



(51) МПК
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08K 3/36 (2006.01); C08K 3/34 (2006.01); C08K 3/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015129581, 18.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2013

Дата регистрации:
26.07.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.12.2012 ЕР 12197839.9;
02.09.2013 ЕР 13182652.1

(43) Дата публикации заявки: 24.01.2017 Бюл № 3

(45) Опубликовано: 26.07.2018 Бюл № 21

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 20.07.2015

(86) Заявка PCT:
EP 2013/077066 (18.12.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/095984 (26.06.2014)

Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

КРУБЕР Дирк (DE),
КЛАВА Михаель (DE),
ХИЛЬГЕРС Торстен (DE),
СЦИЛЛУВЕЙТ Роберт (DE)

(73) Патентообладатель(и):
КВАРИВЕРКЕ ГМБХ (ДЕ)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 1209189 A1, 29.05.2002. RU 2427546 C2, 27.08.2011. BY 13865 C1, 30.12.2010. RU 2427546 C2, 27.08.2011.

R U 2 6 6 2 5 3 3 C 2

R U 2 6 6 2 5 3 3 C N

(54) ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЙ ПЛАСТИК

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к материалу теплопроводящего пластика. Описана теплопроводящая композиция, содержащая материал пластика и от 40 до 80 мас.% добавки, выбранной из незосиликатов, металлического кремния и их смесей, причем размер (d50) зерен

добавки находится в диапазоне от 2,5 до 50 мкм. Также описаны способ получения композиции и применение добавки. Технический результат: предложен материал, демонстрирующий хорошую удельную теплопроводность. 3 н. и 13 з.п. ф-лы, 8 табл.

RUSSIAN FEDERATION



(19) RU (11)

2 662 533⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C08K 3/36 (2006.01); *C08K 3/34* (2006.01); *C08K 3/00* (2006.01)

(21)(22) Application: 2015129581, 18.12.2013

(24) Effective date for property rights:
18.12.2013

Registration date:
26.07.2018

Priority:

(30) Convention priority:
18.12.2012 EP 12197839.9;
02.09.2013 EP 13182652.1

(43) Application published: 24.01.2017 Bull. № 3

(45) Date of publication: 26.07.2018 Bull. № 21

(85) Commencement of national phase: 20.07.2015

(86) PCT application:
EP 2013/077066 (18.12.2013)

(87) PCT publication:
WO 2014/095984 (26.06.2014)

Mail address:
109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Soyuzpatent"

(72) Inventor(s):

KRUBER Dirk (DE),
KLAVA Mikhael (DE),
KHILGERS Torsten (DE),
STSILLUVEJT Robert (DE)

(73) Proprietor(s):

KVARTSVERKE GMBKH (DE)

R
U
C 2
C 3
C 5
C 6
C 2
C 6
C 2
R
U

2
6
6
2
5
3
3
C
2

(54) THERMALLY CONDUCTIVE PLASTIC

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a heat-conducting plastic material. Described is a heat-conducting composition comprising a plastic material and 40 to 80 wt% of an additive selected from nesosilicates, metallic silicon and mixtures thereof,

wherein the grain size (d50) of the additive is in the range of 2.5 to 50 mcm. Method for preparing the composition and use of the additive are also described.

EFFECT: technical result: a material demonstrating good thermal conductivity is proposed.

16 cl, 8 tbl

Настоящее изобретение относится к материалу теплопроводящего пластика.

Материалы пластиков являются широко распространенными материалами для различных областей применения. Материалы пластиков демонстрируют хорошую формуемость, хорошие изоляционные эксплуатационные характеристики и приемлемые прочности.

Материалы пластиков обычно характеризуются низкой удельной теплопроводностью.

Обычные удельные теплопроводности материалов пластиков находятся в диапазоне от приблизительно 0,2 до 0,3 Вт/(м·К).

В принципе известно наполнение материалов пластиков другими материалами для

изменения их свойств. Подходящим для использования в данных целях является множество материалов. Например, для оказания воздействия на удельную теплопроводность используют нитриды бора, которые при использовании для наполнения материала пластика могут увеличивать удельную теплопроводность более чем вдвое. Наполнители, использующиеся для увеличения проводимости, добавляют в относительно больших количествах, так что в дополнение к механическим свойствам, окраске, плотности и тому подобному важную роль играет цена.

