



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110719939 A

(43)申请公布日 2020.01.21

(21)申请号 201880036368.X

(22)申请日 2018.05.31

(30)优先权数据

2017-107607 2017.05.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.11.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/020905 2018.05.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/221637 JA 2018.12.06

(71)申请人 迈图高新材料日本合同公司

地址 日本国东京都

(72)发明人 竹中健治 坂本淳

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 葛凡

(51)Int.Cl.

C08L 83/06(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

C08L 83/05(2006.01)

C08L 83/07(2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

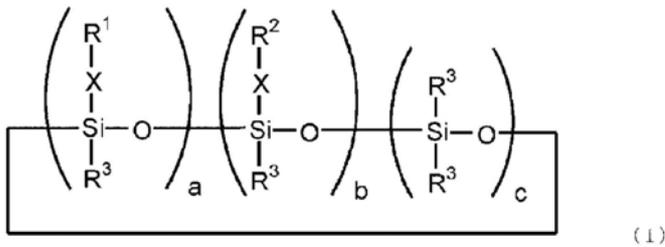
导热性聚硅氧烷组合物

(57)摘要

本发明涉及一种导热性聚硅氧烷组合物,其包含:(A)导热性填充剂;(B)特定结构的硅氧烷化合物;(C)特定结构的烷氧基硅烷化合物;(D)在1分子中含有1个以上的脂肪族不饱和基的聚有机硅氧烷;(E)在1分子中具有2个以上的键合于硅原子的氢原子的聚有机氢硅氧烷;及(F)铂系催化剂。

1. 一种导热性聚硅氧烷组合物,其包含:

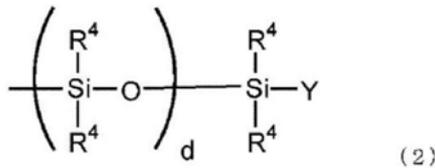
- (A) 导热性填充剂;
 (B) 下述通式 (1) 所示的硅氧烷化合物;
 (C) 下述通式 (3) 所示的烷氧基硅烷化合物;
 (D) 在1分子中含有1个以上的脂肪族不饱和基的聚有机硅氧烷;
 (E) 在1分子中具有2个以上的键合于硅原子的氢原子的聚有机氢硅氧烷;及
 (F) 铂系催化剂,



式 (1) 中,

R^1 : 具有碳数1~4的烷氧基甲硅烷基的基团,

R^2 : 下述通式 (2) 所示的具有硅氧烷单元的基团或碳数6~18的1价烃基,



式 (2) 中, R^4 分别独立地为碳数1~12的1价烃基, Y为选自 R^1 、 R^4 及脂肪族不饱和基中的基团, d为2~500的整数,

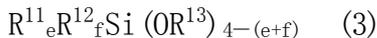
X: 分别独立地为碳数2~10的2价烃基,

a及b: 分别独立地为1以上的整数,

c: 0以上的整数,

a+b+c: 4以上的整数,

R^3 : 分别独立地为碳数1~6的1价烃基或氢原子,



式 (3) 中, R^{11} 独立地为碳数6~18的烷基, R^{12} 独立地为非取代或取代的碳数1~5的非环状的1价烃基、非取代或取代的环烷基、非取代或取代的芳基、或者非取代或取代的芳烷基, R^{13} 独立地为碳数1~6的烷基, e为1~3的整数, f为0~2的整数, 其中, e+f为1~3的整数。

2. 根据权利要求1所述的导热性聚硅氧烷组合物, 其中, (B) 成分与 (C) 成分的配合比率以质量比计为95:5~55:45的范围。

3. 根据权利要求1或2所述的导热性聚硅氧烷组合物, 其中, (A) 成分包含 (A-1) 平均粒径30 μ m以上且150 μ m以下的无机粒子20质量%~70质量%、(A-2) 平均粒径1 μ m以上且小于30 μ m的无机粒子1质量%~50质量%、及 (A-3) 平均粒径0.1 μ m以上且小于1 μ m的无机粒子1质量%~50质量%。

4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的导热性聚硅氧烷组合物, 其还包含 (G) 用硅氮烷化合物进行了化学处理的热解法二氧化硅, 该热解法二氧化硅的配合量相对于 (D) 成分

100质量份为0.1质量份~10质量份。

5. 一种硅橡胶,其是使权利要求1~4中任一项所述的导热性聚硅氧烷组合物固化而成的。

6. 一种电子部件,其包含权利要求5所述的硅橡胶。

导热性聚硅氧烷组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及导热性聚硅氧烷组合物。

背景技术

[0002] 电子设备正在逐年高集成化、高速化,与此相应地,对于散热对策的散热材料的要求也在日益提高。作为散热材料,多使用加成反应固化型的硅树脂组合物,在电子设备需要进行散热的部位涂布该组合物并使其固化而使用。但是,硅树脂本身无法提高导热性,因此组合使用导热性填充剂。已知:添加二氧化硅粉末、氧化铝、氮化硼、氮化铝、氧化镁等所代表的这类导热性高于成为粘结剂的硅树脂的材料作为导热性填充剂的技术(专利文献1)。

[0003] 为了提高硅树脂组合物的导热性,需要进一步高填充导热性填充剂。但是,其填充性由于流动性恶化等原因而存在极限。因此,已知对导热性填充剂实施表面处理来改善填充性的技术(专利文献2)。另一方面,已知通过对硅树脂组合物添加热解法二氧化硅来赋予触变性、而控制流动性的做法(专利文献3)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2002-003831号公报

[0007] 专利文献2:国际公开第2005/030874号

[0008] 专利文献3:日本特开2008-156578号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 在电子设备逐渐扩展到广泛领域的过程中,对能够用于直立状态的电子部件、三维且形状复杂的器件等的散热材料产生了需求。但是,在为了能够用于上述用途,而在专利文献1及2的加成反应固化型的硅树脂组合物中高填充导热性填充剂,且尝试维持涂布性时,在涂布后发生组合物的滴料(日文:タレ落ち),加工性差。若制成不发生滴料的组合物则组合物的粘度变高,涂布性变差。

[0011] 另外,尝试通过向专利文献1及2的硅树脂组合物中添加热解法二氧化硅来解决涂布性及滴料的问题,但由于热解法二氧化硅的添加量为微量,故难以获得低粘度与触变性的平衡,无法充分兼顾涂布性与滴料。

[0012] 另一方面,为了防止经时的与电子设备的密合性变化所引起的散热特性下降,迫切希望散热材料的经时的硬度变化小。

[0013] 因此,本发明要解决的课题在于,提供由于为低粘度故涂布性优异、不存在涂布后的滴料、经时的硬度变化小的导热性聚硅氧烷组合物。

[0014] 用于解决课题的方案

[0015] 本发明人们着眼于针对导热性填充剂的表面处理剂及添加剂进行了各种研究,结

果完成了本发明。

[0016] 本发明的主旨如下。

[0017] (1) 一种导热性聚硅氧烷组合物,其包含:

[0018] (A) 导热性填充剂;

[0019] (B) 下述通式 (1) 所示的硅氧烷化合物;

