



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103339173 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201280007000. 3
 (22) 申请日 2012. 01. 04
 (30) 优先权数据
 019970/2011 2011. 02. 01 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2013. 07. 30
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/IB2012/000010 2012. 01. 04
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02012/104689 EN 2012. 08. 09
 (73) 专利权人 丰田自动车株式会社
 地址 日本爱知县
 (72) 发明人 柳本博
 (74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 代理人 彭立兵 林柏楠
 (51) Int. Cl.
 C08J 5/12(2006. 01)
 C08J 5/18(2006. 01)

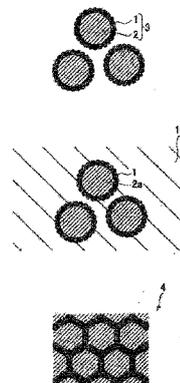
(56) 对比文件
 CN 101512387 A, 2009. 08. 19, 说明书第 2 页
 第 2 段至第 13 页第 2 段.
 CN 1413239 A, 2003. 04. 23, 说明书第 1 页第
 4 段至第 16 页第 1 段.
 CN 101028970 A, 2007. 09. 05, 说明书第 5 页
 第 2 段至第 9 页第 5 段.
 JP 2010-189600 A, 2010. 09. 02, 权利要求
 1-15 项, 说明书第 1-68 段.

审查员 严艳

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称
 绝缘树脂材料的生产方法

(57) 摘要
 本发明涉及一种从核 / 壳颗粒 (3) 生产绝缘树脂材料 (4) 的方法, 所述核 / 壳颗粒具有含有大分子化合物的核颗粒 (2) 和涂覆核颗粒 (2) 并且含有无机化合物的壳层 (1), 所述方法包括将核 / 壳颗粒 (3) 与大分子化合物的良溶剂 (10) 混合, 使良溶剂 (10) 通过壳层 (1) 渗透, 使良溶剂 (10) 浸渍进入大分子化合物; 从经浸渍的核 / 壳颗粒 (3) 成型压制物; 和通过干燥经成型的压制物从压制物中除去良溶剂。



1. 一种从核 / 壳颗粒生产绝缘树脂材料的方法, 其中所述核 / 壳颗粒具有含有聚苯乙烯的核颗粒和涂覆核颗粒并且含有无机化合物的壳层, 所述方法特征在于包括:

将核 / 壳颗粒与苯、甲苯或二甲苯混合, 使经混合的苯、甲苯或二甲苯通过壳层渗透进入核 / 壳颗粒内部, 并且用苯、甲苯或二甲苯浸渍聚苯乙烯从而使聚苯乙烯溶胀的步骤;

从浸渍后的核 / 壳颗粒成型压制物的步骤; 和

通过干燥经成型的压制物从压制物中除去浸渍的苯、甲苯或二甲苯的步骤。

2. 权利要求 1 的生产绝缘树脂材料的方法, 其特征在于成型压制物的步骤是通过用浸渍后的核 / 壳颗粒涂覆基底表面以在基底表面上作为压制物形成绝缘膜的步骤。

3. 权利要求 2 的生产绝缘树脂材料的方法, 其特征在于基底为板型基底,

在成型压制物的步骤中, 作为压制物的绝缘膜通过将浸渍后的核 / 壳颗粒施于基底的表面上形成, 和

在从压制物中除去经浸渍的苯、甲苯或二甲苯的步骤后, 将作为压制物的绝缘膜从基底的表面剥离。

4. 权利要求 1-3 中任一项的生产绝缘树脂材料的方法, 其特征在于核 / 壳颗粒的壳层的厚度为至少 $0.01 \mu\text{m}$ 。

5. 权利要求 4 的生产绝缘树脂材料的方法, 其特征在于核 / 壳颗粒的壳层的厚度为 $0.01 \mu\text{m}$ 到 $1 \mu\text{m}$ 。

6. 权利要求 5 的生产绝缘树脂材料的方法, 其特征在于核 / 壳颗粒的壳层的厚度为至少 $0.02 \mu\text{m}$ 。

7. 权利要求 1-3 中任一项的生产绝缘树脂材料的方法, 其特征在于核 / 壳颗粒的核直径为 $50-2,000\text{nm}$ 。

绝缘树脂材料的生产方法

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及一种绝缘树脂材料的生产方法, 该材料被用作对绝缘和散热有要求的部件的材料。

[0004] 2. 相关技术的说明

[0005] 因为由大分子化合物制成的树脂是具有高可成型性的低成本绝缘材料, 它们被用作电子电路板所用的各种电子元件的基底、电机的绝缘材料、绝缘添加剂等。最近, 这样的电子元件经高密度结构装配并实现了高输出, 结果导致了从那些电子元件中产生出大量的热量。由此强烈希望给电子元件散热的方法。

