

(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/136243 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/07 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000959
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 23 日(23.02.2016)
- (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 2015-034941 2015 年 2 月 25 日(25.02.2015) JP
- (71) 出願人: 東レ・ダウコーニング株式会社(DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山▲崎▼ 亮介(YAMAZAKI, Ryosuke); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 今泉 徹(IMAIZUMI, Toru); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 尾▲崎▼ 弘一(OZAKI, Kouichi); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, KM, 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: CURABLE GRANULAR SILICONE COMPOSITION AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 発明の名称: 硬化性粒状シリコン組成物、およびその製造方法

(57) Abstract: The curable granular silicone composition according to the present invention comprises at least: (A) hot-melt type silicone fine particles having a softening point of 30°C or higher and having hydrosilylation reactive groups and/or radical-reactive groups; (B) a filler which has no softening point or is not softened at or below the softening point of component (A); and (C) a curing agent, and preferably is in pellet form. This curable granular silicone composition has hot-melt properties and excellent handling characteristics and curability.

(57) 要約: 本発明の硬化性粒状シリコン組成物は、(A) 軟化点が 30°C 以上であり、ヒドロシリル化反応性基および／またはラジカル反応性基を有するホットメルト性シリコン微粒子、(B) 軟化点を有さないか又は前記(A)成分の軟化点以下では軟化しないフィラー、および(C)硬化剤から少なくともとなり、好ましくは、ペレット状である。本発明の硬化性粒状シリコン組成物は、ホットメルト性を有し、取扱い作業性および硬化性が優れる。



WO 2016/136243 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性粒状シリコーン組成物、およびその製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、硬化性粒状シリコーン組成物、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 硬化性シリコーン組成物は、硬化して、優れた耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、耐候性、撥水性、透明性を有する硬化物を形成することから、幅広い産業分野で利用されている。また、この硬化物は、他の有機材料と比較し、変色しにくく、物理的特性の低下が小さいことから、光学材料に好適である。

[0003] 例えば、特許文献1には、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するシリコーンレジン、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンシラン及び／又はオルガノハイドロジェンポリシロキサン、および付加反応触媒からなる発光ダイオード（LED）素子用シリコーン樹脂組成物が記載されている。また、特許文献2には、1次架橋により半硬化状態となったシリコーン樹脂の粉末と、蛍光体とからなる発光デバイス封止用混合粉末が記載されている。

[0004] しかしながら、特許文献1には、シリコーン樹脂組成物を粒状として用いることは記載も示唆もされていない。一方、特許文献2には、シリコーン樹脂の粉末と蛍光体とからなる混合粉末が記載されているが、このシリコーン樹脂の粉末は、それ自体で硬化するため、硬化反応のコントロールが困難であり、また、特許文献2には、硬化剤を添加することは記載も示唆もされていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-186168号公報

特許文献2：国際公開第2013/080596号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、ホットメルト性を有し、取扱い作業性および硬化性が優れる硬化性粒状シリコーン組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、このような硬化性粒状シリコーン組成物を効率よく製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の硬化性粒状シリコーン組成物は、
- (A) 軟化点が30℃以上であり、ヒドロシリル化反応性基および／またはラジカル反応性基を有するホットメルト性シリコーン微粒子、
 - (B) 軟化点を有さないか又は前記(A)成分の軟化点以下では軟化しないフィラー、および
 - (C) 硬化剤
- から少なくともなることを特徴とする。
- [0008] (A)成分中のヒドロシリル化反応性基は、炭素数2～20のアルケニル基および／またはケイ素原子結合水素原子であることが好ましく、また、(A)成分中のラジカル反応性基は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリル含有基、メタクリル含有基、またはケイ素原子結合水素原子であることが好ましい。
- [0009] (A)成分は、(A₁)樹脂状オルガノポリシロキサン、(A₂)少なくとも1種のオルガノポリシロキサンを部分架橋してなるオルガノポリシロキサン架橋物、(A₃)樹脂状オルガノシロキサンプロックと鎖状オルガノシロキサンプロックからなるブロックコポリマー、またはこれらの少なくとも2種の混合物からなるシリコーン微粒子であることが好ましい。
- [0010] このような(A)成分の平均粒子径は1～5000μmであることが好ましい。
- [0011] また、(B)成分は、補強性フィラー、白色顔料、熱伝導性フィラー、導電性フィラー、蛍光体、またはこれらの少なくとも2種の混合物であること

が好ましく、その平均粒子径は $1\text{ nm} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0012] (B)成分の含有量は、(A)成分 100 質量部に対して $10 \sim 3000$ 質量部であることが好ましい。

[0013] このような本発明の硬化性粒状シリコーン組成物はペレット状であることが好ましい。

[0014] また、本発明の硬化性粒状シリコーン組成物の製造方法は、

(A)軟化点が 30°C 以上であり、ヒドロシリル化反応性基および／またはラジカル反応性基を有するホットメルト性シリコーン微粒子、

(B)軟化点を有さないか又は前記(A)成分の軟化点以下では軟化しないフィラー、および

(C)硬化剤

から少なくともなる成分を、前記(A)成分の軟化点未満の温度で粉体混合することを特徴とする。

[0015] さらに、本発明の硬化物の成型方法は、下記工程(I)～(III)から少なくともなることを特徴とする。

(I)上記の硬化性粒状シリコーン組成物を(A)成分の軟化点以上に加熱して、熔融する工程；

(II)前記工程(I)で得られた硬化性シリコーン組成物を金型に注入する工程；および

(III)前記工程(II)で注入した硬化性シリコーン組成物を硬化する工程

発明の効果

[0016] 本発明の硬化性粒状シリコーン組成物は、ホットメルト性を有し、取扱い作業性および硬化性が優れる。また、本発明の製造方法は、このような硬化性粒状シリコーン組成物を効率よく製造できる。

発明を実施するための形態

[0017] [硬化性粒状シリコーン組成物]

(A)成分は、本組成物に良好なホットメルト性を与え、(C)硬化剤により硬化する、軟化点が 30°C 以上であり、ヒドロシリル化反応性基および

／またはラジカル反応性基を有するホットメルト性シリコーン微粒子である。

[0018] (A) 成分中のヒドロシリル化反応性基としては、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、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数 2～20 のアルケニル基、およびケイ素原子結合水素原子が例示される。このヒドロシリル化反応性基としては、アルケニル基が好ましい。このアルケニル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、好ましくは、ビニル基、ヘキセニル基である。(A) 成分は、一分子中に少なくとも 2 個のヒドロシリル化反応性基を有することが好ましい。

[0019] (A) 成分中のヒドロシリル化反応性基以外のケイ素原子に結合する基としては、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 6～20 のハロゲン置換アリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、アルコキシ基、および水酸基が例示される。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基等のアリール基；フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；およびこれらの基に結合している水素原子の一部または全部を塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基が例示される。特に、フェニル基、水酸基が好ましい。

[0020] また、(A) 成分中のラジカル反応性基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数 1～20 のアルキル基；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、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数 2～20 のアルケニル基；3-アクリロキシプロ

ピル基、4-アクリロキシブチル基等のアクリル含有基；3-メタクリロキシプロピル基、4-メタクリロキシブチル基等のメタクリル含有基；およびケイ素原子結合水素原子が例示される。このラジカル反応性基としては、アルケニル基が好ましい。このアルケニル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、好ましくは、ビニル基、ヘキセニル基である。(A)成分は、一分子中に少なくとも2個のラジカル反応性基を有することが好ましい。

[0021] (A)成分中のラジカル反応性基以外のケイ素原子に結合する基としては、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、炭素数7～20のアラルキル基、アルコキシ基、および水酸基が例示され、前記と同様の基が例示される。特に、フェニル基、水酸基が好ましい。

[0022] (A)成分は、それ自体がホットメルト性を有し、後述する(C)硬化剤により硬化する。このような(A)成分は、

(A₁) 樹脂状オルガノポリシロキサン、

(A₂) 少なくとも1種のオルガノポリシロキサンを架橋してなるオルガノポリシロキサン架橋物、

(A₃) 樹脂状オルガノシロキサンプロックと鎖状オルガノシロキサンプロックからなるブロックコポリマー、

またはこれらの少なくとも2種の混合物

からなるシリコーン微粒子が好ましい。

[0023] (A₁)成分はヒドロシリル化反応性基および／またはラジカル反応性基を有する樹脂状オルガノポリシロキサンであり、T単位又はQ単位を多く有し、アリール基を有するホットメルト性の樹脂状オルガノポリシロキサンであることが好ましい。このような(A₁)成分としては、トリオルガノシロキシ単位(M単位)(オルガノ基はメチル基のみ、メチル基とビニル基またはフェニル基である。)、ジオルガノシロキシ単位(D単位)(オルガノ基はメチル基のみ、メチル基とビニル基またはフェニル基である。)、モノオルガノシロキシ単位(T単位)(オルガノ基はメチル基、ビニル基、またはフェ

ニル基である。) 及びシロキシ単位 (Q 単位) の任意の組み合わせからなる MQ 樹脂、MDQ 樹脂、MTQ 樹脂、MDTQ 樹脂、TD 樹脂、TQ 樹脂、TDQ 樹脂が例示される。なお、(A₁) 成分は、分子中に少なくとも 2 個のヒドロシリル化反応性基および／またはラジカル反応性基を有し、分子中の全有機基の 10 モル%以上がアリール基であることが好ましい。

[0024] また、(A₂) 成分は、少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサンを架橋してなるので、(C) 硬化剤により硬化する際にクラックが発生しにくく、硬化収縮を小さくすることができる。ここで、「架橋」とは、原料であるオルガノポリシロキサンをヒドロシリル化反応、縮合反応、ラジカル反応、高エネルギー線反応等により、前記オルガノポリシロキサンを連結することである。このヒドロシリル化反応性基やラジカル反応性基 (高エネルギー線反応性基を含む) としては、前記と同様の基が例示され、縮合反応性基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基が例示される。

[0025] (A₂) 成分を構成する単位は限定されず、シロキサン単位、シルアルキレン基含有シロキサン単位が例示され、また、得られる硬化物に十分な硬度と機械的強度を付与することから、同一分子内に樹脂状ポリシロキサン単位と鎖状ポリシロキサン単位を有することが好ましい。すなわち、(A₂) 成分は、樹脂状 (レジン状) オルガノポリシロキサンと鎖状 (直鎖状または分岐鎖状を含む) オルガノポリシロキサンとの架橋物であることが好ましい。(A₂) 成分中に、樹脂状オルガノポリシロキサン構造—鎖状オルガノポリシロキサン構造を導入することで、(A₂) 成分は良好なホットメルト性を示すと共に、(C) 硬化剤により、良好な硬化性を示す。

[0026] (A₂) 成分は、

(1) 一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサンのヒドロシリル化反応を経て、分子中に樹脂状オルガノポリシロキサン構造—鎖状オルガノポリシロキサン構造をアルキレン結合により連結したもの

(2) 一分子中に少なくとも2個のラジカル反応性基を有する少なくとも2種のオルガノポリシロキサン有機過酸化物によるラジカル反応を経て、分子中に樹脂状オルガノポリシロキサン構造—鎖状オルガノポリシロキサン構造をシロキサン結合またはアルキレン結合により連結したもの

(3) 少なくとも2種のオルガノポリシロキサンの縮合反応を経て、分子中に樹脂状オルガノポリシロキサン構造—鎖状オルガノポリシロキサン構造をシロキサン($-Si-O-Si-$)結合により連結したもの
 のいずれかである。このような(A_2)成分は、樹脂構造—鎖状構造のオルガノポリシロキサン部分がアルキレン基または新たなシロキサン結合により連結された構造を有するので、ホットメルト性が著しく改善される。

