(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
2021年5月20日(20.05.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/095501 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 83/04 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)
C08L 83/07 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/040097

(22) 国際出願日： 2020年10月26日(26.10.2020)

(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 2019-207067 2019年11月15日(15.11.2019) JP
特願 2020-068492 2020年4月6日(06.04.2020) 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: 岩田 充弘 (**IWATA Mitsuhiro**); 〒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 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 多畑 勇志 (**TABATA Yuji**); 〒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 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 高橋 瞳子(**TAKAHASHI Toko**); 〒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 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 石田 凛緒(**ISHIDA Rio**); 〒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 シリコー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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** THERMALLY CONDUCTIVE ADDITION CURING SILICONE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物及びその製造方法

(57) **Abstract:** This thermally conductive addition curing silicone composition contains: a heated mixture of an organopolysiloxane having at least two alkenyl groups bonded to silicon atoms in one molecule, an organohydrogen polysiloxane having at least three hydrogen atoms bonded to silicon atoms in one molecule, and aluminum oxide particles having an Na^+ ion level of 50 ppm or less when an aluminum oxide powder is heat extracted by pure water for 24 hours at 60°C and the resultant water layer is measured by ion chromatography, the aluminum oxide particles having been surface-treated by the organohydrogen polysiloxane; an organohydrogen polysiloxane having two or more hydrogen atoms bonded to silicon atoms in one molecule; and a platinum group metal catalyst. Said composition can be applied to the inside of a module including electrical/electronic components and a circuit board on which these compounded are mounted, and can exhibit exceptional post-curing stress relaxation properties and thermal conductivity.

(57) 要約：一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサンと、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^+$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム粒子との加熱混合物であって、該酸化アルミニウム粒子が上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンで表面処理されてなる混合物と、 一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個又はそれ以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、 白金族金属触媒と を含有する熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物が、電気・電子部品及びこれらを搭載した回路基板を含むモジュール内に塗布可能で、かつ硬化後、優れた応力緩和特性と熱伝導性を発揮することができる。

[続葉有]

WO 2021/095501 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

明　細　書

発明の名称 ：

熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性に優れた付加硬化型シリコーン組成物及びその製造方法に関するものであり、特に電子部品用放熱部材として使用した際に、パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、ＣＰＵ（中央処理装置）等の発熱性電子部品を損傷させることなく、電子機器に組み込むことができる、応力緩和と絶縁性に優れた熱伝導性シリコーン硬化物を与える熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年では、電子部品回路の高集積化、高電圧化に伴い、ＩＣ、回路から発生する熱量は増大しており、熱応力を緩和する目的で熱伝導性シリコーン組成物が使用されている。

熱応力の緩和目的として、熱伝導性の良好な充填剤を使用すればよいことが知られているが、このような充填剤としては、シリカ粉末、酸化アルミニウム粉末、炭化珪素粉末、窒化珪素粉末、窒化アルミニウム粉末、酸化マグネシウム粉末、ダイヤモンド粉末、鉄、ステンレススチール、銅等の金属粉末、並びにカーボン粉末等が知られている。

[0003] しかしながら、上記充填剤のうち、金属粉末、カーボン粉末は電気伝導性があり、電気絶縁を目的とする熱伝導性シリコーン組成物に使用することはできない。炭化珪素粉末、ダイヤモンド粉末はいずれも硬度が高い材料であり、これらの粉末により充填された基板内の配線や素子が摩耗、切断するおそれがある。窒化珪素粉末、窒化アルミニウム粉末、酸化マグネシウム粉末等は電気絶縁性の観点から使用可能であるが、いずれも加水分解性を示し、長期の安定性に欠け、更に２液型の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の保存性確保も困難であった。

[0004] 上記のような観点から、実際に使用可能な充填剤としては、シリカ粉末、酸化アルミニウム粉末が挙げられるが、シリカ粉末は熱伝導性が十分でなく、高い熱伝導性を与えようとすると、シリコーン組成物の粘度等の作業性が大幅に低下する。また、酸化アルミニウム粉末を使用した場合、アルミナ表面に残存するＡＩ－ＯＨ基の影響により、珪素原子に結合した水素原子と反応して脱水素反応を起こすことが知られており、低架橋密度に設定した低硬度材料では、脱水素反応の影響が無視できない。その対策として、シリルケテンアセタール等で処理した酸化アルミニウムを使用すること（特許第２７４１４３６号公報：特許文献１）や、酸化アルミニウムのｐＨを規定したシリコーンゲル組成物の提案がなされている（特許第３６７６５４４号公報：特許文献２）。

[0005] しかしながら、前記シリルケテンアセタールによる表面処理酸化アルミニウムでは、熱経時での硬さ変化が懸念され、応力緩和を主目的とする環境での使用が困難であった。また、前記ｐＨを規定した酸化アルミニウムでは無機酸の処理剤を使用しており、残存する無機酸により経時での脱水素反応が発生し、経時での硬さ変化を抑制することが困難であった。

[0006] そのため、流動性と長期保存性に優れ、硬化した後は優れた応力緩和特性と共に、経時における硬さ変化が少ない熱伝導性シリコーンゲル組成物が提案されているが、具体的な熱伝導率や２液型の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物に関しての記述がなく、また規定された酸化アルミニウムの煮沸抽出後のＮａ$^{+}$イオン量が多すぎることから、熱伝導率が２．０Ｗ／ｍ・Ｋ以上となる場合は不十分であった（特許第５８２１１６０号公報：特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第２７４１４３６号公報

特許文献2：特許第３６７６５４４号公報

特許文献3：特許第５８２１１６０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、電気・電子部品及びこれらを搭載した回路基板を含むモジュール内に塗布可能で、かつ硬化後、優れた応力緩和特性と熱伝導性を発揮することができる熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサンと、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム粒子との加熱混合物であって、該酸化アルミニウム粒子が上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンで表面処理されてなる混合物と、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個又はそれ以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、白金族金属触媒とを含有する熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物、好ましくは熱伝導性充填剤として、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウムと、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと、オルガノハイドロジェンポリシロキサンとを同時に７０℃以上の温度で加熱処理混合した後、該混合物に、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと硬化触媒を添加することにより得られる熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物、あるいは熱伝導性充填剤として、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウムと、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンとを７０℃以上の温度で加熱処理混合した後、該混合物に、硬化触媒を添加する第１液と、熱伝導性

充填剤として、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウムと、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと、特定構造のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを同時に７０℃以上の温度で加熱処理混合した後、該混合物に、特定構造のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを添加する第２液との２液型からなる熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物を用いることにより、保存性が向上し、経時での硬さ変化が抑えられることを見出し、本発明をなすに至った。

[0010] 従って、本発明は、下記に示す熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物及びその製造方法を提供する。

［１］

一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサンと、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム粒子との加熱混合物であって、該酸化アルミニウム粒子が上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンで表面処理されてなる混合物と、

一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個又はそれ以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、

白金族金属触媒と

を含有する熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

［２］

（Ａ）下記平均組成式（１）

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

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、Ｒ^{1}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数であ

る。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン：１００質量部、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

$$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$$ （２）

（式中、R^2は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～２個となる量、

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム：１，０００～７，０００質量部

の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、

（Ｄ）下記平均組成式（３）

$$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$$ （３）

（式中、R^3は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｄ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量、及び

（Ｅ）白金族金属触媒：（Ａ）成分に対して白金族金属質量で１～２００ｐｐｍ

とを含有し、組成物の熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディ

スク法において、２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋ、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、３０～８００Ｐａ・ｓである［１］に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

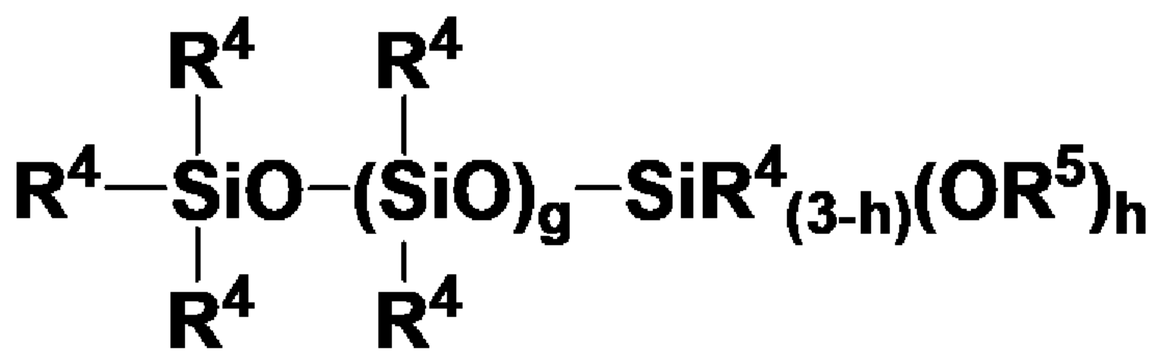
［３］

（Ｂ）成分と（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合である［２］に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

［４］

加熱処理混合物が、（Ａ）～（Ｃ）成分と、シランカップリング剤（Ｆ）及び／又は下記一般式（５）

[化1]



（５）

（式中、R^4は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、R^5は独立にアルキル基、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、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）

で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｇ）との温度７０℃以上の加熱処理混合物である［２］又は［３］に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

［５］

（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$ （１）

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、R^1は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２

、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン：１００質量部、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$　　（２）

（式中、R^2は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～２個となる量、

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム：１，０００～７，０００質量部

を７０℃以上の温度で加熱処理を行い、冷却した加熱処理混合物に、

（Ｄ）下記平均組成式（３）

$R^3_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$　　（３）

（式中、R^3は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｄ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量、及び

（Ｅ）白金族金属触媒：（Ａ）成分に対して白金族金属質量で１～２００ｐｐｍ

を添加混合することにより、得られる組成物の熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、得られる組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、３０～８００Ｐａ・ｓである熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

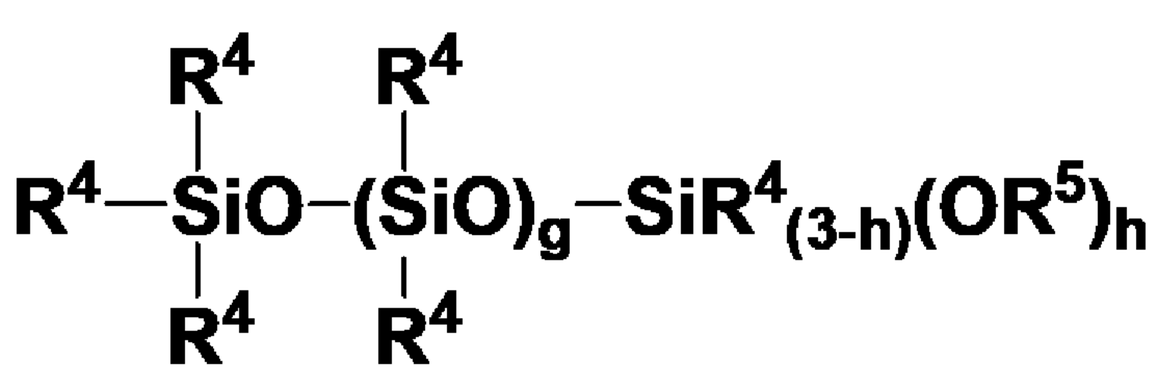
［６］

（Ｂ）成分と（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合である［５］に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

［７］

（Ａ）～（Ｃ）成分に、更にシランカップリング剤（Ｆ）及び／又は下記一般式（５）

[化2]



（５）

（式中、R^4は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、R^5は独立にアルキル基、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、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）

で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｇ）を混合して加熱処理を行う［５］又は［６］に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

［８］

（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$　　（１）

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、R^1は独立に脂肪族不飽和結合を有

さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン、及び

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム

の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、

（Ｅ）白金族金属触媒：（Ａ）成分の合計質量に対して白金族金属質量で１～２００ｐｐｍと

を含有する第１液と、

（Ａ）下記平均組成式（１）

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

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、Ｒ^{1}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

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

（式中、Ｒ^{2}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～

２個となる量、及び

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム

の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、

（Ｈ）下記平均組成式（４）

$$R^{7}_{j}H_{k}SiO_{(4-j-k)/2} \qquad (4)$$

（式中、Ｒ^{7}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｊは０．７～２．２、ｋは０．００１～０．５で、かつｊ＋ｋが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対し（Ｈ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量と

を含有する第２液と

の２液型からなり、但し、第１液は上記（Ｂ）、（Ｈ）成分を含有せず、第２液は上記（Ｅ）成分を含有せず、組成物中の（Ａ）成分の合計は１００質量部であり、（Ｃ）成分の合計は１，０００～７，０００質量部であり、第１液及び第２液それぞれの熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、第１液及び第２液それぞれの２５℃における粘度がスパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、３０～８００Ｐａ・ｓである［１］に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

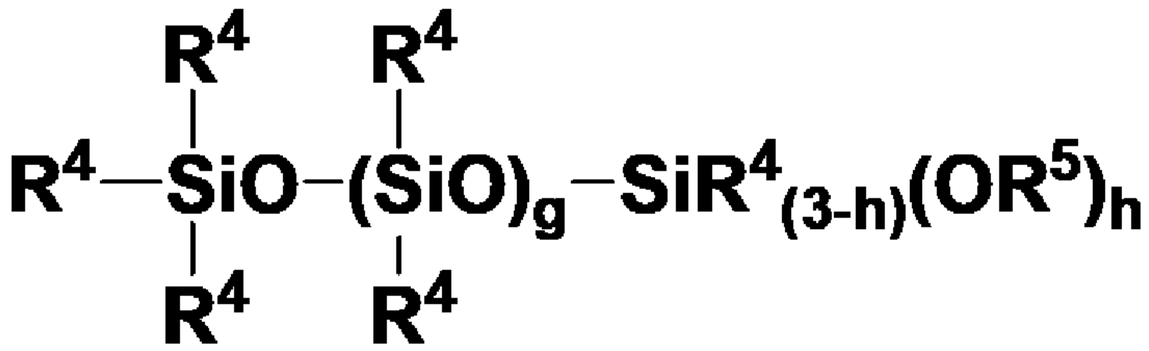
［９］

（Ｂ）成分と（Ｈ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合である［８］に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

［１０］

更にシランカップリング剤（Ｆ）及び／又は下記一般式（５）

[化3]



（５）

（式中、Ｒ[4]は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、Ｒ[5]は独立にアルキル基、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、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）

で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｇ）を、第１液に（Ａ）、（Ｃ）成分との温度７０℃以上の加熱処理混合物として、第２液に（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）成分との温度７０℃以上の加熱処理混合物として含有する［８］又は［９］に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

［１１］

（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$ （１）

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、Ｒ[1]は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン、及び

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ[+]イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム

を７０℃以上の温度で混合して加熱処理を行い、冷却した加熱処理混合物に

、

（Ｅ）白金族金属触媒：（Ａ）成分の合計質量に対して白金族金属質量で１～２００ｐｐｍ

を添加混合することにより、第１液を調製する工程、

（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$　　（１）

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、R^1は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$　　（２）

