

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 623**

51 Int. Cl.:

C01B 21/064 (2006.01) **C09K 5/14** (2006.01)
B32B 5/16 (2006.01)
C04B 35/5833 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01)
H01L 23/373 (2006.01)
F28D 15/02 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/63 (2006.01)
C04B 35/632 (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2002 PCT/US2002/23396**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2003 WO03013845**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2002 E 02756606 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 1417093**

54 Título: **Polvo de nitruro de boro esférico que comprende aglomerados sinterizados de laminillas de nitruro de boro hexagonal, mezcla de polímeros que comprende el polvo, y disipador térmico que comprende un material térmicamente conductor que comprende el polvo**

30 Prioridad:

07.08.2001 US 923994

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.11.2019

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN CERAMICS AND PLASTICS, INC.
(100.0%)
1 New Bond Street
Worcester, MA 01615, US

72 Inventor/es:

PUJARI, VIMAL, K.;
COLLINS, WILLIAM, T. y
KUTSCH, JEFFREY, J.

74 Agente/Representante:

MORENO NOGALES, Ángeles

ES 2 731 623 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

5 Polvo de nitruro de boro esférico que comprende aglomerados sinterizados de laminillas de nitruro de boro hexagonal, mezcla de polímeros que comprende el polvo, y disipador térmico que comprende un material térmicamente conductor que comprende el polvo

10 La presente invención se refiere a polvo de nitruro de boro hexagonal esférico, y al uso del polvo de nitruro de boro hexagonal esférico en una mezcla de polímeros y a un sistema que incluye una fuente de calor y un disipador térmico.

15 Los dispositivos microelectrónicos, tales como las placas de circuitos integrados, son cada vez más pequeños y más potentes. La tendencia actual es producir placas integradas que aumentan constantemente su densidad y realizan muchas más funciones en un periodo de tiempo determinado con respecto a las placas predecesoras. Esto da como resultado un aumento en la corriente eléctrica usada por estas placas de circuitos integrados. Como resultado de esto, estas placas de circuitos integrados generan más calor óhmico que las placas predecesoras. En consecuencia, el tratamiento térmico se ha convertido en una de las principales preocupaciones en el desarrollo de dispositivos electrónicos.

20 Típicamente, las fuentes o dispositivos que generan calor, tales como las placas de circuitos integrados, se combinan con disipadores térmicos para eliminar el calor que se genera durante su funcionamiento. Sin embargo, la resistencia de contacto térmico entre la fuente o el dispositivo y el disipador térmico limita la capacidad eficaz de eliminación de calor del disipador térmico. Durante el ensamblaje, es común aplicar una capa de grasa térmicamente conductora, típicamente una grasa de silicona, o una capa de una cera orgánica térmicamente conductora para ayudar a crear una trayectoria de baja resistencia térmica entre las superficies de contacto opuestas de la fuente de calor y el disipador térmico. Otros materiales térmicamente conductores se basan en el uso de un aglutinante, preferentemente un aglutinante de resina, tal como una silicona, un caucho termoplástico, un uretano, una resina acrílica o una epoxídica, en el que se distribuyen una o más cargas térmicamente conductoras.

30 Típicamente, estas cargas son una de los dos tipos principales: cargas térmicamente conductoras, eléctricamente aislantes o térmicamente conductoras, eléctricamente conductoras. El óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de cinc, nitruro de aluminio y nitruro de boro son los tipos de cargas térmicamente conductoras, eléctricamente aislantes, usadas en productos térmicos que se citan con más frecuencia. El nitruro de boro y, más específicamente, el nitruro de boro hexagonal (hBN) es especialmente útil porque tiene excelentes características de transferencia de calor y es relativamente económico.

35 Para las cargas, es conveniente lograr una conductividad térmica lo más alta posible (o resistencia térmica lo más baja posible). Con el fin de lograr una conductividad térmica suficiente con las cargas usadas actualmente, tales como hBN, es conveniente emplear altas cargas en el aglutinante. Sin embargo, debido a la estructura escamosa (laminillas) de las partículas de hBN, resulta difícil lograr una carga en sólidos superior a un 20 % en volumen.

40 La patente de EE. UU. n.º 5.898.009, la patente de EE. UU. n.º 6.048.511 y la patente europea n.º EP0939066 A1, todas de Shaffer et al., enseñan una metodología alternativa para mejorar aún más la carga de hBN en sólidos. Esto implica: (a) prensar en frío el polvo de hBN triturado, (b) romper el compacto prensado en frío en piezas más pequeñas, y (c) cribar las piezas resultantes para lograr aglomerados en un intervalo de tamaño deseado. Estos aglomerados, sin embargo, no son esféricos (forma angular) con bordes cortos dentados. Esta forma no es ideal para optimizar la carga en sólidos debido, principalmente, a las siguientes razones: (1) los aglomerados de forma no esférica no se deslizan entre sí fácilmente, aumentando así la viscosidad; y (2) los aglomerados de forma no esférica tienen un área de superficie más alta y, por lo tanto, absorben mayores cantidades de polímero en su superficie, lo que da como resultado cantidades más bajas de polímero libre disponible, aumentando así la viscosidad una vez más.

55 La patente de EE. UU. n.º 6.096.671 A divulga partículas de nitruro de boro que consisten esencialmente en partículas principales escamosas de nitruro de boro de sistema hexagonal que están en forma de piña y que se agregan entre sí sin un aglutinante y sin orientación.

El documento EP0531656A2 divulga una carga que tiene alta conductividad térmica, compuesta de un 10 % a un 25 % en peso de partículas que tienen un diámetro de partícula promedio de 1 a 8 µm y de un 75 % a un 90 % en peso de partículas esféricas que tienen un diámetro de partícula promedio de 20 a 90 µm.

60 El documento GB1241206A divulga un producto de nitruro de boro ultrafino que consiste en partículas compuestas de granos cristalinos principales.

65 Por tanto, existe la necesidad de materiales de carga térmicamente conductores que se puedan usar a altos niveles de carga para lograr una conductividad térmica suficiente sin aumentar la viscosidad. La presente invención está dirigida a superar esta carencia en la técnica.

La materia objeto de la presente invención es un polvo de nitruro de boro esférico como se define en la reivindicación 1, una mezcla de polímeros como se define en la reivindicación 6 y un sistema como se define en la reivindicación 12. Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones particulares de los mismos.

