

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum

14. November 2013 (14.11.2013)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/167306 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 21/064 (2006.01) *C04B 35/583* (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) *C09C 1/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/055724

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. März 2013 (19.03.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102012104049.4 9. Mai 2012 (09.05.2012) DE

(71) Anmelder: ESK CERAMICS GMBH & CO. KG [—/DE]; Max-Schaidhauf-Strasse 25, 87437 Kempten (DE).

(72) Erfinder: ENGLER, Martin; Haubensteigweg 55, 87439 Kempten (DE). UIBEL, Krishna; Zettlerstrasse 11, 87437 Kempten (DE).

(74) Anwalt: TER MEER, STEINMEISTER & PARTNER GBR; Mauerkircherstrasse 45, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

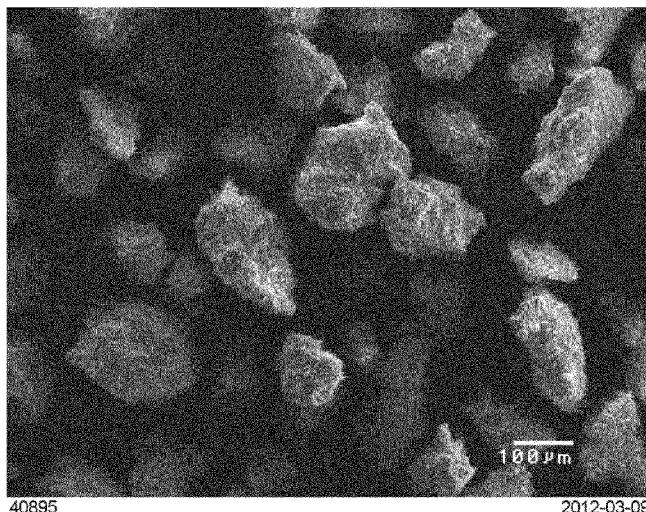
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: BORON NITRIDE AGGLOMERATES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USAGE THEREOF

(54) Bezeichnung : BORNITRID-AGGLOMERATE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

Figur 1



(57) Abstract: The invention relates to boron nitride agglomerates, comprising hexagonal boron nitride primary particles, wherein the hexagonal boron nitride primary particles are connected to one another by means of an inorganic binding phase comprising at least one nitride and/or oxynitride. The invention also relates to a method for producing such boron nitride agglomerates, wherein boron nitride starting powder in the form of boron nitride primary particles is mixed with binding-phase raw materials, processed into granules or moulded bodies and these are then subjected to a temperature treatment at a temperature of at least 1000°C in a nitriding atmosphere, and the obtained granules or moulded bodies are comminuted and/or fractionated if necessary. The boron nitride agglomerates according to the invention are suitable as a filler for polymers to be used for producing polymer-boron nitride composite materials.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Bornitrid-Agglomerate, umfassend hexagonale Bornitrid-Primärpartikel, wobei die hexagonalen Bornitrid-Primärpartikel miteinander mittels einer anorganischen Bindephase, welche wenigstens ein Nitrid

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



und/oder Oxinitrid umfasst, verbunden sind. Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von solchen Bornitrid-Agglomeraten, wobei Bornitrid-Ausgangspulver in Form von Bornitrid- Primärpartikeln mit Bindefasern-Rohstoffen vermischt, zu Granulaten oder Formkörpern verarbeitet und diese anschließend einer Temperaturbehandlung bei einer Temperatur von mindestens 1000°C in einer Nitridieratmosphäre unterzogen und die erhaltenen Granulate oder Formkörper gegebenenfalls zerkleinert und/oder fraktioniert werden. Die erfindungsgemäßen Bornitrid-Agglomerate eignen sich als Füllstoff für Polymere zur Herstellung von Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoffen.

Bornitrid-Agglomerate, Verfahren zu deren Herstellung und deren VerwendungGebiet der Erfindung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Bornitrid-Agglomerate bzw. Agglomerate auf Basis von Bornitrid, umfassend hexagonales Bornitrid, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung solcher Agglomerate als Füllstoff für Polymere zur Herstellung von Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoffen.

10 Hintergrund der Erfindung

Hexagonales Bornitrid-Pulver kann aufgrund seiner guten Wärmeleitfähigkeit als Füllstoff für Polymere verwendet werden bei Anwendungen, bei denen gleichzeitig eine gute elektrische Isolationsfähigkeit des eingesetzten Füllstoffs erforderlich ist. Weiterhin wird Borni-

15 trid-Pulver auch als Sinterpulver zum Heißpressen eingesetzt für Anwendungen in der Metallurgie. Außerdem wird hexagonales Bornitrid-Pulver eingesetzt in kosmetischen Zubereitungen, als Schmierstoff, als Trennmittel in der Metallurgie sowie als Rohstoff zur Herstellung von kubischem Bornitrid.

20 Hexagonales Bornitrid-Pulver wird technisch durch Nitridierung von Borsäure in Anwesenheit einer Stickstoffquelle synthetisiert. Als Stickstoffquelle kann Ammoniak eingesetzt werden, wobei dann üblicherweise Calciumphosphat als Trägermaterial für die Borsäure eingesetzt wird. Auch eine organische Stickstoffquelle wie Melamin oder Harnstoff kann unter Stickstoff mit Borsäure oder Boraten umgesetzt werden. Die Nitridierung wird üblicherweise bei Temperaturen von 800 bis 1200°C durchgeführt. Das dabei erhaltene Bornitrid ist weitgehend amorph, es wird auch als turbostratisches Bornitrid bezeichnet. Aus dem amorphen Bornitrid wird bei höheren Temperaturen bis etwa 2100°C vorzugsweise in einer Stickstoffatmosphäre hexagonales, kristallines Bornitrid hergestellt. Oftmals werden für diese Hochtemperaturbehandlung zum amorphen Bornitrid noch Kristallisatzusätze 25 zugefügt.

Bei der Hochtemperaturbehandlung entsteht das hexagonale Bornitrid (hBN) in Form von Primärpartikeln einer plättchenförmigen Morphologie. Typische Plättchengrößen liegen im Bereich von ca. 1 bis 20 µm, aber auch Plättchengrößen bis zu 50 µm und mehr sind möglich. Üblicherweise wird das Glühgut nach der Herstellung aufgemahlen bzw. entagglomierter, um verarbeitungsfähige Pulver zu erhalten.

Die Wärmeleitfähigkeit des hexagonalen Bornitrids ist in der Plättchenebene (a-Achse) größer als senkrecht dazu (c-Achse). In Richtung der c-Achse beträgt die Wärmeleitfähigkeit 2,0 W/mK, in Richtung der a-Achse hingegen 400 W/mK (siehe R. F. Hill, SMTA 10 National Symposium „Emerging packaging Technologies“, Research Triangle Park, N.C., Nov. 18-21, 1996).

Neben plättchenförmigen Bornitrid-Primärpartikeln bzw. Agglomeraten solcher Primärpartikel, die bei der Synthese von hexagonalem Bornitrid anfallen, wird hexagonales Bornitrid-Pulver für Füllstoff-Anwendungen auch oft in Form von gezielt hergestellten Granulaten eingesetzt, d.h. in Form von aus den Primärpartikeln aufgebauten Sekundärpartikeln. Durch die Granulation werden die Verarbeitungseigenschaften, wie etwa die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit, des Bornitrid-Pulvers verbessert und es können höhere Füllgrade und höhere Wärmeleitfähigkeiten beispielsweise in Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoffen erzielt werden. Dabei gibt es verschiedene Verfahren zur Herstellung solcher Sekundärpartikel, die zu Granulaten mit unterschiedlicher Morphologie und unterschiedlichen Eigenschaften führen.

Für die gezielt hergestellten Granulate wird oft auch die Bezeichnung „Agglomerate“ verwendet, ebenso wie für die herstellungsbedingt bei der Synthese des hexagonalen Bornitrids anfallenden Agglomerate bzw. Aggregate.

Stand der Technik

30 Bekannte Methoden zur Herstellung von Granulaten sind die Aufbaugranulation und die Sprühgranulation. Bei der Sprühgranulation wird von einer Suspension von Feststoff in einer Flüssigkeit ausgegangen, welche zu Tröpfchen zerstäubt wird und diese dann an-

schließend getrocknet werden. Bei der Aufbaugranulation wird zum Feststoff eine geringe Menge Flüssigkeit gegeben, welche aufgrund von Oberflächenbenetzung und Kapillarkräften die Feststoffprimärpartikel agglomiert, diese Agglomerate werden anschließend getrocknet. Bei beiden Verfahren werden Sekundärpartikel geringer Dichte bzw. hoher Porosität erhalten.

In der US 2006/0 127 422 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Bornitrid-Agglomerate beschrieben, bei dem plättchenförmiges hexagonales Bornitrid aus einer wässrigen Suspension mit einem organischen Binder sprühgetrocknet wird. Die Sprühtrocknung führt zu kugelförmigen Bornitrid-Granulaten mit einer durchschnittlichen Agglomeratgröße von 1 bis 500 µm. Das Sprühgranulat ist im Gegensatz zum Ausgangspulver fließfähig.

In der WO 03/013 845 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Bornitrid-Granulaten beschrieben, bei dem Primärpartikel von hexagonalem Bornitrid mit Zusatz von Polycarbonsäuren, Silanen oder organometallischen Verbindungen sprühgetrocknet und die erhaltenen Sprühgranulate dann bei Temperaturen zwischen 1800 und 2400°C gesintert werden.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Bornitrid-Granulaten für Füllstoff-Anwendungen ist in US 6,048,511 und EP 0 939 066 A1 beschrieben. Dabei wird hexagonales Bornitrid-Pulver zu Partikeln verarbeitet, deren Größenverteilung sich über einen minimalen Größenbereich von 100 µm erstreckt, das gemahlene hBN-Pulver wird kalt verpresst, anschließend werden aus dem kalt gepressten Formkörper durch Aufbrechen Granulate hergestellt, und schließlich werden die so entstandenen Granulate gesiebt, um Agglomerate eines gewünschten Größenbereichs zu erhalten. Durch mehrfache Wiederholung der Schritte Aufbrechen und Kaltpressen können Formkörper gepresst werden mit einer Dichte von bis zu 1,91 g/cm³, aus denen durch Aufbrechen Granulate hergestellt werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass es sehr aufwändig ist, da zunächst eine spezielle Größenverteilung des Ausgangspulvers eingestellt werden und danach in mehreren Schritten kompaktiert und zerkleinert werden muss.

In der US 2002/0 006 373 A1 werden Briketts aus agglomerierten Bornitrid-Plättchen, die bei der Herstellung des hexagonalen Bornitrids bei der Hochtemperaturbehandlung unter Stickstoff bei 1400 bis 2300°C entstehen, aufgemahlen, wodurch ein Pulver entsteht, das Agglomerate von hexagonalem Bornitrid enthält sowie nicht agglomerierte Bornitrid-
5 Platelets, und anschließend werden die nicht agglomerierten Platelets entfernt, so dass ein Pulver entsteht, das aus Agglomeraten von hexagonalen Bornitrid-Platelets mit einer Agglomeratgrößenverteilung von 10 bis 125 µm entsteht.

In der US 2004/0 208 812 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Bornitrid-
10 Agglomerate enthaltenden Bornitrid-Pulvers beschrieben, bei dem hexagonales Bornitrid mit einer durchschnittlichen Platelet-Größe von mindestens 2 µm zu Grünkörpern verpresst wird, die Grünkörper dann bei Temperaturen oberhalb 1400°C bis auf Dichten von 1,4 bis 1,7 g/cm³ gesintert und die erhaltenen Sinterkörper anschließend aufgemahlen werden.
15

In der WO 2005/021 428 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten niedriger und mittlerer Dichte beschrieben, bei dem turbostratisches oder hexagonales Bornitrid-Pulver einer Partikelgröße von höchstens 5 µm einer Temperaturbehandlung oberhalb 1400°C, vorzugsweise 1850 bis 1900°C, unterzogen und anschließend gemahlen wird. Vor der Temperaturbehandlung kann das Bornitrid-Pulver isostatisch zu Formkörpern verpresst und gemahlen werden.
20

Die entstandenen Agglomerate sind kugel- bis kubusförmig und die Agglomerate haben isotrope Eigenschaften.

25 In der US 5,854,155 und US 6,096,671 wird ein Verfahren zur Herstellung von aggregierten plättchenförmigen Bornitrid-Partikeln beschrieben, bei dem die Bornitrid-Plättchen in den Aggregaten ohne Binder miteinander verbunden sind. Die Bornitrid-Aggregate sind kiefernzapfenförmig, sie werden bereits bei der Synthese des hexagonalen Bornitrids aus Borsäure, Melamin und Kristallisationskatalysator gebildet.

30

Den bisher beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Granulaten ist gemeinsam, dass die erzielbare mechanische Stabilität oft nicht ausreichend ist. Daher kann es bei

der Verwendung als Füllstoff für Polymere, wie beispielsweise Thermoplaste, Duroplaste und Silikone, infolge von bei der Verarbeitung auftretenden hohen Scherkräften zur teilweise oder sogar vollständigen Desintegration der Agglomerate kommen, also zum Zerfall der Agglomerate in die Bornitrid-Primärpartikel, aus denen sie aufgebaut sind, d.h. in
5 die einzelnen Bornitrid-Plättchen. Dadurch werden die Wärmeleitpfade, die durch ein intaktes Agglomerat vorgegeben sind, unterbrochen. Es entstehen neue und zahlreiche Wärmeübergänge zwischen fein dispergierten Bornitrid-Füllstoff-Partikeln und Polymer. Mit erhöhter Anzahl an Wärmeübergängen verringert sich die Wärmeleitfähigkeit im Compound. Zudem vergrößert sich die Oberfläche des Füllstoffs beim Zerfall der Agglomerate,
10 so dass die rheologischen Eigenschaften der Compounds so weit verschlechtert werden, dass der erzielbare Füllstoffgehalt im Compound herabgesetzt wird, was die erzielbare Wärmeleitfähigkeit weiter verschlechtert.