Цель настоящего изобретения заключается в предложении наполнителей для достижения желательных свойств у композиции пластика.

Достижения данной цели добиваются при использовании теплопроводящей

композиции, содержащей материал пластика и от 20 до 80% (масс.) добавки, выбранной из незосиликатов, металлического кремния и их смесей.

Таким образом, в соответствии с изобретением материал пластика перемешан с добавкой, выбранной из незосиликатов или металлического кремния или их смесей и содержащейся в количестве в диапазоне от 20 до 80% (масс.) от композиции.

Предпочтительными являются количества в диапазоне от 30 до 80% (масс.). В дополнение к этому, композиция содержит материал пластика, который отвечает за основную часть остальной композиции. Количество материала пластика предпочтительно находится в диапазоне от 15 до 70%. В дополнение к материалу пластика также могут присутствовать и другие вспомогательные вещества, в частности красители, модификаторы ударопрочности и тому подобное.

В одном варианте осуществления изобретения незосиликаты представляют собой алюминосиликаты, в особенности алюмосиликаты. Один в особенности предпочтительный незосиликат представляет собой дистен.

Термин «незосиликаты» (или «островные» силикаты) используется для обозначения силикатов, у которых силикатные анионы состоят из изолированных тетраэдров SiO_4 , то есть тетраэдры SiO_4 не соединяются друг с другом через соединительные звенья Si-O-Si.

Данный тип силикатов включает важные породообразующие минералы, относящиеся к группам граната и оливина, циркон и экономически или петрологически важные алюмосиликаты андалузит, силлиманит, дистен, ставролит и топаз.

Простая структура многоатомного аниона SiO_4 в результате приводит к отсутствию явно выраженной анизотропии свойств незосиликатов. Зачастую они являются кубическими, тетрагональными, тригональными, гексагональными или орторомбическими и, главным образом, образуют изометрические кристаллы. Минералы из данного типа, главным образом, являются твердыми, характеризуются высоким показателем преломления и имеют относительно высокую плотность.

Подходящие для использования материалы пластиков включают эластомеры,

термопластические или термоотверждающиеся полимеры, в частности материалы пластиков, выбираемые из полиамида, полиэтилена, полипропилена, полистирола, поликарбоната, сложного полизифира, полиуретана, эпоксидных смол и их смесей и сополимеров.

⁵ Сополимеры включают варианты, в которых форполимеры или мономеры, обладающие различными базовыми химическими структурами, полимеризуются друг с другом. Они также включают смеси из более чем двух веществ, также называемые терполимерами.

¹⁰ В одном в особенности предпочтительном варианте осуществления используют комбинацию из добавок, например, различные незосиликаты или смесь из незосиликата и металлического кремния, или еще, например, могут быть перемешаны более чем два различных незосиликата, или несколько незосиликатов могут быть перемешаны с металлическим кремнием.

¹⁵ Подходящие размеры зерен для добавок находятся в диапазоне от приблизительно 1 до 50 мкм (d50). «d50» обозначает наличие у 50% (масс.) зерен размера зерен, меньшего, чем данное значение, и у 50% (масс.) - большего, чем данное значение. Такие характеристики размера зерен могут быть установлены при использовании лазерной дифракции. Предпочтительными являются размеры зерен d50, составляющие по меньшей мере 2 мкм или по меньшей мере 5 мкм. Размер зерен d50 предпочтительно является ²⁰ меньшим, чем 40 или меньшим, чем 30 мкм. В некоторых вариантах осуществления размер зерен находится в диапазоне от 2 до 20 мкм, в других - от 10 до 30 мкм или от 10 до 50 мкм.

²⁵ В одном предпочтительном варианте осуществления зерна демонстрируют относительно узкое гранулометрическое распределение, таким образом, что $d90/d50 \leq 3$ или ≤ 2 .

Изобретение также относится к способу получения теплопроводящей композиции, соответствующей изобретению, включающему стадию перемешивания материала пластика и от 20 до 80% (масс.), предпочтительно от 30 до 80% (масс.) по меньшей мере одной добавки, выбранной из незосиликатов, металлического кремния и их смесей.