[0027] 上記(1)および(2)において、(A_2)成分中に含まれるアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等の炭素数2～20のアルケニル基が例示され、これらは直鎖状でも分岐鎖状でもよく、好ましくは、エチレン基、ヘキシレン基である。

[0028] 樹脂状オルガノポリシロキサンと鎖状(直鎖状または分岐鎖状を含む)オルガノポリシロキサンの架橋物は、例えば、以下のシロキサン単位およびシルアルキレン基含有シロキサン単位により構成される。

M単位： $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位、

D単位： $R^1R^2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位、

R^3M/R^3D 単位： $R^3_{1/2}R^2_2SiO_{1/2}$ で表されるシルアルキレン基含有シロキサン単位および $R^3_{1/2}R^2SiO_{2/2}$ で表されるシルアルキレン基含有シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種のシロキサン単位、ならびに

T/Q単位： $R^2SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位および $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位から選ばれる少なくとも1種のシロキサン単位

[0029] 式中、 R^1 は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示される。 R^1 は、メチ

ル基、ビニル基、フェニル基が好ましい。ただし、全シロキサン単位のうち、少なくとも2個の R^1 はアルケニル基であることが好ましい。

[0030] また、式中、 R^2 は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記 R^1 と同様の基が例示される。 R^2 は、メチル基、フェニル基が好ましい。

[0031] また、式中、 R^3 は他のシロキサン単位中のケイ素原子に結合した、直鎖状または分岐鎖状の炭素数2～20のアルキレン基である。アルキレン基としては、前記と同様の基が例示され、エチレン基、ヘキシレン基が好ましい。

[0032] M単位は (A_2) 成分の末端を構成するシロキサン単位であり、D単位は直鎖状のポリシロキサン構造を構成するシロキサン単位である。なお、これらのM単位またはD単位、特に、M単位上にアルケニル基があることが好ましい。一方、 R^3 M単位および R^3 D単位はシルアルキレン結合を介して他のシロキサン単位中のケイ素原子に結合し、かつ、酸素原子を介して他のシロキサン単位中のケイ素原子に結合するシロキサン単位である。T/Q単位はポリシロキサンに樹脂状の構造を与える分岐のシロキサン単位であり、 (A_2) 成分が $R^2SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位および／または $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を含むことが好ましい。特に、 (A_2) 成分のホットメルト性を向上させ、 (A_2) 成分中のアリール基の含有量を調整することから、 (A_2) 成分は $R^2SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位を含むことが好ましく、特に、 R^2 がフェニル基であるシロキサン単位を含むことが好ましい。

[0033] R^3 M/ R^3 D単位は、 (A_2) 成分の特徴的な構造の1つであり、 R^3 のアルキレン基を介して、ケイ素原子間が架橋された構造を表す。具体的には、 $R^3_{1/2}R^2_2SiO_{1/2}$ で表されるアルキレン基含有シロキサン単位および $R^3_{1/2}R^2SiO_{2/2}$ で表されるアルキレン基含有シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種のシロキサン単位であり、 (A_2) 成分を構成する全シロキサン単位の少なくとも二つはこれらのアルキレン基含有シロキサン単位であること

が好ましい。R³のアルキレン基を有するシロキサン単位間の好適な結合形態は前記の通りであり、二つのアルキレン基含有シロキサン単位間のR³の数は、M単位における酸素等と同様に結合価「1/2」として表現している。仮にR³の数を1とすれば、 $[O_{1/2}R^2_2SiR^3SiR^2_2O_{1/2}]$ 、 $[O_{1/2}R^2_2SiR^3SiR^2O_{2/2}]$ および $[O_{2/2}R^2SiR^3SiR^2O_{2/2}]$ で表されるシロキサンの構造単位から選ばれる少なくとも1以上が(A₂)成分中に含まれ、各酸素原子(O)は、前記のM、D、T/Q単位に含まれるケイ素原子に結合する。かかる構造を有することで、(A₂)成分は、D単位からなる鎖状ポリシロキサン構造、T/Q単位を含む樹脂状ポリシロキサン構造を分子内に有する構造を比較的容易に設計可能であり、その物理的物性において著しく優れたものである。

[0034] 上記(1)において、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンとを、 $[\text{アルケニル基のモル数}] / [\text{ケイ素原子結合水素原子のモル数}] > 1$ となる反応比でヒドロシリル化反応させることにより得ることができる。

[0035] 上記(2)において、一分子中に少なくとも2個のラジカル反応性基を有する少なくとも2種のオルガノポリシロキサンを、系中の全てのラジカル反応性基が反応するには足りない量の有機過酸化物によるラジカル反応させることにより得ることができる。

[0036] 上記(1)および(2)において、(A₂)成分は、樹脂状シロキサン構造を有するオルガノポリシロキサンと、鎖状シロキサン構造を有するオルガノポリシロキサンをヒドロシリル化反応またはラジカル反応したものである。

[0037] 例えば、(A₂)成分は、

(A^R) 分子中に $R^2SiO_{3/2}$ (式中、R²は、前記と同様の基である。)で表されるシロキサン単位および／または $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を含有し、かつ、炭素数2～20のアルケニル基またはケイ素原子結合水素原子あるいはラジカル反応性の基を有する、少なくとも1種の樹脂状オルガ

ノポリシロキサン、および

(A^L) 分子中に R²₂SiO_{2/2} で表されるシロキサン単位 (式中、R² は、前記と同様の基である。) を含有し、かつ、前記の (A^R) 成分とヒドロシリル化反応またはラジカル反応可能な基であって、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基またはケイ素原子結合水素原子を有する少なくとも 1 種の鎖状オルガノポリシロキサンを、

(A^R) 成分または (A^L) 成分中のヒドロシリル化反応性基および／またはラジカル反応性基が反応後に残存するように設計された比率で反応させて得たオルガノポリシロキサンである。

[0038] 上記 (1) において、(A^R) 成分の少なくとも一部が、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基を有する樹脂状オルガノポリシロキサンである場合、(A^L) 成分の少なくとも一部はケイ素原子結合水素原子を有する鎖状オルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[0039] 同様に、(A^R) 成分の少なくとも一部が、ケイ素原子結合水素原子を有する樹脂状オルガノポリシロキサンである場合、(A^L) 成分の少なくとも一部は炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基を有する鎖状オルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[0040] このような (A₂) 成分は、

(a₁) 成分：下記 (a₁₋₁) 成分および／または下記 (a₁₋₂) 成分からなる分子中に炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサンを有機過酸化物でラジカル反応させたもの、または

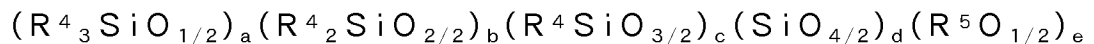
(a₁) 成分と、

(a₂) オルガノハイドロジェンポリシロキサンを、

ヒドロシリル化反应用触媒の存在下において、上記 (a₁) 成分に含まれる炭素原子数 2 ~ 20 のアルケニル基に対して、上記 (a₂) 成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が 0.2 ~ 0.7 モルとなる量でヒドロシリル化反応させたものが好ましい。

[0041] (a₁₋₁) 成分は、分岐単位の量が比較的多いポリシロキサンであり、平均

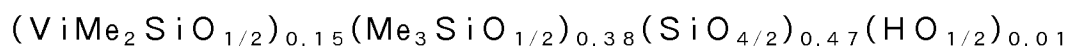
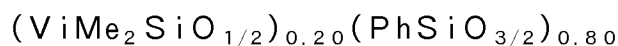
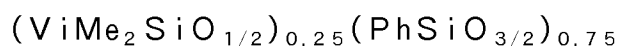
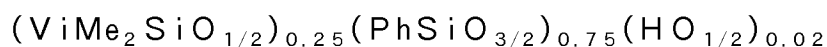
単位式：

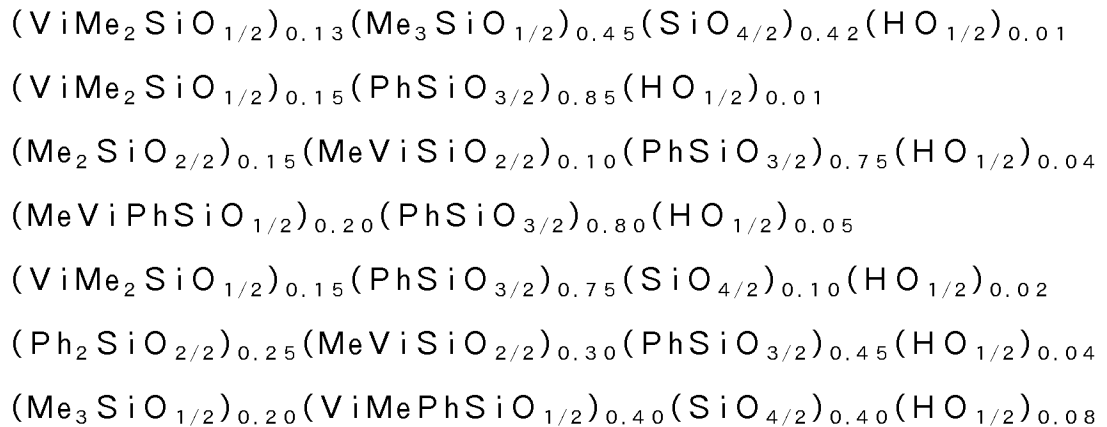


で表される一分子中にアルケニル基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンである。式中、 R^4 は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記 R^1 と同様の基が例示される。 R^4 は、メチル基、ビニル基、またはフェニル基であることが好ましい。ただし、 R^4 の少なくとも2個はアルケニル基である。また、ホットメルト性が良好であることから、全 R^4 の10モル%以上、あるいは20モル%以上がフェニル基であることが好ましい。また、式中、 R^5 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基であり、前記と同様のアルキル基が例示される。

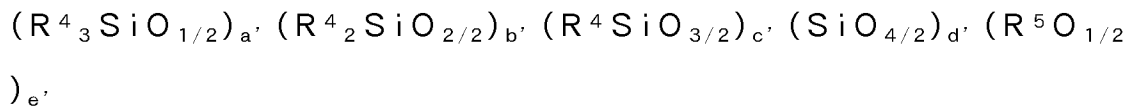
[0042] また、式中、 a は0～0.7の範囲内の数、 b は0～0.7の範囲内の数、 c は0～0.9の範囲内の数、 d は0～0.7の範囲内の数、 e は0～0.1の範囲内の数、かつ、 $c+d$ は0.3～0.9の範囲内の数、 $a+b+c+d$ は1であり、好ましくは、 a は0～0.6の範囲内の数、 b は0～0.6の範囲内の数、 c は0～0.9の範囲内の数、 d は0～0.5の範囲内の数、 e は0～0.05の範囲内の数、かつ、 $c+d$ は0.4～0.9の範囲内の数、 $a+b+c+d$ は1である。これは、 a 、 b 、および $c+d$ がそれぞれ上記範囲内の数であると、得られる硬化物の硬度や機械的強度が優れたものとなるからである。

[0043] このような(a_{1-1})成分としては、次のオルガノポリシロキサンが例示される。式中、Me、Ph、Viはそれぞれメチル基、フェニル基、ビニル基を表す。





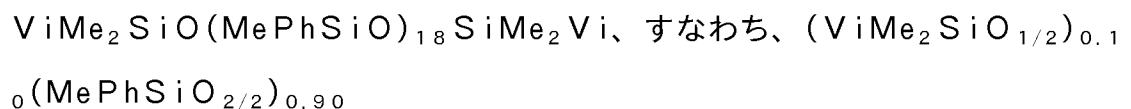
[0044] (a₁₋₂) 成分は、鎖状シロキサン単位の量が比較的多いポリシロキサンであり、平均単位式：



で表される、一分子中に炭素数2～20のアルケニル基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンである。式中、R⁴およびR⁵は前記と同様の基である。

