



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I778378 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：109122135

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08J5/18 (2006.01)

C08J3/28 (2006.01)

C09K5/06 (2006.01)

H05K7/20 (2006.01)

(30)優先權：2015/02/04 美國

14/614,236

(71)申請人：美商潛熱解決方案有限責任公司(美國) LATENT HEAT SOLUTIONS, LLC (US)
美國(72)發明人：哈特曼 馬克 HARTMANN, MARK (US)；凱立 喬瑟夫 KELLY, JOSEPH (US)；
麥可萊斯基 傑森 MCCLUSKY, JASON (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201418443A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：31 共 162 頁

(54)名稱

包含相變材料之熱管理膜

(57)摘要

本發明提供一種用於製造具有熱管理能力之聚合膜之方法。該方法包含混合至少三種化合物，其中第一化合物包含聚合相變材料，第二化合物包含添加劑，且第三化合物包含以其液體形式充當該第一及該第二化合物之溶劑，且可固化成固體形式作為聚合物的分子。隨後，該方法包含將呈液體形式之該第一、該第二及該第三化合物之混合物塗覆至基板，及將該混合物固化成固態。

A method is provided for manufacturing a polymeric film with thermal management capabilities. The method comprises mixing at least three compounds, wherein a first compound comprises a polymeric phase change material, a second compound comprises an additive, and a third compound comprises a molecule that, in its liquid form, acts as a solvent of the first and second compounds, and which is curable into a solid form as a polymer. Then, the method comprises applying a mixture of the first, second, and third compounds in a liquid form to a substrate, and curing the mixture into a solid state.

指定代表圖：

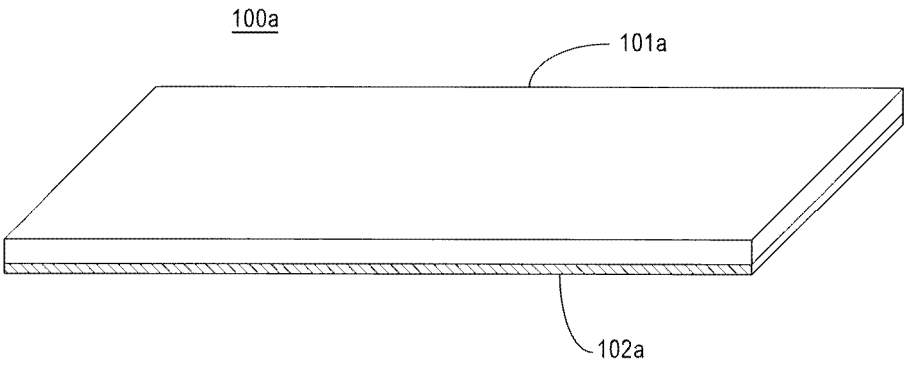
符號簡單說明：

100a:PCM-TMM 膜

101a:固體 PCM-TMM

組合物

102a:基板



【圖1A】



I778378

【發明摘要】

【中文發明名稱】

包含相變材料之熱管理膜

【英文發明名稱】

THERMAL MANAGEMENT FILMS CONTAINING PHASE
CHANGE MATERIALS

【中文】

本發明提供一種用於製造具有熱管理能力之聚合膜之方法。該方法包含混合至少三種化合物，其中第一化合物包含聚合相變材料，第二化合物包含添加劑，且第三化合物包含以其液體形式充當該第一及該第二化合物之溶劑，且可固化成固體形式作為聚合物的分子。隨後，該方法包含將呈液體形式之該第一、該第二及該第三化合物之混合物塗覆至基板，及將該混合物固化成固態。

【英文】

A method is provided for manufacturing a polymeric film with thermal management capabilities. The method comprises mixing at least three compounds, wherein a first compound comprises a polymeric phase change material, a second compound comprises an additive, and a third compound comprises a molecule that, in its liquid form, acts as a solvent of the first and second compounds, and which is curable into a solid form as a polymer. Then, the method comprises applying a mixture of the first, second, and third compounds in a liquid form to a substrate, and curing the mixture into a solid state.

【指定代表圖】

圖 1A

【代表圖之符號簡單說明】

100a:PCM-TMM膜

101a:固體PCM-TMM組合物

102a:基板

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含相變材料之熱管理膜

【英文發明名稱】

THERMAL MANAGEMENT FILMS CONTAINING PHASE
CHANGE MATERIALS

【技術領域】

一般而言，本發明係關於用於熱管理目的之系統、結構及膜組合物，及形成其之方法。

【先前技術】

能量既不產生亦不破壞，而是自一種形式移動至另一種，其通常在物理世界中以來自物件之熱之增加或損失的形式經歷。在幾乎每一工業中，可藉由管理一些物件之熱傳遞特性改良一些製程、方法或產品，且節省能量。為此，已使用各種機制及材料來將此等物件冷卻、加熱或隔熱。一些機制自身需要能量來加熱或冷卻物件。舉例而言，冷藏、空調、風扇或有水之冷卻管均需要電及大量結構來實現冷卻。類似地，加熱通常需要大量能量及結構。隔熱用於防止物件損失熱及提供自產熱物件之熱耗散。隔熱通常為依賴於材料來實現隔熱目的之熱管理被動系統。隔熱材料通常特別地形成以符合物件(例如個別飲料冷卻器、冬季外套、管道隔熱體)之形狀。有時，當隔熱材料用於填充獨特形狀之空間時，材料為非晶形(例如吹入閣樓隔熱材料、凝膠等)。

在許多工業中存在許多可受益於熱管理(諸如加熱、冷卻及隔熱)，但因為當前方法及材料成本過高或僅不存在而通常不採用熱管理技術的物

件。特定言之，對於較小物件、獨特形狀之物件及在正常操作條件下不經歷急劇溫度變化之物件，通常忽略熱管理。亦即，若產生用於物件之熱管理系統之複雜性、成本或尺寸超過物件之熱管理之益處，則將可能不嘗試熱管理。然而，由於企業及消費者已意識到儘可能節約能量及創造效率之重要性，其已注意到先前忽略之物件以進行熱管理。對於較小物件、獨特形狀的物件、僅需要極少熱管理之物件或具有此等屬性中之一種以上的物件，熱管理系統或結構必須具有使其有成本效益、容易使用及可擴展用於各種應用的特性。

另外稱為相變材料之潛熱儲能材料已用於廣泛各種工業及應用中以實現熱管理。然而，相變材料未必總是有成本效益、容易使用或可擴展用於獨特應用。因此，需要補救當前熱管理系統中之不足。

【發明內容】

例示性實施例概述如下。此等及其他實施例更充分地描述於[實施方式]部分中。然而，應瞭解，並不意欲將本發明限制於此[發明內容]或[實施方式]中所描述之形式。熟習此項技術者可認識到存在屬於如申請專利範圍中所表述之本發明精神及範疇內的許多修改、等效物及替代構造。

在一個實施例中，提供一種用於製造具有熱管理能力之聚合膜之方法。該方法包含混合至少三種化合物，其中第一化合物包含聚合相變材料，第二化合物包含添加劑，且第三化合物包含以其液體形式充當該第一及該第二化合物之溶劑，且可固化成固體形式作為聚合物的分子。隨後，該方法包含將呈液體形式之該第一、該第二及該第三化合物之混合物塗覆至基板，且將該混合物固化成固態。

