(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3576639号

(P3576639)

(45)発行日　平成16年10月13日(2004.10.13)　(24)登録日　平成16年7月16日(2004.7.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 83/07	C08L 83/07
C08K 3/22	C08K 3/22
//(C08L 83/07	C08L 83/07
C08L 83:05	C08L 83:05
C08L 83:06)	C08L 83:06

請求項の数 2　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平7-153886
(22)出願日　平成7年5月29日(1995.5.29)
(65)公開番号　特開平8-325457
(43)公開日　平成8年12月10日(1996.12.10)
審査請求日　平成14年4月8日(2002.4.8)

(73)特許権者　000110077
東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番３号
(72)発明者　山川　君男
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内
(72)発明者　横山　謹尉
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱伝導性シリコーンゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】

(A)一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、このアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基は、アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはハロゲン化アルキル基であるオルガノポリシロキサン　１００重量部、
(B)一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を含有し、ケイ素原子結合有機基は、アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはハロゲン化アルキル基であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン　０．１～５０重量部、
(C)一分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合アルコキシ基またはケイ素原子結合水酸基を含有し、このアルコキシ基または水酸基以外のケイ素原子に結合する基は、アルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、３－アミノプロピル基、またはN－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピル基であるオルガノシロキサン　０．１～１０重量部、
(D)(ｉ)平均粒子径が１０μｍ未満である球状または非球状アルミナ微粉末５～９５重量％と(ii)平均粒子径が１０～５０μｍである球状または非球状アルミナ微粉末９５～５重量％からなるアルミナ微粉末　３００～１２００重量部
および
(E)ヒドロシリル化反応用触媒　触媒量
からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項２】
(Ｄ)成分が有機ケイ素化合物により表面処理されたアルミナ微粉末であることを特徴とする請求項１記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は熱伝導性シリコーンゴム組成物に関し、詳しくは、高熱伝導性のシリコーンゴムを形成するために多量のアルミナ微粉末を配合しているにもかかわらず、アルミナ微粉末が沈降しにくく、また、たとえアルミナ微粉末が沈降していても均一に再分散させることが容易な熱伝導性シリコーンゴム組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、トランジスター、ＩＣ、メモリー素子等の電子部品を登載したプリント回路基板やハイブリッドＩＣの高密度・高集積化にともなって、これらを効率よく放熱するために各種の熱伝導性シリコーンゴム組成物が使用されている。このような熱伝導性シリコーンゴム組成物としては、ビニル基を含有するオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、アルミナ微粉末、アミノシラン、エポキシシランおよびアルキルチタネートから選択される接着付与剤および白金系触媒からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物（特開昭６１－１５７５６９号公報参照）、一分子中に少なくとも０．１モル％のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、平均粒子径が１０～５０μｍである球状アルミナ微粉末と平均粒子径が１０μｍ未満である球状または非球状アルミナ微粉末および白金または白金系化合物からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物（特開昭６３－２５１４６６号公報参照）、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、平均粒子径が０．１～５μｍである無定型アルミナ微粉末と平均粒子径が５～５０μｍである球状アルミナ微粉末および白金系触媒からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物（特開平２－４１３６２号公報参照）、一分子中に平均して０．５個以上のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも

２個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、平均粒子径が５０μｍ以下であり、長短径比が１．０～１．４である高純度のアルミナ微粉末および白金系触媒からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物（特開平５－１０５８１４号公報参照）等の付加反応で硬化する熱伝導性シリコーンゴム組成物が提案されている。

【０００３】

このような熱伝導性シリコーンゴム組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの熱伝導率を向上させるためには、この組成物中のアルミナ微粉末を多量に配合することが一般的である。しかし、アルミナ微粉末は比重が非常に大きいために容易にシリコーンゴム組成物中で沈降してしまい、また、一旦沈降したアルミナ微粉末を再度均一に分散させることは容易ではないという問題があった。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、高熱伝導性のシリコーンゴムを形成するために多量のアルミナ微粉末を配合しているにもかかわらず、アルミナ微粉末が沈降しにくく、また、たとえアルミナ微粉末が沈降していても容易に均一に再分散させることができる熱伝導性シリコーンゴム組成物を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段およびその作用】

本発明は、

(Ａ)一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、このアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基は、アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはハロゲン化アルキル基であるオルガノポリシロキサン　１００重量部、

