



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104981503 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 14

(21) 申请号 201380060468. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 19

C08J 3/20(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 3/38(2006. 01)

61/702, 787 2012. 09. 19 US

13/829, 225 2013. 03. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/060637 2013. 09. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2014/047298 EN 2014. 03. 27

(71) 申请人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 向北 阿南德·穆鲁加亚

钱德拉谢卡尔·拉曼

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 杨生平

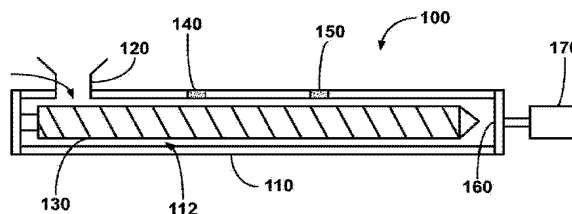
权利要求书4页 说明书24页 附图3页

(54) 发明名称

导热塑料组合物、挤出装置和用于制备导热塑料的方法

(57) 摘要

一种导热填料组合物和含这样的填料组合物的树脂组合物。所述填料组合物包含氮化硼、金属氧化物和硅烷的共混物。所述填料组合物可进一步包含其他填料成分, 包括, 例如, 玻璃纤维或玻璃鳞片。可将所述填料组合物添加至树脂组合物中以提供导热树脂例如导热塑料。



1. 一种填料组合物,其包含如下成分的共混物:

氮化硼;

金属氧化物;和

硅烷。

2. 根据权利要求 1 所述填料组合物,其中所述氮化硼以从约 15wt%至约 75wt%的量存在;所述金属氧化物以从约 5wt%至约 80wt%的量存在;且所述硅烷以从约 0.1wt%至约 6wt%的量存在。

3. 根据权利要求 1 所述填料组合物,其中所述氮化硼以从约 25wt%至约 70wt%的量存在;所述金属氧化物以从约 15wt%至约 75wt%的量存在;且所述硅烷以从约 0.5wt%至约 5wt%的量存在。

4. 根据权利要求 1 所述填料组合物,其中所述氮化硼以从约 30wt%至约 70wt%的量存在;所述金属氧化物以从约 20wt%至约 50wt%的量存在;且所述硅烷以从约 1wt%至约 3.5wt%的量存在。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述填料组合物,其中所述氮化硼选自氮化硼薄片,氮化硼团聚体,或其混合物。

6. 根据权利要求 1-5 任一项所述填料组合物,其中所述氮化硼包含粒度为 0.3 微米至约 200 微米的薄片。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述填料组合物,其中所述氮化硼包含平均粒径为约 5 微米至约 500 微米的氮化硼团聚体。

8. 根据权利要求 1-7 任一项所述填料组合物,其中所述金属氧化物选自氧化锌,氧化镁,氧化铍,二氧化钛,氧化锆,或其两种或多种的组合。

9. 根据权利要求 1-8 任一项所述填料组合物,其中所述硅烷选自烷基丙烯酰氧基硅烷,乙烯基硅烷,卤代硅烷,巯基硅烷,封端的巯基硅烷,硫代羧酸酯硅烷,或其两种或多种的组合。

10. 根据权利要求 1-9 任一项所述填料组合物,其中所述硅烷选自 3-辛酰基硫代-丙基三乙氧基硅烷,乙烯基三(2-甲氧基-乙氧基)硅烷, γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,或其两种或多种的组合。

11. 根据权利要求 1-10 任一项所述填料组合物,其进一步包含附加的填料成分,所述附加的填料成分选自玻璃纤维,玻璃鳞片,粘土,剥落的粘土,碳酸钙,滑石,云母,钙硅石,粘土,剥落的粘土,氧化铝,氮化铝,石墨,铝、铜、青铜或黄铜的金属粉末或片,或其两种或多种的组合。

12. 根据权利要求 11 所述填料组合物,其中所述附加的填料成分以从约 0.1wt%至约 30wt%的量存在。

13. 根据权利要求 1-10 任一项所述填料组合物,其进一步包含量为从约 2wt%至约 20wt%的玻璃纤维或玻璃鳞片。

14. 一种导热组合物,其包含:

聚合物材料;和

分散在所述聚合物材料中的导热填料组合物,其中导热填料组合物包含氮化硼、金属氧化物和硅烷的共混物。

15. 根据权利要求 14 所述的组合物,其具有 2.0W/mK 或更高的面内热导率。
16. 根据权利要求 14 所述的组合物,其具有 5W/mK 或更高的面内热导率。
17. 根据权利要求 14-16 任一项所述的组合物,其具有所述组合物总重量的约 58wt% 或更少的总导热填料组合物的浓度。
18. 根据权利要求 14-17 任一项所述的组合物,其具有所述组合物的约 35 体积% (v/v) 或更少的总导热填料含量。
19. 根据权利要求 14-18 任一项所述的组合物,其包含选自氮化硼薄片、氮化硼团聚体或其混合物的氮化硼。
20. 根据权利要求 14-19 任一项所述的组合物,其包含所述组合物的约 41wt. %或更少的氮化硼浓度。
21. 根据权利要求 14-19 任一项所述的组合物,其包含所述组合物的约 37wt. %或更少的氮化硼浓度。
22. 根据权利要求 14-19 任一项所述的组合物,其包含所述组合物的约 31wt. %或更少的氮化硼浓度。
23. 根据权利要求 14-19 任一项所述的组合物,其包含所述组合物的约 25wt. %或更少的氮化硼浓度。
24. 根据权利要求 14-19 任一项所述的组合物,其包含所述组合物的约 23wt. %或更少的氮化硼浓度。
25. 根据权利要求 19-24 任一项所述的组合物,其中所述总填料体积部分为所述总组合物的约 45 体积%或更少。
26. 根据权利要求 14-25 任一项所述的组合物,其中在导热填料组合物中,所述氮化硼以从约 15wt%至约 75wt%的量存在;所述金属氧化物以从约 5wt%至约 80wt%的量存在;且所述硅烷以从约 0.1wt%至约 6wt%的量存在。
27. 根据权利要求 14-25 任一项所述的填料组合物,其中在导热填料组合物中,所述氮化硼以从约 25wt%至约 70wt%的量存在;所述金属氧化物以从约 15wt%至约 75wt%的量存在;且所述硅烷以从约 0.5wt%至约 5wt%的量存在。
28. 根据权利要求 14-25 任一项所述的填料组合物,其中在导热填料组合物中,所述氮化硼以从约 30wt%至约 70wt%的量存在;所述金属氧化物以从约 20wt%至约 50wt%的量存在;且所述硅烷以从约 1wt%至约 3.5wt%的量存在。
29. 根据权利要求 14-28 任一项所述的填料组合物,其中所述氮化硼选自氮化硼颗粒、氮化硼团聚体或其混合物。
30. 根据权利要求 14-29 任一项所述的填料组合物,其中所述氮化硼包含粒径为 0.3 微米至约 200 微米的氮化硼薄片。
31. 根据权利要求 14-30 任一项所述的填料组合物,其中所述氮化硼包含平均粒径为从约 5 微米至约 500 微米的氮化硼团聚体。
32. 根据权利要求 14-31 任一项所述的填料组合物,其中所述金属氧化物选自氧化锌,氧化镁,氧化铍,二氧化钛,氧化锆,或其两种或多种的组合。
33. 根据权利要求 14-32 任一项所述的填料组合物,其中所述硅烷选自烷基丙烯酰氧基硅烷,乙烯基硅烷,卤代硅烷,巯基硅烷,封端的巯基硅烷,或其两种或多种的组合。

34. 根据权利要求 14-33 任一项所述的填料组合物,其中所述硅烷选自 3-辛酰基硫代-丙基三乙氧基硅烷,乙烯基三(2-甲氧基-乙氧基)硅烷, γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,或其两种或多种的组合。

35. 根据权利要求 14-34 任一项所述的填料组合物,其中所述导热填料进一步包含选自玻璃纤维,玻璃鳞片,粘土,剥落的粘土,碳酸钙,滑石,云母,钙硅石,粘土,剥落的粘土,氧化铝,氮化铝,石墨,铝、铜、青铜或黄铜的金属粉末,或其两种或多种的组合物附加的填料成分。

36. 根据权利要求 35 所述的填料组合物,其中所述附加的填料成分以从约 0.1wt%至约 30wt%的量存在。

37. 根据权利要求 14-25 任一项所述的填料组合物,其中所述导热填料组合物进一步包含量为从约 0wt%至约 20wt%的玻璃纤维或玻璃鳞片。

38. 根据权利要求 14-37 任一项所述的组合物,其中所述组合物具有约 3.5:1 或更小的面内热导率与面间热导率的比率。

39. 根据权利要求 14-38 任一项所述的组合物,其中所述面内热导率为至少 10W/mK。

40. 根据权利要求 14-39 任一项所述的组合物,其具有 19J/m 或更高的 Izod 缺口冲击值。

41. 根据权利要求 14-39 任一项所述的组合物,其具有 25J/m 或更高的 Izod 缺口冲击值。

42. 根据权利要求 14-39 任一项所述的组合物,其具有 30J/m 或更高的 Izod 缺口冲击值。

43. 根据权利要求 14-39 任一项所述的组合物,其具有 35J/m 或更高的 Izod 缺口冲击值。

44. 根据权利要求 14-43 任一项所述的组合物,其具有 7000psi 或更高的抗张强度值。

45. 根据权利要求 14-43 任一项所述的组合物,其具有 8000psi 或更高的抗张强度值。

46. 根据权利要求 14-43 任一项所述的组合物,其具有 9000psi 或更高的抗张强度值。

47. 根据权利要求 14-46 任一项所述的组合物,其具有 0.8%或更高的断裂应变。

48. 根据权利要求 14-46 任一项所述的组合物,其具有 1.0%或更高的断裂应变值。

49. 根据权利要求 14-46 任一项所述的组合物,其具有 1.3%或更高的断裂应变值。

50. 由权利要求 14-49 任一项的组合物形成的成型物品。

51. 含权利要求 50 的成型物品的热管理组件。

52. 根据权利要求 14-49 任一项所述组合物,其中最终的组合物具有在 L^* , a^* , b^* 尺度上, L^* 大于 90, a^* 在 -1.3 和 1.3 之间,且 b^* 在 -2.5 和 2.5 之间的颜色。

53. 根据权利要求 1-13 任一项所述组合物,其中所述填料组合物具有在 L^* , a^* , b^* 尺度上, L^* 大于 90, a^* 在 -1.3 和 1.3 之间,且 b^* 在 -2.5 和 2.5 之间的颜色。

54. 根据权利要求 1-13 任一项所述组合物,其中所述填料包含氮化硼和硅烷的共混物,其中所述硅烷在氮化硼和金属氧化物的表面上凝结。

55. 根据权利要求 1-13 任一项所述组合物,其中所述填料进一步包含在所述共混物中的金属氧化物,且所述硅烷在氮化硼和金属氧化物的共混物的表面上凝结。

56. 根据权利要求 14-49 任一项所述组合物,其中所述填料进一步包含氮化硼和硅烷

的共混物,且所述硅烷在氮化硼和金属氧化物的表面上凝结。

57. 根据权利要求 14-49 任一项所述组合物,其中所述填料进一步包含在所述共混物中的金属氧化物,且所述硅烷在氮化硼和金属氧化物的共混物的表面上凝结。

58. 根据权利要求 11-13 任一项所述组合物,其中所述附加的填料可包含任意的表面处理或上浆以改善与树脂的相容性。

59. 根据权利要求 35-37 任一项所述组合物,其中所述附加的填料可包含任意的表面处理或上浆以改善与树脂的相容性。

导热塑料组合物、挤出装置和用于制备导热塑料的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2012 年 9 月 19 号提交的题为“Thermally Conductive Plastic Composition, Extrusion Apparatus And Methods For Making Thermally Conductive Plastics”美国临时专利申请第 61/702, 787 号和 2013 年 3 月 14 号提交的题为“Thermally Conductive Plastic Composition, Extrusion Apparatus And Methods For Making Thermally Conductive Plastics”美国专利申请第 13/829, 225 号的权益, 在此它们各自通过引用全文并入本文。

