

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 835**

51 Int. Cl.:
C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09783325 .5**
- 96 Fecha de presentación: **23.09.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2281022**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2011**

54 Título: **MASA ADHESIVA TERMOCONDUCTORA.**

30 Prioridad:
01.10.2008 DE 102008049850

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.03.2012

73 Titular/es:
TESA SE
Quickbornstrasse 24
20253 Hamburg, DE

72 Inventor/es:
KEITE-TELGENBÜSCHER, Klaus;
STAIGER, Anja y
MEYER, Florian

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 375 835 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Masa adhesiva termoconductora.

5 Esta invención se refiere a una masa adhesiva termoconductora de elevada cohesividad con una masa polimérica y con partículas de óxido de aluminio, donde la masa polimérica es una masa polimérica esencialmente sin disolvente, a base de acrilato, con un polímero de base de alto peso molecular, y se refiere también al uso de esta masa adhesiva termoconductora para la fabricación de un elemento plano termoconductor. Además la invención hace referencia a un elemento plano termoconductor con una masa adhesiva termoconductora así como a su utilización para el transporte del calor en los aparatos electrónicos. Finalmente la invención se refiere al uso de partículas de óxido de aluminio en una masa adhesiva y a un método para la fabricación de la masa o composición adhesiva.

10 En muchas aplicaciones de la tecnología tiene un importante papel la transmisión controlada del calor. Todas las cuestiones problemáticas elementales conciernen al transporte de la energía térmica (calor) de un lugar de elevada temperatura (fuente de calor) a un lugar de temperatura inferior (sumidero de calor) a consecuencia de una diferencia de temperatura (gradientes de temperatura). Una posibilidad para la transmisión del calor es la conducción del calor; además también es posible una transmisión del calor en el ámbito de un proceso o fenómeno de circulación o flujo convectivo o bien en la forma de radiación calorífica.

15 Las fuentes de calor típicas son, por ejemplo, los componentes electrónicos, que en su funcionamiento desprenden calor, además de los elementos caloríficos de cualquier tipo así como recipientes en los cuales tiene lugar una reacción química exotérmica.

20 Los sumideros de calor típicos son los elementos refrigerantes (como, por ejemplo, cuerpos refrigerantes pasivos, combinaciones de refrigerador-ventilador, refrigerante de agua o elementos Peltier) así como los cuerpos que se deben calentar (por ejemplo, superficies recubiertas de hielo que se deben deshelar como canalones y superficies en el campo de la construcción de automóviles o bien de la aviación y de la astronáutica).

25 Un problema típico es la descarga o derivación de la energía térmica, que se origina con motivo de las resistencias eléctricas de los componentes de una conexión electrónica como el denominado "calor por efecto Joule". Un vaciado o purgado eficaz de la energía calorífica es realmente importante especialmente para los componentes semiconductores como las conexiones integradas, en los cuales un sobrecalentamiento puede tener como consecuencia la destrucción irreversible del componente; como sumideros de calor se emplean frecuentemente los elementos refrigerantes antes mencionados, que están conectados térmicamente al componente (fuente de calor). Una unión conductora térmicamente de este tipo se consigue por medio de una capa intermedia, dispuesta entre la fuente de calor y el sumidero de calor y que mejora la transmisión del calor entre la fuente de calor y el sumidero de calor, de manera que se puede obtener una circulación térmica especialmente grande.

30 En general se emplean pastas conductoras del calor como capas intermedias. Estas se colocan sobre la superficie de los componentes y de los elementos refrigerantes. Estas pastas constan en gran parte de materiales fluidos, es decir de resinas o ceras de bajo peso molecular. Para incrementar la conductividad térmica a estos materiales matriz se añaden aditivos conductores del calor en cantidad suficiente. Este tipo de sistemas son normalmente altamente deformables, para adaptarse a la superficie de la fuente de calor así como a la superficie del sumidero de calor y garantizar con ello un contacto térmico amplio. Sin embargo, las pastas conductoras del calor no son capaces de compensar las fuerzas de tipo mecánico, de manera que además se requiere una fijación mecánica del sumidero de calor a la fuente de calor.

35 Para poder realizar una unión mecánica de la fuente de calor y del sumidero de calor, se prefiere el uso de sistemas adhesivos termoconductores. Estos presentan, en general, mezclas de polímeros con aditivos (los así llamados "compuestos poliméricos"), que se adaptan en lo que se refiere a sus propiedades termoconductoras. Las mezclas poliméricas se preparan normalmente como sistemas adhesivos fluidos o sistemas adhesivos sensibles a la presión. Por medio de este tipo de mezclas poliméricas es especialmente sencillo poner en práctica un aislamiento eléctrico entre la fuente de calor y el sumidero de calor, necesario para muchas aplicaciones, en particular para el sector de la electrónica.

40 Sistemas adhesivos fluidos son, por ejemplo, todos aquellos líquidos o pastas adhesivas termoconductoras. En el caso de adhesivos líquidos se trata de adhesivos que se aplican inicialmente en forma líquida sobre la base de adherencia (imprimación, sustrato de adherencia) y luego se endurecen o solidifican in situ. Para la fabricación de adhesivos líquidos termoconductores se emplean sistemas de matrices poliméricas, que se endurecen química o físicamente (a consecuencia de una reacción de reticulación), junto con aditivos termoconductores.

45 Sin embargo, en el caso de estos adhesivos líquidos termoconductores el inconveniente es que estos se dosifican de forma insatisfactoria y que estos además durante la unión de la fuente de calor y el sumidero de calor presentan

un comportamiento fluido, que no se puede controlar de forma suficiente. Esto tiene como consecuencia que las capas intermedias resultantes no presentan ningún grosor homogéneo y que el material que sobra pueda fluir o aparecer por los cantos de la unión. Además también es una desventaja que la proporción de aditivos termoconductores deba ser relativamente alta en el adhesivo líquido termoconductor, con el fin de lograr una conductividad conductora suficientemente buena de la capa intermedia, lo que por otro lado reducirá considerablemente la resistencia de la unión del adhesivo líquido.

Los sistemas adhesivos sensibles a la presión se conocen, por ejemplo, como etiquetas adhesivas que se pegan por los dos lados, es decir algo así como una cinta o tira adhesiva. Estas presentan una estructura plana de al menos una composición adhesiva y pueden disponer de un soporte permanente o bien no tener soporte. Al utilizar sistemas adhesivos se pueden obtener determinadas capas intermedias, que a consecuencia de su fuerza adhesiva a la correspondiente imprimación, pueden transmitir y descargar fuerzas mecánicas que actúan sobre éstas, sin alterarlas. Sin embargo cuando se ha de conseguir una conductividad térmica especialmente elevada, ésta se obtiene también con sistemas adhesivos con un porcentaje de aditivos termoconductores elevado, lo que de nuevo da lugar a una disminución de la fuerza adhesiva y de la cohesión interna del sistema adhesivo.

Todavía más problemática es la disminución de la cohesión en general, cuando el sistema adhesivo además de una buena capacidad conductora debe estar aislado eléctricamente. En este caso no se emplean sustancias auxiliares especialmente buenas termoconductoras a base de metales como plata, oro, aluminio y cobre y uno se declina por el uso de materiales conductores no metálicos. No obstante, los materiales no metálicos presentan en general una capacidad termoconductoras considerablemente inferior a la de los materiales metálicos, de manera que al utilizar materiales no metálicos la parte de aditivo debe ser superior para que en conjunto se pueda conseguir una capacidad termoconductoras del sistema adhesivo comparable a la capacidad conductora de los materiales metálicos.

