(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118974172 A
(43)申请公布日 2024.11.15

(21)申请号 202380032576.3
(22)申请日 2023.03.14
(30)优先权数据
2022-063186 2022.04.06 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/056503 2023.03.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/194054 EN 2023.10.12
(71)申请人 瓦克化学股份公司
地址 德国慕尼黑
(72)发明人 酒井和哉 山田俊介
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
专利代理师 李杰
(51)Int.Cl.
C08L 83/04(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

(54)发明名称

导热组合物和使用该组合物的导热组件的生产方法

(57)摘要

提供了一种导热组合物,其能够通过降低导热构件自身的内聚力而防止电池单元在暴露于极高温度时破裂。导热5组合物包含:组分(A),其为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷;组分(B),其为具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷;组分(C),其为可膨胀石墨;组分(D),其为导热填料;和组分(E),其为加成反应催化剂,其中相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,组分(C)的含量为0.5质量份或更多且5质量份或更少,相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,组分(D)的含量为300质量份或更多且2,000质量份或更少,并且在固化之前将导热组合物以液态施加至基材。

CN 118974172 A

1.一种导热组合物,包含:

组分(A),其为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷;

组分(B),其为具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷;

组分(C),其为可膨胀石墨;

组分(D),其为导热填料;以及

组分(E),其为加成反应催化剂,其中

相对于100质量份的所述组分(A)和所述组分(B)的总量,所述组分(C)的含量为0.5质量份或更多且5质量份或更少,并且相对于100质量份的所述组分(A)和所述组分(B)的总量,所述组分(D)的含量为300质量份或更多且2,000质量份或更少。

2.根据权利要求1所述的导热组合物,其中,所述导热组合物是导热间隙填料组合物,所述导热间隙填料组合物用于通过在固化之前将液态的所述组合物施加至基材并且然后固化所述组合物来形成间隙填料。

3.根据权利要求1或2所述的导热组合物,其中,所述组分(A)是在分子链的两个末端具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷。

4.根据权利要求1或2所述的导热组合物,其中,所述组分(B)是在分子链的两个末端具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷。

5.根据权利要求1或2所述的导热组合物,其中,在固化之前,在25℃的温度和10/s的剪切速率下,所述导热组合物具有通过旋转粘度计测量的在10至1,000mPa·s范围内的粘度。

6.根据权利要求1或2所述的导热组合物,其中,在固化之前,所述导热组合物具有$1\times10^{6}\Omega\cdot cm$或更高的体积电阻率。

7.根据权利要求1或2所述的导热组合物,其中,通过将所述导热组合物固化获得的导热构件的膨胀率(高温暴露后的体积/高温暴露前的体积)为1.1或更低。

8.根据权利要求1或2所述的导热组合物,其中,所述组分(C)是在100℃或更高且300℃或更低的温度下产生无机酸的可膨胀石墨。

9.根据权利要求8所述的导热组合物,其中,所述无机酸是选自由硫酸、硝酸和盐酸组成的组中的一种或多种。

10.根据权利要求1或2所述的导热组合物,其中,所述组分(D)是非导电的导热填料。

11.根据权利要求1或2所述的导热组合物,其中,所述组分(D)的所述导热填料包括选自氢氧化铝和氧化铝中的至少一种或多种类型。

12.根据权利要求1或2所述的导热组合物,不包含在一个分子内具有键合至硅原子的一个或多个烷氧基和一个或多个烯基的有机硅化合物。

13.一种导热组合物,包含:

组分(A),其为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷;

组分(B),其为具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷;

组分(C),其为可膨胀石墨;

组分(D),其为导热填料;以及

组分(E),其为加成反应催化剂,其中,通过将所述导热组合物固化获得的导热构件在-30℃至80℃下具有1W/m·K或更高的热导率并且满足以下条件(a)和(b):

(a)在加热之前,通过以下测试测量的所述导热构件的剪切粘附强度为0.1MPa或更大,

以及

(b)在250℃下加热1小时或更长时间之后,通过以下测试测量的所述导热构件的剪切粘附强度小于0.1MPa,

测试:将所述导热组合物夹在铝板和电沉积涂覆的钢板之间以便具有1mm的涂覆厚度,并且使所述导热组合物在室温下静置一天以进行固化,然后,使用拉伸测试机在室温下以50mm/min的拉伸速率进行剪切粘附拉伸测试,以测量断裂应力作为所述剪切粘附强度。

14.根据权利要求13所述的导热组合物,其中,所述导热构件是间隙填料。

15.一种用于生产双组分导热组合物的方法,包括:

第一步骤,将组分(A)、组分(C)、组分(D)和组分(E)混合以获得第一液体,所述组分(A)为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷,所述组分(C)为可膨胀石墨,所述组分(D)为导热填料,所述组分(E)为加成反应催化剂;以及

第二步骤,将所述组分(A)、组分(B)、所述组分(C)和所述组分(D)混合以获得第二液体,所述组分(A)为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷,所述组分(B)为具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷,所述组分(C)为可膨胀石墨,所述组分(D)为导热填料。

16.一种用于生产导热构件的方法,包括:

混合步骤,将根据权利要求15所述的双组分导热组合物的所述第一液体和所述第二液体混合;

施加步骤,将在所述混合步骤中获得的所述第一液体和所述第二液体的混合物施加至基材;以及

固化步骤,将在所述施加步骤中施加的尚未固化的混合物固化。

17.一种用于将导热组合物的固化产物在250℃下加热1小时之后的剪切粘附强度控制到等于或小于加热之前的值的0.8倍的值的方法,所述方法包括:将组分(C)添加至包含组分(A)、组分(B)、组分(D)以及组分(E)的混合物以生产所述导热组合物,所述组分(C)是可膨胀石墨,所述组分(A)是具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷,所述组分(B)是具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷,所述组分(D)是导热填料,所述组分(E)是加成反应催化剂,其中,

相对于100质量份的所述组分(A)和所述组分(B)的总量,所述组分(C)的量为0.5质量份或更多且5质量份或更少,并且所述剪切粘附强度通过以下测试方法测量:

测试:将所述导热组合物夹在铝板和电沉积涂覆的钢板之间以便具有1mm的涂覆厚度,并且使所述导热组合物在室温下静置一天以进行固化;然后,使用拉伸测试机在室温下以50mm/min的拉伸速率进行剪切粘附拉伸测试,以测量断裂应力作为所述剪切粘附强度。

导热组合物和使用该组合物的导热组件的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包含导热填料和可膨胀石墨的导热组合物,以及使用该组合物生产导热构件的方法。

背景技术

[0002] 随着电子元件变得更小、性能更高和输出更高,发射的热能趋于增加,并且电子元件的温度趋于增加。近年来,随着环保型电动车辆的普及,已经开发了高性能电池。鉴于该背景,已开发出各种散热硅酮产品,用于将由诸如电子组件和电池的发热体产生的热量传递至诸如散热器的散热构件。

[0003] 散热硅酮产品包括以诸如散热片的片形式提供的那些和以诸如间隙填料的液体形式提供的那些。

[0004] 散热片是通过将导热硅酮组合物固化成片形式而获得的柔性且高导热的硅酮橡胶片。因此,这种散热片可以容易地安装成与组件的表面紧密接触,从而提高散热特性。

[0005] 另一方面,通过将液体或膏状导热硅酮组合物直接施加至发热体或散热体,并且在施加之后固化该组合物来获得间隙填料。因此,使用间隙填料的优点在于,即使当填料应用于复杂的不规则形状时,也将填充空隙并且将表现出高的散热效果。

[0006] 在这种情况下,已经开发了许多组合物以用于形成具有改善的与电池单元或模块的粘合特性的散热片或间隙填料。

[0007] 例如,专利文献1(=PTL)公开了相对于有机树脂表现出良好粘合性的导热性硅酮粘合剂组合物。

[0008] 专利文献2描述了一种在固化时牢固的间隙填料。

[0009] 专利文献3描述了具有优异的机械特性组合的导热聚氨酯粘合剂。

[0010] 引用列表

[0011] 专利文献

[0012] PTL 1:日本专利申请公开号2014-224189,

[0013] PTL 2:PCT专利申请公开号2021-523965(对应于WO2019/220287),的日文翻译

[0014] PTL 3:日本专利申请公开号2021-507067(对应于WO2019/120924)。

发明内容

[0015] 技术问题

[0016] 由于在上述文献中描述的所有组合物在固化时都是牢固的,所以它们不能预期在极高温度下在电池单元膨胀期间表现出跟随性,导致变形或损坏电池单元的问题。

[0017] 当电池单元变得极热或着火时,电池单元可能由于加热而膨胀。即使当发生这种膨胀时,在电池单元外部使用诸如PET膜的柔性材料的电池单元可以配备有用于由加热引起的这种膨胀的弹性。

[0018] 然而,如果诸如散热片或间隙填料的导热构件与外部之间的粘合强度很强,则在

电池单元膨胀时导热构件可能无法应对外部的柔性,从而导致对电池单元的外部的损坏。此外,如果当某种形式的冲击施加于由于暴露于极高温度已经膨胀的电池单元时导热材料的粘合强度很强,则电池单元及其外部可能以与上述相同的方式被损坏。如果电池单元被损坏,则电池内部的液体泄漏可能导致电池单元等的爆炸,从而对用户等造成显著的安全风险。

[0019] 在上述情况下,本发明的一个目的在于提供一种导热构件,其在发热体、散热体等基材上显示出有良好的粘附/粘合性,并且具有高导热性的优异的散热性,通过在非常高的温度下降低与基材的粘合性,能够减少基材的变形。

[0020] 问题的解决方案

[0021] 本发明人已经发现,通过在包括有机聚硅氧烷的硅酮组合物中混合导热填料和可膨胀石墨,可以解决本发明的问题,从而完成本发明。

[0022] 根据本发明的导热组合物包含:

[0023] 组分(A),其为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷;

[0024] 组分(B),其为具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷;

[0025] 组分(C),其为可膨胀石墨;

[0026] 组分(D),其为导热填料;以及

[0027] 组分(E),其为加成反应催化剂,其中

[0028] 相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,组分(C)的含量为0.5质量份或更多且5质量份或更少,并且

