I704199

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I704199 B**

(45)公告日： 中華民國 109 (2020) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：105105394　(22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl.：　*C09J11/04* *(2006.01)*　*C09J201/00* *(2006.01)*

C09J9/00 *(2006.01)*　*B32B37/12* *(2006.01)*

B32B7/12 *(2006.01)*　*C09K5/14* *(2006.01)*

(30)優先權：2015/03/05　歐洲專利局　15157884.6

(71)申請人：德商漢高股份有限及兩合公司 (德國) HENKEL AG & CO. KGAA　(DE)
德國

(72)發明人：布特巴哈　魯迪格 (DE)；瑪克伊夫卡　帕特里克 MARKIEFKA, PATRICK (DE)；舒伯特　卡斯登 SCHUBERT, CARSTEN (DE)；斯伊本科特　朱迪斯 SIEPENKOTHEN, JUDITH (DE)；科帕尼雅　西格弗里德 KOPANNIA, SIEGFRIED (DE)

(74)代理人：徐火明；楊敏玲

(56)參考文獻：

CN　1798816A　JP　2008-69195A

審查人員：楊淨淳

申請專利範圍項數：11 項　圖式數：0　共 29 頁

(54)名稱

熱傳導性黏著劑

(57)摘要

本發明係關於具經改良之熱傳導性熱熔黏著劑、其用途、及使用該黏著劑組成物製造具經改良之熱傳導性物件之方法。本發明之黏著劑組成物包括如本文定義之至少一(共)聚合物黏合劑及不同填料之組合。

The present invention relates to hotmelt adhesives with improved thermal conductivity, uses thereof and methods for the manufacture of articles with improved thermal conductivity using said adhesive compositions. The adhesive compositions of the invention comprise at least one (co)polymer binder and combination of different fillers, as defined herein.

I704199

公告本

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：　　※IPC 分類：

【發明名稱】 熱傳導性黏著劑

Thermally conductive adhesive

【中文】

本發明係關於具經改良之熱傳導性熱熔黏著劑、其用途、及使用該黏著劑組成物製造具經改良之熱傳導性物件之方法。本發明之黏著劑組成物包括如本文定義之至少一(共)聚合物黏合劑及不同填料之組合。

【英文】

The present invention relates to hotmelt adhesives with improved thermal conductivity, uses thereof and methods for the manufacture of articles with improved thermal conductivity using said adhesive compositions. The adhesive compositions of the invention comprise at least one (co)polymer binder and combination of different fillers, as defined herein.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（　　）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】 熱傳導性黏著劑

Thermally conductive adhesive

【技術領域】

【0001】 本發明係關於黏著劑，較佳爲具經改良熱傳導性之熱熔黏著劑、其用途及供製造使用該黏著劑組成物之具經改良熱傳導性之合成物之方法。

【先前技術】

發明背景

【0002】 熱傳導性黏著劑係被採用於數種應用中，其中一組件必須被固定在一結構上且其中熱必須由該組件被移轉(deflected)。因此許多應用係在熱交換器之電子組件中。特別地如冰箱之熱交換器可藉由採用本組成物而獲益。

【0003】 冰箱結構之現行設計目的係在於提供一種冷卻室儘可能大之容量而同時提供易於清潔及維護之光滑內壁之冰箱或冷藏櫃(cabinet cooler)。此排除了在內部中突出之蒸發器元件(evaporator elements)之存在，因爲他們在先前結構中爲常見。換句話說，目的係保持最低限度之能量消耗。對此，需要一種高效率熱傳遞，其係由將被冷卻之內部傳遞至使用蒸氣壓縮式製冷(vapor-compression refrigeration)之傳統冰箱之蒸發器單元(evaporator units)。

【0004】 目前，具有內殼(shell)或內襯(lining)之冰箱/冷藏櫃結構係被使用，該內殼或內襯使得該被冷卻之內部爲光滑壁面之設計。所述蒸發器單元係被置於該內襯之外側，且該蒸發器單元通常有線圈形式。該蒸發器單元及內襯係被置於一外殼體(housing)中，其中該外殼體及該內襯間之空間通常填充用於隔熱之熱絕緣發泡體(foam)。該冷凍機(refrigeration unit)之內襯通常係由耐衝擊塑料製成，特別爲丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)三元共聚合物。該冷凍機之外殼體或外殼通常係由塑膠或薄金屬板製成。

【0005】 EP-A-1 310 751建議藉由在該冷凍機壁上使用金屬膜或金屬化聚合物膜以增加冰箱能源效率，其中該膜被置於該冷凍機之內、外或爲該冷凍機壁面上或壁面中之層(layer)。

【0006】 此外，已知安排薄金屬板(例如鋁板)作爲該冷凍機內襯外表面上之熱傳導板(plating)。通常使用雙面黏條(strips)或黏著劑組成物將該金屬板固定在該內襯外表面上。

【0007】 此已知方法之缺點爲黏條或黏著劑組成物弱化(impair)從該冷凍機內部至該內襯外側蒸發器之熱傳遞。

【0008】 EP-A-1 637 571描述可藉由在該黏著劑組成物中使用熱傳導性填充材料(filler materials)來克服該缺點。此等填充材料，當增加熱傳導性時，可造成該組成物非所欲之黏度增加及/或弱化機械性質及黏著性或經濟實用上過於昂

