

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6902163号
(P6902163)

(45) 発行日 令和3年7月14日(2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月22日(2021.6.22)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 71/02 (2006.01)	CO8L 71/02
CO8K 3/013 (2018.01)	CO8K 3/013
CO9K 5/14 (2006.01)	CO9K 5/14 102E

請求項の数 2 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2020-513513 (P2020-513513)	(73) 特許権者	500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコ ーポレーテッド Honeywell International Inc. アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 2 8202 シャルロッテ, 300サウス. ティロンストリート, スイート600 ハネウェル・インターナショナル・インコ ーポレーテッド インテレクチュアルプロ パティサービスグループ
(86) (22) 出願日	平成30年8月31日 (2018.8.31)	(74) 代理人	100118902 弁理士 山本 修
(65) 公表番号	特表2020-532632 (P2020-532632A)	(74) 代理人	100106208 弁理士 宮前 徹
(43) 公表日	令和2年11月12日 (2020.11.12)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2018/049218		
(87) 國際公開番号	W02019/050806		
(87) 國際公開日	平成31年3月14日 (2019.3.14)		
審査請求日	令和2年3月5日 (2020.3.5)		
(31) 優先権主張番号	62/555,954		
(32) 優先日	平成29年9月8日 (2017.9.8)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	16/105,456		
(32) 優先日	平成30年8月20日 (2018.8.20)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリコーン無含有熱ゲル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱ゲルであって、

前記熱ゲルの総重量に基づいて1重量%～10重量%の量で存在する少なくとも1種のポリエーテルポリオールを含むマトリックスと、ここで、ポリエーテルポリオールは、グリセリンのプロピレンオキシド及びエチレンオキシドとの反応生成物であり、分子量200～10000ダルトンを有する、ビオールポリマーであり、

前記熱ゲルの総重量に基づいて0.3重量%～0.6重量%の量で存在する触媒と、複数の反応性アミン基を含む架橋剤であって、前記熱ゲルの総重量に基づいて0.01重量%～10重量%の量で存在する、架橋剤と、

前記熱ゲルの総重量に基づいて0.1重量%～5重量%の量で存在するカップリング剤と、

前記熱ゲルの総重量に基づいて8.5重量%～9.8重量%の量で存在する少なくとも1種の粒子状の熱伝導性充填剤と、を含む、熱ゲル。

【請求項 2】

前記熱ゲルが、前記熱ゲルの総重量に基づいて1重量%未満の量のシリコーン系成分を含む、請求項1に記載の熱ゲル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2018年8月20日に出願された、SILICON - FREE THE RMAL GEL、と題する米国出願番号16/105,456の優先権を主張し、また、2017年9月8日に出願された、SILICON - FREE THERMAL GELと題する米国仮特許出願第62/555,954号の米国特許法第35条U.S.C. § 119(e)に基づく利益を主張し、本開示は、参照によりその全体が本明細書に明示的に組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、概して、熱界面材料に関し、より具体的には熱界面材料に使用されるシリコーン無含有熱ゲルに関する。 10

【背景技術】

【0003】

熱界面材料(TIM)及び熱ゲルは、中央処理装置、ビデオグラフィックスアレイ、サーバー、ゲーム機、スマートフォン、LEDボード等の電子部品からの熱を放散するために広く使用されている。熱界面材料は、典型的には、過剰の熱を電子部品からヒートシンク等のヒートスプレッダに伝達するために用いられる。

【0004】

従来の熱ゲルは、シリコーン含有化合物であり、これは充填剤の良好なマトリックスであり得、最終複合物に良好な流動性を提供することができる。しかしながら、いくつかの高電圧用途では、複合体のシリコーン含有成分の一部は、潜在的に複合体から漏出する可能性があり、部分的に熱くなり得る残留物が電極上に形成され、電極の導電性に影響を及ぼし、更にデバイス機能を損傷し得る。 20

【0005】

上記の改良が望まれている。

【発明の概要】

【0006】

本開示は、コンピュータチップ等の発熱電子デバイスからヒートスプレッダ及びヒートシンク等の放熱構造体に熱を伝達するのに有用なシリコーン無含有ゲルの形態の熱界面材料を提供する。熱界面材料は、ポリエーテルポリオール、架橋剤、カップリング剤、酸化防止剤、触媒、及び少なくとも1種の熱伝導性充填剤を含む。 30

【0007】

例示的な一実施形態では、熱ゲルが提供される。熱ゲルは、熱ゲルの総重量に基づいて1重量%～10重量%の量で存在する少なくとも1種のポリエーテルポリオールを含むマトリックスと、熱ゲルの総重量に基づいて0.3重量%～0.6重量%の量で存在する触媒と、複数の反応性アミン基を含む架橋剤であって熱ゲルの総重量に基づいて0.5重量%～2重量%の量で存在する、架橋剤と、熱ゲルの総重量に基づいて0.1重量%～5重量%の量で存在するカップリング剤と、熱ゲルの総重量に基づいて80重量%～98重量%の量で存在する少なくとも1種の熱伝導性充填剤と、を含む。

【0008】

上記実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、熱ゲルは、熱ゲルの総重量に基づいて0.2重量%～0.4重量%の量で存在する酸化防止剤を更に含む。上記実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、熱ゲルは、熱ゲルの総重量に基づいて1重量%未満の量のシリコーン系成分を含む。上記の実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、熱ゲルは、150未満の硬化温度を有する。上記実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、ポリオールは、ポリエーテルポリオールであり、ポリエーテルポリオールは、200～10000ダルトンの分子量を有するビオール(bi-ol)ポリマーである。上記実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、少なくとも1種のポリエーテルポリオールは、熱ゲルの総重量に基づいて5重量%～10重量%の量で存在する。上記の実施形態のいずれかのもう1つの具体的な一実施形態では、架橋剤は、 40

アルキル化メラミンホルムアルデヒド樹脂である。

【0009】

上記実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、触媒は、アミン中和ベンゼンスルホン酸、アミン中和ジノニルナフタレンスルホン酸、アミン中和ジノニルナフタレンスルホン酸、又は他の種類の熱酸発生剤を含む。上記の実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、酸化防止剤は、フェノール型酸化防止剤、アミン型酸化防止剤、又は立体ヒンダード硫黄含有フェノール性酸化防止剤からなる群から選択される少なくとも1種の酸化防止剤を含む。上記の実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、少なくとも1種の熱伝導性充填剤は、第1の熱伝導性充填剤及び第2の熱伝導性充填剤を含み、第1の熱伝導性充填剤は、熱ゲルの総重量に基づいて35重量%～50重量%の量で存在し、第2の熱伝導性充填剤は、熱ゲルの総重量に基づいて15重量%～25重量%の量で存在し、第3の熱伝導性充填剤は、熱ゲルの総重量に基づいて15重量%～25重量%の量で存在する。
10

【0010】

別の例示的な実施形態では、熱ゲルを調製する方法が提供される。本方法は、少なくとも1種のポリエーテルポリオール、少なくとも1種のカップリング剤、少なくとも1種の酸化防止剤、及び少なくとも1種の架橋剤を反応容器に添加して混合物を形成することであって、少なくとも1種のポリエーテルポリオールを含むマトリックスが、熱ゲルの総重量に基づいて1重量%～10重量%の量で存在し、少なくとも1種の架橋剤が、複数の反応性アミン基を含み、架橋剤が、熱ゲルの総重量に基づいて0.5重量%～2重量%の量で存在し、少なくとも1種のカップリング剤が、熱ゲルの総重量に基づいて、0.1重量%～5重量%の量で存在する、形成することと、反応容器に触媒を添加することであって、触媒が、熱ゲルの総重量に基づいて0.3重量%～0.6重量%の量で存在する、添加することと、混合物を攪拌することと、少なくとも1種の熱伝導性充填剤を反応容器に添加することであって、少なくとも1種の熱伝導性充填剤が、熱ゲルの総重量に基づいて80重量%～98重量%の量で存在する、添加することと、混合物を室温に冷却することと、を含む。
20

【0011】

上記実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、少なくとも1種の酸化防止剤は、熱ゲルの総重量に基づいて0.2重量%～0.4重量%の量で存在する。上記実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、熱ゲルは、1重量%未満の量のシリコーン含有成分を含む。上記実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、ポリオールは、ポリエーテルポリオールであり、ポリエーテルポリオールは、200～10000ダルトンの分子量を有するビオールポリマーである。上記実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、少なくとも1種のポリエーテルポリオールは、熱ゲルの総重量に基づいて5重量%～10重量%の量で存在する。上記の実施形態のいずれかのもう1つの具体的な一実施形態では、架橋剤は、アルキル化メラミンホルムアルデヒド樹脂である。
30

【0012】

上記の実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、酸化防止剤は、フェノール型酸化防止剤、アミン型酸化防止剤、又は立体ヒンダード硫黄含有フェノール性酸化防止剤からなる群から選択される少なくとも1種の酸化防止剤を含む。上記実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、触媒は、アミン中和ベンゼンスルホン酸、アミン中和ジノニルナフタレンスルホン酸、アミン中和ジノニルナフタレンスルホン酸、又は他の種類の熱酸発生剤を含む。上記実施形態のいずれかのより具体的な一実施形態では、少なくとも1種の熱伝導性充填剤は、第1の熱伝導性充填剤と、第2の熱伝導性充填剤と、第3の熱伝導性充填剤と、を含み、第1の熱伝導性充填剤が、熱ゲルの総重量に基づいて35重量%～50重量%の量で存在し、第2の熱伝導性充填剤は、熱ゲルの総重量に基づいて15重量%～25重量%の量で存在し、第3の熱伝導性充填剤は、熱ゲルの総重量に基づいて15重量%～25重量%の量で存在する。
40

【図面の簡単な説明】

【0013】

添付の図面と組み合わせて本発明の実施形態の以下の記載を参照することによって、本開示の上述及び他の特徴及び有利性、並びにそれらを達成する方法がより明らかになり、本発明それ自体がより良好に理解されるであろう。

【0014】

【図1】シリコーン無含有熱ゲルを調製する方法に関するフローチャートである。

【図2】実施例1に関連し、熱サイクリング試験を受けた後のサンプルを示す。

【図3】実施例2に関連し、焼成試験を受けた後のサンプルを示す。

【図4】実施例2に関連し、熱サイクリング試験を受けた後のサンプルを示す。

【図5】実施例5～7に関連し、熱サイクリング試験を受けた後のサンプルを示す。 10

【図6】実施例5～7に関連し、焼成試験を受けた後のサンプルを示す。

【図7】サンプルの分配速度を測定するために実施例5～7と共に使用される分配器具を示す。

【図8】本開示による熱ゲルの調製方法を示すフローチャートである。

【図9】本開示の熱ゲルと共に使用されるディスペンサの斜視図である。

【0015】

対応する参照文字は、いくつかの図にわたって対応する部分を示す。本明細書に記載される例証は、本発明の例示的な実施態様を示すものであり、このような例証は、いかなる方法によっても本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

【発明を実施するための形態】 20

【0016】

A. 热ゲル

本発明は、電子部品から熱を伝達するのに有用な熱ゲルに関する。例示的な一実施形態では、熱ゲルは、ポリエーテルポリオール、架橋剤、カップリング剤、酸化防止剤、触媒、及び少なくとも1種の熱伝導性充填剤を含む。

【0017】

1. ポリエーテルポリオール

熱ゲルは、1種以上のポリエーテルポリオールを含む。ポリエーテルポリオールは、ポリマーマトリックスを形成するように機能する。ポリエーテルポリオールは、ポリマー鎖中に少なくとも1種の水酸化物(-OH)基を含む。水酸化物基は、ポリオール間の架橋点を提供する。一実施形態では、ポリエーテルポリオールは、ポリマー鎖中に2つ及び3つの水酸化物基をそれぞれ含む、ビオール又はトリオールを含む。 30

