

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2004/3/24、2004-087038

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於散熱材料用樹脂組合物，以及為其硬化物之散熱材料，更詳細的說，係關於硬化性等優良之散熱材料用樹脂組合物，以及使此散熱材料用樹脂組合物硬化後所得到之密著性、柔軟性、熱傳導性、耐久性優良之散熱材料。

【先前技術】

將在具有柔軟性之樹脂中，配合氧化鋁等提高熱傳導性之熱傳導性填充物所得之樹脂組合物成形(硬化)成薄片狀之散熱片，係在例如電漿顯示器(PDP)或積體電路等之電氣・電子元件中，為了防止發熱所造成之各種元件之溫度上升所造成之機能障礙之發生而使用。

這些散熱片不僅熱傳導性優良，為了插入發熱體與金屬板或散熱葉片等之散熱體間來使用，所以要求：與發熱體或散熱體之密著性良好；又，為使傳熱面積(接觸面積)擴大或是對於使用部品有良好的隨動性，高可塑性(柔軟性)為必要，再者，需要長期具有這些性能(耐久性)。

用於散熱材料之樹脂，已知有例如含有加水分解性甲矽烷基之樹脂(參照日本專利特開 2001-302936 號公報、特開 2002-363429 號公報)。然而，在特開 2001-302936 號公報中，有記載許多例如在一分子中具有 2 個以上之加水分解性甲矽烷基之化合物，在其所列出之樹脂中聚(間)丙烯酸酯僅舉例在本文中，但沒有關於聚(間)丙烯酸酯之

詳細之記載。又，在特開 2001-302936 號專利中，實際所使用之具有加水分解性甲矽烷基之聚亞烷基乙二醇或聚異丁烯中，主鏈之構造由凝集力低之鍵結所組成，強度差。因此，例如，即使將這些高分子硬化而得到散熱片，也僅能得到強度低之散熱片。散熱片強度弱的话，則在將覆蓋於散熱片表面之離型薄膜剝離之製程、或是在發熱體與散熱體之間插入散熱片之製程中，散熱片有可能破裂，從操作性的面來看並不實用。

又，在特開 2002-363429 號公報中，記載了使用例如在分子鏈兩末端具有加水分解性甲矽烷基共聚物之丙烯基共聚物之具有膠黏劑硬化性之熱傳導性組成物。所謂膠黏劑硬化性，係在保存容器中保持液狀，從保存容器中取出，藉由暴露於大氣中，組合物之表面硬化，變成橡膠狀、塑膠狀，但是組合物內部不硬化而保持液狀或是膠狀之性質。然而，使用具有膠黏劑硬化性之組合物作為散熱材料之情況，由於作業環境之溫度或溼氣之變化造成硬化的程度不均，所以所得到之散熱材料之密著性、柔軟性、耐久性等之性能有可能降低。更且，在特開 2002-363429 號公報中，記載：預先將組合物硬化之散熱材料（例如散熱片）中，為成為按壓固體之物所以欠缺密著力，而且為具有厚度之薄片狀所以熱傳導性不佳。然後，沒有關於為了適合於得到插入於發熱體與金屬板或散熱葉片中等散熱體之間所使用散熱片之樹脂組成物之記載。

因此，在本發明中，考慮上述先前技術之問題，以提

供：插入於發熱體與金屬板或散熱葉片間使用，密著性、柔軟性、熱傳導性、耐久性優良之散熱材料（例如散熱片）；以及為形成此種散熱材料之硬化性優良之散熱材料用樹脂組合物作為課題而揭示。

【發明內容】

為解決上述課題之本發明，係配合(間)丙烯酸系聚合體(A)與熱傳導性填充物(B)而成之散熱材料用樹脂組合物，其特徵在於：前述(間)丙烯酸系聚合體(A)具有加水分解性甲矽烷基，且玻璃轉換溫度在 10°C 以下。

上述(間)丙烯酸系聚合體(A)，其聚合體(A)中具有加水分解性甲矽烷基之構成單位所占有之比率為 0.05~5 莫耳%。

在上述散熱材料用樹脂組合物，更以含有在 150°C 保持 3 小時時，質量減量在 5 質量%以下之可塑劑為佳。

並且在本發明中，更包含用於上述散熱材料用樹脂組合物之液狀樹脂，其特徵在，含有(A)作為必須成分之液狀樹脂。

更且在本發明中，也含有使上述散熱材料用樹脂組合物硬化所得之散熱材料。

【實施方式】

本發明之散熱材料用樹脂組合物(以下，單純稱為樹脂組合物)，係以(間)丙烯酸系聚合體(A)與熱傳導性填充物(B)為必需成份配合而成，(間)丙烯酸系聚合體(A)係具有加水分解性甲矽烷基，且玻璃轉換溫度在 10°C 以下為特

徵。在本發明中，(間)丙烯基系聚合體係指，若聚合體為100%質量的情況，50%質量以上為聚合(間)丙烯酸酯而成，而以70%質量以上為佳，而以80%質量以上更佳。又，「(間)丙烯基」係指「丙烯基」與「異丁烯」之意。

作為加水分解性甲矽烷基，並沒有特別限定，只要在矽原子上至少鍵結一個加水分解性基即可，例如可舉出在矽原子上鍵結烷氧基、乙酸基、肟基、酰氨基、氨基、氫硫基、丙酮基(丙酮基)、鹵素原子、氫原子等者。其中，又以可容易調整樹脂組合物之可使用時間(pot life)之烷氧基為佳。又，對於一個矽原子鍵結不同之加水分解性甲矽烷基也可。

