



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105050805 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201380038958. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 07. 23

B32B 5/16(2006. 01)

(30) 优先权数据

13/559, 739 2012. 07. 27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 01. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/051600 2013. 07. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/018491 EN 2014. 01. 30

(71) 申请人 奥特拉斯技术有限责任公司

地址 美国科罗拉多州

(72) 发明人 M·哈特曼 G·罗达

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

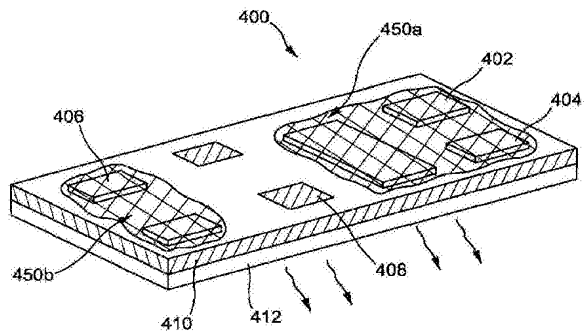
权利要求书3页 说明书45页 附图24页

(54) 发明名称

用于冷却电子器件的系统, 结构和材料

(57) 摘要

具有一个或多个组件且在操作期间产热的电子器件包括用于温度管理和散热的结构。该用于温度管理和散热的结构包括具有与周围环境热连通的表面的热传导基底以及与电子器件中的一个或多个组件的至少一部分和至少一部分热传导基底物理接触的温度管理材料。该温度管理材料包括潜热为至少 5 焦耳 / 克和转变温度为 0°C 至 100°C 的聚合物相变材料和导热填料。



1. 一种电子器件,其中该电子器件中的一个或多个组件在操作期间产生热,该电子器件包括用于温度管理和散热的结构,该用于温度管理和散热的结构包括:

具有与周围环境热连通的表面的热传导基底;

与电子器件中的一个或多个组件的至少一部分和至少一部分热传导基底物理接触的温度管理材料;

该温度管理材料包括:

潜热为至少 5 焦耳 / 克和转变温度为 0℃ 至 100℃ 的聚合物相变材料 ;和

导热填料。

2. 权利要求 1 的电子器件,其中热传导基底是印刷电路板,和电子器件中的所述一个或多个组件被安装到印刷电路板上。

3. 权利要求 1 或 2 的电子器件,进一步包括与热传导基底热连通的第二基底。

4. 权利要求 1-3 任何一项的电子器件,其中热传导基底是电子器件的外表面。

5. 前述任何一项权利要求的电子器件,其中热传导基底是电子器件的显示器。

6. 前述任何一项权利要求的电子器件,其中导热填料为碳形式。

7. 权利要求 6 的电子器件,其中导热填料是石墨烯。

8. 权利要求 1-5 任何一项的电子器件,其中导热填料为氧化铝形式。

9. 权利要求 1-5 任何一项的电子器件,其中导热填料为硼化合物。

10. 前述任何一项权利要求的电子器件,其中用于温度管理和热量控制的结构进一步包括可熔材料。

11. 前述任何一项权利要求的电子器件,其中导热填料包括 5% 至 95% 的温度管理材料。

12. 前述任何一项权利要求的电子器件,其中导热填料的纯度大于 95%。

13. 前述任何一项权利要求的电子器件,其中用于温度管理和热量控制的结构进一步包括耐火添加剂。

14. 前述任何一项权利要求的电子器件,进一步包括容纳所述一个或多个电子组件和用于温度管理和散热的结构的外壳。

15. 一种个人计算器件,它包括:

外壳;

印刷电路板;

一个或多个连接到印刷电路板上且在该电子器件操作期间产生热的组件;

用于温度管理和散热的结构,该用于温度管理和散热的结构包括:

具有与印刷电路板热连通的表面和与周围环境热连通的表面的热传导基底;

与电子器件中的所述一个或多个组件的至少一部分和至少一部分热传导基底物理接触的温度管理材料;

该温度管理材料包括:

潜热为至少 5 焦耳 / 克和转变温度为 0℃ 至 100℃ 的聚合物相变材料 ;和

导热填料。

16. 权利要求 15 的个人计算器件,其中该器件是电话。

17. 权利要求 15 的个人计算器件,其中该器件是平板电脑。

18. 权利要求 15 的个人计算器件,其中该器件是膝上型电脑。

19. 一种构造个人计算器件的方法,该个人计算器件包括:外壳,印刷电路板,一个或多个连接到印刷电路板上且在该电子器件操作期间产生热的组件,和用于温度管理和散热的结构,该用于温度管理和散热的结构包括具有与印刷电路板热连通的表面和与周围环境热连通的表面的热传导基底,与电子器件中的所述一个或多个组件的至少一部分和至少一部分热传导基底物理接触的温度管理材料,该温度管理材料包括潜热为至少 5 焦耳 / 克和转变温度为 0°C 至 100°C 的聚合物相变材料;和导热填料,该方法包括:

在所述一个或多个连接到印刷电路板上的组件的至少一部分上施加温度管理材料;
用该外壳封闭印刷电路板,所述一个或多个组件和用于温度管理和散热的结构;
固化该温度管理材料。

20. 权利要求 19 的方法,其中温度管理材料基本上填充在外壳内的任何空隙。

21. 一种电子器件,其中该电子器件中的一个或多个组件在操作期间产生热,该电子器件包括用于温度管理和散热的结构,该用于温度管理和散热的结构包括:

具有与周围环境热连通的表面的热传导基底;

与电子器件中的所述一个或多个组件的至少一部分和至少一部分热传导基底物理接触的温度管理材料;

该温度管理材料包括:

两种或更多种交联的聚合物型潜热储存材料的混合物,该混合物具有 0°C 至 100°C 的两个不同的转变温度;和

导热填料。

22. 一种个人计算器件,它包括:

外壳;

印刷电路板;

一个或多个连接到印刷电路板上且在该电子器件操作期间产生热的组件;

用于温度管理和散热的结构,该用于温度管理和散热的结构包括:

具有与印刷电路板热连通的表面和与周围环境热连通的表面的热传导基底;

与电子器件中的所述一个或多个组件的至少一部分和至少一部分热传导基底物理接触的温度管理材料;

该温度管理材料包括:

两种或更多种聚合物型潜热储存材料的混合物,该混合物具有 0°C 至 100°C 的两个不同的转变温度;和

导热填料。

23. 构造个人计算器件的方法,该个人计算器件包括外壳,印刷电路板,一个或多个连接到印刷电路板上且在该电子器件操作期间产生热的组件,和用于温度管理和散热的结构,该用于温度管理和散热的结构包括具有与印刷电路板热连通的表面和与周围环境热连通的表面的热传导基底,两种或更多种温度管理材料的混合物,该混合物与电子器件中的一个或多个组件的至少一部分和至少一部分热传导基底物理接触,这两种温度管理材料中的至少一种包括带有至少一种官能团,潜热为至少 5 焦耳 / 克和转变温度为 0°C 至 100°C 的官能聚合物型潜热储存材料,和导热填料,该方法包括:

施加该混合物至连接到印刷电路板上的所述一个或多个组件的至少一部分上；
用该外壳封闭印刷电路板，所述一个或多个组件和用于温度管理和散热的结构；
固化该混合物。

24. 一种电子器件，其中电子器件中的一个或多个组件在操作期间产生热，该电子器件包括用于温度管理和散热的结构，该用于温度管理和散热的结构包括：

具有与周围环境热连通的表面的热传导基底；

两种或更多种温度管理材料的混合物，该混合物与电子器件中的所述一个或多个组件的至少一部分和至少一部分热传导基底物理接触；

至少一种温度管理材料包括潜热为至少 5 焦耳 / 克和转变温度为 0°C 至 100°C 且带有至少一种官能团的交联的聚合物型潜热储存材料；和

导热填料。

用于冷却电子器件的系统,结构和材料

技术领域

[0001] 一般地,本发明涉及通过增加电子器件和组件的冷却效率和能力来增强该器件和组件的效能所使用的系统,结构和组合物。

背景技术

[0002] 电子器件,和尤其个人电子器件,例如智能手机,平板电脑和膝上型电脑在过去十年中已经经历重大演变。该器件本身已变得越来越小,而同时又使用越来越大的处理能力、越来越高级的通信电子装置和越来越少的移动部分。例如,且对本发明的方面来说最特别的是,现代个人电子装置的小尺寸要求移除机械冷却系统,例如风扇和其他空气处理器件,并用被动冷却系统替换。然而,更高处理能力和现代电子器件的要求仅仅使得这些器件生成的热量增加。由这样的器件产生的温度广泛报道于新闻中,且甚至已经导致使用者受伤和器件损坏。更小、更快、更大功率的电脑芯片和电子组件在移动电话、电脑、膝上型电脑、平板电脑等中的使用和发展已经使得这种组件的功率、运行时间和产热显著增加。必须控制增加的功率和产热,以防止组件过热和损坏。这种过热还在器件的表面上形成热点和热区,从而引起人类使用者不适或者受伤且因此需要管理该热量。通过用各种方式移除热量或者“调节”回组件的功率与速度以减少所产生的热量来进行该热量控制。降低组件的速度和功率不是优选的,因为这引起低效率,等待结果的时间延长,下载速度降低等。因此,需要材料来吸收或储存这一生成的热量且随后快速移除或者传导热量离开组件。由于组件和总的器件面积收缩,所有均导致每单位面积的热流量较大,因此使得此举比较困难。

[0003] 更加值得注意的是以下事实:当这些器件的操作温度增加时,因设计有意造成或者自然地因为固态电子装置的固有特性,器件的效能下降。许多器件已经按照安全模式构建,若操作温度过高,则该安全模式使得处理器和其他产热组件完全停工。

[0004] 电子散热技术要求将热量移离操作中的电子组件且移至周围环境中。在不具有风扇和其他机械冷却系统的益处情况下,所产生的热量仅仅通过传导至器件或一些其他基底的外表面上而得以传输。因此,当使用热交换器来将热量从电子装置移至器件壳体上时,大部分器件在操作期间变得摸起来较温热或热。这些现有技术的方法仅仅依赖于热传导技术来将热量从一个点移至另一个点。

[0005] 在各种工业中使用相变材料(PCM)来储存和释放热量是已知的。例如,已经广泛地公开了使用PCM(微囊化或原始)的各种形式和组合物的用途,它们的制造方法及其用途。PCM已经广泛地用于纺织品和织物工业中,但尚未有效使用或公开于电子学领域中,尤其当用于实现热储存和移除时。因此,PCM在电子学工业中的使用一直以来限制于将经微囊化的PCM混合到环氧树脂中或者以其他方式混合蜡与凝胶。尚无一人能够在符合限制于密封或其他壳体内部的封闭电子组件或其他处理器的限制的同时解决如何有效获得这些材料,形成这些材料,将其锁定于复杂且敏感的电子组装件中的位置内,维持高的潜热以及导热率。

[0006] 热管理材料(Thermal management materials)(TMM),热界面材料(thermal

interface materials) (TIMs), 热管理材料, 热散热器等全部在电子装置封装中具有关键功能, 亦即用于散热, 以便允许更高处理速度。更具体地, 热界面材料和散热片使得产热电子装置组件 (亦即, 芯片, 晶体管, 半导体, 集成电路 (ICs), 离散器件, 电池等) 与热移除硬件良好地热接触。

发明内容

[0007] 以下概述了例举的实施方案。在详细说明部分中更加充分地描述了这些和其他实施方案。然而, 要理解, 并不意欲将本发明限制到这一发明内容或具体实施方式中描述的形式上。本领域技术人员可认识到存在许多改性, 等价和备选的构造, 它们落在权利要求中表达的本发明的精神和范围内。

[0008] 在本发明的一个实施方案中, 具有一个或多个在操作期间产热的组件的电子器件包括用于温度管理和散热的结构。用于温度管理和散热的结构包括具有与周围环境热连通的表面的热传导基底和与该电子器件中的一个或多个组件的至少一部分以及该热传导基底的至少一部分物理接触的温度管理材料。温度管理材料包括潜热为至少 5 焦耳 / 克和转变温度为 0°C 至 100°C 的聚合物相变材料和导热填料。

[0009] 在另一或相同实施方案中, 热传导基底可以是印刷电路板, 和可安装到印刷电路板上的电子器件中的一个或多个组件。在另一或相同实施方案中, 电子器件可进一步包括与热传导基底热连通的第二基底。在另一或相同实施方案中, 热传导基底可以是电子器件的外表面和 / 或电子器件的显示器。

[0010] 在其他或以上提及的实施方案中, 导热填料可以是一种形式的碳, 石墨烯, 氧化铝, 或硼化合物。在其他或以上提及的实施方案中, 用于温度管理和热量控制的结构可进一步包括可熔材料。

[0011] 在另一或以上提及的实施方案之一中, 导热填料可包括 5% 至 95% 的温度管理材料。在另一实施方案中, 导热填料的纯度可以大于 95%。

[0012] 在另一或以上提及的实施方案之一中, 用于温度管理和热量控制的结构可进一步包括耐火添加剂。在又一或以上提及的实施方案之一中, 电子器件可进一步包括含有一个或多个电子组件和用于温度管理和散热的结构的外壳。

[0013] 根据本发明的个人计算器件, 例如蜂窝式电话, PDA, 平板电脑或膝上型电脑包括外壳, 印刷电路板, 在电子器件的操作期间生成热量的附着在印刷电路板上的一个或多个组件和用于温度管理和散热的结构。用于温度管理和散热的结构包括具有与印刷电路板热连通的表面和与周围环境热连通的表面的热传导基底, 以及与电子器件中的一个或多个组件的至少一部分和热传导基底中至少一部分物理接触的温度管理材料。

[0014] 根据本发明的一个实施方案, 温度管理材料包括潜热为至少 5 焦耳 / 克和转变温度为 0°C 至 100°C 的聚合物相变材料, 和导热填料。

[0015] 根据本发明, 构建这种个人计算器件的方法包括在附着到器件中印刷电路板上的一个或多个产热组件的至少一部分上施加温度管理材料; 用外壳封闭该印刷电路板, 一种或多种组件, 和用于温度管理和散热的结构; 和固化该温度管理材料。在一些实施方案中, 温度管理材料可以基本上填充外壳内的任何孔隙。

[0016] 正如本领域的普通技术人员所认识到的, 本文描述了许多额外的方面和实施方案

案。

附图说明

[0017] 当结合附图时,参考以下详细说明和所附权利要求,本发明的各目的和优点和更完全的理解是显而易见的且更加容易理解,其中:

[0018] 图 1 示出了典型的移动电话的系统结构图;

[0019] 图 2 示出了典型的便携式电脑的系统结构图;

[0020] 图 3A-3C 示出了根据本发明方面的器件的电路板;

[0021] 图 4A-4B 示出了根据本发明方面的电路板和相关结构的系统结构图;

[0022] 图 5A-5C 示出了图 4A-4C 的数个实施方案的截面;

[0023] 图 6A-6C 示出了图 5A-5C 的实施方案的细节;

[0024] 图 7-10D 示出了官能性聚合物 PCM 的各种实施方案;

[0025] 图 11 示出了与无规分布的聚合物相比,精确支化的聚合物的一个实施方案;

[0026] 图 12 是描绘各种共聚物的峰值熔点的图;

[0027] 图 13 是描绘各种共聚物的结晶热的图;

[0028] 图 14 是描绘各种共聚物的潜热和熔点的图;

[0029] 图 15A 和 15B 示出了与本发明各方面结合使用的微胶囊的细节;

[0030] 图 16A-16C 示出了可与本发明各方面结合使用的各种成层实施方案;

[0031] 图 17 和 18 示出了施加本发明各方面到基底上的额外的实施方案;

[0032] 图 19 和 20 示出了施加本发明各方面到基底上的额外的实施方案;

[0033] 图 21 示出了描绘随时间流逝,与 PCM 转变温度和标准功率相关的处理器温度的图;

[0034] 图 22 示出了描绘随时间流逝,与 PCM 转变温度和瞬时温度相关的处理器温度的另一图;和

[0035] 图 23 示出了本发明一个实施方案的图示结果。

[0036] 本文公开其他实施方案和方面,其中包括在说明书当中描述并阐明的各种图和工艺说明。

具体实施方式

[0037] 在本说明书通篇中,提及使用各种材料,组合,化学配方和可以在各种组合中使用的其他方面来形成根据本发明各方面的一种或多种材料,终产物或组合物。应当理解,对于本领域的技术人员来说,本文中包括材料,实施例和其他实施方案的各个清单,以便教导本领域技术人员,它们可结合到各种备选的实施方案中,且不需要这些单独的特征的具体要求的排序。本文中列出的权利要求,以及对这些权利要求的任何潜在的将来的修改可包括在没有脱离本文描述的本发明的精神和范围的情况下,这些材料,范围和其他备选方案的一种或多种组合。特别地,预期本领域的技术人员将在本文公开的任何特征组合的书面说明中认识到且发现充足支持,不管在单一实施例或实施方案中描述,还是在书面说明的不同部分中描述。

[0038] 应当清楚地理解,通过在本说明书的随后部分中提供具体组合物与方法的实施

例, 申请人并不意欲限制权利要求的范围到任何这些具体的组合物上。相反, 预期可使用本文中描述的官能团, 聚合物相变材料和制品的任何组合来实现本发明的新型的方面。权利要求并不意欲限制到在这一公开内容或者本文引入的任何公开内容中描述的任何具体的化合物上。

[0039] 已知良好的热管理材料应当具有高的导热率, 高的比热容, 高的潜热容, 高的多变热容, 低的热膨胀系数, 低的空气含量, 良好的间隙填充, 良好的表面润湿和粘着性, 良好的流变学等。

[0040] 通过自由电子或晶格振动(声子)的流动, 控制整个材料的且以瓦特/米开尔文($W/(m \cdot K)$)或 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 表达的导热率, 或热传导速率。在金属中, 传导性主要由于自由电子导致, 而对于非金属来说, 它主要是由于声子传输导致。导热率可随材料的类型, 温度, 材料相, 杂质等而变化。例如, 当冰($0^{\circ}C$ 下的导热率为 $2.18W/(m \cdot K)$)融化成液体水($0^{\circ}C$ 下的导热率为 $0.58W/(m \cdot K)$)时, 出现导热率变化。另一实例是对于纯结晶物质而言, 沿着不同晶体轴, 可显示出不同的导热率, 这是由于沿着给定的晶体轴声子耦合不同导致的。塑料的导热率强烈地取决于聚合物内的结晶度(结晶聚合物的各向异性)。这主要是由于沿着结晶轴有效, 但在非晶区域中或者因其他方向上的各种散射过程而实质上降低的声子传输(流动晶格振动能)导致的。

[0041] 定义

[0042] 以下定义适用于本发明各方面描述的各种元件。这些定义同样可基于本文来扩展。

[0043] 本文中所使用的术语“单分散”是指就一组性能来说, 基本上是均匀的。因此, 例如一组单分散的微胶囊可以是指关于尺寸分布的模式, 例如尺寸分布的平均值, 具有较窄尺寸分布的这种微囊。进一步的实例是具有类似分子量的一组聚合物分子。

[0044] 本文中所使用的术语“潜热”是指当材料经历两种状态之间的转变时所吸收或释放的热量的量。因此, 例如潜热可以是指当材料经历液态和结晶固态, 液态和气态, 结晶固态和气态, 两种结晶态或结晶固态和无定形态或其任何组合之间的转变时所吸收或释放的热量的量。

[0045] 本文中所使用的术语“转变温度”是指当材料经历两种状态之间的转变时的近似温度。因此, 例如, 转变温度可以是指材料经历液态和结晶固态, 液态和气态, 结晶固态和气态, 两种结晶固态或结晶固态和无定形态之间的转变时的温度。无定形材料经历玻璃态和橡胶态之间的转变时的温度也可称为该材料或其组合的“玻璃化转变温度”。

[0046] 本文中所使用的术语“相变材料”是指具有吸收或释放热以在温度稳定范围下或者温度稳定范围内调节热传导能力的材料。温度稳定范围可包括特定的转变温度或者转变温度范围。这允许调节在这一转变范围内的热传导或导热率。在一些情况下, 典型地当相变材料经历两种状态之间的转变时, 相变材料能够在相变材料吸收或释放热时的时间段期间抑制热传导。这一作用典型地为瞬时的, 且将会发生, 直到在加热或冷却工艺期间吸收或释放相变材料的潜热。可从相变材料中储存或移除热, 且相变材料典型地可由发出或吸收它的来源有效地补给。对于某些实施方式来说, 相变材料可以是两种或更多种材料的混合物。通过选择两种或更多种不同的材料并形成混合物, 可针对任何所需的应用来调节温度稳定范围。所得混合物当在本文描述的制品中引入时, 可显示出两种或更多种不同的转变

温度或单一改性的转变温度。

[0047] 本文中所使用的术语“聚合物”是指包括一组大分子的材料。在聚合物内包括的大分子可以在某些方式上彼此相同或不同。大分子可具有任何各种骨架结构,且可包括一类或多类的单体单元。特别地,大分子可具有线性或非线性的骨架结构。非线性的骨架结构的实例包括支化的骨架结构,例如星形支化,梳形支化或枝状支化的那些,和网络骨架结构。在均聚物内包括的大分子典型地包括一类单体单元,而在共聚物内包括的大分子典型地包括两类或更多类的单体单元。共聚物的实例包括统计共聚物,无规共聚物,交替共聚物,周期性共聚物,嵌段共聚物,星型共聚物,和接枝共聚物。在一些情况下,可通过添加一组官能团,例如酸酐基,氨基和它们的盐,N-取代的氨基,酰胺基,羰基,羧基和它们的盐,环己基环氧基,环氧基,缩水甘油基,羟基,异氰酸酯基,脲基,醛基,酯基,醚基,烯基,炔基,硫醇基,二硫化物基,甲硅烷基或硅烷基,基于乙二醛的基团,基于吡啶的基团,基于活性亚甲基化合物或其他 b-二羰基化合物的基团(例如,2,4-戊二酮,丙二酸,乙酰基丙酮,乙基丙酮乙酸酯,丙二酰胺,乙酰基乙酰胺和它的甲基类似物,乙酰乙酸乙酯,和乙酰乙酸异丙酯),卤基,氢化物或其他极性或非极性键合基团及其组合,改变聚合物的反应性和官能度。这种官能团可添加于沿着聚合物的各位置(例如,无规或规则地沿着聚合物分散),在聚合物的末端,在可结晶侧链上的侧旁,末端或任何位置,以聚合物的独立悬空侧基形式连接,或者直接连接到聚合物的主链上。聚合物也能够交联,缠结,形成网络,离子键合,共价键合或氢键键合,以便增加其在环境或加工条件下机械强度或它的抗降解性。如可理解的,可以以具有不同分子量的多种形式提供聚合物,因为聚合物的分子量可取决于形成该聚合物所使用的加工条件。因此,可认为聚合物具有特定的分子量或分子量范围。本文中提到的聚合物所使用的术语“分子量”可以是指聚合物的数均分子量,重均分子量,或熔体指数。

[0048] 聚合物(包括交联剂和粘合剂所使用的那些聚合物)的实例包括聚羟基酮酯(hydroxyalkonates),聚酰胺,多胺,聚酰亚胺,聚丙烯酸类(例如,聚丙烯酰胺,聚丙烯腈,和甲基丙烯酸与丙烯酸的酯),聚碳酸酯(例如,聚双酚 A 碳酸酯和聚碳酸亚丙酯),聚二烯烃(例如,聚丁二烯,聚异戊二烯,和聚降冰片烯),聚环氧化物(例如,双酚 A,双酚 F,用胺,酸,醇等交联或未交联的多官能缩水甘油基环氧化物),聚酯(例如,聚己内酯,聚己二酸乙二酯,聚己二酸丁二酯,聚琥珀酸丙二酯,基于对苯二甲酸的聚酯,和基于邻苯二甲酸的聚酯),聚醚(例如,聚乙二醇或聚环氧乙烷,聚丁二醇,聚环氧丙烷,聚甲醛或三聚甲醛,聚四亚甲基醚或聚四氢呋喃,和聚表氯醇),聚氟烃,甲醛聚合物(例如,脲-甲醛,三聚氰胺-甲醛,和苯酚甲醛),天然聚合物(例如,多糖,例如纤维素,甲壳素,壳聚糖,和淀粉;木质素;蛋白质;和蜡),聚烯烃(例如,聚乙烯,聚丙烯,聚丁基烯,聚丁烯,和聚辛烯),聚亚苯基,含硅聚合物(例如,聚二甲基硅氧烷,聚烷基硅氧烷和聚羧甲基硅烷),聚氨酯,聚乙烯基树脂(例如,聚乙烯基缩丁醛,聚乙烯醇,聚乙烯醇的酯和醚,聚乙酸乙烯酯,聚苯乙烯,聚甲基苯乙烯,聚氯乙烯,聚乙烯基吡咯烷酮,聚甲基乙烯基醚,聚乙基乙烯基醚,和聚乙烯基甲基酮),聚缩醛,聚丙烯酸酯类,醇酸-基聚合物(例如,基于甘油酯油的聚合物),共聚物(例如,聚乙烯-共-乙酸乙烯酯,和聚乙烯-共-丙烯酸,苯乙烯-丁二烯,或上述的任何组合),及其混合物。术语聚合物是指被解释为包括在本申请提交之后可获得的且显示出以上所述的一般聚合物性能的任何物质。

[0049] 本文中所使用的术语“化学键”和它的语法变体是指基于吸引相互作用的两个或

更多个原子的偶合,使得这些原子可形成稳定的结构。化学键的实例包括共价键和离子键。化学键的其他实例包括氢键以及羧基和胺基之间的吸引相互作用。

[0050] 本文中所使用的术语“共价键”是指特征在于在原子之间,或者在原子和其他共价键之间共享电子对的化学键形式。当原子共用电子时,原子之间形成的引力与排斥力稳定性称为共价键合。共价键合包括许多种类的相互作用,其中包括 σ -键合, π -键合,金属-金属键合,抓氢相互作用和三中心两电子键。

[0051] 本文中所使用的术语“离子键”或“电价键”是指在带相反电荷的离子之间通过静电吸引形成的化学键。例如,在带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子之间。可在金属,例如 Na, Fe, Ag 等和非金属之间,或者在两种金属之间,或者在两种非金属,例如氨和酸之间形成离子键。离子化合物在熔融时可以有固体或溶液形式导电。

[0052] 本文中所使用的术语“分子基团”及其明显变体,是指形成分子的一部分的一组原子。在一些情况下,基团可包括化学键合到彼此上的两个或更多个原子,以形成分子的一部分。一方面基团可以是中性的,或者另一方面可以是带电的,例如单价或多价(例如二价),以允许化学键合到分子的一组额外的基团上。例如,单价基团可以预想为移除一组氢化物基以允许化学键合到分子的另一基团上的分子。基团可以是中性,带正电,或带负电的。例如,带正电的基团可以预想为增加了一个或多个质子(即, H^+) 的中性基团,和带负电的基团可以预想为移除了一个或多个质子的中性基团。显示出特征性反应性或其他组性能的基团可以称为官能团,反应性官能基或反应性官能团。反应性官能团的实例包括例如下述的那些:酸酐基,氨基, N-取代的氨基和它们的盐,酰胺基,羰基,羧基和它们的盐,环己基环氧基,环氧基,缩水甘油基,羟基,异氰酸酯基,脲基,醛基,酯基,醚基,烯基,炔基,硫醇基,二硫化物基,甲硅烷基或硅烷基,基于乙二醛的基团,基于吡啶的基团,基于活性亚甲基化合物或其他 b-二羰基化合物的基团(例如, 2, 4-戊二酮,丙二酸,乙酰基丙酮,乙基丙酮乙酸酯,丙二酰胺,乙酰基乙酰胺和它的甲基类似物,乙酰乙酸乙酯,和乙酰乙酸异丙酯),卤基,氢化物或其他极性或 H 键合基团及其组合。

[0053] 本文中所使用的术语“熔体流动指数”或 MFI 是聚合物的熔体容易流动的量度。在学术术语中,熔体流动定义为对于在备选的规定温度下,通过规定的备选重量施加的压力,在 10 分钟内流经特定直径和长度的毛细管的聚合物的质量(克)。在类似的标准 ASTM D1238 和 ISO 1133 中描述了该方法。

[0054] 分子量多分散性-多分散性指数(PDI),是在给定的聚合物样品内分子质量的分布的量度。所计算的 PDI 是重均分子量除以数均分子量。它指示了在一批聚合物内单独的分子质量的分布。PDI 的数值等于或大于 1,但当聚合物链接近均匀链长时, PDI 接近于单位值(unity)(1)。对于一些天然聚合物, PDI 几乎视为单位值。聚合的 PDI 通常表示为:

$$[0055] \quad PDI = M_w/M_n$$

[0056] M_n 对低分子质量的分子更加敏感,而 M_w 对高分子质量的分子更加敏感。若聚合物材料的链长在宽泛的分子质量范围内变化,则它用术语多分散性表示。

[0057] 立体化学-立体化学牵涉分子内原子的相对空间排列的研究。立体化学的一个分支是对手性分子的研究。立体化学也称为 3D 化学。各种立体化学命名法和命名方案的实施例、解释、描述和定义可参见 Anslyn 和 Dougherty 的“Modern Physical Organic Chemistry”中的第 6 章“Stereochemistry”, © 2005, University Science Books。

[0058] 将使用无规立构、间规立构、等规立构、顺式和反式、R- 和 S-, L-, D- 和内消旋的聚合物立体化学描述。

[0059] 聚合 - 聚合是在化学反应中使单体分子一起反应形成三维网络或聚合物链的过程。许多形式的聚合和将其分类而存在的不同体系是本领域已知的。

[0060] 流变学和粘度 - 流变学是物质流动的表征, 而粘度是抗流动或变形的量度。可通过各种方式测量粘度, 并表征为通常在给定温度或剪切速度下的熔体流动指数 (MFI) 或厘泊 (cps)。

[0061] 本文中所使用的术语“导热率”(“k”和还表示为 λ 或 κ) 是材料传导热能力的性质且以 $W/m \cdot K$ 测量。导热率定义为在稳态条件下且当热传导仅仅依赖于温度梯度时由单位温度梯度 (ΔT) 引起的在垂直于单位面积 (A) 的表面的方向上传输穿过单位厚度 (L) 的热 (Q) 的量。

[0062] 导热率 = 热 \times 距离 / (面积 \times 温度梯度)

[0063] $\lambda = Q \times L / (A \times \Delta T)$

[0064] 一般地, 在低传导材料中, $k < 0.1 W/m \cdot K$ 。在良好传导材料中, $k = 0.1 - 10 W/m \cdot K$ 。在高传导材料中, $k > 10 W/m \cdot K$ 。根据本发明的各方面, 热管理和散热材料优选 k 值 $> 0.5 W/m \cdot K$ 。在另一实施方案中, $k > 1.0 W/m \cdot K$, 和在又一实施方案中, k 为 $> 10 W/m \cdot K$ 。