(Ｂ)一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を含有し、ケイ素原子結合有機基は、アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはハロゲン化アルキル基であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン　０．１～５０重量部、

(Ｃ)一分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合アルコキシ基またはケイ素原子結合水酸基を含有し、このアルコキシ基または水酸基以外のケイ素原子に結合する基は、アルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、３－アミノプロピル基、またはＮ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピル基であるオルガノシロキサン　０．１～１０重量部、

(Ｄ)(ｉ)平均粒子径が１０μｍ未満である球状または非球状アルミナ微粉末５～９５重量％と(ii)平均粒子径が１０～５０μｍである球状または非球状アルミナ微粉末９５～５重量％からなるアルミナ微粉末　３００～１２００重量部

および

(Ｅ)ヒドロシリル化反応用触媒　触媒量

からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物に関する。

【０００６】

以下、本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を詳細に説明する。

（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンは本組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を含有する。（Ａ）成分中のケイ素原子結合アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が挙げられ、特に、ビニル基であることが好ましい。（Ａ）成分中のアルケニル基の結合位置としては、例えば、分子鎖末端および／または分子鎖側鎖が挙げられる。（Ａ）成分中のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。このような（Ａ）成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状が挙げられ、特に、直鎖状であることが好ましい。

（Ａ）成分の粘度は限定されないが、２５℃における粘度が１０～５０００００センチポイズの範囲内であることが好ましく、特に、５０～１０００００センチポイズの範囲内であることが好ましい。これは、（Ａ）成分の２５℃における粘度が１０センチポイズ未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が低下するためであり、また、これが５０００００センチポイズをこえると、得られる組成物の取扱作業性が低下するためである。

【０００７】

このような（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、式：$R^1{}_3SiO_{1/2}$で示されるシロキサン単位と式：$R^1{}_2R^2SiO_{1/2}$で示されるシロキサン単位と式：$R^1{}_2SiO_{2/2}$で示されるシロキサン単位と少量の式：$SiO_{4/2}$で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式：$R^1{}_2R^2SiO_{1/2}$で示されるシロキサン単位と式：$R^1{}_2SiO_{2/2}$で示されるシロキサン単位と少量の式：$SiO_{4/2}$で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式：$R^1R^2SiO_{2/2}$で示されるシロキサン単位と少量の式：$R^1SiO_{3/2}$で示されるシロキサン単位もしくは式：$R^2SiO_{3/2}$で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、および、これらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が挙げられる。上式中、R^1はアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。また、上式中、R^2はアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が挙げられる。

【０００８】

（Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは本組成物の架橋剤であり、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を含有する。（Ｂ）成分中のケイ素原子結合水素原子の結合位置としては、例えば、分子鎖末端および／または分子鎖側鎖が挙げられる。（Ｂ）成分中のケイ素原子結合有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。このような（Ｂ）成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、網状、分岐鎖状が挙げられ、特に、直鎖状であることが好ましい。（Ｂ）成分の粘度は限定されないが、２５℃における粘度が１～５０００００センチポイズの範囲内であることが好ましく、さらに５～１０００００センチポイズの範囲内であることが好ましい。これは、（Ｂ）成分の２５℃における粘度が１センチポイズ未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が低下するためであり、また、これが５０００００センチポイズをこえると、得られる組成物の取扱作業性が低下するためである。

【０００９】

このような（Ｂ）成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロ

キシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニル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ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニル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メチルフェニルポリシロキサン、式：$R^1{}_3SiO_{1/2}$で示されるシロキサン単位と式：$R^1{}_2HSiO_{1/2}$で示されるシロキサン単位と式：$SiO_{4/2}$で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式：$R^1{}_2HSiO_{1/2}$で示されるシロキサン単位と式：$SiO_{4/2}$で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式：$R^1HSiO_{2/2}$で示されるシロキサン単位と式：$R^1SiO_{3/2}$で示されるシロキサン単位もしくは式：$HSiO_{3/2}$で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、およびこれらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が挙げられる。上式中、R^1はアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【００１０】

（Ｂ）成分の配合量は（Ａ）成分１００重量部に対して０．１～５０重量部の範囲内である。これは、（Ａ）成分１００重量部に対して（Ｂ）成分が０．１重量部未満であると、得られる組成物が十分に硬化しないためであり、また、これが５０重量部をこえると、得られる組成物が十分に硬化しないか、または、得られるシリコーンゴムの物理的特性が経時的に変化するためである。

