

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 776**

51 Int. Cl.:

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2014** **PCT/JP2014/061545**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014** **WO14188841**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2014** **E 14801178 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018** **EP 3000831**

54 Título: **Composición conductora térmica de base acrílica fotocurable, lámina conductora térmica de base acrílica y método para su producción**

30 Prioridad:

22.05.2013 JP 2013107731

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.01.2019

73 Titular/es:

DEXERIALS CORPORATION (100.0%)
Gate City Osaki East Tower 8F 1-11-2, Osaki
Shinagawa-ku
Tokyo 141-0032, JP

72 Inventor/es:

MATSUSHIMA MASAYUKI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 697 776 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición conductora térmica de base acrílica fotocurable, lámina conductora térmica de base acrílica y método para su producción

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición conductora térmica de base acrílica fotocurable, una lámina conductora térmica de base acrílica obtenida a partir de la misma, y un método para su producción.

Técnica anterior

- 10 Las láminas conductoras térmicas se usan ampliamente para permitir que elementos eléctricos tales como chips CI que generan calor durante la conducción, estén en contacto íntimo con elementos de radiación tales como disipadores de calor. Los ejemplos de estas láminas conductoras térmicas usadas incluyen una lámina conductora térmica producida por: dispersión, por ejemplo, de una carga conductora térmica tal como partículas de alúmina finas en una composición aglutinante fotocurable que contiene un iniciador de fotopolimerización y un compuesto fotocurable tal como un compuesto basado en silicona fotocurable o un compuesto de base acrílica fotocurable, para preparar una composición conductora térmica fotocurable; conformación de la composición conductora térmica fotocurable en una lámina; y después fotocurado de la composición conductora térmica fotocurable (bibliografía de patentes 1 y 2).

- 15 Las láminas conductoras de calor/térmicas producidas por dispersión de cargas conductoras térmicas basadas en alúmina, en una composición aglutinante fotocurable, que comprende un iniciador térmico o de fotopolimerización y un compuesto de base acrílica fotocurable preparado a partir de un monómero de (met)acrilato, un agente de reticulación, un antioxidante basado en fenol, un antioxidante basado en azufre y un plastificante, se describen en la bibliografía de patentes 3 y 4.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

Bibliografía de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2004-090516

- 25 Bibliografía de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2004-315663

Bibliografía de patente 3: EP 1833903A1

Bibliografía de patente 4: WO 2012151101A2

Resumen de la invención

Problema técnico

- 30 En una lámina conductora térmica basada en silicona que usa un compuesto basado en silicona como un componente curable principal de la composición aglutinante fotocurable, la propia resina basada en silicona después de fotocurado tiene alta resistencia térmica y resistencia a la degradación por oxígeno. Sin embargo, el coste del material de la lámina es alto. Además, se puede liberar de la superficie de la lámina un producto de siloxano de trímero a pentámero cíclico en una forma gaseosa que se descompone térmicamente para formar sílice aislante, y hay un inconveniente en cuanto que la liberación de gas puede causar fallos de contacto en dispositivos electrónicos.

- 35 En una lámina conductora térmica de base acrílica que usa, como un componente curable principal de la composición aglutinante fotocurable, un compuesto de base acrílica que es más ventajoso en coste de material que el compuesto basado en silicona, no se produce, por supuesto, la liberación de siloxano de bajo peso molecular gaseoso, de modo que se suprimen los fallos de contacto. Sin embargo, la resistencia térmica de la lámina conductora térmica de base acrílica es menor que la de la lámina conductora térmica basada en silicona. La resina de base acrílica después de fotocurado sufre degradación por oxidación debido a radicales peroxi e hidroperóxidos que son generados por oxígeno activo. Esto produce una pérdida de flexibilidad de la lámina conductora térmica, de modo que surge un problema en cuanto a que se deterioran sus características de conductividad térmica.

- 40 Por lo tanto, se ha intentado prevenir la degradación por oxidación de la lámina conductora térmica de base acrílica debido a los radicales peroxi y los hidroperóxidos añadiendo a una composición conductora térmica de base acrílica fotocurable, un llamado antioxidante primario que depura los radicales peroxi y un llamado antioxidante secundario que descompone hidroperóxidos. Sin embargo, la adición excesiva de estos antioxidantes hace que el iniciador de fotopolimerización sea desactivado durante una reacción de curado por fotopolimerización por radicales de la composición aglutinante fotocurable en la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable por irradiación con rayos ultravioleta. Por lo tanto, aunque se puede eliminar la degradación por oxidación de la lámina conductora térmica de base acrílica en cierta medida mediante la adición en exceso de estos antioxidantes, la

degradación térmica de la resina de base acrílica debido a la acción del calor y el oxígeno cuando se usa la lámina conductora térmica de base acrílica en un entorno de alta temperatura no se puede suprimir suficientemente, de modo que surge un problema dado que se reduce la flexibilidad de la lámina conductora térmica de base acrílica.