[0029] 相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,组分(D)的含量为300质量份或更多且2,000质量份或更少。

[0030] 本发明的导热组合物(在下文中,也简称为组合物)必须是用于形成导热构件的组合物,并且导热构件的实例包括散热片和间隙填料。

[0031] 在散热片的情况下,导热组合物固化成片状以形成散热片,然后通过粘合至如电池单元或模块的发热体(基材)来使用该散热片。

[0032] 在间隙填料的情况下,将液体形式的导热组合物施加至基材上。在施加于基材上之后,通过交联反应固化导热组合物以获得间隙填料。

[0033] 在这种应用中,由于导热组合物中包含的烯基或SiOH基与基材表面上的羰基或OH基之间的如氢键的相互作用,导热构件与基材彼此牢固地粘合。

[0034] 相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,导热组合物包含300质量份或更多的导热填料作为组分(D)。因此,导热构件具有足够高的导热特性,并且由于高导热性和粘附性,还表现出高散热特性。

[0035] 此外,作为组分(C)的可膨胀石墨的含量在相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量为0.5质量份或更多且5质量份或更少的低含量范围内。因此,所得到的导热构件具有高的绝缘性,并且作为在电子构件中使用的导热构件是有用的。此外,将可膨胀石墨的添加量设定在上述范围内,使得可以保持低导热组合物的混合粘度(当将所有组分混合到导热组合物中时的粘度)并且将导热组合物注入到细小的间隙中。因此,导热组合物作为用于形成间隙填料的导热间隙填料组合物是特别有用的。此外,出于这个原因,可以获得对基材具有高粘附力和良好的导热性能的间隙填料。

[0036] 如果导热构件在固化后暴露于高温(例如,在250℃或更高的温度下暴露1小时或更长),则插入在作为组分(C)的可膨胀石墨的层之间的诸如硫酸的层间物质通过加热分解并气化。产生的气化压力导致每个层在竖直方向上膨胀,并且同时导致导热构件自身的内聚破坏(cohesive failure,粘合失效)或者破坏基材与间隙填料之间的氢键。

[0037] 可膨胀石墨在暴露于高温之前具有小的比表面积并且抵抗内聚破坏。因此,导热构件表现出对基材的高粘附力。相反,在暴露于高温之后,内聚破坏的发生降低了导热构件自身的内聚力或者导热构件与基材之间的粘附力。由于这种现象,附着于基材的导热构件从基材表面剥离。

[0038] 上述机构使得即使当电池单元由于高温而膨胀或者电池单元的外部膨胀或收缩时,也可以减少由于被导热构件牢固地粘附而引起的外部或电池单元的损坏或变形。

[0039] 在这种构造中,可膨胀石墨的添加量在0.5质量份或更多且5质量份或更少的低含量范围内。因此,导热构件自身的体积膨胀小。此外,具有交联结构的导热构件在固化后表现出高的耐酸性。因此,即使在高温下产生气态酸,导热构件自身的劣化也受到限制。因此,在高温下由于导热构件的形状的改变而对电池单元或外部造成损坏的风险很小。在暴露于高温之后,如果导热构件被物理地压在基材上,则导热构件可连续地表现出其散热特性,尽管与由氢键引起的粘合力完好时相比,其特性将减弱。

[0040] 本发明的有益效果

[0041] 根据本发明的导热组合物提供了在暴露于高温之前表现出对基材的良好粘附性并且在暴露于高温之后容易从基材剥离的导热构件。因此,导热组合物可用于获得能够减少由牢固地粘合至电池单元或外部的间隙填料引起的对电池单元或其外部的损坏的间隙填料或散热片。

具体实施方式

[0042] 在下文中,将详细描述导热组合物、用于制备该组合物的方法、以及用于使用根据本发明的组合物制备导热构件的方法。在本文中,导热填料也简称为填料或填充材料。

[0043] 根据本发明的导热组合物包含:

[0044] 组分(A),其为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷;

[0045] 组分(B),其为具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷;

[0046] 组分(C),其为可膨胀石墨;

[0047] 组分(D),其为导热填料;以及

[0048] 组分(E),其为加成反应催化剂,其中

[0049] 相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,组分(C)的含量为0.5质量份过更多且5质量份或更少,并且

[0050] 相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,组分(D)的含量为300质量份或更多且2,000质量份或更少。

[0051] 当将组分(C)的可膨胀石墨添加到包含组分(A)、(B)、(D)和(E)的组合物中时,组合物可以赋予在固化组合物后获得的导热构件以下特性:固化产物在暴露于高温之前表现出对基材的良好粘附性并且在暴露于高温之后易于从基材剥离。

[0052] 本发明的导热组合物可以是任何组合物,只要该组合物可以形成导热构件即可,

并且导热构件的实例包括散热片和间隙填料。

[0053] 本发明的导热组合物可以是导热间隙填料组合物,其用于通过在固化之前将液态的组合物施加至基材并随后固化组合物而获得间隙填料。

[0054] 组分(A):

[0055] 作为导热组合物的主要组分的组分(A)是具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷。

[0056] 组分(A)可以具有一定的粘度和一定的聚合度,其不限于特定值,并且可以根据导热组合物所需的混合粘度进行选择。例如,组分(A)可以具有在25℃下10mPa·s或更高且1,000,000mPa·s或更低的粘度。

[0057] 作为二有机聚硅氧烷,可以单独使用其中一种类型,或者可以适当地组合使用其两种或更多类型。二有机聚硅氧烷是导热组合物的主要组分,并且在一个分子内平均具有键合至硅原子的至少一个烯基,优选2至50个烯基,更优选2至20个烯基。

[0058] 组分(A)不具有特别限制的分子结构,并且可以具有例如直链结构、部分支化的直链结构、支链结构、环状结构或支化的环状结构。其中,组分(A)优选为大致直链的二有机聚硅氧烷,并且具体地,组分(A)可以为分子链主要由二有机硅氧烷重复单元构成、分子链的两端被三有机甲硅烷氧基封端的直链二有机聚硅氧烷。一些或所有的分子链末端或一些侧链可以是Si-OH基团。

[0059] 在组分(A)中键合至硅原子的烯基的位置不受特别限制,并且组分(A)可以是在分子链的两个末端具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷。具有键合至分子链的两个末端的烯基的二有机聚硅氧烷是有利的,因为用作交联反应的反应部位的烯基的含量低,并且在固化之后获得的间隙填料的柔性增加,使得可以进一步增强对基材的粘附性。

[0060] 烯基可以在分子链末端键合至硅原子,在非末端分子链位点(在分子链的中间)键合至硅原子,或键合至两者。

[0061] 组分(A)可以是由单一类型的硅氧烷单元组成的聚合物或由两种或更多种类型的硅氧烷单元组成的共聚物。

[0062] 组分(A)在25℃下的粘度为10mPa·s或更高且1,000,000mPa·s或更低,优选20mPa·s或更高且100,000mPa·s或更低,并且更优选30mPa·s或更高且2,000mPa·s或更低。

[0063] 也可以将待混合到导热组合物中的组分分成两种或更多种液体组合物,并将它们储存。液体组合物可以在使用时混合以获得所需的导热组合物。在这种情况下,可以将导热组合物分成第一液体和第二液体,第一液体是包含组分(A)、(C)、(D)和(E)的液体组合物,第二液体是包含组分(A)、(B)、(C)和(D)的液体组合物。当组分(A)的粘度落入上述粘度范围内时,可以抑制其中组分(C)和(D)由于组分(A)的过低粘度而趋于沉淀在所获得的液体组合物中的现象的发生。因此,可以获得表现出优异的长期储存稳定性的导热组合物。此外,当其粘度落入上述粘度范围内时,因为所获得的导热组合物可以表现出适当的流动性,所以可以改善流体喷射性能以及生产率。

[0064] 为了在固化之前调节通过混合液体组合物获得的导热组合物的粘度(混合粘度),还可以组合使用两种或更多种类型的具有烯基并且具有不同粘度的二有机聚硅氧烷。

[0065] 为了实现长期储存稳定性和适当的流动性两者,组分(A)优选地不包含具有在25

℃下100,000mPa·s或更高的粘度的二有机聚硅氧烷,并且更优选地不包含具有10,000mPa·s或更高的粘度的二有机聚硅氧烷。

[0066] 导热组合物的混合粘度是指在25℃的温度和10/s的剪切速率下在固化之前通过旋转粘度计测量的值,并且可以是在10至1,000mPa·s的范围内、优选在20至500mPa·s的范围内、并且更优选在30至300mPa·s的范围内。当粘度落入上述范围内时,当将导热组合物施加至基材时,实现了良好的可加工性。

[0067] 为了使混合粘度落入上述范围内,组分(A)和(B)在25℃的粘度可以各自为例如10mPa·s或更高且2,000mPa·s或更低。

[0068] 通过固化导热组合物获得的导热构件可为任何形状或任何相,诸如片状、液相、块状或圆柱形,并且优选地为片状或液相。

[0069] 当导热构件用作间隙填料时,可以将是液体并且具有落入上述范围内的混合粘度的导热组合物从盒、带、或容器如分配器、注射器、或管挤出,并施加至基材。当这样做时,可加工性良好。优选的是使用配备有L形喷嘴/针等的分配器将该组合物施用到基材上。

[0070] 在本文中,基材指的是散热部分和发热部分。硅酮组合物可以以下述方式配置:设置发热部,使得在硅酮组合物施加至散热部之后,硅酮组合物夹在发热部与散热部之间,在所述硅酮组合物被施加至所述发热部分之后,设置散热部分以使得所述硅酮组合物夹在所述散热部分和发热部分之间,或者将所述硅酮组合物注入到发热部分和散热部分之间形成的间隙中。

[0071] 通过将导热组合物固化成厚度为0.01至50mm,优选0.1mm至5mm的片,也可以获得散热片。片状不仅可以包括单片,而且可以包括层压在另一构件上的层状产品和通过用组合物涂覆另一构件形成的薄膜。作为片状导热构件的散热片可通过粘贴其等而布置在电池单元的表面上。

[0072] 具体地,组分(A)由以下通式(1)表示为平均组成式:

