

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7282034号

(P7282034)

(45)発行日 令和5年5月26日(2023.5.26)

(24)登録日 令和5年5月18日(2023.5.18)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/655 (2014.01)

H 0 1 M 10/655

C 0 9 J 9/00 (2006.01)

C 0 9 J 9/00

C 0 9 J 171/00 (2006.01)

C 0 9 J 171/00

C 0 9 J 171/02 (2006.01)

C 0 9 J 171/02

C 0 9 J 11/04 (2006.01)

C 0 9 J 11/04

請求項の数 4 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-538618(P2019-538618)

(86)(22)出願日 平成30年1月15日(2018.1.15)

(65)公表番号 特表2020-511732(P2020-511732
A)

(43)公表日 令和2年4月16日(2020.4.16)

(86)国際出願番号 PCT/IB2018/050238

(87)国際公開番号 WO2018/134721

(87)国際公開日 平成30年7月26日(2018.7.26)

審査請求日 令和3年1月14日(2021.1.14)

(31)優先権主張番号 17152180.0

(32)優先日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 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 5 5 1 3

3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト

オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー

エム センター

(74)代理人 100130339

弁理士 藤井 憲

(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

最終頁に続く

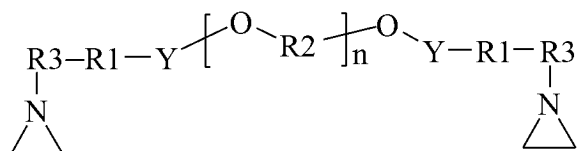
(54)【発明の名称】 アジリジノ官能性ポリエーテル熱伝導性ギャップフィラー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アジリジノ官能性ポリエーテルポリマーと、ギャップフィラーの総体積に基づいて少なくとも30体積%の熱伝導性フィラーと、を含む熱伝導性ギャップフィラーであって、少なくとも1つのポリエーテルポリマーが、式：

【化 1】

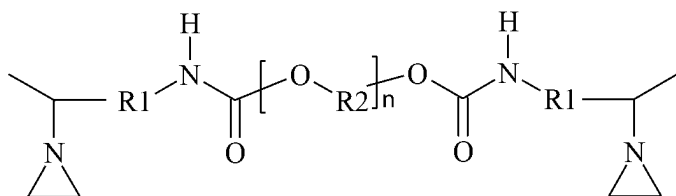


(式中、R1は共有結合又はアルキレン基であり、
各R2は、独立して、アルキレン基からなる群から選択され、
R3は直鎖状アルキレン基又は分枝状アルキレン基であり、
Yは二価の連結基であり、
nは、前記ポリエーテルポリマーの計算された分子量が1モル当たり2000グラムを超えるように選択される整数である)を有する、熱伝導性ギャップフィラー。

【請求項 2】

前記少なくとも1つのポリエーテルポリマーが、式：

【化 2】



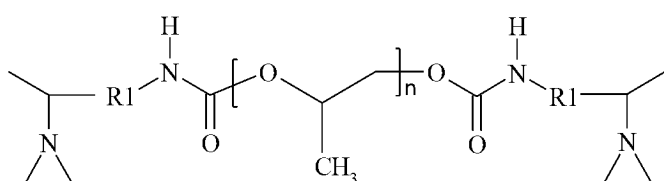
(式中、R 1 はアルキレン基であり、各 R 2 は、独立して、2 ～ 6 個の炭素原子を有するアルキレン基からなる群から選択され、n は、前記ポリエーテルポリマーの計算された分子量が 1 モル当たり 2 0 0 0 ～ 1 0 , 0 0 0 グラムであるように選択される整数である)

10

【請求項 3】

前記少なくとも 1 つのポリエーテルポリマーが、式：

【化 3】



20

を有する、請求項 2 に記載の熱伝導性ギャップフィラー。

【請求項 4】

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含むバッテリーモジュールであって、前記第 1 の熱伝導性ギャップフィラーが、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のものである、バッテリーモジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、アジリジノ官能性ポリエーテルポリマー及び熱伝導性フィラーを含有する組成物に関する。このような組成物は、熱伝導性ギャップフィラーとして使用してもよく、これ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。

30

【発明の概要】

【0002】

簡潔に言えば、一態様では、本開示は、アジリジノ官能性ポリエーテルポリマーと、ギャップフィラーの総体積に基づいて少なくとも 3 0 体積%の熱伝導性フィラーと、を含む熱伝導性ギャップフィラーを提供する。いくつかの実施形態では、ギャップフィラーは、ギャップフィラーの総体積に基づいて少なくとも 5 0 体積%の熱伝導性フィラーを含む。いくつかの実施形態では、熱伝導性フィラーは、セラミック、金属、黒鉛、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。

40

【0003】

いくつかの実施形態では、熱伝導性ギャップフィラーは、開始剤、例えば、亜鉛トシレートなどのトシレートを更に含む。いくつかの実施形態では、熱伝導性ギャップフィラーは、可塑剤及び難燃剤のうちの少なくとも 1 つを更に含む。

【0004】

別の態様では、本開示は、本開示の実施形態のいずれかによる熱伝導性ギャップフィラーの層によって第 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を提供する。いくつかの実施形態では、アジリジノ基が反応して熱伝導性ギャップフィラーを硬化させている。

【0005】

50

更に別の態様では、本開示は、第2の熱伝導性ギャップフィラーの第2の層によって第2のベースプレートに接続された複数のバッテリーモジュールを含むバッテリーサブユニットを提供し、各バッテリーモジュールは、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含み、第1の熱伝導性ギャップフィラー及び第2の熱伝導性ギャップフィラーは独立して選択され、それぞれが本開示の実施形態のいずれかによる熱伝導性ギャップフィラーである。いくつかの実施形態では、アジリジノ基が反応して第1及び第2の熱伝導性ギャップフィラーを硬化させている。

【0006】

更なる態様では、本開示は、本開示の実施形態のいずれかによる第1の熱伝導性ギャップフィラーの第1の層を第1のベースプレートの第1の表面に適用することと、第1の層に複数のバッテリーセルを取り付けてバッテリーセルを第1のベースプレートに接続することと、第1の熱伝導性ギャップフィラーを硬化させることと、を含む、バッテリーモジュールの製造方法を提供する。

【0007】

更に別の態様では、本開示は、本開示の実施形態のいずれかによる第2の熱伝導性ギャップフィラーの第2の層を第2のベースプレートの第1の表面に適用することと、第2の層に複数のバッテリーモジュールを取り付けてバッテリーモジュールを第2のベースプレートに接続することと、第2の熱伝導性ギャップフィラーを硬化させることと、を含む、バッテリーサブユニットの製造方法を提供する。いくつかの実施形態では、本方法は、本開示の方法のいずれかに従って複数のバッテリーモジュールを製造することを更に含む。

