



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119053650 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 29

(21) 申请号 202380034879.9

(22) 申请日 2023.04.20

(30) 优先权数据

22169436.7 2022.04.22 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2023/054050 2023.04.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/203518 EN 2023.10.26

(71) 申请人 高新特殊工程塑料全球技术有限公司

地址 荷兰, 贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 N·希尔维 W·汤普森

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

专利代理师 张全信

(51) Int.Cl.

C08K 3/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

用于高温电池电极板的高导电性化合物

(57) 摘要

热塑性组合物包括:从约35wt %至约65wt %的至少一种聚苯硫醚 (PPS) 聚合物;和至少两种碳类填料的组合,其包括第一碳类填料和第二碳类填料,第一碳类填料包括石墨,第二碳类填料包括碳粉、碳纳米管或其组合。第一碳类填料包括含量从约30wt %至约59wt %的石墨。由ASTM D991测定,该组合物表现出小于约50hm.cm的体积电阻率。所有组分的组合重量百分比值不超过100wt %,所有重量百分比值均基于组合物的总重量。还描述了制作该热塑性组合物的方法,其包括使用基于PPS的母料来形成组合物。

1. 一种热塑性组合物,其包括:
从约35wt%至约65wt%的至少一种聚苯硫醚(PPS)聚合物;和
至少两种碳类填料的组合,其包括第一碳类填料和第二碳类填料,所述第一碳类填料包括石墨,所述第二碳类填料包括碳粉、碳纳米管或其组合,
其中所述第一碳类填料包括含量从约30wt%至约59wt%的石墨,
其中所述组合物表现出由ASTM D991测定的小于约50hm.cm的体积电阻率,和
其中所有组分的组合重量百分比值不超过100wt%,并且所有重量百分比值均基于所述组合物的总重量。
2. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述第二碳类填料包括含量从约2wt%至约8wt%的碳粉。
3. 根据权利要求1或2所述的热塑性组合物,其中所述第二碳类填料包括含量从约2wt%至约6wt%的碳纳米管。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的热塑性组合物,其中所述组合物表现出由ASTM D991测定的小于10hm.cm的体积电阻率。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的热塑性组合物,其中所述组合物具有根据ISO 22007-2确定的至少0.6W/mK的通面导热系数,或其中所述组合物具有根据ISO 22007-2确定的至少5.4W/mK的面内导热系数。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的热塑性组合物,其中所述组合物具有至少1.8W/mK的体导热系数。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的热塑性组合物,其中所述组合物在从3GHz至6GHz频率下根据ASTM D 4935测试具有至少80分贝(dB)的远场电磁波屏蔽效能(SE)。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的热塑性组合物,其中所述组合物包括至少一种附加添加剂。
9. 根据权利要求8所述的热塑性组合物,其中所述至少一种附加添加剂包括酸清除剂、防滴剂、抗氧化剂、抗静电剂、扩链剂、着色剂、脱模剂、流动促进剂、润滑剂、增塑剂、淬火剂、阻燃剂、UV反射添加剂、冲击改性剂、发泡剂、增强剂或其组合。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的热塑性组合物,其中所述组合物包括石墨、碳粉和碳纳米管。
11. 一种包括根据权利要求1至10中任一项所述的组合物的挤压片。
12. 根据权利要求11所述的挤压片,其中所述片的厚度不超过0.125英寸(in)。
13. 一种用于形成组合物的方法,所述组合物包括从约35wt%至约65wt%的至少一种聚苯硫醚(PPS)聚合物和至少两种碳类填料的组合,所述方法包括:
组合所述至少一种PPS聚合物和所述至少两种碳类填料以形成混合物;和
挤压所述混合物以形成所述组合物,
其中所述至少两种碳类填料包括第一碳类填料和第二碳类填料,所述第一碳类填料包括石墨,所述第二碳类填料包括碳粉、碳纳米管或其组合,
其中石墨的含量为约30wt%至约59wt%,
其中所述组合物表现出由ASTM D991测定的小于约50hm.cm的体积电阻率,和
其中所有组分的组合重量百分比值不超过100wt%,并且所有重量百分比值均基于所

述组合物的总重量。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中一种或多种所述碳类填料以基于PPS的母料组合物的形式提供。

15. 一种包括根据权利要求1至10中任一项所述的热塑性组合物的物品, 其中所述物品包括: 液流电池的导电电极板; 用于在两种流体之间传递热量的热交换器的导热板; 或

用于保护医疗、军事或航空航天电子设备中使用的电子装置免受电磁辐射的外壳或封装。

用于高温电池电极板的高导电性化合物

技术领域

[0001] 本公开涉及基于聚苯硫醚 (PPS) 的聚合物,并且特别是涉及包括至少两种碳类填料的基于PPS的聚合物,其具有改进的导电性能,并且适合用于电池电极板。

背景技术

[0002] 自20世纪70年代末起,人们开始寻找碳-塑料电极组合物来用作溴化锌电池的电极板。例如,埃克森研究与工程 (Exxon Research&Engineering) 的美国专利4,169,816号 (“816专利”) 描述了一种结晶聚丙烯-乙烯共聚物、导电炭黑、少量二氧化硅以及从碳纤维和碳纤维与玻璃纤维混合物中选择的纤维增强剂的均质混合物。据报道,该组合物具有优异的强度、良好的可挤压性、出色的体积电阻率 (10hm.cm) 和良好的抗渗性。埃克森的专利规定,为了赋予导电性,该组合物每百份 (pph) 共聚物至少应含有15重量份的细分导电碳粉。该专利还规定,导电碳不应使用35pph;否则,组合物太脆,并且也不容易挤压成薄的无孔片。此外,举例而言,将碳的量增加到约35pph往往会增加由这种组合物制成的薄片对溴等液体的渗透性。优选的是细分导电炭黑的表面积大于约500m²/g,如那些以商品名 Ketjenblack EC制造的炭黑。

[0003] 江森自控 (Johnson Controls) 于20世纪90年代开始研究塑料-碳电极,当时报告称埃克森开发的基于乙烯-丙烯 (EP) 共聚物的电极容易受到氧化侵蚀、膨胀和翘曲。他们解释说,溴化物侵蚀背后的机制是丙烯链主链中叔氢的脆弱性。为了避免这个问题,江森自控选择了HDPE均聚物,其消除了主链上大部分 (如果不是全部的话) 叔氢。江森自控报告了基础聚合物替代的老化研究中取得的积极结果;HDPE优于EP共聚物。

