(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-516567
(P2024-516567A)
(43)公表日　令和6年4月16日(2024.4.16)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
C08G	*18/80*	*(2006.01)*	C08G	18/80		4J002
C08G	*18/10*	*(2006.01)*	C08G	18/10		4J034
C08G	*18/16*	*(2006.01)*	C08G	18/16		
C08G	*18/08*	*(2006.01)*	C08G	18/08	038	
C08L	*75/04*	*(2006.01)*	C08L	75/04		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全25頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-562604(P2023-562604)
(86)(22)出願日　令和4年5月4日(2022.5.4)
(85)翻訳文提出日　令和5年10月11日(2023.10.11)
(86)国際出願番号　PCT/US2022/027676
(87)国際公開番号　WO2022/235802
(87)国際公開日　令和4年11月10日(2022.11.10)
(31)優先権主張番号　63/184,330
(32)優先日　令和3年5月5日(2021.5.5)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　502141050
ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８６７４，ミッドランド，エイチ エイチ ダウ ウェイ ２２１１
(71)出願人　590001418
ダウ シリコーンズ コーポレーション
アメリカ合衆国 ４８６８６－０９９４ ミシガン州 ミッドランド ウェスト サルツバーグ ロード ２２００
(74)代理人　100092783
弁理士　小林 浩
(74)代理人　100095360
弁理士　片山 英二
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　熱界面材料

(57)【要約】
熱伝導性組成物は、アルキルフェノール又はアルケニルフェノールのうちの１つ以上でブロックされたイソシアネートプレポリマーを含有するブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物と、１つ以上のポリエーテルアミン、並びにカルボキシレート塩、三級アミン、アミジン、グアニジン、及びジアザビシクロ化合物からなる群から選択される１つ以上の触媒を含有するアミン組成物と、熱伝導性組成物の重量パーセント（重量%）において６０重量%～９８重量%の範囲で存在する熱伝導性充填剤と、を含み、熱伝導性組成物は、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物とアミン組成物とが混合されたときに１８℃～３５℃の範囲の温度で硬化する。方法は、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物とアミン組成物とを合わせることによって調製された熱伝導性ギャップ充填剤を調製することと、得られる熱伝導性組成物を、室温などで硬化させることと、を含む。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱伝導性組成物であって、
アルキルフェノール又はアルケニルフェノールのうちの１つ以上でブロックされたイソシアネートプレポリマーを含むブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物と、
アミン組成物であって、
１つ以上のポリエーテルアミン及び
カルボキシレート塩、三級アミン、アミジン、グアニジン、及びジアザビシクロ化合物からなる群から選択される１つ以上の触媒を含む、アミン組成物と、
前記熱伝導性組成物の重量パーセント（重量％）において６０重量％～９８重量％の範囲で存在する熱伝導性充填剤と、を含み、
前記熱伝導性組成物が、前記ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物と前記アミン組成物とが混合されるときに１８℃～３５℃の範囲内の温度で硬化する、熱伝導性組成物。
【請求項２】
前記アミン組成物が、３００～７０００Ｄａの分子量及び２を超える平均アミン官能価を有する１つ以上のポリエーテルアミンを含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
前記熱伝導性充填剤が、前記熱伝導性組成物と合わせる前に処理剤で改質され、前記処理剤が、脂肪酸、シラン処理剤、チタンネート、ジルコネート、アルミネート、及びシラザン化合物からなる群から選択される１つ以上を含む、請求項１又は２に記載の組成物。
【請求項４】
前記熱伝導性充填剤が、Ｃ５～Ｃ２０アルキルシランで前処理されている、請求項１～３のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項５】
前記ブロックされたイソシアネートプレポリマーが、前記熱伝導性組成物の重量パーセント（重量％）において１重量％～１５重量％の範囲で存在する、請求項１～４のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項６】
前記アミン組成物中に超分岐ポリエステル分散添加剤を更に含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項７】
前記熱伝導性充填剤が、０．１～２０μｍの範囲のD_{50}を有する１つの充填剤と、１０～２００μｍの範囲のD_{50}を有する第２の充填剤とをブレンドすることによって製造された二峰性粒径分布を有するアルミニウム三水和物（ＡＴＨ）充填剤の混合物を含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項８】
前記ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物及び前記アミン組成物がそれぞれ、１．０ｍｍ／秒の速度で０．５ｍｍのギャップまで下げた４０ｍｍの直径を有するプローブを使用して圧縮することによって決定される２５０Ｎ以下の圧搾力を有する、請求項１～７のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項９】
前記ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物と前記アミン組成物とを合わせることと、請求項１～８のいずれか一項に記載の得られる熱伝導性組成物を硬化させることと、によって調製される、熱伝導性ギャップ充填剤。
【請求項１０】
請求項１～８のいずれか一項に記載の熱伝導性組成物を使用する方法であって、前記ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物と前記アミン組成物とを合わせることと、前記熱伝導性組成物をＥＶバッテリ中の熱源とヒートシンクとの間に据え付けることと、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、電子機器及び自動車用途などの熱管理を必要とする用途において、ギャップ充填剤、接着剤、シーラント、又はペーストとして使用するための熱伝導性組成物、及びそれを使用するための方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
序論
ギャップ充填剤、接着剤、及びゲルなどの熱界面材料は、電子機器及び自動車用途における熱管理のために広く使用されている。例えば、電気自動車（electric vehicle、ＥＶ）バッテリは、そのバッテリモジュールの下に循環流体を有する冷却プレートによって冷却される。効率的な冷却のために、バッテリモジュールと冷却プレートとの間の良好な熱接触が必要とされる。ギャップ充填剤は、このギャップを埋め、バッテリモジュールと冷却プレートとの間の熱接触を提供する。熱ギャップパッド及び分配可能なギャップ充填剤は、主要なギャップ充填剤技術のうちの２つである。２つのうち、分配可能なギャップ充填剤は、熱パッドと比較して、より効率的な熱伝達及び材料のより少ない浪費を提供するという利点を有する。高い熱伝導度（＞０．５Ｗ／ｍ・Ｋ）、熱を加えずに硬化固体部分を形成する能力、低密度、及び容易に加工されることを有する熱界面材料組成物を有することが望ましい。
【０００３】
しかしながら、現在利用可能な熱界面材料にはいくつかの重要な問題がある。例えば、イソシアネートモノマー、若しくは残留イソシアネートモノマーを有するイソシアネートプレポリマー、及び／又は残留イソシアネートモノマーを有するポリマーイソシアネートに基づくポリウレタン（polyurethane、ＰＵ）熱界面配合物は、イソシアネートを含有する材料の取り扱いに関する懸念を提示する。一部の材料使用者は、０．１重量％未満の遊離イソシアネートモノマー（例えば、遊離トルエンジイソシアネート（Toluene diisocyanate、ＴＤＩ）、メチレンジフェニルジイソシアネート（Methylene diphenyl diisocyanate、ＭＤＩ）など）の要件を強いることさえある。ＰＵ配合物の遊離イソシアネートモノマー含有量に関するこれらの規則は、（とりわけ）欧州連合規則に準拠するために存在する。
【０００４】
ＰＵ系熱管理製品に関する他の問題としては、イソシアネート官能基の安定化が挙げられ、これは、充填剤の存在下で悪化／短縮される可能性がある限定された貯蔵安定性（すなわち、粘度の増加によって示されるようなより短い保存寿命）を有し得る。アルミニウム三水和物などの低コスト、低密度の熱伝導性充填剤は、利用可能なイソシアネート基と反応することができる表面ヒドロキシル基の存在のためにイソシアネートと適合せず、そのような配合物を不安定かつ使用不能にする。
【発明の概要】
【０００５】
一態様では、熱伝導性組成物は、アルキルフェノール又はアルケニルフェノールのうちの１つ以上でブロックされたイソシアネートプレポリマーを含有するブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物と、１つ以上のポリエーテルアミン、並びにカルボキシレート塩、三級アミン、アミジン、グアニジン、及びジアザビシクロ化合物からなる群から選択される１つ以上の触媒を含有するアミン組成物と、熱伝導性組成物の重量パーセント（重量％）において６０重量％～９８重量％の範囲で存在する熱伝導性充填剤と、を含み、熱伝導性組成物は、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物とアミン組成物とが混合されるときに１８℃～３５℃の範囲内の温度で硬化する。
【０００６】
別の態様では、方法は、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物とアミン組

成物とを合わせることによって調製された熱伝導性ギャップ充填剤を調製し、得られる熱伝導性組成物を室温などで硬化させることを含む。

【０００７】

別の態様では、方法は、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物とアミン組成物とを合わせることによって熱伝導性組成物を調製することと、熱伝導性組成物をＥＶバッテリ中の熱源とヒートシンクとの間に据え付けることと、を含む。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

本明細書に開示される実施形態は、バッテリ、電子デバイス、自動車用途などにおける熱伝達の向上を含む、熱管理用途で使用するための熱伝導性組成物に関する。熱伝導性組成物は、２成分混合物として配合され、これらは合わされ、その場で、室温で硬化して熱伝導性ギャップ充填剤を形成する。場合によっては、熱伝導性組成物を予備硬化させ、ギャップ充填剤パッドとして適用してもよい。２成分系は、使用のために合わされるまで安定化し、最小限の粘度又は圧搾力（squeeze force）の増加を示すブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物及びアミン組成物を含んでもよい。本明細書に開示される組成物はまた、系成分のうちの１つ以上に分散添加剤を含んでもよい。

【０００９】

特に定義されない限り、本明細書で使用される全ての技術的及び科学的用語は、本開示が属する技術分野の当業者によって通常理解されるのと同じ意味を有する。また、本明細書で言及される全ての刊行物、特許出願、特許、及び他の参考文献は、参照により組み込まれる。

