



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105764969 B

(45)授权公告日 2018.03.30

(21)申请号 201480065537.4

(22)申请日 2014.10.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105764969 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(30)优先权数据

2013-209304 2013.10.04 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/059239 2014.10.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/051354 EN 2015.04.09

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 Y.萨加 T.希拉哈拉

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51)Int.Cl.

C08K 3/04(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

H01B 3/04(2006.01)

H01B 3/12(2006.01)

H01L 23/373(2006.01)

C08K 3/00(2006.01)

H01B 3/00(2006.01)

B29C 43/02(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2013-122003 A,2013.06.20,

US 2012/0217434 A1,2012.08.30,

US 2012228542 A1,2012.09.13,

CN 103013411 A,2013.04.03,

CN 102615873 A,2012.08.01,

CN 101149995 A,2008.03.26,

审查员 李良伟

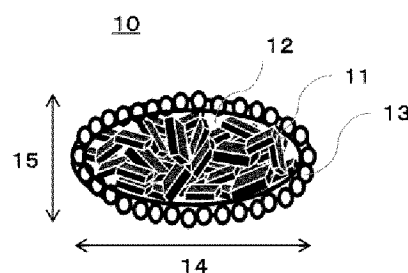
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

导热电绝缘颗粒和组合物

(57)摘要

本发明提供了导热颗粒,其包括(a)通过将多个导热芯颗粒和有机粘结剂压缩剪切混合制备的复合芯,以及(b)包覆复合芯的至少一部分的绝缘材料,其中导热颗粒的体积电阻率的范围为至少 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。



1. 导热颗粒, 包括:

复合芯; 和

绝缘材料的层,

其中:

所述复合芯包含多个芯颗粒和将所述芯颗粒粘结在一起的有机粘结剂, 其中所述有机粘结剂是热塑性树脂、热固性树脂或这些的混合物,

所述芯颗粒是导热的并且选自: 金属颗粒、陶瓷颗粒、基于碳的颗粒、以及这些的混合物;

所述绝缘材料包覆所述复合芯的至少一部分, 其中所述绝缘材料选自: 氧化铝、氧化锌、氧化钛、氧化铁、氧化镁、氧化硅、勃姆石、碳酸钙、碳酸镁、方解石、霏石、白云石、水滑石、磷镁铁矿、水镁铝石、氮化硼、氮化铝、氮化硅、硫化钼、硫化钨、硫化锌、磷灰石、羟基磷灰石、蛇纹石、叶蜡石、高岭土、蒙脱石、滑石、蛭石、蒙皂石、云母、硅藻土或这些的混合物, 并且

当在500V外加电压下于具有10mm直径和3.0mm高度的所述导热颗粒的圆柱体上测量时, 所述导热颗粒表现出体积电阻率, 其范围为 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2. 根据权利要求1所述的导热颗粒, 其中所述芯颗粒为基于碳的颗粒。

3. 根据权利要求1所述的导热颗粒, 其中所述基于碳的颗粒是石墨。

4. 根据权利要求1或2所述的导热颗粒, 其中所述基于碳的颗粒包括体积比为3:2至99:1的大致呈球形石墨和片状石墨的混合物。

5. 根据权利要求1或2所述的导热颗粒, 其中:

所述芯颗粒为100体积份,

所述有机粘结剂的范围为所述芯颗粒的体积的3至25体积份, 并且所述绝缘材料的范围为所述芯颗粒的4至48体积份。

6. 根据权利要求5所述的导热颗粒, 其中所述芯颗粒是基于碳的颗粒。

7. 根据权利要求1或2所述的导热颗粒, 其中:

所述有机粘结剂是热固性树脂。

8. 根据权利要求5所述的导热颗粒, 其中:

所述有机粘结剂是热固性树脂。

9. 根据权利要求1或2所述的导热颗粒, 其中:

所述导热颗粒的平均粒度的范围为 $0.5 \mu\text{m}$ 至 $300 \mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求8所述的导热颗粒, 其中:

所述导热颗粒的平均粒度的范围为 $0.5 \mu\text{m}$ 至 $300 \mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求1或2所述的导热颗粒, 其中所述云母是绢云母。

12. 一种制备导热颗粒的方法, 包括:

用绝缘材料至少部分地包覆复合芯,

其中:

所述复合芯包含多个芯颗粒和将所述芯颗粒粘结在一起的有机粘结剂, 其中所述有机粘结剂是热塑性树脂、热固性树脂或这些的混合物,

所述芯颗粒是导热的并且选自: 金属颗粒、陶瓷颗粒、基于碳的颗粒、以及这些的混合

物；

所述绝缘材料选自：勃姆石、滑石、云母、以及这些的混合物，并且

当在500V外加电压下于具有10mm直径和3.0mm高度的所述导热颗粒的圆柱体上测量时，所述导热颗粒表现出体积电阻率，其范围为 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

13. 根据权利要求12所述的方法，其中所述云母是绢云母。

14. 根据权利要求12所述的方法，其中：

通过施加压缩力和剪切力形成所述复合芯，使所述芯颗粒与所述有机粘结剂相混合。

15. 树脂组合物，包含：

导热颗粒，和

树脂和/或橡胶，所述树脂选自：热塑性树脂、热固性树脂或这些的混合物；

其中：

所述导热颗粒包括复合芯和绝缘材料的层，

所述复合芯包含多个芯颗粒和将所述芯颗粒粘结在一起的有机粘结剂，其中所述有机粘结剂是热塑性树脂、热固性树脂或这些的混合物，

所述芯颗粒是导热的并且选自：金属颗粒、陶瓷颗粒、基于碳的颗粒、以及这些的混合物；

所述绝缘材料包覆所述复合芯的至少一部分，其中所述绝缘材料选自：氧化铝、氧化锌、氧化钛、氧化铁、氧化镁、氧化硅、勃姆石、碳酸钙、碳酸镁、方解石、霏石、白云石、水滑石、磷镁铁矿、水镁铝石、氮化硼、氮化铝、氮化硅、硫化铝、硫化钨、硫化锌、磷灰石、羟基磷灰石、蛇纹石、叶蜡石、高岭土、蒙脱石、滑石、蛭石、蒙皂石、云母、硅藻土或这些的混合物，

当在500V外加电压下于具有10mm直径和3.0mm高度的所述导热颗粒的圆柱体上测量时，所述导热颗粒表现出体积电阻率，其范围为 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ；并且