Como sustancias auxiliares termoconductoras no metálicas se emplean el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el nitruro de boro (BN). En general se prefiere el primero debido a la buena disponibilidad y a las condiciones económicas favorables en relación con la capacidad termoconductoras que se consigue. Como materiales no metálicos típicos se pueden mencionar, por ejemplo, el dióxido de silicio (SiO_2), boruro de titanio(VI) (TiB_2), nitruro de silicio (Si_3N_4), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de magnesio (MgO), óxido de níquel (II) (NiO), óxidos de cobre (II) (CuO) y hierro(III) (Fe_2O_3). Además se emplean una diversidad de otros materiales no metálicos como materiales termoconductores. Por ejemplo, $ZrO_2(MgO)$, $ZrO_2(Y_2O_3)$, titanato de aluminio (Al_2TiO_5), nitruro de aluminio (AlN), carburo de boro (B_4C), cordierita, carburo de silicio ($SiSiC$) infiltrado con silicio reaccionante, carburo de silicio sinterizado sin presión (SSiC), carburo de silicio presionado en caliente (HPSiC), carburo de silicio presionado isostáticamente en caliente (HIPSiC), nitruro de silicio reaccionante (RBSN), nitruro de silicio sinterizado sin presión (SSN), nitruro de silicio presionado en caliente (HPSN) o nitruro de silicio presionado isostáticamente en caliente (HIPSN).

Como sistema matricial polimérico de un sistema adhesivo (es decir como sus componentes de alto peso molecular) se conocen las composiciones adhesivas basadas en ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico. Este tipo de composiciones adhesivas se caracterizan por una composición térmica y una estabilidad al envejecimiento especialmente elevada. Para poder lograr una resistencia a la unión elevada (en particular una resistencia de corte elevada) las composiciones adhesivas tienen comonomeros con grupos ácidos libres, por ejemplo, ácido acrílico o ácido metacrílico.

Para fabricar una mezcla termoconductoras a partir de un sistema matricial polimérico se mezclan los polímeros del sistema adhesivo con el aditivo termoconductor y a continuación si fuera preciso se aplican sobre el sustrato o sobre un soporte permanente o temporal. Mezclar y aplicar se pueden realizar básicamente en la masa fundida, en solución o en dispersión.

En el caso de una mezcla en solución el sistema matricial polimérico se disuelve totalmente o al menos parcialmente en un medio líquido adecuado, el disolvente (el término "disolvente" se emplea aquí en un sentido funcional y engloba por tanto además de los propios disolventes (por ejemplo, agua, compuestos orgánicos ligeramente volátiles, los llamados "VOC"), monómeros no polimerizados, en los cuales los polímeros son solubles y medios de dispersión.

A continuación se introduce el aditivo agitando en la solución así obtenida. Finalmente se separa el disolvente de la mezcla, lo que debe realizarse a ser posible en su totalidad, para evitar la formación de burbujas en el producto final, que asimismo pueden aparecer al evaporarse el disolvente. Algo similar ocurre en la mezcla en dispersión, en la cual el sistema matricial polimérico se presenta en el disolvente como medio de dispersión no disueltos sino meramente suspendido.

Sin embargo en una mezcla en solución se emplea un aditivo que no es soluble propiamente en el disolvente y cuya densidad es mayor que la densidad de la solución, de manera que se sedimenta el aditivo a consecuencia de la fuerza de gravedad durante el proceso de mezcla. Debido a esta sedimentación la mezcla presenta una distribución desigual del aditivo en la matriz polimérica una vez eliminado el disolvente.

Dicha heterogeneidad de la mezcla termoconductoras se puede evitar cuando la mezcla se lleva a cabo a elevadas

temperaturas en la masa fundida. La temperatura de la mezcla se elige de manera que está cerca de la temperatura de reblandecimiento de al menos una parte del sistema matricial polimérico o bien es superior a ésta. En dichas condiciones el sistema matricial polimérico posee una viscosidad claramente inferior que a temperatura ambiente (comportamiento termoplástico), de manera que es posible una mezcla mecánica con el aditivo que se va añadiendo, tanto en un amasador como en una extrusora.

Puesto que en dicha mezcla no se añade ningún disolvente a la masa fundida (o bien éste se emplea en una cantidad pequeña) no es preciso separar el posible disolvente de la masa adhesiva. Puesto que en un etapa posterior del proceso no se presenta ningún disolvente en la masa adhesiva y allí puede evaporarse, se evita la formación de burbujas en el producto final, que podrían aparecer al evaporarse el disolvente durante su aplicación. Por ello se podrían obtener revestimientos homogéneos incluso en poco tiempo durante la mezcla y aplicación, cuando se aplica una capa gruesa de masa adhesiva.

En general también pueden aparecer problemas al mezclar y aplica la masa fundida, que dificulten o impidan un revestimiento homogéneo, Tal como se ha descrito para el segundo ejemplo comparativo de la EP 0 942 060 B1, puede aparecer una reticulación no deseada en determinados polímeros en el transcurso de la fabricación de las mezclas termoconductoras (formación de gel, gelificación), que tenga como consecuencia un incremento fuerte de la viscosidad y en particular sea especialmente problemático en la mezcla en el caso de la masa fundida. Ciertamente puede producirse una gelificación incluso en la mezcla en solución, pero está se podrá contrarrestar al menos parcialmente eligiendo las concentraciones poliméricas adecuadas. Por el contrario para la mezcla en la masa fundida este fenómeno es especialmente crítico debido a la elevada viscosidad de la mezcla en este proceso, puesto que debido al aumento extraordinariamente elevado de la viscosidad se dificulta el posterior manejo de la mezcla o bien se impide en su totalidad, de manera que en este tipo de composiciones no se puede fabricar una etiqueta adhesiva de la masa fundida.

El problema de una gelificación aparece especialmente al añadir óxido de aluminio a un polímero fundido, de manera que durante la mezcla se observa una reticulación rápida del polímero. Al utilizar óxido de aluminio como aditivo termoconductor en general no es posible mezclar la masa adhesiva en la masa fundida y/o aplicarla, por lo que se debe ablandar sobre otro material auxiliar o aditivo termoconductor; esto es un inconveniente tanto por cuestiones ecológicas como económicas.

Un cometido de la presente invención consiste pues en disponer de una composición adhesiva termoconductor que al mismo tiempo sea aislante eléctricamente, que no presente estos inconvenientes, que ofrezca en particular un buen contacto térmico con la superficie de una fuente de calor y/o de un sumidero de calor y que además sea fácilmente manejable.

Este cometido se ha resuelto sorprendentemente mediante una composición adhesiva termoconductor altamente cohesiva del tipo mencionado al principio, en la que el polímero de base presenta una masa molecular media M_w de al menos 500.000 g/mol y en la que las partículas de óxido de aluminio equivalen a un porcentaje superior al 95% en peso de alfa-óxido de aluminio, en particular del 97% en peso o más. En los ensayos se ha averiguado que incluso a elevadas temperaturas se puede evitar de forma eficaz una gelificación de la matriz polimérica cuando se emplea óxido de aluminio, que consta prácticamente en su totalidad de alfa-alúmina (óxido de aluminio romboédrico o trigonal; aproximadamente en forma de corindón) y presenta solamente una parte muy pequeña de otras modificaciones, por ejemplo, gamma-alúmina cúbica (tierra de diatomeas activa), óxido de aluminio amorfo o si fuera preciso el llamado "beta-alúmina" ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$). Incluso en el caso de partículas de óxido de aluminio que únicamente contienen un 95% en peso de alfa-alúmina, se ha observado una gelificación o reticulación del polímero incluso durante la manipulación de las partículas de alúmina en la masa fundida, de manera que la masa adhesiva formada se puede aplicar como una capa homogénea no deformable.

En base a los resultados de los ensayos experimentales se presupone que el efecto conforme a la invención del alfa-alúmina con la fase polimérica se atribuye a una interacción mínima frente al beta-alúmina y gamma-alúmina, de manera que no se forma ninguna estructura superior de varias moléculas poliméricas. Para un porcentaje de gamma-alúmina (y/o si se diera el caso de beta-alúmina) inferior al 5% en peso respecto a la masa total de partículas de alúmina (lo que corresponde a un contenido en alfa-alúmina superior al 95% en peso) sobre el volumen de masa adhesiva no se puede formar una estructura o red percolante, de manera que se evita una gelificación completa.

De este modo es posible evitar una reticulación o gelificación prematura de los componentes poliméricos basados en el ácido acrílico o metacrílico o en sus ésteres en la masa adhesiva termoconductor, que puedan aparecer en el agregado mixto y ello conduzca a un incremento de la viscosidad. Teniendo en cuenta un elevado porcentaje de alfa-alúmina las mezclas formadas se pueden manejar con bastante holgura.