【００１０】

本明細書に開示される数値範囲は、下限値及び上限値を含む、下限値から上限値までの全ての値を含む。明示的な値（例えば、１若しくは２、又は３～５、又は６、又は７）を含む範囲には、任意の２つの明示的な値の間の任意の部分範囲が含まれる（例えば、１～２、２～６、５～７、３～７、５～６、など）。相反する記載がない限り、文脈から黙示的でない限り、又は当該技術分野で慣習的でない限り、全ての部及びパーセントは重量に基づき、全ての試験方法は本開示の出願日時点で最新のものである。

【００１１】

本明細書に開示される場合、「組成物」、「配合物」、又は「混合物」という用語は、物理的な手段によって成分を重量部で混合することによって得られる、異なる成分の物理的なブレンドを指す。組成物中の各成分の重量百分率の合計は、組成物の総重量に基づいて１００重量％である。

【００１２】

本明細書で使用される場合、「平均粒径」という用語は、例えば、Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ　３　Ｃｏｕｌｔｅｒ　Ｃｏｕｎｔｅｒ（Ｂｅｃｋｍａｎ　Ｃｏｕｌｔｅｒ，Ｉｎｃ．、Ｆｕｌｌｅｒｔｏｎ，ＣＡ）によって、製造業者によって推奨される手順に従って決定される、メジアン粒径又は粒子の分布の直径を指す。これは、体積平均粒径である。メジアン粒径D_{50}は、分布中の粒子の５０％がメジアン粒径よりも小さく、分布中の粒子の５０累積％がメジアン粒径よりも大きいサイズとして定義される。D_{90}は、分布中の粒子の９０累積％が規定値よりも小さいサイズとして定義される。D_{10}は、分布中の粒子の１０累積％が規定値よりも小さいサイズとして定義される。平均粒径は、８－１１　ＡＳＴＭ　Ｄ４３１５に従って表面積を測定することに基づいて、又は様々なメッシュサイズのふるいを使用して各粒群の累積重量から平均を計算することによって、推定され得る。これらの代替方法は、レーザー回折法によって決定されたものと同様の平均粒径の推定値を与える。充填剤粒径分布のスパンは、$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$として定義され、粒径分布の幅の指標である。

【００１３】

本明細書で開示するとき、「及び／又は」は、「及び、又は代替として」を意味する。全ての範囲は、特に指示がない限り、終点を含む。

【００１４】
本明細書に開示される場合、「室温」は、１８℃～３５℃の温度範囲を意味する。
【００１５】
本明細書に開示される場合、「硬化する」及び「硬化された」は、混合後の粘度又は圧搾力の増加を意味し、材料の最終的な硬化及びポリマー鎖の架橋から生じる固体部分の形成を伴う。
【００１６】
本明細書に開示される場合、「分子量」は、数平均分子量を意味する。
【００１７】
本明細書に開示される場合、「熱伝導性充填剤」は、ホットディスクを使用してＩＳＯ２２００７－２によって測定される１Ｗ／ｍ・Ｋを超える熱伝導度値を意味する。
【００１８】
本明細書に開示される場合、「熱伝導性組成物」（硬化組成物及び未硬化組成物の両方を含む）は、ホットディスクを使用してＩＳＯ ２２００７－２によって測定される０．５Ｗ／ｍ・Ｋを超える熱伝導度値を有する組成物を意味する。
【００１９】
本明細書に開示される場合、「圧搾力」は、ニュートンで測定される圧縮に対する熱伝導性組成物又は成分の抵抗を指す。圧搾力は、５０ｋｇのロードセルを装備したＴＡ．ＸＴｐｌｕｓテクスチャアナライザを使用して測定される。それぞれの試料を平坦なアルミニウム基材上に分配した後、４０ｍｍの直径を有するアクリルプローブを下げて、試験材料を平坦な基材に対して挟み、標準的な５．０ｍｍのギャップ厚さを達成する。あらゆる過剰なオーバーフロー材料を、フラットエッジスパチュラで切り取った。切り取り後、試験を開始し、力を記録しながらプローブを１．０ｍｍ／秒の速度で０．３ｍｍの最終厚さまで移動させた。０．５ｍｍのギャップで記録された特定の力の値を、「圧搾力」として報告する。
【００２０】
粘度は、ＴＡ ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ ＡＲＥＳ－Ｇ２、ＡＲ２０００型レオメーター又はＡｎｔｏｎ Ｐａａｒ ＭＣＲレオメーターを使用し、平行板固定具を使用して、当該技術分野で一般に知られている方法を使用して測定することができる。
【００２１】
実施形態は、電子デバイス、バッテリ、自動車用途などにおける熱伝達の向上を含む、熱管理用途で使用するための熱伝導性組成物に関する。記載された組成物は、電気車両バッテリなどの熱管理を必要とする用途のための熱伝導性ギャップ充填剤又は予備硬化熱パッドとして使用することができる。
【００２２】
本明細書に開示される熱伝導性組成物は、一般に、２成分硬化性組成物であるブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物（「Ａ側」）とアミン組成物（「Ｂ側」）とを合わせることから得られた生成物を含む。適用の間、Ａ側とＢ側とが混合され、室温でブロックされたイソシアネートプレポリマーとアミン官能基との間の硬化反応を開始し、熱伝導性組成物を形成する。熱伝導性組成物はまた、熱輸送特性を向上させるために、Ａ側及びＢ側に１つ以上の熱伝導性充填剤を含んでもよい。
【００２３】
ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物は、ブロッキング剤と反応して遊離イソシアネートの存在を制限し（例えば、０．１重量％の濃度未満）、プレポリマーの早期ゲル化及び架橋を最小限にするイソシアネートプレポリマーを含む。遊離イソシアネート濃度を減少させることはまた、貯蔵、安全性、及び取り扱い特性を改善する。安全性の利点に加えて、プレポリマーのイソシアネート官能基をブロックすることはまた、熱伝導性充填剤を含む充填剤とのブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物の相溶性を増加させる。場合によっては、充填剤は、熱伝導性組成物のＡ側及び／又はＢ側に、重量パーセント（重量％）において最大６０重量％以上で添加されてもよい。本明細書に開示

される熱伝導性組成物はまた、アルミニウム三水和物などの低密度かつ低コストの充填剤と適合する。

【００２４】

熱伝導性組成物は、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物とアミン組成物とを室温で混合して、室温で硬化固体を製造することによって調製することができる。室温硬化は、８０℃以上の温度で硬化されることが多い典型的なブロックされたイソシアネート配合物よりも改善を表す。室温で硬化した熱伝導性組成物を製造する能力は、電気自動車バッテリなどの熱に敏感な用途への材料の適用性を増大させ、製作中のエネルギー消費量の低減という追加の利点をもたらす。

【００２５】

本開示はまた、熱伝導性組成物の作製方法及び使用方法を対象にする。熱伝導性組成物は、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物とアミン組成物とを合わせることによって調製することができ、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物又はアミン組成物のうちの少なくとも１つは、熱伝導性充填剤を含む。充填剤及び熱伝導性充填剤はまた、表面疎水性及び貯蔵安定性を増加させるように処理されてもよく、一方で、早期の粘度上昇も減少させる。熱伝導性組成物はまた、分散添加剤又は可塑剤などの、熱伝導性組成物の粘度又は圧搾力を低減する１つ以上の添加剤を含んでもよい。熱伝導性組成物の成分の粘度及び圧搾力を低減することは、例えば、ＥＶバッテリ用途などにおいて、熱源とヒートシンクとの間にギャップ充填剤を組み立てるのに必要な力を低減することによって、有益であり得る。システム中の低減された力は、バッテリモジュール構成要素を損傷する可能性を低減し、再現性及び安全性を増加させる。特に、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物の使用は、高い熱伝導度を維持しながら、遊離イソシアネートモノマー又は揮発性シリコーンの懸念を低減する。

【００２６】

本明細書に記載されるブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物は、アルキルフェノール及び／又はアルケニルフェノールブロッキング剤を含む１つ以上のブロッキング剤でブロックされてもよい。ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物及び／又はアミン組成物はまた、水分捕捉剤、可塑剤、接着促進剤、チキソトロープ剤、触媒、着色剤、酸化防止剤、湿潤剤、充填剤処理剤、表面処理添加剤、又はこれらの組み合わせを含む１つ以上の機能性添加剤を含有してもよい。２成分硬化性組成物のＢ側に触媒を混合してもよい。本明細書に開示される２成分硬化性組成物は、いくつかの実施形態では、硬化されて、熱伝導性ギャップ充填剤又はギャップパッドを形成し得る。

【００２７】

Ａ．）ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物

ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物（又はＡ側）は、１つ以上のブロックされたイソシアネートプレポリマー、１つ以上の熱伝導性充填剤、及び他の任意選択の添加剤を含有してもよい。ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物は、重量パーセント（重量％）で１重量％～４０重量％、１重量％～２０重量％、又は１重量％～１５重量％のブロックされたイソシアネートプレポリマーを含んでもよい。ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物は、重量パーセント（重量％）において４０重量％～９９重量％、５０重量％～９８重量％、６０重量％～９７重量％、７５重量％～９５重量％、又は８０重量％～９４重量％で存在する熱伝導性充填剤を含んでもよい。

【００２８】

ブロックされたイソシアネートプレポリマー

ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物は、イソシアネート末端プレポリマー（任意の残留モノマージイソシアネートを含む）と１つ以上のブロッキング剤とを反応させることによって生成されたブロックされたイソシアネートプレポリマー生成物を含んでもよい。場合によっては、イソシアネート基をブロッキング剤と反応させることは、プレポリマー中の遊離イソシアネート含有量を０．１重量％未満、０．０１重量％未満、０．００１重量％未満、又は０重量％に減少させる。

