



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 33/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년05월07일 10-0715362 2007년04월30일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0017133 2005년03월02일 2006년03월10일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0043304 2006년05월15일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장	JP-P-2004-00087038	2004년03월24일	일본(JP)
(73) 특허권자	니폰 쇼쿠바이 컴파니 리미티드 일본국, 오사카 541, 오사카시, 추오구, 고라이바시 4-초메, 1-1		
(72) 발명자	가와타 유이치 일본 교토 야와타-시 하시모토코쇼 9-15		
(74) 대리인	최규팔		

(56) 선행기술조사문헌 JP02099540 A KR1019850005472 A US6458878 B1	JP05230179 A US20030130410 A1
--	----------------------------------

심사관 : 장봉호

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 방열 재료용 수지 조성물 및 방열 재료

(57) 요약

본 발명은 경화성 등이 우수한 방열 재료(放熱 材料)용 수지 조성물과 이 방열 재료용 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 밀착성, 유연성, 열전도성, 내구성이 우수한 방열 재료를 제공하는 것이며, 본 발명의 방열 재료용 수지 조성물은 (메타)아크릴계 중합체(A)와 열전도성 필러(B)를 배합하여 이루어진 방열 재료용 수지 조성물로서, 상기 (메타)아크릴계 중합체(A)가 가수분해성 실릴기를 가지며, 글라스 전이온도가 10 ℃ 이하임을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(메타)아크릴계 중합체(A)와 열전도성 필러(B)를 배합하여 이루어진 방열 재료용 수지 조성물로서,

(메타)아크릴계 중합체(A)는 가수분해성 실릴기를 가지고, 글라스 전이온도가 10 ℃ 이하이며;

열전도성 필러(B)는 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화아연, 탄화규소, 질화알루미늄, 질화붕소, 질화규소, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 또는 산화규소를 포함하는 무기계 필러; 은, 동, 알루미늄, 철, 아연, 니켈, 주석 또는 이들 금속의 합금을 포함하는 금속계 필러; 및 카본 또는 흑연을 포함하는 탄소계 필러로 구성된 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방열 재료용 수지 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 (메타)아크릴계 중합체(A)가 이 중합체(A) 중에 점유하는 가수분해성 실릴기를 가진 구성 단위의 비율이 0.05 ~ 5 몰%임을 특징으로 하는 방열 재료용 수지 조성물.

청구항 3.

제 1 또는 2 항에 있어서, 150 °C에서 3 시간 유지시킬 때의 질량 감량이 5 질량% 이하인 가소제를 추가로 함유함을 특징으로 하는 방열 재료용 수지 조성물.

청구항 4.

제 1 항의 방열 재료용 수지 조성물에 사용될 수 있는 액상 수지로서, 상기 (메타)아크릴계 중합체(A)를 필수 성분으로 함유함을 특징으로 하는 액상 수지.

청구항 5.

제 1 항의 방열 재료용 수지 조성물을 경화시켜 얻어진 방열 재료.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 방열 재료(放熱材料)용 수지 조성물, 및 그의 경화물인 방열 재료에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 경화성 등이 우수한 방열 재료용 수지 조성물과, 이 방열 재료용 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는, 밀착성, 유연성, 열전도성, 내구성이 우수한 방열 재료에 관한 것이다.

유연성을 가진 수지에 알루미늄 등의 열전도성을 높인 열전도성 필러(filler)를 배합시켜 얻어진 수지 조성물을 시트 상으로 성형(경화)시킨 방열 시트는 예를 들어 플라즈마 디스플레이(PDP)와 집적회로 등의 전기, 전자 부품에서, 발열을 수반하는 각종 부품의 온도 상승에 의한 기능 장애 발생을 방지하기 위해 사용된다.

이들 방열 시트는 열전도성이 우수할 뿐만 아니라, 발열체와 금속판이나 히트 싱크 등의 방열체와의 사이에 삽입시켜 사용되므로, 발열체나 방열체와의 밀착성이 양호하고, 또한 전열면적(접촉면적)을 넓히기 위해서 또는 사용 부품에 대한 추종성(追従性)을 양호하게 하기 위해서 높은 가소성(유연성)이 필요하며, 또한 이들 성능을 장기간에 걸쳐 유지하는 것(내구성)이 요구된다.

방열 재료에 사용될 수 있는 수지로서는 예를 들어 가수분해성 실릴기를 가진 수지가 알려져 있다(일본특허공개 2001-302936호, 일본특허공개 2002-363429호 공보 참조). 그러나 일본특허공개 2001-302936호 공보에는 예를 들어 1 분자 중에 2개 이상의 가수분해성 실릴기를 가진 화합물로서 많은 수지가 기재되어 있고, 예시된 수지 중에는 폴리(메타)아크릴

레이트가 본문에만 예시되어 있기는 하지만, 폴리(메타)아크릴레이트의 상세한 기재는 일체 되어 있지 않다. 또한, 일본특허공개 2001-302936 호에서 실제 사용되는 가수분해성 실릴기를 가진 폴리알킬렌글리콜과 폴리이소부틸렌은 주쇄의 구조가 응집력이 낮은 결합이므로, 강도가 열악하다. 따라서, 예를 들어 이들 중합체를 경화시켜 방열 시트를 얻는다 해도, 강도가 낮은 방열 시트밖에 얻어지지 않는다. 방열 시트의 강도가 약하면, 방열 시트의 표면을 덮고 있는 이형 필름을 박리하는 공정과 발열체와 방열체 사이에 방열 시트를 삽입하는 공정에서, 방열 시트가 파괴되며, 핸들링성 면에서 실용적이지 않다.

또한, 일본특허공개 2002-363429호 공보에는 예를 들어 분자쇄 양 말단에 가수분해성 실릴기를 가진 아크릴 공중합체를 사용한 마스틱(mastic) 경화성을 가진 열전도성 조성물이 기재되어 있다. 마스틱 경화성이란 보존 용기 중에서는 액상이며, 보존 용기로부터 꺼내어 대기 중에 노출시킴으로써 조성물의 표면은 경화하여, 고무 상, 플라스틱 상으로 되지만, 조성물의 내부는 경화하지 않고 액상 또는 겔상을 유지하는 성질을 일컫는다. 그러나 마스틱 경화성을 가지는 조성물을 방열 재료에 사용한 경우, 작업 환경 중 온도와 습기의 변화에 따라 경화 정도가 불규칙하며, 얻어진 방열 재료의 밀착성, 유연성, 내구성 등의 성능이 저하될 수 있다. 또한, 일본특허공개 2002-363429호 공보에는 조성물을 미리 경화시킨 방열 재료(예를 들어 방열 시트)에서는 고체를 눌러서 된 것이므로 밀착력이 부족한 것 외에, 두께가 있는 시트 상이므로 열전도성이 좋지 않다고 기재되어 있다. 그리고 발열체와 금속판이나 히트 싱크(heat sink) 등의 방열체 사이에 삽입되어 사용되는 방열 시트를 얻기 위한 적절한 수지 조성물에 관해 기재되어 있지 않다.