[0004] 1992年12月,环球联合 (Globe-Union) 有限公司 (江森自控的子公司) 为他们的基于HDPE的碳-塑料电极获得了专利。美国专利5,173,362号 (“362专利”) 描述了用于电极系统的组合物,特别是那些用于锌溴电池双极电极的组合物。这些组合物优选地包括在聚合物基质中作为导电填料的炭黑,具有如玻璃纤维等增强材料。现有技术中出现的并且被认为是由于电极材料吸收溴而导致电极物理膨胀造成的锌溴电极翘曲现象在该公开中所述的组合物和制造工艺中基本上得到消除。在该专利中,材料是采用层压工艺制备的,这种工艺被称为玻璃毡增强热塑性技术,或者在不同的实施方式中,基材是采用浆料工艺制作的。与氯化不同,溴化对所用聚合物基质的化学性质具有极强的选择性,并且聚丙烯体系中的叔氢与溴反应的速度比聚乙烯中的仲氢快约2万倍。在该公开的组合物中使用了三种炭黑,但Ketjenblack EC 300J级的炭黑提供了所用碳量的导电性和加工性能的最佳组合。该362号专利描述了炭黑和纤维的广泛负载量,范围分别为5-40wt%和10-70wt%,但也举例说明了一种碳负载量为18wt% (与埃克森相同) 的组合物,因此江森自控专利中使用的碳和纤维负载量很可能与816号专利中公开的碳和纤维负载量接近。

[0005] 沙特基础工业公司 (SABIC) 的名称为 “Electrically Conductive Compositions for Battery Electrode Plates (用于电池电极板的导电组合物)” 的美国临时专利申请 63/162,615号 (“615申请”) 涉及具有高导电性的热塑性组合物,特别是涉及包括石墨填料

和炭黑粉末的聚乙烯基组合物,这些组合物适合用在电池电极应用中。该公开的材料展示了良好的耐化学性和导电性,但由于使用了高负载的碳填料,很难挤压成相对较薄的片。此外,由于在这些制剂中用作连续基质的聚乙烯聚合物的耐热性有限,用该公开的组合物生产的片不能在高于约60°C的温度下使用。

[0006] 这些先前的努力都没有展示使用常规挤压或模塑工艺制造电池电极板薄片所需的导电性、耐化学性和可加工性之间的平衡。

[0007] 本公开的各个方面解决了这些和其他缺点。

发明内容

[0008] 本公开的各个方面涉及热塑性组合物,其包括:从约35wt%至约65wt%的至少一种聚苯硫醚(PPS)聚合物;以及至少两种碳类填料的组合,其包括第一碳类填料和第二碳类填料,第一碳类填料包括石墨,第二碳类填料包括碳粉、碳纳米管或其组合物。第一碳类填料包括用量从约30wt%到约59wt%的石墨。经ASTM D991测定,该组合物的体积电阻率小于约50hm.cm。所有组分的组合重量百分比值不超过100wt%,并且所有重量百分比值均基于组合物的总重量。

[0009] 本公开的各个方面进一步涉及用于形成组合物的方法,组合物包括从约35wt%到约65wt%的至少一种聚苯硫醚(PPS)聚合物和至少两种碳类填料的组合,该方法包括:组合至少一种PPS聚合物和至少两种碳类填料以形成混合物;并且挤压该混合物以形成组合物。至少两种碳类填料包括第一种碳类填料和第二种碳类填料,第一种碳类填料包括石墨,第二种碳类填料包括碳粉、碳纳米管或其组合。石墨的含量从约30wt%至约59wt%。根据ASTM D991测定,该组合物的体积电阻率小于约50hm.cm。所有组分的组合重量百分比值不超过100wt%,所有重量百分比值均基于组合物的总重量。

附图说明

[0010] 在附图中,其不一定按比例绘制,同类数字可描述不同视图中的类似组件。具有不同字母后缀的同类数字可代表类似组件的不同例子。这些附图以举例而非限制的方式一般地说明了本文件所讨论的各个方面。

[0011] 图1是根据本公开的各个方面用于确定屏蔽效能(SE)的设备的示意图。

[0012] 图2是根据本公开的各个方面的实施例组合物Ex2.1和Ex2.2的SE与频率的函数关系图。

具体实施方式

[0013] 本公开涉及高填充塑料材料,其用于例如替代液流电池如溴化锌和钒氧化还原液流电池的金属电极板。这些材料包括至少一种聚苯硫醚(PPS)以及合成石墨、碳纳米管和导电碳粉(例如炭黑)的混合物。根据本公开的各个方面的组合物包括高导电性、良好的耐热性和耐化学性,以及使用常规聚合物加工方法加工成塑料薄片的可加工性。在进一步方面,组合物可以在同轴电缆、手机、电脑、笔记本电脑、显示器和其他需要与外界电磁场隔离的敏感电子设备的EMI屏蔽中取代金属和金属化的聚合材料。

[0014] 在公开和描述本发明的化合物、组合物、物品、系统、装置和/或方法之前,应理解

的是它们并不限于特定的合成方法,除非另有说明,或并不限于特定的试剂,除非另有说明,因为这些当然可以是不同的。还应理解的是,本文使用的术语仅用于描述特定方面,并不意欲加以限制。

[0015] 本公开涵盖了本公开的各种要素组合,例如,从属于同一独立权利要求的从属权利要求的要素组合。

[0016] 此外,应当理解的是,除非另有明确说明,本发明所阐述的任何方法均无意被解释为要求以特定顺序执行其步骤。因此,如果方法权利要求中没有实际规定步骤遵循的顺序,或者权利要求或说明书中没有明确规定步骤限于特定顺序,则无论如何在任何方面都不旨在推断出顺序。这适用于任何可能的非明示解释依据,包括:与步骤安排或操作流程有关的逻辑问题;从语法组织或标点符号中得出的普通含义;以及说明书中所述方面的数量或类型。

[0017] 本文提及的所有出版物均通过引用并入本文,以公开和描述与所引用出版物相关的方法和/或材料。

[0018] 定义

[0019] 还应理解的是,本文中使用的术语仅用于描述特定方面,并不意欲加以限制。如说明书和权利要求中所用,术语“包括(comprising of)”可以包括“由……组成(consisting of)”和“基本上由……组成(consisting essentially of)”方面。除非另有定义,本文中使用的所有技术和科学术语与本公开所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义相同。在本说明书和权利要求中,将提及一些术语,其将在本文中定义。

[0020] 如说明书和所附权利要求中所用,单数形式“一(a)”、“一(an)”和“所述(the)”包括复数指代,除非上下文另有明确规定。因此,例如,提及“聚苯硫醚聚合物(a polyphenylene sulfide polymer)”包括两种或两种以上聚苯硫醚聚合物的混合物。

[0021] 如本文所用,术语“组合(combination)”包括掺合物、混合物、合金、反应产物等等。

[0022] 本文的范围可表示为从一个值(第一值)到另一个值(第二值)。当表示这种范围时,该范围在某些方面包括第一值和第二值中的一个或两个。同样地,当数值表示为近似值时,通过使用先行词‘大约(about)’,它可以理解为该特定值构成了另一个方面。应当进一步理解的是,每个范围的端点是重要的,既与另一个端点相关,又独立于另一个端点。还应理解的是,本文中公开了许多值,并且除了值本身外,每个值在本文中还被公开为“大约(about)”该特定值。例如,如果公开了数值“10”,那么也公开了“大约10(about 10)”。还应理解的是,两个特定单元之间的每个单元也是公开的。例如,如果公开了10和15,那么也公开了11、12、13和14。