技术领域

[0003] 本发明提供导热塑料组合物、挤出机螺杆构型和用于挤出热塑性组合物的方法。本发明提供含氮化硼填充材料的组合物。所述导热塑料组合物和由此形成的制品可在面内 (in-plane) 和面间 (through plane) 的方向均显示出优异的热导率。

背景技术

[0004] 多种电子和光电子设备的热管理日益引起注意, 由于在这样的设备中面临的严峻挑战。在个人手持电子设备中继续存在缩小尺寸和增加功能的趋势。功率密度和因此需要消散的热密度已显著增加, 这提出了在这些设备中提供良好热管理的重大挑战。相似地, 在光电子设备中, 也叫做发光二极管 (LEDs) 中, 功率消耗和流明输出是不断增加的。热管理问题也广泛存在于其它应用中, 例如汽车中的电子元件, 用于混合动力车的可充电电池系统和功率逆变器等。不充分或无效的热管理可对设备的性能和长期可靠性产生强而不利的影响。

[0005] 目前基于 LED 的灯泡被用来取代较旧的灯泡, 并被设计以适应传统的“Edison”套接口。仅将 LED 灯泡装配入 Edison 套接口加剧了所述热管理挑战, 因为热消散受限于自然对流。因此 LED 灯泡需要良好设计的散热片以有效且充分地消散余热。无效的热管理导致较高的 LEDs 的运行温度, 这通过 LED 的结点温度 (T_j) 指示。当结点温度从 115°C 增加至 135°C 时, LED 的寿命 (定义为损失 30% 光输出即达到 B70 所消耗的时间) 可潜在地从 80,000h 下降至 20,000h。

[0006] 基于与用于其他电子设备的散热片的相似之处, 铝散热片是 LED 应用的自然选择。然而, 铝散热片用于 LED 灯泡具有数个挑战。一个挑战是散热片与 Edison 套接口的电绝缘。在安装过程中金属散热片和所述套接口间的任何电连通或泄漏可能是非常危险的。另一个挑战是提供具有复杂形状的散热片, 因为压铸热翅 (heat fin) 的形状可能是困难的且可能需要昂贵的二次机械加工操作。铝散热片也可能是相当重的且可显著增加灯泡的重量, 并因此增加灯泡的运输成本。最后, 铝散热片将需要最后的涂漆步骤以平滑表面光洁度并赋予消费者需要的颜色。

[0007] 对于散热片, 塑料可为相对于铝的一个有吸引力的替代选择。塑料为电绝缘的, 通过注射成型更适合于复杂的散热器结构, 重量轻, 并可被自由着色以满足美学或品牌需求。

塑料也提供集成数个部件的可能性,这可导致灯泡更简单的整体装配。然而,塑料具有非常差的热导率 - 通常只有约 0.2W/mK,这比通常的压铸铝合金(约 200W/mK)的热导率低几乎两个数量级。因此,塑料通常不足以满足热管理挑战。

[0008] 通常将填料添加至塑料中以形成独特的复合材料。例如,添加增强材料例如玻璃纤维以改善塑料的机械性能。相似地,近来将石墨、炭黑或其它碳形式,甚至包括碳纳米管添加至塑料中以形成导电的塑料基材料。有时也使用石墨和金属粉末以增强热导率,但这通常也导致增加的电导率,因为这些性质通常是伴随的。然而,一些陶瓷材料,例如二氧化硅、氧化铝、氧化锌、氧化镁、氮化铝、氮化硼(六方形或立方形式)等具有与塑料形成导热的但电绝缘的构型的机会,因为它们有良好的热导体和电绝缘体。

[0009] 虽然已提出氮化硼塑料复合物,氮化硼/塑料复合物具有数个缺点。氮化硼是相对昂贵的材料,可比用铝合金复合的且与铝合金相比的塑料树脂的费用高 5-40 倍。从性能的角度,氮化硼/塑料复合物的面内热导率仅为约 2-10W/mK 即使在高的氮化硼负载下,例如,在 25-60wt.%(15-45vol%)以上。氮化硼也是非常惰性的且不易被树脂润湿。这导致有瑕疵的界面和填料与基体之间大的热阻,有效降低复合物的热导率因此导致实现期望的热导率所需的较高的 BN 负载。较高的填料负载使这些复合物的成本显著上升,使其在热管理应用中具有较小的成本竞争性。所述填料和树脂间差的界面也导致复合物差的物理性质。因此,解决润湿问题以实现高的热导率和最佳的物理性质势在必行。

[0010] 然而,重要的是要注意即使导热塑料的热导率不与铝金属一样高,但对于在 LED 灯泡和其他对流限制的应用中的热管理应用是足够的。氮化硼/塑料复合物固有的各向异性也可为可限制氮化硼/塑料复合物在一些其中通过平面导热是应用的关键的应用中的适用性的问题。

发明内容

[0011] 在一个方面,本发明提供导热塑料组合物。所述组合物包含聚合物基体和导热填料。在一个实施方案中,所述组合物具有约 5W/mK 或更高的面内热导率(in-plane thermal conductivity)。在一个实施方案中,所述组合物具有约 1W/mK 或更高的面间热导率(through-plane thermal conductivity)。在一个实施方案中,所述组合物具有约 3.5:1 或更低的面内热导率和面间热导率的比率。

[0012] 在一个实施方案中,导热填料是氮化硼。在一个实施方案中,所述氮化硼可选自薄片(platelet)氮化硼、氮化硼团聚体或它们的组合。在另一个实施方案中,采用填料的组合物以提供具有优异的热导率的组合物。在又一个实施方案中,组合物包含提供增加的热导率并允许导热填料的浓度最小化的功能添加剂。

[0013] 在一个实施方案中,本发明提供一种包含氮化硼、金属氧化物和硅烷的共混物的填料组合物。在一个实施方案中,所述填料组合物是氮化硼、金属氧化物、硅烷和玻璃纤维的共混物。在一个实施方案中,所述金属氧化物为氧化锌、氧化镁、二氧化钛、二氧化锆或其两种或多种的组合。

[0014] 在一个方面,本发明提供含氮化硼、金属氧化物和硅烷的共混物的填料组合物。

[0015] 在一个实施方案中,存在于所述填料组合物中的氮化硼的量为从约 15wt%至约 75wt%,存在的金属氧化物的量为从约 5wt%至约 80wt%,并且存在的硅烷的量为从约

0.1wt%至约6wt%。在一个实施方案中,存在于所述填料组合物中的氮化硼的量为从约25wt%至约70wt%,存在的金属氧化物的量为从约15wt%至约75wt%,并且存在的硅烷的量为从约0.5wt%至约5wt%。在一个实施方案中,存在于所述填料组合物中的氮化硼的量为从约30wt%至约70wt%,存在的金属氧化物的量为从约20wt%至约50wt%,并且存在的硅烷的量为从约1wt%至约3.5wt%。

[0016] 在一个实施方案中,氮化硼选自氮化硼颗粒、氮化硼团聚体或它们的混合物。在一个实施方案中,氮化硼包含颗粒尺寸为0.3微米至约200微米的薄片。在一个实施方案中,氮化硼包含平均粒度为从约0.5微米至约500微米的氮化硼团聚体。在一个实施方案中,所述组合物可包含纳米尺度的氮化硼材料,包括但不限于纳米管或纳米片。

[0017] 在一个实施方案中,所述金属氧化物选自氧化锌、氧化镁、氧化铍、二氧化钛、氧化锆或其两种或多种的组合。

[0018] 在一个实施方案中,所述硅烷选自烷基丙烯酰氧基(alkacryloxy)硅烷、乙烯基硅烷、卤代硅烷、巯基硅烷、硫代羧酸酯硅烷、封端的巯基硅烷或其两种或多种的组合。在一个实施方案中,所述硅烷选自3-辛酰基硫代-丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基-乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane)或其两种或多种的组合。

[0019] 在一个实施方案中,所述填料组合物进一步包含附加的填料成分,所述附加的填料成分选自玻璃纤维,玻璃鳞片,粘土,剥落的粘土,碳酸钙,滑石,云母,钙硅石,粘土,剥落的粘土,银,氧化铝,氮化铝,金属硫化物, e. b., 硫化锌,石墨,铝、铜、青铜或黄铜或其两种或多种的组合的金属粉末或片,金属、陶瓷、碳的形式(如铜、铝、氧化锌、二氧化钛、碳、石墨)的纤维或晶须,或其两种或多种的组合。在一个实施方案中,所述填料组合物包含一种或多种纳米尺度的填料,如碳纳米管、石墨烯、氮化硼纳米管、氮化硼纳米片、氧化锌的纳米管,或其两种或多种的组合。在一个实施方案中,附加的填料成分以约0.1wt%至约30wt%的量存在。

[0020] 在一个实施方案中,所述填料组合物包含从约2wt%至约20wt%的量的玻璃纤维或玻璃鳞片。

[0021] 在一个实施方案中,所述填料组合物具有在 L^* , a^* , b^* 空间用D65光源和2度或10度观测仪测得的颜色,其中 L^* 至少为85, a^* 在-1.5至1.5之间,并且 b^* 值在-3.0和3.0之间。在一个实施方案中,填料的颜色是这样: L^* 大于90, a^* 在-1.3和1.3之间,且 b^* 在-2.5和2.5之间。在一个实施方案中,填料的颜色是这样: L^* 大于92, a^* 在-1.0和1.0之间,且 b^* 在-2.0和2.0之间。

[0022] 在另一个方面,本发明提供含聚合物材料的导热组合物,和分散在所述聚合物材料中的导热填料组合物,其中所述导热填料组合物包含氮化硼、金属氧化物和硅烷的共混合物,且所述导热组合物具有约2W/mK或更高的面内热导率,约0.9W/mK或更高的面间热导率,或二者兼有。

[0023] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有3.5W/mK或更高的面内热导率。在一个实施方案中,所述导热组合物具有5W/mK或更高的面内热导率。

[0024] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有所述组合物总重量的约58wt%或更少的总导热填料浓度。

[0025] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有所述组合物的约 40 体积% (v/v) 或更少的总导热填料含量。

[0026] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有所述组合物的约 41wt. %或更少,所述组合物的约 37wt. %或更少,所述组合物的约 31wt. %或更少,所述组合物的约 25wt. %或更少,甚至所述组合物的约 23wt. %或更少的氮化硼浓度。

[0027] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有所述全部组合物的约 45 体积%或更少的总填料体积分数。

[0028] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有至少 10W/mK 的面内热导率。

[0029] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有 17J/m 或更高,20J/m 或更高,25J/m 或更高,30J/m 或更高,甚至 35J/m 或更高的 Izod 缺口冲击值。

[0030] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有 7000psi 或更高,8000psi 或更高,甚至 9000psi 或更高的抗张强度。

[0031] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有 0.8%或更高,1.0%或更高,甚至 1.3%或更高的断裂应变值。