本發明之另一實施例提供一種具有熱管理能力之膜，其包含至少一

種聚合相變材料、至少一種添加劑及由固化液體單體溶劑形成之固體聚合基質。

本發明之另一實施例提供一種用於熱管理之系統，其包含發熱物件及包覆在發熱物件周圍之具有熱管理能力之膜。膜包含至少一種聚合相變材料、至少一種添加劑及由固化液體單體溶劑形成之固體聚合基質，其中相變材料具有自發熱物件耗散熱量之轉變溫度及潛熱儲能範圍。

一般技術者將識別本文所描述之許多其他態樣及實施例。

【圖式簡單說明】

當結合隨附圖式時，參考以下[實施方式]及所附申請專利範圍，本發明之各種目標及優勢及更完全理解顯而易知且更容易理解，其中：

圖1A描繪根據本發明之實施例之膜。

圖1B描繪如1A中之膜，尤其說明其柔軟性。

圖1C描繪根據本發明之實施例，在圓柱形物件周圍包覆多次的膜。

圖2描繪液體溫度管理材料之組分及組分如何經由固化成固體溫度管理材料之製程變化。

圖3為彈性體之高級描繪。

圖4描繪液體溫度管理材料之組分及組分如何變化以形成互穿聚合物網狀物。

圖5A及5B描繪互穿聚合物網狀物及半互穿聚合物網狀物。

圖6A-6C顯示根據本發明之態樣之溫度管理膜之組合物的各種分層實施例。

圖7-10D顯示官能性聚合相變材料之各種實施例。

圖11顯示與無規分佈之聚合物相比，精確分支聚合物之一個實施

例。

圖12為描繪各種共聚物之峰值熔點之圖。

圖13為描繪各種共聚物之結晶熱之圖。

圖14為描繪各種共聚物之潛熱及熔點之圖。

圖15A及15B顯示如結合本發明之各種態樣所用之微囊的細節。

圖16A-16C顯示可與本發明之態樣結合使用之各種分層實施例。

圖17顯示包覆在工業管道及槽周圍的溫度管理膜之實施例。

圖18顯示溫度管理膜可如何包覆在管道周圍。

圖19顯示包覆在空氣管道周圍的溫度管理膜。

圖20顯示包覆在電線周圍的溫度管理膜。

圖20A顯示包覆在熱水器周圍的溫度管理膜。

圖21A及21B顯示包覆在液壓活塞周圍的溫度管理膜。

圖22顯示包覆在液壓泵周圍的溫度管理膜。

圖23顯示以運動膠帶形式實施的溫度管理膜。

圖24顯示以化妝品貼片形式實施的溫度管理膜。

圖25顯示以急救繃帶形式實施的溫度管理膜。

圖26顯示以經皮貼片形式實施的溫度管理膜。

圖27顯示以用於形成脫落物之包覆物形式實施的溫度管理膜。

圖28A-28D顯示用於自太陽電池板散熱之溫度管理膜。

圖29顯示包覆在電化電池周圍的溫度管理膜。

圖30顯示附著至電腦伺服器的溫度管理膜。

圖31為流程圖，其顯示可根據本發明之實施例詳細研究之製造溫度管理膜的方法。

本文揭示其他實施例及態樣，包括本說明書通篇中所描述及說明之各種圖及方法描述。

【實施方式】

相關申請案之交叉參考

本申請案主張2015年2月4日申請且名稱為「包含相變材料之熱管理膜 (THERMAL MANAGEMENT FILMS CONTAINING PHASE CHANGE MATERIALS)」之美國申請案第14614236號之優先權，出於所有適當目的其全部揭示內容以引用之方式併入本文中。

在本說明書通篇中，提及使用各種材料、組合、化學調配物及可以各種組合使用之其他態樣來形成根據本發明之態樣之一或多種材料、最終產物或組合物。應理解，對於熟習此項技術者以及美國專利局及全世界專利局之審查部而言，本文中包括材料、實例及其他實施例之各個清單，以便教示熟習此項技術者其可在不需要置換此等個別特徵之特定技術方案的情況下組合成各種替代實施例。如本文所呈現之申請專利範圍以及彼等申請專利範圍將來的任何潛在修正在不背離本文所描述之本發明精神及範疇的情況下可包括此等材料、範圍及其他替代物之一或多種組合。特定言之，預期熟習此項技術者將在本文揭示之特徵的任何組合的書面描述中識別且發現充足支持，無論描述於單一實例或實施例中或描述於書面描述之不同部分中。此等各種實例及選項之描述經特別地擬定以符合美國專利法之35 U.S.C. § 112、歐洲專利法之條款123(2)以及與書面描述之適合性相關的其他類似國家法。

應清楚地瞭解，藉由在本說明書之隨後部分中提供特定組合物及方法之實例，申請人並不意欲將申請專利範圍之範疇限制於彼等特定組合物

中之任一者。相反地，預期可使用本文所描述之官能基、相變材料及物件之任何組合來實現本發明之新穎態樣。申請專利範圍並不意欲限制於本發明或併入本文中之任何揭示內容中所描述之特定化合物中之任一者。

本發明提供材料、設備、裝置、系統、方法及與用於各種物件之熱管理的膜相關的製造方法之各種描述。在本發明通篇中，將參考「膜」，視情況而定其可替代地稱為「膠帶」、「薄片」或「層」。應給與術語其在此項技術中之一般含義且其不應理解為限制本發明之任何實施例之厚度、薄度、尺寸、形狀或柔軟性。此外，雖然諸如「膠帶」之名稱可例如暗示實施例具有黏著特性，上文所提及之術語中的任一者之使用不應理解為將實施例限制於特定材料之特定組合物或特定塗覆方法。舉例而言，「膠帶」可包含或可不包含黏著劑，或膜可藉由包覆預製膜或藉由直接塗佈在物件上來塗覆。

存在許多可藉由用包含溫度管理材料(TMM)的膜包覆或塗佈而受益於熱管理的物件、裝置及材料。在本發明中將描述各種類型之TMM。一類特別適用之TMM為潛熱儲能材料，亦稱為相變材料(PCM)。出於本發明的目的，TMM可指具有溫度管理特性之任何材料或材料之混合物。因為PCM為TMM之子組，不為PCM之TMM可描述為「包含」PCM。替代地，TMM組合物可僅為多種PCM之混合物；亦即，一種PCM可包含另一PCM，且組合物可仍稱作TMM。本發明之一態樣為包含PCM之膜可藉由澆鑄或塗佈基板來製造。基板可本身具有溫度管理特性，諸如為能量傳導性的。替代地，其可為反射性，且充當抵抗寒冷之反射絕熱層。基板亦可具有黏著特性。在許多實施例中，當膜最初經澆鑄或塗佈時其可處於液態，且在其塗覆至基板後可經固化，以使得其形成包含PCM之固體

