子に結合した水素原子を含

50

有するオルガノポリシロキサン、(C)熱伝導性充填剤、(D)白金触媒、及び(E)下記式(i)～(iii)のいずれかで表される分子量が10,000以上のオルガノポリシロキサンの特定量を含む熱伝導性シリコンゴム組成物が、熱伝導性充填剤を多量に含有していても、取扱性及び成形性、特に流れ性が良好であることを見出し、本発明をなすに至った。

【0013】

従って、本発明は、

(A)25における粘度が50～100,000mPa・sであり、一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合アルケニル基を含むオルガノポリシロキサン：2～99質量部

10

(B)25における粘度が1～100,000mPa・sであり、一分子中に平均2個以上のケイ素原子に結合した水素原子を含むオルガノポリシロキサン：全成分中の総ケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.1～6.0モルとなる量

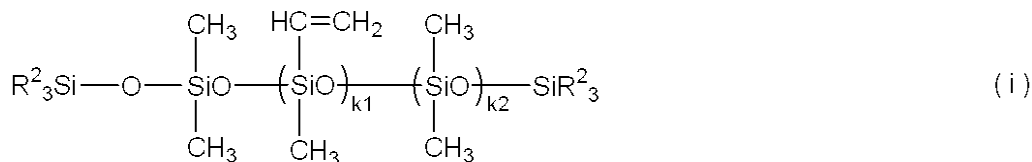
(C)熱伝導性充填剤：(A)成分と(E)成分との合計100質量部に対して100～3,500質量部

(D)白金触媒：有効量

(E)下記式(i)～(iii)のいずれかで表される分子量が10,000以上のオルガノポリシロキサン：98～1質量部(但し、(A)成分と(E)成分との合計は100質量部である。)

20

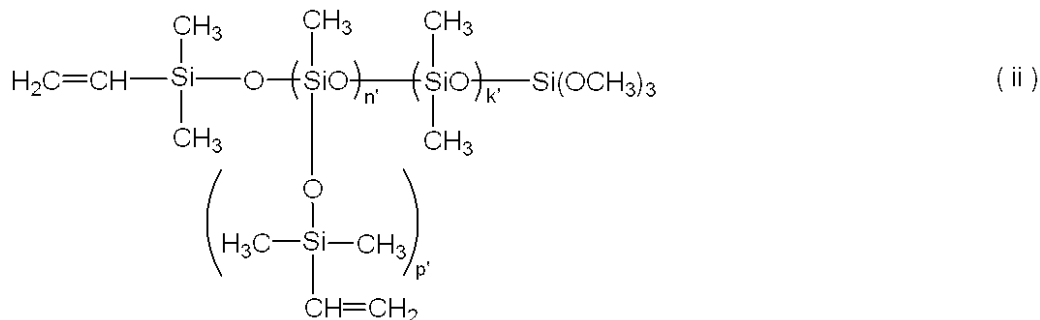
【化27】



(式中、 R^2 は炭素原子数1～4のアルコキシ基、アルケニルオキシ基又はアシロキシ基であり、 k_1 は0～20の整数であり、 k_2 は130～1,000の整数であり、 k_1+k_2 の和は130～1,000である。)

【化28】

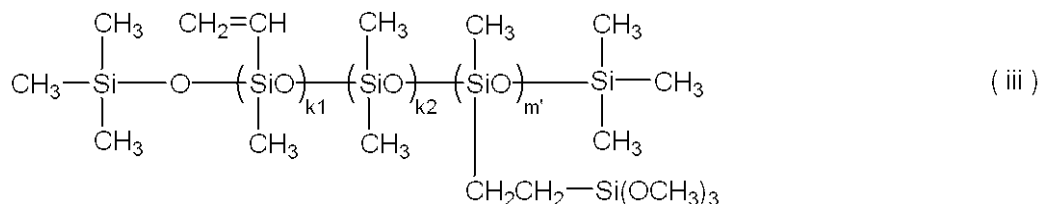
30



(式中、 k' は99～999の整数、 n' は1～20の整数、 p' は50～1,000の整数であり、 $k'+n'$ の和は100～1,000である。)

40

【化29】



(式中、 k_1 は0～20の整数、 k_2 は99～999の整数、 m' は1～20の整数であり、 k_1+k_2+m' の和は100～1,000である。)

50

(F) 下記一般式 (I I I) で表されるジオルガノポリシロキサン：上記 (C) 成分 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 3 0 質量部

【化 3 0】



(式中、D はメチル基又はアルケニル基であり、R² は前記で示される基である。また、s は 0 ~ 1 0 の整数、t は 3 ~ 1 2 0 の整数であり、s + t の和は 5 ~ 1 2 9 の整数である。)

を含有してなる熱伝導性シリコーンゴム組成物、及びこの熱伝導性シリコーンゴム組成物を硬化させて得られる成型品を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 4】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、高熱伝導性を実現するために熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱性及び成形性、特に流れ性が良好なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を詳細に説明する。

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは、本組成物の主剤 (ベースポリマー) であり、より好ましくは一分子中に平均 2 個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有することを特徴とする。また、一分子中のアルケニル基の数は、通常 2 0 個以下、特に 1 0 個以下程度であることが好ましい。一分子中のケイ素原子結合アルケニル基の平均値が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化せず、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーンゴム硬化物のゴム物性が低下する場合がある。

