



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201736553 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 16 日

- (21)申請案號：105141317 (22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 14 日
- (51)Int. Cl. : C09J133/02 (2006.01) C09J11/04 (2006.01)  
C08K3/38 (2006.01)
- (30)優先權：2015/12/15 歐洲專利局 15200100.4
- (71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)  
美國
- (72)發明人：維恩克 強 優瑞奇 WIENKE, JAN ULRICH (DE)；英格勒 馬丁 ENGLER,  
MARTIN (DE)；萊德 歐特伯格 蘇珊 海倫 RIEDER-OTTERBURG, SUSANNE  
HELENE (DE)；紹德爾 羅伯特 麥斯米勒 SCHADEL, ROBERT MAXIMILLAN  
(DE)；凱舍 亞敏 KAYSER, ARMIN (DE)；山邊拓治郎 YAMABE, TAKUJIRO  
(JP)；尤貝爾 科里夏 伯村 UIBEL, KRISHNA BERTRAND (DE)
- (74)代理人：陳長文
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 64 頁

## (54)名稱

包含各向異性氮化硼黏聚物之導熱壓敏性黏著劑

THERMALLY CONDUCTIVE PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE COMPRISING ANISOTROPIC BORON NITRIDE AGGLOMERATES

## (57)摘要

本揭露係關於一種導熱壓敏性黏著劑組成物，其包含：a)丙烯酸聚合物組分；及 b)氮化硼混合物組成物，其包含：i. 包含六方氮化硼一次顆粒的各向異性氮化硼黏聚物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1\text{g/cm}^3$ ；及 ii. (可選地)，自由六方氮化硼一次顆粒，其具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ；及其中以導熱壓敏性黏著劑組成物的體積計，氮化硼混合物組成物的含量係大於 15vol%。

本揭露亦關於一種製造此類導熱壓敏性黏著劑的方法及其用途。

The present disclosure relates to a thermally conductive pressure sensitive adhesive composition, comprising: a) an acrylic polymer component; and b) a boron nitride mixture composition comprising: i) anisotropic boron nitride agglomerates comprising hexagonal boron nitride primary particles, wherein the hexagonal boron nitride primary particles have an average primary particle size  $d_{50}$  comprised between 1 and 50 micrometer, wherein the anisotropic boron nitride agglomerates have an average agglomerate size  $d_{50}$  comprised between 50 and 250 micrometer and an aspect ratio greater than 1.5, and wherein the envelope density of the anisotropic boron nitride agglomerates is greater than  $1\text{ g/cm}^3$ , when measured according to the test method described in the experimental section; and ii) (optionally), free hexagonal boron nitride primary particles having an average primary particle size  $d_{50}$  comprised between 3 and 50 micrometer; and

wherein the content of the boron nitride mixture composition is greater than 15 vol%, based on the volume of the thermally conductive pressure sensitive adhesive composition.

The present disclosure also relates to a method of manufacturing such thermally conductive pressure sensitive adhesives and uses thereof.

201736553

## 發明摘要

※ 申請案號：105141317

C09J 133/02 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

※ 申請日：105/12/14 ※ IPC 分類：

C08K 3/38 (2006.01)

**【發明名稱】** 包含各向異性氮化硼黏聚物之導熱壓敏性黏著劑

THERMALLY CONDUCTIVE PRESSURE

SENSITIVE ADHESIVE COMPRISING

ANISOTROPIC BORON NITRIDE AGGLOMERATES

**【中文】**

本揭露係關於一種導熱壓敏性黏著劑組成物，其包含：

a) 丙烯酸聚合物組分；及

b) 氮化硼混合物組成物，其包含：

- i. 包含六方氮化硼一次顆粒的各向異性氮化硼黏聚物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1 \text{ g/cm}^3$ ；及
- ii. (可選地)，自由六方氮化硼一次顆粒，其具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ；及

其中以導熱壓敏性黏著劑組成物的體積計，氮化硼混合物組成物的含量係大於 15 vol%。

本揭露亦關於一種製造此類導熱壓敏性黏著劑的方法及其用途。

### 【英文】

The present disclosure relates to a thermally conductive pressure sensitive adhesive composition, comprising:

- a) an acrylic polymer component; and
- b) a boron nitride mixture composition comprising:
  - i) anisotropic boron nitride agglomerates comprising hexagonal boron nitride primary particles, wherein the hexagonal boron nitride primary particles have an average primary particle size  $d_{50}$  comprised between 1 and 50 micrometer, wherein the anisotropic boron nitride agglomerates have an average agglomerate size  $d_{50}$  comprised between 50 and 250 micrometer and an aspect ratio greater than 1.5, and wherein the envelope density of the anisotropic boron nitride agglomerates is greater than  $1 \text{ g/cm}^3$ , when measured according to the test method described in the experimental section; and
  - ii) (optionally), free hexagonal boron nitride primary particles having an average primary particle size  $d_{50}$  comprised between 3 and 50 micrometer ; and

wherein the content of the boron nitride mixture composition is greater than 15 vol%, based on the volume of the thermally conductive pressure sensitive adhesive composition.

The present disclosure also relates to a method of manufacturing such thermally conductive pressure sensitive adhesives and uses thereof.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】** 包含各向異性氮化硼黏聚物之導熱壓敏性黏著劑

THERMALLY CONDUCTIVE PRESSURE

SENSITIVE ADHESIVE COMPRISING

ANISOTROPIC BORON NITRIDE AGGLOMERATES

**【技術領域】**

**【0001】** 本揭露大致上係關於壓敏性黏著劑(PSA)的領域，更具體來說係關於導熱壓敏性黏著劑的領域。本揭露亦關於一種製造此類壓敏性黏著劑的方法及其用途。

**【先前技術】**

**【0002】** 黏著劑已用於各種標記、固持、保護、密封、及遮罩目的。黏著膠帶一般包含背襯或基材、及黏著劑。在許多應用中特別較佳的一種黏著劑係由壓敏性黏著劑作為代表。

**【0003】** 壓敏性黏著劑(PSA)係所屬技術領域中具有通常知識者所熟知，且根據壓敏性膠帶委員會 (Pressure-Sensitive Tape Council)，已知 PSA 具有包括下列的性質：(1)強力且持久的膠黏性(tack)；(2)以不超過手指壓力來黏著；(3)足以固持在一黏附體上的能力；及(4)足以從黏附體乾淨地移除的內聚強度(cohesive strength)。已發現具良好 PSA 作用的材料包括經設計及配製以呈現必要黏彈性而導致膠黏性(tack)、剝離黏著力(peel adhesion)、及剪切保持力(shear holding power)間之所欲平衡的聚合物。PSA 的特徵係在室溫下(例

如 20°C) 具正常膠黏性(tacky)。PSA 不包含僅僅因為彼等具有黏性(sticky)或黏附在一表面上的組成物。

**【0004】** 這些必要條件通常藉由經設計以單獨測量膠黏性、黏著力(剝離強度)、及內聚力(剪切保持力)的測試評估,如在 A.V. Pocius in *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*, 2<sup>nd</sup> Ed., Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002 中所指出。這些經一起考慮的測量構成經常用來表徵 PSA 的平衡性質。

**【0005】** 多年來隨著壓敏性黏著膠帶的擴大使用,對於性能有更高的要求。在這種情況下,結合可接受的導熱性及合理的黏著性質的壓敏性黏著劑已被開發來使用,尤其是用於電子組件的組裝。

**【0006】** 例如,導熱壓敏性黏著劑可用於將散熱器連接到各種電子組件,像是例如積體電路、混合封裝、多晶片模組、或光伏打聚光器電池(cell)。在這些應用中導熱壓敏性黏著劑的作用係提供傳熱介質以用於將熱從熱敏性電子組件傳導離開至散熱器。適合用於這些應用的導熱壓敏性黏著劑係敘述於例如 EP-A1-0 566 093 (Webb 等人)、美國專利第 6,123,799 號 (Ohura 等人) 或 US-A1-2011/0031435 (Yoda 等人) 中。在一些其他應用中,例如在汽車的高功率電池組中,導熱壓敏性黏著劑的功能是提供傳熱介質以將熱傳導至需要熱以確保安全操作溫度的部件或組件。所揭露的導熱壓敏性黏著劑通常利用無機導熱填料。

**【0007】** 為了在填充聚合物材料中實現提高的導熱性,通常建議使用較高的填料負載位準。然而,亦通常公認在以典型導熱填料(尤其

是氮化硼) 填充之聚合化合物中，填充聚合材料的黏度與填料材料的負載濃度成比例地顯著增加。填充聚合材料的增加的黏度積累或黏度不足可大幅妨礙進一步處理填充聚合材料的能力，尤其是執行處理操作諸如，例如混合、分裝、或塗佈。這種不能或增加的處理複雜性可使此種經摻合的材料較不適合某些特定的應用。在這種情況下，WO 03/013845-A1 (Pujari 等人) 及 US 2006/0121068-A1 (Sane 等人) 描述球形氮化硼黏聚物作為用於聚合化合物之低黏度填料的特定用途。

**【0008】** 最近在汽車產業中朝向混合動力及電動汽車的發展已見到具有尤其是高電壓、高能量容量及高能量密度的高功率電池組 (battery) 的出現。這些高功率電池組 (通常由複數個串聯或並聯電池製成) 需要高效的熱管理 (冷卻及/或加熱) 以在各種熱條件下維持電池組的性能及壽命。一種使高功率電池組套組 (battery pack) 達到適當冷卻的解決方案係在 EP-A1-2 492 991 (Terada 等人) 中描述，其利用三層層壓結構作為導熱構件且意圖在將電池組電池 (battery cell) 組裝成電池組套組時經配置在電池組電池之間。

**【0009】** 當用來製造高功率電池組，尤其是用於連接複數個電池組電池時，壓敏性黏著劑組成物不只應提供優異的黏著性質，亦應提供優異的導熱性，尤其是高穿透平面 (through-plane) 導熱性，以確保有效的散熱或熱分布。此外，該等性質不應以增加處理的複雜性為代價而獲得。

**【0010】** 在不牴觸與所屬技術領域中習知的黏著劑解決方案有關的技術優勢的情況下，對於結合優異的黏著性質及優異的穿透平面導熱性，同時保持壓敏性黏著劑組成物的優異處理能力的壓敏性黏著劑組成物仍有需求。本揭露之黏著劑組成物及方法的其他優點將經由下面的描述而顯而易見。

### **【發明內容】**

**【0011】** 根據一個態樣，本揭露係關於一種導熱壓敏性黏著劑組成物，其包含：

- a) 丙烯酸聚合物組分；及
- b) 氮化硼混合物組成物，其包含：
  - i. 包含六方氮化硼一次顆粒的各向異性氮化硼黏聚物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1 \text{ g/cm}^3$ ；及
  - ii. (可選地)，自由六方氮化硼一次顆粒，其具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ；及其中以導熱壓敏性黏著劑組成物的體積計，氮化硼混合物組成物的含量係大於 15 vol%。