【0018】

水酸化物基はまた、配合物の流動性にも逆に影響を及ぼす。例えば、ポリオールのヒドロキシル基含有量が高すぎる場合、配合物の最終的な流動性は、得られる架橋の程度が高いために制限され得る。更に、ポリエーテルポリオールの分子量は、熱ゲルの流動特性にも影響を及ぼす。実質的に高分子量のポリエーテルポリオールは、配合物の最終的な流動性を低下させるが、実質的に低分子量のポリエーテルポリオールは、充填剤を充填するための安定したマトリックスフレームを提供することができない。

【0019】 40

例示的なポリエーテルポリオールには、Sinopec Shanghai Gaogia Petrochemical Co., Ltd. から入手可能な330N、又はSinopec Shanghai Gaogia Petrochemical Co., Ltd から入手可能なGEP 828が含まれる。他の例示的なポリエーテルポリオールには、JURONG NINGWU Material Company Limited から入手可能なNJ-360N、KUKDO Chemical (Kunshan) Co., LTD から入手可能なGY-7500E、Shanghai Dongda Chemistry から入手可能なSD-75、Shanghai Dongda Chemistry から入手可能なSD-820、Shanghai Dongda Chemistry から入手可能なSD-3000L、上Shanghai 50

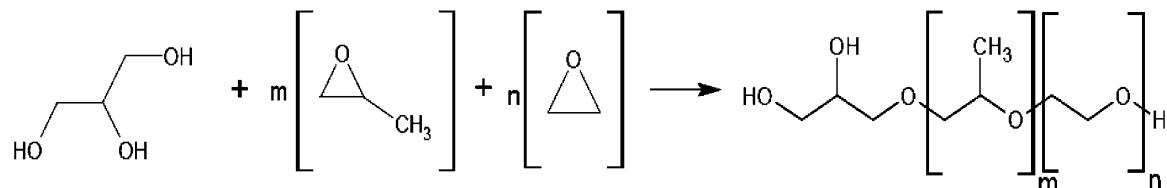
Dongda Chemistry から入手可能な SD-7502、及び Shanghai Dongda Chemistry から入手可能な SD-8003 が含まれる。

【0020】

例示的な一実施形態において、ポリエーテルポリオールは、以下の式に従って塩基触媒の存在下でグリセリンをプロピレンオキシド及びエチレンオキシドと重合させ、続いて精密精製することにより調製される。

【0021】

【化1】



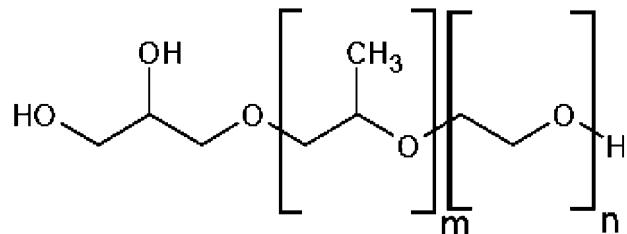
10

【0022】

ポリエーテルポリオールは、以下に示す以下の式を有し、式中、m 及び n の値は、反応条件によって示されるように、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの量及び比に依存する。一実施形態では、m 及び n の値は各々、1 以上であってもよい。

【0023】

【化2】



20

【0024】

いくつかの例示的な実施形態では、熱ゲルは 1 種以上の酸化防止剤を、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、少なくは 1 重量%、3 重量%、5 重量%、7 重量%、多くは 10 重量%、14 重量%、18 重量%、20 重量%、又は 1 重量% ~ 10 重量%、5 重量% ~ 10 重量%、若しくは 1 重量% ~ 20 重量% 等の、上記の値のうちの任意の 2 つの間に定義される任意の範囲内の量で含む。

30

【0025】

いくつかの例示的な実施形態では、熱ゲルは、例えば、少なくは 200 ダルトン、400 ダルトン、600 ダルトン、800 ダルトン、多くは 1000 ダルトン、5000 ダルトン、10000 ダルトン、20000 ダルトン、又は 200 ダルトンから 20000 ダルトン、若しくは 400 ダルトンから 10000 ダルトン等の上記の値うちの任意の 2 つの間に定義された範囲内の重量平均分子量 (ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定される) を有する 1 つ以上のポリエーテルポリオールを含む。

40

【0026】

2. カップリング剤

例示的な実施形態では、熱ゲルは、熱伝導性充填剤及びポリマーマトリックスの両方と相互作用して界面での強い結合を促進し、充填剤粒子凝集体を破壊し、充填剤粒子をポリマーマトリックス内に分散させるのに役立つ 1 つ以上のカップリング剤を含む。加えて、1 つ以上のカップリング剤は、ポリオールポリマーマトリックスに対する熱伝導性充填剤(複数可)のより良好な接着を生成する。

【0027】

例示的なカップリング剤としては、例えば、チタネートカップリング剤及びジルコン酸

50

カップリング剤を含むシランカップリング剤及び有機金属化合物が挙げられる。例示的なシランカップリング剤としては、脂肪族基を有するシランカップリング剤が挙げられる。例示的なカップリング剤としては、チタンIV 2,2(ビス2-プロペノールアトメチル)ブタノラート、トリス(ジオクチル)ピロホスフェート-O; 1モルのジイソオクチルホスファイトを有するチタンIV 2-プロパノレート、トリス(ジオクチル)-ピロホスフェート-O(付加体)、チタンIVビス(ジオクチル)ピロホスフェート-O、オキソエチレンジオレート(付加体)、ビス(ジオクチル)(水素)ホスファイト-O; チタンIVビス(ジオクチル)ピロホスファト-O、エチレンジオラート(付加体)、ビス(ジオクチル)亜リン酸水素、ジルコニウムIV 2,2(ビス2-プロペノールアトメチル)ブタノラート、トリス(ジオイソオクチル)ピロホスフェート-O; ジルコニウムIV 2-ビス(2-プロペノラトメチル)ブタノラート、シクロジ[2,2-(ビス2-プロペノラトメチル)ブタノラート]、ピロホスファト-O, O、及びヘキサデシルトリメトキシシランが挙げられる。別の例示的な実施形態では、カップリング剤は、Kenrich Chemical Companyから入手可能なKRTTSである。

【0028】

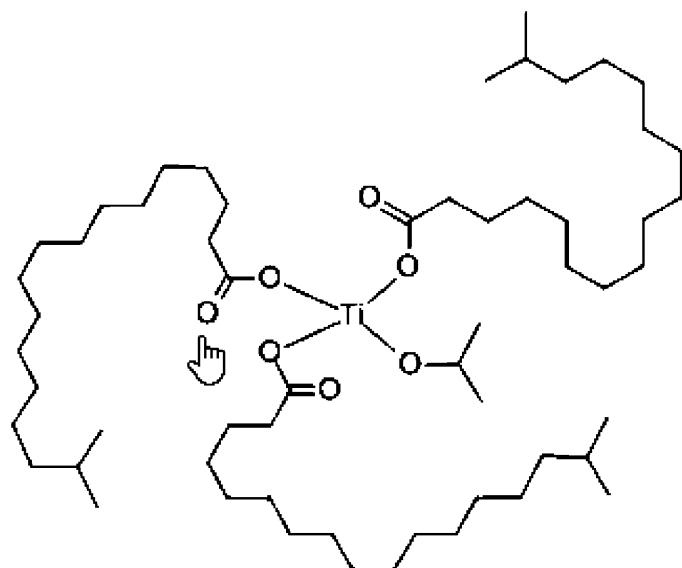
例示的な一実施形態では、カップリング剤は、チタンIV 2-プロパノレート、トリスイソオクタデカノアートであり、以下に示す次の構造(例えば、Kenrich TTS)を有する。

【0029】

【化3】

10

20



30

【0030】

いくつかの例示的な実施形態では、熱ゲルは、1種以上のカップリング剤を、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、少なくは0.01重量%、0.1重量%、1.0重量%、多くは2.0重量%、3.0重量%、4.0重量%、5.0重量%、又は0.1重量%~5重量%、若しくは0.1重量%~1重量%等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の量で含む。

40

【0031】

3. 架橋剤

例示的な実施形態では、熱ゲルは、ポリオール間の架橋を可能にする架橋剤を含み、例えば、架橋剤は、ポリオールエーテル分子のヒドロキシ基と反応する。例示的な架橋剤は、アルキル化メラミンホルムアルdehyド樹脂を含む。他の例示的な架橋剤としては、Alnexから入手可能なCymel(登録商標)架橋剤、例えば、Cymel 1158、Cymel 303LF、Cymel 370、Cymel 1156、Cymel 683、及びCYMEL MI-97-IXが挙げられる。

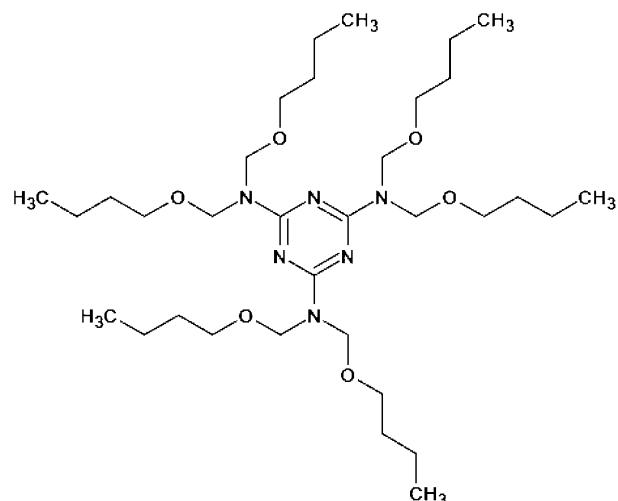
【0032】

50

例示的な一実施形態では、架橋剤は、ブチル化メラミン - ホルムアルデヒドであり、中～高程度のアルキル化、低～中程度のメチロール含有量、及び中～高アミノ官能基（例えば、Cymel 11158）である。更なる例示的な実施形態では、架橋剤は、以下に示す次の構造を有する。

【0033】

【化4】



10

【0034】

いくつかの例示的な実施形態では、熱ゲルは、1種以上の添加剤を、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、少なくは0.1重量%、0.50重量%、0.75重量%、1重量%、多くは2重量%、3重量%、5重量%、10重量%、又は0.5重量%～2重量%、若しくは0.75重量%～2重量%等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の量で含む。

【0035】

4. 酸化防止剤

いくつかの例示的な実施形態では、熱ゲルは、酸化反応を終結させ、有機化合物（例えば、大気酸素と直接反応してフリーラジカルを生成するポリマー）の分解を低減するよう30に機能する1つ以上の酸化防止剤を含む。酸化防止剤は、フリーラジカルを吸収し、フリーラジカル誘発性分解を阻害する。例示的な酸化防止剤としては、フェノール系、アミン系酸化防止剤、若しくは任意の他の好適な種類の酸化防止剤、又はこれらの組み合わせが挙げられる。またフェノール系又はアミン系酸化防止剤は、立体ヒンダードのフェノール系又はアミン系酸化防止剤であってもよい。例示的なフェノール系酸化防止剤としては、オクタデシル3-(3,5-ジ-(tert)-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが挙げられる。例示的なアミン系酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノールが挙げられる。例示的な立体ヒンダード酸化防止剤としては、硫黄含有立体ヒンダードフェノール系酸化防止剤が挙げられる。例示的な酸化防止剤としては、Irganox 1135、Irganox 5057、等のBASFから入手可能なIrganox(登録商標)酸化防止剤が挙げられる。別の例示的な酸化防止剤としては、IRGASTAB PUR 68が含まれ得る。

40

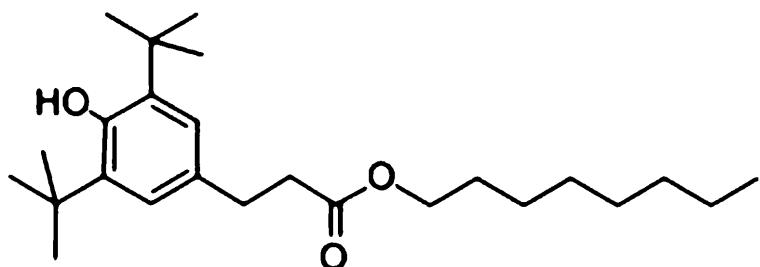
【0036】

例示的な一実施形態では、酸化防止剤は、オクチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナメート（以下に示す式A）と2(3H)-ベンゾフラノン、3-[2-(アセチルオキシ)-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル]-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-(以下に示す式B)（例、PUR 68）の混合物である。

