

(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  
2017 年 1 月 5 日(05.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/002474 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 83/04 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)  
C08K 3/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064666
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 18 日(18.05.2016)
- (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 2015-133017 2015 年 7 月 1 日(01.07.2015) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K. K.)  
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 御法川 直樹(MINORIKAWA Naoki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 平野 瑞季(HIRANO Mizuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 山田 登美晴(YAMADA Tomiharu); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大家 邦久, 外(OHIE Kunihisa et al.); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目 1 4

番 6 号 セルバ人形町 6 階 大家特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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: THERMOSETTING SILICONE RESIN COMPOSITION CONTAINING BORON NITRIDE, DISPERSANT FOR SILICONE RESIN COMPOSITIONS, AND INORGANIC FILLER

(54) 発明の名称: 窒化ホウ素を含む熱硬化性シリコン樹脂組成物、シリコン樹脂組成物用分散剤及び無機フィラー

(57) Abstract: The present invention provides: (1) a silicone resin composition which contains a thermosetting silicone resin, an inorganic substance and a dispersant, and wherein the dispersant is a copolymer of a (meth)acrylic acid ester having at least one polydimethyl siloxane structure and a (meth)acrylic acid alkyl ester and the inorganic substance is boron nitride or a mixture of boron nitride and an inorganic substance other than boron nitride; (2) a dispersant for boron nitride-containing silicone resin compositions, which is composed of the above-described copolymer; and (3) an inorganic filler which is composed of the above-described dispersant and boron nitride or a mixture of boron nitride and an inorganic substance other than boron nitride. The silicone resin composition according to the present invention has low viscosity and stability with respect to mechanochemical processing.

(57) 要約: 本発明は、(1) 熱硬化性シリコン樹脂、無機物及び分散剤を含む樹脂組成物であって、前記分散剤が少なくとも 1 個のポリジメチルシロキサン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体であり、前記無機物が窒化ホウ素、または窒化ホウ素と窒化ホウ素以外の無機物との混合物であるシリコン樹脂組成物、(2) 前記共重合体からなる窒化ホウ素含有シリコン樹脂組成物用分散剤、及び(3) 前記分散剤と、窒化ホウ素、または窒化ホウ素と窒化ホウ素以外の無機物との混合物とからなる無機フィラーを提供する。本発明のシリコン樹脂組成物は、粘度が低く、かつメカノケミカル処理に対する安定性を有する。



WO 2017/002474 A1

## 明 細 書

発明の名称：

窒化ホウ素を含む熱硬化性シリコーン樹脂組成物、シリコーン樹脂組成物  
用分散剤及び無機フィラー

### 技術分野

[0001] 本発明は、窒化ホウ素を無機フィラーとして含む（熱硬化性）シリコーン樹脂組成物に関する。さらに詳しく言えば、シリコーン樹脂組成物に添加する窒化ホウ素の効果を改善する、ポリジメチルシロキサン構造を有するアクリル酸エステル共重合体またはメタクリル酸共重合体（本明細書では両者を併せて（メタ）アクリル酸エステル共重合体という。）からなる分散剤を含むシリコーン樹脂組成物、窒化ホウ素含有シリコーン樹脂組成物用分散剤、及び前記分散剤と窒化ホウ素を含む無機フィラーに関する。

### 背景技術

[0002] 無機フィラーをシリコーン樹脂に分散させた組成物（無機フィラー—シリコーン樹脂組成物）は、絶縁性と高い熱伝導性を備えた電子部品用の放熱部材として広く用いられている。

一般的に用いられる無機フィラーとしては、アルミナ、窒化アルミ、酸化亜鉛、窒化ホウ素等が挙げられる。これらの無機フィラーを用いた樹脂組成物の中で、窒化ホウ素からなる無機フィラーを分散させた樹脂組成物は分散剤やシランカップリング剤の効果が表れにくく樹脂組成物の粘度が下がりにくい。

そのため、低い流動性、高いチキソトロピー性、及び高い熱伝導性を有するにも拘らず、窒化ホウ素を含む無機フィラーの用途開発はあまり行われていない。その中で、窒化ホウ素を改質する方法を検討した特許文献には以下のものがある。

[0003] 特許第5530318号公報（特許文献1）には、分子構造中にビニル基を有するシランカップリング剤を用いて、窒化ホウ素の表面へ処理すること

が開示されているが、熱伝導や耐湿性に関するものであって、粘度低減や分散性の改善については開示されていない。

[0004] 特開平 1 1 - 2 0 9 6 1 8 号公報（特許文献 2）は、アルキル基を有するシランカップリング剤により処理した無機フィラーを広範囲に含むシリコーン樹脂を開示している。しかしながら、窒化ホウ素は無機フィラーの一例として示されているのみであり、窒化ホウ素を用いた検討結果（実施例）の記載はなく、特許文献 2 の方法による窒化ホウ素の場合の効果は不明である。

[0005] 特開 2 0 1 4 - 2 1 8 4 6 8 号公報（特許文献 3）には、アクリル-シリコーン系グラフト共重合体を化粧料用配合の一成分として例示はしているものの、利用分野が全く異なり、窒化ホウ素の分散性への着眼も一切ない。

[0006] 特開 2 0 1 4 - 1 9 9 2 9 0 号公報（特許文献 4）には、アクリル-シリコーン系グラフト共重合体を着色樹脂粒子の電気泳動表示装置分野への応用例が記載されてはいるが全く用途が異なり、かつ粘度低減や分散性の改善に関する記述はない。

[0007] 特開平 2 - 2 5 4 1 1 号公報（特許文献 5）及び特開 2 0 1 3 - 9 5 7 0 5 号公報（特許文献 6）では、アクリル-シリコーン系グラフト共重合体を化粧料中の金属酸化物の分散剤の一成分として応用しているが、美甲料・基礎化粧料・メーキャップ化粧料・頭髮化粧料など本発明とは全く異なる分野での応用であり、窒化ホウ素の粘度低減や分散の着想は一切ない。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献 1：特許第 5 5 3 0 3 1 8 号公報

特許文献 2：特開平 1 1 - 2 0 9 6 1 8 号公報

特許文献 3：特開 2 0 1 4 - 2 1 8 4 6 8 号公報

特許文献 4：特開 2 0 1 4 - 1 9 9 2 9 0 号公報

特許文献 5：特開平 2 - 2 5 4 1 1 号公報

特許文献 6：特開 2 0 1 3 - 9 5 7 0 5 号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] 以上の通り、窒化ホウ素は高い熱伝導性を有するにも拘らず、窒化ホウ素の分散性の改善や、窒化ホウ素を含む無機フィラーを添加したシリコーン樹脂が持つ高粘度の改善について十分な検討はこれまでなされておらず、シリコーン樹脂組成物の成形性の改善の検討は不十分であった。また、窒化ホウ素は高いせん断条件で混合処理すると、分解してアンモニアやアミン類を生成するという、メカノケミカル反応に対する安定性が低いという未解決の問題点をも有している。