[0032] 在另一方面,本发明提供来自导热组合物的成型制品。在又一方面,本发明提供含由所述导热组合物形成的成型制品的热管理组件。

[0033] 本发明的组合物可在面内方向、面间方向或两者具有良好的热导率,即使在昂贵的导热填料例如氮化硼的相对低的负载下。这允许以显著降低的成本制备导热组合物。本发明的组合物也具有良好的电阻率和介电强度。在一个实施方案中,体积电阻率至少为 10^{12} Ohm-cm 且表面电阻率至少为 10^{12} Ohm/sq。在一个实施方案中,介电强度至少为 250V/mil (1mil = 0.001 英寸)。在一个实施方案中,介电强度至少为 750V/mil。

[0034] 在另一方面,本发明提供挤出导热塑料组合物的方法。在一个方面,本发明提供克服与制备氮化硼 / 塑料组合物相关的问题的系统和方法。特别地,氮化硼可难于与塑料复合并可能不在塑料基体中良好分散。这可导致材料在挤出机的进料口回投和模具出口被不分散的氮化硼粉末块体阻塞。本发明提供挤出机螺杆构型和使用所述挤出机螺杆构型的可避免这个问题的方法。本发明的挤出机螺杆构型也可允许氮化硼团聚体进入塑料组合物的加工。传统的螺杆通常引起团聚体破碎或分解。使用本发明的螺杆挤出机,氮化硼团聚体可被用作填料并提供具有各向同性行为(例如,良好的面内和面间传导性)的塑料组合物。

[0035] 在一个实施方案中,本发明包括通过含有铲部件的螺杆将氮化硼颗粒引入挤出机螺杆。在一个实施方案中,本发明提供制备导热组合物的方法,包括将聚合物基体引入挤出机,将导热填充材料引入所述挤出机,形成含所述聚合物基体和所述导热填充材料的熔融共混物,其中所述挤出机包含用于将材料引入所述挤出机和挤出机螺杆的入口,所述挤出机螺杆包含在入口下游的捏合元件部分和捏合元件下游的部分混合元件部分。

[0036] 在一个方面,本发明提供制备导热组合物的方法,其包含将聚合物材料引入挤出机,将导热填充材料引入所述挤出机,形成含所述聚合物基体和所述导热填充材料的熔融共混物,和挤出所述熔融物以形成挤出物,其中所述挤出机包含用于将材料引入所述挤出机和挤出机螺杆的入口,所述挤出机螺杆包含位于所述入口下游的捏合元件部分和捏合元件下游的部分混合元件、螺杆混合元件、涡轮混合元件、搅拌器元件或其两种或多种组合的部分。

[0037] 在另一方面,本发明提供含聚合物材料和分散在所述聚合物材料中的导热填料的导热组合物,其中所述组合物具有约 2W/mK 或更高的面内热导率,约 0.5W/mK 或更高的面间热导率,或二者兼有。

附图说明

[0038] 图 1 是根据本发明的实施方案适用于加工导热塑料材料的挤出机的示意性侧视图;

[0039] 图 2 示出了可用在根据本发明一个实施方案过程中的挤出机螺杆的一个实施方案;

[0040] 图 3 示出了可用在根据本发明另一个实施方案过程中的挤出机螺杆的一个实施方案;

[0041] 图 4 示出了可用在根据本发明的一个实施方案过程中的挤出机螺杆的一个实施方案;

[0042] 图 5 是根据本发明的实施方案适用于加工导热塑料材料的挤出机系统的示意性顶视图;和

[0043] 图 6 是用于加工塑料组合物的传统挤出机螺杆的示意图。

[0044] 这些图仅为本发明可能实施方案的例子,并不旨在限制本发明的范围。结合下面的描述将进一步说明和理解本发明的其它方面。

具体实施方案

[0045] 导热塑料组合物

[0046] 导热塑料组合物包含聚合物基体和导热填料。在一个实施方案中,所述导热塑料组合物包含聚合物基体和氮化硼材料。在另一个实施方案中,所述组合物包含多种导热填料。在另一个实施方案中,与导热填料一同使用功能添加剂。

[0047] 聚合物基体

[0048] 所述聚合物基体可包含对于特定用途和预期应用所需的任何聚合物或树脂材料。在一个实施方案中,所述聚合物/树脂材料可为热塑性材料。在另一个实施方案中,所述聚合物/树脂材料可为热固性材料。合适的聚合物材料的实例包括,但不限于,聚碳酸酯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) ($C_8H_8C_4H_6C_3H_3N$),聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯合金 (PC-ABS),聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT),聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET),聚苯醚 (PPO),聚苯硫醚 (PPS),聚苯醚,含聚苯乙烯的改性的聚苯醚,液晶聚合物,聚苯乙烯,苯乙烯-丙烯腈共聚物,橡胶增强的聚苯乙烯,聚醚酮 (PEEK),丙烯酸树脂例如丙烯酸烷基酯的聚合物和共聚物和甲基丙烯酸苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物,苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物,聚甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物,聚醋酸乙烯酯,聚砜,聚醚砜,聚醚酰亚胺,聚芳酯,聚酰胺亚胺,聚氯乙烯,氯乙烯-乙烯共聚物,氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,聚酰亚胺,聚酰胺,聚烯烃如聚乙烯,超高分子量聚乙烯,高密度聚乙烯,线性低密度聚乙烯,聚萘二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚丙烯,氯化聚乙烯,乙烯丙烯酸共聚物,聚酰胺例如尼龙 6、尼龙 6,6 等,苯醚树脂,亚苯基硫醚树脂,聚甲醛,聚酯,聚氯乙烯,偏二氯乙烯/氯乙烯树脂,乙烯基芳香族树脂如聚苯乙烯,聚(乙烯基萘),聚(乙烯基

甲苯), 聚酰亚胺, 聚芳基醚酮, 聚邻苯二甲酰胺, 聚醚醚酮, 聚芳基甲酮, 和其两种或多种的组合。

[0049] 聚合物基体材料的选择可取决于将使用导热塑料的应用的特定需求。例如, 如抗冲击性、抗张强度、操作温度、热变形温度, 屏障特性等性质均受聚合物基体材料选择的影响。

[0050] 在一些实施方案中, 所述聚合物基体材料可包括一种或多种聚酰胺热塑性聚合物基体。聚酰胺聚合物是在主链中含酰胺键($-\text{NHCO}-$)并在低于约 300°C 温度下能够热熔融的聚合物。合适的聚酰胺树脂的具体实例包括, 但不限于, 聚己内酰胺(尼龙 6), 聚己二酰丁二胺(尼龙 46), 聚己二酸己二胺(尼龙 66), 聚癸二酰己二胺(尼龙 610), 聚十二烷二酰己二胺(尼龙 612), 聚十一烷亚甲基己二酰二胺(尼龙 116), 聚十一酰胺(尼龙 11), 聚十二酰胺(尼龙 12), 聚三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺(尼龙 TMHT), 聚环己烷间苯二甲酰胺(尼龙 6I), 聚环己烷对苯二甲酰胺/聚环己烷间苯二甲酰胺(尼龙 6T/6I), 聚亚壬基对苯二甲酰胺(尼龙 9T), 聚双(4-氨基环己基)甲烷十二酰胺(尼龙 PACM12), 聚双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷十二酰胺(尼龙二甲基 PACM12), 聚己二酰间苯二胺(尼龙 MXD6), 聚十一亚甲基对苯二甲酰胺(尼龙 11T), 聚十一亚甲基六氢化对苯二甲酰胺(尼龙 11T(H)) 和它们共聚的聚酰胺和混合的聚酰胺。在这些之中, 尼龙 6、尼龙 46、尼龙 66、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 9T、尼龙 MXD6 和它们共聚的聚酰胺和混合的聚酰胺对于实用性和可操作性等是示例性的。

[0051] 应当理解的是, 可用其它填料或添加剂改性或提供所述基础树脂, 除了导热填料或硅烷添加剂, 以改变它们的性质例如抗冲击性、UV 稳定性、阻燃性等。

[0052] 尽管相对于用于制备热塑性材料的应用讨论本发明的各方面和各实施方案, 应当理解的是, 这里讨论和描述的加工方法、导热填料和硅烷添加剂可容易地转化为使用热固性树脂的应用, 所述热固性树脂包括但不限于硅酮、环氧树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂(phenolics)、酚醛树脂(novolacs)等。

[0053] 导热填料

[0054] 所述导热塑料组合物包括导热填料。应当理解的是, 所述组合物可包含多种导热填料。在一个实施方案中, 所述导热填料可根据特定目的或应用的需要选择。在一个实施方案中, 所述导热填料选自氮化硼, 硅土, 玻璃纤维, 金属氧化物例如氧化锌、氧化镁、氧化铍、氧化钛、氧化锆、氧化钇等, 碳酸钙, 滑石, 云母, 钙硅石, 粘土, 剥落的粘土, 氧化铝, 氮化铝, 石墨, 金属粉末, 例如, 铝、铜、青铜、黄铜等, 或其两种或多种的组合。在一个实施方案中, 所述导热填料具有低的电导率或是电绝缘的。

[0055] 在一个实施方案中, 所述导热塑料组合物包含氮化硼。合适的氮化硼材料的实例包括氮化硼颗粒、氮化硼团聚体或它们的混合物。氮化硼颗粒通常显示薄片形式。在一个实施方案中, 所述氮化硼颗粒可以是具有约 0.3-约 200 微米的粒度和约 0.25 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的面积的薄片。在一个实施方案中, 所述薄片氮化硼颗粒具有约 0.5-约 150 微米, 约 1-约 100 微米, 约 10-90 微米, 约 20-75 微米, 甚至约 40-60 微米的粒度。在另一个实施方案中, 所述导热塑料组合物包含氮化硼团聚体。所述团聚体可具有约 5-约 500 微米的平均粒度和约 0.25 至约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的面积。在一个实施方案中, 所述薄片氮化硼颗粒具有约 10-400 微米, 约 20-约 300 微米, 约 30-200 微米, 约 40-150 微米, 甚至约 50-100 微米的粒度。可

使用 Horiba LA300 粒度分布分析仪测量粒度, 其中以被调整至满足所需传送的量引入将被分析的颗粒 (例如, BN)。可添加数滴 2% Rhodapex CO-436 以改善粉末的分散性, 且可在 3 秒超声处理后使用激光衍射测量粒度。测量得到的粒度分布可以体积基准绘制且 D90 代表分布的第 90 百分位。

[0056] 在一个实施方案中, 所述氮化硼薄片填料具有至少 20:1, 至少 30:1, 至少 40:1, 至少 50:1, 甚至至少 100:1 的纵横比 (定义为所述颗粒的最大和最小维度的比例)。在另一个实施方案中, 所述氮化硼团聚体填料具有不多于 5:1、3:1 或甚至 2:1 的纵横比。合适的氮化硼材料包括可从 Momentive Performance Materials 商购的薄片氮化硼和氮化硼团聚体。在一个实施方案中, 所述氮化硼包含添加到所述组合物中的大部分导热填料。在此, 如在说明书和权利要求书中的其它地方, 可组合数值形成新的或未公开的范围。

[0057] 本发明可显示优异的面间的组合物, 而不添加额外的添加剂例如膨胀的或碳纤维石墨, 按照美国专利第 7, 723, 419 号的需要。在一个实施方案中, 所述组合物可基本由氮化硼填料组成。在一个实施方案中, 所述组合物可基本上不含膨胀的石墨烯或其它碳基填料。

