

(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

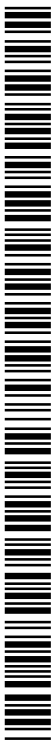
(43) 国際公開日
2014 年 11 月 27 日(27.11.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/188841 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061545
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 24 日(24.04.2014)
- (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 2013-107731 2013 年 5 月 22 日(22.05.2013) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社(DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 2 号 ゲートシティ大崎イーストタワー 8 階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松島 昌幸(MATSUSHIMA Masayuki); 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 2 号 ゲートシティ大崎イーストタワー 8 階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所(TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市多摩区三田 1 - 2 6 - 2 8 ニューウェル生田ビル 2 0 1 号室 Kanagawa (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, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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))



WO 2014/188841 A1

(54) Title: PHOTOCURABLE ACRYLIC THERMO-CONDUCTING COMPOSITION, ACRYLIC THERMOCONDUCTIVE SHEET, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 光硬化性アクリル系熱伝導組成物、アクリル系熱伝導性シート及びその製造方法

(57) Abstract: A photocurable acrylic thermo-conducting composition suitable for an acrylic thermoconductive sheet contains: a (meth)acrylic acid ester monomer; 300 to 2000 parts by mass of a thermoconductive filler with respect to 100 parts by mass of the (meth)acrylic acid ester monomer; 0.5 to 7.0 parts by mass of a photo-radical polymerization initiator; 0.5 to 4.0 parts by mass of a primary oxidation inhibitor; 0.5 to 8.0 parts by mass of a secondary oxidation inhibitor; and 0.1 to 4.0 parts by mass of a heat degradation inhibitor.

(57) 要約: アクリル系熱伝導性シート用に適した光硬化性アクリル系熱伝導組成物は、(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、(メタ)アクリル酸エステルモノマー 100 質量部に対し、熱伝導性フィラー 300 ~ 2000 質量部と、光ラジカル重合開始剤 0.5 ~ 7.0 質量部と、一次酸化防止剤 0.5 ~ 4.0 質量部と、二次酸化防止剤 0.5 ~ 8.0 質量部と、熱劣化防止剤 0.1 ~ 4.0 質量部とを含有する。

明 細 書

発明の名称：

光硬化性アクリル系熱伝導組成物、アクリル系熱伝導性シート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性アクリル系熱伝導組成物、それから得られるアクリル系熱伝導性シート及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 駆動の際に発熱を伴うＩＣチップなどの電気素子を、ヒートシンク等の放熱部材に密着させるために熱伝導性シートが広く使用されている。このような熱伝導性シートとしては、光硬化性のシリコン系化合物やアクリル系化合物等の光硬化性化合物と光重合開始剤とを含有する光硬化性バインダ組成物に、アルミナ微粒子等の熱伝導性フィラ等を分散させた光硬化性熱伝導組成物をシート化し、光硬化させたものが使用されている（特許文献１，２）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００４－０９０５１６号公報
特許文献２：特開２００４－３１５６６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、光硬化性バインダ組成物の主たる硬化成分としてシリコン系化合物を使用したシリコン系熱伝導性シートの場合、光硬化後のシリコン系樹脂自体の耐熱性や耐酸素劣化性は良好なものの、材料コストが高く、しかもシート表面から、熱分解により絶縁性のシリカを生じさせる３～５量体の環状シロキサンのガスが放出される場合があり、電子機器の接点障

害を引き起こすという欠点がある。

[0005] 一方、光硬化性バインダ組成物の主たる硬化成分として、シリコーン系化合物よりも材料コストメリットのあるアクリル系化合物を使用したアクリル系熱伝導性シートの場合、低分子シロキサンガスの放出は当然に生じないために、接点障害の発生は抑制されるものの、シリコーン系熱伝導性シートに比べ、耐熱性が劣り、光硬化後のアクリル系樹脂が活性酸素のために生じたパーオキシラジカルやヒドロパーオキサイドにより酸化劣化し、それに伴い熱伝導性シートの柔軟性が失われ、その熱伝導性特性が低下するという問題がある。

