(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7344174号
(P7344174)

(45)発行日　令和5年9月13日(2023.9.13)

(24)登録日　令和5年9月5日(2023.9.5)

(51)国際特許分類		FI	
C08L 83/07 (2006.01)		C08L	83/07
C08L 83/05 (2006.01)		C08L	83/05
C08K 3/22 (2006.01)		C08K	3/22
C08K 9/06 (2006.01)		C08K	9/06
C08K 5/5419(2006.01)		C08K	5/5419

請求項の数　6　（全25頁）

(21)出願番号　特願2020-91048(P2020-91048)
(22)出願日　令和2年5月26日(2020.5.26)
(65)公開番号　特開2021-187874(P2021-187874A)
(43)公開日　令和3年12月13日(2021.12.13)
審査請求日　令和4年6月23日(2022.6.23)
前置審査

(73)特許権者　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目４番１号
(74)代理人　100102532
弁理士　好宮 幹夫
(74)代理人　100194881
弁理士　小林 俊弘
(74)代理人　100215142
弁理士　大塚 徹
(72)発明者　岩田 充弘
群馬県安中市松井田町人見１番地１０
信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内
審査官　中落 臣諭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物であって、

（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$　（１）

（式中、Ｒはアルケニル基を表し、R^1は脂肪族不飽和結合を有しない非置換又は置換の１価炭化水素基を表し、ａは０．０００１～０．２の数であり、ｂは１．７～２．２の数であり、但しａ＋ｂは１．９～２．４を満たす数である。）

で表され、珪素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン：１００質量部、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

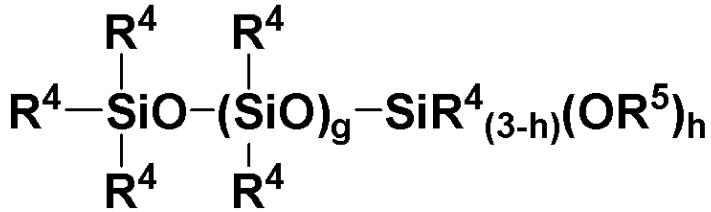
$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$　（２）

（式中、R^2は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し前記（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）０．１～２個となる量、

（Ｃ）１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が１００ｐｐｍ以下の酸化アルミニ

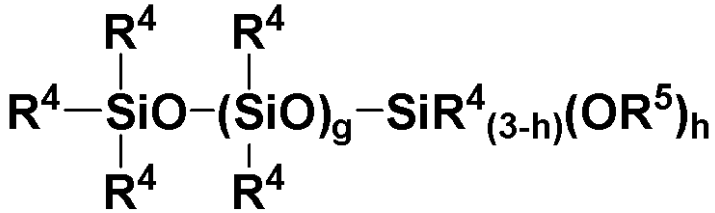
ウム：１，０００～７，０００質量部
を含み、かつ、前記（Ｃ）成分が前記（Ｂ）成分の一部で表面処理されたものである加熱処理混合物と、
（Ｄ）下記平均組成式（３）
$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$　（３）
（式中、R^3は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）
で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し前記（Ｄ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量、
（Ｅ）白金系金属触媒：前記（Ａ）成分１００質量部に対して白金質量で１～２００ｐｐｍ、及び
（Ｆ）陽イオン交換、及び／又は両イオン交換型のイオントラップ剤であり、かつＺｒ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｍｇ、Ａｌから選択される少なくとも１種の元素が担持されたイオントラップ剤：前記（Ａ）成分１００質量部に対して０．０１～１０質量部
とを含有し、組成物の熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋ、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、３０～８００Ｐａ・ｓのものであることを特徴とする熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。
【請求項２】
前記（Ｂ）成分と前記（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合のものであることを特徴とする請求項１に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。
【請求項３】
前記加熱処理混合物が前記（Ａ）～（Ｃ）成分と、シランカップリング剤（Ｇ）、及び／又は下記一般式（４）
【化１】



（４）

（式中、R^4は独立に非置換または置換の一価炭化水素基であり、R^5は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基またはアシル基であり、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）
で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｈ）との加熱処理混合物であることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。
【請求項４】
熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法であって、
（Ａ）下記平均組成式（１）
$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$　（１）
（式中、Ｒはアルケニル基を表し、R^1は脂肪族不飽和結合を有しない非置換又は置換の１価炭化水素基を表し、ａは０．０００１～０．２の数であり、ｂは１．７～２．２の数であり、但しａ＋ｂは１．９～２．４を満たす数である。）
で表され、珪素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも２個有するオルガノ

ポリシロキサン：１００質量部、
（Ｂ）下記平均組成式（２）
$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$　（２）
（式中、R^2は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）
で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し前記（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）０．１～２個となる量、
（Ｃ）１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が１００ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム：１，０００～７，０００質量部
を含む混合物に７０℃以上の温度で加熱処理を行い、前記（Ｃ）成分を前記（Ｂ）成分の一部で表面処理をし、その後冷却した前記加熱処理混合物に、
（Ｄ）下記平均組成式（３）
$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$　（３）
（式中、R^3は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）
で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し前記（Ｄ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量、
（Ｅ）白金系金属触媒：前記（Ａ）成分１００質量部に対して白金質量で１～２００ｐｐｍ、及び
（Ｆ）陽イオン交換、及び／又は両イオン交換型のイオントラップ剤であり、かつＺｒ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｍｇ、Ａｌから選択される少なくとも１種の元素が担持されたイオントラップ剤：前記（Ａ）成分１００質量部に対して０．０１～１０質量部
を添加混合することにより、熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、かつ２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、３０～８００Ｐａ・ｓの組成物を得ることを特徴とする熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。
【請求項５】
前記（Ｂ）成分と前記（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量を、前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合とすることを特徴とする請求項４に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。
【請求項６】
前記７０℃以上の温度で加熱処理を行う混合物に、さらにシランカップリング剤（Ｇ）、及び／又は下記一般式（４）
【化２】



（４）

（式中、R^4は独立に非置換または置換の一価炭化水素基であり、R^5は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基またはアシル基であり、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）

で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｈ）を混合して加熱処理を行うことを特徴とする請求項４又は請求項５に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、熱伝導性に優れた付加硬化型シリコーン組成物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年では、電子部品回路の高集積化、高電圧化に伴い、ＩＣ、回路から発生する熱量は増大しており、熱応力を緩和する目的で熱伝導性シリコーン組成物が使用されている。

【０００３】

熱応力の緩和目的として、熱伝導性の良好な充填剤を使用すればよいことが知られているが、このような充填剤としては、シリカ粉末、酸化アルミニウム粉末、炭化珪素粉末、窒化珪素粉末、窒化アルミニウム粉末、酸化マグネシウム粉末、ダイヤモンド粉末、鉄、ステンレススチール、銅等の金属粉末、並びにカーボン粉末等が知られている。

【０００４】

しかしながら、上記充填剤のうち、金属粉末、カーボン粉末は電気伝導性があり、電気絶縁を目的とする熱伝導性シリコーン組成物に使用することはできない。炭化珪素粉末、ダイヤモンド粉末はいずれも硬度が高い材料であり、これらの粉末により充填された基板内の配線や素子が摩耗、切断するおそれがある。窒化珪素粉末、窒化アルミニウム粉末、酸化マグネシウム粉末等は電気絶縁性の観点から使用可能であるが、いずれも加水分解性を示し、長期の安定性に欠ける。