[0065] 本文中所使用的术语“散热”是指热从高温环境移动或散播至低温环境中, 例如使热从温热处理器或其他产热电子组件移至较冷的环境空气中。可通过使用高导热率材料 (例如金属或陶瓷热散播器, 热散播板, 散热片, 散热管, 热交换器, 环形管, 液冷管, 散热翅片, 风扇, 循环冷却剂或其组合) 来实现散热方法。其他实例是诸如由 Thermo Cool Corp., Thermacore Inc. 等供应的产品之类的产品。

[0066] 电子器件的一般结构

[0067] 本文公开的本发明各方面可与宽泛的各种电子器件和产热而损害处理器与其他操作电路 (存储器、视频芯片、电信芯片等) 的效能的任何其他器件结合使用。当本文中提到诸如蜂窝电话, PDAs, 智能手机, 平板电脑, 膝上型电脑和其他通常便携式器件之类的常见器件时, 相同特征可引入在操作期间需要冷却的实际上任何电子器件中。例如, 引入民用和军用设备与其他车辆中的汽车组件, 飞机组件, 导引系统和 GPS 器件中所用的电子装置可受益于本发明的各方面, 诸如引擎控制单元 (ECU), 安全气囊模件, 车身控制器, 车门模件, 巡航控制模件, 仪表面板, 气候控制模件, 防锁刹车模件 (ABS), 传输控制器和配电模件。本发明的各方面也可引入电子装置或其他结构组件的壳体中。最后, 依赖于电子处理器或其他电子电路的效能特征的任何器件均可受益于因使用本发明的各方面而产生的增加或更加稳定的效能特征。

[0068] 一般地, 本发明的各方面涉及将含有相变材料的物质的材料, 涂层或层引入至电子器件的产热组件上, 引入至其上或者以其他方式引入至其附近, 从而将热离开这些组件且储存和 / 或通过某种形式的热传导基底耗散至周围环境中。下文描述了可使用这一物质和结构的器件的各种实施方案以及在这些器件中使用的这一组合物的不同实施方案。

[0069] 图 1 示出了蜂窝电话 100 的一般图示, 其包括前板 102, 该前板包括诸如键盘和屏幕之类的常见特征。后板 104 与前板 102 啮合且尤其密闭包括操作电子装置的印刷电路板 (PCB) 106。尽管 PCB106 具有许多不同件的电子装置, 连接器和其他特征, 但本发明中所提

及的主要组件为通常产热的组件,诸如电池 108,传输器/接收器或其他通信芯片 110 和处理器 112。大多数电子器件具有这些组件中的至少一种或者在操作期间产热且因此需要在操作期间减少热累积的一些其他元件。本发明公开内容中提及一种或另一种特定类型的器件并不意欲限制本文中权利要求的范围,就如同权利要求范围适用于具有相同热相关问题的已知或未知的实际上任何电子器件一般。

[0070] 图 2 是与图 1 类似的细节显示膝上型电脑 200 的主要组件和特征的广义图。电脑 200 包括下部面板 202,上部面板 204,内部面板 206 和电子装置部分 208,该电子装置部分除其他组件以外,还包括处理器 210,系统板 212,存储器 214,诸如硬盘驱动器 216 之类的存储器件和电池 218。在电脑 200 内的许多组件在操作期间产热且还需要在这些器件中减少热累积。

[0071] 图 3A 示出了代表性的蜂窝电话中电子组件电路板 300 的更加详细的图。尽管电路板 300 包括许多电路和其他组件,但本文中主要提及在操作期间有规律地产热的组件,诸如收发器或通信模件 302,无线通信模件 304,电源供应器模件 306,电池 308,图形驱动器 310 和处理器 312。这些组件每一种均为将在操作期间产热且还将因其温度上升而经历效能降级的组件。参考图 3B,示出了相同的蜂窝电话电路板 300,其中相同组件 302,304,306,308,310 和 312 覆盖在根据本发明的各方面之一的温度管理材料 350 内。在图 3B 中,温度管理材料 350 在第一构造中显示,它仅仅分散并涂布在电路板 300 中含有产热组件的那些部分上,使电路板中的其他组件如其通常般暴露。在图 3C 中,温度管理材料 350 在第二构造中显示,它基本上分散并涂布在电路板 300 的整个表面上,且没有将产热组件与非产热组件隔离。

[0072] 参考图 4A 和 4B,示出了印刷电路板 400 的数个透视图,说明将温度管理材料引入电路板结构中的各种选择和实施方案。例如,在图 4A 中,印刷电路板 400 包括若干产热组件 402,404 和 406,诸如如上文描述的处理器,图形芯片和电信芯片。PCB400 包括衬底或其他外表面 412,它保护且还传导热离开器件内部的可操作组件。温度管理材料的区域在 450a 和 450b 处分散于 PCB 组件上,且通常分散用于仅仅覆盖促进产热且因此需要降低热对可操作组件影响的那些元件上。由于温度管理材料 450a 和 450b 的组成(下文将更详细地讨论),因此热得以储存且更快速和有效地移离电子组件并移至周围环境中。在备选的实施方案中,温度管理材料与外部壳体直接接触的表面积和体积增加,由此提供更大的热传导面积,以便快速地使热离开可操作组件且使该热耗散至外部环境或热传导基底中。

[0073] 图 4B 示出了另一实施方案,其中关于温度管理材料 460 分散于 PCB400 上的何处并无区别或区别极小,使得产热组件与非产热组件均用温度管理材料 460 覆盖或以其他方式涂布。尽管这一实施方案必需使用较大量的温度管理材料,但比较容易形成且制造,因为分散材料 460 需要的精密度较小。使用较大量的温度管理材料还实现了其他优势,例如抗冲击性和抗水性。这些将在下文进一步详细地讨论。

[0074] 尽管图 4A 和 4B 示出了显示外部器件外壳 412 位于 PCB400 中的包括温度管理材料 450a,450b 和 / 或 460 的面的相对面,但预期 PCB 组件中的一种或多种(或仅仅产热组件)可位于 PCB400 的相对侧,以便使得温度管理材料与外部壳体 412 直接接触,从而使温度调节材料和外部外壳 412 之间的导热率增加。

[0075] 图 5A-5C 说明根据本发明的各方面构造的电子器件的各种截面实施方案。首先参

考图 5A, 截面显示了具有主要组件的电子器件 500a。器件 500a 包括顶部显示器表面 502, 后表面 504 和印刷电路板 506。在印刷电路板 506 上安装一个或多个电子组件 510, 其中一些组件在操作中产热。如在许多电子器件中常见的, 密封件或其他垫圈型器件 514 沿着器件的周边定位。在许多已知的器件中, 由一个或多个电子组件 510 产生的热由通过传导至后表面 504 且接着如由附图标记 560 所示传导至环境中来进行热传导或导热而耗散。在已有的器件中, 电子组件 510 可由已知传热组件, 基底或其他机械散热片耦接, 较好地将热在 560 处从组件本身移至外部环境中。在图 5A 的实施方案中且结合本发明的各方面, 温度管理材料 520 分散或以其他方式涂布或附着在 PCB506 上产热的特定组件 510 上。温度管理材料 520 的组合物提供一种机制来储存由组件 510 产生的热且还更加快速地和有效地将该热在 560 处移离组件并移至周围环境中。

[0076] 图 5B 示出了另一实施方案, 它以截面显示具有主要组件的电子器件 500b。类似于图 5A 的实施方案, 器件 500b 包括顶部显示器表面 502, 后表面 504 和印刷电路板 506。在印刷电路板 506 上安装一个或多个电子组件 510, 其中一些组件在操作中产热。密封件或其他垫圈型器件 514 沿着器件的周边定位。由一个或多个电子组件 510 产生的热由通过传导至后表面 504 且接着如由附图标记 560 所示传导至环境中来进行热传导或导热而耗散。在图 5B 的实施方案中且结合本发明的各方面, 温度管理材料 520 分散或以其他方式涂布或附着在 PCB506 上产热的特定组件 510 上。另外, 在图 5B 的实施方案中, 第二温度管理材料 540 分散在 PCB 和后表面 504 之间。温度管理材料 540 可以是与以下部分中更加详细地描述的第一温度管理材料 520 相同或不同的组合物或共混物。

[0077] 图 5C 示出了另一实施方案, 它以截面显示具有主要组件的电子器件 500c。类似于图 5A 和 5B 的实施方案, 器件 500c 包括顶部显示器表面 502, 后表面 504 和印刷电路板 506。在印刷电路板 506 上安装一个或多个电子组件 510, 其中一些组件在操作中产热。密封件或其他垫圈型器件 514 沿着器件的周边定位。由一个或多个电子组件 510 产生的热由通过传导至后表面 504 且接着如由附图标记 560 所示传导至环境中来进行热传导或导热而耗散。在图 5C 的实施方案中且结合本发明的各方面, 温度管理材料 550 完全填充器件内部留下的间隙, 其通常存在于 PCB506 上的组件与顶部表面或底部表面中任何一个之间。在这一实施方案中, 所有组件表面与温度管理材料接触。另外, 在图 5C 的实施方案中, 第二温度管理材料 540 分散在 PCB 和后表面 504 之间。温度管理材料 540 可以是与以下部分中更加详细地描述的第一温度管理材料 550 相同或不同的组合物或共混物。

[0078] 图 6A-6C 示出了在以上提及的器件实例中使用的温度管理材料和形成该材料可使用的各种组分各种实施方案。在图 6A 中, 示出了当形成温度管理材料 600 时, PCM602 和导热填料 604 的均匀混合物。在图 6A 的实例中, PCM602 是微囊化的 PCM (mCAP), 但也可以是原始或另外未经微囊化的 PCM, 例如 pPCM (聚合 PCM) 或 FP-PCM (官能性聚合物 PCM)。然而, 在图 6A 的实例中, 无论相变材料如何引入温度管理材料 600, 温度管理材料均为具有一定程度的材料均一性的均匀物质。在图 6A 的实例中不存在特定层。

[0079] 参考图 6B, 示出了含数层的温度管理材料 620。层 622 由导热填料形成, 层 624 由第一相变材料形成, 和层 626 由第二相变材料形成。层 624 和 626 各自可以是任何一种 mPCM, pPCM, 或 FP-PCM, 或者层 624 和 626 可以是一种或多种这些类型的相变材料的组合或共混物。另外, 层 624 和 626 各自可利用可为适应特定温度控制情形所必需的呈各种组合

形式的本文讨论的任何一种 PCM 材料。例如,某些电子装置应用可产生较多热量,或者具有较陡的生热曲线形态,且因此保证使用具有较高潜热值或较高 PCM 负载要求的 PCM,以便有效管理在这些器件中出现的温度变化。其他应用可具有较细微的温度变化形态,且不需要具有如此大的潜热值的 PCM 和因此可使用较低负载量。

[0080] 参考图 6C,示出了还包括若干层的另一温度管理材料 640。层 642 由导热填料形成,层 644 由第一相变材料形成,和层 646 由第二相变材料形成。如同图 6B 的实例,层 644 和 646 各自可具有任何一种 mPCM, pPCM, 或 FP-PCM, 或者层 644 和 646 可以是一种或多种这些类型的相变材料的组合或共混物。另外,层 644 和 646 各自可利用可为适应特定温度控制情形所必需的呈各种组合形式的本文讨论的任何一种 PCM 材料。在图 6C 的实施方案和实例中,示出了利用微囊 645 的层 644。这些微囊可以在聚合物粘合剂 647 内(在存在或不存在其自身 PCM 和潜热品质的情况下)。

[0081] 图 16A-16C 示出了可用于构造温度管理和散热的结构的其他层选择。如同图 16A-16C 中所列举的,这些不同层的任何组合也是可能的。在图 16A-16C 中, L1 至 L8 中的每一个代表在基底或电子组件 800 上的不同层,或者在层 810 和 815 的离散部分内的不同区域。应当理解,这些层的许多不同的组合是可能的且并不意欲限制本发明到图 16A-16C 描绘的任何一种物理结构上。这些仅仅代表若干种可能性。

[0082] PCM 和热管理材料的用途

[0083] 以上部分描述了可与可受益于本发明的温度控制和热管理方面的电子结构和器件结合使用的各种组合物与其他材料。然而,提及任何特定结构性实施方案或任何精确和特定化学组合物(上文或另外在本发明公开内容中),并不意欲限制权利要求的范围到特定而言的任何一个上。相反,配置本说明书,使得本领域的技术人员可以结合本文描述的一种或多种结构和电子器件与本文描述的一种或多种化学组合物,以便形成为特定目的而工作的器件。

[0084] 本文中描述的组合物和其他 PCM 材料可与各种电子装置和电学制品(诸如导体,散热片,半导体,晶体管,集成电路,电池,导线,开关,电容器,电阻器,二极管,板状物,覆盖物,发动机,引擎等)结合使用。这些结构的进一步的细节结合图 1-6 来描述。

[0085] 尽管适用于温度调节的相变技术和不同类型的化学品与其他材料的以上描述通常适用于本发明各方面和实施方案且与其相关,但存在在电子装置应用中发现特定相关性且促进这些电子装置的更有效冷却的其他方面和独特特征。

[0086] 用于电子装置温度控制的热管理材料(TMM)

[0087] PCM 非常有利地用作电子装置中的热管理材料,在于高结晶度允许良好导热率,高潜热容和能量吸收的组合,所有均导致改进的热管理,较低的热累积,较少问题,和较快速的处理器速度。

[0088] 空气是非常不良的热导体且因此在 TMM 内任何地方的空气间隔或空气间隙不是优选的。对于良好导热率而言,诸如电子组件与热管理材料之间的空气间隙,TMM 内部的裂纹或空隙,粒子与 TMM 复合材料或基质材料之间的空隙或间隙等全部均成为问题。例如,将散热片或 TMM 附着在半导体包装上要求使两个固体表面紧密接触在一起。遗憾的是,无论如何良好地制备,固体表面从未真正地足够平坦或平滑,以允许紧密接触。所有表面均由于微观小丘和沟谷而具有一定粗糙度。在这一表面粗糙度上叠加了呈凹入、凸状或拧扭形状

的宏观非平面性。当使两个这样的表面在一起时,仅仅表面的小丘物理接触。沟谷被分隔且形成空气填充的间隙。当使两个典型的电子组件表面在一起时,小于百分之一的表面可实现物理接触,且表面的其余部分(99%)由隙间空气层分隔。一些热通过物理接触点来传导,但多得多的热必须通过空气间隙来传导。由于空气是不良热导体,因此应当将其替换为传导性更大的材料,以增加联合传导性和因此改进热界面上的热流动。热管理材料应当具有良好的流变学特征和表面润湿,以具有良好的“间隙填充”性质,亦即流动,浸湿和填充间隙,裂隙,裂纹等的的能力,以减少空气间隙且改进热移动。这些 TMM 的流动性质可通过使用添加剂而调配成材料或设计成 TMM 分子。下文描述的这些材料广泛地称为导热填料。

[0089] TMMs 还应当具有良好的粘着性,粘性或粘结性质,以防止当最终器件掉落,损坏,受冲击或暴露于高温或低温下时 TMM 和电子组件之间的接触变松。

[0090] 当前的电子装置热管理材料具有许多缺点,诸如不良的潜热性质,在合适的温度范围内不良的散热性质,不良间隙/空隙填充性质,不良的流变学等。

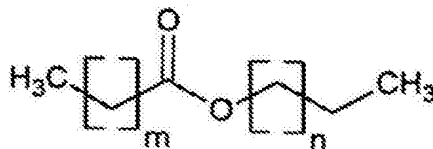
[0091] 图 21 和 22 示出了说明结合电子装置使用本发明各方面的益处以及缓和电子器件内的热累积能力的图。在图 21 和 22 中示出了标准处理器和使用引入了 PCM 的本发明的各方面的处理器的温度分布和功率分布。还示出了 PCM 转变温度以供参考。图 21 示出了标准功率测量的结果和图 22 示出了瞬时功率测量的结果。

[0092] 如以上一般术语和定义部分中所描述的,术语“相变材料”是指具有吸收或释放热以在温度稳定范围下或温度稳定范围内调节热传导能力的材料。温度稳定范围可包括特定的转变温度或转变温度范围。在一些情况下,典型地当相变材料经历两种状态之间的转变时,相变材料能够在相变材料吸收或释放热时的时间段期间抑制热传导。这一作用典型地为瞬时的,且将会发生,直到在加热或冷却工艺期间吸收或释放相变材料的潜热。可从相变材料中储存或移除热,且相变材料典型地可由热源或冷源有效地补给。对于某些实施方式来说,相变材料可以是两种或更多种材料的混合物。通过选择两种或更多种不同的材料并形成混合物,可针对任何所需的应用来调节温度稳定范围。所得混合物当在本文描述的制品中引入时,可显示出两种或更多种不同的转变温度或单一改性的转变温度。

[0093] 可使用的 PCM 包括各种有机和无机物质。对于本文公开的实施方案来说,有机 PCM 可以是优选的。相变材料的实例包括烃类(例如直链烷烃或烷属烃,支链烷烃,不饱和烃,卤代烃,和脂环族烃),烷烃,烯烃,炔烃,芳烃,水合盐(例如,六水合氯化钙,六水合溴化钙,六水合硝酸镁,三水合硝酸锂,四水合氟化钾,铵明矾,六水合氯化镁,十水合碳酸钠,十二水合磷酸二钠,十水合硫酸钠,和三水合醋酸钠),蜡,油,水,脂肪酸(己酸,辛酸,月桂酸,肉豆蔻酸,棕榈酸,硬脂酸,二十烷酸,二十二烷酸,二十四烷酸,和二十六烷酸等),脂肪酸酯(辛酸甲酯,癸酸甲酯,月桂酸甲酯,肉豆蔻酸甲酯,棕榈酸甲酯,硬脂酸甲酯,二十烷酸甲酯,二十二烷酸甲酯,二十四烷酸甲酯等),脂肪醇(辛醇,月桂醇,肉豆蔻醇,鲸蜡醇,硬脂醇,二十烷醇,二十二烷醇,二十四烷醇,二十六烷醇,二十八烷醇,三十烷醇和三十四烷醇等),二元酸,二元酯,1-卤化物,伯醇,仲醇,叔醇,芳族化合物,笼形物,半-笼形物,气体笼形物,酸酐(例如硬脂酸酐),碳酸亚乙酯,甲酯,多羟基醇(例如,2,2-二甲基-1,3-丙二醇,2-羟甲基-2-甲基-1,3-丙二醇,乙二醇,聚乙二醇,季戊四醇,二季戊四醇,三羟甲基乙烷(pentaglycerine),四羟甲基乙烷,新戊二醇,四羟甲基丙烷,2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇,单氨基季戊四醇,二氨基季戊四醇,和三(羟甲基)乙酸),糖醇(赤藻糖

醇, D-甘露糖醇, 半乳糖醇, 木糖醇, D-山梨糖醇), 聚合物(例如, 聚乙烯, 聚乙二醇, 聚环氧乙烷, 聚丙烯, 聚丙二醇, 聚四亚甲基二醇, 聚丙二酸亚丙酯, 聚癸二酸新戊二醇酯, 聚戊烷戊二酸酯, 聚肉豆蔻酸乙烯酯, 聚硬脂酸乙烯酯, 聚月桂酸乙烯酯, 聚甲基丙烯酸十六烷酯, 聚甲基丙烯酸十八烷酯, 通过缩聚二元醇(或它们的衍生物)与二元酸(或它们的衍生物)生产的聚酯, 和共聚物, 例如具有烷基烃侧链或者具有聚乙二醇侧链的聚丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯, 和包括聚乙烯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚丙烯、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的共聚物), 金属及其混合物。可结合天然醇, 天然脂肪酸, 糖类, 纤维素和天然二元醇类的任何组合, 得到 PCM。通式例如如下所述, 其中 m 或 n 可以是 0-100:

[0094]



[0095] 用各种脂肪酸酯化的聚合醇, 例如聚乙烯醇, 聚甘油(分子量为 100-10,000)或多官能醇。

[0096] 烷属烃 PCM 可以是烷属烃, 也就是说用化学式 C_nH_{n+2} 表示的烃, 其中 n 的范围可以是约 10-约 44 个碳原子。可用于本发明的 PCM 包括具有 13-30 个碳原子的烷属烃。例如, 一系列同系烷属烃的熔点与碳原子数直接相关, 如下表所示:

[0097]

烷属烃	碳原子数	熔点(°C)
正二十八烷	28	61.4
正二十七烷	27	59.0
正二十六烷	26	56.4
正二十五烷	25	53.7
正二十四烷	24	50.9
正二十三烷	23	47.6
正二十二烷	22	44.4
正二十一烷	21	40.5
正二十烷	20	36.8
正十九烷	19	32.1
正十八烷	18	28.2
正十七烷	17	22.0
正十六烷	16	18.2
正十五烷	15	10.0
正十四烷	14	5.9
正十三烷	13	-5.5

[0098] 使用聚合物相变材料 (pPCM) 和官能性聚合物相变材料 (fpPCM) 作为 TMMs

[0099] 反应性官能团

[0100] 合适的反应性官能团的实例包括诸如以下的官能团: 酸酐基, 氨基, N- 取代的氨基和它们的盐, 酰胺基, 亚胺基, 酰亚胺基, 叠氮基, 偶氮基, 胺- 甲醛基, 羰基, 羧基和它们的盐, 环己基环氧基, 环氧基, 缩水甘油基, 羟基, 异氰酸酯基, 氰酸酯基, 脲基, 醛基, 酮基, 酯基, 醚基, 烯基, 炔基, 硫醇基, 二硫化物基, 甲硅烷基或硅烷基, 卤化离去基, 过氧化物基, 盐基, 基于乙二醛的基团, 基于吡啶的基团, 基于活性亚甲基化合物或其他 b- 二羰基化合物的基团 (例如, 2, 4- 戊二酮, 丙二酸, 乙酰基丙酮, 乙基丙酮乙酸酯, 丙二酰胺, 乙酰基乙酰胺和它的甲基类似物, 乙酰乙酸乙酯, 和乙酰乙酸异丙酯), 卤基, 氢化物或其他极性或 H 键合基团及其组合。

[0101] 可根据本发明的一个或多个方面使用的反应性官能基和官能团的各种实例的进一步细节可发现于共同拥有和共同待审的专利申请 Nos. 12/174, 607 和 12/174, 609 中, 其细节通过参考引入本发明的公开内容中。应当清楚地理解, 通过在本说明书的随后部分中提供具体组合物和方法的实例, 申请人并不意欲限制权利要求的范围到这些具体组合物任何一种上。相反, 预期可利用本文描述的官能团, 聚合物相变材料和制品的任何组合, 以实现本发明的新型方面。权利要求并不意欲限制到本发明公开内容或本文引入的任何公开内

容中所述的任何具体化合物上。

[0102] 聚合物相变材料和反应性

[0103] 本文中提到的若干公布申请涉及聚合 PCM (P-PCM), 其呈现固-液 PCM 与固-固 PCM 之间的中间情况。P-PCM 在相变之前和在相变之后均为固体。区别是其结构化程度。在较低温度下, 该程度大于在高温下的程度, 结果在相变温度下, P-PCM 从结构化程度较大的形式转化成其结构化程度较小的形式。典型地, 在结构化程度较大的形式中, 聚合物的一些部分较好地对准且比较紧密地压实。较好地对准的部分类似于结晶。因此, 加热 P-PCM 时的相变也称为从结晶程度较大的形式至结晶程度较小的形式的变化。换言之, 在高温 (高于转变温度) 下, P-PCM 基本上为无定形的。在较低温度 (低于转变温度) 下, 它们具有一定结晶度。类似地, 热吸收和热释放时的变化分别可称为去结晶和再结晶。相关焓也可称为去结晶焓。

[0104] 典型地, P-PCM 具有能够较好地对准且比较紧密地压实的部分。这些部分可称为可结晶部分。在一些实施方案中, 根据本发明的各方面的本文描述的官能性聚合物 PCM 包括至少一个这样的可结晶部分。根据本发明的实施方案, 聚合物包括主链和侧链。优选地, 侧链形成可结晶部分。

[0105] 官能性聚合物相变材料 (FP-PCM)

[0106] 本文中所使用的术语“反应性官能团”是指能与另一化学基团反应形成共价或电价键的化学基团 (或部分), 其实例如上给出。优选地, 这一反应在相对低温, 例如低于 200°C, 更优选低于 100°C 下, 和在适合于处理精密基底, 例如电子组件或其他精密基底的条件下可进行。本文中所使用的术语“携带官能团”和这一术语的明显变体是指具有键合到它上, 例如共价或电价键合到它上的官能团。

[0107] 反应性官能团可位于 (携带于或共价键合或电价键合到) FP-PCM 分子的任何部分上, 例如侧链上, 沿着直链, 或者在主链或侧链的至少一个末端上。根据本发明的各种实施方案, FP-PCM 包括多个反应性官能团, 和这些官能团沿着分子 (例如沿着主链) 以基本上规则的间隔、立体特异性 (亦即, 等规立构、间规立构或无规立构等) 或无规地分散开。这些的任何组合也是可能的。

[0108] FP-PCM 的分子量优选为至少 500 道尔顿, 更优选至少 2000 道尔顿。优选地, 可结晶部分的重量形成 FP-PCM 总重量的至少 20%, 更优选至少 50%, 和最优选至少 70%。

[0109] 分子量可以是单分散或多分散的, 其中所有聚合物分子是相同的分子量或不同的分子量, 这通过多分散性定义。Mn 是数均分子量, Mw 是重均分子量, 和分子量的多分散性 (Pd) 通过 Mn/Mw 定义。Pd1.0 是指所有聚合物分子是单分散的且具有相同的分子量。根据本发明构造的组合物的各方面具有 1.0-100 的 Pd, 和优选 1.0-10.0, 最优选 1.0-5.0。

[0110] 本发明的方面包括利用具有单一相变温度或多个这样的温度的 PCM。根据一个实施方案, FP-PCM 具有在 -10°C 至 300°C, 优选 10°C 至 100°C 范围内的至少一个相变温度, 和至少 25J/g 的相变焓。在一些情况下, 相变材料的潜热可以是至少约 1 焦耳 / 克, 至少约 5 焦耳 / 克 (J/g), 至少约 10J/g, 至少约 20J/g, 至少约 30J/g, 至少约 40J/g, 至少约 50J/g, 至少约 60J/g, 至少约 70J/g, 至少约 80J/g, 至少约 90J/g, 或至少约 100J/g。因此, 例如相变材料的潜热可以是约 5J/g- 约 400J/g, 10J/g- 约 100J/g, 20J/g- 约 100J/g, 约 60J/g- 约 400J/g, 约 80J/g- 约 400J/g, 或约 100J/g- 约 400J/g。

[0111] 各温度下的相变具有其自身的焓,以使得根据一些实施方案,所使用的组合物具有单一相变焓,而根据其他实施方案,具有多个这种焓。本文中所使用的术语“总相变焓”是指在具有单一相变温度的结构情况下的相变焓和在多个相变温度情况下的组合焓。根据本发明的一个实施方案,组合物的总相变焓为至少 2.0 焦耳/克 (J/g) 或 10J/m^2 。

[0112] 根据本发明的各方面所使用的 FP-PCM 可具有所设计的立体特异性。FP-PCM 可以是无规立构,等规立构或间规立构的。FP-PCM 可以是 L-, D- 或内消旋 -。

[0113] 根据本发明的一个实施方案,FP-PCM 具有亲水侧链。根据本发明的另一实施方案,FP-PCM 具有疏水侧链。侧链或可提供这些侧链的单体的实例在下表中。

[0114] 含有长链基的单体

[0115]

R=	单体
长链正 烷基可 结晶链 段	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3$ 或 H , $n=10-25$ 丙烯酸长链正烷酯或甲基丙烯酸长链正烷酯,例如丙烯酸硬脂酯或甲基丙烯酸硬脂酯
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n=10-25$ 长链正烷基乙烯醚,例如硬脂基乙烯醚
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n=10-25$ 长链正烷基乙烯酯,例如硬脂酸乙烯酯
	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n=10-25$ 长链正烷基乙烯酮
	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n=4-25$ 长链正烷基烯烃,例如十一碳烯
	或含有任何其他长链正烷基的不饱和可聚合单体
	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OX}$ $\text{R}'=\text{CH}_3$ 或 H , $n=1-1,000$, $\text{X}=\text{CH}_3$ 或 H 基于二醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,例如聚乙二醇甲基丙烯酸酯,聚

[0116]

长链可 结晶二 醇链段	<p>乙二醇丙烯酸酯,</p> <p>$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-((\text{CH}_2)_m\text{O})_z\text{X}$ $m=0-4$, $n=1-10$, $z=1-1000$, $\text{X}=\text{CH}_3$ 或 H 基于二醇的乙烯醚, 例如聚乙二醇单乙烯醚</p> <p>$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-((\text{CH}_2)_m\text{O})_z\text{X}$ $n=1-10$, $z=1-1000$, $\text{X}=\text{CH}_3$ 或 H 基于二醇的乙烯酯, 例如聚乙二醇单乙烯酯</p> <p>或任何不饱和可聚合羟基官能性单体</p>
-------------------	---

[0117] 另外, 涵盖 P-PCM 中其他可结晶的部分, 其中包括脂肪酸基团, 长链二羧酸基团, 脂肪醇基, 二醇基, 聚酯 - 聚羧酸或如前面描述的。

[0118] 尽管各 FP-PCM 分子携带至少一个反应性官能团, 但大的 FP-PCM 分子可携带多个反应性官能团。根据一个实施方案, FP-PCM 中每 10,000 道尔顿的分子量, 携带至少一个反应性官能团, 和优选两个反应性官能团。

[0119] 在各种实施方案中, 示出了沿着主链的官能团, 但其仅仅为一种选择。如上所述, 官能团也可位于主链末端上, 侧链上和这些的任何组合。每一 FP-PCM 可具有单一或多个反应性官能团。FP-PCM 也可携带多个化学性质类似的反应性官能团或者不同化学性质的反应性官能团的组合。

[0120] 正如所述的, FP-PCM 的反应性官能团应当能与各种制品, 化合物和其他分子 (本文中常常称为基础材料或基底) 形成共价或电价键。能形成共价键的反应性官能团的实例是酸酐基, 氨基, N- 取代的氨基和它们的盐, 酰胺基, 亚胺基, 酰亚胺基, 叠氮基, 偶氮基, 胺 - 甲醛基, 羰基, 羧基和它们的盐, 环己基环氧基, 环氧基, 缩水甘油基, 羟基, 异氰酸酯基, 氰酸酯基, 脲基, 醛基, 酮基, 酯基, 醚基, 烯基, 炔基, 硫醇基, 二硫化物基, 甲硅烷基或硅烷基, 卤化离去基, 过氧化物基, 盐基, 基于乙二醛的基团, 基于吡啶的基团, 基于活性亚甲基化合物或其他 b- 二羰基化合物的基团 (例如, 2,4- 戊二酮, 丙二酸, 乙酰基丙酮, 乙基丙酮乙酸酯, 丙二酰胺, 乙酰基乙酰胺和它的甲基类似物, 乙酰乙酸乙酯, 和乙酰乙酸异丙酯), 卤基, 氢化物或其他极性或非键合基团及其组合。能形成共价键的 FP-PCM 公开于共同受让的美国专利申请 No. 12/174,607 中, 其教导在本文中通过参考全文引入。能形成电价键的反应性官能团的实例是酸官能团, 碱官能团, 带正电的络合物, 和带负电的络合物。能形成电价键的 FP-PCM 例如公开于共同受让的美国专利申请 No. 12/174,609 中, 其教导在本文中通过参考全文引入。例如, 以下是合适的反应性官能团的实例:

[0121] 根据一个实施方案, FP-PCM 可携带反应性官能团作为其端基或基团。这种 FP-PCM 的实例是 α , ω - 二缩水甘油基聚酯, α , ω - 二缩水甘油基醚, α , ω - 二异氰酸酯, α , ω - 二脲, α , ω - 二烯烃, α - 缩水甘油基聚酯, α - 缩水甘油基醚, α - 脲和 α - 异氰酸酯 (参见例如在图 7-10 中描绘的结构)。

[0122] 烃 - 基于 π 键的数目和顺序而变化的官能团赋予不同的化学性质和极性。以下清单各自含有 C-H 键, 但每一种的反应性类型 (和范围) 不同。

[0123]

化学类别	基团	化学式	结构式
烯烃	烯基	$R_2C=CR_2$	
炔烃	炔基	$RC\equiv CR'$	
苯衍生物	苯基	RC_6H_5 RPh	
甲苯衍生物	苄基	$RCH_2C_6H_5$ RBn	

[0124] 含卤素的基团 - 卤代烷烃是一类由碳 - 卤素键定义的分子。这一化学键可相对较弱（在碘代烷烃的情况下）或相当稳定（例如在氟烷情况下）。一般地，除氟化化合物以外，卤代烷烃容易经历亲核取代反应或消除反应。在碳上的取代，相邻质子的酸度，溶剂条件等全部影响反应性的结果。

[0125]

化学类别	基团	化学式	结构式
卤代烷烃	卤基	RX	$R-X$
氟烷烃	氟基	RF	$R-F$
氯烷烃	氯基	$RC1$	$R-Cl$
溴烷烃	溴基	RBr	$R-Br$
碘烷烃	碘基	RI	$R-I$

[0126] 含氧基团 - 含有 C-O 键的化合物各自基于 C-O 键的位置和混杂作用拥有不同的反应性，这归因于 sp^2 混杂氧的吸电子效应和 sp^3 混杂氧的供给效应。

[0127]

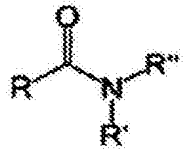

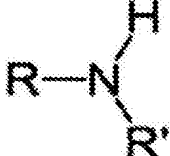
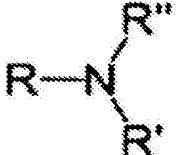
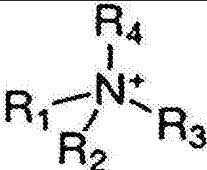
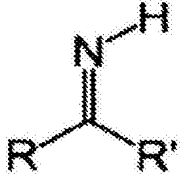
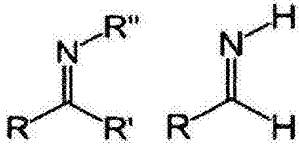
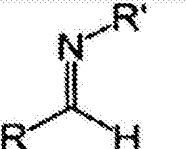
化学类别	基团	化学式	结构式
酰基卤	卤代甲酰基	RCOX	
醇	羟基	ROH	
酮	羰基	RCOR'	
醛	醛	RCHO	
碳酸酯	碳酸酯	ROCOOR	
羧酸盐	羧酸根	RCOO ⁻	
羧酸	羧基	RCOOH	
醚	醚	ROR'	
酯	酯	RCOOR'	
氢过氧化物	氢过氧基	ROOH	

[0128]



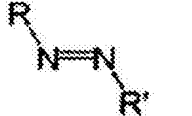
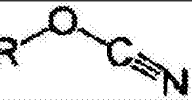

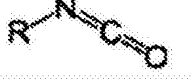

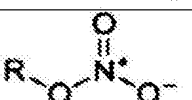


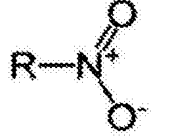
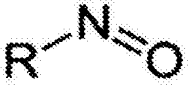
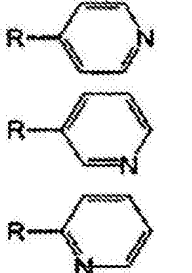
过氧化物	过氧基	ROOR	
------	-----	------	--

[0129] 含氮基团 - 含有氮的化合物在这一类别中可含有 C-N 键, 例如酰胺。

[0130]

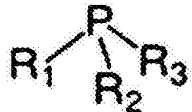
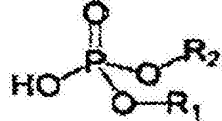
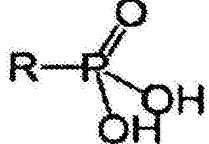
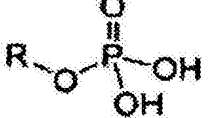

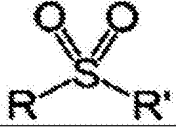
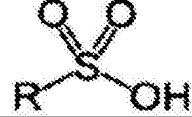
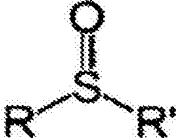
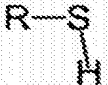
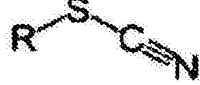

化学类别	基团	化学式	结构式
酰胺	甲酰胺	RCONR_2	
胺	伯胺	RNH_2	
	仲胺	R_2NH	
	叔胺	R_3N	
	4 级铵离子	R_4N^+	
亚胺	伯酮亚胺	$\text{RC}(\text{=NH})\text{R}'$	
	仲酮亚胺	$\text{RC}(\text{=NR})\text{R}'$	
	伯醛亚胺	$\text{RC}(\text{=NH})\text{H}$	
	仲醛亚胺	$\text{RC}(\text{=NR}')\text{H}$	

[0131]

酰亚胺	酰亚胺	$RC(-O)NC(-O)R'$	
叠氮化物	叠氮基	RN_3	
偶氮化合物	偶氮基(二酰亚胺)	RN_2R'	
氰酸酯	氰酸酯	$ROC\equiv N$	
	异氰化物	RNC	
异氰酸酯	异氰酸酯	$RNCO$	
	异硫氰酸酯	$RNCS$	
硝酸酯	硝酸酯	$RONO_2$	
腈	腈	RCN	
亚硝酸酯	亚硝酸酯	$RONO$	
硝基化合物	硝基	RNO_2	
亚硝基化合物	亚硝基	RNO	
吡啶衍生物	吡啶基	RC_5H_4N	

[0132] 含磷和硫的基团 - 含有硫和磷的化合物由于其不同的极性, 以及与氮及氧 (其在周期表上的较轻类似物) 相比, 形成更大键的能力而显示出独特化学性质。

[0133]

化学类别	基团	化学式	结构式
磷	磷基	R_3P	
磷酸二酯	磷酸酯	$HOPO(OR)_2$	
膦酸	膦酰基	$RP(=O)(OH)_2$	
磷酸酯	磷酸酯	$ROP(=O)(OH)_2$	
硫化物或硫醚		RSR'	
砷	磺酰基	RSO_2R'	
磺酸	磺酸基	RSO_3H	
亚砷	亚磺酰基	$RSOR'$	
硫醇	硫醇基	RSH	
硫氰酸酯	硫氰酸酯	$RSCN$	
二硫化物	二硫化物	$RSSR'$	

[0134] 其他化学类别包括有机基硅烷, 硅氧化物 (Siloxide), 卤化甲硅烷基, 氢化甲硅烷基, 加氢硅烷化, 硅烯, 硅罗 (Silole) 和高配位的硅。

[0135] 根据另一实施方案, 官能性聚合物相变材料也可化学键合到基底上, 键合可以是共价键合, 电价键合, 直接键合, 或借助连接化合物键合。根据另一实施方案, 键合例如是由 FP-PCM 的反应性官能团和基底的反应性官能团之间的反应产生的键合, 优选地该键合是这种反应的结果。基底可以选自塑料或聚合物层, 例如塑料薄膜, 塑料片材, 层压体或上述的组合, 金属, 复合材料, 其他聚合物, 碳, 陶瓷, 玻璃, 玻璃纤维或在电子装置的构造中使用的其他已知的材料。

[0136] 可使用任何合适的涂布、层压、输注等技术, 以与基底相邻, 在其之上或之内形成的涂层, 层压体, 输注物, 处理物, 或涂层, 层压体, 输注物, 处理物中的成分的形式, 实施 FP-PCM。在使用期间, 可安置 FP-PCM, 使得其与内部隔壁相邻, 从而充当内部涂层。还预期可安置 FP-PCM, 以便它暴露于外部环境, 因此充当外涂层。FP-PCM 覆盖至少一部分基底。取决于基底或所使用的特定涂布技术的特征, FP-PCM 可渗透至顶部表面以下且渗透基底的至少一部分。尽管描述了两层, 但预期对于其他实施方案而言, 制品可包括更多或更少的层。特别地, 预期可包括第三层, 以便覆盖基底的底部表面的至少一部分。这种第三层可以按照与 FP-PCM 类似的方式实施, 或者可按照另一方式实施, 以提供不同的功能性, 例如拒水性, 抗污染性, 硬度, 抗冲击性等。

[0137] 在一个实施方案中, 可共混 FP-PCM 与也可含有一组分散于粘合剂中的微囊的粘合剂。该粘合剂可以是任何合适的材料, 它充当 FP-PCM 和可能地微囊也在其内分散的基体, 从而在使用期间, 为 FP-PCM 和微囊提供针对环境或加工条件或防止磨蚀或磨损的一定程度的保护。例如, 粘合剂可以为聚合物或任何其他适合用于一定涂布、层合或粘着技术的介质。对于某些实施方式来说, 粘合剂所需地是玻璃化转变温度范围为约 -110°C 至约 100°C , 更优选约 -110°C 至约 40°C 的聚合物。尽管水溶性或水可分散的聚合物可以是尤其所需的, 但对于某些实施方式来说, 水不溶或轻微水溶性的聚合物也可用作粘合剂。

[0138] 粘合剂的选择可取决于各种考虑因素, 例如它对 FP-PCM, PCM 和 / 或微囊或基底的亲和力, 它调节热传导的能力, 它的透气性, 它的挠性, 它的柔软度, 它的吸水性, 它的涂层形成能力, 它在环境或加工条件下的抗降解性及其机械强度。特别地, 对于某些实施方式来说, 可选择粘合剂, 以便包括一组官能团: 酸酐基, 氨基, N- 取代的氨基和它们的盐, 酰胺基, 亚胺基, 酰亚胺基, 叠氮基, 偶氮基, 胺 - 甲基, 羰基, 羧基和它们的盐, 环己基环氧基, 环氧基, 缩水甘油基, 羟基, 异氰酸酯基, 氰酸酯基, 脲基, 醛基, 酮基, 酯基, 醚基, 烯基, 炔基, 硫醇基, 二硫化物基, 甲硅烷基或硅烷基, 卤化离去基, 过氧化物基, 盐基, 基于乙二醛的基团, 基于吡啶的基团, 基于活性亚甲基化合物或其他 b- 二羰基化合物的基团 (例如, 2, 4- 戊二酮, 丙二酸, 乙酰基丙酮, 乙基丙酮乙酸酯, 丙二酰胺, 乙酰基乙酰胺和它的甲基类似物, 乙酰乙酸乙酯, 和乙酰乙酸异丙酯), 卤基, 氢化物或其他极性或非极性基团及其组合。

[0139] 这些官能团可允许化学键合到任一或任何 FP-PCM, PCM, 热传导性颗粒、微囊和基底内包括的一组互补官能团上, 从而增强制品在加工期间或使用期间的耐久性。因此, 例如, 粘合剂可以是包括一组可化学键合到在 FP-PCM, PCM, 热传导性颗粒和 / 或微囊内包括的一组羧基上的环氧基的聚合物。作为另一实例, 粘合剂可以是包括一组异氰酸酯基或一组氨基的聚合物, 它可与在 FP-PCM, PCM, 热传导性颗粒、微囊和基底内包括的那些羧基化学键合。

[0140] 在一些情况下, 当形成涂料组合物时, 可添加一组催化剂。这些催化剂可促进互补的官能团之间, 例如在粘合剂内包括的那些官能团和在微囊内包括的那些官能团之间化学键合。可用作催化剂的材料实例包括硼盐, 次磷酸盐 (例如, 次磷酸铵和次磷酸钠), 磷酸盐, 锡盐 (例如, Sn^{+2} 或 Sn^{+4} 的盐, 例如二月桂酸二丁锡, 和二醋酸二丁锡), 和锌盐 (例如 Zn^{+2} 的盐)。加入到涂料组合物中的所需量的锡盐或锌盐范围可以是约 0.001- 约 1.0% 干重, 例如约 0.01- 约 0.1% 干重。加入到涂料组合物中的所需量的硼盐或磷酸盐范围可

以是约 0.1- 约 5% 干重, 例如约 1- 约 3% 干重。可用作催化剂的材料的其他实例包括烷基化金属, 金属盐, 金属卤化物, 和金属氧化物, 其中合适的金属包括 Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Ti, V, Mn, Fe, CoNi, CuZnGa, GeAs, Se, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, ARa, Ac, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Pu 等。这些金属和它们的化合物可单独使用或者共混。有机酸和碱, 例如基于硫 (例如, 硫酸), 氮 (例如硝酸), 磷 (例如, 磷酸) 或卤化物 (例如, F, Cl, Br, 和 I) 的那些也可用作催化剂。可用作催化剂的材料进一步的实例包括酸, 例如柠檬酸, 衣康酸, 乳酸, 富马酸和甲酸。

[0141] 根据各种实施方案, 基底, 官能性相变材料, 粘合剂, PCM, 热传导性颗粒和 / 或微囊之间的键为共价键, 电价键或这些的各种组合。键合可以是直接或间接的, 例如借助连接化合物键合。根据一些实施方案, 连接化合物选自官能性聚合物相变材料和微囊。根据另一或相同的实施方案, 对于第二 PCM 的至少一部分来说, 官能性聚合物相变材料可形成粘合剂。

[0142] 根据另一实施方案, FP-PCM 中的反应性官能团可转化成更加适合于与特定基底反应的另一反应性官能团。

[0143] 根据另一实施方案, FP-PCM 中的反应性官能团可具有各种化学性质。例如, 该反应性官能团能与各种基底, 例如金属, 塑料, 其他电子组件和热界面材料中的反应性官能团反应并形成共价键或电价键。

[0144] 根据本发明的另一实施方案, 该反应性官能团可以是任何下述: 1) 诸如来自甲基丙烯酸缩水甘油酯或缩水甘油基乙烯醚的缩水甘油基或环氧基; 2) 例如来自马来酸酐或衣康酸酐的酸酐; 3) 例如来自异氰酸酯基甲基丙烯酸酯的异氰酸酯, 来自 Cytec Ind 的 **TMI®**, 或诸如甲基丙烯酸 2-(0-[1'-甲基亚丙基胺基] 羧基氨基) 乙酯的封端异氰酸酯; 4) 诸如来自 N-羟甲基丙烯酰胺的氨基或胺-甲醛; 和 5) 诸如来自甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷的硅烷。这种反应性官能团可与纤维素基材料中的 OH 官能团; 与聚酯基材料中的羟基或羧基和与尼龙官能树脂中的酰胺官能团反应。

[0145] 根据本发明的再一实施方案, 反应性官能团可以是能键合到另一双键上的双键, 从而提供交联点, 聚合点等。可通过任何能量, 例如光, UV, IR, 热, 热力, 等离子体, 声音, 微波, 无线电波, 压力, x-射线, γ 射线或任何形式的辐射或能量触发以上所述的反应, 键接或交联反应。可通过例如使用自由基, 阴离子或阳离子催化剂或引发剂之类的化学反应触发它们。

[0146] FP-PCM 的反应性官能团可呈现正电荷, 且与基底上的负电荷电价键合。根据另一实施方案, 反应性官能团可呈现负电荷且与基底上的正电荷电价键合。根据另一实施方案, 基底和 FP-PCM 和 / 或微囊二者的反应性官能团可带负电, 且借助多价阳离子键合, 所述多价阳离子充当交联剂。根据又一实施方案, 基底和 FP-PCM 和 / 或微囊二者的反应性官能团可带正电, 且借助多价阴离子键合, 所述多价阴离子充当交联剂。交联多价阳离子, 阴离子或二者均可以是有机或无机的。

[0147] FP-PCM 结构的实例

[0148] 图 7-10D 是根据本发明的各方面使用的 FP-PCM 的示意图。二者均由主链和侧链组成。图 7 中的 FP-PCM 代表长链烷基聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯, 和在 7A-7C 中, 7A 是

长链烷基乙烯酯, 7B 是长链乙烯醚, 和 7C 是长链烷基烯烃。

[0149] 图 8A 和 8B 代表长链二醇聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯, 其中 8A 是长链二醇乙烯酯, 和 8B 是长链二醇乙醚。

[0150] 在图 7 和 8 中, R 表示以上所述的一个或多个反应性官能团。在这些图中, 沿着主链绘制官能团, 但其仅仅为一种选择。如上所述, 该官能团也可位于主链末端, 在侧链上和这些的任何组合。每一 FP-PCM 可具有单一或多个反应性官能团。FP-PCM 也可携带类似化学性质的多个反应性官能团或不同化学性质的反应性官能团的组合。在不同的实施方案中, 侧链的长度可以变化, 这通过可变的链长 n 显示。

[0151] 参考图 9A-9F, 图 9A 的图描绘了与碱性或高 pH 的氨基官能的基底离子相互作用的酸性或低 pH 的羧基官能的 FP-PCM。图 9B 描绘了与酸性或低 pH 的羧基官能的基底离子相互作用的碱性或高 pH 的氨基官能的 FP-PCM。图 9C 描绘了碱性或高 pH 的氨基官能的 FP-PCM, 和碱性或高 pH 的氨基官能的基底用阴离子, 例如胺中和并离子键合或交联。图 9D 描绘了酸性或低 pH 的羧基官能的 FP-PCM, 和酸性或低 pH 的羧基官能的基底被阳离子, 例如金属盐中和并离子键合或“交联”。图 9E 描绘了碱性或高 pH 的氨基官能的 FP-PCM, 和碱性或高 pH 的氨基官能的基底被带负电的有机化合物, 例如二羧基官能的聚合物或二羧基官能的 FP-PCM 中和并离子键合或“交联”。图 9F 描绘了酸性或低 pH 的羧基官能的 FP-PCM, 和酸性或低 pH 的羧基官能的基底被带正电的有机化合物, 例如二胺官能聚合物或二胺官能 FP-PCM 中和并离子键合或“交联”。

[0152] 参考图 10A-10D, 图 10A 描绘了来自 FP-PCM 环氧基和纤维素基底上的羟基反应的共价醚键。图 10B 描绘了来自 FP-PCM 异氰酸酯和来自另一材料的胺反应的共价脲键。图 10C 描绘了来自在侧链末端上的 FP-PCM 异氰酸酯和来自纤维素基底的羟基反应的共价氨基甲酸酯键。图 10D 描绘了来自胺官能团, FP-PCM, 多官能异氰酸酯交联剂 / 粘合剂, 和来自纤维素基底的羟基反应的共价脲和氨基甲酸酯键。

[0153] 精确支化的 FP-PCM 的使用

[0154] 除了涉及官能性聚合物相变材料应用和各种基底用途的上述公开内容以外, 以下的公开内容集中在使用更加精确地支化的聚合物可如何得到更加精确和可重复控制的共聚物加成。预期图 7-10 中所示的各实施方案可被改性, 以利用以下公开并讨论的精确地支化的聚合物。本领域的技术人员会容易地认识到如何引入精确地支化的聚合物到上述实例中和到上述实例的变体中。

[0155] 标准的聚合得不到精确和可重复控制的共聚单体的加成, 因为催化剂通常以无规的方式加成共聚单体。如上所述, 目前可商购的许多聚合物具有无规的单体引入。目前的催化剂和聚合技术生产具有“漂移共聚物”结构的聚合物, 其中在该产物内的聚合物链具有宽范围的共聚单体组成, 由于这一共聚单体加成的无规, 因此对共聚物的热性能, 例如熔融 / 结晶温度和结晶量可施加较小的控制。结晶量可以以结晶度%, 潜热, 熔化热或焦耳 / 克表达。

[0156] 以下讨论的精确支化控制在给定的熔融温度下与无规共聚单体引入相比, 允许较大的潜热含量, 该无规共聚单体引入要求更多共聚单体, 以得到相同的熔融温度, 从而导致较低结晶度%和较低潜热。

[0157] 总体上参考图 11-13, 示出了各种图, 它们说明了熔融温度和潜热二者的区别。在

图 11-13 中,精确地支化的聚合物被标记为 ADMET。在各种实施方案,图和实例中,ADMET 代表非环状二烯烃易位聚合且一般地代表具有精确放置的甲基分支的聚合物。

[0158] 工业上熟知,对于聚烯烃聚合物来说,通过聚烯烃主链内最长的碳链段来控制熔融温度和潜热。例如,在聚乙烯无规共聚物中,乙烯序列的分布会变化。在聚乙烯共聚物的情况下,可由导致较高熔融温度的较长的乙烯序列形成厚的晶体片层。较短的乙烯序列和 / 或分支将不会引入到这些结晶或片层内,从而导致降低的熔化热或焦耳 / 克。

[0159] 根据一个实施方案和实例,具有相同乙烯序列的精确地支化的聚乙烯材料得到下述特征:在较低分支含量下熔融温度更加快速下降;更好地控制熔融温度;和引入到片层或结晶内的乙烯序列的总量较高,从而得到较高的潜热。

[0160] 因此,本发明的各方面和这些精确地控制的共聚物的使用得到具有显示出加强的温度调节,热吸收和热释放性能的相变材料。为了获得熔融温度适合于在电子装置应用中和如下所述地使用的优选的 PCM。在再一实施方案中,和一个实施方案中,熔化潜热 >25 焦耳 / 克,在另一实施方案中, >5 焦耳 / 克,和在再一实施方案中,5 至 150 焦耳 / 克,在一个实例中,PCM 的结构具有一个或多个以下特征:

[0161] - 在各种实施方案中,总的聚合物分子量 (n) 为 100-10,000,000, 1000-1,000,000, 或 10,000-500,000。

[0162] - 在各种实施方案中,用多分散性或 $Pd = Mn/Mw$ 表达的分子量分布为 1-20, 1-10 或 1-3。

[0163] - 在各种实施方案中,分支之间的乙烯长度为 5-500,000, 10-400,000 或 10-20。

[0164] 以上所述的长度可用许多方式表达,例如以下图 1 中 m 单元的数量,每 1000 个碳的分支数 (分支数 / 1000C), mol% 分支或 wt% 分支。在一个或多个实施方案中,PCM 结构还具有下述特征:

[0165] - 在不同的实施方案中, m 单元的数量为 0-500,000, 0-200,000 或 5-15,000。

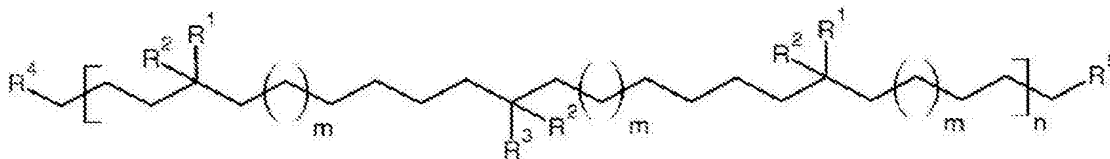
[0166] - 在不同的实施方案中,每 1000 个碳存在 200-0, 100-5 或 100-0 个分支 (分支数 / 1000C)。

[0167] - 在不同的实施方案中,分支 mol% 为 0-50%, 或 1-30%。

[0168] 在不同的实施方案中,分支 wt% 为 0-50%, 或 10-30%。

[0169] 在一些实施方案中,优选分支是来自丙烯作为共聚单体的甲基分支,和丙烯为聚合物的 0-30mol%。在另一实施方案中,丙烯为聚合物的 0-39wt%。

[0170]



图式 1

[0171] 在说明一个实施方案的以上的图式 1 中, R1 可以是 CH₃, C₂H₅, C_nH_{2n+1}, OCH₃, OC₂H₅ 中任何一个,或任何官能团,极性基团,卤基,它们的正、支化或混合基团。在某些实施方案中, R1 选自或者 CH₃ 或者 OCH₃。在图式 1 中, R₂ = H, CH₃, 和在某些具体的实施方案中, R₂ 被限制为 H。

[0172] 在图式 1 中, R3 = H, CH3 或某一浓度的选择官能团, 极性基团或卤基。在某些实施方案中, R3 被限制为 CH3, 或一种或多种浓度的官能团。

[0173] 在图式 1 中, R4 和 R5 是聚合物端基, 且可以是 H, CH3 或任何官能团, 极性基团或卤基, 盐, 金属, 催化剂端基, 交联基, 形成共聚物 (嵌段, 接枝等) 的另一聚合物链。在一些实施方案中, R4, R5 可以相同或不同。在某些实施方案中, R4 和 R5 被限制为 H, CH3 或任何官能团。

[0174] 根据其他方面, R1, R2, R3, R4, 和 R5 可具有一定程度与它们有关的立体控制或立体化学。例如:

[0175] -R1, R2, R3 可以是无规立构, 等规立构或间规立构。

[0176] 对于手性来说, 也可控制 R1, R2, R3, 得到 L- 和 D- 手性的均聚物和共聚物 (或换言之为 R- 聚合物或 S- 聚合物)。

[0177] 基于聚合物链立体化学的不同聚合物构架可产生各种结晶度的复合物。例如, 间规立构均聚物和共聚物可与等规立构均聚物和共聚物复合。具有相反手性的聚合物可混合形成外消旋立体复合物。在一个实施方案中, 某一量的等规立构 L- 聚合物可以与某一量的等规立构的 D- 聚合物混合, 得到热和物理性能不同于 L 或 D- 手性均聚物的外消旋立体复合物。(聚合物的立体复合物定义为两种互补立体规则的聚合物之间的立体选择性相互作用, 其互锁并形成新的复合物, 从而证明不同于母体聚合物的改变的物理和热性能。)

[0178] 这些间规立构, 等规立构或 L- 手性和 D- 手性的链段可位于不同聚合物链 (均聚物链段) 内或者在相同的聚合物 (立体嵌段共聚物链段) 内。间规立构, 等规立构或 L- 手性和 D- 手性的链段可占聚合物或共聚物的 1-100% 之间的任何数值, 以及各种中间百分比范围。

[0179] 可在 9:1 至 1:9 的比例下混合间规立构, 等规立构或 L- 手性和 D- 手性的链段, 以提供完全或部分立体复合物的形成, 和随后调节热与物理性能。也可使用其他结晶复合物, 例如不同聚合物, 例如聚酰胺和聚酯, 阳离子 / 阴离子, 聚醚 / 聚酸, 和三重螺旋之间的复合物。

[0180] R3, R4, R5 可以是任何官能团, 极性基团或卤基, 盐, 金属, 催化剂端基, 交联基, 或任何下述官能团: 酸酐基, 氨基, N- 取代的氨基和它们的盐, 酰胺基, 亚胺基, 酰亚胺基, 叠氮基, 偶氮基, 胺 - 甲醛基, 羰基, 羧基和它们的盐, 环己基环氧基, 环氧基, 缩水甘油基, 羟基, 异氰酸酯基, 氰酸酯基, 脲基, 醛基, 酮基, 酯基, 醚基, 烯基, 炔基, 硫醇基, 二硫化物基, 甲硅烷基或硅烷基, 卤化离去基, 过氧化物基, 盐基, 基于乙二醛的基团, 基于吡啶的基团, 基于活性亚甲基化合物或其他 b- 二羰基化合物的基团 (例如, 2, 4- 戊二酮, 丙二酸, 乙酰基丙酮, 乙基丙酮乙酸酯, 丙二酰胺, 乙酰基乙酰胺和它的甲基类似物, 乙酰乙酸乙酯, 和乙酰乙酸异丙酯), 卤基, 氢化物或其他极性或 H 键合基团及其组合。

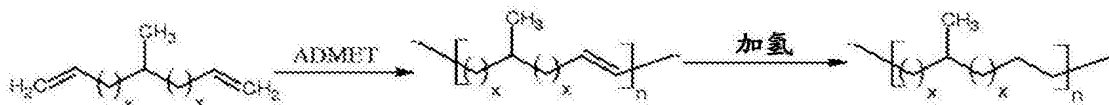
[0181] 以上讨论的交联基也可包括通过热能, 声能, 声子能, 压力能, 或化学 (水, 溶剂, 离子等) 能, 可逆地或不可逆地改变交联的能力。

[0182] 如下述参考文献所示, 描述了各种其他官能化方法, 其细节通过参考引入到本申请中: Synthesis of Functional Polyolefins using Metallocenes: A Comprehensive Review; Atiquillah M. 等人; Polymer Reviews, 50:178-230, 2010; Comprehensive Organometallic Chemistry III:11.20-Polymerization of Alkenes; Elsevier Ltd.;

Fujita T., Makio H.; 第 11 卷, 691-734, 2007; Functionalized Ethylene Copolymers and Materials via Olefin Metathesis Polymerization; Baughman, T., Univ. of Florida Dissertation, 2006。

[0183] 根据另一方面, 聚合物可具有一定程度的不饱和度或包括在聚合物内的双键和三键原子。例如, 烯键或炔键。可通过在聚合(异戊二烯, 丁二烯, α -烯烃等), 氢化物消除(β -氢化物消除等), 各种聚合机理(开环易位聚合(ROMP), 非环状二烯烃易位(在本文中描述的 ADMET 等)或控制的加氢/脱氢中所使用的单体, 引入并控制这一不饱和度(并非所有的价电子均为“饱和”的或与其他原子反应)。例如, 如图式 2 和图 14 中所示, 示出了通过 ADMET 聚合和随后加氢, 制造本发明的实例。图 14 示出了不饱和度对热性能的影响。

[0184]



图式 2

[0185] 正如可见的, 不饱和度引起较低的熔融温度且还略微较低的熔化潜热, 但通过控制不饱和度水平, 人们也可控制热性能。在一些实施方案中, 不饱和度为 0-99mol%。在其他实施方案中, 不饱和度为 0-15mol%。在各种其他实施方案中, 利用各种中间范围 mol%。

[0186] 双键的异构取向也可对不饱和聚合物的性能具有影响。也可通过加氢催化剂或加氢工艺条件, 例如时间, 温度, 压力等来控制双键的顺式/反式取向。

[0187] 异构体的比率, 不饱和度和双键取向将随共聚单体组成, 共聚单体分布和聚合条件而变化。根据本发明一个方面的组物的一个目标是最大化优选温度范围内的潜热。

