



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101003696 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 200610064743. 0

C08K 3/38 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 11. 30

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/327709 2006. 01. 06 US

11/327770 2006. 01. 06 US

60/777850 2006. 03. 01 US

11/554005 2006. 10. 30 US

JP 9012771 A, 1997. 01. 14, 实施例.

CN 1162297 A, 1997. 10. 15, 权利要求 1 — 3.

JP 5051540 A, 1993. 03. 02, 权利要求 1 — 2.

US 2003/0038278 A1, 2003. 02. 27, 说明书第 23 — 24 段.

JP 7215705 A, 1995. 08. 15, 摘要.

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

审查员 姜小青

(72) 发明人 P · J · 汉斯 S · N · 佩斯纳

P · 梅尼赫蒂

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 吕彩霞 李连涛

(51) Int. Cl.

C09C 3/00 (2006. 01)

C08L 67/00 (2006. 01)

C08L 61/06 (2006. 01)

C08L 83/04 (2006. 01)

C08L 33/02 (2006. 01)

C08L 91/06 (2006. 01)

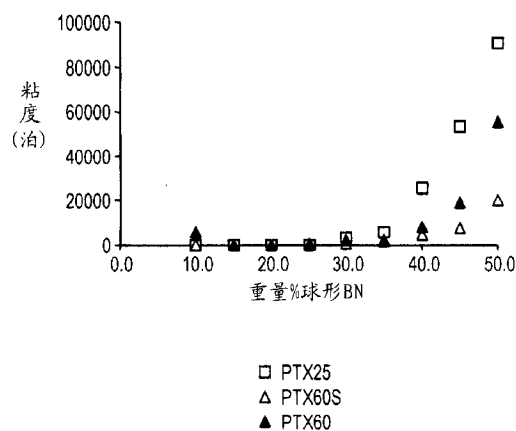
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 4 页

(54) 发明名称

增强的氮化硼组合物和用其制造的组合物

(57) 摘要

一种氮化硼组合物, 该氮化硼组合物表面用涂层处理, 该涂层包括硅烷、硅氧烷、羧基衍生物及其混合物中的至少一种; 其中该涂层粘附在氮化硼的至少 10% 的表面上。对该氮化硼粉末表面, 首先通过煅烧法或通过用至少一种无机化合物涂覆进行处理, 使表面具有多个包含至少一种官能团的反应性部位, 其中该官能团对最终涂层的至少一种官能团是反应性的。



1. 一种包括氮化硼粉末的氮化硼组合物,该氮化硼粉末的表面用至少一种外涂层处理,该外涂层包括硅烷、硅氧烷、羧基衍生物和其混合物中的至少一种;该外涂层具有至少一种反应性官能团,

其中该外涂层粘附到氮化硼的至少 2% 的表面;

其中通过用至少一种无机或有机金属化合物涂覆氮化硼粉末对在用外涂层处理之前的氮化硼粉末进行处理,使表面具有至少包含一种官能团的多个反应性部位,该官能团对外涂层的至少一种官能团是反应性的。

2. 根据权利要求 1 的氮化硼组合物,其中反应性部位通过煅烧工艺引入。

3. 根据权利要求 2 的氮化硼组合物,其中通过煅烧法处理在用外涂层处理之前的氮化硼粉末,其中在氧化环境中,在 200-1000℃ 之间的温度下,将氮化硼粉末煅烧 0.5 到 24 小时。

4. 根据权利要求 1-3 中任何一项的氮化硼组合物,其中对在用外涂层处理之前的氮化硼粉末进行煅烧,使氧浓度为至少 2%。

5. 根据权利要求 1 的氮化硼组合物,其中通过用 0.5 到 10 重量%的无机化合物涂覆氮化硼粉末对在用外涂层处理之前的氮化硼粉末进行处理,该无机化合物选自耐火金属氧化物和氢氧化物。

6. 根据权利要求 1 的氮化硼组合物,其中通过用至少一种有机金属化合物涂覆氮化硼粉末对在用外涂层处理之前的氮化硼粉末进行处理,并且加热到足够温度,使有机金属化合物转变为氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化硼、二氧化钛、二氧化铈、氧化锗、氧化钽、氧化铯、氧化钇、氧化镁、氧化钪和其混合物中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 的氮化硼组合物,其中通过用至少一种金属化合物涂覆氮化硼粉末对在用外涂层处理之前的氮化硼粉末进行处理,并且加热到足够温度,使金属化合物转变为氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化硼、二氧化钛、二氧化铈、氧化锗、氧化钽、氧化铯、氧化钇、氧化镁、氧化钪和其混合物中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 的氮化硼组合物,其中通过用醋酸镍、硫酸镍、硝酸镍、醋酸铜、硫酸铜、硝酸铜、醋酸锌、硫酸锌、硝酸锌、醋酸铟、硫酸铟、硝酸 铟、硫酸铝、丙醇铝、硅酸铝、铝酸钠、醋酸铝和其混合物中的至少一种涂覆氮化硼粉,对在用外涂层处理之前的氮化硼粉末进行处理。

9. 根据权利要求 1 的氮化硼组合物,其中通过用包含平均粒度为 20 到 100 纳米的胶体二氧化硅的组合物涂覆氮化硼粉末,对在用外涂层处理之前的氮化硼粉末进行处理。

10. 根据权利要求 1 中的氮化硼组合物,其中通过用包括脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、和聚氧乙烯脱水山梨糖醇三硬脂酸酯和其混合物中的至少一种的组合物涂覆氮化硼粉末,从而对在用外涂层处理之前的氮化硼粉末进行处理。

11. 根据权利要求 1-3 中任何一项的氮化硼组合物,其中该外涂层包括以下之一:聚对羟基苯甲酸;十一烷氧基苯甲酸;选自官能化的硅烷中的化合物。

12. 根据权利要求 11 的氮化硼组合物,其中硅烷选自乙硅烷、丙硅烷、低聚硅烷和其组

合。

13. 根据权利要求 11 的氮化硼组合物,其中硅烷选自乙硅烷、丙硅烷、聚合硅烷和其组合。

14. 根据权利要求 11 的氮化硼组合物,其中官能化的硅烷包括选自胺、羧酸、酸酐、膦酸、吡啶基、羟基、环氧、硫代异氰酸酯、嵌段聚硫代异氰酸酯、酰胺、氨基甲酸酯、马来酰亚胺、富马酸酯、羟基烷基酰胺、半酯酸基和盐、和其组合中的至少一种官能团。

15. 根据权利要求 1-3 中任何一项的氮化硼组合物,其中氮化硼粉末包括平均粒度为至少 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的片晶。

16. 根据权利要求 1-3 中任何一项的氮化硼组合物,其中氮化硼粉末包括通过粘合剂粘合在一起并随后喷雾干燥而形成的不规则非球形颗粒的球形聚结体。

17. 根据权利要求 1-3 中任何一项的氮化硼组合物,其中氮化硼粉末包括纵横比为 50 到 300 的六方氮化硼片晶。

18. 一种聚合物组合物,包括

选自可熔化处理的聚合物、丙烯酸、蜡、低分子量流体和环氧树脂模塑化 合物及其混合物的聚合物基质 ;和

包括氮化硼颗粒的填充材料,

该氮化硼具有用至少一种涂覆化合物处理的表面,该涂覆化合物包括硅烷、硅氧烷、羧基衍生物和其混合物中的至少一种 ;并且其中涂覆化合物粘附到氮化硼的至少 10% 的表面上 ;

并且,其中首先通过用至少一种无机或有机金属化合物涂覆氮化硼粉末处理该氮化硼粉末表面,使得该表面具有多个包含至少一种官能团的反应性部位,该官能团对涂覆化合物的至少一种官能团是反应性的。

19. 权利要求 18 的聚合物组合物,其中聚合物选自硅氧烷聚合物和热塑性聚合物。

20. 权利要求 19 的聚合物组合物,其中聚合物选自聚酯和酚醛树脂。

21. 一种产生氮化硼粉末的方法,包括步骤 :

在氮化硼表面的至少一部分上引入多个反应性部位 ;

用涂层涂覆该氮化硼,该涂层包括选自硅烷、硅氧烷、羧基衍生物和其混合物中的至少一种的化合物,该涂覆化合物包含至少一种反应性官能团 ;

其中该涂层粘附到氮化硼表面的至少 10% 的表面,并且

其中通过以下方法中的至少一种在氮化硼表面的至少一部分上引入反应性部位 :

a) 在氧化环境中,在 $200\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下,将氮化硼煅烧 0.5 到 24 小时 ;

b) 在足够温度下,将氮化硼煅烧足够时间,使氮化硼粉末具有至少 2% 的氧浓度 ;和

c) 用至少一种无机化合物或有机金属化合物涂覆氮化硼粉末,并将涂覆的氮化硼粉末加热到足够的温度,使无机化合物或有机金属化合物转变成氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化硼、二氧化钛、二氧化铈、氧化锗、氧化钽、氧化铯、氧化钇、氧化镁、氧化钪和其混合物中的至少一种。

22. 一种产生氮化硼粉末的方法,包括步骤 :

在氮化硼表面的至少一部分上引入多个反应性部位 ;

用涂层涂覆该氮化硼,该涂层包括选自硅烷、硅氧烷、羧基衍生物和其混合物中的至少

一种的化合物,该涂覆化合物包含至少一种反应性官能团;