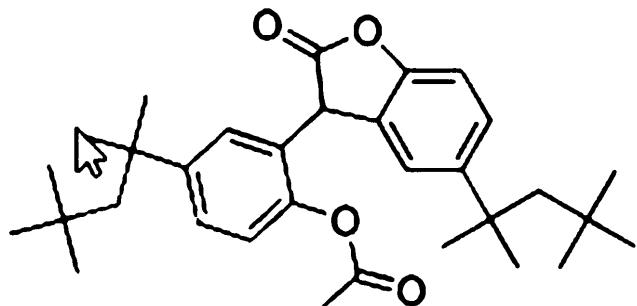
【0037】

50

【化5】



(A)



(B)

【0038】

いくつかの例示的な実施形態では、熱ゲルは、1種以上の酸化防止剤を、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、少なくは0.1重量%、0.2重量%、0.4重量%、多くは0.6重量%、0.8重量%、1重量%、又は0.2重量%～0.4重量%、若しくは0.1重量%～1重量%等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の量で含む。

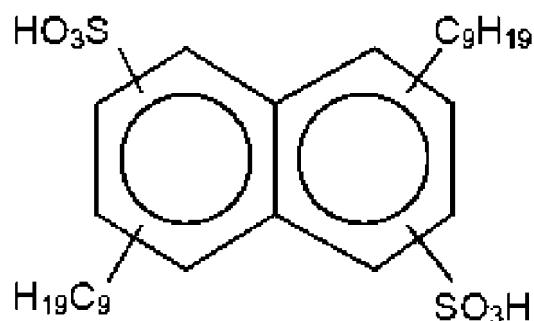
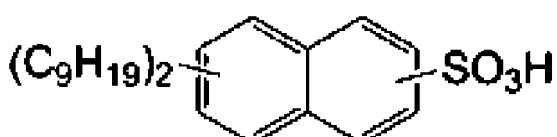
【0039】

5. 触媒

熱ゲルは、ポリオール及び架橋剤樹脂との架橋を触媒化するための1つ以上の触媒を更に含む。例示的な触媒としては、スルホン酸基含有材料等の熱酸発生剤が挙げられる。スルホン酸基含有触媒の例示的な遊離酸は、以下に示す一般式を有し得る。

【0040】

【化6】



【0041】

例示的なスルホン酸基含有触媒としては、アミン中和ベンゼンスルホン酸、アミン中和ジノニルナフタレンジスルホン酸、又はアミン中和ジノニルナフタレンスルホン酸等のアミンプロック化合物が挙げられる。他の例示的な触媒には、King IndustryのNACURE X49-110、NACURE 2107、NACURE 2500、

10

20

30

40

50

NACURE 2501、NACURE 2522、NACURE 2530、NACURE 2558、NACURE XL-8224、NACURE 4167、NACURE XP-297が含まれる。

【0042】

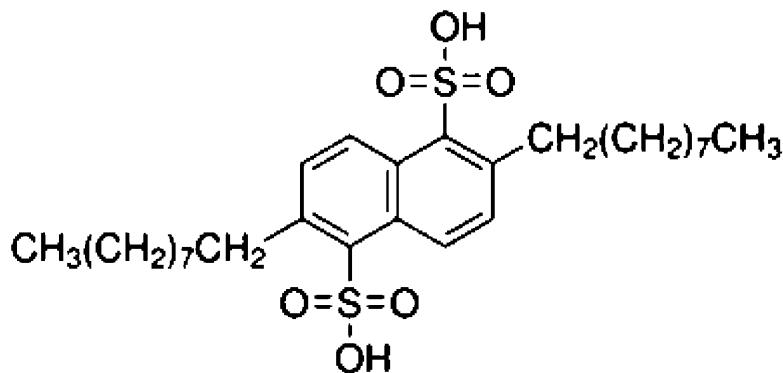
特定の理論に固執することを望まずに、触媒は、得られる熱ゲルの好ましいパッケージ安定性及び硬化応答特性を提供すると考えられている。触媒からの遊離酸は、より速い硬化とより低い硬化温度を提供し、アミンでブロックされた化合物は、配合の安定性を維持し、より長い貯蔵寿命と、場合によってはより長いポットライフを提供する。

【0043】

例示的な一実施形態では、触媒は、ジノニルナフタレンジスルホン酸であり、加熱すると、例えば、80未満で加熱する酸を放出し、次に示す以下の構造（例えば、N-X49-110）を有する。

【0044】

【化7】



10

20

【0045】

熱ゲルは、熱ゲルの総重量に基づいて、少なくは0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%の量で、多くは0.6重量%、0.8重量%、1重量%、又は0.2重量%～0.8重量%、又は0.3重量%～0.6重量%等の上記の値のいずれか2つの間に定義される任意の範囲の量の触媒を含み得る。例示的な一実施形態では、熱ゲルは、約0.373重量%の量の触媒を含む。

30

【0046】

6. 热伝導性充填剤

熱ゲルは、1種以上の熱伝導性充填剤を含む。例示的な熱伝導性充填剤としては、金属、合金、非金属、金属酸化物及びセラミック、並びにそれらの組み合わせが挙げられる。金属としては、アルミニウム、銅、銀、亜鉛、ニッケル、スズ、インジウム、及び鉛が挙げられるが、それらに限定されない。非金属としては、カーボン、グラファイト、カーボンナノチューブ、炭素繊維、グラフェン、窒化ホウ素、及び窒化ケイ素が挙げられるが、それらに限定されない。金属酸化物又はセラミックとしては、アルミナ（酸化アルミニウム）、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、及び酸化スズが挙げられるが、それらに限定されない。

40

【0047】

例示的な一実施形態では、1つ以上の熱伝導性充填剤は、平均粒径(D50)40ミクロン(mm)のアルミナ(A12O3)（例えば、BAK040）、平均粒径(D50)5ミクロンのアルミナ(A12O3)（例えば、BAK005）、及び平均粒径(D50)が5ミクロン(mm)のアルミナ(A12O3)（例えばAO-502）を含む。

【0048】

熱ゲルは、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、少なくは15重量%、20重量%、25重量%、50重量%、85重量%、90重量%、多くは92重量%、95重量%、98重量%、99重量%、又は15重量%～50重量%、20重量%～50重量%、若しくは15重量%～99重量%、80重量%～99重量%、80重量%～98重量%、85重量

50

% ~ 95重量%、90重量% ~ 92重量%等の上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の量の1種以上の熱伝導性充填剤を含み得る。

【0049】

例示的な熱伝導性充填剤は、例えば、小さくは0.1ミクロン、1ミクロン、10ミクロン、大きくは25ミクロン、40ミクロン、50ミクロン、又は0.1ミクロン~50ミクロン、1ミクロン~40ミクロン、又は10ミクロン~25ミクロン等、上記の値の任意の2つの間に定義された任意の範囲内の平均粒径を有し得る。

【0050】

例示的な一実施形態では、熱ゲルは、第1の熱伝導性充填剤、第2の熱伝導性充填剤、及び第3の熱伝導性充填剤を含むことができ、第1の熱伝導性充填剤は、40ミクロンの粒径を有し、第2の熱伝導性充填剤は、5ミクロンの平均粒径を有し、第3の熱伝導性充填剤は、0.5ミクロンの平均粒径を有する。

【0051】

例示的な一実施形態では、熱ゲルは、第1の熱伝導性充填剤を、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、少なくは30重量%、35重量%、40重量%、多くは45重量%、50重量%、60重量%、又は30重量%~60重量%、35重量%~50重量%、若しくは40重量%~50重量%等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の量で含む。第1の熱伝導性充填剤は、例えば、小さくは30ミクロン、35ミクロン、40ミクロン、大きくは45ミクロン、50ミクロン、60ミクロン、又は30ミクロン~60ミクロン、35ミクロン~50ミクロン、若しくは40ミクロン~45ミクロン等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の平均粒径を有し得る。例示的な熱ゲルは、第2の熱伝導性充填剤を、熱ゲルの総重量を基準として、例えば、少なくは5重量%、10重量%、15重量%、多くは25重量%、27重量%、30重又は5重量%~30重量%、10重量%~27重量%、若しくは15重量%~25重量%等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の量で更に含み得る。第2の熱伝導性充填剤は、例えば、小さくは1ミクロン、3ミクロン、5ミクロン、大きくは7ミクロン、8ミクロン、10ミクロン、又は1ミクロン~10ミクロン、3ミクロン~8ミクロン、若しくは5ミクロン~7ミクロン等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の平均粒径を有し得る。例示的な熱ゲルは、第3の熱伝導性充填剤を、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、少なくは10重量%、15重量%、20重量%、多くは30重量%、35重量%、40重量%、又は10重量%~40重量%、15重量%~35重量%、若しくは20重量%~30重量%等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の量で更に含み得る。第3の熱伝導性充填剤は、例えば、小さくは0.1ミクロン、0.3ミクロン、0.5ミクロン、大きくは1ミクロン、1.5ミクロン、2ミクロン、又は0.1ミクロン~2ミクロン、0.3ミクロン~1.5ミクロン、若しくは0.5ミクロン~1ミクロン等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の平均粒子サイズを有する。

【0052】

7. その他の添加剤

熱ゲルはまた、着色剤又は他の添加剤を含んでもよい。例示的な有機顔料としては、C lariant International Ltd. (ムッテンツ、スイス)からの青色ベンゾイミダゾロン顔料、Novoperm Carmine HF3C等のベンゾイミダゾロンが挙げられる。例示的な無機顔料としては、カーボンブラック及び鉄系化合物(例えば、鉄緑色又は酸化鉄緑色)が挙げられる。例示的な鉄系化合物としては、-Fe₂O₃、-Fe₂O₃·H₂O、Fe₃O₄、Fe₂O₃·H₂O、及びこれらの組み合わせ等の酸化鉄化合物が挙げられる。例示的な有機染料には、ベンゾ[k1]チオキサンテン-3,4-ジカルボキシミド、N-オクタデシル-(8CI)、ベンゾチオキサンテン-3,4-ジカルボン酸-N-ステアリルイミドが含まれる。

【0053】

いくつかの例示的な実施形態では、着色剤は、-Fe₂O₃、-Fe₂O₃·H₂O

10

20

30

40

50

O、Fe₂O₃・H₂O、及びFe₃O₄からなる群から選択される無機顔料である。

【0054】

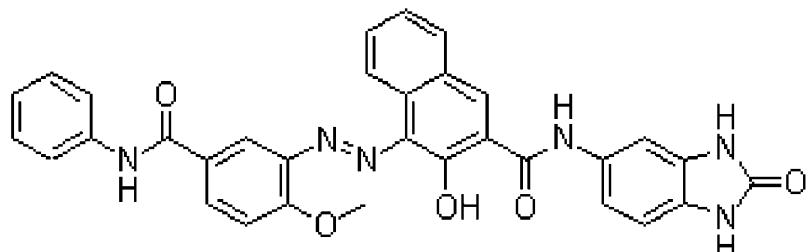
いくつかの例示的な実施形態では、着色剤は有機顔料である。より具体的な実施形態では、着色剤は、式(I)～(XVI)からなる群から選択される有機である。

【0055】

より具体的な実施形態では、着色剤は、ピグメントレッド176としても知られ、CAS登録番号12225-06-8を有する、式(I)の有機顔料である。

【0056】

【化8】



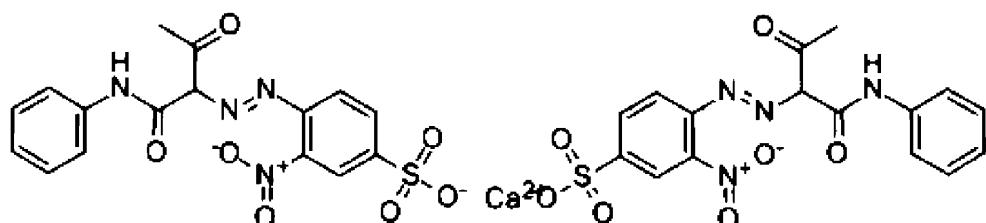
式(I)

