



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201610042 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：104123739 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 22 日

(51) Int. Cl. : C09D7/02 (2006.01) C08K3/04 (2006.01)
C09D5/24 (2006.01)

(30) 優先權：2014/07/22 美國 14/337,427

(71) 申請人：片片堅俄亥俄州工業公司 (美國) PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (US)
美國

(72) 發明人：戴克 艾登 L DECKER, ELDON L. (US)；尼迪 凱特琳 貝絲 NEIDIG, CAITLYN BETH (US)；凡納 諾伊 R VANIER, NOEL R. (US)；洪 成宏 HUNG, CHENG-HUNG (US)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：1 共 29 頁

(54) 名稱

石墨烯碳顆粒共分散液及其製造方法

GRAPHENIC CARBON PARTICLE CO-DISPERSIONS AND METHODS OF MAKING SAME

(57) 摘要

使用聚合物分散劑產生不同類型之石墨烯碳顆粒之共分散液。該等石墨烯碳顆粒之一部分可以熱方式產生。該聚合物分散劑可包括包含(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯酸 3,4-環氧環己基甲基酯、(甲基)丙烯酸 2-(3,4-環氧環己基)乙基酯、烯丙基縮水甘油基醚及其混合物之錨固嵌段，其與包含 3-羥基-2-萘甲酸、對-硝基苯甲酸、己酸、2-乙基己酸、癸酸及/或十一烷酸之羧酸反應。該聚合物分散劑亦可包括包含至少一種(甲基)丙烯酸烷基酯之至少一個尾部嵌段。

Co-dispersions of different types of graphenic carbon particles are produced using a polymeric dispersant. A portion of the graphenic carbon particles may be thermally produced. The polymeric dispersant may include an anchor block comprising glycidyl (meth)acrylate, 3,4-epoxycyclohexylmethyl(meth)acrylate, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl(meth)acrylate, allyl glycidyl ether and mixtures thereof, reacted with a carboxylic acid comprising 3-hydroxy-2-naphthoic acid, para-nitrobenzoic acid, hexanoic acid, 2-ethyl hexanoic acid, decanoic acid and/or undecanoic acid. The polymeric dispersant may also include at least one tail block comprising at least one (meth)acrylic acid alkyl ester.

指定代表圖：

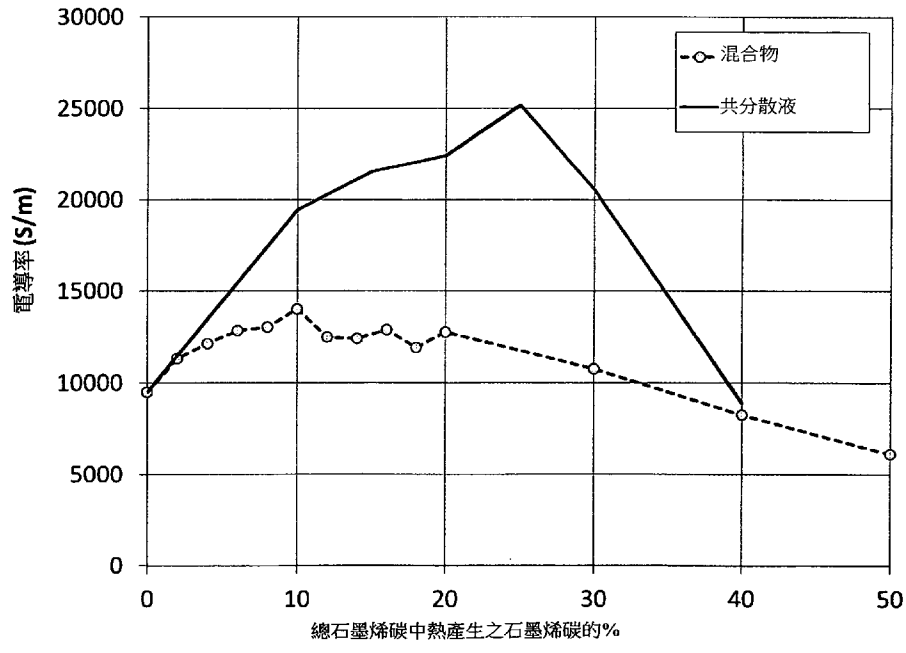


圖 1

發明摘要

※ 申請案號：104123739

※ 申請日：104. 7. 22

※IPC 分類：C09D7/02(2006.01)
C08K3/04(2006.01)
C09D5/24(2006.01)

【發明名稱】

石墨烯碳顆粒共分散液及其製造方法

GRAPHENIC CARBON PARTICLE CO-DISPERSIONS AND
METHODS OF MAKING SAME

● 【中文】

使用聚合物分散劑產生不同類型之石墨烯碳顆粒之共分散液。該等石墨烯碳顆粒之一部分可以熱方式產生。該聚合物分散劑可包括包含(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯酸3,4-環氧環己基甲基酯、(甲基)丙烯酸2-(3,4-環氧環己基)乙基酯、烯丙基縮水甘油基醚及其混合物之錨固嵌段，其與包含3-羥基-2-萘甲酸、對-硝基苯甲酸、己酸、2-乙基己酸、癸酸及/或十一烷酸之羧酸反應。該聚合物分散劑亦可包括包含至少一種(甲基)丙烯酸烷基酯之至少一個尾部嵌段。

● 【英文】

Co-dispersions of different types of graphenic carbon particles are produced using a polymeric dispersant. A portion of the graphenic carbon particles may be thermally produced. The polymeric dispersant may include an anchor block comprising glycidyl (meth)acrylate, 3,4-epoxycyclohexylmethyl(meth)acrylate, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl(meth)acrylate, allyl glycidyl ether and mixtures thereof, reacted with a carboxylic acid comprising 3-hydroxy-2-naphthoic acid, para-nitrobenzoic acid, hexanoic acid, 2-ethyl hexanoic acid, decanoic acid and/or undecanoic acid. The polymeric dispersant may also include at least one tail block comprising at least one (meth)acrylic acid alkyl ester.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

石墨烯碳顆粒共分散液及其製造方法

GRAPHENIC CARBON PARTICLE CO-DISPERSIONS AND
METHODS OF MAKING SAME

【技術領域】

本發明係關於石墨烯碳顆粒共分散液及製造該等共分散液之方法。

【先前技術】

石墨烯碳顆粒具有許多潛在用途，例如在墨水及塗層中。然而，已發現石墨烯碳顆粒難以分散於各種介質中，例如有機溶劑及水。已使用乙基纖維素作為分散助劑試圖改良石墨烯碳顆粒之分散液。然而，需要石墨烯碳顆粒之經改良分散液以改良墨水及塗層及含有該等顆粒之其他材料之性質。舉例而言，電導率性質可利用各種類型之墨水及塗層中之石墨烯碳顆粒之經改良分散液進行改良，例如透明塗層、有色塗層、底塗層、靜電耗散塗層及印刷電子器件、電池、電容器、電跡線、天線、電加熱塗層及諸如此類。

【發明內容】

本發明之態樣提供共分散液，其包含：溶劑；至少一種聚合物分散劑；及共分散於該溶劑及該至少一種聚合物分散劑中之至少兩種類型之石墨烯碳顆粒。

本發明之另一態樣提供自共分散液產生之導電塗層，該共分散液包含：溶劑；至少一種聚合物分散劑；及共分散於該溶劑及該至少一種聚合物分散劑中之至少兩種類型之石墨烯碳顆粒。

本發明之再一態樣提供方法，其包含在至少一種聚合物分散劑之存在下將至少兩種類型之石墨烯碳顆粒共分散於溶劑中，以由此產生至少兩種類型之石墨烯碳顆粒於溶劑及至少一種聚合物分散劑中之共分散液。

