

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4646357号
(P4646357)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 83/04 (2006.01)		CO8L 83/04
CO8K 3/22 (2006.01)		CO8K 3/22
CO8K 5/5419 (2006.01)		CO8K 5/5419
CO8K 9/06 (2006.01)		CO8K 9/06

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2000-171477 (P2000-171477)	(73) 特許権者	000110077
(22) 出願日	平成12年6月8日(2000.6.8)		東レ・ダウコーニング株式会社
(65) 公開番号	特開2001-348483 (P2001-348483A)		東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(43) 公開日	平成13年12月18日(2001.12.18)	(72) 発明者	江南 博司
審査請求日	平成19年5月11日(2007.5.11)		千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内
		(72) 発明者	大西 正之
			千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内
		(72) 発明者	大川 直
			千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

最終頁に続く

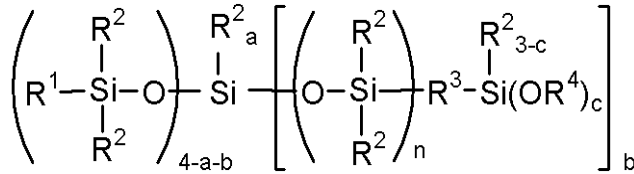
(54) 【発明の名称】 熱伝導性シリコンゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 25 における粘度が 50 ~ 100,000 mPa・s である硬化性オルガノポリシロキサン、(B) 硬化剤 [本組成物がヒドロシリル化反応硬化型である場合、前記(A)成分は一分子中に平均 0.1 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有し、本硬化剤は一分子中に平均 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン { 前記(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.1 ~ 1.5 モルとなる量 } と白金系触媒 { 前記(A)成分に対して、本成分中の白金金属が重量単位で 0.01 ~ 1,000 ppm となる量 } であり、本組成物が縮合反応硬化型である場合、前記(A)成分は一分子中に少なくとも 2 個のシラノール基もしくはケイ素原子結合加水分解性基を有し、本硬化剤は一分子中に少なくとも 3 個のケイ素原子結合加水分解性基を有するシランもしくはその部分加水分解物 { 前記(A)成分 100 重量部に対して 0.01 ~ 20 重量部 } および縮合反应用触媒 { 前記(A)成分 100 重量部に対して 0.01 ~ 20 重量部 } であり、本組成物がフリーラジカル反応硬化型である場合、前記(A)成分は一分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、本硬化剤は有機過酸化物 { 前記(A)成分 100 重量部に対して 0.1 ~ 5 重量部 } である。]、および(C) 熱伝導性充填剤 { 前記(A)成分 100 重量部に対して 500 ~ 2,500 重量部 } から少なくともなる熱伝導性シリコンゴム組成物であって、前記(C)成分の表面が、(D)一般式：

【化1】



(式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数2以上の一価炭化水素基であり、 R^2 は同じか、または異なる脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~10の一価炭化水素基であり、 R^3 は炭素原子数2以上のアルキレン基であり、 R^4 はアルキル基であり、 a は0~2の整数であり、 b は1~3の整数であり、かつ、 $a+b$ は1~3の整数であり、 c は1~3の整数であり、 n は0または1である。)

で表されるシラルキレンオリゴシロキサン{前記(C)成分100重量部に対して0.1~10重量部}で処理されていることを特徴とする熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項2】

(C)成分がアルミナ粉末であることを特徴とする、請求項1記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項3】

(C)成分が、(C-1)平均粒径が5~50 μ mである球状のアルミナ粉末と(C-2)平均粒径が0.1~5 μ mである球状もしくは不定形状のアルミナ粉末との混合物であることを特徴とする、請求項2記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

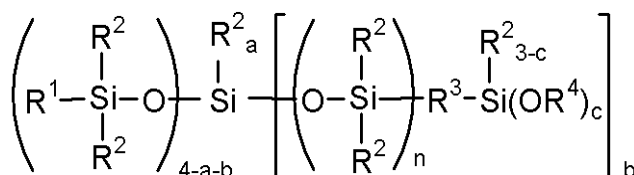
【請求項4】

(C)成分が、(C-1)成分30~90重量%と(C-2)成分10~60重量%からなることを特徴とする、請求項3記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項5】

(A)25における粘度が50~100,000mPa \cdot sである硬化性オルガノポリシロキサン、(B)硬化剤[本組成物がヒドロシリル化反応硬化型である場合、前記(A)成分は一分子中に平均0.1個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有し、本硬化剤は一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン{前記(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~1.5モルとなる量}と白金系触媒{前記(A)成分に対して、本成分中の白金金属が重量単位で0.01~1,000ppmとなる量}であり、本組成物が縮合反応硬化型である場合、前記(A)成分は一分子中に少なくとも2個のシラノール基もしくはケイ素原子結合加水分解性基を有し、本硬化剤は一分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合加水分解性基を有するシランもしくはその部分加水分解物{前記(A)成分100重量部に対して0.01~20重量部}および縮合反应用触媒{前記(A)成分100重量部に対して0.01~20重量部}であり、本組成物がフリーラジカル反応硬化型である場合、前記(A)成分は一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、本硬化剤は有機過酸化物{前記(A)成分100重量部に対して0.1~5重量部}である。]、(C)熱伝導性充填剤{前記(A)成分100重量部に対して500~2,500重量部}、および(D)一般式：

【化2】



(式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数2以上の一価炭化水素基であり、 R^2 は同じか、または異なる脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~10の一価炭化水素基であり、 R^3 は炭素原子数2以上のアルキレン基であり、 R^4 はアルキル基であり、 a は0~2の整数であり、 b は1~3の整数であり、かつ、 $a+b$ は1~3の整数であり

、 c は1～3の整数であり、 n は0または1である。)

で表されるシラルキレンオリゴシロキサン{前記(C)成分100重量部に対して0.1～10重量部}から少なくともなることを特徴とする熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項6】

(C)成分がアルミナ粉末であることを特徴とする、請求項5記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項7】

(C)成分が、(C-1)平均粒径が5～50 μm である球状のアルミナ粉末と(C-2)平均粒径が0.1～5 μm である球状もしくは不定形状のアルミナ粉末との混合物であることを特徴とする、請求項6記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

10

【請求項8】

(C)成分が、(C-1)成分30～90重量%と(C-2)成分10～60重量%からなることを特徴とする、請求項7記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱伝導性シリコーンゴム組成物に関し、詳しくは、高熱伝導性のシリコーンゴムを形成するために、熱伝導性充填剤を多量に含有させても、取扱性および成形性が良好である熱伝導性シリコーンゴム組成物に関する。

