



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101479332 B

(45) 授权公告日 2012.07.04

(21) 申请号 200780020659.1

CO8K 3/22 (2006.01)

(22) 申请日 2007.01.03

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/396,989 2006.04.03 US

CN 1666303 A, 2005.09.07, 说明书第1页第1段至第28页第1段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.12.03

US 20050277349 A1, 2005.12.15, 说明书第[0002], [0013], [0025]段.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/000081 2007.01.03

审查员 张成龙

(87) PCT申请的公布数据

W02007/114873 EN 2007.10.11

(73) 专利权人 西门子能源公司

地址 美国佛罗里达州

(72) 发明人 J·D·B·史密斯 G·斯蒂芬斯

J·W·伍德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 李进 林森

(51) Int. Cl.

CO8K 3/14 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 2 页

(54) 发明名称

树脂中的接枝和非接枝颗粒的混合物

(57) 摘要

在一种应用中,本发明的接枝颗粒和非接枝颗粒混合物提供了高导热率树脂,所述树脂包含具有与主树脂基质接枝的第一类接枝 31 高导热率颗粒的主树脂基质 32。还具有不直接与主树脂基质 32 接枝的第二类非接枝 30 高导热率颗粒。第一类颗粒和第二类颗粒占高导热率树脂为约 2-60% 体积。第一类接枝颗粒和第二类非接枝颗粒为高导热率填料,长度为 1-1000nm,长宽比为 3-100。

1. 一种高导热率树脂,所述树脂包含:
主树脂基质;
与所述主树脂基质接枝的第一类接枝高导热率颗粒;和
不与所述主树脂基质接枝的第二类非接枝高导热率颗粒;
其中所述第一类接枝颗粒和所述第二类非接枝颗粒占所述高导热率树脂 2-60% 体积;
其中所述第一类接枝颗粒和所述第二类非接枝颗粒为高导热率填料,长度为 1-1000nm,长宽比为 3-100;
其中所述第一类接枝颗粒和所述第二类非接枝颗粒各占所述高导热率树脂的至少 1% 体积。
2. 权利要求 1 的树脂,其中所述第一类接枝颗粒和所述第二类非接枝颗粒占所述高导热率树脂 25-40% 体积。
3. 权利要求 1 的树脂,其中对所述第二类非接枝颗粒进行了表面处理以使其不与该类中的其他颗粒反应。
4. 权利要求 1 的树脂,其中对所述第二类非接枝颗粒进行了表面处理以使其与该类中的其他颗粒反应从而在主树脂基质中形成聚集体。
5. 权利要求 1 的树脂,其中对所述第一类接枝颗粒进行了表面处理以使其与所述第二类非接枝颗粒反应。
6. 权利要求 1 的树脂,其中所述第一类接枝颗粒的平均长度分布比所述第二类非接枝颗粒的大至少 10 倍。
7. 权利要求 1 的树脂,其中所述主树脂基质包括环氧树脂、氰酸酯或聚丁二烯。
8. 权利要求 1 的树脂,其中所述主树脂基质包括聚酰亚胺环氧树脂或液晶环氧树脂。
9. 权利要求 1 的树脂,其中所述高导热率颗粒为氧化物、氮化物和碳化物中的至少一种。
10. 权利要求 1 的树脂,
其中所述第一类接枝颗粒和所述第二类非接枝颗粒占所述高导热率树脂 4-60% 体积;
且
其中所述第一类接枝颗粒和所述第二类非接枝颗粒的长度为 5-1000nm。
11. 权利要求 10 的树脂,其中所述第一类接枝颗粒的机械强度比所述第二类非接枝颗粒更大。
12. 权利要求 1 的树脂,
其中所述第一类接枝颗粒是这样的,其提高了所述主树脂基质的局部强度。
13. 权利要求 12 的树脂,其中所述第二类非接枝颗粒的平均长度为所述第一类接枝颗粒的 2-10 倍。
14. 权利要求 12 的树脂,其中在所述主树脂基质中存在着不是高导热率颗粒的第三类非接枝颗粒。
15. 权利要求 12 的树脂,其中所述第一类接枝颗粒提高了所述主树脂基质的介电强度。
16. 复合带,所述复合带以权利要求 1 的树脂浸渍。

17. 纸基质,所述纸基质以权利要求 10 的树脂浸渍。
18. 多孔介质,所述多孔介质以权利要求 10 的树脂浸渍。
19. 权利要求 18 的多孔介质,其中所述第一类接枝颗粒和所述第二类非接枝颗粒的比率在所述多孔介质的不同部分不同,这是因为多孔介质对所述第二类非接枝颗粒的滤过作用更大造成的。
20. 权利要求 18 的多孔介质,其中由于颗粒的初始位置,所述第一类接枝颗粒和所述第二类非接枝颗粒的比率在所述多孔介质的不同部分不同。

树脂中的接枝和非接枝颗粒的混合物

[0001] 相关申请的引用

[0002] 该申请是 Smith 等在 2005 年 6 月 14 日提交的美国申请 11/152,986,“具有接枝的表面官能团的高导热率材料”的部分继续,通过引用将其结合到本文中。

发明领域

[0003] 本发明领域涉及浸渍到树脂中的具有表面接枝官能团的高导热率材料。

[0004] 发明背景

[0005] 就使用任何形式的电气设备而言,都需要电绝缘导体。在不断降低尺寸和使所有电气和电子系统简单化的推动下,相应地需要找到更好和更紧凑的绝缘体和绝缘体系。

[0006] 各种环氧树脂材料已广泛用于电绝缘体系,因为其可轻易粘接于表面的坚韧和柔性电绝缘材料这些实际有益效果。传统的电绝缘材料,例如云母片和玻璃纤维,可表面涂布这些环氧树脂和与这些环氧树脂结合,以制备具有高机械强度、耐化学品性和电绝缘性能的复合材料。在许多情况下,环氧树脂已取代传统清漆,虽然这些材料在某些高电压电气设备中仍在不断使用。

[0007] 良好的电绝缘体本质上也是通常是良好的热绝缘体,而良好的热绝缘性是不希望的。热绝缘性,尤其是对空气冷却的电气设备和部件而言,会降低所述部件以及整个设备的效率和耐久性。需要制备具有最大电绝缘性和最小热绝缘性的电绝缘体系。

[0008] 电绝缘通常以绝缘带形式出现,绝缘带本身具有多个层。这些类型的绝缘带共有的是在一个界面与纤维层结合的纸层,常用树脂浸渍纤维层和纸层。绝缘材料的优选类型为云母带。云母带的改进包括如美国专利 6,103,882 教导的催化云母带。可将云母带缠绕在导体上以提供非常好的电绝缘性。图 1 示出了这种情况的一个实例。所示为线圈 13,所述线圈包括许多圈导体 14,其在所示实例中被装配成电木圈。线匝绝缘体 15 由纤维材料制备,例如玻璃或者玻璃和热处理过的 Dacron。通过将一或多层复合云母带 16 缠绕在电木圈 14 上使所述线圈对地绝缘。这种复合带可为与柔软的背衬片材 18(例如玻璃纤维布或聚对苯二甲酸乙二醇酯)结合的小云母薄片纸或毡,云母层 20 通过液体树脂粘合剂与其结合。一般而言,依据电压要求将多层复合带 16 缠绕在所述线圈上。可将坚韧的纤维材料外带 21 的包层,例如玻璃纤维,用于所述线圈。

[0009] 一般而言,将多层云母带 16 缠绕在所述线圈上,十六或更多层云母带通常用于高压线圈。然后使树脂浸入所述带层。树脂甚至可独立于绝缘带用作绝缘体。遗憾的是,这种绝缘性只是进一步增加了散热的复杂性。所需要的是以下电绝缘体:可较传统方法更有效地导热,但不会损害电绝缘性和包括机械和热性能在内的其他性能因素。

[0010] 现有技术还存在其他问题,某些问题将通过进一步阅读下文变得明显。

[0011] 发明概述

[0012] 考虑到上述内容,本发明方法和装置特别有助于声子转移,通过高导热率 (HTC) 浸渍介质,将 HTC 材料间的平均距离降低至声子平均自由程长度以下。这降低了声子散射,并产生更大的远离热源的声子净流。然后可将树脂浸入主基质介质中,例如多层绝缘带。

[0013] 高导热率 (HTC) 有机无机复合材料可由不连续的两相有机无机复合物形成、由基于分子合金的有机无机连续相材料形成和由其中在树状物芯皮结构中有机无机界面非不连续的不连续有机树状物复合物形成。可形成连续相材料结构,该结构通过确保结构组件长度大小小于或相当于造成热传递的声子分布,提高声子转移和降低声子散射,和 / 或例如通过提高基质整体结构有序性和 / 或通过有效消除或降低复合物中界面声子散射而减少声子散射中心的数量。连续的有机 - 无机杂合物可通过将无机、有机或有机 - 无机杂合物纳米颗粒结合到线性或交联聚合物 (包括热塑性塑料) 和热固性树脂中形成,其中纳米颗粒的尺寸与聚合物或网络链段长度 (通常为 1-50nm 或更大) 相比为同一数量级或更小。这些多种纳米颗粒可包含活性表面以形成紧密共价结合的杂合有机无机均匀材料。对于无机有机树状物存在类似要求,其可一起反应或者与基质聚合物或活性树脂反应形成连续材料。在不连续和连续的有机无机杂合物的情况,有可能使用溶胶凝胶化学以形成连续分子合金。所得材料具有较传统电绝缘材料更高的导热率,当用作未反应真空压力浸渍树脂时,可在传统云母玻璃带结构中用作粘合树脂,以及可用作单独的材料,以实现在转动和静态发电站以及高压 (约大于 5kV) 和低压 (约小于 5kV) 电气设备、部件和产品中的电绝缘应用。

[0014] 基于使用纳米级至微米级无机填料和在有机主材料存在下,具有指定物理性质和性能特性的经设计的电绝缘材料的形成需要制备可与有机主体形成紧密界面的颗粒表面。这可通过接枝化学基团至填料表面实现,从而使所述表面与主基质化学和物理相容,或者所述表面可包含与有机主体反应在颗粒和主体间形成共价键的化学活性官能团。在有机主材料存在下,使用纳米级至微米级无机填料需要制备具有确定表面化学以及整体介电性质和电性质及导热率的颗粒。大部分无机材料不允许独立选择结构特性,例如其形状、大小和性质以适于不同电绝缘应用,或获得具有性质和性能的适当平衡的复合物。这可通过以下方式实现:选择具有合适的堆积性质和形状和大小特性的颗粒,然后改变表面和界面性质和其他特性以获得对电绝缘应用所需的复合物性质和性能的额外控制。这可通过所述颗粒的合适表面涂层实现,这可能包括制备金属和非金属无机氧化物、氮化物、碳化物及混合体系以及有机涂层,其中所述有机涂层包含能与作为电绝缘体系中的主材料的合适有机基质反应的活性表面基团。所得未反应或部分反应形式的杂合材料和复合物可在云母玻璃带结构中用作粘合树脂,在其他玻璃纤维、碳纤维以及层型和纺织复合物中用作作用于传统云母带结构的未反应真空压力和总真空压力浸渍树脂,以及用作单独的材料,以实现在转动和静态发电站以及高压和低压电气设备、部件和产品中的电绝缘应用。

[0015] 除利用接枝 HTC 颗粒外,本发明还在最终载荷树脂中使用接枝 HTC 颗粒和非接枝 HTC 颗粒的混合物。接枝类颗粒和非接枝类颗粒可分别包含所讨论的全部种类 HTC 颗粒,尽管某些应用可能偏好于不同类别中的不同颗粒。两类颗粒也可具有其他表面处理以产生不同效果。

