

(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4月20日(20.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/064976 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/04 (2006.01) C08K 5/01 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) C08L 83/05 (2006.01)
C08K 3/02 (2006.01) C09K 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077385
- (22) 国際出願日: 2016年9月16日(16.09.2016)
- (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 2015-204797 2015年10月16日(16.10.2015) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 市六 信広 (ICHIROKU Nobuhiro); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 内田 修 (UCHIDA Osamu); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座

二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 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, KE, KG, KN, KP, KR, KW, 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: THERMALLY CONDUCTIVE SILICONE GREASE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱伝導性シリコングリース組成物

(57) Abstract: A thermally conductive silicone grease composition which contains (A) an organopolysiloxane, (B) an aromatic group-containing organic compound having an allyl group, (C) an organohydrogen polysiloxane, (D) a catalyst selected from the group consisting of platinum and platinum compounds and (E) a thermally conductive inorganic filler having an average particle diameter of 0.5-100 μm , and which is configured such that: the SP values of the organopolysiloxane (A) and the aromatic group-containing organic compound (B) having an allyl group satisfy (B) > (A) and (SP value of component (B)) - (SP value of component (A)) > 2; and the viscosity of the thermally conductive silicone grease composition at 25°C is 50-1,000 Pa·s.

(57) 要約: (A) オルガノポリシロキサン、(B) アリル基を有する芳香族含有有機化合物、(C) オルガノハイドロジェンポリシロキサン、(D) 白金及び白金化合物からなる群より選択される触媒、(E) 平均粒径が0.5~100 μm である熱伝導性無機充填材を含有してなる熱伝導性シリコングリース組成物であって、オルガノポリシロキサン(A)とアリル基を有する芳香族含有有機化合物(B)のSP値が(B) > (A)であると共に、(B)成分のSP値 - (A)成分のSP値 > 2であり、かつ熱伝導性シリコングリース組成物の粘度が25°Cにおいて50~1,000 Pa·sである熱伝導性シリコングリース組成物。



WO 2017/064976 A1

明 細 書

発明の名称：熱伝導性シリコングリース組成物

技術分野

[0001] 本発明は熱伝導性シリコングリース組成物に関し、熱伝導率に優れるだけでなく、冷熱サイクル時の割れ・ズレが発生しない熱伝導性シリコングリース組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般に、電気・電子部品は使用中に熱が発生するので、これらの部品を適切に動作させるためには除熱が必要であり、従来、その除熱用に使用する種々の熱伝導性材料が提案されている。この場合の熱伝導性材料としては、（１）取り扱いが容易なシート状のものと、（２）放熱用グリースと称されるペースト状のものという２種類の形態のものがある。

[0003] これらの内、（１）のシート状のものは取り扱いが容易であるだけでなく安定性にも優れるという利点がある一方、接触熱抵抗が必然的に大きくなるため、放熱性能は放熱用グリースの場合より劣ることになる。またシート状を保つためにある程度の強度及び硬さが必要となるので、素子と筐体の間に生じる公差を吸収することができず、それらの応力によって素子が破壊されることもある。

[0004] これに対し、（２）の放熱用グリースの場合には、ディスペンス装置や印刷装置などを用いることによって電気・電子製品の大量生産にも適応できるだけでなく、接触熱抵抗が低いので放熱性能にも優れるという利点がある。しかしながら、良好なディスペンス性能や印刷性能を得るために放熱用グリースの粘度を低くした場合には、熱伝導性無機充填材の量が制限されて、十分な熱伝導率が確保できないために徐熱が十分でなくなり、または装置のＯＮ・ＯＦＦを想定した冷熱サイクル時に放熱用グリースの割れやズレが発生して、熱のパスが無くなってしまい、その結果素子が誤作動を起こすことがあった。

[0005] そこで、特定のオルガノポリシロキサンと、酸化亜鉛、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素等の増稠剤、及び、1分子中にケイ素原子に直結した水酸基を少なくとも1個有するオルガノポリシロキサン、並びにアルコキシシランとを組み合わせるベースオイルのブリードを抑えたグリース状シリコーン組成物（特許文献1）；液状シリコーンと、一定の熱伝導率を有しモース硬度が6以上の熱伝導性無機充填剤、及び、一定の熱伝導率を有しモース硬度が5以下の熱伝導性無機充填剤を組み合わせる、熱伝導性及びディスペンス性に優れた熱伝導性シリコーン組成物（特許文献2）；特定の基油と平均粒径が0.5～50 μ mの金属アルミニウム粉体とを組み合わせる熱伝導性グリース組成物（特許文献3）；平均粒径の異なる2種の窒化アルミニウム粉末を混合して使用することにより、シリコーングリース中の窒化アルミニウムの充填率を高めたシリコーングリース組成物（特許文献4）；及び、オイルの粘性を高めてブリードアウトを抑制したシリコーングリース組成物（特許文献5）等の、更に高性能な熱伝導性シリコーングリース組成物が提案されてきたが、使用される電子・電気部品の高性能化に十分対応することのできるものは未だ得られていない。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平11-49958号公報
特許文献2：特開平11-246884号公報
特許文献3：特開2000-63873号公報
特許文献4：特開2000-169873号公報
特許文献5：特開2003-301184号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 従って、本発明の目的は、熱伝導率に優れるだけでなく、冷熱サイクル時の割れ・ズレが発生しない熱伝導性シリコーングリース組成物を提供するこ

とにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討を続けた結果、特定のオルガノポリシロキサン、前記オルガノポリシロキサンよりもSP値が高く、アリル基を有する芳香族含有有機化合物、特定のオルガノハイドロジェンポリシロキサン、熱伝導性充填材を組み合わせることにより、熱伝導率に優れるだけでなく、冷熱サイクル時の割れ・ズレが発生しない熱伝導性シリコングリース組成物を得ることができることを見出し、本発明に到達した。

[0009] 即ち、本発明は、下記高熱伝導性シリコングリース組成物を提供する。

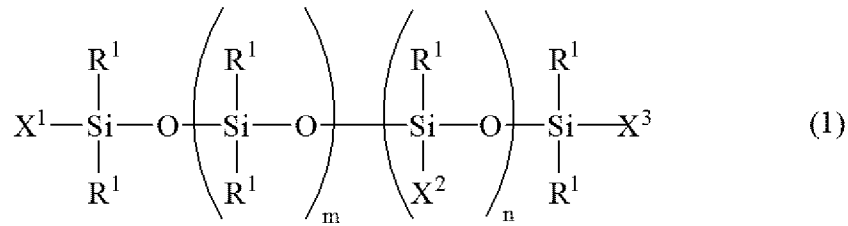
[1]

