



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112105687 A

(43) 申请公布日 2020.12.18

(21) 申请号 201980031750.6

(22) 申请日 2019.05.10

(30) 优先权数据

62/670,917 2018.05.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.11.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/053877 2019.05.10

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2019/220287 EN 2019.11.21

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 珍妮·B·沃尼斯

西蒙娜·尤里耶维奇

西格弗里德·R·格布

彼得·比辛格尔

沃尔夫·施泰格尔

杰里米·M·希金斯

延斯·艾特勒

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 李博

(51) Int.Cl.

G08K 9/02 (2006.01)

G08K 5/42 (2006.01)

G08L 101/00 (2006.01)

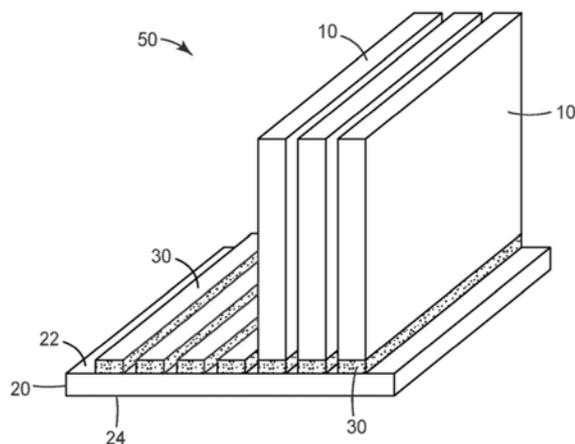
权利要求书2页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

控制固化导热间隙填充材料

(57) 摘要

本发明描述了控制固化导热间隙填充材料，以及固化方法。还描述了固化剂以及制备固化剂的方法。



1. 一种控制固化导热间隙填料组合物,所述控制固化导热间隙填料组合物包含基质聚合物、导热填料和固化剂,所述固化剂包含沉积到氧化锌颗粒上的甲苯磺酸锌。

2. 根据权利要求1所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中所述固化剂具有5微米至50微米的长轴尺寸。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的控制固化导热间隙填料组合物,所述控制固化导热间隙填料组合物包含引发剂糊料和基础组分,所述引发剂糊料包含所述固化剂和所述导热填料,所述基础组分包含所述基质聚合物,其中基于所述引发剂糊料的总重量,所述引发剂糊料中固化剂的浓度为0.1重量%至5.0重量%。

4. 根据权利要求3所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中基于所述引发剂糊料的总重量,所述引发剂糊料中固化剂的浓度为0.1重量%至3.5重量%。

5. 根据权利要求3或4所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中基于所述引发剂糊料的总重量,所述引发剂糊料中固化剂的浓度为0.1重量%至1.5重量%。

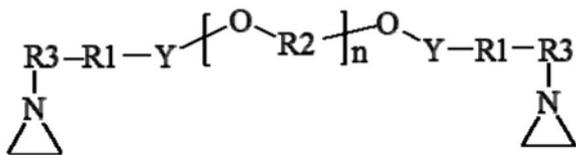
6. 根据前述权利要求中任一项所述的控制固化导热间隙填料组合物,所述控制固化导热间隙填料组合物包含引发剂糊料和基础组分,所述引发剂糊料包含所述固化剂和所述导热填料,所述基础组分包含所述基质聚合物,其中基于所述引发剂糊料的总重量,所述引发剂糊料中甲苯磺酸锌的浓度为0.05重量%至2.0重量%。

7. 根据权利要求6所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中基于所述引发剂糊料的总重量,所述引发剂糊料中甲苯磺酸锌的浓度为0.1重量%至2.0重量%。

8. 根据权利要求6或7所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中基于所述引发剂糊料的总重量,所述引发剂糊料中甲苯磺酸锌的浓度为0.1重量%至1.5重量%。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中所述基质聚合物包含至少一种氮丙啶基官能聚醚聚合物。

10. 根据权利要求9所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中所述至少一种氮丙啶基官能聚醚聚合物具有下式:



其中:R1为共价键或亚烷基基团;

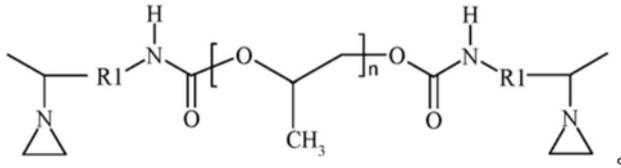
每个R2独立地选自由亚烷基基团组成的组;

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介于2000克/摩尔和10,000克/摩尔之间的整数。

11. 根据权利要求10所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中所述至少一种聚醚聚合物具有下式:



12. 根据权利要求11所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中每个R2独立地选自自由具有2至6个碳原子的线型亚烷基基团组成的组。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中基于所述导热间隙填料的总体积,所述导热间隙填料包含至少50体积%的所述导热填料。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中基于所述导热间隙填料的总体积,所述导热间隙填料包含至少65体积%的所述导热填料。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的控制固化导热间隙填料组合物,所述控制固化导热间隙填料组合物还包含阻燃增塑剂。

16. 根据权利要求15所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中所述液体阻燃增塑剂具有通式OP(OR1)(OR2)(OR3),其中R1、R2和R3中的每一个独立地选自C1-C10脂族基团、C6-C20芳基基团、C7-C30烷基芳基基团和C7-C30芳基烷基基团。

17. 根据权利要求16所述的控制固化导热间隙填料组合物,其中所述液体阻燃增塑剂为2-乙基己基二苯基磷酸酯。

18. 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前述权利要求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。

19. 一种用于制备固化剂的方法,所述方法包括:

将一定量的氧化锌分散在溶剂中以提供分散的氧化锌;

向所述分散的氧化锌中添加一定量的对甲苯磺酸以得到反应混合物;以及

将所述反应混合物加热并搅拌持续一定反应时间,

其中以摩尔计的所述氧化锌的量与所述对甲苯磺酸的量的比率为4至15。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述溶剂包含液体阻燃增塑剂。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述液体阻燃增塑剂为磷酸烷基酯。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述磷酸烷基酯具有通式OP(OR1)(OR2)(OR3),其中R1、R2和R3中的每一个独立地选自C1-C10脂族基团(无芳环)和C6-C20芳基基团、C7-C30烷基芳基基团和C7-C30芳基烷基基团。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述液体阻燃增塑剂为2-乙基己基二苯基磷酸酯。

24. 一种用于制备控制固化导热间隙填料组合物的方法,所述方法包括根据权利要求19至23所述的方法中的任一种制备固化剂,并且还包括:

在导热填料的存在下,将所述固化剂与基质聚合物混合。

25. 根据权利要求24所述的方法,所述方法还包括在将所述固化剂与所述基质聚合物混合之前,将所述导热填料与所述固化剂混合。

控制固化导热间隙填充材料

技术领域

[0001] 本申请涉及控制固化导热间隙填充材料。

发明内容

[0002] 在一个方面,本申请涉及固化剂,所述固化剂包含沉积到氧化锌颗粒上的甲苯磺酸锌。本申请还涉及制备固化剂的方法、包含固化剂的控制固化导热间隙填充材料以及制备此类控制固化导热间隙填充材料的方法。

[0003] 本文所述的控制固化导热间隙填充材料可适用于电子应用,诸如电池组件。

附图说明

[0004] 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。

[0005] 图2示出了对应于图1的组装后的电池模块。

[0006] 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。

[0007] 图4a-图4c为氧化锌、如本文所述的固化剂和化学计量甲苯磺酸锌晶体的扫描电镜图像。

具体实施方式

[0008] 在一个方面,本发明人已确定,使用某些固化剂允许制备控制固化材料。这些体系也是比现有技术体系更有效的固化体系,现有技术体系提供化学计量的甲苯磺酸锌的使用,与本文所述的固化剂相对。此类可控的有效固化特性在其中自动化组装需要此类控制的任何过程中可为极其重要的。例如,在电池单元和组件的生产过程期间,可在空间中操纵(例如,移动、转动等)电池单元和组件。此类移动需要间隙填充材料具有一定程度的稳定性,以确保它们不会以不可预测的方式蠕变或以其他方式变形。

[0009] 需要预测固化特性,进而预测控制固化导热间隙填充材料的流动特性(例如,粘度),这代表了生产此类电池单元和电池组件的行业中的重要需求。此外,最小化制造步骤并增加组分材料的易处理性是高度期望的。在使固体添加剂最小化的同时实现这种控制固化在成本、产物复杂性方面可以是有益的,并且可以允许高载量的导热填料(能使得够实现更高的热导率)。这些需求通过本文所述的固化剂来解决。

[0010] 导热材料是指热导率大于1.5W/mK的材料,但范围的上限不受特别限制。

[0011] 本文所述的固化剂包含沉积到氧化锌颗粒上的甲苯磺酸锌。这不同于化学计量的甲苯磺酸锌晶体,其为1:2盐(即 $Zn(Tos)_2$)。如本文所示,包含沉积到氧化锌颗粒上的甲苯磺酸锌的固化剂的固化特性表现出合理可预测的行为(适用期和固化时间),并且比用化学计量的甲苯磺酸锌的固化更有效(即,类似的固化特性可用较少量的固化剂实现)。

[0012] 当使用化学计量的甲苯磺酸锌晶体时,已观察到它们应被研磨成一致的尺寸以便提供可预测的固化特性。对于本文所述的本发明固化剂,甲苯磺酸锌在氧化锌颗粒上。因此,不需要在使用前研磨固化剂。这导致更容易的处理、更有效的制造、可预测的固化特性

和更有效的固化。

[0013] 如本文所用,对照固化材料是其中可通过改变固化剂的浓度来始终如一地控制适用期(引发固化的时间)和/或固化时间的材料。此外,因为不需要在使用前研磨固化剂,所以它们表现出更可预测的固化特性、更有效的制造和更容易的处理。

[0014] 当阻燃增塑剂在本文中被描述为液体时,其意指增塑剂在其使用条件下为液体。例如,如果组合物在25°C和1个大气压下配制,则阻燃增塑剂在此类条件下为液体。

[0015] 本文所述的导热间隙填料特别适用于电池和电池组件,具体地用于电动汽车和混合动力电动汽车的电池类型。然而,该组合物的实用性不受如此限制。本文所述的导热间隙填料可用于使用此类材料的任何地方,例如,用于电子器件(例如,消费电子器件、服务器冷却)应用中。

[0016] 热管理在许多电子器件应用中起着重要作用。例如,电池组件的适当热管理有助于解决性能、可靠性和安全性方面的挑战。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。

[0017] 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。

[0018] 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)。

[0019] 电池单元10通过由根据本公开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,此类控制固化导热间隙填料组合物可包含基质聚合物、导热填料和固化剂,所述固化剂包含沉积到氧化锌颗粒上的甲苯磺酸锌。

[0020] 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。

[0021] 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。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。另选地,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第一层。

[0022] 在图1所示的组装步骤期间,第一导热间隙填料尚未完全固化。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。未完全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)。

[0023] 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。根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、至少3mm、至少4mm或甚至至少5mm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薄,同时仍确保与第一基板20的良好接触。因此,在一些实施方案中,第一层不大于6mm厚,例如不大于5mm厚或甚至不大于3mm厚。

[0024] 在一些实施方案中,控制固化导热间隙填料在其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。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。

[0025] 随着控制固化导热间隙填料固化,电池单元被更牢固地保持在适当的位置。因此,重要的是能够预测和控制间隙填料的所谓适用寿命。另外,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。因此,为了更好地使制造过程自动化,重要的是还能够预测和控制所谓的固化时间。

[0026] 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。

[0027] 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。当然,这并不意味着在制造过程中不能获得更高或更低的温度,并且可分别使用更高或更低的温度来减少或增加固化时间。另外,固化温度可在整个固化过程中变化,以便控制固化特性。

[0028] 根据制造要求,固化时间不长于72小时、不长于48小时或甚至不长于24小时。固化时间可能甚至不长于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。此外,根据制造过程细节,可能重要的是固化实际上具有至少60分钟、至少90分钟或甚至至少2小时的开放时间。

[0029] 如图3所示,多个电池模块50(诸如关于图1和图2例示和描述的那些)组装形成电池子单元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)。

[0030] 各个电池模块50通过第二导热间隙填料的第二层130定位在第二基板120上并连接至第二基板120,所述第二导热间隙填料可以是含有本文所述固化剂的控制固化导热间隙填料。

[0031] 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。第二导热间隙填料可以是控制固化导热间隙填料。另外,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。

[0032] 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。另选地,第二层可包括施加到第二基板的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。在另选的实施方式中,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。

[0033] 在组装步骤期间,第二导热间隙填料尚未完全固化。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。因此,重要的是能够预测和控制间隙填料的所谓适用寿命和固化时间。