作為將加水分解性甲矽烷基導入於(間)丙烯基系聚合體(A)方法，例如，可以舉出將在分子中具有聚合性不飽合基與加水分解性甲矽烷基之單量體(例如 γ -甲基丙烯烴基丙基三甲氧矽烷)以及根據必要之其他單量體(共)聚合而得之共聚物(作為第1方法)；使在一個分子中擁有聚合性不飽合基和反應性官能基(以下略稱為X官能基)之單量體(例如丙烯酸等)，與根據必要之其他之單量體(共)聚合所得到之聚合體，以及具有在一分子中可與加水分解性甲矽烷基與X官能基反應之官能基(以下略稱為Y官能基)之化合物(例如具有可與共聚物中之羧基反應之環氧基之 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等)來反應之方法(作為第2方法)。這些方法，可以只用1種也可以併用2種以上的方法。

前述 X 官能基與 Y 官能基係從羧基、氫硫基、氨基、酰氨基、氫氧基所構成之群體中選出至少 1 種之官能基，與從異氰酸酯基、環氧基、無水羧酸基所形成之群體中至少選出 1 種官能基之組合為佳。

例如前述 X 官能基為羧基之情況，在一分子中具有加水分解性甲矽烷基與環氧基之化合物，舉例而言，為 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等。

若前述 X 官能基為異氰酸酯基之情況，在一分子中具有加水分解性甲矽烷基與氨基之化合物，舉例而言，為 N-2-(氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(氨基乙基)3-氨基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-氨基丙基三乙氧基矽烷等。

加水分解性甲矽烷基對於(間)丙烯基系聚合體(A)之導入位置並沒有特別限定，可以位於聚合體之側鏈、位於末端、更可以同時位於末端與側鏈兩處。

本發明之(間)丙烯基系聚合體(A)之玻璃轉換溫度係在 10℃ 以下，而以 -20℃ 以下較佳，最好在 -40℃ 以下。玻璃轉換溫度愈低，則所得到之散熱材料之密著性與柔軟性有變高的傾向。又，玻璃轉換溫度可使用微差掃描熱量儀根據一般方法來測定。

本發明之構成單位，係指構成聚合體之單量體 1 分子之起源之最小單位。因此，具有加水分解性甲矽烷基之構成單位，係指在構成聚合體之單位中具有加水分解性甲矽烷基者。在構成單位中導入加水分解性甲矽烷基之方法，

可舉出前述之第 1 方法、第 2 方法。

(間)丙烯基系聚合體(A)中具有加水分解性甲矽烷基之構成單位所占有之比率以包含上限值 5 莫爾%程度左右為佳，而以 3 莫爾%以下左右更加，以在 1.5 莫爾%以下最佳。下限值以在 0.05 莫爾%以上為佳，0.1 莫爾%以上更佳，0.3 莫爾%以上最佳。藉由調整在前述上限值、下限值之範圍內，所得到之樹脂組合物的硬化性與可使用時間之平衡變的良好，所得到之散熱材料之硬化度之均一性、密著性與柔軟性有變高的傾向。

又，採用第 2 方法做為前述加水分解性甲矽烷基之導入方法而得到(間)丙烯基系聚合體(A)之情況時，該聚合體(A)中之具有加水分解性甲矽烷基之構成單位的比率計算方法，係根據具有：加水分解性甲矽烷基與具有 Y 官能基之化合物反應後之聚合性不飽合基與 X 官能基之單量體量來計算即可。

前述(間)丙烯基系聚合體(A)，例如，可藉由將一分子中具有聚合性不飽合基和加水分解性甲矽烷基之單量體，與周知的(間)聚丙烯酸酯共聚合來得到(第 1 方法)。其中，為使所得到之放熱材料之柔軟性增加，所以使用烷基的碳素數為 2~18 之(間)丙烯酸烷酯為佳。具體來說，可舉出乙基(間)丙烯酸酯、n-丙基(間)丙烯酸酯、i-丙基(間)丙烯酸酯、n-丁基(間)丙烯酸酯、i-丁基(間)丙烯酸酯、2-乙基己基(間)丙烯酸酯、n-己基(間)丙烯酸酯、n-戊基(間)丙烯酸酯、i-戊基(間)丙烯酸酯、辛基(間)丙烯酸酯、

i-辛基(間)丙烯酸酯、i-十四烷基(間)丙烯酸酯、十二烷基(間)丙烯酸酯、壬基(間)丙烯酸酯、i-壬基(間)丙烯酸酯、i-癸基(間)丙烯酸酯、三癸基(間)丙烯酸酯、十八酰基(間)丙烯酸酯、i-十八酰基(間)丙烯酸酯等。

這些烷基之碳數在 2~18 之(間)丙烯酸烷酯之使用量，在構成(間)丙烯基系聚合體之單量體成份 100 質量%中，以 50 質量%以上為佳，而以 70 質量%以上更佳，80 質量%以上最佳。

一分子中具有聚合性不飽合基和加水分解性甲矽烷基之單量體並沒有特別限定，但從與上述與(間)丙烯酸烷酯之共聚性的良好來看，以(間)丙烯基系單體以及乙烯基系單量體為佳。具有加水分解性甲矽烷基之(間)丙烯基系單量體，可舉出如 γ -甲基丙烯烴基丙基三甲氧矽烷，作為乙烯基系單量體，可舉出乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)矽烷等。特開昭 63-112642 號說明書中所記載之單量體也可使用。

前述(間)丙烯基系聚合體之(A)之分子量，係在藉由膠體色層分析儀(GPC)之聚苯乙烯換算下之重量平均分子量中，下限值以 1000 左右為佳，而以 3000 左右更佳，5000 左右最佳。上限值以 200 萬左右為佳，100 萬左右更佳，80 萬左右最佳。藉由訂定前述之上限值、下限值，樹脂組成物之黏度低作業性有變良好之傾向，樹脂組成物之硬化有可在短時間內進行之傾向，所得到之散熱材料之硬化度之均一性、密著性與柔軟性有提高之傾向。