(A) オルガノポリシロキサン：20～90質量部、
(B) アリル基を有する芳香族含有有機化合物：5～40質量部、
(C) オルガノハイドロジェンポリシロキサン：5～40質量部、
(但し、(A)、(B)、(C)成分の合計は100質量部である。)
(D) 白金及び白金化合物からなる群より選択される触媒：触媒量、
(E) 平均粒径が0.5～100 μ mである熱伝導性無機充填材：(A)、
(B)、(C)成分の合計100質量部に対して200～2,000質量部
を含有してなる熱伝導性シリコングリース組成物であって、(A)成分の
SP値(SP(A))と(B)成分のSP値(SP(B))が、 $SP(B) - SP(A) > 2$ であり、かつ熱伝導性シリコングリース組成物の粘度が
25℃において50～1,000Pa・sである熱伝導性シリコングリース
組成物。

[2]

オルガノポリシロキサン(A)が、下記一般式(1)

[化1]



(式中、 R^1 は同一又は異種の1価炭化水素基である。 X^1 、 X^2 、 X^3 は R^1 又は $-\text{R}^2-\text{Si}(\text{R}^1)_a(\text{OR}^3)_{3-a}$ で示される基であり、それぞれ異なっても良い。 R^1 は上記の通り、 R^2 は酸素原子又は炭素数1～4のアルキレン基、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基であり、 a は1～3の整数である。 m 及び n はそれぞれ $1 \leq m \leq 1,000$ 、 $0 \leq n \leq 1,000$ である。)

で示され、25℃における粘度が0.005～100mPa・sである3官能の加水分解性オルガノポリシロキサンであり、

アリル基を有する芳香族含有有機化合物(B)が、分子中にエポキシ基及びフェノール性水酸基から選ばれる有機基を有するSP値が10以上の化合物であり、

オルガノハイドロジェンポリシロキサン(C)が分子中にケイ素原子に結合した水素原子が3個以上存在するものであり、

熱伝導性無機充填材(E)が、金属系粉末、金属酸化物系粉末、金属水酸化物粉末及び金属窒化物粉末から選択される1種又は2種以上である〔1〕記載の熱伝導性シリコングリース組成物。

〔3〕

オルガノハイドロジェンポリシロキサン(C)は、ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、前記(B)成分中のアリル基1個に対して、当該成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数が0.1～1.0個となる量である〔1〕又は〔2〕記載の熱伝導性シリコングリース組成物。

〔4〕

熱伝導性無機充填材（E）が、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、及び金属ケイ素から選ばれる１種又は２種以上である〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の熱伝導性シリコングリース組成物。

発明の効果

[0010] 本発明の熱伝導性シリコングリース組成物は、熱伝導率に優れるだけでなく、冷熱サイクル時の割れ・ズレが発生しないことから、使用中に熱が発生する電気・電子部品からの除熱に好適である。

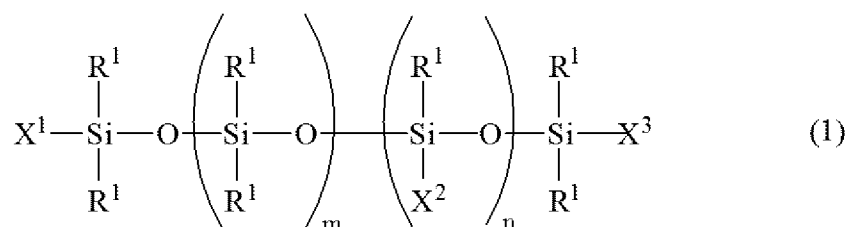
発明を実施するための形態

[0011] 本発明の熱伝導性シリコングリース組成物を構成する（A）成分のオルガノポリシロキサンは、２５℃における粘度が好ましくは０．００５～１００ｍPa・sの液状シリコンである。

[0012] 本発明においては、（A）成分のオルガノポリシロキサンのＢ型回転粘度計による２５℃における粘度は、前記したように０．００５～１００ｍPa・sの範囲であることが好ましいが、特に０．０１～５０ｍPa・sであることがより好ましい。２５℃における粘度が０．００５ｍPa・sより小さいと、得られるシリコングリース組成物の保管時の分離などが発生し安定性に乏しくなり、１００ｍPa・sより大きいと、（B）成分との混合が困難となるおそれがある。

[0013] （A）成分のオルガノポリシロキサンは、少なくとも、下記一般式（１）で表される３官能の加水分解性オルガノポリシロキサンを含有することが好ましい。

[化2]

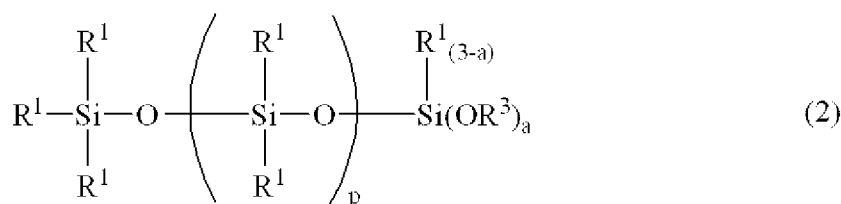


(式中、 R^1 は同一又は異種の1価炭化水素基である。 X^1 、 X^2 、 X^3 は R^1 又は $-R^2-Si(R^1)_a(OR^3)_{3-a}$ で示される基であり、それぞれ異なっても良い。

R^1 は上記の通り、 R^2 は酸素原子又は炭素数1～4のアルキレン基、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基であり、 a は1～3の整数である。 m 及び n はそれぞれ $1 \leq m \leq 1,000$ 、 $0 \leq n \leq 1,000$ である。)

[0014] 本発明に用いるより好ましいオルガノポリシロキサン(A)成分は、下記一般式(2)

[化3]



(式中、 R^1 は独立に非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 R^3 は独立に炭素数1～4のアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基であり、 p は5～100の整数であり、 a は1～3の整数である。)

で表され、好ましくは25℃における粘度が0.005～100 mPa・sのオルガノポリシロキサンである。

[0015] なお、本発明において、粘度はマルコム粘度計で試料の粘度を測定し、プロッターでの記録の最大値を粘度とする。

ローター：A (10 rpm)

測定条件：25℃±0.5℃

により測定した値である。

[0016] オルガノポリシロキサン(A)は、高熱伝導性シリコングリース組成物を得るために、(E)成分の熱伝導性無機充填材を本発明組成物に高充填しても、該組成物の流動性を保ち、該組成物に良好な取り扱い性を付与する役割も兼ね備えている。