【0057】

より具体的な実施形態では、着色剤は、ビス[4-[[1-[[2-メチルフェニル]アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]-3-ニトロベンゼンスルホン酸カルシウムとしても知られ、CAS登録番号12286-66-7を有する、式(II)の有機顔料である。

【0058】

【化9】



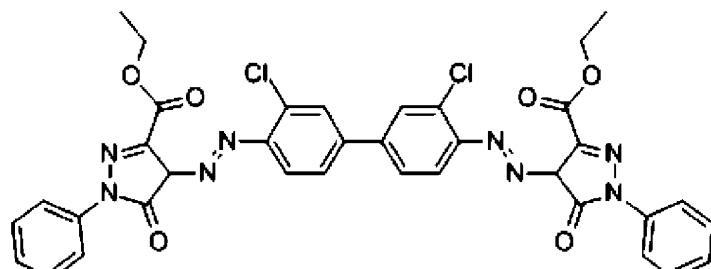
式(II)

【0059】

より具体的な実施形態では、着色剤は、ジエチル4,4'-[(3,3'-ジクロロ[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイル)ビス(アゾ)]ビス[4,5-ジヒドロ-5-オキソ-1-フェニル-1H-ピラゾール-3-カルボキシレート]としても知られ、CAS登録番号6358-87-8を有する、式(III)の有機顔料である。

【0060】

【化10】



式(III)

【0061】

より具体的な実施形態では、着色剤は、2,2'-[(3,3'-ジクロロ[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイル)ビス(アゾ)]ビス[N-(2,4-ジメチルフェニル)-3-オキソ-ブタンアミド]としても知られ、CAS登録番号5102-83-0

10

20

30

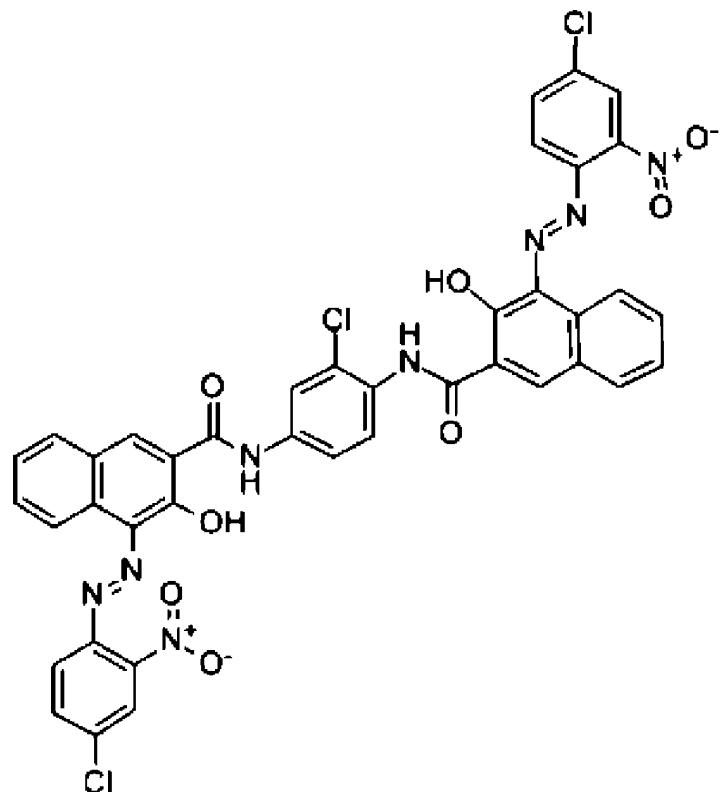
40

50

を有する、式(IV)の有機顔料である。

【0062】

【化11】



10

20

式(IV)

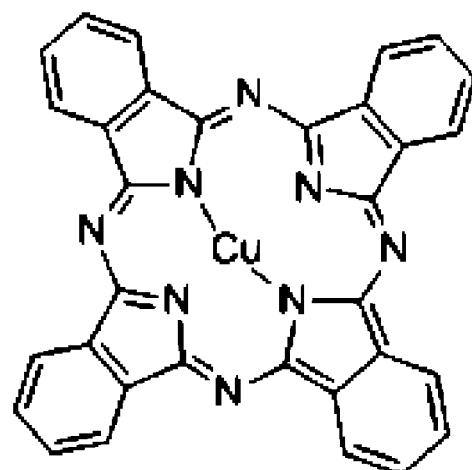
【0063】

より具体的な実施形態では、着色剤は、(29H, 31H-フタロシアニナート(2-)
-N29, N30, N31, N32)銅としても知られ、CAS登録番号147-14-8を有する、式(V)の有機顔料である。

【0064】

30

【化12】



40

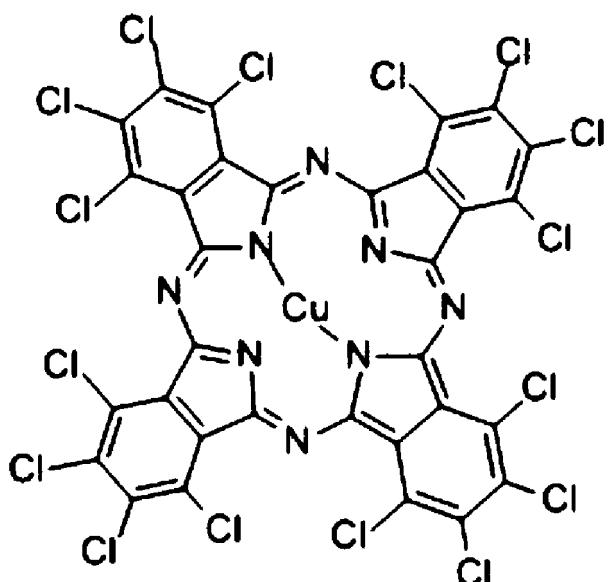
式(V)

【0065】

より具体的な実施形態では、着色剤は、ブリリアントグリーンフタロシアニンとしても知られ、CAS登録番号1328-53-6を有する、式(VI)の有機顔料である。

【0066】

【化13】



式 (V I)

10

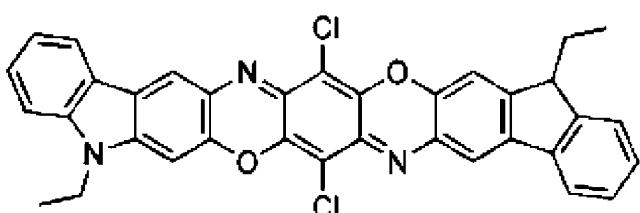
【0067】

より具体的な実施形態では、着色剤は、9, 19-ジクロロ-5, 15-ジエチル-5, 15-ジヒドロ-ジインドロ[2, 3-c: 2', 3'-n]トリフェノジオキサンジンとしても知られ、C A S 登録番号 6358-30-1 を有する、式 (V I I) の有機顔料である。

20

【0068】

【化14】



式 (V I I)

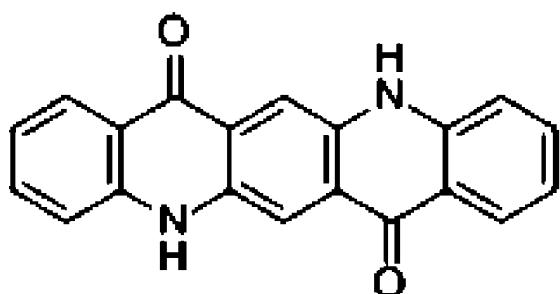
30

【0069】

より特定の実施形態では、着色剤は、5, 12-DIHYDROQUIN [2, 3-B]ACRIDINE-7, 14-DIONE、5, 12-ジヒドロキノン [2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン、及びC A S 1047-16-1 としても知られる式 (V I I I) の有機顔料である。

【0070】

【化15】



式 (V I I I)

40

【0071】

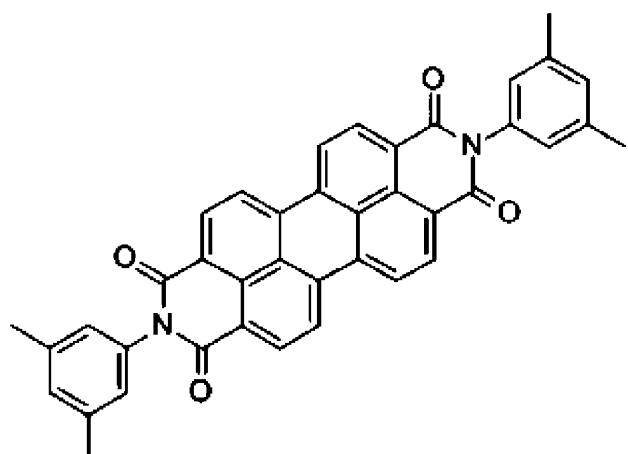
より具体的な実施形態では、着色剤は、2, 9-ビス(3, 5-ジメチルフェニル)ア

50

ントラ [2 , 1 , 9 - def : 6 , 5 , 10 - d ' e ' f] ジイソキノリン - 1 , 3 , 8 , 10 (2 H , 9 H) - テトラオンとしても知られ、 C A S 登録番号 4 9 4 8 - 1 5 - 6 を有する、式 (IX) の有機顔料である。

【 0 0 7 2 】

【 化 1 6 】



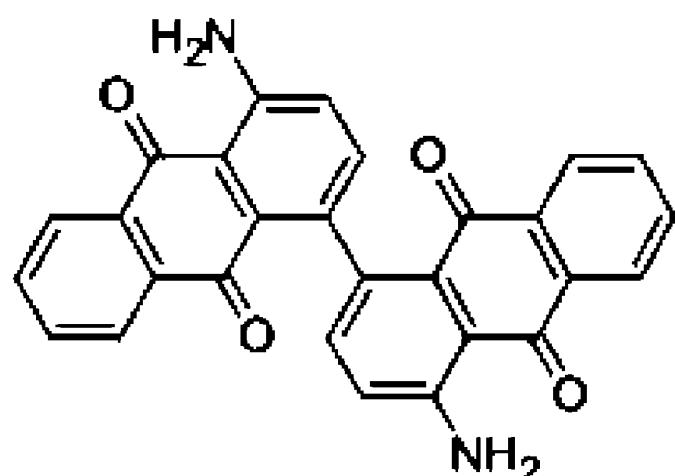
式 (IX)

【 0 0 7 3 】

より具体的な実施形態では、着色剤は、 4 , 4 ' - ジアミノ - [1 , 1 ' - ピアントラセン] - 9 , 9 ' , 10 , 10 ' - テトラオン又はピグメントレッド 177 としても知られ、 C A S 登録番号 4 0 5 1 - 6 3 - 2 を有する、式 (X) の有機顔料である。

【 0 0 7 4 】

【 化 1 7 】



式 (X)

【 0 0 7 5 】

より具体的な実施形態では、着色剤は、 3 , 3 ' - [(2 - メチル - 1 , 3 - フェニレン) ジイミノ] ビス [4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロ - 1 H - イソインドール - 1 - オン] としても知られ、 C A S 登録番号 5 0 4 5 - 4 0 - 9 を有する、式 (XI) の有機顔料である。

【 0 0 7 6 】

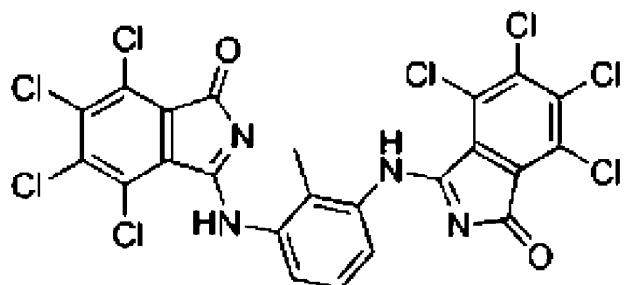
10

20

30

40

【化18】



式 (X I)