【0012】 在另一態樣中，本揭露係關於一種製造導熱壓敏性黏著劑的方法，其包含下列步驟：

- a) 提供包含(甲基)丙烯酸酯單體的可(共)聚合材料；及可選地，具有乙烯系不飽和基團的共單體；
- b) 聚合該包含(甲基)丙烯酸酯單體的可(共)聚合材料，藉此形成具有可塗佈黏度的(共)聚合材料；
- c) 提供氮化硼混合物組成物，其包含：
  - i. 包含六方氮化硼一次顆粒的各向異性氮化硼黏聚物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1 \text{ g/cm}^3$ ；及
  - ii. (可選地)，自由六方氮化硼一次顆粒具有包含在 3 與 25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ；及藉此以導熱壓敏性黏著劑組成物的體積計，氮化硼混合物組成物的含量係大於 15 vol%；
- d) 摻合該氮化硼混合物組成物與該(共)聚合材料，藉此形成均質的可塗佈組成物；
- e) 將該可塗佈組成物塗佈到一基材上，藉此形成一導熱壓敏性黏著劑之層；及

f) 可選地，固化該導熱壓敏性黏著劑之層。

【0013】 根據又另一態樣，本揭露係關於一種如上所述之導熱壓敏性黏著劑組成物的用途，其係用於工業應用尤其是熱管理應用。

### 【圖式簡單說明】

### 【實施方式】

【0014】 根據第一態樣，本揭露係關於一種導熱壓敏性黏著劑組成物，其包含：

- a) 丙烯酸聚合物組分；及
- b) 氮化硼混合物組成物，其包含：
  - i. 包含六方氮化硼一次顆粒的各向異性氮化硼黏聚物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1 \text{ g/cm}^3$ ；及
  - ii. (可選地)，自由六方氮化硼一次顆粒，其具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ；且其中該氮化硼混合物組成物的含量以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計係大於 15 vol%。

【0015】 在本揭露的上下文中，已經令人驚訝地發現如上所述之導熱壓敏性黏著劑組成物，尤其是如上詳述之包含氮化硼混合物組成

物的組成物，提供優異的穿透平面導熱性再加上優異的黏著特性，同時保持壓敏性黏著劑組成物的優異處理能力。尤其是已發現包含如上文詳述的氮化硼混合物組成物之丙烯酸系壓敏性黏著劑組成物提供傑出的剝離黏著力特性，同時有效地減少填充丙烯酸系聚合組成物的任何黏度積累，即使在高填料負載下。該如上所述的導熱壓敏性黏著劑組成物提供優異的黏度特性，這使其適合用於一般處理操作，諸如例如混合、分裝或塗佈。本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物所提供的優異的處理能力（尤其是塗佈性）對於達成有效的熱管理是特別有益的，尤其是當用於製造高功率電池組時。

**【0016】** 在不希望受到理論束縛的情況下，據信尤其是可能由優異的黏度特性造成的此優異的處理能力係具體歸因於該等包含六方氮化硼一次顆粒之各向異性氮化硼黏聚物的存在，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比、及其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1 \text{ g/cm}^3$ 。尤其且仍在不希望受到理論束縛的情況下，據信具有大於  $1 \text{ g/cm}^3$  之包封密度的各向異性氮化硼黏聚物提供有利的低至中等的孔洞體積，其直接轉化成有利的低至中等的丙烯酸聚合樹脂吸收。進一步據信維持低至中等的丙烯酸聚合樹脂吸收的能力導致更受控的黏度特性，尤其是減少填充丙烯酸聚合基質的黏度積累。確實據信填料材料所吸收的較高量的丙烯酸聚合物導致在該聚合基質中較低含量的自由可用丙

烯酸聚合物，其轉而導致填充丙烯酸聚合基質的黏度增加。順帶一提，改進的黏度積累預防能力允許較高的填料負載及最終增加的丙烯酸聚合基質的導熱性性能。此外，本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物提供的優異處理能力亦轉化成更容易的製造步驟、增強的配方靈活性（尤其是相對於丙烯酸系聚合基質）、所得的丙烯酸系導熱壓敏性黏著劑組成物的優異穩定性特性及品質，其至少部分是由於本揭露的組成物所允許的優異的塗佈品質。

**【0017】** 在本揭露的上下文中，用語「六方氮化硼一次顆粒黏聚物(hexagonal boron nitride primary particle agglomerate)」意指藉由融合(fusion)、燒結、生長(growth)、或藉由使用黏合劑牢固地接合在一起的六方氮化硼一次顆粒總成。顆粒黏聚物一般不容易分散。相反的，用語「六方氮化硼一次顆粒聚集體(hexagonal boron nitride primary particle aggregate)」意指其中的顆粒係藉由接觸鬆散地連接在一起的六方氮化硼一次顆粒總成。顆粒聚集體一般容易分散。

**【0018】** 在本揭露的上下文中，用語「各向同性黏聚物(isotropic agglomerate)」意指一種顆粒黏聚物，其中顆粒在黏聚物中的定向相對於彼此沒有任何較佳方向。相反的，用語「各向異性黏聚物(anisotropic agglomerate)」意指一種顆粒黏聚物，其中顆粒在黏聚物中的配置相對於彼此有一較佳定向。

**【0019】** 仍在不希望受到理論束縛的情況下，據信本揭露的壓敏性黏著劑組成物提供的優異的穿透平面導熱性係歸因於該等包含六方氮化硼一次顆粒之各向異性氮化硼黏聚物的存在，其中該等六方氮化

硼一次顆粒具有包含在 1 與 50 微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 的長寬比。據信這些中等大類型的各向異性六方氮化硼一次顆粒黏聚物形成通過該壓敏性黏著劑材料層  $z$  方向的熱傳導路徑，藉此該等六方氮化硼一次顆粒黏聚物較佳地係彼此直接實體接觸，因此提供通過該壓敏性黏著劑材料層的優異熱滲流(percolation)。

**【0020】** 當氮化硼混合物組成物進一步包含可選的自由六方氮化硼一次顆粒（其具有包含在 3 與 50 微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$ ）及/或其他類型的六方氮化硼一次顆粒黏聚物時，據信這些額外的顆粒或黏聚物有助於形成額外的通過該壓敏性黏著劑材料層  $z$  方向的熱傳導路徑。據信該等額外的顆粒或黏聚物「交叉橋接(cross-bridge)」該等第一中等大的類型的各向異性六方氮化硼一次顆粒黏聚物，藉此改善整體穿透平面導熱性。

**【0021】** 在本揭露的上下文中，用語「穿透平面(through-plane)導熱性」意指通過垂直於由壓敏性黏著劑材料層所形成的平面之方向（ $z$  方向）的導熱性。相反的，用語「面內(in-plane)導熱性」意指由壓敏性黏著劑材料層所形成的平面內（ $x-y$  方向）的導熱性。

**【0022】** 在本揭露的上下文中，已經令人驚訝地發現包含如上詳述的氮化硼混合物組成物的壓敏性黏著劑組成物提供優異的穿透平面導熱性同時保有可接受的面內導熱性。

【0023】 本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物非常適用於熱管理應用。就此而言，本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物特別適用於運輸和電子市場應用，尤其是汽車及航太應用。

【0024】 本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物的進一步特徵在於優異的黏著特性，尤其是剝離黏著力性能。

【0025】 本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物包含作為第一技術特徵的丙烯酸聚合物組分。用於本文中的丙烯酸聚合物組分沒有特別限制。所屬技術領域中任何公知的丙烯酸聚合物組分皆可用於本揭露的情況下。所屬技術領域中具有通常知識者依據本說明將輕易識別出適用於本文中之丙烯酸聚合物組分。用於本文中的例示性丙烯酸聚合物組分係在 EP-A1-0 566 093 (Webb 等人) 或在 US-A1-2011/0031435 (Yoda 等人) 中描述，其內容特此藉由引用方式完全併入本文中。在本揭露的上下文中，用語「丙烯酸聚合物(acrylic polymer)」及「聚丙烯酸酯(polyacrylate)」可互換使用。

【0026】 一般而言，用於本文中的丙烯酸聚合物組分係包含(甲基)丙烯酸酯單體的可(共)聚合材料及可選地具有乙烯系不飽和基團的共單體的聚合反應產物。

【0027】 在一典型態樣中，用於本文中的(甲基)丙烯酸酯單體包含 C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> (甲基)丙烯酸酯單體單元。所屬技術領域中具有通常知識者依據本揭露可輕易識別出適用於本文中之 C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> (甲基)丙烯酸酯單體單元。

【0028】 在一典型態樣中，用於本文中的(甲基)丙烯酸酯單體單元包含直鏈或支鏈烷基(甲基)丙烯酸酯，較佳地非極性直鏈或支鏈烷基(甲基)丙烯酸酯，其具有包含 1 至 32 個碳原子的直鏈或支鏈烷基。

【0029】 在本揭露之一具體態樣中，用於本文中的  $C_1-C_{32}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元係選自  $C_1-C_{25}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元、 $C_1-C_{20}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元、 $C_1-C_{18}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元、 $C_2-C_{16}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元、 $C_2-C_{14}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元、或甚至  $C_2-C_{12}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元的群組。

【0030】 在另一具體態樣中，用於本文中的  $C_1-C_{32}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元係選自  $C_4-C_{30}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元、 $C_4-C_{14}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元的群組、或甚至  $C_4-C_{12}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元的群組。

【0031】 根據本揭露之另一具體態樣， $C_1-C_{32}$  (甲基)丙烯酸酯單體單元係選自由  $C_4-C_{12}$  (甲基)丙烯酸酯單體單元所組成之群組，較佳地由(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸 2-辛酯、丙烯酸丁酯、及彼等之任何組合或混合物所組成之群組；更佳地由丙烯酸異辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸 2-辛酯、及丙烯酸 2-丙基庚酯所組成之群組。

【0032】 在本揭露之一較佳態樣中， $C_1-C_{32}$ (甲基)丙烯酸酯單體單元係選自由丙烯酸異辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、及彼等之任何組合或混合物所組成之群組。

【0033】 用於本文中的 C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>(甲基)丙烯酸酯單體單元可以任何合適的量存在於丙烯酸聚合物組分中。在一些例示性態樣中，用於本文中的 C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>(甲基)丙烯酸酯單體單元可以 45 wt%至 99 wt%（以丙烯酸聚合物組分之重量計）的量存在於丙烯酸聚合物組分中。

【0034】 在一具體態樣中，可用於製備用於本文中的丙烯酸聚合物組分之可(共)聚合材料進一步包含具有乙烯系不飽和基團且可與(甲基)丙烯酸酯單體單元共聚合的共單體。

【0035】 根據一有利態樣，具有乙烯系不飽和基團的共單體係極性共單體，較佳地極性丙烯酸酯，更佳地選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、羥基烷基丙烯酸酯、丙烯醯基醯胺(acrylamide)及經取代之丙烯醯基醯胺、丙烯醯基胺(acrylamine)及經取代之丙烯醯基胺、及彼等之任何組合或混合物所組成之群組。較佳地，用於本文中的具有乙烯系不飽和基團的共單體係選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、丙烯酸異苄酯、及羥基烷基丙烯酸酯所組成之群組。更佳地，具有乙烯系不飽和基團的共單體係選定為丙烯酸。

【0036】 具有乙烯系不飽和基團的共單體單元可以任何合適的量存在於丙烯酸聚合物組分中。在一些例示性態樣中，用於本文中的具有乙烯系不飽和基團的共單體可以 1 wt%至 15 wt%（以丙烯酸聚合物組分之重量計）的量存在於丙烯酸聚合物組分中。

【0037】 在一具體態樣中，用於本文中的丙烯酸聚合物組分包含：

- a) 以丙烯酸聚合物組分之重量計，45 wt%至 99 wt%的 C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> (甲基)丙烯酸酯單體單元；
- b) 以丙烯酸聚合物組分之重量計，1 wt%至 15 wt%的具有乙烯系不飽和基團的共單體；及
- c) 可選地，以丙烯酸聚合物組分之重量計，0 wt%至 40 wt%的進一步乙烯系不飽和極性單體單元，其可與單體單元(a)及/或(b)共聚合。