本發明之樹脂組合物中，包含為了提高熱傳導性之熱傳導性填充物(B)(以下，僅稱為填充物)。作為填充物，可舉出例如無機系填充物(氧化鋁、氧化鎂、氧化鋅、碳化矽、氮化鋁、氮化硼、氮化矽、氫氧化鋁、氫氧化鎂、氧化矽等)、金屬系填充物(銀、銅、鋁、鐵、鋅、鎳、錫、以及它們的金屬合金等)、碳系填充物(碳、石墨等)等。在要求高電氣絕緣性的情況時，以僅使用無機系填充物為佳。前述填充物，可單獨使用或併用2種以上。

前述填充物之形狀可舉出有球狀、纖維狀、鱗片狀、平面狀、破碎狀、不定形狀等，並沒有特別限定。

前述填充物推薦使用熱傳導率優良者。例如，推薦使用熱傳導率在 $20\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上者。填充物之熱傳導率，係使用其燒結品，以Hot Disk法使用熱傳導率測定裝置(型號TPA-501;京都電子工業製)來測定。

前述填充物，在樹脂組合物100質量%中之比率，下限值以30質量%左右為佳，40質量%左右更佳，50質量%左右最佳。上限值以95質量%左右為佳，93質量%左右更佳，90質量%左右最佳。這些填充物在樹脂組合物中之比率愈高，則熱傳導率愈高散熱性能增加，但另一方面，散熱材料之柔軟性會降低，所以，例如，根據所要求之熱傳導率或硬度來調整填充物之含有量為佳。

前述填充物，為了要求在樹脂組合物中迅速均一地分散，以及根據必要提高其在樹脂組合物中之含有量，也可藉由矽烷處理等來進行表面處理。

在本發明之樹脂組合物中，為了促進該樹脂組合物之硬化，以含有硬化促進劑為佳。作為硬化促進劑，可使用眾所周知者，但其中，更以包含有機金屬化合物（以下，單純稱為金屬化合物）為佳。在化學遍覽應用篇改訂 3 版（日本化學會編集 丸善股份有限公司發行）記載之周期律表中，只要是具有 3A~7A、8、1B 族之過度金屬元素與屬於 2B~6B 之金屬元素之金屬化合物即可，可根據反應時間、反應溫度、樹脂組合物之組成等來適當選擇。其中，以錫、鈦為佳，而以錫較佳。這些金屬化合物可以只使用 1 種，也可以併用 2 種類以上。

作為錫之金屬化合物，可舉出例如：二丁基錫二月桂酸鹽、二丁基錫氧化物、二丁基錫二乙酸鹽、二丁基錫二(2-乙基己基鹽)、二己基錫二乙酸鹽、二辛基錫二月桂酸鹽、二甲基錫雙(乙硫醇酸異辛酯)鹽、鋅基酸錫等。

作為鈦金屬化合物，可舉出例如：鈦乙基乙酐乙酸鹽、二硫化四異丙烯鈦酸鹽、四-n-丙基鈦酸鹽、四(2-乙基己基羥基)鈦酸鹽、鈦乙酐丙酮鹽、辛烯乙二醇鈦酸、四甲基鈦酸鹽、三乙醇胺鈦酸鹽、鈦四乙酐丙酮鹽等。

金屬化合物，係對於(間)丙烯基系聚合體之(A)100 質量份，在樹脂組合物中，含有 0.001~3 質量份左右為佳，而以 0.003~2 質量份左右更佳，含有 0.005~1 質量份左右最佳。藉由調整在前述之範圍中，不會使所得到之散熱材料之各種物性低下而使促進硬化反應之效果變高(觸媒效果高)，而使樹脂組合物之硬化性與可使用時間之平衡良

好。又，所得之散熱材料之硬化度之均一性也變高。根據必要，為促進硬化反應，也可使用三級胺等有機金屬化合物以外之硬化促進劑。

本發明之樹脂組合物中，為了促進加水分解性甲矽烷基之加水分解，並縮小所得散熱材料之硬化度之差異，以添加水(例如離子交換水等)為佳。但是，由於空氣中之溼氣或是該樹脂組合物中已經存在之水分(例如包含於填充物中之水份)，使得加水分解充分進行之情況時，沒有添加水之必要。樹脂組合物中之水分量，在相對於在該樹脂組合物中之加水分解性甲矽烷基之當量未滿的情況時，添加水使樹脂組合物中之水分相對於該樹脂組合物中之加水分解性甲矽烷基之當量以上為佳。

在本發明之樹脂組合物中，以添加可塑劑為佳。藉由使用可塑劑，可以對硬化所得到之樹脂組合物散熱材料賦予更多一層之柔軟性。

本發明中可使用之可塑劑，例如，可使用含氯可塑劑、酯系可塑劑[例如臨苯二甲酸酯類、偏苯二甲酸酯類、均苯四甲酸酯類等之芳香族羧酸酯類；脂肪酸酯類、脂肪族一氯基酸酯類、脂肪族二氯基酸酯類、磷酸酯類等]、環氧系可塑劑、液狀橡膠、在常溫下(25℃)為液狀之高分子系可塑劑(例如重量平均分子量 5000 以下左右之高分子系可塑劑，以聚酯系可塑劑、丙烯系可塑劑)等。使用這些可塑劑時，也可以併用 2 種以上。

前述可塑劑，以在室溫(25℃)為液狀為佳，低溫(例如

-10℃左右，特別是在-20℃左右)也為液狀更佳，例如凝固點在 10℃左右以下(特別是在-20℃左右以下)者為佳。如此之可塑劑，耐寒性優良，即使在低溫下使用也可以維持可塑化效果。

