



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103270099 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201180061463. 3

(22) 申请日 2011. 12. 20

(30) 优先权数据

61/424796 2010. 12. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/066333 2011. 12. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/088207 EN 2012. 06. 28

(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

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08K 3/00(2006. 01)

C08K 3/04(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20040251804 A1, 2004. 12. 16, 说明书第
0010-0024 段.

US 20040251804 A1, 2004. 12. 16, 说明书第
0010-0024 段.

CN 101861353 A, 2010. 10. 13, 说明书
0013, 0020, 0033-0034, 0042, 0050 和实施例.

审查员 孙婧

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

包含导热聚合物的模塑热塑性制品

(57) 摘要

本发明公开了具有低光反射率的模塑导热热塑性制品,该制品包含与导热填料和炭黑粉末共混的热塑性聚合物。聚合物共混物的特征在于高热导性和低光反射率的独特组合。所述期望具有此类性能的模塑制品无限制地包括用于电气和电子装置的底座结构,其中光源在内部构建,并且其中热量在光源中产生以便热量散发到环境空气中。

1. 模塑的热塑性制品,包含:

- (a) 19.5 至 79.5 重量%的一种或多种热塑性聚合物;
- (b) 20 至 80 重量%的填料,所述填料的热导率为至少 5W/mK;
- (c) 0.5 至 10 重量%的炭黑粉末,其具有小于 100nm 的平均粒度;和
- (d) 0 至 30 重量%的纤维填料,所述纤维填料具有不超过 5W/mK 的热导率;

其中由所述热塑性组合物制备的模塑制品具有在 400nm 和 700nm 波长处使用分光光度计测量的不超过 10%的光反射率,并且具有根据 ASTM E1461 使用激光脉冲法测量的至少 1W/mK 的热导率。

2. 根据权利要求 1 所述的模塑热塑性制品,其中所述一种或多种导热填料 (b) 独立地选自氟化钙、氧化镁、碳酸镁、勃姆石、石墨薄片和碳纤维。

3. 根据权利要求 2 所述的模塑热塑性制品,其中所述导热填料 (b) 为具有 5 至 100 μm 的平均粒度的石墨薄片。

4. 根据权利要求 1 所述的模塑热塑性制品,其中所述纤维填料 (d) 为玻璃纤维。

5. 根据权利要求 1 所述的模塑热塑性制品,其中所述一种或多种热塑性聚合物 (a) 独立地选自热塑性聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚芳硫醚、液晶聚合物和间规聚苯乙烯。

6. 根据权利要求 5 所述的模塑热塑性制品,其中所述一种或多种热塑性聚合物 (a) 包含半结晶半芳族聚酰胺,所述半结晶半芳族聚酰胺选自对苯二甲酰己二胺 / 对苯二甲酰 2- 甲基戊二胺共聚酰胺 (聚酰胺 6, T/D, T)。

7. 根据权利要求 1 所述的模塑热塑性制品,其中所述聚合物组合物的热导率高于 3W/mK。

8. 根据权利要求 1 所述的模塑热塑性制品,还包含 (e) 2 至 15 重量%的聚合物增韧剂。

9. 根据权利要求 1 所述的模塑热塑性制品,包括 LCD 的 LED 背光框架的框架或底座。

包含导热聚合物的模塑热塑性制品

技术领域

[0001] 本发明涉及模塑导热热塑性制品,所述模塑导热热塑性制品具有低光反射率,并包含与导热填料和炭黑粉末共混的热塑性聚合物。聚合物共混物的特征在于高导热性和低光反射率的独特组合。更具体地,本发明涉及具有此类性能的模塑制品,所述模塑制品无限制地包括用于电气和电子装置的底座结构,其中光源在内部构建,并且其中热量从光源中产生以便热量散发到环境空气中。

背景技术

[0002] 许多电气和电子装置包括在结构中的发光包装件,诸如模具框架、底座结构或金属底盖。这些可被用作光源来用于 LCD 的背光单元或用作照明场背光单元中的光照单元。一般来讲,根据光源的位置,有侧入式背光单元和直下式背光单元。由于它们优异的机械性能,热塑性聚合物的树脂组合物被用来制造各种尺寸和形状的制品,包括但不限于底座部件和外壳。在许多情况下,由于设计的柔韧性以及它们的低成本,聚合物树脂组合物已在这些应用中替代金属。然而,许多这些应用需要部件在热源诸如电光源附近或与之接触。因此,期望由充分导热以将产生的热量散发的材料形成这些部件。需要有在背光框架或 LCD 底座(具体地为 3D LCD)中具有低光反射率的导热材料来控制光的定向特性。因此,具有低光反射率的导热树脂组合物可理想地用于背光框架或那种 LCD 的底座中。在试图改善导热特性方面,常规的实践一直是向热塑性组合物中添加导热材料。美国专利 6487073 描述了从电子装置中散发热量的案例,所述电子装置包括具有导热填料的聚合物基料基质的网型可模塑导热复合材料的外壳,并且与电子元件热量互通,其中热量从并穿过产生热量的电子元件散发。没有公开具有低光反射率的树脂组合物的例子。