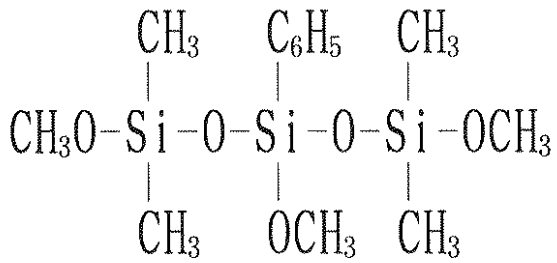
【００１１】

(Ｃ)成分のオルガノシロキサンは本組成物にチクソトロピー性を付与して、高充填したアルミナ微粉末の沈降を抑制し、また、たとえアルミナ微粉末が沈降していても均一に再分散させることを容易にするための成分であり、一分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合アルコキシ基またはケイ素原子結合水酸基を含有する。(Ｃ)成分中のケイ素原子結合アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられ、特に、メトキシ基であることが好ましい。また、(Ｃ)成分のケイ素原子に結合する基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；３，３，３－トリフロロプロピル基、３－クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；３－アミノプロピル基、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピル基が挙げられる。(Ｃ)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、環状、分岐状、一部分岐を有する直鎖状が挙げられ、これらの分子構造を有する二種以上の混合物であってもよい。また、(Ｃ)成分の分子量は限定されないが、本組成物に十分なチクソトロピー性を付与できることから、２量体以上の重合度であることが好ましく、２５℃における粘度が３～２０００センチポイズの範囲であることが好ましい。

【００１２】

ケイ素原子結合アルコキシ基を含有する(Ｃ)成分としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、３，３，３－トリフロロプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシランの一種もしくは二種以上からなる部分加水分解縮合物が挙げられる。この部分加水分解縮合物としては、例えば、式：

【化１】



で示されるオルガノシロキサンオリゴマーが挙げられる。また、ケイ素原子結合水酸基を含有する(Ｃ)成分としては、例えば、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたメチルフェニルシロキサンオリゴマー等の分子鎖両末端シラノール基封鎖ジオルガノシロキサンオリゴマーが挙げられる。

【００１３】

（Ｃ）成分の配合量は、（Ａ）成分１００重量部に対して０．１～１０重量部の範囲内である。これは、（Ｃ）成分の配合量が、（Ａ）成分１００重量部に対して０．１重量部未満であると、得られる組成物の貯蔵安定性が悪化するためであり、また、これが１０重量部をこえると、得られる組成物の貯蔵中にゲル化したり、これを硬化して得られるシリコーンゴムの物理特性が悪化するためである。

【００１４】

（Ｄ）成分のアルミナ微粉末は本組成物を硬化して得られるシリコーンゴムに高熱伝導性を付与するための成分である。（Ｄ）成分は（ｉ）平均粒子径が１０μｍ未満である球状または非球状アルミナ微粉末５～９５重量％と（ｉｉ）平均粒子径が１０～５０μｍである球状または非球状アルミナ微粉末９５～５重量％からなる。本組成物では、このような混合物からなるアルミナ粉末と上記に（Ｃ）成分を組み合わせることにより、アルミナ微粉末の沈降が生じにくく、かつ、沈降したアルミナ微粉末の再分散が容易となる。また、本組成物の貯蔵安定性が優れることから、（Ｄ）成分は有機ケイ素化合物により表面処理されたアルミナ微粉末であることが好ましい。アルミナ微粉末の表面を処理するための有機ケイ素化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン；メチルトリクロルシラン、ジメチルジクロルシラン、トリメチルモノクロルシラン等のクロロシラン；ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン等のシラザン；分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体オリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー等のシロキサンオリゴマーが挙げられる。これらの表面処理方法としては、例えば、アルミナ微粉末とこれらの有機ケイ素化合物を直接混合して処理する方法（乾式処理方法）、これらの有機ケイ素化合物をトルエン、メタノール、ヘプタン等の有機溶剤と共にアルミナ微粉末と混合して処理する方法（湿式処理方法）、（Ａ）成分とこれらの有機ケイ素化合物との混合物中にアルミナ微粉末を配合するか、または、（Ａ）成分とアルミナ微粉末の混合物中にこれらの有機ケイ素化合物を配合してアルミナ微粉末の表面を処理する方法（ｉｎ－ｓｉｔｕ処理方法）が挙げられる。また、これらの有機ケイ素化合物によりアルミナ微粉末の表面処理を行う際には、その処理効率を向上させるために、例えば、有機チタン等の有機金属化合物、水等を添加することが好ましい。