従って、本発明は、窒化ホウ素のシリコーン樹脂内での分散特性を改質し向上させる分散剤を提供するとともに、粘度が低く、かつメカノケミカル処理に対する安定性を有するシリコーン樹脂組成物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

[0010] 本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意検討した結果、窒化ホウ素を無機フィラーとして含む熱硬化性シリコーン系樹脂組成物において、所定の構造を有する分散剤を用いることにより、窒化ホウ素のシリコーン樹脂内での分散特性が向上し、高いせん断力で混合処理を行ってもメカノケミカル反応を起こしにくいように改質できることを見出し、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔5〕のシリコーン樹脂組成物、〔6〕～〔7〕の硬化物、〔8〕～〔13〕の窒化ホウ素含有シリコーン樹脂組成物用分散剤、及び〔14〕～〔17〕の無機フィラーに関する。

〔1〕 熱硬化性シリコーン樹脂、無機物及び分散剤を含む樹脂組成物であって、前記分散剤が少なくとも1個のポリジメチルシロキサン構造を有する（メタ）アクリル酸エステル及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合体であり、前記無機物が窒化ホウ素、または窒化ホウ素と窒化ホウ素以外の無機物との混合物であることを特徴とするシリコーン樹脂組成物。

〔2〕 前記熱硬化性シリコーン樹脂と前記無機物の体積の合計に占める無機物の含有率（無機物の体積／熱硬化性シリコーン樹脂と無機物の体積の合

計) が 30～85 体積%であり、無機物 100 質量部に対して分散剤が 0.1～5.0 質量部含まれている前項 1 に記載のシリコン樹脂組成物。

[3] 前記熱硬化性シリコン樹脂が、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、及びスチリル基から選ばれる少なくとも 1 種の熱硬化性官能基を有するオルガノポリシロキサン骨格を有するものである前項 1 または 2 に記載のシリコン樹脂組成物。

[4] さらに、シランカップリング剤を含む前項 1～3 のいずれかに記載のシリコン樹脂組成物。

[5] 前記シランカップリング剤がオリゴマー型のシランカップリング剤である前項 4 に記載のシリコン樹脂組成物。

[6] 前項 1～5 のいずれかに記載のシリコン樹脂組成物の硬化物。

[7] 硬さが、アスカ C 硬さで 20 以上 100 未満、タイプ D デュロメータ硬さで 20 以下、またはタイプ A デュロメータ硬さで 5～95 のいずれかである前項 6 に記載の硬化物。

[8] 少なくとも 1 個のポリジメチルシロキサン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルを共重合した構造からなるアクリル-シリコン共重合体からなることを特徴とする窒化ホウ素含有シリコン樹脂組成物用分散剤。

[9] 前記少なくとも 1 個のポリジメチルシロキサン構造を有する(メタ)アクリル酸エステルが有するポリジメチルシロキサン構造を構成する珪素原子が 3～100 個である前項 8 に記載の窒化ホウ素含有シリコン樹脂組成物用分散剤。

[10] 前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素原子数が 1～15 である前項 8 または 9 に記載の窒化ホウ素含有シリコン樹脂組成物用分散剤。

[11] 前記アクリル-シリコン共重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量が 10000～300000 である前項 8～10 のいずれかに記載の窒化ホウ素含有シリコン樹脂組成物用分散剤。

[12] 前記アクリル-シリコン共重合体が、さらにカルボキシル基を有するモノマー単位を含み、その酸価が $3 \sim 95 \text{ mg KOH/g}$ である前項8～11のいずれかに記載の窒化ホウ素含有シリコン樹脂組成物用分散剤。

[13] 前記アクリル-シリコン共重合体が、さらにポリアルコキシシリル構造を有するモノマー単位を含み、ポリアルコキシシリル構造が、前記アクリル-シリコン共重合体1分子当たり $3 \sim 30$ モルである前項8～12のいずれかに記載の窒化ホウ素含有シリコン樹脂組成物用分散剤。

[14] 無機物と、前項8～13のいずれかに記載の分散剤とを含む無機フィラーであり、前記無機物が窒化ホウ素、または窒化ホウ素と窒化ホウ素以外の無機物との混合物である無機フィラー。

[15] 前記窒化ホウ素の結晶構造が六方晶であり、レーザー回折法による体積基準の平均粒子径( $D_{50}$ )が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である前項14に記載の無機フィラー。

[16] さらに、シランカップリング剤を含む前項14または15に記載の無機フィラー。

[17] 前記シランカップリング剤がオリゴマー型のシランカップリング剤である前項16に記載の無機フィラー。

## 発明の効果

[0012] 本発明の分散剤を用いると、窒化ホウ素の有する高いチキソトロピー性を低減させることができ、シリコン樹脂組成物の粘度が従来よりも低減する。また、樹脂組成物の熱伝導性や硬化特性に影響を与えることなく、窒化ホウ素のメカノケミカル処理に対する安定性が向上し、本発明の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は熱伝導性及び硬化特性を生かす各種用途に利用できる。

## 発明を実施するための形態

[0013] 本発明の一実施形態に係る熱硬化性シリコン樹脂組成物は、熱硬化性シリコン樹脂、窒化ホウ素を含む無機物、及び分散剤を含むものである。ま

た、分散剤の効果を上げるために、シランカップリング剤を添加することもできる。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0014] [熱硬化性シリコン樹脂]

本発明において使用される熱硬化性シリコン樹脂は、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、スチリル基等の熱硬化性官能基を有するオルガノポリシロキサン骨格を主鎖とするものであれば良く、その種類には何ら制約されない。ここで、前記熱硬化性官能基は、熱により硬化反応を示すか、あるいは他の官能基と反応して硬化することができる。

熱硬化性シリコン樹脂の例としては、シリコン樹脂のうち、一般的にはミラブルゴムと呼ばれている、ロールを用いて成形加工するシリコンゴムや、各種の一種類の液体のみで用いる1液タイプや、使用時に主剤と硬化剤の二種類の液体を混合させる2液タイプのシリコン樹脂等、ゴム・ゲル・ワニス・オイル等呼称や変性・改質の有無によらず使用することができる。