【０００５】

上記のような観点から、実際に使用可能な充填剤としては、シリカ粉末、酸化アルミニウム粉末が挙げられるが、シリカ粉末は熱伝導性が十分でなく、高い熱伝導性を与えようとすると、シリコーン組成物の粘度等の作業性が大幅に低下する。また、酸化アルミニウム粉末を使用した場合、アルミナ表面に残存するＡｌ－ＯＨ基の影響により、珪素原子に結合した水素原子と反応して脱水素反応を起こすことが知られており、低架橋密度に設定した低硬度材料では、脱水素反応の影響が無視できない。その対策として、シリルケテンアセタール等で処理した酸化アルミニウムを使用すること（特許文献１）や、酸化アルミニウムのｐＨを規定したシリコーンゲル組成物の提案がなされている（特許文献２）。

【０００６】

しかしながら、前記シリルケテンアセタールによる表面処理酸化アルミニウムでは、経時での硬さ変化が懸念され、応力緩和を主目的とする環境での使用が困難であった。また、前記ｐＨを規定した酸化アルミニウムでは無機酸の処理剤を使用しており、残存する無機酸により経時での脱水素反応が発生し、経時での硬さ変化を抑制することが困難であった。

【０００７】

そのため、流動性と長期保存性に優れ、硬化した後は優れた応力緩和特性と共に、経時における硬さ変化が少ない熱伝導性シリコーンゲル組成物が提案されているが、具体的な熱伝導率に関しての記述がなく、また規定された酸化アルミニウムの煮沸抽出後のNa^+イオン量が余りにも多過ぎることから、熱伝導率が２．０Ｗ／ｍ・Ｋ以上となる場合は不充分であった（特許文献３）。

【０００８】

それにより、特に電子部品用放熱部材として使用した際に、パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、ＣＰＵ（中央処理装置）等の発熱性電子部品を損傷させることなく、電子機器に組み込むことができる、応力緩和と絶縁性に優れた熱伝導性付加硬化型シリコーン硬化物を与える熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】
【０００９】
【文献】特許第２７４１４３６号公報
特許第３６７６５４４号公報
特許第５８２１１６０号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
そこで、熱伝導性充填剤として、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウムと酸化アルミニウム等の熱伝導性充填剤と、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンとを同時に７０℃以上の温度で加熱処理混合した後、該混合物にオルガノハイドロジェンポリシロキサンを加え同時に熱処理し、その後オルガノハイドロジェンポリシロキサンと硬化触媒を添加することにより、保存性が向上し、経時での硬さ変化が抑えられることを見出したが、Na^+イオン量が多い場合は満足いくものではなかった。
【００１１】
本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、電気・電子部品及びこれらを搭載した回路基板を含むモジュール内に塗布可能で、かつ硬化後、優れた応力緩和特性と熱伝導性を発揮することができる熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物及びその製造方法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】
【００１２】
上記課題を解決するために、本発明では、
熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物であって、
（Ａ）下記平均組成式（１）

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

（式中、Ｒはアルケニル基を表し、R^1は脂肪族不飽和結合を有しない非置換又は置換の１価炭化水素基を表し、ａは０．０００１～０．２の数であり、ｂは１．７～２．２の数であり、但しａ＋ｂは１．９～２．４を満たす数である。）
で表され、珪素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン：１００質量部、
（Ｂ）下記平均組成式（２）

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

（式中、R^2は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）
で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し前記（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）０．１～２個となる量、
（Ｃ）１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が１００ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム：１，０００～７，０００質量部
を含み、かつ、前記（Ｃ）成分が前記（Ｂ）成分の一部で表面処理されたものである加熱処理混合物と、
（Ｄ）下記平均組成式（３）

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

（式中、R^3は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し前記（Ｄ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量、
（Ｅ）白金系金属触媒：前記（Ａ）成分１００質量部に対して白金質量で１～２００ｐｐｍ、及び
（Ｆ）陽イオン交換、及び／又は両イオン交換型のイオントラップ剤であり、かつＺｒ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｍｇ、Ａｌから選択される少なくとも１種の元素が担持されたイオントラップ剤：前記（Ａ）成分１００質量部に対して０．０１～１０質量部
とを含有し、組成物の熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋ、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、３０～８００Ｐａ・ｓのものである熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物を提供する。

【００１３】

このような熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物であると、保存性が向上し、経時での硬さ変化が抑えられる。該組成物の硬化物である熱伝導性付加硬化型シリコーンは、電気・電子部品及びこれらを搭載した回路基板を保護するために好適に使用し得ることから、優れた応力緩和特性と熱伝導性を発揮することができる。

【００１４】

また、前記（Ｂ）成分と前記（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合のものであることが好ましい。

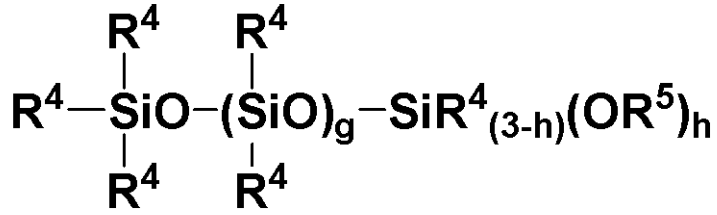
【００１５】

このようなものであれば、安定したシリコーン硬化物になるとともに、硬くなりすぎて脆くなったりすることがない。

【００１６】

さらに前記加熱処理混合物が前記（Ａ）～（Ｃ）成分と、シランカップリング剤（Ｇ）、及び／又は下記一般式（４）

【化１】



（４）

（式中、R^4は独立に非置換または置換の一価炭化水素基であり、R^5は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基またはアシル基であり、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）
で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｈ）との加熱処理混合物であることが好ましい。

【００１７】

このような熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物であると、より保存性が向上し、経時での硬さ変化が抑えられる。

【００１８】

また、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法であって、
（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$　（１）

（式中、Ｒはアルケニル基を表し、R^1は脂肪族不飽和結合を有しない非置換又は置換の１価炭化水素基を表し、ａは０．０００１～０．２の数であり、ｂは１．７～２．２の数であり、但しａ＋ｂは１．９～２．４を満たす数である。）

で表され、珪素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン：１００質量部、
（Ｂ）下記平均組成式（２）
$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$　（２）
（式中、R^2は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）
で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し前記（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）０．１～２個となる量、
（Ｃ）１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が１００ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム：１，０００～７，０００質量部
を含む混合物に７０℃以上の温度で加熱処理を行い、前記（Ｃ）成分を前記（Ｂ）成分の一部で表面処理をし、その後冷却した前記加熱処理混合物に、
（Ｄ）下記平均組成式（３）
$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$　（３）
（式中、R^3は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）
で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し前記（Ｄ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量、
（Ｅ）白金系金属触媒：前記（Ａ）成分１００質量部に対して白金質量で１～２００ｐｐｍ、及び
（Ｆ）陽イオン交換、及び／又は両イオン交換型のイオントラップ剤であり、かつＺｒ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｍｇ、Ａｌから選択される少なくとも１種の元素が担持されたイオントラップ剤：前記（Ａ）成分１００質量部に対して０．０１～１０質量部
を添加混合することにより、熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、かつ２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、３０～８００Ｐａ・ｓの組成物を得る熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法を提供する。