[0006] このため、光硬化性アクリル系熱伝導組成物に、パーオキシラジカルを捕捉する、いわゆる一次酸化防止剤と、ヒドロパーオキサイドを分解する、いわゆる二次酸化防止剤とを添加することにより、パーオキシラジカルやヒドロパーオキサイドによるアクリル系熱伝導性シートの酸化劣化を防止することが試みられている。しかし、過剰に添加すると、光硬化性アクリル系熱伝導組成物中の光硬化性バインダ組成物の紫外線照射による光ラジカル重合硬化反応の際に、光重合開始剤を失活させてしまうため、アクリル系熱伝導性シートの酸化劣化をある程度抑制できるものの、アクリル系熱伝導性シートを高熱環境下で使用した場合に生ずるアクリル系樹脂の熱と酸素との作用による熱劣化については、十分に抑制できたとは言えず、アクリル系熱伝導性シートの柔軟性が低下してしまうという問題がある。

[0007] 本発明の目的は、以上の従来の問題点を解決しようとするものであり、一次酸化防止剤と二次酸化防止剤とを含有し、アクリル系熱伝導性シート用に特に適した光硬化性アクリル系熱伝導組成物であって、熱と酸素とによる柔軟性の低下を防止したアクリル系熱伝導性シートを形成することを可能にする光硬化性アクリル系熱伝導組成物、並びにそれから得られるアクリル系熱伝導性シート及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、光硬化性アクリル系熱伝導組成物に、一次酸化防止剤と二次

酸化防止剤とに加えて、一般に光重合後のポリマーの熱劣化をポリマーラジカルの捕捉により防止する熱劣化防止剤であって、光重合前の光硬化性バインダ組成物には配合されることのなかった熱劣化防止剤を、所定割合で配合することにより、上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 即ち、本発明は、アクリル系熱伝導性シート用に適した光硬化性アクリル系熱伝導組成物であって、（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、（メタ）アクリル酸エステルモノマー１００質量部に対し、熱伝導性フィラ３００～２０００質量部と、光ラジカル重合開始剤０．５～７．０質量部と、一次酸化防止剤０．５～４．０質量部と、二次酸化防止剤０．５～８．０質量部と、熱劣化防止剤０．１～４．０質量部とを含有することを特徴とする光硬化性アクリル系熱伝導組成物を提供する。

[0010] また、本発明は、この光硬化性アクリル系熱伝導組成物のシート状光硬化物からなることを特徴とするアクリル系熱伝導性シートを提供する。

[0011] 更に、本発明は、熱伝導性フィラを含有する光硬化性アクリル系熱伝導組成物を、シート状に成形し、紫外線を照射して光重合させることによりアクリル系熱伝導性シートを製造する方法において、

該光硬化性アクリル系熱伝導組成物として、（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、（メタ）アクリル酸エステルモノマー１００質量部に対し、熱伝導性フィラ３００～２０００質量部と、光ラジカル重合開始剤０．５～７．０質量部と、一次酸化防止剤０．５～４．０質量部と、二次酸化防止剤０．５～８．０質量部と、熱劣化防止剤０．１～４．０質量部とを含有するものを使用することを特徴とする製造方法を提供する。

発明の効果

[0012] アクリル系熱伝導性シートに適した本発明の光硬化性アクリル系熱伝導組成物は、（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、熱伝導性フィラと、光ラジカル重合開始剤と、一次酸化防止剤と、二次酸化防止剤と、更にポリマーラジカル捕捉性の熱劣化防止剤とを、特定割合で含有する。この光硬化性ア

クリル系熱伝導組成物は、光重合前に既に熱劣化防止剤を含有している。従って、この光硬化性アクリル系熱伝導組成物の光重合反応が阻害されることが予想されるところ、予想外にも紫外線の照射による光重合反応が大きく阻害されることはなく、しかも、光重合後のアクリル系熱伝導性シート中には熱劣化防止作用が保持されている熱劣化防止剤が含有されている。よって、本発明の光硬化性アクリル系熱伝導組成物によれば、一次酸化防止剤と二次酸化防止剤とにより酸化劣化が防止され、しかも熱と酸素とによる熱劣化も防止されたアクリル系熱伝導性シートを提供できる。

