



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110214394 A

(43)申请公布日 2019.09.06

(21)申请号 201880007336.7

沃尔夫·施泰格尔

(22)申请日 2018.01.15

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

(30)优先权数据

公司 11021

17152180.0 2017.01.19 EP

代理人 牛海军

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2019.07.17

H01M 12/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01M 2/16(2006.01)

PCT/IB2018/050238 2018.01.15

H01M 4/48(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/134721 EN 2018.07.26

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 西格弗里德·格布

西蒙娜·尤里耶维奇

延斯·艾克勒 彼得·比辛格尔

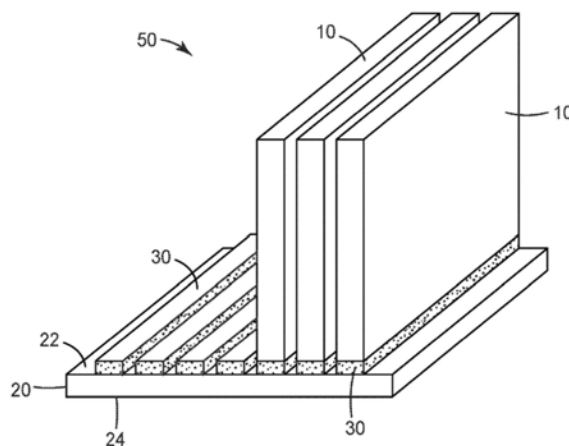
权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

氮丙啶基官能聚醚导热间隙填料

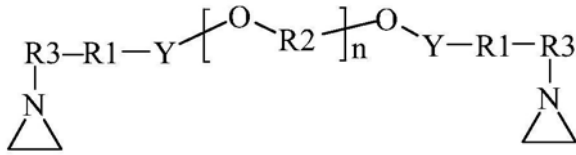
(57)摘要

描述了导热间隙填料。所述间隙填料包含氮丙啶基官能聚醚聚合物和导热颗粒。还描述了适用于此类系统的引发剂。此类间隙填料可用于各种应用中,包括电池模块和子单元的制造。



1. 一种导热间隙填料,所述导热间隙填料包含氮丙啶基官能聚醚聚合物和基于所述间隙填料的总体积的至少30体积%的导热填料。

2. 根据权利要求1所述的导热间隙填料,其中至少一种聚醚聚合物具有下式:



其中:R1为共价键或亚烷基基团;

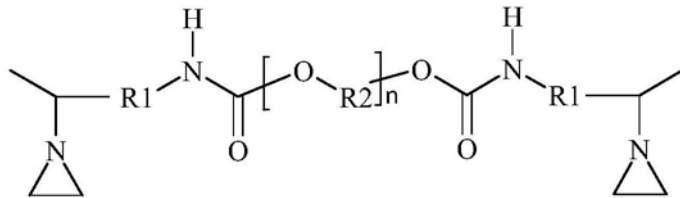
每个R2独立地选自由亚烷基基团组成的组;

R3为直链亚烷基基团或支链亚烷基基团;

Y为二价连接基团;

并且n为被选择成使得所述聚醚聚合物的计算分子量大于2000克/摩尔的整数。

3. 根据权利要求2所述的导热间隙填料,其中所述至少一种聚醚聚合物具有下式:

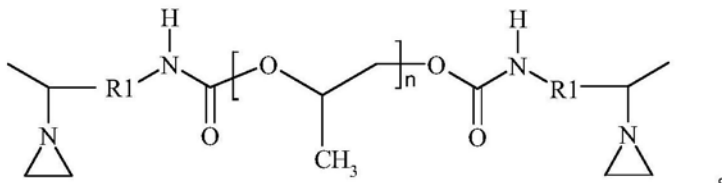


其中:R1为亚烷基基团;

每个R2独立地选自由具有2至6个碳原子的亚烷基基团组成的组;并且

n为被选择成使得所述聚醚聚合物的计算分子量介于2000克/摩尔和10,000克/摩尔之间的整数。

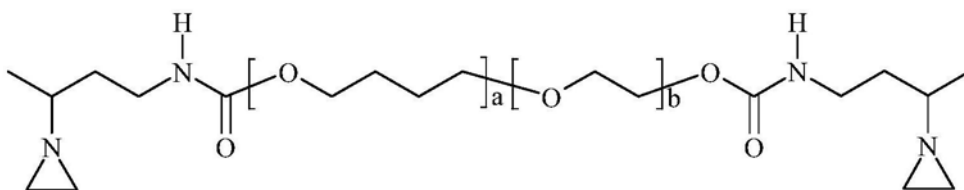
4. 根据权利要求3所述的导热间隙填料,其中所述至少一种聚醚聚合物具有下式:



5. 根据权利要求2至4中任一项所述的导热间隙填料,其中R1为具有两个碳原子的亚烷基基团。

6. 根据权利要求2或3所述的导热间隙填料,其中每个R2独立地选自由具有2至6个碳原子的线型亚烷基基团组成的组。

7. 根据权利要求6所述的导热间隙填料,其中所述至少一种聚醚聚合物为无规共聚物,其中所述R2基团包括具有两个碳原子的线型亚烷基基团和具有四个碳原子的线型亚烷基基团,并且所述无规共聚物具有下式:



其中a和b为大于或等于1的整数,并且a和b的和等于n。

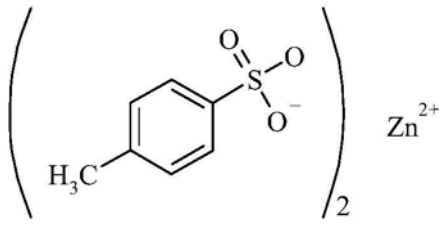
8. 根据权利要求2至7中任一项所述的导热间隙填料,其中n被选择成使得所述至少一种聚醚聚合物的计算分子量不大于10,000克/摩尔。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的导热间隙填料,其中所述间隙填料包含基于所述间隙填料的总体积的至少50体积%的导热填料。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的导热间隙填料,其中所述导热填料选自由陶瓷、金属、石墨以及它们的组合组成的组。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料还包含引发剂。

12. 根据权利要求11所述的导热间隙填料,其中所述引发剂具有下式:



13. 根据前述权利要求中任一项所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料还包含增塑剂和阻燃剂中的至少一者。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料包含选自由膨胀型材料、氢氧化铝以及它们的组合组成的组的阻燃剂。

15. 根据权利要求14所述的导热间隙填料,另外其中,所述膨胀型材料选自由磷和可膨胀石墨组成的组。

16. 根据权利要求15所述的导热间隙填料,另外其中,所述磷选自红磷和白磷。

17. 一种电池模块,所述电池模块包括多个电池单元,所述电池单元通过由根据权利要求1至16中任一项所述的第一导热间隙填料构成的第一层连接到第一基板。

18. 根据权利要求17所述的电池模块,其中所述氮丙啶基基团已反应以固化所述第一导热间隙填料。

19. 一种电池子单元,所述电池子单元包括通过由第二导热间隙填料构成的第二层连接到第二基板的多个电池模块,其中每个电池模块包括通过由第一导热间隙填料构成的第一层连接到第一基板的多个电池单元,其中所述第一导热间隙填料和所述第二导热间隙填料是独立选择的,并且各自为根据权利要求1至16中任一项所述的导热间隙填料。

20. 根据权利要求16所述的电池模块,其中所述氮丙啶基基团已反应以固化所述第一导热间隙填料和所述第二导热间隙填料。

21. 一种制造电池模块的方法,所述方法包括:将由根据权利要求1至16中任一项所述的第一导热间隙填料构成的第一层施加到第一基板的第一表面,将多个电池单元附接到所述第一层以将所述电池单元连接到所述第一基板,以及固化所述第一导热间隙填料。

22. 一种制造电池子单元的方法,所述方法包括:将由根据权利要求1至16中任一项所述的第二导热间隙填料构成的第二层施加到第二基板的第一表面,将多个电池模块附接到所述第二层以将所述电池模块连接到所述第二基板,以及固化所述第二导热间隙填料。

23. 根据权利要求22所述的方法,所述方法还包括根据权利要求21所述的方法制造所述多个电池模块。

## 氮丙啶基官能聚醚导热间隙填料

### 技术领域

[0001] 本公开涉及包含氮丙啶基官能聚醚聚合物和导热填料的组合物。此类组合物可用作导热间隙填料,这些填料可适用于诸如电池组件的电子应用。

### 发明内容

[0002] 简而言之,在一个方面当中,本公开提供了导热间隙填料,该导热间隙填料包含氮丙啶基官能聚醚聚合物以及基于该间隙填料的总体积的至少30体积%的导热填料。在一些实施方案中,间隙填料包含基于该间隙填料的总体积的至少50体积%的导热填料。在一些实施方案中,导热填料选自陶瓷、金属、石墨以及它们的组合组成的组。