【圖式簡單說明】

圖1係圖解說明根據本發明之實施例含有石墨烯碳顆粒之塗層的電導率性質之圖表。

【實施方式】

根據本發明之實施例，石墨烯碳顆粒藉助使用聚合分散劑共分散於墨水及塗層及其他材料中以提供期望性質，例如增加之電導率。儘管本文主要闡述其中石墨烯碳顆粒共分散於墨水及塗層內之實施例，但應理解，具有該等共分散液之其他類型材料亦在本發明範圍內，例如電池、電容器、電跡線及諸如此類。

如本文所用，術語「共分散」意指不同類型之石墨烯碳顆粒一起分散於含有聚合分散劑之介質(例如溶劑)中，以形成石墨烯碳顆粒遍及介質而無顆粒之大量聚結之實質上均勻分散液。如本文所用，術語「混合物」意指不同類型之石墨烯碳顆粒單獨分散於介質中，隨後將單獨分散液混合在一起。聚結之存在可藉由標準方法(例如TEM顯微影像之目視分析)來測定。聚結亦可藉由標準粒徑量測技術、以及含有該等石墨烯碳顆粒之材料之電導率之量度或光學特徵之量度(例如色彩、霾度、黑度(jetness)、反射率及透射性質)來檢測。一起分散之不同類型之石墨烯顆粒可包含具有不同粒徑分佈、厚度、縱橫比、結構形態、邊緣功能性及/或氧含量之顆粒。在某些實施例中，石墨烯碳顆粒係藉由不同製程(例如熱生產方法、剝離方法及諸如此類)製得，如下文更全面闡述。

如本文所用，術語「導電的」當係指含有石墨烯碳顆粒之墨水

或塗層時，意指墨水或塗層具有至少0.001 S/m之電導率。舉例而言，塗層可具有至少0.01 S/m或至少10 S/m之電導率。通常，電導率可自100 S/m至100,000 S/m或更高。在某些實施例中，電導率可為至少1,000 S/m或至少10,000 S/m。舉例而言，電導率可為至少20,000 S/m、或至少30,000 S/m或至少40,000 S/m。

根據某些實施例，墨水或塗層在不添加石墨烯碳顆粒之情形中並不展現顯著電導率。舉例而言，固化或乾燥之聚合樹脂可具有不可量測之電導率，而包括石墨烯碳顆粒之本發明固化或乾燥之聚合樹脂可展現電導率，如上所提及。

在某些實施例中，基於材料之總固體，石墨烯碳顆粒可以0.1重量%至95重量%之量共分散於基質材料(例如膜形成樹脂)內。舉例而言，石墨烯碳顆粒可佔該材料之1重量%至90重量%、或5重量%至85重量%。在某些實施例中，材料中所含石墨烯碳顆粒之量可相對較大，例如40重量%或50重量%直至90重量%或95重量%。舉例而言，石墨烯碳顆粒可佔60重量%至85重量%、或70重量%至80重量%。在某些實施例中，墨水或塗層中電導率性質可隨著石墨烯碳顆粒之相對較少量添加(例如小於50重量%、或小於30重量%)而顯著增加。在某些實施例中，塗層或其他材料在石墨烯碳顆粒之相對較低負載下可具有足夠高之電導率。舉例而言，上述電導率可在小於20重量%或15重量%之石墨烯碳顆粒負載下達成。在某些實施例中，顆粒負載可小於10重量%或8重量%、或小於6重量%或5重量%。舉例而言，對於包含自身不導電之膜形成聚合物或樹脂之塗層而言，3重量%至5重量%石墨烯碳顆粒之分散液可提供至少0.1 S/m、例如或至少10 S/m之電導率。

該等組合物可包含此項技術中已知之各種熱塑性及/或熱固性組合物中之任一者。舉例而言，塗層組合物可包含選自以下之膜形成樹

脂：環氧樹脂、丙烯酸聚合物、聚酯聚合物、聚胺基甲酸酯聚合物、聚醯胺聚合物、聚醚聚合物、雙酚A基環氧聚合物、聚矽氧烷聚合物、苯乙烯、乙烯、丁烯、其共聚物及其混合物。一般而言，該等聚合物可為藉由熟習此項技術者已知之任一方法製得之該等類型之任何聚合物。該等聚合物可為溶劑型、水溶性或水可分散、可乳化，或具有有限水溶性。此外，聚合物可以溶膠凝膠系統提供，可溶以核-殼聚合物系統提供，或可以粉末形式提供。在某些實施例中，聚合物係於包含水及/或有機溶劑之連續相中之分散液，例如乳液聚合物或非水性分散液。

除樹脂及石墨烯碳顆粒組份以外，本發明某些實施例之塗層或其他材料可包括按慣例添加至塗層或墨水組合物之額外組份，例如交聯劑、顏料、著色劑、流動助劑、消泡劑、分散劑、溶劑、UV吸收劑、觸媒及表面活性劑。

熱固性或可固化塗料組合物通常包含具有與自身或交聯劑反應之官能基的膜形成聚合物或樹脂。膜形成樹脂上之官能基可選自各種反應性官能基中之任一者，包括(例如)羧酸基團、胺基團、環氧化物基團、羥基、硫醇基團、胺基甲酸酯基團、醯胺基團、尿素基團、異氰酸酯基團(包括經封端異氰酸酯基團及參-烷基胺甲醯基三嗪)、硫醇基團、苯乙烯基團、酸酐基團、乙醯乙酸酯、丙烯酸酯、脲二酮及其組合。

熱固性塗層組合物通常包含交聯劑，其可選自(例如)胺基塑膠、聚異氰酸酯(包括經封端異氰酸酯)、聚環氧化物、 β -羥基烷基醯胺、多元酸、酸酐、有機金屬酸官能材料、多胺、聚醯胺及任一上述之混合物。適宜聚異氰酸酯包括多官能異氰酸酯。多官能聚異氰酸酯之實例包括脂肪族二異氰酸酯(如六亞甲基二異氰酸酯及異佛爾酮(isophorone)二異氰酸酯)、及芳香族二異氰酸酯(例如甲苯二異氰酸酯

及4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯)。聚異氰酸酯可經封端或未封端。其他適宜聚異氰酸酯之實例包括異氰尿酸酯三聚體、脲基甲酸酯及二異氰酸酯之脲二酮。市售聚異氰酸酯之實例包括Bayer公司出售之DESMODUR N3390及Rhodia公司出售之TOLONATE HDT90。適宜胺基塑膠包括胺及/或醯胺與醛之縮合物。舉例而言，三聚氰胺與甲醛之縮合物係適宜胺基塑膠。適宜胺基塑膠已為此項技術熟知。適宜胺基塑膠揭示於(例如)美國專利第6,316,119號第5欄第45-55行中，其以引用的方式併入本文中。在某些實施例中，樹脂可自交聯。自交聯意指樹脂含有能夠與自身反應之官能基(例如烷氧基矽烷基團)或反應產物含有共反應之官能基，例如羥基及經封端異氰酸酯基團。

固化塗層之乾膜厚度通常可在小於0.5微米至100微米或以上之範圍內(例如1微米至50微米)。作為具體實例，經固化塗層厚度可在1微米至15微米之範圍內。然而，顯著更大之塗層厚度及非塗層材料之顯著更大之材料尺寸在本發明之範圍內。

如本文所用，術語「石墨烯碳顆粒」意指具有包含 sp^2 -鍵結碳原子之一個原子厚平面薄片的一或多個層之結構之碳顆粒，該等 sp^2 -鍵結碳原子緊密堆積成蜂巢晶格。堆疊層之平均數量可小於100，例如小於50。在某些實施例中，堆疊層之平均數量係30或以下，例如20或以下、10或以下或在一些情形中5或以下。石墨烯碳顆粒可實質上扁平，然而，平面薄片之至少一部分可實質上彎曲、捲曲、皺褶或翹曲。該等顆粒通常不具有類球狀或等軸形態。