（式中、R^2は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～２個となる量、及び

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^+$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム

を７０℃以上の温度で混合して加熱処理を行い、冷却した加熱処理混合物に

、

（Ｈ）下記平均組成式（４）

$R^7_jH_kSiO_{(4-j-k)/2}$　　（４）

（式中、R^7は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｊは０．７～２．２、ｋは０．００１～０．５で、かつｊ＋ｋが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対し（Ｈ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量

を混合することにより、第２液を調製する工程

を有し、但し、第１液は（Ｂ）、（Ｈ）成分を、第２液は（Ｅ）成分を含有しないものであり、組成物中の（Ａ）成分の合計は１００質量部であり、（Ｃ）成分の合計は１，０００～７，０００質量部であり、得られる第１液及び第２液それぞれの熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、得られる第１液及び第２液それぞれの２５℃における粘度がスパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、３０～８００Ｐａ・ｓである熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

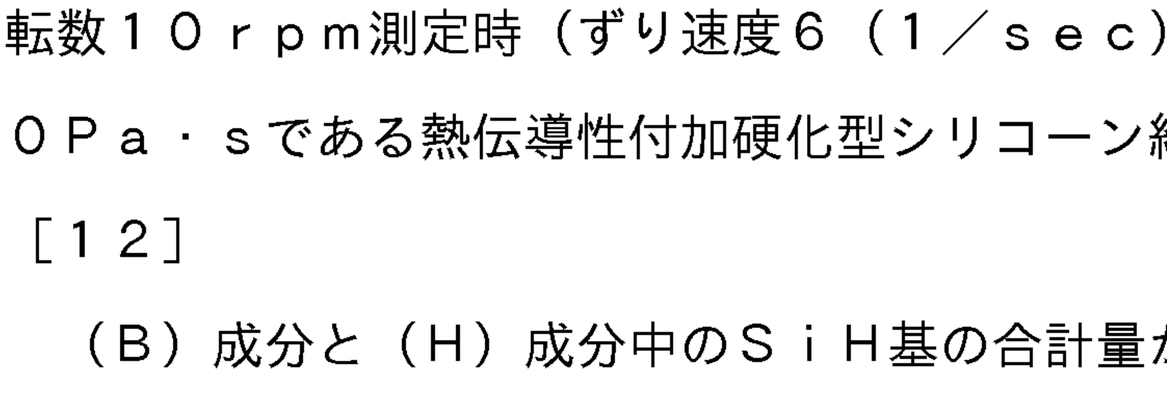
［１２］

（Ｂ）成分と（Ｈ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合である［１１］に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

［１３］

更にシランカップリング剤（Ｆ）及び／又は下記一般式（５）

[化4]



（５）

（式中、Ｒ[4]は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、Ｒ[5]は独立にアルキル基、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、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）

で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｇ）を、第１液の（Ａ）、（Ｃ）成分と、第２液の（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）成分に混合して加熱処理を行う［１１］又は［１２］に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、保存性が向上し、経時での硬さ変化が抑えられる熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物が得られ、該組成物の硬化物である熱伝導性シリコーンは、電気・電子部品及びこれらを搭載した回路基板を保護するために好適に使用し得ることから、優れた応力緩和特性と熱伝導性を発揮することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物は、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサンと、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ[+]イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム粒子との加熱混合物であって、該酸化アルミニウム粒子が上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンで表面処理されてなる混合物と、

一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個又はそれ以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、

白金族金属触媒と

を含有するものである。

[0013] ［第一実施形態］

本発明の第一実施形態の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物としては、

（Ａ）下記平均組成式（１）

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

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、R^1は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン：１００質量部、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

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

（式中、R^2は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～２個となる量、

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム：１，０００～７，０００質量部

の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、

（Ｄ）下記平均組成式（３）

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

（式中、R^3は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｄ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量、及び

（Ｅ）白金族金属触媒：（Ａ）成分に対して白金族金属質量で１～２００ｐｐｍ

とを含有し、組成物の熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋ、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、３０～８００Ｐａ・ｓのものである。

[0014] 本発明の組成物の（Ａ）成分は、組成物の主剤（ベースポリマー）となる成分である。（Ａ）成分は、下記平均組成式（１）で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基（以下、「珪素原子結合アルケニル基」という）を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサンである。前記珪素原子結合アルケニル基は、一分子中に少なくとも２個有するものであり、２～５０個有することが好ましく、２～２０個有することがより好ましい。これらの珪素原子結合アルケニル基は、分子鎖末端の珪素原子に結合していても、分子鎖非末端（即ち、分子鎖末端以外）の珪素原子に結合していても、あるいはそれらの組み合わせであってもよい。

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

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、R^1は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

[0015] 上記式（１）中、Ｒは独立に、通常、炭素原子数が２～６、好ましくは２～４のアルケニル基である。その具体例としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基等の低級アルケニル基が挙げられ、特にはビニル基が好ましい。

[0016] 上記式（１）中、Ｒ[1]は独立に、通常、炭素原子数が１～１０、好ましくは１～６の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基である。その具体例としては、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、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部又は全部が、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子で置換された、クロロメチル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等が挙げられるが、合成の容易さ等の観点から、メチル基、フェニル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基が好ましい。

[0017] 上記式（１）中、ａは０．０００１～０．２の正数であり、０．０００５～０．１の正数であることが好ましく、ｂは１．７～２．２の正数であり、１．９～２．０の正数であることが好ましく、ａ＋ｂは１．９～２．４を満足する正数であり、１．９５～２．０５を満足する正数であることが好ましい。

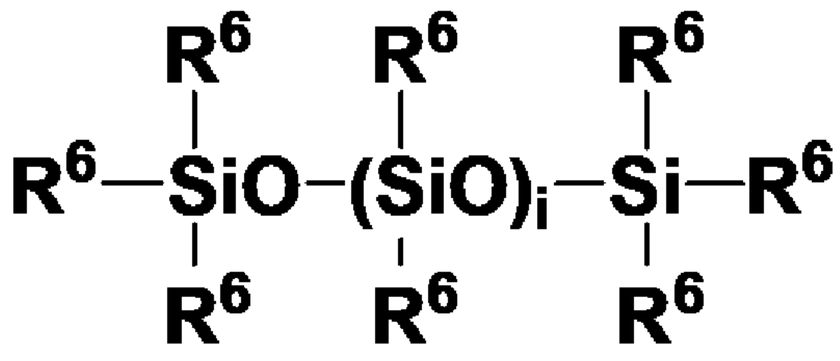
[0018] （Ａ）成分のオルガノポリシロキサンの分子構造は特に限定されず、直鎖状；分子鎖の一部に、ＲＳｉＯ$_{3/2}$単位、Ｒ[1]ＳｉＯ$_{3/2}$単位、ＳｉＯ$_{2}$単位（式中、Ｒ及びＲ[1]で表される基は、上記で定義したとおりである）等を含む分岐鎖状；環状；三次元網状（樹脂状）、及びこれらの組み合わせのいずれでもよいが、主鎖が基本的にジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンが特に好ましい。

[0019] （Ａ）成分のオルガノポリシロキサンの粘度は、好ましくは５０～１００，０００ｍＰａ・ｓであり、より好ましくは１００～１０，０００ｍＰａ・ｓである。この粘度が５０～１００，０００ｍＰａ・ｓである場合には、得られる硬化物は、強度、流動性、作業性により優れたものとなる。なお、粘度は回転粘度計により測定した２５℃における値である（以下、同じ）。

[0020] 以上の要件を満たす（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンとしては、例え

ば、下記一般式（１Ａ）：

[化5]



（１Ａ）

（式中、Ｒ^{6}は、独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、但しＲ^{6}の少なくとも２個はアルケニル基であり、ｉは２０～２，０００の整数である。）

で表されるものが挙げられる。

[0021] この式（１Ａ）中、Ｒ^{6}で表される非置換又は置換の１価炭化水素基は、前記Ｒ（アルケニル基）、及びＲ^{1}（脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基）で定義したものと同じであり、その炭素原子数、具体例等も同じである。但しＲ^{6}の少なくとも２個、好ましくは２～５０個、より好ましくは２～２０個はアルケニル基である。また、ｉは、好ましくは４０～１，２００、より好ましくは５０～６００の整数である。

[0022] 上記式（１Ａ）で表されるオルガノポリシロキサンの具体例としては、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、分子鎖片末端トリメチルシロキシ基・片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・ジフェニルシロキサン共重合体等が挙げられる。

[0023] （Ａ）成分のオルガノポリシロキサンは、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

上述したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンは、それ自体公知

のものであり、従来公知の方法で製造される。

[0024] 本発明の組成物の（Ｂ）成分は、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するものであり、（Ｃ）成分である酸化アルミニウムの表面処理剤兼架橋剤として作用するものである。即ち、高温で熱処理する際に、（Ｂ）成分は（Ｃ）成分中の表面に残存したＡＩ－ＯＨ基や無機酸の表面処理剤残渣と脱水素反応により一部が消費され、残存した珪素原子に結合した水素原子が（Ａ）成分中のアルケニル基と付加反応するものであり、本発明に必須の成分である。

[0025] 該（Ｂ）成分は、下記平均組成式（２）で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子（以下、「珪素原子結合水素原子」ともいう）を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンが一分子中に有する珪素原子結合水素原子は、好ましくは３～１００個、より好ましくは３～５０個、特に好ましくは３～２０個である。

$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ （２）

（式中、R^2は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

[0026] 上記式（２）中、R^2は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、その炭素原子数は、通常１～１０、好ましくは１～６である。その具体例としては、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、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシ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、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部又は全部を、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子で置換した３，３，３－トリフルオロプロピル基等が挙げられる。中でも好ましくはアルキル基、アリール基、３，３，３－トリフ

ルオロプロピル基であり、より好ましくはメチル基、フェニル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基である。

[0027] 上記式（２）中、ｃは０．７～２．２の正数であり、１．０～２．１の正数であることが好ましい。ｄは０．００１～０．５の正数であり、０．００５～０．１の正数であることが好ましい。ｃ＋ｄは０．８～２．５を満足する正数であり、１．０～２．５を満足する正数であることが好ましく、１．５～２．２を満足する正数であることがより好ましい。

[0028] （Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの一分子中の珪素原子の数（即ち、重合度）は、通常１０～１，０００個であるが、組成物の取扱作業性及び得られる硬化物の特性が良好となる点から、好ましくは２０～５００個、より好ましくは２０～１００個である。

[0029] また、（Ｂ）成分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、上記要件を満たすものであれば特に限定されない。

[0030] （Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの粘度は、通常、１～１０，０００ｍＰａ・ｓ、好ましくは３～２，０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは１０～１，０００ｍＰａ・ｓであり、室温（２５℃）で液状のものが望ましい。

[0031] 上記式（２）で表される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、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、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ハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチ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ハイドロジェン・ジ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ハイドロジェン・ジメチルシロキサン・ジフェ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

メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェ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ハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(C_6H_5)_2SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)(C_6H_5)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$C_6H_5SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$(CF_3C_2H_4)SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体等が挙げられる。

[0032] （Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、従来公知の方法で合成される。

[0033] （Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～２個となる量、好ましくは０．２～２個となる量、更に好ましくは０．５～２個となる量である。配合量が少なすぎると保存安定性向上効果が不十分となることがあり、配合量が多すぎると得られる熱伝導性シリコーン硬化物の物性が不安定となることがある。

[0034] 本発明の組成物の（Ｃ）成分は、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウ

ム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ⁺イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウムである。

[0035] ６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ⁺イオン量は５０ｐｐｍ以下、より好ましくは３０ｐｐｍ以下である。Ｎａ⁺イオン量が５０ｐｐｍを超えると、経時で（Ｅ）成分が失活する場合がある。

ここで、本発明に用いる酸化アルミニウムのＮａ⁺イオン量を上記範囲とするためには、市販の酸化アルミニウム粉末を水に分散させ、常温（１～２５℃）、あるいは工程時間短縮のために、例えば６０℃に加温して攪拌させることにより水洗することで、Ｎａ⁺イオン量を調整することができる。

[0036] 該酸化アルミニウム粉末は、レーザー回折法測定による平均粒子径が１～１００μｍのものが好ましく、より好ましくは５～５０μｍのものであり、更に粒子の形状として好ましくは破砕状粒子、丸み状を帯びた粒子、又は球状粒子であり、好ましくは破砕状粒子と球状粒子である。本発明を損なわない範囲で、１種単独でも、平均粒子径が異なる２種類以上の複数種を併用してもよい。平均粒子径が１μｍ未満では、粒子同士の接触が少なくなり、粒子間接触熱抵抗の増大により熱伝導率が悪くなる傾向にある。また、平均粒子径が１００μｍを超えると、シート表面の凹凸が大きくなって界面熱抵抗が増大して熱伝導率が悪くなる傾向にある。

[0037] （Ｃ）成分の熱伝導性充填剤は、（Ａ）成分１００質量部に対して１，０００～７，０００質量部、好ましくは１，０００～６，９００質量部、更に好ましくは１，０００～６，７００質量部である。配合量が上記範囲内であると、本発明の粘度、熱伝導率、保存性、経時での硬さ変化が抑制できる熱伝導性シリコーン硬化物を与える熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物とすることができる。

[0038] 本発明は、これら（Ａ）～（Ｃ）成分を７０℃以上、好ましくは１００～２００℃、より好ましくは１００～１７０℃、更に好ましくは１００～１６０℃、特に好ましくは１００～１５０℃の加熱下で、好ましくは６０分以上

混合して、（Ａ）～（Ｃ）成分の加熱処理混合物とする。熱処理時間の上限は特に制限はないが、好ましくは６０～２４０分、より好ましくは６０～１８０分、特に好ましくは６０～１２０分熱処理する。熱処理温度が７０℃未満の場合、（Ｂ）成分中の珪素原子に結合した水素原子と（Ｃ）成分中のＡｌ－ＯＨ基や残存無機酸等の保存安定性を低下させ得る反応性基や反応性物質との反応の進行が遅くなり、熱処理温度が２００℃を超える高温の場合、（Ａ）成分や（Ｂ）成分のポリマー自身の劣化が発生するおそれがある。また、熱処理時間が短すぎると、（Ｂ）成分中の珪素原子に結合した水素原子と（Ｃ）成分中のＡｌ－ＯＨ基等の反応性基や残存無機酸等の保存安定性を低下させる反応性基や反応性物質との反応が十分に進行せず、保存安定性向上効果が不十分となる場合がある。

[0039] 本発明の組成物の（Ｄ）成分は、下記平均組成式（３）

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

（式中、R^3は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンが一分子中に有する珪素原子結合水素原子は、好ましくは２～１００個、より好ましくは２～５０個、特に好ましくは２～２０個である。

[0040] 上記式（３）中、R^3は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、その炭素原子数は、通常１～１０、好ましくは１～６である。その具体例としては、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、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシ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、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等の