【００２９】
イソシアネート末端プレポリマーは、１つ以上のポリオールと化学量論的に過剰の１つ以上のポリイソシアネートとの反応によって調製された任意のプレポリマーであり得る。「ポリイソシアネート」は、２つ以上のイソシアネート基を含有する任意の化合物を指す。ポリイソシアネートは、モノマーポリイソシアネート、ポリマーイソシアネート、イソシアネートプレポリマー、又はこれらの混合物を含み得る。ポリイソシアネートは、芳香族、脂肪族、芳香脂肪族（araliphatic）、若しくは脂環式ポリイソシアネート、又はこれらの混合物であり得る。好ましいポリイソシアネートは、芳香族ポリイソシアネートを含む。芳香族ポリイソシアネートとは、芳香族炭素原子に結合した少なくとも２つ以上のイソシアネート基を有する化合物を指す。好適なポリイソシアネートは、１．９以上、２．０以上、２．１以上、２．２以上、２．３以上、そして同時に、４．０以下、３．８以下、３．５以下、３．２以下、３．０以下、２．８以下、又は２．７以下の平均イソシアネート官能価を有し得る。好適なモノマーポリイソシアネートの例としては、トルエンジイソシアネート（toluene diisocyanate、ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（diphenylmethane diisocyanate、ＭＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（isophorone diisocyanate、ＩＰＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（hexamethylene diisocyanate、ＨＤＩ）、テトラメチレン－１，４－ジイソシアネート、シクロヘキサン－１，４－ジイソシアネート、ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、１－メトキシフェニル－２，４－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、４，４’－ビフェニレンジイソシアネート、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジフェニルジイソシアネート、及び３，３’－ジメチルジフェニルプロパン－４，４’－ジイソシアネート、これらの異性体、又はこれらの混合物が挙げられる。好ましいモノマージイソシアネートは、ＴＤＩである。

【００３０】
イソシアネート末端プレポリマーは、ポリエーテル骨格及びイソシアネート部分を含み得る。イソシアネート末端プレポリマーは、イソシアネート末端プレポリマーの重量に基づいて、１重量％以上、２．７重量％以上、５重量％以上、６重量％以上、８重量％以上、又は１０重量％以上、そして同時に、３０重量％以下、２５重量％以下、２０重量％以下、又は１５重量％以下のイソシアネート含有量を有し得る。本明細書におけるイソシアネート含有量は、ＡＳＴＭ　Ｄ５１５５－１９に従って測定する。イソシアネート末端プレポリマーを調製するために使用されるイソシアネートとしては、上述のモノマーポリイソシアネート、それらの異性体、それらのポリマー誘導体、又はそれらの混合物が挙げられる。好ましいイソシアネートは、トルエンイソシアネート（Toluene diisocyanate、ＴＤＩ）、そのポリマー誘導体、又はこれらの混合物である。

【００３１】
イソシアネート末端プレポリマーを調製するために使用されるＴＤＩは、とりわけ、トルエンジイソシアネートの２，４－異性体及び２，６－異性体であり得る。トルエンジイソシアネート系プレポリマーは、一般に、脱ブロック化及び反応の容易さとともに、より低い脱ブロック化温度をもたらすので、望ましい。２つ以上の有機ポリイソシアネートの混合物も使用され得る。

【００３２】
イソシアネート末端プレポリマーを調製するために使用されるポリオールは、例えば、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブテンジオール、１，４－ブチンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチル－グリコール、ビス（ヒドロキシ－メチル）シクロヘキサン、例えば、１，４－ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、２－メチルプロパン－１，３－ジオール、メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリオキシエ

チレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレン－ポリオキシエチレングリコール、又はこれらの混合物を含む、当該技術分野において公知の任意のポリオールであり得る。

【００３３】

好適なポリオールとしては、エチレンオキシド（ethylene oxide、ＥＯ）、プロピレンオキシド（propylene oxide、ＰＯ）、ブチレンオキシド（butylene oxide、ＢＯ）、又はこれらの組み合わせなどのアルキレンオキシドを、２～８つの活性水素原子を有する開始剤に付加することによって調製されたポリエーテルポリオールが挙げられ得る（例えば、開始剤がヒドロキシル基を含み、アミンを除外するように）。例えば、ポリマー配合物のためのポリエーテルポリオールは、数平均分子量（ダルトン（Ｄａ）又はｇ／ｍｏｌ）において１００～１００００Ｄａ（例えば、１０００Ｄａ～８０００Ｄａ、２０００Ｄａ～６０００Ｄａ、３，０００Ｄａ～５０００Ｄａ、３５００Ｄａ～４５００Ｄａなど）を有するものを含み得る。ポリエーテルポリオールは、１分子当たり２～８つ、少なくとも２つ、少なくとも３つ、最大８つ、又は最大６つの活性水素原子の官能価を有し得る。プレポリマー形成に使用されるポリエーテルポリオールは、１０～２００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ（例えば、３０～６０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇなど）のヒドロキシル価を有し得る。１つ以上のポリエーテルポリオールは、エチレンオキシドでキャップされたポリオキシプロピレンジオール若しくはトリオール及び／又はポリオキシプロピレンジオール若しくはトリオールなどのポリオキシプロピレン含有ポリオールを含んでもよい。例示的なポリエーテルポリオールは、ＶＯＲＡＮＯＬ（商標）の商品名でＤｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能である。いくつかの実施形態では、ポリオールの官能価は、１．９～３．１であり、数平均分子量は、５００～１００００Ｄａである。

【００３４】

開始剤のアルコキシル化によるポリオールの製造は、当該技術分野において公知の手順によって行われ得る。例えば、ポリオールは、アルキレンオキシド（ＥＯ、ＰＯ、若しくはＢＯ）、又はアルキレンオキシドの組み合わせを、アニオン若しくはカチオン反応によって、又は複金属シアン化物（double metal cyanide、ＤＭＣ）触媒の使用によって開始剤に付加することによって作製され得る。いくつかの用途では、１つのアルキレンオキシドモノマーのみが使用されてもよく、いくつかの他の用途では、モノマーのブレンドが使用されてもよく、場合によっては、モノマーの逐次添加（ＰＯに続いてＥＯ供給、又はＥＯに続いてＰＯなど）が使用されてもよい。

【００３５】

コポリマーの場合、ポリエーテルポリオールは、ブロック及び／又はランダムコポリマー並びにキャップされたコポリマーであってもよい。他の有用なポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ヒドロキシル末端ポリ（ブタジエン）ポリオール、ポリアクリレートポリオール、及びアミン開始ポリオールが挙げられる。アミン開始剤を有する（かつ任意選択で、自己触媒活性であってもよい）例示的なポリオールは、ＶＯＲＡＮＯＬ（商標）及びＶＯＲＡＣＴＩＶＥ（商標）ポリオールの商品名でＤｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能である。

【００３６】

イソシアネート末端プレポリマーは、例えば、米国特許第４，２９４，９５１号、同第４，５５５，５６２号及び同第４，１８２，８２５号、並びに国際公開第２００４／０７４３４３号に開示されている、当業者に公知の標準的な手順によって調製され得る。反応物を混合し、加熱して、ポリオールとポリイソシアネートとの反応を促進し得る。反応温度は、３０℃～１５０℃（例えば、６０℃～１００℃）の範囲内であろう。反応は、水分を含まない雰囲気中で実行され得る。窒素及び／又はアルゴンなどの不活性ガスを使用して、反応混合物を覆ってもよい。所望であれば、イソシアネート末端プレポリマーの調製中に不活性溶媒を使用することができるが、不活性溶媒は、除外してもよい。ウレタン結合の形成を促進する触媒を使用してもよい。ブロックされたイソシアネートプレポリマーを製造するために、ブロッキング剤は、イソシアネートプレポリマーの形成中に、イソシ

アネートプレポリマーの形成後に、又はポリオールへのポリイソシアネートの導入前にポリイソシアネートに添加され得る。触媒は、少量で使用されてもよく、例えば、各触媒は、ブロックされたイソシアネートプレポリマーを形成するためのブロックされたプレポリマーの総重量の０．００１５重量％～５重量％で用いられる。この量は、触媒又は触媒混合物、及びポリオールとイソシアネートとの反応性、並びに当業者によく知られている他の要因に依存する。

【００３７】

イソシアネートプレポリマー及び／又はブロックされたイソシアネートプレポリマーは、いくつかの実施形態では、アミン系触媒及び／又はスズ系触媒を含み得る触媒を使用して形成され得る。例示的な触媒としては、三級アミン触媒及び有機スズ触媒が挙げられる。市販品の例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，４－ブタンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルピペラジン、１，４－ジアゾビシクロ－２，２，２－オクタン、ビス（ジメチルアミノエチル）エーテル、トリエチレンジアミン、二ラウリン酸ジブチルスズ、トリエチレンジアミン、及びアルキル基が４～１８個の炭素原子を含有するジメチルアルキルアミンが挙げられる。様々な触媒の混合物が使用されてもよい。