在某些實施例中，石墨烯碳顆粒之厚度(在垂直於碳原子層之方向上所量測)不超過10奈米、不超過5奈米、或在某些實施例中不超過4或3或2或1奈米，例如不超過3.6奈米。在某些實施例中，石墨烯碳顆粒可為1個原子層至高達3、6、9、12、20或30個原子層厚、或更多。在某些實施例中，石墨烯碳顆粒之寬度及長度(在平行於碳原子

層之方向上所量測)為至少50奈米，例如大於100奈米、在一些情形中大於100奈米至高達500奈米、或大於100奈米至高達200奈米。石墨烯碳顆粒可以具有高於3:1 (例如高於10:1)之相對高之縱橫比(縱橫比係定義為顆粒之最長尺寸對顆粒之最短尺寸之比率)之超薄片、小片或薄片之形式提供。

在某些實施例中，石墨烯碳顆粒具有相對低之氧含量。舉例而言，甚至在具有不超過5奈米或不超過2奈米之厚度時，石墨烯碳顆粒可具有不超過2原子重量%、例如不超過1.5原子重量%或1原子重量%、或不超過0.6原子重量% (例如約0.5原子重量%)之氧含量。石墨烯碳顆粒之氧含量可使用X-射線光電子能譜法(例如闡述於D. R. Dreyer等人，*Chem. Soc. Rev.* 39, 228-240 (2010)中者)來測定。

在某些實施例中，石墨烯碳顆粒具有至少50平方米/克、例如70平方米/克至1000平方米/克、或在一些情形中200平方米/克至1000平方米/克或200平方米/克至400平方米/克之B.E.T.比表面積。如本文所用，術語「B.E.T.比表面積」係指基於期刊「*The Journal of the American Chemical Society*」，60, 309 (1938)中所述之Brunauer-Emmett-Teller方法根據ASTMD 3663-78標準藉由氮吸附測定之比表面積。

在某些實施例中，石墨烯碳顆粒具有至少1:1、例如至少1.2:1或1.3:1之拉曼光譜(Raman spectroscopy) 2D/G峰比率。如本文所用，術語「2D/G峰比率」係指 2692 cm^{-1} 處之2D峰強度與 $1,580\text{ cm}^{-1}$ 處之G峰強度之比率。

在某些實施例中，石墨烯碳顆粒具有相對低之容積密度。舉例而言，石墨烯碳顆粒之特徵在於具有小於 0.2 g/cm^3 、例如不超過 0.1 g/cm^3 之容積密度(振實密度)。出於本發明之目的，石墨烯碳顆粒之容積密度係藉由將0.4克石墨烯碳顆粒放置於具有可讀刻度之玻璃量筒

中來測定。使量筒升高大約1英吋並藉由使量筒之底部擊打於硬表面上來振實100次，以使石墨烯碳顆粒在量筒內沉降。然後量測顆粒之體積，並藉由將0.4克除以所量測體積來計算容積密度，其中容積密度係以 g/cm^3 表示。

在某些實施例中，石墨烯碳顆粒之壓縮密度及緻密化百分比小於石墨粉末及某些類型之實質上扁平石墨烯碳顆粒(例如彼等自剝離石墨形成者)之壓縮密度及緻密化百分比。目前據信較低壓縮密度及較低緻密化百分比各自促進較展現較高壓縮密度及較高緻密化百分比之石墨烯碳顆粒好之分散及/或流變性質。在某些實施例中，石墨烯碳顆粒之壓縮密度係0.9或以下，例如小於0.8、小於0.7、例如0.6至0.7。在某些實施例中，石墨烯碳顆粒之緻密化百分比係小於40%，例如小於30%，例如25%至30%。

出於本發明之目的，石墨烯碳顆粒之壓縮密度係自既定質量之顆粒在壓縮後之所量測厚度計算。特定而言，所量測厚度係藉由使0.1克石墨烯碳顆粒在1.3公分模具中在15,000磅力下經受冷壓達45分鐘來測定，其中接觸壓力係500 MPa。然後根據以下方程式自此所量測厚度計算石墨烯碳顆粒之壓縮密度：

$$\text{壓縮密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{0.1 \text{ 克}}{\pi \cdot (1.3 \text{ cm}/2)^2 \cdot (\text{所量測厚度, cm})}$$

然後，石墨烯碳顆粒之緻密化百分比測定為如上所測定石墨烯碳顆粒之計算壓縮密度與 2.2 g/cm^3 (其係石墨之密度)之比率。

在某些實施例中，石墨烯碳顆粒在剛混合之後及之後時間點(例如10分鐘、或20分鐘、或30分鐘、或40分鐘)具有至少100微西門子(microSiemen) (例如至少120微西門子、例如至少140微西門子)之經量測整體液體電導率。出於本發明之目的，石墨烯碳顆粒之整體液體電導率係如下測定。首先，將包含0.5%石墨烯碳顆粒於丁基賽路蘇

(butyl cellosolve)中之溶液的試樣利用浴音波發生器音波處理30分鐘。在音波處理之後立即將試樣置於經標準物校準之電解電導池(K=1)中。將Fisher Scientific AB 30電導儀引入至試樣中以量測試樣之電導率。繪製在約40分鐘之時期內之電導率。

根據某些實施例，在導電性石墨烯碳顆粒之間發生滲濾(定義為長程互連性)。該滲濾可降低塗層組合物之電阻率。導電石墨烯顆粒可佔用塗層內之最小體積，使得該等顆粒形成連續、或幾乎連續之網絡。在此一情形中，石墨烯碳顆粒之縱橫比可影響滲濾所需之最小體積。

在某些實施例中，欲共分散於本發明組合物中之石墨烯碳顆粒之至少一部分可藉由熱製程製得。根據本發明之實施例，熱產生之石墨烯碳顆粒係自在熱區(例如電漿)中加熱至高溫之含碳前體製得。如下文更全面闡述，將含碳前體材料加熱至足夠高之溫度(例如，高於3,500°C)以產生具有上述特徵之石墨烯碳顆粒。將含碳前體(例如以氣體或液體形式提供之烴)在熱區中加熱以在該熱區中或其下游產生石墨烯碳顆粒。舉例而言，熱產生之石墨烯碳顆粒可藉由美國專利第8,486,363號及第8,486,364號中所揭示之系統及方法製得。

在某些實施例中，熱產生之石墨烯碳顆粒可藉由使用美國專利第8,486,363號在[0022]至[0048]中所述之裝置及方法製得，其中(i) 將一或多種能夠形成二碳片段之物質之烴前體材料(例如正丙醇、乙烷、乙烯、乙炔、氯乙烯、1,2-二氯乙烷、烯丙醇、丙醛及/或乙烯基溴)引入至熱區(例如電漿)中，及(ii) 將該烴在該熱區中加熱以形成石墨烯碳顆粒。在其他實施例中，熱產生之石墨烯碳顆粒可藉由使用在美國專利第8,486,364號在[0015]至[0042]中所述之裝置及方法製得，其中(i) 將甲烷前體材料(例如包含至少50%甲烷之材料，或在一些情形中至少95%或99%純度或更高之氣體或液體甲烷)引入至熱區(例如