5 El polvo de nitruro de boro esférico de acuerdo con la presente invención comprende aglomerados esféricos sinterizados de laminillas de nitruro de boro hexagonal, en el que los aglomerados esféricos de laminillas de nitruro de boro hexagonal tienen un diámetro promedio de 10 micrómetros a 500 micrómetros.

10 En el presente documento se divulga además un procedimiento para preparar una suspensión de nitruro de boro hexagonal. El procedimiento implica mezclar de un 0,5 % en peso a un 5 % en peso de tensioactivo con un 30 % en peso a un 50 % en peso de polvo de nitruro de boro hexagonal en un medio en condiciones eficaces para producir una suspensión de nitruro de boro hexagonal.

15 En el presente documento se divulga además una suspensión de nitruro de boro hexagonal que incluye de un 0,5 % en peso a un 5 % en peso de tensioactivo y de un 30 % en peso a un 50 % en peso de polvo de nitruro de boro hexagonal en un medio.

20 En el presente documento se divulga además un procedimiento para preparar polvo de nitruro de boro esférico que incluye proporcionar una suspensión de nitruro de boro hexagonal, secar por pulverización la suspensión en condiciones eficaces para producir polvo de nitruro de boro esférico, que incluye aglomerados esféricos de laminillas de nitruro de boro, y sinterizar el polvo de nitruro de boro esférico.

25 En el presente documento se divulga además un procedimiento para preparar una pasta de nitruro de boro hexagonal. Este procedimiento implica proporcionar una suspensión de nitruro de boro hexagonal y tratar la suspensión en condiciones eficaces para producir una pasta de nitruro de boro hexagonal que incluya de aproximadamente un 60 % en peso hasta aproximadamente un 80 % en peso de nitruro de boro hexagonal sólido.

30 En el presente documento se divulga además una pasta de nitruro de boro hexagonal que incluye de aproximadamente un 60 % en peso hasta aproximadamente un 80 % en peso de nitruro de boro hexagonal sólido en un medio.

35 La mezcla de polímeros de acuerdo con la presente invención comprende un polímero y una fase en polvo que incluye aglomerados esféricos sinterizados de laminillas de nitruro de boro hexagonal, en el que los aglomerados esféricos de laminillas de nitruro de boro hexagonal tienen un diámetro promedio de 10 micrómetros a 500 micrómetros. La fase en polvo se distribuye homogéneamente dentro del polímero.

40 El sistema de acuerdo con la presente invención comprende una fuente de calor, un disipador térmico y un material térmicamente conductor que conecta la fuente de calor al disipador térmico, en el que el material térmicamente conductor incluye una fase en polvo que incluye aglomerados esféricos sinterizados de laminillas de nitruro de boro hexagonal, en el que los aglomerados esféricos de laminillas de nitruro de boro hexagonal tienen un diámetro promedio de 10 micrómetros a 500 micrómetros.

45 La suspensión de nitruro de boro hexagonal permite una elevada carga en sólidos mientras que mantiene una baja viscosidad. Además, la suspensión se puede usar para producir altos rendimientos de polvo y pasta de nitruro de boro hexagonal. La forma esférica de los aglomerados de hBN de la presente invención reduce la fricción entre aglomerados, permitiendo así una mayor carga en sólidos en un polímero y, en consecuencia, una mayor conductividad térmica. Además, los aglomerados de hBN de forma esférica tienen el área de superficie más baja posible, lo que reduce la cantidad de polímero adsorbido en las superficies del aglomerado, liberando así más polímero para mejorar la fluidez/reducir la viscosidad. Además, en el polvo de hBN esférico de la presente invención, la distribución de laminillas de hBN en los aglomerados esféricos es aleatoria (en comparación con las escamas alineadas en aglomerados prensados de la técnica anterior). Por tanto, el polímero cargado de hBN esférico de acuerdo con la presente invención debería mostrar una mayor conductividad térmica isotropa y una mayor conductividad térmica a través del espesor del polímero.

55 La figura 1 es un gráfico que muestra la estructura de nitruro de boro, en el que muchas de estas unidades forman una laminilla de BN.

60 La figura 2 es un gráfico que muestra las propiedades reológicas de una suspensión de BN de un 50 % de sólidos con diversos tensioactivos.

65 En el presente documento se divulga un procedimiento para preparar una suspensión de nitruro de boro hexagonal. El procedimiento implica mezclar de un 0,5 % en peso a un 5 % en peso de tensioactivo con un 30 % en peso a un 50 % en peso de polvo de nitruro de boro hexagonal en un medio en condiciones eficaces para producir una suspensión de nitruro de boro hexagonal.

Como se usa en el presente documento, una suspensión es una mezcla o suspensión fina de un líquido (es decir, un

medio acuoso o no acuoso) y materia insoluble.

El nitruro de boro hexagonal es un material cerámico lúbrico, inerte que tiene una estructura cristalina hexagonal laminada (similar a la del grafito) ("hBN"). La naturaleza anisótropa bien conocida de hBN se puede explicar fácilmente haciendo referencia a la figura 1, que muestra hexágonos de una partícula de hBN. El diámetro de la laminilla de las partículas de hBN es la dimensión mostrada como D en la figura 1, y se conoce como la dirección a. El BN está unido covalentemente en el plano de la dirección a. El espesor de la partícula es la dimensión mostrada como Lc, que es perpendicular al diámetro y se conoce como la dirección c. Los hexágonos de BN apilados (es decir, en la dirección c) se mantienen unidos solo por las fuerzas de Van der Waals, que son relativamente débiles. Cuando se imparte una fuerza de cizallamiento mayor que la fuerza de Van der Waals débil a través de los planos de los hexágonos de BN, la fuerza de Van der Waals débil se supera y los planos se deslizan entre sí. La facilidad relativa con que estos planos de BN se deslizan entre sí puede ser una de las razones de la alta lubricidad de hBN.

Preferentemente, el hBN es un polvo que tiene una estructura hexagonal altamente ordenada. Dichos polvos tienen un índice de cristalización (Hubacek, "Hypothetical Model of Turbostratic Layered Boron Nitride," J. Cer. Soc. de Japón, 104:695-98 (1996)) de al menos 0,12 (cuantificación de hBN altamente hexagonal) y, preferentemente, mayor que 0,15. Preferentemente, el polvo de hBN tiene una cristalinidad de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 0,55, más preferentemente, de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,55.