Aquí existen algunos sistemas adhesivos, en los cuales el problema del aumento de viscosidad es especialmente notable, porque en éstos se produce fácilmente una gelificación de la matriz polimérica. Por este motivo se ha preferido el empleo del concepto conforme a la invención para este tipo de masas adhesivas fácilmente gelificantes.

La ulterior gelificación en polímeros que contienen grupos ácidos o grupos hidroxilo libres es ciertamente problemática, puesto que en estos la interacción con el óxido de aluminio es fuerte. Por eso el efecto preferido de la presente

invención es tan importante en estos sistemas.

5 Frecuentemente se produce una gelificación cuando la masa polimérica está formada por unidades monoméricas que son al menos ligeramente ácidas, como los acrilatos, metacrilatos, sus ésteres y derivados, en particular aquellas unidades monoméricas que existan en la masa polimérica en una proporción elevada del 50% como mínimo, respecto a la masa polimérica de la composición adhesiva. Este tipo de composiciones adhesivas se pueden emplear principalmente cuando se va a trabajar con una viscosidad especialmente elevada. La consecuencia de ello es que el concepto conforme a la invención se ve favorecido incluso en composiciones adhesivas de elevada cohesividad con este tipo de composiciones.

10 También se llega a una rápida gelificación cuando el polímero de base de la composición polimérica presenta una masa molecular media elevada M_w de cómo mínimo 500.000 g/mol, en particular superior a 1.000.000 g/mol, de forma que la presente invención es especialmente importante en este tipo de composiciones adhesivas.

15 Es especialmente conveniente que las partículas de óxido de aluminio se presenten en la composición adhesiva termoconductora altamente cohesiva en un porcentaje de cómo mínimo un 20% en peso y como máximo un 90% en peso, respecto a la masa de partículas de óxido de aluminio en la composición adhesiva. De este modo se garantiza que la masa adhesiva presente una fuerza adherente suficiente con una cohesión interna al mismo tiempo elevada y una buena conducta termoconductora. Para un contenido entre el 40 y el 80% en peso se consigue un buen compromiso respecto al transporte del calor y a la adhesividad. Esto se atribuye por un lado a la elevada capacidad termoconductora de este tipo de composiciones adhesivas termoconductoras, y por otro lado también a una cohesión interna suficientemente elevada de la matriz polimérica en estas condiciones, que permite un contacto térmico fiable con las superficies de la fuente de calor y del sumidero de calor bajo una carga mecánica.

20 Sin embargo, pueden ser preferibles aquellas composiciones adhesivas termoconductoras que contengan partículas de alúmina en un porcentaje de al menos un 20% y como máximo un 40% en peso, es decir que permitan fabricar composiciones adhesivas con una potencia adhesiva especialmente elevada, o bien aquellas que contengan partículas de óxido de aluminio en un porcentaje del 80% en peso hasta del 90% en peso, cuando se requiere una capacidad termoconductora especialmente elevada.

25 Además es especialmente apropiado que las partículas de óxido de aluminio presenten una superficie específica de cómo máximo $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente inferior a $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$. En el caso de sustancias auxiliares con superficies específicas inferiores a $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ se ha observado que éstas tienen una capacidad termoconductora claramente superior a la de las sustancias auxiliares del mismo material que presentan una superficie específica mayor. Como consecuencia de ello, el empleo de este tipo de partículas permite conseguir una capacidad termoconductora globalmente elevada con una cantidad mínima de óxido de aluminio en la composición adhesiva. Con ello la masa adhesiva puede tener una fracción polimérica superior y por lo tanto una mejor cohesividad y adhesividad.

30 En particular es una ventaja para la cohesión que las partículas de óxido de aluminio se incorporen a las partículas primarias. En este caso las partículas de óxido de aluminio presentan una superficie irregular que no es lisa. De ese modo la fase polimérica puede penetrar al menos en parte en las partículas de óxido de aluminio, de manera que se consiga una cohesión interna especialmente elevada. Por cuestiones de geometría de los poros es preferible que las partículas primarias tengan un diámetro medio de al menos $1 \mu\text{m}$ o bien $2 \mu\text{m}$, puesto que de este modo se obtendrán composiciones adhesivas termoconductoras buenas, cuya cohesión incluso a altas temperaturas a las que la viscosidad de la matriz polimérica disminuya, se mantenga elevada para garantizar una unión global estable.

35 Además es preferible que las partículas presenten un diámetro medio de unos $2 \mu\text{m}$ hasta $500 \mu\text{m}$, en particular de unos $2 \mu\text{m}$ hasta $200 \mu\text{m}$ o ciertamente del orden de unos $40 \mu\text{m}$ hasta $150 \mu\text{m}$. Debido a esta formación de óxido de aluminio mejora considerablemente el contacto térmico con la fuente de calor y el sumidero de calor, puesto que las partículas son por un lado suficientemente pequeñas para adaptarse con exactitud a la forma de la superficie de la fuente de calor y del sumidero de calor, y por otro lado suficientemente grandes para alcanzar una conductividad térmica elevada, sin que la cohesión interna de la masa adhesiva se vea perjudicada.

40 Del estado de la técnica se sabe que no es apropiado para las composiciones adhesivas convencionales emplear una masa polimérica revestida de la masa fundida con un contenido en disolvente inferior al 0,1% en peso. Para este tipo de masas poliméricas la viscosidad es relativamente elevada sin que aparezca gelificación, de manera que un incremento adicional de la viscosidad a consecuencia de la gelificación propiamente puede impedir la transformación de la masa adhesiva cuando la cantidad de gelificación es mínima. Por lo tanto incluso en sistemas pobres en disolvente resulta una ventaja el uso conforme a la invención de partículas que constan predominantemente de partículas a base de alfa-alúmina.

45 Dicha composición adhesiva pobre en disolvente tiene la ventaja de que se puede aplicar en forma de capas sin que se formen engorrosas burbujas en la masa adhesiva. La formación de burbujas aparece habitualmente en las composiciones adhesivas en solución y/o aplicadas, al evaporar el disolvente residual, de manera que no solo se altera o daña la imagen óptica sino que también se reduce la superficie disponible para un transporte eficaz del calor y disminuye además la cohesión y adhesión de la masa adhesiva.

Otra utilización favorable del concepto conforme a la invención hace referencia a la composición adhesiva termoconductoramente altamente cohesiva descrita con anterioridad, que se obtiene en un método en el cual se ablanda térmicamente sin añadir disolvente la masa polimérica libre de disolvente, a la masa ablandada se añaden partículas de óxido de aluminio y la masa polimérica ablandada y las partículas de óxido de aluminio se mezclan mecánicamente unas con otras. La composición adhesiva que se obtiene es especialmente pobre en disolvente, lo que tiene las ventajas ya mencionadas.

En un método para la fabricación de una composición adhesiva termoconductoramente altamente cohesiva es preferible que la masa polimérica esencialmente pobre en disolvente contenga un polímero de base de alto peso molecular, a base de acrilatos y que se ablande térmicamente sin añadir disolvente. A esta masa polimérica ablandada se añadirán partículas de óxido de aluminio con una proporción en alfa-alúmina superior al 95% en peso (respecto a la masa de partículas de alúmina) y se mezclarán mecánicamente.

Además la presente invención ofrece la aplicación o el uso de partículas de alúmina, que constan de más de un 95% en peso de alfa-alúmina, en una composición adhesiva. En primer lugar esta aplicación facilita la fabricación de composiciones adhesivas pobres en disolvente con un contenido elevado en óxido de aluminio como aditivo termoconductor, con las cuales se puede conseguir una elevada cohesión y adhesión y al mismo tiempo una buena termoconductividad.

