



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107849409 B

(45) 授权公告日 2021. 06. 25

(21) 申请号 201680044744.0

(22) 申请日 2016.07.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107849409 A

(43) 申请公布日 2018.03.27

(30) 优先权数据
15180186.7 2015.08.07 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.01.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/043045 2016.07.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/027178 EN 2017.02.16

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 简·维内克
苏珊·里德-奥特伯格
弗兰克·屈斯特

西蒙·雷诺斯齐克 阿明·凯塞
克里希纳·威贝尔

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112
代理人 樊晓焕 金小芳

(51) Int.Cl.
C09J 7/38 (2018.01)
C09J 133/06 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01)
C09J 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102300949 A, 2011.12.28
US 2015184055 A1, 2015.07.02
US 2011147064 A1, 2011.06.23
W0 2004108851 A1, 2004.12.16
US 2012114905 A1, 2012.05.10

审查员 武娟娟

权利要求书5页 说明书22页

(54) 发明名称
导热压敏粘合剂

(57) 摘要
本公开涉及一种导热压敏粘合剂组合物,其包含:a) 丙烯酸类聚合物组分;以及b) 氮化硼混合物组合物。本公开还涉及制造此类导热压敏粘合剂的方法及其用途。

1. 一种导热压敏粘合剂组合物,其包含:

a) 丙烯酸类聚合物组分;以及

b) 氮化硼混合物组合物,其包含:

i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,所述第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $250\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

ii. 任选地,六方氮化硼初级颗粒,所述六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} ;

iii. 任选地,第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,所述第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;

iv. 任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,所述第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中所述第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同;并且

其中所述六方氮化硼初级颗粒具有薄片形状;其中当根据实验部分中的测试方法测量时,所述第一类型的团聚体和任选地所述第二类型的团聚体和所述第三类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;其中基于所述导热压敏粘合剂组合物的体积,所述氮化硼混合物组合物的含量大于15体积%;并且其中所述第一类型的团聚体至少部分地在所述导热压敏粘合剂组合物内彼此直接物理接触。

2. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,基于所述导热压敏粘合剂组合物的体积,所述导热压敏粘合剂组合物包含大于18体积%的氮化硼混合物组合物。

3. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,基于所述导热压敏粘合剂组合物的体积,所述导热压敏粘合剂组合物包含大于20体积%的氮化硼混合物组合物。

4. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,基于所述导热压敏粘合剂组合物的体积,所述导热压敏粘合剂组合物包含大于22体积%的氮化硼混合物组合物。

5. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,基于所述导热压敏粘合剂组合物的体积,所述导热压敏粘合剂组合物包含大于24体积%的氮化硼混合物组合物。

6. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,其中当根据所述实验部分中所述的测试方法测量时,所述第一类型的团聚体和任选地所述第二类型的团聚体和所述第三类型的团聚体的所述包封密度独立地包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

7. 根据权利要求6所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述第一类型的团聚体和任选地所述第二类型的团聚体和所述第三类型的团聚体的所述包封密度独立地包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

8. 根据权利要求6所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述第一类型的团聚体和任选地所述第二类型的团聚体和所述第三类型的团聚体的所述包封密度独立地包含在 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

9. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,其中当根据所述实验部分中所述的测试方法测量时,所述第一类型的团聚体的包封密度包含在 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

10. 根据权利要求9所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述第一类型的团聚体的包封密度包含在 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

11. 根据权利要求9所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述第一类型的团聚体的包封

密度包含在 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

12. 根据权利要求9所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的团聚体的包封密度包含在 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

13. 根据权利要求9所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的团聚体的包封密度包含在 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

14. 根据权利要求9所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

15. 根据权利要求9所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的团聚体的包封密度包含在 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

16. 根据权利要求9所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的团聚体的包封密度包含在 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

17. 根据权利要求9所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的团聚体的包封密度包含在 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

18. 根据权利要求9所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的团聚体的包封密度包含在 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

19. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 其包含氮化硼混合物组合物, 所述氮化硼混合物组合物包含:

i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体, 所述第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $250\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} , 结合以下两种情况之一:

1) 六方氮化硼初级颗粒, 所述六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} ; 或者

2) 第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体, 所述第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ; 以及

ii. 任选地, 第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体, 所述第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} , 其中所述第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同。

20. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 其包含氮化硼混合物组合物, 所述氮化硼混合物组合物包含:

i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体, 所述第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $250\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ; 以及

ii. 六方氮化硼初级颗粒, 所述六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 。

21. 根据权利要求19或20所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $110\mu\text{m}$ 和 $250\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} 。

22. 根据权利要求19或20所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $110\mu\text{m}$ 和 $170\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} 。

23. 根据权利要求19或20所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $5\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 。

24. 根据权利要求19或20所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述六方氮化硼初级颗

粒具有包含在 $10\mu\text{m}$ 和 $20\mu\text{m}$ 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 。

25. 根据权利要求19或20所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $10\mu\text{m}$ 和 $18\mu\text{m}$ 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 。

26. 根据权利要求19或20所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $12\mu\text{m}$ 和 $18\mu\text{m}$ 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 。

27. 根据权利要求19或20所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $13\mu\text{m}$ 和 $16\mu\text{m}$ 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 。

28. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $200\mu\text{m}$ 之间。

29. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $180\mu\text{m}$ 之间。

30. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $170\mu\text{m}$ 之间。

31. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $110\mu\text{m}$ 和 $160\mu\text{m}$ 之间。

32. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $110\mu\text{m}$ 和 $150\mu\text{m}$ 之间。

33. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $120\mu\text{m}$ 和 $150\mu\text{m}$ 之间。

34. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的团聚体和任选地所述第二类型的团聚体和所述第三类型的团聚体是各向同性团聚体。

35. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的团聚体和任选地所述第二类型的团聚体和/或所述第三类型的团聚体和/或具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} 的所述六方氮化硼初级颗粒不是得自相同来源的氮化硼颗粒。

36. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中所述第一类型的团聚体和任选地所述第二类型的团聚体和/或所述第三类型的团聚体和/或具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} 的所述六方氮化硼初级颗粒不是通过原位粉碎相同来源的氮化硼颗粒获得的。

37. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 基于所述导热压敏粘合剂组合物的体积, 其包含不大于45体积%的氮化硼混合物组合物。

38. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 基于所述导热压敏粘合剂组合物的体积, 其包含不大于40体积%的氮化硼混合物组合物。

39. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 基于所述导热压敏粘合剂组合物的体积, 其包含不大于35体积%的氮化硼混合物组合物。

40. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 基于所述导热压敏粘合剂组合物的体积, 其包含不大于30体积%的氮化硼混合物组合物。

41. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 所述导热压敏粘合剂组合物为具有大于 $400\mu\text{m}$ 的厚度的层的形式。

42. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物, 所述导热压敏粘合剂组合物为具有

大于500 μm 的厚度的层的形式。

43. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,所述导热压敏粘合剂组合物为具有大于800 μm 的厚度的层的形式。

44. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,所述导热压敏粘合剂组合物为具有大于1000 μm 的厚度的层的形式。

45. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,所述导热压敏粘合剂组合物为具有大于1200 μm 的厚度的层的形式。

46. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,所述导热压敏粘合剂组合物为具有大于1500 μm 的厚度的层的形式。

47. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,所述导热压敏粘合剂组合物为具有大于1800 μm 的厚度的层的形式。

48. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,当根据实验部分中的测试方法测量时,所述导热压敏粘合剂组合物具有至少0.5W/mK的贯通面热导率。

49. 根据权利要求48所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述贯通面热导率为至少0.8W/mK。

50. 根据权利要求48所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述贯通面热导率为至少1.0W/mK。

51. 根据权利要求48所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述贯通面热导率为至少1.2W/mK。

52. 根据权利要求48所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述贯通面热导率为至少1.4W/mK。

53. 根据权利要求48所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述贯通面热导率为至少1.5W/mK。

54. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物,当根据实验部分中的测试方法测量时,所述导热压敏粘合剂组合物具有包含在5N/cm和30N/cm之间的90°剥离强度值。

55. 根据权利要求54所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述90°剥离强度值在5N/cm和25N/cm之间。

56. 根据权利要求54所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述90°剥离强度值在10N/cm和25N/cm之间。

57. 根据权利要求54所述的导热压敏粘合剂组合物,其中所述90°剥离强度值在15N/cm和25N/cm之间。

58. 一种制造导热压敏粘合剂的方法,包括以下步骤:

a) 提供可聚合材料,所述可聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;和任选地具有烯属不饱和基团的共聚单体;

b) 聚合所述包含(甲基)丙烯酸酯单体的可聚合材料,从而形成具有可涂覆粘度的聚合材料;

c) 提供氮化硼混合物组合物,所述氮化硼混合物组合物包含:

i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,所述第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在100 μm 和250 μm 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

ii. 任选地, 六方氮化硼初级颗粒, 所述六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} ;

iii. 任选地, 第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体, 所述第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 低的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;

iv. 任选地, 第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体, 所述第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} , 其中所述第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比所述第一平均团聚体尺寸 d_{50} 低并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同; 并且