Aufgabe der Erfindung

15

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, unter Überwindung der Nachteile des Standes der Technik Bornitrid-Agglomerate mit guter mechanischer Stabilität zur Verfügung zu stellen, insbesondere für Anwendungen als Füllstoff für Polymere.

20

Weiterhin liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges, einfaches Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten mit guter mechanischer Stabilität zur Verfügung zu stellen.

Zusammenfassung der Erfindung

25

Die vorstehende Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bornitrid-Agglomerate gemäß Anspruch 1, ein Verfahren zur Herstellung solcher Bornitrid-Agglomerate gemäß Anspruch 10 sowie einen Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoff gemäß Anspruch 20.

30

Gegenstand der Erfindung sind somit Bornitrid-Agglomerate, umfassend hexagonale Bornitrid-Primärpartikel, wobei die hexagonalen Bornitrid-Primärpartikel miteinander mittels

einer anorganischen Bindefase, welche wenigstens ein Nitrid und/oder Oxinitrid umfasst, verbunden sind.

Gegenstand der Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung solcher Bornitrid-

5 Agglomerate, wobei Bornitrid-Ausgangspulver in Form von Bornitrid-Primärpartikeln mit Bindefasen-Rohstoffen vermischt, zu Granulaten oder Formkörpern verarbeitet und diese anschließend einer Temperaturbehandlung bei einer Temperatur von mindestens 1000°C in einer Nitridieratmosphäre unterzogen und

die erhaltenen Granulate oder Formkörper gegebenenfalls zerkleinert und/oder fraktioniert

10 werden.

Die erfindungsgemäßen Bornitrid-Agglomerate können auch als nitridgebundene Bornitrid-Agglomerate bzw. als Bornitrid-Agglomerate mit nitridischer Bindefase bezeichnet werden.

15

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoff, umfassend erfindungsgemäße Bornitrid-Agglomerate.

Die erfindungsgemäßen Agglomerate sind in ihrer Struktur aus vielen einzelnen Bornitrid-

20 Plättchen aufgebaut, die über eine Bindefase miteinander verbunden sind. Die Bindefase umfasst wenigstens ein Nitrid und/oder Oxinitrid.

Die Bornitrid-Plättchen sind in den erfindungsgemäßen Agglomeraten im Wesentlichen

ohne Vorzugsrichtung zueinander orientiert, so dass die erfindungsgemäßen Agglomerate

25 weitgehend isotrope Eigenschaften haben.

Die erfindungsgemäßen Agglomerate sind im Unterschied zu nicht agglomerierten Bornitrid-Pulvern rieselfähig und gut dosierbar. Bei gleichem Anteil an Bornitrid können in

Bornitrid-Polymer-Verbundwerkstoffen mit den erfindungsgemäßen Agglomeraten höhere

30 Wärmeleitfähigkeitswerte als mit nicht agglomerierten Bornitrid-Pulvern erhalten werden.

Mit den erfindungsgemäßen Agglomeraten können höhere Füllgrade in Bornitrid-Polymer-

Verbundwerkstoffen als mit nicht agglomerierten Pulvern erhalten werden.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Agglomerate guter mechanischer Stabilität hergestellt werden können. Die mechanische Stabilität der Agglomerate ist von Bedeutung, da die Agglomerate das Abfüllen, den Transport, die Dosierung, die Compoundierung und die Formgebung beispielsweise über Spritzguß, Verguß oder Verpressen, also die Weiterverarbeitung der Bornitrid-Agglomerate zu Polymer-Bornitrid-Mischungen und Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoffen, möglichst ohne Zerfall überstehen müssen. Falls die Agglomerate beim Compoundieren zerfallen, besteht die Gefahr, daß sich die rheologischen Eigenschaften der Polymer-Bornitrid-Mischungen verschlechtern und die Wärmeleitfähigkeit in den Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoffen abnimmt.

Überraschend ist weiterhin, dass mit den erfindungsgemäßen Bornitrid-Agglomeraten mit nitridischer Bindephase in gefüllten Polymeren höhere Wärmeleitfähigkeitswerte als mit binderfreien Bornitrid-Agglomeraten erhalten werden können.

Mit isotropen Agglomeraten ist die Wärmeleitfähigkeit in gefüllten Polymeren nicht so stark richtungsabhängig wie beim Einsatz von plättchenförmigen Füllstoffen, also beispielsweise von plättchenförmigen Bornitrid-Primärpartikeln. Diese Minimierung der Richtungsabhängigkeit gelingt jedoch nur dann, wenn die isotropen Agglomerate mechanisch stabil genug sind, dass sie insbesondere den Compoundierschritt überstehen. Bei reinen Bornitrid-Agglomeraten ist dies nicht der Fall. Mit den erfindungsgemäßen nitridgebundenen Bornitrid-Agglomeraten, die eine gute mechanische Stabilität aufweisen, kann die Richtungsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit in Bornitrid-Polymer-Verbundwerkstoffen (gefüllten Polymeren) deutlich verringert werden.

Kurze Beschreibung der beigefügten Zeichnungen

Figur 1 zeigt eine REM-Aufnahme von erfindungsgemäßen Agglomeraten gemäß Beispiel 9 in 100-facher Vergrößerung.

Figur 2 zeigt eine REM-Aufnahme von erfindungsgemäßen Agglomeraten gemäß Beispiel 16 in 100-facher Vergrößerung.

Figur 3 zeigt eine REM-Aufnahme von erfindungsgemäßen Agglomeraten gemäß Beispiel 23 in 100-facher Vergrößerung.

Die Figuren 4 a-c, 5 a-c und 6 a-c zeigen Untersuchungen an Querschliffen von erfindungsgemäßen Agglomeraten (Figuren 4 a-c: Beispiel 9, Figuren 5 a-c: Beispiel 16, Figuren 6 a-c: Beispiel 23). Die Figuren 4a, 5a und 6a zeigen REM-Aufnahmen von Querschliffen von erfindungsgemäßen Agglomeraten, die in Epoxid eingebettet wurden. Das Epoxid ist in den Aufnahmen dunkelgrau. Das Bornitrid ist hellgrau, die Bindefase (Aluminiumnitrid) ist noch heller. Zur besseren Orientierung ist in den Figuren 4b, 5b und 10 6b die Kontur des untersuchten Agglomerats dargestellt. Die Figuren 4c, 5c und 6c zeigen die dazugehörigen EDX-Flächenscans für das Element Aluminium. Die Helligkeit der Bildpunkte auf den Flächenscans steht für die Anzahl der Counts für die Al-K α Linie. Je heller desto mehr Counts desto mehr Aluminium. In schwarzen Bereichen gibt es keine Counts, also auch kein Aluminium. Anhand der Abbildungen ist gut zu erkennen, dass die 15 hellen Bereiche in den Agglomeraten der Figuren 4a, 5a und 6a den entsprechenden aluminiumreichen Bereichen der Figuren 4c, 5c und 6c entsprechen.

In Figur 4c ist das Aluminium im Agglomerat inhomogen verteilt. Es sind keine einzelnen Kristallite einer Sekundärphase erkennbar. Es gibt aluminiumreiche und aluminiumarme 20 Bereiche im Agglomerat.

In Figur 5a ist die Bindefase als nadel- bzw. plättchenförmige Einschlüsse im Agglomerat zu erkennen.

25 In Figur 5c ist das Aluminium im Agglomerat inhomogen verteilt. Es sind aluminiumarme bzw. aluminiumfreie neben den aluminiumreichen Bereichen der Sekundärphase zu erkennen.

In Figur 6c ist das Aluminium in weiten Bereichen homogen verteilt. Das rechte Agglomerat enthält einen aluminiumfreien Bereich im Kern. Tendenziell wurde mehr Aluminium in 30 oberflächennahen Bereichen der Agglomerate als im Agglomeratkern detektiert.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Wie bereits oben erwähnt, handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Bornitrid-Agglomeraten um Agglomerate von plättchenförmigen hexagonalen Bornitrid-

5 Primärpartikeln, wobei die hexagonalen Bornitrid-Primärpartikel miteinander mittels einer anorganischen Bindefase verbunden sind. Die anorganische Bindefase umfasst wenigstens ein Nitrid und/oder Oxinitrid. Bei den Nitriden und Oxinitriden handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Elemente Aluminium, Silizium, Titan und Bor.

10 Beispiele für in der Bindefase enthaltene Verbindungen sind Aluminiumnitrid, Aluminiumoxinitrid, Siliziumnitrid, Siliziumoxinitrid (beispielsweise $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), Titannitrid, oder auch gemischte Nitride bzw. Oxinitride wie beispielsweise Sialone (beispielsweise $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$). Die Bindefase kann auch Bornitrid oder Boroxinitrid umfassen. Auch Mischungen aus den genannten Verbindungen sind möglich.

15 Vorzugsweise handelt es sich bei den in der Bindefase enthaltenen Nitriden und Oxinitriden um Aluminiumnitrid (AlN) und/oder Aluminiumoxinitrid und/oder Bornitrid.

20 Besonders bevorzugt enthält die Bindefase Aluminiumnitrid und/oder Aluminiumoxinitrid.

Das Aluminiumoxinitrid kann verschiedene Zusammensetzungen aufweisen, beispielsweise kann die Bindefase Aluminiumoxinitrid der Zusammensetzungen $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ und $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ enthalten, aber auch andere Stöchiometrien sind möglich.

25 Die Nitride und Oxinitride der Bindefase können amorph, teilkristallin oder kristallin sein. Vorzugsweise ist die Bindefase kristallin, da damit höhere Wärmeleitfähigkeitswerte in den Bornitrid-Polymer-Verbundwerkstoffen erzielt werden können.

30 Die nitridische Bindefase kann zusätzlich auch oxidische Phasen enthalten, wie beispielsweise Boroxid (B_2O_3), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliziumdioxid (SiO_2), Titandioxid

(TiO_2), Yttriumoxid (Y_2O_3), Magnesiumoxid (MgO), Calciumoxid (CaO) und Seltenerdmetalloxide.

Weiterhin kann die Bindefase zusätzlich noch Borate enthalten, beispielsweise Alumini-

5 umborate oder Calciumborate.

Die Bindefase kann herstellungsbedingt durch den Reduktions-Nitridierungsprozess noch Restkohlenstoff bzw. geringe Mengen von Carbiden enthalten. Daneben kann auch Kohlenstoff enthalten sein, bei dem es sich nicht um herstellungsbedingt enthaltenen Restkohlenstoff handelt, sondern auch um Kohlenstoff, der beispielsweise in Form von Graphit vorliegen kann. Außerdem kann die Bindefase auch metallische Verunreinigungen enthalten, beispielsweise als Restmengen von bei der Nitridierung der Bindefase nicht vollständig umgesetzten metallischen Bindefasen-Rohstoffen wie Aluminium, Silizium oder Titan. Der Anteil an metallischen Phasen und Kohlenstoff beträgt vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, weiter vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamttagglomerat. Die Bindefase kann auch elementares Bor, Boride, Borcarbid oder andere Carbide wie beispielsweise Siliziumcarbid enthalten. Der Anteil an Bor, Boriden, Borcarbid und anderen Carbiden beträgt vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, weiter vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamttagglomerat.

10
15
20

Der Anteil der Nitride und Oxinitride in der Bindefase beträgt vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bindefase.

25 Die Bindefase befindet sich zwischen den Bornitrid-Primärpartikeln in den Agglomeraten, sie kann sich auch zumindest teilweise auf der Oberfläche der Agglomerate befinden oder die Oberfläche zum großen Teil bedecken.

30 Die Bindefase bindet die Bornitrid-Primärpartikel im Agglomerat, so dass im Vergleich zu binderfreien Agglomeraten mechanisch stabilere Agglomerate erhalten werden können.

Die Stabilität der Agglomerate lässt sich beispielsweise in Ultraschalluntersuchungen bei gleichzeitiger Messung der Agglomeratgröße über Lasergranulometrie untersuchen, wobei durch die Einwirkung des Ultraschalls das Agglomerat mit der Zeit zerfällt. Der zeitliche Zerfall der Agglomeratgröße wird aufgezeichnet, wobei sich je nach Agglomeratstabilität unterschiedliche Kurvenverläufe ausbilden. Weiche Agglomerate zerfallen dabei schneller als mechanisch stabile Agglomerate.

Die Agglomeratdichte der erfindungsgemäßen Agglomerate, die mittels geometrischer Dichtebestimmung an nitridierten Pulverpresslingen gemessen werden kann, beträgt vorzugsweise wenigstens 0,3 % der theoretischen Dichte.

Die erfindungsgemäßen Agglomerate können abhängig von Herstellungsverfahren rundlich bis kugelförmig oder blockig und kantig sein. Über Sprührocknen hergestellte Agglomerate behalten ihre rundliche bis kugelige Form auch nach der Nitridierung. Über Kompaktierung und Zerkleinerung hergestellte Agglomerate haben eine eher blockige oder brockige, kantige bzw. eckige Form.

Die Bornitrid-Primärpartikel sind in den erfindungsgemäßen Agglomeraten regellos verteilt, wobei lokal Bereiche einer Nahordnung existieren können.