[0003] 对于 LCD 结构部件的其它期望的性能包括低光反射率。例如,美国专利 7235918 描述了涂覆有光反射金属和用于所述制品的树脂组合物的模塑反射器制品,所述树脂组合物包含基体聚合物基质和导热碳材料。然而,没有公开具有高热导率和低反射的例子。

[0004] 如上所述,尽管包括某些制品的构造的某些常规材料已证明适用于 LCD 结构部件,研发比常规材料具有高热导率和低光反射率的组合的材料将是有用的。对于 LCD 结构部件和其它应用,此类材料将提供改善的导热性和期望的低光反射率。

发明内容

[0005] 本文公开了并受权利要求书保护的模塑热塑性制品,所述制品包含 (a) 约 19.5 至约 79.5 重量%的一种或多种热塑性聚合物;(b) 约 20 至约 80 重量%的填料,所述填料的热导率为至少 5W/mK;(c) 约 0.5 至 10 重量%的炭黑粉末;和 (d) 0 至约 30 重量%的至少一种纤维填料,所述纤维填料具有不超过 5W/mK 的热导率;其中由所述热塑性组合物制备的模塑制品具有在 400nm 和 700nm 波长处使用分光光度计测量的不超过 10% 的光反射率,并且具有根据 ASTM E1462 使用激光脉冲法测量的至少 1W/mK 的热导率。

[0006] 本发明的模塑制品尤其可用于电子设备和电器,包括电气和电子装置的底座结构

的应用中,其中光源在内部构建,并且其中热量在光源中产生以便将热量散发到环境空气中,并且具有改善的热导率性能,其由导热热塑性树脂组合物制成。优选的应用涉及作用于 LCD 背光单元的光源或用作照明场背光单元中的光照单元的发光包装件。本发明的其它方面和实施例根据下列优选的实施例的具体实施方式将被更好理解。

具体实施方式

[0007] 热塑性聚合物 (a)

[0008] 热塑性聚合物为组合物的聚合物基质,并且其中一种或多种聚合物用于连续相中。可用的热塑性聚合物包括热塑性聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚芳硫醚、液晶聚合物和间规聚苯乙烯、以及它们的共混物。优选的热塑性聚合物为聚酯、聚酰胺、液晶聚合物和聚芳硫醚,因为它们更高的刚度、更好的模塑性和阻燃性在本专利申请中是框架材料的重要要求。

[0009] 本发明更优选的热塑性聚酯包括具有 0.3 或更大特性粘度的聚酯,并且一般来讲为二醇和二元羧酸,或其反应性衍生物的直链的饱和缩合产物。它们优选包含具有 8 至 14 个碳原子的芳族二元羧酸与至少一种二醇的缩合产物,所述二醇选自新戊二醇、环己二甲醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇以及具有式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 结构的脂族二醇,其中 n 为 2 至 10 的整数。最多 20 摩尔%的二醇可为芳族二醇,如以商品名 **Dianol**[®] 220 由 Akzo Nobel Chemicals, Inc. 出售的乙氧基化双酚 A;对苯二酚;联苯二酚;或双酚 A。最多 50 摩尔%的芳族二元羧酸可被至少一种具有 8 至 14 个碳原子的不同芳族二元羧酸替代,和/或最多 20 摩尔%的芳族二元羧酸可被具有 2 至 12 个碳原子的脂族二元羧酸替代。共聚物可由两种或更多种二醇或其反应等同物与至少一种二元羧酸或其反应等同物制备,或由两种或更多种二元羧酸或其反应等同物与至少一种二醇或其反应等同物制备。双官能羟基酸单体如羟基苯甲酸或羟基萘酸或它们的反应等同物也可用作共聚单体。

