(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7005523号
(P7005523)

(45)発行日　令和4年1月21日(2022.1.21)

(24)登録日　令和4年1月7日(2022.1.7)

(51)国際特許分類		FI		
C01B	*21/064 (2006.01)*	C01B	21/064	M
C04B	*35/583 (2006.01)*	C04B	35/583	
C04B	*35/01 (2006.01)*	C04B	35/01	

請求項の数　28　（全21頁）

(21)出願番号　特願2018-561657(P2018-561657)
(86)(22)出願日　平成29年5月30日(2017.5.30)
(65)公表番号　特表2019-521064(P2019-521064A)
(43)公表日　令和1年7月25日(2019.7.25)
(86)国際出願番号　PCT/US2017/035010
(87)国際公開番号　WO2017/205873
(87)国際公開日　平成29年11月30日(2017.11.30)
審査請求日　令和2年5月18日(2020.5.18)
(31)優先権主張番号　62/342,245
(32)優先日　平成28年5月27日(2016.5.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　593150863
サン－ゴバン セラミックス アンド プラスティクス，インコーポレイティド
ＳＡＩＮＴ－ＧＯＢＡＩＮ ＣＥＲＡＭＩＣＳ ＡＮＤ ＰＬＡＳＴＩＣＳ，ＩＮＣ．
アメリカ合衆国，マサチューセッツ，ワーセスター，ニュー ボンド ストリート１
Ｏｎｅ Ｎｅｗ Ｂｏｎｄ Ｓｔｒｅｅｔ，Ｗｏｒｃｅｓｔｅｒ，ＭＡ ０１６１５，Ｕｎｉｔｅｄ Ｓｔａｔｅｓ ｏｆ Ａｍｅｒｉｃａ
(74)代理人　110003281
特許業務法人大塚国際特許事務所

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　窒化ホウ素凝集体を製造するためのプロセス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

窒化ホウ素含有顆粒を形成するための方法であって、

窒化ホウ素粉末を、水を含む溶媒を含む造粒溶液で湿式造粒して、湿潤窒化ホウ素含有顆粒を形成することと、

前記湿潤窒化ホウ素含有顆粒を乾燥させて、前記造粒溶液中の溶媒を蒸発させ、それにより窒化ホウ素含有顆粒を形成することと、を含み、

前記湿式造粒は、窒化ホウ素粉末と、金属酸化物粉末または金属酸化物の前駆体との混合物を用いて行われ、前記湿潤窒化ホウ素含有顆粒は、湿潤窒化ホウ素／金属酸化物含有顆粒または湿潤窒化ホウ素／金属酸化物前駆体含有顆粒であり、

窒化ホウ素粉末対金属酸化物粉末の重量比は、０．１：１～１：１である、方法。

【請求項２】

前記窒化ホウ素粉末は、１０重量％以下の酸素含有量および１，０００重量ｐｐｍ未満のカルシウム含有量を有する窒化ホウ素の粉粒体を含む、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記窒化ホウ素粉末は、５重量％以下の酸素含有量または６００重量ｐｐｍ未満のカルシウム含有量を有する窒化ホウ素の粉粒体を含む、請求項２に記載の方法。

【請求項４】

前記湿式造粒は、スラリーを形成することなく行われる、請求項１に記載の方法。

【請求項５】

前記湿式造粒は、０．１：１～１：１の液体：固体（体積）比で行われる、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記湿式造粒は、０．３：１～０．５５：１の液体：固体（体積）比で行われる、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記造粒溶液は、溶媒としての水と、界面活性剤と、結合剤とを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記造粒溶液は、０．１～５．０（重量）％の界面活性剤を含む、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記界面活性剤は、非イオン性界面活性剤である、請求項７に記載の方法。
【請求項１０】
前記非イオン性界面活性剤は、ノニルフェノールエトキシレート、ポリカルボン酸、シラン、または有機金属化合物である、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記造粒溶液は、１．０～１０．０（重量）％の結合剤を含む、請求項７に記載の方法。
【請求項１２】
前記結合剤は、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、グリセロール、ラテックス、シリコーン油、またはエポキシ樹脂である、請求項７に記載の方法。
【請求項１３】
前記湿式造粒は、最長６０分間行われる、請求項１に記載の方法。
【請求項１４】
前記造粒溶液は、前記湿式造粒中に前記窒化ホウ素粉末に連続的に導入される、請求項１に記載の方法。
【請求項１５】
前記金属酸化物粉末は、SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、希土類酸化物、またはこれらの任意の２種以上の組み合わせである、請求項１に記載の方法。
【請求項１６】
前記湿式造粒の前に、前記窒化ホウ素粉末と前記金属酸化物粉末とを乾式混合することをさらに含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１７】
前記湿式造粒は、０．１：１～０．５：１の液体：固体（体積）比で行われる、請求項１に記載の方法。
【請求項１８】
前記湿式造粒は、高せん断ミキサーを使用して行われる、請求項１に記載の方法。
【請求項１９】
前記湿式造粒が、少なくとも１５ｍ／秒のインペラのラジアル速度を使用して行われる、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
前記湿式造粒が、２０ｍ／秒～最大３０ｍ／秒のインペラのラジアル速度を使用して行われる、請求項１８に記載の方法。
【請求項２１】
前記湿式造粒の後に、
乾燥窒化ホウ素粉末または乾燥金属酸化物粉末を導入しながら、前記湿潤窒化ホウ素／金属酸化物含有顆粒を低速混合することをさらに含む、請求項１に記載の方法。
【請求項２２】
前記低速混合は、１０ｍ／秒以下のインペラのラジアル速度を使用して行われる、請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】

前記乾燥は、第１の温度で第１の時間乾燥させ、第２の温度で第２の時間焼成することを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項２４】
前記第１の温度は、２０℃～２００℃である、請求項２３に記載の方法。
【請求項２５】
前記乾燥は、前記湿潤窒化ホウ素含有顆粒を焼成することによって行われる、請求項１に記載の方法。
【請求項２６】
前記焼成は、１６００℃～２２００℃の温度で、不活性または部分還元雰囲気中で行われる、請求項２３または請求項２５に記載の方法。
【請求項２７】
前記焼成が少なくとも１時間行われる、請求項２３または請求項２５に記載の方法。
【請求項２８】
前記乾燥が、赤外線加熱、マイクロ波加熱、減圧への暴露、またはこれらの組み合わせによって行われる、請求項１または請求項２３に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は、２０１６年5月２７日に出願された米国仮特許出願第６２／３４２，２４５号の優先権の利益を主張し、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。
【０００２】
本発明は、窒化ホウ素含有顆粒（凝集体）、焼結窒化ホウ素含有凝結体を含有する粉末、およびこれらの粉末を含有するポリマー組成物に関する。窒化ホウ素含有顆粒および粉末を作製する方法、ならびにそれらを含有するポリマー組成物も本明細書に開示される。
【背景技術】
【０００３】
ポリマー中の充填剤としての鉱物粒子の粉末の使用は、先行技術において周知であり、この充填剤は、特に充填剤を構成する材料の特性に応じて追加の機能性を提供することを可能にする。これらの機能性は、例えば、ポリマーの熱伝導率および／または硬度および／または密度を増加させることである。このようにして得られた充填ポリマーは、特に、例えばサーマルペーストもしくは放熱剤のような熱界面材料、またはプリント基板カードのような多くの技術分野で使用される。
【０００４】
熱伝導率と電気抵抗率が高いため、窒化ホウ素（ＢＮ）粉末は熱管理システムで使用される。とりわけ、ＵＳ２００３／００７３７６９、ＵＳ２００８／００７６８５６、ＷＯ２００８／０８８７７４およびＷＯ２０１４／１３６９５９公開公報にそのような使用が記載されている。ＢＮ粉末の使用は、ポリマーの熱伝導率を高めることで特に知られており、サーマルペーストのような熱界面材料用途において特に所望される。
【０００５】
スループレーン伝導率を改善し、その特性の異方性を減少させるために、ＢＮは２０～５００ミクロンの範囲の凝集体または球状粉末として使用される。課題は、高強度で低コストの凝集体を開発することである。業界で現在使用されている２つのプロセスは、（ｉ）低収率および高コストが課題となる、静水圧プレス、粉砕、篩い分けおよび焼成、ならびに（ｉｉ）非常に低い密度および比較的低い強度を示す球状顆粒をもたらす、分散、噴霧乾燥、および焼成である。
【０００６】
以下の特性、８０％を上回る５０～５００ミクロンの範囲の収率、０．８を超える真球度、および改善された耐損耗性（すなわち低い、摩擦による損耗）を示すＢＮ凝集体の製造を可能にするプロセスが必要とされている。
【０００７】

