



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118974136 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 15

(21) 申请号 202380031561.5

(22) 申请日 2023.04.06

(30) 优先权数据

2022-070008 2022.04.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/014159 2023.04.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/204033 JA 2023.10.26

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 吉村洋志 田尻裕辅 氏原铁平

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

C08G 63/16 (2006.01)

C08K 3/013 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

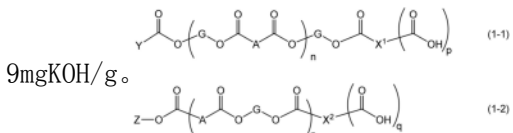
权利要求书2页 说明书28页

(54) 发明名称

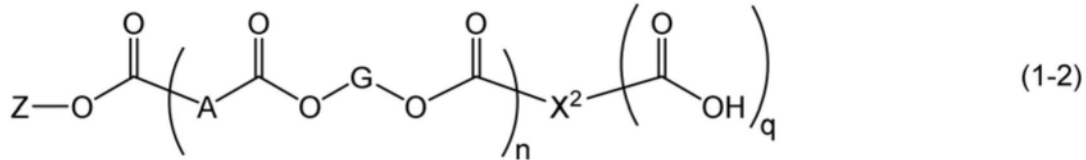
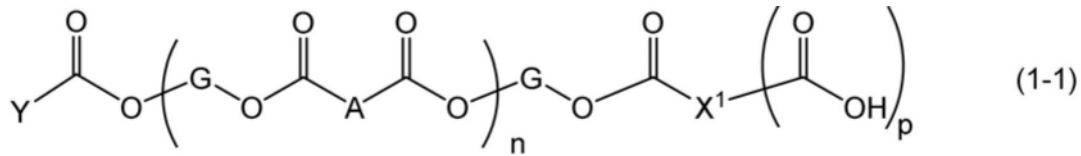
无机填料流动性改性剂、含无机填料的组合物及热传导性硅酮片

(57) 摘要

本发明提供抑制时间经过所造成的粘度变化、并提升无机填料的流动性的无机填料流动性改性剂。具体而言,一种无机填料流动性改性剂,其是下述通式(1-1)或(1-2)所示的聚酯,上述聚酯的酸值为3mg~400mgKOH/g的范围,羟值小于



1. 一种无机填料流动性改性剂,其是下述通式(1-1)或(1-2)所示的聚酯,所述聚酯的酸值为3mgKOH/g~400mgKOH/g的范围,羟值小于9mgKOH/g,



所述通式(1-1)及(1-2)中,

G为碳原子数2~20的脂肪族二醇残基,

A为碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基,

X¹及X²各自独立地为碳原子数2~10的脂肪族多元酸残基或碳原子数6~15的芳香族多元酸残基,

Y为碳原子数1~20的单羧酸残基,

Z为碳原子数2~30的一元醇残基,

p为从X¹的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数,

q为从X²的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数,

n表示重复数。

2. 根据权利要求1所述的无机填料流动性改性剂,其中,G为碳原子数3~20的具有支链结构的脂肪族二醇残基。

3. 根据权利要求1或2的无机填料流动性改性剂,其中,A为碳原子数4~10的脂肪族二羧酸残基。

4. 根据权利要求1或2的无机填料流动性改性剂,其中,X¹及X²各自独立地为碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基。

5. 根据权利要求1或2的无机填料流动性改性剂,其中,所述聚酯是Z为碳原子数2~30的脂肪族一元醇残基的所述通式(1-2)所示的聚酯。

6. 根据权利要求1或2的无机填料流动性改性剂,其数均分子量在1500~5000的范围。

7. 根据权利要求1或2的无机填料流动性改性剂,其在室温下为液体。

8. 根据权利要求1或2的无机填料流动性改性剂,其为选自碳酸钙、二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、滑石、钛酸钡、氮化硼及氮化铝中的1种以上的无机填料用的流动性改性剂。

9. 一种含有无机填料的组合物,其含有无机填料以及权利要求1或2所述的无机填料流动性改性剂。

10. 根据权利要求9所述的含有无机填料的树脂组合物,其中,所述无机填料为选自碳酸钙、二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、滑石、钛酸钡、氧化镁、氮化硼及氮化铝中的1种以上。

11. 根据权利要求9所述的含有无机填料的树脂组合物,其进一步含有增塑剂。

12. 根据权利要求9所述的含有无机填料的树脂组合物,其含有选自聚烯烃、聚酯、聚硫

醚、聚氯乙烯、改性聚硫醚、硅酮树脂、改性硅酮树脂、丙烯酸氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、聚氨酯、多异氰酸酯树脂、丙烯酸类树脂、聚酯及不饱和聚酯中的1种以上的树脂。

13. 一种成形品, 其为权利要求9所述的含有无机填料的树脂组合物的成形品。

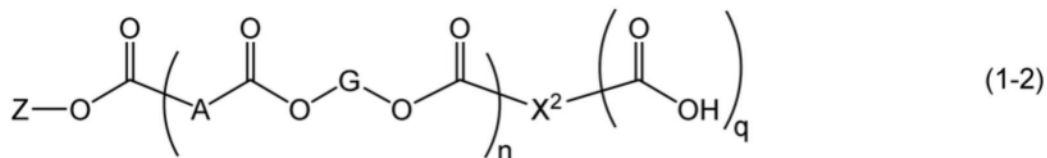
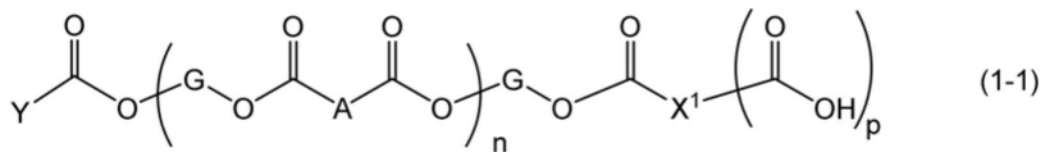
14. 一种热传导性硅酮片, 其含有硅酮树脂、无机填料以及无机填料流动性改性剂, 所述无机填料为选自氧化镁、氧化铝及氢氧化铝中的1种以上,

所述无机填料流动性改性剂为下述通式(1-1)或(1-2)所示的聚酯, 该聚酯的酸值为3mgKOH/g ~ 400mgKOH/g的范围, 羟值小于9mgKOH/g,

所述硅酮树脂与所述无机填料的质量比、即硅酮树脂:无机填料在50:50 ~ 1:99的范围内,

相对于所述硅酮树脂与所述无机填料的合计量100质量份,

所述热传导性硅酮片在0.01质量份 ~ 5质量份的范围内含有所述无机填料流动性改性剂,



所述通式(1-1)及(1-2)中,

G为碳原子数2 ~ 20的脂肪族二醇残基,

A为碳原子数2 ~ 10的脂肪族二羧酸残基,

X¹及X²各自独立地为碳原子数2 ~ 10的脂肪族多元酸残基或碳原子数6 ~ 15的芳香族多元酸残基,

Y为碳原子数1 ~ 20的单羧酸残基,

Z为碳原子数2 ~ 30的一元醇残基,

p为从X¹的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数,

q为从X²的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数,

n表示重复数。

15. 根据权利要求14所述的热传导性硅酮片, 其中, 在将所述硅酮树脂与所述无机填料的质量比即硅酮树脂:无机填料为20:80时的肖氏A硬度设为H₈₀、并将所述硅酮树脂与所述无机填料的质量比即硅酮树脂:无机填料为10:90时的肖氏A硬度设为H₉₀时, 满足H₉₀/H₈₀ ≤ 1.30。

无机填料流动性改性剂、含无机填料的组合物及热传导性硅酮片

技术领域

[0001] 本发明涉及无机填料流动性改性剂、含无机填料的组合物及热传导性硅酮片。

背景技术

[0002] 建材、汽车用构件、卫生吸收物品、石头纸、散热材料等由包含无机填料的组合物而形成,并通过无机填料而被赋予耐冲击性、耐弯曲性、尺寸稳定性、透湿性、散热性等各种功能。

[0003] 为了提高上述成形品的功能性和/或谋求以增量来降低成本,要求进一步增加无机填料的填充量。然而,在增加组合物中的无机填料的填充量的情况下,无机填料的流动性降低,而组合物整体的流动性也随之降低,存在组合物的成形性显著受损这样的问题。

[0004] 例如在氨基甲酸酯防水地板材料用途中,一般使用碳酸钙作为无机填料,但因为增加碳酸钙的填充量而导致粘度上升,存在成形性及操作性变差的问题。

[0005] 作为解决因为配合填料而导致组合物的成形性受损的问题的手段,提出了通过进一步添加改善填料的流动性的流动性改性剂来改善组合物的流动性的方法(例如专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:W02020/066651

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 即使在使用专利文献1的流动性改性剂的情况下,流动性改善效果也不能说是充分,而要求进一步改善填料的流动性的流动性改性剂。另外,从组合物的制备到实际使用有一定程度的时间差,但即使在添加专利文献1的流动性改性剂的情况下,组合物的粘度会随着时间经过而上升,可能在使用时产生障碍。

[0011] 本发明要解决的课题在于提供抑制时间经过所造成的粘度变化、并提升无机填料的流动性的无机填料流动性改性剂。

[0012] 本发明要解决的另一课题在于提供时间经过所造成的粘度变化得以抑制、并且无机填料的流动性提升了的含无机填料的组合物。

[0013] 本发明要解决的另一课题在于提供即使高浓度地填充无机填料也无损柔软性的成形品及热传导性硅酮片。

[0014] 用于解决课题的手段

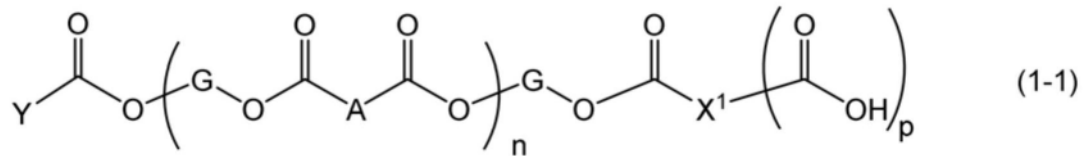
[0015] 本发明人为了解决上述课题而进行详细研究,结果发现具有特定结构及特定物性的聚酯对于无机填料显示出优异的粘度变化抑制效果及流动性改善效果,进而完成本发明。

[0016] 根据本发明,提供以下的无机填料流动性改性剂等。

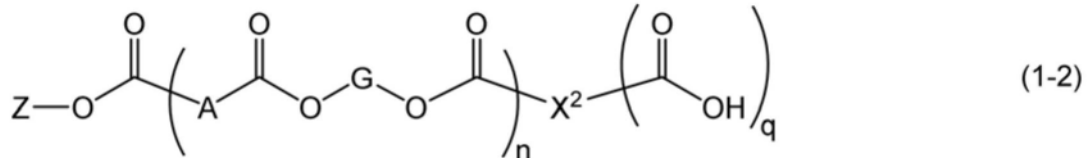
[0017] 1.一种无机填料流动性改性剂,其是下述通式(1-1)或(1-2)所示的聚酯,

[0018] 上述聚酯的酸值为3~400mgKOH/g的范围,羟值小于9mgKOH/g。

[0019] [化学式1]



[0020]



[0021] (上述通式(1-1)及(1-2)中,

[0022] G为碳原子数2~20的脂肪族二醇残基,

[0023] A为碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基,

[0024] X¹及X²各自独立地为碳原子数2~10的脂肪族多元酸残基或碳原子数6~15的芳香族多元酸残基,

[0025] Y为碳原子数1~20的单羧酸残基,

[0026] Z为碳原子数2~30的一元醇残基,

[0027] p为从X¹的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数,

[0028] q为从X²的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数,

[0029] n表示重复数)。

[0030] 2.根据1所记载的无机填料流动性改性剂,其中,G为碳原子数3~20的具有支链结构的脂肪族二醇残基。

[0031] 3.根据1或2所记载的无机填料流动性改性剂,其中,A为碳原子数4~10的脂肪族二羧酸残基。

[0032] 4.根据1至3中任一项所记载的无机填料流动性改性剂,其中,X¹及X²各自独立地为碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基。

[0033] 5.根据1至4中任一项所记载的无机填料流动性改性剂,其中,上述聚酯是Z为碳原子数2~30的脂肪族一元醇残基的上述通式(1-2)所示的聚酯。

[0034] 6.根据1至5中任一项所记载的无机填料流动性改性剂,其数均分子量在1,500~5,000的范围。

[0035] 7.根据1至6中任一项所记载的无机填料流动性改性剂,其在室温下为液体。

[0036] 8.根据1至7中任一项所记载的无机填料流动性改性剂,其为选自碳酸钙、二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、滑石、钛酸钡、氮化硼及氮化铝中的1种以上的无机填料用的流动性改性剂。