[0010] 优选的聚酯包括聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)、聚(对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯)(PBT)、聚(对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯)(PPT)、聚(2,6-萘二酸 1,4-丁二醇酯)(PBN)、聚(2,6-萘二酸乙二醇酯)(PEN)、聚(对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯)(PCT)、以及上述的共聚物和混合物。还优选的是对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯/间苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯的共聚物以及衍生自芳族二元羧酸和二醇的其它直链均聚物酯,所述芳族二元羧酸包括间苯二甲酸;联苯甲酸;包括 1,5-;2,6-;和 2,7-萘二甲酸的萘二甲酸;4,4'-联苯二甲酸;双(对羧基苯基)甲烷;亚乙基双(对羧基苯基);双(对羧基苯基)1,4-丁二醇醚;双(对羧基苯基)乙二醇醚;双(对羧基苯基)1,3-丙二醇醚;和双(对羧基苯基)1,4-丁二醇醚,所述二醇选自 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;新戊二醇;环己二甲醇;以及具有通式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 结构的脂族二醇,其中 n 为 2 至 10 的整数,例如乙二醇;1,3-丙二醇;1,4-丁二醇;1,6-己二醇;1,8-辛二醇;1,10-癸二醇;1,3-丙二醇;和 1,4-丁二醇。如上文所述,可存在最多 20 摩尔%的一种或多种脂族酸,包括己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸或 1,4-环己烷二甲酸。还优选的是衍生自 1,4-丁二醇、乙氧基化双酚 A 与对苯二甲酸或其反应等同物的共聚物。还优选的是 PET、PBT 和 PPT 中至少两种的无规共聚物,和 PET、PBT 和 PPT 中至少两种的混合物、以及任何上述物质的混合物。

[0011] 热塑性聚酯还可为包含聚(烯化氧)软链段(嵌段)的共聚物形式。聚(烯化

氧)链段的含硫为约1至约15重量份每100重量份热塑性聚酯。聚(烯化氧)链段具有约200至约3,250范围内的数均分子量,或优选具有约600至约1,500范围内的数均分子量。优选的共聚物包含混入到PET或PBT链中的聚(环氧乙烷)和/或聚(丁二醇)。嵌入方法是本领域技术人员已知的,并且可包括在聚合反应期间使用聚(烯化氧)软链段作为共聚单体以形成聚酯。PET可以和PBT与至少一种聚(烯化氧)的共聚物共混。聚(环氧乙烷)也可与PET/PBT共聚物共混。将聚(烯化氧)软链段并入到所述组合物的聚酯部分中可加速所述聚酯的结晶速率。

[0012] 优选的聚酰胺包括半结晶聚酰胺和非晶态的聚酰胺。

[0013] 所述半结晶聚酰胺包括脂族或半芳族半结晶聚酰胺。

[0014] 所述半结晶脂族聚酰胺可衍生自脂族和/或脂环族单体,诸如一种或多种己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸或它们的衍生物等等,脂族 C_6-C_{20} 亚烷基二胺、脂环族二胺、内酰胺和氨基酸。优选的二胺包括双(对氨基环己基)甲烷;六亚甲基二胺;2-甲基戊二胺;2-甲基辛二胺;三甲基六亚甲基二胺;1,8-辛二胺;1,9-壬二胺;1,10-癸二胺;1,12-二氨基十二烷;和间二甲苯基二胺。优选的内酰胺或氨基酸包括11-氨基十二烷酸、己内酰胺和月桂内酰胺。

[0015] 优选的脂族聚酰胺包括聚酰胺6;聚酰胺6,6;聚酰胺4,6;聚酰胺6,10;聚酰胺6,12;聚酰胺11;聚酰胺12;聚酰胺9,10;聚酰胺9,12;聚酰胺9,13;聚酰胺9,14;聚酰胺9,15;聚酰胺6,16;聚酰胺9,36;聚酰胺10,10;聚酰胺10,12;聚酰胺10,13;聚酰胺10,14;聚酰胺12,10;聚酰胺12,12;聚酰胺12,13;聚酰胺12,14;聚酰胺6,14;聚酰胺6,13;聚酰胺6,15;聚酰胺6,16;和聚酰胺6,13。

[0016] 所述半芳族半结晶聚酰胺为衍生自含芳基单体的一种或多种均聚物、共聚物、三元共聚物或高级聚合物。包含芳基单体的例子为对苯二甲酸及其衍生物。优选的是约5摩尔%至约75摩尔%的用于制备本发明所用芳香族聚酰胺的单体包含芳基,并且还更优选约10摩尔%至约55摩尔%的所述单体包含芳基。

[0017] 优选的半结晶半芳族聚酰胺的例子包括聚(己二酰间苯二甲胺)(聚酰胺MXD,6)、聚(对苯二甲酰十二碳二胺)(聚酰胺12,T)、聚(对苯二甲酰癸二胺)(聚酰胺10,T)、聚(对苯二甲酰壬二胺)(聚酰胺9,T)、己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺共聚酰胺(聚酰胺6,T/6,6)、对苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰-2-甲基戊二胺共聚酰胺(聚酰胺6,T/D,T);己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺/间苯二甲酰己二胺共聚酰胺(聚酰胺6,6/6,T/6,I);聚(己内酰胺-对苯二甲酰己二胺)(聚酰胺6/6,T)等。

[0018] 优选的半结晶半芳族聚酰胺选自包括对苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰2-甲基戊二胺共聚酰胺(聚酰胺6,T/D,T),并且优选地具有45-55摩尔%重复单元6,T和55-45摩尔%重复单元D,T。