電漿)中，並(ii) 將甲烷前體在熱區中加熱以形成石墨烯碳顆粒。該等方法可產生具有至少一些、在一些情形中所有上述特徵之石墨烯碳顆粒。

在藉由上述熱生產方法產生石墨烯碳顆粒期間，含碳前體係作為可與惰性載體氣體接觸之進給材料提供。含碳前體材料可在熱區中藉由(例如)電漿系統加熱。在某些實施例中，將前體材料加熱至至少 $3,500^{\circ}\text{C}$ 之溫度，例如自高於 $3,500^{\circ}\text{C}$ 或 $4,000^{\circ}\text{C}$ 至高達 $10,000^{\circ}\text{C}$ 或 $20,000^{\circ}\text{C}$ 之溫度。儘管熱區可藉由電漿系統生成，但應理解，可使用任何其他適宜加熱系統以產生熱區，例如各種類型之爐，包括電加熱管式爐及諸如此類。

氣體流可與一或多個藉助至少一個驟冷流注射口注入電漿室中之驟冷流接觸。驟冷流可冷卻該氣體流以促進石墨烯碳顆粒之形成或控制其粒徑或形態。在本發明之某些實施例中，在氣體產物流與驟冷流接觸之後，超細顆粒可穿過會聚部件。石墨烯碳顆粒離開電漿系統之後，將其進行收集。可使用任何適宜方法來自氣體流分離石墨烯碳顆粒，例如袋式過濾器、旋風分離器或沈積於基板上。

在某些實施例中，石墨烯碳顆粒之至少一部分可自商業來源獲得，例如自Angstrom、XG Sciences及其他商業來源。在該等實施例中，市售石墨烯碳顆粒可包含剝離型石墨且與熱產生之石墨烯碳顆粒相比具有不同特徵，例如不同之粒徑分佈、厚度、縱橫比、結構形態、氧含量及底面/邊緣處之化學官能基。

在某些實施例中，不同類型之石墨烯碳顆粒可共分散於該組合物中。舉例而言，當熱產生之石墨烯碳顆粒根據本發明之實施例與市售石墨烯碳顆粒組合時，可達成石墨烯碳顆粒特徵之雙模態、三模態分佈等。組合物中所含之石墨烯碳顆粒可具有多模態粒徑分佈、縱橫比分佈、結構形態、邊緣官能基差異、氧含量及諸如此類。

在其中熱產生之石墨烯碳顆粒及市售石墨烯碳顆粒(例如，來自剝離型石墨)二者共分散其他添加至塗層組合物中以產生雙模態石墨烯粒徑分佈之本發明實施例中，控制不同類型之石墨烯碳顆粒之相對量以產生塗層之期望電導率性質。舉例而言，基於石墨烯碳顆粒之總重量，該等以熱方式產生之石墨烯顆粒可佔1重量%至50重量%，且該等市售石墨烯碳顆粒可佔50重量%至99重量%。在某些實施例中，該等熱產生之石墨烯碳顆粒可佔2重量%或4重量%至40重量%、或6重量%或8重量%至35重量%、或10重量%至30重量%。當本發明具有該等相對量之熱產生之石墨烯碳顆粒及市售石墨烯碳顆粒之共分散液納入塗層、墨水或其他材料中時，該等材料與以類似比率含有該等類型之石墨烯碳顆粒之混合物的相似材料相比可展現顯著增加之電導率。舉例而言，該共分散液與該等混合物相比可使電導率增加至少10%或20%。在某些實施例中，電導率可增加至少50%、70%或90%、或更多。

在某些實施例中，利用本發明分散液產生之塗層組合物或其他材料實質上不含某些化合物，例如聚伸烷基亞胺、石墨或其他組份。舉例而言，術語「實質上不含聚伸烷基亞胺」意指聚伸烷基亞胺不會有意地添加，或作為雜質或以痕量(例如，小於1重量%或小於0.1重量%)存在。術語「實質上不含石墨」意指石墨不會有意地添加，或作為雜質或以痕量(例如，小於1重量%或小於0.1重量%)存在。在某些實施例中，石墨可以少量(例如，材料之小於5重量%或小於1重量%)存在於材料中。若存在石墨，則其量基於石墨及石墨烯碳顆粒之組合重量通常小於石墨烯碳顆粒，例如，小於30重量% (例如小於20重量%或10重量%)。

在某些實施例中，本發明之組合物係自不含以下之共分散液製得：**(a)** 至少兩種類型之石墨烯碳顆粒，例如彼等上述中之任一者；

(b) 載劑，可選自水、至少一種有機溶劑、或水與至少一種有機溶劑之組合；(c) 至少一種聚合物分散劑，例如下文一般描述之共聚物；及視情況，(d) 至少一種如上述所之樹脂或其他添加劑。

本發明之某些組合物包含至少一種聚合物分散劑。在某些實施例中，此一聚合物分散劑包含三嵌段共聚物，該共聚物包含：(i) 包含石墨烯碳親和基團(例如疏水芳香族基團)之第一鏈段；(ii) 包含極性基團(例如羥基、胺基團、醚基團及/或酸基團)之第二鏈段；及(iii) 不同於該第一鏈段及該第二鏈段之第三鏈段，例如實質上非極性(即，實質上不含極性基團)之鏈段。如本文所用，術語「實質上不含」當就聚合鏈段中不存在之基團而使用時意指不超過5重量%之用於形成第三鏈段之單體含極性基團。

適宜聚合物分散劑包括自原子轉移自由基聚合產生之丙烯酸共聚物。在某些實施例中，該等共聚物具有1,000至20,000之重量平均分子量。

在某些實施例中，聚合顏料分散劑具有由以下通式(I)代表之聚合物鏈結構，



其中G係至少一種自由基可聚合烯系不飽和單體之殘基；W及Y係至少一種自由基可聚合烯系不飽和單體之殘基，其中W及Y彼此不同；Y係可選的； Φ 係起始劑之疏水殘基或係衍生自起始劑且不含自由基可轉移基團；T係或係衍生自起始劑之自由基可轉移基團；p、q及s代表殘基嵌段中存在之殘基的平均數量；p、q及各自個別地選擇，使得聚合物分散劑具有至少250之數量平均分子量。

聚合物分散劑可一般闡述為具有頭部及尾部結構，即，具有聚合頭部部分及聚合尾部部分。聚合尾部部分可尤其在其末端具有親水部分及疏水部分。儘管不意欲受任何理論約束，但據信聚合物分散劑

之聚合頭部部分可與石墨烯碳顆粒締合，而聚合尾部部分幫助分散石墨烯碳顆粒且可與墨水或塗層組合物之其他組份締合。如本文所用，術語「疏水」及「親水」係彼此相對的。

在某些實施例中，聚合物分散劑係藉由原子轉移自由基聚合(ATRP)製備。ATRP製程可一般地闡述為包含：在起始系統之存在下聚合一或多種自由基可聚合單體；形成聚合物；及分離所形成之聚合物。在某些實施例中，起始系統包含：具有單一自由基可轉移原子或基團之單體起始劑；過渡金屬化合物，即，與起始劑一起參與可逆氧化還原循環之觸媒；及配體，其與過渡金屬化合物協作。ATRP製程進一步詳細闡述於國際專利公開案第WO 98/40415號及美國專利第5,807,937號、第5,763,548號及第5,789,487號中。

可用於聚合物分散劑之ATRP製備之觸媒包括可與起始劑及正生長聚合物鏈一起參與氧化還原循環之任何過渡金屬化合物。過渡金屬化合物不與聚合物鏈形成直接碳-金屬鍵可係較佳的。可用於本發明中之過渡金屬觸媒可由以下通式(II)表示，