貴。

【0009】 因此本領域仍需要能表現出優異熱傳導性而對黏度、機械性質及黏附力(黏著性)負面影響最小之黏著劑組成物。

【發明內容】

【0010】 本案發明人驚奇地得知此目標可被達成，藉由提供一包括至少三種特定填料(filler)組合之熱熔黏著性組成物，該組成物具有優異熱傳導性同時保持黏度，其使得該黏著性組成物容易使用及應用。

【0011】 於第一態樣中，本發明涉及一種黏著性組成物，其適合用作爲熱傳導性黏著性組成物，其較佳爲一熱塑性組成物、更佳爲一熱熔組成物，其包括：

(1) 至少一填料，其中該至少一填料係選自於由下列所組成之組群：膨脹黏土(expanded clay)、膨脹石墨(expanded graphite)、膨脹雲母(expanded mica)、膨脹頁岩(expanded shale)、膨脹蛭石(expanded vermiculite)、浮石(pumice)、火山渣(scoria)、陶瓷微球(ceramic microspheres)、矽藻土(diatomaceous earth)、珍珠岩(perlite)、氣相二氧化矽(fumed silica)或其組合；

(2) 至少一不同於(1)之填料，其中該至少一不同於(1)之填料

(i) 具有1至10之縱橫比(aspect ratio)，較佳爲2

至9，更佳爲4至8，最佳爲5至7.5；及/或

(ii) 選自於由下列所組成之組群：熱傳導性金屬氧化物，較佳爲氧化錫、氧化銦、氧化銻、氧化鋁、氧化鈦、氧化鐵、氧化鎂、氧化鋅、稀土金屬氧化物；鹼金屬及鹼土金屬硫酸鹽；生石灰(chalk)；鹼性矽酸鹽(alkaline silicate)；二氧化矽(silica)；球形金屬(ball-shaped metal)填料，較佳爲選自於鐵、銅、鋁、鋅、金、銀及錫；鹼金屬及鹼土金屬鹵化物；鹼金屬及鹼土金屬磷酸鹽；及其組合；

(3) 至少一不同於(1)及(2)之填料，其中該至少一不同於(1)及(2)之填料

(i) 具有大於10之縱橫比(aspect ratio)，較佳爲10.5至100，更佳爲20至70，最佳爲30至60；及/或

(ii) 選自由下列所組成之組群：片狀(flaky)金屬填料，較佳爲鐵、銅、鋁、鋅、金、銀及錫；氮化鋁；氮化矽；氮化硼；碳黑；片狀矽酸鹽，較佳爲矽灰石(wollastonite)；鹼金屬及鹼土金屬碳酸鹽；氫氧化鋁；氫氧化鎂；鹼性硼酸鹽(alkaline borates)；及其組合；

(4) 至少一(共)聚合物，較佳爲選自於由下列所組成之組群：聚醯胺，較佳爲熱塑性聚醯胺，聚烯烴，較佳爲α-烯烴，更佳爲丁基橡膠或聚丁烯，聚(甲基)丙烯酸酯，聚苯乙

烯，聚氨基甲酸酯，較佳爲熱塑性聚氨基甲酸酯，聚酯，乙烯共聚合物，伸乙基乙烯(ethylene vinyl)共聚合物，苯乙烯嵌段共聚合物，較佳爲苯乙烯-丁二烯(SB)，苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)，苯乙烯-異戊二烯(SI)，苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)，苯乙烯-異戊二烯-丁二烯(SIB)，或苯乙烯-異戊二烯-丁二烯-苯乙烯(SIBS)，聚乳酸(PLA)，共聚醯胺(copolyamides)，矽樹脂(silicones)，環氧樹脂(epoxies)，多元醇或其組合；

(5) 可擇地至少一增黏劑；及

(6) 可擇地至少一添加劑，較佳地選自於由下列所組成之組群：塑化劑(plasticizers)，染料(dyes)，黏合促進劑(adhesion promoters)，蠟(waxes)，抗氧化劑(antioxidants)，表面活性劑(surfactants)，穩定劑(stabilizers)，流變改質劑(rheology modifiers)，交聯劑(cross-linking agents)，及其組合。

【0012】 於另一態樣，本發明涉及一種用於製造一物件之方法，其包括至少二接合基體，該方法包括

(A) 將本發明之黏著性組成物施用至一將被接合之第一基體之表面；及

(B) 使包括該黏著性組成物之該將被接合之第一基體之表面接觸一將被接合之第二基體；及

(C) 可擇地對將被接合之第三或更多基體重複步驟(A)

及(B)。

【0013】 於又另一態樣，本發明也包括可依本文所述方法獲得之物件。

【0014】 於其他態樣中，本發明也涵蓋本文所述之黏著性組成物於下列中之用途：管道(pipes)，較佳爲冷卻盤管(cooling coils)；電子組件，較佳爲發光元件、電腦元件、手機(mobile phone)、平板電腦(tablet)、觸控螢幕、汽車工程技術高傳真系統(automotive technology hifi systems)及音響系統(audio systems)；太陽能加熱供暖系統(solar heated heating)中熱管(heat pipe)及水箱(water tank)間之接合處(joints)；燃料電池(fuel cells)及風力渦輪機(turbine)；電腦晶片製造(manufacture of computer chips)；燈具(light devices)；電池(batteries)；殼體(housings)；冷卻器(coolers)；熱交換裝置(heat exchanging devices)；電線(wires)；電纜(cables)；加熱電線(heating wires)；冰箱(refrigerators)；洗碗機(dishwashers)；空調 (air conditionings)；蓄能器(accumulators)；變壓器(transformers)；雷射(lasers)；功能性服裝(functional clothing)；汽車座椅(car seats)；醫療裝置；火災防護(fire protection)；電動馬達；飛機；及火車。