Típicamente, este polvo de partida se produce mediante un tratamiento de "altas temperaturas" de un polvo de nitruro de boro esencialmente turbostrático (amorfo), sin procesar (véase Hagio et al., "Microstructural Development with Crystallization of Hexagonal Boron Nitride", J. Mat. Sci. Lett. 16:795-798 (1997) para producir lo que se denomina convencionalmente "nitruro de boro hexagonal de alta pureza". En un ejemplo preferente, se trata térmicamente un polvo fino de BN turbostrático que tiene un índice de cristalización de menos de 0,12 en nitrógeno a aproximadamente 1400 a 2300 °C durante aproximadamente 0,5-12 horas. Este tratamiento térmico en general actúa produciendo laminillas de hBN más cristalinas, ya que los granos cristalinos de < 1 µm finos, de las laminillas de polvo turbostrático, se vuelven más ordenadas (cristalizadas) y más grandes (> 1 micrómetro) durante el tratamiento térmico.

Preferentemente, las partículas del material de partida de hBN tienen un tamaño promedio de laminilla de partículas de aproximadamente 2 µm a aproximadamente 20 µm, más preferentemente entre aproximadamente 2 µm y 12 µm, y lo más preferentemente, entre aproximadamente 4 µm y aproximadamente 12 µm. Como se usa en el presente documento, "tamaño de partícula" o "diámetro" de la laminilla de partículas de hBN es la dimensión mostrada como D en la figura 1. Esto se mide típicamente mediante microscopía electrónica de barrido y técnicas de dispersión por láser usando, por ejemplo, un Microtrac X100 de Leeds & Northrup (Clearwater, FL).

En otro ejemplo, el material de partida de hBN tiene un contenido en oxígeno de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 1,0 % en peso, preferentemente, de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 0,5 % en peso. El uso de material de partida de hBN con un bajo contenido en oxígeno produce polvos de nitruro de boro con una densidad aparente compactada más alta. Los polvos de densidad aparente compactada más alta tienen muchas ventajas como cargas en aplicaciones de tratamiento térmico, que incluyen: mayor conductividad térmica, mayor carga de polvo en un polímero; aglomerados más fuertes de laminillas de hBN (que conducen a una mejor adhesión del metal en materiales compuestos de BN poliméricos); y menor porosidad dentro de los aglomerados (lo que da como resultado una menor infiltración de resina polimérica o líquido en el aglomerado).

Preferentemente, la suspensión de hBN incluye de aproximadamente un 40 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de polvo de nitruro de boro hexagonal.

En otro ejemplo más, el material de partida de hBN tiene un área de superficie de aproximadamente 5 m²/g a aproximadamente 30 m²/g, y más preferentemente, de aproximadamente 7 m²/g a aproximadamente 20 m²/g.

La suspensión de hBN puede incluir un medio acuoso o no acuoso. El medio no acuoso adecuado incluye alcohol isopropílico, metanol y etanol.

La suspensión de nitruro de boro hexagonal es una suspensión de hBN "con alto contenido en sólidos" que incluye de un 30 % en peso a un 50 % en peso de carga de sólidos de nitruro de boro hexagonal. En un ejemplo, la suspensión de nitruro de boro hexagonal con alto contenido en sólidos incluye de un 40 % en peso a un 50 % en peso de carga de sólidos de nitruro de boro hexagonal.

Los tensioactivos adecuados para el procedimiento anterior incluyen ácidos policarboxílicos (por ejemplo, Rhodamine 111M™ disponible de Rhodia, Inc., Cranbury, NJ), silanos (por ejemplo, Z-6040 Silane™ disponible de Dow Chemical, Midland MI) y compuestos organometálicos (por ejemplo, APG™ disponible de Cavedon Chemical Co., Woonsocket, RI).

La suspensión de hBN puede incluir aditivos, tales como aglutinantes y aditivos de sinterización. Los aglutinantes adecuados incluyen polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), glicerol y látex. Cuando se usa la suspensión de hBN para

producir polvo de hBN, la suspensión puede contener aditivos de sinterización que incluyen, pero no se limitan a, itria, CaO, MgO, CeB₆ y boro.

5 En el presente documento se divulga además una suspensión de nitruro de boro hexagonal que incluye de un 0,5 % en peso a un 5 % en peso de tensioactivo y de un 30 % en peso a un 50 % en peso de polvo de nitruro de boro hexagonal en un medio.

10 La suspensión de hBN logra una alta carga de sólidos mientras que mantiene una baja viscosidad. En particular, se logra una carga de sólidos de un 30 % en peso a un 50 % en peso en la suspensión de hBN con alto contenido en sólidos. Aunque sin querer estar sujeto a ninguna teoría, se cree que debido a la naturaleza escamosa y no humectable de hBN, el uso de un 0,5 % en peso a un 5 % en peso de tensioactivo en la suspensión permite dicha alta carga de sólidos. Esto contrasta con los procedimientos de la técnica anterior que usaban de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 0,5 % en peso de tensioactivo para lograr una carga de sólidos de BN de aproximadamente un 20 % en peso a aproximadamente un 25 % en peso.

15 La suspensión de hBN con alto contenido en sólidos se puede usar para producir altos rendimientos de polvo y pasta de nitruro de boro hexagonal, como se describe en detalle a continuación.

20 En el presente documento se divulga además un procedimiento para preparar polvo de nitruro de boro esférico, que incluye proporcionar una suspensión de nitruro de boro hexagonal, secar por pulverización la suspensión en condiciones eficaces para producir polvo de nitruro de boro esférico que incluye aglomerados esféricos de laminillas de nitruro de boro y sinterizar el polvo de nitruro de boro esférico.

25 Como se usa en el presente documento, un aglomerado es una colección de laminillas de nitruro de boro unidas entre sí. Una laminilla de nitruro de boro no aglomerada comprende uno o más granos cristalinos. De acuerdo con la presente invención, los aglomerados esféricos sinterizados de laminillas de nitruro de boro tienen un diámetro promedio de 10 micrómetros a 500 micrómetros.

30 En un modo de realización, la mayoría de los aglomerados de nitruro de boro tienen un diámetro promedio de 30 micrómetros a 150 micrómetros.

La suspensión de nitruro de boro hexagonal es preferentemente una suspensión de nitruro de boro hexagonal con alto contenido en sólidos.

35 Las técnicas para el secado por pulverización son conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en James S. Reed, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, Inc. (1988).