アラルキル基；これらの基の水素原子の一部又は全部を、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子で置換した３，３，３－トリフルオロプロピル基等が挙げられる。中でも好ましくはアルキル基、アリール基、３，３，３－トリフルオロプロピル基であり、より好ましくはメチル基、フェニル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基である。

[0041] 上記式（３）中、ｅは０．７～２．２の正数であり、１．０～２．１の正数であることが好ましい。ｆは０．００１～０．５の正数であり、０．００５～０．１の正数であることが好ましい。ｅ＋ｆは０．８～２．５を満足する正数であり、１．０～２．５を満足する正数であることが好ましく、１．５～２．２を満足する正数であることがより好ましい。

[0042] （Ｄ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの一分子中の珪素原子の数（即ち、重合度）は、通常１０～１，０００個であるが、組成物の取扱作業性及び得られる硬化物の特性が良好となる点から、好ましくは１５～５００個、より好ましくは１８～１００個である。

[0043] また、（Ｄ）成分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、上記要件を満たすものであれば特に限定されない。

[0044] （Ｄ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの粘度は、通常、１～１０，０００ｍＰａ・ｓ、好ましくは３～２，０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは１０～１，０００ｍＰａ・ｓであり、室温（２５℃）で液状のものが望ましい。

[0045] 上記式（３）で表される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、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、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ハイドロジェンポリシロキサン、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メチルハイドロジェン・ジメチ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ハイドロジェン・ジ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

メチルハイドロジェン・ジメチルシロキサン・ジフェ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メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェ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ハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(C_6H_5)_2SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)(C_6H_5)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$C_6H_5SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$(CF_3C_2H_4)SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体等が挙げられる。

[0046] （Ｄ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、従来公知の方法で合成される。

[0047] （Ｄ）成分は上記式（３）で表されるものであるが、（Ｂ）成分と同じものが例示される場合もある。すなわち、（Ｂ）成分と全く同じものを使用しても構造や重合度の異なるものを使用してもよい。（Ｂ）成分は（Ｃ）成分

の表面処理剤として使用されるのに対し、（Ｄ）成分は（Ａ）成分中のアルケニル基と反応して、硬化物を得るための架橋剤として使用される。

[0048] そのため、（Ｄ）成分の使用量は、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して（Ｄ）成分中のＳｉＨ基が０．０１～３個、好ましくは０．０５～２個、より好ましくは０．２～１．５個となる量である。（Ｄ）成分中のＳｉＨ基が（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．０１個未満であると軟らかくなりすぎて安定したシリコーン硬化物が得られないことがあり、（Ｄ）成分中のＳｉＨ基が（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して３個を超えるとシリコーン硬化物が硬くなりすぎて脆くなる場合がある。

[0049] 本発明においては、上述した（Ｂ）成分と（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個、特に０．２５～４個の割合となるように用いることが好ましい。（Ｂ）成分と（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１個未満であると軟らかくなりすぎて安定したシリコーン硬化物が得られないことがあり、（Ｂ）成分と（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して５個を超えると、シリコーン硬化物が硬くなりすぎて脆くなる場合がある。

[0050] 本発明の組成物の（Ｅ）成分は白金族金属触媒であり、（Ａ）成分中のアルケニル基と（Ｂ）成分及び（Ｄ）成分中の珪素原子に結合した水素原子の付加反応を促進する触媒である。例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィン類、アルデヒド類、ビニルシロキサン類、もしくはアセチレン化合物との配位化合物、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等が使用されるが、好ましくは白金触媒であり、最も好適には塩化白金酸とビニルシロキサンの配位化合物が使用される。

[0051] （Ｅ）成分の配合量は触媒量でよいが、通常（Ａ）成分に対して白金族金属の質量換算で１～２００ｐｐｍであり、好ましくは２～１００ｐｐｍである。（Ｅ）成分の配合量をこの範囲内とすることが、適切な硬化性が得られ

ることから好ましい。

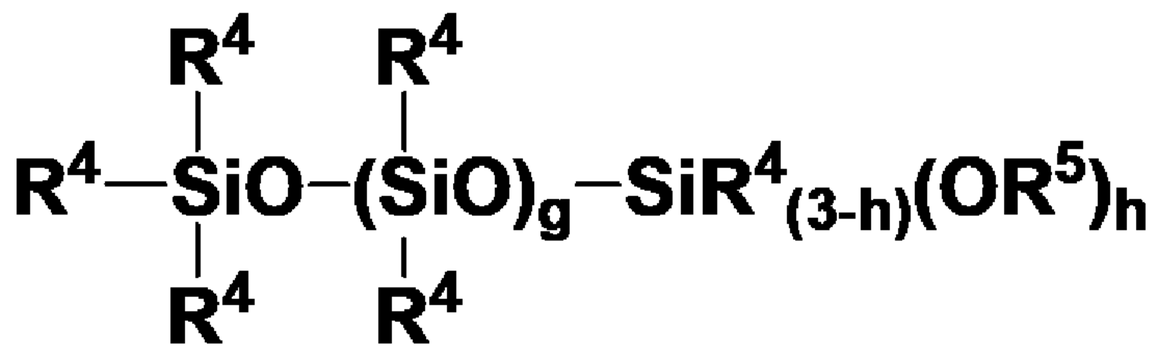
[0052] 本発明の組成物には、必要に応じて（Ｆ）シランカップリング剤を用いることができる。該（Ｆ）シランカップリング剤としては、ビニル系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、アクリル系シランカップリング剤、並びに長鎖アルキル系シランカップリング剤等が挙げられ、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。中でも、長鎖アルキル系シランカップリング剤が好ましく、デシルトリメトキシシランが好ましい。

[0053] 本発明において、（Ｆ）成分を用いる場合、上述した（Ａ）～（Ｃ）成分と共に７０℃以上の温度で加熱処理混合物とすることが好ましいが、（Ｃ）成分を（Ｆ）成分にて事前に処理することもできる。この場合、（Ｆ）成分による（Ｃ）成分の表面処理方法としては、流体ノズルを用いた噴霧方式、せん断力のある攪拌方式、ボールミル、ミキサー等の乾式法、水系又は有機溶剤系等の湿式法を採用することができる。攪拌は、球状酸化アルミニウム粉末の破壊が起こらない程度にして行う。乾式法における系内温度又は処理後の乾燥温度は、表面処理剤の種類に応じ、表面処理剤が揮発や分解しない領域で適宜決定されるが、８０～１８０℃である。

[0054] （Ｆ）成分を用いる場合の使用量は、（Ｃ）成分１００質量部に対して０．１～５質量部であることが好ましく、１～５質量部であることがより好ましい。０．１質量部より少ないと低粘度化させる効果は小さく、５質量部より多くても使用量にあった効果は発現しない。

[0055] 本発明の組成物には、必要に応じて（Ｇ）下記一般式（５）で表される加水分解性シリル基を一分子中に少なくとも１個含有し、２５℃での粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓであるオルガノポリシロキサンを用いることができる。

[化6]



（５）

（式中、Ｒ[4]は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、Ｒ[5]は独立にアルキル基、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、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）

[0056] 上記式（５）中、Ｒ[4]は独立に非置換又は置換の、好ましくは炭素原子数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、デシル基等が挙げられる。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－エチルヘキシル基等が挙げられる。環状アルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基等が挙げられる。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－フェニルエチル基等が挙げられる。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）エチル基等が挙げられる。Ｒ[4]としては、メチル基、フェニル基が好ましい。

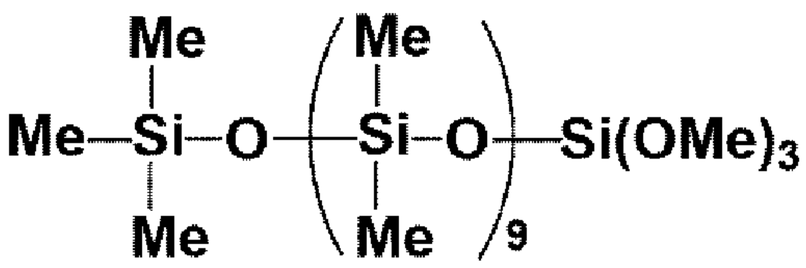
[0057] 上記式（５）中、Ｒ[5]は独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアシル基である。アルキル基としては、例えば、Ｒ[4]において例示したものと同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基

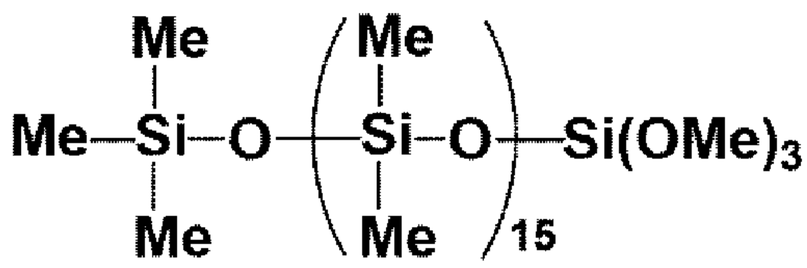
が挙げられる。アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシエチル基、メトキシプロピル基等が挙げられ、炭素原子数２～１０のものが好ましい。アルケニル基としては、例えば、前述のＲにおいて例示したものと同様のものが挙げられ、炭素原子数は１～８のものが好ましい。アシル基としては、例えば、アセチル基、オクタノイル基等が挙げられ、炭素原子数２～１０のものが好ましい。Ｒ[5]はアルキル基であることが好ましく、特にはメチル基、エチル基であることが好ましい。

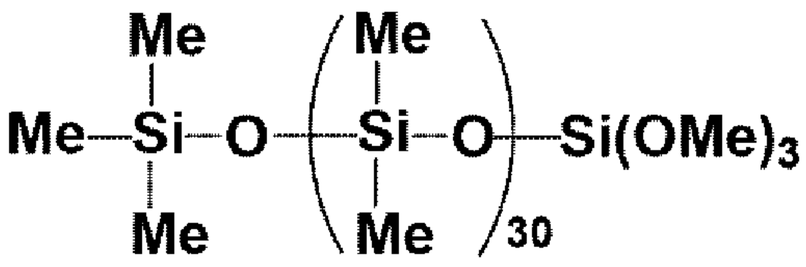
[0058] 上記式（５）中、ｇは５～１００の整数、好ましくは８～５０の整数であり、ｈは１～３の整数、好ましくは３である。

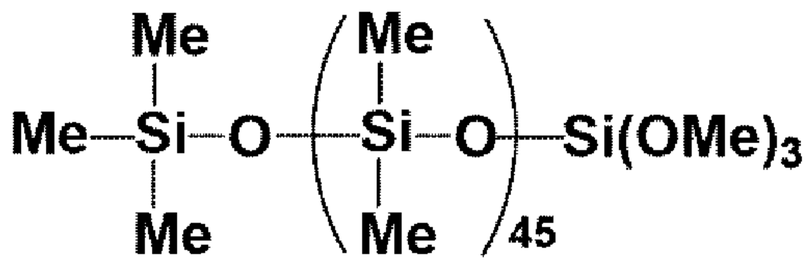
[0059] （Ｇ）成分のオルガノポリシロキサンの好適な具体例としては、下記のものを挙げることができる。

[化7]









（式中、Ｍｅはメチル基である。以下、同じ。）

[0060] （Ｇ）成分のオルガノポリシロキサンの２５℃における粘度は、通常、０．０１～３０Ｐａ・ｓであり、０．０１～１０Ｐａ・ｓが好ましい。粘度が０．０１Ｐａ・ｓより低いと、シリコーン組成物から（Ｇ）成分のオイルブリードが発生し易くなってしまうおそれがある。粘度が３０Ｐａ・ｓより高いと、得られるシリコーン組成物の流動性が著しく乏しくなり、塗布作業性が悪化してしまうおそれがある。

[0061] （Ｇ）成分を用いる場合の配合量は、（Ａ）成分１００質量部に対して５～９００質量部が好ましく、１０～９００質量部がより好ましく、１５～７

００質量部が更に好ましい。（Ｇ）成分の配合量が、５質量部より少ないと低粘度化させる効果は小さく、９００質量部より多い場合は、シリコーン組成物から（Ｇ）成分のオイルブリードが発生し易くなってしまうおそれがある。

[0062] なお、（Ｇ）成分を配合する場合、（Ｇ）成分は、（Ａ）～（Ｃ）成分と共に配合して、７０℃以上の温度で加熱処理を行い、冷却した加熱処理混合物とした後に、（Ｄ）、（Ｅ）成分を配合することが好ましい。

[0063] 本発明の組成物には、その他の配合剤として上述した（Ａ）～（Ｇ）成分以外に、本発明の目的を損なわない範囲において、それ自体公知の種々の添加剤を配合することができる。

例えば、硬化速度や保存安定性を調節するための反応制御剤、具体的にはトリアリルイソシアネートアルキルマレエート、エチニルシクロヘキサノール等のアセチレンアルコール及びこれらのシラン類、シロキサン変性物；ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール等、着色剤としての酸化第一鉄、酸化第二鉄等の単独又は組み合わせ、チクソ付与剤としてのフュームドシリカ等を配合することができる。これらの配合量は、それぞれ本組成物あたり、質量換算で０．０１～１００，０００ｐｐｍであることが好ましい。

[0064] 本発明の組成物は、上述した（Ａ）～（Ｃ）成分、及び必要により（Ｆ）、（Ｇ）成分を７０℃以上で加熱混合した加熱処理混合物を、好ましくは０～５０℃、より好ましくは室温（１～２５℃）に冷却したものに、上記（Ｄ）、（Ｅ）成分、及び必要によりその他の配合剤を添加し、均一に混合することにより得ることができる。

[0065] 本発明の組成物の熱伝導率は、ＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、好ましくは２．２～７．０Ｗ／ｍ・Ｋである。熱伝導率が低すぎると発熱性電子部品の放熱性能が不十分となる場合がある。なお、本発明において、熱伝導率を上記範囲とするには、特に（Ｃ）成分の配合量を上記に規定した範囲内とすることにより

達成できる。

[0066] 本発明の組成物の２５℃における粘度は、スパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、３０～８００Ｐａ・ｓであり、好ましくは３０～７００Ｐａ・ｓである。粘度が低すぎると本組成物の形状維持性が不十分となる場合があり、高すぎると作業性が困難になる場合がある。なお、本発明において、粘度を上記範囲とするには、特に（Ｃ）成分の配合量を上記に規定した範囲内とすることにより達成できる。

[0067] 上記で得られた本発明組成物の硬化条件は、通常行われている熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の硬化条件と同様で加熱してもよく、室温で硬化させてもよい。加熱して硬化させる場合は、所望される硬化時間によるところはあるが、通常は８０℃以上であれば十分である。

[0068] 得られた本発明組成物の硬化物は、ＡＳＴＭ　Ｄ　２２４０－０５に規定されるＳｈｏｒｅ　００硬度計において、５～９５、特には１０～９０の範囲にあることが好ましい。

[0069] ［第二実施形態］

本発明の第二実施形態の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物としては、

（Ａ）下記平均組成式（１）

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

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、R^1は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン、及び