【0015】 本文使用之「一或多」係關於至少一並包括1、2、3、4、5、6、7、8、9或更多參考種類(referenced species)。相似地，「至少一」表示一或多，即1、2、3、4、5、6、7、

8、9或更多。本文使用之與任何組分相關之「至少一」係指化學上不同分子個數(number)，即不同類型之參考種類之個數，但並非分子之總個數。例如，「至少一聚合物」表示至少一種落入定義中之聚合物分子被使用但也可存在二或更多不同落入此定義中之分子種類，但不表示只有一分子之該聚合物存在。

【0016】 如果提到一聚合物分子量之參考值(reference)，如未另外明確指示，此參考值係指數均分子量Mn。一聚合物之數均分子量Mn可以藉由例如DIN 55672-1:2007-08使用THF作爲洗析液之膠透層析術決定。如未另外指示，所有給出(given)之分子量係以GPC決定，其係經聚苯乙烯標準校準。該重量平均分子量Mw也可藉以GPC決定，如對Mn所述。

【0017】 如未另外明確指示，所有本文給出之相對於該組成物或配方(formulations)之百分比，皆與相應於各組成物或方劑(formula)總重量之重量%有關。

【0018】 本文使用與一數值(numerical value)相關之「約(about)」或「大約(approximately)」係指該數值± 10%，較佳爲 ± 5%。「約0.600 W/(m*K)」因此相關於0.6 ± 0.06，較佳爲 0.6 ± 0.03 W/(m*K)。

【0019】 本文所用之「縱橫比(aspect ratio)」係指一平均縱橫比50、較佳爲100，各填料顆粒係根據下述測量方法測

定。

【0020】 本發明係以本案發明人之驚奇得知爲基礎，其將不同熱傳導性填充材料之組合(更特別爲至少三種不同填充材料)摻入一黏著性組成物中，可以一方面提供熱傳導性協同增加而同時保持(maintaining)黏度理想值(desirable values)並保留(retaining)黏著性及機械性質。

【0021】 本文所述之黏著劑組成物適合作爲熱傳導性黏著性組成物，借助於使用特定之填料組合。在各具體實施例中，該黏著劑組成物係熱塑性組成物，較佳爲熱熔組成物，更佳爲熱熔壓敏(pressure sensitive)黏著劑 (HMPSA)。此等HMPSA黏著劑之特徵在於其係在熔融狀態(molten state)下被施用至該基體，且不需以溶劑或熱活化，只要將該被接合之二基體壓合(pressing together)即可在室溫下提供足夠接合強度(bonding strength)。

【0022】 所有本發明黏著劑之重要特徵係其特定黏著強度夠高足以接合二基體，較佳爲金屬及非極性聚合物，諸如用於冷凍機中之金屬板及ABS。此外，該黏著劑應該提供對該基體對於快速初黏性(fast initial adhesion)重要之良好潤濕性及良好黏結強度(cohesive strength)。更進一步，其需要具有理想(desired)之高熱傳導性以使得熱傳遞有效率。尤其被應用於一冷凍機中，從該塑膠內襯至該金屬板。最後，其較佳在溫度低於室溫下具有良好黏著強度及機械抗性，尤其

在零下溫度(subzero temperatures)。

【0023】 因此本發明之黏著劑組成物必須包含能滿足上述黏著性要求之黏著劑及同時能提供改良熱傳導性之材料。

【0024】 本發明組成物使用之填料包括：至少一填料，其係選自於膨脹黏土(expanded clay)、膨脹石墨(expanded graphite)、膨脹雲母(expanded mica)、膨脹頁岩(expanded shale)、膨脹蛭石(expanded vermiculite)、浮石(pumice)、火山渣(scoria)、陶瓷微球(ceramic microspheres)、矽藻土(diatomaceous earth)、珍珠岩(perlite)、氣相二氧化矽(fumed silica)或其組合所組成之組群；至少一不同於(1)之填料，且其具有1至10之縱橫比(aspect ratio)，較佳爲2至9，更佳爲4至8，最佳爲5至7.5；及至少一不同於(1)及(2)之填料，其具有大於10之縱橫比(aspect ratio)，較佳爲10.5至100，更佳爲20至70，最佳爲30至60。

【0025】 在各具體實施例中，該不同於(1)且具有1至10之縱橫比之填料可能選自於由下列所組成之組群：熱傳導性金屬氧化物，較佳爲氧化錫、氧化銦、氧化銻、氧化鋁、氧化鈦、氧化鐵、氧化鎂、氧化鋅、稀土金屬氧化物；鹼金屬及鹼土金屬硫酸鹽；生石灰(chalk)；鹼性矽酸鹽(alkaline silicate)；二氧化矽(silica)；球形金屬(ball-shaped metal)填料，較佳爲選自於鐵、銅、鋁、鋅、金、銀及錫；鹼金屬及鹼土金屬鹵化物；鹼金屬及鹼土金屬磷酸鹽；及其組合。