【００１５】

（Ｄ）成分の配合量は（Ａ）成分１００重量部に対して３００～１２００重量部の範囲内である。これは、（Ａ）成分１００重量部に対して（Ｄ）成分が３００重量部未満である

と、得られるシリコーンゴムが高熱伝導性を有しないためであり、また、これが１２００重量部をこえると、得られる組成物の粘度が著しく大きくなり、その取扱作業性が著しく低下するためである。

【００１６】

（Ｅ）成分のヒドロシリル化反応用触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒である。（Ｅ）成分としては、例えば、白金微粉末、白金黒、白金坦持シリカ微粉末、白金坦持活性炭、塩化白金酸、四塩化白金、塩化白金酸のアルコール溶液、白金とオレフィンとの錯体、白金とジビニルテトラメチルジシロキサン等のアルケニルシロキサンとの錯体等の白金系触媒；テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム等のパラジウム系触媒；ロジウム系触媒、および、これらの金属系触媒を含有してなるポリスチレン樹脂、ナイロン樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂等の粒子径が１０μｍ未満の熱可塑性樹脂粉末が挙げられる。

【００１７】

（Ｅ）成分の配合量は触媒量であり、例えば、（Ａ）成分に対して（Ｅ）成分中の金属原子が重量単位で０．１～５００ｐｐｍの範囲内となる量であることが好ましく、さらに１～５０ｐｐｍの範囲内となる量であることが好ましい。これは、（Ａ）成分に対して（Ｅ）成分中の金属原子が重量単位で０．１ｐｐｍ未満となる量である場合には、得られる組成物の硬化速度が著しく低下するためであり、また、これが５００ｐｐｍをこえると不経済であるからである。

【００１８】

本組成物は上記の（Ａ）成分～（Ｅ）成分を均一に混合することにより調製される。本組成物にはその他任意の成分として、例えば、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、アルミナ、石英粉末、ガラス繊維、および、これらの無機質充填剤をオルガノアルコキシシラン、オルガノクロロシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により表面処理してなる無機質充填剤が挙げられる。また、本組成物の室温下での取扱作業性をさらに向上させるために硬化抑制剤を配合することが好ましい。この硬化抑制剤としては、例えば、３－メチル－１－ブチン－３－オール、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オール、２－フェニル－３－ブチン－２－オール等のアルキンアルコール；３－メチル－３－ペンテン－１－イン、３，５－ジメチル－３－ヘキセン－１－イン等のエンイン化合物；１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラビニルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾールが挙げられる。これらの硬化抑制剤の配合量は、本組成物に対して重量単位で１０～５００００ｐｐｍの範囲内であることが好ましい。また、本組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、一分子中に１個のケイ素原子結合水素原子またはアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合水素原子およびアルケニル基を含有しないオルガノポリシロキサン、クリープハードニング防止剤、貯蔵安定剤、耐熱添加剤、難燃性付与剤、着色剤が挙げられる。

【００１９】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製する方法は特に限定されず、例えば、ロスミキサー、プラネタリーミキサー等の混合装置を用いて調製することができる。本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は高熱伝導性のシリコーンゴムを形成することができるので、例えば、トランジスター、ＩＣ、メモリー素子等の電子部品を登載したプリント回路基板やハイブリッドＩＣのポッティング材や接着剤、半導体素子の接着剤、エンジンマウントの接着・シール剤として利用することができる。また、この熱伝導性シリコーンゴム組成物を硬化して得られるシリコーンゴムは、これを成形して放熱シートとして利用することができる。

【００２０】

【実施例】

次に、本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は２５℃において測定した値である。また、熱伝導性シリコーンゴム組成物

