202317287

(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 202317287 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：111138773 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl.： *B22F3/11 (2006.01)* *B22F7/00 (2006.01)*
C25B1/04 (2021.01) *C25B9/23 (2021.01)*
C25B9/65 (2021.01)

(30)優先權：2021/10/15 歐洲專利局 21203001.9

(71)申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)
德國

(72)發明人：馬克爾 謝里夫 阿里 哈桑 阿里 MADKOUR, SHERIF ALY HASSAN ALY (EG)；邁爾可 丹尼爾 MALKO, DANIEL (DE)；施密特 漢斯伯格 班傑明 SCHMIDT-HANSBERG, BENJAMIN (DE)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：2 共 47 頁

(54)名稱

製造多孔傳輸層的方法

(57)摘要

本發明關於一種用於製造多層多孔傳輸層之方法，該方法包含

(a) 提供包含第一金屬粒子及第一聚合物黏合劑之第一原料；及提供包含第二金屬粒子及第二聚合物黏合劑之第二原料；

該第一原料及該第二原料具有 40 體積%至 70 體積%之金屬粉末含量；且

相較於該第二原料，該第一原料具有

(i) 具有較小平均粒度之金屬粒子，

(ii) 較高金屬粉末含量，或

(iii) 具有較小平均粒度之金屬粒子及較高金屬粉末含量兩者；

(b) 共擠出該第一原料及該第二原料以形成包含第一層及第二層之膜狀生坯，該第二層在高於該第一聚合物黏合劑及該第二聚合物黏合劑之熔融溫度及/或玻璃轉移溫度的溫度下實質上連接至該第一層；

(c) 視情況藉由輥壓或壓延使該膜狀生坯平滑；

(d) 將該膜狀生坯去黏以形成半生坯（brown body）；

(e) 在非氧化氛圍或真空及 700℃至 1300℃之溫度下燒結該半生坯以形成該多孔傳輸層；

其中該第一原料及該第二原料不含任何溶劑。

The invention relates to a process for manufacturing a multilayered porous transport layer, the process comprising

(a) providing a first feedstock comprising first metal particles and a first polymer binder; and providing a second feedstock comprising second metal particles and a second polymer binder;

the first and the second feedstock having a metal powder content of 40 to 70 % by volume; and

the first feedstock having

(i) metal particles with a smaller average particles size,
(ii) a higher metal powder content, or
(iii) both, metal particles with a smaller average particles size and a higher metal powder content compared to the second feedstock;
(b) coextruding the first and the second feedstock to form a film-shaped green body comprising a first layer and a second layer, the second layer being materially connected to the first layer above the melting temperature and or glass transition temperature of the first polymer binder and the second polymer binder;
(c) optionally smoothening the film-shaped green body by rolling or calendering;
(d) debinding the film-shaped green body to form a brown body;
(e) sintering the brown body under a non-oxidative atmosphere or vacuum and a temperature of from 700 to 1300 ℃ to form the porous transport layer;
wherein the first feedstock and the second feedstock are free of any solvents.

指定代表圖：

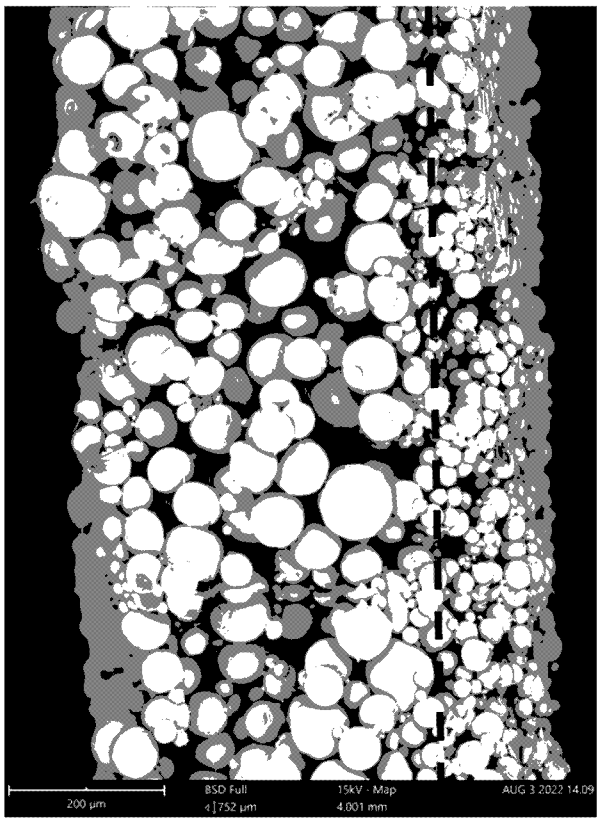


圖1

【發明摘要】

【中文發明名稱】 製造多孔傳輸層的方法

【英文發明名稱】 PROCESS FOR MANUFACTURING A POROUS TRANSPORT LAYER

【中文】

本發明關於一種用於製造多層多孔傳輸層之方法，該方法包含

（a） 提供包含第一金屬粒子及第一聚合物黏合劑之第一原料；及提供包含第二金屬粒子及第二聚合物黏合劑之第二原料；

該第一原料及該第二原料具有40體積%至70體積%之金屬粉末含量；且

相較於該第二原料，該第一原料具有

（i） 具有較小平均粒度之金屬粒子，

（ii） 較高金屬粉末含量，或

（iii） 具有較小平均粒度之金屬粒子及較高金屬粉末含量兩者；

（b） 共擠出該第一原料及該第二原料以形成包含第一層及第二層之膜狀生坯，該第二層在高於該第一聚合物黏合劑及該第二聚合物黏合劑之熔融溫度及/或玻璃轉移溫度的溫度下實質上連接至該第一層；

（c） 視情況藉由輥壓或壓延使該膜狀生坯平滑；

（d） 將該膜狀生坯去黏以形成半生坯（brown body）；

（e） 在非氧化氛圍或真空及700℃至1300℃之溫度下燒結該半生坯以形成該多孔傳輸層；

其中該第一原料及該第二原料不含任何溶劑。

【英文】

The invention relates to a process for manufacturing a multilayered porous transport layer, the process comprising

(a) providing a first feedstock comprising first metal particles and a first polymer binder; and providing a second feedstock comprising second metal particles and a second polymer binder;

the first and the second feedstock having a metal powder content of 40 to 70 % by volume; and

the first feedstock having

(i) metal particles with a smaller average particles size,

(ii) a higher metal powder content, or

(iii) both, metal particles with a smaller average particles size and a higher metal powder content

compared to the second feedstock;

(b) coextruding the first and the second feedstock to form a film-shaped green body comprising a first layer and a second layer, the second layer being materially connected to the first layer above the melting temperature and or glass transition temperature of the first polymer binder and the second polymer binder;

(c) optionally smoothening the film-shaped green body by rolling or calendering;

(d) debinding the film-shaped green body to form a brown body;

(e) sintering the brown body under a non-oxidative atmosphere or vacuum and a temperature of from 700 to 1300 °C to form the porous transport layer;

wherein the first feedstock and the second feedstock are free of any solvents.

【指定代表圖】　　圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　製造多孔傳輸層的方法

【英文發明名稱】　PROCESS FOR MANUFACTURING A POROUS TRANSPORT LAYER

【技術領域】

【0001】　本發明關於一種用於製造用於電化學電池，特別用於PEM構築類型之電解器，且具體地特別用於將水電解分解成氧氣及氫氣之多孔傳輸層的方法。

【先前技術】

【0002】　基於質子交換膜（Proton exchange membrane；PEM）之電解需要電化學穩定、電子傳導及透氣傳輸層。在最基本意義上，多孔傳輸層（「porous transport layer；PTL」）（在電解器之陽極側上）功能為將水反應物均勻地分佈至催化劑層，且有效地將在催化劑/PTL界面處產生之釋放氧氣自PTL移出且向雙極板之方向擴散。電解器之陽極側上之PTL需要電極之催化劑層的大接觸面積，以改良催化劑利用率且因此改良較佳電解效能。同時，PTL需要具有低壓降以便於陽極側上之氣體及水傳輸。大接觸面積及低壓降之兩個參數為矛盾的，此為達成最佳總體效能之複雜最佳化話題。提議各種處理來克服此挑戰。

【0003】　JP 2001-279481 A揭示一種藉由形成複數個具有鈦粉末之不同粒徑及鈦粉末與黏合劑之混合比率的類薄片物件，以層壓狀態燒結複數個類薄片物件來製造燒結體的方法。根據此方法，有可能製造其中層壓具有不同孔隙率之粉末燒結部分的粉末燒結體。

【0004】　US 2006/0201800 A揭示一種產生用於包含電化學反應膜之電化

學反應膜設備之多孔電導體的方法，其包含以下步驟：提供具有板狀之金屬粉末之燒結體；藉由研磨製程在組裝電解設備時面向電化學反應膜之金屬粉末的該燒結體之一側上形成磨光面（ground surface）；及藉由研磨製程之後的蝕刻製程移除在研磨製程期間形成之該磨光面上之變形部分，以增加該多孔電導體在面向電化學反應膜之該側上之孔隙率。

【0005】 JP 2011-099146 A揭示一種由藉由燒結金屬粉末製備之金屬燒結緊湊件製成且具有以10 vol%至50 vol%之孔隙比分散於其中之複數個孔隙的經燒結金屬薄片材料。孔隙之平均孔徑為1至30 μm，且複數個孔隙中之一些在經燒結金屬薄片材料之表面處具有其開口。

【0006】 Adv. Eng. Mater. 2019, 21, 1801201揭示藉由薄帶成型（tape casting）製造用於聚合物電解膜電解之基於大規模鈦之PTL。

【0007】 WO 2020/20467 A1揭示一種用於製造多孔傳輸層之方法，該方法由將金屬粉末與黏合劑混合且隨後將其形成至箔中組成。將箔置於多孔金屬層上，接著移除黏合劑，且將剩餘棕色子層燒結至多孔金屬層，從而產生具有多孔金屬層之PTL，該多孔金屬層具有塗覆於其上之微孔金屬層。

【0008】 US 2010/038809 A1揭示一種用於製造多層多孔管狀及/或薄片過濾膜之方法。該方法包含藉助於共擠出不同原料產生各長度之多層不對稱膜的設備及方法，其中各料斗經由具有複數個出口埠之模頭含有不同混合物。所使用之混合物係基於溶解於溶劑中且隨後與粉末混合之黏合劑。混合物具有不同粉末/黏合劑比率及/或不同金屬粉末晶粒尺寸，其中不同混合物含有具有不同熔點之金屬粉末。在擠出之後，擠出物在其自模頭離開之後浸沒於液體中，且進一步處理包括在鍋爐中燒結多層擠出物。

【0009】 目前先進技術論述2分層PTL製造方法，其涉及經由擠出、按壓或任何類別之成形將生坯部件（green part）塑形為兩個各別層，且接著將其置放

於已經完成之金屬多孔層或另一生坯部件上。兩個層在彼此頂部上之置放及對準不僅為無足輕重的且添加額外處理步驟，而且可在兩個結合在一起之層之間的界面處誘發內應力，此可導致最終燒結PTL中之不良機械屬性及缺陷，例如表面之內部裂痕、凸塊或翹曲。在MIM工業中，例如自Hwang, K. S. Common defects in metal injection molding (MIM), the handbook of metal injection molding, Woodhead, 2012, 235-250熟知此類缺陷。此外，自iScience 23, 101783, December 18, 2020已知兩個層在彼此頂部上之堆疊在PTL之中間產生高度多孔條帶，其允許氧氣合併且形成週期性波形，此將不利地影響PTL之水傳輸特性，尤其在高電流密度下。