[0003] 在一些实施方案中,导热间隙填料还包含引发剂,例如甲苯磺酸盐,诸如甲苯磺酸锌。在一些实施方案中,导热间隙填料还包含增塑剂和阻燃剂中的至少一者。

[0004] 在另一方面,本发明提供了包括多个电池单元的电池模块,这些电池单元通过由根据本公开的任何实施方案的导热间隙填料构成的层连接到第一基板。在一些实施方案中,氮丙啶基基团已反应以固化导热间隙填料。

[0005] 在另一方面,本公开提供了电池子单元,该电池子单元包括多个通过由第二导热间隙填料构成的第二层连接到第二基板的电池模块,其中每个电池模块包括多个通过由第一导热间隙填料构成的第一层连接到第一基板的电池单元,其中第一导热间隙填料和第二导热间隙填料是独立选择的,并且各自为根据本公开的任何实施方案的导热间隙填料。在一些实施方案中,氮丙啶基基团已反应以固化第一导热间隙填料和第二导热间隙填料。

[0006] 在另一方面,本公开提供了制造电池模块的方法,该方法包括:将由根据本公开的任何实施方案的第一导热间隙填料构成的第一层施加到第一基板的第一表面,将多个电池单元附接到第一层以将所述电池单元连接到第一基板,以及固化第一导热间隙填料。

[0007] 在另一方面,本公开提供了制造电池子单元的方法,该方法包括:将由根据本公开的任何实施方案的第二导热间隙填料构成的第二层施加到第二基板的第一表面,将多个电池模块附接到第二层以将所述电池模块连接到第二基板,以及固化第二导热间隙填料。在一些实施方案中,该方法还包括根据本公开的任何方法制造多个电池模块。

[0008] 本公开上面的概述不旨在描述本发明的每个实施方案。在下面的具体实施方式中还列出了本发明的一个或多个实施方案的细节。本发明的其他特征、对象和优点从描述和权利要求书中将显而易见。

### 附图说明

[0009] 图1示出了根据本公开的一些实施方案的示例性电池模块的组件。

[0010] 图2示出了对应于图1的组装后的电池模块。

[0011] 图3示出了根据本公开的一些实施方案的示例性电池子单元的组件。

## 具体实施方式

[0012] 热管理在许多电子器件应用中起着重要作用。例如,将锂离子电池集成到电动车辆电池组中的挑战包括性能、可靠性和安全性。对电池组件进行适当的热管理有助于解决这些考验中的每一个。其包括一级热管理和二级热管理,在一级热管理中,电池单元被组装到电池模块当中,在二级热管理中,这些模块被组装成电池子单元或电池系统。热管理在电池控制单元的冷却方面以及非电池电子应用当中也很重要。

[0013] 目前,电池组件的热管理依赖于可固化液体间隙填料或衬垫。可固化液体在组装期间流动,并且可在固化之前调整以适应尺寸变化。另外,所述液体可以是在组装时施加的,从而允许更大的设计灵活性。然而,当前未固化和已固化的组合物具有若干限制,包括存在污染物,如下所述。衬垫包括预定布局的固化材料;因此,衬垫具有降低的引入污染物的趋势。然而,所述固化材料不能提供足够的适形能力以适应典型电池组件中所见的尺寸变化的范围。另外,设计变化可能更昂贵且复杂,因为必须生成新的设计布局。

[0014] 液体热间隙填料通常基于硅酮或聚氨酯。虽然硅酮为本申请提供良好的弹性体特性,但是它们通常包含来自其生产过程的非官能聚合物和挥发性残余物。电池单元的电触点可能因硅油迁移受到污染。挥发物的残余可导致随着时间的推移的收缩。另外,即使微量的非官能聚合物也可能导致金属表面的有害污染,从而抑制油漆或粘合剂的粘附性。

[0015] 最常见的硅酮固化机理是Si-H至乙烯基加成固化,该固化机理在可再充电电池可承受的温度下适用并且不会释放缩合副产物。此反应是基于铂催化的。虽然所用的铂的量很小,但这仍然是一个成本因素。需要添加更多的铂和更高的成本来提高固化速度和生产量。此外,这些微量的催化剂可因表面污染而失效,从而导致未固化的区域和硅酮污染物的形成。另外,在先前固化的相同种类的材料上固化基于硅的材料常常导致不良的粘结,因为从体块中移出的未反应材料起到分离层的作用。这限制了此类基于硅酮的电池系统的可修复性。

[0016] 基于氨基甲酸酯化学成分的间隙填料也可产生非常好的弹性体。然而,此类产品中使用的异氰酸酯可引起安全问题。另外,为了生产无气泡的组合物,固化反应应在无水分的条件下进行,因为水可与异氰酸酯反应,从而导致二氧化碳气泡的形成。气泡对热导率非常不利,并因此应避免。一般来讲,热间隙填料需要对具有大表面积 of 无机填料的高度装填。此类填料通常带有吸附的一些水分。可能需要非常彻底并且因而昂贵的干燥和处理步骤来克服这一问题。

[0017] 考虑到当前方法伴有的这些限制,一直都存在对改善的导热间隙填料的需求。一般来讲,需要能够提供下述内容中的一项或多项的系统:

- [0018] • 固化前足够的开放时间以允许施加并定位部件;
- [0019] • 开放时间后的快速固化;
- [0020] • 可容易地调整的固化分布曲线(profile)以允许适应特定的工作循环;
- [0021] • 基本上无气泡的层以使热导率的降低最小化;
- [0022] • 基本上不含未反应组分的固化的组合物;
- [0023] • 可在不需要诸如铂的昂贵催化剂的情况下固化的组合物;和
- [0024] • 由相同材料构成的依次固化的层之间的好良好粘结。

[0025] 组装期间代表性的电池模块的部件在图1中示出,并且组装后的电池模块在图2中

示出。电池模块50通过将多个电池单元10定位在第一基板20上而形成。一般来讲,可使用任何已知的电池单元,包括(例如)硬壳棱柱状单元或袋状单元。可调整与特定电池模块相关联的单元的数量、尺寸和位置以满足具体的设计要求和性能要求。基板的构造和设计是已知的,并且可以使用适用于预期应用的任何基板(通常为金属基板)。

[0026] 电池单元10通过由根据本公开的实施方案中的任何实施方案的第一导热间隙填料构成的第一层30连接到第一基板20。如本文所述,此类导热间隙填料包含氮丙啶基官能聚醚聚合物和导热填料。

[0027] 由第一导热间隙填料构成的第一层30提供一级热管理,其中电池单元组装在电池模块中。由于在电池单元和第一基板之间可能存在电压差(例如,高达2.3伏的电压差),所以击穿电压可以是此层的重要安全特征。因此,在一些实施方案中,可优选将类似于陶瓷的电绝缘填料(通常为氧化铝和氮化硼)用于第一导热间隙填料中。

[0028] 在一些实施方案中,层30可包括施加到第一基板20的第一表面22的第一导热间隙填料的分立图案,如图1所示。例如,可将对应于电池单元的预期布局的间隙填料的图案施加(例如,机器人式施加)到基板的表面。在一些实施方案中,所述第一层可被形成为覆盖第一基板的第一表面的全部或基本上全部的第一导热间隙填料的涂层。在另选的实施方案中,可通过将第一导热间隙填料直接施加到电池单元,然后将它们安装到第一基板的第一表面来形成所述第一层。

[0029] 在图1所示的组装步骤期间,第一导热间隙填料尚未固化。这允许根据需要对各个电池单元定位和重新定位以获得预期布局。未固化的导热间隙填料的流变学行为有助于允许该间隙填料流动并且适应各个电池单元内部和之间的尺寸变化(公差)。

[0030] 在一些实施方案中,间隙填料可能需要适应高达2mm、高达4mm或甚至更大的尺寸变化。因此,在一些实施方案中,由第一导热间隙填料构成的第一层的厚度为至少0.05mm,例如,至少0.1mm或甚至至少0.5mm。依据间隙填料的电学特性,较高的击穿电压可能需要较厚的层,例如在一些实施方案中,至少1mm、至少2mm或甚至至少3mm厚的层。一般来讲,为了使通过间隙填料的热传导最大化并使成本最小化,间隙填料层应尽可能地薄,同时仍确保与散热器的良好接触。因此,在一些实施方案中,第一层的厚度不大于5mm,例如不大于4mm或甚至不大于2mm。

[0031] 在一些实施方案中,第一导热间隙填料在它的未固化状态下表现出剪切致稀行为。这可有助于通过(例如)喷雾、射流或辊涂均匀施加间隙填料。具体地讲,这种流变学行为可有助于允许使用常规机器人技术来施加间隙填料。剪切致稀还可通过在实现最终固化之前容许更容易的移动,与此同时仍将各单元保持在适当的位置上而有助于简化各个电池单元的定位。