Die Bornitrid-Plättchen sind in den erfindungsgemäßen Agglomeraten im Wesentlichen ohne Vorzugsrichtung zueinander orientiert, so dass die erfindungsgemäßen Agglomerate weitgehend isotrope Eigenschaften haben.

Die Isotropie der Bornitrid-Agglomerate, d. h. der Grad der regellosen Orientierung der plättchenförmigen Bornitrid-Primärpartikel in den erfindungsgemäßen Agglomeraten kann durch den Texturindex charakterisiert werden. Der Texturindex von hexagonalem Bornitrid mit isotoner Ausrichtung der plättchenförmigen Bornitrid-Primärpartikel, also ohne Vorzugsorientierung, liegt bei 1. Mit abnehmender Isotropie, d.h. für Bornitrid-Agglomerate mit zunehmendem Grad der Orientierung der plättchenförmigen Bornitrid-Primärpartikel zueinander, steigt der Texturindex an. Die erfindungsgemäßen Agglomerate weisen vorzugsweise einen Texturindex von weniger als 5, bevorzugt weniger als 3,5 auf.

Die Bestimmung des Texturindex erfolgt röntgenographisch. Dazu wird das Verhältnis der an Röntgenbeugungsdiagrammen gemessenen Intensitäten des (002)- und des (100)-Reflexes bestimmt und durch den entsprechenden Verhältniswert für eine ideale, nicht texturierte hBN-Probe geteilt. Dieses ideale Verhältnis kann aus den JCPDS-Daten ermittelt werden und beträgt 7,29.

Der Texturindex (TI) kann somit gemäß der Formel

$$10 \quad TI = \frac{I_{(002), \text{Probe}} / I_{(100), \text{Probe}}}{I_{(002), \text{theoretisch}} / I_{(100), \text{theoretisch}}} = \frac{I_{(002), \text{Probe}} / I_{(100), \text{Probe}}}{7,29}$$

ermittelt werden.

- 15 Die erfindungsgemäßen Agglomerate haben vorzugsweise eine mittlere Agglomeratgröße (d_{50}) von 1 mm und weniger, weiter bevorzugt 500 μm und weniger, weiter bevorzugt 300 μm und weniger und besonders bevorzugt 200 μm und weniger (Nassmessung, Mastersizer 2000, Malvern, Deutschland).
- 20 Die spezifische Oberfläche (BET) der erfindungsgemäßen Agglomerate beträgt vorzugsweise 20 m^2/g und weniger, weiter vorzugsweise 10 m^2/g und weniger. Die spezifische Oberfläche kann jedoch auch bei Werten oberhalb 20 m^2/g liegen.

Der Anteil der nitridischen Bindefase in den erfindungsgemäßen Bornitrid-Agglomeraten beträgt vorzugsweise wenigstens 0,5 Gew.-%, weiter vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-%, weiter vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-% und besonders bevorzugt wenigstens 10 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Anteil der nitridischen Bindefase in den erfindungsgemäßen Bornitrid-Agglomeraten nicht mehr als 60 Gew.-%, weiter vorzugsweise nicht mehr als 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Agglomerate.

Die mittlere Partikelgröße der plättchenförmigen Bornitrid-Primärpartikel in den erfindungsgemäßen Bornitrid-Agglomeraten beträgt vorzugsweise 1 - 25 µm, weiter vorzugsweise 1 - 10 µm.

5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Bornitrid-Agglomerate wird Bornitrid-Ausgangspulver mit Bindefasen-Rohstoffen vermischt. Aus dieser Mischung werden in einem Formgebungsschritt Granulate oder Formkörper hergestellt, die anschließend einer Temperaturbehandlung in einer Nitridieratmosphäre unterzogen werden. Die erhaltenen Granulate oder Formkörper können gegebenenfalls anschließend noch zerkleinert und/oder
10 fraktioniert werden.

Als Bornitrid-Ausgangspulver zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Bornitrid-Agglomerate können hexagonales Bornitrid, amorphes Bornitrid, teilkristallines Bornitrid, sowie Mischungen davon eingesetzt werden.

15 Die mittlere Partikelgröße d_{50} des eingesetzten Bornitrid-Pulvers kann 0,5 - 50 µm, vorzugsweise 0,5 - 15 µm, weiter vorzugsweise 0,5 - 5 µm betragen. So können beispielsweise hexagonale Bornitrid-Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 1 µm, 3 µm, 6 µm, 9 µm und 15 µm eingesetzt werden, aber auch höhere mittlere Partikelgrößen bis zu 50 µm sind möglich. Ebenso können Mischungen verschiedener hexagonaler Bornitrid-Pulver mit
20 unterschiedlichen Partikelgrößen eingesetzt werden. Die Messung der mittleren Partikelgröße (d_{50}) der eingesetzten Bornitrid-Pulver erfolgt üblicherweise mittels Laserbeugung (Naßmessung, Mastersizer 2000, Malvern).

Es können B_2O_3 -freie Bornitrid-Pulver sowie Bornitrid-Pulver mit geringeren B_2O_3 -Gehalten von bis zu 0,5 Gew.-%, aber auch mit höheren B_2O_3 -Gehalten von bis zu 10 Gew.-% und mehr eingesetzt werden.
25

Es ist auch möglich, Mischungen aus pulverförmigem oder granuliertem Bornitrid einzusetzen.

30

Die Bindefasen-Rohstoffe können in fester oder flüssiger bzw. pastöser Form vorliegen.

Die Vermischung von Bornitrid-Ausgangspulver und Bindefasen-Rohstoffen kann beispielsweise in einer Mischtrommel, in einem V-Mischer, Röhrnradmischer, einer Schwingmühle oder einem Eirichmischer erfolgen. Die Homogenität kann in einem folgenden Mahlschritt (z.B. Schlagkreuzmühle, Trommelmühle, Rührwerkskugelmühle) weiter erhöht werden.

5 Die Pulvermischung kann trocken oder angefeuchtet sein. Der Zusatz von Presshilfsmitteln und ggf. Gleithilfsmitteln ist ebenfalls möglich. Die Vermischung kann auch nass erfolgen, beispielsweise wenn die anschließende Herstellung der Granulate über Sprühtrocknen oder Aufbaugranulation erfolgt.

10 Die Formgebung kann durch Verdichten der trockenen oder angefeuchteten Pulvermischung zu Platten oder Tabletten mittels Uniaxialpressen, über isostatisches Verpressen oder über Walzenkompaktieren erfolgen. Ebenfalls mögliche Formgebungsverfahren sind Granulationsverfahren wie Sprühgranulierung oder Aufbaugranulierung. Die Restfeuchte der hergestellten Formkörper oder Granulate kann vor der Nitridierung durch eine Temperaturbehandlung bei ca. 100 °C ausgetrieben werden.

15 Die getrockneten Formkörper oder Granulate werden einer Temperaturbehandlung in einer Nitridieratmosphäre unterzogen, bei Temperaturen von wenigstens 1000°C, vorzugsweise von wenigstens 1400°C, weiter vorzugsweise von wenigstens 1600°C. Die Nitridieratmosphäre umfasst vorzugsweise Stickstoff und/oder Ammoniak. Durch die Temperaturbehandlung in der Nitridieratmosphäre entsteht eine nitridische Bindefase, die die Bornitrid-Primärpartikel miteinander verbindet. Durch den Nitridierschritt kann der Kristallisationsgrad der Primärpartikel zunehmen, was mit einem Primärpartikelwachstum verbunden ist.

25 In einer ersten Ausführungsform (direkte Nitridierung) werden als Bindefasen-Rohstoffe zur Erzeugung der nitridischen Bindefase Metallpulver eingesetzt, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aluminium, Silizium, Titan und Mischungen davon. Im Nitridierschritt wird das Metall zum entsprechenden Metallnitrid umgesetzt. Es ist auch möglich, dass bei der Nitridierung Oxinitride bzw. Mischungen von Metallnitriden und Oxinitriden entstehen.

In einer zweiten Ausführungsform (Reduktions-Nitridierung) werden als Bindefasen-Rohstoffe zur Erzeugung der nitridischen Bindefase Metallverbindungen in Kombination mit Reduktionsmitteln eingesetzt. Als Metallverbindungen werden dabei vorzugsweise Verbindungen der Elemente Aluminium, Silizium und Titan eingesetzt, bevorzugt Oxide und/oder Hydroxide wie beispielsweise Aluminiumoxid (Al_2O_3), Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Böhmit (AlOOH), Siliziumdioxid (SiO_2) und Titandioxid (TiO_2). Als Metallverbindungen können weiterhin Borate eingesetzt werden, beispielsweise Aluminiumborat. Als Reduktionsmittel können Kohlenstoff und Wasserstoff sowie organische Verbindungen wie beispielsweise Polyvinylbutyral (PVB), Melamin und Methan eingesetzt werden.

Werden gasförmige Stoffe wie beispielsweise Wasserstoff oder Methan als Reduktionsmittel eingesetzt, so werden diese Stoffe der Nitridieratmosphäre zugesetzt. Das zur Reduktion notwendige Reduktionsmittel kann auch bereits in der Metallverbindung vorliegen, so dass sich der Einsatz zusätzlicher Reduktionsmittel erübriggt, beispielsweise bei Einsatz von Aluminiumisopropoxid, Tetraethylorthosilikat oder Titanisopropoxid als Bindemittel.

Rohstoff. Im Nitridierschritt werden die Metallverbindungen zu den entsprechenden Metallnitriden umgesetzt. Es ist auch möglich, dass bei der Nitridierung Oxinitride bzw. Mischungen von Metallnitriden und Oxinitriden entstehen, ebenso kann die Bindefase noch Reste von nicht umgesetzten Oxiden enthalten.

In einer dritten Ausführungsform können als Bindefasen-Rohstoffe zur Erzeugung der nitridischen Bindefase Edukte zur Herstellung von Bornitrid eingesetzt werden. Die Edukte zur Herstellung von Bornitrid können eine oxidische Borquelle wie beispielsweise Borsäure (H_3BO_3) und Boroxid (B_2O_3) in Kombination mit einem Reduktionsmittel wie beispielsweise Kohlenstoff oder Wasserstoff oder organischen Verbindungen wie Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylbutyral (PVB), Melamin und Methan enthalten. Werden gasförmige Stoffe wie beispielsweise Wasserstoff oder Methan als Reduktionsmittel eingesetzt, so werden diese Stoffe der Nitridieratmosphäre zugesetzt. Weiterhin können als Edukte zur Herstellung von Bornitrid im Wesentlichen sauerstofffreie Borquellen wie beispielsweise elementares Bor, Borcarbid und Trimethylborat eingesetzt werden. Im Nitridierschritt werden diese Rohstoffe zu hexagonalem Bornitrid umgesetzt.

In einer vierten Ausführungsform können als Bindefasen-Rohstoffe nitridische Materialien eingesetzt werden, die sich bei der Temperaturbehandlung in der Nitridieratmosphäre verfestigen. Das nitridische Material kann eine Nitrid- und/oder Oxinitrid-Verbindung von Aluminium und Silizium sein, es können auch Titanitrid und die Nitride der Seltenen

- 5 Erden eingesetzt werden, ebenso wie Verbindungen aus der Gruppe der Sialone. Als Sinterhilfsstoffe können Flüssigphasen eingesetzt werden wie beispielsweise Yttriumoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Siliziumoxid und Oxide der Seltenen Erden.

- 10 Es ist auch möglich, die verschiedenen Ausführungsformen miteinander zu kombinieren, beispielsweise kann die erste mit der vierten Ausführungsform kombiniert werden.

Bei den reaktionsgebundenen Ausführungsformen eins bis drei handelt es sich um bevorzugte Ausführungsformen, weiter bevorzugt sind die Ausführungsformen eins und zwei,

- 15 die erste Ausführungsform ist besonders bevorzugt.

Die Formkörper oder Granulate werden nach der Temperaturbehandlung in der Nitridieratmosphäre, falls erforderlich, in einem anschließenden Zerkleinerungs- und/oder Fraktionierungsschritt auf die gewünschte Agglomeratgröße gebrochen bzw. fraktioniert

- 20 und somit die erfindungsgemäßen nitridgebundenen Agglomerate hergestellt. Wurde bereits während der Granulierung der Rohstoffe die Endagglomeratgröße eingestellt, beispielsweise wenn die Granulierung mittels Sprührocknung oder Aufbaugranulierung erfolgt ist, entfällt der Zerkleinerungsschritt nach der Nitridierung.

- 25 Die Zielgröße für die Agglomeratgröße hängt hauptsächlich von der jeweiligen Anwendung ab. Bei der Anwendung als Füllstoff für Polymere hängt sie beispielsweise von der beabsichtigten Verarbeitungstechnik und dem angestrebten Füllgrad ab, wobei die Eigen-
schaften des jeweiligen Kunststoffs und Verarbeitungsparameter wie beispielsweise die Viskosität berücksichtigt werden müssen, und kann an die jeweiligen Anwendungsbedin-
gungen angepasst werden, wie beispielsweise die Anwendung als Füllstoff für Thermo-
plaste, als Füllstoff für Duroplaste, die Verarbeitung über Spritzguss, Extrusion, Verguß,
Prägen oder Pressen und Folienherstellung.

Die erfindungsgemäßen BN-basierten Füllstoffe und Füllstoffkombinationen mit weiteren Füllstoffen können in unterschiedliche Matrixwerkstoffe eingearbeitet werden. Besonders bevorzugt sind hierbei Polymere wie Duroplaste, Thermoplaste und Silikone. Als Duroplaste können beispielsweise Epoxide, vernetzte Polyacrylate und Polyurethane eingesetzt werden, als Thermoplaste beispielsweise Polyamid (PA), Polyphenylensulfid (PPS), Polycarbonat (PC), Polypropylen (PP), thermoplastische Elastomere (TPE), thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU) und Polyätherätherketone (PEEK).

