(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115667409 B
(45)授权公告日 2024.05.07

(21)申请号 202180037861.5
(22)申请日 2021.03.30
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115667409 A
(43)申请公布日 2023.01.31
(30)优先权数据
2020-091048 2020.05.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/013450 2021.03.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/240987 JA 2021.12.02
(73)专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 岩田充弘
(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
专利代理师 张晶 谢顺星
(51)Int.Cl.
C08L 83/07(2006.01)
C08K 5/5419(2006.01)
C08K 9/06(2006.01)
C08L 83/05(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
(56)对比文件
CN 101939396 A,2011.01.05
CN 102666383 A,2012.09.12
CN 108603034 A,2018.09.28
CN 116075552 A,2023.05.05
CN 1696202 A,2005.11.16
JP 2010138384 A,2010.06.24
JP 2011122084 A,2011.06.23
JP H11310705 A,1999.11.09
US 2017373215 A1,2017.12.28
WO 2011059081 A1,2011.05.19
审查员 孙艳彬

权利要求书3页 说明书19页

(54)发明名称

导热性加成固化型有机硅组合物及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种导热性加成固化型有机硅组合物,其含有加热处理混合物、(D)一分子中至少具有2个键合于硅原子的氢原子的有机氢聚硅氧烷、(E)铂系金属催化剂及(F)阳离子交换和/或两性离子交换型的离子捕捉剂,所述加热处理混合物包含(A)一分子中至少具有2个键合于硅原子的烯基的有机聚硅氧烷、(B)一分子中至少具有3个键合于硅原子的氢原子的有机氢聚硅氧烷及(C)氧化铝。由此,提供一种导热性加成固化型有机硅组合物及其制备方法,所述导热性加成固化型有机硅组合物能够涂布于包含电气/电子部件及搭载有电气/电子部件的电路基板的模块内,且固化后能够发挥优异的应力松弛特性与导热性。

CN 115667409 B

1.一种导热性加成固化型有机硅组合物,其特征在于,其含有加热处理混合物、下述(D)成分、下述(E)成分及下述(F)成分,所述加热处理混合物包含下述(A)成分、下述(B)成分及下述(C)成分,且利用所述(B)成分的一部分对所述(C)成分进行了表面处理:

(A)下述平均组成式(1)表示的有机聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的烯基,所述(A)成分为100质量份,

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

式(1)中,R表示烯基,R^1表示不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,a为0.0001~0.2的数,b为1.7~2.2的数,且a+b为满足1.9~2.4的数;

(B)下述平均组成式(2)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有3个键合于硅原子的氢原子,所述(B)成分的量是使所述(B)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的1个烯基为0.1~2个的量,

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

式(2)中,R^2为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,c为0.7~2.2,d为0.001~0.5,且c+d为满足0.8~2.5的正数;

(C)用纯水对氧化铝粉末进行120℃×48小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为100ppm以下的氧化铝,所述(C)成分为1,000~7,000质量份;

(D)下述平均组成式(3)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的氢原子,所述(D)成分的量是使所述(D)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的1个烯基为0.01~3个的量,

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

式(3)中,R^3为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,e为0.7~2.2,f为0.001~0.5,且e+f为满足0.8~2.5的正数;

(E)铂系金属催化剂,所述(E)成分相对于100质量份的所述(A)成分以铂质量计为1~200ppm;

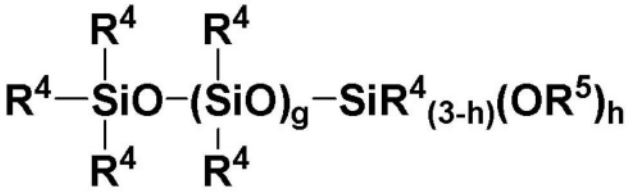
(F)阳离子交换和/或两性离子交换型的离子捕捉剂,其担载有选自Zr、Bi、Sb、Mg、Al中的至少一种元素,所述(F)成分相对于100质量份的所述(A)成分为0.01~10质量份,

在依据ISO 22007-2的热盘法中,所述组合物的导热系数为1.0~7.0W/m·K,使用螺旋式粘度计以10rpm的转速进行测定时,所述组合物的25℃下的粘度为30~800Pa·s。

2.根据权利要求1所述的导热性加成固化型有机硅组合物,其特征在于,相对于所述(A)成分中的1个烯基,所述(B)成分与所述(D)成分中的SiH基的合计量的比例为0.11~5个。

3.根据权利要求1或2所述的导热性加成固化型有机硅组合物,其特征在于,所述加热处理混合物为所述(A)~(C)成分与硅烷偶联剂(G)和/或下述通式(4)表示的有机聚硅氧烷(H)的加热处理混合物,所述有机聚硅氧烷(H)的25℃下的粘度为0.01~30Pa·s,

[化学式1]



(4)

式(4)中,R^4独立地为未被取代或已被取代的一价烃基,R^5独立地为烷基、烷氧基烷基、烯基或酰基,g为5～100的整数,h为1～3的整数。

4.一种导热性加成固化型有机硅组合物的制备方法,其特征在于,通过向加热处理混合物中添加混合下述(D)成分、下述(E)成分及下述(F)成分,得到在依据ISO 22007-2的热盘法中导热系数为1.0～7.0W/m·K,且使用螺旋式粘度计以10rpm的转速进行测定时25℃下的粘度为30～800Pa·s的组合物,所述加热处理混合物通过在70℃以上的温度下对包含下述(A)成分、下述(B)成分及下述(C)成分的混合物进行加热处理,用所述(B)成分的一部分对所述(C)成分进行表面处理后进行冷却而得到:

(A)下述平均组成式(1)表示的有机聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的烯基,所述(A)成分为100质量份,

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

式(1)中,R表示烯基,R^1表示不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,a为0.0001～0.2的数,b为1.7～2.2的数,且a+b为满足1.9～2.4的数;

(B)下述平均组成式(2)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有3个键合于硅原子的氢原子,所述(B)成分的量是使所述(B)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的1个烯基为0.1～2个的量,

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

式(2)中,R^2为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,c为0.7～2.2,d为0.001～0.5,且c+d为满足0.8～2.5的正数;

(C)用纯水对氧化铝粉末进行120℃×48小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为100ppm以下的氧化铝,所述(C)成分为1,000～7,000质量份;

(D)下述平均组成式(3)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的氢原子,所述(D)成分的量是使所述(D)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的1个烯基为0.01～3个的量,

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

式(3)中,R^3为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,e为0.7～2.2,f为0.001～0.5,且e+f为满足0.8～2.5的正数;

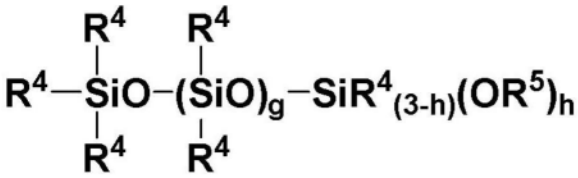
(E)铂系金属催化剂,所述(E)成分相对于100质量份的所述(A)成分以铂质量计为1～200ppm;

(F)阳离子交换和/或两性离子交换型的离子捕捉剂,其担载有选自Zr、Bi、Sb、Mg、Al中的至少一种元素,所述(F)成分相对于100质量份的所述(A)成分为0.01～10质量份。

5.根据权利要求4所述的导热性加成固化型有机硅组合物的制备方法,其特征在于,相对于所述(A)成分中的1个烯基,所述(B)成分与所述(D)成分中的SiH基的合计量的比例为0.11～5个。

6.根据权利要求4或5所述的导热性加成固化型有机硅组合物的制备方法,其特征在于,向所述在70℃以上的温度下进行加热处理的混合物中进一步混合硅烷偶联剂(G)和/或下述通式(4)表示的有机聚硅氧烷(H)并进行加热处理,所述有机聚硅氧烷(H)的25℃下的粘度为0.01～30Pa·s,

[化学式2]



(4)

