

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7624835号  
(P7624835)

(45)発行日 令和7年1月31日(2025.1.31)

(24)登録日 令和7年1月23日(2025.1.23)

(51)国際特許分類 F I  
H 0 5 K 5/02 (2006.01) H 0 5 K 5/02 J  
C 0 8 G 59/18 (2006.01) C 0 8 G 59/18

請求項の数 13 (全30頁)

(21)出願番号	特願2020-536144(P2020-536144)	(73)特許権者	505005049
(86)(22)出願日	平成30年12月21日(2018.12.21)		スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
(65)公表番号	特表2021-509539(P2021-509539 A)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
(43)公表日	令和3年3月25日(2021.3.25)	(74)代理人	100130339
(86)国際出願番号	PCT/US2018/067091		弁理士 藤井 憲
(87)国際公開番号	WO2019/133482	(74)代理人	100135909
(87)国際公開日	令和1年7月4日(2019.7.4)		弁理士 野村 和歌子
審査請求日	令和3年12月20日(2021.12.20)	(74)代理人	100133042
審判番号	不服2023-17587(P2023-17587/J 1)		弁理士 佃 誠玄
審判請求日	令和5年10月18日(2023.10.18)	(74)代理人	100171701
(31)優先権主張番号	62/610,639		弁理士 浅村 敬一
(32)優先日	平成29年12月27日(2017.12.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関			
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子デバイスエンクロージャ、物品、及び方法に好適な硬化エポキシ樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハウジング又はケースであるエンクロージャを備え、前記ハウジング又はケースが、少なくとも50体積%の非導電性熱伝導性無機粒子を含む硬化エポキシ樹脂組成物を含み、前記硬化エポキシ樹脂組成物が、高周波透過性であり、前記硬化エポキシ樹脂組成物が、 $10^4 \sim 10^{10}$  Hzの範囲において $< 0.03$ の誘電損失正接を有する、電話、タブレット、ラップトップ、又はマウスから選択される電子デバイス。

【請求項2】

前記硬化エポキシ樹脂組成物が、前記硬化エポキシ樹脂組成物中に部分的に埋め込まれた複数の微小球を含む、請求項1に記載の電子デバイス。

【請求項3】

前記硬化エポキシ樹脂組成物中に部分的に埋め込まれた前記複数の微小球を含む前記硬化エポキシ樹脂組成物が、6Hより大きい鉛筆硬度を有する、請求項2に記載の電子デバイス。

【請求項4】

前記硬化エポキシ樹脂組成物が、少なくとも $1 W / m \cdot K$ の熱伝導率を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の電子デバイス。

【請求項5】

前記非導電性熱伝導性無機粒子が、 $> 0 e V$ の電子バンドギャップを有する材料を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 6】

前記電子デバイスが、前記エンクロージャの前記硬化エポキシ樹脂組成物を介して充電することができる電池を備える、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 7】

前記非導電性熱伝導性無機粒子が、 $> 10 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  のバルク熱伝導率を有する材料を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 8】

前記非導電性熱伝導性無機粒子が、アルミナ、窒化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ三水和物、及びこれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電子デバイス。

10

## 【請求項 9】

前記非導電性熱伝導性無機粒子が、20、10、5、又は1ミクロン未満のメジアン粒径を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 10】

前記硬化エポキシ樹脂組成物が、環状部分を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 11】

前記硬化エポキシ樹脂組成物が、0 未満のガラス転移温度を有するオリゴマー又はポリマー部分を 2 ~ 20 重量%含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 12】

エポキシ樹脂を含む第 1 の部分と、  
0 未満のガラス転移温度を有するエポキシ反応性オリゴマー又はポリマー部分を 2 ~ 20 重量%含む第 2 の部分と、  
を含む、有機成分と、  
少なくとも 50 体積%の非導電性熱伝導性無機粒子と、  
を含む、エポキシ樹脂組成物であって、  
硬化された前記エポキシ樹脂組成物は、高周波透過性であり、且つ硬化された前記エポキシ樹脂組成物は、 $10^4 \sim 10^{10} \text{ Hz}$  の範囲において  $< 0.03$  の誘電損失正接を有する、エポキシ樹脂組成物。

20

## 【請求項 13】

硬化された前記エポキシ樹脂組成物が、少なくとも  $1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  の熱伝導率を有する、請求項 12 に記載のエポキシ樹脂組成物。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の概要】

## 【0001】

一実施形態において、エンクロージャを備え、このエンクロージャが、少なくとも 50 体積%の非導電性熱伝導性無機粒子を含む硬化エポキシ樹脂組成物を含む、電子デバイスについて記載する。エンクロージャは、電話、ラップトップ、又はマウスのハウジングであってもよい。あるいは、エンクロージャは、電子デバイス用のケースであってもよい。

## 【0002】

別の実施形態において、エポキシ樹脂を含む第 1 の部分と、0 未満のガラス転移温度を有するエポキシ反応性オリゴマー又はポリマー部分を 2 ~ 20 重量%含む第 2 の部分と、を含む、有機成分と、少なくとも 50 体積%の非導電性熱伝導性無機粒子と、を含む、エポキシ樹脂組成物について記載する。

40

## 【0003】

別の実施形態において、エポキシ樹脂を含む第 1 の部分と、0 未満のガラス転移温度を有するエポキシ反応性オリゴマー又はポリマー部分を含む第 2 の部分と、を含む、有機成分と、少なくとも 50 体積%の非導電性熱伝導性無機粒子と、を含み、エポキシ樹脂材料が、硬化後に 100 未満のガラス転移温度を有する、エポキシ樹脂組成物について記載する。

50

## 【 0 0 0 4 】

別の実施形態において、本明細書に記載のエポキシ樹脂組成物を供給することと、組成物をハウジング又はケースに成形することと、を含む、電子デバイス用のエンクロージャを製造する方法について記載する。一実施形態において、成形する工程は、エポキシ樹脂組成物を鋳型に供給することと、エポキシ樹脂組成物を硬化させることと、を含む。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 0 5 】

【 図 1 】 電子デバイスのケースの概略斜視図である。

【 図 2 】 電子デバイスのハウジングの斜視図である。

【 図 3 】 様々な具体化された硬化エポキシ樹脂組成物の温度の関数としての  $\tan \delta$  のプロットである。

10

【 図 4 】 様々な具体化された硬化エポキシ樹脂組成物の温度の関数としての  $\tan \delta$  のプロットである。

【 図 5 】 様々な具体化された硬化エポキシ樹脂組成物の温度の関数としての  $\tan \delta$  のプロットである。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 0 6 】

ここでは、硬化エポキシ樹脂組成物を含む電子デバイス用のエンクロージャ（例えば、ハウジング又はケース）について述べる。硬化性エポキシ樹脂組成物についても記載されている。

20

## 【 0 0 0 7 】

図 1 に関して、具体化された例示的なケース 1 0 0（ケース 1 0 0）は、三次元であり、概ね、外側主表面（図示せず）に平行な内側主表面 1 1 0 と、側壁 1 1 5 とを含む。ケースは、電子デバイス 1 2 0 を受け入れて合わせるように成形及びサイズ決めされる。ケース 1 0 0 は、典型的には開口部 1 0 1 を含む。電子デバイス 1 2 0 のカメラレンズ及びフラッシュは、典型的には開口部 1 0 1 を通して露出される。あるいは、ケース 1 0 0 及びカバー 1 2 0 が電子デバイス 1 2 0 用の防水エンクロージャを形成するように、開口部 1 0 1 は、十分に透明なフィルムを更に含んでもよい。ケース 1 0 0 は、電子デバイス 1 2 0 のディスプレイ 1 3 0 をフィルム 1 2 5 を通して見ることができるよう、任意で、十分に透明なフィルム 1 2 5 を含むカバー 1 2 0 を含んでもよい。いくつかの実施形態において、ケース 1 0 0 全体が、本明細書に記載の硬化エポキシ樹脂組成物を含む。カバー 1 2 0 のフレーム 1 2 1 はまた、本明細書に記載の硬化エポキシ樹脂組成物を含んでもよい。いくつかの実施形態において、ケースの一部のみが、本明細書に記載の硬化エポキシ樹脂組成物を含む。いくつかの実施形態において、ケース又はその一部は、ケースを通して電池を充電できるように、電池と電氣的に連通している。

30

## 【 0 0 0 8 】

図 1 及び図 2 に関して、具体化された例示的なハウジング 2 0 0 及び 2 2 0（ハウジング 2 0 0 及び 2 2 0）は、三次元であり、概ね、外側主表面（図示せず）に平行な内側主表面 2 1 0 と、側壁 2 1 5 とを含む。ハウジング 2 0 0 及び 2 2 0 は、典型的には電子デバイスの背面を形成する。ハウジング 2 2 0 は、電子デバイス 1 2 0 の前面（例えば、ディスプレイ表面）1 3 0 に取り付けられる。電子部品（図示せず）（例えば、電池、回路、コンピュータチップなど）は、電子デバイス 1 2 0 の前面（例えば、ディスプレイ表面）1 3 0 とハウジング 2 2 0 との間に配置される。ハウジング 2 0 0 及び 2 2 0 は、典型的にはハウジング内に組み込まれたカメラレンズ 2 0 5 及びフラッシュ 2 0 6 を含む。いくつかの実施形態において、ハウジング 2 0 0 全体が、本明細書に記載の硬化エポキシ樹脂組成物を含む。他の実施形態において、ハウジングの一部のみが、本明細書に記載の硬化エポキシ樹脂組成物を含む。いくつかの実施形態において、ハウジング又はその一部は、ケースを通して電池を充電できるように、電池と電氣的に連通している。

40

## 【 0 0 0 9 】

本明細書に記載のエポキシ樹脂組成物は、様々な電子デバイス用のエンクロージャ（例

50

えば、ケース及びノ又はハウジング)としての使用に好適である。例示的な電子デバイスとしては、携帯電話、テーブルコンピュータ、ラップトップコンピュータ、及びリモートマウスなどの電池で動作するアクセサリが挙げられる。

【0010】

エポキシ樹脂組成物は、概ね、少なくとも2つのエポキシド基を含む少なくとも1つのエポキシ樹脂を含む。エポキシド基は、3個の環原子を有する環状エーテルであり、グリシジル基又はオキシラン基とも呼ばれることもある。エポキシ樹脂は、典型的には周囲温度で液体である低分子量モノマーである。

【0011】

エポキシ樹脂組成物は、概ね、少なくとも1つの環状部分を含む少なくとも1つのエポキシ樹脂を含む。環状部分は、芳香族又は環式脂肪族であってもよい。

10

【0012】

いくつかの実施形態において、エポキシ樹脂組成物は、ビスフェノールエポキシ樹脂を含む。ビスフェノールエポキシ樹脂は、エピクロロヒドリンをビスフェノールAと反応させて、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルを形成することから形成される。

【0013】

市販のビスフェノールエポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えば、Momentive Specialty Chemicals, Inc. から商品名EPON 828、EPON 1001、EPON 1004、EPON 2004、EPON 1510、及びEPON 1310で入手可能なもの、Dow Chemical Co. から商品名D.E.R. 331、D.E.R. 332、D.E.R. 334、及びD.E.N. 439で入手可能なもの); ビスフェノールFのジグリシジルエーテル(例えば、Huntsman Corporationから商品名ARALDITE GY 281で入手可能なもの)又はビスフェノールA樹脂とF樹脂とのブレンド(例えば、Momentive Specialty Chemicals, Inc. からのEPIKOTE 232); 難燃性エポキシ樹脂(例えば、商品名DER 560で入手可能なもの、及びDow Chemical Companyから入手可能なものなどの臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂)が挙げられる。