本発明は、当該技術分野におけるこれらの欠点および他の欠点を克服することを目的とする。

【発明の概要】

【０００８】

本発明の第１の態様は、窒化ホウ素含有顆粒を形成するための方法であって、窒化ホウ素粉末を造粒溶液で湿式造粒して湿潤窒化ホウ素含有顆粒を形成することと、この湿潤窒化ホウ素含有顆粒を乾燥させて造粒溶液中の溶媒を蒸発させ、それにより窒化ホウ素含有顆粒を形成することと、を含む、方法に関する。

【０００９】

本発明の第２の態様は、本発明の第１の態様に従って調製された窒化ホウ素含有凝結体を含む窒化ホウ素凝結体粉末に関する。

【００１０】

本発明の第３の態様は、ポリマーおよび本発明の第２の態様による窒化ホウ素凝結体粉末を含む組成物に関する。

【００１１】

付随する実施例により実証されるように、本発明の湿式造粒法は、凝結体ＢＮ粉末、および改善された特性を有するこの粉末を含む充填ポリマーを達成することができる。特に、凝結体ＢＮ粉末の摩擦による損耗は、従来技術の粉末の摩擦による損耗よりも非常に低く、充填ポリマーの熱伝導率が著しく改善される。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】ポリエチレングリコール２０ＭおよびＴｅｒｇｉｔｏｌ　ＮＰ１０を含有する造粒溶液、および窒化ホウ素粉末（ＰＵＨＰ３０００５、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ）を用いて、実施例６に従って調製したＢＮ顆粒の画像である。画像は、焼成前の乾燥ＢＮ顆粒を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

本発明の一態様は、窒化ホウ素含有顆粒を形成するための方法に関する。この方法は、窒化ホウ素（ＢＮ）粉末を造粒溶液で湿式造粒して湿潤窒化ホウ素含有顆粒を形成することと、この湿潤窒化ホウ素含有顆粒を乾燥させて造粒溶液中の溶媒を蒸発させ、それにより窒化ホウ素含有顆粒を形成することと、を含む。顆粒は、基本的に、湿式造粒中に使用される粒子の凝集体である。高温での焼成（または焼結）は、本明細書で後述するように、ＢＮ－またはＢＮ／ハイブリッド凝結体をもたらす。

【００１４】

（ｉ）流動噴霧乾燥および（ｉｉ）粉砕による乾式造粒によって形成されたものを含めて、異なるプロセスによって形成された窒化ホウ素含有凝結体と比較して、得られる窒化ホウ素含有凝結体が、高い真球度、高密度／強度、低空隙率、またはこれらの属性のうちの２つ以上の組み合わせを有するため、この得られる窒化ホウ素含有凝結体は、特に望ましい。さらに、得られる窒化ホウ素含有凝結体は、約５００ミクロン未満、特に約５０～約５００ミクロン、または約５０～約４００ミクロンの所望のサイズ範囲内の凝結体の高い収率を有する。５０％を超える収率を、本明細書に開示される方法を使用して得ることができる。好ましい実施形態においては、６０％、６５％、７０％、７５％、または８０％を超える収率を、本明細書に開示される方法を使用して得ることができる。焼成されていない、また焼成された窒化ホウ素含有顆粒／凝結体の両方に対する改善された特性が達成され得る。

【００１５】

「約」という語が、寸法（例えば、粒子径および重量）、量（例えば組成物中の個々の構成要素または組成物の成分の相対量（そのような構成要素または成分の比率を含む））、温度、圧力、時間、または濃度、の文脈において本明細書で使用される場合、このような変数は近似値であり、本明細書で特定された数から±１０％、例えば±５％、±４％、±

３％、±２％、または±１％変化し得ることが理解されよう。

【００１６】

「凝結体（ａｇｇｒｅｇａｔｅ）」は、ＢＮを含む粒子の群であって、該粒子は、一緒に集合して、特に該粉末を構成する凝結体と呼ばれる個別化された粒体を構成するように焼結によって強固に強く結合するものを意味すると理解される。

【００１７】

一方、「凝集体（ａｇｇｌｏｍｅｒａｔｅ）」は、弱く結合し、容易に分散可能な粒子の集合体を指すと理解される。

【００１８】

「本質的になる」とは、該粉末の非常に大部分が該窒化ホウ素系凝結体または混合組成物の凝結体からなるが、必然的に非常に少量で存在する、窒化ホウ素基本粒子などの窒化ホウ素系凝結体ではない粒子の存在を除外しないことを意味すると理解される。より詳細には、粉末は該窒化ホウ素系凝結体を９０重量％超、好ましくは９５重量％超、さらには９９重量％超含有することが理解される。当然のことながら、可能な実施形態によれば、粉末は、不可避の不純物を除いて、窒化ホウ素系凝結体のみからなる。

【００１９】

本発明の方法は、ＢＮ粉末と、任意に金属酸化物粉末または金属酸化物前駆体（粉末形態）などの追加の粉末材料であって、この場合、得られるＢＮ含有顆粒はハイブリッド顆粒（すなわち、ＢＮおよび金属酸化物の両方を含む）である、追加の粉末材料と、湿式造粒工程中に使用される造粒溶液と、を含む出発物質の使用に依存する。これらの材料は、別々に後述される。

【００２０】

製造されたセラミックである窒化ホウ素（ＢＮ）は、優れた熱伝導性、化学的安定性、電気絶縁性、不活性性および機械加工性を有する。窒化ホウ素粉末は、酸化ホウ素、ホウ砂、ホウ酸、および六ホウ化カルシウムを含むがこれに限定されない多くのホウ素源を用いて合成される。ＢＮ粉末は様々な純度レベルで入手できる。粉末は、酸化ホウ素、炭素、酸素、金属および他の不純物のような不純物を含んでいてもよい。ＢＮ粉末は、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ（Ａｍｈｅｒｓｔ、ＮＹ）を含む多くの供給源から市販されている。

【００２１】

得られるＢＮ含有顆粒の機械的、熱的および誘電的特性は、酸素などの最初の不純物のレベルによって影響され得る。特定の用途では、酸素の存在はＢＮ含有顆粒の品質に有害であり、他の用途では酸素の存在が有益であり得る。

【００２２】

一実施形態では、最初のＢＮ粉末は、１０重量％以下の酸素含有量、約１０００重量ｐｐｍ未満のカルシウム含有量、またはその両方を有するＢＮの粉粒体を含む。

【００２３】

別の実施形態では、最初のＢＮ粉末は、５重量％以下の酸素含有量、約６００重量ｐｐｍ未満のカルシウム含有量、またはその両方を有するＢＮの粉粒体を含む。

【００２４】

最初のＢＮ粉末の組成は、密度、真球度、サイズおよび最終組成を含むが、これらに限定されない所望の結果として得られる顆粒特性に従って調整することができる。

【００２５】

特定の実施形態では、湿式造粒工程中にＢＮ粉末のみが導入される。これらの実施形態では、ＢＮ粉末は本質的に金属または半導体材料を含まず、したがって得られる湿潤窒化ホウ素含有顆粒は金属または半導体材料を含まないかまたは本質的に含まない。（窒化ホウ素のような）昇華するセラミック成分、昇華しない金属または半導体材料、および結合剤を含有する流動性凝集体を使用する溶射の説明については、米国特許出願公開第２００９／０３０４９４３号を参照されたい。