[0016] 在接枝颗粒和非接枝颗粒混合物的一种应用中,本发明提供了高导热率树脂,所述树脂包含具有与主树脂基质接枝的第一类接枝高导热率颗粒的主树脂基质。此外,还有不直接与主树脂基质接枝的第二类非接枝高导热率颗粒。第一类颗粒和第二类颗粒占高导热率树脂为约 2-60% 体积。第一类接枝颗粒和第二类非接枝颗粒为高导热率填料,长度为 1-1000nm,长宽比为 3-100。

[0017] 在具体实施方案中,第一类颗粒和第二类颗粒占约 25-40%。可对第二类非接枝颗粒进行表面处理以使其不与其类中的其他颗粒反应。同时,可对第二类非接枝颗粒进行表面处理以使其与其类中的其他颗粒反应,在主树脂基质中形成聚集体。可对第一类接枝颗粒进行表面处理以使其与第二类非接枝颗粒反应。

[0018] 在其他具体实施方案中,第一类接枝颗粒的平均长度分布比第二类非接枝颗粒大至少十倍。主树脂网络包括环氧树脂、聚酰亚胺环氧树脂、液晶环氧树脂、氰酸酯、聚丁二烯以及前述化合物的合适混合物。使高导热率树脂浸入复合带中,使高导热率树脂浸入复合带后可将第二类非接枝颗粒结合到高导热率树脂中。

[0019] 在其他实施方案中,通过应用高温和紫外光中的至少一种使非接枝颗粒与主树脂接枝。导热率颗粒为氧化物、氮化物和碳化物中的至少一种。

[0020] 在接枝颗粒和非接枝颗粒混合物的另一种应用中,本发明提供了高导热率树脂,所述树脂包含主树脂基质,与主树脂基质接枝的第一类接枝高导热率颗粒,以及不与主树脂基质接枝的第二类非接枝高导热率颗粒。虽然第一类颗粒可提供某些导热率益处,但其没有必要必须是本文所述的 HTC 类颗粒。第一类颗粒和第二类颗粒占高导热率树脂为约 4-60% 体积。第一类接枝颗粒和第二类非接枝颗粒为高导热率填料,长度为 5-1000nm,长宽比为 3-100,各类颗粒至少包含 1% 体积的高导热率树脂。在某些情况,第一类接枝颗粒的机械强度较第二类非接枝颗粒高。

[0021] 在一个具体实施方案中,使所述树脂浸入多孔介质中,例如纸或玻璃纤维基质或印制电路板。可使第一类接枝颗粒和第二类非接枝颗粒的比率在多孔介质的不同部分不同,因为多孔介质对第二类非接枝颗粒的滤过作用更大。在某些情况下,因为颗粒的初始位置,第一类接枝颗粒和第二类非接枝颗粒的比率在多孔介质的不同部分不同。

[0022] 在接枝颗粒和非接枝颗粒混合物的另一种应用中,本发明提供了高导热率树脂,所述树脂包含主树脂基质,与主树脂基质接枝的第一类接枝颗粒,所述接枝颗粒提高了主树脂基质的局部强度。此外,还具有不与主树脂基质接枝的第二类非接枝高导热率颗粒。第一类颗粒和第二类颗粒占高导热率树脂为约 2-60% 体积,第二类非接枝颗粒为高导热率填料,长度为 1-1000nm,长宽比为 3-100。

[0023] 在具体实施方案中,第二类非接枝颗粒的平均长度为第一类接枝颗粒的 2-10 倍。该实施方案的应用包括提高导热率的较长的非接枝颗粒,而较短的接枝颗粒则提高树脂的局部强度。在某些实施方案中,主树脂基质中存在不是高导热率颗粒的第三类非接枝颗粒。

[0024] 在其他具体实施方案中,至少一部分第一类接枝颗粒为高导热率填料,其长度为 1-1000nm,长宽比为 3-100。在其他实施方案中,接枝颗粒提高了主树脂基质的介电强度。

[0025] 本发明还存在其他实施方案,这些实施方案将通过进一步阅读发明详述而变得明显。

[0026] 附图简述

[0027] 通过实施例并参考以下附图更具体地解释本发明:

[0028] 图 1 示出了缠绕在定子线圈上的绝缘带的用途。

[0029] 图 2 描述了通过本发明载荷树脂的声子。

[0030] 图 3 描述了本发明的一个实施方案,其中已对较小的接枝颗粒进行了表面处理以使其聚集,同时已对较长的非接枝颗粒进行表面处理以使其分散更均匀。

[0031] 发明详述

[0032] 高导热率 (HTC) 复合物包含与填料结合的树脂主网络, 其中所述填料为两相有机无机杂合材料。有机无机杂合材料由两相有机无机复合物形成、由基于分子合金的有机无机连续相材料形成和由其中在树状物芯皮结构中有机无机界面为非不连续的不连续有机树状物复合物形成。通过确保结构组件的长度大小小于造成热转移的声子分布或与其相当而增强声子转移和降低声子散射。

[0033] 两相有机无机杂合物可通过将无机微米级、中间级或纳米级颗粒结合在线性或交联聚合物 (热塑性塑料) 和热固性树脂中形成。主网络包括聚合物和其他种类树脂, 其定义如下。一般而言, 用作主网络的树脂可以是与所述颗粒相容的任何树脂, 如果需要, 其可与引入填料表面的基团反应。纳米颗粒尺寸通常与聚合物网络链段长度相比为同一数量级或更小。例如 1-30nm。无机颗粒包含活性表面以形成共价结合的杂合有机无机均匀材料。所述颗粒可为氧化物、氮化物、碳化物以及氧化物、氮化物和碳化物的杂合化学计量和非化学计量混合物, 其更多实例如下所示。

[0034] 表面处理无机颗粒以引入能参与与主网络的反应的各种表面官能团。所述表面官能团包括但不限于羟基、羧基、胺基、环氧基、硅烷基和乙烯基。所述基团可利用湿化学法、非平衡等离子法、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀以及电子和离子束蒸发法应用。

[0035] 不连续的有机树状物复合物可一起反应或与树脂基质反应以形成单一材料。树状物表面可包含类似于上述基团的活性基团, 其允许发生树状物-树状物或树状物-有机基质反应。所述树状物具有无机核和包含感兴趣活性基团的有机皮。也可能是具有无机皮的有机芯, 所述无机皮还包含可参与类似于普通溶胶凝胶化学涉及的无机反应的活性基团, 例如羟基或硅烷基团。

[0036] 就使用连续的有机无机杂合物而言, 有可能使用溶胶凝胶化学以形成连续的分子合金。可使用包括含水和非含水反应的溶胶凝胶化学。用于形成有机无机杂合物的其他化合物包括多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS)、原硅酸四乙酯 (TEOS) 和原钛酸四丁酯 (TBOT) 以及为有机官能团化的无机化合物的相关单体和低聚杂合物化合物。在 POSS 的实施例, 围绕 $R-SiO_{1.5}$ 构件块构建分子, 其中对 R 基团进行选择以与其他有机化合物和主网相容和/或与其他有机化合物和主网反应。可合并基底化合物以产生与聚合物链段和线圈结构的大小相当的更大分子。POSS 可使用于产生有机无机杂合物, 并可接枝至现有的聚合物和网状物以控制性质, 包括导热率。所述材料可从供应商获得, 例如 Aldrich™ Chemical Co.、Hybrid Plastics™ Inc. 和 Gelest™ Inc. 等。

[0037] 如上所述, 重要的是控制所述材料的结构形式以降低声子散射。可通过使用纳米颗粒进一步促进该作用, 已知其基质具有高导热率, 确保颗粒大小及其与树脂的界面性质足以维持该效应, 以及满足降低声子散射的长度大小要求。选择更加高度有序的结构也有益于所述作用, 包括具有短和长周期性的已反应的树状物晶格和可由主树脂形成的梯状或有序网状结构, 例如液晶环氧树脂和聚丁二烯。

[0038] 填充的树脂可在各种工业中用作粘合树脂, 例如电路板和绝缘带。一种具体的绝缘带为用于发电机领域的云母玻璃带。树脂对于这些类型的绝缘带, 可用作粘合树脂, 或者如本领域所知用作浸渍树脂。在没有绝缘带的情况下, 填充的树脂也可用于发电机领域以实现在转动和静态电气设备部件中的电绝缘应用。

[0039] 在应用于电器前或后,可用树脂浸渍绝缘带。树脂浸渍方法包括下文讨论的 VPI 和 GVPI。在 VPI 中,一旦重叠和浸渍绝缘带,则对其进行压缩。一旦到位,固化压缩绝缘带中的树脂,这有效地锁定了 HTC 材料的位置。在某些实施方案中,按照两步法固化树脂,这对本领域普通技术人员而言是显而易见的。然而,在压缩步骤中,载入的 HTC 材料的最佳压缩优选完全没有固化的树脂。

[0040] 图 2 示出了本发明的一个实施方案。所示为载入树脂基质 32 的 HTC 材料 30。声子 34 通过基质的平均路径长度 n ; 其是声子平均自由程。该路径长度可依据树脂基质的确切组成而发生变化,但对树脂例如环氧树脂而言,一般为 2-100nm,更具体为 5-50nm。因此载入的 HTC 材料间的平均距离应平均小于该距离。应当注意的是 HTC 材料间的距离可在绝缘带的厚度方向和横向方向上变动,一般需要对厚度方向上的间距进行优化。

[0041] 当声子 34 通过树脂 32 时,其趋向于沿着嵌入的 HTC 材料 30 通过。这将提高局部声子通量,因为与导热率为约 0.1-0.5W/mK 的树脂相比,未经处理的 HTC 材料的导热率为 10-1000W/mK。当声子沿着载入的 HTC 材料通过时,如果所述材料间的距离小于 n ,则声子 36 传递至相邻 HTC 材料,因此 HTC 材料形成了互连网络。图 2 示出了理想的路径。实际上,当声子通过树脂和 HTC 材料之间时存在着声子散射,材料间的距离越短以及 HTC 材料和树脂间声子传播特性匹配越好,散射越少。

[0042] 载入树脂中的 HTC 材料的量实际上可非常低,例如如图 2 所示,约 10%。因此载入的 HTC 材料间的平均距离或长度大小可能稍稍大于 n ,然而,大部分仍小于 n ,因此落入了本发明实施方案。在具体实施方案中,到下一 HTC 材料的距离小于 n 的材料的百分比超过 50%,在具体实施方案中超过 75%。在具体实施方案中,HTC 材料的平均长度大于 n ,这进一步有益于声子转移。

[0043] n 越短,载入的 HTC 材料的浓度越大,相反地颗粒大小越大,所需要的 HTC 材料越少。具体实施方案使用占树脂和填料总体积为 5-60%的载入的 HTC 材料,在具体实施方案中为 25-40%。当树脂浸入绝缘带中时,其将填充绝缘带纤维和基底间的空间。然而,通常不对 HTC 此刻在绝缘带中的分布进行优化,HTC 材料间的平均距离甚至可能大于 n 。然后在实施本发明的过程中压缩被树脂浸渍过的绝缘带,并降低载入的 HTC 材料间的距离。