【0002】

20

【従来の技術】

近年、トランジスター、IC、メモリー素子等の電子部品を登載したプリント回路基板やハイブリッドICの高密度・高集積化にともなって、これらを効率よく放熱するために各種の熱伝導性シリコーンゴムが使用されている。このような熱伝導性シリコーンゴムを形成するための熱伝導性シリコーンゴム組成物としては、ビニル基を含有するオルガノポリシロキサン、オルガノヒドロジェンポリシロキサン、熱伝導性充填剤、アミノシランとエポキシシランとアルキルチタネートから選択される接着付与剤、および白金系触媒からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物(特開昭61-157569号公報参照)、一分子中に平均2個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中に平均3個以上のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン、酸化亜鉛と酸化マグネシウムからなる熱伝導性充填剤、充填剤処理剤、および白金系触媒からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物(特開昭62-184058号公報参照)、一分子中に少なくとも0.1モル%のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン、平均粒径が10～50 μm である球状アルミナ粉末、平均粒径が10 μm 未満である球状または非球状アルミナ粉末、および白金または白金系化合物からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物(特開昭63-251466号公報参照)、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、オルガノヒドロジェンポリシロキサン、平均粒径が0.1～5 μm である無定型アルミナ粉末、平均粒径が5～50 μm である球状アルミナ粉末、および白金系触媒からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物(特開平2-41362号公報参照)、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン、平均粒径が5～20 μm の熱伝導性充填剤、接着助剤、および白金または白金系化合物からなる熱伝導性シリコーンゴム組成物(特開平2-97559号公報参照)が知られている。

30

40

【0003】

しかしながら、このような熱伝導性シリコーンゴム組成物において、高熱伝導性のシリコーンゴムを形成するためには、熱伝導性シリコーンゴム組成物中の熱伝導性充填剤の含有量を多くしなければならないが、その取扱性および成形性が悪くなるという問題があった。

50

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に達した。

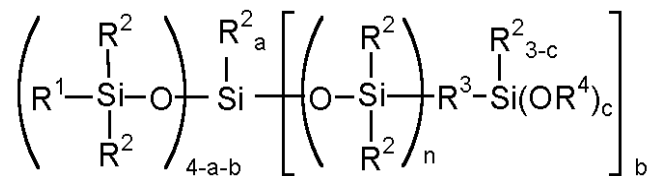
すなわち、本発明の目的は、高熱伝導性のシリコーンゴムを形成するために、熱伝導性充填剤を多量に含有させても、取扱性および成形性が良好である熱伝導性シリコーンゴム組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、(A)硬化性オルガノポリシロキサン、(B)硬化剤、(C)熱伝導性充填剤から少なくともなる熱伝導性シリコーンゴム組成物であって、前記(C)成分の表面が、(D)一般式：

【化3】



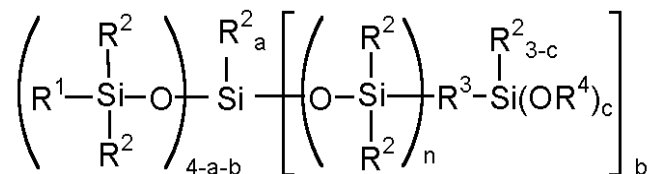
(式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数2以上の一価炭化水素基であり、 R^2 は同じか、または異なる脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~10の一価炭化水素基であり、 R^3 は炭素原子数2以上のアルキレン基であり、 R^4 はアルキル基であり、 a は0~2の整数であり、 b は1~3の整数であり、かつ、 $a+b$ は1~3の整数であり、 c は1~3の整数であり、 n は0または1である。)

で表されるシルアルキレンオリゴシロキサンで処理されていることを特徴とする。

【0006】

また、本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、(A)硬化性オルガノポリシロキサン、(B)硬化剤、(C)熱伝導性充填剤、および(D)一般式：

【化4】



(式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数2以上の一価炭化水素基であり、 R^2 は同じか、または異なる脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~10の一価炭化水素基であり、 R^3 は炭素原子数2以上のアルキレン基であり、 R^4 はアルキル基であり、 a は0~2の整数であり、 b は1~3の整数であり、かつ、 $a+b$ は1~3の整数であり、 c は1~3の整数であり、 n は0または1である。)

で表されるシルアルキレンオリゴシロキサンから少なくともなることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を詳細に説明する。

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、(A)硬化性オルガノポリシロキサン、(B)硬化剤、(C)熱伝導性充填剤から少なくともなる熱伝導性シリコーンゴム組成物であって、前記(C)成分の表面が、(D)シルアルキレンオリゴシロキサンで処理されているか、あるいは前記(A)成分、前記(B)成分、前記(C)成分、および前記(D)成分から少なくともなることを特徴とする。本組成物の硬化機構は限定されず、例えば、ヒドロシリル化反応、縮合反応、フリーラジカル反応が挙げられ、好ましくは、ヒドロシリル化反応および/または縮合反応である。

【0008】

(A)成分の硬化性オルガノポリシロキサンは本組成物の主剤であり、本組成物がヒドロシ

10

20

30

40

50

リル化反応硬化型のものである場合には、このオルガノポリシロキサンは一分子中に平均 0.1 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するものであり、好ましくは、一分子中に平均 0.5 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するものであり、特に好ましくは、一分子中に平均 0.8 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するものである。これは、一分子中のケイ素原子結合アルケニル基の平均値が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる恐れがあるからである。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が挙げられ、好ましくは、ビニル基である。また、このオルガノポリシロキサン中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合している基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリアル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アリアル基であり、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。また、このオルガノポリシロキサンの粘度は限定されないが、25 における粘度が 50 ~ 100,000 mPa・s であることが好ましく、特に、100 ~ 50,000 mPa・s であることが好ましい。これは、25 における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が著しく低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーンゴム組成物の取扱作業性が著しく低下する傾向があるからである。このようなオルガノポリシロキサンの分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、樹枝状が挙げられ、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。また、このオルガノポリシロキサンはこれらの分子構造を有する単一の重合体、これらの分子構造からなる共重合体、あるいはこれらの重合体の混合物であってもよい。

【0009】

このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、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、分子鎖両末端メチルフェニルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、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コポリマー、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コポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位からなるコポリマーが挙げられる。

【0010】

また、本組成物が縮合反応硬化型のものである場合には、(A)成分の硬化性オルガノポリシロキサンは一分子中に少なくとも2個のシラノール基もしくはケイ素原子結合加水分解性基を有するものである。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合加水分解性基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；ビロキシ基等のアルケノキシ基；メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基等のアルコキシアルコキシ基；アセトキシ基、オクタノイルオキシ基等のアシロキシ基；ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基等のケトオキシム基；イソプロペニルオキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等のアルケニルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基等のアミノ基；ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基；N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基等のアミド基が挙げられる。また、このオルガノポリシロキサン中のシラノ