**【0038】** 在一較佳態樣中，用於製造用於本文中的丙烯酸聚合物組分之可(共)聚合材料包含丙烯酸 2-乙基己酯與丙烯酸單體單元的混合物。

**【0039】** 在本揭露的情況下，用於本文中的丙烯酸聚合物組分可以任何合適的量存在於壓敏性黏著劑組成物中。在一些例示性態樣中，丙烯酸聚合物組分可以 20 wt%至 90 wt%、20 wt%至 70 wt%、25 wt%至 60 wt%、或甚至 25 wt%至 50 wt%（以壓敏性黏著劑組成物之重量計）的量存在於壓敏性黏著劑組成物中。

**【0040】** 用於本文中的丙烯酸聚合物組分可由所屬技術領域中具有通常知識者熟悉的程序製備，尤以習知的自由基聚合或可控自由基聚合特別有利。各種習知的自由基聚合方法，包括溶液(solution)、本體(bulk)（即幾乎沒有或沒有溶劑）、分散(dispersion)、乳液(emulsion)、及懸浮(suspension)程序，該等程序係所屬技術領域中具有通常知識者所熟悉。最終壓敏性黏著劑組成物的用途可能會影響所使用的具體方法。可聚合材料的反應產物可以是隨機共聚物或嵌段共

聚物。聚丙烯酸酯可藉由使用習用之聚合起始劑將單體組分共聚合來製備，且當適當時亦使用調節劑（鏈轉移劑），其中聚合作用係在常規溫度下於本體、乳液（像是例如於水或液態烴）、或溶液中發生。

**【0041】** 在一有利態樣中，丙烯酸聚合物組分係藉由在溶劑中聚合單體來製備，更具體而言是在沸點範圍為 50 至 150°C 或 60 至 120°C 的溶劑中，且使用常規量的聚合起始劑，這些量通常為 0.01 重量%至 5 重量%，更具體而言為 0.1 重量%至 2 重量%（以單體之總重量計）。

**【0042】** 在一些製備用於本文中的丙烯酸聚合物組分的其他方法中，含有單體的可(共)聚合材料係經部分地(共)聚合，以增加其黏度至對應於黏性材料的黏度。通常，主要單體及其他可選的單體係與一部分的自由基聚合起始劑混合。依據加入的起始劑類型，混合物一般係暴露於光化輻射或熱以部分地聚合單價單體（即具有單一乙烯系不飽和基團的單體）。在一有利態樣中，含有單體的可(共)聚合材料係經部分地聚合以獲得具有相對低黏度的材料。此低黏度使得氮化硼混合物能被摻合進(共)聚合材料，同時最小化機械摻合對氮化硼混合物的損害。

**【0043】** 本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物包含作為第二技術特徵的氮化硼混合物組成物，其包含：

- i. 包含六方氮化硼一次顆粒的各向異性氮化硼黏聚物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ，

其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1 \text{ g/cm}^3$ ；及

- ii. (可選地)，自由六方氮化硼一次顆粒，其具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ；且

其中該氮化硼混合物組成物的含量以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計係大於 15 vol%。

**【0044】** 具有包含在 1 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$  的六方氮化硼一次顆粒、及具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$  之六方氮化硼一次顆粒以及用於本文中的各種氮化硼一次顆粒黏聚物可購自 3M Company，商品名稱為 3M™ Boron Nitride Cooling Fillers，尤其是 3M™ Boron Nitride Cooling Platelets 及 3M™ Boron Nitride Cooling Agglomerates。

**【0045】** 用於本文之該各向異性氮化硼黏聚物可購自 3M Company，商品名稱為 3M™ Boron Nitride Cooling Filler Flakes，尤其是 3M™ Boron Nitride Cooling Filler Flakes 200-15 及 3M™ Boron Nitride Cooling Filler Flakes 200-3-W。

**【0046】** 可替代地，具有包含在 1 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$  的六方氮化硼一次顆粒、及具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$  的六方氮化硼一次顆粒以及用於本文中的各種氮化硼一次顆粒黏聚物可根據所屬技術領域中具有通常知識者習知之技術來獲得。

【0047】 根據本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物之一有利態樣，該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，係大於  $1.2 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.4 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.5 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.7 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.8 \text{ g/cm}^3$ 、或甚至大於  $2.0 \text{ g/cm}^3$ 。

【0048】 根據本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物之另一有利態樣，該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，係包含在  $1.2$  與  $2.2 \text{ g/cm}^3$  之間、在  $1.4$  與  $2.2 \text{ g/cm}^3$  之間、在  $1.5$  與  $2.0 \text{ g/cm}^3$  之間、或甚至在  $1.7$  與  $2.0 \text{ g/cm}^3$  之間。

【0049】 在不希望受到理論束縛的情況下，據信如上面針對各向異性氮化硼黏聚物所指明之選定的包封密度範圍有利地影響根據本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物的穿透平面導熱性質。仍然在不希望受到理論束縛的情況下，據信具有包含在  $0.3$  與  $2.2 \text{ g/cm}^3$  之間的包封密度的六方氮化硼一次顆粒黏聚物擁有合適的多孔性來確保良好的體積填充效果並因而有良好的熱滲流。

【0050】 在本揭露導熱壓敏性黏著劑組成物的有益態樣中，各向異性氮化硼黏聚物具有包含在  $60$  與  $220$  微米之間、在  $80$  與  $200$  微米之間、在  $80$  與  $180$  微米之間、在  $90$  與  $180$  微米之間、在  $90$  與  $160$  微米之間、在  $90$  與  $140$  微米、或甚至在  $90$  與  $120$  微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$ 。

【0051】 平均一次粒徑  $d_{50}$  及平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  一般係藉由雷射繞射（溼式量測，Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Malvern UK）來判定。

【0052】 有利地，各向異性氮化硼黏聚物具有大於 2、大於 3、或甚至大於 4 之長寬比。仍有利地，各向異性氮化硼黏聚物具有不大於 10、不大於 8、不大於 7、不大於 5、或甚至不大於 4 之長寬比。還有利地，各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 1.7 與 10 之間、在 2.0 與 8.0 之間、在 2.0 與 6.0 之間、或甚至在 3.0 與 5.0 之間之長寬比。

【0053】 根據一具體態樣，用於本文之各向異性氮化硼黏聚物具有不大於  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、不大於  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、不大於  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、不大於  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或甚至不大於  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  之由 BET (Brunauer、Emmett 及 Teller) 測量之比表面積(SSA)。

【0054】 根據另一具體態樣，用於本文之該各向異性氮化硼黏聚物具有包含在  $1.5$  與  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $1.5$  與  $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $2.0$  與  $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $2.5$  與  $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $2.5$  與  $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $2.5$  與  $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $2.5$  與  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $3.0$  與  $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$  之間或甚至在  $3.0$  與  $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$  之間的由 BET 測量的比表面積(SSA)。

【0055】 在一典型態樣中，用於本文之各向異性氮化硼黏聚物的厚度係包含在 5 與 100 微米之間、在 5 與 80 微米之間、在 10 與 60 微米之間、在 15 與 50 微米之間、在 15 與 45 微米之間、在 20 與 40 微米之間、或甚至在 25 與 35 微米之間。

【0056】 根據本揭露導熱壓敏性黏著劑組成物的一有利的態樣，包含於各向異性氮化硼黏聚物中之六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 40 微米之間、在 1 與 30 微米之間、在 1 與 25 微米之間、在 1 與 20 微米之間、在 5 與 20 微米之間、在 8 與 18 微米之間、在 10 與 18 微米之間、在 12 與 18 微米之間、或甚至在 13 與 17 微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$ 。

【0057】 根據本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物之另一有利態樣，包含於各向異性氮化硼黏聚物中之六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 40 微米之間、在 1 與 30 微米之間、在 1 與 25 微米之間、在 1 與 20 微米之間、在 1 與 15 微米之間、在 1 與 10 微米之間、在 1 與 8 微米之間、在 2 與 8 微米之間、在 2 與 6 微米之間、在 1 與 5 微米之間、或甚至在之間 2 與 4 微米的平均一次粒徑  $d_{50}$ 。

【0058】 在本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物的有益態樣中，用於本文之該等各向異性氮化硼黏聚物不含有機或無機的黏合劑，尤其是不含有機黏合劑。在不希望受到理論束縛的情況下，據信在各向異性氮化硼黏聚物（雜合黏聚物）中二次黏合劑（尤其是包含有機官能基團的有機黏合劑）的存在可在丙烯酸系聚合基質引起非所欲的錯合，其可不利地影響填充丙烯酸系聚合組成物的黏度特性。可能存在於各向異性氮化硼黏聚物的一些無機黏合劑，例如鋁系黏合劑，可在一些情況下亦引起不希望的黏度積累及最終增加的黏度。

【0059】 類似地，及在本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物之另一有利態樣中，用於本文之各向異性氮化硼黏聚物沒有表面處理，尤其

是沒有表面官能化。亦據信表面官能化的存在不利地影響填充丙烯酸系聚合組成物的黏度特性。

**【0060】** 根據另一個有益態樣，用於本文之各向異性氮化硼黏聚物沒有細粒部分，尤其是沒有具有小於 100 微米、或甚至小於 50 微米的尺寸的非黏聚材料的細粒部分。

**【0061】** 根據本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物的較佳執行，形成各向異性氮化硼黏聚物的六方氮化硼一次顆粒係以較佳的定向彼此黏聚。在一有益態樣中，用於本文之各向異性氮化硼黏聚物具有薄片形狀。

**【0062】** 仍有利地，用於本文之形成各向異性氮化硼黏聚物的六方氮化硼一次顆粒係以六方氮化硼一次顆粒的平面基本上彼此平行對齊這樣的方式以較佳的定向彼此黏聚。

**【0063】** 用於本文之各向異性氮化硼黏聚物可根據所屬技術領域中具有通常知識者通常習知的製造技術獲得。用於本文之例示性各向異性氮化硼黏聚物及其製造方法係描述於例如於 US-A1-2012/0114905 (Engler 等人) 中。

**【0064】** 在根據本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物的典型態樣中，各向異性氮化硼黏聚物係藉由一個或多個壓緊步驟獲得。有利地，該(等)壓緊步驟係接著熱處理，熱處理較佳地在至高 2300°C 之溫度下實施、更佳地在包含在 1200 與 2050°C 之間、在 1400 與 2000°C 之間、或甚至在 1600 與 1950°C 之間的溫度下實施。

【0065】 根據本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物的一具體執行，用於本文之氮化硼混合物組成物可包含作為可選成分的具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$  的自由六方氮化硼一次顆粒。

【0066】 在一有利的態樣中，用於本文之自由六方氮化硼一次顆粒具有包含在 3 與 45 微米之間、在 3 與 40 微米之間、在 4 與 35 微米之間、在 5 與 30 微米之間、在 5 與 25 微米之間、在 10 與 20 微米之間、在 10 與 18 微米之間、在 12 與 18 微米之間、或甚至在 13 與 16 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ 。

【0067】 用於本文之具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$  的例示性自由六方氮化硼一次顆粒可購自 3M Company，商品名稱為 3M Boron Nitride Cooling Filler Platelets 015。

【0068】 根據本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物的另一個具體執行，用於本文之氮化硼混合物組成物可包含作為進一步可選成分的具有包含在 60 與 420 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物。