[0019] 在本发明中,根据在高温下的耐热性、尺寸稳定性和防潮性,半结晶半芳族聚酰胺是优选的。

[0020] 衍生自包含芳基的单体的半结晶半芳族聚酰胺尤其有利于用于需要聚酰胺组合物性能(如机械性能、防潮性、耐热性等)平衡以及较高热导率的应用。

[0021] 在本发明中,非晶态的聚酰胺可被用于聚合物组合物中而不会对性能带来显著的负面影响。它们为衍生自包含间苯二甲酸和/或二甲基二氨基二环己基甲烷基团的一种或

多种均聚物、共聚物、三元共聚物、或高级聚合物。

[0022] 在所述优选的非晶态聚酰胺中,所述聚酰胺由具有衍生自羧酸组分和脂族二胺组分的重复单元的聚合物或共聚物组成。所述羧酸组分为间苯二甲酸或间苯二甲酸与一种或多种其它羧酸的混合物,其中基于所述羧酸组分,所述羧酸组分包含至少 55 摩尔%的间苯二甲酸。在所述羧酸组分中可被使用的其它羧酸包括对苯二甲酸和己二酸。所述脂族二胺组分为己二胺或己二胺和 2- 甲基戊二胺和 / 或 2- 乙基丁二胺的混合物,其中基于所述脂族二胺组分,所述脂族二胺组分包含至少 40 摩尔%的己二胺。

[0023] 优选的非晶态聚酰胺的例子包括:聚(对苯二甲酰己二胺 / 间苯二甲酰己二胺)(聚酰胺 6,T/6,I)、聚(间苯二甲酰己二胺)(聚酰胺 6,I)、聚(间苯二甲酰间苯二胺 / 间苯二甲酰己二胺)(聚酰胺 MXD, I/6, I)、聚(间苯二甲酰间苯二胺 / 对苯二甲酰间苯二胺 / 间苯二甲酰己二胺)(聚酰胺 MXD, I/MXD, T/6, I/6, T)、聚(间苯二甲酰间苯二胺 / 间苯二甲酰十二烷二胺)(聚酰胺 MXD, I/12, I)、聚(间苯二甲酰间苯二胺)(聚酰胺 MXD, I)、聚(间苯二甲酰二甲基二氨基二环己基甲烷 / 十二酰胺)(聚酰胺 MACM, I/12)、聚(间苯二甲酰二甲基二氨基二环己基甲烷 / 对苯二甲酰二甲基二氨基二环己基甲烷 / 十二酰胺)(聚酰胺 MACM, I/MACM, T/12)、聚(间苯二甲酰己二胺 / 间苯二甲酰二甲基二氨基二环己基甲烷 / 十二酰胺)(聚酰胺 6, I/MACM, I/12)、聚(间苯二甲酰己二胺 / 对苯二甲酰己二胺 / 间苯二甲酰二甲基二氨基二环己基甲烷 / 对苯二甲酰二甲基二氨基二环己基甲烷)(聚酰胺 6, I/6, T/MACM, I/MACM, T)、聚(间苯二甲酰己二胺 / 对苯二甲酰己二胺 / 间苯二甲酰二甲基二氨基二环己基甲烷 / 对苯二甲酰二甲基二氨基二环己基甲烷 / 十二酰胺)(聚酰胺 6, I/6, T/MACM, I/MACM, T/12)、聚(间苯二甲酰二甲基二氨基二环己基甲烷 / 十二烷二酰二甲基二氨基二环己基甲烷)(聚酰胺 MACM, I/MACM, 12)、以及它们的混合物。

[0024] 当使用非晶态的聚酰胺时,基于存在的半结晶和非晶态聚酰胺的总量计,半结晶聚酰胺以约 40 至约 100(并且优选约 70 至约 100)重量%存在。

[0025] 聚芳硫醚可为直链的化合物,一种已在高温和氧气存在下经受处理以进行交联的化合物,一种通过添加少量的三卤代或更多的多卤代化合物被引入到其中而具有一些量的交联或支化结构的化合物,一种已在非氧化性惰性气体诸如氮中经受热处理的化合物,或这些结构的混合物。

[0026] LCP 是指使用 TOT 测试或其任何合理变型进行测试时为各向异性的聚合物,如美国专利 4, 118, 372 中所描述,所述文献以引用的方式并入本文。可用的 LCP 包括聚酯、聚(酯-酰胺)、和聚(酯-酰亚胺)。LCP 的一种优选形式为“全芳族”形式,即聚合物主链中的所有基团均为芳基(连接基除外,诸如酯基),但可以存在非芳族的侧基。