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム

の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、

（Ｅ）白金族金属触媒：（Ａ）成分の合計質量に対して白金族金属質量で１～２００ｐｐｍと

を含有する第１液と、

（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$　　（１）

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、R^1は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$　　（２）

（式中、R^2は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～２個となる量、及び

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム

の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、

（Ｈ）下記平均組成式（４）

$R^7_jH_kSiO_{(4-j-k)/2}$　　（４）

（式中、R^7は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化

水素基であり、ｊは０．７～２．２、ｋは０．００１～０．５で、かつｊ＋ｋが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対し（Ｈ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量と

を含有する第２液と

の２液型からなり、但し、第１液は上記（Ｂ）、（Ｈ）成分を含有せず、第２液は上記（Ｅ）成分を含有せず、組成物中の（Ａ）成分の合計は１００質量部であり、（Ｃ）成分の合計は１，０００～７，０００質量部であり、第１液及び第２液それぞれの熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、第１液及び第２液それぞれの２５℃における粘度がスパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、３０～８００Ｐａ・ｓのものである。

[0070]　本発明の組成物の（Ａ）成分は、組成物の主剤（ベースポリマー）となる成分である。（Ａ）成分は、下記平均組成式（１）で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基（以下、「珪素原子結合アルケニル基」という）を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサンである。前記珪素原子結合アルケニル基は、一分子中に少なくとも２個有するものであり、２～５０個有することが好ましく、２～２０個有することがより好ましい。これらの珪素原子結合アルケニル基は、分子鎖末端の珪素原子に結合していても、分子鎖非末端（即ち、分子鎖末端以外）の珪素原子に結合していても、あるいはそれらの組み合わせであってもよい。

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

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、R^1は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数であ

る。）

[0071] 上記式（１）中、Ｒは独立に、通常、炭素原子数が２～６、好ましくは２～４のアルケニル基である。その具体例としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基等の低級アルケニル基が挙げられ、特にはビニル基が好ましい。

[0072] 上記式（１）中、R^1は独立に、通常、炭素原子数が１～１０、好ましくは１～６の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基である。その具体例としては、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、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部又は全部が、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子で置換された、クロロメチル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等が挙げられるが、合成の容易さ等の観点から、メチル基、フェニル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基が好ましい。

[0073] 上記式（１）中、ａは０．０００１～０．２の正数であり、０．０００５～０．１の正数であることが好ましく、ｂは１．７～２．２の正数であり、１．９～２．０の正数であることが好ましく、ａ＋ｂは１．９～２．４を満足する正数であり、１．９５～２．０５を満足する正数であることが好ましい。

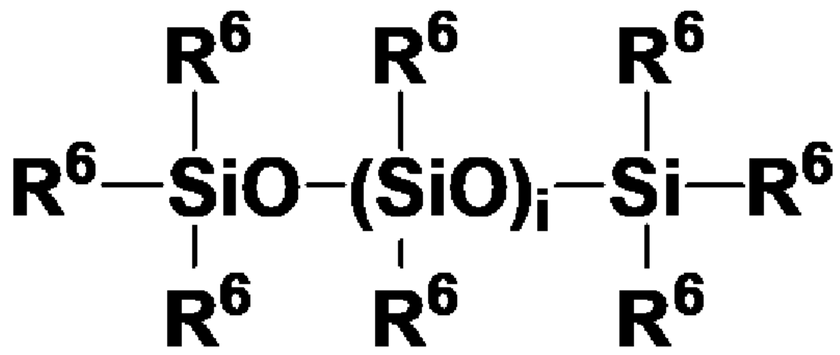
[0074] （Ａ）成分のオルガノポリシロキサンの分子構造は特に限定されず、直鎖状；分子鎖の一部に、$RSiO_{3/2}$単位、$R^1SiO_{3/2}$単位、SiO_2単位（式中、Ｒ及びR^1で表される基は、上記で定義したとおりである）等を含む分岐鎖状；環状；三次元網状（樹脂状）、及びこれらの組み合わせのいずれでもよいが、主鎖が基本的にジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンが特に好ましい。

[0075] （Ａ）成分のオルガノポリシロキサンの粘度は、好ましくは５０～１００

，０００ｍＰａ・ｓであり、より好ましくは１００～１０，０００ｍＰａ・ｓである。この粘度が５０～１００，０００ｍＰａ・ｓである場合には、得られる硬化物は、強度、流動性、作業性により優れたものとなる。なお、粘度は回転粘度計により測定した２５℃における値である（以下、同じ）。

[0076] 以上の要件を満たす（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、下記一般式（１Ａ）：

[化8]



（１Ａ）

（式中、R^6は、独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、但しR^6の少なくとも２個はアルケニル基であり、ｉは２０～２，０００の整数である。）

で表されるものが挙げられる。

[0077] この式（１Ａ）中、R^6で表される非置換又は置換の１価炭化水素基は、前記Ｒ（アルケニル基）、及びR^1（脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基）で定義したものと同じであり、その炭素原子数、具体例等も同じである。但しR^6の少なくとも２個、好ましくは２～５０個、より好ましくは２～２０個はアルケニル基である。また、ｉは、好ましくは４０～１，２００、より好ましくは５０～６００の整数である。

[0078] 上記式（１Ａ）で表されるオルガノポリシロキサンの具体例としては、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、分子鎖片末端トリメチルシロキシ基・片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・ジフェニルシロキサン共重合体等が挙げられる。

[0079] （Ａ）成分のオルガノポリシロキサンは、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

上述したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンは、それ自体公知のものであり、従来公知の方法で製造される。

[0080] なお、（Ａ）成分は、第１液、第２液の両方に用いるものであり、第１液と第２液に使用する（Ａ）成分の割合は、第１液と第２液との混合割合がほぼ同等の質量比となるように用いれば特に限定されるものではない。

[0081] 本発明の組成物の（Ｂ）成分は、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するものであり、第２液の（Ｃ）成分である酸化アルミニウムの表面処理剤兼架橋剤として作用するものである。即ち、高温で熱処理する際に、（Ｂ）成分は第２液の（Ｃ）成分中の表面に残存したＡＩ－ＯＨ基や無機酸の表面処理剤残渣と脱水素反応により一部が消費され、残存した珪素原子に結合した水素原子が第１液及び第２液に含まれる全（Ａ）成分中のアルケニル基と付加反応するものであり、本発明に必須の成分である。

[0082] 該（Ｂ）成分は、下記平均組成式（２）で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子（以下、「珪素原子結合水素原子」ともいう）を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンが一分子中に有する珪素原子結合水素原子は、好ましくは３～１００個、より好ましくは３～５０個、特に好ましくは３～２０個である。この珪素原子に結合した水素原子は分子鎖末端にあっても、分子鎖の途中にあっても、その両方にあってもよい。

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

（式中、R^2は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

[0083] 上記式（２）中、R^2は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換

の１価炭化水素基であり、その炭素原子数は、通常１～１０、好ましくは１～６である。その具体例としては、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、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシ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、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部又は全部を、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子で置換した３，３，３－トリフルオロプロピル基等が挙げられる。中でも好ましくはアルキル基、アリール基、３，３，３－トリフルオロプロピル基であり、より好ましくはメチル基、フェニル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基である。

[0084] 上記式（２）中、ｃは０．７～２．２の正数であり、１．０～２．１の正数であることが好ましい。ｄは０．００１～０．５の正数であり、０．００５～０．１の正数であることが好ましい。ｃ＋ｄは０．８～２．５を満足する正数であり、１．０～２．５を満足する正数であることが好ましく、１．５～２．２を満足する正数であることがより好ましい。

[0085] （Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの一分子中の珪素原子の数（即ち、重合度）は、通常１０～１，０００個であるが、組成物の取扱作業性及び得られる硬化物の特性が良好となる点から、好ましくは２０～５００個、より好ましくは２０～１００個である。

[0086] また、（Ｂ）成分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、上記要件を満たすものであれば特に限定されない。

[0087] （Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの粘度は、通常、１～１０，０００ｍＰａ・ｓ、好ましくは３～２，０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは１０～１，０００ｍＰａ・ｓであり、室温（２５℃）で液状のものが望ましい。

[0088] 上記式（２）で表される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、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重

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ハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチ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ハイドロジェン・ジ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ハイドロジェン・ジメチルシロキサン・ジフェ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メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェ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ハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(C_6H_5)_2SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)(C_6H_5)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$C_6H_5SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$単位と$(CH_3)_2SiO$単位と$(CF_3C_2H_4)SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体等が挙げられる。

[0089] （Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、従来公知の方法で合成される。

[0090] （Ｂ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、第１液及び第２液に含まれる全（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～２個となる量、好ましくは０．１～１．８個となる量、更に好ましくは０．１～１．５個となる量である。配合量が少なすぎると保存安定性向上効果が不十分となることがあり、配合量が多すぎると得られる熱伝導性シリコーン硬化物の物性が不安定となることがある。

[0091] 本発明の組成物の（Ｃ）成分は、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウムである。

[0092] ６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量は５０ｐｐｍ以下、より好ましくは３０ｐｐｍ以下である。Na^+イオン量が５０ｐｐｍを超えると、経時で（Ｅ）成分が失活する場合がある。

ここで、本発明に用いる酸化アルミニウムのNa^+イオン量を上記範囲とするためには、市販の酸化アルミニウム粉末を水に分散させ、常温（１～２５℃）、あるいは工程時間短縮のために、例えば６０℃に加温して攪拌させることにより水洗することで、Na^+イオン量を調整することができる。

[0093] 該酸化アルミニウム粉末は、レーザー回折法測定による平均粒子径が１～１００μｍのものが好ましく、より好ましくは１～８０μｍのものであり、更に粒子の形状として好ましくは破砕状粒子、丸み状を帯びた粒子、又は球状粒子であり、好ましくは破砕状粒子と球状粒子である。本発明を損なわない範囲で、１種単独でも、平均粒子径が異なる２種類以上の複数種を併用してもよい。平均粒子径が１μｍ未満では、粒子同士の接触が少なくなり、粒子間接触熱抵抗の増大により熱伝導率が悪くなる傾向にある。また、平均粒子径が１００μｍを超えると、シート表面の凹凸が大きくなって界面熱抵抗

が増大して熱伝導率が悪くなる傾向にある。

[0094] （Ｃ）成分の熱伝導性充填剤（（Ｃ）成分の合計）の配合量は、（Ａ）成分の合計１００質量部に対して１，０００～７，０００質量部、好ましくは１，０００～６，９００質量部、更に好ましくは１，０００～６，７００質量部である。配合量が上記範囲内であると、本発明の粘度、熱伝導率、保存性、経時での硬さ変化が抑制できる熱伝導性シリコーン硬化物を与える熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物とすることができる。

[0095] なお、（Ｃ）成分は、第１液、第２液の両方に用いるものであり、第１液と第２液に使用する（Ｃ）成分の割合は、第１液と第２液との混合割合がほぼ同等の質量比となるように用いれば特に限定されるものではない。

[0096] 本発明の組成物の（Ｈ）成分は、下記平均組成式（４）

$$R^{7}_{j}H_{k}SiO_{(4-j-k)/2} \qquad (4)$$

（式中、R^{7}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｊは０．７～２．２、ｋは０．００１～０．５で、かつｊ＋ｋが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

[0097] 上記式（４）中、R^{7}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、その炭素原子数は、通常１～１０、好ましくは１～６である。その具体例としては、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、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシ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、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部又は全部を、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子で置換した３，３，３－トリフルオロプロピル基等が挙げられる。中でも好ましくはアルキル基、アリール基、３，３，３－トリフルオロプロピル基であり、より好ましくはメチル基、フェニル基、３，３，

３－トリフルオロプロピル基である。

[0098] 上記式（４）中、ｊは０．７～２．２の正数であり、１．０～２．１の正数であることが好ましい。ｋは０．００１～０．５の正数であり、０．００５～０．１の正数であることが好ましい。ｊ＋ｋは０．８～２．５を満足する正数であり、１．０～２．５を満足する正数であることが好ましく、１．５～２．２を満足する正数であることがより好ましい。

[0099] （Ｈ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個有するものであるが、これは分子鎖末端にあっても、分子鎖の途中にあっても、その両方にそれぞれ１個ずつあってもよいが、好ましくは分子鎖末端である。

（Ｈ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの一分子中の珪素原子の数（即ち、重合度）は、通常１０～１，０００個であるが、組成物の取扱作業性及び得られる硬化物の特性が良好となる点から、好ましくは１５～５００個、より好ましくは１８～１００個である。

[0100] また、（Ｈ）成分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、上記要件を満たすものであれば特に限定されない。

[0101] （Ｈ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの粘度は、通常、１～１０，０００ｍＰａ・ｓ、好ましくは３～２，０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは１０～１，０００ｍＰａ・ｓであり、室温（２５℃）で液状のものが望ましい。

[0102] 上記式（４）で表される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、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、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メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェ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ハイドロジェンシロキサ

ン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、（CH_3）$_2$ＨＳｉ$O_{1/2}$単位と（CH_3）$_2$ＳｉＯ単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、（CH_3）$_2$ＨＳｉ$O_{1/2}$単位と（C_6H_5）$_2$ＳｉＯ単位と（CH_3）$_2$ＳｉＯ単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、（CH_3）（C_6H_5）ＨＳｉ$O_{1/2}$単位と（CH_3）$_2$ＳｉＯ単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、（CH_3）$_2$ＨＳｉ$O_{1/2}$単位と（CH_3）$_2$ＳｉＯ単位と$C_6H_5SiO_{3/2}$単位からなる共重合体、（CH_3）（$CF_3C_2H_4$）ＨＳｉ$O_{1/2}$単位と（CH_3）（$CF_3C_2H_4$）ＳｉＯ単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、（CH_3）（$CF_3C_2H_4$）ＨＳｉ$O_{1/2}$単位と（CH_3）（$CF_3C_2H_4$）ＳｉＯ単位と（CH_3）$_2$ＳｉＯ単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、（CH_3）$_2$ＨＳｉ$O_{1/2}$単位と（CH_3）（$CF_3C_2H_4$）ＳｉＯ単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、（CH_3）$_2$ＨＳｉ$O_{1/2}$単位と（CH_3）（$CF_3C_2H_4$）ＳｉＯ単位と（CH_3）$_2$ＳｉＯ単位と$CH_3SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体、（CH_3）$_2$ＨＳｉ$O_{1/2}$単位と（CH_3）（$CF_3C_2H_4$）ＳｉＯ単位と（CH_3）$_2$ＳｉＯ単位と（$CF_3C_2H_4$）Ｓｉ$O_{3/2}$単位とからなる共重合体等が挙げられる。