【0069】 在不希望受到理論束縛的情況下，據信在氮化硼混合物組成物中額外的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物的存在進一步有助於形成額外的通過該壓敏性黏著劑材料層  $z$  方向的熱傳導路徑。據信該等額外的黏聚物「交叉橋接」該等第一中等大的類型的各向異性六方氮化硼一次顆粒黏聚物，及可選地具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$  的自由六方氮化硼一次顆粒，藉此改善根據本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物的整體穿透平面導熱性。亦據信額外的各向

同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物提供合適的壓縮特性，而能在氮化硼顆粒及/或黏聚物之間達成有利的軟實體接觸。

**【0070】** 在導熱壓敏性黏著劑組成物的一有利態樣中，用於本文之各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物具有包含在 60 與 420 微米之間、在 60 與 400 微米之間、在 60 與 300 微米之間、在 60 與 200 微米之間、在 60 與 150 微米之間、在 70 與 150 微米之間、在 70 與 120 微米之間、在 70 與 100 微米之間、或甚至在 80 與 100 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$ 。

**【0071】** 在導熱壓敏性黏著劑組成物的另一有利態樣中，用於本文之各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物具有包含在 60 與 400 微米之間、在 60 與 300 微米之間、在 80 與 250 微米之間、在 80 與 200 微米之間、在 90 與 180 微米之間、在 100 與 160 微米之間、在 100 與 150 微米之間、或甚至在 110 與 150 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$ 。

**【0072】** 所屬技術領域中具有通常知識者依據本揭露可輕易識別出適用於本文之各向同性六方氮化硼。在一典型態樣中，用於本文之各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物具有基本塊狀的形狀，但本揭露並非限定。在一更典型態樣中，適用於本文之各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物具有基本形狀及不大於 2 的長寬比。

**【0073】** 用於本文之例示性各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物可購自 3M Company，為下列商品名稱 3M Boron Nitride Cooling Filler Agglomerates 50、3M Boron Nitride Cooling Filler Agglomerates 100、3M Boron Nitride Cooling Filler Agglomerates

200、或甚至 3M Boron Nitride Cooling Filler Agglomerates 100-200。

**【0074】** 可替代地，用於本文之各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物可根據所屬技術領域中具有通常知識者通常習知的製造技術獲得。在一例示性態樣中，用於本文之各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物可藉由熱處理獲得。例示性熱處理步驟包括但不限於高溫退火 (annealing)、融合、燒結、及彼等之任何組合，且使用或不使用無機黏合劑相。

**【0075】** 在導熱壓敏性黏著劑組成物的有利態樣中，包含六方氮化硼一次顆粒之各向異性氮化硼黏聚物、可選的具有包含在 3 與 25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$  的自由六方氮化硼一次顆粒、及可選的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物不從相同來源的氮化硼顆粒獲得。尤其，用於本文中的各種類型之顆粒黏聚物不是由物理處理一獨特的氮化硼顆粒來源所產生，尤其不是一獨特的具有較大平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  的顆粒黏聚物來源。仍有利的是，用於本文中的各種類型之顆粒黏聚物不是由原位 (in-situ) 物理處理步驟（諸如粉碎 (pulverization) 或任何其他粒徑調整或分級 (fractioning) 處理步驟）所產生，因為這些處理步驟的相當破壞性，該些步驟被認為會不利地影響所生成的導熱壓敏性黏著劑組成物的穿透平面導熱性能。

**【0076】** 根據導熱壓敏性黏著劑組成物之一有利態樣，用於本文中的各種類型之顆粒黏聚物源自不同來源的氮化硼顆粒。

【0077】 根據一有益態樣，六方氮化硼一次顆粒具有小板 (platelet) 形狀。在一更典型的態樣中，六方氮化硼一次顆粒具有層狀顆粒形態，較佳地與小板形狀組合。

【0078】 在不希望受到理論束縛的情況下，據信六方氮化硼一次顆粒的小板形狀有利地有助於由本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物提供的優異的穿透平面導熱性。

【0079】 根據本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物的具體執行，用於本文之氮化硼混合物組成物包含：

- i. 包含六方氮化硼一次顆粒及具有包含在 50 與 250 微米之間、在 60 與 220 微米之間、在 80 與 200 微米之間、在 80 與 180 微米之間、在 90 與 180 微米之間、在 90 與 160 微米之間、在 90 與 140 微米之間、或甚至在 90 與 120 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  的各向異性氮化硼黏聚物；
- ii. 具有包含在 3 與 25 微米之間、在 5 與 25 微米之間、在 10 與 20 微米之間、在 10 與 18 微米之間、在 12 與 18 微米之間、或甚至在 13 與 16 微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$  的自由六方氮化硼一次顆粒；及
- iii. 可選地，具有包含在 60 與 420 微米之間、在 60 與 300 微米之間、在 60 與 200 微米之間、或甚至在 70 與 150 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物。

【0080】 根據一有利態樣，本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物以導熱壓敏性黏著劑組成物的體積計包含大於 18 vol%、大於 20 vol%、大於 22 vol%、大於 24 vol%、大於 26 vol%、或甚至大於 28 vol%之量的氮化硼混合物組成物。

【0081】 雖然以導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計大於 15 vol%之量的氮化硼混合物組成物已經提供優異的穿透平面導熱特性給該導熱壓敏性黏著劑組成物，但是大於 18 vol%、大於 20 vol%、大於 22 vol%、大於 24 vol%、大於 26 vol%、或甚至大於 28 vol%之量的氮化硼混合物組成物一般提供更好的穿透平面導熱性能且同時保留該導熱壓敏性黏著劑組成物的優異黏著性質。

【0082】 在不希望受到理論束縛的情況下，據信在導熱壓敏性黏著劑組成物內增加相對應的氮化硼混合物含量，藉由增強建立該導熱壓敏性黏著劑組成物中所存在的各種類型的六方氮化硼一次顆粒與黏聚物之間的直接實體接觸，有利地影響通過該壓敏性黏著劑材料層之 z 方向的熱傳導路徑的形成，因此提供更好的通過該壓敏性黏著劑材料層的熱滲流。

【0083】 因此，在根據本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物的一有益態樣中，各向異性氮化硼黏聚物、及可選地，自由六方氮化硼一次顆粒及/或各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物在導熱壓敏性黏著劑組成物內係至少部分地彼此直接實體接觸。六方氮化硼一次顆粒與黏聚物之間的直接實體接觸可藉由例如掃描電子顯微術(SEM)容易地觀察。

【0084】 根據本揭露之一具體態樣，導熱壓敏性黏著劑組成物以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計包含不大於 45 vol%、不大於 40 vol%、不大於 35 vol%、或甚至不大於 30 vol%之量的氮化硼混合物組成物。

【0085】 根據本揭露之另一具體態樣，導熱壓敏性黏著劑組成物以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計包含了包含在 15 與 45 vol%之間、在 16 與 40 vol%之間、在 18 與 35 vol%之間、在 20 與 35 vol%之間、在 22 與 32 vol%之間、在 24 與 30 vol%之間、或甚至在 24 與 28 vol%之間的量之氮化硼混合物組成物。

【0086】 在一典型態樣中，本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物以導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計包含大於 10 vol%、大於 15 vol%、大於 20 vol%、或甚至大於 25 vol%之量的各向異性氮化硼黏聚物。

【0087】 在另一典型態樣中，本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物以導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計包含了包含在 10 與 35 vol%之間、在 10 與 30 vol%之間、在 15 與 30 vol%之間、在 20 與 30 vol%之間、或甚至在 25 與 30 vol%之間之量的各向異性氮化硼黏聚物。

【0088】 在還另一典型態樣中，本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物以氮化硼混合物組成物的重量計包含了包含在 30 與 95 wt%之間、在 40 與 90 wt%之間、在 60 與 90 wt%之間、在 70 與 90 wt%之間、或甚至在 80 與 90 wt%之間之量的各向異性氮化硼黏聚物。

【0089】 根據本揭露的例示性態樣，導熱壓敏性黏著劑組成物以導熱壓敏性黏著劑組成物的體積計包含大於 1 vol%、大於 2 vol%、大

於 3 vol%、大於 4 vol%、或甚至大於 5 vol%之量的自由六方氮化硼一次顆粒。

【0090】 根據本揭露的又另一個態樣，導熱壓敏性黏著劑組成物以導熱壓敏性黏著劑組成物的體積計包含了包含在 1 與 10 vol%之間、在 1 與 8 vol%之間、在 2 與 8 vol%之間、在 3 與 8 vol%之間、或甚至在 3 與 6 vol%之間之量的自由六方氮化硼一次顆粒。

【0091】 根據本揭露的還另一個態樣中，導熱壓敏性黏著劑組成物以氮化硼混合物組成物的重量計包含了包含在 1 與 25 wt%之間、在 1 與 20 wt%之間、在 2 與 15 wt%之間、在 3 與 10 wt%之間、或甚至在 5 與 10 wt%之間之量的自由六方氮化硼一次顆粒。

【0092】 如對於所屬技術領域中具有通常知識者將是顯而易見的，本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物可視最終應用而含有額外的成分。合適的可選成分可由所屬技術領域中具有通常知識者鑑於目標應用容易地識別。

【0093】 根據一具體態樣，導熱壓敏性黏著劑組成物進一步包含額外的填料材料。額外的填料材料可尤其是有利地影響對應導熱壓敏性黏著劑組成物的機械及/或導熱性性質。

【0094】 在一例示性態樣中，用於本文之填料材料為進一步的導熱填料材料。例示性導熱填料材料包括，但不限於，包含金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬矽酸鹽、氮化物、碳化物、或彼等之任何組合或混合物的粒狀材料。

**【0095】** 在本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物的一具體態樣中，用於本文之填料材料包含氧化鋁、氫氧化鋁、氧化矽、硝酸鋁、氮化鋁、矽酸鋁、氧化鎂、氫氧化鎂、碳化矽、或彼等任何組合或混合物。

**【0096】** 根據本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物的特徵在於提供了有關黏度特性、黏著性質及導熱性、尤其是穿透平面導熱性的優異平衡性質。實現此種可接受的性能平衡在所屬技術領域中已經是長期公認的挑戰。這是因為事實上該等特定的性質在功能上自相矛盾，因為通常而言適當的導熱性係透過使用高負載的導熱填料而實現，其繼而已知不利地同時影響黏度特性及黏著性質。同樣地，降低導熱填料材料的含量一般將在有損於導熱性的情況下提高黏著性質。

**【0097】** 在本揭露的上下文中，已經令人驚訝地發現包含以導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計大於 15 vol% 的量之如上所述的氮化硼混合物組成物的壓敏性黏著劑組成物已經提供了有關穿透平面導熱性及黏著性能的優異平衡性質，同時保持壓敏性黏著劑組成物的優異處理能力。出人意料的是，此優異的平衡性質係由大於 20 vol%、大於 25 vol%、或甚至大於 30 vol% 的量（以導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計）之氮化硼混合物組成物來維持。

**【0098】** 根據一典型態樣，本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，具有至少 0.4 W/mK、至少 0.6 W/mK、至少 0.8 W/mK、至少 1.0 W/mK、或甚至至少 1.2 W/mK 的穿透平面導熱性。

【0099】 根據本揭露之另一具體態樣，導熱壓敏性黏著劑組成物當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，具有包含在 0.5 與 1.5 W/mK 之間、0.6 與 1.4 W/mK 之間、0.6 與 1.2 W/mK 之間、或甚至 0.8 與 1.2 W/mK 之間的穿透平面導熱性。

【0100】 在本揭露的上下文中，已發現包含如上文詳述的氮化硼混合物組成物之丙烯酸系壓敏性黏著劑組成物提供傑出的剝離黏著力特性，同時有效地減少填充丙烯酸系聚合組成物的任何黏度積累，即使在高填料負載下。