[0006] 为了解决这样的问题, 相关技术使用了这样的方法, 在树脂的内部填充由无机材料如氧化铝或氧化硅制成的填充物, 从而增加树脂的导热性。例如, 日本专利申请公告 H11-233694 公开了这样的技术, 其中无机材料如结晶二氧化硅或氧化铝的颗粒被添加到大分子树脂中来提供导热性。在这种情况下, 具有无机填充物颗粒的连续体起到导热通道的作用。另一方面, 被填充到树脂中去的无机填充物颗粒相互之间要接触在一起。由此需要将大量的无机填充物填充到树脂中以获得足够的导热性能。

[0007] 考虑到这样的问题, 例如, 日本专利申请公告 2010-189600 公开了一种绝缘树脂材料的生产方法, 通过在离子溶液中的种子扩散聚合制得核 / 壳颗粒, 该颗粒含有具有大分子化合物的核颗粒和涂覆在核颗粒上的壳层, 并含有可导热和绝缘的无机化合物, 以及从核 / 壳颗粒的聚集体成型出绝缘树脂材料。

[0008] 进一步的另一个实施方案, 日本专利申请公告号 2010-144153 公开了绝缘树脂材料的生产方法, 其中由大分子化合物形成的核的核 / 壳颗粒的聚集体用由无机化合物所组成的壳层涂覆, 将聚集体压制成型成压制物, 用溶胶浸渍该成型压制物, 随后让溶胶胶凝, 然后让凝胶硬化来获得绝缘树脂材料。

[0009] 依照这些实施方案, 使用核 / 壳颗粒能够降低用做壳层的无机化合物对用做核的大分子化合物的比例并能够获得高散热性的绝缘树脂材料。

[0010] 如上所述, 在从核 / 壳颗粒的聚集体成型绝缘树脂材料过程中, 优选压制成型。然而, 为了在聚集体中的颗粒间没有插入间隙, 连续形成绝缘颗粒材料的壳层, 需要控制温度、压力和时间。发现最优化条件的研究需要大量的时间。即使发现了最优化条件, 也可能得不到绝缘树脂材料的特定的形状。

[0011] 另外, 不同于仅由大分子化合物形成的绝缘树脂材料, 由核 / 壳颗粒形成的绝缘树脂材料的壳层是无机层。由此, 因为压力下壳不会软化, 相对于仅由大分子化合物形成的压制物, 绝缘树脂材料倾向于具有窄的适当成型条件。

[0012] 此外, 不同于仅由大分子化合物所形成的绝缘树脂材料, 从核 / 壳颗粒聚集体成型绝缘树脂材料要求大量的能量用来加热和压缩, 导致更高的制造成本。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明提供了一种绝缘树脂材料的生产方法, 它能降低绝缘树脂材料的制造成本

而不使成型条件变窄,即使是从其中用无机化合物所形成的壳层涂覆由大分子化合物所形成的核的核 / 壳颗粒成型得到的压制物。

[0015] 本发明人已经进一步研究并发现新的知识,即在成型核 / 壳颗粒(其中用无机化合物所形成的壳层涂覆由大分子化合物所形成的核)的聚集体之前,用良溶剂使要成为核的大分子化合物(树脂)溶胀可以降低成型核 / 壳颗粒的阻力。

[0016] 本发明正基于这样的新知识的。本发明的实施方案涉及绝缘树脂材料的生产方法。在这个方法中,从核 / 壳颗粒制出绝缘树脂材料,该核 / 壳颗粒具有含大分子的核以及涂覆到核上的壳层和含无机化合物。另外,这方法包括将核 / 壳颗粒和大分子化合物良溶剂混合,通过壳层将该溶剂渗透到核 / 壳颗粒中,将该良溶剂浸渍到大分子化合物中,从浸渍过的核 / 壳颗粒成型成压制物,并通过加热成型的压制物将该良溶剂除去。

[0017] 这里,依照本发明的实施方案,在生产方法中的“绝缘树脂材料”包括具有绝缘性能的块状成型树脂产品、具有绝缘性能的树脂片或树脂膜等等,并包括由绝缘树脂制成的材料所制成的或成型的树脂材料。

[0018] 在依照本发明实施方案的生产方法中,将核 / 壳颗粒和大分子化合物良溶剂(大分子树脂)混合,将该良溶剂渗透通过壳层的微间隙抵达大分子化合物。

[0019] 这里,当良溶剂接触到大分子化合物时,大分子化合物的聚合链被切割,被切割部分溶解于溶剂中(大分子化合物溶胀)。无论如何,在本发明中,含有无机化合物的壳层出现在核的周围,从而将溶胀的大分子化合物保留在壳层里面。

