

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-513328
(P2025-513328A)

(43)公表日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 L 81/02 (2006.01)

C 0 8 L 81/02

4 J 0 0 2

C 0 8 K 3/04 (2006.01)

C 0 8 K 3/04

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全25頁)			
(21)出願番号	特願2024-561767(P2024-561767)	(71)出願人	521198963
(86)(22)出願日	令和5年4月20日(2023.4.20)		エスエイチピーピー グローバル テクノ
(85)翻訳文提出日	令和6年10月23日(2024.10.23)		ロジーズ ペスローテン フェンノートシ
(86)国際出願番号	PCT/IB2023/054050		ャップ
(87)国際公開番号	WO2023/203518		オランダ国 4 6 1 2 ピーエックス ベ
(87)国際公開日	令和5年10月26日(2023.10.26)		ルゲン オプ ゾーム プラスティクスラ
(31)優先権主張番号	22169436.7		ーン 1
(32)優先日	令和4年4月22日(2022.4.22)	(74)代理人	110001656
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士法人谷川国際特許事務所
	欧州特許庁(EP)	(72)発明者	シルヴィ, ノルベルト
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ		アメリカ合衆国 1 2 1 5 8 ニューヨー
	,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),		ク州, セルカーク, ノリル アベニュー 1
	EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(	(72)発明者	トンプソン, ウォルター
	AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,		アメリカ合衆国 1 9 8 1 0 デラウェア
	FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV		州, ウィルミントン, ダーリー ロード
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温電池電極プレート用の高度に電気伝導性の化合物

(57)【要約】

熱可塑性組成物が：約35wt%～約65wt%の少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド（PPS）ポリマーと；黒鉛を含む第1の炭素系充填剤、および炭素粉体、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含む第2の炭素系充填剤を含む、少なくとも二つの炭素系充填剤の組み合わせとを含む。第1の炭素系充填剤は、約30wt%～約59wt%の量で黒鉛を含む。組成物は、ASTM D991によって測定される約5オーム・cm未満の体積電気抵抗率を発揮する。全成分の合計重量パーセント値は、100wt%を超えず、全重量パーセント値は、組成物の総重量を基準とする。PPS系マスターバッチを使用して組成物を形成すること含む、熱可塑性組成物を作る方法もまた記載される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性組成物であって、

約 35 wt %～約 65 wt %の少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド（PPS）ポリマーと；

黒鉛を含んでなる第 1 の炭素系充填剤、および炭素粉体、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含んでなる第 2 の炭素系充填剤を含んでなる、少なくとも二つの炭素系充填剤の組み合わせと、を含み、

前記第 1 の炭素系充填剤が、約 30 wt %～約 59 wt %の量で黒鉛を含んでなり、

前記組成物が、ASTM D991 によって測定される約 5 オーム・cm 未満の体積電気抵抗率を発揮し、

全成分の合計重量パーセント値が、100 wt %を超えず、全重量パーセント値が、前記組成物の総重量を基準とする、熱可塑性組成物。

【請求項 2】

前記第 2 の炭素系充填剤が、約 2 wt %～約 8 wt %の量で炭素粉体を含んでなる、請求項 1 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 3】

前記第 2 の炭素系充填剤が、約 2 wt %～約 6 wt %の量でカーボンナノチューブを含んでなる、請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 4】

前記組成物が、ASTM D991 によって測定される 1 オーム・cm 未満の体積電気抵抗率を発揮する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 5】

前記組成物が、ISO 22007-2 に準拠して決定される少なくとも 0.6 W/mK の面貫通熱伝導率を有する、または前記組成物が、ISO 22007-2 に準拠して決定される少なくとも 5.4 W/mK の面内熱伝導率を有する、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 6】

前記組成物が、少なくとも 1.8 W/mK のバルク熱伝導率を有する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 7】

前記組成物が、ASTM D4935 に準拠して試験される、3 GHz～6 GHz の周波数での少なくとも 80 デシベル（dB）の遠方場電磁波遮蔽有効度（SE）を有する、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 8】

前記組成物が、少なくとも一つのさらなる添加剤を含んでなる、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 9】

前記少なくとも一つのさらなる添加剤が、酸掃去剤、滴下防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、鎖延長剤、着色剤、離型材、流動促進剤、潤滑剤、可塑剤、反応停止剤、難燃剤、UV 反射添加剤、耐衝撃性改良剤、発泡剤、補強剤、またはそれらの組み合わせを含んでなる、請求項 8 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 10】

前記組成物が、黒鉛、炭素粉体、およびカーボンナノチューブを含んでなる、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる押出成形されたシート。

【請求項 12】

前記シートが、0.125 インチ（in）以下の厚さを有する、請求項 11 に記載の押出成形されたシート。

10

20

30

40

50

【請求項 1 3】

約 3 5 w t % ~ 約 6 5 w t % の少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド (P P S) ポリマーと、少なくとも二つの炭素系充填剤の組み合わせとを含んでなる組成物を形成する方法であって：

前記少なくとも一つの P P S ポリマーと前記少なくとも二つの炭素系充填剤を組み合わせ混合物を形成することと；

前記混合物を押出成形して前記組成物を形成することと、を含み、

前記少なくとも二つの炭素系充填剤が、黒鉛を含んでなる第 1 の炭素系充填剤、および炭素粉体、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含んでなる第 2 の炭素系充填剤を含んでなり、

前記黒鉛が、約 3 0 w t % ~ 約 5 9 w t % の量で存在し、

前記組成物が、A S T M D 9 9 1 によって測定される約 5 オーム・c m 未満の体積電気抵抗率を発揮し、

全成分の合計重量パーセント値が、1 0 0 w t % を超えず、全重量パーセント値が、前記組成物の総重量を基準とする、方法。

【請求項 1 4】

一つまたは複数の前記炭素系充填剤が、P P S 系マスターバッチ組成物の形態で提供される、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物を含んでなる物品であって、前記物品が：フロー電池の電気伝導性電極プレート；二つの流体の間に熱を伝達するのに使用される熱交換器の熱伝導性プレート；または医療、軍事、もしくは航空宇宙エレクトロニクスにおいて使用される電子装置を電磁放射から保護する筐体もしくはパッケージを含んでなる、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、ポリフェニレンスルフィド (P P S) 系ポリマーに関するものであり、詳細には、向上した電気伝導率の特性を有し電池電極プレートにおける使用に好適である少なくとも二つの炭素系充填剤を含む、P P S 系ポリマーに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

臭化亜鉛電池における電極プレートとして使用するための炭素-プラスチック電極組成物の探索は、1 9 7 0 年代後半に始まった。エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング社 (E x x o n R e s e a r c h & E n g i n e e r i n g) による米国特許第 4 , 1 6 9 , 8 1 6 号 (「 8 1 6 特許 」) には、例えば、結晶性ポリプロピレン-エチレンコポリマーと、電気伝導性カーボンブラックと、少量のシリカと、炭素繊維ならびに炭素およびガラス繊維の混合物から選択された繊維補強剤との均質なブレンドが記載されている。組成物は、優れた強度、良好な押出成形性、優れた体積抵抗率 (1 オーム・c m) 、および良好な不透過性を有することが報告されている。エクソン特許は、電気伝導率を付与するには、組成物が、1 0 0 部 (p p h) のコポリマーあたり少なくとも 1 5 重量部の微細に分割された導電性炭素粉体を含有するのが望ましいとしている。この特許はまた、3 5 p p h の導電性炭素を採用しないのが望ましく；そうでなければ、組成物が脆弱すぎ、また押出成形して薄い非多孔性シートにしづらくなるとしている。また、炭素の量を約 3 5 p p h に増加させると、そのような組成物から製造された薄いシートの、液体、例えば臭素などへの透過性が増加する傾向がある。微細に分割された導電性カーボンブラックは、約 5 0 0 m ² / g より大きい表面積を有すること、例えばケッチェンブラック E C (K e t j e n b l a c k E C) の商標のもと製造されているものが好ましい。