[0027] 在一个优选的实施例中,基于所述组合物的总重量计,热塑性聚合物以约 19.7 至约 79.7 重量%的量被包括。优选地,热塑性聚合物以约 35 重量%至约 65 重量%的量被包括。

[0028] 导热填料 (b)

[0029] 可用于本发明的导热填料不受特别的限制,只要填料的热导率为至少 5W/mK,并且优选地至少 10W/mK,还更优选 100W/mK。可用的导热填料选自氧化铝(矾土)、氧化锌、氧化镁和二氧化硅组成的氧化物粉末、薄片和纤维;由氮化硼、氮化铝和氮化硅组成的氮化物粉末、薄片和纤维;由金、银、铝、铁、铜、锡、用作无铅焊料的锡基合金组成的金属和金属合

金粉末、薄片和纤维；碳纤维、石墨；碳化硅粉末；硫化锌、碳酸镁和氟化钙粉末等。就该描述“由……组成”而言，一般来讲，与“包含”具有相同的含义。这些填料可被独立地使用，或可使用它们的两种或更多种的组合。优选的导热填料选自氧化镁、石墨、碳纤维、氟化钙粉末、碳酸镁、勃姆石；并且尤其优选的导热填料为石墨。

[0030] 当石墨被用作组分 (b) 时，石墨可为人造的或天然形成的，只要其具有薄片形状。

[0031] 可商购获得的天然形成的石墨有三种类型。它们为薄片石墨、无定形石墨和水晶矿脉石墨以作为天然形成的石墨。

[0032] 正如名称所示，薄片石墨具有薄片形态。无定形石墨并非如其名称所暗示的那样为真正无定形的，而是实际上结晶的。水晶矿脉石墨一般来讲在其外表面上具有叶脉样外观，由此衍生出它的名称。

[0033] 人造石墨可由焦炭和 / 或衍生自石油或煤炭的沥青产生。人造石墨比天然石墨更纯净，但不为结晶的。

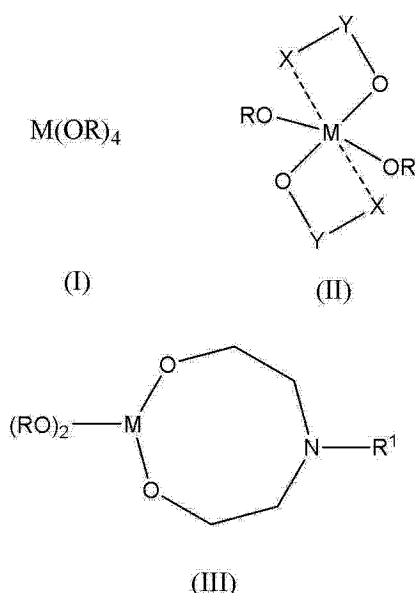
[0034] 天然形成的薄片石墨和水晶矿脉石墨根据热导率和尺寸稳定性是优选的，并且薄片石墨是更优选的。

[0035] 导热填料 (b) 可具有广泛的粒度分布。如果填料粒径过小，则树脂的粘度在共混期间会提高至一定程度，以致无法实现填料的完全分散。因此，不可能获得具有高热导率的树脂。如果填料的粒径过大，则不可能将导热树脂注入到树脂注射腔的细窄部分中，尤其是与热发散构件相关联的那些。优选地，最大平均粒度小于 300 微米，还更优选小于 200 微米。如使用 AccuSizer Model1780A (粒径仪，Santa Barbara, CA)，通过使用具有例如，Selas Granulometer “920 型”或由 Coulter K. K. 生产的激光衍射散射方法粒径分布测量装置“LS-230”的激光衍射型粒径分布测量。优选地，平均粒度介于 1 微米至 100 微米之间，更优选介于 5 微米至 80 微米之间。还可使用其粒度具有多种粒度分布模式的微粒或颗粒。尤其优选的导热填料为具有约 5 至约 100 微米，并且优选约 20 至约 80 微米粒度的石墨薄片。

[0036] 导热填料或热导率小于 5W/mK (如下文所公开的) 的纤维填料的表面可用偶联剂处理，以达到改善填料表面与基体树脂间界面粘合的目的。偶联剂的例子包括硅烷系列、钛酸盐系列、锆酸盐系列、铝酸盐系列、和铝锆酸盐系列偶联剂。

[0037] 可用的偶联剂包括金属氢氧化物和醇盐，包括元素周期表第 IIIa 族至 VIIIa 族、Ib 族、IIb 族、IIIb 族和 IVb 族的那些以及镧系元素。具体的偶联剂为金属氢氧化物和金属的醇盐，所述金属选自 Ti、Zr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al 和 B。优选的金属氢氧化物和醇盐为 Ti 和 Zr 的那些。具体的金属醇盐偶联剂是钛酸盐和锆酸盐的原酸酯和螯合物，包括式 (I)、(II) 和 (III) 的化合物：