10

20

30

40

50

ール基またはケイ素原子結合加水分解性基以外のケイ素原子に結合している基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基等のアリアル基；2-フェニルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。また、このオルガノポリシロキサンの粘度は限定されないが、25 において20~100,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、100~100,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。これは、25 における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が著しく低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーンゴム組成物の取扱作業性が著しく低下する傾向があるからである。このようなオルガノポリシロキサンの分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、樹枝状が挙げられ、特に、直鎖状であることが好ましい。

10

【0011】

このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端トリメトキシ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トキシシリル基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリエトキシ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トキシシリルエチル基封鎖ジメチルポリシロキサンが挙げられる。

20

【0012】

また、本組成物がフリーラジカル反応硬化型のものである場合には、(A)成分の硬化性オルガノポリシロキサンは限定されないが、一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであることが好ましい。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が挙げられ、好ましくは、ビニル基である。また、このオルガノポリシロキサン中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合している基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリアル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アリアル基であり、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。また、このオルガノポリシロキサンの粘度は限定されないが、25 における粘度が50~100,000 mPa・sであることが好ましく、さらに、100~50,000 mPa・sであることが好ましい。これは、25 における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が著しく低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーンゴム組成物の取扱作業性が著しく低下する傾向があるからである。このようなオルガノポリシロキサンの分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、樹枝状が挙げられ、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。また、このオルガノポリシロキサンはこれらの分子構造を有する単一の重合体、これらの分子構造からなる共重合体、またはこれらの重合体の混合物であってもよい。

30

40

【0013】

このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、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、分子鎖両末端メチルフェニルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、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コポリマー、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コポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン、

50

分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位からなるコポリマーが挙げられる。

【0014】

(B)成分の硬化剤は、本組成物がヒドロシリル化反応硬化型のものである場合には、一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンと白金系触媒からなるものである。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合に結合している基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。また、このオルガノポリシロキサンの粘度は限定されないが、25℃における粘度が1~100,000 mPa・sであることが好ましく、特に、1~5,000 mPa・sであることが好ましい。このようなオルガノポリシロキサンの分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、樹枝状が挙げられる。このオルガノポリシロキサンはこれらの分子構造を有する単一重合体、これらの分子構造からなる共重合体、またはこれらの混合物であってもよい。

【0015】

このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルヒ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ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサンコポリマー、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノシロキサンコポリマーが挙げられる。

【0016】

本組成物において、このオルガノポリシロキサンの含有量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~1.5モルとなる量である。これは本成分の含有量が上記範囲の下限未満となる量であると、得られるシリコーンゴム組成物が十分に硬化しなくなるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーンゴムが非常に硬質となり、表面に多数のクラックを生じたりするからである。

【0017】

また、白金系触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒であり、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体が挙げられる。

【0018】

本組成物において、白金系触媒の含有量は、(A)成分に対して本成分中の白金金属が重量単位で0.01~1,000 ppmとなる量であり、好ましくは、0.1~500 ppmとなる量である。これは、本成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーンゴム組成物が十分に硬化しなくなる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超える量を配合しても得られるシリコーンゴム組成物の硬化速度は向上しないからである。

【0019】

また、本組成物が縮合反応硬化型のものである場合には、(B)成分は、一分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合加水分解性基を有するシランもしくはその部分加水分解物、および必要に応じて縮合反应用触媒からなることを特徴とする。このシラン中のケイ素原子

結合加水分解性基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基等のアルコキシアルコキシ基；アセトキシ基、オクタノイルオキシ基等のアシロキシ基、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基等のケトオキシム基；イソプロペニルオキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基等のアミノ基；ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基；N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基が挙げられる。また、このシラン中は一価炭化水素基を結合していてもよく、この一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。このようなシランもしくはその部分化水分怪物としては、例えば、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、エチルオルソシリケートが挙げられる。

10

【0020】

本組成物において、このシランもしくはその部分加水分解物の含有量は、(A)成分100重量部に対して0.01~20重量部であることが好ましく、特に、0.1~10重量部であることが好ましい。これは、このシランもしくはその部分加水分解物の含有量が上記範囲の下限未満の量であると、得られる組成物の貯蔵安定性が低下したり、また、接着性が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえる量であると、得られる組成物の硬化が著しく遅くなったりする傾向があるからである。

20

【0021】

また、縮合反応用触媒は任意の成分であり、例えば、アミノキシ基、アミノ基、ケトオキシム基などを有するシランを硬化剤として用いる場合には必須ではない。このような縮合反応用触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の有機チタン酸エステル；ジイソプロポキシビス(アセチルアセテート)チタン、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタン等の有機チタンキレート化合物；アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)等の有機アルミニウム化合物；ジルコニウムテトラ(アセチルアセトネート)、ジルコニウムテトラブチレート等の有機アルミニウム化合物；ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ブチルスズ-2-エチルヘキソエート等の有機スズ化合物；ナフテン酸スズ、オレイン酸スズ、ブチル酸スズ、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛等の有機カルボン酸の金属塩；ヘキシルアミン、リン酸ドデシルアミン等のアミン化合物、およびその塩；ベンジルトリエチルアンモニウムアセテート等の4級アンモニウム塩；酢酸カリウム、硝酸リチウム等のアルカリ金属の低級脂肪酸塩；ジメチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等のジアルキルヒドロキシルアミン；グアニジル基含有有機ケイ素化合物等が挙げられる。

30

40

【0022】

本組成物において、この縮合反応用触媒の含有量は任意量であるが、(A)成分100重量部に対して0.01~20重量部であることが好ましく、特に、0.1~10重量部であることが好ましい。これは、この触媒が必須である場合、この触媒の含有量が上記範囲の下限未満の量であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限をこえると、得られる組成物の貯蔵安定性が低下する恐れがあるからである。

【0023】

また、本組成物がフリーラジカル反応硬化型のものである場合には、(B)成分は有機過酸化物である。この有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジクミル

50

パーオキサイド、2,5-ジメチルビス(2,5-t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエートが挙げられる。この有機過酸化物の添加量は、上記(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1~5重量部の範囲内となる量であることが好ましい。