[0017] 上記式(1)及び(2)中、 R^1 は独立に非置換又は置換の好ましくは炭素

数 1 ～ 10、より好ましくは 1 ～ 6、更に好ましくは 1 ～ 3 の 1 価炭化水素基であり、その例としては、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。直鎖状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基が挙げられる。分岐鎖状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基が挙げられる。環状アルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基が挙げられる。アラルキル基としては、例えば、2-フェニルエチル基、2-メチル-2-フェニルエチル基が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、例えば、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2-(ノナフルオロブチル)エチル基、2-(ヘプタデカフルオロオクチル)エチル基が挙げられる。R¹として、好ましくはメチル基、フェニル基、ビニル基である。

[0018] 上記 R³は独立に炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基である。アルキル基としては、例えば、R¹について例示したのと同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基が挙げられる。アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシエチル基、メトキシプロピル基等が挙げられる。アシル基としては、例えば、炭素数 2 ～ 8 が好ましく、アセチル基、オクタノイル基等が挙げられる。R³はアルキル基であることが好ましく、特にメチル基、エチル基であることが好ましい。

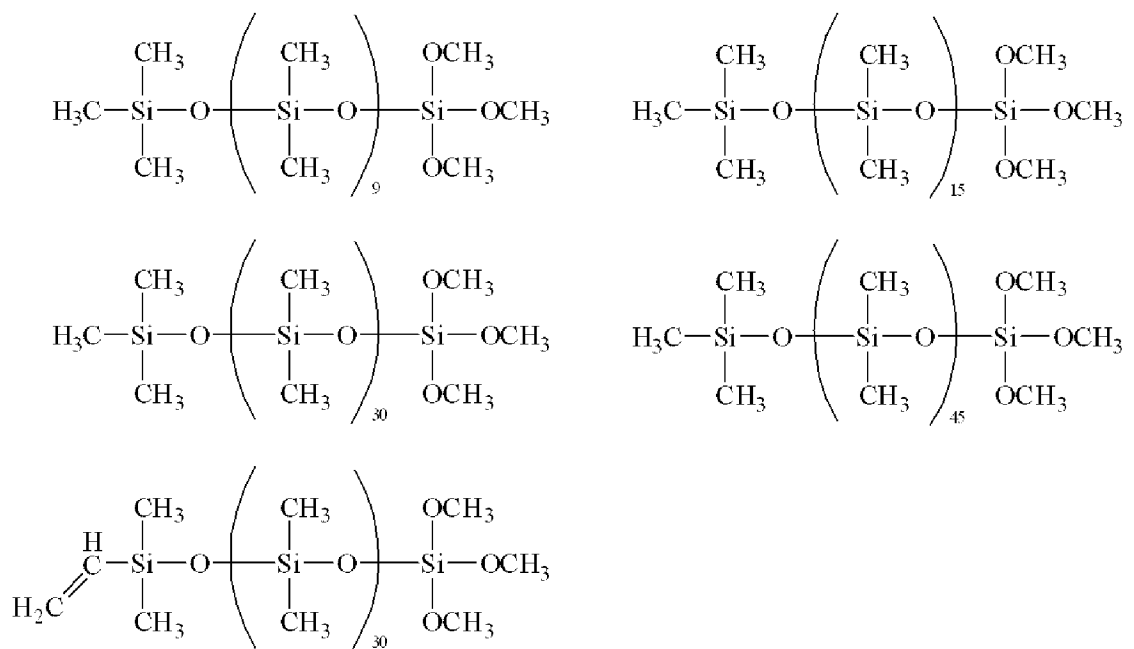
n、mは上記の通りであるが、好ましくは n + m が 10 ～ 50 であり、p は 5 ～ 100 の整数であり、好ましくは 10 ～ 50 である。a は 1 ～ 3 の整数であり、好ましくは 3 である。なお、分子中に OR³基は 1 ～ 6 個、特に 3 又は 6 個有することが好ましい。

[0019] オルガノポリシロキサン (A) の 25℃における粘度は、通常、0.00

5～100 mPa・s、特に0.005～50 mPa・sであることが好ましい。該粘度が0.005 mPa・sより低いと、得られる室温湿気硬化型熱伝導性シリコングリース組成物からオイルブリードが発生し易く、また垂れてしまい易い。該粘度が100 mPa・sより大きいと、得られる熱伝導性シリコングリース組成物の流動性が乏しくなり、ディスペンス性、印刷性が悪化してしまうおそれがある。

[0020] オルガノポリシロキサン（A）の好適な具体例としては、下記のを挙げるができる。

[0021] [化4]



[0022] このオルガノポリシロキサン（A）は、（A）、（B）、（C）成分の合計100質量部中、20質量部よりも少ないと熱伝導性シリコン組成物が増粘して吐出不可となってしまう、90質量部より多いと低粘度になりすぎてオルガノポリシロキサン（A）がブリードしてしまうために、20～90質量部の範囲で用いるものであり、好ましくは30～80質量部の範囲である。

[0023] （B）成分のアリル基を有する芳香族含有有機化合物としては、分子中にエポキシ基及びフェノール性水酸基から選ばれる有機基を有する有機化合物

であることが好ましい。

この場合、エポキシ基を有する化合物としては、下記のエポキシ樹脂が挙げられる。分子構造、分子量などは25℃における粘度が10～1,000,000 mPa・sに制限される。このようなエポキシ化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン又はこのハロゲン化物のジグリシジルエーテル及びこれらの縮重合物(いわゆるビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等)、レゾルシンのジグリシジルエーテル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ジフェニルエーテル、1,2-ジオキシベンゼン或いはレゾルシノール、多価フェノールとエピクロルヒドリンとを縮合させて得られるエポキシグリシジルエーテル、ナフタレン環含有エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂などが挙げられ、上記のエポキシ基のオルソ位にはアリル基を有する。

[0024] なお、上記エポキシ樹脂にモノエポキシ化合物を適宜併用することは差し支えなく、このモノエポキシ化合物としては、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテルなどが例示され、これらのエポキシ基のオルソ位にはアリル基を有する。

また、用いるエポキシ樹脂は必ずしも1種類のみに限定されるものではなく、2種もしくはそれ以上を併用することができる。

[0025] フェノール基含有の化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、トリメチロールアリルオキシフェノール、低重合度のフェノールノボラック樹脂などのフェノール樹脂などが挙げられ、これらのフェノール性水酸基のオルソ位にはアリル基を有する。