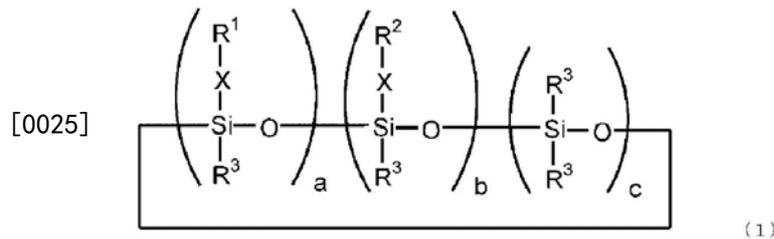
[0020] (C) 下述通式 (3) 所示的烷氧基硅烷化合物;

[0021] (D) 在1分子中含有1个以上的脂肪族不饱和基的聚有机硅氧烷;

[0022] (E) 在1分子中具有2个以上的键合于硅原子的氢原子的聚有机氢硅氧烷;及

[0023] (F) 铂系催化剂,

[0024] [化1]

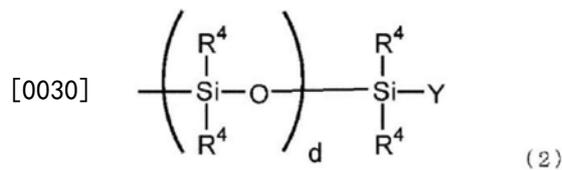


[0026] (式中,

[0027] R^1 : 具有碳数1~4的烷氧基甲硅烷基的基团,

[0028] R^2 : 下述通式 (2) 所示的具有硅氧烷单元的基团或碳数6~18的1价烃基,

[0029] [化2]



[0031] (式中, R^4 分别独立地为碳数1~12的1价烃基,Y为选自 R^1 、 R^4 及脂肪族不饱和基中的基团,d为2~500的整数),

[0032] X: 分别独立地为碳数2~10的2价烃基,

[0033] a及b: 分别独立地为1以上的整数,

[0034] c: 0以上的整数,

[0035] a+b+c: 4以上的整数,

[0036] R^3 : 分别独立地为碳数1~6的1价烃基或氢原子),

[0037] $R^{11}_e R^{12}_f Si (OR^{13})_{4-(e+f)}$ (3)

[0038] (式中, R^{11} 独立地为碳数6~18的烷基, R^{12} 独立地为非取代或取代的碳数1~5的非环状的1价烃基、非取代或取代的环烷基、非取代或取代的芳基、或者非取代或取代的芳烷基, R^{13} 独立地为碳数1~6的烷基,e为1~3的整数,f为0~2的整数,其中,e+f为1~3的整数)。

[0039] (2) 根据(1)所述的导热性聚硅氧烷组合物,其中,(B)成分与(C)成分的配合比率以质量比计为95:5~55:45的范围。

[0040] (3) 根据(1)或(2)所述的导热性聚硅氧烷组合物,其中,(A)成分包含(A-1)平均粒径30 μm 以上且150 μm 以下的无机粒子20~70质量%、(A-2)平均粒径1 μm 以上且小于30 μm

的无机粒子1~50质量%、及(A-3)平均粒径0.1 μm 以上且小于1 μm 的无机粒子1~50质量%。

[0041] (4) 根据(1)~(3)中的任一项所述的导热性聚硅氧烷组合物,其还包含(G)用硅氮烷化合物进行了化学处理的热解法二氧化硅,该热解法二氧化硅的配合量相对于(D)成分100质量份为0.1~10质量份。

[0042] (5) 一种硅橡胶,其是使(1)~(4)中任一项所述的导热性聚硅氧烷组合物固化而成的。

[0043] (6) 一种电子部件,其包含(5)所述的硅橡胶。

[0044] 发明效果

[0045] 根据本发明,可以提供由于为低粘度故涂布性优异、不存在涂布后的滴料、经时的硬度变化小的导热性聚硅氧烷组合物。

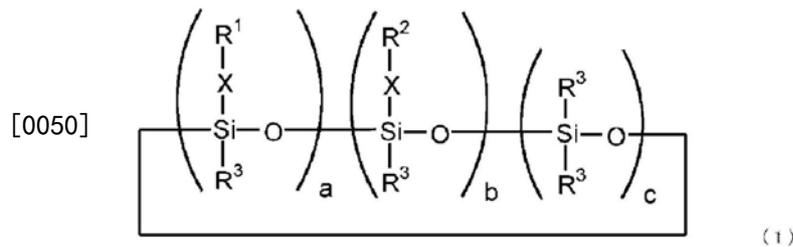
具体实施方式

[0046] 本发明为一种导热性聚硅氧烷组合物,其包含:

[0047] (A) 导热性填充剂;

[0048] (B) 下述通式(1)所示的硅氧烷化合物,

[0049] [化3]

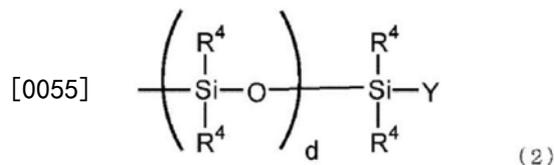


[0051] (式中,

[0052] R^1 : 具有碳数1~4的烷氧基甲硅烷基的基团,

[0053] R^2 : 下述通式(2)所示的具有硅氧烷单元的基团或碳数6~18的1价烃基,

[0054] [化4]



[0056] (式中, R^4 分别独立地为碳数1~12的1价烃基,Y为选自 R^1 、 R^4 及脂肪族不饱和基中的基团,d为2~500的整数),

[0057] X: 分别独立地为碳数2~10的2价烃基,

[0058] a及b: 分别独立地为1以上的整数,

[0059] c: 0以上的整数,

[0060] a+b+c: 4以上的整数,

[0061] R^3 : 分别独立地为碳数1~6的1价烃基或氢原子);

[0062] (C) 下述通式(3)所示的烷氧基硅烷化合物,

[0063] $R^{11}_e R^{12}_f \text{Si} (\text{OR}^{13})_{4-(e+f)}$ (3)

[0064] (式中, R^{11} 独立地为碳数6~18的烷基, R^{12} 独立地为非取代或取代的碳数1~5的非环状的1价烃基、非取代或取代的环烷基、非取代或取代的芳基、或者非取代或取代的芳烷基, R^{13} 独立地为碳数1~6的烷基, e 为1~3的整数, f 为0~2的整数, 其中, $e+f$ 为1~3的整数);

[0065] (D) 在1分子中含有1个以上的脂肪族不饱和基的聚有机硅氧烷;

[0066] (E) 在1分子中具有2个以上的键合于硅原子的氢原子的聚有机氢硅氧烷; 及

[0067] (F) 铂系催化剂。

[0068] [(A) 成分]

[0069] 作为(A)成分的导热性填充剂, 通常可例示公知的无机粒子, 可列举氧化铝、氧化镁、氧化锌、二氧化硅(石英粉)、氮化硼、氮化铝、碳化硅、金属粉体、金刚石、氢氧化铝、炭。特别优选的是氧化铝、氧化锌、氮化铝或碳化硅。作为这些无机粒子, 只要是能够作为(A)成分使用的级别就没有特别限制, 可以使用市售的无机粒子。另外, 作为无机粒子, 也可以将化学种类不同的多种无机粒子组合使用。需要说明的是, (A)成分不包括(G)用硅氮烷化合物进行了化学处理的热解法二氧化硅。