그리고 본 발명에서는 상기 종래 기술의 문제를 고려하여, 발열체와 금속판이나 히트 싱크 등의 방열체 사이에 삽입되어 사용되는, 밀착성, 유연성, 열전도성, 내구성이 우수한 방열 재료(예를 들어 방열 시트)를 제공하고, 이와 같은 방열 재료를 형성하기 위한 경화성이 우수한 방열 재료용 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로서 언급하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기 과제를 해결한 본 발명은 (메타)아크릴계 중합체(A)와 열전도성 필러(B)를 배합하여 된 방열 재료용 수지 조성물로서, (메타)아크릴계 중합체(A)가 가수분해성 실릴기를 가지며, 글라스 전이온도가 10℃ 이하인 것을 특징으로 한다.

상기 (메타)아크릴계 중합체(A)는 그 중합체(A) 중에 점유하는 가수분해성 실릴기를 가진 구성 단위의 비율이 0.05 ~ 5 몰%인 것이 바람직하다.

상기 방열 재료용 수지 조성물은 또한 150℃에서 3 시간 유지시킬 때 질량 감량이 5% 이하인 가소제를 함유하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서는 상기 방열 재료용 수지 조성물에 사용될 수 있는 액상 수지로서, 상기 중합체(A)를 필수 성분으로 함유하는 것을 특징으로 하는 액상 수지도 포함한다.

또한, 본 발명에서는 상기 방열 재료용 수지 조성물을 경화시켜 얻어진 방열 재료도 포함한다.

발명의 구성

본 발명의 방열 재료용 수지 조성물(이하, 간단히 수지 조성물로 칭함)은 (메타)아크릴계 중합체(A)와 열전도성 필러(B)를 필수 성분으로 배합한 것이며, (메타)아크릴계 중합체(A)는 가수분해성 실릴기를 갖고, 글라스 전이점 온도가 10℃ 이하인 특징이 있다. 본 발명에서 (메타)아크릴계 중합체란 중합체를 100 질량%로 한 경우, 50 질량% 이상이 (메타)아크릴산 에스테르를 중합시킨 것이며, 바람직하게는 70 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상이다. 또한, (메타)아크릴이란 아크릴과 메타크릴의 의미이다.

가수분해성 실릴기로서는 특히 한정되지 않으며, 규소 원자에 적어도 1 개의 가수분해성 기가 결합한 것일 수 있고, 예를 들어 규소 원자에 알콕시기, 아세톡시기, 옥심기, 아미드기, 아미노기, 머캅토기, 엔옥시기(아세톤기), 할로젠 원자, 수소 원자 등이 결합한 것을 들 수 있다. 이 중에서도 수지 조성물의 가사 시간(포트 라이프)의 조정이 용이하게 하기 위해서 알콕시기가 바람직하다. 또한, 1 개의 규소 원자에 대해 다른 가수분해성 실릴기가 결합할 수 있다.

가수분해성 실릴기를 (메타)아크릴계 중합체(A)에 도입하는 방법으로서 예를 들어 1 분자 중에 중합성 불포화기와 가수분해성 실릴기를 가진 단량체(예를 들어 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란)와, 필요에 따라 다른 단량체를 (공)중합시키는 방법(제 1의 방법으로 함), 1 분자 중에 중합성 불포화기와 반응성 관능기(이하 X 관능기로 약칭함)를 가진 단량체(예를 들어 아크릴산 등)과, 필요에 따라 다른 단량체를 (공)중합시켜 얻어진 (공)중합체를 1 분자 중에 가수분해성 실릴기 및

X 관능기와 반응할 수 있는 관능기(이하 Y 관능기로 약함)를 가진 화합물(예를 들어 공중합체 중의 카복실기와 반응할 수 있는 에폭시기를 가진 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 등)와 반응시키는 방법(제 2의 방법으로 함) 등을 들 수 있다. 이들 방법은 1 종류만을 사용할 수 있으며 2 종류 이상의 방법을 병용할 수 있다.

상기 X 관능기와 Y 관능기는 카복실기, 머캅토기, 아미노기, 아미드기, 수산기로 구성된 그룹 중에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기와, 이소시아네이트기, 에폭시기, 무수카보산기로 구성된 그룹 중에서 선택된 적어도 1 종의 관능기와의 조합이 바람직하다.

예를 들어 상기 X 관능기가 카복실기인 경우는 1 분자 중에 가수분해성 실릴기와 에폭시기를 가진 화합물로서, 예를 들어 2-(3, 4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

상기 X 관능기가 이소시아네이트기인 경우는 1 분자 중에 가수분해성 실릴기와 아미노기를 가진 화합물로서, 예를 들어 N-2-(아미노에틸) 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸) 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다.

가수분해성 실릴기의 (메타)아크릴계 중합체(A)에의 도입 위치는 특히 한정되지 않으며, 중합체의 측쇄에 위치할 수 있고, 말단에 위치할 수 있으며, 또한, 말단과 측쇄의 양 방향에 위치할 수 있다.

본 발명의 (메타)아크릴계 중합체(A)의 글라스 전이 온도는 10℃ 이하 정도이며, 바람직하게는 -20℃ 이하 정도, 더욱 바람직하게는 -40℃ 이하 정도이다. 글라스 전이온도가 낮으면, 얻어지는 방열 재료의 밀착성과 유연성이 높은 경향이 있다. 또한, 글라스 전이온도는 시차주사열량계를 사용하여, 통상의 방법에 따라 측정할 수 있다.

본 발명의 구성 단위란 중합체를 구성하는 단량체 1 분자에 기인하는 최소 유닛의 것을 말한다. 따라서, 가수분해성 실릴기를 가진 구성 단위란 중합체를 구성하는 유닛 중에서 가수분해성 실릴기를 가진 것을 말한다. 구성 단위에 가수분해성 실릴기를 도입하는 방법으로서 상기 제 1의 방법, 제 2의 방법을 들 수 있다.

(메타)아크릴계 중합체(A) 중에 점유하는 가수분해성 실릴기를 가진 구성 단위의 비율은 상한치로서 5 몰% 정도 함유하는 것이 바람직하며, 3 몰% 이하 정도가 보다 바람직하며, 1.5 몰% 이하 정도가 가장 바람직하다. 하한치로서는 0.05 몰% 이상 정도가 바람직하며, 0.1 몰% 이상 정도가 보다 바람직하고, 0.3 몰% 이상 정도가 가장 바람직하다. 상기 하한치, 상한치의 범위 내로 하면, 얻어지는 수지 조성물의 경화성과 포트 라이프의 밸런스가 양호하게 되며, 얻어지는 방열 재료의 경화도의 균일성, 밀착성과 유연성이 높아지는 경향이 있다.