[0026] (B)成分の配合量は、(A)、(B)、(C)成分の合計100質量部中、5～40質量部であり、好ましくは10～30質量部の範囲である。(B)成分が少なすぎると、所望の熱伝導率が達成できない、(B)成分が多

すぎると、高粘度となり作業性が悪化する。

- [0027] (C) 成分の1分子中に少なくとも3つのケイ素原子に直結した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、本組成物の硬化剤であり、(A) 成分及び(B) 成分と混合することにより硬化し得る。

このオルガノハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子(SiH基)の数は3個以上であり、好ましくは3～50個であり、より好ましくは4～30個である。

- [0028] このオルガノハイドロジェンポリシロキサン中の水素原子以外のケイ素原子に結合している基としては、非置換又は置換の炭素数1～10、好ましくは1～6の脂肪族不飽和結合を除く1価炭化水素基が挙げられ、具体的には、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基が例示され、上記(A) 成分で例示したものと同様のものを例示することができる。水素原子以外のケイ素原子に結合している基として、好ましくは直鎖状アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはメチル基、フェニル基である。

- [0029] このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの25℃における粘度は特に限定されないが、好ましくは1～100, 000 mPa・sの範囲内であり、特に好ましくは1～50, 000 mPa・sの範囲内である。該粘度がこの範囲内であると、本組成物の取扱作業性を確保し易く、本組成物の硬化物の良好な物性を確保し易い。なお、この粘度は、回転粘度計による測定値である。

- [0030] また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、樹枝状(デンドリマー状)が挙げられる。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、これらの分子構造を有する単一の重合体、これらの分子構造を有する共重合体、又はこれらの混合物であってもよい。上記ケイ素原子結合水素原子は分子鎖末端部分及び分子鎖非末端部分のどちらか一方にのみ存在していてもよいし、その両方に存在していてもよい。

[0031] (C) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖、側鎖メチルハイドロジェンシロキシ基ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖、側鎖メチルハイドロジェンシロキシ基ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖、側鎖メチルハイドロジェンシロキシ基ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位とからなるオルガノシロキサン共重合体、及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

なお、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、基本的にシロキサン骨格からなり、アルコキシ基は含まないものである。

[0032] (C) 成分であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、(B) 成分中のアリル基1モルに対して、本(C)成分中のケイ素原子結合水素原子(SiH基)の量が、0.05～0.5モルの範囲内となる量であり、0.1～0.3モルの範囲内となる量であることが好ましい。該含有量がこのような量であると、本組成物は十分に硬化し、熱サイクル時の割れ・ズレが発生せずに、電子部品に熱応力を与えない適正な硬度になることが可能であり、放熱素子にストレスを与え難い。

[0033] この場合、(C)成分は、(A)、(B)、(C)成分の合計100質量部中、5～40質量部であり、好ましくは5～20質量部の範囲であることが割れ・ズレ防止と応力緩和のバランスの点で好ましい。

[0034] (D)成分の白金及び白金化合物からなる群より選択される触媒は、(B)成分のアリル基と(C)成分のSiH基との間の付加反応の促進成分である。この(D)成分は、例えば白金の単体、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、白金配位化合物等が挙げられる。

[0035] (D)成分の配合量は、(B)、(C)成分の合計質量に対し、白金原子として0.1ppmより小さくても触媒としての効果がなく、500ppm

を超えても効果が増大することがなく、不経済であるので、 $0.1 \sim 500 \text{ ppm}$ の範囲であり、 $0.1 \sim 400 \text{ ppm}$ であることが好ましい。

[0036] 本発明においては、(D)成分の触媒活性を抑制する目的で、制御剤を使用することが好ましい。該制御剤は、室温でのヒドロシリル化反応の進行を抑え、シェルフライフ、ポットライフを延長させるものである。制御剤としては公知の反応制御剤を使用することができ、アセチレン化合物、各種窒素化合物、有機りん化合物等が利用できる。具体的には、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3-ブチン-1-オール等のアセチレン化合物、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルイソシアヌレート誘導体等の各種窒素化合物、トリフェニルホスフィン等の有機りん化合物等が例示できる。

[0037] 制御剤の配合量は、(B)、(C)成分の合計100質量部に対して 0.01 質量部より少ないと十分なシェルフライフ、ポットライフが得られないおそれがあり、 1.5 質量部より多いと硬化性が低下するおそれがあるため、 $0.01 \sim 1.5$ 質量部の範囲が好ましく、 $0.01 \sim 1.0$ 質量部の範囲がより好ましい。

[0038] 本発明において、上記オルガノポリシロキサン(A)と非シリコン系有機化合物(B)のSP値をそれぞれSP(A)、SP(B)とすると、 $SP(B) > SP(A)$ であり、かつ $SP(B) - SP(A) > 2$ 、好ましくは $SP(B) - SP(A) \geq 2.5$ 、更に好ましくは $SP(B) - SP(A) \geq 3$ である。

[0039] 本明細書においてSP値とは、沖津俊直、「接着」、高分子刊行会、40巻8号(1996)p342-350に記載された、下記表1に記載した沖津による各種原子団の ΔF 、 Δv 値を用い、下記式(3)により算出した溶解性パラメータ δ を意味する。また、混合溶剤、共重合体の場合は、下記式(4)により算出した溶解性パラメータ δ を意味する。

$$\delta = \Sigma \Delta F / \Sigma \Delta v \quad (3)$$

$$\delta_{\text{mix}} = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2 + \cdots \phi_n \delta_n \quad (4)$$

式中、 ΔF は、下記表1における ΔF を表し、 Δv は、下記表1における

モル容積 Δv を表す。 ϕ は、容積分率又はモル分率を表し、 $\phi_1 + \phi_2 + \dots + \phi_n = 1$ である。

[0040] [表1]