其中所述六方氮化硼初级颗粒具有薄片形状; 其中当根据实验部分中的测试方法测量时, 所述第一类型的团聚体和任选地所述第二类型的团聚体和所述第三类型的团聚体的封装密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间; 并且其中基于所述导热压敏粘合剂组合物的体积, 所述氮化硼混合物组合物的含量大于15体积%;

d) 共混所述氮化硼混合物组合物和所述聚合材料, 从而形成均匀的可涂覆组合物;

e) 将所述可涂覆组合物涂覆到基材上, 从而形成导热压敏粘合剂的层; 以及

f) 任选地, 固化所述导热压敏粘合剂的层,

其中所述第一类型的团聚体至少部分地在所述导热压敏粘合剂内彼此直接物理接触。

59. 根据权利要求58所述的方法, 其中所述第一类型的团聚体和任选地所述第二类型的团聚体和/或所述第三类型的团聚体和/或具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} 的所述六方氮化硼初级颗粒不是得自相同来源的氮化硼颗粒。

60. 根据权利要求58所述的方法, 其中所述第一类型的团聚体和任选地所述第二类型的团聚体和/或所述第三类型的团聚体和/或具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} 的所述六方氮化硼初级颗粒不是通过原位粉碎相同来源的氮化硼颗粒获得的。

61. 根据权利要求1所述的导热压敏粘合剂组合物用于工业应用的用途。

62. 根据权利要求61所述的用途, 其中所述工业应用为热管理应用。

导热压敏粘合剂

技术领域

[0001] 本公开整体涉及压敏粘合剂(PSA)领域,更具体地涉及导热压敏粘合剂领域。本公开还涉及制造此类压敏粘合剂的方法及其用途。

背景技术

[0002] 粘合剂已用于各种标记、固定、保护、密封和掩蔽用途。胶带通常包括背衬或基材以及粘合剂。对于许多应用而言特别优选的一种类型的粘合剂由压敏粘合剂表示。

[0003] 压敏粘合剂(PSA)是本领域普通技术人员所熟知的,并且根据压敏带委员会,已知PSA具有包括如下的特性:(1)超强且持久的粘着力,(2)不超过指压进行粘结,(3)足够的固定在粘附体上的能力,和(4)足够的内聚强度以从粘附体上干净地移除。已发现的作为PSA充分发挥作用的材料包括经设计和配制以表现出所需粘弹特性的聚合物,这些粘弹特性实现粘着力、剥离粘附力与剪切保持力的所期望的平衡。PSA的特征在于通常在室温(例如20℃)下发粘。PSA不仅仅因为组合物是发粘的或能够附着到表面上而涵盖这些组合物。

[0004] 这些要求通常通过经设计以单独地测量粘着力、粘附力(剥离强度)和内聚力(剪切保持力)的测试来进行评估,如A.V.Pocius在由俄亥俄州辛辛那提汉瑟纳出版社(Hanser Gardner Publication,Cincinnati,OH)于2002年出版的粘附和粘合剂技术:概论(Adhesion and Adhesives Technology:An Introduction)(第2版)中所指明的那样。这些测量合在一起构成了通常用于表征PSA的特性的平衡。

[0005] 随着多年来压敏胶带使用的扩展,性能要求已变得更加苛刻。在这种情况下,已经开发出将可接受的热导率和适当的粘合特性的组合的压敏粘合剂,特别是用于电子部件的组件。例如,可使用导热压敏粘合剂将散热片附接至各种电子部件,诸如例如集成电路、混合包装、多芯片模块或光伏集光单元。导热压敏粘合剂在这些应用中的功能是提供用于将热背离热敏电子部件传导至散热片的传热介质。例如在EP-A1-0 566 093(Webb等人)、美国专利6,123,799(Ohura等人)或US-A1-2011/0031435(Yoda等人)中描述了适用于这些应用的导热压敏粘合剂。所公开的导热压敏粘合剂通常使用无机导热填料。

[0006] 近来朝向在混合动力和电动汽车方面的汽车工业的发展已经出现了具有特别是高电压、高能量容量和高能量密度的高功率电池。这些通常由多个串联或并联连接的单元组成的高功率电池需要有效的热管理(冷却和/或加热)以保持电池在各种热条件下的性能和寿命。在EP-A1-2 492 991(Terada等人)中描述了一种用于实现高电池组的适当冷却的解决方案,其利用该三层层叠结构用作导热构件并且意味着当将电池单元装配成电池组时被布置在电池组之间。

[0007] 当用于制造大功率电池时、特别是用于连接多个电池单元时,压敏粘合剂组合物不仅应当提供优异的粘合特性,而且还应当提供优异的热导率、特别是高的贯通面热导率,以确保高效散热或散布。

[0008] 在不反对与本领域中已知的粘合剂溶液相关的技术优点的情况下,仍然需要结合优异的粘合特性和优异的贯通面热导率的压敏粘合剂组合物。根据以下描述,本公开的粘

合剂组合物和方法的其它优点将是显而易见的。

发明内容

[0009] 根据一个方面,本公开涉及一种导热压敏粘合剂组合物,其包含:

[0010] a) 丙烯酸类聚合物组分;以及

[0011] b) 氮化硼混合物组合物,其包含:

[0012] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $420\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0013] ii. 任选地,六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} ;

[0014] iii. 任选地,第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0015] IV. 任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同;并且

[0016] 其中六方氮化硼初级颗粒具有薄片形状;其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;并且其中基于导热压敏粘合剂组合物的体积,氮化硼混合物组合物的含量大于15体积%。

[0017] 另一方面,本公开涉及制造导热压敏粘合剂的方法,包括以下步骤:

[0018] a) 提供可(共)聚合材料,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;

[0019] 和任选地具有烯属不饱和基团的共聚单体;

[0020] b) 聚合包含(甲基)丙烯酸酯单体的可(共)聚合材料,从而形成具有可涂覆粘度的(共)聚合材料;

[0021] c) 提供氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含:

[0022] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $420\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0023] ii. 任选地,六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} ;

[0024] iii. 任选地,第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0025] iv. 任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同;并且

[0026] 其中六方氮化硼初级颗粒具有薄片形状;其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;并且其中基于导热压敏粘合剂组合物的体积,该氮化硼混合物组合物的含量大于15体积%;

[0027] d) 共混氮化硼混合物组合物和(共)聚合材料,从而形成均匀的可涂覆组合物;

[0028] e) 将可涂覆组合物涂覆到基材上,从而形成导热压敏粘合剂的层;

[0029] 以及

[0030] f) 任选地,固化导热压敏粘合剂的层。

[0031] 根据又一方面,本公开涉及如上所述的导热压敏粘合剂组合物用于工业应用、特别是用于热管理应用的用途。

具体实施方式

[0032] 根据第一方面,本公开涉及一种导热压敏粘合剂组合物,其包含:

[0033] a) 丙烯酸类聚合物组分;以及

[0034] b) 氮化硼混合物组合物,其包含:

[0035] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $420\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0036] ii. 任选地,六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} ;

[0037] iii. 任选地,第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0038] iv. 任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同;并且

[0039] 其中六方氮化硼初级颗粒具有薄片形状;其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;并且其中基于导热压敏粘合剂组合物的体积,该氮化硼混合物组合物的含量大于15体积%。

[0040] 在本公开的上下文中,令人惊讶地发现,如上所述的导热压敏粘合剂组合物、特别是包含如上详述的氮化硼混合物组合物的组合物,提供优异的贯通面热导率以及与优异的粘附性特征结合。

[0041] 不希望受到理论的束缚,据信这种优异的贯通面热导率特别是由于存在第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,其具有相对大的平均团聚体尺寸 d_{50} (包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $420\mu\text{m}$ 之间)和上述指定的选定范围内的包封密度。据信,这些第一大类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体形成通过压敏粘合剂材料层的 z 方向的热传导路径,由此六方氮化硼初级颗粒团聚体彼此直接物理接触,由此提供通过压敏粘合剂材料层的优异的热渗透。形成第一团聚体的六方氮化硼初级颗粒的薄片形状也被认为有利地有助于本公开的导热压敏粘合剂组合物提供的优异的贯通面热导率。当氮化硼混合物组合物还包含任选的具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼初级颗粒和/或其它类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体时,认为这些附加颗粒或团聚体有助于形成通过压敏粘合剂材料层的 z 方向的附加的热传导路径。认为附加的颗粒或团聚体使第一大类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体“交联”,由此改善整个贯通面热导率。

[0042] 在本公开的上下文中,表述“贯通面热导率”是指通过垂直于由压敏粘合剂材料层形成的平面的方向(z 方向)的热导率。相比之下,表述“平面内热导率”是指在由压敏粘合剂

材料层形成的平面(x-y方向)内的热导率。

[0043] 在本公开的上下文中,表述“六方氮化硼初级颗粒团聚体”是指通过融合、烧结、生长或通过使用粘合剂刚性连接在一起的六方氮化硼初级颗粒的组合。颗粒团聚体通常不容易分散。相比之下,表述“六方氮化硼初级颗粒聚集体”是指六方氮化硼初级颗粒的组合,其中颗粒通过接触松散地附接在一起。颗粒聚集体通常容易分散。