[0188] 与本发明的各方面相关使用的共聚物链段可以是共聚物或者可与本文中公开的任何其他聚合物/共聚物共混。另外, 与本发明的各方面相关使用的共聚物链段可以是高熔点或低熔点的。

[0189] 使用成核剂

[0190] 为了改进 PCM, pPCM 和 / 或 fpPCM 的结晶度, 和因此这些材料的潜热和导热率, 也可添加成核剂。成核剂可实现材料的改进的晶体生长, 结晶速度, 晶体形状和尺寸, 结晶量和结晶数量。

[0191] 此外, 成核剂的粒度和这些的混合是确保添加剂的最佳性能的重要因素。良好的熔融不敏感的成核剂的特征可选自下述中的一种或多种:

- [0192] • 它含有有机基团和极性基团二者
- [0193] • 它分散良好
- [0194] • 它在聚合物中不可溶或者可变得不可溶
- [0195] • 它与 PCM 晶体具有外延 (epitaxial) 匹配
- [0196] • 成核剂的物理或化学性质可以多样。成核剂可以是:
 - [0197] ○ 杂质, 即催化剂残渣
 - [0198] ○ 有机化合物, 例如苯甲酸, 烃类或脂肪酸基材料
 - [0199] ○ 无机化合物, 例如矿物或颜料
 - [0200] ○ 外来聚合物晶体, 即针对十八烷的聚乙烯等

[0201] o 稀释剂,即降低 T_g 或改进链的迁移率的物质,从而导致改进的链填充。

[0202] 可使用的额外的成核剂包括在 Chemtura Corp. 的美国专利 No. 7569630 β -Crystalline Polypropylene, Milliken&Company 的美国专利 No. 7879933 Blending Nucleating Agents Composition and Methods,和来自 Milliken&Company 的 **Hyperform®** 产品中描述的那些。其他实例是脂族烃,芳烃,醇,脂肪酸,脂肪酸盐,脂肪酸酯,脂肪酰胺,脂肪胺,脂肪醇,N-苯基-N'-硬脂基脲,乙醇酸锌,苯甲酸,苯甲酸的盐和酯,苯甲酸衍生物,苯甲酸钠,苯甲酸锂,羟基-4-叔丁基本甲酸铝,磷酸酯,磷酸酯盐,2,2'-亚甲基-双-(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠,二苯亚甲基山梨糖醇,二苯亚甲基山梨糖醇的衍生物,直链或支链的聚苯基,邻苯二甲酸氢盐,1,2-环己烷二羧酸和单或双中和盐(亦即,Na, K, Al, B, Ti, Zn, Ca, Li, Mg 等),鲸蜡醇,硬脂醇,二十烷醇,肉豆蔻酸,棕榈酸,二十二烷酸,硬脂酸酰胺,亚乙基双油酸酰胺,羟甲基二十二烷酸酰胺,1-二十八烷醇,1-二十七烷醇,1-二十六烷醇,1-二十五烷醇,1-二十四烷醇,1-二十三烷醇,1-二十二烷醇,1-二十一烷醇,1-二十烷醇,1-十九烷醇,1-十八烷醇,1-十七烷醇,1-十六烷醇,1-十五烷醇,1-十四烷醇,1-十三烷醇,十三烷基胺,十四烷基胺,十五烷基胺,十六烷基胺,十七烷基胺,十八烷基胺,十九烷基胺,二十烷基胺,二十一烷基胺,二十二烷基胺,二十三烷基胺,二十四烷基胺,二十五烷基胺,二十六烷基胺,二十七烷基胺,和二十八烷基胺等。诸如滑石,高岭土,碳酸钙, TiO₂, 盐, NaCl 和碳酸钠之类的矿物也可用作成核剂。这些化合物可单独或结合其中的两种或更多种使用。

[0203] 微囊和用于相变材料的其他容纳和 / 或吸收结构

[0204] PCM 可包含在微囊或一些其他容纳结构或粒子中。除微囊以外的容纳结构能携带作为其结构的天然部分或者来自经其改性制造的官能团。例如,PCM 可在许多粒子中吸收并稳定化,其中包括氧化硅(气相法白炭黑或沉淀氧化硅),石墨,石墨烯,碳纳米颗粒,碳或活性炭,沸石,有机粘土,蒙脱土,膨润土,粘土,滑石,和蛭石。烷属烃或疏水 PCM 可吸收在许多聚合物,特别是交联聚合物内,这类似于增塑剂如何吸收到塑料内。例如,PCM 可被吸收到任何聚烯烃和聚烯烃共聚物,例如聚乙烯,聚丙烯,聚烯烃的盐和它们的共聚物,聚(甲基)丙烯酸酯类,聚(甲基)丙烯酸酯类的盐,聚乙烯基树脂,脂族聚酯,橡胶,共聚物(即 **Kraton®** 共聚物, **Elvaloy®**) 和混合物等内。基于二元醇的 PCM 可被吸收到任何亲水聚合物,例如聚乙烯醇,取代纤维素(CMC, HMC, 等)等内。

[0205] PCM, pPCM, fpPCM 也可被包含,吸附或输注到任何颗粒或纤维上,其中包括以下所述的导热填料,增强材料,FR 添加剂,等。这些容纳或吸收颗粒可以是任何形状,例如圆形,球形,圆柱形,纤维,片材,薄片,粉末,晶须,管状,小片,泡沫体,网状,这些形状的聚集体或者任何其他不规则的形状。取决于应用,单一的形状或多种形状的混合物可有利地提供最佳的填充和排列以供颗粒接触。这些容纳或吸收颗粒可以是任何尺寸,但优选 0.1nm-100mm。

[0206] 可吸收或容纳 PCM 的其他材料,例如基于交联的聚丙烯酸钠的标准超吸收剂聚合物。还使用其他材料,制造超吸收剂聚合物,例如,现举数例,聚丙烯酰胺共聚物,乙烯马来酸酐共聚物,交联的羧甲基纤维素,聚乙烯醇共聚物,交联的聚环氧乙烷,和聚丙烯腈的淀粉接枝的共聚物。

[0207] 微囊经实施含有相变材料,其用于吸收或释放热,以降低或消除热传导。特别地,微囊形成为外壳,所述外壳确定相变材料在其内定位的内部隔室。外壳可由任何合适的材料形成,所述材料用于容纳相变材料,从而提供相变材料一定程度的保护防止环境或加工条件或者防止使用期间的损失或泄露。例如,外壳可由聚合物或任何其他合适的囊封材料形成。

[0208] 形成微囊壳的材料的选择可取决于各种考虑因素,例如它对 TMM 内的其他材料的亲和力,对电子组件的亲和力或粘合性,它与相变材料, TMM 材料或电子组件的反应性或缺少与其的反应性,它在环境或加工条件下的抗降解性,和它的机械强度。特别地,对于某些实施方式来说,可选择形成壳的材料,以便包括一组官能团:酸酐基,氨基, N- 取代的氨基和它们的盐,酰胺基,亚胺基,酰亚胺基,叠氮基,偶氮基,胺-甲醛基,羰基,羧基和它们的盐,环己基环氧基,环氧基,缩水甘油基,羟基,异氰酸酯基,氰酸酯基,脲基,醛基,酮基,酯基,醚基,烯基,炔基,硫醇基,二硫化物基,甲硅烷基或硅烷基,卤化离去基,过氧化物基,盐基,基于乙二醛的基团,基于吡啶的基团,基于活性亚甲基化合物或其他 b- 二羰基化合物的基团(例如, 2, 4- 戊二酮, 丙二酸, 乙酰基丙酮, 乙基丙酮乙酸酯, 丙二酰胺, 乙酰基乙酰胺和它的甲基类似物, 乙酰乙酸乙酯, 和乙酰乙酸异丙酯), 卤基, 氢化物或其他极性或非极性键合基团及其组合。这些官能团中的至少一些可暴露在外壳的外表面上且可允许化学键合到基底或其他 TMM 材料中的任一或两者中所包括的互补的一组官能团上,从而提高耐久性或粘合性。按照这一方式,至少一些微囊可化学键合到其他 PCM, pPCM, fpPCM 或填料上。因此,例如,形成外壳的材料可包括一组羧基,它可化学键合到一组羟基上。作为另一实例,在外壳内包括的这些羧基可化学键合到一组氨基上。

[0209] 形成外壳可使用的聚合物的实例包括在“聚合物”定义下所列举的那些,其中包括具有羧基的那些,例如包括基于丙烯酸或甲基丙烯酸的单体单元的聚合物。对于某些实施方式来说,外壳可由约 1- 约 100mol% 含羧基的单体单元,例如约 20- 约 80mol%, 约 25- 约 60mol%, 约 40- 约 50mol% 单体单元的聚合物形成。在一些情况下,可期望基于微囊的尺寸,调节单体单元的 mol%。例如,当个别的一个微囊的尺寸减少时,该微囊的外表面积通常也减少。因此,为了维持所需量的暴露官能团以供化学键合,可期望当微囊尺寸减少时,增加单体单元 mol%。作为另一实例,当个别的一个微囊的尺寸增加时,该微囊的重量通常也增加。因此,鉴于重量增加,可期望当该微囊的尺寸增加时,增加该单体单元 mol%。表 1 提供了作为微囊尺寸的函数, mol% 范围的实例。参考表 1, 假定微囊为球形以便易于表述。类似的考虑因素和 mol% 也可适用于具有其他类型官能团的聚合物。

[0210] 表 1

[0211]

半径-r (μm)	表面积- $4\pi r^2$ (μm^2)	具有羧基的单体单元的 mol%
0.5	3	50-60
1	13	45-55
2	50	40-50

[0212]

3	113	40-50
4	201	35-45
5	314	35-45
6	452	30-40
7	616	30-40
8	804	25-35

[0213] 形成外壳可使用的聚合物的其他实例包括使用任何合适的聚合技术,由单体形成的那些。下表 2 列出了含不同类型官能团的这样的单体的实例。

[0214] 表 2

[0215]

官能团	单体
羧基	丙烯酸, 甲基丙烯酸, 顺丁烯二酸, 衣康酸, 柠康酸, 乙烯基乙酸, 对乙烯基苯甲酸, 2-丙烯酰氧基乙酸磷酸盐, 琥珀酸氢 β-丙烯酰氧基乙酯(或任何其他酸酐反应或改性的含羟基单体)和任何其他不饱和可聚合的羧酸
异氰酸酯基	异氰酸酯基甲基丙烯酸酯, 由 Cytec Industries 以 TMI 形式供应的单体, 异氰酸酯 2-甲基丙烯酰氧基乙酯, 异氰酸丙烯酰氧基乙酯, 封端异氰酸酯(诸如甲基丙烯酸 2-(0-[1'-甲基亚丙基胺基]羧基胺基)乙酯)及任何其他不饱和的可聚合异氰酸酯
酸酐基	顺丁烯二酸酐, 衣康酸酐, 柠康酸酐, 和任何其他不饱和的可聚合酸酐
羟基	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, 其中 $\text{R}'=\text{CH}_3$ 或 H , $n=2-4$ (例如, 甲基丙烯酸羟基乙酯, 丙烯酸羟乙酯, 甲基丙烯酸羟丙酯, 丙烯酸羟丙酯, 甲基丙烯酸羟丁酯和丙烯酸羟丁酯); $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{COO}((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OH}$, 其中 $\text{R}'=\text{CH}_3$ 或 H , $n=1-10$, $z=1-1000$ (例如, 基于二醇的丙烯酸酯或或甲基丙烯酸酯, 如乙二醇甲基丙烯酸酯, 乙二醇丙烯酸酯, 聚乙二醇甲基丙烯酸酯, 和聚乙二醇丙烯酸酯); 烯丙基醇; α-乙基烯丙基醇; 烯丙基甲醇; $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OH}$, 其中 $m=0-4$, $n=1-10$, $z=1-1000$ (如基于二醇的乙烯醚, 诸如乙二醇单乙烯醚和聚乙二醇单乙烯醚); $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OH}$, 其中 $n=1-10$, $z=1-1000$ (例如, 基于二醇的乙烯酯, 诸如乙二醇单乙烯酯, 和聚乙二醇单乙烯酯); 和任何其他不饱和的可聚合的含羟基单体
环氧基	甲基丙烯酸缩水甘油酯, 丙烯酸缩水甘油酯, 烯丙基缩水甘油基醚, 烯丙基缩水甘油基醚, 2-乙烯基氧基乙基缩水甘油基醚, 和任何其他不饱和的可聚合的含环氧基单体

[0216]

胺基或 N 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺;
 上被取代的胺基 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CONHCH}_2\text{OX}$, 其中 $\text{R}'=\text{CH}_3$ 或 H, $\text{X}=\text{H}$, 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 丁氧基或异丁氧基; 和
 乙烯胺; 和任何其他不饱和的可聚合的含胺基单体
 甲硅烷基 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, 甲基丙烯酰氧基丙基三丁氧基硅烷, 三乙氧基乙烯基硅烷, 三甲氧基乙烯基硅烷, 三乙氧基乙烯基硅烷, 三异丙氧基乙烯基硅烷, 三(甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷和任何其他不饱和的可聚合硅烷

[0217] 微囊也可以是多壁的或者具有多个外壳层。内层应当提供所要求的强度, 耐久性和容纳性, 而外层提供相容或粘合性能。外壁可以是在所需的温度下可熔融或软化至流动, 像粘稠液体一样表现或者使微囊与基底、其他微囊或其他 TMM 材料融合的热塑性聚合物。热塑性外壁的熔融或玻璃化转变温度 (T_g) 应当比损坏电子组件的温度低但高于正常使用温度。外壁可由熔融, 软化或流动的任何聚合物, 例如聚烯烃, 橡胶, 聚乙烯基树脂, 聚(甲基)丙烯酸酯类, 聚氨酯类等或共聚物制成。

[0218] 微囊可具有相同的形状或者不同的形状, 且可具有相同的尺寸或不同的尺寸。在一些情况下, 微囊可以是基本上类球体或球形, 且尺寸范围可以是约 0.1nm-约 1,000 微米, 例如约 0.1nm-约 500 微米, 约 0.1nm-约 100 微米, 约 1-约 15 微米。对于某些实施方式来说, 可期望显著部分, 例如至少 50%, 或至少 80% 的微囊的尺寸在规定范围内, 例如约 1-约 15 微米。也可期望微囊相对于它们的形状和尺寸中任一、二者来说是单分散的。

[0219] 微囊可以是耐久、可破碎或控释类型的。有利的是可永久含有微囊芯材, 以防止芯材在使用或加工期间泄露或损失。还可有利的是可通过或者快速(可破碎)或缓慢(控释)方式释放的芯材。例如, 当添加微囊到复合物中, 和复合物在较高温度下固化时可在复合物和微囊壳壁之间形成小的空隙, 这归于诸如微囊与复合物之间的差异性扩展 (expansion), 微囊与复合物之间的不相容性或变形等的变化导致。释放芯材并允许它流入且填充这些空隙允许大大地改进的导热率。它示出于图 15A-15B 中。

[0220] 选择 PCM 转变温度

[0221] PCM 的选择典型地依赖于将包括 PCM 的特定应用所需的转变温度。转变温度是 PCM 经历从固态到液态或者液态到固态的相变时的温度或温度范围。例如, 转变温度接近正常体温或者约 60°C 的 PCM 可以是电子应用所需的, 以防止使用者受伤并保护过热组件。根据本发明一些实施方案的相变材料的转变温度范围可以是约 -5°C 至约 150°C。在一个实施方案中, 转变温度为约 6°C 至约 90°C。在另一实施方案中, 转变温度为约 30°C 至约 70°C。在另一实施方案中, PCM 的转变温度为约 40°C 至约 60°C。

[0222] 可通过调节 PCM 的纯度, 分子结构, PCM 的共混, mPCM 的共混, 聚合 PCM 的共混及其混合物, 来扩展或窄化转变温度。

[0223] 另外, 温度控制依赖于因相变, 优选地吸收能量和熔融引起的能量吸收或释放或因固化或结晶引起的释放/耗散热量。对于单一的 PCM 材料来说, 这些熔融 (T_m) 和结晶 (T_p) 温度优选不宽泛地扩展 (“超冷却”)。其差值可定义为通过 DSC 测量的峰值熔融温度和峰值结晶温度之差, 即 ΔT (°C) = $T_m - T_c$, 即优选这一 $\Delta T < 15^\circ\text{C}$, 优选 $< 10^\circ\text{C}$, 更优选

<5℃。

[0224] PCM 转变温度的混合与成层

[0225] 在一些实施方案中,可有利的是具有多个或宽的转变温度。若使用单一窄的转变温度,则在达到转变温度之前,这可引起热/能量累积。一旦达到转变温度,则能量被吸收,直到潜在能量被消耗,然后温度继续增加。宽或多个转变温度允许温度一开始增加即进行温度调节和热吸收,从而减缓任何热/能量累积。多个或宽的转变温度也可通过使热吸收重叠或交错来更加有效地帮助“排出”热或传导其离开组件。例如,TMM 含有在 35-40℃ 下吸收的 PCM1 和在 38-45℃ 下吸收的 PCM2。PCM1 将开始吸收并控制温度,直到使用大部分潜热,此时 PCM2 将开始吸收并传导来自 PCM1 的能量,从而使 PCM1 复原并允许其继续发挥作用。这种转变温度变宽或混合可通过如各图中所描绘的组合所有材料或使其成层来进行。

[0226] 选择潜热值

[0227] 相变材料的选择可取决于相变材料的潜热。相变材料的潜热典型地与它吸收和释放能量/热或调节制品的热传导性质的能力相关。在一些情况下,相变材料的潜热可以是至少约 20J/g,例如至少约 40J/g,至少约 50J/g,至少约 70J/g,至少约 80J/g,至少约 90J/g,或至少约 100J/g。因此,例如相变材料的潜热范围可以是约 20J/g-约 400J/g,例如约 60J/g-约 400J/g,约 80J/g-约 400J/g,或约 100J/g-约 400J/g。

[0228] PCM 的 TMM 流变学,粘度,交联和物理性能

[0229] TMM 的流变学(即粘度或流动性)对于电子装置的制造和使用应用的许多不同的过程很重要。通过流变学,控制诸如通过喷雾,流动,涂布,压力粘合或挤出,将 TMM 总体施加到电子装置中的变量。相比于维持 TMM 在特定组件上或电子装置的特定区域内的结构和稳定性,亦即材料无法进一步流动或迁移离开其所需的位置,该施加必须平衡流变学,以实现充足的间隙填充和空气间隔减少,从而获得良好的导热率。

[0230] 具有相变和/或聚合物性质的 TMM 有利于解决上述问题,因为它们可调配成在低温下为固体且在相变或较高温度下可变形或可流动。相变温度可以低于、等于或高于电子组件的正常操作温度。相比于润滑脂或蜡,这些 TMM 实施方案也是有利的,因为物理性质,诸如拉伸、伸长率、挠性、韧性可得到改进。

[0231] 可通过许多不同的变量来控制 TMM 的流变学,粘度和流动。这些可包括 pPCM/fpPCM 的特征,例如聚合物的类型,聚合物的结构,聚合物的分子量,聚合物的支化(即分支数量,分支长度,分支类型,等),聚合物的官能度(即,类型和数量),共聚物,与其他聚合物的相容性,聚合物的交联,交联类型,聚合物的缠结,与添加剂的相容性等。

[0232] 可控制聚合物的玻璃化转变温度(T_g , 聚合物从玻璃态变化为橡胶态时的温度),允许在等于或低于操作温度下流动。 T_g 可以是 -20℃ 至 150℃,优选 15℃ 至 90℃。

[0233] 可控制聚合物的分子量,以提供低或高的粘度,其中较高分子量的聚合物提供低的粘度或者没有流动。pPCM/fpPCM 的分子量优选为至少 500 道尔顿,更优选至少 2000 道尔顿。

[0234] 可控制聚合物的支化,提供链缠结和流变学控制。聚合物链可具有任何数量与链的长度。聚合物优选具有 0-1000 条分支。该分支为至少 50 道尔顿。分支可以为任何结构,例如无规,梳形,等。分支可以为立体特异性结构。

[0235] 该聚合物可以是共聚物或嵌段共聚物,其中存在“硬”链段和“软”链段。硬链段

可以是由于高 T_g 部分或可结晶部分所致,而软链段可以是由于低 T_g 部分或无定形链段所致。硬链段可以相互作用并产生交联,缠结或相互作用,其引起一定程度的固定或高粘度。软链段可以自由地流动或由于热或压力而重排。

[0236] 在一个实施方案中,可结晶部分的重量占 pPCM/fpPCM 的总重量的至少 20%,更优选至少 50%,和最优选至少 70%。

[0237] 其官能团的类型和量也可影响 TMM 的流变学,流动性和凝固。例如,可施加 TMM 到电子组件上,然后通过前面描述的官能团,反应或交联机理中的任何一种,充分地固化,并交联。

[0238] 也可混合官能团,得到不同的交联反应和不同的交联反应动力学。作为一个实例,环氧基和胺可快速地在室温下固化,提供快速凝固、表干时间和使用。这一部分固化允许随时间流逝或当 TMM 因电子装置使用而升温时略微流动或间隙填充,此时,可进行第二组交联反应,以使 TMM 成分交联且充分凝固。这些第二组交联反应可通过氧化,加热,UV 等触发,例如不饱和基团的氧自由基交联,N-羟甲基醚与羟基或羧基交联,或 UV 引发的与不饱和部分的自由基反应。

[0239] 可通过使用在不同温度下反应的不同的催化剂或引发剂,控制不同的交联反应和动力学。例如,具有不同分解温度的两种不同的自由基 (FR) 引发剂(过氧化物,偶氮等)可与含各种不饱和基团的聚合物结合。第一 FR 引发剂可在施加温度下分解,从而产生部分固化,交联或凝固,并同时允许一定的流动和间隙填充。第二 FR 引发剂然后可分解并反应,以在较高温度下进一步反应。

[0240] 也可通过外部环境控制反应,施加或使用的这些各种温度。例如,可通过在比室温低的温度下或者在冷冻温度下制备,运输/储存和施加 TMM,然后当组装电子部件时,允许该反应进行,来控制室温交联反应。同样,可通过添加热,光或其他形式的能量来控制交联反应。

[0241] 也可通过使用可逆反应或交联,来控制流变学,粘度,流动和间隙填充。这些有时称为“自行复原”系统。例如,TMM 可含有基于离子交联的 Zn⁺²羧基盐或 S-S 二硫键,其可容易断裂,允许流动并重组。

[0242] 可逆反应的实例是酯键的水解,氨基甲酸酯键断裂并重组为羟基和异氰酸酯,脲键断裂并重组为胺和异氰酸酯,基于 Diels-Alder 反应的交联,基于金属的离子键,金属配位或有机盐,氢键键合,金属配位,疏水力;范德华力, $\pi-\pi$ 相互作用和静电作用。

[0243] 以上所述的相变或化学缔合也可用作可逆交联,即聚合物结晶链段的熔融和重结晶。共聚物或嵌段共聚物的疏水/亲水部分的缔合,具有不同 T_g 链段的共聚物或嵌段共聚物,硬/软链段等。

[0244] 也可通过使用或添加流变学控制剂,增稠剂等,控制流变学,粘度,流动和间隙填充。这些材料是诸如二氧化硅,碳颗粒,滑石,ZnO,碳酸钙,部分交联或胶凝的聚合物等之类的物质。以下描述的颗粒和填料也可用作流变学控制剂或粘度剂。

[0245] 填料和添加剂 - 导热填料

[0246] 本发明的方面涉及与本文描述的各种相变材料相结合使用导热填料。如上所述,导热率, k (还表示为 λ 或 κ) 是材料传导热的能力的性质,以 W/m · K 测量。

[0247] 导热率定义为在稳态条件下和当热传导仅仅依赖于温度梯度时,由单位温度梯度

(ΔT) 引起的在垂直于单位面积 (A) 的表面的方向上传输穿过单位厚度 (L) 的热 (Q) 的量。

[0248] 本文描述的 TMM 也可具有各种传导添加剂和填料,以改进各种性能。可添加提高导热率的材料,例如多种形式的碳(石墨烯,石墨(合成或天然,膨胀或片状等),石墨氧化物,金刚石(合成或天然),金刚石气凝胶,碳纤维,碳纳米管(CNT或单壁(SWCNT),多壁(MWCNT),富勒烯(巴克球),朗斯代尔(loonsdaleite),碳炔(carbine),玻璃状碳和无定形碳。其他导热颗粒可包括金属,金属盐,金属碳化物,金属氧化物,金属氮化物,金属硫酸盐衍生物,金属磷酸盐衍生物,氮化硼(立方和六方),碳化硼,氧化硼,氧化铝(alumina),Al,铝的氧化物(Al oxide), Al_2O_3 ,氮化铝,Ag,Au,金属化玻璃,Sn,Zn,ZnO,Cu,Mg,MgO,硅灰石,二氧化硅(熔凝硅石,气相法白炭黑,沉淀二氧化硅,涂布二氧化硅,胶态二氧化硅,聚集二氧化硅),碳化硅(SiC),有机硅,二氧化硅涂布的颗粒和合金(二氧化硅涂布的氮化铝),蓝宝石,石英,多面体寡聚倍半硅氧烷(POSS),Fe,铁的氧化物,Pt,Pb,Ni,Ti,Ti的氧化物,Cr,Bi,In,Ga,Ge,Ce,La,W,Wc,Li,Be,Be的氧化物,Ca,Rb,Sr,Cs,Ba,Fr,Ra,Sc,V,Mn,Co,As,Se,Y,Zr,Zr的氧化物,Nb,Mo,Tc,Ru,Rh,Cd,In,Sb,Te,Hf,Ta,Re,Os,Ir,Hg,Tl,Po,Rf,Db,Sg,Bh,Hs,Mt,Ds,Rg,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Ac,Th,Pa,U,Np,Pu,Am,Cm,Bk,Cf,Es,Fm,Md,No,Lr,等,及其共混物,焊料,共晶和合金。

[0249] 也可包括低熔点或可熔材料和填料以便增强流变学,间隙填充,和传导性(电和热)。这些可包括Ga,In,Sn,或其任何合金与氧化物。低熔点金属可任选地进一步包括Ag,Bi,Cd,Cu,Pb,Zn或其组合。合适的低熔点金属,合金及其氧化物的实例包括Ga,In-Ga合金,In-Ag合金,In-Bi合金,In-Sn合金,Bi-Sn合金,Pb-Sn合金,In-Pb合金,In-Pb-Ag合金,In-Bi-Sn合金,Sn-In-Zn合金,Sn-Bi-Zn合金,Sn-In-Ag合金,Sn-Ag-Bi合金,Sn-Bi-Cu-Ag合金,Sn-Ag-Cu-Sb合金,Sn-Ag-Cu合金,Sn-Ag合金,Sn-Ag-Cu-Zn合金及其组合。低熔点金属可具有最多 $250^{\circ}C$,或者最多 $225^{\circ}C$ 的熔点。低熔点金属可具有至少 $50^{\circ}C$,或者至少 $150^{\circ}C$ 的熔点。低熔点金属可以是共晶合金,非-共晶合金,氧化物,或纯金属。低熔点金属可商购。低熔点金属可包括TMM重量的至少约0.1一直到最多约20%。这些合金,氧化物或金属也可以是TMM的独立层或隔离部分。

[0250] 若导热填料紧密地接触或触碰其他导热或结晶材料,以便促成直接的传导路径,则其作用最有效。因此,填料和其他热材料的浓度,杂质,结晶度,形状,尺寸,相容性和分布是重要的。

[0251] 填料可以是TMM的5-95%。填料量取决于许多因素,例如相容性,对流变学的影响等。颗粒可以是任何形状,例如圆形,球形,圆柱形,纤维,片材,薄片,粉末,晶须,管状,小片,泡沫体,网状,这些形状的聚集体或者任何其他不规则的形状。取决于应用,单一的形状或多种形状的混合物可有利地提供最佳的填充和排列以供颗粒接触。

[0252] 颗粒可具有任何长径比,从对于理想球形粒子而言的1到对于纳米材料而言的无限长径比。粒度可以是0.1纳米-1mm。颗粒的尺寸和分布将取决于应用,例如纳米尺寸的颗粒允许良好分散,与良好的间隙填充的相容性,而大的颗粒允许较低的浓度,但提供粒子之间接触的较高出现率,从而获得良好的导热率。取决于应用,单一粒度或窄粒度分布可以有利于流变学优化,而粒度的混合物允许最有效的填充分布曲线。例如,较小的平均粒子可填充较大平均颗粒之间的间隙间隔,以产生最佳填充理论分布曲线,其提供有效的热传导。

[0253] 颗粒可以具有单分子的厚度,层或尺寸,例如构成较大粒子的个别小片或层。作为

实例,石墨烯是 sp^2 键合碳原子的单原子厚的平面薄片,其以蜂窝晶格形式致密堆积。石墨烯薄片堆叠形成石墨。

[0254] 可通过使用将使自身对准或取向以连接且提供从电子组件至较冷表面的路径的材料来改进导热率。例如,可使用纤维,晶须,薄片或片材,使得当施加时,材料将沿着其纵轴对准或填充。进一步的实例是使用长度等于或大于 TMM 厚度的纤维,薄片或片材,以便纤维、薄片或片材的一端触碰电子组件,和另一端到达该表面或者接触较冷表面,散热片或热散播器,从而提供持续不间断的单一粒子路径。这些类型的填料也可提供 TMM 强度和增强,以改进拉伸,粘合或内聚性能。

[0255] 为了提供最佳导热率,填料应当在所包括的基本材料减少的情况下,具有最大纯度。纯度大于 95%,优选 >99%,和最优选 >99.99999%。较高纯度还导致结晶度 >50%,优选 >90%和最优选 >99%结晶度的较高的材料结晶度。基本杂质减少还意味着放射性粒子排放低于 0.001 计数/cm²-hr 的较低的放射性排放(亦即带正电荷的 α 粒子(α),带正电荷或带负电荷的 β 粒子(β),声子或 γ 粒子(γ),或中子和微中子)。

[0256] 为了改进填料或粒子与 TMM,电子组件或基体材料的相容性,有利的是可表面处理粒子。这也可改进 TMM 的流变学,粘度和流动特征。表面处理过的粒子可改进与 TMM 中粘合剂,聚合物或基体材料的相容性,这允许完全覆盖或表面润湿颗粒和因此在粒子周围较少的空气空间或空隙,从而提供改进的导热率。颗粒的表面处理可通过以下来进行:与偶联剂反应,氧化,酸,碱,火焰,官能化,等等,等离子体氧化,等离子体磺化,在紫外光存在或不存在情况下的臭氧处理,碱表面水解,硅烷化(silanation),硅烷化(silanization)和等离子体氨处理。