[0032] 随着第一导热间隙填料固化,电池单元被更牢固地保持在适当的位置上。当固化完成时,电池单元最终固定在它们的预期位置上,如图2所示。可使用附加元件(例如,带40)来固定各单元以进行运输和进一步处理。

[0033] 一般来讲,期望导热间隙填料在典型的应用条件下固化,例如,在不需要升高的温度或光化辐射(例如,紫外光)的条件下固化。在一些实施方案中,第一导热间隙填料在不高于30°C(例如不高于25°C或甚至不高于20°C)的温度下固化。

[0034] 在一些实施方案中,固化时间不长于60分钟,例如不长于40分钟或甚至不长于20

分钟。尽管非常快速的固化(例如,短于5分钟或甚至短于1分钟)可适用于一些应用,但在一些实施方案中,可能需要至少5分钟(例如,至少10分钟或甚至至少15分钟)的开放时间,从而留出时间对电池单元定位和重新定位。一般来讲,期望在不使用诸如铂的昂贵催化剂的情况下获得所需的固化时间。

[0035] 如图3所示,多个电池模块50,诸如参照图1和图2所示和所述的那些电池模块,被组装以形成电池子单元100。可调整与特定电池子单元相关联的模块的数量、尺寸和位置以满足具体的设计要求和性能要求。第二基板的构造和设计是已知的,并且可以使用适用于预期应用的任何基板(通常为金属基板)。

[0036] 各个电池模块50通过由根据本公开的实施方案中的任何实施方案的第二导热间隙填料构成的第二层130定位在第二基板120上并连接到第二基板120。如本文所述,此类导热间隙填料包含氮丙啶基官能聚醚聚合物和导热填料。

[0037] 由第二导热间隙填料构成的第二层130定位在第一基板20的第二表面24(参见图1和图2)和第二基板120的第一表面122之间。第二导热间隙填料提供二级热管理,其中所述电池模块被组装成了电池子单元。在这个级别,击穿电压可以不作为一项要求。因此,在一些实施方案中,导电填料,诸如石墨和金属填料,可单独使用或与像陶瓷之类的电绝缘填料结合使用。

[0038] 在一些实施方案中,第二层130可被形成为覆盖第二基板120的第一表面122的全部或基本上全部的第二导热间隙填料的涂层,如图3所示。在一些实施方案中,所述第二层可包括施加到第二基板的所述表面的第二导热间隙填料的分立图案。例如,可将对应于电池模块的预期布局的间隙填料的图案施加(例如,机器人式施加)到第二基板的所述表面。在另选的实施方案中,可通过将第二导热间隙填料直接施加到第一基板20的第二表面24(参见图1和图2),然后将模块安装到第二基板120的第一表面122来形成所述第二层。

[0039] 在所述组装步骤期间,第二导热间隙填料尚未固化。这允许根据需要对各个电池模块定位和重新定位以获得预期布局。随着第二导热间隙填料继续固化,电池模块被更牢固地保持在适当的位置上,直到它们最终被固定到它们的预期位置上。

[0040] 在一些实施方案中,第二导热间隙填料在它的未固化状态下表现出剪切致稀行为。这可有助于通过(例如)喷雾、射流或辊涂将间隙填料均匀施加到第二基板的所述表面。具体地,这种流变学行为可有助于允许使用常规机器人技术将间隙填料施加到第二基板的所述表面,或者可通过在实现最终固化之前容许更容易的移动,与此同时仍将模块保持在适当的位置上而有助于简化各个电池模块的定位。

[0041] 以液态的未固化导热间隙填料开始还有助于允许间隙填料流动并且适应各个电池模块内部和之间的变动的尺寸变化(公差)。因此,在一些实施方案中,第二导热间隙填料的层的厚度为至少0.05mm,例如至少0.1mm或甚至至少0.5mm。在一些实施方案中,可能需要较厚的层来提供所需的机械强度,例如,在一些实施方案中,至少1mm、至少2mm或甚至至少3mm厚的层。一般来讲,为了使通过间隙填料的热传导最大化并使成本最小化,第二层应尽可能地薄,同时仍确保良好的接触。在一些实施方案中,第二层的厚度不大于5mm,例如不大于4mm或甚至不大于2mm。

[0042] 一般来讲,期望第二导热间隙填料在典型的应用条件下固化,例如,在不需要升高的温度或光化辐射(例如,紫外光)的条件下固化。在一些实施方案中,第二导热间隙填料在

不高于30℃(例如,不高于25℃或甚至不高于20℃)的温度下固化。

[0043] 在一些实施方案中,固化时间不长于60分钟,例如不长于40分钟或甚至不长于20分钟。尽管非常快速的固化(例如,短于5分钟或甚至短于1分钟)可适用于一些应用,但在一些实施方案中,可能需要至少5分钟(例如,至少10分钟或甚至至少15分钟)的开放时间,从而留出时间对电池模块定位和重新定位。

[0044] 组装后的电池子单元可被组合以形成另外的结构。例如,如已知的,电池模块可与其它元件(例如,电池控制单元)组合以形成电池系统,例如,机动车辆中使用的电池系统。在一些实施方案中,由根据本公开的导热间隙填料构成的附加层可用于此类电池系统的组装。例如,在一些实施方案中,根据本公开的导热间隙填料可用于安装并帮助冷却电池控制单元。

[0045] 除了上文所述的特性(例如,固化时间、开放时间和流变学行为),所述间隙填料还提供了理想的热特性和机械特性。例如,所述导热间隙填料提供了预期热导率水平。在一级热管理中,可能希望取得至少1W/mK(瓦特/米·开尔文)的热导率,例如至少1.5W/mK、至少2W/mK或甚至至少2.5W/mK的热导率。对于二级热管理可能期望甚至更高的热导率,例如至少5W/mK(例如,至少10W/mK或甚至15W/mK)。

[0046] 一般来讲,采用导热填料的选择和装填水平控制热导率。然而,对聚合物(包括它的流变学特性)的选择对可获得的最高填料装填具有显著影响,从而影响可获得的最大导热率。在一些实施方案中,可能需要至少30体积%(vol.%) (例如,至少40vol.%或者至少50vol.%)的填料装填来实现预期热导率。

[0047] 一般来讲,可使用任何已知的导热填料,但在涉及击穿电压的情况下可优选电绝缘填料。合适的电绝缘导热填料包括陶瓷,诸如氧化物、水合物、硅酸盐、硼化物、碳化物和氮化物。合适的氧化物包括(例如)氧化硅和氧化铝。合适的氮化物包括(例如)氮化硼。合适的碳化物包括(例如)碳化硅。其它导热填料包括石墨和金属,例如,铝。穿透平面热导率在本专利申请中是最关键的。因此,在一些实施方案中,可优选大致对称的(例如,球形的填料),因为非对称纤维、薄片或板可倾向于在平面内方向上对齐。

[0048] 为了有助于分散以及增加填料装填,在一些实施方案中,导热填料可以是经过表面处理或涂覆的。一般来讲,任何已知的表面处理和涂层均可合适的。

[0049] 用于形成导热间隙填料的聚合物的选择在达到预期的最终用途性能要求方面起关键作用。例如,聚合物在控制下述方面中的一者或多者当中起主要作用:

[0050] • 未固化的层的流变学行为;

[0051] • 固化温度(例如,室温下固化);

[0052] • 间隙填料的固化时间分布曲线(开放时间和固化时间);

[0053] • 固化产物的稳定性(温度稳定性和耐化学品性两者);

[0054] • 柔软性和回弹(在变形时恢复),其用以确保使用条件下的良好接触;

[0055] • 基板和电池部件上的润湿行为;

[0056] • 无污染物(例如,未反应的材料、低分子量材料)或挥发性组分;

[0057] 和

[0058] • 不包含空气以及没有气体或气泡的形成。

[0059] 例如,在汽车电池应用中,间隙填料可能需要提供在-40℃至85℃范围内的稳定



性。间隙填料还可能需要提供经受充电和放电过程以及在不同的道路条件上行进所需的预期变形和恢复(例如,低硬度)。在一些实施方案中,可能需要不大于80(例如,不大于70或甚至不大于50)的肖氏A硬度。另外,由于修理和更换可能是重要的,因而在一些实施方案中,所述聚合物应允许后续的附加层(例如,多个由相同导热间隙填料构成的层)的固化和粘结。

[0060] 本发明人已发现,氮丙啶基官能聚醚聚合物提供了对所述预期特性的良好平衡。一般来讲,聚醚骨架既提供预期的未固化流变学特性,又提供预期的固化机械特性和热特性,同时允许必要的填料装填以获得足够的热导率。氮丙啶基官能团提供预期固化行为。