[0044] 本公开的导热压敏粘合剂组合物非常适合热管理应用。照此,本公开的导热压敏粘合剂组合物特别适用于运输和电子市场应用、特别是机动车和航空应用。

[0045] 本公开的导热压敏粘合剂组合物的特征还在于优异的粘合特性、特别是剥离粘附性能。

[0046] 作为第一技术特征,本公开的导热压敏粘合剂组合物包含丙烯酸类聚合物组分。用于本文的丙烯酸类聚合物组分没有特别的限制。在本领域中通常已知的丙烯酸聚合物组分可在本公开的上下文中使用。按照本具体实施方式,本领域的技术人员将容易识别适用于本文的丙烯酸类聚合物组分。用于本文的示例性丙烯酸类聚合物组分在EP-A1-0 566 093 (Webb等人) 或US-A1-2011/0031435 (Yoda等人) 中进行了描述,其内容通过引用全部并入本文。在本公开的上下文中,表述“丙烯酸类聚合物”和“聚丙烯酸酯”可互换使用。

[0047] 通常,用于本文的丙烯酸类聚合物组分是包含(甲基)丙烯酸酯单体和任选地具有烯属不饱和基团的共聚单体的可(共)聚合材料的聚合反应产物。

[0048] 在典型的方面,用于本文的(甲基)丙烯酸酯单体包含 C_1-C_{32} (甲基)丙烯酸酯单体单元。按照本公开,本领域的技术人员可容易识别用于本文的 C_1-C_{32} (甲基)丙烯酸酯单体单元。

[0049] 在典型的方面,用于本文的(甲基)丙烯酸酯单体单元包含直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯,优选具有包含1至32个碳原子的直链或支链烷基基团的非极性直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0050] 在本公开的一个具体方面,用于本文的 C_1-C_{32} (甲基)丙烯酸酯单体单元选自包括 C_1-C_{25} (甲基)丙烯酸酯单体单元、 C_1-C_{20} (甲基)丙烯酸酯单体单元、 C_1-C_{18} (甲基)丙烯酸酯单体单元、 C_2-C_{16} (甲基)丙烯酸酯单体单元、 C_2-C_{14} (甲基)丙烯酸酯单体单元、或甚至 C_2-C_{14} (甲基)丙烯酸酯单体单元的组。

[0051] 在另一个具体方面,用于本文的 C_1-C_{32} (甲基)丙烯酸酯单体单元选自包括 C_4-C_{30} (甲基)丙烯酸酯单体单元、 C_4-C_{14} (甲基)丙烯酸酯单体单元、或甚至 C_4-C_{12} (甲基)丙烯酸酯单体单元的组。

[0052] 根据本公开的另一个具体方面, C_1-C_{32} (甲基)丙烯酸酯单体单元选自由 C_4-C_{12} (甲基)丙烯酸酯单体单元构成的组,优选地选自由(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、丙烯酸丁酯、以及它们的任意组合或混合物构成的组;更优选地选自由丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-辛酯和丙烯酸2-丙基庚酯构成的组。

[0053] 在本公开的一个优选方面, C_1-C_{32} (甲基)丙烯酸酯单体单元选自由丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、以及它们的任意组合或混合物构成的组。

[0054] 用于本文的 C_1-C_{32} (甲基)丙烯酸酯单体单元可以任何合适的量存在于丙烯酸类聚合物组分中。在一些示例性方面,基于丙烯酸类聚合物组分的重量,用于本文的 C_1-C_{32} (甲

基) 丙烯酸酯单体单元可以45重量%至99重量%的量存在于丙烯酸类聚合物组分中。

[0055] 在一个具体的方面,可用于制备用于本文的丙烯酸类聚合物组分的可(共)聚合材料还包含具有烯属不饱和基团并可(与)甲基丙烯酸酯单体单元共聚的共聚单体。

[0056] 根据有利方面,具有烯属不饱和基团的共聚单体是极性共聚单体,优选地极性丙烯酸酯,更优选地选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酸羟烷基酯、丙烯酰胺和取代的丙烯酰胺、丙烯胺和取代的丙烯胺、以及它们的任意组合或混合物。优选地,用于本文的具有烯属不饱和基团的共聚单体选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和丙烯酸羟烷基酯构成的组。更优选地,具有烯属不饱和基团的共聚单体被选择为丙烯酸。

[0057] 具有烯属不饱和基团的共聚单体单元可以任意合适的量存在于丙烯酸类聚合物组分中。在一些示例性方面,基于丙烯酸类聚合物组分的重量,用于本文的具有烯属不饱和基团的共聚单体单元可以1重量%至15重量%的量存在于丙烯酸类聚合物组分中。

[0058] 在一个具体的方面,用于本文的丙烯酸类聚合物组分包含:

[0059] a) 基于丙烯酸类聚合物组分的重量,45重量%至99重量%的 C_1-C_{32} (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0060] b) 基于丙烯酸类聚合物组分的重量,1重量%至15重量%的具有烯属不饱和基团的共聚单体;以及

[0061] c) 任选地,基于丙烯酸类聚合物组分的重量,0重量%至40重量%的与单体单元(a) 和/或(b) 可共聚的其它烯属不饱和极性单体单元。

[0062] 在优选的方面,用于制备用于本文的丙烯酸类聚合物组分的可(共)聚合材料包含丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸单体单元的混合物。

[0063] 在本公开的上下文中,用于本文的丙烯酸类聚合物组分可以任何合适的量存在于压敏粘合剂组合物中。在一些示例性方面,基于压敏粘合剂组合物的重量,丙烯酸类聚合物组分可以20重量%至90重量%、20重量%至70重量%、25重量%至60重量%、或甚至25重量%至50重量%的量存在于压敏粘合剂组合物中。

[0064] 用于本文的丙烯酸类聚合物组分可通过本领域技术人员熟知的方法制备,其中特别有利的是通过常规的自由基聚合法或受控的自由基聚合法。各种常规的自由基聚合方法,包括溶液、本体(即具有很少或不具有溶剂)、分散体、乳液和悬浮方法,本领域技术人员熟悉该方法。所用的具体方法可受最终压敏粘合剂组合物的应用的影响。可聚合材料的反应产物可为无规或嵌段共聚物。聚丙烯酸酯可通过使用常规聚合引发剂以及合适的话调节剂(链转移剂)通过单体组分的共聚来制备,其中聚合在常规温度下在诸如在水或液态烃中的本体、乳液中例如或在溶液中进行。

[0065] 在有利的方面,丙烯酸类聚合物组分使用常规量的聚合引发剂(这些通常为0.01重量%至5重量%,更具体地0.1重量%至2重量%(基于单体的总重量))通过单体在溶剂中,更具体地在沸点范围为50℃至150℃或60℃至120℃的溶剂中聚合来制备。

[0066] 在制备用于本文的丙烯酸类聚合物组分的一些其它方法中,含有单体的可(共)聚合材料部分地(共)聚合,以使其粘度增加至对应于粘性材料的粘度。通常,将主要单体和其它任选的单体与自由基聚合引发剂的一部分混合。根据添加的引发剂的类型,通常将混合物暴露于光化辐射或加热下,以使一价单体(即,具有单个烯属不饱和基团的单体)部分聚合。在一个有利的方面,含有单体的可(共)聚合材料部分地聚合,以获得具有相对低粘度的

材料。这种低粘度使得能够将氮化硼混合物共混入(共)聚合材料中,同时使由于机械共混而对氮化硼混合物的损害最小化。

[0067] 作为第二技术特征,本公开的导热压敏粘合剂组合物包含氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含:

[0068] i.第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $420\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0069] ii.任选地,六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} ;

[0070] iii.任选地,第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0071] iv.任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同;并且

[0072] 其中六方氮化硼初级颗粒具有薄片形状;其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;并且其中基于导热压敏粘合剂组合物的体积,该氮化硼混合物组合物的含量大于15体积%。

[0073] 用于本文的具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼初级颗粒以及各种氮化硼初级颗粒团聚体可以商品名 3M^{TM} 硼化氮冷却填料,特别是 3M^{TM} 氮化硼冷却薄片、 3M^{TM} 氮化硼冷却团聚体和 3M^{TM} 氮化硼冷却小片购自3M公司。

[0074] 另选地,可根据本领域技术人员公知的技术获得用于本文的具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼初级颗粒以及各种氮化硼初级颗粒团聚体。

[0075] 根据导热压敏粘合剂组合物的具体方面,通过热处理获得第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体。示例性的热处理步骤包括但不限于在使用或不使用无机粘合剂相的情况下的高温退火、融合、烧结及其任意组合。

[0076] 根据有利的方面,基于导热压敏粘合剂组合物的体积,本公开的导热压敏粘合剂组合物包含大于18体积%、大于20体积%、大于22体积%、或甚至大于24体积%的氮化硼混合物组合物。

[0077] 尽管基于导热压敏粘合剂组合物的体积,大于15体积%的量的氮化硼混合物组合物已经为导热压敏粘合剂组合物提供了优异的贯通面热导率特征,但是大于18体积%、大于20体积%、大于22体积%、或甚至大于24体积%的氮化硼混合物组合物通常提供改善的贯通面热导率性能,同时保持导热压敏粘合剂组合物的优异的粘合特性。