[0073] $R^1_aSiO_{(4-a)/2}$…(1)

[0074] (在式(1)中,R^1彼此相同或不同并且各自为具有1至18个碳原子的未取代或取代的单价烃基,a为1.7至2.1,优选1.8至2.5,并且更优选1.95至2.05)。该有机聚硅氧烷为基本上直链的,但是可以在不损害固化后导热构件的性能的程度上支化。

[0075] 在一个实施方式中,由上述R^1表示的至少两个或更多个单价烃基选自烯基,如乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、己烯基和环己烯基。这些基团以外的基团是具有1至18个碳原子的取代或未取代的单价烃基。具体地,上述R^1选自由烷基如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、2-乙基己基、庚基、辛基、壬基、癸基和十二烷基组成的组;环烷基如环戊基、环己基和环庚基;芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基、联苯基和萘基;芳烷基如苄基、苯乙基、苯丙基和甲基苄基;以及卤素取代或氰基取代的烷基,其中上述烃基中的一部分或全部氢原子已被卤素原子、氰基等取代,如氯甲基、2-溴乙基、3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基和氰基乙基。

[0076] 优选选择的R^1包括乙烯基作为所需的两个或更多个烯基,以及甲基、苯基或3,3,3-三氟丙基作为其他基团。此外,考虑到固化产物的物理性能和经济效率,优选70mol%或更多的R^1是甲基,并且通常,优选80mol%或更多的R^1是甲基。

[0077] 组分(A)的分子结构的具体实例包括分子链的两个末端被二甲基乙烯基甲硅烷氧

基封端的二甲基聚硅氧烷;分子链的两个末端被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物;具有被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的分子链的两个末端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物;具有被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的分子链的两个末端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物;具有被三甲基甲硅烷氧基封端的分子链的两个末端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物;由式$(CH_3)_2ViSiO_{1/2}$表示的硅氧烷单元、由式$(CH_3)_3SiO_{1/2}$表示的硅氧烷单元以及由式$SiO_{4/2}$表示的硅氧烷单元组成的有机聚硅氧烷(式中的Vi表示乙烯基);有机聚硅氧烷,其中,上述有机聚硅氧烷中的部分或所有甲基下述取代:烷基如乙基或丙基,芳基如苯基或甲苯基,和卤代烷基,如3,3,3-三氟丙基;以及这些有机聚硅氧烷中的两种或更多种的混合物。从增强由于分子链长度增加而使固化产物断裂时的伸长率的观点来看,优选在分子链的两个末端具有乙烯基的直链二有机聚硅氧烷。

[0078] 这些二有机聚硅氧烷可以是可商购的或通过本领域技术人员已知的方法制备。

[0079] 在本发明的导热组合物中,相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,组分(A)的二有机聚硅氧烷的含量优选为2质量份或更多且90质量份或更少,并且更优选10质量份或更多且80质量份或更少。当其含量落入上述范围内时,整个导热组合物的粘度可以落入适当的范围内,并且导热组合物可以表现出优异的长期储存稳定性,可以抑制在施加至基材之后流出的现象,并且由于适当的流动性可以保持高热导率。

[0080] 组分(B):

[0081] 组分(B)是具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷。

[0082] 组分(B)可以具有粘度和聚合度,其不限于特定值并且可以根据导热组合物所需的混合粘度进行选择。例如,组分(B)可以具有在25℃下10mPa·s或更高且1,000,000mPa·s或更低的粘度。

[0083] 组分(B)是在一个分子中具有键合至硅原子的一个或多个氢原子的二有机聚硅氧烷,并且充当用于固化本发明的导热组合物的交联剂。

[0084] 键合至硅原子的氢原子的数目不受特别限制,只要其为1个或更多即可,且可为2个或更多且4个或更少。直链的组分(B)可以在两个末端中的每个处具有键合至硅原子的氢原子,即,在分子中可以具有键合至硅原子的两个氢原子。

[0085] 组分(B)可以是任何二有机聚硅氧烷,只要它在一个分子内含有一个或多个键合至硅原子的氢原子(SiH基团)。可以使用的实例包括二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、甲基苯基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、以及由二甲基氢硅氧基单元和$SiO_{4/2}$单元组成的共聚物。作为组分(B),可以单独使用其中一种类型,或者可以适当地组合使用其两种或更多种类型。

[0086] 组分(B)的分子结构不受特别限制,并且可以是例如直链、支链、环状或三维网络结构。具体地,可以使用由下列平均组成式(2)表示的结构:

[0087] $R^3_pH_qSiO_{(4-p-q)/2}$ (2)

[0088] (在该式中,R^3是不包括脂肪族不饱和烃基的未取代或取代的单价烃基,p是0至3.0,优选0.7至2.1,q是0.0001至3.0,优选0.001至1.0,并且p+q是满足0.5至3.0,优选0.8至3.0的正数)。

[0089] 式(2)中的R^3的实例包括具有1至10个碳原子、优选1至8个碳原子的未取代或卤素

取代的单价烃基等,不包括脂肪族不饱和烃基。其具体实例包括烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、异丙基、异丁基、叔丁基和环己基;芳基如苯基、甲苯基和二甲苯基;芳烷基如苄基和苯乙基;以及卤代烷基,如3-氯丙基和3,3,3-三氟丙基。其中,甲基、乙基、丙基、苯基和3,3,3-三氟丙基是优选的,并且甲基是特别优选的。

[0090] 组分(B)的具体实例包括1,1,3,3-四甲基二硅氧烷;1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷;甲基氢环聚硅氧烷;甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷环状共聚物;三(二甲基氢硅氧基)甲基硅烷;三(二甲基氢硅氧基)苯基硅烷;用二甲基氢硅氧基封端分子链两个末端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物;用二甲基氢硅氧基封端分子链两个末端的甲基氢聚硅氧烷;用三甲基硅氧基封端分子链两个末端的甲基氢聚硅氧烷;用二甲基氢硅氧基封端分子链两个末端的二甲基聚硅氧烷;用二甲基氢硅氧基封端分子链两个末端的二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物;用三甲基硅氧基封端分子链两个末端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物;用三甲基甲硅烷氧基封端分子链两个末端的二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物;用二甲基氢甲硅烷氧基封端分子链两个末端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物;$H(CH_3)_2SiO_{1/2}$单元和SiO_2单元的共聚物;$H(CH_3)_2SiO_{1/2}$单元、$(CH_3)_3SiO_{1/2}$单元和SiO_2单元的共聚物;以及这些二有机聚硅氧烷中的两种或更多种的混合物。

[0091] 在上述组合物中,组分(B)的含量优选在这样的范围内:使得组分(B)中的SiH基的数量与组分(A)中的烯基的数量的比率落在1/5至7的范围内,更优选在1/2至2的范围内,还更优选在3/4至5/4的范围内。当组分(B)的含量落入上述范围内时,导热组合物被充分固化并且整个导热组合物的硬度变为更优选的范围,使得当通过固化导热组合物获得的导热构件被用作间隙填料或散热片时不太可能发生裂纹。除此之外,当导热构件用作间隙填料时,存在这样的优点:即使当基材以竖直取向设置(直立)时,导热组合物也不会下垂并且能够在竖直方向上维持其保持能力。

[0092] 组分(B)中的SiH基团可以键合至分子链末端,可以键合至侧链,或可以键合至分子链末端和侧链两者。优选使用仅在分子链末端具有SiH基团的二有机聚硅氧烷和仅在分子链的侧链具有SiH基团的二有机聚硅氧烷的混合物。

[0093] 组分(B)可以是具有在分子链的两端仅键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷。在分子链的每个末端具有SiH基团的二有机聚硅氧烷具有低的SiH基团含量,这可以增加在固化之后获得的导热构件的柔性并且可以进一步增强对基材的粘附,这是有利的。

[0094] 仅在分子链末端具有SiH基团的二有机聚硅氧烷具有以下优点:由于低位阻,二有机聚硅氧烷具有高反应性,并且在侧链具有SiH基团的二有机聚硅氧烷有助于通过交联反应的网络构建,并且因此具有提高导热构件的强度的优点。为了在固化之后赋予导热构件柔性,优选使用仅在分子链末端具有SiH基团的二有机聚硅氧烷。

[0095] 从改进粘合性和耐热性的观点,组分(B)可包括在分子链两个末端具有三甲基甲硅烷氧基和在分子内包含的至少一个芳族基团的有机氢聚硅氧烷。出于经济原因,芳族基团更优选为苯基。

[0096] 组分(B)的二有机聚硅氧烷在25℃下的粘度为10mPa·s或更高且1,000,000mPa·s或更低,优选20mPa·s或更高且100,000mPa·s或更低,更优选30mPa·s或更高且2,000mPa·s或更低。

[0097] 为了调节作为最终产物的导热组合物的粘度,还可以使用两种或更多种类型的具

有氢原子并且具有对应不同粘度的二有机聚硅氧烷。导热组合物的混合粘度可以在10至1,000mPa·s范围内,更优选在20至500mPa·s范围内,甚至更优选在30至250mPa·s范围内。

[0098] 在本发明的导热组合物中,相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,组分(B)的二有机聚硅氧烷的含量优选为10质量份或更多且98质量份或更少,并且更优选20质量份或更多且90质量份或更少。当该含量落入上述范围内时,固化的导热组合物的硬度可以落入适当的范围内。此外,在固化之后,导热构件可表现出柔性和稳健性。

[0099] 组分(C):

[0100] 添加作为组分(C)的可膨胀石墨以有助于当导热构件暴露于高温时将导热构件从基材剥离。

[0101] 组分(C)的可膨胀石墨没有特别限制,可以适当使用公知的可膨胀石墨。在本文中,所述可膨胀石墨可以是通过加热而膨胀的任何石墨,并且可以适当地使用其中化合物等插入在石墨的层之间的材料(例如,天然片状石墨、热解石墨、初生(kish)石墨等)。插入石墨层之间的这种化合物的实例包括酸如硫酸和硝酸、这些酸的混合物、硝酸盐、重铬酸钾、氯酸钾、高锰酸钾、过氧二硫酸铵、过氧二硫酸钠、过氧化氢和高锰酸钾。作为这种可膨胀石墨,可以适当地使用市售产品。可以使用的商购产品的实例包括由Fujikokuen Co.,Ltd.制造的EXP-50系列和EXP-80系列;由Ito Graphite Co.,Ltd.制造的953240系列、9550系列和9510系列;由Cole Chemical&Distributing,Inc.制造的5099SS-3和60CA-60;以及由Chuetsu Graphite Works Co.,Ltd.制造的SMF、EMF、SFF和SS。

