

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09J 133/10 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480029761.4

[43] 公开日 2006 年 11 月 22 日

[11] 公开号 CN 1867644A

[22] 申请日 2004.11.12

[21] 申请号 200480029761.4

[30] 优先权

[32] 2003.11.13 [33] KR [31] 10-2003-0080161

[86] 国际申请 PCT/KR2004/002927 2004.11.12

[87] 国际公布 WO2005/047412 英 2005.5.26

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.10

[71] 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 金章淳 金佑河 李在官 张锡基

金旭 李根熙 李炳守

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 南霆 朱梅

权利要求书 3 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

具有改进的阻燃性的粘合剂

[57] 摘要

本发明提供了一种包含丙烯酸类聚合物树脂和阻燃填充剂的粘合剂，其中，粘合剂中的未反应残留单体的含量为 2 重量%或更少，所述未反应残留单体为用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体的部分，并在粘合剂的制备过程后保持未反应。并且，本发明还提供了一种通过向基材的一侧或两侧涂覆该粘合剂而形成的粘合片。另外，本发明提供了一种通过调节粘合剂中的未反应残留单体的含量而控制粘合剂的阻燃性的方法。

1、一种具有阻燃性的粘合剂，其包含丙烯酸类聚合物树脂和阻燃填充剂，其中，在所述粘合剂中的未反应残留单体的含量为 2 重量%或更少，所述未反应残留单体为用于形成所述丙烯酸类聚合物树脂的单体的一部分，并在所述粘合剂的制备过程后保持未反应。

2、根据权利要求 1 所述的粘合剂，其中，所述阻燃填充剂为热传导性阻燃填充剂。

3、根据权利要求 2 所述的粘合剂，其中，所述热传导性阻燃填充剂具有 50-150  $\mu\text{m}$  的粒径。

4、根据权利要求 2 所述的粘合剂，其中，所述热传导性阻燃填充剂为金属氢氧化物。

5、根据权利要求 4 所述的粘合剂，其中，所述金属氢氧化物选自包括氢氧化铝、氢氧化镁和氢氧化钙的组。

6、根据权利要求 2 所述的粘合剂，其中，基于 100 重量份的丙烯酸类聚合物树脂，所述热传导性阻燃填充剂在所述粘合剂中含量为 80-150 重量份。

7、根据权利要求 1 所述的粘合剂，其中，所述丙烯酸类聚合物树脂为通过共聚合具有 1-12 个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸酯单体和可与该(甲基)丙烯酸酯单体共聚的极性单体而形成的聚合物。

8、根据权利要求 7 所述的粘合剂，其中，所述(甲基)丙烯酸酯单体选自包括(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯和(甲基)丙烯酸异壬酯的组，

所述极性单体选自包括(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基己内酰胺的组, 以及

基于 100 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体, 所述极性单体的含量为 1-20 重量份。

9、一种通过聚合并交联包含用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体、可与所述单体共聚的极性单体和阻燃填充剂的混合物而制备粘合剂的方法,

其中聚合并交联所述混合物直至所述粘合剂中的未反应残留单体的含量为该粘合剂重量的 2 重量%或更少, 该未反应残留单体为用于形成所述丙烯酸类聚合物树脂的单体的部分, 并保持未反应。

10、根据权利要求 9 所述的方法, 其中, 所述聚合反应是通过使用具有  $0.01-50 \text{ mW/cm}^2$  强度的紫外线辐照 30 秒至 1 小时而进行的。

11、根据权利要求 10 所述的方法, 该方法进一步包括以下步骤: 在使用紫外线辐照前, 添加 0.3-2.0 重量份的光敏引发剂到 100 重量份的用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体和可与该单体共聚的极性单体的混合物中。

12、根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 所述光敏引发剂选自包括 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、 $\alpha,\alpha$ -甲氧基- $\alpha$ -羧苯乙酮、2-苯甲酰基-2-(二甲基胺基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮和 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮的组。

13、根据权利要求 10 所述的方法，该方法进一步包括以下步骤：  
在使用紫外线辐照前，部分聚合用于形成所述丙烯酸类聚合物树脂的单体。

14、一种控制粘合剂的阻燃性的方法，该粘合剂是通过聚合并交联包含用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体、可与所述单体共聚的极性单体和阻燃填充剂的混合物而制备的，该方法包括以下步骤：控制未反应残留单体的含量，该未反应残留单体为用于形成所述丙烯酸类聚合物树脂的单体的部分，并且保持未反应。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其中，所述聚合和交联反应过程是通过使用紫外线辐照而进行的，并且通过在所述聚合和交联反应过程中调节紫外线的强度控制所述未反应残留单体的含量。

16、根据权利要求 15 所述的方法，其中，将所述紫外线的强度调节至  $0.01-50 \text{ mW/cm}^2$ ，并且将紫外线的辐照时间调节至 30 秒至 1 小时。