【0026】 該至少一不同於(1)及(2)具有大於10之縱橫比之填料，在各具體實施例中，可選自於由下列所組成之組群：片狀(flaky)金屬填料，較佳爲鐵、銅、鋁、鋅、金、銀及錫；氮化鋁；氮化矽；氮化硼；碳黑；片狀矽酸鹽，較佳爲矽灰石(wollastonite)；鹼金屬及鹼土金屬碳酸鹽；氫氧化鋁；氫氧化鎂；鹼性硼酸鹽(alkaline borates)；及其組合。

【0027】 在其他具體實施例中，該黏著性組成物包括一填料組合，其包含：至少一第一填料，其選自於由膨脹黏土(expanded clay)、膨脹石墨(expanded graphite)、膨脹雲母(expanded mica)、膨脹頁岩(expanded shale)、膨脹蛭石(expanded vermiculite)、浮石(pumice)、火山渣(scoria)、陶瓷微球(ceramic microspheres)、矽藻土(diatomaceous earth)、珍珠岩(perlite)、氣相二氧化矽(fumed silica)或其組合所組成之組群；至少一第二填料，其不同於該第一填料，其選自於：熱傳導性金屬氧化物，較佳爲氧化錫、氧化銦、氧化銻、氧化鋁、氧化鈦、氧化鐵、氧化鎂、氧化鋅、稀土金屬氧化物；鹼金屬及鹼土金屬硫酸鹽；生石灰(chalk)；鹼性矽酸鹽(alkaline silicate)；二氧化矽(silica)；球形金屬(ball-shaped metal)填料，較佳爲選自於鐵、銅、鋁、鋅、金、銀及錫；鹼金屬及鹼土金屬鹵化物；鹼金屬及鹼土金屬磷酸鹽；及其組合；及至少一第三填料，其不同於該第一填料，其選自於由下列所組成之組群：片狀金屬填料，較佳爲鐵、

銅、鋁、鋅、金、銀及錫；氮化鋁；氮化矽；氮化硼；碳黑；片狀矽酸鹽，較佳爲矽灰石(wollastonite)；鹼金屬及鹼土金屬碳酸鹽；氫氧化鋁；氫氧化鎂；鹼性硼酸鹽(alkaline borates)；及其組合。於此等具體實施例中，該第二填料可能具有1至10之縱橫比，較佳爲2至9，更佳爲4至8，最佳爲5至7.5及/或該第三填料可能具有大於10之縱橫比，較佳爲10.5至100，更佳爲20至70，最佳爲30至60。

【0028】 本文使用之「縱橫比(aspect ratio)」係關於在三維物體(three-dimensional object)不同維度中尺寸間之比率，更具體爲最長邊對最短邊之比率，例如高對寬。球形或球狀顆粒因此具有約爲1之縱橫比，而纖維、針或片狀往往具有大於10之縱橫比，因爲其具有相對於其長或長及寬相當小之內徑(diameter)或厚度。該縱橫比可藉由掃描式電子顯微術(SEM)測量決定。Olympus Soft Imaging Solutions GmbH之「Analysis pro」可使用作爲軟體。該倍率係介於x250至x1000，且縱橫比係藉由測量該照片中至少50顆粒(較佳爲100顆粒)之寬度及長度而獲得之平均值。在相對大及片狀填料之情況，該SEM測量可以用45°傾斜角度樣品來獲得。

【0029】 在各具體實施例中，該至少一填料(1)(或第一填料)具有2至150 μm之平均粒徑，較佳爲5至120 μm，更佳爲10至100 μm，最佳爲20至80 μm。

【0030】 較佳地，該至少一填料(2)(或第二填料)具有平

均粒徑0.5至100 μm，較佳爲 1至80 μm，更佳爲2至50 μm，最佳爲3至25 μm。

【0031】 該至少一填料(3)(或第三填料)具有，在各具體實施例中，平均粒徑1至100 μm，較佳爲 2至80 μm，更佳爲5至70 μm，最佳爲10至60 μm。

【0032】 該顆粒大小(size)可以藉由，例如，依據ISO 13320:2009之雷射繞射方法決定。

【0033】 通常，其可較佳使用雙峰(bimodal)或三峰(trimodal)粒徑分佈(particle size distribution)以使得在該黏合劑基質(binder matrix)中之填料緻密堆積(dense packing)。

【0034】 在本文所述之黏著劑組成物中，該至少一填料(1)可能被包含在該黏著性組成物中，以該黏著性組成物之總重爲基礎，其數量(amount)小於10 wt.-%，較佳爲0.1至5 wt.-%，更佳爲0.5至4 wt.-%。該至少一填料(2)可能被包含在該黏著性組成物中，以該黏著性組成物之總重爲基礎，其數量小於65 wt.-%，較佳爲10至55 wt.-%，更佳爲30至50 wt.-%。該至少一填料(3)可能被包含在該黏著性組成物中，以該黏著性組成物之總重爲基礎，其數量小於25 wt.-%，較佳爲2.5至20 wt.-%，更佳爲5至15 wt.-%。在各具體實施例中，本發明之黏著劑組成物包括：以該黏著性組成物之總重爲基礎小於10 wt.-%、較佳爲0.1至5 wt.-%、更佳爲0.5至4 wt.-%之至少一填料(1)；以該黏著性組成物之總重爲基礎小