40 Preferentemente, la sinterización se lleva a cabo a una temperatura de al menos 1800 °C durante aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas, más preferentemente, durante aproximadamente 2 a aproximadamente 3 horas. Además, la sinterización se lleva a cabo preferentemente de 1800 °C a 2400 °C, más preferentemente, de 2000 °C a 2400 °C, lo más preferentemente, de 2000 °C a 2100 °C. Las atmósferas adecuadas para la sinterización incluyen gas inerte, nitrógeno y argón. En un ejemplo, la sinterización se lleva a cabo en vacío. En otro ejemplo, la sinterización se lleva a cabo en condiciones de al menos 1 atmósfera de presión.

45 La densidad aparente compactada del polvo resultante varía preferentemente de 0,4 g/cc a 0,7 g/cc.

50 La etapa de sinterización mejora la difusividad térmica y, por tanto, la conductividad térmica del polvo de nitruro de boro resultante y endurece y fortalece el polvo de nitruro de boro. Aunque sin querer estar sujeto a ninguna teoría, se cree que, durante la sinterización, los granos individuales de nitruro de boro crecen entre sí para formar una red interconectada. La interconectividad del cuerpo sinterizado resultante da como resultado un aumento de la difusividad térmica y un aumento de la conductividad térmica.

55 En un ejemplo, el polvo de nitruro de boro esférico se clasifica en condiciones eficaces para obtener una distribución de tamaños del aglomerado deseada. Como se usa en el presente documento, una distribución de tamaños del aglomerado es el intervalo de aglomerados desde el aglomerado más pequeño presente hasta el aglomerado más grande presente, como se define por el diámetro característico de los aglomerados, en el que los aglomerados abarcan el intervalo. Los procedimientos adecuados para la clasificación/cribado, clasificación por aire y elutriación (véase Chem. Eng. Handbook, Perry & Chilton, 5.^a Ed., McGraw-Hill (1973)). Como dichos procedimientos de clasificación son bien conocidos en la técnica, solo se analizarán brevemente en el presente documento.

60 El cribado es la separación de una mezcla de partículas/aglomerados sólidos de diversos tamaños en dos o más porciones por medio de una superficie de cribado. La superficie de cribado tiene aberturas a través de las que fluirán las partículas/aglomerados más pequeños, mientras que las partículas/aglomerados más grandes permanecerán en la parte superior. Este procedimiento se puede repetir para las corrientes de tamaño de partículas/aglomerados pequeños y gruesos, tantas veces como sea necesario, a través de aberturas de criba variables para obtener una

clasificación de partículas/aglomerados en un intervalo de tamaño de partículas/aglomerados deseado.

Los clasificadores por aire están basados en la resistencia del aire y la inercia de las partículas, que depende del tamaño de la partícula/aglomerado, para facilitar la separación de partículas/aglomerados finos de partículas/aglomerados gruesos.

Un diseño para elutriación es un elutriador de tipo gravedad vertical, en el que el fluido que fluye hacia arriba a través de una columna transporta partículas/aglomerados finos más pequeños que un tamaño crítico. El tamaño crítico está determinado por la velocidad de sedimentación de la partícula/aglomerado en el fluido.

Un intervalo de aglomerados o distribución de tamaños de aglomerado (ASD) deseado se determina por el uso previsto del polvo de nitruro de boro esférico. Por ejemplo, para las almohadillas de contacto entre superficies compatibles, en las que el polímero es un caucho de silicona de dureza bajo, la ASD deseada es tal que el diámetro de aglomerado más grueso es más pequeño que el grosor de la almohadilla de contacto entre superficies. Para situaciones en las que es importante la flexibilidad de un polímero que incluye el nitruro de boro esférico, los aglomerados grandes, por ejemplo, por encima de 150 micrómetros, se reduce su concentración o se eliminan por completo, ya que el uso de aglomerados más pequeños mejora la flexibilidad de la mezcla de polímeros resultante. Además, se puede combinar una pluralidad de intervalos de tamaños de aglomerados en el polvo de nitruro de boro esférico para lograr la flexibilidad y la conductividad térmica deseadas, ya que los aglomerados más pequeños encajarán dentro de los espacios intersticiales de los aglomerados más grandes.

Preferentemente, la ASD es de 30 a 125 micrómetros (más preferentemente de 74 a 125 micrómetros, lo más preferentemente de 74 a 105 micrómetros), o de 20 a 74 micrómetros (más preferentemente de 38 a 74 micrómetros, lo más preferentemente de 38 a 53 micrómetros), o de 10 a 38 micrómetros (más preferentemente 20 a 38 micrómetros).

La presente invención se refiere a un polvo de nitruro de boro esférico que incluye aglomerados esféricos sinterizados de laminillas de nitruro de boro hexagonal, como se define en la reivindicación 1.

El polvo de nitruro de boro esférico de la presente invención se puede usar como carga para aplicaciones de tratamiento térmico, por ejemplo, en materiales compuestos, polímeros y fluidos, como se describe a continuación. El polvo de nitruro de boro esférico también se puede usar en prensado en caliente, debido a la densidad de compactación mejorada y las características de llenado uniformes del polvo. Además, el polvo de nitruro de boro esférico resultante se puede usar como material precursor de alimentación de reserva en la conversión de nitruro de boro hexagonal en nitruro de boro cúbico. En la conversión de nitruro de boro hexagonal de alta pureza en nitruro de boro cúbico, la forma compactada de nitruro de boro se somete a presiones y temperaturas extremadamente altas dentro de la región estable del diagrama de fase de nitruro de boro cúbico. La densidad de los gránulos de nitruro de boro es importante para la economía del procedimiento de conversión de nitruro de boro cúbico.

En el presente documento se divulga además un procedimiento para preparar una pasta de nitruro de boro hexagonal. Este procedimiento implica proporcionar una suspensión de nitruro de boro hexagonal y tratar la suspensión en condiciones eficaces para producir una pasta de nitruro de boro hexagonal que incluye de aproximadamente un 60 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso de nitruro de boro hexagonal sólido.

Como se usa en el presente documento, la pasta es una preparación semisólida.

La suspensión de nitruro de boro hexagonal es preferentemente una suspensión de nitruro de boro hexagonal con alto contenido en sólidos.

En un ejemplo, el tratamiento comprende colocar la suspensión en un molde de yeso de moldeo en barbotina. El molde de yeso absorberá el agua de la suspensión para producir una pasta de nitruro de boro hexagonal. Conociendo la porosidad del molde, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 μm , el contenido en sólidos de la pasta de nitruro de boro hexagonal se puede controlar mediante el tiempo de moldeo.