또한, 상술한 가수분해성 실릴기의 도입 방법으로서 제 2의 방법을 채용하여 (메타)아크릴계 중합체(A)를 얻은 경우, 그 중합체(A) 중의 가수분해성 실릴기를 가진 구성 단위의 비율의 계산 방법은 가수분해성 실릴기와 Y 관능기를 가지는 화합물과 반응시킨 중합성 불포화기와 X 관능기를 가진 단량체량에 기초하여 계산할 수 있다.

상기 (메타)아크릴계 중합체(A)는 예를 들어 1 분자 중에 중합성 불포화기와 가수분해성 실릴기를 가진 단량체와, 종래 공지된 (메타)아크릴산 에스테르를 공중합시킴으로써 얻을 수 있다(제 1의 방법). 이 중에서도, 얻어지는 방열 재료의 유연성이 향상되기 위해서, 알킬기의 탄소 수가 2 ~ 18인 (메타)아크릴산알킬 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, i-프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, i-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, n-아밀(메타)아크릴레이트, i-아밀(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, i-옥틸(메타)아크릴레이트, i-미리스틸(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, i-노닐(메타)아크릴레이트, i-데실(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, i-스테아릴(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 알킬기의 탄소 수가 2 ~ 18인 (메타)아크릴산 알킬에스테르를 단독으로 사용하는 것 외에, 2 종 이상 병용할 수 있다.

이들 알킬기의 탄소 수가 2 ~ 18인 (메타)아크릴산 알킬에스테르의 사용량은 (메타)아크릴계 중합체를 구성하는 단량체 성분 100 질량% 중, 50 질량% 이상인 것이 바람직하며, 70 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 가장 바람직하다.

1 분자 중에 중합성 불포화기와 가수분해성 실릴기를 가진 단량체는 특히 한정되지 않지만, 상기 (메타)아크릴산 알킬에스테르와의 공중합성이 좋으며, (메타)아크릴계 단량체 및 비닐계 단량체가 바람직하다. 가수분해성 실릴기를 가진 (메타)아

크릴계 단량체는 예를 들어 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 들 수 있으며, 비닐계 단량체로서는 비닐트리클로로실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란 등을 들 수 있다. 일본특허공개 소63-112642호 명세서에 기재되어 있는 단량체도 사용할 수 있다.

상기 (메타)아크릴계 중합체(A)의 분자량은 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리스티렌 환산으로 중량평균분자량에서, 하한치로서는 1000 정도가 바람직하며, 3000 정도가 보다 바람직하고, 5000 정도가 가장 바람직하다. 상한치로서는 200만 정도가 바람직하고, 100만 정도가 보다 바람직하며, 80만 정도가 가장 바람직하다. 상기 하한치, 상한치로 함으로써 수지 조성물의 점도가 낮아 작업성이 양호한 경향이 있고, 수지 조성물의 경화가 단시간에 수행되는 경향이 있으며, 얻어지는 방열 재료의 경화도의 균일성, 밀착성과 유연성이 높은 경향이 있다.

본 발명의 수지 조성물에는 열전도성을 높이기 위해 열전도성 필러(B)(이하, 간단히 필러로 칭함)가 함유될 수 있다. 필러로서는 예를 들어 무기계 필러(산화 알루미늄, 산화마그네슘, 산화아연, 탄화규소, 질화알루미늄, 질화붕소, 질화규소, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화규소 등), 금속계 필러(은, 동, 알루미늄, 철, 아연, 니켈, 주석, 및 이들 금속의 합금 등), 탄소계 필러(카본, 흑연 등) 등을 들 수 있다. 높은 전기절연성이 요구되는 경우에는 무기계 필러만을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 필러는 단독으로, 또는 2 종 이상을 병용할 수 있다.

상기 필러의 형상으로서는 구상, 섬유상, 인편상, 평면상, 판상, 부정형상 등을 들 수 있지만, 특히 한정되는 것은 아니다.

상기 필러는 열전도율이 우수한 것을 사용하는 것이 추천된다. 예를 들어, 열전도율이 20 W/m·K 정도 이상인 것을 사용하는 것이 추천된다. 필러의 열전도율은 그의 소결품을 사용하여, 핫 디스크법으로 열전도율 측정 장치[제제품번호호 TPA-501; 경도전자공업사(京都電子工業社)제]에 의해 측정할 수 있다.

상기 필러는 수지 조성물 100 질량% 중 비율이 하한치로서는 30 질량% 정도가 바람직하며, 40 질량% 정도가 보다 바람직하고, 50 질량% 정도가 가장 바람직하다. 상한치로서는 95 질량% 정도가 바람직하며, 93 질량% 정도가 보다 바람직하고, 90 질량% 정도가 가장 바람직하다. 이들 필러는 수지 조성물 중 비율이 많을 수록, 열전도율이 높아 지며 방열 성능으로서의 향상되지만, 한편, 방열 재료의 유연성은 저하되므로, 예를 들어 요구되는 열전도율과 경도에 의해 필러 함유량을 조정하는 것이 바람직하다.

상기 필러는 수지 조성물 중에 신속하게 균일 분산되고, 필요에 따라 수지 조성물 중에서 함유량을 올리도록 하기 위해, 실란 처리 등에 의해 표면처리가 수행될 수 있다.

본 발명의 수지 조성물에는 이 수지 조성물의 경화를 촉진시키기 위해, 경화촉진제가 함유되는 것이 바람직하다. 경화촉진제로서는 종래 공지된 경화촉진제가 사용될 수 있지만, 이 중에서도 유기 금속 화합물(이하, 간단히 금속 화합물로 칭함)이 함유되는 것이 바람직하다. 화학편람 응용편 개정 3판[일본화학회편집, 환선주식회사(丸善株式會社) 발행]에 기재된 유기금속표에서, 3A ~ 7A, 8, 1B족에 속하는 천이금속원소와, 2B ~ 6B에 속하는 금속원소를 가진 금속 화합물이면 좋으며, 반응 시간, 반응 온도, 수지 조성물의 조성 등에 따라 적의 선택된다. 이 중에서도 주석, 티탄이 바람직하며, 주석이 보다 바람직하다. 이들 금속 화합물은 1 종류만 사용할 수 있거나, 2 종류 이상을 병용할 수 있다.