Conforme a otro aspecto de la presente invención se dispone de un elemento plano termoconductor, que presenta una masa adhesiva termoconductoramente altamente cohesiva con la composición anteriormente descrita. Con ayuda de este elemento plano termoconductor se puede introducir una capa intermedia de forma especialmente simple entre una fuente de calor y un sumidero de calor, de manera que la capa intermedia derive eficazmente el calor formado en la fuente de calor. Por consiguiente la presente invención permite además la utilización de la masa adhesiva mencionada para fabricar un elemento plano termoconductor, de manera que se fabrica un elemento plano termoconductor de forma sencilla, que se puede unir sin problemas y sin el requisito de otro medio de fijación a la superficie de las fuentes de calor y sumideros de calor y allí crear una unión estable.

Finalmente se ha propuesto la utilización de una masa adhesiva termoconductoramente altamente cohesiva para el transporte del calor dentro de los aparatos electrónicos, de manera que gracias a la elevada fiabilidad de esta masa adhesiva así como al buen contacto térmico entre la fuente de calor y el sumidero de calor se pueda contrarrestar eficazmente la alteración de los componentes del aparato electrónico a consecuencia de un sobrecalentamiento local.

La presente invención se refiere pues en general a las masas adhesivas. Como masas adhesivas se conocen aquellas masas que a temperatura ambiente incluso bajo una presión ligeramente débil permiten una adherencia duradera con el sustrato. La adherencia de las masas adhesivas se basa entre otras cosas en las propiedades adhesivas de la correspondiente masa adhesiva.

Como adhesión se entiende el efecto físico que ejerce una cohesión en la superficie límite de dos fases puestas en contacto debido a las interacciones intermoleculares que allí se producen. La adhesión define por tanto la adherencia de la masa adhesiva a la superficie del sustrato y se puede determinar como la adherencia de agarre (el llamado "tack") o bien como fuerza adhesiva. Para influir con fuerza en la adhesión de una masa adhesiva se añaden frecuentemente plastificantes y/o resinas que incrementan la fuerza adhesiva (los llamados "tackifier").

Por cohesión se entiende normalmente el efecto físico que tiene como consecuencia la cohesión interna de una sustancia o mezcla de sustancias debido a las interacciones intermoleculares y/o intramoleculares. Las fuerzas de cohesión determinan por tanto la viscosidad y la capacidad de flujo de la masa adhesiva, que se pueden determinar también como viscosidad y el tiempo de cizallamiento. Para incrementar con éxito la cohesión de una masa adhesiva, esta se somete frecuentemente a una reticulación adicional, donde a la masa adhesiva se añaden componentes reactivos (y por tanto reticulables) o bien otros reticulantes químicos y/o la masa adhesiva se somete a un tratamiento posterior de radiación actínica (rica en energía), por ejemplo luz ultravioleta o rayos de electrones.

Las propiedades técnicas adhesivas de una masa adhesiva se determinan en primer lugar a partir de la proporción de propiedades adhesivas y cohesivas. Así por ejemplo es importante para algunas aplicaciones que las masas adhesivas sean altamente cohesivas, es decir dispongan de una cohesión interna elevada, mientras que para otras aplicaciones se requiere una adhesión especialmente elevada. A las masas adhesivas se les pueden añadir mecanismos de reticulación o solidificación químicos o físicos.

Como masa adhesiva altamente cohesiva se entiende aquella masa adhesiva que incluso sin posterior reticulación ya presenta en un estado no reticulado una viscosidad elevada. Como viscosidad elevada se entiende una viscosidad compleja superior a 200 Pa*s o en particular mayor de 1000 Pa*s, en un sentido estricto ciertamente una viscosidad mayor de 10.000 Pa*s (determinable con un viscosímetro de rotación a 10 rad/s y 110°C). Naturalmente de esto no se deduce que dicha masa adhesiva altamente viscosa tras su aplicación a un sustrato o a un soporte se haya sometido a una reacción de reticulación posterior, para incrementar la viscosidad inicialmente ya elevada.

Como masa adhesiva termoconductoramente en el sentido de la presente invención se entiende cualquier masa adhesiva adecuada que tiene una elevada conductividad térmica. La conductividad térmica de una sustancia se determina por

5 medio de la velocidad con la cual se amplía un calentamiento local de la sustancia y lo que equivale por tanto a la capacidad de la sustancia para transportar energía térmica por medio de la conducción térmica en forma de calor. La conductividad térmica se cuantifica normalmente como una constante de material dependiente de la temperatura, es decir como la conductividad térmica (específica) o bien el coeficiente de conductibilidad térmica, que viene representado por el signo λ (lambda), l , k o K (Kappa) y por la unidad $W/(K.m)$. Por elevada conductividad térmica se entiende una conductividad térmica que es mayor que la conductividad térmica de la mezcla de agua/etilenglicol (60/40) empleada frecuentemente como soporte de calor (medio de transporte del calor) en la técnica de la energía, que a 25°C es mayor de 0,44 W/mK .

10 Además esta composición debería tener propiedades constantes en el tiempo como composición adhesiva y mantenerse inerte en unas condiciones concretas de aplicación (en particular en el margen de temperatura de uso), de manera que no tuvieran lugar procesos de desintegración química imprevisibles. Esto implica sin embargo que en una composición adhesiva pueda ocurrir una paulatina degradación de la composición a consecuencia del uso frecuente, como la que se produce en los conocidos sistemas de transporte de calor fluido. Además en una composición adhesiva conforme a la invención puede producirse una alteración química importante, es decir una reticulación para el incremento de la cohesión tras aplicar la masa adhesiva a la superficie de un soporte, la fuente de calor o el sumidero de calor, así como un paso de fases previsible dentro de la masa adhesiva para lograr un registro o archivo latente del calor.

20 La masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva incluye según la invención al menos partículas de óxido de aluminio como aditivos termoconductores así como una masa polimérica. Siempre que la masa polimérica contenga un polímero de base de alto peso molecular a base de acrilatos, se emplearán como masas poliméricas todos los polímeros conocidos y adecuados sin excepción alguna así como las mezclas de estos polímeros y/o con otras sustancias auxiliares, que sean resistentes químicamente en el correspondiente campo de aplicación. A este grupo pertenecen tanto las ceras como las resinas poliméricas de bajo peso molecular así como las masas poliméricas de alto peso molecular y los polímeros técnicos. Entre estos se encuentran por ejemplo los polímeros a base de cauchos naturales, cauchos sintéticos y/o siliconas, en particular los polímeros a base de acrilatos y/o metacrilatos.

30 Para evitar las burbujas en la aplicación en forma de capas o en el transcurso de una posterior aplicación esta masa polimérica debe estar libre de disolvente. Por una masa polimérica sin disolvente se entiende una masa polimérica que presenta un contenido en disolventes de bajo peso molecular (VOC) inferior al 0,5% en peso, o bien inferior al 0,1%. Una masa polimérica sin disolvente debería además contener como máximo un 5% en peso de disolvente durante todo el proceso de mezcla y aplicación. Un contenido inferior demuestra resultados todavía mejores en cuanto a una utilización sin burbujas, pero en la práctica no se puede llevar a cabo ya que muchos polímeros, en particular algunos acrilatos, se pueden fabricar exclusivamente en solución y por tanto no se pueden emplear sin disolvente desde el punto de vista técnico, sino que únicamente como polímero básicamente libre de disolvente.

35 En lo que se refiere a evitar las burbujas es realmente una ventaja que además de que la masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva se configure sin disolvente, o con un contenido extraordinariamente bajo en disolvente (compuestos orgánicos volátiles, agua y similares), en particular inferior al 0,05% en peso o algo inferior al 0,01% en peso, respecto al peso total de la masa adhesiva, de manera que se obtenga una masa adhesiva esencialmente libre de disolvente con partículas de óxido de aluminio si se utiliza la técnica conforme a la invención.

40 La masa polimérica contiene un polímero de base altamente molecular a base de acrilatos. Como polímero de base de una mezcla polimérica se conoce un polímero, cuyas propiedades dominan algunas o bien todas las propiedades de la mezcla polimérica completa, de manera que no se excluye que las propiedades de la masa polimérica puedan verse influidas por el uso en la composición de sustancias auxiliares o aditivos o bien por otros polímeros. En particular esto puede significar que el porcentaje de polímero de base en la masa total de la fase polimérica sea superior al 50% en peso. La masa polimérica contiene únicamente un único polímero, por lo que naturalmente este polímero es el polímero de base.