更且，前述可塑劑，係耐熱性高之物，亦即在 150℃保持 3 小時時之質量減量 $[(\text{保持前之質量}-\text{保持後之質量})/\text{保持前之質量}]$ ，在 5 質量%以下左右為佳，在 3 質量%以下左右更佳，在 1 質量%以下左右最佳。使用質量減量少之可塑劑，散熱材料之柔軟性有可長期保持之傾向。所使用之可塑劑之質量減量，係可藉由在直徑有 5cm 之鋁製錶玻璃中放入該可塑劑 3 克，測定在加熱到 150℃之烤箱中保持 3 小時時之質量減量來求得。

前述可塑劑，係對於(間)丙烯基系聚合體(A)為 100 質量份之情況時，添加 5~400 質量份左右為佳。藉由調整在前述之範圍中，不會引起從散熱材料端之滲出，而可賦予散熱材料柔軟性。

本發明之(間)丙烯基系聚合體(A)，係使用周知之聚合開始劑，可以用塊狀聚合、溶液聚合、乳化聚合等眾所周知之聚合方法來聚合。其中，使用可塑劑之樹脂組合物之情況中，採用在可塑劑中聚合之聚合法的話，在一個製程即可得到(間)丙烯基系聚合體(A)與可塑劑之混合物之故，簡便所以較佳。當然，此混合物中也可以另外加入添加劑等。

在本發明之樹脂組合物中，以添加酸性化合物為佳。

若添加酸性化合物，則可得到例如：使填充物迅速地均一分散為可能而使生產性向上之效果、使樹脂組合物低黏度化而使填充物之高配合為可能而使所得硬化物之散熱(熱傳導)性能增加、還有可使樹脂組合物之製造時所含有之空氣可以簡便地除去之易脫泡性能之賦予效果、以及可使可使用時間之延長與調整變的容易之效果等。

作為酸性化合物，只要是在化學便覽基礎篇 II(日本化學會編集 丸善股份有限公司發行)所定義之 PK_a (酸解離常數)在 1.0 以上之顯示酸性之化合物即可，並沒有特別限定，但為了充分發揮本發明之效果，而以有機性酸性化合物為佳，特別是羧酸更佳。又，由於擔心樹脂組合物中之酸性化合物成為造成引起電氣・電子元件腐蝕之原因，為了在得到硬化物後使該硬化物中不殘存酸性化合物，所使用之酸性化合物以在常壓下沸點在 250°C 以下之羧酸更佳，特別是使用全碳數為 1~8 之羧酸為佳。又，在其中也包含置換體，可以只使用 1 種，也可以併用兩種以上。

沸點在 250°C 以下，全碳數為 1~8 之羧酸，可舉出有例如：蟻酸、醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、2-乙基己酸等。又，硬化溫度在 130°C 以下之情況時，以使用在常壓中沸點在 170°C 以下之羧酸為佳。

酸性化合物，係對於(間)丙烯基系聚合體(A)為 100 質量份之情況時，下限值以包含 0.005 質量份左右為佳，0.01 質量份更佳，0.03 質量份最佳。上限值以包含 5 質量份左右為佳，3 質量份更佳，2 質量份最佳。藉由控制在前述下

限值、上限值，發現前述酸性化合物之添加效果，例如，使樹脂組合物低黏度化而填充物的高配合變的可能，樹脂組合物製造時所包含之空氣可以簡便地除去。

本發明之樹脂組合物，可使用眾所周知的混練機來得到。例如，攪拌機、球磨機、斑白尼密煉機、利拿密煉機、加壓型利拿密煉機、二軸會練機等連續混練機等，而並沒有特別限定。又，根據必要，在混練時，也可以根據必要而將裝置內減壓，而除去包含在樹脂組合物中之空氣，一邊加熱一邊加壓來進行。

本發明之散熱材料，係使樹脂組合物成形成例如：薄片狀、帶狀、管狀、卷狀等希望之形狀硬化而得，其形狀、硬化方法、硬化裝置並沒有特別限定。樹脂組合物，係藉由包含於該樹脂組合物中之(間)丙烯基系聚合體(A)中之加水分解性甲矽烷基，根據空氣中的溼氣以及必要來添加水份而被加水分解引起縮合反應而硬化。前述散熱材料，舉例而言，可將樹脂組合物投入射出成形模具或分批式模具中，硬化成所希望的形狀來得到，也可藉由擠壓機或澆鑄等來使其硬化成薄片狀來得到。硬化溫度以 170°C 以下為佳，而以 150°C 以下更佳。成形為薄片狀之散熱薄片之情況，薄片的厚度以在 0.1mm 以上為佳， 10mm 以下為佳。而在 0.05mm 以上， 5mm 以下更佳。

本發明之散熱材料係使樹脂組合物硬化而得，該樹脂組合物之流動性大意味著低下的狀態，除了完全沒有流動性固化之狀態以外，也包括僅具有一點流動性(麥芽糖狀或

油灰狀)之狀態。又，散熱材料之使用方法，可先將樹脂組合物硬化後，舉例而言，使其介在於發熱體與散熱體之間來使用為佳。藉由如此使用，散熱材料之硬化度之差異所造成之各種物性(柔軟性或耐久性等)之差異有變小的傾向。

前述散熱材料，在加熱到 130°C 之烤箱中保持 500 小時之情況時之質量減量以在 5 質量%以下為佳，在 3 質量%以下更佳，在 2 質量%以下最佳。質量減量愈小，則作為散熱材料而言所必要之柔軟性可以長期保持。