주석의 금속 화합물로서는 예를 들어 디부틸틴디아우레이트, 디부틸틴옥사이드, 디부틸틴디아세테이트, 디부틸틴디(2-에틸헥사노에이트), 디헥실틴디아세테이트, 디옥틸틴디아우레이트, 디메틸틴비스(이소옥틸티오글리콜산에스테르)염, 옥틸산주석 등을 들 수 있다.

티탄의 금속 화합물로서는 예를 들어 티탄에틸아세토아세테이트, 테트라이소프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 테트라키스(2-에틸헥실옥시)티타네이트, 티탄아세틸아세토네이트, 옥틸렌글리콜티타네이트, 테트라메틸티타네이트, 트리에탄올아민티타네이트, 티탄테트라아세틸아세토네이트 등을 들 수 있다.

금속 화합물은 (메타)아크릴계 중합체(A) 100 질량부에 대해, 0.001 ~ 3 질량부 정도, 수지 조성물에 함유되는 것이 바람직하며, 0.003 ~ 2 질량부 정도 함유되는 것이 보다 바람직하고, 0.005 ~ 1 질량부 정도 함유되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 방열 재료의 제물성을 저하시키는 일이 없이 경화 반응을 촉진하는 효과가 크게 되며(촉매 효과가 큼), 수지 조성물의 경화성과 포트 라이프의 밸런스도 양호해진다. 또한, 얻어지는 방열 재료의 경화도의 균일성도 높게 된다. 필요에 따라, 경화 반응을 촉진시키기 위해 3급 아민 등의 유기 금속 화합물 이외의 경화 촉진제를 사용할 수도 있다.

본 발명의 수지 조성물은 가수분해성 실릴기의 가수분해를 촉진하고, 얻어지는 방열 재료의 경화도 변형을 줄이기 위해, 물(예를 들어 이온교환수 등)을 첨가하는 것이 바람직하다. 단, 공기 중의 습기와 이 수지 조성물에 이미 존재하는 수분(예를 들어 필러에 함유되어 있는 수분 등)에 의해 충분히 가수분해가 촉진되는 경우에 물을 첨가할 필요는 없다. 수지 조성물 중의 수분량이 이 수지 조성물 중의 가수분해성 실릴기에 대해 당량 미만인 경우에는 이 수지 조성물 중의 수분이 가수분해성 실릴기에 대해 당량 이상으로 되도록 물을 첨가하는 것이 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물에는 가소제를 첨가하는 것이 바람직하다. 가소제를 사용함으로써, 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 방열 재료에 유연성을 더욱 더 부여할 수 있다.

본 발명에서 사용될 수 있는 가소제로서는 예를 들어 염소 함유 가소제, 에스테르계 가소제[예를 들어, 프탈산 에스테르류, 트리멜리트산 에스테르류, 피롤멜리트산 에스테르류 등의 방향족 카본산 에스테르류; 지방산 에스테르류, 지방족 일염기산 에스테르류, 지방족 2염기산 에스테르류, 인산 에스테르류 등], 에폭시계 가소제, 액상 고무, 상온(25 ℃)에서 액상인 고분자계 가소제(예를 들어 중량평균분자량이 5000 이하 정도인 고분자계 가소제, 바람직하게는 폴리에스테르계 가소제, 아크릴계 가소제) 등을 들 수 있다. 이들 가소제를 사용할 때 2 종 이상을 병용할 수 있다.

상기 가소제는 실온(25 ℃)에서 액상인 것이 바람직하며, 저온(예를 들어 -10 ℃ 정도, 특히 바람직하게는 -20 ℃ 정도)에서도 액상인 것이 보다 바람직하고, 예를 들어 응고점이 -10 ℃ 정도 이하(바람직하게는 -20 ℃ 정도 이하)인 것이 보다 바람직하다. 이러한 가소제는 내한성이 우수하며, 저온에서 사용하여도 가소화 효과가 유지될 수 있다.

또한 상기 가소제는 내열성이 높은 것, 즉 150 ℃에서 3 시간 유지시킬 때 질량 감량[=(유지 전의 질량-유지 후의 질량)/유지 전의 질량]이 5 질량% 이하 정도인 것이 바람직하고, 3 질량% 이하 정도가 보다 바람직하며, 1 질량% 이하 정도인 것이 가장 바람직하다. 질량 감량이 적은 가소제를 사용하면, 방열 재료의 유연성이 장기에 걸쳐 유지될 수 있는 경향이 있다. 사용하는 가소제의 질량 감량은 직경 5 cm인 알루미늄제 시계 사발에 가소제 3 g을 넣고, 150 ℃로 가열시킨 오븐에서 3 시간 유지시킬 때의 질량 감량을 측정함으로써 구할 수 있다.

상기 가소제는 수지 조성물 중 (메타)아크릴계 중합체(A)를 100 질량부로 한 경우, 5 ~ 400 질량부 정도 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 범위내에서 사용하면, 방열 재료로부터 블리드아웃(bleedout)을 일으키지 않고, 방열 재료에 유연성을 부여할 수 있다.

본 발명의 (메타)아크릴계 중합체(A)는 공지의 중합개시제를 사용하여, 피상 중합, 액상 중합, 유화 중합 등의 공지 중합방법으로 중합하여 얻을 수 있다. 이 중에서도, 가소제를 사용하는 수지 조성물의 경우에는 가소제 중에서 중합을 수행하는 중합법을 채용하면, (메타)아크릴계 중합체(A)와 가소제의 혼합물이 1 공정으로 얻어질 수 있으므로 간편하여 바람직하다. 물론, 이 혼합물에 별도, 첨가제 등을 가할 수 있다.

본 발명의 수지 조성물에는 산성 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 산성 화합물을 첨가하면, 예를 들어 신속하게 필러의 균일 분산을 가능하게 하여 생산성을 향상시키는 효과, 수지 조성물을 저점도화 하고 필러의 고배합을 가능하게 하여 얻어지는 경화물의 방열(열전도) 성능을 향상시키는 효과, 또한 수지 조성물의 제조시에 함유되는 공기를 간편하게 제거할 수 있는 이탈포(易脫泡) 성능의 부여 효과, 포트 라이프(가사시간)의 연장과 조정을 용이하게 하는 효과, 등이 얻어질 수 있다.

산성 화합물로서는 화학편람 기초편 II(일본화학회 편집, 환선주식회사 발행)에 정의되어 있는 PKa(산해리 정수)가 1.0 이상의 산성을 나타내는 화합물이면 특히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 충분히 발휘하는 한 유기계 산성 화합물이 바람직하며, 카본산이 보다 바람직하다. 또한, 수지 조성물의 경화물 중의 산성 화합물이 원인이 되어 일어나는 전기, 전차 부품 등의 부식 걱정 때문에, 경화물을 얻은 후 이 경화물 중에 산성 화합물을 잔존시키지 않기 위해서, 사용하는 산성 화합물은 상업에서 비점이 250 ℃ 이하인 카본산이 더욱 바람직하며, 전체 탄소수가 1 ~ 8 인 카본산이 특히 바람직하다. 또한, 이들은 치환체도 포함하며, 1 종류만 사용할 수도 있고, 2 종류 이상을 병용할 수도 있다.