式(4)中,R^4独立地为未被取代或已被取代的一价烃基,R^5独立地为烷基、烷氧基烷基、烯基或酰基,g为5～100的整数,h为1～3的整数。

导热性加成固化型有机硅组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导热性优异的加成固化型有机硅组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子部件电路的高集成化、高电压化,由IC(集成电路)、电路产生的热量正在增加,为了使热应力松弛而使用了导热性有机硅组合物。

[0003] 出于使热应力松弛的目的,已知只要使用导热性良好的填充剂即可,作为这样的填充剂,已知二氧化硅粉末、氧化铝粉末、碳化硅粉末、氮化硅粉末、氮化铝粉末、氧化镁粉末、金刚石粉末、铁、不锈钢、铜等金属粉末、以及碳粉末等。

[0004] 然而,上述填充剂中,金属粉末、碳粉末有导电性,无法使用于以电绝缘为目的的导热性有机硅组合物中。碳化硅粉末、金刚石粉末均为硬度高的材料,被这些粉末填充的基板内的线路和元件可能会磨损、断裂。从电绝缘性的角度出发,能够使用氮化硅粉末、氮化铝粉末、氧化镁粉末等,但这些粉末均显示水解性,缺乏长期的稳定性。

[0005] 从如上所述的角度出发,作为能够实际使用的填充剂,可列举出二氧化硅粉末、氧化铝粉末,但二氧化硅粉末的导热性不充分,若要赋予高导热性,则有机硅组合物的粘度等操作性会大幅降低。此外,当使用氧化铝粉末时,已知会因氧化铝表面残留的Al-OH基的影响,而与键合于硅原子的氢原子进行反应并引发脱氢反应,对于设定为低交联密度的低硬度材料而言,无法忽视脱氢反应的影响。作为其对策,提出了使用以甲硅烷基烯酮缩醛(silyl ketene acetal)等进行了处理的氧化铝的方案(专利文献1)及规定了氧化铝的pH的硅凝胶组合物(专利文献2)。

[0006] 然而,所述以甲硅烷基烯酮缩醛进行了表面处理的氧化铝的硬度可能会经时变化,难以在以应力松弛为主要目的的环境中使用。此外,所述规定了pH的氧化铝中使用了无机酸的处理剂,会因残留的无机酸而发生经时的脱氢反应,难以抑制硬度的经时变化。

[0007] 因此,提出了一种导热性硅凝胶组合物,其流动性与长期保存性优异、固化后应力松弛特性优异、并且硬度的经时变化少,但没有关于其具体的导热系数的记载,并且规定的氧化铝的煮沸萃取后的Na^+离子量严重过多,因此导热系数成为2.0W/m·K以上的情况不充分(专利文献3)。

[0008] 因此,一直以来谋求一种导热性加成固化型有机硅组合物,该组合物提供尤其是在用作电子部件用散热构件时,能够组装在电子设备中而不损伤功率器件、晶体管、闸流体、CPU(中央处理装置)等放热性电子部件,且应力松弛与绝缘性优异的导热性加成固化型有机硅固化物。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利第2741436号公报

[0012] 专利文献2:日本专利第3676544号公报

[0013] 专利文献3:日本专利第5821160号公报

发明内容

[0014] 本发明要解决的技术问题

[0015] 对此,虽然发现作为导热性填充剂,将用纯水对氧化铝粉末进行60℃×24小时的加热萃取并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为50ppm以下的氧化铝、氧化铝等导热性填充剂、及含烯基的有机聚硅氧烷同时以70℃以上的温度进行加热处理混合后,向该混合物中加入有机氢聚硅氧烷且同时进行热处理,然后添加有机氢聚硅氧烷与固化催化剂,由此保存性会得到提升、硬度的经时变化会得到抑制,但当Na^+离子量多时,仍无法令人满意。

[0016] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种导热性加成固化型有机硅组合物及其制备方法,所述导热性加成固化型有机硅组合物能够涂布于包含电气/电子部件及搭载有该电气/电子部件的电路基板的模块内,且固化后能够发挥优异的应力松弛特性与导热性。

[0017] 解决技术问题的技术手段

[0018] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种导热性加成固化型有机硅组合物,其含有加热处理混合物、下述(D)成分、下述(E)成分及下述(F)成分,所述加热处理混合物包含下述(A)成分、下述(B)成分及下述(C)成分,且利用所述(B)成分的一部分对所述(C)成分进行了表面处理:

[0019] (A)下述平均组成式(1)表示的有机聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的烯基,所述(A)成分为100质量份,

[0020] $R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (1)

[0021] 式(1)中,R表示烯基,R^1表示不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,a为0.0001~0.2的数,b为1.7~2.2的数,且a+b为满足1.9~2.4的数;

[0022] (B)下述平均组成式(2)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有3个键合于硅原子的氢原子,所述(B)成分的量是使所述(B)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的1个烯基为0.1~2个的量,

[0023] $R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ (2)

[0024] 式(2)中,R^2为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,c为0.7~2.2,d为0.001~0.5,且c+d为满足0.8~2.5的正数;

[0025] (C)用纯水对氧化铝粉末进行120℃×48小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为100ppm以下的氧化铝,所述(C)成分为1,000~7,000质量份;

[0026] (D)下述平均组成式(3)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的氢原子,所述(D)成分的量是使所述(D)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的1个烯基为0.01~3个的量,

[0027] $R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$ (3)

[0028] 式(3)中,R^3为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,e为0.7~2.2,f为0.001~0.5,且e+f为满足0.8~2.5的正数;

[0029] (E)铂系金属催化剂,所述(E)成分相对于100质量份的所述(A)成分以铂质量计为1~200ppm;

[0030] (F)阳离子交换和/或两性离子交换型的离子捕捉剂,其担载有选自Zr、Bi、Sb、Mg、

Al中的至少一种元素,所述(F)成分相对于100质量份的所述(A)成分为0.01～10质量份,

[0031] 在依据ISO 22007-2的热盘法中,所述组合物的导热系数为1.0～7.0W/m·K,使用螺旋式粘度计以10rpm的转速进行测定时,所述组合物的25℃下的粘度为30～800Pa·s。

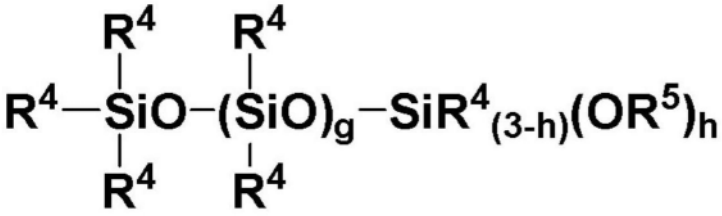
[0032] 若为这样的导热性加成固化型有机硅组合物,则保存性得到提升、硬度的经时变化得到抑制。作为该组合物的固化物的导热性加成固化型有机硅能够适宜地用于保护电气/电子部件及搭载有该电气/电子部件的电路基板,因此能够发挥优异的应力松弛特性与导热性。

[0033] 此外,相对于所述(A)成分中的一个烯基,所述(B)成分与所述(D)成分中的SiH基的合计量的比例优选为0.11～5个。

[0034] 若如此,则会形成稳定的有机硅固化物,并且不会变得过硬或变脆。

[0035] 进一步,所述加热处理混合物优选为所述(A)～(C)成分与硅烷偶联剂(G)和/或下述通式(4)表示的有机聚硅氧烷(H)的加热处理混合物,该有机聚硅氧烷(H)的25℃下的粘度为0.01～30Pa·s。

[0036] [化学式1]

[0037] 

(4)

[0038] 式(4)中,R^4独立地为未被取代或已被取代的一价烃基,R^5独立地为烷基、烷氧基烷基、烯基或酰基,g为5～100的整数,h为1～3的整数。

[0039] 若为这样的导热性加成固化型有机硅组合物,则保存性会进一步得到提升、硬度的经时变化会进一步得到抑制。

[0040] 此外,提供一种导热性加成固化型有机硅组合物的制备方法,其中,通过向加热处理混合物中添加混合下述(D)成分、下述(E)成分及下述(F)成分,得到在依据ISO 22007-2的热盘法中导热系数为1.0～7.0W/m·K,且使用螺旋式粘度计以10rpm的转速进行测定时25℃下的粘度为30～800Pa·s的组合物,所述加热处理混合物通过在70℃以上的温度下对包含下述(A)成分、下述(B)成分及下述(C)成分的混合物进行加热处理,用所述(B)成分的一部分对所述(C)成分进行表面处理后进行冷却而得到:

[0041] (A)下述平均组成式(1)表示的有机聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的烯基,所述(A)成分为100质量份,

[0042] $R_aR^1{}_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (1)

[0043] 式(1)中,R表示烯基,R^1表示不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,a为0.0001～0.2的数,b为1.7～2.2的数,且a+b为满足1.9～2.4的数;

[0044] (B)下述平均组成式(2)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有3个键合于硅原子的氢原子,所述(B)成分的量是使所述(B)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的1个烯基为0.1～2个的量,

[0045] $R^2{}_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ (2)

[0046] 式(2)中,R^2为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,c为0.7～2.2,d为0.001～0.5,且c+d为满足0.8～2.5的正数;

[0047] (C)用纯水对氧化铝粉末进行120℃×48小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为100ppm以下的氧化铝,所述(C)成分为1,000～7,000质量份;

[0048] (D)下述平均组成式(3)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的氢原子,所述(D)成分的量是使所述(D)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的1个烯基为0.01～3个的量,

[0049] $$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2} \quad (3)$$

[0050] 式(3)中,R^3为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,e为0.7～2.2,f为0.001～0.5,且e+f为满足0.8～2.5的正数;

[0051] (E)铂系金属催化剂,所述(E)成分相对于100质量份的所述(A)成分以铂质量计为1～200ppm;

[0052] (F)阳离子交换和/或两性离子交换型的离子捕捉剂,其担载有选自Zr、Bi、Sb、Mg、Al中的至少一种元素,所述(F)成分相对于100质量份的所述(A)成分为0.01～10质量份。

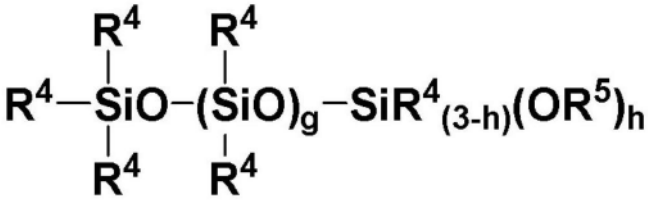
[0053] 若为这样的加成固化型硅橡胶组合物的制备方法,则能够得到保存性得到提升、硬度的经时变化得到抑制的导热性加成固化型有机硅组合物,作为该组合物的固化物的导热性加成固化型有机硅能够适宜地用于保护电气/电子部件及搭载有该电气/电子部件的电路基板,因此能够发挥优异的应力松弛特性与导热性。

[0054] 进一步,优选一种导热性加成固化型有机硅组合物的制备方法,其中,相对于所述(A)成分中的1个烯基,所述(B)成分与所述(D)成分中的SiH基的合计量的比例为0.11～5个。

[0055] 若为这样的制备方法,则所得到的固化物会形成稳定的有机硅固化物,不会变得过硬或变脆。

[0056] 优选一种导热性加成固化型有机硅组合物的制备方法,其中,向所述在70℃以上的温度下进行加热处理的混合物中进一步混合硅烷偶联剂(G)和/或下述通式(4)表示的有机聚硅氧烷(H)并进行加热处理,该有机聚硅氧烷(H)的25℃下的粘度为0.01～30Pa·s。

[0057] [化学式2]

[0058] 

(4)

[0059] 式(4)中,R^4独立地为未被取代或已被取代的一价烃基,R^5独立地为烷基、烷氧基烷基、烯基或酰基,g为5～100的整数,h为1～3的整数。

[0060] 若为这样的加成固化型硅橡胶组合物的制备方法,则可得到保存性进一步得到提升、硬度的经时变化进一步得到抑制的导热性加成固化型有机硅组合物。

[0061] 发明效果

[0062] 根据本发明,可得到保存性得到提升、硬度的经时变化得到抑制的导热性加成固化型有机硅组合物,作为该组合物的固化物的导热性加成固化型有机硅能够适宜地用于保

护电气/电子部件及搭载有该电气/电子部件的电路基板,因此能够发挥优异的应力松弛特性与导热性。

具体实施方式

[0063] 本申请的发明人为了达成上述目的而进行了认真研究,结果发现,制备导热性加成固化型有机硅组合物时,通过在70℃以上的温度下,同时对作为导热性填充剂的用纯水对氧化铝粉末进行120℃×48小时加热萃取并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为100ppm以下的氧化铝、含烯基的有机聚硅氧烷、及有机氢聚硅氧烷进行加热处理混合,然后添加有机氢聚硅氧烷、固化催化剂及离子捕捉剂,保存性会得到提升、硬度的经时变化会得到抑制,从而完成了本发明。

[0064] 即,本发明为一种导热性加成固化型有机硅组合物及其制备方法,该导热性加成固化型有机硅组合物含有加热处理混合物、下述(D)成分、下述(E)成分及下述(F)成分,所述加热处理混合物包含下述(A)成分、下述(B)成分及下述(C)成分,且利用所述(B)成分的一部分对所述(C)成分进行了表面处理:

[0065] (A)下述平均组成式(1)表示的有机聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的烯基,所述(A)成分为100质量份,

[0066] $R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (1)

[0067] 式(1)中,R表示烯基,R^1表示不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,a为0.0001~0.2的数,b为1.7~2.2的数,且a+b为满足1.9~2.4的数;

[0068] (B)下述平均组成式(2)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有3个键合于硅原子的氢原子,所述(B)成分的量是使所述(B)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的1个烯基为0.1~2个的量,

[0069] $R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ (2)

[0070] 式(2)中,R^2为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,c为0.7~2.2,d为0.001~0.5,且c+d为满足0.8~2.5的正数;

[0071] (C)用纯水对氧化铝粉末进行120℃×48小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为100ppm以下的氧化铝,所述(C)成分为1,000~7,000质量份;

[0072] (D)下述平均组成式(3)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的氢原子,所述(D)成分的量是使所述(D)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的1个烯基为0.01~3个的量,

[0073] $R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$ (3)

[0074] 式(3)中,R^3为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,e为0.7~2.2,f为0.001~0.5,且e+f为满足0.8~2.5的正数;

[0075] (E)铂系金属催化剂,所述(E)成分相对于100质量份的所述(A)成分以铂质量计为1~200ppm;

[0076] (F)阳离子交换和/或两性离子交换型的离子捕捉剂,其担载有选自Zr、Bi、Sb、Mg、Al中的至少一种元素,所述(F)成分相对于100质量份的所述(A)成分为0.01~10质量份,

[0077] 在依据ISO 22007-2的热盘法中,所述组合物的导热系数为1.0~7.0W/m·K,使用螺旋式粘度计以10rpm的转速进行测定时,所述组合物的25℃下的粘度为30~800Pa·s。

[0078] 以下,对本发明进行详细说明,但本发明并不限定于此。

[0079] [(A)成分]

[0080] 本发明的组合物的(A)成分是作为组合物的主剂(基础聚合物)的成分。(A)成分为下述平均组成式(1)表示的有机聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的烯基(以下,称为“硅原子键合烯基”)。优选具有2~50个、特别优选具有2~20个硅原子键合烯基。这些硅原子键合烯基可键合于分子链末端的硅原子,也可键合于非分子链末端(即,除分子链末端以外)的硅原子,或者还可为它们的组合。

[0081] $R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (1)

[0082] 式(1)中,R表示烯基,R^1表示不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,a为0.0001~0.2的数,b为1.7~2.2的数,且a+b为满足1.9~2.4的数。

[0083] 上述式(1)中,R通常表示碳原子数为2~6、优选为2~4的烯基。作为其具体实例,可列举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基等低级烯基,特别优选乙烯基。

[0084] R^1通常表示碳原子数为1~10、优选为1~6的不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基。作为其具体实例,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、辛基、癸基、十二烷基等烷基;苯基、甲苯基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基;这些基团的部分或全部氢原子被氟、氯等卤素原子取代的氯甲基、3,3,3-三氟丙基等,但从合成的容易程度等的角度出发,优选甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