前述散熱材料之熱傳導率，根據所要求的性能來適當設計即可，而以 $0.3\text{W/m}\cdot\text{K}\sim 20\text{W/m}\cdot\text{K}$ 為佳， $0.5\text{W/m}\cdot\text{K}\sim 15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 更佳。散熱材料之熱傳導率，可藉由迅速熱傳導率計(型號 QTM-500; 京都電子工業製)來測定。

在前述散熱材料中，為提高強度與操作性等，也可以在樹脂組合物之表面上含浸或附著無機纖維或有機纖維、各種薄膜等。

在本發明之樹脂組合物中，在成形材料領域中眾所周知的例如：強化纖維、無機充填劑、有機充填劑、聚合開始劑、聚合禁止劑、低收縮化劑、離型劑、增黏劑、消泡劑、濕潤分散劑、搖動變化劑、紫外線吸收劑、紫外線安定劑、氧化防止劑、磷系難燃化劑、鹵系難燃化劑、氫氧化鋁或氫氧化鎂等無機系難燃劑、耦合劑、顏料、染料、磁性體、帶電防止劑、電磁波吸收劑、膏狀油、石蠟、微晶蠟、高級脂肪油、熱軟化劑等之添加劑，只要不阻害本

發明之目的，任一種的使用皆為可能。

添加量的標準，以不違反本發明之目的之程度的量為佳，具體而言，對於樹脂組成物 100 質量份而言，添加劑之合計希望在 1000 質量份以下。較佳的添加量上限質為 900 質量份，更佳的上限質為 800 質量份。

本發明之液狀樹脂係意味著從本發明之散熱材料用樹脂組合物除去熱傳導性填充物(B)後，含有(間)丙烯基系聚合體(A)作為必須成分之散熱材料用樹脂組合物。在此液狀樹脂中，可以依照必要添加說明至此之可添加於散熱材料用樹脂組合物之各種化合物或添加劑。

【實施例】

以下藉由實施例來更詳細的說明本發明，但下述實施例並非限制本發明，在不逸脫前・後述之旨趣之範圍內而實施變更實施，皆包含於本發明之技術範圍內。又，在實施例以及比較例中，若沒特別說明，則「份」係指「質量份」，「%」係指「質量%」。

合成例 1

在具備溫度計、攪拌機、氣體導入管、回流冷凝氣以及滴下漏斗之容器中，加入 2-乙基己基丙烯酸酯 39.5 份，與作為具有聚合性不飽合機與加水分解性甲矽烷基之單量體之 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 0.5 份(全單量體中之具有加水分解性甲矽烷基之單量體之比率設定為 0.9 莫耳%)，作為可塑劑之偏苯二酸酯 50 份(旭電化工業社製；商品名「阿帝家塞材 C880」)，作為鏈傳遞劑之 α -甲基苯

乙烯二聚物 0.15 份，將容器內置換為氮氣。

升溫至 75℃，將作為聚合開始劑之二甲基-2,2'-偶氮(2-甲基丙烯酸酯)0.1 份與偏苯二酸酯 10 份(前述「阿帝家塞材 C880」)混合之物裝入低下漏斗，以 1.5 小時來滴下。再添加二甲基-2,2'-偶氮(2-甲基丙烯酸酯)0.03 份，升溫到 90℃，進行 2 小時之聚合。

在聚合結束前添加二丁基錫月桂酸鹽 0.1 份作為有機金屬化合物，吹入空氣，將系統冷卻使聚合終了而得到樹脂 A。藉由氣相層析儀(以下略稱為 GC)，殘存之 2-乙基己基丙烯酸酯為 0.1%，樹脂 A 中所含有之具有加水分解性甲矽烷基之丙烯基系聚合體之量為 39.9%。所得到之樹脂 A 在 25℃之黏度為 7200mPa·S。使用 GPC 所測得之聚合體之分子量，重量平均分子量 Mw 為 37.6 萬，數量平均分子量 Mn 為 10.1 萬。又，使用微差掃描熱量儀，根據一般方法測定之聚合體之玻璃轉換溫度為 -61℃。又，作為可塑劑使用之偏苯二酸酯(前述「阿帝家塞材 C880」)在加熱至 150℃之烤箱保持 3 小時之情況之質量減量為 0.4%。

合成例 2

在具備同於合成例 1 之容器中，裝入 2-乙基己基丙烯酸酯 38.5 份，與作為具有聚合性不飽合機與加水分解性甲矽烷基之單量體之 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 1.5 份(全單量體中之具有加水分解性甲矽烷基之單量體之比率設定為 2.8 莫耳%)，作為可塑劑之偏苯二酸酯 50 份(前述「阿帝家塞材 C880」)，作為鏈傳遞劑之 α -甲基苯乙烯

二聚物 0.15 份，除此之外，同於合成例 1 而得到樹脂 B。藉由 GC，殘存之 2-乙基己基丙烯酸酯為 0.1%，樹脂 B 中所含有之具有加水分解性甲矽烷基之丙烯基系聚合體之量為 39.9%。所得到之樹脂 B 在 25℃ 之黏度為 6800mPa·S。使用 GPC 所測得之聚合體之分子量，重量平均分子量 Mw 為 35.5 萬，數量平均分子量 Mn 為 9.2 萬。又，使用微差掃描熱量儀，根據一般方法測定之聚合體之玻璃轉換溫度為 -60℃。