所述导热颗粒为所述树脂组合物总体积的10%至70%体积。

16. 根据权利要求15所述的树脂组合物，其中所述云母是绢云母。

导热电绝缘颗粒和组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2013年10月4日提交且当前未决的日本专利申请No. 2013-209304的权益。

发明内容

[0003] 本文描述了还可电绝缘的导热颗粒、包含这些颗粒的树脂组合物、以及制备它们的方法。

[0004] 近年来,电子设备如LED模块和手持设备不仅变得越来越小型化和集成化,而且功率也更大,这要求更大的热耗散以及这些设备中部件的电绝缘。因此,寻求具有优异的电绝缘性的导热颗粒来作为用于电子设备的材料的构件。

[0005] 国际申请公布No.WO2011/027757公开了陶瓷包覆的碳粒,其是导热的,并且通过将碳粒浆液添加到陶瓷颗粒浆液中形成,由此使陶瓷颗粒粘附到碳粒上。美国专利No.5,246,897公开了通过机械撞击方法形成的带涂层的石墨颗粒,其中使用高速气流使石墨颗粒和涂层颗粒发生碰撞。美国专利No.7,588,826公开了在相互作用的功能性试剂的存在下,通过机械融合所形成的带涂层的石墨颗粒。

[0006] 本文描述了导热颗粒,其包括复合芯和至少部分地包覆复合芯的绝缘材料,其中复合芯包含经由机械融合加工通过有机粘结剂粘结在一起的导热芯颗粒,并且导热颗粒的体积电阻率的范围为至少 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。本文还描述了树脂组合物,其包括热塑性树脂、热固性树脂、芳族聚酰胺树脂、橡胶、或这些的混合物,并且按体积计为这些颗粒的10%至70%。本文还描述了制备这些颗粒的方法。

附图说明

[0007] 图1是权利要求中所述的导热颗粒的横截面图。

[0008] 图2是测量导热颗粒体积电阻率的设备的示意图。

[0009] 图3是包含权利要求中所述的导热颗粒的模塑产品的顶视图照片。

[0010] 图4是包含权利要求中所述的导热颗粒的模塑产品的横截面照片。

具体实施方式

[0011] 以下定义和缩写用于阐释说明书所讨论的以及权利要求中所述的术语的含义。

[0012] 定义

[0013] 如本文所用,术语“体积电阻率”是指材料的电阻率并且决定材料的电绝缘能力。通过将碳粒样品置于两个带有端子的电极之间的透明圆柱体(cylinder)中测定体积电阻率。在本文示例中,通过端子施加500V的电压以测定本文所述颗粒的电阻率。

[0014] 如本文所用,术语颗粒的“纵横比”是指颗粒的最大长度除以其宽度(即其最大厚度)的比率。

[0015] 如本文所用,术语“复合芯”是指通过机械融合方法粘结至有机粘结剂的导热芯

颗粒。

[0016] 如本文所用,术语“导热”或“热导率”(通常表示为 k 、 λ 或 κ)是指材料传导或传递热的性质。相比于穿过热导率较低的材料,穿过热导率较高的材料发生热传递的速度更高。热导率高的对应材料广泛用于散热片应用并且热导率低的材料用作隔热系统。热导率通常测量为热传导,其是指当其相对面的温度(按一开氏计)不同时,单位时间内通过特定面积和厚度的板的热量。对于具有热导率 k 、面积 A 和厚度 L 的板,计算的电导系数是 kA/L ,以 $W/m \cdot K$ 测定并且相当于 $W/^\circ C$ 。

[0017] 如本文所用,术语“热扩散率”是指在恒定压力下制品的热导率除以制品的密度和比热容,并且相对于其存储热量的能力而量度制品传导热能的能力。其具有的SI单位为 m^2/s 。热扩散率通常表示为 α 。公式为:

[0018]
$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p}, \text{其中}$$

[0019] k 为热导率($W/(m \cdot K)$);

[0020] ρ 为密度(kg/m^3);并且

[0021] c_p 为比热容($J/(kg \cdot K)$)。

[0022] 缩写

[0023] 如本文所用,“%”是指百分比。

[0024] 如本文所用,“wt%”是指重量百分比。

[0025] 如本文所用,“vol%”是指体积百分比。

[0026] 如本文所用,“hrs”是指小时;“m”是指分钟;“s”是指秒。

[0027] 如本文所用,“g”是指克。

[0028] 如本文所用,“ μm ”是指微米。

[0029] 如本文所用,“nm”是指纳米。

[0030] 如本文所用,“rpm”是指每分钟转数。

[0031] 如本文所用,“mm”是指毫米。

[0032] 如本文所用,“cm”是指厘米。

[0033] 如本文所用,“ml”是指毫升。

[0034] 如本文所用,“V”是指伏特。

[0035] 如本文所用,“ $\Omega \cdot cm$ ”是指欧姆·厘米。

[0036] 如本文所用,“W”是指瓦特。

[0037] 如本文所用,“m”是指米。

[0038] 如本文所用,“K”是指开氏。

[0039] 如本文所用,“mPa·s”是指毫帕斯卡秒。

[0040] 范围

[0041] 除非另行指出,否则本文列出的任何范围明确地包括其端值。列举为量、浓度或其它值或参数的范围具体公开了由任何一对的任何上限和任何下限范围形成的所有范围,而不考虑本文是否单独公开了这些对。本文所述的方法和制品不限于说明书中按限定范围公开的具体值。

[0042] 优选的变体

[0043] 本文公开了关于本文所述的方法、组合物和制品的材料、方法、步骤、值和/或范围等的任何变体——无论是否鉴定为优选的变体,其特别旨在公开包括此类材料、方法、步骤、值、范围等的任何组合的任何过程和制品。出于提供照片和足以支持权利要求的目的,任何此类公开的组合特别旨在为本文所述的方法、组合物和制品的优选变体。

[0044] 一般性概括

[0045] 本文描述了导热颗粒,其中一个如图1所示的单元10,该单元包括复合芯,其由与有机粘结剂12粘结在一起的芯颗粒11构成;以及绝缘材料13,其至少部分地包覆复合芯。

[0046] 本文还描述了树脂组合物,其包含本文所述的导热颗粒和热塑性树脂、热固性树脂、芳族聚酰胺树脂、橡胶、或这些的混合物。

[0047] 本文还描述了用绝缘材料至少部分地包覆复合芯的方法,其中:

[0048] 复合芯包含多个芯颗粒和将芯颗粒粘结在一起的有机粘结剂,

[0049] 所述芯颗粒是导热的并且选自:金属颗粒、陶瓷颗粒、基于碳的颗粒、以及这些的混合物,

[0050] 所述绝缘材料选自:绢云母、勃姆石、滑石、以及这些的混合物,并且

[0051] 当在500V外加电压下于具有10mm直径和3.0mm高度的所述导热颗粒的圆柱体上测量时,所述导热颗粒表现出体积电阻率,其范围为至少 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0052] 导热颗粒

[0053] 使用压缩剪切混合方法使多个芯颗粒与有机粘结剂粘结得到了复合芯,该复合芯可被制备成具有期望的粒度和形状。对于每100体积份的芯颗粒,有机粘结剂的体积的范围为1至30体积份、优选2至26体积份、并且更优选4至22体积份。

[0054] 用绝缘层部分地或完全包覆复合芯,其厚度的范围为0.1至10 μm ,并且优选0.5至6 μm 。对于每100体积份的复合芯,绝缘材料的体积的范围为3至48份、优选5至35份,并且更优选10至32份。绝缘材料的此类体积浓度和绝缘涂层的厚度赋予导热颗粒权利要求中所述的足够的热导率和期望的体积电阻率。

[0055] 本文所述导热颗粒的平均粒度的范围为0.5至300 μm ,优选20至250 μm ,并且更优选90至190 μm 。可经由扫描电镜(SEM)通过测量其最长的轴14来确定平均粒度。

[0056] 本文所述导热颗粒的纵横比的范围为1至100,优选2至50,更优选3至35,并且还更优选4至15。图1以颗粒长度(沿长轴14)除以颗粒厚度15示出纵横比。本文所述导热颗粒的纵横比优选大于2并且优选地范围为3至约7。当导热颗粒具有平坦的形状时,利用树脂将其模塑成制品可给出导热性各向异的模塑制品。

[0057] 本文所述导热颗粒的体积电阻率的范围为至少 $1 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $1 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$,并且范围优选为 1.0×10^4 至 $1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$,更优选 1.0×10^4 至 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0058] 在本文所述的任何导热颗粒、组合物和方法中,可结合任何或所有以下单元以获得广泛数目的变体,其各自如本发明所述进行设想:

[0059] -芯颗粒可为基于碳的颗粒;并且/或者

[0060] -基于碳的颗粒为石墨;并且/或者

[0061] -芯颗粒是比率为3:2至99:1的天然存在的石墨与片状的基于碳的颗粒;并且/或者

[0062] -当使用石墨和片状的基于碳的颗粒的混合物时,片状的基于碳的颗粒具有的平

均厚度小于天然存在的石墨的平均厚度;并且/或者

[0063] -芯颗粒为本文所述的导热颗粒的100体积份;并且/或者

[0064] -有机粘结剂的范围为芯颗粒的体积的3至25体积份;并且/或者

[0065] -绝缘材料的范围为芯颗粒的4至48体积份;并且/或者

[0066] -有机粘结剂是热固性树脂;并且/或者

[0067] -本文所述导热颗粒的平均粒度的范围为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$;并且/或者

[0068] -绝缘材料选自:绢云母、勃姆石、滑石、云母、以及这些的混合物;并且/或者

[0069] -在本文所述的导热树脂组合物中,导热颗粒的范围按体积计为所述组合物总体积的10%至70%;并且/或者

[0070] -导热树脂组合物可包含热塑性树脂、热固性树脂、芳族聚酰胺树脂、橡胶、或这些的混合物。

[0071] a) 复合芯

[0072] 复合芯表现出至少 $100\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 并且优选小于或等于 $800\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的足够热导率。在具有各向异性热导率的复合芯情况下出现最大值。

[0073] 芯颗粒

[0074] 复合芯可包含为金属、陶瓷或碳或这些的混合物的芯颗粒。金属颗粒包括铜、银、镍、铝、这些的合金。陶瓷颗粒包括氮化铝、碳化硅和氧化铝。基于碳的颗粒包括石墨、碳纳米管、富勒烯、石墨烯、炭黑、玻璃碳、碳纤维、无定形碳、碳化硼、或这些的混合物。

[0075] 优选地,复合芯包含基于碳的颗粒。基于碳的颗粒优选包括可为天然或合成的石墨,天然石墨因其热导率和成本而被优选。

[0076] 具体地,基于碳的颗粒包括大多数大致呈球形以及板形形状(亦称片状)的石墨的混合物,球形与片状的体积比为3:2至99:1,并且优选地体积比为1:1至6:1。比天然石墨更薄的片状的基于碳的颗粒包括膨胀石墨、石墨烯、以及这些的混合物。膨胀石墨为片状天然石墨,其中通过化学和热处理使层间距膨胀,以在层状体叠堆的方向膨胀并分散石墨。石墨烯是其中碳原子排列为六方晶格的片状的颗粒。天然石墨为数 μm 厚,而膨胀石墨和石墨烯小于 $1\mu\text{m}$ 的厚度。

[0077] 具有片状的基于碳的颗粒的相对较厚的混合天然石墨形成大致平坦的导热复合芯。用包含大致平坦的导热颗粒的树脂组合物形成的模塑制品赋予热传导各向异性的路径,其增大模塑制品的热导率。

[0078] 复合芯的平均粒度的范围为1至 $150\mu\text{m}$,优选15至 $100\mu\text{m}$,并且更优选30至 $90\mu\text{m}$ 。通过由扫描电镜(SEM)测量复合芯的最长轴来确定复合芯的平均粒度。

[0079] 复合芯的纵横比的范围优选为1或更大、更优选2或更大、并且甚至更优选5或更大。复合芯可包含两种或更多种类型的具有不同纵横比的颗粒。

[0080] 有机粘结剂

[0081] 可通过将一种或多种芯颗粒与有机粘结剂粘结在一起来使复合芯成型为期望的形状。有机粘结剂是重均分子量为至少300的聚合物。重均分子量优选小于1,000,00。

[0082] 有机粘结剂的类型不受特别限制,但是优选热塑性树脂、热固性树脂、或这些的混合物,并且更优选热固性树脂。热固性树脂包括环氧树脂、线性酚醛树脂、异硫氰酸酯树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、酰亚胺树脂、芳族聚碳化二亚胺树脂、苯氧基树脂、酚醛树