なお、本発明に影響のない範囲で、シリコン樹脂に一般的に用いられている硬化剤、促進剤、遅延剤、老化防止剤、酸化防止剤、安定剤、消泡剤、難燃剤、可塑剤、増粘剤、着色剤類が添加されているものを使用することができる。

[0015] [無機物]

本発明において使用される無機物は、窒化ホウ素のみを単体で使うことができるが、その他には、アルミナ、窒化アルミ及び酸化亜鉛との複合系等、窒化ホウ素以外の無機物と組み合わせて用いることができる。他の無機物を組み合わせて用いることにより、窒化ホウ素の特性を維持した状態で、他の無機物が有する特性を併せ持つ無機フィラーとすることが可能である。これらの組み合わせは要求される無機フィラーの特性に応じて、適宜、使用する化学種や、配合比率を設定することができる。以下、窒化ホウ素を一例

としてより詳細に説明する。

[0016] 本発明において使用される窒化ホウ素は結晶構造の種類や粒径に制限されないが、レーザー回折法による体積基準の平均粒子径 ( $D_{50}$ : 50%累積時の粒径) が  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$  のものを使用することが好ましい。 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$  のものがより好ましく、 $1.0 \sim 10 \mu\text{m}$  のものがさらに好ましい。平均粒子径が  $20 \mu\text{m}$  以内であると、樹脂と混合させる際の窒化ホウ素の流動性が良くなり、窒化ホウ素の分散性が良好となる。一方、平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以上であると、粒子径が小さい場合に比べ、窒化ホウ素粒子間の界面の数が多くなりすぎず、界面での抵抗の発生を抑制し、結果として高い熱伝導性が得られる。

また、窒化ホウ素は六方晶系と立方晶系の二種の結晶構造が存在するが、熱伝導性に関して大きな違いはないため、入手の容易さから六方晶の窒化ホウ素が好ましい。

[0017] [分散剤]

本発明において窒化ホウ素の性能を引き出すために使用される分散剤は、少なくともポリジメチルシロキサン構造  $(-\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ ;  $n$  は 1 以上の整数) を 1 個有する (メタ) アクリル酸エステル、及び (メタ) アクリル酸アルキルエステルをモノマーとして共重合し得られる共重合体である。本明細書ではこの共重合体を「アクリル・シリコーン共重合体」と称する。

少なくともポリジメチルシロキサン構造を 1 個有する (メタ) アクリル酸エステルの具体例としてメタクリル酸ジメチコン等が挙げられる。また、(メタ) アクリル酸アルキルエステルの具体例としてメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸トリデシル等が挙げられる。

[0018] 少なくともポリジメチルシロキサン構造  $(-\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ ;  $n$  は 1 以上の整数) を 1 個有する (メタ) アクリル酸エステルが有するポリジメチルシロキサン構造は、珪素原子数が  $3 \sim 100$  個からなるものが好ましく、より好ましくは  $3 \sim 50$  からなるものであり、さらに好ましくは  $3 \sim 30$  から

なるものである。また、（メタ）アクリル酸アルキルエステルが有するアルキル鎖は炭素原子数 1 ～ 15 からなるものが好ましく、より好ましくは 1 ～ 12 からなるものであり、さらに好ましくは 1 ～ 9 からなるものである。

[0019] また、本発明において使用される分散剤は、これらの成分のみからなる二元共重合体に限らず、さらにビニルメチルエーテル（メタ）アクリレート等のビニル基を含有するモノマーや、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を含有するモノマー等から選択される 3 種以上のモノマーを共重合させた多元共重合体でもよい。例えば、エステル残基のアルキル基の種類やシロキサン部分を含むアルキル基の種類、さらにアクリレートやメタクリレートなどを複数種任意に組み合わせて重合させ使用することもできる。

分散剤の具体例としては、東亜合成株式会社製のサイマック（登録商標）US-350、信越化学工業株式会社製の KP-541、KP-574、及び KP-578 等を挙げることができる。

[0020] 分散剤であるアクリルーシリコン共重合体の分子量は特に限定されるものではないが、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量は 10000 ～ 300000 であることが作業の容易さと改質・分散効果の発現のしやすさの面で好ましい。より好ましくは 50000 ～ 250000 であり、さらに好ましくは 100000 ～ 200000 である。平均分子量が 10000 以上である場合は、粘度が上がり混練しにくくなるが、改質・分散効果が発現しやすくなる。一方、平均分子量が 300000 以下であると、改質・分散効果が発現しにくくなる反面、粘度が下がり混練しやすい傾向がある。

[0021] 分散剤であるアクリルーシリコン共重合体がカルボキシル基を有するモノマー単位をも含む場合、その酸価は 3 ～ 95 mg KOH/g の範囲内であることが望ましい。分散剤の酸価は高い方が、分散剤と窒化ホウ素との混合処理に伴い発生するアンモニアの量が抑制されるが、酸価が高すぎると熱硬化性シリコン樹脂と混合する際の窒化ホウ素の分散性が悪くなったり、熱硬化性シリコン樹脂の重合反応を阻害する等の問題が発生したりすること

がある。より好ましくは $3 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ であり、さらに好ましくは $3 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ である。酸価はJIS K2501に準拠して測定した値である。具体的には、 $5 \text{ g/L}$ の濃度の試料のエタノール溶液を調製し、 $0.1 \text{ mol/L}$ の濃度の水酸化カリウムの2-プロパノール溶液を用いて電位差滴定により求めた値である。なお、分散剤がカルボキシル基を有しない場合には、酸価の値はほぼ $0 \text{ mg KOH/g}$ となる。

[0022] 分散剤であるアクリル-シリコン共重合体がポリアルコキシシリル構造を有するモノマー単位をも含む場合、ポリアルコキシシリル構造のモル数は、アクリル-シリコン共重合体1分子当たり $3 \sim 30$ モルの範囲内であることが望ましい。アルコキシシリル構造は、フィラーの極性基と反応して分散剤としての効果を高めるが、ポリアルコキシシリル構造がアクリル-シリコン共重合体1分子当たり $3 \sim 30$ モルの範囲にある場合、適正な粘度や分散性の改善効果が得やすくなる。より好ましくは $3 \sim 20$ であり、さらに好ましくは $5 \sim 15$ である。ポリアルコキシシリル構造のモル数は、GPC及び $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{29}\text{Si}$ の各NMR(核磁気共鳴)を組み合わせることによって算出することができる。

[0023] アクリル-シリコン共重合体を合成する際のモノマーの重合方法については特に制限されないが、重合度を制御しやすいという点からリビングアニオン重合やリビングラジカル重合が好ましい。これらの重合法は成長活性種が安定なアニオンやラジカルである重合法であり、活性種が安定であるため、モノマーが消費された後でも成長末端は安定であり、モノマーを追加すると再び重合が開始されるため、重合度が制御しやすいという利点がある。