Bei den erfindungsgemäßen Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoffen handelt es sich dabei um vorgemischte Produkte, die beispielsweise in Granulatform vorliegen und nach herkömmlichen Methoden zu anderen Werkstoffen und Formkörpern weiterverarbeitet werden können, beispielsweise durch Extrusionsverfahren. Auch die so hergestellten Formkörper werden hierin als Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoffe bezeichnet.

Zur Erreichung der Zielagglomeratgröße können übliche Schritte wie Sieben, Siebbrechen und Sichten eingesetzt werden. Gegebenenfalls enthaltener Feinanteil kann als erstes entfernt werden. Alternativ zum Sieben kann die definierte Zerkleinerung der Agglomerate auch über Siebreiben, Sichtermühlen, strukturierte Walzenbrecher und Schneidräder erfolgen. Auch eine Trockenmahlung beispielsweise in einer Kugelmühle ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Bornitrid-Agglomerate können im Anschluss an ihre Herstellung noch weiteren Behandlungen unterzogen werden.

Dabei können beispielsweise eine oder mehrere der folgenden möglichen derartigen Behandlungen durchgeführt werden:

- eine Temperaturbehandlung unter Sauerstoff, die zur oberflächlichen Oxidation der erfindungsgemäßen Agglomerate führt. So können beispielsweise durch eine bei 500 °C durchgeführte Oxidation von Agglomeraten mit TiN-haltiger Bindefase Agglomerate mit oberflächlichem TiO₂ hergestellt werden, bei einer Si₃N₄-haltigen Bindefase kann oberflächliches SiO₂ und bei einer AlN-haltigen Bindefase kann oberflächliches Al₂O₃ erzeugt werden.
- eine Wasserdampfbehandlung

- eine Oberflächenmodifizierung mit Silanen, Titanaten oder anderen metallorganischen Verbindungen, entweder bei Raumtemperatur oder unter Temperatureinwirkung und mit Träger- oder Reaktionsgasen
- eine Oberflächenmodifizierung mit Polymeren, beispielsweise mit Polyethylenglykol (PEG), Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylbutyral (PVB), Polyvinylpyrroldion (PVP), Copolymeren, Acrylaten, Ölen oder Carbonsäuren

5 - eine Infiltration mit Sol-Gel-Systemen, beispielsweise mit Böhmitsol oder SiO₂-Sol, oder mit wasserlöslichen Gläsern oder Nanopartikeln oder oberflächenmodifizierten Nanopartikeln oder Mischungen daraus.

10

Die aufgeführten Oberflächenbehandlungen können auch für Gemische von erfindungsgemäßen Agglomeraten mit anderen Bornitrid-Füllstoffen durchgeführt werden.

15 Es ist auch möglich, mehrere der aufgeführten Behandlungen in beliebiger Reihenfolge zu kombinieren. Die Behandlungen können beispielsweise im Wirbelschichtverfahren durchgeführt werden.

20 Bei der Anwendung als Füllstoff für Polymere wird durch die beschriebenen Behandlungen eine verbesserte Ankopplung der Polymermatrix an die erfindungsgemäßen nitridgebundenen Agglomerate erzielt.

Die erfindungsgemäßen Agglomerate können, wie bereits erwähnt, als Füllstoff für Polymere eingesetzt und zu Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoffen verarbeitet werden. Dabei können zur Herstellung der gefüllten Polymere auch Mischungen der erfindungsgemäßen Agglomerate mit anderen bekannten Füllstoffen für Polymere, wie beispielsweise Kohlenstoff, Graphit, expandierter Graphit, Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid und Siliziumdioxid, beispielsweise in Form von Fasern, Kugeln oder Plättchen, eingesetzt werden. Ebenso können zur Herstellung der gefüllten Polymere Mischungen unterschiedlicher Fraktionen erfindungsgemäßer Agglomerate eingesetzt werden sowie Mischungen solcher Fraktionen mit Primärpartikelfraktionen von Bornitrid, also mit plättchenförmigen Bornitrid-Partikeln, 25 oder mit plättchenförmigen Agglomeraten von Bornitrid-Partikeln. Diese Bornitrid-30

Mischungen können ebenfalls als Mischung mit anderen bekannten Füllstoffen für Polymere eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Agglomerate können auch für andere Anwendungen eingesetzt

5 werden, beispielsweise zur Herstellung von Sinterkörpern.

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Beispiel 1

10

990g hexagonales Bornitrid-Pulver mit einer Primärpartikelgröße d_{50} von 3 μm (BORONID® S1, Fa. ESK Ceramics GmbH & Co. KG, Deutschland; Primärpartikelgröße gemessen mittels Laserbeugung (Mastersizer 2000, Malvern, Naßmessung)) wird mit 10 g Aluminiumpulver < 100 μm (Aluminium-Grieß Fa. Eckart GmbH & Co. KG, Velden,

15 Deutschland) gemischt und in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit Mahlkugeln 12 Stunden homogenisiert. Das Pulvergemisch wird in einem Walzenkompaktierer (RC 100, Fa. Powtec GmbH, Remscheid, Deutschland) kompaktiert. Die Kraft, mit der die Walzen

beim Kompaktiervorgang aneinander gepreßt werden, beträgt 49 kN. Die verwendeten Walzen haben eine geriffelte Oberfläche, wodurch die entstehenden Schülpfen eine Dicke

20 von 0,4 bis 1,6 mm erreichen. In der integrierten Siebreibe mit 1 mm Siebweite werden die Schülpfen zerkleinert. Das entstandene Granulat wird unter gleichen Prozessbedingungen nochmals aufgegeben, wobei durch Umgehung der Siebreibe Schülpfen mit einer Grundfläche von ca. 3 cm^2 und einer Dicke von 0,4 bis 1,6 mm gewonnen werden.

25 Die Nitridierung der Bindephase erfolgt bei 2050 °C während 2 Stunden in strömender Stickstoffatmosphäre. Dabei wird mit 17,5 °C/min bis zum Erreichen der Endtemperatur von 2050 °C aufgeheizt. Die erhaltenen nitridgebundenen BN-Schülpfen werden auf eine Größe von < 200 μm siebgebrochen.

30 Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

Die so hergestellten nitridgebundenen Bornitrid-Agglomerate < 200 µm werden mit einem Anteil von 40 Vol.-% in Epoxidharz und Härter (Epofix, Struers GmbH, Willich, Deutschland) im Planetenmischer (Speedmixer DAC 150.1, Fa. Hauschild, Hamm, Deutschland) 30 Sekunden bei 3000 U/min homogenisiert. Die Mischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und weitere 12 Stunden bei 80 °C gehärtet. Aus dem ausgehärteten Compound wird durch mechanische Bearbeitung (Sägen und Fräsen/Schleifen) eine Probe mit der Abmessung 10*10*2 mm³ hergestellt. Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit (WLF) erfolgt durch Messung der Größen Temperaturleitfähigkeit a, spezifische Wärmekapazität c_p und Dichte D und wird aus diesen Größen berechnet nach der Gleichung

10

$$\text{WLF} = a * c_p * D.$$

15

Die Messung von a und c_p wird mit dem Nanoflash LFA 447 (Netzsch, Selb, Deutschland) an Proben der Größe 10*10*2 mm³ nahe Raumtemperatur durchgeführt. Die Dichte wird durch Wägung und Bestimmung der geometrischen Abmessungen der exakt geformten Proben ermittelt. Der erhaltene Messwert für die Wärmeleitfähigkeit ist in Tabelle 2 aufgeführt.

20

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Bornitrid-Agglomerate in die gefüllten Epoxid-Proben zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte wie oben aufgeführt mit einem Anteil von 40 Vol.-%. Dies wurde auch bei den weiteren Beispielen soweit möglich beibehalten, um eine bessere Vergleichbarkeit der mit den verschiedenen Bornitrid-Agglomeraten erhaltenen Wärmeleitfähigkeitswerte zu ermöglichen, da die nitridgebundenen Bornitrid-Agglomerate aufgrund der unterschiedlichen Anteile an Bindefase unterschiedliche Werte für die theoretische Dichte aufweisen. Zur Berechnung der theoretischen Dichten wurde zur Vereinfachung der Berechnung die Annahme getroffen, dass die eingesetzten Bindefasen-Rohstoffe vollständig in die entsprechenden Nitride umgewandelt werden (AlN bzw. TiN bzw. Si₃N₄). Die Angaben in Tabelle 2 in der Spalte „Menge Bindefase“ sind die mit dieser Annahme ermittelten rechnerischen Werte.

25

Aus den hergestellten nitridgebundenen BN-Agglomeraten < 200 µm wird der Feinanteil < 100 µm durch Siebung abgetrennt. An der so erhaltenen

Siebfraktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate wird mittels eines Lasergrau-
nulometers (Mastersizer 2000 mit Dispergiereinheit Hydro 2000S, Malvern, Herrenberg,
Deutschland) die Agglomeratstabilität bestimmt. Dazu wird als Dispergiermedium eine
Lösung aus einem Netzmittel in Wasser (Mischung aus 2 ml eines Spülmittels (G 530
5 Spülfix, BUZIL-Werk Wagner GmbH & Co. KG, Memmingen) und 0,375 ml Imbentin
(Polyethylenglycolalkylether) in 10 l destilliertem Wasser) verwendet. 10 - 20 mg der Ag-
glomerate werden mit 6 ml des Dispergiermediums in einem Schnappdeckelgläschen (8
ml) durch Schütteln dispergiert. Aus der Probe wird mit einer Pipette Suspension entnom-
men und in die Nassmesszelle des Lasergranulometers getropft, bis die Laserverdunklung
10 5% erreicht (spezifizierter Bereich: 5 - 30%). Es wird mit einer Messung ohne Ultraschall
begonnen und alle 15 Sekunden wird je eine weitere Messung mit Ultraschall durchge-
führt, wobei die über die Gerätesoftware auf Werte zwischen 0 und 100% einstellbare Ult-
raschallleistung der Dispergiereinheit jeweils auf 5% der Maximalleistung eingestellt wird.
Insgesamt werden zehn Messungen durchgeführt. Bei den Messungen läuft der Rührer der
15 Dispergiereinheit mit 1750 U/min. Als Maß für die Agglomeratstabilität wird der Quotient
aus dem d₉₀-Wert nach den zehn Messungen und dem d₉₀-Wert der ersten Messung heran-
gezogen (multipliziert mit 100 zur Angabe in Prozent).

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1
20 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d₅₀- und d₉₀-Werte der Agglo-
meratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 -
200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärme-
leitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

25 Beispiel 2

950 g hexagonales Bornitrid-Pulver mit einer Primärpartikelgröße d₅₀ von 3 µm (BORO-
NID® S1, Fa. ESK Ceramics GmbH & Co. KG, Deutschland; Primärpartikelgröße gemes-
sen mittels Laserbeugung (Mastersizer 2000, Malvern, Naßmessung)) wird mit 50 g Alu-
30 minumpulver (Aluminium-Grieß, Grade AS2WA1, Fa. Eckart GmbH & Co. KG, Velden,
Deutschland) gemischt und in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit Mahlkugeln 12
Stunden homogenisiert. Das Pulvergemisch wird in einem Walzenkompaktierer (RC 100,

Fa. Powtec GmbH, Remscheid, Deutschland) kompaktiert. Die Kraft, mit der die Walzen beim Kompaktiervorgang aneinander gepreßt werden, beträgt 49 kN. Die verwendeten Walzen haben eine geriffelte Oberfläche, wodurch die entstehenden Schülpfen eine Dicke von 0,4 bis 1,6 mm erreichen. In der integrierten Siebreibe mit 1 mm Siebweite werden die 5 Schülpfen zerkleinert. Das entstandene Granulat wird unter gleichen Prozessbedingungen nochmals aufgegeben, wobei durch Umgehung der Siebreibe Schülpfen mit einer Grundfläche von ca. 3 cm² und einer Dicke von 0,4 bis 1,6 mm gewonnen werden.

Die Nitridierung der Bindephase erfolgt bei 1600 °C während 2 Stunden in strömender 10 Stickstoffatmosphäre. Dabei wird mit 17,5 °C/min bis zum Erreichen der Endtemperatur von 1600 °C aufgeheizt. Die erhaltenen nitridgebundenen BN-Schülpfen werden auf eine Größe von < 200 µm siegabrochen.

Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid 15 nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Probe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt (mit 40 Vol.-% der hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm in Epoxid).

20 Aus den hergestellten nitridgebundenen BN-Agglomeraten < 200 µm wird der Feinanteil < 100 µm durch Siebung abgetrennt. An der so erhaltenen Siebfaktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate wird mittels Lasergranulometrie die Agglomeratstabilität bestimmt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

25 Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitrierungszeit ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d₅₀- und d₉₀-Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 3

Beispiel 2 wird wiederholt, jedoch wird die Nitridierung bei 1950 °C für zwei Stunden in Stickstoff strömend durchgeführt.

5

Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

15 Beispiel 4

Beispiel 2 wird wiederholt, jedoch wird die Nitridierung bei 2050 °C für zwei Stunden in Stickstoff strömend durchgeführt.