【0008】

本開示の上記概要は、本発明の各実施形態について記載することを意図するものではない。本発明における1つ以上の実施形態の詳細は、下記の説明にも記載されている。本発明の他の特色、目的、及び利点については、発明を実施するための形態及び特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本開示のいくつかの実施形態による例示的なバッテリーモジュールのアセンブリを示す。

【0010】

【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。

【0011】

【図3】本開示のいくつかの実施形態によ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。

【発明を実施するための形態】

【0012】

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、リチウムイオンバッテリーを電気自動車バッテリーパックに組み込むための課題としては、性能、信頼性、及び安全性が挙げられる。バッテリーアセンブリの適切な熱管理は、これらの課題のそれぞれに対処することに寄与する。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用途の冷却においても重要であり得る。

【0013】

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、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。しかしながら、現在の未硬化及び硬化組成物は、以下に記載されるように、汚染物質の存在

10

20

30

40

50

を含むいくつかの限界を有する。パッドは、硬化材料の所定のレイアウトを含み、したがって、パッドは汚染物質を導入する傾向が低減されている。しかしながら、硬化材料は、典型的なバッテリーアセンブリに見られる寸法変動範囲に適應するのに十分な適合性をもたらさない場合がある。また、設計変更は、新たな設計レイアウトが作成されなければならないため、より高価で複雑であり得る。

【 0 0 1 4 】

液体熱ギャップフィラーは、典型的にはシリコン又はポリウレタンに基づく。シリコンはこの用途に良好なエラストマー特性をもたらすが、そのシリコンは多くの場合、その製造プロセスに由来する非官能性ポリマー及び揮発性残留物を含む。バッテリーセルの電気接点は、シリコンオイルの移行によって汚染され得る。揮発物の残留物は、経時的な収縮をもたらす。また、微量の非官能性ポリマーは、塗料又は接着剤の接着を阻害する金属表面上の有害な汚染をもたらす。

10

【 0 0 1 5 】

充電式電池が使用することができる温度で適用可能であり、縮合副生成物を放出しないシリコンの最も一般的な硬化メカニズムは、 Si-H へのビニル付加硬化である。この反応は、白金触媒に基づく。使用される白金の量は少量であるが、これは依然としてコスト要因である。硬化速度及び製造スループットを改善するには、より多くの白金及び更なるコストを追加する必要がある。加えて、これらの微量の触媒は、未硬化領域及びシリコン汚染物質の生成をもたらす表面汚染によって不活性化される可能性がある。また、同じ種類の以前に硬化した材料上でのシリコン系材料の硬化は、バルクから移動した未反応材料が分離層として作用するため、不十分な結合をもたらすことが多い。これにより、このようなシリコン系バッテリーシステムの修復性が制限される。

20

【 0 0 1 6 】

ウレタン化学に基づくギャップフィラーはまた、非常に良好なエラストマーを生成することができる。しかしながら、このような製品に使用されるイソシアネートは、安全性の懸念をもたらす。また、水がイソシアネートと反応して二酸化炭素気泡の形成をもたらすため、気泡のない組成物を生成するために水分が存在しない状態で硬化反応を実施すべきである。気泡は熱伝導率に非常に有害であり、したがって避けるべきである。概ね、熱ギャップフィラーには、高表面積を有する無機フィラーの高い担持量が必要である。このようなフィラーには、典型的には、いくらかの水分が吸着される。この問題を克服するために、非常に徹底的な、したがって費用のかかる乾燥及びハンドリング工程が必要とされ得る。

30

【 0 0 1 7 】

現在のアプローチによるこれらの限界を考慮すると、改善された熱伝導性ギャップフィラーが継続して必要とされている。概ね、以下のうちの1つ以上を提供するシステムが必要とされている：

- ・ 成分が適用及び配置されることを可能にするための硬化前の十分な開放時間、
- ・ 開放時間後の急速硬化、
- ・ 特定の作業サイクルへ適應させるための容易に調整可能な硬化プロファイル、
- ・ 熱伝導率の低下を最小限に抑えるための実質的に気泡のない層、
- ・ 未反応成分を実質的に含まない硬化組成物、
- ・ 白金などの高価な触媒を必要とせずに硬化可能な組成物、及び
- ・ 同じ材料が連続的に硬化された層間の良好な結合。

40

【 0 0 1 8 】

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、いずれかの既知のバッテリーセルが使用されてもよい。特定の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

50

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、本開示の実施形態のいずれかによる第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、このような熱伝導性ギャップフィラーは、アジリジノ官能性ポリエーテルポリマー及び熱伝導性フィラーを含む。

【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、ブレイクスルー電圧は、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）。いくつかの実施形態では、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。代替的な実施形態では、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。未硬化の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）へ適応させるのに役立つ。

【0023】

いくつかの実施形態では、ギャップフィラーは、最大2 mm、最大4 mm、又は更にはそれ以上の寸法変動に適応する必要がある。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 . 05 mm厚、例えば、少なくとも0 . 1 mm、又は更には少なくとも0 . 5 mm厚である。ブレイ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1、少なくとも2、又は更には少なくとも3 mm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、それでもなおヒートシンクとの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1の層は、5 mm厚以下、例えば、4 mm厚以下、又は更には2 mm厚以下である。

【0024】

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、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。具体的には、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】

10

20

30

40

50

第 1 の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。硬化が完了すると、バッテリーセルは、図 2 に示すように、所望の位置に最終的に固定される。輸送及び更なるハンドリングのために、バンド 40 などの追加の要素を使用してセルを固定してもよい。

【0026】

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。

【0027】

いくつかの実施形態では、硬化までの時間は、60 分以下、例えば 40 分以下、又は更には 20 分以下である。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では、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。概ね、白金などの高価な触媒を使用することなく、所望の硬化時間を達成することが望ましい。

【0028】

図 3 に示されるように、図 1 及び図 2 に関して図示及び説明されたものなどの複数のバッテリーモジュール 50 が組み立てられ、バッテリーサブユニット 100 が形成される。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。

【0029】

個々のバッテリーモジュール 50 は、本開示の実施形態のいずれかによる第 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、第 2 のベースプレート 120 に接続される。本明細書に記載されるように、このような熱伝導性ギャップフィラーは、アジリジノ官能性ポリエーテルポリマー及び熱伝導性フィラーを含む。

【0030】

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）及び第 2 のベースプレート 120 の第 1 の表面 122 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。このレベルでは、ブレイ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。

【0031】

いくつかの実施形態では、第 2 の層 130 は、図 3 に示されるように、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。いくつかの実施形態では、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。