其中M係過渡金屬；n係過渡金屬上具有0至7之值的形式電荷；且X係相對離子或共價鍵結之組份。過渡金屬M之實例包括(但不限於) Cu、Fe、Au、Ag、Hg、Pd、Pt、Co、Mn、Ru、Mo、Nb及Zn。X之實例包括(但不限於)鹵基、羥基、氧、C₁-C₆-烷氧基、氰基、氰醯基、氰硫基及疊氮基。在一個特定實例中，過渡金屬係Cu(I)且X係鹵基(例如氯)。因此，過渡金屬觸媒之一個特定類型係鹵化銅，例如Cu(I)Cl。在某些實施例中，當使用Cu(I)Cl時，過渡金屬觸媒可含有少量(例如1莫耳%)之氧化還原偶聯物(例如Cu(II)Cl₂)。可用於製備聚合物分散劑之額外觸媒闡述於美國專利第5,807,937號第18欄第29至56行中。氧化還原偶聯物進一步詳細闡述於美國專利第5,807,937號第11

欄第1行至第13欄第38行中。

可用於聚合物分散劑之 ATRP 製備之配體包括(但不限於)具有一或多個氮、氧、磷及/或硫原子之化合物，其可與過渡金屬觸媒化合物藉助(例如) σ 及/或 π 鍵協作。有用配體之類別包括(但不限於)未經取代及經取代之吡啶及聯吡啶；卟啉；穴狀配體；冠醚，例如 18-冠-6；多胺，例如乙二胺；二醇，例如伸烷基二醇，例如乙二醇；一氧化碳；及協同單體，例如苯乙烯、丙烯腈及(甲基)丙烯酸羥基烷基酯。如本文所用，術語「(甲基)丙烯酸酯」及類似術語係指丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯之混合物。配體之一種特定類別係經取代聯吡啶，例如 4,4'-二烷基-聯吡啶。可用於製備聚合物分散劑之額外配體闡述於美國專利第 5,807,937 號第 18 欄第 57 行至第 21 欄第 43 行。

可用於聚合物分散劑之 ATRP 製備之單體起始劑類別包括(但不限於)脂肪族化合物、環脂肪族化合物、芳香族化合物、多環芳香族化合物、雜環化合物、磺醯基化合物、亞氧硫基化合物、羧酸之酯、亞硝酸酯、酮、磷酸酯及其混合物，其各自具有自由基可轉移基團、且較佳單一自由基可轉移基團。單體起始劑之自由基可轉移基團可選自(例如)氰基、氰醯基、氰硫基、疊氨基及鹵基。單體起始劑亦可經官能基、例如環氧乙烷基(例如縮水甘油基)取代。額外可用之起始劑闡述於美國專利第 5,807,937 號第 17 欄第 4 行至第 18 欄第 28 行。

在某些實施例中，單體起始劑選自 1-鹵基-2,3-環氧丙烷、對-甲苯磺醯基鹵化物、對-甲苯亞氧硫基鹵化物、 α -鹵基- C_2 - C_6 -羧酸之 C_6 - C_{20} -烷基酯、鹵代甲苯、(1-鹵乙基)苯、鹵甲基萘、鹵甲基蒽及其混合物。 α -鹵基- C_2 - C_6 -羧酸之 C_2 - C_6 -烷基酯之實例包括 α -溴丙酸己酯、 α -溴丙酸 2-乙基己酯、 α -溴己酸 2-乙基己酯及 α -溴丙酸二十烷基酯。如本文所用，術語「單體起始劑」意欲與聚合起始劑(例如具有自由

基可轉移基團之聚醚、聚胺基甲酸酯、聚酯及丙烯酸聚合物)區分。

在 ATRP 製備中，聚合物分散劑及單體起始劑、過渡金屬化合物及配體之量及相對比例可針對最有效實施 ATRP 進行選擇。所用起始劑之量可在寬範圍內變化且通常以 10^{-4} 莫耳/升(M)至 3 M (例如 10^{-3} M 至 10^{-1} M) 之濃度存在於反應介質中。由於聚合物分散劑之分子量可直接與起始劑及單體之相對濃度相關，故起始劑對單體之莫耳比係聚合物製備之關鍵因子。起始劑對單體之莫耳比通常在 10^{-4} :1 至 0.5:1 之範圍內，例如 10^{-3} :1 至 5×10^{-2} :1。

在藉由 ATRP 方法製備聚合物分散劑中，過渡金屬化合物對起始劑之莫耳比通常在 10^{-4} :1 至 10:1 之範圍內，例如 0.1:1 至 5:1。配體對過渡金屬化合物之莫耳比通常在 0.1:1 至 100:1 之範圍內，例如 0.2:1 至 10:1。

聚合物分散劑可在不存在溶劑之情況下製備，即，藉助本體聚合製程。通常，聚合物分散劑係在溶劑、通常水及/或有機溶劑之存在下製備。有用之有機溶劑類別包括(但不限於)羧酸之酯、醚、環狀醚、 C_5 - C_{10} 烷烴、 C_5 - C_8 環烷烴、芳香族烴溶劑、鹵化烴溶劑、醯胺、亞硝酸酯、亞砷、砷及其混合物。亦可使用超臨界溶劑，例如 CO_2 、 C_1 - C_4 烷烴及氟碳化合物。一種類別之溶劑係芳香族烴溶劑，例如二甲苯、甲苯及混合芳香族溶劑，例如彼等自 Exxon Chemical America 以商標名 SOLVESSO 出售者。額外溶劑進一步詳細闡述於美國專利第 5,807,937 號第 21 欄第 44 行至第 22 欄第 54 行。

聚合物分散劑之 ATRP 製備通常係在 $25^\circ C$ 至 $140^\circ C$ (例如 $50^\circ C$ 至 $100^\circ C$) 之範圍內的反應溫度下及 1 個至 100 個大氣、通常在常壓下實施。

ATRP 過渡金屬觸媒及其締合配體在其用於本發明之聚合物分散劑之前通常與該聚合物分散劑分開或自其移除。ATRP 觸媒之移除可適宜已知方法達成，包括(例如)將觸媒黏合劑添加至聚合物分散劑、

溶劑及觸媒之混合物，隨後過濾。適宜觸媒黏合劑之實例包括(例如)氧化鋁、二氧化矽、黏土或其組合。聚合物分散劑、溶劑及ATRP觸媒之混合物可穿過觸媒黏合劑床。或者，ATRP觸媒可經原位氧化，該觸媒之氧化殘基保留於聚合物分散劑中。

關於通式(I)，G可係至少一種自由基可聚合烯系不飽和單體之殘基，例如選自與羧酸反應(其可為芳香族羧酸或多環芳香族羧酸)之環氧乙烷官能單體。

與羧酸反應之環氧乙烷官能單體或其殘基可選自(例如) (甲基)丙烯酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯酸3,4-環氧環己基甲基酯、(甲基)丙烯酸2-(3,4-環氧環己基)乙基酯、烯丙基縮水甘油基醚及其混合物。可與環氧乙烷官能單體或其殘基之羧酸實例包括(但不限於)萘甲酸、羥基萘甲酸、對-硝基苯甲酸及其混合物。

繼續關於通式(I)，在某些實施例中，W及Y可各自獨立地為包括(但不限於)以下之殘基：(甲基)丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸丙基酯、(甲基)丙烯酸異丙基酯、(甲基)丙烯酸正丁基酯、(甲基)丙烯酸異丁基酯、(甲基)丙烯酸第三丁基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸異茨基酯、(甲基)丙烯酸環己基酯、(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基環己基酯、二十烷(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥乙基酯、(甲基)丙烯酸羥丙基酯、(甲基)丙烯酸羥丁基酯、(甲基)丙烯酸丁基酯、甲氧基聚(乙二醇)單(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)單(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚(丙二醇)單(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)單(甲基)丙烯酸酯、甲氧基共聚(乙二醇/丙二醇)單(甲基)丙烯酸酯、共聚(乙二醇/丙二醇)單(甲基)丙烯酸酯。