[0045] また、式中、a' は0.01～0.3の範囲内の数、b' は0.4～0.99の範囲内の数、c' は0～0.2の範囲内の数、d' は0～0.2の範囲内の数、e' は0～0.1の範囲内の数、かつ、c' + d' は0～0.2の範囲内の数、a' + b' + c' + d' は1であり、好ましくは、a' は0.02～0.20の範囲内の数、b' は0.6～0.99の範囲内の数、c' は0～0.1の範囲内の数、d' は0～0.1の範囲内の数、j' は0～0.05の範囲内の数、かつ、c' + d' は0～0.1の範囲内の数、a' + b' + c' + d' は1である。これは、a'、b'、c'、d' がそれぞれ上記範囲内の数であると、得られる硬化物に強靱性を付与できるからである。

[0046] このような(a₁₋₂)成分としては、次のオルガノポリシロキサンが例示される。式中、Me、Ph、Viはそれぞれメチル基、フェニル基、ビニル基を表す。



$\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{30}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、すなわち、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.063}(\text{MePhSiO}_{2/2})_{0.937}$

$\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{150}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、すなわち、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.013}(\text{MePhSiO}_{2/2})_{0.987}$

$\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{18}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、すなわち、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.10}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.90}$

$\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{30}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、すなわち、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.063}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.937}$

$\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{35}(\text{MePhSiO})_{13}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、すなわち、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.04}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.70}(\text{MePhSiO}_{2/2})_{0.26}$

$\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、すなわち、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.17}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.83}$

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.10}(\text{MePhSiO}_{2/2})_{0.80}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.10}(\text{HO}_{1/2})_{0.02}$

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.20}(\text{MePhSiO}_{2/2})_{0.70}(\text{SiO}_{4/2})_{0.10}(\text{HO}_{1/2})_{0.01}$

$\text{HOMe}_2\text{SiO}(\text{MeViSiO})_{20}\text{SiMe}_2\text{OH}$

$\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{MePhSiO})_{30}\text{SiMe}_2\text{Vi}$

$\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{150}\text{SiMe}_2\text{Vi}$

[0047] (a_{1-1}) 成分は得られる硬化物に硬度と機械的強度を付与するという観点から好ましく用いられる。 (a_{1-2}) 成分は得られる硬化物に強靱性を付与できるという観点から任意成分として添加できるが、以下の (a_2) 成分で鎖状シロキサン単位を多く有する架橋剤を用いる場合はそちらで代用してもよい。いずれの場合においても、分岐状シロキサン単位を多く有する成分と鎖状シロキサン単位を多く有する成分の質量比が50 : 50 ~ 100 : 0の範囲内、あるいは60 : 40 ~ 100 : 0の範囲内であることが好ましい。これは、分岐状シロキサン単位を多く有する成分と鎖状シロキサン単位を多く有する成分との質量比が上記範囲内の値であると、得られる硬化物の硬度ならびに機械的強度が良好となるからである。

[0048] なお、(a₁)成分を、有機過酸化物によるラジカル反応する場合、(a₁₋₁)成分と(a₁₋₂)成分を10:90~90:10の範囲内で反応させ、(a₂)成分を用いなくてもよい。

[0049] (a₂)成分は、ヒドロシリル化反応において、(a₁₋₁)成分および／または(a₁₋₂)成分を架橋するための成分であり、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサンである。(a₂)成分中の水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換アルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のハロゲン置換アリール基、炭素数7~20のアラルキル基、アルコキシ基、エポキシ基含有基、または水酸基が例示され、前記と同様の基が例示される。

[0050] このような(a₂)成分は限定されないが、好ましくは、平均組成式：

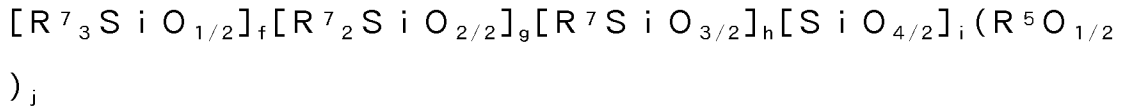


で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。式中、R⁶は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換アルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7~20のアラルキル基であり、前記R¹と同様の基が例示され、好ましくは、メチル基、またはフェニル基である。

[0051] また、式中、kは1.0~2.5の範囲の数、好ましくは、1.2~2.3の範囲の数であり、mは0.01~0.9の範囲の数、好ましくは、0.05~0.8の範囲の数であり、かつ、k+mは1.5~3.0の範囲の数、好ましくは、2.0~2.7の範囲の数である。

[0052] (a₂)成分は、分岐状シロキサン単位を多く有する樹脂状オルガノハイドロジェンポリシロキサンであってもよく、鎖状シロキサン単位を多く有する鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサンであってもよい。具体的には、(a₂)成分は、下記(a₂₋₁)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、下記(a₂₋₂)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、またはこれらの混合物が例示される。

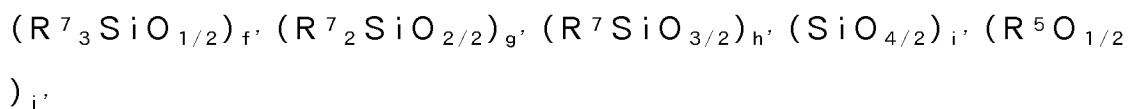
[0053] (a_{2-1}) 成分は、平均単位式：



で表されるケイ素原子結合水素原子を有する樹脂状オルガノハイドロジェンポリシロキサンである。式中、 R^7 は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または水素原子であり、前記 R^1 と同様の基が例示される。また、式中、 R^5 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基であり、前記と同様の基が例示される。

[0054] また、式中、 f は0～0.7の範囲内の数、 g は0～0.7の範囲内の数、 h は0～0.9の範囲内の数、 i は0～0.7の範囲内の数、 j は0～0.1の範囲内の数、かつ、 $h+i$ は0.3～0.9の範囲内の数、 $f+g+h+i$ は1であり、好ましくは、 f は0～0.6の範囲内の数、 g は0～0.6の範囲内の数、 h は0～0.9の範囲内の数、 i は0～0.5の範囲内の数、 j は0～0.05の範囲内の数、かつ、 $h+i$ は0.4～0.9の範囲内の数、 $f+g+h+i$ は1である。

[0055] (a_{2-2}) 成分は、平均単位式：



で表される、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンである。式中、 R^7 および R^5 は前記と同様の基である。

[0056] また、式中、 f' は0.01～0.3の範囲内の数、 g' は0.4～0.99の範囲内の数、 h' は0～0.2の範囲内の数、 i' は0～0.2の範囲内の数、 j' は0～0.1の範囲内の数、かつ、 $h'+i'$ は0～0.2の範囲内の数、 $f'+g'+h'+i'$ は1であり、好ましくは、 f' は0.02～0.20の範囲内の数、 g' は0.6～0.99の範囲内の数、 h' は0～0.1

の範囲内の数、 i' は $0 \sim 0.1$ の範囲内の数、 j' は $0 \sim 0.05$ の範囲内の数、かつ、 $h' + i'$ は $0 \sim 0.1$ の範囲内の数、 $f' + g' + h' + i'$ は 1 である。

[0057] 上記のとおり、 (a_2) 成分において、分岐状シロキサン単位を多く有するレジン状のオルガノポリシロキサンは、硬化物に硬度と機械的強度を付与し、鎖状シロキサン単位を多く有する得られるオルガノポリシロキサンは、硬化物に強靱性を付与するものであるので、 (a_2) 成分として (a_{2-1}) 成分と (a_{2-2}) 成分を適宜用いることが好ましい。具体的には、 (a_1) 成分中に分岐状シロキサン単位が少ない場合には、 (a_2) 成分として (a_{2-1}) 成分を主に用いることが好ましく、 (a_1) 成分中に鎖状シロキサン単位が少ない場合には、 (a_{2-2}) 成分を主に用いることが好ましい。 (a_2) 成分は、 (a_{2-1}) 成分と (a_{2-2}) 成分の質量比が $50 : 50 \sim 100 : 0$ の範囲内、あるいは $60 : 40 \sim 100 : 0$ の範囲内であることが好ましい。

[0058] このような (a_2) 成分としては、次のオルガノポリシロキサンが例示される。式中、Me、Phはそれぞれメチル基、フェニル基を表す。

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$ 、すなわち、 $\text{Ph}_{0.67}\text{Me}_{1.33}\text{H}_{0.67}\text{SiO}_{0.67}$

$\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{20}\text{SiMe}_2\text{H}$ 、すなわち、 $\text{Me}_{2.00}\text{H}_{0.09}\text{SiO}_{0.95}$

$\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{55}\text{SiMe}_2\text{H}$ 、すなわち、 $\text{Me}_{2.00}\text{H}_{0.04}\text{SiO}_{0.98}$

$\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 、すなわち、 $\text{Ph}_{0.25}\text{Me}_{1.50}\text{H}_{0.75}\text{SiO}_{0.75}$

$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.6}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$ 、すなわち、 $\text{Ph}_{0.40}\text{Me}_{1.20}\text{H}_{0.60}\text{SiO}_{0.90}$

[0059] (a_2) 成分の添加量は、 (a_1) 成分中のアルケニル基に対して、 (a_2) 成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が $0.2 \sim 0.7$ となる量であり、好ましくは、 $0.3 \sim 0.6$ となる量である。これは、 (a_2) 成分の添加量が上記範囲内であると、得られる硬化物の初期の硬度および機械的強度が良好となるためである。

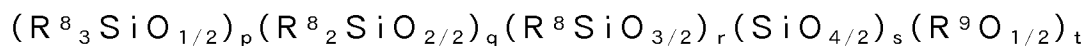
[0060] (a_1) 成分をラジカル反応するために用いる有機過酸化物は限定されず、下記 (C) 成分で例示する有機過酸化物を用いることができる。ラジカル反

応する際、 (a_1) 成分は、 (a_{1-1}) 成分と (a_{1-2}) 成分の質量比が 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲内の混合物であることが好ましい。なお、有機過酸化物の添加量は限定されないが、 (a_1) 成分 100 質量部に対して、0.1 ~ 5 質量部の範囲内、0.2 ~ 3 質量部の範囲内、あるいは 0.2 ~ 1.5 質量部の範囲内であることが好ましい。

[0061] また、 (a_1) 成分と (a_2) 成分とをヒドロシリル化反応するために用いるヒドロシリル化反应用触媒は限定されず、下記 (C) 成分で例示するヒドロシリル化反应用触媒を用いることができる。なお、ヒドロシリル化反应用触媒の添加量は、 (a_1) 成分と (a_2) 成分の合計量に対して、ヒドロシリル化反应用触媒中の白金系金属原子が質量単位で、0.01 ~ 500 ppm の範囲内、0.01 ~ 100 ppm の範囲内、あるいは 0.01 ~ 50 ppm の範囲内となる量であることが好ましい。

[0062] 上記 (3) は、下記 (a_3) 成分および下記 (a_4) 成分を、縮合反应用触媒により縮合反応させたものである。

[0063] (a_3) 成分は、平均単位式：

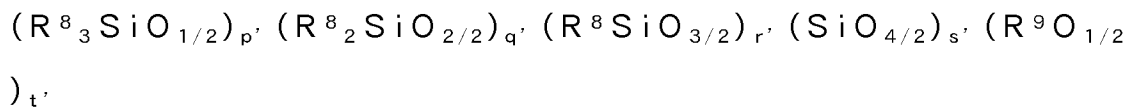


で表される縮合反応性のオルガノポリシロキサンである。式中、 R^8 は、各々独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のハロゲン置換アリール基、または炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中の R^9 は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 2 ~ 5 のアシル基であり、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；アシルオキシ基が例示される。 (a_3) 成分は、一分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子結合水酸基、ケイ素原子結合アルコキシ基、またはケイ素原子結合アシロキシ基を有する。また、一分子中、少なくとも 2 個の R^8 はアルケニル基であり、全 R^8 の 10 モル%以上、または 20 モル%以上がフェニル基であることが好ましい。