【 0 0 1 6】

なお、このアルケニル基の含有量は、一分子中のケイ素原子に結合する全有機基の 0 . 0 1 ~ 2 0 m o l %、特に 0 . 1 ~ 1 0 m o l % とすることが好ましい。また、このアルケニル基は、分子鎖末端のケイ素原子に結合していても、分子鎖途中のケイ素原子に結合していても、前記両者に結合していてもよいが、組成物の硬化速度、硬化物の物性等の点から、少なくとも分子鎖末端のケイ素原子、特に分子鎖両末端のケイ素原子に結合したアルケニル基を含んだものであることが好ましい。

【 0 0 1 7】

(A) 成分のケイ素原子結合アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の、通常、炭素原子数 2 ~ 8 個、好ましくは炭素原子数 2 ~ 6 個程度のものが挙げられ、好ましくはビニル基である。また、(A) 成分のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基 (即ち、アルケニル基以外のケイ素原子に結合した非置換又はハロゲン置換の一価炭化水素基) としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラールキル基、あるいはこれらの水素原子が部分的に塩素原子、フッ素原子などで置換されたハロゲン炭化水素基等の、通常、炭素原子数 1 ~ 1 2 個、好ましくは炭素原子数 1 ~ 8 個程度のものが例示されるが、好ましくはアルキル基、アリール基であり、より好ましくはメチル基、フェニル基である。

【 0 0 1 8】

また、(A) 成分の 2 5 における粘度は 5 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 m P a · s であり、好ましくは 1 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 m P a · s である。2 5 における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性、例えば、ゴム硬度、引張り強度、

引裂き強度等のゴム強度、伸び等のゴム物性が著しく低下してしまい、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコンゴム組成物の取扱作業性が著しく低下する。このような(A)成分のオルガノポリシロキサン分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、環状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、3次元網状構造が挙げられ、好ましくは、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された基本的に直鎖状構造のジオルガノポリシロキサンである。また、(A)成分はこれらの分子構造を有する単一の重合体、これらの分子構造からなる共重合体、又はこれらの重合体の混合物である。

【0019】

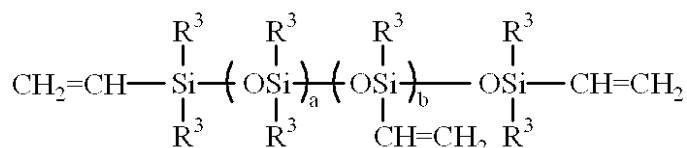
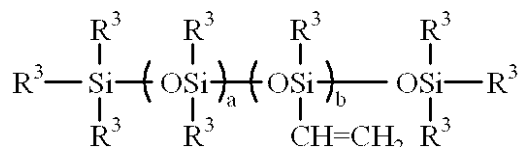
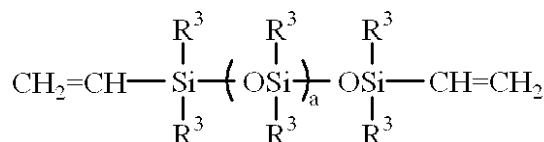
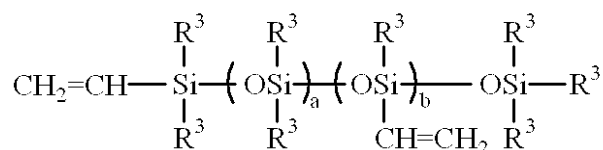
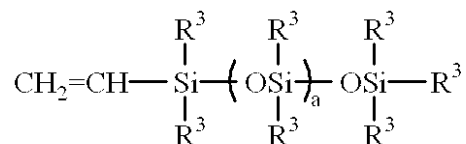
(A)成分のオルガノポリシロキサンは、公知の方法によって得ることが可能である。一般的な製造方法を挙げると、オルガノシクロポリシロキサンとヘキサオルガノジシロキサンとをアルカリ又は酸触媒の存在下に平衡化反応を行うことによって得ることができる。(A)成分の例としては、下記一般式で示される化合物が挙げられる。

【0020】

なお、下記一般式中 R^3 は、炭素原子数1~12、特に1~8のハロゲン置換又は非置換の一価炭化水素基であり、前記したアルケニル基を除く、ケイ素原子に結合した置換又は非置換一価炭化水素基として例示したものと同様であり、好ましくはメチル基、フェニル基である。a、bはa=1、b=0の整数であり、好ましくは、a=1~20の整数、b=10~1,000の整数であり、a+bはこのオルガノポリシロキサンの粘度を上記した値とする数である。

【0021】

【化2】



【0022】

(A)成分の配合量は、(A)成分と後述する(E)成分及び任意成分である(F)成分との合計100質量部に対して2~99質量部であり、好ましくは30~95質量部で

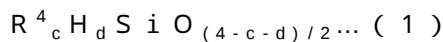
あり、より好ましくは50～95質量部である。配合量が少なすぎるとシリコンゴム硬化物の機械的強度が低下してしまい、多すぎると(C)成分に対する(E)成分の比率が低くなり、流動性向上効果が得られない。

【0023】

(B)成分のオルガノポリシロキサンは、本組成物の架橋剤であり、一分子中に平均2個以上のケイ素原子に結合した水素原子(即ち、SiH基)を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