【0024】

(C)成分の熱伝導性充填剤は、得られるシリコンゴムに熱伝導性を付与するための成分であり、アルミニウム粉末、銅粉末、ニッケル粉末等の金属系粉末；アルミナ粉末、酸化マグネシウム粉末、酸化ベリリウム粉末、酸化クロム粉末、酸化チタン粉末等の金属酸化物系粉末；窒化ホウ素粉末、窒化アルミニウム粉末等の金属窒化物系粉末；炭化ホウ素粉末、炭化チタン粉末、炭化珪素粉末等の金属炭化物系粉末が例示され、特に、得られるシリコンゴムに電気絶縁性が必要な場合は、金属酸化物系粉末、金属窒化物系粉末、または金属炭化物系粉末であることが好ましく、特に、アルミナ粉末が好ましい。(C)成分の熱伝導性充填剤として、前記のような粉末を1種用いてもよく、また、2種以上を組み合わせて用いてもよい。(C)成分の平均粒径は限定されないが、好ましくは、0.1~100 μm である。また、(C)成分の熱伝導性充填剤としてアルミナ粉末を用いる場合には、(C-1)平均粒径が5~50 μm である球状のアルミナ粉末と(C-2)平均粒径が0.1~5 μm である球状もしくは不定形状のアルミナ粉末との混合物を用いることが好ましく、特に、この混合物が(C-1)成分30~90重量%と(C-2)成分10~60重量%からなるものであることが好ましい。

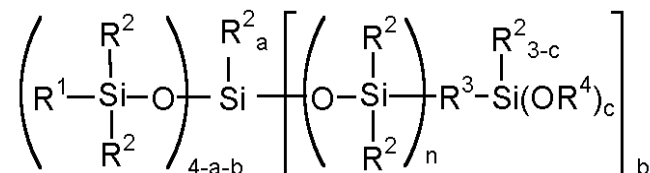
【0025】

(C)成分の含有量は限定されないが、良好な熱伝導性を有するシリコンゴムを形成するためには、(A)成分100重量部に対して500~2,500重量部であることが好ましく、さらには、500~2,000重量部であることが好ましく、特に、800~2,000重量部であることが好ましい。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコンゴム組成物を長期間保存したときに熱伝導性充填剤が沈降分離したり、得られるシリコンゴムの熱伝導性が不十分となる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコンゴム組成物中に熱伝導性充填剤を均一に分散できなくなる恐れがあるからである。

【0026】

本組成物は、上記の(A)成分~(C)成分から少なくともなる熱伝導性シリコンゴム組成物において、上記(C)成分の表面が(D)成分のシルアルキレンオリゴシロキサンで処理されているか、あるいは上記(A)成分~(C)成分から少なくともなる熱伝導性シリコンゴム組成物に、さらに(D)成分のシルアルキレンオリゴシロキサンを含有することを特徴とする。この(D)成分のシルアルキレンオリゴシロキサンは、高熱伝導性のシリコンゴムを形成するために、本組成物中に(C)成分の熱伝導性充填剤を多量に含有させても、本組成物の取扱性および成形性を良好にさせるための特徴的な成分であり、一般式：

【化5】



で表される。上式中の R^1 は脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数2以上の一価炭化水素基であり、好ましくは、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数6~20の一価炭化水素基である。このような R^1 の一価炭化水素基としては、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等の直鎖状アルキル基；2-メチルウンデシル基、1-ヘキシルヘプチル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロドデシル基等の環状アルキル基；2-(2,4,6-トリメチルフェニル)プロピル基

等のアラルキル基が挙げられ、好ましくは、炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状アルキル基であり、特に好ましくは、炭素原子数 6 ~ 20 の直鎖状アルキル基である。また、上式中の R² は同じか、または異なる脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数 1 ~ 10 の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、デシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、ターシャリーブチル基、イソブチル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロヘキシル基等の環状アルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が挙げられ、好ましくは、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、上式中の R³ は炭素原子数 2 以上のアルキレン基であり、メチルメチレン基、エチレン基、ブチレン基、ヘキシレン基が例示され、好ましくは、エチレン基、メチルメチレン基、ヘキシレン基であり、特に好ましくは、エチレン基、メチルメチレン基である。また、上式中の R⁴ はアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、デシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、ターシャリーブチル基、イソブチル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロヘキシル基等の環状アルキル基が挙げられ、好ましくは、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、上式中の a は 0 ~ 2 の整数であり、b は 1 ~ 3 の整数であり、かつ、a + b は 1 ~ 3 の整数である。特に、a は 2 であり、b は 1 であることが好ましい。また、上式中の c は 1 ~ 3 の整数である。また、上式中の n は 0 または 1 である。

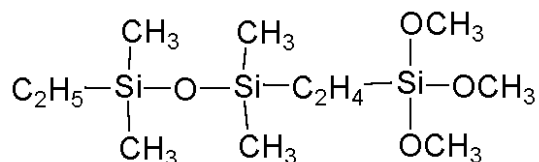
10

【0027】

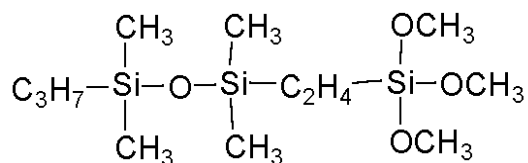
このような(D)成分のシリアルキレンオリゴシロキサンとしては次のような化合物が例示される。

