



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107257825 A

(43)申请公布日 2017. 10. 17

(21)申请号 201580076912.X

(22)申请日 2015.12.28

(30)优先权数据

14/582,437 2014.12.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.08.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/067617 2015.12.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/106410 EN 2016.06.30

(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 钱德拉谢卡尔·拉曼 向北

阿南德·穆鲁加亚

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 刘明海 杨生平

(51)Int.Cl.

C08L 69/00(2006.01)

C08L 77/02(2006.01)

C08L 77/06(2006.01)

C08K 7/14(2006.01)

C08K 3/26(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 3/38(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

B29B 7/90(2006.01)

B29B 7/48(2006.01)

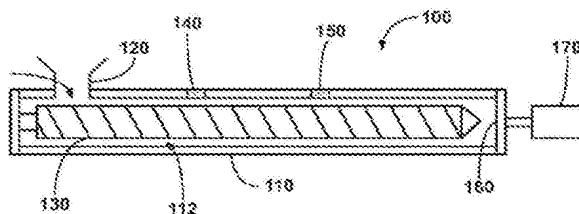
权利要求书3页 说明书28页 附图2页

(54)发明名称

导热塑料组合物、用于制造导热塑料的挤出装置和方法

(57)摘要

一种导热填料组合物和包含这类填料组合物的树脂组合物。所述填料组合物包含氮化硼、石墨或其组合、滑石和任选的硅烷的共混物。所述填料组合物可以进一步包含其他填料组分,包括例如硅灰石、碳酸钙或其组合。所述填料组合物可以添加到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,其包含如下物质的共混物:

- (a) 氮化硼、石墨或其组合;
- (b) 滑石,和
- (c) 任选地,硅烷。

2. 权利要求1所述的填料组合物,其中所述氮化硼、石墨或其组合的存在量为约5重量%至约98重量%;所述滑石的存在量为约5重量%至约80重量%;和所述硅烷的存在量为高达约6重量%。

3. 权利要求1所述的填料组合物,其中所述氮化硼、石墨或其组合的存在量为约5重量%至约40重量%;所述滑石的存在量为约60重量%至约95重量%;和所述硅烷的存在量为高达约3.5重量%。

4. 权利要求1-3中任一项所述的填料组合物,其包含氮化硼,其中所述氮化硼选自氮化硼颗粒、氮化硼附聚物或其混合物。

5. 权利要求4所述的填料组合物,其中所述氮化硼包含具有0.3微米至约200微米的粒度的小片。

6. 权利要求4所述的填料组合物,其中所述氮化硼包含具有约5微米至约500微米的平均粒度的氮化硼附聚物。

7. 权利要求4-6中任一项所述的填料组合物,其包含硅烷,其中所述硅烷在氮化硼与滑石的共混物表面上缩合。

8. 权利要求1-7中任一项所述的填料组合物,其包含硅烷,其中所述硅烷选自烷基丙烯酸酰氧基硅烷、乙烯基硅烷、卤代硅烷、巯基硅烷、硫代羧酸酯硅烷、封端巯基硅烷或其两种或更多种的组合。

9. 权利要求1-7中任一项所述的填料组合物,其包含硅烷,其中所述硅烷选自3-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、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或其两种或更多种的组合。

10. 权利要求1-9中任一项所述的填料组合物,其进一步包含额外的填料组分,其选自:玻璃纤维,玻璃薄片,粘土,剥离粘土,碳酸钙,云母,硅灰石,粘土,剥离粘土,氧化铝,氮化铝,铝、铜、青铜或黄铜或其两种或更多种的组合的金属粉末或薄片,碳、石墨、铝、铜、青铜、黄铜、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氧化铝、氧化锌或其两种或更多种的组合的纤维或晶须,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,或其两种或更多种的组合。

11. 权利要求1-10任一项所述的填料组合物,其进一步包含约2重量%至约30重量%的量的硅灰石、碳酸钙或其组合。

12. 权利要求1-11任一项所述的填料组合物,其中所述填料具有L*、a*、b*标度上的颜色,其中L*大于90,a*为-1.3至1.3,且b*为-2.5至2.5。

13. 权利要求1-12任一项所述的填料组合物,其中所述滑石具有至少20的纵横比。

14. 权利要求1或4-13中任一项所述的填料组合物,其包含如下物质的共混物:(a) 氮化硼和石墨,其存在量为约5重量%至约98重量%;(b) 滑石,其存在量为约5重量%至约80重量%;和(c) 硅烷,其存在量为约0.1重量%至约6重量%。

15. 权利要求1或4-13中任一项所述的填料组合物,其包含如下物质的共混物:(a) 氮化硼和石墨,其存在量为约5重量%至约98重量%;(b) 滑石,其存在量为约5重量%至约80重

量%；和(c)硅烷，其存在量为约0.1重量%至约6重量%；和(d)硅灰石、碳酸钙或其组合，其存在量为约0.1重量%至约60重量%。

16. 权利要求1或4-13中任一项所述的填料组合物，其包含如下物质的共混物：(a) 氮化硼，其存在量为约5重量%至约98重量%；(b) 滑石，其存在量为约5重量%至约80重量%；和(c) 硅烷，其存在量为约0.1重量%至约6重量%。

17. 权利要求1或4-13中任一项所述的填料组合物，其包含如下物质的共混物：(a) 石墨，其存在量为约5重量%至约98重量%；(b) 滑石，其存在量为约5重量%至约80重量%；和(c) 硅烷，其存在量为约0.1重量%至约6重量%。

18. 一种导热组合物，其包含：

树脂材料；和

分散在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如下物质的共混物：(a) 氮化硼、石墨或其组合，(b) 滑石，和(c) 硅烷，且所述导热组合物具有约2W/mK或更大的面内热导率，约0.9W/mK或更大的穿过平面的热导率，或二者皆有。

19. 权利要求18所述的组合物，其具有3.0W/mK或更大的面内热导率。

20. 权利要求18所述的组合物，其具有5W/mK或更大的面内热导率。

21. 权利要求18-20中任一项所述的组合物，其包含的总的导热填料浓度为所述组合物总重量的约58重量%或更低。

22. 权利要求18-20中任一项所述的组合物，其具有的总的导热填料含量为所述组合物的约40体积% (v/v) 或更低。

23. 权利要求18-22中任一项所述的组合物，其中所述导热填料组合物包含：氮化硼、石墨或其组合，其存在量为约5重量%至约95重量%；滑石，其存在量为约5重量%至约95重量%；和硅烷，其存在量为约0.1重量%至约6重量%。

24. 权利要求18-22中任一项所述的组合物，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、硫代羧酸酯硅烷、封端巯基硅烷或其两种或更多种的组合。

25. 权利要求24所述的组合物，其中所述硅烷选自3-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、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或其两种或更多种的组合。

26. 权利要求18-25中任一项所述的组合物，其中所述导热填料组合物进一步包含额外的填料组分，其选自：玻璃纤维，玻璃薄片，粘土，剥离粘土，碳酸钙，云母，硅灰石，氧化铝，氮化铝，铝、铜、青铜或黄铜或其两种或更多种的组合的金属粉末或薄片，碳、石墨、铝、铜、青铜、黄铜、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氧化铝、氧化锌或其两种或更多种的组合的纤维或晶须，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，或其两种或更多种的组合。

27. 权利要求18-26中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约0重量%至约60重量%的量的硅灰石、碳酸钙或其组合。

28. 权利要求18-22或24-27中任一项所述的填料组合物，其包含如下物质的共混物：(a) 氮化硼和石墨，其存在量为约5重量%至约98重量%；(b) 滑石，其存在量为约5重量%至约80重量%；和(c) 硅烷，其存在量为约0.1重量%至约6重量%。

29. 权利要求18-22或24-27中任一项所述的填料组合物,其包含如下物质的共混物:
(a) 氮化硼和石墨,其存在量为约5重量%至约98重量%; (b) 滑石,其存在量为约5重量%至约80重量%; 和 (c) 硅烷,其存在量为约0.1重量%至约6重量%; 和 (d) 硅灰石、碳酸钙或其组合,其存在量为约0.1重量%至约60重量%。

30. 权利要求18-22或24-27中任一项所述的填料组合物,其包含如下物质的共混物:
(a) 氮化硼,其存在量为约5重量%至约98重量%; (b) 滑石,其存在量为约5重量%至约80重量%; 和 (c) 硅烷,其存在量为约0.1重量%至约6重量%。

31. 权利要求18-22或24-27中任一项所述的填料组合物,其包含如下物质的共混物:
(a) 石墨,其存在量为约5重量%至约98重量%; (b) 滑石,其存在量为约5重量%至约80重量%; 和 (c) 硅烷,其存在量为约0.1重量%至约6重量%。

32. 权利要求18-30中任一项所述的填料组合物,其包含氮化硼,其中所述氮化硼选自氮化硼颗粒、氮化硼附聚物或其混合物。

33. 权利要求32所述的组合物,其包含的氮化硼浓度为所述组合物的约5重量%至约41重量%。

34. 权利要求32所述的组合物,其包含的氮化硼浓度为所述组合物的约5重量%至约60重量%。

35. 一种填料组合物,其包含如下物质的共混物:

(a) 约5重量%至约95重量%的氮化硼、石墨或其组合;

(b) 约5重量%至约95重量%的滑石;

(c) 约0.1重量%至约6重量%的硅烷; 和

(d) 约0.1重量%至约60重量%的硅灰石、碳酸钙或其组合。

36. 权利要求35所述的填料组合物,其中氮化硼、石墨或其组合的存在量为约5重量%至约95重量%; 滑石的存在量为约5重量%至约95重量%; 硅烷的存在量为约1重量%至约3.5重量%; 和硅灰石、碳酸钙或其组合的存在量为约1重量%至约30重量%。

37. 权利要求35所述的填料组合物,其包含如下物质的共混物: (a) 氮化硼和石墨,其存在量为约5重量%至约95重量%; (b) 滑石,其存在量为约5重量%至约95重量%; (c) 硅烷,其存在量为约0.1重量%至约6重量%; 和硅灰石、碳酸钙或其组合,其存在量为约0.1重量%至约60重量%。

38. 权利要求35-37中任一项所述的组合物,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、硫代羧酸酯硅烷、封端巯基硅烷或其两种或更多种的组合。

39. 权利要求35-38中任一项所述的填料组合物,其包含氮化硼,其中所述氮化硼选自氮化硼颗粒、氮化硼附聚物或其组合。

40. 权利要求35-39中任一项所述的填料组合物,其包含氮化硼,其中所述硅烷被缩合到氮化硼与滑石的共混物上。

导热塑料组合物、用于制造导热塑料的挤出装置和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年12月24日提交的题为“导热塑料组合物、用于制造导热塑料的挤出装置和方法”的U.S.专利申请号14/582,437的优先权,该申请为2013年3月14日提交的题为“导热塑料组合物、用于制造导热塑料的挤出装置和方法”的U.S.申请号13/829,225的部分继续申请,U.S.申请号13/829,225要求2012年9月19日提交的题为“导热塑料组合物、用于制造导热塑料的挤出装置和方法”的U.S.临时专利申请号61/702,787的权益,这些申请的全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明提供了导热的塑料组合物、挤出机螺杆构型和用于挤出导热塑料组合物的方法。本发明提供了包含氮化硼填料的组合物。所述导热塑料组合物和由其形成的制品在面内(in-plane)和穿过平面(through-plane)方向上都可呈现出优异的导热性。