17、一种通过向基材的一侧或两侧涂覆根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的粘合剂而形成的粘合片。

18、根据权利要求 17 所述的粘合片，其中，所述基材选自包括塑料、纸张、无纺布、玻璃和金属的组。

## 具有改进的阻燃性的粘合剂

### 技术领域

本发明涉及一种具有优异的阻燃性、热传导性和/或粘附强度的粘合剂及其制备方法。并且，本发明涉及一种控制粘合剂的阻燃性的方法。

### 背景技术

随着电气/电子工业的最近发展，连接电子零件诸如等离子体显示面板的技术变得很重要。可使用粘合剂来连接电子零件，并且最近，通常使用包含分散在粘合剂聚合物中的热传导性无机颗粒的热传导性粘合剂。

热传导性粘合剂包含热传导性填充剂。粘合剂中的聚合物能够在基材之间提供粘附强度，并且，作为填充剂被添加的热传导性无机颗粒用于将电气/电子零件中产生的热量传递到散热板(散热装置)。使用丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂或硅树脂作为聚合物，常常使用氧化铝、氢氧化铝、碳酸钙、氮化硼、氮化铝、碳化硅等作为热传导性无机颗粒，这些无机颗粒具有热传导性，同时又是电绝缘的。

同时，为了避免由于在电气/电子零件中产生的高热量而可能引起的火灾的危险，最近开发出的粘合剂除了具有粘附强度和热传导性之外，还常常具有阻燃性。现有技术中广泛使用卤素阻燃剂作为赋予粘

合剂阻燃性的阻燃剂，但是由于环境污染问题，其使用受到限制。现在，开发并使用多种无卤素阻燃剂。

日本专利公开文献 No. 平 11-269438 披露了包含热传导性填充剂和无卤素有机阻燃剂的粘合剂，所述热传导性填充剂诸如金属氧化物、金属氮化物、金属氢氧化物等，所述无卤有机阻燃剂包含磷和氮。然而，在使用包含磷和氮的无卤素有机阻燃剂、诸如磷酸铵或磷酸三聚氰胺的情况下，为获得所需的热传导性而加入热传导性无机填充剂就受到一定限制。另外，问题在于：尽管使用过量的阻燃剂会导致粘合剂的物理性质恶化，但是为确保阻燃性必需使用过量的阻燃剂。同样在此情况下，问题在于：由于聚合物树脂和阻燃剂颗粒之间的反应，从而浆料的粘度显著地增加，因此在处理过程诸如涂覆和模制(molding)处理中引起了问题，并且同时导致粘附强度的降低。

日本专利公开文献 No. 2002-294192 披露了一种用于散热片(heat sink sheet)的粘合剂，所述粘合剂包含作为热传导性填充剂的氧化铝和作为阻燃剂的氢氧化铝，所述氢氧化铝具有比所述氧化铝的粒径更小的粒径。根据该出版物，优选热传导性填充剂的粒径为 50-120  $\mu\text{m}$ ，阻燃剂的粒径为 1-50  $\mu\text{m}$ 。一般而言，由于阻燃剂颗粒表面积的减少，从而大于 50  $\mu\text{m}$  的阻燃剂粒径不仅导致粘合剂的热传导率的降低，而且导致阻燃效率的降低。因此可以理解，在该出版物中，由于这个原因，将阻燃剂的粒径限制在上述范围内。然而在此情况下，为获得较高的热传导率，需要使用昂贵的氧化铝作为热传导性填充剂。另外，由于作为阻燃剂的氢氧化铝需要与热传导性填充剂氧化铝一起添加，所以氢氧化铝的添加量受到限制，使得不能获得阻燃性的很大增长。

由于现有技术中所出现的上述问题，因此现在需要研究和开发具有优异热传导性、阻燃性和粘附强度而不引起环境污染问题的粘合剂。

同时，已知，粘合剂中的未反应残留单体可产生有害气味，或由释放的气体产生污染，所述有害气味是粘合剂在电子零件上的使用中产生的热量而释放的。因此，现在正进行将粘合剂中的未反应残留单体的含量减到最少的研究。然而，未反应残留单体的含量与粘合剂阻燃性之间的关系仍没有披露。

## 发明内容

### 技术主题

因此，本发明人已研究开发出不仅具有优异的热传导性、阻燃性和粘结性而且成本较低的粘合剂。此外，本发明人还研究出了有效控制粘合剂的阻燃性的方法。

因此，本发明人已发现，在包含丙烯酸类聚合物树脂和阻燃填充剂或热传导性阻燃填充剂的粘合剂中，未反应残留单体的含量与粘合剂的阻燃性有一定关系，所述未反应残留单体为用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体的部分，并在制备粘合剂后保持未反应。