[0024] [無機フィラー]

本発明の一実施形態に係る無機フィラーは、窒化ホウ素を含む無機物と上記分散剤とを混合した後、乾燥工程を経て得られる。

[0025] 分散剤は、一種類単独だけではなく、複数の種類を併用することも可能である。複数の種類を併用する場合は、窒化ホウ素に対して分散剤を一種類ずつ加えながら混合する方法でも、複数の種類の分散剤を混合してから窒化ホウ素に

添加して混合する方法でもどちらでも行うことができる。

混合方法には特に制約はないが、ヘンシェルミキサー、ボールミル、ナウターミキサー、振動ミル、自転公転ミキサー等を用いて混合することができる。

[0026] 分散剤を窒化ホウ素に添加する場合には、凝集物を極力生成させないため、窒化ホウ素を攪拌しながら、少量の溶媒で溶解した分散剤を圧縮空気で霧状にスプレーして添加することが望ましい。

また、溶媒を使用した場合には、窒化ホウ素と混合後、オーブン等で加熱し溶媒を蒸散させることが望ましい。溶媒が混合物内に残存しているにも拘らず蒸散の工程を行わない場合、熱硬化性シリコーン樹脂と混合して得られた樹脂組成物を成形する工程において、残留した溶媒が気泡や寸法精度の低下の原因となる。

[0027] 無機フィラーを作製する際の分散剤の理論添加量は、窒化ホウ素の粒子の表面の最小被覆量が好ましく、次の式から求めることができる。

[数1]

$$\begin{aligned} & \text{分散剤の添加量 (g)} \\ & = \text{窒化ホウ素粒子の質量 (g)} \times \text{窒化ホウ素粒子の比表面積 (m}^2/\text{g)} \\ & \quad \times \text{分散剤の分子量} \div (6.02 \times 10^{23} \times 13 \times 10^{-20}) \end{aligned}$$

分散剤の添加量の最適値はおおむね、無機フィラー 100 質量部に対し、0.1～5.0 質量部であり、0.5～2 質量部の範囲に最適値のあることが多いが、実際には粘度等の物性や、窒化ホウ素の機械処理に伴い発生するアンモニアガスの抑制効果を参考に決定することになる。

また、無機物に窒化ホウ素と窒化ホウ素以外の無機物を組み合わせて用いる場合の理論添加量は以下のようなになる。

[数2]

$$\begin{aligned} & \text{分散剤の添加量 (g)} \\ & = \{ \text{窒化ホウ素粒子の質量 (g)} \times \text{窒化ホウ素粒子の比表面積 (m}^2/\text{g)} \\ & \quad + \text{窒化ホウ素以外の無機物の質量 (g)} \times \text{窒化ホウ素以外の無機物の比表面積 (m}^2/\text{g)} \} \\ & \quad \times \text{分散剤の分子量} \div (6.02 \times 10^{23} \times 13 \times 10^{-20}) \end{aligned}$$

[0028] [シランカップリング剤]

分散剤の効果を増加する成分として、さらにシランカップリング剤を添加することもできる。添加する方法は特に制限はないが、例えば熱硬化性シリコーン樹脂にシランカップリング剤を溶解させるインテグラルブレンド法、もしくは無機フィラーへシランカップリング剤を添加するドライブレンド法が挙げられる。

使用するシランカップリング剤が溶媒で希釈されている場合は、もっぱらドライブレンド法が用いられ、その場合、無機フィラーとシランカップリング剤を混合後に加熱し、溶媒を揮発させる工程を行う。加熱はシランカップリング剤の溶媒の沸点に対し10～15℃程度高い温度で行うのが望ましい。

[0029] 本発明の窒化ホウ素を含む無機フィラーの場合にシランカップリング剤を添加する際には、オリゴマー型のシランカップリング剤を用いることが望ましい。その場合、分散剤を単独で使用する際と同等以上の効果が得られる。

[0030] 窒化ホウ素を含む無機フィラーの場合に、オリゴマー型以外のシランカップリング剤では効果が表れにくい理由は、窒化ホウ素の1次粒子が特徴的な構造を有しているためであると考えられる。窒化ホウ素の1次粒子は鱗片状の形状をしており、表面の大部分を占める平坦部分は極めて不活性である。側面には若干の活性部位があってそこには低分子量のシランカップリング剤でも配位もしくは結合していると推測されるが、窒化ホウ素粉体の大部分を占める平面部分へは低分子量のシランカップリング剤では非常に相互作用が乏しい。そのような理由から、オリゴマー型のシランカップリング剤が効果が高く、側面部が表面積の割合が高くなる窒化ホウ素顆粒では、オリゴマー型でも比較的low分子量のシランカップリング剤でも一定の効果を示すのはこのためと考えられる。

[0031] オリゴマー型のシランカップリング剤とは、有機性官能基とアルコキシシリル基を併せ持つ比較的low分子のシリコーン樹脂であり、シランカップリング剤の特徴を有し、かつ低揮発性、アルコール副生成量が少ない、多官能等

の特徴を併せ持つ。縮合レベルは、2～20量体が一般的である。

オリゴマー型のシランカップリング剤1分子当たりの珪素原子数としては3～20が望ましく、5～12がさらに望ましい。具体例としては、KC-89S、KR-500、X-40-9225、X-40-9246（以上信越化学工業株式会社製）、ダイナシラン9896（エボニックインダストリーズ製）、SR2402、AY-42-163（東レ・ダウコーニング株式会社製）等を挙げることができる。

本発明の分散剤とシランカップリング剤を併用する場合の添加順などには特に制約はない。同時に添加・混合してもよいし、別々にブレンドする方法を採ってもよい。複数種の分散剤や複数種の通常のシランカップリング剤、複数種のオリゴマー型シランカップリング剤を併用してもよい。

[0032] [シリコーン樹脂組成物]

本発明の一実施形態に係るシリコーン樹脂組成物は、熱硬化性シリコーン樹脂、窒化ホウ素を含む無機物、及び上記分散剤を含む組成物である。また、これらの原料にシランカップリング剤を添加することもできる。なお、無機物として使用する窒化ホウ素は、窒化ホウ素粉（0.01～30 $\mu$ m）でも窒化ホウ素顆粒（1～220 $\mu$ m）でもよく、両方を使用してもよいし、どちらか一方を使用してもよい。