[0034] 第二导热间隙填料可以在其未固化(或未完全固化)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。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允许更容易的移动,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。

[0035] 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,在一些实施方式中,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。在一些实施方式中,可能需要较厚的层来提供所需的机械强度,例如,在一些实施方式中,至少1mm、至少2mm、至少3mm、至少4mm或甚至至少5mm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。在一些实施方式中,第二层的厚度不大于5mm,例如不大于4mm或甚至不大于2mm。

[0036] 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。在一些实施方式中,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。当然,这并不意味着在制造过程中不能获得更高或更低的温度,并且可分别使用更高或更低的温度来减少或增加固化时间。另外,固化温度可在整个固化过程中变化,以便控制固化特性。

[0037] 根据制造要求,固化时间不长于72小时、不长于48小时或甚至不长于24小时。固化时间可能甚至不长于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,但在一些实施方式中,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。此外,根据制造过程细节,可能重要的是固化实际上具有至少60分钟、至少90分钟或甚至至少2小时的开放时间。

[0038] 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。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,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。

[0039] 除上文所讨论的特性(例如,固化时间、开放时间和流变学行为)之外,所述间隙填料还可提供期望的热特性和机械特性。例如,导热间隙填料提供预期水平的热导率。在一级热管理中,可能需要至少1.5W/mK(瓦特/米·开尔文)的热导率,例如至少2.0W/mK、至少

2.5W/mK或甚至至少3.0W/mK的热导率。

[0040] 对于第二级热管理,可能期望甚至更高的热导率,例如,可能需要至少1.5W/mK(瓦特/米·开尔文),例如,至少2.0W/mK、至少3.0W/mK、至少5W/mK(例如,至少10W/mK或甚至15W/mK)。

[0041] 一般来讲,导热填料的选择和装填水平用于控制热导率。诸如基质聚合物的选择(考虑到其流变性)和除导热填料之外的固体的存在的因素可对可实现的最大导热填料载量具有显著影响。在一些实施方案中,可能可实现至少50体积%(vol.%) (例如,至少60vol.%、至少65vol.%或者至少70vol.%)的导热填料载量,同时维持可接受的粘度。

[0042] 导热间隙填料以及组分材料(当由多组分体系制备时)的粘度应根据制造需要进行选择。一般来讲,较低粘度的导热间隙填充材料(前体和/或材料本身)在其尚未完全固化时可有助于制造过程。

[0043] 用于形成导热间隙填料的聚合物的选择在控制以下中的一种或多种中起着主要作用:(i)未固化层的流变行为;(ii)固化温度(例如,室温下固化);(iii)间隙填料的固化时间分布曲线(开放时间和固化时间);(iv)固化产物的稳定性(温度稳定性和耐化学品性两者);(v)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;(vi)基板和电池部件上的润湿行为;(vii)无污染物(例如,未反应的材料、低分子量材料)或挥发性组分;和(viii)不包含空气以及没有气体或气泡的形成。

[0044] 在汽车电池应用中,间隙填料可能需要提供在-40°C至90°C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90(例如,不大于80或甚至不大于70)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。

[0045] 氮丙啶基官能聚醚聚合物提供对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。

[0046] 待使用的聚醚可基于多种因素来选择,包括预期的热特性和机械性能。聚醚通常是指在其主链中具有醚基的聚合物。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。

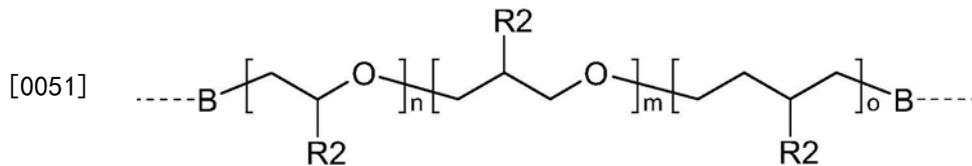
[0047] 聚醚可为仅具有单个亚烷基基团的重复单元的均聚物或两个或更多个亚烷基基团的共聚物。此类共聚物可以是嵌段共聚物、多嵌段共聚物、交替共聚物或无规共聚物。此类共聚物可表现出所述单体沿着该链的均匀分布或梯度分布。在一些实施方案中,所述共聚物可包含均聚物的嵌段、无规共聚物的嵌段、交替共聚物的嵌段以及它们的组合。

[0048] 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。

[0049] 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)。

[0050] 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:



[0052] 其中:B为O或NR₄;

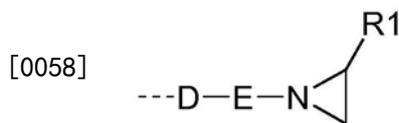
[0053] R₄为H、C₁至C₁₂烷基、C₂至C₁₂烯基或者芳基;

[0054] 每个R₂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

[0055] n、m和o为整数。

[0056] 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克/摩尔和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。

[0057] 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:



[0059] 其中:D选自C(=O)O、C(=O)NR₅、C(=O)、C(=O)C(=O)N(R₅)、C(=O)(CH₂)_p(C(=O))、C(=S)NR₅和CH₂;

[0060] E为亚烷基基团;并且

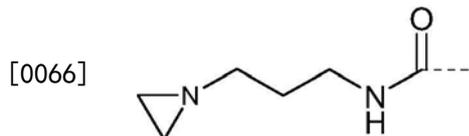
[0061] R₁为H、C₁至C₁₂烷基、C₂至C₁₂烯基或者芳基;

[0062] R₅为H、C₁至C₁₂烷基、C₂至C₁₂烯基或者芳基;并且

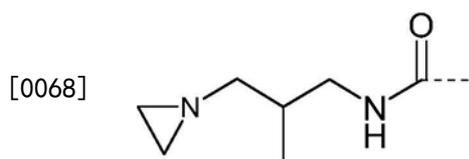
[0063] p为整数。

[0064] 在一些实施方案中,R₁为H-、甲基-、乙基-、乙烯基-、丙烯基-、苯基-或甲基苯基-。

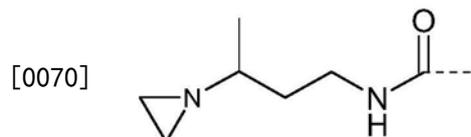
[0065] 示例性氮丙啶基官能团包括:



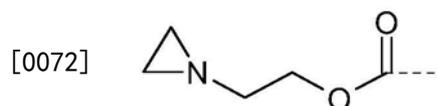
[0067] 其中:D=C(=O)NR₅(其中R₅=H);E=1,3-丙二基;