[0037] 9.一种含有无机填料的组合物,其含有无机填料以及1至8中任一项所记载的无机

填料流动性改性剂。

[0038] 10. 根据9所记载的含有无机填料的树脂组合物,其中,上述无机填料为选自碳酸钙、二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、滑石、钛酸钡、氧化镁、氮化硼及氮化铝中的1种以上。

[0039] 11. 根据9或10所记载的含有无机填料的组合物,其进一步包含增塑剂。

[0040] 12. 根据9至11中任一项所记载的含有无机填料的组合物,其包含选自聚烯烃、聚酯、聚硫醚、聚氯乙烯、改性聚硫醚、硅酮树脂、改性硅酮树脂、丙烯酸氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、聚氨酯、多异氰酸酯树脂、丙烯酸类树脂、聚酯及不饱和聚酯中的1种以上的树脂。

[0041] 13. 一种成形品,其为9至12中任一项所记载的含有无机填料的组合物的成形品。

[0042] 14. 一种热传导性硅酮片,其含有硅酮树脂、无机填料以及无机填料流动性改性剂,

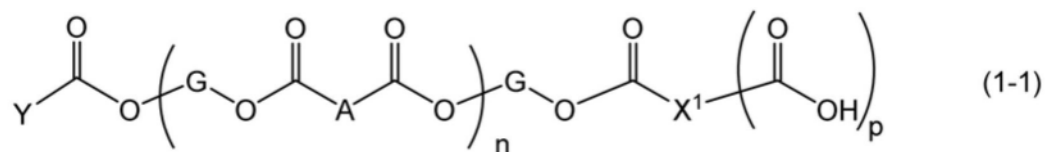
[0043] 上述无机填料为选自氧化镁、氧化铝及氢氧化铝中的1种以上,

[0044] 上述无机填料流动性改性剂为下述通式(1-1)或(1-2)所示的聚酯,上述聚酯的酸值在3~400mgKOH/g的范围,羟值小于9mgKOH/g,

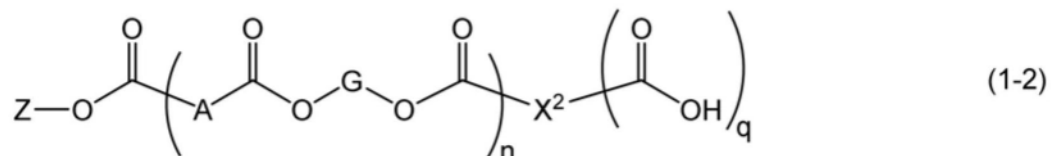
[0045] 上述硅酮树脂与上述无机填料的质量比[硅酮树脂:无机填料]在50:50~1:99的范围内,

[0046] 相对于上述硅酮树脂与上述无机填料的合计量100质量份,在0.01~5质量份的范围内含有上述无机填料流动性改性剂。

[0047] [化学式2]



[0048]



[0049] (上述通式(1-1)及(1-2)中,

[0050] G为碳原子数2~20的脂肪族二醇残基,

[0051] A为碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基,

[0052] X^1 及 X^2 各自独立地为碳原子数2~10的脂肪族多元酸残基或碳原子数6~15的芳香族多元酸残基,

[0053] Y为碳原子数1~20的单羧酸残基,

[0054] Z为碳原子数2~30的一元醇残基,

[0055] p为从 X^1 的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数,

[0056] q为从 X^2 的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数,

[0057] n表示重复数)。

[0058] 15. 根据14所记载的热传导性硅酮片,其中,在将上述硅酮树脂与上述无机填料的

质量比[硅酮树脂:无机填料]为20:80时的肖氏A硬度设为 H_{80} 、并将上述硅酮树脂与上述无机填料的质量比[硅酮树脂:无机填料]为10:90时的肖氏A硬度设为 H_{90} 时,满足 $H_{90}/H_{80} \leq 1.30$ 。

[0059] 发明效果

[0060] 根据本发明,可提供抑制时间经过所造成的粘度变化、并提升无机填料的流动性的无机填料流动性改性剂。

[0061] 根据本发明,可提供时间经过所造成的粘度变化得以抑制、并且无机填料的流动性提升了的含有无机填料的组合物。

[0062] 根据本发明,可提供即使高浓度地填充无机填料也无损柔软性的成形品及热传导性硅酮片。

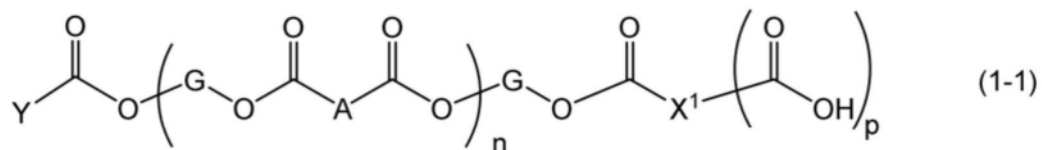
具体实施方式

[0063] 以下,对本发明的一实施方式进行说明。本发明并不限于以下的实施方式,在无损害本发明效果的范围内可适当加以变更而实施。

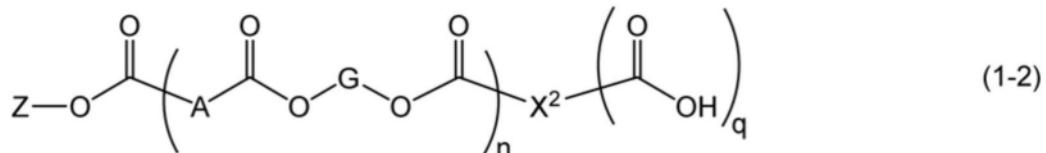
[0064] [无机填料流动性改性剂]

[0065] 本发明的无机填料流动性改性剂为下述通式(1-1)或(1-2)所示的聚酯。以下,有时将作为本发明的无机填料流动性改性剂的聚酯称为“本发明的聚酯”。

[0066] [化学式3]



[0067]



[0068] (上述通式(1-1)及(1-2)中,

[0069] G为碳原子数2~20的脂肪族二醇残基,

[0070] A为碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基,

[0071] X^1 及 X^2 各自独立地为碳原子数2~10的脂肪族多元酸残基或碳原子数6~15的芳香族多元酸残基,

[0072] Y为碳原子数1~20的单羧酸残基,

[0073] Z为碳原子数2~30的一元醇残基,

[0074] p为从 X^1 的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数,

[0075] q为从 X^2 的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数,

[0076] n表示重复数)。

[0077] 本发明的聚酯被认为通过一边的末端的羧基吸附于无机填料、并包含另一边的封

闭末端的聚酯链,可确保对于组合物的相容性,由此对无机填料的流动性进行改性。

[0078] 本发明中,“二醇残基”及“醇残基”表示从二醇及醇去除羟基后剩下的有机基团。

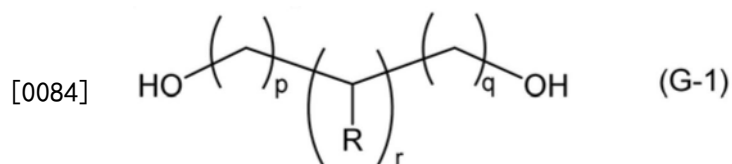
[0079] 本发明中,“羧酸残基”表示从羧酸去除羧基后剩下的有机基团。关于羧酸残基的碳原子数,设为不包括羧基中的碳原子。

[0080] 本发明中,“多元酸残基”表示从具有2个以上酸官能团的多元酸去除酸官能团而得的有机基团。例如多元酸残基为二羧酸残基、三羧酸残基或四羧酸残基时,上述二羧酸残基、上述三羧酸残基或上述四羧酸残基表示去除它们所具有的羧基后剩下的有机基团。关于二羧酸残基、三羧酸残基及四羧酸残基的碳原子数,设为不包括羧基中的碳原子。

[0081] G的碳原子数2~20的脂肪族二醇残基的脂肪链可以为直链也可以为支链状,可以包含脂环结构和/或醚键。另外,G的脂肪族二醇残基的脂肪链可以为饱和的脂肪链,也可以为具有碳碳不饱和键的不饱和脂肪链。

[0082] G的碳原子数2~20的脂肪族二醇残基优选为碳原子数3~20的具有支链结构的脂肪族二醇残基,更优选为下述通式(G-1)所示的二醇。

[0083] [化学式4]



[0085] (上述通式(G-1)中,

[0086] p为1以上的整数,q为0以上的整数,r为1以上的整数,

[0087] R为氢原子或碳原子数1以上的烷基,r个R中的至少1个为碳原子数1以上的烷基,

[0088] p、q、r及R的碳原子数的合计为3~20的整数。)

[0089] 上述通式(G-1)中,R的烷基优选为碳原子数7~18的烷基,更优选为碳原子数10~18的烷基。

[0090] 作为G的碳原子数2~20的脂肪族二醇残基,例如可举出乙二醇残基、1,2-丙二醇残基、1,3-丙二醇残基、1,2-丁二醇残基、1,3-丁二醇残基、2-甲基-1,3-丙二醇残基、1,4-丁二醇残基、1,5-戊二醇残基、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)残基、2,2-二乙基-1,3-丙二醇(3,3-二羟甲基戊烷)残基、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(3,3-二羟甲基庚烷)残基、3-甲基-1,5-戊二醇残基、1,6-己二醇残基、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇残基、2-乙基-1,3-己二醇残基、2-甲基-1,8-辛二醇残基、1,9-壬二醇残基、1,10-癸二醇残基、1,12-十二烷二醇残基、1,2-十四烷二醇残基、1,2-十二烷二醇残基等。

[0091] G的碳原子数2~20的脂肪族二醇残基也可以包含脂环结构,作为包含该脂环结构的碳原子数2~20的脂肪族二醇残基,例如可举出1,3-环戊二醇残基、1,2-环己二醇残基、1,3-环己二醇残基、1,4-环己二醇残基、1,2-环己烷二甲醇残基、1,4-环己烷二甲醇残基等。

[0092] G的碳原子数2~20的脂肪族二醇残基也可以包含醚键(-O-),作为包含该醚键的碳原子数2~20的脂肪族二醇残基,例如可举出二乙二醇残基、三乙二醇残基、四乙二醇残基、二丙二醇残基、三丙二醇残基等。

[0093] G优选为碳原子数2~14的脂肪族二醇残基,更优选为乙二醇残基、二乙二醇残基、

1,2-丙二醇残基、1,6-己二醇残基、3-甲基-1,5-戊二醇残基、1,4-丁二醇残基、1,3-丁二醇残基或1,2-十四烷二醇残基、1,2-十二烷二醇残基。

[0094] A的脂肪族二羧酸残基的脂肪链可以为直链也可以为支链状,也可以包含脂环结构和/或醚键。另外,A的脂肪族二羧酸残基的脂肪链可以为饱和的脂肪链,也可以为具有碳碳不饱和键的不饱和脂肪链。

[0095] 作为A的碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基,可举出丙二酸残基、琥珀酸残基、戊二酸残基、己二酸残基、庚二酸残基、辛二酸残基、壬二酸残基、癸二酸残基、十二烷二甲酸残基、马来酸残基、富马酸残基、1,2-二羧基环己烷残基、1,2-二羧基环己烯残基等,优选为琥珀酸残基、戊二酸残基、己二酸残基或癸二酸残基。

[0096] A的碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基优选为碳原子数4~10的脂肪族二羧酸残基。通过使酯键间的距离为碳数4~10,可降低水分的影响,可抑制与后述含有无机填料的组合物的基质成分的反应性。

[0097] X^1 及 X^2 的碳原子数2~10的脂肪族多元酸残基的脂肪链可以为直链也可以为支链状,也可以包含脂环结构和/或醚键。

[0098] X^1 及 X^2 的碳原子数2~10的脂肪族多元酸残基优选为碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基,作为该碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基,可举出琥珀酸残基、戊二酸残基、己二酸残基、庚二酸残基、辛二酸残基、壬二酸残基、癸二酸残基、十二烷二甲酸残基、马来酸残基、富马酸残基、1,2-二羧基环己烷残基、1,2-二羧基环己烯残基等,优选为琥珀酸残基、戊二酸残基、己二酸残基、癸二酸残基或十二烷二甲酸残基。

[0099] X^1 及 X^2 的碳原子数6~15的芳香族多元酸残基优选为碳原子数6~15的芳香族二羧酸残基、碳原子数6~15的芳香族三羧酸残基或碳原子数6~15的芳香族四羧酸残基,作为这些的具体例,可举出苯二甲酸残基、偏苯三酸残基、均苯四酸残基等。