合成例 3

在具備同於合成例 1 之容器中，裝入乙基丙烯酸酯 30.3 份，丁基甲基丙烯酸酯 9 份，與作為具有聚合性不飽合機與加水分解性甲矽烷基之單量體之 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 0.7 份(全單量體中之具有加水分解性甲矽烷基之單量體之比率設定為 0.8 莫耳%)，作為可塑劑之偏苯二酸酯 50 份(前述「阿帝家塞材 C880」)，作為鏈傳遞劑之 α -甲基苯乙烯二聚物 0.09 份，除此之外，同於合成例 1 而得到樹脂 C。藉由 GC，殘存之乙基丙烯酸酯為 0.1%，樹脂 C 中所含有之具有加水分解性甲矽烷基之丙烯基系聚合體之量為 39.9%。所得到之樹脂 C 在 25℃ 之黏度為 7000mPa·S。使用 GPC 所測得之聚合體之分子量，重量平均分子量 Mw 為 33.6 萬，數量平均分子量 Mn 為 8.2 萬。又，使用微差掃描熱量儀，根據一般方法測定之聚合體之玻璃轉換溫度為 8℃。

合成例 4

在具備同於合成例 1 之容器中，裝入 2-乙基己基丙烯酸酯 39.85 份，與作為具有聚合性不飽合機與加水分解性甲矽烷基之單量體之 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 0.15 份(全單量體中之具有加水分解性甲矽烷基之單量體之比率設定為 0.27 莫耳%)，作為可塑劑之偏苯二酸酯 50 份(前述「阿帝家塞材 C880」)，作為鏈傳遞劑之 α -甲基苯乙烯二聚物 0.15 份，除此之外，同於合成例 1 而得到樹脂 D。藉由 GC，殘存之 2-乙基己基丙烯酸酯為 0.1%，樹脂 D 中所含有之具有加水分解性甲矽烷基之丙烯基系聚合體之量為 39.9%。所得到之樹脂 D 在 25°C 之黏度為 6200mPa·S。使用 GPC 所測得之聚合體之分子量，重量平均分子量 M_w 為 35.1 萬，數量平均分子量 M_n 為 9.2 萬。又，使用微差掃描熱量儀，根據一般方法測定之聚合體之玻璃轉換溫度為 -60°C。

合成例 5

在具備同於合成例 1 之容器中，在具備溫度計、攪拌機、氣體導入管、回流冷凝氣以及滴下漏斗之容器中，加入 2-乙基己基丙烯酸酯 39.4 份，與羥乙基丙烯酸 0.6 份(全單量體中之具有氫氧基之單量體之比率設定為 2.3 莫耳%)，作為可塑劑之偏苯二酸酯 50 份(前述「阿帝家塞材 C880」)，作為鏈傳遞劑之 α -甲基苯乙烯二聚物 0.15 份，將容器內置換為氮氣。

升溫至 75°C，將作為聚合開始劑之二甲基-2,2'-偶氮(2-甲基丙烯酸酯)0.1 份與偏苯二酸酯 10 份(前述「阿帝

家塞材 C880」)混合之物裝入低下漏斗，以 1.5 小時來滴下。再添加聚合開始劑二甲基-2,2'-偶氮(2-甲基丙烯酸酯)0.03 份，升溫到 90℃，進行 2 小時之聚合。

在聚合結束前添加二丁基錫月桂酸鹽 0.05 份作為有機金屬化合物，吹入空氣，將系統冷卻使聚合終了而得到樹脂 E。藉由 GC，殘存之 2-乙基己基丙烯酸酯為 0.1%，樹脂 E 中所含有之具有氫氧基之丙烯基系聚合體之量為 39.9%。所得到之樹脂 E 在 25℃ 之黏度為 6100mPa·S。使用 GPC 所測得之聚合體之分子量，重量平均分子量 M_w 為 36.1 萬，數量平均分子量 M_n 為 9.1 萬。又，使用微差掃描熱量儀，根據一般方法測定之聚合體之玻璃轉換溫度為 -59℃。

合成例 6

在具備同於合成例 1 之容器中，裝入甲基丙烯酸甲酯 28.7 份，丁基丙烯酸酯 10.5 份，與作為具有聚合性不飽合機與加水分解性甲矽烷基之單量體之 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 0.8 份(全單量體中之具有加水分解性甲矽烷基之單量體之比率設定為 0.8 莫耳%)，作為可塑劑之偏苯二酸酯 50 份(前述「阿帝家塞材 C880」)，作為鏈傳遞劑之 α -甲基苯乙烯二聚物 0.1 份，除此之外，同於合成例 1 而得到樹脂 F。藉由 GC，殘存之甲基丙烯酸甲酯為 0.1%，樹脂 F 中所含有之具有加水分解性甲矽烷基之丙烯基系聚合體之量為 39.9%。所得到之樹脂 F 在 25℃ 之黏度為 6500mPa·S。使用 GPC 所測得之聚合體之分子量，重量

平均分子量 M_w 為 34.1 萬，數量平均分子量 M_n 為 8.1 萬。又，使用微差掃描熱量儀，根據一般方法測定之聚合體之玻璃轉換溫度為 37°C 。

實施例 1

將樹脂 A100 份，消泡劑 0.1 份(大化學公司製；商品名「A-515」)，離子交換水 0.1 份，熱傳導率為 $30\text{W/m}\cdot\text{K}$ 之氧化鋁 300 份(昭和電工公司製；型號 AS-10)作為熱傳導性填充物，以攪拌機(新東科學社製；型號 600G)，以回轉速度 300rpm 均一混練 5 分鐘。混練所得之樹脂組合物在 25°C 之可使用時間、脫泡性，係依照下述所示條件來測定，結果示於表 1。

接著，將以下述所示條件進行 5 分鐘之脫泡之樹脂組合物，藉由在施以離型處理之 PET 薄膜上使厚度可以成為 1mm 厚而設定之棒行塗布機來塗布。將所得之塗布物在 100°C 加熱 2 小時，而得到該樹脂組合物之薄片狀硬化物(散熱片)。此時，對於所得之薄片之硬化性、初期硬度、柔軟性、黏著性、熱傳導率、耐熱性，依照下述所示條件來評價，結果示於表 1。