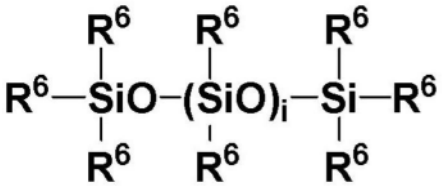
[0085] 上述式(1)中,a为0.0001~0.2的数、优选为0.0005~0.1的数,b为1.7~2.2的数、优选为1.9~2.0的数,a+b为满足1.9~2.4的数、优选为满足1.95~2.05的数。

[0086] (A)成分的有机聚硅氧烷的分子结构没有特别限定,可以为:直链状;在分子链的一部分包含$RSiO_{3/2}$单元、$R^1SiO_{3/2}$单元、SiO_2单元(式中,R及R^1表示的基团与上文中定义的相同)等的支链状;环状;立体网状(树枝状);及它们的组合中的任意一种,特别优选主链基本上由二有机聚硅氧烷单元的重复构成且分子链两末端被三有机硅烷氧基封端的直链状的二有机聚硅氧烷。

[0087] (A)成分的有机聚硅氧烷的粘度优选为50~100,000mPa·s,更优选为100~10,000mPa·s。其粘度为50~100,000mPa·s时,所得到的固化物的强度、流动性、操作性更优异。另外,粘度为使用旋转粘度计测得的25℃下的值(以下相同)。

[0088] 作为满足上述要件的(A)成分的有机聚硅氧烷,例如可列举出下述通式(1A)表示的有机聚硅氧烷。

[0089] [化学式3]

[0090] 

(1A)

[0091] 式(1A)中,R^6独立地表示未被取代或已被取代的一价烃基,其中,R^6中的至少2个为烯基,i为20~2,000的整数。

[0092] 该式(1A)中,R^6表示的未被取代或已被取代的一价烃基与上述R(烯基)及R^1(不具

有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基)中定义的相同,其碳原子数、具体实例等也相同。此外,i优选为40～1,200的整数,更优选为50～600的整数。

[0093] 作为上述式(1A)表示的有机聚硅氧烷的具体实例,可列举出:分子链两末端被二甲基乙烯基硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷;分子链的一个末端被三甲基硅烷氧基、一个末端被二甲基乙烯基硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷;分子链两末端被三甲基硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物;分子链的一个末端被三甲基硅烷氧基、一个末端被二甲基乙烯基硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物;分子链两末端被二甲基乙烯基硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物;分子链两末端被二甲基乙烯基硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物等。

[0094] (A)成分的有机聚硅氧烷可单独使用一种,也可同时使用两种以上。

[0095] 上述具有烯基的有机聚硅氧烷本身已公知,利用以往公知的方法来制备。

[0096] [(B)成分]

[0097] 本发明的组合物的(B)成分在一分子中至少具有3个键合于硅原子的氢原子,其作为氧化铝等导热性填充剂的表面处理剂兼交联剂而发挥作用。即,在高温下进行热处理时,一部分会通过与残留在后述(C)成分的表面的Al-OH基或无机酸的表面处理剂残渣的脱氢反应而被消耗,而残留的键合于硅原子的氢原子会与(A)成分中的烯基进行加成反应,是本发明的必要成分。

[0098] (B)成分为下述平均组成式(2)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有3个键合于硅原子的氢原子(以下,称为“硅原子键合氢原子”)。该有机氢聚硅氧烷在一分子中具有的硅原子键合氢原子优选为3～100个,更优选为3～50个,特别优选为3～20个。

[0099] $R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ (2)

[0100] 式(2)中,R^2为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,c为0.7～2.2,d为0.001～0.5,且c+d为满足0.8～2.5的正数。

[0101] 上述式(2)中,R^2独立地为不含脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,其碳原子数通常为1～10,优选为1～6。作为其具体实例,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基、辛基、壬基、癸基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基;苄基、苯乙基、苯丙基等芳烷基;这些基团的部分或全部氢原子被氯、溴、氟等卤素原子取代的3,3,3-三氟丙基等。其中,优选烷基、芳基、3,3,3-三氟丙基,更优选甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

[0102] 此外,c为0.7～2.2的正数,优选为1.0～2.1的正数。d为0.001～0.5的正数,优选为0.005～0.1的正数。c+d在0.8～2.5的范围内,优选满足1.0～2.5的范围,更优选满足1.5～2.2的范围。

[0103] (B)成分的有机氢聚硅氧烷的一分子中的硅原子的数目(即,聚合度)通常为10～1,000个,从组合物的处理操作性及所得到的固化物的特性良好的角度出发,优选为20～500个,更优选为20～100个。

[0104] 只要满足上述要件,则对(B)成分的有机氢聚硅氧烷的分子结构没有特别限定,(B)成分的有机氢聚硅氧烷的粘度通常为1～10,000mPa·s,优选为3～2,000mPa·s,更优选为10～1,000mPa·s,期望在室温(25℃)下为液状。

[0105] 作为上述式(2)表示的有机氢聚硅氧烷,例如可列举出甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧

烷环状共聚物、两末端被二甲基氢硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、两末端被二甲基氢硅烷氧基封端的甲基氢-二甲基硅氧烷共聚物、两末端被二甲基氢硅烷氧基封端的甲基氢-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被二甲基氢硅烷氧基封端的甲基氢-二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、两末端被三甲基硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、两末端被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$单元与$(CH_3)_2HSiO$单元及$CH_3SiO_{3/2}$单元构成的共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$单元与$(C_6H_5)_2SiO$单元与$(CH_3)_2SiO$单元及$CH_3SiO_{3/2}$单元构成的共聚物、由$(CH_3)(C_6H_5)HSiO_{1/2}$单元与$(CH_3)_2SiO$单元及$CH_3SiO_{3/2}$单元构成的共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$单元与$(CH_3)_2SiO$单元及$C_6H_5SiO_{3/2}$单元构成的共聚物、由$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$单元与$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$单元及$CH_3SiO_{3/2}$单元构成的共聚物、由$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$单元与$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$单元与$(CH_3)_2SiO$单元及$CH_3SiO_{3/2}$单元构成的共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$单元与$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$单元及$CH_3SiO_{3/2}$单元构成的共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$单元与$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$单元与$(CH_3)_2SiO$单元及$CH_3SiO_{3/2}$单元构成的共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$单元与$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$单元与$(CH_3)_2SiO$单元及$(CF_3C_2H_4)SiO_{3/2}$单元构成的共聚物等。

[0106] (B)成分的有机氢聚硅氧烷可单独使用一种,也可同时使用两种以上。此外,该有机氢聚硅氧烷利用以往公知的方法来合成。

[0107] (B)成分的有机氢聚硅氧烷的掺合量是使(B)成分中的硅原子键合氢原子(SiH基)相对于(A)成分中的1个烯基为0.1～2个的量,优选是使(B)成分中的硅原子键合氢原子(SiH基)相对于(A)成分中的1个烯基为0.2～2个的量,进一步优选是使(B)成分中的硅原子键合氢原子(SiH基)相对于(A)成分中的1个烯基为0.5～2个的量。若掺合量过少,则保存稳定性的提升效果有时会不充分,若掺合量过多,则所得到的导热性加成固化型有机硅的物性有时会不稳定。

[0108] [(C)成分]

[0109] 本发明的组合物的(C)成分为用纯水对氧化铝粉末进行120℃×48小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为0ppm以上100ppm以下的氧化铝,Na^+离子量优选为80ppm以下,更优选为60ppm以下。若Na^+离子量超过100ppm,则(E)成分有时会经时失活。

[0110] 此处,为了使本发明中使用的氧化铝的Na^+离子量在上述范围内,能够以下述方式调整Na^+离子量:将市售的氧化铝粉末分散在水中,通过在常温(1～25℃)下进行搅拌来水洗、或为了缩短工序时间而加热至例如60℃并进行搅拌来水洗。