[0100] X^1 及 X^2 优选为碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基,更优选为碳原子数5~10的脂肪族二羧酸残基。

[0101] Y的碳原子数1~20的单羧酸残基例如可以为碳原子数1~20的脂肪族单羧酸残基、碳原子数1~20的芳香族单羧酸残基中的任一者,优选为碳原子数1~20的脂肪族单羧酸残基。

[0102] Y为碳原子数1~20的脂肪族单羧酸残基时,该碳原子数1~20的脂肪族单羧酸残基的脂肪链可以为直链也可以为支链状,也可以包含脂环结构和/或醚键。另外,该碳原子数1~20的脂肪族单羧酸残基的脂肪链可以为饱和的脂肪链,也可以为具有碳碳不饱和键的不饱和脂肪链。

[0103] 作为Y的碳原子数1~20的单羧酸残基,可举出:乙酸残基、丙酸残基、丁酸残基、己酸残基、辛酸(日文原文:オクタン酸)残基、辛酸(日文原文:オクチル酸)残基、苯甲酸残基、二甲基苯甲酸残基、三甲基苯甲酸残基、四甲基苯甲酸残基、乙基苯甲酸残基、丙基苯甲酸残基、丁基苯甲酸残基、对异丙基苯甲酸残基、对叔丁基苯甲酸残基、邻甲苯甲酸残基、间甲苯甲酸残基、对甲苯甲酸残基、乙氧基苯甲酸残基、丙氧基苯甲酸残基、茴香酸残基等。

[0104] Z的碳原子数2~30的一元醇残基例如可以为碳原子数2~30的脂肪族一元醇残基、碳原子数6~30的芳香族一元醇残基中的任一者,优选为碳原子数2~30的脂肪族一元醇残基。

[0105] Z为碳原子数2~30的脂肪族一元醇残基时,该碳原子数2~30的脂肪族一元醇残基的脂肪链可以为直链也可以为支链状,也可以包含脂环结构和/或醚键。另外,该碳原子数2~30的脂肪族一元醇残基的脂肪链可以为饱和的脂肪链,也可以为具有碳碳不饱和键的不饱和脂肪链。

[0106] Z的碳原子数2~30的一元醇残基优选为碳原子数2~10的烷基醇残基或碳原子数5~30的聚亚烷基二醇单烷基醚的醇残基。

[0107] 作为Z的碳原子数2~10的烷基醇残基,可举出乙醇残基、丙醇残基、丁醇残基、戊醇残基、己醇残基、环己醇残基、庚醇残基、辛醇残基、壬醇残基、癸醇残基等。

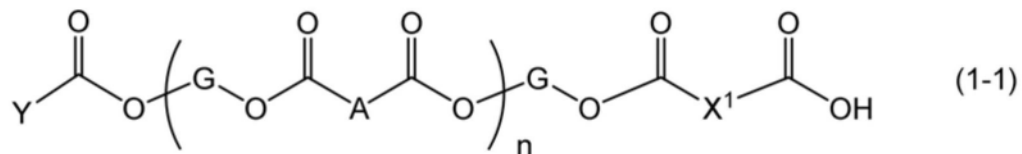
[0108] 作为Z的碳原子数5~30的聚亚烷基二醇烷基醚的醇残基,可举出:二乙二醇单甲醚、三乙二醇单甲醚等聚乙二醇烷基醚;聚丙二醇单甲醚、聚丙二醇单乙醚等聚丙二醇烷基醚;(聚乙二醇·聚丙二醇)单烷基醚等的醇残基。

[0109] n的重复数的平均值优选为0~20的范围,更优选为0.2~15的范围,更优选为0.5~10的范围。

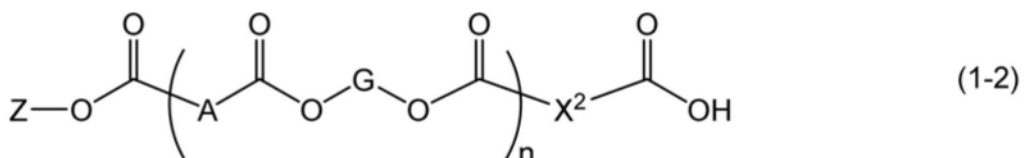
[0110] n的重复数的平均值可以从本发明的聚酯的数均分子量算出。

[0111] p为从X¹的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数,q为从X²的脂肪族多元酸残基或芳香族多元酸残基的酸官能团的数量减一而得的整数。因此,例如X¹及X²各自独立地为碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基时,X¹及X²所具有的酸官能团(羧基)的数量分别为2,p及q分别为1,上述通式(1-1)及(1-2)如下所示。

[0112] [化学式5]



[0113]



[0114] 本发明的聚酯只要是满足上述通式(1-1)或(1-2)的聚酯即可,也可以以结构彼此不同的2种以上的聚酯的混合物的方式使用。

[0115] 本发明的聚酯的数均分子量(Mn)例如为500~5,000的范围,优选为1,000~4,000的范围,更优选为1,500~4,000的范围,进一步优选为1,500~3,500的范围。通过将数均分子量的下限设为1,500以上,能够特别期待流动性改善效果。

[0116] 上述数均分子量(Mn)是基于凝胶渗透色谱(GPC)测定并进行聚苯乙烯换算而得的值,其通过实施例记载的方法进行测定。

[0117] 本发明的聚酯的酸值为3~400mgKOH/g的范围,优选为3~100mgKOH/g的范围,更优选为3~50KOH/g的范围。通过本发明的聚酯的酸值在此范围内,可通过与无机填料的相互作用而有效地展现出流动性改善效果。

[0118] 上述聚酯的酸值通过实施例记载的方法进行确认。

[0119] 本发明的聚酯的羟值小于9mgKOH/g,优选为8mgKOH/g以下,更优选为7mgKOH/g以

下。通过本发明的聚酯的羟值小于9.0mgKOH/g,聚酯对于后述含有无机填料的组合物中所包含的基质成分的亲和性及反应性降低,可抑制组合物整体的增稠。

[0120] 本发明的聚酯的羟值的下限为例如0mgKOH/g以上或1mgKOH/g以上。

[0121] 上述聚酯的羟值通过实施例记载的方法进行确认。

[0122] 本发明的聚酯的性状根据数均分子量、组成等不同,但优选在室温下为液体。

[0123] 在此,所谓“在室温下为液体”,是指在室温25°C时本发明的聚酯为显示出流动性的性状。

[0124] 本发明的聚酯是使用包含脂肪族二醇、脂肪族二羧酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、以及一元醇和/或单羧酸的反应原料而得到的。在此,反应原料是指构成本发明的聚酯的原料,其含义并不包括不构成聚酯的溶剂、催化剂。

[0125] 本发明的聚酯的制造方法没有特别限定,可通过公知的方法制造,并可通过后述的制造方法制造。

[0126] 本发明的聚酯的反应原料只要包含脂肪族二醇、脂肪族二羧酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、以及一元醇和/或单羧酸即可,也可以包含其他原料。

[0127] 关于本发明的聚酯的反应原料,相对于反应原料的总量而言优选90质量%以上为脂肪族二醇、脂肪族二羧酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、以及一元醇和/或单羧酸,更优选仅由脂肪族二醇、脂肪族二羧酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、以及一元醇和/或单羧酸所构成。

[0128] 用于制造本发明的聚酯的脂肪族二醇是与G的碳原子数2~20的脂肪族二醇残基对应的脂肪族二醇,所使用的脂肪族二醇可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0129] 用于制造本发明的聚酯的脂肪族二羧酸是与A的碳原子数2~10的脂肪族二羧酸残基对应的脂肪族二羧酸,所使用的脂肪族二羧酸可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0130] 用于制造本发明的聚酯的脂肪族多元酸是与X¹及X²的碳原子数2~10的脂肪族多元酸残基对应的脂肪族多元酸,所使用的脂肪族多元酸可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0131] 用于制造本发明的聚酯的芳香族多元酸是与X¹及X²的碳原子数6~15的芳香族多元酸残基对应的芳香族多元酸,所使用的芳香族多元酸可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0132] 用于制造本发明的聚酯的单羧酸是与Y的碳原子数1~20的单羧酸残基对应的单羧酸,所使用的单羧酸可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0133] 用于制造本发明的聚酯的一元醇是与Z的碳原子数2~30的一元醇残基对应的一元醇,所使用的一元醇可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0134] 作为反应原料的多元酸(脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸)为脂肪族二羧酸时,反应原料只要包含脂肪族二醇、脂肪族二羧酸、一元醇和/或单羧酸即可。

[0135] 作为用于制造本发明的聚酯的单羧酸,也可以使用氢化植物油脂肪酸。作为该氢化植物油脂肪酸,可举出氢化椰子油脂肪酸、氢化棕榈仁油脂肪酸、氢化棕榈油脂肪酸、氢化橄榄油脂肪酸、氢化蓖麻油脂肪酸、氢化菜籽油脂肪酸等。这些是分别对由椰子、棕榈仁、棕榈、橄榄、蓖麻、菜籽得到的油剂进行水解及氢化而得到的物质,并且均为包含碳原子数8~21的脂肪族单羧酸的2种以上的长链脂肪族单羧酸的混合物。

[0136] 需要说明的是,作为用于制造本发明的聚酯的单羧酸,在不损害本发明效果的范围内,也可以使用未进行氢化的上述植物油脂肪酸。另外,植物油脂肪酸不限于上述。

[0137] 在本发明的聚酯是以脂肪族二醇、脂肪族二羧酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、以及氢化植物油脂肪酸作为反应原料的聚酯的情况下,所得到的聚酯以2种以上的上述通式(1-1)所示的聚酯的混合物的形式而得到。

[0138] 用于制造本发明的聚酯的脂肪族二醇、脂肪族二羧酸、脂肪族多元酸、芳香族多元酸、一元醇及单羧酸均可使用其衍生物。作为该衍生物,例如可举出酯化物、酰氯、酸酐、环状酯等。

[0139] 例如,环氧化合物在与羧酸反应时开环而成为二醇,因此作为用于本发明的反应原料的脂肪族二醇的衍生物,也可以使用脂肪族环氧化合物。

[0140] 上述通式(1-1)所示的聚酯例如可以通过以下方式制造:将脂肪族二醇、脂肪族二羧酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、以及单羧酸以羧基当量大于羟基当量的方式进行设定并一次性投入而使其进行反应。另外,上述通式(1-1)所示的聚酯例如也可以通过以下方式制造:在以任意的当量比使脂肪族二醇与脂肪族二羧酸进行反应后,使所得到的聚酯的末端羟基与单羧酸以及脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸进行反应,并以羧酸残基将羟基封闭。

[0141] 上述通式(1-2)所示的聚酯例如可以通过以下方式制造:将脂肪族二醇、脂肪族二羧酸、脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸、以及一元醇以羧基当量大于羟基当量的方式进行设定并一次性投入而使其进行反应。另外,上述通式(1-2)所示的聚酯例如也可以通过以下方式制造:在以任意的当量比使脂肪族二醇与脂肪族二羧酸进行反应后,使所得到的聚酯的末端与一元醇以及脂肪族多元酸和/或芳香族多元酸进行反应。

[0142] 本发明的聚酯的制造中,关于上述反应原料的反应,可根据需要在酯化催化剂的存在下,例如在170~250°C的温度范围内在10~25小时的范围内使其进行酯化反应。

[0143] 需要说明的是,酯化反应的温度、时间等条件没有特别限定,适当设定即可。

[0144] 作为上述酯化催化剂,例如可举出:钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯等钛系催化剂;乙酸锌等锌系催化剂;辛酸锡、二丁基氧化锡等锡系催化剂;对甲苯磺酸等有机磺酸系催化剂等。

[0145] 上述酯化催化剂的使用量适当设定即可,通常相对于反应原料的总量100质量份,在0.0001~0.1质量份的范围内使用。

[0146] [含无机填料的组合物]

[0147] 本发明的无机填料流动性改性剂可作为含无机填料的组合物(含无机填料的组合物)的无机填料的流动性改性剂而发挥功能。通过包含本发明的无机填料流动性改性剂,可提高组合物的无机填料填充量,也可提升操作性、成形性等。

[0148] 以下,对本发明的含无机填料的组合物所包含的各成分进行说明。

[0149] (无机填料)

[0150] 作为本发明的含无机填料的组合物所含有的无机填料,没有特别限定,例如可举出碳酸钙、滑石、二氧化硅、粘土、氧化锑、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化镁、水滑石、硅酸钙、氧化镁、钛酸钾、钛酸钡、氧化钛、氧化钙、二氧化锰、氮化硼、氮化铝等。