[0020] 如上所述,具有大分子化合物的核 / 壳颗粒与良溶剂的浸渍使得核维持实际上溶胀的状态。结果是,一旦液体被膜覆盖,核将变软,从而增大了整个核 / 壳颗粒的柔性。这便于不用通过加热来软化核,从浸渍的核 / 壳颗粒成型压制物。

[0021] 这里,依照本发明的实施方案,在生产方法中的“良溶剂”是对成核大分子树脂具有很好溶解性的溶剂。相反的,“不良溶剂”对成核大分子树脂具有弱溶解性。

[0022] 随后将压制物干燥,浸渍到大分子化合物中的良溶剂通过挥发从压制物中除去。由此可得到绝缘树脂材料。通过这样的方式所获得的绝缘树脂材料可形成连续的壳层,在压制物中的颗粒之间没有间隙。

[0023] 这里,依照本发明实施方案,在生产方法中,成型成压制物可以是在加压和 / 或加热下成型,或者是不加压和 / 或不加热下成型。成型的例子包括成(覆)膜、脱模、挤模、注射成型、压制成型等等。压制物成型的方法没有限制,只要所希望的压制物可从浸渍过的核 / 壳颗粒成型而来。

[0024] 在依照本发明实施方案的生产方法中,当压制物形成时,用浸渍过的核 / 壳颗粒涂覆基底表面,从而在基底表面上形成一层绝缘膜。

[0025] 依照生产方法,被涂覆到基底上的绝缘膜(压制物)经进一步的干燥,溶剂从绝缘膜中被除去,从而可以得到基底表面上涂覆有绝缘膜的绝缘膜材料。

[0026] 在依照本发明实施方案的生产方法中,基底是片状基底,当压制物形成时将浸渍过的核 / 壳颗粒施用到基底表面上。在作为压制物的绝缘膜形成时,将良溶剂从压制物上除去。从基底表面上揭下绝缘膜(压制物)。该方法便于用来制造绝缘树脂材料构成的膜或薄片。

[0027] 在依照本发明实施方案的生产方法中,壳层的厚度可至少为 $0.01 \mu\text{m}$,更优选至少

0.02 μm 。如果壳层的厚度薄于 0.01 μm ,用稍后讲述的良溶剂浸渍后,核 / 壳颗粒就不能保持颗粒状,导致成型后绝缘树脂材料中的壳层不能连续。另外厚度至少为 0.02 μm 可以确保绝缘树脂材料有连续的壳层。

[0028] 在依照本发明实施方案的生产方法中,壳的厚度可以是 5 μm 或者更薄,且更优选为 1 μm 或更薄。

[0029] 附图的简要说明

[0030] 发明举例说明的实施方案的特征、优点以及技术上和工业上的意义,参照伴随的图,将在下面进行讲述,其中类似的数字表示类似的元件,并且其中:

[0031] 图 1A 到 1C 是示意图,用来说明从依照本发明实施方案的核 / 壳颗粒来生产绝缘树脂材料的方法,其中图 1A 是核 / 壳颗粒的概念性示意图,图 1B 是概念性示意图,用来说明图 1A 中所示的核 / 壳颗粒的浸渍步骤,而图 1C 是概念性示意图,用来说明从图 1B 中所示的核 / 壳颗粒成型绝缘树脂材料的步骤以及从压制物上除去良溶剂的步骤;

[0032] 图 2 是流程图,用来说明从依照本发明实施方案的核 / 壳颗粒生产绝缘树脂材料的方法;

[0033] 图 3A 到 3C 是概念性示意图,用来说明依照本发明实施方案,为获得压制物的成型步骤,其中图 3A 说明的是注射成型,图 3B 说明的是涂覆材料的成膜,图 3C 说明的是成型成膜;

[0034] 图 4 是依照实施例 1 的核 / 壳颗粒照片;以及

[0035] 图 5A 是依照实施例的绝缘树脂材料的照片,图 5B 是依照对比实施例的绝缘树脂材料的照片。

[0036] 实施方案的详述

[0037] 通过以下的实施方案对依照本发明的绝缘树脂材料的生产方法进行说明。

[0038] 图 1A 到 1C 是示意图,用来说明从依照本发明实施方案的核 / 壳颗粒来生产绝缘树脂材料的方法,其中图 1A 是核 / 壳颗粒的概念性示意图,图 1B 是概念性示意图,用来说明用良溶剂对图 1A 中所示的核 / 壳颗粒进行浸渍的步骤,而图 1C 是概念性示意图,用来说明从图 1B 中所示的核 / 壳颗粒成型绝缘树脂材料的步骤以及从压制物上除去良溶剂的步骤。

[0039] 图 2 是流程图,用来说明从依照本发明实施方案的核 / 壳颗粒生产绝缘树脂材料的方法。图 3A 到 3C 是概念性示意图,用来说明依照本发明实施方案,为获得压制物的成型步骤,其中图 3A 说明的是注射成型,图 3B 说明的是涂覆材料的成膜,图 3C 说明的是成型成膜。

