(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2021-523965
(P2021-523965A)
(43)公表日　令和3年9月9日(2021.9.9)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00	4H017
C08K 3/013	(2018.01)	C08K	3/013	4J002
C08K 9/04	(2006.01)	C08K	9/04	
C08L 71/02	(2006.01)	C08L	71/02	
C08K 5/521	(2006.01)	C08K	5/521	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 24 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-564246 (P2020-564246)
(86)(22)出願日　令和1年5月10日 (2019.5.10)
(85)翻訳文提出日　令和2年11月13日 (2020.11.13)
(86)国際出願番号　PCT/IB2019/053877
(87)国際公開番号　WO2019/220287
(87)国際公開日　令和1年11月21日 (2019.11.21)
(31)優先権主張番号　62/670,917
(32)優先日　平成30年5月14日 (2018.5.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)

(71)出願人　505005049
スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ州　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター
(74)代理人　100110803
弁理士　赤澤　太朗
(74)代理人　100135909
弁理士　野村　和歌子
(74)代理人　100133042
弁理士　佃　誠玄
(74)代理人　100171701
弁理士　浅村　敬一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】制御硬化熱伝導性ギャップフィラー材料

(57)【要約】
制御硬化熱伝導性ギャップフィラー材料が、硬化の方法とともに記載される。硬化剤、及び硬化剤を製造する方法が更に記載される。

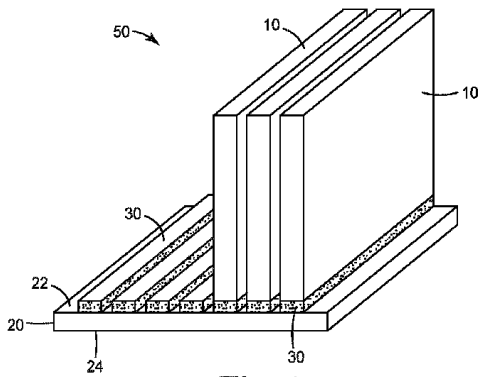
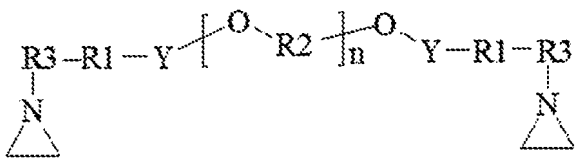


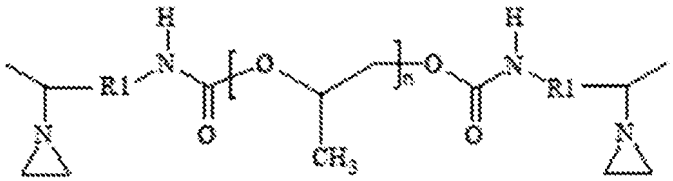
Fig. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
マトリックスポリマーと、熱伝導性フィラーと、酸化亜鉛の粒子上に堆積された亜鉛トシレートを含む硬化剤と、を含む制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項２】
前記硬化剤が、５～５０ミクロンの長軸寸法を有する、請求項１に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項３】
前記硬化剤及び前記熱伝導性フィラーを含む開始剤ペーストと、前記マトリックスポリマーを含むベース成分と、を含み、前記開始剤ペースト中の硬化剤の濃度が、前記開始剤ペーストの総重量に基づいて０．１～５．０重量％である、請求項１又は２に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項４】
前記開始剤ペースト中の硬化剤の濃度が、前記開始剤ペーストの総重量に基づいて０．１～３．５重量％である、請求項３に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項５】
前記開始剤ペースト中の硬化剤の濃度が、前記開始剤ペーストの総重量に基づいて０．１～１．５重量％である、請求項３又は４に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項６】
前記硬化剤及び前記熱伝導性フィラーを含む開始剤ペーストと、前記マトリックスポリマーを含むベース成分と、を含み、前記開始剤ペースト中の亜鉛トシレートの濃度が、前記開始剤ペーストの総重量に基づいて０．０５～２．０重量％である、請求項１～５のいずれか一項に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項７】
前記開始剤ペースト中の亜鉛トシレートの濃度が、前記開始剤ペーストの総重量に基づいて０．１～２．０重量％である、請求項６に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項８】
前記開始剤ペースト中の亜鉛トシレートの濃度が、前記開始剤ペーストの総重量に基づいて０．１～１．５重量％である、請求項６又は７に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項９】
前記マトリックスポリマーが、少なくとも１つのアジリジノ官能性ポリエーテルポリマーを含む、請求項１～８のいずれか一項に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項１０】
前記少なくとも１つのアジリジノ官能性ポリエーテルポリマーが、式：
【化１】



（式中、Ｒ１は共有結合又はアルキレン基であり、
各Ｒ２はアルキレン基からなる群から独立して選択され、
Ｒ３は直鎖アルキレン基又は分枝鎖アルキレン基であり、
Ｙは二価の結合基であり、
ｎは、前記ポリエーテルポリマーの計算された分子量が１モル当たり２０００～１０，０００グラムであるように選択される整数である）を有する、請求項９に記載の制御硬化

熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項１１】
前記少なくとも１つのポリエーテルポリマーが、式：
【化２】



を有する、請求項１０に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項１２】
各Ｒ２が、２～６個の炭素原子を有する直鎖アルキレン基からなる群から独立して選択される、請求項１１に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項１３】
前記熱伝導性ギャップフィラーが、前記熱伝導性ギャップフィラーの総体積に基づいて少なくとも５０体積％の前記熱伝導性フィラーを含む、請求項１～１２のいずれか一項に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項１４】
前記熱伝導性ギャップフィラーが、前記熱伝導性ギャップフィラーの総体積に基づいて少なくとも６５体積％の前記熱伝導性フィラーを含む、請求項１～１３のいずれか一項に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項１５】
難燃性可塑剤を更に含む、請求項１～１４のいずれか一項に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項１６】
前記液体難燃性可塑剤が、一般式ＯＰ（ＯＲ１）（ＯＲ２）（ＯＲ３）（式中、Ｒ１、Ｒ２及びＲ３のそれぞれは、Ｃ１～Ｃ１０脂肪族基、Ｃ６～Ｃ２０アリール基、Ｃ７～Ｃ３０アルキルアリール基、及びＣ７～Ｃ３０アリールアルキル基から独立して選択される）を有する、請求項１５に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項１７】
前記液体難燃性可塑剤が、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェートである、請求項１６に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物。
【請求項１８】
請求項１～１７のいずれか一項に記載の第１の熱伝導性ギャップフィラーの第１の層によって第１のベースプレートに接続された複数のバッテリーセルを備える、バッテリーモジュール。
【請求項１９】
硬化剤を調製する方法であって、
ある量の酸化亜鉛を溶媒中に分散させて分散酸化亜鉛を提供することと、
ある量のパラ－トルエンスルホン酸を前記分散酸化亜鉛に添加して反応混合物を得ることと、
前記反応混合物を反応期間にわたって加熱し及び撹拌することと
を含み、酸化亜鉛の量の、パラ－トルエンスルホン酸の量に対するモル比が、４～１５である、方法。
【請求項２０】
前記溶媒が、液体難燃性可塑剤を含む、請求項１９に記載の方法。
【請求項２１】
前記液体難燃性可塑剤が、リン酸アルキルエステルである、請求項２０に記載の方法。
【請求項２２】
前記リン酸アルキルエステルが、一般式ＯＰ（ＯＲ１）（ＯＲ２）（ＯＲ３）（式中、

Ｒ１、Ｒ２及びＲ３のそれぞれは、Ｃ１～Ｃ１０脂肪族基（芳香環なし）及びＣ６～Ｃ２０アリール基、Ｃ７～Ｃ３０アルキルアリール基、並びにＣ７～Ｃ３０アリールアルキル基から独立して選択される）を有する、請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
前記液体難燃性可塑剤が、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェートである、請求項２２に記載の方法。
【請求項２４】
制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物を調製する方法であって、
請求項１９～２３に記載の方法のいずれかに従って硬化剤を調製することと、更に、
前記硬化剤を、熱伝導性フィラーの存在下で、マトリックスポリマーと混合することとを含む、方法。
【請求項２５】
前記硬化剤を前記マトリックスポリマーと混合する前に、前記熱伝導性フィラーを前記硬化剤と混合することを更に含む、請求項２４に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は、制御硬化熱伝導性ギャップフィラー材料に関する。
【発明の概要】
【０００２】
一態様では、本出願は、酸化亜鉛の粒子上に堆積された亜鉛トシレートを含む硬化剤に関する。本出願はまた、硬化剤を調製する方法、硬化剤を含む制御硬化熱伝導性ギャップフィラー材料、及びこのような制御硬化熱伝導性ギャップフィラー材料を調製する方法にも関する。
【０００３】
本明細書に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー材料は、バッテリーアセンブリなどの電子用途での使用に好適であり得る。
【図面の簡単な説明】
【０００４】
【図１】本開示のいくつかの実施形態に係る例示的なバッテリーモジュールのアセンブリを示す。
【０００５】
【図２】図１に対応する組み立てられたバッテリーモジュールを示す。
【０００６】
【図３】本開示のいくつかの実施形態に係る例示的なバッテリーサブユニットのアセンブリを示す。
【０００７】
【図４ａ】酸化亜鉛、本明細書に記載の硬化剤、及び化学量論の亜鉛トシレート結晶の走査型電子顕微鏡画像である。
【図４ｂ】酸化亜鉛、本明細書に記載の硬化剤、及び化学量論の亜鉛トシレート結晶の走査型電子顕微鏡画像である。
【図４ｃ】酸化亜鉛、本明細書に記載の硬化剤、及び化学量論の亜鉛トシレート結晶の走査型電子顕微鏡画像である。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
一態様では、本発明者らは、特定の硬化剤の使用が、制御硬化材料の製造を可能にすると判定した。これらの系はまた、本明細書に記載の硬化剤とは対照的に、化学量論の亜鉛トシレートの使用を提供する従来技術の系よりも効率的な硬化系である。このような制御可能な効率的な硬化特性は、自動化アセンブリがこのような制御を必要とする任意の方法において極めて重要であり得る。例えば、バッテリーセル及びアセンブリの製造プロセス