発明を実施するための形態

[0013] <光硬化性アクリル系熱伝導組成物>

本発明は、アクリル系熱伝導性シート用に適した光硬化性アクリル系熱伝導組成物である。この光硬化性アクリル系熱伝導組成物は、(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、熱伝導性フィラと、光ラジカル重合開始剤と、一次酸化防止剤と、二次酸化防止剤と、熱劣化防止剤とを、特定割合で含有する。

[0014] ((メタ)アクリル酸エステルモノマー)

(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、公知の単官能(メタ)アクリレート(ここで、(メタ)アクリレートにはアクリレートとメタクリレートとが包含される)、二官能以上の多官能(メタ)アクリレートを使用することができる。本発明においては、接着剤を熱硬化性とするために、アクリル系モノマーの少なくとも一部に多官能(メタ)アクリレートを使用することが好ましい。

[0015] 単官能(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-メチルブチル(メタ)アクリレート、*n*-ペンチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-ヘプチル(メタ)アクリレート、2-メチル

ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ブチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート、n-ノニル（メタ）アクリレート、n-デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、モルホリン-4-イル（メタ）アクリレート等が挙げられる。二官能（メタ）アクリレートとしては、ビスフェノールF-EO変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA-EO変性ジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエン（メタ）アクリレート等が挙げられる。三官能（メタ）アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。四官能以上の（メタ）アクリレートとしては、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。その他に、多官能ウレタン（メタ）アクリレートも使用することができる。具体的には、M1100、M1200、M1210、M1600（以上、東亜合成（株））、AH-600、AT-600（以上、共栄社化学（株））等が挙げられる。

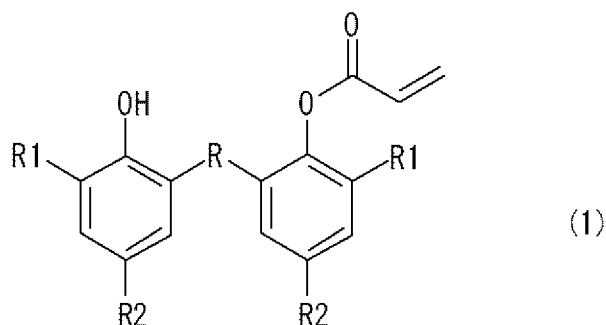
[0016] 特に好ましい（メタ）アクリル酸エステルモノマーとして、アクリル系熱伝導性シートに好ましい柔軟性を付与する点から2-エチルヘキシルアクリレート又はラウリルアクリレートを挙げることができる。

[0017] （熱劣化防止剤）

熱劣化防止剤は、光硬化性アクリル系熱伝導組成物の熱と酸素による熱劣化を防止するものである。熱劣化防止剤は、通常、熱と酸素との作用により生じたポリマーラジカルを捕捉し、安定なラジカル化合物として保持するものである。

[0018] 本発明においては、熱劣化防止剤として、以下の式(1)の1, 1 - ビス(2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジー t e r t - アルキルフェニル)アルカンのアクリル酸モノエステルを好ましく使用することができる。

[0019]



[0020] ここで、フェニル基の3位に結合するR1は、炭素数4～6の第3級アルキル基であり、具体的には、第3級ブチル基、第3級ペンチル基、第3級ヘキシル基を好ましく挙げることができる。中でも、第3級ブチル基、第3級ペンチル基が特に好ましい。

[0021] また、フェニル基の5位に結合するR2は、炭素数1～5のアルキル基、炭素数3～5の第2級アルキル基、炭素数4～5の第3級アルキル基を挙げることができる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第2級ブチル基、第3級ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、第2級ペンチル基、第3級ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、第2級ヘキシル基、第3級ヘキシル基等を挙げることができる。中でも、メチル基、第3級ブチル基、第3級ペンチル基が好ましい。

[0022] 二つのフェニル残基が結合するRは、2価の炭化水素基であり、好ましくは $-(CH_2)_n$ -基 (n は1～2の整数である)、 $-(CH(CH_3))_n$ -基 (n は1～2の整数である) である。中でも、 $-(CH(CH_3))$ -基が好ましい。