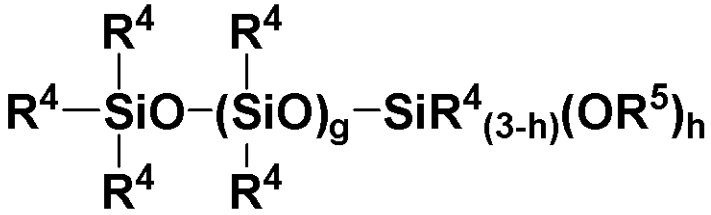
【００１９】
このような付加硬化型シリコーンゴム組成物の製造方法であれば、保存性が向上し、経時での硬さ変化が抑えられる熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物が得られ、該組成物の硬化物である熱伝導性付加硬化型シリコーンは、電気・電子部品及びこれらを搭載した回路基板を保護するために好適に使用し得ることから、優れた応力緩和特性と熱伝導性を発揮することができる。

【００２０】
さらに、前記（Ｂ）成分と前記（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量を、前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合とする熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法であることが好ましい。

【００２１】
このような製造方法であれば、得られる硬化物が安定したシリコーン硬化物となり、硬くなりすぎて脆くなったりすることがない。

【００２２】
前記７０℃以上の温度で加熱処理を行う混合物に、さらにシランカップリング剤（Ｇ）、及び／又は下記一般式（４）

【化２】



（４）

（式中、R^4は独立に非置換または置換の一価炭化水素基であり、R^5は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基またはアシル基であり、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）
で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｈ）を混合して加熱処理を行う熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法であることが好ましい。

【００２３】

このような付加硬化型シリコーンゴム組成物の製造方法であれば、より保存性が向上し、経時での硬さ変化が抑えられる熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物が得られる。

【発明の効果】

【００２４】

本発明によれば、保存性が向上し、経時での硬さ変化が抑えられる熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物が得られ、該組成物の硬化物である熱伝導性付加硬化型シリコーンは、電気・電子部品及びこれらを搭載した回路基板を保護するために好適に使用し得ることから、優れた応力緩和特性と熱伝導性を発揮することができる。

【発明を実施するための形態】

【００２５】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物を調製する際に、熱伝導性充填剤として、１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が１００ｐｐｍ以下の酸化アルミニウムと、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと、オルガノハイドロジェンポリシロキサンとを同時に７０℃以上の温度で加熱処理混合した後、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと硬化触媒とイオントラップ剤を添加することにより、保存性が向上し、経時での硬さ変化が抑えられることを見出し、本発明をなすに至った。

【００２６】

すなわち、本発明は、

熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物であって、

（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$　（１）

（式中、Ｒはアルケニル基を表し、R^1は脂肪族不飽和結合を有しない非置換又は置換の１価炭化水素基を表し、ａは０．０００１～０．２の数であり、ｂは１．７～２．２の数であり、但しａ＋ｂは１．９～２．４を満たす数である。）
で表され、珪素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン：１００質量部、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$　（２）

（式中、R^2は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）
で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイ

ドロジェンポリシロキサン：前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し前記（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）０．１～２個となる量、
（Ｃ）１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が１００ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム：１，０００～７，０００質量部
を含み、かつ、前記（Ｃ）成分が前記（Ｂ）成分の一部で表面処理されたものである加熱処理混合物と、
（Ｄ）下記平均組成式（３）
$R^{3}{}_{e}H_{f}SiO_{(4-e-f)/2}$　（３）
（式中、R^{3}は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）
で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し前記（Ｄ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量、
（Ｅ）白金系金属触媒：前記（Ａ）成分１００質量部に対して白金質量で１～２００ｐｐｍ、及び
（Ｆ）陽イオン交換、及び／又は両イオン交換型のイオントラップ剤であり、かつＺｒ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｍｇ、Ａｌから選択される少なくとも１種の元素が担持されたイオントラップ剤：前記（Ａ）成分１００質量部に対して０．０１～１０質量部
とを含有し、組成物の熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋ、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、３０～８００Ｐａ・ｓのものである熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物及びその製造方法である。

【００２７】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００２８】

［（Ａ）成分］

本発明の組成物の（Ａ）成分は、組成物の主剤（ベースポリマー）となる成分である。（Ａ）成分は、下記平均組成式（１）で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基（以下、「珪素原子結合アルケニル基」という）を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサンである。珪素原子結合アルケニル基は、２～５０個有することが好ましく、２～２０個有することが特に好ましい。これらの珪素原子結合アルケニル基は、分子鎖末端の珪素原子に結合していても、分子鎖非末端（即ち、分子鎖末端以外）の珪素原子に結合していても、あるいはそれらの組み合わせであってもよい。

$R_{a}R^{1}{}_{b}SiO_{(4-a-b)/2}$　（１）

（式中、Ｒはアルケニル基を表し、R^{1}は脂肪族不飽和結合を有しない非置換又は置換の１価炭化水素基を表し、ａは０．０００１～０．２の数であり、ｂは１．７～２．２の数であり、但しａ＋ｂは１．９～２．４を満たす数である。）

【００２９】

上記式（１）中、Ｒは、通常、炭素原子数が２～６、好ましくは２～４のアルケニル基を表す。その具体例としては、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、イソブテニル基等の低級アルケニル基が挙げられ、特にはビニル基が好ましい。

【００３０】

R^{1}は、通常、炭素原子数が１～１０、好ましくは１～６の脂肪族不飽和結合を有しない非置換又は置換の１価炭化水素基を表す。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基；フェニル基、トリ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；これらの基の水素原子の一部又は全部が、フッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された、クロロメチル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等が挙げられるが、合成の容易さ等の観点から、メチル基、フェニル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基が好ましい。

【００３１】

上記式（１）中、ａは０．０００１～０．２の数であり、０．０００５～０．１の数であることが好ましく、ｂは１．７～２．２の数であり、１．９～２．０の数であることが好ましく、ａ＋ｂは１．９～２．４を満たす数であり、１．９５～２．０５を満たす数であることが好ましい。

【００３２】

（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンの分子構造は特に限定されず、直鎖状；分子鎖の一部に、$RSiO_{3/2}$単位、$R^1SiO_{3/2}$単位、SiO_2単位（式中、Ｒ及びR^1で表される基は、上記で定義したとおりである）等を含む分岐状；環状；三次元網状（樹脂状）、及びこれらの組み合わせのいずれでもよいが、主鎖が基本的にジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンが特に好ましい。

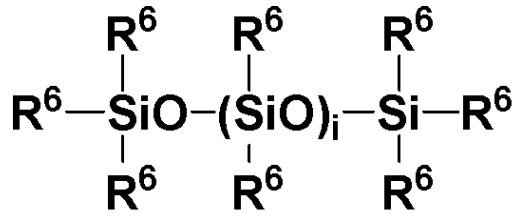
【００３３】

（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンの粘度は、好ましくは５０～１００，０００ｍＰａ・ｓであり、より好ましくは１００～１０，０００ｍＰａ・ｓである。この粘度が５０～１００，０００ｍＰａ・ｓである場合には、得られる硬化物は、強度、流動性、作業性により優れたものとなる。なお、粘度は回転粘度計により測定した２５℃における値である（以下、同じ）。