此外，本发明人已发现，粘合剂中的未反应残留单体的含量受到制造粘合剂中所使用材料的种类和用量的影响，还受到制备条件的影响，具体受到紫外线的辐照强度和时间的的影响。

在这些发现的基础上，本发明人发明了一种具有优异的热传导性、阻燃性和粘附强度的粘合剂。

此外，本发明人还发明了一种使含阻燃剂的粘合剂的阻燃性可被有效控制的方法。

### 技术方案

本发明提供了一种粘合剂，其包含丙烯酸类聚合物树脂和阻燃填充剂，其中，粘合剂中的未反应残留单体的含量为 2 重量%或少于 2 重量%，所述未反应残留单体为用于形成所述丙烯酸类聚合物树脂的单体的部分，并在粘合剂的制备过程后保持未反应。为了赋予粘合剂热传导性，向粘合剂中添加热传导性填充剂。优选的是，具有热传导性的阻燃填充剂可以被用于赋予粘合剂热传导性和阻燃性。

通过添加热传导性填充剂从而除粘附强度之外还被赋予热传导性的粘合剂被称为“热传导性粘合剂”。另外，因为通过布置粘合剂、并向其施加压力，从而本发明的粘合剂表现出粘附性能，所以还可称其为“压敏粘合剂”。

因此，本发明还提供了一种具有改善阻燃性的热传导性粘合剂。优选的是，本发明的粘合剂是压敏粘合剂。

在另一技术方案中，本发明提供了一种通过向基材的一侧或两侧涂覆本发明的粘合剂而形成的粘合片。

在又一技术方案中，本发明提供了一种制备粘合剂的方法，其中已控制粘合剂中的未反应残留单体的含量至 2 重量%或更少，所述未反应残留单体为用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体的部分，并在粘合剂的制备过程后保持未反应，该方法包括以下步骤：使用具有 0.01-50

mW/cm<sup>2</sup> 强度的紫外线辐照用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体和阻燃填充剂的混合物 30 秒至 1 小时。优选的是，阻燃填充剂为热传导性阻燃填充剂，并且粘合剂为热传导性粘合剂。

在再一技术方案中，本发明提供了一种控制包含丙烯酸类聚合物树脂和阻燃填充剂的粘合剂的阻燃性的方法，该方法包括以下步骤：在粘合剂的制备过程中，控制粘合剂中的未反应残留单体的含量，所述未反应残留单体为用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体的部分，并在粘合剂的制备过程后保持未反应。这种方法能够选择性地赋予各粘合剂所需程度的阻燃性。

下文，将对本发明进行详细的描述。

本发明的粘合剂可通过以下步骤制备：使用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体与阻燃填充剂或热传导性阻燃填充剂混合，然后聚合该混合物。

优选的是，本发明的粘合剂可通过以下步骤制备：部分聚合用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体，使阻燃填充剂或热传导性阻燃填充剂与部分聚合的单体混合，然后聚合并交联该混合物。

在聚合反应步骤中，一些用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体在粘合剂中保持未反应。在用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体中，粘合剂中的未反应残留单体在此被称为“未反应残留单体”。

本发明人已发现这些未反应残留单体具有较强的挥发性，并因此在燃烧时影响粘合剂的阻燃性。在此发现的基础上，本发明人还发现，通过控制粘合剂中的未反应残留单体的含量至 2 重量%或更少可改善该粘合剂的阻燃性

添加至本发明的粘合剂中以提供阻燃性的阻燃剂的种类没有受到特定的限制。优选的是，热传导性阻燃填充剂可用作阻燃填充剂，从而赋予粘合剂热传导性和阻燃性。如果阻燃填充剂不是热传导性阻燃填充剂，则可使用单独的热传导性填充剂。

本发明中可使用的热传导性阻燃填充剂包括金属氢氧化物，例如氢氧化铝、氢氧化镁和氢氧化钙。其中，最优选氢氧化铝。

在本发明中，基于 100 重量份的丙烯酸类聚合物树脂，热传导性阻燃填充剂的含量优选为 80-150 重量份。也就是，热传导性阻燃填充剂的含量的过度增加导致了阻燃填充剂颗粒的表面积的增加，这导致了阻燃性和热传导性的提高，但是将使粘合剂过硬、并降低了粘合剂的粘附强度。在另一方面，热传导性阻燃填充剂含量的降低将导致粘合剂的粘结性和热传导性的降低。

同时，具有较小粒径的热传导性阻燃填充剂能够提供优异的阻燃性，但导致了在粘合剂的制备中浆料粘度的增加，因此降低了粘合剂的加工性能，诸如涂覆性能。这也导致了粘合剂的柔韧性的下降，因此，也使得向具有粗糙表面的基材涂覆粘合剂变得困难。具有过大粒径的热传导性阻燃填充剂能够导致粘合剂柔韧性的提高，并能够提供优异的热传导性，但是也能够引起颗粒沉淀的问题，从而导致在粘合片的各侧面的粘附强度不同。因此，在本发明中优选热传导性阻燃填充剂的粒径为 50-150  $\mu\text{m}$ 。