の間、バッテリーセル及びアセンブリは、空間で操作されてもよい（例えば、移動させる、回転させるなど）。このような移動は、ギャップフィラー材料中でいくらかの程度の安定性を必要として、それらがクリープしないこと、又はそうでなければ予測不可能な方法で変形しないことを確実にする。

【０００９】

制御硬化熱伝導性ギャップフィラー材料の硬化特性、転じて流動特性（例えば、粘度）を予測する必要性は、業界において、このようなバッテリーセル及びバッテリーアセンブリを製造する重要な必要性を表す。更に、製造工程を最小限に抑え、構成要素の材料の取り扱いの容易さを向上させることがきわめて望ましい。固体添加剤を最小限に抑えながらこの制御硬化を達成することは、コスト、製品の複雑性の点で有益であり得、熱伝導性フィラーの高い担持量を可能にする（より高い熱伝導率の達成を可能にする）ことができる。これらの必要性は、本明細書に記載の硬化剤によって対処される。

【００１０】

熱伝導性材料とは、材料が１．５Ｗ／ｍＫ超の熱伝導率を有するがその範囲の上端が特に限定されないことを意味する。

【００１１】

本明細書に記載の硬化剤は、酸化亜鉛の粒子上に堆積された亜鉛トシレートを含む。これは、１：２塩（すなわち、$Zn(Tos)_2$）である化学量論の亜鉛トシレート結晶とは区別される。本明細書に明示されているように、酸化亜鉛の粒子上に堆積された亜鉛トシレートを含む硬化剤の硬化特性は、適度に予測可能な挙動（ポットライフ及び硬化時間）を示し、これは、化学量論的亜鉛トシレートで硬化するよりも効率的である（すなわち、同様の硬化特性が、より少量の硬化剤で達成され得る）。

【００１２】

化学量論の亜鉛トシレート結晶が使用される場合、予測可能な硬化特性を与えるために、それらは一貫したサイズに粉砕されるべきであることが観察されている。本明細書に記載の本発明の硬化剤では、亜鉛トシレートは酸化亜鉛の粒子上にある。したがって、使用前に硬化剤を粉砕する必要はない。これは、より容易な取り扱い、より効率的な製造、予測可能な硬化特性、及びより効率的な硬化へと至らせる。

【００１３】

本明細書で使用するとき、制御硬化材料は、ポットライフ（硬化を開始する時間）及び／又は硬化時間が、硬化剤の濃度を変化させることによって、一貫して制御され得る。更に、使用前に硬化剤を粉砕する必要がないため、それらは、より予測可能な硬化特性、より効率的な製造、及びより容易な取り扱いを呈する。

【００１４】

難燃性可塑剤が液体として本明細書に記載される場合、可塑剤がその使用条件下で液体であることが意味される。例えば、組成物が２５℃及び１気圧で配合されている場合、難燃性可塑剤はこのような条件下で液体である。

【００１５】

本明細書に記載の熱伝導性ギャップフィラーは、バッテリー及びバッテリーアセンブリ、具体的には電気自動車及びハイブリッド電気自動車で使用されるバッテリーの種類に特に好適である。しかしながら、この組成物の有用性は、そのように限定されることはない。本明細書に記載の熱伝導性ギャップフィラーは、このような材料が、例えば、電子機器（例えば、民生用電子機器、サーバ冷却）用途において使用される場合に、使用を見出すことができる。

【００１６】

熱管理は、多くの電子機器用途において重要な役割を果たす。例えば、バッテリーアセンブリの適切な熱管理は、性能、信頼性、及び安全性における対処課題に寄与する。これは、バッテリーセルがバッテリーモジュール内で組み立てられる第１のレベルの熱管理と、これらのモジュールがバッテリーサブユニット又はバッテリーシステム内に組み立てられる第２のレベルの熱管理との両方を含む。熱管理はまた、バッテリー制御ユニット及び

非バッテリーの電子機器用途の冷却においても重要であり得る。

【００１７】

現在、バッテリーアセンブリの熱管理は、硬化性液体ギャップフィラー又はパッドに依存している。硬化性液体は組み立て中に流れ出し、硬化前に寸法変動に適合することができる。また、液体は組み立て時に適用することができ、より柔軟な設計を可能にする。

【００１８】

組み立て中の代表的なバッテリーモジュールの構成要素を図１に示し、組み立てられたバッテリーモジュールを図２に示す。バッテリーモジュール５０は、複数のバッテリーセル１０を第１のベースプレート２０上に配置することによって形成される。概ね、例えば、ハードケース角型セル又はポーチ型セルを含む、任意の既知のバッテリーセルが使用されてもよい。バッテリーモジュールに関連するセルの数、寸法、及び位置は、特定の設計及び性能要件を満たすように調整されてもよい。ベースプレートの構造及び設計は周知であり、意図される用途に好適な任意のベースプレート（典型的には金属ベースプレート）を使用することができる。

【００１９】

バッテリーセル１０は、本開示による第１の熱伝導性ギャップフィラーの第１の層３０を介して第１のベースプレート２０に接続される。本明細書に記載されるように、このような制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物は、マトリックスポリマーと、熱伝導性フィラーと、酸化亜鉛の粒子上に堆積された亜鉛トシレートを含む硬化剤と、を含んでもよい。

【００２０】

第１の熱伝導性ギャップフィラーの第１の層３０は、バッテリーセルがバッテリーモジュール内で組み立てられる第１のレベルの熱管理を提供する。電圧差（例えば、最大２．３ボルトの電圧差）がバッテリーセルと第１のベースプレートとの間で起こり得るため、ブレークスルー電圧は、この層の重要な安全上のフィーチャであり得る。したがって、いくつかの実施形態では、セラミック（典型的にはアルミナ及び窒化ホウ素）のような電気絶縁性フィラーが、第１の熱伝導性ギャップフィラーでの使用に好ましい場合がある。

【００２１】

いくつかの実施形態では、層３０は、図１に示すように、第１のベースプレート２０の第１の表面２２に適用された第１の熱伝導性ギャップフィラーの個々のパターンを含んでもよい。例えば、バッテリーセルの所望のレイアウトに対応するギャップフィラーのパターンが、ベースプレートの表面に適用されてもよい（例えば、ロボットによって適用されてもよい）。第１の層は、第１のベースプレートの第１の表面の全て又は実質的に全てを覆う第１の熱伝導性ギャップフィラーのコーティングとして形成されてもよい。あるいは、第１の層は、第１の熱伝導性ギャップフィラーをバッテリーセルに直接適用し、次いで、それらを第１のベースプレートの第１の表面に取り付けることによって形成されてもよい。

【００２２】

図１に示す組み立て工程中、第１の熱伝導性ギャップフィラーは、まだ完全に硬化していない。これにより、個々のバッテリーセルが、所望のレイアウトを達成するために必要に応じて配置及び再配置されることが可能になる。完全に硬化していない熱伝導性ギャップフィラーのレオロジー挙動は、ギャップフィラーを流動させ、個々のバッテリーセル内及び個々のバッテリーセル間の寸法変動（許容誤差）に適応させることを助ける。

【００２３】

いくつかの実施形態では、ギャップフィラーは、最大２ｍｍ、最大４ｍｍ、又は更にはそれ以上の寸法変動に適応する必要があり得る。したがって、いくつかの実施形態では、第１の熱伝導性ギャップフィラーの第１の層は、少なくとも０．０５ｍｍ厚、例えば、少なくとも０．１ｍｍ、又は更には少なくとも０．５ｍｍ厚である。ブレークスルー電圧を高めるには、ギャップフィラーの電気的特性に応じて、より厚い層、例えば、いくつかの実施形態では、少なくとも１ｍｍ厚、少なくとも２ｍｍ厚、少なくとも３ｍｍ厚、少なく