[0058] 在一个实施方案中, 所述填充材料具有所述材料理论密度的约 35% 或更低, 所述材料理论密度的约 33% 或更低, 甚至所述材料理论密度的约 30% 或更低的振实密度。在一个实施方案中, 所述填充材料包含粉末振实密度为约 0.3g/cc- 约 0.8g/cc, 0.4g/cc- 约 0.7g/cc, 甚至 0.45g/cc-0.7g/cc 的氮化硼团聚体。在另一个实施方案中, 所述填充材料包含粉末振实密度为 0.2g/cc-0.7g/cc 的氮化硼薄片。在此, 如在说明书和权利要求书中的其它地方, 可组合数值形成新的或未公开的范围。

[0059] 在一个实施方案中, 所述组合物包含一种或多种作为导热填料成分的玻璃纤维、玻璃鳞片、粘土、剥落的粘土, 或其他高纵横比的纤维、棒或鳞片。在一个实施方案中, 所述玻璃纤维具有至少 20, 至少 30, 至少 40, 至少 50, 甚至至少 100 的纵横比。在一个实施方案中, 所述玻璃鳞片具有至少 40, 至少 50, 至少 60 的纵横比。在此, 如在说明书和权利要求书中的其它地方, 可组合数值形成新的或未公开的范围。在一个实施方案中, 所述玻璃纤维可包含可选的表面处理或上浆 (sizing) 以改善与有益树脂的相容性。合适的实例为来自 Johns Manville 的被上浆以改善与多种树脂的相容性的 StarStran® 和 ThermoFlow® 短切玻璃纤维。

[0060] 添加剂

[0061] 在一个实施方案中, 所述导热组合物包含功能添加剂, 例如硅烷添加剂。在一个实施方案中, 所述硅烷添加剂可选自烷基丙烯酰氧基 (alkacryloxy) 硅烷、乙烯基硅烷、卤代硅烷 (例如氯硅烷)、巯基硅烷、封端的巯基硅烷、硫代羧酸酯硅烷、或其两种或多种的组合。在一个实施方案中, 所述导热组合物可包含约 1wt. % - 约 5wt. % 的硅烷; 约 1.5wt. % - 约 4wt. %, 甚至约 2.7wt. % - 约 3.7wt. % 的所述填料。

[0062] 在一个实施方案中, 可用 $Y-R^1-Si(R^2)_n(R^3)_{3-n}$ 表示所述硅烷, 其中 Y 代表 R^4R^5N- 、 $R^7R^8N-R^6-NR^4-$ 或 $R^{11}R^{10}N-R^9-R^7N-R^6-NR^4-$; 或 Y 和 $R^1(Y-R^1)$ 结合地代表乙烯基、烷基、苯基、3, 4- 环氧环己基、卤素原子、巯基、异氰酸酯基、硫代羧酸酯基、任选取代的缩水甘油基、环氧丙氧基、任选取代的乙烯基、甲基丙烯酰氧基 ($CH_2=C(CH_3)COO-$)、丙烯酰氧基 ($CH_2=CHCOO-$)、脲基 (NH_2CONH-)、任选取代的甲基丙烯酸基、任选取代的环氧基、任选取代的磷卤化物基、任选取代的卤化铵基或任选取代的丙烯酰基; R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地代表

氢原子或 C₁₋₆烷基；R⁶和 R⁹独立地代表 C₂₋₆亚烷基；R¹为单键、亚烷基或亚苯基；或 R¹和 Y(Y-R¹) 结合地代表乙烯基；各 R²独立地代表烷基或苯基；各 R³独立地代表羟基或烷氧基；且 n 为 0-2 的整数。

[0063] 合适的乙烯基硅烷包括具有式 R¹²SiR¹³_nY_(3-n)的那些，其中 R¹²是烯属不饱和烃基、炔氧基或(甲基)丙烯酰氧基烃基，R¹³是脂肪族饱和烃基，Y 独立地为可水解的有机基，且 n 为 0、1 或 2。在一个实施方案中，Y 为具有 1-6 个碳原子烷基的烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。在一个实施方案中，R¹²可选自乙烯基、烯丙基、异戊二烯基(isoprenyl)、丁烯基、环己基或 γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基；Y 可选自甲氧基、乙氧基、甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基、或烷基氨基或芳基氨基；且 R¹³，如果存在的话，可选自甲基、乙基、丙基、癸基或苯基。

[0064] 在一个实施方案中，所述硅烷是式为 CH₂=CHSi(OA)₃(2) 的化合物。

[0065] 其中 A 是具有 1-8 个碳原子的烃基，且在一个实施方案中，具有 1-4 个碳原子。

[0066] 在一个实施方案中，所述硅烷选自辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基-乙氧基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、或其两种或多种的组合。合适的硅烷的实例包括，但不限于，可从 Momentive Performance Materials 购买并以商品名 NXT 出售的那些。NXT 是硫代羧酸酯硅烷和封端的巯基硅烷的较宽种类的一个实例。合适的硅烷也包括在美国专利号 6,608,125、7,078,551、7,074,876 和 7,301,042 中包括的那些。

[0067] 可在加工所述组合物的任何点处添加所述硅烷添加剂。在一个实施方案中，在挤出过程期间，在挤出过程的任何点处原位添加所述硅烷添加剂。在另一个实施方案中，在引入挤出机或其他加工设备之前将硅烷添加至填料或填料组合物中。

[0068] 除硅烷外，可添加其他种类的功能添加剂以改善填料和树脂基体之间的界面。功能添加剂的其他实例包括有机金属化合物例如钛酸酯 & 锆酸酯(来自 Kenrich 的 Ken-react)，铝酸酯，超分散剂(来自 Lubrizol 的 Solspense)，马来酸化低聚物例如马来酸化聚丁二烯树脂或苯乙烯顺丁烯二酸酐共聚物(CrayValley)，脂肪酸或蜡及它们衍生物，和离子型或非离子型表面活性剂。这些功能添加剂可以填料的 1wt% 至约 15wt% 的量使用，或约 3-12wt%，甚至填料的约 5-10wt%。

[0069] 在一个实施方案中，当与树脂组合物复合时，所述填料组合物例如氮化硼和金属氧化物和硅烷添加剂可作为单独的成分添加。这里进一步描述可包括在所述导热组合物中的各组分的量。

[0070] 填料组合物

[0071] 在其他实施方案中，所述填料成分可作为含一种或多种单独的填料成分的填料组合物的一部分被添加。在一个方面，以氮化硼、硅烷和任选地一种或多种其它填充材料的共混物提供所述填充材料。

[0072] 在一个实施方案中，以氮化硼材料和硅烷的共混物提供所述填料。所述氮化硼和硅烷可为上述中的任何一个。可通过将所述硅烷与氮化硼材料混合用硅烷处理氮化硼。硅烷的浓度可为氮化硼重量的约 0.1wt% - 约 6wt%，约 0.5wt% - 约 5wt%，约 1wt% - 约 4wt%，甚至约 2wt% - 约 3wt%。

[0073] 在一个实施方案中，以氮化硼、金属氧化物、硅烷添加剂和任选地其它填充材料的

共混物或复合物提供所述导热填料。在一个实施方案中,所述导热填料包含一种共混组合物,其含量为约 20wt% - 约 70wt% 的氮化硼,量为约 5wt% - 约 70wt% 的金属氧化物,和量为约 0.1wt% - 约 6wt% 的硅烷添加剂。在一个实施方案中,所述导热填料组合物包含一种共混组合物,其含量为约 5wt% - 约 60wt% 的氮化硼,量为约 15wt% - 约 60wt% 的金属氧化物,和量为约 0.5wt% - 约 5wt% 的硅烷添加剂。在一个实施方案中,所述导热填料组合物包含一种共混组合物,其含量为约 30wt% - 约 50wt% 的氮化硼,量为约 20wt% - 约 50wt% 的金属氧化物,和量为约 1wt% - 约 3.5wt% 的硅烷添加剂。在一个实施方案中,所述导热填料组合物包含一种共混组合物,其含量为约 35wt% - 约 45wt% 的氮化硼,量为约 30wt% - 约 40wt% 的金属氧化物,和量为约 1.5wt% - 约 2.5wt% 的硅烷添加剂。在另一个实施方案中,所述导热填料组合物包含一种共混组合物,其含量为约 5wt% - 约 40wt% 的氮化硼,量为约 5wt% - 约 50wt% 的金属氧化物,和量为约 1wt% - 约 4wt% 的硅烷添加剂。在此,如在说明书和权利要求书中的其它地方,可组合数值形成新的或未公开的范围。

[0074] 所述共混填料组合物可任选地包含其他填料成分,包括但不限于,玻璃纤维,玻璃鳞片,粘土,剥落的粘土,或其他高纵横比的纤维、棒、或碎片,碳酸钙,氧化锌,氧化钇,氧化镁,二氧化钛,碳酸钙,滑石,云母,钙硅石,氧化铝,氮化铝,石墨,金属粉末,例如,铝、铜、青铜、黄铜等,碳、石墨、碳化硅、氮化硅、氧化铝、氮化铝、氧化锌纤维或晶须,纳米纤维如碳纳米管、石墨烯、氮化硼纳米管、氮化硼纳米片、氧化锌纳米管等,或其两种或多种的组合。所述附加的填料成分在共混填料中可以约 0- 约 30wt%,约 0.1- 约 30wt%,约 1- 约 25wt%,约 5- 约 20wt%,甚至约 10- 约 15wt% 的存在。

[0075] 在一个实施方案中,所述共混的填料组合物包含氮化硼、金属氧化物、硅烷添加剂和玻璃纤维或玻璃鳞片。这里使用的“玻璃纤维”也可指并将包括玻璃鳞片。

[0076] 可通过任何合适的方法制备所述复合物或共混的填料组合物以将填料组合物中的各种成分混合。在一个实施方案中,在搅拌器中将所述氮化硼、金属氧化和任选的附加填料混合在一起并将硅烷添加剂加入所述搅拌器。所述复合物或共混的填料组合物可为所述成分材料的基本上均匀的混合物或共混物。例如,可在具有将液体引入搅拌器的设置的 v- 搅拌器中实施这些共混。可为所述 v- 搅拌器选择多种类型的增强条 (intensifier bars) 使各种填料的混合最佳。搅拌器可以做为一个没有增强条的简单容器操作整个或部分混合周期以保持易碎填料例如氮化硼团聚体、陶瓷或玻璃纤维等的完整性。其它合适的实例可为带式搅拌器、浆式搅拌器、换向齿轮搅拌器 (tumblers) 等。

[0077] 可在引入所述树脂组合物中之前处理氮化硼和硅烷 (和任选的其它填充材料,例如金属氧化物) 的共混物以共价键合所述硅烷和填充材料。这可通过使氮化硼和硅烷的共混物经受使所述硅烷水解并允许水解的硅烷与填料表面反应的条件而完成。在一个实施方案中,可通过将所述材料暴露于水分和高温下实施共混填料的处理。虽然不束缚于任何特定的理论,热处理包含氮化硼和硅烷共混物的所述填料可引起硅烷在填料表面的凝结 (condensation) 和化学反应并使硅烷与填料表面结合。本发明者已发现在用于所述组合物中之前热处理共混的填料组合物可改善所述组合物的热导率。虽然在树脂组合物加工过程中共混的填料可暴露于能够使硅烷与填充材料结合的温度,不与所述填充材料结合的硅烷材料可在高处理温度下潜在地蒸发。

[0078] 在一个实施方案中,可通过在对流烤箱中在 50°C 下加热 72 小时来处理氮化硼和

硅烷的共混物。在另一个实施方案中,包含氮化硼、金属氧化物和任选的玻璃纤维和硅烷的填料共混物可在 60°C 下热处理 4h。在一个实施方案中,在 80°C 下热处理 2h。在一个实施方案中,在受控的湿度条件下实施所述热处理。在一个实施方案中,在 50°C 下和 50% 相对湿度下实施所述热处理 24h。