【0010】 根據International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 89 (2020) 105214，來自相鄰技術領域之其他處理方法，例如利用黏合劑/金屬粉末混合物之膜過濾器處理方法依賴於適合於黏合劑系統之溶劑及/熱去黏的特定黏合劑系統。此等不僅需要高能量消耗及較長去黏時間，且亦不支援用於在電化學電池應用中具有大尺寸之多孔傳輸層的良好表面平坦度。表面平坦度為改良與催化劑層之接觸且保證電化學電池堆疊中之適當壓力分佈的關鍵。此外，由於鈦較佳用於此類應用，因此需要注意鈦燒結對於如碳之間隙元素、微量水合氧化物、氯雜質以及氣體（諸如水蒸氣、一氧化碳、二氧化碳、氧氣或氧-氯複合物）極其敏感，此對最終部件之機械特性變得有害。

【0011】 因此，消除此等缺點對於PTL之效能及品質將為有益的。

【0012】 本發明之潛在目標為提供展示最終燒結PTL中較佳之水及氧氣傳輸特性、機械特性及較少缺陷的多孔傳輸層，特別是減少表面之內部裂痕、凸塊或翹曲。本發明之另一目標為提供製造在整個PTL中具有不同孔隙率之PTL的較便宜方式。本發明之一目標亦為提供一種具有至少兩個層之PTL，該等層在兩個層之間的過渡階段中不展示任何不連續性，如高度多孔條帶。

【發明內容】

【0013】 本發明之第一態樣為一種用於製造多層多孔傳輸層之方法，該方法包含

（a） 提供包含第一金屬粒子及第一聚合物黏合劑之第一原料；及提供包含第二金屬粒子及第二聚合物黏合劑之第二原料；

該第一原料及該第二原料具有40體積%至70體積%之金屬粉末含量；且

相較於該第二原料，該第一原料具有

（i） 具有較小平均粒度之金屬粒子，

（ii） 較高金屬粉末含量，或

（iii） 具有較小平均粒度之金屬粒子及較高金屬粉末含量兩者；

（b） 共擠出該第一原料及該第二原料以形成包含第一層及第二層之膜狀生坯，該第二層在高於該第一聚合物黏合劑及該第二聚合物黏合劑之熔融溫度及/或玻璃轉移溫度的溫度下實質上連接至該第一層；

（c） 視情況藉由輥壓或壓延使該膜狀生坯平滑；

（d） 將該膜狀生坯以催化方式去黏以形成半生坯（brown body）；

（f） 在10^{-4}毫巴之非氧化氛圍或真空或低於及介於700°C至1100°C之溫度下燒結該半生坯以形成該多孔傳輸層；

其中該第一原料及該第二原料不含任何溶劑。

【0014】 藉由使用根據本發明之方法製造的PTL展示最終燒結PTL中較佳之水及氧氣傳輸特性、機械特性及較少缺陷。特定言之，其減少PTL之表面之內部裂痕、凸塊及翹曲。此外，該方法提供製造具有不同孔隙率之兩個或更多個層之PTL的較便宜方式。更具體而言，本發明提供一種PTL，其包含具有不同孔隙率而無任何不連續性，特別是在PTL之兩個層之間的過渡階段中不具有任何高度

多孔條帶的至少兩個層。

【0015】 根據本發明之方法可用於製造用於電化學電池，例如用於電池、用於燃料電池或用於電解器之多孔傳輸層。

【0016】 本發明之另一具體實例為第一原料及第二原料之組合，

（a）該第一原料包含第一金屬粒子及第一聚合物黏合劑；

（b）該第二原料包含第二金屬粒子及第二聚合物黏合劑；

相較於該第二原料，該第一原料具有

（i） 具有較小平均粒度之金屬粒子，

（ii） 較高金屬粉末含量，或

（iii） 具有較小平均粒度之金屬粒子及較高金屬粉末含量兩者；

且

其中根據ISO 1133-1使用190°C及2.16 kg，該第一聚合物黏合劑及該第二聚合物黏合劑之熔體流動速率MFR為1至5 g/10 min。

【0017】 本發明之另一具體實例為一種可藉由進行根據本發明之方法之步驟（a）至（d）獲得的膜狀生坯。

【0018】 本發明之另一具體實例為一種可藉由根據本發明之方法獲得的多孔傳輸層。

【圖式簡單說明】

【0019】

[圖1] 展示實施例2之經燒結雙層PTL的橫截面SEM圖像，其展示兩個層之間的平滑界面；

[圖2] 展示實施例2之最終燒結雙層PTL；

【實施方式】

【0020】 根據本發明之方法旨在製造多層多孔傳輸層，在本文中亦稱為「PTL」。PTL能夠將反應物（例如水）傳輸且均勻地分佈至催化劑層，且有效地移除在催化劑/PTL界面處產生之氧氣而不破壞反應物流動到達催化劑層。

【0021】 原料、金屬粉末及形成原料之黏合劑以及PTL形成更詳細地描述於下文而不將本發明限制於此。

擠出原料

【0022】 在根據本發明之方法的第一步驟中，提供包含第一金屬粒子及第一聚合物黏合劑之第一原料，包含第二金屬粒子及第二聚合物黏合劑之第二原料。第一原料具有平均粒度較小之金屬粒子、較高金屬粉末含量，或具有較小平均粒度之金屬粒子及較高金屬粉末含量兩者，其均與第二原料相比較。

第一原料及第二原料（亦一起稱為「擠出原料」或「原料」）包含或由以下組成：如下文更詳細描述之兩種組分，金屬粉末及黏合劑。如本文中所使用，原料係指呈顆粒、丸粒或粉末形式之固體原料。最佳為顆粒。

【0023】 按混合物之總體積計，原料包含40體積%至70體積%的如本文所描述之金屬粉末及30體積%至60體積%之黏合劑。

【0024】 較佳地，原料包含或基本上由以下組成：按原料之總體積計45體積%至65體積%之金屬粉末及35體積%至55體積%之黏合劑。

【0025】 特別較佳地，按原料之總體積計，原料包含48體積%至64體積%之金屬粉末及36體積%至52體積%之黏合劑。

【0026】 較佳地，原料基本上由以下組成：如下文更詳細描述的一或多種金屬粉末、一或多種黏合劑及視情況選用之一或多種添加劑，其中金屬粉末、黏合劑及添加劑之體積%總計為100%。

【0027】 在一較佳具體實例中，根據ISO 1133使用190°C及21.6 kg，第一

原料及第二原料具有50至700 g/10 min之間的MFR。最佳地，第一原料及第二原料具有相同或至少類似的MFR。類似在此處意謂第一原料與第二原料之間的MFR差異為100或更低，較佳為50或更低，最佳為10或更低。

【0028】 較佳地，第一原料及第二原料不含任何溶劑。如本文中所使用，「溶劑」意謂在室溫下為液體的化合物或化合物之混合物，諸如（但不限於）丙酮、n-甲基吡咯啶酮、水或甲醯胺。

金屬粉末

【0029】 一般而言，金屬粉末可由可用作PTL之任何金屬製成。

【0030】 較佳地，金屬粉末由包含鈦或基本上由其組成之粉狀金屬材料組成。

【0031】 如本文中所使用，「基本上」意謂可存在少量其他組分，特別是不可避免的雜質，該等雜質不會顯著地影響合金之化學、機械或催化特性。

【0032】 特定言之，根據本發明之方法提供由鈦或鈦合金形成之多孔傳輸層，然而應理解其他材料或金屬合金之多孔傳輸層可藉由根據本發明之方法形成。

【0033】 一般而言，第一原料及第二原料可包含40體積%至70體積%之金屬粉末。

【0034】 有益地用於共擠出的係藉由雷射繞射量測之平均粒度為0.1至120 μm，較佳為1至100 μm，尤其較佳為1至63 μm，最佳為15至63 μm之球形粉末。粉末之平均粒度（粒徑）較佳小於100 μm，更佳小於50 μm，最佳小於35 μm。粉末可在霧化之後經篩分或分級以達到所需粒度分佈。粉末之電漿處理亦可用於改良粉末球形度及移除污染物。

【0035】 存在用於在最終PTL之第一層及第二層中接納不同孔徑及孔隙率的兩種方法。

【0036】 在第一方法中，不同平均粒度可用於第一原料及第二原料。原料中之平均粒度愈高，最終PTL中之孔徑及孔隙率愈高。因此，在本發明之第一具體實例中，第一原料具有與第二原料相比更小的平均粒度之金屬粒子。較佳地，第一原料之平均金屬粉末粒度為10至45 μm，更佳為15至30 μm，其小於第二原料中之平均粒度。

【0037】 較佳地，第一平均粒度可為10至45 μm，更佳為15至35 μm，最佳為15至30 μm。

【0038】 較佳地，第二平均粒度可為20至106 μm，更佳為20至63 μm，最佳為20至45 μm。

【0039】 在第二方法中，第一原料及第二原料中使用不同量之金屬粉末。在此情況下，在第一及第二原料中粒度可相同或不同，較佳相同。原料中之金屬粒子含量愈高，最終PTL中之孔徑及孔隙率愈低。

【0040】 較佳地，在最終PTL中形成第一層之第一原料可包含54體積%至65體積%之金屬粉末，更佳56體積%至65體積%之金屬粉末。

【0041】 較佳地，在最終PTL中形成第二層之第二原料可包含48體積%至56體積%之金屬粉末，更佳48體積%至54體積%之金屬粉末。

【0042】 除市售純的粉狀鈦金屬粉末以外，如鈦合金、不鏽鋼（stainless steel；SS）金屬粉末之其他粉狀金屬粉末亦可用以在電解中製造PTL（陽極或陰極側）。舉例而言，具有高耐腐蝕性、高電導率之SS級（例如17至4 PH、316L、超雙螺旋）為用於PEM電解中之陰極PTL的良好候選者。

【0043】 較佳地，金屬粉末基本上由粉狀鈦或不鏽鋼組成。

【0044】 為了製備金屬粉末，必須粉碎無機材料。為了粉碎無機材料，可使用所屬技術領域中具有通常知識者已知之任何方法。舉例而言，可研磨無機材料。研磨例如可在分級碾磨機中、在錘式碾磨機中或在球磨機中進行。

【0045】 用於共擠出製程之金屬粉末亦可使用氣體、電漿或水霧化或氫化來霧化。製造三角形鈦粉末之特定方法稱為如Powder Metall. 2016, 59, 249中所描述之加氫脫氫（hydrogentation dehydrogenation；HDH）。

【0046】 在一特定具體實例中，第一金屬粒子具有之粒度。

黏合劑

根據本發明，原料包含30體積%至60體積%之黏合劑。在一較佳具體實例中，按原料之總體積計，混合物包含35體積%至55體積%之黏合劑且尤其較佳36體積%至50體積%之黏合劑。