[0023] 従って、熱劣化防止剤の好ましい具体例としては、1, 1 - ビス (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t e r t - アルキルフェニル) アルカンのアクリル酸モノエステル、特に好ましい具体例としては、1, 1 - ビス (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t e r t - ペンチルフェニル) エタンのアクリル酸モノエステル (Sumilizer GS、住友化学 (株)) を挙げることができる。

[0024] 熱劣化防止剤の光硬化性アクリル系熱伝導組成物中の含有量は、熱劣化防止剤の適正な添加効果を実現し且つ硬化が阻害されないようにする観点から、(メタ) アクリル酸エステルモノマー 100 質量部に対し、0.1 ~ 4.0 質量部、好ましくは 0.2 ~ 3.0 質量部である。

[0025] また、後述する一次防止剤 100 質量部に対する熱劣化防止剤の配合量は、劣化防止剤の適正な添加効果を実現し且つ硬化阻害が生じないようにする観点から、好ましくは 10 ~ 130 質量部、より好ましくは 20 ~ 100 質量部である。

[0026] (一次酸化防止剤)

一次酸化防止剤は、パーオキシラジカルを捕捉して樹脂の酸化劣化を防止するためのものであり、従来公知の一次酸化防止剤を適用することができ、好ましくはフェノール系酸化防止剤を使用することができる。フェノール系酸化防止剤としては、ヘキサメチレンビス [(3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アミド]、4, 4' - チオビス (6 - t e r t - ブチル - m - クレゾール)、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4 - エチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、ビス [(3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - t e r t - ブチルフェニル) ブチリックアシッド) グリコールエステル、2, 2' - エチリデンビス (4, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス (4 - s e c - ブチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t e r t - ブチルフェニル) ブタン、ビス [(2 - t e r t - ブ

チル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-{(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、トリエチレングリコールビス[(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ブタン等が挙げられる。中でも、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ブタンを好ましく挙げるができる。

[0027] 一次酸化防止剤の光硬化性アクリル系熱伝導組成物中の含有量は、一次酸化防止剤の適正な添加効果を実現し且つ硬化が阻害されないようにする観点から、(メタ)アクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、0.5~4.0質量部、好ましくは1.0~3.0質量部である。

[0028] (二次酸化防止剤)

二次酸化防止剤は、ヒドロオキサイドラジカルを分解して樹脂の酸化劣化を防止するためのものであり、従来公知の二次酸化防止剤を適用することができ、好ましくはリン系酸化防止剤を使用することができる。リン系酸化防止剤としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス[2-tert-ブチル-4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル]ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチ

ルジフェニルホスファイト、ジ（デシル）モノフェニルホスファイト、ジ（トリデシル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4，6-トリ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（トリデシル）イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ（トリデシル）-4，4'-n-ブチリデンビス（2-tert-ブチル-5-メチルフェノール）ジホスファイト、ヘキサ（トリデシル）-1，1，3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタントリホスファイト、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ビフェニレンジホスホナイト、9，10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2，2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェニル）-2-エチルヘキシルホスファイト、4-[3-[（2，4，8，10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d，f][1，3，2]ジオキサホスフェピン）-6-イルオキシ]プロピル]-2-メチル-6-tert-ブチルフェノール等を挙げることができる。中でも、4-[3-[（2，4，8，10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d，f][1，3，2]ジオキサホスフェピン）-6-イルオキシ]プロピル]-2-メチル-6-tert-ブチルフェノールを好ましく挙げることができる。

[0029] 二次酸化防止剤の光硬化性アクリル系熱伝導組成物中の含有量は、二次酸化防止剤の適正な添加効果を実現し且つ硬化が阻害されないようにする観点から、（メタ）アクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、0.5～8.0質量部、好ましくは0.8～4.0質量部である。

[0030] 一次酸化防止剤100質量部に対する二次酸化防止剤の配合量は、二次酸化防止剤の適正な添加効果を実現し且つ硬化阻害が生じないようにする観点

から、好ましくは50～270質量部、より好ましくは80～130質量部である。

[0031] (光ラジカル重合開始剤)