其中该涂层粘附到氮化硼表面的至少 10% 的表面,并且

其中通过以下方法中的至少一种在氮化硼表面的至少一部分上引入反应性部位:

a) 在氧化环境中,在 200-1000℃ 之间的温度下,将氮化硼煅烧 0.5 到 24 小时;

b) 在足够温度下,将氮化硼煅烧足够时间,使氮化硼粉末具有至少 2% 的氧浓度;和

c) 用至少一种无机化合物或有机金属化合物涂覆氮化硼粉末,并将涂覆的氮化硼粉末加热到足够的温度,使无机化合物或有机金属化合物转变成氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化硼、二氧化钛、二氧化铈、氧化锗、氧化钽、氧化铯、氧化钇、氧化镁、氧化钪和其混合物中的至少一种。

增强的氮化硼组合物和用其制造的组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2006 年 3 月 1 日提交的序号为 No. 60/777,850 的美国专利申请的优先权,该专利申请全部引入本文中供参考。本申请也是 2005 年 8 月 19 日提交的序号为 No. 11/207865 的美国专利申请的 CIP;2005 年 10 月 12 日提交的序号为 No. 11/248095 的美国专利申请的 CIP;2006 年 1 月 6 日提交的序号为 No. 11/327709 的美国专利申请的 CIP;和同样是 2006 年 1 月 6 日提交的序号为 No. 11/327770 的美国专利申请的 CIP。

技术领域

[0003] 本发明涉及氮化硼组合物,用于包括形成包含氮化硼的聚合物基化合物的应用。

背景技术

[0004] 氮化硼 (“BN”) 具有多种晶体结构,并且具有从抛光剂到润滑剂的多种用途。六方氮化硼 (“hBN”) 是一种非常理想的形式,是在片晶形貌方面具有类似于石墨的六方层状结构的白色组合物。由于其性能,发现可以用于导热性应用、电绝缘应用、耐腐蚀应用、润滑应用、以及作为塑料添加剂。氮化硼可以模制,并且在复合材料中使用,或作为立方氮化硼的原料。它还可以用于许多应用,包括电子材料、非氧化陶瓷烧结填料粉末、化妆品材料、医学添加剂等。

[0005] 在现有技术中,可以在无机原料之间的高温反应中制造 BN,形成 BN 颗粒的白色粉末组合物。当将片状 BN 作为填料添加到聚合物中时,形成的混合材料具有差的流变性。在载荷浓度高于 30 重量% BN 时,混合材料太粘稠,以致于难以从机械分配器如注射器分配。美国专利 No. 6,731,088 公开了一种制造 BN 的方法,通过粘合剂及随后的喷雾干燥,形成不规则非球形颗粒粘结在一起的球形聚结体的干燥粉末。该球形 BN 聚结体可以以 35-50 重量%的含量混入聚合物组合物中,得到粘度低于约 300cp 的组合物。

[0006] 日本专利公开 No. 05-051540 公开了一种 BN 粉末,该粉末用 0.1 到 5 重量%的钛酸盐偶联剂、硅烷偶联剂和非离子偶联剂中的至少一种处理,以改善 BN 在如脱模剂、润滑剂、低摩擦材料、涂料等应用中的湿润性。美国专利 No. 6,162,849 公开了一种导热可模塑的聚合物混合物,它具有至少 60 重量%的 BN 粉末,该 BN 粉末具有至少 60 微米的平均粒度,并且用偶联剂涂覆,并且其中,导热组合物具有至少为 $15\text{W/m}^{\circ}\text{K}$ 的导热率。

[0007] 对改进的 BN 组合物仍然存在需要,尤其对在包括但不限于机动车和电子应用的应用中可以大量作为填料的 BN 组合物。申请人已经发现一种在后续的表面官能化步骤之前通过首先在 BN 表面上引入反应性部位进行涂覆 BN 的方法。该两步涂覆方法比现有技术中的涂覆方法提供更稳定的表面涂层,与现有技术中的一些方法相比,允许涂层材料粘附在 BN 的表面上。

发明内容

[0008] 在一个实施方案中,本发明涉及一种氮化硼粉末,该氮化硼粉末的表面用至少一

层涂层处理,该涂层包括硅烷、硅氧烷、羧基衍生物及其混合物中的至少一种,其中该涂层粘附在氮化硼的至少 10% 的表面上,并且其中首先处理该氮化硼粉末表面,使得该表面具有多个包含至少一个官能团的反应性部位,该官能团对最终涂层的至少一种官能团是反应性的。

[0009] 本发明还涉及这样一种氮化硼粉末,该氮化硼粉末表面用至少一层涂层处理,该涂层包括硅烷、硅氧烷、羧基衍生物及其混合物中的至少一种;其中该涂层粘附在氮化硼的至少 10% 的表面上,并且其中首先通过煅烧工艺处理该氮化硼粉末。在第二实施方案中,首先通过用选自耐火金属氧化物和氢氧化物中的一种无机化合物涂覆氮化硼粉末而处理氮化硼粉末。

[0010] 在一个实施方案中,本发明涉及一种两步涂覆(或表面官能化)方法,其中在第一步中,在 BN 表面上形成多个具有至少一个官能团的反应性部位;并且在第二步中,通过具有至少一个官能团的涂覆化合物来涂覆 BN,该官能团对反应性部位的至少一种官能团是反应性的。在一个实施方案中,该反应性部位通过煅烧工艺引入。在第二个实施方案中,通过首先用至少一种无机化合物涂覆 BN 粉末形成反应性部位。

附图说明

[0011] 图 1A 和 1B 是显示 $n\text{-AlO}_x$ 涂覆的 BN 的 SEM 图。

[0012] 图 2 是比较具有不同负载量的未涂覆的 BN 和表面官能化的 BN 的一个实施方案的热润滑脂的粘度的曲线。

[0013] 图 3A 和 3B 是对用表面官能化的 BN 的一个实施方案填充的热润滑脂的一个实施方案与用现有技术的未涂覆的 BN 填充的热润滑脂的热性能结果进行比较的曲线。该 BN 粉末具有 $55\text{--}65\ \mu\text{m}$ 的平均粒度。

[0014] 图 4A 和 4B 是对用表面官能化的 BN 的一个实施方案的填充的热润滑脂的一个实施方案与用现有技术未涂覆的 BN 填充的热润滑脂的热性能结果进行比较的曲线。该 BN 粉末具有 $25\text{--}30\ \mu\text{m}$ 的平均粒度。

[0015] 图 5 是说明具有 35 重量%的现有技术的未涂覆球形 BN 填料的润滑脂配方相对于本发明表面官能化的 BN 的实施方案的原位导热率和热阻、BLT 和粘度的曲线。

具体实施方式

[0016] 在本文中使用的近似语言可以用于修饰任何数量表示法,其可以改变而不造成与其相关的基本功能的改变。因此,有时候,用一个或多个术语如“约”和“基本上”修饰的数值可以不局限于指定的精确值。

[0017] 本文中使用的术语“官能化”可以与“表面官能化”、“官能化表面”、“涂覆”、“表面处理”或“处理”替代使用,它们是指具有本发明偶联剂的聚结体形式或片晶形式的氮化硼组分的涂层。

[0018] 本文中使用的术语“官能化”或“官能化的”是指改性 BN 表面,以在 BN 表面上提供多个官能团。在本文中使用的“官能化表面”是指已经改性使得其上直接或间接地共价键连接多个官能团的涂层。

[0019] 在一个实施方案中,通过使用至少一种偶联剂使本发明的 BN 组合物表面功能化,

以对颗粒的表面性质进行改性,从而增强了聚合物基质的润湿和 / 或允许聚合物基质接枝到 BN 颗粒表面上。在 BN 组合物的另一个实施方案中,向 BN 表面引入多个具有至少一个官能团的反应性部位,用以随后与具有至少一个官能团的偶联剂反应,该官能团对 BN 表面上的反应性部位是反应性的。

[0020] 氮化硼组分:作为原料,未涂覆的 BN 组分包括由本领域已知的方法制造的结晶或部分结晶的氮化硼颗粒。这些包括微米粒度范围内的球形 BN 颗粒,其由如在美国专利 No. 6, 652, 822 中公开的利用等离子体气体的方法生产;包含球形氮化硼聚结体的 hBN 粉末通过由粘合剂将不规则的非球形 BN 颗粒粘合在一起并且随后喷雾干燥而形成,如在美国专利公开 No. US20010021740 中公开的;由美国专利 No. 5, 898, 009 和 No. 6, 048, 511 公开的压制方法产生的 BN 粉末;如在美国专利公开 No. 20050041373 中公开的 BN 聚结体粉末;如在美国专利公开 No. 20040208812A1 中公开的具有高热扩散性的 BN 粉末;和如在美国专利 No. 6, 951, 583 中公开的高度分层的 BN 粉末。

[0021] 在一个实施方案中,该 BN 粉末包括平均粒度为至少 50 μm 的片。在另一个实施方案中,该 BN 粉末具有 5 到 500 μm 的平均粒度。在第三个实施方案中,为 10 到 100 μm 。在第四个实施方案中,为 10 到 50 μm 。在一个实施方案中,BN 粉末包括不规则球形的 hBN 片聚结体,具有大于 10 μm 的平均粒度。

[0022] 在另一个实施方案中,BN 粉末是 hBN 片晶的球形聚结体形式。在球形 BN 粉末的一个实施方案中,聚结体具有 10 到 500 微米的平均聚结体粒径分布 (ASD) 或直径。在另一个实施方案中,BN 粉末是球形聚结体的形式,具有 30 到 125 微米的 ASD。在一个实施方案中,ASD 为 74 到 100 微米。在另一个实施方案中,为 10 到 40 微米。

[0023] 在一个实施方案中,BN 粉末是片晶的形式,具有至少约 1 微米,并且通常在约 1 和 20 μm 之间的平均粒度,以及不大于约 50 μm 的厚度。在另一个实施方案中,粉末是片状的形式,具有约 50 到约 300 的平均纵横比。