[0070] (A)成分的平均粒径没有特别限制, 从填充率及导热性聚硅氧烷组合物的粘度的观点出发, 优选使用平均粒径为 $300\mu\text{m}$ 以下者。(A)成分优选将粒径相对较大的填充剂和粒径相对较小的填充剂组合使用。通过组合使用具有多种粒径的填充剂, 从而粒径相对较小的填充剂会进入粒径相对较大的填充剂的间隙, 能够进一步高填充。其中, 若(A)成分包含(A-1)平均粒径 $30\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下的无机粒子20~70质量%、(A-2)平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上且小于 $30\mu\text{m}$ 的无机粒子1~50质量%、及(A-3)平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $1\mu\text{m}$ 的无机粒子1~50质量%, 则得到操作性优异、低粘度且高导热性的导热性聚硅氧烷组合物, 因此是优选的。本发明人们发现: 相比于以(A-1)成分和(A-3)成分的两成分体系制作组合物的情况, 在(A-1)成分及(A-3)成分的基础上还添加(A-2)成分而制作组合物的情况下, 各成分的粒径之差不会过大, (A)成分向(B)及(C)成分中的混合效率进一步提高, 容易得到均匀的组合物, 也容易进一步降低组合物的粘度。

[0071] (A-1)成分在 $30\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下的范围具有粒度分布的峰。若(A-1)成分的平均粒径为 $30\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下, 则即使在将(A)成分高填充于聚硅氧烷组合物中的情况下, 也可降低导热性聚硅氧烷组合物的粘度, 且容易提高导热性。(A-1)成分的平均粒径更优选为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $120\mu\text{m}$ 以下, 特别优选为 $60\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0072] (A-2)成分在 $1\mu\text{m}$ 以上且小于 $30\mu\text{m}$ 的范围具有粒度分布的峰。若(A-2)成分的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且小于 $30\mu\text{m}$, 则使(A-1)~(A-3)成分向(B)及(C)成分中混合时的混合效率进一步提高, 容易得到均匀的组合物, 也容易降低该组合物的粘度。(A-2)成分的平均粒径更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下, 进一步优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且小于 $10\mu\text{m}$ 。(A-2)成分的平均粒径也可以是 $1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0073] (A-3)成分在 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $1\mu\text{m}$ 的范围具有粒度分布的峰。若(A-3)成分的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $1\mu\text{m}$, 则发挥出抑制(A-1)成分的沉降等作用, 因此是优选的。(A-3)成分的平均粒径更优选为 $0.15\mu\text{m}$ 以上且 $0.9\mu\text{m}$ 以下, 特别优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $0.8\mu\text{m}$ 以下。

[0074] 关于(A)成分中的(A-1)~(A-3)成分的配合比率, 从导热性聚硅氧烷组合物的

均匀性、低粘度、高导热性的观点出发,优选为(A-1)成分20~70质量%、(A-2)成分1~50质量%及(A-3)1~50质量%,更优选为(A-1)成分25~65质量%、(A-2)成分5~45质量%及(A-3)5~45质量%,特别优选为(A-1)成分30~60质量%、(A-2)成分10~40质量%及(A-3)10~40质量%。

[0075] 作为(A-1)~(A-3)成分,可例示上述的通常公知的无机粒子。其中,优选氧化铝。

[0076] (A)成分中所使用的无机粒子的形状可列举例如球形、圆形、无定形、多面体形等,但不限于这些。

[0077] 本发明中,(A-1)~(A-3)成分的平均粒径为利用激光衍射·散射法测定的中位径(d50)。

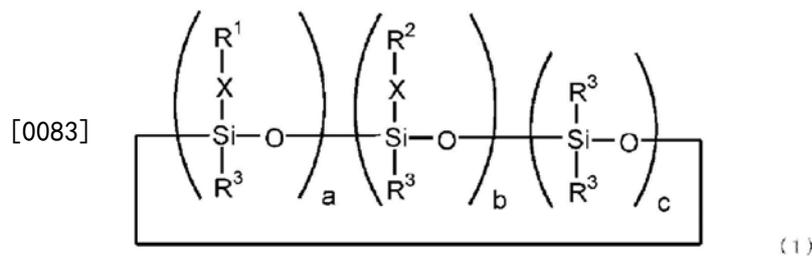
[0078] (A-1)~(A-3)成分分别可以单独使用或将两种以上组合使用。

[0079] 导热性聚硅氧烷树脂组合物中,可以在不损害本发明的效果的范围内配合(A-1)~(A-3)成分以外的有机或无机的粒子。

[0080] [(B)成分]

[0081] (B)成分为下述通式(1)所示的硅氧烷化合物,

[0082] [化5]

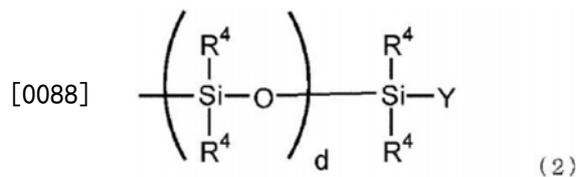


[0084] (式中,

[0085] R¹:具有碳数1~4的烷氧基甲硅烷基的基团,

[0086] R²:下述通式(2)所示的具有硅氧烷单元的基团或碳数6~18的1价烃基,

[0087] [化6]



[0089] (式中,R⁴分别独立地为碳数1~12的1价烃基,Y为选自R¹、R⁴及脂肪族不饱和基中的基团,d为2~500的整数)

[0090] X:分别独立地为碳数2~10的2价烃基,

[0091] a及b:分别独立地为1以上的整数,

[0092] c:0以上的整数、

[0093] a+b+c:4以上的整数、

[0094] R³:分别独立地为碳数1~6的1价烃基或氢原子)。

[0095] 在此,包含R¹的单元、包含R²的单元、SiR³₂O所示的单元并非必需如上述通式(1)所示那样排列,例如可以理解为:在包含R¹的单元与包含R²的单元之间可以存在SiR³₂O所示的

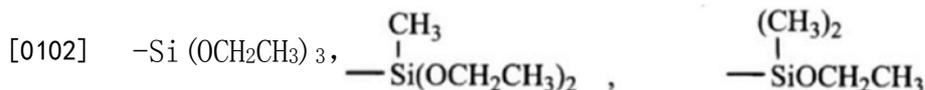
单元。

[0096] 我们认为,使用通式(1)所示的具有环状结构的硅氧烷化合物时,由于能够在环状结构中导入较多的水解性基团、而且其在位置上也集中,因此(A)成分的处理效率提高,能够进一步高填充化。而且,由于上述硅氧烷化合物本身的耐热性高,因此能够对导热性聚硅氧烷组合物赋予高耐热性。其结果是,就导热性聚硅氧烷组合物的固化物而言,经时地受到热历史的情况下的硬度变化变小,可以维持稳定的散热特性。

[0097] 这种硅氧烷化合物有如下优点:例如,可通过使含有氢基的环状硅氧烷、与在单末端具有乙烯基的硅氧烷、含有乙烯基和水解性基团的硅烷化合物进行加成反应而容易地得到。