【００３８】

ブロックされたイソシアネートプレポリマーは、いくつかの実施形態では、イソシアネートプレポリマー上のイソシアネート官能基のうちの１つ以上を１つ以上のブロッキング剤と混合及び反応させることによって形成され得る。イソシアネート末端プレポリマーとの反応のためのブロッキング剤は、モノフェノール類（例えば、芳香族環又は芳香族環に直接結合した単一水酸基［ＨＯ－］）、芳香族環上の水素又はヒドロキシル以外の少なくとも１つの置換原子又は基を有する置換モノフェノール類、芳香族環上に少なくとも１つのヒドロカルビル置換基を有する置換モノフェノール類、ノニルフェノールなどのアルキルフェノール、又はカルダノールなどのアルケニルフェノールを含んでもよい。ブロッキング剤は、カシューナッツ加工の副産物であるカシューナッツ殻液（cashew nutshell liquid、ＣＮＳＬ）などのカルダノール系ブロッキング剤を含んでもよい（例えば、カシューナッツのナッツと殻との間の層から抽出されてもよい）。場合によっては、ＣＮＳＬは、ＣＮＳＬの総重量に基づいて、少なくとも８５重量％のカルダノール含有量を有してもよく、その結果、ＣＮＳＬは、カルダノールを主成分として含み、カルドール、メチルカルドール、及び／又はアナカルド酸を副成分として更に含んでもよい。ＣＮＳＬは、加熱プロセス（例えば、カシューナッツからの抽出時）、脱炭酸プロセス、及び／又は蒸留プロセスにかけることができる。ＣＮＳＬは、ＣＮＳＬの総重量に基づく重量パーセント（重量％）において少なくとも８５重量％（例えば、８５重量％～１００重量％、９０重量％～９９重量％、９１重量％～９８重量％、９２重量％～９８重量％、９３重量％～９８重量％など）のカルダノールを含む。ＣＮＳＬは、８．５重量％未満（例えば、０．５重量％～８重量％、０．５重量％～５重量％、０．５重量％～３重量％など）のカルダノールを含んでもよく、合計１００重量％に基づく残部は、メチルカルダノール及び／又はアナカルジン酸である。脱炭酸ＣＮＳＬは、場合によっては、少なくとも１つの蒸留プロセスによって調製され得る。ブロッキング剤は、ブロッキング剤の基の当量がブロックされるイソシアネート基の量を超えるような量で使用され得る。ブロッキング剤は、ブロッキング剤の基の当量がブロックされるイソシアネート基の量に対応するような量で使用され得る。例えば、ブロッキング剤は、ブロックされるイソシアネート基のモルパーセント（モル％）において少なくとも１００モル％、少なくとも１１０モル％、少なくとも１２０モル％、少なくとも１５０モル％、又は少なくとも２００モル％で添加され得る。場合によっては、過剰のブロッキング剤の適用は、全てのイソシアネート基の本質的に完全な反応を得ることができる。いくつかの実施形態では、過剰なブロッキング剤は、ブロックされるイソシアネート基のモルパーセント（モル％）において２０モル％以下、１５モル％以下、１０モル％以下、又は５モル％以下で添加され得る。例えば、イソシアネート

ブロッキングに使用されるブロッキング剤基の量は、ブロックされるプレポリマーのイソシアネート基の量に基づいて、１００モル％～１１０モル％であってもよい。

【００３９】

ブロッキング剤は、ブロックされたプレポリマーの重量パーセント（重量％）において少なくとも１重量％、３重量％、５重量％、７重量％、９重量％、１０重量％、１２重量％、及び／又は１３重量％で存在し得る。いくつかの実施形態では、ブロッキング剤は、ブロックされたプレポリマーの重量パーセント（重量％）において最大１４重量％、２０重量％、３０重量％、４０重量％、５０重量％、６０重量％、又は７０重量％で存在し得る。いくつかの実施形態では、ブロッキング剤は、ブロックされたプレポリマーの重量パーセント（重量％）において１重量％～７０重量％、５重量％～６０重量％、７重量％～５０重量％、又は１０重量％～５０重量％で存在し得る。

【００４０】

いくつかの実施形態では、ブロックされたイソシアネートプレポリマーは、カルダノールなどのブロッキング剤でブロックする前に、２～１５％のＮＣＯを有する、５００～２５００Ｄａの数平均当量及び１．９～３．１の官能価の全てのＰＯポリオールを使用して、ＴＤＩから作製される。本明細書に開示されるブロックされたイソシアネートプレポリマーはまた、市販のブロックされたイソシアネートプレポリマーを含んでもよい。

【００４１】

Ｂ．）アミン組成物

アミン組成物（又はＢ側）は、１つ以上のアミン、１つ以上の熱伝導性充填剤、及び他の添加剤を含有してもよい。アミン組成物は、モノアミン、ジアミン、及びより高次のアミン（例えば、トリアミン、テトラアミンなど）の組み合わせを含んでもよい。アミン官能基のタイプ及び数の選択は、いくつかの実施形態では、最終生成物の硬化プロファイル及び硬度を調整するために使用され得る。例えば、より高い反応性を有する１つ以上の一級アミンを含有するアミン又はポリアミンの選択は、熱伝導性組成物の硬化速度及び全体的な硬度を増加させるために使用され得る。

【００４２】

いくつかの実施形態では、アミン組成物は、アミン組成物の重量パーセント（重量％）において０．２重量％～４０重量％、０．５重量％～３０重量％、又は１重量％～１５重量％で存在する少なくとも１つのアミンを含み得る。アミン組成物は、重量パーセント（重量％）において４０重量％～９８重量％、５０重量％～９８重量％、６０重量％～９８重量％、７５重量％～９８重量％、又は８０重量％～９８重量％で存在する熱伝導性充填剤を含み得る。

【００４３】

アミン組成物は、１つ以上の二級又は一級アミン（これらの混合物を含む）を含み得る。好適なアミンとしては、ジシクロヘキシルアミン（dicyclohexylamine、ＤＣＨＡ）、シクロヘキシルアミン（cyclohexylamine、ＣＨＡ）、エチレンジアミン（ethylene diamine、ＥＤＡ）、イソホロンジアミン（isophorone diamine、ＩＰＤＡ）、トリスアミノプロピルアミン、ＬＡＲＯＭＩＮＥ（商標）、及びＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（商標）ポリエーテルアミンが挙げられ得る。一実施形態では、アミンは、脂肪族アミンである。一実施形態では、アミン組成物は、独立して一級又は二級アミンであり得る少なくとも２つのアミン基を有するポリアミンを含んでもよい。別の実施形態では、ポリアミンは、独立して一級又は二級アミンであり得る少なくとも３つのアミン基を含有してもよい。更に別の実施形態では、ポリアミンは、独立して一級又は二級アミンであり得る６つ以下のアミン基を含有してもよい。本明細書に開示されるアミン組成物中のアミンは、少なくとも１．５、少なくとも２．０、又は少なくとも３．０の平均一級アミン官能価及び／又は平均二級アミン官能価を有し得る。アミン組成物はまた、６．０以下の平均一級アミン官能価及び／又は平均二級アミン官能価を有するアミンを含有してもよい。アミン組成物は、いくつかの実施形態では、液体として存在する１つ以上のアミンを含有し得る。

【００４４】

アミン官能基と結合した他の部分も利用され得る。例えば、５００Ｄａを超える数平均分子量の一級及び二級アミン末端ポリエーテルポリオールを含み、２～６つのアミン官能基、好ましくは２～３つのアミン官能基、並びに１００Ｄａ～７０００Ｄａ、１００Ｄａ～３０００Ｄａ、及び１００Ｄａ～２５００Ｄａのアミン当量を有する、ポリエーテルアミン（アミン末端ポリエーテルポリオール）が利用され得る。混合物もまた使用することができる。いくつかの実施形態では、アミン組成物は、３００Ｄａ～７０００Ｄａの数平均分子量及び２より大きく３．５未満の平均官能価を有する１つ以上のポリエーテルアミンを含んでもよい。これらの材料は、当該技術分野において公知の様々な方法によって作製され得る。

【００４５】

本開示において有用なポリエーテルアミンとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、又はこれらの混合物などの低級アルキレンオキシドが添加された適切な開始剤から作製された樹脂が挙げられ、得られるヒドロキシル末端ポリオールは、次いでアミノ化される。２つ以上の酸化物が使用される場合、それらは、ランダム混合物として、又は一方若しくは他方のポリエーテルのブロックとして存在してもよい。アミノ化ステップにおいて、ポリオール中の末端ヒドロキシル基は、アミノ化を容易にするために、本質的に全て二級ヒドロキシル基であってもよい。場合によっては、本開示において有用なアミン末端ポリエーテル樹脂は、それらの活性水素の５０パーセント超をアミン水素の形態で有し得る。エチレンオキシドが使用される場合、ヒドロキシル末端ポリオールを少量の高級アルキレンオキシドでキャップして、二級ヒドロキシル基である末端ヒドロキシル基の数を増加させてもよい。そのように調製されたポリオールは、次いで、例えば米国特許第３，６５４，３７０号に記載されているような公知の技術によって還元的にアミノ化され、その開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【００４６】

実際には、アミン組成物は、二官能性及び三官能性材料並びに／又は異なる分子量若しくは異なる化学組成材料の混合物を含む、１つ以上の高分子量ポリエーテルアミンを含んでもよい。いくつかの実施形態では、アミン組成物は、一級アミンである。「高分子量」という用語は、３００Ｄａ～７０００Ｄａの範囲の分子量を有するポリエーテルアミンを含むことが意図される。アミン組成物は、ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（商標）Ｔ－４０３、ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（商標）Ｔ－３０００、及びＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（商標）Ｔ－５０００を含む、Ｈｕｎｔｓｍａｎ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから入手可能なポリエーテルアミンの一級脂肪族ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（商標）シリーズなどの１つ以上のポリエーテルアミンを含んでもよく、又はＢＡＳＦから入手可能ＢＡＸＸＯＤＵＲ（商標）ＥＣ　３００３及びＢＡＸＸＯＤＵＲ（商標）ＥＣ　３１１を含む。