如上所述，在现有技术中已知，具有大于 50  $\mu\text{m}$  粒径的阻燃剂不仅破坏粘合剂的热传导性，而且导致阻燃剂颗粒表面积的下降，这导致了阻燃效率的降低。然而，如本发明所述，如果控制粘合剂中的未

反应残留单体的含量至 2 重量%或更少, 则, 即使当使用具有 50  $\mu\text{m}$  或更大粒径的阻燃填充剂时, 也可确保足够的阻燃性。因此, 在制备粘合剂的过程中, 本发明能够使用具有较大粒径的填充剂, 这导致了粘合剂柔韧性的提高。因此, 本发明的粘合剂不仅可涂覆到具有粗糙表面的基材上, 而且可涂覆到需要较大连接面积的电子零件上。

具体地说, 当将粘合剂用于具有较大连接面积的电子零件、例如用于等离子体显示面板的散热片衬垫(heat sink pad)时, 使用热传导性阻燃填充剂作为阻燃填充剂将较大地改进粘合剂的热传递效率。即, 因为具有 50  $\mu\text{m}$  或更大粒径的热传导性阻燃填充剂具有优异的热传导性, 所以使用其能够提供所需的热传导性, 而无需使用单独的热传导性填充剂。同样, 因为热传导性阻燃填充剂的粒径为 50  $\mu\text{m}$  或更大, 所以其不会引起粘合剂粘度的显著增加, 以使粘合剂的加工性能优异, 这导致制备过程的容易进行。

因此, 采用本发明能够提供一种在其制备过程中表现出优异的加工性能、并具有优异的柔韧性的粘合剂。

可用于本发明的丙烯酸类聚合物树脂没有受到特定的限制, 而且在现有技术中用作粘合剂的任意丙烯酸类聚合物树脂都可以使用, 而没有限制。丙烯酸类聚合物树脂的优选例子包括通过由具有 1-12 个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸酯单体同可与该(甲基)丙烯酸酯单体共聚的极性单体共聚而形成的聚合物。

具有 1-12 个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸酯单体的例子包括但不限于(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯和(甲基)丙烯酸异壬酯。

并且,可与所述(甲基)丙烯酸酯单体共聚的极性单体的例子包括但不限于含羧基的单体,诸如(甲基)丙烯酸、马来酸和富马酸;或含氮的单体,诸如丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基己内酰胺。这些极性单体能够起到向粘合剂提供粘结性能、并改善粘附强度的作用。

极性单体与(甲基)丙烯酸酯单体的比例没有特定的限制,并且基于100重量份(甲基)丙烯酸酯单体,极性单体的用量优选为1-20重量份。

通过现有技术中任意已知的方法,使用上述丙烯酸类聚合物树脂和阻燃填充剂、以及交联剂和光敏引发剂可制备本发明的粘合剂。

可使用自由基聚合(例如溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合、光致聚合和本体聚合)作为可以用于制备丙烯酸类粘合剂树脂的聚合方法。优选的是,本发明的粘合剂可通过以下步骤制备:部分聚合用于粘合剂的丙烯酸类树脂,向部分聚合的树脂中添加阻燃剂和其它添加剂,然后光致聚合并交联该混合物。

所述添加剂包括,例如,交联剂和光敏引发剂,并且如果需要,可进一步添加起泡剂。

具体地说,使用热引发剂,使用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体部分聚合,从而制备具有粘度约1,000-10,000 cps的聚合物浆,例如,该用于形成丙烯酸类聚合物树脂单体为具有1-12个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸酯单体和可与该(甲基)丙烯酸酯单体共聚的极性单体。向该聚合物浆中添加阻燃填充剂或热传导性阻燃填充剂和光敏引发剂,从而制备浆料。然后,作为制备粘合片的例子,将该浆料涂覆在片材上,之后,通过用紫外线辐照聚合并交联涂覆的浆料,从而制备本发明的粘合片。

优选的是，阻燃填充剂或热传导性阻燃填充剂在所述粘合剂中均匀地分布。因此，优选在上述制备过程中添加阻燃填充剂或热传导性阻燃填充剂，然后充分地搅拌并混合，以使所述填充剂均匀地分散在该树脂中。

在上述制备本发明的粘合剂的方法中，可以根据交联剂的用量调节粘合剂的粘结性能，并且，基于 100 重量份的丙烯酸类聚合物树脂，优选使用交联剂的量为约 0.2-1.5 重量份。

可用于制备该粘合剂的交联剂的例子包括但不限于诸如多官能性丙烯酸酯的单体交联剂，例如二丙烯酸 1,6-己二醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙酯、三丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸 1,2-乙二醇酯和丙烯酸 1,12-十二烷二醇酯。