[0044] 当载入的树脂浸入绝缘带中时,绝缘带的纤维或颗粒起到阻碍某些 HTC 材料的作用,尤其是如果树脂具有 30%或更多的填料。然而,通过压缩绝缘带,发生相反情况,更多的填料被截留绝缘带中,因为 HTC 材料将其自身结合在整个结构的不可移动部分上。HTC 填料甚至彼此牵制。在给出的实施方案中,已暗示填料不与树脂基质反应,然而,在某些实施方案中,填料确实与树脂形成共价键并形成更均匀的基质。在均匀的基质中,压缩过程中与填料结合的树脂分子较未结合的树脂分子保持得更好。

[0045] 树脂用于许多工业,并具有许多用途。树脂的不同性质不仅影响其用途,而且还影响使用其的产品的品质和功效。例如,当树脂用于电绝缘应用时,需要提高其介电强度、耐压性、热稳定性和耐热性。然而,通常与这些目标相反,树脂一般具有低导热率。本发明平衡了树脂和引入其的绝缘体系的各种物理性质以得到导热率较传统电绝缘材料更高的体系,同时保持足够甚至是增强关键物理性质,例如介电强度、耐压性、热稳定性、耐热性、机械强度和粘弹响应。降低或消除了由热、振动和机械循环效应引起的应力所导致的分层和微孔形成。本文所使用的术语树脂指所有树脂和环氧树脂,包括改性的环氧树脂、聚酯、聚氨酯、

聚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚醚酰亚胺、双马来酰亚胺、硅酮、聚硅氧烷、聚丁二烯、氰酸酯和炔等以及这些树脂的均匀混合物。树脂的该定义包括添加剂,例如交联剂、促进剂、其他催化剂和加工助剂。某些树脂,例如液晶热固树脂(LCT)和1,2-乙烯基聚丁二烯,结合了低分子量特性和良好的交联性质。树脂可为有机基质(例如具有和不具有杂原子的烃)、包含硅酸盐和/或铝硅酸盐组分的无机基质以及有机基质和无机基质的混合物。有机基质的实例包括聚合物或活性热固性树脂,如果需要,其可与引入到无机颗粒表面的活性基团反应。也可向树脂加入交联剂以控制最终交联网络的结构和链段长度分布,这可能对导热率具有正面影响。导热率的提高也可通过其他树脂添加剂引起的改性获得,例如催化剂、促进剂和其他加工助剂。某些树脂,例如液晶热固树脂(LCT)和1,2-乙烯基聚丁二烯,结合了低分子量特性和良好的交联性质。这些种类的树脂趋向于更好地导热,因为其子结构的微观和宏观有序性得到了提高,这可导致由声子转移改善引起的导热提高。声子转移越好,热传递越好。

[0046] 当本发明高导热率填料与树脂混合时,其形成连续产品,其中树脂和填料间没有界面。有时,在填料和树脂间形成共价键。然而,连续一定程度上是主观的,并取决于观察者所使用的尺度。产品在宏观尺度上是连续的,但在纳米尺度上,填料和树脂网络间仍可能存在不同的相。因此,当涉及高导热率填料与树脂混合时,其形成宏观尺度上的连续有机无机复合物,同时在微观尺度上,可将同一混合物称作杂合物。

[0047] 如上所述,在没有绝缘带的情况下,填充的树脂可用于发电机领域以实现在转动和静态电气设备部件中的电绝缘应用。高导热率材料在发电机中具有多种用途。在定子线圈中,存在着除基材(groundwall)外的部件材料,其必须具有高导热率以优化设计。同样地,与线圈相联的其他部件也必须能最大程度地去除热量。定子设计的改进要求对转子设计进行改进从而可使发电机效率最大化。

[0048] 重要的是使各种无机组分和有机组分间的界面化学和物理紧密,以确保不同相间的高度物理连续性并提供高机械强度和不易出故障的界面。这在所讨论的电绝缘实施方案的操作中尤其重要,例如用于高压和低压应用的电绝缘体系。增强的界面完整性将使额定功率变大、电压应力变大、绝缘厚度降低和提高热传递。

[0049] 对填料进行表面处理引入能使填料的无机表面与有机树脂基质相容的各种表面官能团。引入表面官能团的典型表面处理是物理处理表面(例如硅烷溶液/金属氧化物)以获得活性基团。颗粒表面(例如HTC填料)间以及表面和硅烷层间的界面仅通过物理结合而得以保持,例如极性引力和H键。虽然硅烷表面可与其混入的树脂反应,但颗粒表面和硅烷间并没有形成真正的化学键,即实际上为非反应结合。即便是基底表面富含OH基团,例如可能与硅烷反应的水合氧化铝,不太可能形成显著的化学键。在本文所讨论的HTC填料的情况,事实上没有形成化学键。

[0050] 为了获得与HTC材料(颗粒)表面化学连接的官能团,本发明利用反应接枝。当通过反应过程例如化学反应将官能团化学连接至纳米颗粒表面时发生反应接枝。其他方法包括那些等离子和辐射(例如UV、伽马射线和电子等)驱动的方法,其需要合适的环境并可以多步法实现。在该方法中,纳米颗粒表面和连接的官能团(例如OH、COOH、NH₂和乙烯基)间形成强化学键;即反应结合。这就是反应官能团接枝的定义,即将官能团直接化学连接至颗粒表面。这些反应接枝法相对于现有技术的物理结合是高能量的,并利用例如非平衡等离子体法、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀、激光束、电子和离子束蒸发法以化

学改变 HTC 材料惰性更强的表面,进而得到化学连接的官能团(例如 OH、COOH、NH₂ 和乙烯基),所述官能团然后与树脂反应制得连续的 HTC 基质。

[0051] 其具体实例包括在水蒸汽存在下利用电子束处理氮化硼(BN)纳米颗粒以产生接着可与 LCT 环氧树脂反应的活性 N-OH 基团。活性基团的氮原子直接来自氮化硼颗粒并与所述颗粒保持相连。因此化学式为 :B-N-OH,其中硼为较大的纳米颗粒的部分。羟基(OH)然后可直接与树脂或者甚至是另一个中间官能团反应。另一个实例为在富氢蒸气中改变氮化铝纳米颗粒的表面以产生接着可与 LCT 环氧或聚酰亚胺树脂反应的表面 NH₂ 活性基团。另一个具体实例使用等离子聚合法和碳化硅纳米颗粒以产生然后可与乙烯基单体或聚丁二烯树脂反应的表面接枝的乙烯基。

[0052] 在一个不同方面,本发明涉及更低能量的反应接枝法,所述方法包括 HTC 材料和表面官能团间选择性反应生成具有低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物的湿化学法,其中所述低聚物包含接枝的纳米级 HTC 材料。

[0053] 在一个不同方面,本发明涉及制备具有低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物的方法,其中所述低聚物包含接枝的纳米级 HTC 材料(HTC 低聚物)。这些聚合物的介电强度为至少 1.2kV/密耳。制备这些聚合物的步骤包括将至少一种官能团化的有机基团接枝至纳米级 HTC 材料以制备 HTC 低聚物。HTC 低聚物然后与至少一种 LCT 环氧树脂在足以形成均匀分散体和基本上完成 HTC 低聚物与 LCT 环氧树脂的共反应的条件反应。该反应形成中间树脂样混合物,所述混合物然后固化得到具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物。

[0054] 在本发明该方面,HTC 低聚物的量与 LCT 环氧树脂的量的比例为 1:4-3:1 重量。在湿化学接枝法的一个更具体实施方案中,具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物的 HTC 低聚物部分为 20-50%重量。

[0055] 虽然存在着各种制备 LCT 环氧树脂的方法,一种具体方法为在约 60°C 加热样品直至 LCT 环氧树脂澄清。同样地,当混合 LCT 环氧树脂和 HTC 低聚物时,一种方法为升温至约 60°C 直至澄清。纳米级 HTC 材料可为氧化铝、硅石和金属氧化物中的一种或多种。在湿化学接枝法的一个更具体实施方案中,金属氧化物为氧化镁。其他合适的 HTC 材料对本领域普通技术人员而言是显而易见的。

[0056] 在湿化学接枝法的另一个实施方案中,通过硅烷接枝或自由基接枝将官能团化的有机基团接枝至纳米级 HTC 材料上。在湿化学接枝法的一个更具体实施方案中,硅烷接枝包括选自 4-三甲氧基甲硅烷基四氢化邻苯二甲酸酐(TSPA)和 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(3-methacryloxypropyl trimethoxy silane)(MOTPS)的反应物。在湿化学接枝法的另一个具体实施方案中,自由基接枝包括反应物硝酸铈铵。

[0057] 在湿化学接枝法的另一个实施方案中,所述方法还包括将至少一种酞化剂与 LCT 环氧树脂和 HTC 低聚物中的任一种或两种混合在一起,其中具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物为均匀的具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧酸酐聚合物。

[0058] 在湿化学接枝法的一个具体实施方案中,酞化剂选自 1-甲基六氢邻苯二甲酸酐和 1-甲基四氢邻苯二甲酸酐。在湿化学接枝法的另一个具体实施方案中,酞化剂占均匀的具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧酸酐聚合物为约 20-40%重量。在湿化学接枝法的另一个实施方案中,所述方法还包括将至少一种乙烯基试剂与 LCT 环氧树脂和 HTC 低聚物中的任一种或两种混合在一起,其中具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物为均匀的具有 HTC 低聚

物的 LCT 环氧乙烯基聚合物。

[0059] 本发明另一方面提供了制备具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物的方法,其介电强度为至少 1.2kV/密耳,涂布在至少一种电绝缘体上。该方法包括接枝至少一种官能团化的有机基团至纳米级 HTC 材料上以制备 HTC 低聚物的步骤。HTC 低聚物然后与至少一种 LCT 环氧树脂反应,其中形成中间树脂样混合物。然后在足以形成均匀的分散体,并基本上完成 HTC 低聚物与 LCT 环氧树脂的共反应的条件使该混合物升温。然后将所述混合物浸渍至电绝缘体上,并固化形成具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物。在这方面,HTC 低聚物与至少一种 LCT 环氧树脂的比例为 1:4-3:1 重量。

[0060] 在湿化学接枝法的一个实施方案中,所述方法还包括将至少一种酰化剂与 LCT 环氧树脂和 HTC 低聚物中的一种或两种混合在一起,其中具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物为均匀的具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧酸酐聚合物。在湿化学接枝法的另一个实施方案中,所述方法还包括将至少一种乙烯基试剂与至少一种 LCT 环氧树脂和 HTC 低聚物中的一种或两种混合在一起,其中具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物为均匀的具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧乙烯基聚合物。

[0061] 本发明另一方面提供了具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物。其包括至少一种包含至少一种接枝至其上的纳米级 HTC 材料的 HTC 低聚物子结构和至少一种 LCT 环氧子结构,其中 HTC 低聚物子结构有机结合至 LCT 环氧子结构。在 25°C 环境中,横向方向导热率为至少 0.50W/mK,厚度方向导热率为至少 0.99W/mK。具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物的介电强度为至少 1.2kV/密耳,并基本上没有颗粒润湿和微孔形成。此外,约 20-75% 重量具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物为 HTC 低聚物子结构。

[0062] 可将具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧聚合物或具有 HTC 低聚物的均匀的 LCT 环氧酸酐/乙烯基聚合物制成绝缘材料上的涂层,例如云母/玻璃绝缘带。依据本发明,本文所使用的 HTC 低聚物指任何具有接枝的纳米级高导热率 (HTC) 材料的低聚物。