とも４ｍｍ厚、又は更には少なくとも５ｍｍ厚が必要である場合がある。概ね、ギャップフィラーを通じた熱伝導を最大化し、コストを最小限に抑えるために、ギャップフィラー層は可能な限り薄くし、それでもなお第１のベースプレート２０との良好な（熱）接触を確実にしなければならない。したがって、いくつかの実施形態では、第１の層は、６ｍｍ厚以下、例えば、５ｍｍ厚以下、又は更には３ｍｍ厚以下である。

【００２４】

いくつかの実施形態では、制御硬化熱伝導性ギャップフィラーは、その未硬化状態でずり減粘挙動を呈する。これは、例えば、スプレー、ジェット、又はロールコーティングによるギャップフィラーの均一な適用を補助することができる。このレオロジー挙動は、従来のロボット技術を使用してギャップフィラーを適用させることを助けることができる。ずり減粘はまた、最終的な硬化が達成される前に定位置にバッテリーセルを依然として保持しながら、より容易な移動を可能にすることによって個々のバッテリーセルの位置決めを容易にすることを助けることができる。

【００２５】

制御硬化熱伝導性ギャップフィラーが硬化すると、バッテリーセルはより堅固に定位置に保持される。そのため、ギャップフィラーのいわゆるポットライフを予測及び制御することができることが重要である。更に、硬化が完了すると、バッテリーセルは、図２に示すように、それらの所望の位置に最終的に固定される。したがって、製造プロセスをより良好に自動化するために、いわゆる硬化時間を予測及び制御することも可能であることが重要である。

【００２６】

輸送及び更なるハンドリングのために、バンド４０などの更なる要素を使用してセルを固定してもよい。

【００２７】

概ね、熱伝導性ギャップフィラーは、典型的な適用条件で、例えば、高温又は化学線（例えば、紫外光）を必要とせずに硬化することが望ましい。いくつかの実施形態では、第１の熱伝導性ギャップフィラーは、３０℃以下、例えば、２５℃以下、又は更には２０℃以下で硬化する。当然のことながら、これは、製造プロセスにおいて、より高い温度又はより低い温度が利用できないことを意味するものではなく、硬化時間は、より高い温度又はより低い温度の使用によってそれぞれ減少又は増加し得る。また、硬化温度は、硬化特性を制御するために硬化プロセス全体を通して変化し得る。

【００２８】

製造要件に応じて、硬化までの時間は、７２時間以下、４８時間以下、又は更には２４時間以下である。硬化までの時間は、更には、６０分以下、例えば４０分以下、又は更には２０分以下であり得る。非常に急速な硬化（例えば、５分未満、又は更には１分未満）は、いくつかの用途に好適であり得るが、いくつかの実施形態において、バッテリーセルの配置及び再配置のための時間を見込むために、少なくとも５分、例えば少なくとも１０分、又は更には少なくとも１５分の開放時間が望ましい場合がある。更に、製造プロセスの詳細に応じて、硬化は、実際に、少なくとも６０分、少なくとも９０分、又は更には少なくとも２時間の開放時間を有することが重要であり得る。

【００２９】

図３に示すように、複数のバッテリーモジュール５０、例えば、図１及び図２に関連して図示及び説明されたものは、バッテリーサブユニット１００を形成するように組み立てられる。特定のバッテリーサブユニットに関連するモジュールの数、寸法、及び位置は、特定の設計及び性能要件を満たすように調整されてもよい。第２のベースプレートの構造及び設計は周知であり、意図される用途に好適な任意のベースプレート（典型的には金属ベースプレート）を使用することができる。

【００３０】

個々のバッテリーモジュール５０は、第２の熱伝導性ギャップフィラーの第２の層１３０を介して第２のベースプレート１２０上に配置されて結合され、これは、本明細書に記

載の硬化剤を含む制御硬化熱伝導性ギャップフィラーであり得る。

【００３１】

第２の熱伝導性ギャップフィラーの第２の層１３０は、第１のベースプレート２０の第２の表面２４（図１及び２を参照）と、第２のベースプレート１２０の第１の表面１２２との間に配置される。第２の熱伝導性ギャップフィラーは、バッテリーモジュールがバッテリーサブユニット内に組み立てられる第２のレベルの熱管理を提供する。第２の熱伝導性ギャップフィラーは、制御硬化熱伝導性ギャップフィラーであってもよい。更に、このレベルでは、ブレークスルー電圧は必要条件でなくてもよい。したがって、いくつかの実施形態では、黒鉛及び金属フィラーなどの導電性フィラーを、単独で、又はセラミックのような電気絶縁性フィラーと組み合わせて使用することができる。

【００３２】

第２の層１３０は、図３に示すように、第２のベースプレート１２０の第１の表面１２２の全て又は実質的に全てを覆う第２の熱伝導性ギャップフィラーのコーティングとして形成されてもよい。あるいは、第２の層は、第２のベースプレートの表面に適用される第２の熱伝導性ギャップフィラーの個々のパターンを含んでもよい。例えば、バッテリーモジュールの所望のレイアウトに対応するギャップフィラーのパターンが、第２のベースプレートの表面に適用されてもよい（例えば、ロボットによって適用されてもよい）。代替的な実施形態では、第２の層は、第２の熱伝導性ギャップフィラーを第１のベースプレート２０の第２の表面２４（図１及び２を参照）に直接適用し、次いでモジュールを第２のベースプレート１２０の第１の表面１２２に取り付けることによって形成されてもよい。

【００３３】

組み立て工程中、第２の熱伝導性ギャップフィラーは、まだ完全に硬化していない。これにより、個々のバッテリーモジュールが、所望のレイアウトを達成するために、必要に応じて配置及び再配置されることが可能になる。第２の熱伝導性ギャップフィラーが硬化し続けると、バッテリーモジュールは、それらが最終的にそれらの所望の位置に固定されるまで、より堅固に定位置に保持される。そのため、ギャップフィラーのいわゆるポットライフ及び硬化時間を予測及び制御することができることが重要である。

【００３４】

第２の熱伝導性ギャップフィラーは、その未硬化の（又は完全に硬化していない）状態において、ずり減粘挙動を呈し得る。これにより、例えば、スプレー、ジェット、又はロールコーティングによって、第２のベースプレートの表面へのギャップフィラーの均一な適用を助けることができる。このレオロジー挙動は、従来のロボット技術を使用して第２のベースプレートの表面にギャップフィラーを適用させることを助けることができる、又は、最終的な硬化が達成される前に定位置にモジュールを依然として保持しながら、より容易な移動を可能にすることによって、個々のバッテリーモジュールの位置決めを容易にすることを助けることができる。

【００３５】

液体で未硬化の熱伝導性ギャップフィラーを使用して開始することはまた、ギャップフィラーを流動させ、個々のバッテリーモジュール内、及び個々のバッテリーモジュールの間の、様々な寸法変動（許容誤差）に適応させることも助ける。したがって、いくつかの実施形態では、第２の熱伝導性ギャップフィラーの層は、少なくとも０．０５ｍｍ厚、例えば、少なくとも０．１ｍｍ厚、又は更には少なくとも０．５ｍｍ厚である。いくつかの実施形態では、必要な機械的強度を提供するために、より厚い層、例えば、いくつかの実施形態では、少なくとも１ｍｍ厚、少なくとも２ｍｍ厚、少なくとも３ｍｍ厚、少なくとも４ｍｍ厚、又は更には少なくとも５ｍｍ厚が必要とされ得る。概ね、ギャップフィラーを介した熱伝導を最大化し、コストを最小限に抑えるために、第２の層は可能な限り薄くし、それでもなお良好な接触を確実にしなければならない。したがって、いくつかの実施形態では、第２の層は、５ｍｍ厚以下、例えば、４ｍｍ厚以下、又は更には２ｍｍ厚以下である。

【００３６】

概ね、熱伝導性ギャップフィラーは、典型的な適用条件で、例えば、高温又は化学線（例えば、紫外光）を必要とせずに硬化することが望ましい。いくつかの実施形態では、第１の熱伝導性ギャップフィラーは、３０℃以下、例えば、２５℃以下、又は更には２０℃以下で硬化する。当然のことながら、これは、製造プロセスにおいて、より高い温度又はより低い温度が利用できないことを意味するものではなく、硬化時間は、より高い温度又はより低い温度の使用によってそれぞれ減少又は増加し得る。また、硬化温度は、硬化特性を制御するために硬化プロセス全体を通して変化し得る。