在通式(I)中，在某些實施例中，W及Y可各自獨立地為具有多於一個(甲基)丙烯醯基之單體的殘基，例如(甲基)丙烯酸酸酐、二乙二

醇雙(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、4,4'-異亞丙基聯苯酚雙(甲基)丙烯酸酯(雙酚A二(甲基)丙烯酸酯)、烷氧基化4,4'-異亞丙基聯苯酚雙(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷叁(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化三羥甲基丙烷 三(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯及共聚(乙二醇/丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯。

數字p、q及s分別代表分別每G殘基(G-嵌段或G-鏈段)、W殘基(W-嵌段或W-鏈段)及Y殘基(Y-嵌段或Y-鏈段)之嵌段或鏈段中出現之G、W及Y殘基之平均總數。當含有多於一種類型或種類之單體殘基時，W-及Y-嵌段可各自具有無規嵌段(例如，二-嵌段及三嵌段)、交替及梯度架構中之至少一者。梯度架構係指沿聚合物主鏈逐漸地以系統及可預見方式改變之一系列不同單體殘基。出於說明之目的，含有6個甲基丙烯酸丁基酯(BMA)殘基及6個甲基丙烯酸羥基丙基酯(HPMA)殘基(其中q為12)之W-嵌段可具有二嵌段、四嵌段、交替及梯度架構，如美國專利第6,642,301號第10欄第5-25行中所述。在某些實施例中，G-嵌段可包括約5-15個與芳香族羧酸(例如3-羥基-2-萘甲酸)反應之(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯殘基，W-嵌段可為約20-30個BMA及HPMA殘基之無規嵌段，且Y-嵌段可為約5-15個丙烯酸丁基酯(BA)殘基之均勻嵌段。

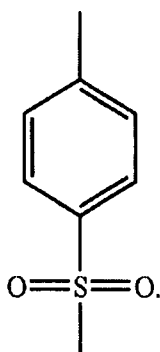
單體殘基沿聚合物分散劑之聚合物主鏈出現之順序通常由相應單體進給至在其中實施受控自由基聚合之容器的順序決定。舉例而言，作為殘基納入聚合物分散劑之G-嵌段中之單體通常在作為殘基納入W-嵌段中之單體之前進給至反應容器中，隨後係Y-嵌段之殘基。

在W-及Y-嵌段之形成期間，若一次將多於一種單體進給至反應容器，則單體之相對反應性通常決定其納入至現有聚合物鏈中之順序。單體殘基在W-及Y-嵌段中之梯度序列可藉由受控自由基聚合、

且具體而言藉由 ATRP 方法藉由以下來製備：(a) 在聚合過程期間改變進給至反應介質中之單體比率，(b) 使用含有具有不同聚合速率之單體的單體進料，或(c) (a)與(b)之組合。含有梯度架構之共聚物進一步詳細闡述於美國專利第 5,807,937 號第 29 欄第 29 行至第 31 欄第 35 行。

在某些實施例中，對於通式(I)而言，下標 q 及 s 各自具有至少 1、例如至少 5 之值。同樣，對於通式(I)而言，下標通常具有小於 300、例如小於 100 或小於 50 (例如 20 或以下)之值。下標 q 及 s 之值的範圍可在該等值之任一組合之間(包括所列舉值)，例如 s 可為 1 至 100 之數值。下標 p 可具有至少 1、例如至少 5 之值。下標 p 亦通常具有小於 300、例如小於 100 或小於 50 (例如 20 或以下)之值。下標 p 之值的範圍可在該等值之任一組合之間(包括所列舉值)，例如 p 可為最高 50 之數值。聚合物分散劑通常具有 250 至 40,000、例如 1000 至 30,000 或 2000 至 20,000 之數量平均分子量(Mn)，如使用聚苯乙烯標準物藉由凝膠滲透層析所測定。

通式(I)之符號 Φ 係或衍生自藉由受控自由基聚合製備聚合物分散劑中所用之起始劑的殘基，且不含起始劑之自由基可轉移基團。舉例而言，當聚合物分散劑係在甲苯磺醯氯之存在下起始時，符號 Φ 、更特定而言 Φ -係殘基



符號 Φ 亦可代表起始劑殘基之衍生物。

在通式(I)中，T 係或衍生自 ATRP 起始劑之自由基可轉移基團。

自由基可轉移基團之殘基可(a)留在聚合物分散劑上、(b)經移除或(c)化學轉化成另一部分。自由基可轉移基團可藉由利用親核化合物(例如鹼金屬醇鹽)取代來移除。當自由基可轉移基團之殘基係(例如)氰基(-CN)時，其可藉由此項技術中已知之方法轉化成醯胺基團或羧酸基團。

聚合物分散劑通常係基於石墨烯碳顆粒共分散液之總重量以至少0.1重量%、例如至少0.5重量%或在一些情形中至少1重量%之量存在於上述石墨烯碳顆粒共分散液中。聚合物分散劑通常可基於石墨烯碳顆粒共分散液之總重量以小於75重量%或小於50重量%之量存在於石墨烯碳顆粒共分散液中。在某些實施例中，聚合物分散劑可基於石墨烯碳顆粒共分散液之總重量以小於30重量%或小於15重量%之量存在於石墨烯碳顆粒分散液中。

石墨烯碳顆粒共分散液通常亦包含至少水及/或至少一種有機溶劑。可存在之有機溶劑之類別包括(但不限於)二甲苯、甲苯、醇(例如)甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁基醇、第三丁基醇、異丁基醇、糠醇及四氫糠醇；酮或酮醇，例如丙酮、甲基乙基酮及二丙酮醇；醚，例如二甲醚及甲基乙基醚；環狀醚，例如四氫呋喃及二噁烷；酯，例如乙酸乙酯、乳酸乙酯、碳酸仲乙酯及碳酸仲丙酯；多元醇，例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、四甘醇、聚乙二醇、甘油、2-甲基-2,4-戊二醇及1,2,6-己三醇；仲烷基二醇之羥基官能基醚，例如丁基2-羥基乙基醚、己基2-羥基乙基醚、甲基2-羥基丙基醚及苯基2-羥基丙基醚；含氮之環狀化合物，例如吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮及1,3-二甲基-2-咪唑啉酮；及含硫化合物，例如硫甘醇、二甲基亞砷及四氫噻吩砷。當溶劑包含水時，其可單獨或與有機溶劑(例如，丙二醇單甲醚、乙醇及諸如此類)組合使用。

石墨烯碳顆粒共分散液可藉由使用習用混合技術來製備，例如能源密集型混合或碾磨方式，例如球磨機或介質磨機(例如，砂磨機)、立式攪拌球磨機(attritor mill)、3-輓磨機、轉子/定子混合機、高速混合機、音波發生器及諸如此類。

石墨烯碳顆粒可與膜形成樹脂及組合物之其他組份混合。舉例而言，對於雙組分塗層系統，石墨烯碳顆粒可共分散於組分A及/或組分B中。在某些實施例中，石墨烯碳顆粒係藉由各種混合技術(例如音波處理、高速混合、介質研磨及諸如此類)共分散於組分A中。在某些實施例中，石墨烯碳顆粒可使用高能量及/或高剪切技術(例如音波處理、3-輓研磨、球磨、立式球磨、轉子/定子混合機及諸如此類)混合於塗層組合物中。