[0063] 虽然无意于限定 HTC 低聚物的具体种类或合成用于与 LCT 环氧树脂反应的 HTC 低聚物的具体方法,所使用的具体纳米级 HTC 材料可为氧化铝、硅石和金属氧化物,包括氧化镁和氧化锌。此外,可按照各种不同方法处理这些材料以制备更多不同的各种 HTC 低聚物。其实例包括具有如下基本结构的金属(或氧化铝或硅石)氧化物 HTC 低聚物:

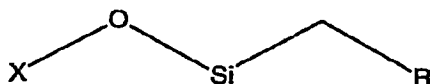
[0064]



[0065] 其中 X 代表 HTC 材料,R 代表有机官能团。

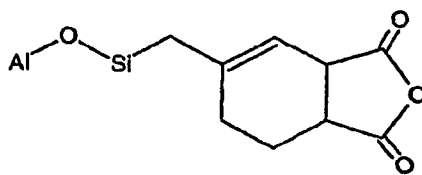
[0066] 如上所述,可通过各种方法使 HTC 材料与聚合物结构化学接枝得到大量可能的 HTC 低聚物。其具体实例为自由基接枝,其中可使用例如硝酸铈铵等反应物。另一个具体实例为硅烷接枝。在该实例中,用于产生官能团的反应物包括 4-三甲氧基甲硅烷基四氢化邻苯二甲酸酐 (TSPA) 和 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (MOTPS)。如果使用这些反应物,存在除 X 基团所代表基团之外的另外的硅基 (silicagroup):

[0067]



[0068] 因此,具有 TSPA 官能团的铝 X 基团可为:

[0069]



[0070] 在所有情况下,然后将官能团 R 用于与给定物质反应以制备所需产物。

[0071] 在湿化学接枝法的一个实施方案中,官能团与 LCT 环氧树脂的环氧基反应生成具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧树脂。然而,使官能团与 LCT 环氧基反应之前、同时或者甚至是之后,所述官能团也可与其他物质反应以改善与 LCT 环氧树脂和 / 或最终聚合物结构的反应。例如,在制备 HTC 低聚物过程中或者当 HTC 低聚物与 LCT 环氧树脂反应时,可与 LCT 环氧树脂一起加入酸酐、乙烯基或二者。在此类反应中,最终产物是具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧酸酐聚合物、具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧乙烯基聚合物或者甚至是具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧酸酐 - 乙烯基聚合物。应当引起注意的是虽然可利用含酸酐的试剂形成 HTC 低聚物,但本文所使用的术语酸酐是指已具有加入的另外的酸酐试剂的本发明树脂和聚合物。

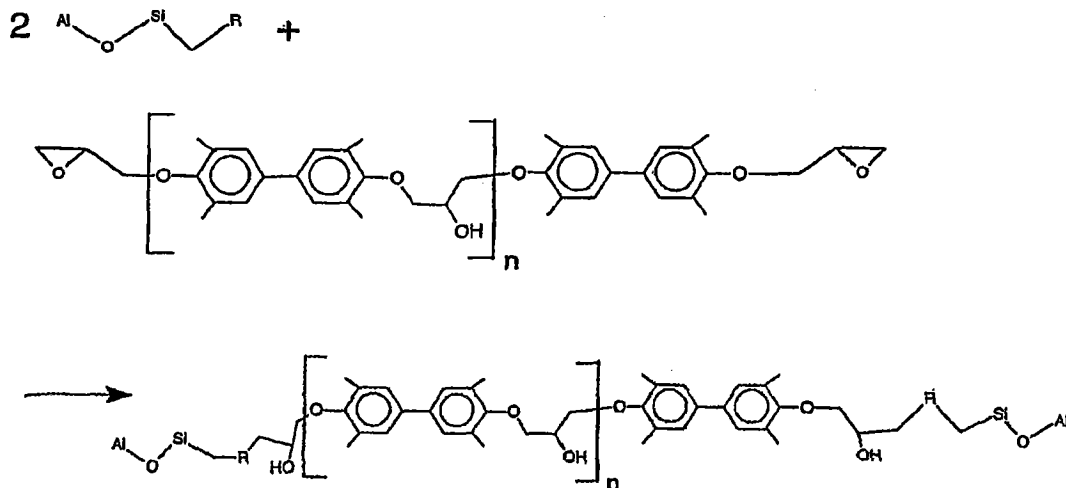
[0072] 以下为制备用于合成具有包含接枝的纳米级 HTC 材料的低聚物的均匀 LCT 环氧聚合物 (具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧聚合物) 的合适 HTC 低聚物的具体方法:接枝聚合反应在装有搅拌器、进气管和温度计的圆底三颈烧瓶中进行。将 2.0g 纳米级氧化镁分散在 25ml 蒸馏水中,通过使所述气体鼓泡通过反应混合物而在氮气中进行接枝反应。然后加入所需量的引发剂溶液 (0.55g 溶解在 10ml 1N 硝酸中的硝酸铈铵),接着加入 6.0ml 甲基丙烯酸甲酯。使反应在 40°C 进行 3 小时。在索氏抽提器中提取接枝产物以去除聚合物。

[0073] 虽然以下实施例使用粉末状 HTC 低聚物,对本领域普通技术人员而言显而易见的是可以其他形式将 HTC 材料加入到反应中,例如溶液。

[0074] 可通过阅读本文所述方法后对本领域普通技术人员而言显而易见的各种方法类似地合成本发明具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧聚合物。然而,一种具体方法包括:在瓷研钵中将氧化铝接枝的 TSPA 低聚物 (HTC 低聚物) (2.5g) 研成细小粉末。在小玻璃瓶中使 LCT 环氧树脂 RSS-1407 (4.0g) 升温至 60°C。将 HTC 低聚物粉末加入树脂中,搅拌混合物约 30 分钟直至溶液澄清。加入 0.1g 环烷酸锌固化催化剂,继续混合 5 分钟。然后将液体倒入小铝皿中,并置于 150°C 炉子中 4 小时以固化。

[0075] 该反应可概括如下:

[0076]



[0077] 两分子具有 R 官能团的 HTC 低聚物与包含 n 个重复双酚单元的双酚 LCT 环氧链反应。生成具有交联 HTC 低聚物的 LCT 环氧聚合物。HTC 低聚物颗粒与 LCT 环氧链有机结合。虽然该实施例使用双酚 LCT 环氧树脂,但可利用任意种类 LCT,单独或组合,进行该反应。其他 LCT 的实例可见美国专利 5,904,984,通过引用将其结合到本文。

[0078] 通过该实施例合成具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧酸酐聚合物生成具有约 38% 重量 HTC 低聚物的聚合物。剩余百分比主要为 LCT 环氧树脂和少量促进剂与其他原料。虽然其是本发明湿化学接枝法的一个实施方案,但 HTC 低聚物的含量可为约 20-75% 重量。在湿化学接枝法的一种具体实施方案中为 30-55% 重量,在湿化学接枝法的一个更具体实施方案中为 35-50% 重量。

[0079] 类似于具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧聚合物的合成,合成具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧酸酐聚合物的一个实施例包括:向 1-甲基六氢邻苯二甲酸酐 (4.0g) 加入双酚 LCT 环氧树脂 RSS-1407 (4.0g),在小玻璃瓶中搅拌,在加热板上升温至 60°C。溶液澄清后,加入氧化铝接枝的 TSPA 低聚物 (HTC 低聚物) (3.0g),在 60°C 继续搅拌溶液直至溶液再次澄清。加入 0.1g 环烷酸锌固化促进剂,继续混合 5 分钟。然后将液体倒入小铝皿中,并置于 150°C 炉子中 4 小时以固化。

[0080] 酸酐组分的使用进一步增加了该反应的反应性,从而有助于 HTC 低聚物与 LCT 环氧树脂的共反应。此外,所得聚合物流动性更好,绝缘性能提高。在该实施例中,酸酐占最终的 LCT 环氧酸酐聚合物为约 36% 重量。虽然其是本发明湿化学接枝法的一个实施方案,酸酐含量可为约 20-40% 重量。在该实施例中,HTC 低聚物的总百分比小于上述实施例中 HTC 低聚物的总百分比。情况并非总是如此,酸酐的加入可不降低所得聚合物中 HTC 材料的总百分比。

[0081] 在上述两个实施例中,具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧聚合物还可包含乙烯基。用于引入乙烯基的各种方法对本领域普通技术人员而言是显而易见的。然而,制备具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧乙烯基聚合物或具有 HTC 低聚物的 LCT 环氧酸酐乙烯基聚合物的具体方法可依据上述实施例,但从 MOTPS 低聚物,而非 TSPA 低聚物开始。依据上述实施例,当加入固化促进剂时,加入含乙烯基的反应物,例如双官能团单体对乙烯基苯基缩水甘油醚(与上述样品的量适应,其为约 1.0g)。

[0082] 向反应加入乙烯基取决于使用何种试剂和在何种条件下。例如,某些 LCT 环氧树

脂包含苯乙烯。因此,乙烯基使 LCT 环氧树脂和 HTC 低聚物反应更充分,从而制得更好和更均匀的聚合物。如果加入乙烯基,其在最终聚合物中的大致百分比为 4-16% 重量。

[0083] 上文讨论的本发明一个实施方案将高导热率 (HTC) 材料加入树脂中以提高树脂的导热率。在某些实施方案中,作为高导热率的交换,树脂的其他物理性质降低,但在其他实施方案中,某些其他物理性质不会受到显著影响,在某些具体实施方案中,这些其他性质将得到提高。在具体实施方案中,将 HTC 材料加入具有有序子结构的树脂中,例如 LCT 环氧树脂。当加入到这些种类树脂中时,可相对于用于不具有有序子结构的树脂降低 HTC 材料的用量。

[0084] 载入树脂的 HTC 材料可为多种物质,可加入这些物质从而使其可与树脂物理和/或化学相互作用或反应进而提高导热率。在一个实施方案中,HTC 材料为树状物,在另一个实施方案中,其为具有确定大小或形状的纳米级或微米级无机填料,包括长宽比(平均水平尺寸与平均纵向尺寸的比值)为 3-100 或更大,更具体为 10-50 的高长宽比颗粒。

[0085] 在一个相关实施方案中,HTC 材料可具有确定的大小和形状分布。在这两种情况下,对填料颗粒的浓度和相对浓度进行选择从而获得松散连接(或所谓的渗滤)结构,其在有和没有体积填充的情况给予高导热率进而获得导热率提高的结构稳定的不连续两相复合物。在另一个相关实施方案中,HTC 材料的取向提高导热率。在另一个实施方案中,HTC 材料的表面涂层增强声子转移。这些实施方案可独立于其他实施方案,或者整体相关。例如,树状物与其他种类高度结构化的材料例如热固和热塑性材料结合。其均匀分布在树脂基质中,从而使 HTC 材料降低声子散射,并提供供声子在 HTC 材料间产生良好导热性界面的微米级桥路。排列高度结构化的材料从而使导热率沿一个方向或多个方向提高,进而制备局部或整体各向异性的电绝缘材料。在另一个实施方案中,通过用具有高导热率的与具有确定堆积性质的填料物理或化学连接的金属氧化物、碳化物或氮化物以及混合体系对导热率较小的填料进行表面涂布,实现 HTC,此类连接通过例如化学气相沉积和物理气相沉积等方法以及通过等离子处理实现。