[0038]



[0039] 其中

[0040] M 为钛或锆；

[0041] R 为一价 C_1 - C_8 直链或支化烷基；

[0042] Y 为二价基团,选自 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；

[0043] X 选自 OH 、 $-\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ 、 $-\text{CO}_2^-\text{A}^+$ ；其中

[0044] R^1 为任选被羟基取代或被醚氧间插的 $-\text{CH}_3$ 或 C_2 - C_4 直链或支化烷基；前提条件是不超过一个杂原子被键合到任何一个碳原子上；

[0045] R^3 为 C_1 - C_4 直链或支化烷基；

[0046] A^+ 选自 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、或 K^+ 。

[0047] 偶联剂可在填料与树脂混合之前加入到所述填料中,或可在填料与树脂共混的同时加入。偶联剂的加入量相对于填料的重量优选为 0.1 至 5 重量%,或优选 0.5 至 2 重量%。在填料与树脂共混期间加入偶联剂具有改善连接表面中所用金属之间粘合性的额外优点,所述连接表面介于热传递单元或热发散单元与导热树脂之间。

[0048] 在热塑性组合物中,导热填料的含量在 20 至 80 重量%,并且优选 30 至 70 重量%,还更优选 40 至 60 重量%范围内,其中重量百分比是基于热所述热塑性组合物的总重量。

[0049] 炭黑粉末 (c)

[0050] 在本发明中,例如,炭黑粉末 (c) 为炉法炭黑、槽法炭黑或乙炔黑,优选具有小于 100nm 平均粒度的那种,还更优选具有小于 20nm 平均粒度的那种。

[0051] 在本发明中,可使用不是炭黑的带黑色的颜料,诸如黑色三氧化二铬、钛黑、黑色氧化铁、黑色有机颜料,诸如苯胺黑和通过混合至少两种选自红色、蓝色、绿色、紫罗兰、黄色、青色和品红颜料的有机颜料获得的混合有机颜料,以便表现出人造黑色。

[0052] 热塑性组合物中炭黑粉末 (c) 的含量在 0.5 至 10 重量%范围内,并且优选地 0.6 至 3 重量%,还更优选 0.8 至 2 重量%,其中重量百分比是基于热所述热塑性组合物的总重量。

[0053] 纤维填料 (d)

[0054] 在本发明中用作组分 (d) 的具有不超过 5W/mK 热导率的纤维填料为针样纤维材料。优选的纤维填料的例子包括钙硅石(硅酸钙晶须)、玻璃纤维、硼酸铝纤维、碳酸钙纤维

和钛酸钾纤维。优选的纤维填料为玻璃纤维。

[0055] 纤维填料将优选具有至少 5, 或更优选至少 10 的加权平均长宽比。当使用时, 基于所述组合物的总重量计, 任选的纤维填料将优选以约 5 至约 30 重量%, 或更优选以约 10 至约 20 重量%存在。纤维填料可改善模具部件面内的机械强度和热导率, 其为框架材料所需的重要性能。

[0056] 在本发明中可任选地用作组分 (e) 的聚合物增韧剂为对所用热塑性聚合物有效的任何增韧剂。

[0057] 当所述热塑性聚合物为聚酯时, 所述增韧剂通常为弹性体或具有较低的熔点, 一般 $< 200^{\circ}\text{C}$, 优选 150°C , 并且其连接有可与所述热塑性聚酯 (以及任选地存在的其它聚合物) 反应的官能团。由于热塑性聚酯通常具有羧基和羟基, 因此这些官能团一般可与羧基和 / 或羟基反应。此类官能团的例子包括环氧基、羧酸酐、羟基 (醇)、羧基和异氰酸酯基。优选的官能团是环氧基和羧酸酐, 并且尤其优选环氧基。一般通过将小分子接枝在已存在的聚合物上, 或当聚合物增韧剂分子通过共聚反应制备时, 通过共聚包含所需官能团的单体, 可使此类官能团“连接到”聚合物增韧剂上。作为接枝的一个例子, 可采用自由基接枝技术将马来酸酐接枝在烃橡胶上。所得的接枝聚合物具有与其连接的羧酸酐和 / 或羧基基团。对于官能团共聚在聚合物中的聚合物增韧剂而言, 其例子为乙烯与包含适当官能团的 (甲基) 丙烯酸酯单体的共聚物。所谓 (甲基) 丙烯酸酯在本文中是指可以为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或二者混合物的化合物。可用的 (甲基) 丙烯酸酯官能化合物包括 (甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、和 (甲基) 丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯。除了乙烯和官能化 (甲基) 丙烯酸酯单体以外, 还可将其它单体共聚到此聚合物中, 如乙酸乙烯酯、未官能化的 (甲基) 丙烯酸酯如 (甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、和 (甲基) 丙烯酸环己酯。优选的增韧剂包括列于美国专利 4, 753, 980 中的那些。尤其优选的增韧剂是乙烯、丙烯酸乙酯或丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物。