[0033] 各成分を配合する際の含有率は、熱硬化性シリコーン樹脂100質量部に対し、窒化ホウ素を含む無機物は25～1200質量部が好ましく、分散剤については無機物100質量部に対し、0.1～5.0質量部添加することができ、好ましくは0.3～3.5質量部、さらに好ましくは0.5～2.0質量部である。

また、高い熱伝導性及び高い流動性を得るためには、熱硬化性シリコーン樹脂と無機物の体積の合計に占める無機物の含有率（無機物の体積／熱硬化性シリコーン樹脂と無機物の体積の合計）を30～85体積パーセント（％）とするのが好ましく、30～70体積％とするのがより好ましく、35～70体積％とするのがさらに好ましい。なお、含有率は室温（25℃）にお

いて、樹脂組成物の原料となる熱硬化性シリコーン樹脂、無機物及び分散剤の密度及び質量から算出した値である。

熱硬化性シリコーン樹脂と無機物の体積の合計に占める無機物の含有率が30体積%以上だと、無機物の量が十分であり熱伝導性を上げることができる。また、85体積%以下の場合には樹脂組成物の流動性の確保が良好であり、成形加工性がよい。

[0034] 上記の含有率となるように無機物を添加したシリコーン樹脂組成物を硬化、成形させて得られる成形物は、高い熱伝導率を有する。添加する無機物にもよるが、熱伝導率は好ましくは1.0~8.0W/m・Kであり、より好ましくは1.3~7.0W/m・Kであり、さらに好ましくは1.5~6.5W/m・Kである。熱伝導率が1.0~8.0W/m・Kの範囲であると、組成物の放熱性が良くなり、使用中に高温になることを防ぐことができる。

[0035] 本発明のシリコーン樹脂組成物は分散剤を添加し粘度を下げて問題なく硬化できる。

本発明の硬化成形物を放熱シートの原料とするとき、その硬さはアスカーC硬さ、タイプDデュロメータ硬さ、またはタイプAデュロメータ硬さのいずれかで表現される。ここで、アスカーC硬さはJIS K7312に規定されているアスカーゴム硬度計C型で測定した値であり、タイプAデュロメータ硬さ及びタイプDデュロメータ硬さはJIS K6253に規定されているデュロメータタイプA及びタイプDを用い測定した値である。

なお、アスカーC硬さ、タイプDデュロメータ硬さ、及びタイプAデュロメータ硬さは、それぞれ測定方法の規定が異なり、一つの規定による硬さを単純に他の規定による硬さに換算することはできない。硬化成形物の硬さをアスカーC、タイプDデュロメータ、及びタイプAデュロメータのいずれの規格で測定するかについては、測定対象物の用途、性状などを考慮して適宜選択される。

[0036] 本発明の硬化成形物を放熱シートの原料とするとき、アスカーC硬さは、

好ましくは20以上100未満、より好ましくは25～80、さらに好ましくは30～70であり、タイプDデュロメータ硬さは、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下であり、タイプAデュロメータ硬さは、好ましくは5～95、より好ましくは10～90、さらに好ましくは15～80である。

[0037] ただし、上記の硬さは、成形物を放熱シートの原料とする場合についてのものであり、放熱グリースの原料とする場合はこの限りではない。すなわち、放熱グリースの場合には、グリースとしての硬さ（ちょう度）を設計できるため、本発明の硬化成形物の硬さの制限はない。

[0038] なお、シリコン樹脂組成物を作製する際には、それぞれの原料を混合する順番は限定されない。つまり、窒化ホウ素を含む無機物と分散剤から無機フィラーを作製し、その無機フィラーと熱硬化性シリコン樹脂を混合する順番や、または無機フィラーを作製せずに、熱硬化性シリコン樹脂に分散剤及び窒化ホウ素を含む無機物を同時に混合することもできる。

## 実施例

[0039] 以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何ら制限されるものではない。

実施例及び比較例の組成物の粘度、窒化ホウ素の機械処理に伴い発生するアンモニアの濃度、成形物の熱伝導率、及び硬さの測定方法は以下の通りである。

### [0040] (1) 粘度

株式会社島津製作所製のフローテスターCF T-500（ノズル径0.5 mmφ、長さ1 mm、80℃）を用い、得られた樹脂組成物の粘度（mPa・s）を20 kg、30 kg及び40 kgの荷重で測定した。

### [0041] (2) アンモニア濃度

窒化ホウ素の分散性が悪い場合、混合処理に伴い窒化ホウ素の分解によりアンモニアが発生することから、アンモニア濃度を測定することにより各分

散剤の窒化ホウ素に対する分散性の指標とすることができる。

アルミナ製の粉碎用ボールを用いたボールミルにより、窒化ホウ素の機械処理に伴うアンモニアの発生量を評価した。5 L の高密度ポリエチレン容器（ポット）に窒化ホウ素 50 g と各分散剤、シランカップリング剤類、及びアルミナ 10 mm  $\phi$  ボール 500 g をセットし、90 rpm で 1 時間処理し、その後ポット上部の空気中のアンモニア濃度をガスクロマトグラフィーで定量した。

[0042] (3) 熱伝導率

樹脂組成物を 90℃、30 分の条件でプレス成形することにより厚さ 5 mm の円形のシートを 2 枚作製し、京都電子工業株式会社製ホットディスク法熱物性測定装置（TPS 2500S）のセンサー部をシートで挟み、トルクレンチで締め付けた状態で熱伝導率（W/m・K）を測定した。測定は 23℃ の環境下で行った。

[0043] (4) 硬さ

成形物の硬さは、JIS K 6253 に規定されたタイプ A デュロメータを用いて 25℃ で測定した。

[0044] 実施例 1：

窒化ホウ素粉 A（昭和電工株式会社製ショウビーエヌ（登録商標）UHP-1K、密度 2.26 g/cm<sup>3</sup>）7.000 g に、固形分濃度が 29 質量% である分散剤 C（東亜合成株式会社製サイマック（登録商標）US-350）0.217 g を加えた。分散剤 C はシリコンマクロモノマーとアクリル系モノマーとの共重合体である。

自転公転式混合機（株式会社シンキー製あわとり練太郎（登録商標）AR 310）で 2000 rpm、40 秒混合後、手で混ぜる工程を 1 セットとして、合計 3 セット繰り返し、その後 130℃ で 1 時間乾燥させ、無機フィラー 1 を作製した。この時、分散剤 C の固形分は無機フィラー 100 質量部に対して 0.9 質量部である。