於65 wt.-%、較佳爲10至55 wt.-%、更佳爲30至50 wt.-%之至少一填料(2)；及以該黏著性組成物之總重爲基礎小於25 wt.-%、較佳爲2.5至20 wt.-%、更佳爲5至15 wt.-%之至少一填料(3)。於較佳之具體實施例，該組成物包括以該黏著性組成物之總重爲基礎0.5至4 wt.-%之至少一填料(1)；以該黏著性組成物之總重爲基礎30至50 wt.-%之至少一填料(2)；及以該黏著性組成物之總重爲基礎5至15 wt.-%之至少一填料(3)。

【0035】 在各具體實施例中，該黏著性組成物中填料之總量，尤其該填料(1)、(2)及(3)之總量以該黏著性組成物之總重爲基礎係小於80 wt.-%、較佳爲小於70 wt.-%，更佳爲小於60 wt.-%。該黏著性組成物中該填料(1)、(2)及(3)之總量在各具體實施例中以該黏著性組成物之總重爲基礎係至少10 wt.-%、較佳爲至少20 wt.-%、更佳爲至少30 wt.-%。

【0036】 在較佳之具體實施例中，該第一填料，即填料(1)，包括或由膨脹石墨(expanded graphite)組成。於更一較佳具體實施例中，該第二填料，即填料(2)，包括或由氧化鋁組成。於又更一較佳具體實施例中，該第三填料，即填料(3)包括或由氮化硼或鋁片組成。

【0037】 該黏著劑組成物進一步包括作爲結合劑(binding agent)之(共)聚合物。該術語(共)聚合物包含同元聚合物、共聚合物、嵌段共聚合物及三元共聚合物。尤其適合

者爲彈性(共)聚合物、更佳爲彈性熱塑性(共)聚合物。適合作爲本發明組成物之黏合劑基質之組分之例示(共)聚合物包含但不限於：聚醯胺，較佳爲熱塑性聚醯胺，聚烯烴，較佳爲α-烯烴，更佳爲丁基橡膠或聚丁烯，聚(甲基)丙烯酸酯，聚苯乙烯，聚氨基甲酸酯，較佳爲熱塑性聚氨基甲酸酯，聚酯，乙烯共聚合物，伸乙基乙烯(ethylene vinyl)共聚合物，苯乙烯嵌段共聚合物，較佳爲苯乙烯-丁二烯(SB)，苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)，苯乙烯-異戊二烯(SI)，苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)，苯乙烯-異戊二烯-丁二烯(SIB)，或苯乙烯-異戊二烯-丁二烯-苯乙烯(SIBS)，聚乳酸(PLA)，共聚醯胺(copolyamides)，矽樹脂(silicones)，環氧樹脂(epoxies)，多元醇或其組合。熱塑性聚氨基甲酸酯係被用於一較佳具體實施例中。較佳之伸乙基乙烯共聚合物包含乙烯乙酸乙烯酯共聚合物(EVA)。其他較佳之(共)聚合物爲丙烯酸酯共聚合物及非規聚丙烯(atactic polypropylene)。特別合適爲A-B、A-B-A、A-(B-A)n-B-及(A-B)n-Y型嵌段共聚合物，其中A爲芳香聚乙烯嵌段及B爲橡膠狀(rubber-like)中間嵌段(middle block)，其可被部分或完全氫化。具體例爲該等其中A爲聚苯乙烯嵌段且B爲本質上橡膠狀聚丁二烯或聚異戊二烯嵌段。Y可爲多價化合物且n爲至少3之整數。爲了改善耐熱性，該中間嵌段B可被部分氫化，使得至少該C-C雙鍵之一部分被去除。該嵌段共聚合物

之例爲苯乙烯-丁二烯(SB)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-異戊二烯(SI)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-異戊二烯-丁二烯(SIB)、苯乙烯-異戊二烯-丁二烯-苯乙烯(SIBS)，其可由各製造廠商購取得。較佳之本發明組成物中之(共)聚合物爲熱塑性聚醯胺、聚氨基甲酸酯、聚烯烴及前述之嵌段共聚合物。

【0038】 該組成物可能進一步包括至少一增黏劑。可被使用之例示增黏劑包含但不限於松脂酸(abietic acid)、松脂酸酯、萜烯樹脂(terpene resins)、萜烯酚醛樹脂(terpene phenolic resins)、聚-α-甲基苯乙烯(poly-alpha-methylstyrene)、苯酚改性(phenol-modified)苯乙烯聚合物、苯酚改性α-甲基苯乙烯聚合物、間苯二酚樹脂(resorcinol resins)、烴類樹脂(hydrocarbon resins)，尤其脂族、芳族或芳族-脂族烴類樹脂或苯并呋喃-茚樹脂，或增黏劑及黏合促進劑之混合物。