【００３７】

製造要件に応じて、硬化までの時間は、７２時間以下、４８時間以下、又は更には２４時間以下である。硬化までの時間は、更には、６０分以下、例えば、４０分以下、又は更には２０分以下であり得る。非常に急速な硬化（例えば、５分未満、又は更には１分未満）は、いくつかの用途に好適であり得るが、いくつかの実施形態において、バッテリーセルの配置及び再配置のための時間を見込むために、少なくとも５分、例えば少なくとも１０分、又は更には少なくとも１５分の開放時間が所望され得る。更に、製造プロセスの詳細に応じて、硬化は、実際に、少なくとも６０分、少なくとも９０分、又は更には少なくとも２時間の開放時間を有することが重要であり得る。

【００３８】

組み立てられたバッテリーサブユニットは、更なる構造体を形成するために、組み合わせられてもよい。例えば、既知のように、バッテリーモジュールは、バッテリー制御ユニットなどの他の要素と組み合わせて、バッテリーシステム、例えば、電気自動車に使用されるバッテリーシステムを形成してもよい。本開示による熱伝導性ギャップフィラーの追加の層を、このようなバッテリーシステムのアセンブリに使用することができる。例えば、本開示による熱伝導性ギャップフィラーは、バッテリー制御ユニットを取り付けて冷却を助けるのに使用されてもよい。

【００３９】

上で検討された特性（例えば、硬化時間、開放時間、及びレオロジー挙動）に加えて、ギャップフィラーは、望ましい熱特性及び機械的特性を提供することができる。例えば、熱伝導性ギャップフィラーは、所望のレベルの熱伝導率を提供する。第１のレベルの熱管理では、少なくとも１．５Ｗ／ｍＫ（メートル×ケルビン当たりのワット数）の熱伝導率、例えば、少なくとも２．０Ｗ／ｍＫ、少なくとも２．５Ｗ／ｍＫ、又は更には少なくとも３．０Ｗ／ｍＫが望ましい場合がある。

【００４０】

更により高い熱伝導率が、第２のレベルの熱管理には望ましい場合があり、例えば、少なくとも１．５Ｗ／ｍＫ（メートル×ケルビン当たりのワット数）は、例えば、少なくとも２．０Ｗ／ｍＫ、少なくとも３．０Ｗ／ｍＫ、少なくとも５Ｗ／ｍＫ（例えば、少なくとも１０Ｗ／ｍＫ又は更には１５Ｗ／ｍＫ）であることが望ましい場合がある。

【００４１】

概ね、熱伝導性フィラーの選択及び担持量レベルは、熱伝導率を制御するために使用される。マトリックスポリマーの選択（そのレオロジー特性を考慮して）及び熱伝導性フィラー以外の固体の存在などの要因は、達成可能な最大熱伝導性フィラー担持量に有意な影響を及ぼし得る。いくつかの実施形態では、少なくとも５０体積％、例えば、少なくとも６０体積％、少なくとも６５体積％、又は更には少なくとも７０体積％の熱伝導性フィラー担持量が、受け入れられる粘度を維持しながら達成され得る。

【００４２】

熱伝導性ギャップフィラー及び構成要素の材料（複数の構成要素系から調製されるとき）の粘度は、製造の必要性に基づいて選択されるべきである。概ね、熱伝導性ギャップフィラー材料（前駆体及び／又は材料自体）の粘度が低いと、まだ完全に硬化されていない場合には、製造プロセスを助けることができる。

【００４３】

熱伝導性ギャップフィラーを形成するために使用されるポリマーの選択は、（ｉ）未硬

化層のレオロジー挙動、（ｉｉ）硬化温度（例えば、室温での硬化）、（ｉｉｉ）ギャップフィラーの硬化時間プロファイル（開放時間及び硬化時間）、（ｉｖ）硬化生成物の安定性（温度安定性と耐薬品性との両方）、（ｖ）使用条件下での良好な接触を確実にするための、柔軟性及び跳ね返り（変形に対する回復）、（ｖｉ）ベースプレート及びバッテリー構成要素上の濡れ挙動、（ｖｉｉ）汚染物質（例えば、未反応材料、低分子量材料）又は揮発性成分の不在、並びに（ｖｉｉｉ）空気含有物及び気体又は気泡形成の不在、のうちの１つ以上を制御することにおいて主要な役割を果たす。

【００４４】

自動車バッテリー用途では、ギャップフィラーは、－４０℃～９０℃の範囲の安定性を提供する必要があり得る。ギャップフィラーは更に、充電及び放電のプロセス並びに様々な道路条件での移動に耐えるために必要とされる所望の変形及び回復（例えば、低硬度）を提供する必要があり得る。いくつかの実施形態では、９０以下、例えば、８０以下、又は更には７０以下のショアＡ硬度が所望され得る。また、修復及び交換が重要となり得るため、いくつかの実施形態では、ポリマーは、追加の層（例えば、同じ熱伝導性ギャップフィラーの複数の層）の後続の硬化及び結合を可能にするべきである。

【００４５】

アジリジノ官能性ポリエーテルポリマーは、所望の特性の良好なバランスを提供する。概ね、ポリエーテル骨格は、所望の未硬化のレオロジー特性、並びに所望の硬化した機械的特性と熱特性との両方を提供する一方で、適切な熱伝導率を達成するために必要なフィラー担持量を可能にする。

【００４６】

使用されるポリエーテルは、所望の熱特性及び機械的特性を含む様々な要因に基づいて選択され得る。ポリエーテルは、概ね、その主鎖（側鎖に対する）にエーテル基を有するポリマーを指す。本開示で使用するのに好適なポリエーテルとしては、脂肪族ポリエーテルが挙げられる。このようなポリエーテルとしては、エーテル結合を介して結合された直鎖及び分枝鎖アルキレン基が挙げられる。いくつかの実施形態では、アルキレン基は１～６個の炭素原子、例えば、２～４個の炭素原子を有する。

【００４７】

ポリエーテルは、単一のアルキレン基のみの繰り返し単位、又は２つ以上のアルキレン基のコポリマーを有するホモポリマーであってもよい。このようなコポリマーは、ブロックコポリマー、マルチブロックコポリマー、交互コポリマー、又はランダムコポリマーであってもよい。このようなコポリマーは、鎖に沿ったモノマーの均質又は勾配分布を示すことができる。いくつかの実施形態では、コポリマーは、ホモポリマーのブロック、ランダムコポリマーのブロック、交互コポリマーのブロック、及びこれらの組み合わせを含有してもよい。

【００４８】

ポリエーテルブロックは、ポリテトラヒドロフラン、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド、エチレンオキシドとテトラヒドロフランとのコポリマー、プロピレンオキシドとテトラヒドロフランとのコポリマー、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー、並びにエチレンオキシドとプロピレンオキシドとテトラヒドロフランとのランダムターポリマーから選択され得る。

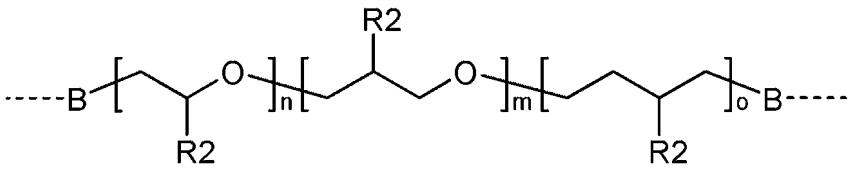
【００４９】

ポリエーテルは、環状エーテルの重合又は共重合によって調製され得る。好適な環状エーテルとしては、例えば、オキシラン、アルキル－オキシラン（例えば、メチル－オキシラン及びエチル－オキシラン）、置換アルキル－オキシラン（例えば、クロロ－メチル－オキシラン、ヒドロキシメチル－オキシラン、アルコキシアルキル－オキシラン、及びフェノキシアルキル－オキシラン）、オキセタン、テトラヒドロフラン、並びに置換テトラヒドロフラン、例えば３－メチル－テトラヒドロフランが挙げられる。

【００５０】

１、２、３以上の異なる繰り返し単位からなる一般式のポリエーテルプレポリマーは：

【化１】



［式中、ＢはＯ又はＮＲ４であり、

Ｒ４は、Ｈ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキル、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{12}$アルケニル、又はアリールであり、

各Ｒ２は、Ｈ、アルキル（例えば、メチル、エチル）、置換アルキル（例えば、クロロメチル、ヒドロキシメチル）、及びフェニルから独立して選択され、

ｎ、ｍ、及びｏは、整数である］のものである。

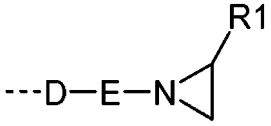
【００５１】

整数ｍ、ｎ、及びｏは、独立して選択されてもよく、ゼロであってもよく、ただし、少なくとも１つはゼロではなく、これらの値は得られる分子量が所望の条件を満たすように選択される。いくつかの実施形態では、ｎ、ｍ、及びｏは、分子量が少なくとも１モル当たり２０００グラム、例えば、少なくとも１モル当たり３０００、又は更には少なくとも１モル当たり５０００グラムであるように選択される。いくつかの実施形態では、ｎ、ｍ、及びｏは、分子量が１モル当たり２０，０００グラム以下、例えば、１モル当たり１５，０００グラム以下、例えば、１モル当たり１０，０００グラム以下であるように選択される。いくつかの実施形態では、ｎ、ｍ、及びｏは、分子量が１モル当たり２０００～２０，０００グラム、例えば、１モル当たり３０００～１５，０００グラム、１モル当たり３０００～１０，０００グラムであるように選択され、全ての範囲は端点を含む。