[0098] 通式(1)中, R^1 为具有碳数1~4的烷氧基甲硅烷基的水解性的官能团。 R^1 可以通过硅直接与X键合,也可以通过酯键等连接基键合。作为 R^1 。更具体地可例示具有以下结构的基团。

[0099] [化7]

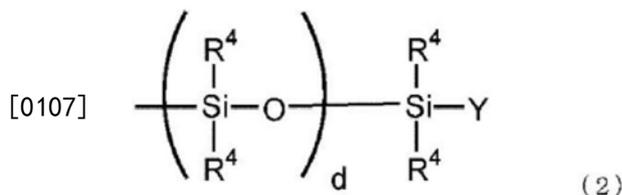


[0103] 其中,从有导热性填充剂的处理效率进一步提高的倾向的角度出发, R^1 优选为具有2个以上、特别是3个烷氧基的结构基团。另外,从容易得到原料的角度出发, R^1 优选含有甲氧基甲硅烷基。

[0104] R^2 从具有硅氧烷单元的基团及长链烷基中选择。当 R^2 为长链烷基时,其碳数为6~18的范围、优选为6~14。在此,“长链烷基”是指:烷基中的最长的碳链部分的碳数为6以上,只要合计的碳数在上述范围内则也可以具有支链结构。通过将碳数设为该范围,能够提高针对流动性的效果,能够进行(A)成分的高配合。另外,操作性优异,容易使其均匀地分散。

[0105] 在 R^2 为具有硅氧烷单元的基团的情况下, R^2 为通式(2)所示的基团,

[0106] [化8]



[0108] (式中, R^4 、Y及d如此前所定义)。

[0109] 通式(2)中,d的数为2~500的范围、优选为4~400的范围、更优选为10~200的范围、特别优选为10~60的范围。通过设为该范围,从提高了针对流动性的效果,能够进行(A)成分的高配合,能够抑制硅氧烷化合物本身的粘度。 R^4 分别独立地为碳数1~12的1价烷基,可列举:直链状或支链状的 C_{1-12} 烷基;苯基、萘基等芳基。另外,可被氯、氟、溴等卤素取代,作为这样的基团,可例示三氟甲基等全氟烷基。从容易合成的角度出发, R^4 优选为甲基。

Y为选自 R^1 、 R^4 及脂肪族不饱和基中的基团。脂肪族不饱和基的碳数优选为2~10,更优选为2~6。另外,从变得容易发生固化反应的角度出发,脂肪族不饱和基优选在末端具有双键。从容易合成的角度出发,Y优选为甲基或乙烯基。由于有撮合导热性填充剂与作为基础聚合物的(D)成分及(E)成分而提高亲和性、得到使组合物的粘度降低等操作性优异的组合物的倾向,因此 R^2 优选为上述具有硅氧烷单元的基团。

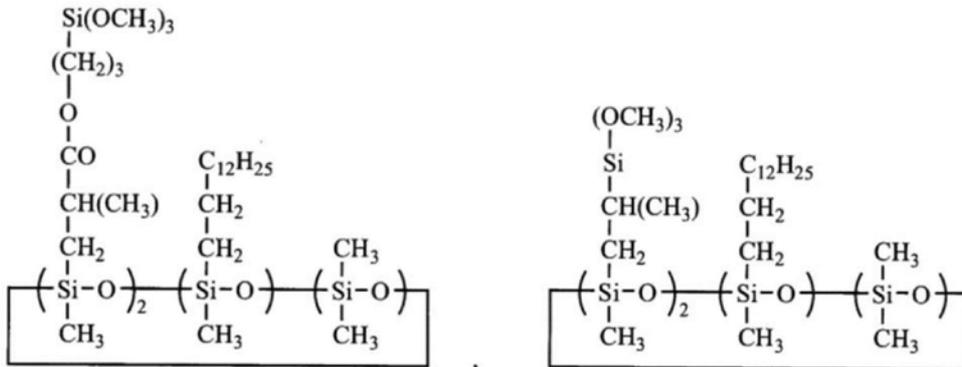
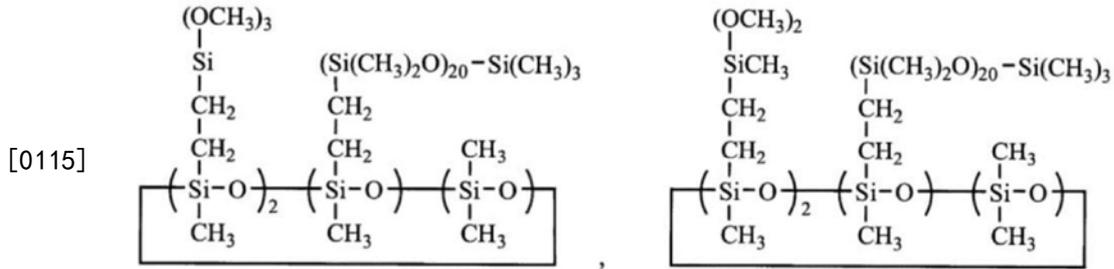
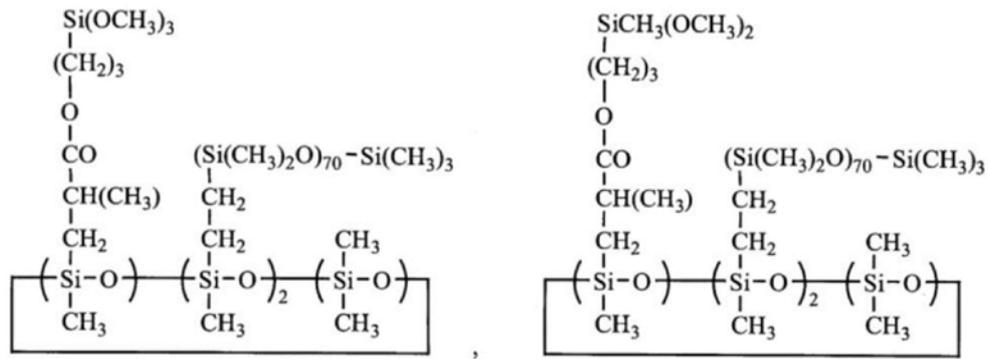
[0110] R^1 及 R^2 通过基团X与通式(1)所示的硅氧烷化合物的环状硅氧烷部分键合。基团X分别独立地为碳数2~10的2价烃基,可例示 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等亚烷基。从合成变得容易的角度出发,X优选为 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH(CH_3)-$ 。

[0111] R^3 分别独立地为碳数1~6的1价烃基或氢原子。各个 R^3 可以相同或不同。从容易合成的角度出发, R^3 优选为甲基或氢原子。

[0112] a为1以上的整数,优选为1。b为1以上的整数,优选为1或2。c为0以上的整数,优选为0~2。另外,a+b+c的和为4以上的整数,从容易合成的角度出发优选为4。在此,当b为2时,按照 R^2 中的 $-SiR^4_2O-$ 所示的单元的合计为10~60的方式来选择 R^2 ,这从操作性方面出发是优选的。