【００３４】

以上の要件を満たす（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、下記一般式（１Ａ）：

【化３】



（１Ａ）

（式中、R^6は、独立に、非置換又は置換の１価炭化水素基を表し、但しR^6の少なくとも２個はアルケニル基であり、ｉは２０～２，０００の整数である。）

で表されるものが挙げられる。

【００３５】

この式（１Ａ）中、R^6で表される非置換又は置換の１価炭化水素基は、上記Ｒ（アルケニル基）、及びR^1（脂肪族不飽和結合を有しない非置換又は置換の１価炭化水素基）で定義したものと同じであり、その炭素原子数、具体例等も同じである。また、ｉは、好ましくは４０～１，２００、より好ましくは５０～６００の整数である。

【００３６】

上記式（１Ａ）で表されるオルガノポリシロキサンの具体例としては、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、分子鎖片末端トリメチルシロキシ基・片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、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、分子鎖片末端トリメチルシロキシ基・片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

鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体等が挙げられる。
【００３７】
（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンは、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。
【００３８】
上述したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンは、それ自体公知のものであり、従来公知の方法で製造される。
【００３９】
[（Ｂ）成分]
本発明の組成物の（Ｂ）成分は、珪素原子に結合した水素原子を一分子中に少なくとも３個有するものであり、酸化アルミニウム等の熱伝導性充填剤の表面処理剤兼架橋剤として作用するものである。即ち、高温で熱処理する際に、後述の（Ｃ）成分の表面に残存したＡｌ－ＯＨ基や無機酸の表面処理剤残渣との脱水素反応により一部が消費され、残存した珪素原子に結合した水素原子が（Ａ）成分中のアルケニル基と付加反応するものであり、本発明に必須の成分である。
【００４０】
（Ｂ）成分は、下記平均組成式（２）で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子（以下、「珪素原子結合水素原子」という）を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンが一分子中に有する珪素原子結合水素原子は、好ましくは３～１００個、より好ましくは３～５０個、特に好ましくは３～２０個である。

$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$　（２）

（式中、R^2は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）
【００４１】
上記式（２）中、R^2は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、その炭素原子数は、通常１～１０、好ましくは１～６である。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；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、フェニルプロピル基等のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部又は全部を、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子で置換した３，３，３－トリフルオロプロピル基等が挙げられる。中でも好ましくはアルキル基、アリール基、３，３，３－トリフルオロプロピル基であり、より好ましくはメチル基、フェニル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基である。
【００４２】
また、ｃは０．７～２．２の正数であり、１．０～２．１の正数であることが好ましい。ｄは０．００１～０．５の正数であり、０．００５～０．１の正数であることが好ましい。ｃ＋ｄは０．８～２．５の範囲であり、１．０～２．５の範囲を満たすことが好ましく、１．５～２．２の範囲を満たすことがより好ましい。
【００４３】
（Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの一分子中の珪素原子の数（即ち、重合度）は、通常１０～１，０００個であるが、組成物の取扱作業性及び得られる硬化物の特性が良好となる点から、好ましくは２０～５００個、より好ましくは２０～１００個である。
【００４４】
（Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、上記要件を満たすものであれば特に限定されず、（Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの粘度は、通常、１～１０，０００ｍＰａ・ｓ、好ましくは３～２，０００ｍＰａ・ｓ、よ

り好ましくは１０～１，０００ｍＰａ・ｓ であり、室温（２５℃）で液状のものが望ましい。

【００４５】

上記式（２）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、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、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・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・ジフェニ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・ジメチルシロキサン・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、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2HSiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(C_6H_5)_2SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)(C_6H_5)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$C_6H_5SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$(CF_3C_2H_4)SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体等が挙げられる。

【００４６】

（Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、従来公知の方法で合成される。

【００４７】

（Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、（Ａ）成分のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）０．１～２個となる量、好ましくは０．２～２個となる量、更に好ましくは０．５～２個となる量である。配合量が少なすぎると保存安定性向上効果が不十分となることがあり、配合量が多すぎると得られる熱伝導性付加硬化型シリコーンの物性が不安定となることがある。

【００４８】

[（Ｃ）成分]

本発明の組成物の（Ｃ）成分は、１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が１００ｐｐｍ以下の酸化アルミニウムであり、好ましくはNa^+イオン量は８０ｐｐｍ以下、より好ましくは６０ｐｐｍ以下である。Na^+イオン量が１００ｐｐｍを超えると、経時で（Ｅ）成分が失活する場合がある。

【００４９】

ここで、本発明に用いる酸化アルミニウムのNa^+イオン量を上記範囲とするためには、市販の酸化アルミニウム粉末を水に分散させ、常温（１～２５℃）、あるいは工程時間の短縮のために、例えば６０℃に加温して攪拌させることにより水洗することで、Na^+イオン量を調整することができる。

【００５０】
酸化アルミニウム粉末は、レーザー回折法測定による平均粒子径が１～１００μｍのものが好ましく、より好ましくは５～５０μｍのものであり、好ましくは破砕状粒子と球状粒子である。１種単独でも、平均粒子径が異なる２種類以上の複数種を併用してもよい。平均粒子径が１μｍ以上であれば、粒子同士の接触が十分となり、粒子間接触熱抵抗が増大せず十分な熱伝導率が得られる。また、平均粒径が１００μｍ以下であれば、シート表面の凹凸が大きくならず界面熱抵抗が増大しないので熱伝導率が良くなる。
【００５１】
（Ｃ）成分の熱伝導性充填剤である酸化アルミニウム粉末は、（Ａ）成分１００質量部当たり１，０００～７，０００質量部、好ましくは１，０００～６，９００質量部、更に好ましくは１，０００～６，７００質量部である。配合量が上記範囲外であると、本発明の粘度、熱伝導率、保存性が良く、かつ経時での硬さ変化が抑制でき得る熱伝導性付加硬化型シリコーンを与える熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物が得られない。
【００５２】
[加熱処理混合物]
本発明は、これら（Ａ）～（Ｃ）成分を７０℃以上、好ましくは１００～２００℃、より好ましくは１００～１７０℃、更に好ましくは１００～１６０℃、特に好ましくは１００～１５０℃の加熱下で、好ましくは６０分以上混合して、（Ａ）～（Ｃ）成分の加熱処理混合物とする。熱処理時間の上限は特に制限はないが、好ましくは６０～２４０分、より好ましくは６０～１８０分、特に好ましくは６０～１２０分熱処理する。熱処理温度が７０℃未満の場合、（Ｂ）成分の珪素原子に結合した水素原子と（Ｃ）成分中のＡｌ－ＯＨ基や残存無機酸等の保存安定性を低下させ得る反応性基や反応性物質との反応の進行が遅くなる。熱処理温度が２００℃以下であれば、（Ａ）成分や（Ｂ）成分のポリマー自身の劣化が発生するおそれがない。また、熱処理時間が十分であれば、（Ｂ）成分の珪素原子に結合した水素原子と（Ｃ）成分中のＡｌ－ＯＨ基等の反応性基や残存無機酸等の保存安定性を低下させる反応性基や反応性物質との反応が十分に進行し、保存安定性向上効果が充分となる。
【００５３】
[（Ｄ）成分]
本発明の組成物の（Ｄ）成分は、下記平均組成式（３）
$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$　（３）
（式中、R^3は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）
で表され、分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。
【００５４】
上記式（３）中、R^3は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、その炭素原子数は、通常１～１０、好ましくは１～６である。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；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、フェニルプロピル基等のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部又は全部を、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子で置換した３，３，３－トリフルオロプロピル基等が挙げられる。中でも好ましくはアルキル基、アリール基、３，３，３－トリフルオロプロピル基であり、より好ましくはメチル基、フェニル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基である。
【００５５】
また、ｅは０．７～２．２の正数であり、１．０～２．１の正数であることが好ましい。ｆは０．００１～０．５の正数であり、０．００５～０．１の正数であることが好まし