【0101】 根據本揭露之另一具體態樣，導熱壓敏性黏著劑組成物當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，具有至少 5 N/cm、至少 8 N/cm、至少 10 N/cm、至少 15 N/cm、至少 20 N/cm、至少 25 N/cm、或甚至至少 30 N/cm 的 90°剝離強度值。

【0102】 根據本揭露之又一具體態樣，導熱壓敏性黏著劑組成物當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，具有包含在 5 與 45N/cm 之間、在 6 與 40N/cm 之間、在 8 與 40N/cm 之間、在 10 與 35N/cm 之間、在 15 與 35N/cm 之間、在 20 與 35N/cm 之間、在 25 與 35N/cm 之間、或甚至在 30 與 35N/cm 之間的 90°剝離強度值。

【0103】 在一具體態樣中，根據本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物，當根據描述於實驗部分的測試方法在  $10 \text{ s}^{-1}$  的剪切速率下測量時，具有小於 40 Pas、小於 30 Pas、小於 20 Pas、小於 15 Pas、或甚至小於 10 Pas 的動態剪切黏度。

【0104】 在另一具體態樣中，根據本揭露的導熱壓敏性黏著劑組成物，當根據描述於實驗部分的測試方法在  $10 \text{ s}^{-1}$  的剪切速率下測量時，具有包含在 1 與 40 Pas 之間、在 2 與 30 Pas 之間、在 3 與 25 Pas 之間、在 4 與 20 Pas 之間、在 5 與 20 Pas 之間、在 5 與 15 Pas 之間、或甚至在 5 與 10 Pas 之間的動態剪切黏度。

【0105】 在本揭露的上下文中，已發現用於本文之各向異性氮化硼黏聚物提供優異的流動性，及因此至丙烯酸系聚合基質中之可加工性。已進一步發現用於本文之各向異性氮化硼黏聚物提供優異的黏聚強度，其然後轉化成各向異性氮化硼黏聚物較少降解成不希望黏聚物的細粒或片段，其可另外在黏聚物與丙烯酸系聚合基質之處理及混練 (compounding) 期間發生。降解產物的量減少直接導致丙烯酸系聚合基質中較少黏度積累。

【0106】 根據本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物可採取任何合適的形式，依目標應用而定。

【0107】 根據本揭露之一較佳態樣，導熱壓敏性黏著劑組成物的形式為具有大於 400 微米、大於 500 微米、大於 600 微米、大於 800 微米、大於 1000 微米、大於 1200 微米、或甚至大於 1500 微米的厚度的層。

【0108】 根據本揭露之另一較佳態樣，導熱壓敏性黏著劑組成物的形式係具有包含在 400 與 1500 微米之間、在 500 與 1200 微米之間、在 600 與 1000 微米之間、或甚至在 700 與 900 微米之間的厚度的層。

【0109】 就此而言，具有大於 400 微米的厚度的壓敏性黏著劑層在壓敏性黏著劑組成物的技術領域中可被稱為相對厚的層。意外的是，本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物所提供的有關處理能力、黏著性能及穿透平面導熱性的優異平衡性質在該等導熱壓敏性黏著劑組成物厚層中係經維持。在具有大於 400 微米的厚度的導熱壓敏性黏著劑組成物層中達到尤其是穿透平面導熱性及可加工性的優異平衡係黏著劑工業中公認的挑戰。具有良好穿透平面導熱性的厚黏著劑層可在各種需要厚的材料以提供特定性質/需求（像是例如能量分布、變形能力、對粗糙或不規則基材的適形性、減震或吸震效果）的工業應用中發現有益運用。此外，厚的黏著劑層提供良好的處理能力可降低製造複雜性及相關的費用。

【0110】 在又另一態樣中，本揭露係關於一種製造導熱壓敏性黏著劑的方法，其包含下列步驟：

- a) 提供包含(甲基)丙烯酸酯單體的可(共)聚合材料；及可選地，具有乙烯系不飽和基團的共單體；
- b) 聚合該包含(甲基)丙烯酸酯單體的可(共)聚合材料，藉此形成具有可塗佈黏度的(共)聚合材料；
- c) 提供氮化硼混合物組成物，其包含：
  - i. 包含六方氮化硼一次顆粒的各向異性氮化硼黏聚物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{25}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在

50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1 \text{ g/cm}^3$ ；及

- ii. (可選地)，自由六方氮化硼一次顆粒，其具有包含在 3 與 25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ；且藉此該氮化硼混合物組成物的含量以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計係大於 15 vol%；
- d) 摻合該氮化硼混合物組成物與該(共)聚合材料，藉此形成均質的可塗佈組成物；
- e) 將該可塗佈組成物塗佈到一基材上，藉此形成一導熱壓敏性黏著劑之層；及
- f) 可選地，固化該導熱壓敏性黏著劑之層。

**【0111】** 所有關於尤其是(共)聚合材料；丙烯酸聚合物組分；氮化硼混合物組成物，尤其是如上在導熱壓敏性黏著劑組成物的上下文中所述之該等包含六方氮化硼一次顆粒之各向異性氮化硼黏聚物、該等自由六方氮化硼一次顆粒、該等各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物及該等六方氮化硼一次顆粒係完全適用於本揭露之製造導熱壓敏性黏著劑的方法的描述。

**【0112】** 在製造導熱壓敏性黏著劑的方法的具體態樣中，固化步驟是藉由光化輻射，尤其是藉由 UV 照射實施。

**【0113】** 根據製造導熱壓敏性黏著劑的方法的有利態樣，包含六方氮化硼一次顆粒之各向異性氮化硼黏聚物、可選的具有包含在 3 與

25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$  的自由六方氮化硼一次顆粒、及可選的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物不從相同來源的氮化硼顆粒獲得，尤其不是藉由原位粉碎相同的氮化硼顆粒來源獲得。

**【0114】** 有利的是，用於本文中的各種類型之顆粒黏聚物不是由物理處理一獨特的氮化硼顆粒來源所產生，尤其不是一獨特的具有較大平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  的顆粒黏聚物來源。仍有利的是，用於本文中的各種類型之顆粒黏聚物不是由原位(in-situ)物理處理步驟（像是例如粉碎(pulverization)或任何其他粒徑調整或分級(fractioning)處理步驟）所產生。

**【0115】** 根據製造導熱壓敏性黏著劑的方法之一有利態樣，用於本文中的各種類型之顆粒黏聚物源自不同來源的氮化硼顆粒。

**【0116】** 在本揭露之一有利態樣中，製造導熱壓敏性黏著劑的方法不含任何（原位）物理處理步驟，像是例如粉碎(pulverization)或任何其他粒徑調整或分級(fractioning)處理步驟，這些物理處理步驟旨在從一獨特的氮化硼顆粒來源生產用於本文中的各種類型之顆粒黏聚物。

**【0117】** 根據製造導熱壓敏性黏著劑的方法之一具體態樣，(甲基)丙烯酸酯單體係選自由(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸 2-辛酯、丙烯酸丁酯、及彼等之任何組合或混合物所組成之群組；更佳地由丙烯酸異辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸 2-辛酯、及丙烯酸 2-丙基庚酯所組成之群組。

【0118】 根據製造導熱壓敏性黏著劑的方法之另一具體態樣，具有乙烯系不飽和基團的共單體係極性共單體。較佳地，具有乙烯系不飽和基團的共單體係極性丙烯酸酯，更佳地選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、羥基烷基丙烯酸酯、丙烯醯基醯胺(acrylamide)及經取代之丙烯醯基醯胺、丙烯醯基胺(acrylamine)及經取代之丙烯醯基胺、及彼等之任何組合或混合物所組成之群組。甚至更佳地，用於本文中的具有乙烯系不飽和基團的共單體係選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、及羥基烷基丙烯酸酯所組成之群組。

【0119】 在製造導熱壓敏性黏著劑的方法之一較佳態樣中，用於製造用於本文中的丙烯酸聚合物組分之可(共)聚合材料包含丙烯酸 2-乙基己酯與丙烯酸單體單元的混合物。

【0120】 在又另一態樣中，本揭露進一步涉及一種如上所述之導熱壓敏性黏著劑組成物的用途，其係用於工業應用尤其是熱管理應用。在一具體態樣中，本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物可用於熱界面管理。

【0121】 本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物提供黏著性質與穿透平面導熱性的優異平衡，因此特別適用於運輸和電子市場應用，尤其是汽車及航太應用。

【0122】 本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物，尤其是具有大於400 微米的厚度的壓敏性黏著劑組成物層，非常適用於電池組套組黏合，尤其是作為用於將電池組電池黏合至主動冷卻元件或散熱器的導熱構件。

**【0123】** 在一具體態樣中，導熱壓敏性黏著劑組成物可用於在電池組套組裝置尤其是用於汽車及航太應用的高功率電池組中黏合電池套組(pack of cells)。根據本揭露且具有大於 400 微米的厚度的壓敏性黏著劑組成物層可有益地利用有利性質，像是例如能量分布、變形能力、對粗糙或不規則基材的適形性、減震效果、振動或衝擊吸收效果。

**【0124】** 項目 1 係一種導熱壓敏性黏著劑組成物，其包含：

- a) 丙烯酸聚合物組分；及
- b) 氮化硼混合物組成物，其包含：
  - i. 包含六方氮化硼一次顆粒的各向異性氮化硼黏聚物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1 \text{ g/cm}^3$ ；及
  - ii. (可選地)，自由六方氮化硼一次顆粒，其具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ；且其中該氮化硼混合物組成物的含量以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計係大於 15 vol%。

**【0125】** 項目 2 係如項目 1 之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度當根據在實驗部分中描述的測試

方法測量時，係大於  $1.2 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.4 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.5 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.7 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.8 \text{ g/cm}^3$ 、或甚至大於  $2.0 \text{ g/cm}^3$ 。

**【0126】** 項目 3 係如項目 1 或 2 中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，係包含在  $1.2$  與  $2.2 \text{ g/cm}^3$  之間、在  $1.4$  與  $2.2 \text{ g/cm}^3$  之間、在  $1.5$  與  $2.0 \text{ g/cm}^3$  之間、或甚至在  $1.7$  與  $2.0 \text{ g/cm}^3$  之間。

**【0127】** 項目 4 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在  $60$  與  $220$  微米之間、在  $80$  與  $200$  微米之間、在  $80$  與  $180$  微米之間、在  $90$  與  $180$  微米之間、在  $90$  與  $160$  微米之間、在  $90$  與  $140$  微米、或甚至在  $90$  與  $120$  微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$ 。

**【0128】** 項目 5 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有大於 2、大於 3、或甚至大於 4 之長寬比。

**【0129】** 項目 6 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有不大於 10、不大於 8、不大於 7、不大於 5、或甚至不大於 4 之長寬比。

**【0130】** 項目 7 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在  $1.7$  與  $10$  之間、在  $2.0$  與  $8.0$  之間、在  $2.0$  與  $6.0$  之間、或甚至在  $3.0$  與  $5.0$  之間之長寬比。

【0131】 項目 8 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有不大於  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、不大於  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、不大於  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、不大於  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或甚至不大於  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  之由 BET 測量之比表面積(SSA)。

【0132】 項目 9 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在  $1.5$  與  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $1.5$  與  $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $2.0$  與  $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $2.5$  與  $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $2.5$  與  $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $2.5$  與  $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $2.5$  與  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  之間、在  $3.0$  與  $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$  之間或甚至在  $3.0$  與  $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$  之間的由 BET 測量的比表面積(SSA)。