[0113] 作为(B)成分,可以优选使用下述结构式所示的化合物,但不限于这些。

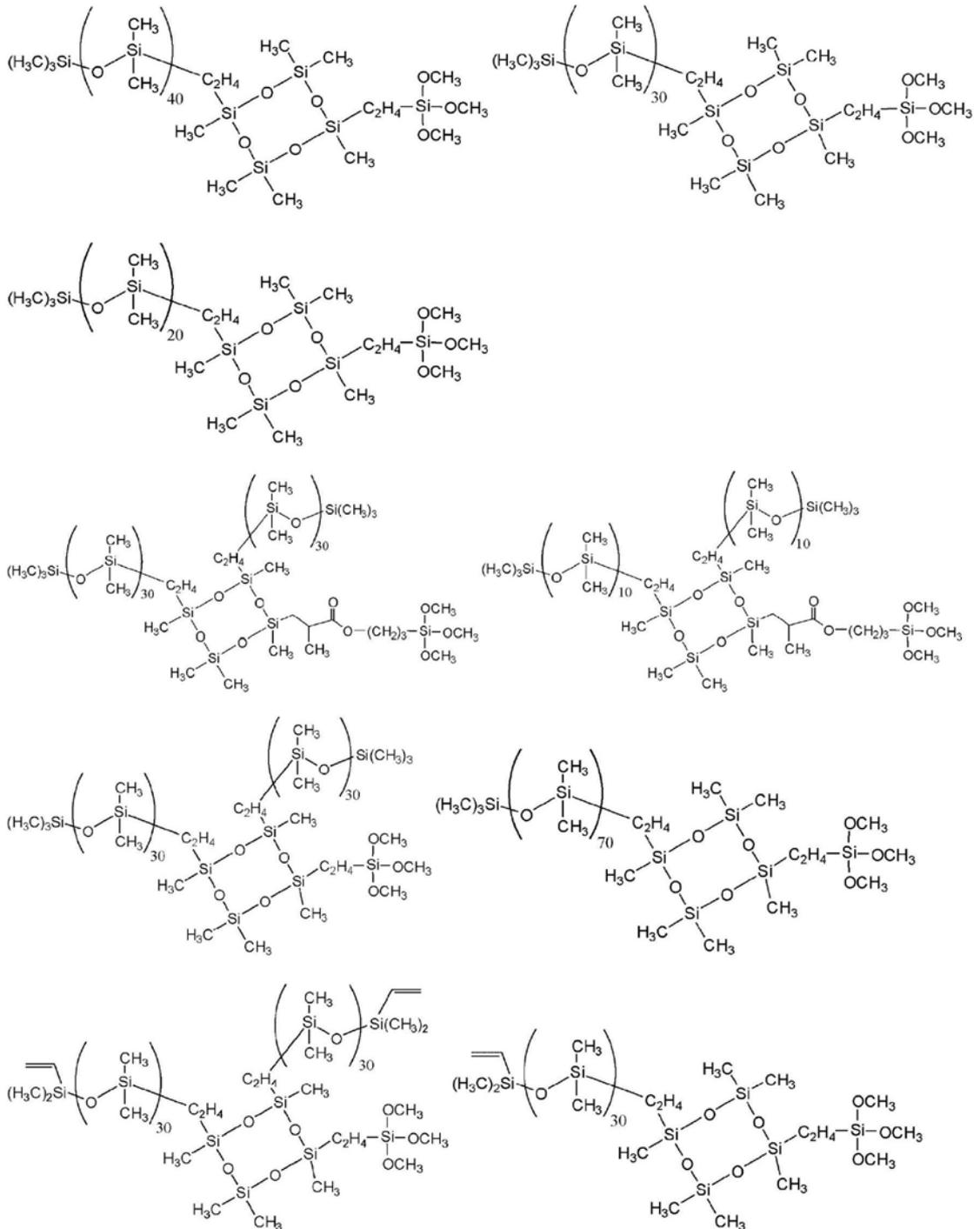
[0114] [化9]



[0116] 进一步地,作为(B)成分的优选例子,可列举下述结构式所示的化合物。

[0117] [化10]

[0118]



[0119] 在此,在说明硅氧烷化合物的结构时,有时用以下的缩写来记载硅氧烷化合物的结构单元(以下有时将这些结构单元分别称为“M单元”“D单元”等)。

[0120] M: $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}_{1/2}$

[0121] M^{H} : $-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{1/2}$

[0122] M^{V} : $-\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{O}_{1/2}$

[0123] D: $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{2/2}$

[0124] D^{H} : $\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O}_{2/2}$

[0125] T: $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_{3/2}$

[0126] Q: $\text{SiO}_{4/2}$

[0127] 例如,上述通式(2)中 R^4 为甲基、Y为乙烯基之类的结构可表示为 $-D_jM^{Vi}$ 。但是需要理解的是,例如记载为 $D_{20}^H D_{20}$ 时,并不是20个 D^H 单元连接之后再连接20个D单元的意思,各单元可以随意排列。

[0128] (B)成分的配合量相对于(A)成分100质量份优选为0.01~20质量份的范围。通过将(B)成分的配合量设为该范围,从而在维持导热性聚硅氧烷组合物的低粘度的同时,提高(A)成分的填充性,减小固化后的经时的硬度变化。(B)成分的配合量更优选为0.1~15质量份,特别优选为0.2~10质量份的范围。

[0129] (B)成分可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0130] [(C)成分]

[0131] (C)成分为下述通式(3)所示的烷氧基硅烷化合物,



[0133] (式中, R^{11} 独立地为碳数6~18的烷基, R^{12} 独立地为非取代或取代的碳数1~5的非环状的1价烃基、非取代或取代的环烷基、非取代或取代的芳基、或者非取代或取代的芳烷基, R^{13} 独立地为碳数1~6的烷基,e为1~3的整数,f为0~2的整数,其中,e+f为1~3的整数)。

[0134] 通过配合(C)成分,从而能够与(B)成分协同地使导热性聚硅氧烷组合物的粘度不会大幅上升,并赋予触变性。可认为:(C)成分由于是具有烷氧基的低粘度的成分且与(D)成分的相容性适度不良,因此不存在组合物的粘度的大幅上升,可以赋予触变性。

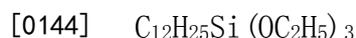
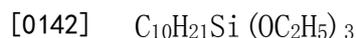
[0135] 通式(3)中,作为 R^{11} ,可列举直链状或支链状的烷基。优选的是, R^{11} 为直链状烷基,可列举例如己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基等。若 R^{11} 的碳数为6~18,则(C)成分在常温下为液状,容易操作,与(A)成分的润湿性变得良好,可以通过与(D)成分的相互作用对组合物赋予触变性。 R^{11} 的碳数更优选为6~14,特别优选为6~10。

[0136] 作为 R^{12} ,可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基等烷基;乙烯基、烯丙基等脂肪族不饱和基;环戊基、环己基、环丁基等环烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基;苄基、2-苯基乙基、2-甲基-2-苯基乙基、苯基丙基等芳烷基;这些烃基的氢原子的一部分或全部被氯、氟、溴等卤素原子、氰基等取代的基团,例如氯甲基、三氟丙基、3,3,3-三氟丙基、2-(九氟丁基)乙基、2-(十七氟辛基)乙基、氯苯基、溴苯基、二溴苯基、四氯苯基、氟苯基、二氟苯基等卤代烃基, α -氰基乙基、 β -氰基丙基、 γ -氰基丙基等氰基烷基等,优选为甲基、乙基。