い。ｅ＋ｆは０．８～２．５の範囲であり、１．０～２．５の範囲を満たすことが好ましく、１．５～２．２の範囲を満たすことがより好ましい。

【００５６】

（Ｄ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの一分子中の珪素原子の数（即ち、重合度）は、通常１０～１，０００個であるが、組成物の取扱作業性及び得られる硬化物の特性が良好となる点から、好ましくは１５～５００個、より好ましくは１８～１００個である。

【００５７】

また、（Ｄ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、上記要件を満たすものであれば特に限定されない。

【００５８】

（Ｄ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの粘度は、通常、１～１０，０００ｍＰａ・ｓ、好ましくは３～２，０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは１０～１，０００ｍＰａ・ｓであり、室温（２５℃）で液状のものが好ましい。

【００５９】

上記式（３）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、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、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ポリシロキサン、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が挙げられる。

【００６０】

（Ｄ）成分中のＳｉＨ基が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して、０．０１～３個の割合となるように用いることが必須である。（Ｄ）成分中のＳｉＨ基が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．０１個未満であると軟らかくなり過ぎて安定したシリコーン硬化物が得られないことがあり、（Ｄ）成分中のＳｉＨ基が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して３個を超えると、シリコーン硬化物が硬くなり過ぎて脆くなる場合がある。

【００６１】

（Ｄ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、従来公知の方法で合成される。

【００６２】

本発明においては、上述した（Ｂ）成分と（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して、０．１１～５個、特に０．２５～４個の割合となるように用いることが好ましい。（Ｂ）成分と（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１個以上であると軟らかくなり過ぎて安定したシリコーン硬化物が得られないということがなく、（Ｂ）成分と（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して５個以下であれば、シリコーン硬化物が硬くなり過ぎて脆くなることがない。

【００６３】

［（Ｅ）成分］

本発明の組成物の（Ｅ）成分の白金系金属触媒は、（Ａ）成分中のアルケニル基と（Ｂ）成分と（Ｄ）成分中の珪素原子に結合した水素原子との付加反応を促進する触媒である。例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィン類、アルデヒド類、ビニルシロキサン類、もしくはアセチレン化合物との配位化合物、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等が使用されるが、好ましくは白金系であり、最も好適には塩化白金酸とビニルシロキ

サンの配位化合物が使用される。

【００６４】

（Ｅ）成分の配合量は触媒量でよいが、通常（Ａ）成分１００質量部に対して白金族金属の質量換算で１～２００ｐｐｍであり、好ましくは２～１００ｐｐｍである。（Ｅ）成分の配合量をこの範囲内とすることが、適切な硬化性を得るために必須である。

【００６５】

［（Ｆ）成分］

（Ｆ）成分は陽イオン交換、及び／又は両イオン交換型のイオントラップ剤であり、本発明の組成物における（Ｃ）成分中に含まれるＮａ$^{+}$イオンによる、（Ｅ）成分の経時劣化を抑制できる成分である。従って、陰イオン交換型のトラップ剤は本発明においては適さない。

【００６６】

（Ｆ）成分は、Ｚｒ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｍｇ、Ａｌから選択される少なくとも１種の元素が担持されていることが特徴であり、好ましくはＺｒ、Ｂｉ、Ｍｇ、Ａｌの元素から選択され、更に好ましくはＺｒ、Ｍｇ、Ａｌの元素から選択される。

【００６７】

（Ｆ）成分は、その他の部分では特に限定されないが、その担体としては、例えばハイドロタルサイト類および多価金属酸性塩等の無機イオン交換体から選択される一種または二種以上であることが好ましい。これらの中でも、本発明の組成物の保存特性を向上させる観点から、ハイドロタルサイト類で担持されたものであることが特に好ましい。

【００６８】

（Ｆ）成分の元素の担持量としては、各イオンの総交換量として、０．１～１０ｍｅｑ／ｇであることが好ましく、１～８ｍｅｑ／ｇであることが特に好ましい。この範囲内であれば、本発明の組成物の保存特性をより効果的に向上させることができる。なお、イオンの総交換量とは、０．１Ｎ塩酸中又は０．１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液中におけるイオン交換量である。

【００６９】

（Ｆ）成分は、例えばＩＸＥ－１００、ＩＸＥ－６００、ＩＸＥＰＬＡＳ－Ａ１、ＩＸＥＰＬＡＳ－Ａ２（東亞合成株式会社製）などの市販品を使用することができる。

【００７０】

（Ｆ）成分の添加量は、（Ａ）成分１００質量部に対して０．０１～１０質量部、好ましくは０．１～１０質量部、更に好ましくは０．５～１０質量部である。（Ｆ）成分が０．０１質量部未満であると、（Ｅ）成分の経時劣化を抑制できない場合があり、（Ｆ）成分が１０質量部を超えると、適切な硬化性が得られない場合がある。

【００７１】

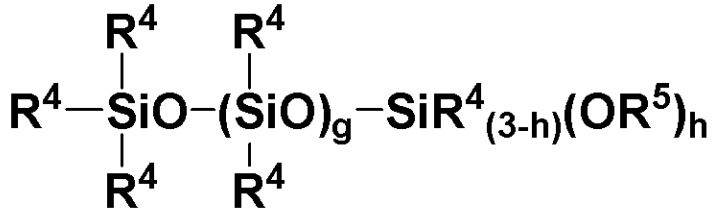
［（Ｇ）成分］

本発明の組成物には、必要に応じて（Ｇ）シランカップリング剤を用いることができる。（Ｇ）シランカップリング剤としては、ビニル系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、アクリル系シランカップリング剤、並びに長鎖アルキル系シランカップリング剤等が挙げられ、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。中でも、長鎖アルキル系シランカップリング剤が好ましく、デシルトリメトキシシランが好ましい。

【００７２】

本発明において、（Ｇ）成分を用いる場合、上述した（Ａ）～（Ｃ）成分と共に７０℃以上の温度で加熱処理混合物とすることが好ましいが、（Ｃ）成分を（Ｇ）成分にて事前に処理することもできる。この場合、（Ｇ）成分による（Ｃ）成分の表面処理方法としては、流体ノズルを用いた噴霧方式、せん断力のある攪拌方式、ボールミル、ミキサー等の乾式法、水系又は有機溶剤系等の湿式法を採用することができる。攪拌式は、球状酸化アルミニウム粉末の破壊が起こらない程度にして行う。乾式法における系内温度又は処理後の乾燥温度は、表面処理剤の種類に応じ、表面処理剤の揮発や分解しない領域で適宜決定