[0078] 不希望受到理论的束缚,据信在导热压敏粘合剂组合物内相应的氮化硼混合物的负载增加通过增强在导热压敏粘合剂组合物中存在的各种类型的六方氮化硼初级颗粒和团聚体之间的直接物理接触的产生而有利地影响通过压敏粘合剂材料层的z方向的热传导路径的形成,由此提供通过压敏粘合剂材料层的改善的热渗透。

[0079] 因此,在根据本公开的导热压敏粘合剂组合物的有益方面中,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体、第三类型的团聚体和六方氮化硼初级颗粒至少部分地在导热压敏粘合剂组合物内彼此直接物理接触。六方氮化硼初级颗粒和团聚体之间的直接物理接

触可通过例如扫描电子显微镜 (SEM) 容易观察到。

[0080] 根据本公开的一个具体方面,基于导热压敏粘合剂组合物的体积,其包含不大于45体积%、不大于40体积%、不大于35体积%、或甚至不大于30体积%的氮化硼混合物组合物。

[0081] 根据本公开的另一具体方面,基于导热压敏粘合剂组合物的体积,导热压敏粘合剂组合物包含氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含在15体积%和50体积%之间、16体积%和40体积%之间、18体积%和35体积%之间、18体积%和30体积%之间、20体积%和35体积%之间、20体积%和30体积%之间、22体积%和28体积%之间、或甚至22体积%和26体积%之间的量。

[0082] 在本公开的典型方面中,基于导热压敏粘合剂组合物的体积,导热压敏粘合剂组合物包含大于4体积%、大于5体积%、大于10体积%或甚至大于15体积%的量的第一类型的团聚体。

[0083] 在本公开的另一个典型方面中,基于氮化硼混合物组合物的重量,导热压敏粘合剂组合物包含大于10重量%、大于15重量%、大于20重量%、大于25重量%、大于30重量%、大于50重量%或甚至大于70重量%的量的第一类型的团聚体。

[0084] 在本公开的又一个典型方面中,基于氮化硼混合物组合物的重量,导热压敏粘合剂组合物包含第一类型的团聚体,该第一类型的团聚体包含在10重量%和90重量%之间、10重量%和70重量%之间、10重量%和50重量%之间、10重量%和40重量%之间、10重量%和35重量%之间、10重量%和30重量%之间、或甚至15重量%和30重量%之间的量。

[0085] 根据本公开,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度有利地包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

[0086] 不希望受到理论的束缚,据信如上所述的所选包封密度的范围有利地影响根据本公开的导热压敏粘合剂组合物的贯通面热导率特性。仍然不希望受到理论的束缚,据信具有包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的包封密度的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有合适的孔隙率,从而确保良好的体积填充效果和由此良好的热渗透。

[0087] 根据本公开的导热压敏粘合剂组合物的一个有利方面,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度不大于 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、不大于 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、不大于 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、或甚至不大于 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0088] 根据本公开的导热压敏粘合剂组合物的另一个有利方面,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度独立地包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、或甚至 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

[0089] 在根据本公开的导热压敏粘合剂组合物的另一个有利方面中,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体的包封密度包含在 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、或甚至 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

[0090] 有利地,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,用于本文的第二类型的团聚

体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、或甚至 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

[0091] 再有利地,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第三类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、或甚至 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

[0092] 在导热压敏粘合剂组合物的有利方面,第一平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $350\mu\text{m}$ 之间、 $100\mu\text{m}$ 和 $300\mu\text{m}$ 之间、 $100\mu\text{m}$ 和 $250\mu\text{m}$ 之间、 $100\mu\text{m}$ 和 $200\mu\text{m}$ 之间、 $100\mu\text{m}$ 和 $180\mu\text{m}$ 之间、 $100\mu\text{m}$ 和 $170\mu\text{m}$ 之间、 $110\mu\text{m}$ 和 $160\mu\text{m}$ 之间、 $110\mu\text{m}$ 和 $150\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $120\mu\text{m}$ 和 $150\mu\text{m}$ 之间。

[0093] 仍然在导热压敏粘合剂组合物的有利方面,第二平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $50\mu\text{m}$ 和 $95\mu\text{m}$ 之间、 $55\mu\text{m}$ 和 $95\mu\text{m}$ 之间、 $60\mu\text{m}$ 和 $90\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $65\mu\text{m}$ 和 $85\mu\text{m}$ 之间。

[0094] 再在导热压敏粘合剂组合物的一个有利方面,第三平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $10\mu\text{m}$ 和 $40\mu\text{m}$ 之间、 $15\mu\text{m}$ 和 $40\mu\text{m}$ 之间、 $15\mu\text{m}$ 和 $35\mu\text{m}$ 之间、 $20\mu\text{m}$ 和 $35\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $20\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 之间。

[0095] 通常通过激光衍射(湿测量,Mastersizer 2000,英国伍斯特郡马尔文仪器(Malvern Instruments,Malvern UK))测定平均初级颗粒尺寸 d_{50} 和平均团聚体尺寸 d_{50} 。

[0096] 根据导热压敏粘合剂组合物的具体方面,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体是各向同性团聚体。

[0097] 在本公开的上下文中,表述“各向同性团聚体”意在表示其中颗粒以相对于彼此没有任何优选方向的情况下在团聚体中取向的颗粒团聚体。相比之下,表述“各向异性团聚体”意在表示其中颗粒以相对于彼此的优选取向排列在团聚体中的颗粒团聚体。

[0098] 在本公开的上下文中,令人惊讶地发现,包含如上详述的氮化硼混合物组合物并且包含基本上各向同性团聚体的压敏粘合剂组合物在保持可接受的面内热导率的同时提供了优异的贯通面热导率。意料不到的是,各向同性团聚体(即基本上非取向的颗粒)将提供优异的贯通面热导率(即通过具体 z 方向的热导率)。当使用其中颗粒以优选的方向排列在团聚体中的各向异性团聚体时,相当的可预期可接受的贯通面热导率。

[0099] 根据导热压敏粘合剂组合物的另一个具体方面,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体是各向异性团聚体。

[0100] 根据导热压敏粘合剂组合物的一个有利方面,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和/或第三类型的团聚体和/或具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼初级颗粒不是得自相同来源的氮化硼颗粒。有利地,用于本文的各种类型的颗粒团聚体不是产生自物理处理的独特来源的氮化硼颗粒,尤其不是自具有较大的平均团聚体尺寸 d_{50} 的独特来源的颗粒团聚体产生的。有利的是,用于本文的各种类型的颗粒团聚体不是由原位物理处理步骤(诸如粉碎或任何其它颗粒尺寸调整或分馏处理步骤)产生的,其会并且被认为由于这些处理步骤的相反破坏性会不利地影响所得导热压敏粘合剂组合物的贯通面热导率性能。

[0101] 根据导热压敏粘合剂组合物的有益方面,用于本文的各种类型的颗粒团聚体源自

不同来源的氮化硼颗粒。

[0102] 根据本公开的一个优选方面,导热压敏粘合剂组合物包含氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含:

[0103] i.第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在100 μm 和420 μm 之间、110 μm 和400 μm 之间、310 μm 和410 μm 之间、200 μm 和290 μm 之间、或甚至100 μm 和170 μm 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ,结合以下两种情况之一:

[0104] 1.六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在3 μm 和25 μm 之间、5 μm 和25 μm 之间、10 μm 和20 μm 之间、10 μm 和18 μm 之间、12 μm 和18 μm 之间、或甚至13 μm 和16 μm 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} ;或者

[0105] 2.第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;以及

[0106] ii.任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同。

[0107] 根据本公开的另一个优选方面,导热压敏粘合剂组合物包含氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含:

[0108] i.第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在100 μm 和420 μm 之间、110 μm 和400 μm 之间、310 μm 和410 μm 之间、200 μm 和290 μm 之间、或甚至100 μm 和170 μm 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;以及

[0109] ii.六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在3 μm 和25 μm 之间、5 μm 和25 μm 之间、10 μm 和20 μm 之间、10 μm 和18 μm 之间、12 μm 和18 μm 之间、或甚至13 μm 和16 μm 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 。

[0110] 根据本公开的又一个优选方面,导热压敏粘合剂组合物包含氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含:

[0111] i.第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在100 μm 和420 μm 之间、110 μm 和400 μm 之间、310 μm 和410 μm 之间、200 μm 和290 μm 之间、或甚至100 μm 和170 μm 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} :

[0112] ii.第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;以及

[0113] iii.第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} 。

[0114] 根据本公开的又一个优选方面,导热压敏粘合剂组合物包含氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含:

[0115] i.第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在100 μm 和420 μm 之间、110 μm 和400 μm 之间、310 μm 和410 μm 之间、200 μm 和290 μm 之间、或甚至100 μm 和170 μm 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} :

[0116] ii.第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ,并且第二平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在50 μm 和95 μm 之间、55 μm 和95 μm 之间、60 μm 和90 μm 之间、或甚至65 μm 和85 μm 之