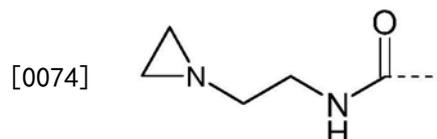
[0069] 其中: $D=C(=O)NR_5$ (其中 $R_5=H$); $E=2$ -甲基-1,3-丙二基;



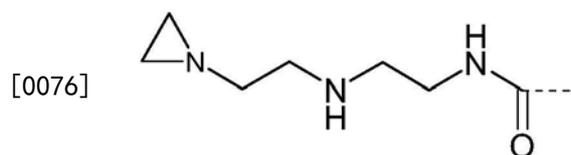
[0071] 其中: $D=C(=O)NR_5$ (其中 $R_5=H$); $E=1,3$ -丁二基;



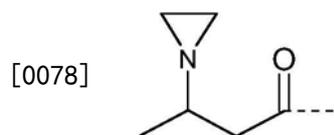
[0073] 其中: $D=C(O)O$; $E=1,2$ -乙二基;



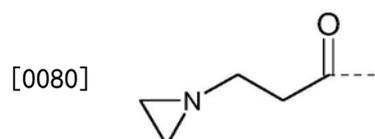
[0075] 其中: $D=C(O)O$; $E=1,2$ -乙二基;



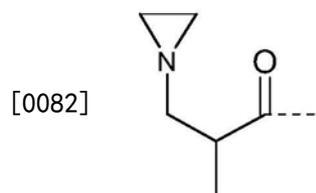
[0077] 其中: $D=C(O)NH$; $E=2$ -氮杂-1,4-丁二基;



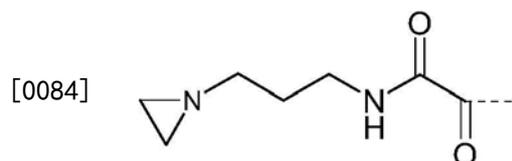
[0079] 其中: $D=C(O)$; $E=2$ -甲基-1,2-丙二基;



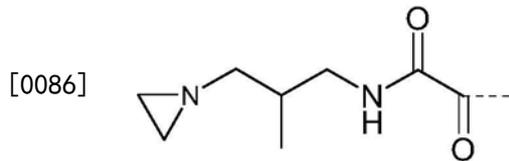
[0081] 其中: $D=C(O)$; $E=1,2$ -乙二基;



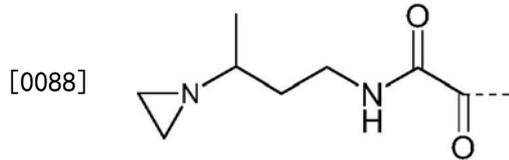
[0083] 其中: $D=C(O)$; $E=1$ -甲基-1,2-丙二基;



[0085] 其中: $D=C(=O)C(=O)NR_5$ (其中 $R_5=H$); $E=1,3$ -丙二基;



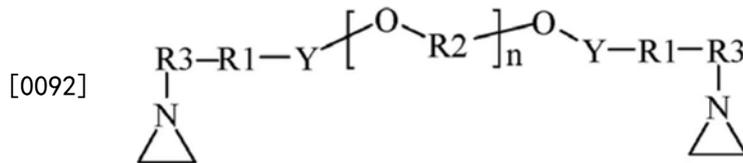
[0087] 其中: $D=C(=O)C(=O)NR_5$ (其中 $R_5=H$); $E=2$ -甲基-1,3-丙二基; 以及



[0089] 其中: $D=C(=O)C(=O)NR_5$ (其中 $R_5=H$); $E=1,3$ -丁二基。

[0090] 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。

[0091] 在一些情况下,所得的氮丙啶基官能聚醚具有通式:



[0093] 其中: R_3 为例如具有1至8个碳原子的直链或支链亚烷基基团;

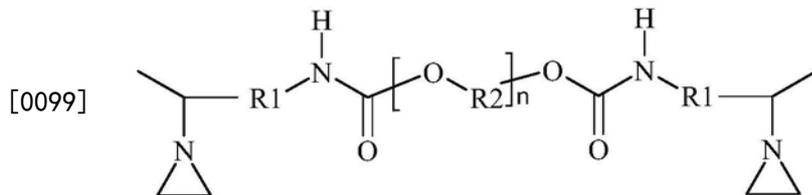
[0094] R_1 为共价键或亚烷基基团;

[0095] 每个 R_2 独立地选自自由亚烷基基团组成的组;

[0096] Y 为二价连接基团;

[0097] 并且 n 为被选择用于获得预期聚醚分子量的整数。

[0098] 例如,在一些情况下,所得的氮丙啶基官能聚醚具有通式:



[0100] 其中: R_1 为共价键或亚烷基基团; 每个 R_2 独立地选自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。

[0101] 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。

[0102] 在一些实施方案中, R_1 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。

[0103] 一般来讲, 可以相对于 R_1 基团独立地选择 R_2 基团。因此, R_2 基团的任何选择可与 R_1 基团的任何选择组合。

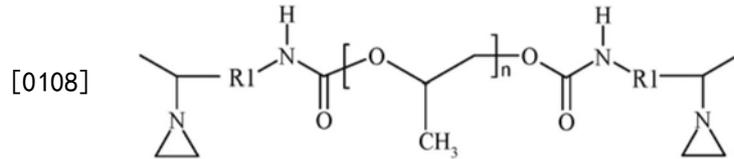
[0104] 在一些情况下, 每个 R_2 独立地选自自由具有1至6个碳原子(例如, 2至4个碳原子)的

直链亚烷基基团和支链亚烷基基团组成的组。

[0105] 在一些情况下, R2基团包括具有三个碳原子的亚烷基基团。

[0106] 在一些情况下, R2基团中的每一个为具有三个碳原子的亚烷基基团。

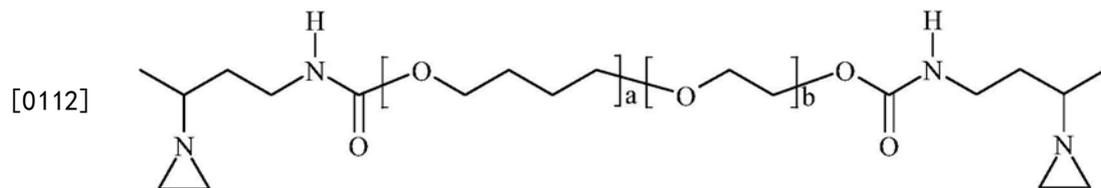
[0107] 在一些情况下, 氮丙啶基官能聚醚具有通式:



[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 例如, 在一些实施方案中, 氮丙啶基官能聚醚具有通式:



[0113] 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R1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。

[0114] 在一些实施方案中, 本公开的控制固化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。

[0115] 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。

[0116] 为了有助于分散以及增加填料载量, 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。

[0117] 控制固化导热间隙填料应提供阻燃性。在一些实施方案中, 本发明的组合物满足标准UL-94的阻燃性要求(V2、V1或V0性能成就)。

[0118] 导热间隙填料包括可使用膨胀型材料(例如, 可膨胀石墨和磷化合物)的固体阻燃添加剂。其他固体阻燃添加剂包括氢氧化铝化合物(例如, 三水合氧化铝)。具体的固体阻燃材料包括选自由膨胀型材料、氢氧化铝以及它们的组合组成的组的那些材料。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。

[0119] 可能有利的是使用液体阻燃增塑剂, 诸如磷酸烷基酯。当使用时, 该液体阻燃增塑

剂可用作制剂中唯一的阻燃剂,或可与固体阻燃材料结合使用。可用的液体阻燃增塑剂包括具有通式OP(OR1)(OR2)(OR3)的那些,其中R1、R2和R3中的每一个独立地选自C1-C10脂族基团(无芳环)和C6-C20芳基基团、C7-C30烷基芳基基团和C7-C30芳基烷基基团。此类液体阻燃增塑剂包括例如2-乙基己基二苯基磷酸酯。

[0120] 令人惊奇的是,申请人已确定,如果在相对于对甲苯磺酸摩尔过量的氧化锌存在下制备甲苯磺酸锌,则产生固化剂,所述固化剂包含沉积到氧化锌颗粒上的甲苯磺酸锌。当使用该固化剂制备导热间隙填料时,其为易于处理、有效固化、控制固化导热间隙填料。

[0121] 另一个潜在优点是,通过使用化学计量过量的氧化锌,残余的对甲苯磺酸被减少到最低或从体系中消除。过量的对甲苯磺酸可能对包装和/或电池系统是不稳定且腐蚀性的。

[0122] 另外,本文所述的制备过程包括氧化锌与对甲苯磺酸在溶液中(例如,在加倍作为增塑阻燃剂的磷酸烷基酯中)的反应。甲苯磺酸锌的异位制备通常涉及在水中的反应,这可导致水被锌污染。

[0123] 本发明的固化剂还可以相对容易地分散在基质聚合物中。

[0124] 申请人已发现,可原位制备和使用包含沉积到氧化锌颗粒上的甲苯磺酸锌的固化剂,这进一步简化了制造过程。相比之下,当申请人试图原位合成和使用化学计量的甲苯磺酸锌时,在反应容器壁上形成的甲苯磺酸锌使得它们不能用作固化剂。

[0125] 包含沉积在氧化锌上的甲苯磺酸锌的固化剂可具有5至50微米的长轴尺寸(这可由诸如起始氧化锌材料的粒度和对甲苯磺酸与氧化锌的相对比率的因素确定)。

[0126] 用于制备固化剂的方法可包括将一定量的氧化锌分散在溶剂中以提供分散的氧化锌。向分散的氧化锌中添加一定量的对甲苯磺酸以得到反应混合物,然后将其加热并且搅拌持续一定反应时间。实施该方法,其中以摩尔计的氧化锌的量与对甲苯磺酸的量的比率为1至19,或4至15,或更具体地4至10,或甚至更具体地5至7。

[0127] 溶剂可包含液体阻燃增塑剂,其可例如为磷酸烷基酯。此类磷酸烷基酯可具有通式OP(OR1)(OR2)(OR3),其中R1、R2和R3中的每一个独立地选自C1-C10脂族基团(无芳环)、C6-C20芳基基团、C7-C30烷基芳基基团和C7-C30芳基烷基基团。可用的溶剂的一个特定示例为2-乙基己基二苯基磷酸酯。

[0128] 所得的固化剂包含沉积到氧化锌颗粒上的甲苯磺酸锌。固化剂可具有例如5至25微米的长轴尺寸。

[0129] 图4包含一系列扫描电镜图像。图4a示出氧化锌的颗粒,诸如可在制备本文所述的固化剂中用作原料的氧化锌。图4b示出了根据本申请制备的固化剂,其具有沉积到氧化锌颗粒上的甲苯磺酸锌。图4c示出化学计量的甲苯磺酸锌晶体。

[0130] 当本申请涉及沉积到氧化锌颗粒上的甲苯磺酸锌时,这不涉及方法步骤或按工艺描述的产物。其简单地指如下事实:如图4b所示,甲苯磺酸锌晶体物理地位于氧化锌颗粒上。氧化锌颗粒可能充当形成甲苯磺酸锌的成核位点,可能的情况是甲苯磺酸锌形成,然后沉积到氧化锌上,或者可能发生一些其他机制以得到图4b所描绘的固化剂。除非另外明确限定,否则固化剂本身不受其制备方法的限制。

[0131] 用于制备控制固化导热间隙填料组合物的方法还可以包括在存在导热填料的情况下将固化剂与基质聚合物混合。导热填料可在将固化剂与基质聚合物混合之前与固化剂

混合,或者其可在将固化剂与基质聚合物混合之前与基质聚合物混合,或者第一量和第二量的导热填料可在将两部分混合在一起之前混合到固化剂和基质聚合物中的每一种中。

[0132] 本文所述的控制固化导热间隙填料组合物包含基质聚合物、导热填料和固化剂。固化剂可包含沉积到氧化锌颗粒上的甲苯磺酸锌。另外,固化剂可具有5至50微米的长轴尺寸。

[0133] 基于引发剂糊料的总重量,本申请的控制固化导热间隙填料组合物可具有0.1重量%至5.0重量%,更具体地讲0.1重量%至4.0重量%、0.1重量%至3.5重量%或甚至0.1重量%至1.5重量%的固化剂浓度。

[0134] 基于引发剂糊料的总重量,本申请的控制固化导热间隙填料组合物可具有0.05重量%至2.0重量%、0.1重量%至2.0重量%或甚至0.1重量%至1.5重量%的甲苯磺酸锌浓度。

[0135] 为了在不需要光化辐射的情况下实现低温(例如室温)固化,可优选采取两部分体系。在此类体系中,引发剂在通常称为部分A的一个部分中,并且基质聚合物在通常称为部分B的第二个部分中。

[0136] 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,所有导热填料均与基质聚合物一起处于部分B中。另选地,导热填料可存在于部分A和部分B两者中。可能期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。

[0137] 本公开可例如在以下实施方案中举例说明。

[0138] 实施方案1.