[0111] 氧化铝粉末优选是通过激光衍射法测定的平均粒径为1～100μm的氧化铝粉末,更优选是通过激光衍射法测定的平均粒径为5～50μm的氧化铝粉末,优选为破碎状颗粒与球状颗粒。氧化铝粉末可单独使用一种,也可同时使用平均粒径不同的两种以上的多种。若平均粒径为1μm以上,则颗粒彼此会充分接触,可在颗粒间接触热阻不增加的情形下获得充分的导热系数。此外,若平均粒径为100μm以下,则片材表面的凹凸不会变大、界面热阻不会增加,因此导热系数良好。

[0112] 相对于100质量份的(A)成分,作为(C)成分的导热性填充剂的氧化铝粉末为1,000～7,000质量份,优选为1,000～6,900质量份,进一步优选为1,000～6,700质量份。若掺合

量在上述范围外,则无法得到本发明的提供粘度、导热系数、保存性良好且能够抑制硬度的经时变化的导热性加成固化型有机硅的导热性加成固化型有机硅组合物。

[0113] [加热处理混合物]

[0114] 本发明中,在70℃以上、优选在100～200℃、更优选在100～170℃、进一步优选在100～160℃、特别优选在100～150℃的加热下,优选将上述(A)～(C)成分混合60分钟以上,制成(A)～(C)成分的加热处理混合物。热处理时间的上限没有特别限制,但优选进行60～240分钟、更优选进行60～180分钟、特别优选进行60～120分钟的热处理。当热处理温度小于70℃时,(B)成分的键合于硅原子的氢原子与(C)成分中的Al-OH基或残留无机酸等可能会使保存稳定性降低的反应性基团或反应性物质的反应的进行会变得缓慢。若热处理温度为200℃以下,则不会发生(A)成分或(B)成分的聚合物本身的劣化。此外,若热处理时间充分,则(B)成分的键合于硅原子的氢原子与(C)成分中的Al-OH基等反应性基团或残留无机酸等可能会使保存稳定性降低的反应性基团或反应性物质的反应会充分进行,保存稳定性的提升效果变得充分。

[0115] [(D)成分]

[0116] 本发明的组合物的(D)成分为下述平均组成式(3)表示的有机氢聚硅氧烷,其在分子中至少具有2个键合于硅原子的氢原子。键合于硅原子的氢原子的个数的上限没有特别限定,但优选为100个以下。

[0117] $R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$ (3)

[0118] 式(3)中,R^3为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,e为0.7～2.2,f为0.001～0.5,且e+f为满足0.8～2.5的正数。

[0119] 上述式(3)中,R^3独立地为不含脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,其碳原子数通常为1～10,优选为1～6。作为其具体实例,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基、辛基、壬基、癸基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基;苄基、苯乙基、苯丙基等芳烷基;这些基团的部分或全部氢原子被氯、溴、氟等卤素原子取代的3,3,3-三氟丙基等。其中,优选烷基、芳基、3,3,3-三氟丙基,更优选甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

[0120] 此外,e为0.7～2.2的正数,优选为1.0～2.1的正数。f为0.001～0.5的正数,优选为0.005～0.1的正数。e+f在0.8～2.5的范围内,优选满足1.0～2.5的范围,更优选满足1.5～2.2的范围。

[0121] (D)成分的有机氢聚硅氧烷的一分子中的硅原子的数目(即,聚合度)通常为10～1,000个,从组合物的处理操作性及所得到的固化物的特性良好的角度出发,优选为15～500个,更优选为18～100个。

[0122] 此外,只要满足上述要件,则对(D)成分的有机氢聚硅氧烷的分子结构并无特别限定。

[0123] (D)成分的有机氢聚硅氧烷的粘度通常为1～10,000mPa·s,优选为3～2,000mPa·s,更优选为10～1,000mPa·s,优选在室温(25℃)下为液状。

[0124] 作为上述式(3)表示的有机氢聚硅氧烷,例如可列举出甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷环状共聚物、两末端被二甲基氢硅烷氧基封端的聚硅氧烷、两末端被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、两末端被三甲基硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚

物、两末端被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物。

[0125] 必须以相对于(A)成分中的1个烯基而言(D)成分中的SiH基的比例为0.01～3个的方式使用。若(D)成分中的SiH基相对于(A)成分中的1个烯基小于0.01个,则有时会变得过软而无法得到稳定的有机硅固化物,若相对于(A)成分中的1个烯基而言(D)成分中的SiH基超过3个,则有时有机硅固化物会变得过硬而变脆。

[0126] (D)成分的有机氢聚硅氧烷可单独使用一种,也可同时使用两种以上。此外,该有机氢聚硅氧烷利用以往公知的方法来合成。

[0127] 在本发明中,优选以相对于(A)成分中的1个烯基而言上述(B)成分与(D)成分中的SiH基的合计量的比例为0.11～5个、尤其为0.25～4个的方式使用。若相对于(A)成分中的1个烯基而言(B)成分与(D)成分中的SiH基的合计量为0.11个以上,则不会变得过软而无法得到稳定的有机硅固化物,若相对于(A)成分中的1个烯基而言(B)成分与(D)成分中的SiH基的合计量为5个以下,则有机硅固化物不会变得过硬而变脆。

[0128] [(E)成分]

[0129] 本发明的组合物的(E)成分的铂系金属催化剂为促进(A)成分中的烯基和(B)成分及(D)成分中的键合于硅原子的氢原子的加成反应的催化剂。例如,可使用氯铂酸、醇改性氯铂酸、氯铂酸与烯烃类、醛类、乙烯基硅氧烷类或乙炔化合物的配位化合物、四(三苯基膦)钯、三(三苯基膦)氯化铑等,优选为铂系,最适宜使用氯铂酸与乙烯基硅氧烷的配位化合物。

[0130] (E)成分的掺合量为催化量即可,相对于100质量份的(A)成分,以铂族金属的质量换算计通常为1～200ppm,优选为2～100ppm。为了获得适当的固化性,必须将(E)成分的掺合量设在该范围内。

[0131] [(F)成分]

[0132] (F)成分为阳离子交换和/或两性离子交换型的离子捕捉剂,其是能够抑制由本发明的组合物中的(C)成分所含的Na^+离子造成的(E)成分的经时劣化的成分。因此,本发明中,阴离子交换型的捕捉剂并不适宜。

[0133] (F)成分的特征在于,担载有选自Zr、Bi、Sb、Mg、Al中的至少一种元素,优选选自Zr、Bi、Mg、Al的元素中,进一步优选选自Zr、Mg、Al的元素中。

[0134] (F)成分的其他部分没有特别限定,但作为其载体,优选例如选自水滑石类及多价金属酸性盐等无机离子交换体中的一种或两种以上。从提高本发明的组合物的保存特性的角度出发,优选被其中的水滑石类担载。

[0135] 以各离子的总交换量计,(F)成分的元素的担载量优选为0.1～10meq/g,特别优选为1～8meq/g。若在该范围内,则能够更有效地提升本发明的组合物的保存特性。另外,离子的总交换量是指0.1N盐酸中或0.1N氢氧化钠水溶液中的离子交换量。

[0136] (F)成分能够使用例如IXE-100、IXE-600、IXEPLAS-A1、IXEPLAS-A2(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)等市售产品。

[0137] 相对于100质量份的(A)成分,(F)成分的添加量为0.01～10质量份,优选为0.1～10质量份,进一步优选为0.5～10质量份。若(F)成分小于0.01质量份,则有时无法抑制(E)成分的经时劣化,若(F)成分超过10质量份,则有时无法获得适当的固化性。

[0138] [(G)成分]

[0139] 能够根据需要在本发明的组合物中使用(G)硅烷偶联剂。作为(G)硅烷偶联剂,可列举出乙烯基系硅烷偶联剂、环氧系硅烷偶联剂、丙烯酸系硅烷偶联剂以及长链烷基系硅烷偶联剂等,能够单独使用一种、或适当组合使用两种以上。其中,优选长链烷基系硅烷偶联剂,优选癸基三甲氧基硅烷。