背景技术

[0004] 由于各种电子和光电子器件中面临的严峻挑战,这些器件的热管理越来越受到关注。个人手持电子设备中继续的趋势是尺寸缩小和功能增加。功率密度和因此需要消散的热密度明显增加,这对于在这些设备中提供良好的热管理提出了重大挑战。类似地,在光电子器件,也称为发光二极管(LED)中,功率消耗和流明输出不断增加。热管理问题在其他应用中也是普遍存在的,如汽车中的电子组件、可充电电池系统和用于混合动力车辆的电力逆变器等。不足或无效的热管理可对器件的性能和长期可靠性产生强烈和有害的影响。

[0005] 目前,基于LED的灯泡被用来代替旧灯泡,并设计成适合传统的“爱迪生”插座。将LED灯泡装入爱迪生插座只会加剧热管理难题,因为散热受到自然对流的限制。因此,LED灯泡需要精心设计的散热器以有效且充分地消散废热。低效的热管理导致LED的更高的工作温度,其由LED的结温(T_j)表示。当结温从115°C增加到135°C时,LED的寿命(定义为失去30%光输出即达到B70所花费的时间)可能从80,000小时降至20,000小时。

[0006] 基于与用于其他电子设备的散热器的相似性,铝散热器是LED应用的自然选择。然而,使用铝散热器用于LED灯泡有几个挑战。一个挑战是将散热器与爱迪生插座电绝缘。金属散热器和插座之间的任何电连接或泄漏在安装过程中都会是极其危险的。另一个挑战是提供具有复杂形状的散热器,因为压铸散热片的形状可能是困难的,并且可能需要昂贵的二次加工操作。铝散热器也可能相当沉重,并且会显著增加灯泡的重量,从而增加运输成本。最后,铝散热器将需要一个涂漆整理步骤来平滑表面光洁度并赋予消费者所期望的颜色。

[0007] 塑料可以是用于散热器的铝的有吸引力的替代品。塑料是电绝缘的,更适合通过注塑成型重量轻的复杂散热器结构,并且可以自由着色以满足美学或标记要求。塑料还提供集成若干部件的可能性,这可导致灯泡更简单的整体组装。然而,塑料具有非常差的热导率—通常只有约0.2W/mK,这比典型的压铸铝合金(约为200W/mK)低将近两个数量级。因此,

塑料通常不足以满足热管理挑战。

[0008] 填料通常添加到塑料中以制备独特的复合材料。例如,加入增强填料如玻璃纤维以改善塑料的机械性能。类似地石墨、炭黑或其他碳形式,包括甚至碳纳米管在内,最近被添加到塑料中以制造导电的塑料基材料。石墨和金属粉末有时也用于增强热导率,但这通常导致增加的导电性,因为这些性质通常是相伴的。然而,有些陶瓷材料如二氧化硅、氧化铝、氧化锌、氧化镁、氮化铝、氮化硼(六方或立方体形式)等存在与塑料一起制造导热但电绝缘配制剂的机会,因为它们有良好的热导体和电绝缘体。

[0009] 虽然已经提出了氮化硼塑料复合材料,但氮化硼/塑料复合材料具有若干缺点。氮化硼是相对昂贵的材料,其成本比与其复合的并与铝合金相比的塑料树脂高5至40倍。从性能的观点来看,氮化硼/塑料复合材料的面内热导率即使在氮化硼的高负载下,例如在25-60重量%(15-45体积%)以上,也仅为约2-10W/mK。氮化硼也非常惰性,并且不容易被树脂湿润。这导致填料和基质之间的界面不完美和大的热阻,有效地降低了所述复合材料的热导率,从而导致实现所需热导率所需的更高的BN负载。较高的填料负载使得这些复合材料的成本显著提高,使得在热管理应用中具有较低的成本竞争力。填料和树脂之间差的界面也导致所述复合材料的物理性能差。因此,必须解决润湿问题以实现高的热导率和最佳物理性能。

[0010] 然而,重要的是要注意,即使导热塑料的热导率不如金属铝那样高,对于LED灯泡和其它对流限制应用中的热管理应用来说也是足够的。氮化硼/塑料复合材料的固有各向异性也会是一个问题,这可能限制了氮化硼/塑料复合材料在其中穿过平面的热导率对应用至关重要的一些应用中的适用性。

发明内容

[0011] 在一个方面,本发明提供了导热塑料组合物。所述组合物包含聚合物基质和导热填料。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。在一个实施方案中,所述组合物具有约1W/mK或更高的穿过平面的热导率。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与穿过平面的电导率之比。

[0012] 在一个实施方案中,所述导热填料是氮化硼。在一个实施方案中,所述氮化硼可以选自片状氮化硼、氮化硼的附聚物或其组合。在另一个实施方案中,使用填料的组合来提供显示出优异导热性的组合物。在又一个实施方案中,组合物包含功能化添加剂,其提供增加的热导率并允许导热填料的浓度最小化。

[0013] 在一个实施方案中,所述导热填料是石墨。在一个实施方案中,所述石墨可以是剥离的或表面增强的。在另一个实施方案中,使用填料的组合来提供显示出优异导热性的组合物。在又一个实施方案中,组合物包含功能化添加剂,其提供增加的热导率并允许导热填料的浓度最小化。

[0014] 在一个实施方案中,所述导热填料是氮化硼、石墨或其组合。

[0015] 在一个实施方案中,本发明提供了一种填料组合物,其包含氮化硼、金属氧化物和硅烷的共混物。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,所述金属氧化物是氧化锌、氧化镁、二氧化钛、二氧化锆或其两种或更多种的组合。

[0016] 在一个方面,本发明提供了一种填料组合物,其包含氮化硼、金属氧化物和硅烷的共混物。

[0017] 在一个实施方案中,所述氮化硼在所述填料组合物中的存在量为约15重量%至约75重量%;所述金属氧化物的存在量为约5重量%至约80重量%;和所述硅烷的存在量为约0.1重量%至约6重量%。在一个实施方案中,所述氮化硼在所述填料组合物中的存在量为约25重量%至约70重量%;所述金属氧化物的存在量为约15重量%至约75重量%;和所述硅烷的存在量为约0.5重量%至约5重量%。在一个实施方案中,所述氮化硼在所述填料组合物中的存在量为约30重量%至约70重量%;所述金属氧化物的存在量为约20重量%至约50重量%;和所述硅烷的存在量为约1重量%至约3.5重量%。

[0018] 在一个实施方案中,所述氮化硼选自氮化硼颗粒、氮化硼附聚物或其混合物。在一个实施方案中,所述氮化硼包含具有0.3微米至约200微米粒度的小片。在一个实施方案中,所述氮化硼包含具有约5微米至约500微米平均粒度的氮化硼附聚物。在一个实施方案中,所述组合物可包含包括但不限于纳米管或纳米片在内的纳米级的氮化硼材料。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、氧化锆或其两种或更多种的组合。

[0019] 在一个实施方案中,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、硫代羧酸酯硅烷、封端巯基硅烷或其两种或更多种的组合。在一个实施方案中,所述硅烷选自3-辛酰基硫代-1-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更多种的组合。

[0020] 在一个实施方案中,填料组合物还包含选自如下物质的额外的填料组分:玻璃纤维、玻璃薄片,粘土,剥离粘土,碳酸钙,滑石,云母,硅灰石,粘土,剥离粘土,银,氧化铝,氮化铝,金属硫化物例如硫化锌,石墨,铝、铜、青铜或黄铜或其两种或多种的组的金属粉末或薄片,例如铜、铝、氧化锌、二氧化钛、碳、石墨的金属、陶瓷或碳形式的纤维或晶须,或其两种或更多种的组合。在一个实施方案中,所述填料组合物还包含一种或多种纳米级填料,如碳纳米管、石墨烯、氮化硼纳米管、氮化硼纳米片、氧化锌纳米管或其两种或更多种的组合。在一个实施方案中,所述额外的填料组分的存在量为约0.1重量%至约30重量%。

[0021] 在一个实施方案中,所述填料可以包含矿物质,如滑石、云母、碳酸钙、硅灰石或其两种或更多种的组合。这些额外的填料可以用于导热组合物中。此外,这些填料还可以为塑料树脂提供一些增强。例如,硅灰石可以用作玻璃纤维的替代物以获得更高的拉伸强度和弯曲或拉伸模量,并且可以使用滑石来改善塑料配制剂的热变形温度(HDT)。在一个实施方案中,所述额外的填料组分的存在量为约0.1重量%至约30重量%。

[0022] 在一个实施方案中,填料组合物包含约2重量%至约20重量%的量的玻璃纤维或玻璃薄片。

[0023] 在一个实施方案中,所述填料组合物具有用D65光源和2度或10度观察器在L*、a*、b*空间中测量的颜色,其中L*值至少85,a*值在-1.5至1.5之间;和b*值在-3.0至3.0之间。在一个实施方案中,所述填料的颜色使得L*大于90,a*在-1.3和1.3之间,b*在-2.5和2.5之间。在一个实施方案中,所述填料的颜色使得L*大于92,a*在-1.0和1.0之间,b*在-2.0和2.0之间。

[0024] 另一方面,本发明提供了一种导热组合物,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物,并且所述导热组合物具有的面内热导率为约2W/mK或更高,穿过平面的热导率为约0.9W/mK或更高,或二者兼有。

[0025] 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。

[0026] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有的总的导热填料浓度为所述组合物总重量的约58重量%或更低。

[0027] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有的总的导热填料含量为所述组合物的约40体积%(v/v)或更低。

[0028] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有所述组合物的约41重量%或更少的氮化硼浓度;所述组合物的约37重量%或更少;所述组合物的约31重量%或更少;所述组合物的约25重量%或更少;所述组合物的甚至约23重量%或更少。

[0029] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有的总的填料体积分数为总的组合物的约45体积%或更低。

[0030] 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。

[0031] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有20J/m或更大、25J/m或更大、30J/m或更大、甚至35J/m或更大的缺口悬臂梁式冲击值。

[0032] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有7000psi或更大、8000psi或更大、甚至9000psi或更大的拉伸强度值。

[0033] 在一个实施方案中,所述导热组合物具有0.8%或更大、1.0%或更大、甚至1.3%或更大的断裂应变值。

[0034] 另一方面,本发明提供了来自所述导热组合物的成型制品。在又一方面,本发明提供了一种热管理组件,其包含由所述导热组合物形成的成型制品。

[0035] 本发明的组合物即使在昂贵的导热填料如氮化硼相对较低的负荷下,也可以在面内方向、穿过平面方向或两者上表现出良好的热导率。这允许以显著降低的成本生产导热组合物。本发明的组合物还显示出良好的电阻率和介电强度。在一个实施方案中,体积电阻率为至少 10^{12} 欧姆-厘米,表面电阻率至少为 10^{12} 欧姆/平方。在一个实施方案中,介电强度为至少250V/mil(1mil=0.001英寸)。在一个实施方案中,介电强度至少为750V/mil。

[0036] 在另一方面,本发明提供了挤出导热塑料组合物的方法。本发明在一个方面提供了一种系统和方法,其克服了与生产氮化硼/塑料组合物相关的问题。特别地,氮化硼可能难以与塑料复合,并且可能不能很好地分散在塑料基质中。这可导致在挤出机的进料喉中的材料回投并且通过未分散的氮化硼粉末的块堵塞模头出口。本发明提供了可以避免这些问题的挤出机螺杆构型及其使用方法。本发明的挤出机螺杆构型还可以使氮化硼附聚物加工成塑料组合物。常规的螺杆一般造成附聚物破裂或降解。使用本发明的挤出机螺杆,可以使用氮化硼附聚物作为填料,并提供具有各向同性行为(即,良好的面内和穿过平面的电导率)的塑料组合物。