【００２６】

ハイブリッドＢＮ含有顆粒が所望される場合、任意の金属酸化物粉末、または金属酸化物

の前駆体も、湿式造粒工程の前または最中に導入される。例示的な金属酸化物粉末としては、SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、および希土類酸化物粉末、ならびにそれらの任意の２つ以上の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。SiO_2、Al_2O_3、TiO_2および希土類酸化物の粉末形態は、多くの供給元から市販されている。

【００２７】

本発明の一実施形態では、ＢＮ粉末対金属酸化物粉末の重量比は、約０．１：１～約１０：１である。他の実施形態において、ＢＮ粉末対金属酸化物粉末の重量比は、約１：１～約１０：１であってもよい。

【００２８】

ハイブリッドＢＮ顆粒が所望される場合、ＢＮ粉末および金属酸化物粉末は、場合により、湿式造粒工程の前に乾燥混合され得る。乾式混合は、任意の適切な時間、例えば、約５分～最長約６０分、または所望の場合より長く実施することができる。

【００２９】

代替の実施形態では、湿式造粒工程の間に２つ以上の粉末材料を使用する場合、乾式混合は実施されない。この実施形態では、２つ以上の粉末の混合は、湿式造粒工程中に生じる。

【００３０】

造粒溶液は、最初のＢＮ粉末（または粉末の混合物）を湿らせるのに適した任意の液体である。造粒溶液は、溶媒を含み、および限定されないが、界面活性剤および結合剤を含む追加の成分を任意に含むことができる。

【００３１】

造粒溶液は、溶媒と所望の量の追加の成分とを組み合わせることにより湿式造粒工程の前に形成することができる。あるいは、造粒溶液は、粉末材料と、任意の所望の順序で、溶媒および任意の結合剤および界面活性剤を組み合わせることにより、湿式造粒工程中にその場で形成することができる。したがって、結合剤および界面活性剤は、湿式造粒工程の前または最中に、溶媒とは別個に、または溶媒と共に粉末に添加することができる。

【００３２】

溶媒は、造粒溶液の任意の追加の成分を部分的または完全に溶解することができ、乾燥、焼成、または乾燥と焼成の両方の組み合わせによって全体的または部分的に除去することができる、液体または蒸気形態で使用できる任意の材料を含む。例示的な溶媒としては、限定されないが、水、有機溶媒、および溶融性結合剤が挙げられる。

【００３３】

一実施形態では、造粒溶液は、溶媒としての水と、界面活性剤と結合剤と、を含む。他の実施形態では、造粒溶液は、水に十分に可溶性の有機溶媒を任意に含むことができる。

【００３４】

界面活性剤は、２つの液体間、または液体と固体との間の表面張力を低下させる化合物である。界面活性剤は、洗剤、湿潤剤、乳化剤、発泡剤、および分散剤として作用し得る。湿式造粒では、造粒溶液中で界面活性剤を使用してもよく、または上記のように、湿式造粒工程中に別々に導入してもよい。

【００３５】

本発明の一実施形態では、界面活性剤は非イオン性界面活性剤である。例示的な種類の非イオン性界面活性剤としては、アルコキシル化（アルキル）フェノール、ポリカルボン酸、シラン、および有機金属化合物が挙げられるが、これらに限定されない。これらの例示的なクラスの市販品は、ノニルフェノールエトキシレート、ポリカルボン酸（例えば、Ｒｈｏｄｉａ、Ｉｎｃ．、Ｃｒａｎｂｕｒｙ、ＮＪ、から入手可能なＲｈｏｄａｌｉｎｅ １１１Ｍ（商標））、シラン（例えば、Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ、Ｍｉｄｌａｎｄ Ｍｉｃｈ．から入手可能なＺ－６０４０ Ｓｉｌａｎｅ（商標））および有機金属化合物（例えば、Ｃａｖｅｄｏｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．、Ｗｏｏｎｓｏｃｋｅｔ、ＲＩから入手可能なＡＰＧ（商標））である。

【００３６】

本発明の一実施形態では、造粒溶液は、約０．１～約５．０（重量）％の界面活性剤、約

０．２～約４（重量）％の界面活性剤、または約０．３～約２（重量）％の界面活性剤を含有する。

【００３７】

結合剤は、付着による湿った塊の凝集を促進するために使用される任意の材料である。湿式造粒では、造粒溶液中に結合剤を使用してもよく、または上述したように、湿式造粒工程中に別々に導入してもよい。

【００３８】

例示的な結合剤としては、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ラテックス、シリコーン油、およびエポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３９】

本発明の一実施形態において、造粒溶液は、約１．０～約１０．０（重量）％の結合剤、約１．０～約５．０（重量）％の結合剤、または約１．０～約４．０（重量）％の結合剤を含有する。

【００４０】

湿式造粒は、小さな粒子を凝集体に転化させるプロセスであり、最初の粉末粒子を、結合剤を含むかまたは含まない造粒溶液と親密に接触させることによって達成される。この工程は、例えば、高または低せん断ミキサー、高または低速ミキサー、流動床造粒機、タンブリングドラムまたは押出機、またはそれらの組み合わせを用いて行うことができる。

【００４１】

湿式造粒法には、逆湿式造粒法、蒸気造粒法、水分活性化乾式造粒法、熱接着造粒法、および溶融造粒法（Ｓｈａｎｍｕｇａｍ、“Ｇｒａｎｕｌａｔｉｏｎ ｔｅｃｈｎｉｑｕｅｓ ａｎｄ ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ：ｒｅｃｅｎｔ Ｐｒｏｇｒｅｓｓ”ＢｉｏＩｍｐａｃｔｓ、５（１）：５５－６３（２０１５）を参照されたく、これは参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）、ならびに押出および高／低せん断造粒が挙げられるが、これらに限定されない。

【００４２】

本発明の一実施形態では、湿式造粒は高せん断ミキサーを使用して実施される。高せん断ミキサーは、１つの相または成分を主連続相に分散または輸送し、それは通常は混和しない可能性があり、設計および構成が異なる。一般的には、移動するロータおよび／またはインペラ、ロータおよび／またはインペラの群、または一連のロータおよび／またはインペラが、固定された構成要素と共にせん断を生成するために使用される。高せん断ミキサーは、インラインユニット、バッチユニット、またはそれらの組み合わせとして設計することができ、ローターステータティース、ブレードスクリーン、放射状放電（ｒａｄｉａｌ－ｄｉｓｃｈａｒｇｅｄ）または軸状放電（ａｘｉａｌ－ｄｉｓｃｈａｒｇｅｄ）を含むが、これらに限定されない様々な構成を使用することができる。

【００４３】

高せん断ミキサーを使用して実施される湿式造粒は、混合速度が湿式造粒工程の持続時間にわたって変化するかまたは湿式造粒工程の持続時間にわたって一定に維持されるかにかかわらず、様々な混合速度のいずれかを用いて行われ得る。本発明の一実施形態では、湿式造粒は、少なくとも約１５ｍ毎秒（ｍ／秒）、または約２０ｍ／秒～最大約３０ｍ／秒のインペララジアル速度を使用して実施される。

【００４４】

湿式造粒工程は、凝集体または顆粒が特定の寸法分布内に入るのに十分な任意の適切な時間行われ得る。本発明の一実施形態では、湿式造粒は最長約６０分間まで行われる。他の実施形態では、湿式造粒は、最長約３０分間、最長約２０分間、最長約１５分間、または最長約１０分間行われる。約１～約１０分間の任意の時間実施される湿式造粒工程もまた意図される。