【0024】

ここで、(B)成分は、(A)成分と反応し、架橋剤として作用するものであれば、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている、例えば、直鎖状、環状、分岐鎖状、3次元網状構造等、各種のものが使用可能であるが、一分子中に平均2個以上のケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)を有する必要がある、好ましくは2～200個、より好ましくは3～100個有することが望ましい。このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、下記平均組成式(1)で示されるものが好適に用いられる。



【0025】

上記式(1)中、 R^4 は、脂肪族不飽和結合を除く、好ましくは炭素原子数1～10の、非置換又は置換の一価炭化水素基であり、この R^4 としては、(A)成分における前記したアルケニル基を除くケイ素原子に結合した非置換又は置換の一価炭化水素基として例示したものと同一ものを挙げることができ、好ましくはアルキル基、アリール基であり、より好ましくはメチル基、フェニル基である。また、cは0.7～2.1、dは0.001～1.0で、かつc+dが0.8～3.0を満足する正数であり、好ましくは、cは1.0～2.0、dは0.01～1.0、c+dが1.5～2.5である。

【0026】

一分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上含有されるSiH基は、分子鎖末端、分子鎖途中のいずれに位置していてもよく、またこの両方に位置するものであってもよいが、一分子中のケイ素原子の数(又は重合度)は、通常2～300個、好ましくは4～150個程度のものが望ましく、また本発明においては、25における粘度が、1～100,000mPa・s、好ましくは1～5,000mPa・s程度の、室温(25)で液状のものが使用される。

【0027】

式(1)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして具体的には、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、メチルハイドロジェンシクロポリシロキサン、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、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、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、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、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、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シロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、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シロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、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シロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、(CH₃)₂HSiO_{1/2}単位と(CH₃)₃SiO_{1/2}単位と(C₆H₅)₃SiO_{1/2}単位とからなる共重合体、(CH₃)₂HSiO_{1/2}単位とHSiO_{3/2}単位と(C₆H₅)₃SiO_{1/2}単位とからなる共重合体などが挙げられる。

【0028】

(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、公知の製造方法によって得ることが可能である。一般的な製造方法を挙げると、例えば、オクタメチルシクロテトラシロキサン及び/又はテトラメチルシクロジシロキサンと末端基となり得るヘキサメチルジシロキサン或いは1,1'-ジハイドロ-2,2',3,3'-テトラメチルジシロキサ

10

20

30

40

50

ン単位を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に - 10 ~ + 40 程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

【 0 0 2 9 】

(B) 成分の含有量は、全成分 (特には、(A) 成分、(E) 成分及び任意の (F) 成分) 中の総ケイ素原子結合アルケニル基 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 . 1 ~ 6 . 0 モル、好ましくは 0 . 2 ~ 3 . 0 モルとなる量である。(B) 成分の含有量が上記範囲の下限未満となる量であると、得られるシリコンゴム組成物が十分に硬化しなくなり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコンゴムが非常に硬質となり、表面に多数のクラックが生じてしまう。

10

【 0 0 3 0 】

(C) 成分の熱伝導性充填剤は、熱伝導性を有する無機粉末及び / 又は金属粉末であることが好ましく、具体的には、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、グラファイト等から選択される無機粉末の 1 種以上、あるいはアルミニウム、銅、銀、金、ニッケル、鉄、ステンレス等から選択される金属粉末の 1 種以上を用いることができ、各種粉末を組み合わせることもできる。

【 0 0 3 1 】

(C) 成分の平均粒径としては特に限定されないが、好ましくは 50 μm 以下、通常 0 . 1 ~ 50 μm 、好ましくは 0 . 2 ~ 30 μm 、より好ましくは 0 . 2 ~ 20 μm である。平均粒径が 50 μm を超えると分散性が悪くなるおそれがあり、液状シリコンゴムの場合、放置しておくとも熱伝導性充填剤が沈降するおそれがある。なお、平均粒径は、例えば、レーザー光回折法による粒度分布測定における累積重量平均値 (D_{50})、又はメジアン径等として求めることができる。

20

【 0 0 3 2 】

また、熱伝導性充填剤の形状は、丸みを帯びた球状に近いものであることが好ましい。形状が丸みを帯びているものほど高充填しても粘度の上昇を抑えることができる。このような球状の熱伝導性充填剤としては、昭和電工株式会社製の球状アルミナ A S シリーズ、株式会社アドマテックス製の高純度球状アルミナ A O シリーズ等が挙げられる。更に、粒径の大きい熱伝導性充填剤粉末と粒径の小さい熱伝導性充填剤粉末を最密充填理論分布曲線に従う比率で組み合わせることが、充填効率の向上、低粘度化及び高熱伝導化のために好ましい。

30

【 0 0 3 3 】

(C) 成分の含有量は、(A) 成分と (E) 成分との合計、あるいは任意成分である (F) 成分を配合する場合、(A) 成分と (E) 成分と (F) 成分との合計 100 質量部に対して 100 ~ 3 , 500 質量部であり、好ましくは 500 ~ 3 , 000 質量部であり、より好ましくは 500 ~ 2 , 500 質量部であり、特に好ましくは 1 , 000 ~ 2 , 500 質量部である。(C) 成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコンゴムの熱伝導性が不十分となり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコンゴム組成物の配合が難しくなり、組成物の粘度が高くなり、成形加工性が悪くなってしまう。