[0037] 在一个实施方案中,本发明包括通过包括铲元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,本发明提供了一种制造导热组合物的方法,包括将聚合物材料引入挤出机中;将导热填料引入挤出机中;形成包含所述聚合物材料和所述导热填料的熔体

共混物,其中所述挤出机包括用于将材料引入挤出机的入口和挤出机螺杆,所述挤出机螺杆包含在所述入口下游的捏合元件部分和在所述捏合元件下游的分式(fractional)混合元件部分。

[0038] 一方面,本发明提供了一种制造导热组合物的方法,包括将聚合物材料引入挤出机中;将导热填料引入挤出机中;形成包含所述聚合物材料和所述导热填料的熔体共混物;和挤出所述熔体以形成挤出物,其中所述挤出机包含用于将材料引入挤出机的入口和挤出机螺杆,所述挤出机螺杆包含位于入口下游的捏合元件部分和位于所述捏合元件下游的分式混合元件、螺杆混合元件、涡轮混合元件、搅拌器元件或其两种或更多种的组合的部分。

[0039] 另一方面,本发明提供了一种导热组合物,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,其中所述组合物具有的面内热导率为约2W/mK或更高,穿过平面的热导率为约0.5W/mK或更高,或二者兼有。

[0040] 在一个方面,本发明提供了一种填料组合物,其包含石墨和滑石的共混物。在一个实施方案中,所述石墨是剥离的或表面增强的。

[0041] 在一个实施方案中,所述填料组合物进一步包含氮化硼。

[0042] 在一个实施方案中,所述填料组合物进一步包含硅烷。在一个实施方案中,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、硫代羧酸酯硅烷、封端巯基硅烷或其两种或更多种的组合。在一个实施方案中,所述硅烷选自3-辛酰基硫代-1-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更多种的组合。在一个实施方案中,所述硅烷选自硫代羧酸酯硅烷、封端巯基硅烷或其组合。

[0043] 在一个实施方案中,所述填料组合物进一步包含金属氧化物。在一个实施方案中,所述金属氧化物选自氧化锌、氧化铝、氮化铝、氧化镁、氧化铍、氧化钛、氧化锆、氧化钇、氧化铪或其两种或更多种的组合。

[0044] 在一个实施方案中,所述填料组合物进一步包含选自如下物质的额外的填料组分:氮化硼,金属氧化物,玻璃纤维,玻璃薄片,粘土,剥离粘土,碳酸钙,云母,硅灰石,氧化铝,氮化铝,铝、铜、青铜或黄铜或其两种或多种的组的金属粉末或薄片,碳、石墨、铝、铜、青铜、黄铜、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氧化铝、氧化锌或其两种或更多种的组的纤维或晶须,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,或其两种或更多种的组合。

附图说明

[0045] 图1是根据本发明的实施方案的适用于加工导热塑料材料的挤出机的示意性侧视图;

[0046] 图2示出了可以在根据本发明的一个实施方案的方法中使用的挤出机螺杆的一个实施方案;

[0047] 图3示出了可以在根据本发明的另一个实施方案的方法中使用的挤出机螺杆的一个实施方案;

[0048] 图4示出了可以在根据本发明的一个实施方案的方法中使用的挤出机螺杆的一个实施方案;

[0049] 图5是根据本发明的实施方案的适用于加工导热塑料材料的挤出机系统的示意性俯视图;和

[0050] 图6是用于处理塑料组合物的常规挤出机螺杆的示意图。

[0051] 所述附图仅仅是本发明的可能实施方案的示例,并不意图限制本发明的范围。本发明的其它方面考虑到以下描述进一步进行说明和理解。

具体实施方式

[0052] 导热塑料组合物

[0053] 导热塑料组合物包含聚合物基质和导热填料。在一个实施方案中,所述导热塑料组合物包含聚合物基质和氮化硼材料。在另一个实施方案中,所述组合物包含多种导热填料。在又一个实施方案中,功能化添加剂与所述导热填料一起使用。

[0054] 聚合物基质

[0055] 所述聚合物基质材料可包括按照特定目的或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/树脂材料可以是热塑性材料。在另一个实施方案中,所述聚合物/树脂材料可以是热固性材料。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),丙烯酸树脂如丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯的聚合物和共聚物,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,聚乙酸乙烯酯,聚砜,聚醚砜,聚醚酰亚胺,聚芳酯,聚酰胺酰亚胺,聚氯乙烯,氯乙烯-乙烯共聚物,氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,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,苯硫醚树脂,聚甲醛,聚酯,聚氯乙烯,偏二氯乙烯/氯乙烯树脂,和乙烯基芳族树脂如聚苯乙烯,聚(乙烯基萘),聚(乙烯基甲苯),聚酰亚胺,聚芳醚醚酮,聚邻苯二甲酰胺,聚醚醚酮,聚芳醚酮,及其两种或更多种的组合。

[0056] 聚合物基质材料的选择可以取决于使用所述导热塑料的应用的特定要求。例如,如抗冲击性、拉伸强度、工作温度、热变形温度、阻透特性等性能都受聚合物基体材料选择的影响。

[0057] 在有些实施方案中,所述聚合物基质材料可以包括一种或多种聚酰胺热塑性聚合物基质。聚酰胺聚合物是在主链中含有酰胺键($-NHCO-$)且能够在低于约300摄氏度的温度下热熔融的聚合物。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)、聚己二酰己二胺(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)、聚己二酰十一烷二胺(尼龙116)、聚十一碳酰胺(尼龙11)、聚十二碳酰胺(尼龙12)、聚对苯二甲酰三甲基己二胺(尼龙TMHT)、聚间苯二甲酰己二胺(尼龙61)、聚对苯二甲酰/间苯二甲酰己二胺(尼龙6T/61)、聚对苯二甲酰壬二胺(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)、聚己二酰间苯二甲胺(尼龙MXD6)、聚十一亚甲基对苯二甲酰胺(尼龙11T)、聚六

氢对苯二甲酰十一碳二胺(尼龙11T(H))及其共聚聚酰胺和混合聚酰胺。其中,对尼龙6、尼龙46、尼龙66、尼龙11、尼龙12、尼龙9T、尼龙MXD6及其共聚聚酰胺和混合聚酰胺在可用性、可操作性等方面是示例性的。

[0058] 应当理解,除了导热填料或硅烷添加剂之外,所述基础聚合物树脂可以进行改性或提供有其它填料或添加剂,以改变其它性能如耐冲击性、UV稳定性、阻燃性等。

[0059] 尽管就用于生产热塑性材料的应用来讨论本发明的方面和实施方案,但是应当理解,本文所讨论和描述的加工方法、导热填料和硅烷添加剂可以容易地转化为使用包括但不限于有机硅、环氧树脂、丙烯酸类、酚醛树脂(phenolics)、酚醛清漆等在内的热固性树脂的应用。

[0060] 导热填料

[0061] 所述导热塑料组合物包含导热填料。应当理解,所述组合物可以包含多种导热填料。在一个实施方案中,所述导热填料可以按照特定目的或应用的需要进行选择。在一个实施方案中,所述导热填料选自氮化硼,二氧化硅,玻璃纤维,金属氧化物如氧化锌,氧化镁、氧化铍、氧化钛、氧化锆、氧化钇等,碳酸钙,滑石,云母,硅灰石,粘土,剥离粘土,氧化铝,氮化铝,石墨,金属粉末,例如铝、铜、青铜、黄铜等,或其两种或更多种的组合。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。

[0062] 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、氮化硼附聚物或其混合物。氮化硼颗粒通常显示小片的形式。在一个实施方案中,氮化硼颗粒可以是粒度为0.3至约200微米,表面积为约0.25至约100m²/g的小片。在一个实施方案中,所述片状氮化硼颗粒具有约0.5至150微米;约1至约100微米,约10至90微米;约20至75微米;甚至约40至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附聚物。所述附聚物可具有约5至约500微米的平均粒度和约0.25至约50m²/g的表面积。在一个实施方案中,所述片状氮化硼颗粒具有约10至400微米;约20至约300微米,约30至200微米;约40至150微米;甚至约50至100微米的粒度。可以使用Horiba LA300粒度分布分析仪来测量粒度,其中待分析的颗粒(例如BN)以调节满足所需透射率的量被引入。可以添加几滴2% Rhodapex CO-436以改善粉末的分散,并且可以在3秒超声处理之后使用激光衍射测量粒度。由测量得到的粒度分布可以基于体积绘制,D90表示第90百分位的分布。

[0063] 在一个实施方案中,所述氮化硼片状填料具有至少20:1;至少30:1;至少40:1;至少50:1;甚至至少100:1的纵横比(其定义为颗粒的最大尺寸与最小尺寸之比)。在另一个实施方案中,所述氮化硼附聚物填料的纵横比不超过5:1、3:1或甚至2:1。合适的氮化硼材料包括由Momentive Performance Materials可得的片状氮化硼和氮化硼附聚物。在一个实施方案中,所述氮化硼包含添加在组合物中的大部分导热填料。在此如同说明书和权利要求中的其它地方,数值可结合形成新的或未公开的范围。

[0064] 在一个实施方案中,所述导热组合物包含石墨。在一个实施方案中,所述石墨是剥离的或表面增强的。所述石墨的表面积等级可用作剥离程度的指标。未剥离的石墨粉通常具有相对低的表面积。例如,来自Asbury的A99石墨粉末等级没有剥离,具有约8m²/g的表面积。相反,同样来自Asbury的等级3806是表面增强或剥离的等级,具有约23m²/g的表面积。基于石墨的表面积和理论晶体密度或真实密度(通常为约2.20-2.25g/cc)和粒度,可以使

用下面的方程式估计石墨薄片的纵横比。

$$[0065] \quad \text{晶体厚度 (I)} = \frac{2}{\rho \times SA}$$

$$[0066] \quad \text{纵横比} = \frac{\text{粒度}}{I}$$

[0067] 在上述方程式中， ρ 是材料的真实或理论密度，SA是表面积。这些性能必须按照这些方程式所必需的适当尺寸进行选择。

[0068] 用于此计算的粒度可以通过各种合适的方法，如激光散射或激光衍射、沉降分析，各种成像方法如光学显微镜或扫描电子显微镜或透射电子显微镜进行测量。使用这些方法中的任何一种通常将提供粒度的分布，其平均值或中值可用于计算所述薄片的平均纵横比。在使用激光散射或激光衍射时，可以在计算中使用“D50”或在第50百分比处的尺寸。

[0069] 上面所示的分析假定所述薄片是平滑的小片，平均粒度代表粉末中典型晶体或薄片的直径。

[0070] A99石墨等级具有22微米的平均粒度，3806等级具有19微米的平均粒度。基于上述引用的表面积和上述纵横比分析，可以估计这两个等级的纵横比分别为约200和500。

[0071] 在一个实施方案中，所述石墨的纵横比为至少20；至少50；至少500或甚至高达5000。

[0072] 在一个实施方案中，所述导热组合物包含石墨和氮化硼。

[0073] 本发明的组合物可显示出优异的穿过平面的组合物，而无需如美国专利号7,723,419要求添加额外的添加剂，例如膨胀的或碳纤维石墨。在一个实施方案中，所述组合物可以主要由氮化硼填料组成。在另一个实施方案中，所述组合物基本上不含膨胀石墨或其它碳基填料。