【００４５】

造粒溶液対粉末画分の比は変化し得る。望ましくは、ほとんどの状況下では、湿式造粒工程の間に導入される造粒溶液の量は、スラリーを形成すべきではない。

【００４６】
本発明の一実施形態では、湿式造粒は、約０．１：１～約１：１、約０．２：１～約１：１、約０．２：１～約０．６：１、または約０．３：１～約０．５５：１の液体：固体（体積）比で行う。特定の実施形態では、約０．１：１～約０．５：１の液体：固体（体積）比を使用することができる。本明細書で使用される場合、液体：固体比は、湿式造粒工程の間に使用される、体積による液体の総量対体積による粉末の総量を指す。後述するように、造粒溶液は、湿式造粒工程の間にわたって添加されてもよく、この場合、最初の比は湿式造粒工程の終わりに存在する比とは異なるであろう。このように、全液体または最終液体：固体比を参照することが考えられる。
【００４７】
湿式造粒工程の間に導入される粉末材料が、ＢＮ粉末および金属酸化物粉末または金属酸化物の前駆体の両方を含む場合、前の段落の範囲内にある液体：固体比を使用することができる。
【００４８】
液体：固体比の代替手段として、液体対粉末細孔体積比を代わりに使用することができる。ある実施形態では、約０．２：１～約２：１、約０．４：１～約１．５：１、または約０．５：１～約１：１の液体：粉末細孔体積で湿式造粒を行う。
【００４９】
造粒溶液の、粉末画分、すなわちＢＮ粉末または粉末混合物への添加は、湿式造粒の直前に、湿式造粒中に定期的に、または湿式造粒中に任意の速度で行うことができる。本発明の一実施形態では、造粒溶液は、湿式造粒工程中にＢＮ粉末（または粉末混合物）に連続的に導入される。例えば、造粒溶液を第１の時間連続して導入し、続いて追加の造粒溶液を導入することなく第２の時間連続湿式造粒することができる。あるいは、造粒溶液を連続的に導入し、その後、造粒溶液導入の完了直後に（すなわち、１分以内）湿式造粒処理を停止させることができる。
【００５０】
湿式造粒工程に続いて乾燥前に、顆粒の真球度および密度は、任意の粉末散布工程の添加によって改善することができる。粉末散布は、粒状の湿潤凝集体を、追加のＢＮ粉末、金属酸化物粉末（またはその前駆物質）、またはＢＮおよび金属酸化物（前駆物質）粉末の混合物を導入しながら、低下した速度で混合することを含む。一例として、混合プロセスの低下した速度は、約１０ｍ／秒以下、または約１～約１０ｍ／秒のインペラ速度を企図する。
【００５１】
粉末散布工程の一例は、乾燥窒化ホウ素粉末、乾燥金属酸化物粉末、またはそのような粉末の混合物と、湿潤窒化ホウ素含有顆粒との低速混合を企図している。
【００５２】
粉末散布工程の別の例は、湿潤窒化ホウ素／金属酸化物含有顆粒と乾燥窒化ホウ素粉末、乾燥金属酸化物粉末、またはそのような粉末の混合物との低速混合を企図している。
【００５３】
湿式造粒（粉末散布工程ありまたはなし）後、混合物を乾燥させる。乾燥は、造粒溶液の溶媒を完全にまたは部分的に除去することができる任意の条件下で行うことができる。好ましくは、乾燥生成物は、造粒溶液を形成するために使用される溶媒を本質的に含まない。「本質的に含まない」とは、乾燥顆粒の溶媒含量が約２％未満、約１．５％未満、約１％未満、約０．５％未満、または約０．１％未満であることを企図する。
【００５４】
時間ならびに圧力および媒体などの大気条件を含むが、これらに限定されない乾燥条件は一定であってもよく、またはプロセス全体を通じて調整されてもよい。例えば、乾燥は数時間から一晩行うことができる。乾燥は、凝集体材料を赤外線加熱、マイクロ波加熱、減圧（真空）環境、またはそれらの組み合わせに曝すことによって達成することができる。
【００５５】

本発明の一実施形態では、乾燥プロセスは、第１の温度で第１の時間乾燥し、第２の温度で第２の時間、最初に乾燥した生成物を焼成（または焼結）することを含む。一実施形態では、第１の温度での乾燥は約２０℃～約２００℃であり、これを一晩中行う。一実施形態では、焼成は、約１６００℃～約２２００℃の温度で、不活性または部分還元雰囲気中で実施され、少なくとも１時間実施される。その後、得られた焼成物、ＢＮ含有凝結体またはハイブリッドＢＮ／金属酸化物凝結体を徐々に室温まで冷却することができる。

【００５６】

代替の実施形態では、乾燥および焼成工程は、焼成プロセスのランプアップ段階およびその後の焼成（または焼結）段階の間に連続して実施することができる。

【００５７】

湿式造粒工程中に使用されるプロセスパラメータに応じて、真球度、密度／強度、空隙率、サイズ変動、および収率を含む、得られるＢＮ含有凝結体の特定の特性を制御することができる。しかし、所望であれば、得られた焼結凝結体を任意に粉砕して、当該技術分野で周知の粒子径選択によって、特に好ましいサイズ範囲内の粒子径を得ることができる。

【００５８】

さらに、上記のように、出発ＢＮ粉末中の不純物のレベルは、最終（焼成）ＢＮ凝結体の特性に影響を及ぼす可能性がある。一実施形態では、焼成ＢＮ凝結体は、２重量％以下の酸素含有量、４００重量ｐｐｍ未満のカルシウム含有量、またはその両方を有する。別の実施形態では、焼成ＢＮ凝結体は、１．５重量％未満の酸素含有量、３００重量ｐｐｍ未満のカルシウム含有量、またはその両方を有する。

【００５９】

一実施形態では、得られた粉末（または混合物）は、窒化ホウ素系の凝結体から本質的になり、該粉末は、

ａ）重量によるパーセンテージで以下の全化学組成：

－ホウ素を含む４０～４５％、

－窒素を含む５３～５７％、

－他の要素の合計で５％未満、

－カルシウム含有量が４００重量ｐｐｍ未満、と、

ｂ）該粉末中に存在する結晶化相の全量に基づく、重量によるパーセンテージで、窒化ホウ素を９０％より多くを含む構造組成物と、

ｃ）以下の物理的性質：

－凝結体の平均円形度が０．９０以上であり、

－メジアン細孔径が０．３μｍ以下、

－５５％以下の開放空隙率、と、を有する。

【００６０】

本発明では、該化学組成のＯ、ＣおよびＮ以外の元素、特にホウ素およびカルシウムは、凝結体粉末を用いて、誘導結合プラズマ原子発光分光法（ＩＣＰ－ＡＥＳ）により従来通り測定される。

【００６１】

本発明では、該化学組成の元素Ｏ、Ｃ、Ｎは、凝結体粉末を用いて、元素Ｏ、Ｃについては赤外分光法、元素Ｎについては熱伝導率により例えば元素ＮおよびＯについてはＬＥＣＯシリーズＴＣ４３６ＤＲ装置と、元素ＣについてはＬＥＣＯシリーズＳＣ１４４ＤＲ装置で、従来通り測定される。