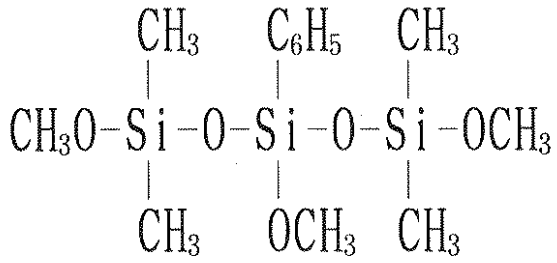
のチクソトロピー性は粘度測定時に単一円筒型回転式粘度計（回転式粘度計の回転数を変えて測定し、各回転数における粘度測定値の比率（３ｒｐｍにおける粘度／６ｒｐｍにおける粘度）で示した。また、熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性は、１ヶ月冷蔵（１０℃）した後の組成物の外観および再混合性により評価した。また、シリコーンゴムの硬度は、熱伝導性シリコーンゴム組成物を１５０℃で６０分間加熱して得られたシリコーンゴムをＪＩＳ　Ｋ　６３０１に規定されるＪＩＳ　Ａ硬度計により測定した。また、シリコーンゴムの熱伝導率は、熱伝導性シリコーンゴム組成物を１５０℃で６０分間加熱して得られたシリコーンゴムをＳｈｏｒｔｈｅｒｍ　ＱＴＭ（昭和電工株式会社製：非定常熱線法）により測定した。

【００２１】

［実施例１］

ロスミキサーにより、粘度が１００センチポイズである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン１００重量部、粘度が５センチポイズであり、分子鎖側鎖に平均３個のケイ素原子結合水素原子を含有する分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体５重量部、粘度が１２センチポイズである、式：

【化５】



で表されるオルガノシロキサンオリゴマー１重量部、平均粒子径が９μｍである球状アルミナ微粉末４００重量部、平均粒子径が２５μｍである非球状アルミナ微粉末２００重量部、白金の１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサン錯体（上記の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンに対して白金金属原子が５ｐｐｍとなる量である。）および２－フェニル－３－ブチン－２－オール０．１重量部を均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表１に示した。

【００２２】

［実施例２］

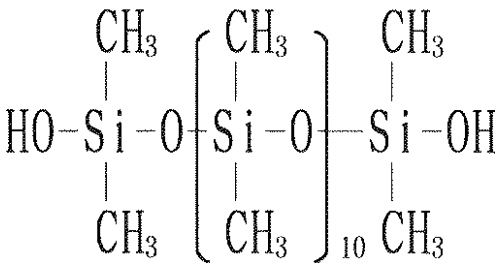
実施例１において、オルガノシロキサンオリゴマーを３重量部配合した以外は実施例１と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表１に示した。

【００２３】

［実施例３］

実施例１において、オルガノシロキサンオリゴマーの代わりに、粘度が４０センチポイズである、式：

【化６】



で表される分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルシロキサンオリゴマーを１重量部配合した以外は実施例１と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表１に示した。

【００２４】

［比較例１］

実施例１において、オルガノシロキサンオリゴマーを配合しない以外は実施例１と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表１に示した。

【００２５】

［比較例２］

実施例１において、平均粒子径が９μｍである球状アルミナ微粉末４００重量部および平均粒子径が２５μｍである非球状アルミナ微粉末２００重量部の代わりに、平均粒子径が２５μｍである非球状アルミナ微粉末６００重量部を配合した以外は実施例１と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表１に示した。

【００２６】

［比較例３］

実施例１において、オルガノシロキサンオリゴマーの代わりに、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン１重量部を配合した以外は実施例１と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表１に示した。

【００２７】

【表１】

	本発明			比較例		
	実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２	比較例３
熱伝導性シリコーンゴム組成物の粘度（ポイズ）						
３ｒｐｍにおける粘度	４００	９５０	１０５０	１８０	２３０	１７０
６ｒｐｍにおける粘度	２６０	７００	７００	１６０	１９０	１５０
チクソトロピー性	１.５	１.４	１.５	１.１	１.２	１.１
貯蔵安定性						
１ヶ月冷蔵後の外観	上部にわずかに透明な液層があるが、底部に沈降したアルミナ微粉末層はわずかであった。			上部の透明な液層と底部に沈降したアルミナ微粉末層とを明確に区別することができた。		
再混合性	全体を容易に混和でき、底部に沈降したアルミナ微粉末層を容易に再混合することができた。			底部に沈降したアルミナ微粉末層は非常に硬いために、これを均一に再混合することは困難であった。		
シリコーンゴム硬度（ＪＩＳ Ａ）	８２	８０	８２	８０	８１	８０
熱伝導率（ｃａｌ／ｃｍ・ｓｅｃ・℃）	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	2.9×10^{-3}	3.5×10^{-3}