[0257] 偶联或表面处理剂可以是任何官能材料,例如 FP-PCM,具有盐官能团的 FP-PCM,具有亲水或疏水部分的非离子分子(即脂族乙氧化物,烷基乙氧化物,烷基苯氧基乙氧化物和它们的支化类似物),阴离子或阳离子分子或聚合物,例如含有羧基,含有胺中和的羧基,含有胺基,酸中和的胺基的那些等,酸酐和不饱和聚合酸或它们的盐和类似物(即,马来化聚丁二烯,马来化或酸官能的聚烯烃,马来化或酸官能的聚(甲基)丙烯酸酯类,马来化或酸官能的聚酯,其中包括金属或胺盐),烷氧基硅烷,烷氧基官能的寡聚硅氧烷,烷基硫醇,脂肪酸,脂肪酸金属盐,脂肪酸胺盐,脂肪胺,脂肪胺盐,钛酸酯,钛酸酯偶联剂,锆酸酯,锆酸酯偶联剂,铝酸酯,铝酸酯偶联剂或其混合物。偶联剂,例如由 Kenrich Petrochemicals, Inc., Capaute Chemical 供应的那些,或者来自 Dupont Inc. 的 TyzorTM产品,来自德国 Evonik Degussa GmbH 的 **Dynasylan®** 硅烷类和有机基官能的硅烷类;来自 Dow Corning Corp 的 Dow **Corning®** "Z" 硅烷类或 **Xiameter®** "OFS" 硅烷类。

[0258] 处理剂和处理方法是本领域已知的,参见例如美国专利 No. 6,169,142(第 4 栏,第 42 行到第 5 栏第 2 行)。TIM 可包括至少约 0.05% 的处理剂。TIM 可包括最多约 10%,或者最多约 5%,或者最多约 0.5% 的处理剂。处理剂可以是化学式为 $R^5_xSi(OR^6)_{(4-x)}$ 的烷氧基硅烷,其中 x 是 1,2,或 3;或者 x 是 3。 R^5 是至少约 1 个碳原子,或者至少约 8 个碳原子的取代或未取代的单价烃基。 R^5 具有最多约 50 个碳原子,或者最多约 30 个碳原子,或者最多约 18 个碳原子。 R^5 举例是烷基,例如己基,辛基,十二烷基,十四烷基,十六烷基,和十八烷基;和芳基,例如苄基和苯乙基。 R^5 可以是饱和或不饱和的,支化或未支化,和未取代的。

R⁵可以是饱和,未支化和未取代的。

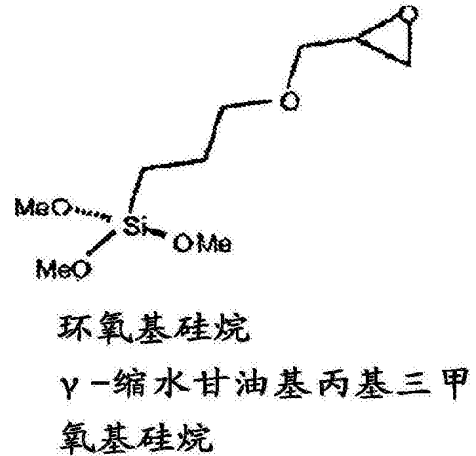
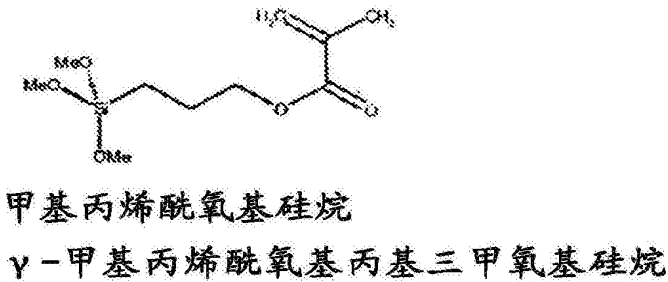
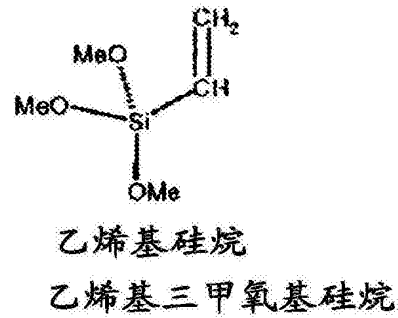
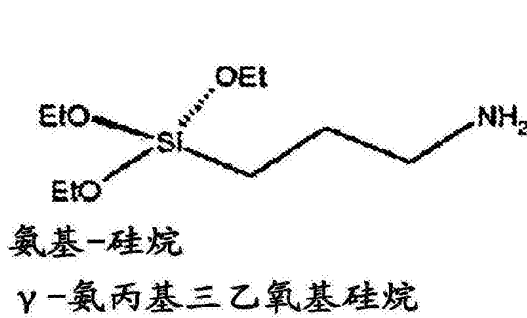
[0259] R⁶是至少约 1 个碳原子的未取代的饱和烃基。R⁶可具有最多约 4 个碳原子,或者最多约 2 个碳原子。处理剂举例是己基三甲氧基硅烷,辛基三乙氧基硅烷,癸基三甲氧基硅烷,十二烷基三甲氧基硅烷,十四烷基三甲氧基硅烷,苯基乙基三甲氧基硅烷,十八烷基三甲氧基硅烷,十八烷基三乙氧基硅烷,其组合和其他。

[0260] 烷氧基官能的寡聚硅氧烷也可用作处理剂。烷氧基官能的寡聚硅氧烷及其制备方法是本领域已知的,参见例如 EP1101167A2。例如,合适的烷氧基官能的寡聚硅氧烷包括化学式为 (R⁶O)_aSi(OSiR⁷₂R⁸)_{4-a}的那些。在这一化学式中,a 是 1,2 或 3,或者 a 是 3。每一 R⁶可以是烷基。每一 R⁷可以独立地选自约 1- 约 10 个碳原子的不饱和单价烃基。每一 R⁸可以是具有至少约 11 个碳原子的不饱和单价烃基。

[0261] 用于氧化铝或钝化氮化铝的处理剂可以包括烷氧基甲硅烷基官能的烷基甲基聚硅氧烷(例如,R⁹_bR¹⁰_cSi(O¹¹)_(4-b-c)的部分水解缩合物或共水解缩合物或混合物),其中可水解基团将为硅氮烷,酰氧基或肟基的类似材料。在所有这些当中,共享(tether)到 Si 上的基团,例如上式中的 R⁹,是长链不饱和单价烃或单价芳族官能的烃。R¹⁰是单价烃基,和 R¹¹是约 1- 约 4 个碳原子的单价烃基。在上式中,b 为 1,2 或 3,和 c 为 0,1 或 2,条件是 b+c 为 1,2 或 3。本领域技术人员可在没有过度实验的情况下,优化特定的处理,以辅助分散填料。

[0262] 处理剂的其他具体实例,例如有机基官能的硅烷类具有下述典型的分子结构: X-CH₂CH₂CH₂Si(OR)_{3-n}R'_n,其中 n = 0,1,2。许多组合是可能的,但它们的特征在于下述事实:它们含有两类不同的反应性基团。OR 基是可水解基团,例如甲氧基,乙氧基或乙酰氧基。基团 X 是有机基官能团,例如环氧基,氨基,甲基丙烯酰氧基(如下所示)或硫离子基(sulfido)。存在一些 Si- 烷基将确保低的表面张力和良好的润湿性质。硫离子基-硅烷的典型实例:(OR)₃Si-(CH₂)₃-S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃,其中 x = 2-8。

[0263]



[0264] 使用耐火添加剂

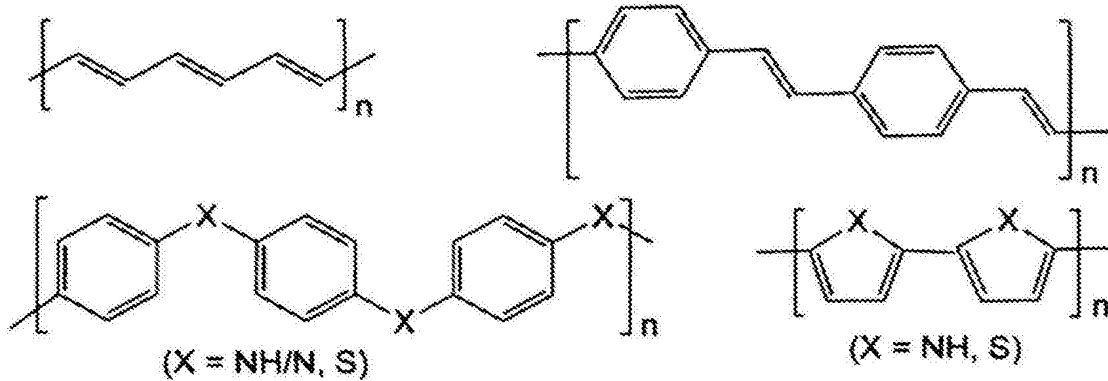
[0265] 为了向电子组件提供安全边界 (margin), 可添加阻燃剂 (FR), 以防止若组件过热时燃烧。诸如下述材料: 氢氧化镁, 氢氧化铝, 膨胀石墨, 多聚磷酸铵, 磷酸盐, 多聚磷酸盐 (其中多聚磷酸盐可以是任何分子量或聚合度), 季戊四醇, 处理过的蒙脱土, 卤化化合物, 溴化铵, 氯化或溴化烷烃和聚合物, 氧化铈, 三氧化铈, 红磷, 氧化镁水泥, 硫酸氧镁, 磷酸镁, 硫酸镁, 硼化合物, 硼酸盐, 硼酸, 硅和二氧化硅化合物, 三聚氰胺和三聚氰胺化合物, 溶胶-凝胶, 碳酸钠, 硅酸钠, 四 (羟甲基) 磷盐, 卤代烃, 其中包括氯桥酸衍生物, 卤化磷化合物, 其中包括磷酸三-邻甲苯酯, 三 (2, 3-二溴丙基) 磷酸酯 (TRIS), 双 (2, 3-二溴丙基) 磷酸酯, 三 (1-吡啶基)-氧化磷 (TEPA), 磷酰胺, 磷酸三苯酯 (TPP), 间苯二酚二磷酸酯 (RDP), 双酚-a-二磷酸酯 (BPA-DP), 有机氧化磷, 卤化环氧树脂 (四溴双酚 A) 等, 其中包括它们的共混物或混合物。

[0266] 另一实例是使 FR 材料作为微囊外壳的一部分。例如, 三聚氰胺或三聚氰胺化合物提供优良的微囊外壳, 且还提供良好的 FR 性能。溶胶-凝胶也可用作 mPCM 外壳或者辅助外壳, 以得到额外的 FR 保护。任何外壳材料, 壳聚合物或辅助壳层也可引入任何上述 FR 添加剂中, 以赋予 TMM 改进的 FR 性能。

[0267] 使用导电和静电充电 / 放电材料与聚合物

[0268] 在本发明的某些实施方案中, 也可有利的是包括经设计以控制电能或静电能的材料。这一电能可以经或者传导, 放电, 耗散, 储存或其他移动这一能量的方式。金属材料, 例如前面以上所述的那些可包括任何金属, 合金, 氧化物等。这些也可以是前面概述的任何形状或尺寸。许多前面描述的热导体也可用作电导体。有机或有机掺杂的材料也可包括在 TMM 包装内。这些材料可包括以下所示的通式聚合物结构:

[0269]



[0270] 一些导电性聚合物的化学结构

[0271] 从左上方顺时针：聚乙炔；聚亚苯基亚乙烯基；聚吡咯 (X = NH) 和聚噻吩 (X = S)；和聚苯胺 (X = NH/N) 和聚苯硫醚 (X = S)

[0272] 这些和其他类别的导电性聚合物可以如下表中进行分类：

[0273]

	无杂原子	含氮	含硫
芳族主链	聚(蒽) 聚亚苯基 聚芘 聚萘 聚萘	聚(吡咯) (PPY) 聚(邻氨基酚) (POAP) 聚吡唑 聚咪唑 聚吡啶因 聚吡啶 聚苯胺 (PANI)	聚(噻吩) (PT) 聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩) (PEDOT) 聚(对亚苯基硫化物) (PPS)
主链中双键	聚(乙炔) (PAC)		
芳族和双键	聚(对亚苯基亚乙烯基) (PPV)		

[0274] 更具体地,各种材料,聚合物和单体可进一步分类为较大荷质比或辐射传导材料。使用以下实例材料的材料组合与混合物为无限的且以下实例并不完全或并非包括性的。无限的组合可产生可具有导电和静电耗散性能的各种聚合物,共聚物,混合物等。这些聚合物可用无限数目的盐或金属盐的任何组合掺杂,以提高导电性：

[0275] 光敏化合物和电荷传导化合物,例如 1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯,4-[2-[5-[4-(二乙基氨基)苯基]-4,5-二氢-1H-吡啶-3-基]乙烯基]-N,N-二乙基苯胺,5,12-双(苯基乙炔基)萘,9,10-双(苯基乙炔基)蒽,9,10-二-对甲苯基蒽,9,10-菲醌,苯并[ghi]花,晕苯,久洛利定(Julolidine),戊芬-78,芘-66,菲,啡啶,吩嗪,吩噻嗪,吡啶-72,奎吡啶酮醌,喹啉-65,噻吨酮-64,联亚三苯,紫萘酮-79, [4-[双(2-羟乙基)氨基]苯基]-1,1,2-亚乙基三甲脒。

[0276] 光发射器,掺杂剂,电子和空穴传输材料,例如:5,12-二氢-5,12-二甲基喹啉并

[2, 3-b] 吡啶-7, 14-二酮, 8-羟基喹啉锌, 葱, 苯并 [b] 葱, 香豆素 6, 水合二氯三 (1, 10- 啡啉) 钇 (II), 四 (2- 甲基-8- 羟基喹啉根基) 硼锂, 茈, 八乙基卟啉铂, 红荧烯 (Rubrene), 六水合三 (2, 2'- 二吡啶基) 二氯钇 (II), 六氟磷酸三 (2, 2'- 二吡啶基-d8) 钇 (II), 三 (苯甲酰基丙酮根基) 单 (啡啉) 铈 (III), 三 (二苯甲酰基甲烷) 单 (1, 10- 啡啉) 铈 (III), 三 (二苯甲酰基甲烷) 单 (5- 氨基-1, 10- 啡啉) 铈 (III), 三-(8- 羟基喹啉) 铝, 三 [1- 苯基异喹啉-C2, N] 铈 (III), 三 [2-(4, 6- 二氟苯基) 吡啶根基-C2, N] 铈 (III), 三 [2-(苯并 [b] 噻吩-2- 基) 吡啶根基-C3, N] 铈 (III), 三 [2- 苯基吡啶根基-C2, N] 铈 (III), 金属和盐掺杂剂。

[0277] 发光聚合物, 例如: 氰基-聚亚苯基亚乙烯基 (CN-PPV) 聚合物, 包括: 聚 (2, 5- 二 (己氧基) 氰基亚对苯二甲酰基), 聚 (2, 5- 二 (辛氧基) 氰基亚对苯二甲酰基), 聚 (2, 5- 二 (3, 7- 二甲基辛氧基) 氰基亚对苯二甲酰基), 聚 (5-(2- 乙基己氧基)-2- 甲氧基- 氰基亚对苯二甲酰基), 聚 (5-(3, 7- 二甲基辛氧基)-2- 甲氧基- 氰基亚对苯二甲酰基)。

[0278] 含氮聚合物包括: 聚 (2, 5 吡啶) 和聚 (3, 5 吡啶)。

[0279] 聚 (亚苈基亚乙炔基) (PFE) 聚合物, 包括: 聚 (9, 9- 二辛基-2, 7- 亚苈基亚乙炔基), 聚 [9, 9- 二 (3', 7'- 二甲基辛基)-2, 7- 亚苈基亚乙炔基], 聚 [9, 9- 二 (2'- 乙基己基)-2, 7- 亚苈基亚乙炔基], 聚 [9, 9- 双十二烷基-2, 7- 亚苈基亚乙炔基]。

[0280] 聚 (亚苯基亚乙炔基) (PPE) 聚合物, 包括: 聚 (2, 5- 二 (3', 7'- 二甲基辛基)-1, 4- 亚苯基亚乙炔基), 聚 (2, 5- 二环己基-1, 4- 亚苯基亚乙炔基), 聚 (2, 5- 二 (2'- 乙基己基)-1, 4- 亚乙炔基), 聚 (2, 5- 双十二烷基-1, 4- 亚苯基亚乙炔基), 和聚 (2, 5- 二辛基亚苯基-1, 4- 亚乙炔基)。

[0281] 聚苈 (PFO) 聚合物和共聚物, 包括: 聚 (9, 9- 二- 正十二烷基苈基-2, 7- 二基), 聚 (9, 9- 二- 正己基苈基-2, 7- 二基), 聚 (9, 9- 二- 正辛基苈基-2, 7- 二基), 聚 (9, 9- 正- 二己基-2, 7- 苈- 交替-9- 苯基-3, 6- 咪唑), 聚 [(9, 9- 二- 正辛基苈基-2, 7- 二基)- 交替-(苯并 [2, 1, 3] 噻二唑-4, 8- 二基)], 聚 [(9, 9- 二己基苈-2, 7- 二基)- 交替-(2, 5- 二甲基-1, 4- 亚苯基)], 聚 [(9, 9- 二己基苈-2, 7- 二基)- 共-(9- 乙基咪唑-2, 7- 二基)], 聚 [(9, 9- 二己基苈-2, 7- 二基)- 共-(葱-9, 10- 二基)], 聚 [(9, 9- 二辛基苈基-2, 7- 二基)- 共- 联噻吩], 聚 [9, 9- 双-(2- 乙基己基)-9H- 苈-2, 7- 二基]。

[0282] 聚苈-亚乙烯基 (PFV) 共聚物, 包括: 聚 ((9, 9- 二己基-9H- 苈-2, 7- 亚乙烯基)- 共-(1- 甲氧基-4-(2- 乙基己氧基)-2, 5- 亚苯基亚乙烯基)), 聚 (9, 9- 二-(2- 乙基己基)-9H- 苈-2, 7- 亚乙烯基), 聚 (9, 9- 二- 正己基苈基-2, 7- 亚乙烯基), 聚 [(9, 9- 二-(2- 乙基己基)-9H- 苈-2, 7- 亚乙烯基)- 共-(1- 甲氧基-4-(2- 乙基己氧基)-2, 5- 亚苯基亚乙烯基)], 和聚 [9-(2- 乙基己基)-3, 6- 咪唑亚乙烯基- 交替-2, 6- 萘亚乙烯基]。

[0283] 聚亚苯基亚乙烯基 (PPV) 聚合物和共聚物, 包括: 聚 (1- 甲氧基-4-(3- 丙氧基- 七异丁基-PSS)-2, 5- 亚苯基亚乙烯基)- 共-(1- 甲氧基-4-(2- 乙基己氧基)-2, 5- 亚苯基亚乙烯基) (60:40), 聚 (1- 甲氧基-4-(0- 分散红 1))-2, 5- 亚苯基亚乙烯基, 聚 (2, 5- 双 (1, 4, 7, 10- 四氧杂十一烷基)-1, 4- 亚苯基亚乙烯基), 聚 (2, 5- 二己氧基-1, 4- 亚苯基亚乙烯基), 聚 (2, 5- 二辛基-1, 4- 亚苯基亚乙烯基), 聚 (2, 6- 萘亚乙烯基), 聚 (氯化对二甲苯四氢噻吩鎓), 聚 [(间- 亚苯基亚乙烯基)- 交替-(2, 5- 二丁氧基- 对- 亚苯

基亚乙烯基)], 聚 [(间-亚苯基亚乙烯基)-交替-(2,5-二己氧基-对-亚苯基亚乙烯基)], 聚 [(间-亚苯基亚乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-对-亚苯基亚乙烯基)], 聚 [(间-亚苯基亚乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-辛氧基-对-亚苯基亚乙烯基)], 聚 [(间-亚苯基亚乙烯基)-共-(2,5-二辛氧基-对-亚苯基亚乙烯基)], 聚 [(o-亚苯基亚乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-对-亚苯基亚乙烯基)], 聚 [(对-亚苯基亚乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-对-亚苯基亚乙烯基)], 聚 [1-甲氧基-4-(3-丙氧基-七异丁基-PSS)-2,5-亚苯基亚乙烯基], 聚 [1-甲氧基-4-(3-丙氧基-七异丁基-PSS)-2,5-亚苯基亚乙烯基]-共-[1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)-2,5-亚苯基亚乙烯基] (30:70), 聚 [2,5-双(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基], 聚 [2,5-双辛氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基], 聚 [2-(2',5'-双(2"-乙基己氧基)苯基)-1,4-亚苯基亚乙烯基], 聚 [2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基], 聚 [2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基], 聚 [5-甲氧基-2-(3-磺基丙氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基] 钾盐, 聚 [三(2,5-双(己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)-交替-(1,3-亚苯基亚乙烯基)], 和聚 {[2-[2',5'-双(2"-乙基己氧基)苯基]-1,4-亚苯基亚乙烯基]-共-[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基]}。

[0284] 聚噻吩聚合物和共聚物(区域规则或区域无规的硬脂酸构造), 包括: 聚(3-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基甲基噻吩-2,5-二基), 聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩), 聚(3-丁基噻吩-2,5-二基), 聚(3-环己基-4-甲基噻吩-2,5-二基), 聚(3-环己基噻吩-2,5-二基), 聚(3-癸氧基噻吩-2,5-二基), 聚(3-癸基噻吩-2,5-二基), 聚(3-十二烷基噻吩-2,5-二基), 聚(3-己基噻吩-2,5-二基), 聚(3-辛基噻吩-2,5-二基), 聚(3-辛基噻吩-2,5-二基-共-3-癸氧基噻吩-2,5-二基), 溴封端的聚(噻吩-2,5-二基), 聚[(2,5-二癸氧基-1,4-亚苯基)-交替-(2,5-亚噻吩基)]。

[0285] 水溶性发光聚合物, 包括: 聚(2,5-双(3-磺酸根基丙氧基)-1,4-亚苯基, 二钠盐-交替-1,4-亚苯基), 聚[(2,5-双(2-(N,N-二乙基溴化铵)乙氧基)-1,4-亚苯基)-交替-1,4-亚苯基], 聚[5-甲氧基-2-(3-磺基丙氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基] 钾盐, 聚{[2,5-双(2-(N,N-二乙基氨基)乙氧基)-1,4-亚苯基]-交替-1,4-亚苯基}。

[0286] 聚合物空穴传输和主体(host)材料, 包括聚乙烯基聚合物, 例如: 聚(1-乙炔基萘), 聚(2-乙炔基咪唑), 聚(2-乙炔基萘), 聚(9-乙炔基咪唑), 和聚(N-乙基-2-乙炔基咪唑)。

[0287] 传导性聚合物, 共聚物和单体, 包括聚乙炔类, 例如聚[1,2-双(乙硫基)乙炔], 聚(苯硫醚), 聚苯胺, 共聚物, 和聚苯胺掺杂剂, 包括: 樟脑-10-磺酸(β), 二壬基萘磺酸, 十二烷基苯磺酸, 聚苯胺(苯胺绿碱(emeraldine base), 苯胺绿盐(emeraldine salt), 还原态苯胺碱(leucoemeraldine base), 苯胺黑(nigraniline)或全苯胺黑(permigraniline)), 邻-乙氧基苯胺, 邻位和间位的单-和二-取代的苯胺, 邻或间-氨基苯乙酮和间-甲苯胺。

[0288] 聚吡咯和吡咯单体, 包括: 1H-吡咯-1-丙酸, 3,4-亚乙基二氧基吡咯-2,5-二羧酸, 3,4-亚乙基二氧基吡咯, 3,4-亚丙基二氧基吡咯, 4-(3-吡咯基)丁酸, 1-苄基-3,4-亚乙基二氧基吡咯-2,5-二羧酸二乙酯, 和聚吡咯(传导, 掺杂或未掺杂)。

[0289] 聚噻吩和噻吩单体,包括:3,4-亚乙基二氧基噻吩,聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩),月桂基封端的双-聚(乙二醇),四甲基丙烯酸酯封端的聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩),聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)-嵌段-聚(乙二醇),聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸酯),聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩),聚(噻吩-3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-2,5-二基)。

[0290] 聚芴,聚(邻-氨基酚)(POAP),聚四硫富瓦烯,聚萘,聚(对-亚苯基亚乙烯基),天然或生物黑色素颜料聚合物的磺化变体。

[0291] 有机光电材料,包括:传导材料,例如5,5'''-二己基-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''''-六噻吩,1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-十六氟-29H,31H-酞菁铜(II),酞菁铜(II),富勒烯-C₆₀,富勒烯-C₈₄,稠五苯,苊-3,4,9,10-四羧酸二酐,苊,聚(3-十二烷基噻吩-2,5-二基),区域规则的聚(3-己基噻吩-2,5-二基),区域规则的聚(3-辛基噻吩-2,5-二基),聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基],三[4-(5-二氰基亚甲基甲基-2-噻吩基)苯基]胺,[5,6]-富勒烯-C₇₀,[6,6]-五氟苯基C₆₁丁酸甲酯,[6,6]-苯基C₆₁丁酸甲酯,[6,6]-苯基C₇₁丁酸甲酯,[6,6]-苯基C₈₅丁酸甲酯,[6,6]-噻吩基C₆₁丁酸甲酯,[6,6]二苯基C₆₂双(丁酸甲酯),和 α -六噻吩。

[0292] 染料,包括:1,3-双[4-(二甲基氨基)苯基]-2,4-二羟基亚环丁基二鎗二氢氧化物,双(内盐),7-甲基苯并[a]芘,9,10-二氢苯并[a]芘-7(8H)-酮,苯并[e]芘,香豆素102,香豆素153,香豆素30,香豆素480D,香豆素6,部花青素540和芘。

[0293] 颗粒和它们的掺杂,未掺杂的各种晶体形式,和与金属的混合物,包括:氧化钛,二氧化钛,4价钛的氧化物和二氧化物,以及氧化锌。

[0294] 有机半导体,包括n-型寡聚物和聚合物,例如1,4,5,8-萘四羧酸二酐,2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷,5,10,15,20-四(五氟苯基)-21H,23H-卟吩钡(II),7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷,1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-十六氟-29H,31H-酞菁铜(II),富勒烯-C₆₀,富勒烯-C₈₄,N,N'-二辛基-3,4,9,10-苊二甲酰亚胺,N,N'-二戊基-3,4,9,10-苊二甲酰亚胺,N,N'-二苯基-3,4,9,10-苊二甲酰亚胺,N,N'-双(2,5-二-叔丁基苯基)-3,4,9,10-苊二甲酰亚胺,苊-3,4,9,10-四羧酸二酐,[5,6]-富勒烯-C₇₀,[6,6]-苯基C₆₁丁酸甲酯,[6,6]-苯基C₇₁丁酸甲酯,[6,6]-苯基C₈₅丁酸甲酯,[6,6]-苯基-C₆₁丁酸丁酯,[6,6]-苯基-C₆₁丁酸辛酯,[6,6]-噻吩基C₆₁丁酸甲酯,[6,6]二苯基C₆₂双(丁酸甲酯),聚(2,5-二(己氧基)氰基亚对苯二甲酰基),聚(2,5-二(辛氧基)氰基亚对苯二甲酰基),聚(2,5-二(3,7-二甲基辛氧基)氰基亚对苯二甲酰基),聚(5-(2-乙基己氧基)-2-甲氧基-氰基亚对苯二甲酰基),聚(5-(3,7-二甲基辛氧基)-2-甲氧基-氰基亚对苯二甲酰基),聚(苯并咪唑并啡啉),聚[(1,4-二亚乙基亚苯基)(2,4,6-三异丙基苯基硼烷)],和二苯基封端的聚[(2,5-二癸氧基-1,4-亚苯基)(2,4,6-三异丙基苯基硼烷)]。

[0295] p-型寡聚物和聚合物,包括:13,6-N-亚磺酰基乙酰胺基稠五苯,2,2':5',2'':5'',2''':5'''-四噻吩,3,3''-双十二烷基-2,2':5',2'':5'',2''':5'''-四噻吩,3,3''-二己基-2,2':5',2'':5'',2''':5'''-四噻吩,5,5''''-二己基-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''''-六噻吩,5,5'-二(4-联苯基)-2,2'-联噻吩,5,5'-二己基-2,2'-联

噻吩, 6, 13-二氢-6, 13-甲桥稠五苯-15-酮, 苯并 [b] 蒽, 苯并 [b] 蒽, 双(亚乙基二硫基)四硫富瓦烯, 酞菁铜 (II), 通过升华纯化的晕苯, 二苯并四硫富瓦烯, 稠五苯, 稠五苯-N-亚磺酰基-正丁基氨基甲酸酯加合物, 稠五苯-N-亚磺酰基-叔丁基氨基甲酸酯, 八乙基卟啉铂, 红荧烯, 四硫富瓦烯, 三[4-(5-二氰基亚甲基甲基-2-噻吩基)苯基]胺, α -六噻吩, 区域无规或区域规则的聚(3-十二烷基噻吩-2, 5-二基), 区域无规或区域规则的聚(3-己基噻吩-2, 5-二基), 区域无规或区域规则的聚(3-辛基噻吩-2, 5-二基), 聚[(9, 9-二-正辛基苄基-2, 7-二基)-交替-(苯并[2, 1, 3]噻二唑-4, 8-二基)], 聚[(9, 9-二辛基苄基-2, 7-二基)-共-联噻吩], 聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1, 4-亚苯基亚乙烯基], 聚[2-甲氧基-5-(3', 7'-二甲基辛氧基)-1, 4-亚苯基亚乙烯基]。

[0296] 使用其他添加剂

[0297] 合适的抗氧化剂是本领域已知的且可商购。合适的抗氧化剂包括酚类抗氧化剂, 以及酚类抗氧化剂和稳定剂的组合。酚类抗氧化剂包括完全位阻的酚类和部分受阻酚。稳定剂包括有机磷衍生物, 例如三价有机磷化合物, 亚磷酸酯, 膦酸酯及其组合; 硫代增效剂, 例如有机硫化物, 其中包括硫化物, 二烷基二硫代氨基甲酸酯, 二硫代二丙酸酯及其组合; 和位阻胺, 例如四甲基哌啶衍生物。合适的抗氧化剂和稳定剂公开于 Zweifel, Hans, "Effect of Stabilization of Polypropylene During Processing and Its Influence on Long-Term Behavior under Thermal Stress," Polymer Durability, Ciba-Geigy AG, Additives Division, CH-4002, Basel, Switzerland, American Chemical Society, 第 25 卷, 第 375-396 页, 1996 中。合适的抗氧化剂由 BASF Corp. 以 **Irgafos®** 和 **Irganox®** 商品名供应, 抗氧化剂由 Chemtura Corp. 以 **Naugalube®** 和 **Naugard®** 商品名供应。稳定剂和抗氧化剂由 Nanjing Union Rubber and Chemicals Co., Ltd. 供应。

[0298] 合适的酚类抗氧化剂包括维生素 E, 来自 BASF Corp. 的 IRGANOXB225 和 IRGANOX1010。IRGANOX1010 包括季戊四醇四(3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)。