脂、甲基丙烯酸酯树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、脲氨酯树脂、甲阶酚醛树脂、和硅树脂、以及这些的混合物。热固性树脂优选为三聚氰胺树脂。

[0083] 有机粘结剂可处在溶液中或分散于溶剂中。优选的溶剂为水；有机粘结剂水溶液是优选的。

[0084] 制备复合芯

[0085] 可通过混合芯颗粒与有机粘结剂以使芯颗粒与有机粘结剂粘结并混合来形成复合芯。有机粘结剂填充芯颗粒之间的间隙并增大芯颗粒的机械强度。

[0086] 当使芯颗粒和有机粘结剂共混并使芯颗粒缀合时，可使用压缩剪切混合。压缩剪切混合是一种方法：将压缩力和剪切力施加于多个不同材料的颗粒（芯颗粒和有机粘结剂的混合物），使得形成彼此粘结的颗粒。

[0087] Mechanofusion System (Hosokawa Micron Ltd.) 或 Theta Composer System (Tokujin Corp.) 可用于提供压缩剪切混合。当使用 Mechanofusion System 时，压缩容器内部的旋转叶片将芯颗粒和有机粘结剂压向容器内壁并施加强压缩和剪切力以使芯颗粒与有机粘结剂粘结并混合。

[0088] 当使用干颗粒构成机器 (dry particle composing machine) 诸如 NOB-130[®] (购自 Hosokawa Micron Ltd.) 来缀合时，刀片和容器壁之间的间隙的范围为 1 至 3mm，并且刀片的旋转速度的范围优选为 1,000rpm 至 6,000rpm，并且更优选为 1,800rpm 至 4,500rpm。

[0089] 当使用 Theta Composer System (THC model Theta Composer, 购自 Tokujin Corp) 时，该系统的容器沿一个方向旋转而容器内部的椭圆转子沿相反方向旋转，使得压缩和剪切施加于容器壁和转子之间的间隙中以使芯颗粒与有机粘结剂粘结。当转子与容器壁之间的间隙的范围为 1 至 3mm 时，刀片的旋转速度的范围优选为 1,000rpm 至 6,000rpm，并且更优选 1,800rpm 至 4,500rpm。

[0090] 有机粘结剂也可在与芯颗粒混合之前预先用溶剂进行稀释。通过用溶剂稀释有机粘结剂，可以使碳粒与较少的粘结剂粘结。溶剂可为任何类型，只要溶剂溶解有机粘结剂。溶剂包括水、异丙醇 (IPA)、甲醇、乙醇、甲基乙基酮 (MEK)、甲基异丁基酮 (MIBK)、丙二醇单甲基醚 (PGME)、丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA)、单乙醇胺 (MEA)、二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA)、或这些的混合物。优选的是溶剂为有机粘结剂将均匀分散于其中的溶液。如果有有机粘结剂是水溶性的，则溶剂优选为水。

[0091] 芯颗粒与有机粘结剂的混合温度不受特别限制，但是依赖于有机粘结剂的类型和粘度。具体地，如果有有机粘结剂为水溶液，则混合物温度的范围优选为 10℃ 至小于 80℃，并且更优选为 25℃ 至小于 50℃ 以避免水蒸发。

[0092] 有机粘结剂或有机粘结剂与溶剂的混合物的粘度的范围在 20℃ 下优选为 0.5 至 1,000mPa · s。可通过在混合期间调节有机粘结剂和溶剂的粘度来使复合芯实现期望的形状。复合芯在 20℃ 和 0.5 至 100mPa · s 下是大致平坦的，并且在 100 至 1,000mPa · s 下变成更似球形的形状。

[0093] 可调节混合时间使得芯颗粒和有机粘结剂彼此之间适当地粘结并混合。混合时间的范围优选为 1 分钟至 30 分钟，并且更优选 3 分钟至 10 分钟。

[0094] b) 绝缘材料

[0095] 本文所述导热颗粒的绝缘材料在 20℃ 下具有至少 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、并且优选 $1 \times$

$10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更小的体积电阻率。合适的绝缘材料不受特别限制,可为天然存在的或合成的,并且包括但不限于金属氧化物、金属碳酸盐、碳酸盐矿物质、金属氮化物、金属硫化物、磷酸盐矿物质、粘土矿物质、硅酸盐矿物质、玻璃材料、或这些的混合物。

[0096] 金属氧化物包括氧化铝(Al_2O_3)、氧化锌(ZnO)、氧化钛(TiO_2)、氧化铁(FeO)、氧化镁(MgO)、氧化硅(SiO_2)、勃姆石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、或这些的混合物。金属碳酸盐包括碳酸钙(CaCO_3)、碳酸镁(MgCO_3)、或这些的混合物。碳酸盐矿物质包括方解石(多态性 CaCO_3)、霏石(结晶的 CaCO_3)、白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、水滑石($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$)、磷镁铁矿($\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$)、水镁铝石($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、或这些的混合物。金属氮化物包括氮化硼(BN)、氮化铝(AlN)、氮化硅(Si_3N_4)、或这些的混合物。金属硫化物包括硫化钼(MoS_2)、硫化钨(WS_2)、硫化锌(ZnS)、或这些的混合物。磷酸盐矿物质包括磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$)、羟基磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)、或这些的混合物。硅酸盐矿物质包括单斜晶型粘土类矿物(诸如蛇纹石($(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、叶蜡石($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、高岭土、绢云母($\text{KA}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、蒙脱石($(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、绿泥石矿物质、滑石、蛭石、和蒙皂石族矿物质)、云母、硅藻土($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、或这些的混合物。

[0097] 因为以上所列的绝缘材料的化学式可适用于绝缘材料类,所以在本文所述导热颗粒中设想通过化学式鉴别的任何物类的绝缘材料。

[0098] 合适的绝缘材料包括氧化铝(铝土)、氧化锌、滑石、氧化镁、二氧化硅、勃姆石、氮化硼、云母、氮化铝、氮化硅、硫化锌、或这些的混合物。更优选的绝缘材料包括滑石、勃姆石、serisite、云母、或这些的混合物。滑石是特别优选的。