[0102] 组分(C)的可膨胀石墨膨胀的膨胀开始温度通常优选为100至300℃,更优选为150至300℃。膨胀开始温度可以根据插入层之间的复合物的类型等进行控制。当膨胀开始温度落入上述范围内时,在电池中发生极端发热时,可膨胀石墨开始膨胀,并且导热构件迅速从基材上剥离,使得可以减少电池单元或外部的损坏或变形。此外,即使电池的温度升高到一定水平,在不发生极端发热时(例如,在低于100℃的情况下),可膨胀石墨也不会开始膨胀。由此,能够防止通常发热时导热构件从基材脱落、散热性降低的现象。

[0103] 组分(C)的可膨胀石墨在100℃或更高且300℃或更低的温度下膨胀,同时产生气态无机酸。无机酸可以是选自由硫酸、硝酸和盐酸组成的组中的一种或多种。

[0104] 组分(C)的可膨胀石墨具有优选100至300cc/g、更优选150至250cc/g的膨胀比。通过在上述添加量范围内固化包括可膨胀石墨的导热组合物而获得的导热构件的膨胀率(高温暴露后的体积/高温暴露前的体积)可以是1.1或更低。当可膨胀石墨的膨胀率在上述范围内时,在高温暴露之后,在保持易于从基材剥离的特性的同时,导热构件表现出相对较小的体积膨胀。因此,可以减少由导热构件的体积膨胀引起的对电池单元的损坏。另外,由于剥离导热构件后的粘附性降低,散热性降低,但导热构件本身与膨胀率大的导热构件相比,隔热性降低。该效果允许导热构件通过物理地压靠基材而在一定程度上保持其散热特性。

[0105] 可膨胀石墨(C)的添加量相对于组分(A)和组分(B)的总量的100质量份在0.5质量份或更多且5质量份或更少的范围内。添加量更优选0.5质量份或更多且3质量份或更少,还更优选0.5质量份或更多且2质量份或更少。当添加量落入上述范围内时,可以保持低导热组合物的混合粘度。特别地,在其中导热构件是间隙填料的情况下,导热组合物的优点在于,其可以被注入到细小的间隙中并且表现出优异的压碎特性。此外,这允许导热构件在固化之后保持低硬度并且当暴露于高温时表现出优异的位移跟随性。此外,可以使暴露于高

温后的导热构件的膨胀率(暴露于高温后的体积/暴露于高温前的体积)降低至1.1或更低。

[0106] 优选减少可膨胀石墨的添加量,因为可以进一步减少导热构件在暴露于高温之后的膨胀率,并且可以减少对基材等的损害。

[0107] 更优选,相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,可膨胀石墨的添加量进一步降低至例如2质量份或更少,这是因为在25℃下,混合粘度可进一步降低至例如95mPa·s或更低。

[0108] 此外,虽然可膨胀石墨具有限定的体积电阻率,但是将添加量限制在上述范围内使得可以获得具有高绝缘性能的导热构件。

[0109] 注意,对导热组合物的体积电阻率没有特别限制,并且可以根据导热构件的应用或形状适当地选择。在电子构件中使用间隙填料或散热片的情况下,高绝缘性是优选的。因此,例如,导热组合物在固化之前优选具有$1\times10^{6}\Omega\cdot$cm或更高的体积电阻率。

[0110] 组分(D):

[0111] 组分(D)的导热填料是改善导热组合物的热导率和形状保持率的填充材料组分。作为组分(D),可以使用包含选自由金属、氧化物、氢氧化物、以及氮化物组成的组中的至少一种的导热填料。

[0112] 为了获得用于应用至电子基材等的具有高绝缘性能的导热构件,优选使用具有优异的绝缘性能和导热性的无机材料作为组分(D)的导热填料。

[0113] 组分(D)的形状不受特别限制,并且可以是球状的、无定形的或纤维状的。

[0114] 导热填料的实例包括金属氧化物如氧化铝、氧化锌、氧化镁、氧化钛、氧化硅和氧化铍;金属氢氧化物,例如氢氧化铝和氢氧化镁;氮化物,例如氮化铝、氮化硅和氮化硼;碳化物,诸如碳化硼、碳化钛、以及碳化硅;石墨;诸如铝、铜、镍和银的金属;以及它们的混合物。

[0115] 特别地,当导热构件需要电绝缘性能时,组分(D)优选选自非导电的导热填料。

[0116] 在这种情况下,组分(D)可以优选地是金属氧化物、金属氢氧化物、氮化物、或它们的混合物,并且在一些情况下可以是两性氢氧化物或两性氧化物。具体而言,优选使用选自氢氧化铝、氮化硼、氮化铝、氧化锌、氧化铝、氧化镁、氢氧化镁中的一种类型或多种类型。其中,组分(D)优选含有选自氢氧化铝和氧化铝中的至少一种。

[0117] 应注意,氧化铝是绝缘材料,与组分(A)和(B)具有相对良好的相容性,工业上可选自多种粒径,是容易获得的资源,相对便宜,因此适合作为导热无机填充材料。

[0118] 当使用氧化铝作为组分(D)时,优选使用具有球形或无定形的氧化铝。球形氧化铝是主要通过氧化铝水合物的高温热喷涂或水热处理获得的α-氧化铝。在本文中,球形形状不仅可为真正的球形形状,而且可为圆形形状。

[0119] 组分(D)的平均粒径没有特别限制,并且可以在例如0.1μm或更大且500μm或更小,优选0.5μm或更大且200μm或更小,并且更优选1.0μm或更大且100μm或更小的范围内。如果平均粒径太小,则导热组合物的流动性降低。如果平均粒径太大,则分散特性降低,并且存在这样的可能性,即,由于在涂覆设备的滑动部分中捕捉填料而引起涂覆设备的刮擦等问题。在本发明中,组分(D)的平均粒径定义为D50(或中值直径),D50是通过激光衍射粒径测量装置测量的基于体积的累积粒径分布中的50%粒径。

[0120] 作为组分(D),可以仅使用球形填料或仅使用无定形填料,或者可以组合使用球形

填料和无定形填料。当组合使用至少两种或更多种类型的具有不同形状的填料时,组合物可以以紧密堆积的状态填充有填料,使得热导率有利地进一步增加。在将导热球形填料与导热无定形填料组合使用的情况下,当导热球形填料的比例相对于全部组分(D)的100质量%为30质量%或更高时,可进一步提高热导率。

[0121] 组分(D)的BET比表面积没有特别限制。例如,球形填料的BET比表面积优选为1m^2/g或更少,并且更优选0.5m^2/g或更少。无定形填料的BET比表面积优选为5m^2/g或更少,更优选为3m^2/g或更少。

[0122] 当仅添加具有大于5m^2/g的BET比表面积的无定形填料时,导热组合物的粘度增加,并且在固化之后导热组合物对基材的粘合力受损。结果,散热性能受损。当用大体积填料致密地填充组合物时,组合物中硅酮橡胶分子的运动受到干扰,并且回弹性受损。在本发明中,组分(D)的BET比表面积是通过测量在低温状态下物理吸附至颗粒表面的气体量并计算比表面积获得的值。

[0123] 为了改善分散性和提高填料的填充性能,或降低混合粘度,可以使导热填料的表面的至少一部分经受表面处理或涂覆。任何先前已知的表面处理和涂覆可以是合适的。当将导热构件施加于诸如由PET制成的树脂基材时,表面处理或涂覆改善了其粘附性,但是趋于降低在高温暴露之后从基材剥离的容易性。

[0124] 在本发明的导热组合物中,组分(D)的含量相对于组分(A)和(B)的总量的100质量份优选为300质量份或更多且2,000质量份或更少,更优选400质量份或更多且1,900质量份或更少,甚至更优选500质量份或更多且1,800质量份或更少。

[0125] 当组分(D)的含量落入上述范围内时,导热组合物整体上具有足够的热导率。此外,可促进组分(D)的混合,即使在固化之后也可维持柔性,并且固化产物的比重不会变得过大。因此,导热组合物更适合用于形成需要导热性和重量减轻的导热构件。如果组分(D)的含量太小,则在充分增加所得导热组合物的固化产物的导热性方面出现困难。如果组分(D)的含量太大,则导热组合物变得高度粘稠,这可能使得难以均匀施加导热组合物,导致组合物的固化产物的耐热性增加并且其柔性劣化的问题。

[0126] 组分(E):

[0127] 组分(E)的加成反应催化剂是促进上述组分(A)中键合至硅原子的烯基与上述组分(B)中键合至硅原子的氢原子之间的加成固化反应的催化剂,并且是本领域技术人员已知的催化剂。组分(E)的实例包括铂族金属如铂、铑、钯、锇、铱和钌,和其中任何上述金属由颗粒承载材料(例如,活性炭、氧化铝和氧化硅)承载的催化剂。

[0128] 此外,组分(E)的实例包括卤化铂、铂-烯烃配合物、铂-醇配合物、铂-醇化物配合物、铂-乙烯基硅氧烷配合物、二环戊二烯-二氯化铂、环辛二烯-二氯化铂和环戊二烯-二氯化铂。

[0129] 此外,从经济观点来看,可以使用除了上述铂族金属之外的金属化合物催化剂。用于氢化硅烷化的铁催化剂的实例包括铁-羰基配合物催化剂、具有环戊二烯基作为配体的铁催化剂、具有三联吡啶类配体或三联吡啶类配体和双三甲基甲硅烷基甲基的组合的铁催化剂、具有双亚氨基吡啶配体的铁催化剂、具有双亚氨基喹啉配体的铁催化剂、具有芳基作为配体的铁催化剂、具有带不饱和基团的环状或无环烯烃基团的铁催化剂和具有带不饱和基团的环状或无环烯烃基团的铁催化剂。用于氢化硅烷化的催化剂的其它实例包括钴催化