[0086] 在其他相关实施方案中,HTC 材料与树脂形成基本均匀的混合物,基本没有不想要的微观界面、不定的颗粒润湿和微孔形成。这些均匀的材料形成连续相材料,其是连续的,长度小于声子波长或传统电绝缘材料中声子平均自由程。在某些实施方案中,可将有意图的界面置于树脂结构中以控制介质击穿。在绝缘材料中,假如条件成立则发生介质击穿。通过控制两相体系中界面的性质和空间分布,可提高介质击穿强度和长期电气耐久性。介电强度将部分因为提高的密实化、微孔的去除以及更高的内部机械抗压强度而提高。

[0087] 本发明树脂可用于浸渍其他复合结构,例如云母带以及玻璃和聚酯带。除通常用于电绝缘的标准云母(白云母、金云母)外,还有黑云母以及几种其他云母样铝硅酸盐材料,例如高岭石、埃洛石、蒙脱石和绿泥石。蒙脱石在其结构中具有晶格,可用聚合物树脂、金属阳离子和纳米颗粒轻易地插入所述晶格以得到高介电强度复合物。

[0088] 在其他实施方案中,本发明用作需要绝缘的表面上的连续涂层;应当注意的是“连续涂层”是对宏观应用的描述。在连续涂层中,树脂在材料上形成涂层不再需要胶带或其他基底。当与基底一起使用时,HTC 材料可通过各种不同方法与树脂结合。例如,其可在向基底加入树脂之前加入,或可在树脂浸渍其上之前向基底加入 HTC 材料,或可首先加入树脂,接着加入 HTC 材料,然后再浸渍树脂。其他制造和处理方法对本领域普通技术人员而言是

显而易见的。

[0089] 在一个实施方案中,本发明如上文所讨论使用提供更高导热率并保持或增强其他关键性质和性能特性的新型有机无机材料。此类材料用于其他高压和低压电绝缘场合,其中高导热率是提高额定功率、降低绝缘厚度、更紧凑电气设计和高热传递方面具有优势。本发明加入纳米级、中间级和微米级无机 HTC 材料,例如氧化铝、氧化镁、碳化硅、氮化硼、氮化铝、氧化锌、金刚石以及其他,以得到更高的导热率。这些材料可具有多种结晶学和形态学形式,可直接或通过用作载液的溶剂对其和基质材料一起进行加工处理。可将溶剂混合物用于将 HTC 材料混入基质至各种基底中,例如云母带。相反,构成本发明另一个实施方案的分子杂合材料不包含不连续界面,并具有有机相中的无机相所给予的优势。这些材料也可增强其他物理性质,例如热稳定性、拉伸强度、挠曲强度、冲击强度、可变的依赖于频率和温度的机械模量和损耗以及总体粘弹响应等。

[0090] 在另一个实施方案中,本发明如上文所讨论包括不连续的有机树状物复合物,其中有有机无机界面与树状物芯皮结构是连续的。树状物为一类构建于中心芯上的三维纳米级芯皮结构。所述芯可为有机或无机材料。通过构建于中心芯上,通过依次加入同心皮形成树状物。所述皮包括支化的分子团,各支化的皮称作一代 (generation)。一般而言,所使用的代的数量为 1-10,外皮中分子团的数量随着代按指数规律增加。可准确合成分子团的组成,外层分子团可为活性官能团。树状物能与树脂基质连接以及彼此连接。因此,可将其作为 HTC 材料加入树脂中,或者在其他实施方案中,树状物可形成基质本身而不加入常规树脂中。

[0091] 可针对其彼此或与树脂反应的能力对分子团进行选择。然而,在其他实施方案中,针对其自身有助于提高导热率的能力对树状物的芯结构进行选择,例如下文讨论的金属氧化物。

[0092] 一般而言,树状物越大,其用作声子转移元素的能力越大。然而,其进入材料的能力及其渗透潜能可能不利地受到其大小的影响,因此寻求最佳大小以实现结构和所需性质的平衡。与其他 HTC 材料类似,可向树状物加入溶剂以有助于其浸渍基底,例如云母或玻璃带。在许多实施方案中,使用包括具有各种不同分子团的各种代的树状物。

[0093] 市售的有机树状物聚合物包括聚酰胺-胺树状物 (PAMAM)、聚丙烯-亚胺树状物 (PPI) 和 PAMAM-OS(为具有 PAMAM 内部结构和有机硅外部的树状物)。前两种购自 Aldrich Chemical™,最后一种来自 Dow-Corning™。

[0094] 可一起或者与基质聚合物或活性树脂反应形成单一材料的无机有机树状物存在类似要求。在这种情况下,树状物的表面可包含类似于上文所述的活性基团,所述基团允许发生树状物-树状物、树状物-有机、树状物-混合以及树状物-HTC 基质反应。在这种情况下,树状物具有无机芯和有机皮,反之亦然,包含有机或无机活性基团或感兴趣的配体。因此也可能包括具有无机皮的有机芯,所述无机皮还包含可参与类似于普通溶胶凝胶化学涉及的无机反应的活性基团,例如羟基、硅醇基团、乙烯基-硅烷基团、环氧-硅烷基团和其他基团。

[0095] 就所有情况而论,通过确保结构组件的长度大小小于造成热转移的声子分布或与其相当而增强声子转移和降低声子散射。大 HTC 微粒材料实际上本身可提高声子转移,然而,小 HTC 材料可改变树脂基质的性质,从而改变声子散射。可通过使用纳米颗粒进一步促

进该作用, 已知其基质具有高导热率, 确保颗粒大小和界面特性足以维持该效应, 以及满足降低声子散射的长度大小要求。还需要考虑选择更加高度有序的结构, 包括具有短和长周期性的已反应的树状物晶格, 或者可由基质形成的梯状或有序网状结构, 所述基质例如液晶环氧树脂和聚丁二烯。现有技术的树脂基质的最大导热率为约 0.15W/mK。本发明提供了导热率为 0.5-5W/mK, 甚至更大的树脂。

[0096] 连续的有机-无机杂合物可通过将无机纳米颗粒结合到线性或交联聚合物和热固性树脂中形成, 其中纳米颗粒的尺寸与聚合物或网络链段长度为同一数量级或更小 (通常为 1-50nm)。这包括但不限于其可发生的三种路线或机理 (i) 侧链接枝, (ii) 包括接枝 (inclusivegrafting), 例如聚合物链两端之间, (iii) 包括至少两个和通常几个聚合物分子的交链接枝。这些无机纳米颗粒包含活性表面以形成紧密共价结合的杂合有机无机均匀材料。这些纳米颗粒可为金属氧化物、金属氮化物和金属碳化物, 以及某些非金属氧化物、氮化物和碳化物。例如, 氧化铝、氧化镁和氧化锌及其他金属氧化物, 氮化硼和氮化铝及其他金属氮化物, 碳化硅和其他碳化物, 天然或合成来源的金刚石, 以及每一种的任何不同物理形式和其他金属碳化物和杂合化学计量和非化学计量混合的氧化物、氮化物和碳化物。其更具体的实例包括 Al_2O_3 、 AlN 、 MgO 、 ZnO 、 BeO 、 BN 、 Si_3N_4 、 SiC 和 SiO_2 以及混合的化学计量和非化学计量组合物。此外, 表面处理这些纳米颗粒以引入能参与与主有机聚合物或网络反应的各种表面官能团。也可用 HTC 材料涂布非 HTC 材料, 例如硅石和其他增容填充材料。当使用更昂贵 HTC 材料时, 这可以是一个选择。

[0097] 树脂中 HTC 材料的体积百分数可达约 60% 体积或更多, 更具体地达约 35% 体积。高体积填充易给予基质高结构稳定性。然而, 通过控制大小和形状分布以及颗粒缔合程度和排列, HTC 材料可占到少至 1% 体积或更少。尽管如此, 因为结构稳定性原因, 可能有用的是加入大于发生渗滤所需的最小值的量。因此, 树脂可经受住物理应变和变形, 而不会破坏渗滤结构和 HTC 特性。

[0098] 添加表面官能团可包括能与主有机聚合物或形成树脂体系的网络化学反应的羟基、羧基、胺基、环氧基、硅烷基或乙烯基。这些官能团可自然存在于无机填料表面, 或者可利用湿化学法、包括等离子聚合的非平衡等离子沉积、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀以及电子和离子束蒸发法应用这些官能团。基质聚合物或活性树脂可为与纳米颗粒相容的任何体系, 如果需要, 其能与引入到纳米颗粒表面的活性基团反应。这些树脂可为环氧树脂、聚酰亚胺环氧树脂、液晶环氧树脂、氰酸酯以及其他低分子量聚合物和具有各种交联剂的树脂。

[0099] 在连续的有机无机杂合物的情况, 有可能使用溶胶凝胶化学以形成连续的分子合金。在这种情况下, 可考虑包括含水和非含水反应的溶胶凝胶化学。

[0100] 本发明产品具有较传统电绝缘材料更高的导热率, 并可在云母玻璃带结构中用作粘合树脂, 用作用于传统云母带结构的未反应真空压力浸渍树脂, 以及用作单独的材料以实现在转动和静态发电站以及高压和低压电气和电子装置、部件和产品中的电绝缘应用。本发明产品可彼此、与 HTC 材料以及现有技术其他材料结合。

[0101] 可基于其自身聚集成为所需结构形式例如细丝和支化树枝状物的能力对微米级和纳米级 HTC 颗粒进行选择。可针对其自然自组装的能力对颗粒进行选择, 虽然这一过程也可为外力所改变, 例如电场、磁场、声波、超声波、pH 控制、使用表面活性剂以及改变颗粒

的颗粒表面电荷状态（包括电荷分布）的其他方法。在一个具体实施方案中，使例如氮化硼、氮化铝、和金刚石的颗粒自组装为所需形状。因此，所需聚集结构可在开始时由高导热性材料制备或者在结合至主基质的过程中组装。

[0102] 在许多实施方案中，HTC 材料的大小和形状在相同用途中不同。相同产品中使用不同大小和形状。各种长短可变的长宽比 HTC 材料将增强树脂基质的导热率，以及可能提供增强的物理性质和性能。然而，一个应该注意的方面是颗粒长度不应太长以致导致基底 / 绝缘体层间桥连。同时，多种形状和长度通过以下方式增强 HTC 材料的渗滤稳定性：提供更均匀的体积填充和填充密度，进而产生更均匀的基质。在一个实施方案中，当混合大小和形状时，长颗粒更接近棒形，而小颗粒更接近球状、薄片或盘状以及甚至立方体。例如包含 HTC 材料的树脂可包含约 55-65% 体积直径为 10-50nm 的球状物、约 15-25% 体积长度为 10-50 μm 的棒状物以及 10-30% 体积树脂。

[0103] 在另一个实施方案中，本发明如所讨论提供了基于有机无机复合物的新电绝缘材料。对导热率进行优化，且不会不利地影响其他绝缘性质，例如介电性能（介电常数和介电损耗）、电导率、介电强度和耐压性、热稳定性、拉伸模量、挠曲模量、冲击强度和耐热性以及其它因素例如粘弹性特性、热膨胀系数和总体绝缘性。构建有机和无机相并对其进行选择以实现性质和性能的适当平衡。

[0104] 在一个实施方案中，具有所需形状和粒径分布的纳米级、中间级和微米级无机填料的表面涂层和所选表面性质与增容填充剂性质彼此互补。这使得可独立控制有机主体中填料相的渗滤结构和互连性质，同时保持所需堆积性质。除可用有机涂层和无机涂层外，可使用单一或第二涂层以确保颗粒表面与有机基质相容和允许与主有机基质发生化学反应。