비점이 250 ℃ 이하이며, 전체 탄소수가 1 ~ 8 인 카본산으로서 예를 들어 의산, 초산, 프로피온산, 부탄산, 길초산, 핵산, 2-에틸핵산산 등을 들 수 있다. 또한, 경화 온도가 130 ℃ 이하인 경우에는 상업에서 비점이 170 ℃ 이하인 카본산을 사용하는 것이 바람직하다.

산성 화합물은 (메타)아크릴계 중합체(A) 100 질량부에 대해, 하한치로서는 0.005 질량부 정도 함유하는 것이 바람직하며, 0.01 질량부 정도가 보다 바람직하고, 0.03 질량부 정도가 가장 바람직하다. 상한치로서는 5 질량부 정도 함유하는 것

이 바람직하며, 3 질량부 정도가 보다 바람직하고, 2 질량부 정도가 가장 바람직하다. 상기 하한치, 상한치로 함으로써, 상기 산성 화합물의 첨가 효과가 발휘되며, 예를 들어 수지 조성물을 저점도화 하고 필터의 고배합이 가능해 지며, 수지 조성물의 제조시에 함유되는 공기를 간편하게 제거할 수 있게 된다.

본 발명의 수지 조성물은 종래 공지의 혼련기를 사용하여 얻을 수 있다. 예를 들어, 믹서, 롤밀, 반바리 믹서, 니더, 가압형 니더, 2축 혼련기 등의 연속 혼련기 등을 들 수 있지만, 특히 한정되는 것은 아니다. 또한, 필요에 따라, 혼련시에 장치내를 감압으로 하여 수지 조성물 중에 함유되어 있는 공기를 제거하거나, 가열과 가압하면서 수행하여도 상관없다.

본 발명의 방열 재료는 수지 조성물을 예를 들어 시트상, 테이프상, 튜브상, 롤상 등의 원하는 형상으로 경화시켜 얻을 수 있으며, 그의 형상, 경화 방법, 경화 장치는 특히 한정되지 않는다. 수지 조성물은 이 수지 조성물에 함유되어 있는 (메타)아크릴계 중합체(A) 중의 가수분해성 실릴기가 공기 중의 습기나 필요에 따라 첨가되는 수분에 의해 가수분해되어 축합 반응을 일으킴으로써 경화된다. 상기 방열 재료는 예를 들어 수지 조성물을 사출성형 금형이나 배치식 금형에 수지 조성물을 투입하고, 원하는 형상으로 경화시켜 얻을 수 있으며, 압출기나 주형 등의 방법에 의해 시트상으로 경화시킬 수도 있다. 경화 온도로서는 170 ℃ 이하가 바람직하며, 150 ℃ 이하가 보다 바람직하다. 시트상으로 성형하여 방열 시트로 하는 경우는 시트의 두께로서는 0.1 mm 이상이 바람직하며, 10 mm 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.5 mm 이상, 5 mm 이하이다.

본 발명의 방열 재료는 수지 조성물을 경화시킨 것이며, 이 수지 조성물의 유동성이 크게 저하된 상태의 것을 의미하고, 완전히 유동성이 없는 고화된 상태 이외에, 약간 유동성이 남아 있는 상태(조청상이나 퍼티상)를 포함한다. 또한, 방열 재료의 사용 방법으로서 미리 수지 조성물을 경화시킨 다음, 예를 들어 방열체와 방열체 사이에 개재시켜 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이 함으로써, 방열 재료의 경화도의 변형으로 발생하는 제물성(유연성이나 내구성 등)의 변형이 적어지는 경향이 있다.

상기 방열 재료는 130 ℃로 가열시킨 오븐에서 500 시간 유지시킨 경우의 질량 감량이 5 질량% 정도 이하인 것이 바람직하며, 3 질량% 이하 정도인 것이 더욱 바람직하고, 2 질량% 정도 이하인 것이 가장 바람직하다. 질량 감량이 적으면, 방열 재료로서 필요한 유연성을 장기간에 걸쳐 유지시킬 수 있다.

상기 방열 재료의 열전도율은 요구 성능에 의해 적의 설계될 수 있지만, 0.3 W/m·K ~ 20 W/m·K 인 것이 바람직하며, 0.5 W/m·K ~ 15 W/m·K 인 것이 보다 바람직하다. 방열 재료의 열전도율은 예를 들어 신속열전도율계(제제품번호호 QTM-500; 경도전자공업사 제)에 의해 측정할 수 있다.

상기 방열 재료에는 강도나 취급 성능을 높이기 위해, 무기 섬유 또는 유기 섬유, 각종 필러 등을 수지 조성물의 표면에 함침 또는 부착시킬 수 있다.

본 발명의 수지 조성물에는 성형 재료 분야 등에서 종래 공지된, 예를 들어 강화 섬유, 무기 충전제, 유기 충전제, 중합 개시제, 중합 금지제, 저수축화제, 이형제, 증점제, 소포제, 습윤분산제, 요변화제, 자외선 흡수제, 자외선 안정제, 산화방지제, 인계 난연화제, 할로겐계 난연화제, 수산화알루미늄이나 수산화마그네슘 등의 무기계 난연화제, 커플링제, 안료, 염료, 자성체, 대전방지제, 전자파 흡수제, 페이스트상 오일, 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 고급 지방유, 열경화제 등의 첨가제가 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한, 어느 것도 사용가능하다.

첨가량의 기준으로서 본 발명의 목적에 반하지 않는 정도의 양이 바람직하며, 구체적으로는 수지 조성물 100 질량부에 대해, 첨가제의 합계로서 1000 질량부 이하로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 첨가량의 상한치는 900 질량부, 더욱 바람직한 상한치는 800 질량부이다.

본 발명의 액상 수지란 본 발명의 방열 재료용 수지 조성물로부터 열전도성 필러(B)를 제외한, (메타)아크릴계 중합체(A)를 필수 성분으로 하여 함유하는 수지 조성물을 의미한다. 이 액상 수지에는 지금까지 설명된 방열 재료용 수지 조성물에 첨가할 수 있는 각종 화합물이나 첨가제를 필요에 따라 첨가할 수 있다.

<실시예>

이하 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 제한하는 것이 아니며, 전, 후 취지를 일탈함이 없는 범위에서 변경실시하는 것은 전적으로 본 발명의 기술 범위에 포함된다. 또한 실시예 및 비교예에서 특히 단정하지 않는 한 「부」라 함은 「질량부」이며, 「%」라 함은 「질량%」이다.