50 Según la invención el polímero de base de ser un polímero de alto peso molecular, es decir debe presentar una masa molecular (masa molar) superior a 100.000 g/mol (lo que equivale a una masa molecular media de al menos 100 kD). Preferiblemente el polímero de base presenta una masa molecular de al menos 500.000 g/mol , a ser posible superior a 1.000.000 g/mol . Como masa molecular empleada en relación con estos polímeros se entiende la media por peso M_w de la masa molecular.

55 El polímero de base es aquí un polímero a base de acrilato. Esto significa que el polímero de base de la masa polimérica está compuesto por más del 50% de unidades monoméricas (respecto al número de unidades monoméricas contenidas en el polímero de base), cuya estructura química puede derivar de la estructura del ácido acrílico, es decir, del ácido acrílico, ácido metacrílico o bien de sus derivados sustituidos o no sustituidos. Preferiblemente no solamente el polímero de base de la masa polimérica sino que toda la masa polimérica en sí está compuesta por una parte predominante, es decir hasta un 50% o más, de unidades monoméricas, que se derivan del ácido acrílico, a saber de los acrilatos, metacrilatos, sus ésteres y derivados de los mismos.

En el sentido de esta invención se pueden emplear también polímeros a base de ácido acrílico y/o metacrílico, por

ejemplo, aquellos a base de ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico y/o derivados de los mismos, puesto que estos son especialmente estables al envejecimiento y por tanto resisten a largo plazo los procesos reiterados de transporte del calor. Son especialmente adecuados los polímeros a base de acrilatos, que se obtienen por polimerización radical y que al menos parcialmente se basan en un monómero acrílico de fórmula general $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$, donde R^1 es H o bien un radical CH_3 y R^2 se elige del grupo de radicales alquilo C_1 hasta C_{30} saturados, no ramificados o ramificados, sustituidos o no sustituidos (preferiblemente los radicales alquilo C_2 hasta C_{20} , los radicales alquilo C_4 hasta C_{14} o bien los radicales alquilo C_4 hasta C_9), pero también pueden representar el H.

Ejemplos específicos sin querer limitarse a esto son el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo y sus isómeros ramificados, por ejemplo, el acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo y acrilato de 3,5-dimetiladamantilo.

Además el polímero de base puede contener unidades monoméricas con grupos ácidos libres y/o grupos hidroxilo libres, puesto que con estos se puede conseguir una cohesión especialmente elevada. Como grupos ácidos libres se tienen en cuenta todos los grupos que actúan como ácidos de Lewis. Este contiene aquellos grupos que equivalen propiamente a los ácidos Brønsted, de los cuales se pueden desintegrar protones. Puede tratarse, por ejemplo, de grupos carboxilo ($-\text{COOH}$), grupos de ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), grupos de fosfonatos ($-\text{PO}_3\text{HR}$, donde R es H o un radical orgánico), grupos de ácido fosfórico ($-\text{OPO}_3\text{HR}$, donde R es H o un radical orgánico), grupos de ésteres de ácido sulfúrico ($-\text{OSO}_3\text{H}$), grupos de ésteres de ácido bórico ($-\text{OBO}_3\text{HR}$) donde R es H o un radical orgánico), grupos de ésteres carbonatados ($-\text{OCO}_2\text{H}$), o bien los correspondientes compuestos tío- de los grupos existentes. Ejemplos de ellos son el ácido acrílico, ácido metacrílico así como los metacrilatos de hidroxietilo, sin limitarnos a ellos.

Estos polímeros pueden contener al menos un tipo de monómeros acrílicos además de otros comonómeros, que preferiblemente se polimerizarán con al menos un monómero acrílico, es decir compuestos de vinilo con grupos funcionales, anhídrido de ácido maleico, estireno, compuestos de estireno, acetato de vinilo, acrilamidas, fotoiniciadores funcionalizados con dobles enlaces y similares.

De acuerdo con la invención la masa polimérica sirve como matriz para las partículas de óxido de aluminio, que se emplean como aditivos termoconductores. Como aditivos se entiende básicamente aquella sustancia que se añade a los componentes poliméricos (la fase polimérica, matriz polimérica) de la masa adhesiva, para influir en las propiedades y funcionalidad de la masa adhesiva. Como aditivo termoconductor sirve cualquier aditivo que presente propiamente una elevada termoconductividad y, al introducirse en una matriz polimérica incrementa la capacidad térmica de la mezcla.

El porcentaje de partículas de óxido de aluminio en la masa adhesiva puede ser como mínimo preferiblemente de al menos un 20% en peso y de un 90% en peso como máximo, en particular de al menos un 40% en peso y de un 80% en peso como máximo.

Como aditivos termoconductores se emplean en general todos los óxidos de aluminio en partículas (Al_2O_3), que son miscibles con el polímero. De acuerdo con la invención el porcentaje en alfa-alúmina es superior al 95% en peso o bien superior al 97% en peso. Consecuentemente, el porcentaje en otras modificaciones del óxido de aluminio (es decir en gamma-alúmina o en alúmina amorfa, si fuera preciso sin ser un óxido de aluminio desde el punto de vista químico, en beta-alúmina) son también inferiores al 5% en peso o bien al 3% en peso.

De acuerdo con la presente invención el óxido de aluminio se presenta en forma de partículas. Como partículas se entiende cualquier acumulación de materia que consta de cuerpos de materia delimitados unos de otros, cuyas dimensiones exteriores son muy pequeñas, es decir polvo, polvoreo que incluye polvo fino, coloides incluyendo soles, aerosoles y similares. Para la definición de una partícula no es preciso que ésta tenga una determinada estructura interna, una determinada cristalinidad, un determinado factor de forma o una forma externa regular o irregular. Sin embargo, es preciso conforme a la invención que en total más del 95% en peso de las partículas de alúmina sean de alfa-alúmina.

En lo que se refiere a una limitación de las dimensiones externas de estas partículas puede ser importante que se empleen únicamente aquellas partículas que tengan un diámetro medio comprendido entre 2 y 500 μm , en particular del orden de 2 hasta 200 μm o bien ciertamente entre 40 y 150 μm . Como diámetro medio se entiende un diámetro de partícula promediado como medio de masa o de número sobre una distribución de tamaños de partícula, donde este diámetro de partícula puede ser idéntico en el caso de meramente un único tamaño de partícula (es decir una sustancia monodispersa) al único tamaño de partícula. En lugar de éste el diámetro de partícula medio se puede averiguar como el valor D50, es decir como aquel diámetro de partícula, por debajo y por encima del cual se encuentran respectivamente el 50% de las partículas dentro de la distribución de tamaños. Aquí como diámetro de partícula se emplea el diámetro medio averiguado para una partícula, que en el caso de partículas moldeadas de forma irre-

gular se encuentra entre el diámetro máximo y el diámetro mínimo de las partículas.

Los tamaños de partículas así como sus distribuciones se pueden averiguar utilizando los métodos habituales, es decir con ayuda de un análisis de las imágenes microscópicas (por ejemplo, imágenes que se obtienen del microscopio óptico, lo que incluye el ultramicroscopio, del microscopio electrónico o del microscopio electrónico reticulado) de la difracción o dispersión de la radiación electromagnética (es decir difracción o dispersión láser o bien difracción/dispersión por rayos X, lo que incluye la dispersión del ángulo pequeño), de las mediciones de la sedimentación, por medio de una ultracentrífuga y similares.

Las partículas de alúmina pueden tener cualquier configuración, es decir tratarse de partículas compactas o porosas. Para una conductividad térmica especialmente buena puede ser una ventaja que las partículas presenten una superficie específica respecto a la masa de $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ o menor, preferiblemente algo inferior a $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Como superficie específica de las partículas se entiende la totalidad de todas las superficies contenidas en el volumen de prueba, de manera que no solamente cuente la limitación externa de las partículas (superficie exterior o superficie geométrica, que también es visible desde fuera), sino también la superficie de dentro de las partículas, es decir las superficies límite dentro de los espacios huecos interiores, los canales, poros y similares. En cuestión se hace referencia a la superficie específica de la partícula respecto a la masa, es decir la superficie que presenta una masa de 1 g en una cantidad de prueba. Normalmente este tipo de superficies específicas se determina mediante el método de sorción (determinación BET), en el cual se investiga la adsorción y desorción de un gas de una sonda (en general nitrógeno, helio o mercurio) en la superficie accesible de la muestra.