[0105] 就形状而言，本发明利用接近天然的棒和薄片的个体颗粒形状以增强渗滤，棒为最优的实施方案，除自然形成的外还包括经合成加工处理的材料。将棒定义为平均长宽比为约 5 或更大的颗粒，具体实施方案为 10 或更大，更具体的实施方案为不大于 100。在一个实施方案中，所述棒的轴向长度为约 10nm-100 微米。较小的棒更好地滤过树脂基质，对树脂粘度的不利影响更小。

[0106] 许多微米级和纳米级颗粒形成在特定条件下均匀分布能力降低的球形和盘状形状，因此可能导致聚集的丝状结构，所述结构降低了产生渗滤的浓度。通过提高渗滤，可提高树脂的热性质，或者，可降低需要加入树脂中的 HTC 材料的量。同时，提高的渗滤导致 HTC 材料更均匀地分布在树脂中，而非聚结（需避免聚结），进而产生更均匀的产品，所述产品不大可能具有不需要的界面、不完全的颗粒润湿和微米级空隙形成。同样地，由高长宽比颗粒形成的聚集的丝状或树枝状结构（而非球形（致密）聚集体或聚结体），使导热率提高。

[0107] 此外，可将流体流场和电磁场应用于 HTC 材料以在环氧树脂内部分布和结构性组织所述 HTC 材料。通过使用交变电场或静电场，棒和小薄片形状可以微米级排列。这就产生了在不同方向具有不同热性质的材料。可通过本领域已知的各种方法产生电场，例如通过将电极连接至绝缘的导体或通过材料或绝缘体系中心使用导体。

[0108] 可产生有机表面涂层和无机表面涂层，例如金属氧化物、氮化物、碳化物和混合体系，当与所选颗粒粒径和形状分布结合时，其提供确定的渗滤结构，并控制绝缘体系的整体导热率和导电率，同时可对颗粒介质常数进行选择从而控制所述体系的介质常数。另一种涂层为天然或合成来源的微米级粒状和纳米级粒状金刚石涂层。以多晶和单晶纳米微粒形

式,所述颗粒可能与载体颗粒例如硅石的表面相联。硅石本身不是高导热率材料,但增加表面涂层后其可变为高导热率材料。然而,如上文所讨论,硅石和其他此类材料具有例如能轻易形成棒状颗粒等有益性质。因此,各种 HTC 性质可结合在一种产品中。这些涂层也可用于浸渍了或没有浸渍树脂的云母带结构,包括云母和玻璃组分。

[0109] 活性表面官能团可由无机涂层固有的表面基团形成或者可通过涂布其他有机涂层获得,二者均可包括能与主有机基质化学反应的羟基、羧基、胺基、环氧基、硅烷基、乙烯基和其他基团。这些单层或多层表面涂层以及表面官能团可利用湿化学法、包括等离子聚合的非平衡等离子法、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀以及电子和离子束蒸发法应用。

[0110] 在另一个实施方案中,本发明提供了基于有机无机复合物的新电绝缘体系。使各种无机和有机组分间的界面化学上和物理上紧密,以确保不同相间的高度物理连续性,并提供高机械强度和在电绝缘体系在高压和低压应用中工作的过程中不易出故障的界面。此类材料应用于高压和低压电绝缘场合,其中界面完整性提高将在提高额定功率、更高的绝缘体系电压应力和降低绝缘厚度方面显现出优势,并实现高的热转移。

[0111] 一个具体实施方案使用各种表面处理与纳米级、中间级和微米级无机填料,以引入能使无机表面与有机基质相容的各种表面官能团或者允许与主有机基质发生化学反应。这些表面官能团可包括能与主有机基质化学反应的羟基、羧基、胺基、环氧基、硅烷基或乙烯基。这些官能团可利用湿化学法、非平衡等离子法、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀以及电子和离子束蒸发法应用。

[0112] 在许多实施方案中,表面处理过的材料可在云母玻璃带结构中用于粘合树脂,作用于传统云母带结构的未反应真空压力浸渍 (GVPI&VPI) 树脂,以及用于单独的电绝缘涂层或松散材料以实现在转动和静态发电站以及高压和低压电气设备、部件和产品中的电绝缘或传导应用。同时,所有化学反应应是加成而非缩合反应的结果以避免挥发性的副产物。

[0113] 近来已通过利用液晶聚合物对环氧树脂进行了改进。通过将环氧树脂和液晶单体混合在一起或者通过将液晶原 (liquidcrystalline mesogen) 结合到环氧树脂分子例如 DGEBA 中,制备了包含聚合物或单体的液晶热固性 (LCT) 环氧树脂,其中所述聚合物或单体可交联形成机械性能显著提高的有序网状物。见美国专利 5,904,984,通过引用将其结合到本文中。LCT 的其他好处在于其相对于标准环氧树脂还具有提高的导热率以及更低的热膨胀系数 (CTE)。

[0114] 使 LCT 环氧树脂更加引人注目的是其较标准环氧树脂还能更好地导热。美国专利 6,261,481,通过引用将其结合到本文中,教导了可制备导热率较传统环氧树脂大的 LCT 环氧树脂。例如,标准双酚 A 环氧树脂在横向 (平面) 和厚度方向的导热率为 0.18-0.24 瓦特 / 米开氏温度 (W/mK)。而当用于实际应用时,LCT 环氧树脂的导热率在横向方向不大于 0.4W/mK,在厚度方向达 0.9W/mK。

[0115] 用于指被用于纸的 HTC 材料时,术语基底指形成绝缘纸的主材料,而纸基质指由所述基底制备的更完整的纸件。当讨论本发明这一实施方案时,这两个术语可一定程度互换使用。应实现导热率的提高而不显著损害电性能,例如耗散因数,或基底的物理性质,例如拉伸强度和粘结性。在某些实施方案中物理性质甚至可能提高,例如具有表面涂层的实

施方案。此外,在某些实施方案中主纸基质的电阻率也可通过加入 HTC 材料得到增强。

[0116] 除通常用于电绝缘的标准云母(白云母、金云母)外,还有黑云母以及几种其他云母样铝硅酸盐材料,例如高岭石、埃洛石、蒙脱石和绿泥石。蒙脱石在其结构中具有晶格,所述晶格可轻易地被例如金属阳离子、有机化合物、单体和聚合物等 HTC 材料插入,得高电介质强度复合物。

[0117] 绝缘纸正好是一种可用本发明树脂浸渍的多孔介质。在许多工业中,许多其他材料和由其制成的部件可使用不同种类的多孔介质以使树脂浸入,下文将提及其中一部分。例如玻璃纤维基质或织物和聚合物基质或织物,其中所述织物通常可为布、垫或毡。具有平面叠层的电路板(其是玻璃织物层压材料)是一种可从使用本发明树脂受益的产品。

[0118] 用于定子线圈的树脂浸渍种类被称作 VPI 和 GVPI。将绝缘带缠绕在线圈上,然后用低粘度液体绝缘树脂通过真空压力浸渍法(VPI)浸渍。该方法由以下步骤组成:排空包括所述线圈的腔室以去除俘获在云母带中的空气和湿气,然后加压引入绝缘树脂以用树脂彻底浸渍云母带从而消除空隙,产生云母主体中的树脂绝缘。在某些实施方案中,约 20% 的压缩特别适于 VPI 法。此步骤完成后,加热所述线圈以固化树脂。树脂可包含促进剂,或者绝缘带可在其中具有促进剂。真空压力浸渍的一种变化形式,即总 VPI (GVPI) 包括缠绕干燥绝缘线圈,然后真空压力浸渍整个定子而非单独的线圈。在 GVPI 法中,用树脂浸渍前压缩线圈,浸渍前将干燥线圈插入到其最终位置。虽然上文已讨论了各种压缩方法,也可将 VPI/GVPI 浸渍法用于本发明的实际压缩步骤。

[0119] 在一个具体实施方案中,本发明提供了连续的高导热率树脂,所述树脂包含主树脂基质和高导热率填料。所述高导热率填料与主树脂基质通过接枝至高导热率填料的表面官能团形成连续的有机无机复合物,并与主树脂基质共价连接。在一个相关实施方案中,高导热率填料的长度为 1-1000nm,长宽比为 3-100。更具体的长宽比为 10-50。

[0120] 在另一个相关实施方案中,高导热率填料选自氧化物、氮化物、碳化物和金刚石中的一种或多种。而表面官能团选自羟基、羧基、胺基、环氧基、硅烷基和乙烯基中的一种或多种。

[0121] 在另一个具体实施方案中,本发明提供了具有桥接有机无机边界的接枝官能团的连续有机无机树脂,包含主树脂网络以及均匀分散在主树脂网络中并与主树脂网络基本完全共反应的无机高导热率填料。高导热率填料的长度为 1-1000nm,长宽比为 10-50。高导热率填料选自氧化物、氮化物和碳化物中的一种或多种,连续的有机无机树脂最多包含 60% 体积的高导热率填料,在其他实施方案中最多为 35%。具体而言,高导热率填料具有接枝至高导热率填料的表面官能团,所述表面官能团使得与主树脂网络基本完全共反应。

[0122] 在相关实施方案中,官能团包含羟基、羧基、胺基、环氧基、硅烷基和乙烯基中的一种或多种。所述氧化物、氮化物和碳化物中的一种或多种包括 Al_2O_3 、 AlN 、 MgO 、 ZnO 、 BeO 、 BN 、 Si_3N_4 、 SiC 和 SiO_2 以及混合的化学计量和非化学计量组合物。主树脂网络包括环氧树脂、聚酰亚胺环氧树脂、聚酰亚胺、液晶环氧树脂、聚丁二烯、聚酯和氰酸酯。连续的有机无机树脂还可包含交联剂,并可将整个树脂浸入多孔介质中。

[0123] 在另一个具体实施方案中,本发明提供了制备高导热率树脂的方法,所述方法包括供应主树脂基质和聚集高导热率材料,然后在高能量反应中用活性表面官能团表面处理从而使表面官能团接枝至高导热率材料。然后将处理过的高导热率材料与主树脂基质混合

在一起从而使高导热率材料基本上均匀地分散在主树脂基质中,接着使接枝至高导热率材料的表面官能团与主树脂基质反应制备高导热率树脂。高导热率树脂中高导热率材料的量最大为 60% 体积,高能量反应生成约 200-500kJ/ 摩尔的键强度。

[0124] 在一个相关实施方案中,所述方法还包括加入交联剂。在其他相关实施方案中,表面官能团包括羟基、羧基、胺基、环氧基、硅烷基和乙烯基中的一种或多种,高能量反应包括非平衡等离子辐射、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀、激光束、电子和离子束蒸发中的一种。

[0125] 在另一个具体实施方案中,高导热率材料包括金刚石、AlN、BN、Si₃N₄ 和 SiC 中的一种或多种。该组 HTC 材料特别适于形成约 200-500kJ/ 摩尔的键强度,因为所述材料的内部键非常强。

[0126] 本发明还提供了某些如上所讨论接枝至树脂的 HTC 颗粒以及某些没有接枝至树脂并因此没有与主树脂基质形成连续结合的 HTC 颗粒的混合物。在这个意义上,接枝指接枝至树脂或经处理易于接枝的表面。可进一步表面处理这些 HTC 颗粒中的任一种或两种以影响其他特性,例如颗粒如何彼此相互作用。如本文所使用,接枝类 HTC 颗粒为直接与树脂主体结合的 HTC 颗粒,而非接枝类 HTC 颗粒为没有直接与树脂主体结合的 HTC 颗粒;然而,任一类 HTC 颗粒均可具有实现其他功能的各种表面处理。所述类别指使用树脂时颗粒的状态。最后固化树脂,但在下文所讨论某些特定实施方案中,非接枝颗粒固化前或在固化过程中实际上变为接枝。