光ラジカル重合開始剤としては、従来公知の光ラジカル重合開始剤を適用することができる。例えば、アセトフェノン系光重合開始剤として、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン (Irgacure 184、BASFジャパン (株))、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン (Darocure 1173、BASFジャパン (株))、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (Irgacure 651、BASFジャパン (株))、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル (2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン (Darocure 2959、BASFジャパン (株))、2-ヒドロキシ-1-[4-{4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル}フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン (Irgacure 127、BASFジャパン (株))等が挙げられる。ベンジルケタール系光重合開始剤として、ベンゾフェノン、フルオレノン、ジベンゾスベロン、4-アミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。リン系光重合開始剤として、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド (Irgacure 819、BASFジャパン (株))、(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ジフェニルフォスフィンオキサイド (Darocure TPO、BASFジャパン (株))等が挙げられる。中でも、円滑な光硬化を実現する点から、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、特にビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイドを挙げることができる。

[0032] 光ラジカル重合開始剤の光硬化性アクリル系熱伝導組成物中の含有量は、適正な硬化物性を得る観点から、(メタ)アクリル酸エステルモノマー10

0質量部に対し、0.5～7.0質量部、好ましくは1.0～3.0質量部である。

[0033] (熱伝導性フィラ)

熱伝導性フィラとしては、球状、扁平状、繊維状の従来公知の熱伝導性フィラを使用することができる。形状や大きさの異なるものを2種以上併用してもよい。

[0034] 熱伝導性フィラの大きさとしては、球状もしくは扁平状の場合、平均粒子径が好ましくは0.1～100 μm 、より好ましくは1～80 μm であり、繊維状の場合、平均長が好ましくは1 μm ～6mm、より好ましくは5～900 μm である。

[0035] 熱伝導性フィラの実例としては、アルミナ、窒化アルミニウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の絶縁性金属酸化物フィラ、シリコン、SiC等の半導体フィラ、銅、銀、アルミニウムなどの金属フィラ、フェライト、センダスト、アモルファス金属等の磁性フィラ、ガラス繊維、炭素繊維などの繊維フィラ等を挙げることができる。中でも、良好な難燃性と絶縁性とを実現する点から、水酸化アルミニウム、アルミナ、酸化マグネシウムを好ましく使用することができる。

[0036] 熱伝導性フィラの光硬化性アクリル系熱伝導組成物中の含有量は、少なすぎると熱抵抗を十分に低減することができず、多すぎると樹脂成分量が相対的に減少し、十分に混合することが困難となるので、(メタ)アクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、好ましくは300～2000質量部、より好ましくは650～1400質量部である。

[0037] 本発明の光硬化性アクリル系熱伝導組成物は、熱伝導性シートに柔軟性を付与するためにアクリル系樹脂用に使用されている公知の可塑剤を含有することができる。例えば、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、ヒマシ油系脂肪酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、トリメット酸系可塑剤、ピロメット酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系

可塑剤等を含有することができる。これらの可塑剤の光硬化性アクリル系熱伝導組成物中の含有量は、適正な可塑剤の添加効果を得るために、（メタ）アクリル酸エステルモノマー 100 質量部に対し、好ましくは 20～220 質量部、より好ましくは 50～200 質量部である。

[0038] 光硬化性アクリル系熱伝導組成物は、更に必要に応じてシランカップリング剤、シリカ、マイカなどの充填剤、顔料、帯電防止剤、酸化防止剤、防錆剤、分散剤、沈降抑制剤、難燃剤等を含有することができる。

[0039] （光硬化性アクリル系熱伝導組成物の調製）

光硬化性アクリル系熱伝導組成物は、それぞれ所定の配合量で、（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、熱伝導性フィラと、光ラジカル重合開始剤と、一次酸化防止剤と、二次酸化防止剤と、更に熱劣化防止剤と、必要により配合されるその他の添加剤とを、常法により、例えば衛星式攪拌装置（（株）シンキー）により均一に混合することにより調製することができる。