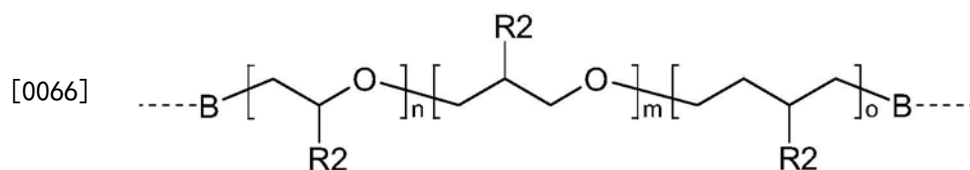
[0061] 聚醚通常是已知的,并且聚醚的具体选择可取决于多种因素,包括预期热特性和机械特性。聚醚通常是指在其主链中具有醚基基团的聚合物。适用于本公开的聚醚包括脂族聚醚。此类聚醚包括通过醚键连接的直链亚烷基基团和支链亚烷基基团。在一些实施方案中,亚烷基具有1至6个碳原子,例如2至4个碳原子。

[0062] 在一些实施方案中,所述聚醚是具有重复的仅由单个亚烷基基团构成的单元的均聚物。在一些实施方案中,所述聚醚为两个或更多个亚烷基基团的共聚物。此类共聚物可以是嵌段共聚物、多嵌段共聚物、交替共聚物或无规共聚物。此类共聚物可表现出所述单体沿着该链的均匀分布或梯度分布。在一些实施方案中,所述共聚物可包含均聚物的嵌段、无规共聚物的嵌段、交替共聚物的嵌段以及它们的组合。

[0063] 在一些实施方案中,聚醚嵌段可选自聚四氢呋喃、聚环氧丙烷、聚环氧乙烷、环氧乙烷和四氢呋喃的共聚物、环氧丙烷和四氢呋喃的共聚物、环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物以及环氧乙烷、环氧丙烷和四氢呋喃的无规三元共聚物。

[0064] 所述聚醚可通过环醚的聚合或共聚来制备。合适的环醚包括(例如)环氧乙烷、烷基环氧乙烷(例如,甲基环氧乙烷和乙基环氧乙烷)、取代烷基环氧乙烷(例如,氯甲基环氧乙烷、羟甲基环氧乙烷、烷氧基烷基环氧乙烷和苯氧基烷基环氧乙烷)、氧杂环丁烷、四氢呋喃和取代四氢呋喃(例如,3-甲基-四氢呋喃)。

[0065] 具有由一个、两个、三个或更多个不同重复单元组成的通式的聚醚预聚物为:



[0067] 其中:B为O或NR<sub>4</sub>;

[0068] R<sub>4</sub>为H、C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基、C<sub>2</sub>至C<sub>12</sub>烯基或者芳基;

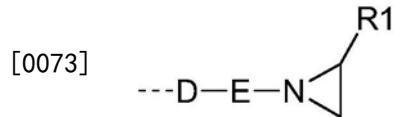
[0069] 每个R<sub>2</sub>独立地选自H、烷基(例如,甲基、乙基)、取代烷基(例如,氯甲基、羟甲基)以及苯基;并且

[0070] n、m和o为整数。

[0071] 整数m、n和o可独立地选择并且可为零,前提条件是至少一个不为零,并且这些值被选择成使得所得分子量满足预期条件。在一些实施方案中,m、n和o被选择成使得分子量为至少2000克/摩尔,例如至少3000克/摩尔或甚至至少5000克/摩尔。在一些实施方案中,m、n和o被选择成使得分子量不大于20,000克/摩尔,例如不大于15,000克/摩尔,例如不大

于10,000克/摩尔。在一些实施方案中,m、n和o被选择成使得分子量介于2000和20,000克/摩尔之间,例如在3000克/摩尔和15,000克/摩尔之间、在3000克/摩尔和10,000克/摩尔之间,其中所有范围均包括端点。

[0072] 氮丙啶基官能(有时称为吡丙啶基官能)有机部分附接到在主链中包含氧原子的骨架。在一些实施方案中,氮丙啶基官能团具有下式:



[0074] 其中:D选自C(=O)O、C(=O)NR<sub>5</sub>、C(=O)、C(=O)C(=O)N(R<sub>5</sub>)、C(=O)(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>(C(=O))、C(=S)NR<sub>5</sub>和CH<sub>2</sub>;

[0075] E为亚烷基基团;并且

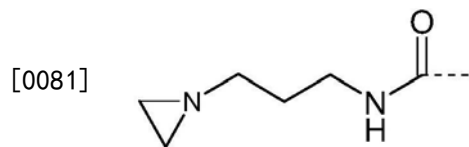
[0076] R<sub>1</sub>为H、C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基、C<sub>2</sub>至C<sub>12</sub>烯基或者芳基;

[0077] R<sub>5</sub>为H、C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基、C<sub>2</sub>至C<sub>12</sub>烯基或者芳基;并且

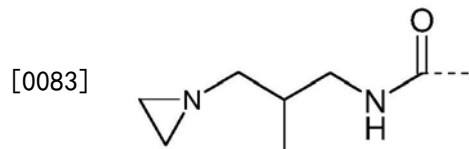
[0078] p为整数。

[0079] 在一些实施方案中,R<sub>1</sub>为H-、甲基-、乙基-、乙烯基-、丙烯基-、苯基-或甲苯基-。

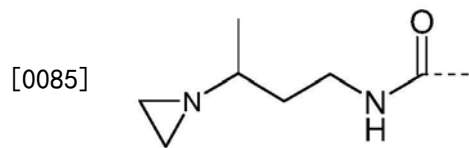
[0080] 示例性氮丙啶基官能团包括:



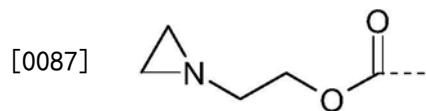
[0082] 其中:D=C(=O)NR<sub>5</sub>(其中R<sub>5</sub>=H);E=1,3-丙二基;



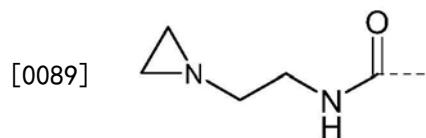
[0084] 其中:D=C(=O)NR<sub>5</sub>(其中R<sub>5</sub>=H);E=2-甲基-1,3-丙二基;



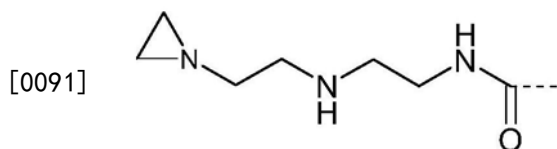
[0086] 其中:D=C(=O)NR<sub>5</sub>(其中R<sub>5</sub>=H);E=1,3-丁二基;



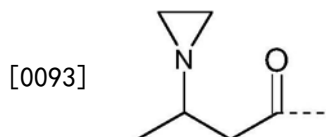
[0088] 其中:D=C(O)O;E=1,2-乙二基;



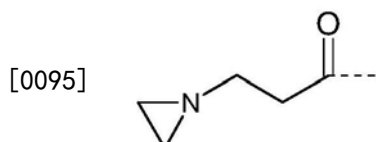
[0090] 其中:D=C(O)O;E=1,2-乙二基;



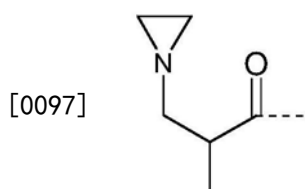
[0092] 其中: D=C(O)NH; E=2-氮杂-1,4-丁二基;



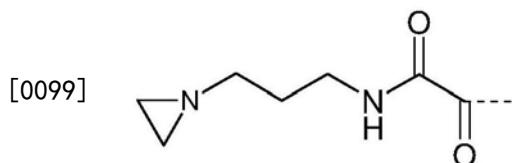
[0094] 其中: D=C(O); E=2-甲基-1,2-丙二基;



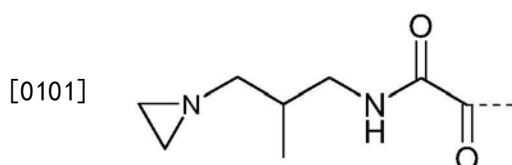
[0096] 其中: D=C(O); E=1,2-乙二基;



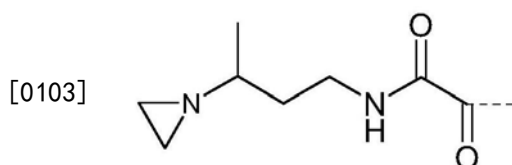
[0098] 其中: D=C(O); E=1-甲基-1,2-丙二基;