20

【0014】

芳香族エポキシ樹脂はまた、ビフェニルジオール及びトリフェニルジオール並びにトリオールなどの芳香族アルコールとエピクロロヒドリンとの反応によって調製することもできる。このような芳香族ビフェニルエポキシ樹脂及び芳香族トリフェニルエポキシ樹脂は、ビスフェノールエポキシ樹脂ではない。1つの代表的な化合物は、Huntsman Corporation (Basel, Switzerland) からTactix (商標) 742として入手可能なトリス-(ヒドロキシルフェニル)メタン系エポキシである。

30

【0015】

ノボラックエポキシ樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドとの反応によって形成され、その後エピクロロヒドリンでのグリシジル化により、エポキシフェノールノボラック(EPN)及びエポキシクレゾールノボラック(ECN)などのエポキシ化ノボラックを生成する。これらは、固体樹脂に対して非常に粘稠であり、約2~6の典型的な平均エポキシド官能価を有する。代表的な市販のノボラックエポキシ樹脂は、Dowから商品名「D.E.N. 431」として市販されている半固体エポキシノボラック樹脂である。このようなノボラックエポキシ樹脂は、25 で液体であるエポキシ樹脂と組み合わせて使用することができる。

40

【0016】

好ましいエポキシ樹脂は、1分子当たり2つ以上の1, 2エポキシ基を含む脂環式エポキシ樹脂である。これらは概ね、当該技術分野において既知であるように、過酸化水素、又は過酢酸及び過安息香酸などの過酸を使用して、シクロオレフィンなどの不飽和芳香族炭化水素化合物をエポキシ化することによって調製される。

【0017】

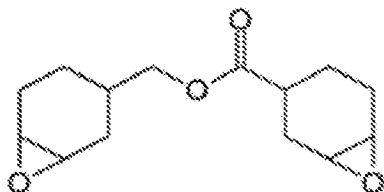
50

このような脂環式エポキシ樹脂は、飽和（すなわち、非芳香族）環構造を有し、エポキシド基は、環の一部であるか、又は環構造に結合している。これらのエポキシ樹脂は、典型的にはエポキシド基の間に1つ以上のエステル結合を含む。アルキレン（ $C_1 \sim C_4$ ）結合はまた、典型的にはエポキシド基とエステル結合との間、又はエステル結合の間に存在する。

【0018】

1つの好ましい脂環式エポキシ樹脂は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートであり、以下のように示される。

【化1】

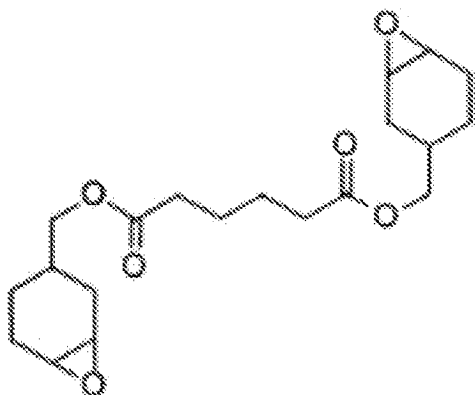


10

【0019】

別の好ましい例示的な脂環式エポキシ樹脂は、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートであり、以下のように示される。

【化2】



20

【0020】

別の好適な脂環式エポキシ樹脂としては、2つのエポキシド基（1つは環構造の一部である）を含むビニルシクロヘキサジジオキド；3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、及びジシクロペンタジエンジオキドが挙げられる。

【0021】

グリシジルエーテルを含む他の好適な脂環式エポキシ樹脂としては、1,2-ビス(2,3-エポキシシクロペンチルオキシ)-エタン；2,3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル；ジグリシジルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシレート；3,4-エポキシシクロヘキシルグリシジルエーテル；ビス-(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル；ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エーテル；5(6)-グリシジル-2-(1,2-エポキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン；シクロヘキサ-1,3-ジエンジオキド；3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル $3'$ ,  $4'$ -エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレートが挙げられる。

40

【0022】

また、1,2-エポキシ基が様々なヘテロ原子又は官能基に結合しているエポキシ樹脂も好適であり、このような化合物としては、例えば、4-アミノフェノールのN,N,O-トリグリシジル誘導体、3-アミノフェノールのN,N,O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテル/グリシジルエステル、N-グリシジル-N'-(2-グ

50

リシジルオキシプロピル) - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、又は 2 - グリシジルオキシ - 1, 3 - ビス - ( 5, 5 - ジメチル - 1 - グリシジルヒダントイン - 3 - イル ) プロパンが挙げられる。

#### 【 0 0 2 3 】

エポキシ樹脂は、典型的には、エポキシド基 1 つ当たり 5 0 ~ 2 5 0、3 0 0、3 5 0、4 0 0、4 5 0、又は 5 0 0 グラムのエポキシ当量重量を有する。エポキシ樹脂は、典型的には、2 5 で約 1 0 0 0 c p s 未満の粘度を有する。いくつかの実施形態において、粘度は、少なくとも 5 0、1 0 0、1 5 0、2 0 0、2 5 0、又は 3 0 0 センチポアズである。いくつかの実施形態において、粘度は、9 0 0、8 0 0、7 0 0、6 0 0、又は 5 0 0 センチポアズ以下である。単一のエポキシ樹脂又はエポキシ樹脂の組み合わせを利用してよい。エポキシ樹脂組成物は、典型的には、総エポキシ樹脂組成物の重量を基準にして、少なくとも 5、6、7、8、9、又は 1 0 重量%のエポキシ樹脂を含む。高濃度の熱伝導性無機粒子により、エポキシ樹脂の量は、典型的には 2 0 重量%以下であり、いくつかの実施形態において、1 9、1 8、1 7、1 6、又は 1 5 重量%以下である。

10

#### 【 0 0 2 4 】

いくつかの実施形態において、エポキシ樹脂組成物は、オリゴマー又はポリマー成分を更に含む。オリゴマー又はポリマー成分は、硬化エポキシ樹脂組成物に可撓性、耐熱衝撃性、耐クラック性、及び耐衝突性を付与することができる。特に指定のない限り、ガラス転移温度 ( T g ) は、実施例に記載の試験方法に従って決定されるガラス転移温度を指す。オリゴマー又はポリマー成分は、概ね、0 未満のガラス転移温度 ( T g ) を有する。いくつかの実施形態において、オリゴマー成分のガラス転移温度は、- 2 0、- 3 0、- 4 0、- 5 0、- 6 0 未満である。オリゴマー成分のガラス転移温度は、典型的には少なくとも - 8 0 又は - 7 0 である。様々なホモポリマーのガラス転移温度は、文献に報告されている。様々なコポリマーのガラス転移温度もまた文献に報告されているか、又は F o x 式を使用して概算することができる。

20

#### 【 0 0 2 5 】

いくつかの実施形態において、オリゴマー又はポリマー成分は、強化剤、エポキシ反応性オリゴマー若しくはポリマー成分、又はこれらの組み合わせである。エポキシ樹脂組成物は、少なくとも 1 つの強化剤及び少なくとも 1 つのエポキシ反応性オリゴマー若しくはポリマー成分、2 つ以上の強化剤、又は 2 つ以上のエポキシ反応性オリゴマー及び/若しくはポリマー成分を含み得る。

30

#### 【 0 0 2 6 】

オリゴマー又はポリマー成分の非存在下でのエポキシ樹脂のガラス転移温度は、1 0 0 よりも高い。いくつかの実施形態において、オリゴマー又はポリマー成分の非存在下でのエポキシ樹脂のガラス転移温度は、少なくとも 1 1 0、1 2 0、1 3 0、1 4 0、又は 1 5 0 である。オリゴマー又はポリマー成分の非存在下でのエポキシ樹脂のガラス転移温度は、典型的には 3 0 0、2 7 5、2 5 0、2 2 5、2 0 0、又は 1 7 5 以下である。

#### 【 0 0 2 7 】

オリゴマー又はポリマー成分が強化剤である場合、強化剤を含有するエポキシ樹脂組成物のガラス転移は、エポキシ樹脂単独と同じ範囲に収まり得る。いくつかの実施形態において、強化剤を含めることにより、エポキシ樹脂組成物の T g をエポキシ樹脂単独に対して 1 0、2 0、3 0、4 0、又は 5 0 以上低下させることができる。いくつかの実施形態において、例えば、エポキシ反応性オリゴマー及び/又はポリマー成分が利用される場合、硬化エポキシ樹脂組成物は、1 4 0、1 3 5、又は 1 3 0 未満の T g を有する。いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、1 2 5、1 2 0、1 1 5、1 1 0、1 0 5、又は 1 0 0 未満の T g を有する。いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、1 0 0 未満の T g を有する。いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、少なくとも 5 0、5 5、6 0、6 5、7 0、7 5、8 0、8 5、9 0、又は 1 0 0 の T g を有する。

40

50

## 【 0 0 2 8 】

いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、図 3 に示すような単一のガラス転移温度を有する。例えば、一実施形態において、エポキシ樹脂組成物がオリゴマー又はポリマー部分（例えば、ポリカプロラクトン）を含み、分散剤がオリゴマー又はポリマー部分と混和性である（例えば、ポリカプロラクトン）部分を含む場合、硬化エポキシ樹脂は、単一の  $T_g$  を有し得る。硬化エポキシ樹脂組成物が単一の  $T_g$  を有する場合、 $\tan \delta$  ピークは、典型的には比較的狭い。例えば、 $\tan \delta$  ピーク半値幅は、50 以下である。

## 【 0 0 2 9 】

他の実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、図 4 に示すような少なくとも 2 つのガラス転移温度を有する。

10

## 【 0 0 3 0 】

別の実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、図 5 に示すような比較的広い  $\tan \delta$  ピークと組み合わせて、単一の又は複数の  $T_g$  を示すことができる。本実施形態において、 $\tan \delta$  ピーク半値幅は、50 よりも大きい。例えば、いくつかの実施形態において、 $\tan \delta$  ピーク半値幅は、少なくとも 55、60、65、70、75、80、85、又は 90 である。 $\tan \delta$  ピーク半値幅は、典型的には 125、120、115、又は 110 以下である。

## 【 0 0 3 1 】

エポキシ樹脂組成物は、典型的には、全エポキシ樹脂組成物の重量を基準にして、少なくとも 1、1.5、2、又は 2.5 重量%のオリゴマー及び/又はポリマー成分を含む。オリゴマー及び/又はポリマー成分の量は、典型的には 20、19、18、17、16、又は 15 重量%以下である。いくつかの実施形態において、オリゴマー及び/又はポリマー成分の量は、14、13、12、11、又は 10 重量%以下である。

20

## 【 0 0 3 2 】

エポキシ樹脂とオリゴマー及び/又はポリマー成分との重量比は、様々であり得る。典型的には、エポキシ樹脂の重量は、オリゴマー及び/又はポリマー成分の量に等しいか又はそれより大きい。エポキシ樹脂とオリゴマー及び/又はポリマー成分との重量比は、1 : 1 ~ 10 : 1 の範囲であり得る。いくつかの実施形態において、エポキシ樹脂とオリゴマー及び/又はポリマー成分との重量比は、少なくとも 1.1 : 1、1.2 : 1、1.3 : 1、1.4 : 1、又は 1.5 : 1 である。いくつかの実施形態において、エポキシ樹脂とオリゴマー及び/又はポリマー成分との重量比は、7 : 1 又は 6 : 1 又は 5 : 1 又は 4 : 1 又は 3 : 1 以下である。

30

## 【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態において、オリゴマー又はポリマー成分は、強化剤として特徴づけることができる。強化剤は、典型的には、硬化エポキシ樹脂中で相分離する有機ポリマー添加剤である。強化剤は、非反応性オリゴマー又はポリマー成分であると特徴づけることができる。強化剤としては、例えば、ブロックコポリマー、両親媒性ブロックコポリマー、アクリルブロックコポリマー、カルボキシル末端ブタジエンアクリロニトリルゴム (CTBN)、コアシエルゴム (CSR)、直鎖ポリブタジエン - ポリアクリロニトリルコポリマー、オリゴマーポリシロキサン、シリコンポリエーテル、オルガノポリシロキサン樹脂、又はこれらの混合物が挙げられる。