间;以及

[0117] iii.第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同的第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,并且其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $15\mu\text{m}$ 和 $45\mu\text{m}$ 之间、 $20\mu\text{m}$ 和 $45\mu\text{m}$ 之间、 $25\mu\text{m}$ 和 $45\mu\text{m}$ 之间、 $15\mu\text{m}$ 和 $35\mu\text{m}$ 之间、 $20\mu\text{m}$ 和 $35\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $20\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 之间。

[0118] 根据本公开的导热压敏粘合剂组合物的特征在于提供关于贯通面热导率和粘合性能的优异的特性平衡。在本领域中长期以来公认的挑战是在粘合剂特别是压敏粘合剂中实现热导率和粘合性能之间性能的可接受的平衡。这是由于这两个特性在功能上是矛盾的事实,因为通常通过使用高负载的导热填料来获得良好的热导率,这又反而导致已知不利地影响粘合特性。类似地,降低水平的导热填充材料通常将改善粘合特性,而不利于热导率。

[0119] 在本公开的上下文中,令人惊讶地发现,基于导热压敏粘合剂组合物的体积,包含如上所述的大于15体积%的量的氮化硼混合物组合物的压敏粘合剂组合物已经提供相对于贯通面热导率和粘合特性的优异的性能平衡。令人惊讶的是,基于导热压敏粘合剂组合物的体积,通过不大于30体积%的量的氮化硼混合物组合物保持了这种优异的特性平衡。这与本领域已知的通常需要使用大于30体积%、优选地大于40体积%的量的溶液以在聚合物基体中实现可接受的热导率形成鲜明对比。

[0120] 根据典型的方面,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,本公开的导热压敏粘合剂组合物具有至少 0.5W/mK 、至少 0.8W/mK 、至少 1.0W/mK 、至少 1.2W/mK 、至少 1.4W/mK 、或甚至至少 1.5W/mK 的贯通面热导率。

[0121] 根据本公开的另一个具体方面,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,导热压敏粘合剂组合物具有包含在 0.5W/mK 和 2.0W/mK 之间、 0.8W/mK 和 1.8W/mK 之间、 1.0W/mK 和 1.6W/mK 之间、或甚至 1.2W/mK 和 1.6W/mK 之间的贯通面热导率。

[0122] 根据本公开的另一具体方面,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,导热压敏粘合剂组合物具有至少 5N/cm 、至少 8N/cm 、至少 10N/cm 、至少 12N/cm 、至少 15N/cm 、至少 18N/cm 、或甚至至少 20N/cm 的 90° 剥离强度值。

[0123] 根据本公开的另一个具体方面,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,导热压敏粘合剂组合物具有包含在 0.5N/cm 和 30N/cm 之间、 5N/cm 和 25N/cm 之间、 10N/cm 和 25N/cm 之间、或甚至 15N/cm 和 25N/cm 之间的 90° 剥离值。

[0124] 根据本公开的导热压敏粘合剂组合物可根据目标应用采取任何合适的形式。

[0125] 根据本公开的优选方面,导热压敏粘合剂组合物为具有优选的大于 $400\mu\text{m}$ 、大于 $500\mu\text{m}$ 、大于 $800\mu\text{m}$ 、大于 $1000\mu\text{m}$ 、大于 $1200\mu\text{m}$ 、大于 $1500\mu\text{m}$ 、或甚至大于 $1800\mu\text{m}$ 的厚度的层的形式。

[0126] 根据本公开的另一优选方面,导热压敏粘合剂组合物为包含在 $400\mu\text{m}$ 和 $2000\mu\text{m}$ 之间、 $500\mu\text{m}$ 和 $1800\mu\text{m}$ 之间、 $600\mu\text{m}$ 和 $1500\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $800\mu\text{m}$ 和 $1200\mu\text{m}$ 之间的厚度的层的形式。

[0127] 照此,具有大于 $400\mu\text{m}$ 的厚度的压敏粘合剂层在压敏粘合剂组合物领域中可被称为相对厚的层。意料不到地,由本公开的导热压敏粘合剂组合物提供的关于贯通面热导率和粘合特性的优异的性能平衡被保持在此类厚的导热压敏粘合剂组合物层中。在具有大于

400 μm 的厚度的导热压敏粘合剂组合物的层中实现特别优异的贯通面热导率是粘合剂工业中公认的挑战。具有良好的贯通面热导率的厚粘合剂层可在需要厚材料以提供具体特性/要求诸如例如能量分布、变形能力、对粗糙或不规则基材的适应性、减震或吸震效果的各种工业应用中找到有益实用性。

[0128] 另一方面,本公开涉及导热压敏粘合剂的前体,其包含:

[0129] a) 可(共)聚合材料,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;和任选地具有烯属不饱和基团的共聚单体;以及

[0130] b) 氮化硼混合物组合物,其包含:

[0131] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在100 μm 和420 μm 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0132] ii. 任选地,六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在3 μm 和25 μm 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} ;

[0133] iii. 任选地,第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0134] iv. 任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同;并且

[0135] 其中六方氮化硼初级颗粒具有薄片形状;其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度包含在0.3g/cm³和2.2g/cm³之间;并且其中基于导热压敏粘合剂组合物的体积,该氮化硼混合物组合物的含量大于15体积%。

[0136] 涉及(特别是)可(共)聚合材料的所有特定和优选方面;丙烯酸类聚合物组分;在导热压敏粘合剂组合物的上下文中,氮化硼混合物组合物特别是如上所述的六方氮化硼初级颗粒团聚体和六方氮化硼初级颗粒完全适用于本公开的导热压敏粘合剂的前体的描述。

[0137] 另一方面,本公开涉及制造导热压敏粘合剂的方法,包括以下步骤:

[0138] a) 提供可(共)聚合材料,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;和任选地具有烯属不饱和基团的共聚单体;

[0139] b) 聚合包含(甲基)丙烯酸酯单体的可(共)聚合材料,从而形成具有可涂覆粘度的(共)聚合材料;

[0140] c) 提供氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含:

[0141] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在100 μm 和420 μm 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0142] ii. 任选地,六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在3 μm 和25 μm 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} ;

[0143] iii. 任选地,第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0144] iv. 任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同;并且

[0145] 其中六方氮化硼初级颗粒具有薄片形状;其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;并且其中基于导热压敏粘合剂组合物的体积,该氮化硼混合物组合物的含量大于15体积%。

[0146] d) 共混氮化硼混合物组合物和(共)聚合材料,从而形成均匀的可涂覆组合物;

[0147] e) 将可涂覆组合物涂覆到基材上,从而形成导热压敏粘合剂的层;以及

[0148] f) 任选地,固化导热压敏粘合剂的层。

[0149] 涉及(特别是)可(共)聚合材料的所有特定和优选方面;丙烯酸类聚合物组分;在导热压敏粘合剂组合物的上下文中,氮化硼混合物组合物特别是如上所述的六方氮化硼初级颗粒团聚体和六方氮化硼初级颗粒完全适用于本公开的制造导热压敏粘合剂的方法的描述。

[0150] 根据制造导热压敏粘合剂的方法的一个有利方面,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和/或第三类型的团聚体和/或具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼初级颗粒不是得自相同来源的氮化硼颗粒。有利地,用于本文的各种类型的颗粒团聚体不是产生自物理处理的独特来源的氮化硼颗粒,尤其不是自具有较大的平均团聚体尺寸 d_{50} 的独特来源的颗粒团聚体产生的。还有利地,用于本文的各种类型的颗粒团聚体不是由原位物理处理步骤,诸如例如粉碎或任何其它颗粒尺寸调整或分馏处理步骤产生的。

[0151] 根据制造导热压敏粘合剂的方法的有益方面,用于本文的各种类型的颗粒团聚体源自不同来源的氮化硼颗粒。

[0152] 在本公开的有利方面中,制造导热压敏粘合剂的方法没有任何(原位)物理处理步骤,诸如例如粉碎或任何其它颗粒尺寸调整或分馏处理步骤,旨在由独特来源的氮化硼颗粒制备用于本文的各种类型的颗粒团聚体。

[0153] 根据制造导热压敏粘合剂的方法的具体方面,(甲基)丙烯酸酯单体选自自由(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、丙烯酸丁酯、以及它们的任何组合或混合物构成的组;更优选地选自自由丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-辛酯和丙烯酸2-丙基庚酯构成的组。

[0154] 根据制造导热压敏粘合剂的方法的另一具体方面,具有烯属不饱和基团的共聚单体是极性共聚单体,优选地,具有烯属不饱和基团的共聚单体是极性丙烯酸酯,更优选地选自自由丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酸羟烷基酯、丙烯酰胺和取代的丙烯酰胺、丙烯胺和取代的丙烯胺、以及它们的任何组合或混合物构成的组。甚至更优选地,用于本文的具有烯属不饱和基团的共聚单体选自自由丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和丙烯酸羟烷基酯构成的组。

[0155] 在制造导热压敏粘合剂的方法的优选方面,用于制备用于本文的丙烯酸类聚合物组分的可(共)聚合材料包含丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸单体单元的混合物。

[0156] 又一方面,本公开还涉及如上所述的导热压敏粘合剂组合物用于工业应用、特别是用于热管理应用的用途。在一个具体的方面,本公开的导热压敏粘合剂组合物可用于热接合管理。