同时，所述光敏引发剂不仅能够根据其用量来调节粘合剂的聚合度，而且能够调节粘合剂中的未反应残留单体的含量。即，在紫外线辐照过程中，增加光敏引发剂的用量将导致单体的聚合转换 (polymerization conversion) 的增加，这导致粘合剂中的未反应残留单体含量的降低，从而改善粘合剂的阻燃性。然而，使用过量的光敏引发剂将导致聚合物链长度的缩短，从而对粘合剂的高温耐用性产生不利影响。同时，减少光敏引发剂的用量将导致由紫外线辐照所引起的单体聚合度的降低，这导致了粘合剂中的未反应残留单体含量的相对增加。

因此，需要使用适量的光敏引发剂，使得粘合剂中的未反应残留单体的含量维持在 2 重量%或更少，并且可维持粘合剂的高温耐用性。

在本发明中，基于 100 重量份的丙烯酸类聚合物树脂，优选使用光敏引发剂的量为 0.3-2.0 重量份。

可用于本发明的光敏引发剂的例子包括但不限于 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、 $\alpha,\alpha$ -甲氧基- $\alpha$ -羟苯乙酮、2-苯甲酰基-2-(二甲基胺基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮和 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。

在通过紫外线的聚合和交联反应过程中，较高强度的紫外线能够在较短时间内完成聚合和交联反应，但也引起了粘合剂中的未反应残留单体含量的增加。此外，在较低强度的紫外线下，单体的聚合和交联反应进行得较慢，但粘合剂中的未反应残留单体的含量将不断降低直至单体到达某一转换比。为了使用较低强度的紫外线通过辐照达到上述特定的转换比，需要长时间的紫外线辐照。因此，较低强度的紫外线的长时间辐照可使粘合剂中的未反应残留单体含量的降低。

本发明优选的是，在使用紫外线的聚合和交联反应过程中，使用强度约为  $0.01-50 \text{ mW/cm}^2$  的紫外线辐照 30 秒至 1 小时。

此外，本发明提供了一种通过调节粘合剂中的未反应残留单体的含量来控制粘合剂的阻燃性的方法。优选的是，通过调节紫外线的辐照强度和辐照时间可控制粘合剂中的未反应残留单体的含量，该粘合剂是通过用紫外线辐照的聚合和交联反应而制备的。

并且，本发明提供了一种通过将本发明的粘合剂涂覆到片材上而形成的粘合片。本发明的粘合剂可通过现有技术中任意已知的常规方法涂覆到片材上。

本发明粘合片的优选例子是包含热传导性阻燃填充剂的热传导性粘合片，制备此热传导性粘合片的方法的说明性实施方案如下。

使用热引发剂，通过，例如，本体聚合而部分聚合用于形成丙烯酸类聚合物树脂的单体，例如部分聚合具有 1~12 个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸酯单体和可与该(甲基)丙烯酸酯单体共聚的极性单体，从而制备具有 1,000-10,000 cps 粘度的聚合物浆。向该聚合物浆添加上述阻燃填充剂、交联剂和光敏引发剂，并搅拌该混合物，从而制备阻燃填充剂均匀分散在其中的浆料。然后，将该浆料涂覆到基材上，并且使用紫外线辐照聚合并交联该浆料，从而制备粘合片。在涂覆所述混合物的过程中，该混合物可涂覆到基材的一侧或两侧，从而，本发明的粘合剂可用于单侧或双侧的粘合带。使用热传导性阻燃填充剂作为阻燃填充剂使得可以制备热传导性粘合片。

在粘合片的制备过程中可用作片材的基材的例子包括塑料、纸张、无纺织物、玻璃和金属。优选的是，可使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。本发明的粘合片可直接用在诸如散热装置(散热片)的基材上，或可提供为部分电子零件。

所述粘合片的厚度没有特定的限制，但优选为 50  $\mu\text{m}$ -2 mm。小于 50  $\mu\text{m}$  的厚度将引起和外界的热传递接触面积的减少，这导致热传递效率的下降，从而使在发热物质与散热片之间达到充分的热传递、以及确保足够的粘结较困难。大于 2 mm 的粘合片厚度将引起粘合片的热阻增加，并且使完成热散逸所花费的时间更多。

本发明的阻燃粘合剂还可包含添加剂，诸如颜料、抗氧化剂、紫外线稳定剂、分散剂、消泡剂、增粘剂、增塑剂、赋予粘结性的树脂和硅烷偶联剂，只要这些添加剂不影响本发明的效果即可。

并且，本发明的阻燃粘合剂可被发泡，从而获得改善的柔韧性。用于此情况的发泡法包括通过注入 CO<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub> 气的机械分散泡沫法、分散聚合物空心微球法以及使用热发泡剂。

根据本发明，通过调节用于制备粘合剂的材料种类和用量以及制备条件、具体调节聚合和交联反应过程中紫外线的辐照强度和辐照时间，从而将粘合剂中的未反应残留单体的含量控制至 2 重量%或更少。这使得本发明的粘合剂不仅具有优异的粘附强度、热传导性和阻燃性，而且具有易加工性能。