されるが、８０～１８０℃である。
【００７３】
（Ｇ）成分を用いる場合の使用量は、（Ｃ）成分１００質量部に対して、０．１～５質量部であることが好ましく、１～５質量部がより好ましい。０．１質量部以上とすれば十分にその効果を発揮し、５質量部も使用すれば十分で、これより多くても使用量にあった効果は発現せず不経済である。
【００７４】
[（Ｈ）成分]
本発明の組成物には、必要に応じて（Ｈ）、下記一般式（４）で表される加水分解性シリル基を１分子中に少なくとも１個含有し、２５℃での粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓであるオルガノポリシロキサンを用いることができる。
【化４】



（４）

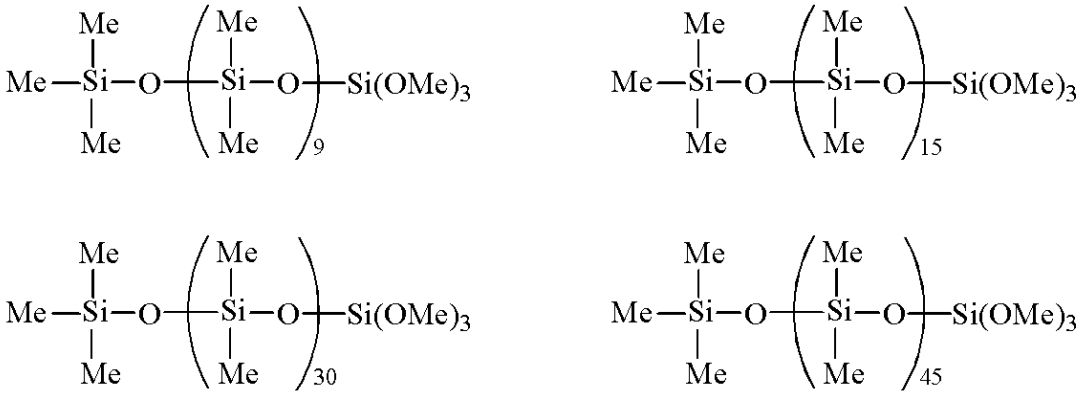
（式中、R^4は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、R^5は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基であり、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）
【００７５】
一般式（４）中、R^4は独立に非置換又は置換の、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは１～６、さらに好ましくは１～３の１価炭化水素基であり、その例としては、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。直鎖状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。分岐鎖状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基等が挙げられる。環状アルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基等が挙げられる。アラルキル基としては、例えば、２－フェニルエチル基、２－メチル－２－フェニルエチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、例えば、３，３，３－トリフルオロプロピル基、２－（ノナフルオロブチル）エチル基、２－（ヘプタデカフルオロオクチル）エチル基等が挙げられる。R^4として、メチル基、フェニル基が好ましい。
【００７６】
一般式（４）中、R^5は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基である。アルキル基としては、例えば、R^4において例示したものと同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基が挙げられる。アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシエチル基、メトキシプロピル基等が挙げられ、炭素原子数２～１０のものが好ましい。アルケニル基としては、例えば、前述のＲにおいて例示したものと同様のものが挙げられ、炭素原子数は１～８のものが好ましい。アシル基としては、例えば、アセチル基、オクタノイル基等が挙げられ、炭素原子数は２～１０のものが好ましい。R^5はアルキル基であることが好ましく、特にはメチル基、エチル基であることが好ましい。
【００７７】
ｇは５～１００の整数、好ましくは８～５０の整数であり、ｈは１～３の整数、好まし

くは３である。

【００７８】

（Ｈ）成分のオルガノポリシロキサンの好適な具体例としては、下記のものを挙げることができる。

【化５】



（式中、Ｍｅはメチル基である。以下同じ）

【００７９】

（Ｈ）成分のオルガノポリシロキサンの２５℃における粘度は、通常、０．０１～３０Ｐａ・ｓであり、０．０１～１０Ｐａ・ｓが好ましい。粘度が０．０１Ｐａ・ｓ以上であれば、シリコーン組成物から（Ｇ）成分のオイルブリードが発生しにくくなり、粘度が３０Ｐａ・ｓ以下であれば、得られるシリコーン組成物の流動性が十分になり、塗布作業性が良好になる。

【００８０】

（Ｈ）成分を用いる場合の配合量は、（Ａ）成分１００質量部に対して５～９００質量部が好ましく、１０～９００質量部がより好ましく、１５～７００質量部がさらに好ましい。（Ｈ）成分の配合量が、５質量部以上であればその効果は十分になり、９００質量部以下の場合は、シリコーン組成物から（Ｈ）成分のオイルブリードが発生しにくくなる。

【００８１】

なお、（Ｈ）成分を配合する場合、（Ｈ）成分は、（Ａ）～（Ｃ）成分と共に配合して、７０℃以上の温度で加熱処理を行い、冷却した加熱処理混合物とした後に、（Ｄ）、（Ｅ）、（Ｆ）成分を配合することが好ましい。

【００８２】

［その他の成分］

本発明の組成物には、その他の配合剤として上述した（Ａ）～（Ｈ）成分以外に、それ自体公知の種々の添加剤を配合することができる。

【００８３】

例えば、硬化速度や保存安定性を調節するための反応制御剤、具体的には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ネートアルキルマレエート、エチニルシクロヘキサノール等のアセチレンアルコール及びこれらのシラン類、シロキサン変性物；ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール、着色剤として酸化第一鉄、酸化第二鉄等を単独又は組み合わせ、チクソ付与剤としてフュームドシリカを配合することができる。その配合量は本組成物あたり、質量換算で０．０１～１００，０００ｐｐｍであることが好ましい。

【００８４】

本発明の組成物は、上述した（Ａ）～（Ｃ）成分、及び必要により（Ｇ）、（Ｈ）成分を７０℃以上で加熱混合した加熱処理混合物を、好ましくは０～５０℃、より好ましくは室温（１～２５℃）に冷却したものに、上記（Ｄ）、（Ｅ）、（Ｆ）成分、及び必要によりその他の配合剤を添加し、均一に混合することにより得ることができる。

【００８５】

本発明の組成物の熱伝導率は、ＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、好ましくは２．２～７．０Ｗ／ｍ・Ｋである。熱伝導率が低すぎると発熱性電子部品の放熱性能が不十分となる場合がある。なお、本発明において、熱伝導率を上記範囲とするには、特に（Ｃ）成分の配合量を上記に規定した範囲内とすることにより達成できる。

【００８６】

本発明の組成物の２５℃における粘度は、スパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、３０～８００Ｐａ・ｓであり、好ましくは３０～７００Ｐａ・ｓである。粘度が低すぎると本組成物の形状保持性が不十分となる場合があり、高過ぎると作業性が困難になる場合がある。なお、本発明において、粘度を上記範囲とするには、特に（Ｃ）成分の配合量を上記に規定した範囲内とすることにより達成できる。