無機フィラー 1 に熱硬化性シリコン樹脂（モメンティブ・パフォーマン

ス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製 TSE3070 (A)、密度0.97 g/cm<sup>3</sup>) 3.408 gを加え、同じ自転公転式混合機で同条件で混合し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物1.6 gを量りとり、粘度の測定を行った。結果を表1に示す。この時の、熱硬化性シリコーン樹脂と無機物の体積の合計に占める無機物の含有率は46.9体積%となる。

なお、表1において、実施例及び比較例の各組成物の分散剤及びシランカップリング剤の数値 (phf) は、無機フィラーを100質量部とした場合の添加量 (質量部数) である。

[0045] 実施例2：

分散剤Cの代わりに、固形分濃度が60質量%の分散剤D (信越化学工業株式会社製KP-541) 0.105 gを用いた以外は実施例1と同様の方法で樹脂組成物を作製した。分散剤Dはアクリルポリマーとポリジメチルシロキサングラフト共重合体のイソプロパノール溶解品である。作製した樹脂組成物の粘度の評価を行った。結果を表1に示す。

[0046] 実施例3：

窒化ホウ素粉A 7.000 gに固体の分散剤E (信越化学工業株式会社製KP-578) を0.063 g添加して、実施例1と同じ自転公転式混合機で2000 rpm、40秒混合後、手で混ぜる工程を3回繰り返した。分散剤Eはアクリルポリマーとポリジメチルシロキサンの共重合体である。

得られた混合物に、熱硬化性シリコーン樹脂 TSE3070 (A) 3.408 gを加え、同じ自転公転式混合機で同条件で混合し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の粘度の評価を行った。結果を表1に示す。

[0047] 実施例4：

熱硬化性シリコーン樹脂 TSE3070 (A) 3.408 gに固体の分散剤Eを0.063 g添加して、実施例1と同じ自転公転式混合機で同条件で混合後、窒化ホウ素粉Aを7.000 g加えさらに同条件で混合を行い、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の粘度の評価を行った。結果を表1に示す。

## [0048] 実施例 5 :

窒化ホウ素 A の代わりに窒化ホウ素顆粒物 B (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製 TECO2009) を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法で樹脂組成物を得て、粘度の評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [0049] 実施例 6 :

分散剤 E の代わりに固体の分散剤 F (信越化学工業株式会社製 KP-574) を用いた以外、実施例 3 と同様の方法で樹脂組成物を得て、粘度の評価を行った。結果を表 1 に示す。分散剤 F はアクリルポリマーとポリジメチルシロキサンのグラフト共重合体である。

## [0050] 実施例 7 :

窒化ホウ素粉 A 7.000 g に分散剤 E を 0.0315 g、及びオリゴマータイプのシランカップリング剤 I (アルキルシランの加水分解縮合物; エボニックジャパン株式会社製 ダイナシラン 9896) 0.0315 g 添加して、実施例 1 と同じ自転公転式混合機で同条件で混合した。この時、分散剤 E 及びシランカップリング剤 I の固形分は無機フィラー 100 質量部に対して、それぞれ 0.45 質量部となる。

また、得られた混合物に、窒化ホウ素粉 A (UHP-1K) を 7.000 g 加え、さらに同条件で混合を行い、得られた樹脂組成物の粘度の評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [0051] 比較例 1 :

窒化ホウ素粉 A 7.000 g に分散剤を添加せず、熱硬化性シリコーン樹脂 TSE3070 (A) 3.408 g 加え、実施例 1 と同じ自転公転式混合機で同じ条件で混合し、得られた樹脂組成物の粘度の評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [0052] 比較例 2 :

窒化ホウ素 A の代わりに窒化ホウ素顆粒物 B を 7.000 g 用いた以外は、比較例 1 と同様の方法で樹脂組成物を得て、粘度の評価を行った。結果を

表 1 に示す。

[0053] 比較例 3 :

窒化ホウ素粉 A 7. 000 g に分散剤を添加せず、オリゴマータイプのシランカップリング剤 I 0. 063 g を添加した以外は実施例 3 と同様の方法で樹脂組成物を得て、粘度の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0054] 比較例 4

窒化ホウ素粉 A 7. 000 g に分散剤を添加せず、モノマータイプのシランカップリング剤 J (オクチルトリエトキシシラン; エボニックジャパン株式会社製 ダイナシラン OCTEO) を 0. 063 g 添加した以外は実施例 3 と同様の方法で樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の粘度評価の結果を表 1 に示す。

[0055] 比較例 5 :

分散剤 E の代わりに、超分岐ポリエステルであるブロック系の共重合物の分散剤 G (ビックケミー・ジャパン社製 DisperBYK 2152) を 0. 063 g 添加した以外は実施例 3 と同様の方法でサンプルを調製し評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0056] 比較例 6 :

分散剤 E の代わりに、リン酸エステル化合物である非シリコーン分散剤の分散剤 H (ビックケミー・ジャパン社製 BYK-W9010) を 0. 063 g 添加した以外は実施例 3 と同様の方法でサンプルを調製し評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0057]

[表1]

|      | 窒化ホウ素 |   | 分散剤 (phf) |     |      |     |     |     |      | シランカップリング剤 (phf) |        |        | フローテスター粘度 (mPa・s) |  |  |
|------|-------|---|-----------|-----|------|-----|-----|-----|------|------------------|--------|--------|-------------------|--|--|
|      | A     | B | C         | D   | E    | F   | G   | H   | I    | J                | 20kg荷重 | 30kg荷重 | 40kg荷重            |  |  |
| 実施例1 | ○     |   | 0.9       |     |      |     |     |     |      |                  | 290    | 160    | 88                |  |  |
| 実施例2 | ○     |   |           | 0.9 |      |     |     |     |      |                  | 245    | 145    | 57                |  |  |
| 実施例3 | ○     |   |           |     | 0.9  |     |     |     |      |                  | 245    | 142    | 76                |  |  |
| 実施例4 | ○     |   |           |     | 0.9  |     |     |     |      |                  | 290    | 200    | 100               |  |  |
| 実施例5 |       | ○ |           |     | 0.9  |     |     |     |      |                  | 310    | 220    | 110               |  |  |
| 実施例6 | ○     |   |           |     |      | 0.9 |     |     |      |                  | 387    | 241    | 148               |  |  |
| 実施例7 | ○     |   |           |     | 0.45 |     |     |     | 0.45 |                  | 195    | 100    | 43                |  |  |
| 比較例1 | ○     |   |           |     |      |     |     |     |      |                  | 1050   | 440    | 290               |  |  |
| 比較例2 |       | ○ |           |     |      |     |     |     |      |                  | 測定不可   | 800    | 390               |  |  |
| 比較例3 | ○     |   |           |     |      |     |     |     | 0.9  |                  | 557    | 300    | 190               |  |  |
| 比較例4 | ○     |   |           |     |      |     |     |     |      | 0.9              | 670    | 367    | 233               |  |  |
| 比較例5 | ○     |   |           |     |      |     | 0.9 |     |      |                  | 685    | 432    | 265               |  |  |
| 比較例6 | ○     |   |           |     |      |     |     | 0.9 |      |                  | 812    | 557    | 300               |  |  |