[0157] 本公开的导热压敏粘合剂组合物特别适用于运输和电子市场应用、特别是机动车和航空应用,这是由于所提供的粘合特性和贯通面热导率的优异平衡。

[0158] 本公开的导热压敏粘合剂组合物、特别是具有大于400 μm 的厚度的压敏粘合剂组合物层,非常适合于电池组粘结、特别是作为用于粘结电池单元的导热构件。

[0159] 在一个具体的方面,导热压敏粘合剂组合物可用于粘结电池组装置中的电池组、特别是用于机动车和航空应用的高功率电池。根据本公开的并且具有大于400 μm 的厚度的压敏粘合剂组合物层可有利地利用有利的特性,诸如例如能量分布、变形能力、对粗糙或不规则基材的适应性、减震效果、振动或吸震效果。

[0160] 项目1是一种导热压敏粘合剂组合物,其包含:

[0161] a) 丙烯酸类聚合物组分;以及

[0162] b) 氮化硼混合物组合物,其包含:

[0163] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在100 μm 和420 μm 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0164] ii. 任选地,六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在3 μm 和25 μm 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} ;

[0165] iii. 任选地,第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0166] iv. 任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同;并且

[0167] 其中六方氮化硼初级颗粒具有薄片形状;其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度包含在0.3g/cm³和2.2g/cm³之间;并且其中基于导热压敏粘合剂组合物的体积,该氮化硼混合物组合物的含量大于15体积%。

[0168] 项目2是根据项目1所述的导热压敏粘合剂组合物,基于导热压敏粘合剂组合物的体积,该导热压敏粘合剂组合物包含大于18体积%、大于20体积%、大于22体积%、或甚至大于24体积%的氮化硼混合物组合物。

[0169] 项目3是根据项目1或2中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度不大于2.2g/cm³、不大于2.0g/cm³、不大于1.8g/cm³、或甚至不大于1.6g/cm³。

[0170] 项目4是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度独立地包含在0.3g/cm³和2.0g/cm³之间、0.3g/cm³和1.7g/cm³之间、或甚至0.4g/cm³和1.5g/cm³之间。

[0171] 项目5是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体的包封密度包含在0.5g/cm³和2.2g/cm³之间、0.8g/cm³和2.2g/cm³之间、1.0g/cm³和2.0g/cm³之间、1.4g/cm³和2.0g/cm³之间、1.6g/cm³和2.0g/cm³之间、0.3g/cm³和1.7g/cm³之间、0.4g/cm³和1.5g/cm³之间、0.5g/cm³和1.5g/cm³之间、0.5g/cm³和1.2g/cm³之间、或甚至0.5g/cm³和1.0g/cm³之间。

[0172] 项目6是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,其中当根据实验

部分所述的测试方法测量时,第二类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间,或甚至 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

[0173] 项目7是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,其中当根据实验部分所述的测试方法测量时,第三类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间,或甚至 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

[0174] 项目8是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,其包含氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含:

[0175] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $420\mu\text{m}$ 之间、 $110\mu\text{m}$ 和 $400\mu\text{m}$ 之间、 $310\mu\text{m}$ 和 $410\mu\text{m}$ 之间、 $200\mu\text{m}$ 和 $290\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $100\mu\text{m}$ 和 $170\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ,结合以下两种情况之一:

[0176] 1. 六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间、 $5\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间、 $10\mu\text{m}$ 和 $20\mu\text{m}$ 之间、 $10\mu\text{m}$ 和 $18\mu\text{m}$ 之间、 $12\mu\text{m}$ 和 $18\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $13\mu\text{m}$ 和 $16\mu\text{m}$ 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} ;或者

[0177] 2. 第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;以及

[0178] ii. 任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同。

[0179] 项目9是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,其包含氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含:

[0180] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $420\mu\text{m}$ 之间、 $110\mu\text{m}$ 和 $400\mu\text{m}$ 之间、 $310\mu\text{m}$ 和 $410\mu\text{m}$ 之间、 $200\mu\text{m}$ 和 $290\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $100\mu\text{m}$ 和 $170\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;以及

[0181] ii. 六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间、 $5\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间、 $10\mu\text{m}$ 和 $20\mu\text{m}$ 之间、 $10\mu\text{m}$ 和 $18\mu\text{m}$ 之间、 $12\mu\text{m}$ 和 $18\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $13\mu\text{m}$ 和 $16\mu\text{m}$ 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 。

[0182] 项目10是根据项目1至8中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,其包含氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含:

[0183] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $420\mu\text{m}$ 之间、 $110\mu\text{m}$ 和 $400\mu\text{m}$ 之间、 $310\mu\text{m}$ 和 $410\mu\text{m}$ 之间、 $200\mu\text{m}$ 和 $290\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $100\mu\text{m}$ 和 $170\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0184] ii. 第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;以及

[0185] iii. 第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体, 该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} 。

[0186] 项目11是根据项目10所述的导热压敏粘合剂组合物, 其包含氮化硼混合物组合物, 该氮化硼混合物组合物包含:

[0187] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体, 该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $420\mu\text{m}$ 之间、 $110\mu\text{m}$ 和 $400\mu\text{m}$ 之间、 $310\mu\text{m}$ 和 $410\mu\text{m}$ 之间、 $200\mu\text{m}$ 和 $290\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $100\mu\text{m}$ 和 $170\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} :

[0188] ii. 第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体, 该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} , 并且第二平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $50\mu\text{m}$ 和 $95\mu\text{m}$ 之间、 $55\mu\text{m}$ 和 $95\mu\text{m}$ 之间、 $60\mu\text{m}$ 和 $90\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $65\mu\text{m}$ 和 $85\mu\text{m}$ 之间; 以及

[0189] iii. 第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体, 该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同的第三平均团聚体尺寸 d_{50} , 并且其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $15\mu\text{m}$ 和 $45\mu\text{m}$ 之间、 $20\mu\text{m}$ 和 $45\mu\text{m}$ 之间、 $25\mu\text{m}$ 和 $45\mu\text{m}$ 之间、 $15\mu\text{m}$ 和 $35\mu\text{m}$ 之间、 $20\mu\text{m}$ 和 $35\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $20\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 之间。

[0190] 项目12是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中第一平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $350\mu\text{m}$ 之间、 $100\mu\text{m}$ 和 $300\mu\text{m}$ 之间、 $100\mu\text{m}$ 和 $250\mu\text{m}$ 之间、 $100\mu\text{m}$ 和 $200\mu\text{m}$ 之间、 $100\mu\text{m}$ 和 $180\mu\text{m}$ 之间、 $100\mu\text{m}$ 和 $170\mu\text{m}$ 之间、 $110\mu\text{m}$ 和 $160\mu\text{m}$ 之间、 $110\mu\text{m}$ 和 $150\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $120\mu\text{m}$ 和 $150\mu\text{m}$ 之间。

[0191] 项目13是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中第二平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $50\mu\text{m}$ 和 $95\mu\text{m}$ 之间、 $55\mu\text{m}$ 和 $95\mu\text{m}$ 之间、 $60\mu\text{m}$ 和 $90\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $65\mu\text{m}$ 和 $85\mu\text{m}$ 之间。

[0192] 项目14是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 包含在 $10\mu\text{m}$ 和 $40\mu\text{m}$ 之间、 $15\mu\text{m}$ 和 $40\mu\text{m}$ 之间、 $15\mu\text{m}$ 和 $35\mu\text{m}$ 之间、 $20\mu\text{m}$ 和 $35\mu\text{m}$ 之间、或甚至 $20\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 之间。

[0193] 项目15是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体是各向同性团聚体。

[0194] 项目16是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体是各向异性团聚体。

[0195] 项目17是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和/或第三类型的团聚体和/或具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼初级颗粒不是得自相同来源的氮化硼颗粒, 尤其不是通过原位粉碎相同来源的氮化硼颗粒获得的。

[0196] 项目18是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物, 其中第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体是通过热处理获得的。

[0197] 项目19是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物, 基于导热压敏粘合剂组合物的体积, 其包含不大于45体积%、不大于40体积%、不大于35体积%或甚至不大于30体积%的氮化硼混合物组合物。

[0198] 项目20是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物, 基于导热压敏粘

合剂组合物的体积,其包含氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含在15体积%和50体积%之间、16体积%和40体积%之间、18体积%和35体积%之间、18体积%和30体积%之间、20体积%和35体积%之间、20体积%和30体积%之间、22体积%和28体积%之间、或甚至22体积%和26体积%之间的量。

[0199] 项目21是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,基于导热压敏粘合剂组合物的体积,其包含大于4体积%、大于5体积%、大于10体积%、或甚至大于15体积%的量的第一类型的团聚体。

[0200] 项目22是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,基于氮化硼混合物组合物的重量,其包含大于10重量%、大于15重量%、大于20重量%、大于25重量%、大于30重量%、大于50重量%、或甚至大于70重量%的量的第一类型的团聚体。