【0032】

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硬化していない。これにより

10

20

30

40

50

、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、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。

【0033】

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は、その未硬化状態でずり減粘挙動を呈する。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補助することができる。具体的には、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。

10

【0034】

液体で未硬化の熱伝導性ギャップフィラーを用い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）へ適応させるのにも役立つ。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0.05 mm厚、例えば、少なくとも0.1、又は更には少なくとも0.5 mm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1、少なくとも2、又は更には少なくとも3 mm厚が必要とされ得る。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、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、5 mm厚以下、例えば、4 mm厚以下、又は更には2 mm厚以下である。

20

【0035】

概ね、第2の熱伝導性ギャップフィラーは、典型的な適用条件で、すなわち、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2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。

30

【0036】

いくつかの実施形態では、硬化までの時間は、60分以下、例えば40分以下、又は更には20分以下である。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では、バッテリーモジュー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。

【0037】

組み立てられたバッテリーサブユニットを組み合わせて、更なる構造を形成してもよい。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。いくつかの実施形態では、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、いくつかの実施形態では、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、冷却を補助するのに使用されてもよい。

40

【0038】

上述の特性（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。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 W / m K（ワット毎メートル×ケルビン）の熱伝導率、例えば、少なくとも1.5、少なくとも2、又は更には少なくとも2.5 W / m Kが望ましい場合がある。より高い熱伝導率

50

は、第2のレベルの熱管理、例えば、少なくとも 5 W/mK （例えば、少なくとも 10 又は更には 15 W/mK ）で望ましい場合がある。

【0039】

概ね、熱伝導性フィラーの選択及び担持レベルは、熱伝導率を制御するために使用される。しかしながら、そのレオロジー特性を含むポリマーの選択は、達成可能な最大フィラー担持量、したがって達成可能な最大熱伝導率に有意な影響を及ぼす。いくつかの実施形態では、所望の熱伝導率を達成するために、少なくとも 30 体積%（体積%）、例えば、少なくとも 40 、又は更には少なくとも 50 体積%のフィラー担持量が必要とされ得る。

【0040】

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、ブレイ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（through-plane thermal conductivity）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、又はプレートが面内方向に整列する傾向があり得るため、一般的に対称のもの（例えば、球状フィラー）が好ましい場合がある。

【0041】

分散を助け、フィラー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。

【0042】

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、所望の最終使用性能要件を達成する際に重要な役割を果たす。例えば、ポリマーは、以下のうちの1つ以上を制御する主な役割を果たす：

- ・未硬化層のレオロジー挙動、
- ・硬化温度（例えば、室温での硬化）、
- ・ギャップフィラーのプロファイルを硬化する時間（開放時間及び硬化時間）、
- ・硬化生成物の安定性（温度安定性及び耐化学性の両方）、
- ・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（変形の回復）、
- ・ベースプレート及びバッテリー構成要素に対する濡れ挙動、
- ・汚染物質（例えば、未反応材料、低分子量材料）又は揮発性成分が存在しないこと、及び
- ・空気含有物及び気体又は気泡形成が存在しないこと。

【0043】

例えば、自動車バッテリー用途では、ギャップフィラーは、 $-40 \sim 85$ の範囲の安定性を提供する必要がある。ギャップフィラーは更に、充電及び放電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る。いくつかの実施形態では、 80 以下、例えば 70 以下、又は更には 50 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。

【0044】

本発明者らは、アジリジノ官能性ポリエーテルポリマーが、所望の特性の良好なバランスを提供することを発見した。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及び熱特性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。アジリジノ官能性は、所望の硬化挙動を提供する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

ポリエーテルは概ね知られており、ポリエーテルの特定の選択は、所望の熱特性及び機械的特性を含む様々な要因に依存し得る。ポリエーテルは、概ね、その主鎖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状及び分枝状の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。

【 0 0 4 6 】

いくつかの実施形態では、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を有するホモポリマーである。いくつかの実施形態では、ポリエーテルは、2つ以上のアルキレン基のコポリマーである。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。

10

【 0 0 4 7 】

いくつかの実施形態では、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、エチレンオキシド及びテトラヒドロフランのコポリマー、プロピレンオキシド及びテトラヒドロフランのコポリマー、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのコポリマー、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマー、並びにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びテトラヒドロフランのランダムターポリマーから選択され得る。

20

【 0 0 4 8 】

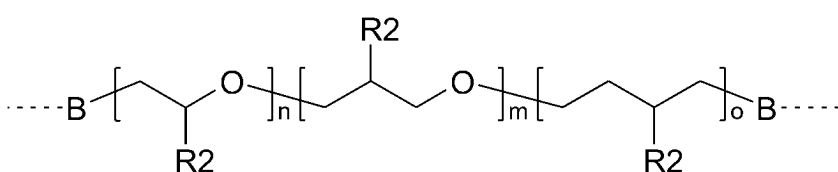
ポリエーテルは、環状エーテルの重合又は共重合によって調製され得る。好適な環状エーテルとしては、例えば、オキシラン、アルキル - オキシラン（例えば、メチル - オキシラン及びエチル - オキシラン）、置換アルキル - オキシラン（例えば、クロロ - メチル - オキシラン、ヒドロキシメチル - オキシラン、アルコキシアルキル - オキシラン、及びフェノキシアルキル - オキシラン）、オキセタン、テトラヒドロフラン、及び置換テトラヒドロフラン、例えば3 - メチル - テトラヒドロフランが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

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：

30

【 化 1 】



[式中、BはO又はNR₄であり、

R₄は、H、C₁～C₁₂アルキル、C₂～C₁₂アルケニル、又はアリールであり、

40

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] である。

【 0 0 5 0 】

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

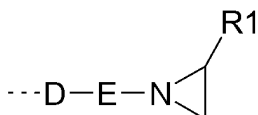
50

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。

【0051】

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】



10

[式中、Dは、 $C(=O)O$ 、 $C(=O)NR_5$ 、 $C(=O)$ 、 $C(=O)C(=O)N(R_5)$ 、 $C(=O)(CH_2)_pC(=O)$ 、 $C(=S)NR_5$ 、及び CH_2 から選択され、