【００４７】

熱伝導性充填剤

熱伝導性組成物はまた、必要に応じて、Ａ側及び／又はＢ側組成物中に１つ以上の熱伝導性充填剤を含んでもよい。本明細書に開示される充填剤は、少なくとも１Ｗ／ｍ・Ｋ、少なくとも５Ｗ／ｍ・Ｋ、又は少なくとも２０Ｗ／ｍ・Ｋの熱伝導度を有し得る。いくつかの実施形態では、本明細書に開示される充填剤は、１０００Ｗ／ｍ・Ｋ未満、又は１００Ｗ／ｍ・Ｋ未満の熱伝導度を有し得る。本明細書に開示される充填剤は、組成物の全体的な重量を低減し、自動車、ＥＶ、及び他の用途分野における重量を低減するために、低密度を有し得る。一実施形態では、充填剤密度は、＜６ｇｍ／ｃｃ、＜４ｇｍ／ｃｃ、又は＜２．５ｇｍ／ｃｃである。本明細書に開示される充填剤はまた、＞０．５ｇｍ／ｃｃの充填剤密度を有し得る。充填剤硬度はまた、材料の加工中の装置の摩耗及び引き裂きを減少させる要因である。いくつかの実施形態では、充填剤は、＜９．５、＜５．５、＜４、又は１以上のモース硬度を有する。

【００４８】

本明細書に開示される熱伝導性充填剤は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、金属カルボネート、金属スルフェート、天然及び合成鉱物、主にシリケート、

並びにケイ酸アルミニウムのうちの１つ以上を含んでもよい。充填剤の例としては、石英、溶融シリカ、天然シリカ、合成シリカ、天然酸化アルミニウム、合成酸化アルミニウム、アルミニウム三水和物（aluminum trihydrate、ＡＴＨ）、中空充填剤、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、マイカ、酸化亜鉛、窒化アルミニウム、炭化タングステン、ムライト、ウォラストナイト、タルク、グリマー、カオリン、ベントナイト、キソライト、アンダルサイト、ゼオライト、ドロマイト、ガラス粉末／繊維／布、他の有機又は無機粒子状充填剤が挙げられる。充填剤の例としては、チタン酸バリウム、炭素繊維、ダイヤモンド、グラファイト、オニキス、及びこれらの組み合わせも挙げられる。熱伝導性組成物は、それらの最終状態で配合物中に添加されるか、又はその場で形成されるかのいずれかである、例えば、１つ以上の充填剤、及びこれらの混合物を含んでもよい。場合によっては、充填剤は、１０ｋＶ／ｍｍを超える絶縁耐力によって定義されるように、熱伝導性かつ電気絶縁性であってもよい。熱伝導性充填剤は、当該技術分野において公知であり、市販されており、例えば、米国特許第６，１６９，１４２号を参照されたい。

【００４９】

本明細書に開示される充填剤は、板状、繊維状、球状、顆粒状、針状などの形状を含む形態を有してもよく、これらは、結晶性、半結晶性若しくは非晶質、又はこれらの任意の組み合わせであってもよい。粒子は、電子顕微鏡写真によって判定されるように、アスペクト比が３以下である限り、球形、ほぼ球形、半球形、又は不規則形状であり得る。

【００５０】

本開示の熱伝導性充填剤は、熱伝導性組成物のＡ側及び／又はＢ側に組み込む前に、処理剤で改質することができる。場合によっては、Ａ側成分又はＢ側成分に添加する前に熱伝導性充填剤を改質することにより、貯蔵安定性及び取り扱いを改善することに加えて、成分の粘度又は圧搾力の増加を低減することができる。例えば、Ｂ側への処理剤の添加は、組成物のレオロジーの望ましくない変化をもたらし、これは組成物の粘度／圧搾力の望ましくない増加をもたらす可能性がある。

【００５１】

本明細書に開示される処理剤は、熱伝導性充填剤の表面の疎水性／親水性を変え、充填剤とポリマーとの相互作用を改善し、得られる熱伝導性組成物の粘度及び圧搾力を改質するために使用され得る。例えば、充填剤は、シランなどの処理剤と反応させてもよく（シラン化とも呼ばれるプロセス）、これにより、充填剤のブロックされたイソシアネート及び／又はアミン組成物との相溶性を高めることができる。処理剤としては、脂肪酸、シラン処理剤、チタネート、ジルコネート、アルミネート、又はシラザン化合物が挙げられ得る。いくつかの実施形態では、シラン処理剤は、表面処理及び／又は充填剤への化学結合を容易にするために、少なくとも１つのアルコキシ基を含有してもよい。シラン処理剤はまた、例えば、アルキル、ヒドロキシル、ビニル、アリル、ヒドロシリル（すなわち、ＳｉＨ）、又は配合物と反応し得るか、若しくは配合物と適合性若しくは混和性であり得る他の官能基を含む、別の基を含んでもよい。シラン処理剤は、$Si(OR)_n(R')_{4-n}$の化学構造を有し得、式中、ｎは１～３の整数であり、Ｒは独立してＣ１～Ｃ３アルキル基であり、Ｒ’は独立してＣ１～Ｃ２０のアルキル基であり、少なくとも１つのＲ’はＣ５～Ｃ２０から選定される。いくつかの実施形態では、シラン処理剤は、ヘキサデシルトリメトキシシランなどのＣ５～Ｃ２０アルキルシランを含んでもよい。

【００５２】

処理剤は、Ａ側及び／又はＢ側への導入前の前処理として充填剤に適用されてもよく、又は未処理の熱伝導性充填剤とともにＡ側に提供されてもよい。濃度は、処理剤の性質及び熱伝導性充填剤タイプに応じて変動し得る。本明細書に開示される処理剤は、重量パーセント（重量％）において０．５重量％～１０重量％、０．５重量％～７．５重量％、又は０．５重量％～５重量％で充填剤に添加され得る。いくつかの実施形態では、処理剤は、組成物のＡ側のみに添加される。いくつかの実施形態では、充填剤は、Ａ側又はＢ側へ

の添加の前に前処理される。

【００５３】

本開示の熱伝導性組成物において有用な充填剤の添加量は、変動し得る。本明細書に開示される熱伝導性充填剤は、熱伝導性組成物の総重量の重量パーセント（重量％）において４０重量％～９８重量％、５０重量％～９８重量％、６０重量％～９８重量％、７５重量％～９８重量％、又は８０重量％～９８重量％で存在し得る。充填剤は、合わされたときに上記範囲内のいずれかの充填剤濃度を有する熱伝導性組成物をもたらす等量又は異なる量で、Ａ側及び／又はＢ側に充填されてもよい。異なる充填剤サイズ／タイプをブレンドして、所望の充填剤の添加量及び配合物の粘度を得ることができることに留意されたい。

【００５４】

本明細書に開示される熱伝導性充填剤は、広い粒径分布を有してもよく、かつ／又は二峰性粒径分布を有してもよい。熱伝導性充填剤は、硬化前に許容可能な加工粘度のバランスを促進し、硬化後に許容可能な熱機械特性のバランスを促進するのに十分な平均粒径（D_{50}）及び幅を有し得る。本明細書に開示される充填剤の平均D_{50}粒径は、０．０５μｍ～５００μｍ、０．１μｍ～３００μｍ、０．５μｍ～１００μｍ、又は０．５μｍ～５０μｍの範囲にあってもよい。本明細書に開示される充填剤の平均D_{90}粒径は、０．０５μｍ～５００μｍ、１μｍ～３００μｍ、５μｍ～１００μｍ、又は１０μｍ～９０μｍの範囲にあってもよい。本明細書に開示される充填剤の平均D_{10}粒径は、０．０５μｍ～３０μｍ、０．１μｍ～１０μｍ、０．１μｍ～１０μｍの範囲にあってよい。場合によっては、スパンを制御して、得られる熱伝導性組成物の圧搾力を低下させてもよい。

【００５５】

本明細書に開示される充填剤は、２より大きい、３より大きい、又は４より大きい、又は５０未満のスパンによって特徴付けられる広い粒径を有し得る。場合によっては、熱伝導性充填剤は、一方の充填剤が０．１～２０μｍの範囲のD_{50}を有し、もう一方の充填剤が１０～２００μｍの範囲のD_{50}を有する、２つの充填剤をブレンドすることによって製造された二峰性粒径分布を有してもよい。

【００５６】

好ましい充填剤は、その低密度及び低硬度のためにアルミニウム三水和物である。好ましい充填剤は、スパン＞４を有する。０．１～１０ミクロンの範囲のD_{10}、５～５０ミクロンの範囲のD_{50}、及び５０～２００ミクロンの範囲のD_{90}。一実施形態では、充填剤は、Ｃ５～Ｃ２０シラン処理剤で前処理される。

【００５７】

触媒

熱伝導性組成物は、ブロックされたイソシアネート官能基とアミン基との反応を促進するために、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物又はアミン組成物のうちの少なくとも１つに混合された１つ以上の触媒を含んでもよい。触媒は、カルボンキシレート塩、三級アミン、アミジン、グアニジン、及びジアザビシクロ化合物から選択されるいずれか１つ又は２つ以上の任意の組み合わせ／混合物であり得る。いくつかの実施形態では、カルボキシレート塩は、金属カルボキシレートであり、更なる実施形態では、金属アルカノエートでのカルボキシレート塩、更なる実施形態では、カルボキシレート塩は、アルカリ金属カルボキシレートであり、更なる実施形態では、カルボンキシレート塩は、アルカリ金属アルカノエートである。好適な金属アルカノエートの例としては、オクタン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、酢酸カリウム、２－エチルヘキサン酸カリウム、又はこれらの混合物が挙げられる。いくつかの実施形態では、三級アミンは、立体障害三級アミン、長鎖三級アミン（すなわち、少なくとも６つの炭化水素のアミン置換基）、又は環状三級アミンである。好適な三級アミンの例としては、ジモルホリノジアルキルエーテル、ジ（（ジアルキルモルホリノ）アルキル）エーテル、例えば、（ジ－（２－（３，５－ジメチル－モルホリノ）エチル）エーテル）、トリエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル

シクロヘキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルピペラジン、４－メトキシエチルモルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン、又はこれらの混合物が挙げられる。いくつかの実施形態では、アミジン又はグアニジンは、Ｎ－ヒドロカルビル置換アミジン又はグアニジンである。更なる実施形態では、アミジン又はグアニジンは、環状アミジン又は環状グアニジンである。好適なアミジン又はグアニジンの例としては、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン（１，８－ｄｉａｚａｂｉｃｙｃｌｏ［５．４．０］ｕｎｄｅｃ－７－ｅｎｅ、ＤＢＵ）、１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカ－５－エン、ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン、及びＮ－メチル－１，５，７－トリアザビシクロドデセンが挙げられる。触媒は、２成分硬化性組成物の総重量に基づいて、０．００１重量％～５．０重量％、０．０１重量％～２．０重量％、又は０．０２重量％～０．５重量％の量で存在し得る。

【００５８】

添加剤

熱伝導性組成物は、水分捕捉剤（例えば、ゼオライト、モレキュラーシーブ、ｐ－トルエンスルホニルイソシアネート）、接着促進剤、チキソトロープ剤、染料若しくは顔料などの着色剤、酸化防止剤、界面活性剤などの湿潤剤、充填剤分散剤、増粘剤、相溶化剤、沈降防止剤、抗シネレシス剤、難燃剤、及び／又は充填剤処理剤を含み得る１つ以上の添加剤を含んでもよい。追加の任意選択の添加剤としては、熱安定剤、パラフィン、脂肪アルコール、ジメチルポリシロキサン、鎖延長剤、レオロジー改質剤及び増粘剤、例えば、ヒュームドシリカＡＥＲＯＳＩＬ　Ｒ２０２又はＡＥＲＯＳＩＬ　Ｒ８０５（ＥＶＯＮＩＫ）、老化及び風化に対する安定剤、可塑剤、抗菌剤、静真菌及び静菌物質が挙げられるが、これらに限定されない。一例では、添加剤は、ゼオライトなどのモレキュラーシーブ粉末（例えば、Ｗ．Ｒ．ＧｒａｃｅからのＳＹＬＯＳＩＶ）を含んでもよく、これは結晶性アルミノシリケートであってもよい。モレキュラーシーブは、全組成物の重量パーセント（重量％）において０．１重量％～２重量％で添加されてもよい。

【００５９】

熱伝導性組成物は、それぞれの組成物の重量パーセント（重量％）において１重量％～２０重量％、２重量％～１６重量％、又は４重量％～１５重量％の範囲の量で、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物又はアミン組成物のうちの少なくとも１つに混合された可塑剤を含み得る。可塑剤は、ポリウレタンにおいて有用であり、当業者に周知の一般的な可塑剤であってもよい。可塑剤は、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物又はアミン組成物のうちの少なくとも１つを分散させるか、又はその粘度を低下させるのに十分な量で存在してもよい。好適な可塑剤としては、ダイズ油、フタレート、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールジイソブチレート（2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate、ＴＸＩＢ）、テレフタレートなどが挙げられ得る。他の可塑剤としては、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジオクチル、及びフタル酸ジブチルなどのフタル酸アルキル、「ＨＢ－４０」として市販されているような部分水素化テルペン、エポキシ可塑剤、クロロパラフィン、並びにアルキルナフタレンが挙げられ得る。

【００６０】

熱伝導性組成物は、充填剤及び他の成分を安定化させる分散添加剤をＢ側に含んでもよい。分散添加剤は、立体的、電気立体的、又は静電的手段のいずれかを介して粒子を安定化するように機能し、非イオン性、アニオン性、カチオン性、又は両性イオン性であり得る。構造は、線状ポリマー及びコポリマー、頭－尾型修飾ポリマー及びコポリマー、ＡＢ－ブロックコポリマー、ＡＢＡブロックコポリマー、分岐ブロックコポリマー、グラジエントコポリマー、分岐グラジエントコポリマー、超分岐ポリエステル及びコポリマーを含む超分岐ポリマー及びコポリマー、星型ポリマー及びコポリマーであり得る。ＢＡＳＦ、Ｌｕｂｒｉｚｏｌ、ＲＴ　Ｖａｎｄｅｒｂｉｌｔ、及びＢＹＫは全て、分散剤の一般的な製造業者である。商品名としては、Ｌｕｂｒｉｚｏｌ　Ｓｏｌｓｐｅｒｓｅシリーズ、Ｖａｎｄｅｒｂｉｌｔ　Ｄａｒｖａｎシリーズ、ＢＡＳＦ　ＤｉｓｐｅｘシリーズＢＹＫ

ＤｉｓｐｅｒＢｙｋシリーズ、ＢＹＫ　ＬＰ－Ｃ　２ＸＸＸＸシリーズが挙げられる。グレードは、ＢＹＫ　ＤｉｓｐｅｒＢｙｋ　１６２、１８１、１８２、１９０、１９３、２２００、及び２１５２；ＬＰ－Ｃ　２２０９１、２２０９２、２２１１６、２２１１８、２２１２０、２２１２１、２２１２４、２２１２５、２２１２６、２２１３１、２２１３４、２２１３６、２２１４１、２２１４６、２２１４７、２２４３５；ＬＰ－Ｎ　２２２６９；Ｓｏｌｓｐｅｒｓｅ　３０００、及びＤａｒｖａｎ　Ｃ－Ｎを含むことができる。

【００６１】

いくつかの実施形態では、分散添加剤は、ポリエステル側鎖によって立体的に保護されたアミン基を含有する超分岐ポリエステルである。本明細書に開示される分散添加剤は、組成物のＢ側中に０．０１重量％～２重量％、０．１重量％～１重量％、又は０．１重量％～０．５重量％の量で存在し得る。

【００６２】

Ｃ．調製方法

熱伝導性組成物を形成するために合わせる前に、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物及び／又はアミン組成物は、２５０Ｎ以下、１５０Ｎ以下、又は８５Ｎ以下の圧搾力を有し得る。ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物及び／又はアミン組成物は、３５Ｎ～２５０Ｎ、３５Ｎ～１５０Ｎ、又は３５Ｎ～８５Ｎの範囲の圧搾力を有し得る。いくつかの実施形態では、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物及びアミン組成物は、３日間にわたる＜５０％の粘度変化、又は７日間にわたる６０℃での加熱後に＜２０％の粘度変化を示し得る。

【００６３】

本開示の熱伝導性組成物の調製は、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物及びアミン組成物のそれぞれの成分を混合し、成分を合わせて最終混合物を調製することによって達成され得る。好適な混合技術としては、Ｒｏｓｓ　ＰＤミキサ（Ｃｈａｒｌｅｓ　Ｒｏｓｓ）、Ｍｙｅｒｓミキサ、ＦｌａｃｋＴｅｋ　Ｓｐｅｅｄｍｉｘｅｒ、又は異なる成分を均一に分配する当該技術分野において公知の他のミキサの使用が挙げられる。それぞれの配合物成分及び組成物は、一般に、任意の順序、様々な組み合わせ、及び様々な添加回数で、好都合かつ所望に応じて添加することができる。熱伝導性組成物を形成するための混合中に、又は混合前に（例えば、ブロックされたイソシアネート及び／又はアミン組成物に添加される）、上述の任意選択の分類された添加剤のいずれかを添加してもよい。配合物の成分のうちの１つ以上はまた、予備混合されてもよい。

【００６４】

組成物の様々な成分は、二軸押出などの連続プロセスを使用して混合することもできる。様々な流れを別々に押出機に供給するか、又は様々な組み合わせで予備混合して、ブロックされたイソシアネート組成物及びアミン組成物を形成することができる。そのようなプロセスは、大量生産に好適であり得る。

【００６５】

本開示はまた、熱伝導性組成物を調製するためのプロセスを提供し、このプロセスは、アミン組成物をブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物及び上記の任意選択の成分と混合することを含む。アミン組成物及びブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物は、ブロックされたイソシアネート基対アミン反応性基のモル比が、０．９０：１．１～１．１：０．９、例えば０．９０：１．１、０．９５：１．０５、０．９７：１．０３、又は１：１の範囲にあるように合わせることができる。同時に、硬化性組成物中のアミン組成物対ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物の体積比は、０．９０：１．１～０．９５：１．０５、０．９７：１．０３の範囲内、又は１：１の比で制御されてもよい。そのような体積比（すなわち、一貫した混合比）は、従来の２成分ポリウレタン系組成物のための既存の加工設備を使用して２成分硬化性組成物を調製できることを示す。

【００６６】

熱伝導性組成物の２つの主成分（すなわち、アミン組成物及びブロックされたイソシア

ネートプレポリマー組成物）は、互いに反応性であり、適用時に接触又は混合されると、硬化反応を受け、２つの成分の反応生成物は、２つの表面間に熱伝導性界面を提供することができる硬化した熱伝導性組成物である。ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物とアミン組成物との混合物は、０℃～６０℃、１０℃～５０℃、１５℃～４５℃、又は１８℃～３５℃（例えば、ＲＴ）の温度で硬化され得る。硬化は、測定可能な硬度を有する硬化した熱伝導性固体の最終的な形成を伴う、Ａ側とＢ側との混合後の粘度の増加によって示され得る。硬化した熱伝導性組成物は、４０～９５ショアＯＯ、５０～９０ショアＯＯ、又は６０～８５ショアＯＯの範囲の、ＡＳＴＭ　Ｄ－２２４０－１５によって決定される硬度の範囲を有し得る。