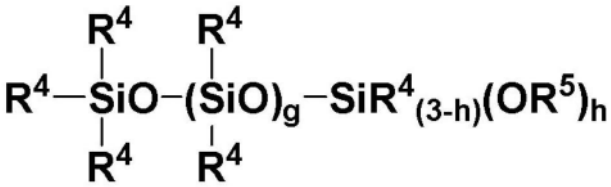
[0140] 在本发明中,当使用(G)成分时,优选与上述(A)~(C)成分一起在70℃以上的温度下制成加热处理混合物,但也能够事先用(G)成分对(C)成分进行处理。此时,作为利用(G)成分的(C)成分的表面处理方法,能够采用使用流体喷嘴的喷雾方式、具有剪切力的搅拌方式、球磨机、混合器等干法、水系或有机溶剂系等湿法。搅拌式以球状氧化铝粉末不会发生破坏的程度进行。干法中的体系内温度或处理后的干燥温度可根据表面处理剂的种类、在表面处理剂不会挥发或分解的区域内适当决定,为80~180℃。

[0141] 当使用(G)成分时,相对于100质量份的(C)成分,(G)成分的使用量优选为0.1~5质量份,更优选为1~5质量份。若设为0.1质量份以上,则会充分发挥其效果,只要使用5质量份,就已充分,即使使用更多也不会表现出与使用量相应的效果,且经济效益不良。

[0142] [(H)成分]

[0143] 能够根据需要在本发明的组合物中使用(H)下述通式(4)表示的有机聚硅氧烷,其在一分子中至少含有一个水解性甲硅烷基且25℃下的粘度为0.01~30Pa·s。

[0144] [化学式4]

[0145] 

(4)

[0146] 式(4)中,R^4独立地为未被取代或已被取代的一价烃基,R^5独立地为烷基、烷氧基烷基、烯基或酰基,g为5~100的整数,h为1~3的整数。

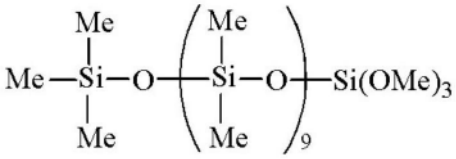
[0147] 通式(4)中,R^4独立地为未被取代或已被取代的碳原子数优选为1~10、更优选为1~6、进一步优选为1~3的一价烃基,作为其实例,可列举直链状烷基、支链状烷基、环状烷基、烯基、芳基、芳烷基、卤代烷基。作为直链状烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、己基、辛基、癸基等。作为支链状烷基,例如可列举出异丙基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基等。作为环状烷基,例如可列举出环戊基、环己基等。作为烯基,例如可列举出乙烯基、烯丙基等。作为芳基,例如可列举出苯基、甲苯基等。作为芳烷基,例如可列举出2-苯基乙基、2-甲基-2-苯基乙基等。作为卤代烷基,例如可列举出3,3,3-三氟丙基、2-(九氟丁基)乙基、2-(十七氟辛基)乙基等。作为R^4,优选甲基、苯基。

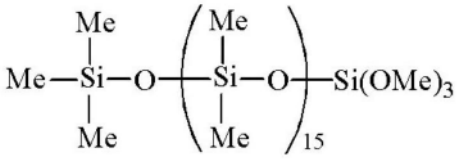
[0148] 通式(4)中,R^5独立地为烷基、烷氧基烷基、烯基或酰基。作为烷基,例如可列举出与R^4中的例示相同的直链状烷基、支链状烷基、环状烷基。作为烷氧基烷基,例如可列举出甲氧基乙基、甲氧基丙基等,碳原子数优选为2~10。作为烯基,例如可列举出与上述R中例示的烯基相同的基团,碳原子数优选为1~8。作为酰基,例如可列举出乙酰基、辛酰基等,碳原子数优选为2~10。R^5优选为烷基,特别优选为甲基、乙基。

[0149] g为5~100的整数、优选为8~50的整数,h为1~3的整数、优选为3。

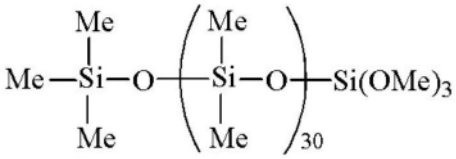
[0150] 作为(H)成分的有机聚硅氧烷的适宜的具体例,可列举出下述物质。

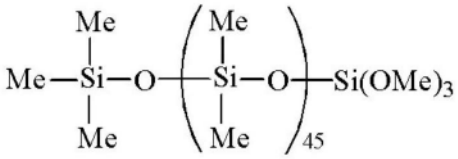
[0151] [化学式5]





[0152]





[0153] 式中,Me为甲基。以下相同。

[0154] (H)成分的有机聚硅氧烷的25℃下的粘度通常为0.01～30Pa·s,优选为0.01～10Pa·s。若粘度为0.01Pa·s以上,则不容易从有机硅组合物发生(G)成分的渗油(oilbleeding),若粘度为30Pa·s以下,则所得到的有机硅组合物的流动性变得充分、涂布操作性变得良好。

[0155] 当使用(H)成分时,相对于100质量份的(A)成分,(H)成分的掺合量优选为5～900质量份,更优选为10～900质量份,进一步优选为15～700质量份。若(H)成分的掺合量为5质量份以上,则其效果变得充分,当(H)成分的掺合量为900质量份以下时,不容易从有机硅组合物发生(H)成分的渗油。

[0156] 另外,当掺合(H)成分时,优选将(H)成分与(A)～(C)成分一起掺合,在70℃以上的温度下进行加热处理、冷却而制成加热处理混合物后,掺合(D)、(E)、(F)成分。

[0157] [其他成分]

[0158] 除了上述(A)～(H)成分以外,还能够向本发明的组合物中掺合本身公知的各种添加剂来作为其他掺合剂。

[0159] 例如,能够掺合用以调节固化速度或保存稳定性的反应控制剂,具体而言,能够掺合甲基乙烯基环四硅氧烷等含乙烯基有机聚硅氧烷、三烯丙基异氰酸酯烷基马来酸酯、乙炔基环己醇等乙炔醇及它们的硅烷类、硅氧烷改性物;氢过氧化物、四甲基乙二胺、苯并三唑、作为着色剂的氧化亚铁、氧化铁等中的单独一种或组合、作为触变性赋予剂的气相二氧化硅。相对于本组成物,以质量换算计,其掺合量优选为0.01～100,000ppm。

[0160] 本发明的组合物能够通过下述方式得到:在70℃以上,将上述(A)～(C)成分及根据需要的(G)、(H)成分加热混合而得到加热处理混合物,将该加热处理混合物优选冷却至0～50℃、更优选冷却至室温(1～25℃),向其中添加上述(D)、(E)、(F)成分及根据需要的其他掺合剂并均匀混合。

[0161] 在依据ISO 22007-2的热盘法中,本发明的组合物的导热系数为1.0～7.0W/m·K,优选为2.2～7.0W/m·K。若导热系数过低,则有时放热性电子部件的散热性能会不充分。另外,在本发明中,特别是能够通过使(C)成分的掺合量在上述规定的范围内来实现使导热系数为上述范围。

[0162] 使用螺旋式粘度计以10rpm的转速进行测定时,本发明的组合物的25℃下的粘度为30～800Pa·s,优选为30～700Pa·s。若粘度过低,则本组合物的形状保持性有时会不充

分,若粘度过高,则操作性有时会变得困难。另外,在本发明中,特别是能够通过使(C)成分的掺合量在上述规定的范围内来实现使粘度为上述范围。

[0163] 关于上文中得到的本发明组合物的固化条件,可在与通常进行的导热性加成固化型有机硅组合物的固化条件相同的条件下加热,也可在室温下使其固化。当加热而使其固化时,虽会因所期望的固化时间而异,但通常只要为80℃以上就已充分。

[0164] 使用ASTM D 2240-05所规定的Shore 00硬度计时,所得到的本发明组合物的固化物的硬度在5~95的范围内,特别优选在10~90的范围内。

[0165] [组合物的制备方法]