【００５２】

アジリジノ官能性（アジリジニル官能性と呼ばれる場合もある）有機部分は、主鎖中に酸素原子を含有する骨格に結合している。いくつかの実施形態では、アジリジノ官能基は、次式のものである：

【化２】



［式中、Ｄは、Ｃ（＝Ｏ）Ｏ、Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ５、Ｃ（＝Ｏ）、Ｃ（＝Ｏ）Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（Ｒ５）、Ｃ（＝Ｃ）（ＣＨ$_{2}$）$_{p}$（Ｃ（＝Ｏ）、Ｃ（＝Ｓ）ＮＲ５、及びＣＨ$_{2}$から選択され、

Ｅはアルキレン基であり、

Ｒ１は、Ｈ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキル、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{12}$アルケニル、又はアリールであり、

Ｒ５は、Ｈ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキル、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{12}$アルケニル、又はアリールであり、そして

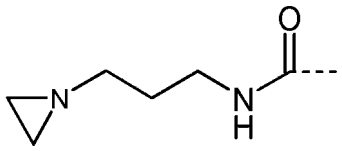
ｐは、整数である］。

いくつかの実施形態では、Ｒ１は、Ｈ－、メチル－、エチル－、エテニル－、プロペニル－、フェニル－、又はトリールである。

【００５３】

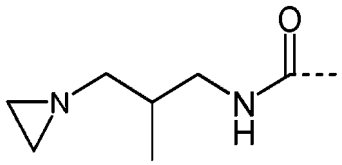
例示的なアジリジノ官能基としては、以下のものが挙げられる：

【化３】



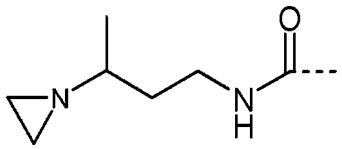
［式中、Ｄ＝Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ５（Ｒ５＝Ｈを有する）；Ｅ＝１，３－プロパンジイル］；

【化４】



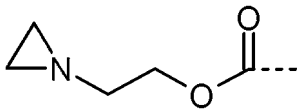
［式中、Ｄ＝Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ５（Ｒ５＝Ｈを有する）であり；Ｅ＝２－メチル－１，３－プロパンジイル］；

【化５】



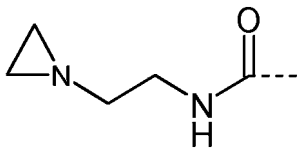
［式中、Ｄ＝Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ５（Ｒ５＝Ｈを有する）；Ｅ＝１，３－ブタンジイル］；

【化６】



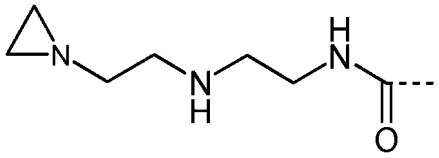
［式中、Ｄ＝Ｃ（Ｏ）Ｏ；Ｅ＝１，２－エタンジイル］；

【化７】



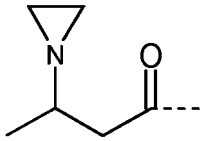
［式中、Ｄ＝Ｃ（Ｏ）Ｏ；Ｅ＝１，２－エタンジイル］；

【化８】



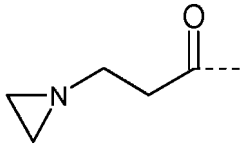
［式中、Ｄ＝Ｃ（Ｏ）ＮＨ；Ｅ＝２－アザ－１，４－ブタンジイル］；

【化９】



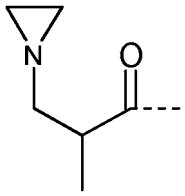
［式中、Ｄ＝Ｃ（Ｏ）；Ｅ＝２－メチル－１，２－プロパンジイル］；

【化１０】



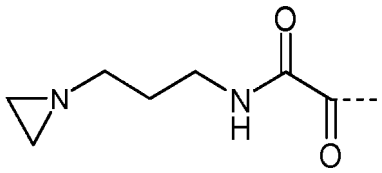
［式中、Ｄ＝Ｃ（Ｏ）；Ｅ＝１，２－エタンジイル］；

【化１１】



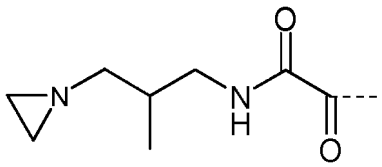
［式中、Ｄ＝Ｃ（Ｏ）；Ｅ＝１－メチル－１，２－プロパンジイル］；

【化１２】



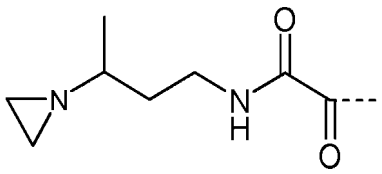
［式中、Ｄ＝Ｃ（＝Ｏ）Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ５（Ｒ５＝Ｈを有する）；Ｅ＝１，３－プロパンジイル］；

【化１３】



［式中、Ｄ＝Ｃ（＝Ｏ）Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ５（Ｒ５＝Ｈを有する）；Ｅ＝２－メチル－１，３－プロパンジイル］及び

【化１４】



［式中、Ｄ＝Ｃ（＝Ｏ）Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ５（Ｒ５＝Ｈを有する）；Ｅ＝１，３－ブタンジイル］。

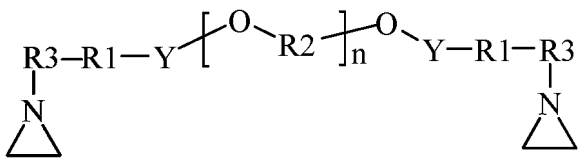
【００５４】

アジリジノ基は、様々な二価の結合基のいずれかを介してポリエーテル骨格に結合し得る。例えば、これらは、カーボネート－、ウレタン－、尿素－、エステル－エーテル－又は他の連結を介して結合してもよい。

【００５５】

場合によっては、得られるアジリジノ官能性ポリエーテルは、一般式：

【化１５】



（式中、Ｒ３は、直鎖又は分枝鎖アルキレン基であり、例えば、１～８個の炭素原子を有し、

Ｒ１は、共有結合又はアルキレン基であり、

各Ｒ２は、独立して、アルキレン基からなる群から選択され、

Ｙは二価の結合基であり、

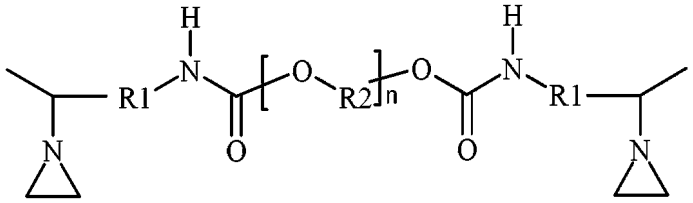
ｎは、ポリエーテルの所望の分子量を達成するために選択される整数である）を有する

。

【００５６】

例えば、場合によっては、得られるアジリジノ官能性ポリエーテルは、一般式：

【化１６】



（式中、Ｒ１は共有結合又はアルキレン基であり；各Ｒ２は、独立して、アルキレン基からなる群から選択され；ｎは、ポリエーテルの所望の分子量を達成するように選択される整数である）を有する。

【００５７】

いくつかの実施形態では、ｎは、分子量が少なくとも１モル当たり２０００グラム、例えば、少なくとも１モル当たり３０００グラム、又は更には少なくとも１モル当たり５０００グラムであるように選択される。いくつかの実施形態では、ｎは、分子量が１モル当たり２０，０００グラム以下、例えば、１モル当たり１５，０００グラム以下、例えば、１モル当たり１０，０００グラム以下であるように選択される。いくつかの実施形態では、ｎは、分子量が１モル当たり２０００～２０，０００グラム、例えば１モル当たり３０００～１５，０００グラム、１モル当たり３０００～１０，０００グラムであるように選択され、全ての範囲は端点を含む。

【００５８】

いくつかの実施形態では、Ｒ１は、１～４個の炭素原子、例えば２個の炭素原子を有するアルキレン基である。アルキレン基は、直鎖アルキレン基又は分枝鎖アルキレン基であり得る。