[0127] 如上所讨论,接枝指材料的表面官能团与主树脂或当该主树脂反应时所形成的网络化学结合。除了化学结合外,也可发生物理接枝。物理接枝可基于离子结合、氢键结合或环境固定 (topographicanchoring)。在所有接枝中,接枝的系绳 (tether),即连接的树脂分子,将影响接枝颗粒的性质。

[0128] 接枝和非接枝颗粒在树脂中的表现不同,即便其包含相同种类材料。如果足够小,接枝颗粒将与树脂一起流动,甚至通过狭小的浸渍空间。当将填充树脂浸入致密网络,例如在复合带中发现的致密网络时,其可用于提高接枝颗粒的相对浓度。相反地,如果压缩树脂浸渍过的网络,接枝颗粒趋向于与树脂一起流出网络,从而提高非接枝颗粒的浓度。因此,通过浸渍和压缩可改变 HTC 颗粒类别的比例。这意味着有机会利用不同种类 HTC 材料调整目标物例如复合带的不同区域。例如,绝缘带中的云母层可能更多地受益于特定种类的 HTC 材料,例如 BN,而绝缘带的其他部分则更适于氧化铝。通过制备接枝颗粒 BN 和非接枝颗粒氧化铝,不同复合带组件中两种 HTC 材料的比例可发生改变。然而,如下文将讨论,机械强度更高的颗粒例如氧化铝易于接枝,从而可更大程度地提高物理性质。

[0129] 此外,接枝颗粒固定在树脂网络中,因此这些颗粒更容易为树脂所控制。结果,接枝颗粒增强局部结构,从而使树脂坚固,同时较包含非接枝颗粒的基质的耐破裂性更强。接枝颗粒的流动性也更小,并可在树脂中产生较非接枝颗粒更高的粘度。非接枝颗粒,尤其是如果表面处理过,流动更好,并具有更高的流动性和分散性,但更易聚集。接枝颗粒与树脂的接触也更好,因此导热率平均更高,虽然各种表面处理可补偿这种差别。

[0130] 用于接枝和非接枝颗粒的 HTC 材料的种类类似,并将在下文讨论。两类颗粒可选自上述 HTC 材料中的任一种,上文已就具体种类进行了讨论。不同类可由相同或不同种类材料组成。

[0131] 虽然到此为止针对颗粒的焦点是高导热率,但接枝颗粒的具体实施方案实际上使用如下颗粒:因为颗粒对树脂的影响而产生更高的机械强度、改善的介质击穿和电击穿以及耐久性。除获得提高的导热率性质外,这些具体种类的接枝颗粒可用于获得性质的平衡。接枝颗粒本来就更紧密地接触树脂,因此更容易增强物理性质,但非接枝颗粒也可具有类似效果。

[0132] 在其中不同种类 HTC 材料用于不同类别颗粒的情况,可通过各种类别增强不同物理性质。更易将具有容易利用的表面官能团的材料用作接枝颗粒。这些材料包括讨论过的氧化铝、硅石和金属氧化物。相应地,氮化物、碳化物和不具有容易利用的表面官能团的材料自然更适于非接枝用途。然而,特定表面处理仍可使后者用作接枝材料。

[0133] 类似于颗粒的组成,不同类别间颗粒的大小和形状可相同或不同。就保持流动性和分散性而言,接枝颗粒一般应更大,平均长度为 100nm 或更大,非接枝颗粒一般较小,长度为 5-100nm。较小的颗粒将易于产生较好的填充密度。与这相反的是,寻求更大结构强度的实施方案可在其中具有长的非接枝颗粒和较小的接枝颗粒以增强所述树脂。应当引起注意的是,不同类别颗粒间的区别或类似性并不意味着所述类别本身之内必须具有同质性。各类颗粒可由各种不同种类和不同形状和大小的 HTC 材料构成。

[0134] 接枝颗粒与非接枝颗粒的比例依据应用而发生改变。此外,所述比例依据加入到树脂中的 HTC 颗粒的总量而发生改变。树脂中 HTC 颗粒总量越少,要求各类颗粒的最小比率越大。例如,总 HTC 量为 10% 体积的树脂,接枝颗粒与非接枝颗粒的比例应为 1:3-3:1。但具有 60% HTC 材料的树脂,比例可为 1:20-20:1。为了观察到给定类别颗粒的净益处,树脂中一类颗粒的总量应最少为 1% 体积以具有显著作用,虽然颗粒的长宽比越大,所述颗粒低浓度时的作用越大。最终,对接枝颗粒与非接枝颗粒的比例进行各物理变量的多目标优化。

[0135] 此外,如果所讨论的其他物理性质不是首要考虑方面的话,由于非接枝颗粒较接枝颗粒更易聚集,应在树脂中使用体积比例稍高的非接枝颗粒。在颗粒浓度的上限,树脂也支持大量非接枝颗粒,如果其相对无相互反应活性的话。

[0136] 虽然可由颗粒的表面官能团化形成化学接枝,但可对与树脂连接的接枝颗粒以及没有接枝至树脂的颗粒都进行其他表面处理。术语表面处理是术语表面官能团化的一种形式,其还包括某些表面处理添加非活性基团的变化形式。其他表面处理实现多种目的和实施方案。在一种情况中,使用表面处理从而使 HTC 颗粒完全分散而不聚集。这可通过添加通常非活性或不彼此反应的表面基团实现。在一个具体实施方案中,两类 HTC 颗粒具有基本不会与同一类颗粒反应但会引起不同类之间反应的表面基团。在这种情况下,非接枝颗粒通过接枝颗粒与树脂接枝。该反应的速度可以较慢,从而使得将不同类颗粒连接在一起前可实现渗透和扩散性质方面的差别。

[0137] HTC 颗粒的表面处理可为浸渍树脂提供益处。长链表面处理可使断裂韧性和粘弹性更好,而短的链或基团可能有利于更高的机械模量和更高的热稳定性。

[0138] 表面处理的其他变化形式包括使一类颗粒官能团化以自身聚集,而另一类颗粒则不这样。例如,可官能团化接枝颗粒以使其自身聚集,而非接枝颗粒则更均匀地分散。因为非接枝颗粒而导致基质的机械性质增强,因为接枝颗粒而导致其导热率提高。非接枝颗粒“大海”中调整过的接枝颗粒“小岛”产生阻断区域和分层结构,所述结构具有提高的阻隔性

能,例如抗电击穿和气体渗透,而同时保持高导热率。也可产生各向异性结构,提供具有各向异性物理性质的材料。

[0139] 表面官能团化 HTC 材料可通过本领域已知方法进行,其包括将至少一种官能团化的有机基团接枝至 HTC 材料上。官能团化的基团可为各种活性基团,包括但不限于 OH、NH 或羧基。官能团化的实例包括硅烷接枝或自由基接枝。在一个更具体实施方案中,硅烷接枝包括选自 4-三甲氧基甲硅烷基四氢化邻苯二甲酸酐 (TSPA) 和 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (MOTPS) 的反应物。在另一个具体实施方案中,自由基接枝包括反应物硝酸铈铵。基于所需颗粒间反应性对不同表面处理进行选择。如果需要很小或不需要反应性,则可添加例如烷链或具有非活性端基的其他链(例如酯)等基团。

[0140] 如果需要颗粒间具有如上文所讨论的延迟的相互作用,表面处理/条件可包括潜在在催化剂。潜在在催化剂的良好实例包括路易斯酸/胺络合物(例如三氟化硼/单乙胺)或受阻的异氰酸酯(其中通过加热去除保护基团(blocking group)从而使异氰酸酯能与其他官能团,例如 OH 或环氧基反应)。

[0141] 此外,在某些实施方案中,固化前非接枝颗粒与主树脂接枝。因此当使用所述树脂时,可获得使用非接枝颗粒的益处,然后在最终固化的树脂中获得接枝颗粒的益处。非接枝颗粒后来与主树脂接枝,可利用例如温度、激光、和紫外光等能量。此时,也可使用潜在在催化剂和受阻的异氰酸酯。

[0142] 虽然两类颗粒最后都将处于最终固化的树脂中,但所述两类颗粒可在不同时间与树脂混合。具体而言,非接枝颗粒可在接枝颗粒之后与树脂混合。如果非接枝颗粒会随着时间而与树脂反应,这可能是理想的。在其他情况,非接枝颗粒在不同阶段与树脂混合。例如,非接枝颗粒可存在于目标物上,例如干绝缘带,当树脂浸渍于目标物上/浸入目标物中时,非接枝颗粒被树脂所拾取。

[0143] 参照图 3,接枝 31 颗粒和非接枝 30 颗粒的混合物存在于主树脂 32 中。在该实施例中,已对较小的接枝颗粒 31 进行了表面处理从而使其彼此聚集,进而形成树枝状结构。各接枝颗粒可接枝至多个树脂分子 33 上。非接枝颗粒 30 不会轻易地彼此反应或与接枝颗粒反应,因此分布更均匀。这可得到改变,在另一个实施例中,可使非接枝颗粒聚集至接枝树枝状结构中。

[0144] 就表面涂布填料而言,可通过表面涂层的自身排列和聚集的所选性质或通过应用外场,控制填料的取向、位置和结构组织。此类外场的实例为磁场、电场和机械(AC/动态、DC/静态、脉冲及其组合)、声波和超声。例如,可使用介电电泳或电泳。例如 TiO_2 等涂层对电场有响应,而包含 Ni、Co、Mn、V、Cr 或 Fe 化合物或由 Ni、Co、Mn、V、Cr 或 Fe 化合物组成的涂层对磁场有响应,以顺磁或铁磁形式。也可使用有机金属化合物,例如金属乙酰丙酮化物、二茂铁,金属卟啉和金属酞菁。

[0145] 还可将 HTC 材料表面涂布至对上述外场有响应的非 HTC 填料上。例如,可给予 TiO_2 核 BN 表面涂层。实际上,这可能相对于将对外场有响应的表面涂层置于 HTC 填料上更加有效,因为通过该方法大量填料对所述外场有响应,而传递至所述填料的热量易于沿所述表面传递。非接枝颗粒因其没有系绳(tethering)而更易自排列,表面处理过以降低在液态树脂体系中粘度的非接枝颗粒更易在电场力中排列。

[0146] 在一种应用中,本发明接枝颗粒和非接枝颗粒混合物提供了高导热率树脂,所述

树脂包含具有与主树脂基质接枝的第一类接枝高导热率颗粒的主树脂基质。此外,还具有不直接与主树脂基质接枝的第二类非接枝高导热率颗粒。第一类颗粒和第二类颗粒占高导热率树脂为约 2-60% 体积。第一类接枝颗粒和第二类非接枝颗粒为高导热率填料,长度为 1-1000nm,长宽比为 3-100。

[0147] 在具体实施方案中,第一类颗粒和第二类颗粒占约 25-40%。可对第二类非接枝颗粒进行表面处理以使其不与其类中的其他颗粒反应。也可对第二类非接枝颗粒进行表面处理以使其与其类中的其他颗粒反应在主树脂基质中形成聚集体。可对第一类接枝颗粒进行表面处理以使其与第二类非接枝颗粒反应。