[0040] 1. 核 / 壳颗粒的合成步骤

[0041] 参照图 1A,将对合成图 2 的核 / 壳颗粒的 S21 步骤进行说明。

[0042] 在本实施方案中,优选所制成的核直径在 50-2,000nm。对成核的大分子没有特别限制,只要它们是具有电绝缘性的大分子化合物。其例子包括没有极性官能团的单体如苯乙烯、环氧、尼龙、 α -甲基苯乙烯、甲苯乙烯、联苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基乙酸酯、乙烯基丙烯酸酯等,以及具有极性官能团的单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-甲基氨基乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯腈、甲基丙烯酸苯酯等。从那些单体选出的至少一类单体所形成的一种简单聚合物

或共聚物可以用来形成大分子化合物。可以使用带有极性官能团大分子化合物所形成的核,从而能够形成厚且非均匀的无机壳层。

[0043] 对于在通过核/壳颗粒的聚集体进行热成型(例如通过铸造过程)以获得导热性绝缘树脂材料的场合,优选将单体组分组合在一起,这样形成核颗粒的大分子化合物的玻璃化温度(软化温度)不超过 40°C。

[0044] 核颗粒可以通过购买商业产品来获得,也可以在壳形成反应之前的阶段来制备。将单体成分和聚合反应引发剂添加到溶剂里,让聚合反应进行,由此可制出含有大分子化合物的核颗粒。

[0045] 在上述方式中所获得的核颗粒 2 的表面,涂覆含有导热性和绝缘无机化合物(优选形成无机化合物)的壳层 1。由此得到核/壳颗粒 3。

[0046] “导热性和绝缘无机化合物”的例子包括含金属如铝、镁、锆、钨、钛、硼和硅的无机化合物,优选这些元素的氧化物、氯化物、氮化物和碳化物,更优选硅石(二氧化硅)、矾土(氧化铝)、氯化铝、氧化镁和二氧化钛。在壳层中的这些无机化合物可以是结晶态或无定形态,但更优选的是处于它们的结晶态。

[0047] 优选导热性和绝缘无机化合物的含量为 2 到 30 重量%(相对于核颗粒的总重),且更优选 3 到 20 重量%。更特别是,壳层厚度为 0.005 到 5 μm 且更优选为 0.01 到 1 μm 。壳层厚度可进一步优选至少为 0.02 μm 。

[0048] 如果壳层厚度薄于上述范围,在后面要讲到的溶剂浸渍后,核/壳颗粒就不能保持粒状,导致成型后绝缘树脂材料中的壳层不连续。至少 0.02 μm 厚的壳层才能保证成型后绝缘树脂材料的壳层连续。另一方面,壳层厚度超过上述范围的核/壳颗粒的柔性将下降,因而会导致成型成绝缘树脂材料上的困难。

[0049] 无机化合物壳层优选通过由核颗粒作为种子的种子扩散聚合来制得。在种子扩散聚合中,将无机化合物的前体和为从前体形成无机化合物的反应的反应引发剂添加到有核颗粒的分散体中,允许无机化合物沉淀到核颗粒表面来形成壳层。

[0050] 在另一个实现方案中,尤其优选使用溶胶-凝胶过程,用无机化合物来涂覆核颗粒。在溶胶-凝胶过程中,通过脱水缩合反应,从前体形成无机化合物。对于前体,可以使用硅或金属的醇盐(例如,从 5 个或更少碳原子的单羟基醇衍生来的醇盐)。在溶胶-凝胶过程中从如醇盐化合物的前体制得无机化合物的反应的反应引发剂是酸性引发剂如氢氯酸、乙酸和甲酸,和碱性引发剂如二甲基胺、氢氧化钠、氢氧化钾以及氨水。优先使用所有那些引发剂。用于含有核颗粒的分散体的溶剂的例子包括醇、离子溶液、水、己烷、石油醚、丙酮、乙酸乙酯等等。通过溶胶-凝胶过程从前体到无机化合物的沉淀一般会使无机化合物处于无定形态。因而马上沉淀后无机化合物会有低导热性。

[0051] 条件如被添加到核颗粒分散体的无机化合物的前体的量、引发剂的量、壳层形成反应的反应温度、反应时间都没有特别限制。无论如何,一些优选条件如下。无机化合物的前体优选为 2% 到 50%(相对于核颗粒的重量比)。尽管作为催化剂的酸性或碱性引发剂没必要要求,如果使用,优选 1 到 80% 摩尔的引发剂对 1 摩尔的无机化合物前体。形成壳反应的反应温度优选从室温到 90°C。反应时间优选为 3 到 48 小时。可搅拌液体以防颗粒凝结或发泡。