[0024] 在一个实施方案中,BN 是具有高度规则的六方结构的 h-BN 粉末,具有至少 0.12 的结晶指数。在另一个实施方案中,BN 粉末具有约 0.20 到约 0.55 的结晶度,而在又一个实施方案中,为约 0.30 到约 0.55。

[0025] 在一个实施方案中,10 到 40 体积%的 BN 粉末显示出约 5 到 25 微米的平均粒度;约 60 到 90 体积%的颗粒显示出约 40 到 80 微米的平均粒度。发现该粉末适用于将 BN 粉末用作聚合物组合物中的填料的应用,例如要求高导热性能的微处理器组件。

[0026] 在一个实施方案中,在官能化或混入聚合物组合物之前,BN 粉末在约 300 °F 的强制空气烘箱中干燥至少 6 小时,并且然后,在处理之前或混合之前维持在 120 °F。

[0027] 在一个实施方案中,在官能化或混入聚合物组合物之前,在至少 1800 °C 的温度下将 BN 烧约 1 到 4 小时。合适的烧结气氛包括惰性气体、氮气和氩气。在一个实施方案中,在真空中进行烧结。

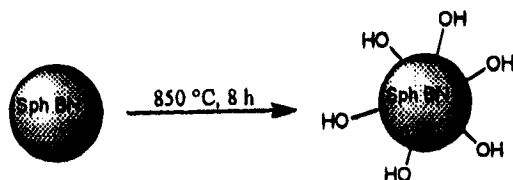
[0028] 在另一个实施方案中,首先在 2% 的冰醋酸去离子水溶液中洗涤 hBN 颗粒,以便除去来自于粉末处理的可能的残留表面污染物,水溶液中 BN 固体含量为 5-10 重量%。在 80-100 °C 将溶液搅拌数小时,然后真空过滤。然后可以在在空气循环烘箱中在 110 °C 干燥之前,用新鲜的去离子水再次洗涤 BN 颗粒,之后下一步是用偶联剂官能化 / 涂覆。

[0029] 增加反应性部位:在一个实施方案中,在足够高的温度下将未涂覆的 BN 粉末颗粒

煅烧足够时间,以便使 BN 中的氧浓度增加至少 100%。在一个实施方案中,将 BN 粉末颗粒煅烧足够时间使氧浓度为至少 1 重量%。在另一个实施方案中,在足够的温度下将 BN 粉末颗粒煅烧足够时间,使 BN 氧浓度为至少 3 重量%。

[0030] 在一个实施方案中,如以下图示球形 BN 粉末的煅烧,是用改性来增加表面氧化,该改性允许在 BN 表面上增加反应性部位,以便用有机材料进一步官能化:

[0031]



[0032] 在第二实施方案中,除了或代替氧化 BN 颗粒表面层以形成反应性部位的煅烧步骤以外,首先用具有官能团的无机或有机金属化合物涂覆 BN 颗粒,该官能团对最终涂层的至少一种官能团是反应性的。在一个实施方案中,用至少一种耐火金属氧化物或氢氧化物涂覆 BN 粉末。实例包括氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化硼、氧化钛、二氧化钛、氧化铈、氧化锗、氧化钽、氧化铯、氧化钕、胶体氧化钕、氧化镁、氧化钪、磷酸盐及其混合物,以 0.5 到约 10 重量%的无机化合物作为氧化剂。在一个实施方案中,用约 1 到约 5 重量%的无机化合物涂覆 BN。

[0033] 在一个实施方案中，第一涂覆材料选自金属醋酸盐、金属硝酸盐、金属硫酸盐及其混合物。在一些实施方案中，这些材料在热处理时分解形成氧化物，并且因此形成反应性部位。实例包括醋酸钙、硫酸钙或硝酸钙、醋酸钠、硫酸钠、硝酸钠、醋酸镁、硫酸镁、硝酸镁、醋酸镍、硫酸镍、硝酸镍、醋酸铜、硫酸铜、硝酸铜、醋酸锌、硫酸锌、硝酸锌、醋酸锶、硫酸锶、硝酸锶、醋酸钇、硫酸钇、硝酸钇、醋酸锆、硫酸锆、硝酸锆、硫酸铪、硝酸铪、硫酸钛、醋酸钼、硫酸钼、醋酸钒、硫酸钒、硝酸钒、醋酸铬、硫酸铬、硝酸铬、醋酸锰、硫酸锰、硝酸锰、醋酸亚铁、硫酸亚铁、硝酸亚铁、醋酸钴、硫酸钴、硝酸钴、醋酸镉、硫酸镉、硝酸镉、醋酸银、硫酸银、硝酸银、醋酸钡、硫酸钡、硝酸钡、醋酸铯、硫酸铯、硝酸铯、胶体二氧化硅等，在热处理时分解成相应的金属氧化物，在BN表面上形成具有反应性部位的涂层。

[0034] 在一个实施方案中,第一涂覆材料选自硫酸铝、丙醇铝、硅酸铝、铝酸钠、醋酸铝等中的至少一种,它们在该方法下游的烧结步骤中分解成 α -氧化铝,用具有增加反应性部位数量的氮化硼/氧化铝的复合物涂覆 BN 表面。

[0035] 在又一个实施方案中,第一涂覆材料选自醋酸钙、硫酸钙和硝酸钙,以便分解成在BN表面上具有增加反应性部位数量的氧化钙涂层。在一个实施方案中,使用醋酸钠、硫酸钠或硝酸钠,用于形成氧化钠涂层。在第三个实施方案中,使用醋酸镁、硫酸镁或硝酸镁,从而给出氧化镁作为具有反应性部位的涂覆材料。在第四个实施方案中,使用醋酸镍、硫酸镍或硝酸镍的涂覆材料,用于形成氧化镍涂层。在第五个实施方案中,用醋酸铜、硫酸铜、硝酸铜作为第一涂覆材料,用于形成氧化铜涂层。在第六个实施方案中,使用醋酸锌、硫酸锌或硝酸锌作为粘合材料,用于要在BN表面上形成作为具有反应性部位的涂覆材料的氧化锌。在第七个实施方案中,第一涂覆材料选自醋酸锶、硫酸锶、硝酸锶,用于要形成作为具有反应性部位的涂层的氧化锶。

[0036] 在一个实施方案中,第一涂覆材料包括胶体二氧化硅,该胶体二氧化硅具有在水

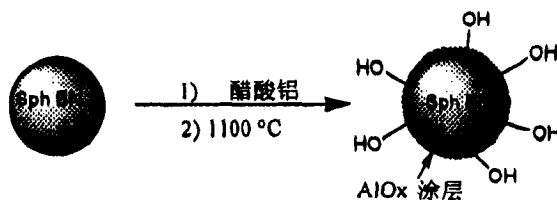
中包含粒度为 10 到 100 纳米的独立（或非聚结的）二氧化硅（ SiO_2 ）纳米颗粒的悬浮液。在第二实施方案中，用胶体二氧化硅粘合剂湿涂 BN 颗粒，该胶体二氧化硅粘合剂具有平均颗粒尺寸为 20 到 50nm 的二氧化硅颗粒。

[0037] 适合用作第一氧化涂层的磷酸盐化合物包括水溶性的磷酸盐化合物，例如焦磷酸四钾、多磷酸钠、焦磷酸四钠、三聚磷酸钠、三聚磷酸钾、六偏磷酸钠、磷酸等。在一个实施方案中，水溶性磷酸盐化合物是六偏磷酸钠。

[0038] 适合用作第一氧化涂层的氧化锆化合物包括任何能在 BN 颗粒上提供沉积的氧化锆的水溶性的氧化锆化合物。实例包括酸式盐如氯化氧化锆、硫酸氧锆等。在一个实施方案中，氧化锆化合物是氯化氧化锆或硫酸氧锆，或其混合物。

[0039] 适合用作第一氧化涂层的二氧化钛化合物包括二氧化钛水合物、单斜二氧化钛、锐钛矿和金红石和其混合物。适合用作第一氧化涂层的氧化铝化合物包括铝酸盐，例如铝酸钠或钾、硫酸铝、氯化铝等。在一个实施方案中，水溶性氧化铝化合物是铝酸钠。在另一个实施方案中，如下面图示的那样，使用水溶性的氧化铝化合物如醋酸铝，在 BN 表面上形成具有增加反应性部位的氧化铝涂层，以便使用有机材料进一步官能化：

[0040]



[0041] 在一个实施方案中，接着用具有至少一种对 BN 表面上的反应性部位具有反应性的官能团的化合物涂覆在表面上具有增加反应性部位数量的 BN 组合物，其中该涂覆化合物通过一个或多个共价键、一个或多个静电键（例如一个或多个离子键）、一个或多个氢键、一个或多个范德华键或其组合粘附到 BN 的至少一部分表面上。

[0042] 本文中使用的“偶联剂”可以与“涂覆化合物”、“外涂层（over coating）组合物”或“涂覆组合物”交替使用。根据要在预定组合物的最终应用中使用的聚合物基质以及预定的最终应用组合物例如电子工业的热控制、汽车工业的轮胎应用等选择涂覆化合物。

[0043] 与现有技术中的许多涂覆方法相反，在本发明的方法中，外涂层材料粘附到 BN 颗粒的任何合适量的表面上。在一个实施方案中，涂覆化合物粘附到 BN 颗粒的至少约 2% 的表面上。在第二实施方案中，为 BN 颗粒的至少 5% 的表面。在第三个实施方案中，涂覆化合物粘附到 BN 颗粒的至少 7% 的表面上。在第四个实施方案中，为 BN 颗粒的至少 10% 的表面。涂覆化合物的实例包括脂肪族的、氨基-和氟化-硅烷，硅氧烷，和脂肪族及芳基羧酸。在一个实施方案中，在 BN 颗粒的表面上获得单层涂覆化合物。在另一个实施方案中，用多个涂层涂覆 BN 颗粒，以便使表面大部分，如果充分为 100% 被涂覆。