[0064] 式中、 p は 0 ~ 0.7 の範囲内の数、 q は 0 ~ 0.7 の範囲内の数、 r は 0

～0.9の範囲内の数、sは0～0.7の範囲内の数、tは0.01～0.10の範囲内の数、かつ、 $r+s$ は0.3～0.9の範囲内の数、 $p+q+r+s$ は1であり、好ましくは、pは0～0.6の範囲内の数、qは0～0.6の範囲内の数、rは0～0.9の範囲内の数、sは0～0.5の範囲内の数、tは0.01～0.05の範囲内の数、かつ、 $r+s$ は0.4～0.9の範囲内の数である。これは、p、q、および $r+s$ がそれぞれ上記範囲内の数であると、25℃において柔軟性を持ちつつも、非流動性で、表面粘着性が低く、高温での熔融粘度が十分に低いホットメルト性のシリコンが得られるからである。

[0065] (a₄)成分は、平均単位式：



で表される縮合反応性のオルガノポリシロキサンである。式中、R⁸およびR⁹は前記と同様の基である。(a₄)成分は、一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合水酸基、ケイ素原子結合アルコキシ基、またはケイ素原子結合アシロキシ基を有する。また、式中、p'は0.01～0.3の範囲内の数、q'は0.4～0.99の範囲内の数、r'は0～0.2の範囲内の数、s'は0～0.2の範囲内の数、t'は0～0.1の範囲内の数、かつ、 $r'+s'$ は0～0.2の範囲内の数、 $p'+q'+r'+s'$ は1であり、好ましくは、p'は0.02～0.20の範囲内の数、q'は0.6～0.99の範囲内の数、r'は0～0.1の範囲内の数、s'は0～0.1の範囲内の数、t'は0～0.05の範囲内の数、かつ、 $r'+s'$ は0～0.1の範囲内の数である。これは、p'、q'、r'、s'がそれぞれ上記範囲内の数であると、25℃において柔軟性を持ちつつも、非流動性で、表面粘着性が低く、高温での熔融粘度が十分に低いホットメルト性のシリコンが得られるからである。

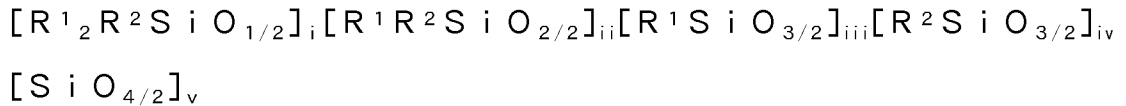
[0066] (a₃)成分と(a₄)成分を縮合反応するための縮合反応用触媒は限定されず、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクテ

ン酸錫、ジブチル錫ジオクテート、ラウリン酸錫等の有機錫化合物；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジブトキシビス（エチルアセトアセテート）等の有機チタン化合物；その他、塩酸、硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物；アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ性化合物；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン（DBU）、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）等のアミン系化合物が例示され、好ましくは、有機錫化合物、有機チタン化合物である。

[0067] また、(A₃)成分は、樹脂状オルガノシロキサンプロックと鎖状オルガノシロキサンプロックからなるブロックコポリマーである。このような(A₃)成分は、好ましくは、40～90モル%の式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ のジシロキシ単位、10～60モル%の式 $[R^1SiO_{3/2}]$ のトリシロキシ単位からなり、0.5～35モル%のシラノール基 $[≡SiOH]$ を含むことが好ましい。ここで、R¹は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示される。一分子中、少なくとも2個のR¹はアルケニル基である。また、前記ジシロキシ単位 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ は、1つの直鎖ブロックあたりに平均して100～300個のジシロキシ単位を有する直鎖ブロックを形成し、前記トリシロキシ単位 $[R^1SiO_{3/2}]$ は、少なくとも500g／モルの分子量を有する非直鎖ブロックを形成し、少なくとも30%の非直鎖ブロックが互いに結合しており、各直鎖ブロックは、少なくとも1つの非直鎖ブロックと $-Si-O-Si-$ 結合を介して結合しており、少なくとも20000g／モルの質量平均分子量を有し、0.5～4.5モル%の少なくとも1つのアルケニル基を含む、樹脂状オルガノシロキサンプロック共重合体である。

[0068] (A₃)成分は、(a₅)樹脂状オルガノシロキサンまたは樹脂状オルガノシロキサンプロック共重合体と、(a₆)鎖状オルガノシロキサン、さらに必要に応じて(a₇)シロキサン化合物を縮合反応して調製される。

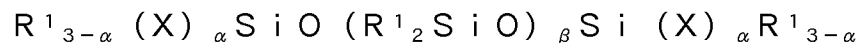
[0069] (a₅) 成分は、平均単位式：



で表される樹脂状オルガノシロキサンである。式中、R¹は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、R²は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記R¹と同様の基が例示される。

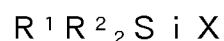
[0070] また、式中、i、ii、iii、iv、およびvは、各シロキシ単位のマール分率を表し、iは0～0.6の数であり、iiは0～0.6の数であり、iiiは0～1の数であり、ivは0～1の数であり、vは0～0.6の数であり、ただし、ii+iii+iv+v>0であり、かつ、i+ii+iii+iv+v≤1である。また、(a₅) 成分は、一分子中に0～35モル%のシラノール基[≡SiOH]を含むことが好ましい。

[0071] (a₆) 成分は、一般式：



で表される直鎖状のオルガノシロキサンである。式中、R¹は前記と同じであり、前記と同様の基が例示される。また、式中、Xは、-OR⁵、F、Cl、Br、I、-OC(O)R⁵、-N(R⁵)₂、または-ON=CR⁵₂（ここで、R⁵は水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。）から選択される加水分解性基である。また、式中、αは、各々独立して、1、2、または3であり、βは50～300の整数である。

[0072] (a₇) 成分は、一般式：



で表されるシロキサン化合物である。式中、R¹、R²、およびXは前記と同

様の基である。

[0073] (a₅)成分と(a₆)成分および／または(a₇)成分を縮合反応するための縮合反应用触媒は限定されず、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクテン酸錫、ジブチル錫ジオクテート、ラウリン酸錫等の有機錫化合物；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジブトキシビス（エチルアセトアセテート）等の有機チタン化合物；その他、塩酸、硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物；アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ性化合物；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン（DBU）、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）等のアミン系化合物が例示される。

[0074] (A)成分は、好ましくはホットメルト性を示し、具体的には、25℃において非流動性であり、100℃の溶融粘度が8000 Pa・s以下であることが好ましい。非流動性とは、無負荷の状態では流動しないことを意味し、例えば、JIS K 6863-1994「ホットメルト接着剤の軟化点試験方法」で規定されるホットメルト接着剤の環球法による軟化点試験方法で測定される軟化点未満での状態を示す。すなわち、25℃において非流動性であるためには、軟化点が25℃よりも高い必要がある。

[0075] (A)成分は、100℃の溶融粘度が8000 Pa・s以下、5000 Pa・s以下、あるいは10～3000 Pa・sの範囲内であることが好ましい。100℃の溶融粘度が上記の範囲内であると、ホットメルト後、25℃に冷却した後の密着性が良好である。

[0076] (A)成分は微粒子状であれば、粒子径は限定されないが、平均一次粒子径は1～5000 μmの範囲内、1～500 μmの範囲内、1～100 μmの範囲内、1～20 μmの範囲内、あるいは1～10 μmの範囲内であることが好ましい。この平均一次粒子径は、例えば、光学顕微鏡またはSEMで観察することにより求めることができる。(A)成分の形状は限定されず、球状、紡錘状、板状、針状、不定形状が例示され、均一に溶融することから、球状あるいは真球状であることが好ましい。

- [0077] (A) 成分を製造する方法は限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、(A) 成分を単に微粒子化する方法、あるいは少なくとも2種類のオルガノポリシロキサンを架橋させる工程と、その反応物を微粒子化する工程を同時にまたは別々に行う方法が挙げられる。
- [0078] 少なくとも2種類のオルガノポリシロキサンを架橋させた後、得られたシリコーンを微粒子化する方法としては、例えば、前記シリコーンを、粉砕機を用いて粉砕する方法や、溶剤存在下において直接微粒子化する方法が挙げられる。粉砕機は限定されないが、例えば、ロールミル、ボールミル、ジェットミル、ターボミル、遊星ミルが挙げられる。また、前記シリコーンを溶剤存在下において直接微粒子化する方法としては、例えば、スプレードライヤーによるスプレー、あるいは2軸混練機やベルトドライヤーによる微粒子化が挙げられる。
- [0079] スプレードライヤー等の使用により、真球状で、かつ、平均一次粒子径が1～500 μm である(A)成分を製造することができる。なお、スプレードライヤーの加熱・乾燥温度は、シリコーン微粒子の耐熱性等に基づいて適宜設定する必要がある。なお、シリコーン微粒子の二次凝集を防止するため、シリコーン微粒子の温度をそのガラス転移温度以下に制御することが好ましい。このようにして得られたシリコーン微粒子は、サイクロン、バグフィルター等で回収できる。
- [0080] 均一な(A)成分を得る目的で、上記工程において、硬化反応を阻害しない範囲内で溶剤を用いてもよい。溶剤は限定されないが、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジプロピルエーテル等のエーテル類；ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン等のシリコーン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類が例示される。
- [0081] (B)成分は、軟化点を有さないか又は前記(A)成分の軟化点以下では

軟化しない少なくとも1種のフィラーで、本組成物の取扱い作業性を向上したり、本組成物の硬化物に機械的特性やその他の特性を付与する成分である。(B)成分としては、無機フィラー、有機フィラー、およびこれらの混合物が例示され、無機フィラーが好ましい。この無機フィラーとしては、補強性フィラー、白色顔料、熱伝導性フィラー、導電性フィラー、蛍光体、およびこれらの少なくとも2種の混合物が例示される。また、有機フィラーとしては、シリコン樹脂系フィラー、フッ素樹脂系フィラー、ポリブタジエン樹脂系フィラーが例示される。

[0082] 本組成物を封止剤、保護剤、接着剤等の用途で使用する場合には、硬化物に機械的強度を付与し、保護性または接着性を向上させることから、(B)成分は補強性フィラーが好ましい。この補強性フィラーとしては、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、熔融シリカ、焼成シリカ、ヒュームド二酸化チタン、石英、炭酸カルシウム、ケイ藻土、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸亜鉛が例示される。また、これらの補強性フィラーを、メチルトリメトキシシラン等のオルガノアルコキシシラン；トリメチルクロロシラン等のオルガノハロシラン；ヘキサメチルジシラザン等のオルガノシラザン； α, ω -シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、 α, ω -シラノール基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー、 α, ω -シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー等のシロキサンオリゴマー等により表面処理してもよい。この補強性フィラーの粒子径は限定されないが、レーザー回折散乱式粒度分布測定によるメジアン径が1 nm~500 μ mの範囲内であることが好ましい。さらに、補強性フィラーとして、メタケイ酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、セピオライト、ゾノライト、ホウ酸アルミニウム、ロックウール、ガラスファイバー等の繊維状フィラーを用いてもよい。

[0083] また、本組成物をLED用光反射材の用途で使用する場合には、硬化物の白色度を付与し、光反射性を向上させることから、(B)成分は白色顔料が好ましい。この白色顔料としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜

鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物；ガラスバルーン、ガラスビーズ等の中空フィラー；その他、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、チタン酸バリウム、窒化アルミニウム、ボロンナイトライド、酸化アンチモンが例示される。光反射率と隠蔽性が高いことから、酸化チタンが好ましい。また、UV領域の光反射率が高いことから、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、チタン酸バリウムが好ましい。この白色顔料の平均粒径や形状は限定されないが、平均粒径は $0.05 \sim 10.0 \mu\text{m}$ の範囲内、あるいは $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。また、この白色顔料をシランカップリング剤、シリカ、酸化アルミニウム等で表面処理してもよい。