【００６２】

本発明では、該構造組成物は、Ｘ線回折およびリートベルト法によって凝結体粉末から従来通りに得られる。

【００６３】

一実施形態によれば、粉末は、

－ホウ素の重量含有量は４１％以上であり、

－ホウ素の重量含有量が４４％以下であり、

－窒素の含有量が５４％以上であり、
－窒素の含有量が５６％以下であり、
－カルシウム含有量は、３３０ｐｐｍ未満、または３００重量ｐｐｍ未満、好ましくは２００重量ｐｐｍ未満、好ましくは１００重量ｐｐｍ未満、またはさらにより好ましくは５０重量ｐｐｍ未満である、ことを特徴とする。
【００６４】
好ましい実施形態では、上記に示された該基本的な化学配合で記載されたもの以外の元素の重量含有量は、４％未満、好ましくは２％未満、好ましくは１％未満、好ましくは０．５％未満、好ましくは０．１未満％である。該実施形態では、これらの元素は、好ましくは不純物、すなわち元素Ｏ、Ｃ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｓｉ、Ｎａ、Ｋなどの、供給原料に使用される原料によって意図せず添加される元素である。
【００６５】
好ましくは、粉末中の酸素含有量は５０００重量ｐｐｍ未満、好ましくは２０００重量ｐｐｍ未満、または１０００重量ｐｐｍ未満でさえある。
【００６６】
特定の実施形態では、該他の元素は、好ましくは０．５％以上、好ましくは１％超および４％未満、好ましくは３％未満、好ましくは２％未満の量の窒化ホウ素のための焼結添加剤を含む。
【００６７】
窒化ホウ素のための焼結添加剤は、LaB_6；希土類の、元素周期表第３および４欄の元素の酸化物およびそれらの混合物；元素周期表の第４欄の元素の窒化物；ならびにそれらの混合物から選択される。好ましくは、該焼結添加剤は、LaB_6、Y_2O_3、元素Ｔｉ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ａｌの窒化物およびそれらの混合物から選択される。好ましくは、該焼結添加剤は、LaB_6、Y_2O_3、元素Ｔｉ、Ｓｉ、Ａｌの窒化物およびそれらの混合物から選択される。
【００６８】
本発明による粉末は、非常に好ましくは、酸化ホウ素B_2O_3を５％未満、好ましくは２％、より好ましくは１％未満、またはさらには０．５％未満、および非常に好ましくは０．１％未満の含有量で含有している。
【００６９】
本発明による粉末の酸化ホウ素B_2O_3含有量は、マンニトールによる滴定によって従来通り測定される。
【００７０】
本発明において、以下は、従来通りの意味であり、
－窒化ホウ素のための「焼結添加剤」とは、例えば、該窒化ホウ素焼結に必要な温度を低下させること、緻密化を改善すること、または結晶成長を制限することによって、該窒化ホウ素の焼結を促進する化合物を意味すると理解され、
－「希土類」は、ランタニド群にスカンジウムＳｃおよびイットリウムＹを加えた元素のことを意味すると理解され、そして
－「ランタニド」は、周期律表の原子番号が５７（ランタン）～７１（ルテチウム）の元素を意味すると理解される。
【００７１】
本発明の好ましい実施形態によれば、
該構造組成物は、該粉末中に存在する結晶化相の総量に基づいて、重量によるパーセンテージで９５％を超える、好ましくは９８％を超える、窒化ホウ素を含み、
該構造組成物は、該粉末の重量に基づいて、重量によるパーセンテージで９０％を超える、好ましくは９５％を超える、好ましくは９８％を超える、窒化ホウ素を含み、または
－窒化ホウ素は、該粉末中に存在する結晶化窒化ホウ素に基づいて、重量によるパーセンテージで６０％を超える、好ましくは７０％を超える、好ましくは８０％を超える、またはさらには約１００％を超える、六方晶構造の形態で存在する。

【００７２】
該物理的性質において、
－凝結体粉末は、０．９２以上、好ましくは０．９３以上、さらには０．９４以上、さらには０．９５以上の平均円形度を有し、
－凝結体粉末は、０．２５μｍ以下、好ましくは０．２μｍ以下、好ましくは０．０５μｍ以上のメジアン細孔径を有し、および／または
－凝結体粉末は、５３％未満、好ましくは５０％未満、好ましくは４９％未満、さらには４７％未満、またはさらには４５％未満の開放空隙率を有する。
【００７３】
凝結体Ｐの円形度「Ｃｉ」の評価のために、この凝結体の画像における凝結体Ｐの表面積A_pに等しい面積を有するディスクＤの周囲の長さP_Dを決定する。さらに、この凝結体の周囲の長さP_rが決定される。円形度は比P_D／P_rまたは
【００７４】
【数１】

$$Ci = \frac{2 * \sqrt{\pi A_p}}{\mathrm{Pr}}$$

【００７５】
に等しい。凝結体の形状がより細長いほど、第１の円形度は低くなる。
【００７６】
本発明の意味における凝結体粉末の平均円形度は、粉末を構成する凝結体集団について得られた異なる値の算術平均に対応する。
【００７７】
円形度を評価するためのすべての既知の測定方法、特に、Ｍａｌｖｅｒｎ社によって市販されているＭｏｒｐｈｏｌｏｇｉ（登録商標）Ｇ３Ｓ装置を使用して、凝結体の写真を手動または自動で観察することが考えられる。このような装置はまた、凝結体粉末の平均円形度を決定することを可能にする。
【００７８】
凝結体粉末の細孔のメジアンサイズは、標準ＩＳＯ　１５９０１－１に従って水銀ポロシメトリーによって評価される。D_{50}で示されるセットの細孔の用語「メジアンサイズ」は、このセットの細孔を等体積の第１および第２の集団に分割するサイズを意味すると理解され、これらの第１および第２の集団は、それぞれ該メジアンサイズよりも大きいかまたは小さいサイズを有する細孔のみを含む。
【００７９】
凝結体粉末の空隙率は、標準的なＩＳＯ　１５９０１－１に従って水銀ポロシティによって従来通り評価される。
【００８０】
本発明の他の好ましい実施形態によれば、
凝結体粉末は、３０μｍより大きい、好ましくは５０μｍより大きい、および５００μｍより小さい、好ましくは４００μｍより小さい、好ましくは３００μｍより小さい、好ましくは２００μｍより小さいメジアンサイズを有し、一実施形態では、メジアンサイズは４０μｍ～７０μｍであり、別の実施形態ではメジアンサイズは１００μｍ～１５０μｍであり、
－凝結体粉末は、１ｍｍ未満、好ましくは７５０μｍ未満の最大サイズを有し、
－凝結体粉末は、５μｍより大きい、好ましくは１０μｍより大きい、好ましくは２０μｍより大きいパーセンタイルD_{10}を有し、および／または
－凝結体粉末は、１０未満、好ましくは５未満、または３未満、またはさらには２未満の比（D_{90}～D_{10}）／D_{50}を有し、有利には、その結果、粉末の注入性（ｐｏｕｒａ

ｂｉｌｉｔｙ）が改善される。

【００８１】

好ましくは、凝結体は、ランダムに配向した窒化ホウ素プレートレットを含む。該凝結体の性質は、本質的に等方性である。

【００８２】

Ｄ５０と表示された凝結体（または粒体）のセットの「メジアンサイズ」は、このセットの凝結体（粒体）を等しい重量の第１および第２の集団に分割するサイズを意味すると理解され、これらの第１および第２集団は、それぞれ、該メジアンサイズよりも大きいかまたは小さいサイズを有する凝結体（粒体）のみを含む。

【００８３】

「パーセンタイル」１０（Ｄ１０で示される）、９０（Ｄ９０で示される）および９９．５（Ｄ９９．５で示される）は、粉末の凝結体（粒体）のサイズに対する累積粒度分布曲線におけるそれぞれ１０％、９０％および９９．５％のパーセンテージに対応する凝結体（粒体）のサイズを意味すると理解され、該凝結体（粒体）のサイズは、増加する順に分類される。この定義によれば、１０重量％の粉末の凝結体はＤ１０未満のサイズを有し、９０重量％の凝結体はＤ１０より大きいサイズを有する。パーセンタイルは、レーザー粒度計を用いて得られた粒度分布を用いて決定される。

【００８４】

粉末の「最大サイズ」は、９９．５パーセンタイルを意味すると理解される。

【００８５】

本発明による（粒体の）凝結体の粉末の粒度分布は、例えば、該粉末を予め懸濁させることなく、Ｒｅｔｓｃｈ ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社によって市販されているＣａｍｓｉｚｅｒ粒度計を用いたレーザー拡散によって測定される。この粒度分布から、以下の、メジアンサイズＤ５０、パーセンタイル１０（Ｄ１０）、およびパーセンタイル９０（Ｄ９０）ならびに最大サイズ（Ｄ９９．５）が従来通り決定される。