【0047】 較佳地，黏合劑包含或基本上由以下組成：（b1）40重量%至97.5重量%之至少一種聚甲醛（POM）、（b2）2重量%至35重量%之至少一種聚烯烴（PO）、（b3）無其他聚合物（further polymer；FP）或0.5重量%至20重量%之至少一種其他聚合物（FP），及（b4）無分散劑或0重量%至5重量%之至少一種分散劑，其各自按黏合劑之總重量計，其中（b1）、（b2）、（b3）及（b4）之重量%總計為100%。

【0048】 在一較佳具體實例中，黏合劑包含或基本上由以下組成：（b1）62重量%至94.95重量%之至少一種聚甲醛（POM）、（b2）3重量%至20重量%之至少一種聚烯烴（PO）、（b3）無其他聚合物（FP）或2重量%至15重量%之至少一種其他聚合物（FP），及（b4）0.05重量%至3重量%之至少一種分散劑，其各自按黏合劑之總重量計，其中組分（b1）、（b2）、（b3）及（b4）之重量%通常總計為100%。

【0049】 特別較佳地，黏合劑包含或基本上由以下組成：（b1）83重量%至92.9重量%之至少一種聚甲醛（POM）、（b2）4重量%至15重量%之至少一種聚烯烴（PO），及（b3）3重量%至10重量%之至少一種其他聚合物（FP），以及（b4）0.1重量%至2重量%之至少一種分散劑，其各自按黏合劑（B）之總重量計，其中

組分（b1）、（b2）、（b3）及（b4）之重量%總計為100%。

【0050】 根據本發明，POM不同於PO，PO不同於FP，FP不同於分散劑，且分散劑不同於POM。然而，POM、PO、FP及分散劑可包含相同建構單元，且例如不同之處在於另一建構單元及/或不同之處在於分子量。

【0051】 下文更詳細地描述黏合劑之組分（b1）POM、（b2）PE、（b3）FP及（b4）分散劑。

聚甲醛

【0052】 根據本發明，黏合劑包含40重量%至97.5重量%之聚甲醛（在本文中亦稱為「POM」）。在一較佳具體實例中，按黏合劑之總量計，黏合劑包含62重量%至94.95重量%之POM且尤其較佳83重量%至92.9重量%之POM。

【0053】 至少一種POM可用於黏合劑中。「至少一種POM」在本發明內意謂精確地一種POM以及兩種或更多種POM之混合物。

【0054】 出於本發明之目的，術語「聚甲醛」或「POM」涵蓋POM自身，亦即聚甲醛均聚物，以及聚甲醛共聚物及聚甲醛三元共聚物兩者。

【0055】 POM均聚物通常藉由使選自甲醛來源之單體聚合來製備。

【0056】 術語「甲醛來源」關於在製備POM之反應條件下可釋放甲醛之物質。

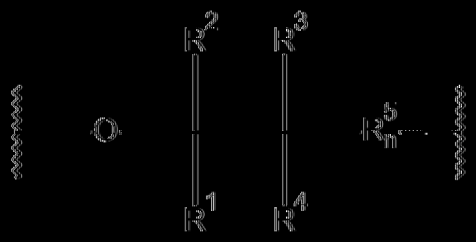
【0057】 甲醛來源有利地選自環狀或線性縮甲醛之群，尤其選自由甲醛及1,3,5-三噁烷組成之群。1,3,5-三噁烷尤其較佳。

【0058】 POM共聚物本身為已知的且為可商購的。其通常藉由使作為主要單體之三噁烷聚合來製備。另外，同時使用共聚單體。主要單體較佳選自三噁烷及其他環狀或線性縮甲醛或其他甲醛來源中。

【0059】 表述「主要單體（main monomers）」意欲指示以單體之總量（亦即主要單體及共聚單體之總和）計此等單體的比例大於以單體之總量計共聚單

點的比例。

[0060] 相當一般而言，根據本發明之POM在主聚合物鏈中具有至少50 mol%之重複單元 CH_2O。適合的聚甲醛（POM）共聚物尤其為包含重複單元 CH_2O 及0.01 mol%至20 mol%、尤其0.1 mol%至10 mol%且極其較佳0.5 mol%至6 mol%之式（I）重複單元的聚甲醛（POM）共聚物，



(I)

其中

R^1至R^4各自彼此獨立地選自由以下組成之群：H、C_1 C_4烷基及經鹵素取代之C_1 C_4烷基；

R^5 選自由以下組成之群：化學鍵、$(-CR^{5a}R^{5b}-)$基團及$(-CR^{5a}R^{5b}O-)$基團，

R^{5a}及R^{5b} 各自彼此獨立地選自由以下組成之群：H及未經取代或至少經單取代之C_1 C_4烷基，其中取代基選自由以下組成之群：F、Cl、Br、OH及C_1 C_4烷基；且

n 為0、1、2或3。

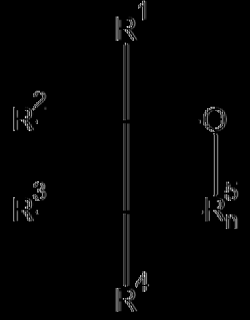
[0061] 若n為0，則R^5為相鄰碳原子與氧原子之間的化學鍵。若R^5為$(-CR^{5a}R^{5b}O-)$基團，則$(-CR^{5a}R^{5b}O-)$基團之氧原子（O）與式（I）之另一碳原子（C）結合且不與式（I）之氧原子（O）結合。換言之，式（I）不包含過氧化物化合物。同樣適用於式（II）。

[0062] 在本發明之上下文內，如例如上文針對式（I）中之自由基R^1至R^4所定義的諸如C_1 C_4烷基之定義意謂此取代基（基團）為具有1至4之碳原子數的烷基。該烷基可為直鏈或分支鏈且視情況亦為環狀。具有環狀組分以及直鏈組分兩者之烷基同樣屬於此定義。烷基之實例為甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基、

異丁基、二級丁基及三級丁基。

[0063] 在本發明之上下文中，如例如上文針對式(I)中之基團R1至R4所定義的諸如經鹵素取代之C1 C4烷基之定義意謂C1 C4烷基經至少一個鹵素取代。鹵素為F（氟）、Cl（氯）、Br（溴）及I（碘）。

[0064] 可藉由使作為第一共聚單體之環狀縮醛環有利地將式（I）重複單元引入POM共聚物中。通式（II）之第一共聚單體為較佳的，



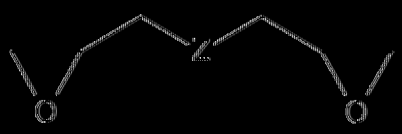
(II)

其中R1至R5及n具有如上文針對通式（I）所定義之含義。

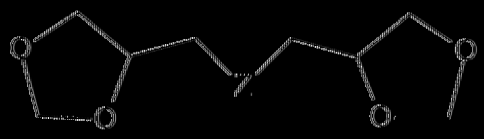
[0065] 作為第一共聚單體，可提及例如作為環狀縮醛之環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、1,2-環氧戊烷、1,3-環氧戊烷、1,3-二氧戊烷、1,3-二氧雜環戊烷及1,3-二氧雜環庚烷以及線性寡聚縮甲醛或聚縮甲醛，諸如聚二氧雜環戊烷或聚二氧雜環庚烷。1,3-二氧雜環戊烷及1,3-二氧雜環庚烷為尤其較佳的第一共聚單體，極其較佳為1,3-二氧雜環戊烷作為第一共聚單體。

[0066] 可藉由甲醛來源以及第一共聚單體及第二共聚單體之反應獲得之POM聚合物同樣適合。添加第二共聚單體使得有可能特別製備POM三元共聚物。

[0067] 第二共聚單體較佳選自由式（III）化合物及式（IV）化合物組成之群，



(III)



(IV)

其中Z選自由以下組成之群：化學鍵、(-O-)基團及(-OR^{6}O-)基團，其中R^{6}選自由未經取代之C$_1$-C$_8$烷-二基及C$_3$-C$_8$環烷-二基組成之群。第二共聚單體亦可用作諸如第一原料、第二原料或第一原料及第二原料兩者中之另一添加劑。

[0068] C$_1$-C$_8$烷-二基為具有兩個自由價及1至8之碳原子數的烴。根據本發明之C$_1$-C$_8$烷-二基可為分支鏈或非分支鏈的。

[0069] C$_3$-C$_8$環烷-二基為具有兩個自由價及3至8之碳原子數的環烴。具有兩個自由價、環狀以及自鏈組分以及3至8之碳原子數的烴同樣屬於此定義內。

[0070] 第二共聚單體（b1c）之較佳實例為乙烯-二縮水甘油、二縮水甘油醚及自縮水甘油化合物及甲醛、二醇烷或三醇烷以2:1之莫耳比製備的二醚及同樣自2 mol縮水甘油化合物及1 mol具有2至8個碳原子之脂族二醇製備的二醚，例如乙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,3-環丁二醇、1,2-內二醇及1,4-環己二醇之二縮水甘油醚。

[0071] 在一較佳具體實例中，組分（b1）為藉自使至少50 mol%之甲醛來源、0.01至20 mol%之至少一種第一共聚單體（b1b）及0至20 mol%之至少一種第二共聚單體（b1c）聚合來製備的聚甲醛（POM）共聚物。

[0072] 在一尤其較佳具體實例中，POM可為藉自使80 mol%至99.98 mol%，較佳88 mol%至99 mol%之甲醛來源、0.1 mol%至10 mol%，較佳0.5 mol%至6 mol%之至少一種第一共聚單體及0.1 mol%至10 mol%，較佳0.5 mol%至6 mol%之至少一種第二共聚單體聚合來製備的POM共聚物。

[0073] 在另一較佳具體實例中，POM可為藉自使至少50 mol%甲醛來源、0.01至20 mol%之至少一種通式（II）第一共聚單體及0至20 mol%之至少一

種選自由式（III）化合物及式（IV）化合物組成之群的第二共聚單體聚合來製備的POM共聚物。

【0074】 在本發明之一較佳具體實例中，POM之OH-末端基團中之至少一些經封端。用於封端OH-末端基團之方法為所屬技術領域中具有通常知識者所已知。舉例而言，OH-末端基團可藉由醚化或酯化來封端。

【0075】 適用於共擠出之較佳POM共聚物具有至少150°C、較佳150至200°C、最佳160至180°C之熔點。POM之熔點係用根據DIN EN ISO 11357-3（2013-04）的20 K/min之加熱及冷卻速率以及約8.5 mg之樣品重量來測定。

【0076】 較佳POM共聚物之重量平均分子量M_W在5 000 g/mol至300 000 g/mol之範圍內，較佳為10 000至240 000 g/mol，尤其較佳在80 000至220 000 g/mol之範圍內。

【0077】 較佳POM共聚物之數目平均分子量M_n（如下文所描述測定）較佳在8 000至85 000 g/mol之範圍內，較佳在9 000至38 000 g/mol之範圍內。

【0078】 適用於共擠出之較佳POM共聚物根據ISO 1133-1使用190°C及2.16 kg的熔體流動速率（melt-flow-rate；MFR）為10 g/10 min或更低，較佳為0.5至8 g/10 min，最佳為1至5 g/10 min。