Eはアルキレン基であり、

R1は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、又はアリールであり、

R5は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、又はアリールであり、そして

20

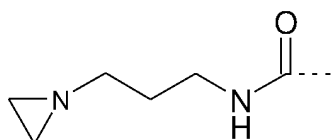
pは、整数である]。

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-、又はトリル-である。

【0052】

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：

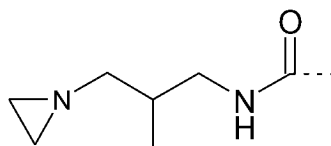
【化3】



30

[式中、 $D = C(=O)NR_5$ ($R_5 = H$ を有する)；E = 1,3-プロパンジイル]；

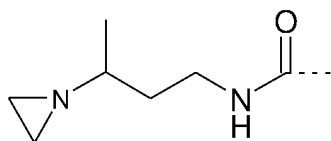
【化4】



[式中、 $D = C(=O)NR_5$ ($R_5 = H$ を有する)；E = 2-メチル-1,3-プロパンジイル]；

40

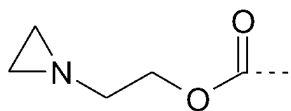
【化5】



[式中、 $D = C(=O)NR_5$ ($R_5 = H$ を有する)；E = 1,3-ブタンジイル]；

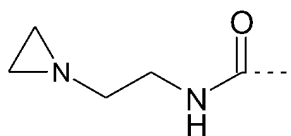
50

【化 6】



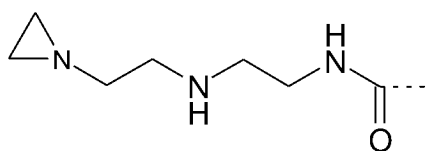
[式中、 $D = C(O)O$; $E = 1, 2$ - エタンジイル] ;

【化 7】



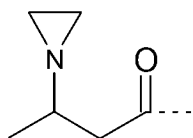
[式中、 $D = C(O)O$; $E = 1, 2$ - エタンジイル] ;

【化 8】



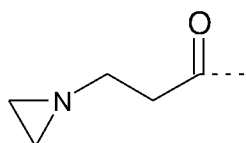
[式中、 $D = C(O)NH$; $E = 2$ - アザ - $1, 4$ - ブタンジイル] ;

【化 9】



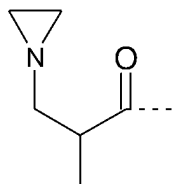
[式中、 $D = C(O)$; $E = 2$ - メチル - $1, 2$ - プロパンジイル] ;

【化 10】



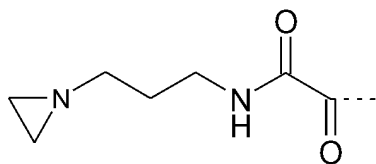
[式中、 $D = C(O)$; $E = 1, 2$ - エタンジイル) ;

【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、 $D = C(=O)C(=O)NR_5$ ($R_5 = H$ を有する) ; $E = 1, 3$ - プロパ

10

20

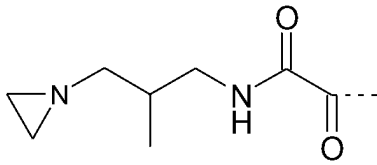
30

40

50

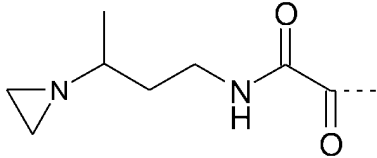
ンジイル]；

【化 1 3】



[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 1 4】



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

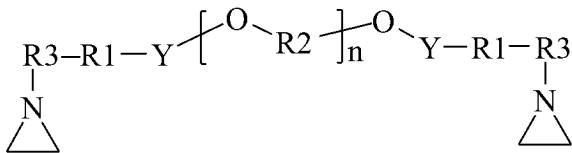
【0 0 5 3】

アジリジノ基は、様々な二価の連結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。

【0 0 5 4】

いくつかの実施形態では、得られるアジリジノ官能性ポリエーテルは、一般式：

【化 1 5】



(式中、R₃ は、直鎖状アルキレン基又は分枝状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、

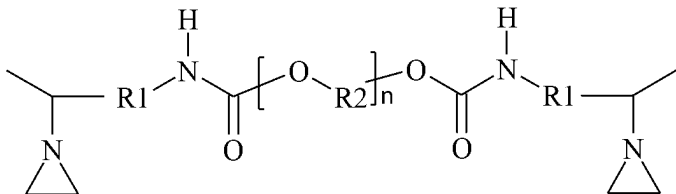
Y は二価の連結基であり、

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。

【0 0 5 5】

例えば、いくつかの実施形態では、得られるアジリジノ官能性ポリエーテルは、一般式：

【化 1 6】



(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。

【0 0 5 6】

10

20

30

40

50

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、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。

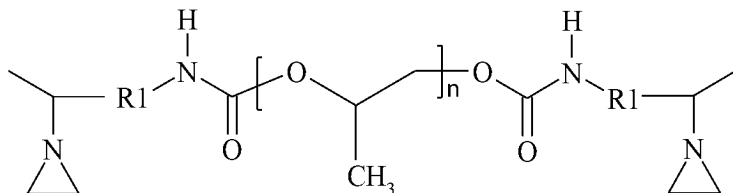
【0057】

いくつかの実施形態では、 R_1 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、直鎖状アルキレン基又は分枝状アルキレン基であり得る。

【0058】

概ね、 R_2 基は、 R_1 基から独立して選択してもよい。したがって、 R_2 基の任意に選択したものを、 R_1 基の任意に選択したものと組み合わせてもよい。いくつかの実施形態では、各 R_2 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状及び分枝状アルキレン基からなる群から選択される。いくつかの実施形態では、 R_2 基は、3個の炭素原子を有するアルキレン基を含む。いくつかの実施形態では、 R_2 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。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17】



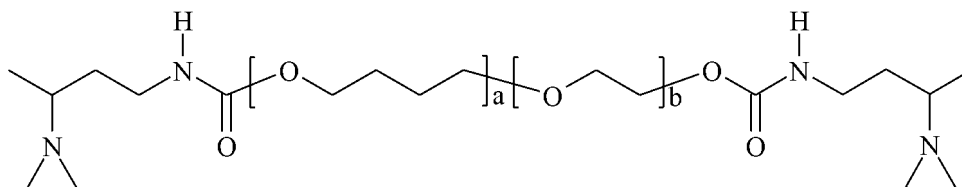
(式中、 R_1 及び n は、前述のとおりである)を有する。

例えば、いくつかの実施形態では、 R_1 は、2個の炭素原子を有するアルキレン基である。

【0059】

いくつかの実施形態では、 R_2 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及び4個の炭素原子を有するアルキレン基の両方を含む。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 及び b 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。

R_1 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。

【0060】

いくつかの実施形態では、本開示の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。

【0061】

概ね、本開示の熱伝導性ギャップフィラーのいずれかは、他の添加剤を含んでもよい。例えば、いくつかの実施形態では、ギャップフィラーは、可塑剤及び難燃剤のうちの少なくとも1つを更に含む。概ね、任意の既知の可塑剤が使用されてもよい。いくつかの実施形態では、ポリエーテル可塑剤が使用され得る。概ね、任意の既知の難燃剤を単独で又は組み合わせて使用してもよい。