En otro ejemplo, el tratamiento comprende la filtración a vacío de la suspensión hasta que la cantidad deseada de líquido se elimina de la suspensión para producir una pasta de nitruro de boro hexagonal.

En el presente documento se divulga además una pasta de nitruro de boro hexagonal que incluye de aproximadamente un 60 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso de nitruro de boro hexagonal sólido en un medio.

La pasta de hBN puede incluir un medio acuoso o no acuoso. El medio no acuoso adecuado incluye alcohol isopropílico, metanol y etanol.

Preferentemente, la pasta de nitruro de boro hexagonal incluye de aproximadamente un 65 % en peso a aproximadamente un 75 % en peso de nitruro de boro hexagonal sólido.

La pasta de nitruro de boro hexagonal se puede usar para formar sólidos de diferentes formas, por ejemplo, mediante un procedimiento de extrusión. Dichos sólidos a continuación se pueden usar, por ejemplo, como carga en aplicaciones de tratamiento térmico.

5 La presente invención se refiere además a una mezcla de polímeros como se define en la reivindicación 6. La mezcla de polímeros comprende un polímero y una fase en polvo que incluye aglomerados esféricos sinterizados de laminillas de nitruro de boro hexagonal como se define en la reivindicación 1. La fase en polvo se distribuye homogéneamente dentro del polímero.

10 Los sistemas de polímeros adecuados pueden incluir polímeros procesables por fusión, poliésteres, compuestos fenólicos, polímeros de silicona (por ejemplo, cauchos de silicona), resinas acrílicas, ceras, polímeros termoplásticos, fluidos de peso molecular bajo y compuestos de vaciado epoxídicos.

15 En un modo de realización, la mezcla de polímeros comprende de un 30 % en peso a un 80 % en peso de polvo de nitruro de boro esférico. Sin embargo, la carga del polvo de nitruro de boro esférico en la mezcla de polímeros se determina por la flexibilidad y la conductividad térmica deseadas de la mezcla resultante. Por ejemplo, una carga más baja de polvo de hBN esférico, tal como de un 30 % en peso a un 50 % en peso, es conveniente para aplicaciones de alta flexibilidad, pero produce una conductividad térmica más baja. Por tanto, la carga de un 50 % en peso a un 80 % en peso es conveniente en aplicaciones de alta conductividad térmica/baja flexibilidad.

20 La conductividad térmica de la mezcla de polímeros resultante se determina mediante la carga, la dispersión y otros factores. En un modo de realización, la mezcla de polímeros tiene una conductividad térmica de 1 W/mK a 15 W/mK.

25 Debido a la forma esférica de los aglomerados de hBN en las mezclas de polímeros de la presente invención, se reduce la fricción entre aglomerados, lo que permite una mayor carga de sólidos y, en consecuencia, una mayor conductividad térmica.

30 Además, los aglomerados de hBN de forma esférica tienen el área de superficie más baja posible, lo que reduce la cantidad de polímero adsorbido en las superficies del aglomerado, liberando así más polímero para mejorar la fluidez/reducir la viscosidad.

Típicamente, el polvo de hBN para cargarlo en polímeros se produce mediante un procedimiento de prensado (véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. n.º 5.898.009, la patente de EE. UU. n.º 6.048.511 y la patente europea n.º EP0939066A1 de Shaffer et al.) que produce polvo de hBN que incluye aglomerados no esféricos de laminillas de hBN alineadas. Sin embargo, en el polvo de hBN esférico, la distribución de laminillas de hBN es aleatoria (en comparación con las escamas alineadas en aglomerados prensados). Por tanto, la película de polímero cargado con hBN esférico debe mostrar más conductividad térmica isotropa y mayor conductividad térmica a través del espesor del polímero.

40 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un sistema como se define en la reivindicación 12. El sistema comprende una fuente de calor, un disipador térmico y un material térmicamente conductor que conecta la fuente de calor al disipador térmico, en el que el material térmicamente conductor incluye una fase en polvo que incluye aglomerados esféricos sinterizados de laminillas de nitruro de boro hexagonal como se define en la reivindicación 1.

45 Como se usa en el presente documento, un disipador térmico es un cuerpo de materia, gaseosa, líquida o sólida, que recibe una transferencia de calor de su entorno circundante.

50 Las fuentes de calor adecuadas incluyen placas de circuitos integrados, módulos de potencia, transformadores y otros dispositivos electrónicos.

Los disipadores térmicos adecuados de acuerdo con la presente invención incluyen aluminio con aletas, cobre, berilio y diamante.

55 Como se usa en el presente documento, un material térmicamente conductor puede ser un material compuesto, polímero o fluido. En un modo de realización, el material térmicamente conductor es un polímero, tal como un polímero procesable por fusión, un poliéster, un compuesto fenólico, un polímero de silicona (por ejemplo, caucho de silicona), una resina acrílica, una cera, un polímero termoplástico, un fluido de peso molecular bajo, o un compuesto de vaciado epoxídico.

60 El material térmicamente conductor incluye preferentemente de un 30 % en peso a un 80 % en peso de polvo de nitruro de boro esférico y tiene una conductividad térmica de 1 W/mK a 15 W/mK.

Ejemplo 1 - Producción de suspensión con carga alta de sólidos de BN

65 Se preparó una suspensión de BN con carga de sólidos de un 50 % en peso usando la composición de mezcla como

se expone en la tabla 1:

Tabla 1. Composición de mezcla para suspensión de BN con carga de sólidos de un 50 % en peso.