40

【 0 0 3 4 】

(D) 成分の白金触媒は、本組成物の硬化を促進するための触媒であり、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸アルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

(D) 成分の含有量は、触媒としての有効量であれば特に限定されないが、例えば、(A) 成分、(B) 成分、(E) 成分 (もしくは、(F) 成分を配合する場合、(A) 成分、(B) 成分、(E) 成分及び (F) 成分) の合計質量に対して、本成分中の金属白金分が質量基準で 0 . 01 ~ 1 , 000 ppm となる量であり、好ましくは 0 . 05 ~ 500

50

ppm、特に好ましくは0.1～500ppmとなる量である。(D)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコンゴム組成物が十分に硬化しなくなる場合があり、一方、上記範囲の上限を超える量を配合しても、得られるシリコンゴム組成物の硬化速度が向上しないおそれがある。

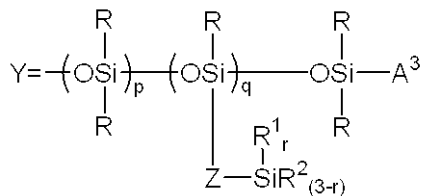
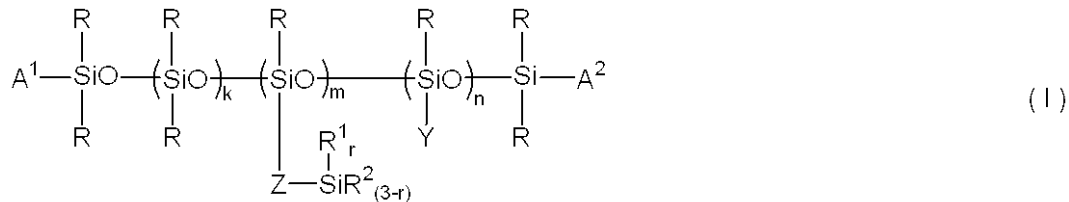
【0036】

(E)成分は、(C)成分の熱伝導性充填剤を多量に配合しても取扱性及び成形性、特に流れ性が良好となる本組成物の特徴を付与する成分であり、下記一般式(I)で表される分子量が10,000以上、好ましくは10,000～500,000、更に好ましくは15,000～100,000のオルガノポリシロキサンである。なお、ここでの分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)分析における重量平均分子

10

【0037】

【化3】



20

(式中、Rは同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、R¹は炭素原子数1～4の一価炭化水素基であり、R²は炭素原子数1～4のアルコキシ基、アルケニルオキシ基又はアシロキシ基であり、Zは酸素原子又は炭素原子数2～10の二価炭化水素基である。rは0,1又は2であり、k,m,n,p,qは各々、k=100～1,000の整数、m=0～20の整数、n=0～20の整数、p=50～1,000の整数、q=0～20の整数であり、k+m+nの和は100～1,000である。また、A¹,A²及びA³は、それぞれR、又は-Z-Si(R¹_r)R²_(3-r)(R¹,R²,r及びZは前記と同様である。)で示される基であり、一分子中に少なくとも1個の-Z-Si(R¹_r)R²_(3-r)基を含有するものである。また、分子中のシロキサン(Si-O-Si)構造に関与するケイ素原子の数は、通常、100～1,000、好ましくは130～1,000、より好ましくは200～800程度であることが望ましい。)

30

【0038】

ここで、Rは、好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは1～10の同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、このような一価炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などの飽和炭化水素基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基などの不飽和炭化水素基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換炭化水素基、シアノ置換炭化水素基などが挙げられるが、好ましくはメチル基、フェニル基及びビニル基である。

40

【0039】

また、R¹としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基が挙げられ、R²としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ

50

基、アセトキシ基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、プロペノキシ基、イソプロペノキシ基等が挙げられる。また、Zとしては、酸素原子の他、二価の炭化水素基として通常、炭素原子数2～6の下記のアルキレン基等が例示される。

-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、
-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-

【0040】

rは好ましくは0又は1、特に好ましくは0である。kは好ましくは200～800の整数、mは好ましくは0～10の整数、nは好ましくは0～10の整数、pは好ましくは100～800の整数、qは好ましくは0～10の整数、かつk+m+nの和は好ましくは200～800である。k+m+nの和が1,000以上では、組成物の粘度が極端に高くなってしまう。

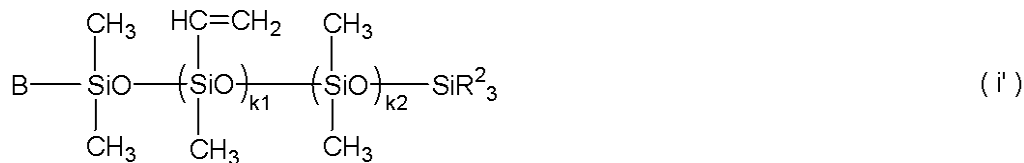
10

【0041】

更に、(E)成分が下記一般式(i')で表される両末端3官能の加水分解性基含有ジオルガノポリシロキサンである場合、良好な流れ性を維持した状態で、組成物の粘度を低下させる効果が高くなるために好ましい。