[0084] また、本組成物をLEDの波長変換材料に用いる場合には、光半導体素子からの発光波長を変換するため、(B)成分は蛍光体が好ましい。この蛍光体としては、発光ダイオード(LED)に広く利用されている、酸化物系蛍光体、酸窒化物系蛍光体、窒化物系蛍光体、硫化物系蛍光体、酸硫化物系蛍光体等からなる黄色、赤色、緑色、および青色発光蛍光体が例示される。酸化物系蛍光体としては、セリウムイオンを包含するイットリウム、アルミニウム、ガーネット系のYAG系緑色～黄色発光蛍光体；セリウムイオンを包含するテルビウム、アルミニウム、ガーネット系のTAG系黄色発光蛍光体；セリウムやユーロピウムイオンを包含するシリケート系緑色～黄色発光蛍光体が例示される。また、酸窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するケイ素、アルミニウム、酸素、窒素系のサイアロン系赤色～緑色発光蛍光体が例示される。窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するカルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、ケイ素、窒素系のカズン系赤色発光蛍光体が例示される。硫化物系蛍光体としては、銅イオンやアルミニウムイオンを包含するZnS系緑色発光蛍光体が例示される。酸硫化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含する $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 系赤色発光蛍光体が例示される。本組成物では、これらの蛍光体を2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0085] さらに、本組成物には、硬化物に熱伝導性または電気伝導性を付与するた

め、熱伝導性フィラーまたは導電性フィラーを含有してもよい。この熱伝導性フィラーまたは導電性フィラーとしては、金、銀、ニッケル、銅、アルミニウム等の金属微粉末；セラミック、ガラス、石英、有機樹脂等の微粉末表面に金、銀、ニッケル、銅等の金属を蒸着またはメッキした微粉末；酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛等の金属化合物；グラファイト、およびこれらの2種以上の混合物が例示される。本組成物に電気絶縁性が求められる場合には、金属酸化物系粉末、または金属窒化物系粉末が好ましく、特に、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末、または窒化アルミニウム粉末が好ましい。

[0086] (B) 成分の含有量は限定されないが、得られる硬化物の硬さや機械的強度が優れることから、(A) 成分100質量部に対して10～3000質量部の範囲内、10～2500質量部の範囲内、あるいは10～2000質量部の範囲内であることが好ましい。

[0087] (C) 成分は、(A) 成分を硬化するための硬化剤であり、(A) 成分を硬化できるものであれば限定されない。(A) 成分がアルケニル基を有する場合には、(C) 成分は、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとヒドロシリル化反応用触媒であり、(A) 成分がアルケニル基を含有し、ヒドロシリル化反応用触媒を含有する場合には、(C) 成分は、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンのみでよいが、ヒドロシリル化反応用触媒を併用してもよい。また、(A) 成分がアルケニル基を有する場合には、(C) 成分は有機過酸化物でもよく、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを併用してもよい。一方、(A) 成分がケイ素原子結合水素原子を有する場合には、(C) 成分は、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンとヒドロシリル化反応用触媒であり、(A) 成分がケイ素原子結合水素原子を有し、ヒドロシリル化反応用触媒を含有する場合には、(C) 成分は、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポ

リシロキサンのみでよいが、ヒドロシリル化反応用触媒を併用してもよい

[0088] (C) 成分中のオルガノポリシロキサンとしては、前記 (a₁) および／または前記 (a₂) で表されるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、あるいは前記 (a₃) および／または前記 (a₄) で表されるケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンが例示される。

[0089] (C) 成分としてオルガノポリシロキサンを使用する場合、その含有量は限定されないが、本組成物が硬化するためには、本組成物中のアルケニル基 1 モルに対してケイ素原子結合水素原子が 0.5～20 モルとなる範囲内の量、あるいは 1.0～10 モルとなる範囲内の量であることが好ましい。

[0090] ヒドロシリル化反応用触媒としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が例示され、本組成物の硬化を著しく促進できることから白金系触媒が好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金－アルケニルシロキサン錯体、白金－オレフィン錯体、白金－カルボニル錯体、およびこれらの白金系触媒を、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂で分散あるいはカプセル化した触媒が例示され、特に、白金－アルケニルシロキサン錯体が好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7－テトラメチル－1,3,5,7－テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンが例示される。特に、この白金－アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサンであることが好ましい。

[0091] ヒドロシリル化反応用触媒の添加量は、(A) 成分に対して、金属原子が質量単位で 0.01～500 ppm の範囲内となる量、0.01～100 ppm の範囲内となる量、あるいは、0.01～50 ppm の範囲内となる量であることが好ましい。

- [0092] 有機過酸化物としては、過酸化アルキル類、過酸化ジアシル類、過酸化エステル類、および過酸化カーボネート類が例示される。
- [0093] 過酸化アルキル類としては、ジクミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキシノ-3、*tert*-ブチルクミル、1,3-ビス(*tert*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリパーオキシナンが例示される。
- [0094] 過酸化ジアシル類としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイドが例示される。
- [0095] 過酸化エステル類としては、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、*tert*-ブチルパーオキシピバレート、*tert*-ヘキシルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-アミルパーオキシル-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、*tert*-アミルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-ブチルパーオキシトリメチルアディペートが例示される。
- [0096] 過酸化カーボネート類としては、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカー

ボネート、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネートが例示される。

[0097] この有機過酸化物は、その半減期が10時間である温度が90℃以上、あるいは95℃以上であるものが好ましい。このような有機過酸化物としては、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ヘキシルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジ-(2-tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリパーオキシナフテンが例示される。

[0098] 有機過酸化物の含有量は限定されないが、(A)成分100質量部に対して、0.05～10質量部の範囲内、あるいは0.10～5.0質量部の範囲内であることが好ましい。

[0099] また、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、硬化遅延剤や接着付与剤を含有してもよい。

[0100] 硬化遅延剤としては、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のアルケニル基含有低分子量シロキサン；メチルトリシロ(1,1-ジメチルプロピニルオキシ)シラン、ビニルトリシロ(1,1-ジメチルプロピニルオキシ)シラン等のアルキニルオキシシランが例示される。この硬化遅延剤の含有量は限定されないが、本組成物に対して、質量単位で、10～10000ppmの範囲内であることが好ましい。

[0101] 接着付与剤としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を一分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物が好ましい。このアルコキシ基として

は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基が例示され、特に、メトキシ基が好ましい。また、有機ケイ素化合物中のアルコキシ基以外のケイ素原子に結合する基としては、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等のハロゲン置換もしくは非置換の一価炭化水素基；3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；3,4-エポキシブチル基、7,8-エポキシオクチル基等のエポキシアルキル基；3-メタクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基；水素原子が例示される。この有機ケイ素化合物は本組成物中のアルケニル基またはケイ素原子結合水素原子と反応し得る基を有することが好ましく、具体的には、ケイ素原子結合水素原子またはアルケニル基を有することが好ましい。また、各種の基材に対して良好な接着性を付与できることから、この有機ケイ素化合物は一分子中に少なくとも1個のエポキシ基含有一価有機基を有するものであることが好ましい。こうした有機ケイ素化合物としては、オルガノシラン化合物、オルガノシロキサンオリゴマー、アルキルシリケートが例示される。このオルガノシロキサンオリゴマーあるいはアルキルシリケートの分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であることが好ましい。有機ケイ素化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物；一分子中にケイ素原子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物、ケイ素原子結合アルコキシ基を少なくとも1個有するシラン化合物またはシロキサン化合物と一分子中にケイ素原子結合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物との混合物、メチルポリシリケー

ト、エチルポリシリケート、エポキシ基含有エチルポリシリケートが例示される。この接着付与剤は低粘度液状であることが好ましく、その粘度は限定されないが、25℃において1～500 mPa・sの範囲内であることが好ましい。また、この接着付与剤の含有量は限定されないが、本組成物の合計100質量部に対して0.01～10質量部の範囲内であることが好ましい。

[0102] さらに、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、前記(a1)～前記(a4)の少なくとも1種の液状オルガノポリシロキサン；酸化鉄（ベンガラ）、酸化セリウム、セリウムジメチルシラノレート、脂肪酸セリウム塩、水酸化セリウム、ジルコニウム化合物等の耐熱剤；カルナウバワックス、モンタンワックス、ステアリン酸カルシウム、モンタン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、モンタン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸亜鉛、エステル系ワックス、オレフィン系ワックス等の離型剤；その他、染料、白色以外の顔料、難燃性付与剤等を含有してもよい。

[0103] 本組成物をペレット状で使用してもよい。本組成物のペレットは、本組成物を打錠成型して得られるものであり、取扱い作業性および硬化性が優れる。なお、「ペレット」は、「タブレット」とも言うことがある。ペレットの形状は限定されないが、通常、球状、楕円球状あるいは円柱状である。また、ペレットの大きさは限定されないが、例えば、500 μm以上の平均粒子径または円相当径を有する。

[0104] 本組成物は、25℃において非流動性である。ここで、非流動性とは、無負荷の状態に変形・流動しないことを意味し、好適には、ペレットまたはタブレット等に成型した場合に、25℃かつ無負荷の状態に変形・流動しないものである。このような非流動性は、例えば、25℃のホットプレート上に成型した本組成物を置き、無負荷または一定の加重をかけても、実質的に変形・流動しないことにより評価可能である。25℃において非流動性であると、該温度での形状保持性が良好で、表面粘着性が低いからである。

[0105] 本組成物の軟化点は100℃以下であることが好ましい。このような軟化

点は、ホットプレート上で、100グラム重の荷重で上から10秒間押し続け、荷重を取り除いた後、組成物の変形量を測定した場合、高さ方向の変形量が1mm以上となる温度を意味する。

[0106] 本組成物は、100℃の溶融粘度が8000Pa・s以下、6000Pa・s以下、あるいは5000Pa・s以下であることが好ましい。また、100℃の溶融粘度が10Pa・s以上であることが好ましい。これは、本組成物をホットメルト後、25℃に冷却した後の基材への密着性が良好であるからである。なお、溶融粘度は、レオメーターAR2000EX（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製）等により測定可能である。

[0107] 本組成物は、硬化特性が優れる。本組成物の硬化特性は、レオメーターを用いて評価することができる。本組成物の硬化特性は、150～180℃の一定の温度で3分後のトルク値を100としたとき、1%トルク値と90%トルク値が得られる時間（秒）をそれぞれ T_1 、 T_{90} とする値に基づいて評価できる。本組成物は、150～180℃の一定の温度で測定したときの T_1 が20秒以上、あるいは25秒以上であることが好ましい。また、150～180℃で測定したときの T_{90} が145秒以下、あるいは140秒以下であることが好ましい。なお、測定に用いるレオメーターとしては、レオメーターMDR2000（アルファテクノロジーズ社製）が例示される。

[0108] [硬化性粒状シリコン組成物の製造方法]

本組成物は、（A）成分～（C）成分、さらにその他任意の成分を、（A）成分の軟化点未満の温度で粉体混合することにより製造することができる。本製造方法で用いる粉体混合機は限定されず、一軸または二軸の連続混合機、二本ロール、ロスミキサー、ホバートミキサー、デンタルミキサー、プラネタリミキサー、ニーダーミキサー、ラボミルサー、ヘンシェルミキサーが例示され、好ましくは、ラボミルサー、ヘンシェルミキサーである。

[0109] [硬化物の成型方法]