【0 0 0 3】

ジョンソン・コントロールズ社 (J o h n s o n C o n t r o l s) は、1 9 9 0 年

10

20

30

40

50

代にプラスチック-炭素電極の調査を開始し、その際に、エクソンによって開発されたエチレン-プロピレン（EP）コポリマー系電極が、酸化的攻撃、膨潤、および反りの影響を受けやすかったと報告している。彼らは、プロミド攻撃の背後にある機構が、プロピレン鎖の主鎖における三級水素の脆弱性であると説明した。この問題を克服するために、ジョンソン・コントロールズは、HDPEホモポリマーを選択しており、これによって、主鎖上の三級水素は、完全ではないにしても大部分取り除かれる。ジョンソン・コントロールズは、ベースポリマー置換を用いた経時変化研究において、HDPEがEPコポリマーより優れているとする肯定的結果を報告している。

【0004】

グローブ・ユニオン社（Globe-Union Inc）（ジョンソン・コントロールズの子会社）は、1992年12月に彼らのHDPE系炭素-プラスチック電極を特許化した。米国特許第5,173,362号（「362特許」）には、電極系用の組成物、特に、亜鉛-臭素電池における双極性電極に使用されるものが記載されている。これらの組成物は好ましくは、ポリマー性マトリックス中に伝導性充填剤としてカーボンブラックを、ガラス繊維などの強化材料とともに含んでいた。亜鉛-臭素電池の反りが先行技術において見られ、これは、電極の材料による臭素吸収に起因して電極が物理的に伸長することによって引き起こされると考えられたが、本開示に記載された組成物および作製工程においては実質的に取り除かれた。本特許では、材料を、ガラスマット強化熱可塑性樹脂技術として公知の積層工程を使用して準備する、または異なる実施形態では、基材を、スラリー工程を使用して作る。臭素化は、塩素化とは異なり、使用されるポリマーマトリックスの化学的性質に極めて選択的であり、ポリプロピレン系の三級水素は、ポリエチレンにおける二級水素よりも臭素とおおよそ2万倍高速に反応する。三種類のカーボンブラックが、本開示の組成物において使用されたが、ケッチェンブラックEC 300Jのグレードが、使用された炭素の量の場合に、電気伝導率と加工性の特性の最良の組み合わせを与えた。362特許には、それぞれ5～40wt%と10～70wt%の範囲のカーボンブラックと繊維の広範な投入量が記載されているが、18wt%の炭素投入量（エクソンと同一）を有する組成物もまた例示されているので、ジョンソン・コントロールズの特許において使用された炭素と繊維の投入量は、816特許に開示されているものに近い。

【0005】

「電池電極プレート用の電気伝導性化合物（Electrically Conductive Compositions for Battery Electrode Plates）」と題した、サビック（SABIC）の米国特許仮出願第63/162,615号（「615」出願）は、高い電気伝導率を有する熱可塑性組成物に関するものであり、詳細には、電池電極用途における使用に好適な黒鉛充填剤とカーボンブラック粉体を含むポリエチレン系組成物に関する。本開示の材料は、良好な耐薬品性および電気伝導率を示したが、しかし使用された高投入量の炭素充填剤に起因して、押出成形して比較的薄いシートにすることが困難であった。また、本開示の組成物から製造されたシートは、これらの配合物中の連続したマトリックスとして使用されたポリエチレンポリマーの耐熱性に制限があることに起因して、約60℃よりも高温では使用できなかった。

【0006】

これら従来の試みのどれも、従来の押出成形またはモールド成形工程を使用して電池電極プレート用の薄いシートを製造するのに要求される電気伝導率、耐薬品性、および加工性のバランスを実証していない。

【0007】

これらの、そして他の短所が、本開示の態様によって対処される。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

開示の態様は：約35wt%～約65wt%の少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド（PPS）ポリマーと；黒鉛を含む第1の炭素系充填剤、および炭素粉体、カーボン

10

20

30

40

50

ナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含む第2の炭素系充填剤を含む、少なくとも二つの炭素系充填剤との組み合わせを含む、熱可塑性組成物に関する。第1の炭素系充填剤は、約30wt%～約59wt%の量で黒鉛を含む。組成物は、ASTM D991によって測定される約5オーム・cm未満の体積電気抵抗率を発揮する。全成分の合計重量パーセント値は、100wt%を超えず、全重量パーセント値は、組成物の総重量を基準とする。

【0009】

開示のさらなる態様は、約35wt%～約65wt%の少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド（PPS）ポリマーと、少なくとも二つの炭素系充填剤との組み合わせを含む組成物を形成する方法に関するものであり、方法は：少なくとも一つのPPSポリマーと、少なくとも二つの炭素系充填剤とを組み合わせることで混合物を形成することと；混合物を押出成形して組成物を形成することを含む。少なくとも二つの炭素系充填剤は、黒鉛を含む第1の炭素系充填剤と、炭素粉体、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含む第2の炭素系充填剤とを含む。黒鉛は、約30wt%～約59wt%の量で存在する。組成物は、ASTM D991によって測定される約5オーム・cm未満の体積電気抵抗率を発揮する。全成分の合計重量パーセント値は、100wt%を超えず、全重量パーセント値は、組成物の総重量を基準とする。

10

【0010】

図面は、必ずしも縮尺を合わせて描かれておらず、同様の符号が、異なる図における同様の構成成分を記載し得る。異なる文字接尾辞を有する同様の符号が、同様の構成成分の異なる実例を表し得る。図面は、実施例として、しかし制限するものとしてではなく、本明細書において論じられている様々な態様を一般的に例示している。

20

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】開示の態様による、遮蔽有効度（SE）を決定するのに使用される装置の模式図である。

【図2】開示の態様による、例えば実施例組成物Ex2.1およびEx2.2の、周波数の関数としてのSEのグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本開示は例えば、フロー電池、例えば臭化亜鉛およびバナジウム酸化還元フロー電池の金属性電極プレートを置き換えるのに使用される、高充填可塑性材料に関する。これらの材料は、少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド（PPS）と、人造黒鉛、カーボンナノチューブ、および導電性炭素粉体（例えばカーボンブラック）の混合物とを含む。開示の態様による組成物は、高い電気伝導率、良好な耐熱および耐薬品性、ならびに従来のポリマー加工方法を使用して薄いプラスチック・シートにする加工性を含む。さらなる態様ではこの組成物によって、同軸ケーブル、携帯電話、コンピュータ、ラップトップ、モニタ、および外部電磁場から隔離することを要求される他の高感度電子機器のEMI遮蔽において、金属および金属化ポリマー性材料からの置き換えが実現できた。

30

【0013】

本化合物、組成物、物品、システム、装置、および／または方法が開示され記載されるのに先立って、それらが、別途指定されているのでない限り特定の合成方法に、また別途指定されているのでない限り特定の試薬に限定されず、よって当然ながら異なり得ることは、理解されよう。また、本明細書で使用される用語が、特定の態様を記載する目的のためだけのものであって、限定することを意図されないことも理解されよう。

40

【0014】

本開示の構成要素の様々な組み合わせ、例えば、同一の独立請求項に従属する従属請求項に由来する構成要素の組み合わせが、本開示に包含される。

【0015】

さらに、別途明示されているのでない限り、本明細書に記載されるいかなる方法も、そ

50

のステップが特定の順序で実行されるよう要求していると解釈されるようなことは、決して意図されないことが理解されよう。したがって、方法の請求項が、そのステップが従うことになる順序を実際に記載していない場合には、またはそのステップが特定の順序に限定されることが特許請求の範囲または明細書において別途具体的に示されているのでない限り、いかなる点においても、順序が推察されるようなことは、決して意図されない。このことは、ステップの並びまたは操作の流れに関する論理的な事項；文法的な構成や句読点から導かれる平易な意味；および本明細書に記載される態様の数またはタイプを含め、解釈上の非明示的ないかなる可能な根拠についても当てはまる。

【0016】

本明細書において言及されるあらゆる公開文献は、参照によって本明細書に組み込まれて、方法および／または材料が開示および記載されるのに際しては、これらと関連付けてそうした公開文献が引用される。

10

【0017】

定義

また、本明細書で使用される用語が、特定の態様を記載する目的のためだけのものであって、限定することを意図されないことも理解されよう。本明細書、および特許請求の範囲で使用されるとおり、用語「含んでなる (comprising)」は、「からなる (consisting of)」、および「から本質的になる (consisting essentially of)」態様を含み得る。別途定義されているのでない限り、本明細書で使用される全ての技術用語および科学用語は、当業者によって一般的に理解されるのと同じの意味を有する。本明細書では、そして添付の特許請求の範囲では、本明細書で定義されるものとされる複数の用語が言及されることになる。