[0299] 反应催化剂抑制剂是本领域已知的且可商购, 参见例如美国专利 No. 5, 929, 164 (第 1 栏第 65 行到第 3 栏第 65 行)。抑制剂可以是膦, 二膦, 胺, 二胺, 三胺, 有机硫化物, 烯基-官能的化合物, 炔基-官能的化合物, 羟基-官能的化合物, 其组合, 或任何其他过渡金属催化剂毒物。

[0300] 合适的膦包括三烷基膦和三芳基膦, 例如三苯基膦。合适的二膦包括四苯基亚乙基二膦。合适的胺包括正丁基胺和三乙醇胺。合适的二胺包括四亚甲基二胺。合适的有机硫化物包括乙基苯基硫化物。合适的烯基-官能的化合物可以是有机物, 有机基硅氧烷, 或有机基硅烷。合适的烯基-官能的化合物包括乙烯基硅氧烷和乙烯基硅烷。合适的炔基官能的化合物可以是有机物, 例如乙炔, 丙炔, 1-丁炔, 1-戊炔, 4, 4-二甲基-1-戊炔, 1-己炔, 5-甲基-1-己炔, 和 1-癸炔。

[0301] 用于温度管理和散热的 PCM 和 TMM 结构的制造方法

[0302] 可通过任何方便的方式, 例如在优选比 PCM/pPCM/fpPCM 的相变温度高的较高温度下, 一起混合所有组分, 制备 TMM。可通过以某一顺序添加各成分, 促进特定反应或者相互

作用,例如用偶联剂或硅烷类预处理填料和颗粒,制造 TMM。可在低温,室温或较高温度下混合 TMM。可在混合容器,反应器,挤出机或类似物中制备 TMM。

[0303] 施加形式

[0304] 可使用任何合适的涂布,层压,成层,输注等技术,将 FP-PCM, P-PCM, mPCM, PCM, 添加剂和成品 TMM 实施为与电子组件和材料相邻,在其之上或其内部形成的涂层,层压体,输注物,处理物,胶状物,凝胶,薄膜,片材,油脂,蜡,或涂层,层压体,输注物,处理物,填缝料,胶状物,凝胶,薄膜,片材,胶带,油脂,蜡内的成分。施加技术和形式可包括喷涂,空气雾化喷涂,无空气雾化喷涂,静电喷涂,槽模涂布,接触狭缝涂布,幕涂,刮刀涂布,滚涂,吻涂 (kiss coating),转移涂布,泡沫涂布,刷涂,筛网印刷,填补,浸渍或浸没,浸透 (saturating),印刷,压力或重力进料喷嘴/枪,热熔施涂器,泵枪,手工操作枪,注射器,针枪,各种形状和尺寸的喷嘴,模制,包覆模制,注塑, RIM, 预浸渍,树脂输注过程,例如树脂转移模制 (RTM),真空输注过程 (VIP) 和真空辅助的 RTM (VARTM),拉挤成形,挤压,等离子体等。可施加 TMM 到剥离片材或其他临时基底表面上以供包装/运输,随后转移到电子组件上,即间接转移过程。

[0305] 也可构造 TMM 成片状或板状基底,或取决于 pPCM/fpPCM 的性能,它可以是电子组件的组件主体或者壳体的整个或部分结构部分,以促进改进传导性和温度调节/控制。例如,蜂窝电话或平板电脑的外壳或壳体。如下文所描述的,可一起制造多个不同材料层,提供各种程度的温度控制,促进到达外部环境的改进的热传导性路径且允许可接受的使用者性质。

[0306] 可在冷,温,热或在室温下,即在高于或低于室温下,即 -100°C 至 400°C 下进行施加过程。可通过任何能源,实现 TMM 或各种层的固化,交联,干燥或进一步反应,以引起各层之间或者各层之内的粘结,或者促进额外的层施加。实例是热力,热,光,UV,IR,辐射,太阳,感应,压力,音波或声波, x-射线,无线电波, γ 波,微波,激光,电子束,等离子体等。

[0307] 在使用或施加过程中,可定位 TMM,以便它与内部组件相邻,从而起到控制内部电子组件温度的作用。还预期可定位 TMM,以便它暴露于外部环境下,从而起到促进温度到达外部的作用,保护内部组件不受外部环境影响或者保护使用者不受内部过热影响。TMM 覆盖至少一部分基底或电子组件。取决于基底或电子组件的特征或所使用的特定涂布技术, TMM 可渗透至顶部表面以下并渗透至少一部分基底或电子组件。尽管描述了两层,但预期制品可包括或多或少的层以供其他实施方式。特别地,预期可包括第三层,以便覆盖至少一部分基底的底部表面。可以与 TMM 类似的方式实施这种第三层,或者可按照另一方式实施这种第三层,以提供不同的功能性,例如拒水性,抗污染性,硬挺度,抗冲击性等。可施加 TMM,以提供连续涂层,囊封剂或完全覆盖物,或者以不连续图案形式使用 TMM。

[0308] 如图 17 和图 18 中所示,以十字交叉图案形式形成 TMM904。这一十字交叉图案包括第一组间隔开的区域(例如涂层带),其以一角度与第二组间隔开的区域(例如涂层带)交叉。在本发明的实施方案中,第一组的条带通常彼此平行且均匀地间隔,且第二组条带也通常彼此平行且均匀地彼此间隔。第一组和第二组条带以直角交叉,形成不连续区域(例如 912, 912' 和 912''),其通常称菱形或正方形(亦即,如由图 17 的俯视图所见),且横跨表面 906 分布。视需要,可改变条带的间距,宽度,或交叉角度,以调节不连续区域的间隔,形状或尺寸(亦即由图 17 的俯视图测量的最大线性尺寸)。取决于电子制品 900 所需的特定特

征或者施加 TMM904 的方法,条带的厚度通常可以是均匀的或可在涂层 904 的一部分或多个部分上不同。在本发明的实施方案中,条带的厚度可以是最多约 20 米(例如,约 0.1mm- 约 20 米),和典型地涂层条带的厚度可以是最多约 200mm(例如,约 0.1mm- 约 200mm),以提供所需的 TMM 性能。

[0309] 在图 17 和图 18 所示的实施方案中,不连续区域彼此分隔开且使表面 906 中不由涂层 904 覆盖的剩余部分暴露。或者或联合,这些不连续区域可充当通路或开口,以促进改进的导热率或将空气,热,压力或其他材料传导至电子组件中或从其中传导出来。

[0310] 应当注意,通常可以多种连续,不连续,规则或不规则图案形式且以具有多种形状和尺寸的不连续区域形成涂层 904。作为实例且没有限制地,可以蜂窝图案(例如六角形不连续区域),格栅图案(例如以正方形或矩形不连续区域),无规图案(例如以无规分布的不连续区域)等等形式形成涂层 904。一般地,不连续区域可以规则间隔或者不规则间隔的间隔横跨表面 906 分布。连续或不连续区域可以多种规则或不规则形状形成,诸如(例如,且没有限制地)圆形,半圆形,瘤状,半球形,菱形,六角形,多叶形,八角形,椭圆形,五角形,矩形,正方形,星形,梯形,三角形,楔形,锥形,圆锥形,圆柱形等。视需要,一个或多个不连续区域可成形为标志,字母或数字。在本发明的实施方案中,不连续区域的尺寸可以是最多约 100mm(例如,约 0.1mm 一直到约 100mm),且典型地尺寸范围为约 1mm- 约 10mm。一般地,不连续区域可具有相同或不同的形状或尺寸。

[0311] 例如,图 19 和 20 示出了具有以点状图案形式形成的 TMM1012 的基底 1000。TMM 中的点 1012,1012' 和 1012'' 形成不连续区域且横跨表面 1006 分布。

[0312] TMM,组件或基底也可为与自身的成分相同或不同的层。例如,该层可以是 TMM,阻燃剂,热导体,热散播器等的组合或混合物。该层可以是单独的成分或组合,例如 PCM,mPCM,pPCM,fpPCM,粘合剂,热导体,热散播器,添加剂等。该层可以是相同转变温度,潜热,导热率等的混合物或不同转变温度,潜热,导热率等。例如,第一基底或层可以是 FP-PCM 的薄膜或片材,第二基底或层为具有相同或不同转变温度的微囊(或另一容纳结构)或粘结至第一层的另一 FP-PCM,第三层可以是粘结至第二层的提高导热率的另一层。

[0313] 用于电子装置温度调节的聚合 PCM 赋子的实施例

[0314] 根据 ISO11357Plastics (DSC)Part3,在 Perkin-Elmer Diamond DSC 上,以 5°C / min 的加热速率测量 DSC。分别在 Netzsch Instruments LFA447Nanoflash 和 DSC404C 上测量导热率和比热。根据 ASTM E-1461,进行导热率测量。

[0315] 聚甲基丙烯酸硬脂酯聚合 PCM 的制备。在装有搅拌器,冷凝器,氮气净化和温度控制器的烧瓶内进行反应:

[0316]

	成分	制造商	重量
1	丙烯酸正戊酯	Dow Chemical	36.1
2	SR324 甲基丙烯酸硬脂酯	Sartomer Company	94.0
3	甲基丙烯酸缩水甘油酯	Dow Chemical	6.0

4	二-叔戊基过氧化物	Sigma-Aldrich Corp.	2.7
5	二-叔戊基过氧化物	Sigma-Aldrich Corp.	0.5

[0317] 在氮气下,将 #1 加入到烧瓶中并加热到 152°C。结合 #2, #3 和 #4,并在 3.5 小时内缓慢地加入到反应烧瓶中。使之反应额外 1.0 小时。添加 #5,使之反应 1.5 小时,然后冷却,得到 69.7%熔点为 31.1°C和潜热为 83.8J/g 的聚甲基丙烯酸硬脂酯-共-甲基丙烯酸缩水甘油酯的溶液。

[0318] 干燥上述溶液到 100%固体。加热 35.0g 这一聚合物到 55°C,并与 65.0g 喷雾干燥的含二十二烷 (C22) 的微囊 (Microtek Laboratories, Inc.) 混合。一旦均匀地分散微囊,则共混 5.0g 石墨粉 (由 SGL Group 供应的 Ecophit EG15),得到用于电子装置控制且具有下述性能和 DSC 的赋予。图 23 示出了这一实施例的图示结果。

[0319]

相变温度 T(°C)	40-50°C
潜热 (J/g)	150J/g
比热容 (J/g·K)	2.6
50°C下的导热率 (W/m·K)	1.2
密度 (g/m ³)	0.98

[0320] 应当清楚地理解,通过提供具体组合物的实施例,申请人并不意欲限制权利要求的范围到任何这些具体的组合物上。相反,预期可使用本文描述的官能团,聚合物相变材料和制品的任何组合,以实现本发明的新型方面。权利要求并不意欲限制到本文公开内容,本文引入的任何公开内容或以上给出的实施例中描述的任何具体的化合物上。

[0321] 尽管参考本发明的具体实施方案描述了本发明,但本领域的技术人员应当理解,可在没有脱离所附权利要求定义的本发明的真实精神和范围的情况下,作出各种变化和可等价替代。另外,可作出许多改性,以适应特定的情形,材料,物质的组合物,方法,一个或多个工艺步骤与本发明的目的、精神和范围。所有这些改性拟在所附权利要求的范围内。特别地,尽管参考以特定顺序进行的特定步骤描述了本文公开的方法,但要理解,可在没有脱离本发明教导的情况下,组合,细分或重排这些步骤,形成等同的方法。因此,除非本文另有说明,步骤的顺序和分组不是本发明的限制。