[0023] 如本文所用,术语“大约(about)”和“在或大约(at or about)”是指有关量或值可以是指定值、近似该指定值或与指定值大致相同。如本文使用的,通常的理解是,除非另有说明或推断,否则是所指标称值 $\pm 10\%$ 变化。该术语意在表达类似的值可促进权利要求中所述的等效结果或效果。也就是说,可以理解的是,量、尺寸、配方、参数和其他数量和特性不是也不需要是精确的,而是可以是近似值和/或根据需要更大或更小,反映了公差、转换系数、四舍五入、测量误差等等,以及本领域的普通技术人员已知的其他因素。一般来说,无论是否明确指出,量、尺寸、配方、参数或其他数量或特征都是“大约(about)”或“近似

(approximate)”的。可以理解的是,在定量值之前使用“大约(about)”时,该参数也包括具体的定量值本身,除非另有特别说明。

[0024] 公开了用于制备本公开的组合物以及在本文所公开的方法中使用的组合物本身。本文公开了这些材料和其他材料,并且可以理解的是,当公开这些材料的组合、子集、相互作用、组等等时,虽然不可能明确公开这些化合物的各种单独和集体组合和排列的具体参考,但每种组合和排列在本文中都被具体考虑和描述。例如,如果公开并讨论了特定的化合物,并讨论了可对包括该化合物在内的多种分子进行的多种修饰,那么除非明确指出相反的情况,否则也具体考虑了该化合物的每一种组合和排列以及可能的修饰。因此,如果公开了一类分子A、B和C,以及一类分子D、E和F,并公开了组合分子A-D的实例,那么即使每种分子没有被单独叙述,每种分子也被单独和集体地考虑在内,这意味着A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E和C-F的组合被认为是公开的。同样,其中的任何子集或组合也是公开的。因此,例如,A-E、B-F和C-E的子组将被认为公开。这一概念适用于本申请的所有方面,包括但不限于制作和使用本公开的组合物方法中的步骤。因此,如果可以执行各种附加步骤,可以理解的是,这些附加步骤中的每一个都可以通过本公开方法的任何具体方面或方面的组合来执行。

[0025] 在说明书和权利要求中提及组合物或物品中特定元素或组分的重量份数,表示该元素或组分与表示了重量份数的组合物或物品中任何其他元素或组分之间的重量关系。因此,在含有2重量份的组分X和5重量份的组分Y的化合物中,X和Y的重量比为2:5,并且无论化合物中是否含有其他组分,X和Y都以这样的比例存在。

[0026] 除非明确指出相反的情况,否则组分的重量百分比是基于包含该组分的制剂或组合物的总重量。

[0027] 如本文中使用的,可以互换使用的术语“重量百分比(weight percent)”、“wt %”和“wt. %”表示基于组合物总重量的给定组分的重量百分比,除非另有说明。也就是说,除非另有说明,所有wt %值都是基于组合物的总重量。应该理解的是,所公开的组合物或制剂中所有成分的wt %值之和等于100。

[0028] 除非明确指出相反的情况,否则所有测试标准均为提交本申请时有效的最新标准。

[0029] 本文所述的示例组合物和/或比较组合物中使用的每种原材料均可从市场上买到,和/或者其生产方法为本领域的普通技术人员所熟知。

[0030] 可以理解的是,本文所公开的组合物具有某些功能。本文所公开的是执行所公开功能的某些结构要求,并且可以理解的是,有多种结构可以执行与所公开结构相关的相同功能,并且这些结构通常会实现相同的结果。

[0031] 热塑性组合物

[0032] 本公开的各个方面涉及适合在溴化锌液流电池的电极板中替代钛的高填充塑料材料。在一些方面,这些材料包括至少一种聚苯硫醚(PPS)以及不同比例的合成石墨、碳纳米管和导电碳粉(例如炭黑)的混合物。在这些组合物中使用碳纳米管可以减少石墨和碳粉的负载量,从而生产出与只含石墨和碳粉的组合物相比导电性相似但流动性更好的材料。这种化合物的三个期望性能包括:高导电性、耐化学性以及使用常规聚合物加工方法加工成塑料薄片的可加工性。适用于本公开的各个方面的聚苯硫醚(PPS)化合物包括但不限于

FORTRON®0203和**FORTRON®0205**,二者均可从赛拉尼斯 (Celanese) 获得。**FORTRON®0203**是一种低粘度、未填充的PPS树脂,其在混料操作中非常容易流动。**FORTRON®0205**是一种无填充、中等粘度的PPS树脂,其用于与各种填料共混。这两个等级显示出优异的耐化学性和热稳定性,熔融温度约为280°C,并且玻璃化转变温度约为90°C。聚苯硫醚 (PPS) 是一种高温半结晶聚合物,其具有对称的刚性骨架链,包括由硫化物连接的循环芳香环。PPS具有高热稳定性、极高的耐化学性、刚度、强度和抗蠕变性。

[0033] 将玻璃纤维和玻璃纤维/矿物混合物添加到标准PPS中,可使其使用温度高达约240°C,具有极好的耐化学性和耐溶剂性、固有的阻燃性、极低的吸湿性以及即使在高温下也具有优异的抗蠕变性。据赛拉尼斯公司称,PPS的化学结构提供了优异的耐化学性和耐热性,在200°C (392°F) 以下所有已知溶剂中均不溶解,并且在典型和可选的汽车燃料中均具有非常好的稳定性。

[0034] 适用于本公开各方面的碳纳米管可以以定制的基于PPS的母料的形式添加。NANOCYL公司以PLASTICYL™商标名可提供这种母料。它们包括10wt %的NC7000™多壁碳纳米管,这些碳纳米管由催化化学气相沉积 (CCVD) 工艺生产。碳纳米管是管状材料,包括具有纳米级直径的碳原子。碳纳米管看起来像黑色粉末,但在纳米级水平具有类似意大利面条的结构。适用于本公开各方面的示例性碳纳米管的平均直径约为10纳米 (nm),平均长度约为1.5微米 (μm),表面积约为250-300平方米/克 (m²/gr),体积电阻率约为10⁻⁴欧姆·厘米 (Ohm·cm)。

[0035] 碳纳米管具有高纵横比,因此达到特定导电率所需的纳米管数量相对较少。此外,在相同的负载下,它们通常比碳粉更能增加组合物的粘度,但通常所需的纳米管数量要低得多。纳米碳管还具有高导电性、良好的可加工性、机械性能保持性、高回收性和散热性能。