以下實例意欲說明本發明之各個態樣，且並不意欲限制本發明之範圍。

實例1

藉由添加70 g以下組合物至具有220 g SEPR Ermil 1.0-1.25 mm研磨介質之8 oz.玻璃罐中來分散表1中匯總之組合物。所有組合物均經調配包含60.95 g n-甲基-2-吡咯啉酮、7.0 g總石墨烯碳顆粒、及2.05 g溶劑基嵌段共聚物分散劑(其包含43重量%乙酸正丁酯及57重量% US 2008/0188610中所揭示之嵌段共聚物)。使用Lau分配器(DAS 200型, Lau, GmbH)將罐中之試樣搖動4小時。搖動之後，將分散液用額外n-甲基-2-吡咯啉酮稀釋，然後過濾掉研磨介質。各組合物中之P/B (顏料對黏合劑比率)係6。

表1

分散液

試樣：	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
%M-25	0	100	100	90	85	80	75	70	60	50

%TGC	100	0	0	10	15	20	25	30	40	50
%TS	6.0	10.7	8.6	8.7	8.3	8.2	8.2	7.5	9.5	9.1

在表1中，名稱M-25代表自XG Sciences購得之xGnP-M-25剝離型石墨烯碳顆粒。名稱TGC代表根據美國專利第8,486,364號中所揭示之方法產生之熱產生之石墨烯碳顆粒，其具有280 m²/g之經量測BET表面積。顯示稀釋及過濾掉研磨介質之後每一分散液之%TS (%總固體)。試樣A僅含有TGC石墨烯碳顆粒，而試樣B及C僅含有M-25石墨烯碳顆粒。試樣D、E、F、G、H、I及J含有共分散在一起之兩種類型之石墨烯碳顆粒。顯示每一組合物中每一類型之石墨烯碳顆粒相對於總石墨烯碳顆粒含量之重量%。

實例2

將來自表1僅含有TGC石墨烯碳顆粒之試樣A與來自表1僅含有M-25石墨烯碳顆粒之試樣B以下表2中所列示之不同比率混合。每一混合物係藉由將適當量之每一試樣一起添加至玻璃罐中並利用攪拌槳劇烈攪拌直至完全混合為止來製得。每一所得組合物之P/B係6。

表2

混合物

試樣：	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
%M-25	98	96	94	92	90	88	86	84	82	80	70	60	50
%TGC	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40	50

實例3

使用分配噴嘴(PICO閥, MV-100, Nordson, EFD)及桌面機器人(2504N, Janome)將來自表1之試樣C至J及來自表2之試樣1至13作為1-2 mm寬線以蛇形電路圖案施加至2 x 3英吋載玻片(Fisherbrand, Plain, Precleaned)且然後在烘箱中在212°F下乾燥30分鐘。藉由首先量測蛇形電路之電阻對電路線之長度來測定電導率。然後，使用針式輪廓儀

(Dektak)量測蛇形線之橫截面積。使用橫截面積(A)及電路之既定長度(L)之電阻(R)之量測值，使用方程式 $\rho = RA/L$ 計算電阻率(ρ)。然後藉由取電阻率之倒數 $\sigma = 1/\rho$ 計算電導率(σ)。電導率結果顯示於表3中，以西門子/米之單位表示。

表3

電導率

試樣	C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
%TGC	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
類型	M-25	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
σ (S/m)	9502	11325	12151	12853	13038	14025	12500	12422	12903	11919	12771

試樣	11	12	13	D	E	F	G	H	I	J
%TGC	30	40	50	10	15	20	25	30	40	50
類型	M	M	M	C	C	C	C	C	C	C
σ (S/m)	10753	8264	6135	19455	21552	22422	25189	20534	8889	6219

在表3中，%TGC指定組合物之總石墨烯碳顆粒含量的熱產生之石墨烯碳顆粒之重量%。M-25指定僅xGnP-M-25 (來自試樣C)之分散液。M指定具有兩種不同石墨烯碳顆粒類型(試樣1至13)之分散液的混合物。C指定兩種類型之石墨烯碳顆粒(試樣D至J)之共分散液。表3中所列示之電導率結果以圖表方式顯示於圖1中，圖1繪示共分散液及石墨烯碳顆粒之混合物二者之電導率對%TGC。

實例4

共分散液係藉由將70 g以下組合物添加至具有350 g Zirconox 1.0-1.2 mm介質之8 oz.玻璃罐來製得：87.02重量% n-甲基-2-吡咯啉酮、1.00重量%乙酸正丁酯、7.70重量% xGnP-M-25剝離型石墨烯碳顆粒、2.57重量%根據美國專利第8,486,364號中所揭示之方法產生且具有280 m²/g之所量測BET表面積之熱產生之石墨烯碳顆粒及1.71重量%

分散劑固體，其中分散劑固體係源自兩種類型之溶劑基嵌段共聚物分散劑(二者均係US 2008/0188610中所揭示之嵌段共聚物)之50/50混合物，其中分散劑之化學組成類似，但兩種分散劑之分子量不同；特定而言，一者具有9700 g/mol之分子量，且另一者具有4850 g/mol之分子量。使用Lau分配器(DAS 200型, Lau, GmbH)將罐及研磨介質搖動4小時。搖動之後，將共分散液用額外n-甲基-2-吡咯啉酮稀釋，然後過濾掉研磨介質。此組合物之P/B (顏料對黏合劑比率)係6。此組合物之電導率經量測為27,893 S/m。

出於此詳細說明之目的，應理解，本發明可設想各種替代改變及步驟順序，其中明顯與所規定相反之情況除外。此外，除在任何操作實例或其中另有說明之情況，在說明書及申請專利範圍中表示(例如)所用成份之量的所有數值在所有情況下皆應理解為經術語「約」修飾。因此，除非指示與此相反，否則以下說明書及隨附申請專利範圍中所闡述之數值參數皆為可端視欲由本發明達成之期望性質而有所變化的近似值。最低限度地，且並非試圖限制申請專利範圍之等效項之原則的應用，每一數字參數均應至少根據所報告有效位的數量且藉由使用普通舍入技術來解釋。

儘管闡述本發明寬範圍之數值範圍及參數係近似值，但在具體實例中所闡述之數值儘可能準確地報告。然而，任一數值固有地含有必然由其各別測試量測中發現之標準偏差引起之某些誤差。

而且，應理解，本文所述之任一數值範圍皆意欲包含其中所包含之全部子範圍。例如，「1至10」之範圍意欲包括所有介於所述最小值1與所述最大值10之間(且包括所述最小值1與所述最大值10)之子範圍，亦即，最小值等於或大於1，且最大值等於或小於10。

在本申請案中，除非另有明確說明，否則單數之使用包括複數且複數涵蓋單數。此外，除非另有明確說明，否則在本申請案中使用

「或」意指「及/或」，即使在某些情形下可明確使用「及/或」。

彼等熟習此項技術者將容易地瞭解，可在不背離上述描述中所揭示之概念下對本發明作出修改。此等修改將視為包含於以下申請專利範圍內，除非申請專利範圍藉由其語言以其他方式明確陳述。因此，本文中詳細闡述之具體實施例僅係說明性的且並不限制本發明之範圍，本發明之範圍係隨附申請專利範圍所給出之完整廣度及其任何及所有等效形式。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種共分散液，其包含：
 溶劑；
 至少一種聚合物分散劑；及
 共分散於該溶劑及該聚合物分散劑中之至少兩種類型之石墨烯碳顆粒。
2. 如請求項1之共分散液，其中一種該等類型之石墨烯碳顆粒包含熱產生之石墨烯碳顆粒。
3. 如請求項2之共分散液，其中該等熱產生之石墨烯碳顆粒佔該等石墨烯碳顆粒總量之4重量%至40重量%。
4. 如請求項2之共分散液，其中該等熱產生之石墨烯碳顆粒佔該等石墨烯碳顆粒總量之10重量%至30重量%。
5. 如請求項1之共分散液，其中石墨烯碳顆粒對該聚合物分散劑之重量比係1:10至10:1。
6. 如請求項1之共分散液，其中該至少一種聚合物分散劑包含：
 - a) 包含(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯酸3,4-環氧環己基甲基酯、(甲基)丙烯酸2-(3,4-環氧環己基)乙基酯、烯丙基縮水甘油基醚或其混合物之錨固嵌段，其與包含3-羥基-2-萘甲酸、對-硝基苯甲酸、己酸、2-乙基己酸、癸酸及/或十一烷酸之羧酸反應；及
 - b) 包含至少一種(甲基)丙烯酸烷基酯之至少一個尾部嵌段。
7. 如請求項6之共分散液，其中該錨固嵌段包含(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯。
8. 如請求項7之共分散液，其中該至少一個尾部嵌段包含至少兩種(甲基)丙烯酸烷基酯。