【0039】 該組成物可進一步包括一或多額外添加劑，較佳爲選自於由下列所組成之組群：塑化劑(plasticizers)，染料(dyes)，黏合促進劑(adhesion promoters)，蠟(waxes)，抗氧化劑(antioxidants)，表面活性劑(surfactants)，穩定劑(stabilizers)，流變改質劑(rheology modifiers)，交聯劑(cross-linking agents)，及其組合。

【0040】 蠟可被用於例如與以上定義之增黏劑組合。可

被使用之例示蠟包含但不限於極性蠟(polar waxes)，其係選自於具以GPC決定介於約4000及80000間分子量MN範圍之官能化聚烯烴，且其係以乙烯及/或丙烯爲基礎，其具丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸之C1-4烷基酯、伊康酸、富馬酸、乙酸乙烯酯、一氧化碳及尤其爲馬來酸及其混合物。較佳爲乙烯、丙烯或乙烯-丙烯(共)聚合物，其係以皂化反應(saponification)與極性單體接枝(grafted)或共聚，且酸值各介於2及50 mg KOH/g之間。皂化反應及酸值可藉由滴定法決定。

【0041】 該組成物之流變性及/或該膠接(glue joint)之機械性質可藉由加入所謂增效油(extender oils)調整，即脂族、芳族或環烷基油、低分子量聚丁烯或聚異丁烯。此外在25℃爲液體之聚-α-烯烴可被採用，其可由例如商品名爲Synfluid PAO商購取得。而且習知增塑劑(plasticizers)(諸如苯二甲酸之二烷基或烷基芳基酯或脂族二羧酸之二烷基酯)可被使用，任擇地與前述增效油混合。

【0042】 可在本發明組成物中使用之合適穩定劑(stabilizers)包括但不限於：2-(羥基苯基)苯并三唑(2-(hydroxyphenyl)-benzotriazole)，2-羥基二苯甲酮(2-hydroxybenzophenone)，烷基-2-氰基-3-苯基桂皮酸鹽(alkyl-2-cyano-3-phenylcinnamate)，苯基柳酸酯(phenylsalicylate)或1,3,5-參(2'-羥苯基)三嗪

(1,3,5-tris(2'-hydroxyphenyl)triazine)。適合之抗氧化劑包含但不限於該等可由商品名Irganox® (BASF, SE)商購取得者。而且適合者爲二硬脂醯-肆(羥甲基)甲烷二磷酸酯化合物、3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥苄基丙酸之硬脂酯(octadecyl esters of 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxybenzylpropanoic acid)(Irganox® 1076)、2,4-雙(正辛基硫)-6-(4-羥基-3,5-二-三級丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪(2,4-bis(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylanilino)-1,3,5-triazine)(Irganox® 565)、2-三級丁基-6-(3-三級丁基-2-羥基-5-甲苄基)-4-苯基丙烯酸甲酯(2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenylacrylate)、亞磷酸酯抗氧化劑(phosphite antioxidants)，諸如三(壬苯基)亞磷酸酯(tris(nonylphenyl)phosphite)(TNPP)、三(單-壬苯基)亞磷酸酯(tris(mono-nonylphenyl)phosphite)，及三(二-壬苯基)亞磷酸酯(tris(di-nonylphenyl)phosphite)、雙(2,4-二-三級丁基苯基)肆(羥甲基)甲烷二磷酸酯化合物、參(2,4-二-三級丁基苯基)亞磷酸酯(tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite)及二或多前述化合物之組合。

【0043】 在較佳具體實施例中，本發明之黏著性組成物包括：該至少一(共)聚合物5至50 wt.-%，較佳爲10至50

wt.-%；如上定義之該填料(1)、(2)及(3)5至80 wt.-%；至少一增黏劑及/或黏性促進劑0至50 wt.-%，較佳爲20至70 wt.-%；塑化劑或增效油0至40 wt.-%；及其他添加劑0至10 wt.-%，其係選自於染料(dyes)、抗氧化劑(antioxidants)、穩定劑(stabilizers)及流變改質劑(rheology modifiers)，該等組分總計達100 wt.-%。

【0044】 本發明組成物可由傳統方式製造。較佳方法包含由混合機製造，例如行星式混合機(planetary mixer)、行星式溶解機(planetary dissolver)、捏合機(kneader)、密閉混合機(internal mixer)及擠出機(extruder)。

【0045】 本發明組成物較佳應用領域爲熱傳導元件之膠合(gluing)，諸如金屬板或金屬管(tubing)，尤其爲鋁管，在冷凍機內襯之外表面上。

【0046】 本發明也涵蓋接合二基體之方法及用於藉由接合二基體製造以生產一物件之方法。於此等方法，本發明黏著性組成物在熔融狀態下被施加至基體表面，例如藉由滾軸塗布或珠粒實施。然後將該具黏著劑之基體表面壓至該將被接合之另一基體上。該基體可能包含金屬板，其係用於冷凍機之熱傳遞，及/或蒸發器線圈，其也典型地由金屬製成，特別爲鋁。本發明之黏著劑組成物因此可能被用於將金屬板及蒸發器線圈或管接合至塑膠或金屬基體，尤其在冷凍機中。於此等實施中該黏著劑之熱傳導性特別重要。如此製成