剂、钒催化剂、钌催化剂、铱催化剂、钐催化剂、镍催化剂和锰催化剂。

[0130] 组分(E)的添加量作为催化剂金属元素的浓度相对于导热组合物的总质量在优选0.5至1,000ppm,更优选1至500ppm,并且还更优选1至100ppm的范围内,尽管使用其有效量,其根据取决于使用应用所需的固化温度和固化时间。如果添加量小于0.5ppm,则加成反应变得显著缓慢。如果添加量超过1,000ppm,则成本增加,这在经济上不是优选的。

[0131] 在上述导热组合物中,组分(A)和(B)在加成反应催化剂(E)的存在下进行交联反应以产生固化产物(间隙填料)。导热组合物必须具有1或更高的热导率,并且可以优选为2或更高。组合物的比重应为1.5或更高且10或更低。由于重量减轻倾向于对施加了导热组合物的基材或包括其中使用了导热构件的基材的构件(例如,电子装置、电池等)是重要的,所以组合物的比重优选为5.0或更低,并且更优选为3.0或更低。

[0132] 作为用于生产根据本发明的导热组合物的方法,可以使用本领域技术人员已知的任何方法而没有任何限制。例如,该方法可以包括以下步骤:混合组分(A)、(B)和(D),将组分(C)加入到混合物中,并且混合所述混合物。

[0133] 用于制备组合物的示例性方法包括预先用搅拌器混合组分(A)、(B)和(D),或用高剪切混合器或挤出机如双辊磨机、捏合机、加压捏合机、罗斯(Ross)混合器、连续挤出机等均匀捏合这些组分以制备硅酮橡胶基体,然后向其中加入组分(C)。

[0134] 在本发明的导热组合物中,作为除了上述组分(A)至(E)之外的另外的可选组分,可以使用在硅橡胶或凝胶中使用的常规已知的添加剂,只要不损害本发明的目的。此类添加剂的实例包括通过水解产生硅烷醇的有机硅化合物或有机硅氧烷(也称为硅烷偶联剂)、交联剂、缩合催化剂,粘合助剂、颜料、染料、固化抑制剂、耐热性赋予剂、阻燃剂、抗静电剂、导电性赋予剂、气密性改善剂、辐射屏蔽剂、电磁波屏蔽剂、防腐剂、稳定剂、有机溶剂、增塑剂、杀真菌剂、在一个分子内包含键合至硅原子的一个氢原子或烯基并且不包含其它官能团的有机聚硅氧烷、以及既不含键合至硅原子的氢原子也不包含烯基的非官能有机聚硅氧烷。作为这些任选组分,可以单独使用其中一种类型,或者可以适当地组合使用其两种或多种类型。

[0135] 硅烷偶联剂的实例包括有机硅化合物和有机硅氧烷,其在一个分子内具有有机基团如环氧基、烷基或芳基和硅原子键合的烷氧基。硅烷偶联剂的实例是硅烷化合物如辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷或十二烷基三乙氧基硅烷。硅烷化合物可以是不具有SiH基团的化合物。可以单独使用其中一种类型,或者可以适当地组合使用其两种或多种类型。当用硅烷偶联剂处理导热填料的表面时,可以改善与硅酮聚合物的亲和力,可以降低组合物的粘度,并且可以改善填料的填充性能。因此,当加入更大量的填料时,可以改善热导率。

[0136] 通过水解生成的硅烷醇可以与存在于金属基材或有机树脂基材的表面上的可缩合基团(例如,羟基、烷氧基、酸基等)反应并键合。硅烷醇和可缩合基团通过后面描述的缩合催化剂的催化作用进行反应并且彼此结合,从而进行导热构件对各种基材的粘附。

[0137] 作为硅烷偶联剂的添加量相对于填料的添加量,使用根据取决于使用应用所期望的固化温度或固化时间的有效量。一般最佳量通常为0.5至2wt%,相对于导热填料的量。通过以下表达式计算所需量的标准。可以以所需量的标准的一至三倍的量添加硅烷偶联剂。

[0138] 硅烷偶联剂的所需量(g)=填料的重量(g)×比表面积(m^2/g)/针对硅烷偶联剂的

最小覆盖面积(m^2/g)(minimal covering area specific to silane coupling agent(m^2/g))。

[0139] 交联剂是有机氢聚硅氧烷,其可与烯基进行加成反应以形成固化产物,并且在一个分子内可具有至少三个或更多的SiH基团。本发明中的交联剂优选为具有五个或更多个SiH基团的有机氢聚硅氧烷。交联剂可以是具有10个或更多且15个或更少的SiH基团的有机氢聚硅氧烷。作为交联剂的有机氢聚硅氧烷具有至少一个键合到其侧链的SiH基团。分子链末端的SiH基的数目可以为0或更多且2或更少,从成本方面优选2个。有机氢聚硅氧烷的分子结构可以是直链、环状、支链和三维网络结构中的任一种。氢原子所键合的硅原子的位置不受特别限制。这样的硅原子可以在分子链末端、在非末端分子链位点(在分子链的中间)、或在侧链。用作交联剂的有机氢聚硅氧烷中的其他条件、有机基团的类型、其键合位置、聚合度、结构等不受特别限制。可以使用两种或更多种类型的有机氢聚硅氧烷。

[0140] 根据需要,缩合催化剂可以与上述硅烷偶联剂一起使用。作为缩合催化剂,可以使用选自镁、铝、钛、铬、铁、钴、镍、铜、锌、锆、钨和铋的金属的化合物。缩合催化剂的优选实例包括金属化合物,例如三价铝、三价铁、三价钴、二价锌、四价锆和三价铋的有机酸盐、醇盐和螯合化合物。其具体实例包括有机酸如辛酸、月桂酸和硬脂酸,醇盐如丙醇盐和丁醇盐,和多齿配体螯合化合物如儿茶酚、冠醚、多元羧酸、羟基酸、二酮和酮酸。在此,多种类型的配体可以结合到一种金属上。特别是,优选即使在化学组成和使用条件稍微不同的情况下也容易得到稳定的固化性的锆、铝或铁的化合物。此外,更期望的化合物的实例包括锆的丁醇化物和包含多齿配体的铝或铁的三价螯合物化合物,例如丙二酸酯、乙酰乙酸酯、乙酰丙酮或其取代的衍生物。在三价铝或铁金属化合物的情况下,可优选使用具有5至20个碳原子的有机酸,例如辛基酸。多齿配体和有机酸可以与一种金属结合,并且还可以采用得到的结构。

[0141] 上述取代的衍生物的实例包括其中上述化合物中包含的氢原子被下述取代的那些:烷基如甲基或乙基,烯基如乙烯基或烯丙基,芳基如苯基,卤素原子如氯原子或氟原子,羟基,氟烷基,含酯基的基团,含醚基的基团,含酮的基团,含氨基的基团,含酰胺基的基团,含羧酸的基团,含腈基的基团,含环氧基的基团等。其具体实例包括2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮和六氟戊二酮。

[0142] 作为粘合助剂,在分子中具有烷氧基是优选的,并且具体地,四乙氧基硅烷是优选的。其他优选的实例包括3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷,3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷,3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷的低聚物,3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷的低聚物,以及具有选自乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基和异氰酸酯基中的一种或多种基团作为有机官能团的那些。其进一步的实例包括甲基丙烯酰氧基硅烷如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐和呋喃二酮如二氢-3-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)-2,5-呋喃二酮。

[0143] 有机官能团可以经由其他基团如亚烷基键合至硅原子。除上述之外,含有有机硅化合物或有机硅氧烷的那些是优选的,所述有机硅化合物或有机硅氧烷在一个分子内具有有机基团如环氧基、烷基或芳基和硅原子键合的烷氧基。此外,在一个分子中具有至少一个有机基团如环氧基、烷基或芳基和至少两个硅原子键合的烷氧基的有机硅化合物或有机硅氧烷是优选的。这种环氧基可以以缩水甘油氧基烷基(如缩水甘油氧基丙基)或含环氧基的

环己基烷基(如2,3-环氧环己基乙基或3,4-环氧环己基乙基)的形式键合至硅酮原子。可替代地,优选具有碳原子数1至20的直链或支链烷基或芳香环的有机基团。如果含有环氧基,在一个分子中可以含有2至3个环氧基。硅原子键合的烷氧基的优选实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基和烷基二烷氧基甲硅烷基如甲基二甲氧基甲硅烷基、乙基二甲氧基硅烷基、甲基二乙氧基硅烷基和乙基二乙氧基硅烷基。

[0144] 作为除上述那些之外的官能团,例如,可以使用选自烯基如乙烯基、(甲基)丙烯酰氧基、氢化甲硅烷基(SiH基)、和异氰酸酯基的官能团。

[0145] 颜料的实例包括氧化钛、硅酸氧化铝、氧化铁、氧化锌、碳酸钙、炭黑、稀土氧化物、氧化铬、钴颜料、群青蓝、硅醇铈、氧化铝、氢氧化铝、钛黄、硫酸钡、沉淀的硫酸钡、以及它们的混合物。

[0146] 颜料的添加量相对于导热组合物的总质量优选在0.001%至5%的范围内,尽管使用根据取决于使用应用所期望的固化温度和固化时间的其有效量。颜料的量优选在0.01%至2%,并且更优选0.05%至1%的范围内。如果添加量小于0.001%,则所得组合物着色不充分,因此难以在视觉上区分第一液体和第二液体。另一方面,如果添加量超过5%,成本将增加,这在经济上不是优选的。

[0147] 该固化抑制剂具有调节加成反应的固化速率的能力,并且可使用本领域常规已知的任何固化抑制剂作为具有固化抑制效果的化合物。其实例包括乙炔基化合物、肼、三唑、膦和硫醇。这种化合物的具体实例包括含磷化合物,如三苯基膦;含氮化合物,如三丁胺、四甲基乙二胺、苯并三唑;含硫化合物;乙炔类化合物;含两个或更多的烯基的化合物;氢过氧化合物;马来酸衍生物;以及具有氨基的硅烷和硅酮化合物。