Groups	Okitsu's		Groups	Okitsu's		Groups	Okitsu's	
	ΔF	Δv		ΔF	Δv		ΔF	Δv
-CH ₃	205	31.8	-OH(Diol)	270	12.0	-SH	310	28.0
-CH ₂ -	132	16.5	-OH(Arom)	238	12.0	>SO ₂	675	11.4
>CH-	28.6	-1.0	-NH ₂	273	16.5	>S=O	485	11.4
>CH-(Poly)	28.6	1.9	-NH ₂ (Arom)	238	21.0	-S-	201	12.0
>C<	-81	14.8	-NH-	180	8.5	S=	201	23.0
>C<(Poly)	-81	19.2	-NH-(Link)	180	4.0	SO ₃	322	27.5
CH ₂ =	195	31.0	-N<	61.0	-9.0	SO ₄	465	31.8
-CH=	116	13.7	-N=	118	5.0	>Si<	16.3	0
>C=	24.2	-2.4	-N=(Link)	118	15.0	PO ₄	374	28.0
=C=	200	25.0	-CN	420	23.0	H	81	8.0
-C=	100	6.5	-CN(Arom)	252	27.0	-C ₆ H ₅ (Arom)	731	72.0
-O-	120	5.1	-CN(Poly)	420	27.0	-C ₆ H ₄ (Arom)	655	62.0
-O-(Arom, Lin)	70	3.8	-NO ₂	481	24.0	-C ₆ H ₃ (Arom)	550	39.0
-O-(Epoxy)	176	5.1	-NO ₂ (Arom)	342	32.0	-C ₆ H ₂ (Arom)	450	27.0
-CO-	286	10.0	-NCO	498	35.0	-C ₆ H ₅ (Poly)	731	79.0
-COOH	373	24.4	-NHCO-	690	18.5	-C ₆ H ₄ (Poly)	655	69.0
-COOH(Arom)	242	24.4	>NHCO-	441	5.4	-C ₆ H ₃ (Poly)	550	47.0
-COO-	353	19.6	-CL(Mono)	330	23.0	-C ₆ H ₂ (Poly)	450	32.0
-COO-(Poly)	330	22.0	-CL(Di)	250	25.0	-(Cyclohexyl)	790	97.5
-O-CO-O-	526	20.0	-CL(Tri, Tetra)	235	27.0	(Plus onto upper groups)		
-CHO	370	25.0	-CL(Arom)	235	27.0	3 Member 1 in	+110	+18
-CHO(Arom)	213	29.0	-CL(>C<)	235	28.0	4 Member 1 in	+110	+18
-OH(Mono)	395	10.0	-CL(Poly)	270	27.0	5 Member 1 in	+110	+16
-OH(Ether)	342	12.0	-Br(mean)	302	30.0	6 Member 1 in	+100	+16
-OH(H ₂ O)	342	12.0	-F(mean)	130	19.0	Conjugated Double bond Ditto(Link)	+30	-22
-OH(Poly)	282	17.0	-F(Poly)	110	21.0		+30	-10

Note : (Poly) = Polymer ; (Arom) = Aromatic ; (Link) = Link

[0041] 例えば、溶剤としてのヘプタンのSP値は以下のように求める。

ヘプタンは、原子団として、-CH₃を2個、-CH₂-を5個有する。各々の原子団について表1より ΔF 、 Δv 値を求める。

$$\Sigma \Delta F = 205 \times 2 + 132 \times 5 = 1070$$

$$\Sigma \Delta v = 31.8 \times 2 + 16.5 \times 5 = 146.1$$

従って、上記式 (3) よりヘプタンの δ_{hep} は、以下のように求められる。

$$\delta_{\text{hep}} = \Sigma \Delta F / \Sigma \Delta v = 1070 / 146.1 = 7.32$$

[0042] 同様に下記式 (i) の2官能フェノール樹脂は、原子団として、 $-\text{CH}_2-$ を3個、 $\text{CH}_2=$ を2個、 $-\text{CH}=$ を2個、 $-\text{OH}$ (Arom) を2個、 $-\text{C}_6\text{H}_3$ (Arom) を2個有する。各々の原子団について表1より ΔF 、 Δv 値を求める。

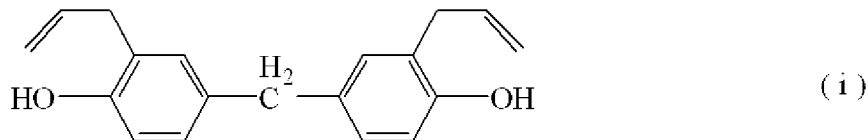
$$\Sigma \Delta F = 2594.0$$

$$\Sigma \Delta v = 241$$

従って、上記式 (3) より2官能フェノール樹脂の δ_{phOH} は、以下のように求められる。

$$\delta_{\text{phOH}} = d * \Sigma \Delta F / \Sigma \Delta v = 1.15 * 2594.0 / 241 = 12.4$$

[化5]



[0043] 同様に下記式 (ii) の2官能エポキシ樹脂は、原子団として、 $-\text{CH}_2-$ を7個、 $>\text{CH}-$ を2個、 $\text{CH}_2=$ を2個、 $-\text{CH}=$ を2個、 $-\text{O}-$ (Epoxy) を2個、 $-\text{O}-$ (Arom, Lin) を2個、 $-\text{C}_6\text{H}_3$ (Arom) を2個有する。各々の原子団について表1より ΔF 、 Δv 値を求める。

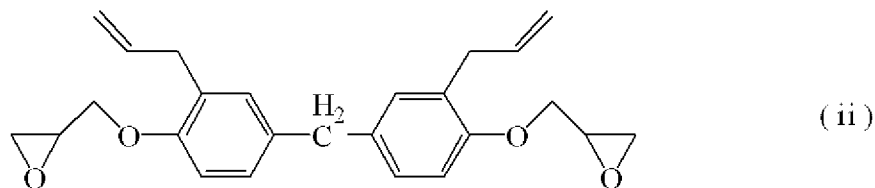
$$\Sigma \Delta F = 2646.0$$

$$\Sigma \Delta v = 283$$

従って、上記式 (3) より2官能フェノール樹脂の δ_{epoxy} は、以下のように求められる。

$$\delta_{\text{epoxy}} = d * \Sigma \Delta F / \Sigma \Delta v = 1.20 * 2646.0 / 283 = 11.2$$

[化6]



[0044] 理科年表，第84冊，物54（410）より、シリコーンの熱伝導率は0.16 W/mK、エポキシ樹脂（BisフェノールA）は0.21 W/mKとなっている。

[0045] （A）成分のポリオルガノシロキサンと（B）成分の有機化合物を混合すると、SP値の差が2より大きければ両者は分離する。金属や金属酸化物、金属窒化物の表面は大気中の酸素と水分の影響により、表面に水酸基もしくはアミノ基が存在する。この表面官能基によってSP値の高いアリル基を有する芳香族含有有機化合物は熱伝導性無機充填材と強い相互作用を持つようになる。意図的にSP値が異なり、SP値の高い（B）成分の有機化合物をシリコーンのマトリックス中に浮かぶ熱伝導性無機充填材の島の上にアリル基を有する芳香族含有有機化合物によって橋かけを行うことにより、従来のシリコーン系熱伝導性放熱グリースに無かった放熱特性を示すようになった。