20

【0018】

本明細書で、そして添付の特許請求の範囲で使用されるとおり、単数形「a」、「an」、「the」は、文脈から明らかにそうでないと指示されているのでない限り、複数の指示対象を含む。よって、例えば、「ポリフェニレンスルフィドポリマー (a polyphenylene polymer)」への言及があれば、これは、二つ以上のポリフェニレンスルフィドポリマー (polyphenylene sulfide polymers) の混合物を含む。

【0019】

本明細書において使用されるとおり、用語「組み合わせ」は、ブレンド、混合物、合金、反応生成物、および同類のものを含む。

30

【0020】

範囲は、本明細書では、一つの値（第1の値）から別の値（第2の値）までとして表現することができる。そのような範囲が表現される場合には、その範囲は、いくつかの態様では、第1の値および第2の値のうちの一つまたは両方を含む。同様に、値が近似値として表現される場合には、先行詞「約」の使用により、その特定の値が別の態様をなすことは理解されよう。さらに、各範囲の端点は、もう一方の端点と関係している場合、およびもう一方の端点と無関係である場合の両方において有効値であることが理解されよう。また、本明細書に開示される複数の値が存在すること、そして各値が、その特定の値そのものに加えて、「約」その値としても本明細書に開示されることも理解される。例えば、値「10」が開示される場合には、「約10」もまた開示される。また、二つの特定の単位間の各単位も開示されることも理解される。例えば、10と15が開示される場合には、11、12、13、14もまた開示される。

40

【0021】

本明細書で使用されるとおり、「約」および「のところまたはその近傍」という用語は、問題の量または値が、指定値、近似的に指定値、または指定値とほぼ同じとすることができることを意味する。本明細書で使用されるとおり、別途指示または推察されているのでない限り、その値は、表示された公称値 $\pm 10\%$ の変動であるとおおむね理解される。この用語は、特許請求の範囲に記載された均等な結果または効果がそうした類似の値によ

50

って促されることを伝えるよう意図されている。すなわち、量、サイズ、配合、パラメータ、およびその他の量および特性は、正確ではなく、正確である必要もないが、公差、換算係数、丸め、測定誤差、および同類のもの、ならびに当業者に公知のその他の要因を反映して、所望に応じて近似的であり得る、および／または大きくもしくは小さくなり得ることは理解される。概して、量、サイズ、配合、パラメータ、または他の量もしくは特性は、そのように明示的に定められているかどうかにかかわらず、「約」または「近似値」である。定量的な値の前に「約」が使用される場合には、パラメータもまた、別途具体的に定められているのでない限りその具体的に定量的な値自体をも含むと理解される。

【0022】

開示されるのは、本明細書に開示される方法の範囲内で使用される組成物自体のみならず、開示の組成物を準備するために使用される構成成分である。これらの材料および他の材料は、本明細書に開示されており、これらの材料の組み合わせ、部分集合、相互作用、群などを開示する場合には、これらの化合物のそれぞれ様々な個々のそして集合的な組み合わせと並び替えに具体的に言及しているものとして明示的に開示することはできないものの、本明細書においてそれぞれが具体的に企図され記載されるということは、理解される。例えば、特定の化合物が開示、考察され、化合物を含む複数の分子に対して行うことができる複数の修正形態が考察される場合には、具体的に企図されるのは、別途反対のことが具体的に指示されているのでない限り可能な、化合物および修正形態のそれぞれのそしてすべての組み合わせと並び替えである。よって、分子A、B、およびCの類のみならず、分子D、E、およびFの類が開示され、組み合わせ分子の例であるA-Dが開示されている場合には、それぞれが個別に言及されていなくても、それぞれが個別に、そして集合的に企図され、組み合わせ、A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E、およびC-Fが開示されているとみなされることを意味する。同様に、これらのいずれの部分集合または組み合わせも開示される。よって、例えば、A-E、B-F、およびC-Eという部分群が開示されるとみなされる可能性がある。この概念は、開示の組成物を作るおよび使用する方法におけるステップを含むがこれらには限定されない、本出願のすべての態様に当てはまる。よって、実行できる様々な追加のステップがある場合には、これらの追加のステップのそれぞれが、開示の方法のいずれの具体的な態様または態様の組み合わせを用いても実行できることが理解される。

【0023】

本明細書および添付の特許請求の範囲において、組成物または物品中の特定の構成要素または構成成分の重量部が言及されていれば、それは、その構成要素または構成成分と、組成物または物品中の他の構成要素または構成成分との間の、重量部で表現される重量関係を示すものである。よって、2重量部の構成成分Xと5重量部の構成成分Yを含有する化合物では、XとYは2：5の重量比で存在し、化合物中に追加の構成成分が含有されているかどうかにかかわらず、そのような比率で存在する。

【0024】

構成成分の重量パーセントは、具体的に反対の記載があるのでない限り、その構成成分が含まれる配合物または組成物の総重量を基準にする。

【0025】

本明細書で使用されるとおり、用語「重量パーセント」、「wt %」、および「wt. %」は、互換的に使用することができ、別途指定されているのでない限り、組成物の総重量を基準にした所与の構成成分の重量パーセントを示す。すなわち、別途指定されているのでない限り、すべてのwt %値は、組成物の総重量を基準にする。開示される組成物または配合物中の全成分のwt %値の総和は100に等しいと理解されるのが望ましい。

【0026】

本明細書で反対のことが別途言明されているのでない限り、すべての試験基準は、本願出願時点で有効な最新の基準である。

【0027】

本明細書に記載される実施例組成物および／または比較組成物において使用される原材

10

20

30

40

50

料のそれぞれは、市販されている、および／またはその製造方法が当業者に公知であるものである。

【0028】

本明細書に開示される組成物は、特定の機能を有することが理解される。本明細書に開示されるのは、開示される機能を実行する特定の構造要件であり、開示される構造に関連する同一の機能を実行することができる様々な構造が存在すること、およびこれらの構造が典型的には同一の結果を実現することは理解される。

【0029】

熱可塑性組成物

開示の態様は、臭化亜鉛フロー電池の電極プレートにおけるチタンを置き換えるのに好適である高充填可塑性材料に関する。いくつかの態様ではこれらの材料は、少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド（PPS）と、人造黒鉛、カーボンナノチューブ、および導電性炭素粉体（例えば、カーボンブラック）の混合物とを、異なる比で含む。これらの組成物におけるカーボンナノチューブの使用により、黒鉛と炭素粉体の投入量の削減が可能になったことによって、黒鉛と炭素粉体のみを含有する組成物と比較して同様な電気伝導率の、しかし向上したフローの材料が製造される。そのような化合物についての三つの望ましい特性には、高い電気伝導率、耐薬品性、および従来のポリマー加工方法を使用して薄いプラスチック・シートにする加工性などがある。開示の態様における使用に好適なポリフェニレンスルフィド（PPS）化合物には、FORTRON（登録商標）0203 およびFORTRON（登録商標）0205などが挙げられるがこれらには限定されず、これらは両方ともセラニーズ社（Celanese）から入手可能である。FORTRON（登録商標）0203は、コンパウンディング操作において非常に容易に流動する低い粘度、未充填のPPS樹脂である。FORTRON（登録商標）0205は、各種充填剤を用いたコンパウンディング用に意図された未充填の中程度の粘度範囲のPPS樹脂である。これらの二つのグレードは、優れた耐薬品性および熱安定性を実証しており、約280℃の溶融温度および約90℃のガラス転移温度を発揮する。ポリフェニレンスルフィド（PPS）は、スルフィド類によって結合した芳香族環の繰り返しを含む対称な剛性の主鎖を有する、高温半結晶ポリマーである。PPSは、高い熱安定性、非常に高い耐薬品性、剛性、強度、および耐クリープ性を提供する。

【0030】

標準的なPPSにガラス繊維およびガラス繊維／鉱物の混合物を加えることによって、最高約240℃のサービス温度、化学品および溶媒への非常に良好な耐性、固有の難燃性、非常に低い吸湿性、および高い温度にあってさえ優れた耐クリープ性が可能になる。セラニーズによれば、PPSの化学構造は、優れた化学品耐性および耐熱性、200℃（華氏392度）より低温でのあらゆる公知の溶媒への不溶性、および典型的な自動車燃料および代替の自動車燃料の両方における非常に良好な安定性を提供する。