[0151] 上述无机填料可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0152] 上述无机填料优选为选自碳酸钙、二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、钛酸钡、滑石、氧化镁、氮化硼及氮化铝中的1种以上,更优选为选自碳酸钙、氧化铝、氢氧化铝、滑石、氧化镁中的1种以上。

[0153] 上述无机填料的粒径、纤维长度、纤维直径等形状没有特别限定,根据目标用途适当调整即可。另外,上述无机填料的表面处理状态也没有特别限定,也可以根据目标用途例如用饱和脂肪酸等进行表面修饰。

[0154] 无机填料的含量没有特别限制,其为含有无机填料的组合物的固体成分整体的例如40~98质量%,优选为45~95质量%,进一步优选为55~95质量%。

[0155] 在此,所谓的“固体成分”,是指含有无机填料的组合物中,除了水、溶剂等挥发物质以外的成分。需要说明的是,固体成分也包含在25°C左右的室温下为液态、糖稀状或蜡状的物质,并非必须为固体。

[0156] 本发明的无机填料流动性改性剂的含量没有特别限定,例如相对于无机填料100质量份,本发明的无机填料流动性改性剂为0.01~30质量份的范围,优选相对于无机填料100质量份,本发明的无机填料流动性改性剂为0.05~10质量份的范围,更优选相对于无机填料100质量份,本发明的无机填料流动性改性剂为0.1~5.0质量份的范围。

[0157] (增塑剂)

[0158] 本发明的含有无机填料的组合物优选包含增塑剂。

[0159] 作为上述增塑剂,例如可举出:二乙二醇二苯甲酸酯等苯甲酸酯;邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二-十一酯(DUP)、邻苯二甲酸二-十三酯(DTDP)等邻苯二甲酸酯;对苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DOTP)等对苯二甲酸酯;间苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DOIP)等间苯二甲酸酯;均苯四酸四-2-乙基己酯(TOPM)等均苯四酸酯;己二酸二-2-乙基己酯(DOA)、己二酸二异壬酯(DINA)、己二酸二异癸酯(DIDA)、癸二酸二-2-乙基己酯(DOS)、癸二酸二异壬酯(DINS)等脂肪族二元酸酯;磷酸三-2-乙基己酯(TOP)、磷酸三甲苯酯(TCP)等磷酸酯;季戊四醇等多元醇的烷基酯;通过己二酸等二元酸与二醇的聚酯化而合成的分子量800~4,000的聚酯;环氧化大豆油、环氧化亚麻仁油等环氧化酯;六氢邻苯二甲酸二异壬基酯等脂环族二元酸;二癸酸1,4-丁二醇酯等脂肪酸二醇酯;乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC);将固体石蜡、正构石蜡氯化而得的氯化石蜡;氯化硬脂酸酯等氯化脂肪酸酯;油酸丁酯等高级脂肪酸酯;季戊四醇酯、二乙二醇二苯甲酸酯、二丁基卡必醇己二酸酯等醚酯系等。

[0160] 所使用的增塑剂只要根据目标用途决定即可,上述增塑剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0161] 上述增塑剂的含量没有特别限定,例如相对于无机填料100质量份,增塑剂为5~300质量份的范围,优选相对于无机填料100质量份,增塑剂为10~200质量份的范围。

[0162] 本发明的含有无机填料的组合物所含有的添加剂并不限于本发明的无机填料流动性改性剂、上述增塑剂,也可以包含这些以外的其他添加剂。

[0163] 作为上述其他添加剂,例如可例示减粘剂、阻燃剂、稳定剂、稳定化助剂、着色剂、加工助剂、填充剂、抗氧化剂(抗老化剂)、紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、抗静电剂、交联助剂等。

[0164] (基质成分)

[0165] 本发明的含有无机填料的组合物可含有树脂作为基质成分,作为该树脂,没有特别限定,可举出:聚烯烃、聚酯、聚硫醚、聚氯乙烯、改性聚硫醚、硅酮树脂、改性硅酮树脂、丙烯酸氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、聚氨酯、多异氰酸酯、丙烯酸类树脂、聚酯、不饱和聚酯等。

[0166] 所使用的树脂根据目标用途决定即可,上述树脂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0167] 本发明的含有无机填料的组合物所含有的树脂为多异氰酸酯时,能够特别期待本发明的无机填料流动性改性剂的流动性改善效果。

[0168] 多异氰酸酯是在分子中具有异氰酸酯基($-N=C=O$)的树脂的统称。异氰酸酯基具有与羟基的高反应性,但本发明的无机填料流动性改性剂与异氰酸酯基的反应性降低,因此可抑制组合物的增稠。

[0169] 本发明的含有无机填料的树脂组合物的基质成分并不限定于树脂,即使是蓖麻油、沥青等粘性化合物,也可以适宜地使用本发明的无机填料流动性改性剂。

[0170] 上述基质成分(树脂和/或粘性化合物)的含量没有特别限定,例如相对于无机填料100质量份而为2~150质量份的范围,优选相对于无机填料100质量份而为5~85质量份的范围。

[0171] 本发明的含有无机填料的组合物可适宜地用作在使用时需要流动性的糊状树脂组合物。

[0172] 本发明的无机填料流动性改性剂可降低组合物的粘度且提高无机填料的填充量,因此可应用于涂料、粘接剂、结构材料等,适宜于期望增加填料含有率的结构材料(建材)、填料的含有率特别高的聚硫醚系密封材料。

[0173] 以下,对使用本发明的含有无机填料的组合物作为糊状树脂组合物的情况下的用途不同的组成例进行说明。

[0174] (结构材料)

[0175] 作为在上述结构材料中使用的含有无机填料的组合物所含有的树脂,可举出聚烯烃、聚氨酯、不饱和聚酯等。

[0176] 用于结构材料(建材)的树脂根据用途而不同,例如若为防水材料,则树脂成分主要使用聚氨酯,若为人工大理石,则主要使用不饱和聚酯。

[0177] 在结构材料为防水材料的情况下,用于防水材料的含有无机填料的组合物(以下,有时简称为“防水材料组合物”)例如优选为含有主剂成分和固化剂成分的聚氨酯组合物,该主剂成分包含含异氰酸酯基的化合物,该固化剂成分包含选自芳香族多胺、多元醇、水及湿分中的1种以上。

[0178] 作为主剂成分所包含的含异氰酸酯基的化合物,优选使具有二苯基甲烷二异氰酸酯结构的多异氰酸酯与多元醇进行反应而得到的异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物。

[0179] 作为上述多异氰酸酯,可举出4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯。其中,优选包含4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、以及2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯的异氰酸酯混合物。

[0180] 作为上述多元醇,优选聚氧亚丙基多元醇,更优选单独的聚氧亚丙基二醇或聚氧亚丙基二醇与聚氧亚丙基三醇的混合物。

[0181] 上述异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物中,多异氰酸酯与多元醇的比以异氰酸酯

基与羟基的摩尔比(NCO/OH)计,优选为1.8~2.5的范围。另外,异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物中,异氰酸酯基含量(NCO基含有率)优选为2~5质量%的范围。

[0182] 作为固化剂成分所包含的芳香族多胺,可举出4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)、二甲硫基甲苯二胺、二乙基甲苯二胺等。这些之中,4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)作为“MOCA”而为人所知,其已被广泛利用。

[0183] 作为固化剂成分所包含的多元醇,优选聚醚多元醇,特别优选聚氧亚丙基多元醇。该多元醇的官能团数优选为2~4的范围,更优选为2~3的范围。

[0184] 在聚氨酯为二液固化型的情况下,关于主剂与固化剂的混合比,主剂所包含的异氰酸酯基与固化剂所包含的含活性氢的基团的摩尔比(NCO/(NH₂+OH))例如为1.0~2.0的范围,优选为1.0~1.8的范围,更优选为1.0~1.3的范围。

[0185] 固化剂成分可包含无机填料,作为该无机填料,可举出碳酸钙、滑石、粘土、二氧化硅、碳等。

[0186] 关于聚氨酯组合物中的无机填料的含量,例如相对于树脂成分100质量份,可设为10~60质量份的范围,优选设为20~50质量份的范围。通过将无机填料的含量设为该范围,可使组合物的固化性与所得到的防水材料的性能的平衡变得良好。

[0187] 在二液固化型聚氨酯的情况下,通常,主剂和固化剂的粘度均高(主剂:例如7~10Pa·S的范围,固化剂:例如10~30Pa·S的范围),在气温下降的冬季,粘度会进一步上升,因此能够提升无机填料的分散性并提升含量的本发明的无机填料流动性改性剂是有用的。

[0188] 本发明的无机填料流动性改性剂只要包含于防水材料用组合物中即可。在例如上述二液固化型聚氨酯的情况下,本发明的无机填料流动性改性剂只要包含于主剂成分和固化剂成分中的至少一者中即可。

[0189] 为了促进氨基甲酸酯化反应,固化剂成分也可以包含公知的固化催化剂。作为该固化催化剂,可举出有机酸铅、有机酸锡、叔胺化合物等。

[0190] 固化剂成分中,除了无机填料及固化催化剂以外,也可以包含上述减粘剂、上述增塑剂、氧化铬、氧化钛、酞菁等颜料;抗氧化剂、紫外线吸收材料、脱水剂等稳定剂等。

[0191] 作为将防水材料用组合物成形而得到的防水材料,例如可举出屋顶用防水材料。

[0192] 上述屋顶用防水材料例如可通过将混合主剂成分与固化剂成分而成的组合物涂布于所期望的部位而形成涂膜并使其进行反应固化来得到。

[0193] (密封材料)

[0194] 上述聚硫醚系密封材料中使用的聚硫醚系树脂只要是在分子内具有硫醚键的树脂,就没有特别限制,例如可举出在硫醚键键合有烷基之类的烃基的树脂。聚硫醚树脂也可以在骨架中具有例如醚键、酯键、酰胺键、酰亚胺基。

[0195] 当聚硫醚系树脂在骨架内具有醚键时,成为聚硫醚聚醚树脂。聚硫醚树脂也可以在单末端或两末端具有例如硫醇基、羟基、氨基等官能团。

[0196] 作为聚硫醚系树脂,例如可举出:在主链中含有-(C₂H₄OCH₂OC₂H₄-S_x)-(x为1~5的整数)所示的结构单元、且在末端具有-C₂H₄OCH₂OC₂H₄-SH所示的硫醇基的树脂。

[0197] 聚硫醚系树脂优选在室温、具体而言在25℃具有流动性。聚硫醚树脂的数均分子量(Mn)通常为100~200,000,优选为400~50,000以下。

[0198] 另外,作为上述聚硫醚系树脂,也可以举出聚硫醚聚醚树脂。作为聚硫醚聚醚树脂,具体可举出含硫醇基的聚硫醚聚醚树脂,例如可举出:在主链中包含(1)“- $(R^1O)_n$ ”(R¹表示碳原子数2~4的亚烷基,n表示6~200的整数)所示的聚醚部分与(2)“-C₂H₄OCH₂OC₂H₄-S_x-”及(3)“-CH₂CH(OH)CH₂-S_x-”(上述x为1~5的整数)所示的结构单元、且在末端具有(4)“-C₂H₄OCH₂OC₂H₄-SH”或“-CH₂CH(OH)CH₂-SH”所示的硫醇基的树脂等。

[0199] 上述聚硫醚聚醚树脂的数均分子量通常为600~200,000,优选为800~50,000。

[0200] 上述聚硫醚系树脂的制造方法并无限制,可使用以各种公知方法制造而得的聚硫醚系树脂。另外,聚硫醚系树脂也可以使用市售品。作为聚硫醚树脂的市售品,例如可举出“THIOKOL LP-23、LP-32”(Toray Fine Chemicals株式会社制)、“THIOPLAST POLYMER”(AKZO NOBEL公司制)等。聚硫醚系树脂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0201] 包含本发明的无机填料流动性改性剂的聚硫醚系密封材料中,也可以并用其他各种添加剂等。作为添加剂,例如可举出上述减粘剂、上述增塑剂、粘接性赋予剂、颜料、染料、抗老化剂、抗氧化剂、抗静电剂、阻燃剂、增粘剂、稳定剂、分散剂等。

[0202] 从提升对于玻璃面的粘接性的效果特别优异而且为通用化合物的方面出发,作为上述粘接性赋予剂,例如可适宜地举出氨基硅烷等硅烷偶联剂。

[0203] 作为上述氨基硅烷,例如可举出3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基乙基二乙氧基硅烷、双三甲氧基甲硅烷基丙胺、双三乙氧基甲硅烷基丙胺、双甲氧基二甲氧基甲硅烷基丙胺、双乙氧基二乙氧基甲硅烷基丙胺、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基乙基二乙氧基硅烷等。