[0074] 在一个实施方案中，所述填料具有材料理论密度的约35%或更小；材料理论密度的约33%或更小；材料理论密度的甚至约30%或更小的振实密度。在一个实施方案中，所述填料包含具有约0.3g/cc至约0.8g/cc；约0.4g/cc至约0.7g/cc；甚至0.45g/cc至0.7g/cc的粉末振实密度的氮化硼附聚物。在另一个实施方案中，所述填料包含具有0.2g/cc至0.7g/cc的粉末振实密度的氮化硼小片。在此如同说明书和权利要求中的其它地方，数值可结合形成新的或未公开的范围。

[0075] 在一个实施方案中，所述组合物包含玻璃纤维、玻璃薄片、粘土、剥离粘土或其它高纵横比纤维、棒或薄片中的一种或多种作为导热填料组分。在一个实施方案中，所述玻璃纤维具有至少为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，所述玻璃薄片具有至少40；至少50；至少60的纵横比。在此如同说明书和权利要求中的其它地方，数值可结合形成新的和未公开的范围。

[0076] 添加剂

[0077] 在一个实施方案中，所述导热组合物包含功能化添加剂，例如硅烷添加剂。在一个实施方案中，所述硅烷添加剂选自烷基丙烯酰氧基硅烷、乙烯基硅烷、卤代硅烷（例如氯代硅烷）、巯基硅烷、封端巯基硅烷、硫代羧酸酯硅烷或其两种或更多种的组合。在一个实施方案中，所述导热组合物可包含约1至约5重量%的硅烷；约1.5至约4重量%；甚至约2.7至约3.7重量%的填料。

[0078] 在一个实施方案中,硅烷可以由 $Y-R^1-Si(R^2)_n(R^3)_{3-n}$ 表示,其中Y表示 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 $R^1(Y-R^1)$ 共同表示乙烯基、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、任选地取代的缩水甘油基、环氧丙氧基,任选地取代的乙烯基、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-)、任选地取代的甲基丙烯酰基、任选地取代的环氧基、任选地取代的卤化磷基团、任选地取代的卤化铵基团或任选地取代的丙烯酰基; R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地表示氢原子或 C_{1-6} 烷基; R^6 和 R^9 独立地表示 C_{2-6} 亚烷基; R^1 是单键、亚烷基或亚苯基;或 R^1 与Y($Y-R^1$)共同表示乙烯基;每个 R^2 独立地表示烷基或苯基;每个 R^3 独立地表示羟基或烷氧基;且n是0-2的整数)。

[0079] 合适的乙烯基硅烷包括具有下式的那些: $R^{12}SiR^{13}_nY_{(3-n)}$,其中 R^{12} 是烯属不饱和烃基、炔氧基、或(甲基)丙烯酰氧基烷基, R^{13} 是脂族饱和烃基,Y独立地是可水解的有机基团,且n是0、1或2。在一个实施方案中,Y为具有1至6个碳原子的烷基的烷氧基,如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。在一个实施方案中, R^{12} 可选自乙烯基、烯丙基、异戊二烯基、丁烯基、环己基或 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基;Y可以选自甲氧基、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;和 R^{13} ,如果存在,可以选自甲基、乙基、丙基、癸基或苯基。

[0080] 在一个实施方案中,硅烷是式 $CH_2=CHSi(OA)_3$ (2)的化合物,其中A是具有1至8个碳原子的烃基,在一个实施方案中,为1至4个碳原子。

[0081] 在一个实施方案中,硅烷选自辛酰硫代-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,或其两种或更多种的组合。合适的硅烷的实例包括但不限于可从Momentive Performance Materials获得并以商品名NXT出售的那些。NXT是硫代羧酸酯硅烷和更广义种类的封端巯基硅烷的实例。合适的硅烷还包括美国专利号6,608,125、7,078,551、7,074,876和7,301,042中描述的那些。

[0082] 所述硅烷添加剂可以在组合物的加工中的任何点加入。在一个实施方案中,所述硅烷添加剂可以在挤出工艺过程中在挤出工艺中的任何点原位加入。在另一个实施方案中,在引入挤出机或其它加工设备之前,将硅烷加入到填料或填料组合物中。

[0083] 除了硅烷之外,可以加入各种其它种类的功能化添加剂以改善填料和树脂基质之间的界面。功能化添加剂的其它实例包括有机金属化合物如钛酸酯和锆酸酯(Kenrich的Ken-react)、铝酸酯、超分散剂(Lubrizol的Solspense)、马来酸化的低聚物如马来酸化聚丁二烯树脂或苯乙烯马来酸酐共聚物(Cray Valley)、脂肪酸或蜡及其衍生物,以及离子或非离子表面活性剂。这些功能化添加剂可以以填料的1重量%至约15重量%;或约3-12重量%;甚至填料的约5至10重量%使用。

[0084] 在一个实施方案中,所述填料如氮化硼和金属氧化物以及硅烷添加剂可以在混合进树脂组合物时作为单独的组分加入。可以包括在所述导热组合物中的每种组分的量在本文中进一步描述。

[0085] 填料组合物

[0086] 在其它实施方案中,所述填料组分可以作为包含一种或多种各自填料组分的填料组合物的一部分加入。在一个方面,所述填料作为氮化硼、硅烷和任选的一种或多种其它填料的共混物提供。

[0087] 在一个实施方案中,所述填料作为氮化硼材料和硅烷的共混物提供。所述氮化硼和硅烷可以是上述那些中任一种。可以通过将硅烷与氮化硼材料混合用硅烷处理氮化硼。硅烷的浓度可以为氮化硼的约0.1重量%至约6重量%;约0.5重量%至约5重量%;约1重量%至约4重量%;甚至约2重量%至约3重量%。

[0088] 在一个实施方案中,所述导热填料作为氮化硼、金属氧化物、硅烷添加剂和任选的其它填料的共混物或复合物提供。在一个实施方案中,所述导热填料组合物包含包含如下物质的共混组合物:氮化硼,存在量为约20重量%至约70重量%;金属氧化物,存在量为约5重量%至约75重量%;和硅烷添加剂,存在量为约0.1重量%至约6重量%。在一个实施方案中,所述导热填料组合物包含包含如下物质的共混组合物:氮化硼,存在量为约5重量%至约60重量%;金属氧化物,存在量为约15重量%至约60重量%;和硅烷添加剂,存在量为约0.5重量%至约5重量%。在一个实施方案中,所述导热填料组合物包含包含如下物质的共混组合物:氮化硼,存在量为约30重量%至约50重量%;金属氧化物,存在量为约20重量%至约50重量%;和硅烷添加剂,存在量为约1重量%至约3.5重量%。在一个实施方案中,所述导热填料组合物包含包含如下物质的共混组合物:氮化硼,存在量为约35重量%至约45重量%;金属氧化物,存在量为约30重量%至约40重量%;和硅烷添加剂,存在量为约1.5重量%至约2.5重量%。在一个实施方案中,所述导热填料包含包含如下物质的共混组合物:氮化硼,存在量为约5重量%至约40重量%;金属氧化物,存在量为约5重量%至约50重量%;和硅烷添加剂,存在量为约1重量%至约4重量%。在此如同说明书和权利要求中的其它地方,数值可结合形成新的和未公开的范围。

[0089] 在一个实施方案中,所述导热填料作为氮化硼和滑石的共混物提供。在另一个实施方案中,所述导热填料作为氮化硼、滑石和硅烷的共混物提供。所述氮化硼、滑石和硅烷可以是本文所描述的那些中任一种。

[0090] 在一个实施方案中,所述导热填料作为石墨和滑石的共混物提供。在另一个实施方案中,所述导热填料作为石墨、滑石和硅烷的共混物提供。在一个实施方案中,所述填料可进一步包含石墨粉末。所述石墨粉末可以是天然石墨薄片或合成石墨。所述石墨薄片也可以任选地剥离或表面增强。所述石墨、滑石和硅烷可以是本文所描述的那些中任一种。

[0091] 在一个实施方案中,所述导热填料作为氮化硼和石墨的共混物提供。

[0092] 在一个实施方案中,所述导热填料作为(a)氮化硼、石墨或其组合和(b)选自滑石、云母、碳酸钙、硅灰石或其两种或更多种的组合的矿物质的共混物提供。在一个实施方案中,所述导热填料进一步包含(c)硅烷。所述氮化硼、石墨、矿物质和硅烷可以是本文所描述的那些中任一种。

[0093] 在一个实施方案中,所述滑石可以具有至少20的纵横比。所选择的滑石等级可以是微晶级或宏晶级。Mistron 400C是微晶级,而Luzenac等级是宏晶级,如制造商表征的。根据制造商的估计,微晶滑石等级具有较低的纵横比,通常为约10至20。Luzenac 8230估计约为25的纵横比,而Luzenac HAR T84的纵横比估计约为150。

[0094] 在一个实施方案中,氮化硼、石墨或其组合可以以高达40重量%,高达约50重量%,高达约60重量%,高达约70重量%,高达约80重量%,高达约85重量%,高达约90重量%,高达约95重量%,高达约98重量%,甚至高达约99重量%的量提供。在一个实施方案中,所述氮化硼或石墨可以以约5重量%至约40重量%;约5重量%至约50重量%;约5重

量%至约60重量%；约5重量%至约70重量%；约5重量%至约80重量%；约5重量%至约85重量%；约5重量%至约90重量%；约5重量%至约95重量%；或约5重量%至约95重量%的量提供。

[0095] 在一个实施方案中，滑石可以以高达约60重量%，高达约70重量%；高达约80重量%，高达约85重量%，高达约90重量%，甚至高达约95重量%的量提供。在一个实施方案中，所述滑石可以以约5重量%至约60重量%；约5重量%至约65重量%；约5重量%至约70重量%；约5重量%至约75重量%；约5重量%至约80重量%；约5重量%至约85重量%；约5重量%至约90重量%；约5重量%至约95重量%的量提供。

[0096] 在一个实施方案中，可以通过将硅烷与氮化硼材料混合用硅烷处理氮化硼。硅烷的浓度可以为氮化硼的约0.1重量%至约6重量%；约0.5重量%至约5重量%；约1重量%至约4重量%；甚至约2重量%至约3重量%。

[0097] 在一个实施方案中，所述导热填料进一步包含硅灰石。在一个实施方案中，所述硅灰石可以以高达约30重量%或约60重量%的量提供。在一个实施方案中，硅灰石可以以约0至约60重量%，约0.1重量%至约60重量%；约1重量%至约60重量%；约2重量%至约60重量%；和约5重量%至约60重量%的量提供。在一个实施方案中，硅灰石可以以约0至约30重量%，约0.1重量%至约30重量%；约1重量%至约30重量%；约2重量%至约30重量%；和约5重量%至约30重量%的量提供。

[0098] 在一个实施方案中，所述导热填料进一步包含选自如下物质的额外的填料组分：玻璃纤维，玻璃薄片，粘土，剥离粘土，碳酸钙，云母，硅灰石，粘土，剥离粘土，氧化铝，氮化铝，铝、铜、青铜或黄铜或其两种或多种的组合的金属粉末或薄片，碳、石墨、铝、铜、青铜、黄铜、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氧化铝、氧化锌或其两种或更多种的组合的纤维或晶须，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，或其两种或更多种的组合。

[0099] 在一个实施方案中，所述额外的填料组分可以以高达约30重量%或约60重量%的量提供。在一个实施方案中，硅灰石可以以约0至约60重量%，约0.1重量%至约60重量%；约1重量%至约60重量%；约2重量%至约60重量%；和约5重量%至约60重量%的量提供。在一个实施方案中，硅灰石可以以约0至约30重量%，约0.1重量%至约30重量%；约1重量%至约30重量%；约2重量%至约30重量%；和约5重量%至约30重量%的量提供。