※phf(parts per hundred filler)：無機フィラー100質量部当たりの分散剤及びシランカップリング剤の添加量（質量部数）

[0058] 窒化ホウ素A：ショウビーエヌ UHP-1K（昭和電工株式会社製）、  
窒化ホウ素B：TECO2009（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、  
分散剤C：サイマック US-350（東亜合成株式会社製）、  
分散剤D：KP-541（信越化学工業株式会社製）、  
分散剤E：KP-578（信越化学工業株式会社製）、  
分散剤F：KP-574（信越化学工業株式会社製）、  
分散剤G：DisperBYK2152（ビッケミー・ジャパン社製）、  
分散剤H：BYK-W9010（ビッケミー・ジャパン製）、  
シランカップリング剤I：ダイナシラン9896（エボニックジャパン株式会社製）、  
シランカップリング剤J：ダイナシランOCTEO（エボニックジャパン株式会社製）。

[0059] 実施例8～12、比較例7～9：

せん断力に対する安定性を評価するため、ボールミルでせん断した際の、窒化ホウ素の分解に伴うアンモニアの発生量を定量した。5Lの高密度ポリエチレン容器に窒化ホウ素A（UHP-1K）50gと表2に記載の各分散剤、シランカップリング剤、及びアルミナ10mmφボール500gを入れ（比較例7は分散剤及びシランカップリング剤は添加していない。）、90rpmで1時間処理し、その後ポット内の上部の気体中のアンモニア濃度をガスクロマトグラフィーで定量し安定性の指標とした。その結果を表2に示す。

[0060]

[表2]

|       | 分散剤 (g) |      |      |      |      | シランカップリング剤 (g) |      | アンモニア濃度<br>(体積ppm) |
|-------|---------|------|------|------|------|----------------|------|--------------------|
|       | C       | D    | E    | G    | H    | I              | J    |                    |
| 実施例8  | 1.72    |      |      |      |      |                |      | 3                  |
| 実施例9  |         | 0.50 |      |      |      |                |      | 41                 |
| 実施例10 |         |      | 0.50 |      |      |                |      | 34                 |
| 実施例11 |         |      | 0.25 |      |      | 0.25           |      | 40                 |
| 実施例12 |         |      | 0.25 |      |      |                | 0.25 | 29                 |
| 比較例7  |         |      |      |      |      |                |      | 200                |
| 比較例8  |         |      |      |      |      | 0.50           |      | 95                 |
| 比較例9  |         |      |      |      |      |                | 0.50 | 100                |
| 比較例10 |         |      |      | 0.50 |      |                |      | 115                |
| 比較例11 |         |      |      |      | 0.50 |                |      | 140                |

[0061] 実施例13～15、比較例12～13：

窒化ホウ素粉A 14.00gに、分散剤C、分散剤E、及びシランカップリング剤Iを表3に記載の質量添加し（比較例12は分散剤及びシランカップリング剤は添加していない。）、次いで、あらかじめ主剤と硬化剤を質量比1：2にてブレンド済の2液タイプの熱硬化性シリコーン樹脂TSE30

70を14.10g添加し、実施例1と同じ自転公転式混合機で2000rpm、40秒混合後、手で混ぜる工程を3回繰り返すことにより樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を90℃、30分の条件でプレス成形し、得られた成形物の硬化特性、熱伝導率及び硬さを評価した。結果を表3に示す。

[0062] 実施例16～18、比較例14～15：

窒化ホウ素A 7.11g及びアルミナ粉末（昭和電工株式会社製 AS-05）28.45gの混合物に、分散剤C、分散剤E、及びシランカップリング剤Iを表3に記載の質量添加し（比較例14は分散剤及びシランカップリング剤は添加していない。）、次いで、あらかじめ主剤と硬化剤を質量比1：1にてブレンド済みの2液タイプの熱硬化性シリコーン樹脂 TSE3070を4.44g添加し、実施例1と同じ自転公転式混合機で2000rpm、40秒混合後、手で混ぜる工程を3回繰り返すことにより樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を90℃、30分の条件でプレス成形し、得られた成形物の硬化状態、熱伝導率及び硬さを評価した。結果を表3に示す。

[0063]

[表3]

|       | 無機ファイラー |      | 分散剤 (g) |       | シランカップリング剤(g) | 硬化状態 | 熱伝導率<br>(W/m・K) | 硬さ<br>(タイプA) |
|-------|---------|------|---------|-------|---------------|------|-----------------|--------------|
|       | 窒化ホウ素   | アルミナ | C       | E     |               |      |                 |              |
| 実施例13 | ○       |      | 0.483   |       | I             | 良好   | 1.5             | 50           |
| 実施例14 | ○       |      |         | 0.140 |               | 良好   | 1.6             | 53           |
| 実施例15 | ○       |      |         | 0.070 | 0.070         | 良好   | 1.6             | 52           |
| 実施例16 | ○       | ○    | 1.226   |       |               | 良好   | 5.8             | 31           |
| 実施例17 | ○       | ○    |         | 0.356 |               | 良好   | 5.9             | 30           |
| 実施例18 | ○       | ○    |         | 0.178 | 0.178         | 良好   | 6.0             | 31           |
| 比較例12 | ○       |      |         |       |               | 硬化不良 | 1.6             | 36           |
| 比較例13 | ○       |      |         |       | 0.140         | 良好   | 1.4             | 52           |
| 比較例14 | ○       | ○    |         |       |               | 硬化不良 | 5.9             | 20           |
| 比較例15 | ○       | ○    |         |       | 0.356         | 良好   | 5.8             | 31           |

[0064] 実施例及び比較例の結果（表1及び表2）から、本発明の分散剤を使用した場合、得られた樹脂組成物の粘度が低減し（実施例1～7、比較例1～6

）、窒化ホウ素の機械処理に伴い発生するアンモニアの発生量が減少している（実施例 8 ～ 12、比較例 7 ～ 11）。

また、樹脂成形物の熱伝導率に関しては、無機物として窒化ホウ素、及び窒化ホウ素／アルミナ混合系を使用した場合において、本発明の分散剤を使用することによる劣化は確認されていない（実施例 13 ～ 18、比較例 12 ～ 15）。さらに本発明の分散剤を添加することにより、無添加の時に比べ硬化特性が向上している（比較例 12 と実施例 13 ～ 15、及び比較例 14 と実施例 16 ～ 18）。