[0103] （Ｈ）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、従来公知の方法で合成される。

[0104] ここで、（Ｈ）成分は、一分子中に珪素原子に結合した水素原子（ＳｉＨ基）を２個有するものであり、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有する（Ｂ）成分とはこの点において相違するものである。また、（Ｂ）成分は第２液の（Ｃ）成分の表面処理剤としても使用されるのに対し、（Ｈ）成分は第１液及び第２液に含まれる全（Ａ）成分中のアルケニル基と反応して、硬化物を得るための架橋剤として使用される。即ち、（Ｈ）成分はＳｉＨ基が２個のため、１個でも失活してしまうと三次元架橋しなくなってしまう。このため、本発明においては、第２液に配合する（Ｈ）成分が経時で劣化しないよう、上述した（Ｂ）成分で第２液の（Ｃ）成分を表

面処理させるものである。

[0105] そのため、（Ｈ）成分の使用量は、第１液及び第２液に含まれる全（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して（Ｈ）成分中のＳｉＨ基が０．０１～３個、好ましくは０．０５～２個、より好ましくは０．２～１．５個となる量である。（Ｈ）成分中のＳｉＨ基が（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．０１個未満であると軟らかくなりすぎて安定したシリコーン硬化物が得られないことがあり、（Ｈ）成分中のＳｉＨ基が（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して３個を超えるとシリコーン硬化物が硬くなりすぎて脆くなる場合がある。

[0106] 本発明においては、上述した（Ｂ）成分と（Ｈ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、第１液及び第２液に含まれる全（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個、特に０．２５～４個の割合となるように用いることが好ましい。（Ｂ）成分と（Ｈ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１個未満であると軟らかくなりすぎて安定したシリコーン硬化物が得られないことがあり、（Ｂ）成分と（Ｈ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して５個を超えると、シリコーン硬化物が硬くなりすぎて脆くなる場合がある。

[0107] 本発明の組成物の（Ｅ）成分は白金族金属触媒であり、（Ａ）成分（第１液及び第２液に含まれる全（Ａ）成分）中のアルケニル基と（Ｂ）成分及び（Ｈ）成分中の珪素原子に結合した水素原子の付加反応を促進する触媒である。例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィン類、アルデヒド類、ビニルシロキサン類、もしくはアセチレン化合物との配位化合物、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等が使用されるが、好ましくは白金触媒であり、最も好適には塩化白金酸とビニルシロキサンの配位化合物が使用される。

[0108] （Ｅ）成分の配合量は触媒量でよいが、通常（Ａ）成分の合計質量に対して白金族金属の質量換算で１～２００ｐｐｍであり、好ましくは２～１００

ｐｐｍである。（Ｅ）成分の配合量をこの範囲内とすることが、適切な硬化性が得られることから好ましい。

[0109] 本発明の組成物には、必要に応じて（Ｆ）シランカップリング剤を用いることができる。（Ｆ）成分を配合することにより第１液と第２液を低粘度化させる効果が得られる。該（Ｆ）シランカップリング剤としては、ビニル系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、アクリル系シランカップリング剤、並びに長鎖アルキル系シランカップリング剤等が挙げられ、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。中でも、長鎖アルキル系シランカップリング剤が好ましく、デシルトリメトキシシランが好ましい。

[0110] 本発明において、（Ｆ）成分を用いる場合、上述した第１液の（Ａ）、（Ｃ）成分又は第２液の（Ａ）～（Ｃ）成分と共に７０℃以上の温度で加熱処理混合物とすることが好ましいが、（Ｃ）成分を（Ｆ）成分にて事前に処理することもできる。この場合、（Ｆ）成分による（Ｃ）成分の表面処理方法としては、流体ノズルを用いた噴霧方式、せん断力のある攪拌方式、ボールミル、ミキサー等の乾式法、水系又は有機溶剤系等の湿式法を採用することができる。攪拌は、球状酸化アルミニウム粉末の破壊が起こらない程度にして行う。乾式法における系内温度又は処理後の乾燥温度は、表面処理剤の種類に応じ、表面処理剤が揮発や分解しない領域で適宜決定されるが、８０～１８０℃である。

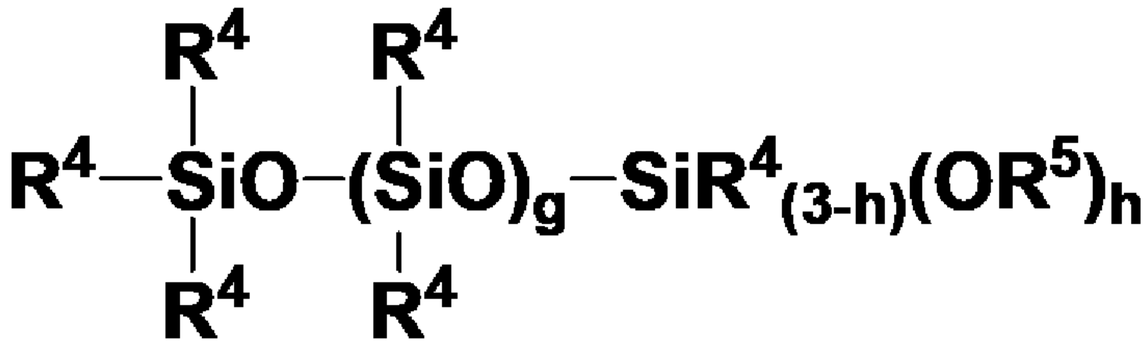
[0111] （Ｆ）成分を用いる場合の使用量は、（Ｃ）成分の合計１００質量部に対して０．１～５質量部であることが好ましく、１～５質量部であることがより好ましい。０．１質量部より少ないと低粘度化させる効果は小さく、５質量部より多くても使用量にあった効果は発現しない。

[0112] なお、（Ｆ）成分を用いる場合、第１液、第２液の両方に用いるものであり、第１液と第２液に使用する（Ｆ）成分の割合は特に限定されるものではないが、例えば第１液と第２液に同量配合することができる。

[0113] 本発明の組成物には、必要に応じて（Ｇ）下記一般式（５）で表される加

水分解性シリル基を一分子中に少なくとも１個含有し、２５℃での粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓであるオルガノポリシロキサンを用いることができる。（Ｇ）成分を配合することにより第１液と第２液を低粘度化させる効果が得られる。

[化9]



（５）

（式中、Ｒ[4]は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、Ｒ[5]は独立にアルキル基、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、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）

[0114] 上記式（５）中、Ｒ[4]は独立に非置換又は置換の、好ましくは炭素原子数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、デシル基等が挙げられる。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－エチルヘキシル基等が挙げられる。環状アルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基等が挙げられる。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－フェニルエチル基等が挙げられる。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）エチル基等が挙げられる。Ｒ[4]としては、メチル基

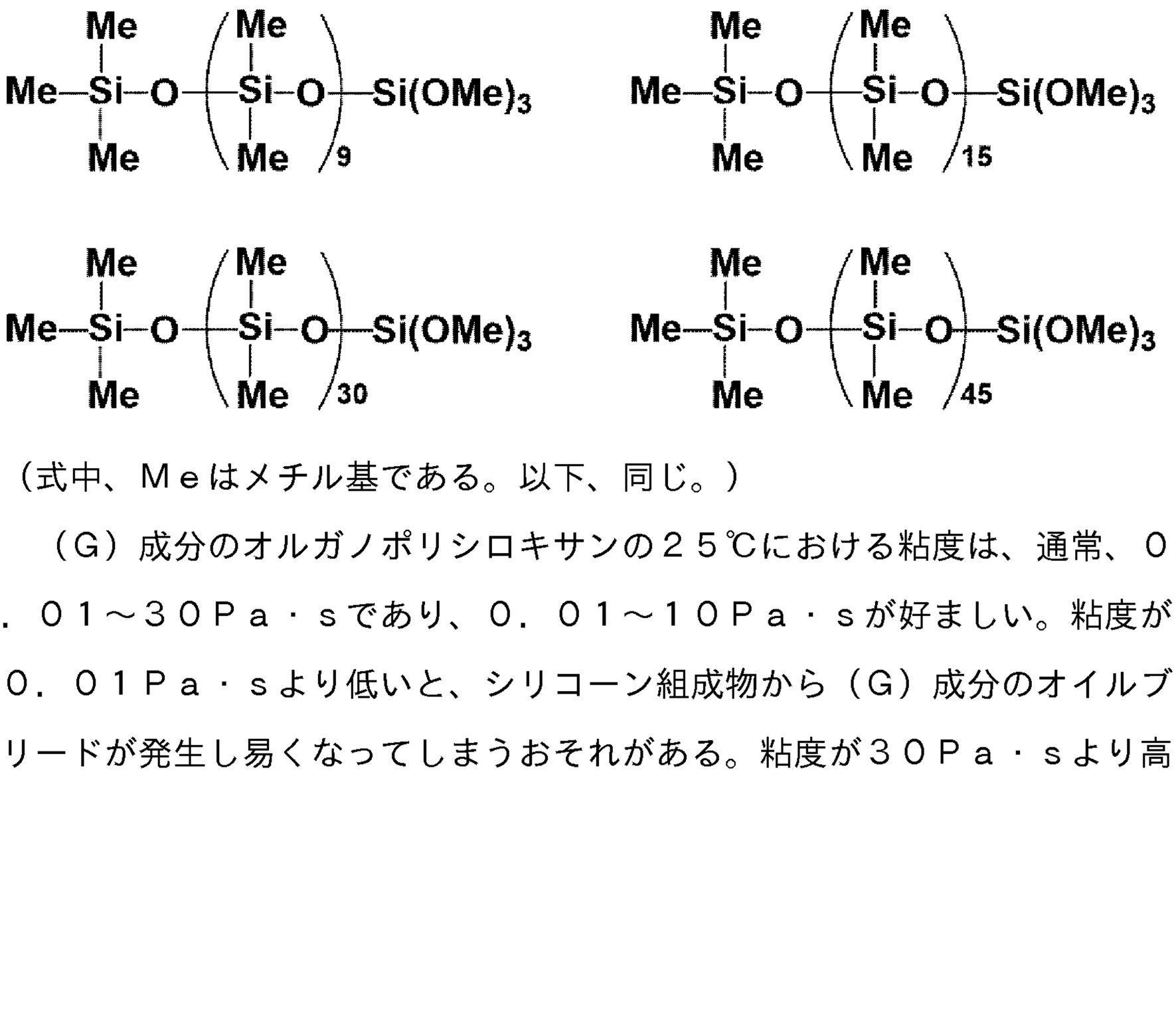
、フェニル基が好ましい。

[0115] 上記式（５）中、R^5は独立にアルキル基、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、R^4において例示したも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、炭素原子数２～１０のものが好ましい。アルケニル基としては、例えば、前述のＲにおいて例示したものと同様のものが挙げられ、炭素原子数は１～８のものが好ましい。アシル基としては、例えば、アセチル基、オクタノイル基等が挙げられ、炭素原子数２～１０のものが好ましい。R^5はアルキル基であることが好ましく、特にはメチル基、エチル基であることが好ましい。

[0116] 上記式（５）中、ｇは５～１００の整数、好ましくは８～５０の整数であり、ｈは１～３の整数、好ましくは３である。

[0117] （Ｇ）成分のオルガノポリシロキサンの好適な具体例としては、下記のものを挙げることができる。

[化10]



（式中、Ｍｅはメチル基である。以下、同じ。）

[0118] （Ｇ）成分のオルガノポリシロキサンの２５℃における粘度は、通常、０．０１～３０Ｐａ・ｓであり、０．０１～１０Ｐａ・ｓが好ましい。粘度が０．０１Ｐａ・ｓより低いと、シリコーン組成物から（Ｇ）成分のオイルブリードが発生し易くなってしまうおそれがある。粘度が３０Ｐａ・ｓより高

いと、得られるシリコーン組成物の流動性が著しく乏しくなり、塗布作業性が悪化してしまうおそれがある。

[0119] （Ｇ）成分を用いる場合の配合量は、（Ａ）成分の合計１００質量部に対して５～９００質量部が好ましく、１０～９００質量部がより好ましく、１５～７００質量部が更に好ましい。（Ｇ）成分の配合量が、５質量部より少ないと低粘度化させる効果は小さく、９００質量部より多い場合は、シリコーン組成物から（Ｇ）成分のオイルブリードが発生し易くなってしまうおそれがある。

[0120] なお、（Ｇ）成分を用いる場合、第１液、第２液の両方に用いるものであり、第１液と第２液に使用する（Ｇ）成分の割合は特に限定されるものではないが、例えば第１液と第２液に同量配合することができる。

[0121] なお、（Ｇ）成分を配合する場合、（Ｇ）成分は、上述した第１液の（Ａ）、（Ｃ）成分又は第２液の（Ａ）～（Ｃ）成分と共に配合して、７０℃以上の温度で加熱処理を行い、冷却した加熱処理混合物とした後に、（Ｅ）成分又は（Ｈ）成分を配合することが好ましい。

[0122] 本発明の組成物には、その他の配合剤として上述した（Ａ）～（Ｃ）成分及び（Ｅ）～（Ｈ）成分以外に、本発明の目的を損なわない範囲において、それ自体公知の種々の添加剤を配合することができる。

[0123] 例えば、硬化速度や保存安定性を調節するための反応制御剤、具体的にはトリアリルイソシアネートアルキルマレエート、エチニルシクロヘキサノール等のアセチレンアルコール及びこれらのシラン類、シロキサン変性物；ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール等、着色剤としての酸化第一鉄、酸化第二鉄等の単独又は組み合わせ、チクソ付与剤としてのフュームドシリカ等を配合することができる。これらの配合量は、それぞれ本組成物あたり、質量換算で０．０１～１００，０００ｐｐｍであることが好ましい。

[0124] 本発明の組成物は、上記（Ａ）～（Ｃ）、（Ｅ）、（Ｈ）成分、及び必要に応じて上記（Ｆ）、（Ｇ）成分やその他の成分を含有する、第１液と第２

液との２液型からなる熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物である。

ここで、第１液は、（Ａ）、（Ｃ）成分、及び必要により（Ｆ）、（Ｇ）成分の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、（Ｅ）成分を含有し、かつ（Ｂ）、（Ｈ）成分を含有しないものであり、第２液は、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）成分、及び必要により（Ｆ）、（Ｇ）成分の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、（Ｈ）成分と、必要によりその他の添加剤を含有し、かつ（Ｅ）成分を含有しないものである。

[0125] ［第１液］

第１液は、上記（Ａ）、（Ｃ）成分、及び必要により（Ｆ）、（Ｇ）成分の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、上記（Ｅ）成分を含有し、かつ上記（Ｂ）、（Ｈ）成分を含有しないものである。

加熱処理混合物の調製は、上記（Ａ）、（Ｃ）成分、及び必要により（Ｆ）、（Ｇ）成分を７０℃以上、好ましくは１００～２００℃、より好ましくは１００～１７０℃、更に好ましくは１００～１６０℃、特に好ましくは１００～１５０℃の加熱下で、好ましくは６０分以上混合する。熱処理時間の上限は特に制限はないが、好ましくは６０～２４０分、より好ましくは６０～１８０分、特に好ましくは６０～１２０分熱処理する。熱処理温度が７０℃未満の場合、（Ａ）成分による（Ｃ）成分の表面処理が不十分な場合があり、熱処理温度が２００℃を超える高温の場合、（Ａ）、（Ｆ）、（Ｇ）成分が分解するおそれがある。また、熱処理時間が短すぎると、（Ａ）成分による（Ｃ）成分の表面処理が不十分な場合がある。