<u>Sólidos - 50 % en peso</u>		<u>Líquidos - 50 % en peso</u>	
BN XP1011 ¹	1400 g	agua desionizada (pH 9) al 85 %	1700 g
BN HPP 325 ²	500g	IPA ⁴ al 10 %	200g
Y ₂ O ₃ ³	100g	111M ⁵ (tensoactivo) al 5%	100g
		opcional glicerol al 4 %	

¹ Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Amherst, NY
² Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Amherst, NY
³ Molycorp, Inc., Mountain Pass, CA
⁴ Alfa Aesar, Ward Hill, MA
⁵ Rhodaline 111M, Rhodia, Inc., Cranbury, NJ

5 Se midieron las cantidades correctas de polvos y líquidos expuestos en la tabla 1. El agua desionizada (DI) se ajustó luego a pH 9-9,5. Se añadió tensoactivo a alcohol isopropílico (IPA) en un cubo de tamaño grande de la "mezcla final" (Nalgene Nunc, Rochester, Nueva York), aproximadamente 10 litros. La solución de tensoactivo/IPA se agitó usando un mezclador de hélice accionado por aire (Lightnin, Rochester, Nueva York). El polvo se agregó lentamente a la solución de tensoactivo/IPA hasta que la solución ya no pudo aceptar más polvo. Esto se realizó para "recubrir" la mayoría del polvo de BN con una capa fina de IPA, que humedece la superficie de BN más fácilmente que el agua DI. Se añadió agua DI con pH equilibrado según convenía para mantener una viscosidad de mezcla de la suspensión. Puede ser necesario mezclar a mano con una espátula para incorporar polvo de la pared del recipiente.

10 Para asegurar una buena mezcla, la suspensión se bombeó a través de un molino de alta cizallamiento (Netzsch Mill, Netzsch, Inc., Exton, PA). Los tiempos en el molino determinaron el "grado de mezcla" y el área de superficie. Se tuvo que conectar una unidad de enfriamiento auxiliar (Chiller, Neslab Instruments, Portsmouth, NH) al molino para mantener la temperatura de la suspensión lo suficientemente baja como para disminuir la tasa de evaporación del IPA.

15 Después de añadir todo el polvo de BN, se midió que el pH de la suspensión era de 8,5 y se ajustó a 9 mediante la adición de NaOH. La suspensión en esta etapa parecía bastante viscosa, pero mostraba una buena fluidificación por cizallamiento.

20 Se midió el efecto de la viscosidad de la suspensión frente a la velocidad de cizallamiento para varios tensoactivos diferentes. El contenido de tensoactivo, como se muestra en la tabla 1, fue de un 5 % en peso del contenido total de sólidos. Los resultados se muestran en la figura 2, en la que Rhodaline 111M™ (Rhodia, Inc., Cranbury, NJ) demostró ser más eficaz para reducir la viscosidad.

25 Posteriormente, la suspensión se transfirió a un recipiente sellado para su uso según sea necesario.

Ejemplo 2 - Mezcla de aditivos de sinterización

30 La adición de aditivos de sinterización al polvo de BN se realizó idealmente en forma de suspensión. Esto ayudó a crear una mezcla homogénea de BN y adyuvante de sinterización. Si la mezcla de suspensión no resulta posible o práctica, se usa un procedimiento de mezcla en seco.

35 La técnica usada para preparar mezclas secas depende de la cantidad de muestra requerida. Si el tamaño de la muestra es aproximadamente menor a 25 g, se usa un mortero y una mano de mortero para mezclar los polvos. El polvo se mezcló así durante 10 minutos y luego se usó cuando fue necesario.

40 Si se necesitaban cantidades mayores de polvo, se usaba un agitador de pintura para mezclar los polvos. Cuando se usa el agitador de pintura, se usaba medio de 9,52 mm (3/8") de Si₃N₄ en un recipiente Nalgene Nunc (Rochester, Nueva York) para ayudar a mezclar los polvos. La cantidad de medio usado fue de aproximadamente ¼ de la altura de la columna de polvo en el recipiente Nalgene. Se usó un recipiente de tamaño apropiado para cada lote de tamaño. El agitador de pintura se puso en funcionamiento durante 25 minutos y comenzó la mezcla. Después de mezclar, se eliminó el medio de Si₃N₄ y se recogió y se prensó el polvo. Si el prensado resulta difícil, se añade un pequeño porcentaje en peso de polietilenglicol de peso molecular bajo en la etapa de mezcla como aglutinante.

45 Ejemplo 3 - Secado por pulverización de suspensión de BN

50 La suspensión de BN del ejemplo 1 se secó por pulverización para producir un polvo de BN para aplicaciones de llenado con troquel. El secado por pulverización también proporcionó la forma más rápida de producir un sistema de

5 polvo de sinterización sin presión, con múltiples componentes y homogéneo. Aunque la suspensión de BN con sólidos al 50 % en peso parecía muy cargada en comparación con otros sistemas cerámicos, contenía cantidades considerables de agua. Para evaporar toda esta agua en el tiempo de permanencia disponible, se tuvieron que aumentar las temperaturas de entrada y de salida. Junto con estos cambios, el caudal de la suspensión se ralentizó y se aumentaron las revoluciones por minuto (rpm) del atomizador. Además, se añadió glicerol al 4 % en peso a la suspensión antes del secado por pulverización si se iba a usar para aplicaciones de prensado en seco. Durante el secado por pulverización, la suspensión se mezcló constantemente.

10 La temperatura de entrada se ajustó a 235 °C, lo que dio una temperatura de salida de 85 °C. El caudal de la suspensión fue de 60 ml/minuto y el atomizador (Pentronix, Detroit, MI) se ajustó a 12 500 rpm. Estas configuraciones en general producen polvo de BN esférico en el intervalo de tamaño de -150 µm/+30 µm. El extremo inferior de la escala era bastante variable dependiendo de la configuración del regulador del colector de polvo. El polvo recogido tenía un contenido de humedad de aproximadamente un 0,25 %-0,5 %.

15 El ejemplo de la suspensión descrita anteriormente requirió aproximadamente 70 minutos para pasar a través del secador por pulverización en estas condiciones. El rendimiento del polvo fue de aproximadamente un 80 % después de eliminar las partículas gruesas, teniendo en cuenta el material de la pared y el material recogido en el ciclón.

20 Todas las condiciones anteriores solo son válidas para el secador por pulverización usado en el presente ejemplo. Se necesitarían cambios mínimos para trabajar en cualquier otro sistema, lo que se espera. Los secadores más grandes permitirían una mayor flexibilidad en la distribución de tamaños de las partículas y mayores tasas de producción.

25 Después se analizó el efecto de la carga porcentual en peso de sólidos de nitruro de boro de la suspensión en las propiedades de secado por pulverización, como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Efecto de la carga porcentual en peso de sólidos de BN de la suspensión en las propiedades de secado por pulverización.