Además puede ser importante el empleo de partículas que por un lado estén compuestas por partículas primarias. Una partícula primaria es una partícula con un diámetro muy pequeño, que por ejemplo es casi cristalina (cristalita) o amorfa, a partir de la cual se construyen grandes estructuras y en el presente caso la partícula. Las partículas pueden ser policristalinas (es decir, si las partículas primarias presentan una distribución espacial distinta como dominios cristalinos) o bien poseen una estructura cristalina superior.

Las partículas construidas a partir de partículas primarias pueden presentarse como una acumulación espacial cualquiera de muchos individuos más pequeños unidos por fuera y por dentro, por ejemplo como la asociación no soldada de partículas primarias almacenadas unas junto a otras en extremos y cantos, cuya superficie global sea casi idéntica a la suma de superficies individuales, o bien como unión soldada de partículas primarias almacenadas en forma plana sobre las superficies laterales, cuya superficie es inferior a la suma de las superficies de las partículas primarias, es decir como aglomerados, agregados, asociados, coacervados, floculados, conglomerados y similares.

Estas partículas primarias pueden presentar de forma opcional un diámetro medio de al menos $1 \mu\text{m}$, en particular de al menos $2 \mu\text{m}$. En lo que se refiere al diámetro de las partículas se entiende como diámetro medio un diámetro de partículas primarias medio como masa media o cifra media sobre una distribución de tamaños de las partículas primarias. El diámetro de las partículas primarias es el diámetro medio determinado con algunas partículas primarias, que se sitúa entre el diámetro máximo y el diámetro mínimo de las partículas primarias.

Si las partículas primarias tienen el tamaño anteriormente descrito, dan lugar a estructuras espaciales huecas (poros) al almacenar las partículas primarias una junto a otra. Estas son muy grandes, de manera que la matriz polimérica puede penetrar al menos parcialmente en las partículas, llenando así una parte del espacio entre dos partículas primarias colindantes. Sin embargo, no es de esperar un recubrimiento completo de la superficie existente en el interior de las partículas en estas circunstancias, puesto que en el particular en el caso de diámetros pequeños de poros la presión capilar dentro de estos poros puede ser muy grande, de manera que dentro de las partículas pueden existir trozos de la superficie de partículas no recubiertos por la masa polimérica y por tanto libres.

Naturalmente una masa adhesiva termoconductor puede además incluir otros componentes y/o sustancias aditivas como por ejemplo, sustancias auxiliares, pigmentos, aditivos reológicos, aditivos para la mejora de la adherencia, plastificantes, resinas, elastómeros, antioxidantes, medios fotoprotectores, absorbentes de rayos UV así como otros aditivos, por ejemplo, medios secantes (zeolita de criba molecular o bien óxido de calcio), mejorantes de fluidez, fluyentes, reticulantes así como tensoactivos o catalizadores, otros materiales de relleno termoconductores así como materiales de relleno que almacenan calor.

Como aditivos se pueden emplear todos los aditivos sólidos triturados finos, por ejemplo, creta, carbonato de magnesio, carbonato de zinc, caolín, sulfato de bario, dióxido de titanio o bien óxido de calcio. Otros ejemplos son el talco, la mica, el ácido silícico, los silicatos o bien el óxido de zinc. Naturalmente también se pueden emplear mezclas de las sustancias mencionadas.

Los pigmentos empleados pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Se cuestionan todo tipo de pigmentos colorantes orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, los pigmentos blancos como el dióxido de titanio (para mejorar la estabilidad frente a la luz y a los rayos UV) o bien los pigmentos metálicos. En el uso de pigmentos metálicos o bien de otros aditivos metálicos o de materiales soporte en general hay que tener en cuenta que estos componentes metálicos al ser empleados en un elemento plano termoconductor aislado eléctricamente con una resistencia a la perforación eléctrica elevada no pueden ser previstos por todo el grosor del elemento plano, sino que el elemento plano debe estar configurado al menos en una zona parcial en forma de capas completamente aislantes desde el

punto de vista eléctrico.

Ejemplos de aditivos reológicos son los ácidos salicílicos pirógenos, los silicatos en capas (por ejemplo, bentonita), el polvo de poliamida de elevado peso molecular o bien el polvo a base de derivados de aceite de ricino.

5 Los aditivos para la mejora de la adherencia pueden ser por ejemplo sustancias de los grupos de poliamidas, epóxidos o silanos. La mejora que aquí se obtiene de la adherencia hacer referencia tanto a la adherencia de la masa adhesiva a un sustrato de unión o a un soporte, como también a la adherencia interna de la matriz polimérica a las partículas de alúmina.

10 Ejemplos de plastificantes para la mejora de la capacidad de unión son los ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido adipínico así como ésteres de otros ácidos dicarboxílicos acíclicos, ésteres de ácidos grasos, ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos, ésteres de ácidos alquilsulfónico del fenol, aceites minerales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, sustancias hidrocarbonadas, cauchos líquidos o semisólidos (por ejemplo, cauchos de nitrilo o cauchos de poliisopreno), polimerizados líquidos o semisólidos de buteno y/o isobuteno, ésteres de ácido acrílico, éter de polivinilo, resinas blandas y líquidas a base de materias primas, que también representan la base de las resinas plastificantes. Lanolina y otras ceras, siliconas así como plastificantes poliméricos como poliésteres o poliuretanos.

15 La fórmula de las composiciones adhesivas termoconductora altamente cohesiva con los demás componentes como, por ejemplo, sustancias auxiliares y plastificantes, pertenece asimismo al estado de la técnica.

20 Para optimizar las propiedades técnicas de adherencia se pueden añadir resinas a las masas adhesivas conforme a la invención. Las resinas que se añaden (resinas que incrementan la fuerza adhesiva) son sin excepción alguna, todas las resinas ya conocidas y descritas en la literatura. Se mencionan las resinas de pino, resinas de indeno y de colofonia, sus derivados y sus sales esterificadas, polimerizadas, hidratadas, desproporcionadas, las resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, las resinas de terpeno y las resinas de fenol de terpeno así como las de C₅- hasta C₉ y otras resinas hidrocarbonadas. Cualquier combinación de éstas y otras resinas también se pueden emplear para ajustar las propiedades de la composición adhesiva resultante tal como se desee. En general, se pueden emplear todas las resinas (solubles) compatibles con el correspondiente polímero de base, en particular las atribuidas a todas las resinas hidrocarbonadas alifáticas, aromáticas, alquilaromáticas, resinas hidrocarbonadas a base de monómeros puros, resinas hidrocarbonadas hidratadas, resinas hidrocarbonadas funcionales así como resinas naturales.

30 Otra configuración preferida del elemento plano se puede conseguir mediante la adición de un material de relleno termoconductor a al menos una de las capas. Como material de relleno termoconductor se entiende en este caso aquel material de relleno con una elevada capacidad térmica, en particular con una capacidad térmica superior a 0,7 J/gK. A consecuencia de la acción térmica de dichas sustancias se puede lograr un transporte homogéneo del calor. Los materiales de relleno con elevada capacidad calorífica son los que se prefieren y son compuestos de aluminio, boro, calcio, hierro, grafito, cobre, magnesio o compuestos de las sustancias ya mencionadas, en particular, de cloruro de aluminio, carbonato de calcio, cloruro de calcio, sulfato de cobre, magnetita, hematita, carbonato de magnesio y cloruro de magnesio.

35 Como material de relleno que almacena calor se prefiere el empleo de un material para cambio de fase (el así llamado "Phasen Change Material"). Con ayuda de estos materiales es posible conseguir puntas de efecto tampón en la corriente de calor. Se pueden emplear todos los materiales para cambio de fase conocidos por el experto como acumuladores de calor latente, por ejemplo, sales o ceras de parafina de bajo punto de fusión.