[0201] 项目23是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,基于氮化硼混合物组合物的重量,该导热压敏粘合剂组合物包含第一类型的团聚体,该第一类型的团聚体包含在10重量%和90重量%之间、10重量%和70重量%之间、10重量%和50重量%之间、10重量%和40重量%之间、10重量%和35重量%之间、10重量%和30重量%之间、或甚至15重量%和30重量%之间的量。

[0202] 项目24是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,其中第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体、第三类型的团聚体和六方氮化硼初级颗粒至少部分地在导热压敏粘合剂组合物内彼此直接物理接触。

[0203] 项目25是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,该导热压敏粘合剂组合物为具有大于400 μm 、大于500 μm 、大于800 μm 、大于1000 μm 、大于1200 μm 、大于1500 μm 、或甚至大于1800 μm 的厚度的层的形式。

[0204] 项目26是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,该导热压敏粘合剂组合物为具有包含在400 μm 和2000 μm 之间、500 μm 和1800 μm 之间、600 μm 和1500 μm 之间、或甚至800 μm 和1200 μm 之间的厚度的层的形式。

[0205] 项目27是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,该导热压敏粘合剂组合物具有至少0.5W/mK、至少0.8W/mK、至少1.0W/mK、至少1.2W/mK、至少1.4W/mK、或甚至至少1.5W/mK的贯通面热导率。

[0206] 项目28是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,该导热压敏粘合剂组合物具有包含在0.5W/mK和2.0W/mK之间、0.8W/mK和1.8W/mK之间、1.0W/mK和1.6W/mK之间、或甚至1.2和1.6W/mK之间的贯通面热导率。

[0207] 项目29是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,该导热压敏粘合剂组合物具有至少5N/cm、至少8N/cm、至少10N/cm、至少12N/cm、至少15N/cm、至少18N/cm、或甚至至少20N/cm的90°剥离强度值。

[0208] 项目30是根据前述项目中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,该导热压敏粘合剂组合物具有包含在5N/cm和30N/cm之间、5N/cm和25N/cm之间、10N/cm和25N/cm之间、或甚至15N/cm和25N/cm之间的90°剥离强度值。

[0209] 项目31是一种导热压敏粘合剂的前体,该导热压敏粘合剂的前体包含:

[0210] a) 可(共)聚合材料,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;和任选地具有

烯属不饱和基团的共聚单体;以及

[0211] b) 氮化硼混合物组合物,其包含:

[0212] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $420\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0213] ii. 任选地,六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} ;

[0214] iii. 任选地,第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0215] iv. 任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同;并且

[0216] 其中六方氮化硼初级颗粒具有薄片形状;其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;并且其中基于导热压敏粘合剂组合物的体积,该氮化硼混合物组合物的含量大于15体积%。

[0217] 项目32是一种制造导热压敏粘合剂的方法,包括以下步骤:

[0218] a) 提供可(共)聚合材料,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;和任选地具有烯属不饱和基团的共聚单体;

[0219] b) 聚合包含(甲基)丙烯酸酯单体的可(共)聚合材料,从而形成具有可涂覆粘度的(共)聚合材料;

[0220] c) 提供氮化硼混合物组合物,该氮化硼混合物组合物包含:

[0221] i. 第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第一类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有包含在 $100\mu\text{m}$ 和 $420\mu\text{m}$ 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0222] ii. 任选地,六方氮化硼初级颗粒,该六方氮化硼初级颗粒具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} ;

[0223] iii. 任选地,第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第二类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小的第二平均团聚体尺寸 d_{50} ;

[0224] iv. 任选地,第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体,该第三类型的六方氮化硼初级颗粒团聚体具有第三平均团聚体尺寸 d_{50} ,其中第三平均团聚体尺寸 d_{50} 比第一平均团聚体尺寸 d_{50} 小并且与第二平均团聚体尺寸 d_{50} 不同;并且

[0225] 其中六方氮化硼初级颗粒具有薄片形状;其中当根据实验部分中所述的测试方法测量时,第一类型的团聚体和任选地第二类型的团聚体和第三类型的团聚体的包封密度包含在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;并且其中基于导热压敏粘合剂组合物的体积,该氮化硼混合物组合物的含量大于15体积%;

[0226] d) 共混氮化硼混合物组合物和(共)聚合材料,从而形成均匀的可涂覆组合物;

[0227] e) 将可涂覆组合物涂覆到基材上,从而形成导热压敏粘合剂的层;

[0228] 以及

[0229] f) 任选地,固化导热压敏粘合剂的层。

[0230] 项目33是根据项目32所述的方法,其中第一类型的团聚体和任选地第二类型的团

聚体和/或第三类型的团聚体和/或具有包含在 $3\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 之间的平均初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼初级颗粒不是得自相同来源的氮化硼颗粒,尤其不是通过原位粉碎相同来源的氮化硼颗粒获得的。

[0231] 项目34是根据项目32或33中任一项所述的方法,其中(甲基)丙烯酸酯单体选自由(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、丙烯酸丁酯以及它们的任何组合或混合物构成的组;更优选地选自由丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-辛酯和丙烯酸2-丙基庚酯组成的组。

[0232] 项目35是根据项目32至34中任一项所述的方法,其中具有烯属不饱和基团的共聚单体是极性共聚单体,优选地极性丙烯酸酯,更优选地选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酸羟烷基酯、丙烯酰胺和取代的丙烯酰胺、丙烯胺和取代的丙烯胺、以及它们的任意组合或混合物构成的组。更优选地选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和丙烯酸羟烷基酯构成的组。

[0233] 项目36是根据项目1至30中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物用于工业应用、特别是用于热管理应用的用途。

[0234] 项目37是根据项目1至30中任一项所述的导热压敏粘合剂组合物用于电池组粘结、特别是作为用于粘结电池单元的导热构件、特别是用于粘结电池组装置中的电池组的用途。

[0235] 实施例:

[0236] 本公开通过下列实例进一步说明。这些实施例仅用于示意性目的,并非意在限制所附权利要求书的范围。

[0237] 测试方法和程序:

[0238] 六方氮化硼初级颗粒团聚体的包封密度

[0239] 六方氮化硼初级颗粒团聚体的包封密度测量通过使用孔隙率仪 **AutoPore[®]** IV9500(可得自美国微粒学仪器有限公司(Micromeritics Instrument Corporation, USA))的压汞法来进行。在汞浸润压力为 28kPa (4.00psia)时记录密度测量。

[0240] 贯通面热导率(λ)

[0241] 导热压敏粘合剂样品的贯通面热导率(λ)根据以下式计算: $\lambda = a \cdot \rho \cdot cP$,由此,热传导率(λ)以($\text{W/m} \cdot \text{K}$)表示,热扩散率(a)以(mm^2/s)表示,比热(cP)用(J/g/K)表示,密度(ρ)以(g/cm^3)表示。参数(a)和(cP)根据测试方法ASTM E 1461/DIN EN 821使用闪光法在室温下使用闪光装置Nanoflash LFA 447(德国巴伐利亚州泽尔布耐驰仪器制造有限公司(Netsch, Selb Germany))同时测定。通过层压具有以下尺寸 10mm (长度) \times 10mm (宽度) \times 1mm (厚度)的两个相同样品来制备具有以下尺寸 10mm (长度) \times 10mm (宽度) \times 2mm (厚度)的测试样品。

[0242] 以 300mm/min 进行 90° -剥离测试(根据测试方法AFERA 5001)

[0243] 从样品材料中沿纵向切割根据本公开的并且具有 13mm 的宽度和 $>175\text{mm}$ 的长度的导热压敏粘合剂条。

[0244] 就测试样品制备而言,首先将衬件从一个粘合剂面中移除并置于具有以下尺寸 $22\text{cm} \times 1.6\text{cm}$ 的铝条上。然后,在移除衬件之后,使用轻微的指压将每个PSA条的粘合剂涂覆面以其粘合剂面向下放置在干净的测试面板上。接着,以大约 10mm/秒 的速度用标准FINAT

测试辊(重6.8kg)将试验样品在各方向上轧制两次,以使粘合剂物质和表面之间紧密接触。在将压敏粘合剂条施用到测试面板之后,在测试前,允许测试样品在环境室温(23℃+/-2℃,50%相对湿度+/-5%)下保压20分钟或72小时。

[0245] 对于剥离测试而言,在第一步中将测试样品夹持在Zwick张力检验器(型号Z020,可从德国乌尔姆的兹维克/罗尔有限公司(Zwick/Roell GmbH,Ulm,Germany)商购获得)的下部可活动夹具中。将导热压敏粘合剂条以90°的角度折回,并将其自由端以常用于90°剥离测量的构型在张力检验器的上夹具中抓紧。将拉伸测试仪设定成300mm/分钟的夹具分离速率。测试结果以牛顿/10mm(N/10mm)表示。引述的剥离值为两次90°-剥离测量的平均值。

[0246] 静态剪切测试在室温下用500g挂码进行(根据测试方法AFERA 5012)