Polvo	Sólidos (% en peso).	LPD (g/cc)	Densidad aparente compactada (g/cc)	Flujo (s)	Tamaño (mm)
A	25	0,462	0,55	55,7	-150/+75
B	25	0,492	0,586	57,4	-75
C	25	n/a	0,541		-45
D	50	0,533	0,62	54	-75
E	50	0,574	0,652	43,2	-150
XP	n/a	0,44	0,562	75,3	-105/+74

30 Los polvos B y D, que se cribaron al mismo tamaño, mostraron que a medida que aumentaba la carga de sólidos, aumentaba la densidad del polvo secado por pulverización resultante.

35 Ejemplo 4 - Producción de pasta similar a arcilla de BN por procedimiento de moldeo en barbotina

La suspensión del ejemplo 1 se vertió en un molde de yeso de moldeo en barbotina. Se aplicó presión y se dejó moldear el sistema del orden de 12 horas. Debido a que los moldes se "cegaron" tan rápidamente, se detuvo el moldeo y no se eliminó más humedad de la barbotina. El material resultante era un material pastoso grueso. El contenido en sólidos era de un 76 %.

40 Ejemplo 5 - Producción de pasta similar a arcilla de BN por procedimiento de filtración a vacío

45 La suspensión del ejemplo 1 se vertió en un embudo Buchner con papel de filtro. La suspensión se sometió a vacío desde abajo. El agua del sistema fluyó en un matraz graduado. Después de eliminar la cantidad de agua deseada de la suspensión, se eliminó el vacío. La muestra de pasta de BN, que tenía un contenido en sólidos de un 74 %, se recogió y se selló en una bolsa hermética para su uso posterior.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un polvo de nitruro de boro esférico que comprende aglomerados esféricos sinterizados de laminillas de nitruro de boro hexagonal, en el que los aglomerados esféricos de laminillas de nitruro de boro hexagonal tienen un diámetro promedio de 10 micrómetros a 500 micrómetros.
- 2.** El polvo de nitruro de boro esférico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mayoría de los aglomerados de nitruro de boro tienen un diámetro promedio de 30 micrómetros a 150 micrómetros.
- 10 **3.** El polvo de nitruro de boro esférico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polvo de nitruro de boro esférico tiene una densidad aparente compactada de 0,4 g/cc a 0,7 g/cc.
- 4.** El polvo de nitruro de boro esférico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los aglomerados esféricos se han sinterizado a una temperatura de al menos 1800 °C.
- 15 **5.** El polvo de nitruro de boro esférico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la distribución de las laminillas de nitruro de boro hexagonal es aleatoria dentro de los aglomerados esféricos.
- 6.** Una mezcla de polímeros que comprende:
- 20 un polímero;
- una fase en polvo que comprende un polvo de nitruro de boro esférico de acuerdo con la reivindicación 1,
- 25 en la que la fase en polvo se distribuye homogéneamente dentro del polímero.
- 7.** La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la mayoría de aglomerados esféricos tiene un diámetro promedio de 30 micrómetros a 150 micrómetros.
- 30 **8.** La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el polvo de nitruro de boro esférico tiene una densidad aparente compactada de 0,4 g/cc a 0,7 g/cc.
- 9.** La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el polímero se selecciona del grupo que consiste en polímeros procesables por fusión, poliésteres, compuestos fenólicos, polímeros de silicona, por ejemplo, cauchos de silicona, resinas acrílicas, ceras, polímeros termoplásticos, fluidos de peso molecular bajo y compuestos de vaciado epoxídicos.
- 35 **10.** La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la mezcla de polímeros comprende de un 30 % en peso a un 80 % en peso de polvo de nitruro de boro esférico.
- 40 **11.** La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la mezcla de polímeros tiene una conductividad térmica de 1 W/mK a 15 W/mK.
- 12.** Un sistema que comprende:
- 45 una fuente de calor;
- un disipador térmico; y
- 50 un material térmicamente conductor que conecta la fuente de calor al disipador térmico, en el que el material térmicamente conductor comprende una fase en polvo que comprende un polvo de nitruro de boro esférico de acuerdo con la reivindicación 1.
- 13.** El sistema de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la mayoría de aglomerados esféricos tiene un diámetro promedio de 30 micrómetros a 150 micrómetros.
- 55 **14.** El sistema de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el polvo de nitruro de boro esférico tiene una densidad aparente compactada de 0,4 g/cc a 0,7 g/cc.
- 60 **15.** El sistema de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la fuente de calor es una placa de circuitos integrados, módulo de potencia o transformador.
- 16.** El sistema de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el disipador térmico es aluminio con aletas, cobre, berilio o diamante.
- 65 **17.** El sistema de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el material térmicamente conductor es un polímero.

- 5 **18.** El sistema de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el polímero se selecciona del grupo que consiste en polímeros procesables por fusión, poliésteres, compuestos fenólicos, polímeros de silicona, por ejemplo, cauchos de silicona, resinas acrílicas, ceras, polímeros termoplásticos, fluidos de peso molecular bajo y compuestos de vaciado epoxídicos.
- 19.** El sistema de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el material térmicamente conductor comprende de un 30 % en peso a un 80 % en peso de polvo de nitruro de boro esférico.
- 10 **20.** El sistema de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el material térmicamente conductor tiene una conductividad térmica de 1 W/mK a 15 W/mK.