[0036] 本公开的具体方面涉及热塑性组合物,其包括:从约35wt %至约65wt %的至少一种聚苯硫醚 (PPS) 聚合物;以及至少两种碳类填料的组合,其包括第一碳类填料和第二碳类填料,第一碳类填料包括石墨,第二碳类填料包括碳粉、碳纳米管或其组合物。第一碳类填料包括用量从约30wt %至约59wt %的石墨。经ASTM D991测定,该组合物的体积电阻率小于约50hm·cm。所有组分的组合重量百分比值不超过100wt %,并且所有重量百分比值均基于组合物的总重量。

[0037] 在某些方面,组合物包括至少35wt %的PPS聚合物,或至少37wt %、或至少39wt %、或至少41wt %、或至少43wt %、或至少44wt %、或至少45wt %、或至少46wt %、或至少47wt %、或至少48wt %、或至少49wt %,或至少50wt %的至少一种PPS聚合物。在进一步方面,组合物包括至多65wt %、或至多64wt %、或至多63wt %、或至多62wt %、或至多61wt %、或至多60wt %、或至多59wt %、或至多58wt %、或至多57wt %、或至多56wt %、或至多55wt %的至少一种PPS聚合物。

[0038] 在一些方面,石墨的存在量为至少30wt %、或至少31wt %、或至少32wt %、或至少33wt %、或至少34wt %、或至少35wt %、或至少36wt %、或至少37wt %、或至少38wt %、或至少39wt %,或至少40wt %。在其他方面,石墨的存在量为至多59wt %、或至多58wt %、或至多57wt %、或至多56wt %、或至多55wt %、或至多54wt %、或至多53wt %、或至多52wt %、或至多51wt %,或至多50wt %。

[0039] 在某些方面,第二碳类填料包括用量为从约2wt %至约8wt %的碳粉。在特定方面,

第二碳类填料包括以下量的碳粉：从约2wt %至约8wt %、或从2wt %至8wt %、或从3wt %至8wt %、或从4wt %至8wt %、或从5wt %至8wt %、或从6wt %至8wt %、或从2wt %至7wt %、或从2wt %至6wt %、或从2wt %至5wt %。

[0040] 在其他方面，第二碳类填料包括用量从约2wt %至约6wt %的碳纳米管。在进一步方面，第二碳类填料包括以下量的碳纳米管：从约2wt %至约6wt %、或从2wt %至6wt %、或从3wt %至6wt %、或从4wt %至6wt %，或从2wt %至5wt %。

[0041] 在特定方面，组合物的体积电阻率小于40hm.cm。在进一步的方面，根据ASTM D991测定，组合物的体积电阻率小于30hm.cm、或小于20hm.cm、或小于10hm.cm、或小于0.90hm.cm、或小于0.80hm.cm、或小于0.70hm.cm、或小于0.60hm.cm、或小于0.50hm.cm、或小于0.40hm.cm、或小于0.30hm.cm、或小于0.20hm.cm，或小于0.10hm.cm。

[0042] 在进一步方面，根据ISO 22007-2确定，组合物具有至少0.6瓦特/米开尔文(W/mK)的通面(through-plane)导热系数。在一些方面，该组合物具有至少0.7W/mK、或至少0.8W/mK、或至少0.9W/mK、或至少1.0W/mK、或至少1.1W/mK、或至少1.2W/mK、或至少1.3W/mK、或至少1.4W/mK，或从0.6至1.5W/mK的通面导热系数。

[0043] 根据ISO 22007-2确定，组合物在某些方面可具有至少5.0W/mK的面内(in-plane)导热系数。在进一步方面，该组合物具有至少5.4W/mK、或至少6W/mK、或至少7W/mK、或至少8W/mK、或至少9W/mK、或至少10W/mK、或至少11W/mK、或至少12W/mK、或至少13W/mK、或至少14W/mK、或至少15W/mK、或至少16W/mK，或从5W/mK至20W/mK的面内导热系数。

[0044] 组合物在一些方面可具有至少1.8W/mK的体导热系数。在进一步方面，该组合物具有至少2.0W/mK、或至少2.5W/mK、或至少3.0W/mK、或至少3.5W/mK、或至少4.0W/mK、或至少4.5W/mK，或从1.8W/mK至5W/mK的体导热系数。

[0045] 在特定方面，根据ASTM D4935测定，组合物在3GHz至6GHz的频率下具有至少80分贝(dB)的远场电磁波屏蔽效能(SE)。在某些方面，该组合物在3GHz至6GHz的频率下具有至少85dB、或至少90dB、或至少95dB或至少100dB的远场电磁波SE。

[0046] 在一些方面，组合物包括至少一种附加添加剂。至少一种附加添加剂可包括但不限于酸清除剂、防滴剂、抗氧化剂、抗静电剂、扩链剂、着色剂、脱模剂、流动促进剂、润滑剂、增塑剂、淬火剂、阻燃剂、UV反射添加剂、冲击改性剂、发泡剂、增强剂或其组合。

[0047] 在其他方面，组合物包括石墨、碳粉和碳纳米管。

[0048] 制造方法

[0049] 本文描述的一种或任何前述成分可以先与其他成分干混，或与前述成分的任何组合干混，然后从一个或多个喂料机送入挤压机，或从一个或多个喂料机分别送入挤压机。本公开中使用的填料也可以先加工成母料，然后送入挤压机。组分可从喉部料斗或任何侧面喂料机送入挤压机。

[0050] 本公开中使用的挤压机可以是单螺杆、多螺杆、啮合同向旋转或反向旋转螺杆、非啮合同向旋转或反向旋转螺杆、往复式螺杆、带销钉的螺杆、带筛网的螺杆、带销钉的机筒、辊子、滑块、螺旋转子、共混机、圆盘包装处理器、各种其他类型的挤压设备，或包括前述设备中至少一种的组合。

[0051] 还可以将各组分混合在一起，然后熔融混合以形成热塑性组合物。各组分的熔融混合包括使用剪切力、延伸力、压缩力、超声波能、电磁能、热能或包括前述力或能量形式中

至少一种的组合。

[0052] 在混料过程中,挤压机的机筒温度可以设定为至少一部分聚合物达到的温度,如果树脂是半结晶有机聚合物,则大于或等于熔融温度;或者如果树脂是无定形树脂,则是流点温度(例如玻璃化转变温度)。

[0053] 如果需要,包括前述组分的混合物可以经过多个混合和成型步骤。例如,可先将热塑性组合物挤压形成颗粒。然后将颗粒送入模塑机,在模塑机中形成任何期望的形状或产品。可选地,从单个熔融混料机中出来的热塑性组合物可以形成片或股,并进行退火、单轴或双轴取向等挤压后工艺。