實施例 2

在實施例 1 中，除了將樹脂 A 變更為樹脂 B 以外，其餘相同而得到樹脂組合物，以及該樹脂組合物之薄片狀硬化物(散熱片)。又，與實施例 1 做相同之評價，結果示於表 1。

實施例 3

在實施例 1 中，除了將樹脂 A 變更為樹脂 C 以外，其餘相同而得到樹脂組合物，以及該樹脂組合物之薄片狀硬化物(散熱片)。又，與實施例 1 做相同之評價，結果示於表 1。

實施例 4

在實施例 1 中，除了將樹脂 A 變更為樹脂 B 以外，更添加醋酸 0.2 份(沸點 119°C)做為酸性化合物，其餘相同而得到樹脂組合物，以及該樹脂組合物之薄片狀硬化物(散熱片)。又，與實施例 1 做相同之評價，結果示於表 1。

實施例 5

在實施例 1 中，除了將樹脂 A 變更為樹脂 D 以外，其餘相同而得到樹脂組合物，以及該樹脂組合物之薄片狀硬化物(散熱片)。又，與實施例 1 做相同之評價，結果示於表 1。

比較例 1

將樹脂 E100 份，消泡劑 0.1 份(大化學公司製；商品名「A-515」)，一分子中具有 2 個以上之異氰酸酯機之有機化合物之六甲撐二異氰酸酯 0.43 份(相當於與聚合體中之氫氧基量同當量之異氰酸酯量)，熱傳導率為 $30\text{W/m}\cdot\text{K}$ 之氧化鋁 300 份(昭和電工公司製；型號 AS-10)作為熱傳導性填充物，以同於實施例 1 之方法均一地混練，同於實施例 1，得到樹脂組合物，以及該樹脂組合物之薄片狀硬化物(散熱片)。又，與實施例 1 做相同之評價，結果示於表 1。所得到之薄片，在耐熱試驗中，與任一實施例相比

其硬度變化大，且產生可塑劑之漏出。因此，其結果為從耐久性的點來看還有改善的餘地。

比較例 2

在實施例 1 中，除了將樹脂 A 變更為樹脂 F 以外，其餘相同而得到樹脂組合物，以及該樹脂組合物之薄片狀硬化物（散熱片）。又，與實施例 1 做相同之評價，結果示於表 1。所得到之薄片，與任一實施例相比，得到薄片硬度高，而柔軟性差之結果。並且，得到與任一實施例相比，黏著性差之結果。

以下，表示各評價中之測定方法以及評價基準。

[在 25℃ 之可使用時間]

將適當量之所得之樹脂組合物放入燒杯，放入裝入了調溫至 25℃ 水之槽中（使水不要進到燒杯中），使用 B 型黏度計，在各既定時間進行黏度測定，黏度在從初期黏度值上升到 20% 以上時之時間為可使用時間。例如，可使用時間愈長，則可以一次大量生產，生產性優良。

[脫泡性]

將所得之樹脂組合物在真空度設定為 0.09MPa 之減壓乾燥器中，靜置脫泡 1 分鐘以及 5 分鐘，藉由目視來觀察樹脂組合物中所包含之氣泡之存在。目視沒有確認到氣泡之情況為○，就算是僅有確認到一點的情況皆判定為×。例如，在短時間之脫泡作業而沒有確認到氣泡的話，則其生產性優良。

[硬化性]

將在 100℃ 加熱 2 小時而得到之散熱片，依照下述基準評價。

○；薄片表面沒有凹凸或氣泡存在。

沒有可塑劑之漏出。

熱傳導性填充物無分離、沉澱而為均一。

薄片表面與中心部份之硬度差異小。

以上任一現象皆滿足之情況，評價為○。

x；可確認到以上任一種現象之情況。

[薄片之初期硬度]

根據 JIS K7312，使用高分子計器公司所製 asker 橡膠硬度計 C 型，散熱片的硬度在 25℃ 時測定。將硬度計之探針壓於試料中心，使其加壓面與試料密著之後不久之最大指示值作為硬度來採用。又，試料使用使散熱片成為 10mm 厚而基層之物。所得到的數值愈小即愈富柔軟性。

[薄片之柔軟性]

將散熱片從 PET 薄膜剝離，完全折成兩份，以下述基準來評價。

○；折成兩份時彎曲部分沒有龜裂。

x；折成兩份時灣區部分有龜裂。

[薄片之黏著性]

將散熱片以 1kg 之滾輪 1 往返加壓而貼附在鋁板上，在 25℃ 放置 1 小時後，將薄片以 90° 之方向用手從鋁板剝離時之剝離狀況用以下的基準來測定。

○；不容易剝離。

× ；容易剝離。

[薄片之初期熱傳導率]

用迅速熱傳導率計(京都電子工業製；型號 QTM-500)來測定。測試試料使用使散熱片成為 10mm 厚而基層之物。測定係在 25℃ 進行。

[耐熱性]

將散熱片置於設定在 130℃ 之烤箱中保持 500 小時後，測定薄片之質量減量、硬度、熱傳導率。質量減量(%), 係由[測定前之質量－測定後之質量]/測定前之質量] × 100 來求得。硬度，係以同於初期硬度之方法來測定。耐熱性試驗前(薄片初期硬度)與試驗後之硬度差(Δ 硬度)愈小，則經過長期間仍保有柔軟性。熱傳導率，係用同於薄片之初期熱傳導率之方法來測定。又，耐熱試驗後之可塑劑之漏出之有無係藉由目視來判定。

[耐久性]