またアリル基を有する芳香族含有有機化合物に熱硬化性を付与することにより、グリースがズレて変形した場合や、低温や高温環境でも熱伝導性無機充填材とアリル基を有する芳香族含有有機化合物の熱のパスが保持されるために、熱伝導特性が変化しないことが期待できる。

[0046] （E）成分は、本発明の熱伝導性シリコーングリース組成物に熱伝導性を付与する充填材である。

[0047] 本発明で使用する熱伝導性無機充填材（E）は、平均粒径は0.5～100 μm であることが必要である。平均粒径は、0.5 μm より小さくても、100 μm より大きくても、グリースが不均一になり高粘度となるので、特に1～20 μm であることが好ましい。なお、本発明において、平均粒径は、レーザー回折法により測定した質量平均値 D_{50} （又はメジアン径）である。

[0048] (E) 成分の熱伝導性無機充填材としては、金属系粉末、金属酸化物系粉末、金属水酸化物粉末、金属窒化物粉末が挙げられ、1種又は2種以上が選択される。具体的には、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、金属ケイ素又はこれらの1種又は2種以上の組み合わせが好ましい。

[0049] (E) 成分の配合量は、(A) 成分のオルガノポリシロキサン、(B) 成分のアリル基を有する芳香族含有有機化合物と(C) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの合計100質量部に対して200～2,000質量部の範囲であることが必要であり、好ましくは700～1,500質量部の範囲である。200質量部より小さいと十分な熱伝導率が得られないだけでなく、グリースとしての強度が保てないためズレやすくなる。また、2,000質量部より大きいとグリース状を保つことができない。

[0050] 本発明の熱伝導性シリコングリース組成物を製造する場合には、(A)、(B)、(C) 成分と(E) 成分とその他成分を加えて、トリミックス、ツウィンミックス、プラネタリミキサー（何れも井上製作所（株）製混合機の登録商標）、ウルトラミキサー（みずほ工業（株）製混合機の登録商標）、ハイビスディスパーミックス（特殊機化工業（株）製混合機の登録商標）等の混合機を用いて混合する。必要であれば50～170℃に加熱してもよい。

[0051] 本発明において、グリース粘度（熱伝導性シリコングリース組成物の粘度）は25℃において50～1,000 Pa・s、好ましくは100～500 Pa・sである。

粘度が低すぎると、フィラーの沈降が激しく使用前に混合攪拌が必要となり、粘度が高すぎると、精密な吐出が困難となる。

なお、グリース粘度は、株式会社マルコム製の型番PC-1TL（回転数10rpm）での測定値である。

[0052] また、本発明の熱伝導性シリコングリース組成物を150℃、120分

加熱させた場合の硬度は、アスカーCによる測定で5～75、特に10～60である。

このように、硬化（又は増粘）することにより、割れ・ズレの発生を防止できる。

実施例

[0053] 以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。本発明の優位性をより明確にするために行った実施例及び比較例に係る試験は以下の通りである。

[0054] [オルガノポリシロキサン、アリル基を有する芳香族含有有機化合物の粘度]

ブルックフィールド型回転粘度計にて25±0.5℃、ロータNo. 4、10rpmの回転数で測定を行った。

[0055] [グリース粘度]

熱伝導性シリコングリース組成物の粘度の測定は、株式会社マルコム製の型番PC-1TL（回転数10rpm）を用いて25℃で行った。

[0056] [熱伝導率]

熱伝導率は、京都電子工業株式会社製のTPA-501を用いて、25℃において測定した。

[0057] [割れ・ズレ]

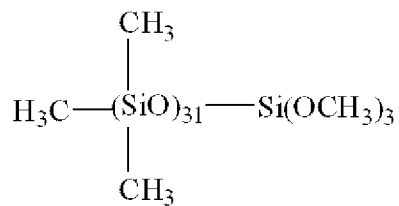
実施例・比較例に示す熱伝導性シリコングリース組成物1.0gをガラス板とアルミ板の間位に1mmのスペーサーを入れて挟んだ。この試験片を150℃・2時間の乾燥機中に入れて、シリコングリース組成物を硬化させたのちに、-45℃/30分～125℃/30分の冷熱サイクルに投入して250回後のグリースの状態を観察した。

[0058] なお、表中の（A）～（E）成分は下記の通りである。

オルガノポリシロキサン（A）として

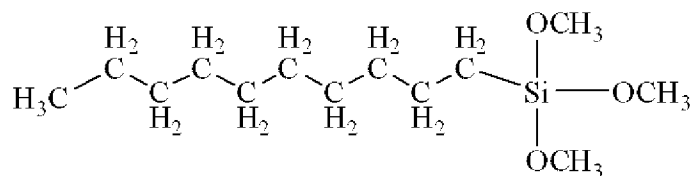
A-1：オルガノポリシロキサン（SP値8.0，粘度30mPa・s）

[化7]



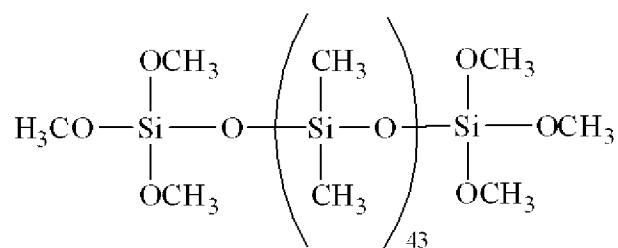
A-2: オルガノシラン (SP値8.2, 粘度3 mPa・s)

[化8]



A-3: オルガノポリシロキサン (SP値8.1, 粘度80 mPa・s)

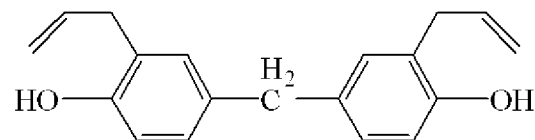
[化9]



[0059] アリル基を有する芳香族含有有機化合物 (B) として

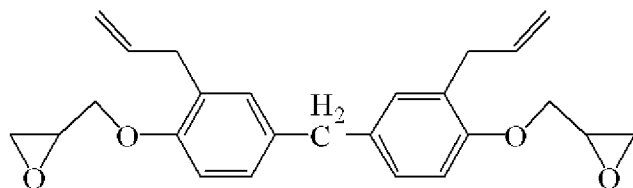
B-1: アリル基含有ビスフェノールF型フェノール樹脂 (SP値13.5, 粘度25,000 mPa・s)

[化10]



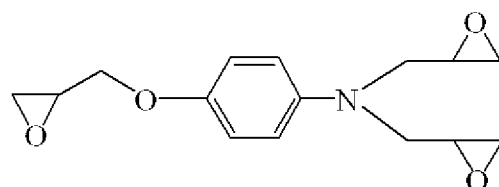
B-2: アリル基含有ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (SP値11.2, 粘度18,000 mPa・s)