上記で得られた（Ａ）、（Ｃ）成分、及び必要により（Ｆ）、（Ｇ）成分を混合して７０℃以上で加熱した加熱処理混合物を、好ましくは０～５０℃、より好ましくは常温（１～２５℃）に冷却したものに、上記（Ｅ）成分を添加し、均一に混合する。ここで、加熱処理混合物と（Ｅ）成分との混合条件は、常温（１～２５℃）で５～３０分間程度であり、上記の方法により、第１液を得ることができる。

[0126] ［第２液］

第２液は、上記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）成分、及び必要により（Ｆ）、（Ｇ）成分の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、上記（Ｈ）成分と、必要によりその他の添加剤を含有し、かつ上記（Ｅ）成分を含有しないものである。

加熱処理混合物の調製は、上記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）成分、及び必要により（Ｆ）、（Ｇ）成分を７０℃以上、好ましくは１００～２００℃、より好ましくは１００～１７０℃、更に好ましくは１００～１６０℃、特に好ましくは１００～１５０℃の加熱下で、好ましくは６０分以上混合する。熱処理時間の上限は特に制限はないが、好ましくは６０～２４０分、より好ましくは６０～１８０分、特に好ましくは６０～１２０分熱処理する。熱処理温度が７０℃未満の場合、（Ｂ）成分中の珪素原子に結合した水素原子と（Ｃ）成分中のＡＩ－ＯＨ基や残存無機酸等の保存安定性を低下させ得る反応性基や反応性物質との反応の進行が遅くなり、熱処理温度が２００℃を超える高温の場合、（Ａ）成分や（Ｂ）成分のポリマー自身の劣化が発生するおそれがある。また、熱処理時間が短すぎると、（Ｂ）成分中の珪素原子に結合した水素原子と（Ｃ）成分中のＡＩ－ＯＨ基等の反応性基や残存無機酸等の保存安定性を低下させる反応性基や反応性物質との反応が十分に進行せず、保存安定性向上効果が不十分となる場合がある。

上記で得られた（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）成分、及び必要により（Ｆ）、（Ｇ）成分を混合して７０℃以上で加熱した加熱処理混合物を、好ましくは０～５０℃、より好ましくは常温（１～２５℃）に冷却したものに、上記（Ｈ）成分、及び必要によりその他の添加剤を添加し、均一に混合する。ここで、加熱処理混合物と（Ｈ）成分と必要によりその他の添加剤との混合条件は、常温（１～２５℃）で５～３０分間程度であり、上記の方法により、第２液を得ることができる。

[0127] なお、上記第１液及び第２液を調製する際の混合装置は、スタティックミキサー、プラネタリーミキサー、パドルミキサー等の公知の混合機を用いることができる。

[0128] 本発明の組成物において、第１液及び第２液の熱伝導率は、ＩＳＯ ２２００７－２準拠のホットディスク法において、それぞれ２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、好ましくは２．２～７．０Ｗ／ｍ・Ｋである。熱伝導率が低すぎると発熱性電子部品の放熱性能が不十分となる場合がある。なお、本発明において、熱伝導率を上記範囲とするには、特に（Ｃ）成分の配合量を上記に規定した範囲内とすることにより達成できる。

[0129] 本発明の組成物において、第１液及び第２液の２５℃における粘度は、スパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、それぞれ３０～８００Ｐａ・ｓであり、好ましくは３０～７００Ｐａ・ｓである。粘度が低すぎると本組成物の形状維持性が不十分となる場合があり、高すぎると作業性が困難になる場合がある。なお、本発明において、粘度を上記範囲とするには、特に（Ｃ）成分の配合量を上記に規定した範囲内とすることにより達成できる。

[0130] 本発明の組成物において、第１液及び第２液は、粘度の差が小さいものであり、これらをスタティックミキサー等の静止型混合器により均一に混合することができる。この場合、スパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、２５℃の粘度について第１液、第２液の初期（調製時）粘度差が第１液の粘度を基準にして、±０～８０％、特に±０～５０％であることが好ましい。

[0131] 本発明の組成物において、上記第１液と第２液との混合割合は、ほぼ同等の質量比とすることが好ましいものであるが、具体的には、第１液と第２液とが１：０．５～１：２、特には１：０．７５～１：１．２５、更には１：０．９～１：１．１、とりわけ１：０．９５～１：１．０５程度の質量比で混合することが望ましい。

[0132] なお、本発明の組成物において、上記第１液と第２液との混合装置は、スタティックミキサー等の静止型混合器に限定されるものではなく、プラネタリーミキサー、パドルミキサー等の公知の混合機であってもよい。

[0133] また、本発明の組成物の硬化条件は特に限定されず、公知の付加反応硬化

型シリコーン組成物の硬化条件と同じでよく、例えば、常温でも十分硬化するが、必要に応じて加熱してもよい。なお、加熱する場合の硬化条件としては、４０～１８０℃で１～６０分間とすることができる。

[0134] 得られた本発明組成物の硬化物は、ＡＳＴＭ Ｄ ２２４０－０５に規定されるＳｈｏｒｅ ００硬度計において、５～９５、特には１０～９０の範囲にあることが好ましい。

実施例

[0135] 以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例においてＶｉはビニル基、Ｍｅはメチル基を示す。

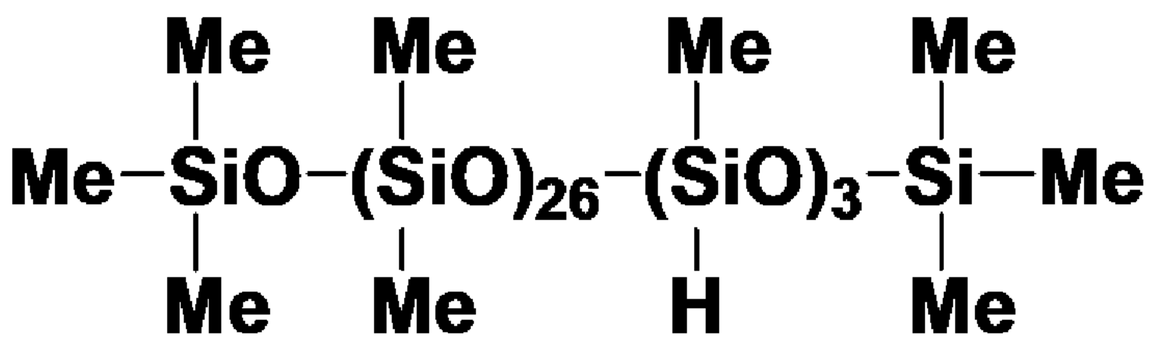
[0136] ［実施例１－１］

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が６００ｍＰａ・ｓ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１００質量部、下記一般式（６）で示され、２５℃における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン１．２６質量部（式（６）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／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中のＳｉＶｉ基＝０．１１）、下記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン１８質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が２２ｐｐｍであり、平均粒子径が４０μｍの溶融球状酸化アルミニウムＡ６００質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が３ｐｐｍであり、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ４００質量部を添加して混合し、１００℃で１時間加熱処理混合した。

次いで、この加熱処理混合物を室温まで十分冷却した後、更に下記一般式（８）で示され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓであるジメチルハイドロ

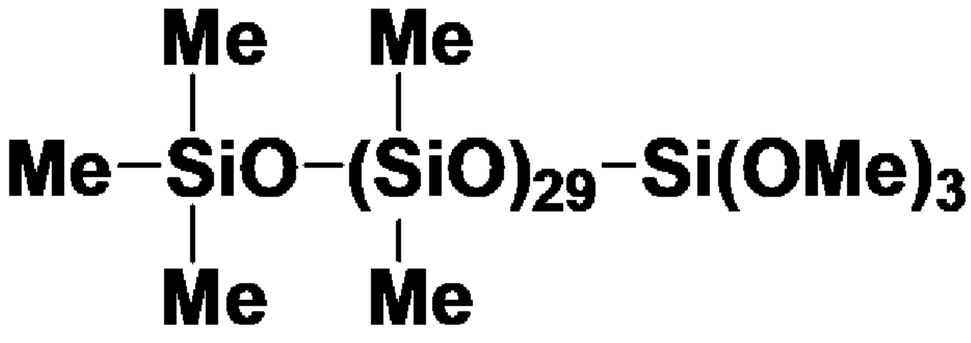
ジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン９．４質量部（式（８）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／上記分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン中のＳｉＶｉ基＝０．７９、式（６）及び（８）のポリシロキサン中の合計ＳｉＨ基／上記分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン中のＳｉＶｉ基＝０．９）、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量％）０．１８質量部、エチニルシクロヘキサノール０．１８質量部を均一に混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物１－１を得た。

[化11]



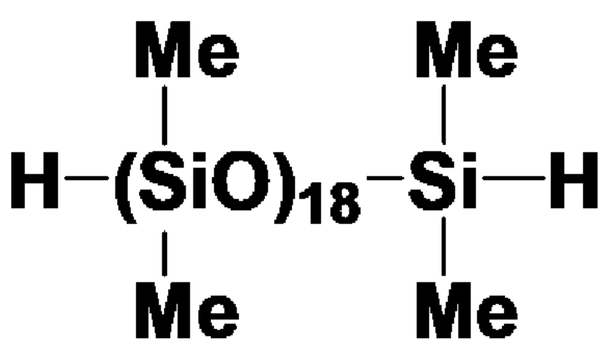
（６）

[化12]



（７）

[化13]



（８）

[0137] ［比較例１－１］

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が６００ｍＰａ・ｓ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１００質量部、上記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン１８質量部、平均粒子径が４０μｍの溶融球状酸化アルミニウムＡ６００質量部、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ４００質量部を添加して混合し、１５０℃で１時間加熱処理混合した。

次いで、この加熱処理混合物を室温まで十分冷却した後、更に上記一般式（６）で示され、２５℃における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン１．２６質量部、上記一般式（８）で示され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓである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９．４質量部（式（６）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／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中のＳｉＶｉ基＝０．１１、式（８）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／上記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中のＳｉＶｉ基＝０．７９、式（６）及び（８）のポリシロキサン中の合計ＳｉＨ基／上記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中のＳｉＶｉ基＝０．９）、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量％）０．１８質量部、エチニルシクロヘキサノール０．１８質量部を均一に混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物１－２を得た。

[0138] ［比較例１－２］

実施例１－１に記載の熱処理温度を５０℃にする以外は同様にして、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物１－３を得た。

[0139] ［比較例１－３］

実施例１－１に記載の溶融球状酸化アルミニウムＡから、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が５５ｐｐｍであり、平均粒子径が

４２μｍの溶融球状酸化アルミニウムＣに置き換えた以外は同様にして、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物１－４を得た。

[0140] ［実施例１－２］

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が４００ｍＰａ・ｓ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１００質量部、上記一般式（６）で示され、２５℃における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン２．３３質量部（式（６）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／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中のＳｉＶｉ基＝０．１５）、上記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン２３４質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が１１ｐｐｍであり、平均粒子径が５８μｍの溶融球状酸化アルミニウムＤ４，８３６質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が３ｐｐｍであり、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ１，８１４質量部を添加して混合し、１００℃で１時間加熱処理混合した。

次いで、この加熱処理混合物を室温まで十分冷却した後、更に上記一般式（８）で示され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓである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１３．０質量部（式（８）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／上記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中のＳｉＶｉ基＝０．８５、式（６）及び（８）のポリシロキサン中の合計ＳｉＨ基／上記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中のＳｉＶｉ基＝１．０）、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量％）１．００質量部、エチニルシクロヘキサノール１．００質量部を均一に混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物１－５を得た。

[0141] ［比較例１－４］

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が４００ｍＰａ・ｓ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１００質量部、上記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン２３４質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が１１ｐｐｍであり、平均粒子径が５８μｍの溶融球状酸化アルミニウムＤ４，８３６質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が３ｐｐｍであり、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ１，８１４質量部を添加して混合し、１５０℃で１時間加熱処理混合した。

次いで、この加熱処理混合物を室温まで十分冷却した後、更に上記一般式（６）で示され、２５℃における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン２．３３質量部、上記一般式（８）で示され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓである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１３．０質量部（式（６）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／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中のＳｉＶｉ基＝０．１５、式（８）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／上記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中のＳｉＶｉ基＝０．８５、式（６）及び（８）のポリシロキサン中の合計ＳｉＨ基／上記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中のＳｉＶｉ基＝１．０）、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量％）１．００質量部、エチニルシクロヘキサノール１．００質量部を均一に混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物１－６を得た。

[0142] ［比較例１－５］

実施例１－２に記載の熱処理温度を５０℃にする以外は同様にして、熱伝

導性付加硬化型シリコーン組成物１－７を得た。

[0143] 上記実施例１－１、１－２、比較例１－１～１－５に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物１－１～１－７の粘度は、スパイラル粘度計：マルコム粘度計（タイプＰＣ－１０ＡＡ、回転数１０ｒｐｍ）を用いて２５℃環境下で測定し、熱伝導率は京都電子工業（株）製ホットディスク法熱物性測定装置ＴＰＳ　２５００　Ｓを用いて２５℃における各シリコーン組成物の硬化前の熱伝導率を測定した（ＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法）。

その後、十分真空脱泡してから６ｍｍ硬化厚みとなるような成形型に流し込み、１２０℃×６０分加熱硬化して硬化物を得、その硬度をＡＳＴＭ　Ｄ２２４０－０５に規定されるＳｈｏｒｅ　ＯＯ硬度計により測定した。また、これらの各組成物を５℃の冷蔵庫内に６ヶ月間放置後、上記と同様に粘度、熱伝導率、並びに硬度を測定し、初期と比較した結果を表１及び２に示した。

[0144] [表1]

物性確認項目	実施例 1－1	比較例 1－1	比較例 1－2	比較例 1－3
粘度(Pa・s) :初期	111	108	116	107
熱伝導率(W／m・K) :初期	2．3	2．3	2．3	2．3
硬さ(Shore　OO) :初期	62	64	63	65
粘度(Pa・s) :5℃保存下6ヶ月後	114	111	120	113
熱伝導率(W／m・K) :5℃保存下6ヶ月後	2．3	2．3	2．3	2．3
硬度(Shore　OO) :5℃保存下6ヶ月後	61	39	46	49

[0145]

[表2]

物性確認項目	実施例 1－2	比較例 1－4	比較例 1－5
粘度(Pa・s) :初期	301	295	309
熱伝導率(W／m・K) :初期	6．6	6．6	6．6
硬さ(Shore　OO) :初期	63	64	62
粘度(Pa・s) :5℃保存下6ヶ月後	309	307	314
熱伝導率(W／m・K) :5℃保存下6ヶ月後	6．6	6．6	6．6
硬度(Shore　OO) :5℃保存下6ヶ月後	63	31	40