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas convencionales anteriores, y es un objeto de la presente invención proporcionar una composición conductora térmica de base acrílica fotocurable que contiene un antioxidante primario basado en fenol y un antioxidante secundario basado en fósforo y es particularmente adecuado para una lámina conductora térmica de base acrílica. La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable puede formar una lámina conductora térmica de base acrílica en la que se previene una reducción de flexibilidad debido al calor y al oxígeno. También es un objeto de la presente invención proporcionar una lámina conductora térmica de base acrílica obtenida a partir de la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable, y un método para producir la lámina conductora térmica de base acrílica.

Solución del problema

Los autores de la presente invención han encontrado que el objeto anterior se puede lograr añadiendo a una composición conductora térmica de base acrílica fotocurable, un inhibidor de la degradación térmica, que es el monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano en una relación indicada, además de un antioxidante primario basado en fenol y un antioxidante secundario basado en fósforo. El inhibidor de la degradación térmica en general previene la degradación térmica de un polímero fotopolimerizado por depuración de radicales poliméricos y no se añade de forma convencional a una composición aglutinante fotocurable antes de la fotopolimerización. Por lo tanto, se ha completado la presente invención.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición conductora térmica de base acrílica fotocurable adecuada para una lámina conductora térmica de base acrílica. La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable contiene 100 partes en masa de un monómero de (met)acrilato, de 300 a 2.000 partes en masa de una carga conductora térmica, de 0,5 a 7,0 partes en masa de un iniciador de fotopolimerización por radicales, de 0,5 a 4,0 partes en masa de un antioxidante primario basado en fenol, de 0,5 a 8,0 partes en masa de un antioxidante secundario basado en fósforo y de 0,1 a 4,0 partes en masa de un inhibidor de degradación térmica que es el monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano.

La presente invención también proporciona una lámina conductora térmica de base acrílica formada a partir de un producto fotocurado conformado en lámina de esta composición conductora térmica de base acrílica fotocurable.

La presente invención también proporciona un método de producción de una lámina conductora térmica de base acrílica, comprendiendo el método: conformar una composición conductora térmica de base acrílica fotocurable que contiene una carga conductora térmica en forma de una lámina; e irradiar la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable con rayos ultravioleta para fotopolimerizar la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable, en donde la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable contiene 100 partes en masa de un monómero de (met)acrilato, de 300 a 2.000 partes en masa de una carga conductora térmica, de 0,5 a 7,0 partes en masa de un iniciador de fotopolimerización por radicales, de 0,5 a 4,0 partes en masa de un antioxidante primario basado en fenol, de 0,5 a 8,0 partes en masa de un antioxidante secundario basado en fósforo y de 0,1 a 4,0 partes en masa de un inhibidor de degradación térmica que es el monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano.

Efectos ventajosos de la invención

La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable de la presente invención que es adecuada para una lámina conductora térmica de base acrílica contiene, en una relación específica, un monómero de (met)acrilato, una carga conductora térmica, un iniciador de fotopolimerización por radicales, un antioxidante primario basado en fenol, un antioxidante secundario basado en fósforo y un inhibidor de degradación térmica que es el monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano, que depura los radicales poliméricos. La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable ya contiene el inhibidor de la degradación térmica antes de someter la composición a fotopolimerización. Por lo tanto, se espera que se inhiba la reacción de fotopolimerización de la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable. Sin embargo, de forma inesperada, la reacción de fotopolimerización por irradiación con rayos ultravioleta no es inhibida significativamente y la lámina conductora térmica de base acrílica después de fotopolimerización contiene el inhibidor de degradación térmica que retiene su efecto de prevención de la degradación térmica. Por lo tanto, la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable de la presente invención puede proporcionar una lámina conductora térmica de base acrílica en la que se previene la degradación por oxidación mediante el antioxidante primario basado en fenol y el antioxidante secundario basado en fósforo y también se previene la degradación térmica debida al calor y el oxígeno.