【0031】

開示の態様における使用に好適なカーボンナノチューブは、特注で作られるPPS系マスターバッチの形態で加えてもよい。そのようなマスターバッチは、PLASTICYL（商標）の商品名のもと、NANOCYLから入手可能である。そうしたものには、触媒的気相成長（CCVD）工程によって製造される10wt%のNC7000（商標）多層カーボンナノチューブなどがある。カーボンナノチューブは、ナノメートルサイズ径を有する炭素原子を含む管状材料である。カーボンナノチューブは、見かけ上、黒い粉体であるが、ナノスケールレベルではスパゲッティ状の構造を有する。本開示の態様に好適で例示的なカーボンナノチューブは、約10ナノメートル（nm）の平均直径、約1.5ミクロン（ μm ）の平均長、約250～300平方メートル毎グラム（ m^2/gr ）の表面積、および約 10^{-4} オーム・センチメートル（オーム・cm）の体積抵抗率を有する。

【0032】

カーボンナノチューブは、特定の電気伝導率を実現するのに必要な比較的低い量のナノ

10

20

30

40

50

チューブという結果が得られる高アスペクト比を有する。さらには、カーボンナノチューブは典型的には、等しい投入量では炭素粉体よりも組成物の粘度を増加させるが、しかし典型的には、ずっと低い量のナノチューブが必要とされる。カーボンナノチューブはまた、高い電気伝導率、良好な加工性、機械的性質の保持、高い再利用可能性、および熱誘電正接特性を提供する。

【0033】

開示の具体的な態様は：約35wt%～約65wt%の少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド（PPS）ポリマーと；黒鉛を含む第1の炭素系充填剤、および炭素粉体、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含む第2の炭素系充填剤を含む、少なくとも二つの炭素系充填剤の組み合わせとを含む熱可塑性組成物に関する。第1の炭素系充填剤は、約30wt%～約59wt%の量で黒鉛を含む。組成物は、ASTM D9991によって測定される約5オーム・cm未満の体積電気抵抗率を発揮する。全成分の合計重量パーセント値は、100wt%を超えず、全重量パーセント値は、組成物の総重量を基準とする。

【0034】

特定の態様では、組成物は、少なくとも35wt%のPPSポリマー、または少なくとも37wt%、または少なくとも39wt%、または少なくとも41wt%、または少なくとも43wt%、または少なくとも44wt%、または少なくとも45wt%、または少なくとも46wt%、または少なくとも47wt%、または少なくとも48wt%、または少なくとも49wt%、または少なくとも50wt%の少なくとも一つのPPSポリマーを含む。さらなる態様では、組成物は、多くとも65wt%、または多くとも64wt%、または多くとも63wt%、または多くとも62wt%、または多くとも61wt%、または多くとも60wt%、または多くとも59wt%、または多くとも58wt%、または多くとも57wt%、または多くとも56wt%、または多くとも55wt%の少なくとも一つのPPSポリマーを含む。

【0035】

いくつかの態様では、黒鉛は、少なくとも30wt%、または少なくとも31wt%、または少なくとも32wt%、または少なくとも33wt%、または少なくとも34wt%、または少なくとも35wt%、または少なくとも36wt%、または少なくとも37wt%、または少なくとも38wt%、または少なくとも39wt%、または少なくとも40wt%の量で存在する。他の態様では、黒鉛は、多くとも59wt%、または多くとも58wt%、または多くとも57wt%、または多くとも56wt%、または多くとも55wt%、または多くとも54wt%、または多くとも53wt%、または多くとも52wt%、または多くとも51wt%、または多くとも50wt%の量で存在する。

【0036】

特定の態様では、第2の炭素系充填剤は、約2wt%～約8wt%の量で炭素粉体を含む。特定の態様では、第2の炭素系充填剤は、約2wt%～約8wt%、または2wt%～8wt%、または3wt%～8wt%、または4wt%～8wt%、または5wt%～8wt%、または6wt%～8wt%、または2wt%～7wt%、または2wt%～6wt%、または2wt%～5wt%の量で炭素粉体を含む。

【0037】

他の態様では、第2の炭素系充填剤は、約2wt%～約6wt%の量でカーボンナノチューブを含む。さらなる態様では、第2の炭素系充填剤は、約2wt%～約6wt%、または2wt%～6wt%、または3wt%～6wt%、または4wt%～6wt%、または2wt%～5wt%の量でカーボンナノチューブを含む。

【0038】

特定の態様では、組成物は、ASTM D9991によって測定される4オーム・cm未満の体積電気抵抗率を発揮する。さらなる態様では、組成物は、ASTM D9991によって測定される3オーム・cm未満の、または2オーム・cm未満の、または1オーム・cm未満の、または0.9オーム・cm未満の、または0.8オーム・cm未満の、また

10

20

30

40

50

は 0.7 オーム・cm 未満の、または 0.6 オーム・cm 未満の、または 0.5 オーム・cm 未満の、または 0.4 オーム・cm 未満の、または 0.3 オーム・cm 未満の、または 0.2 オーム・cm 未満の、または 0.1 オーム・cm 未満の体積電気抵抗率を発揮する。

【0039】

さらなる態様では、組成物は、ISO 22007-2 に準拠して決定される少なくとも 0.6 ワット毎メートル・ケルビン (W/mK) の面貫通熱伝導率を有する。いくつかの態様では、組成物は、少なくとも 0.7 W/mK 、または少なくとも 0.8 W/mK 、または少なくとも 0.9 W/mK 、または少なくとも 1.0 W/mK 、または少なくとも 1.1 W/mK 、または少なくとも 1.2 W/mK 、または少なくとも 1.3 W/mK 、または少なくとも 1.4 W/mK 、または 0.6 ~ 1.5 W/mK の面貫通熱伝導率を有する。

10

【0040】

組成物は、特定の態様では、ISO 22007-2 に準拠して決定される少なくとも 5.0 W/mK の面内熱伝導率を有し得る。さらなる態様では、組成物は、少なくとも 5.4 W/mK 、または少なくとも 6 W/mK 、または少なくとも 7 W/mK 、または少なくとも 8 W/mK 、または少なくとも 9 W/mK 、または少なくとも 10 W/mK 、または少なくとも 11 W/mK 、または少なくとも 12 W/mK 、または少なくとも 13 W/mK 、または少なくとも 14 W/mK 、または少なくとも 15 W/mK 、または少なくとも 16 W/mK 、または 5 ~ 20 W/mK の面内熱伝導率を有する。

20

【0041】

組成物は、いくつかの態様では、少なくとも 1.8 W/mK のバルク熱伝導率を有し得る。さらなる態様では、組成物は、少なくとも 2.0 W/mK 、または少なくとも 2.5 W/mK 、または少なくとも 3.0 W/mK 、または少なくとも 3.5 W/mK 、または少なくとも 4.0 W/mK 、または少なくとも 4.5 W/mK 、または 1.8 ~ 5 W/mK のバルク熱伝導率を有する。

【0042】

具体的な態様では、組成物は、ASTM D4935 に準拠して試験される、3 GHz ~ 6 GHz の周波数での少なくとも 80 デシベル (dB) の遠方場電磁波遮蔽有効度 (SE) を有する。特定の態様では、組成物は、3 GHz ~ 6 GHz の周波数で少なくとも 85 dB、または少なくとも 90 dB、または少なくとも 95 dB、または少なくとも 100 dB の遠方場電磁波 SE を有する。

30

【0043】

いくつかの態様では、組成物は、少なくとも一つのさらなる添加剤を含む。少なくとも一つのさらなる添加剤は、酸掃去剤、滴下防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、鎖延長剤、着色剤、離型材、流動促進剤、潤滑剤、可塑剤、反応停止剤、難燃剤、UV 反射添加剤、耐衝撃性改良剤、発泡剤、補強剤、またはそれらの組み合わせを含み得るがこれらには限定されない。

【0044】

他の態様では、組成物は、黒鉛、炭素粉体、およびカーボンナノチューブを含む。

40

【0045】

製造の方法

本明細書に記載される一つまたはいずれか前述の構成成分は、最初に互いにドライブレンドするか、または前述の構成成分のいずれかの組み合わせとドライブレンドしてもよく、次いで、シングルもしくはマルチフィーダーから押出機に供給するか、またはシングルもしくはマルチフィーダーから押出機に別個に供給してもよい。開示で使用する充填剤はまた、最初にマスターバッチに加工し、次いで、押出機に供給してもよい。構成成分は、スロートホッパー (throat hopper)、またはいずれかのサイドフィーダー (side feeder) から押出機に供給してもよい。