[0044] 在一个实施方案中，涂覆化合物是羧基衍生物如甲酸和苯甲酸。在一个实施方案中，涂覆化合物是聚对羟基苯甲酸和十一烷氧基苯甲酸中的一种。

[0045] 在一个实施方案中，涂覆化合物是硅烷，并且硅烷化合物通过一个或多个共价键粘附到 BN 颗粒的一部分表面上。在一个实施方案中，硅烷化合物选自官能化的硅烷、乙硅烷、丙硅烷、低聚体硅烷、聚合硅烷及其组合。在第二实施方案中，硅烷化合物包括选自胺基、羧酸基、酸酐基、膦酸基、吡啶基、羟基、环氧基、硫代异氰酸酯基、嵌段聚硫代异氰酸酯

基、酰胺基、氨基甲酸酯基、马来酰亚胺基、富马酸基、鎓盐基、羟基烷基酰胺基和半酯酸基及其盐中的至少一种官能团。在第三个实施方案中，硅烷化合物包括至少一种胺基。在第四个实施方案中，硅烷化合物是环氧硅烷。

[0046] 在一个实施方案中，硅烷化合物具有通式 R_nSiX_{4-n} ，其中 $n =$ 在 0 和 2 之间，并且 R 代表取代或未取代的有机残基，而 X 代表官能团和 / 或取代或未取代的有机残基，它们与羟基形成络合物和 / 或与羟基反应形成共价键，和 / 或被羟基取代出有机硅烷形成氧-硅键。示例性的硅烷化合物包括但不限于：乙基硅烷、二乙基硅烷、三乙基硅烷、苯基硅烷、二苯基硅烷、三苯基硅烷、正己基硅烷、聚（甲基氢）硅氧烷及其混合物，在一个实施方案中，硅烷化合物选自二乙基硅烷、苯基硅烷、正己基硅烷及其混合物。

[0047] 在一个实施方案中，涂覆化合物是硅氧烷羧基化合物如二甲基硅氧烷 PBG-7 邻苯二酸酯 (Ultrasil™ CA-1)、二甲基硅氧烷 PEG-7 琥珀酸酯 (Ultrasil™ CA-2)、(氨丙基甲基硅氧烷)-(二甲基硅氧烷)共聚物、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、(3,3,3-三氟丙基)三甲氧基硅烷、N-(2-氨乙基)-3-氨丙基甲氧基硅烷、(MeO)₃SiPh 和十一烷氧基苯甲酸中的一种。在另一个实施方案中，涂覆化合物是直链聚二基甲硅氧烷 (PDMS) 的硅氧烷液体，该直链聚二基甲硅氧烷用一个或多个三甲基甲硅烷基终端。

[0048] 在一个实施方案中，其中用二氧化硅作为氧化剂，并且其中将表面官能化的 BN 用于弹性聚合物基质中，可以用硫烷涂覆化合物如购自德国 Degussa AG 的名为 Si-69 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷作为偶联剂 / 涂层。Si-60 在弹性材料和二氧化硅之间形成化学键，从而将二氧化硅偶联到弹性材料上。

[0049] 在一个实施方案中，可以任选向涂覆化合物中添加包括引发剂、分散剂、消泡剂和增粘剂的添加剂。引发剂的实例包括热引发剂、化学引发剂、电子束引发剂和光引发剂。

[0050] 制备 BN 组合物的方法：存在多种在 BN 表面上增加反应性部位的第一步的实施方案，包括干法和湿法。

[0051] 在干法的一种实施方案中，在 200 到 1100℃ 之间的温度下煅烧 BN 颗粒。在第二实施方案中，在 300 到 900℃ 之间的温度下。在第三个实施方案中，在 500 到 900℃ 之间的温度下。在一个实施方案中，在足够的温度下将 BN 颗粒煅烧足够时间，使氧浓度为至少 2%。在第二实施方案中，将 BN 颗粒煅烧约 1 到 5 小时，使 BN 颗粒的表面层氧化成氧浓度为至少 3 重量%。作为用加热煅烧的装置，只要确保氧化环境（例如空气），可以使用各种装置，如电炉、气炉、旋转窑和连续炉。

[0052] 在干法的第二实施方案中，对未涂覆的 BN 粉末通过煅烧进行氧化。在一种方法中，未涂覆的 BN 产物在至少约 1600℃ 的温度下烧结约 1 到 12 小时，以便改善 BN 的热分散、杂质和晶体结构。烧结通常在 1800℃ 到 2400℃ 的范围内在包括惰性气体、氮气和氩气的气氛中进行数小时。一旦焙烧（烧结）完成，通常在进行烧结的炉中冷却 BN 产物。在烧结法的（氧化）辅助步骤中，当 BN 粉末的温度达到所需煅烧温度时，例如，在 200 到 1100℃ 时，将温度维持在煅烧温度，并保持在氧化环境如空气下。在一个实施方案中，当 BN 温度达到 850℃ 时，向包含 BN 的装置（塔板、熔炉、舱）吹扫空气而不是如通常的烧结法那样吹扫 N₂。

[0053] 另一“干”法的实施方案是混合，其中使用混合器等使耐火金属氧化物或氢氧化物偶联剂直接与要处理的 BN 混合。除此以外，其它干法包括翻转、造粒（亦称穿孔盘涂覆）。在干法混合之后，可以在足够的温度下将涂覆的 BN 煅烧足够时间，以便在 BN 表面上进一步

增加反应性部位。

[0054] 在增加反应性部位的“湿”法的一种实施方案中,涂覆化合物(即偶联剂)选自耐火金属氧化物、金属氢氧化物或其混合物,例如硫酸铝、丙醇铝、硅酸铝、铝酸钠或醋酸铝等,BN粉末和任选材料在溶剂中处理,并且随后除去溶剂。在增加反应性部位的湿法的又一个实施方案中,涂覆化合物选自脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯(sorbitanmonoleate)、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯和聚氧乙烯脱水山梨糖醇三硬脂酸酯及其混合物。

[0055] 其它湿法包括喷涂和洗涤。溶剂可以是有机溶剂和水。有机溶剂的实例包括芳烃溶剂如甲苯、二甲苯等;烃溶剂如己烷、辛烷等;酯如乙酸乙酯、乙酸丁酯等;和醚如乙醚等。在一个实施方案中,以基于100重量份偶联剂计为30-3000重量份的用量使用溶剂。

[0056] 在增加反应性部位的“湿法”的一个实施方案中,用二氧化硅作为增加反应性部位的第一涂层。首先,使水介质(例如水)和氮化硼与至少一种含硅酸盐(silicate)的溶液接触,其中硅酸盐基本上不含金属离子。在足够温度下接触足够时间,以便形成二氧化硅涂覆的氮化硼组合物。含氮化硼的水介质可以是含水浆料的形式,在一个实施方案中,包含1%到约20重量%的BN。水介质和BN可以单独添加到含硅酸盐的溶液或与含硅酸盐的溶液接触。除BN之外,在含水浆料中可以存在任选组分如分散剂、表面反应性剂、稳定剂和缓冲剂。各种任选组分可以以常规量存在,并且表面反应性剂可以有助于使BN在水介质中更容易分散,以便在BN上获得二氧化硅的均匀涂层。

[0057] 在一个实施方案中,水介质/浆料的温度可以是允许二氧化硅形成并涂覆到BN上的任何温度,例如在一个实施方案中,为至少70°C。在第二实施方案中,介质或浆料具有约4到约10的pH,并且更优选约4到约7。可以如本领域普通技术人员已知的那样用碱或酸将水介质或浆料的pH调节到任何所需的pH。优选地,用不含金属组分的酸或碱如基于氨的化合物控制pH。基本上不含金属离子的硅酸盐通常具有小于约750ppm的金属离子,并且在一个实施方案中,存在可忽略不计的金属离子或不存在金属离子。在一个实施方案中,硅酸盐是也可以包括离子含硅物质如 HSiO_3^- 和 SiO_3^{2-} 的硅酸。还可以存在其它形式的含硅物质,例如单硅酸。

[0058] 在用水作为溶剂的增加反应性部位的湿法的另一个实施方案中,用环[二新戊基(二烯丙基)]焦磷酸盐,二新戊基(二烯丙基)锆酸盐和表面反应性剂如十二烷基苯磺酸钠、乙氧基化壬基苯酚或十六烷基三甲基氯化铵的混合物处理BN颗粒。

[0059] 在一个实施方案中,在干或湿涂覆方法之后,在200到1100°C之间的温度下任选煅烧BN颗粒,以便在表面官能化之前在BN表面上进一步增加反应性部位的数量。在一个实施方案中,用有机金属化合物处理/涂覆BN颗粒之后,将涂覆材料加热到足够温度,即该温度高到足以使有机金属化合物分解,形成相应的金属氧化物,例如,氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化硼、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆、氧化钽、氧化铯、氧化钇、氧化镁、氧化钪和其混合物。

[0060] 在通过干或湿法氧化BN表面或在BN颗粒的表面上引入反应性部位以增加BN颗粒上的反应性部位的数量之后,用涂覆化合物使BN颗粒表面官能化。

[0061] 在一个实施方案中,通过在溶剂中处理涂覆化合物和具有增加反应性部位的BN

颗粒的混合物,并且随后除去溶剂,进行表面官能化。溶剂可以是有机溶剂和水。其它表面官能化方法包括喷涂和洗涤。有机溶剂的实例包括芳烃溶剂如甲苯、二甲苯等;烃溶剂如己烷、辛烷等;酯如乙酸乙酯、乙酸丁酯等;和醚如乙醚等。在一个实施方案中,以基于 100 重量份偶联剂计为 30-3000 重量份的用量使用溶剂。