【0062】

一態様では、特にアジリジノ官能性ポリエーテルと選択された難燃性材料との組み合わせを考慮して、改善された難燃性を提供することが、これらの熱伝導性ギャップフィラーの目的である。より具体的には、いくつかの実施形態では、本組成物は、規格UL-94 [DD1]の難燃性要件を満たすことを求める。特に、熱伝導性ギャップフィラー用の多くの現在の溶液は、シリコン、ポリウレタン、又は固有の難燃性を有する他の化学物質を使用する。しかしながら、現在の組成物では、業界の難燃性規格を満たす安全性を有する熱伝導性フィラーの最も実用的な担持量のバランスをとる必要がある。

10

【0063】

いくつかの実施形態では、難燃性添加剤として、膨張黒鉛及びリン化合物などの膨張性材料が挙げられる。難燃性添加剤はまた、水酸化アルミニウム化合物（例えば、アルミニウムトリヒドロキド）を含んでもよい。更に、このような難燃性材料の組み合わせを使用してもよく、個々に使用されるフィラーと比較した場合に改善された有効性を示し得る。

20

【0064】

いくつかの実施形態では、本明細書による熱伝導性ギャップフィラーは、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難燃剤を含み得る。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、赤色リン及び白色リンから選択することができる。

【0065】

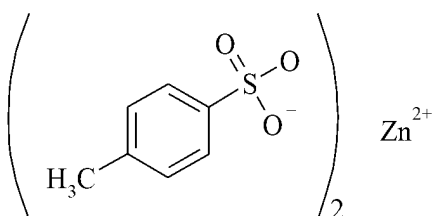
いくつかの実施形態では、本開示の熱伝導性ギャップフィラーは、開始剤を含む。概ね、開始剤はアジリジノ基の反応を開始するように選択され、その目的に適した任意の開始剤を使用することができる。例えば、酸は、このような反応を開始することが知られている。

30

【0066】

いくつかの実施形態では、開始剤は、一般式：

【化19】



40

を有する、例えば亜鉛トシレートなどのトシレートである（本明細書ではZn-TOSと呼ぶ）。

【0067】

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、アジリジノ官能性ポリエーテルポリマーは、多くの場合部分Bと呼ばれる第2の部分にある。

【0068】

50

未反応成分は、部分 A と部分 B との間に必要に応じて分散され得る。いくつかの実施形態では、熱伝導性フィラーの全ては、ポリエーテルポリマーと共に部分 B にある。いくつかの実施形態では、熱伝導性フィラーは、部分 A 及び部分 B の両方に存在してもよい。いくつかの実施形態では、例えば、部分 A 及び部分 B の粘度をマッチングさせることによって、部分 A 及び部分 B 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。

【実施例】

【0069】

以下の非限定的な実施例は本開示の様々な実施形態を例示する。

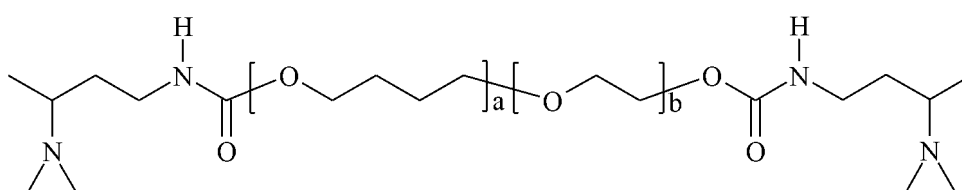
【0070】

アジリジノ官能性ポリエーテルポリマー、熱伝導性フィラー、及び開始剤配合物を組み合わせることによって、熱伝導性ギャップフィラーの試料を調製した。

【0071】

第1のアジリジノ官能性ポリエーテルポリマー (A Z - P E - 1) は、以下の構造：

【化20】



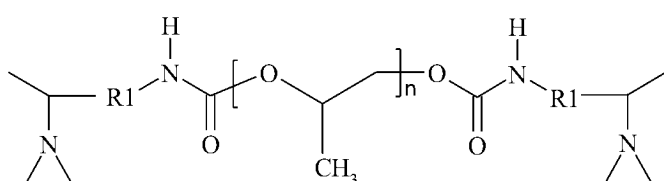
(式中、a は 73 であり、b は 16 であった) に対応した。

得られた分子量 (Mn) は、6250 ダルトンと計算された。23 で測定した粘度は、26 Pa・秒であった。このポリマーは、3M Company の PREGON アジリジノ官能性ポリエーテルとして得ることができる。

【0072】

第2のアジリジノ官能性ポリエーテルポリマー (A Z - P E - 2) は、以下の構造：

【化21】



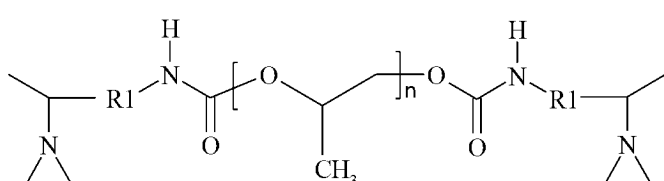
に対応し、

計算された分子量 (Mn) は 4400 ダルトンであった。23 で測定した粘度は、2.2 Pa・秒であった。このポリマーは、3M Company の A-PREGON-4 アジリジノ官能性ポリエーテルとして得ることができる。

【0073】

第3のアジリジノ官能性ポリエーテルポリマー (A Z - P E - 3) は、以下の構造：

【化22】



に対応し、

計算された分子量 (Mn) は 8400 ダルトンであった。23 で測定した粘度は、4.5 Pa・秒であった。このポリマーは、3M Company の A-PREGON-8

アジリジノ官能性ポリエーテルとして得ることができる。

【 0 0 7 4 】

様々な熱伝導性フィラーを、単独で及び組み合わせて調査した。これらのフィラーを表 1 にまとめる。

【表 1】

表 1：熱伝導性フィラー (TCF)

TCF	化学物質	表面処理	商標名 (供給元)
A	酸化アルミニウム	あり	MARTOXID (商標) 2250 (Huber-Martinswerke)
B	アルミニウム三水和物	あり	APYRAL 2E (Nabaltec)
C	酸化アルミニウム	あり	SILATHERM PLUS 1443-024 SST (Quarzwerte)
D	ケイ酸アルミニウム	あり	SILATHERM 1360-506 SST (Quarzwerte)
E	酸化アルミニウム (球状)	あり	A-Sample 212 (Showa Denko)
F	窒化ホウ素	なし	BN-冷却充填フレーク 70/500 (3M Company)
G	黒鉛	なし	GraphTherm 23/99.9 (G. Luh GmbH)