【0079】 尤其較佳為多分散性（Mw/Mn）為1.4至14之POM共聚物，Mw/Mn更佳在2.1至14之範圍內。

【0080】 聚合物及POM之分子量經由SEC設備（尺寸排阻層析）中之尺寸排阻層析測定。此SEC設備由分離管柱之以下組合構成：長5 cm及直徑8 mm之初始管柱、長30 cm及直徑7.5 mm之第二線性管柱。兩個管柱中之分離物質為來自Polymer Laboratories之PLHFIP凝膠。所使用之偵測器包含來自Agilent 1100之示差折射計。由六氟異丙醇與0.05%三氟乙酸鉀組成之混合物用作溶離劑。流動速率為1 ml/min，管柱溫度為35°C。注射60微升呈每公升溶離劑1.5 g試樣之濃度

的溶液。此試樣溶液已預先經由Millipor Millex FG（孔隙寬度0.2微米）過濾。分子量M為800至2.220.000 g/mol之來自PSS（Mainz, DE）之窄分佈PMMA標準用於校準。多分散性指數定義為重量平均分子量除以數目平均分子量。

【0081】 重量平均分子量（M_w）及數目平均分子量（M_n）之量測通常藉由凝膠滲透層析（gel permeation chromatography；GPC）進行。GPC亦稱為尺寸排阻層析（SEC）。

【0082】 用於製備POM之方法為所屬技術領域中具有通常知識者所已知。

聚烯烴

【0083】 黏合劑通常包含2重量%至35重量%之聚烯烴（在本文中亦稱為「PE」）。在一較佳具體實例中，按黏合劑之總量計，黏合劑包含3重量%至20重量%之聚烯烴且尤其較佳4重量%至15重量%之聚烯烴。

【0084】 根據本發明，聚烯烴為至少一種聚烯烴。「至少一種聚烯烴（at least one polyolefin）」在本發明內意謂精確地一種聚烯烴以及兩種或更多種聚烯烴之混合物。

【0085】 聚烯烴本身為已知的且為可商購的。其通常藉由使C_2 C_8烯烴單體聚合，較佳藉由使C_2 C_4烯烴單體聚合來製備。

【0086】 在本發明之上下文內，C_2 C_8烯烴意謂具有2至8個碳原子及至少一個碳-碳雙鍵（C=C雙鍵）之未經取代或至少經單取代之烴。「至少一個碳-碳雙鍵（at least one carbon-carbon double bond）」意謂精確地一個碳-碳雙鍵以及兩個或更多個碳-碳雙鍵。

【0087】 換言之，C_2 C_8烯烴意謂具有2至8個碳原子之烴為不飽和的。烴可為分支鏈或非分支鏈的。具有一個C=C雙鍵之C_2 C_8烯烴之實例為乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、2甲基-丙烯（=異丁烯）、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基

-1-丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯及4-甲基-1-戊烯。具有兩個或更多個C-C雙鍵之C_2 C_8烯烴之實例為丙二烯、1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、1,3戊二烯、2-甲基-1,3-丁二烯（=異戊二烯）。

【0088】 若C_2 C_8烯烴具有一個C-C雙鍵，則由彼等單體製備之聚烯烴為直鏈的。若C_2-C_8烯烴中存在超過一個雙鍵，則由彼等單體製備之聚烯烴可為交聯的。直鏈聚烯烴較佳。

【0089】 亦有可能使用藉由在聚烯烴製備期間使用不同的C_2 C_8烯烴單體製備之聚烯烴共聚物。

【0090】 較佳地，聚烯烴選自由以下組成之群：聚甲基戊烯、聚-1-丁烯、聚異丁烯、聚乙烯及聚丙烯。尤其較佳為聚乙烯及聚丙烯以及其如所屬技術領域中具有通常知識者已知且可商購的共聚物。

【0091】 聚烯烴可藉由所屬技術領域中具有通常知識者已知之任何聚合方法，較佳藉由自由基聚合，例如藉由乳液、珠粒、溶液或本體聚合來製備。視單體及聚合類型而定，可能的引發劑可為諸如過氧化合物及偶氮化合物之自由基引發劑，其中按單體計，引發劑之量一般在0.001重量%至0.5重量%之範圍內。

其他聚合物

【0092】 黏合劑可進一步包含1重量%至25重量%之其他聚合物。在一較佳具體實例中，按黏合劑之總量計，黏合劑包含2重量%至20重量%之其他聚合物且尤其較佳4重量%至16重量%之其他聚合物。

【0093】 根據本發明之其他聚合物為至少一種其他聚合物。「至少一種其他聚合物」在本發明內意謂精確地一種其他聚合物以及兩種或更多種其他聚合物之混合物。

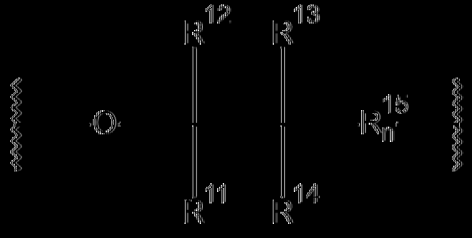
【0094】 已如上文所陳述，至少一種其他聚合物不同於下文所描述之聚甲醛、聚烯烴及分散劑。

[0095] 根據本發明，至少一種其他紫杉烷化合物較佳選自由以下組成之群：紫杉醚、紫杉烷其甲酸酯、紫杉環氧化物、紫杉醯胺、乙烯基芳族紫杉烷、紫杉(乙烯酯)、紫杉(乙烯醚)、紫杉((甲基)丙烯酸烷基酯)及其共紫杉烷。

[0096] 較佳地，其他紫杉烷化合物選自由以下組成之群：紫杉(C_2-C_8環氧烷)、脂族紫杉烷其甲酸酯、脂族非交聯環氧化物、脂族紫杉醯胺、乙烯基芳族紫杉烷化合物、脂族C_1-C_8羧酸之紫杉(乙烯酯)、C_1-C_8烷基乙烯醚之紫杉(乙烯醚)、C_{1-8}烷基之紫杉((甲基)丙烯酸烷基酯)及其共紫杉烷。

[0097] 下文更詳細地描述較佳其他紫杉烷化合物。

[0098] 紫杉醚包含式（V）重複單元。



(V)

其中

R^{11}至R^{14}各自彼此獨立地選自由以下組成之群：H、C_1-C_4烷基及經鹵素取代之C_1-C_4烷基；

R^{15}選自由以下組成之群：化學鍵、-($CR^{15a}R^{15b}$)-基團及-($CR^{15a}R^{15b}O$)-基團，

其中

R^{15a}及R^{15b}各自彼此獨立地選自由以下組成之群：H及未經取代或至少經單取代之C_1-C_4烷基，其中取代基選自由以下組成之群：F、Cl、Br、OH及C_1-C_4烷基；且

n為0、1、2或3。

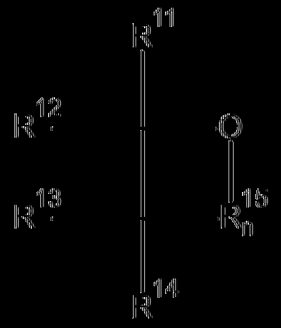
[0099] 若n為0，則R^{15}為相鄰碳原子與氧原子之間的化學鍵。若R^{15}為-($CR^{15a}R^{15b}O$)-基團，則-($CR^{15a}R^{15b}O$)-基團之氧原子（O）與式（V）之另一碳原子（C）結合且不與式（V）之氧原子（O）結合。換言之，式（V）不包含過氧化

物化合物。同樣適用於式（VI）。

[0100] 典型聚醚以及其製備為所屬技術領域中具有通常知識者所已知。

[0101] 根據本發明之較佳聚醚為例如聚(烷二醇)，亦稱為聚(環氧烷)。

[0102] 聚環氧烷及其製備為所屬技術領域中具有通常知識者所已知。其通常藉由水及二價或多價醇與通式（VI）之環狀醚（亦即環氧烷）之相互作用而合成。該反應藉由酸性或鹼性催化劑催化。反應為通式（VI）之環狀醚之所謂的開環聚合。



(VI)

其中

R^{11}至R^{15}具有與上文針對式（V）所定義相同的含義。

[0103] 根據本發明之較佳聚(環氧烷)衍生自在環中具有2至6個碳原子之通式（VI）之單體。換言之，較佳地，聚(環氧烷)為聚(C_2-C_6環氧烷)。尤其較佳為衍生自選自由1,3-二氧雜環戊烷、1,3-二氧雜環庚烷及四氫呋喃（IUPAC名稱：氧雜環戊烷）組成之群之單體的聚(環氧烷)。換言之，特別較佳地，聚(環氧烷)選自由以下組成之群：聚1,3-二氧雜環戊烷、聚1,3-二氧雜環庚烷及聚四氫呋喃。

[0104] 在一個具體實例中，聚(環氧烷)可包含OH-末端基團。在另一具體實例中，聚(環氧烷)之OH-末端基團中的至少一些可經封端。用於封端OH-末端基團之方法為所屬技術領域中具有通常知識者所已知。舉例而言，OH-末端基團可藉由醚化或酯化來封端。

[0105] 聚(環氧烷)之重量平均分子量較佳在1 000至100 000 g/mol、特別較佳1 200至80 000 g/mol之範圍內且更佳在1 500至50 000 g/mol之範圍內。

【0106】 聚胺基甲酸酯為具有胺基甲酸酯單元之聚合物。聚胺基甲酸酯以及其製備為所屬技術領域中具有通常知識者所已知。

【0107】 在本發明內，脂族聚胺基甲酸酯較佳。其可例如藉由脂族聚異氰酸酯及脂族多羥基化合物之加成聚合來製備。在聚異氰酸酯中，通式（VII）之二異氰酸酯較佳

$$OCN\text{-}R^7\text{-}NCO \qquad (VII),$$

其中

R^7為經取代或未經取代之C_1-C_{20}烷二基或C_4-C_{20}環烷二基，其中取代基選自由F、Cl、Br及C_1 C_6烷基組成之群。

【0108】 較佳地，R^7為經取代或未經取代之C_2 C_{12}烷二基或C_6 C_{15}環烷二基。

【0109】 C_1 C_{20}烷二基為具有兩個自由價及1至20之碳原子數的烴。根據本發明之C_1 C_{20}烷二基可為分支鏈或非分支鏈的。

【0110】 在本發明之上下文內，諸如C_4-C_{20}環烷二基之定義意謂C_4 C_{20}環烷二基。C_4 C_{20}環烷二基為具有兩個自由價及4至20之碳原子數的環烴。具有兩個自由價、環狀以及直鏈組分以及4至20之碳原子數的烴同樣屬於此定義內。

【0111】 較佳二異氰酸酯選自由以下組成之群：二異氰酸六亞甲酯、二異氰酸2,2,4三甲基六亞甲酯、二異氰酸2,4,4三甲基六亞甲酯、1,2-二異氰酸基甲基環己烷、1,4二異氰酸基甲基環己烷及二異氰酸異佛爾酮（IUPAC名稱：5-異氰酸基1 (異氰酸基甲基) 1,3,3三甲基-環己烷）。

【0112】 二異氰酸酯亦可以寡聚，例如二聚或三聚形式使用。亦有可能使用例如藉由苯酚或己內醯胺之加成反應由所陳述之異氰酸酯獲得的習知嵌段聚異氰酸酯替代聚異氰酸酯。