[0062] 在一个实施方案中,通过在 4:3 的甲氧基丙醇:DI 水溶液中在足够温度将涂覆化合物和 BN 颗粒回流足够时间,以便使反应性部位和涂覆化合物之间发生反应,进行表面官能化。在第二实施方案中,在回流水和甲氧基异丙醇 (MeOIPA) 混合物中用有机试剂进行表面官能化。

[0063] 在一个实施方案中,涂覆化合物粘附到 BN 颗粒的至少约 10% 的表面上。在第二实施方案中,回流足够时间,以便 BN 颗粒的至少 15% 的表面被表面官能化。在第三个实施方案中, BN 颗粒的至少 30% 的表面被表面官能化。通过使用 TGA,可以近似确定实际涂覆该表面的有机试剂的用量。

[0064] 包含表面官能化的 BN 的化合物:表面官能化的 BN 可以以粉末形式使用,或以含水或 IPA、甲醇、乙醇等的非水介质中混有约 60 到 80 重量%固体 BN 的糊的形式使用。

[0065] 在聚合化合物中,以粉末或糊形式的表面官能化的 BN 以相对于化合物总重量 30 到 80 重量%的 BN 使用,与聚合物基质组分如聚酯、可熔化处理的聚合物、酚、硅氧烷聚合物(例如,硅酮橡胶)、丙烯酸、蜡、热塑性聚合物、低分子量流体或环氧模塑化合物一起使用,使导热率为约 1W/mK 到约 25W/mK。在一个实施方案中,以高达 90% 的含量使用表面官能化的 BN 作为填料,用于提高导热率达 37.5W/mK 或更高。

[0066] 在一个实施方案中,聚合物基质包括弹性材料。这样的弹性材料包括但不限于:1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、异丁烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、丙烯腈、乙烯和丙烯的均聚或共聚物。实例包括丁苯橡胶 (SBR)、天然橡胶和其衍生物如氯化橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、油增塑衍生物;共轭二烯如聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯等的聚合物和共聚物,以及这种共轭二烯与能与其共聚的含烯键基的单体的共聚物,所述单体如苯乙烯、甲基苯乙烯、氯代苯乙烯、丙烯腈、2-乙烯基-吡啶、5-甲基-2-乙烯基吡啶、5-乙基-2-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、烷基取代的丙烯酸酯、烯基酮、甲基异丙烯基酮、甲基烯基醚、 α -亚甲基羧酸和其酯及其酰胺,如丙烯酸和二烷基丙烯酸酰胺;乙烯和其它高级 α -烯烃,如丙烯、丁烯-1 和戊烯-1 的共聚物;由 1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、异丁烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、丙烯腈、乙烯、丙烯等制备的聚合物(例如均聚物、共聚物和三聚物);硫化组合物 (VR)、热塑性硫化橡胶 (TPV)、热塑性弹性材料 (TPE) 和热塑性聚烯烃 (TPO)。也可以使用上述任何一种的混合物。弹性体组合物可以包括一种或多种固化剂如硫、硫供体、活化剂、加速剂、过氧化物和用于实现弹性材料组合物的硫化的其它体系。

[0067] 在轮胎应用中,所生成的包含 BN 组合物的弹性体化合物可以任选包含一种或多种偶联剂如胎面化合物 (tread compound)、胎下化合物 (under-tread compound)、侧壁化合物、线皮化合物 (wire skim compound)、内衬化合物、胎边 (bead)、胎顶 (apex)、在车辆轮胎部件中使用的任何化合物、工业橡胶制品、密封、定时带、输电带和其它橡胶制品。

[0068] 在一个实施方案中,热塑性聚合物基质包括液晶聚合物;聚酯如聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸乙二酯;聚对苯二甲酸丁二酯;聚酰胺;聚邻苯二酰胺;聚酰亚胺;聚苯硫;聚碳酸酯;聚醚醚酮;聚芳醚酮;聚芳基硫;聚苯醚;和其混合物中的至少一种。

[0069] 可以通过现有技术中已知的方法制备包含表面官能化的 BN 的聚合化合物,例如在设备如研磨机、Banbury、Brabender、单或双螺杆挤压机、连续混合机、捏和机等中进行熔化—混合。

[0070] 使用表面官能化的 BN 的应用和制品:在一个实施方案中,相对于负载有未处理 BN 的相同复合物,本发明表面官能化的 BN 允许 BN 载荷浓度上升而几乎不提高复合物的粘度,从而提供提高的导热率和较低的粘度或仅仅降低填充聚合物复合物的粘度,以提高其加工性能。在一个实施方案中,当混入聚合物复合物时,相对于包含等量但没有用锆酸盐偶联剂处理的氮化硼粉末的聚合组合物的粘度,表面处理的 BN 组合物使聚合复合物的粘度降低至少 20%。在另一个实施方案中,粘度降低至少 50%,尤其是当加入大于 20 重量% (基于具有 BN 填料的聚合物组合物的总重量) 的表面处理的 BN 时。

[0071] 包括本发明用锆酸盐偶联剂官能化的 BN 粉末的聚合物复合物可以用于许多应用,如用于微处理器组装的制品、片材、膜、零件、汽车零件和部件、轮胎、轴承座、热交换器应用如微处理器和集成电路片的散热器、塑料球栅阵列组件、嵌块 (quad) 平坦组件和其它普通表面安装的集成电路组件等。尤其是需要高导热率的应用,该导热率接近纯氧化铝的导热率 (约 $25\text{W/m}^{\circ}\text{K}$)。

[0072] 实施例:在本文中提供实施例,用于说明本发明,但是并不旨在限制本发明的范围。

[0073] 在实施例中, BN 粉末购自 General Electric Company, 位于 Cleveland, OH 的 Quartz business, 如 PTX60 (平均粒度为 60 微米的六方片状 BN 的球形聚结体); PT120 (平均粒度为 12 微米的六方片状 BN); 和 PT110 (平均粒度为 45 微米的六方片状 BN)。起始 BN 粉末具有小于 0.4% 的氧含量, 表明 BN 表面上具有可用的反应性部位。

[0074] 实施例 1:在这个实施例中,在一步法中用蜡型物质、脱水山梨糖醇 (Liposorb-S) 使 BN 颗粒表面官能化,以便增加在 BN 表面上反应性部位的数量。通过在 V- 搅拌器中使 BN 粉末 (PTX60 或 PTX25) 与 3 重量% 的脱水山梨糖醇混合 15 分钟施加涂层 (形成 PTX60S 或 PTX25S)。在 V- 混合过程中,由于混合的剪切力导致球破裂且平均尺寸减小, PTX60 的 D50 从 60 微米减小到 45 微米。随着涂覆,碳和氧含量以及振实密度明显提高。

[0075] 图 2 解释涂覆 BN 颗粒相对于未涂覆 BN 颗粒的粘度变化,具有涂覆层帮助降低粘度。表 1 和 2 显示从涂覆 BN 粉末 (具有增加反应性部位) 相对于未涂覆的 BN 粉末获得的数值。

[0076] 表 1

[0077]

	PTX60S	PTX25S
氧 (%)	1.392	1.42
碳 (%)	1.881	1.87
SA (m^2/g)	—	—
Sol. 硼酸盐	0.05	0.06
D10 (微米)	11.64	9.50
D50 (微米)	43.91	22.92
D90 (微米)	77.47	41.98
振实密度 (g/cc)	0.54	0.41
在 40 体积% BN 时的导热率 (W/mK)	12.23	12.16

[0078] 表 2

[0079]

颗粒	平均粒度 (μm)	D10/D90 (μm)	振实密度 (g/cc)	表面积 (m^2/g)	表面涂 层
PTX60	55-65	20/90	0.4	5.5	无
PTX25	25-30	10/40	0.3	7	无
PTX60S	55-65	20/90	0.4	5.5	S-涂层
PTX25S	25-30	10/40	0.3	7	S-涂层

[0080] **实施例 2**:在这个实施例中,BN 反应表面水平通过煅烧的氧化路线增加。将 PTX60 球形 BN 放置在陶瓷坩埚中,并且随后放置在 Lindberg/blue 烘箱 (型号 #BF51828C-1) 中。该烘箱设置成在 2h 内从 25℃ 匀速上升到 850℃,然后在 850℃ 停留 8.5h,并且最后在 2.5h 内匀速下降至 25℃。所形成的粉末看起来无变化,但当测试时,显示表面氧含量从 <0.5% 增加到几乎 3%。样品与各种有机试剂一起用于后续的表面官能化步骤,并且标为“Sph BN-OH”。

[0081] **实施例 3**:在这个实施例中,BN 反应表面水平通过利用无机化合物作为涂层而增加。使用 V- 搅拌器将球形 BN(PTX60) 与 **Ken-React®KZ TPP®** 锆酸盐混合约 15 到 60 分钟,形成锆酸盐涂覆的 BN(PTX60Z);与 **Ken-React®KR-41B** 钛酸盐混合,形成钛酸盐涂覆的 BN(PTX60Ti)。将球形 BN 与醋酸铝湿混合,并随后干燥形成氧化铝涂覆的 BN(Sph BN-AlOx)。随后将样品用于如下所述的表面官能化步骤。

[0082] 图 1A 和 1B 是显示 n-AlOx 涂覆的 sph BN 的 SEM 图,n-AlOx 颗粒仅仅在 BN 片晶的边缘,覆盖小于 10% 的表面。