[0079] 所述填料组合物可具有根据特定用途或预期应用需要的颜色。在一个实施方案中,所述填料组合物在外观上是白色的。如本文所用,当它具有在 L*, a*, b* 空间用 D65 光源和 2 度或 10 度观测仪测得的颜色为 L* 大于 90, a* 在 -1.3 至 1.3 之间, b* 值在 -2.5 和 2.5 之间,认为所述填料组合物为“白色”。在一个实施方案中,填料的颜色是这样:L* 大于 92, a* 在 -1.0 和 1.0 之间,且 b* 在 -2.0 和 2.0 之间。可根据最终树脂产品的应用提供其他颜色。在一个实施方案中,所述填料组合物具有至少 85 的 L* 值, -1.5 和 1.5 之间的 a* 值, -3.0 和 3.0 之间的 b* 值。可用任何合适的方法测得颜色。在一个实施方案中,用 Minolta Spectrophotometer Model CM2002 测得颜色。粉末放在足够大的清洁的石英烧杯中以覆盖源和探测器并放置在所述仪器上用于测量。所述仪器使用标准的 D65 光源且用 2° 或 10° 观测仪实施所述测量。

[0080] 导热树脂组合物

[0081] 所述导热塑料组合物可包含约 20wt. % - 约 80wt. % 的聚合物基体, 约 30wt. % - 约 70wt. % 的聚合物基体, 约 35wt. % - 约 65wt. % 的聚合物基体, 甚至约 42wt. % - 约 58wt. % 的聚合物基体; 和约 20wt. % - 约 80wt. % 的导热填料, 约 25wt. % - 约 65wt. % 的导热填料, 约 30wt. % - 约 58wt. % 的导热填料, 甚至约 35wt. % - 约 55wt. % 的导热填料。在一个实施方案中, 导热填充材料的总浓度为约 60wt. % 或更少, 约 55wt. % 或更少, 甚至约 50wt. % 或更少。所述组合物中聚合物基体的体积按体积百分比算 (v/v) 可从 20% - 约 90%, 从 30% - 约 80%, 从 40% - 约 70%, 从 35% - 约 65%, 且所述导热填料的体积可为从 10% - 约 80%, 从 15% - 约 65%, 从 20% - 约 50%, 甚至从 25% - 约 45%。使用激光闪光法 (ASTM E1461) 利用基于所述组合物的理论比热容 (Cp) 值在远离模塑入口的 ASTM 标准狗骨的标签部分的中央测量面间热导率。通过构建来自与面间测量方法相同位置的层压样品测量面内热导率, 其中以如此的方式构建所述层压样品以使狗骨样品的面内热导率可在流动方向或垂直于流动的方向测量。根据 ASTM 标准 D638 和 D256 分别在 Instron UTM 上测量拉伸性能和在 TMI Impact Tester 上测量冲击强度。对于实验室规模实验, 在 Brabender Plasticorder 间歇混合器中实施复合。将复合的样品压膜至 <0.4mm 并使用改进的激光闪光法使用专门的样品架和面内掩饰物 (mask) (Netzsch Instruments) 测量面内热导率。对于给定的组合物, 两个测量面内热导率的方法均产生可比较的结果。

[0082] 在一个实施方案中, 所述组合物含量为从约 20wt. % - 约 60wt. %, 从约 25wt. % - 约 50wt. %, 甚至从约 30wt. % - 约 42wt. % 的氮化硼。在一个实施方案中, 所述导热组合物包含从约 30wt. % - 约 40wt. % 的氮化硼。在一个实施方案中, 所述氮化硼填料包含氮化硼团聚体。在一个实施方案中, 所述氮化硼填料包含氮化硼薄片。在一个实施方案中, 所述组合物包含 26.2wt. % 薄片 BN、13.4wt. % 氧化锌和 15.4wt. % 的玻璃纤维, 余量为树脂。在一个实施方案中, 所述组合物包含 20wt. % BN 和 30wt. % 玻璃纤维。在一个实施方案中, 所述组合物包含 24wt. % BN 和 30wt. % 玻璃纤维。在一个实施方案中, 所述组合物包含 35wt. % BN 和 20wt. % 玻璃纤维。在一个实施方案中, 所述组合物包含 31.2wt. % BN、

19.4wt. % ZnO 和 2.3wt. % GF。在一个实施方案中,所述组合物包含 20wt. % BN 和 50wt. % ZnO。这里如在说明书和权利要求书中的其它地方,可结合数值以形成新的和未公开的范围。

[0083] 在一个实施方案中,所述导热塑料组合物包含氮化硼,金属氧化物例如氧化锌等,硅烷,氧化镁,和任选地玻璃纤维或玻璃鳞片作为导热填料。在一个实施方案中,所述组合物包含从约 30wt. % - 约 40wt. % 的氮化硼,从约 5wt. % - 约 20wt. % 的金属氧化物,氧化锌,从约 0.1wt. % - 约 5wt. % 的硅烷和从 0- 约 10wt. % 的玻璃纤维或玻璃鳞片。在导热塑料组合物中填料成分如氮化硼、金属氧化物、硅烷、玻璃纤维等的量指最终的塑料组合物的量,不考虑所述填料成分是否单独添加或作为共混的填料组合物的一部分添加。

[0084] 所述导热组合物可显示优异的热导率。在一个实施方案中,所述导热组合物具有约 2W/mK 或更高,约 3.5W/mK 或更高,约 5W/mK 或更高,甚至约 10W/mK 或更高的面内热导率。在一个实施方案中,所述导热组合物包含氮化硼团聚体并具有约 0.8W/mK 或更高,约 0.9W/mK 或更高,约 1.0W/mK 或更高,1.3W/mK 或更高,甚至约 1.5W/mK 或更高的面间热导率。在一个实施方案中所述导热组合物具有约 3.5:1 或更低,约 3.25:1 或更低,约 3:1 或更低,甚至约 2.5:1 或更低的面内热导率与面间热导率之比。

[0085] 可根据特定目的或预期应用调整所述组合物的密度。在一个实施方案中,所述组合物具有约 1.7g/cm³或更低的密度。

[0086] 挤出机螺杆和挤出导热塑料的方法

[0087] 可使用混合、共混和复合技术例如挤出复合工艺制备导热组合物和由这样的组合物形成的制品。塑料材料的挤出复合通常采用挤出机螺杆以共混所述聚合物组合物并将材料传送至模具。所述螺杆可包括,但不仅限于,单螺杆或双螺杆。双螺杆可包含同向旋转双螺杆、反向旋转双螺杆,啮合同向旋转双螺杆等。在一个实施方案中,所述挤出复合工艺可使用双螺杆复合挤出机。

[0088] 图 1 是根据本发明的各方面适于使用的挤出机系统 100 的示意图。所述挤出机 100 包括外壳 110,所述外壳界定了腔室 112,在腔室 112 中聚合物材料和填料被引入、复合或共混成熔融物,并被传送。所述挤出机包含料斗 120,其位于入口或进料口 122 的上方。通常通过料斗 120 将聚合物材料引入挤出机。如本文进一步详细讨论的,可通过料斗 120 将填充材料包括氮化硼引入挤出机。所述挤出机包含用于传送和共混聚合物材料的螺杆 130。本文将更详细地进一步描述所述螺杆的各方面。挤出机可包括其它部件包括通气孔例如大气通气孔 140 和真空通气口 150 以释放在加工过程中挤出机腔室中形成的压力或在将材料引入模具 (mold) 或模具 (die) 例如拉丝模头或轮廓 (profile) 之前重新增压系统。所述挤出机也可根据需要包括其它进口端或侧进料器以在料斗 120 的下游位置将材料引入挤出机。所述螺杆传送聚合物材料通过所述挤出机至排放口 160,在此所述聚合物材料离开所述挤出机并被引入模具腔室 170 以形成所需形状的塑料制品。在一个实施方案中,复合的塑料材料通过拉丝模头离开挤出机以形成连续的丝线,例如,直径为约 1mm- 约 5mm,然后进入造粒机以形成小球。在第二操作中,例如注射成型或压缩成型,所述球可然后形成最终需要的形状。

[0089] 已发现使用简单包括传送元件和捏合元件的传统的、通用的螺杆构型将氮化硼复合入塑料组合物中导致氮化硼填料在聚合物基体中分散不充分、在进料口处材料的阻塞、

冲击和在模具出口处的堵塞,特别是在较高的填料负载下。

[0090] 在一个实施方案中,用于复合含氮化硼的导热塑料组合物的螺杆构型在氮化硼颗粒引入挤出机的位置包含铲元件。在一个实施方案中,所述氮化硼填料可与所述聚合物材料一起引入所述挤出机,且所述挤出机螺杆被如此构造:其在邻近或靠近入口处(例如在图1挤出机的料斗120和进料口122附近)包含铲元件。在一个实施方案中,所述挤出机可包含侧进料器,在该侧进料器中具有用于将材料传送至挤出机主体中的独立的螺杆。在一个实施方案中,所述侧进料器螺杆包含用于在主体挤出机中将氮化硼材料传送至聚合物基体(polymer mix)中的铲元件。在另一个实施方案中,螺杆构型进一步包括一对分式叶混合元件(FMEs)、搅拌器元件、螺杆混合元件、涡轮混合元件或其两种或多种的组合以促进填充材料在聚合物基体中的分散。在一个实施方案中,所述螺杆包含一对或多对正反向FMEs。在另一个实施方案中,所述螺杆包含搅拌器元件。合适的螺杆元件可购自 Steer America。

[0091] 图2示出了在复合含氮化硼填料的导热塑料组合物中使用的螺杆构型的一个实施方案。在图2中,通过入口122将氮化硼填料引入所述挤出机中。螺杆200在入口122处或入口122附近处的位置包含铲元件210,且所述铲元件部分向入口的下游延伸。所述螺杆在铲元件的下游包含传送元件212部分以沿着挤出机传送物料。设置捏合元件214部分以熔融和捏合塑料材料。所述螺杆进一步包含分式叶混合元件216部分。如图2中所示,分式叶混合元件216包括具有前面的分式混合元件的216a部分和含反向的分式混合元件的216b部分。虽然捏合元件214适用于熔融所述塑料,但捏合部分不能在整个聚合物熔体中充分分散所述填料。已发现分式混合元件216有助于氮化硼颗粒在聚合物熔体中的分散。图2中的螺杆进一步包括与FMEs 216邻近的中性捏合块218部分。所述中性捏合块可进一步促进分散且可在FME块中增加熔体的停留时间以确保材料的良好分散。

[0092] 在一个实施方案中,螺杆的捏合元件部分可为螺杆元件长度的约10% - 约20%,螺杆元件长度的约12% - 约18%,甚至是螺杆元件长度的约13% - 约16%。

[0093] 图3-5示出了在加工导热塑料组合物中使用的挤出机系统的其它实施方案。如图3中所示,所述系统包括螺杆构型300。所述系统和螺杆构型适用于制造材料的方法,其中从聚合物材料被引入挤出机的位置和其下游位置单独引入填充材料。如图3中所示,螺杆300包含位于入口122下游的捏合元件312部分,和位于捏合元件下游的分式混合元件316部分。所述分式混合元件部分包含具有前面的分式混合元件的316a部分和含反向的分式混合元件的316b部分。螺杆300包含与所述分式混合元件316邻近并在其下游的螺杆混合元件318和涡轮混合元件320。所述挤出机系统包含侧进料器180(图5)用于将导热填料引入挤出机。

[0094] 图4示出了用于本发明各方面的螺杆构型的另一个实施方案。螺杆350包括传送元件352、356和358,和捏合元件356。图4中的螺杆包含搅拌器元件360而不是包括在图3的螺杆300中的分式混合元件。申请人已发现所述搅拌器元件可提供填充材料与聚合物材料的良好混合以允许填充材料在聚合物基体中的良好分散,而不分解氮化硼团聚体。螺杆350进一步包括螺杆混合元件362和涡轮混合元件364。

[0095] 应当理解的是,合适的螺杆不限于图2-4的实施方案,且可切换多种螺杆元件。例如,在一个实施方案中,可提供与图2相似的螺杆,但可用混合器元件代替分式混合元件。进一步地,在这些构型中使用的铲元件可具有单叶或可为双叶。所述FMEs可用使元件的峰

值剪切最小化并在整个元件上提供相对均匀的剪切的其它等效元件代替。所述 FMEs 可具有四个叶,但可可能地具有三个叶,或五个或更多的叶。当加工薄片氮化硼等级(其中不关心团聚体分解)时,可通过在 FMEs 上游或下游部分添加分式捏合块(Fractional Kneading Blocks)(FKBs)进一步改善所述分散。可通过添加多个 FMEs,或多套 FMEs、SMEs 和 TMEs 改善所述分散。

[0096] 如图 5 所示,侧进料器位于料斗 120 和入口 122 的下游和捏合元件 312 的下游。所述侧进料器包含用于将材料引入挤出机外壳 112 的进料器入口 184。侧进料器可包含用于将填充材料通过进料器入口 184 引入挤出机的螺杆元件 182。侧进料器螺杆 182 包含用于将导热填充材料传送入挤出机主体的捏合元件。(下面我们可以跳过图 5 - 180&182 吗?)