[0100] 共混的填料组合物可以任选地包括其它填料组分，包括但不限于玻璃纤维，玻璃薄片，粘土，剥离粘土或其它高纵横比的纤维、棒或薄片，碳酸钙，氧化锌，氧化钇，氧化镁，二氧化钛，碳酸钙，滑石，云母，硅灰石，氧化铝，氮化铝，石墨，金属例如铝、铜、青铜、黄铜等的粉末，碳、石墨、碳化硅、氮化硅、氧化铝、氮化铝、氧化锌的纤维或晶须，纳米级纤维如碳纳米管、石墨烯、氮化硼纳米管、氮化硼纳米片、氧化锌纳米管等，或其两种或更多种的组合。所述额外的填料组分在共混的填料中可以以约0至约30重量%，约0.1重量%至约30重量%，约1重量%至约25重量%，约5重量%至约20重量%，甚至约10至约15重量%的量存在。

[0101] 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薄片。如本文所用，“玻璃纤维”也可以指并将包括玻璃薄片。

[0102] 所述复合物或共混的填料组合物可以通过混合填料组合物中的各种组分的任何合适的方法来制备。在一个实施方案中，将氮化硼、金属氧化物和任选的额外的填料在共混

器中混合在一起,并将硅烷添加剂引入所述共混器中。所述复合物或共混的填料组合物可以是各组分材料基本均匀的混合物或共混物。例如,这些共混物可以在v-共混器中进行,其中条件是将液体引入所述共混器中。可以选择各种类型的增强棒用于v-共混器以最佳地混合各种填料。所述共混器可以作为简单的滚筒操作,而不需要在整个或部分共混循环中操作增强棒来保持易碎填料如氮化硼附聚物、陶瓷或玻璃纤维等的完整性。其它合适的实例可以是带式共混器、桨式共混器、滚筒机等。

[0103] 氮化硼和硅烷(和任选的其它填料,例如金属氧化物)的共混物可以在引入树脂组合物中之前进行处理以将硅烷共价结合到填料上。这可以通过使氮化硼与硅烷的共混物经受水解硅烷并使水解的硅烷与填料表面反应的条件来实现。在一个实施方案中,处理所述共混的填料可以通过将材料暴露于湿气和热来进行。虽然不受任何具体理论的束缚,但是热处理包含氮化硼和硅烷的共混物的填料可以使硅烷在填料上缩合,并使硅烷与填料表面发生化学反应和结合。发明人已经发现,在在树脂组合物中使用前热处理所述共混的填料组合物可以提高所述组合物的热导率。虽然在能够将硅烷与填料结合的树脂组合物的加工过程中,所述共混的填料可以暴露于温度,但是未与填料结合的硅烷材料在高的加工温度下可能会蒸发。

[0104] 在一个实施方案中,氮化硼和硅烷的共混物可以通过在对流烘箱中在50℃加热72小时来进行处理。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℃下热处理4小时。在一个实施方案中,在80℃下热处理2小时。在一个实施方案中,热处理在受控的水分条件下进行。在一个实施方案中,热处理在50℃和50%相对湿度下进行24小时。

[0105] 所述填料组合物可以具有按照用于特定目的或预期应用所需的颜色。在一个实施方案中,所述填料组合物外观为白色的。如本文所用,当具有使用D65光源和2度或10度观察器在L*、a*、b*空间中测量的颜色时,所述填料组合物被认为是“白色”的,其中L*大于90,a*在-1.3至1.3之间,和b*在-2.5至2.5之间。在一个实施方案中,所述填料的颜色使得L*大于92,a*在-1.0至1.0之间,b*在-2.0至2.0之间。取决于最终的树脂产品的应用,可以提供其它颜色。在一个实施方案中,所述填料组合物具有至少85的L*值,a*值在-1.5至1.5之间,和b*值在-3.0至3.0之间。颜色可以通过任何合适的方法测量。在一个实施方案中,颜色用Minolta分光光度计模型CM2002进行测量。将粉末放置在足够大的干净的石英烧杯中以覆盖源和检测器并放置在仪器上用于测量。仪器使用标准的D65光源,并用2°或10°观察器进行测量。

[0106] 导热树脂组合物

[0107] 所述导热塑料组合物可包含约20至约80重量%的聚合物基质,约30至约70重量%的聚合物基质,约35至约65重量%的聚合物基质,甚至约为约42-约58重量%的聚合物基质,和约20至约80重量%的导热填料,约25至约65重量%的导热填料,约30至约58重量%的导热填料,甚至约35至约55重量%的导热填料。在一个实施方案中,导热填料的总浓度为约60重量%或更少;约55重量%或更少;甚至约50重量%或更少。组合物中聚合物基质的体积百分数(v/v)可以在20%至约90%,30%至约80%,40%至约70%,甚至35%至约65%的范围内;并且导热填料的体积可以在10%至约80%,15%至约65%,20%至约50%,甚至25%至约45%的范围内。穿过平面的热导率使用利用基于所述组合物的理论比热容(C_p)值的激

光闪光法 (ASTM E1461) 在远离模塑浇口方向的ASTM标准狗骨 (dog-bone) 的标签部分的中心进行测量。面内热导率通过构造来自与所述穿过平面测量方法相同位置的层压样品进行测量, 其中所述层压样品构造成可以在流动方向上或垂直于流动方向上测量狗骨样品的平面中的热导率。分别根据ASTM标准D638和D256, 在Instron UTM上测量拉伸性能和在TMI冲击试验机上测量冲击强度。对于实验室规模的实验, 配混在Brabender Plasticorder分批混合器中进行。将所述配混的样品压缩模塑为 $<0.4\text{mm}$, 使用特殊样品保持器和面内掩模 (Netzsch Instruments), 使用改进的激光闪光法测量面内热导率。对于给定的组合物, 测量面内热导率的两种方法都产生相当的结果。

[0108] 在一个实施方案中, 所述组合物包含约20重量%至约60重量%, 约25重量%至约50重量%, 甚至约30重量%至约42重量%的量的氮化硼。在一个实施方案中, 所述导热组合物包含约30至约40重量%的氮化硼。在一个实施方案中, 所述氮化硼填料包含氮化硼附聚物。在一个实施方案中, 所述氮化硼填料包含氮化硼小片。在一个实施方案中, 所述组合物包含26.2重量%的片状BN、13.4重量%的氧化锌和15.4重量%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20重量%的BN和30重量%的玻璃纤维。在一个实施方案中, 所述组合物包含24重量%的BN和30重量%的玻璃纤维。在一个实施方案中, 所述组合物包含35重量%的BN和20重量%的玻璃纤维。在一个实施方案中, 所述组合物包含31.2重量%的BN、19.4重量%的ZnO和2.3重量%的GF。在一个实施方案中, 所述组合物包含20重量%的BN和50重量%的ZnO。在此如同说明书和权利要求中的其它地方, 数值可结合形成新的和未公开的范围。

[0109] 在一个实施方案中, 所述导热塑料组合物包含氮化硼、金属氧化物如氧化锌等、硅烷、氧化镁和任选的玻璃纤维或玻璃薄片作为导热填料。在一个实施方案中, 所述组合物包含约30至约40重量%的氮化硼、约5至约20重量%的金属氧化物氧化锌、约0.1重量%至约5重量%的硅烷和0至约10重量%的玻璃纤维或玻璃薄片。所述导热塑料组合物中的填料组分例如氮化硼、金属氧化物、硅烷、玻璃纤维等的量是指最终塑料组合物的量, 不考虑填料组分是单独添加或作为共混的填料组合物的一部分添加。

[0110] 所述导热组合物可表现出优异的热导率。在一个实施方案中, 所述导热组合物的面内热导率为约 2W/mK 或更大; 约 3.5W/mK 或更大; 约 5W/mK 或更大; 甚至约 10W/mK 或更大。在一个实施方案中, 所述导热组合物包含氮化硼附聚物并且具有约 0.8W/mK 或更大, 约 0.9W/mK 或更大, 约 1.0W/mK 或更大, 1.3W/mK 或更大, 甚至约 1.5W/mK 或更大的穿过平面的热导率。在一个实施方案中, 所述导热组合物具有的面内热导率与穿过平面的热导率之比为约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。

[0111] 所述组合物的密度可以按照特定目的或预期用途的需要进行调整。在一个实施方案中, 所述组合物具有约 1.7g/cm^3 或更小的密度。

[0112] 挤出机螺杆和挤出导热塑料的方法

[0113] 导热组合物和由这些组合物形成的制品可以使用混合、共混和配混技术例如挤出配混法制备。塑料材料的挤出配混通常采用挤出机螺杆来共混聚合物组合物并将材料输送到模头。螺杆可以包括但不限于单螺杆或双螺杆。双螺杆可以包含同向旋转双螺杆、反向旋转双螺杆、同向旋转相互啮合的双螺杆等。在一个实施例, 所述挤出配混法可以使用双螺杆配混挤出机。

[0114] 图1是适合根据本发明的方面使用的挤出机系统100的示意图。挤出机100包括限定空腔112的壳体110,在其中将聚合材料和填料引入、配混或共混到熔体中并进行输送。所述挤出机包括位于入口或进料喉部122上方的料斗120。所述聚合物材料通常通过料斗120引入挤出机。如本文进一步详细讨论的,包括氮化硼的填料可以通过料斗120引入挤出机。所述挤出机包括用于输送和共混所述聚合材料的螺杆130。本文进一步更详细描述螺杆各方面。挤出机可以包括其他组件,包括通风口如大气通风口140和真空通风口150,以释放在加工过程中挤出机腔中积聚的压力,或者在将材料引入模具或模头如线模头或异型体中之前重新加压该系统。挤出机还可包括根据需要以在料斗120的下游位置将材料引入挤出机中的其它进口或侧进料器。螺杆将聚合物材料通过挤出机输送到出口160,在此所述聚合物材料离开挤出机并被引入模腔170以形成所需形状的塑料制品。在一个实施方案中,所述配混的塑料通过线模头离开挤出机,以形成例如直径约1mm至约5mm的连续线,然后将其进料到造粒机中以形成小球。在二次操作中,如注射模塑或压缩模塑,所述小球可以形成为最终期望的形状。

[0115] 已经发现,使用简单地包含输送元件和捏合元件的常规通用螺杆构造将氮化硼配混到塑料组合中导致氮化硼填料在聚合物基质中分散不足,在进料喉处的材料回投、冲击和模头出口堵塞,特别是在较高的填料负荷下。

[0116] 在一个实施方案中,用于配混包含氮化硼的导热塑料组合物的螺杆构型在将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,所述氮化硼填料可以与聚合物材料一起引入挤出机中,并且所述挤出机螺杆配置成使其包含邻近入口或在入口附近的铲元件(例如,在图1的挤出机的料斗120和进料喉122附近)。在一个实施方案中,所述挤出机可以包含侧进料器,在侧进料器中具有单独螺杆,用于将材料输送到主挤出机主体中。在一个实施方案中,所述侧进料器螺杆包含用于将氮化硼材料输送到主挤出机中的聚合物混合物中的铲元件。在另一个实施方案中,螺杆构型还包含一对分式叶片混合元件(FME)、搅拌器元件、螺杆混合元件、涡轮混合元件或其两种或更多种的组合,以便于将填料分散到聚合物混合物中。在一个实施方案中,所述螺杆包含一对或多对正向和反向FME。在另一个实施方案中,所述螺杆包含搅拌器元件。合适的螺杆元件由Steer America可得。