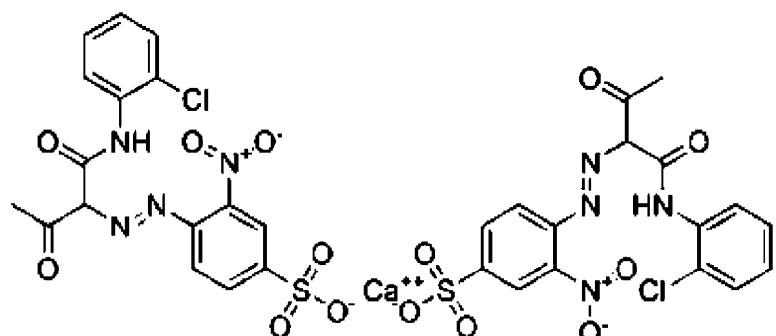
10

【0077】

より具体的な実施形態では、着色剤は、ビス [4 - [[1 - [[(2 - クロロフェニル) アミノ] カルボニル] - 2 - オキソプロピル] アゾ] - 3 - ニトロベンゼンスルホン酸] カルシウムとしても知られ、C A S 登録番号 71832 - 85 - 4 を有する、式 (X I I) の有機顔料である。

【0078】

【化19】



式 (X I I)

20

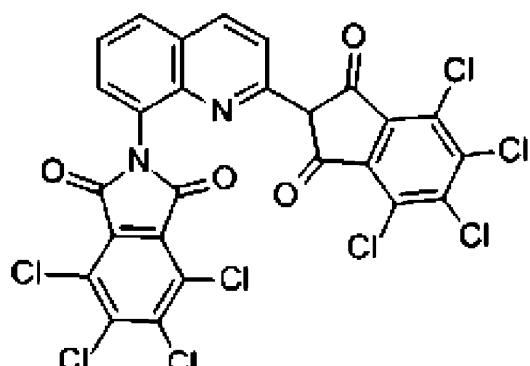
【0079】

より具体的な実施形態では、着色剤は、3 , 4 , 5 , 6 - テトラクロロ - N - [2 - (4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロ - 2 , 3 - ジヒドロ - 1 , 3 - ジオキソ - 1 H - インデン - 2 - イル) - 8 - キノリニル] フタルイミドとしても知られ、C A S 登録番号 30125 - 47 - 4 を有する、式 (X I I I) の有機顔料である。

30

【0080】

【化20】



式 (X I I I)

40

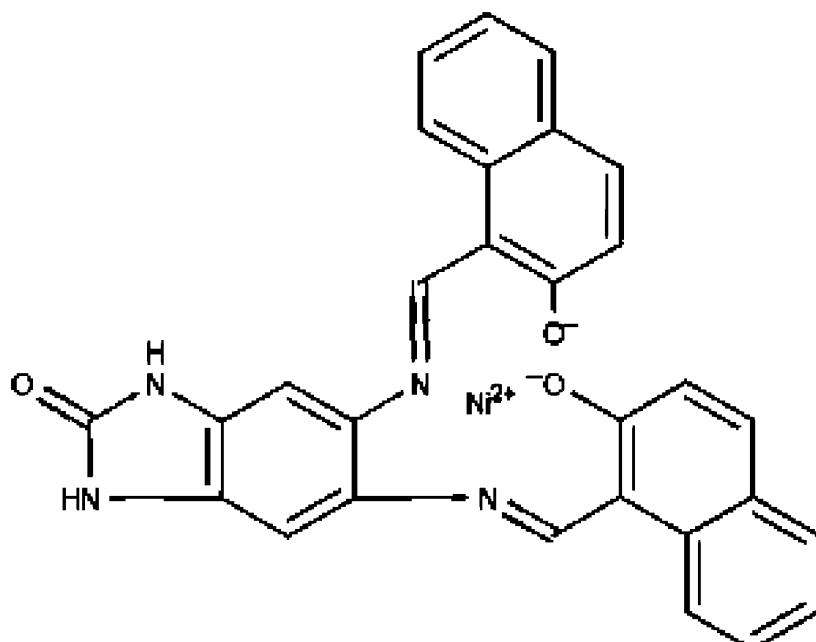
【0081】

より具体的な実施形態では、着色剤は、[1 , 3 - ジヒドロ - 5 , 6 - ビス [[(2 - ヒドロキシ - 1 - ナフタレンイル) メチレン] アミノ] - 2 H - ベンズイミダゾール - 2 - オナト (2 -) - N 5 , N 6 , O 5 , O 6] ニッケルとしても知られ、C A S 登録番号 42844 - 93 - 9 を有する、式 (X I V) の有機顔料である。

50

【0082】

【化21】



式 (XIV)

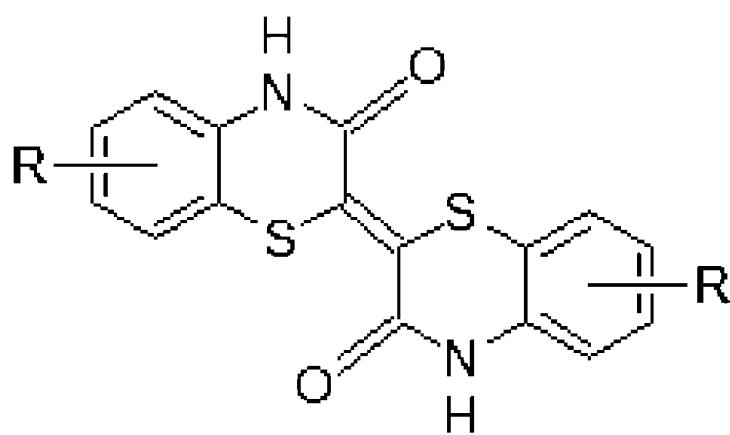
10

【0083】

より具体的な実施形態では、着色剤は、ピグメントレッド279としても知られ、CAS登録番号832743-59-6を有する、式(XV)の有機顔料であり、式中各Rは、独立して、水素、アルキル、アリール、及びハロゲンからなる群から選択される。更により具体的な実施形態では、各Rは独立して、水素、C₁-C₆アルキル、フェニル、及びハロゲンからなる群から選択される。別のより具体的な実施形態では、各Rは、塩素であり、更により具体的には、各Rは、7-クロロである。

【0084】

【化22】



式 (XV)

30

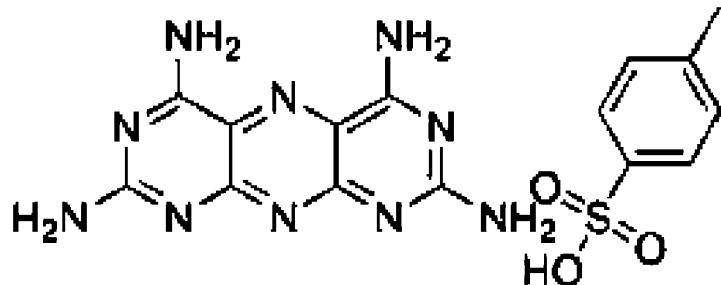
【0085】

より具体的な実施形態では、着色剤は、ピリミド[5,4-g]ピテリジン-2,4,6,8-テトラミン、4-メチルベンゼンスルホネート塩基加水分解物としても知られ、CAS登録番号346709-25-9を有する、式(XVI)の有機顔料である。

【0086】

40

【化23】



式 (XVI)

10

【0087】

もう1つの具体的な実施形態では、着色剤は、BAI YANから入手可能なIron Red等の-Fe₂O₃である。別のより具体的な実施形態では、着色剤は、BAI YANから入手可能なIron Yellow等の-Fe₂O₃·H₂Oである。更に別のより具体的な実施形態では、着色剤は、BAI YANから入手可能なIron Blue等のFe₃O₄である。なお更に別のより具体的な実施形態では、着色剤は、Clariant International Ltd. (ムッテンツ、スイス)から入手可能なNovoperm Carmine HF3C等の、化学式C₃₂H₂₄N₆O₅を有する式(I)の顔料である。

【0088】

20

別の実施形態では、添加剤は、鉄緑色顔料であってもよい。

【0089】

本熱ゲルは、顔料又は染料等のいくつかの他の添加剤を更に含んでもよい。一実施形態では、熱ゲルは、顔料成分を、熱ゲルの総重量を基準として、例えば、少なくは0.001重量%、0.01重量%、0.05重量%、0.08重量%、多くは2重量%、5重量%、10重量%、又は0.001重量%~10重量%、0.05重量%~2重量%、若しくは0.08重量%~5重量%等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の量で更に含み得る。

【0090】

例示的な一実施形態では、熱ゲルは、第1の熱伝導性充填剤を、熱ゲルの総重量を基準として、例えば、少なくは30重量%、35重量%、40重量%、多くは50重量%、55重量%、60重量%、又は30重量%~60重量%、35重量%~55重量%、若しくは40重量%~50重量%等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の量で含み得る。第1の熱伝導性充填剤は、例えば、小さくは30ミクロン、35ミクロン、40ミクロン、大きくは45ミクロン、50ミクロン、60ミクロン、又は30ミクロン~60ミクロン、35ミクロン~50ミクロン、40ミクロン~45ミクロン、若しくは35ミクロン~45ミクロン等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の平均粒径を有し得る。例示的な熱ゲルは、第2の熱伝導性充填剤を、熱ゲルの総重量を基準として、例えば、少なくは5重量%、10重量%、15重量%、多くは25重量%、27重量%、30重又は5重量%~30重量%、10重量%~27重量%、若しくは15重量%~25重量%等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の量で更に含み得る。第2の熱伝導性充填剤は、例えば、小さくは1ミクロン、3ミクロン、5ミクロン、大きくは10ミクロン、15ミクロン、20ミクロン、又は1ミクロン~20ミクロン、3ミクロン~15ミクロン、若しくは5ミクロン~10ミクロン等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の平均粒径を有し得る。例示的な熱ゲルは、第3の熱伝導性充填剤を、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、少なくは5重量%、10重量%、15重量%、多くは25重量%、27重量%、30重又は5重量%~30重量%、10重量%~27重量%、若しくは15重量%~25重量%等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内の量で更に含み得る。第3の熱伝導性充填剤は、例えば、小さくは0.1ミクロン、0.3ミクロン、0.5

30

40

50

ミクロン、大きくは 1 ミクロン、1.5 ミクロン、2 ミクロン、又は 0.1 ミクロン～2 ミクロン、0.3 ミクロン～1.5 ミクロン、若しくは 0.5 ミクロン～1 ミクロン等の、上記の値のうちの任意の 2 つの間に定義される任意の範囲内の平均粒径を有し得る。例示的な熱ゲルは、ポリエーテルポリオールを、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、少なくは 1 重量%、3 重量%、5 重量%、7 重量%、多くは 10 重量%、14 重量%、18 重量%、20 重量%、又は 1 重量%～10 重量%、5 重量%～10 重量%、若しくは 1 重量%～20 重量%等の、上記の値のうちの任意の 2 つの間に定義される任意の範囲内の量で更に含み得る。例示的な熱ゲルは、架橋剤を、熱ゲルの総重量を基準として、例えば、少なくは 0.1 重量%、0.50 重量%、0.75 重量%、1 重量%、多くは 2 重量%、3 重量%、5 重量%、10 重量%、又は 0.5 重量%～2 重量%、若しくは 0.75 重量%～2 重量%等の、上記の値のうちの任意の 2 つの間に定義される任意の範囲内の量で更に含み得る。例示的な熱ゲルは、カップリング剤を、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、少なくは 0.01 重量%、0.1 重量%、1.0 重量%、多くは 2.0 重量%、3.0 重量%、4.0 重量%、5.0 重量%、又は 0.1 重量%～5 重量%、若しくは 0.1 重量%～1 重量%等の、上記の値のうちの任意の 2 つの間に定義される任意の範囲内の量で更に含み得る。例示的な熱ゲルは、酸化防止剤を、熱ゲルの総重量を基準として、例えば、少なくは 0.1 重量%、0.2 重量%、0.4 重量%、多くは 0.6 重量%、0.8 重量%、1 重量%、又は 0.2 重量%～0.4 重量%、若しくは 0.1 重量%～1 重量%等の、上記の値のうちの任意の 2 つの間に定義される任意の範囲内の量で更に含み得る。例示的な熱ゲルは、例えば、触媒を、熱ゲルの総重量を基準として、少なくは 0.1 重量%、0.2 重量%、0.3 重量%、多くは 0.6 重量%、0.8 重量%、1 重量%、又は 0.2 重量%～0.8 重量%、若しくは 0.3 重量%～0.6 重量%等の、上記の値のうちの任意の 2 つの間に定義される任意の範囲内の量で更に含み得る。例示的な熱ゲルは、添加剤（例えば、顔料）を、熱ゲルの総重量を基準として、例えば、少なくは 0.001 重量%、0.01 重量%、0.05 重量%、0.08 重量%、多くは 2 重量%、5 重量%、10 重量%、又は 0.001 重量%～10 重量%、0.05 重量%～2 重量%、若しくは 0.08 重量%～5 重量%等の、上記の値のうちの任意の 2 つの間に定義される任意の範囲内の量で更に含み得る。
10
20