【0046】

50

開示で使用される押出機は、単軸スクリュ、複数軸スクリュ、噛み合型同方向回転または逆方向回転スクリュ、非噛み合い型同方向回転または逆方向回転スクリュ、往復動スクリュ、ピン付きスクリュ、スクリーン付きスクリュ、ピン付きバレル、ロール、ラム (ram)、ヘリカルロータ (helical rotor)、コニーダ (co-kneader)、ディスクバックプロセッサ (disc-pack processor)、種々の他のタイプの押出装置、または前述の少なくとも一つを含む組み合わせを有してもよい。

【0047】

また構成成分と一緒に混合し、次いで、溶融ブレンドして熱可塑性組成物を形成させてもよい。構成成分を溶融ブレンドすることには、せん断力、伸長力、圧縮力、超音波エネルギー、電磁エネルギー、熱エネルギー、または前述の力もしくはエネルギーの形態の少なくとも一つを含む組み合わせの使用が関与する。

【0048】

コンパウンディング中の押出機のパレル温度は、樹脂が結晶性または半結晶性有機ポリマーである場合には、ポリマーの少なくとも一部が溶融温度程度以上の温度に達する温度、または樹脂が非晶質樹脂である場合には、流動点 (例えばガラス転移温度) に設定してもよい。

【0049】

前述の構成成分を含む混合物は、必要に応じて複数のブレンドステップおよび形成ステップに通してもよい。例えば、まず熱可塑性組成物を押出成形して、ペレットに形成してもよい。次いで、ペレットをモールド成形機に供給し、そこでいずれかの所望の形状または製造物に成形してもよい。あるいは、単一の溶融ブレンダーから吐出される熱可塑性組成物を、シートまたはストランドに形成し、アニーリング、一軸または二軸延伸などの押出後工程に通してもよい。

【0050】

本工程における溶融の温度は、いくつかの態様では、構成成分の過剰な熱劣化を避けるために可能な限り低く維持され得る。特定の態様では、溶融温度は約230℃と約350℃の間に維持されるが、ただし処理装置内での樹脂の滞留時間が比較的短く維持されるという条件で、さらに高い温度を使用することもできる。いくつかの態様では、溶融処理された組成物は、押出機などの処理装置からダイの小さな出口孔を通して出る。得られた溶融樹脂のストランドは、水槽に通すことによって冷却してもよい。冷却されたストランドは、包装およびさらなる取り扱いのためにペレットに切り分けることができる。

【0051】

具体的な態様では、組成物を形成する方法は、約35wt%～約65wt%の少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド (PPS) ポリマーと、少なくとも二つの炭素系充填剤の組み合わせとを含み、方法は：少なくとも一つのPPSポリマーと少なくとも二つの炭素系充填剤を組み合わせることで混合物を形成することと；混合物を押出成形して組成物を形成することとを含む。少なくとも二つの炭素系充填剤は、黒鉛を含む第1の炭素系充填剤と、炭素粉体、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含む第2の炭素系充填剤とを含む。黒鉛は、約30wt%～約59wt%の量で存在する。組成物は、ASTM D991によって測定される約5オーム・cm未満の体積電気抵抗率を発揮する。全成分の合計重量パーセント値は、100wt%を超えず、全重量パーセント値は、組成物の総重量を基準とする。

【0052】

特定の態様では、一つまたは複数の炭素系充填剤は、PPS系マスターバッチ組成物の形態で提供される。

【0053】

これらの方法に従って形成される熱可塑性組成物は、本明細書に記載される構成成分と量を含み得て、本明細書に記載される一つまたは複数の特性を有し得る。

【0054】

製造の物品

特定の態様では、本開示は、熱可塑性組成物を含む成形された、形成された、またはモールド成形された物品に関連する。熱可塑性組成物は、射出成形、押出成形、回転成形、ブロー成形、および熱成形などの様々な手段によって有用な成形物品にモールド成形することができて、例えば、携帯電話、タブレットコンピュータ、パーソナルコンピュータ、ノートブックおよびポータブルコンピュータを含む個人用のまたは市販の電子装置、ならびに他のそのような装置、医療用途、RFID用途、自動車用途、ならびに同類のもの、の物品ならびに構造的な構成成分を形成することができる。さらなる態様では、物品は押出成形される。よりさらなる態様では、物品は射出成形される。

【0055】

特定の態様では、物品は、フロー電池の電気伝導性電極プレート、二つの流体の間での熱伝達に使用される熱交換器の熱伝導性プレート、または医療、軍事、および航空宇宙エレクトロニクスにおいて使用される電子装置を電磁放射の損傷効果から保護する筐体またはパッケージである。

【0056】

いくつかの態様では、熱可塑性組成物は、押出成形されてシートになり得る。さらなる態様では、熱可塑性組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、射出圧縮成形され得る、またはこれらの工程のなんらかの組み合わせであり得る。様々な厚さのシートが、形成され得る。いくつかの態様では組成物は、最高3mm以上の厚さを有するシートに形成され得る。さらなる態様では0.020インチ〜0.060インチの薄いシートが形成され得る。具体的な態様では薄いシートは、0.125インチ以下の厚さを有する。本明細書で論じられているとおり、押出成形は、これらの薄いシートを作る所望の工程であり得る。0.125インチ以下の厚さを有する薄いシートは、いくつかの態様ではフロー電池（例えば、そのような電池における双極性電極プレート）における使用に好適であり得る。他の用途、例えば例示の熱交換器プレートおよび自動車用レーダーセンサ用の筐体の場合には、さらに厚いシートが望ましいことがあり得る。

【0057】

本開示の構成要素の様々な組み合わせ、例えば、同一の独立請求項に従属する従属請求項に由来する構成要素の組み合わせが、本開示に包含される。

【0058】

本開示の態様

様々な態様において、本開示は、少なくとも以下の態様に関連し、それらを含む。

【0059】

態様1.

約35wt%〜約65wt%の少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド（PPS）ポリマーと；

黒鉛を含んでなる第1の炭素系充填剤、および炭素粉体、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含んでなる第2の炭素系充填剤を含んでなる、少なくとも二つの炭素系充填剤の組み合わせと、

を含んでなる、これらからなる、またはこれらから本質的になる熱可塑性組成物であって、

第1の炭素系充填剤が、約30wt%〜約59wt%の量で黒鉛を含んでなり、組成物が、ASTM D991によって測定される約5オーム・cm未満の体積電気抵抗率を発揮し、

全成分の合計重量パーセント値が、100wt%を超えず、全重量パーセント値が、組成物の総重量を基準とする、熱可塑性組成物。

【0060】

態様2.

第2の炭素系充填剤が、約2wt%〜約8wt%の量で炭素粉体を含んでなる、態様1に記載の熱可塑性組成物。

10

20

30

40

50

【0061】

態様3.

第2の炭素系充填剤が、約2wt%～約6wt%の量でカーボンナノチューブを含んでなる、態様1または2に記載の熱可塑性組成物。

【0062】

態様4.

組成物が、ASTM D991によって測定される1オーム・cm未満の体積電気抵抗率を発揮する、態様1～3のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

【0063】

態様5.

組成物が、ISO 22007-2に準拠して決定される少なくとも0.8W/mKの面貫通熱伝導率を有する、またはISO 22007-2に準拠して決定される少なくとも5.4W/mKの面内熱伝導率を有する、態様1～4のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

【0064】

態様6.

組成物が、少なくとも1.8W/mKのバルク熱伝導率を有する、態様1～5のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

【0065】

態様7.

組成物が、ASTM D4935に準拠して試験される、3GHz～6GHzの周波数での少なくとも80デシベル(dB)の遠方場電磁波遮蔽有効度(SE)を有する、態様1～6のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

【0066】

態様8.

組成物が、少なくとも一つのさらなる添加剤を含んでなる、態様1～7のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

【0067】

態様9.

少なくとも一つのさらなる添加剤が、酸掃去剤、滴下防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、鎖延長剤、着色剤、離型材、流動促進剤、潤滑剤、可塑剤、反応停止剤、難燃剤、UV反射添加剤、耐衝撃性改良剤、発泡剤、補強剤、またはそれらの組み合わせを含んでなる、態様8に記載の熱可塑性組成物。

【0068】

態様10.

組成物が、黒鉛、炭素粉体、およびカーボンナノチューブを含んでなる、態様1～9のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

【0069】

態様11.