[0117] 图2示出了用于配混包含氮化硼填料的导热塑料组合物的螺杆构型的一个实施方案。在图2中,氮化硼填料通过入口122引入挤出机中。螺杆200包含在入口122处或附近位置的铲元件210,并且铲元件部分在入口的下游延伸。所述螺杆包含在铲元件的下游的输送元件212部分,以沿挤出机输送材料。提供捏合元件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片混合元件216部分。如图2所示,分式叶片混合元件216包括具有正向分式混合元件的部分216a和包含反向分式混合元件的部分216b。当捏合元件214适合于熔融塑料时,捏合部分可能不能充分地将填料分散到整个聚合物熔体中。已经发现分式混合元件216有助于帮助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邻近FME216的中性捏合块218部分。所述中性捏合块可进一步促进分散并且可以增加熔体在FME块处的停留时间,以确保材料的良好分散。

[0118] 在一个实施例中,螺杆的捏合元件部分可以是螺杆元件的长度的约10%至约20%;螺杆长度的约12%至约18%;甚至螺杆长度的约13%至约16%。

[0119] 图3-5示出了在处理导热塑料组合中使用的挤出机系统的其它实施方案。如图3

所示,所述系统包括螺杆构型300。所述系统和螺杆构型适合于制造其中填料在与将聚合物材料引入挤出机的位置分开的位置和下游引入的材料的方法。如图3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。分式混合元件部分包含具有正向分式混合元件的部分316a和反向分式混合元件的部分316b。螺杆300包含螺杆混合元件318和与分式混合元件316相邻和下游的涡轮混合元件320。所述挤出机系统包含用于将导热填料引入挤出机的侧进料器180(图5)。

[0120] 图4示出了用于本发明各方面的螺杆构型的另一实施方案。螺杆350包括输送元件352、356和358与捏合元件356。图4中的螺杆包括搅拌器元件360,而不是在图3的螺杆300中包括的分式混合元件。申请人已经发现,搅拌器元件可以提供填料与聚合物材料的良好混合,使得填料在聚合物基质内良好分散,而不降解氮化硼附聚物。螺杆350进一步包括螺杆混合元件362和涡轮元件364。

[0121] 应当理解,合适的螺杆不限于图2-4的实施方案,并且可以切换各种螺杆元件。例如,在一个实施方案中,可以提供类似于图2的螺杆,但是分式混合元件可以用搅拌器元件代替。此外,在这些构型中使用的铲元件可以具有单个叶片或者可以是双叶片的。FME可以由其他等效元件替代,使该元件的峰值剪切最小化并提供跨越该元件的相对均匀的剪切。FME可以有四个叶片,但可能有三个叶片,或五个或更多叶片。当加工片状氮化硼等级(其中不关心团聚体分解)时,可通过在FME的上游或下游加入分式捏合块(FKB)进一步改善分散。还可以通过添加多个FME或多组FME、SME和TME来改进分散。

[0122] 如图5所示,侧进料器位于料斗120和入口122的下游以及捏合元件312的下游。所述侧进料器包含用于将材料引入挤出机壳体112的进料口184。侧进料器可包括用于通过进料口184将填料输送到挤出机中的螺杆元件182。侧进料器螺杆182包含用于将导热填料输送到主挤出机主体中的铲元件。(我们浏览下面的图5-180和182吗?)

[0123] 在一个实施方案中,使用例如图3-5所示的挤出机系统用于加工包含氮化硼附聚物的组合物。已经发现,使氮化硼附聚物经历用于熔融和捏合聚合物的捏合元件会导致附聚物分解,这会降低或破坏这些材料的各向同性行为。在某些应用中,可能期望模塑品在面内和在穿过平面的方向上均表现出良好的热导率。图3和图4的挤出机系统允许通过捏合元件的作用形成聚合物熔体。然后将氮化硼附聚物引入并分散到聚合物熔体中,而无需经受在捏合部分中形成熔体所需的力。这允许氮化硼附聚物作为附聚物保持,以提供良好的面内和穿过平面的热导率的组合物。

[0124] 挤出机螺杆的速度可以按照特定目的或预期用途的需要进行选择。螺杆速度可用于控制材料通过挤出机输送的速度、塑料和填料经受的剪切速率和剪切应力的程度,并可影响材料的混合。已经发现,通过使用根据本发明的各方面和实施方案的螺杆构型加工氮化硼附聚物,即使在高的螺杆速度下也可获得具有高的穿过平面的热导率的塑料组合物。在实施方案中,40mm的双螺杆挤出机上的螺杆速度可为约100RPM至约1,000RPM;约150RPM至约800RPM;约200RPM至约600RPM;甚至约300RPM至约500RPM。在一个实施方案中,螺杆速度为约100RPM至约500RPM。在另一个实施方案中,螺杆速度为约100RPM至约450RPM。在又一个实施方案中,螺杆速度为约100RPM、约150RPM、约400RPM、约500RPM、甚至约800RPM。基于螺杆边缘处的尖端速度,螺杆速度可以根据其它挤出机尺寸调整。在此如同说明书和权利要求中的其它地方,范围可结合形成新的和未公开的范围。当使用片状氮化硼等级时,上述

实施方案还能够实现良好的分散性和高的面内热导率。在具有多种导热或增强填料的配制剂中,上述实施方案可保持易碎填料如陶瓷或玻璃纤维的形状。

[0125] 除了上述挤出螺杆构型的细节之外,挤出机的其它特性可在用于商业上可行的产品实现必需的最终产品性能或加工生产能力方面发挥作用。两个这样的关键因素是直径比和筒体与螺杆之间的公差。称为 D_o/D_i 的直径比是螺杆的外径与内径之比,决定了挤出机中可用于处理材料的自由体积。直径比越高,挤出机中可用的自由体积越多,这意味着来自设备的更高的产量。高产量使加工成本最小化,这对于制造具有成本效益的商业产品是重要的。螺杆对筒体的公差决定了在挤出机中经受高剪切环境的材料分数。公差越紧密(越小),在过程中经受高剪切的材料分数越低。

[0126] 在一个实施方案中,挤出在Steer 0Omega系列40mm挤出机中进行。0Omega系列具有的 D_o/D_i 比为1.71,明显高于工业中常用的1.49或1.55比率。与具有1.49或1.55的比率的相似尺寸的设备相比,1.71的比率使加工速度更快,产量更高。0Omega系列的螺杆和筒体之间还具有非常紧密的公差。在40mm的筒体上,螺杆外径为39.7mm,这表示在筒体和螺杆之间的每一侧上间隙为0.15mm,比通常使用的0.3-0.5mm公差显著更紧密。这种紧密的公差确保了材料中只有可忽略的部分(如果有的话)经受挤出机中最高的剪切速率区域,其为螺杆和筒体之间的间隙。

[0127] 挤出工艺的温度可以基于被加工的聚合物材料和填料进行选择。

[0128] 制品

[0129] 所述热塑性组合物和制备这种组合物的方法可以用于形成可用于各种应用的模塑制品。所述制品可以按照特定目的或预期用途的需要成型为各种形式。在一个实施方案中,所述制品可以形成用于各种应用中热管理的散热器结构的一部分,所述多个应用包括照明组件、电池系统、传感器和电子部件、便携式电子设备如智能电话、MP3播放器、移动电话、计算机、电视机等。

[0130] 虽然已经关于详细描述和各种实施方案描述了本发明技术的各方面,但是参考以下实施例可以进一步理解本发明的其它方面。这些实施例仅用于进一步说明本发明可能的实施方案的目的,并不意图限制本发明或所附权利要求书的范围。

[0131] 实施例

[0132] 塑料组合物,包含Momentive BN粉末等级和塑料材料如聚碳酸酯(PC-Sabic Lexan HF1110)或尼龙(PA6-Chemlon 212或212H,PA66-Chemlon 100,来自Teknor Apex),在位于俄亥俄州Uniontown的Steer America应用开发中心Steer挤出机上,在具有L/D约为40-50的20mm和40mm的双螺杆挤出机上进行配混。样品在Van Dorn 55-ton注射模塑设备上注射模塑,制成ASTM标准的狗骨(1/8"厚)以测试热导率和拉伸性能,并制成棒以评估材料的冲击强度。

[0133] 包含热塑性树脂和各种导热填料的导热组合物在双螺杆挤出机(直径为20mm或40mm)中配混,并在1英寸/秒下使用搭接浇口注射模塑ASTM标准狗骨。穿过平面的热导率使用利用基于所述组合物的理论比热容(C_p)值的激光闪光法(ASTM E1461)在远离模塑浇口方向的ASTM标准狗骨的标签部分的中心进行测量。面内热导率通过构造来自与所述穿过平面测量方法相同位置的层压样品进行测量,其中所述层压样品构造成可以在流动方向上或垂直于流动方向上测量狗骨样品的平面中的热导率。分别根据ASTM标准D638和D256,在

Instron UTM上测量拉伸性能和在TMI冲击试验机上测量冲击强度。对于实验室规模的实验,配混在Brabender Plasticorder分批混合器中进行。将所述配混的样品压缩模塑为<0.4mm,使用特殊样品保持器和面内掩模(Netzsch Instruments),使用改进的激光闪光法测量面内热导率。

[0134] 注射模塑的狗骨样品使用图2-4和6的挤出机螺杆制备。图2-4的螺杆构型示出了本发明的实施方案并已经进行描述。图6的螺杆配置400表示用于挤出塑料材料的常规螺杆构型,并且包括多个输送元件410和捏合块部分420以提供聚合物熔体。使用图2和图5的螺杆制备的样品在入口122处引入聚合物材料和氮化硼填料。在图3和4中的184处用于将填料引入挤出机的侧进料器包括包含铲元件的螺杆。在这些实施例中,图2-4的螺杆构型分别被称为构型1、2和3,并且图6的螺杆构型是标识为C1的比较螺杆。使用螺杆C1制备比较例1-5(比较例1-5)。实施例1-17是说明根据本发明的方面和实施方案的非限制性实施方案的实施例。

[0135] 实施例1-3

[0136] 使用表1所示的螺杆构型和条件制备包含氮化硼附聚物的导热聚碳酸酯组合物。

[0137] 表1

[0138]

实施例	挤出机尺寸	螺杆构型	RPM	目标重量%	实际重量%	D90 (微米)	穿过平面 TC (W/mK)
比较例 1	20 mm	C1	500	40%	43.7%	N/A	0.75
比较例 2	20 mm	C1	400	50%	52.6%	N/A	1.11
实施例 1	20 mm	2	800	40%	41.1%	138	1.01
实施例 2	20 mm	2	800	50%	50.3%	152	1.52
比较例 3	40 mm	C1	100-450	45%	45.2%	28	0.88
实施例 3	40 mm	2	100-500	45%	44.9%	50	1.08

[0139] 如表1所示,使用根据本发明技术的各方面的螺杆构型产生比用常规螺杆生产的那些具有显着更高的穿过平面的热导率的组合物。如表1所示,使用根据本技术的各方面的螺杆,任何地方穿过平面的热导率均从约17%增至约36%。D90数据显示,使用根据本技术各方面的挤出机螺杆允许更大保留附聚物尺寸,这可有助于组合物中更大的穿过平面的热导率。

[0140] 实施例4-6

[0141] 根据表2所示的组合物制备包含尼龙树脂和氮化硼填料的导热组合物。

[0142] 表2

[0143]