[0137] 作为 R^{13} ,可列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等,优选为甲基、乙基。

[0138] e优选为1,f优选为0或1。

[0139] 通式(3)中,作为e=1的烷氧基硅烷化合物,可例示例如以下化合物。



[0147] $C_{10}H_{21}Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$

[0148] $C_{10}H_{21}Si(CH=CH_2)(OCH_3)_2$

[0149] $C_{10}H_{21}Si(CH_2CH_2CF_3)(OCH_3)_2$

[0150] (C)成分的配合量相对于(A)成分100质量份优选为0.01~12质量份的范围。通过将(C)成分的配合量设为该范围,从而可以在维持导热性聚硅氧烷组合物的低粘度的同时赋予触变性。(C)成分的配合量更优选为0.05~10质量份,特别优选为0.1~5质量份的范围。

[0151] (B)成分与(C)成分的配合比率以质量比计优选为95:5~55:45的范围。通过设为上述范围,从而在维持导热性聚硅氧烷组合物的低粘度的同时,赋予触变性,减小固化后的经时的硬度变化。更优选为90:10~60:40,进一步优选为85:15~65:35,特别优选为85:15~75:25。

[0152] (C)成分可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0153] [(D)成分]

[0154] 作为(D)成分即在1分子中含有1个以上的脂肪族不饱和基的聚有机硅氧烷,可以使用下述平均组成式(II)所示的物质。

[0155] $R^1_g R^2_h SiO_{[4-(g+h)]/2}$ (II)

[0156] (式中, R^1 为脂肪族不饱和基, R^2 为不含脂肪族不饱和键的取代或非取代的1价烷基。 g 、 h 为满足 $0 < g < 3$ 、 $0 < h < 3$ 、 $1 < g+h < 3$ 的正数。)

[0157] R^1 中的脂肪族不饱和基的碳数优选在2~8的范围,可列举例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、1-丁烯基、1-己烯基等,优选为乙烯基。在1分子中,包含1个以上、优选2个以上的脂肪族不饱和基。另外,脂肪族不饱和基可以键合于分子链末端的硅原子,也可以键合于分子链中间的硅原子,还可以键合于两者。

[0158] R^2 的具体例可以列举在通式(3)的 R^{12} 中所例示的基团,但不包括乙烯基、烯丙基等脂肪族不饱和基。这些中,优选为烷基、芳基,更优选为甲基、苯基。

[0159] g 、 h 优选为满足 $0.0005 \leq g \leq 1$ 、 $1.5 \leq h < 2.4$ 、 $1.5 < g+h < 2.5$ 的数,更优选为满足 $0.001 \leq g \leq 0.5$ 、 $1.8 \leq h \leq 2.1$ 、 $1.8 < g+h \leq 2.2$ 的数。

[0160] (D)成分的分子结构可以是直链状、支链状、环状,优选为直链状、支链状。

[0161] (D)成分的23℃下的粘度优选为10~10,000mPa·s。更优选为20~5,000mPa·s。

[0162] 关于(D)成分的配合量,相对于(A)成分100质量份而以合计量计优选含有1.5~35质量份的(B)~(D)成分,更优选含有1.5~30质量份,特别优选含有1.5~28质量份。按照以下方式配合:(B)~(D)成分的合计量中的(D)成分的含有比例优选为15~98质量%,更优选为18~98质量%,特别优选为20~98质量%。

[0163] (D)成分可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0164] [(E)成分]

[0165] (E)成分为在1分子中具有2个以上的键合于硅原子的氢原子的聚有机氢硅氧烷,在(D)成分、以及(B)成分和/或(C)成分具有至少1个脂肪族不饱和基(例如通式(1)的 R^2 中的Y和/或通式(3)的 R^{12} 为脂肪族不饱和基)时,(E)成分为成为(B)成分和/或(C)成分的交联剂的成分。(E)成分在1分子中具有2个以上、优选为3个以上的键合于硅原子的氢原子。该氢原子可以键合于分子链末端的硅原子,也可以键合于分子链中间的硅原子,还可以键合于

两者。另外,也可以使用具有仅键合于两末端硅原子的氢原子的聚有机氢硅氧烷。(E) 成分的结构可以是直链状、支链状、环状或三维网状中的任意者,可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0166] 作为(E)成分,可以使用下述平均组成式(III)所示的物质。

[0167] $R^{31}_m H_n Si O_{[4-(m+n)]/2}$ (III)

[0168] (式中, R^{31} 为不含脂肪族不饱和键的取代或非取代的1价烃基。 m 、 n 为满足 $0.5 \leq m \leq 2$ 、 $0 < n \leq 2$ 、 $0.5 < m+n \leq 3$ 的数。)

[0169] R^{31} 的具体例可列举在通式(3)的 R^{12} 中所例示的基团,但不包括乙烯基、烯丙基等脂肪族不饱和基。这些中,从合成容易性、成本的角度出发,优选烷基,更优选甲基。

[0170] m 、 n 优选为满足 $0.6 \leq m \leq 1.9$ 、 $0.01 \leq n \leq 1.0$ 、 $0.6 \leq m+n \leq 2.8$ 的数。

[0171] (E)成分的23℃下的粘度优选为10~500mPa·s。

[0172] 关于(E)成分的配合量,在(D)成分、以及(B)成分和/或(C)成分具有至少1个脂肪族不饱和基时,为使(E)成分中的键合于硅原子的氢原子相对于1个(B)成分和/或(C)成分的键合于硅原子的脂肪族不饱和基达到0.1~1.5个、优选达到0.2~1.2个的量。若(E)成分的配合量在上述范围内,则导热性聚硅氧烷组合物的经时稳定性良好,固化时的交联程度容易变得充分,容易得到硬度适宜的固化物。

[0173] [(F)成分]

[0174] (F)成分为铂系催化剂,在(D)成分、以及(B)成分和/或(C)成分具有至少1个脂肪族不饱和基时,(F)成分为在(B)成分和/或(C)成分与(E)成分的混合后促进固化的成分。作为(F)成分,可以使用用于氢化硅烷化反应的公知催化剂。可列举例如:铂黑、氯化铂、氯铂酸、氯铂酸与一元醇的反应产物、氯铂酸与烯烃类、乙烯基硅氧烷的络合物、铂-乙烯基四聚体络合物、双乙酰乙酸铂等。(F)成分的配合量可根据期望的固化速度等适宜调整,在(D)成分、以及(B)成分和/或(C)成分具有至少1个脂肪族不饱和基时,优选相对于(B)成分和/或(C)成分与(E)成分的合计量并换算为铂元素而设为0.1~1,000ppm的范围。(F)成分可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0175] 另外,为了得到更长的有效期,可以通过添加(F-2)反应抑制剂来抑制催化剂的活性。作为公知的铂族金属用的反应抑制剂,可列举2-甲基-3-丁炔-2-醇、1-乙炔基-1-环己醇、1-乙炔基-2-环己醇等炔醇。

[0176] [(G)成分]