9. 如請求項7之共分散液，其中該至少一個尾部嵌段包含甲氧基聚(丙二醇)單(甲基)丙烯酸酯。
10. 如請求項1之共分散液，其進一步包含至少一種膜形成樹脂。
11. 如請求項10之共分散液，其中該至少一種膜形成樹脂包含環氧樹脂、丙烯酸聚合物、聚酯聚合物、聚胺基甲酸酯聚合物、聚醯胺聚合物、聚醚聚合物、雙酚A基環氧聚合物、聚矽氧烷聚合物、苯乙烯、乙烯、丁烯、其共聚物或其組合。
12. 如請求項10之共分散液，其中自該共分散液沈積之固化塗層具有至少1 S/m之電導率。
13. 如請求項10之共分散液，其中電導率係至少20,000 S/m。
14. 如請求項10之共分散液，其中石墨烯碳顆粒對膜形成樹脂之重量比係0.1:100至10:1。
15. 如請求項10之共分散液，其中石墨烯碳顆粒對膜形成樹脂之重量比係1:100至7:1。
16. 如請求項1之共分散液，其中該溶劑包含含有以下之有機溶劑：
n-甲基-2-吡咯啉酮、乙酸正丁酯、丙二醇單甲醚、4-羥基丁酸 γ -內酯、乙醇、2-丁氧基乙醇、丙酮、甲苯、二甲苯、芳香族溶劑100、甲醚丙二醇乙酸酯及/或甲基戊基酮或其組合。
17. 如請求項1之共分散液，其中該溶劑包含含有n-甲基-2-吡咯啉酮、乙酸正丁酯、丙二醇單甲醚或其組合之有機溶劑。
18. 如請求項1之共分散液，其中該溶劑包含水。
19. 如請求項18之共分散液，其中該溶劑進一步包含有機溶劑。
20. 如請求項16之共分散液，其中該有機溶劑包含丙二醇單甲醚及/或乙醇。
21. 一種自共分散液產生之導電塗層，該共分散液包含：
溶劑；

至少一種聚合物分散劑；及

共分散於該溶劑及該聚合物分散劑中之至少兩種類型之石墨烯碳顆粒。

22. 如請求項21之導電塗層，其進一步包含膜形成樹脂。
23. 如請求項22之導電塗層，其中一種該等類型之石墨烯碳顆粒包含熱產生之石墨烯碳顆粒。
24. 如請求項23之導電塗層，其中該等熱產生之石墨烯碳顆粒佔該等石墨烯碳顆粒總量之10重量%至30重量%。
25. 如請求項24之導電塗層，其電導率比具有相同組成但其中該等不同類型之石墨烯碳顆粒已單獨混合而非共分散之塗層的電導率高至少20%。
26. 一種方法，其包含在至少一種聚合物分散劑之存在下將至少兩種類型之石墨烯碳顆粒共分散於溶劑中，以由此產生該至少兩種類型之石墨烯碳顆粒於該溶劑及該至少一種聚合物分散劑中之共分散液。

圖式

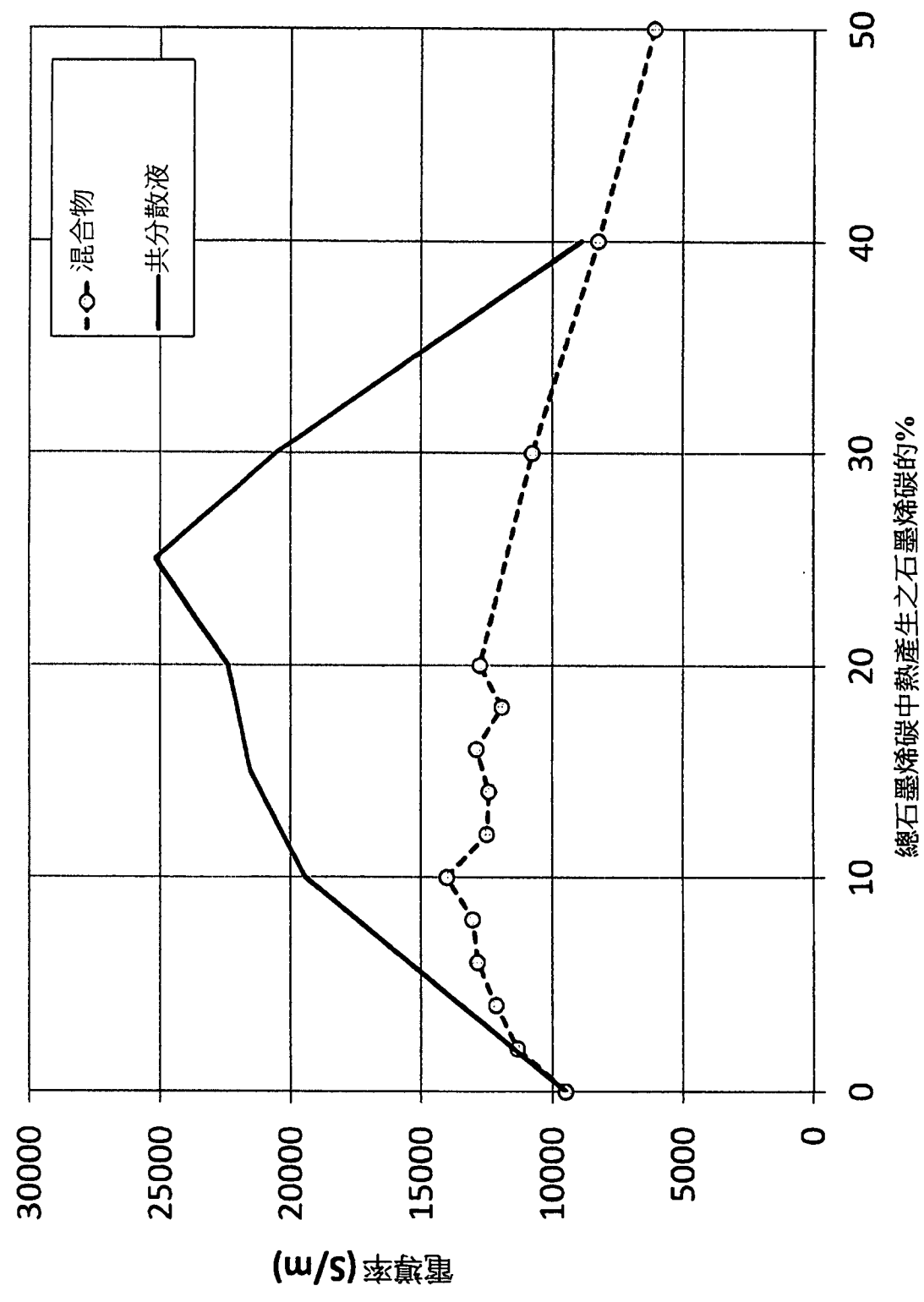


圖 1

總石墨煅燒中熱產生之石墨烯碳的%

速率 (s/m)