【００８７】

上記で得られた本発明組成物の硬化条件は、通常行われている熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の硬化条件と同様で加熱してもよく、室温で硬化させてもよい。加熱して硬化させる場合は、所望される硬化時間によるところはあるが、通常は８０℃以上であれば十分である。

【００８８】

得られた本発明組成物の硬化物は、ＡＳＴＭ　Ｄ　２２４０－０５に規定されるＳｈｏｒｅ　ＯＯ硬度計において、５～９５、特には１０～９０の範囲にあることが好ましい。

【００８９】

［組成物の製造方法］

また、本発明では、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法であって、

（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$　（１）

（式中、Ｒはアルケニル基を表し、R^1は脂肪族不飽和結合を有しない非置換又は置換の１価炭化水素基を表し、ａは０．０００１～０．２の数であり、ｂは１．７～２．２の数であり、但しａ＋ｂは１．９～２．４を満たす数である。）

で表され、珪素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン：１００質量部、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$　（２）

（式中、R^2は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）０．１～２個となる量、

（Ｃ）１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が１００ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム：１，０００～７，０００質量部

を含む混合物に７０℃以上の温度で加熱処理を行い、（Ｃ）成分を（Ｂ）成分の一部で表面処理をし、その後冷却した加熱処理混合物に、

（Ｄ）下記平均組成式（３）

$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$　（３）

（式中、R^3は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、また、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｄ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量、

（Ｅ）白金系金属触媒：（Ａ）成分１００質量部に対して白金質量で１～２００ｐｐｍ、及び
（Ｆ）陽イオン交換、及び／又は両イオン交換型のイオントラップ剤であり、かつＺｒ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｍｇ、Ａｌから選択される少なくとも１種の元素が担持されたイオントラップ剤：（Ａ）成分１００質量部に対して０．０１～１０質量部
を添加混合することにより、熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、１．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、かつ２５℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において、３０～８００Ｐａ・ｓの組成物を得る熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法を提供する。

【００９０】

このような付加硬化型シリコーンゴム組成物の製造方法であれば、保存性が向上し、経時での硬さ変化が抑えられる熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物が得られ、該組成物の硬化物である熱伝導性付加硬化型シリコーンは、電気・電子部品及びこれらを搭載した回路基板を保護するために好適に使用し得ることから、優れた応力緩和特性と熱伝導性を発揮することができる。

【００９１】

さらに、（Ｂ）成分と（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量を、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合とする熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法であることが好ましい。

【００９２】

このような製造方法であれば、得られる硬化物が十分な硬度を有し安定したシリコーン硬化物となる上に、硬くなりすぎて脆くなったりすることがない。

【００９３】

７０℃以上の温度で加熱処理を行う混合物に、さらにシランカップリング剤（Ｇ）、及び／又は、前述の２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｈ）を混合して加熱処理を行う熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法であることが好ましい。

【００９４】

このような付加硬化型シリコーンゴム組成物の製造方法であれば、一層保存性が向上し、経時での硬さ変化が抑えられる熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物が得られる。

【００９５】

（Ａ）～（Ｈ）、及びその他の配合剤は、上述したように添加、混合することができる。

【実施例】

【００９６】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例においてＶｉはビニル基を示す。

【００９７】

［実施例１］

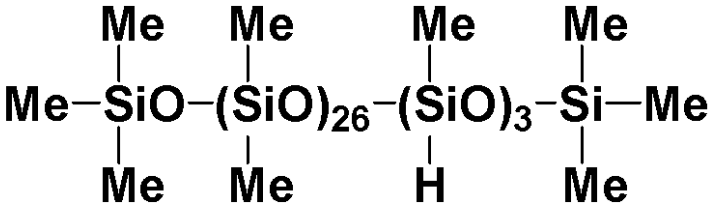
井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が６００ｍＰａ・ｓの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、１００質量部、下記一般式（５）で示され、２５℃における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン、１．２６質量部、下記一般式（６）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン、１８質量部、１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５７ｐｐｍであり、平均粒径が４３μｍの溶融球状酸化アルミニウムＡ、６００質量部、１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が１１ｐｐｍであり、平均粒径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ、４００質量部を添加して混合し、１００℃で１時間加熱処理混合した。

【００９８】

次いで、この混合物を室温まで十分冷却した後、更に下記一般式（７）で示され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓであるトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン９．４質量部（このときＳｉ－Ｈ基／Ｓｉ－Ｖｉ基＝０．９であった。）、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量％）０．１８質量部、両イオン交換型のイオントラップ剤ＩＸＥＰＬＡＳ－Ａ１（東亞合成株式会社製）１．００質量部、エチニルシクロヘキサノール０．１８質量部を均一に混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物１を得た。

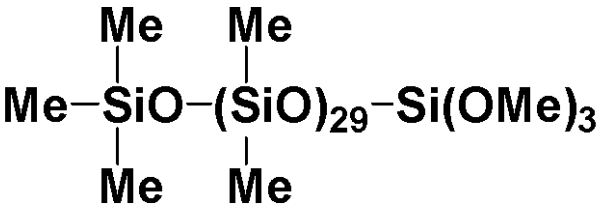
【００９９】

【化６】



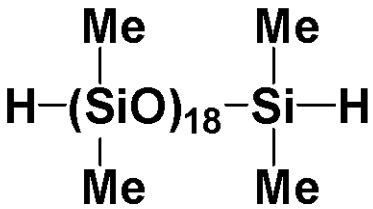
（５）

【化７】



（６）

【化８】



（７）

【０１００】

［比較例１］

実施例１の両イオン交換型のイオントラップ剤ＩＸＥＰＬＡＳ－Ａ１（東亞合成株式会社製）を添加しなかった以外は、同様にして熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２を得た。

【０１０１】

［比較例２］

実施例１の両イオン交換型のイオントラップ剤ＩＸＥＰＬＡＳ－Ａ１（東亞合成株式会社製）から陰イオン交換型のイオントラップ剤ＩＸＥ５００（東亞合成株式会社製）１．００質量部に変更した以外は、同様にして熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物３を得た。

【０１０２】

［比較例３］

井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が６００ｍＰａ・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、１００質量部、下記一般式（６）

で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン、１８質量部、平均粒径が４３μｍの溶融球状酸化アルミニウムＡ、６００質量部、平均粒径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ、４００質量部を添加して混合し、１５０℃で１時間加熱処理混合した。

【０１０３】

次いで、この混合物を室温まで十分冷却した後、更に下記一般式（５）で示され、２５℃ における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン１．２６質量部、下記一般式（７）で示され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓであるトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン９．４質量部（このときＳｉ－Ｈ基／Ｓｉ－Ｖｉ基の割合＝０．９であった。）、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量％）０．１８質量部、両イオン交換型のイオントラップ剤ＩＸＥＰＬＡＳ－Ａ１（東亞合成株式会社製）１．００質量部、エチニルシクロヘキサノール０．１８質量部を均一に混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物４を得た。

【０１０４】

［比較例４］

実施例１に記載の熱処理温度を５０℃にする以外は、同様にして熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物５を得た。

【０１０５】

［比較例５］

実施例１に記載の溶融球状酸化アルミニウムＡから、１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が１１１ｐｐｍであり、平均粒径が４１μｍの溶融球状酸化アルミニウムＣに置き換えた以外は、同様にして熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物６を得た。