Descripción de realizaciones

Composición conductora térmica de base acrílica fotocurable

La presente invención es una composición conductora térmica de base acrílica fotocurable adecuada para una lámina conductora térmica de base acrílica. Esta composición conductora térmica de base acrílica fotocurable

contiene un monómero de (met)acrilato, una carga conductora térmica, un iniciador de fotopolimerización por radicales, un antioxidante primario basado en fenol, un antioxidante secundario basado en fósforo y un inhibidor de la degradación térmica que es el monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano, en una proporción específica.

5 Monómero de (met)acrilato

El monómero (met)acrilato usado puede ser cualquier (met)acrilato monofuncional conocido (el término "(met)acrilato" se pretende que incluya acrilato y metacrilato) o cualquier (met)acrilato bifuncional o polifuncional superior conocido. En la presente invención, para impartir una propiedad termoendurecible a una composición conductora térmica de base acrílica, se prefiere que al menos parte de los monómeros de base acrílica usados sean un (met)acrilato polifuncional.

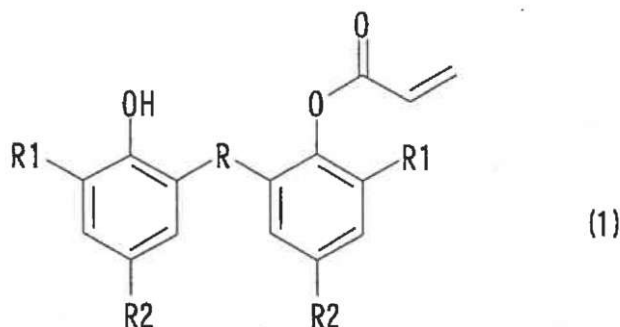
Los ejemplos de (met)acrilatos monofuncionales pueden incluir (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-metilbutilo, (met)acrilato de n-pentilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de 2-metilhexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-butilhexilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de isopentilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenoxi, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de estearilo, y (met)acrilato de morfolin-4-ilo. Los ejemplos de (met)acrilatos bifuncionales pueden incluir di(met)acrilato de bisfenol F modificado con EO, di(met)acrilato de bisfenol A modificado con EO, di(met)acrilato de polipropilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de triclododecano-dimetilo, y di(met)acrilato de dicitopentadieno. Los ejemplos de los (met)acrilatos trifuncionales pueden incluir tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con PO, y tri(met)acrilato de ácido isocianúrico modificado con EO. Los ejemplos de los (met)acrilatos tetrafuncionales o funcionales superiores pueden incluir penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, y tetraacrilato de ditrimetilolpropano. Además, se pueden usar (met)acrilatos de uretano polifuncionales. Los ejemplos específicos pueden incluir: M1100, M1200, M1210 y M1600 (Toagosei Co., Ltd.); y AH-600 y AT-600 (Kyoisha Chemical Co., Ltd.).

Los ejemplos particularmente preferidos del monómero de (met)acrilato pueden incluir acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de laurilo porque pueden impartir flexibilidad preferida a una lámina conductora térmica de base acrílica.

Inhibidor de la degradación térmica

El inhibidor de la degradación térmica previene la degradación térmica de la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable debido al calor y al oxígeno. En general, el inhibidor de la degradación térmica depura los radicales poliméricos generados por la acción del calor y el oxígeno y los mantiene como compuestos radicales estables.

En la presente invención, se puede usar preferiblemente el monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3,5-di-terc-alquilfenil)alcano representado por la siguiente fórmula (1), como inhibidor de la degradación térmica.



Aquí, R1 unido a la posición 3 de cada grupo fenilo es un grupo alquilo terciario que tiene de 4 a 6 átomos de carbono, y sus ejemplos específicos pueden incluir un grupo butilo terciario, un grupo pentilo terciario y un grupo hexilo terciario. De estos, se prefieren en particular un grupo butilo terciario y un grupo pentilo terciario.

R2 unido a la posición 5 de cada grupo fenilo es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo alquilo secundario que tiene de 3 a 5 átomos de carbono o un grupo alquilo terciario que tiene 4 o 5 átomos de carbono. Sus ejemplos específicos pueden incluir un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo butilo secundario, un grupo butilo terciario, un grupo pentilo, un grupo isopentilo, un grupo pentilo secundario, un grupo pentilo terciario, un grupo hexilo, un grupo isohexilo, un

grupo hexilo secundario, y un grupo hexilo terciario. De estos, son más preferidos un grupo metilo, un grupo butilo terciario y un grupo pentilo terciario.