### 有益效果

通过降低粘合剂中的未反应残留单体的含量至 2 重量%或更少，本发明能够提供一种具有优异阻燃性的粘合剂。并且，即使在使用具有 50 μm 或更大直径的阻燃填充剂或热传导性阻燃填充剂时，控制未反应残留单体的含量至 2 重量%或更少也能够获得具有优异阻燃性的粘合剂。因此，本发明允许使用具有相对较大粒径的填充剂，从而使制备具有优异柔韧性的粘合剂成为可能。如果本发明的具有优异柔韧性的粘合剂用于连接大面积器件，诸如等离子体显示面板，则由于粘合剂具有改善的柔韧性，因此将增大发热物质与外部散热装置之间的粘合区域，从而显著改善它们之间的热传递效率。另外，当将包含粘合剂

树脂的浆料涂覆到片材上时，该浆料的粘度非常适合于涂覆，这使粘合片的加工性能极佳，从而可以制备均匀的粘合片。

### 具体实施方式

为更好地理解本发明，下文给出优选的实施例。然而，可以理解的是，这些实施例仅用于说明目的，而不应理解为限制本发明的范围。

#### 实施例 1

在 1 升的玻璃反应器中，通过加热(70°C)部分聚合 95 重量份的丙烯酸 2-乙基己酯和 5 重量份的极性单体丙烯酸，从而获得粘度为 3,500 cps 的聚合物浆。在此实施例和下列实施例中，重量份是基于视为 100 重量份的粘合剂聚合物树脂的重量。向该获得的聚合物浆中添加 0.75 重量份作为光敏引发剂的 Irgacure-651( $\alpha,\alpha$ -甲氧基- $\alpha$ -羧苯乙酮)和 1.05 重量份作为交联剂的二丙烯酸 1,6-己二醇酯(HDDA)，然后充分搅拌该混合物。向搅拌过的混合物中添加 100 重量份作为热传导性阻燃填充剂的具有约 70  $\mu\text{m}$  粒径的氢氧化铝(得自日本昭和电工株式会社(Showa Denko Co.))，然后充分搅拌该混合物，直至该填充剂被均匀分散。通过真空泵对该混合物进行减压脱气，然后通过刮刀涂布法在聚酯隔离膜上涂覆至 1 mm 厚度。在此时，为了阻隔氧气，将聚酯膜覆盖在该涂层上。其后，通过具有 1  $\text{mW}/\text{cm}^2$  紫外线强度的紫外线灯，使用紫外线辐照该涂层 5 分钟，从而获得热传导性阻燃粘合片。

#### 实施例 2

除了使用具有 1  $\text{mW}/\text{cm}^2$  紫外线强度的紫外线灯进行紫外线辐照 30 分钟之外，通过与实施例 1 相同的方法获得热传导性阻燃粘合片。

### 实施例 3

除了使用具有  $50 \text{ mW/cm}^2$  紫外线强度的紫外线灯进行紫外线辐照 5 分钟之外, 通过与实施例 1 相同的方法获得热传导性阻燃粘合片。

### 实施例 4

除了使用具有  $50 \text{ mW/cm}^2$  紫外线强度的紫外线灯进行紫外线辐照 30 分钟之外, 通过与实施例 1 相同的方法获得热传导性阻燃粘合片。

### 实施例 5

除了使用氢氧化镁代替氢氧化铝之外, 通过与实施例 1 相同的方法获得热传导性阻燃粘合片。

### 实施例 6

除了使用氢氧化钙代替氢氧化铝之外, 通过与实施例 1 相同的方法获得热传导性阻燃粘合片。

### 比较例 1

除了使用具有  $100 \text{ mW/cm}^2$  紫外线强度的紫外线灯进行紫外线辐照 5 分钟之外, 通过与实施例 1 相同的方法获得热传导性阻燃粘合片。

### 比较例 2

除了使用具有  $100 \text{ mW/cm}^2$  紫外线强度的紫外线灯进行紫外线辐照 30 分钟之外, 通过与实施例 1 相同的方法获得热传导性阻燃粘合片。

### 比较例 3

除了使用具有紫外线强度  $250 \text{ mW/cm}^2$  的紫外线灯进行紫外线辐照 5 分钟之外,通过与实施例 1 相同的方法获得热传导性阻燃粘合片。

#### 比较例 4

除了使用具有  $250 \text{ mW/cm}^2$  紫外线强度的紫外线灯进行紫外线辐照 30 分钟之外,通过与实施例 1 相同的方法获得热传导性阻燃粘合片。

#### 比较例 5

除了使用具有  $100 \text{ mW/cm}^2$  紫外线强度的紫外线灯进行紫外线辐照 30 分钟之外,通过与实施例 5 相同的方法获得热传导性阻燃粘合片。