40 Las masas adhesivas conforme a la invención pueden emplearse sorprendentemente para fabricar un elemento plano termoconductor. En este caso el elemento plano al que se hace referencia es cualquier configuración habitual y adecuada con una extensión esencialmente plana. Estas se pueden configurar de forma distinta, es decir, como láminas, cintas, etiquetas. Los elementos planos así obtenidos pueden encontrarse sobre un soporte permanente o bien no disponer de soporte.

45 Para la fabricación de la masa adhesiva conforme a la invención se emplean sin excepción alguna todos los métodos adecuados y conocidos, que preferiblemente se llevan a cabo sin disolvente. Así por ejemplo, se mezcla un polímero con el material de relleno o materiales de relleno en un agregado de mezcla convencional como sustancia sólida o en la masa fundida, en un amasador o bien en una extrusora de dos tornillos.

50 Para la fabricación de los elementos planos conforme a la invención se necesitan también sin excepción alguna todos los métodos adecuados y conocidos. Así se pueden fabricar disposiciones en forma plana de masas adhesivas termoconductoras del elemento plano conforme a la invención con los métodos usuales para fabricar elementos planos poliméricos conforme al estado de la técnica. Para ello se cuenta con la extrusión de láminas planas, la extrusión de film soplado, el proceso de calandrado, el revestimiento a base de masa fundida o de una etapa previa monomérica o prepolimérica del polímero.

55 Un método para fabricar una masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva contiene por tanto las siguientes

5 tres etapas, es decir una primera etapa, en la que una masa polimérica básicamente sin disolvente que contiene un polímero de base de alto peso molecular, a base de acrilato, se ablanda térmicamente sin añadir disolvente; una segunda etapa, en la que a la masa polimérica ablandada se añade un porcentaje de alfa-álumina superior al 95% en peso, y una tercera etapa o fase, en la que la masa polimérica ablandada y las partículas de alúmina se mezclan mecánicamente unas con otras, por lo que las tres etapas se llevan a cabo sin utilizar disolvente. De este modo es posible obtener una masa o composición adhesiva altamente cohesiva, que presente un contenido especialmente bajo en disolvente.

10 Para la fabricación de los elementos planos se puede extender por ejemplo la masa adhesiva termoconductora en forma de capas, es decir, sobre un soporte permanente o bien sobre un soporte preparado de forma temporal (el llamado "alineador del proceso"), que durante el procedimiento o bien posteriormente al final del proceso, se separa del elemento plano. Se emplea un soporte permanente, por lo que es preferible que éste tenga una capacidad térmica elevada, conteniendo asimismo materiales de relleno termoconductores. Alternativa o adicionalmente, el elemento plano puede disponer de un elemento metálico plano como soporte termoconductor por medio del cual se consiga un transporte rápido del calor por toda la superficie del elemento plano. Por ejemplo, una lámina, una rejilla, una tela sin tejer, un tejido o un metal desplegado o malla metálica. Este tipo de elementos planos se emplean conforme a la invención para unir la fuente de calor y el sumidero de calor, dentro de los aparatos electrónicos.

15 Otras ventajas y posibilidades de aplicación se deducen de los ejemplos de las distintas configuraciones que se pueden describir a continuación. Para ello se preparan distintas composiciones adhesivas que se diferencian en las partículas de alúmina añadidas. Además de un contenido distinto de aluminio en la modificación alfa difieren en lo referente a la geometría de las partículas empleadas, es decir en lo que se refiere al tamaño de partículas medio. Las masas poliméricas de las composiciones adhesivas son o bien acrilatos de alquilo (tipo A) con un componente a base de grupos hidroxilo o bien masas de acrilatos de alquilo no sustituidas (tipo B).

20 Se han analizado las propiedades de estas masas adhesivas termoconductoras altamente cohesivas fabricadas tal como se ha indicado en los ejemplos, conforme al siguiente procedimiento:

25 Para la determinación de la superficie específica de distintas partículas de óxido de aluminio se ha llevado a cabo una variante del método BET, en la cual se realizaba la absorción de nitrógeno en una muestra conforme a ISO 8008.

30 Para determinar el tamaño de partícula medio de la alúmina se realizaba una difracción estática de luz láser en la muestra dispersada de ultrasonidos en agua (aparato: Malvern Instruments Mastersizer 2000), donde se realizaba la evaluación conforme al modelo Fraunhofer.

Para la determinación de la conductividad térmica de las masas adhesivas con las partículas de alúmina se llevaba a cabo un método conforme a ISO-22007-2 (Grosor del cuerpo de prueba: 10 mm a ambos lados del elemento calorífico plano).

35 La determinación de la resistencia al impacto eléctrico de los elementos planos adheridos obtenidos con las adhesivas se efectuaba conforme a VDE 0100

40 La determinación de la fuerza adhesiva de los elementos planos adheridos con masa adhesiva de 200 µm de grosor se realizaba en un ensayo de desconchado bajo un ángulo de 90° con una velocidad de tracción de 300 mm/min conforme a PSTC 1 (lo que corresponde a ASTM D 3330-04/ISO 29862:2007). Todas las mediciones se efectuaban a temperatura ambiente (23°C) en unas condiciones climáticas (a un 50% de humedad relativa). El ensayo de desconchado se efectuaba según los ejemplos con una única muestra, de manera que la determinación de la fuerza adhesiva se realizaba dos semanas después de un periodo de unión.

45 Las masas adhesivas se fabricaban respectivamente a partir de una masa polimérica de acrilato y de partículas de alúmina. Una parte de las composiciones adhesivas contenía una masa polimérica, que entre otras cosas contenía ácido acrílico y metacrilato de hidroxietilo como copolímeros (aquí conocidos como "tipo A"), mientras que el resto de composiciones adhesivas no contenía metacrilato de hidroxietilo (conocido aquí como "tipo B"). Como composición adhesiva del tipo A se ha empleado una masa adhesiva con una masa polimérica de acrilato, que contiene un 45% en peso de acrilato de etilhexilo, un 45% en peso de acrilato de butilo, un 8% en peso de acrilato de metilo, un 1% en peso de metacrilato de hidroxietilo así como un 1% en peso de ácido acrílico como comonómeros. Como composición adhesiva del tipo B se empleaba una composición adhesiva con una masa polimérica de acrilato, cuyos componentes eran los acrilatos de alquilo, que no estaban sustituidos por grupos hidroxilo ("acrilatos de alquilo no sustituidos", que no contenían metacrilato de hidroxietilo). Esta masa polimérica contenía como comonómeros un 45% en peso de acrilato de etilhexilo, un 45% en peso de acrilato de butilo, un 5% en peso de acrilato de metilo, así como un 5% en peso de ácido acrílico.

50 Se empleaban partículas de óxido de aluminio de distintos fabricantes para garantizar que los resultados de la medición fueran independientes del correspondiente método de fabricación de las partículas.

55 Para la fabricación de la masa polimérica de acrilato se polimerizaban los comonómeros del modo conocido por el

experto, en una mezcla de bencina y acetona como disolvente. El disolvente se separaba posteriormente con todo cuidado por medio de una extrusora de desgasificación, de la masa polimérica de acrilato formada, de manera que el contenido total en disolvente era finalmente inferior al 1% en peso.

5 Para la fabricación de una masa adhesiva termoconductoramente altamente cohesiva se fundía la masa polimérica anteriormente obtenida y las correspondientes partículas de alúmina junto con la masa fundida se colocaban en un mezclador de laboratorio de la empresa Haake a una temperatura de 100°C. La masa de partículas de aluminio se elegía de manera que el 40% del volumen de la masa adhesiva mezclada se podía atribuir a las partículas de óxido de aluminio.

10 Para la fabricación de los elementos planos adhesivos termoconductores se comprimía la masa adhesiva anteriormente obtenida en una prensa de vacío a una temperatura de 150°C hasta obtener películas de un grosor de 200µm. Para poder conseguir el grosor de muestra requerido de 10 mm para la medición de la termoconductividad se laminaban 50 de estos elementos planos sin soporte, uno sobre otro.