[0247] 静态剪切为粘合剂的内聚性或内部强度的量度。其以在恒定的标准载荷应力下从不锈钢测试面板拉下标准面积的粘合剂片状材料所需的时间(分钟)为单位量度。

[0248] 从样品中沿纵向切割出13mm宽度和25mm长度的导热压敏粘合剂膜条,并将样本放置在干净的钢制测试板上。然后将测试样品的相反侧放置在具有用于使用轻指压固定重量的孔的铝板上。以大约10mm/秒的速度在各方向上将标准FINAT测试辊(重6.8kg)轧制两次,以获得压敏粘合剂物质和基材表面(测试板)之间的紧密接触。在将压敏粘合剂膜条(样本)施用到测试板之后,在测试之前,允许测试板在室温(23℃+/-2℃,50%相对湿度+/-5%)下持续一段72小时的保压时间。

[0249] 将测试面板置于剪切保持装置中。在室温下,在10分钟保压时间后,将500g负载挂在铝测试板的孔中。开始定时器。结果以分钟为单位记录直至失效,并且结果为两次剪切测量的平均值。“10000+”的记录时间指示当停止测试时,带材在10000min后不失效。

[0250] 用于测试的测试面板/基底:

[0251] a) 根据EN1939:20的不锈钢测试面板,尺寸为150mm×50mm×2mm的表面1.4301反射镜样(可从罗肖股份公司(Rocholl GmbH)商购获得)是所选面板,用于所有90°剥离测试。

[0252] 在测试之前,不锈钢面板根据下述工序进行清洁。首先,用MEK擦拭一次不锈钢面板,然后用庚烷擦拭,紧接着用MEK最后擦拭一次,并且随后用薄页纸擦干。

[0253] b) 铝测试面板符合ASTM B211标准,尺寸为50mm×25mm×1mm。在制备测试组件之前,使用ScotchBrite 4774(可从3M公司(3M)商购获得)使铝面板变粗糙,随后用异丙醇擦拭一遍。用薄页纸进行干燥。

[0254] 所采用的材料:

[0255] 在实施例中,使用以下原料:

[0256] 丙烯酸-2-乙基己酯(C8-丙烯酸酯,2-EHA):为2-乙基醇与丙烯酸的酯,从德国的巴斯夫股份公司(BASF SE,Germany)获得。

[0257] 丙烯酸异辛酯(C8-丙烯酸酯,IOA)为异辛醇和丙烯酸的酯,其从德国希尔顿的3M公司(3M Hilden,Germany)(IOA)获得。

[0258] 丙烯酸(AA)从意大利的阿科玛公司(Arkema,Italy)获得。

[0259] 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)为快速固化的二丙烯酸酯,从德国的巴斯夫股份公司获得。

[0260] Omnirad BDK 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮为用于自由基聚合的UV-引发剂,可从荷兰瓦尔韦克的iGm树脂公司(iGm resins,Waalwijk Netherlands)商购获得。

[0261] Aerosil R-972为疏水性热解法二氧化硅颗粒,可从德国的赢创公司(Evonik, Germany)获得。

[0262] 3M氮化硼冷却填料薄片015-具有包含在13 μm 和16 μm 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼颗粒,可从3M公司商购获得(3M Company)。

[0263] 3M氮化硼冷却填料团聚体50-具有包含在20 μm 和30 μm 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼颗粒,可从3M公司商购获得。

[0264] 3M氮化硼冷却填料团聚体100-具有包含在65 μm 和85 μm 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼颗粒,可从3M公司商购获得。

[0265] 3M氮化硼冷却填料团聚体200-具有包含在120 μm 和150 μm 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼颗粒,可从3M公司商购获得。

[0266] 3M氮化硼冷却填料团聚体100-200-如上所述的具有包含在65 μm 和150 μm 之间的初级颗粒尺寸 d_{50} 的六方氮化硼颗粒的3M氮化硼冷却填料团聚体100和3M氮化硼冷却填料团聚体200的50重量%/50重量%共混物。

[0267] 带材3M 8940是一种具有190 μm 的带材厚度的薄的导热胶带,可从3M德国公司(3M Germany)商购获得。

[0268] 3M VHB™带材4611是一种具有1100 μm 的带材厚度的厚的深色丙烯酸类泡沫带材,可从3M德国公司商购获得。

[0269] 丙烯酸类聚合物组分的可固化前体的制备:

[0270] 丙烯酸类聚合物组分1的可固化前体的制备:

[0271] 丙烯酸类聚合物组分1的液体前体,下文中称为APC1,通过在玻璃容器中将90重量%IOA和10重量%丙烯酸与作为光引发剂的0.04pph Omnirad混合来制备。在引发UV暴露之前,混合物用氮气冲洗10分钟,并在全部时间内都将氮气鼓泡入混合物中直至通过向浆料中加入空气使聚合过程停止。混合物始终都使用螺旋桨式搅拌器(300U/min)搅拌,并且反应在粘度达到约500mPas时停止(当用Brookfield粘度计测量时, $T=25^{\circ}\text{C}$,锭子4, 12rpm)。向浆料中加入附加的0.16pph Omnirad BDK和0.12pph HDDA交联剂并混合直至它们溶解/分散。

[0272] 丙烯酸类聚合物组分2的可固化前体的制备:

[0273] 丙烯酸类聚合物组分1的液体前体,下文中称为APC2,通过在玻璃容器中将90重量%2-EHA和10重量%丙烯酸与作为光引发剂的0.04pph Omnirad混合来制备。在引发UV暴露之前,混合物用氮气冲洗10分钟,并在全部时间内都将氮气鼓泡入混合物中直至通过向浆料中加入空气使聚合过程停止。混合物始终都使用螺旋桨式搅拌器(300U/min)搅拌,并且反应在粘度达到约500mPas时停止(当用Brookfield粘度计测量时, $T=25^{\circ}\text{C}$,锭子4, 12rpm)。向浆料中加入附加的0.16pph Omnirad BDK、0.12pph HDDA交联剂和3pph Aerosil 972并混合直至其溶解/分散。

[0274] 导热压敏粘合剂组合物的制备:

[0275] 将所选量的氮化硼混合物掺入到相应的丙烯酸类聚合物组分的液体前体中,并且通过将该材料在室温下放在旋转混合器上约14小时来均化该化合物。在处理之前,使用干燥器在真空下将材料脱气15分钟,并且然后再用木勺再次轻轻搅拌以重新获得均匀的混合物。

[0276] 导热压敏粘合剂组合物的可固化前体的实际配方在下表1中列出。

[0277] 将可固化前体进行刮涂,并且使用安装的调节卡尺将所得的粘合剂层厚度设定为约1000 μm 。在两阶段UV固化站中,从顶部即沿朝向暴露的可固化前体层的方向上和底部两者进行固化。通过荧光灯提供波长为300nm至400nm之间最大值为351nm的辐射。从顶部和底部累积辐射的总辐射强度按区为4.8mW/cm²。

[0278] 实施例:

[0279] 用于制备导热压敏粘合剂的可固化前体的配方

[0280] 用于制备导热压敏粘合剂的可固化前体的配方在下表1中列出。表1包含比较例1,后文称为C1,其为不包含任何六方氮化硼初级颗粒团聚体的可固化前体。表1还包含比较例2,后文称为C2,其为包含六方氮化硼初级颗粒团聚体混合物但不包含具有包含在100 μm 和420 μm 之间的第一平均团聚体尺寸 d_{50} 的六方氮化硼初级颗粒团聚体的可固化前体。表1还包含比较例3,后文称为C3,其为可商购获得的导热胶带3M 8940。

[0281] 表1:示例性配方和贯通面热导率性能

成分 (以 g 为单位)	C1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
APC1	250	250	-	-	-
APC2	-	-	176	176	176
TCP 015	138	-	-	25	25
TCA 100-200	-	138	100	100	-
CFA 200	-	-	-	-	100
CFA 100	-	-	-	-	-
CFA 50	-	-	-	-	-
Aerosil R-972	-	-	5	5	5
BN 填料体积%	20	20	20	24	24
贯通面热导率 (以 W/m/K 为单位)	0.63	1.21	1.26	1.59	1.34

[0282]

成分 (以 g 为单位)	C2	实施例 5	实施例 6	实施例 7	C3-3M 8940
APC1	-	-	-	-	-
APC2	176	176	176	176	-
TCP 015	25	-	-	20	-
TCA 100-200	-	-	-	-	-
CFA 200	-	40	30	20	-
CFA 100	50	40	30	20	-
CFA 50	50	60	80	80	-
Aerosil R-972	5	5	5	5	-
BN 填料体积%	24	26	26	26	-
贯通面热导率 (以 W/m/K 为单位)	0.98	1.34	1.54	1.44	0.46

[0283] 粘附性能

[0284] 以下表2中示出了本公开的两种示例性导热压敏粘合剂在各种保压时间下的90°剥离测试结果以及在室温下的静态剪切结果。表2还示出了比较例4(后文称为C4)的粘合特

性,其为可商购获得的通用丙烯酸泡沫胶带3M VHB™带材4611。

[0285] 表2:实施例和比较例的粘合特性

[0286]		实施例 3	实施例 6	C4 3M 4611
	90°剥离不锈钢, 20min (以 N/cm 为单位)	9.2	10.5	23.6
	90°剥离不锈钢, 72h (以 N/cm 为单位)	13.0	20.8	39.6
	静态剪切 500g/23℃ (以 min 为单位)	> 10.000	> 10.000	> 10.000