TMM。具有分散PCM之固體TMM之已知特性包括其為非腐蝕性的、無毒及化學惰性，使得其容易操作。本發明之另一態樣為在膜澆鑄至基板上且固化後，其可足夠薄及可彎曲以塗覆至可受益於熱管理之多個物件上或包覆在該等物件周圍。物件可較小或較大、形狀獨特或簡單。本發明之另一態樣為固化膜可製造成各種尺寸之薄片，或可容易地經切割以適合特定應用。在本發明中，根據本發明之實施例之膜可稱為PCM-TMM、PCM-TMM組合物(液體或固體形式)或PCM-TMM膜(液體或固體形式)。另外，儘管許多實施例包含在製造製程期間在一些時刻處於液態之PCM-TMM組合物，此類液體組合物可在其塗覆之前或期間及在其固化之前乾燥成粉末形式。因此，儘管參考各種液體TMM組合物，應理解在某些實施例中此等組合物可變為固體且轉化成粉末形式。

已知且廣泛揭示一般藉由噴塗及另外塗佈液體或粉末聚合物組合物來用聚合物塗佈物件。舉例而言，聚合物可藉由稱為「熱噴塗」之製程塗佈至基板上。在此製程中，將聚合物粉末(或其他可噴塗聚合形式)噴射至熱源(諸如火焰或電漿)中，且經由噴槍燒製至加熱基板上。塗佈聚合物之另一已知方法稱為「旋塗」。在此製程中，將聚合物溶解於揮發性溶劑中因此其以液體形式存在。將一定量之聚合物溶液置放在基板頂部上，且以角速度以高速旋轉基板以便藉由離心力散佈流體。此旋轉使塗層變薄。可調節旋轉以達到聚合物之所需厚度。揮發性溶劑可在此製程期間蒸發，以使得剩餘聚合物薄膜為固體。關於旋塗之其他揭示內容可見於W. Flack, D. Soong, A. Bell.及D. Hess, 「A Mathematical Model for Spin Coating Polymer Resists」 *J. Appl. Phys.*, 56, 1199 (1984)中。

另外，已知各種用於固化膜(包括聚合物膜)的方法。UV及輻射固化

用於各種應用中，且已經揭示於Reinhold Schwalm, Elsevier, 2007之「UV Coatings: Basics, Recent Developments, and New Applications」中，其以引用的方式併入本文中。此等方法及技術亦揭示於美國環境保護署(United States Environmental Protection Agency) 2001年7月公開之技術公報「Ultraviolet and Electron (UV/EB) Cured Coatings, Inks, and Adhesives」中，其以引用的方式併入本文中。

另外，已知且廣泛揭示在各種工業中使用潛熱儲能材料，諸如PCM。PCM為在材料相改變期間吸收及儲存熱量之潛熱儲能材料。PCM之各種形式及組合物(例如微囊封或未經處理)之使用、其製造方法及其應用已廣泛揭示於諸如紡織物及織品、建築隔熱及電子之領域中。舉例而言，參見美國專利第8,587,945號，「Systems Structures and Materials for Electronic Device Cooling」，其以全文引用之方式併入本文中。

然而，難以使用上文所描述之已知塗佈及固化方法在PCM或其他添加劑之較高顆粒負載下產生TMM之塗層或膜。由於物件自身之熱管理需要，TMM中PCM及其他添加劑之較高顆粒負載通常合乎需要。舉例而言，具有合乎需要之熱管理特性之TMM可由80%或80%以上PCM及/或熱導性添加劑構成。此等較高顆粒負載調配物通常在液體形式中極厚及黏稠，以使得溶劑以已知方式(諸如熱噴塗或旋塗及本發明中所列之其他方式)為塗覆所需。由於調配物本身之特性，具有PCM之較高顆粒負載之膜可比其他簡單聚合物塗層厚。另外，用於熱管理目的之膜之所需厚度可大於用於其他保護類型之聚合物塗層之所需厚度。舉例而言，一些聚合物塗層用於保護物件免於刮擦、衝擊、水或腐蝕。用於熱管理之聚合物塗層可能需要較厚。

難以塗佈或澆鑄厚聚合物膜且隨後藉由自膜排出溶劑來將其乾燥及固化。一般而言，膜太厚以致於不能釋放溶劑，且溶劑變為截留在溶液內。此截留在乾燥或固化膜中產生諸如發泡、起泡及不均勻厚度之問題。本發明之一個態樣為當用於溶液中之溶劑為可自身經由固化製程聚合(或可反應)之分子或單體時，具有PCM之較高顆粒負載之厚聚合物溶液可塗佈至基板上。分子或單體可甚至自身可聚合成聚合PCM。在本發明中將更詳細地描述此方法之各種實施例。

在許多應用中，將需要具有足夠厚以在單層中提供有意義的熱管理，而且足夠可彎曲以多次包覆在物件周圍以視需要調節TMM之總厚度(及熱管理特性)之膜或膠帶。存在根據本發明之各種實施例製造之膜、膠帶或薄片之許多應用。以下段落列舉數個實例，但其僅為例示性的且不應理解為限制本發明之實施例。

在工業設置中，需要熱管理輸送熱物質之管道。目前，使用各種材料及方法來將工業管道隔熱。有時使用發泡體及玻璃纖維墊，但其具有龐大及需要定製配合之缺點。亦使用隔熱聚合物之噴塗，但塗層通常必須由專業人員塗覆。根據本發明之實施例之膜或膠帶可包覆在輸送熱物質(諸如水或其他化學物質)之管道周圍，且可提供薄、可容易地定製及容易地由裝備之最終使用者塗覆之優勢。若例如TMM之多個層需要降低自管道產生之熱量，則膜可包覆在周圍多次。單件工業裝備可具有各種尺寸或產生不同熱量之管道。另外，與其他者相比一些管道在其周圍可具有更多間隙空間。某些公司可具有多種此等機器，各具有多個管道，其中尺寸及其他特性另外多樣。出於此等原因，提供經組態為薄片之膜可有利。膜可在室溫下基本上為固體且無毒，使得其容易輸送及操作。膜可例如在平坦薄

片之層中或在輥中輸送。膜可具有使得其極其容易地用刀或刀片切成較小片段之特性。替代地，薄片可經穿孔以使得其可手動撕開。膜可具有黏著襯底，或替代地膜可具有「黏稠」或「黏性」特性以使得其夾住某些基板及夾住其自身。本文中所列之特性將允許具有產熱管道之一或多種工業機器之使用者接收PCM-TMM膜之薄片，隨後以可定製方式切割及包覆個別管道。潛在優勢範圍廣泛。使用者可能夠針對較大管道替換包含風扇或水泵之機械冷卻系統。此類較大管道可需要大量的熱耗散—因此機械冷卻系統。機械冷卻系統可吸收大量空間及電。

膜之另一工業應用將為將膜包覆在容納需要熱管理之材料之槽或其他容器周圍。儲料槽將可能具有與連接於其之管道極不同的尺寸，且將可能具有不同熱管理要求。提供TMM薄片之優勢為薄片可不管特定槽之尺寸或形狀，在槽周圍包覆或分層多次。

過熱極受關注之一種工業裝備為液壓系統。液壓系統通常產生大量熱量，且液壓流體必須維持在臨限溫度(例如180°F)下，否則液體可破壞密封件且引起洩漏，且流體自身可快速降解。通常，使用複雜及昂貴主動冷卻機制來管理液壓系統之過熱。因為液壓系統具有廣泛多種形狀、尺寸及應用，冷卻系統亦具有廣泛多樣性。PCM-TMM膜或膠帶之薄片可容易地針對液壓裝備之各種尺寸及形狀定製且可潛在地消除機械冷卻系統之部分。