40

## 【 0 0 3 4 】

他のエポキシ反応性ポリマー強化剤としては、カルボキシル末端ポリブタジエン、ポリスルフィド系強化剤、アミン末端ブタジエンニトリルゴム、ポリチオエーテル、又はこれらの混合物が挙げられる。

## 【 0 0 3 5 】

両親媒性ポリエーテルブロックコポリマー強化剤としては、エチレンオキシド (EO) などのアルキレンオキシドから誘導された少なくとも 1 つのエポキシ混和性ポリエーテルブロックセグメントと、例えば、ブチレンオキシド (BO) として一般に知られる 1, 2

50

- エポキシブタンなどのアルキレンオキシドから誘導された少なくとも1つのエポキシ不混和性ポリエーテルブロックセグメントと、を含む、1つ以上のポリエーテルブロックコポリマーが挙げられる。不混和性ブロックセグメントはまた、共重合して不混和性ブロックセグメントをもたらずC<sub>3</sub>又はより高炭素数の類似体モノマーの混合物から構成されてもよい。

【0036】

エポキシ樹脂混和性ポリエーテルブロックセグメントの例としては、ポリエチレンオキシドブロック、プロピレンオキシドブロック、ポリ(エチレンオキシド-co-プロピレンオキシド)ブロック、ポリ(エチレンオキシド-ran-プロピレンオキシド)ブロック、又はこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、本発明において有用なエポキシ樹脂混和性ポリエーテルブロックセグメントは、ポリエチレンオキシドブロックであり得る。

10

【0037】

エポキシ樹脂不混和性ポリエーテルブロックセグメントの例としては、ポリブチレンオキシドブロック、1,2-エポキシヘキサンから誘導されたポリヘキシレンオキシドブロック、1,2-エポキシドデカンから誘導されたポリドデシレンオキシドブロック、又はこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、本発明において有用なエポキシ樹脂不混和性ポリエーテルブロックセグメントは、ポリブチレンオキシドブロックであり得る。

【0038】

両親媒性ポリエーテルブロックコポリマー強化剤としては、例えば、ジブロックコポリマー、直鎖トリブロック、直鎖テトラブロック、他のマルチブロック構造、分枝鎖ブロック構造、又は星形ブロック構造が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0039】

両親媒性ポリエーテルジブロックコポリマー強化剤の例としては、ポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(ブチレンオキシド)(PEO-PBO)又は両親媒性ポリエーテルトリブロックコポリマー、例えば、ポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(ブチレンオキシド)-b-ポリ(エチレンオキシド)(PEO-PBO-PEO)が挙げられる。

【0040】

別の実施形態において、エポキシ樹脂組成物は、典型的なポリマーと比較して比較的少数の繰り返し単位を含むエポキシ反応性オリゴマー成分を含む。エポキシ反応性オリゴマー成分の重量平均分子量は、典型的には少なくとも150、200、150、300、350、400、450、又は500g/molである。いくつかの実施形態において、オリゴマー成分の重量平均分子量は、10,000、9,000、8,000、7,000、又は6,000g/mol以下であり、いくつかの実施形態において、5,000、4,500、4,000、3,500、3,000、2,500、2,000、1,500、又は1,000g/mol以下である。オリゴマー強化剤はまた、この範囲内の分子量を有し得る。他の実施形態において、ポリマー強化剤は、最大1,000,000g/mol又は2,000,000g/mol以上の範囲の、より高い分子量を有し得る。例えば、ポリマー強化剤が架橋熱硬化性である場合、分子量は、従来技術を使用して測定するには高すぎる場合がある。いくつかの実施形態において、ポリマー強化剤は、500,000、400,000、300,000、又は200,000g/mol以下の重量平均分子量を有する。

30

40

【0041】

いくつかの実施形態において、エポキシ反応性オリゴマー成分は、30 又は25 以下の融点を有する。融点は、典型的には少なくとも約0、5、又は10 である。

【0042】

いくつかの実施形態において、エポキシ反応性オリゴマー成分は、カプロラクトンから誘導された直鎖又は分枝鎖ポリエステルジオールである。ポリカプロラクトン(Polycaprolactone)(PCL)ホモポリマーは、約60 の低融点及び約-60 のガラス転移温度を有する生分解性ポリエステルである。PCLは、当該技術分野において既知であるように、オクタン酸スズなどの触媒を使用して -カプロラクトンの開環重合によって調製

50

することができる。

【0043】

カプロラクトンから誘導された1つの好適な直鎖ポリエステルジオールは、Capa (商標) 2054であり、これは、200～215 mg KOH / g のヒドロキシル価及び18～23 の融点を有することが報告されている。

【0044】

別の好適な三官能性ポリオールは、Dow TONE (商標) 301ポリオールであり、これは、561のヒドロキシル価及び0～24 の融点を有することが報告されている。

【0045】

いくつかの実施形態において、オリゴマー成分は、半結晶性成分として特徴づけることができる。

10

【0046】

「結晶性」とは、示差走査熱量計 (differential scanning calorimetry) (DSC) によって組成物中で測定したときに、材料が20 以上で結晶融点を示すことを意味する。測定された吸熱のピーク温度を、結晶融点とする。結晶相は、材料が立体配座をとる複数の格子を含み、この立体配座では、材料が構成される隣接する化学部分の高度に規則的な配置が観察される。格子内の充填構造 (最密配置) は、その化学的見地及び幾何学的見地の両方において高度に規則的である。

【0047】

半結晶性成分は、典型的には、20 以上で非晶質及び結晶性の両方の状態又は相に現れる長いセグメントのポリマー鎖を含む。非晶質相は、ランダムに絡まったポリマー鎖の塊であると考えられる。非晶質ポリマーのX線回折パターンは、ポリマー構造が秩序化されていないことを示す拡散ハロである。非晶質ポリマーは、ガラス転移温度で軟化挙動を示すが、真の融解又は一次転移は示さない。半結晶性状態の材料は特徴的融点を示し、その点を超えると、結晶性格子は不規則になり、急速にその固有性を失う。かかる「半結晶性」材料のX線回折パターンは、概ね、結晶秩序の性質を示す同心環又はスポットの対称アレイのいずれかにより区別される。

20

【0048】

他のエポキシ反応性オリゴマー成分の例としては、例えば、脂肪酸；ポリアゼライン酸無水物及びドデセニルコハク酸無水物などの脂肪酸無水物；エチレングリコールなどのジオール、ポリオール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールのポリマーなどのポリエーテルジオール、脂肪族アルコール、並びにヒドロキシル基、カルボキシルエポキシ、及び/又はカルボン酸無水物官能基を有する他の材料が挙げられる。他の好適なオリゴマー成分としては、三価及び二価のカルボキシル末端、カルボン酸無水物末端、グリシジル末端、及びヒドロキシル末端ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリブチレングリコールが挙げられる。

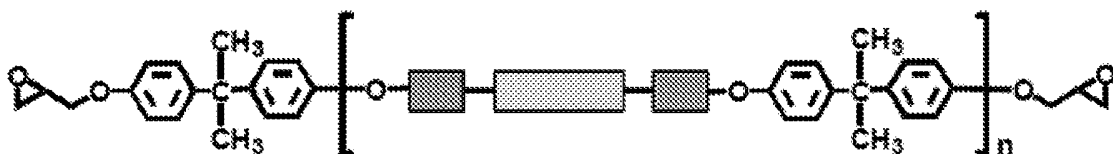
30

【0049】

いくつかの実施形態において、エポキシ樹脂組成物は、柔軟な骨格鎖を含むビスフェノールエポキシ樹脂を含む。1つの代表的な構造は、以下のとおりである：

【化3】

40



[式中、大きい中央ブロックがオリゴマーセグメントを表し、小さいブロックが任意選択の極性セグメントを表す]。柔軟な骨格鎖を含む1つの代表的なビスフェノールエポキシ樹脂は、DEC Corporation (日本) から商品名「EPICLON EXA 4850-150」で市販されている。本実施形態において、オリゴマー成分は、エポキシ樹脂と予備反応させたエポキシ反応性成分として特徴づけることができる。

50

## 【 0 0 5 0 】

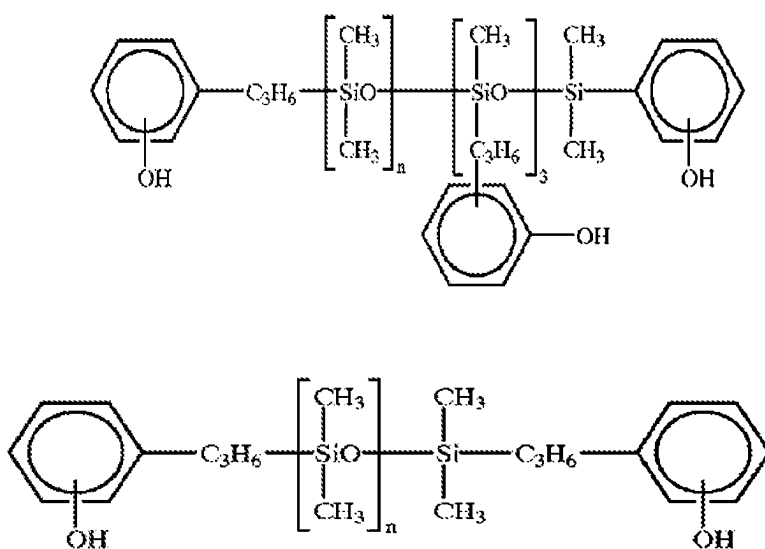
いくつかの実施形態において、柔軟な骨格鎖を含むビスフェノールエポキシ樹脂の粘度は、25 で50,000、45,000、40,000、35,000、30,000、又は25,000 c p s未満である。粘度は、典型的には25 で少なくとも5,000 c p sである。いくつかの実施形態において、柔軟な骨格鎖を含むビスフェノールエポキシ樹脂の分子量は、少なくとも200、250、又は350 g / モルである。他の実施形態において、柔軟な骨格鎖を含むビスフェノールエポキシ樹脂の分子量は、少なくとも400、500、600、又は700 g / モルである。更に他の実施形態において、柔軟な骨格鎖を含むビスフェノールエポキシ樹脂の分子量は、少なくとも750、800、又は900 g / モルである。分子量は、典型的には2000又は1500 g / モル以下である。

10

## 【 0 0 5 1 】

他の好適なエポキシ反応性オリゴマー成分としては、一般式

## 【 化 4 】



20

[ 式中、n は 1 0 ~ 3 0 0 の整数である ] を有する変性ヒドロキシ末端シリコンが挙げられる。

30

## 【 0 0 5 2 】

他の好適なエポキシ反応性オリゴマー成分としては、ブタジエンに基づく、カルボキシル末端、ヒドロキシル末端、メルカプト末端、又はグリシジルエーテル末端コポリマー、及び極性エチレン性不飽和モノマーが挙げられる。約 1 2 0 0 ~ 1 3 0 0 の平均分子量を有する 1 つの好適なエポキシ化ブタジエンプレポリマーは、E l f A t o c h e m N o r t h A m e r i c a I n c . から P o l y B d 6 0 5 として市販されている。

## 【 0 0 5 3 】

エポキシ樹脂組成物は、任意で硬化剤を含む。エポキシ樹脂の一般的な部類の硬化剤としては、アミン、アミド、尿素、イミダゾール、及びチオールが挙げられる。硬化剤は、典型的には周囲温度においてエポキシド基との反応性が高い。

40

## 【 0 0 5 4 】

いくつかの実施形態において、硬化剤は、反応性 - N H 基又は反応性 - N R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> 基 [ 式中、R <sub>1</sub> 及び R <sub>2</sub> は、独立して、H 又は C <sub>1</sub> ~ C <sub>4</sub> アルキルであり、最も典型的には H 又はメチルである ] を含む。