#### 比较例 6

除了使用具有  $250 \text{ mW/cm}^2$  紫外线强度的紫外线灯进行紫外线辐照 5 分钟之外,通过与实施例 6 相同的方法获得热传导性阻燃粘合片。

实施例和比较例中所使用的填充剂的种类、直径和用量,光敏引发剂的用量,以及紫外线的强度和辐照时间示于下表 1 中。

[表 1]

|       | 填充剂的<br>种类               | 填充剂<br>的直径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 填充剂的<br>用量<br>(重量份) | 光敏引发<br>剂的用量<br>(重量份) | 紫外线的强度<br>( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) | 紫外线的<br>辐照时间<br>(分钟) |
|-------|--------------------------|---------------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 实施例 1 | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 1                                     | 5                    |
| 实施例 2 | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 1                                     | 30                   |
| 实施例 3 | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 50                                    | 5                    |
| 实施例 4 | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 50                                    | 30                   |
| 实施例 5 | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 1                                     | 5                    |
| 实施例 6 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 1                                     | 5                    |
| 比较例 1 | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 100                                   | 5                    |
| 比较例 2 | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 100                                   | 30                   |
| 比较例 3 | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 250                                   | 5                    |
| 比较例 4 | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 250                                   | 30                   |
| 比较例 5 | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 100                                   | 30                   |
| 比较例 6 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 70                              | 100                 | 0.75                  | 250                                   | 5                    |

试验例 1: 根据未反应残留单体的含量评价物理性质

实施例和比较例中制备的热传导性阻燃粘合片的物理性质通过下列方法进行评价。

#### 1. 剥离强度试验

基于 JISZ1541, 测量每个粘合片对铝片的粘附力。将每个粘合片放在环境温度下保持 30 分钟。

#### 2. 热传导率试验

将每个制备好的粘合片切割成尺寸约为 60 mm×120 mm 的样品, 然后使用快速热导仪 QTM-500(日本京都电子工业株式会社(Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd))测量该样品的热传导率。

#### 3. 未反应残留单体含量的测定试验

未反应残留单体的气相层析质谱(GC-mass)分析结果表明: 未反应残留单体是在部分聚合的树脂中作为单体出现的丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸。未反应残留单体是那些在粘合剂的制备过程中没有进入聚合物结构的单体, 并且通常通过施加热或在真空环境中被提取, 以用于测量其含量和组成分析。在本发明中, 使用通过施加热提取单体的方法。具体地说, 通过以下方式实施所述提取。

将每个制备好的粘合片切割成尺寸约为 30 mm×30 mm, 然后贴在被切割成尺寸为 50 mm×50 mm 的隔离纸上, 从而制备样品。然后, 将每个样品在 110°C 的烘箱中保持 1 小时, 然后测量样品在其置于烘箱前后的重量变化。测量的重量变化表示为在用紫外线辐照时未反应的残留单体的含量。

#### 4. 阻燃性试验

基于 UL94V 标准，使每个制备好的粘合片进行燃烧试验，并评价其阻燃性等级。详细的试验如下。

为了评价阻燃性的等级，实施下列测量：计算每个样品的第一次、第二次燃烧时间和灭火花时间的总和，计算一组 5 个样品的第一次和第二次燃烧时间的总和，以及判断落下的火焰是否引燃棉花。每个试验样品的宽为 0.5 英寸，长为 5 英寸。在试验方法中，向试验样品施加单一火焰(甲烷气体的蓝色火焰，高为 3/4 英寸)10 秒，然后移开。当燃烧停止后，再额外施加火焰 10 秒，然后移开。基于下表 2 评价阻燃性等级。

[表 2]

|     | 第一次、第二次燃烧时间和灭火花时间的总和 | 5 个样品的第一次和第二次燃烧时间的总和 | 落下的火焰是否引燃棉花 |
|-----|----------------------|----------------------|-------------|
| V-0 | 小于 10 秒              | 小于 50 秒              | 否           |
| V-1 | 小于 30 秒              | 小于 250 秒             | 否           |
| V-2 | 小于 30 秒              | 小于 250 秒             | 是           |

通过上述方法测量的物理性质的结果示于下表 3 中。

[表 3]

|       | 剥离强度<br>(g/in) | 热传导率<br>(W/mK) | 残留单体的含量<br>(%) | 阻燃性 |
|-------|----------------|----------------|----------------|-----|
| 实施例 1 | 935            | 0.45           | 1.3            | V-1 |
| 实施例 2 | 1228           | 0.46           | 0.9            | V-0 |
| 实施例 3 | 904            | 0.44           | 1.8            | V-2 |
| 实施例 4 | 1033           | 0.45           | 1.1            | V-0 |
| 实施例 5 | 911            | 0.48           | 0.9            | V-0 |
| 实施例 6 | 1016           | 0.42           | 1.5            | V-2 |
| 比较例 1 | 657            | 0.43           | 3.1            | 否   |
| 比较例 2 | 769            | 0.45           | 2.9            | 否   |
| 比较例 3 | 541            | 0.44           | 4.2            | 否   |
| 比较例 4 | 808            | 0.45           | 3.7            | 否   |
| 比较例 5 | 598            | 0.48           | 2.6            | 否   |
| 比较例 6 | 735            | 0.41           | 4.2            | 否   |