[0177] 导热性聚硅氧烷组合物还包含(G)用硅氮烷化合物进行了化学处理的热解法二氧化硅,若其配合量相对于(D)成分100质量份为0.1~10质量份,则在维持导热性聚硅氧烷组合物的相容性及低粘度的同时可以赋予触变性,从而在这一点上优选。

[0178] 相对于湿式法,热解法二氧化硅也被称为干式法,通常通过火焰水解法制作。具体而言,通常已知使四氯化硅与氢及氧一起燃烧而制作的方法,也可以单使用甲基三氯硅烷、三氯硅烷等硅烷类代替四氯化硅,或者将上述硅烷类以与四氯化硅混合的状态使用。热解法二氧化硅由日本AEROSIL(株)以AEROSIL来销售、由(株)德山以QS TYPE来销售。

[0179] (G)成分若是BET比表面积为50~300m²/g的热解法二氧化硅,则不会使导热性聚硅氧烷组合物的粘度大幅上升,容易赋予触变性,因此优选。BET比表面积更优选为100~270m²/g,特别优选为150~250m²/g。

[0180] 作为硅氮烷化合物,可例示:六甲基二硅氮烷、1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-双(氯甲基)四甲基二硅氮烷、1,3-双(3,3,3-三氟丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-二苯基四甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、2,2,4,4,6,6-六甲基环三硅氮烷、八甲基环四硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、2,4,6-三甲基-2,4,6-三乙烯基环三硅氮烷等。特别地,从热解法二氧化硅的处理度及处理后的表面状态的稳定性(惰性化)的角度出发,优选六甲基二硅氮烷。

[0181] (G)成分的配合量相对于(D)成分100质量份优选为0.1~10质量份,更优选为0.3~5质量份,特别优选为0.5~3质量份。通过将(G)成分的配合量设为0.1质量份以上,可见触变性提高、防止滴料的效果,通过设为10质量份以下,能够维持低粘度。

[0182] [其它成分]

[0183] 导热性聚硅氧烷组合物可以根据需要在不损害本发明的目的的范围内进一步含有阻燃性赋予剂、耐热性提高剂、增塑剂、着色剂、粘接性赋予材料、稀释剂等。

[0184] [导热性聚硅氧烷组合物]

[0185] 导热性聚硅氧烷组合物可以通过将(A)~(F)成分及任意的(G)成分等依次或一并用行星式混合机等混合机混合而得到。(A)~(F)成分及任意的(G)成分等的添加、混合顺序没有特别限定,优选将(A)成分预先混合到(B)~(D)成分中,然后添加其余成分并混合。这种情况下,也可以将其余成分中的任一者或全部同时添加到(A)~(D)成分的混合物中并混合。混合时,可以根据需要边在50~180℃的范围进行加热边进行混合。另外,为了均匀地完成,优选在高剪切力下进行混炼操作。作为混炼装置,有三辊机、胶体磨、砂磨机等,其中,优选利用三辊机的方法。

[0186] 从涂布性、防止滴料的观点出发,导热性聚硅氧烷组合物的23℃下的粘度优选为50~1,000Pa·s。在此,粘度是基于JIS K6249在旋转粘度计7号转子、转速20rpm下作为1分钟值而测定的值。导热性聚硅氧烷组合物的粘度更优选为100~750Pa·s,特别优选为150~500Pa·s。

[0187] 从防止滴料的观点出发,导热性聚硅氧烷组合物的23℃时的由 V_{20rpm} 和 V_{10rpm} 求出的式: V_{10rpm}/V_{20rpm} 的值即触变比优选为1.40~2.00,所述 V_{20rpm} 是转速20rpm下的粘度,所述 V_{10rpm} 是使用与转速20rpm的测定时相同的转子,以转速10rpm测定的粘度。触变比更优选为1.45~1.80,进一步优选为1.47~1.60。

[0188] [导热性聚硅氧烷组合物的固化物]

[0189] 就导热性聚硅氧烷组合物而言,在(D)成分、以及(B)成分和/或(C)成分具有至少1个脂肪族不饱和基时,使(B)成分和/或(C)成分与(E)成分通过加成反应而进行固化,可以制成硅橡胶。通过使导热性聚硅氧烷组合物固化而得到的硅橡胶可以作为电子设备、集成电路元件等电子部件的散热构件使用。

[0190] 作为使导热性聚硅氧烷组合物固化的方法,可列举例如:在需要散热的被粘物上涂布该组合物后,将该组合物在室温下放置的方法;以50~200℃的温度加热的方法。从使其迅速固化的观点出发,优选采用加热的方法。

[0191] 导热性聚硅氧烷组合物的固化后的E硬度没有特别限定,优选为20~80。若E硬度为该范围,则固化物具有柔软性,与电子部件的密合性提高,可以适度缓和来自外部的应力,可以提高导热效率。E硬度优选为30~70,更优选为35~65。

[0192] 导热性聚硅氧烷组合物的固化物的150℃、1000小时的耐热试验后的E硬度的变化为表示固化物的经时稳定性的指标。若E硬度的变化过大,则固化物的柔软性、与电子部件的密合性会经时地改变,有时固化物的导热性发生变化。E硬度的变化优选为20以下,更优选为16以下,特别优选为12以下。

[0193] 导热性聚硅氧烷组合物的固化物的、用热线法测定的23℃下的导热系数为2.0W/(m·K)以上,优选为2.5W/(m·K)以上,更优选为3.0W/(m·K)以上。为了调整上述导热系数而提高散热效果,组合物中的(A)成分的含有比例优选为80质量%以上,可以根据所要求的导热系数增加(A)成分的含有比例。

[0194] 通过使导热性聚硅氧烷组合物固化而得到的硅橡胶除了可以用作搭载有放热量多的CPU的PC/服务器、搭载有电源模块、超大规模集成电路、光部件(光学拾波器、LED等)的各电子设备、家用电器(DVD/HDD刻录机及播放器、FPD等AV设备等)、PC周边设备、家庭用游戏机、汽车等的散热构件以外,还可以用作逆变器、开关电源等产业用设备等的散热构件。

[0195] 实施例

[0196] <使用成分>

[0197] (A)成分

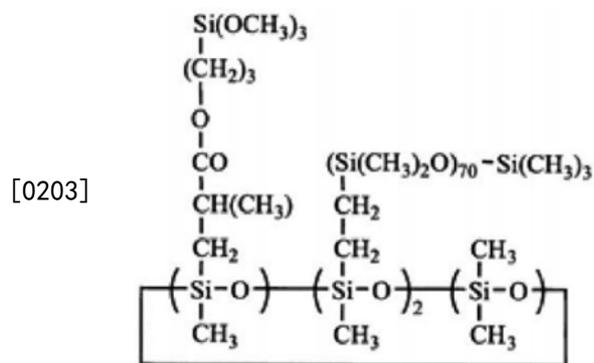
[0198] (A-1)成分:氧化铝粒子、平均粒径35μm

[0199] (A-2)成分:氧化铝粒子、平均粒径3μm

[0200] (A-3)成分:氧化铝粒子、平均粒径0.4μm

[0201] (B)成分

[0202] 环状硅氧烷化合物:[化11]



[0204] (C)成分

[0205] (C-1)成分:正己基三甲氧基硅烷

[0206] (C-2)成分:正癸基三乙氧基硅烷

[0207] (D)成分

[0208] 两末端乙烯基聚二甲基硅氧烷(粘度:100mPa·s)