求得散熱片之初期硬度與耐熱性試驗後之薄片硬度之硬度差(Δ 硬度)。此值愈小，則薄片之柔軟性愈可以經過長期保持，所以在將該薄片介在於發熱體與散熱體之間之情況，與它們之接觸面積可以長期保持，其結果，從發熱體到散熱體之熱傳導效率不會降低，具有長期間安定之放熱性(具有耐久性)。

又，表 1 所使用之略號具有以下的意義。

HDI：六甲撐二異氰酸酯

A515：大化學公司製 消泡劑；「A-515」

△ 硬度：薄片初期硬度值與耐熱性試驗後之薄片硬度
值之硬度差

【表 1】

	實施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
樹脂 A	100						
樹脂 B		100		100			
樹脂 C			100				
樹脂 D					100		
樹脂 E						100	
樹脂 F							100
HDI						0.43	
A515	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
醋酸				0.2			
離子交換水	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1
氧化鋁	300	300	300	300	300	300	300
脫泡性							
1 分	×	×	×	○	×	×	×
5 分	○	○	○	○	○	○	○
可使用時間(25°C)	25 小時	0.5 小時	25 小時	6 小時	4.0 小時	1.5 小時	3 小時
硬化性	○	○	○	○	○	○	○
薄片初期硬度(C 硬度)	29	39	30	38	19	38	62
薄片柔軟性	○	○	○	○	○	○	×
薄片黏著性	○	○	○	○	○	○	○
薄片初期傳導率(W/m·K)	1.30	1.28	1.26	1.29	1.28	1.28	1.25
耐熱性(130°C/500 小時)							
重量減量(%)	0.41	0.35	0.36	0.37	0.41	0.58	0.44
薄片硬度(C 硬度)	30	42	33	40	21	20	68
熱傳導率(W/m·K)	1.31	1.32	1.31	1.28	1.29	1.19	1.24
有無漏出	無	無	無	無	無	有	無
耐久性(△硬度)	1	3	3	2	2	18	6

如表 1 明顯的表示，在本發明例，係可效率良好地得

到硬化性、柔軟性、黏著性、熱傳導率、耐久性優良之散熱材料用樹脂組合物以及其硬化物之散熱材料。另一方面，任一比較例與實施例相比，很明顯的，柔軟性、黏著性、耐久性仍很改善的餘地。

本發明之散熱材料用樹脂組合物以及其硬化物之散熱材料，係配合(間)丙烯酸系聚合體(A)與熱傳導性填充物(B)來成為散熱材料用樹脂組合物，(A)具有加水分解性甲矽烷基，且玻璃轉換溫度在 10°C 以下之故，而成功有效率地得到硬化性、作業性等優良之散熱材料用樹脂組合物，以及其硬化物之黏著性、柔軟性、熱傳導性、耐久性也良好之放熱材料。因此，使其介在於 PDP、電氣・電子元件等之發熱體與散熱葉片、散熱片、金屬板等之散熱體之間，可用於使 PDP、電氣・電子元件等之發熱散熱之用途。

【圖示簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94108165

※申請日期：94.3.17

※IPC 分類：C08L³³/06, 10/00
C08K³/00, 5/00
H01L²³/37

一、發明名稱：(中文/英文)

用於散熱材料之樹脂組合物以及散熱材料/Resin composition for
radiating material and radiating material

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本觸媒股份有限公司/NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

柳田浩/HIROSHI YANAGIDA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市中心區高麗橋 4 丁目 1 番 1 號

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

川田雄一/YUICHI KAWATA

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

96.1.15
年 月 日 修(更)正 替換頁

五、中文發明摘要：

本發明係提供硬化性等優良之散熱材料用樹脂組合物，以及使此散熱材料用樹脂組合物硬化後所得到之密著性、柔軟性、熱傳導性、耐久性優良之散熱材料，本發明之散熱材料用樹脂組合物，係配合(間)丙烯酸系聚合體(A)與熱傳導性填充物(B)來成為散熱材料用樹脂組合物，其特徵在於：前述(間)丙烯酸系聚合體(A)具有加水分解性甲矽烷基，且玻璃轉換溫度在 10°C 以下。

六、英文發明摘要：

The invention provides a resin composition for radiating material which is superior in hardenability and the like and a radiating material which is obtained by curing this resin composition for radiating material and is superior in adhesion, flexibility, heat conductivity and durability. The resin composition for radiating material according to the present invention comprises a (meth) acrylic polymer (A) and a heat conductive filler (B), wherein the (meth) acrylic polymer (A) has a hydrolysable silyl group and a glass transition temperature of 10°C or less.

公告

十、申請專利範圍：

1. 一種散熱材料用樹脂組合物，配合(間)丙烯酸系聚合體(A)與熱傳導性填充物(B)而成，

其特徵在於：

前述(間)丙烯酸系聚合體(A)具有加水分解性甲矽烷基，且玻璃轉換溫度在 10°C 以下，其中於該樹脂組合物 100 質量%中，熱傳導性填充物(B)為 30~90 質量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之散熱材料用樹脂組合物，其中，前述(間)丙烯酸系聚合體(A)，係在該聚合體(A)中，具有加水分解性甲矽烷基之構成單位所占有之比率為 0.05~5 莫耳%。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之散熱材料用樹脂組合物，其中，更包含在 150°C 保持 3 小時時，質量減量在 5 質量%以下之可塑劑。

4. 一種液狀樹脂，用於申請專利範圍第 1 項之散熱材料用樹脂組合物，

其特徵在於：

含有 100 質量份之前述(間)丙烯酸系聚合體(A)與 5~400 質量份之可塑劑。

5. 一種散熱材料，其特徵在於：係由申請專利範圍第 1 項之散熱材料用樹脂組合物硬化所得。