【0133】 項目 10 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物的厚度係包含在  $5$  與  $100$  微米之間、在  $5$  與  $80$  微米之間、在  $10$  與  $60$  微米之間、在  $15$  與  $50$  微米之間、在  $15$  與  $45$  微米之間、在  $20$  與  $40$  微米之間、或甚至在  $25$  與  $35$  微米之間。

【0134】 項目 11 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等包含於各向異性氮化硼黏聚物中之六方氮化硼一次顆粒具有包含在  $1$  與  $40$  微米之間、在  $1$  與  $30$  微米之間、在  $1$  與  $25$  微米之間、在  $1$  與  $20$  微米之間、在  $5$  與  $20$  微米之間、在  $8$  與  $18$  微米之間、在  $10$  與  $18$  微米之間、在  $12$  與  $18$  微米之間、或甚至在  $13$  與  $17$  微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$ 。

【0135】 項目 12 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等包含於各向異性氮化硼黏聚物中之六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 40 微米之間、在 1 與 30 微米之間、在 1 與 25 微米之間、在 1 與 20 微米之間、在 1 與 15 微米之間、在 1 與 10 微米之間、在 1 與 8 微米之間、在 2 與 8 微米之間、在 2 與 6 微米之間、在 1 與 5 微米之間、或甚至在之間 2 與 4 微米的平均一次粒徑  $d_{50}$ 。

【0136】 項目 13 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物不含有機或無機的黏合劑。

【0137】 項目 14 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物沒有表面處理，尤其是沒有表面官能化。

【0138】 項目 15 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物沒有細粒部分，尤其是沒有具有小於 100 微米、或甚至小於 50 微米的尺寸的非黏聚材料的細粒部分。

【0139】 項目 16 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等形成各向異性氮化硼黏聚物的六方氮化硼一次顆粒係以較佳的定向彼此黏聚，及其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有薄片形狀。

【0140】 項目 17 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等形成各向異性氮化硼黏聚物的六方氮化硼一次顆粒係

以六方氮化硼一次顆粒的平面基本上彼此平行對齊這樣的方式以較佳的定向彼此黏聚。

【0141】 項目 18 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物係藉由一個或多個壓緊步驟獲得。

【0142】 項目 19 係如項目 18 之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該（等）壓緊步驟係接著熱處理，熱處理較佳地在至高 2300°C 之溫度下實施、更佳地在包含在 1200 與 2050°C 之間、在 1400 與 2000°C 之間、或甚至在 1600 與 1950°C 之間的溫度下實施。

【0143】 項目 20 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等自由六方氮化硼一次顆粒具有包含在 3 與 45 微米之間、在 3 與 40 微米之間、在 4 與 35 微米之間、在 5 與 30 微米之間、在 5 與 25 微米之間、在 10 與 20 微米之間、在 10 與 18 微米之間、在 12 與 18 微米之間、或甚至在 13 與 16 微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$ 。

【0144】 項目 21 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該氮化硼混合物組成物進一步包含具有包含在 60 與 420 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物。

【0145】 項目 22 係如項目 21 之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物具有包含在 60 與 420 微米之間、在 60 與 400 微米之間、在 60 與 300 微米之間、在 60 與 200 微米之間、在 60 與 150 微米之間、在 70 與 150 微米之間、在 70 與 120 微

米之間、在 70 與 100 微米之間、或甚至在 80 與 100 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$ 。

【0146】 項目 23 係如項目 21 之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物具有包含在 60 與 400 微米之間、在 60 與 300 微米之間、在 80 與 250 微米之間、在 80 與 200 微米之間、在 90 與 180 微米之間、在 100 與 160 微米之間、在 100 與 150 微米之間、或甚至在 110 與 150 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$ 。

【0147】 項目 24 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等包含六方氮化硼一次顆粒之各向異性氮化硼黏聚物、該等可選的具有包含在 3 與 25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$  的自由六方氮化硼一次顆粒、及該等可選的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物不從相同來源的氮化硼顆粒獲得，尤其不是藉由原位粉碎相同的氮化硼顆粒來源獲得。

【0148】 項目 25 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其包含氮化硼混合物組成物，該氮化硼混合物組成物包含：

- i. 包含六方氮化硼一次顆粒及具有包含在 50 與 250 微米之間、在 60 與 220 微米之間、在 80 與 200 微米之間、在 80 與 180 微米之間、在 90 與 180 微米之間、在 90 與 160 微米之間、在 90 與 140 微米之間、或甚至在 90 與 120 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  的各向異性氮化硼黏聚物；
- ii. 具有包含在 3 與 25 微米之間、在 5 與 25 微米之間、在 10 與 20 微米之間、在 10 與 18 微米之間、在 12 與 18 微米之間、

或甚至在 13 與 16 微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$  的自由六方氮化硼一次顆粒；及

- iii. 可選地，具有包含在 60 與 420 微米之間、在 60 與 300 微米之間、在 60 與 200 微米之間、或甚至在 70 與 150 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物。

**【0149】** 項目 26 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有小板形狀，尤其是層狀小板形狀。

**【0150】** 項目 27 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其以該導熱壓敏性黏著劑組成物的體積計包含大於 18 vol%、大於 20 vol%、大於 22 vol%、大於 24 vol%、大於 26 vol%、或甚至大於 28 vol% 之量的氮化硼混合物組成物。

**【0151】** 項目 28 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計包含不大於 45 vol%、不大於 40 vol%、不大於 35 vol%、或甚至不大於 30 vol% 之量的氮化硼混合物組成物。

**【0152】** 項目 29 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計包含了包含在 15 與 45 vol% 之間、在 16 與 40 vol% 之間、在 18 與 35 vol% 之間、在 20 與 35 vol% 之間、在 22 與 32 vol% 之間、在 24 與 30 vol% 之間、或甚至在 24 與 28 vol% 之間之量的氮化硼混合物組成物。

【0153】 項目 30 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計包含大於 10 vol%、大於 15 vol%、大於 20 vol%、或甚至大於 25 vol%之量的各向異性氮化硼黏聚物。

【0154】 項目 31 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計包含了包含在 10 與 35 vol%之間、在 10 與 30 vol%之間、在 15 與 30 vol%之間、在 20 與 30 vol%之間、或甚至在 25 與 30 vol%之間之量的各向異性氮化硼黏聚物。

【0155】 項目 32 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其以該氮化硼混合物組成物的重量計包含了包含在 30 與 95 wt%之間、在 40 與 90 wt%之間、在 60 與 90 wt%之間、在 70 與 90 wt%之間、或甚至在 80 與 90 wt%之間之量的各向異性氮化硼黏聚物。

【0156】 項目 33 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其以該導熱壓敏性黏著劑組成物的體積計包含大於 1 vol%、大於 2 vol%、大於 3 vol%、大於 4 vol%、或甚至大於 5 vol%之量的自由六方氮化硼一次顆粒。

【0157】 項目 34 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其以該導熱壓敏性黏著劑組成物的體積計包含了包含在 1 與 10 vol%之間、在 1 與 8 vol%之間、在 2 與 8 vol%之間、在 3 與 8 vol%之間、或甚至在 3 與 6 vol%之間之量的自由六方氮化硼一次顆粒。

【0158】 項目 35 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其以該氮化硼混合物組成物的重量計包含了包含在 1 與 25 wt% 之間、在 1 與 20 wt% 之間、在 2 與 15 wt% 之間、在 3 與 10 wt% 之間、或甚至在 5 與 10 wt% 之間之量的自由六方氮化硼一次顆粒。

【0159】 項目 36 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物、及該等可選的自由六方氮化硼一次顆粒及/或該等可選的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物在導熱壓敏性黏著劑組成物內係至少部分地彼此直接實體接觸。

【0160】 項目 37 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其進一步包含額外的填料材料及其中該填料材料較佳地係選自由包含金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬矽酸鹽、氮化物、碳化物、或彼等任何組合或混合物的粒狀材料組成之群組。

【0161】 項目 38 係如項目 37 之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該填料材料包含氧化鋁、氫氧化鋁、氧化矽、硝酸鋁、氮化鋁、矽酸鋁、氧化鎂、氫氧化鎂、碳化矽、或彼等任何組合或混合物。

【0162】 項目 39 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該丙烯酸聚合物組分包含了包含(甲基)丙烯酸酯單體的可(共)聚合材料及可選地具有乙烯系不飽和基團的共單體的反應產物。

【0163】 項目 40 係如項目 39 之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該(甲基)丙烯酸酯單體係選自由(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸 2-辛酯、丙烯酸丁酯、及彼等之任何組合或混合物所組成之群組。

【0164】 項目 41 係如項目 39 或 40 中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該(甲基)丙烯酸酯單體係選自由丙烯酸異辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸 2-辛酯、及丙烯酸 2-丙基庚酯所組成之群組。

【0165】 項目 42 係如項目 39 至 41 中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該具有乙烯系不飽和基團的共單體係極性共單體，較佳地極性丙烯酸酯，更佳地選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、羥基烷基丙烯酸酯、丙烯醯基醯胺(acrylamide)及經取代之丙烯醯基醯胺、丙烯醯基胺(acrylamine)及經取代之丙烯醯基胺、及彼等之任何組合或混合物所組成之群組。

【0166】 項目 43 係如項目 39 至 42 中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該具有乙烯系不飽和基團的共單體係選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、丙烯酸異苄酯、及羥基烷基丙烯酸酯所組成之群組。

【0167】 項目 44 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其形式為具有大於 400 微米、大於 500 微米、大於 600 微米、大於 800 微米、大於 1000 微米、大於 1200 微米、或甚至大於 1500 微米的厚度的層。

【0168】 項目 45 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其形式為具有包含在 400 與 1500 微米之間、在 500 與 1200 微米之間、在 600 與 1000 微米之間、或甚至在 700 與 900 微米之間的厚度的層。

【0169】 項目 46 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其具有至少 0.4 W/mK、至少 0.6 W/mK、至少 0.8 W/mK、至少 1.0 W/mK、或甚至至少 1.2 W/mK 的穿透平面導熱性。

【0170】 項目 47 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其具有包含在 0.5 與 1.5 W/mK 之間、0.6 與 1.4 W/mK 之間、0.6 與 1.2 W/mK 之間、或甚至 0.8 與 1.2 W/mK 之間的穿透平面(through-plane)導熱性。

【0171】 項目 48 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其具有至少 5 N/cm、至少 8 N/cm、至少 10 N/cm、至少 15 N/cm、至少 20 N/cm、至少 25 N/cm、或甚至至少 30 N/cm 的 90°剝離強度值。

【0172】 項目 49 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其具有包含在 5 與 45N/cm 之間、在 6 與 40N/cm 之間、在 8 與 40N/cm 之間、在 10 與 35N/cm 之間、在 15 與 35N/cm 之間、在 20 與 35N/cm 之間、在 25 與 35N/cm 之間、或甚至在 30 與 35N/cm 之間的 90°剝離強度值。

【0173】 項目 50 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，當根據描述於實驗部分的測試方法在  $10 \text{ s}^{-1}$  的剪切速率下測量時，其具有小於 40 Pas、小於 30 Pas、小於 20 Pas、小於 15 Pas、或甚至小於 10 Pas 的動態剪切黏度。

【0174】 項目 51 係如前述項目中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，當根據描述於實驗部分的測試方法在  $10 \text{ s}^{-1}$  的剪切速率下測量時，其具有包含在 1 與 40 Pas 之間、在 2 與 30 Pas 之間、在 3 與 25 Pas 之間、在 4 與 20 Pas 之間、在 5 與 20 Pas 之間、在 5 與 15 Pas 之間、或甚至在 5 與 10 Pas 之間的動態剪切黏度。