【００５９】

概ね、Ｒ２基は、Ｒ１基から独立して選択してもよい。したがって、Ｒ２基の任意に選択したものを、Ｒ１基の任意に選択したものと組み合わせてもよい。

【００６０】

場合によっては、各Ｒ２は、独立して、１～６個の炭素原子、例えば、２～４個の炭素原子を有する直鎖及び分枝鎖アルキレン基からなる群から選択される。

【００６１】

場合によっては、Ｒ２基は、３個の炭素原子を有するアルキレン基を含む。

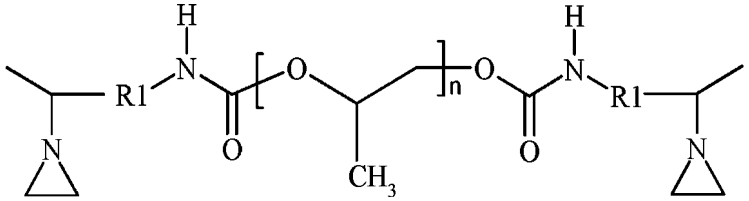
【００６２】

場合によっては、Ｒ２基のそれぞれは、３個の炭素原子を有するアルキレン基である。

【００６３】

場合によっては、アジリジノ官能性ポリエーテルは、一般式：

【化１７】



（式中、Ｒ１及びｎは、前述のとおりである）を有する。例えば、いくつかの実施形態では、Ｒ１は、２個の炭素原子を有するアルキレン基である。

【００６４】

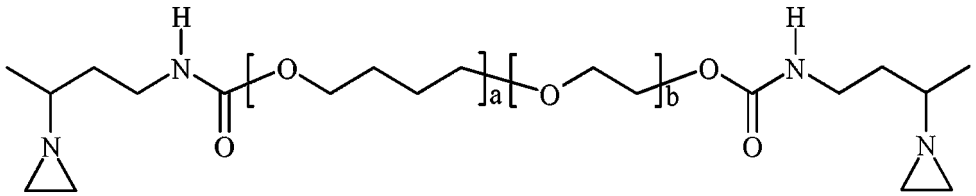
いくつかの実施形態では、Ｒ２基は、例えば、エーテル結合によって結合された２つ以上の異なるアルキレン基のランダムコポリマーなどのコポリマーを生成するように選択さ

れる。いくつかの実施形態では、このようなコポリマーは、２個の炭素原子を有するアルキレン基と４個の炭素原子を有するアルキレン基との両方を含む。

【００６５】

例えば、いくつかの実施形態では、アジリジノ官能性ポリエーテルは、一般式：

【化１８】



（式中、ａ及びｂは整数であり、ａとｂとの合計はｎに等しく、これは本明細書に記載されている）を有する。Ｒ１基はエチレン基として示されているが、他のアルキレン基を使用してもよい。ポリマーは、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー、又は繰り返し単位のいずれかの他の状態であり得ることが理解される。

【００６６】

いくつかの実施形態では、本開示の制御硬化熱伝導性ギャップフィラーは、単一のアジリジノ官能性ポリエーテルを含む。いくつかの実施形態では、２つ以上の異なるアジリジノ官能性ポリエーテルを組み合わせてもよい。

【００６７】

概ね、任意の既知の熱伝導性フィラーを使用することができるが、ブレークスルー電圧が懸念される場合には、電気絶縁性フィラーが好ましい場合がある。好適な電気絶縁性熱伝導性フィラーとしては、酸化物、水和物、ケイ酸塩、ホウ化物、炭化物、及び窒化物などのセラミックが挙げられる。好適な酸化物としては、例えば、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムが挙げられる。好適な窒化物としては、例えば、窒化ホウ素が挙げられる。好適な炭化物としては、例えば、炭化ケイ素が挙げられる。他の熱伝導性フィラーとしては、黒鉛、及びアルミニウムなどの金属が挙げられる。平面貫通方向熱伝導率は、本出願において最も重要である。したがって、いくつかの実施形態では、非対称繊維、フレーク、又はプレートが、平面内方向に整列する傾向があり得るため、概ね対称のもの（例えば、球状フィラー）が好ましい場合がある。

【００６８】

分散を助け、フィラーの担持量を増加させるために、いくつかの実施形態では、熱伝導性フィラーは表面処理又はコーティングされてもよい。概ね、任意の既知の表面処理及びコーティングが好適であり得る。

【００６９】

制御硬化熱伝導性ギャップフィラーは、難燃性を提供するはずである。いくつかの実施形態では、本組成物は、標準的なＵＬ－９４（Ｖ２、Ｖ１又はＶ０の性能達成）の難燃性要件を満たす。

【００７０】

熱伝導性ギャップフィラーとしては、膨張性材料（例えば、膨張黒鉛及びリン化合物）を使用し得る固体難燃性添加剤が挙げられる。他の固体難燃性添加剤としては、水酸化アルミニウム化合物（例えば、三水酸化アルミニウム）が挙げられる。特定の固体難燃性材料としては、膨張性材料、水酸化アルミニウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるものが挙げられる。具体的には、膨張性材料は、リン及び膨張黒鉛からなる群から選択することができる。更に、熱伝導性ギャップフィラーがリン材料である場合、それは、赤色リン及び白色リンから選択することができる。

【００７１】

リン酸アルキルエステルなどの液体難燃性可塑剤を使用することが有利であり得る。使用される場合、この液体難燃性可塑剤は、配合物中の唯一の難燃剤として使用されてもよく、又は固体難燃性材料と組み合わせて使用されてもよい。有用な液体難燃性可塑剤とし

ては、一般式ＯＰ（ＯＲ１）（ＯＲ２）（ＯＲ３）（式中、Ｒ１、Ｒ２及びＲ３のそれぞれは、独立して、Ｃ１～Ｃ１０脂肪族基（芳香環なし）及びＣ６～Ｃ２０アリール基、Ｃ７～Ｃ３０アルキルアリール基、並びにＣ７～Ｃ３０アリールアルキル基から選択される）を有するものが挙げられる。このような液体難燃性可塑剤としては、例えば、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェートが挙げられる。

【００７２】

驚くべきことに、出願人らは、亜鉛トシレートが、モル過剰の酸化亜鉛の存在下でパラ－トルエンスルホン酸に調製される場合、酸化亜鉛の粒子上に堆積した亜鉛トシレートを含む硬化剤が生成されると判定した。熱伝導性ギャップフィラーがこの硬化剤を使用して調製されるとき、それは、取り扱いが容易な、効率的な硬化性の、制御硬化熱伝導性ギャップフィラーである。

【００７３】

更なる潜在的利点は、化学量論過剰量の酸化亜鉛を使用することによって、残留パラ－トルエンスルホン酸が、この系から最小に抑えられる又は排除されることである。過剰なパラ－トルエンスルホン酸は、包装及び／又はバッテリーシステムに対して不安定かつ腐食性である可能性がある。

【００７４】

更に、本明細書に記載の調製方法は、酸化亜鉛の、溶液中のパラ－トルエンスルホン酸との反応（例えば、可塑化難燃剤として２倍になるリン酸アルキルエステル中で）の反応を含む。亜鉛トシレートのｅｘ　ｓｉｔｕ調製は、多くの場合、水中での反応を伴い、これは、亜鉛で汚染された水へと至らせることがある。

【００７５】

本発明の硬化剤はまた、マトリックスポリマー中に比較的容易に分散され得る。

【００７６】

出願人らは、酸化亜鉛の粒子上に堆積された亜鉛トシレートを含む硬化剤を調製してｉｎ　ｓｉｔｕで使用することができ、これが、製造プロセスを更に簡素化することを見出した。対照的に、出願人らが化学量論の亜鉛トシレートをｉｎ　ｓｉｔｕで合成し及び使用しようと試みたとき、この亜鉛トシレートが反応容器壁に形成し、それらは硬化剤として使用できなくなった。

【００７７】

酸化亜鉛上に堆積された亜鉛トシレートを含む硬化剤は、５～５０ミクロンの長軸寸法を有してもよい（これは、出発酸化亜鉛材料の粒径、及びパラ－トルエンスルホン酸の酸化亜鉛に対する相対比などの要因によって決定され得る）。

【００７８】

硬化剤を調製する方法は、溶媒中に、ある量の酸化亜鉛を分散させて、分散酸化亜鉛を提供することを含んでもよい。分散酸化亜鉛に、ある量のパラ－トルエンスルホン酸を添加して反応混合物を得、次いでこれを反応期間にわたって加熱し及び撹拌する。この方法は、酸化亜鉛の量の、パラ－トルエンスルホン酸の量に対するモル比が、１～１９、又は４～１５、又はより特定すると４～１０、又は更により特定すると５～７であるところで実施される。

【００７９】

溶媒は、例えば、リン酸アルキルエステルであり得る液体難燃性可塑剤を含んでもよい。このようなリン酸アルキルエステルは、一般式ＯＰ（ＯＲ１）（ＯＲ２）（ＯＲ３）（式中、Ｒ１、Ｒ２及びＲ３のそれぞれは、独立して、Ｃ１～Ｃ１０脂肪族基（芳香環なし）、Ｃ６～Ｃ２０アリール基、Ｃ７～Ｃ３０アルキルアリール基、及びＣ７～Ｃ３０アリールアルキル基から選択される）を有してもよい。有用な溶媒の１つの特定の例は、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェートである。