膜之又一應用將為用於包覆產熱電線。雖然塑膠、橡膠及聚合物材料廣泛用於保護電線免於破壞或免於傳導電能，其未必實現熱管理。電線之熱管理可藉由用PCM-TMM膜包覆其實現，該PCM-TMM膜可允許管理電線自身之導電特性。

此外，其他產熱電子組件可藉由PCM-TMM膠帶或膜來熱管理，自較小物品(諸如個別電路板)至較大物件(諸如伺服器)。已知用於電子設備之熱管理之TMM，但許多類型之電子設備，甚至極其新穎之電子設備不具有建置至其中的整合TMM。許多裝置之效能及壽命可藉由僅將裝置置放在PCM-TMM薄片上來改良。舉例而言，若藉由置放在膝上型電腦與桌子之間的PCM-TMM之薄片使熱耗散離開膝上型電腦，則放在桌子上之膝上型電腦可較好地運行。替代地，黏著PCM-TMM膠帶可黏附至膝上型電腦之底部，產生免於熱之保護性障壁且增加在真實的膝上使用膝上型電腦之使用者之舒適性。伺服器因其熱量管理要求而熟知，且長期使用包括風扇及散熱片之機械冷卻系統。然而，在伺服器之情況下，存在改良容量及效能及減少物理空間及能量消耗之不斷增長的需要。極大效率可由具有其自身較大伺服器機架之公司，或由為其他公司代管伺服器及資料儲存之服務提供商實現。被動有效熱管理可藉由用PCM-TMM膜包覆伺服器自身之內部組件或外部表面來實現。

汽車應用亦可利用PCM-TMM膜。可包覆多個軟管、電線、槽、引擎、電池、管道或其他汽車組件。用於此等應用中之PCM-TMM膜可包含添加劑以實現其他特性，諸如耐腐蝕性、抗火性及抗衝擊性。

電池及其他電化電池亦因過熱之挑戰而眾所周知。各電池經由充電及放電循環產生其自身熱量，且效能及壽命兩者均不利地受延長高溫影響。包覆在電池周圍之PCM-TMM膜可尤其適用，因為個別電池具有各種尺寸且通常無法容納許多空間以便在其周圍區域中溫度管理。關於可如何構建膜以用於尤其電化電池之熱管理的其他揭示內容，參見名稱為「Systems, Structures, and Materials for Electrochemical Device

Thermal Management」之共同擁有及同在申請中的申請案，2015年2月4日申請之美國專利申請案第14614223號(代理人案號OUTT.048.00US)，其以全文引用之方式併入本文中。

商業及住宅建築亦可受益於PCM-TMM膜應用。舉例而言，現有房屋包層隔熱、閣樓隔熱、屋頂材料及地板襯墊可藉由包含PCM-TMM膜改良。商業及住宅組件(諸如太陽電池板、鍋爐及熱水器)可經分層或包覆以控制熱傳遞或耗散。房主可節約能源之一種方式為藉由將熱水管道隔熱，尤其穿過低或不隔熱區域，諸如在房屋下、在車庫中或接近外壁之彼等熱水管道。隔熱管道可減少經熱水器使用以為房主將水保持在足夠高溫度下的能源。然而，絕熱管道僅可將管道內之水之溫度增加到在無隔熱的情況下之溫度以上幾度。對於房主，若難以將管道隔熱，或若材料成本較高，則此差異可似乎為可忽略的。PCM-TMM膜可向房主提供能夠容易地及以低成本將管道隔熱之優勢。

太陽電池板及太陽電池之溫度管理將向太陽能產生工業提供極大益處。太陽電池板藉由設計每日曝露於日光許多小時，且通常在遠高於130°F之溫度下操作。此等熱量水準可降低產生電之效率之水準且使太陽電池自身之壽命降低。主動冷卻方法通常太昂貴或低效而不能用於冷卻太陽電池，尤其考慮到使用太陽能用於電力之主要目的為節約資源，且太陽電池板之普遍採用之阻礙為成本。PCM-TMM膜將在太陽電池應用中尤其有利，因為溫度範圍為可預測及週期性的。PCM之已知特性為可藉由在其冷卻時耗散儲存的熱量來將其有效「再補充」。PCM-TMM膜可吸收及儲存在白天由太陽電池產生之過量熱，且在夜間當其較冷時將其釋放。PCM可藉由此方法再補充且可反覆地經歷其。

存在膜或膠帶用於除熱管理外的目的之許多工業。舉例而言，各種類型之膠帶用於運動目的，諸如包住關節(亦即踝部、腕、手指等)。雖然運動膠帶之主要目的通常為穩定易受損傷之關節，可藉由在此等膠帶中包括熱管理材料來實現額外益處。關節可受傷且產生過量熱作為發炎反應之一部分，且TMM可管理該過量熱。另外，鞋內有綁膠帶腳踝或拳擊手套內有綁膠帶手腕之運動員可經由身體活動產生過量熱及水分，其亦可經由TMM耗散。在體操中，運動員之手通常綁膠帶以保護其皮膚及改良其握力。PCM-TMM膠帶可管理由運動員之手以及由藉由夾緊棒產生之摩擦而產生的熱。

鑒於溫度管理紡織物及織品之大工業，溫度管理材料在體育運動中之其他領域中的吸引力顯而易見。用於溫度管理之膠帶可擴展在體育運動內之應用。舉例而言，包覆在棒球棒或高爾夫球桿周圍之夾緊膠帶可防止其在寒冷天氣摸起來冷。金屬露天看台及工作台之表面可用PCM-TMM之薄片覆蓋以防止支承面極冷或極熱。

在醫學應用中，已存在包覆物及膠帶之各種用途，其中許多可藉由增加熱管理能力來改良。舉例而言，用於斷骨之脫落物藉由硬化之石膏或玻璃纖維層形成。許多種類之繃帶及支撐帶由包覆物形成。損傷由於發炎反應通常會產生過量熱，若脫落物、繃帶或包覆物由PCM-TMM膜或膠帶形成，則其可降低。另外，許多藥物經由黏著經皮貼片遞送。一些此等藥物可引起發炎及生熱作為副作用，且由PCM-TMM膜構成之黏著經皮貼片可緩解此類副作用。一些藥物及甚至化妝產品出於冷卻皮膚的目的利用黏著膜，且PCM-TMM膜可結合或代替用於此等目的之某些化學物質使用。

可歸因於製造根據本發明之實施例之PCM-TMM膜的一組特定優勢

為PCM-TMM膜可塗覆至各種基板，允許TMM用於前所未有的應用。舉例而言，在先前技術中，當TMM整合至紡織物中時，紡織物自身之製造製程將必須併入TMM。在本發明的實施例下，PCM-TMM膜可在其製造之後塗覆至紡織物，以使得常規紡織物可適合於滿足需要溫度管理之目的。

本發明之另一態樣為PCM-TMM膜之一些實施例可經由固化製程收縮包覆。收縮包覆之一個優勢為不規則形狀之物件可經PCM-TMM膜完全包住。預期不規則形狀之物件可藉由其他方法(諸如直接熱噴塗物件且隨後將其固化)來在TMM膜中塗佈。然而，收縮包覆為噴塗及固化對於其為不可行選擇之最終使用者提供優勢。最終使用者可接收不呈特定形狀之根據本發明之實施例的PCM-TMM膜之薄片或輥，且可將其切割及塑形成大約所需尺寸，隨後可施加足以在物件周圍收縮包覆材料之熱量。產生收縮包覆特性之組合物將稍後在本發明中進一步詳細描述。