【0042】

【化4】



20

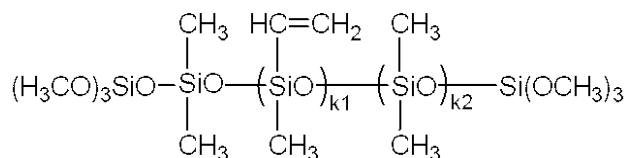
(式中、Bは-O-SiR²₃(R²は前記と同様である)で示される基である。k₁は0～20の整数であり、k₂は130～1,000の整数であり、k₁+k₂の和は130～1,000、好ましくは200～1,000である。)

【0043】

(E)成分のジオルガノポリシロキサンの代表例を下記に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0044】

【化5】

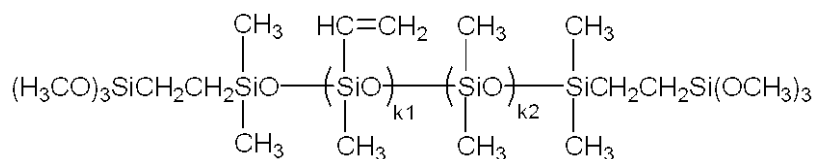


30

(式中、k₁は0～20、好ましくは0～10の整数、k₂は130～1,000、好ましくは200～800の整数であり、k₁+k₂の和は130～1,000、好ましくは200～800である。)

【0045】

【化6】

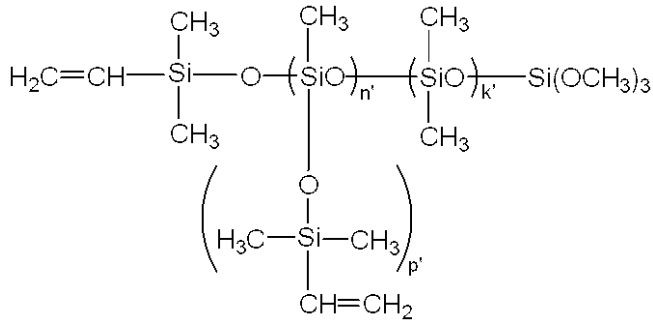


40

(式中、k₁は0～20、好ましくは0～10の整数、k₂は130～1,000、好ましくは200～800の整数であり、k₁+k₂の和は130～1,000、好ましくは200～800である。)

【0048】

【化 9】

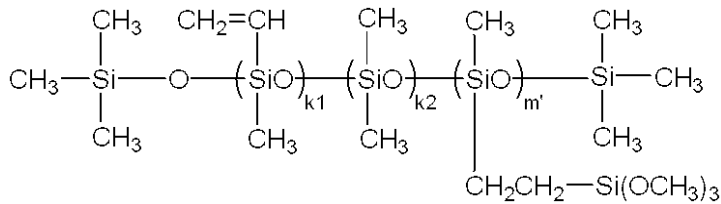


10

(式中、 k' は 99 ~ 999、好ましくは 200 ~ 800 の整数、 n' は 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の整数、 p' は 50 ~ 1,000、好ましくは 100 ~ 800 の整数であり、 $k' + n'$ の和は 100 ~ 1,000、好ましくは 100 ~ 800 である。)

【0049】

【化 10】



20

(式中、 k_1 は 0 ~ 20、好ましくは 0 ~ 10 の整数、 k_2 は 99 ~ 999、好ましくは 200 ~ 800 の整数、 m' は 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の整数であり、 $k_1 + k_2 + m'$ の和は 100 ~ 1,000、好ましくは 200 ~ 800 である。)

【0051】

(E) 成分の添加量は、(E) 成分と (A) 成分との合計、あるいは後述する (F) 成分を配合する場合、(E) 成分と (A) 成分と (F) 成分との合計が 100 質量部となる量において 98 ~ 1 質量部、好ましくは 70 ~ 5 質量部、より好ましくは 50 ~ 5 質量部であるが、一方、(C) 成分に対しては、(C) 成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 30 質量部が好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 20 質量部であり、特に好ましくは 0.1 ~ 10 質量部である。(E) 成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコンゴム組成物の成形性が低下し、一方、上記範囲の上限を超えると、それ以上の効果が期待できず、また組成物中の (C) 成分の含有割合が減少し、熱伝導率の低下を招いてしまう。

30

【0052】

(F) 成分のジオルガノポリシロキサンは、必要に応じて配合してもよい任意成分であり、(E) 成分と同様、熱伝導性充填剤を多量に含有した際に、取扱性及び成形性を良好に保つことを可能にする成分であり、(E) 成分と併用することにより、組成物の粘度をより効果的に低減させることができる。(F) 成分のジオルガノポリシロキサンは、下記一般式 (III) で表される化合物である。

40

【0053】

【化 12】



(式中、D はメチル基又はアルケニル基であり、 R^2 は前記で示される基である。また、 s は 0 ~ 10 の整数、 t は 3 ~ 120 の整数であり、 $s + t$ の和は 5 ~ 129、好ましくは 5 ~ 120 の整数である。)

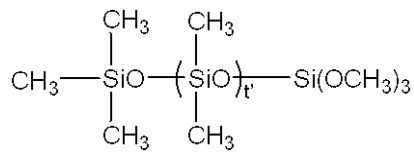
50

【 0 0 5 4 】

(F) 成分であるジオルガノポリシロキサンの代表例を下記に示すが、本成分はこれに限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