10

【 0 0 7 5 】

以下の試料を 2 部配合物として調製した。部分 A は、開始剤配合物である。部分 B は、アジリジノ官能性ポリエーテルポリマー及び熱伝導性フィラーを含有していた。

【 0 0 7 6 】

部分 A は、18 グラムの p-トルエンスルホン酸一水和物、11 グラムの水、及び 40 . 5 グラムのポリプロピレングリコール (報告された分子量が 1 モル当たり 4000 グラムである COVESTRO の ACCLAIM 4200) と組み合わせることによって調製した。この溶液を室温で 20 分間混合した後、60 に加熱した。60 で攪拌しながら、フィラー (24 . 5 グラムの溶融シリカ (3M Company の 3M (商標) 溶融シリカ 20) 及び酸化亜鉛 (6 グラム) を 2 段階で添加した。まず、フィラーの半分を添加し、溶液を 10 分間攪拌した。次に、酸化亜鉛及びフィラーの残りの半分を添加し、組成物を更に 5 分間攪拌した。最終溶液を攪拌しながら室温まで冷却させ、水、ポリプロピレングリコール、及びフィラーを含有するペースト中の亜鉛トシレート開始剤を得た。

20

【 0 0 7 7 】

実施例 EX-1 ~ EX-12 の部分 B は、15 グラムの第 1 のアジリジノ官能性ポリエーテルポリマー (AZ-PE-1) を、5 グラムの可塑剤 (低分子量、環状、ポリエーテル)、及び表 2 に列挙される様々な熱伝導性フィラーと共に混合することによって調製した。

30

【表 2】

表 2：AZ-PE-1 ポリエーテルで調製した部分 B 組成物の概要

実施例	フィラー 1			フィラー 2			フィラー総量
	TCF	g	体積%	TCF	g	体積%	体積%
EX-1	A	80	44	—	—	—	44
EX-2	C	80	44	—	—	—	44
EX-3	C	95	47	—	—	—	47
EX-4	A	60	30	F	20	18	48
EX-5	A	30	19	G	20	22	41
EX-6	A	20	13	G	24	27	40
EX-7	C	30	19	G	20	22	41
EX-8	E	80	44	—	—	—	44
EX-9	E	110	50	—	—	—	50
EX-10	E	40	23	F	20	20	43
EX-11	F	25	33	—	—	—	33
EX-12	B	55	48.5	—	—	—	48.5

40

【 0 0 7 8 】

各実施例では、部分 A (開始剤ペースト) 7 . 5 g を部分 B に添加することによって硬化した試料を調製した。組成物は、混合した後、ナイフコータを用いて 2 つの剥離ライナ

50

ーの間に１ミリメートル（mm）の厚さにコーティングされ、室温で硬化した。硬化は、約５～１０分で完了した。しかしながら、試料は、試験前に一晚滞留させた。

【００７９】

実施例 EX-13～EX-20 の部分 B は、２０グラムの第２のアジリジノ官能性ポリエーテルポリマー（AZ-PE-2）を、表３に列挙される様々な熱伝導性フィラーと組み合わせることによって調製した。

【表３】

表３：AZ-PE-2ポリエーテルで調製した部分Ｂ組成物の概要

実施例	TCF	g	体積%
EX-13	A	80	44
EX-14	A	110	50
EX-15	C	80	44
EX-16	C	110	50
EX-17	C	140	55
EX-18	E	80	44
EX-19	E	240	63
EX-20	E	240	63

10

【００８０】

各実施例では、部分 A（開始剤ペースト）７．５g を部分 B に添加することによって硬化した試料を調製した。組成物は、混合した後、ナイフコータを用いて２つの剥離ライナーの間に１ミリメートル（mm）の厚さにコーティングされ、室温で硬化した。硬化は、約５～１０分で完了した。しかしながら、試料は、試験前に一晚滞留させた。

20

【００８１】

実施例 EX-21 及び EX-22 の部分 B は、２０グラムの第３のアジリジノ官能性ポリエーテルポリマー（AZ-PE-3）を、熱伝導性フィラー TCF-E と組み合わせることによって調製した。EX-21 は、１８０グラム（５９体積％）の TCF-E を含有していた。EX-22 は、２４０グラム（６３体積％）の TCF-E を含有していた。

【００８２】

各実施例では、部分 A（開始剤ペースト）７．５g を部分 B に添加することによって硬化した試料を調製した。組成物は、混合した後、ナイフコータを用いて２つの剥離ライナーの間に１ミリメートル（mm）の厚さにコーティングされ、室温で硬化した。硬化は、約５～１０分で完了した。しかしながら、試料は、試験前に一晚滞留させた。

30

【００８３】

熱伝導率試験試料 10 mm × 10 mm を硬化フィルムから切断した。硬化した試料の熱拡散率（a）は、Netzsch-LFA HyperFlash 装置（Netzsch, Selb, Germany）上の ASTM E1461 / DIN EN 821（2013）に従って、平方ミリメートル毎秒で測定した。標準試料（Polyceram）と組み合わせて Netzsch-LFA HyperFlash を使用して、ジュール毎グラム毎ケルビンで、熱容量（Cp）を計算した。密度（d）は、試料の重量及び幾何学的寸法に基づいてグラム毎立方センチメートルで測定した。これらのパラメータを使用して、熱伝導率（L）は、 $L = a \cdot d \cdot Cp$ に従って、ワット毎メートル・ケルビンで計算した。

40

【００８４】

硬度試験

試料をデュロメータタイプ A によって ASTM D2240（2015）に従って試験した。試料サイズは、6 mm 厚で少なくとも 10 mm × 10 mm であった。圧子の荷重は 12.5 N であった。

【００８５】

試料を硬度試験及び熱伝導率試験に従って試験した。結果を表４に報告する。

50

【表 4】

表 4: 試験結果

AZ-PE-1			AZ-PE-2			AZ-PE-3		
実施例	L (W/m・K)	ショアA 硬度	実施例	L (W/m・K)	ショアA 硬度	実施例	L (W/m・K)	ショアA 硬度
EX-1	0.9	78	EX-13	1.1	84	EX-21	2.0	59
EX-2	0.8	57	EX-14	1.2	88	EX-22	2.8	69
EX-3	0.9	N/A	EX-15	0.8	62	EX-22 *	2.6	
EX-4	1.4	80	EX-16	1.1	62			
EX-5	1.1	76	EX-17	1.4	71			
EX-6	1.2	65	EX-18	0.9	58			
EX-7	1.1	77	EX-19	2.3	N/A			
EX-8	0.9	58	EX-20	2.6	82			
EX-9	1.2	64						
EX-10	1.6	78						
EX-11	1.2	N/A						
EX-12	0.8	67						