本發明之另一態樣為膜可具有彈性特性。亦即，TMM自身及/或PCM自身可拉伸以便確保與包覆物件緊密接觸。此外，此等彈性特性可包括熱彈性及回彈性或記憶。亦即，隨著包覆物件自身之熱量變化及造成物件之物理膨脹及收縮，包覆膜可隨著其膨脹及收縮以便保持緊密接觸。存在此類彈性特性之數種優勢，尤其在當包覆使得物件包圍在所有側上時的應用中。一個優勢為減少包覆膜與物體表面之間的氣隙，由於彈性特性其可藉由維持非常緊密接觸實現。減少氣隙為優勢，因為空氣為離開熱源之熱的不佳導體。若空氣截留在物件與任何周圍材料之間，則氣隙可充當隔熱材料且實際上致使物件變得比不存在周圍材料更熱。目前，使用一些緊密配合材料(諸如塑膠、PVC、發泡體及玻璃纖維)來保護本文所描述之

各種物件且將其隔熱。不僅就熱耗散特性而言此等材料不如PCM，而且其另外不具有使氣隙效果最小化之彈性特性。隨著此等材料膨脹及收縮及失去與物體表面之接觸，氣隙可實際上增加，且物件周圍之熱可增加。在可經熱退化之物件中，此等氣隙可進一步造成物件隨時間退化。

本發明之又一態樣為包含凝膠或潤滑脂之TMM及/或PCM可與固體膜結合使用以便促進膜之塗覆及增加膜與經PCM-TMM包覆之物件之間的接觸。因為凝膠及潤滑脂處於液態，其可膨脹及收縮及流動至物件與膠帶之間的可具有微小間隙之區域。彈性膜與凝膠或潤滑脂之組合進一步減少氣隙之存在。由彈性特性及/或凝膠及潤滑脂實現之緊密配合之另一益處為包覆物件外部與TMM之間的接觸可提供包覆物件之總溫度之均質性。亦即，一些物件可通常產生熱點，意謂物件之一個部分比另一部分熱得多。緊密接觸之PCM-TMM膜可將熱點產生之熱耗散至直接與熱點接觸之PCM-TMM膜且將其傳遞至不與熱點直接接觸之PCM-TMM膜。因此，在整個物件周圍之溫度可保持基本上均質。許多類型之不包含PCM之隔熱材料不具有此特性。

本發明之另一態樣為在極端寒冷天氣環境中PCM-TMM膜可保持物件溫熱。一種適用的應用將為保護電池免於寒冷。已知極端寒冷可導致電池單元更快放電且失去電容，因為單元之內部化學破壞。因為PCM為潛熱儲能材料，其可使物件免於損失熱且增加將對於產生有害影響必需之溫降。PCM亦可在較高溫度下儲存熱量，且隨著溫度冷卻，其可將熱釋放至包覆物件中，使得其溫熱。PCM亦廣泛用於使低溫物品保持低溫，諸如食物、飲料或其他有機物質。將在本發明中描述對於使物件免於極端低溫或保持物件自身低溫必需之各種範圍之PCM特性。替代地，PCM-

TMM膜可出於吸收過量熱的目的主要包含PCM，但亦可包括單向隔熱材料(諸如反射層或反射性隔熱材料(例如作為其基板之一部分))以免於過量寒冷。先前列舉之可經歷來自管理熱之益處的工業及應用可具有管理寒冷之對應應用。

本發明之又一態樣為PCM-TMM膜可具有耐腐蝕、防水、阻燃或耐衝擊特性。此等態樣可包含針對PCM或針對任何不包含PCM之TMM或兩者的添加劑。將在本發明中進一步詳細論述在各種應用中此等特性之優勢。

本發明之許多態樣係關於熱導率。整個材料的熱導率或熱傳遞率以瓦特/公尺克耳文($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)或 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 表示，且由自由電子或晶格振動(聲子)之流速控制。在金屬中，傳導性主要歸因於自由電子，而對於非金屬，其主要歸因於聲子輸送。熱導率可視材料類型、溫度、材料相、雜質等而不同。舉例而言，當冰(在 0°C 下熱導率為 $2.18 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)融化成液體水(在 0°C 下熱導率為 $0.58 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)時，出現熱導率變化。純結晶物質沿不同晶軸可展示不同熱導率，此係歸因於沿既定晶軸之聲子耦合之不同。塑膠之熱導率在很大程度上視聚合物之結晶度(結晶聚合物之各向異性)而定。此主要歸因於沿結晶軸有效但在非晶區域中或因其他方向上之各種散射過程而基本上降低之聲子輸送(流動晶格振動能)。

定義

以下定義適用於相對於本發明之各種態樣描述之各種元件。此等定義同樣可在本文中擴展。

如本文中所用，術語「單分散」係指就一組特性而言基本上為均勻的。因此，例如，單分散之一組微囊可指關於尺寸分佈之模式(諸如尺寸

分佈之平均值)具有較窄尺寸分佈的微囊。另一實例為一組具有類似分子量之聚合物分子。

如本文中所用，術語「潛熱」係指當材料經歷兩種狀態之間的轉變時所吸收或釋放之熱的量。因此，例如，潛熱可指當材料經歷液態與結晶固態、液態與氣態、結晶固態與氣態、兩種結晶固態或結晶態與非晶狀態或其任何組合之間的轉變時所吸收或釋放之熱的量。

如本文中所用，術語「轉變溫度」係指材料經歷兩種狀態之間的轉變時的近似溫度。因此，例如，轉變溫度可指當材料經歷液態與結晶固態、液態與氣態、結晶固態與氣態、兩種結晶固態或結晶態與非晶態之間的轉變時的溫度。非晶材料經歷玻璃態與橡膠態之間的轉變的溫度亦可稱為材料或其組合之「玻璃轉變溫度」。

如本文中所用，術語「相變材料」係指具有吸收或釋放熱量以在溫度穩定範圍下或範圍內調節熱傳遞之能力的材料。溫度穩定範圍可包括特定轉變溫度或轉變溫度之範圍。此允許在此轉變範圍內調節熱傳遞或熱導率。在一些情況下，通常在相變材料經歷兩種狀態之間的轉變時，相變材料能夠在相變材料吸收或釋放熱量之時間期間抑制熱傳遞。此作用通常為瞬時的且將進行直至在加熱或冷卻製程期間吸收或釋放相變材料之潛熱。可自相變材料儲存或移除熱量，且通常可藉由發出或吸收熱量之來源來有效「再補充」相變材料。對於某些實施方式，相變材料可為兩種或兩種以上材料之混合物。對於任何所需應用而言，可藉由選擇兩種或兩種以上不同材料且形成混合物來調節溫度穩定範圍。所得混合物當併入本文中所描述之物件中時可展示兩種或兩種以上不同轉變溫度或單一經調節之轉變溫度。