[0054] 本工艺中的熔融温度在一些方面可保持在尽可能低的水平,以避免成分过度热降解。在某些方面,熔融温度保持在约230°C至约350°C之间,但只要树脂在加工设备中的停留时间相对较短,也可以使用更高的温度。在一些方面,熔融加工的组合物通过模具上的小出料孔离开挤压机等加工设备。由此产生的熔融树脂股可以通过水浴进行冷却。冷却后的股可切碎成颗粒,用于包装和进一步处理。

[0055] 在具体方面,一种用于形成组合物的方法,组合物包括从约35wt%至约65wt%的至少一种聚苯硫醚(PPS)聚合物和至少两种碳类填料的组合,该方法包括:组合至少一种PPS聚合物和至少两种碳类填料以形成混合物;并且挤压该混合物以形成组合物。至少两种碳类填料包括第一碳类填料和第二碳类填料,第一碳类填料包括石墨,第二碳类填料包括碳粉、碳纳米管或其组合物。石墨的含量从约30wt%至约59wt%。根据ASTM D991测定,该组合物的体积电阻率小于约50hm.cm。所有组分的组合重量百分比值不超过100wt%,并且所有重量百分比值均基于组合物的总重量。

[0056] 在某些方面,一种或多种碳类填料以基于PPS的母料组合物的形式提供。

[0057] 根据这些方法形成的热塑性组合物可包括本文所述的组分和量,并且可具有本文所述的一种或多种性质。

[0058] 制造的物品

[0059] 在某些方面,本公开涉及包括热塑性组合物的成形、成型或模塑物品。热塑性组合物可通过多种方式模塑成有用的成形物品,例如注塑、挤压、滚塑、吹塑和热成型,以形成例如个人或商业电子装置的物品和结构部件,这种电子装置包括但不限于移动电话、平板电脑、个人电脑、笔记本电脑和便携式电脑以及其他这种设备、医疗应用、RFID应用、汽车应用等等。在进一步方面,物品是挤压成型的。在更进一步方面,物品是注塑成型的。

[0060] 在特定方面,物品是液流电池的导电电极板、用于在两种流体之间传递热量的热交换器的导热板,或用于保护医疗、军事和航空航天电子设备中使用的电子装置免受电磁辐射破坏性影响的外壳或封装。

[0061] 在一些方面,热塑性组合物可以挤压成片。在进一步方面,热塑性组合物可被挤压、注射成型、压缩成型、注射-压缩成型或这些工艺的一些组合。可以形成不同厚度的片。在一些方面,组合物可形成厚度达3mm或更厚的片。在进一步方面,可以形成0.020英寸到0.060英寸的薄片。在具体方面,薄片的厚度不超过0.125英寸。如本文所述,挤压成型可能是制造这些薄片的理想工艺。在一些方面,厚度不超过0.125英寸的薄片可能适用于液流电池(例如,这种电池中的双极电极板)。在其他应用中——例如热交换器板和汽车雷达传感器的外壳——可能需要更厚的片。

[0062] 本公开涵盖了本公开的各种要素组合,例如,从属于同一独立权利要求的从属权利要求的要素组合。

[0063] 公开的各个方面

[0064] 在各个方面,本公开涉及并包括至少以下方面。

[0065] 方面1.一种热塑性组合物,其包括、由以下组成或基本上由以下组成:

[0066] 约35wt%至约65wt%的至少一种聚苯硫醚(PPS)聚合物;和

[0067] 至少两种碳类填料的组合,其包括第一碳类填料和第二碳类填料,第一碳类填料包括石墨,第二碳类填料包括碳粉、碳纳米管或其组合物,

[0068] 其中第一碳类填料包括含量从约30wt%至约59wt%的石墨,

[0069] 其中由ASTM D991测定,该组合物表现出小于约50hm.cm的体积电阻率,和

[0070] 其中所有组分的组合重量百分比值不超过100wt%,并且所有重量百分比值均基于组合物的总重量。

[0071] 方面2.根据方面1的热塑性组合物,其中第二碳类填料包括含量从约2wt%至约8wt%的碳粉。

[0072] 方面3.根据方面1或2的热塑性组合物,其中第二碳类填料包括含量从约2wt%至约6wt%的碳纳米管。

[0073] 方面4.根据方面1至3中任一方面的热塑性组合物,其中组合物表现出由ASTM D991测定的小于10hm.cm的体积电阻率。

[0074] 方面5.根据方面1至4中任一方面的热塑性组合物,其中组合物具有根据ISO 22007-2确定的至少0.8W/mK的通面导热系数,或者其中组合物具有根据ISO 22007-2确定的至少5.4W/mK的面内导热系数。

[0075] 方面6.根据方面1至5中任一方面的热塑性组合物,其中组合物具有至少1.8W/mK的体导热系数。

[0076] 方面7.根据方面1至6中任一方面的热塑性组合物,其中组合物从3GHz至6GHz频率下具有在由ASTM D4935测定的至少80分贝(dB)的远场电磁波屏蔽效能(SE)。

[0077] 方面8.根据方面1至7中任一方面的热塑性组合物,其中组合物包括至少一种附加添加剂。

[0078] 方面9.根据方面8的热塑性组合物,其中至少一种附加添加剂包括酸清除剂、防滴剂、抗氧化剂、抗静电剂、扩链剂、着色剂、脱模剂、流动促进剂、润滑剂、增塑剂、淬火剂、阻燃剂、UV反射添加剂、冲击改性剂、发泡剂、增强剂或其组合。

[0079] 方面10.根据方面1至9中任一方面的热塑性组合物,其中组合物包含石墨、碳粉和碳纳米管。

[0080] 方面11.一种包括根据方面1至10中任一方面的组合物的挤压片。

[0081] 方面12.根据方面11中的挤压片,其中片的厚度不超过0.125英寸(in)。

[0082] 方面13.一种用于形成组合物的方法,该组合物包括、由以下组成或基本上由以下组成:从约35wt%至约65wt%的至少一种聚苯硫醚(PPS)聚合物和至少两种碳类填料的组合,该方法包括、由以下组成或基本上由以下组成:

[0083] 组合至少一种聚苯硫醚(PPS)聚合物和至少两种碳类填料以形成混合物;和

[0084] 挤压混合物以形成组合物,

[0085] 其中至少两种碳类填料包括第一碳类填料和第二碳类填料,第一碳类填料包括石墨,第二碳类填料包括碳粉、碳纳米管或其组合,

[0086] 其中石墨的含量为从约30wt%至约59wt%,

[0087] 其中由ASTM D991测定,组合物显示出小于约50hm.cm的体积电阻率,和

[0088] 其中所有组分的组合重量百分比值不超过100wt%,并且所有重量百分比值均基于组合物的总重量。

[0089] 方面14.根据方面13的方法,其中一种或多种碳类填料以基于PPS的母料组合物的形式提供。

[0090] 方面15.一种包含根据方面1至10中任一方面的热塑性组合物的物品,其中物品包括:液流电池的导电电极板;用于在两种流体之间传递热量的热交换器的导热板;或用于保护医疗、军事或航空航天电子设备中使用的电子装置免受电磁辐射的外壳或封装。