实施例	树脂	螺杆构型	RPM	目标重量%	实际重量%	D90 (微米)	穿过平面的 TC (W/mK)
比较例 4	PA66	C1	100	45%	43.6%	21	1.02
实施例 4	PA66	2	100	45%	42.1%	38	1.33
比较例 5	PA6	C1	100	45%	45.6%	21	0.87
实施例 5	PA6	2	150	45%	43.9%	20	1.17

[0144] 如表2所示,使用根据本发明各方面的挤出机螺杆提供了具有更高的穿过平面的热导率的组合物。

[0145] 还评估了各种组合物的面内热导率。表3示出了比较例3-5和实施例3-5的面内热导率、穿过平面的热导率、面内热导率与穿过平面的热导率之比。

[0146] 表3

[0147]

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

[0148] 如表3所示,使用根据本发明技术各方面的挤出机螺杆形成的组合物表现出与使用常规挤出机螺杆制备的那些相当的面内热导率,但具有较高的穿过平面的热导率和较低的面内与穿过平面的热导率之比。

[0149] 实施例7-16

[0150] 制备下表4中的实施例7-16,使用Brabender Plasti-corder分批混合器将其配混成尼龙5树脂。将配混的样品压缩模塑为薄膜(约0.3mm厚),并用使用面内样品掩模(Netzsch Instruments)的改进的激光闪光法测量面内热导率。

[0151] 表4

[0152]

实施例	BN 等级	BN (重量%)	ZnO (重量%)	MgO (重量%)	GF (重量%)	硅烷	树脂	总的填料		实际 TC (W/mK)
								体积%	重量%	
比较例 6		50.0	---	---	---	---	50.0%			5.2
实施例 7	HCP L	31.2%	19.4%	---	2.3%	1.6%	45.5%	33.0%	52.9%	5.0
实施例 8	HCP L	36.8%	7.8%	---	8.3%	1.6%	45.5%	33.0%	52.9%	4.9
实施例 9	CF60 0	39.0%	15.3%	---	0.0%	1.6%	44.1%	32.6%	54.3%	5.0
实施例 10	CF60 0	31.1%	19.5%	---	7.4%	1.7%	10.3%	34.7%	58.0%	5.0
实施例 11	HCP L	20.0%	50.0%	---	---	---	30.0%	39.6%	70.0%	5.0
实施例 12	PT10 0	35.0%	35.0%	---	---	2.1%	27.9%	44.5%	70.0%	6.56
实施例 12	HCP L	25.2%	---	20.9%	13.9%	1.8%	38.2%	38.2%	60.0%	3.82
实施例 13	HCP L	21.5%	---	42.6%	---	1.9%	34%	40.0%	64.1%	4.50
实施例 14	HCP L	36.6%	---	19.0%	---	1.7%	42.7	35.0%	55.6%	4.82

[0153]

实施例 15	PT10 0	30.0%	---	---	20.0%	---	50.0 %	---	---	3.5
实施例 16	PT10 0	20.0%	---	---	30.0%	---	50.0 %	---	---	2.3

[0154] 如表4所示,在显著更低的BN含量下可以实现5.0W/mK的热导率。鉴于BN的价格是玻璃纤维或氧化锌的近30倍,BN含量从约50重量%降低到约31重量%代表导热组合物的成本降低近40%。实施例7-13的组合物可以以比对比例6低约20%至约55%的成本制备。

[0155] 实施例17-20

[0156] 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。塑料组合物由具有氮化硼填料的聚碳酸酯树脂形成。使用如图3所示的螺杆构型的双螺杆挤出机配混所述组合物。氮化硼浓度和硅烷添加剂浓度示于表5中。

[0157] 表5

[0158]

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

[0159] 表5中的数据显示,硅烷添加剂用仅43重量%PT100能够使热导率等于50重量%PT100,代表BN负载减少14%。在43-44重量%下的粘度也明显低于预期且与40重量%纯PT100相当。

[0160] 实施例21-24

[0161] 除了提供具有高热导率的组合物之外,本发明的方法还提供了具有优异机械性能的组合物。在实施例21-24中,使用图3所示的螺杆将氮化硼配混到PA6树脂中,其中NXT硅烷以3重量%(如果指示)的填料组合物负载并如前所述注射模塑。表6说明了组合物的各种性能。

[0162] 表6

[0163]

实施 例#	BN 等 级	BN 重 量%	ZnO 重 量%	GF 重 量%	硅烷	面内 TC (W/mK)	悬臂梁式 冲击(J/m)	拉伸强度 (psi)	应变@ 断裂 (%)
21	CF600	41.3	0.0	0.0	否	3.2	20.9	8747	1.4
22	HCPL	45.3	0.0	0.0	有	4.0	31.2	7983	1.6
23	HCPL	41.9	16.1	0.0	有	4.1	23.6	8840	1.3
24	HCPL	40.0	10.0	7.5	有	4.8	31.6	9713	1.1

[0164] CF600和HCPL氮化硼粉末等级彼此相似,且表6示出了加入硅烷和使用玻璃纤维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拉伸强度。

[0165] 实施例25-26

[0166] 通过将HCPL氮化硼、氧化锌、二氧化钛和硅烷加入到尼龙树脂中并在Brabender Plasti-corder混合碗中进行混合来制备实施例25-26。表7显示了树脂的热导率数据。

[0167] 表7

[0168]

实施例	BN 重量%	ZnO 重 量%	TiO ₂ 重 量%	总的填料重量%	硅烷重量%	树脂	树脂重量%	面内 TC (W/mK)
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

[0169] 实施例27-35

[0170] 实施例1-24通过在混合或配混时将填料组分和硅烷单独加到树脂组合物中来制备。

[0171] 实施例25-33使用包含氮化硼、氧化锌或二氧化钛、任选的玻璃纤维、和硅烷的共混的填料组合物。氮化硼为CF600氮化硼,不同之处在于实施例26和29其中氮化硼为PT110。硅烷是NXT。通过将氮化硼、氧化锌、任选的玻璃纤维和硅烷使用具有液体分配增强棒的V-混合器共混以共混所述填料组分和硅烷来制备填料组合物。然后将共混的填料加入到树脂组合物中并模塑。实施例25-30的模塑树脂通过使用Brabender Plasti-corder分批混合器制备。将配混的样品压缩模塑为薄膜(约0.3mm厚),并用使用采用面内样品掩模(Netzsch Instruments)的改进的激光闪光法测量面内热导率。使用采用根据图3的螺杆构型的双螺杆挤出机将实施例31-33进行配混,然后注射模塑。表8示出了组合物的性能。

[0172] 表8

[0173]

实 施 例	BN 重 量%	ZnO 重 量%	玻璃纤 维重 量%	总的填 料重 量%	硅烷 重量%	树 脂	树脂 重量%	面内 TC (W/mK)	拉伸 强度 (psi)	缺口悬臂梁 式冲击 (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

[0174] 实施例36-64

[0175] 将用硅烷处理的氮化硼填料加入聚碳酸酯树脂、尼龙树脂或聚丙烯树脂中的一种中,并使用Brabender Plasti-corder混合碗混合。氮化硼为HCPL级。氮化硼以组合物的40重量%负载,并改变硅烷浓度。表9-11显示了所述组合物的热导率。

[0176] 表9:聚碳酸酯中负载的氮化硼

[0177]

实施例	BN 重量%	硅烷 重量%	硅烷	硅烷化学	树脂重量%	TC (W/mK)
比较例 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	硫代羧酸酯	58.8	2.91

[0178] 表10:尼龙6中负载的氮化硼

[0179]

实施例	BN 重量%	硅烷重量%	硅烷	硅烷化学	树脂重量%	TC (W/mK)
比较例 8	40	---	---	---	60	3.48
40	40	1.2	NXT	硫代羧酸酯	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

[0180] 表11:聚丙烯中负载的氮化硼

[0181]

实施例	BN 重量%	硅烷重量%	硅烷	硅烷化学	树脂重量%	TC (W/mK)
比较例 9	50	---	---	---	50	3.56
比较例 10	50	---	---	---	50	3.62
比较例 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	硫代羧酸酯	48.5	4.17
64	50	1.0	NXT	硫代羧酸酯	49.0	4.25

[0182] 实施例65-70

[0183] 共混的填料组合物用氮化硼、氧化锌、任选的玻璃纤维和硅烷制备。硅烷是NXT。制备共混的填料并将其引入尼龙6树脂中。引入到树脂中的填料在共混填料进行或不进行在先热处理的情况下引入。在引入到树脂中之前进行热处理的填料组合物在对流烘箱中在50℃下热处理72小时。表12显示了所述组合物的热导率。将表12中的组合物用Brabender Plasti-corder配混。

[0184] 表12

[0185]

实施 例	BN 等级	BN 重 量%	ZnO 重 量%	玻璃纤维重 量%	硅 烷	填料热处 理	树脂重 量%	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	有	43.4	4.9
67	CF600	20	50	---	2.1	否	27.9	4.7
68	CF600	20	50	---	2.1	有	27.9	5.4
69	PT110	40	30	---	3.5	否	26.5	9.5
70	PT110	40	30	---	3.5	有	26.5	11.2

[0186] 如表中所示,在使用之前热处理共混的填料组合物可以提高树脂组合物的热导率。

[0187] 对于下面所示的实施例,滑石和碳酸钙(CaCO₃)材料从Imerys获得;石墨从Asbury Carbons得到,硅灰石从NYCO minerals (S&B group) 获得。来自Momentive Performance Materials的CF600氮化硼用于以下所有实验。

[0188] 实施例71-87

[0189] 包含BN、石墨、滑石、碳酸钙(CaCO₃)和硅灰石的各种组合物如下面所讨论。在实施例71-82中,使用NXT硅烷,但是实施例83-87中不使用硅烷。实施例71-85中使用的塑料树脂为尼龙6,实施例86和87中使用聚碳酸酯树脂。

[0190] 下面的实施例71-87使用Brabender Plasti-corder分批混合器在265℃下对尼龙6组合物,在280℃下对聚碳酸酯组合物以60rpm配混10分钟。将配混的样品压缩模塑为薄膜(约0.3mm厚),并用使用采用面内样品保持器和掩模(Netsch Instruments)的改进的激光闪光法测量面内热导率。对于少数实施例,也使用HotDisk法、使用平板测量模式测量面内热导率。

[0191] 表13

[0192]

实施例	BN 重量%	滑石等级	滑石重量%	硅烷重量%	树脂重量%	激光闪光 TC (W/mK)	HotDisk TC(W/mK)
71	10.8	Luzenac HAR T84	42.2	1.6	45.4	3.27	4.26
72	20.6	Luzenac HAR T84	37.4	1.7	40.3	3.82	4.99
73	10.8	Luzenac 8230	42.2	1.6	45.4	3.62	3.77
74	10.8	Mistron 400C	42.2	1.6	45.4	3.02	3.65
75	20.6	Luzenac 8230	37.4	1.7	40.3	4.51	4.86
76	20.6	Mistron 400C	37.4	1.7	40.3	4.12	4.93

[0193] 表14

[0194]

	等级	Ex# 77	等级	Ex# 78	等级	Ex# 79
石墨	A99	10.0%	3806	10.0%	3806	10.0%
碳酸钙	Gama-sperse 255	13.5%	Gama-sperse 255	13.5%	Acala 5300	13.5%
滑石	Luzenac 8230	29.5%	Luzenac 8230	29.5%	Luzenac 8230	29.5%
NXT 硅烷		1.6%		1.6%		1.6%
树脂		45.4%		45.4%		45.4%
热导率(W/mK)						
激光闪光		2.77		4.28		4.28
HotDisk		3.09		4.00		5.38