N/A- 試料の硬度は測定されなかった

* EX-22の熱伝導率を2回測定

【0086】

難燃性

【0087】

試験手順

【0088】

以下の材料を使用して、難燃性の測定用試料を調製した。

【0089】

試料は、UL94（装置及び器具部品用プラスチック材料の燃焼性の安全性試験に関する規格）を使用して試験した。

【0090】

UL94は、米国のUnderwriters Laboratoriesによって発表されたプラスチックの燃焼性規格である。この規格は、試験片が発火した際に材料が炎を消火するか又は広げる傾向があるかどうかを決定する。UL-94は、現在IEC 60707、60695-11-10及び60695-11-20並びにISO 9772及び9773と整合している。

【0091】

約12平方cm×1.25cm厚の試料を、2cm、50Wのチリルバーナー点火源に当てた。試験試料を、試験火炎が試料の底部に当たる状態で、火炎の上に水平に配置した。各試料について、消火までの時間を測定し、V等級をつけた。V等級は、試料がクランプ上端まで燃焼しないか、又は綿指標を発火させ得る熔融材料を落下しない状態で消化するまでの時間の尺度である。

【0092】

UL94規格は、以下の分類を提供する：

【表 5】

表5: UL94分類

UL94分類	V-0	V-1	V-2
継続時間	t[s]	t[s]	t[s]
燃焼停止までの時間	10	30	30
許容される燃焼材料の落下（綿球の発火）	無	無	あり
試料の総燃焼	無	無	無

【0093】

リン及び膨張黒鉛

【 0 0 9 4 】

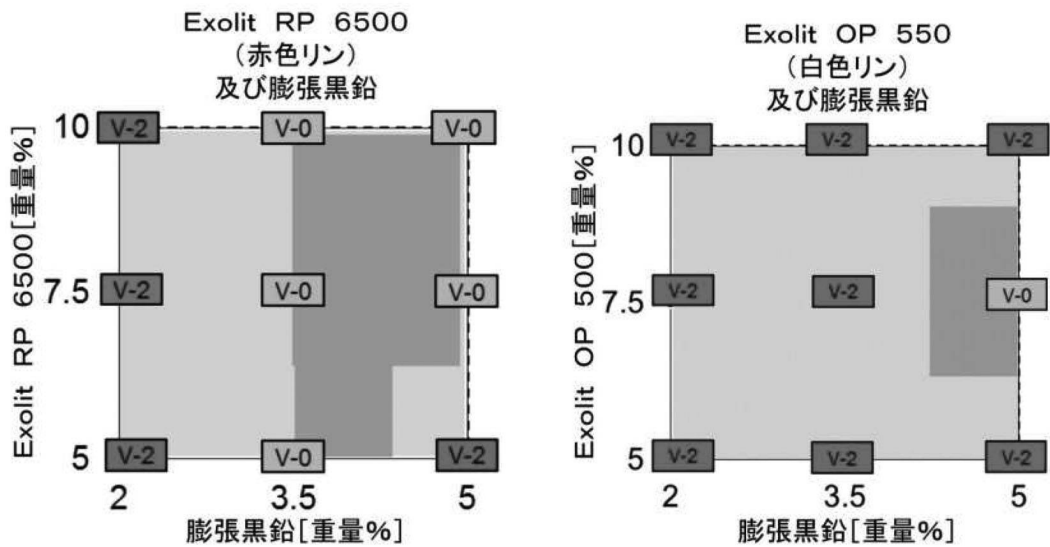
プレスクリーニングは、リン化合物及び膨張黒鉛自体が、本明細書に記載される熱伝導性ギャップフィラー材料の難燃性に対して限られた効果しか及ぼさなかったことを示した。当初示された好ましい効果は、2つのフィラーの組み合わせにおいて見出された。したがって、様々な濃度の組み合わせの効果を調べるために、Exolit RP 6500 (赤色リン) 及びExolit OP 550 (白色リン) をそれぞれ膨張黒鉛と組み合わせ使用して実験研究の設計を行った。

【 0 0 9 5 】

膨張黒鉛と組み合わせたExolit RP 6500は、効率的なフィラーパッケージであった。特に、5重量%のExolit RP 6500と組み合わせた3.5重量%の膨張黒鉛は、UL-94のV0等級を達成するのに十分であった。Exolit OP 500の場合、5重量%の膨張黒鉛及び7.5重量%のExolit OP 500もまた、UL-94のV0等級を達成した。結果を以下の表に示す。

【表 6】

表6膨張黒鉛及びリン(赤及び白)による濃度実験



【 0 0 9 6 】

ATH含有試料

【 0 0 9 7 】

熱ギャップフィラー用の水酸化アルミニウム及びポリエーテル系ポリマーを使用して、試料を調製した。UL-94試験の際、水酸化アルミニウム(ATH)66重量%の量でV0等級が達成された。更に、得られた熱伝導率は0.8 W/mKであった。試料は以下の表に列挙されている。

【 0 0 9 8 】

【表 7】

表7 ATH含有試料

実施例	マトリックス	ATH		λ W m ⁻¹ K ⁻¹
		材料ID	% w/w	
EX-13	26.6	Apyral 2 E	66.5	0.80
EX-14	26.6	Martinal ON 921	66.5	0.79

【 0 0 9 9 】

難燃性研究から得られた結果を組み合わせることで、本研究者は、難燃剤の添加量を最小限に抑え(依然として許容可能なUL-94等級を達成しながら)、アルミナ又は窒化

ホウ素などの熱伝導性フィラーの使用を最大限にする（組成物の全体的な熱伝導率を高めるため）という目的に向けて、多数の試料を調製した。

【 0 1 0 0 】

二次的考慮事項としては、Exolit OP 550が液体であるため、取り扱いや組み込みが容易にできることが挙げられる。更に、ATHは、熱伝導性フィラー及び難燃剤であるという利点を提供する。本明細書に記載の熱伝導性ギャップフィラー材料のアジリジノ官能性ポリマー含有系と共に使用するための熱伝導性フィラー及び難燃性パッケージの有利な組み合わせを見出すことは、重要な開発目標である。以下の表に示すように、全ての試料は、UL-94のV0等級を達成した。また、それらの測定された熱伝導率についても報告する。