【００８０】

得られた硬化剤は、酸化亜鉛の粒子上に堆積された亜鉛トシレートを含む。硬化剤は、例えば、５～２５ミクロンの長軸寸法を有することができる。

【００８１】
図４は、一連の走査型電子顕微鏡画像を含む。図４ａは、本明細書に記載の硬化剤の調製において出発物質として使用され得るような酸化亜鉛の粒子を示す。図４ｂは、酸化亜鉛の粒子上に堆積された亜鉛トシレートを有する、本出願に従って製造された硬化剤を示す。図４ｃは、化学量論の亜鉛トシレート結晶を示す。
【００８２】
本出願が、酸化亜鉛の粒子上に堆積された亜鉛トシレートを指す場合、これは、プロセスの説明による方法の工程又は製品を指すものではない。これは、単に、図４ｂに示すように、亜鉛トシレート結晶が酸化亜鉛粒子上に物理的に存在するという事実を指す。酸化亜鉛粒子は、亜鉛トシレートの形成のための核生成部位として機能することができ、亜鉛トシレートが形成され、次いで酸化亜鉛上に堆積されるか、又はいくつかの他のメカニズムが発生して、図４ｂに示す硬化剤を得ることができる。特に明示的に限定されない限り、硬化剤自体は、その製造方法によって限定されない。
【００８３】
制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物を調製する方法は、熱伝導性フィラーの存在下で、硬化剤をマトリックスポリマーと混合することを更に含んでもよい。熱伝導性フィラーは、硬化剤をマトリックスポリマーと混合する前に硬化剤と混合されてもよく、又は硬化剤をマトリックスポリマーと混合する前にマトリックスポリマーと混合されてもよく、又は第１及び第２の量の熱伝導性フィラーが、２つの部分を一緒に混合する前に、硬化剤及びマトリックスポリマーのそれぞれへ混合されてもよい。
【００８４】
本明細書に記載の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物は、マトリックスポリマーと、熱伝導性フィラーと、硬化剤と、を含む。硬化剤は、酸化亜鉛の粒子上に堆積された亜鉛トシレートを含んでもよい。更に、硬化剤は、５～５０ミクロンの長軸寸法を有してもよい。
【００８５】
本出願の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物は、開始剤ペーストの総重量に基づいて、０．１～５．０重量％、より特定すると０．１～４．０重量％、０．１～３．５重量％、又は更には０．１～１．５重量％の濃度の硬化剤を有し得る。
【００８６】
本出願の制御硬化熱伝導性ギャップフィラー組成物は、開始剤ペーストの総重量に基づいて、０．０５～２．０重量％、０．１～２．０重量％、又は更には０．１～１．５重量％の濃度の亜鉛トシレートを有し得る。
【００８７】
化学線を必要とせずに低温、例えば室温での硬化を達成するために、２部系が好ましい場合がある。このような系では、開始剤は、多くの場合部分Ａと呼ばれる１つの部分にあり、マトリックスポリマーは、多くの場合部分Ｂと呼ばれる第２の部分にある。
【００８８】
未反応成分は、部分Ａと部分Ｂとの間に所望により分散され得る。いくつかの実施形態では、熱伝導性フィラーの全ては、マトリックスポリマーと共に部分Ｂにある。あるいは、熱伝導性フィラーは、部分Ａと部分Ｂとの両方に存在してもよい。例えば、部分Ａと部分Ｂとの粘度をマッチングさせることによって、部分Ａと部分Ｂとの後続の混合が容易になるようにフィラーを分散することが望ましい場合がある。
【００８９】
本開示は、例えば、以下の実施形態において例示され得る。
【００９０】
実施形態１．
【００９１】
本開示の実施形態は、以下の非限定的な実施例で、より詳細に説明される。
【実施例】

【００９２】
以降の実施例で使用される材料を表１に要約する。
【表１】

材料	参照	供給元	簡単な説明
APregon4	MP1	3M Company	プロピレングリコール-ビス-アジリジノ官能化ポリマー
Acclaim Polyol 4200	AP	Covestro	ポリエーテルポリオール
Santicizer 141	FRP	Valtris	2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート
Silatherm Advance 1438-800 EST	ZnO	Quarzwerke	酸化亜鉛
p-トルエンスルホン酸	p-TSA	Aldrich	p-トルエンスルホン酸一水和物
Disperbyk-145	DA	Byk	高分子量コポリマーのリン酸エステル塩
ABY6Y1-150	TCF	Micron-Nippon Steel	球状アルミニウム
化学量論のZnTos	S-ZnTos	3M	p-トルエンスルホン酸の化学量論の亜鉛塩

【００９３】
硬化時間の測定
【００９４】
２５ｍｍのプレート／プレートを備えたレオメーターＤＨＲ ２（ＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）を使用し、２３℃にて振動モード（１Ｈｚ）において硬化時間を測定した。Ｇ’及びＧ’’が増加し始めたときに、硬化時間開始をレオメーター曲線において示した。
【００９５】
開始剤プレミックスの調製
【００９６】
開始剤プレミックス１の調製のために、ＦＲＰ７，２２８ｇをガラス容器に添加した。このＦＲＰに、ある量のＺｎＯを添加し、次いで、これを２０００ｒｐｍで５分間撹拌して分散させた。撹拌する間に、ある量のｐ－ＴＳＡを添加し、混合物を２０００ｒｐｍで更に５分間撹拌した。ｐ－ＴＳＡを添加すると、混合物のｐＨは２．０～２．５であり、次に水４．４ｇを添加して混合物を第２の５分間の撹拌期間にわたり撹拌すると、その後、ｐＨは約６．０となり、これは、ｐ－ＴＳＡがＺｎＯと反応したことを示している。
【００９７】
次いで、混合物を、２０００ｒｐｍで撹拌しながら１５分間、７５℃に加熱した。この加熱撹拌の終了時のｐＨは、約６．５であった。次いで、混合物を冷却して開始剤プレミックスを得た。
【００９８】
開始剤プレミックス８を、１：２化学量論の亜鉛トシレートで粉末化した。
【００９９】
【表２】

表2. 開始剤プレミックス組成物の概要

開始剤プレミックス	質量比 p-TSA:ZnO	モル比 ZnO:p-TSA	ZnO(g)	pH
IP 1	0.333	7.0	24	6.5
IP 2	0.444	5.3	36	6.5
IP 3	0.222	10.5	32	6.5
IP 4	0.218	10.7	14.2	6.5
IP 5	0.442	5.3	66	6.5
IP 6	0.204	11.5	61.3	6.5
IP 7	0.333	7.0	48	6.5
IP 8			N-A	5.6

【０１００】
開始剤ペーストの調製
【０１０１】

開始剤プレミックスを手で振盪して均質化した。スピードミキサーカップに、開始剤プレミックス１０ｇを添加した。次いで、ＤＡ０．０５ｇを添加した。次いで、ＴＣＦ４３ｇを添加し、材料を３０秒間混合した。次いで、更なるＴＣＦ４３ｇを添加し、材料を再び３０秒間混合して開始剤ペーストを得た。次いで、開始剤ペーストを２４時間放置した。

【０１０２】

ベース成分の調製

【０１０３】

ＭＰ１　７．６ｇをＡＰ２．３ｇと一緒に混合してベース成分を調製した。次いで、ＤＡ０．２ｇを添加した。次いで、ＴＣＦ４５ｇを添加し、材料を混合した。次いで、更なるＴＣＦ４５ｇを添加して材料を再び混合した。次いで、混合物を脱気して、捕捉された空気を回避した。

【０１０４】

熱伝導性ギャップフィラーの調製

【０１０５】

熱伝導性ギャップフィラーを、ベース成分３ｇを開始剤ペースト３．１２ｇと混合して調製した。混合を手で１分間行った。次いで、試料を、硬化時間の測定に供した。結果を表３に示す。提供されている重量百分率は、開始剤ペーストの総重量に対するものである。

【０１０６】

【表３】

表3. 実施例及び結果

実施例	開始剤	ZnO（重量%）	ZnTos（重量%）	硬化剤（重量%）	ポットライフ（分）	硬化時間（分）
Ex 1	IP 1	0.94	0.34	1.22	22.5	45.5
Ex 2	IP 2	1.32	0.63	1.82	9.5	16.5
Ex 3	IP 3	1.36	0.32	1.61	51.5	72.5
Ex 4	IP 4	0.59	0.14	0.70	55.0	151.5
Ex 5	IP 5	2.10	0.99	2.89	3.0	9.5
Ex 6	IP 6	2.08	0.63	2.62	13.5	21.5
Ex 7	IP 7	1.68	0.60	2.17	25.0	51.5
Ex 8	IP 8	0.85	1.18	2.03		20