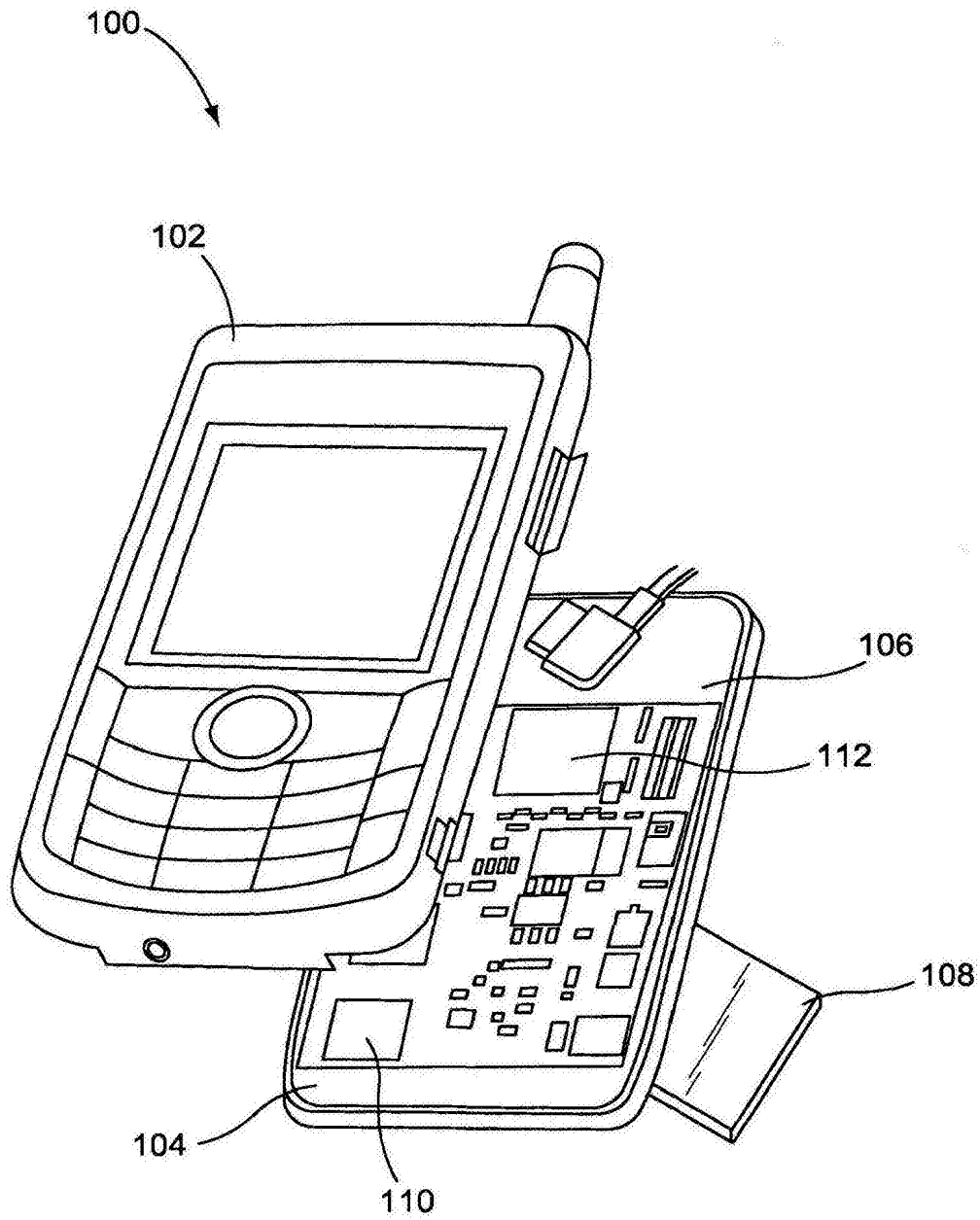


图 1

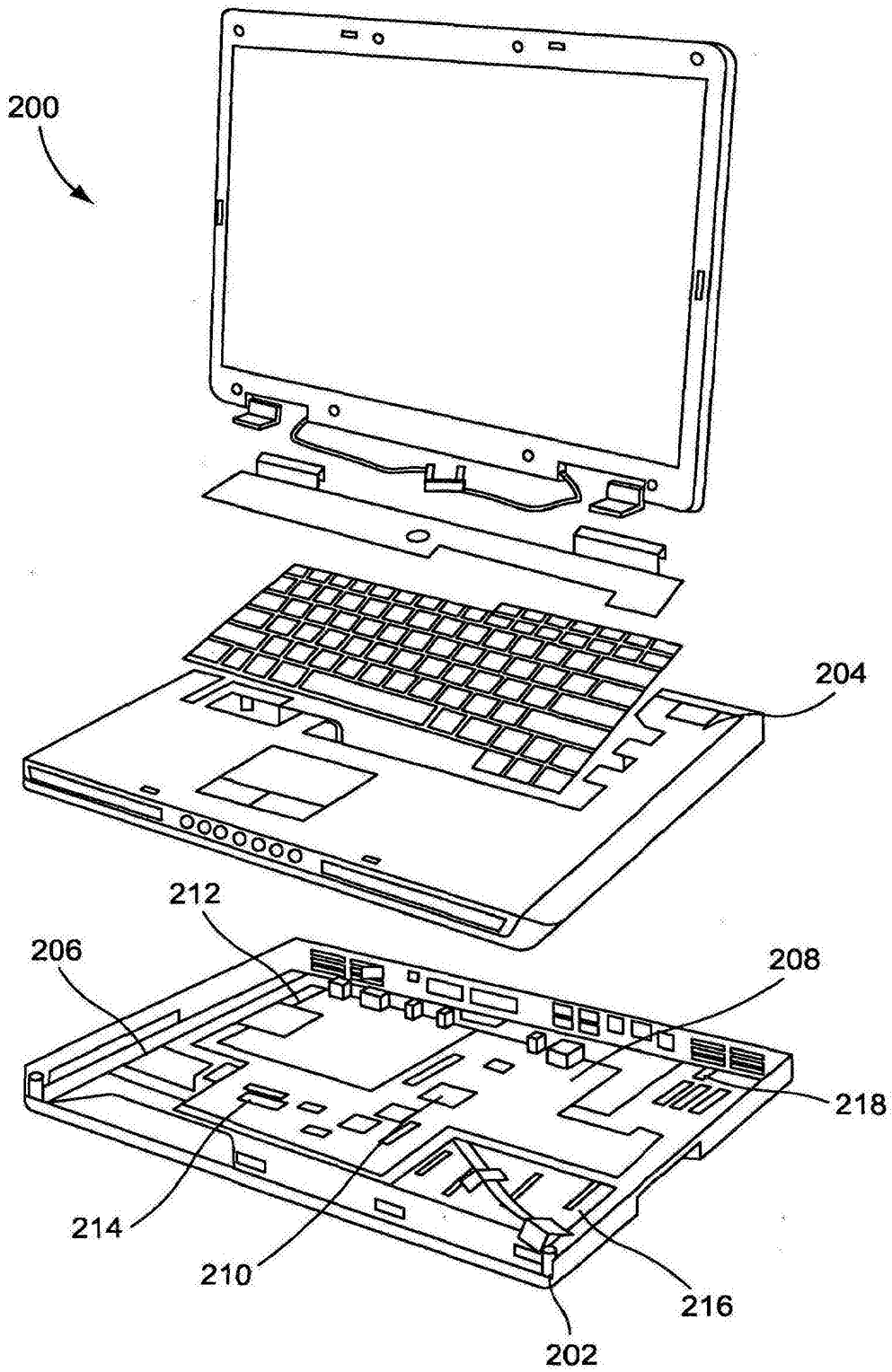


图 2

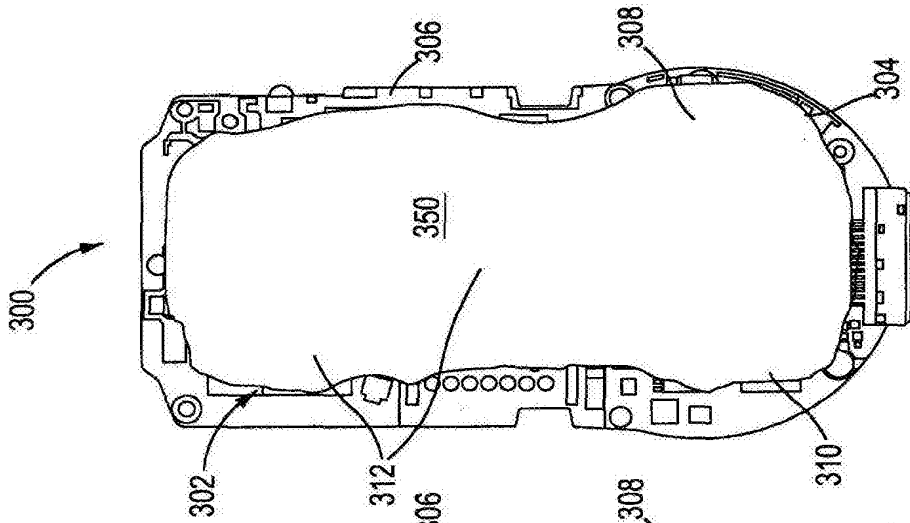


图 3C

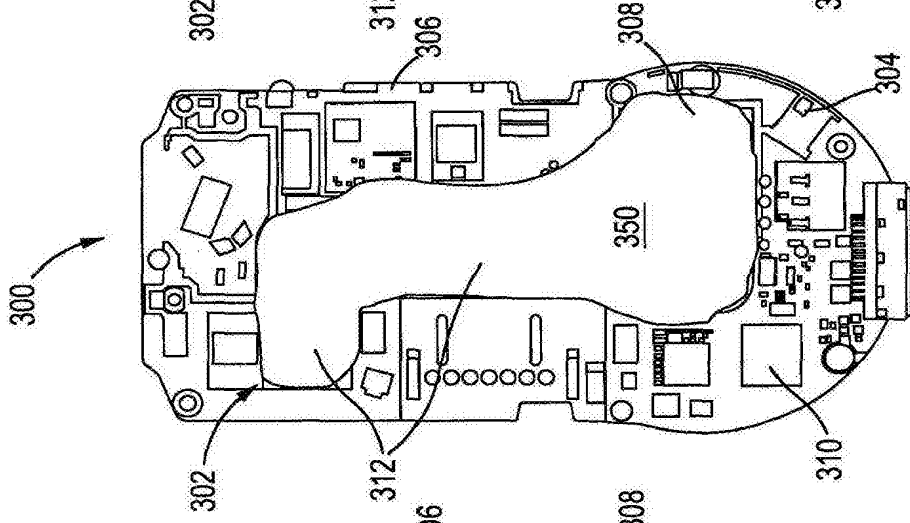


图 3B

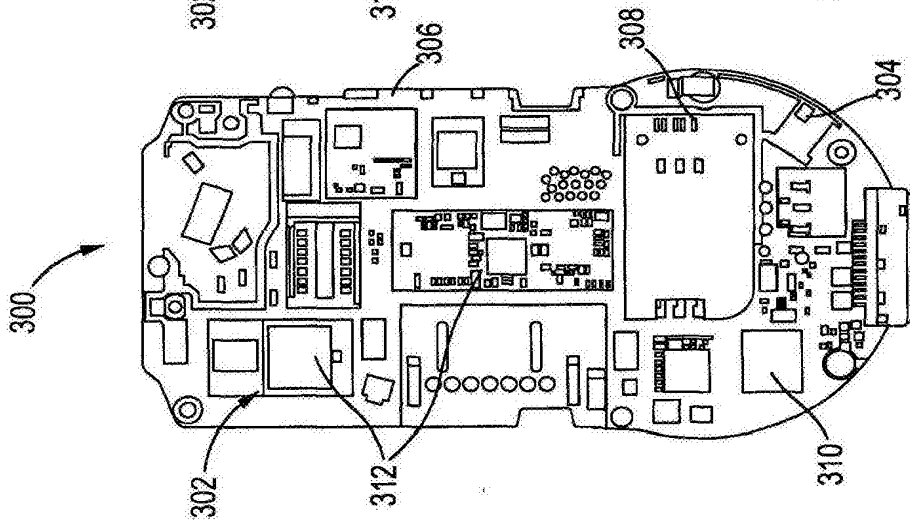


图 3A

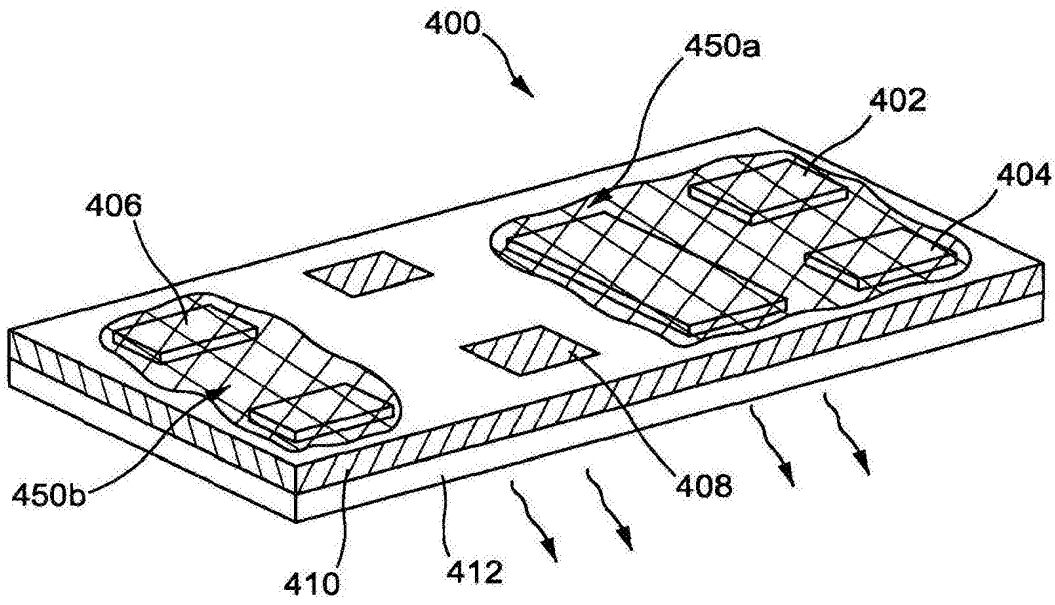


图 4A

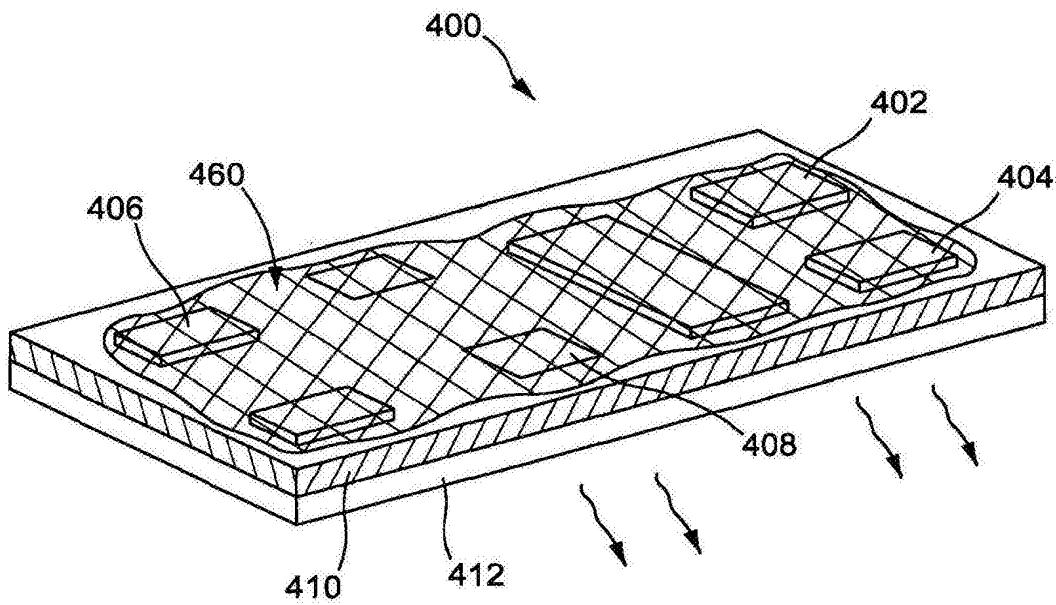


图 4B

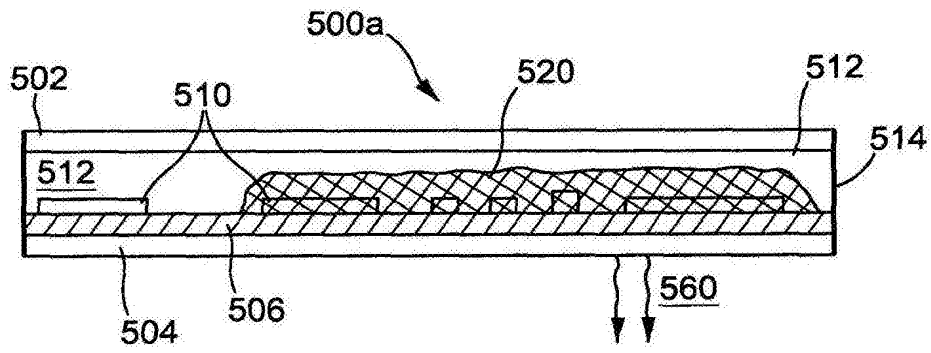


图 5A

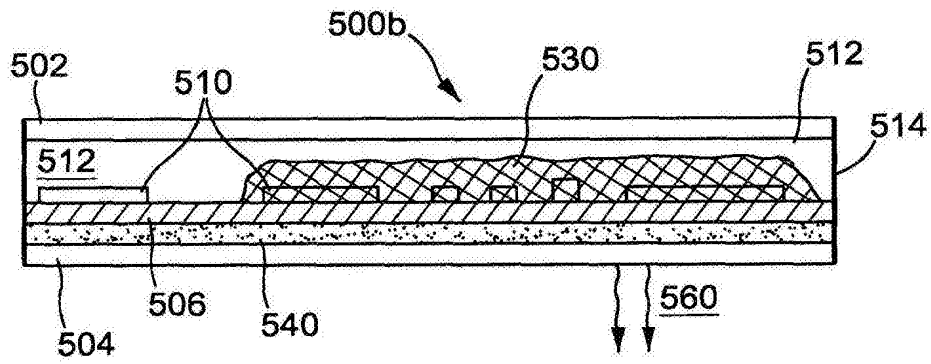


图 5B

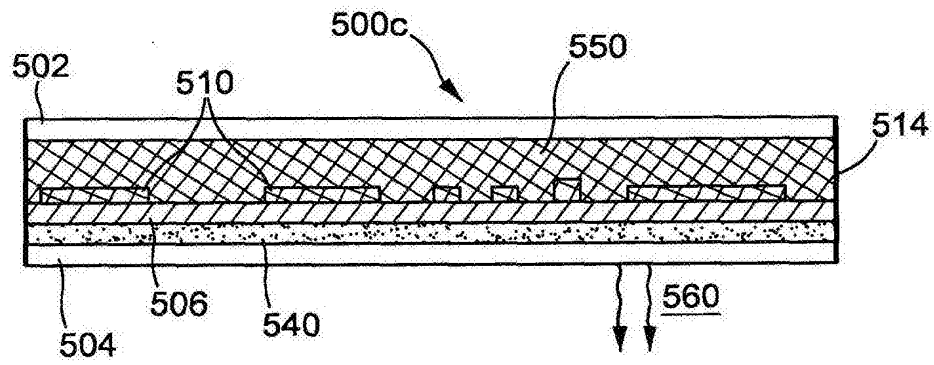


图 5C

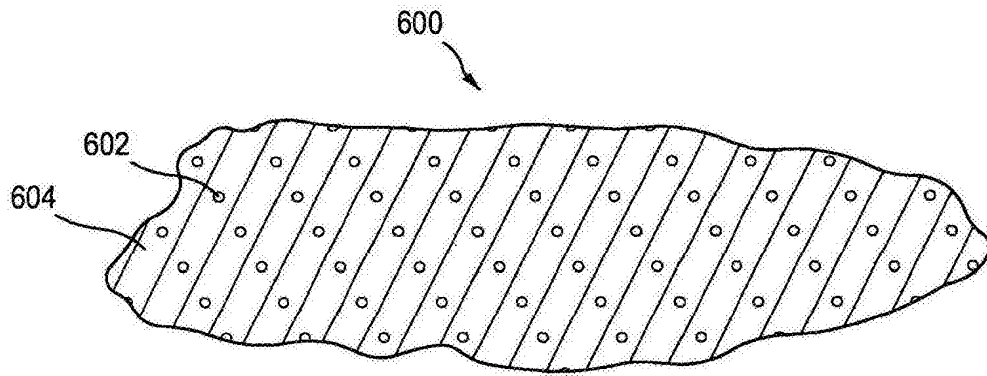


图 6A

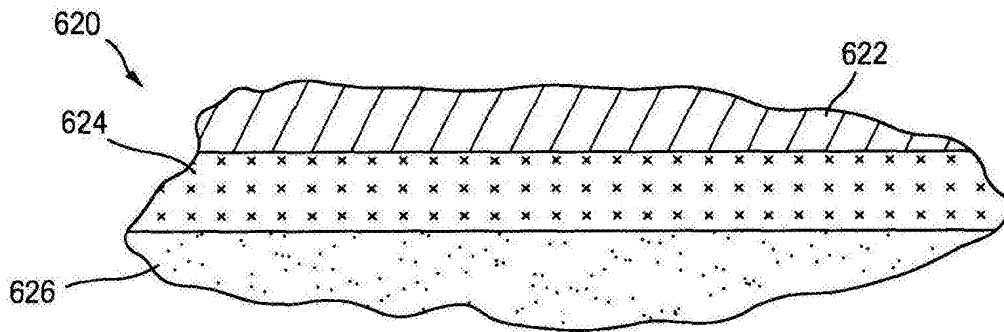


图 6B

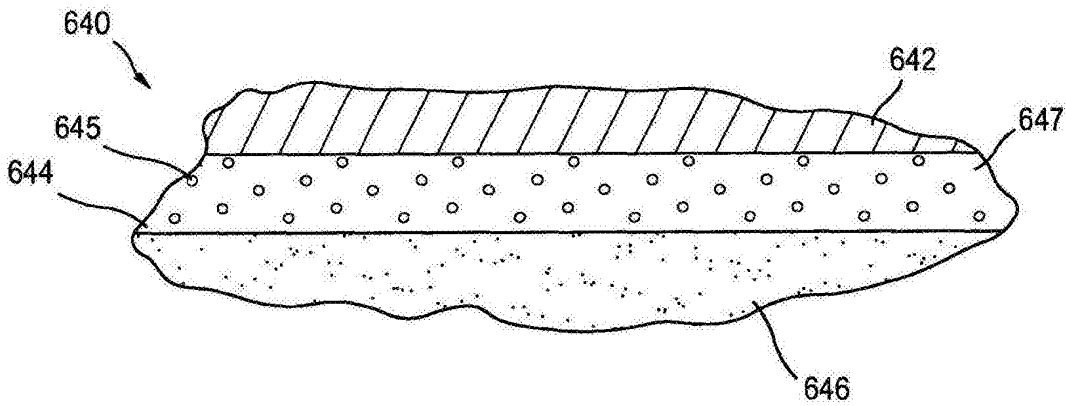


图 6C

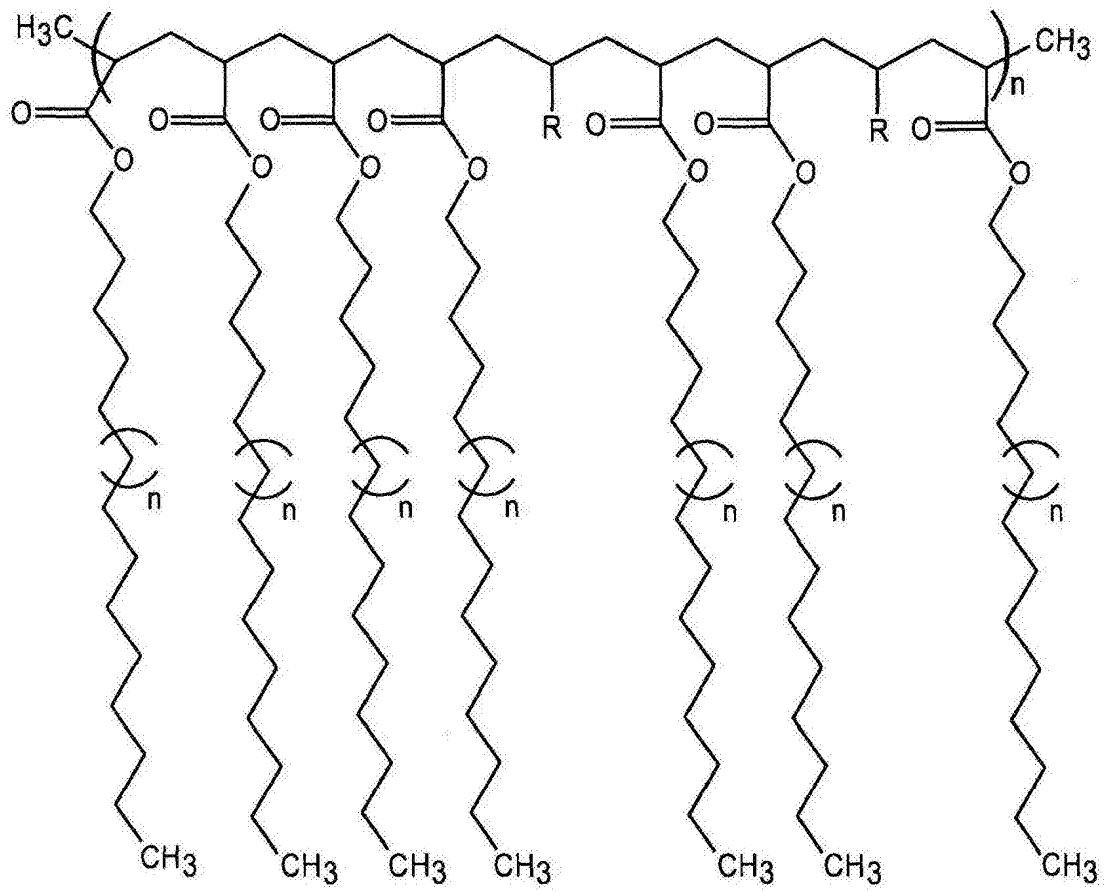


图 7

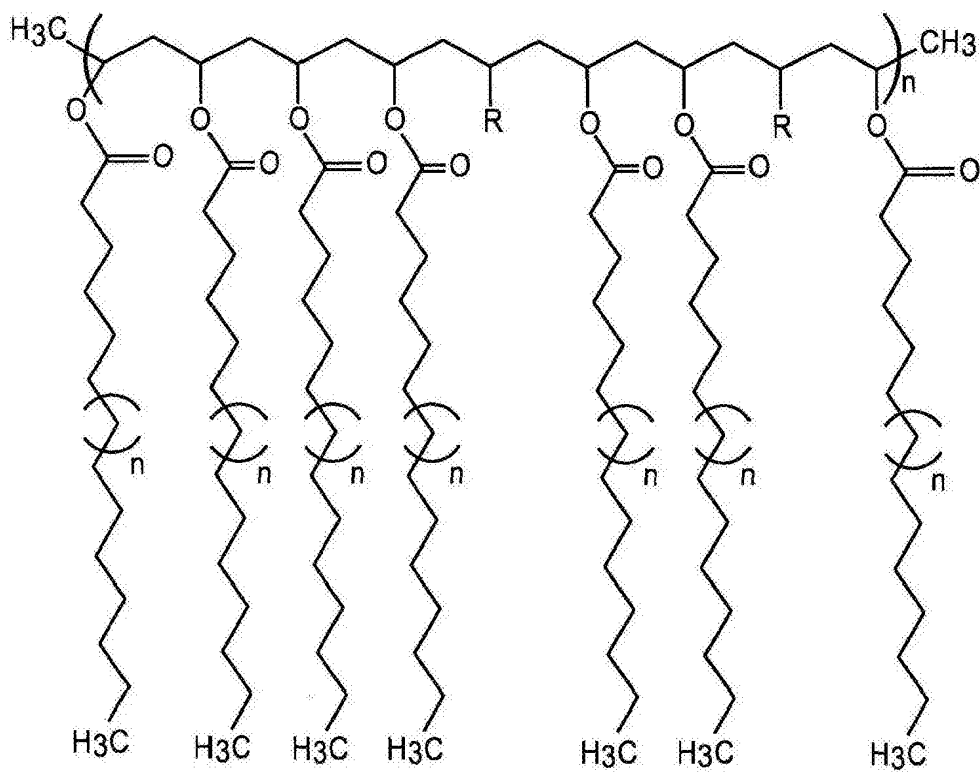


图 7A

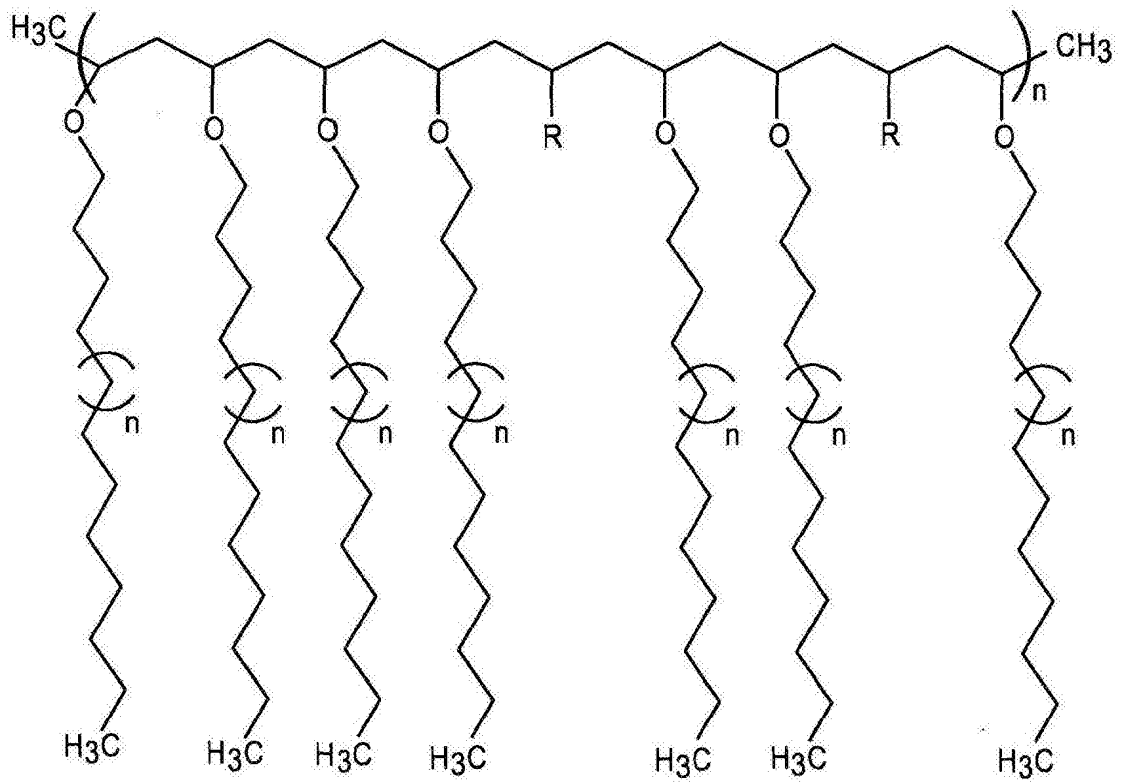


图 7B

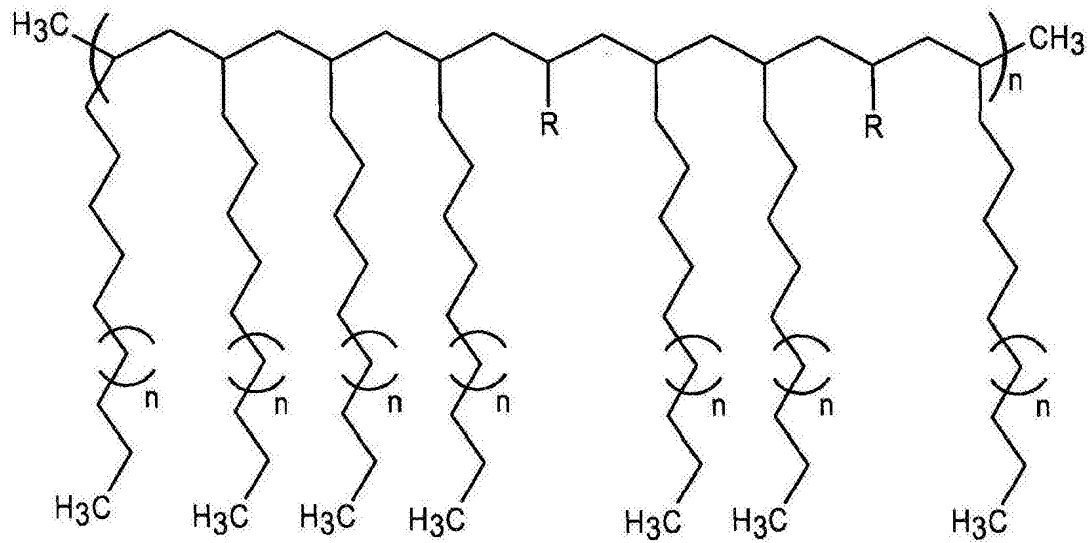


图 7C

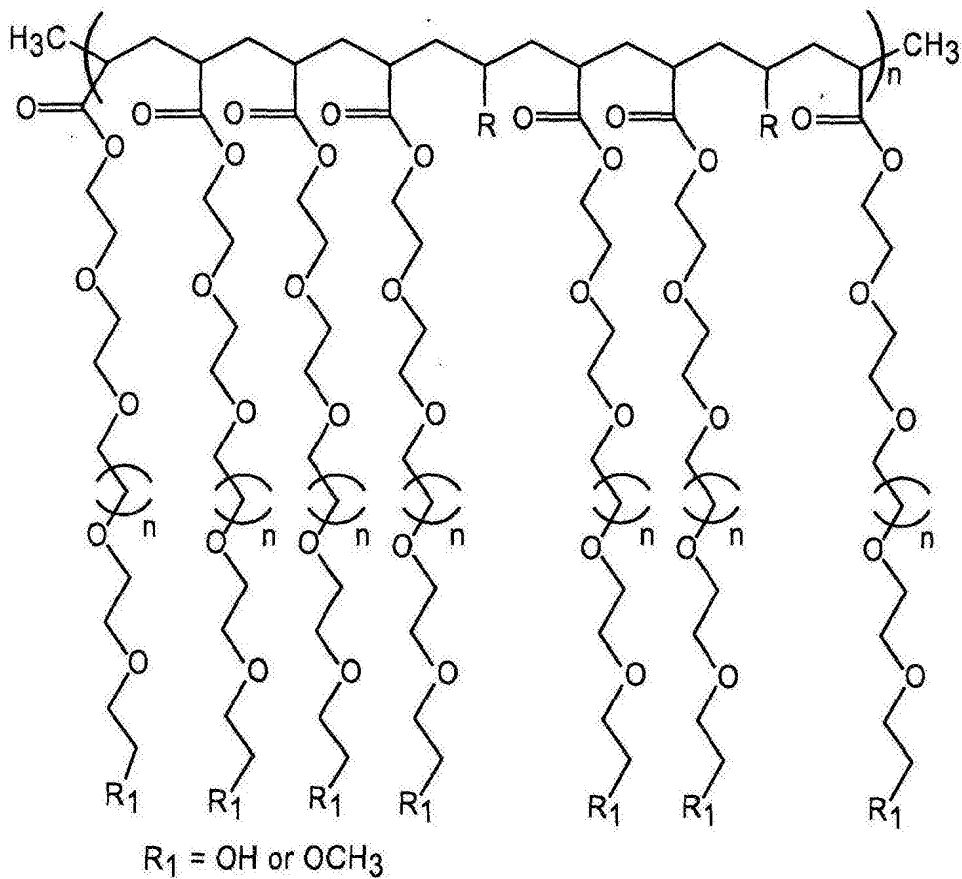


图 8

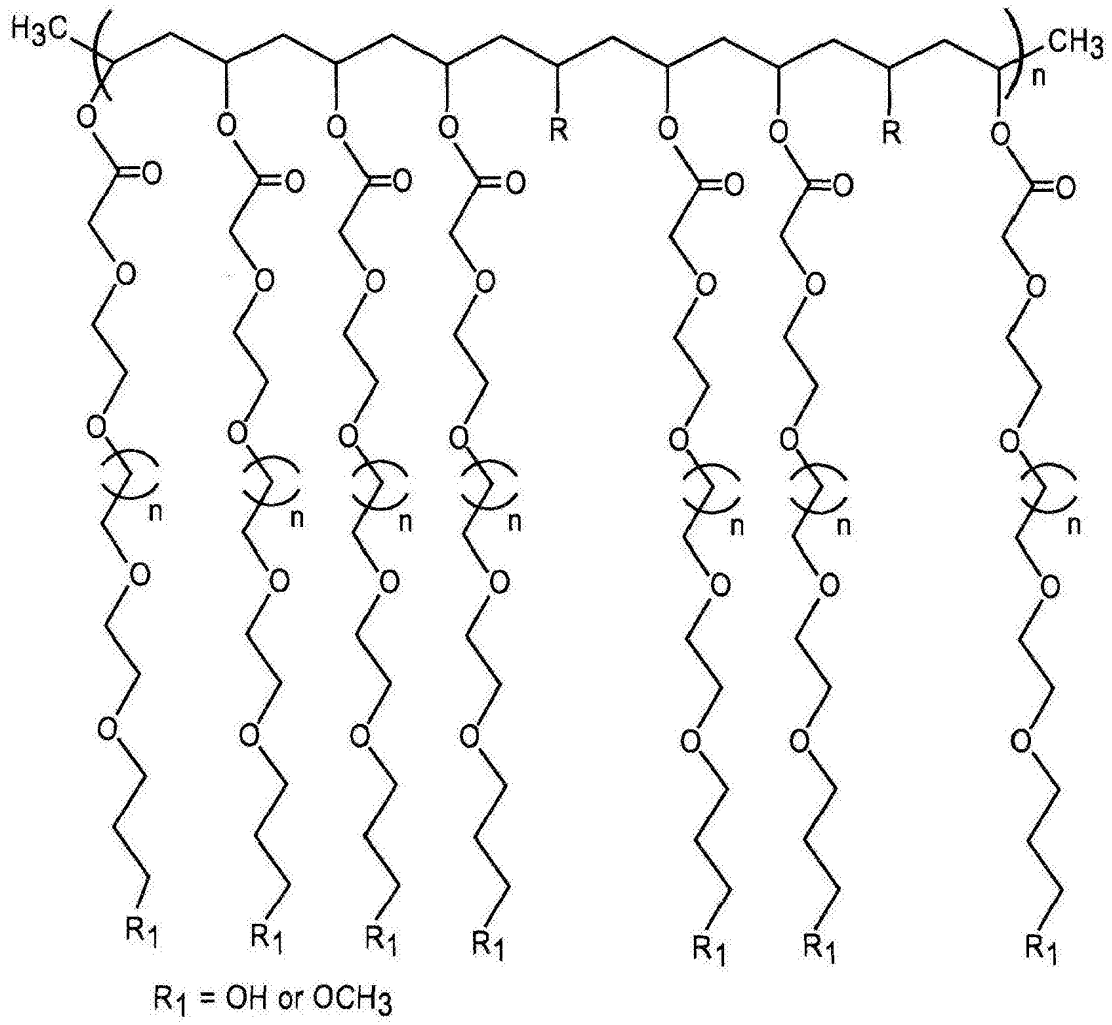


图 8A

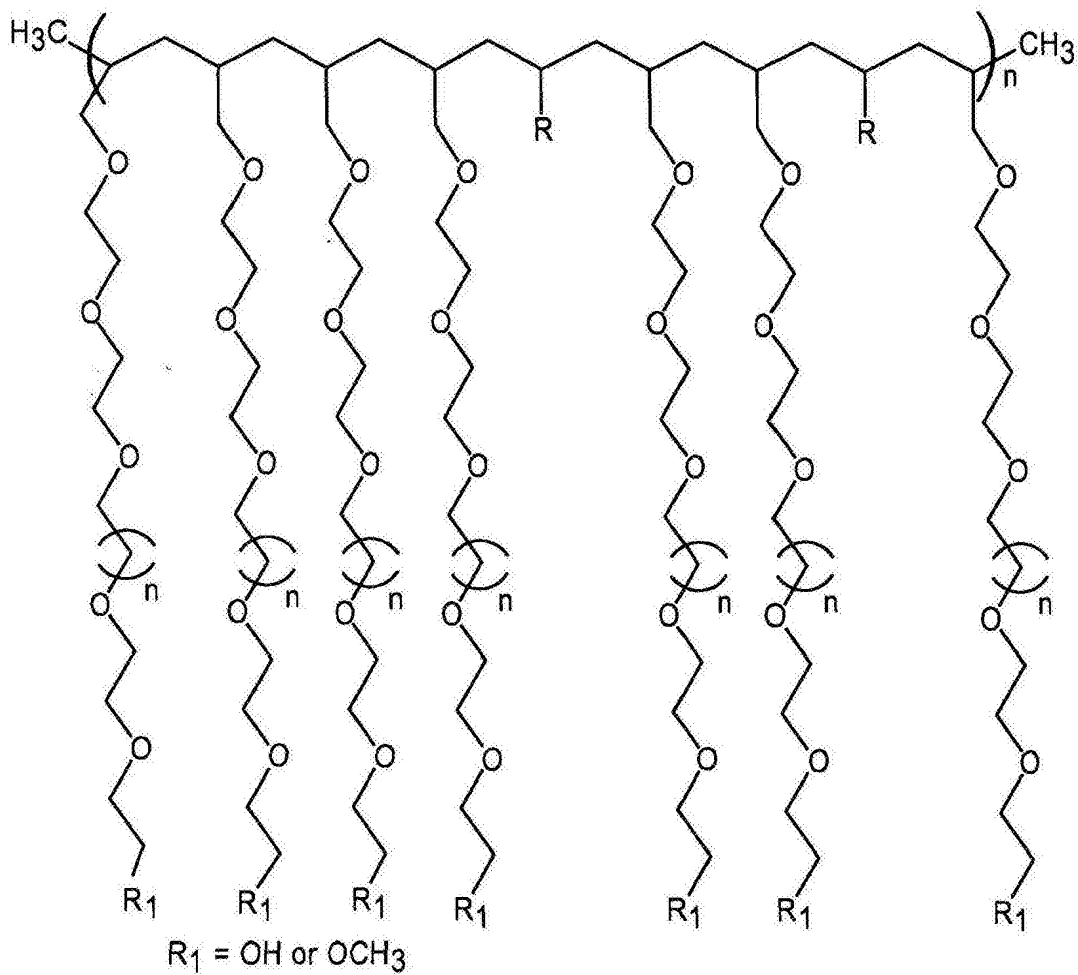


图 8B

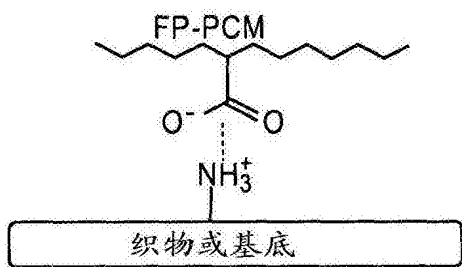


图 9A

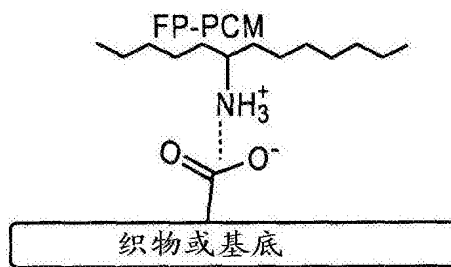


图 9B

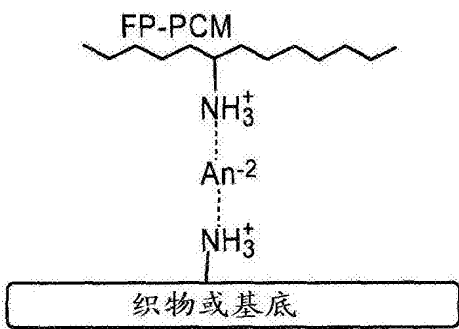