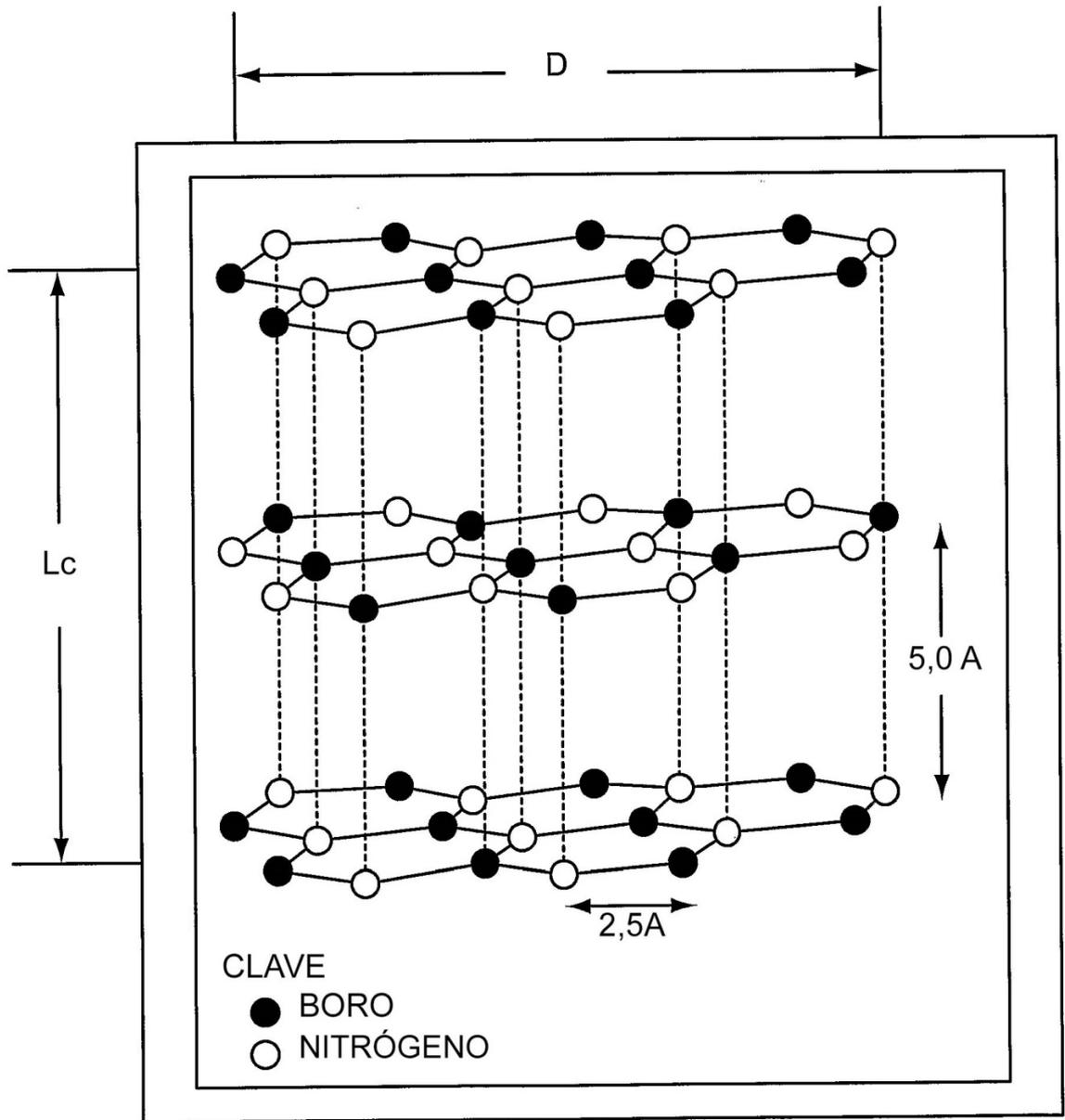


FIG. 1

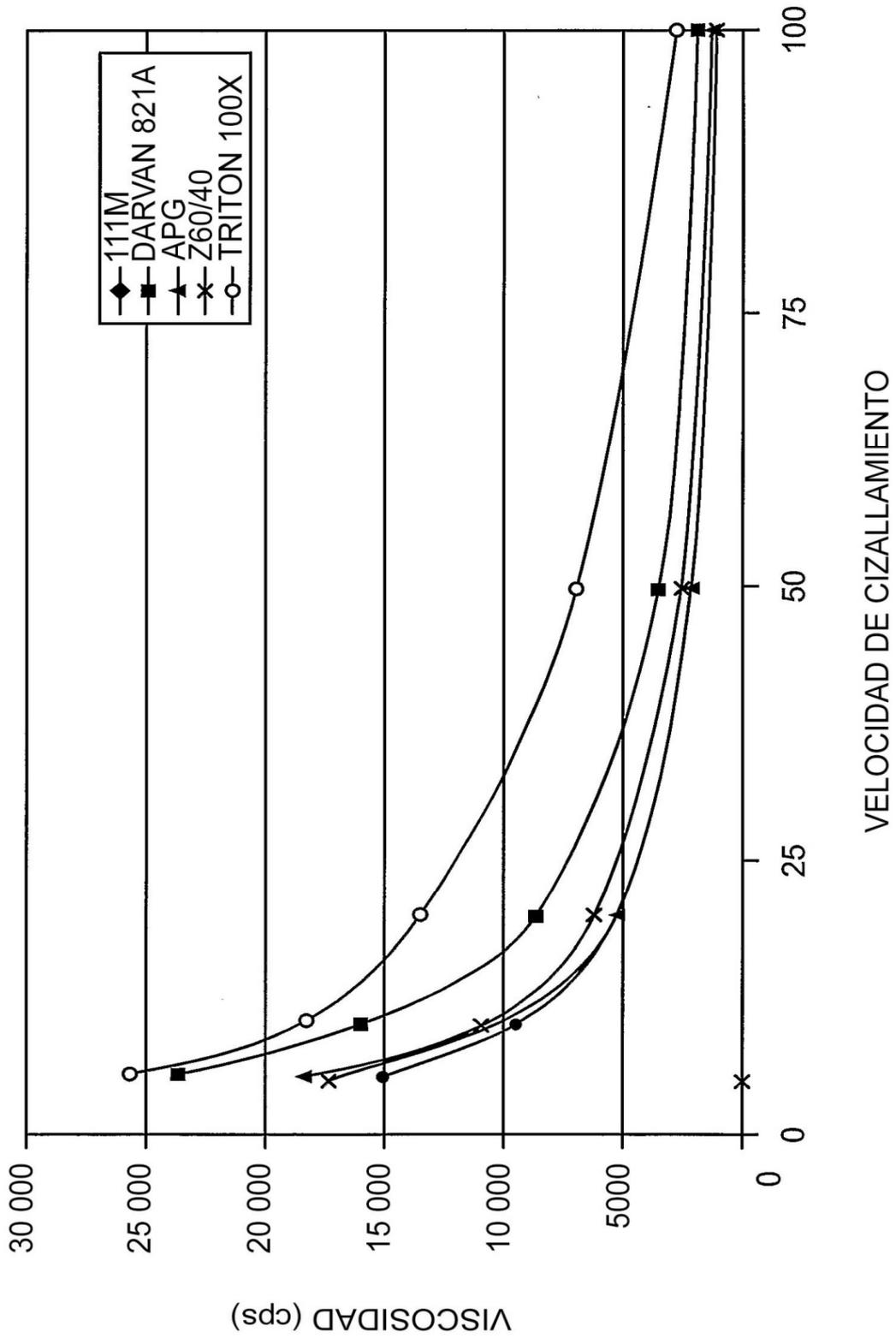


FIG. 2