20 Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 5

30

900 g hexagonales Bornitrid-Pulver mit einer Primärpartikelgröße d_{50} von 3 µm (BORONID® S1, Fa. ESK Ceramics GmbH & Co. KG, Deutschland; Primärpartikelgröße gemes-

sen mittels Laserbeugung (Mastersizer 2000, Malvern, Naßmessung) wird mit 100 g Aluminiumpulver (Aluminium-Grieß, Grade AS2WA1, Fa. Eckart GmbH & Co. KG, Velden, Deutschland) gemischt und in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit Mahlkugeln 12 Stunden homogenisiert. Das Pulvergemisch wird in einem Walzenkompaktierer (RC 100, 5 Fa. Powtec GmbH, Remscheid, Deutschland) kompaktiert. Die Kraft, mit der die Walzen beim Kompaktiervorgang aneinander gepreßt werden, beträgt 49 kN. Die verwendeten Walzen haben eine geriffelte Oberfläche, wodurch die entstehenden Schülpfen eine Dicke von 0,4 bis 1,6 mm erreichen. In der integrierten Siebreibe mit 1 mm Siebweite werden die Schülpfen zerkleinert. Das entstandene Granulat wird unter gleichen Prozessbedingungen 10 nochmals aufgegeben, wobei durch Umgehung der Siebreibe Schülpfen mit einer Grundfläche von ca. 3 cm² und einer Dicke von 0,4 bis 1,6 mm gewonnen werden. Die Nitridierung der Bindefase erfolgt bei 1600 °C während 2 Stunden in strömender Stickstoffatmosphäre. Dabei wird mit 17,5 °C/min bis zum Erreichen der Endtemperatur von 1600 °C aufgeheizt. Die erhaltenen nitridgebundenen BN-Schülpfen werden auf eine Größe von < 15 200 µm siebgebrochen.

Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

20 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Probe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt (mit 40 Vol.-% der hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm in Epoxid).

Aus den hergestellten nitridgebundenen BN-Agglomeraten < 200 µm wird der Feinanteil < 100 µm durch Siebung abgetrennt. An der so erhaltenen

25 Siebfraktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate wird mittels Lasergranulometrie die Agglomeratstabilität bestimmt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d₅₀- und d₉₀-Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 6

Beispiel 5 wird wiederholt, jedoch wird die Nitridierung bei 1950 °C für zwei Stunden in Stickstoff strömend durchgeführt.

5

Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

15 Beispiel 7

Beispiel 5 wird wiederholt, jedoch wird die Nitridierung bei 2050 °C für zwei Stunden in Stickstoff strömend durchgeführt.

20 Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 8

30

700 g hexagonales Bornitrid-Pulver mit einer Primärpartikelgröße d_{50} von 3 µm (BORONID® S1, Fa. ESK Ceramics GmbH & Co. KG, Deutschland; Primärpartikelgröße gemes-

sen mittels Laserbeugung (Mastersizer 2000, Malvern, Naßmessung) wird mit 300 g Aluminiumpulver (Aluminium-Grieß, Grade AS2WA1, Fa. Eckart GmbH & Co. KG, Velden, Deutschland) gemischt und in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit Mahlkugeln 12 Stunden homogenisiert. Das Pulvergemisch wird in einem Walzenkompaktierer (RC 100, 5 Fa. Powtec GmbH, Remscheid, Deutschland) kompaktiert. Die Kraft, mit der die Walzen beim Kompaktiervorgang aneinander gepreßt werden, beträgt 49 kN. Die verwendeten Walzen haben eine geriffelte Oberfläche, wodurch die entstehenden Schülpfen eine Dicke von 0,4 bis 1,6 mm erreichen. In der integrierten Siebreibe mit 1 mm Siebweite werden die Schülpfen zerkleinert. Das entstandene Granulat wird unter gleichen Prozessbedingungen 10 nochmals aufgegeben, wobei durch Umgehung der Siebreibe Schülpfen mit einer Grundfläche von ca. 3 cm² und einer Dicke von 0,4 bis 1,6 mm gewonnen werden. Die Nitridierung der Bindefase erfolgt bei 1600 °C während 2 Stunden in strömender Stickstoffatmosphäre. Dabei wird mit 17,5 °C/min bis zum Erreichen der Endtemperatur von 1600 °C aufgeheizt. Die erhaltenen nitridgebundenen BN-Schülpfen werden auf eine Größe von < 15 200 µm siebgebrochen.

Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

20 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Probe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt (mit 40 Vol.-% der hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm in Epoxid).

Aus den hergestellten nitridgebundenen BN-Agglomeraten < 200 µm wird der Feinanteil < 100 µm durch Siebung abgetrennt. An der so erhaltenen

25 Siebfraktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate wird mittels Lasergranulometrie die Agglomeratstabilität bestimmt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d₅₀- und d₉₀-Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 9

Beispiel 8 wird wiederholt, jedoch wird die Nitridierung bei 1950 °C für zwei Stunden in Stickstoff strömend durchgeführt.

5

Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

An den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten wurde eine Al-Bestimmung durchgeführt. Der 10 erhaltene Messwert beträgt 26,0 Gew.-%, was einem Anteil von 39,5 Gew.-% Aluminiumnitrid in den Agglomeraten entspricht. Aus der Al-Analyse kann geschlossen werden, dass das eingesetzte Aluminiumpulver vollständig zu Aluminiumnitrid umgesetzt wurde und kein Aluminium abgedampft ist während der Nitridierung (30 Gew.-% Aluminium in der Ausgangsmischung entsprechen 26 Gew.-% Aluminium in den nitrierten Agglomeraten 15 bei vollständiger Nitridierung des Aluminiums).

Der Aluminiumgehalt wird hierbei über einen alkalischen Schmelzaufschluß und Messung mittels ICP OES bestimmt. Der Aluminiumgehalt wird dabei als Hauptbestandteil im Prozentbereich wie folgt gemessen: grobes oder stückiges Probenmaterial ist mit einer geeigneten Mühle auf eine Korngröße < 150 µm (< 100 mesh) zu zerkleinern. Die hierfür verwendeten Geräte und Verfahren sind so zu wählen, dass die eingebrachten Kontaminationen die Richtigkeit und Präzision der Messung nicht beeinträchtigen.

Der Probenaufschluss erfolgt durch einen alkalischen Schmelzaufschluss. Hierzu wird eine Teilprobe von etwa 200 mg auf 0,01 mg genau in einen Platintiegel eingewogen, mit etwa 25 3 g Natrium/Kaliumcarbonat gemischt, mit weiteren 2 g Natrium/Kaliumcarbonat überschichtet und der Platindeckel aufgesetzt. Der Tiegel wird auf dem Bunsenbrenner so lange erhitzt, bis eine klare Schmelze entstanden ist. Die erkaltete Schmelze wird mit 20 ml Salzsäure (Konzentration etwa 10 mol/L) aufgelöst, die Lösung in einen 250 ml Messkolben überführt und dieser mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

30 Der Aluminiumkonzentration der Probenlösung wird mittels ICP OES gemessen. Die Kalibrierung erfolgt gegen matrixangepasste wässrige Kalibrierlösungen mit bekannter Aluminiumkonzentration. Der Methodenblindwert ist durch Anwendung der gleichen Proze-

dur, jedoch ohne Probe, zu messen. Der Aluminiumgehalt der Probe wird unter Berücksichtigung des Volumens der Probenlösung, der Probeneinwaage und des Methodenblindwerts berechnet.

- 5 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Probe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt (mit 40 Vol.-% der hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm in Epoxid).

Aus den hergestellten nitridgebundenen BN-Agglomeraten < 200 µm wird der Feinanteil < 100 µm durch Siebung abgetrennt. An der so erhaltenen Siebfraktion 100 - 200 µm der 10 nitridgebundenen Agglomerate wird mittels Lasergranulometrie die Agglomeratstabilität bestimmt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

An der Siebfraktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate wurde der Texturindex (TI) ermittelt, er beträgt 1,9. Dieser Wert zeigt, dass die Agglomerate keine starke 15 Textur aufweisen und weitgehend isotrop sind.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 20 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 10

25 Beispiel 8 wird wiederholt, jedoch wird die Nitridierung bei 2050 °C für zwei Stunden in Stickstoff strömend durchgeführt.

Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

30

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglome-

ratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

5 Beispiel 11

950 g hexagonales Bornitrid-Pulver mit einer Primärpartikelgröße d_{50} von 3 µm (BORONID® S1, Fa. ESK Ceramics GmbH & Co. KG, Deutschland; Primärpartikelgröße gemessen mittels Laserbeugung (Mastersizer 2000, Malvern, Naßmessung)) wird mit 50 g Aluminiumpulver (Grade Standard Pyro MT, Fa. Eckart GmbH & Co. KG, Velden, Deutschland) gemischt und in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit Mahlkugeln 12 Stunden homogenisiert. Mit dem Pulvergemisch werden im Walzenkompaktierer Granulate hergestellt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

15 Die Nitridierung der Bindefase erfolgt bei 1600 °C während 2 Stunden in strömender Stickstoffatmosphäre. Dabei wird mit 17,5 °C/min bis zum Erreichen der Endtemperatur von 1600 °C aufgeheizt. Die erhaltenen nitridgebundenen BN-Schülpen werden auf eine Größe von < 200 µm siegabrochen.

20 Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid und das Aluminiumoxinitrid $Al_8O_3N_6$ nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

25 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Probe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt (mit 40 Vol.-% der hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm in Epoxid).

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitriertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiele 12 - 17

Beispiel 11 wird wiederholt, jedoch werden der Anteil an Aluminiumpulver (Grade Standard Pyro MT) in der Pulvermischung zur Herstellung der Agglomerate sowie die Nitriertemperatur variiert gemäß den Angaben in Tabelle 1.

Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid und das Aluminiumoxinitrid $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

10

An den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten von Beispiel 16 wurde eine Al-Bestimmung gemäß Beispiel 9 durchgeführt. Der erhaltene Messwert beträgt 23,1 Gew.-%.

15

An der Siebfaktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate aus Beispiel 16 wurde der Texturindex (TI) ermittelt, er beträgt 1,8. Dieser Wert zeigt, dass die Agglomerate keine starke Textur aufweisen und weitgehend isotrop sind.

20

Die Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen und die Nitriertemperaturen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

25

Beispiel 18

30

950 g hexagonales Bornitrid-Pulver mit einer Primärpartikelgröße d_{50} von 3 µm (BORONID® S1, Fa. ESK Ceramics GmbH & Co. KG, Deutschland; Primärpartikelgröße gemessen mittels Laserbeugung (Mastersizer 2000, Malvern, Naßmessung) wird mit 50 g Aluminiumpulver aus der Al-Paste (Grade STAPA Alupor SK I-NE/75, Fa. Eckart GmbH & Co. KG, Velden, Deutschland) gemischt und in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit

Mahlkugeln 12 Stunden homogenisiert. Mit dem Pulvergemisch werden im Walzenkom-paktierer Granulate hergestellt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Nitridierung der Bindefase erfolgt bei 1950 °C während 2 Stunden in strömender Stickstoffatmosphäre. Dabei wird mit 17,5 °C/min bis zum Erreichen der Endtemperatur von 1950 °C aufgeheizt. Die erhaltenen nitidgebundenen BN-Schülpfen werden auf eine Größe von < 200 µm siebgebrochen.

Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Probe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt (mit 40 Vol.-% der hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm in Epoxid).

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d₅₀- und d₉₀-Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiele 19 - 24

Beispiel 18 wird wiederholt, jedoch werden der Anteil an Aluminiumpulver (Grade STAPA Alupor SK I-NE/75) in der Pulvermischung zur Herstellung der Agglomerate sowie die Nitridiertemperatur variiert gemäß den Angaben in Tabelle 1.

Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid nachweisen, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

An den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten von Beispiel 23 wurde eine Al-Bestimmung gemäß Beispiel 9 durchgeführt. Der erhaltene Messwert beträgt 26,4 Gew.-%.

An der Siebfraktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate aus Beispiel 23 wurde der Texturindex (TI) ermittelt, er beträgt 2,7. Dieser Wert zeigt, dass die Agglomerate keine starke Textur aufweisen und weitgehend isotrop sind.

- 5 Die Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen und die Nitridiertemperaturen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfundungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

10

Beispiel 25

- 15 900 g hexagonales Bornitrid-Pulver mit einer Primärpartikelgröße d_{50} von 3 µm (BORONID® S1, Fa. ESK Ceramics GmbH & Co. KG; Partikelgröße gemessen mittels Mastersizer 2000, Malvern, Naßmessung) wird mit 100 g TiO₂-Nanopulver (Hombitech, Sachtleben, Duisburg, Deutschland) gemischt und in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit Mahlkugeln 12 Stunden homogenisiert. Mit dem Pulvergemisch werden im Walzenkom-
paktierer Granulate hergestellt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

20

Die Nitridierung der Bindefase erfolgt bei 1950 °C während 2 Stunden in strömender Stickstoffatmosphäre. Dabei wird mit 17,5 °C/min bis zum Erreichen der Endtemperatur von 1950 °C aufgeheizt. Die erhaltenen nitridgebundenen BN-Schülpfen werden auf eine Größe von < 200 µm siebgebrochen.

25

In Röntgenbeugungsuntersuchungen konnten die Bindefasen TiN und TiB₂ detektiert werden, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

30

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Probe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt (mit 40 Vol.-% der hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm in Epoxid).

An der Siebfaktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate wird wie in Beispiel 1 beschrieben die Agglomeratstabilität bestimmt.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

10 Beispiele 26

Beispiel 25 wird wiederholt, jedoch wird TiB_2 als Ti-haltiger Bindefasen-Rohstoff eingesetzt. Die mittlere Partikelgröße d_{50} des eingesetzten TiB_2 -Pulvers (ESK GmbH & Co. KG) beträgt 16,5 µm, der Anteil an TiB_2 in der Pulvermischung beträgt 10 Gew.-%.