態様1～10のいずれかに記載の組成物を含んでなる押出成形されたシート。

【0070】

態様12.

シートが、0.125インチ(in)以下の厚さを有する、態様11に記載の押出成形されたシート。

【0071】

態様13.

約35wt%～約65wt%の少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド(PPS)ポリマーと、少なくとも二つの炭素系充填剤の組み合わせとを含んでなる、これらからなる、またはこれらから本質的になる組成物を形成する方法であって：

少なくとも一つのPPSポリマーと少なくとも二つの炭素系充填剤を組み合わせる混合

10

20

30

40

50

物を形成することと；

混合物を押出成形して組成物を形成することと、を含み、これらからなり、またはこれらから本質的になり、

少なくとも二つの炭素系充填剤が、黒鉛を含んでなる第1の炭素系充填剤、および炭素粉体、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含んでなる第2の炭素系充填剤を含んでなり、

黒鉛が、約30wt%～約59wt%の量で存在し、

組成物が、ASTM D991によって測定される約5オーム・cm未満の体積電気抵抗率を発揮し、

全成分の合計重量パーセント値が、100wt%を超えず、全重量パーセント値が、組成物の総重量を基準とする、方法。

10

【0072】

態様14.

一つまたは複数の炭素系充填剤が、PPS系マスターバッチ組成物の形態で提供される、態様13に記載の方法。

【0073】

態様15.

物品が：フロー電池の電気伝導性電極プレート；二つの流体の間に熱を伝達するのに使用される熱交換器の熱伝導性プレート；または医療、軍事、もしくは航空宇宙エレクトロニクスにおいて使用される電子装置を電磁放射から保護する筐体もしくはパッケージを含んでなる、態様1から10のいずれかに記載の熱可塑性組成物を含んでなる物品。

20

【実施例】

【0074】

以下の実施例は、本明細書で特許請求される化合物、組成物、物品、装置、および／または方法がどのように作られ評価されるかの完全な開示および記載を当業者に提供するために提示されるものであり、純粹に例示的であることが意図され、開示を制限することは意図されないものである。数（例えば、量、温度など）に関して正確性を保証するよう努力がなされているが、幾分かの誤差および偏差を考慮に入れることが望ましい。別途指示されているのでない限り、部は重量部であり、温度は℃であるか、または周囲温度であり、圧力は大気圧であるか、または大気圧に近い。別途指示されているのでない限り、組成を指すパーセンテージはwt%の単位である。

30

【0075】

反応条件、例えば、成分濃度、所望の溶媒、溶媒混合物、温度、圧力、ならびに記載される工程から得られる製造物の純度および収率を最適化するのに使用できる他の反応範囲および条件には、多数の変形形態および組み合わせがある。そのような工程条件を最適化するには、妥当で定型的な実験しか必要でないであろう。

【0076】

開示の態様において使用されるPPS系マスターバッチを、未使用、未充填のポリフェニレンスルフィド樹脂（例えばFORTRON（登録商標）0203B6）を用いて希釈した。FORTRON（登録商標）0203B6は、コンパウンディング操作において非常に容易に流動する低粘度の、未充填グレードである。諸態様による組成物は、約45wt%～約65wt%のマスターバッチを含んでいた；未使用のPPS樹脂の量は、調べた条件の大部分について15wt%に維持した。ポリマー／マスターバッチのこれらの比によって、最終的な配合物中に約4.5重量%～約6.5重量%のカーボンナノチューブを含む材料を製造した。両PPS樹脂の結晶性の程度は、DSCによって調べ、FORTRON（登録商標）0203B6については63.8%、そしてFORTRON（登録商標）0205B4については56.6%であることを見出した。これらの値は、溶融の熱を使用して計算し、この熱は、FORTRON（登録商標）0203B6については48.83ジュール毎グラム（J/g）、そしてFORTRON（登録商標）0205B4については43.30J/gに等しく、理論的な溶融エンタルピーは文献から得られて、1

40

50

00%の結晶性を有するPPSについては76.5 J/gであった。

【0077】

本明細書に記載されたPPS系組成物のいくつかを射出成形して、2.50mmと2.00mmの厚さを有する150ミリメートル(mm)×108mmの板状体にした；板状体は、物理的特性および電気伝導率特性について試験した。組成物において使用された黒鉛は、高純度の高度に結晶性の材料であり、これは、金属酸化物、硫黄、鉄、アルミニウム、および他の多くのものなどの不純物を蒸発させて1ミクロン未満のものから数百ミクロンまでの粒子サイズで99%超の純粋な炭素人造黒鉛を与えるような極高温で、製造されるものである。組成物において使用された炭素粉体（カーボンブラック）は、主要な／基本的な粒子サイズが数10～50ナノメートル(nm)であり、強集合体が数百ナノメートルのサイズ、そして凝集体が100～200ミクロンと大きい。

【0078】

実施例1

組成物を形成し、射出成形および押出成形して板状体にし、特定の特性を表1に従って試験した。

【表1】

表1—比較組成物および実施例組成物

成分 (wt%)	C1.1	Ex1	Ex1.3	Ex1.4	Ex1.5	Ex1.6	C1.7
PPS (Fortron (登録商標) 0205B4)	67	57	47	64	54	44	34
黒鉛 (Asbury 1125)	30	40	50	30	40	50	60
カーボンブラック (CB) (ケッチェン (Ketjen) EC-300J)	3	3	3	6	6	6	6
総炭素充填剤含有量 (wt%)	33	43	53	36	46	56	66
総ポリマー含有量 (wt%)	67	57	47	64	54	44	34
成分総計 (wt%)	100	100	100	100	100	100	100
特性							
体積電気伝導率 (オーム・cm) (ASTM D991)	8.909	3.135	0.804	0.969	0.528	0.108	-
密度 (g/cm ³) (ASTM D792)	1.546	1.625	1.707	1.563	1.638	1.734	-
面貫通熱伝導率 (W/mK) (ISO 22007-2)	0.523	0.733	1.047	0.625	0.841	1.055	-
面内熱伝導率 (W/mK) (ISO 22007-2)	5.246	8.720	12.165	5.423	8.556	14.705	-
バルク熱伝導率 (W/mK) (ISO 22007-2)	1.657	2.528	3.569	1.841	2.682	3.938	-
表面電気伝導率 (オーム/sq) (ASTM D257)	-	-	3	3.3	-	0.7	-
28.5MHzでの遮蔽有効度 (dB) (修正ASTM D4935)	-	-	36	35.2	-	48.7	-

【0079】

組成物はすべて、従来の成型条件下で射出成形可能であった。比較組成物C1.7を除いて組成物はすべて、従来の押出成形温度(<摂氏350度(°C))および圧力(Ex1.6については<200重量ポンド毎平方インチ(PSI)およびEx1.2～Ex1.5については<35psi)で押出成形可能であった。組成物C1.7は、押出成形することが困難であったし、約367°Cの押出成形溶融温度および約600psiのダイ溶融圧力が必要であった。これらの必要とされる押出成形条件を考慮すると、60wt%という過剰な総炭素充填剤の量を含有する組成物C1.7は、射出成形物品には実用的でない。

【0080】

表 1 における結果から、30 wt % の黒鉛を含む 35 wt % 未満の炭素系充填剤を有する比較組成物 C 1. 1 は、ASTM D 991 に準拠して決定される 5 オーム・センチメートル（オーム・cm）より大きい高い体積電気抵抗率を有していることが観察された。組成物はまた、低い熱伝導特性、すなわち面貫通方向に 0.6 ワット毎メートルケルビン（W/mK）未満の、面内方向に 5.4 W/mK 未満の、そして 1.8 W/mK 未満のバルク熱伝導率を有していた。バルク熱伝導率は、面貫通熱伝導率と面内熱伝導率の積の平方根として計算した。対照的に、少なくとも 30 wt % の黒鉛を含む少なくとも 35 wt % の炭素系充填剤を有する Ex 1. 2 から Ex 1. 6 の実施例組成物は、比較的低い体積抵抗率（5 オーム・cm 未満）、高い面貫通熱伝導率（0.6 W/mK 超）、高い面内熱伝導率（5.4 W/mK 超）、および高いバルク伝導率（1.8 W/mK 超）有していた。これらの材料の熱伝導率は、面貫通および面内伝導率については ISO 22007-2 に従って測定した（60 mm × 60 mm × 3 mm の板状体上で測定した）。バルク熱伝導率は、面貫通熱伝導率および面内熱伝導率の値から計算した。