[0052] 这里,在例如使用聚苯乙烯颗粒(PS)作核颗粒的情况下,四乙基硅氧烷作为氧化

硅的前体,氢氧化钠作为引发剂添加到分散液(有聚苯乙烯颗粒在水中)中。所得到的溶液允许加热到70°C共24小时。让溶胶-凝胶反应在低速下进行,在核颗粒的表面上形成氧化硅壳层。

[0053] 核/壳颗粒3包含具有大分子化合物的核颗粒2(优选形成的大分子化合物)和涂覆核颗粒2的壳层1以及含有导热和绝缘的无机化合物(优选形成的无机化合物)。

[0054] 2. 与良溶剂混合的步骤

[0055] 参照图1B,将对显示在图2中的核/壳颗粒与良溶剂混合的步骤S22进行说明。特别地,如图1B所示,核/壳颗粒3与良溶剂10混合来得到形成核颗粒(核)2的大分子化合物。

[0056] 当选择聚苯乙烯作为成核颗粒(核)2的大分子化合物时,聚苯乙烯的良溶剂的例子包括苯、甲苯、二甲苯、二乙基苯、乙基苯、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二氧六环、氯仿、二甲基亚砷、吡啶等等。作为参考,不良溶剂包括水、甲醇、乙醇、丁醇、己烷、庚烷、辛烷、癸烷等。

[0057] 如上所述,核/壳颗粒3与形成核(颗粒)的大分子化合物的良溶剂10混合,良溶剂10通过壳层1渗透到核/壳颗粒3中,由此用良溶剂浸渍大分子化合物。

[0058] 换而言之,核/壳颗粒3与大分子化合物的良溶剂10混合(大分子树脂)。良溶剂10通过壳层1的微间隙渗透达到大分子化合物。

[0059] 这里,当良溶剂10和大分子化合物接触时,大分子化合物的聚合物链被切割,得到的部分溶解在溶剂中,大分子化合物被溶胀。但是,含有无机化合物的壳层1在核2周围存在,由此将溶胀的大分子化合物维持在壳层1内部。如上所述,浸渍有良溶剂10的核/壳颗粒允许核(层)维持实际上溶胀的状态。结果,仿佛用膜涂覆液体一样,核2变得柔软,由此加强了整个核/壳颗粒的柔性。如下所述,这将有助于压制物从浸渍的核/壳颗粒成型而不需要加热软化核。

[0060] 3. 成型混合物的步骤

[0061] 参见图3A-3C,图2中显示的成型混合物的步骤S23。特别地,如图3A-3C所示,从被良溶剂浸渍的核/壳颗粒成型压制物。

[0062] 如图3A所示,用良溶剂浸渍的核/壳颗粒(其聚集体)可以注射进入具有上口模31和下口模32的成型口模(通过上口模31中的进料口31a)由此在成型口模中形成压制物4A。在此实施方案中,优选的大分子化合物为聚氨酯,对应的良溶剂为甲基乙基酮。

[0063] 进一步地,如图3B所示,导电基底10A的表面可以用通过浸没浸渍良溶剂的核/壳颗粒(其聚集体)涂覆,由此在其表面上获得具有作为压制物的绝缘膜4B的基底10A。在次实施方案中,优选的大分子化合物为聚苯硫醚,对应的良溶剂为硝酸水溶液。

[0064] 在此实施方案中,作为压制物的绝缘膜4B通过浸没涂覆在基底10A的表面上。但是,例如作为压制物的绝缘膜可以通过使用喷墨分配器或通过丝网印刷部分形成(涂覆)在导电基底的表面上。

[0065] 进一步地,如图3C所示,用良溶剂浸渍的核/壳颗粒(其聚集体)施于板状基底10B上,由此形成作为压制物的绝缘膜4C。在从压制物除去良溶剂的步骤后,作为压制物的绝缘膜4C从板状基底10B的表面上揭下,由此可形成膜状或片状绝缘树脂材料。在这一实施方案中,优选的大分子化合物为聚酰亚胺,对应的良溶剂为N,N'-二甲基乙酰胺。

[0066] 4. 干燥压制物的步骤

[0067] 参见图 1C, 以下描述图 2 中的干燥压制物的步骤 S24。特别地, 干燥图 3A 中的压制物 4A 和作为压制物显示于图 3A 和 3B 中的绝缘膜 4B, 由此从压制物 (绝缘膜) 中除去浸渍进入大分子化合物中的良溶剂。在干燥绝缘膜 4A 和 4B 时, 如果需要, 可将其加热。干燥压制物的步骤可以与成型混合物的步骤一起进行。如上所述, 干燥的绝缘膜 4C 从基底上揭下, 用作膜状或片状绝缘树脂材料。