[0040] ＜アクリル系熱伝導性シート及びその製造＞

本発明の光硬化性アクリル系熱伝導組成物は、シート状光硬化物とすることによりアクリル系熱伝導性シートとして使用できる。即ち、熱伝導性フィラを含有する光硬化性アクリル系熱伝導組成物を、シート状に成形し、紫外線を照射して光重合させることによりアクリル系熱伝導性シートを製造することができる。具体的には、まず、以上説明した熱伝導性フィラを含有する光硬化性アクリル系熱伝導組成物を、カレンダー法等の常法により、通常 500～2000 μm 厚のシート状に成形する。このシートに対し、紫外線ランプから、300～400 nm に最大強度を持つ紫外線を、1 mW/cm² の照射強度で、シートの両面それぞれに同時に 5 分間照射して光重合硬化させることによりアクリル系熱伝導性シートを製造することができる。

[0041] なお、本発明において、アクリル系熱伝導性シートの“熱伝導性”の度合いは、好ましくは 1～5 W・m⁻¹・K⁻¹、より好ましくは 1～3 W・m⁻¹・K⁻¹ である。

実施例

[0042] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1 ～ 2、比較例 1 ～ 5

表 1 の配合の成分を、衛星式攪拌装置（（株）シンキー）を用いて均一に混合することにより光硬化性アクリル系熱伝導組成物を調製した。次に、この光硬化性アクリル系熱伝導組成物を、バーコーターより 1 0 0 0 μ m 厚のシートに成形した。このシートに対し、3 0 0 ～ 4 0 0 n m の波長に最大強度を持つ紫外線ランプから、1 m W / c m ² の照射強度で、シートの両面それぞれに同時に 5 分間照射して光重合硬化させることによりアクリル系熱伝導性シートを製造した。

[0043] <圧縮維持率の測定>

得られたアクリル系熱伝導性シートの柔軟性が、熱と酸素とによる熱劣化により失われる程度を、1 2 5 ° C 又は 1 5 0 ° C、1 0 0 時間のエージング処理後の圧縮維持率を測定することにより評価した。併せて、エージング処理後の着色の度合いを目視観察した。得られた結果を表 1 に示す。

[0044] なお、圧縮維持率（％）を測定する前提として、エージング前の圧縮率（初期圧縮率）を測定した。具体的には、各実施例及び各比較例で作成された熱伝導性シートを、所定の大きさ（1 3 . 0 m m × 9 . 5 m m × 1 0 0 0 μ m（厚））にカットし、9 8 . 1 3 5 k P a の荷重をかけ、安定した後の厚み（初期圧縮厚[μ m]）を測定し、以下の式（1）に従って初期圧縮率（％）を求めた。また、圧縮維持率（％）は、エージング後の圧縮率をエージング前の圧縮率（初期圧縮率）と同様に測定し、以下の式（2）に従って求めた。

[0045] 初期圧縮率（％）＝ $\left(\frac{1000 - \text{初期圧縮厚}}{1000}\right) \times 100$ (1)

[0046] 圧縮維持率（％）＝ $\left(\frac{\text{エージング後圧縮率}}{\text{初期圧縮率}}\right) \times 100$ (2)

[0047] 1 2 0 ° C エージング後並びに 1 5 0 ° C エージング後の圧縮維持率は、実用上、6 5 % 以上であることが望まれる。また、エージング後に着色しないことが望ましい。

[0048] [表1]

成分名 (質量部)	実施例		比較例				
	1	2	1	2	3	4	5
2-エチルヘキシルアクリレート	14.81	14.79	14.82	14.80	14.80	14.80	14.79
ポリプロピレン/ポリブチレン/ポリオレフィン系共重合体(n=約12) アロニックスM-270(東亜合成(株))	0.280	0.280	0.280	0.280	0.280	0.280	0.280
脂肪族系可塑剤	6.930	6.960	6.900	6.890	6.940	6.890	6.930
フェノール系一次酸化防止剤 AO-50(株)ADEKA	0.12	0.12	0.32	—	—	0.12	0.12
リン系二次酸化防止剤 SumilizerGP(住友化学(株))	0.12	0.12	—	0.32	—	0.12	0.12
熱劣化防止剤 SumilizerGS(住友化学(株))	0.09	0.02	—	—	0.32	—	0.82
光ラジカル重合開始剤 Irgacure819,BASFジャパン(株)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
光ラジカル重合開始剤 Irgacure184,BASFジャパン(株)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
水酸化アルミニウム粒子(平均粒径80-85 μm)	60.4	60.4	60.4	60.4	60.4	60.4	60.4
チタネート処理水酸化アルミニウム粒子(平均粒径7.4 μm)	61.2	61.2	61.2	61.2	61.2	61.2	61.2
<圧縮維持率の測定結果>							
初期圧縮率(%)	20.67	24.59	17.52	21.47	22.03	25.43	66.04
125℃,100hrエージング後圧縮率(%)	19.02	16.73	12.89	17.83	19.12	16.68	56.3
150℃,100hrエージング後圧縮率(%)	14.21	16.65	10.72	13.54	4.85	14.9	20.37
125℃,100hrエージング圧縮維持率(%)	92.02	68.04	73.57	83.05	86.79	65.59	85.25
150℃,100hrエージング圧縮維持率(%)	68.7	67.7	61.2	63.1	22.0	58.6	30.8
着色の程度	なし	なし	微茶変	微茶変	茶変	微茶変	茶変