합성예 1

온도계, 교반기, 가스 도입관, 환류 냉각기 및 적하 로트를 구비한 용기에, 2-에틸헥실아크릴레이트 39.5부, 중합성 불포 화기와 가수분해성 실릴기를 가진 단량체로서 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 0.5부(전체 단량체 중 가수분해성 실릴기를 가진 단량체의 비율이 0.9 몰%로 설정), 가소제로서 트리멜리트산 에스테르 50부[육전화공업사(旭電化工業社) 제; 상품명 아데카사이자-C880], 연쇄이동제로서 α -메틸스티렌다이어 0.15부를 도입하고, 용기내를 질소 가스로 치환하였다.

75 °C로 승온하고, 중합개시제로서 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 0.1부와, 트리멜리트산 에스테르 10부(전기 아데카사이자-C880)를 혼합시킨 것을 적하 로트에 도입하고, 1.5 시간에 걸쳐 적하하였다. 다시 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 0.03부를 첨가하여, 90 °C로 승온하고 2 시간 중합하였다.

중합 완료전에 유기 금속 화합물로서 디부틸틴디아우레이트 0.1부를 첨가하고, 공기를 불어넣고, 계를 냉각하고 중합을 종료시켜 수지 A를 얻었다. 가스크로마토그래피(이하 GC로 약칭함)에 의해 잔존 2-에틸헥실아크릴레이트는 0.1%이며, 수지 A 중에 함유되어 있는 가수분해성 실릴기를 가진 아크릴계 중합체의 양은 39.9%이었다. 얻어진 수지 A의 25 °C에서 점도는 7200 mPa·S이었다. GPC를 사용하여 측정한 중합체의 분자량은 중량평균분자량 Mw가 37.6만, 수평균분자량 Mn이 10.1만이었다. 또한, 시차주사열량계를 사용하여, 통상의 방법에 의해 측정한 중합체의 글라스 전이온도는 -61 °C이었다. 또한, 가소제로서 사용한 트리멜리트산 에스테르(전기 아데카사이자-C880)의 150 °C에 가열시킨 오븐에서 3 시간 유지시킨 경우의 질량 감량은 0.4%이었다.

합성예 2

합성예 1과 동일한 장치를 구비한 용기에, 2-에틸헥실아크릴레이트 38.5부, 중합성 불포 화기와 가수분해성 실릴기를 가진 단량체로서 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 1.5부(전체 단량체 중 가수분해성 실릴기를 가진 단량체의 비율이 2.8 몰%로 설정), 가소제로서 트리멜리트산 에스테르 50부(전기 아데카사이자-C880), 연쇄이동제로서 α -메틸스티렌다이어 0.15부를 도입한 이외에, 합성예 1과 동일하게 하여 수지 B를 얻었다. GC에 의해 잔존 2-에틸헥실아크릴레이트는 0.1%이며, 수지 B 중에서 가수분해성 실릴기를 가진 아크릴계 중합체의 양은 39.9%이었다. 얻어진 수지 B의 25 °C에서 점도는 6800 mPa·S이었다. GPC를 사용하여 측정한 중합체의 분자량은 중량평균분자량 Mw이 35.5만이며, 수평균분자량 Mn이 9.2만이었다. 또한, 시차주사열량계를 사용하여, 통상의 방법에 의해 측정한 중합체의 글라스 전이온도는 -60 °C이었다.

합성예 3

합성예 1과 동일한 장치를 구비한 용기에, 에틸아크릴레이트 30.3부, 부틸메타크릴레이트 9부, 중합성 불포 화기와 가수분해성 실릴기를 가진 단량체로서 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 0.7부(전체 단량체 중 가수분해성 실릴기를 가진 단량체의 비율이 0.8 몰%로 설정), 가소제로서 트리멜리트산 에스테르 50부(전기 아데카사이자-C880), 연쇄이동제로서 α -메틸스티렌다이어 0.09부를 도입한 이외에, 합성예 1과 동일하게 하여 수지 C를 얻었다. GC에 의해 잔존 에틸아크릴레이트는 0.1%이며, 수지 C 중에서 가수분해성 실릴기를 가진 아크릴계 중합체의 양은 39.9%이었다. 얻어진 수지 C의 25 °C에서 점도는 7000 mPa·S이었다. GPC를 사용하여 측정한 중합체의 분자량은 중량평균분자량 Mw이 33.6만이며, 수평균분자량 Mn이 8.2만이었다. 또한, 시차주사열량계를 사용하여, 통상의 방법에 의해 측정한 중합체의 글라스 전이온도는 8 °C이었다.

합성예 4

합성예 1과 동일한 장치를 구비한 용기에, 2-에틸헥실아크릴레이트 39.85부, 중합성 불포 화기와 가수분해성 실릴기를 가진 단량체로서 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 0.15부(전체 단량체 중 가수분해성 실릴기를 가진 단량체의 비율이 0.27 몰%로 설정), 가소제로서 트리멜리트산 에스테르 50부(전기 아데카사이자-C880), 연쇄이동제로서 α -메틸스티렌다이어 0.15부를 도입한 이외에, 합성예 1과 동일하게 하여 수지 D를 얻었다. GC에 의해 잔존 2-에틸헥실아크릴레이트는 0.1%이며, 수지 D 중에서 가수분해성 실릴기를 가진 아크릴계 중합체의 양은 39.9%이었다. 얻어진 수지 D의 25 °C에서 점도는 6200 mPa·S이었다. GPC를 사용하여 측정한 중합체의 분자량은 중량평균분자량 Mw이 35.1만이며, 수평균분자량 Mn이 9.2만이었다. 또한, 시차주사열량계를 사용하여, 통상의 방법에 의해 측정한 중합체의 글라스 전이온도는 -60 °C이었다.

합성예 5

합성예 1과 동일한 장치를 구비한 용기에, 온도계, 교반기, 가스 도입관, 환류 냉각기 및 적하 로트를 구비한 용기에, 2-에틸헥실아크릴레이트 39.4부, 2-히드록시에틸아크릴레이트 0.6부((전체 단량체 중 수산기를 가진 단량체의 비율이 2.3 몰%로 설정), 가소제로서 트리멜리트산 에스테르 50부(전기 아데카사이자-C880), 연쇄이동제로서 α -메틸스티렌다이어 0.15부를 도입하고, 용기내를 질소 가스로 치환하였다.

75 °C로 승온하고, 중합개시제로서 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 0.1부와, 트리멜리트산 에스테르 10부(전기 아데카사이자-C880)를 혼합시킨 것을 적하 로트에 도입하고, 1.5 시간에 걸쳐 적하하였다. 다시 중합개시제로서 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 0.03부를 첨가하여, 90 °C로 승온하고 2 시간 중합하였다.