³⁰ В некоторых вариантах осуществления изобретения доля наполнителей, использующихся в соответствии с изобретением, составляет 40% (масс.) и более, 50% (масс.) и более или 60% (масс.) и более.

³⁵ Изобретение, кроме того, относится к применению добавки, выбранной из незосиликатов, металлического кремния и их смесей, для улучшения удельной теплопроводности материала пластика.

Примеры

1. Использующиеся наполнители

Гранулометрические данные [мкм]	Образец дистена 1	Образец дистена 2	Образец дистена 3	Кремний (Si)	Нитрид бора (BN)
d10	0,8	1,5	3,5	0,9	0,7
d50	5	10	23	2,5	5
d90	16	20	50	8	12

⁴⁰ TREFIL 283-400 AST (Quarzwerke): волластонит, d50 приблизительно 5 мкм.

SILBOND 4000 AST (Quarzwerke): кристобалит, d50 приблизительно 5 мкм.

TREMICA 1155-010 AST (Quarzwerke): мусковит, d50 приблизительно 5 мкм.

Нитрид бора, продукты TREFIL, SILBOND и TREMICA использовали в качестве

сравнительных материалов.

2. Получение наполненных материалов пластиков

В случае термопластических материалов композицию из наполнителя и поликапролактама (PA6) составляли при использовании экструдера (Leistritz, ZSE 27 MAXX). Из составленных композиций получали формованные детали в результате литья под давлением (Demag, Ergotech 100/420-310):

Многоцелевой образец для испытаний (ISO 3167 type A).

Лист 80 мм * 80 мм * 2 мм.

Из листов путем машинной обработки получали образцы для испытаний, требуемые

- 10 для измерения удельной теплопроводности. Для измерения поперечно направлению экструдирования (направление Z) получали диски при $d=12,7$ мм при повороте от центральной позиции листов. Для определения удельной теплопроводности в направлении литья под давлением (направлении X) необходимо было вырезать 6 стержней, каждый из которых имеет длину 12,7 мм и ширину 2 мм, которые после этого 15 сжимали, поворачивали на 90° в специальном держателе образца для измерения. Для термоотверждающихся полимеров наполнители вводили в эпоксидные смолы (Huntsman, Araldite CY 184, Aradur HY 1235, accelerator DY 062) при использовании вакуумного смесителя (PC-Laborsysteme, Labotop). Формовочные композиции формировали в виде листов с размерами 250 мм × 250 мм × 250 мм и подвергали термическому отверждению.
- 20 Из данных деталей выпиливали образцы для испытаний с размерами, составляющими приблизительно 20 мм × 20 мм × 2 мм.

3. Измерения

У образцов для испытаний, полученных таким образом, измеряли механические свойства и удельную теплопроводность.

- 25 Получали следующие далее значения для удельной теплопроводности полимера PA6 (LFA 447 NanoFlash®, Netzsch):

Наполнитель	Уровень содержания наполнителя	Плотность [% (масс.)]	Направление Z		Направление X	
			[г/см ³]	[Вт/м·К]	[Вт/м·К]	[Вт/м·К]
Образец дистена 1	65	1,997		1,2		1,3
	70	2,092		0,9		1,6
	75	2,263		1,3		2,0
Образец дистена 2	65	1,994		1,0		1,3
	70	2,086		1,1		1,5
	75	2,234		1,3		1,8
Образец дистена 3	65	2,004		0,9		1,5
	70	2,139		1,3		1,8
	75	2,525		1,3		2,3
TREFIL 283-400 AST	65	1,837		0,6		1,0
SILBOND 4000 AST	65	1,676		1,1		1,1
TREMICA 1155-010 AST	65	1,800		0,4		1,2
PA6	0	1,140		0,3		0,3

У следующих далее смесей удельную теплопроводность измеряли только для

отдельных уровней содержания наполнителя:

Смеси	Уровень содержания наполнителя	Удельная теплопроводность λ , направление Z [Вт/м·К]
PA6 + дистен 1; 37 %/Si 9 %/BN 1 %	50	0,9
PA6 + Si	50	1,1
PA6 + BN	40	0,9

Как демонстрируют данные, высокие уровни содержания наполнителей и более крупные наполнители (при более высоких значениях d50) дают лучшие удельные теплопроводности, которые являются значительно лучшими в сопоставлении с тем, что имеет место для сравнительных материалов. В сопоставлении с кристобалитом незосиликат, соответствующий изобретению, является явно более мягким (меньшая твердость по Моосу), что в результате приводит к явно уменьшенному износу в использующемся оборудовании, например, аппаратах для интенсивного перемешивания.