20

【化6】

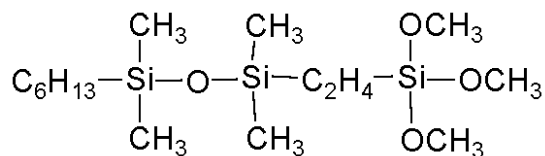


【化7】

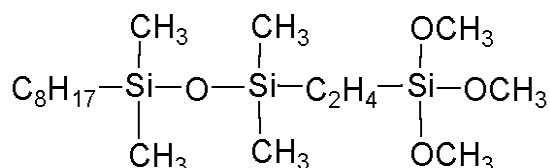


30

【化8】

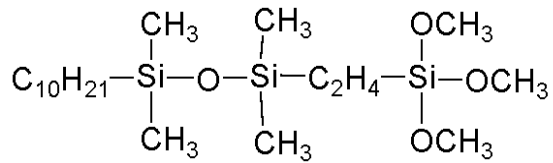


【化9】

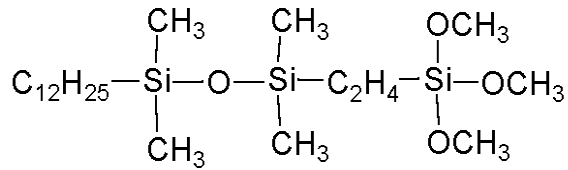


40

【化10】

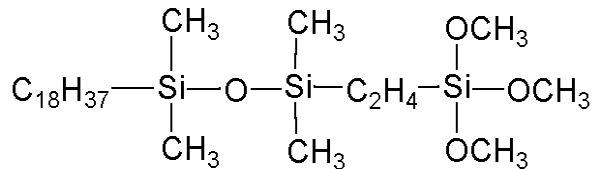


【化 1 1】

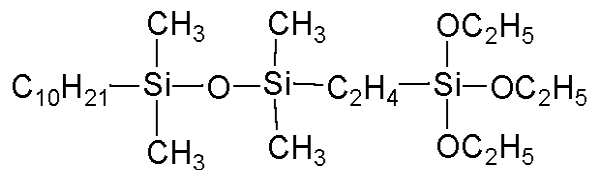


10

【化 1 2】

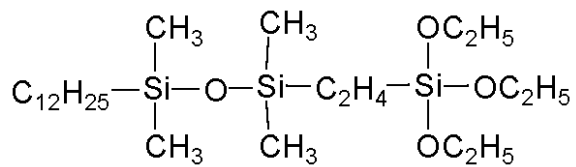


【化 1 3】

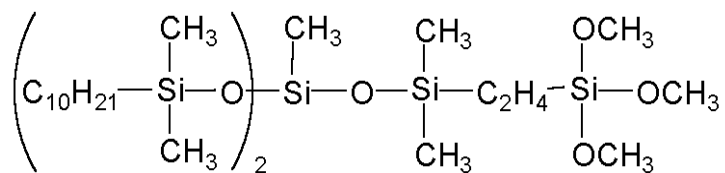


20

【化 1 4】

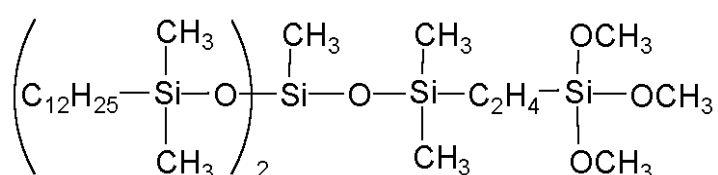


【化 1 5】



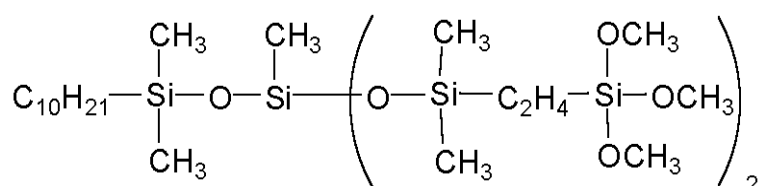
30

【化 1 6】

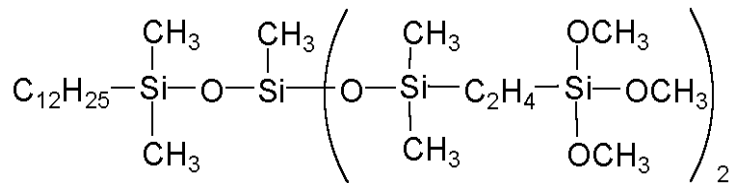


40

【化 1 7】



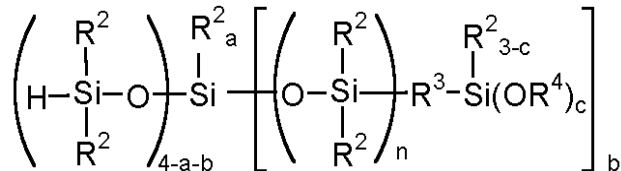
【化 1 8】



【 0 0 2 8 】

このような(D)成分のシラルキレンオリゴシロキサンを調製する方法としては、一般式

【 化 1 9 】



で表されるケイ素原子結合水素原子含有シラルキレンオリゴシロキサンと一分子中に脂肪族二重結合を一個有する炭化水素化合物を、ヒドロシリル化反应用触媒により付加反応させる方法が例示される。

【 0 0 2 9 】

このケイ素原子結合水素原子含有シラルキレンオリゴシロキサンにおいて、上式中の R^2 は同じか、または異なる脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数 1 ~ 10 の一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくは、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、上式中の R^3 は炭素原子数 2 以上のアルキレン基であり、前記と同様の基が例示され、原料の入手のし易さから、エチレン基、メチルメチレン基、ヘキシレン基が好ましく、特に、エチレン基、メチルメチレン基が好ましい。また、上式中の R^4 はアルキル基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくは、メチル基、エチル基である。また、上式中の a は 0 ~ 2 の整数であり、 b は 1 ~ 3 の整数であり、かつ、 $a + b$ は 1 ~ 3 の整数である。特に、原料の入手のし易さ、および合成の容易さから、 a は 2 であり、 b は 1 であることが好ましい。また、上式中の c は 1 ~ 3 の整数である。また、上式中の n は 0 または 1 である。このようなケイ素原子結合水素原子含有シラルキレンオリゴシロキサンとしては、例えば、トリメトキシシリルエチル(ジメチルシロキシ)ジメチルシラン、トリエトキシシリルエチル(ジメチルシロキシ)ジメチルシラン、トリプロポキシシリルエチル(ジメチルシロキシ)ジメチルシラン等のトリアルコキシシリルエチル(ジアルキルシロキシ)ジアルキルシラン化合物；トリメトキシシリルエチル[メチルビス(ジメチルシロキシ)シロキシ]ジメチルシラン、トリエトキシシリルエチル[メチルビス(ジメチルシロキシ)シロキシ]ジメチルシラン、トリプロポキシシリルエチル[メチルビス(ジメチルシロキシ)シロキシ]ジメチルシラン等のトリアルコキシシリルエチル[アルキルビス(ジアルキルシロキシ)シロキシ]ジアルキルシラン化合物；トリメトキシシリルエチル[トリス(ジメチルシロキシ)シロキシ]ジメチルシラン、トリエトキシシリルエチル[トリス(ジメチルシロキシ)シロキシ]ジメチルシラン、トリプロポキシシリルエチル[トリス(ジメチルシロキシ)シロキシ]ジメチルシラン等のトリアルコキシシリルエチル[トリス(ジアルキルシロキシ)シロキシ]ジメチルシラン化合物；ビス(トリメトキシシリルエチルジメチルシロキシ)メチル(ジメチルシロキシ)シラン、ビス(トリエトキシシリルエチルジメチルシロキシ)メチル(ジメチルシロキシ)シラン、ビス(トリプロポキシシリルエチルジメチルシロキシ)メチル(ジメチルシロキシ)シラン等のビス(トリアルコキシシリルエチルジアルキルシロキシ)アルキル(ジアルキルシロキシ)シラン化合物が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

また、炭化水素化合物は一分子中に脂肪族二重結合を一個有することを特徴とし、好ましくは、一分子中に脂肪族二重結合を一個有する炭素原子数 2 ~ 20 の炭化水素化合物であ

10

20

30

40

50

り、特に好ましくは、一分子中に脂肪族二重結合を一個有する炭素原子数6～20の炭化水素化合物である。この炭化水素化合物の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、環状が挙げられる。また、炭化水素化合物中の脂肪族二重結合の位置は限定されないが、反応性が良好であることから、分子鎖末端であることが好ましい。このような炭化水素化合物としては、例えば、エチレン、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、6-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エコイセン等の直鎖状脂肪族炭化水素化合物；2-メチルウンデセン等の分岐鎖状脂肪族炭化水素化合物；シクロドデセン等の環状脂肪族炭化水素化合物；2-(2,4,6-トリメチルフェニル)プロペン等の脂肪族二重結合含有芳香族炭化水素化合物が挙げられ、好ましくは、直鎖状脂肪族炭化水素化合物である。