중합 완료전에 유기 금속 화합물로서 디부틸틴디라우레이트 0.05부를 첨가하고, 공기를 불어넣고, 계를 냉각하고 중합을 종료시켜 수지 E를 얻었다. GC에 의해 잔존 2-에틸헥실아크릴레이트는 0.1%이며, 수지 E 중에 함유되어 있는 수산기를 가진 아크릴계 중합체는 39.9%이었다. 얻어진 수지 E의 25 °C에서 점도는 6100 mPa·S이었다. GPC를 사용하여 측정된 중합체의 분자량은 중량평균분자량 M_w 가 36.1만, 수평균분자량 M_n 이 9.1만이었다. 또한, 시차주사열량계를 사용하여, 통상의 방법에 의해 측정된 중합체의 글라스 전이온도는 -59 °C이었다.

합성예 6

합성예 1과 동일한 장치를 구비한 용기에, 메틸메타크릴레이트 28.7부, 부틸아크릴레이트 10.5부, 중합성 불포화기와 가수분해성 실릴기를 가진 단량체로서 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 0.8부(전체 단량체 중 가수분해성 실릴기를 가진 단량체의 비율이 0.8 몰%로 설정), 가소제로서 트리멜리트산 에스테르 50부(전기 아데카사이자-C880), 연쇄이동제로서 α -메틸스티렌다이어 0.1부를 도입한 이외에, 합성예 1과 동일하게 하여 수지 F를 얻었다. GC에 의해 잔존 메틸메타크릴레이트는 0.1%이며, 수지 F 중에서 가수분해성 실릴기를 가진 메타크릴계 중합체의 양은 39.9%이었다. 얻어진 수지 F의 25 °C에서 점도는 6500 mPa·S이었다. GPC를 사용하여 측정된 중합체의 분자량은 중량평균분자량 M_w 이 34.1만이며, 수평균분자량 M_n 이 8.1만이었다. 또한, 시차주사열량계를 사용하여, 통상의 방법에 의해 측정된 중합체의 글라스 전이온도는 37 °C이었다.

실시예 1

수지 A 100부, 소포제 0.1부(빅케미사제; 상품명 A-515), 이온교환수 0.1부, 열전도성 필러로서 열전도율이 30 W/m·K인 산화알루미늄(알루미나) 300부[소화전공사(昭和電工社)제, 제제품번호호 AS-10]를 교반기[신동과학사(新東科學社)제; 제제품번호호 600G]에 의해, 회전속도 300 rpm에서 5분간 균일하게 혼련하였다. 혼련하여 얻어진 수지 조성물의 25 °C에서 포트 라이프, 탈포성을 하기 조건으로 측정하여, 결과를 표 1에 제시하였다.

다음에, 하기 조건으로 탈포를 5분간 수행한 수지 조성물을 이형처리를 실시한 PET 필름 위에 두께 1 mm가 되도록 설정한 바코터로 도포하였다. 얻어진 도포물을 100 °C에서 2 시간 가열하고, 이 수지 조성물의 시트상 경화물(방열 시트)을 얻었다. 이 때 얻어진 시트의 경화성, 초기 경도, 유연성, 점착성, 열전도율, 내열성을 하기 조건으로 평가하고, 결과를 표 1에 제시하였다.

실시예 2

실시예 1에서, 수지 A를 수지 B로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 수지 조성물, 및 이 수지 조성물의 시트상 경화물(방열 시트)을 얻었다. 또한, 실시예 1과 동일하게 평가하여, 결과를 표 1에 제시하였다.

실시예 3

실시예 1에서, 수지 A를 수지 C로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 수지 조성물, 및 이 수지 조성물의 시트상 경화물(방열 시트)을 얻었다. 또한, 실시예 1과 동일하게 평가하여, 결과를 표 1에 제시하였다.

실시예 4

실시에 1에서, 수지 A를 수지 B로 변경하고, 산성 화합물로서 초산 0.2부(비점 119 ℃)를 첨가한 것 이외에는 동일하게 하여 수지 조성물, 및 이 수지 조성물의 시트상 경화물(방열 시트)을 얻었다. 또한, 실시예 1과 동일하게 평가하여, 결과를 표 1에 제시하였다.

실시에 5

실시에 1에서, 수지 A를 수지 D로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 수지 조성물, 및 이 수지 조성물의 시트상 경화물(방열 시트)을 얻었다. 또한, 실시예 1과 동일하게 평가하여, 결과를 표 1에 제시하였다.

비교예 1

수지 E 100부, 소포제 0.1부(빅케미사제; 상품명 A-515), 1 분자 중에 2 개 이상의 이소시아네이트기를 가진 유기 화합물로서 헥사메틸렌디이소시아네이트 0.43부(중합체 중 수산기 양과 동일한 당량의 이소시아네이트 양에 상당), 열전도성 필러로서 열전도율이 30 W/m·k인 산화알루미늄 300부(소화전공사제, 제제품번호호 AS-10)를 실시예 1과 동일하게 하여 균일하게 혼련하고, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물, 및 이 수지 조성물의 시트상 경화물(아크릴우레탄계 방열 시트)을 얻었다. 또한, 실시예 1과 동일하게 평가하고, 결과를 표 1에 제시하였다. 얻어진 시트는 내열 시험에서 어떤 실시예에 비해서도 경도 변화가 크고, 가소제의 블리드가 발생하였다. 따라서 내구성 점에서 향상이 필요하다는 결과를 나타냈다.

비교예 2

실시에 1에서, 수지 A를 수지 F로 변경한 것 이외는 동일하게 하여 수지 조성물, 및 이 수지 조성물의 시트상 경화물(방열 시트)을 얻었다. 또한, 실시예 1과 동일하게 평가하고, 결과를 표 1에 제시하였다. 얻어진 시트는 어느 실시예에 비해서도 시트 경도가 높거나, 유연성도 열악하다는 결과를 나타냈다. 또한, 어느 실시예에 비해서도 점착성이 열악하다는 결과를 나타냈다.

이하 각 평가에서 측정 방법 및 평가 기준을 나타낸다.

[25 ℃에서 포트 라이프]

얻어진 수지 조성물을 적당량 비이커에 넣고, 25 ℃로 온도를 조절한 물을 넣은 조의 중앙에 두고(비이커 내부에는 물이 들어가지 않도록 함), B형 점도계를 사용하여, 소정 시간마다 점도 측정을 수행하고, 점도가 초기 점도치로부터 20 % 이상 상승할 때까지의 시간을 포트 라이프(가사시간)으로 하였다. 예를 들어, 가사시간이 길어지면 한 번에 다량의 생산이 가능하며, 생산성이 우수하다.