[0148] 固化抑制剂的添加量相对于组分(A)和(B)的总量的100质量份优选在0.1质量份至15质量份的范围内,尽管使用其有效量,其取决于固化温度和取决于使用应用所需的固化时间。添加量优选在0.2质量份至10质量份的范围内,更优选在0.5质量份至5质量份的范围内。如果该量小于0.1质量份,则加成反应变得显著加速,并且固化反应在涂覆期间进行,这可能劣化可加工性。另一方面,如果该量超过10质量份,则加成反应变慢,因此可能发生泵出现象。

[0149] 固化抑制剂的具体实例包括各种“烯-炔”体系,如3-甲基-3-戊烯-1-炔和3,5-二甲基-3-己烯-1-炔;炔醇如3,5-二甲基-1-己-3-醇、1-乙炔基-1-环己醇和2-苯基-3-丁炔-2-醇;众所周知的马来酸酯和富马酸酯,如马来酸二烷基酯、马来酸二烯基酯、马来酸二烷氧基烷基酯、富马酸二烷基酯、富马酸二烯基酯和富马酸二烷氧基烷基酯;和含有环乙烯基硅氧烷的那些。

[0150] 耐热性赋予剂的实例包括氢氧化铈、氧化铈、氧化铁、气相二氧化钛、以及它们的混合物。

[0151] 作为气密性改善剂,可以使用任何试剂,只要其具有降低固化产品的透气性的效果即可,并且可以使用任何有机或无机物质。其具体实例包括聚氨酯、聚乙烯醇、聚异丁烯、异丁烯-异戊二烯共聚物、具有板状形状的滑石、云母、玻璃片、勃姆石、各种金属箔和金属氧化物的粉末、以及它们的混合物。

[0152] 根据本发明的导热组合物可以不包含在一个分子内具有键合至硅原子的一个或多个烷氧基和一个或多个烯基的有机硅化合物。当组合物中含有在一个分子内具有键合至

硅原子的烷氧基和烯基的化合物时,该化合物充当用于将基材键合至间隙填料的组分。根据本发明的不含这样的组分的组合物可以进一步减少当导热构件暴露于高温以从基材剥离时电池等的变形、损坏等。

[0153] 本发明进一步提供一种导热组合物,包括:

[0154] 组分(A),其为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷;

[0155] 组分(B),其为具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷;

[0156] 组分(C),其为可膨胀石墨;

[0157] 组分(D),其为导热填料;以及

[0158] 组分(E),其是加成反应催化剂,其中,通过固化所述导热组合物获得的导热构件在-30℃至80℃下具有1W/m·K或更高的热导率,并且是满足以下条件(a)和(b)的间隙填料:

[0159] (a)在加热之前,通过以下测试测量的导热构件的剪切粘附强度(搭接剪切强度)为0.1MPa或更高,以及

[0160] (b)在250℃下加热1小时或更长时间之后,通过以下测试测量的导热构件的剪切粘附强度低于0.1MPa。

[0161] 测试:将导热组合物夹在铝板和电沉积涂覆的钢板之间以便具有1mm的涂覆厚度并且使其在室温下静置一天以进行固化。然后,使用拉伸测试机在室温(23℃)下以50mm/min的拉伸速率进行剪切粘附拉伸测试,以测量断裂应力作为剪切粘附强度。

[0162] 本文中描述的术语“在加热之前”是指其中通过固化导热组合物形成的导热构件尚未暴露于80℃或更高的高温的状态。术语“加热后”是指其中已经将导热组合物固化并随后暴露于250℃或更高的高温1小时或更长的状态。

[0163] 如上所述,在加热之前,可膨胀石墨的比表面积小,并且导热构件表现出大的内聚力和对基材的高内聚力。适当的剪切粘附强度根据导热构件的特性、形状等而变化。例如,在导热构件是间隙填料的情况下,通过上述测试方法测量的剪切粘附强度为0.10MPa或更高。剪切粘附强度更优选0.11MPa或更高,还更优选0.12MPa或更高。

[0164] 在导热构件是散热片的情况下,剪切粘附强度可低于间隙填料中的剪切粘附强度。

[0165] 当导热构件在250℃下加热1小时或更长时,由于可膨胀石墨的影响,导热构件的内聚力降低,并且导热构件趋于从被粘合基材或用于形成散热片的基材上剥离。因此,通过上述方法测量的剪切粘附强度降低至小于0.1MPa。加热后的剪切粘附强度更优选0.09MPa或更低,还更优选0.08MPa或更低。

[0166] 根据本发明的导热组合物是可加成固化的组合物并且可以是单组分组合物或双组分组合物。当组合物适当地设计为通过热固化时,单组分组合物可以具有改善的储存性能。

[0167] 在双组分组合物的情况下,在没有这些设计的情况下变得可以进一步改进储存稳定性,并且容易获得在室温(例如,25℃)下固化的组合物。在这种情况下,可将根据本发明的导热组合物分配到第一液体和第二液体中,例如如下。第一液体不包含组分(B)并且包含组分(E),并且第二液体包含组分(B)并且不包含组分(E)。

[0168] 因此,根据本发明的双组分导热组合物的制备方法包括:

[0169] 第一步骤,将作为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷的组分(A)、作为可膨胀石墨的组分(C)、作为导热填料的组分(D)和作为加成反应催化剂的组分(E)混合以获得第一液体;以及

[0170] 第二步骤,将作为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷的组分(A)、作为具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷的组分(B)、作为可膨胀石墨的组分(C)和作为导热填料的组分(D)混合,以获得第二液体。

[0171] 本发明还提供一种制造导热构件的方法,包括:混合步骤,将双组分导热组合物的第一液体和第二液体混合;涂覆步骤,将在混合步骤中获得的第一液体和第二液体的所得混合物涂覆到用于形成散热片的基体材料或基材上;以及固化步骤,将在施加步骤中施加的未固化的混合物固化。

[0172] 在施加步骤中施加于基材的导热组合物在施加后约120分钟内形成不可流动的固化产物的导热构件。施加到基材之后用于固化的温度没有特别限制,并且可以是例如15℃或更高且60℃或更低的温度。为了减少对基材等的热损伤,温度可以为15℃或更高且40℃或更低。当组合物是可热固化组合物时,可以将组合物施加至基材等然后加热,或者可以通过利用从散热构件辐射的热来固化。热固化温度可以是,例如,40℃或更高且200℃或更低。

[0173] 施加间隙填料或散热片的基材没有特别限制,并且其实例包括诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯)(PBT)和聚碳酸酯的树脂、陶瓷、玻璃和诸如铝的金属。

[0174] 通过上述方法生产的导热构件对基材具有良好的粘附和粘合特性,并且具有优异的散热特性。此外,当暴露于极高的温度时损害对基材的粘合性时,可以减少基材的损坏和变形。除此之外,当由具有高储存稳定性的双组分导热组合物制造时,即使在长期储存之后使用该导热组合物,也可以有利地获得高质量的导热构件。

[0175] 本发明还提供用于将上述导热组合物的固化产物在250℃下加热1小时后的剪切粘附强度控制到等于或小于加热之前的值的0.8倍的值的方法,该方法包括将作为可膨胀石墨的组分(C)添加至包含作为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷的组分(A)、作为具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷的组分(B)、作为导热填料的组分(D)、以及作为加成反应催化剂的组分(E)的混合物,其中,组分(C)相对于100质量份组分(A)和(B)的总量的添加量为0.5质量份或更多且5质量份或更低,并且剪切粘附强度通过以下测试方法测量:

[0176] 测试:将导热组合物夹在铝板和电沉积涂覆的钢板之间以便具有1mm的涂覆厚度并且使其在室温下静置一天以进行固化;然后,使用拉伸测试机在室温下以50mm/min的拉伸速率进行剪切粘附拉伸测试,以测量断裂应力作为剪切粘附强度。

[0177] 当加热后的剪切拉伸粘附性落入具有上述放大倍数的范围内时,导热组合物可以表现出在高温暴露后易于从基材剥离的性能。

[0178] 实施例

[0179] 将基于实施例具体描述本发明,但是本发明不限于以下实施例。表1示出实施例和比较例中的组分的混合比率和评价结果。表1所示的混合比的数值以质量份表示。

[0180] 导热组合物的制造方法及其固化产物(导热构件):

[0181] 将各实施例和比较例中描述的第一液体和第二液体以1:1的比率称重,通过搅拌

器充分混合,然后通过真空泵脱气,以制备各导热组合物。根据每个评估项,将导热组合物各自固化以产生样品。由此,得到作为导热构件的固化产物。

[0182] 硬度测量方法:

[0183] 各实施例和比较例中描述的第一液体和第二液体以1:1的比率称重,通过搅拌器充分混合,然后通过真空泵脱气。将所得到的导热组合物倒入具有30mm直径和6mm高度的柱状压模中,然后在100℃下固化60分钟,以获得各柱状固化产物。

[0184] 肖氏-00硬度根据日本橡胶研究所标准JIS K6253方法使用硬度计硬度测试仪在23℃的环境中测量。具体而言,将硬度计从正上方按压到所得柱状固化产物的上表面,并且将通过使压力表面与其紧密接触而获得的值设定为测量值。使用硬度测试仪三次测量肖氏-00硬度,并且使用测量结果的平均值。通常,肖氏-00硬度越低,表明柔性越高。

[0185] 固化产物的肖氏-00硬度优选在50或更高且95或更低的范围内。如果硬度小于50,则固化产物的强度不足,并且不能获得足够的剪切强度。另一方面,如果硬度超过95,则固化产物的柔性受损,并且推测在将组合物填充并固化在间隙中之后,当发热体和散热体之间发生振动时,固化产物不能充分地追随被粘物的表面。

[0186] 比重测量方法:

[0187] 各实施例和比较例中描述的第一液体和第二液体以1:1的比率称重,通过搅拌器充分混合,然后通过真空泵脱气。将所得到的导热组合物倒入具有约10cm的长度、约10cm的宽度和2mm的厚度的片状压模中,然后在100℃下固化60分钟,以获得各固化产物。