[0100] 其中: D=C(=O)C(=O)NR<sub>5</sub> (其中R<sub>5</sub>=H); E=1,3-丙二基;



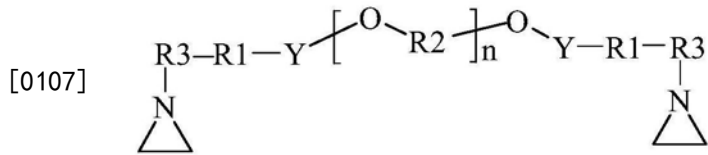
[0102] 其中: D=C(=O)C(=O)NR<sub>5</sub> (其中R<sub>5</sub>=H); E=2-甲基-1,3-丙二基; 和



[0104] 其中: D=C(=O)C(=O)NR<sub>5</sub> (其中R<sub>5</sub>=H); E=1,3-丁二基。

[0105] 氮丙啶基团可通过多种二价连接基团中的任何基团附接到聚醚骨架。例如,它们可通过碳酸酯-、氨基甲酸酯-、尿素-、酯-、醚-或其它键附接。

[0106] 在一些实施方案中,所得的氮丙啶基官能聚醚具有通式:



[0108] 其中:R3为直链亚烷基基团或支链亚烷基基团,例如具有1至8个碳原子;

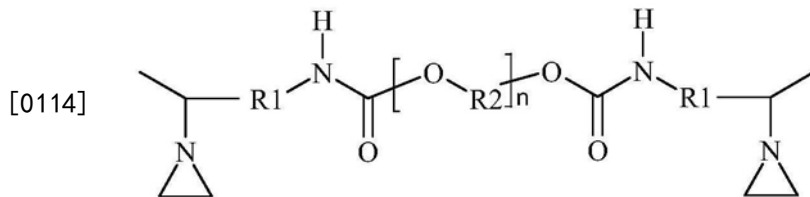
[0109] R1为共价键或亚烷基基团;

[0110] 每个R2独立地选自由亚烷基基团组成的组;

[0111] Y为二价连接基团;

[0112] 并且n为被选择用于获得预期聚醚分子量的整数。

[0113] 例如,在一些实施方案中,所得的氮丙啶基官能聚醚具有通式:

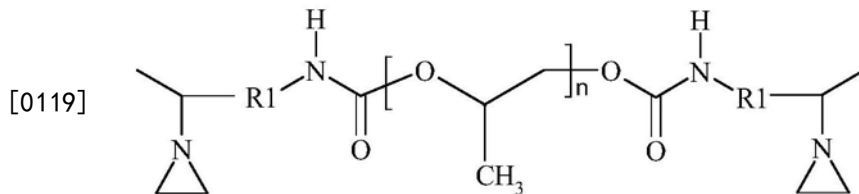


[0115] 其中:R1为共价键或亚烷基;每个R2独立地选自由亚烷基基团组成的组;并且n为被选择用于获得预期聚醚分子量的整数。

[0116] 在一些实施方案中,n被选择成使得分子量为至少2000克/摩尔,例如至少3000克/摩尔或甚至至少5000克/摩尔。在一些实施方案中,n被选择成使得分子量不大于20,000克/摩尔,例如不大于15,000克/摩尔,例如不大于10,000克/摩尔。在一些实施方案中,n被选择成使得分子量介于2000和20,000克/摩尔之间,例如介于3000和15,000克/摩尔之间、介于3000和10,000克/摩尔之间,其中所有范围均包括端点。

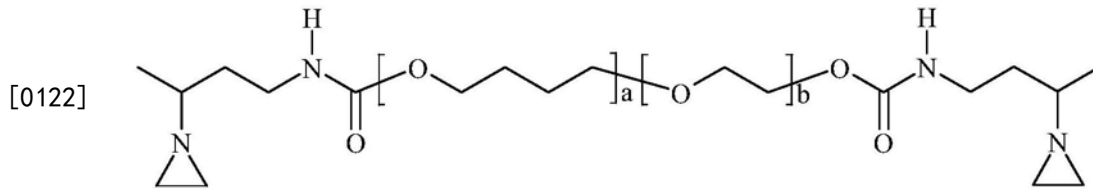
[0117] 在一些实施方案中,R1为具有1至4个碳原子(例如,2个碳原子)的亚烷基基团。所述亚烷基基团可为直链亚烷基基团或支链亚烷基基团。

[0118] 一般来讲,可以相对于R1基团独立地选择R2基团。因此,R2基团的任何选择可与R1基团的任何选择组合。在一些实施方案中,每个R2独立地选自由具有1至6个碳原子(例如,2至4个碳原子)的直链亚烷基基团和支链亚烷基基团组成的组。在一些实施方案中,R2基团包括具有三个碳原子的亚烷基基团。在一些实施方案中,R2基团中的每一个为具有三个碳原子的亚烷基基团。在一些实施方案中,氮丙啶基官能聚醚具有通式:



[0120] 其中R1和n为如先前所述。例如,在一些实施方案中,R1为具有两个碳原子的亚烷基基团。

[0121] 在一些实施方案中,R2基团被选择用于产生共聚物,例如由醚键连接的两个或更多个不同亚烷基基团的无规共聚物。在一些实施方案中,此类共聚物包括具有两个碳原子的亚烷基基团和具有四个碳原子的亚烷基基团两者。例如,在一些实施方案中,氮丙啶基官能聚醚具有通式:



[0123] 其中： $a$ 和 $b$ 为整数，并且 $a$ 和 $b$ 之和等于 $n$ ， $n$ 如本文所述。虽然 $R_1$ 基团显示为亚乙基基团，但也可使用其它亚烷基基团。应当理解，所述聚合物可为嵌段共聚物、无规共聚物或重复单元的任何其它排列。

[0124] 在一些实施方案中，本公开的导热间隙填料包含单一的氮丙啶基官能聚醚。在一些实施方案中，可组合两种或更多种不同的氮丙啶基官能聚醚。

[0125] 一般来讲，本公开的任何导热间隙填料可包括其它添加剂。例如，在一些实施方案中，所述间隙填料还包含增塑剂和阻燃剂中的至少一种。一般来讲，可使用任何已知的增塑剂。在一些实施方案中，可使用聚醚增塑剂。一般来讲，可单独使用或组合使用任何已知的阻燃剂。

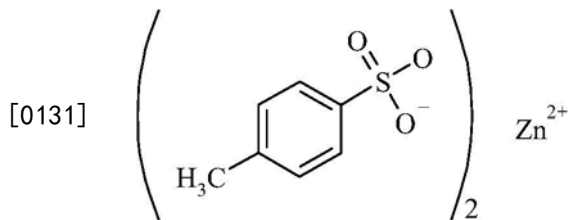
[0126] 在一个方面，这些导热间隙填料的一个目标是提供改善的阻燃性，尤其是在考虑氮丙啶基官能聚醚与所选阻燃材料的组合的情况下。更具体地讲，在一些实施方案中，本发明的组合物设法满足标准UL-94<sub>[DD1]</sub>的阻燃性要求。具体地讲，用于导热间隙填料的许多当前解决方案使用硅酮、聚氨酯或其它具有固有的阻燃性的化学物质。然而，对于当前的组合物，需要对导热填料的最高实际装填和满足工业阻燃标准的安全性进行平衡。

[0127] 在一些实施方案中，阻燃添加剂包括膨胀型材料，诸如膨胀石墨和磷化合物。阻燃添加剂还可包括氢氧化铝化合物（例如，三羟化铝）。此外，也可使用这些阻燃材料的组合，所述组合与单独使用的填料相比可表现出改善的效果。

[0128] 在一些实施方案中，根据本说明书的导热间隙填料可包括选自由膨胀型材料、氢氧化铝以及它们的组合构成的组的阻燃剂。具体地讲，膨胀型材料可选自由磷和可膨胀石墨组成的组。此外，当导热间隙填料为磷材料时，它可选自红磷和白磷。

[0129] 在一些实施方案中，本公开的导热间隙填料包含引发剂。一般来讲，引发剂被选择用于引发氮丙啶基团的反应，并且可使用适于该目的的任何引发剂。例如，已知酸可引发此类反应。

[0130] 在一些实施方案中，引发剂为甲苯磺酸盐，例如具有以下通式的甲苯磺酸锌：



[0132] 本文中称为Zn-TOS。

[0133] 为了在不需要光化辐射的情况下实现低温（例如室温）固化，可优选采取两部分系统。在此类系统中，引发剂在通常称为部分A的一个部分中，并且氮丙啶基官能聚醚聚合物在通常称为部分B的第二个部分中。