[0068] 这样, 传热绝缘树脂材料 4 形成的膜或压制物、绝缘膜可由压制物 4A (或绝缘膜 4B 或 4C) (其为核 / 壳颗粒 3 的聚集体) 生产。无机化合物的壳层 1 可以连续地和传热绝缘材料 4 连接形成连续传热路径 5。连续传热路径 5 是三维网络, 并起到传热的作用。如上所述, 可以从少量无机化合物有效形成传热路径。

[0069] 现在引述实施例说明本发明。

[0070] [实施例 1] 合成核 / 壳颗粒的步骤

[0071] 使用烷氧基化铝作为前体的溶胶 - 凝胶反应被用来合成其中聚苯乙烯 (PS) 核的表面被铝化合物的壳层涂覆的结构 (核 / 壳)。

[0072] 首先合成核颗粒 (聚苯乙烯颗粒)。将 2.5g 苯乙烯单体和 125mg 分散稳定剂 PVP (聚乙烯基吡咯烷酮) 溶解在 21.3g 离子液体 ([Bmim][BF₄]) 中, 使 10 质量 % 固体组分在离子液体中, 将 25mg 反应引发剂 V-40 (1, 1'-偶氮二 (环己烷-1-羰基)) 加入液体以合成聚苯乙烯颗粒 (PS 颗粒)。聚合反应在玻璃容器中在 70°C 在 400rpm 的搅拌速率下进行 24 小时。得到的 PS 颗粒的直径为 0.5 μm。

[0073] 向获得的 PS 颗粒分散体中加入 0.13g 异丙氧基铝 (ALiPO) 并通过在 130°C 下加热 3 小时溶解在液体中。在液体冷却到室温后, 将每 30 分钟滴加溶胶 - 凝胶反应引发剂 0.2g 氢氧化铵 (NH₄OH), 直到达到总量 1g。得到的液体在玻璃容器中在 70°C 在 400rpm 搅拌速度下反应 24 小时。将得到的产物离心、用甲醇和水洗涤并负压干燥, 由此得到核 / 壳颗粒, 其中聚苯乙烯形成的核颗粒用铝化合物 (烷氧基化铝) 的壳层涂覆。图 4 显示了核 / 壳颗粒的显微照片。涂覆壳层为 20nm 厚。

[0074] 与良溶剂混合的步骤

[0075] 将 10g 获得的核 / 壳颗粒和 100g 聚苯乙烯的良溶剂甲苯溶剂在搅拌的同时混合, 良溶剂通过壳层渗透进入核 / 壳颗粒的内部, 并且聚苯乙烯被良溶剂浸渍。

[0076] 成型混合物

[0077] 用良溶剂浸渍的核 / 壳颗粒通过旋转涂布机涂覆在玻璃基底上, 形成厚度为 0.010mm 的压制物 (绝缘膜)。

[0078] 干燥压制物的步骤

[0079] 在玻璃基底上形成的绝缘膜在 50°C 干燥 10 分钟, 由此除去在绝缘膜 (压制物) 中包含的聚苯乙烯良溶剂甲苯。随后, 将绝缘膜从玻璃基底上揭下, 由此生产绝缘树脂膜 (绝缘树脂材料)。

[0080] [实施例 2]

[0081] 以和实施例 1 类似的方式生产绝缘树脂膜 (绝缘树脂材料)。与实施例 1 的区别在于改变烷氧基化铝的 (ALiPO) 的量和氢氧化铵的滴加量和时间, 从而将涂覆的壳层的厚度设定为 9nm。

[0082] [对比实施例 1 或 2]

[0083] 试图以和实施例 1 类似的方式生产绝缘树脂膜（绝缘树脂材料）。与实施例 1 的区别在于用聚苯乙烯的不良溶剂甲醇代替聚苯乙烯的良好溶剂甲苯。但是，在对比实施例 1 中，没有形成绝缘树脂膜。因此，核 / 壳颗粒通过旋转涂布机涂覆在玻璃基底上，干燥的产物随后用显微镜观察。图 5B 显示了结果。

[0084] [对比实施例 2]

[0085] 试图以和实施例 2 类似的方式生产绝缘树脂膜（绝缘树脂材料）。与实施例 2 的区别在于用聚苯乙烯的不良溶剂甲醇代替聚苯乙烯的良好溶剂甲苯。但是，类似对比实施例 1，在对比实施例 2 中，没有形成绝缘树脂膜。