[0146] 上記の結果から明らかなように、長期間保存すると熱伝導性充填剤の表面を処理し得る処理剤：（Ｂ）成分の有無により、粘度や熱伝導率に顕著な変化は観察されないものの、硬さは初期から経時で１０ポイント以上の大きな変化が見られる。また、（Ｃ）成分で規定したＮａ$^{+}$イオン量は５０ｐｐｍ以下が好ましいことも分かる。更には（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分を混合後、熱処理温度は７０℃以上とすることが好ましいことも分かる。従って、本発明によれば、長期間の保存安定性を有する熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物及びその硬化物が得られる。

[0147] ［実施例２－１］

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が６００ｍＰａ・ｓ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５５．２質量部、下記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン９質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が２２ｐｐｍであり、平均粒子径が４０μｍの溶融球状酸化アルミニウムＡ　３００質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定し

た場合のＮａ$^{+}$イオン量が３ｐｐｍであり、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ　２００質量部を添加して混合し、１００℃で１時間加熱処理混合した。

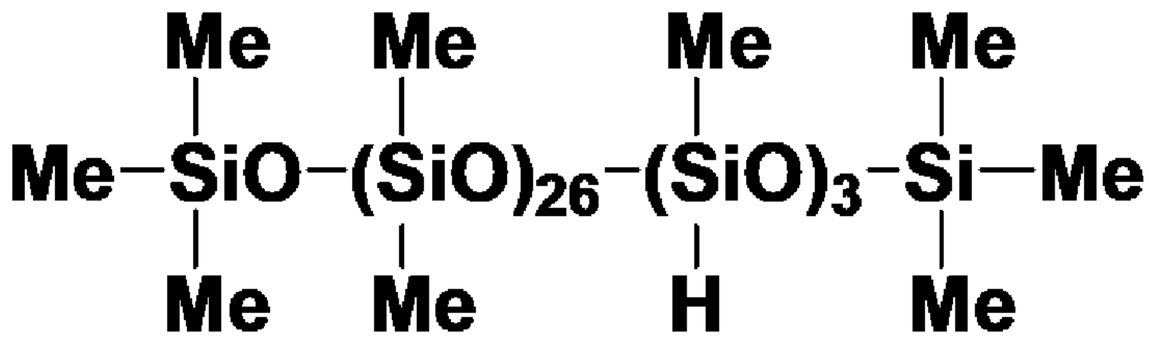
次いで、この加熱処理混合物を室温（２５℃）まで十分冷却した後、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量％）０．１８質量部を均一に室温（２５℃）で２０分間混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－１（第１液）を得た。

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が６００ｍＰａ・ｓ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４４．８質量部、下記一般式（６）で示され、２５℃における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン１．２６質量部（式（６）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／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中の合計ＳｉＶｉ基＝０．１１）、下記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン９質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が２２ｐｐｍであり、平均粒子径が４０μｍの溶融球状酸化アルミニウムＡ　３００質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が３ｐｐｍであり、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ　２００質量部を添加して混合し、１００℃で１時間加熱処理混合した。

次いで、この加熱処理混合物を室温（２５℃）まで十分冷却した後、エチニルシクロヘキサノール０．０２質量部、更に下記一般式（８）で示され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓである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９．４質量部（式（８）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／上記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中の合計ＳｉＶｉ基＝０．７９、式（６）及び（８）のポリシロキ

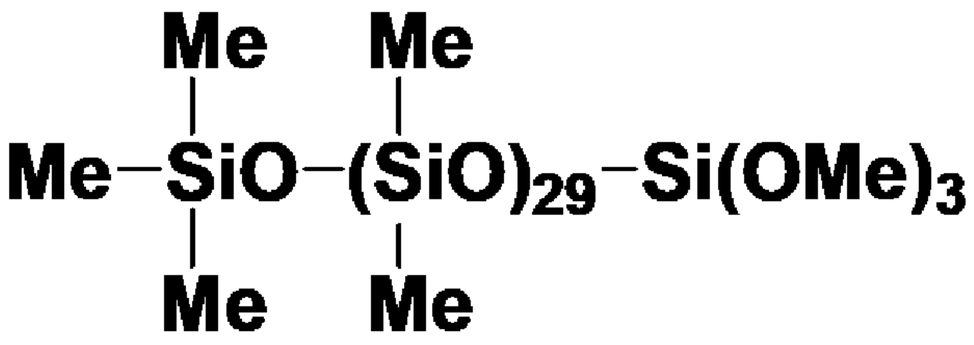
サン中の合計ＳｉＨ基／上記分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン中のＳｉＶｉ基＝０．９）を均一に室温（２５℃）で２０分間混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－１（第２液）を得た。

[化14]



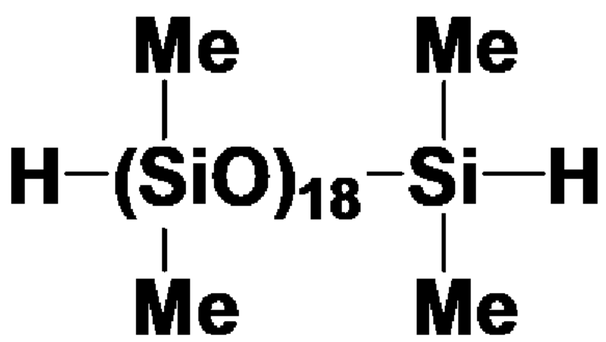
（６）

[化15]



（７）

[化16]



（８）

[0148] ［比較例２－１］

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が６００ｍＰａ・ｓ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５５．２質量部、上記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン９質量部、６０℃×２４時間純水で酸化ア

ルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が２２ｐｐｍであり、平均粒子径が４０μｍの溶融球状酸化アルミニウムＡ　３００質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が３ｐｐｍであり、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ　２００質量部を添加して混合し、１００℃で１時間加熱処理混合した。

次いで、この加熱処理混合物を室温（２５℃）まで十分冷却した後、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量％）０．１８質量部を均一に室温（２５℃）で２０分間混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－２（第１液）を得た。

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が６００ｍＰａ・ｓ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４．８質量部、上記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン９質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が２２ｐｐｍであり、平均粒子径が４０μｍの溶融球状酸化アルミニウムＡ　３００質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が３ｐｐｍであり、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ　２００質量部を添加して混合し、１００℃で１時間加熱処理混合した。

次いで、この加熱処理混合物を室温（２５℃）まで十分冷却した後、エチニルシクロヘキサノール０．０２質量部、上記一般式（６）で示され、２５℃における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン１．２６質量部（式（６）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／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中の合計ＳｉＶｉ基＝０．１１）、更に上記一般式（８）で示

され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓである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９．４質量部（式（８）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／上記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中の合計ＳｉＶｉ基＝０．７９、式（６）及び（８）のポリシロキサン中の合計ＳｉＨ基／上記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中のＳｉＶｉ基＝０．９）を均一に室温（２５℃）で２０分間混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－２（第２液）を得た。

[0149] ［比較例２－２］

実施例２－１に記載の熱処理温度を５０℃にする以外は同様にして、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－３（第１液／第２液）を得た。

[0150] ［比較例２－３］

実施例２－１に記載の溶融球状酸化アルミニウムＡから、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５５ｐｐｍであり、平均粒子径が４２μｍの溶融球状酸化アルミニウムＣに置き換えた以外は同様にして、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－４（第１液／第２液）を得た。

[0151] ［実施例２－２］

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が４００ｍＰａ・ｓ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５７．２質量部、上記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン１１７質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が２２ｐｐｍであり、平均粒子径が５６μｍの溶融球状酸化アルミニウムＤ　２，４１８質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が３ｐｐｍであり、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ　９０７質量部を添加して混合し、１００℃で

１時間加熱処理混合した。

次いで、この加熱処理混合物を室温（２５℃）まで十分冷却した後、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量％）１．００質量部を均一に室温（２５℃）で２０分間混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－５（第１液）を得た。

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が４００ｍＰａ・ｓ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４２．８質量部、上記一般式（６）で示され、２５℃における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン２．３３質量部（式（６）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／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中の合計ＳｉＶｉ基＝０．１５）、上記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン１１７質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が２２ｐｐｍであり、平均粒子径が５６μｍの溶融球状酸化アルミニウムＤ　２，４１８質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が３ｐｐｍであり、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ　９０７質量部を添加して混合し、１００℃で１時間加熱処理混合した。

次いで、この加熱処理混合物を室温（２５℃）まで十分冷却した後、エチニルシクロヘキサノール０．１１質量部、更に上記一般式（８）で示され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓである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１３．０質量部（式（８）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／上記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中の合計ＳｉＶｉ基＝０．８５、式（６）及び（８）のポリシロキサン中の合計ＳｉＨ基／上記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中のＳｉＶｉ基＝１．０）を均一に室温（２５℃）

で２０分間混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－５（第２液）を得た。

[0152] ［比較例２－４］

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が４００ｍＰａ・ｓ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５７．２質量部、上記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン１１７質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が２２ｐｐｍであり、平均粒子径が５６μｍの溶融球状酸化アルミニウムＤ　２，４１８質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が３ｐｐｍであり、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ　９０７質量部を添加して混合し、１００℃で１時間加熱処理混合した。

次いで、この加熱処理混合物を室温（２５℃）まで十分冷却した後、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（Ｐｔ含有量１質量％）１．００質量部を均一に室温（２５℃）で２０分間混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－６（第１液）を得た。

（株）井上製作所製５Ｌプラネタリーミキサーに、粘度が４００ｍＰａ・ｓ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４２．８質量部、上記一般式（７）で示され、２５℃における粘度が３０ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン１１７質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が２２ｐｐｍであり、平均粒子径が５６μｍの溶融球状酸化アルミニウムＤ　２，４１８質量部、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が３ｐｐｍであり、平均粒子径が１．２μｍの破砕状酸化アルミニウムＢ　９０７質量部を添加して混合し、１００℃で

１時間加熱処理混合した。

次いで、この加熱処理混合物を室温（２５℃）まで十分冷却した後、エチニルシクロヘキサノール０．１１質量部、上記一般式（６）で示され、２５℃における粘度が２８ｍＰａ・ｓのトリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン・ジメチルポリシロキサン２．３３質量部（式（６）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／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中の合計ＳｉＶｉ基＝０．１５）、更に上記一般式（８）で示され、２５℃での粘度が１７ｍＰａ・ｓである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１３．０質量部（式（８）のポリシロキサン中のＳｉＨ基／上記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中の合計ＳｉＶｉ基＝０．８５、式（６）及び（８）のポリシロキサン中の合計ＳｉＨ基／上記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中のＳｉＶｉ基＝１．０）を均一に室温（２５℃）で２０分間混合し、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－６（第２液）を得た。

[0153] ［比較例２－５］

実施例２－２に記載の熱処理温度を５０℃にする以外は同様にして、熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－７（第１液／第２液）を得た。

[0154] 上記実施例２－１、２－２、比較例２－１～２－５に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物２－１（第１液／第２液）～２－７（第１液／第２液）の粘度は、スパイラル粘度計：マルコム粘度計（タイプＰＣ－１０ＡＡ、回転数１０ｒｐｍ）を用いて２５℃環境下で測定し、熱伝導率は京都電子工業（株）製ホットディスク法熱物性測定装置ＴＰＳ　２５００　Ｓを用いて２５℃における各シリコーン組成物の硬化前の熱伝導率を測定した（ＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法）。

[0155] その後、（株）ノリタケカンパニーリミテド製のスタティックミキサー（ＭＸＡ６．３－２１）を使用して、各組成物の第１液と第２液を１：１の質量比にて均一になるよう常温（２５℃）で混合吐出後、十分真空脱泡してか

ら６ｍｍ硬化厚みとなるような成形型に流し込み、２５℃×２４時間硬化して硬化物を得、その硬度（硬さ）をＡＳＴＭ　Ｄ　２２４０－０５に規定されるＳｈｏｒｅ　ＯＯ硬度計により測定した。また、これらの各組成物の第１液と第２液を２５℃の恒温槽に６ヶ月間放置後、上記と同様に粘度、熱伝導率、並びに硬度を測定し、初期と比較した結果を表３及び４に示した。

[0156] [表3]

物性確認項目	実施例 2－1	比較例 2－1	比較例 2－2	比較例 2－3
第1液／第2液の粘度(Pa・s) :初期	132／92	128／87	136／97	123／87
第1液／第2液の熱伝導率(W／m・K) :初期	2.3／2.3	2.3／2.3	2.3／2.3	2.3／2.3
硬さ(Shore　OO) :初期	60	62	61	63
第1液／第2液の粘度(Pa・s) :25℃保存下6ヶ月後	130／90	128／89	138／101	129／88
第1液／第2液の熱伝導率(W／m・K) :25℃保存下6ヶ月後	2.3／2.3	2.3／2.3	2.3／2.3	2.3／2.3
硬度(Shore　OO) :25℃保存下6ヶ月後	59	37	44	46

[0157] [表4]

物性確認項目	実施例 2－2	比較例 2－4	比較例 2－5
第1液／第2液の粘度(Pa・s) :初期	306／300	300／297	314／308
第1液／第2液の熱伝導率(W／m・K) :初期	6.6／6.6	6.6／6.6	6.6／6.6
硬さ(Shore　OO) :初期	60	61	59
第1液／第2液の粘度(Pa・s) :25℃保存下6ヶ月後	304／308	311／298	312／315
第1液／第2液の熱伝導率(W／m・K) :25℃保存下6ヶ月後	6.6／6.6	6.6／6.6	6.6／6.6
硬度(Shore　OO) :25℃保存下6ヶ月後	60	28	37

[0158] 上記の結果から明らかなように、本発明の実施例２－１、２－２の組成物は、長期保存（２５℃、６ヶ月）後においても、粘度や熱伝導率に変化はな

く、また得られる硬化物の硬度変化も見られないのに対し、比較例２－１～２－５の組成物は、長期保存後において、粘度や熱伝導率に顕著な変化は観察されないものの、得られた硬化物の硬度が、初期から１０ポイント以上変化していることがわかる。このように、比較例２－１、２－４から、第２液として、（Ｂ）成分を（Ａ）、（Ｃ）成分と加熱処理混合することが好ましいことがわかる。また、比較例２－３から、（Ｃ）成分で規定したＮａ$^{+}$イオン量は５０ｐｐｍ以下が好ましいこともわかる。更には比較例２－２、２－５より、第２液として、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分を混合後、熱処理温度は７０℃以上とすることが好ましいこともわかる。従って、本発明によれば、長期間の保存安定性を有する熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物及びその硬化物が得られる。

産業上の利用可能性

[0159] 本発明により得られた熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物を硬化することにより得られる熱伝導性シリコーン硬化物は、長期間保存した後でも熱伝導性充填剤の作用を受けることなく、安定した硬度を維持することができるため、パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、ＣＰＵ（中央処理装置）等の電子部品の放熱兼保護用途で信頼性の向上が期待される。

請求の範囲

[請求項1] 一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサンと、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム粒子との加熱混合物であって、該酸化アルミニウム粒子が上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンで表面処理されてなる混合物と、
一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個又はそれ以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、
白金族金属触媒と
を含有する熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