[化11]



B-3 : エピコート630 (SP値14.6, 粘度250 mPa・s)

[化12]

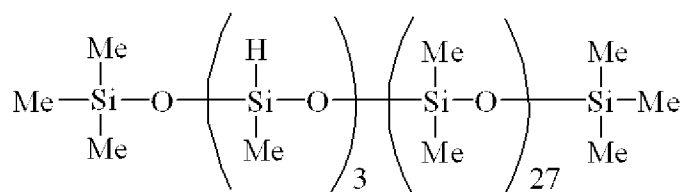


Epicoat630

[0060] (C) 成分 : 下記式で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

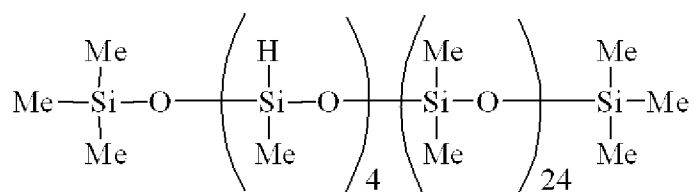
C-1 : オルガノハイドロジェンポリシロキサンD3

[化13]



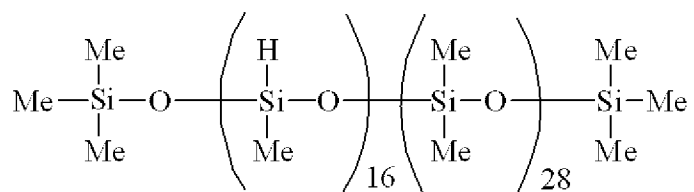
C-2 : オルガノハイドロジェンポリシロキサンD4

[化14]



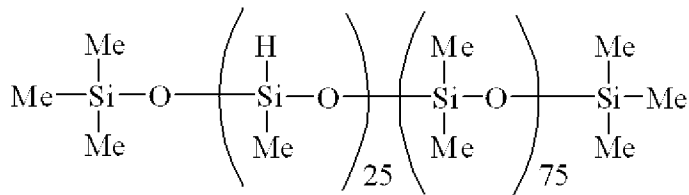
C-3 : オルガノハイドロジェンポリシロキサンD16

[化15]



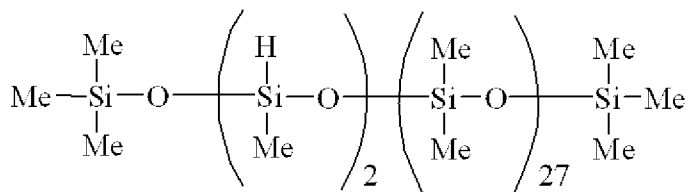
C-4 : オルガノハイドロジェンポリシロキサンD 2 5

[化16]



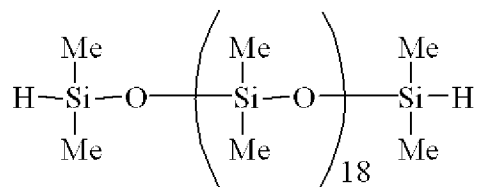
C-5 : オルガノハイドロジェンポリシロキサンD 2

[化17]



C-6 : オルガノハイドロジェンポリシロキサンM 2

[化18]



[0061] (E) 成分 :

E-1 : 酸化亜鉛粉末 (平均粒径 1. 1 μm)

E-2 : アルミニウム粉末 (平均粒径 1 0 μm)

E-3 : アルミナ粉末 (平均粒径 1. 0 μm)

E-4 : アルミナ粉末 (平均粒径 1 0 μm)

[0062] また、(D) 成分のアリル基とオルガノハイドロジェンポリシロキサンの反応触媒として、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のジメチルビニルシリル末端封鎖のジメチルポリシロキサン溶液) を用いた [P L-5 (信越化学工業 (株) 製)]。

表3の比較例の触媒として、D I C Y (ジシアンジアミド) を用いた。

[0063] 熱伝導性無機充填材の粒径は、日機装株式会社製の粒度分析計であるマイクロトラックMT3300EXにより測定した、体積基準の累積平均径であ

る。

[0064] 表2及び3の結果は、本発明の熱伝導性シリコングリース組成物は、熱伝導率に優れるだけでなく、冷熱サイクル時の割れ・ズレが発生しないことから、使用中に熱が発生する電気・電子部品からの除熱に優れていることを実証するものである。

[0065] [表2]

組成(質量部)		実施例										比重	アリル／H 当量
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
配合	A-1	26	39	56	65		70	50	60	59	56	0.975	
	A-2											0.975	
	A-3					56						0.975	
	B-1	35	35	35	35	35	24	40	35		35	1.25	141
	B-2									34		1.19	186
	B-3											1.1	N.A.
	C-1	39										0.975	781.5
	C-2		26									0.975	526
	C-3			9		9	6	10	5	7	9	0.975	183
	C-4				13							0.975	263
	C-5											0.975	1075
	C-6											0.975	769
	E-1	220	220	220	220	220	220	220	220	220		5.67	
	E-2	990	990	990	990	990	990	990	990	990		2.7	
	E-3										155	3.98	
	E-4										1460	3.98	
	PL-5	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	1	1	
グリース粘度 (Pa・s)@10rpm		150	130	110	120	180	110	250	90	110	280		
熱伝導率 (W／mK)		6.3	6.2	6.1	6.2	6.1	5.7	6.8	6.0	6.1	5.5		
割れ・ズレ		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し		
有機樹脂体積%		30%	30%	30%	30%	30%	20%	40%	30%	30%	30%		
フィラー体積%		81%	81%	81%	81%	81%	81%	81%	81%	81%	81%		
H／Vi		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.10	0.20	0.20		

[0066]

[表3]