[0086] 热传导率的测定

[0087] 测定实施例 1 和 2 和对比实施例 1 和 2 的绝缘树脂膜的热传导率。在绝缘树脂膜的两侧通过用于黑化方法 (blacking process) 的碳喷雾 (carbon spray) 涂覆后，热扩散率通过激光闪烁方法 (laser flash method) 测定。绝缘膜的密度和比热容分别通过 Archimedean 方法和 DSC 方法测定。热传导率 λ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 从热扩散率 α ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)，密度 ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 和比热容 C_p ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 如上所述按照下式测定：

$$[0088] \quad \lambda = \alpha \rho C_p$$

[0089] 结果和讨论

[0090] 如图 5A 所示，在实施例 1 和 2 中，绝缘树脂膜在没有压力的情况下施于这样地压制物（已成型）上，其中核 / 壳颗粒密集堆积，没有间隙。另一方面，如图 5B 所示，在对比实施例 1 和 2 中，分散的核 / 壳颗粒显示没有绝缘树脂膜成型（形成）。

[0091] 从这一点来看，浸渍了作为良好溶剂的甲苯的核 / 壳颗粒的核能够维持实际上溶胀状态的形态。因此，如果液体用薄膜涂覆，整个核 / 壳颗粒的柔性得以加强，绝缘树脂膜可以容易地在没有压力施加的情况下成型（形成）。

[0092] 在实施例 1 和 2 中，形成了绝缘树脂膜。实施例 1 的绝缘树脂膜具有 $0.95 (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 的热传导率。实施例 2 的绝缘树脂膜具有 $0.6 (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 的热传导率。这些绝缘树脂膜具有比常规膜高的热传导率。