## 【 0 0 5 5 】

一部類の硬化剤は、一級、二級、及び三級ポリアミンである。ポリアミン硬化剤は、直鎖、分枝鎖、又は環状であってもよい。いくつかの好ましい実施形態において、ポリアミン架橋剤は脂肪族である。あるいは、芳香族ポリアミンを利用することができる。

## 【 0 0 5 6 】

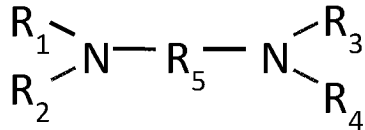
50

有用なポリアミンは、一般式  $R_5 - (NR_1R_2)_x$  [式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、独立して、 $H$  又はアルキルであり、 $R_5$  は、多価のアルキレン又はアリーレンであり、 $x$  は、少なくとも 2 である] のポリアミンである。 $R_1$  及び  $R_2$  のアルキル基は、典型的には  $C_1 \sim C_{18}$  アルキルであり、より典型的には  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり、最も典型的にはメチルである。 $R_1$  及び  $R_2$  を組み合わせて、環状アミンを形成し得る。いくつかの実施形態において、 $x$  は 2 (すなわち、ジアミン) である。他の実施形態において、 $x$  は 3 (すなわち、トリアミン) である。更に他の実施形態において、 $x$  は 4 である。

【0057】

有用なジアミンは、一般式：

【化5】



[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び  $R_4$  は、独立して、 $H$  又はアルキルであり、 $R_5$  は、二価のアルキレン又はアリーレンである] で表してよい。いくつかの実施形態において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び  $R_4$  は、それぞれ  $H$  であり、ジアミンは、一級アミンである。他の実施形態において、 $R_1$  及び  $R_4$  は、それぞれ  $H$  であり、 $R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれ独立して、アルキルであり、ジアミンは、二級アミンである。更に他の実施形態において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び  $R_4$  は、独立して、アルキルであり、ジアミンは、三級アミンである。

【0058】

いくつかの実施形態において、一級アミンが好ましい。例としては、ヘキサメチレンジアミン；1, 10 - ジアミノデカン；1, 12 - ジアミノドデカン；2 - (4 - アミノフェニル) エチルアミン；イソホロンジアミン；ノルボルナンジアミン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン；及び 1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサゲが挙げられる。例示的な 6 員環ジアミンとしては、例えば、ピペラジン及び 1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(「DABCO」)が挙げられる。

【0059】

他の有用なポリアミンとしては、少なくとも 3 つのアミノ基を有するポリアミンが挙げられ、3 つのアミノ基は、一級、二級、又はこれらの組み合わせである。例としては、3, 3' - ジアミノベンジジン及びヘキサメチレントリアミンが挙げられる。

【0060】

脂環式エポキシ樹脂を硬化させるために使用される一般的な硬化剤としては、少なくとも 1 つの無水物基を有するカルボン酸から誘導される無水物が挙げられる。このような無水物硬化剤は、米国特許第 6, 194, 024 号に記載され、これは、本明細書に参照として組み込まれる。

【0061】

いくつかの実施形態において、例えば、エポキシ反応性オリゴマー成分ではなく強化剤が利用される場合、硬化剤は、当量を基準にして、エポキシ樹脂の約 20% ~ 約 120%、好ましくは約 80% ~ 110%、及びエポキシド当量の好ましくは約 75% ~ 約 100% を構成する量で用いられ得る。

【0062】

しかしながら、エポキシ反応性オリゴマー成分が利用される場合、(例えば、ヒドロキシル官能性) エポキシ反応性成分は、硬化剤として作用することができる。本実施形態において、エポキシ樹脂組成物は、エポキシド当量の 20%、15%、10%、5% 未満の量で硬化剤を含有し得る。

【0063】

いくつかの実施形態において、エポキシ樹脂組成物は、触媒を更に含む。エポキシ樹脂に好適な触媒としては、例えば、三級アミン、並びにオクトエートスズ及び六フッ化アン

10

20

30

40

50

チモンなどの酸性触媒、並びにイミダゾールが挙げられる。他の好適な触媒は、四級アンモニウムの水酸化物及びハロゲン化物；四級ホスホニウムハロゲン化物；アルシン、アミノキシド；アミノフェノール；ホスフィンオキシド；ホスフィン；ホスホニウムハロゲン化物；アミン；ホスホルアミド；ホスフィンアミン；及び三級アミノフェノールを含む完全に置換された化合物である。触媒の混合物もまた好適である。

【0064】

触媒の濃度は、典型的には、全エポキシ樹脂組成物の重量を基準にして、約3、2.5、2、1.5、又は1重量%未満である。いくつかの実施形態において、触媒の量は、少なくとも0.005、0.01、0.025、0.05、又は0.1重量%である。

【0065】

エポキシ樹脂組成物は、熱伝導性無機粒子を含む。概ね、無機粒子の種類及び充填レベルは、所望の熱伝導率を提供するように選択される。いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物の熱伝導率（実施例に記載される試験方法によって決定される）は、少なくとも0.90、0.95、又は1.0 W/m・Kである。いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物の熱伝導率は、少なくとも1.10、1.15、又は1.20 W/m・Kである。いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物の熱伝導率は、3.0、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4、2.3、2.3、2.1、又は2.0 W/m・K以下である。

【0066】

いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、十分に伝導性であるため、そのような硬化エポキシ樹脂組成物を含むエンクロージャ（例えば、ハウジング及び/又はケース）を通して電池を含む電子デバイスを充電することができる。また、熱伝導性無機粒子を含めることにより、硬化エポキシ樹脂組成物は、触ると冷たくなり、プラスチック材料よりもむしろセラミックに似たものとなる。

【0067】

エポキシ樹脂組成物は、エポキシ組成物の総体積を基準にして、45体積%を超える量の熱伝導性粒子を含む。いくつかの実施形態において、熱伝導性無機充填剤の量は、少なくとも46、47、48、49、又は50体積%である。熱伝導性無機充填剤の量は、典型的には、エポキシ組成物の総体積を基準にして、75、74、73、72、71、70、69、68、67、66、65、64、63、62、61、又は60体積%以下である。

【0068】

熱伝導性粒子の濃度が比較的高いため、硬化エポキシ樹脂組成物は、より高い密度を有することができる。例えば、以下の比較例1及び2によって明らかのように、熱伝導性粒子を含まない組成物は、約1.1 g/cc～約1.3 g/ccの範囲の密度を有し得る。45体積%の熱伝導性粒子を含有する比較例3は、2.29 g/ccの密度を有する。しかしながら、例示される組成物は、2.29 g/ccを超える密度を有する。いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、少なくとも2.30、2.31、2.32、2.33、2.34、2.35、2.36、2.37、2.38、2.39、又は2.40 g/ccの密度を有する。いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、少なくとも2.41、2.42、2.43、2.44、2.45、2.46、2.47、2.48、2.49、又は2.50 g/ccの密度を有する。いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、2.65、2.64、2.63、2.62、2.61、又は2.60 g/cc以下の密度を有する。

【0069】

熱伝導性無機粒子は、好ましくは、非導電性材料である。好適な非導電性熱伝導性材料としては、金属酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、ケイ酸塩、ホウ化物、炭化物、及び窒化物などのセラミックスが挙げられる。好適なセラミック充填剤としては、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、三水酸化アルミニウム（ATH）、窒化ホウ素、炭化ケイ素、及び酸化ベリリウムが挙げられる。このような材料は、導電性ではなく、すなわち、0 eVを超える電子バンドギャップ、いくつかの実施形態において、少なくとも1、2、

10

20

30

40

50

3、4、又は5 eVである電子バンドギャップを有する。いくつかの実施形態において、このような材料は、15又は20 eV以下の電子バンドギャップを有する。エポキシ樹脂組成物は、任意で、0 eV未満又は20 eVを超える電子バンドギャップを有する、少濃度の熱伝導性粒子を更に含んでもよい。

【0070】

好ましい実施形態において、熱伝導性粒子は、 $> 10 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ のバルク熱伝導率を有する材料を含む。いくつかの代表的な無機材料の熱伝導率は、以下の表に記載される。

【0071】

【表1】

熱伝導率

材料	熱伝導率(W/m·K)	電子バンドギャップ(eV)
$\alpha$ -酸化アルミニウム <sup>1</sup>	30	5~9
アルミナ三水和物 <sup>2</sup>	21	
炭化ケイ素(SiC) <sup>1</sup>	120	2.4
六方晶窒化ホウ素(BN) <sup>1</sup>	185~300	2.1

【0072】

いくつかの実施形態において、熱伝導性粒子は、少なくとも15又は20 W/m·Kのバルク熱伝導率を有する材料を含む。他の実施形態において、熱伝導性粒子は、少なくとも25又は30 W/m·Kのバルク熱伝導率を有する材料を含む。更に他の実施形態において、熱伝導性粒子は、少なくとも50、75、又は100 W/m·Kのバルク熱伝導率を有する材料を含む。更に他の実施形態において、熱伝導性粒子は、少なくとも150 W/m·Kのバルク熱伝導率を有する材料を含む。典型的な実施形態において、熱伝導性粒子は、約350又は300 W/m·K以下のバルク熱伝導率を有する材料を含む。

【0073】

熱伝導性粒子は、多数の形状、例えば、球体、不規則形状、板状、及び針状で利用可能である。熱伝導性粒子は、概ね、100:1、75:1、又は50:1未満のアスペクト比を有する。いくつかの実施形態において、熱伝導性粒子は、3:1、2.5:1、2:1、又は1.5:1未満のアスペクト比を有する。いくつかの実施形態において、概ね対称(例えば、球形又は半球形)粒子が使用されてもよい。

【0074】

いくつかの実施形態において、熱伝導性粒子のメジアン粒径 $d(0.50)$ は、100、90、80、70、60、50ミクロン以下である。いくつかの実施形態において、熱伝導性粒子の粒径 $d(0.50)$ は、40、35、30、25、20、15ミクロン以下である。いくつかの実施形態において、熱伝導性粒子の粒径 $d(0.50)$ は、10、5、又は1ミクロン未満である。いくつかの実施形態において、熱伝導性粒子の粒径 $d(0.50)$ は、少なくとも10、15、20、又は25ナノメートルである。いくつかの実施形態において、熱伝導性粒子の粒径 $d(0.50)$ は、少なくとも50、75、100、125、150、又は200ナノメートルである。いくつかの実施形態において、熱伝導性粒子の粒径 $d(0.50)$ は、少なくとも500 nm、750 nm、1ミクロン、2ミクロン、又は3ミクロンである。粒径は、多くの場合、熱伝導性粒子の製造業者によって報告される。硬化エポキシ樹脂は、熱分解に供され得、粒径は、ASTM B 822 - 17「Standard Test Method for Particle Size Distribution of Metal Powders and Related Compound by Light Scattering」を利用して測定することができる。

【0075】

典型的な実施形態において、粒径は、「一次粒径」を指し、単一の(アグリゲートしていない、アグロメレートしていない)粒子のメジアン径を意味する。一次粒子は、「粒塊」、すなわち、電荷又は極性によってまとまる場合があり、かつより小さい構成要素に分

10

20

30

40

50

解可能である、一次粒子間の弱い会合を形成し得る。これらの弱く結合した粒塊は、典型的には高エネルギー混合プロセス中に分解する。

【0076】

いくつかの実施形態において、エポキシ樹脂組成物は、異なるサイズの熱伝導性粒子を含み、及び/又は異なる材料の熱伝導性粒子を含む。

【0077】

いくつかの実施形態において、エポキシ樹脂組成物は、1つ以上の分散剤を含む。概ね、分散剤は、分散剤を含まない組成物中の無機充填剤粒子を安定化させるように作用する場合があります、粒子は凝集する場合があります。好適な分散剤は、熱伝導性粒子の特定の独自性及び表面化学に依存し得る。いくつかの実施形態において、本開示による好適な分散剤は、少なくとも結合基及び相溶化セグメントを含み得る。結合基は、粒子表面にイオン結合されてもよい。アルミナ粒子の結合基の例としては、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、カルボン酸、及びアミンが挙げられる。相溶化セグメントは、硬化性マトリックスと混和性であるように選択されてもよい。エポキシ樹脂の場合、有用な相溶化剤としては、ポリアルキレンオキシド、例えば、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド、並びにポリカプロラクトン、及びこれらの組み合わせを挙げることができる。市販の例としては、BYK W-9010 (BYK Additives and Instruments)、BYK W-9012 (BYK Additives and Instruments)、Disberbyk 180 (BYK Additives and Instruments)、及びSolplus D510 (Lubrizol Corporation) が挙げられる。