[0099] 绝缘材料的平均粒度优选为10nm至50 μm ,更优选100nm至30 μm ,并且更优选300nm至15 μm 。

[0100] 绝缘材料对于导热芯颗粒的体积浓度的范围为约4至约40体积百分比,优选约5至约30体积百分比,更优选约8至约30体积百分比,并且最优选约10至约25体积百分比。

[0101] 用绝缘材料包覆复合芯

[0102] 通过绝缘材料至少部分地包覆复合芯,其优选具有 1×10^9 至 $1 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。

[0103] 类似于形成复合芯,可采用绝缘材料使用Mechanofusion System或 Theta Composer System来包覆复合芯,所述绝缘材料本质上通过压缩和剪切力熔合至复合芯的表面。另选地,可使用不同方法来包覆复合芯。然而,为了使制造效率最大化,优选使用同一系统来形成复合芯并用绝缘材料对其进行包覆。优选地,机械融合方法用于形成复合芯并对其进行包覆。

[0104] 优选进行两步过程,由此复合芯与有机粘结剂首先发生压缩剪切混合以形成复合芯,向其中添加绝缘材料,其再次发生压缩剪切混合以得到本文所述导热颗粒。用绝缘材料包覆复合芯的温度的范围优选小于或等于有机粘结剂的固化温度,并且如果使用溶剂,则小于或等于溶剂的沸点。包覆温度的范围优选为10 $^{\circ}\text{C}$ 至小于80 $^{\circ}\text{C}$,并且更优选为25 $^{\circ}\text{C}$ 至小于50 $^{\circ}\text{C}$ 。绝缘材料将至少部分地包覆复合芯的表面,由此形成本文所述的导热颗粒。

[0105] 另外,可调节复合芯与绝缘材料的压缩剪切混合的持续时间,使得绝缘材料熔合至复合材料的表面,并且持续时间的范围优选为5秒至5分钟,并且更优选为10秒至120秒。

[0106] 绝缘材料优选覆盖或包覆复合芯的整个表面。另选地,绝缘材料可覆盖或包覆复合芯的表面的足够部分,以保持导热颗粒的体积电阻率为至少 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0107] 树脂组合物

[0108] 本文所述的组合物包含分散于热塑性树脂、热固性树脂、芳族聚酰胺树脂、橡胶、或这些的混合物中的本文所述的导热颗粒。本文所述的组合物表现出足以用于模塑产品、膜、片材、粘合剂等的热导率和体积电阻率两者。例如,因为本文所述的组合物可被制备为绝缘膜并且施用于电子部件的表面,或者可注塑成型并且用作用于发热电子部件诸如LED灯元件等的壳体。

[0109] 对于热塑性树脂,任何合适的树脂可用于本文所述的组合物并且可包括聚烯烃树脂诸如聚乙烯和聚丙烯树脂、聚酰胺树脂诸如尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙12和芳族聚酰胺树脂、聚酯树脂诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂和聚对苯二甲酸环己基亚甲基酯树脂、环状聚酯低聚物树脂、ABS树脂、聚碳酸酯树脂、变性的聚苯醚树脂、聚缩醛树脂、聚苯硫醚树脂、全芳族聚酯树脂聚醚醚酮树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、以及聚酰胺-酰亚胺树脂。也可使用通过选择性地结合构成这些树脂的组分而获得的共聚物。可将热塑性树脂进行组合。优选地,热塑性树脂选自:聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚苯硫醚树脂和全芳族聚酯树脂。

[0110] 对于热固性树脂,任何合适的树脂可用于本文所述的组合物并且可包括环氧树脂、热塑性酚醛树脂、异硫氰酸酯树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、酰亚胺树脂、芳族聚碳化二亚胺树脂、苯氧基树脂、酚醛树脂、甲基丙烯酸树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、脲氨酯树脂和甲阶酚醛树脂。优选地,热固性树脂包括三聚氰胺树脂、环氧树脂、或不饱和聚酯树脂。

[0111] 可将任何合适的溶剂添加至本文所述的组合物中,只要其溶解树脂或橡胶或调节其粘度即可。期望大部分溶剂将在干燥步骤中蒸发。合适的溶剂包括水、异丙醇(IPA)、甲醇、乙醇、甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、丙二醇单甲基醚(PGME)、丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)、单乙醇胺(MEA)、二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)、或这些的混合物。

[0112] 本文所述导热颗粒的体积相对于本文所述组合物的总体积的范围优选为按体积计10至70%,更优选按体积计15至50%,并且甚至更优选按体积计20至38%。当导热颗粒相对于组合物的总体积的体积百分比落在这些范围内时,将获得足够的热导率和体积电阻率。

[0113] 本文所述的组合物可包含添加剂,诸如抗氧化剂、玻璃纤维和润滑剂。

[0114] 当在500V外加电压下测量时,由本文所述组合物制得的制品的体积电阻率的范围优选为 1.0×10^{10} 至 $1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$,并且更优选 1.0×10^{13} 至 $1.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 。如由激光闪光法所估计,由本文所述组合物制得的1mm厚的模塑产品的表面的热导率的范围优选为0.5W/mK至10.0W/mK,并且更优选1.0W/mK至5.0W/mK或更小。

[0115] 制备本文导热颗粒的方法

[0116] 本文所述的导热颗粒表现出所述体积电阻率,这是因为其所制备的方式,即因为两步法,其中:

[0117] 首先,通过将导热芯颗粒与有机粘结剂粘结在一起来制备复合芯,如图1所示,并且然后接着用绝缘材料至少部分地包覆复合芯。制备复合芯和包覆复合芯的步骤均通过

压缩剪切混合进行。

[0118] 具体地,通过以下方法制备本文所述的导热颗粒:

[0119] 首先,在干燥颗粒配混设备诸如NOB-130[®](购自Hosokawa Micron Ltd.)中 在 3,000rpm的旋转速度下将导热芯颗粒和有机粘结剂(两者均如本文所述)压缩剪切混合5分钟,以形成复合芯;并且

[0120] 然后,在干燥颗粒配混设备中压缩剪切混合复合芯和绝缘材料,使得复合 芯的表面变得至少部分地被绝缘材料包覆,由此形成导热颗粒。

[0121] 第一压缩剪切混合持续时间的范围可为约30秒至约90分钟;并且有 机粘结剂可溶解或悬浮于溶剂(优选水)中,以制备有机粘结剂溶液或悬 浮液。第二剪切混合时间的范围可为少于30秒至约10分钟。