[0204] 作为上述颜料,可举出偶氮颜料、铜酞菁颜料等有机颜料等。

[0205] 作为上述染料,例如可举出黑色染料、黄色染料、红色染料、蓝色染料、褐色染料等。

[0206] 作为上述抗老化剂,例如可举出受阻酚系化合物、受阻胺系化合物等。

[0207] 作为上述抗氧化剂,例如可举出丁基羟基甲苯(BHT)、丁基羟基苯甲醚(BHA)等。

[0208] 作为上述抗静电剂,例如可举出:季铵盐;聚乙二醇、环氧乙烷衍生物等亲水性化合物等。

[0209] 作为上述阻燃剂,例如可举出氯烷基磷酸酯、甲基磷酸二甲酯、溴-磷化合物、多磷酸铵、新戊基溴化物-聚醚、溴化聚醚等。

[0210] 作为上述增粘树脂,例如可举出萜烯树脂、酚树脂、萜烯-酚树脂、松香树脂、二甲苯树脂、环氧树脂、钛酸烷基酯类、有机多异氰酸酯等。

[0211] 作为上述稳定剂,例如可举出脂肪酸甲硅烷基酯、脂肪酸酰胺三甲基甲硅烷基化合物等。

[0212] 分散剂是指使固体成为微细粒子而分散于液体中的物质,可举出六偏磷酸钠、缩合萘磺酸钠、表面活性剂等。

[0213] 上述聚硫醚系密封材料通常在即将使用前与固化剂混合使用。作为固化剂,例如可使用金属氧化物、金属过氧化物、有机无机的氧化剂、环氧化物、异氰酸酯化合物等一般用于聚硫醚树脂系密封材料的固化剂。其中,优选二氧化铅、二氧化锰等金属过氧化物,更

优选二氧化锰。本发明的流动性改性剂优选混合到该固化剂中使用。

[0214] 在使用二氧化锰作为上述固化剂的情况下,对于其使用量,从可得到固化充分、且具有适当弹性的固化物的方面出发,相对于作为主剂使用的聚硫醚树脂100质量份,优选为2.5~25质量份的范围,更优选为3~20质量份的范围。

[0215] 上述固化剂也可以含有其他填充剂、增塑剂、固化促进剂、硅烷偶联剂。

[0216] 就作为密封材料使用时的固化条件而言,在将主剂与固化剂混合后,通常为20~25°C。另外,固化时间通常为24~168小时的范围。

[0217] 本发明的含有无机填料的组合物并不限定于上述糊状树脂组合物,也可以适宜地用作进行注射成形、挤出成形等的成形用树脂组合物。

[0218] 成形用树脂组合物的性状为各式各样,在成形前的阶段(常温)为液态,或是通过成型时的加热而成为液态,本发明的无机填料流动性改性剂能够提升无机填料的流动性,因此可抑制因包含无机填料而造成的过度的粘度上升,且可顺畅地进行熔融混练等。

[0219] 本发明的无机填料流动性改性剂也能够使无机填料的添加量增加,因此可适宜地使用于期望增加无机填料的添加量而提升物性的汽车用构件、卫生吸收物品、建材、石头纸、散热构件等的成形用树脂组合物中。

[0220] 以下,对使用本发明的含有无机填料的组合物作为成形用树脂组合物的情况下的用途不同的组成例进行说明。

[0221] (汽车用构件)

[0222] 作为在汽车用构件中使用的成形用树脂组合物(以下,有时简称为“汽车构件用树脂组合物”)所包含的树脂成分,例如为热塑性树脂,在该热塑性树脂之中,优选具有优异的成形性、高的机械强度、经济性等特征的聚丙烯树脂。

[0223] 上述聚丙烯没有特别限定,但优选MFR(230°C,2.16kg)为60~120g/10分钟的聚丙烯树脂。

[0224] 汽车构件用树脂组合物可以进一步包含烯烃系热塑性弹性体作为树脂成分。该烯烃系热塑性弹性体没有特别限定,优选包含乙烯- α -烯烃共聚物。

[0225] 作为汽车构件用树脂组合物所包含的无机填料,可举出滑石、碳酸钙、晶须(作为上述晶须的材质,为石墨、钛酸钾、氧化铝、碳化硅、氮化硅、莫来石、氧化镁、硼酸镁、硼酸铝、硫酸镁、氧化锌、硼化钛等)、碳纳米纤维、碳纳米管、高岭土、云母等。

[0226] 汽车构件用树脂组合物也可以包含本发明的无机填料流动性改性剂及无机填料以外的各种添加剂,作为该添加剂,可举出上述减粘剂、上述增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、阻燃剂、着色剂等。

[0227] 汽车构件用树脂组合物所包含的树脂成分、无机填料、无机填料流动性改性剂等的组成比没有特别限定,优选调整为满足下述物性中的1项以上的组成。

[0228] 汽车构件用树脂组合物的MFR(230°C,2.16kg,JIS-K7210-1)优选为20g/10分钟以上,更优选为20~30g/10分钟的范围。

[0229] 汽车构件用树脂组合物的线膨胀系数(JIS-K7197)优选为 $5.0 \times 10^{-5}/K$ 以下,更优选为 $4.0 \sim 5.0 \times 10^{-5}/K$ 。

[0230] 汽车构件用树脂组合物的拉伸弹性模量(JIS-K7161)优选为2.5GPa以上,更优选为2.5~3.0GPa的范围。

[0231] 汽车构件用树脂组合物的夏比冲击值(JIS-K7111)优选为 30kJ/m^2 以上,更优选为 $30\sim 40\text{kJ/m}^2$ 的范围。

[0232] 作为将汽车构件用树脂组合物成形而得到的汽车用构件,可举出引擎盖、挡泥板、保险杠、门、行李箱盖、车顶、水箱罩、轮圈盖、仪表板、支柱饰板等。

[0233] 这些汽车用构件可通过将汽车构件用树脂组合物进行注射成形来制造。

[0234] (卫生吸收物品)

[0235] 作为在卫生吸收物品中使用的成形用树脂组合物(以下,有时简称为“卫生吸收物品用树脂组合物”)所包含的树脂成分,例如为聚烯烃,在该聚烯烃之中,优选选自聚乙烯及聚丙烯中的1种以上,更优选聚乙烯。

[0236] 在使用聚乙烯作为树脂成分的情况下,例如也可以使用密度不同的2种以上的聚乙烯。

[0237] 作为卫生吸收物品用树脂组合物的树脂成分的聚烯烃没有特别限定,优选MFR(190°C 、 2.16kgf)为 $0.1\sim 20\text{g}/10$ 分钟的范围,更优选为 $0.5\sim 5\text{g}/10$ 分钟的范围。

[0238] 通过将MFR设为 $0.1\text{g}/10$ 分钟以上,可充分保持薄膜的成形性,通过设为 $20\text{g}/10$ 分钟以下,可具有充分的强度。

[0239] 卫生吸收物品用树脂组合物也可以进一步包含聚苯乙烯系弹性体作为树脂成分。

[0240] 作为上述聚苯乙烯系弹性体,可举出苯乙烯-烯炔系(SEP、SEBC等)、苯乙烯-烯炔-苯乙烯系(SEPS、SEBS等)、苯乙烯-二烯系(SIS、SBS等)、氢化苯乙烯-二烯系(HSIS、HSBR等)的包含苯乙烯嵌段的弹性体。

[0241] 这些聚苯乙烯系弹性体中的苯乙烯成分优选为 $10\sim 40$ 质量%的范围,更优选为 $20\sim 40$ 质量%的范围。

[0242] 作为卫生吸收物品用树脂组合物所包含的无机填料,可举出碳酸钙、硫酸钙、碳酸钡、氧化钛等,优选为选自碳酸钙及硫酸钡中的1种以上。

[0243] 这些无机填料的形状没有特别限定,优选为粒子状,更优选为平均粒径在 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 的范围的微粒,进一步优选为平均粒径在 $0.3\sim 5\mu\text{m}$ 的范围的微粒,特别优选为平均粒径在 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ 的范围的微粒。

[0244] 卫生吸收物品用树脂组合物中的无机填料的含量例如优选为聚烯烃:无机填料= $60\sim 20$ 质量份: $40\sim 80$ 质量份,更优选为聚烯烃:无机填料= $55\sim 25$ 质量份: $45\sim 75$ 质量份,进一步优选为聚烯烃:无机填料= $50\sim 30$ 质量份: $50\sim 70$ 质量份。

[0245] 若无机填料的含量为上述范围,则可充分确保所得到的卫生吸收物品的透湿性、透气性及耐透液性的全部。

[0246] 卫生吸收物品用树脂组合物也可以包含本发明的无机填料流动性改性剂及无机填料以外的各种添加剂,作为该添加剂,可举出上述增塑剂、减粘剂、相容剂、加工助剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗粘连剂、防雾剂、消光剂、表面活性剂、抗菌剂、消臭剂、抗静电剂、拒水剂、拒油剂、放射线遮蔽剂、着色剂、颜料等。

[0247] 将卫生吸收物品用树脂组合物成形而得到的成形品可作为纸尿裤、卫生巾等卫生吸收物品中所使用的背面片材(具有透气性及透湿性、然而液体不能通过的片材)而适宜地使用。

[0248] 上述背面片材例如可通过以下方式制造:在对卫生吸收物品用树脂组合物进行熔

融混炼后,利用T型模法或吹塑法制成片材,然后对所得到的片材进行单轴或双轴拉伸。

[0249] (石头纸)

[0250] 所谓石头纸(日文原文:ストーンペーパー),是包含来自于石灰石的碳酸钙和聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)而成的片材,在片材的成形中不需要水及木材,作为原料的石灰石在地球上基本上无穷尽地存在,因此是可持续性优异的片材。

[0251] 石头纸大量地包含碳酸钙,但可通过本发明的无机填料流动性改性剂来提高碳酸钙的流动性,因此可提高片材物性。

[0252] 石头纸例如可通过以下方式制造:将包含碳酸钙、聚烯烃及本发明的无机填料流动性改性剂的石头纸组合物熔融混练,并进行吹塑成形或挤出成形。

[0253] 在石头纸组合物中,碳酸钙的含量以聚烯烃与碳酸钙的质量比(聚烯烃:碳酸钙)计,例如为85:15~20:80,优选为85:15~30:70,更优选为85:15~35:65,进一步优选为80:20~40:60。

[0254] 石头纸组合物也可以进一步包含上述增塑剂、减粘剂、发泡剂、色剂、润滑剂、偶联剂、稳定剂(抗氧化剂、紫外线吸收剂等)、抗静电剂等而作为辅助剂。

[0255] 作为上述发泡剂,可举出:丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、己烷等脂肪族烃化合物;环己烷、环戊烷、环丁烷等脂环族烃化合物;三氟单氯乙烷、二氟二氯甲烷等卤代烃化合物等。

[0256] 作为上述润滑剂,例如可举出:硬脂酸、羟基硬脂酸、复合型硬脂酸、油酸等脂肪酸系润滑剂;脂肪族醇系润滑剂、硬脂酰胺、氧基硬脂酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、蓖麻醇酸酰胺(日文原文:リシノールアミド)、山嵛酸酰胺、羟甲基酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、亚甲基双硬脂山嵛酸酰胺、高级脂肪酸的双酰胺酸、复合型酰胺等脂肪族酰胺系润滑剂;硬脂酸正丁酯、羟基硬脂酸甲酯、多元醇脂肪酸酯、饱和脂肪酸酯、酯系蜡等脂肪族酯系润滑剂;脂肪酸金属皂系润滑剂等。

[0257] 作为上述抗氧化剂,可使用磷系抗氧化剂、酚系抗氧化剂、季戊四醇系抗氧化剂等。

[0258] 作为磷系抗氧化剂,可举出:亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯等亚磷酸的三酯、二酯、单酯等亚磷酸酯;磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(壬基苯基)酯、磷酸2-乙基苯基二苯酯等磷酸酯等。

[0259] 作为酚系的抗氧化剂,可举出: α -生育酚、丁基羟基甲苯、芥子醇、维生素E、正十八基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2,6-二叔丁基-4-(N,N-二甲基氨基甲基)苯酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯以及四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基甲基]甲烷等。

[0260] (散热构件)

[0261] 在个人电脑、智能手机、电视等电子设备中,发热量随着高性能化而增加,为了高效地将产生的热进行散热,经常使用包含热传导性填料的散热构件。另外,电动车、油电混合动力车之类的汽车也具备大量的电子设备,而大量使用包含热传导性填料的散热构件。

[0262] 作为在散热构件中使用的成形用树脂组合物(以下,有时简称为“散热构件用树脂组合物”)所包含的树脂成分,例如为热固化性树脂、活性能量射线固化性树脂、热塑性树