15

Nach der Nitridierung konnten in Röntgenbeugungsuntersuchungen die Bindefasen TiN und TiB_2 detektiert werden, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

20

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

25 Beispiele 27

Beispiel 25 wird wiederholt, jedoch wird Ti-Pulver als Bindefasen-Rohstoff (Fein Gepulvert 98+, Nr. 1.12379.0250, Merck, Darmstadt, Deutschland) eingesetzt.

30

Nach der Nitridierung konnten in Röntgenbeugungsuntersuchungen die Bindefasen TiN und TiB_2 detektiert werden, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 - 200 μm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 28

900 g amorphes Bornitrid-Pulver mit einem Gesamtsauerstoffgehalt von 8 Gew.-% (Fa.

10 ESK Ceramics GmbH & Co. KG) wird mit 100 g TiO_2 -Nanopulver (Hombitech, Sachtleben, Duisburg, Deutschland) gemischt und in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit Mahlkugeln 12 Stunden homogenisiert. Mit dem Pulvergemisch werden im Walzenkom-
paktierer Granulate hergestellt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

15 Die Nitridierung der Bindefase erfolgt bei 1950 °C während 2 Stunden in strömender Stickstoffatmosphäre. Dabei wird mit 17,5 °C/min bis zum Erreichen der Endtemperatur von 1950 °C aufgeheizt. Die erhaltenen nitridgebundenen BN-Schülpen werden auf eine Größe von < 200 μm siebgebrochen.

20 In Röntgenbeugungsuntersuchungen konnten die Bindefasen TiN und TiB_2 detektiert werden, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

Mittels Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) konnte nachgewiesen werden, dass durch die Nitridierungsglühung ein starkes Kristallwachstum des Bornitrids eingetreten ist. Die im REM detektierbare mittlere Primärpartikelgröße des hexagonalen Bornitrids in den Agglomeraten beträgt ca. 12 - 15 μm .

Demgegenüber konnte bei den Beispielen, bei denen bereits kristallines hexagonales Bornitrid eingesetzt wurde, kein Kristallwachstum beobachtet werden (alle Beispiele mit Ausnahme der Beispiele 28 bis 30).

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Probe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt (mit 40 Vol.-% der hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm in Epoxid).

An der Siebfaktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate wird wie in Beispiel

5 1 beschrieben die Agglomeratstabilität bestimmt.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1

angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 -

10 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiele 29

15 Beispiel 28 wird wiederholt, jedoch wird TiB₂ als Ti-haltiger Bindefasen-Rohstoff eingesetzt. Die mittlere Partikelgröße d_{50} des eingesetzten TiB₂-Pulvers (ESK GmbH & Co. KG) beträgt 16,5 µm, der Anteil an TiB₂ in der Pulvermischung beträgt 10 Gew.-%.

Nach der Nitridierung konnten in Röntgenbeugungsuntersuchungen die Bindefasen TiN

20 und TiB₂ detektiert werden, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

Wie schon bei Beispiel 28 konnte mittels Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop

(REM) nachgewiesen werden, dass durch die Nitridierungsglühung ein starkes Kristallwachstum des Bornitrids eingetreten ist. Die im REM detektierbare mittlere Primärpartikelgröße des hexagonalen Bornitrids in den Agglomeraten beträgt ca. 12 - 15 µm.

25 Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1

angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 -

30 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiele 30

Beispiel 28 wird wiederholt, jedoch wird Ti-Pulver als Bindefasen-Rohstoff (Fein Gepulvert 98+, Nr. 1.12379.0250, Merck, Darmstadt, Deutschland) eingesetzt.

5

Nach der Nitridierung konnten in Röntgenbeugungsuntersuchungen die Bindefasen TiN und TiB₂ detektiert werden, neben hexagonalem Bornitrid als Hauptphase.

Wie schon bei Beispiel 28 konnte mittels Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) nachgewiesen werden, dass durch die Nitridierungsglühung ein starkes Kristallwachstum des Bornitrids eingetreten ist. Die im REM detektierbare mittlere Primärpartikelgröße des hexagonalen Bornitrids in den Agglomeraten beträgt ca. 12 - 15 µm.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitriertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d₅₀- und d₉₀-Werte der Agglomergrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

20 Beispiel 31

860 g hexagonales Bornitrid-Pulver mit einer Primärpartikelgröße d₅₀ von 3 µm (BORONID® S1, ESK Ceramics GmbH & Co. KG; Primärpartikelgröße gemessen mittels Mastersizer 2000, Malvern, Naßmessung) wird mit 140 g Aluminiumnitridpulver (Grade B, d₅₀ = 3,4 µm, H.C. Starck) gemischt und in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit Mahlku-geln 12 Stunden homogenisiert. Mit dem Pulvergemisch werden im Walzenkompaktierer Granulate hergestellt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Temperaturbehandlung der Granulate erfolgt bei 1950 °C während 2 Stunden in strömender Stickstoffatmosphäre. Dabei wird mit 17,5 °C/min bis zum Erreichen der Endtemperatur von 1950 °C aufgeheizt. Die erhaltenen geglühten nitridgebundenen BN-Schülpen werden auf eine Größe von < 200 µm siebgebrochen.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Probe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt (mit 40 Vol.-% der hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm in Epoxid).

An der Siebfaktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate wird wie in Beispiel

5 1 beschrieben die Agglomeratstabilität bestimmt.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1

angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 -

10 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 32

15 550 g hexagonales Bornitrid-Pulver mit einer Primärpartikelgröße d_{50} von 3 µm (BORONID® S1, Fa. ESK Ceramics GmbH & Co. KG; Primärpartikelgröße gemessen mittels Laserbeugung (Mastersizer 2000, Malvern, Naßmessung)) wird mit 450 g Aluminiumpulver aus der Al-Paste (Grade STAPA Alupor SK I-NE/75, Fa. Eckart GmbH & Co. KG, Velden, Deutschland) gemischt und in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit Mahlkugeln

20 12 Stunden homogenisiert. Mit dem Pulvergemisch werden im Walzenkompaktierer Granulate hergestellt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Nitridierung der Bindephase erfolgt bei 1950 °C während 2 Stunden in strömender Stickstoffatmosphäre.

25 Die erhaltenen nitridgebundenen BN-Schülpen werden auf eine Größe von < 200 µm siebgebrochen.

Röntgenografisch lässt sich an den erhaltenen Bornitrid-Agglomeraten Aluminiumnitrid neben hexagonalem Bornitrid nachweisen.

30

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Probe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt (mit 40 Vol.-% der hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm in Epoxid).

An der Siebfaktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate wird wie in Beispiel 1 beschrieben die Agglomeratstabilität bestimmt.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

10 Beispiele 33 und 34

Die Beispiele 33 und 34 wurden entsprechend Beispiel 32 erzeugt, wobei die Menge an Bindefasen-Rohstoff variiert wird, wie in Tabelle 1 angegeben. Die Umsetzung der Bindefasen-Rohstoffe zur nitridischen Bindefase wird entsprechend Beispiel 32 bei 1950 15 °C durchgeführt.

Die Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen und die Nitridiertemperaturen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfindungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

25 Beispiel 35

700 g hexagonales Bornitrid-Pulver mit einer Primärpartikelgröße d_{50} von 12 µm (ESK Ceramics GmbH & Co. KG; Primärpartikelgröße gemessen mittels Laserbeugung (Mastersizer 2000, Malvern, Naßmessung)) wird mit 300 g Aluminiumpulver aus der Al-Paste (Grade STAPA Alupor SK I-NE/75, Fa. Eckart GmbH & Co. KG, Velden, Deutschland) 30 gemischt und in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit Mahlkugeln 12 Stunden homogenisiert. Mit dem Pulvergemisch werden im Walzenkompaktierer Granulate hergestellt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Nitridierung der Bindephase erfolgt bei 1950 °C während 2 Stunden in strömender Stickstoffatmosphäre.

Die erhaltenen nitridgebundenen BN-Schülpfen werden auf eine Größe von < 200 µm siebgebrochen.

5

Röntgenografisch lassen sich an den erhaltenen Agglomeraten Aluminiumnitrid und hexagonales Bornitrid nachweisen.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Probe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt (mit 40 Vol.-% der hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm in Epoxid).

An der Siebfaktion 100 - 200 µm der nitridgebundenen Agglomerate wird wie in Beispiel 1 beschrieben die Agglomeratstabilität bestimmt.

15 Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitriertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d_{50} - und d_{90} -Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfaktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der erfundungsgemäßen Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

20

Vergleichsbeispiel 1

1000 g hexagonales Bornitrid-Pulver mit einer Primärpartikelgröße d_{50} von 3 µm (BORONID® S1, ESK Ceramics GmbH & Co. KG; Primärpartikelgröße gemessen mittels

25 Mastersizer 2000, Malvern, Naßmessung) werden in einer PE-Flasche auf dem Rollenbock mit Mahlkugeln 12 Stunden homogenisiert. Mit dem Pulvergemisch werden im Walzenkompaktierer Granulate hergestellt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

30 Die Temperaturbehandlung der Schülpfen erfolgt bei 1600 °C während 2 Stunden in strömender Stickstoffatmosphäre. Dabei wird mit 17,5 °C/min bis zum Erreichen der Endtemperatur von 1600 °C aufgeheizt. Die erhaltenen BN-Schülpfen werden auf eine Größe von < 200 µm siebgebrochen.

Die so hergestellten Bornitrid-Agglomerate < 200 µm werden mit einem Anteil von 40 Vol.-% in Epoxidharz und Härter (Epofix, Struers GmbH, Willich, Deutschland) im Planetenmischer (Speedmixer DAC 150.1, Fa. Hauschild, Hamm, Deutschland) 30 Sekunden bei 3000 U/min homogenisiert. Die Mischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und
5 weitere 12 Stunden bei 80 °C gehärtet.

Aus dem ausgehärteten Compound wird durch mechanische Bearbeitung (Sägen und Fräsen/Schleifen) eine Probe mit der Abmessung 10*10*2 mm³ hergestellt, an der die Wärmeleitfähigkeit wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt wird.

10

Aus den hergestellten Bornitrid-Agglomeraten < 200 µm wird der Feinanteil < 100 µm durch Siebung abgetrennt. An der so erhaltenen Siebfraktion 100 - 200 µm der Bornitrid-Agglomerate wird die Agglomeratstabilität bestimmt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

15

Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und die Nitridiertemperatur ist in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d₅₀- und d₉₀-Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

20

Vergleichsbeispiele 2 und 3

Die Vergleichsbeispiele 2 und 3 wurden entsprechend Vergleichsbeispiel 1 erzeugt, jedoch wurde die Temperaturbehandlung nicht bei 1600 °C, sondern bei 1950 °C (Vergleichsbeispiel 2) und bei 2050 °C (Vergleichsbeispiel 3) durchgeführt, jeweils während 2 Stunden.
25

30

Die Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen und die Nitridiertemperaturen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung der Agglomerate, die d₅₀- und d₉₀-Werte der Agglomeratgrößenverteilung (Mastersizer, Naßmessung ohne Ultraschall an der Siebfraktion 100 - 200 µm), die Agglomeratstabilität der Agglomerate und die Wärmeleitfähigkeit des mit 40 Vol.-% gefüllten Epoxycompounds sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1:

Beispiel Nr.	Bindephasen-Rohstoff Typ [Gew.-%]	Bindephasen-Rohstoffe Menge [Gew.-%]	Bornitrid-Primärpartikel (Ausgangspulver) *) [Gew.-%]	Nitridier-temperatur [°C]
Beispiel 1	Al-Grieß)	1	99	2050
Beispiel 2	Al-Grieß	5	95	1600
Beispiel 3	Al-Grieß	5	95	1950
Beispiel 4	Al-Grieß	5	95	2050
Beispiel 5	Al-Grieß	10	90	1600
Beispiel 6	Al-Grieß	10	90	1950
Beispiel 7	Al-Grieß	10	90	2050
Beispiel 8	Al-Grieß	30	70	1600
Beispiel 9	Al-Grieß	30	70	1950
Beispiel 10	Al-Grieß	30	70	2050
Beispiel 11	Al-Pyro	5	95	1600
Beispiel 12	Al-Pyro	10	90	1600
Beispiel 13	Al-Pyro	10	90	1950
Beispiel 14	Al-Pyro	10	90	2050
Beispiel 15	Al-Pyro	30	70	1600
Beispiel 16	Al-Pyro	30	70	1950
Beispiel 17	Al-Pyro	30	70	2050
Beispiel 18	Alupor SK	5	95	1950
Beispiel 19	Alupor SK	10	90	1600
Beispiel 20	Alupor SK	10	90	1950
Beispiel 21	Alupor SK	10	90	2050

Beispiel 22	Alupor SK	30	70	1600
Beispiel 23	Alupor SK	30	70	1950
Beispiel 24	Alupor SK	30	70	2050
Beispiel 25	TiO ₂ -Pulver	10	90	1950
Beispiel 26	TiB ₂ -Pulver	10	90	1950
Beispiel 27	Ti-Pulver	10	90	1950
Beispiel 28	TiO ₂ -Pulver	10	90 (BN amorph)	1950
Beispiel 29	TiB ₂ -Pulver	10	90 (BN amorph)	1950
Beispiel 30	Ti-Pulver	10	90 (BN amorph)	1950
Beispiel 31	AlN-Pulver	14	86	1950
Beispiel 32	Alupor SK	45	55	1950
Beispiel 33	Alupor SK	60	40	1950
Beispiel 34	Alupor SK	75	25	1950
Beispiel 35	Alupor SK	30	70 (BN mit d ₅₀ = 12 µm)	1950
Vergleichsbeispiel 1	-	0	100	1600
Vergleichsbeispiel 2	-	0	100	1950
Vergleichsbeispiel 3	-	0	100	2050

*) BORONID®-S1, wenn nicht anders angegeben

(siehe Beschreibung der Beispiele).