10

【0081】

実施例組成物のいくつかは、ASTM D 257 に準拠して決定される 4 オーム/sq 未満の表面電気抵抗率、およびいわゆる Faradex（商標）測定器に基づく SABC の修正 ASTM D 4935 試験法に準拠して決定される少なくとも 35 dB の全遮蔽有効度を発揮した。修正された ASTM D 4935 法は、導電性材料を貫くパルス化された磁場を使用して、材料の電気伝導率を測定する。この伝導率測定システムは、シート抵抗値と遠方場遮蔽の両方を報告する。dB 単位での遠方場の電磁気遮蔽は、オーム単位で測定されるシート抵抗から計算される。試験には、3 インチ × 5 インチの寸法の少なくとも 5 枚の板状体の評価が必要である。炭素系材料については Faradex（商標）測定器は、標準的な方法より信頼性が低く、これは、SE を計算する修正された方法が、放射の反射（そして吸収ではない）部分しか考慮していないからであるということが観察された。

20

【0082】

実施例 2

組成物を形成し、射出成形および押出成形して板状体にし、特定の特性を表 2 に従って試験した。

30

40

50

【表 2】

表 2 一実施例組成物

成分 (wt%)	Ex2.1	Ex2.2	Ex2.3
PPS (Fortron (登録商標) 0205B4)	44		
PPS (Fortron (登録商標) 0203B6)		44	44
黒鉛 (Asbury 1125)	50	50	
黒鉛 (Timrex® KS-44)			50
カーボンブラック (CB) (ケッチェン (Ketjen) EC-300J)	6	6	6
総炭素充填剤含有量 (wt%)	56	56	56
総ポリマー含有量 (wt%)	44	44	44
成分総計 (wt%)	100	100	100
特性			
体積電気伝導率 (オーム・cm) (ASTM D991)	0.180	0.202	0.089
弾性率 (ASTM D638)	18140	18980	14680
曲げ弾性率 (MPa) (ASTM D790)	19600	19400	17900
アイゾット衝撃強度, ノッチあり RT (J/m) (ASTM D256)	16.6	16.6	16.3
アイゾット衝撃強度, ノッチなし RT (J/m) (ASTM D256)	59.4	52.7	46.4
荷重たわみ温度, 1.82MPa, 3.2mm (°C) (ASTM D648)	251	252	252
MFR, 330°C, 21.6Kg (gr/10分) (ASTM D1238)	88.1	84.2	8.6
密度 (gr/cm ³) (ASTM D792)	1.728	1.728	1.724
面貫通熱伝導率 (W/mK) (ISO 22007-2)	1.087	1.322	1.420
面内熱伝導率 (W/mK) (ISO 22007-2)	16.901	15.556	11.118
バルク熱伝導率 (W/mK) (ISO 22007-2)	4.286	4.536	3.973

10

20

【0083】

組成物はすべて、従来の成型条件を使用して射出成形可能であった。表 2 における結果から、実施例組成物 Ex 2. 1 ~ Ex 2. 3 が、ASTM D 9 9 1 に準拠して決定される 0. 3 オーム・cm 未満の体積電気抵抗率（それぞれ、0. 1 8 0 オーム・cm、0. 2 0 2 オーム・cm、および 0. 0 8 9 オーム・cm）を有することが観察された。また、面貫通熱伝導率 (W / m K) は、1. 0 9 と 1. 4 2 の間で、面内熱伝導率 (W / m K) は、1 1. 1 2 と 1 6. 9 0 の間で、そしてバルク熱伝導率 (W / m K) は、3. 9 7 と 4. 5 4 の間で変動した。

30

【0084】

遮蔽有効度特性もまた、図 1 の試験装置を使用し、ASTM D 4 9 3 5 に準拠して、組成物 Ex 2. 1 および Ex 2. 2 について決定した。具体的には、遠方場電磁波遮蔽有効度 (SE) を、約 3 0 メガヘルツ (MHz) から約 6 ギガヘルツ (GHz) までの周波数範囲について評価した。SE の結果を図 2 に示す。結果は、組成物 Ex 2. 1 および Ex 2. 2 が同様な遮蔽有効度を有することを示している。詳細には、両試料が、3 GHz 以上の周波数で少なくとも 9 0 dB の SE を有することが観察された。

40

【0085】

実施例 3

組成物を形成し、射出成形および押出成形して板状体にし、特定の特性を表 3 に従って試験した：

50

【表 3】

表 3 ー比較組成物および実施例組成物

成分	C3.1	Ex3.2	Ex3.3
PPS/CNT (PlasticylのマスターバッチPPSおよびNC7000の10wt% CNT)	65	45	45
PPS (Fortron (登録商標) 0203 B6)		15	15
黒鉛 (Timrex® KS-44)	25	35	33
カーボンブラック (CB) (ケッチェン (Ketjen) EC-300J)	10	5	7
総CNT含有量 (wt%)	6.5	4.5	4.5
総炭素充填剤含有量 (wt%)	41.5	44.5	44.5
総ポリマー含有量 (wt%)	58.5	55.5	55.5
総計 (wt%)	100	100	100
特性			
弾性率 (ASTM D638)	-	15380	15240
曲げ弾性率 (MPa) (ASTM D790)	-	12900	12900
アイゾット衝撃強度、ノッチあり RT (J/m) (ASTM D256)	-	19.2	20.3
アイゾット衝撃強度、ノッチなし RT (J/m) (ASTM D256)	-	134	109
荷重たわみ温度、1.82 MPa, 3.2mm (°C) (ASTM D648)	-	171	167
比重 (ASTM D792)	-	1.618	1.612
体積電気伝導率 (オーム・cm) (ASTM D991)	-	0.236	0.147

10

20

30

40

50

【0086】

比較組成物 C 3 . 1 は押出成形可能ではなかった；この組成物は、粘性が高すぎて、短時間で押出機のダイヘッドを閉塞した。実施例組成物 E x 3 . 2 および E x 3 . 3 は、従来の押出成形温度と圧力で押出成形可能であった。

【0087】

組成物 E x 3 . 2 および E x 3 . 3 の体積電気抵抗率を、A S T M D 9 9 1 に従って測定し、結果を表 3 に示す；これらの組成物は、それぞれ 0 . 2 4 オーム・cm および 0 . 1 5 オーム・cm の体積電気抵抗率を有していた。

【0088】

E x 3 . 2 および E x 3 . 3 のメルトフローレート (M F R) は、試験機から外に溶融物を流動させるようとする場合に試験機のダイが完全に閉塞することに起因して測定できなかった。ポリマーが T g よりも高温で急速に結晶化するので、ダイの外に出られる前に固化し、よって M F R 試験機のオリフィスを閉塞させると推測される。この状況は悪化し得るものであり、それは、これらの材料中に高投入量の炭素充填剤が存在することで、結晶化スピードがさらに高くなり得ることによって、ポリマーが冷却時にさらに高速に固化するのを助長するという事実による。

【0089】

上記は例示を意図したものであり、制限するものではない。例えば、上記の実施例（またはその一つもしくは複数の態様）は、互いに組み合わせて使用してもよい。他の態様は、例えば当業者が、上記を検討すればすぐに使用することができる。要約書は、読者が技術的開示の性質を速やかに把握できるようにするために、米国特許法第 1 . 7 2 条 (b) に従って提供されるものである。それは、特許請求の範囲または意味を解釈または制限するためには使用されないと理解された上で提出される。また、上記の、発明を実施するための形態において、様々な特徴が、開示を能率的にするためにグループ化され得る。そうであっても、特許請求されていない開示される特徴がいずれの請求項にとっても本質的であるということ在意図するわけではないと解釈されるのが望ましい。むしろ、本発明の主題が、特定の開示される態様の全特徴よりも少ない特徴の中にあり得る。よって、添付の

特許請求の範囲は、実施例または態様として、発明を実施するための形態に組み込まれ、各請求項は別個の態様としてそれ自体独立しており、そのような態様は、様々な組み合わせまたは並び替えて互いに組み合わせることができることが企図される。開示の範囲は、そのような特許請求の範囲が権利を有する均等物の最大限の範囲と共に添付の特許請求の範囲を参照しつつ定められるのが望ましい。