【0113】 用於製備脂族聚胺基甲酸酯之適合多羥基化合物為例如聚酯、聚

醚、聚酯醯胺或聚縮醛，或其混合物。

【0114】 用於製備聚胺基甲酸酯之適合擴鏈劑為低分子量多元醇，特別是二醇及多元胺，特別是二胺或水。

【0115】 聚胺基甲酸酯較佳為熱塑性的，且因此較佳基本上為未交聯的，亦即其可在無明顯分解跡象下反覆熔融。其在30℃下於二甲基甲醯胺中所量測之經降低之比黏度通常為0.5至3 dl/g，較佳為1至2 dl/g。

【0116】 聚環氧化物包含至少兩個環氧基團。環氧基團亦稱為縮水甘油基或環氧乙烷基團。「至少兩個環氧基團（at least two epoxide groups）」意謂精確地兩個環氧基團以及三個或更多個環氧基團。

【0117】 聚環氧化物及其製備為所屬技術領域中具有通常知識者所已知。舉例而言，聚環氧化物藉由使表氯醇（IUPAC名稱：氯甲基環氧乙烷）及二醇、多元醇或二羧酸反應來製備。以此方式製備之聚環氧化物為具有環氧末端基團之聚醚。

【0118】 製備聚環氧化物之另一可能為(甲基)丙烯酸縮水甘油酯（IUPAC名稱：環氧乙-2-基甲基-2-甲基丙-2-烯酸酯）與聚烯烴或聚丙烯酸酯之反應。此產生具有環氧基末端基團之聚烯烴或聚丙烯酸酯。

【0119】 較佳地，使用脂族未交聯聚環氧化物。表氯醇與2,2雙(4-羥苯基)-丙烷（雙酚A）之共聚物尤其較佳。

【0120】 組分（b3）（至少一種其他聚合物（FP））亦可包含聚醯胺。脂族聚醯胺較佳。

【0121】 適合聚醯胺之固有黏度一般為150 ml/g至350 ml/g，較佳為180 ml/g至275 ml/g。根據ISO 307，在25℃下之固有黏度在此處經測定為0.5重量%聚醯胺於96重量%硫酸中之溶液。

【0122】 較佳聚醯胺為半結晶或非晶形聚醯胺。

【0123】 適用作組分（b3）之聚醯胺之實例為衍生自具有7至13個環成員之內醯胺之聚醯胺。其他適合的聚醯胺為經由二羧酸與二胺之反應獲得之聚醯胺。

【0124】 可提及之衍生自內醯胺之聚醯胺的實例為衍生自聚己內醯胺、聚辛內醯胺及/或聚月桂內醯胺之聚醯胺。

【0125】 若使用可自二羧酸及二胺獲得之聚醯胺，則可使用之二羧酸為具有6至14個碳原子、較佳6至10個碳原子之烷二羧酸。芳族二羧酸亦適合。

【0126】 本文可提及為二羧酸之實例為己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸以及對苯二甲酸及/或間苯二甲酸。

【0127】 適合的二胺之實例為具有4至14個碳原子之烷二胺，特別是具有6至8個碳原子之烷二胺，以及芳族二胺，例如間二甲苯二胺、二(4-胺基苯基)甲烷、二(4-胺基環己基)甲烷、2,2-二(4-胺基苯基)丙烷、2,2-二(4-胺基環己基)丙烷及1,5-二胺-2-甲基戊烷。

【0128】 其他適合的聚醯胺為可經由兩種或更多種上文所提及及下文所提及之單體之共聚獲得的聚醯胺，及按任何所需混合比率之複數種聚醯胺之混合物。

【0129】 較佳聚醯胺為聚六亞甲基己二醯胺、聚六亞甲基癸二醯胺及聚己內醯胺，且亦為耐綸6/6,6，特別是具有75重量%至95重量%比例之己內醯胺單元之耐綸6/6,6。

【0130】 尤其較佳為耐綸6與其他聚醯胺，特別是與耐綸6/6,6（PA 6/66）之混合物，按混合物中之PA 6/66之總重量計，尤其較佳為80重量%至50重量%之PA 6與20重量%至50重量%之PA 6/66的混合物，其中PA 6/66包含75重量%至95重量%之己內醯胺單元。

【0131】 以下非排他性清單包含上述聚醯胺及其他適合的聚醯胺，以及所

包含之單體。

AB聚合物：

PA 4	吡咯啶酮
PA 6	ε-己內醯胺
PA 7	乙醇醯胺
PA 8	辛內醯胺
PA 9	9-胺基壬酸
PA 11	11-胺基十一酸
PA 12	月桂內醯胺

AA/BB聚合物：

PA 46	四亞甲基二胺、己二酸
PA 66	己二胺、己二酸
PA 69	己二胺、壬二酸
PA 610	己二胺、癸二酸
PA 612	己二胺、癸烷二羧酸
PA 613	己二胺、十一烷二羧酸
PA 1212	1,12-十二烷二胺、癸烷二羧酸
PA 1313	1,13-二胺基十三烷、十一烷二羧酸
PA 6T	己二胺、對苯二甲酸
PA MXD6	間二甲苯二胺、己二酸
PA 6I	己二胺、間苯二甲酸
PA 6-3-T	三甲基己二胺、對苯二甲酸
PA 6/6T	（參見PA 6及PA 6T）
PA 6/66	（參見PA 6及PA 66）

PA 6/12　　（參見PA 6及PA 12）

PA 66/6/610　　（參見PA 66、PA 6及PA 610）

PA 6I/6T　　（參見PA 6I及PA 6T）

PA PACM 6　　二胺基二環己基甲烷、己二酸

PA PACM 12　　二胺基二環己基甲烷、月桂內醯胺

PA 6I/6T/PACM　為PA 6I/6T +二胺基二環己基甲烷

PA 12/MACMI　月桂內醯胺、二甲基二胺基二環己基甲烷、間苯二甲酸

PA 12/MACMT　月桂內醯胺、二甲基二胺基二環己基甲烷、對苯二甲酸

PA PDA-T　　苯二胺、對苯二甲酸

【0132】　較佳聚醯胺為PA 6、PA 66及PA PACM 6。

【0133】　乙烯基芳族聚合物為具有未經取代或至少經單取代之苯乙烯作為單體單元之聚烯烴。適合的取代基為例如C1 C6烷基、F、Cl、Br及OH。較佳乙烯基芳族聚合物選自由以下組成之群：聚苯乙烯、聚α甲基苯乙烯及其與至多30重量%的選自由丙烯酸酯、丙烯腈及甲基丙烯腈組成之群之共聚單體的共聚物。

【0134】　乙烯基芳族聚合物可商購且為所屬技術領域中具有通常知識者所已知。此等聚合物之製備亦為所屬技術領域中具有通常知識者所已知。

【0135】　較佳地，乙烯基芳族聚合物藉由自由基聚合，例如藉由乳液、珠粒、溶液或本體聚合來製備。視單體及聚合類型而定，可能的引發劑為諸如過氧化物化合物及偶氮化合物之自由基引發劑，其中按單體計，引發劑之量一般在0.001重量%至0.5重量%之範圍內。

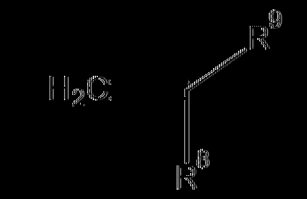
【0136】　聚(乙烯酯)及其製備為所屬技術領域中具有通常知識者所已知。聚(乙烯酯)較佳藉由使乙烯酯聚合來製備。在本發明之一較佳具體實例中，乙烯酯為脂族C1 C6羧酸之乙烯酯。較佳單體為乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯。此等單體

形成聚(乙酸乙烯酯)及聚(丙酸乙烯酯)聚合物。

[0137] 聚(乙烯醚)藉由使乙烯醚單體聚合來製備。聚(乙烯醚)及其製備為所屬技術領域中具有通常知識者所已知。在一較佳具體實例中，乙烯醚為脂族C1 C8烷基醚之乙烯醚。較佳單體為甲基乙烯醚及乙基乙烯醚，從而在聚合期間形成聚(甲基乙烯醚)及聚(乙基乙烯醚)。

[0138] 較佳地，聚(乙烯醚)藉由自由基聚合，例如藉由乳液、珠粒、溶液、懸浮液或本體聚合來製備。視單體及聚合類型而定，可能的引發劑為諸如過氧化物化合物及偶氮化合物之自由基引發劑，其中按單體計，引發劑之量一般在0.001重量%至0.5重量%之範圍內。

[0139] 在本發明內之聚((甲基)丙烯酸烷基酯)包含聚(丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯)及其共聚物。聚((甲基)丙烯酸烷基酯)包含衍生自式（VIII）單體之單元，

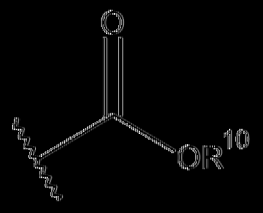


(VIII)

其中

R^8 選自由H及C1 C8烷基組成之群，且

R^9 為式（IX）之基團



(IX)

，

其中R^{10}為C1 C14烷基。

[0140] 較佳地，R^8選自由H及C_1 C_4烷基組成之群，特別較佳地，R^8為H或甲基。較佳地，R^{10}為C_1 C_8烷基，特別較佳地，R^{10}為甲基或乙基。

[0141] 若式（VIII）中之R^8為H且R^9為式（IX）之基團且式（IX）中之

R^{10}為甲基，則式（VIII）單體為丙烯酸甲酯。

【0142】 若式（VIII）中之R^8為H且R^9為式（IX）之基團且式（IX）中之R^{10}為乙基，則式（VIII）之單體為丙烯酸乙酯。

【0143】 若式（VIII）中之R^8為甲基且R^9為式（IX）之基團，則式（VI）之單體為甲基丙烯酸酯。

【0144】 聚((甲基)丙烯酸烷基酯)包含作為單體的較佳40重量%至100重量%之甲基丙烯酸酯、尤其較佳70重量%至100重量%之甲基丙烯酸酯且更佳80重量%至100重量%之甲基丙烯酸酯，其各自按聚((甲基)丙烯酸烷基酯)之總量計。

【0145】 在另一較佳具體實例中，聚((甲基)丙烯酸烷基酯)包含作為單體的20重量%至100重量%之丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或其混合物，較佳40重量%至100重量%之丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或其混合物且特別較佳50重量%至100重量%之丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或其混合物，其各自按聚((甲基)丙烯酸烷基酯)之總重量計。

【0146】 所屬技術領域中具有通常知識者已知上述用於製備組分（b1）、（b2）及（b3）之單體可在聚合反應期間經歷其結構改變。因此，聚合物之建構單元與衍生聚合物之單體之建構單元不同。然而，所屬技術領域中具有通常知識者已知何種單體對應於聚合物之何種建構單元。

【0147】 在藉由注塑模製進行混配或處理之條件下，實際上在組分（b1）聚甲醛（POM）與組分（b3）至少一種其他聚合物（FP）之間不發生轉縮醛化，亦即實際上不發生共聚單體單元之交換。

【0148】 在本發明之特別適用於熔融長絲製造方法的另一具體實例中，至少一種其他聚合物（FP）選自由以下組成之群：聚醚、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物、聚醯胺、乙烯基芳族聚合物、聚(乙烯酯)、聚(乙烯醚)、聚(甲基)丙烯酸烷基