[탈포성]

얻어진 수지 조성물을 진공도가 0.09 MPa로 설정된 감압 데시케이터 중에서, 1 분간 및 5 분간, 정치시켜 탈포하고, 수지 조성물 중에 함유되는 기포의 존재를 육안으로 관찰하였다. 육안으로 기포가 확인되지 않은 경우를 ○, 약간 확인된 경우는 X로 판정하였다. 예를 들어, 단시간 탈포 작업으로 기포가 확인되지 않으면, 생산성이 우수한 것이다.

[경화성]

100 ℃에서 2 시간 가열하여 얻어진 방열 시트를 하기 기준으로 평가하였다.

○; 시트 표면에 요철이나 기포가 존재하지 않음.

가소제의 블리드가 없음.

열전도성 필러의 분리, 침강이 없이 균일함.

시트의 표면과 중심 부분의 경도 변형이 적음.

이상 어떠한 현상도 만족하는 경우는 ○으로 평가하였다.

X; 상기의 어느 현상이 확인된 경우.

[시트의 초기 경도]

JIS K7312에 준해, 고분자계기사(高分子計器社)제 아스카 고무 경도계 C형을 사용하여, 방열 시트의 경도를 25 ℃에서 측정하였다. 경도계의 압침을 시료 중심에서 압출하고, 그 가압면을 시료에 밀착시킨 직후의 최대 지시치를 경도로 채용하였다. 또한, 시료는 방열 시트를 10 mm 두께로 되도록 적층시킨 것을 사용하였다. 얻어진 수치는 적을 수록 유연성이 크다.

[시트의 유연성]

방열 시트를 PET 필름으로부터 박리하여, 완전하게 2개로 꺾어서, 이하의 기준에 의해 평가하였다.

○; 2개로 꺾은 부분에 금이 가지 않음.

X; 2개로 꺾은 부분에 금이 감.

[시트 점착성]

방열 시트를 알루미늄 판에 1 kg의 롤러로 1 왕복 가압 첨부하고, 25 ℃에서 1 시간 방치후, 알루미늄 판으로부터 시트를 90° 방향으로 손으로 박리할 때 벗긴 편을 이하의 기준으로 측정하였다.

○; 용이하게 벗겨지지 않음.

X; 용이하게 벗겨짐.

[시트의 초기 열전도율]

신속 열전도율계(경도전자공업제; 제제품번호호 QTM-500)에 의해 측정하였다. 측정 샘플은 방열 시트를 10 mm 두께로 되도록 적층시킨 것을 사용하였다. 측정은 25 ℃에서 수행하였다.

[내열성]

방열 시트를 130 ℃로 설정한 오븐 중에서 500 시간 유지시킨 후, 시트의 질량 감량, 경도, 열전도율을 측정하였다. 질량 감량(%)은 [(측정전 질량 - 측정후 질량)/측정전 질량]X100으로 구할 수 있다. 경도는 초기 경도와 동일하게 측정하였다. 내열성 시험전(시트의 초기 경도)과 시험후의 경도차(Δ 경도)가 적을 수록, 장기에 걸쳐 유연성을 가진다. 열전도율은 시트의 초기 열전도율과 동일하게 측정하였다. 또한, 내열시험후의 가소제의 블리드아웃의 유무를 육안으로 판정하였다.

[내구성]

방열 시트의 초기 경도와 내열성 시험후의 시트 경도의 경도차(Δ 경도)를 구하였다. 이 값이 적을 수록, 시트의 유연성이 장기에 걸쳐 유지될 수 있으므로, 이 시트를 발열체와 방열체 사이에 개재시킨 경우, 이들과의 접촉 면적이 장기에 걸쳐 유지될 수 있으며, 그 결과 발열체로부터 방열체의 열전도 효율이 저하되지 않고, 장기간, 안정한 방열 특성을 가지게 된다 (내구성을 가짐).

한편, 표 1에서 사용된 약호는 다음 의미이다.

HDI: 헥사메틸렌다이소시아네이트

A515: 빅케미사제 소포제; 상품명 A-515

Δ경도: 시트 초기 경도치와 내열성 시험후의 시트 경도치의 경도차

[표 1]

		실시예					비교예	
		1	2	3	4	5	1	2
수지 A		100						
수지 B			100		100			
수지 C				100				
수지 D						100		
수지 E							100	
수지 F								100
HDI							0.43	
A515		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
초산					0.2			
이온교환수		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1
알루미나		300	300	300	300	300	300	300
탈포성	1분	X	X	X	○	X	X	X
	5분	○	○	○	○	○	○	○
포트 라이프(25℃)		2.5시간	0.5시간	2.5시간	6시간	4.0시간	1.5시간	3시간
경화성		○	○	○	○	○	○	○
시트 초기경도(C경도)		29	39	30	38	19	38	62
시트 유연성		○	○	○	○	○	○	X
시트 점착성		○	○	○	○	○	○	X
시트 초기 열전도율(W/m · K)		1.30	1.28	1.26	1.29	1.28	1.28	1.25
내열성(130℃/500시간)								
중량 감량(%)		0.41	0.35	0.36	0.37	0.41	0.58	0.44
시트경도(C경도)		30	42	33	40	21	20	68
열전도율(W/m · K)		1.31	1.32	1.31	1.28	1.29	1.19	1.24
블리드 유무		무	무	무	무	무	유	무
내구성(Δ경도)		1	3	3	2	2	18	6

표 1로부터 명백하듯이, 본 발명의 예는 경화성, 유연성, 점착성, 열전도성, 내구성이 우수한 방열 재료용 수지 조성물 및 그의 경화물인 방열 재료를 효율적으로 얻을 수 있다. 한편, 어느 비교예도 실시예에 비해, 유연성, 점착성, 내구성에서 향상의 여지가 필요함이 명백하였다.

발명의 효과

본 발명의 방열 재료용 수지 조성물 및 그의 경화물이 방열 재료는 (메타)아크릴계 중합체(A)와 열전도성 필러(B)를 배합하여 이루어진 방열 재료용 수지 조성물이며, (A)가 가수분해성 실릴기를 가지고, 또한, 글라스 전이점 온도가 10℃ 이하이므로, 경화성, 작업성 등이 우수한 방열 재료용 수지 조성물, 및 그의 경화물인 점착성, 유연성, 열전도성, 내구성도 양호한 방열 재료를 효율적으로 얻는데 성공하였다. 따라서, 예를 들어 PDP, 전기, 전자 부품 등의 방열체와, 예를 들어 히트 싱크, 방열핀, 금속판 등의 방열체 사이에 개재시켜, PDP, 전기, 전자 부품 등으로부터의 발열을 방열시키는 용도에 사용될 수 있다.