[0188] 根据JIS K6249测量在各实施例和比较例中获得的固化产物的比重(密度)(g/cm^3)。

[0189] 在重量减轻是重要的应用的情况下,比重优选为3.0或更低。此外,通过将类似制备的试样暴露于250℃的温度1小时,然后使用相同的方法测量比重以确定比重是否低于加热前的比重,可以确认可膨胀材料在加热后膨胀。加热后的试样的比重与加热前的试样的比重相乘,优选为0.95倍或更高且0.99倍或更低,更优选为0.97倍或更高且0.99倍或更低。

[0190] 热导率测量方法:

[0191] 各实施例和比较例中描述的第一液体和第二液体以1:1的比率称重,通过搅拌器充分混合,然后通过真空泵脱气。将得到的导热硅酮组合物倒入具有30mm直径和6mm高度的柱状压模中,然后在100℃下固化60分钟,以获得每种柱状固化产物。固化产物的热导率由测量装置(由Kyoto Electronics Manufacturing Co.,Ltd.制造的TPS-500)基于ISO 22007-2的热盘方法测量。传感器设置在如上制造的两个柱状固化产物之间,并且通过测量装置测量热导率。

[0192] 热导率优选为2.0W/m·k或更高。

[0193] 剪切粘附强度测量方法:

[0194] 剪切拉伸强度根据JIS K6850测量以被认为是剪切粘附强度(搭接剪切强度)。具体地,使用长度为约60cm、宽度为约25cm和厚度为2mm的铝板和电沉积涂覆的钢板作为基材。将导热组合物作为第一基材施加到其中一板上,面积为约25mm长,宽度为约25mm,厚度为约1mm,施加的组合物夹在第一基材和另一板之间。将所得的产物在室温下固化24小时。之后,将作为第一和第二基材的板在剪切方向上以50mm/分钟的速率拉伸,并且将剥离两个基材时的时间点的应力视为剪切粘附强度。作为剪切粘附强度的应力,使用Shimadzu

Corporation制造的自身印记在23℃的环境下测量。

[0195] 在暴露于高温之前,导热组合物必须表现出对基材的粘附性,因此剪切粘附强度优选为0.1MPa或更高。另一方面,在以相同方式制备试样并将其暴露于250℃的高温1小时之后,当测量剪切粘附强度时,需要容易地将板剥离。因此,高温暴露后的剪切粘附强度优选小于0.1MPa,并且更优选0.08MPa或更低。

[0196] 混合粘度的测量方法:

[0197] 将各个实施例和比较例中描述的第一液体和第二液体以1:1的比率称重,并且通过搅拌器充分混合,并且根据JIS K7117-2在25℃下测量混合物的粘度。具体地,将尚未固化的导热组合物放置在具有25mm直径的平行板之间,并且由Anton Paar制造的Physica MR 301在10(1/s)的剪切速率和0.5mm的间隙下测量其粘度。

[0198] 如果粘度为500Pa·s或更低,则可以说涂覆加工性良好。

[0199] 体积电阻率测量方法:

[0200] 通过根据IEC 60093的方法测量本发明的导热组合物的体积电阻率。体积电阻率优选为$1\times10^{6}\Omega\cdot$cm或更高,更优选为$1\times10^{7}\Omega\cdot$cm或更高。当体积电阻率落入该范围内时,本发明的组合物可以确保绝缘性能。

[0201] 制备导热组合物的固化产物的方法:

[0202] 实施例1

[0203] 第一液体和第二液体分别通过下述步骤按照表中实施例1显示化学成分的内容来制备。表中所示的各组分的混合比的单位为质量份。

[0204] [实施例1和实施例7的第一液体]

[0205] 作为组分(A)的具有烯基的二有机聚硅氧烷、作为组分(D)的铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物、作为任选组分的硅烷偶联剂的正辛基三乙氧基硅烷、由Momentive Performance Materials Worldwide LLC制造的A-137、作为固化抑制剂的3-甲基-3-戊烯-1-炔、作为缩合催化剂的锆酸四正丁酯以及作为颜料的由Polyone Corp.制造的Stan-Tone 50SP01 Green,各自称重,一起加入,并用行星式混合器在室温下捏合30分钟。

[0206] 组分(A)是仅在两端具有烯基的直链二甲基聚硅氧烷,粘度为150mPa·s。

[0207] 添加一半量的具有45μm的平均粒径的球形氧化铝和一半量的具有3μm的平均粒径的无定形氧化铝作为组分(C)的导热填料,并用行星式混合器在室温下捏合15分钟。

[0208] 之后,添加一半量的硅烷偶联剂、相应的一半量的作为组分(C)的球形导热填料和无定形态导热填料以及作为组分(E)的可膨胀石墨,并且在室温下用行星式混合器捏合15分钟以制备第一液体。

[0209] 球形氧化铝DAM-45(平均粒径45μm),由Denka Co.,Ltd.制造,用作球形氧化铝。

[0210] 由Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制造的细粒氧化铝AL-S43B(平均粒径3μm)用作无定形氧化铝。作为可膨胀石墨,使用由Fujikokuen Co.,Ltd.制造的EXP-50HO(可膨胀石墨,膨胀比为200cc/g,膨胀起始220℃)。在实施例1至实施例7中,可膨胀石墨的添加量为0.5质量份至5质量份。

[0211] [实施例1和实施例7的第二液体]

[0212] 称量与第一液体具有相同烯基的二有机聚硅氧烷作为组分(A),将粘度100mPa·s且在两端具有两个氢原子的直链二有机聚硅氧烷作为组分(B),并且将交联剂、硅烷偶联剂

和粘合助剂作为可选组分各自称重,一起加入,并用行星式混合器在室温下捏合30分钟。

[0213] 作为可选组分的交联剂是具有仅在侧链键合至硅原子的氢原子的二甲基聚硅氧烷,粘度为200mPa·s。作为任选组分的粘合助剂是四乙氧基硅烷。

[0214] 随后,加入半量的作为任选组分的硅烷偶联剂,和各半量的平均颗粒直径为45μm的球形氧化铝和平均颗粒直径为3μm的无定形氧化铝作为组分(C)的导热填料,与第一液体的那些相同,并用行星式混合器在室温下捏合15分钟。

[0215] 之后,添加一半量的硅烷偶联剂、各自的一半量的作为组分(C)的球形导热填料和无定形态导热填料(与用于第一液体的那些相同)和作为组分(E)的可膨胀石墨,并且在室温下用行星式混合器捏合15分钟以制备第二液体。在实施例1至实施例7中,可膨胀石墨的添加量为0.5质量份变化至5质量份。

[0216] (实施例9)

[0217] 除了由Fujikokuen Co.,Ltd.制造的EXP-50S160以外,以与实施例3相同的方式制备第一液体和第二液体。(可膨胀石墨,膨胀比为300cc/g,膨胀起始160℃)用作可膨胀石墨。

[0218] (实施例10)

[0219] 除了球状氧化铝和无定形氧化铝的添加量增加以外,以与实施例1中相同的方式制备第一液体和第二液体。

[0220] (实施例11)

[0221] 除了使用氢氧化铝代替无定形氧化铝之外,以与实施例1中相同的方式制备第一液体和第二液体。作为氢氧化铝,使用Nippon Light Metal Co.,Ltd.制造的BW103(平均粒径:10μm)。

[0222] (比较例1)

[0223] 以与实施例1中相同的方式制备第一液体和第二液体,不同之处在于,不包含组分(E)的可膨胀石墨。

[0224] (比较例2)

[0225] 除了使用微球代替组分(E)的可膨胀石墨并且由Matsumoto Yushi-Seiyaku Co.,Ltd.制造的FN-190D(膨胀开始温度:190℃)用作微球之外,以与实施例6中相同的方式制备第一液体和第二液体。。

[0226] (比较例3)

[0227] 以与实施例3中相同的方式制备第一液体和第二液体,不同之处在于,加入膨胀的石墨代替组分(E)的可膨胀石墨。使用由Fujikokuen Co.,Ltd.制造的AED-50作为膨胀的石墨。

[0228] (比较例4)

[0229] 以与实施例6中相同的方式制备第一液体和第二液体,不同之处在于,加入膨胀的石墨代替组分(E)的可膨胀石墨。

[0230] (比较例5)

[0231] 除了组分(E)的可膨胀石墨的添加量变为20质量份以外,以与实施例1相同的方式制备第一液体和第二液体。

[0232] 评价结果如表1所示。

[0233] 在实施例1至7中,添加0.5至5质量份可膨胀石墨EXP-50HO(可膨胀石墨,膨胀起始温度220℃)作为组分(E)。在所有实施例中,高温暴露之前的剪切粘附强度为0.1MPa或更高,并且暴露于250℃的温度1小时之后的剪切粘附强度小于0.1MPa(0.08MPa或更低)。由此证实,产物在暴露于高温之后可容易地从基材剥离,同时在正常条件下保持良好的粘合性。此外,它们均具有2.0W/m·k或更高的热导率,表明良好的导热性能。体积电阻率为$10^7\Omega\cdot$cm或更高,表明良好的电绝缘性能。在实施例6和7中,分别共混3质量份和5质量份可膨胀石墨。粘度增加,但在可接受的范围内。

[0234] 在实施例8中,不添加粘合助剂和缩合催化剂。由于可膨胀石墨的添加,在高温暴露之前低的剪切粘附强度在暴露于高温之后变得更低。

[0235] 在其中加入膨胀开始温度为160℃的可膨胀石墨EXP-50S160的实施例9中,证实了在暴露于高温之后,产物可容易地从基材剥离,同时在正常条件下保持良好的粘合性。此外,热导率为2.0W/m·k或更高,表明良好的导热性能。体积电阻率为$10^6\Omega\cdot$cm或更高,表明良好的电绝缘性能。

[0236] 在实施例10中,作为导热填料的组分(C)的氧化铝的量增加。虽然作为导热性能可实现2.8W/m·k的高热导率,但是粘度增加至150Pa·s,这被认为在涂覆性能方面较差。然而,可以证实,在正常条件下,在保持良好的粘合性的同时,在暴露于高温之后,可以容易地将产物从基材剥离。