本組成物は、次の工程（I）～（III）から少なくともなる方法により硬化することができる。

- (I) 本組成物を (A) 成分の軟化点以上に加熱して、熔融する工程；
- (II) 前記工程 (I) で得られた硬化性シリコン組成物を金型に注入する工程；および
- (III) 前記工程 (II) で注入した硬化性シリコン組成物を硬化する工程
- [0110] 上記工程において、トランスファー成型機、コンプレッション成型機、インジェクション成型機、補助ラム式成型機、スライド式成型器、二重ラム式成型機、または低圧封入用成型機等を用いることができる。
- [0111] 最後に、工程 (III) において、工程 (II) で注入した硬化性シリコン組成物を硬化する。なお、(C) 成分として有機過酸化物を用いる場合には、加熱温度は 150℃以上、あるいは 170℃以上であることが好ましい。
- [0112] 半導体等の保護部材として好適であることから、本組成物を硬化して得られる硬化物の 25℃におけるタイプDデュロメータ硬さが 60以上、あるいは 70以上であることが好ましい。なお、このタイプDデュロメータ硬さは、JIS K 6253-1997「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの硬さ試験方法」に準じてタイプDデュロメータによって求められる。
- [0113] さらに、高硬度で高強度であることが要求される半導体の封止材として好適であることから、JIS K 6911-1995「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に規定の方法により測定した硬化物の曲げ強度は 15MPa以上、あるいは 20MPa以上であることが好ましい。

実施例

- [0114] 本発明の硬化性粒状シリコン組成物、およびその製造方法を実施例と比較例により詳細に説明する。なお、式中、Me、Ph、Viは、それぞれメチル基、フェニル基、ビニル基を表す。また、軟化点、熔融粘度、硬化性、成型性、硬化物の硬さ、曲げ強度、全光線反射率、および熱伝導率を次のようにして測定した。
- [0115] [ホットメルト性シリコンの軟化点]
- ホットメルト性シリコンを 25℃～100℃に設定したホットプレート上に置き、スパチュラにて状態を確認しながら液状化した温度を軟化点とし

た。

[0116] [硬化性粒状シリコーン組成物の軟化点]

硬化性粒状シリコーン組成物を $\phi 14\text{ mm} \times 22\text{ mm}$ の円柱状のペレットに成型した。このペレットを $25^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ に設定したホットプレート上に置き、 100 g 重の荷重で上から 10 秒間 押し続け、荷重を取り除いた後、該ペレットの変形量を測定した。高さ方向の変形量が 1 mm 以上となった温度を軟化点とした。

[0117] [溶融粘度]

ホットメルト性シリコーン及び硬化性粒状シリコーン組成物の 100°C における溶融粘度を、レオメーター AR2000EX（ティー・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社製）を用いて、せん断速度 5 (1/s) で測定した。

[0118] [硬化性]

硬化性粒状シリコーン組成物の硬化性を、レオメーター MDR2000（アルファテクノロジー社製）を用いて評価した。硬化温度は、実施例 1～4，7、および比較例 2 においては 150°C 、実施例 5，6、および比較例 1 においては 180°C とした。測定は、測定直後から 3 分後のトルク値を 100% としたとき、 1% トルク値が得られる時間（秒）を T_1 で示し、 90% トルク値が得られる時間（秒）を T_{90} で示した。

[0119] [成型性]

硬化性粒状シリコーン組成物を、トランスファー成形機を用いて銅製のリードフレームと一体成型し、縦 $35\text{ mm} \times$ 横 $25\text{ mm} \times$ 高さ 1 mm の成形物を作製した。成型条件は、実施例 1～4，7、および比較例 1，2 においては、金型温度を 150°C 、型締め時間を 120 秒 とし、実施例 5，6 においては、金型温度を 180°C 、型締め時間を 120 秒 とした。金型から成形物を取り出した後、 25°C まで冷ましてから、クラックの有無やリードフレームからの剥離等の成型不良の有無を目視で確認した。

[0120] [硬化物の硬さ]

硬化性粒状シリコン組成物を 150℃で2時間加熱して硬化物を作製した。この硬化物の硬さを、JIS K 7215-1986「プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法」に規定のタイプDデュロメータにより測定した。

[0121] [硬化物の曲げ強度]

硬化性粒状シリコン組成物を 150℃で2時間加熱して硬化物を作製した。この硬化物の曲げ強度を、JIS K 6911-1995「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に規定の方法により測定した。

[0122] [硬化物の全光線反射率]

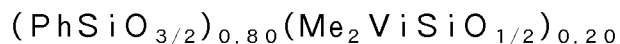
硬化性粒状シリコン組成物を 150℃で2時間加熱して硬化物を作製した。この硬化物の全光線反射率を、JIS K 7375:2008「プラスチック—全光線透過率及び全光線反射率の求め方」に規定の方法により測定した。

[0123] [硬化物の熱伝導率]

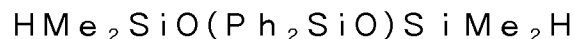
硬化性粒状シリコン組成物を 150℃で2時間加熱して硬化物を作製した。この硬化物の熱伝導率を、迅速熱伝導率計 QTM-500（京都電子工業株式会社製）を用いて測定した。

[0124] [参考例1]

1 L のフラスコに、25℃において白色固体状で、平均単位式：



で表される樹脂状オルガノポリシロキサン の 55 質量%—トルエン溶液 270.5 g、式：



で表される、粘度 5 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.6 質量%） 21.3 g（前記樹脂状オルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.5 モルとなる量）、お

よび白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液（白金金属の含有量＝約4000ppm）

0.034g（本液状混合物に対して白金金属が質量単位で10ppmとなる量）を投入し、室温で均一に攪拌した。その後、オイルバスにてフラスコ内の温度を100℃まで上げて、トルエン還流下、2時間攪拌して、上記樹脂状オルガノポリシロキサンに由来する樹脂状オルガノシロキサンと上記ジフェニルシロキサンに由来する鎖状オルガノシロキサンからなり、上記反応に関与しなかったビニル基を有するオルガノシロキサン架橋物（1）のトルエン溶液を調製した。なお、このオルガノシロキサン架橋物（1）を、FT-IRにて分析したところ、ケイ素原子結合水素原子のピークは観測されなかった。また、このオルガノシロキサン架橋物（1）の軟化点は75℃であり、その100℃での溶融粘度は700Pa・sであった。

[0125] [参考例2]

温度計、テフロン（登録商標）製攪拌羽、および水冷コンデンサに連結し、予めトルエンを充填したディーン・スターク装置を備えた500mLの4つ口丸底フラスコに、平均単位式：



（式中、nは、本オルガノポリシロキサンの重量平均分子量が1500となる正数である。）

で表されるオルガノポリシロキサンの56.5質量％-トルエン溶液 318.6gを、窒素雰囲気下で投入した。トルエンの還流温度で30分間加熱し、0.54gの水を除去した。次に、108℃まで冷却し、予め、メチルトリアセトキシシラン／エチルトリアセトキシシランのモル比1：1の混合物 4.24g（0.0187モル）と分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルフェニルポリシロキサン（重合度＝181） 220g（1.614モル）とを室温で1時間反応させたメチルフェニルポリシロキサン混合物 224.24gを加えた。反応混合物を窒素雰囲気中、トルエン還流温度で2時間加熱して、さらに2.01gの水を除去した。その後、反応溶液を再度108℃まで冷却し

、ビニルメチルジアセトキシシラン 11.91 g (0.0633 モル) を加え、トルエン還流温度でさらに1時間加熱し、1.05 g の水を除去した。この反応混合物を90℃まで冷却して、脱イオン水 47.8 g を加え、その後、共沸蒸留により水を除去した。この反応溶液を再度108℃まで冷却し、メチルトリアセトキシシラン／エチルトリアセトキシシランのモル比1：1の混合物 21.57 g (0.0949 モル) を加え、1時間還流させた後、反応混合物を90℃まで冷却して、脱イオン水 47.8 g を加え、さらに、還流して共沸蒸留により水を除去した（こうした水を加えて除去する手順を2回繰り返した）。同じ水の処理を3回繰り返し、最後に、118℃で揮発分 103.6 g を蒸留により除去し、この反応溶液の固形分を約70質量％に調整した。得られた生成物は、ビニル基を2モル％含有する樹脂状オルガノシロキサンプロックと直鎖状オルガノシロキサンプロックからなるオルガノシロキサンプロックコポリマーであることがわかった。また、このオルガノシロキサンプロックコポリマー（2）の軟化点は85℃であり、その100℃での溶融粘度は2800 Pa・sであった。

[0126] 次に、このオルガノシロキサンプロックコポリマーの固形分濃度50質量％にした溶液 292 g に、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液（白金金属の含有量＝約4000 ppm） 0.034 g（本液状混合物に対して白金金属が質量単位で10 ppmとなる量）を加え、室温（25℃）で均一に攪拌して、白金触媒を含有するオルガノシロキサンプロックコポリマー（2）のトルエン溶液を調製した。

[0127] [参考例3]

1 L のフラスコに、25℃において白色固体状で、平均単位式：



で表される樹脂状オルガノポリシロキサンの55質量％-トルエン溶液 270.5 g、および白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液（白金金属の含有量＝約40

00 ppm) 0.034 gを投入し、室温(25℃)で均一に攪拌して、白金金属として質量単位で10 ppm含有する樹脂状オルガノポリシロキサン(3)のトルエン溶液を調製した。また、この樹脂状オルガノポリシロキサン(3)の軟化点は100℃であり、その100℃での溶融粘度は100 Pa・sであった。

[0128] [参考例4]

参考例1で調製したオルガノシロキサン架橋物(1)のトルエン溶液を150℃に加熱した二軸混練機に投入し、トルエンを除去し、得られたオルガノシロキサンプロックコポリマー(1)を冷やしながらボールミルにより粉碎して、不定形状のホットメルト性シリコーン微粒子(1)を調製した。この微粒子を光学顕微鏡で観測したところ、粒子径が1000~3000 μmであり、平均粒子径は1500 μmであった。

[0129] [参考例5]

参考例1で調製したオルガノシロキサン架橋物(1)のトルエン溶液を40℃のスプレードライによりトルエンを除去しながら微粒子化して、真球状のホットメルト性シリコーン微粒子(2)を調製した。この微粒子を光学顕微鏡で観測したところ、粒子径が5~10 μmであり、平均粒子径は7.5 μmであった。

[0130] [参考例6]

参考例2で調製したオルガノシロキサンプロックコポリマー(2)のトルエン溶液を150℃に加熱した二軸混練機に投入し、トルエンを除去し、得られたオルガノシロキサンプロックコポリマー(2)を冷やしながらボールミルにより粉碎して、不定形状のホットメルト性シリコーン微粒子(3)を調製した。この微粒子を光学顕微鏡で観測したところ、粒子径が1000~3000 μmであり、平均粒子径は1600 μmであった。

[0131] [参考例7]

参考例2で調製したオルガノシロキサンプロックコポリマー(2)のトルエン溶液を40℃のスプレードライによりトルエンを除去しながら粒子化し

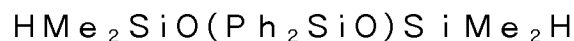
、真球状のホットメルト性シリコーン微粒子（４）を調製した。この微粒子を光学顕微鏡で観測したところ、粒子径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、平均粒子径は $6.5 \mu\text{m}$ であった。

[0132] [参考例 8]

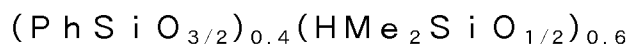
参考例 3 で調製した樹脂状オルガノポリシロキサン（３）のトルエン溶液を 40°C のスプレードライによりトルエンを除去しながら粒子化し、真球状のホットメルト性シリコーン微粒子（５）を調製した。この微粒子を光学顕微鏡で観測したところ、粒子径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、平均粒子径は $7.9 \mu\text{m}$ であった。

[0133] [実施例 1]

ホットメルト性シリコーン微粒子（１） 89.3 g 、式：



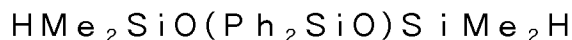
で表される、粘度 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 $=0.6$ 質量％） 5.35 g 、平均単位式：