10

【表 8】

表8 UL-94のV0等級を示す試料の熱伝導率

試料	マトリックス	Al ₂ O ₃	BN	Exolit	ATH	BG	λ
	%w/w	%w/w	%w/w	%w/w	%w/w	%w/w	W m ⁻¹ K ⁻¹
15	37.5	34.3	5.7	10.0	0.0	5.0	—
16	27.5	42.9	7.1	10.0	0.0	5.0	—
17	20.0	57.9	9.6	0.0	0.0	5.0	1.33
18	22.5	32.1	5.4	0.0	32.5	0.0	0.95
19	22.5	55.0	0.0	10.0	0.0	5.0	0.56
20	22.5	0.0	0.0	5.0	65.0	0.0	0.81
21	22.5	0.0	0.0	10.0	60.0	0.0	0.67
22	22.5	0.0	0.0	15.0	55.0	0.0	0.62
23	22.5	0.0	0.0	10.0	55.0	5.0	0.73
24	22.5	55.0	0.0	7.5	7.5	0.0	0.61
25	22.5	55.0	0.0	10.0	5.0	0.0	0.53
26	22.5	55.0	0.0	5.0	5.0	5.0	0.67
27	22.5	0.0	0.0	5.0	70.0	0.0	0.74
28	22.5	0.0	0.0	5.0	65.0	0.0	0.81
29	22.5	0.0	0.0	10.0	60.0	0.0	0.72
30	22.5	0.0	0.0	15.0	55.0	0.0	0.61
31	22.5	0.0	0.0	10.0	55.0	5.0	0.67
32	22.5	0.0	0.0	5.0	65.0	0.0	0.68
33	22.5	0.0	0.0	15.0	55.0	0.0	0.37
34	22.5	0.0	0.0	10.0	55.0	5.0	0.55
35	22.5	0.0	0.0	5.0	65.0	0.0	0.69
36	22.5	0.0	0.0	10.0	55.0	5.0	0.55

20

30

【 0 1 0 1 】

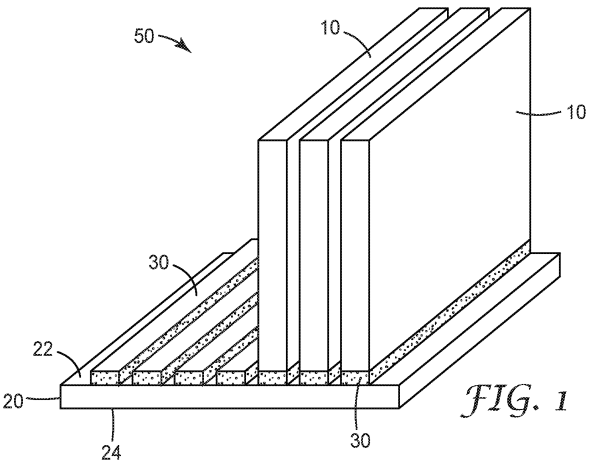
本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本発明の様々な修正及び変更が当業者には明らかとなるであろう。

40

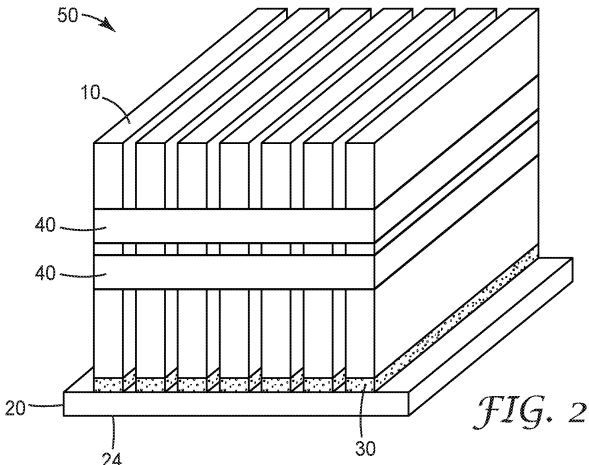
50

【図面】

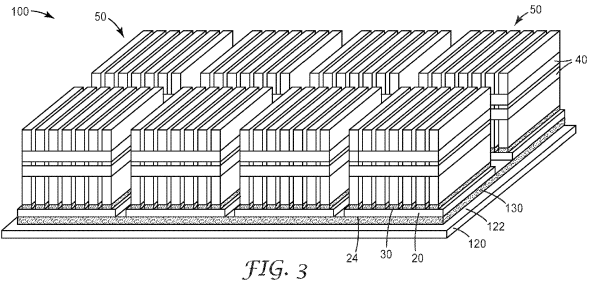
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J	11/06 (2006.01)	C 0 9 J	11/06
C 0 8 L	71/02 (2006.01)	C 0 8 L	71/02
C 0 8 K	3/01 (2018.01)	C 0 8 K	3/01
C 0 8 K	5/42 (2006.01)	C 0 8 K	5/42
C 0 8 G	65/333 (2006.01)	C 0 8 G	65/333
H 0 1 M	50/20 (2021.01)	H 0 1 M	50/20
H 0 1 M	10/647 (2014.01)	H 0 1 M	10/647
H 0 1 M	10/613 (2014.01)	H 0 1 M	10/613
H 0 1 M	10/625 (2014.01)	H 0 1 M	10/625

(74)代理人 100171701

弁理士 浅村 敬一

(72)発明者 ゲーブ, シーグフリード

ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72)発明者 ユーリエヴィッチ, シモーネ

ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72)発明者 エイヒラー, イェンス

ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - 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 8 2 2 2 9, エーエスペーエー プラッツ, スリーエム エーエスペーエー
アーゲー

(72)発明者 シュタイガー, ボルフ

ドイツ, ゼーフェルト 8 2 2 2 9, エーエスペーエー プラッツ, スリーエム エーエスペーエー
アーゲー

審査官 坂東 博司

(56)参考文献

特開 2 0 1 4 - 2 4 0 4 6 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 1 / 1 0 8 5 1 5 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 4 - 2 1 6 2 9 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 0 1 0 9 4 4 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 1 / 1 0 8 5 1 4 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 2 - 1 2 8 9 3 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 1 9 4 2 3 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 1 6 6 2 7 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 1 7 4 1 7 3 (J P , A)
 特開昭 5 1 - 1 4 1 8 6 0 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 1 4 9 0 7 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 6 5 5
 C 0 9 J 9 / 0 0
 C 0 9 J 1 7 1 / 0 0
 C 0 9 J 1 7 1 / 0 2
 C 0 9 J 1 1 / 0 4
 C 0 9 J 1 1 / 0 6
 C 0 8 L 7 1 / 0 2
 C 0 8 K 3 / 0 1
 C 0 8 K 5 / 4 2
 C 0 8 G 6 5 / 3 3 3
 H 0 1 M 5 0 / 2 0
 H 0 1 M 1 0 / 6 4 7
 H 0 1 M 1 0 / 6 1 3

H 0 1 M 1 0 / 6 2 5