Tabelle 2:

		Agglomerate				BN-Epoxid-Compound
Beispiel Nr.	Bindephase		Agglo- merat- gröÙe d_{50} [µm]	Agglo- merat- gröÙe d_{90} [µm]	Agglomerat- stabilität [%]	WLF [W/m*K]
	Phasen (rönt- geno-grafisch)	Menge [Gew.-%, rechne- risch]				
Beispiel 1	AlN	1,5	136	223	35	2,71
Beispiel 2	AlN	7,4	150	227	70	2,58
Beispiel 3	AlN	7,4	142	226	50	2,53
Beispiel 4	AlN	7,4	147	240	60	2,61
Beispiel 5	AlN	14,5	155	239	80	2,52
Beispiel 6	AlN	14,5	141	241	70	2,52
Beispiel 7	AlN	14,5	142	224	80	2,46
Beispiel 8	AlN	39,5	167	259	100	2,04
Beispiel 9	AlN	39,5	163	261	90	2,32
Beispiel 10	AlN	39,5	148	238	95	2,65
Beispiel 11	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	7,4	135	214	35	2,33
Beispiel 12	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	14,5	141	226	70	2,46
Beispiel 13	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	14,5	128	225	45	2,28
Beispiel 14	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	14,5	135	236	50	2,63
Beispiel 15	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	39,5	163	256	80	2,09
Beispiel 16	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	39,5	134	267	90	2,26
Beispiel 17	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	39,5	145	237	90	2,43
Beispiel 18	AlN	7,4	121	211	40	2,72

Beispiel 19	AlN	14,5	137	217	45	2,49
Beispiel 20	AlN	14,5	134	229	45	2,65
Beispiel 21	AlN	14,5	131	209	50	3,02
Beispiel 22	AlN	39,5	150	254	80	2,50
Beispiel 23	AlN	39,5	158	259	90	2,8
Beispiel 24	AlN	39,5	147	245	80	3,20
Beispiel 25	TiN/TiB ₂	8	183	293	80	3,74
Beispiel 26	TiN/TiB ₂	9	175	280	95	2,97
Beispiel 27	TiN/TiB ₂	13	174	279	75	3,56
Beispiel 28	TiN/TiB ₂	8	166	260	65	2,25
Beispiel 29	TiN/TiB ₂	9	170	268	70	2,78
Beispiel 30	TiN/TiB ₂	13	170	269	70	2,7
Beispiel 31	AlN	14	136	215	35	2,29
Beispiel 32	AlN	55,4	180	292	95	1,90
Beispiel 33	AlN	69,5	181	298	95	1,98
Beispiel 34	AlN	82,0	171	271	100	1,72
Beispiel 35	AlN	39,5	172	285	80	1,99
Vergleichsbeispiel 1	-	0	141	223	20	2,02
Vergleichsbeispiel 2	-	0	139	226	30	2,42
Vergleichsbeispiel 3	-	0	144	233	25	2,58

Ansprüche

1. Bornitrid-Agglomerate, umfassend hexagonale Bornitrid-Primärpartikel, wobei die hexagonalen Bornitrid-Primärpartikel miteinander mittels einer anorganischen Bindefase, 5 welche wenigstens ein Nitrid und/oder Oxinitrid umfasst, verbunden sind.
2. Bornitrid-Agglomerate nach Anspruch 1, wobei die Bindefase wenigstens ein Nitrid und/oder Oxinitrid der Elemente Aluminium, Silizium, Titan und Bor umfasst.
- 10 3. Bornitrid-Agglomerate nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Bindefase eine oder mehrere der Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumnitrid, Aluminumoxinitrid, Siliziumnitrid, Siliziumoxinitrid, Titannitrid, Sialon und Bornitrid, umfasst.
- 15 4. Bornitrid-Agglomerate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Bindefase Aluminiumnitrid und/oder Aluminumoxinitrid und/oder Bornitrid umfasst, vorzugsweise Aluminiumnitrid und/oder Aluminumoxinitrid.
- 20 5. Bornitrid-Agglomerate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Bindefase weiterhin wenigstens ein Oxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Boroxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Yttriumoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid und Seltenerdmetalloxide, umfasst.
- 25 6. Bornitrid-Agglomerate nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Anteil der Nitride und Oxinitride in der Bindefase wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bindefase.
- 30 7. Bornitrid-Agglomerate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die mittlere Agglomeratgröße (d_{50}) der Bornitrid-Agglomerate 1 mm und weniger, vorzugsweise 500 µm und weniger, weiter bevorzugt 300 µm und weniger und besonders bevorzugt 200 µm und weniger beträgt.

8. Bornitrid-Agglomerate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Anteil der Bindefase wenigstens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-%, weiter vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-% und besonders bevorzugt wenigstens 10 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bornitrid-Agglomerate.

5

9. Bornitrid-Agglomerate nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Anteil der Bindefase nicht mehr als 60 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 50 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bornitrid-Agglomerate.

10 10. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei Bornitrid-Ausgangspulver in Form von Bornitrid-Primärpartikeln mit Bindefasen-Rohstoffen vermischt, zu Granulaten oder Formkörpern verarbeitet und diese anschließend einer Temperaturbehandlung bei einer Temperatur von mindestens 1000 °C in einer Nitridieratmosphäre unterzogen und

15 die erhaltenen Granulate oder Formkörper gegebenenfalls zerkleinert und/oder fraktioniert werden.

11. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten nach Anspruch 10, wobei als Bornitrid-Ausgangspulver hexagonales Bornitrid, amorphes Bornitrid, teilkristallines Bornitrid oder Mischungen daraus eingesetzt wird.

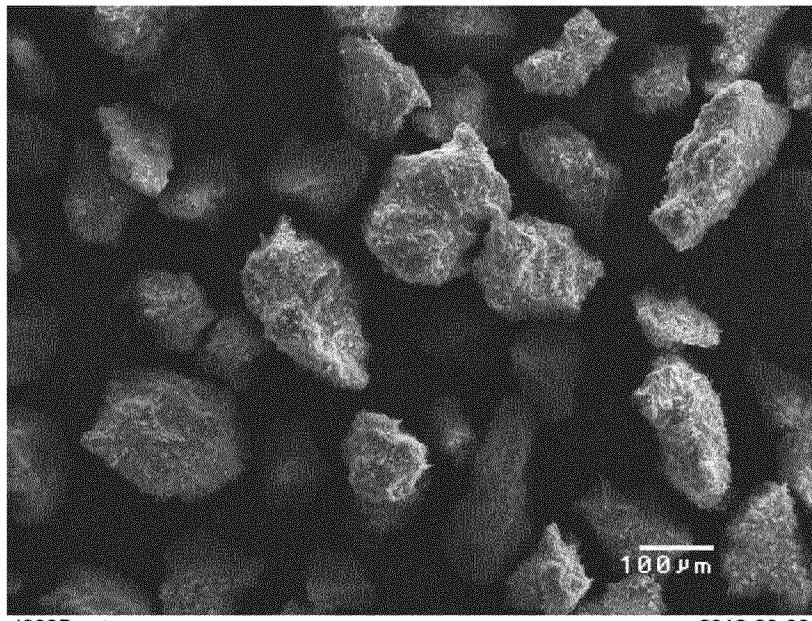
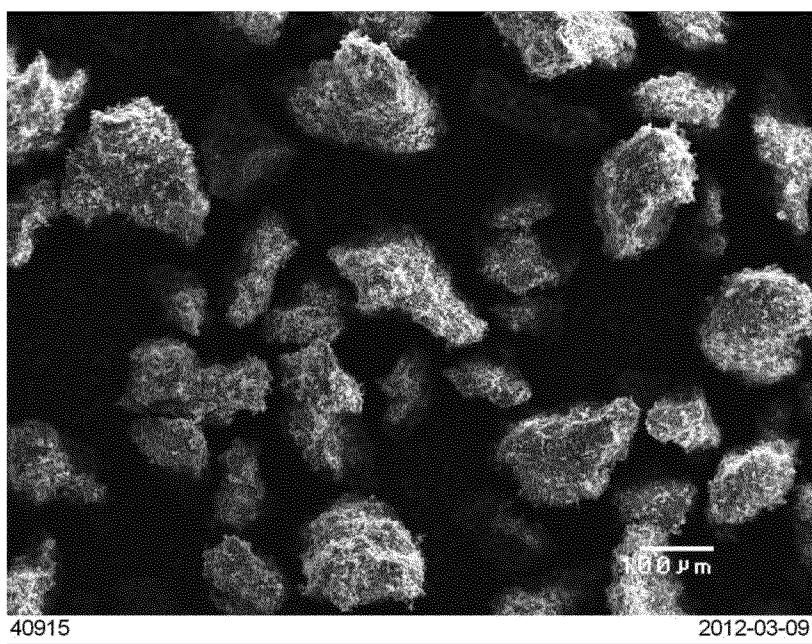
20 12. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten nach Anspruch 10 oder 11, wobei die mittlere Partikelgröße d_{50} des Bornitrid-Ausgangspulvers 0,5 - 50 µm, vorzugsweise 0,5 - 15 µm, weiter vorzugsweise 0,5-5 µm, beträgt.

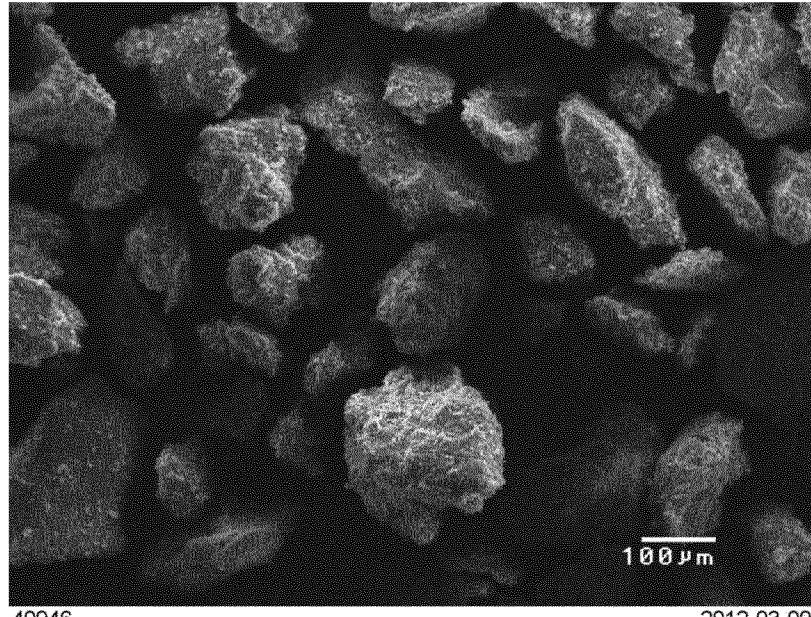
25

13. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei die Nitridieratmosphäre Stickstoff und/oder Ammoniak umfasst.

14. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten nach einem der Ansprüche 30 10 bis 13, wobei die Temperaturbehandlung in der Nitridieratmosphäre bei Temperaturen von wenigstens 1400 °C, vorzugsweise von wenigstens 1600 °C erfolgt.

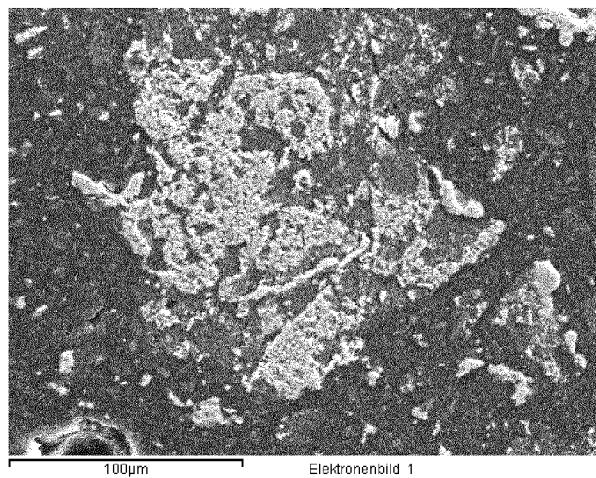
15. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten nach einem der Ansprüche 10 bis 14, wobei die Bornitrid-Agglomerate in einem weiteren Behandlungsschritt einer Oberflächenmodifizierung unterzogen werden.
- 5 16. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten nach einem der Ansprüche 10 bis 15, wobei als Bindefasen-Rohstoffe zur Erzeugung der Bindefase Metallpulver eingesetzt werden, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aluminium, Silizium, Titan und Mischungen davon.
- 10 17. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten nach einem der Ansprüche 10 bis 16, wobei als Bindefasen-Rohstoffe zur Erzeugung der Bindefase Metallverbindungen in Kombination mit Reduktionsmitteln eingesetzt werden, wobei als Metallverbindungen vorzugsweise Oxide und/oder Hydroxide eingesetzt werden.
- 15 18. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten nach einem der Ansprüche 10 bis 16, wobei als Bindefasen-Rohstoffe zur Erzeugung der Bindefase Edukte zur Herstellung von Bornitrid eingesetzt werden, wobei als Edukte vorzugsweise eine oxidierte Borquelle in Kombination mit einem Reduktionsmittel eingesetzt werden.
- 20 19. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Agglomeraten nach einem der Ansprüche 10 bis 18, wobei als Bindefasen-Rohstoffe zur Erzeugung der Bindefase Nitrid- und/oder Oxinitrid-Verbindungen eingesetzt werden, die sich bei der Temperaturbehandlung in der Nitridieratmosphäre verfestigen.
- 25 20. Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoff, umfassend Bornitrid-Agglomerate gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.
21. Verwendung von Bornitrid-Agglomeraten gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Polymer-Bornitrid-Verbundwerkstoffen.