[0148] 在其他具体实施方案中,第一类接枝颗粒的平均长度分布为第二类非接枝颗粒的至少十倍。主树脂网络包括环氧树脂、聚酰亚胺环氧树脂、液晶环氧树脂、氰酸酯、聚丁二烯以及前述的合适混合物。使高导热率树脂浸入复合带中,使高导热率树脂浸入复合带后可将第二类非接枝颗粒结合到高导热率树脂中。

[0149] 在其他实施方案中,通过应用高温和紫外光中的至少一种使非接枝颗粒与主树脂接枝。导热率颗粒为氧化物、氮化物和碳化物中的至少一种。

[0150] 在另一种应用中,本发明接枝颗粒和非接枝颗粒混合物提供了高导热率树脂,所述树脂包含主树脂基质,与主树脂基质接枝的第一类接枝高导热率颗粒,以及不与主树脂基质接枝的第二类非接枝高导热率颗粒。虽然第一类颗粒可提供某些导热率益处,但其没有必要必须是本文所述的 HTC 类颗粒。第一类颗粒和第二类颗粒占高导热率树脂为约 4-60% 体积。第一类接枝颗粒和第二类非接枝颗粒为高导热率填料,长度为 5-1000nm,长宽比为 3-100,各类颗粒占高导热率树脂为至少 1% 体积。在某些情况,第一类接枝颗粒的机械强度较第二类非接枝颗粒高。

[0151] 在一个具体实施方案中,使树脂浸入多孔介质中,例如纸或玻璃纤维基质或印制电路板;用树脂浸渍玻璃纤维基质以制备用于印制电路板的层压材料。可使第一类接枝颗粒和第二类非接枝颗粒的比率在多孔介质的不同部分不同,这是因为多孔介质对第二类非接枝颗粒的滤过作用更大造成的。在某些情况下,由于颗粒的初始位置,第一类接枝颗粒和第二类非接枝颗粒的比率在多孔介质的不同部分不同。

[0152] 在另一种应用中,本发明接枝颗粒和非接枝颗粒混合物提供了高导热率树脂,所述树脂包含主树脂基质,与主树脂基质接枝的第一类接枝颗粒,所述接枝颗粒提高了主树脂基质的局部强度。此外,还具有不与主树脂基质接枝的第二类非接枝高导热率颗粒。第一类颗粒和第二类颗粒占高导热率树脂为约 2-60% 体积,第二类非接枝颗粒为高导热率填料,长度为 1-1000nm,长宽比为 3-100。

[0153] 在具体实施方案中,第二类非接枝颗粒的平均长度为第一类接枝颗粒的 2-10 倍。该实施方案的应用包括较长的非接枝颗粒提高导热率,而较短的接枝颗粒则提高树脂的局部强度。在某些实施方案中,主树脂基质中存在不是高导热率颗粒的第三类非接枝颗粒。

[0154] 在其他具体实施方案中,至少一部分第一类接枝颗粒为高导热率填料,其长度为 1-1000nm,长宽比为 3-100。在其他实施方案中,接枝颗粒提高了主树脂基质的介电强度。

[0155] 虽然已主要对本发明用于电气工业进行了讨论,但本发明同样地可用于其他领域。需要提高热传递的工业同样地会从本发明受益。例如,能源、化学、加工和制造工业,包括油气、汽车和航空航天工业。本发明的其他焦点包括功率电子学、常规电子学和集成电

路,其中日益增长的提高组件密度的要求导致局部和大面积有效移除热量的需要。此外,虽然已具体描述了本发明的具体实施方案,但本领域熟练技术人员应当理解的是可依据本发明公开的所有教导开发出这些细节的各种改进和替代。相应地,所公开的具体设置仅仅是示意性的,而不对本发明范围构成限定,所附权利要求及其任何和所有等同形式给出了本发明范围。

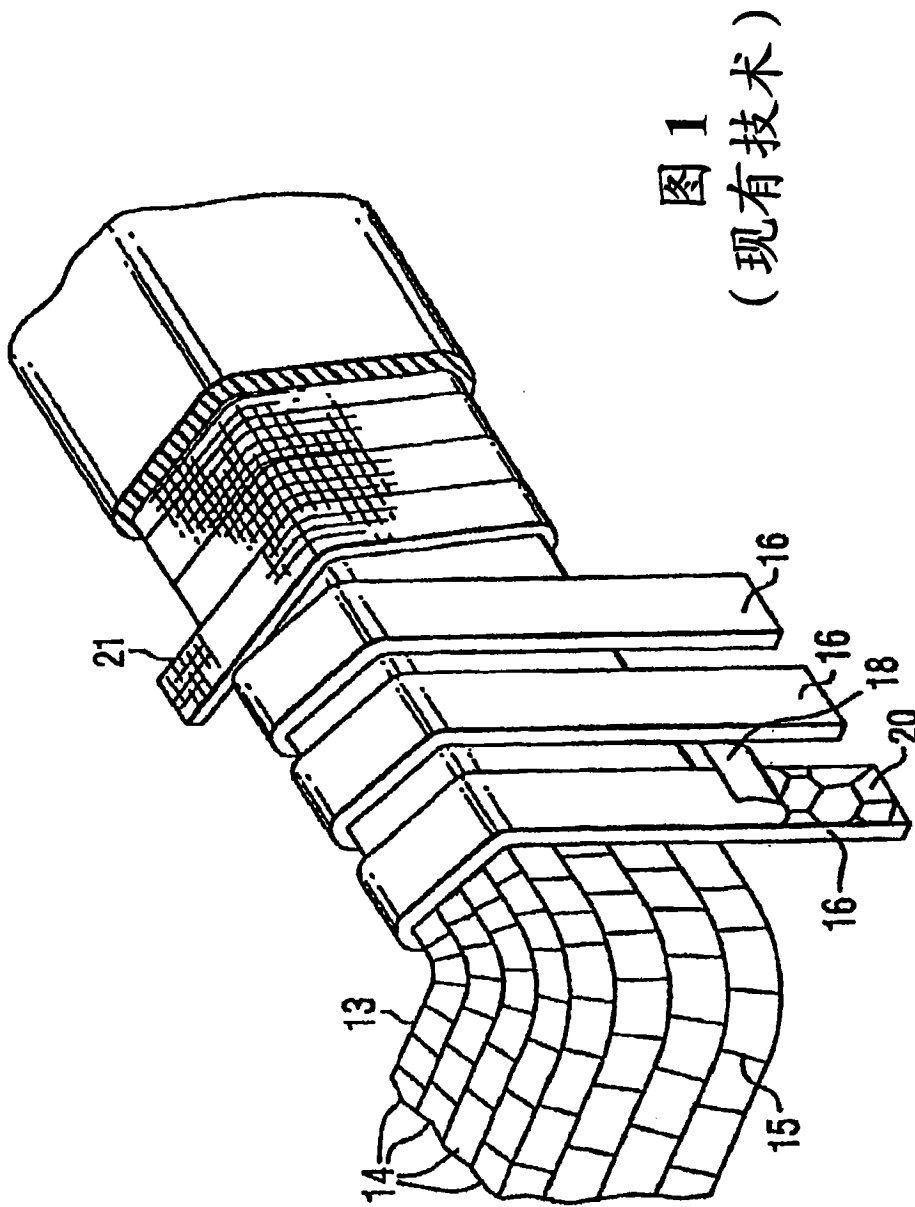


图 1
(现有技术)

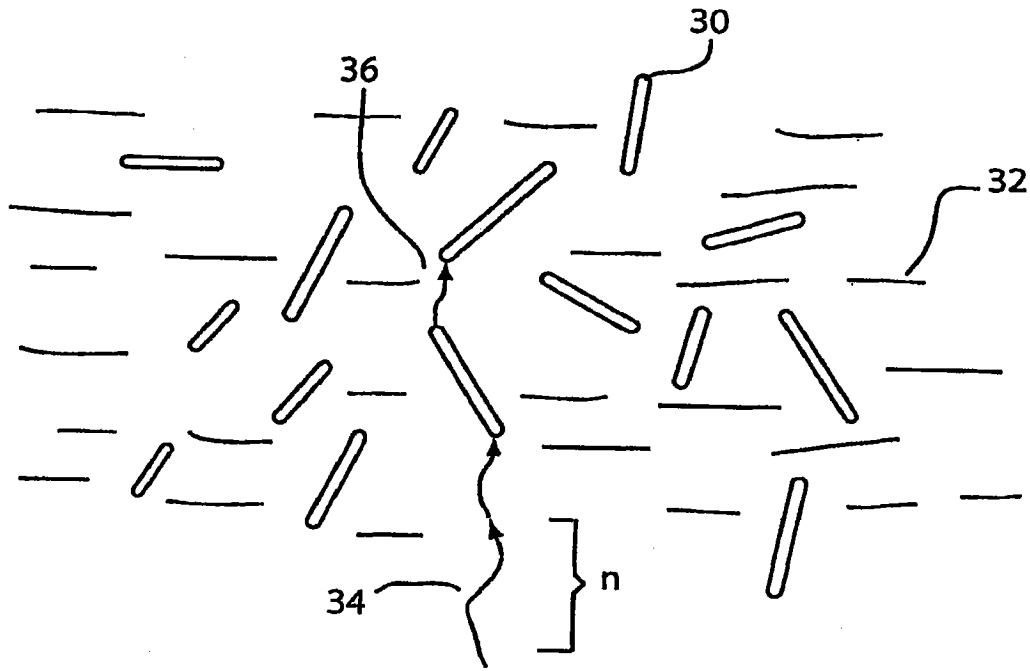


图 2

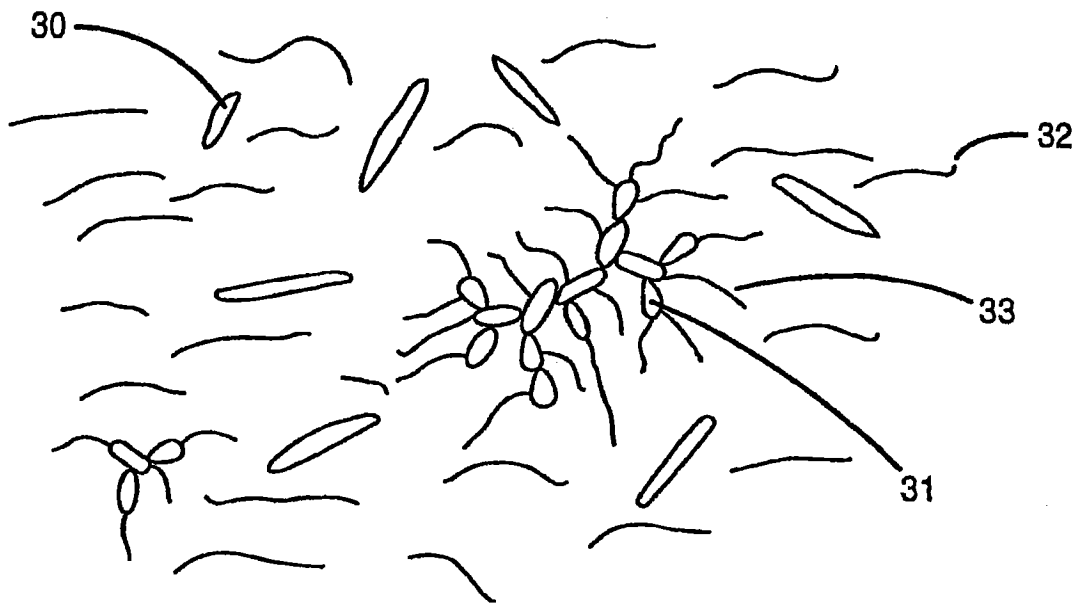


图 3