之接合基體或物件(諸如一冷凍機內襯)然後被放置在外殼體中，且內襯及外殼體間之空間被填充熱絕緣發泡體。

【0047】 因此，在各具體實施例中，本發明涉及製造一包括至少二接合基體之物件之方法，其包括

(A) 將本發明之黏著性組成物施用至將被接合之第一基體之表面；及

(B) 使包括該黏著性組成物之該將被接合之第一基體之表面接觸一將被接合之第二基體。

【0048】 取決於將被接合之基體數，步驟(A)及(B)可能被重複以將第三或更多基體接合至該已經接合之基體。

【0049】 該可由本文所述方法獲得且包含本文所述之黏著劑之製造物件也包括在本發明中。

【0050】 該熱傳導性可根據瞬態平面熱源(transient plane heat source)(熱板)方法(ISO 22007-2:2008)決定。該測量係在室溫(25°C)下進行。

【0051】 在各具體實施例中，本發明之黏著劑組成物依上述方法決定具有至少0.600 W/(m*K)之熱傳導性，較佳爲至少0.700 W/(m*K)，更佳爲至少0.750 W/(m*K)，最佳爲至少0.800 W/(m*K)。

【0052】 在各具體實施例中，當具有高熱傳導性，該黏著劑組成物仍然保留能簡單施用至該基體之黏度。更特別地，在較佳之具體實施例中，該黏著性組成物之黏度爲500

至500,000 mPas於200°C，較佳爲5,000至250,000 mPas於200°C，更佳爲10,000至150,000 mPas於200°C。該黏度可根據ASTM D 3236決定，不同之處在於，溫度係以180°C、190°C或200°C取代175°C。

【0053】 本文所述之黏著劑組成物可被使用在各領域，包含但不限於冷凍機及電子元件之製造。更具體地，其可被使用在製造及接合以下：管道(pipes)，較佳爲冷卻盤管(cooling coils)；電子組件，較佳爲發光元件、電腦元件、手機(mobile phone)、平板電腦(tablet)、觸控螢幕及音響系統(audio systems)；汽車工程技術(automotive technology)；太陽能加熱供暖系統(solar heated heating)中熱管(heat pipe)及水箱(water tank)間之接合處(joints)；燃料電池(fuel cells)及風力渦輪機(turbine)；電腦晶片製造(manufacture of computer chips)；燈具(light devices)；電池(batteries)；殼體(housings)；冷卻器(coolers)；熱交換裝置(heat exchanging devices)；電線(wires)，諸如加熱電線(heating wires)；電纜(cables)；冰箱(refrigerators)；洗碗機(dishwashers)；空調(air conditionings)；蓄能器(accumulators)；變壓器(transformers)；雷射(lasers)；功能性服裝(functional clothing)；汽車座椅(car seats)；醫療裝置；火災防護(fire protection)；電動馬達；飛機；及火車。

【0054】 本發明係藉由下列實施例進一步說明。然而可

以理解此等實施例僅用於說明之目的，不應被解釋爲限制本發明。

實施例

實施例1至3及比較實施例V1至V6：

【0055】 不同黏著劑組成物與表1所示其組成物一起被製備。爲了獲得該組成物，首先該(共)聚合物及可擇之該增黏劑及/或添加劑被加熱到該(共)聚合物被熔融然後混合直到獲得均勻相。該填料隨後以任何順序被加至此相中。然後該最終組成物被徹底混合並冷卻至室溫。

表1：黏著劑組成物(所有數量係對應於該組成物總重之wt.-%；V = 比較實施例； E = 實施例)

組分/配方	V1	V2	E1	V3	V4	E2	V5	V6	E3
PSA (以 SIS 爲基礎)	40	40	40	-	-	-	-	-	-
聚醯胺	-	-	-	59.5	59.5	59.5	-	-	-
聚烯烴	-	-	-	-	-	-	49.4	49.4	49.4
膨脹石墨	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0
氧化鋁(縱橫比：7)	60.0	55.0	54.0	40.5	33.0	32.0	50.6	41.0	40.0
鋁片(縱橫比：40)	-	-	-	-	-	-	-	9.6	9.6
氮化硼(縱橫比：14)	-	5.0	5.0	-	7.5	7.5	-	-	-

然後該黏性配方係經測試其熱傳導性及黏度。該結果示於表2。

表2：熱傳導性/黏度

組分/配方	V1	V2	E1	V3	V4	E2	V5	V6	E3

熱傳導性 (W/(m*K))	0.459	0.711	0.874	0.418	0.665	0.773	0.407	0.693	0.831
黏性 (mPas):									
@180°C	121250	119792	120000	10325	17150	27800	6000	5900	12100
@190°C	70000	72875	74667	6087	10050	14900	4900	4525	9300
@200°C	46033	45563	48700	3568	5666	9425	4100	3587	7400
顏色	白色	白色 -黃色	灰色	白色 -黃色	白色 -黃色	灰色	淺米 黃色	灰色	銀灰色

【0056】 可以從該等實施例及比較實施例中看出，本發明之組成物可獲得顯著改良之熱傳導性，其使用至少三種不同特定填料。

【符號說明】

無。

第 105105394 號專利申請案
109 年 7 月 22 日無劃線版
(完整版)