【図面】

【図 1】

遠方場（電磁波）遮蔽試験装置（30MHz から約 6GHz、ASTM D4935）
(30 MHz to ~ 6 GHz, ASTM D4935)

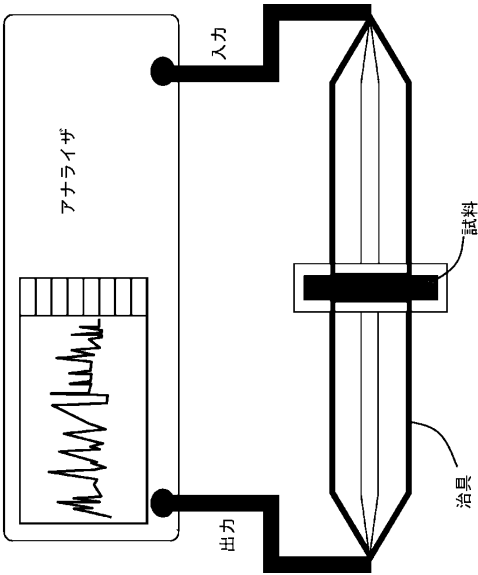


図 1
遠方場（電磁波）遮蔽

【図 2】

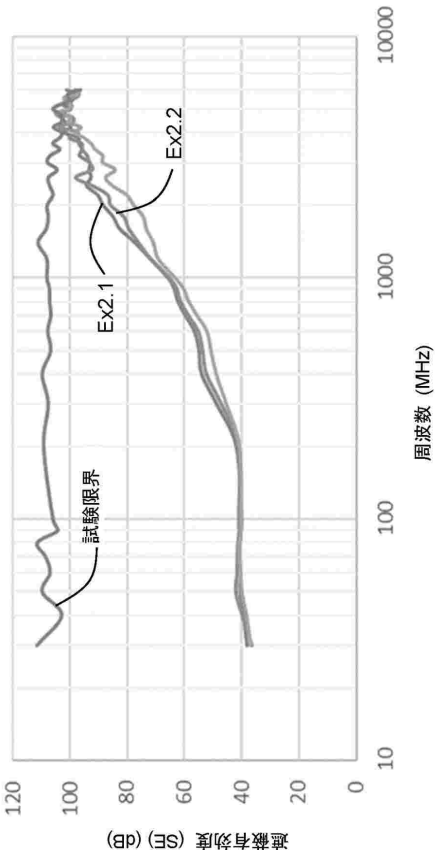


図 2

10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和6年10月24日(2024.10.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性組成物であって、

35wt%～65wt%の少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド（PPS）ポリマーと；

10

黒鉛を含んでなる第1の炭素系充填剤、および炭素粉体、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含んでなる第2の炭素系充填剤を含んでなる、少なくとも二つの炭素系充填剤の組み合わせと、を含み、

前記第1の炭素系充填剤が、30wt%～59wt%の量で黒鉛を含んでなり、

前記組成物が、ASTM D991によって測定される5オーム・cm未満の体積電気抵抗率を発揮し、

全成分の合計重量パーセント値が、100wt%を超えず、全重量パーセント値が、前記組成物の総重量を基準とする、熱可塑性組成物。

20

【請求項2】

前記第2の炭素系充填剤が、2wt%～8wt%の量で炭素粉体を含んでなる、請求項1に記載の熱可塑性組成物。

【請求項3】

前記第2の炭素系充填剤が、2wt%～6wt%の量でカーボンナノチューブを含んでなる、請求項1または2に記載の熱可塑性組成物。

【請求項4】

前記組成物が、ASTM D991によって測定される1オーム・cm未満の体積電気抵抗率を発揮する、請求項1～3のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項5】

30

前記組成物が、ISO 22007-2に準拠して決定される少なくとも0.6W/mKの面貫通熱伝導率を有する、または前記組成物が、ISO 22007-2に準拠して決定される少なくとも5.4W/mKの面内熱伝導率を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項6】

前記組成物が、少なくとも1.8W/mKのバルク熱伝導率を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項7】

前記組成物が、ASTM D4935に準拠して試験される、3GHz～6GHzの周波数での少なくとも80デシベル（dB）の遠方場電磁波遮蔽有効度（SE）を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

40

【請求項8】

前記組成物が、少なくとも一つのさらなる添加剤を含んでなる、請求項1～7のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項9】

前記少なくとも一つのさらなる添加剤が、酸掃去剤、滴下防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、鎖延長剤、着色剤、離型材、流動促進剤、潤滑剤、可塑剤、反応停止剤、難燃剤、UV反射添加剤、耐衝撃性改良剤、発泡剤、補強剤、またはそれらの組み合わせを含んでなる、請求項8に記載の熱可塑性組成物。

【請求項10】

50

前記組成物が、黒鉛、炭素粉体、およびカーボンナノチューブを含んでなる、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる押出成形されたシート。

【請求項 12】

前記シートが、0.125 インチ (in) 以下の厚さを有する、請求項 11 に記載の押出成形されたシート。

【請求項 13】

35 wt %～65 wt %の少なくとも一つのポリフェニレンスルフィド (PPS) ポリマーと、少なくとも二つの炭素系充填剤の組み合わせとを含んでなる組成物を形成する方法であって：

10

前記少なくとも一つの PPS ポリマーと前記少なくとも二つの炭素系充填剤を組み合わせる混合物を形成することと；

前記混合物を押出成形して前記組成物を形成することと、を含み、

前記少なくとも二つの炭素系充填剤が、黒鉛を含んでなる第 1 の炭素系充填剤、および炭素粉体、カーボンナノチューブ、またはそれらの組み合わせを含んでなる第 2 の炭素系充填剤を含んでなり、

前記黒鉛が、30 wt %～59 wt %の量で存在し、

前記組成物が、ASTM D991 によって測定される 5 オーム・cm 未満の体積電気抵抗率を発揮し、

20

全成分の合計重量パーセント値が、100 wt %を超えず、全重量パーセント値が、前記組成物の総重量を基準とする、方法。

【請求項 14】

一つまたは複数の前記炭素系充填剤が、PPS 系マスターバッチ組成物の形態で提供される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1～10 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物を含んでなる物品であって、前記物品が：フロー電池の電気伝導性電極プレート；二つの流体の間に熱を伝達するのに使用される熱交換器の熱伝導性プレート；または医療、軍事、もしくは航空宇宙エレクトロニクスにおいて使用される電子装置を電磁放射から保護する筐体もしくはパッケージを含んでなる、物品。

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2023/054050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K3/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 2017 0100469 A (SAMYANG CORP [KR]) 4 September 2017 (2017-09-04) paragraph [0045]; claims 1, 8, 9; examples 1, 2, 4, 5; tables 1, 2 -----	1-15
X	NAM HOON KIM ET AL: "Material selection windows for hybrid carbons/poly(phenylene sulfide) composite for bipolar plates of fuel cell", POLYMER TESTING, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 31, no. 4, 9 February 2012 (2012-02-09), pages 537-545, XP028410062, ISSN: 0142-9418, DOI: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2012.02.006 [retrieved on 2012-02-15] bullet points 2.2 and 3; figures 3a, 6a ----- -/-	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 July 2023

Date of mailing of the international search report

04/08/2023

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neumeier, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2023/054050

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FREJ MIGHRI ET AL: "Electrically conductive thermoplastic blends for injection and compression molding of bipolar plates in the fuel cell application", POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, vol. 44, no. 9, 28 September 2004 (2004-09-28), pages 1755-1765, XP055592418, US ISSN: 0032-3888, DOI: 10.1002/pen.20177 Blenc Code B-4; table 3 -----	1-15
A	EP 1 394 878 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD [JP]) 3 March 2004 (2004-03-03) paragraph [0040]; claims 1, 12, 14; example 5 -----	1-15

1

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No	
Information on patent family members				PCT/IB2023/054050	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
KR 20170100469	A	04-09-2017	NONE		

EP 1394878	A1	03-03-2004	AT	458281 T	15-03-2010
			CN	1509502 A	30-06-2004
			EP	1394878 A1	03-03-2004
			JP	4388278 B2	24-12-2009
			JP	WO2002093670 A1	03-03-2005
			US	2004146768 A1	29-07-2004
			WO	02093670 A1	21-11-2002

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,
ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C
O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I
R,IS,IT, JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW
,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL
,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

1 0 1 7

F ターム (参考) 4J002 CN011 DA017 DA026 DA038 FD016 FD017 FD018 GQ00