[0093] 显微照片显示实施例 1 具有实施例 2 的绝缘树脂膜更连续的热传导途径。因此，实施例 1 的绝缘树脂膜比实施例 2 的膜热传导率更高。

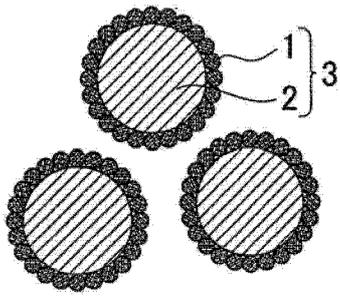


图 1A

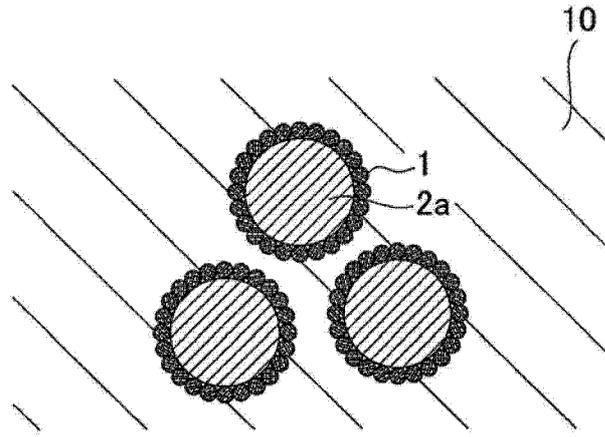


图 1B

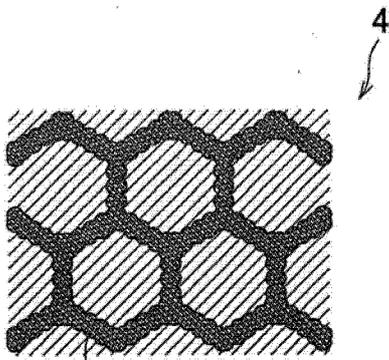


图 1C

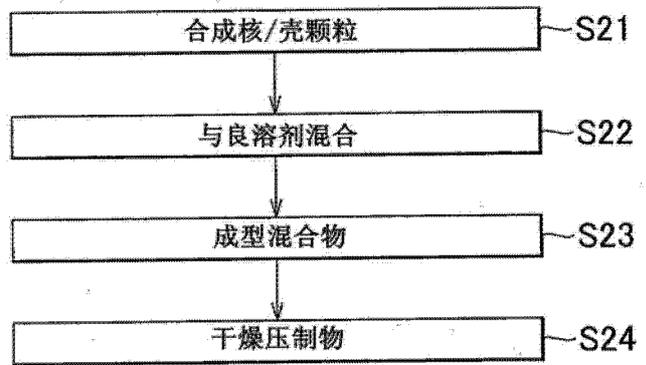


图 2

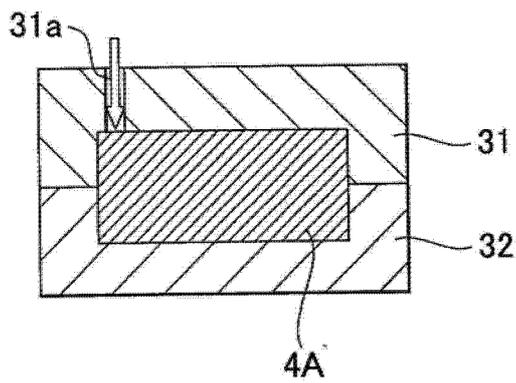


图 3A

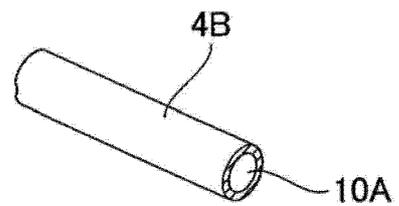


图 3B

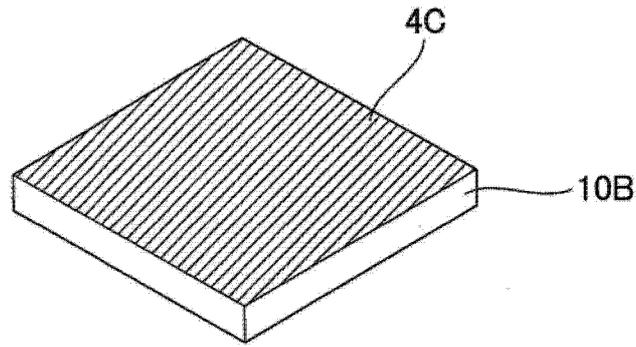


图 3C

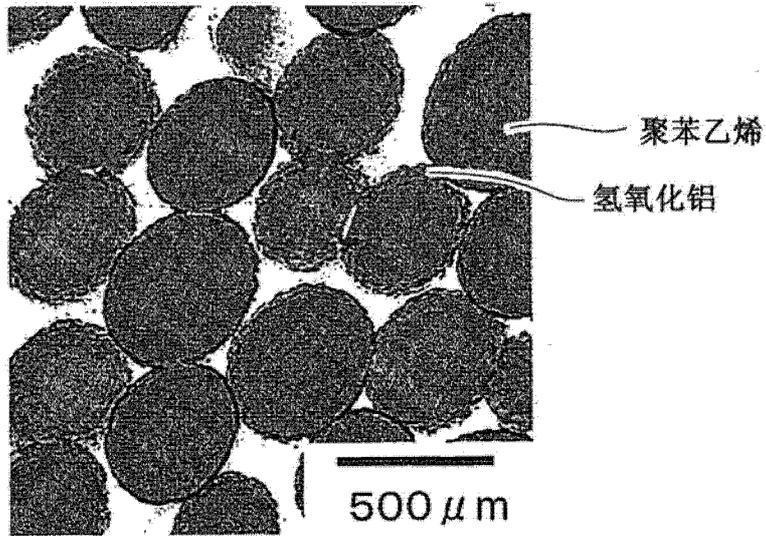


图 4

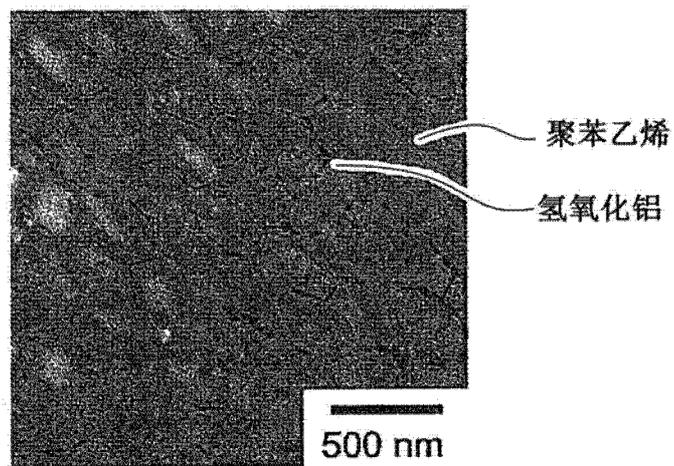


图 5A

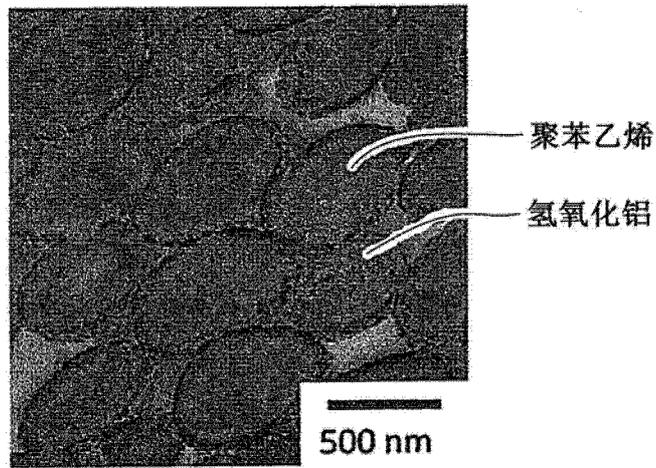


图 5B