15 Para dilucidar el efecto que se obtiene al emplear la masa adhesiva ingenierada se reproducen únicamente a modo de ejemplo una serie de ensayos para masas adhesivas con partículas de alúmina como aditivo termoconductor, que se diferencian en la estructura concreta y la morfología de las partículas de alúmina. Se ha demostrado que se obtienen resultados similares incluso cuando se utilizan otros polímeros.

TABLA 1

Muestra nr.	Tipo de polímero	Contenido α (% peso)	BET(m ² /g)	Tamaño de partícula D50(µm)	Conductividad térmica (W/mK)
Ejemplos					
1	A	96	5	1,6	0,7
2	A	98	0,8	70	1,2
3	A	98	1	4,16	0,99
4	A	98	1	5,43	0,95
5	A	98	1,5	2,68	0,69
6	A	98	2	13,81	0,81
7	A	98	4,1	1,7	0,74
8	A	98	8	0,7	0,74
9	B	98	0,8	70	1,13
Ejemplos comparativos					
10	A	95	9	3	(Gelificación)
11	B	95	9	3	(Gelificación)
12	A	>70	10	3	(Gelificación)
13	A	<2	150	6	(Gelificación)

20 En esta tabla se pueden ver además del número de muestra para identificar las muestras (Muestras 1-9 como ejemplos conforme a la invención y muestras 10-13 como ejemplos comparativos) el contenido de alfa-alúmina respecto a la masa de óxido de aluminio (contenido α), la superficie específica respecto a la masa de partículas de alúmina (BET), el tamaño medio de las partículas de alúmina (como el valor D50), así como la conductividad térmica de las masas adhesivas resultantes.

25 Las nueve masas adhesivas conforme a la invención 1-9 poseen conductividades térmicas del orden de 0,7 W/mK hasta 1,2 W/mK. El contenido en alfa-alúmina era para todas las muestras conforme a la invención superior al 95% en peso. La viscosidad de todas las masas adhesivas mezcladas era suficientemente elevada, para ser considerada como altamente viscosa; así la viscosidad de la masa adhesiva 3 equivalía por ejemplo a 14.000 Pa*s (10 rad/s; 110°C). Las muestras se podían mezclar sin problemas en un amasador y a continuación se comprimían hasta obte-

ner un film adhesivo sin burbujas.

5 Además se fabricaban cuatro ejemplos comparativos que no seguían las directrices de la invención (muestras 10-13), cuyo contenido en alfa-alúmina era del 95% en peso o inferior. Contrariamente a los ejemplos conforme a la invención aquí se conseguía una fuerte gelificación de las masas adhesivas en el mezclador. Las muestras ya no se podían moldear como elementos planos termoconductores, de manera que en estos sistemas no se realizaban mediciones de la conductividad térmica.

10 En la comparación de los ejemplos comparativos con polímeros con metacrilato de hidroxietilo como comonomero (tipo A; muestras 10, 12 y 13) con el ejemplo comparativo con polímeros sin metacrilato de hidroxietilo como comonomero (tipo B; muestra 11) se puede observar que el problema de una gelificación no se produce sólo en las masas adhesivas con una masa polimérica con grupos hidroxilo, sino que también puede aparecer en masas adhesivas con acrilatos, que únicamente presentan grupos de ácidos. En ambos sistemas siguiendo la técnica de la presente invención se podría evitar un apelmazamiento de masa adhesiva durante la mezcla en la masa fundida.

Los experimentos documentan por tanto las ventajas prácticas, que se deducen de la utilización de óxido de aluminio con más de un 95% en peso de alfa-alúmina para las masas adhesivas a base de acrilatos.

15 Además la determinación de la fuerza adhesiva sobre diferentes sustratos adhesivos para una masa adhesiva no reticulada se efectuaba después de un periodo de adherencia de 14 días, es decir para la muestra 3. Sobre un sustrato de acero polar la fuerza adhesiva obtenida era de 18,1 N/cm, sobre un sustrato de poliimida la fuerza era de 8,5 N/cm y sobre un sustrato de polietileno no polar era de 0,75 N/cm. Los resultados de las mediciones de la fuerza adhesiva indican que la masa adhesiva elegida a modo de ejemplo presenta un comportamiento bueno de adhesividad y por tanto es adecuada para la fabricación de un elemento plano termoconductor adhesivo.

20 La prueba de resistencia a la perforación eléctrica conforme a VDE 0100 fue superada por todas las muestras conforme a la invención. Resulta pues evidente que las masas adhesivas conforme a la invención no son conductoras eléctricamente y por lo tanto se pueden emplear donde se requiera un aislamiento eléctrico de componentes termoconductores, es decir en los aparatos electrónicos.

25 Los ensayos constatan por tanto la sorprendente aptitud de las masas adhesivas termoconductoras altamente cohesivas conforme a la invención así como la de los elementos planos termoconductores fabricados con ellas como sistemas termoconductores.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Masa adhesiva termoconductora con una masa polimérica y con partículas de óxido de aluminio, donde la masa polimérica es una masa polimérica esencialmente sin disolvente con un polímero de base de elevado peso molecular a base de acrilato, donde el polímero de base presenta una masa molecular media M_w de al menos 500.000 g/mol, **que se caracteriza por que** las partículas de óxido de aluminio tienen más de un 95% en peso de alfa-alúmina.
- 10 2. Masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** el polímero de base contiene unidades monoméricas con grupos ácido libres y/o grupos hidroxilo libres.
3. Masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a la reivindicación 1 ó 2, **que se caracteriza por que** la masa polimérica contiene una proporción de al menos un 50% en peso de unidades monoméricas del grupo compuesto por acrilatos, metacrilatos, sus ésteres y derivados.
- 15 4. Masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **que se caracteriza por que** la masa polimérica tiene un contenido en disolvente inferior al 0,1% en peso.
5. Masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **que se caracteriza por que** el polímero de base presente una masa molecular media M_w superior a 1.000.000 g/mol.
- 20 6. Masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **que se caracteriza por que** las partículas de óxido de aluminio constan de un 97% en peso o más de alfa-alúmina.
7. Masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 6 **que se caracteriza por que** las partículas de alúmina presentan una superficie específica respecto a la masa de cómo máximo 1,3 m²/g, preferiblemente inferior a 1,0 m²/g
- 25 8. Masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **que se caracteriza por que** las partículas de óxido de aluminio tienen un diámetro medio comprendido entre 2 y 500 µm, en particular entre 2 y 200 µm, muy especialmente entre 40 y 150 µm.
9. Masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 8, **que se caracteriza por que** las partículas de alúmina en la masa adhesiva se encuentran en una proporción de cómo mínimo un 20% en peso y como máximo un 90% en peso, en particular como mínimo un 40% en peso y como máximo un 80% en peso, respecto a la masa total adhesiva.
- 30 10. Masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 9, que se obtiene en un procedimiento en el cual la masa polimérica básicamente sin disolvente se ablanda térmicamente sin añadir disolvente, a la masa polimérica ablandada se añaden partículas de óxido de aluminio, y la masa polimérica ablandada y las partículas de óxido de aluminio se mezclan mecánicamente unas con otras.
- 35 11. Método para la fabricación de una masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva, en el cual una masa polimérica básicamente sin disolvente que contiene un polímero de base de alto peso molecular a base de acrilatos se ablanda térmicamente sin añadir disolvente, de manera que el polímero de base presenta una masa molecular media M_w de cómo mínimo 500.000 g/mol, a la masa polimérica ablandada se añaden partículas de óxido de aluminio, cuyo porcentaje en alfa-alúmina es superior al 95% en peso, y la masa polimérica ablandada y las partículas de alúmina se mezclan mecánicamente unas con otras.
- 40 12. Utilización de partículas de óxido de aluminio que tienen un porcentaje superior al 95% en peso de alfa-alúmina en una masa adhesiva.
13. Utilización de una masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 10 para fabricar un elemento plano termoconductor.
- 45 14. Elemento plano termoconductor con una masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 10.
15. Utilización de una masa adhesiva termoconductora altamente cohesiva conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 10 para el transporte de calor dentro de los aparatos electrónicos.