【００８６】

得られたＢＮ含有凝結体（ハイブリッド凝結体を含む）は、熱管理用途における、溶射可能な粉末としての、またはＢＮソリッドブロックを製造するための原料としての、熱伝導性、電気絶縁性充填剤としての使用が見出される。一実施形態では、上記の本発明による凝結体粉末をポリマーマトリックス中に分散された充填剤として使用し、それにより複合凝結ポリマー（ｃｏｍｐｏｓｉｔｅ ａｇｇｒｅｇａｔｅ－ｐｏｌｙｍｅｒ）材料を形成する。

【００８７】

集積回路チップなどのマイクロエレクトロニクスデバイスは、より小型でより強力になってきている。現在の傾向は、密度が着実に増加している集積チップを製造し、従前のチップよりも所定の期間に多くの機能を実行することである。この結果、これらの集積回路チップによって使用される電流が増加する。結果として、これらの集積回路チップは、従前のチップよりも多くのオーミック熱を生成する。したがって、熱管理は、電子デバイスの開発における第１の関心事となっている。

【００８８】

典型的には、集積回路チップなどの発熱源またはデバイスは、動作中に発生する熱を除去するためにヒートシンクと結合される。しかしながら、この源またはデバイスとヒートシンクとの間の熱接触抵抗は、ヒートシンクの有効な熱除去能力を制限する。組み立て中、熱源の対向する合わせ面とヒートシンクとの間に低い熱抵抗経路を作り出すのを助けるために、熱伝導性グリース、典型的にはシリコーングリース、または熱伝導性有機ワックスの層を適用することが一般的である。他の熱伝導性材料は、結合剤、好ましくはシリコーン、熱可塑性ゴム、ウレタン、アクリルまたはエポキシのような樹脂結合剤の使用に基づくものであり、その中に１種以上の熱伝導性充填剤が分散されている。

【００８９】

典型的には、これらの充填剤は、熱伝導性、電気絶縁性または熱伝導性、導電性充填剤の

２つの主要な種類の１つである。酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、窒化アルミニウムおよび窒化ホウ素は、熱製品に使用される熱伝導性、電気絶縁性充填剤の最も頻繁に挙げられるタイプである。ＢＮ含有顆粒または凝結体（ハイブリッド顆粒または凝結体を含む）は、それらが優れた熱伝達特性を有し、比較的安価であるため、特に有用である。

【００９０】

好ましくは、本発明による複合材において、凝結体の重量含有量は、充填ポリマーの重量に基づいて、２０％より大きく、好ましくは３０％より大きく、好ましくは８０％より小さく、好ましくは７０％より小さい。

【００９１】

そのような充填ポリマーにおいて、ポリマーは、特に、熱硬化性ポリマー、熱可塑性ポリマーから選択することができる。好ましくは、ポリマーは、熱硬化性ポリマーから選択される。また、好ましくは、熱硬化性ポリマーは、エポキシ樹脂およびシリコーンから選択される。熱可塑性ポリマーは、好ましくは、ポリテトラフルオロエチレンまたはＰＴＦＥ、フェニレンポリスルフィドまたはＰＰＳ、ポリエーテルエーテルケトンまたはＰＥＥＫ、ブチレンポリテレフタレートまたはＰＢＴ、ナイロン、ポリカーボネートおよびエラストマーから選択される。

【００９２】

本発明の範囲を逸脱することなく、本発明による窒化ホウ素系の凝結体を含む粉末は、該ポリマーに導入する前に、別の粉末、例えばアルミナ凝結体の粉末と予め混合することができる。換言すれば、本発明はまた、本質的に上述の窒化ホウ素系の凝結体からなる粉末を含む任意の粉末混合物に関する。

【００９３】

実施例１～４

本発明およびその利点は、説明の目的でのみ提供され、本発明を限定するものではない、以下の実施例を読むことによって、よりよく理解されるであろう。

【００９４】

比較例１による窒化ホウ素凝結体粉末は、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ Ｂｏｒｏｎ Ｎｉｔｒｉｄｅから市販されているＰＣＴＬ５ＭＨＦ粉末である。

【００９５】

比較例２による窒化ホウ素凝結体粉末は、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ Ｂｏｒｏｎ Ｎｉｔｒｉｄｅによって販売されているＰＣＴＨ７ＭＨＦ粉末である。

【００９６】

比較例３による窒化ホウ素凝結体粉末は、以下のプロセスを使用して調製する：５重量％の酸素含有量、１００ｐｐｍのカルシウム含有量、１重量％未満の、酸素とカルシウム以外の元素含有量を有する窒化ホウ素粉末をボールミル中、乾燥条件下で、３μｍのメジアンサイズになるように粉砕する。この粉末を、静水圧プレスを使用して５０ｍｍの直径を有するペレットの形態に２００ＭＰａの圧力でプレスする。得られたペレットの相対密度は４５％に等しい。得られたペレットをローラーミルで粉砕し、９０μｍおよび４５μｍに篩い分けし、最後に、１００℃／時間の昇温速度で２０００℃に、この温度で２時間保持し、３００℃／時間で降温、を有するサイクルにて窒素下に熱処理する。最終的に、このようにして得られた粉末を粒度範囲が４５μｍ～９０μｍに保たれるように篩い分けする。

【００９７】

本発明の実施例４による窒化ホウ素凝結体粉末は、以下のプロセスにより調製される：１重量％の酸素含有量、１００ｐｐｍのカルシウム含有量、１μｍのメジアンサイズを有するＳａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ Ｂｏｒｏｎ Ｎｉｔｒｉｄｅ ＰＵＨＰ３０００５窒化ホウ素粉末を、静水圧プレスを使用して、５０ｍｍの直径を有するペレットの形態に２００ＭＰａの圧力でプレスする。得られたペレットの相対密度は７５％に等しい。次いで、得られたペレットを、ローラーミルを用いて粉砕し、ボールが取り除かれたボールミルで１時

間粉砕し、該ミルは５ｒｐｍの速度で回転させ、次に超音波をかけて９０μｍおよび４５μｍに篩い分けし、最後に、１００℃／時間の昇温速度で２０００℃に、この温度で２時間保持し、３００℃／時間で降温、を有するサイクルにて窒素下に熱処理する。最終的に、このようにして得られた粉末を、粒度範囲が４５μｍ～９０μｍに保たれるように篩い分けする。

【００９８】

下記の表１は、上記の技術を用いて実施された元素分析、構造分析および物理分析後の実施例１～４の粉末の特性を列挙する。

【表１】

表１

	１（＊）	２（＊）	３（＊）	４
化学分析（重量データ）				
Ｂ（%）	４３	４３	４３	４３
Ｎ（%）	５６	５６	５６	５６
Ｃａ（ｐｐｍ）	５００	３００	２０	２０
その他の元素（%）	＜１	＜１	＜１	＜１
これらの中のＯ（ｐｐｍ）	１０００	１０００	１０００	１０００
これらの中のＣ（ｐｐｍ）	１００	１００	１００	１００
存在する結晶化相およびこの結晶化相に基づく％での量				
窒化ホウ素	１００	１００	１００	１００
その他の物理的性質				
円形度	０．７７	０．７５	０．９	０．９３
開放空隙率（%）	５７	５０	５８	４８
細孔のメジアン径（μｍ）	０．７５	０．７	０．１６	０．１８
粒子のD_{50}（μｍ）	８０	１００	１１０	９０

（＊）：本発明によらない

【００９９】

マンニトールによる滴定によって測定された酸化ホウ素含有量は、すべての実施例で約０．１％である。

【０１００】

次いで、以下の試験を用いて、実施例１～４により得られた粉末の摩擦による損耗を評価する：９０μｍの開口部を有する篩のメッシュ開口部を通過し、４５μｍの開口部を有する篩のメッシュ開口部を通過しない２０ｇの凝結体粉末を閉じたナイロン容器に入れ、該粉末が該容器の体積の４５％を占めるようにする。次いで、容器をジャーターナーで、２０ｒｐｍの回転速度で１２０分間撹拌する。試験後、４５μｍの開口部を有する篩のメッシュ開口部を通過する粒子の重量を測定する。これは、試験で生成された微粒子の量に対応する。生成されたこの微粒子の量、すなわち「摩擦による損耗」は、試験前の粉末の重量のパーセンテージとして表される。試験中に生成された該微粒子の量が多いほど、凝結体粉末の摩擦による損耗は大きくなる。