脂。

[0263] 作为散热构件用树脂组合物的热固化性树脂,可使用公知的热固化性树脂,例如可举出:苯酚线型酚醛树脂、甲酚线型酚醛树脂等线型酚醛型酚醛树脂;未改性的甲阶酚醛型酚醛树脂、用桐油、亚麻油、核桃油等改性的了的油改性甲阶酚醛型酚醛树脂等甲阶酚醛型酚醛树脂等酚醛树脂;双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂等双酚型环氧树脂;脂肪链改性双酚型环氧树脂、线型酚醛环氧树脂、甲酚线型酚醛环氧树脂等线型酚醛型环氧树脂;联苯型环氧树脂、聚亚烷基二醇型环氧树脂等环氧树脂;脲(尿素)树脂、三聚氰胺树脂等具有三嗪环的树脂;(甲基)丙烯酸类树脂、乙烯基酯树脂等乙烯基树脂;不饱和聚酯树脂、双马来酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、硅酮树脂、具有苯并噁嗪环的树脂、氰酸酯树脂等。

[0264] 上述热固化性树脂可与固化剂一起使用。

[0265] 作为与热固化性树脂一起使用的固化剂,可举出:二氨基二苯基甲烷、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二氨基二苯基砒、异佛尔酮二胺、咪唑、BF₃-胺络合物、胍衍生物等胺系化合物;双氰胺、利用亚麻酸的二聚物与乙二胺合成的聚酰胺树脂等酰胺系化合物;邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐等酸酐系化合物;苯酚线型酚醛树脂、甲酚线型酚醛树脂、芳香族烃甲醛树脂改性酚醛树脂、二环戊二烯苯酚加成型树脂、苯酚芳烷基树脂(新酚树脂(日文原文:ザイロック樹脂))、间苯二酚线型酚醛树脂、萘酚芳烷基树脂、三羟甲基甲烷树脂、四(羟苯基)乙烷树脂、萘酚线型酚醛树脂、萘酚-苯酚共缩合线型酚醛树脂、萘酚-甲酚共缩合线型酚醛树脂、联苯改性酚醛树脂、联苯改性萘酚树脂、氨基三嗪改性酚醛树脂、含有烷氧基的芳香环改性线型酚醛树脂等酚系化合物等。

[0266] 作为散热构件用树脂组合物的热塑性树脂,可使用公知的热塑性树脂,例如可举出:聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚丙烯腈树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚缩醛树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、聚砒树脂、聚醚砒树脂、聚醚醚酮树脂、聚烯丙基砒树脂、热塑性聚酰亚胺树脂、热塑性氨基甲酸酯树脂、聚氨基双马来酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、聚甲基萘烯树脂、氟化树脂、液晶聚合物、烯烃-乙醇共聚物、离聚物树脂、聚芳酯树脂、丙烯腈-乙烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物等。

[0267] 作为散热构件用树脂组合物所含有的热传导性填料,可举出:氧化铝、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、硅酸钙、氧化钙、氧化镁、氧化锌、氧化铍、氧化铝、氮化铝、氮化硼、水合金属化合物、熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、非结晶性二氧化硅、碳化硅、氮化硅、碳化钛、金刚石等。

[0268] 上述热传导性填料也可以使用经过硅烷系、钛酸酯系及铝酸酯系偶联剂等进行表面处理而得的物质。

[0269] 热传导性填料的形状没有特别限定,可为球状、针状、薄片状、树枝状、纤维状的任一种。

[0270] 散热构件用树脂组合物中的热传导性填料的含量可根据用途而适当调整,相对于树脂成分100质量份,优选将热传导性填料设为30~5,000质量份的范围。

[0271] 散热构件用树脂组合物也可以包含本发明的无机填料流动性改性剂及热传导性填料以外的各种添加剂,作为该添加剂,可举出染料、颜料、抗氧化剂、阻聚剂、消泡剂、流平剂、离子捕捉剂、保湿剂、粘度调节剂、防腐剂、抗菌剂、抗静电剂、抗粘连剂、紫外线吸收剂、红外线吸收剂等。

[0272] 在散热构件用树脂组合物含有热固化性树脂的情况下,可通过将散热构件用树脂组合物加热来对散热构件进行成形。在散热构件用树脂组合物含有活性能量射线固化性树脂的情况下,通过照射紫外线、红外线等活性能量射线,可进行固化成形。在散热构件用树脂组合物含有热塑性树脂的情况下,可通过注射成形、挤出成形、压制成形等公知的成形方法得到散热构件。

[0273] 对散热构件用树脂组合物进行成形而得到的散热构件可以作为散热器使用。对散热构件用树脂组合物进行成形而得到的散热构件也可以作为将想要散热的部位与金属制散热构件接合的散热接合构件使用。

[0274] 散热构件用树脂组合物也可以作为半导体密封材料使用。

[0275] (热传导性硅酮片)

[0276] 上述散热构件之中,使用了硅酮树脂的热传导性硅酮片由于其轻量程度和高热传导性而被频繁地用于电动车、行动式终端、网路终端等的散热构件。在该热传导性硅酮片中高填充了无机填料的情况下,存在损害片材的柔软性、难以安装的问题。针对此问题,通过使用本发明的无机填料流动性改性剂,即使在高填充了发挥热传导功能的无机填料的情况下,也可维持无机填料的流动性而保持片材的柔软性,可得到热传导性高且柔软性优异的片材。

[0277] 本发明的热传导性硅酮片是含有硅酮树脂、无机填料及本发明的无机填料流动性改性剂的热传导性硅酮片,上述无机填料为选自氧化镁、氧化铝及氢氧化铝中的1种以上。

[0278] 另外,本发明的热传导性硅酮片中,硅酮树脂与无机填料的质量比[硅酮树脂:无机填料]为50:50~1:99的范围,相对于硅酮树脂与无机填料的合计量100质量份,在0.1~5质量份的范围内含有无机填料流动性改性剂。

[0279] 本发明的热传导性硅酮片即使高填充无机填料,也可保持高柔软性,在将硅酮树脂与无机填料的质量比[硅酮树脂:无机填料]为20:80时的热传导性硅酮片的肖氏A硬度设为 H_{80} 、并将硅酮树脂与无机填料的质量比[硅酮树脂:无机填料]为10:90时的热传导性硅酮片的肖氏A硬度设为 H_{90} 时,可满足 $H_{90}/H_{80} \leq 1.30$ 。

[0280] 需要说明的是, H_{90}/H_{80} 的下限例如为1.0,关于上述肖氏A硬度的测定,以实施例中记载的方法进行测定。

[0281] 本发明的热传导性硅酮片的硅酮树脂可使用在热传导性硅酮片中所用的公知的硅酮树脂,例如可举出:利用氢化硅烷化反应对含烯基的有机聚硅氧烷和有机氢化聚硅氧烷进行加成而得到的硅酮树脂。

[0282] 上述含烯基的有机聚硅氧烷优选为在1分子中具有2个以上键合于硅原子的烯基的有机聚硅氧烷,并成为硅酮树脂的主剂。主链部分一般而言基本上由二有机硅氧烷单元的重复所构成,但其也可以在分子结构的一部分包含支链状的结构,另外也可以为环状体,但从固化物的机械强度等物性的方面出发,优选直链状的二有机聚硅氧烷。

[0283] 作为上述烯基,例如可举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、己烯基、环

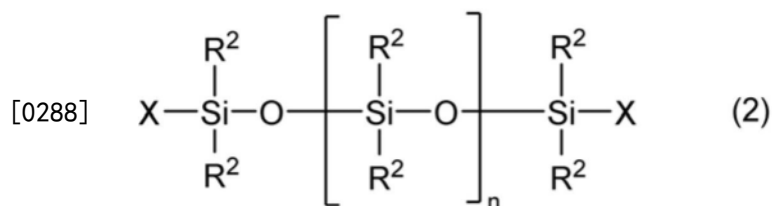
己烯基等碳原子数2~8的烯基,这些之中,优选乙烯基、烯丙基,更优选乙烯基。

[0284] 作为含烯基的有机聚硅氧烷中键合于硅原子的烯基以外的基团,例如可举出碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~18的芳基,这些烷基及芳基也可以进一步经由卤素原子和/或氰基取代。

[0285] 作为含烯基的有机聚硅氧烷中键合于硅原子的烯基以外的基团的具体例,可举出甲基、乙基、丙基、氯甲基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氰基乙基、苯基、氯苯基、氟苯基。

[0286] 含烯基的有机聚硅氧烷优选为在1分子中存在2个以上烯基的有机聚硅氧烷,从使所得到的固化物的柔软性良好的观点出发,更优选为仅在分子链末端的硅原子键合有烯基的有机聚硅氧烷,进一步优选为具有下述通式(2)所示的结构有机聚硅氧烷。

[0287] [化学式6]



[0289] (上述通式(2)中, R^2 各自独立地为碳原子数1~3的烷基或苯基,

[0290] X 各自独立地为乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、己烯基或环己烯基,

[0291] n 为1以上的整数。)

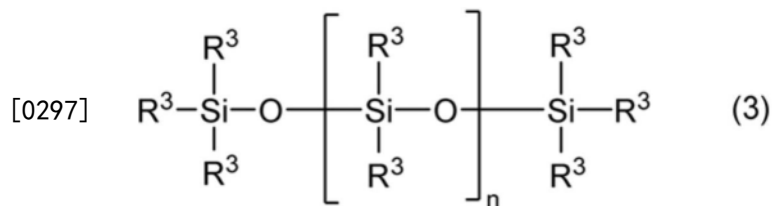
[0292] 关于含烯基的有机聚硅氧烷的分子量,只要是在25°C时的运动粘度成为10~100,000 mm^2/s 的分子量即可,优选运动粘度成为300~50,000 mm^2/s 的范围的分子量。

[0293] 需要说明的是,上述运动粘度是在使用奥斯特瓦尔德粘度计时在25°C的值。

[0294] 上述有机氢化聚硅氧烷是在1分子中具有2个以上、优选2~100个直接键合于硅原子的氢原子(Si-H基)的有机氢化聚硅氧烷,并作为含烯基的有机聚硅氧烷的交联剂发挥作用。即,通过使有机氢化聚硅氧烷的Si-H基与含烯基的有机聚硅氧烷的烯基进行氢化硅烷化反应,可形成3维网状结构的硅酮树脂。

[0295] 有机氢化聚硅氧烷例如为具有下述通式(3)所示结构的有机氢化聚硅氧烷。

[0296] [化学式7]



[0298] (上述通式(3)中,

[0299] R^3 各自独立地为氢原子或不包含脂肪族不饱和键的1价基团, R 中的至少2个为氢原子,

[0300] n 为1以上的整数。)

[0301] 作为不含脂肪族不饱和键的1价基团,例如可举出碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~18的芳基、碳原子数7~18的芳烷基,这些烷基、芳基及芳烷基也可以进一步经由卤素原子和/或氰基取代。

[0302] 作为不含脂肪族不饱和键的1价基团的具体例,可举出甲基、乙基、丙基、氯甲基、

溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氰基乙基、苯基、氯苯基、氟苯基。

[0303] 上述通式(3)的n为1以上的整数即可,优选为1~200的范围的整数。

[0304] 在通过氢化硅烷化反应使含烯基的有机聚硅氧烷与有机氢化聚硅氧烷形成硅酮树脂的情况下,关于含烯基的有机聚硅氧烷与有机氢化聚硅氧烷的反应比,只要设为有机氢化聚硅氧烷的Si-H基相对于含烯基的有机聚硅氧烷的1个烯基而成为0.2个至2.0个的量即可,优选的是成为0.3~1.5个的量,进一步优选的是成为0.5~1.0个的量。

[0305] 在使含烯基的有机聚硅氧烷与有机氢化聚硅氧烷进行氢化硅烷化反应时,也可以根据需要使用铂族金属系固化催化剂来促进氢化硅烷化反应。

[0306] 铂族金属系固化催化剂可使用公知的催化剂,可使用 $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KaHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_2 \cdot \text{Na}_2\text{HPtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n为0~6的整数)等。

[0307] 本发明的热传导性硅酮片可通过以下方式制造:将含有硅酮树脂成分(例如含烯基的有机聚硅氧烷及有机氢化聚硅氧烷)、无机填料及本发明的无机填料流动性改性剂的硅酮片组合物在100~150°C进行压制1~20分钟并进行固化。

[0308] 关于硅酮片的固化,可以一边用2片树脂膜将硅酮片组合物夹住一边进行实施,作为该树脂膜,可使用能够承受贴合后的热处理且热变形温度为100°C以上的树脂膜,例如可从PET、PBT、聚碳酸酯制的膜中适当选择并使用。