[0097] 在一个实施方案中,采用如图 3-5 中所示的挤出机系统用于加工含氮化硼团聚体的组合物。已发现使氮化硼团聚体经受被采用用于熔融和捏合聚合物的捏合元件可导致所述团聚体破碎,这可减少或破坏这些材料的各向同性(isotropic)行为。在某些应用中,可能需要模制品在面内和面间方向均显示良好的热导率。图 3 和 4 的挤出系统允许通过捏合元件的作用形成聚合物熔体。然后氮化硼团聚体被引入和分散在聚合物熔体中而不经受在捏合部分形成熔体所需的力。这允许氮化硼团聚体保持为团聚体以提供良好的面内或面间热导率的组合物。

[0098] 可根据特定目的或预期用途的需要选择挤出机螺杆的速度。螺杆速度可用于控制材料通过挤出机传送的速度,塑料和填充物经受的剪切率和剪应力的范围,并可影响材料的混合。已发现通过使用根据本发明的各方面和各实施方案的螺杆构型处理氮化硼团聚体可得到具有高通过平面的热导率的塑料组合物,即使在高的螺杆速度下。在各实施方案中,在 40mm 双螺杆挤出机上的螺杆速度可为从约 100RPM 至约 1,000RPM,从约 150RPM 至约 800RPM,从约 200RPM 至约 600RPM,甚至从约 300RPM 至约 500RPM。在一个实施方案中,所述螺杆速度为从约 100RPM 至约 500RPM。在另一个实施方案中,所述螺杆速度为从约 100RPM 至约 450RPM。在另一个实施方案中,所述螺杆速度为约 100RPM、约 150RPM、约 400RPM、约 500RPM、甚至约 800RPM。可基于螺杆边缘处的叶端速根据其他挤出机的尺寸调整螺杆速度。在此,如在说明书和权利要求书的其他地方,可组合范围以形成新的和未公开的范围。当使用薄片氮化硼时,上述实施方案也能够获得良好的分散和高的面内热导率。在具有多个导热或增强填料的配方中,上述实施方案能够保持易碎填料例如陶瓷或玻璃纤维的形状。

[0099] 除了上面讨论的挤出螺杆构型的细节,所述挤出机的其他属性可在实现需要的最终产品的性能或商业可行产品的加工生产能力方面发挥作用。两个如此关键的因素是直径比和筒体和螺杆之间的公差。所述直径比,指 D_o/D_i , 是螺杆的外径和内径的比例并决定挤出机内加工材料可用的自由体积。直径比越高,挤出机中可用的自由体积越高,这转化为来自设备的较高的生产能力。高生产能力使加工成本最小化,这对于制备成本效益好的商业产品是重要的。螺杆与筒体公差决定了在挤出机中满足高剪切环境的材料部分。公差越紧(越小),在过程中满足高剪切的材料部分越少。

[0100] 在一个实施方案中,在 Steer Omega 系列 40mm 挤出机中实施挤出。所述 Omega 系列具有 1.71 的 D_o/D_i 比例,这显著高于在工业中通常使用的 1.49 或 1.55 比例。1.71 的比例使得比具有 1.49 或 1.55 比例的相似尺寸的设备更快的加工和更高的生产能力。所述 Omega 系列也具有螺杆和筒体之间非常紧的公差。在 40mm 筒体上,螺杆外直径是 39.7mm,

这表示在筒体和螺杆之间的各侧具有 0.15mm 的间隙, 显著比通常使用的 0.3-0.5mm 的公差更紧。该紧公差确保了只有材料的微不足道的部分(如果有的话)满足挤出机中最高剪切速率区域, 该区域是螺杆和筒体之间的间隙。

[0101] 可基于正在处理的聚合物材料和填充材料选择挤出过程的温度。

[0102] 制品

[0103] 可使用热塑性组合物和制备这样的组合物的方法以形成可在多种应用中使用的模制品。可根据特定的用途或预期的应用将制品成形至多种形式。在一个实施方案中, 所述制品可形成散热器结构的一部分用于多个应用中的热管理, 所述多个应用包括照明组件、电池系统、传感器和电子元件、便携式电子设备如智能手机、MP3 播放器、移动电话、计算机、电视等。

[0104] 虽然对于详细描述和多种实施方案已描述了本技术的各方面, 可参考下面的实施例进一步理解本发明的进一步的方面。所述实施例仅用于进一步说明本发明可能的实施方案的目的, 并不旨在限制本发明和权利要求的范围。

[0105] 实施例

[0106] 在 Uniontown, OH, Steer America's Application Development Center 在 Steer 挤出机上在具有约 40-50 的 L/D 的 20mm 和 40mm 双螺杆挤出机上复合含 Momentive BN 粉末等级和例如聚碳酸酯 (PC - Sabic Lexan HF1110) 或尼龙 (PA6 - Chemlon 212 或 212H, PA66 - Chemlon 100, 来自 Teknor Apex) 的塑料组合物。在 Van Dorn 55-ton 注塑成型设备上将样品注射成型以制备 ASTM 标准狗骨 (1/8" 厚) 以测试热导率和拉伸性能, 和条以评估材料的冲击强度。

[0107] 在双螺杆挤出机 (20mm 或 40mm 直径) 中复合含热塑性树脂和多种导热填料的导热组合物, 并使用直角浇口以 1inch/s 注射成型标准狗骨。使用激光闪光法 (ASTM E1461) 利用基于所述组合物的理论比热容 (C_p) 值在远离模塑入口的 ASTM 标准狗骨的标签部分的中央测量面间热导率。通过构建来自与面间测量方法相同位置的层压样品测量面内热导率, 其中以如此的方式构建所述层压样品以使狗骨样品的面内热导率可在流动方向或垂直于流动的方向测量。根据 ASTM 标准 D638 和 D256 分别在 Instron UTM 上测量拉伸性能和在 TMI Impact Tester 上测量冲击强度。对于实验室规模实验, 在 Brabender Plasticorder 间歇混合器中实施复合。将复合的样品压膜至 <0.4mm 并使用改进的激光闪光法使用专门的样品架和面内掩饰物 (mask) (Netzsch Instruments) 测量面内热导率。

[0108] 使用图 2-4 和 6 的挤出机螺杆制备注射成型的狗骨样品。图 2-4 的螺杆构型示出了本发明的各实施方案且已经被描述。图 6 的螺杆构型 400 代表了用于挤出塑料材料的常规螺杆构型并包含多个传送元件 410 和捏合块部分 420 以提供聚合物熔体。使用图 2 和 5 的螺杆制备的样品在入口 122 处引入所述聚合物材料和氮化硼填料。用于在图 3 和图 4 中 184 处将填料进入挤出机的侧进料器包括含铲元件的螺杆。在实施例中, 图 2-4 的螺杆构型分别称为构型 1、2 和 3, 图 6 的螺杆构型是对比螺杆, 定义为 C1。使用螺杆 C1 制备对比实施例 1-5 (Comp. 1-5)。实施例 1-17 为说明根据本发明的各方面和各实施方案的非限制性实施方案的实例。

[0109] 实施例 1-3

[0110] 使用如表 1 所示的螺杆构型和条件制备含氮化硼团聚体的导热聚碳酸酯组合物。

[0111] 表 1

[0112]

实施例	挤出机尺寸	螺杆构型	RPM	目标 Wt.%	实际 Wt.%	D90 (微米)	面间 TC (W/mK)
Comp. 1	20 mm	C1	500	40%	43.7%	N/A	0.75
Comp. 2	20 mm	C1	400	50%	52.6%	N/A	1.11
Ex. 1	20 mm	2	800	40%	41.1%	138	1.01

[0113]

实施例	挤出机尺寸	螺杆构型	RPM	目标 Wt.%	实际 Wt.%	D90 (微米)	面间 TC (W/mK)
Ex. 2	20 mm	2	800	50%	50.3%	152	1.52
Comp. 3	40 mm	C1	100-450	45%	45.2%	28	0.88
Ex. 3	40 mm	2	100-500	45%	44.9%	50	1.08

[0114] 如表 1 中所示,使用根据本技术各方面的螺杆构型导致组合物具有显著高于用传统螺杆制备的那些的面间热导率。如表 1 中所示,使用根据本技术各方面的螺杆所述面间热导率可增加从约 17%至约 36%的任何值。D90 数据显示了使用根据本技术各方面的挤出机螺杆允许更大的团聚体尺寸的保持,这可有助于所述组合物内的更大的面间热导率。

[0115] 实施例 4-6

[0116] 根据表 2 中所示的组成制备含尼龙树脂和氮化硼填充材料的导热组合物。

[0117] 表 2

[0118]

实施例	树脂	螺杆构型	RPM	目标 Wt.%	实际 Wt.%	D90 (微米)	面间 TC (W/mK)
Comp. 4	PA66	C1	100	45%	43.6%	21	1.02
Ex. 4	PA66	2	100	45%	42.1%	38	1.33
Comp. 5	PA6	C1	100	45%	45.6%	21	0.87
Ex. 5	PA6	2	150	45%	43.9%	20	1.17

[0119] 如表 2 中所示,使用根据本发明各方面的螺杆提供具有较高的面间导热率的组合物。

[0120] 也评估了多个组合物的面内热导率。图 3 示出了对比实施例 3-5 和实施例 3-5 的面内热导率、面间热导率和面内热导率与面间热导率的比率。

[0121] 表 3

[0122]

实施例	螺杆构型	面间 TC (W/mK)	面内 TC (W/mK)	比率 (IP:TP)
Comp. 4	C1	1.02	4.26	4.18
Ex. 4	2	1.33	4.29	3.23
Comp. 5	C1	0.87	4.66	5.36
Ex. 5	2	1.17	4.06	3.47
Comp. 3	C1	0.88	3.88	4.41
Ex. 3	2	1.08	3.49	3.23
Ex. 6	3	1.06	3.56	3.35

[0123] 如表 3 中所示,使用根据本技术各方面的挤出机螺杆形成的组合物显示了可与使用传统挤出机螺杆制备的组合物相比的面内热导率但具有更高的面间热导率和更低的面内与通过平面的热导率的比率。