10

【0031】

ヒドロシリル化反応用触媒は、上記の製造方法において、付加反応を促進する触媒であり、例えば、長周期率表の第VIII属遷移金属系の触媒が挙げられ、好ましくは、白金系触媒である。この白金系触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体が例示される。

【0032】

上記の製造方法においてシリアルキレンオリゴシロキサンと炭化水素化合物のモル比は限定されないが、シリアルキレンオリゴシロキサン1モルに対して炭化水素化合物を0.5～1.5モルとなる量反応させることが好ましく、特に、これが0.95～1.1モルとなる量反応させることが好ましい。

20

【0033】

(C)成分の表面を(D)成分で処理する方法としては、例えば、(C)成分を攪拌機で攪拌しながら、室温～200℃で(D)成分またはその溶液を噴霧した後、乾燥する方法、(C)成分と(D)成分またはその溶液を攪拌機中で混合した後、乾燥する方法が例示される。また、(A)成分中に(C)成分と(D)成分を添加し、in-situで処理する方法(インテグラルブレンド法)により、(C)成分の表面を(D)成分で処理してもよい。インテグラルブレンド法においては、(C)成分の表面処理に関与しない(D)成分が残るが、問題がなければ、そのまま熱伝導性シリコーンゴム組成物中に含有されていてもよい。

30

【0034】

(D)成分により(C)成分の表面を予め処理する場合、(D)成分の処理量は限定されないが、好ましくは、(C)成分100重量部に対して0.1～10重量部であり、特に好ましくは、0.1～5重量部である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、(C)成分を多量に含有させた場合に、得られる熱伝導性シリコーンゴム組成物の取扱性および成形性が低下する恐れがあり、また、貯蔵中に(C)成分が沈降分離しやすくなる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えても処理効果はあまり変わらないからである。また、インテグラルブレンド法により、(C)成分の表面を処理する場合、あるいは、(D)成分を熱伝導性シリコーンゴム組成物中に単に含有させる場合、(D)成分の含有量は限定されないが、これまた、(C)成分100重量部に対して0.1～10重量部であり、特に好ましくは、0.1～5重量部である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、(C)成分を多量に含有させた場合に、得られる熱伝導性シリコーンゴム組成物の取扱性および成形性が低下する恐れがあり、また、貯蔵中に(C)成分が沈降分離しやすくなる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる熱伝導性シリコーンゴムの物理的特性が低下する恐れがあるからである。

40

【0035】

さらに、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、例えば、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、ヒュームド酸化チタン等の充填剤、この充填剤の表面を有機ケイ素化合物により疎水化処理した充填剤；アセチレン系化合物、ヒドラジン

50

系化合物、フォスフィン系化合物、メルカプタン系化合物等の付加反応抑制剤；その他、顔料、染料、蛍光染料、耐熱添加剤、トリアゾール系化合物以外の難燃性付与剤、可塑剤、接着付与剤を含有してもよい。

【0036】

本組成物を硬化させる方法は限定されず、例えば、本組成物を成形後、室温で放置する方法、本組成物を成形後、50～200 に加熱する方法が挙げられる。また、このようにして得られるシリコーンゴムの性状は限定されないが、例えば、高硬度のゴム状から低硬度のゴム状、すなわちゲル状が挙げられ、得られるシリコーンゴムを放熱材料として部材に十分に密着させることができ、また、取扱性が良好であることから、JIS K 6253に規定のタイプEデュロメータ硬さが5～90の範囲内であるものが好ましい。

10

【0037】

【実施例】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の特性は25 における値である。また、熱伝導性シリコーンゴム組成物の特性は次のようにして測定した。

[熱伝導性シリコーンゴム組成物のちょう度]

50mlのガラス製ビーカーに熱伝導性シリコーンゴム組成物を注入した後、この組成物の1/4ちょう度をJIS K 2220に規定の方法により測定した。なお、ちょう度の値が大きいということは、熱伝導性シリコーンゴム組成物の可塑性が大きく、取扱性が優れることを意味する。

20

[熱伝導性シリコーンゴム組成物の成形性]

ヒドロシリル化反応硬化型の熱伝導性シリコーンゴム組成物を厚さ1mmとなるように50μmのPET(ポリエチレンテレフタレート)製フィルムの上に挟み込み、100×30分間加熱硬化させた。その後、PETフィルムを剥がし取り、シリコーンゴムシートを成形できたかどうかを観察し、シートを問題無く成形できた場合を、○：成形性良好、一部分凝集破壊したもののシートに成形できた部分があった場合を、△：成形性やや不良、大部分が凝集破壊してシートに成形できなかった場合を、×：成形性不良、として評価した。

また、縮合反応硬化型の熱伝導性シリコーンゴム組成物を厚さ1mmとなるように50μmのPET製フィルム上にコーティングし、室温で1週間放置した後、PETフィルムを剥がし取り、シリコーンゴムシートを成形できたかどうかを観察し、上記と同様に評価した。

30

[シリコーンゴムの熱伝導率]

シリコーンゴムの熱伝導率をJIS R 2616に規定の熱線法に従って、京都電子工業株式会社製の迅速熱伝導率計 QTM-500により測定した。

[シリコーンゴムの硬さ]

シリコーンゴムの硬さを、JIS K 6253に規定のタイプEデュロメータにより測定した。

【0038】

[参考例1]

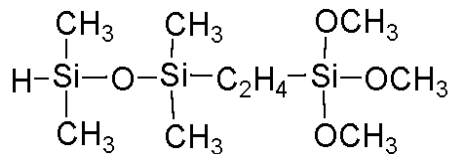
攪拌機、温度計、冷却管、滴下漏斗を備えた300ミリリットルの4つ口フラスコに窒素雰囲気下で1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン81.6グラム(0.61モル)を投入した。次いで、白金と1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体を白金金属量が反応混合物の総重量に対して5ppmになるように添加した。得られた混合物を60 に加熱し、ビニルトリメトキシシラン60グラム(0.41モル)を、反応溶液の温度が60 を超えないように、水冷または空冷しながら、2時間かけて滴下した。滴下終了後、60 で1時間攪拌し、反応混合物をガスクロマトグラフィー(以下、GLC)により分析した結果、ビニルトリメトキシシランのピークが消失していたので反応終了とした。残存している未反応の1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを常圧で留去し、減圧蒸留により83～89 / 15mmHgの留分82g(収率71.6%)を得た。この留分を核磁気共