酯)及其共聚物。

添加劑

【0149】 在本發明之一個具體實例中，原料可包含0體積%至5體積%之分散劑。在一較佳具體實例中，混合物包含0.05體積%至3體積%之分散劑且尤其較佳0.1體積%至3體積%之分散劑，其各自按混合物之總體積計。

【0150】 可使用一或多種分散劑作為分散劑。

【0151】 有用分散劑一般為所屬技術領域中已知的。實例為具有200 g/mol至600 g/mol之低分子量之寡聚聚氧化乙烯、硬脂酸、硬脂醯胺、羥基硬脂酸、脂肪醇、脂肪醇磺酸酯及環氧乙烷與環氧丙烷之嵌段共聚物，以及尤其較佳脂肪酸酯。

【0152】 在本發明之一個具體實例中，原料可包含其他添加劑，如聚山梨醇酯。

PTL形成

【0153】 根據本發明，藉由進行以下步驟形成PTL。

【0154】 在第一步驟中，提供包含第一金屬粒子及第一聚合物黏合劑之第一原料及包含第二金屬粒子及第二聚合物黏合劑之第二原料。在本文中，第一原料及第二原料具有40體積%至70體積%之金屬粉末含量，且相較於第二原料中之粒子，第一原料具有平均粒度較小之金屬粒子或較高金屬粉末含量，或具有較小平均粒度之金屬粒子及較高金屬粉末含量兩者。

【0155】 在第二步驟中，第一原料及第二原料經共擠出以形成包含第一層及第二層之膜狀生坯。在此共擠出步驟中，第二層在高於該第一黏合劑及該第二黏合劑之熔融溫度及/或玻璃轉移溫度的溫度下實質上連接至第一層。

【0156】 第二步驟之後可為視情況選用之步驟以藉由輥壓或壓延對膜狀生坯進行進一步後處理。

【0157】 最後，將膜狀生坯去黏，較佳以催化方式去黏，以形成半生坯，隨後在非氧化氛圍下或在真空（較佳低於10^{-4}毫巴）中及700℃至1300℃之溫度下燒結半生坯以形成多孔傳輸層。

【0158】 一個具體實例為一種用於製造多層多孔傳輸層之方法，該方法包含

（a） 提供包含第一金屬粒子及第一聚合物黏合劑之第一原料；及提供包含第二金屬粒子及第二聚合物黏合劑之第二原料；

該第一原料及該第二原料具有40體積%至70體積%之金屬粉末含量；且

相較於該第二原料，該第一原料具有

（i） 具有較小平均粒度之金屬粒子，

（ii） 較高金屬粉末含量，或

（iii） 具有較小平均粒度之金屬粒子及較高金屬粉末含量兩者；

（b） 共擠出該第一原料及該第二原料以形成包含第一層及第二層之膜狀生坯，該第二層在高於該第一聚合物黏合劑及該第二聚合物黏合劑之熔融溫度及/或玻璃轉移溫度的溫度下實質上連接至該第一層；

（c） 視情況藉由輥壓或壓延使該膜狀生坯平滑；

（d） 將該膜狀生坯去黏以形成半生坯；

（e） 在非氧化氛圍或真空及700℃至1100℃之溫度下燒結該半生坯以形成該多孔傳輸層。

【0159】 一尤其較佳具體實例為一種用於製造多層多孔傳輸層之方法，該方法包含

（a） 提供包含第一金屬粒子及第一聚合物黏合劑之第一原料；及提供包含第二金屬粒子及第二聚合物黏合劑之第二原料；

該第一原料及該第二原料具有40體積%至70體積%之金屬粉末含量；且

相較於該第二原料，該第一原料具有

（i） 具有較小平均粒度之金屬粒子，

（ii） 較高金屬粉末含量，或

（iii） 具有較小平均粒度之金屬粒子及較高金屬粉末含量兩者；

（b） 共擠出該第一原料及該第二原料以形成包含第一層及第二層之膜狀生坯，該第二層在高於該第一聚合物黏合劑及該第二聚合物黏合劑之熔融溫度及/或玻璃轉移溫度的溫度下實質上連接至該第一層；

（c） 視情況藉由輥壓或壓延使該膜狀生坯平滑；

（d） 將該膜狀生坯去黏以形成半生坯；

（e） 在非氧化氛圍或真空及700℃至1100℃之溫度下燒結該半生坯以形成該多孔傳輸層；

其中該第一原料及該第二原料不含任何溶劑，

該第一原料及該第二原料根據ISO 1133在190℃及21.6 kg下之熔體流動速率在50至700 g/10 min之間；且

第一聚合物黏合劑、第二聚合物黏合劑或第一聚合物黏合劑及第二聚合物黏合劑兩者根據ISO 1133-1在190℃及2.16 kg下之熔體流動速率為1至5 g/10 min；且

該第一聚合物黏合劑、該第二聚合物黏合劑或該第一聚合物黏合劑及該第二聚合物黏合劑兩者包含

（i） 35體積%至55體積%之聚甲醛；

（ii） 2體積%至10體積%之聚烯烴；

（iii） 視情況選用的3體積%至10體積%之其他聚合物；及

（iv） 視情況選用的0.5體積%至5體積%之分散劑。

原料製備

【0160】 步驟（a）中之原料可藉由所屬技術領域中具有通常知識者已知之任何方法製備。較佳地，原料藉由熔融黏合劑且在金屬粉末中混合來產生。舉例而言，黏合劑可在雙螺桿擠出機中在較佳150℃至220℃、尤其170℃至200℃之溫度下熔融。隨後，在相同範圍內之溫度下將所需量之金屬粉末計量至黏合劑之熔融料流中。替代地，黏合劑可在sigma捏合機擠出機中在較佳150℃至220℃、尤其170℃至200℃之溫度下熔融。隨後，在相同範圍內之溫度下將所需量之金屬粉末計量至黏合劑之熔融料流中。

【0161】 較佳地，第一原料及第二原料不含任何溶劑。

【0162】 此外，整個混配線（亦即料斗、投配單元、雙螺桿擠出機、制粒機等）可較佳建立為閉合系統，其可在惰性情況下沖洗以通常改良粉狀鈦或粉狀金屬粉末之安全操作。

【0163】 指定孔徑分佈之黏合劑基質內部之金屬粉末的分佈及分散混合可受調適螺桿設計影響，該螺桿設計可由所屬技術領域中具有通常知識者已知之方式設計。

【0164】 在混配期間，黏合劑經熔融，且進行進一步混合/均質化。可基於方法設計來調整分佈及分散混合。定製螺桿設計可藉由所屬技術領域中具有通常知識者已知之方式進行。熔融帶狀物（Melt strands）經由模頭擠出，其中其經粒化且進一步冷卻。

【0165】 任何混配方法均可用於熔融及進一步均質化原料，諸如（但不限於）可使用捏合機、行星式擠出機（planetary extruder）、雙螺桿擠出機等。

【0166】 在一較佳具體實例中，雙螺桿擠出機用作主要混配方法，經由其獲得狹窄單或雙峰孔徑分佈。以此方式，改良PTL之氧氣傳輸特性且降低壓降以改良經由PTL之水傳輸。

共擠出

【0167】 根據本發明，第一原料及第二原料在步驟（b）中共擠出以形成包含第一層及第二層之膜狀生坯，第二層在高於第一聚合物黏合劑及第二聚合物黏合劑之熔融溫度及/或玻璃轉移溫度的溫度下實質上連接至第一層。

【0168】 共擠出導致簡化處理且允許在一個步驟製程中形成兩個或更多個分層PTL。共擠出導致雙層或多層PTL內之孔隙率及孔徑分佈之梯度，亦即，自第一層之較小孔隙率及孔徑至第二層之較高孔隙率及孔徑的連續及平滑過渡而在PTL之過渡階段中沒有任何不連續性或高度多孔區域之產生。其進一步導致第一層、第二層與視情況選用之其他層之間的界面處之內應力降低。此全部引起最終燒結PTL中更佳的氧氣-水傳輸行為、更佳的機械特性及更少的缺陷，諸如（但不限於）表面之內部裂痕、凸塊或翹曲。

【0169】 共擠出典型地藉由使用所屬技術領域中已知之習知鑄造薄膜（共）擠出機器與用於饋送各別原料之各別單螺桿或雙螺桿擠出機進行。在一個具體實例中，熔體經由具有多個可調節加熱區的間隙在0.1至2 mm之範圍內之平模（flat die）擠出。將擠出熔體饋送至滾筒系統中以進一步減小形狀且冷卻熔體且最終將厚度降低至膜狀生坯之靶向最終厚度。

【0170】 視情況，第三層、第四層或甚至更多層可經共擠出以接納生坯且隨後接納包含三個、四個或甚至更多個層之PTL。額外層可經共擠出於第一層或第二層上。該等層應按次序組織，其中具有最高孔隙率及平均孔徑之層與雙極板接觸，藉由具有較低孔隙率及較低平均孔徑之層流動，最後導致具有最低孔隙率及平均孔徑之層與催化劑層接觸。

【0171】 對於一些POM級別，可適用的係按總黏合劑計，確保黏合劑中之最大可容許水含量小於0.2 wt%。必要時，可使用預乾燥以將水含量降低至低於0.2 wt%。藉助於實例，預乾燥可在約100°C之溫度下進行約3 h。

【0172】 對於共擠出，較佳使用175°C至220°C之熔融溫度。經由此方法，

產生三維生坯。

【0173】 原料可尤其有利地用總長度L為20至25 D且恆定飛行間距為大致1 D之三區螺桿處理。然而，亦可使用短壓縮螺桿。

【0174】 由於熔體之凝固及冷卻之時間及局部差異，可出現應力，尤其在具有較低層厚度之情況下。此等應力可藉由後續熱處理減少。在需要高尺寸穩定性（dimensional stability）之情況下，可能需要回火步驟。回火可在空氣、液體蠟或油中在100℃至150℃、較佳110℃至130℃之溫度下進行。通常，每1 mm壁厚需要10分鐘之回火時間。此步驟可單獨地或與去黏烘箱中之去黏同時進行。

【0175】 為了使材料之使用最小化、減小通面電阻率（through-plane resistivity）且保持多孔傳輸層之厚度儘可能小，有利的係設計自金屬粉末及黏合劑成形出之膜，其厚度為0.1 mm至1 mm，較佳地厚度為0.1 mm至0.5 mm。在本文中，藉由金屬粉末部分之最大晶粒尺寸或篩孔尺寸測定最小層厚度-最大晶粒尺寸愈小，膜之層厚度亦可愈小。

【0176】 舉例而言，鑒於PEM電解器，設想使微孔層承載於催化劑層上，該催化劑層配置於聚合物電解質膜上。為了在此處確保良好的導電性表面接觸，根據根據本發明之方法之另一發展，吾人設想藉助於輥壓或壓延膜生坯，使多孔傳輸層在其經設想用於承載於催化劑上之側面的表面平滑，因此使微觀層之自由表面平滑。