[0139] 通过下列非限制性实施方案更详细说明了本公开的实施方案。

[0140] 实施例

[0141] 以下实施例中使用的材料在表1中汇总。

| 材料 | 参考 | 来源 | 简要说明 |
|--------------------------------|---------|-----------------------------|------------------|
| APregon4 | MP1 | 3M公司(3M Company) | 丙二醇-双-氮丙啶基官能化聚合物 |
| Acclaim 多元醇 4200 | AP | 科思创公司(Covestro) | 聚醚多元醇 |
| Santicizer 141 | FRP | Valtris | 2-乙基己基二苯基磷酸酯 |
| Silatherm Advance 1438-800 EST | ZnO | Quarzwerke | 氧化锌 |
| [0142] 对甲苯磺酸 | p-TSA | 奥德里奇公司(Aldrich) | 对甲苯磺酸一水合物 |
| Disperbyk-145 | DA | 毕克(Byk) | 高分子量共聚物的磷酸酯盐 |
| ABY6Y1-150 | TCF | 微米-新日铁(Micron-Nippon Steel) | 球形铝 |
| 化学计量 ZnTos | S-ZnTos | 3M | 对甲苯磺酸的化学计量锌盐 |

[0143] 固化时间测量

[0144] 使用流变仪DHR2(TA仪器公司(TA Instruments)),用25mm的板/板,在23°C下以振荡模式(1Hz)测量固化时间。当G'和G''开始增加时,在流变曲线中指示固化时间开始。

[0145] 引发剂预混物的制备

[0146] 为制备引发剂预混物1-7,将228g FRP添加到玻璃容器中。向FRP中添加一定量的

ZnO,然后通过以2000rpm搅拌将其分散持续5分钟。在搅拌的同时,添加一定量的p-TSA,并且将混合物以2000rpm再搅拌5分钟。添加p-TSA后,混合物的pH介于2.0和2.5之间。接着,添加4.4g水,并且再搅拌混合物5分钟,之后pH为约6.0,表明p-TSA与ZnO反应。

[0147] 然后在以2000rpm搅拌下,将混合物加热至75℃持续15分钟。该加热搅拌结束时的pH为约6.5。然后将混合物冷却以提供引发剂预混物。

[0148] 粉化引发剂预混物8,1:2化学计量的甲苯磺酸锌。

[0149] 表2. 引发剂预混物组合物的汇总

| 引发剂预混物 | 质量比 p-TSA:ZnO | 摩尔比 ZnO:p-TSA | ZnO (g) | pH |
|--------|------------------|------------------|---------|-----|
| IP 1 | 0.333 | 7.0 | 24 | 6.5 |
| IP 2 | 0.444 | 5.3 | 36 | 6.5 |
| IP 3 | 0.222 | 10.5 | 32 | 6.5 |
| IP 4 | 0.218 | 10.7 | 14.2 | 6.5 |
| IP 5 | 0.442 | 5.3 | 66 | 6.5 |
| IP 6 | 0.204 | 11.5 | 61.3 | 6.5 |
| IP 7 | 0.333 | 7.0 | 48 | 6.5 |
| IP 8 | | | N-A | 5.6 |

[0151] 引发剂糊料的制备

[0152] 用手摇动引发剂预混物以匀化。向速度混合器杯中添加10g引发剂预混物。然后,添加0.05g DA。然后添加43g的TCF,并将材料混合30秒。然后再添加43g的TCF,再次将材料混合30秒,得到引发剂糊料。然后使引发剂糊料放置24小时。

[0153] 基础组分的制备

[0154] 通过将7.6g MP1与2.3g AP混合在一起来制备基础组分。然后添加0.2g的DA。然后添加45g的TCF,并混合该材料。然后再添加45g的TCF,并且再次混合该材料。然后将混合物脱气以避免夹带空气。

[0155] 导热间隙填料的制备

[0156] 通过将3g基础组分与3.12g引发剂糊料混合来制备导热间隙填料。手动进行混合1分钟。然后对样品进行固化时间测量。结果示于表3中。所提供的重量百分比是相对于引发剂糊料的总重量的。

[0157] 表3. 实施例和结果

| 实施例 | 引发剂 | ZnO (重量%) | ZnTos (重量%) | 固化剂 (重量%) | 适用期 (分钟) | 固化时间 (分钟) |
|----------|------|--------------|----------------|--------------|-------------|--------------|
| 实施例 1 | IP 1 | 0.94 | 0.34 | 1.22 | 22.5 | 45.5 |
| 实施例 2 | IP 2 | 1.32 | 0.63 | 1.82 | 9.5 | 16.5 |
| 实施例 3 | IP 3 | 1.36 | 0.32 | 1.61 | 51.5 | 72.5 |

| | | | | | | | |
|--------|----------|------|------|------|------|------|-------|
| [0159] | 实施例 4 | IP 4 | 0.59 | 0.14 | 0.70 | 55.0 | 151.5 |
| | 实施例 5 | IP 5 | 2.10 | 0.99 | 2.89 | 3.0 | 9.5 |
| | 实施例 6 | IP 6 | 2.08 | 0.63 | 2.62 | 13.5 | 21.5 |
| | 实施例 7 | IP 7 | 1.68 | 0.60 | 2.17 | 25.0 | 51.5 |
| | 实施例 8 | IP 8 | 0.85 | 1.18 | 2.03 | | 20 |