【０１０１】

摩擦による損耗が２０％より大きいと、該凝結体を含む充填ポリマーの熱伝導率がかなり低下すると考えられる。好ましくは、摩擦による損耗は１５％未満、好ましくは１０％未満である。

【０１０２】

凝結体粉末Ｂと比較した凝結体粉末Ａの摩擦による損耗の減少は、粉末Ａの摩擦による損耗と粉末Ｂの摩擦による損耗との差を、粉末Ａの摩擦による損耗で除してパーセンテージで表したものと等しく、粉末Ａは基準と考えられる粉末である。

【０１０３】

実施例１～４に従って得られた粉末は、Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ　Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓによって市販されているＴＳＥ３０３３シリコーン樹脂タイプの通常のポリマーマトリックス中の充填剤として使用される。ポリマーマトリックス中の凝結体の包含および分散は、以下のプロトコルに従って行われる：

【０１０４】

各粉末を、ＶＭＩ社によって市販されているＲａｙｎｅｒｉ　ＶＭＩＴｕｒｂｏｔｅｓｔミキサー中、毎分２００回転の回転速度で周囲温度のＴＳＥ３０３３シリコーン樹脂（樹脂の２つの部分ＡおよびＢが重量による等量で混合されている）中に分散させる。導入される粉末の重量は、ＴＳＥ３０３３シリコーン樹脂の重量と粉末の重量の合計に基づいて４０％に等しい。このようにして得られた各混合物を厚さ５ｍｍになるように流延する。次いで、該フィルムを１００℃の温度で２時間加熱する。

【０１０５】

スループレーン熱伝導率の測定は、得られた各ポリマーフィルムについて実施するが、英語で「スループレーン（ｔｈｒｏｕｇｈ　ｐｌａｎｅ）」とは、ポリマーフィルムに垂直な方向に沿って測定された熱伝導率、換言すれば該フィルムの厚さに沿って測定された熱伝導率を示す熱伝導率である。

【０１０６】

測定は、以下の標準および実験プロトコルに従って実施する：

【０１０７】

熱伝導率は、従来、拡散率、密度および熱容量の積として与えられている。

【０１０８】

より詳細には、本発明によれば、「スループレーン」熱伝導率は、スループレーン熱拡散率と、密度と、熱容量との積として測定される。

【０１０９】

ポリマーの熱拡散率は、ＡＳＴＭ　Ｃ－５１８標準に従って熱流法を用いて測定する。拡散率は、ポリマー層に垂直に測定される（スループレーン熱拡散率）。

【０１１０】

ポリマーの熱容量は、Ｎｅｔｚｓｃｈ熱天秤を使用する、示差走査熱量測定（英語ではｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ　ｓｃａｎｎｉｎｇ　ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ（ＤＳＣ））によって測定される。

【０１１１】

ポリマーの密度は、ヘリウムピクノメトリーによって測定される。

【０１１２】

凝結体粉末Ｂを含む充填ポリマーと比較した凝結体粉末Ａを含む充填ポリマーの熱伝導率の改善は、粉末Ｂを含む充填ポリマーの熱伝導率と充填ポリマーの熱伝導率との差を、粉末Ａを含む充填ポリマーの熱伝導率で除してパーセンテージで表したものと等しい（粉末Ａを含有する充填ポリマーは基準充填ポリマーである）。

【０１１３】

凝結体粉末の摩擦によるによる損耗試験の結果および熱伝導率測定の結果を以下の表２に示す。

【０１１４】

【表２】

表２

例	円形度	開放空隙率 (%)	平均細孔径 (μm)	カルシウム含有量 (ppm)	摩擦による損耗 (%)	摩擦による損耗の減少† (%)	充填ポリマーの熱伝導率 (W/m.K)	熱伝導率の改善‡ (%)
1(*)	0.77	57	0.75	500	31	-	0.5	-
2(*)	0.75	50	0.7	300	23	26	0.8	60
3(*)	0.9	58	0.16	20	25	19	0.5	0
4	0.93	48	0.18	20	7	77	1	100

† 実施例１の粉末との比較

‡ 実施例１の粉末を充填したポリマーとの比較

(*) 本発明によらない

【０１１５】
表２に示すデータは、本発明による窒化ホウ素系凝結体の粉末が７％の測定された摩擦による損耗を有し、本発明による窒化ホウ素系凝結体の粉末から得られた充填ポリマーが、他のすべての試料よりもはるかに高いスループレーン熱伝導率を有することを示す。
【０１１６】
より具体的には、文献ＷＯ２０１４／１３６９５９の教示に従った実施例１による凝結体粉末は、所望の妥協に至らない。特に、摩擦による損耗は、本発明の実施例４の損耗よりも高く見える。
【０１１７】

最良の妥協は、実施例２による凝結体粉末（本発明によらない）および該粉末を含む充填ポリマーによっても達成されない。実施例１よりも低いが、凝結体粉末の摩擦による損耗はまだ高すぎる。しかし、該粉末を含む充填ポリマーの熱伝導率は、実施例１による粉末を含む充填ポリマーの熱伝導率よりも実質的に高い（６０％で）。

【０１１８】

カルシウムを含まない実施例３（本発明によらない）の凝結体粉末および該粉末を含む充填ポリマーについては、凝結体粉末の摩擦による損耗が依然として高すぎること、および該粉末を含む充填ポリマーの熱伝導率が実施例１の粉末を含む充填ポリマーのものと比較して改善されていない。

【０１１９】

最良の結果および妥協は、本発明による実施例４による凝結体粉末および該粉末を含む充填ポリマーについて得られる。凝結体粉末の摩擦による損耗は、比較例１、２および３の凝結体粉末の摩擦による損耗よりも非常に低く僅か７％に限定される。実施例４による凝結体粉末を含む充填ポリマーの熱伝導率は、特に、実施例１による粉末を含む充填ポリマーの約２倍であり、絶対値では、試験したすべての試料うち最も高いものである。

【０１２０】

したがって、実施例１と４の凝結体粉末を比較することにより、開放空隙率、カルシウム含有量、凝結体の円形度、および平均細孔径のパラメータの特定の調整によって、本発明により得られる有意な改善を実証することが可能になる。

【０１２１】

特に、上述の先行特許ＷＯ２０１４／１３６９５９の教示に関して、出願人である会社は、平均細孔径の減少と、カルシウム含有量の減少と、開放空隙率の減少と、該粉末を含む充填ポリマーの摩擦および熱伝導率への耐性の特性に係る円形度の増加、の累積的影響を示した。

【０１２２】

特に、（ＷＯ２０１４／１３６９５９による）実施例１と（本発明による）４とを比較する場合、

－摩擦による損耗は３１％～７％に減少し、これは７７％の減少に相当し、および

－充填されたポリマーの熱伝導率は０．５～１Ｗ／ｍ．Ｋまで増加し、１００％改善される。

【０１２３】

意外なことに、本発明者らは、本発明によるそれらの調整によって得られるより良好な妥協の観点から、円形度、開放空隙率、平均細孔径およびカルシウム含有量の間の真の相乗効果を実証した。

【０１２４】

実施例５～８

造粒は、マルチブレードインペラーを備えたボールとスクレーパーとからなるバッチプロセスにおける高せん断ミキサー中で実施された。原料粉末、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ Ｂｏｒｏｎ ＮｉｔｒｉｄｅのＰＵＨＰ３０００５窒化ホウ素粉末は、各バッチの均質な開始条件を保証するために、プロセスの前に乾式混合された。