【 化 1 3 】

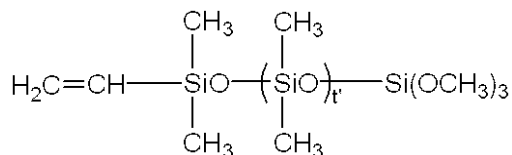


(式中、 t' は 5 ~ 1 2 0、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 の整数である。)

10

【 0 0 5 6 】

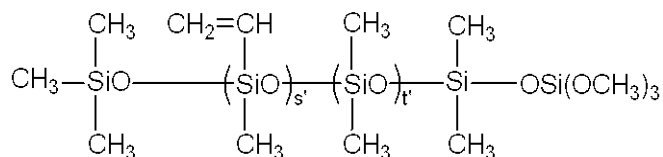
【 化 1 4 】



(式中、 t' は 5 ~ 1 2 0、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 の整数である。)

【 0 0 5 7 】

【 化 1 5 】

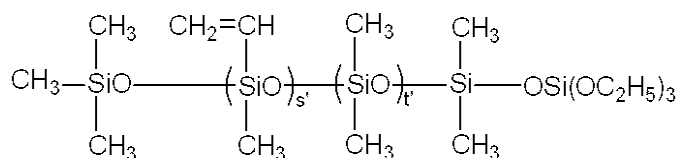


(式中、 s' は 0 ~ 1 0、好ましくは 0 ~ 5 の整数、 t' は 3 ~ 1 2 0、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 の整数であり、 $s' + t'$ の和は 5 ~ 1 2 9、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 である。)

20

【 0 0 5 8 】

【 化 1 6 】



(式中、 s' は 0 ~ 1 0、好ましくは 0 ~ 5 の整数、 t' は 3 ~ 1 2 0、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 の整数であり、 $s' + t'$ の和は 5 ~ 1 2 9、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 である。)

30

【 0 0 5 9 】

(F) 成分の添加量は、(C) 成分 1 0 0 質量部に対して、通常 3 0 質量部以下 (即ち、0 ~ 3 0 質量部) であり、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 質量部であり、特に好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 質量部である。また、(A) 成分、(E) 成分と (F) 成分との合計 1 0 0 質量部に対しては、(C) 成分が 1 0 0 ~ 3 , 5 0 0 質量部、特に 5 0 0 ~ 3 , 0 0 0 質量部、とりわけ 7 5 0 ~ 2 , 5 0 0 質量部であることが好適である。これは、(F) 成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコンゴム組成物の粘度低減効果が得られない場合があり、一方、上記範囲の上限を超えると、それ以上の効果が期待できず、また組成物中の (C) 成分の含有割合が減少し、熱伝導率の低下を招くおそれがある。

40

【 0 0 6 0 】

なお、本発明のシリコンゴム組成物の調製方法としては、予め、前記 (C) 成分の表面を (E) 成分及び / 又は (F) 成分によって処理することが好ましい。ここで、(C)

50

成分の表面を（Ｅ）成分及び／又は（Ｆ）成分で処理する方法としては、例えば、（Ｃ）成分と（Ｅ）成分及び／又は（Ｆ）成分を混合して、（Ｃ）成分の表面を予め（Ｅ）成分及び／又は（Ｆ）成分で処理する方法、（Ａ）成分と（Ｃ）成分を混合した後、（Ｅ）成分及び／又は（Ｆ）成分を混合して、（Ａ）成分中で（Ｃ）成分の表面を（Ｅ）成分及び／又は（Ｆ）成分で処理する方法等が挙げられる。この際、プラネタリミキサー、ニーダー、品川ミキサー等の混合機で８０以上の温度で加熱しながら混練りすることが好ましい。温度をかけなくても、長時間混練りすれば組成物の低粘度化及び可塑化は可能であるが、製造工程の短縮化及び配合中の混合機への負荷の低減のためには、加熱により促進することが好ましい。このようにして得られた組成物には、（Ｅ）成分及び／又は（Ｆ）成分が（Ｃ）成分の表面を処理した状態となっているが、これによらず、（Ｅ）成分及び／又は（Ｆ）成分が（Ｃ）成分から遊離して含有されていてもよい。

10

【００６１】

更に、その他任意の添加成分として、組成物の硬化速度、保存安定性を調節する目的で、例えば、メチルビニルシクロテトラシロキサン等のビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アセチレンアルコール及びそのシロキサン変性物などを含有してもよい。また、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、シリコーンレジン、補強性シリカ、着色剤、酸化鉄、酸化セリウム等の耐熱性向上剤、難燃性付与剤、可塑剤、接着付与剤などを含有してもよい。

【００６２】

本組成物を硬化させる方法は限定されず、例えば、本組成物を成形後、室温で放置する方法、組成物を成形後、５０～２００に加熱する方法が挙げられる。また、このようにして得られるシリコーンゴムの性状は限定されず、高硬度のゴム状から低硬度のゴム状、すなわちゲル状に至るものとする。