[0124] 实施例 7-16

[0125] 制备下表 4 中的实施例 7-16 并使用 Brabender Plasti-corder Batch Mixer 将其与尼龙 5 树脂复合。将复合的样品压缩成型至薄膜 (约 0.3mm 厚) 并使用改进的激光闪光法使用面内样品掩饰物 (mask) (Netzsch Instruments) 测量面内热导率。

[0126] 表 4

[0127]

实施例	BN 等级	BN (wt%)	ZnO (wt%)	MgO (wt%)	GF (wt%)	硅烷	树脂	总填料		实际 TC (W/m K)
								体 积%	wt%	

[0128]

Comp. 6		50.0	---	---	---	---	50.0 %			5.2
Ex. 7	HCP L	31.2%	19.4 %	---	2.3%	1.6 %	45.5 %	33.0 %	52.9 %	5.0
Ex. 8	HCP L	36.8%	7.8%	---	8.3%	1.6 %	45.5 %	33.0 %	52.9 %	4.9
Ex. 9	CF6 00	39.0%	15.3 %	---	0.0%	1.6 %	44.1 %	32.6 %	54.3 %	5.0
Ex. 10	CF6 00	31.1%	19.5 %	---	7.4%	1.7 %	10.3 %	34.7 %	58.0 %	5.0
Ex. 11	HCP L	20.0%	50.0 %	---	---	---	30.0 %	39.6 %	70.0 %	5.0
Ex. 12	PT10 0	35.0%	35.0 %	---	---	2.1 %	27.9 %	44.5 %	70.0 %	6.56
Ex. 12	HCP L	25.2%	---	20.9%	13.9%	1.8 %	38.2 %	38.2 %	60.0 %	3.82
Ex. 13	HCP L	21.5%	---	42.6%	---	1.9 %	34% %	40.0 %	64.1 %	4.50
Ex. 14	HCP L	36.6%	---	19.0%	---	1.7 %	42.7 %	35.0 %	55.6 %	4.82
Ex. 15	PT10 0	30.0%	---	---	20.0%	---	50.0 %	---	---	3.5
Ex. 16	PT10 0	20.0%	---	---	30.0%	---	50.0 %	---	---	2.3

[0129] 如表 4 中所示, 使用显著较低的 BN 含量可实现 5.0W/mK 的热导率。考虑到 BN 的价格几乎是玻璃纤维或氧化锌的 30 倍, BN 含量从约 50wt. % 降至约 31wt. % 代表导热组合物

的近 40% 的成本的下降。可以对比实施例 6 低约 20% 至约 55% 的成本制备实施例 7-13 的组合物。

[0130] 实施例 17-20

[0131] 实施例 17-20 示出了具有和不具有乙烯基硅烷添加剂的导热组合物。由聚碳酸酯树脂和氮化硼填料形成塑料组合物。使用双螺杆挤出机并使用如图 3 中描述的螺杆构型复合所述组合物。表 5 中示出了氮化硼浓度和硅烷添加剂的浓度。

[0132] 表 5

[0133]

实施例	BN 等级	硅烷	目标 Wt. %	实际 Wt. %	面内 TC (W/mK)	10 s ⁻¹ 时的黏度 (泊)
Ex. 17	PT100	-	40%	38.5%	3.26	529
Ex. 18	PT100	-	50%	49.3%	4.89	1120
Ex. 19	PT100	3% A172NT	45%	44.2%	4.76	577
Ex. 20	PT100	3% A174NT	45%	43.2%	4.88	552

[0134] 表 5 中的数据显示了硅烷添加剂能够使热导率相当于 50wt. % PT100 仅具有 43wt. % PT100, 表示了 14% 的 BN 负载的下降。在 43-44wt. % 时的粘度也显著低于预期并可与 40wt. % 纯 PT100 相比较。

[0135] 实施例 21-24

[0136] 除了提供具有高导热性的组合物, 本发明的方法也提供具有优异机械性能的组合物。在实施例 21-24 中, 使用图 3 中所示的螺杆将氮化硼复合入 PA6 树脂中, 具有填料组合物的 3wt% (如果显示) 的 NXT 硅烷负载, 并按照前面所描述的进行注射成型。表 6 示出了所述组合物的多种性能。

[0137] 表 6

[0138]

Ex.#	BN 等级	BN wt. %	ZnO wt. %	GF wt. %	硅烷	面内 TC (W/mK)	Izod 冲击 (J/m)	抗张强度 (psi)	应变@破碎 (%)
21	CF600	41.3	0.0	0.0	否	3.2	20.9	8747	1.4
22	HCPL	45.3	0.0	0.0	是	4.0	31.2	7983	1.6
23	HCPL	41.9	16.1	0.0	是	4.1	23.6	8840	1.3
24	HCPL	40.0	10.0	7.5	是	4.8	31.6	9713	1.1

[0139] CF600 和 HCPL 氮化硼粉末等级彼此相似,且表 6 示出了硅烷的添加和玻璃纤维的使用可显著改善组合物的机械性能,包括,例如,组合物的冲击强度和抗张强度。

[0140] 实施例 25-26

[0141] 通过将 HCPL 氮化硼、氧化锌、二氧化钛和硅烷添加至尼龙树脂中并在 Brabender Plasti-corder 混料罐中混合制备实施例 25-26。表 7 示出了树脂的热导率。

[0142] 表 7

[0143]

实施例	BN wt. %	ZnO wt. %	TiO ₂ wt. %	总填料 wt. %	硅烷 wt. %	树脂	树脂 wt. %	面内 TC (W/m-K)
25	32.3	5.0	20.8	58.0	1.7	PA6	40.3	4.3
26	26.3	15.4	20.4	62.0	1.9	PA6	36.1	3.8

[0144] 实施例 27-35

[0145] 通过在搅拌或复合时单独将填料成分和硅烷添加至所述树脂组合物中制备实施例 1-24。

[0146] 实施例 25-33 采用含氮化硼、氧化锌或二氧化钛、任选地玻璃纤维和硅烷的共混的填料组合物。氮化硼是 CF600 氮化硼,除了实施例 26 和 29 中氮化硼是 PT110。硅烷是 NXT。通过使用 V- 共混器将氮化硼、氧化锌、任选地玻璃纤维和硅烷共混而制备填料组合物,所述 V- 共混器具有液体调配增强条以共混所述填料成分和硅烷。然后将所述共混填料添加至树脂组合物并成型。使用 Brabender Plasti-corder Batch Mixer 制备实施例 25-30 的成型的树脂。将复合物的样品压缩成型至薄膜(约 0.3mm 厚)并使用改进的激光闪光法使用面内样品掩饰物(Netsch Instruments)测量面内热导率。使用采用如图 3 中的螺杆构型的双螺杆挤出机复合实施例 31-33,然后将其注射成型。表 8 示出了所述组合物的性能。

[0147] 表 8

[0148]

实 施 例	BN wt. %	Z 否 wt. %	玻璃纤 维 wt. %	总填料 wt. %	硅烷 wt. %	树 脂	树脂 wt. %	面内 TC (W/m-K)	抗张 强度 (psi)	Izod 缺口冲 击(J/m)
25	36.8	7.8	10.4	55.0	1.7	PA6	43.4	4.7	N/A	N/A
26	40.0	30.0	0	70.0	3.5	PA6	26.5	9.5	N/A	N/A
27	20.0	50.0	0	70.0	2.1	PA6	27.9	4.7	N/A	N/A
28	36.8	7.8	10.4	55.0	1.7	PC	43.4	5.7	N/A	N/A
29	40.0	30.0	0	70.0	3.5	PC	26.5	11.3	N/A	N/A
30	20.0	50.0	0	70.0	2.1	PC	27.9	3.8	N/A	N/A
31	24.7	5.2	7.0	38.0	1.1	PA6	60.9	3.6	9677	33.7
32	29.7	22.3	0	54.6	2.6	PA6	41.9	3.8	6845	24.8
33	19.8	49.4	0	71.3	2.1	PA6	26.6	5.1	7579	28.0

[0149] 实施例 36-64

[0150] 将用硅烷处理的氮化硼填料添加至聚碳酸酯、尼龙树脂或聚丙烯树脂的其中一种中,并用 Brabender Plasti-corder 混料罐混合。所述氮化硼是 HCPL 等级。以所述组合物的 40wt% 的量负载氮化硼,硅烷的浓度是变化的。表 9-11 示出了所述组合物的热导率。

[0151] 表 9:聚碳酸酯中负载的氮化硼

[0152]

实施例	BN wt. %	硅烷 wt. %	硅烷	硅烷化学 组成	树脂 wt. %	TC (W/mK)
Comp. 7	40	---	---	---	60	2.40
36	40	1.2	A187	环氧基	58.8	2.48
37	40	1.2	A172 NT	乙烯基	58.8	2.79
38	40	1.2	A174 NT	甲基丙烯 酰氧基	58.8	2.87
39	40	1.2	NXT	硫代碳酸 酯	58.8	2.91

[0153] 表 10:在尼龙 6 中负载的氮化硼

[0154]

实施例	BN wt. %	硅烷 wt. %	硅烷	硅烷化学 组成	树脂 wt. %	TC (W/mK)
Comp. 8	40	---	---	---	60	3.48
40	40	1.2	NXT	硫代碳酸 酯	58.8	3.57
41	40	1.2	TCDDS	卤代	58.8	3.89
42	40	1.2	SIM6475	巯基	58.8	3.72
43	40	1.2	A1100	氨基	58.8	3.32
44	40	1.2	A187	环氧基	58.8	3.19
45	40	1.2	A1120	氨基	58.8	3.41
46	40	1.2	Alink 25	异氰酸酯	58.8	3.43

[0155] 表 11 :在聚丙烯中负载的氮化硼

[0156]

实施例	BN wt. %	硅烷 wt. %	硅烷	硅烷化学 组成	树脂 wt. %	TC (W/mK)
Comp. 9	50	---	---	---	50	3.56
Comp. 10	50	---	---	---	50	3.62

[0157]

Comp. 11	50	---	---	---	50	3.48
47	50	1.5	A172 NT	乙烯基	48.5	3.76
48	50	1.0	A172 NT	乙烯基	49.0	3.87
49	50	0.5	A172 NT	乙烯基	49.5	3.86
50	50	1.2	A172 NT	乙烯基	48.8	4.39
51	50	1.5	A137	烷基	48.5	3.57
52	50	1.0	A137	烷基	49.0	3.97
53	50	0.5	A137	烷基	49.5	3.80
54	50	1.1	A137	烷基	48.9	3.75
55	50	1.5	A-171	乙烯基	48.5	3.31
56	50	1.0	A-171	乙烯基	49.0	3.98
57	50	0.8	A-171	乙烯基	49.4	3.78
58	50	0.5	A-171	乙烯基	49.5	3.48
59	50	1.5	A-151	乙烯基	48.5	3.42
60	50	1.0	A-151	乙烯基	49.0	4.07
61	50	0.8	A-151	乙烯基	49.2	3.86
62	50	0.5	A-151	乙烯基	49.5	3.76
63	50	1.5	NXT	硫代碳酸 酯	48.5	4.17
64	50	1.0	NXT	硫代碳酸 酯	49.0	4.25

[0158] 实施例 65-70

[0159] 用氮化硼、氧化锌、任选的玻璃纤维和硅烷制备共混的填料组合物。所述硅烷是 NXT。所述共混的填料被制备并引入尼龙 6 树脂中。进入所述树脂的填料被引入, 进行或不进行共混填料的预先热处理。在对流烤箱中将在引入所述树脂前被加热的填料组合物在 50°C 下加热 72h。表 12 显示了所述组合物的热导率。用 Brabender Plasti-corder 复合表 12 中的化合物。