40

50

鳴分析(以下、NMR)および赤外分光分析(以下、IR)により分析したところ、この留分は、式：

【化20】



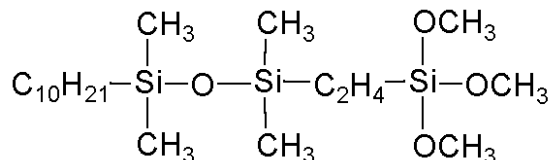
で表されるシラルキレンオリゴシロキサンであることが判明した。このシロキサンのGLCによる純度は100%であった。

【0039】

[参考例2]

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた100ミリリットルの4つ口フラスコに、窒素雰囲気下で参考例1で調製したシラルキレンオリゴシロキサン15グラム(0.053モル)を投入した。次いで、白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体を白金金属量が反応混合物総重量に対して0.5ppmになるように添加した。得られた混合物を80℃に加熱した後、1-デセン7.8グラム(0.056モル)を滴下した。滴下終了後、80～130℃で1.5時間攪拌した後、反応混合物をサンプリングし、GLCにより分析した結果、参考例1で調製したシラルキレンオリゴシロキサンのピークがほぼ消失していたので反応終了とした。低沸点物を加熱減圧留去し22.1グラム(収率98.4%)の液体を得た。この液体をNMRおよびIRにより分析した結果、この液体は、式：

【化21】



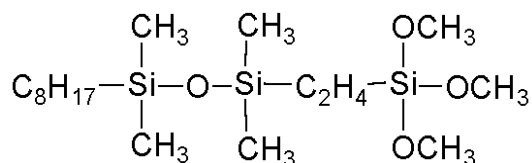
で表されるシラルキレンオリゴシロキサンであることが判明した。このシロキサンのGLCによる純度は96.5%であった。

【0040】

[参考例3]

参考例1で調製したシラルキレンオリゴシロキサン20グラム(0.071モル)、白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体(白金金属量は反応混合物総重量に対して0.75ppm)、および1-オクテン6.9グラム(0.082モル)を使用し、実施例1と同様にして付加反応を行った。参考例2と同様に後処理した結果、27.3グラム(収率97.7%)の液体を得た。この液体をNMRおよびIRにより分析した結果、この液体は、式：

【化22】



で表されるシラルキレンオリゴシロキサンであることが判明した。このシロキサンのGLCによる純度は100%であった。

【0041】

[参考例4]

参考例1で調製したシラルキレンオリゴシロキサン20グラム(0.071モル)、白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体(白金金属量は反応混合物総重量に対して1ppm)、および1-ドデセン12.5グラム(0.075モル)を使用し、実施例1

10

20

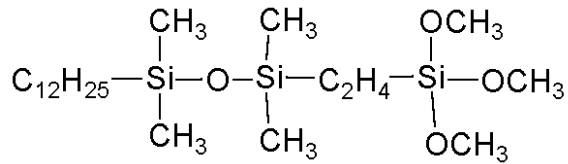
30

40

50

と同様にして付加反応を行った。参考例 2 と同様に後処理した結果、27.8 グラム(収率 87%)の液体を得た。この液体を NMR および IR により分析した結果、この液体は、式：

【化 2 3】



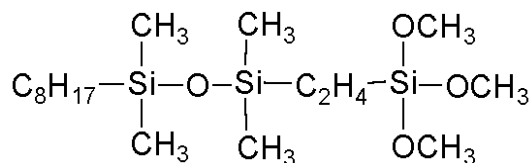
で表されるシルアルキレンオリゴシロキサンであることが判明した。このシロキサンの G L C による純度は 100%であった。

【0042】

[参考例 5]

V - プレンダー中に、平均粒径が 10 μm である真球状のアルミナ粉末 450 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状のアルミナ粉末 450 重量部、および参考例 3 で調製した、式：

【化 2 4】



で表されるシルアルキレンオリゴシロキサン 5 重量部を投入し、窒素ガス気流下、160 で 2 時間混合して表面処理アルミナ粉末を調製した。

【0043】

[参考例 6]

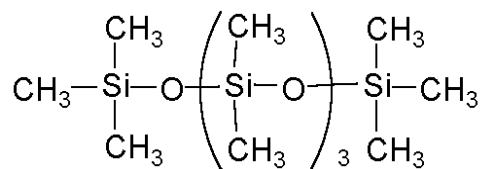
V - プレンダー中に、平均粒径が 10 μm である真球状のアルミナ粉末 450 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状のアルミナ粉末 450 重量部、およびメチルトリメトキシシラン 10 重量部を投入し、窒素ガス気流下、160 で 2 時間混合して表面処理アルミナ粉末を調製した。

【0044】

[参考例 7]

V - プレンダー中に、平均粒径が 10 μm である真球状のアルミナ粉末 450 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状のアルミナ粉末 450 重量部、および式：

【化 2 5】



で表されるオリゴシロキサン 5 重量部を投入し、窒素ガス気流下、160 で 2 時間混合して表面処理アルミナ粉末を調製した。

【0045】

[実施例 1]

参考例 5 で調製した表面処理アルミナ粉末 900 重量部、粘度が 930 mPa・s であり、分子鎖末端がジメチルビニルシロキシ基とトリメチルシロキシ基で封鎖された、一分子中に平均 1 個のケイ素原子結合ビニル基を有するジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量 = 0.11 重量%) 98 重量部、粘度が 4 mPa・s である分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサンコポリマー(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.78 重量%) 0.54 重量部、および白金含有量が 0.5 重量%であ

10

20

30

40

50

る白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体 0.2 重量部を均一に混合して、付加反応硬化型のシリコーンゴム組成物を調製した。このシリコーンゴム組成物の特性を表 1 に示した。

【 0 0 4 6 】

[比較例 1]

実施例 1 において、参考例 5 で調製した表面処理アルミナ粉末の代わりに参考例 6 で調製した表面処理アルミナ粉末を用いた以外は実施例 1 と同様にして付加反応硬化型のシリコーンゴム組成物を調製した。このシリコーンゴム組成物の特性を表 1 に示した。

【 0 0 4 7 】

[比較例 2]

実施例 1 において、参考例 5 で調製した表面処理アルミナ粉末の代わりに参考例 7 で調製した表面処理アルミナ粉末を用いた以外は実施例 1 と同様にして付加反応硬化型のシリコーンゴム組成物を調製した。このシリコーンゴム組成物の特性を表 1 に示した。

【 0 0 4 8 】

[比較例 3]