10

20

【0078】

いくつかの実施形態において、分散剤は、エポキシ樹脂組成物の総重量を基準にして、少なくとも0.1、0.2、0.3、又は0.4重量%～最大10重量%の量でエポキシ樹脂組成物中に存在し得る。いくつかの実施形態において、分散剤の量は、9、8、7、6、5、4、3、又は2重量%以下である。

【0079】

いくつかの実施形態において、分散剤は、(例えば、エポキシ樹脂及び/又はエポキシ反応性)有機成分に組み込む前に、熱伝導性粒子と予混合されてもよい。このような予混合は、ニュートン流体のような未硬化エポキシ樹脂組成物を容易にするか、又はより減粘効果挙動を可能にすることができる。

30

【0080】

エポキシ組成物は、任意で、様々な添加物、例えば、酸化防止剤/安定剤、着色剤、研磨顆粒、熱分解安定剤、光安定剤、導電性粒子、粘着付与剤、流動化剤、増粘剤、艶消し剤、非導電性充填剤、結合剤、発泡剤、殺真菌剤、殺菌剤、界面活性剤、可塑化剤、及び当業者に既知のその他の添加剤を更に含み得る。これらの添加剤は、存在する場合、それらに意図される目的に有効な量で添加される。このような添加剤の総量は、概ね、全エポキシ樹脂組成物の10、9、8、7、6、4、3、2、1.5、1、又は0.5重量%以下である。

【0081】

いくつかの実施形態において、硬化性組成物は、第1の部分がエポキシ樹脂を含み、第2の部分がエポキシ反応性オリゴマー成分と硬化剤などの他のエポキシ反応性成分とを含む、2剤型組成物として提供(例えば、パッケージ化)されてもよい。オリゴマー成分が強化剤である場合、強化剤は、典型的にはエポキシ樹脂と組み合わせられる。

40

【0082】

硬化性組成物の他の成分(例えば、熱伝導性粒子、分散剤、触媒、酸化防止剤などの添加剤など)は、第1及び第2の部分の一方又は両方に含まれ得る。いくつかの実施形態において、硬化性組成物は、第1のチャンバ及び第2のチャンバを備えるディスプレイ内に提供される。第1のチャンバは、第1の(例えば、エポキシ樹脂)部分を含み、第2のチャンバは、第2の(例えば、エポキシ反応性成分)部分を含む。

50

## 【0083】

比較的高濃度の熱伝導性粒子を含むことは、機械的特性に影響を及ぼし得る。エポキシ樹脂及びオリゴマー成分は、電子デバイスのエンクロージャ（例えば、ハウジング又はケース）として特に有用な硬化エポキシ樹脂組成物を与えるように選択される。

## 【0084】

いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、（実施例により詳細に記載されるように）ASTM D638に従って測定されると、少なくとも1、2、3、4、5、6、又は7%の破断点ひずみを有する。破断点ひずみは、典型的には、熱伝導性粒子を含まない同じエポキシ樹脂組成物（例えば、20%）より小さい。いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、15%又は10%以下の破断点ひずみを有する。

10

## 【0085】

いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、（実施例により詳細に記載されるように）ASTM D638に従って測定されると、少なくとも2、3、4、5、6、又は7 GPaの弾性率を有する。いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、50、45、40、35、30、25、20、又は15 GPa以下の弾性率を有する。

## 【0086】

いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、高周波透過性（radio frequency transparent）であり、硬化エポキシ樹脂は、 $10^4 \sim 10^{10}$ ヘルツの範囲の周波数に対して $< 0.03$ の損失正接を有する。

20

## 【0087】

いくつかの実施形態において、硬化エポキシ樹脂組成物は、実施例に記載される試験方法に従って測定されると、少なくとも70、75、80、又は85の光沢度値を有する。光沢度値は、典型的には95又は90以下である。

## 【0088】

エポキシ樹脂組成物に好適な任意の既知の成形方法を使用して、硬化性エポキシ樹脂組成物をエンクロージャに形成することができる。一実施形態において、硬化性エポキシ樹脂組成物は、2剤型組成物として提供されてもよい。概ね、2剤型組成物の2つの成分は、エポキシ樹脂組成物を鋳型に供給することなどによってエンクロージャに形成される前に混合されてもよい。

30

## 【0089】

一実施形態において、エポキシ樹脂組成物を供給する前に、剥離ライナーと、剥離ライナー上に配置された転写ポリマー層と、転写ポリマー層中に埋め込まれた複数の微小球とを含む転写フィルムを鋳型に供給する。本方法は、エポキシ樹脂を硬化させた後に、剥離ライナー及び転写ポリマー層を除去することを更に含む。転写フィルム及び成形された完成物品を作製することに関する更なる詳細は、米国特許第62/552465号に記載され、これは、本明細書に参照として組み込まれる。

## 【0090】

微小球は、ガラス、ガラスセラミックス、セラミックス、ポリマー、金属、及びこれらの組み合わせを含む。ガラスは非晶質材料であり、一方、セラミックは結晶性又は部分的に結晶性の材料を指す。ガラスセラミックスは、非晶質相と1つ以上の結晶相とを有する。このような材料は、当該技術分野で既知である。

40

## 【0091】

いくつかの実施形態において、微小球はガラスビーズである。ガラスビーズは大部分が球形である。ガラスビーズは、典型的には通常のソーダ石灰ガラス又はホウケイ酸ガラスを粉砕することによって、典型的にはグレイジング及び/又はガラス製品などのリサイクル源から製造される。通常の工業用ガラスは、これらの組成に応じて様々な屈折率のものであり得る。ソーダ石灰ケイ酸塩及びホウケイ酸塩は、一般的な種類のガラスである。ホウケイ酸ガラスは、典型的には、ボリア及びシリカを、アルカリ金属酸化物、アルミナなどの他の元素酸化物と共に含有する。他の酸化物のうち、特にボリア及びシリカを含有す

50

る、当業界で用いられるいくつかのガラスとしては、Eガラス、及びSchott Industries (Kansas City, Missouri) から商品名「NEXT ERION GLASS D」で入手可能なガラス、及びCorning Incorporated (New York, New York) から商品名「PYREX」で入手可能なガラスが挙げられる。

【0092】

いくつかの実施形態において、微小球は実質的に球形であり、例えば、真球度が少なくとも80%、85%、又は更には90%である。真球度は、球(所定の粒子と同じ体積)の表面積を粒子の表面積で除したものと定義され、百分率で報告される。

【0093】

微小球は、透明、半透明、又は不透明であってもよい。一実施形態において、微小球は、少なくとも1.4、1.6、1.8、2.0、又は更には2.2の屈折率を有する。屈折率は、標準的なベッケ線法によって測定することができる。

【0094】

いくつかの実施形態において、平均微小球直径の有用な範囲は、少なくとも5、10、20、25、40、50、75、100、又は更には150 μm (マイクロメートル)、最大で200、400、500、600、800、900、又は更には1000 μmである。微小球は、用途に応じて単峰性又は多峰性(例えば、二峰性)のサイズ分布を有し得る。

【0095】

硬化エポキシ樹脂中に部分的に埋め込まれた微小球を含めることにより、鉛筆硬度を高めることができる。一実施形態において、鉛筆硬度は、少なくとも6K、7H、8H、9H、又は10Hである。鉛筆硬度は、典型的には10H以下である。

【0096】

本開示の利点及び実施形態を、以下の実施例により更に例示するが、これらの実施例に記載の特定の材料及びこれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に限定するものと解釈してはならない。これらの実施例において、全ての百分率、割合及び比は、別途記載しない限り、重量に基づく。

【実施例】

【0097】

特に記載のない限り、実施例及び本明細書のその他の箇所における全ての部、百分率、比などは、重量によるものである。特に記載のない限り、他の全ての試薬はSigma-Aldrich Company (St. Louis, Missouri) などのファインケミカル業者から入手したか、又は入手可能であり、あるいは知られている方法で合成することができる。

【0098】

実施例において使用される材料の略記を以下の表1に掲載する。

【0099】

10

20

30

40

50

## 【表 2】

表 1: 材料

化学的説明	供給元、場所	商品名(略称)
<b>エポキシ樹脂</b>		
ビスフェノールAのジグリシジルエーテル	Hexion (Columbus, OH)	EPON 826 (ビス-A)
3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート	Lindau Chemicals, Inc. (Columbia, SC)	LINDOXY 190 (脂環式エステル, L190)
ビス((3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル) アジペート	Synasia (Shanghai, CN)	エポキシ28 (脂環式アジペート)
3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート	Synasia Inc. (Metuchen NJ)	Syna Epoxy 21
硬化剤-ノルボルナンジアミン	三井化学(日本、東京)	(NBDA)
触媒-六フッ化アンチモン触媒	King Industries (Norwalk, CT)	K-PURE CXC-1612 (CXC-1612)
<b>熱伝導性粒子</b>		
酸化アルミニウム(約800nm D50)	新日鉄住金マテリアルズ (日本、東京)	(AX1Mアルミナ)
酸化アルミニウム(約11 $\mu$ m D50)	Admatechs (Shanghai, CN)	AO-509(AO-509)
酸化アルミニウム(約35 $\mu$ m D50)	新日鉄住金マテリアルズ (日本、東京)	(AY35-75アルミナ)
アルミニウム三水和物 99.6%	Huber Engineered Materials (Atlanta, GA)	HYDRALCOAT 7 (ATH)
<b>オリゴマー成分</b>		
カプロラクトンモノマーから誘導された直鎖 ポリエステルジオール、一級ヒドロキシル基 末端を有する、平均分子量550g/モル、 融点18~23°C	Perstorp Malmo (Sweden)	CAPA 2054 (C2054)
三官能性カプロラクトンポリオール (300g/モルMW)	Perstorp UK LTD (Warrington Cheshire WA)	CAPA 3031
三官能性ポリオールオリゴマー	Dow Chemical Company (Midland, MI)	TONE 301 (T301)
オリゴマー成分と予備反応させたエポキシ樹脂 ジエポキシドオリゴマー、液体、分子量 700g/モル	DIC Corporation (日本、東京)	EPICLON EXA- 4850-150 (E4850)
強化剤 ビスフェノールAのジグリシジルエーテル中の コアシェルゴム	Kaneka (Pasadena, TX)	MX-150 (M150)
分散剤 リン酸エステル分散剤	BYK Additives and Instruments (Wesel, Germany)	BYK-W 9012 (B9012)
分散剤 酸性基を有するコポリマー	BYK Additives and Instruments (Wesel, Germany)	BYK-W 9010 (B9010)
低密度ポリエチレン、Lyondell Basell (Houston, TX) から商品名 PETROTHENE NA219-000 で入手可能		
ホウケイ酸ビーズ	以下に記載のように調製。	(ホウケイ酸ビーズ)
シランカップリング剤	Momentive Performance Materials, Inc. (Waterford, NY)	SILQUEST A1100 (SA1100)