R unido a los dos restos fenilo es un grupo hidrocarburo divalente y preferiblemente es cualquiera de grupos $-(CH_2)_n-$ (n es un número entero 1 o 2) y grupos $-(CH(CH_3))_n-$ (n es un número entero 1 o 2). De estos, se prefiere un grupo $-(CH(CH_3))-$.

Por lo tanto, los ejemplos específicos preferidos del inhibidor de degradación térmica pueden incluir monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3,5-di-terc-alkilfenil)alcano. Los ejemplos específicos particularmente preferidos pueden incluir monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3,5-di-terc-pentilfenil)etano (Sumilizer GS, Sumitomo Chemical Co., Ltd.).

Desde el punto de vista de lograr el efecto de añadir el inhibidor de la degradación térmica de forma adecuada y prevenir la inhibición del curado, el contenido del inhibidor de la degradación térmica en la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable es de 0,1 a 4,0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del monómero de (met)acrilato y preferiblemente de 0,2 a 3,0 partes en masa.

Desde el punto de vista de lograr el efecto de añadir el inhibidor de la degradación térmica de forma adecuada y de prevenir la inhibición del curado, la cantidad de inhibidor de la degradación térmica añadida con respecto a 100 partes en masa del antioxidante primario descrito más adelante preferiblemente es de 10 a 130 partes en masa y más preferiblemente de 20 a 100 partes en masa.

Antioxidante primario

El antioxidante primario se usa para depurar los radicales peroxi para así prevenir la degradación por oxidación de la resina. Se usa un antioxidante basado en fenol. Los ejemplos del antioxidante basado en fenol pueden incluir hexameten-bis[amida del ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico], 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-m-cresol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-terc-butilfenol), éster glicólico de bis[ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3-terc-butilfenil)butírico], 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(4-sec-butil-6-terc-butilfenol), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, tereftalato de bis[2-terc-butil-4-metil-6-(2-hidroxi-3-terc-butil-5-metilbencil)fenilo], 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,3,5-tris[(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propioniloxietil]isocianurato, tetrakis[metilen-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, 2-terc-butil-4-metil-6-(2-acriloloxi-3-terc-butil-5-metilbencil)fenol, 3,9-bis[1,1-dimetil-2-[(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, bis[(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato] de trietilenglicol y n-octadecil-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)butano. De estos, los ejemplos preferidos pueden incluir n-octadecil-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)butano.

Desde el punto de vista de lograr el efecto de añadir el antioxidante primario basado en fenol de forma adecuada y de prevenir la inhibición del curado, el contenido del antioxidante primario basado en fenol en la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable es de 0,5 a 4,0 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero de (met)acrilato y preferiblemente de 1,0 a 3,0 partes en masa.

Antioxidante secundario

El antioxidante secundario se usa para descomponer radicales hidróxido para así prevenir la degradación por oxidación de la resina. Se usa un antioxidante basado en fósforo. Los ejemplos del antioxidante basado en fósforo pueden incluir fosfito de trisnonilfenilo, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), fosfito de tris[2-terc-butil-4-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-5-metilfenilo], fosfito de tridecilo, fosfito de octildifenilo, fosfito de di(decil)monofenilo, difosfito de di(tridecil)pentaeritritol, difosfito de distearil-pentaeritritol, difosfito de di(nonilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tri-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de tetra(tridecil)isopropiliden-difenol, difosfito de tetra(tridecil)-4,4'-n-butiliden-bis(2-terc-butil-5-metilfenol), trifosfito de hexa(tridecil)-1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, difosfonito de tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)bifenileno, 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, fosfito de 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenil)-2-etilhexilo, y 4-[3-[(2,4,8,10-tetra-terc-butildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepin)-6-iloxi]propil]-2-metil-6-terc-butilfenol. De estos, se usa preferiblemente el 4-[3-[(2,4,8,10-tetra-terc-butildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepin)-6-iloxi]propil]-2-metil-6-terc-butilfenol.

Desde el punto de vista de lograr el efecto de añadir el antioxidante secundario basado en fósforo de forma adecuada y de prevenir la inhibición del curado, el contenido del antioxidante secundario basado en fósforo en la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable es de 0,5 a 8,0 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero de (met)acrilato y preferiblemente de 0,8 a 4,0 partes en masa.