### 産業上の利用可能性

[0065] 本発明の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は、電子部品に必要不可欠な放熱性の部材である絶縁性の放熱シート、放熱グリース、絶縁性の放熱粘着シート、絶縁性の放熱接着シート、封止材類、プリント配線基板回り、パワーモジュール類、大型電源装置回りなど窒化ホウ素を含みその熱伝導性を活かす用途に活用できる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 熱硬化性シリコーン樹脂、無機物及び分散剤を含む樹脂組成物であって、前記分散剤が少なくとも1個のポリジメチルシロキサン構造を有する（メタ）アクリル酸エステル及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合体であり、前記無機物が窒化ホウ素、または窒化ホウ素と窒化ホウ素以外の無機物との混合物であることを特徴とするシリコーン樹脂組成物。
- [請求項2] 前記熱硬化性シリコーン樹脂と前記無機物の体積の合計に占める無機物の含有率（無機物の体積／熱硬化性シリコーン樹脂と無機物の体積の合計）が30～85体積％であり、無機物100質量部に対して分散剤が0.1～5.0質量部含まれている請求項1に記載のシリコーン樹脂組成物。
- [請求項3] 前記熱硬化性シリコーン樹脂が、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、及びスチリル基から選ばれる少なくとも1種の熱硬化性官能基を有するオルガノポリシロキサン骨格を有するものである請求項1または2に記載のシリコーン樹脂組成物。
- [請求項4] さらに、シランカップリング剤を含む請求項1～3のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物。
- [請求項5] 前記シランカップリング剤がオリゴマー型のシランカップリング剤である請求項4に記載のシリコーン樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物の硬化物。
- [請求項7] 硬さが、アスカーC硬さで20以上100未満、タイプDデュロメータ硬さで20以下、またはタイプAデュロメータ硬さで5～95のいずれかである請求項6に記載の硬化物。
- [請求項8] 少なくとも1個のポリジメチルシロキサン構造を有する（メタ）アクリル酸エステル、及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルを共重合した構造からなるアクリル-シリコーン共重合体からなることを特徴とする窒化ホウ素含有シリコーン樹脂組成物用分散剤。

- [請求項9] 前記少なくとも1個のポリジメチルシロキサン構造を有する（メタ）アクリル酸エステルが有するポリジメチルシロキサン構造を構成する珪素原子が3～100個である請求項8に記載の窒化ホウ素含有シリコーン樹脂組成物用分散剤。
- [請求項10] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素原子数が1～15である請求項8または9に記載の窒化ホウ素含有シリコーン樹脂組成物用分散剤。
- [請求項11] 前記アクリルーシリコーン共重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量が10000～300000である請求項8～10のいずれかに記載の窒化ホウ素含有シリコーン樹脂組成物用分散剤。
- [請求項12] 前記アクリルーシリコーン共重合体が、さらにカルボキシル基を有するモノマー単位を含み、その酸価が3～95 mg KOH/gである請求項8～11のいずれかに記載の窒化ホウ素含有シリコーン樹脂組成物用分散剤。
- [請求項13] 前記アクリルーシリコーン共重合体が、さらにポリアルコキシシリル構造を有するモノマー単位を含み、ポリアルコキシシリル構造が、前記アクリルーシリコーン共重合体1分子当たり3～30モルである請求項8～12のいずれかに記載の窒化ホウ素含有シリコーン樹脂組成物用分散剤。
- [請求項14] 無機物と、請求項8～13のいずれかに記載の分散剤とを含む無機フィラーであり、前記無機物が窒化ホウ素、または窒化ホウ素と窒化ホウ素以外の無機物との混合物である無機フィラー。
- [請求項15] 前記窒化ホウ素の結晶構造が六方晶であり、レーザー回折法による体積基準の平均粒子径（ $D_{50}$ ）が0.1～20  $\mu\text{m}$ である請求項14に記載の無機フィラー。
- [請求項16] さらに、シランカップリング剤を含む請求項14または15に記載の無機フィラー。
- [請求項17] 前記シランカップリング剤がオリゴマー型のシランカップリング剤

である請求項 1 6 に記載の無機フィラー。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064666

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/04(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08L33/04(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)

C08L83/04, C08K3/38, C08L33/04

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 58-201846 A (Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd.),<br>24 November 1983 (24.11.1983),<br>claims; examples<br>(Family: none)                                                                                              | 1-17                  |
| Y         | WO 2013/161436 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>31 October 2013 (31.10.2013),<br>claims; paragraph [0036]; examples<br>& US 2015/0148273 A1<br>claims; paragraph [0066]; examples<br>& JP 2013-227374 A & EP 2843003 A1 | 1-17                  |

☒ 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  
06 June 2016 (06.06.16)

Date of mailing of the international search report  
16 August 2016 (16.08.16)

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/JP2016/064666

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2014/199650 A1 (Mitsubishi Electric Corp.),<br>18 December 2014 (18.12.2014),<br>claims; paragraphs [0031], [0033]; examples<br>& DE 112014002796 T & CN 105308125 A               | 1-17                  |
| Y         | JP 2008-266406 A (Nitto Denko Corp.),<br>06 November 2008 (06.11.2008),<br>claims; paragraphs [0002], [0019] to [0033],<br>[0035], [0043], [0044], [0049]; examples<br>(Family: none) | 1-17                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L83/04(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08L33/04(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. C08L83/04, C08K3/38, C08L33/04

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 58-201846 A（昭和電線電纜株式会社）1983.11.24,<br>特許請求の範囲、実施例<br>（ファミリーなし）                                                                                    | 1-17           |
| Y               | WO 2013/161436 A1（信越化学工業株式会社）2013.10.31,<br>特許請求の範囲、[0036]、実施例<br>& US 2015/0148273 A1, claims、[0066]、examples<br>& JP 2013-227374 A & EP 2843003 A1 | 1-17           |

☑ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.06.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

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<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | WO 2014/199650 A1 (三菱電機株式会社) 2014. 12. 18,<br>特許請求の範囲、[0031]、[0033]、実施例<br>& DE 112014002796 T & CN 105308125 A            | 1 - 17         |
| Y                     | JP 2008-266406 A (日東電工株式会社) 2008. 11. 06,<br>特許請求の範囲、[0002]、[0019]-[0033]、[0035]、[0043]、[0044]、<br>[0049]、実施例<br>(ファミリーなし) | 1 - 17         |