Ниже следующее представляют собой механические данные для дистенсодержащих образцов в полимере PA6 (универсальная машина для испытаний на растяжение Zwick/Roell Z 202; маятниковый копер для ударных испытаний Zwick/Roell HIT 25P):

Продукт	Уровень содержания наполнителя [%]	Механические свойства при растяжении		
		Предел прочности при растяжении [МПа]	Относительное удлинение при разрыве [%]	Модуль упругости [МПа]
Образец дистена 1	65	93,7	3,7	10000
	70	94,2	3,3	11300
	75	95,5	2,5	15500
Образец дистена 2	65	96,7	3,8	11000
	70	95,8	3,2	12700
	75	95,8	2,5	15700
Образец дистена 3	65	92,2	3,4	11100
	70	93,7	3	13500
	75	94,7	2,5	16300
PA6	0	85	8,4	3210

Продукт	Уровень содержания наполнителя [%]	Ударные испытания по Шарпи при использовании маятникового копра	
		Ударная прочность [кДж/м ²]	Ударная прочность с надрезом [кДж/м ²]
Образец дистена 1	65	42,16	3,1
	70	37,04	2,76
	75	19,74	2,5
Образец	65	44,36	3,07
дистена 2	70	34,16	2,82
	75	20,97	2,5
	65	37,81	2,93
Образец дистена 3	70	30,69	3,18
	75	24,25	2,85
	0	Отсутствие разрушения	5,5

Продукт	Уровень содержания наполнителя [%]	Ударные испытания по Изоду при использовании маятникового копра	
		Ударная прочность [кДж/м ²]	Ударная прочность с надрезом [кДж/м ²]
Образец дистена 1	65	34,52	3,25
	70	30,43	3,22
	75	20	3,24
Образец дистена 2	65	34,35	3,34
	70	28,7	3,38
	75	19,18	3,26
Образец дистена 3	65	30,62	3,45
	70	24,05	3,72
	75	20,09	3,7
РА6	0	107	2,5

Несмотря на высокие уровни содержания наполнителей материалы, соответствующие изобретению, демонстрируют хорошие механические свойства. Чем более мелким будет наполнитель (при меньшем значении d50), тем лучшими будут механические свойства.

Продукт	Уровень содержания наполнителя [%]	Деформационная теплостойкость (ISO 75 HDT/A (1,8 МПа)), °C
Образец дистена 1	65	142,45
	70	143,73
	75	164,38
Образец дистена 2	65	151,25
	70	157,25
	75	166,86
Образец дистена 3	65	150,49
	70	165,0
	75	172,7
РА6	0	75

Материалы пластиков, наполненные в соответствии с изобретением, демонстрируют превосходные деформационные теплостойкости.

Термоотверждающаяся смесь из 63% (масс.) дистена и 37% (масс.) эпоксидной смолы обладала следующими далее свойствами:

Механические свойства		
Модуль упругости [МПа]	ISO 178	11500
Разрушающее напряжение при растяжении [МПа]	ISO 178	108
Относительное удлинение при разрыве [%]	ISO 178	1,06
Ударная прочность [кДж/м ²] (по Шарпи)	ISO 179/1 eU	7,10
Электрические свойства		
Удельное сопротивление слоя [Ом на квадрат]	DIN IEC 167	> 10 ¹³
Теплофизические свойства		
Удельная теплопроводность [Вт/м·К])*	1,35

)* измеряли при использовании NanoFlash.

В порядке сопоставления ненаполненный термоотверждающийся материал (100% эпоксидной смолы) характеризовался удельной теплопроводностью, составляющей только 0,2 Вт/(м·К).

Материалы рассматривали при использовании сканирующей электронной

микроскопии (Joel JSM 7600F). Фигуры от 1 до 4 демонстрируют микрофотографии для образца полимера РА6 и дистена 3 (60% (масс.)) при различных увеличениях.

Как было установлено, материалы, несмотря на отсутствие достижения какого-либо связывания в материале, тем не менее, демонстрируют хорошие удельные

⁵ теплопроводности.