20

また、このようにして得られた成型品は、熱伝導率が１．５Ｗ／ｍＫ以上、特に１．５～１０Ｗ／ｍＫであることが好ましい。

【実施例】

【００６３】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を実施例及び比較例を示してより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例において、粘度は２５における回転粘度計による測定値であり、平均粒径はレーザー光回折法による粒度分布測定における重量平均値（ D_{50} ）である。

30

【００６４】

[実施例 １～４、参考例 １～４、比較例 １～３]

下記に示す成分を表１及び表２に示した組成（質量部）により配合して、実施例、参考例及び比較例の熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。

まず、（Ａ）成分、（Ｃ）成分、（Ｅ）成分及び（Ｆ）成分を添加した後、品川ミキサーを用いて室温で１０分間混練りし、その後、１５０に昇温して加熱しながら１時間混練りした。得られたペースを４０以下になるまで放置した後、（Ｄ）成分を均一に混合し、次いで（Ｇ）成分を添加混合し、最後に（Ｂ）成分を均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。

40

【００６５】

（Ａ）成分

成分 a - １：２５における粘度が３０，０００ｍＰａ・ｓのジメチルビニルシロキシ基で両末端を封止したジメチルポリシロキサン

成分 a - ２：２５における粘度が６００ｍＰａ・ｓのジメチルビニルシロキシ基で両末端を封止したジメチルポリシロキサン

【００６６】

（Ｂ）成分

成分 b：２５の粘度が５ｍＰａ・ｓの $(CH_3)_3SiO[SiH(CH_3)O]_8Si(CH_3)_3$ で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン（ Si に結合し

50

たH含有量：0.01451mol/g)

【0067】

(C)成分

成分c-1：平均粒径10μmの球状酸化アルミニウム粉末(アドマファインAO-41R、商品名、(株)アドマテックス製)

成分c-2：平均粒径0.7μmの球状酸化アルミニウム粉末(アドマファインAO-502、商品名、(株)アドマテックス製)

【0068】

(D)成分

成分d：塩化白金酸のビニルシロキサン錯体(白金含有量1質量%)

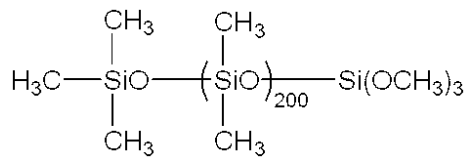
10

【0069】

(E)成分

成分e-1：

【化17】

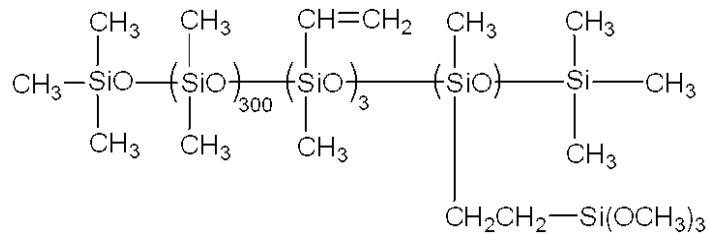


【0070】

20

成分e-2：

【化18】

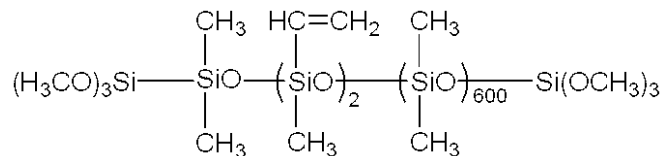


【0071】

30

成分e-3：

【化19】

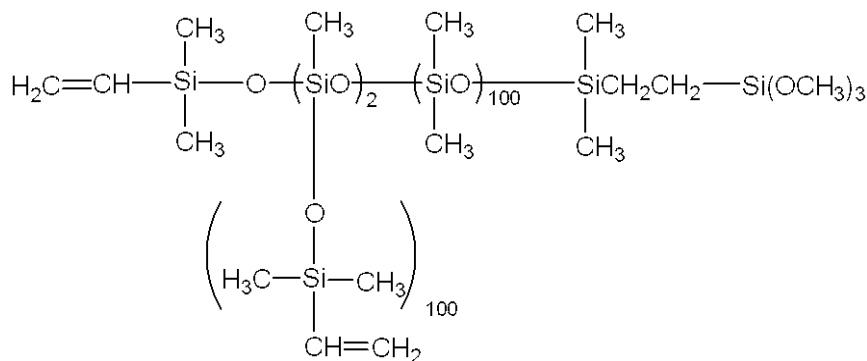


【0072】

成分e-4：

【化20】

40



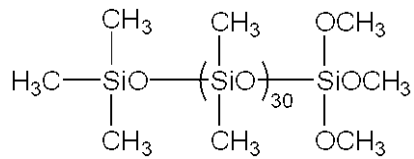
50

【 0 0 7 3 】

(F) 成分

成分 f - 1 :

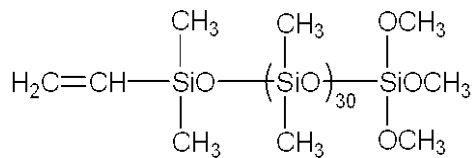
【 化 2 1 】



【 0 0 7 4 】

成分 f - 2 :