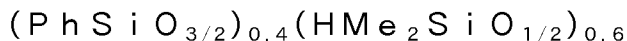
で表される、一分子中に２個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度 $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分岐鎖状オルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 $=0.65$ 質量％） 5.35 g {シリコーン微粒子（１）中のビニル基 1 モルに対して、上記ジフェニルシロキサンと上記オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が 1.0 モルとなる量}、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で 300 ppm となる量）、および平均粒子径 $15 \mu\text{m}$ の球状シリカ（新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の HS-202） 402 g をラボミルサーに一括投入し、室温（ 25°C ）で 1 分間攪拌を行い、均一な白色の硬化性粒状シリコーン組成物（１）を調製した。次に、この組成物を打錠機により、打錠して、直径 14 mm 、高さ 22 mm の円柱状のペレットを作製した。

[0134] [実施例 2]

ホットメルト性シリコーン微粒子 (2) 89.3 g、式：



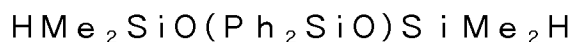
で表される、粘度 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.6 質量%） 5.35 g、平均単位式：



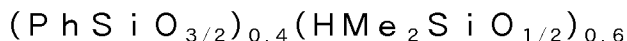
で表される、一分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度 $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分岐鎖状オルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.65 質量%） 5.35 g {シリコーン微粒子 (2) 中のビニル基 1 モルに対して、上記ジフェニルシロキサンと上記オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が 1.0 モルとなる量}、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で 300 ppm となる量）、および平均粒子径 $15 \mu\text{m}$ の球状シリカ（新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の HS-202） 402 g をラボミルサーに一括投入し、室温（ 25°C ）で1分間攪拌を行い、均一な白色の硬化性粒状シリコーン組成物を調製した。次に、この組成物を打錠機により、打錠して、直径 14 mm、高さ 22 mm の円柱状のペレットを作製した。

[0135] [実施例 3]

ホットメルト性シリコーン微粒子 (5) 78.2 g、式：



で表される、粘度 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.6 質量%） 10.9 g、平均単位式：

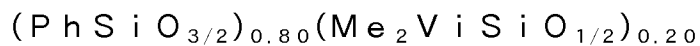


で表される、一分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度 $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分岐鎖状オルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.65 質量%） 10.9 g {シリコーン微粒子 (5) 中のビニル基 1 モルに対して、上記ジフェニルシロキサンと上記オルガノポリシロ

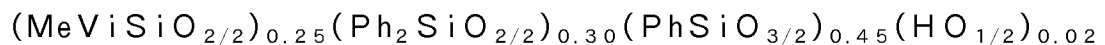
キサン中のケイ素原子結合水素原子が1.0モルとなる量}、および平均粒子径 $15\mu\text{m}$ の球状シリカ（新日鉄マテリアルズ マイクロン社製のHS-202） 976.6gをラボミルサーに一括投入し、室温（25℃）で1分間攪拌を行い、均一な白色の硬化性粒状シリコーン組成物を調製した。次に、この組成物を打錠機により、打錠して、直径14mm、高さ22mmの円柱状のペレットを作製した。

[0136] [比較例1]

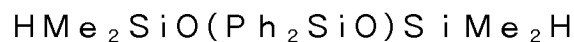
25℃において白色固体状で、平均単位式：



で表される樹脂状オルガノポリシロキサンの55質量%—トルエン溶液 35.1g、25℃において白色固体状で、平均単位式：



で表される樹脂状オルガノポリシロキサンの50質量%—トルエン溶液 103.0g、式：



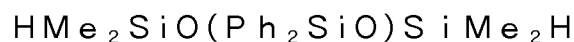
で表される、粘度 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.6質量%） 23.6g {上記2種の樹脂状オルガノポリシロキサン中のビニル基の合計1モルに対して、上記ジフェニルシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が1.1モルとなる量}を混合した後、90℃で減圧ストリッピングを行い、トルエンを除去し、液状混合物を調製した。

[0137] 次に、この液状混合物 100gに、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液（白金金属の含有量=約4000ppm） 0.040g（本液状混合物に対して白金金属が質量単位で10ppmとなる量）、および平均粒子径 $15\mu\text{m}$ の球状シリカ（新日鉄マテリアルズ マイクロン社製のHS-202） 600gを加えてロスミキサーで混合した後、100℃で20分加熱することにより、室温（25℃）で表面粘着性の低い、乳白色固体状の硬化性シリコーン組

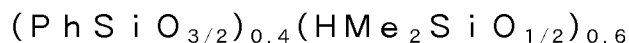
成物を調製した。

[0138] [比較例 2]

参考例 1 で調製したオルガノシロキサンプロックコポリマー (1) のトルエン溶液を 90℃で減圧ストリッピングを行い、トルエンを除去し、室温 (25℃) で固体状のオルガノシロキサンプロックコポリマー (1) を調製した。次に、このオルガノシロキサンプロックコポリマー (1) 89.3 g、式：



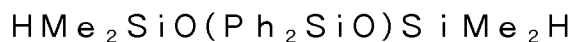
で表される、粘度 5 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン (ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.6 質量%) 5.35 g、平均単位式：



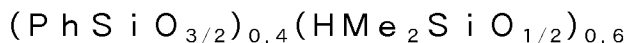
で表される、一分子中に 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度 25 mPa・s の分岐鎖状オルガノポリシロキサン (ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.65 質量%) 5.35 g {上記オルガノシロキサンプロックコポリマー (1) 中のビニル基 1 モルに対して、上記ジフェニルシロキサンと本成分中の合計のケイ素原子結合水素原子が 1.0 モルとなる量}、1-エチル-1-シクロヘキサノール (本組成物に対して質量単位で 800 ppm となる量)、および平均粒子径 15 μm の球状シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の HS-202) 402 g を 80℃に加熱したロスミキサーにて 20 分間混合し、室温 (25℃) で表面粘着性の低い、乳白色固体状の硬化性シリコーン組成物を調製した。

[0139] [比較例 3]

参考例 1 で調製したオルガノシロキサンプロックコポリマー (1) のトルエン溶液を 90℃で減圧ストリッピングを行い、トルエンを除去し、室温 (25℃) で固体状のオルガノシロキサンプロックコポリマー (1) を調製した。次に、このオルガノシロキサンプロックコポリマー (1) 89.3 g、式：



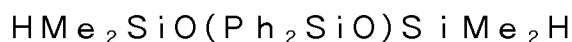
で表される、粘度 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.6 質量%） 5.35 g 、平均単位式：



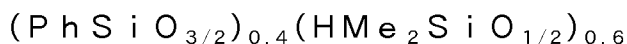
で表される、一分子中に 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度 $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分岐鎖状オルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.65 質量%） 5.35 g {上記オルガノシロキサンプロックコポリマー（1）中のビニル基 1 モルに対して、上記ジフェニルシロキサンと本成分中の合計のケイ素原子結合水素原子が 1.0 モルとなる量}、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で 800 ppm となる量）、および平均粒子径 $15 \mu\text{m}$ の球状シリカ（新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の HS-202） 402 g を 100°C に加熱したロスミキサーにて 20 分間混合したところ、ゲル化してしまった。

[0140] [比較例 4]

参考例 1 で調製したオルガノシロキサンプロックコポリマー（1）の 50 質量%—トルエン溶液 153.1 g に、式：



で表される、粘度 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.6 質量%） 5.35 g 、平均単位式：

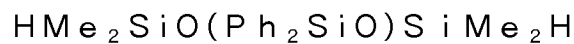


で表される、一分子中に 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度 $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分岐鎖状オルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.65 質量%） 5.35 g {上記オルガノシロキサンプロックコポリマー（1）中のビニル基 1 モルに対して、上記ジフェニルシロキサンと本成分中の合計のケイ素原子結合水素原子が 1.0 モルとなる量}、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で 800 p

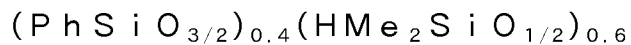
p mとなる量)、および平均粒子径 $15\ \mu\text{m}$ の球状シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製のHS-202) $402\ \text{g}$ をロスミキサーに投入し、室温 (25°C) で攪拌し、白色の硬化性シリコーン組成物のトルエン溶液を調製した。次に、この溶液を 90°C で減圧ストリッピングを行い、トルエンの除去を行ったところ、ゲル化してしまった。

[0141] [比較例5]

参考例1で調製したオルガノシロキサンプロックコポリマー (1) の50質量%トルエン溶液 $153.1\ \text{g}$ に、式:



で表される、粘度 $5\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン (ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.6 質量%) $5.35\ \text{g}$ 、平均単位式:



で表される、一分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度 $25\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ の分岐鎖状オルガノポリシロキサン (ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.65 質量%) $5.35\ \text{g}$ {上記オルガノシロキサンプロックコポリマー (1) 中のビニル基1モルに対して、上記ジフェニルシロキサンと本成分中の合計のケイ素原子結合水素原子が 1.0 モルとなる量}、1-エチニル-1-シクロヘキサノール (本組成物に対して質量単位で $800\ \text{ppm}$ となる量)、および平均粒子径 $15\ \mu\text{m}$ の球状シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製のHS-202) $402\ \text{g}$ をロスミキサーに投入し、室温 (25°C) で攪拌して、白色の硬化性シリコーン組成物のトルエン溶液を調製した。次に、この溶液を 40°C のスプレードライによりトルエンの除去を試みたが、スプレードライ工程でフィラー成分の沈降が始まり、均一な硬化性粒状シリコーン組成物を得ることができなかった。

[0142]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
硬化性粒状シリコーン組成物の特性								
軟化点 (°C)	65	65	90	55	65			
熔融粘度 (Pa・s)	2620	1340	1840	830	12200			
硬化特性 T ₁ (秒)	39	40	44	29	11			
硬化特性 T ₉₀ (秒)	108	111	127	150	54			
成型性	良好	良好	良好	剥離	未充填			
硬化物の特性								
硬さ	88	91	92	90	90			
曲げ強度 (MPa)	27.2	41.4	35.1	34.4	38.7			

[0143] [実施例4]

ホットメルト性シリコーン微粒子 (2) 97.6 g、2,5-ジメチルー2,5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン (半減期が10時間である温度が118℃である。) 2.4 g、および平均粒子径15 μ mの球状シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製のHS-202) 395 gをラボミルサーに一括投入し、室温 (25℃) で1分間攪拌を行い、白色で均一な硬化性粒状シリコーン組成物を調製した。次に、この組成物を打錠機により打錠して、直径14 mm、高さ22 mmの円柱状のペレットを作製した。

[0144] [実施例5]

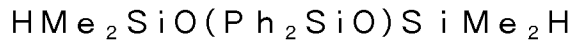
ホットメルト性シリコーン微粒子 (3) 97.6 g、2,5-ジメチルー2,5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン (半減期が10時間である温度が118℃である。) 2.4 g、および平均粒子径15 μ mの球状シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製のHS-202) 395 gをラボミルサーに一括投入し、室温 (25℃) で1分間攪拌を行い、白色で均一な硬化性粒状シリコーン組成物を調製した。次に、この組成物を打錠機により打錠して、直径14 mm、高さ22 mmの円柱状のペレットを作製した。

[0145] [表2]

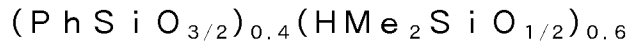
	実施例4	実施例5
硬化性粒状シリコーン組成物の特性		
軟化点 (℃)	60	55
溶融粘度 (Pa·s)	1440	4790
硬化特性 T ₁ (秒)	28	37
硬化特性 T ₉₀ (秒)	122	135
成型性	良好	良好
硬化物の特性		
硬さ	91	83
曲げ強度 (MPa)	38.5	24.5