如本文中所用，術語「聚合物」係指包括一組大分子之材料。聚合物中所包括之大分子可相同或在一些方面可彼此不同。大分子可具有多種骨架結構中之任一者，且可包括一或多種類型之單體單元。特定言之，大分子可具有線性或非線性骨架結構。非線性骨架結構之實例包括分支骨架結構，如星形分支、梳形分支或樹枝狀分支及網狀骨架結構之骨架結構。均聚物中所包括之大分子通常包括一種類型之單體單元，而共聚物中所包括之大分子通常包括兩種或兩種以上類型之單體單元。共聚物之實例包括統計共聚物、無規共聚物、交替共聚物、週期共聚物、嵌段共聚物、輻射狀共聚物及接枝共聚物。在一些情況下，可藉由添加一組官能基來改變聚合物之反應性及官能性，該等官能基諸如酸酐基團、胺基及其鹽、N取代之胺基、醯胺基、羰基、羧基及其鹽、環己基環氧基、環氧基、縮水甘油基、羥基、異氰酸酯基、脲基、醛基、酯基、醚基、烯基、炔基、硫醇基、二硫化物基、矽基或矽烷基、基於乙二醛之基團、基於氮丙啶之基團、基於活性亞甲基化合物或其他b-二羰基化合物(例如2,4-戊二酮、丙二酸、乙醯丙酮、乙酸乙基丙酮、丙二醯胺、乙醯乙醯胺及其甲基類似物、乙醯乙酸乙酯及乙醯乙酸異丙酯)之基團、鹵基、氫化物或其他極性或H鍵結基團及其組合。此等官能基可添加於沿聚合物之各種位置(諸如沿聚合物無規或規則分散)、聚合物之末端、可結晶側鏈上之側邊、末端或任何位置，以聚合物之獨立懸空側基形式連接或直接連接於聚合物之主鏈。另外，聚合物能夠交聯、纏結、形成網狀、離子鍵結、共價鍵結或氫鍵結以便增加其機械強度或其在環境或加工條件下之抗降解性。如可理解，可以具有不同分子量之多種形式提供聚合物，因為聚合物之分子量可視用於形成聚合物之加工條件而定。因此，聚合物可稱為具有特定分子量或分子量

範圍。如本文中關於聚合物所用，術語「分子量」可指聚合物之數目平均分子量、重量平均分子量或熔融指數。

聚合物(包括彼等用於交聯劑及黏合劑之聚合物)之實例包括聚羥基脂肪酸酯、聚醯胺、多元胺、聚醯亞胺、聚丙烯酸(例如聚丙烯醯胺、聚丙烯腈及甲基丙烯酸及丙烯酸之酯)、聚碳酸酯(例如聚雙酚A碳酸酯及聚碳酸伸丙酯)、聚二烯(例如聚丁二烯、聚異戊二烯及聚降冰片烯)、聚環氧化物(例如雙酚A、雙酚F、與胺、酸、醇等交聯或未交聯之多官能縮水甘油基類環氧樹脂)、聚酯(例如聚己內酯、聚己二酸伸乙酯、聚己二酸伸丁酯、聚丁二酸伸丙酯、基於對苯二甲酸之聚酯及基於鄰苯二甲酸之聚酯)、聚醚(例如聚乙二醇或聚氧化乙烯、聚丁二醇、聚氧化丙烯、聚甲醛或多聚甲醛、聚四亞甲醚或聚四氫呋喃及聚表氯醇)、聚氟碳化物、甲醛聚合物(例如脲-甲醛、三聚氰胺-甲醛及酚甲醛)、天然聚合物(例如多醣，諸如纖維素、甲殼素、聚葡萄糖胺糖及澱粉；木質素；蛋白質；及蠟)、聚烯烴(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚丁烯及聚辛烯)、聚苯、含矽聚合物(例如聚二甲基矽氧烷、聚烷基矽氧烷及聚羧甲基矽烷)、聚胺基甲酸酯、聚乙烯(例如聚乙烯醇縮丁醛、聚乙烯醇、聚乙烯醇之酯及醚、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯吡咯啉酮、聚甲基乙烯醚、聚乙基乙烯醚及聚乙基甲基酮)、聚縮醛、聚芳酯、基於醇酸之聚合物(例如基於甘油酯油之聚合物)、共聚物(例如聚乙烯-共-乙酸乙烯酯及聚乙烯-共-丙烯酸、苯乙烯-丁二烯或以上之任何組合)及其混合物。術語聚合物意謂應理解為包括在本申請案申請之後變得可獲得且展示上文所描述之一般聚合特性的任何物質。

如本文中所用，術語「化學鍵」及其語法變化形式係指兩種或兩種

以上原子基於吸引性相互作用之偶合，使得彼等原子可形成穩定結構。化學鍵之實例包括共價鍵及離子鍵。化學鍵之其他實例包括氫鍵及羧基與胺基之間的吸引性相互作用。

如本文中所用，術語「共價鍵」意謂以原子之間或原子與其他共價鍵之間的共用電子對為特徵之化學鍵結形式。當原子共用電子時在原子之間形成之引力斥力穩定性稱為共價鍵結。共價鍵結包括許多種類之相互作用，包括 σ -鍵結、 π -鍵結、金屬-金屬鍵結、抓氫相互作用(agostic interaction)及三中心兩電子鍵。

如本文中所用，術語「離子鍵」或「電價鍵」意謂帶相反電荷之離子之間經由靜電引力形成之鍵。舉例而言，在帶正電之陽離子與帶負電之陰離子之間。金屬(諸如Na、Fe、Ag等)與非金屬之間或兩種金屬之間或兩種非金屬(諸如氨及酸)之間可形成離子鍵。離子化合物當熔融時可以固體或溶液形式導電。

如本文中所用，術語「分子基團」及其明顯變化形式係指形成分子之一部分的一組原子。在一些情況下，基團可包括兩個或兩個以上彼此化學鍵結以形成分子之一部分的原子。一方面基團可為中性的或另一方面可為帶電的，例如單價或多價(例如二價)以允許化學鍵結於一組其他分子基團。舉例而言，單價基團可預想為一組氫化物基團經移除以允許化學鍵結於另一分子基團之分子。基團可為中性、帶正電荷或帶負電荷的。舉例而言，帶正電荷之基團可預想為增加一或多個質子(亦即 H^+)之中性基團，且帶負電荷之基團可預想為一或多個質子經移除之中性基團。展示特徵反應性或其他組之特性的基團可稱為官能基、反應性官能基(reactive function/reactive functional group)。反應性官能基之實例包括諸如以下

之官能基：酸酐基團、胺基、N取代之胺基及其鹽、醯胺基、羰基、羧基及其鹽、環己基環氧基、環氧基、縮水甘油基、羥基、異氰酸酯基、脲基、醛基、酯基、醚基、烯基、炔基、硫醇基、二硫化物基、矽基或矽烷基、基於乙二醛之基團、基於氮丙啶之基團、基於活性亞甲基化合物或其他b-二羰基化合物(例如2,4-戊二酮、丙二酸、乙醯丙酮、乙酸乙基丙酮、丙二醯胺、乙醯乙醯胺及其甲基類似物、乙醯乙酸乙酯及乙醯乙酸異丙酯)之基團、鹵基、氫化物基團或其他極性或H鍵結基團及其組合。