[0166] 此外,本发明提供一种导热性加成固化型有机硅组合物的制备方法,其中,通过向加热处理混合物中添加混合下述(D)成分、下述(E)成分及下述(F)成分,得到在依据ISO 22007-2的热盘法中导热系数为1.0~7.0W/m·K,且使用螺旋式粘度计以10rpm的转速进行测定时25℃下的粘度为30~800Pa·s的组合物,所述加热处理混合物通过在70℃以上的温度下对包含下述(A)成分、下述(B)成分及下述(C)成分的混合物进行加热处理,用(B)成分的一部分对(C)成分进行表面处理后进行冷却而得到:

[0167] (A)下述平均组成式(1)表示的有机聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的烯基,所述(A)成分为100质量份,

[0168] $R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (1)

[0169] 式(1)中,R表示烯基,R^1表示不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,a为0.0001~0.2的数,b为1.7~2.2的数,且a+b为满足1.9~2.4的数;

[0170] (B)下述平均组成式(2)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有3个键合于硅原子的氢原子,所述(B)成分的量是使(B)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于(A)成分中的1个烯基为0.1~2个的量,

[0171] $R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ (2)

[0172] 式(2)中,R^2为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,c为0.7~2.2,d为0.001~0.5,且c+d为满足0.8~2.5的正数;

[0173] (C)用纯水对氧化铝粉末进行120℃×48小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为100ppm以下的氧化铝,所述(C)成分为1,000~7,000质量份;

[0174] (D)下述平均组成式(3)表示的有机氢聚硅氧烷,其在一分子中至少具有2个键合于硅原子的氢原子,所述(D)成分的量是使(D)成分中的键合于硅原子的氢原子(SiH基)相对于(A)成分中的1个烯基为0.01~3个的量,$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$ (3)

[0175] 式(3)中,R^3为不具有脂肪族不饱和键的未被取代或已被取代的一价烃基,此外,e为0.7~2.2,f为0.001~0.5,且e+f为满足0.8~2.5的正数;

[0176] (E)铂系金属催化剂,所述(E)成分相对于100质量份的(A)成分以铂质量计为1~200ppm;

[0177] (F)阳离子交换和/或两性离子交换型的离子捕捉剂,其担载有选自Zr、Bi、Sb、Mg、Al中的至少一种元素,所述(F)成分相对于100质量份的(A)成分为0.01~10质量份。

[0178] 若为这样的加成固化型硅橡胶组合物的制备方法,则可得到保存性得到提升、硬度的经时变化得到抑制的导热性加成固化型有机硅组合物,作为该组合物的固化物的导热性加成固化型有机硅能够适宜地用于保护电气/电子部件及搭载有该电气/电子部件的电

路基板,因此能够发挥优异的应力松弛特性与导热性。

[0179] 进一步,优选一种导热性加成固化型有机硅组合物的制备方法,其中,相对于(A)成分中的1个烯基,(B)成分与(D)成分中的SiH基的合计量的比例为0.11～5个。

[0180] 若为这样的制备方法,则所得到的固化物会成为具有充分的硬度且稳定的有机硅固化物,并且不会变得过硬或变脆。

[0181] 优选一种导热性加成固化型有机硅组合物的制备方法,其中,向在70℃以上的温度下进行加热处理的混合物中进一步混合硅烷偶联剂(G)和/或上述有机聚硅氧烷(H)并进行加热处理,该有机聚硅氧烷(H)的25℃下的粘度为0.01～30Pa·s。

[0182] 若为这样的加成固化型硅橡胶组合物的制备方法,则可得到保存性进一步得到提升、硬度的经时变化进一步得到抑制的导热性加成固化型有机硅组合物。

[0183] (A)～(H)及其他掺合剂能够以上述方式添加、混合。

[0184] 实施例

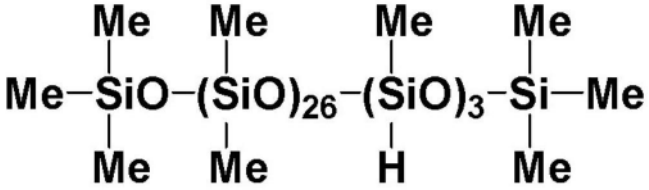
[0185] 以下,示出实施例及比较例来对本发明进行具体说明,但本发明并不受下述实施例限制。另外,在下述实例中,Vi表示乙烯基。

[0186] [实施例1]

[0187] 向INOUE MGF.,INC.制造的5L行星搅拌机中添加100质量份的粘度为600mPa·s的分子链两末端被二甲基乙烯基硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、1.26质量份的下述通式(5)表示的25℃下的粘度为28mPa·s的被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢-二甲基聚硅氧烷、18质量份的下述通式(6)表示的25℃下的粘度为30mPa·s的有机聚硅氧烷、600质量份的平均粒径为43μm的熔融球状氧化铝A、400质量份的平均粒径为1.2μm的破碎状氧化铝B,进行混合,在100℃下进行1小时加热处理混合。关于所述熔融球状氧化铝A,用纯水对氧化铝粉末进行120℃×48小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为57ppm,关于所述破碎状氧化铝B,用纯水对氧化铝粉末进行120℃×48小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为11ppm。

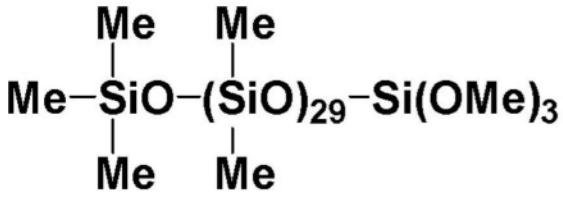
[0188] 接着,将该混合物充分冷却至室温后,进一步将9.4质量份的下述通式(7)表示的25℃下的粘度为17mPa·s的被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢-二甲基聚硅氧烷(此时Si-H基/Si-Vi基=0.9)、0.18质量份的氯铂酸的乙烯基硅氧烷络合物(Pt含量为1质量%)、1.00质量份的两性离子交换型的离子捕捉剂IXEPLAS-A1(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、0.18质量份的乙炔基环己醇均匀混合,得到导热性加成固化型有机硅组合物1。

[0189] [化学式6]

[0190] 

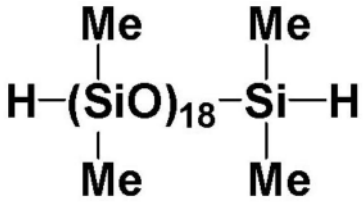
(5)

[0191] [化学式7]

[0192] 

(6)

[0193] [化学式8]

[0194] 

(7)

[0195] [比较例1]

[0196] 除了未添加实施例1的两性离子交换型的离子捕捉剂IXEPLAS-A1(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)以外,以相同的方式得到导热性加成固化型有机硅组合物2。

[0197] [比较例2]

[0198] 除了将实施例1的两性离子交换型的离子捕捉剂IXEPLAS-A1(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)变更为1.00质量份的阴离子交换型的离子捕捉剂IXE500(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)以外,以相同的方式得到导热性加成固化型有机硅组合物3。

[0199] [比较例3]

[0200] 向INOUE MGF.,INC.制造的5L行星搅拌机中,添加100质量份的粘度为600mPa·s的分子链两末端被二甲基乙烯基硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、18质量份的下述通式(6)表示的25℃下的粘度为30mPa·s的有机聚硅氧烷、600质量份的平均粒径为43μm的熔融球状氧化铝A、400质量份的平均粒径为1.2μm的破碎状氧化铝B,进行混合,在150℃下进行1小时加热处理混合。

[0201] 接着,将该混合物充分冷却至室温后,进一步将1.26质量份的下述通式(5)表示的25℃下的粘度为28mPa·s的被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢-二甲基聚硅氧烷、9.4质量份的下述通式(7)表示的25℃下的粘度为17mPa·s的被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢-二甲基聚硅氧烷(此时Si-H基/Si-Vi基的比例=0.9)、0.18质量份的氯铂酸的乙烯基硅氧烷络合物(Pt含量为1质量%)、1.00质量份的两性离子交换型的离子捕捉剂IXEPLAS-A1(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、0.18质量份的乙炔基环己醇均匀混合,得到导热性加成固化型有机硅组合物4。