[0091] 实施例

[0092] 提出以下实施例是为了向本领域的普通技术人员完整地公开和描述本文所要求保护的化合物、组合物、物品、装置和/或方法是如何制作和评估的,并且其目的纯粹是示例性的,并不用于限制公开的内容。已尽力确保数字(例如数量、温度等)的准确性,但仍应考虑到一些误差和偏差。除非另有说明,份是重量份,温度以°C为单位或是环境温度,以及压力为大气压或接近大气压。除非另有说明,提及组合物的百分比以wt%为单位。

[0093] 反应条件有许多变化和组合,例如组分浓度、所需溶剂、溶剂混合物、温度、压力和其他反应范围和条件,其可用于优化从所描述的工艺中获得的产品纯度和产率。只需进行合理的常规实验即可优化这种工艺条件。

[0094] 本公开的各个方面中使用的基于PPS的母料用新鲜的、未填充的聚苯硫醚树脂(例如FORTRON®0203B6)稀释。FORTRON®0203B6是一种低粘度的未填充级树脂,其在混料操作中非常容易流动。根据本公开的各个方面的组合物包括含量从约45wt%至约65wt%的母料;在大多数研究条件下,新鲜PPS树脂的含量保持在15wt%。这些聚合物/母料比率生产出的材料在最终制剂中包括从约4.5wt%至约6.5wt%的碳纳米管。通过DSC对两种PPS树脂的结晶度进行了研究,发现FORTRON®0203B6的结晶度为63.8%,而FORTRON®0205B4的结晶度为56.6%。这些值是利用熔化热以及从文献中获得的理论熔化焓计算的,FORTRON®0203B6的熔化热为48.83焦耳/克(J/g),FORTRON®0205B4的熔化热为43.30J/g,对于结晶度为100%的PPS而言,理论熔化焓为76.5J/g。

[0095] 本文所述的一些基于PPS的组合物被注塑成厚度为2.50mm和2.00mm的150毫米(mm)x 108mm的试板;对这些试板进行了物理和导电性能测试。组合物中使用的石墨是一种高纯度的高结晶材料,其在超高温下生产出来,超高温将如金属氧化物、硫、铁、铝等杂质蒸发掉,从而得到纯度为99%以上的碳合成石墨,其颗粒大小从不到1微米到几百微米不等。组合物中使用的碳粉(炭黑)的初级/基本粒径约为10-50纳米(nm),聚合体的粒径可达几百纳米,团聚体的粒径可达100-200微米。

[0096] 实施例1

[0097] 将组合物成型、注塑和挤压成试板,并根据表1测试某些性能。

[0098] 表1-比较和实施例组合物

[0099]	组分 (wt%)	C1.1	Ex1.2	Ex1.3	Ex1.4	Ex1.5	Ex1.6	C1.7
	PPS (Fortron® 0205B4)	67	57	47	64	54	44	34
	石墨 (Asbury 1125)	30	40	50	30	40	50	60
	炭黑 (CB) (Ketjen EC-300J)	3	3	3	6	6	6	6
	碳填料总含量 (wt%)	33	43	53	36	46	56	66
	聚合物总含量 (wt%)	67	57	47	64	54	44	34
	组分总计 (wt%)	100	100	100	100	100	100	100
	性能							
[0100]	体积电阻率 (Ohm.cm) (ASTM D991)	8.909	3.135	0.804	0.969	0.528	0.108	-
	密度 (gr/cm ³) (ASTM D792)	1.546	1.625	1.707	1.563	1.638	1.734	-
	通面导热系数 (W/mK) (ISO 22007-2)	0.523	0.733	1.047	0.625	0.841	1.055	-
	面内导热系数 (W/mK) (ISO 22007-2)	5.246	8.720	12.165	5.423	8.556	14.705	-
	体导热系数 (W/mK) (ISO 22007-2)	1.657	2.528	3.569	1.841	2.682	3.938	-
	表面电阻率 (Ohm/sq) (ASTM D257)	-	-	3	3.3	-	0.7	-
[0101]	28.5 MHz 处的屏蔽效能 (dB) (修改的 ASTM D4935)	-	-	36	35.2	-	48.7	-

[0101] 所有组合物在常规模塑条件下均可注塑成型。除比较组合物C1.7外,所有组合物均可在常规挤压温度(<350摄氏度(°C))和压力下挤压(对于Ex1.6,压力<200磅/平方英寸(Psi),对于Ex1.2-Ex1.5,压力<35psi)。组合物C1.7很难挤压,需要约367°C的挤压熔融温度和约600psi的模头熔融压力。鉴于这些所需的挤压条件,含有超过60wt%总碳填料的组合物C1.7不适合用于注塑成型物品。

[0102] 从表1中的结果可以看出,根据ASTM D991测定,具有小于35wt%的碳类填料(包括30wt%的石墨)的比较组合物C1.1具有大于5欧姆.厘米(Ohm.cm)的高体积电阻率。该组合物还具有低导热性能——通面方向小于0.6瓦特/米开尔文(W/mK),面内方向小于5.4W/mK,体导热系数小于1.8W/mK。体导热系数计算为通面导热系数与面内导热系数乘积的平方根。相比之下,具有至少35wt%碳类填料(包括至少30wt%的石墨)的Ex1.2至Ex1.6组合物具有相对较低的体积电阻率(小于50hm.com)、较高的通面导热系数(高于0.6W/mK)、较高的面内导热系数(高于5.4W/mK)和较高的体导热系数(高于1.8W/mK)。这些材料的导热系数是根据关于通面导热系数和面内导热系数的ISO 22007-2测定的(在60mm x 60mm x 3mm的试板上测量)。通过通面导热系数和面内导热系数的数值计算出体导热系数。

[0103] 根据ASTM D257确定,一些实施例组合物的表面电阻率小于40hm/sq,根据SABIC的改进的ASTM D4935测试方法(该方法基于所谓的Faradex™测量仪)确定,总屏蔽效能至少为35dB。改进的ASTM D4935方法使用脉冲磁场穿过导电材料来测量材料的导电系数。这种导电系数测量系统同时报告每平方电阻率(square resistivity)和远场屏蔽。远场的电磁屏蔽(以dB为单位)是通过以欧姆为单位测量的每平方电阻计算得出的。该测试需要评估至少5块3in x 5in尺寸的试板。据观察,对于碳类材料,Faradex™测量仪的可靠性不如标准方法,因为修改后的SE计算方法只考虑了辐射的反射部分(而没考虑吸收部分)。