[0160] 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。

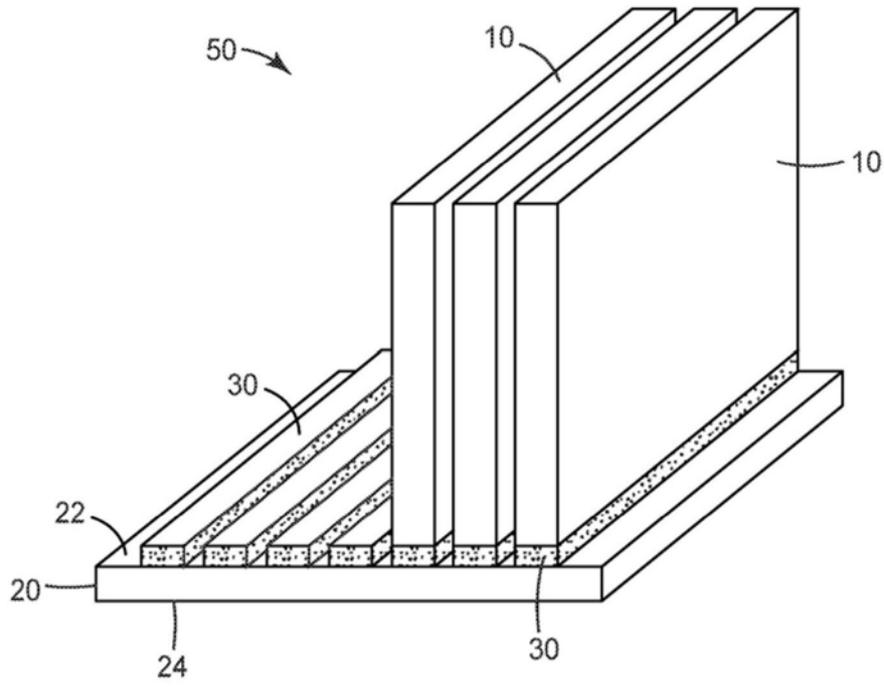


图1

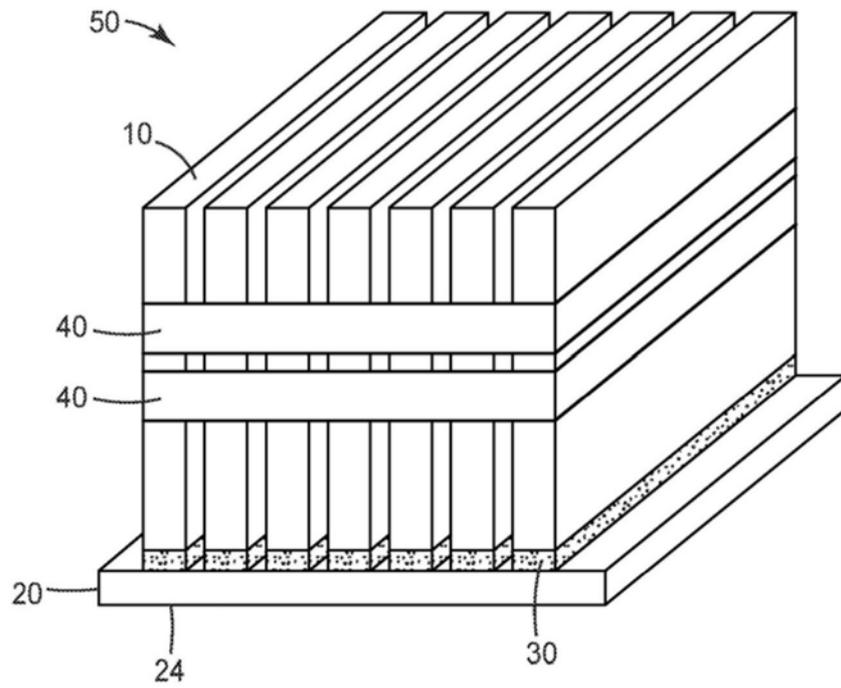


图2