[0083] **实施例 4**:在 120℃ 下,在 4:3 的甲氧基丙醇 :DI 水溶液中,用不同的试剂,以下表 3 所示的指定时间,使来自于实施例 2 和 3 的 BN 样品表面官能化。

[0084] 表 3

[0085]

项目 #	sphBN 类型	试剂	sphBN 产品名称	反应时间
1	sphBN-A10x	(MeO)3SiPh	sphBN-A10x-SiPh	48h
2	sphBN-A10x	十一烷氧基苯甲酸	sphBN-A10x-十一烷基	14h
3	sphBN-A10x	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	sphBN-A10x-glymo	18h
4	sphBN-OH	(MeO)3SiPh	sphBN-OH-SiPh	21.5h
5	sphBN-OH	十一烷氧基苯甲酸	sphBN-OH-十一烷基	5d
6	sphBN-OH	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	sphBN-OH-glymo	5d
7	sphBN-OH	(MeO)3SiPh	sphBN-OH-SiPh	5d
8	sphBN-A10x	(MeO)3SiPh	sphBN-A10x-SiPh	5d
9	sphBN-A10x	十一烷氧基苯甲酸	sphBN-A10x-十一烷基	5d
10	sphBN	(MeO)3SiPh	sphBN-SiPh	6d
11	sphBN	十一烷氧基苯甲酸	sphBN-十一烷基	6d
12	sphBN	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	sphBN-glymo	6d
13	sphBN-OH	ultrasil-CA1	sphBN-OH-ultrasil1	18h
14	sphBN-OH	ultrasil-CA2	sphBN-OH-ultrasil2	23h
15	sphBN-OH	十一烷氧基苯甲酸	sphBN-OH-十一烷基	68h
16	sphBN-OH	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	sphBN-OH-glymo	18h
17	sphBN-A10x	ultrasil-CA1	sphBN-A10x-ultrasil1	18h
18	sphBN-A10x	ultrasil-CA2	sphBN-A10x-ultrasil2	20h
19	PTX60	高温 (800°C) 焙烧	sphBN-OH	8h
20	sphBN-A10x	(3,3,3-三氟丙基)三甲	sphBN-A10x-三氟	7d

[0086]

		氧基硅烷		
21	sphBN-A10x	N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	sphBN-A10x-SiNH ₂	7d
22	sphBN-OH	(3,3,3-三氟丙基)三甲氧基硅烷	sphBN-OH-三氟	6d
23	sphBN-OH	(氨基丙基甲基硅氧烷)-(二甲基硅氧烷)共聚物	sphBN-OH-aminopoly	6d
24	sphBN-OH	N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	sphBN-OH-SiNH ₂	6d

[0087] **实施例 5- 粘度测量**: 在室温下, 以 35 重量% 的负载, 将实施例 4 的表面官能化的 BN 粉末样品与聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 或环己基环氧 (UVR6105) 中的任何一种混合。在约 3500rpm 下, 使用 FlackTek 快速混合机混合约 20 秒。使用 Rheometric Scientific (型号 RDA3) 测量填充润滑脂的粘度, 结果如下表 4 所示。

[0088]

项目 #	sphBN 产品	反应时间	RT 粘度 (在 PDMS 中 35 重量%)	RT 粘度 (UVR6105)
1	sphBN-A10x-SiPh	48h	4595.85	
2	sphBN-A10x- 十一烷基	14h	8605.47	
3	sphBN-A10x-glymo	18h	7100.3	
4	sphBN-OH-SiPh	21.5h	21465	
5	sphBN-OH- 十一烷基	5d	21148.5	79042.8
6	sphBN-OH-glymo	5d	40646.9	1.53E+05
7	sphBN-OH-SiPh	5d	21169.6	2.65E+05
8	sphBN-A10x-SiPh	5d	314921	15001.2
9	sphBN-A10x- 十一烷基	5d	4343.91	13893.3
10	sphBN-SiPh	6d	5991.83	
11	sphBN- 十一烷基	6d	12922.1	
12	sphBN-glymo	6d	29611.5	
13	sphBN-OH-ultrasil1	18h	28376.6	1.24E+05

[0089]

14	sphBN-OH-ultrasil2	23h	22275.5	33021.9
15	sphBN-OH- 十一烷基	68h	32149.3	43358.8
16	sphBN-OH-glymo	18h	23079.3	23359.5
17	sphBN-A10x-ultrasil1	18h	14211.1	11514.6
18	sphBN-A10x-ultrasil2	20h	12798.8	11876.1
19	sphBN-OH	8h	12346.3	

[0090] **实施例 5- 粘度测量**: 用 1000cP 的硅液体配制实施例 1 的球形 BN 填料 PTX60 和 PTX60S, 以便形成不同填充剂负载量的热润滑脂。如图 2 所示, 具有表面改性的 PTX60S 的配方比类似负载量的未改性 PTX60 显示较低的粘度。

[0091] **实施例 6**: 表 5-8 给出 10 种不同润滑脂配方的热性能特征以及粘结缝厚度或 BLT (在 0.20Mpa 的压力下测量), 这些配方以不同负载量使用实施例 1 的球形 BN 填料。通过 Microflash™ 仪器提供的软件宏确定原位热阻。为了测量主体导热率, 从该实施例制备 2” 的圆盘, 并在 Holometrix TCA300 仪器上测量主体导热率。或者, 还可以使用 Netzsch' s Microflash300 获得主体导热率。通过将粘合缝厚度除以原位导热率确定原位热阻。

[0092] 表 5

[0093]

配方	填料	负载 (重量%)	BLT (微米)	导热率 (W/mK)	热阻 (mm ² K/W)
A-1	PTX60	10.0	22.8	1.64	13.83
A-2	PTX60	15.0	29.0	2.44	11.88
A-3	PTX60	20.0	32.4	3.74	8.67
A-4	PTX60	25.0	31.4	3.99	7.87
A-5	PTX60	30.0	50.2	5.26	9.78
A-6	PTX60	35.0	52.6	5.39	9.82
A-7	PTX60	45.0	56.4	5.12	11.17
A-8	PTX60	50.0	52.0	3.66	14.35
A-9	PTX60	54.2	49.2	3.60	13.78
A-10	PTX60	57.2	116.2	4.69	25.20

[0094] 表 6

[0095]

配方	填料	负载 (重量%)	BLT (微米)	导热率 (W/mK)	热阻 (mm ² K/W)
C-1	PTX60S	10.0	19.8	2.07	9.58
C-2	PTX60S	15.0	27.0	2.93	9.55
C-3	PTX60S	20.0	31.6	3.05	10.50
C-4	PTX60S	25.0	52.6	4.27	12.38
C-5	PTX60S	30.0	51.0	3.98	12.94
C-6	PTX60S	35.0	56.2	3.97	14.17
C-7	PTX60S	40.0	65.6	4.56	14.38
C-8	PTX60S	45.0	73.4	4.40	16.65
C-9	PTX60S	50.0	152.0	6.19	24.62
C-10	PTX60S	54.2	451.6	8.32	54.07

[0096] 表 7

[0097]

配方	填料	负载 (重量%)	BLT (微米)	导热率 (W/mK)	热阻 (mm ² K/W)
B-1	PTX25	10.0	3.6	0.35	9.92
B-2	PTX25	15.0	17.2	2.43	7.21
B-3	PTX25	20.0	9.0	1.28	7.06
B-4	PTX25	25.0	14.0	2.33	5.98
B-5	PTX25	30.0	27.0	4.34	6.27
B-6	PTX25	35.0	26.2	3.65	7.26
B-7	PTX25	40.0	35.4	4.31	8.21
B-8	PTX25	45.0	32.4	3.62	8.96
B-9	PTX25	50.0	33.8	3.63	9.31
B-10	PTX25	52.0	60.0	4.62	13.13

[0098] 表 8

[0099]

配方	填料	负载 (重量%)	BLT (微米)	导热率 (W/mK)	热阻 (mm ² K/W)
D-1	PTX25S	10.0	9.2	0.64	14.12
D-2	PTX25S	15.0	14.2	1.22	11.74
D-3	PTX25S	20.0	18.4	1.77	10.39
D-4	PTX25S	25.0	25.2	2.66	9.52
D-5	PTX25S	30.0	28.3	2.71	10.47
D-6	PTX25S	35.0	32.2	2.85	11.39
D-7	PTX25S	40.0	32.2	2.66	12.10
D-8	PTX25S	45.0	34.4	2.65	12.99
D-9	PTX25S	50.0	41.8	2.73	15.27
D-10	PTX25S	54.2	145.2	3.69	39.82

[0100] 图 3A 和 3B 比较未涂覆的 PTX60 填充润滑脂和本发明的表面官能化 PTX60S 填充润滑脂的原位热阻和导热率相对于填料负载量。图 4A 和 4B 比较具有更小颗粒尺寸的未涂覆 BN 与涂覆 BN 的原位热阻和原位导热率。在这些图中,当以负载量为 30-40 重量%进行填充时,PTX60、PTX25 和 PTX25S 显示具有最低的热阻和最高的导热率。在球形 BN 填料的负载量大于 45 重量%时,原位导热率趋于降低,而原位热阻趋于增加。这是由于 BLT 的提高以及界面热阻的提高,其中,高度填充配方的高粘度不提供低粘度的、更容易流动的润滑脂那样的与界面的紧密接触。

[0101] 图 5 表示具有 35 重量%的实施例 1 的不同球形 BN 填料的润滑脂配方的原位导热率和热阻、BLT 及粘度。PTX25 和 PTX25S 配方显示比 PTX60 和 PTX60S 配方低的 BLT。S-涂覆的 PTX60S 填料显示比未涂覆的 PTX60 填料更低 (3700kP 对 7400kP) 的粘度。S-涂覆的填料显示比未涂覆的球形 BN 填料稍低的热性能。然而,球形 BN 填料上的有机硅树脂和/或表面涂层的较小优化可以降低粘度而不对热性能产生负面影响。