【０１０７】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な修正及び変更が、当業者には明らかとなるであろう。

【図１】

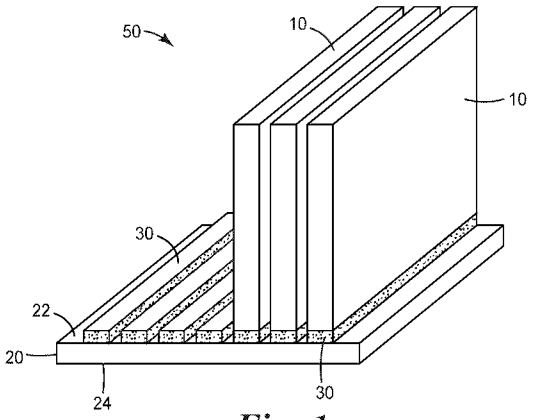


Fig. 1

【図２】

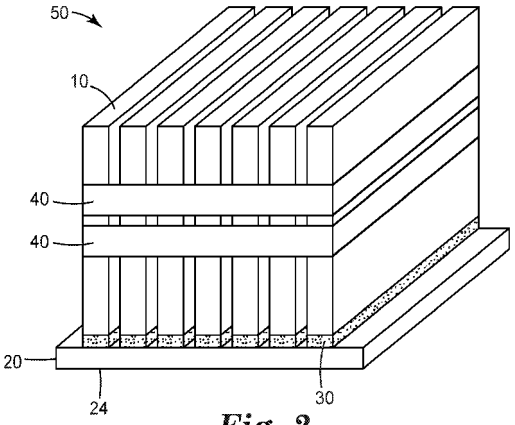


Fig. 2

【図３】

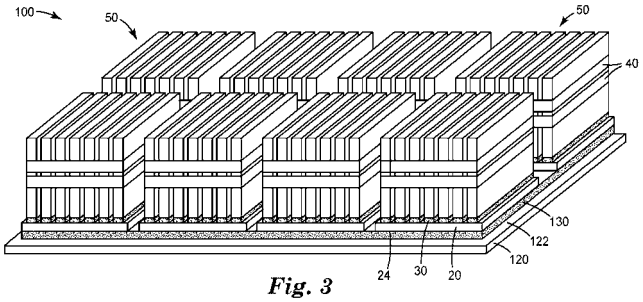


Fig. 3

【図４ａ】

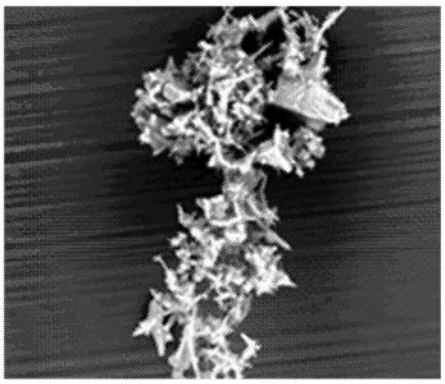


Fig. 4a

【図４ｃ】

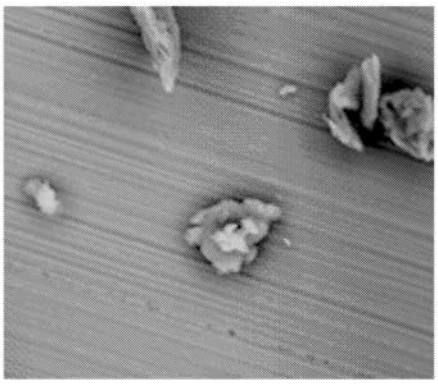


Fig. 4c

【図４ｂ】

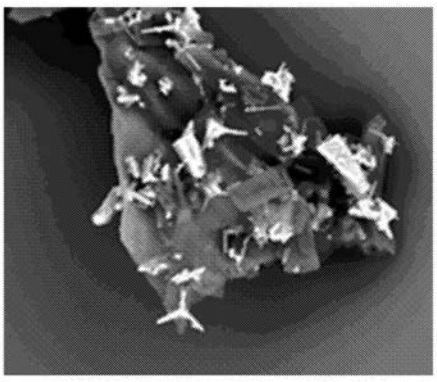


Fig. 4b

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2019/053877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(8) - C08K 9/02; C08K 5/42; C08L 101/00 (2019.01)
CPC - C08K 2201/001; C08K 5/42; C08K 9/02; C08K 2201/005; C08L 101/00 (2019.08)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
See Search History document

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
USPC - 252/519.3; 252/519.5; 524/745 (keyword delimited)

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
See Search History document

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	WO 2017/019426 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 02 February 2017 (02.02.2017) entire document	1, 3, 4 --- 2
Y	JP 2011-26383 A (SONY CHEMICAL & INFORMATION DEVICE CORP) 10 February 2011 (10.02.2011) see machine translation	2
A	WO 2013/177850 A1 (KINGFA SCI & TECH CO LTD et al) 05 December 2013 (05.12.2013) see machine translation	1-4
A	US 2011/0092625 A1 (XU et al) 21 April 2011 (21.04.2011) entire document	1-4
P, X	WO 2018/134721 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 26 July 2018 (26.07.2018) entire document	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 September 2019	09 OCT 2019
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2019/053877

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 5-18
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet(s).

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-4

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2019/053877

Continued from Box No. III Observations where unity of invention is lacking

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees need to be paid.

Group I: claims 1-4 are drawn to control cure thermally-conductive gap filler compositions.

Group II: claims 19-25 are drawn to processes for preparing a curing agent and processes for preparing a control cure thermally-conductive gap filler composition.

The inventions listed in Groups I and II do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1, because under PCT Rule 13.2 they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

The special technical features of Group I, control cure thermally-conductive gap filler compositions, are not present in Group II; and the special technical features of Group II, processes for preparing a curing agent and processes for preparing a control cure thermally-conductive gap filler composition, are not present in Group I.

Additionally, even if Groups I and II were considered to share the technical features of a control cure thermally-conductive gap filler composition comprising a matrix polymer, a thermally-conductive filler, and a curing agent comprising zinc tosylate deposited onto a particle of zinc oxide, these shared technical features do not represent a contribution over the prior art as disclosed by WO 2013/177850 A1 to Kingfa Science and Technology Co. et al. and US 2011/0092625 A1 to Xu et al.

WO 2013/177850 A1 to Kingfa Science and Technology Co. et al. teach a control cure thermally-conductive gap filler composition (See translated abstract,...a resin composition...) comprising a matrix polymer (See translated claims 1 and 4,...said resin matrix comprises a thermoplastic...), a thermally-conductive filler (See translated claims 1, 11, and 12,...thermally conductive filler...), and a curing agent (See Pg. 4 of translated document, Para. Fourteen, ... curing agents, ...; See also translated Claim 14) comprising zinc oxide (See translated document, Pg. 7, Example 5,...zinc oxide...; Claim 11).

US 2011/0092625 A1 to Xu et al. teach a composition (Abstract) and zinc tosylate deposited onto a particle of zinc oxide (Para. [0093], Approximately 15.00 grams (0.0772 mol) of p-toluenesulfonic acid was added to a beaker containing approximately 200 mL of deionized water. Approximately 3.1421 grams (0.0386 mol) of zinc oxide was then added to the beaker. The resulting solution was stirred at room temperature for approximately 30 minutes. The water was removed from the mixture using a rotary evaporator. The resulting solid product was then dried in an oven overnight at a temperature of approximately 105° C. The solid, which was determined by FTIR analysis to be zinc p-toluenesulfonate).

The inventions listed in Groups I and II therefore lack unity under Rule 13 because they do not share a same or corresponding special technical feature.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ０９Ｋ 3/10	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｋ	3/10	Ｚ

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

(72)発明者 ワーネス，ジェニー ビー.
アメリカ合衆国，ミネソタ州 ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター
(72)発明者 ユーリエヴィッチ，シモーネ
ドイツ，ノイス ４１４５３，カールーシュルツーシュトラーセ 1
(72)発明者 ゲーブ，シーグフリード アール.
ドイツ，ノイス ４１４５３，カールーシュルツーシュトラーセ 1
(72)発明者 ビッシンガー，ペーター
ドイツ，ゼーフェルト ８２２２９，エーエスペーエー プラッツ（番地なし）
(72)発明者 シュタイガー，ボルフ
ドイツ，ゼーフェルト ８２２２９，エーエスペーエー プラッツ（番地なし）
(72)発明者 ヒギンズ，ジェレミー エム.
アメリカ合衆国，ミネソタ州 ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター
(72)発明者 エイヒラー，イェンス
ドイツ，ノイス ４１４５３，カールーシュルツーシュトラーセ 1

Ｆターム(参考) 4H017 AA04 AA22 AB17 AD06 AE05
4J002 AA021 CH051 DA026 DA096 DE107 DE146 DJ006 DJ016 DK006 EW048
FB087 FD016 FD028 FD138 FD147 GN00 GQ00