組成(質量部)		比較例									比重	アリル／H 当量
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
配合	A-1	60	65	7	64			60	65	64	0.975	
	A-2					26					0.975	
	A-3						64				0.975	
	B-1		35	35	35	35	35		35	35	1.25	141
	B-2										1.19	186
	B-3	38						38			1.1	0
	C-1			58		39					0.975	781.5
	C-2										0.975	526
	C-3				1		1			1	0.975	183
	C-4										0.975	263
	C-5										0.975	1075
	C-6										0.975	769
	E-1	220	220	220	220	220	220				5.67	
	E-2	990	990	990	990	990	990				2.7	
	E-3							155	155	155	3.98	
	E-4							1460	1460	1460	3.98	
	DICY	2	2					2	2			
	PL-5			0.02	0.02	0.02	0.02			0.02	1	
グリース粘度 (Pa・s)@10rpm		350	110	粘度状	110	130	160	460	380	390		
熱伝導率 (W／mK)		7.2	6.1	6.3	6.1	4.7	6.1	7.2	6.1	6.1		
割れ・ズレ		割れ	ズレ	無し	ズレ	無し	ズレ	割れ・ズレ	割れ・ズレ	割れ・ズレ		
有機樹脂体積%		36%	30%	30%	30%	30%	30%	36%	30%	30%		
ファイバー体積%		81%	81%	81%	81%	81%	81%	81%	81%	0%		
H／Vi		N.A.	N.A.	0.30	0.02	0.20	0.02	N.A.	N.A.	0.02		

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の熱伝導性シリコングリース組成物は、熱伝導率に優れるだけでなく、冷熱サイクル時の割れ・ズレが発生しないことから、使用中に熱が発生する電気・電子部品からの除熱に好適である。

請求の範囲

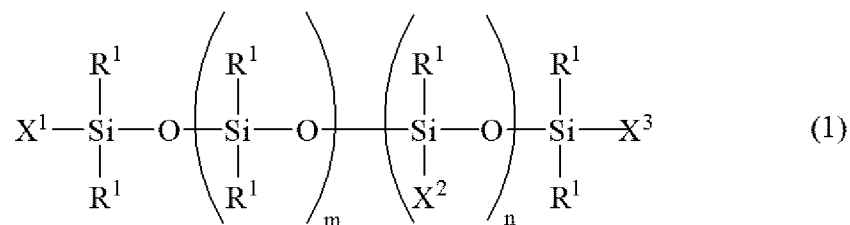
[請求項1]

(A) オルガノポリシロキサン：20～90質量部、
 (B) アリル基を有する芳香族含有有機化合物：5～40質量部、
 (C) オルガノハイドロジェンポリシロキサン：5～40質量部、
 (但し、(A)、(B)、(C)成分の合計は100質量部である。
)
 (D) 白金及び白金化合物からなる群より選択される触媒：触媒量、
 (E) 平均粒径が0.5～100 μ mである熱伝導性無機充填材：(A)、(B)、(C)成分の合計100質量部に対して200～2,000質量部
 を含有してなる熱伝導性シリコングリース組成物であって、オルガノポリシロキサン(A)とアリル基を有する芳香族含有有機化合物(B)のSP値が(B)>(A)であると共に、(B)成分のSP値－(A)成分のSP値>2であり、かつ熱伝導性シリコングリース組成物の粘度が25℃において50～1,000Pa・sである熱伝導性シリコングリース組成物。

[請求項2]

オルガノポリシロキサン(A)が、下記一般式(1)

[化1]



(式中、R¹は同一又は異種の1価炭化水素基である。X¹、X²、X³はR¹又は－R²－Si(R¹)_a(OR³)_{3-a}で示される基であり、それぞれ異なっても良い。R¹は上記の通り、R²は酸素原子又は炭素数1～4のアルキレン基、R³は炭素数1～4のアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基であり、aは1～3の整数である。m及びnはそれぞれ1≤m≤1,000、0≤n≤1,000であ

る。)

で示され、25℃における粘度が0.005～100 mPa・sである3官能の加水分解性オルガノポリシロキサンであり、

アリル基を有する芳香族含有有機化合物(B)が、分子中にエポキシ基及びフェノール性水酸基から選ばれる有機基を有するSP値が10以上の化合物であり、

オルガノハイドロジェンポリシロキサン(C)が分子中にケイ素原子に結合した水素原子が3個以上存在するものであり、

熱伝導性無機充填材(E)が、金属系粉末、金属酸化物系粉末、金属水酸化物粉末及び金属窒化物粉末から選択される1種又は2種以上である請求項1記載の熱伝導性シリコングリース組成物。

[請求項3]

オルガノハイドロジェンポリシロキサン(C)は、ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、前記(B)成分中のアリル基1個に対して、当該成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数が0.1～1.0個となる量である請求項1又は2記載の熱伝導性シリコングリース組成物。

[請求項4]

熱伝導性無機充填材(E)が、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、及び金属ケイ素から選ばれる1種又は2種以上である請求項1～3のいずれか1項記載の熱伝導性シリコングリース組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/04(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K3/02(2006.01)i, C08K5/01(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C09K5/14(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)

C08L83/00-83/16, C08K3/00-5/59, C09K5/00-5/20

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-150399 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2009-292928 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 December 2009 (17.12.2009), entire text (Family: none)	1-4

☒ 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
30 September 2016 (30.09.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

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/JP2016/077385

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-82816 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 May 2013 (09.05.2013), entire text & US 2013/0087905 A1 entire text & CN 103087530 A & KR 10-2013-0039305 A & TW 201323527 A	1-4
A	JP 2013-10862 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2012-107152 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Denso Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2009-179714 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), entire text & US 2011/0039738 A1 entire text & WO 2009/096436 A1 & EP 2257616 A1 & KR 10-2010-0112637 A & CN 101932684 A & AT 515555 T & TW 200932884 A	1-4
A	JP 2007-106809 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 26 April 2007 (26.04.2007), entire text (Family: none)	1-4

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, C08K3/00(2006.01)i, C08K3/02(2006.01)i, C08K5/01(2006.01)i,
C08L83/05(2006.01)i, C09K5/14(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. C08L83/00-83/16, C08K3/00-5/59, C09K5/00-5/20

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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-150399 A（信越化学工業株式会社）2010.07.08, 文献全体 （ファミリーなし）	1-4
A	JP 2009-292928 A（信越化学工業株式会社）2009.12.17, 文献全体 （ファミリーなし）	1-4
A	JP 2013-82816 A（信越化学工業株式会社）2013.05.09, 文献全体 & US 2013/0087905 A1, 文献全体 & CN 103087530 A & KR 10-2013-0039305 A & TW 201323527 A	1-4

☑ 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

30.09.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

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）

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4515

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-10862 A (信越化学工業株式会社) 2013. 01. 17, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2012-107152 A (信越化学工業株式会社、株式会社デンソー) 2012. 06. 07, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2009-179714 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2009. 08. 13, 文 献全体 & US 2011/0039738 A1, 文献全体 & WO 2009/096436 A1 & EP 2257616 A1 & KR 10-2010-0112637 A & CN 101932684 A & AT 515555 T & TW 200932884 A	1-4
A	JP 2007-106809 A (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) 2007. 04. 26, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4