[請求項2] （Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$ （１）

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、Ｒ^{1}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）
で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン：１００質量部、
（Ｂ）下記平均組成式（２）

$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ （２）

（式中、Ｒ^{2}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）
で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアル

ケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～２個となる量、

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム：１，０００～７，０００質量部

の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、

（Ｄ）下記平均組成式（３）

$$R^{3}_{e}H_{f}SiO_{(4-e-f)/2} \qquad (3)$$

（式中、R^{3}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｄ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量、及び

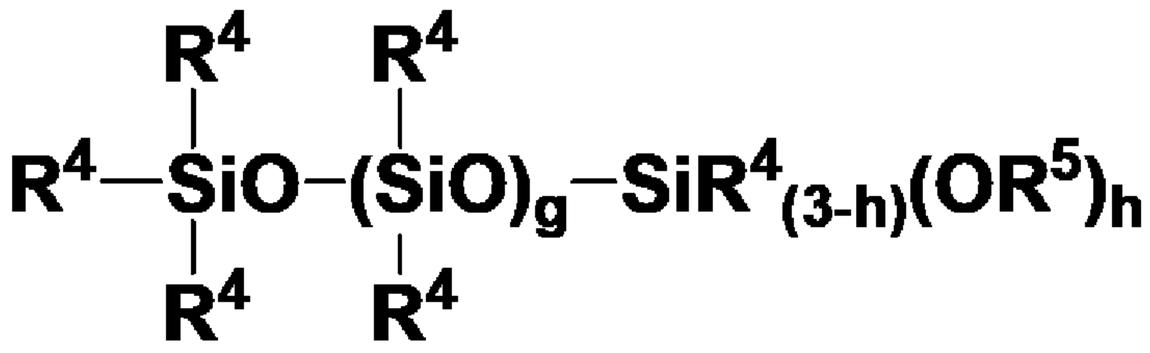
（Ｅ）白金族金属触媒：（Ａ）成分に対して白金族金属質量で１～２００ｐｐｍ

とを含有し、組成物の熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋ、組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、３０～８００Ｐａ・ｓである請求項１に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

[請求項3] （Ｂ）成分と（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合である請求項２に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

[請求項4] 加熱処理混合物が、（Ａ）～（Ｃ）成分と、シランカップリング剤（Ｆ）及び／又は下記一般式（５）

[化1]



（５）

（式中、Ｒ[4]は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、Ｒ[5]は独立にアルキル基、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、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）

で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｇ）との温度７０℃以上の加熱処理混合物である請求項２又は３に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

[請求項5]　（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$　（１）

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、Ｒ[1]は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン：１００質量部、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$　（２）

（式中、Ｒ[2]は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアル

ケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～２個となる量、

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ$^{+}$イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム：１，０００～７，０００質量部

を７０℃以上の温度で加熱処理を行い、冷却した加熱処理混合物に、

（Ｄ）下記平均組成式（３）

$R^{3}_{e}H_{f}SiO_{(4-e-f)/2}$　　（３）

（式中、R^{3}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｅは０．７～２．２、ｆは０．００１～０．５で、かつｅ＋ｆが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対し（Ｄ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量、及び

（Ｅ）白金族金属触媒：（Ａ）成分に対して白金族金属質量で１～２００ｐｐｍ

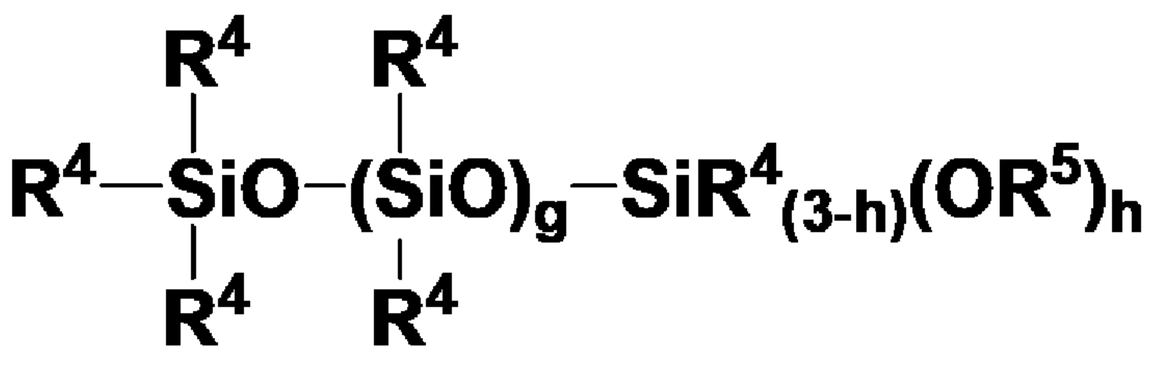
を添加混合することにより、得られる組成物の熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、得られる組成物の２５℃における粘度がスパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、３０～８００Ｐａ・ｓである熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

[請求項6]　（Ｂ）成分と（Ｄ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合である請求項５に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

[請求項7]　（Ａ）～（Ｃ）成分に、更にシランカップリング剤（Ｆ）及び／又

は下記一般式（５）

[化2]



（５）

（式中、Ｒ[4]は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、Ｒ[5]は独立にアルキル基、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、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）

で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｇ）を混合して加熱処理を行う請求項５又は６に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

[請求項8] （Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$ （１）

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、Ｒ[1]は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン、及び

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のＮａ[+]イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム

の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、

（Ｅ）白金族金属触媒：（Ａ）成分の合計質量に対して白金族金属質量で１～２００ｐｐｍと

を含有する第１液と、

（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$　　（１）

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、R^1は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

$R^2_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$　　（２）

（式中、R^2は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～２個となる量、及び

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム

の温度７０℃以上の加熱処理混合物と、

（Ｈ）下記平均組成式（４）

$R^7_jH_kSiO_{(4-j-k)/2}$　　（４）

（式中、R^7は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｊは０．７～２．２、ｋは０．００１～０．５で、かつｊ＋ｋが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個有するオル

ガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対し（Ｈ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量と

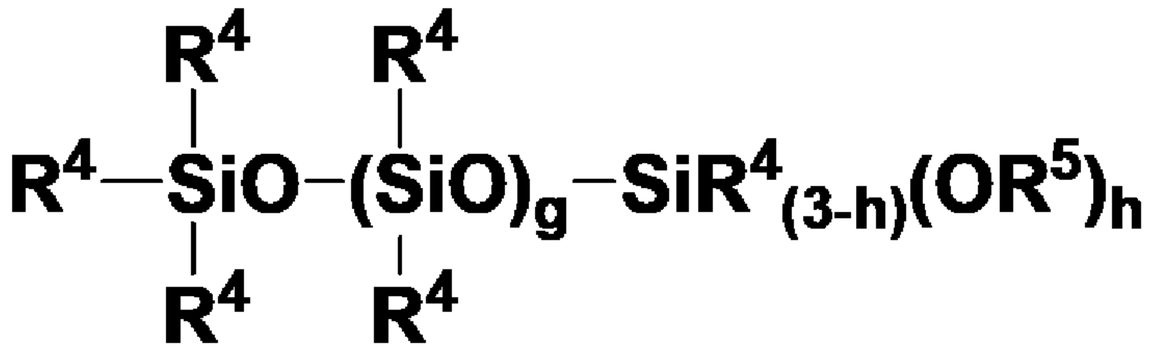
を含有する第２液と

の２液型からなり、但し、第１液は上記（Ｂ）、（Ｈ）成分を含有せず、第２液は上記（Ｅ）成分を含有せず、組成物中の（Ａ）成分の合計は１００質量部であり、（Ｃ）成分の合計は１，０００～７，０００質量部であり、第１液及び第２液それぞれの熱伝導率がＩＳＯ　２２００７－２準拠のホットディスク法において、２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、第１液及び第２液それぞれの２５℃における粘度がスパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、３０～８００Ｐａ・ｓである請求項１に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

[請求項9] （Ｂ）成分と（Ｈ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合である請求項８に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

[請求項10] 更にシランカップリング剤（Ｆ）及び／又は下記一般式（５）

[化3]



（５）

（式中、R^4は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、R^5は独立にアルキル基、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、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）

で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノ

ポリシロキサン（Ｇ）を、第１液に（Ａ）、（Ｃ）成分との温度７０℃以上の加熱処理混合物として、第２液に（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）成分との温度７０℃以上の加熱処理混合物として含有する請求項８又は９に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物。

[請求項11] （Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$ （１）

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、R^1は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン、及び

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^+イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム

を７０℃以上の温度で混合して加熱処理を行い、冷却した加熱処理混合物に、

（Ｅ）白金族金属触媒：（Ａ）成分の合計質量に対して白金族金属質量で１～２００ｐｐｍ

を添加混合することにより、第１液を調製する工程、

（Ａ）下記平均組成式（１）

$R_aR^1_bSiO_{(4-a-b)/2}$ （１）

（式中、Ｒは独立にアルケニル基であり、R^1は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ａは０．０００１～０．２、ｂは１．７～２．２で、かつａ＋ｂが１．９～２．４を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン、

（Ｂ）下記平均組成式（２）

$$R^{2}_{c}H_{d}SiO_{(4-c-d)/2}$$ （２）

（式中、R^{2}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｃは０．７～２．２、ｄは０．００１～０．５で、かつｃ＋ｄが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも３個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対し（Ｂ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．１～２個となる量、及び

（Ｃ）６０℃×２４時間純水で酸化アルミニウム粉末を加熱抽出し、その水層をイオンクロマトグラフィーで測定した場合のNa^{+}イオン量が５０ｐｐｍ以下の酸化アルミニウム

を７０℃以上の温度で混合して加熱処理を行い、冷却した加熱処理混合物に、

（Ｈ）下記平均組成式（４）

$$R^{7}_{j}H_{k}SiO_{(4-j-k)/2}$$ （４）

（式中、R^{7}は独立に脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の１価炭化水素基であり、ｊは０．７～２．２、ｋは０．００１～０．５で、かつｊ＋ｋが０．８～２．５を満足する正数である。）

で表され、一分子中に珪素原子に結合した水素原子を２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対し（Ｈ）成分中の珪素原子結合水素原子（ＳｉＨ基）が０．０１～３個となる量

を混合することにより、第２液を調製する工程

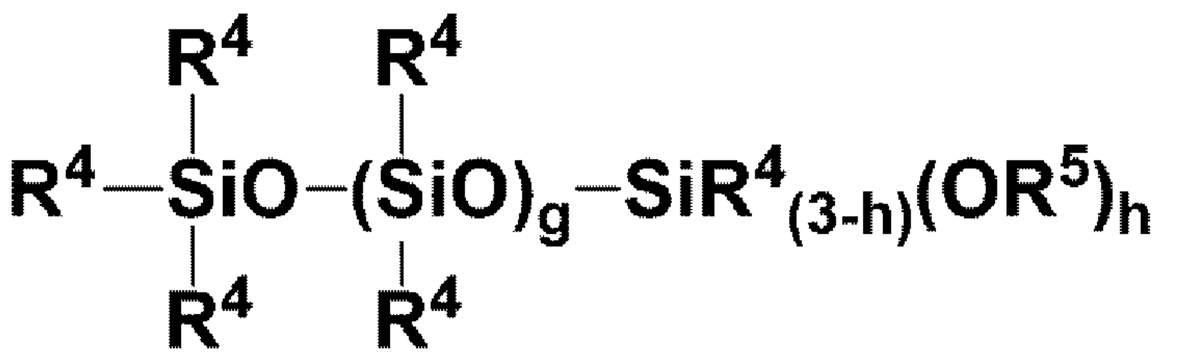
を有し、但し、第１液は（Ｂ）、（Ｈ）成分を、第２液は（Ｅ）成分を含有しないものであり、組成物中の（Ａ）成分の合計は１００質量部であり、（Ｃ）成分の合計は１，０００～７，０００質量部であり、得られる第１液及び第２液それぞれの熱伝導率がＩＳＯ　２２００

７－２準拠のホットディスク法において、２．０～７．０Ｗ／ｍ・Ｋであり、得られる第１液及び第２液それぞれの２５℃における粘度がスパイラル粘度計によるローターＡ、回転数１０ｒｐｍ測定時（ずり速度６（１／ｓｅｃ））において、３０～８００Ｐａ・ｓである熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

[請求項12] （Ｂ）成分と（Ｈ）成分中のＳｉＨ基の合計量が、（Ａ）成分の合計中のアルケニル基１個に対して０．１１～５個の割合である請求項１１に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

[請求項13] 更にシランカップリング剤（Ｆ）及び／又は下記一般式（５）

[化4]



（５）

（式中、R^4は独立に非置換又は置換の１価炭化水素基であり、R^5は独立にアルキル基、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、ｇは５～１００の整数であり、ｈは１～３の整数である。）

で表され、２５℃における粘度が０．０１～３０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサン（Ｇ）を、第１液の（Ａ）、（Ｃ）成分と、第２液の（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）成分に混合して加熱処理を行う請求項１１又は１２に記載の熱伝導性付加硬化型シリコーン組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/040097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L 83/04(2006.01)i; C08L 83/05(2006.01)i; C08L 83/06(2006.01)i; C08L 83/07(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i
FI: C08L83/07; C08K3/22; C08L83/05; C08L83/06; C08L83/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L83/04; C08L83/05; C08L83/06; C08L83/07; C08K3/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-122084 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 23 June 2011 (2011-06-23)	1-13
A	JP 2005-344106 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 15 December 2005 (2005-12-15)	1-13
A	JP 2007-233084 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 13 September 2007 (2007-09-13)	1-13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
23 December 2020 (23.12.2020)	12 January 2021 (12.01.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/040097

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-122084 A	23 Jun. 2011	(Family: none)	
JP 2005-344106 A	15 Dec. 2005	US 2005/0250903 A1 EP 1717274 A1 ES 2374276 T CN 1696202 A	
JP 2007-233084 A	13 Sep. 2007	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/040097

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 83/04(2006.01)i; C08L 83/05(2006.01)i; C08L 83/06(2006.01)i; C08L 83/07(2006.01)i;
C08K 3/22(2006.01)i
FI: C08L83/07; C08K3/22; C08L83/05; C08L83/06; C08L83/04

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））

C08L83/04; C08L83/05; C08L83/06; C08L83/07; C08K3/22

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

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 2011-122084 A (信越化学工業株式会社) 23.06.2011 (2011-06-23)	1-13
A	JP 2005-344106 A (信越化学工業株式会社) 15.12.2005 (2005-12-15)	1-13
A	JP 2007-233084 A (富士ゼロックス株式会社) 13.09.2007 (2007-09-13)	1-13

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
23.12.2020	12.01.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
中落　臣諭 4J 1202
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/040097

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-122084 A	23.06.2011	（ファミリーなし）	
JP 2005-344106 A	15.12.2005	US 2005/0250903 A1	
		EP 1717274 A1	
		ES 2374276 T	
		CN 1696202 A	
JP 2007-233084 A	13.09.2007	（ファミリーなし）	