[0122] 优选地,然后可在120℃下将这些颗粒热处理三小时以除去水分。如 果有机粘结剂为热固性树脂诸如羟甲基三聚氰胺,则热处理可使得树脂进 一步交联。

[0123] 然后可将导热颗粒添加至如本文所述的任何合适的树脂或聚合物中, 以制成导热树脂组合物。

[0124] 实施例

[0125] 通过以下实施例(E)和比较例(C)来说明本发明,但并不局限于 此。

[0126] 材料

[0127] -天然石墨颗粒-片状的石墨,具有60μm的平均粒度,以商品名 graphite X-100得自ITO Graphite Co.Ltd.。

[0128] -羟甲基三聚氰胺(MM)-有机粘结剂,以商品名Nikaresin S-176得自 Nippon Carbide Industries Co.Inc.。

[0129] -水性聚酯(PE)-水溶性聚酯,以商品名Z730得自Goo Chemical。

[0130] -聚酰胺(PE)-聚酰胺的水悬浮液,以商品名PA200得自Sumitomo Seika Chemicals。

[0131] -聚苯乙烯磺酸钠(SPS)-聚苯乙烯磺酸钠的20%水溶液,以商品名 PS-50得自Tosoh Organic Chemical。

[0132] -滑石1-具有0.65μm的平均粒度D50,以商品名HTP Ultra 5得自

[0133] IMI FABI Co.,Ltd.。

[0134] -滑石2-具有2.4μm的平均粒度D50,以商品名HTP 2C得自IMI FABI Co.,Ltd.。

[0135] -滑石3-具有5μm的平均粒度D50,以商品名LMS200得自Fuji Talc Industrial。

[0136] -绢云母-细粒度云母,具有1.6μm的平均粒度D50,以商品名 Sericite J得自Kinsei Matic,Co.Ltd.。

[0137] -云母-具有5μm的平均粒度(D50),购自Yamaguchi Mica。

[0138] -勃姆石-具有3-5μm的平均粒度(D50),以商品名BMF得自 Kawai Line Industry。

[0139] -二氧化钛(TiO₂)-具有大于0.5μm的平均粒度D50,以商品名Tipure[®] R108得自E.I.duPont de Nemours and Company[DuPont], Wilmington,DE。

[0140] -氮化硼(BN)-具有12μm的平均粒度D50,以商品名SGP得自Denki Kagaku。

[0141] -二氟化钙(CaF₂)-具有6μm的平均粒度D50,以商品名H0#100得 自Sankyo

Seifun。

[0142] -膨胀石墨-以EC300得自Ito Kokuen Co.,Ltd.。

[0143] -聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) -以商品名Crastin[®]得自DuPont。

[0144] 方法

[0145] 体积电阻率的测量

[0146] 使用图2中的设备20通过双端法测量实施例和比较例中的导热颗粒的 体积电阻率。用石墨颗粒23将连接至两侧的两个位置上的端电极21的具 有10mm内径的透明圆柱体22填充至3.0mm的高度。填充的量为0.2g。与 透明圆柱体22接触的一个端电极21的表面的表面积为0.785cm²。通过将 500V电压施加于两个端子之间的圆柱体上来获得体积电阻率。

[0147] 制备本文所述的导热颗粒的方法

[0148] 使用方法A制备下表中列出的导热颗粒的所有实施例。使用方法B制 备比较例C1；使用方法B制备比较例C2。

[0149] 方法A:用于产生导热颗粒的2个压缩剪切混合步骤

[0150] 第一步骤是使石墨和有机粘结剂压缩剪切混合以产生复合芯；之后进 行压缩剪切混合复合芯和绝缘材料的第二步骤。

[0151] 将天然石墨颗粒和有机粘结剂添加至干燥颗粒配混设备 (NOB-130[®], 购自Hosokawa Micron Ltd.) 中并在3,000rpm的旋转速度下压缩剪切混合5 分钟,以形成复合芯。通过使特定粘合剂溶解或悬浮于一定量的用作溶剂 的水中来获得表中的有机粘结剂,以得到有机粘结剂溶液或悬浮液。

[0152] 然后将包括滑石、勃姆石、绢云母和云母的绝缘材料添加至包含复合 芯的干燥颗粒配混设备中,并在3,000rpm的旋转速度下经受第二压缩剪切 混合30秒,以使得绝缘层部分地形成于复合芯的表面上,从而得到导热颗 粒。在120℃下将导热颗粒热处理3小时,以除去残余溶剂。当将羟甲基三 聚氰胺用作有机粘结剂时,加热步骤使得羟甲基三聚氰胺进一步交联。

[0153] 方法B:单个压缩剪切混合步骤:预混有机粘结剂和绝缘材料,之后添加导热芯颗粒并然后压缩剪切混合所有单元

[0154] 使滑石和甲基蜜胺水溶液预混在一起,以形成滑石/羟甲基胺混合物。该预混并非压缩剪切步骤。然后将预混物与天然石墨颗粒一起添加至如方 法A所述的干燥颗粒配混设备中并压缩剪切混合5分钟,以形成导热颗 粒。在120℃下将导热颗粒热处理3小时以除去溶剂,得到在500V外加电 压下具有 $8 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率的导热颗粒。

[0155] 该方法仅依赖于一个压缩剪切混合步骤。因此,在方法B中,首先没 有产生复合芯。

[0156] 方法C:单个压缩剪切混合步骤:将有机粘结剂、导热芯颗粒和绝缘材料压缩剪切混合在一起

[0157] 该方法没有预混步骤并且将所有单元一起添加并进行压缩剪切混合。将天 然石墨颗粒、有机粘结剂(三聚氰胺水溶液)和绝缘材料(滑石)一起添 加至如方法A中所述的干燥颗粒配混设备中并压缩剪切混合5分钟,以形 成导热颗粒。然后在120℃下将导热颗粒热处理3小时以除去溶剂,得到在 500V外加电压下具有 $8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率的导热颗粒。类似于方法 B,方法C也仅依赖于一个压缩剪切步骤并且不产生复合芯。

[0158] 结果

[0159] 表1:机械融合方法和条件的对比

[0160]