如上表可知,本发明的实施例中制备的 1 mm 厚的粘合片均表现出阻燃性。并且,由对铝片的 180°方向粘附力的测量结果可知,本发明的粘合片表现出大于 900 g/in 的高剥离强度。

另外,由本发明的 1 mm 厚粘合片的热传导率测量结果可知,本发明的粘合片表现出大于 0.40 W/mK 的优异热传导性。

### 试验例 2

为了评价热传导性阻燃填充剂在不同粒径下的物理性质,实施下列试验。

具体地说,除了氢氧化铝颗粒具有 1.0  $\mu\text{m}$ 、3.5  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$ 、55  $\mu\text{m}$  和 100  $\mu\text{m}$  的不同尺寸之外,通过与实施例 1 相同的方法使用氢氧化铝颗粒作为热传导性阻燃填充剂制备热传导性阻燃粘合剂,并且将制备好的粘合剂分别命名为“参考例 1-5”。其间,具有大于 150  $\mu\text{m}$  尺寸的氢氧化铝颗粒表现出严重的沉淀现象,从而,其不容易于制备粘合剂,并且不适合实施该试验。

此外,为了与在制备粘合剂后通过燃烧已除去未反应残留单体的粘合剂物理性质比较,通过与比较例 3 相同的方法制备热传导性阻燃粘合片,然后在 150°C 加热 30 分钟,从而除去未反应残留单体。将制备好的粘合片命名为“参考例 6”。

根据这些参考例的粘合剂的物理性质评价如下。通过与试验例 1 相同的方法测试粘合剂的剥离强度、热传导率、未反应残留单体的含量和阻燃性。并且,为了评价加工性能,在实施紫外线固化前,测量包含混合有氢氧化铝的部分聚合的丙烯酸酯浆的浆料的粘度(参见实施例 1)。在本发明中,使用布鲁克费尔德粘度计测量浆料的粘度,从而

在涂覆粘合剂浆料前评价加工性能。供参考，使厚度均匀并提高涂覆速度的最合适的浆料粘度为 20,000-40,000 cps。

其结果示于下表 4 中。

[表 4]

|       | 剥离强度<br>(g/in) | 热传导率<br>(W/mK) | 残留单体的含量<br>(%) | 阻燃性 | 浆料粘度<br>(cps) |
|-------|----------------|----------------|----------------|-----|---------------|
| 参考例 1 | 866            | 0.42           | 0.8            | V-0 | 100,100       |
| 参考例 2 | 878            | 0.42           | 0.8            | V-0 | 91,500        |
| 参考例 3 | 899            | 0.43           | 0.9            | V-0 | 68,300        |
| 参考例 4 | 921            | 0.44           | 1.1            | V-0 | 34,500        |
| 参考例 5 | 989            | 0.48           | 1.3            | V-1 | 23,800        |
| 参考例 6 | 233            | 0.43           | 1.6            | V-2 | 26,700        |

如上述结果可知，即使当使用 50 μm 或更大尺寸的阻燃填充剂颗粒时，本发明的粘合片在基于 UL94V 标准的燃烧测试中也表现出优于 V-2 级的阻燃性。并且，因为阻燃填充剂颗粒的尺寸为 50 μm 或更大，所以将制备粘合剂中的浆料的粘度维持在 20,000-40,000 cps 的粘度，其为最适合的涂覆的粘度。这表明了该浆料使制备具有均匀的厚度和物理性质的粘合剂成为可能，并且表明了该浆料具有优异的加工性能。

同时，由于未反应残留单体含量的降低，从而通过加热如比较例 3 所述制备的热传导性阻燃粘合片以降低未反应残留单体的含量而获得的参考例 6 的粘合片在阻燃性上表现出进步。但是，由于在高温下加热引起该粘合片的物理性质变化，从而该粘合片难以被用作实际的产品。因此，在现有技术中，通过加热或热空气环流干燥而控制未反应残留单体的含量，但这引起了粘合剂产品物理性质的变化。因此，如本发明所述，优选通过选择合适的紫外线强度和阻燃填充剂将粘合剂产品中未反应残留单体的含量减到最低。

### 工业实用性

如上所述，具有优异的粘附强度、热传导性和阻燃性的本发明的粘合剂可容易地用于那些需要热传导性和阻燃性的粘合剂的连接。具体地说，本发明的粘合剂可广泛地用于电子产品。例如，本发明的粘合剂可用作热传导性粘合剂，该热传导性粘合剂用于在电子零件、诸如具有严格性能要求的等离子体显示面板中将发热物质产生的热量传递至散热装置，同时支撑发热物质和散热装置。