【００２８】

［実施例４］

実施例１において、平均粒子径が９μｍである球状アルミナ微粉末４００重量部および平均粒子径が２５μｍである非球状アルミナ微粉末２００重量部の代わりに、平均粒子径が９μｍである非球状アルミナ微粉末３００重量部および平均粒子径が２０μｍである球状アルミナ微粉末３００重量部を配合した以外は実施例１と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これ

を硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表２に示した。

【００２９】

［比較例４］

実施例４において、オルガノシロキサンオリゴマーを配合しない以外は実施例４と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表２に示した。

【００３０】

［実施例５］

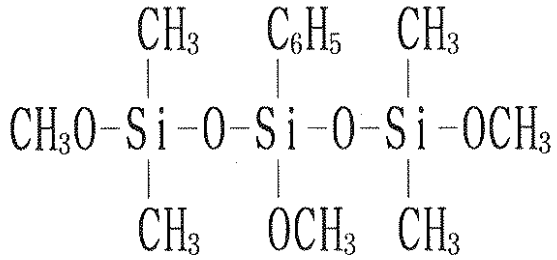
実施例１において、平均粒子径が９μｍである球状アルミナ微粉末４００重量部および平均粒子径が２５μｍである非球状アルミナ微粉末２００重量部の代わりに、平均粒子径が９μｍである球状アルミナ微粉末４００重量部および平均粒子径が２０μｍである球状アルミナ微粉末２００重量部を配合した以外は実施例１と同様にして熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表２に示した。

【００３１】

［実施例６］

ロスミキサーにより、粘度が１００センチポイズである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン１００重量部、ヘキサメチルジシラザン５重量部および水１重量部をあらかじめ混合した後、これに平均粒子径が９μｍである球状アルミナ微粉末４００重量部および平均粒子径が２５μｍである非球状アルミナ微粉末２００重量部を室温で均一に混合した。次に、これを１０ｍｍＨｇの減圧下で１５０℃に加熱しながら混合して、未反応のヘキサメチルジシラザン、水およびアンモニア等の副生成物を除去した。その後、室温まで冷却して、これに粘度が５センチポイズであり、分子鎖側鎖に平均３個のケイ素原子結合水素原子を含有する分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体５重量部、粘度が１２センチポイズである、式：

【化７】



で表されるオルガノシロキサンオリゴマー１重量部、白金の１，１，３，３，－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサン錯体（上記の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンに対して白金金属原子が重量単位で５ｐｐｍとなる量である。）および２－フェニル－３－ブチン－２－オール０．１重量部を均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。この熱伝導性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性、および、これを硬化して得られたシリコーンゴムの熱伝導率を表２に示した。

【００３２】

【表２】

	本発明			比較例
	実施例４	実施例５	実施例６	比較例４
熱伝導性シリコーンゴム組成物 粘度（ポイズ）				
３ｒｐｍにおける粘度	３６０	３９０	３８０	１７０
６ｒｐｍにおける粘度	２５０	２８０	２５０	１５０
チクソトロピー性	１．４	１．４	１．５	１．１
貯蔵安定性 １ヶ月冷蔵後の外観	上部にわずかに透明な液層があるが、底部に沈降したアルミナ微粉末層はわずかであった。			上部の透明な液層と底部に沈降したアルミナ微粉末層とを明確に区別することができた。
再混合性	全体を容易に混和でき、底部に沈降したアルミナ微粉末層を容易に再混合することができた。			底部に沈降したアルミナ微粉末層は非常に硬いために、これを均一に再混合することは困難であった。
シリコーンゴム 硬度（ＪＩＳ Ａ）	８２	８１	８１	８１
熱伝導率（ｃａｌ／ｃｍ・ｓｅｃ・℃）	3.2×10^{-3}	3.3×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.2×10^{-3}

【００３３】

【発明の効果】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は高熱伝導性のシリコーンゴムを形成するために多量のアルミナ微粉末を配合しているにもかかわらず、アルミナ微粉末が沈降しにくく、また、たとえアルミナ微粉末が沈降していても均一に再分散させることが容易であるという特徴がある。

フロントページの続き

(72)発明者　峰　勝利
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内

審査官　前田　孝泰

(56)参考文献　特開平０２－０９７５５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３０６２９０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１５７５６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１４７８４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１０５８１４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２５１４６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－００１２３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０４１３６２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０６９６６１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０００８３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１５７７２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２８７８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１３３４３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０２０５６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４０８１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３２８１６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３１９４２５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 83/00- 83/16
CA(STN)
REGISTRY(STN)