【0175】 項目 52 係一種製造導熱壓敏性黏著劑的方法，其包含下列步驟：

- a) 提供包含(甲基)丙烯酸酯單體的可(共)聚合材料；及可選地，具有乙烯系不飽和基團的共單體；
- b) 聚合該包含(甲基)丙烯酸酯單體的可(共)聚合材料，藉此形成具有可塗佈黏度的(共)聚合材料；
- c) 提供氮化硼混合物組成物，其包含：
  - i. 包含六方氮化硼一次顆粒的各向異性氮化硼黏聚物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1 \text{ g/cm}^3$ ；及
  - ii. (可選地)，自由六方氮化硼一次顆粒，其具有包含在 3 與 25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ；且藉此該氮化硼混

合物組成物的含量以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計係大於 15 vol%；

- d) 摻合該氮化硼混合物組成物與該(共)聚合材料，藉此形成均質的可塗佈組成物；
- e) 將該可塗佈組成物塗佈到一基材上，藉此形成一導熱壓敏性黏著劑之層；及
- f) 可選地，固化該導熱壓敏性黏著劑之層。

【0176】 項目 53 係如項目 52 之方法，其中該固化步驟是藉由光化輻射，尤其是藉由 UV 照射實施。

【0177】 項目 54 係如項目 52 或 53 中任一項之方法，其中該等包含六方氮化硼一次顆粒之各向異性氮化硼黏聚物、該等可選的具有包含在 3 與 25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$  的自由六方氮化硼一次顆粒、及該等可選的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物不從相同來源的氮化硼顆粒獲得，尤其不是藉由原位粉碎相同的氮化硼顆粒來源獲得。

【0178】 項目 55 係如項目 52 至 54 中任一項之方法，其中該包含(甲基)丙烯酸酯單體的可(共)聚合材料、及可選地，具有乙烯系不飽和基團的共單體係如項目 39 至 43 中任一項所述。

【0179】 項目 56 係如項目 52 至 55 中任一項之方法，其中該氮化硼混合物組成物係如項目 1 至 36 中任一項所述。

【0180】 項目 57 係一種如項目 1 至 51 中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物的用途，其係用於工業應用尤其是熱管理應用。

【0181】 項目 58 係一種如項目 1 至 51 中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物用於電池組套組黏合的用途，尤其是作為用於黏合電池組電池的一導熱構件，尤其是用於在一電池組套組裝置中黏合電池套組(pack of cells)。

### 實例

【0182】 本揭露係進一步以下列實例來說明。這些實例僅用於闡釋之目的，並非意圖限制隨附申請專利範圍之範疇。

#### 測試方法及程序：

六方氮化硼一次顆粒黏聚物的包封密度

【0183】 六方氮化硼一次顆粒黏聚物的包封密度測量係以壓汞孔隙度測定法(Mercury Intrusion Porosimetry)，使用孔隙計(Porosimeter) AutoPore® IV 9500 (可購自 Micromeritics Instrument Corporation, USA) 來進行。密度係報告為在 28kPA (4.00 psia)的汞滲透壓力下之測量值。

穿透平面(through-plane)導熱性( $\lambda$ )

【0184】 導熱壓敏性黏著劑樣本的穿透平面導熱性( $\lambda$ )係根據下列方程式計算： $\lambda = a \cdot \rho \cdot cP$ ，藉此導熱性( $\lambda$ )係表示為(W/m·K)，熱擴散性(a)係表示為(mm<sup>2</sup>/s)，比熱(cP)係表示為(J/g/K)，且密度( $\rho$ )係表示為(g/cm<sup>3</sup>)。根據在室溫下使用閃光法的測試方法 ASTM E

1461/DIN EN 821，使用閃光器(Flash Apparatus) Nanoflash LFA 447 (Netzsch, Selb Germany)同時測定參數(a)及(cP)的值。具有下列尺寸 10 mm (長度) × 10 mm (寬度) × 2 mm (厚度)的測試樣本係藉由層壓兩個具有下列尺寸 10 mm (長度) × 10 mm (寬度) × 1 mm (厚度)的相同樣本來製備。

藉由 BET 測量的比表面積(SSA)

**【0185】** 各向異性氮化硼黏聚物的比表面積係根據測試方法 ISO 9277:2010 測定。

每分鐘 300 mm 的 90°剝離測試 (根據測試方法 AFERA 5001)

**【0186】** 根據本揭露且具有 13 mm 之寬度及大於 175 mm 之長度的導熱壓敏性黏著劑條帶(strip)係以機器方向(machine direction)從樣本材料切出。

**【0187】** 關於測試樣本之製備，首先將襯墊(liner)從一個黏著側取下並放置在具有下列尺寸的鋁條帶上：22 × 1.6 cm。接著，在取下襯墊後，利用輕手指壓力將各 PSA 條帶的黏著劑塗佈側以黏著側朝下的方式放置在乾淨的測試面板上。接下來，將測試樣本用標準 FINAT 測試輥 (重量 6.8 kg) 以約每秒 10 mm 的速度在各方向輥壓兩次以在黏著劑量體及表面之間獲得緊密接觸。在將壓敏性黏著劑條帶施加至測試面板後，於測試前讓測試樣本在周圍室溫下停留 20 分鐘或 72 小時 (23°C +/-2°C，50%相對溼度 +/-5%)。

【0188】 針對剝離測試，在第一步驟中將測試樣本夾持於 Zwick 拉伸測試機（可購自 Zwick/Roell GmbH, Ulm, Germany 之 Model Z020）的下方可動夾口中。將導熱壓敏性黏著劑條帶以 90°角摺起來，然後以用於 90°剝離量測常用的組態將其自由端抓持在拉伸測試機的上方夾口中。拉伸測試機係設定在每分鐘 300 mm 的夾口分離速率。測試結果係以每 10 mm 之牛頓數(N/10 mm)來表示。所記述的剝離值係兩個 90°剝離量測的平均值。

在室溫下使用 1000 g 掛碼的靜態剪切測試(static shear test)（根據測試方法 AFERA 5012）

【0189】 靜態剪切係黏著劑之內聚性(cohesiveness)或內部強度的一種度量法。其係藉由在一恆定的標準負載的應力下從不銹鋼測試面板拉下一標準面積的黏著劑片材材料所需要的時間單位（分鐘）來測量。

【0190】 寬 13 mm 且長 25 mm 的導熱壓敏性黏著劑膜條帶係以機器方向(machine direction)從樣本切出，並將該樣品放置在乾淨的鋼測試面板上。接著將測試樣本的相對側放置在鋁板上，該鋁板具有一孔洞以用來利用輕手指壓力固定砝碼。將 1000 g 的重量放置在測試樣本上以在壓敏性黏著劑量體及基材表面（測試面板）之間獲得緊密接觸。在將壓敏性黏著劑膜條帶（樣品）施加至測試面板後，於測試前讓測試面板在室溫下停留 60 min 的期間（23°C +/-2°C，50%相對溼度 +/-5%）。

**【0191】** 將測試面板放置在剪切保持裝置中。在室溫下經過 10 分鐘的停留時間後，將 1000 g 負載掛入鋁測試面板的孔洞中。啟動計時器。結果記錄為到失效(failure)的分鐘數，且係兩個剪切量測的平均值。「10000+」的時間記錄表示該膠帶在 10000 分鐘後（測試停止時）尚未失效。

### 動態剪切黏度

**【0192】** 導熱壓敏性黏著劑樣本的動態剪切黏度測量是使用配備有 P-PTD (Plate Peltier Temperature Device) 200 之 Anton Paar MCR 502 Rotational Rheometer 進行，包括 Peltier Hood 及 PP25 平行板測量系統。所有的旋轉剪切實驗均在 25°C 下、在 0.1 至 100 s<sup>-1</sup> 的剪切速率範圍下、在以導熱壓敏性黏著劑組成物的體積計具有 30 vol% 氮化硼混合物組成物含量之導熱壓敏性黏著劑樣本上實施。動態剪切黏度的測量結果係表示為(Pas)。

### 用於測試的測試面板/基材：

- a) 根據 EN1939:20，表面 1.4301 類鏡面且尺寸為 150 mm × 50 mm × 2 mm 的不銹鋼測試面板（可購自 Rocholl GmbH）係所有 90°剝離測試中所選用的面板。

**【0193】** 在測試前根據以下描述的程序清潔不銹鋼面板。首先，將不銹鋼面板用 MEK 擦拭一次，接著再用庚烷擦拭，最後再用 MEK 擦拭一次，然後用紙巾(paper tissue)擦乾。

- b) 選用根據 ASTM B211 尺寸為 50 mm × 25 mm × 1 mm 的鋁測試面板。在製備測試總成之前，將鋁面板用 ScotchBrite 4774（可購自 3M）粗化(roughen)，然後用異丙醇擦拭一次。用紙巾擦乾。

### 採用的材料：

在實例中使用下列原料：

**丙烯酸 2-乙基己酯**（C8-丙烯酸酯，2-EHA）：係 2-乙醇及丙烯酸的酯，其係獲自 BASF SE, Germany。

**丙烯酸異辛酯**（C8-丙烯酸酯，IOA）係異辛醇及丙烯酸的酯，其係獲自 3M Hilden, Germany (IOA)。

**丙烯酸(AA)**係獲自 Arkema, Italy。

**1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)**係快速固化的二丙烯酸酯，其係獲自 BASF SE, Germany。

**Omnirad BDK 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮**係用於自由基聚合的 UV 起始劑，其可購自 iGm resins, Waalwijk Netherlands。

**Aerosil R-972** 係疏水性發煙二氧化矽顆粒，其可購自 Evonik, Germany。

**3M 氮化硼冷卻填料小板 015 (CFP 015)** -具有包含在 13 與 16 微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$  的六方氮化硼顆粒，其可購自 3M Company。

**3M 氮化硼冷卻填料薄片 200-15 (CFF 200-15)** -具有包含在 10 與 20 微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$  的六方氮化硼顆粒黏聚物，其可購自 3M Company。

**3M 氮化硼冷卻填料薄片 200-3-W (CFF 200-3)** -具有包含在 1 與 5 微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$  的六方氮化硼顆粒黏聚物，其可購自 3M Company。

**3M 氮化硼冷卻填料黏聚物 100-200 (CFA 100-200)** -如上所述之 3M 氮化硼冷卻填料黏聚物 100 與 200 的 50wt%/50wt% 摻合物-具有包含在 65 與 150 微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$  的六方氮化硼顆粒(球形)黏聚物。

**製備丙烯酸聚合物組分的可固化前驅物：**

製備丙烯酸聚合物組分的可固化前驅物：

**【0194】** 丙烯酸聚合物組分的液體前驅物（之後稱為 APC）係藉由在一玻璃容器中結合 90wt% 的 IOA 與 10 wt% 的丙烯酸並以 0.04 ppH 的 Omnirad 作為光起始劑來製備。在開始 UV 暴露之前，將混合物以氮沖洗 10 分鐘，且在整個期間亦將氮鼓泡進入混合物中，直到加入空氣至漿液以停止聚合過程。在整個期間中，混合物係以螺旋槳攪拌器攪拌(300 U/min)，且當達到約 500 mPas 的黏度（以布氏黏度計 (Brookfield viscosimeter)， $T = 25^{\circ}\text{C}$ ，轉軸 4，12 rpm 測量）時，將反應停止。在漿液中加入額外的 0.16 ppH Omnirad BDK 及 0.12 ppH HDDA 交聯劑並混合直到彼等溶解/分散。