如本文中所用，術語「熔融流動指數」或MFI為聚合物之熔體的流動容易性之量度。在學術術語中，熔體流量定義為藉由在替代規定溫度下經由規定替代重力測定重量施加的壓力在十分鐘內流經具有特定直徑及長度之毛細管的聚合物之質量(以公克計)。該方法描述於類似標準ASTM D1238及ISO 1133中。

如本文中所用，「分子量多分散性(多分散性指數(PDI))」為既定聚合物樣品中分子質量之分佈的量度。PDI計算值為重量平均分子量除以數目平均分子量。其指示一批聚合物中個別分子質量之分佈。PDI具有等於或大於1之值，但當聚合物鏈接近均勻鏈長時，PDI接近單一性(1)。對於一些天然聚合物，PDI幾乎視為單一性。聚合之PDI通常表示為：

$$PDI = M_w / M_n$$

Mn對具有低分子質量之分子較敏感，而Mw對具有高分子質量之分子較敏感。若聚合物材料之鏈長度在廣泛範圍之分子質量內變化，則其由術語多分散性表示。

如本文所用，「立體化學」意謂分子內原子之相對空間排列之研究。立體化學之一個分支為對掌性分子之研究。立體化學亦稱為3D化

學。各種立體化學命名法及命名方案之實例、解釋、描述及定義可見於 Anslyn及Dougherty之「Modern Physical Organic Chemistry」中之第6章「Stereochemistry」, ©2005, University Science Books中。

將使用非規、間規、等規、順式及反式、R-及S-、L-、D-及內消旋-之聚合物立體化學描述。

如本文所用,「聚合」為在化學反應中使單體分子一起反應以形成三維網狀物或聚合物鏈之過程。此項技術中已知許多形式之聚合及為將其分類而存在之不同系統。

如本文所用,「流變學」為物質流動之表徵而「黏度」為流動或變形抗性之量度。黏度可藉由各種手段來量測且以通常在既定溫度或剪切率下之熔融流動指數(MFI)或厘泊(cps)之形式表徵。

如本文中所用,術語「熱導率」(「k」且亦以 λ 或 κ 表示)為材料傳導熱能力之特性且以W/m·K量測。熱導率定義為在穩態條件下且當熱傳遞僅依賴於溫度梯度時歸因於單位溫度梯度(ΔT)而在垂直於單位面積(A)之表面的方向上傳輸穿過單位厚度(L)之熱(Q)的量。以方程式形式此變為以下:

熱導率=熱量×距離/(面積×溫度梯度)

$$\lambda = Q \times L / (A \times \Delta T)$$

通常在低傳導材料中 $k < 0.1$ W/m·K。在良好傳導材料中 $k = 0.1-10$ W/m·K。在高度傳導材料中 $k > 10$ W/m·K。根據本發明之態樣,熱管理及熱耗散材料之k值較佳 > 0.5 W/m·K。在另一實施例中, $k > 1.0$ W/m·K且在另一實施例中, $k > 10$ W/m·K。

如本文所用,術語「熱耗散」係指熱自高溫環境移動或散播至低溫

環境中，例如使熱自溫熱物件移動至較冷的環境空氣中。耗散熱量之方法可藉由使用高熱導率材料(諸如金屬或陶瓷散熱器、散熱板、散熱片、熱管、熱交換器、環形管、液冷管、散熱翅片、風扇、循環冷卻劑或其組合)來實現。其他實例為諸如由Thermo Cool Corp.、Thermacore Inc.等供應之彼等產品。

如本文所用，術語「互穿聚合物網狀物(IPN)」係指根據國際純粹與應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemists, IUPAC)之標準定義，其為「包含兩種或兩種以上在分子尺度上至少部分交錯但彼此不共價鍵結且除非化學鍵斷裂否則無法分離的網狀物的聚合物。注意：兩種或兩種以上預形成聚合物網狀物之混合物不為IPN」。

如本文中所用，術語「半互穿聚合物網狀物(SIPN)」係指標準IUPAC定義，其為「包含一或多個網狀物及一或多種線性或分支聚合物，特徵在於在分子尺度上網狀物中之至少一個經至少一些線性或分支大分子穿過的聚合物」。注意：半互穿聚合物網狀物區別於互穿聚合物網狀物，因為組成線性或分支聚合物可原則上在不斷裂化學鍵的情況下與組成聚合物網狀物分離；其為聚合物摻合物。

如本文中所用，術語「依序互穿聚合物網狀物」係指標準IUPAC定義，其為「藉由第二組分網狀物在形成第一組分網狀物之後形成的製程製備的互穿聚合物網狀物」。

如本文中所用，術語「依序半互穿聚合物網狀物」係指標準IUPAC定義，其為「藉由線性或分支組分在使得形成網狀物之反應完成之後形成或反之亦然之製程製備的半互穿聚合物網狀物」。

多組分官能性聚合相變材料組合物

為了產生具有用於溫度管理之適合能力、塗佈及固化至膜中之能力及其他所需特性之TMM，本發明提供多組分官能性聚合相變材料組合物之數個實施例。一般而言，根據本發明之實施例之PCM-TMM可包含如下組合物，該等組合物可包括以下中之一或多者：1)單體、聚合物或彈性體，2) pPCM、fpPCM、內含PCM及mPCM，及3)添加劑。為了實現本發明之某些態樣，單體、聚合物或彈性體可包含低分子量液體單體或反應性物質(例如官能性聚合物)以在PCM-TMM組合物處於液態時充當溶劑。此等溶劑稀釋或降低整個組合物之黏度，以使得其可塗佈或澆鑄(例如經由噴塗或旋塗)。此等單體或反應性官能性聚合物亦可稱為反應性稀釋劑，尤其以其液體形式。在本發明之實施例中，此等反應性稀釋劑當固化時可自身形成pPCM或fpPCM。當固化此等反應性稀釋劑時，其可稱為「聚合物基質」。使用轉化成pPCM或fpPCM之反應性稀釋劑之優勢為在固化時溶劑不需要排出聚合物基質，因此避免諸如起泡、發泡及不均勻表面之問題。另一優勢為反應性稀釋劑變為PCM，其自身具有溫度管理特性。

圖1A為根據本發明之實施例之PCM-TMM膜之高級圖。PCM-TMM膜100a之區段在固體PCM-TMM組合物101a已在基板102a上固化後與其一起描繪。基板102a可為在本發明中列舉之任何基板，包括黏著劑、能量傳導材料、紡織物或待熱管理之物件表面。

圖1B為PCM-TMM膜100b之區段之高級圖，其類似於圖1A中描繪之PCM-TMM膜100a之區段，但顯示為可撓性及可彎曲的。PCM-TMM膜100b之區段可以各種尺寸(包括各種長度、寬度及厚度)之形狀產生。固體PCM-TMM組合物101b安置於基板102b上。

圖1C為包覆在圓柱形物件103周圍的PCM-TMM膜100c之區段之高

級圖。固體PCM-TMM組合物101c安置於基板102c上。在所描繪之實施例中，基板102c可包含黏著劑，或可具有允許PCM-TMM膜100c之區段黏著於圓柱形物件103及其自身的固有黏稠或黏性特性。在膜之開頭首先塗覆至圓柱形物件103之處可存在附接間隙104。在許多實施例中，可能需要用幾種熱管理材料填充附接間隙104，以免使得空氣存在於圓柱形物件103與PCM-TMM膜100c之間。在此等實施例中，可用PCM-TMM膜100c之楔形末端或將在本發明中描述之各種熱管理凝膠或潤滑脂填充附接間隙104。