[0102] 实施例 6:表 7 和 8 总结了不同润滑脂配方的热性能特征、热阻和粘结缝厚度或 BLT (在 0.20Mpa 压力下测量),这些配方以不同负载量使用实施例 1 的球形 BN 填料。

[0103]

样品 #	项目 #	sphBN 类型	重量% BN	BLT (密耳)	TC (W/mK)	TR (mm ² K/W)
PTX60Z-1.4	31a	sphBN	30	1.44	3.45	10.71
	31b		35	1.77	4.30	10.54
	31c		40	1.94	4.79	10.42
	31d		45	232	5.35	11.21
	31e		50	378	6.26	15.41
PTX60Z-2.5	32a	sphBN	30	1.34	3.56	9.70
	32b		35	1.57	4.35	9.32
	32c		40	1.82	4.57	10.43
	32d		45	2.04	4.52	11.79
	32e		50	2.39	5.17	11.79
PTX60Z-4	33a	sphBN	30	1.57	3.93	10.25
	33b		40	1.91	4.96	9.76
	33c		45	2.14	5.51	9.88
	33d		50	2.58	4.99	13.24
PTX60Z-7	34a	sphBN	30	1.53	3.92	9.94
	34b		40	1.96	5.09	9.82
	34c		45	225	5.28	10.85
	34d		50	2.74	6.07	11.53
PTX60Ti-1.5	35a	sphBN	30	1.43	3.11	11.68
	35b		35	1.64	4.02	1038
	35c		40	1.89	4.54	10.61
	35d		45	1.77	4.54	9.91
	35e		50	2.47	4.73	13.46
PTX60 (A-8)	40a	sphBN	30	1.32	3.99	8.46
	40b		35	1.53	3.29	12.15
	40c		40	1.67	4.18	10.60
	40d		45	1.88	5.66	8.52

[0104]

	40e		50	2.37	5.50	11.09
--	-----	--	----	------	------	-------

[0105] 表 7

[0106]

样品 #	SpBN 产品	重量% BN	平均 BLT	平均 TC	平均 TR
C1069-72-2	sphBN-glymo	35	0.44	1.33	8.42
C1069-71-1	sphBN-SiPh	35	1.50	3.34	11.57
C1069-72-1	sphBN-十一烷基	35	1.20	2.89	10.68
C1069-70-2	sphBN-A10x-SiPh	35	2.11	4.90	11.08
C1069-70-3	sphBN-A10x-十一烷基	35	2.30	5.00	11.87
C1069-70-1	sphBN-OH-SiPh	35	0.73	1.95	9.58
GEQSD14	sphBN-A10x-1.6	35	3.11	5.97	13.33
GEQSD3	sphBN-A10x-3.5	35	3.67	6.79	13.82
GEQSD15	sphBN-A10x-8.2	35	3.21	6.53	12.64

[0107] 本说明书利用实施例公开本发明,包括最佳方式,并且也使任何本领域普通技术人员能制造并且利用本发明。本发明可以取得专利的范围由权利要求书确定,并且可以包括本领域普通技术人员想到的其它实施例。如果这些其它实施例具有与权利要求书的文字措词相同的结构成分,或如果它们包括具有与权利要求书的文字措词无实质差异的等价结构成分,则这种其它实施例确定为落在权利要求书的范围内。