[0237] 在添加氢氧化铝代替无定形氧化铝的实施例11中,尽管热导率稍微降低,但可以实现2.88的低比重。因此,这种添加可以有助于重量减轻。此外,可以确认,产品在暴露于高温之后可容易地从基材剥离,同时在正常条件下保持良好的粘合性。

[0238] 在不添加可膨胀石墨的比较例1中,即使在暴露于250℃的温度1小时后,产物在正常条件下也具有良好的粘合性和高剪切粘附强度。可以想到,在高温下产物不容易从基材剥离。

[0239] 在比较例2中,将在160℃下膨胀的微球共混作为可膨胀石墨。已证实,通过加热膨胀的微球(像可膨胀石墨)和组合物在暴露于高温之后可容易地从基材剥离,同时在正常条件下保持良好的粘合性。然而,具有中空结构的微球本身具有低导热性能。因此,产生的间隙填料具有1.9W/m·k的低热导率。

[0240] 在比较例3和4中,共混膨胀的石墨代替可膨胀石墨。由于膨胀的石墨为已经膨胀的石墨,膨胀的石墨在正常条件下具有低内聚力,因此在正常条件下具有低剪切粘附强度,这导致对基材的粘合性能不足。

[0241] 在比较例5中,加入20质量份的可膨胀石墨。可以确认,产物在暴露于高温之后可容易地从基材剥离,同时在正常条件下保持良好的粘合性。然而,具有大量的导电石墨降低了体积电阻率,使得难以获得足够的电绝缘性能。

[0242] 表1

			比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	实施例1	实施例2	实施例3
第一液体	Vi-聚合物	（A）	100	100	100	100	100	100	100	100
	氧化铝（无定形，3 μm）	（C）-1	300	300	300	300	300	300	300	300
	氧化铝（球形，45 μm）	（C）-2	500	500	500	500	500	500	500	500
	氢氧化铝（无定形，10 μm）	（C）-3								
	铂催化剂	（D）	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硅烷偶联剂		5	5	5	5	5	5	5	5
	缩合催化剂		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	固化抑制剂		1	1	1	1	1	1	1	1
	彩色颜料		5	5	5	5	5	5	5	5
	EXP-50HO（可膨胀石墨，膨胀起始 220°C）	（E）-1					20	0.5	1	1.5
	EXP-50S 160（膨胀起始温度 160°C）	（E）-2								
	AED-50（膨胀的石墨）				1.5	3				
	Matsumoto 微球 FN-190D（膨胀起始温度 160°C）			3						

[0243]

第二液体	Vi-聚合物	（A）	30	30	30	30	30	30	30	30
	H-聚合物	（B）	70	70	70	70	70	70	70	70
	氧化铝（无定形，3 μm）	（C）-1	300	300	300	300	300	300	300	300
	氧化铝（球形，45 μm）	（C）-2	500	500	500	500	500	500	500	500
	氢氧化铝（无定形，10 μm）	（C）-3								
	硅烷偶联剂		5	5	5	5	5	5	5	5
	固化剂		3	3	3	3	3	3	3	3
	粘合助剂		2	2	2	2	2	2	2	2
	EXP-50HO（可膨胀石墨，膨胀起始 220°C）	（E）-1					20	0.5	1	1.5
	EXP-50S160 膨胀起始温度 160°C）	（E）-2								
	AED-50（膨胀的石墨）				1.5	3				
	Matsumoto 微球 FN-190D（膨胀起始温度 160°C）			3						

热导率（W/m k）		2.2	1.9	2.0	1.9	2.3	2.2	2.2	2.2
比重（加热前）		2.95	2.85	2.86	2.85	2.97	2.95	2.95	2.96
比重（加热后）		2.97	2.8	2.89	2.89	3.02	2.92	2.91	2.92
硬度（肖氏-00）		75	78	75	76	89	75	75	75
混合粘度 10S^-1（Pa·s）		80	115	101	113	143	86.5	86.5	89.2

剪切粘附强度（MPa）23°C 24 h 铝板 x 电沉积涂覆的钢板 1.0 mm		0.12	0.09	0.08	0.07	0.10	0.13	0.12	0.12
剪切粘附强度（MPa）250°C 1h 铝板 x 电沉积涂覆的钢板 1.0 mm		0.13	0.08	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.06
剪切粘附强度变化率（加热后/加热前）		1.08	0.89	0.88	1.00	0.70	0.62	0.58	0.52
体积电阻率（Ω·cm）IEC 60093		10^7	10^7	10^7	10^7	10^5	10^7	10^7	10^7

[0244]

			实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
第一液体	Vi-聚合物	（A）	100	100	100	100	100	100	100	100
	氧化铝（无定形，3 μm）	（C）-1	300	300	300	300	300	300	400	
	氧化铝（球形，45 μm）	（C）-2	500	500	500	500	500	500	800	500
	氢氧化铝（无定形，10 μm）	（C）-3								300
	铂催化剂	（D）	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硅烷偶联剂		5	5	5	5	5	5	5	5
	缩合催化剂		0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5
	固化抑制剂		1	1	1	1	1	1	1	1
	彩色颜料		5	5	5	5	5	5	5	5
	EXP-50HO（可膨胀石墨，膨胀起始 220°C）	（E）-1	2	2.5	3	5	1.5		0.5	0.5
	EXP-50S160（膨胀起始温度 160°C）	（E）-2						1.5		
	AED-50（膨胀的石墨）									
	Matsumoto 微球 FN-190D（膨胀起始温度 160°C）									

第二液体	Vi-聚合物	（A）	30	30	30	30	30	30	30	30
	H-聚合物	（B）	70	70	70	70	70	70	70	70
	氧化铝（无定形，3 μm）	（C）-1	300	300	300	300	300	300	400	
	氧化铝（球形，45 μm）	（C）-2	500	500	500	500	500	500	800	500
	氢氧化铝（无定形，10 μm）	（C）-3								300
	硅烷偶联剂		5	5	5	5	5	5	5	5
	固化剂		3	3	3	3	3	3	3	3
	粘合助剂		2	2	2	2		2	2	2

	EXP-50HO（可膨胀石墨，膨胀起始 220°C）	（E）-1	2	2.5	3	5	1.5		0.5	0.5
	EXP-50S160 膨胀起始温度 160°C）	（E）-2						1.5		
	AED-50（膨胀的石墨）									
	Matsumoto 微球 FN-190D（膨胀起始温度 160°C）									

[0245]

热导率（W/m k）		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.8	2.1
比重（加热前）		2.96	2.96	2.97	2.97	2.96	2.96	3.05	2.88
比重（加热后）		2.91	2.9	2.89	2.88	2.91	2.91	2.99	2.85
硬度（肖氏-00）		75	75	77	77	75	75	92	80
混合粘度 10S^-1（Pa·s）		89.1	94.3	101.3	106.8	91.4	92	154	95.2
剪切粘附强度（MPa）23°C 24h 铝板 x 电沉积涂覆的钢板 1.0 mm		0.12	0.12	0.11	0.12	0.07	0.12	0.12	0.11
剪切粘附强度（MPa）250°C 1h 铝板 x 电沉积涂覆的钢板 1.0 mm		0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.07	0.07
剪切粘附强度变化率（加热后/加热前）		0.50	0.42	0.57	0.42	0.89	0.42	0.58	0.64
体积电阻率（Ω·cm）IEC 60093		10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7

[0246] 上述实施方式的部分或全部还可以被描述为以下附录,但不限于以下描述。

[0247] (附录1)

[0248] 一种导热组合物,包含:

[0249] 组分(A),其为具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷;

[0250] 组分(B),其为具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷;

[0251] 组分(C),其为可膨胀石墨;

[0252] 组分(D),其为导热填料;以及

[0253] 组分(E),其为加成反应催化剂,其中

[0254] 相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,组分(C)的含量为0.5质量份或更多且5质量份或更少,以及

[0255] 相对于100质量份的组分(A)和(B)的总量,组分(D)的含量为300质量份或更多且2,000质量份或更少。

[0256] (附录2)

[0257] 根据附录1所述的导热组合物,其特征在于导热组合物是是导热间隙填料组合物,所述导热间隙填料组合物用于通过在固化之前将液态的所述组合物施加至基材并且然后固化组合物来形成间隙填料。

[0258] (附录3)

[0259] 根据附录1或2所述的导热组合物,其中组分(A)是在分子链的两个末端具有键合至硅原子的烯基的二有机聚硅氧烷。

[0260] (附录4)

[0261] 根据附录1至3中任一项所述的导热组合物,其中组分(B)是在分子链的两个末端具有键合至硅原子的氢原子的二有机聚硅氧烷。

[0262] (附录5)

[0263] 根据附录1至4中任一项所述的导热组合物,其中导热组合物具有在10至1,000mPa·s范围内的粘度,如通过旋转粘度计在固化之前在25℃的温度和10/s的剪切速率下测量的。

[0264] (附录6)

[0265] 根据附录1至5中任一项所述的导热组合物,其中在固化之前,导热组合物具有$1\times10^{6}\Omega\cdot cm$或更大的体积电阻率。

[0266] (附录7)

[0267] 根据附录1至6中任一项所述的导热组合物,其中通过固化导热组合物获得的导热构件的膨胀率(高温暴露后的体积/高温暴露前的体积)为1.1或更低。

[0268] (附录8)

[0269] 根据附录1至7中任一项所述的导热组合物,其中组分(C)是在100℃或更高且300℃或更低的温度下产生无机酸的可膨胀石墨。

[0270] (附录9)

[0271] 根据附录8所述的导热组合物,其中无机酸是选自由硫酸、硝酸和盐酸组成的组中的一种或多种。

[0272] (附录10)

[0273] 根据附录1至9中任一项所述的导热组合物,其中组分(D)是非导电的导热填料。

[0274] (附录11)

[0275] 根据附录1至10中任一项所述的导热组合物,其中组分(D)的导热填料包含选自氢氧化铝和氧化铝中的至少一种或多种类型。

[0276] (附录12)

[0277] 根据附录1至11中任一项所述的导热组合物,不包含在一个分子内具有键合至硅原子的一个或多个烷氧基和一个或多个烯基的有机硅化合物。