Desde el punto de vista de lograr el efecto de añadir el antioxidante secundario de forma adecuada y de prevenir la inhibición del curado, el contenido del antioxidante secundario basado en fósforo añadido con respecto a 100 partes en masa del antioxidante primario basado en fenol preferiblemente es de 50 a 270 partes en masa y más preferiblemente de 80 a 130 partes en masa.

Iniciador de fotopolimerización por radicales

El iniciador de la fotopolimerización por radicales usado puede ser cualquier iniciador de fotopolimerización por radicales convencional conocido. Los ejemplos de un iniciador de fotopolimerización basado en acetona pueden incluir 2-hidroxi-2-ciclohexilacetofenona (Irgacure 184, BASF Japan Ltd.), α -hidroxi- α,α' -dimetilacetofenona (Darocure 1173, BASF Japan Ltd.), 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (Irgacure 651, BASF Japan Ltd.), 4-(2-hidroxietoxi)fenil(2-hidroxi-2-propil-cetona (Darocure 2959, BASF Japan Ltd.), y 2-hidroxi-1-[4-{4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil}fenil]-2-metil-propano-1-ona (Irgacure 127, BASF Japan Ltd.). Los ejemplos de un iniciador de fotopolimerización basado en cetil bencílico pueden incluir benzofenona, fluorenona, dibenzosuberona, 4-aminobenzofenona, 4,4'-diaminobenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4-clorobenzofenona, y 4,4'-diclorobenzofenona. Los ejemplos de un iniciador de fotopolimerización basado en fósforo pueden incluir óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina (Irgacure 819, BASF Japan Ltd.) y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoi-difenilfosfina (Lucirin TPO, BASF Japan Ltd.).

De estos se prefieren la 2-hidroxi-2-ciclohexilacetofenona y la α -hidroxi- α,α' -dimetilacetofenona desde el punto de vista de lograr fotocurado suave, y se prefiere en particular el óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina.

Desde el punto de vista de obtener propiedades de curado adecuadas, el contenido del iniciador de fotopolimerización por radicales en la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable es de 0,5 a 7,0 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero de (met)acrilato y preferiblemente de 1,0 a 3,0 partes en masa.

Carga conductora térmica

La carga conductora térmica puede ser cualquier carga conductora térmica esférica, plana o de tipo fibra convencional conocida. Se pueden usar en combinación dos o más tipos de cargas conductoras térmicas diferentes en forma o tamaño.

Cuando la carga conductora térmica tiene una forma esférica o plana, su tamaño, es decir su diámetro medio de partículas, preferiblemente es de 0,1 a 100 μm y más preferiblemente de 1 a 80 μm . Cuando la carga conductora térmica tiene una forma de tipo fibra, su longitud media es preferiblemente de 1 μm a 6 mm y más preferiblemente de 5 a 900 μm .

Los ejemplos específicos de la carga conductora térmica pueden incluir: cargas de óxido metálico aislante tales como alúmina, nitruro de aluminio, sílice, óxido de cinc, óxido de magnesio, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio; cargas semiconductoras tales como silicio y SiC; cargas metálicas tales como cobre, plata y aluminio; cargas magnéticas tales como ferrito, sendust y metales amorfos; y cargas de fibra tales como fibras de vidrio y fibras de carbono. De estos, desde el punto de vista de lograr buena resistencia a la llama y propiedades aislantes, se pueden usar preferiblemente hidróxido de aluminio, alúmina y óxido de magnesio.

Cuando el contenido de la carga conductora térmica en la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable es excesivamente bajo, no se puede reducir suficientemente la resistencia térmica. Cuando el contenido es excesivamente alto, la cantidad relativa del componente de resina se hace pequeño y es difícil lograr suficiente mezclado. Por lo tanto, el contenido de la carga conductora térmica preferiblemente es de 300 a 2.000 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del monómero de (met)acrilato y más preferiblemente de 650 a 1.400 partes en masa.

La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable de la presente invención puede contener cualquier plastificante conocido que se usa para resinas de base acrílica con el fin de impartir flexibilidad a la lámina conductora térmica. Por ejemplo, la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable puede contener cualquiera de plastificantes basados en ftalato, plastificantes basados en éster de ácido dibásico alifático, plastificantes basados en éster de ácido graso basado en aceite de ricino, plastificantes basados en poliéster, plastificantes basados en ácido trimelítico, plastificantes basados en éster de ácido piromelítico y plastificantes basados en fosfato. Con el fin de obtener el efecto de añadir el plastificante de forma adecuada, el contenido del plastificante en la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable preferiblemente es de 20 a 220 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del monómero de (met)acrilato y más preferiblemente de 50 a 200 partes en masa.