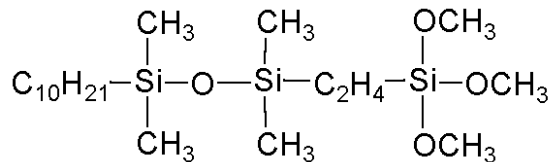
平均粒径が 10 μm である真球状のアルミナ粉末 450 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状のアルミナ粉末 450 重量部、粘度が 930 mPa・s であり、分子鎖末端がジメチルビニルシロキシ基とトリメチルシロキシ基で封鎖された、一分子中に平均 1 個のケイ素原子結合ビニル基を有するジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量 = 0.11 重量%) 98 重量部、粘度が 4 mPa・s である分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサンコポリマー(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.78 重量%) 0.49 重量部、および白金含有量が 0.5 重量% である白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体 0.2 重量部を均一に混合して、付加反応硬化型のシリコーンゴム組成物を調製した。このシリコーンゴム組成物の特性を表 1 に示した。

【 0 0 4 9 】

[実施例 2]

粘度が 360 mPa・s である分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量 = 0.48 重量%) 95 重量部、平均粒径が 10 μm である真球状のアルミナ粉末 450 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状のアルミナ粉末 450 重量部、および参考例 2 で調製した、式：

【 化 2 6 】



で表されるシラルキレンオリゴシロキサン 10 重量部を混合してシリコーンゴムベースを調製した。

【 0 0 5 0 】

次いで、このシリコーンゴムベース全量に対して、粘度が 16 mPa・s である分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.13 重量%) 0.87 重量部、粘度が 4 mPa・s である分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサンコポリマー(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.78 重量%) 0.87 重量部、および白金含有量が 0.5 重量% である白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体 0.2 重量部を均一に混合して付加反応硬化型のシリコーンゴム組成物を調製した。このシリコーンゴム組成物の特性を表 1 に示した。

【 0 0 5 1 】

[比較例 4]

粘度が 360 mPa・s である分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量 = 0.48 重量%) 90 重量部、平均粒径が 10 μm である真球状のアルミナ粉末 450 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状のアルミナ粉末 450 重量部、および 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 5 重量部を混合してシリコーンゴムベースを調製した。

【0052】

次いで、このシリコーンゴムベース全量に対して、粘度が 16 mPa・s である分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.13 重量%) 0.87 重量部、粘度が 4 mPa・s である分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサンコポリマー(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.78 重量%) 0.87 重量部、および白金含有量が 0.5 重量% である白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体 0.2 重量部を均一に混合して付加反応硬化型のシリコーンゴム組成物を調製した。このシリコーンゴム組成物の特性を表 1 に示した。

10

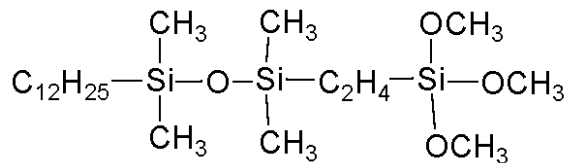
【0053】

[実施例 3]

粘度が 800 mPa・s であり、式： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 93.50 モル%、式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位 3.30 モル%、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 2.60 モル%、および式： $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 0.60 モル% からなるオルガノポリシロキサン(ビニル基の含有量 = 0.22 重量%) 94 重量部、平均粒径が 10 μm である真球状のアルミナ粉末 450 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状のアルミナ粉末 450 重量部、および参考例 4 で調製した、式：

20

【化 27】



で表されるシルアルキレンオリゴシロキサン 5 重量部を混合してシリコーンゴムベースを調製した。

30

【0054】

次いで、このシリコーンゴムベース全量に対して、粘度が 16 mPa・s である分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.13 重量%) 6.03 重量部、および白金含有量が 0.5 重量% である白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体 0.2 重量部を均一に混合して付加反応硬化型のシリコーンゴム組成物を調製した。このシリコーンゴム組成物の特性を表 1 に示した。

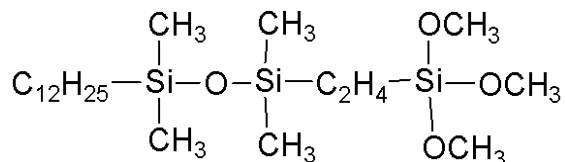
【0055】

[実施例 4]

粘度が 700 mPa・s である分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 94 重量部、平均粒径が 10 μm である真球状のアルミナ粉末 450 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状のアルミナ粉末 450 重量部、および参考例 4 で調製した、式：

40

【化 28】



50

で表されるシリアルキレンオリゴシロキサン 5 重量部を混合してシリコーンゴムベースを調製した。

【 0 0 5 6 】

次いで、このシリコーンゴムベース全量に対して、メチルトリメトキシシラン 3 重量部、およびテトラ(n - ブチル)チタネート 3 重量部を均一に混合して縮合反応硬化型のシリコーンゴム組成物を調製した。このシリコーンゴム組成物の特性を表 1 に示した。

【 0 0 5 7 】

[比較例 5]

粘度が 7 0 0 mPa · s である分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 9 4 重量部、平均粒径が 1 0 μ m である真球状のアルミナ粉末 4 5 0 重量部、平均粒径が 2 . 2 μ m である不定形状のアルミナ粉末 4 5 0 重量部、および 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 3 重量部を投入し、予備混合してシリコーンゴムベースを調製した。

【 0 0 5 8 】

次いで、このシリコーンゴムベース全量に対して、メチルトリメトキシシラン 3 重量部、およびテトラ(n - ブチル)チタネート 3 重量部を均一に混合して縮合反応硬化型のシリコーンゴム組成物を調製した。このシリコーンゴム組成物の特性を表 1 に示した。

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

区分 項目	本 発 明				比 較 例				
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ちよう度 (mm/10)	8.2	8.0	9.5	7.7	3.8	2.2	1.8	1.5	3.0
成型性	○	○	○	○	×~△	×	×	×	×~△
熱伝導率 (W/m·k)	4.4	5.3	4.4	4.3	4.0	—	—	—	4.4
硬さ	4.3	4.0	5.2	4.5	5.7	—	—	—	3.0

10

20

30

40

【0060】

【発明の効果】

本発明の熱伝導性シリコンゴム組成物は、高熱伝導性のシリコンゴムを形成するために、熱伝導性充填剤を多量に含有させても、取扱性および成形性が良好であるという特徴がある。

フロントページの続き

(72)発明者 尼子 雅章

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開平02-041362(JP,A)
特開平08-208993(JP,A)
特開平08-325457(JP,A)
特開平08-231724(JP,A)
特開平08-157483(JP,A)
特開平09-268191(JP,A)
特開平10-324806(JP,A)
特開平07-268218(JP,A)
特開2000-044583(JP,A)
特開2000-256558(JP,A)
特開2001-240845(JP,A)
国際公開第02/092693(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08
C08G 77/00- 77/62
C07F 7/00- 7/30
CA/REGISTRY(STN)