【 化 2 2 】



【 0 0 7 5 】

(G) 成分

成分 g - 1 : トリアリルイソシアヌレート

成分 g - 2 : エチニルシクロヘキサノール / 5 0 % トルエン溶液

【 0 0 7 6 】

これらのシリコーンゴム組成物を用いて、下記に示す方法により、それぞれ流れ性を測定し、また 1 2 0 × 1 時間の条件にて硬化させ、下記に示す方法により、それぞれ硬さ、熱伝導率、引張り剪断強度及び剪断接着強度を測定した。測定結果を表 1 及び表 2 に示す。また、これらの特性は 2 5 において測定した値である。

【 0 0 7 7 】

[熱伝導性シリコーンゴム組成物の流れ性]

各熱伝導性シリコーンゴム組成物をガラス板上に 3 g 垂らし、その後の流れ性を目視により観察した。

【 0 0 7 8 】

[熱伝導性シリコーンゴムの硬さ]

J I S K 6 2 4 9 に基づいて測定した。

【 0 0 7 9 】

[熱伝導性シリコーンゴムの熱伝導率]

A S T M E 1 5 3 0 保護熱流計法に基づいて測定した。

【 0 0 8 0 】

[熱伝導性シリコーンゴムの引張り剪断強度]

J I S K 6 2 4 9 に準拠した方法により実施した。

【 0 0 8 1 】

[熱伝導性シリコーンゴムのアルミ / アルミ剪断接着強度]

J I S K 6 2 4 9 に基づいて測定した。

即ち、図 1 に示すように、アルミニウム板 2 枚を熱伝導性シリコーンゴム組成物の硬化物で接着面積 2 . 5 c m²、接着剤層 2 m m となるように接着し、剪断接着試験用被着体を作製した。この剪断接着試験用被着体を図 1 に示す引張り方向に引張速度 5 0 m m / m i n で引張り、熱伝導性シリコーンゴムの剪断接着強度を測定した。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

組成 (質量部)		参考例	実施例			参考例		実施例	参考例
		1	1	2	3	2	3	4	<u>4</u>
(A)成分	a-1	20	20	20	20	20	0	0	0
	a-2	60	60	60	60	60	60	80	70
(B)成分	b	2.0	2.2	2.0	2.2	2.0	1.7	2.2	2.2
(C)成分	c-1	800	800	800	800	800	800	800	600
	c-2	200	200	200	200	200	200	200	150
(D)成分	d	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(E)成分	e-1	5	0	0	0	10	40	0	0
	e-2	0	5	0	0	0	0	0	30
	e-3	0	0	5	0	0	0	5	0
	e-4	0	0	0	5	0	0	0	0
(F)成分	f-1	0	0	0	10	10	0	12	0
	f-2	15	15	15	15	0	0	3	0
(G)成分	g-1	1	1	1	1	1	1	1	1
	g-2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
測定結果									
流れ性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
硬さ(デュロメータータイプ A)		93	95	96	95	85	87	92	85
熱伝導率(W/mK)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0
引っ張り剪断強度 (MPa)		3.4	3.9	3.0	3.2	1.8	1.5	2.9	3.4
アルミ/アルミ剪断接着強度 (MPa)		0.9	1.0	1.1	1.1	0.6	0.5	1.1	0.9

【 0 0 8 3 】

10

20

30

【表 2】

組成（質量部）		比較例		
		1	2	3
(A) 成分	a-1	30	20	20
	a-2	70	60	60
(B) 成分	b	1.7	1.7	1.7
(C) 成分	c-1	800	800	800
	c-2	200	200	200
(D) 成分	d	0.2	0.2	0.2
(E) 成分	e-1	0	0	0
	e-2	0	0	0
	e-3	0	0	0
	e-4	0	0	0
(F) 成分	f-1	0	20	10
	f-2	0	0	10
(G) 成分	g-1	1	1	1
	g-2	0.3	0.3	0.3
測定結果				
流れ性		注1)	不良	不良
硬さ（デュロメータタイプ A）			91	97
熱伝導率（W/mK）			2.5	2.5
引っ張り剪断強度（MPa）			2.2	2.9
アルミ/アルミ剪断接着強度（MPa）			0.2	0.8

10

20

注 1) 成形加工性が非常に悪い。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 4 】

30

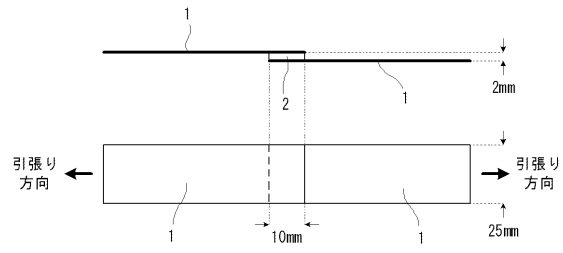
【図 1】本発明の実施例における引張剪断接着試験用被着体及び試験方法を示す概略図である。

【符号の説明】

【 0 0 8 5 】

- 1 アルミニウム板
- 2 接着剤層 (シリコンゴム)

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 三好 敬

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開2004-067948(JP,A)

特開平08-325457(JP,A)

特開2004-126178(JP,A)

特開2000-256558(JP,A)

特開2004-352947(JP,A)

特開2004-262972(JP,A)

特開2002-129019(JP,A)

特開2004-161797(JP,A)

特開2005-325212(JP,A)

国際公開第02/092693(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/16

C08K3/00-13/08

C08G77/00-77/62

CA/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)