【0091】

本熱ゲルは、任意のシリコーン含有成分を含まなくてもよい。シリコーン含有成分には、重合シロキサン又はポリシロキサン、及びケイ素原子に結合した官能基（有機側基等）を含む無機ケイ素-酸素主鎖を含むシリコーン含有オリゴマー又はポリマーが含まれる。一実施形態では、熱ゲルは、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、1 重量%未満、0.5 重量%未満、0.3 重量%未満、又は 0.1 重量%未満の量のシリコーン含有成分を含む。
30

【0092】

本熱ゲルはまた、いかなるケイ素原子も含まなくてもよい。一実施形態では、熱ゲルは、熱ゲルの総重量に基づいて、例えば、1 重量%未満、0.5 重量%未満、0.3 重量%未満、又は 0.1 重量%未満、又は 0.01 重量%未満の量のケイ素原子を含む。
40

【0093】

B. 热ゲルを形成する方法

1. バッチ法

図 1 を参照すると、熱ゲルを調製する方法 100 が示されている。ブロック 102 において、ポリエーテルポリオール、カップリング剤、酸化防止剤、及び架橋剤を秤量し、反応容器に添加して混合物を形成する。混合物を一定時間攪拌する。例示的な攪拌速度は、例えば、少なくは 2000 回転/分 (r pm)、2500 r pm、3000 r pm、多くは 3250 r pm、3350 r pm、3500 r pm、又は 2000 r pm～3500 r pm、2500 r pm～3350 r pm、若しくは 3000 r pm～3250 r pm 等の、上記の値のうちの任意の 2 つの間に定義される任意の範囲内であり得る。例示的な攪拌速度の期間は、例えば、少なくは 20 秒、25 秒、30 秒、多くは 200 秒、250 秒、50

275秒、300秒、又は20秒～300秒、25秒～275秒、30秒～250秒、若しくは30秒～200秒等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内であり得る。例示的な実施形態では、混合物を3000rpm未満の速度で3分間攪拌する。

【0094】

次いで、方法100は、1つ以上の熱伝導性充填剤が反応容器に添加されるブロック104に進む。次いで、得られた混合物をある期間攪拌する。例示的な攪拌速度は、例えば、少なくは2000回転/分(rpm)、2250rpm、2500rpm、多くは2600rpm、2750rpm、3000rpm、又は2000rpm～3000rpm、2250rpm～2750rpm、若しくは2500rpm～2600rpm等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内であり得る。例示的な攪拌速度の期間は、例えば、少なくは1分、2分、3分、多くは4分、4.5分、5分、又は1分～5分、2分～4.5分、若しくは3分～4分等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内であり得る。例示的な実施形態では、混合物を2500rpm未満の速度で3分間攪拌する。

【0095】

次いで、方法100は、混合物が室温に冷却されるブロック106に進む。次いで、方法100は、触媒が計量され、反応容器に添加されるブロック108に移動する。次いで、得られた混合物をある期間攪拌する。例示的な攪拌速度は、例えば、少なくは2000回転/分(rpm)、2250rpm、2500rpm、多くは2600rpm、2750rpm、3000rpm、又は2000rpm～3000rpm、2250rpm～2750rpm、若しくは2500rpm～2600rpm等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内であり得る。例示的な攪拌速度の期間は、例えば、少なくは1分、2分、3分、多くは4分、4.5分、5分、又は1分～5分、2分～4.5分、若しくは3分～4分等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内であり得る。例示的な実施形態では、混合物を2500rpm未満の速度で3分間攪拌する。次いで、混合物が均一相にあるとき、真空を反応混合物に適用する。真空は、例えば、少なくは1000rpm、1250rpm、1500rpm、多くは1600rpm、1750rpm、2000rpm、又は1000rpm～2000rpm、1250rpm～1750rpm、若しくは1500rpm～1600rpm等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内であり得る低回転速度により伴われる。

【0096】

次いで、方法100は、混合物が室温に冷却されるブロック110に進む。冷却後、方法100は、真空を容器内で開放/除去し、混合物をある期間攪拌するブロック112に進む。例示的な攪拌速度は、例えば、少なくは2000回転/分(rpm)、2250rpm、2500rpm、多くは2600rpm、2750rpm、3000rpm、又は2000rpm～3000rpm、2250rpm～2750rpm、若しくは2500rpm～2600rpm等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内であり得る。例示的な攪拌速度の期間は、例えば、少なくは1分、2分、3分、多くは4分、4.5分、5分、又は1分～5分、2分～4.5分、若しくは3分～4分等の、上記の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内であり得る。例示的な実施形態では、混合物を2500rpm未満の速度で3分間攪拌する。

【0097】

いくつかの例示的な実施形態では、熱ゲルは、個々の成分を加熱ミキサー内で合わせ、組成物と一緒に混合することによって調製する。次いで、混合された組成物は、焼成することなく、基材に直接塗布することができる。

【0098】

2.2成分法

別の例示的な実施形態では、熱ゲルは、第1の成分及び第2の成分を調製し、第1及び第2の成分をディスペンサ内で組み合わせることによって調製される。例えば、図9に示

10

20

30

40

50

すような二重カートリッジディスペンサ装置 200 を使用することができ、第 1 の成分は、容器 202 内に格納され、第 2 の成分は、容器 204 内に格納される。第 1 及び第 2 の成分は、それぞれのチューブ 206、208 を通ってカートリッジ 214、216 にそれぞれ供給される。カートリッジ 214 から、第 1 の成分は、ディスペンサ 220 の混合容器 210 に供給される。同様に、カートリッジ 216 から、第 2 の成分は、ディスペンサ 220 の混合容器 210 に供給される。次いで、第 1 及び第 2 の成分を混合容器 210 内で更に加熱することなく混合し、得られた混合組成物をディスペンサ 220 のシリジン 212 を通して供給する。一実施形態では、次に、混合組成物を基材に直接適用してもよい。

【 0099 】

10

ここで図 8 を参照すると、熱ゲルを調製するための方法 300 が提供される。工程 302 において、本明細書で更に説明される成分に従って、第 1 の成分及び第 2 の成分が調製される。

【 0100 】

a . 第 1 の成分

例示的な実施形態では、熱ゲルの第 1 の成分は、ポリエーテルポリオール、触媒、及びそれぞれの成分について上記の本明細書による少なくとも 1 種の熱伝導性充填剤を含む。

【 0101 】

b . 第 2 の成分

例示的な実施形態では、熱ゲルの第 2 の成分は、上記の説明に従ってポリエーテルポリオールを含む。第 1 の成分のポリエーテルポリオール及び第 2 の成分のポリエーテルポリオールは、異なるポリエーテルポリオール化合物であることは、本開示の範囲内である。また、第 1 の成分のポリエーテルポリオール及び第 2 の成分のポリエーテルポリオールは、同じポリエーテルポリオール化合物であることもまた、本開示の範囲内である。熱ゲルの第 2 の成分は、架橋剤、少なくとも 1 種の熱伝導性充填剤、及び添加剤を、それぞれの成分について上記の本明細書に従って更に含む。

【 0102 】

成分が調製されると、方法 300 は、工程 304 に移り、ここで、第 1 の成分及び第 2 の成分は、比率（第 1 の成分：第 2 の成分）、例えば、少なくは 0.1:1、0.5:1、1:1、多くは、5:1、7.5:1、10:1、又は上記の値のうちの任意の 2 つの間に定義される任意の範囲内、例えば、0.1:1 ~ 10:1 で一緒に混合される。異なる比率は、混合物内で異なる量の架橋をもたらし、また異なる硬度特性をもたらす。例示的な実施形態では、第 1 の成分及び第 2 の成分は、静的ミキサーによって 1:1 比で混合される。

【 0103 】

第 1 の成分及び第 2 の成分を混合した後、得られた混合物を、次に工程 306 で示されるように表面上に適用する。混合物は、自動分配機又はシリジン等の手動分配機によって適用され得る。

【 0104 】

c . 熱ゲルの特性

熱ゲルが基材に適用されると、熱ゲル内の架橋に起因して漏れが最小限に抑えられる。すなわち、架橋剤は、実質的に限定された量のポリマー漏出が生じるように、ポリオールを有利に架橋化する。限定された漏れは、周囲のポート（例えば、電気部品）の汚染を低減する。

【 0105 】

一般に、ヘキサメチルシクロトリシロキサン及びオクタメチルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサン化合物は、電子製品中に存在する。これららの環状シロキサン化合物の一部が電子製品内の電極に堆積している場合、環状シロキサン化合物は、特定の条件下で開環重合し、絶縁性ポリシロキサン層を形成し、これにより、電極の適切な機能が徐々に害され、電子製品の機能が損なわれる。対照的に、本開示の熱ゲルは、シリコーン無含

20

30

40

50

有であり、これは、熱ゲルの一部が電極上に堆積され得る場合、前述の問題を回避する。

【0106】

更に、以下により詳細に記載されるように、熱ゲルは、T C B下での熱サイクリングによって測定して、80以下の温度で硬化させることができる。T C Bでは、サンプルをオーブンに入れ、温度を制御する（例えば、-40～80）。サンプルは数週間又は数ヶ月間熱サイクルを受け、その後、サンプル中に亀裂が存在するかどうか、又はサンプルが熱サイクル前に元の位置から摺動したかどうかを調べるために、サンプルが試験される。多くの電子部品は、約80の温度で動作するため、ゲルが適用された後に熱ゲルを硬化させる追加の加熱工程が必要とされない。更に、ゲルは、ゲルが適用された表面上に再適用又は再加工される必要がある場合、容易な除去を可能にする。加えて、熱ゲルの熱伝導率は、例えば、少なくは1W/mK、2W/mK、2.5W/mK、多くは、4W/mK、4W/mK、4W/mK、又は1W/mK～5W/mK、2W/mK～4.5W/mK、若しくは2.5W/mK～4W/mK等の前述の値のうちの任意の2つの間に定義される任意の範囲内である。

【0107】

本明細書で使用するとき、「前述の値のうちの任意の2つの間で定義される任意の範囲内」という語句は、それらの値が列挙のより低い部分にあるか又は列挙のより高い部分にあるかにかかわらず、任意の範囲がそのようなフレーズの前に列挙された値のうちの任意の2つから選択され得ることを意味する。例えば、1対の値は、2つのより低い値、2つのより高い値、又はより低い値及びより高い値から選択されてもよい。