(57) Формула изобретения

1. Теплопроводящая композиция, содержащая материал пластика и от 40 до 80 мас.% добавки, выбранной из незосиликатов, металлического кремния и их смесей, причем ¹⁰ размер (d50) зерен добавки находится в диапазоне от 2,5 до 50 мкм.

2. Композиция по п. 1, в которой упомянутые незосиликаты представляют собой алюминосиликаты, в частности алюмосиликаты.

3. Композиция по п. 1, в которой упомянутый незосиликат представляет собой дистен.

4. Композиция по п. 2, в которой упомянутый незосиликат представляет собой дистен.

¹⁵ 5. Композиция по любому из пп. 1-4, в которой упомянутый материал пластика представляет собой эластомер, термопластический или термоотверждающийся полимер.

6. Композиция по любому из пп. 1-4, в которой упомянутый материал пластика выбран из полиамида, полиэтилена, полипропилена, полистирола, поликарбоната, сложного полиэфира, полиуретана, эпоксидных смол и их смесей и сополимеров.

²⁰ 7. Композиция по п. 5, в которой упомянутый материал пластика выбран из полиамида, полиэтилена, полипропилена, полистирола, поликарбоната, сложного полиэфира, полиуретана, эпоксидных смол и их смесей и сополимеров.

8. Композиция по любому из пп. 1-4, 7, в которой несколько добавок использовано в комбинации.

²⁵ 9. Композиция по п. 5, в которой несколько добавок использовано в комбинации.

10. Композиция по п. 6, в которой несколько добавок использовано в комбинации.

11. Композиция по любому из пп. 1-4, 7, 9, 10, в которой упомянутые добавки ³⁰ являются силанизированными.

12. Композиция по п. 5, в которой упомянутые добавки являются силанизированными.

³⁵ 13. Композиция по п. 6, в которой упомянутые добавки являются силанизированными.

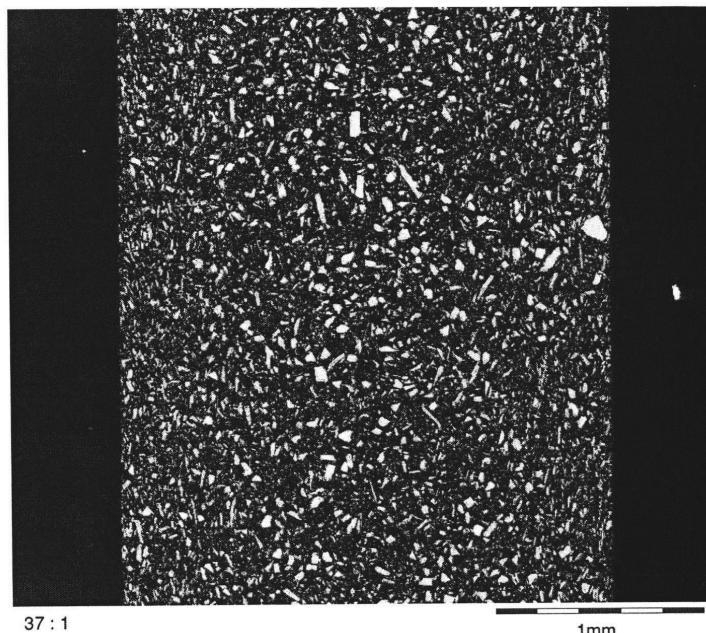
14. Композиция по п. 8, в которой упомянутые добавки являются силанизированными.

15. Способ получения композиции по любому из пп. 1-14, включающий стадию перемешивания материала пластика и от 40 до 80 мас.% по меньшей мере одной добавки, выбранной из незосиликатов, металлического кремния и их смесей, причем размер (d50) зерен добавки находится в диапазоне от 2,5 до 50 мкм.