## 【0100】

## 試験方法

## 機械的試験 - 弾性率及び破断点ひずみ

全ての実施例は、ガラス鑄型中で樹脂を熱硬化させることによって調製した。ガラス鑄型を、離型剤、FREKOTE 55NC (Henkel (Düsseldorf, Germany)) で前処理し、3回乾燥させた後に、樹脂を注入した。ガラス板を適切な厚さのゴムガasket材料によって分離した。1/8インチ(3.18ミリメートル(mm))厚さを、引張試験片及びDMA試験片に使用した。小板(plaque)を、その厚さで約6インチ×8インチ(15.24センチメートル(cm)×20.32cm)の寸法で硬化させた。この小板から、6つの引張試験片を4.5インチ×0.75インチ(11.43cm×1.91cm)に切断し、ルータを使用して0.25インチ(6.35mm)

ゲージセクションにトリミングして、ASTM D 638タイプIV幾何学的形状と一致する試験片を作製した。これらのサンプルを、ロード変位を得るための伸び計及びロードセルを備えたMTS Insight (Eden Prairie, MN)ロードフレームで5 mm / 分の変位速度で引張状態を試験し、最終的に弾性率及び平均破断点ひずみを表4に報告した。

【0101】

硬化樹脂密度は、空気中のサンプルの質量を測定し、ヘプタン中に沈めた同じサンプルの質量を測定することによって決定した。次いで、密度をアルキメデスの原理に基づいて算出した。

【0102】

熱伝導率

樹脂を直径12.7 mmのバイアル瓶内で硬化させることにより、直径約12.7 mm、厚さ約2 mmの硬化樹脂ディスクを調製した。バイアル瓶を離型剤(FREKOTE 55NC)処理した。硬化後、樹脂をバイアル瓶から取り出し、以下に記載のように、レーザーフラッシュ分析(LFA)用の厚さ2 mmのディスクに切断した。

【0103】

光フラッシュ熱物性分析器(Netzsch Instruments North America LLC (Boston, MA)から入手した「HYPERFLASH LFA 467」)を使用して、ASTM E 1461 (2013)に従ってフラッシュ分析法を使用して直接熱拡散率測定を行った。全サンプルセットは、拡散率測定の制御方法として機能する参照サンプル(Netzsch Instruments North Americaから商品名「PYROCERAM 9606」で入手)を含んだ。サンプルの光衝突側及び検出側を3~5マイクロメートルのグラファイト(Miracle Power Products Corporation (Cleveland, OH)から商品名「DGF 123 DRY GRAPHITE FILM SPRAY」で入手)のスプレー層でコーティングして、全てのサンプルについて表面の浸透率及び吸光率を正規化した。「ショット」と呼ばれる単一の測定では、InSb Ir検出器上の電圧で測定した場合、光の短持続時間パルス(キセノンフラッシュランプ、230 V、持続時間15マイクロ秒)をサンプルの片側に衝突させ、サンプルの反対側のサーモグラム(測定温度の時間トレース)を記録した。拡散率は、厚さ方向についてはサーモグラムをCowan + パルス補正モデルへ適合させて計算した。厚さ方向(through-plane)の拡散率は、Cowan法に加えて有限パルス幅補正を使用して計算し、平面方向(in-plane)の拡散率は、ソフトウェア(Netzsch (Selb, Germany)から商品名「Proteus」で入手)の助けを借りて等方性モデルを使用した。25 で各サンプルについて5回のショットを得た。測定された密度(2.54 cm(1インチ)ディスクからの幾何学的密度)、比熱容量(示差走査熱量計による)、及び拡散率の積で熱伝導率を得る。すなわち、

【数1】

$$k \text{ (W/m/K)} = \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} \times c_p \text{ (J/K/g)} \times \alpha \text{ (mm}^2\text{/s)}.$$

【0104】

動的機械分析(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)

ガラス転移温度は、DMAによって測定される弾性率の $\tan(\quad)$ ピークから決定した。サンプルを、1.7 mm x 12.7 mm x 30 mmの寸法で調製し、約20 mmのスパンを有する単一のカンチレバー固定具に装着した。サンプルを、10 Hzの周波数で20  $\mu$ mの振れを有する単一のカンチレバーモードで試験し、貯蔵弾性率( $E'$ )及び損失弾性率( $E''$ )を測定した。 $\tan(\quad)$ 値を計算した。

$$\tan(\quad) = E'' / E'$$

温度を0 から175 まで3 / 分で昇温しながら測定を行った。報告されたガラス転移温度( $T_g$ )は、最大 $\tan(\quad)$ での温度である。

10

20

30

40

50

## 【0105】

硬化エポキシ樹脂組成物が少なくとも2つのガラス転移温度を有する場合、硬化T<sub>g</sub>は、最高温度転移であってもよい最高強度の極限T<sub>g</sub>又はtan δ転移として定義される。

## 【0106】

## 光沢度測定

3インチ×3インチ×1/8インチ(7.62cm×7.62cm×3.18mm)試験片を小板から切断し、粒径の関数として光沢度を測定するために使用した。光沢度測定(表5)は、成形サンプル上でBYKスペクトロガイド光沢計(製品番号6834、BYK Additives and Instruments (Wesel, Germany))を使用して行った。光沢計は、60°の角度で測定した。高光沢材料は、70光沢単位(gloss unit)(GU)を超える値を有するものとして定義された。

10

## 【0107】

## 鉛筆硬度

ASTM D3363-5 05(2011)e2に従って、試験片の鉛筆硬度を評価した。研磨紙(粒度番号400)を、平坦で滑らかなベンチトップに両面テープで接着した。Newell Rubbermaid Office Products(Oak Brook, IL)の子会社であるPrismaColor Professional Art Suppliesからの鉛筆の芯(Turquoise Premiumの鉛筆の芯(硬度10H~6B))を使用した。鉛筆の芯は、機械的芯ホルダー(Cretacolor(Hirm, Austria)製のTOTIENS 210 99)を研磨紙に対して90°の角度で保持し、平坦で滑らかな円形の断面が得られるまで、芯の縁部にチップ又は切れ目を含まないように研磨した。鉛筆の先端部の力は、7.5ニュートン(N)に固定されたか、場合によってはより小さい値に固定された。各試験用に新たに調製した鉛筆の芯を用い、Elcometer 3086電動式鉛筆硬度試験機(Elcometer Incorporated(Rochester 15 Hills, MI))を用い、芯を断片に対して45°の角度及び所望の荷重でしっかりと押しつけ、試験パネルにわたって「順」方向に少なくとも1/4インチ(6.4mm)の長さの線を引いた。3本の鉛筆線を、芯の硬度の各等級について作成した。検査前に、砕けた芯を、イソプロピルアルコールで濡らした湿ったペーパータオルを用い、試験領域から除去した。欠陥については目視で、及び各鉛筆トラックの最初の1/8~1/4インチ(3.2~6.4mm)については光学顕微鏡(50X~1000X倍率)で、試験パネルを検査した。フィルムに擦り傷を付けることもフィルムを断裂することもない、又は、いずれの微小球も脱落若しくは部分的に脱落させることもない鉛筆が見出されるまで、より堅い芯からより軟らかい芯に換えて硬度のスケールを下げながら、上記のプロセスを繰り返した。各芯硬度の3本の線のうちの少なくとも2本がこれらの基準を満たすことを、合格の必要条件とした。合格した芯のうちの最も硬いものの硬度をその試験パネルの鉛筆硬度として記録した。5ニュートンの力において、3H以上の硬度の値が望ましい。

20

30

## 【0108】

## RF透過性の比誘電率及び損失正接測定

用語「比誘電率」、「誘電損失」、「損失正接」は、それらの一般的に理解される定義と同じように使用される。(任意の周波数での)比誘電率は、電界振動のサイクル毎に蓄積されたエネルギーの量であり、Maxwellの式で定義された複素誘電率の実部として決定される。(任意の周波数での)誘電損失は、電界振動のサイクル毎に消散されたエネルギーの量であり、Maxwellの式で定義された複素誘電率の虚部として決定される。(任意の周波数での)損失正接は、誘電損失と比誘電率との比である。

40

## 【0109】

最大1MHzまでの誘電特性測定は、Novocontrol Technologies(Montabaur, Germany)のAlpha-A High Temperature Broadband Dielectric Spectrometerモジュール式測定システムを用いて行った。全ての試験は、ASTM D150試験規格に従

50

って行った。フィルムのうちのいくつかは、銅塗料で塗装され、一部は、電極表面にいか  
に良好にサンプルが適合できたかに応じて、銅塗料を用いずに真鍮電極上に直接積層した(  
laminated directly)。各サンプルを2つの光学的に研磨された真鍮ディスク(直径40  
.0mm及び厚さ2.00mm)の間に配置すると、Novocontrol ZGS Alpha Active Sample Cellを実施した。

【0110】

1MHz超の誘電特性測定は、それぞれ2.5GHz、5.6GHz、及び9.5GHz  
の3つの別個のスプリッドポスト誘電体共振器を用いて行った。1MHz超の全ての測  
定は、規格IEC 61189-2-721に従って行った。

【0111】

屈折率測定(ベッケ線法)

Cargille of Cedar Grove(New Jersey)から入手可  
能な所定の屈折率試験液のセットを使用して、以下に記載の手順を用いて透明微小球の屈  
折率を決定した。

【0112】

透明微小球のサンプルを顕微鏡スライド上に置き、試験液の滴をサンプルと接触させ、  
カバースリップで被った。ビーズに焦点を合わせるように顕微鏡を調整した。焦点を合わ  
せると、焦点を使用して顕微鏡のステージを下げ、焦点が変化するにつれて、微小球の輪  
郭に明るい線が観察される。ステージが下がるにつれて、明るい線が液体の中へ外向きに  
移動する場合、液体はビーズよりも高い屈折率を有した。一方、明るい線がビーズ内に移  
動する場合、微小球の屈折率がより高かった。異なる率の一連の液体を試験することによ  
り、微小球のおおよその率が特定された。2つの液体が微小球の屈折率の両側に存在する  
場合、真の値の補間が行われた。

【0113】

実施例及び比較例

表1の材料は、特に記載のない限り、受け入れたままの状態で使用した。成分の重量%  
を表2(無機含有物及び分散剤)及び表3(硬化性有機樹脂)に記載する。熱伝導性粒子  
の体積%(体積%(vol.%))は、投入材料の質量を基準にして、3.9グラム/立方セ  
ンチメートル(g/cc)のアルミナ粒子密度、2.2g/ccのアルミニウム三水和物  
(ATH)粒子密度、及び1.15g/ccの樹脂密度を仮定して計算した。

【0114】

【表3】

表2: 無機及び分散剤濃度

実施例番号	無機粒子の種類及び粒径(D50)	粒子の重量%	粒子の体積%	分散剤の重量%
CE1	なし	0	0	0
CE2	なし	0	0	0
CE3	AX1Mアルミナ(800nm)	73	45体積%	1.5
Ex1	AX1Mアルミナ(800nm)	79.6	54体積%	1.6
Ex2	AX1Mアルミナ(800nm)	78	53体積%	0.4
Ex3	AX1Mアルミナ(800nm)	80	55体積%	0.4
Ex4	AX1Mアルミナ(800nm)	80	55体積%	0.4
Ex5	AY35-75アルミナ(35µm)	80	55体積%	0.4
Ex6	AX1Mアルミナ(800nm)	80	55体積%	0.4
Ex7	AY35-75アルミナ(35µm)	80	55体積%	0.4
Ex8	AX1M(800nm)及びATH(700nm)	80	58体積%	0.4
Ex9	A0-509アルミナ(11µm)	80	55体積%	0.4