[0049] 表1から分かるように、実施例1及び2で得られたアクリル系熱伝導性シートは、125℃及び150℃のそれぞれの温度での100時間エージング後において、圧縮維持率が65%を超えていた。エージング後の着色も観察されなかった。

[0050] それに対し、比較例1で得られた熱伝導性シートの場合、一次酸化防止剤を使用しているものの、二次酸化防止剤と熱劣化防止剤とを使用していないため、150℃、100時間エージング後において、圧縮維持率が65%を下回ってしまった。しかも着色が観察された。

[0051] 比較例2で得られたアクリル系熱伝導性シートの場合、二次酸化防止剤を使用しているものの、一次酸化防止剤と熱劣化防止剤とを使用していないため、150℃、100時間エージング後において、圧縮維持率が65%を下回ってしまった。しかも着色が観察された。

[0052] 比較例3で得られたアクリル系熱伝導性シートの場合、熱劣化防止剤を使用しているものの、一次酸化防止剤と二次酸化防止剤とを使用していないため、150℃、100時間エージング後において、圧縮維持率が65%を大

きく下回ってしまった。しかも着色が観察された。

[0053] 比較例4で得られたアクリル系熱伝導性シートの場合、一次酸化防止剤と二次酸化防止剤とを使用しているものの、熱劣化防止剤を使用していないため、150℃、100時間エージング後において、圧縮維持率が65%を下回ってしまった。しかも着色が観察された。

[0054] 比較例5で得られたアクリル系熱伝導性シートの場合、一次酸化防止剤と二次酸化防止剤と熱劣化防止剤とを使用しているものの、熱劣化防止剤の含有量が過剰であったため、そもそも光重合が十分進まず、硬化が不十分であった。また、150℃、100時間エージング後において、圧縮維持率が65%を大きく下回ってしまった。しかも着色が観察された。