【0177】 在一較佳具體實例中，膜狀生坯之厚度在0.1至1 mm之間，較佳在0.1至0.5 mm之間。

【0178】 在本發明之一個具體實例中，較佳地將數公尺長之膜狀生坯輥壓於線軸上以易於處置及儲存及轉移。

去黏

【0179】 共擠出步驟之後為去黏步驟，其中自三維生坯移除黏合劑之至少

一部分。以熱方式或以催化方式移除黏合劑。催化去黏較佳。

【0180】 為了移除黏合劑之至少一部分，較佳地用包含氣態酸之氛圍處理三維生坯。適當方法描述於例如US 2009/0288739及US 5 145 900中。根據本發明，此方法步驟較佳在低於黏合劑之熔融溫度之溫度下進行。一般而言，去黏係在20°C至150°C且尤其較佳100°C至140°C之範圍內之溫度下進行。較佳地，去黏步驟進行0.1至24 h，尤其較佳0.5至12 h且最佳0.5至4 h之時段。

【0181】 所需之處理時間視處理溫度及處理氛圍中之酸的濃度以及三維物件之尺寸及厚度而定。

【0182】 催化去黏給予共擠出生坯之所需回火效果以進一步藉助於溫度及重力使大型生PTL平坦化。此對於厚度低於1 mm之膜狀生坯尤其重要。此外，此步驟有助於例如在運輸、儲存等期間使線軸上之先前輥壓之膜狀生坯平坦化。

【0183】 催化去黏獨特地提供減緩去黏反應速度之可能性，此對於減少PTL內由以下引起之不可避免的內應力為較佳的：涉及高度填充之聚合物熔體繞過間隙為0.1 mm至2 mm之薄平模的薄平薄片共擠出，隨後為調節最終膜厚度及/或後續壓延之滾筒之系統。除了由於所利用之不同原料混合物之不同熱特性引起的壓力之外。

【0184】 用於去黏之適合酸為例如無機酸，其在室溫下為氣態或可在處理溫度或低於處理溫度下汽化。實例為鹵化氫及硝酸。鹵化氫為氟化氫、氯化氫、溴化氫及碘化氫。適合有機酸為在大氣壓下之沸點低於130°C之有機酸，例如甲酸、乙酸或三氟乙酸及其混合物。當作為與較低沸點酸及/或水之混合物投配時，沸點高於130°C之酸（例如甲磺酸）亦可用於去黏步驟中。用於方法步驟（III）之較佳酸為硝酸、10重量%草酸於水中之溶液或50體積%甲磺酸於水中之混合物。

【0185】 此外，BF_3及其與無機醚之加成物可用作酸。

【0186】 若使用載氣，則載氣一般穿過酸且先前負載有酸。已以此方式負載有酸之載氣隨後達到進行去黏之溫度。此溫度宜高於負載溫度以避免酸冷凝。較佳地，進行去黏之溫度比負載溫度高至少1℃，尤其較佳高至少5℃且最佳高至少10℃。

【0187】 較佳為藉助於計量裝置將酸混合於載氣中且將氣體混合物加熱至使得酸不再冷凝之溫度。較佳地，溫度比酸及/或載氣之昇華及/或汽化溫度高至少1℃，尤其較佳高至少5℃且最佳高至少10℃。

【0188】 載氣通常為在催化去黏步驟之反應條件下為惰性的任何氣體。根據本發明之較佳載氣為氮氣或氬氣，最佳為氮氣。黏合劑移除亦可在減壓下進行。

【0189】 催化去黏較佳地持續直至已移除黏合劑之聚甲醛（POM）達按POM之總重量計至少80重量%、較佳至少90重量%、尤其較佳至少95重量%之程度。此可例如用重量減少之高度來檢查。

【0190】 所屬技術領域中具有通常知識者已知在催化去黏步驟之溫度下，三維生坯中所包含之金屬粉末可經歷化學及/或物理反應。特定言之，金屬粉末之粒子可熔融在一起，經歷固態相轉變及/或與酸性氛圍或載氣之化學反應。

【0191】 同樣適用於黏合劑。在催化去黏步驟期間，黏合劑之組成可變化。

燒結

【0192】 生坯之去黏之後為燒結步驟（f），其中燒結三維半生坯。

【0193】 在燒結之後，三維物件為三維燒結體。三維燒結體包含初始金屬粉末之固結形式且基本上不含黏合劑。

【0194】 根據本發明之「基本上不含黏合劑」意謂三維燒結體包含少於5體積%、較佳少於2體積%、尤其較佳少於0.5體積%且最佳少於0.01體積%之黏合劑。

【0195】 所屬技術領域中具有通常知識者已知在燒結過程期間，將金屬粉末燒結在一起，得到經燒結無機粉末。此外，在燒結過程期間，金屬粉末可經歷化學及/或物理反應。因此，三維半生坯中所包含之金屬粉末通常不同於三維燒結體中所包含之經燒結無機粉末。

【0196】 燒結可通常藉由將半生坯加熱至700℃至1300℃之溫度持續足以燒結粒子之時間來進行。

【0197】 在純鈦粒子之一較佳具體實例中，使用700℃至1100℃、較佳800℃至980℃、最佳850℃至950℃之燒結溫度。舉例而言，藉由在相同燒結保持時間下在870℃而非940℃下燒結PTL，孔隙率可增加大約15%。此外，平均孔徑直徑可增加2至4 μm。整個PTL（2或3分層PTL）在相同溫度下燒結且持續相同時間。

【0198】 在本發明之一個具體實例中，燒結藉由以下溫度概況進行：

i. 以2℃/min至7℃/min之速率加熱至550℃至650℃之溫度，

ii. 在550℃至650℃之溫度下保持0.5 h至1.5 h，

iii. 以2℃/min至7℃/min之速率加熱至700℃至1000℃之溫度，

iv. 在700℃至1000℃之溫度下保持0.5 h至2 h，及

v. 以5℃/min至15℃/min之速率冷卻至環境溫度。

【0199】 在本發明之另一具體實例中，燒結可藉由以下溫度概況進行：

i. 以2℃/min至7℃/min之速率加熱至550℃至650℃之溫度，

ii. 在550℃至650℃之溫度下保持0.5 h至1.5 h，

iii.以2℃/min至7℃/min之速率加熱至650℃至800℃之溫度，

iv. 以2℃/min至7℃/min之速率加熱至800℃至1100℃之溫度，

v. 在800℃至1100℃之溫度下保持2 h至5 h，及

vi. 以5℃/min至15℃/min之速率冷卻至環境溫度。

【0200】 燒結步驟較佳藉由在大氣壓下使用氬氣、氮氣、氫氣、分壓變體或其混合物之氛圍來進行。亦有可能使用減壓或真空。當燒結鈦粉末時，較佳為在低於10^{-4}毫巴之真空壓力下。

【0201】 在本發明之一個具體實例中，在去黏之後且在燒結之前，可在較佳250℃至700℃、尤其較佳250℃至600℃之溫度下將方法步驟（e）中獲得之三維半生坯加熱較佳0.1 h至12 h、尤其較佳0.3 h至6 h，以完全移除殘餘黏合劑。

【0202】 可替代地或另外，對於平滑，可能有利的為較佳藉助於蝕刻以化學方式使此表面粗糙化。特定言之，藉助於此確保表面區域中之孔隙率以及在使表面承載於催化劑層上時的緊密導電接觸。鑒於由鈦形成之多孔傳輸層，此類浸洗程序可例如藉助於用硫酸處理而受影響。

【0203】 可替代地或另外，最終PTL可在後處理中藉由例如如Journal of Applied Electrochemistry (2018) 48:713-723中所描述之氫氯酸表面處理。在此情況下，HCl可減少TiO_2含量，此返回改良PTL之電導率。此對PTL效率及持久性積極地反映。

PTL

【0204】 根據本發明之方法提供一種PTL，其包含具有不同孔隙率而無任何不連續性，特別是在PTL之兩個層之間的過渡階段中不具有任何高度多孔條帶的至少兩個層。根據本發明之方法可用於製造用於電化學電池，例如用於電池、用於燃料電池或用於電解器之多孔傳輸層。

【0205】 最終PTL中之層的孔隙率可藉由改變金屬粉末負載度（調配物）及/或燒結溫度而變化。一般而言，較高燒結溫度降低孔隙率及平均孔徑直徑，因為具體實例燒結至較高密度。孔隙率可藉由體積進入量汞壓孔率測定法（mercury porosimetry）、壓力差方法、流體飽和度或光學方法量測。較佳地，藉由根據DIN 66133之體積進入量汞壓孔率測定法量測孔隙率。

【0206】 如上文已經描述，孔徑主要經由改變粉末之晶粒尺寸及/或黏合劑/粉末比率來控制。

【0207】 孔徑及孔徑分佈可使用根據DIN 66133之汞體積進入量孔率測定法或藉由分別根據ISO 4003及ASTM E 1294之泡點量測，較佳藉由毛細流動孔隙測定法技術量測，以根據ASTM標準F316測定通過孔隙之孔徑及其在PTL中之尺寸分佈。

【0208】 在一個具體實例中，(第一)介孔層在催化劑層之側面具有約5 μm至約14 μm之較小孔徑；且在雙極板之側面的（第二）金屬多孔層（基板）具有約15 μm至約40 μm之孔徑。

【0209】 在一較佳具體實例中，PTL顯示30 vol%至65 vol%之間的總體孔隙率。較佳地，達成第一層中30 vol%至50 vol%之特定孔隙率及第二層中40 vol%至65 vol%之特定孔隙率。