[0202] [比较例4]

[0203] 除了将实施例1中记载的热处理温度设为50℃以外,以相同的方式得到导热性加成固化型有机硅组合物5。

[0204] [比较例5]

[0205] 除了将实施例1中记载的熔融球状氧化铝A置换为平均粒径为41μm的熔融球状氧化铝C以外,以相同的方式得到导热性加成固化型有机硅组合物6。关于所述熔融球状氧化铝C,用纯水对氧化铝粉末进行120℃

[0206] ×48小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为

111ppm。

[0207] [实施例2]

[0208] 向INOUE MGF.,INC.制造的5L行星搅拌机中添加100质量份的粘度为400mPa·s的分子链两末端被二甲基乙烯基硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、2.33质量份的上述通式(5)表示的25℃下的粘度为28mPa·s的被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢-二甲基聚硅氧烷、234质量份的上述通式(6)表示的25℃下的粘度为30mPa·s的有机聚硅氧烷、4,836质量份的平均粒径为60μm的熔融球状氧化铝D、1,814质量份的平均粒径为1.2μm的破碎状氧化铝B,进行混合,在100℃下进行1小时加热处理混合。关于所述熔融球状氧化铝D,用纯水对氧化铝粉末进行60℃×24小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为52ppm。

[0209] 接着,将该混合物充分冷却至室温后,进一步将13.0质量份的上述通式(7)表示的25℃下的粘度为17mPa·s的被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢-二甲基聚硅氧烷(此时Si-H基/Si-Vi基=1.0)、1.00质量份的氯铂酸的乙烯基硅氧烷络合物(Pt含量为1质量%)、2.00质量份的两性离子交换型的离子捕捉剂IXEPLAS-A1(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、1.00质量份的乙炔基环己醇均匀混合,得到导热性加成固化型有机硅组合物7。

[0210] [比较例6]

[0211] 除了未添加实施例2的两性离子交换型的离子捕捉剂IXEPLAS-A1(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)以外,以相同的方式得到导热性加成固化型有机硅组合物8。

[0212] [比较例7]

[0213] 除了将实施例2的两性离子交换型的离子捕捉剂IXEPLAS-A1(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)变更为2.00质量份的阴离子交换型的离子捕捉剂IXE500(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)以外,以相同的方式得到导热性加成固化型有机硅组合物9。

[0214] [比较例8]

[0215] 向INOUE MGF.,INC.制造的5L行星搅拌机中添加100质量份的粘度为400mPa·s的分子链两末端被二甲基乙烯基硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、234质量份的下述通式(6)表示的25℃下的粘度为30mPa·s的有机聚硅氧烷、4,836质量份的平均粒径为60μm的熔融球状氧化铝D、1,814质量份的平均粒径为1.2μm的破碎状氧化铝B,进行混合,在150℃下进行1小时加热处理混合。

[0216] 接着,将该混合物充分冷却至室温后,进一步将2.33质量份的下述通式(5)表示的25℃下的粘度为28mPa·s的被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢-二甲基聚硅氧烷、13.0质量份的上述通式(7)表示的25℃下的粘度为17mPa·s的被三甲基硅烷氧基封端的甲基氢-二甲基聚硅氧烷(此时Si-H基/Si-Vi基的比例=1.0)、1.00质量份的氯铂酸的乙烯基硅氧烷络合物(Pt含量为1质量%)、1.00质量份的乙炔基环己醇均匀混合,得到导热性加成固化型有机硅组合物10。

[0217] [比较例9]

[0218] 除了将实施例2中记载的热处理温度设为50℃以外,以相同的方式得到导热性加成固化型有机硅组合物11。

[0219] [比较例10]

[0220] 除了将实施例2中记载的熔融球状氧化铝A置换为平均粒径为61μm的熔融球状氧

化铝E以外,以相同的方式得到导热性加成固化型有机硅组合物12。关于所述熔融球状氧化铝E,用纯水对氧化铝粉末进行120℃

[0221] ×48小时的加热萃取,并通过离子色谱对其水层进行测定时的Na^+离子量为108ppm。

[0222] 对于所得到的导热性加成固化型硅橡胶组合物1～12,以下述方法测定初期的粘度、导热系数及硬度。进一步,在5℃下将组合物1～12保存6个月后,进行相同的测定。将其结果示于表1。

[0223] [粘度]

[0224] 使用螺旋式粘度计、以10rpm的转速进行测定时,测定25℃下的粘度。

[0225] [导热系数]

[0226] 在依据ISO 22007-2的热盘法中测定导热系数。

[0227] [硬度]

[0228] 上文中得到的本发明组合物的固化在与通常进行的导热性加成固化型有机硅组合物的固化条件相同的条件下进行,使用ASTM D 2240-05所规定的Shore OO硬度计,对所得到的本发明组合物的固化物进行测定。

[0229] [表1]

物性确认项目	实施例1	比较例1	比较例2	比较例3
粘度(Pa·s):初期	114	112	115	110
导热系数(W/m·K):初期	2.3	2.3	2.3	2.3
硬度(Shore OO):初期	61	60	62	61
粘度(Pa·s):5℃保存下6个月后	113	114	118	111
导热系数(W/m·K):5℃保存下6个月后	2.3	2.3	2.3	2.3
硬度(Shore OO):5℃保存下6个月后	61	40	41	49

物性确认项目	比较例4	比较例5
粘度(Pa·s):初期	113	119
导热系数(W/m·K):初期	2.3	2.3
硬度(Shore OO):初期	60	58
粘度(Pa·s):5℃保存下6个月后	113	121
导热系数(W/m·K):5℃保存下6个月后	2.3	2.3
硬度(Shore OO):5℃保存下6个月后	48	47

[0230]

物性确认项目	实施例2	比较例6	比较例7	比较例8
粘度(Pa·s):初期	292	294	299	292
导热系数(W/m·K):初期	6.6	6.6	6.6	6.6
硬度(Shore OO):初期	62	60	61	61
粘度(Pa·s):5℃保存下6个月后	301	298	309	303
导热系数(W/m·K):5℃保存下6个月后	6.6	6.6	6.6	6.6
硬度(Shore OO):5℃保存下6个月后	62	33	35	50

物性确认项目	比较例9	比较例10
粘度(Pa·s):初期	305	300
导热系数(W/m·K):初期	6.6	6.6
硬度(Shore OO):初期	59	58
粘度(Pa·s):5℃保存下6个月后	312	302
导热系数(W/m·K):5℃保存下6个月后	6.6	6.6
硬度(Shore OO):5℃保存下6个月后	46	45

[0231] 根据上述结果可知,实施例1、2显示出良好的保存性。保存性因有无两性离子交换型的离子捕捉剂而有很大差异(比较例1、6),此外可知阴离子交换型的离子捕捉剂没有效果(比较例2、7)。此外,进行长时间保存时,未观察到粘度或导热系数因有无能够对导热性填充剂的表面进行处理的处理剂:(B)成分而有显著变化,但却观察到硬度从初期开始经时地发生了10个百分点以上的较大变化(比较例3、8)。进一步,可知(C)成分中规定的Na^+离子量优选为100ppm以下(比较例5、10),且将(A)成分、(B)成分、(C)成分混合后,优选将热处理温度设为70℃以上(比较例4、9)。认为其原因在于,利用(B)成分的对(C)成分的表面的处理未得到推进。因此,根据本发明的制备方法,可得到具有长时间的保存稳定性的导热性加成

固化型有机硅组合物及其固化物。

[0232] 另外,本发明并不限于上述实施方案。上述实施方案为例示,具有与本发明的权利要求书中记载的技术构思实质相同的构成、起到相同作用效果的技术方案均包含在本发明的技术范围内。

[0233] 工业实用性

[0234] 将通过本发明的制备方法得到的导热性有机硅组合物固化而得到的导热性有机硅,即使在长时间保存后也不会受到导热性填充剂的作用,能够维持稳定的硬度,因此在功率器件、晶体管、闸流体、CPU(中央处理装置)等电子部件的散热兼保护用途中可期待可靠性的提升。