[0104] 实施例2

[0105] 将组合物成型、注塑和挤压成试板,并根据表2测试某些性能。

[0106] 表2—实施例组合物

[0107]	组分 (wt%)	Ex2.1	Ex2.2	Ex2.3
	PPS (Fortron® 0205B4)	44		
	PPS (Fortron® 0203B6)		44	44
	石墨 (Asbury 1125)	50	50	
	石墨 (Timrex® KS-44)			50
	炭黑 (CB) (Ketjen EC-300J)	6	6	6
[0108]				
	碳填料总含量(wt%)	56	56	56
	聚合物总含量(wt%)	44	44	44
	组分总计(wt%)	100	100	100
	性能			
	体积电阻率(Ohm.cm) (ASTM D991)	0.180	0.202	0.089
	弹性模量(MPa) (ASTM D638)	18140	18980	14680
	弯曲模量(MPa) (ASTM D790)	19600	19400	17900
	IZOD 冲击强度, 缺口 RT (J/m) (ASTM D256)	16.6	16.6	16.3
	IZOD 冲击强度, 无缺口 RT (J/m) (ASTM D256)	59.4	52.7	46.4
	热变形温度, 1.82 MPa, 3.2mm (°C) (ASTM D648)	251	252	252
	MFR, 330°C, 21.6Kg (gr/10min) (ASTM D1238)	88.1	84.2	8.6
	密度 (gr/cm ³) (ASTM D792)	1.728	1.728	1.724
	通面导热系数(W/mK) (ISO 22007-2)	1.087	1.322	1.420
	面内导热系数(W/mK) (ISO 22007-2)	16.901	15.556	11.118
	体导热系数(W/mK) (ISO 22007-2)	4.286	4.536	3.973

[0109] 所有组合物均可在常规成型条件下注塑成型。从表2中的结果可以看出,根据ASTM D991确定,实施例组合物Ex2.1至Ex2.3的体积电阻率小于0.30hm.cm(分别为0.1800hm.cm、0.2020hm.cm和0.0890hm.cm)。此外,通面导热系数(W/mK)介于1.09和1.42之间,面内导热系数(W/mK)介于11.12和16.90之间,体导热系数(W/mK)介于3.97和4.54之间。

[0110] 使用图1的测试设备,还根据ASTM D4935确定了组合物Ex2.1和Ex2.2的屏蔽效能性能。具体而言,在约30兆赫兹(MHz)至约6千兆赫兹(GHz)的频率范围内评估了远场电磁波屏蔽效能(SE)。图2展示了SE结果。结果显示Ex2.1和Ex2.2组合物具有相似的屏蔽效能。尤其是观察到在频率为3GHz及以上时,两种样品的SE至少为90dB。

[0111] 实施例3

[0112] 将组合物成型、注塑和挤压成试板,并根据表3测试其某些性能:

[0113] 表3—比较和实施例组合物

[0114]	组分	C3.1	Ex3.2	Ex3.3
	PPS/CNTs (塑料性母料 PPS 和 10 wt% NC7000 CNTs)	65	45	45
	PPS (Fortron® 0203 B6)		15	15
	石墨 (Timrex® KS-44)	25	35	33
	炭黑 (CB) (Ketjen EC-300J)	10	5	7
	CNT 总含量(wt%)	6.5	4.5	4.5
	碳填料总含量(wt%)	41.5	44.5	44.5
	聚合物总含量(wt%)	58.5	55.5	55.5
	总计(wt%)	100	100	100
[0115]	性能			
	弹性模量(MPa) (ASTM D638)	-	15380	15240
	弯曲模量(MPa) (ASTM D790)	-	12900	12900
	IZOD 冲击强度, 缺口 RT (J/m) (ASTM D256)	-	19.2	20.3
	IZOD 冲击强度, 无缺口 RT (J/m) (ASTM D256)	-	134	109
	热变形温度, 1.82 MPa, 3.2mm (°C) (ASTM D648)	-	171	167
	比重(ASTM D792)	-	1.618	1.612
	体积电阻率(Ohm.cm) (ASTM D991)	-	0.236	0.147

[0116] 比较组合物C3.1无法挤压;它太粘稠,在很短的时间内就堵塞了挤压机的模头。实施例组合物Ex3.2和Ex3.3可在常规挤压温度和压力下挤压。

[0117] 根据ASTM D991测定组合物Ex3.2和Ex3.3的体积电阻率,结果如表3所示;组合物的体积电阻率分别为0.240hm.cm和0.150hm.cm。

[0118] Ex3.2和Ex3.3的熔体流动速率(MFR)无法测量,原因是在尝试将熔体流出测试仪时,测试仪的模具完全堵塞。据推测,由于聚合物在Tg以上迅速结晶,在流出模具之前就已凝固,从而堵塞了MFR试验机的孔口。由于这些材料中碳填料高含量可导致结晶速度更快,从而有助于聚合物在冷却时更快地凝固,因此这种情况可能会更加严重。

[0119] 以上描述旨在说明性而非限制性。例如,上述实施例(或其一个或多个方面)可相互结合使用。本领域的普通技术人员在阅读上述说明后,还可以使用其他方面。提供摘要是为了符合37C.F.R. §1.72(b),以便读者能够快速确定技术公开的本质。提交摘要的前提是,摘要不用于解释或限制权利要求的范围或含义。此外,在上述具体实施方式中,各种特征可被组合在一起以简化公开内容。这不应被解释为未要求保护的公开的特征对于任何权利要求都是必不可少的。相反,创造性的主题可能不在于某一特定公开方面的所有特征。因此,所附权利要求在此作为示例或方面并入具体实施方式中,每个权利要求作为一个单独的方面独立存在,并且可以考虑将这些方面以各种组合或排列方式相互结合。本公开的范围应参照所附权利要求以及这些权利要求所享有的全部等同范围来确定。

远场(电磁波)屏蔽效能测试设备
(30MHz至6GHz , ASTM D4935)