[0209] (E)成分

[0210] (E-1)成分:聚有机氢硅氧烷M^HD₂₀M^H

[0211] (E-2)成分:聚有机氢硅氧烷M^HkQ

[0212] (包含M^H单元及Q单元,在一分子中含有至少3个以上键合于硅原子的氢原子。键合于硅原子的氢原子的含量为1.0质量%、聚苯乙烯换算数均分子量为800。)

[0213] (F)成分

- [0214] 铂系催化剂:铂量为1.8质量%的乙烯基四聚体络合物
- [0215] (F-2)成分
- [0216] 反应抑制剂:1-乙炔基-1-环己醇
- [0217] (G)成分
- [0218] 硅氮烷处理热解法二氧化硅:六甲基二硅氮烷处理热解法二氧化硅:BET比表面积 $200\text{m}^2/\text{g}$
- [0219] <测定方法>
- [0220] [平均粒径]
- [0221] 平均粒径(中位径 d_{50})利用激光衍射·散射法来测定。
- [0222] [粘度]
- [0223] 基于JIS K6249。在旋转粘度计7号转子、转速20rpm下作为1分钟值来测定23℃下的导热性聚硅氧烷组合物的粘度。
- [0224] [触变比]
- [0225] 由23℃时的导热性聚硅氧烷组合物的 $V_{20\text{rpm}}$ 和 $V_{10\text{rpm}}$ 求出式: $V_{10\text{rpm}}/V_{20\text{rpm}}$ 的值即触变比,所述 $V_{20\text{rpm}}$ 是转速20rpm下的粘度,所述 $V_{10\text{rpm}}$ 是使用与转速20rpm的测定时相同的转子,以转速10rpm测定的粘度。
- [0226] [塌落度试验]
- [0227] 利用基于JIS A 1439的塌落度纵向试验(日文:スランプ縦試験)评价滴料。在23℃的环境中实施试验。在将JIS A 1439中的槽型容器的宽度变更为5mm、深度变更为5mm的槽型容器中,填充导热性聚硅氧烷组合物。将试验体铅直悬吊,30分钟后,以0.5mm单位测定槽型容器的槽部分的最下端至组合物下垂的前端为止的距离。需要说明的是,当组合物从槽型容器流出至可计测范围外时,视为滴料。
- [0228] [固化后的导热系数]
- [0229] 对于导热性聚硅氧烷组合物的固化物,在23℃下按照热盘(Hot disk)法使用热盘法热物性测定装置(京都电子工业公司制、TPS 1500)进行测定。
- [0230] [固化后的E硬度]
- [0231] 对于导热性聚硅氧烷组合物的固化物,基于JIS K 6253-3测定23℃下的E硬度。
- [0232] [150℃、1000小时的耐热试验后的E硬度]
- [0233] 对于导热性聚硅氧烷组合物的固化物,进行150℃、1000小时的耐热试验。对于由此得到的试验片,基于JIS K 6253-3测定23℃下的E硬度。
- [0234] 实施例1~4及比较例1~4
- [0235] 将表1所示的(A)~(D)成分及任选的(G)成分加入到行星型混合机(DULTON公司制)中,在室温下搅拌混合1小时,再在150℃下搅拌混合2小时而得到混合物,然后冷却到25℃。然后向上述混合物中添加(E)、(F)及(F-2)成分并混合,得到导热性聚硅氧烷组合物。对于如此得到的组合物,测定粘度及触变比,且实施塌落度试验。将结果示于表1。
- [0236] 对于实施例1~4及比较例1~4的导热性聚硅氧烷组合物,在模具中以150℃×1小时加热固化,从而得到厚6mm的导热性聚硅氧烷组合物的固化物。测定如此得到的固化物的导热系数及E硬度。将结果示于表1。
- [0237] 对于如上得到的实施例1~4及比较例1~4的导热性聚硅氧烷组合物的固化物,实

施150°C、1000小时的耐热试验,然后测定E硬度。将结果示于表1。

[0238] [表1]

原材	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
(A-1) 氧化铝粒子(平均粒径35μ m)	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
(A-2) 氧化铝粒子(平均粒径3μ m)	400	400	400	400	400	400	400	400
(A-3) 氧化铝粒子(平均粒径0.4μ m)	400	400	400	400	400	400	400	400
(B) 环状硅氧烷化合物	30.8	35.2	33	33	44	44	44	44
(C-1) 正己基三甲氧基硅烷	13.2	8.8						
(C-2) 正癸基三甲氧基硅烷			11	11				44
(D) 两末端乙烯基聚二甲基硅氧烷(粘度:100mPa·s)	100	100	100	100	100	100	100	100
(E-1) 聚有机氢硅氧烷:M ^H D ₂₀ M ^H	17	17	17	17	17	17	17	17
(E-2) 聚有机氢硅氧烷:M ^H K ₀	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
(F) 铂系催化剂(铂量1.8重量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(F-2) 1-乙炔基-1-环己醇	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(G) 硅氢烷处理热解法二氧化硅				2		4		6
(E)中的与硅直接键合的氢的个数/(D)中的乙烯基的个数(H/Vi比)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
粘度[Pa·s]	256	248	260	280	150	252	364	212
蠕变比	1.56	1.48	1.50	1.55	1.13	1.32	1.38	1.51
坍塌度试验(5mm)[mm]	0	0	0	0	滴料	滴料	滴料	0
导热系数[W/(m·K)]	4.25	4.23	4.26	4.22	4.20	4.10	4.05	4.24
E硬度	45	45	45	46	45	46	48	46
150°C、1000小时的耐热试验后的E硬度	60	56	60	62	52	51	55	86
E硬度的变化	15	11	15	16	7	5	7	40

[0239]

[0240] 通过对比实施例1~4和比较例1~4可知,就包含(A)导热性填充剂、(B)通式(1)所示的硅氧烷化合物、(C)通式(3)所示的烷氧基硅烷化合物、(D)在1分子中含有1个以上的脂肪族不饱和基的聚有机硅氧烷、(E)在1分子中具有2个以上的键合于硅原子的氢原子的聚有机氢硅氧烷及(F)铂系催化剂的实施例1~4的组合物而言,由于为低粘度故涂布性优异,不存在涂布后的滴料,经时的硬度变化小。不含(C)成分的比较例1~3的组合物在涂布后发生滴料。不含(B)成分的比较例4的组合物的经时的硬度变化大。

[0241] 使用具有碳数6~10的直链状的烷基的烷氧基硅烷化合物作为(C)成分的实施例1~3均为低粘度,不存在涂布后的滴料,经时的硬度变化小。通过对比实施例1~3,就(B)成分与(C)成分的配合比率以质量比计为80:20的实施例2而言,经时的硬度变化更小,因此优选。在(A)~(F)成分的基础上还包含(G)用硅氮烷化合物进行了化学处理的热解法二氧化硅的实施例4与不含(G)成分的实施例3相比,触变比变高。

[0242] 产业上的可利用性

[0243] 本发明的导热性聚硅氧烷组合物可以作为个人计算机等电子设备之类的具有发热部位的各种设备用的散热材料来使用。