[0309] 硅酮片组合物只要含有硅酮树脂成分、无机填料、本发明的无机填料流动性改性剂即可,在不损害本发明效果的范围内,也可以配合反应控制剂、内添脱模剂、着色材料、抗氧化剂等。

[0310] 硅酮片的厚度只要根据用途适当设定即可,例如可在0.1~10mm的范围内适当设定。

[0311] [实施例]

[0312] 以下,通过实施例与比较例更具体地说明本发明。

[0313] 需要说明的是,本发明并不限定于下述实施例。

[0314] 本申请实施例中,酸值及羟值的值是通过下述方法进行评价而得的值。

[0315] [酸值的测定方法]

[0316] 通过依照JIS K0070-1992的方法进行测定。

[0317] [羟值的测定方法]

[0318] 通过依照JIS K0070-1992的方法进行测定。

[0319] 本申请实施例中,聚酯的数均分子量是基于GPC测定并进行聚苯乙烯换算而得的值,测定条件如下所述。

[0320] [GPC测定条件]

[0321] 测定装置:东曹株式会社制高速GPC装置“HLC-8320GPC”

[0322] 管柱:东曹株式会社制“TSK GURDCOLUMN SuperHZ-L”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZM-M”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZM-M”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZ-2000”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZ-2000”

[0323] 检测器:RI(差示折射计)

[0324] 数据处理:东曹株式会社制“EcoSEC Data Analysis版本1.07”

- [0325] 管柱温度:40°C
- [0326] 展开溶剂:四氢呋喃
- [0327] 流速:0.35mL/分钟
- [0328] 测定试样:将7.5mg的试样溶解于10ml的四氢呋喃,以微过滤器将所得到的溶液过滤,将过滤而得的物质作为测定试样。
- [0329] 试样注入量:20 μ l
- [0330] 标准试样:依据上述“HLC-8320GPC”的测定手册,使用分子量已知的下述单分散聚苯乙烯。
- [0331] (单分散聚苯乙烯)
- [0332] 东曹株式会社制“A-300”
- [0333] 东曹株式会社制“A-500”
- [0334] 东曹株式会社制“A-1000”
- [0335] 东曹株式会社制“A-2500”
- [0336] 东曹株式会社制“A-5000”
- [0337] 东曹株式会社制“F-1”
- [0338] 东曹株式会社制“F-2”
- [0339] 东曹株式会社制“F-4”
- [0340] 东曹株式会社制“F-10”
- [0341] 东曹株式会社制“F-20”
- [0342] 东曹株式会社制“F-40”
- [0343] 东曹株式会社制“F-80”
- [0344] 东曹株式会社制“F-128”
- [0345] 东曹株式会社制“F-288”
- [0346] (合成实施例1:流动性改性剂A的合成)
- [0347] 在带有温度计、搅拌器及回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,投入358g的作为二醇成分的3-甲基-1,5-戊二醇(以下,简称“3MPD”)、496g的作为二羧酸成分的己二酸(以下,简称“AA”)、58g的作为醇成分的异壬醇(以下,简称“INA”)及0.03g的作为催化剂的钛酸四异丙酯(以下,简称“TIPT”),在氮气流下一边搅拌一边花费6小时阶段性升温至220°C,在达到220°C时,使其反应16小时。确认羟值小于9.0mgKOH/g后,在减压下以200°C去除未反应原料及低挥发成分,由此得到作为聚酯的流动性改性剂A。
- [0348] 所得到的流动性改性剂A在常温下为淡黄色液体,酸值为33mgKOH/g,羟值为4mgKOH/g,数均分子量为2,430。
- [0349] (合成实施例2:流动性改性剂B的合成)
- [0350] 在带有温度计、搅拌器及回流冷凝器的内容积3升的四口烧瓶中,投入556g的作为二醇成分的3MPD、1102g的作为二羧酸成分的癸二酸(以下,简称“SebA”)、116g的作为醇成分的INA及0.05g的作为催化剂的TIPT,在氮气流下一边搅拌一边花费6小时阶段性升温至220°C,在达到220°C时,使其反应12小时。确认羟值小于9.0mgKOH/g后,在减压下以200°C去除未反应原料及低挥发成分,由此得到作为聚酯的流动性改性剂B。
- [0351] 所得到的流动性改性剂B在常温下为淡黄色液体,酸值为40mgKOH/g,羟值为

6mgKOH/g,数均分子量为2,200。

[0352] (比较合成例1:流动性改性剂A'的合成)

[0353] 在带有温度计、搅拌器及回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,投入561g的作为二醇成分的3MPD、809g的作为二羧酸成分的SebA及0.04g的作为催化剂的TIPT,在氮气流下一边搅拌一边花费5小时阶段性升温至220°C,在达到220°C时,使其反应12小时。此时,反应物的酸值为2以下,羟值为58。使温度下降至125°C,在反应体系中加入67g的马来酸酐。在125°C使其反应3小时,以IR确认马来酸酐的消失,得到作为聚酯的流动性改性剂A'。

[0354] 所得到的流动性改性剂A'在常温下为淡黄色液体,酸值为33mgKOH/g,羟值为27mgKOH/g,数均分子量为2,450。

[0355] (合成实施例3:流动性改性剂C的合成)

[0356] 在带有温度计、搅拌器及回流冷凝器的内容积0.5升的四口烧瓶中,投入300g的流动性改性剂A'、22g的乙酸酐,在100°C使其反应6小时。随后,加入15g的60°C离子交换水,使其反应1小时。随后开始减压,阶段性升温至120°C,完成脱水,由此得到作为聚酯的流动性改性剂C。

[0357] 所得到的流动性改性剂C在常温下为淡黄色液体,酸值为34mgKOH/g,羟值为6mgKOH/g,数均分子量为2,520。

[0358] (合成实施例4:流动性改性剂D的合成)

[0359] 在带有温度计、搅拌器及回流冷凝器的内容积5升的四口烧瓶中,投入676g的作为二醇成分的1,4-丁二醇、782g的新戊二醇、2,456g的作为二羧酸成分的己二酸、260g的作为醇成分的异壬醇及0.13g的作为催化剂的钛酸四异丙酯,在氮气流下一边搅拌一边花费5小时阶段性升温至220°C,在达到220°C时,使其反应21小时。确认羟值小于9mgKOH/g后,在减压下以200°C去除未反应原料及低挥发成分,由此得到作为聚酯的流动性改性剂D。

[0360] 所得到的流动性改性剂D在常温下为淡黄色液体,酸值为35mgKOH/g,羟值为7mgKOH/g,数均分子量2,200。

[0361] (合成实施例5:流动性改性剂E的合成)

[0362] 在带有温度计、搅拌器及回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,投入479g的作为二羧酸成分的己二酸、作为二醇成分的298g的2-癸基环氧乙烷及234g的2-十二烷基环氧乙烷,在氮气流下一边搅拌一边使其在155°C反应3小时,使环氧官能团消失。进一步投入25g的作为二醇成分的2-甲基-1,3-丙二醇、72g的作为醇成分的异壬醇及0.03g的作为催化剂的钛酸四异丙酯,在氮气流下一边搅拌一边花费3小时阶段性升温至230°C,在达到230°C时,使其反应17小时。确认羟值小于9mgKOH/g后,在减压下以220°C去除未反应原料及低挥发成分,由此得到作为聚酯的流动性改性剂E。

[0363] 所得到的流动性改性剂E在常温下为淡黄色液体,酸值为32mgKOH/g,羟值为1mgKOH/g,数均分子量2,100。

[0364] (比较合成例2:流动性改性剂B'的合成)

[0365] 在带有温度计、搅拌器及回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,投入作为二醇成分的459.3g的1,3-丁二醇及48.7g的新戊二醇、616.2g的作为二羧酸成分的己二酸、0.112g的作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯,在氮气流下一边搅拌一边阶段性升温至220°C,从而使其进行缩合反应共10小时。反应后,在150°C投入0.056g的氢醌及44.2g的马来酸酐,使反应

结束,得到作为聚酯的流动性改性剂B'。

[0366] 所得到的流动性改性剂B' 在常温下为淡黄色液体,酸值为29mgKOH/g,羟值为120mgKOH/g,数均分子量为950。

[0367] (比较合成例3:流动性改性剂C' 的合成)

[0368] 在带有温度计、搅拌器及回流冷凝器的内容积3升的四口烧瓶中,投入1,214g的作为二醇成分的3-甲基-1,5-戊二醇、966g的作为二羧酸成分的癸二酸、0.07g的作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯,在氮气流下一边搅拌一边阶段性升温至220°C,从而使其进行缩合反应共12小时。反应后,在125°C投入271g的马来酸酐,使反应结束,由此得到作为在两末端具有羧基的聚酯的流动性改性剂C'。

[0369] 所得到的流动性改性剂C' 在常温下为淡黄色液体,酸值为55mgKOH/g,羟值为55mgKOH/g,数均分子量为1,500。

[0370] (比较合成例4:比较改性剂D' 的合成)

[0371] 在带有温度计、搅拌器及回流冷凝器的内容积5升的四口烧瓶中,投入作为二醇成分的522g的1,4-丁二醇、604g的新戊二醇、1,913g的作为二羧酸成分的己二酸、446g的作为醇成分的异壬醇及0.11g的作为催化剂的钛酸四异丙酯,在氮气流下一边搅拌一边花费5小时阶段性升温至220°C,在达到220°C时,使其反应20小时。在减压下以200°C去除未反应原料及低挥发成分,由此得到作为聚酯的比较改性剂D'。

[0372] 所得到的比较改性剂D' 在常温下为淡黄色液体,酸值为0.5mgKOH/g,羟值为10mgKOH/g,数均分子量为2,300。

[0373] (实施例1-4及比较例1-5:含铝填料的组合物的制备与评价)

[0374] 以表1所示的比例配合作为无机填料的球状氧化铝(Denka株式会社制“DAW-07”/“DAW-45”)及氢氧化铝、作为基质成分的聚丙二醇(Fujifilm Wako Pure Chemical株式会社制“PPG1000”)及多异氰酸酯(DIC株式会社制“BURNOCK DN-980S”)、作为增塑剂的醚酯化合物(DIC株式会社制“MONOCIZER W-260”)以及流动性改性剂,通过行星式搅拌装置(THINKY ARV-310)以1,000rpm及0.2Pa搅拌2分钟,得到糊状的含有无机填料的组合物。

[0375] 对于所得到的糊剂,利用下述方法评价流动性。将结果示于表1。

[0376] (流动性的评价方法)

[0377] 在23°C,在5cm×5cm×2mm厚的玻璃基板上称取0.4g的所得到的糊剂,以相同尺寸的玻璃板夹住玻璃基板上的糊剂。在玻璃板上放置500g的砝码以施加载荷。在该状态下放置1分钟后,将载荷去除。测量在2片玻璃基板之间流动而成为圆形的糊剂的直径。流动性越良好则直径越大。

[0378] [表1]

[0379]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
配合 [质量份]	球状氧化铝 (DAW-07)	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7
	球状氧化铝 (DAW-45)	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7
	氢氧化铝	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6
	聚丙二醇 (PPG1000)	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
	多异氰酸酯 (DN-980S)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	醚酯化合物 (W-260)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	4.8	3.8	3.8	3.8
	流动性改性剂A	1								
	流动性改性剂B		1							
	流动性改性剂C			1						
	流动性改性剂E				1					
	流动性改性剂A'							1		
	流动性改性剂B'								1	
	流动性改性剂C'									1
流动性评价 [mm]		30	31	31	35	Bad	Bad	30	25	30

[0380] 表中“Bad”表示施加载荷后的糊剂未流动而未成为圆形,因此无法测定直径。

[0381] (实施例5—7及比较例6—9:含铝填料的组合物的制备与评价)

[0382] 以表2所示的比例配合作为无机填料的球状氧化铝(Denka株式会社制“DAW-07”/“DAW-45”)、作为基质成分的蓖麻油以及流动性改性剂,通过行星式搅拌装置(THINKY ARV-310)以1,000rpm及0.2Pa搅拌2分钟,得到糊状的含有无机填料的组合物。

[0383] 对于所得到的糊剂,以与上述相同的方法评价流动性。将结果示于表2。

[0384] [表2]

[0385]

		实施例5	实施例6	实施例7	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9
配合 [质量份]	球状氧化铝 (DAW-07)	46.25	46.25	46.25	46.25	46.25	46.25	46.25
	球状氧化铝 (DAW-45)	46.25	46.25	46.25	46.25	46.25	46.25	46.25
	蓖麻油	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	流动性改性剂A	1						
	流动性改性剂B		1					
	流动性改性剂E			1				
	流动性改性剂A'						1	
	流动性改性剂B'							1
流动性改性剂C'								1
流动性评价 [mm]		18	17	25	Bad	12	Bad	Bad