[0058] 与热塑性聚酯一起使用的聚合物增韧剂优选包含约 0.5 重量%至约 20 重量%, 优选约 1.0 重量%至约 15 重量%, 更优选约 7 重量%至约 13 重量%的含官能团单体。在聚合物增韧剂中, 可存在一类以上的官能化单体。已发现, 通过增加聚合物增韧剂的量和 / 或官能团的量可增加所述组合物的韧性。然而, 这些量应优选不会增至所述组合物可交联的程度, 尤其是在获得最终部件形状之前。

[0059] 与热塑性聚酯一起使用的聚合物增韧剂还可以是不为乙烯共聚物的热塑性丙烯酸类聚合物。所述热塑性丙烯酸聚合物可通过聚合以下物质制得: 丙烯酸、丙烯酸酯 (如丙烯酸甲酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、和丙烯酸正辛酯)、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯 (如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯 (BA)、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 等)。还可使用衍生自两种或更多种上述类型单体的共聚物, 以及通过一种或多种上述类型单体与苯乙烯、丙烯腈、丁二烯、异戊二烯等的聚合反应制备的共聚物。在这些共聚物中部分或所有组分应优选具有不高于 0°C 的玻璃化转变温度。对于制备热塑性丙烯酸类聚合物增韧剂, 优选的单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯和丙烯酸正辛酯。

[0060] 热塑性丙烯酸类聚合物增韧剂优选具有芯-壳结构。所述芯-壳结构是其中芯部分优选具有 0°C 或更低的玻璃化转变温度,而壳部分优选具有比所述芯部分的玻璃化转变温度更高的玻璃化转变温度的结构。

[0061] 可用硅氧烷接枝所述芯部分。可用低表面能基质如硅氧烷、氟等接枝所述壳部分。具有芯-壳结构的丙烯酸类聚合物将在与本发明组合物中的热塑性聚酯和其它组分混合期间或之后与其自身附聚,并且易于均匀分散在所述组合物中,所述芯-壳结构具有接枝在所述表面上的低表面能基质。

[0062] 适用于聚酰胺的增韧剂描述于美国专利 4,174,358 中。优选的增韧剂包括用相容性试剂改性的聚烯烃,所述相容性试剂如酸酐、二元羧酸或其衍生物、羧酸或其衍生物、和/或环氧基团。可通过将不饱和酸酐、二元羧酸或其衍生物、羧酸或其衍生物、和/或环氧基团接枝到聚烯烃上来引入相容性试剂。还可在所述聚烯烃由单体共聚制备时将所述相容性试剂引入,所述单体包含不饱和的酸酐、二元羧酸或其衍生物、羧酸或其衍生物和/或环氧基团。所述相容性试剂优选包含 3 至 20 个碳原子。可接枝(或可用作共聚单体以制备)聚烯烃的典型化合物的例子是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸酐、衣康酸酐、巴豆酸酐和柠康酸酐。

[0063] 当使用时,基于所述组合物的总重量计,任选的聚合物增韧剂将优选以约 2 至约 15 重量%,或更优选以约 5 至约 15 重量%存在。

[0064] 本文所述的组合物可任选地包括对所用热塑性聚合物适宜的一种或多种增韧剂。对于热塑性聚酯适宜的增塑剂包括双(2-乙基己酸)聚(乙二醇)400 酯、(2-乙基己酸)甲氧基聚(乙二醇)550 酯和双(2-乙基己酸)四(乙二醇)等等。当使用时,基于所述组合物的总重量计,增塑剂将优选以约 0.5 至约 5 重量%存在。

[0065] 当用于本文所述的组合物的热塑性聚合物为聚酯时,组合物还可任选地包括一种或多种成核剂,诸如羧化的有机聚合物的钠盐或钾盐、长链脂肪酸的钠盐、苯甲酸钠等等。聚酯的部分或全部可替换为具有端基的聚酯,至少其中一些已被钠或钾中和。当使用时,基于所述组合物的总重量计,增塑剂将优选以约 0.1 至约 4 重量%存在。

[0066] 在电器和电子器件中,阻燃性为框架材料的重要要求。因此,本文所述的组合物还可任选地包括一种或多种阻燃剂。适宜的阻燃剂包括但不限于溴化的聚苯乙烯、溴化的苯乙烯的聚合物、溴化的环氧化物、溴化的聚碳酸酯、聚(丙烯酸五溴苄酯)和金属次膦酸盐。当使用时,基于所述组合物的总重量计,阻燃剂将优选以约 3 至约 20 重量%存在。包含阻燃剂的组合物还可包含一种或多种阻燃剂增效剂,诸如但不限于锑酸钠和氧化锑。