【0115】

10

20

30

40

50

## 【表 4】

表3:実施例の樹脂含有量

サンプルID	エポキシの種類	エポキシ重量%	硬化剤重量%	オリゴマー成分	オリゴマー成分重量%
CE1	脂環式エステル	59.7	CXC-1612 0.5	C2054	39.8
CE2	ビス-A	78	NBDA 22	なし	0
CE3	ビス-A	17.7	NBDA 4.8	M150コアシェルゴム 強化剤	3
Ex1	脂環式エステル	18.3	CXC-1612 0.5	なし	0
Ex2	ビス-A	10.2	NBDA 2.8	E4850	8.6
Ex3	脂環式エステル	11.8	CXC-1612 0.5	C2054	7.3
Ex4	脂環式エステル	11.0	CXC-1612 0.5	C2054	8.0
Ex5	脂環式エステル	11.8	CXC-1612 0.5	C2054	7.3
Ex6	脂環式エステル	11.4	CXC-1612 0.5	T301	7.6
Ex7	脂環式アジペート	16.4	CXC-1612 0.5	C2054	2.7
Ex8	脂環式エステル	11.4	CXC-1612 0.5	C2054	7.6
Ex9	脂環式エステル	11.8	CXC-1612 0.5	C2054	7.3

10

20

## 【0116】

比較例(CE)1及び2は、代表的な非充填エポキシ樹脂である。オリゴマージオールを組み込むことなく、CE1は非常に脆く、引張サンプルに機械加工することができなかった。代表的な比較例1では、300g容量のスピードミックスカップ(FlackTek Inc. (Landrum, SC))中で、90グラム(g)の脂環式エステル(L190)、60gのC2054、及び3.75gのCXC-1612を組み合わせた。毎分2200回転(rpm)で30秒間、DAC600 VACミキサー(FlackTek Inc.)中で大気圧条件下で、成分をスピード混合した後、800rpmで3分間スピード混合しながら真空脱気した。真空下で到達した最終圧力は、約10ミリバール(mbar)であった。CE2を混合し、表3と一致する樹脂量を使用して同じ方法で脱気した。

30

## 【0117】

CE1、Ex1、及びCXC-1612で硬化された任意の実施例の硬化サイクルは、80で30分、続いて120で60分であった。CE2の硬化サイクル及びNBDAで硬化された任意の材料は、80で1時間であった。硬化後、樹脂小板を室温まで冷却し、脱型し、機械的試験 - 弾性率及び破断点ひずみの節に記載のように適切な幾何学的形状に切断した。

40

## 【0118】

Ex3~Ex9は全て、表2及び表3と一致する成分の重量比率で同様に処理した。代表的な実施例3では、FlackTekスピードミックスカップ中で、240gのAX1Mアルミナ粒子を1.2gのB9012と組み合わせ、DAC600.2 VACミキサー(FlackTek Inc.)中で1500rpmで30秒間スピード混合した。次いで、1.5gのCXC-1612、33.2gのL190、及び24.1gのC2054を、スピードミックスカップに添加した後、2200rpmで30秒間、大気圧条件下でスピード混合し、800rpmで3分間スピード混合しながら真空脱気した。真空下で到達した圧力は、約10mbarであった。混合後、樹脂は流動性であったが完全に脱アグロメレートされなかったため、セラミックローラー(Exakt Technolog

50

ies Inc., Model 50 I)を備える3ロールミルに通して脱アグロメレートした。最終混合工程及び脱気工程を、1平方インチ当たり10ポンド (psi)、又は0.069メガパスカル (MPa)まで減少させた真空圧で800rpmで適用した。混合し脱気した樹脂を離型処理したガラス鑄型に注ぎ、80で30分間硬化させ、続いて120で1時間硬化させた。硬化後、樹脂小板を室温まで冷却し、脱型し、以下に記載のように適切な幾何学的形状に切断した。Ex3~Ex9では、同じ手順及び硬化サイクルを使用した。

#### 【0119】

CE3及びEx2は、熱伝導性充填剤で充填された、CE2に記載のエポキシ樹脂からなる。アルミナ粒子を、エポキシ及び硬化剤 (NBDA)成分中に別々に混合した。エポキシ及び硬化剤の両方は、表3の総重量%に等しい重量%でアルミナ粒子を含有した。代表的なEx2では、300g容量のスピードミックスカップ中で、209gのAX1Mアルミナ粒子を1.04gのB9012と、1500rpmで30秒間スピード混合した。このカップに、28gのビス-Aエポキシ及び24gの鎖延長エポキシ (E4850)を添加し、混合物をスピード混合し、上記のように3ロールミルに通した。別個の200g容量のスピードミックスカップ中で、31gのAX1Mアルミナ粒子を0.15gのB9012と組み合わせ、2200rpmで30秒間スピード混合した。次いで、7.9グラムのNBDA (硬化剤)を添加し、2200rpmで30秒間スピード混合した。単一の300gのスピードミックスカップ中で、アルミナ充填エポキシ及びアルミナ充填硬化剤を組み合わせ、10mbarの真空圧に達するまで800rpmで3分間真空脱気した。混合樹脂を離型剤で処理したガラス鑄型に注ぎ、80で1時間硬化させた。CE3は、表2及び3に記載の量を使用して、Ex3~Ex9と同じ手順によって調製した。Ex10は、硬度及び耐擦傷性を改善するためにハウケイ酸ガラスビーズ表面を有する、Ex4からのエポキシ樹脂組成物であった。

#### 【0120】

ハウケイ酸ガラス粉末を、水素/酸素火炎に3グラム/分の速度で通過させることによって火炎処理装置に2回通過させ、微小球を形成し、ステンレス鋼容器に回収し、磁石を用い、金属の不純物を除去した。得られたガラス微小球を以下の方法により、600ppmのA1100で処理した。シランを水に溶解した後、混合しながら微小球に加え、終夜風乾した後、110で20分間乾燥した。次いで、乾燥したシラン処理微小球をふるい分けしてあらゆる粒塊を除去し、サイズが75µm以下で自由流動性の微小球を得た。得られた透明シラン処理微小球を、約140 (284°F)まで予熱した、97µm (0.0038インチ)のポリエステル剥離ライナー上にコーティングされた25µm (0.0010インチ)低密度ポリエチレンを含む転写キャリアフィルム上に機械的シフターを使用してカスケードコーティングして、拡大画像システムによって決定される直径の約30~40%に対応する深さまで低密度ポリエチレン層中に埋め込まれた透明微小球の均一層を有するビーズキャリアを形成した。

#### 【0121】

ハウケイ酸ビーズが埋め込まれた転写フィルムの200mm×200mm (7.9インチ×7.9インチ)セクションを、ガラス鑄型 (200mm×250mm×3mmのキャビティを有する)の1つの内面にビーズ化側が内側を向くように接着し、これにより、鑄型にエポキシ樹脂組成物を充填したときに、ハウケイ酸ビーズがエポキシ樹脂組成物に接触し、かつエポキシ樹脂組成物に部分的に埋め込まれる。鑄型に、Ex4に記載の樹脂を充填した。エポキシ、ビーズ化表面、及び鑄型を、90のオープン内で1時間加熱して、エポキシをゲル化した。鑄型を分解し、ポリエステル剥離ライナーを低密度ポリエチレンと共にケイ酸塩ビーズから除去し、ビーズ化ハウケイ酸表面をエポキシ樹脂上に残した。これを120で1時間硬化した。上記のように張力及び鉛筆硬度についてEx10を機械的に試験し、結果はそれぞれ表4及び表6に含まれている。

#### 【0122】

10

20

30

40

50

## 【表 5】

表4:実施例の熱的特性及び機械的特性

実施例番号	オリゴマー成分重量%	熱伝導性粒子体積%	熱伝導率 W/m・K	硬化樹脂密度 g/cc	弾性率 Gpa	破断点ひずみ%	T <sub>g</sub> *
CE1	39.8	0	0.20	1.26	1.7	19.5	153
CE2	0	0	0.22	1.16	2.7	7.5	NM
CE3	3	45体積%	0.85	2.29	10.5	0.5	NM
Ex1	0	54体積%	1.06	2.47	13.4	0.4	129
Ex2	8.6	53体積%	NM	NM	10.1	0.2	71
Ex3	7.3	55体積%	1.26	2.50	8.7	2.8	74
Ex4	8.0	55体積%	1.20	2.54	7.2	4.0	61
Ex5	7.3	55体積%	1.96	2.49	8.14	1.6	74
Ex6	7.6	55体積%	1.31	2.56	11.4	1.3	68
Ex7	2.7	55体積%	NM	NM	7.5	1.2	73
Ex8	7.6	58体積%	1.37	2.43	10.4	3.1	NM
Ex9	7.3	55体積%	1.43	2.52	10.6	2.3	NM
Ex10	8.0	55体積%	NM	NM	7.4	5.4	NM

NM—測定なし

\* tan(δ)ピークでのT<sub>g</sub>、°C

## 【0 1 2 3】

## 【表 6】

表5:光沢特性

実施例番号	成形サンプルの光沢度読み取り値(光沢単位)
Ex3	85.7
Ex5	45.9
Ex9	88.3

## 【0 1 2 4】

## 【表 7】

表6. 鉛筆硬度

実施例番号	鉛筆硬度
CE2	<6B
Ex3	3B
Ex5	B
Ex10	10H

## 【0 1 2 5】

## 【表 8】

表7. 高周波誘電特性(比誘電率及びTan δ)

	1kHz		100kHz		1MHz	
	比誘電率	Tan δ	比誘電率	Tan δ	比誘電率	Tan δ
Ex3	6.80	0.0111	6.59	0.0081	6.47	0.0121
Ex5	6.44	0.0086	6.08	0.0217	5.84	0.0236

	2.5GHz		5.6GHz		9.5GHz	
	比誘電率	Tan δ	比誘電率	Tan δ	比誘電率	Tan δ
Ex3	5.59	0.0172	5.54	0.0161	5.50	0.0166
Ex5	5.05	0.0170	5.01	0.0153	4.98	0.0148

10

20

30

40

50

## 【0126】

## 実施例11

FlackTekスピードミックスカップ中で、150.3グラムのAX1Mアルミナ粒子を、48.77グラムのSyna Epoxy 21、19.11グラムのC2054、及び4.81グラムのC3031と組み合わせ、DAC 600.2 VACミキサー(FlackTek Inc.)中で2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、0.76グラムのBYK 9010を添加し、配合物を2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、残存する150.33グラムのAX1Mアルミナ粒子を、1.84グラムのCXC1612と共に添加し、2000rpmで30秒間スピード混合した。混合後、樹脂は流動性であったが完全に脱アグロメレートされなかったため、セラミックローラー(Exakt Technologies Inc., Model 50 I)を備える3ロールミルに通して脱アグロメレートした。DAC 600.2を使用した最終混合工程及び脱気工程を、1平方インチ当たり10ポンド(psi)まで減少させた真空圧で200秒にわたって適用した。混合し脱気した樹脂を離型処理した鋳型に注ぎ、硬化させた。硬化後、樹脂小板を室温まで冷却し、脱型し、以下に記載のように適切な幾何学的形状に切断した。

10

## 【0127】

## 実施例12

FlackTekスピードミックスカップ中で、50.3グラムのAX1Mアルミナ粒子を、16.735グラムのSyna Epoxy 21、7.178グラムのC2054と組み合わせ、DAC 600.2 VACミキサー(FlackTek Inc.)中で2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、0.498グラムのBYK 9010を添加し、配合物を2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、残存する50.2グラムのAX1Mアルミナ粒子を、0.6009グラムのCXC1612と共に添加し、2000rpmで30秒間スピード混合した。混合後、樹脂は流動性であったが完全に脱アグロメレートされなかったため、セラミックローラー(Exakt Technologies Inc., Model 50 I)を備える3ロールミルに通して脱アグロメレートした。DAC 600.2を使用した最終混合工程及び脱気工程を、1平方インチ当たり10ポンド(psi)まで減少させた真空圧で200秒にわたって適用した。混合し脱気した樹脂を離型処理した鋳型に注ぎ、硬化させた。硬化後、樹脂小板を室温まで冷却し、脱型し、以下に記載のように適切な幾何学的形状に切断した。