【０１２５】

結合剤は、最初または処理中に徐々に添加された。結合剤は、滴下方式で滴下するか、またはスプレー方式で添加することができる。顆粒の真球度および密度を改善するために、粉末散布のさらなる工程を加えることができる。最後に、湿式混合段階の後に乾燥段階が続く。

【０１２６】

粒度分布と球体係数（Ｃａｍｓｉｚｅｒ）：Ｃａｍｓｉｚｅｒ ＸＴ（堀場製作所、日本）を、顆粒の粒度分布（Ｄ１０、Ｄ５０およびＤ９０）および形状（真球度係数）を得るために使用した。

【０１２７】

形態（ＳＥＭ）：顆粒形態をＳＥＭ　ＴＭ－１０００（日立ハイテクノロジーズ株式会社、日本）で観察した。

【０１２８】

空隙率：Ｐｏｒｏｓｉｍｅｔｅｒ　Ａｕｔｏｐｏｒｅ　ＩＶ（Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ，Ｕｎｉｔｅｄ－Ｓｔａｔｅｓ）を、水銀ポロシメトリー測定のために使用した。

【０１２９】

実施例５－窒化ホウ素造粒

１０６ｇの脱イオン水に１．１ｇのポリエチレングリコール２０Ｍおよび、２．９ｇのＴｅｒｇｉｔｏｌ　ＮＰ１０を溶解した。得られた溶液を造粒溶液とする。

【０１３０】

２９０ｇの窒化ホウ素粉末（ＰＵＨＰ３０００５、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ）を１リットル高せん断造粒機に導入した。

【０１３１】

インペラの回転速度は３０ｍ／秒に設定した。最初の６０秒間、造粒溶液を粉末に連続的に添加した。次の１８０秒間に、窒化ホウ素を造粒した。次に、造粒を停止し、ＢＮ顆粒を室温で２４時間乾燥させた後、２０５０℃で焼成した。

【０１３２】

最終顆粒は、平均直径２５０μｍ、真球度０．９７、および空隙率５４％を有する。

【０１３３】

実施例６－散布を含む窒化ホウ素造粒

１０６ｇの脱イオン水に１．１ｇのポリエチレングリコール２０Ｍおよび２．９ｇのＴｅｒｇｉｔｏｌ　ＮＰ１０を溶解した。得られた溶液を造粒溶液とする。

【０１３４】

２９０ｇの窒化ホウ素粉末（ＰＵＨＰ３０００５、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ）を１リットル高せん断造粒機に導入した。５８ｇの同じ粉末をビーカー中で調製し、粉剤として示した。

【０１３５】

第１工程：インペラの回転速度は３０ｍ／秒であった。最初の６０秒間、造粒溶液を粉末に連続的に添加した。次の１８０秒間に、窒化ホウ素を造粒した。

【０１３６】

第２工程：２４０秒で、インペラの回転速度を３ｍ／秒に下げた。次の１６０秒間に、粉剤の窒化ホウ素粉末（ＰＵＨＰ３０００５、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ）を連続的に添加した。

【０１３７】

次に、造粒を停止し、ＢＮ顆粒を室温で２４時間乾燥させた後、（図１参照）、２０５０℃で焼成した。最終顆粒は、平均直径２２４μｍ、真球度０．９９、および空隙率５２％を有する。

【０１３８】

実施例７－ハイブリッド窒化ホウ素造粒

７８．１９ｇの脱イオン水に、０．８１ｇのポリエチレングリコール２０Ｍおよび２．３ｇのＴｅｒｇｉｔｏｌ　ＮＰ１０を溶解した。得られた溶液を造粒溶液とする。

【０１３９】

２３２ｇの窒化ホウ素粉末（ＰＵＨＰ３０００５、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ）および５８ｇのＡ１６ＳＧアルミナ粉末（Ａｌｍａｔｉｓ、Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ、Ｇｅｒｍａｎｙ）を１リットル高せん断造粒機に導入した。

【０１４０】

インペラの回転速度は３０ｍ／秒に設定した。最初の２０秒間に、粉末は液体導入なしで一緒に混合された。次いで、次の６０秒間、造粒溶液を粉末に連続的に添加した。次の１８０秒間に、窒化ホウ素およびアルミナを造粒してハイブリッド顆粒を形成した。その後、造粒を停止し、ＢＮ／Al_2O_3顆粒を室温で２４時間乾燥させた後、１８００℃で焼

成した。

【０１４１】

最終顆粒は、平均直径２７５μｍ、真球度０．９５、および空隙率４０％を有する。

【０１４２】

実施例８－ハイブリッド窒化ホウ素造粒

７８．１９ｇの脱イオン水に、０．８１ｇのポリエチレングリコール２０Ｍおよび２．３ｇのＴｅｒｇｉｔｏｌ　ＮＰ１０を溶解した。得られた溶液を造粒溶液とする。

【０１４３】

２３２ｇの窒化ホウ素粉末（ＰＵＨＰ３０００５、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ）および５８ｇのＥｌｋｅｍ　Ｍｉｃｒｏｓｉｌｉｃａ　Ｇｒａｄｅ　９２０シリカ粉末を１リットル高せん断造粒機に入れた。

【０１４４】

インペラの回転速度は３０ｍ／秒に設定した。最初の２０秒間に、粉末は液体導入なしで一緒に混合された。次いで、次の６０秒間、造粒溶液を粉末に連続的に添加した。次の１８０秒間に、窒化ホウ素とシリカを造粒してハイブリッド顆粒を形成させた。次に、造粒を停止し、ＢＮ／SiO_2顆粒を室温で２４時間乾燥させた後、１６００℃で焼成した。

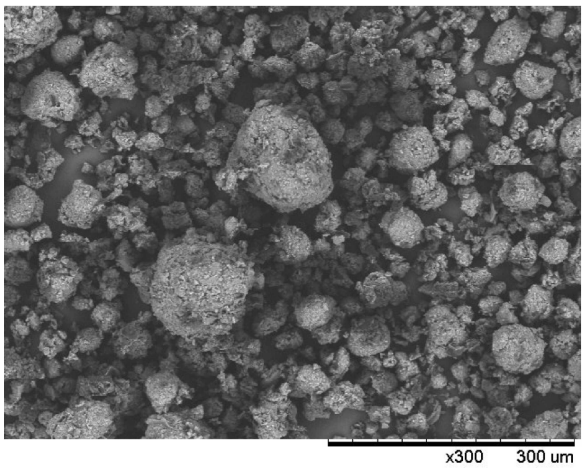
【０１４５】

最終顆粒は、平均直径１６３μｍ、真球度０．９８、および空隙率４９％を有する。

【０１４６】

好ましい実施形態を本明細書に詳細に示し説明してきたが、当業者であれば、本発明の趣旨から逸脱することなく、様々な修正、追加、置換などを行うことができることは明らかであろう。したがって、これらは、以下の特許請求の範囲に定義される本発明の範囲内にあると考えられる。

【図面】
【図１】



フロントページの続き

(74)代理人　100076428
弁理士　大塚 康徳
(74)代理人　100115071
弁理士　大塚 康弘
(74)代理人　100112508
弁理士　高柳 司郎
(74)代理人　100116894
弁理士　木村 秀二
(74)代理人　100130409
弁理士　下山 治
(74)代理人　100134175
弁理士　永川 行光
(74)代理人　100188857
弁理士　木下 智文
(72)発明者　エロディ・バオン
フランス共和国 リル－シュル－ラ－ソルギュ ８４８００ ルート・デ・カヴァイヨン １４５４
(72)発明者　ピエール－ループ・ユダ
フランス共和国 サン－ジェルマン－オー－モン－ドール ６９６５０ アベニュー・デ・ラ・ペ ４
(72)発明者　ナビル・ナハス
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 ０２１１５ ボストン マサチューセッツ・アベニュー ２５５
審査官　印出 亮太
(56)参考文献　特開昭６０－１４５９６３（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５１５６６４（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ　２１／０６４
Ｃ０４Ｂ　３５／５８３－ ３５／５８３５
Ｂ０１Ｊ　２／００