图 9C

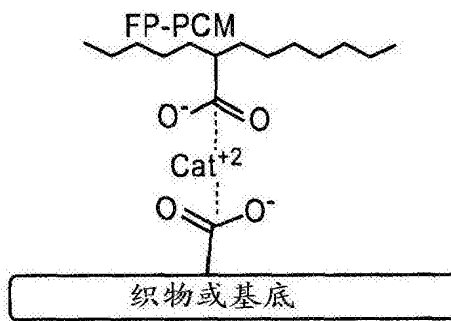


图 9D

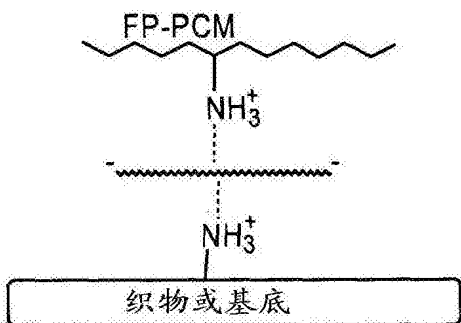


图 9E

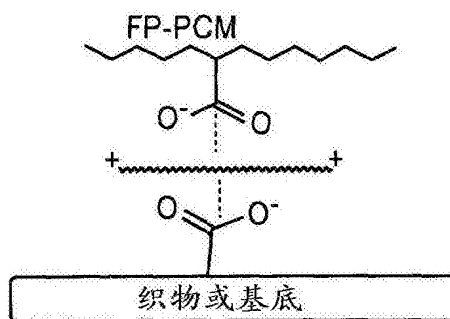


图 9F

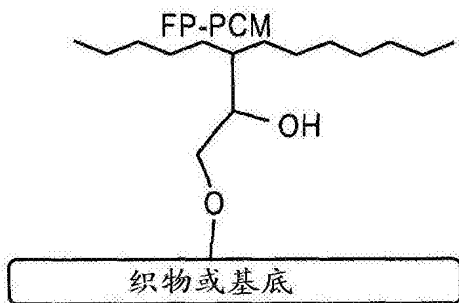


图 10A

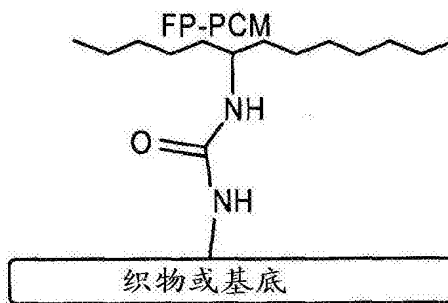


图 10B

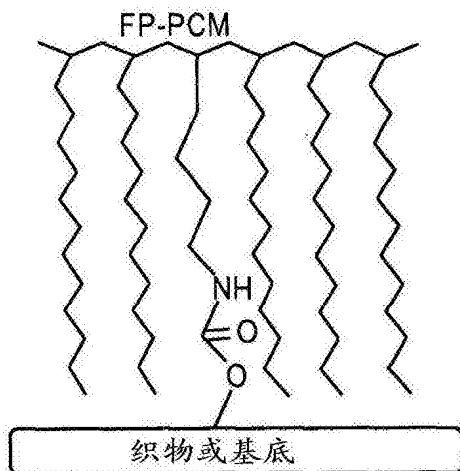


图 10C

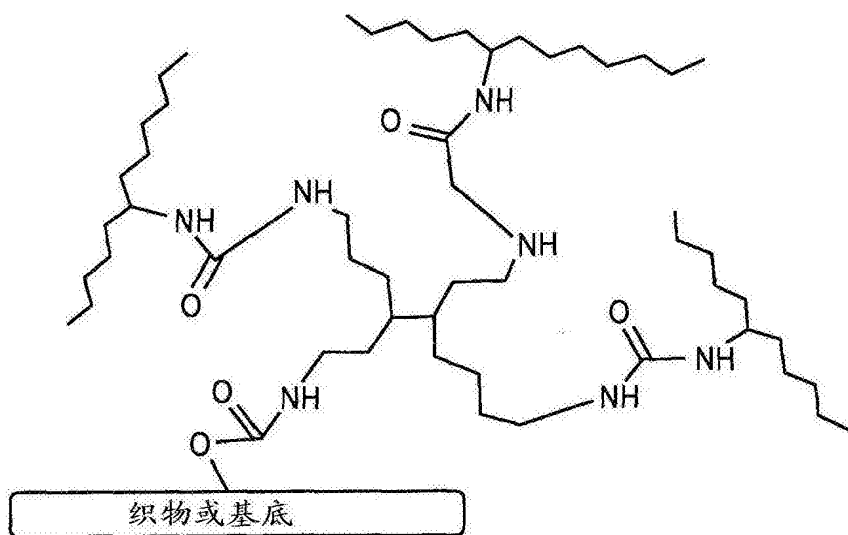


图 10D

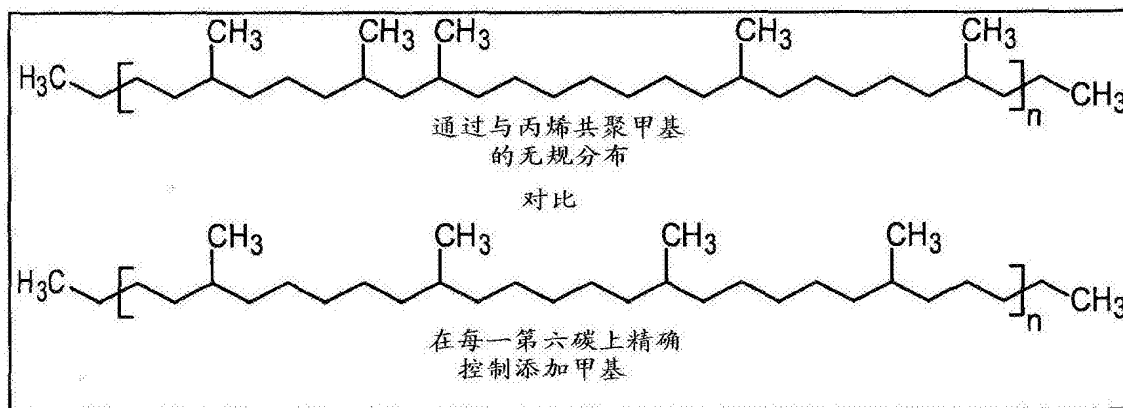


图 11

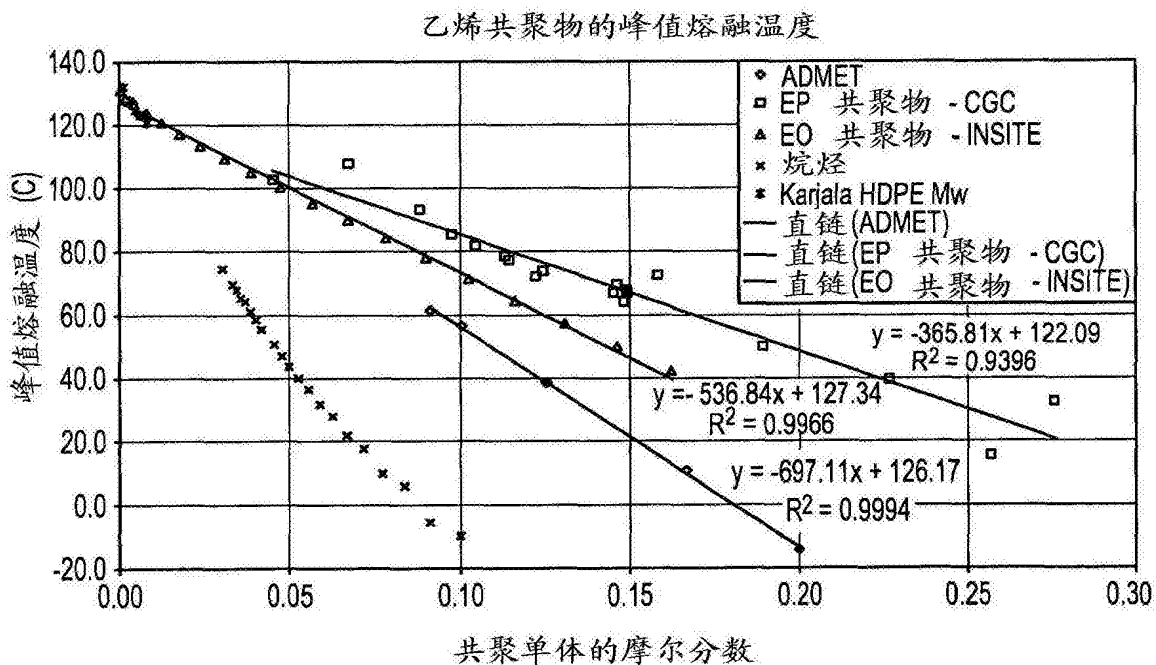


图 12

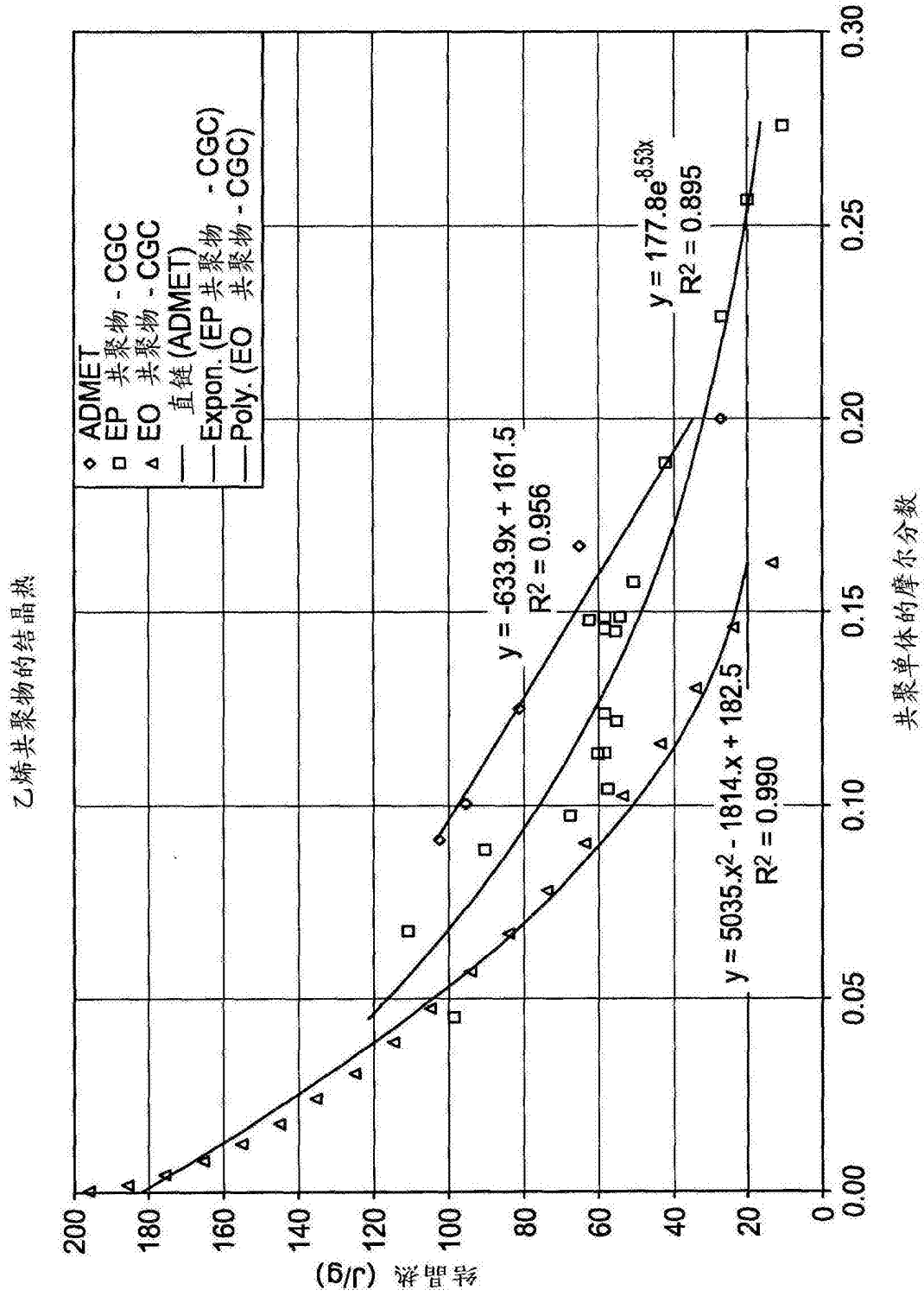


图 13

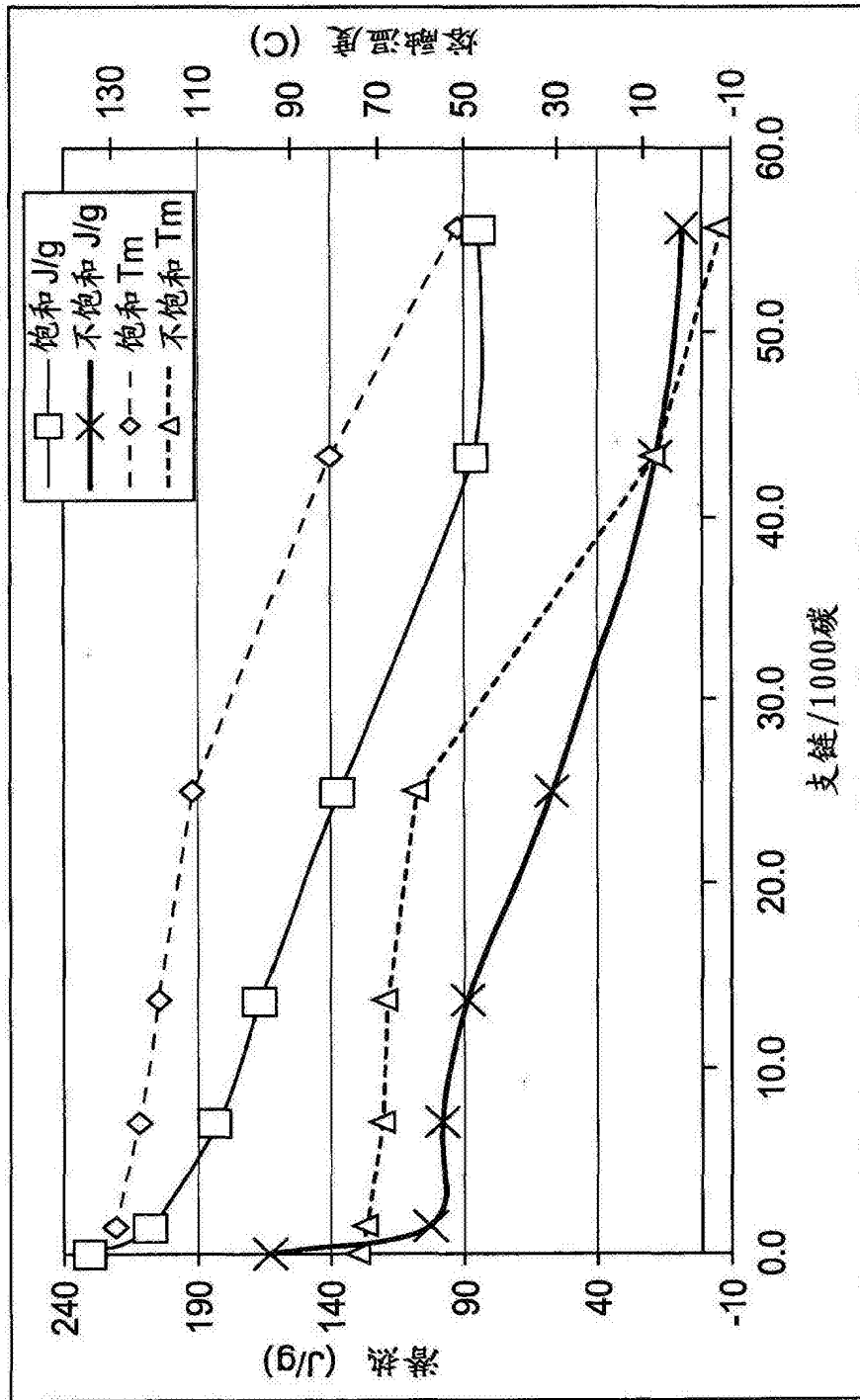


图 14

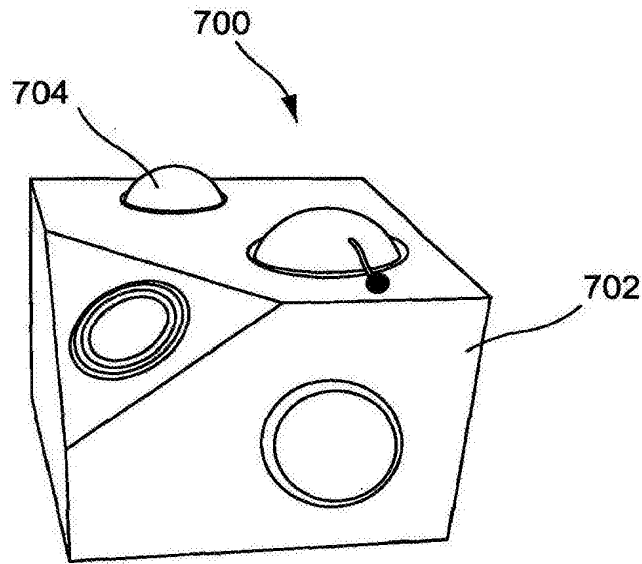


图 15A

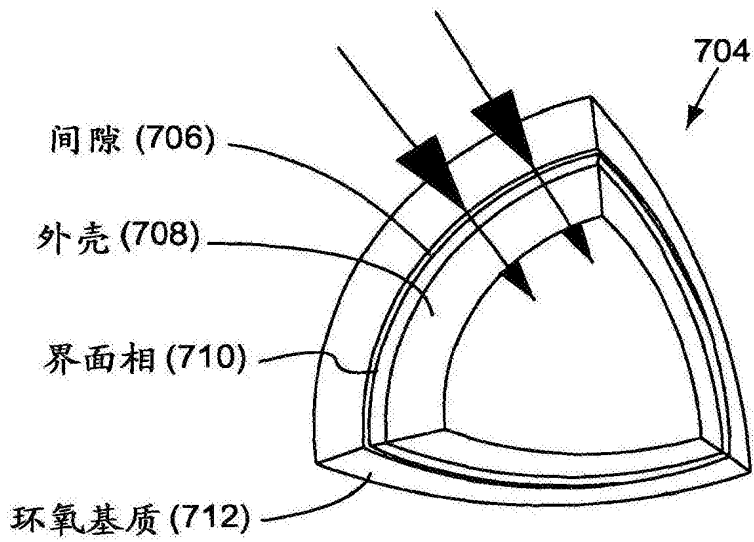


图 15B

L7	L8
L5	L6
L3	L4
L1	L2

图 16A

L6
L5
L4
L3
L2
L1

图 16B

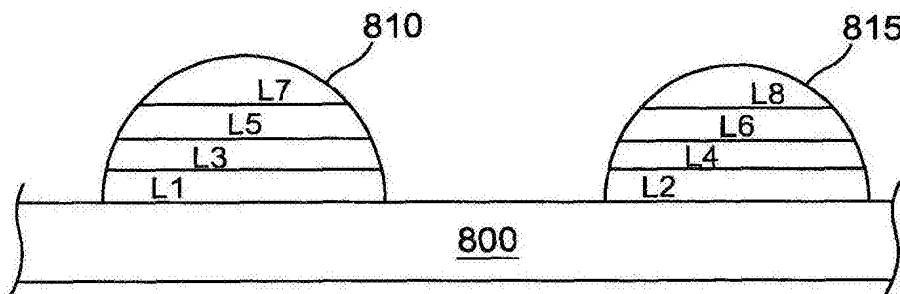


图 16C

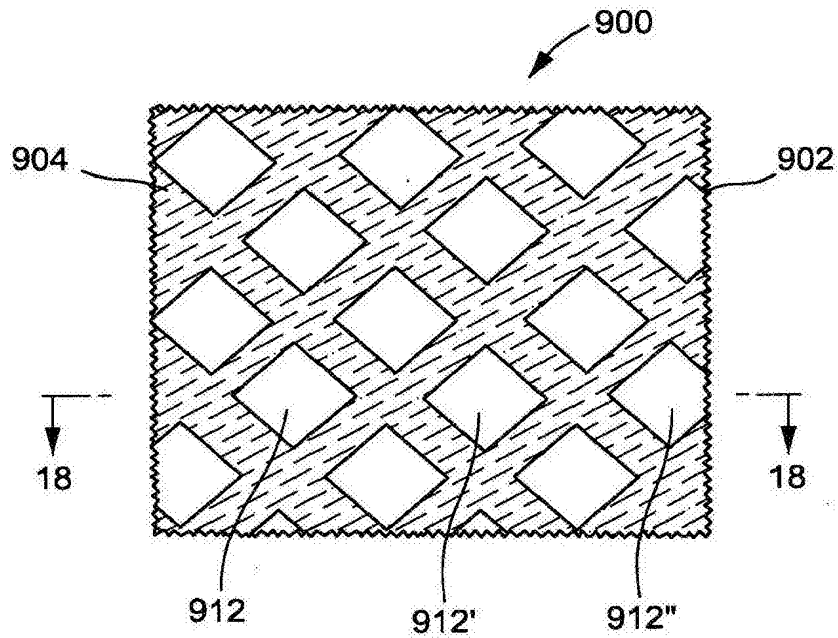


图 17

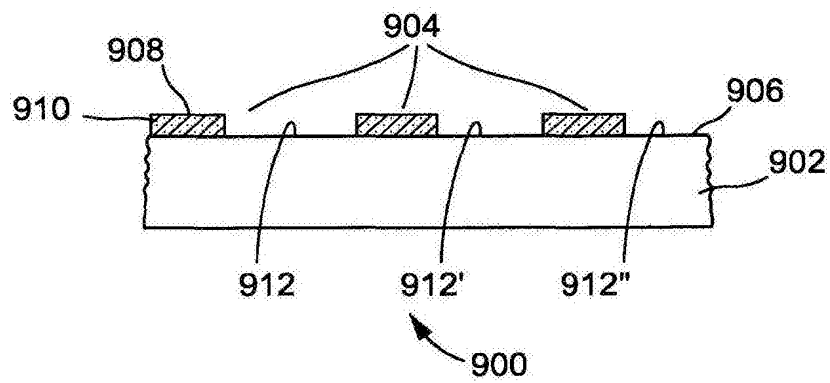


图 18

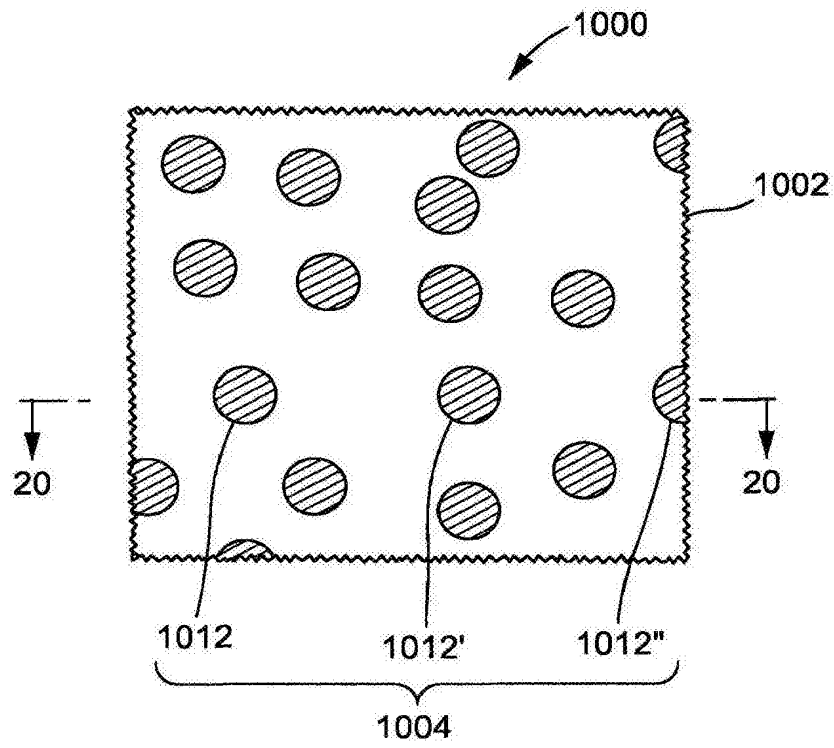


图 19

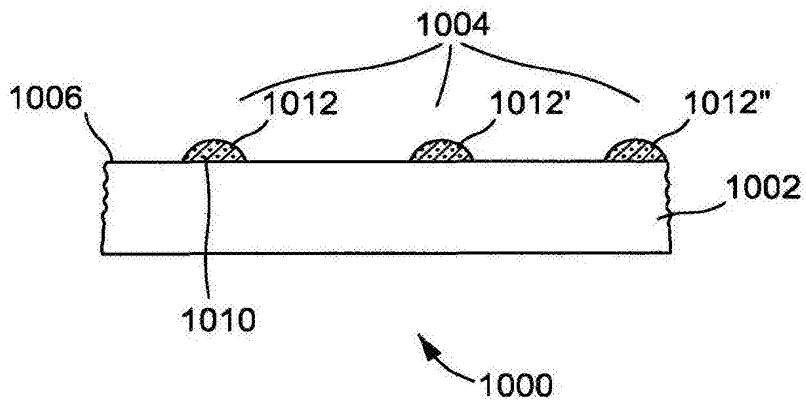


图 20

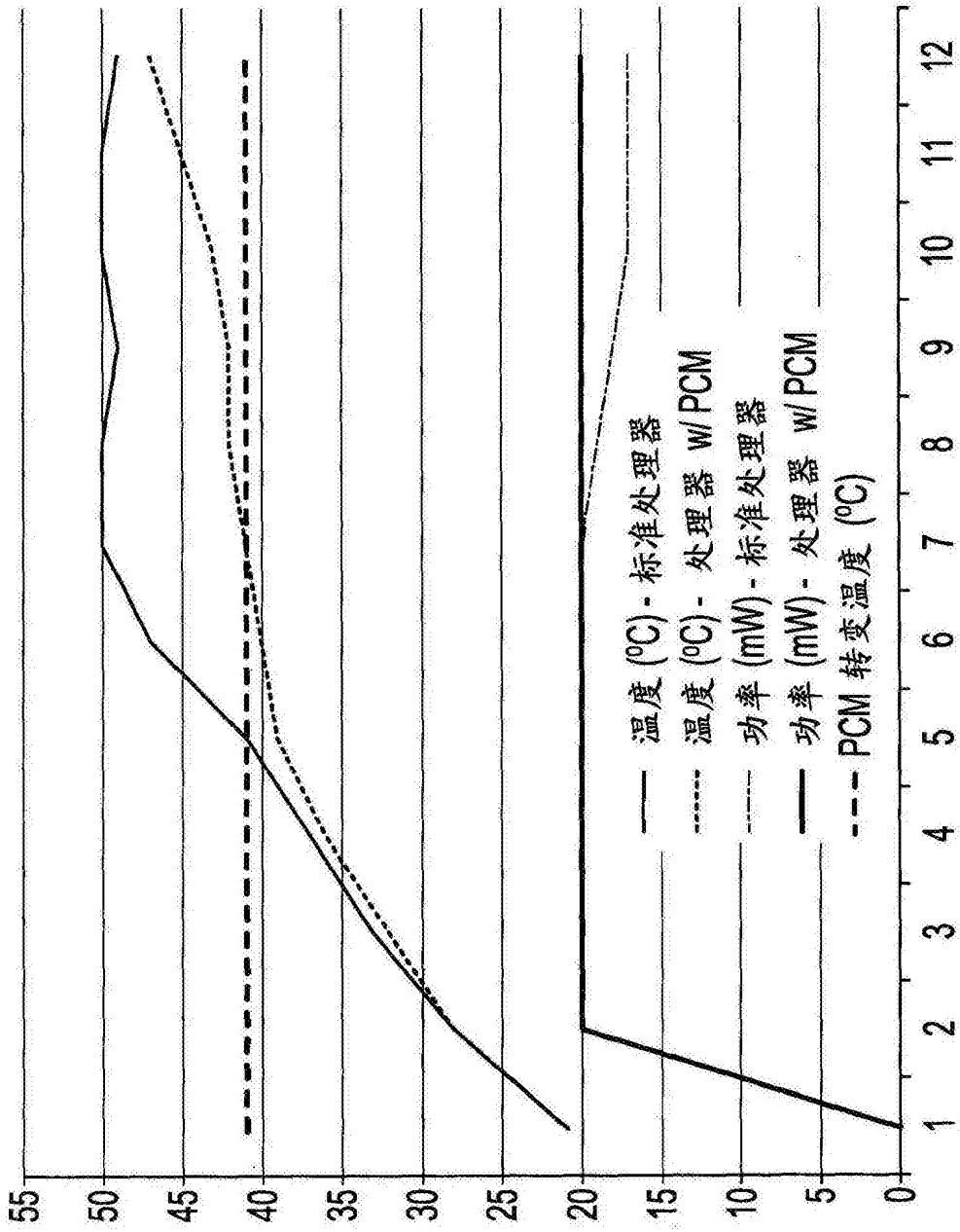


图 21

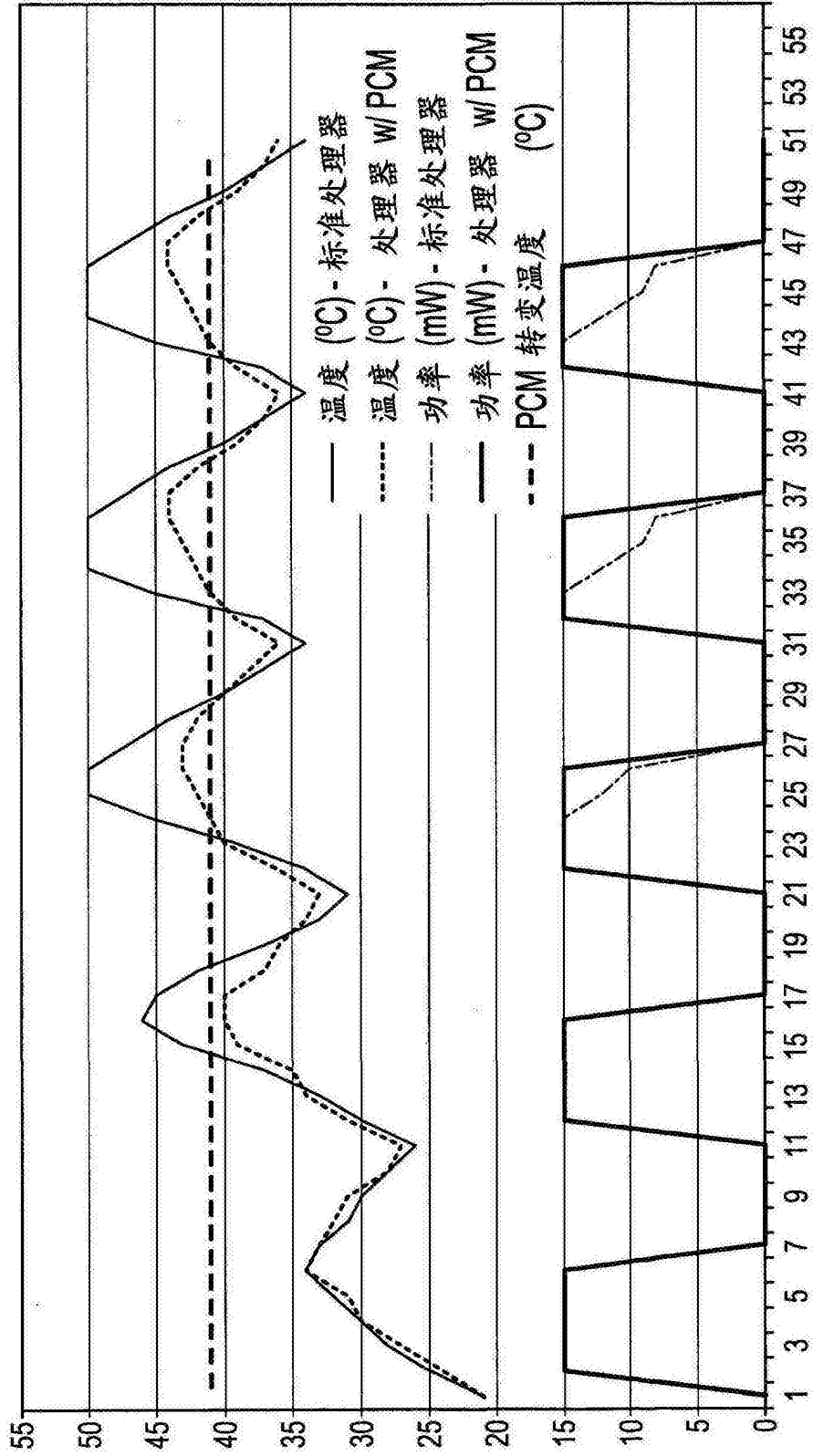


图 22

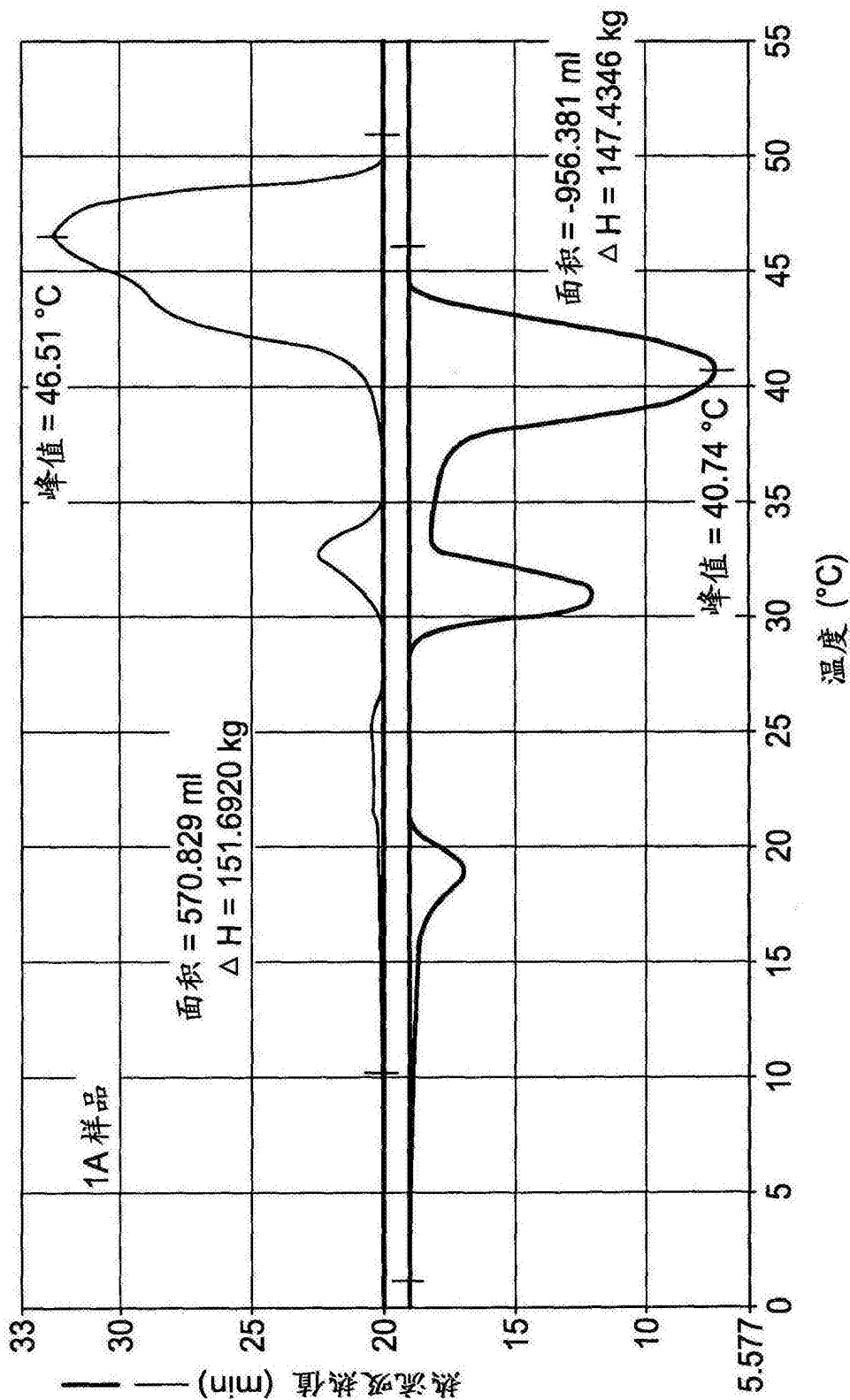


图 23