[0160] 表 12

[0161]

实施 例	BN 等 级	BN wt.%	ZnO wt.%	玻璃纤维 wt.%	硅 烷	填料热处 理的	树脂 wt.%	TC (W/mK)
65	CF600	36.8	7.8	10.4	1.7	否	43.4	4.7
66	CF600	36.8	7.8	10.4	1.7	是	43.4	4.9
67	CF600	20	50	---	2.1	否	27.9	4.7
68	CF600	20	50	---	2.1	是	27.9	5.4
69	PT110	40	30	---	3.5	否	26.5	9.5
70	PT110	40	30	---	3.5	是	26.5	11.2

[0162] 如表中所示,在使用前热处理共混的填料组合物可提高所述树脂组合物的热导率。

[0163] 上面已经描述了本发明的实施方案,且,明显地,根据对本发明的阅读和理解,其他人将进行修改或改变。本发明和任一权利要求旨在包括在所述权利要求或其对等物的范围内的所有的修改和改变。

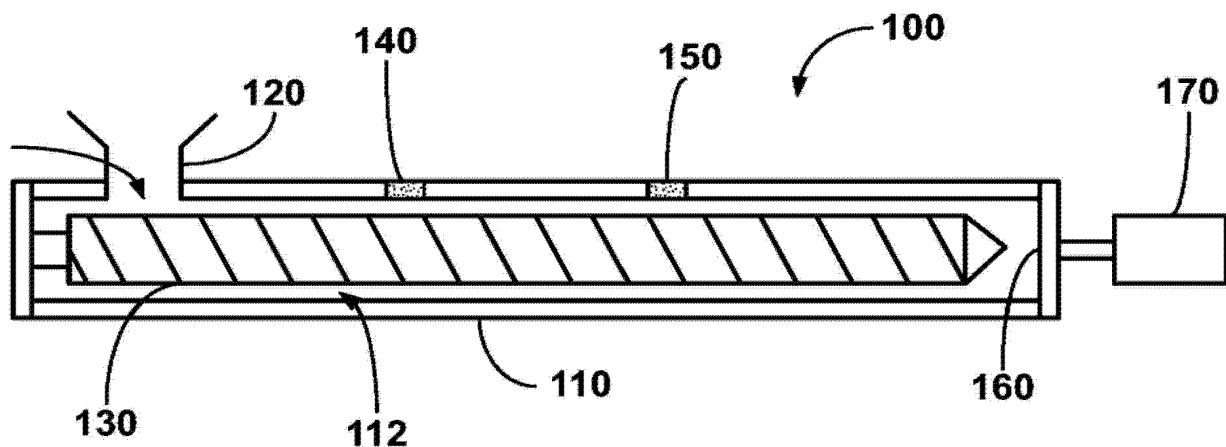


图 1

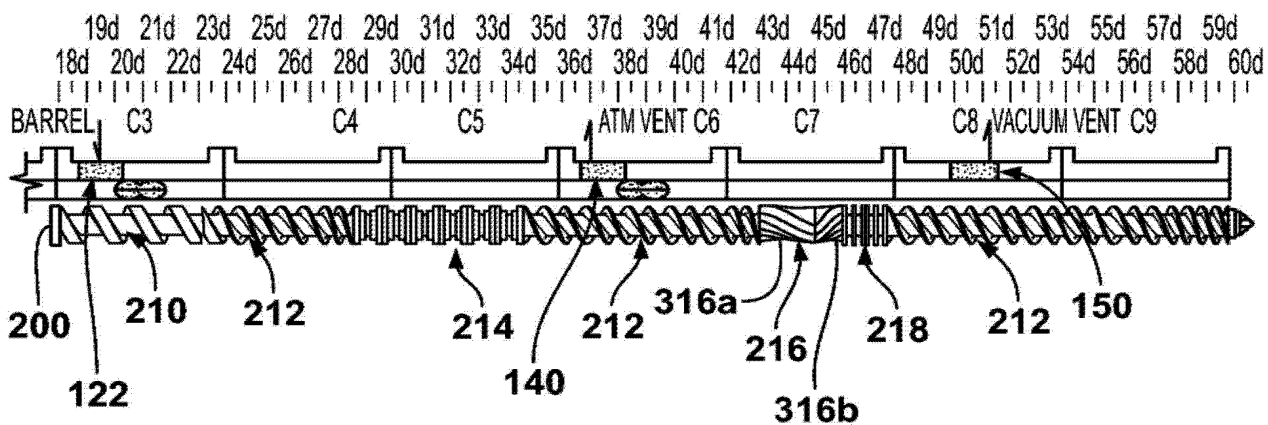


图 2

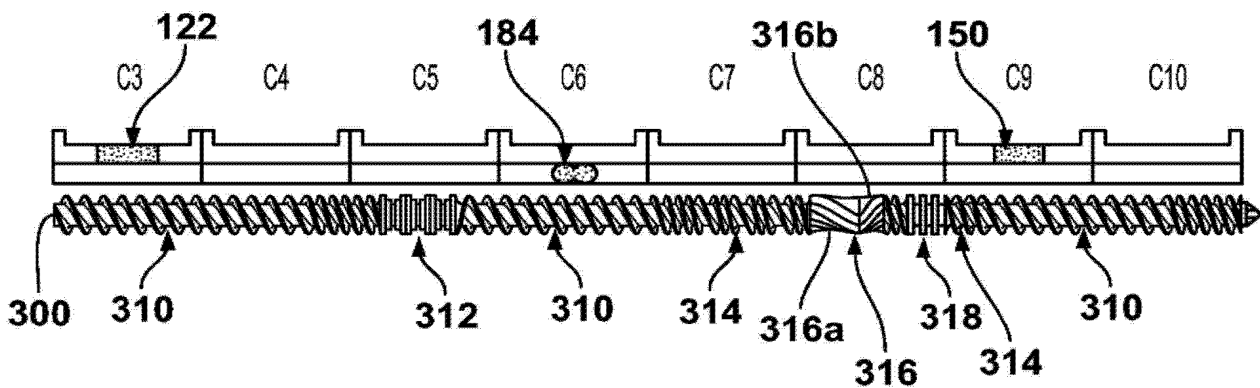


图 3

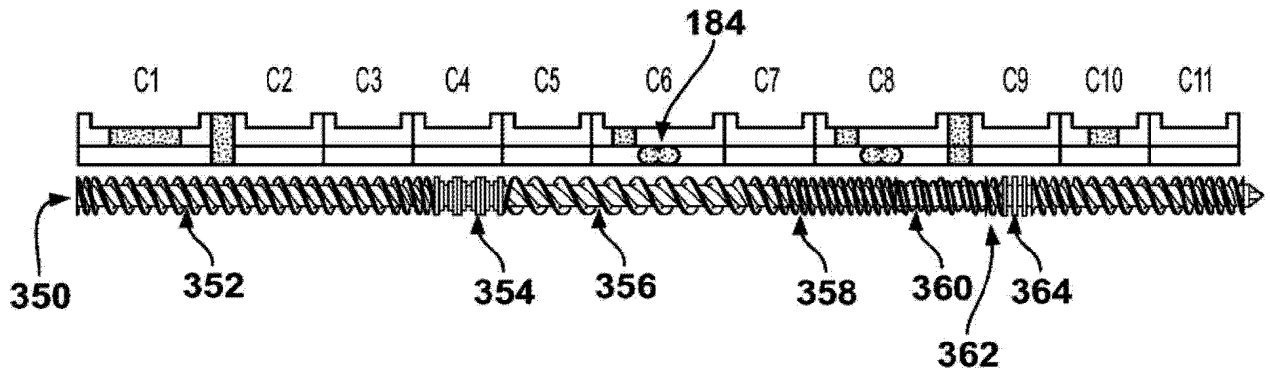


图 4

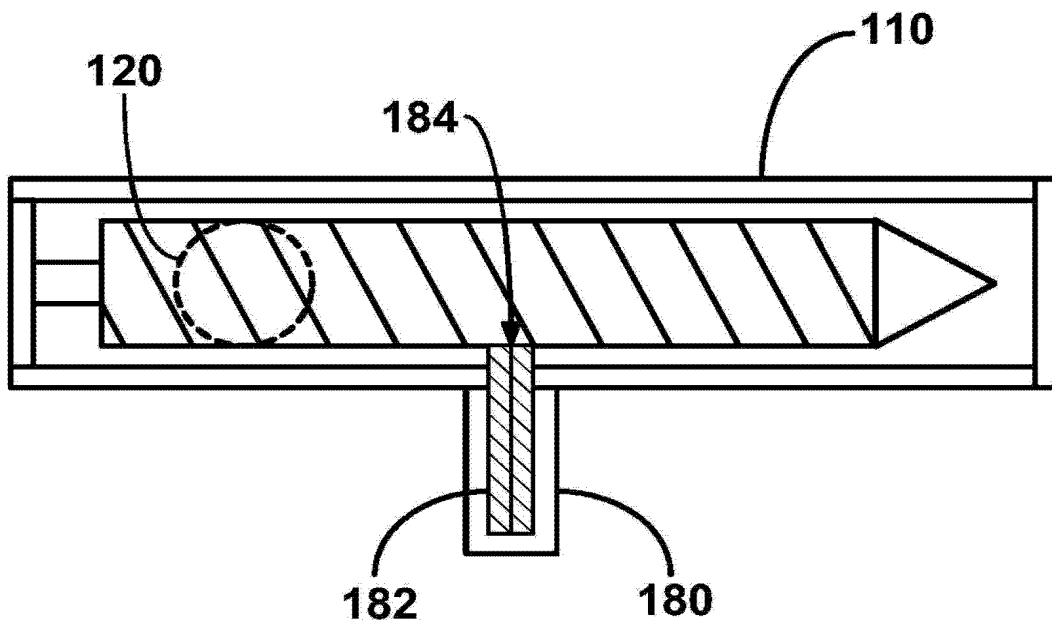


图 5

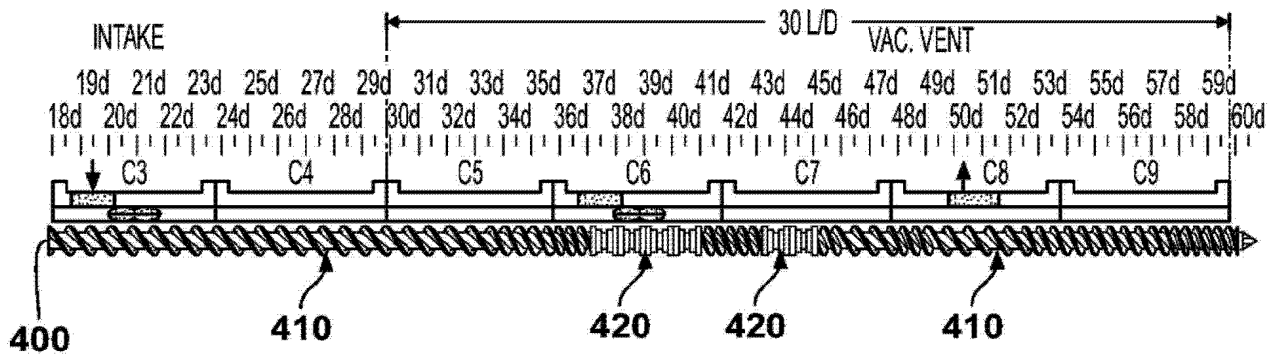


图 6