申請專利範圍

1. 一種黏著性組成物，其適合用作為熱傳導性黏著性組成物，其包括：

(1) 至少一填料，其中該至少一填料係選自於由下列所組成之組群：膨脹黏土(expanded clay)、膨脹石墨(expanded graphite)、膨脹雲母(expanded mica)、膨脹頁岩(expanded shale)、膨脹蛭石(expanded vermiculite)、浮石(pumice)、火山渣(scoria)、陶瓷微球(ceramic microspheres)、矽藻土(diatomaceous earth)、珍珠岩(perlite)、氣相二氧化矽(fumed silica)或其組合；

(2) 至少一填料，其中該至少一填料係

(i) 與(1)不同，且具有1至10之縱橫比(aspect ratio)；及/或

(ii) 選自於由下列所組成之組群：氧化錫，氧化銦，氧化銻，氧化鋁，氧化鈦，氧化鐵，氧化鎂，氧化鋅，生石灰(chalk)，鹼性矽酸鹽(alkaline silicate)，二氧化矽(silica)，球形鐵，球形銅，球形鋁，球形鋅，球形金，球形銀，球形錫及其組合；

(3) 至少一填料，其中該至少一填料係

(i)與(1)不同且具有大於 10 之縱橫比(aspect ratio)；

及/或

(ii)選自由下列所組成之組群：片狀鐵，片狀銅，片狀鋁，片狀鋅，片狀金，片狀銀及片狀錫；氮化鋁，氮化矽，氮化硼，碳黑，片狀矽酸鹽，片狀矽灰石(wollastonite)，鹼金屬及鹼土金屬碳酸鹽，氫氧化鋁，氫氧化鎂，鹼性硼酸鹽(alkaline borates)，及其組合；

(4) 至少一(共)聚合物為選自於由下列所組成之組群：熱塑性聚醯胺，熱塑性聚氨基甲酸酯，熱塑性聚烯烴，苯乙烯-丁二烯(SB)，苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)，苯乙烯-異戊二烯(SI)，苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)，苯乙烯-異戊二烯-丁二烯(SIB)，苯乙烯-異戊二烯-丁二烯-苯乙烯(SIBS)，及其組合；

(5) 可擇地至少一增黏劑；及

(6) 可擇地至少一添加劑選自於由下列所組成之組群：增效油(extender oils)，塑化劑(plasticizers)，染料(dyes)，黏合促進劑(adhesion promoters)，蠟(waxes)，抗氧化劑(antioxidants)，表面活性劑(surfactants)，穩定劑(stabilizers)，流變改質劑(rheology modifiers)，交聯劑(cross-linking agents)，及其組合。

2. 根據申請專利範圍第1項所述之黏著性組成物，其中

(a) 該至少一填料(1)具有平均粒徑2至150 μm；及/或

(b) 該至少一填料(2)具有平均粒徑0.5至100 μm；及/或

(c) 該至少一填料(3)具有平均粒徑1至100 μm。

3. 根據申請專利範圍第1項所述之黏著性組成物，其中

(a) 該至少一填料(1)係被包含在該黏著性組成物中，其數量以該黏著性組成物之總重為基礎係小於10 wt.-%；及/或

(b) 該至少一填料(2)係被包含在該黏著性組成物中，其數量以該黏著性組成物之總重為基礎係小於65 wt.-%；及/或

(c) 該至少一填料(3)係被包含在該黏著性組成物中，其數量以該黏著性組成物之總重為基礎係小於25 wt.-%。

4. 根據申請專利範圍第1項所述之黏著性組成物，其中該至少一填料(1)係膨脹石墨，該至少一填料(2)係氧化鋁且該至少一填料(3)係氮化硼或片狀鋁。

5. 根據申請專利範圍第1項所述之黏著性組成物，其中該填料(1)、(2)及(3)之總量以該黏著性組成物之總重為基礎係小於80 wt.-%。

6. 根據申請專利範圍第1項所述之黏著性組成物，其中該至少一(共)聚合物係一彈性聚合物(elastomeric polymer)。

7. 根據申請專利範圍第1項所述之黏著性組成物，其中該黏著性組成物之黏度係500至500,000 mPas於200°C。

8. 根據申請專利範圍第1項所述之黏著性組成物，其中該黏著性組成物之熱傳導性係至少0.600 W/(m*K)。

9. 一種用於製造包括至少二接合基體(substrate)之物件之方法，其包括

(A) 將該根據申請專利範圍第1項至第8項中任一項所述之黏著性組成物施用至將被接合之第一基體之表面；及

(B) 使包括該黏著性組成物之該將被接合之第一基體之表面接觸一將被接合之第二基體；及

(C) 可擇地對將被接合之第三或更多基體重複步驟(A)及(B)。

10. 一種根據申請專利範圍第9項所述之方法獲得之物件。

11. 一種根據申請專利範圍第1項至第8項中任一項所述之黏著性組成物之用途，其係用於下列之中：管道(pipes)；電子組件；風力渦輪機(turbine)；電腦晶片製造(manufacture of computer chips)；燈具(light devices)；殼體(housings)；熱交換裝置(heat exchanging devices)；電線(wires)；冰箱(refrigerators)；洗碗機(dishwashers)；空調(air conditionings)；蓄能器(accumulators)；變壓器(transformers)；雷射(lasers)；功能性服裝(functional

clothing)；汽車座椅(car seats)；醫療裝置；火災防護(fire protection)；電動馬達；飛機；及火車。