Figur 1Figur 2

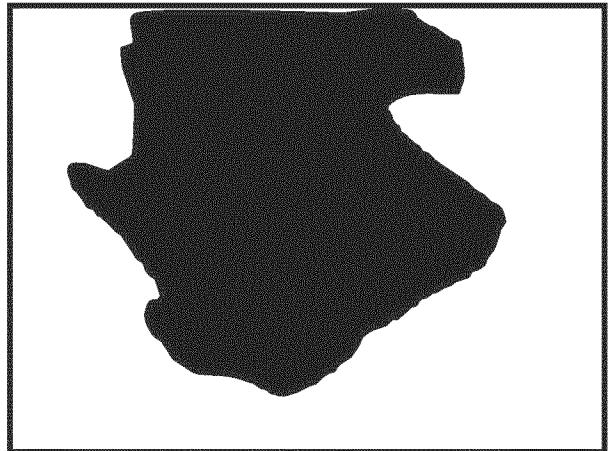
Figur 3

40946

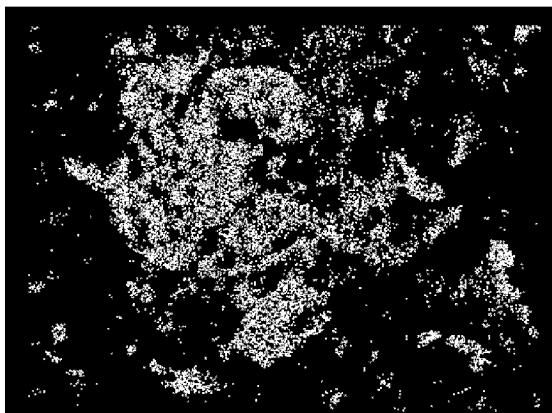
2012-03-09

Figur 4a

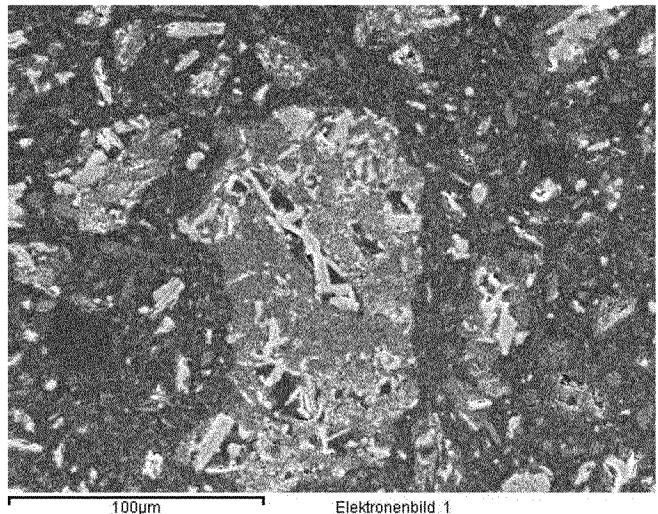
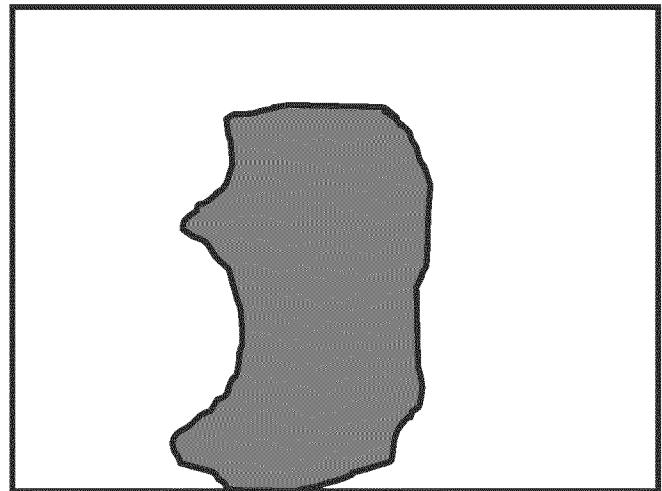
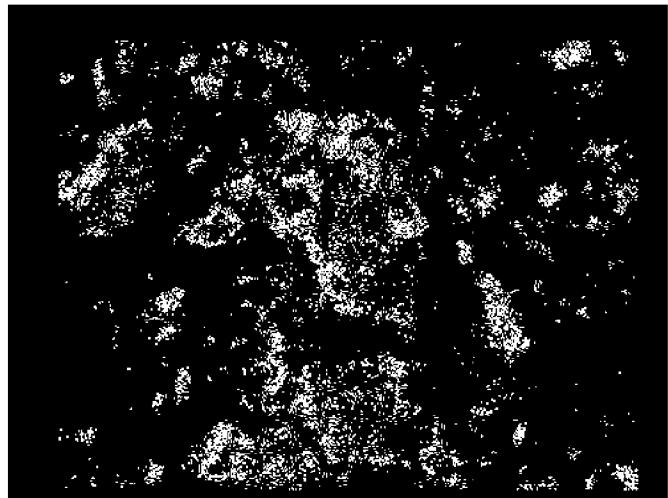
Figur 4b



Figur 4c



Al Ka1

Figur 5aFigur 5bFigur 5c

Al Ka1

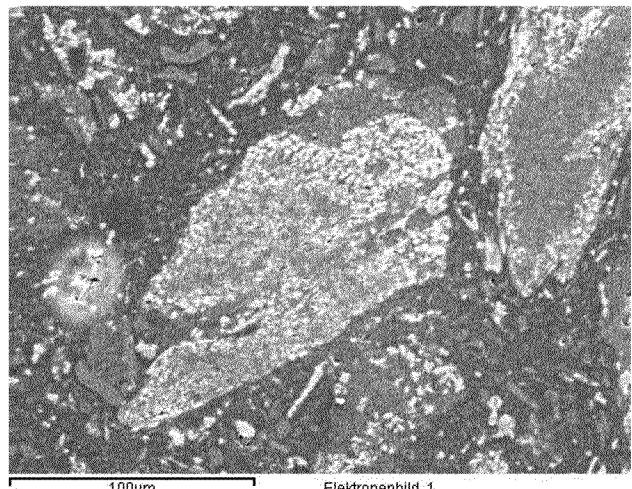
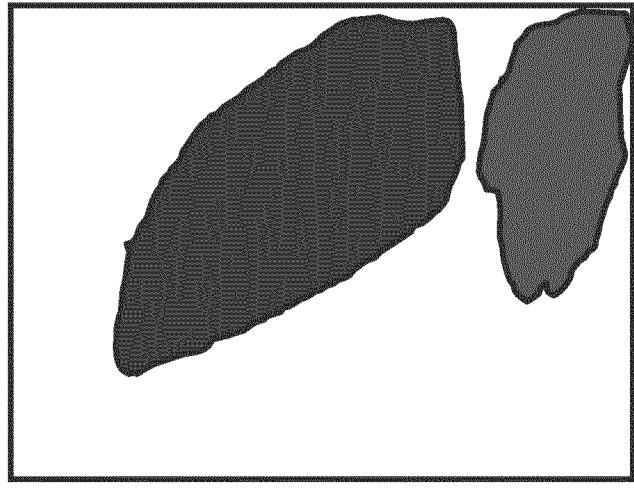
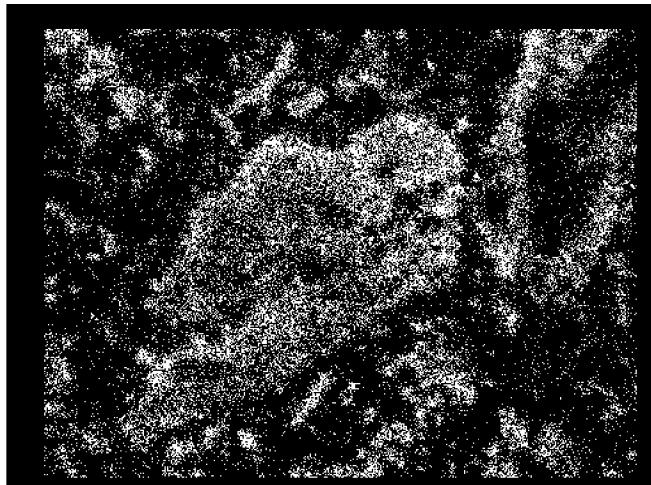
Figur 6aFigur 6b

Abb. 1: Links: REM-Bild eines Agglomerats

Figur 6c

Al Ka1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/055724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C01B21/064 C08K3/38 C04B35/583 C09C1/00
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B C08K C04B C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/013845 A1 (SAINT GOBAIN CERAMICS [US]) 20 February 2003 (2003-02-20) cited in the application Seite 5, Zeilen 27-31; Seite 6, Zeile 30 - Seite 7, Zeile 10 ----- A US 2006/127422 A1 (LODYGA DAVID [US] ET AL) 15 June 2006 (2006-06-15) cited in the application paragraphs [0045], [0054], [0090], [0091]; claims 30,31 ----- A WO 2006/023860 A2 (GEN ELECTRIC [US]; ZHONG HONG [US]; PAISNER SARA NAOMI [US]; GOWDA ARU) 2 March 2006 (2006-03-02) page 4, paragraph 4 - page 5, paragraph 1; claim 15 ----- -/-	1-3,10, 13,14, 20,21 1-21 1-21 -/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 September 2013	13/09/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Zalm, Wim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/055724

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/046387 A1 (CHU KENG TE [TW] ET AL) 23 February 2012 (2012-02-23) claims 1-3,6-8 -----	1-21
A	US 2010/226095 A1 (MIMURA KENJI [JP] ET AL) 9 September 2010 (2010-09-09) paragraph [0035] - paragraph [0036]; claim 1 -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2013/055724
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 03013845	A1 20-02-2003	CA 2455794 A1 CN 1538908 A CN 101003436 A EP 1417093 A1 EP 2511091 A2 JP 4468695 B2 JP 5231177 B2 JP 2004537489 A JP 2009035484 A JP 2010059055 A US 2003073769 A1 WO 03013845 A1		20-02-2003 20-10-2004 25-07-2007 12-05-2004 17-10-2012 26-05-2010 10-07-2013 16-12-2004 19-02-2009 18-03-2010 17-04-2003 20-02-2003
US 2006127422	A1 15-06-2006	US 2006127422 A1 US 2012058342 A1		15-06-2006 08-03-2012
WO 2006023860	A2 02-03-2006	EP 1797155 A2 JP 2008510878 A KR 20070051919 A WO 2006023860 A2		20-06-2007 10-04-2008 18-05-2007 02-03-2006
US 2012046387	A1 23-02-2012	TW 201209009 A US 2012046387 A1		01-03-2012 23-02-2012
US 2010226095	A1 09-09-2010	CN 101809734 A DE 112008002566 T5 JP 5184543 B2 US 2010226095 A1 WO 2009041300 A1		18-08-2010 15-07-2010 17-04-2013 09-09-2010 02-04-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/055724

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	INV. C01B21/064 C08K3/38 C04B35/583 C09C1/00 ADD.
--	--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B C08K C04B C09C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/013845 A1 (SAINT GOBAIN CERAMICS [US]) 20. Februar 2003 (2003-02-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeilen 27-31; Seite 6, Zeile 30 - Seite 7, Zeile 10 ----- US 2006/127422 A1 (LODYGA DAVID [US] ET AL) 15. Juni 2006 (2006-06-15) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0045], [0054], [0090], [0091]; Ansprüche 30,31 ----- WO 2006/023860 A2 (GEN ELECTRIC [US]; ZHONG HONG [US]; PAISNER SARA NAOMI [US]; GOWDA ARU) 2. März 2006 (2006-03-02) Seite 4, Absatz 4 - Seite 5, Absatz 1; Anspruch 15 ----- -/-	1-3,10, 13,14, 20,21 1-21 1-21
A		
A		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. September 2013	13/09/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Zalm, Wim
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/055724

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2012/046387 A1 (CHU KENG TE [TW] ET AL) 23. Februar 2012 (2012-02-23) Ansprüche 1-3,6-8 -----	1-21
A	US 2010/226095 A1 (MIMURA KENJI [JP] ET AL) 9. September 2010 (2010-09-09) Absatz [0035] - Absatz [0036]; Anspruch 1 -----	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/055724

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03013845	A1 20-02-2003	CA 2455794 A1 CN 1538908 A CN 101003436 A EP 1417093 A1 EP 2511091 A2 JP 4468695 B2 JP 5231177 B2 JP 2004537489 A JP 2009035484 A JP 2010059055 A US 2003073769 A1 WO 03013845 A1		20-02-2003 20-10-2004 25-07-2007 12-05-2004 17-10-2012 26-05-2010 10-07-2013 16-12-2004 19-02-2009 18-03-2010 17-04-2003 20-02-2003
US 2006127422	A1 15-06-2006	US 2006127422 A1 US 2012058342 A1		15-06-2006 08-03-2012
WO 2006023860	A2 02-03-2006	EP 1797155 A2 JP 2008510878 A KR 20070051919 A WO 2006023860 A2		20-06-2007 10-04-2008 18-05-2007 02-03-2006
US 2012046387	A1 23-02-2012	TW 201209009 A US 2012046387 A1		01-03-2012 23-02-2012
US 2010226095	A1 09-09-2010	CN 101809734 A DE 112008002566 T5 JP 5184543 B2 US 2010226095 A1 WO 2009041300 A1		18-08-2010 15-07-2010 17-04-2013 09-09-2010 02-04-2009