[0067] 本文所述的热塑性树脂组合物除了上述组分以外,还可任选地包括添加剂,诸如热稳定剂、抗氧化剂、染料、模具剥离剂、润滑剂、紫外线稳定剂、(漆)粘合增进剂等等。当使用时,基于所述组合物的总重量计,前述添加剂将组合地优选以约 0.1 至约 5 重量%存在。

[0068] 本文所述的组合物为熔融混合的共混物形式,其中所有的聚合物组分在彼此中均匀分散,并且所有非聚合成分均匀分散并包裹于聚合物基质中,使得所述共混物形成均一的整体。可采用任何熔融混合方法组合各组分材料来获得共混物。可使用熔融混合机如单螺杆或双螺杆挤出机、共混机、捏合机、班伯里密炼机等,将这些组分材料混合均匀,以获得树脂组合物。可将部分材料在熔融混合机中混合,然后加入剩余材料,并且进一步熔融混合

直至均匀。如本领域的技术人员将理解的,在本发明导热聚合物树脂组合物的制备中,混合的顺序可以为:一次性地熔融各个组分,或将填料和/或其它组分从侧面进料机进料等等。

[0069] 本文所述的组合物可使用本领域的技术人员已知的方法,诸如例如注塑、吹塑或挤出形成制品。此类制品可包括用于马达外壳、灯罩、汽车和其它车辆的灯罩、以及电气和电子器件外壳的那些。汽车和其它载体中的灯罩的例子是前灯和尾灯,包括头灯、尾灯和刹车灯,尤其是使用发光二极管(LED)灯泡的那些。在许多应用中,所述制品可用作由铝或其它金属制备的制品的替代物。

[0070] 实例

[0071] 化合及模塑方法:通过在32mm Werner and Pfleiderer双螺杆挤出机中配混来制备示于表1中的聚合物组合物。将所有成分共混到一起并且添加到挤出机的后部,不同的是石墨被侧面进料至螺杆圆筒的下游。圆筒温度被设定在约315℃,导致330℃的熔体温度。

[0072] 将所述组合物模塑成ISO测试样本,在注塑成形机上模塑,以测定机械性能。为了测量反射率和热导率,它们被模塑成具有1mm×60mm×60mm尺寸的片状的板。熔体温度为约320℃,并且模具温度为150℃。

[0073] 使用ISO527-1/2标准方法测试拉伸强度和伸长率。使用ISO178-1/2标准方法测量弯曲强度和模量。使用ISO179/1eA标准方法测量缺口简支梁冲击强度。上述测试在23℃下实施。结果示于表1中。

[0074] 热导率使用如在ASTM E1461中所述的激光脉冲法在平面方向测量。结果示于表1中。

[0075] 反射率通过由Datacolor制造的分光光度计Datacolor 650®测量。仪器为PC驱动的,并且被编程以遵循制造商的说明被驱动,以测量反射率信息。结果示于表1中。

[0076] 表1中使用下列术语:

[0077] HTN:Zytel® HTN501,共聚酰胺6, T/D, T,由E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE生产。

[0078] 石墨是指石墨薄片CB-150,具有40 μm的平均粒度,由Nippon Graphite Industries, Ltd. 供应。

[0079] CB是指炭黑粉末, BLACK PEARLS® 900,具有15nm的平均粒度,由Cabot Corporation供应。

[0080] 滑石粉是指滑石粉LMS-200,具有5 μm的平均粒度,由Fuji Talc Industrial Co. Ltd. 供应。

[0081] 2,6-NDA:2,6-萘二甲酸,由BP Amoco Chemical Company供应。

[0082] HS是指包含卤化铜(I)和卤化钾的热稳定剂。

[0083] 润滑剂是指Licowax OP,由Clariant Japan. K. K 供应。

[0084] 表1

[0085]

	单位	实例-1	比较例-1	比较例-2
HTN	重量%	57.5	58.5	48.5
石墨		40.0	40.0	50.0
CB		1.0	0	0
2,6-NDA		0.6	0.6	0.6
滑石粉		0.4	0.4	0.4
HS		0.3	0.3	0.3
润滑剂		0.2	0.2	0.2
400nm 处的反射率	%	8.3	10.5	11.4
700nm 处的反射率	%	9.0	11.0	11.8
热导率	W/mK	>3	>3	>3
拉伸强度	MPa	77	76	73
拉伸伸长率	%	1.0	1.1	0.7
弯曲强度	MPa	99	107	98
弯曲模量	GPa	11.5	12.0	14.5
N-简支梁冲击强度	kJ/m ²	3.0	3.2	2.1