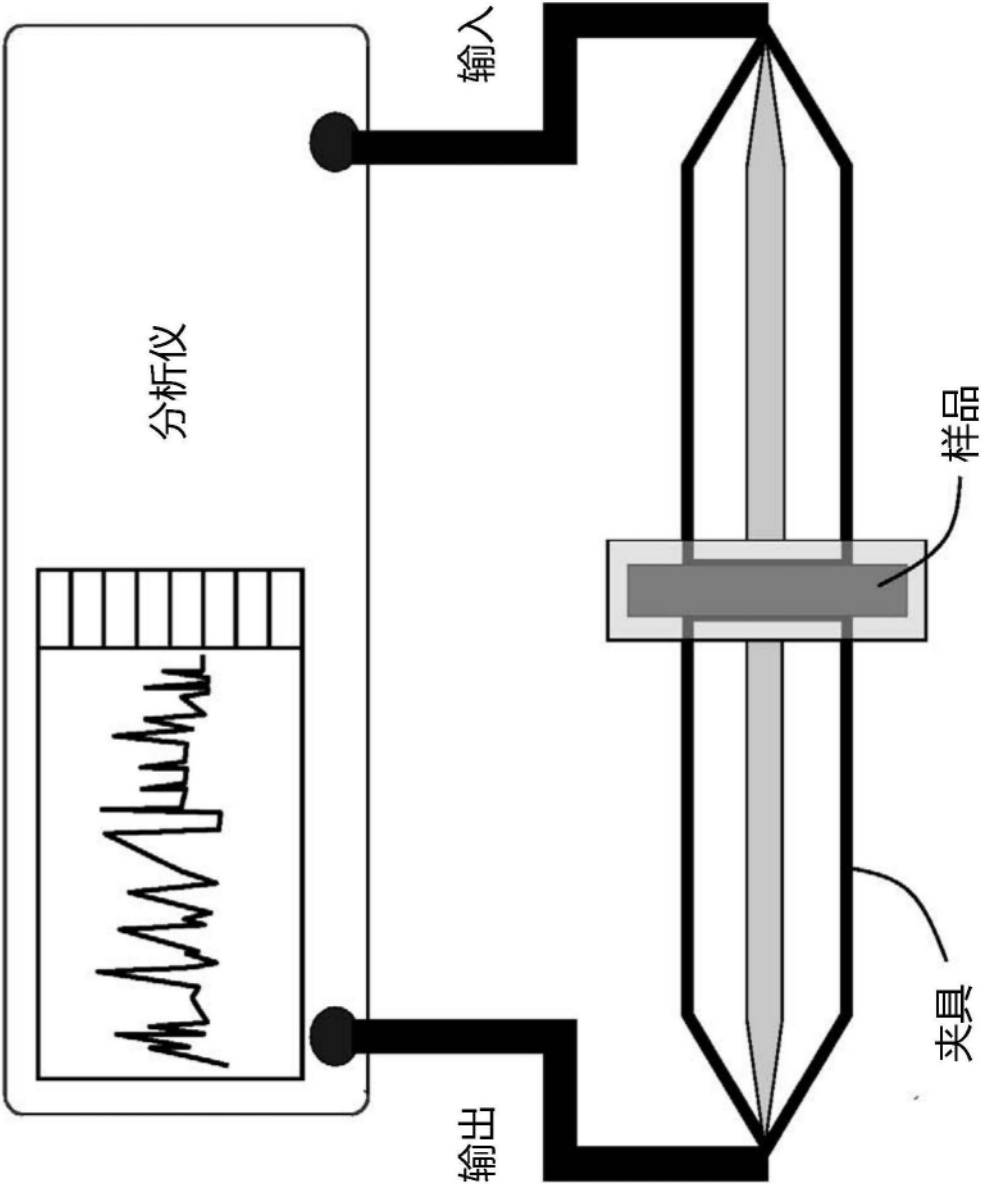


图1

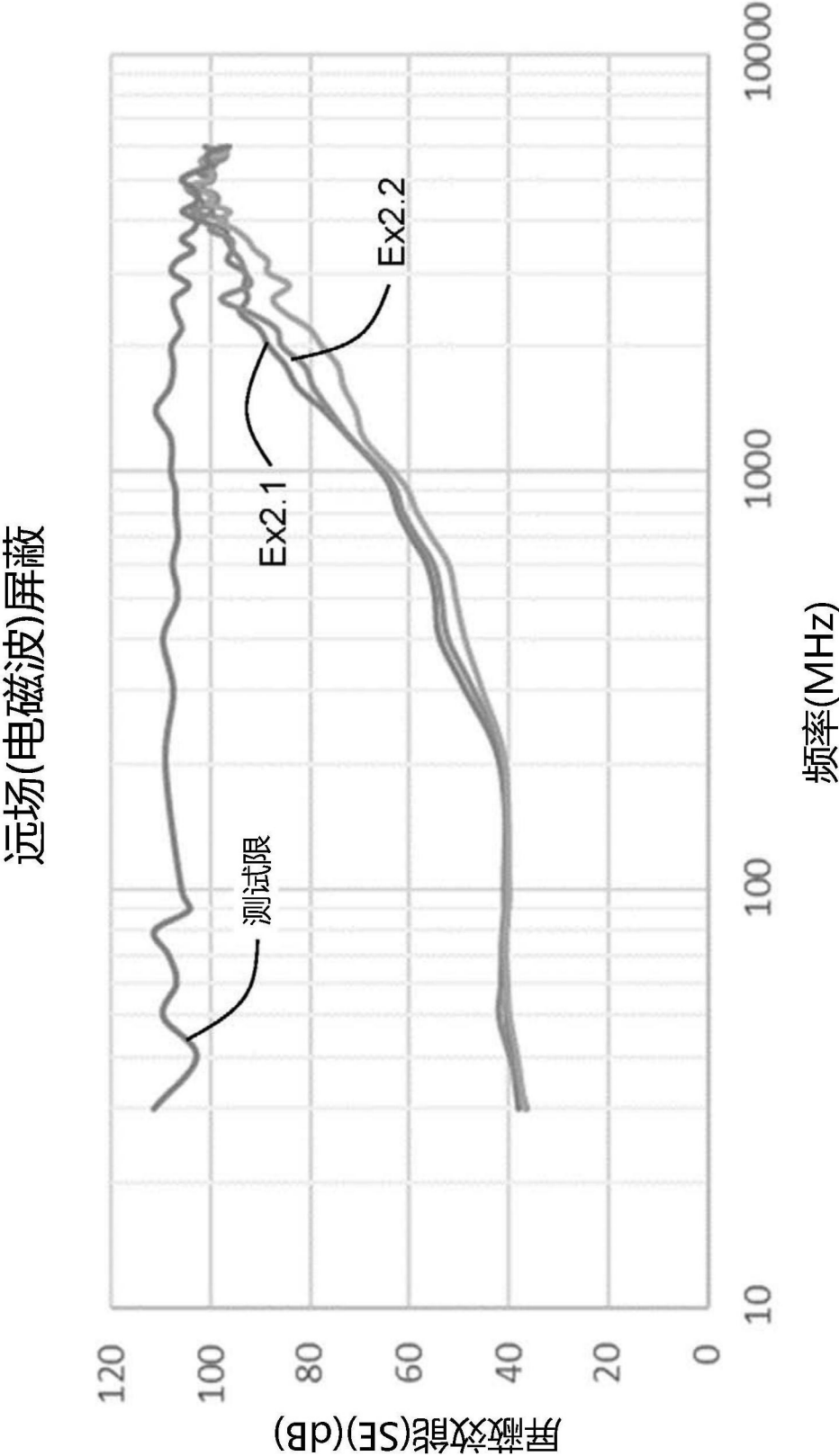


图2