[0108] 在本文中引用的文献明确引入本文供参考。

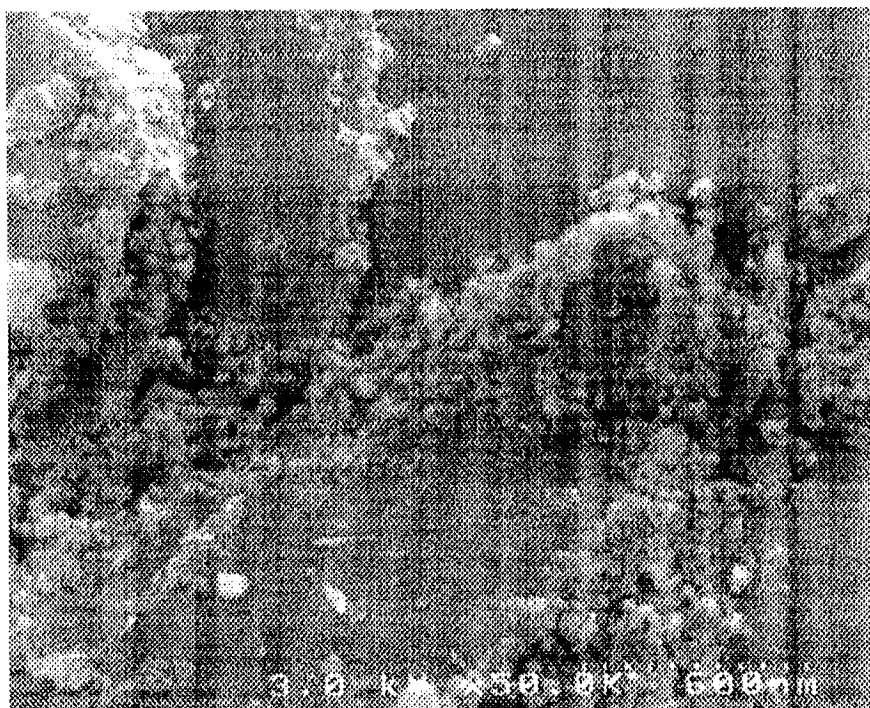


图 1A

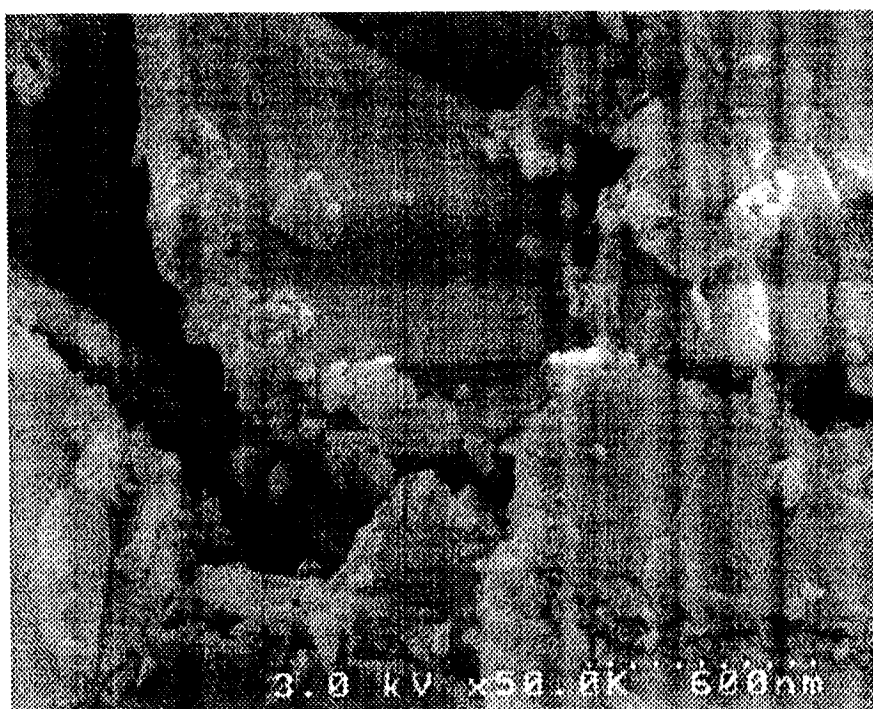


图 1B

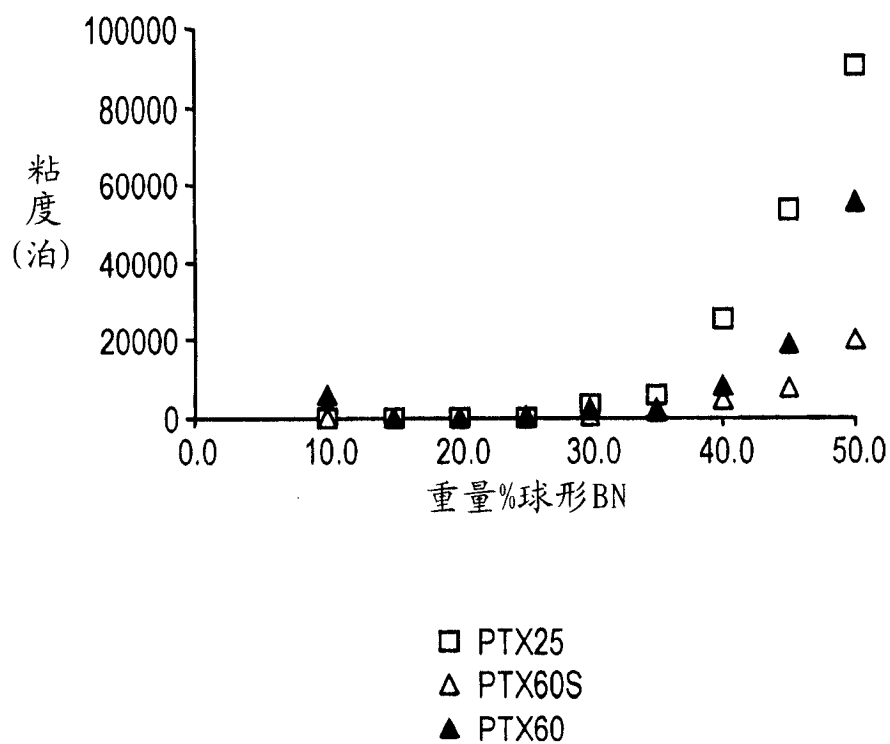


图 2

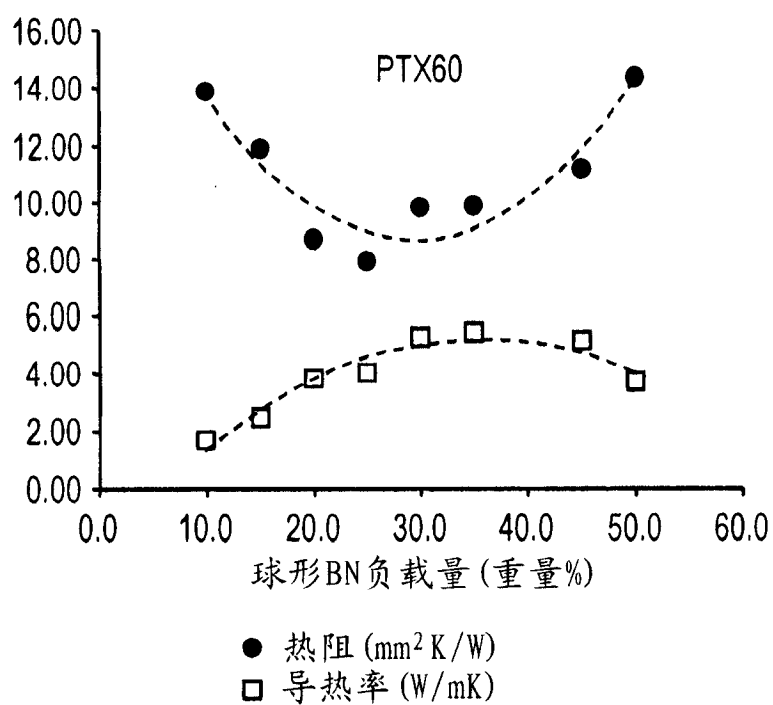


图 3A

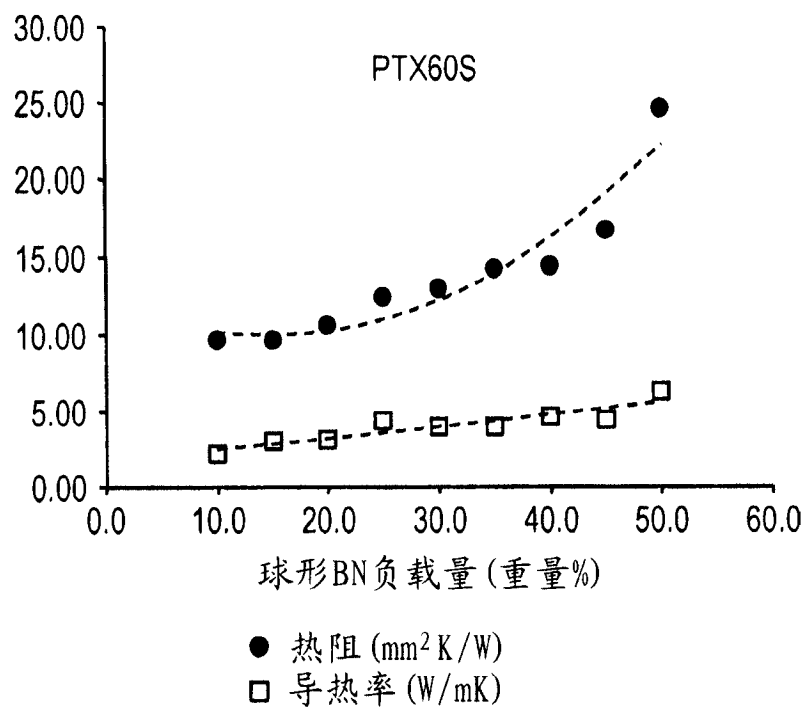


图 3B

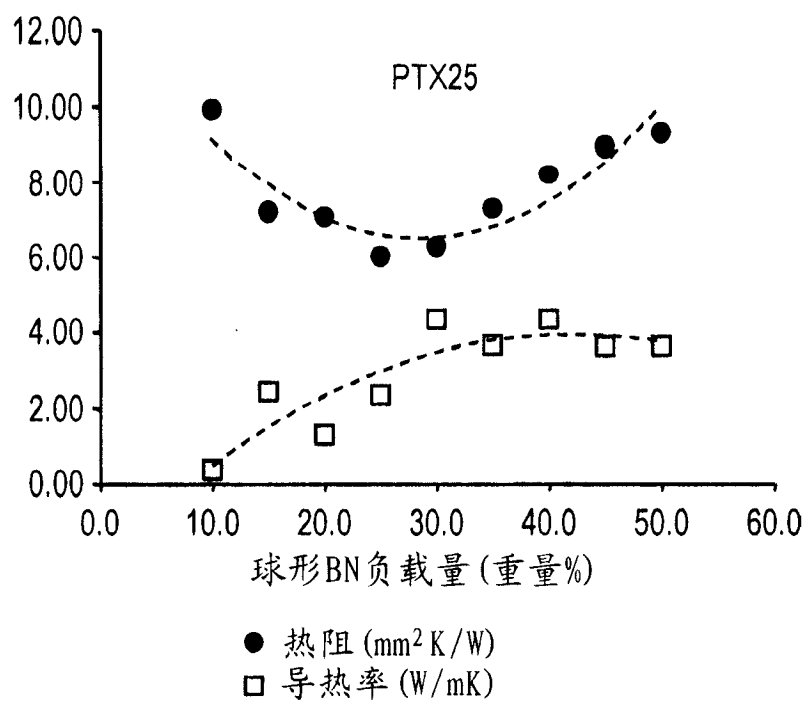


图 4A

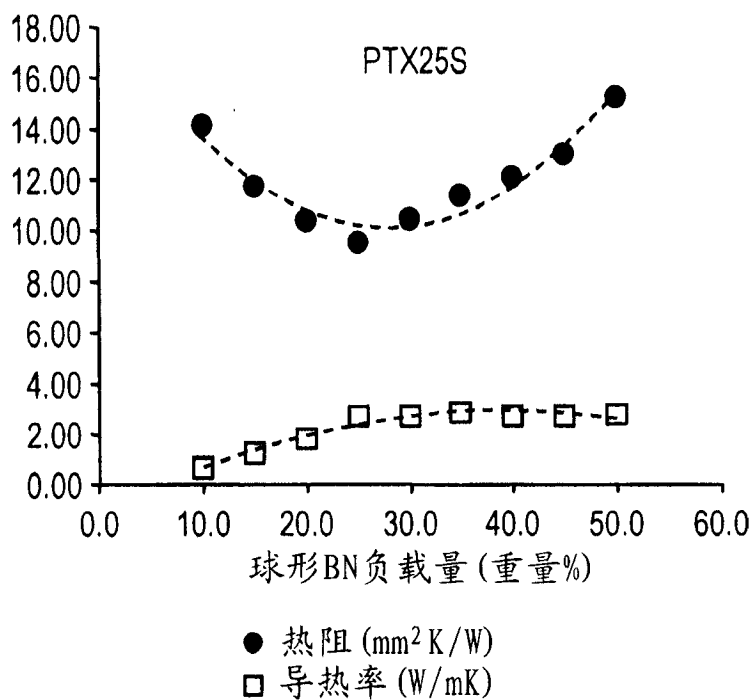


图 4B

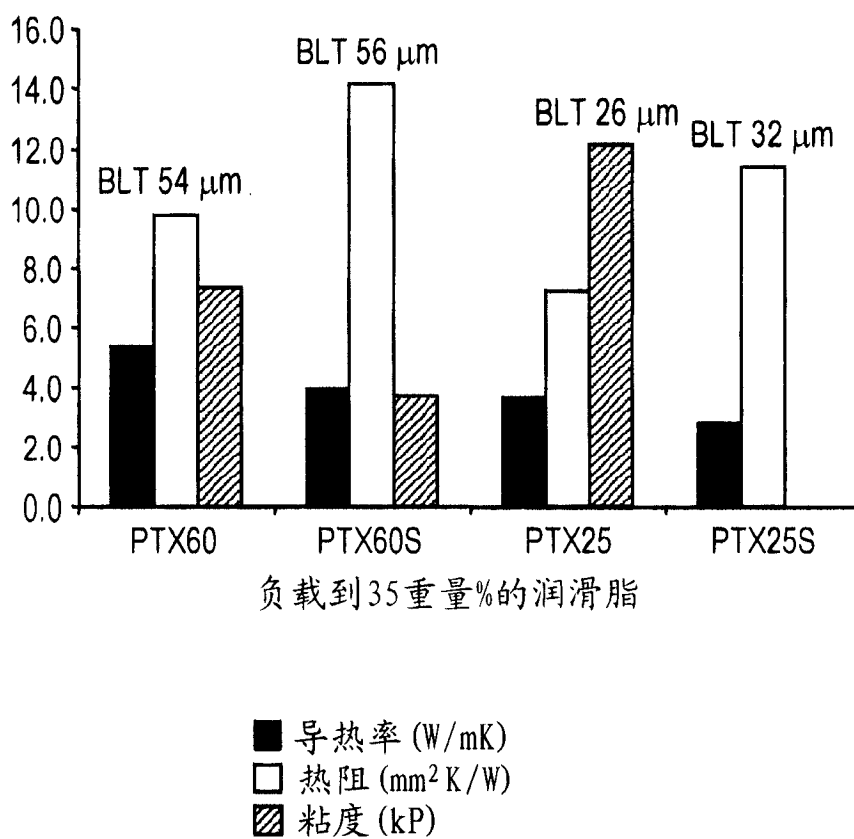


图 5