【実施例】

【0108】

実施例1～3

熱ゲルを、表1に示す配合及び以下の説明に従って調製した。

【0109】

【表1】

表1

成分	実施例1(g)	実施例2(g)	実施例3(g)
ポリエーテルポリオール(ビオール)	3.53	7.06	3.53
ポリエーテルポリオール(トリオール)	3.53	—	—
ポリエーテルポリオール(ヘキサオール)	—	—	3.53
架橋剤	1.85	1.85	1.85
カップリング剤	0.59	0.59	0.59
酸化防止剤	0.35	0.35	0.35
触媒	0.44	0.44	0.44
熱伝導性充填剤	42.28	42.28	42.28
熱伝導性充填剤	21.57	21.57	21.57
熱伝導性充填剤	25.86	25.86	25.86

【0110】

ポリエーテルポリオール、カップリング剤、酸化防止剤、及び架橋剤を秤量し、プラスチックカップに添加する。次いで、混合物をスピードミキサーにより3000回転/分(rpm)で30秒間攪拌した。

【0111】

熱伝導性充填剤を秤量し、プラスチックカップに添加する。混合物をスピードミキサーにより2500rpmで3分間攪拌し、次いで室温まで冷却する。

【0112】

触媒を秤量し、カップに添加する。混合物をスピードミキサーにより2500rpmで3分間攪拌し、次いで室温まで冷却する。次いで、真空を開放し、混合物を2500rpmで3分間スピードミキサーにより攪拌する。

10

20

30

40

50

【0113】

得られたペーストをシリンジに充填し、次いで、滑らかな銅板上に分配する。1.6 mm又は0.3 mmの厚さを有するスペーサを銅板の縁部に載置して、1.6 mm又は0.3 mmの間隙を形成した。次いで、ガラスを使用して、ペーストを1.6 mm又は0.3 mmの厚さに圧縮した。次いで、サンプルをTCB(熱サイクリング)チャンバ内に3日間載置し、-55 ~ +125 の熱サイクルに3日間かけた。

【0114】

図2に示すように、TCB試験では、実施例2は、限られた滴下問題しか示さなかつたが、実施例3は、著しい滴下問題を示した。更に、実施例1は、亀裂及び滴下の問題の両方を示した。

10

【0115】

実施例4

熱ゲルを、表2及び以下の説明に示す配合に従って調製した。

【0116】

【表2】

表2

成分	重量(g)
ポリエーテルポリオール(ビオール、MW:8000ダルトン)	7
架橋剤	0.825
カップリング剤	0.5
酸化防止剤	0.3
触媒	0.375
熱伝導性充填剤	45.75
熱伝導性充填剤	22.875
熱伝導性充填剤	22.875

20

【0117】

ポリエーテルポリオール、カップリング剤、酸化防止剤、及び架橋剤を秤量し、プラスチックカップに添加した。次いで、混合物をスピードミキサーにより3000回転/分(30 rpm)で30秒間攪拌した。

30

【0118】

熱伝導性充填剤を秤量し、プラスチックカップに添加した。混合物をスピードミキサーにより2500 rpmで3分間攪拌し、次いで室温まで冷却する。

【0119】

触媒を秤量し、カップに添加した。混合物をスピードミキサーにより2500 rpmで3分間攪拌し、次いで室温まで冷却した。次いで、真空を開放し、混合物をスピードミキサーにより2500 rpmで3分間攪拌した。

【0120】

図3及び図4の配合物を、垂直に配向された1.6 mmの間隙内のガラスと例示的なヒートシンクとの間に挟んだ。サンプル3(図3及び4)は、厚さ0.3 mmの表2に示す組成を有した。サンプル3を125 のオープン中で3日間焼成に供した。図3に示すように、125 で3日間焼成した後に、サンプル中に亀裂は示されなかった。

40

【0121】

図4に示すサンプル1、2、及び3は、表2に列挙される組成を有する。サンプル1は、3 mmの厚さを有し、サンプル2は、1.5 mmの厚さを有し、サンプル3は、0.3 mmの厚さを有する。サンプルは、サンプルが、-40 ~ +80 で3ヶ月間の熱サイクルを受けたTCB試験に供した。図4に示すように、サンプル1及び2は、亀裂又は滴下を示さなかった。しかしながら、サンプルは、黄色顔料を含有しているため、わずかな色変化を呈した。

50

【0122】

実施例5～7

熱ゲルは、表3に示される配合に従って、及び本明細書で更に説明されるように調製した。

【表3】

表3

成分	実施例5 (g)	実施例6 (g)	実施例7 (g)
ポリエーテルポリオール (MW: 500～1000ダルトン、ビオール)	—	5.956	—
ポリエステルポリオール (MW: 500～1000ダルトン、ビオール)	—	—	5.956
ポリエーテルポリオール (MW: ~8000ダルトン、ビオール)	6.932	—	—
架橋剤	0.84	1.816	1.816
カップリング剤	0.497	0.497	0.497
酸化防止剤	0.298	0.298	0.298
触媒	0.373	0.373	0.373
熱伝導性充填剤	45.48	45.48	45.48
熱伝導性充填剤	22.74	22.74	22.74
熱伝導性充填剤	22.74	22.74	22.74

10

20

【0123】

実施例5～7を調製するために、ポリエーテルポリオール（又はポリエステルポリオール）、カップリング剤、酸化防止剤、及び架橋剤を秤量し、プラスチックカップに添加して混合物を形成した。次いで、混合物をスピードミキサーにより3000回転/分（rpm）で30秒間攪拌した。

【0124】

次いで、熱伝導性充填剤を秤量し、プラスチックカップに添加した。混合物をスピードミキサーにより2500rpmで3分間攪拌した後、混合物を室温まで冷却した。

【0125】

次いで、触媒を秤量し、カップに添加した。混合物をスピードミキサーにより2500rpmで3分間攪拌し、次いで室温まで冷却した。次いで、真空を開放し、混合物をスピードミキサーにより2500rpmで3分間攪拌した。

30

【0126】

熱信頼性試験のために、ガラスと銅板の間の垂直方向の0.3mmの間隙で、ガラスと銅板の間に3つの配合物を挟んだ。3つのサンプルを125のオープン中で24時間焼成した。図5に示すように、試験中にサンプルによって亀裂又は滴下は呈しなかった。

【0127】

T C B試験のために、3つの配合物をガラスと銅板との間に垂直方向に配向した0.3mmの間隙で挟んだ。次いで、サンプルをT C B試験に供し、サンプルを、24時間-40～+80の熱サイクルに供した。図6に示すように、実施例5及び実施例6（ポリマーは、ポリエーテルポリオールである）は、存在する場合、亀裂問題を呈さなかった。しかしながら、実施例7（ポリマーはポリエステルポリオールである）は、重大な分解問題を呈した。

40

【0128】

実施例5～7の分配速度を、図7に示すように器具内で測定した。以下の表4に示すように、ポリエーテルポリオール（すなわち、実施例5及び実施例6）から誘導された配合物は、ポリエステルポリオール（すなわち、実施例6）から誘導された配合物よりも高い分配速度を呈した。

【0129】

【表4】

表4

	分配速度 (g/分)
実施例5	42
実施例6	111
実施例7	6

【0130】

本発明は、例示的な設計を有するものとして説明したが、本発明は、本開示の趣旨及び範囲内で更に修正することができる。したがって、本出願は、その一般的原理を利用した本発明のあらゆる変形、使用、又は適応を包含することが意図されている。更に、本出願は、本発明が関連し、添付の特許請求の範囲の範囲内に入る技術分野における既知の又は慣習的な実践に属する本開示からのそのような逸脱を包含することが意図されている。

本明細書は以下の発明の態様を包含する。

[1]

熱ゲルであって、

前記熱ゲルの総重量に基づいて1重量%～10重量%の量で存在する少なくとも1種のポリエーテルポリオールを含むマトリックスと、

前記熱ゲルの総重量に基づいて0.3重量%～0.6重量%の量で存在する触媒と、複数の反応性アミン基を含む架橋剤であって、前記熱ゲルの総重量に基づいて0.01重量%～10重量%の量で存在する、架橋剤と、

前記熱ゲルの総重量に基づいて0.1重量%～5重量%の量で存在するカップリング剤と、

前記熱ゲルの総重量に基づいて80重量%～98重量%の量で存在する少なくとも1種の熱伝導性充填剤と、を含む、熱ゲル。

[2]

前記熱ゲルの総重量に基づいて0.2重量%～0.4重量%の量で存在する酸化防止剤を更に含む、[1]に記載の熱ゲル。

[3]

前記熱ゲルが、前記熱ゲルの総重量に基づいて1重量%未満の量のシリコーン系成分を含む、[1]に記載の熱ゲル。

[4]

前記熱ゲルが、150未満の硬化温度を有する、[1]に記載の熱ゲル。

[5]

前記ポリオールが、ポリエーテルポリオールであり、前記ポリエーテルポリオールが、分子量200～10000ダルトンのビオールポリマーである、[1]に記載の熱ゲル。

[6]

前記少なくとも1種のポリエーテルポリオールが、前記熱ゲルの総重量に基づいて5重量%～10重量%の量で存在する、[5]に記載の熱ゲル。

[7]

前記架橋剤が、アルキル化メラミンホルムアルデヒド樹脂である、[1]に記載の熱ゲル。

[8]

前記触媒が、アミン中和ベンゼンスルホン酸、アミン中和ジノニルナフタレンジスルホン酸又はアミン中和ジノニルナフタレンスルホン酸又は他のタイプの熱酸発生剤を含む、[2]に記載の熱ゲル。

[9]

前記酸化防止剤が、フェノール型酸化防止剤、アミン型酸化防止剤、又は立体ヒンダード硫黄含有フェノール系酸化防止剤からなる群から選択される少なくとも1種の酸化防止剤を含む、[2]に記載の熱ゲル。

10

20

30

40

50

[1 0]

前記少なくとも 1 種の熱伝導性充填剤が、第 1 の熱伝導性充填剤及び第 2 の熱伝導性充填剤を含み、

前記第 1 の熱伝導性充填剤が、前記熱ゲルの総重量に基づいて 35 重量% ~ 50 重量% の量で存在し、

前記第 2 の熱伝導性充填剤が、前記熱ゲルの総重量に基づいて 15 重量% ~ 25 重量% の量で存在し、

前記第 3 の熱伝導性充填剤が、前記熱ゲルの総重量に基づいて 15 重量% ~ 25 重量% の量で存在する、[1] に記載の熱ゲル。

[1 1]

10

熱ゲルを調製する方法であって、

少なくとも 1 種のポリエーテルポリオール、少なくとも 1 種のカップリング剤、少なくとも 1 種の酸化防止剤、及び少なくとも 1 種の架橋剤を反応容器に添加して混合物を形成することであって、

前記少なくとも 1 種のポリエーテルポリオールが、前記熱ゲルの総重量に基づいて 1 重量% ~ 10 重量% の量で存在し、

前記少なくとも 1 種の架橋剤が、複数の反応性アミン基を含み、前記架橋剤が、前記熱ゲルの総重量に基づいて 0.5 重量% ~ 2 重量% の量で存在し、

前記少なくとも 1 種のカップリング剤が、前記熱ゲルの総重量に基づいて 0.1 重量% ~ 5 重量% の量で存在する、形成することと、

20

前記反応容器に触媒を添加することであって、前記触媒が、前記熱ゲルの総重量に基づいて 0.3 重量% ~ 0.6 重量% の量で存在する、添加することと、

前記混合物を攪拌することと、

少なくとも 1 種の熱伝導性充填剤を前記反応容器に添加することであって、前記少なくとも 1 種の熱伝導性充填剤が、前記熱ゲルの総重量に基づいて 80 重量% ~ 98 重量% の量で存在する、添加することと、

前記混合物を室温に冷却することと、を含む、方法。

[1 2]

30

前記少なくとも 1 種の酸化防止剤が、前記熱ゲルの総重量に基づいて 0.2 重量% ~ 0.4 重量% の量で存在する、[1 1] に記載の方法。

[1 3]

前記熱ゲルが、1 重量% 未満の量のシリコーン含有成分を含む、[1 1] に記載の方法。

。

[1 4]