20

30

## 【0128】

## 実施例13

FlackTekスピードミックスカップ中で、50.2グラムのAX1Mアルミナ粒子を、17.925グラムのSyna Epoxy 21、5.958グラムのC2054と組み合わせ、DAC 600.2 VACミキサー(FlackTek Inc.)中で2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、0.4968グラムのBYK 9010を添加し、配合物を2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、残存する49.95グラムのAX1Mアルミナ粒子を、0.5974グラムのCXC1612と共に添加し、2000rpmで30秒間スピード混合した。混合後、樹脂は流動性であったが完全に脱アグロメレートされなかったため、セラミックローラー(Exakt Technologies Inc., Model 50 I)を備える3ロールミルに通して脱アグロメレートした。DAC 600.2を使用した最終混合工程及び脱気工程を、1平方インチ当たり10ポンド(psi)まで減少させた真空圧で200秒にわたって適用した。混合し脱気した樹脂を離型処理した鋳型に注ぎ、硬化させた。硬化後、樹脂小板を室温まで冷却し、脱型し、以下に記載のように適切な幾何学的形状に切断した。

40

## 【0129】

## 実施例14

FlackTekスピードミックスカップ中で、49.98グラムのAX1Mアルミナ粒子を、18.082グラムのSyna Epoxy 21、6.041グラムのC205

50

4と組み合わせ、DAC 600.2 VACミキサー (FlackTek Inc.) 中で2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、0.2516グラムのBYK 9012を添加し、配合物を2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、残存する50.2グラムのAX1Mアルミナ粒子を、0.6033グラムのCXC1612と共に添加し、2000rpmで30秒間スピード混合した。混合後、樹脂は流動性であったが完全に脱アグロメレートされなかったため、セラミックローラー (Exakt Technologies Inc., Model 50 I) を備える3ロールミルに通して脱アグロメレートした。DAC 600.2を使用した最終混合工程及び脱気工程を、1平方インチ当たり10ポンド (psi) まで減少させた真空圧で200秒にわたって適用した。混合し脱気した樹脂を離型処理した鋳型に注ぎ、硬化させた。硬化後、樹脂小板を室温まで冷却し、脱型し、以下に記載のように適切な幾何学的形状に切断した。

10

## 【0130】

## 実施例15

FlackTekスピードミックスカップ中で、62.26グラムのAX1Mアルミナ粒子を、18.5228グラムのSyna Epoxy-21、11.365グラムのC2054と組み合わせ、DAC 600.2 VACミキサー (FlackTek Inc.) 中で2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、0.6224グラムのBYK 9012を添加し、配合物を2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、残存する62.25グラムのAX1Mアルミナ粒子を、0.7473グラムのCXC1612と共に添加し、2000rpmで30秒間スピード混合した。混合後、樹脂は流動性であったが完全に脱アグロメレートされなかったため、セラミックローラー (Exakt Technologies Inc., Model 50 I) を備える3ロールミルに通して脱アグロメレートした。DAC 600.2を使用した最終混合工程及び脱気工程を、1平方インチ当たり10ポンド (psi) まで減少させた真空圧で200秒にわたって適用した。混合し脱気した樹脂を離型処理した鋳型に注ぎ、硬化させた。硬化後、樹脂小板を室温まで冷却し、脱型し、以下に記載のように適切な幾何学的形状に切断した。

20

## 【0131】

## 実施例16

FlackTekスピードミックスカップ中で、50.05グラムのAX1Mアルミナ粒子を、16.039グラムのSyna Epoxy-21、7.89グラムのC2054と組み合わせ、DAC 600.2 VACミキサー (FlackTek Inc.) 中で2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、0.4991グラムのBYK 9012を添加し、配合物を2000rpmで30秒間スピード混合した。次いで、残存する50.15グラムのAX1Mアルミナ粒子を、0.5952グラムのCXC1612と共に添加し、2000rpmで30秒間スピード混合した。混合後、樹脂は流動性であったが完全に脱アグロメレートされなかったため、セラミックローラー (Exakt Technologies Inc., Model 50 I) を備える3ロールミルに通して脱アグロメレートした。DAC 600.2を使用した最終混合工程及び脱気工程を、1平方インチ当たり10ポンド (psi) まで減少させた真空圧で200秒にわたって適用した。混合し脱気した樹脂を離型処理した鋳型に注ぎ、硬化させた。硬化後、樹脂小板を室温まで冷却し、脱型し、以下に記載のように適切な幾何学的形状に切断した。

30

40

## 【0132】

【表 9】

実施例番号	$\tan \delta$ ピーク半値幅(°C)	単一のT <sub>g</sub> (Y/N)	複数のT <sub>g</sub> (Y/N)	T <sub>g</sub> (°C)
Ex11	43	Y	N	94
Ex12	47	Y	N	89
Ex13	47	Y	N	99
Ex14	90	N	Y	77
Ex15	106	N	Y	52
Ex16	84	N	Y	72

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

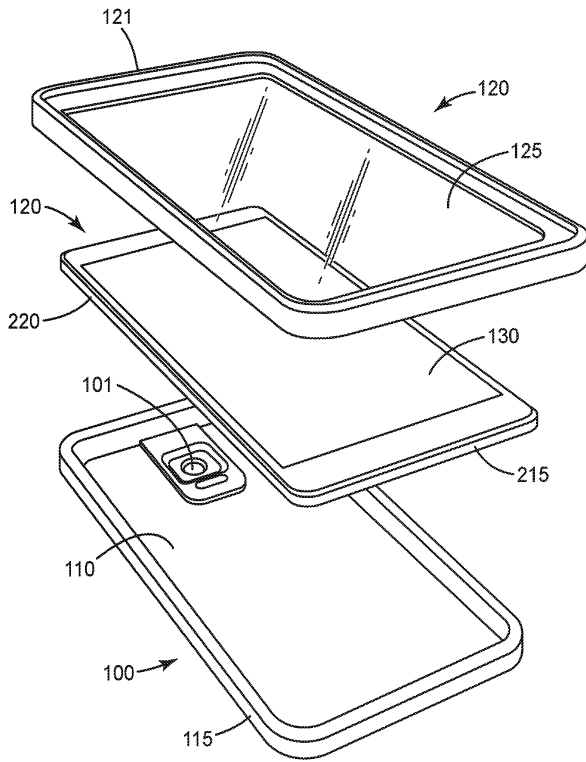


FIG. 1

【図 2】

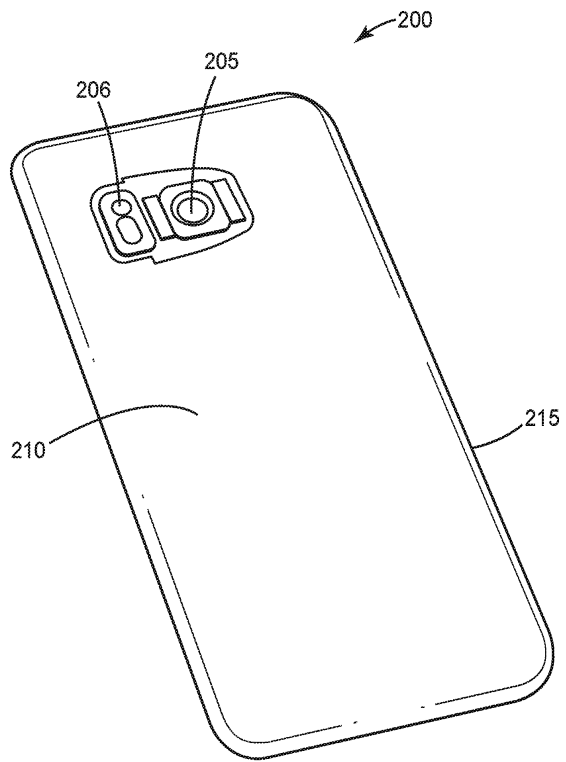


FIG. 2

【図 3】

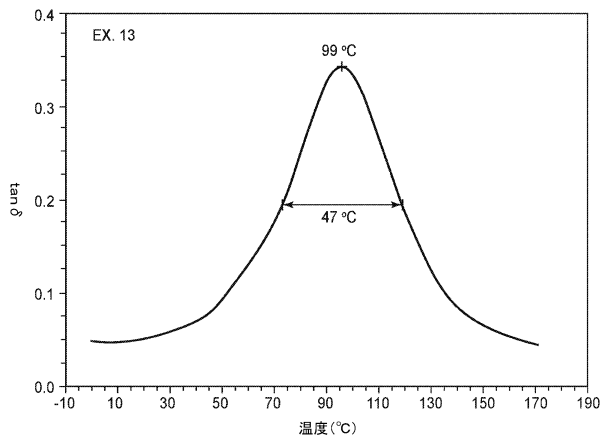


FIG. 3

【図 4】

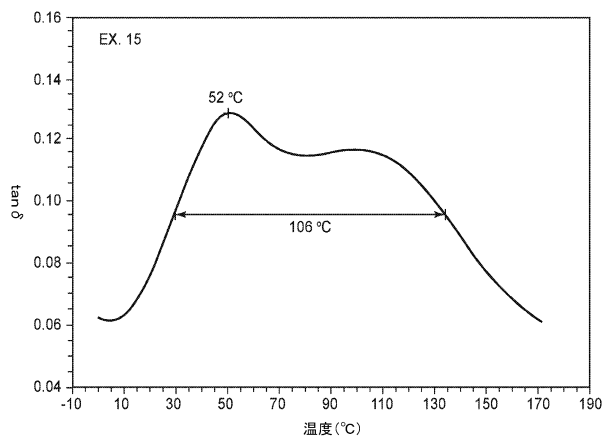


FIG. 4

10

20

30

40

50

【 5 】

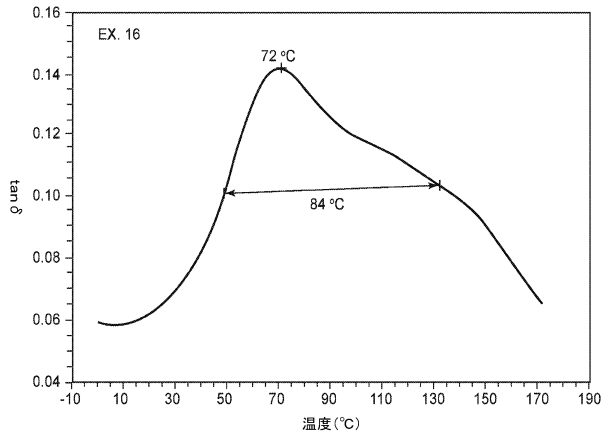


FIG. 5

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- 米国(US)
- (72)発明者 ベイアーマン, プレット エー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 クラーク, ジョン シー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ラーソン, エリック ジー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ヒギンズ, ジェレミー エム.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 フォーティコー, オードリー エス.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ロメダ, ジェイ アール.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 マホニー, ウェイン エス.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 チャールズ, スコット ビー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 フレッチャー, ティモシー ディー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 トンプソン, ウエンディ エル.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 シュワルツ, カイル アール.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7, スリーエム センター

## 合議体

審判長 山澤 宏

審判官 北元 健太

審判官 富澤 哲生

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 0 9 1 0 0 0 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 4 - 1 4 8 5 7 9 ( J P , A )  
特開平 4 - 1 5 9 3 2 2 ( J P , A )  
日本機械学会編, 「機械工学便覧」, 1 9 8 7 年, p p . B 4 - 1 5 7 ~ B 4 - 1 7 5  
「エポキシ樹脂 ( E P ) の物性と用途、特性について」, [ o n l i n e ] , 2 0 1 3 年  
9 月 3 日, 工業情報とメーカー実務の百科事典, [ 2 0 2 4 年 7 月 2 日 検 索 ] , イ ン タ ー  
ネ ッ ト < U R L : <https://www.toishi.info/sozai/plastic/ep.html>>  
ラバーダイジェスト社編, 「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品」, 新訂版, 株式会社ラバ  
ーダイジェスト社, 2 0 0 1 年 4 月 2 7 日, p p . 3 5 3 - 3 8 6

- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H05K 5/00- 5/06  
C08G 59/00-59/72