Si es necesario, la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable puede contener además un agente de acoplamiento de silano, una carga tal como sílice o mica, un pigmento, un agente antiestático, un antioxidante, un anticorrosivo, un dispersante, un inhibidor de la sedimentación, un retardante de llama, etc.

Preparación de la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable

La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable se puede preparar mezclando uniformemente las respectivas cantidades señaladas del monómero de (met)acrilato, la carga conductora térmica, el iniciador de fotopolimerización por radicales, el antioxidante primario basado en fenol, el antioxidante secundario basado en fósforo, el inhibidor de la degradación térmica el monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano, y

otros aditivos añadidos según sea necesario, usando, por ejemplo, un mezclador planetario (Thinky Corporation) por un método rutinario.

Lámina conductora térmica de base acrílica y su producción

- La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable de la presente invención se puede conformar en un producto curado en forma de lámina y usar como una lámina conductora térmica de base acrílica. Específicamente, la lámina conductora térmica de base acrílica se puede producir conformando la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable que contiene la carga conductora térmica en una forma de lámina y después irradiando la composición resultante con rayos ultravioleta para fotopolimerizar la composición. Más específicamente, primero, la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable que contiene la carga conductora térmica se conforma en una forma de lámina con un espesor en general de 500 a 2.000 μm usando un método rutinario tal como un método de calandrado. Ambos lados de esta lámina se irradian simultáneamente con rayos ultravioleta que tienen una intensidad máxima de 300 a 400 nm por una lámpara ultravioleta y una intensidad de radiación de 1 mW/cm^2 durante 5 minutos para fotopolimerizar y curar la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable, de modo que se puede producir la lámina conductora térmica de base acrílica.
- En la presente invención, el grado de "conductividad térmica" de la lámina conductora térmica de base acrílica preferiblemente es de 1 a 5 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y más preferiblemente de 1 a 3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Ejemplos

La presente invención se describirá a continuación de forma más específica mediante ejemplos.

Ejemplos 1 y 2 y ejemplos comparativos 1 a 5

- Los componentes mostrados en la tabla 1 se mezclaron uniformemente en una composición química mostrada en la tabla 1 usando un mezclador planetario (Thinky Corporation) para preparar una composición conductora térmica de base acrílica fotocurable. A continuación, la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable se conformó en una lámina con un espesor de 1.000 μm usando una máquina revestidora de barra. Se irradian ambos lados de esta lámina simultáneamente mediante una lámpara ultravioleta que tenía una intensidad máxima a una longitud de onda de 300 a 400 nm con una intensidad de radiación de 1 mW/cm^2 durante 5 minutos para fotopolimerizar y curar la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable, de modo que se produjo una lámina conductora térmica de base acrílica.

Medición de la tasa de retención de la compresión

- Se evaluó el grado de pérdida de flexibilidad de cada una de las láminas conductoras térmicas de base acrílica obtenidas debido al calor y al oxígeno, midiendo una tasa de retención de la compresión después de tratamiento de envejecimiento a 125°C o 150°C durante 100 horas. Además, se observó visualmente el grado de coloración después del tratamiento de envejecimiento. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

- Como un prerrequisito para la medición de la tasa de retención de la compresión (%), se midió la tasa de compresión (tasa de compresión inicial) antes del envejecimiento. Específicamente, cada una de las láminas conductoras térmicas producidas en los ejemplos y los ejemplos comparativos se cortaron en un tamaño fijado (13,0 mm x 9,5 mm x 1.000 μm (espesor)), y se aplicó una carga de 98,135 kPa. Después de estabilizar la lámina, se midió su espesor (espesor de compresión inicial [μm]), y se determinó la tasa de compresión inicial (%) usando la siguiente fórmula (1). La tasa de retención de la compresión (%) se determinó usando la siguiente fórmula (2) después de medir la tasa de compresión después de envejecimiento, de la misma forma que en la medición de la tasa de compresión (tasa de compresión inicial) antes del envejecimiento.

$$\text{Tasa de compresión inicial (\%)} = ((1.000 - \text{espesor de compresión inicial}) / 1.000) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Tasa de retención de la compresión (\%)} = (\text{tasa de compresión después de envejecimiento} / \text{tasa de compresión inicial}) \times 100 \quad (2)$$

- En la práctica es conveniente que la tasa de retención de la compresión después de envejecimiento a 120°C y la tasa de retención de la compresión después de envejecimiento a 150°C sea 65% o mayor. También es conveniente no encontrar coloración después del envejecimiento.