【００６７】

本明細書に開示される熱伝導性組成物は、１４日未満、１０日未満、又は７日未満で、一般に３０分を超える時間スケールで硬化し得る。硬化した熱伝導性組成物は、＞０．５Ｗ／ｍ・Ｋ、又は＞１Ｗ／ｍ・Ｋ、又は最も好ましくは＞１．５Ｗ／ｍ・Ｋ、又は＜５０Ｗ／ｍ・Ｋの熱伝導度を有し得る。いくつかの実施形態では、硬化した熱伝導性組成物は、１ｇｍ／ｃｃ～４ｇｍ／ｃｃ、１．５～３．５ｇｍ／ｃｃ、又は１．８～３．１ｇｍ／ｃｃの密度を有し得る。更に、Ａ側及びＢ側の粘度は、材料の容易な加工を可能にする。

【００６８】

本明細書に開示される熱伝導性組成物は、エネルギー貯蔵デバイスのためのギャップ充填剤又は接着剤として、及び電子車両バッテリ熱管理において有用であり得る。場合によっては、熱伝導性界面を提供するために、冷却板などのヒートシンクとバッテリモジュールなどの熱源との間に組成物を適用することができる。

【００６９】

組成物を標的表面に直接適用して無駄を最小限にするために、手動又は半自動分配ツールを使用することができる。一実施形態では、熱伝導性組成物は、ブロックされたイソシアネートプレポリマー組成物とアミン組成物とを合わせて、冷却プレート又はヒートシンクに自動混合計量分配システムを適用し、続いてバッテリセル、モジュール若しくはパック、又は他の熱源を設置することによって調製され得る。

【００７０】

更に、熱伝導性組成物は、熱界面ギャップパッドなどの予備硬化物品を形成するために使用され得る。一例において、予備硬化物品は、熱伝導性組成物を所望の厚さで硬化させ、物品を所望の形状に切断し、次いで必要に応じて圧縮して所定の位置に固定することによって形成され得る。本明細書に開示される組成物によって調製されたギャップパッドは、ヒートシンクと電子デバイスとの間の熱界面を提供及び／又は改善し、不均一な表面、空隙、及び粗い表面テクスチャに適応し得る。場合によっては、硬化物品はまた、衝撃減衰のために振動応力を低減するのに役立ち得る。

【実施例】

【００７１】

本開示の組成物及び方法を試験するために、様々な実施例を調製し、以下に列挙する配合物及び試験方法に従って試験した。本明細書の実施例は、本開示を例証することを意図しており、その範囲を限定するものではない。

【００７２】

実施例のための比較配合物及び試料配合物を調製するために使用した化学物質を表1に示す。

【００７３】

【表１】

表１：実施例配合物において使用した化学物質

成分	説明
ブロックされたイソシアネートプレポリマー－１	カルダノールでブロックする前に２．７％のNCO、粘度１５，０００～３０，０００Pa・sを有する、ポリプロピレンオキシド（約３kDa）から調製されたTDIベースのブロックされたイソシアネートプレポリマー
ブロックされたイソシアネートプレポリマー－２	TDI及びVORANOL（商標）２０００　LMのプレポリマー、ブロック前に１２％のNCO。カルダノールでブロックされた。
イソシアネートプレポリマー	１０％のNCO、０．１％未満の遊離TDIを有するTDIベースのプレポリマー
アミン－１	５０００の分子量、約０．８～０．９Pa・sの粘度を有するポリプロピレングリコール骨格に基づく一級トリアミン
アミン－２	４４０の分子量を有するポリプロピレングリコール骨格に基づく一級トリアミン
充填剤－１	０．５ミクロンのD_{10}、８ミクロンのD_{50}、及び８０ミクロンのD_{90}を有する疎水的に表面改質されたアルミニウム三水和物（ATH）。充填剤は、広い粒径分布を有する。
充填剤－２	いかなる表面処理もしない０．５ミクロンのD_{10}、８ミクロンのD_{50}、及び８０ミクロンのD_{90}を有する未改質ATH。充填剤は、広い粒径分布を有する。
可塑剤－１	ダイズ油のメチルエステル誘導体
可塑剤－２	アルキルスルホン酸フェニルエステル
ポリオールブレンド	2kDaのポリプロピレングリコール、4kDaのポリプロピレングリコール、及び1，４－ブタンジオールの４：４：１．２ブレンド
触媒－１	２－エチルヘキサン酸カリウム
触媒－２	三級アミン
触媒－３	１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン
触媒－４	ニラウリン酸ジブチルスズ
モレキュラーシーブ	３Åのゼオライト
青色染料	有機着色剤
シラン	ヘキサデシルトリメトキシシラン
分散添加物	超分岐ポリエステル

【００７４】

調製

配合物は、個々の成分を合わせ、高速ミキサを使用して混合することによって調製した。配合物のＡ側及びＢ側を別々に調製した。硬化のために、２液型組成物（Ａ側及びＢ側）を、高速ミキサを使用して１：１重量比（別段の指定がない限り）で混合し、室温で硬化させた。

【００７５】

試験方法

ショアＯＯデュロメータを使用して硬度を測定した。圧搾力は、５０ｋｇのロードセルを装備したＴＡ．ＸＴｐｌｕｓテクスチャアナライザを使用して測定した。それぞれの試料を平坦なアルミニウム基材上に分配した後、４０ｍｍの直径を有するアクリルプローブを下げて、試験材料を平坦な基材に対して挟み、標準的な５．０ｍｍのギャップ厚さを達成した。あらゆる過剰なオーバーフロー材料を、フラットエッジスパチュラで切り取った。切り取り後、試験を開始し、力を記録しながらプローブを１．０ｍｍ／秒の速度で０．３ｍｍの最終厚さまで移動させた。０．５ｍｍのギャップで記録された特定の力の値を、「圧搾力」として報告する。試料の調製から７日以内に圧搾力値を測定した。

【００７６】

試料の熱伝導度は、Ｈｏｔ　Ｄｉｓｋ　Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｃｏｎｓｔａｎｔｓ　Ａｎａ

ｌｙｚｅｒ（ＴＰＳ ２５００Ｓ、Ｔｈｅｒｍｔｅｓｔ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ、Ｃａｎａｄａ）を使用してＩＳＯ ２２００７－２に従って測定した。全ての測定は、１５０ｍＷの加熱出力及び５秒の測定時間で、２～６ｍｍのカップによる両面測定を使用して、Ｋａｐｔｏｎケース入り熱プローブを用いて行った。

【００７７】

実施例１：室温硬化性熱伝導性組成物

熱伝導性組成物及び比較配合物を調製し、硬化特性及び得られる硬度を分析した。表２は、試験された試料の組成及びそれらのそれぞれの特性を列挙し、Ｅ試料は、本開示に従って調製された組成物を表し、ＣＥ試料は、比較配合物を表す。試料成分について報告された値は、他に示されない限りグラムで提供される。

【００７８】

【表２】

表2:実施例1についての試料配合物及び結果

試料	E1		E2		CE1	
	A側	B側	A側	B側	A側	B側
ブロックされたイソシアネートプレポリマー－１	6．4	－	7．43	－	－	－
イソシアネートプレポリマー	－	－	－	－	10	－
可塑剤－１	7．81	5．91	7．43	5．91	－	－
可塑剤－２	－	－	－	－	5	－
アミン－１	－	7．84	－	8．87	－	－
ポリオールブレンド		－	－	－	－	15
触媒－１	－		－	0．49	－	－
触媒－３		0．01				
充填剤－１	85．5	86	84．16	83．74	84．16	84．16
青色染料	0．04					
モレキュラーシーブ	0．25	0．25	0．99	0．99	0．99	0．99
外観	滑らかなペースト	滑らかなペースト	滑らかなペースト	滑らかなペースト	固体	パテ
組成物の特性						
圧搾力[N]	100	121	136	98	実行できなかった	－
熱伝導度[W／m･K]	2．15	2．22	2．06	1．97	－	－
2日硬度（ショアOO）	－		55		実行できなかった	
5日硬度（ショアOO）	77		－		実行できなかった	
7日硬度（ショアOO）	81		85		実行できなかった	
＞14日硬度（ショアOO）	81		85		実行できなかった	

【００７９】

試料Ｅ１及びＥ２は、高い熱伝導度（＞１．５Ｗ／ｍ・Ｋ）、＜１５０Ｎの圧搾力、及び６０～９０の範囲内のショアＯＯ硬度を示した。試料Ｅ１及びＥ２はまた、低密度ＡＴＨ充填剤を利用し、推定約２．０ｇｍ／ｃｃの低密度の最終生成物を与える。対照的に、ＣＥ１は、ブロックされていないイソシアネートプレポリマーを含み、充填剤と配合された場合、Ａ側は、１日以内に急速に固体に増粘し、ブロックされていないプレポリマーの充填剤上の反応性基との非相溶性を強調し、許容可能なギャップ充填剤として使用できなかった。

【００８０】

実施例２：硬化時間に対する触媒の効果

いくつかの触媒を評価して、熱伝導性組成物の硬化特性に対するそれらの効果を調べた。表３に示すＡ側組成物を、Ｅ３～Ｅ６用のＢ側組成物とともに硬化させた。触媒－１、触媒－２、及び触媒－３は、硬化反応を著しく加速することが見出され、触媒－３は、低い触媒充填量で１日で完全な硬化を誘導することができた。触媒－４を使用するＣＥ２は