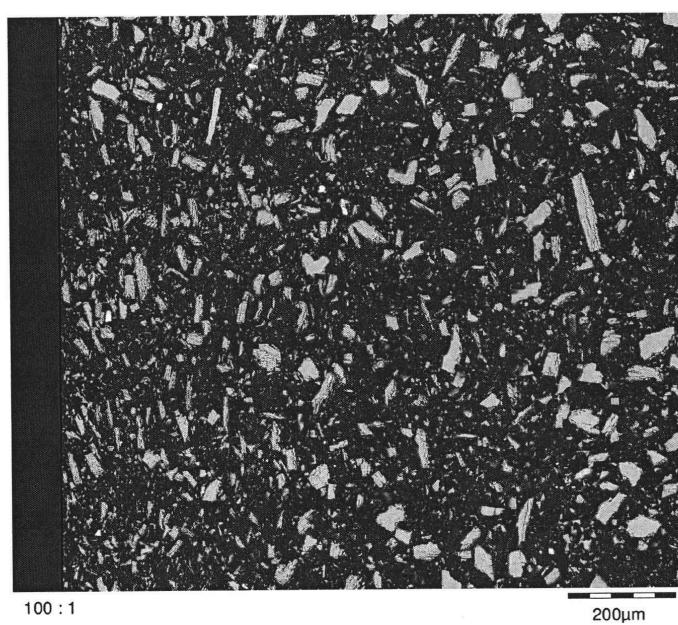
16. Применение добавки, выбранной из незосиликатов, металлического кремния и их смесей, для улучшения удельной теплопроводности материалов пластиков.

1

-1/2-



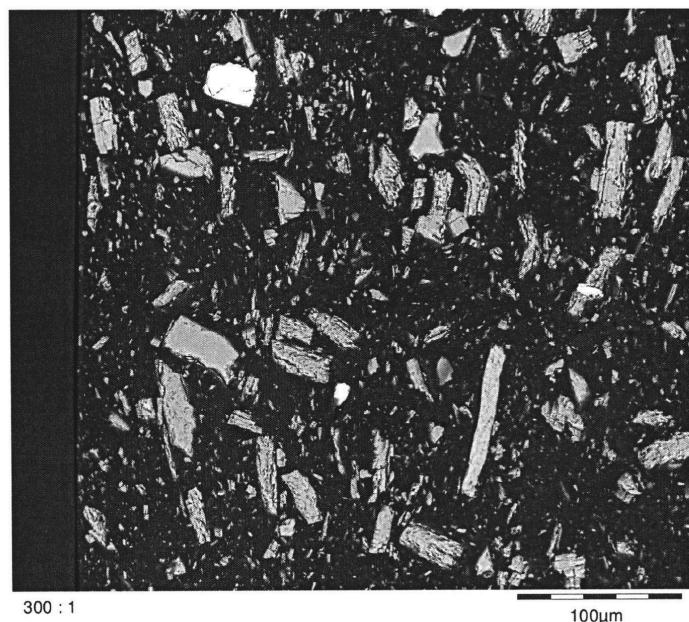
Фиг. 1



Фиг. 2

2

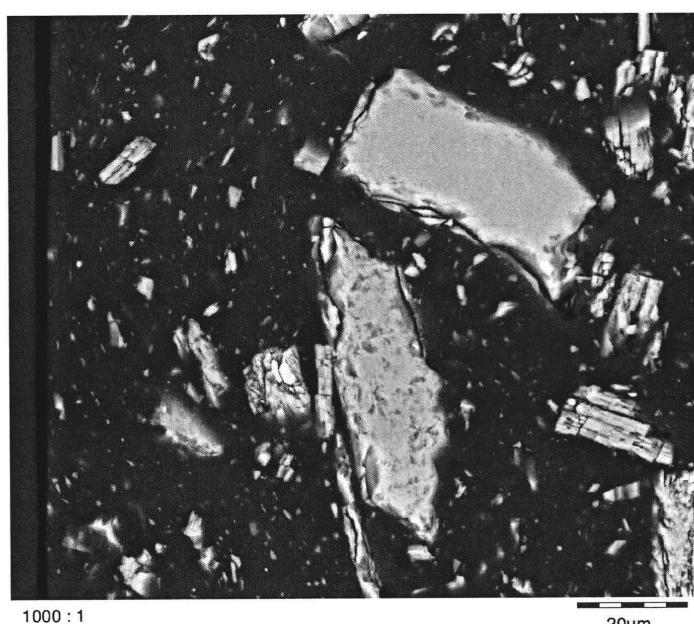
-2/2-



300 : 1

100μm

Фиг. 3



1000 : 1

20μm

Фиг. 4