Tabla 1

Nombre del componente (partes en masa)	Ejemplo		Ejemplo comparativo				
	1	2	1	2	3	4	5
Acrilato de 2-etilhexilo	14,81	14,79	14,82	14,80	14,80	14,80	14,79
Diacrilato de propilenglicol (n = aproximadamente 12) Aronix M-270, Toagosei Co., Ltd.	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280
Plastificante alifático	6,930	6,960	6,900	6,890	6,940	6,890	6,930
Antioxidante primario basado en fenol AO-50, Adeka Corporation	0,12	0,12	0,32	-	-	0,12	0,12
Antioxidante secundario basado en fósforo Sumilizer GP, Sumitomo Chemical Co., Ltd.	0,12	0,12	-	0,32	-	0,12	0,12
Inhibidor de degradación térmica Sumilizer GS, Sumitomo Chemical Co., Ltd.	0,09	0,02	-	-	0,32	-	0,82
Iniciador de fotopolimerización por radicales Irgacure 819, BASF Japan Ltd.	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Iniciador de fotopolimerización por radicales Irgacure 184, BASF Japan Ltd.	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Partículas de hidróxido de aluminio (Diámetro medio de partículas: 80 a 85 µm)	60,4	60,4	60,4	60,4	60,4	60,4	60,4
Partículas de hidróxido de aluminio tratadas con titanato (Diámetro medio de partículas: 7,4 µm)	61,2	61,2	61,2	61,2	61,2	61,2	61,2
Resultados de la medición de la tasa de retención de la compresión							
Tasa de compresión inicial (%)	20,67	24,59	17,52	21,47	22,03	25,43	66,04
Tasa de compresión (%) después de envejecimiento a 125°C, durante 100 horas	19,02	16,73	12,89	17,83	19,12	16,68	56,3
Tasa de compresión (%) después de envejecimiento a 150°C, durante 100 horas	14,21	16,65	10,72	13,54	4,85	14,9	20,37
Tasa de retención de la compresión (%) después de envejecimiento a 125°C, durante 100 horas	92,02	68,04	73,57	83,05	86,79	65,59	85,25
Tasa de retención de la compresión (%) después de envejecimiento a 150°C, durante 100 horas	68,7	67,7	61,2	63,1	22,0	58,6	30,8
Grado de coloración	Ninguno	Ninguno	Ligeramente marrón	Ligeramente marrón	Marrón	Ligeramente marrón	Marrón

Como puede verse en la tabla 1, en las láminas conductoras térmicas de base acrílica obtenidas en los ejemplos 1 y 2, las tasas de retención de la compresión después de envejecimiento a temperaturas de 125°C y 150°C durante 100 horas eran mayores de 65%. No se observó coloración después de envejecimiento.

5 Sin embargo, en la lámina conductora térmica obtenida en el ejemplo comparativo 1, aunque se usó el antioxidante basado en fenol, no se usaron el antioxidante secundario basado en fósforo ni el inhibidor de la degradación térmica monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano. Por lo tanto, la tasa de retención de la compresión después de envejecimiento a 150°C durante 100 horas era menor de 65%. Además, se observó coloración.

10 En la lámina conductora térmica de base acrílica obtenida en el ejemplo comparativo 2, aunque se usó el antioxidante secundario basado en fósforo, no se usaron el antioxidante primario basado en fenol ni el inhibidor de la degradación térmica monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano. Por lo tanto, la tasa de retención de la compresión después de envejecimiento a 150°C durante 100 horas era menor de 65%. Además, se observó coloración.

15 En la lámina conductora térmica de base acrílica obtenida en el ejemplo comparativo 3, aunque se usó el inhibidor de la degradación térmica monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano, no se usaron el antioxidante primario basado en fenol ni el antioxidante secundario basado en fósforo. Por lo tanto, la tasa de retención de la compresión después de envejecimiento a 150°C durante 100 horas era menor de 65%. Además, se observó coloración.

20 En la lámina conductora térmica de base acrílica obtenida en el ejemplo comparativo 4, aunque se usaron el antioxidante primario basado en fenol y el antioxidante secundario basado en fósforo, no se usó el inhibidor de la degradación térmica monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano. Por lo tanto, la tasa de retención de la compresión después de envejecimiento a 150°C durante 100 horas era menor de 65%. Además, se observó coloración.