前記ポリオールが、ポリエーテルポリオールであり、前記ポリエーテルポリオールが、分子量 200 ~ 10000 ダルトンのビオールポリマーである、[1 1] に記載の方法。

[1 5]

前記少なくとも 1 種のポリエーテルポリオールが、前記熱ゲルの総重量に基づいて 5 重量% ~ 10 重量% の量で存在する、[1 4] に記載の方法。

[1 6]

40

前記架橋剤が、アルキル化メラミンホルムアルデヒド樹脂である、[1 1] に記載の方法。

[1 7]

前記酸化防止剤が、フェノール型酸化防止剤、アミン型酸化防止剤、又は立体ヒンダード硫黄含有フェノール系酸化防止剤からなる群から選択される少なくとも 1 種の酸化防止剤を含む、[1 4] に記載の方法。

[1 8]

前記触媒が、アミン中和ベンゼンスルホン酸、アミン中和ジノニルナフタレンジスルホン酸又はアミン中和ジノニルナフタレンスルホン酸又は他のタイプの熱酸発生剤を含む、[1 1] に記載の方法。

50

[19]

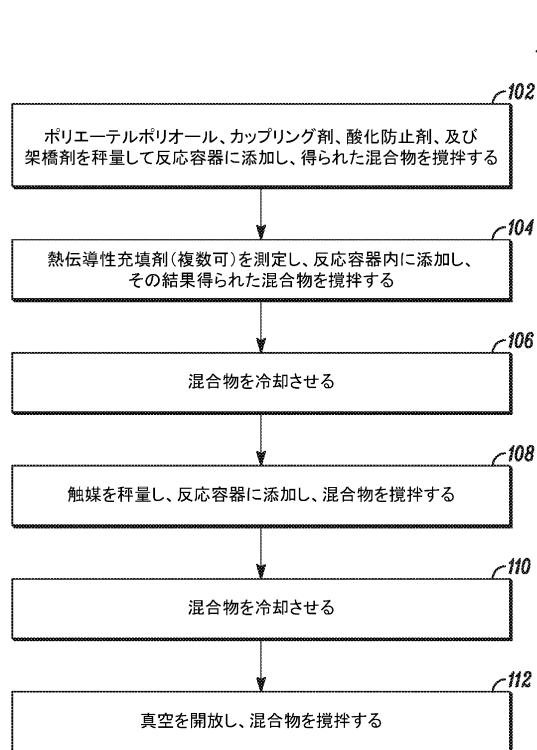
前記少なくとも 1 種の熱伝導充填剤が、第 1 の熱伝導充填剤と、第 2 の熱伝導充填剤と、第 3 の熱伝導充填剤と、を含み、

前記第 1 の熱伝導性充填剤が、前記熱ゲルの総重量に基づいて 35 重量% ~ 50 重量% の量で存在し、

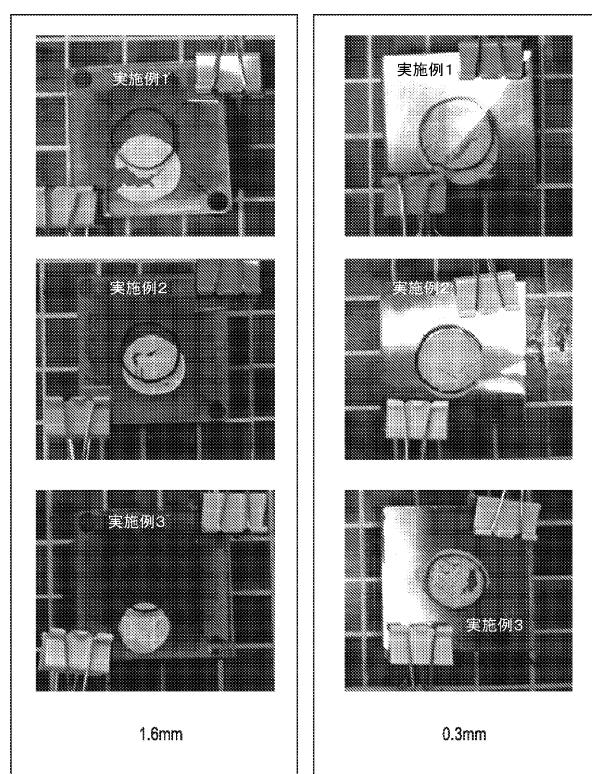
前記第 2 の熱伝導性充填剤が、前記熱ゲルの総重量に基づいて 15 重量% ~ 25 重量% の量で存在し、

前記第 3 の熱伝導性充填剤が、前記熱ゲルの総重量に基づいて 15 重量% ~ 25 重量% の量で存在する、[11] に記載の方法。

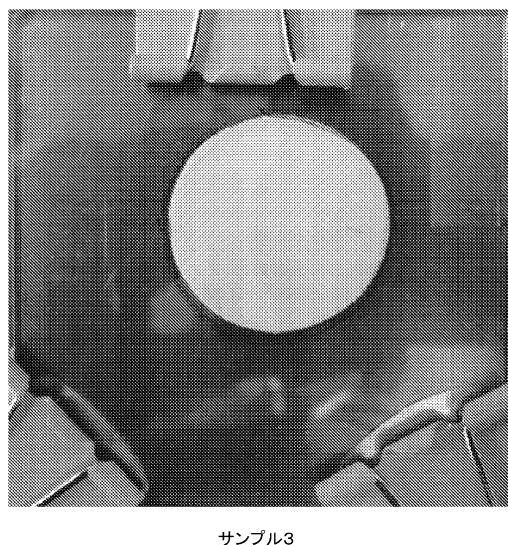
【図 1】



【図 2】

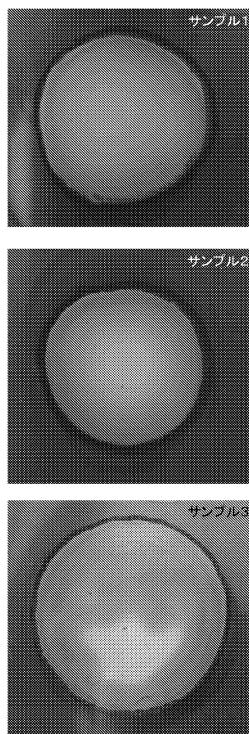


【図3】



サンプル3

【図4】

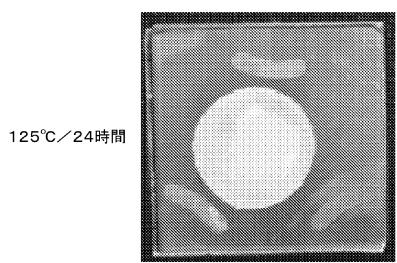


サンプル1

サンプル2

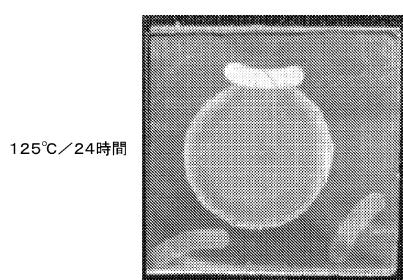
サンプル3

【図5】



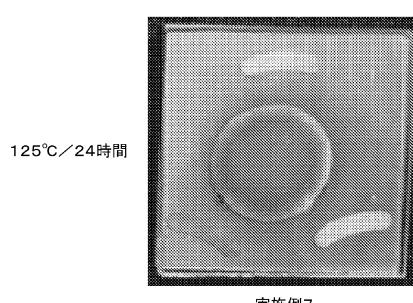
125°C/24時間

実施例5



125°C/24時間

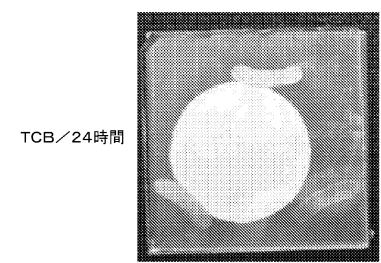
実施例6



125°C/24時間

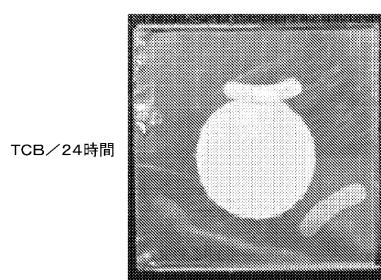
実施例7

【図6】



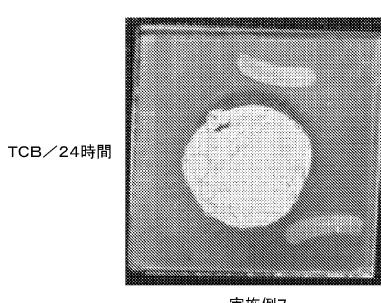
TCB/24時間

実施例5



TCB/24時間

実施例6



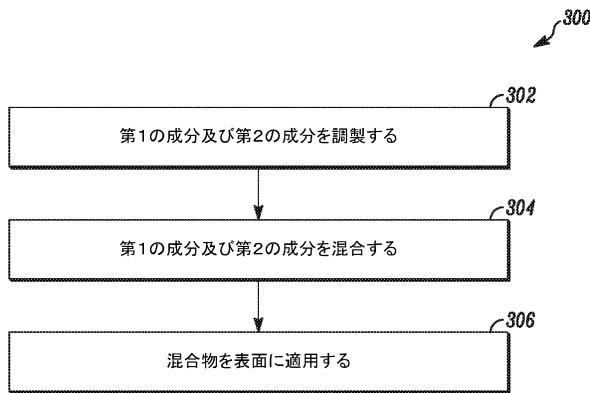
TCB/24時間

実施例7

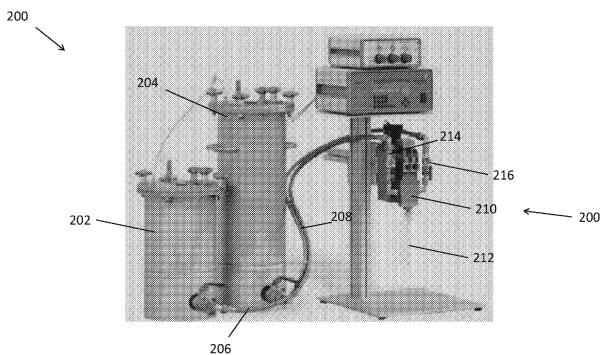
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(74)代理人 100120112

弁理士 中西 基晴

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 リーチャン・ヅアン

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07950 モ里斯・プレインズ テイバー・ロード 1
15 パテント・サービス エム/エス 4ディー-3 ピー.オー.ボックス 377 ハネウェ
ル・インターナショナル・インコーポレーテッド内

(72)発明者 フィフェン・デューン

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07950 モ里斯・プレインズ テイバー・ロード 1
15 パテント・サービス エム/エス 4ディー-3 ピー.オー.ボックス 377 ハネウェ
ル・インターナショナル・インコーポレーテッド内

(72)発明者 ロンウェイ・パン

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07950 モ里斯・プレインズ テイバー・ロード 1
15 パテント・サービス エム/エス 4ディー-3 ピー.オー.ボックス 377 ハネウェ
ル・インターナショナル・インコーポレーテッド内

(72)発明者 チー・ヅアン

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07950 モ里斯・プレインズ テイバー・ロード 1
15 パテント・サービス エム/エス 4ディー-3 ピー.オー.ボックス 377 ハネウェ
ル・インターナショナル・インコーポレーテッド内

(72)発明者 ヤー・クン・リュー

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07950 モ里斯・プレインズ テイバー・ロード 1
15 パテント・サービス エム/エス 4ディー-3 ピー.オー.ボックス 377 ハネウェ
ル・インターナショナル・インコーポレーテッド内

(72)発明者 ハイギャン・カン

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07950 モ里斯・プレインズ テイバー・ロード 1
15 パテント・サービス エム/エス 4ディー-3 ピー.オー.ボックス 377 ハネウェ
ル・インターナショナル・インコーポレーテッド内

審査官 斎藤 光介

(56)参考文献 特開2004-161996(JP,A)

特表2005-508767(JP,A)

特表2005-538210(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L

C08K