导热颗粒	E1	C1	C2
石墨g (体积%)	70 (72)	70 (72)	70 (72)
粘合剂:甲基蜜胺[MM]g (体积%)	4.2 (7)	4.2 (7)	4.2 (7)
溶剂:水(ml)	10 (-)	10 (-)	10 (-)
绝缘材料[IM]:滑石g (体积%)	25 (21)	25 (21)	25 (21)
制备方法	A	B	C
旋转速度 (rpm)	3000	3000	3000
固化温度(°C)	120	120	120
固化时间(小时)	3	3	3
体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	4.0×10^4	8×10^2	8×10^3

[0161] 表1比较了通过机械融合方法A、B和C制备的导热颗粒的体积电阻率,这些方法具有相同的旋转速度、固化温度和固化时间。E1通过机械融合方法A制得并且展示出机械融合方法A获得了所列体积电阻率的导热颗粒,而机械融合方法B或C获得C2和C3,其表现出所列的体积电阻率。

[0162] 表2:改变有机粘结剂的量的影响;使用两种石墨

[0163]

导热颗粒	C3	E2	E3	E4	E5	E6
天然石墨(体积份)	100	100	100	100	100	80
膨胀石墨(体积份)						20

[0164]

粘合剂: MM (体积份)	0	4.8	9.6	14	19	4.8
溶剂: 水(体积份)	32	32	32	32	32	32
IM: 滑石(体积份)	29	29	29	29	29	29
制备方法	A	A	A	A	A	A
体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	5.0	1.5×10^7	$>1.7 \times 10^9$	$>1.7 \times 10^9$	2.6×10^7	5.5×10^7

[0165] 表2中的所有实施例和比较例均通过方法A制得,并且具有沿长轴的平均长度和22.5 μm 的平均厚度,给出5.85的纵横比。E2至E5各自在复合芯中具有不同量的有机粘结剂。C3不含有机粘结剂并且表现出 $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。这与E2至E5中的最小体积电阻率 $1.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 形成对比。表2示出,当有机粘结剂相对于导热芯颗粒的量的体积百分比的范围为3至20时,获得至少 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的所列体积电阻率。

[0166] 表2还示出除了用膨胀石墨替换天然石墨中100体积份中的20体积份之外,在复合芯中采用两种类型的石墨以与E2相同的方式形成导热颗粒E6。E6的体积电阻率为 $5.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$,比E2提高了几乎五倍。

[0167] 表3:改变绝缘材料的量的影响

[0168]

导热颗粒	C4	E7	E8	E9	E10
天然石墨(体积份)	100	100	100	100	100
粘合剂:MM(体积份)	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
溶剂:水(体积份)	32	32	32	32	32
IM:滑石(体积份)	0	4.8	9.6	14	29
制备方法	A	A	A	A	A
体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	20	2.2×10^5	6.9×10^7	$>1.7 \times 10^9$	$>1.7 \times 10^9$

[0169] 除了改变绝缘材料的量之外,按照与表2中的实施例相同的方式形成表3中的实施例。E7至E10各自具有不同量的绝缘材料即滑石。C4不含滑石。如实施例2至6,测量C4和E7至E10的体积电阻率。

[0170] 表3示出:E7至E10的体积电阻率随滑石量的增大而增大。包含的滑石量为E9二倍的E10的体积电阻率与E9相同。这些结果示出相对更有效量的绝缘材料的范围是导热颗粒的总体积的约10至约20体积份。

[0171] 表4:改变用作绝缘材料的滑石的粒度的影响

[0172]

导热颗粒	E11	E12	E13
滑石的平均粒度	650nm	2.4 μm	5.0 μm
体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>1.7 \times 10^9$	$>1.7 \times 10^9$	3.0×10^8

[0173] 除了改变滑石绝缘材料的平均粒度之外,按照与实施例2至10相同的方式形成表4的导热颗粒。E11具有的滑石颗粒的平均尺寸大致与E9相同。E11、E12和E13分别具有平均粒度为650nm、2.4 μm 和5.0 μm 的滑石。因此,E12的平均滑石粒度比E11(E9)大了约4倍。E13的平均滑石粒度是E12的约两倍并且比E11(E8)大了约8倍。不考虑E11(E9)和E12的在绝缘颗粒的平均粒度上的4倍差别,它们的体积电阻率基本类似。然而,E13相对于E12的体积电阻率的降低意味着,当滑石为绝缘材料时,在滑石平均粒度范围为600nm至约3.0 μm 时获得最佳结果。然而,在所有三个实施例E11至E13中,导热颗粒的体积电阻率大于 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$,比所列最小值增加10,000倍。

[0174] 表5:改变绝缘材料的影响

[0175]

导热颗粒	E14	E15	E16	C5	C6	C7
石墨g(体积%)	70(72)	70(72)	70(72)	70(72)	70(72)	70(72)
粘合剂:MM g(体积%)	4.2(7)	4.2(7)	4.2(7)	4.2(7)	4.2(7)	4.2(7)
溶剂:水(ml)	10	10	10	10	10	10
IM:绢云母g(体积%)	25(21)					
IM:云母g(体积%)		25(21)				
IM:勃姆石g(体积%)			27(21)			
IM:TiO ₂ g(体积%)				37(21)		

IM:氮化硼g(体积%)					20 (21)	
IM:氟化钙g(体积%)						29 (21)
制备方法	A	A	A	A	A	A
旋转速度 (rpm)	3000	3000	3000	3000	3000	3000
第一压缩剪切混合时间	5min	5min	5min	5min	5min	5min
第二压缩剪切混合时间	30s	30s	30s	30s	30s	30s
固化温度(°C)	120	120	120	120	120	120
热处理时间(hr)	3	3	3	3	3	3
体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.0×10^7	7.9×10^7	1.5×10^9	8×10^2	7×10^2	2×10^2

[0176] 在表5中,其绝缘材料分别为二氧化钛、氮化硼和氟化钙的C5、C6 和C7未获得具有所列体积电阻率的导热颗粒。氟化钙具有4.0的莫氏硬度;氮化硼具有约12 μm 的粒度;并且C5中的氧化钛具有纵横比为约1的球形形状。

[0177] 相比之下,表5示出其绝缘材料分别为绢云母、云母和勃姆石的 E14、E15和E16获得导热颗粒,其各自具有至少 1.0×10^4 的所列值的体积电阻率。勃姆石、绢云母和云母均具有低于3.5的莫氏硬度值和约5 μm 或更小的粒度。

[0178] 表6:改变有机粘结剂的影响

[0179]