25 En la lámina conductora térmica de base acrílica obtenida en el ejemplo comparativo 5, aunque se usaron el antioxidante primario basado en fenol, el antioxidante secundario basado en fósforo y el inhibidor de la degradación térmica monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano, el contenido del inhibidor de la degradación térmica monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano era excesivamente alto. Por lo tanto, la propia fotopolimerización no avanzó y el curado era insuficiente. Además, la tasa de retención de la compresión después de envejecimiento a 150°C durante 100 horas era significativamente menor de 65%. Además, se observó coloración.

30 Aplicabilidad industrial

La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable de la presente invención que es adecuada para una lámina conductora térmica de base acrílica contiene, en una relación específica, un monómero de (met)acrilato, una carga conductora térmica, un iniciador de fotopolimerización por radicales, un antioxidante primario basado en fenol, un antioxidante secundario basado en fósforo y un inhibidor de la degradación térmica monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alquil-5-alquilfenil)alcano que depura los radicales poliméricos. Por lo tanto, la reacción de fotopolimerización por irradiación con rayos ultravioleta no es inhibida significativamente, y la lámina conductora térmica de base acrílica después de fotopolimerización contiene el inhibidor de la degradación térmica que retiene su efecto de prevención de la degradación térmica. Por lo tanto, la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable de la presente invención es útil para producir una lámina conductora térmica de base acrílica que tiene resistencia a la degradación por oxidación y resistencia a la degradación térmica.

REIVINDICACIONES

1. Una composición conductora térmica de base acrílica fotocurable adecuada para una lámina conductora térmica de base acrílica, comprendiendo la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable 100 partes en masa de un monómero de (met)acrilato, de 300 a 2.000 partes en masa de una carga conductora térmica, de 0,5 a 7,0 partes en masa de un iniciador de fotopolimerización por radicales, de 0,5 a 4,0 partes en masa de un antioxidante primario, de 0,5 a 8,0 partes en masa de un antioxidante secundario y de 0,1 a 4,0 partes en masa de un inhibidor de la degradación térmica, en donde el inhibidor de la degradación térmica es el monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3-terc-alkil-5-alkilfenil)alcano, preferiblemente el monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3,5-di-terc-alkilfenil)alcano, y más preferiblemente el monoacrilato de 1,1-bis(2-hidroxi-3,5-di-terc-pentilfenil)etano,
5
- 10 el antioxidante primario es un antioxidante basado en fenol, y
el antioxidante secundario es un antioxidante basado en fósforo.
2. La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable según la reivindicación 1, que además comprende al menos un plastificante seleccionado del grupo que consiste en un plastificante basado en ftalato, un plastificante basado en éster de ácido dibásico alifático, un plastificante basado en éster de ácido graso basado en aceite de ricino, un plastificante basado en poliéster, un plastificante basado en éster de ácido piromelítico y un plastificante basados en fosfato, en 20 a 220 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del monómero de (met)acrilato.
15
3. La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable según la reivindicación 1 o 2, en donde el antioxidante primario es el n-octadecil-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)butano, y el antioxidante secundario es el 4-[3-[(2,4,8,10-tetra-terc-butildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepin)-6-ilo]propil]-2-metil-6-terc-butilfenol.
20
4. La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde, con respecto a 100 partes en masa del antioxidante primario, una cantidad del antioxidante secundario añadida es de 50 a 270 partes en masa y una cantidad del inhibidor de la degradación térmica añadida es de 10 a 130 partes en masa.
- 25 5. La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el monómero de (met)acrilato es el acrilato de 2-etilhexilo o acrilato de laurilo.
6. La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el iniciador de fotopolimerización por radicales es el óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina.
- 30 7. La composición conductora térmica de base acrílica fotocurable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la carga conductora térmica es hidróxido de aluminio, alúmina u óxido de magnesio.
8. Una lámina conductora térmica de base acrílica formada a partir de un producto fotocurado conformado en lámina de la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 35 9. Un método de producción de una lámina conductora térmica de base acrílica, comprendiendo el método: conformar una composición conductora térmica de base acrílica fotocurable que contiene una carga conductora térmica en una forma de lámina; e irradiar la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable con rayos ultravioleta para fotopolimerizar la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable, en donde
40 la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable usada es la composición conductora térmica de base acrílica fotocurable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.