【0210】 在另一較佳具體實例中，PTL顯示5至40 μm之總體孔徑。

較佳地，特定第一層5-14 μm，第二層14-40 μm。

【0211】 藉由共擠出根據本發明之雙層或多層膜，可產生顯示以下之PTL：

- 跨越至少兩個共擠出層之間的界面之孔隙率之梯度。
- 跨越至少兩個共擠出層之間的界面之平均孔徑直徑之梯度，及
- 具有兩個尖銳峰之雙峰式分佈。

【0212】 根據本發明之PTL製造之主要優點（befits）為：

- 水（反應物）傳輸總體更佳
- 氧氣傳輸更佳
- 對催化劑之界面接觸更佳，因此催化劑利用更佳
- 機械特性更好

- 效率更高
- 由催化劑負載較低引起之總資本支出更少

【0213】 除了以其他方式指定之外，所有百分比、ppm或類似值係指相對於各別組成物之總重量的重量。所有引用之文件均以引用之方式併入本文中。

【0214】 以下實施例應進一步說明本發明而不限制本發明之範疇。

實施例

【0215】 根據ISO 1133-1使用190°C及2.16 kg（對於黏合劑）或21.6 kg（對於原料）來量測熔體流動速率（MFR）。

【0216】 藉由在Beckman Coulter LS 13320上執行之靜態光散射量測來測定金屬粉末之粒度。

【0217】 藉由根據DIN 66133之體積進入量汞壓孔率測定法量測孔隙率。

【0218】 使用根據DIN 66133之汞體積進入量孔率測定法來量測孔徑直徑及孔徑分佈。

實施例1

【0219】 取得粉末晶粒尺寸為D50=33 μm之球狀Ti金屬粉末。

【0220】 此粉末藉由使用同向旋轉雙螺桿擠出機將其與液體添加劑及黏合劑混合/混配而轉化成原料。第一原料及第二原料之組成分別顯示於表1及表2中。

表1

化合物	第一原料[Vol%]/實施例 1	第一原料[Vol%]/實施例 2
金屬粉末	64	62
黏合劑	33	35
添加劑	3	3

表2

化合物	原料 1 [Vol%]/ 實施例 1	原料 2 [Vol%]/實施例 2
金屬粉末	56	52
黏合劑	42	45

添加劑	2	3

【0221】 使用平模共擠出機器、約190℃之噴嘴溫度及20 m/min與40 m/min之間的螺桿速度共擠出原料1及2，以製造500 μm厚膜生坯。

【0222】 經由共擠出兩種不同原料來產生雙層結構化膜，該等原料具有D50=33 μm之相同粉末晶粒尺寸，但具有表1及2中所描繪之兩種不同配方。

【0223】 藉助於輥壓及壓延使「生（green）」PTL進一步成形以獲得最終PTL形狀、表面修整及厚度。

【0224】 將所產生之雙層結構化PTL（生坯部件（green part））直接催化去黏及燒結作為整體部件，以獲得強且無缺陷的結構化半生坯。

【0225】 在氬氣、真空或氫氣氛圍下於鉬鍋爐中燒結此等生坯。利用以下溫度概況：

i. 以2℃/min至7℃/min之速率加熱至550℃至650℃之溫度，

ii. 在550℃至650℃之溫度下保持0.5 h至1.5 h，

iii. 以2℃/min至7℃/min之速率加熱至720℃至940℃之溫度，

iv. 在720℃至940℃之溫度下保持0.5 h至2 h，及

v. 以5℃/min至15℃/min之速率冷卻至環境溫度。

【0226】 結果顯示於表3中。

表3

	第一原料/層	**第二原料/層**
PTL 孔隙率[%]	34	40
孔徑直徑[μm]	8	27

實施例2

【0227】 分別取得用於第一原料及第二原料的粉末晶粒尺寸為D50=33 μm及D50=70 μm之Ti金屬粉末。

【0228】 此粉末藉由使用同向旋轉雙螺桿擠出機將其與液體添加劑及黏合劑混合/混配而轉化成原料。第一原料及第二原料之組成分別顯示於表4及表5

中。

表4

化合物	第一原料[Vol%]/實施例 1	第一原料[Vol%]/實施例 2
金屬粉末	63	52
黏合劑	34	46
添加劑	3	2

表5

化合物	第二原料[Vol%]/ 實施例 1	第二原料[Vol%]/ 實施例 2
金屬粉末	58	52
黏合劑	40	47
添加劑	2	1

【0229】 使用平模共擠出機器、約210°C之噴嘴溫度及10 m/min與40 m/min之間的螺桿速度共擠出原料1及2，以製造400 μm厚膜生坯。

【0230】 經由共擠出兩種不同原料來產生雙層結構化膜，該等原料具有D_{50}=33 μm及D_{50}=70 μm之不同粉末晶粒尺寸以及表3及4中所描繪之兩種不同配方。

【0231】 藉助於輥壓及壓延使此等生坯進一步成形以獲得最終PTL形狀、表面修整及厚度。

【0232】 將所產生之雙層結構化生坯直接催化去黏及燒結作為整體部件，以獲得強且無缺陷的結構化半生坯。

【0233】 在壓力為10^{-4}毫巴或更低之真空下於鉬鍋爐中燒結此等生坯。利用以下溫度概況：

i. 以2°C/min至7°C/min之速率加熱至550°C至650°C之溫度，

ii. 在550°C至650°C之溫度下保持0.5 h至1.5 h，

iii. 以2°C/min至7°C/min之速率加熱至875°C至1000°C之溫度，

iv. 在875°C至1000°C之溫度下保持1 h至4 h，及

v. 以5°C/min至15°C/min之速率冷卻至環境溫度。

【0234】 所得PTL顯示於圖1中。其展示經燒結雙層PTL的橫截面SEM圖像，其展示兩個層之間的平滑界面。第一層（與催化劑層接觸）係基於具有D50=33 μm之鈦粉末及100 μm之層厚度的原料，且頂部上之第二層係基於具有D50=70 μm之鈦粉末及380 μm之層厚度的原料。總雙層PTL厚度為480 μm ± 25 μm。平滑過渡階段由虛線突出顯示。

【0235】 圖2展示最終燒結雙層PTL，其具有光滑表面及<±25 μm之厚度容許度且無缺陷。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種用於製造多層多孔傳輸層之方法，該方法包含

（a） 提供包含第一金屬粒子及第一聚合物黏合劑之第一原料；及提供包含第二金屬粒子及第二聚合物黏合劑之第二原料；

該第一原料及該第二原料具有40體積%至70體積%之金屬粉末含量；且

相較於該第二原料，該第一原料具有

（i） 具有較小平均粒度之金屬粒子，

（ii） 較高金屬粉末含量，或

（iii） 具有較小平均粒度之金屬粒子及較高金屬粉末含量兩者；

（b） 共擠出該第一原料及該第二原料以形成包含第一層及第二層之膜狀生坯，該第二層在高於該第一聚合物黏合劑及該第二聚合物黏合劑之熔融溫度及/或玻璃轉移溫度的溫度下實質上連接至該第一層；

（c） 視情況藉由輥壓或壓延使該膜狀生坯平滑；

（d） 將該膜狀生坯去黏以形成半生坯（brown body）；

（e） 在非氧化氛圍或真空及700℃至1100℃之溫度下燒結該半生坯以形成該多孔傳輸層；

其中該第一原料及該第二原料不含任何溶劑。

【請求項2】如請求項2之方法，其中第一平均粒度為15至35 μm且第二平均粒度為25至45 μm。

【請求項3】如請求項1或2中任一項之方法，其中該第一原料中之該第一金屬粉末之量為54體積%至65體積%且該第二原料中之該第二金屬粉末之量為48體積%至56體積%。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之方法，其中該第一金屬粒子及該第二金屬粒子由鈦或不鏽鋼組成。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之方法，其中該第一原料及該第二原料根據ISO 1133在190℃及21.6 kg下的熔體流動速率在50至700 g/10 min之間。

【請求項6】如請求項1至5中任一項之方法，其中該第一聚合物黏合劑、該第二聚合物黏合劑或該第一聚合物黏合劑及該第二聚合物黏合劑兩者根據ISO 1133-1使用190℃及2.16 kg的熔體流動速率MFR為1至5 g/10 min。

【請求項7】如請求項1至6中任一項之方法，其中該第一聚合物黏合劑、該第二聚合物黏合劑或該第一聚合物黏合劑及該第二聚合物黏合劑兩者包含

（i） 35體積%至55體積%之聚甲醛；

（ii） 2體積%至10體積%之聚烯烴；

（iii） 視情況選用的2體積%至20體積%之其他聚合物；及

（iv） 視情況選用的0.5體積%至5體積%之分散劑。

【請求項8】如請求項1至7中任一項之方法，其中該共擠出在175℃至220℃之熔融溫度下進行。

【請求項9】如請求項1至8中任一項之方法，其中在該共擠出步驟（c）中，將第三層共擠出於該第一層或該第二層之頂部上。

【請求項10】如請求項1至9中任一項之方法，其中平滑藉由輥壓、壓延或輥壓及壓延兩者進行。

【請求項11】如請求項1至10中任一項之方法，其中該去黏步驟（d）在包含氣態酸之氛圍中進行。

【請求項12】如請求項1至11中任一項之方法，其中該去黏步驟（d）包含在100℃至140℃之溫度下的催化去黏。

【請求項13】如請求項8至11中任一項之方法，其中該燒結步驟（e）在700℃至1000℃、較佳720℃至920℃之溫度下進行。

【請求項14】一種第一原料與第二原料之組合，

（a）該第一原料包含第一金屬粒子及第一聚合物黏合劑；

（b）該第二原料包含第二金屬粒子及第二聚合物黏合劑；

相較於該第二原料，該第一原料具有

（i） 具有較小平均粒度之金屬粒子，

（ii） 較高金屬粉末含量，或

（iii） 具有較小平均粒度之金屬粒子及較高金屬粉末含量兩者；

且

其中根據ISO 1133-1使用190℃及2.16 kg，該第一聚合物黏合劑及該第二聚合物黏合劑之熔體流動速率MFR為1至5 g/10 min。

【請求項15】一種膜狀生坯，其可藉由進行如請求項1至13中任一項之方法之步驟（a）至（d）獲得。

【請求項16】一種多孔傳輸層，其可藉由如請求項1至13中任一項之方法獲得。

(發明圖式)

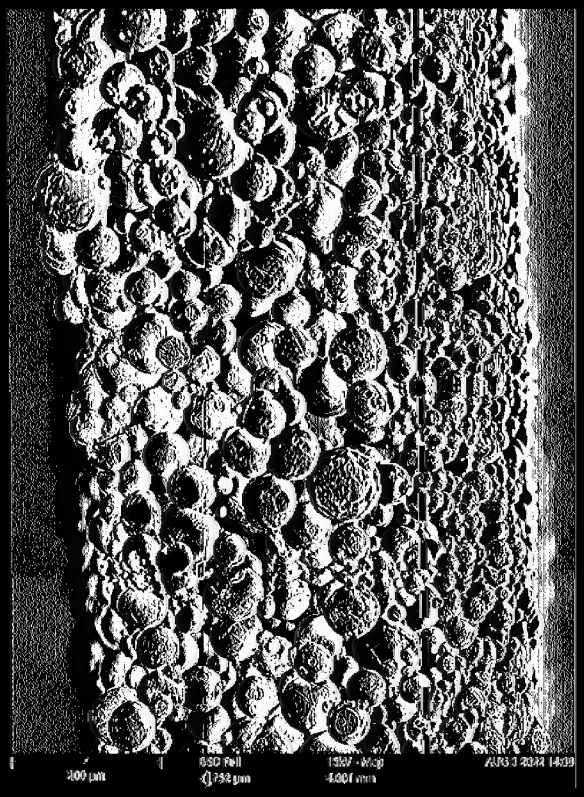


圖1

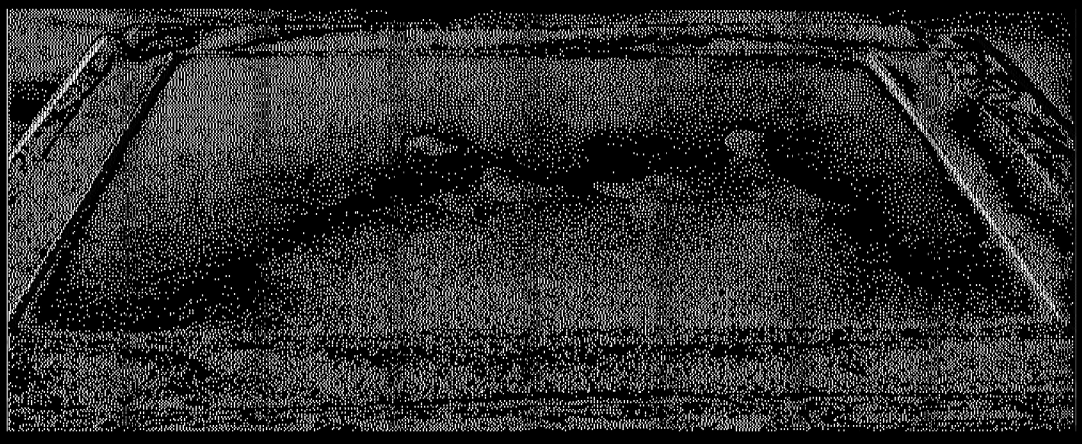


圖2