导热颗粒	C8	E17	E18	E19	E20
有机粘结剂		MM	SPS	PE	PA
石墨g(体积%)	70 (79)	70 (72)	70 (73)	70 (73)	70 (68)
粘合剂:MM g(体积%)	0	4.2 (7)		3.3 (6)	6.7 (13)
粘合剂:SPS g(体积%)			2.8 (6)		
溶剂:水(ml)	10	10	10	10	10
IM:滑石g(体积%)	25 (21)	25 (21)	25 (21)	25 (21)	25 (19)
制备方法	A	A	A	A	A
旋转速度 (rpm)	3000	3000	3000	3000	3000
第一压缩剪切混合时间	5min	5min	5min	5min	5min
第二压缩剪切混合时间	30s	1min	30s	30s	30s
固化温度(°C)	120	120	120	120	120
热处理时间(hr)	3	3	3	3	3
体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	8.0×10^0	2.5×10^9	5.0×10^6	2.0×10^9	3.5×10^4

[0180] 表6示出具有不同有机粘结剂的导热颗粒的体积电阻率。表6所用的各个有机粘结剂产生在500V外加电压下表现出至少 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的所列值的体积电阻率的导热颗粒。将羟甲基三聚氰胺或水性聚酯用作有机粘结剂 给出具有最佳体积电阻率的导热颗粒。

[0181] 表7:本文所述制品的热导率;体积电阻率

[0182]

制品	E15	
树脂组合物	树脂: PBT (体积份)	67
	树脂: 聚酯弹性体 (体积份)	7
	E10 的导热颗粒 (体积份)	26
制品制备方法	注塑	
模制温度	125℃	
量纲: L×W×Th (mm)	21 × 16 × 1	
体积电阻率	$1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$	
热扩散率	1.4W/mK	

[0183] 表7示出树脂组合物,其中导热颗粒分散于树脂中并且使树脂组合物 注塑成型以形成制品。

[0184] 如下制备如本文所述的树脂组合物:

[0185] 使用MC15微混合器(由DSM Xplore制造)在290℃下将(树脂组合物的 总体积的)67体积份的聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂和7体积份的聚酯弹性 体混合2分钟。添加得自E10的(树脂组合物的总体积的)26体积份的导 热颗粒并在290℃下再搅拌30秒,以产生树脂组合物。

[0186] 在125℃模制温度下使树脂组合物注塑成型,以产生21mm长、16mm 宽和1mm厚的模塑制品(图3)。用欧姆计(Hiresta-UP,由Mitsubishi Chemical Corp.制造)测量模塑制品表面的体积电阻率为至少 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。此外,当通过模塑制品的比热和密度计算热扩散率时,采用Bruker AXS model LFA 447 NanoFlash[®]在15mm×15mm区域中通过激光闪光法测 量模塑制品的注入方向的热扩散率并且发现为1.4W/mK。

[0187] 当用电子显微镜观察该模塑制品的横截面时,如图4所示,观察到包 含含有石墨的复合材料41和包覆其表面的绝缘层42的导热颗粒。此外,导热颗粒几乎平行地对齐树脂 43。

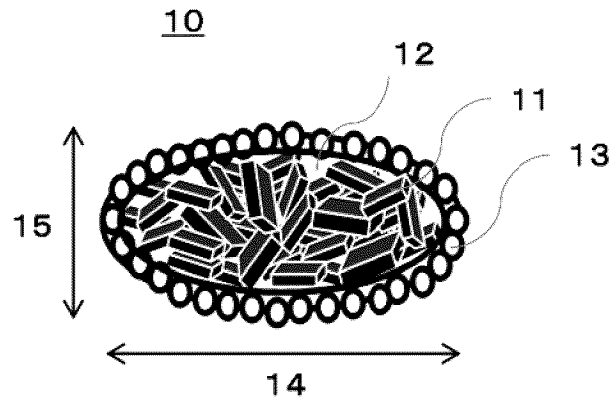


图 1

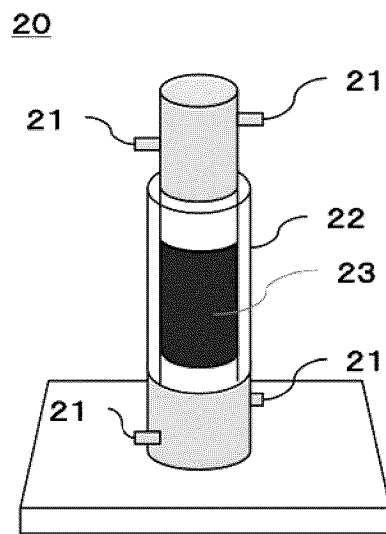


图 2

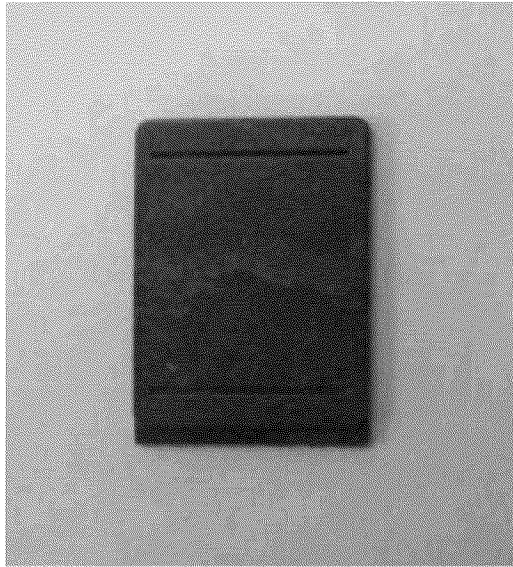


图 3

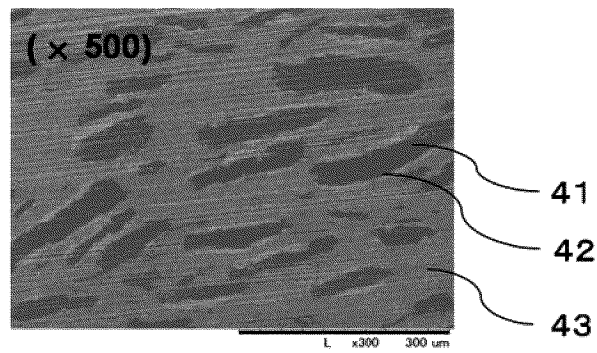


图 4