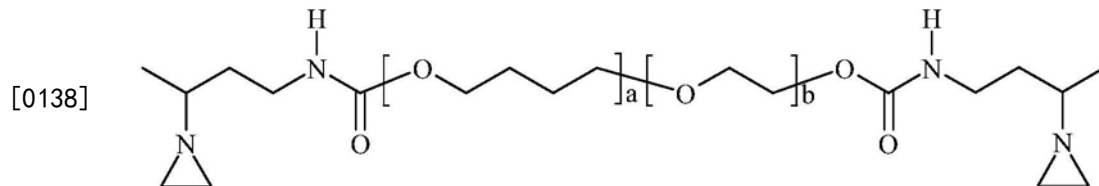
[0134] 非反应性组分可根据需要分布在部分A和部分B之间。在一些实施方案中，所有导热填料均与聚醚聚合物一起处于部分B中。在一些实施方案中，导热填料可存在于部分A和

部分B两者中。在一些实施方案中,可能希望将填料分布成使得部分A和部分B的后续混合变得更容易,例如,通过匹配部分A和部分B的粘度。

[0135] 实例。以下非限制性实施例说明了本公开的各种实施方案。

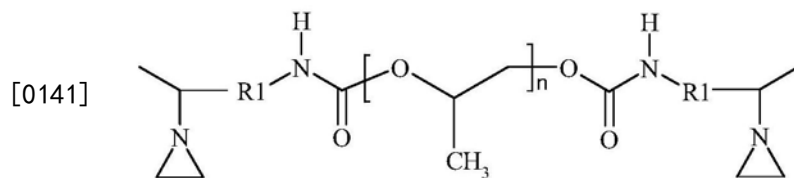
[0136] 通过混合氮丙啶基官能聚醚聚合物、导热填料和引发剂制剂来制备导热间隙填料的样品。

[0137] 第一氮丙啶基官能聚醚聚合物(AZ-PE-1)对应于以下结构:



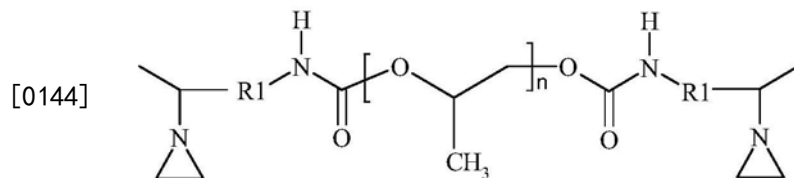
[0139] 其中:a为73并且b为16。所得的分子量(Mn)经计算为6250道尔顿。在23°C下测量的粘度为26Pa·秒。此聚合物可作为PREGON氮丙啶基官能聚醚购自3M公司(3M Company)。

[0140] 第二氮丙啶基官能聚醚聚合物(AZ-PE-2)对应于以下结构:



[0142] 具有经计算为4400道尔顿的分子量(Mn)。在23°C下测量的粘度为2.2Pa·秒。此聚合物可作为A-PREGON-4氮丙啶基官能聚醚购自3M公司。

[0143] 第三氮丙啶基官能聚醚聚合物(AZ-PE-3)对应于以下结构:



[0145] 具有经计算为8400道尔顿的分子量(Mn)。在23°C下测量的粘度为4.5Pa·秒。此聚合物可作为A-PREGON-8氮丙啶基官能聚醚购自3M公司。

[0146] 单独以及组合地研究了多种导热填料。这些数据汇总在表1中。

[0147] 表1:导热填料(TCF)

[0148]

TCF	化学品	经表面处理	商品名(来源)
A	氧化铝	有	MARTOXID TM 2250 (邱博-马丁斯沃克公司(Huber-Martinswerke))
B	三水合铝	有	APYRAL 2E (纳博特公司(Nabaltec))
C	氧化铝	有	SILATHERM PLUS 1443-024 SST (Quarzwerke公司)
D	硅酸铝	有	SILATHERM 1360-506 SST (Quarzwerke公司)
E	氧化铝 (球形)	有	A-样品 212 (昭和电工株式会社(Showa Denko))
F	氮化硼	无	BN 冷却填料薄片 70/500 (3M公司)
G	石墨	无	GraphTherm 23/99.9 (G. Luh有限公司)

[0149] 以下样品被制备为两部分剂型。部分A为引发剂剂型。部分B包含氮丙啶基官能聚醚聚合物和导热填料。

[0150] 部分A是通过将18克的对甲苯磺酸一水合物、11克的水和40.5克的聚丙二醇(ACCLAIM 4200,购自科思创公司(Covestro)),具有4000克/摩尔的报告分子量)混合而制备的。将此溶液在室温下混合20分钟,然后加热至60℃。在60℃下进行搅拌的同时,按照两个步骤加入填料(24.5克的熔融二氧化硅(3M™熔融二氧化硅20,购自3M公司)和氧化锌(6克)。首先,加入一半填料,并且将溶液搅拌十分钟。接着,加入氧化锌和剩余的一半填料,并且将所述组合物再搅拌五分钟。使最终溶液在搅拌的同时冷却至室温,从而得到包含水、聚丙二醇和填料的糊状甲苯磺酸锌引发剂。

[0151] 实施例EX-1至EX-12的部分B是通过将15克的第一氮丙啶基官能聚醚聚合物(AZ-PE-1)与5克的增塑剂(低分子量环状聚醚)和各种导热填料混合在一起而制备的,如表2中所列。

[0152] 表2:用AZ-PE-1聚醚制备的部分B组合物的汇总。

[0153]

实施例	填料 1			填料 2			所有填料 体积%
	TCF	克	vol. %	TCF	克	vol. %	
实施例-1	A	80	44	--	--	--	44
实施例-2	C	80	44	--	--	--	44
实施例-3	C	95	47	--	--	--	47
实施例-4	A	60	30	F	20	18	48
实施例-5	A	30	19	G	20	22	41
实施例-6	A	20	13	G	24	27	40
实施例-7	C	30	19	G	20	22	41
实施例-8	E	80	44	--	--	--	44
实施例-9	E	110	50	--	--	--	50
实施例-10	E	40	23	F	20	20	43
实施例-11	F	25	33	--	--	--	33
实施例-12	B	55	48.5	--	--	--	48.5

[0154] 对于每个实施例,固化样品是通过将7.5g的部分A(引发剂糊剂)加入到部分B中而制备的。所述组合物被混合,然后用刮刀涂布机在两个剥离衬垫之间涂布至一毫米(mm)的厚度,并且在室温下固化。固化在约5至10分钟内完成。然而,所述样品被允许在测试前驻留过夜。

[0155] 实施例EX-13至EX-20的部分B是通过将20克的第二氮丙啶基官能聚醚聚合物(AZ-PE-2)和各种导热填料(如表3中所列)混合而制备的。

[0156] 表3:用AZ-PE-2聚醚制备的部分B组合物的汇总。

[0157]

实施例	TCF	克	vol. %
实施例-13	A	80	44
实施例-14	A	110	50
实施例-15	C	80	44
实施例-16	C	110	50
实施例-17	C	140	55
实施例-18	E	80	44
实施例-19	E	240	63
实施例-20	E	240	63

[0158] 对于每个实施例,固化样品是通过将7.5g的部分A(引发剂糊剂)加入到部分B中而制备的。所述组合物被混合,然后用刮刀涂布机在两个剥离衬垫之间涂布至一毫米(mm)的厚度,并且在室温下固化。固化在约5至10分钟内完成。然而,所述样品被容许在测试前驻留过夜。

[0159] 实施例EX-21和EX-22的部分B是通过将20克的第三氮丙啶基官能聚醚聚合物(AZ-PE-3)与导热填料TCF-E混合而制备的。EX-21包含180克(59体积%)的TCF-E。EX-22包含240克(63体积%)的TCF-E。

[0160] 对于每个实施例,固化样品是通过将7.5g的部分A(引发剂糊剂)加入到部分B中而



制备的。所述组合物受到混合,然后用刮刀涂布机在两个剥离衬垫之间涂布至一毫米(mm)的厚度,并且在室温下固化。固化在约5至10分钟内完成。然而,所述样品被容许在测试前驻留过夜。

[0161] 热导率测试:从固化膜上切下10mm乘10mm的样品。所述固化样品的热扩散率(a)是根据ASTM E1461/DIN EN 821 (2013),在Netzsch-LFA HyperFlash设备(德国塞布尔的耐驰公司(Netzsch, Selb, Germany))上以平方毫米/秒为单位测量的。热容量(Cp)是利用Netzsch-LFA HyperFlash与标准样品(Polyceram)相结合而以焦耳/克·开尔文为单位计算出的。密度(d)是基于所述样品的重量和几何尺寸以克/立方厘米为单位确定的。热导率(L)是使用这些参数根据 $L = a \cdot d \cdot C_p$ 以瓦特/米·开尔文为单位计算出的。