**製備導熱壓敏性黏著劑組成物：**

【0195】 將選定量的氮化硼混合物併入相對應的丙烯酸聚合物組分(APC)的液體前驅物中並藉由在室溫下將材料放在旋轉混合器上約 14 小時來將化合物均質化。在處理前，使用乾燥器將材料在真空下除氣 15 分鐘，然後用木勺再次輕輕攪拌以重新獲得均質的混合物。

【0196】 導熱壓敏性黏著劑組成物的可固化前驅物之確切配方係列於下表 1 中。

【0197】 將可固化前驅物用刮刀塗佈(knife-coated)，利用經安裝的調節卡尺(regulation caliper)將所生成的黏著劑層厚度設定為約 800 微米。在兩階段 UV 固化站(two stage UV-curing station)中從頂側（即朝向該經暴露的可固化前驅物層的方向）及底側實現固化。以螢光燈提供波長在 300 至 400 nm 之間的輻射，在 351 nm 處有最大輻射。從頂部和底部累積照射的總輻射強度按區域計係  $4.8 \text{ mW/cm}^2$ 。

**實例：****實驗 1：黏著力及導熱性性能。****用來製造導熱壓敏性黏著劑的可固化前驅物配方**

【0198】 在實驗 1 用來製造導熱壓敏性黏著劑的可固化前驅物配方係列於下表 1 中。表 1 含有比較實例 1（之後稱為 C1），其為不包含任何根據本揭露的各向異性六方氮化硼一次顆粒黏聚物，而是包含具有實質上球形的六方氮化硼一次顆粒黏聚物的可固化前驅物。

成分 (單位為 g)	C1	Ex.1	Ex.2
APC	115	115	115
CFP 015	16	16	16
CFA 100-200	65	-	-
CFE 200-15	-	81	-
CFE 200-3	-	-	85
Aerosil R-972	3	3	3
BN 填料(Vol%)	24	27	28
導熱性能			
穿透平面(through-plane)導熱性 (單位為 W/m/K)	1.7	0.98	1.02
90°剝離不銹鋼，72 小時 (單位 為 N/cm)	17.3	31.8	11.2
靜態剪切 1000 g/ 23°C (單位為 分鐘)	1914	9390	> 10000

表 1：例示性配方與黏著力及穿透平面(through-plane)導熱性能。

【0199】 如可自表 1 之結果看出的，根據本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物 (Ex.1 與 Ex.2) 提供黏著力與穿透平面導熱性性質的優異平衡。

## 實驗 2：黏度積累預防性能。

### 用來製造導熱壓敏性黏著劑的可固化前驅物配方

【0200】 在實驗 2 用來製造導熱壓敏性黏著劑的可固化前驅物配方係列於下表 2 中。表 2 含有比較實例 2 與 3 (之後稱為 C2 與 C3)，其為不包含任何根據本揭露的各向異性六方氮化硼一次顆粒黏聚物，而是分別僅包含六方氮化硼一次顆粒(C2)及具有實質上球形的六方氮化硼一次顆粒黏聚物(C3)。

成分 (單位為 g)	C2	C3	Ex.3	Ex.4	Ex.5
APC	30	30	30	30	30
CFP 015	29	-	-	-	-
CFA 100-200	-	29	-	-	-
CFE 200-15	-	-	29	-	7
CFE 200-3	-	-	-	29	22
BN 填料(Vol%)	30	30	30	30	30
在 $10 \text{ s}^{-1}$ 下的動態剪切黏度 (單位為 $\eta\text{Pas}$ )	44	152	9	16	12

表 2：例示性配方與動態剪切黏度測量結果。

【0201】 如可自表 2 之結果看出的，當在類似的填料負載下相較於非根據本發明之組成物 (C2 與 C3) 時，根據本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物 (Ex.3 至 Ex.5) 提供改進的黏度積累預防性能。

### 實驗 3：穩定性性能。

#### 用來製造導熱壓敏性黏著劑的可固化前驅物配方

【0202】 在實驗 3 用來製造導熱壓敏性黏著劑的可固化前驅物配方係列於下表 3 中。表 3 含有比較實例 4 (之後稱為 C4)，其為不包含任何根據本揭露的各向異性六方氮化硼一次顆粒黏聚物，而是包含具有實質上球形的六方氮化硼一次顆粒黏聚物的可固化前驅物。

成分 (單位為 g)	C4	Ex.6	Ex.7
APC	30	30	30
CFA 100-200	21.5	-	-
CFE 200-15	-	29.5	-
CFE 200-3	-	-	28
BN 填料(Vol%)	24	30	29
製備後立即的視覺外觀	非均質組成物。 只有材料堆積存在。	均質組成物。 無相分離。	均質組成物。 無相分離。

儲存 4 天後的視覺外觀 (23°C, 50%相對溼度)	仍為非均質組成物。材料堆積仍存在。	總體均質的組成物。輕微相分離。	總體均質的組成物。輕微相分離。
儲存 25 天後的視覺外觀 (23°C, 50%相對溼度)	仍為非均質組成物。材料堆積仍存在。	相分離可見。澄清聚合組分在頂部。	相分離可見。澄清聚合組分在頂部。
儲存 25 天後的塗佈性 (23°C, 50%相對溼度)	不可塗佈的組成物。	經過再均質化後，非常良好的塗佈品質。	經過再均質化後，非常良好的塗佈品質。

表 3：例示性配方與穩定性性能。

【0203】 如可自表 3 之結果看出的，當甚至在較高的填料負載下相較於非根據本發明之組成物(C4)時，根據本揭露之導熱壓敏性黏著劑組成物 (Ex.6 與 Ex.7) 提供改進的穩定性特性，同時保持壓敏性黏著劑組成物的優異處理能力 (尤其是塗佈性)。

#### 【符號說明】

無

## 申請專利範圍

1. 一種導熱壓敏性黏著劑組成物，其包含：
  - a) 丙烯酸聚合物組分；及
  - b) 氮化硼混合物組成物，其包含：
    - i. 包含六方氮化硼一次顆粒的各向異性氮化硼黏聚物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1 \text{ g/cm}^3$ ；及
    - ii. (可選地)，自由六方氮化硼一次顆粒，其具有包含在 3 與 50 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ；且其中該氮化硼混合物組成物的含量以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計係大於 15 vol%。
2. 如請求項 1 之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度當根據在該實驗部分中描述的該測試方法測量時，係大於  $1.2 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.4 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.5 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.7 \text{ g/cm}^3$ 、大於  $1.8 \text{ g/cm}^3$ 、或甚至大於  $2.0 \text{ g/cm}^3$ 。
3. 如前述請求項中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有不大於  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、不大於  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、不大於  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、不大於  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或甚至不大於  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  之由 BET 測量之比表面積(SSA)。
4. 如前述請求項中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物沒有細粒部分，尤其是沒有具有小於 100

微米、或甚至小於 50 微米的尺寸的非黏聚材料的細粒部分。

5. 如前述請求項中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中形成該等各向異性氮化硼黏聚物的該等六方氮化硼一次顆粒係以較佳的定向彼此黏聚，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有薄片形狀。
6. 如前述請求項中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該氮化硼混合物組成物進一步包含具有包含在 60 與 420 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物。
7. 如前述請求項中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其包含氮化硼混合物組成物，該氮化硼混合物組成物包含：
  - i. 包含六方氮化硼一次顆粒及具有包含在 50 與 250 微米之間、在 60 與 220 微米之間、在 80 與 200 微米之間、在 80 與 180 微米之間、在 90 與 180 微米之間、在 90 與 160 微米之間、在 90 與 140 微米之間、或甚至在 90 與 120 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  的各向異性氮化硼黏聚物；
  - ii. 具有包含在 3 與 25 微米之間、在 5 與 25 微米之間、在 10 與 20 微米之間、在 10 與 18 微米之間、在 12 與 18 微米之間、或甚至在 13 與 16 微米之間的平均一次粒徑  $d_{50}$  的自由六方氮化硼一次顆粒；及
  - iii. 可選地，具有包含在 60 與 420 微米之間、在 60 與 300 微米之間、在 60 與 200 微米之間、或甚至在 70 與 150 微米之間的平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  的各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物。
8. 如前述請求項中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計包含不大於 45 vol%、不大於 40 vol%、不大於 35 vol%、或甚至不大於 30 vol%之量的氮化硼混合物組成物。

9. 如前述請求項中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其中該等各向異性氮化硼黏聚物、及可選地，該等自由六方氮化硼一次顆粒及/或該等各向同性六方氮化硼一次顆粒黏聚物在該導熱壓敏性黏著劑組成物內係至少部分地彼此直接實體接觸。
10. 如前述請求項中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，其形式為具有大於 400 微米、大於 500 微米、大於 600 微米、大於 800 微米、大於 1000 微米、大於 1200 微米、或甚至大於 1500 微米的厚度的層。
11. 如前述請求項中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，當根據在該實驗部分中描述的該測試方法測量時，其具有至少 0.4 W/mK、至少 0.6 W/mK、至少 0.8 W/mK、至少 1.0 W/mK、或甚至至少 1.2 W/mK 的穿透平面(through-plane)導熱性。
12. 如前述請求項中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，當根據在該實驗部分中描述的該測試方法測量時，其具有至少 5 N/cm、至少 8 N/cm、至少 10 N/cm、至少 15 N/cm、至少 20 N/cm、至少 25 N/cm、或甚至至少 30 N/cm 的 90°剝離強度值。
13. 如前述請求項中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物，當根據在該實驗部分中描述的該測試方法在  $10 \text{ s}^{-1}$  的剪切速率下測量時，其具有小於 40 Pas、小於 30 Pas、小於 20 Pas、小於 15 Pas、或甚至小於 10 Pas 的動態剪切黏度。
14. 一種製造導熱壓敏性黏著劑的方法，其包含下列步驟：
  - a) 提供包含(甲基)丙烯酸酯單體的可(共)聚合材料；及可選地，具有乙烯系不飽和基團的共單體；
  - b) 聚合該包含(甲基)丙烯酸酯單體的可(共)聚合材料，藉此形成具有可塗佈黏度的(共)聚合材料；
  - c) 提供氮化硼混合物組成物，其包含：

- i. 包含六方氮化硼一次顆粒的各向異性氮化硼黏聚物，當根據在實驗部分中描述的測試方法測量時，其中該等六方氮化硼一次顆粒具有包含在 1 與 25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ，其中該等各向異性氮化硼黏聚物具有包含在 50 與 250 微米之間之平均黏聚物尺寸  $d_{50}$  及大於 1.5 之長寬比，且其中該等各向異性氮化硼黏聚物的包封密度係大於  $1 \text{ g/cm}^3$ ；及
  - ii. (可選地)，自由六方氮化硼一次顆粒，其具有包含在 3 與 25 微米之間之平均一次粒徑  $d_{50}$ ；且藉此該氮化硼混合物組成物的含量以該導熱壓敏性黏著劑組成物之體積計係大於 15 vol%；
  - d) 摻合該氮化硼混合物組成物與該(共)聚合材料，藉此形成均質的可塗佈組成物；
  - e) 將該可塗佈組成物塗佈到一基材上，藉此形成一導熱壓敏性黏著劑之層；及
  - f) 可選地，固化該導熱壓敏性黏著劑之該層。
15. 一種如請求項 1 至 13 中任一項之導熱壓敏性黏著劑組成物的用途，其係用於工業應用尤其是熱管理應用。