[0146] [実施例6]

ホットメルト性シリコーン微粒子（１） ８９．３ｇ、式：



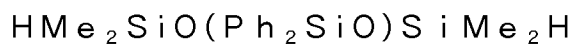
で表される、粘度 $5\text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝０．６質量％） ８．９ｇ、平均単位式：



で表される、一分子中に２個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度 $25\text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分岐鎖状オルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝０．６５質量％） １．８ｇ {上記シリコーン微粒子（１）中のビニル基１モルに対して、上記ジフェニルシロキサンと本成分中の合計のケイ素原子結合水素原子が１．０モルとなる量}、１－エチニル－１－シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で 300 ppm となる量）、平均粒子径 $15\text{ }\mu\text{m}$ の球状シリカ（新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の $\text{HS}-202$ ） １９２ｇ、平均粒子径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の酸化チタン（堺化学社製の $\text{SX}-3103$ ） １５６ｇ、および繊維径＝ $6\text{ }\mu\text{m}$ 、繊維長＝ $50\text{ }\mu\text{m}$ のガラスファイバー（セントラル硝子社製の $\text{EFDE}50-01$ ） ５４ｇをラボミルサーに一括投入し、室温（ 25°C ）で１分間攪拌を行い、白色で均一な硬化性粒状シリコーン組成物を調製した。次に、この組成物を打錠機により打錠して、直径 14 mm 、高さ 22 mm の円柱状のペレットを作製した。

[0147] [実施例 7]

ホットメルト性シリコーン微粒子（２） ８９．３ｇ、式：

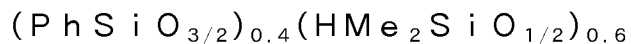


で表される、粘度 $5\text{ mPa} \cdot \text{s}$ の分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝０．６質量％） １０．７ｇ {上記シリコーン微粒子（２）中のビニル基１モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が１．０モルとなる量}、１－エチニル－１－シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で 300 ppm となる量）、平均粒子径 $15\text{ }\mu\text{m}$ の球状シリカ（新日鉄マテリアルズ マイ

クロン社製のHS-202) 192 g、平均粒子径0.5 μ mの酸化チタン(堺化学社製のSX-3103) 156 g、および繊維径=6 μ m、繊維長=50 μ mのガラスファイバー(セントラル硝子社製のEFDE50-01) 54 gをラボミルサーに一括投入し、室温(25℃)で1分間攪拌を行い、白色で均一な硬化性粒状シリコン組成物を調製した。次に、この組成物を打錠機により打錠して、直径14 mm、高さ22 mmの円柱状のペレットを作製した。

[0148] [実施例8]

ホットメルト性シリコン微粒子(4) 90.9 g、平均単位式:



で表される、一分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度25 mPa·sの分岐鎖状オルガノポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.65質量%) 9.1 g {上記シリコン微粒子(4)中のビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が2.4モルとなる量}、1-エチニル-1-シクロヘキサノール(本組成物に対して質量単位で800 ppmとなる量)、平均粒子径15 μ mの球状シリカ(新日鉄マテリアルズ マイクロン社製のHS-202) 227 g、および平均粒子径0.5 μ mの酸化チタン(堺化学社製のSX-3103) 136 gをラボミルサーに一括投入し、室温(25℃)で1分間攪拌を行い、白色で均一な硬化性粒状シリコン組成物を調製した。次に、この組成物を打錠機により打錠して、直径14 mm、高さ22 mmの円柱状のペレットを作製した。

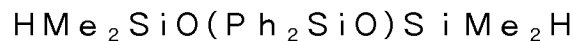
[0149]

[表3]

	実施例6	実施例7	実施例8
硬化性粒状シリコーン組成物の特性			
軟化点 (°C)	65	60	55
溶融粘度 (Pa・s)	2840	1450	4230
硬化特性T ₁ (秒)	42	44	26
硬化特性T ₉₀ (秒)	117	129	139
成型性	良好	良好	良好
硬化物の特性			
硬さ	88	87	82
曲げ強度 (MPa)	29.2	34.2	27.6
全光線反射率 (%)	94.1	94.7	94.5

[0150] [実施例9]

ホットメルト性シリコーン微粒子 (5) 89.3 g、式：



で表される、粘度5 mPa・sの分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝0.6質量％）10.7 g {上記、シリコーン微粒子 (5) 中のビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.0モルとなる量}、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で300 ppmとなる量）、および平均粒子径12 μmの球状アルミナ（昭和電工社製のAS-40）1160.7 gをラボミルサーに一括投入し、室温（25℃）で1分間攪拌を行い、白色で均一な硬化性粒状シリコーン組成物を調製した。次に、この組成物を打錠機により打錠して、直径14 mm、高さ22 mmの円柱状のペレットを作製した。

[0151]

[表4]

	実施例 9
硬化性粒状シリコーン組成物の特性	
軟化点 (°C)	75
熔融粘度 (Pa・s)	3220
硬化特性 T ₁ (秒)	33
硬化特性 T ₉₀ (秒)	124
成型性	良好
硬化物の特性	
硬さ	90
曲げ強度 (MPa)	29.3
熱伝導率 (W/m・K)	2.2

産業上の利用可能性

[0152] 本組成物は、ホットメルト性を有し、取扱い作業性および硬化性が優れているので、半導体用の封止剤やアンダーフィル剤；SiC、GaN等のパワー半導体用の封止剤やアンダーフィル剤；発光ダイオード、フォトダイオード、フォトランジスタ、レーザーダイオード等の光半導体用の封止剤や光反射材；電気・電子用の接着剤、ポッティング剤、保護剤、コーティング剤として好適である。また、本組成物は、ホットメルト性を有するので、トランスファー成型、コンプレッション成型、あるいはインジェクション成型用の材料としても好適である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 軟化点が30℃以上であり、ヒドロシリル化反応性基および／またはラジカル反応性基を有するホットメルト性シリコーン微粒子、
 (B) 軟化点を有さないか又は前記(A)成分の軟化点以下では軟化しないフィラー、および
 (C) 硬化剤
から少なくともなる硬化性粒状シリコーン組成物。
- [請求項2] (A) 成分中のヒドロシリル化反応性基が、炭素数2～20のアルケニル基および／またはケイ素原子結合水素原子である、請求項1に記載の硬化性粒状シリコーン組成物。
- [請求項3] (A) 成分中のラジカル反応性基が、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリル含有基、メタクリル含有基、またはケイ素原子結合水素原子である、請求項1に記載の硬化性粒状シリコーン組成物。
- [請求項4] (A) 成分が、(A₁) 樹脂状オルガノポリシロキサン、(A₂) 少なくとも1種のオルガノポリシロキサンを部分架橋してなるオルガノポリシロキサン架橋物、(A₃) 樹脂状オルガノシロキサンプロックと鎖状オルガノシロキサンプロックからなるブロックコポリマー、またはこれらの少なくとも2種の混合物からなるシリコーン微粒子である、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の硬化性粒状シリコーン組成物。
- [請求項5] (A) 成分の平均粒子径が1～5000μmである、請求項1に記載の硬化性粒状シリコーン組成物。
- [請求項6] (B) 成分が、補強性フィラー、白色顔料、熱伝導性フィラー、導電性フィラー、蛍光体、またはこれらの少なくとも2種の混合物である、請求項1に記載の硬化性粒状シリコーン組成物。
- [請求項7] (B) 成分の平均粒子径が1nm～500μmである、請求項1に記載の硬化性粒状シリコーン組成物。

- [請求項8] (B) 成分の含有量が、(A) 成分 100 質量部に対して 10～3000 質量部である、請求項 1 に記載の硬化性粒状シリコン組成物。
- [請求項9] 硬化性粒状シリコン組成物がペレット状である、請求項 1 に記載の硬化性粒状シリコン組成物。
- [請求項10] (A) 軟化点が 30℃以上であり、ヒドロシリル化反応性基および／またはラジカル反応性基を有するホットメルト性シリコン微粒子、
(B) 軟化点を有さないか又は前記 (A) 成分の軟化点以下では軟化しないフィラー、および
(C) 硬化剤
から少なくともなる成分を、前記 (A) 成分の軟化点未満の温度で粉体混合することを特徴とする、硬化性粒状シリコン組成物の製造方法。
- [請求項11] 下記工程 (I) ～ (III) から少なくともなる硬化物の成型方法。
(I) 請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性粒状シリコン組成物を (A) 成分の軟化点以上に加熱して、熔融する工程；
(II) 前記工程 (I) で得られた硬化性シリコン組成物を金型に注入する工程；および
(III) 前記工程 (II) で注入した硬化性シリコン組成物を硬化する工程

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/07(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(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)

C08L83/07, C08K3/00, C08L83/05, H01L23/29, H01L23/31

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-332259 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims; paragraphs [0104] to [0108]; examples (Family: none)	1-11
X	JP 2008-019424 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 31 January 2008 (31.01.2008), claims; examples & US 2007/0293623 A1 claims; examples & EP 1873211 A1	1-11

☒ 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
05 April 2016 (05.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-235368 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; examples & US 2008/0308828 A1 claims; examples & EP 1980591 A1	1-11
X	JP 2013-221082 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 October 2013 (28.10.2013), claims; examples (Family: none)	1-11
A	WO 2011/102272 A1 (Toray Industries, Inc.), 25 August 2011 (25.08.2011), & JP 5712920 B & US 2013/0125365 A1 & EP 2537899 A1	1-11
A	WO 2013/080596 A1 (Sharp Corp.), 06 June 2013 (06.06.2013), & JP 2013-179300 A & JP 5407007 B & JP 2015-146426 A & US 2015/0004726 A1 & US 2015/0200341 A1 & EP 2787543 A1 & EP 2924744 A1	1-11
A	JP 2011-099075 A (Nitto Denko Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), & US 2011/0112268 A1 & EP 2319888 A1	1-11
P,X	WO 2015/194158 A1 (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 23 December 2015 (23.12.2015), examples 10, 11 (Family: none)	1-11
E,A	WO 2016/035285 A1 (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 10 March 2016 (10.03.2016), (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/07(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(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 (IPC))

Int.Cl. C08L83/07, C08K3/00, C08L83/05, H01L23/29, H01L23/31

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CPlus/REGISTRY (STN)

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
X	JP 2007-332259 A (日亜化学工業株式会社) 2007.12.27, 特許請求の範囲、[0104]-[0108]、実施例 (ファミリーなし)	1-11
X	JP 2008-019424 A (信越化学工業株式会社) 2008.01.31, 特許請求の範囲、実施例 & US 2007/0293623 A1, claims、examples & EP 1873211 A1	1-11

☑ 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

05.04.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

安田 周史

4 J

3445

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
X	JP 2009-235368 A (信越化学工業株式会社) 2009. 10. 15, 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0308828 A1, claims、examples & EP 1980591 A1	1 - 1 1
X	JP 2013-221082 A (信越化学工業株式会社) 2013. 10. 28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	WO 2011/102272 A1 (東レ株式会社) 2011. 08. 25, & JP 5712920 B & US 2013/0125365 A1 & EP 2537899 A1	1 - 1 1
A	WO 2013/080596 A1 (シャープ株式会社) 2013. 06. 06, & JP 2013-179300 A & JP 5407007 B & JP 2015-146426 A & US 2015/0004726 A1 & US 2015/0200341 A1 & EP 2787543 A1 & EP 2924744 A1	1 - 1 1
A	JP 2011-099075 A (日東電工株式会社) 2011. 05. 19, & US 2011/0112268 A1 & EP 2319888 A1	1 - 1 1
P, X	WO 2015/194158 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2015. 12. 23, 実施例 10, 11 (ファミリーなし)	1 - 1 1
E, A	WO 2016/035285 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2016. 03. 10, (ファミリーなし)	1 - 1 1