[0386] 从表1及2的结果可知,实施例的流动性改性剂可与基质成分的种类无关地得到流动性改善效果。另一方面可知,比较例的流动性改性剂在基质成分为蓖麻油的情况下,流动性大幅降低。

[0387] 对于实施例的流动性改性剂,推测是因为在无机填料的表面附近稳定地存在有防止填料彼此接触的流动性改性剂的层,由此改善流动性。在以具有羟基的成分(例如蓖麻油)作为基质成分的情况下,就羟值高的比较例的流动性改性剂而言,与具有羟基的基质成

分的亲和性变高,因此可知其无法集中地存在于填料附近,而并未预见流动性改善效果。

[0388] (实施例8—11及比较例10—13:含铝填料的组合物的制备与评价)

[0389] 以表3所示的比例配合作为无机填料的球状氧化铝(Denka株式会社制“DAW-07”/“DAW-45”)、作为基质成分的硅酮树脂(甲基苯基硅油,信越化学工业株式会社制“KF-54”)以及流动性改性剂,通过行星式搅拌装置(THINKY ARV-310)以1,000rpm及0.2Pa搅拌2分钟,得到糊状的含有无机填料的组合物。

[0390] 对于所得到的糊剂,以与上述相同的方法评价流动性。将结果示于表3。

[0391] [表3]

[0392]

		实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	比较例10	比较例11	比较例12	比较例13
配合 [质量份]	球状氧化铝(DAW-07)	45	45	45	45	45	45	45	45
	球状氧化铝(DAW-45)	45	45	45	45	45	45	45	45
	甲基苯基硅油(KF-54)	10	10	10	10	10	10	10	10
	流动性改性剂A	1							
	流动性改性剂B		1						
	流动性改性剂C			1					
	流动性改性剂E				1				
	流动性改性剂A'						1		
	流动性改性剂B'							1	
	流动性改性剂C'								1
流动性评价[mm]		18	18	17	26	14	16	16	16

[0393] (实施例12—16及比较例14—18:含铝填料的组合物的制备与评价)

[0394] 以表4所示的比例配合作为无机填料的球状氧化铝(Denka株式会社制“DAW-07”/“DAW-45”)或氮化铝(Thrutek公司制“A1N20AF”)、作为基质成分的双酚A型液态环氧树脂(DIC株式会社制“EPICLON850-S”)以及流动性改性剂,通过行星式搅拌装置(THINKY ARV-310)以1,000rpm及0.2Pa搅拌2分钟,得到糊状的含有无机填料的组合物。

[0395] 对于所得到的糊剂,以与上述相同的方法评价流动性。将结果示于表4。

[0396] [表4]

[0397]

		实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	比较例14	比较例15	比较例16	比较例17	比较例18
配合 [质量份]	球状氧化铝(DAW-07)	45	45	45	30	30	45	45	45	45	30
	球状氧化铝(DAW-45)	45	45	45	30	30	45	45	45	45	30
	氮化铝(A1N20AF)				20	20					20
	环氧树脂(EPICLON 850-S)	10	10	10	20	20	10	1	10	10	20
	流动性改性剂A	1			1						
	流动性改性剂B		1								
	流动性改性剂E			1		1					
	流动性改性剂A'							1			
	流动性改性剂B'								1		
	流动性改性剂C'									1	
流动性评价[mm]		20	18	26	19	20	Bad	12	Bad	11	Bad

[0398] 由表3及4的结果可知,实施例的流动性改性剂可与基质成分的种类无关地得到流动性改善效果。另一方面可知,比较例的流动性改性剂在基质成分为环氧树脂的情况下,流动性大幅降低。

[0399] 对于实施例的流动性改性剂,推测是因为在无机填料的表面附近稳定地存在有防止填料彼此接触的流动性改性剂的层,由此改善流动性。在以高极性成分(例如环氧树脂)作为基质成分的情况下,就羟值高的比较例的流动性改性剂而言,可知其无法集中地存在于填料附近,而并未预见流动性改善效果。

[0400] (实施例17—20及比较例19—22:含碳酸钙填料的组合物的制备与评价)

[0401] 以表5所示的比例配合作为无机填料的碳酸钙(重质碳酸钙,Maruo Calcium株式会社制“SUPER-S”)、作为增塑剂的DINP(邻苯二甲酸二异壬酯)、作为聚氨酯固化成分的DETDA(二乙基甲基苯二胺)以及流动性改性剂,通过行星式搅拌装置(THINKY ARV-310)以1,000rpm及0.2Pa搅拌2分钟,得到糊状的含无机填料的组合物。

[0402] 对于所得到的糊剂,以下述方法评价粘度。将结果示于表5。

[0403] (粘度的测定方法)

[0404] 以E型粘度计(东洋产业株式会社制TVE-25H)并使用标准转子(1°34' ×R24,剪切速度[1/S]3.83×N,N为转子的转数[rpm]),测定所得到的糊剂的粘度。具体而言,以测定温度25°C及旋转速度10rpm对所得到的糊剂进行处理,读取处理3分钟后的糊剂的粘度值。

[0405] [表5]

		实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	比较例19	比较例20	比较例21	比较例22
[0406]	配合 [质量份]	60	60	60	60	60	60	60	60
	碳酸钙 (SUPER-S)	60	60	60	60	60	60	60	60
	DINP	33	33	33	33	33	33	33	33
	DETDA	7	7	7	7	7	7	7	7
	流动性改性剂A	0.3							
	流动性改性剂B		0.3						
	流动性改性剂C			0.3					
	流动性改性剂E				0.3				
	流动性改性剂A'						0.3		
	流动性改性剂B'							0.3	
流动性改性剂C'								0.3	
粘度[mPa·s]		1,170	1,010	900	700	3,200	940	2,420	1,020

[0407] (实施例21—24及比较例23—26:含多异氰酸酯的组合物的制备与评价)

[0408] 以表6所示的比例配合作为基质成分的多异氰酸酯(DIC株式会社制“BURNOCK DN-980S”)、作为增塑剂的醚酯化合物(DIC株式会社制“MONOCIZER W-260”)以及流动性改性剂,通过行星式搅拌装置(THINKY ARV-310)以1,000rpm及0.2Pa搅拌2分钟,得到糊状的含多异氰酸酯的组合物。

[0409] 对于所得到的糊剂,以下述方法评价粘度的经时变化。将结果示于表6。

[0410] (粘度的测定方法)

[0411] 以E型粘度计(东洋产业株式会社制TV-25H)并使用标准转子(1°34' ×R24,剪切速度[1/S]3.83×N,N为转子的转数[rpm]),分别测定糊剂刚制备好时的粘度(初始粘度)及在25°C的保温箱中放置7天后的粘度(7天后粘度)。关于粘度的测定值,以测定温度25°C及旋

转速度10rpm对所得到的糊剂进行处理,并读取处理3分钟后的糊剂的粘度值。

[0412] 另外,算出7天后粘度/初始粘度以作为粘度变化量。

[0413] [表6]

		实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	比较例23	比较例24	比较例25	比较例26
[0414]	配合 [质量份]								
	多异氰酸酯 (DN-980S)	90	90	90	90	90	90	90	90
	醚酯化合物 (W-260)	45	45	45	45	45	45	45	45
	流动性改性剂A	10							
	流动性改性剂B		10						
	流动性改性剂C			10					
	流动性改性剂E				10				
	流动性改性剂A'						10		
	流动性改性剂B'							10	
流动性改性剂C'								10	
初始粘度[mPa·s]		473	478	407	330	267	501	381	469
7天后粘度[mPa·s]		571	557	466	390	316	734	912	830
粘度变化量[-]		1.24	1.17	1.15	1.18	1.25	1.47	2.40	1.77

[0415] 由表6及7的结果可知,实施例的流动性改性剂可抑制时间经过所导致的增稠。另一方面可知,比较例的流动性改性剂随着时间经过而粘度上升。推测这是因为羟值高的比较例的流动性改性剂随着时间经过而与基质成分的异氰酸酯基反应,基质成分的表观分子量增大。

[0416] (使用实施例1—3及使用比较例1—9:硅酮片的制造与评价)

[0417] 在减压下将表7所示的各成分进行1000旋转及混合2分钟而制备片材用组合物,使用压制成型机将所得到的片材用组合物成型为片材状(条件:11MPa,110°C,15分钟,间隔件模框厚度0.5mm)。通过该压制而制作厚度约0.5mm的硅酮片。

[0418] 对于所制作的硅酮片,分别评价肖氏A硬度、弹性模量、伸长率及热传导率。将结果示于表7。

[0419] 表7的各成分如下所述。

[0420] 球状氧化铝:DAW-07(粒径(d50)为8.1 μ m的球状氧化铝,Denka株式会社制)与DAW-45(粒径(d50)为43.3 μ m的球状氧化铝,Denka株式会社制)的混合物(DAW-07/DAW-45=50/50(质量比))

[0421] 硅酮树脂:有机聚硅氧烷主剂(Momentive Performance Materials制YE-5822A)与有机聚硅氧烷交联剂(Momentive Performance Materials制YE-5822B)的混合物(YE-5822A/YE-5822B=90/10(质量比))

[0422] 硅烷偶联剂:癸基三甲氧基硅烷

[0423] (肖氏A硬度的评价方法)

[0424] 将所得到的硅酮片重叠而形成6mm的厚度的硅酮片层叠体,使用硬度计(Digital durometer DD4 typeA,ASKER公司制)测定肖氏A硬度。

[0425] (弹性模量及伸长率的评价)

[0426] 依照JISK6251:2010在下述条件下对所制作的硅酮片实施拉伸试验,测定拉伸弹性模量及拉伸伸长率。需要说明的是,关于拉伸伸长率,将由0.5mm片材在拉伸断裂时的卡

盘间距离减去初始的卡盘间距离20mm而得的值除以卡盘间距离20mm,并以百分率来表示。

[0427] 测定设备:株式会社ORIENTEC公司制“TENSILON万能材料试验机”

[0428] 样品形状:哑铃状3号形

[0429] 卡盘间距离:20mm

[0430] 拉伸速度:200mm/分钟

[0431] 测定气氛:温度23℃,湿度50%

[0432] (热传导率的评价方法)

[0433] 将所制作的硅酮片切成22mm见方并重叠,形成厚度约7mm的层叠体。在23℃环境下,使用2个层叠体,并使用热物性测定装置(京都电子工业株式会社制“TPS 500”),以热碟法测定热传导率。

[0434] [表7]

[0435]

		使用 实施例1	使用 实施例2	使用 实施例3	使用 比较例1	使用 比较例2	使用 比较例3	使用 比较例4	使用 比较例5	使用 比较例6	使用 比较例7	使用 比较例8	使用 比较例9
配合 [质量份]	球状氧化铝	80	85	90	80	85	90	80	85	90	80	85	90
	硅酮树脂	20	15	10	20	15	10	20	15	10	20	15	10
	流动性改性剂D	1	1	1									
	流动性改性剂D'							1	1	1			
	硅烷偶联剂										1	1	1
肖氏A硬度		32.7	34.1	36.5	61.2	78.7	95.4	35.2	58.6	59.9	36.3	40.0	52.3
弹性模量[MPa·s]		1.2	2.3	1.8	8.5	18.6	71.3	4.2	6.2	5.5	5.7	-	-
伸长率[%]		122.0	139.0	130.0	28.8	17.5	11.1	45.4	15.0	4.5	13.2	-	-
热传导率[W/m·K]		1.23	1.72	2.64	1.24	1.76	2.72	1.17	1.76	2.54	1.16	1.62	2.53
H_{90}/H_{80}		1.12			1.56			1.70			1.44		

[0436] 表7中,使用比较例8及9中的弹性模量及伸长率的“-”的评价结果表示由于样品脆而无法设置于测定设备,无法进行评价。

[0437] 由表7的结果可知,就使用了流动性改性剂D的硅酮片而言,在将硅酮树脂与无机填料的质量比[硅酮树脂:无机填料]为20:80时的肖氏A硬度设为 H_{80} 、并将硅酮树脂与无机填料的质量比[硅酮树脂:无机填料]为10:90时的肖氏A硬度设为 H_{90} 时,满足 $H_{90}/H_{80} \leq 1.30$,可维持低硬度。另一方面可知,就使用了流动性改性剂D'的硅酮片而言,无法满足 $H_{90}/H_{80} \leq 1.30$,无法维持低硬度。就未使用流动性改性剂而是使用了硅烷偶联剂的硅酮片而言,若增加氧化铝的填充量则失去柔软性,成为无法作为散热材料使用的片材。