[0195] 表15

[0196]

	等级	Ex# 80	等级	Ex# 81	等级	Ex# 82
石墨	A99	10.5%	A99	10.5%	A99	10.5%
滑石	Mistron 400C	30.0%	Mistron 400C	30.0%	Mistron 400C	30.0%
硅灰石	Aspect 4000	15.0%	Nyglos 20	15.0%	Nyglos 20- 10012	15.0%
NXT 硅烷		1.7%		1.7%		1.7%
树脂		42.8%		42.8%		42.8%
热导率(W/mK)						
激光闪光		2.46		2.99		2.68
HotDisk		3.14		3.28		3.15

[0197] 表16

[0198]

	等级	Ex# 83	等级	Ex# 84	等级	Ex# 85
BN	CF600	5.0%	CF600	10.0%	CF600	10.0%
石墨	3806	5.0%	--	0.0%	--	0.0%
碳酸钙	Gama-sperse 255	13.5%	Gama-sperse 255	13.5%	Gama-sperse 255	13.5%
滑石	Luzenac 8230	29.5%	Luzenac 8230	29.5%	Mistron 400C	29.5%
PA6		47.0%		47.0%		47.0%
热导率(W/mK)						
激光闪光		3.80		2.70		2.29
HotDisk		4.43		3.43		2.81

[0199] 表17

	等级	Ex# 86	等级	Ex# 87
BN	CF600	6.0%	CF600	7.4%
碳酸钙	Gama-sperse 255	17.8%		0.0%
[0200] 滑石	Luzenac 8230	31.9%	Luzenac 8230	32.5%
硅灰石		0.0%	Nyglos 20	10.0%
树脂		44.3%		50.1%
热导率(W/mK)				
激光闪光		2.16		2.25
HotDisk		2.53		2.49

[0201] 上面已经描述了本发明的实施方案并且,明显地,在阅读和理解此说明书的基础上可以进行其它的变化与改变。本发明和任何权利要求意在包括所有的变化和改变,只要它们在所述权利要求书或其等价物的范围内。

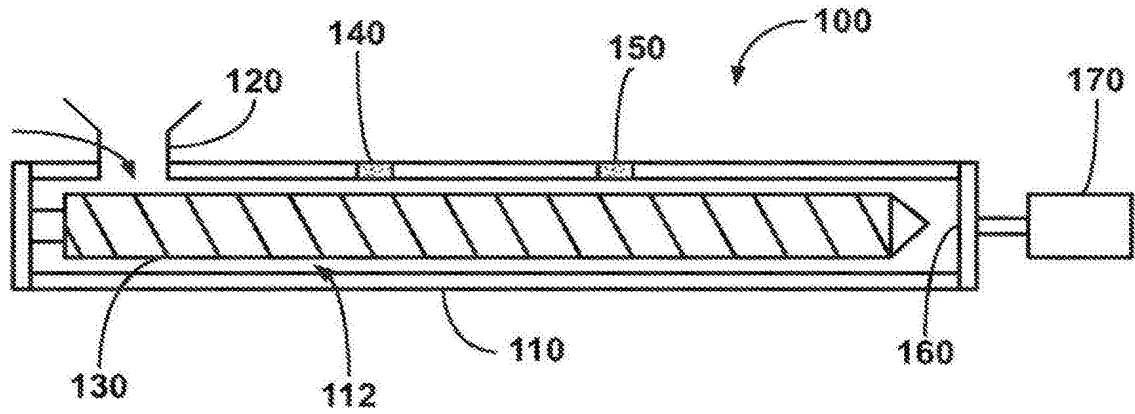


图1

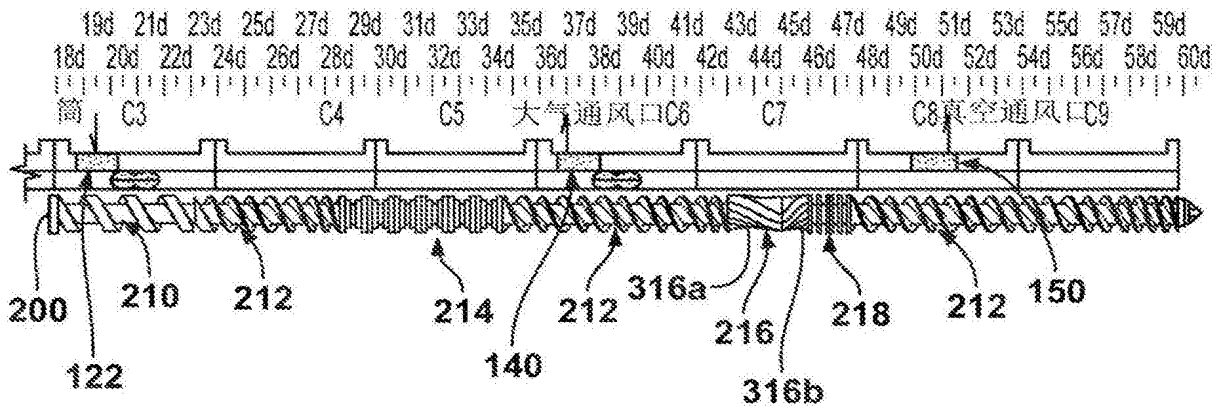


图2

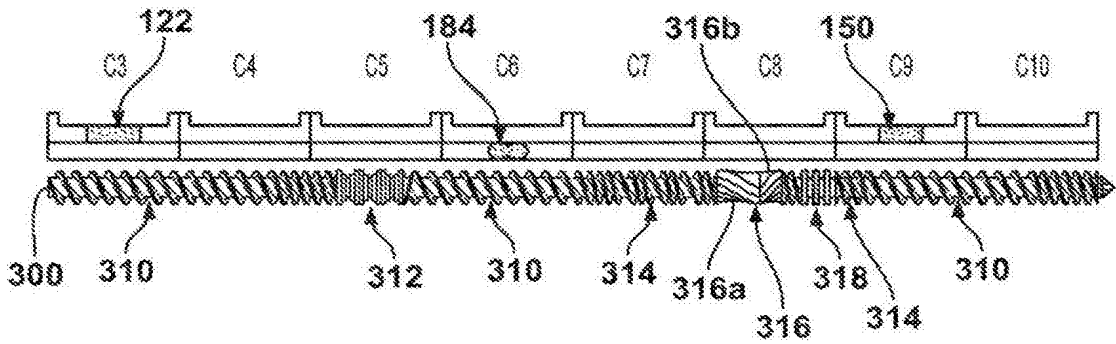


图3

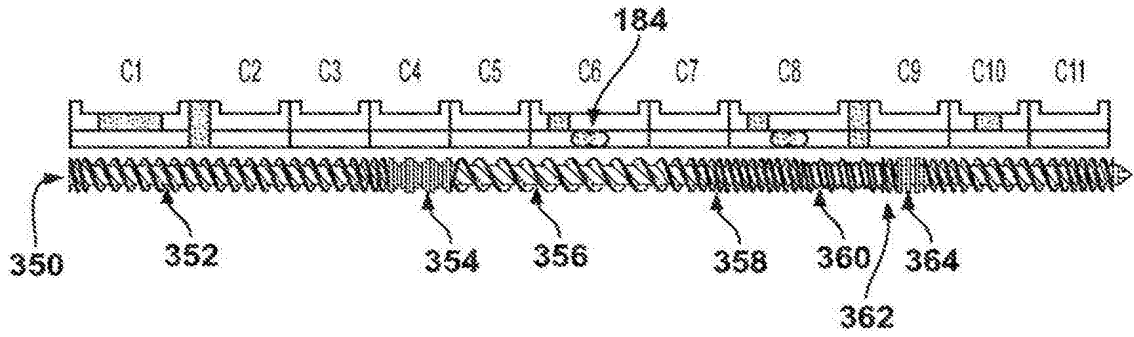


图4

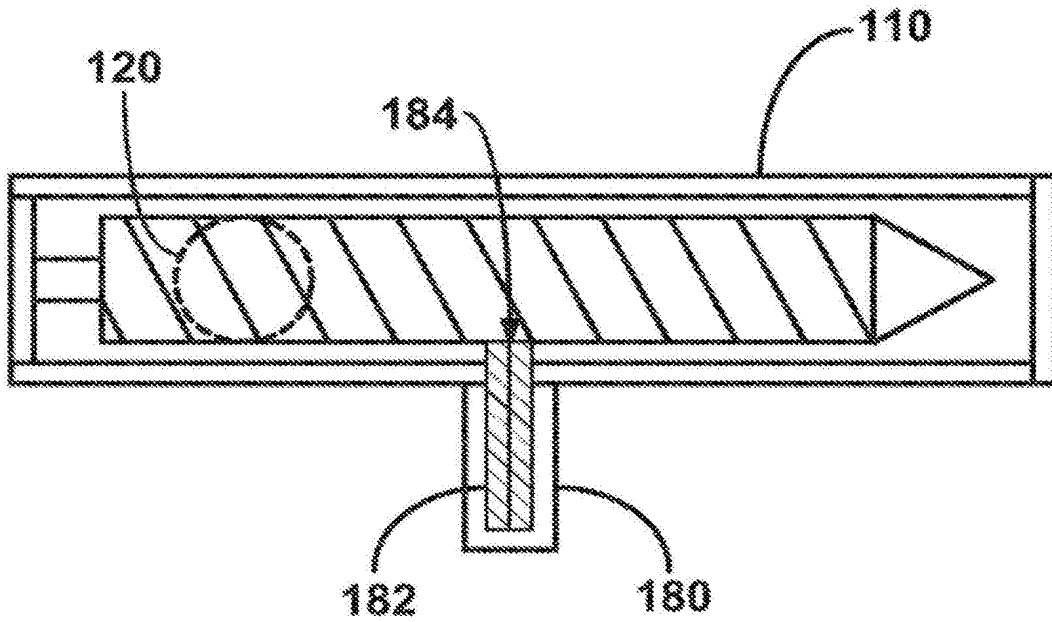


图5

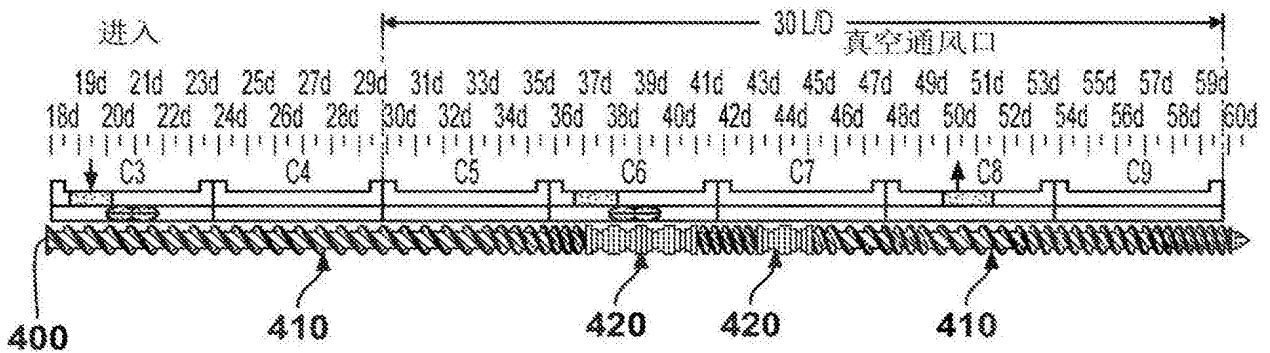


图6