[0162] 硬度测试:所述样品是根据ASTM D2240 (2015)使用A型硬度计进行测试的。样品尺寸至少为10mm乘10mm连同6mm的厚度。压头上的载荷为12.5N。

[0163] 所述样品根据所述硬度测试和所述热导率测试受到了测试。结果报告在表4中。

[0164] 表4:测试结果。

[0165]

AZ-PE-1			AZ-PE-2			AZ-PE-3		
实施例	L (W/m·K)	肖氏 A 硬度	实施例	L (W/m·K)	肖氏 A 硬度	实施例	L (W/m·K)	肖氏 A 硬度
实施例-1	0.9	78	实施例-13	1.1	84	实施例-21	2.0	59
实施例-2	0.8	57	实施例-14	1.2	88	实施例-22	2.8	69
实施例-3	0.9	N/A	实施例-15	0.8	62	实施例-22*	2.6	
实施例-4	1.4	80	实施例-16	1.1	62			
实施例-5	1.1	76	实施例-17	1.4	71			
实施例-6	1.2	65	实施例-18	0.9	58			
实施例-7	1.1	77	实施例-19	2.3	N/A			

[0166]

AZ-PE-1			AZ-PE-2			AZ-PE-3		
实施例	L (W/m·K)	肖氏 A 硬度	实施例	L (W/m·K)	肖氏 A 硬度	实施例	L (W/m·K)	肖氏 A 硬度
实施例-8	0.9	58	实施例-20	2.6	82			
实施例-9	1.2	64						
实施例-10	1.6	78						
实施例-11	1.2	N/A						
实施例-12	0.8	67						

[0167] N/A-未测量样品硬度

[0168] \*EX-22的热导率测量了两次

[0169] 阻燃性

[0170] 测试过程

[0171] 使用以下材料制备用于阻燃性测量的样品。

[0172] 使用UL 94(针对设备和器具中零件的塑性材料易燃性的安全性的标准)来测试样

品。

[0173] UL 94是美国保险商实验室发布的塑料易燃性标准。该标准确定了样本在被点燃后该材料的要么熄灭,要么扩散火焰的倾向。UL-94现在与IEC 60707、IEC 60695-11-10和IEC 60695-11-20以及ISO 9772和ISO 9773是协调一致的。

[0174] 将大约12cm<sup>2</sup>乘1.25cm厚的样品置于2cm、50W的tirrel燃烧器火焰点燃源中。将测试样品水平放置在火焰上方,并且测试火焰冲击样品的底部。对于每个样品,测量熄灭时间并指定V等级。V等级是在样品没有燃烧至顶部夹具或滴下能点燃棉花指示器的熔融材料的情况下的熄灭时间的量度。

[0175] UL 94标准提供以下分类:

[0176] 表5:UL94分类

[0177]

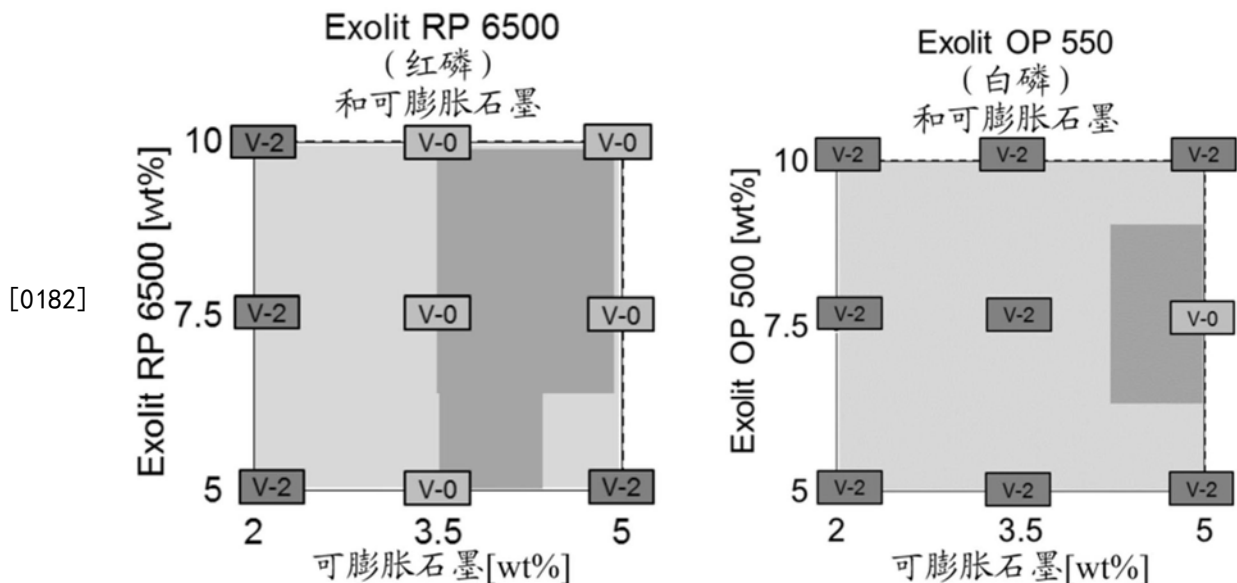
UL 94分类	V-0	V-1	V-2
持续时间	t[s]	t[s]	t[s]
燃烧在多久以内停止	10	30	30
允许燃烧材料的滴落(点燃棉球)	否	否	是
样品完全燃烧	否	否	否

[0178] 磷和可膨胀石墨

[0179] 预筛选显示,磷化合物以及可膨胀石墨本身对本文所述的导热间隙填料材料的阻燃性仅具有有限的影响。在两种填料的组合中发现了最初指示的有利效果。因此,使用Exolit RP 6500(红磷)以及Exolit OP 550(白磷)各自与可膨胀石墨组合进行实验研究的设计,以便探究各种浓度组合的效果。

[0180] Exolit RP6500与可膨胀石墨的组合为有效的填料包装。具体地,将3.5wt%的可膨胀石墨与5wt%的Exolit RP 6500组合足以获得UL-94等级V0。对于Exolit OP 500,5wt%的可膨胀石墨和7.5wt%的Exolit OP500也获得了UL-94等级V0。结果如下表所示。

[0181] 表6:可膨胀石墨和磷(红磷和白磷)的浓缩实验。



[0183] 含ATH的样品

[0184] 使用氢氧化铝和基于聚醚的聚合物制备用于热间隙填料的样品。在UL-94测试时，用66wt%的量的氢氧化铝(ATH)获得了等级V0。此外，所获得的热导率为0,8W/mK。样品列于下表中。

[0185] 表7:含ATH的样品。

[0186]	实施例	基体	ATH	$\lambda$	
		% w/w	材料 ID	% w/w	$W m^{-1} K^{-1}$
[0187]	实施例-13	26.6	Apyral 2E	66.5	0.80
	实施例-14	26.6	Martinal ON 921	66.5	0.79

[0188] 结合来自所述阻燃性研究的结果，调查人员制备了多个样品，以达到使加入的阻燃剂量最小化(同时仍获得可接受的UL-94等级)并且最大限度地利用像氧化铝或氮化硼之类的导热填料(以提高组合物的总体热导率)的目标。

[0189] 次要考虑因素包括容易地处理和结合Exolit OP 550的能力，因为它是液体。此外，ATH提供了作为导热填料以及阻燃剂的优点。寻找导热填料和阻燃包装的有利组合以供与本文所述的导热间隙填料材料的含有氮丙啶基官能聚合物的系统结合使用是一个重要的开发目标。如下表中所示，所探究的所有样品均获得了UL-94等级V0。还报告了它们的测得热导率。

[0190] 表8:表现出UL-94等级V0的样品的热导率。

[0191]

样品	基体	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BN	Exolit	ATH	BG	λ
	%w/w	%w/w	%w/w	%w/w	%w/w	%w/w	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
15	37.5	34.3	5.7	10.0	0.0	5.0	-
16	27.5	42.9	7.1	10.0	0.0	5.0	-
17	20.0	57.9	9.6	0.0	0.0	5.0	1.33
18	22.5	32.1	5.4	0.0	32.5	0.0	0.95
19	22.5	55.0	0.0	10.0	0.0	5.0	0.56
20	22.5	0.0	0.0	5.0	65.0	0.0	0.81
21	22.5	0.0	0.0	10.0	60.0	0.0	0.67
22	22.5	0.0	0.0	15.0	55.0	0.0	0.62
23	22.5	0.0	0.0	10.0	55.0	5.0	0.73
24	22.5	55.0	0.0	7.5	7.5	0.0	0.61
25	22.5	55.0	0.0	10.0	5.0	0.0	0.53
26	22.5	55.0	0.0	5.0	5.0	5.0	0.67
27	22.5	0.0	0.0	5.0	70.0	0.0	0.74
28	22.5	0.0	0.0	5.0	65.0	0.0	0.81
29	22.5	0.0	0.0	10.0	60.0	0.0	0.72