【０１０６】

［実施例２］

井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が４００ｍＰａ・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、１００質量部、上記一般式（５）で示され、２５℃における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン２．３３質量部、上記一般式（６）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン、２３４質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が５２ｐｐｍであり、平均粒径が６０μｍの溶融球状酸化アルミニウムＤ、４，８３６質量部、平均粒径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ、１，８１４質量部を添加して混合し、１００℃で１時間加熱処理混合した。

【０１０７】

次いで、この混合物を室温まで十分冷却した後、更に上記一般式（７）で示され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓであるトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン１３．０質量部（このときＳｉ－Ｈ基／Ｓｉ－Ｖｉ基＝１．０であった。）、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量％）１．００質量部、両イオン交換型のイオントラップ剤ＩＸＥＰＬＡＳ－Ａ１（東亞合成株式会社製）２．００質量部、エチニルシクロヘキサノール１．００質量部を均一に混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物７を得た。

【０１０８】

［比較例６］

実施例２の両イオン交換型のイオントラップ剤ＩＸＥＰＬＡＳ－Ａ１（東亞合成株式会社製）を添加しなかった以外は、同様にして熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物８を得た。

【０１０９】

［比較例７］

実施例２の両イオン交換型のイオントラップ剤ＩＸＥＰＬＡＳ－Ａ１（東亞合成株式会社製）から陰イオン交換型のイオントラップ剤ＩＸＥ５００（東亞合成株式会社製）２．００質量部に変更した以外は、同様にして熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物９を得た。

【０１１０】

［比較例８］

井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が４００ｍＰａ・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、１００質量部、下記一般式（６）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン、２３４質量部、平均粒径が６０μｍの溶融球状酸化アルミニウムＤ、４，８３６質量部、平均粒径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ、１，８１４質量部を添加して混合し、１５０℃で１時間加熱処理混合した。

【０１１１】

次いで、この混合物を室温まで十分冷却した後、更に下記一般式（５）で示され、２５℃ における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン２．３３質量部、上記一般式（７）で示され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓであるトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン１３．０質量部（このときＳｉ－Ｈ基／Ｓｉ－Ｖｉ基の割合＝１．０であった。）、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量%）１．００質量部、エチニルシクロヘキサノール１．００質量部を均一に混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物１０を得た。

【０１１２】

［比較例９］

実施例２に記載の熱処理温度を５０℃にする以外は、同様にして熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物１１を得た。

【０１１３】

［比較例１０］

実施例２に記載の溶融球状酸化アルミニウムＡから、１２０℃×４８時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が１０８ｐｐｍであり、平均粒径が６１μｍの溶融球状酸化アルミニウムＥに置き換えた以外は、同様にして熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物１２を得た。

【０１１４】

得られた熱伝導性付加硬化型シリコーンゴム組成物１～１２について、下記の方法で初期の粘度、熱伝導率及び硬さを測定した。更に、組成物１～１２を５℃で６ヶ月保存した後、同様の測定を行った。その結果を表１に示す。

【０１１５】

［粘度］

２５℃における粘度は、スパイラル粘度計による回転数１０ｒｐｍ測定時において測定された。

【０１１６】

［熱伝導率］

熱伝導率は、ＩＳＯ ２２００７－２準拠のホットディスク法において測定された。

【０１１７】

［硬さ］

上記で得られた本発明組成物の硬化は、通常行われている熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の硬化条件と同様に行われ、得られた本発明組成物の硬化物は、ＡＳＴＭ Ｄ ２２４０－０５に規定されるＳｈｏｒｅ ＯＯ硬度計において測定された。

【０１１８】

【表１】

物性確認項目	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
粘度(Pa･s):初期	114	112	115	110
熱伝導率(W/m･K):初期	2.3	2.3	2.3	2.3
硬さ(Shore OO):初期	61	60	62	61
粘度(Pa･s):5℃保存下６ヶ月後	113	114	118	111
熱伝導率(W/m･K):5℃保存下６ヶ月後	2.3	2.3	2.3	2.3
硬さ(Shore OO):5℃保存下６ヶ月後	61	40	41	49

物性確認項目	比較例4	比較例5
粘度(Pa･s):初期	113	119
熱伝導率(W/m･K):初期	2.3	2.3
硬さ(Shore OO):初期	60	58
粘度(Pa･s):5℃保存下６ヶ月後	113	121
熱伝導率(W/m･K):5℃保存下６ヶ月後	2.3	2.3
硬さ(Shore OO):5℃保存下６ヶ月後	48	47

物性確認項目	実施例2	比較例6	比較例7	比較例8
粘度(Pa･s):初期	292	294	299	292
熱伝導率(W/m･K):初期	6.6	6.6	6.6	6.6
硬さ(Shore OO):初期	62	60	61	61
粘度(Pa･s):5℃保存下６ヶ月後	301	298	309	303
熱伝導率(W/m･K):5℃保存下６ヶ月後	6.6	6.6	6.6	6.6
硬さ(Shore OO):5℃保存下６ヶ月後	62	33	35	50

物性確認項目	比較例9	比較例10
粘度(Pa･s):初期	305	300
熱伝導率(W/m･K):初期	6.6	6.6
硬さ(Shore OO):初期	59	58
粘度(Pa･s):5℃保存下６ヶ月後	312	302
熱伝導率(W/m･K):5℃保存下６ヶ月後	6.6	6.6
硬さ(Shore OO):5℃保存下６ヶ月後	46	45

【０１１９】

上記の結果から明らかなように、実施例１、２では良好な保存性が示された。両イオン交換型のイオントラップ剤の有無で、保存性が大きく異なり（比較例１、６）、また陰イオン交換型のイオントラップ剤は効果が無いことがわかる（比較例２、７）。また、長期間保存すると熱伝導性充填剤の表面を処理し得る処理剤：（Ｂ）成分の有無により、粘度や熱伝導率に顕著な変化は観察されないものの、硬さは初期から経時で１０ポイント以上の大きな変化が見られる（比較例３、８）。更には（Ｃ）成分で規定したNa^+イオン量は１００ｐｐｍ以下が好ましく（比較例５、１０）、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分を混合後、熱処理温度は７０℃以上とすることが好ましいことも分かる（比較例４、９

）。これは（Ｃ）成分の表面が（Ｂ）成分で処理が進んでないためと思われる。従って、本発明の製造方法によれば、長期間の保存安定性を有する熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物及びその硬化物が得られる。

【０１２０】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【産業上の利用可能性】

【０１２１】

本発明の製造方法により得られた熱伝導性シリコーン組成物を硬化することにより得られる熱伝導性シリコーンは、長期間保存した後でも熱伝導性充填剤の作用を受けることなく、安定した硬度を維持することができるため、パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、ＣＰＵ（中央処理装置）等の電子部品の放熱兼保護用途で信頼性の向上が期待される。

フロントページの続き

(56)参考文献　国際公開第２０１７／１３５１５８（WO，Ａ１）
特開平１１－３１０７０５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１２２０８４（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３４４１０６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－２２８６６７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ１／００－１０１／１４
Ｃ０８Ｋ３／００－１３／０８