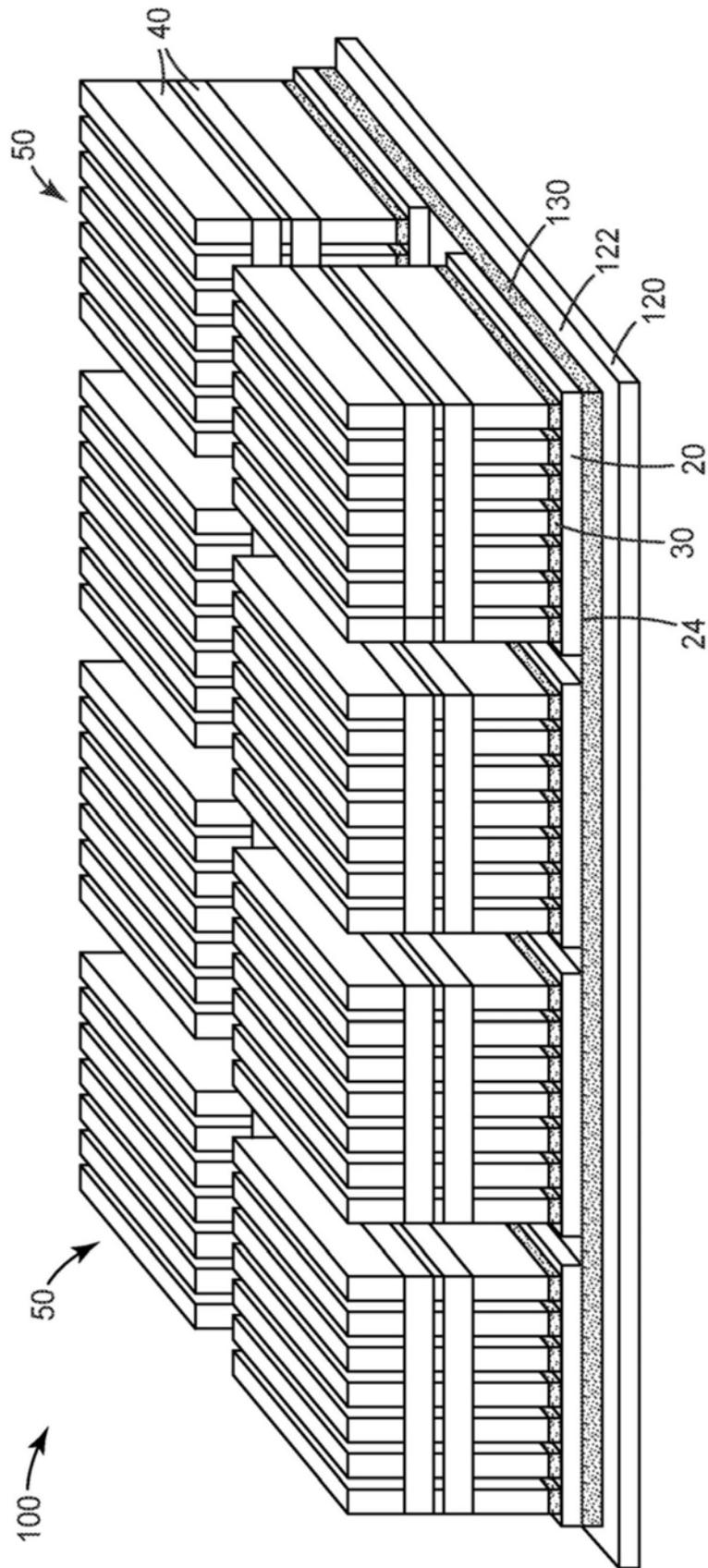


图3

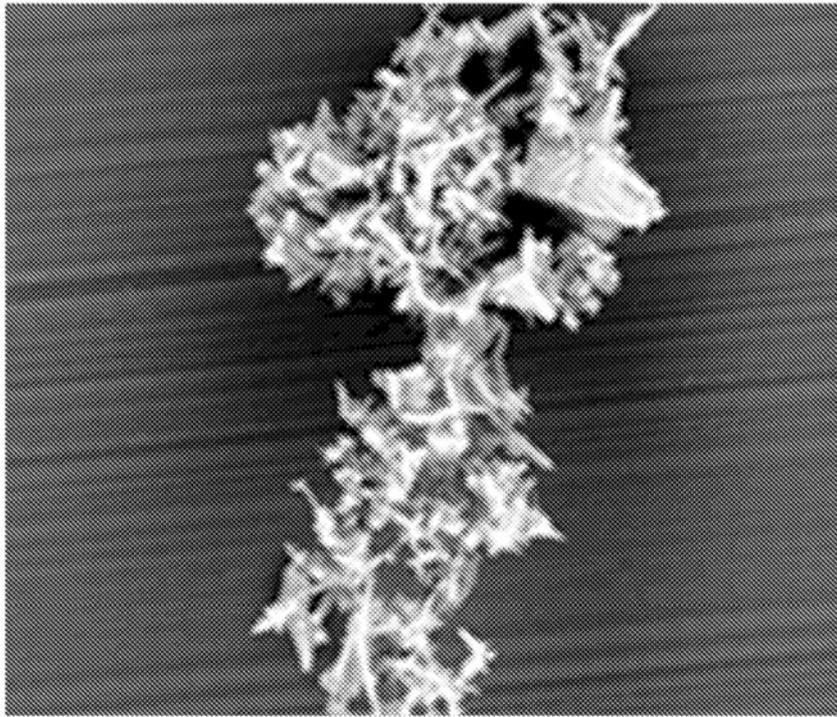


图4a

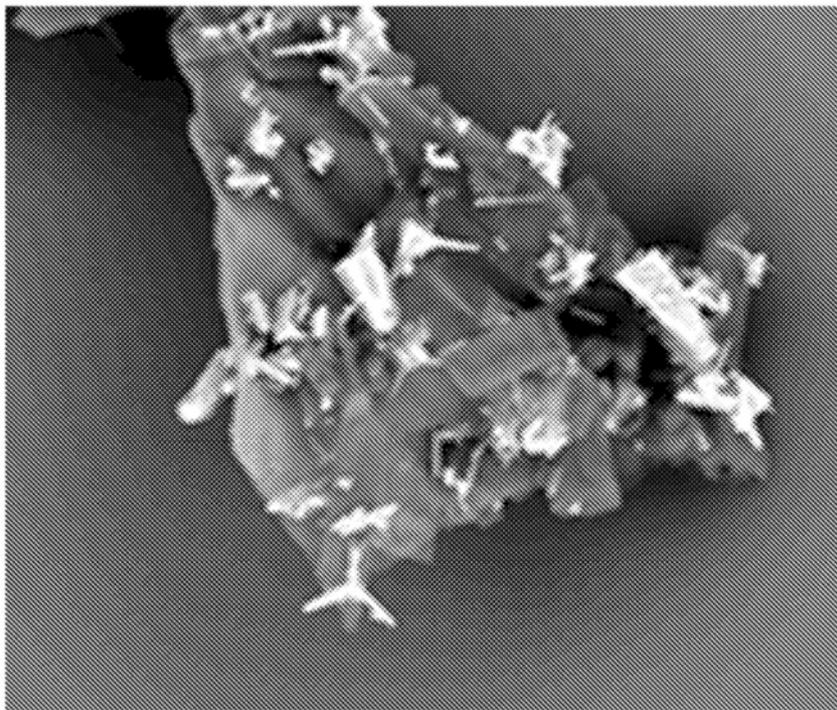


图4b

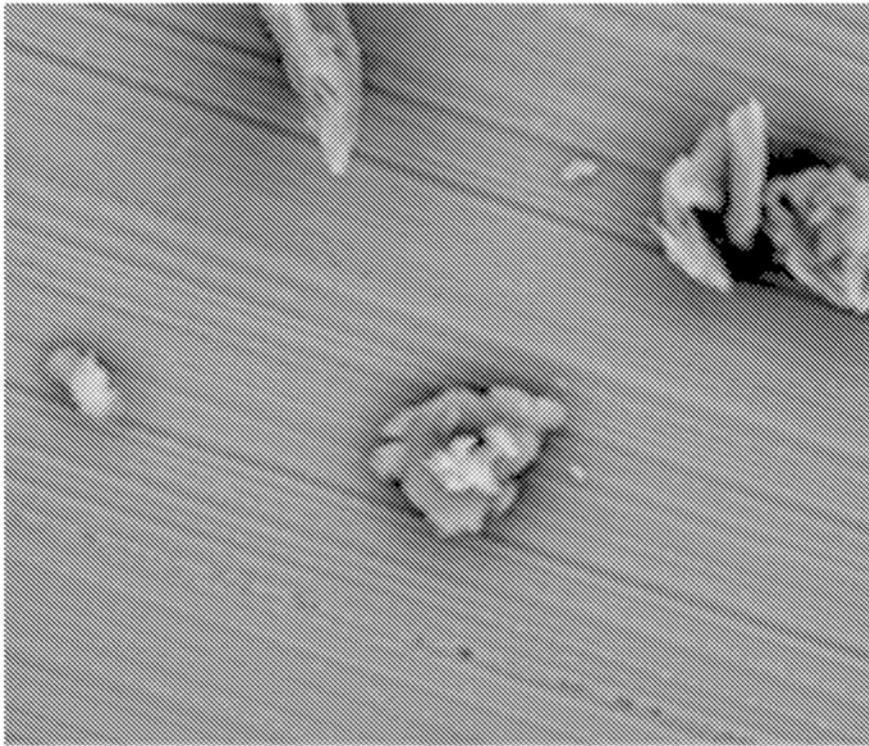


图4c