[0192]

30	22.5	0.0	0.0	15.0	55.0	0.0	0.61
31	22.5	0.0	0.0	10.0	55.0	5.0	0.67
32	22.5	0.0	0.0	5.0	65.0	0.0	0.68
33	22.5	0.0	0.0	15.0	55.0	0.0	0.37
34	22.5	0.0	0.0	10.0	55.0	5.0	0.55
35	22.5	0.0	0.0	5.0	65.0	0.0	0.69
36	22.5	0.0	0.0	10.0	55.0	5.0	0.55

[0193] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本发明的各种修改和更改对于本领域的技术人员将变得显而易见。

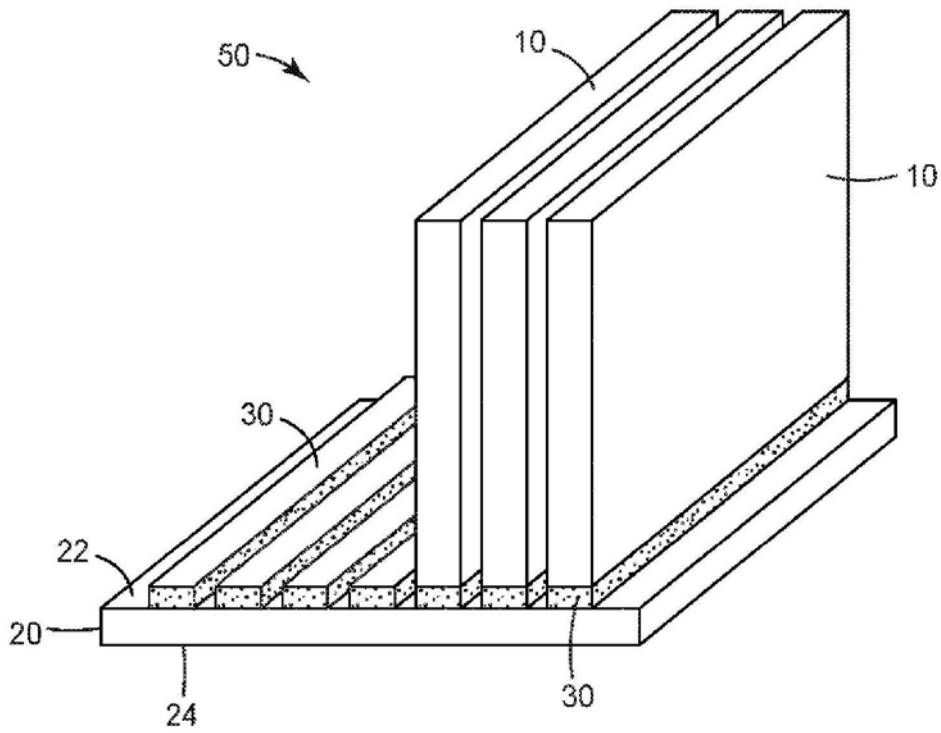


图1

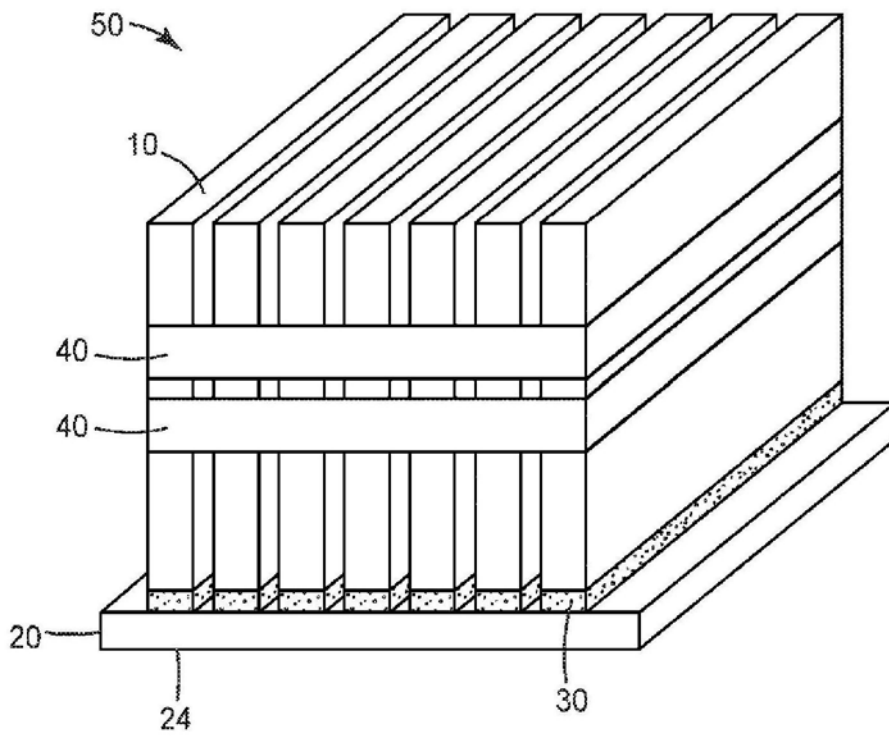


图2

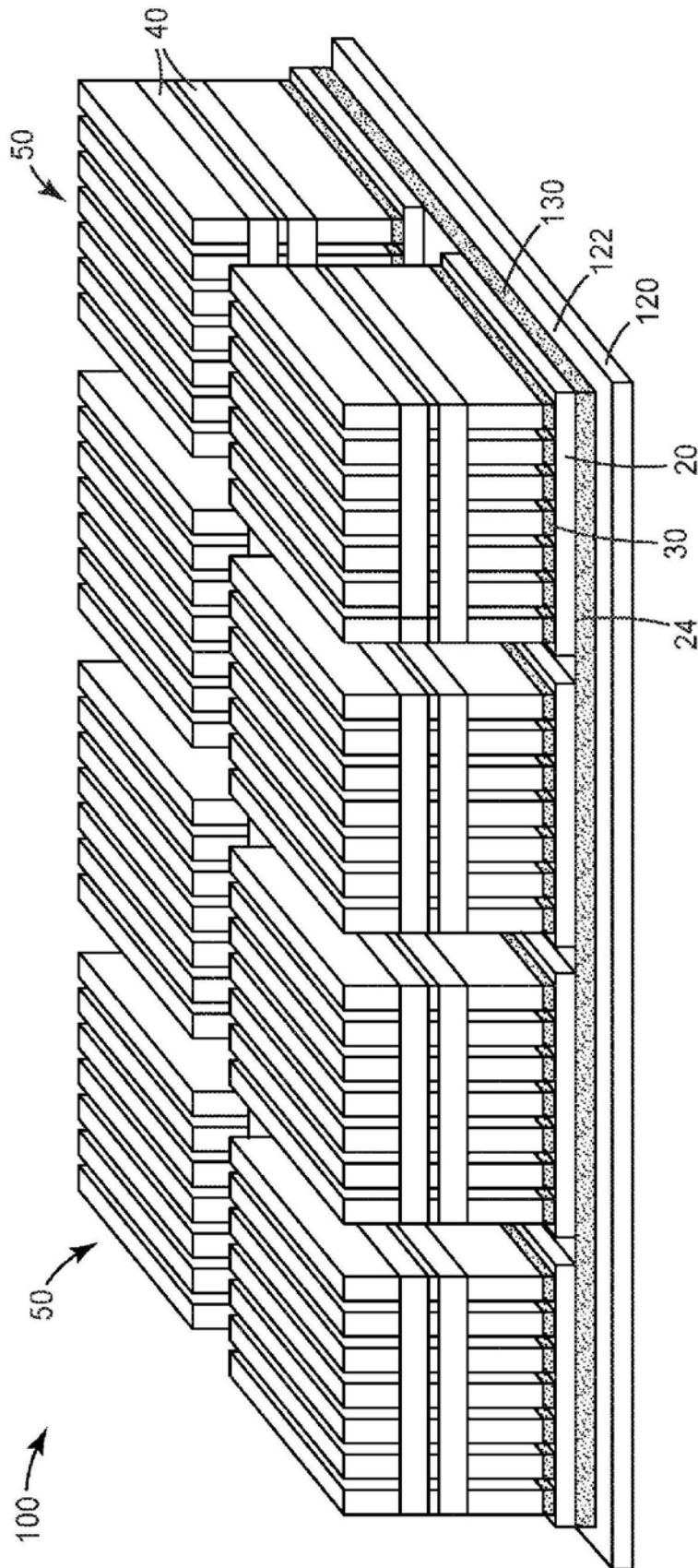


图3