産業上の利用可能性

[0055] アクリル系熱伝導性シート用に適した本発明の光硬化性アクリル系熱伝導組成物は、(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、熱伝導性フィラと、ラジカル重合開始剤と、一次酸化防止剤と、二次酸化防止剤と、更にポリマラジカル捕捉性の熱劣化防止剤とを、特定割合で含有する。このため、紫外線の照射による光重合反応が大きく阻害されることはなく、しかも、光重合後のアクリル系熱伝導性シート中には熱劣化防止作用が保持されている熱劣化防止剤が含有されている。よって、本発明の光硬化性アクリル系熱伝導組成物は、酸化劣化にも熱劣化にも耐性を有するアクリル系熱伝導性シートの製造に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] アクリル系熱伝導性シート用に適した光硬化性アクリル系熱伝導組成物であって、(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、(メタ)アクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、熱伝導性フィラ300～2000質量部と、光ラジカル重合開始剤0.5～7.0質量部と、一次酸化防止剤0.5～4.0質量部と、二次酸化防止剤0.5～8.0質量部と、熱劣化防止剤0.1～4.0質量部とを含有することを特徴とする光硬化性アクリル系熱伝導組成物。
- [請求項2] 熱劣化防止剤が、1, 1 - ビス(2 - ヒドロキシ - 3 - *tert* - アルキル - 5 - アルキルフェニル) アルカンのアクリル酸モノエステルである請求項1記載の光硬化性アクリル系熱伝導組成物。
- [請求項3] 熱劣化防止剤が、1, 1 - ビス(2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - *tert* - アルキルフェニル) アルカンのアクリル酸モノエステルである請求項1記載の光硬化性アクリル系熱伝導組成物。
- [請求項4] 熱劣化防止剤が、1, 1 - ビス(2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - *tert* - ペンチルフェニル) エタンのアクリル酸モノエステルである請求項1記載の光硬化性アクリル系熱伝導組成物。
- [請求項5] 一次酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤であり、二次酸化防止剤がリン系酸化防止剤である請求項1～4のいずれかに記載の光硬化性アクリル系熱伝導組成物。
- [請求項6] 一次酸化防止剤が *n* - オクタデシル - 3 - (4' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - *tert* - ブチルフェニル) ブタンであり、二次酸化防止剤が、4 - [3 - [(2, 4, 8, 10 - テトラ - *tert* - ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン) - 6 - イルオキシ] プロピル] - 2 - メチル - 6 - *tert* - ブチルフェノールである請求項1～5のいずれかに記載の光硬化性アクリル系熱伝導組成物。
- [請求項7] 一次酸化防止剤100質量部に対する、二次酸化防止剤の配合量が

50～270質量部であり、熱劣化防止剤の配合量が10～130質量部である請求項1～6のいずれかに記載の光硬化性アクリル系熱伝導組成物。

[請求項8] (メタ)アクリル酸エステルモノマーが、2-エチルヘキシルアクリレート又はラウリルアクリレートである請求項1～7のいずれかに記載の光硬化性アクリル系熱伝導組成物。

[請求項9] 光ラジカル重合開始剤が、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイドである請求項1～8のいずれかに記載の光硬化性アクリル系熱伝導組成物。

[請求項10] 熱伝導性フィラが、水酸化アルミニウム、アルミナ又は酸化マグネシウムである請求項1～9のいずれかに記載の光硬化性アクリル系熱伝導組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の光硬化性アクリル系熱伝導組成物のシート状光硬化物からなることを特徴とするアクリル系熱伝導性シート。

[請求項12] 熱伝導性フィラを含有する光硬化性アクリル系熱伝導組成物を、シート状に成形し、紫外線を照射して光重合させることによりアクリル系熱伝導性シートを製造する方法において、

該光硬化性アクリル系熱伝導組成物として、(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、(メタ)アクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、熱伝導性フィラ300～2000質量部と、光ラジカル重合開始剤0.5～7.0質量部と、一次酸化防止剤0.5～4.0質量部と、二次酸化防止剤0.5～8.0質量部と、熱劣化防止剤0.1～4.0質量部とを含有するものを使用することを特徴とする製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F2/50(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)

C08F2/44, C08F2/50

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-002527 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2006-160830 A (3M Innovative Properties Co.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims; examples & US 2008/0081859 A1 & US 2010/0020496 A1 & EP 1833903 A1 & WO 2006/062614 A1 & AT 525430 T	1-12

☒ 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
17 July, 2014 (17.07.14)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2014 (29.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061545

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 2012-233099 A (3M Innovative Properties Co.), 29 November 2012 (29.11.2012), claims & WO 2012/151101 A2 & TW 201302875 A & CN 103502329 A	1-12
A	JP 2004-027039 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 29 January 2004 (29.01.2004), claims; examples (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F2/50(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. C08F2/44, C08F2/50

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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）

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-002527 A（大日本インキ化学工業株式会社）2004.01.08, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2006-160830 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）2006.06.22, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2008/0081859 A1 & US 2010/0020496 A1 & EP 1833903 A1 & WO 2006/062614 A1 & AT 525430 T	1-12

☒ 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

17.07.2014

国際調査報告の発送日

29.07.2014

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）

松元 洋

4 J

4166

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-233099 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2012. 11. 29, 特許請求の範囲 & WO 2012/151101 A2 & TW 201302875 A & CN 103502329 A	1-12
A	JP 2004-027039 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004. 01. 29, 特 許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12