、１日目ではるかに低い硬化硬度を有し、本明細書に開示される特定の触媒の利点を示した。

【００８１】

【表３】

表3:実施例2についての試料配合物及び結果						
試料		E3	E4	E5	E6	CE2
	A側	B側	B側	B側	B側	B側
ブロックされたイソシアネートプレポリマー－１	10.4	－	－	－	－	－
アミン－１	－	12.55	12.55	12.55	12.66	12.55
可塑剤－１	4.46	2.16	2.16	2.16	2.18	2.16
触媒－１	－	0.98	－	－	－	－
触媒－２	－	－	0.98	－	－	－
触媒－３	－	－	－	0.98	0.12	
触媒－４	－	－	－	－	－	0.98
充填剤－１	84.16	83.33	83.33	83.33	84.06	83.33
モレキュラーシーブ	0.99	0.98	0.98	0.98	0.99	0.98
組み合わされた組成物の特性						
１日硬度（ショアOO）	－	65	85	65＊	85	20－30
７日硬度（ショアOO）	－	85	85	65	85	－
＞14日硬度（ショアOO）	－	85	85	65	85	－

＊Ｅ５は、混合直後に硬化した。

【００８２】

実施例３：圧搾力を制御するための可塑剤の使用

以下の実施例は、非常に低い圧搾力（＜６０Ｎ）が記載された組成物で達成可能であることを示す。更に、６０℃で２週間の配合物の熱老化は、圧搾力の２５％未満の増加をもたらし、組成物が安定であることを示す。

【００８３】

【表４】

表4:実施例3についての試料配合物及び結果		
試料	E7	
	A側	B側
ブロックされたイソシアネートプレポリマー－１	5.38	0
アミン－１	0	6.25
可塑剤－１	8.97	7.83
触媒－３	0	0.01
充填剤－１	85.46	85.91
青色染料	0.2	0
組成物の特性		
圧搾力[N]	53	56
圧搾力[N]／60℃で2週間	63	58
熱伝導度[W／m.K]	2.136	2.323

【００８４】

実施例４：分散添加剤の効果

この実施例では、Ｂ側組成物の圧搾力を低下させるために分散添加剤を含有する試料を、分散添加剤を省いた比較試料とともに分析した。試料をＲｏｓｓダブルプラネタリーミキサで調製した。結果は、ＣＥ３が高い圧搾力（＞２００Ｎ）を示し、一方で、Ｂ側組成物も加工性の低い乾燥固体であったことを示す。対照的に、Ｅ８のＢ側は、より低い圧搾力（＜１５０Ｎ）で加工可能なペーストのままであった。

【００８５】

【表５】

表5:実施例4についての試料配合物及び結果				
試料	CE3		E8	
	A側	B側	A側	B側
ブロックされたイソシアネートプレポリマーー1	2．5	ー	2．5	ー
アミンー2	ー	0．60	ー	0．60
可塑剤ー1	6．7	8．16	6．7	7．66
触媒ー3	ー	0．02	ー	0．02
青色染料	0．05	ー	0．05	ー
充填剤ー1	90．75	91．23	90．75	91．23
分散添加物	ー	ー	ー	0．5
組成物の特性				
外観	滑らかなペースト	乾燥ペースト	滑らかなペースト	滑らかなペースト
圧搾力[N]	135	203	135	131
熱伝導度[W／m．K]	2．989	3．08	2．989	3．097
硬度ーショア00	ー		65	

【００８６】

実施例５：充填剤表面改質

この実施例では、熱伝導性組成物を調製して、Ａ側成分及びＢ側成分の得られる粘度及び圧搾力並びにそれらのそれぞれの保存安定性に対する充填剤表面改質の影響を調べた。保存安定性の評価のために、試料をガラスバイアルに充填し、窒素を詰め、テープで留め、６０℃のオーブン中に保持した。６０℃で１週間老化させた後、試料を室温に冷却した後、圧搾力を測定した。

【００８７】

ＣＥ４及びＣＥ５は、表面処理をすることなく、シラン処理剤が添加された、広い粒径を有する充填剤を有する。両方の試料についてのＢ側の圧搾力は、６０℃で１週間老化させた後に有意に増加した。試料ＣＥ４及びＣＥ５についてのＢ側はまた、室温で７日間貯蔵した後に硬い外観を有し、ペーストにするために６０℃に加熱する必要があった。

【００８８】

Ｅ９及びＥ１０は、広い粒径及び疎水性表面処理を伴う前処理された充填剤を有する。６０℃で１週間老化させた後、Ｂ側の圧搾力に有意な増加は見られなかった。Ｂ側もいかなる加熱も必要とすることなくペーストのままであった。実証されるように、Ｅ９及びＥ１０は、それぞれ７３及び７１ショアＯＯの硬度を有する硬化した熱伝導性組成物を製造した。

【００８９】

【表６】

表6A：実施例5についての試料配合物及び結果				
試料	CE4		E9	
	A側	B側	A側	B側
ブロックされたイソシアネートプレポリマー－２	16	0	16	0
アミン－２	0	19．6	0	19．6
可塑剤－１	14．13	9．76	19．13	14．76
触媒－３	0	0．0125	0	0．0125
青色染料	0．5	0	0．5	0
シラン	5	5	－	－
充填剤－１（表面処理）	－	－	214．38	215．63
充填剤－２（未処理）	214．38	215．63	－	－
組成物の特性				
１週間後の外観	軟質ペースト	固体－混合するために60℃で加熱する必要がある	軟質ペースト	軟質ペースト
圧搾力［N］	93	98	103	99
60℃で1週間後の圧搾力［N］	101	175	99	92
熱伝導度［W／m．K］	2．139	2．128	2．096	2．136
硬度－ショア00	72		73	

【００９０】

【表７】

表6B：実施例5についての試料配合物及び結果				
試料	CE5		E10	
	A側	B側	A側	B側
ブロックされたイソシアネートプレポリマー－２	5	－	5	－
アミン－１	－	1．19	－	1．19
可塑剤－１	9．4	11．91	13．4	15．81
触媒－３	－	0．04	－	0．04
分散添加物	－	0．4	－	0．5
青色染料	0．1	－	0．1	－
充填剤－１（表面処理）	－	－	181．5	182．46
充填剤－２（未処理）	181．5	182．46	－	－
シラン	4	4	－	－
組成物の特性				
圧搾力［N］	158	97	115	97
外観	軟質ペースト	軟質ペースト	軟質ペースト	軟質ペースト
１週間後の外観	軟質ペースト	固体－混合するために60℃で加熱する必要がある	軟質ペースト	軟質ペースト
60℃で1週間後の圧搾力［N］	197	＞ 500	139	88
熱伝導度［W／m．K］	2．986	3．218	2．914	2．924
硬度－ショア00	80		71	

【００９１】

上記は例示的な実施形態を対象としているが、その基本的な範囲から逸脱することなく他の更なる実施形態が考案されてもよく、その範囲は以下の特許請求の範囲によって決定される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/027676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/10 C08G18/18 C08G18/20 C08G18/22 C08G18/38
C08G18/48 C08G18/80 C08K5/00 C08K9/06 C08L75/00
C08G18/76 C08G18/08
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B C08G C08K C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/236440 A1 (DDP SPECIALTY ELECTRONIC MAT US LLC [US]) 26 November 2020 (2020-11-26) pages 22-25, par. 095-96; tables 1-2, carbamate prepolymer-1; pages 28-29, tables 6-7, ex. A-9 to A-21 ; page 30, table 9, ex. B-2, B-9 ; pages 33-34, tables 13, 14, ex. 9-10 and 15; page 36, claim 12; page 20, par. 0085; page 16, par. 062 and Fig. 3	1-10

-/--

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[x] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 July 2022	02/08/2022

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Stefaniu, Cristina

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/027676

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2022/056096 A1 (DDP SPECIALTY ELECTRONIC MAT US LLC [US] ET AL.) 17 March 2022 (2022-03-17) page 33, table 2, ex. E1-E2; page 27, table 1; page 28, table 1, lines 2-8; page 29, lines 10-15 and table, Triamine A (cross-linker b1); page 30, table ATH and lines 4-13; page 15, lines 21-32 and page 38, claims 24-25	1,2,5-10

2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2022/027676

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2020236440 A1	26-11-2020	CN 113841234 A	24-12-2021
		EP 3973571 A1	30-03-2022
		KR 20220012259 A	03-02-2022
		US 2022213249 A1	07-07-2022
		WO 2020236440 A1	26-11-2020
WO 2022056096 A1	17-03-2022	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C08K	*9/04 (2006.01)*	C08K	9/04	

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100120134
弁理士 大森 規雄
(72)発明者 アガーワル、プラビーン
アメリカ合衆国 ７７５６６ テキサス州 レーク ジャクソン エイブナー ジャクソン パークウェイ ２３０
(72)発明者 ハリス、ウィリアム ジェイ.
アメリカ合衆国 ７７５６６ テキサス州 レーク ジャクソン エイブナー ジャクソン パークウェイ ２３０
(72)発明者 チャン、チー－ハオ
アメリカ合衆国 ４８６１１ ミシガン州 オーバーン イレブン マイル ロード ５３００

Ｆターム（参考） 4J002 CK021 CK031 CK041 CK051 DA016 DB016 DE066 DE076 DE146 DE186 DF016 DJ006 DJ016 DJ036 DK006 FB096 FB166 FD206 GQ01
4J034 BA06 BA07 BA08 CA04 CA15 CB03 CB07 CC03 CC08 CC26 CC52 CC61 CC62 CC65 DA01 DB04 DB05 DB07 DC50 DG03 DG04 DG05 DG14 DG23 HA01 HA07 HB11 HC03 HC08 HC12 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 HD02 JA01 JA32 JA42 KA01 KB02 KB07 KC02 KC17 KC23 KD02 KD03 KD07 KD12 KE02 MA02 MA03 MA12 QA03 QB13 QB14 QB19 QD03 RA14