圖2為在本發明之各種實施例之固化製程期間分子或單體可如何聚合之高級概念圖。描繪包含數個PCM粒子211之液體溫度管理材料(TMM) 210。PCM粒子211可包含本發明中描述之任何類型之PCM，包括微囊封PCM (mPCM)、聚合PCM (pPCM)或官能性聚合PCM (fpPCM)。亦描繪包含數種反應性稀釋劑PCM 212之液體TMM 210。反應性稀釋劑PCM 212可包含在本發明中列舉之可在固化後反應形成聚合物或聚合PCM的任何分子或單體。應理解當反應性稀釋劑PCM 212呈其液體形式時，其為尚不為PCM但在固化後變為PCM之分子或單體。在一個實施例中，反應性稀釋劑PCM 212可包含具有至少一個可自由基聚合之基團的輻射可固化化合物，其中化合物可在輻射固化後反應形成聚合PCM。此等輻射可固化化合物之實例將稍後在本發明中論述，且可稱為「組分A」。

在本發明中描述許多類型之PCM。為了清楚起見，諸如PCM粒子211之PCM將在本發明中稱為「PCM粒子」或「顆粒PCM」，其與反應性稀釋劑PCM (聚合或官能性聚合)不同，該等反應性稀釋以PCM液體形式存在，以液體分子或單體起始(在製造製程期間的至少一些時刻期間)且在

固化後聚合成PCM。亦即，「PCM粒子」或「顆粒PCM」在許多實施例中為TMM膜組合物中按重量計最豐富之PCM。其可針對其轉變溫度或潛熱儲能值經特別選擇，且可佔TMM膜組合物之超過80重量%。換言之，組合物中其包括可描述為PCM之「較高顆粒負載」。相比之下，由反應性稀釋劑形成之聚合或官能性聚合PCM在許多實施例中可形成組合物之相對較小重量百分比。如先前陳述，PCM粒子可為mPCM、pPCM、fpPCM或未經處理PCM。

儘管本文中所提及之反應性稀釋劑PCM通常描述為呈液體或黏稠形式，在固化之前，預期在一些實施例中，反應性稀釋劑PCM可在某一溫度下在變成液體之前以固體或固化狀態存在，出於混合或處理的目的其可為有利的。亦即，在組合物及/或方法之一些實施例中，反應性稀釋劑可以固體分子或單體形式起始，熔融成液體反應性稀釋劑分子或單體，且隨後固化成固體聚合物或PCM。

仍參看圖2，描繪包含數種添加劑213之液體TMM 210。添加劑213可包含在本發明中描述之任何添加劑，包括耐火、能量傳導性、防水、耐腐蝕或抗衝擊性添加劑。液體TMM 210可包含形成反應性稀釋劑/基質214之額外材料。此反應性稀釋劑/基質214可由一或多種具有至少一個可自由基聚合之基團的輻射可固化化合物構成。在一些實施例中，基質可由多達三種此類輻射可固化化合物構成，其實例將稍後在本發明中論述。此等化合物可稱為組分B、C及D。反應性稀釋劑/基質214稱為此，因為以其液體形式，其更精確地表徵為反應性稀釋劑，但在固化後，其轉化成固體形式，其更精確地表徵為基質；尤其聚合物基質。在液體TMM 210中，反應性稀釋劑PCM 212 (替代地稱為組分A)為液體，且基質214 (其可包

含組分B、C及D)亦為液體。作為液體，組分A、B、C及D在實施中可能不可區分。然而，反應性稀釋劑PCM 212在此圖中描繪為獨特組分以說明其具有可聚合成聚合或官能性聚合PCM之特定特性。添加劑213及PCM粒子211可自身呈液體或固體形式。

本發明之態樣係關於固化液體TMM (諸如液體TMM 210)之方法，其將稍後在本發明中進一步詳細描述。固化製程由215處之箭頭表示，液體TMM 210藉由固化製程固化成固體TMM 220。

當反應性稀釋劑聚合成pPCM或fpPCM時，其可與周圍聚合物形成互穿聚合物網狀物(IPN)。在本發明之各種實施例中，反應性稀釋劑可聚合且與聚合物基質中之一或多種其他聚合物(包括其他PCM)形成互穿聚合物網狀物。反應性稀釋劑(組分A、B、C及D)可針對在聚合後其可具有之某些特性選擇。舉例而言，硬性及軟性片段IPN可藉由用形成「軟性」或低T_g或低熔點聚合物之反應性稀釋劑稀釋「硬性」或較高T_g或較高熔點聚合物(例如聚酯、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物等)來形成。可藉由形成此類IPN獲得之一種特性為例如一定程度之彈性。

當液體TMM固化成固體TMM 220時，反應性稀釋劑PCM 212固化成固體PCM 212'。變化由形狀自212處之三角形至212'處之圓之變化表示，圖案保持相同。類似地，反應性稀釋劑/基質214固化成固體聚合物基質214'，其由自非晶形形狀至正方形之變化表示，圖案保持相同。在所描繪之實施例中，PCM粒子211及添加劑213當分別固化成211'及213'時，可不經歷狀態變化。

本發明之各種實施例包含彈性體及特性可稱為彈性之材料。圖3描繪彈性體之高級視圖，該彈性體可由具有「硬性」(或剛性)片段301及「軟

性」(或可撓性)片段302之嵌段共聚物構成。硬性片段可組合以提供硬度、剛度、勁度、韌性、穩定性及耐化學性。硬性片段可由較高玻璃轉變溫度材料、片段將形成穩定結晶域之可結晶材料或形成之交聯將使域保持穩定及剛性之官能性可交聯材料製成。交聯可經由氫鍵結。軟性片段一般在非晶形或橡膠相中且不與其他軟性片段對準或相互作用。此允許片段可撓、自由移動及具有良好伸長率特徵。軟性片段可由低玻璃轉變溫度材料、非晶形(非結晶)材料構成，且可一般具有較少交聯或不具有交聯。硬性或軟性片段可具有不同或相同化學組成。舉例而言，聚丙烯彈性體可由間規或等規聚丙烯片段組成，與無規或非規聚合聚丙烯之軟性片段相比其允許硬性結晶片段。由於不同相或結晶結構，片段可具有不同熔點。視軟性片段或硬性片段濃度、化學性質、分子量等而定，聚合物可具有具分散軟性相之連續硬性相或若硬性片段為低濃度，則為具有分散硬性相之連續軟性相。在聚合物或部分產生期間發展之形態、各相之互溶性、分散相之尺寸及其特徵強烈影響聚合物之最終特性。

在本發明之某些實施例中，上文所提及之組合物可產生適用於保護包覆物件免於因外力而凹陷或刺穿之所需硬度特性。舉例而言，當膜包覆在物件周圍時，根據ASTM D2240，組合物可產生大於85之肖氏A硬度及大於25之肖氏D硬度。在一些實施例中，膜可需要包覆多次以便實現此等硬度特性。另外，上文所提及之組合物可產生適用於隨著特定物件膨脹及收縮之所需彈性特性。舉例而言，組合物可產生每平方吋大於15磅之撓曲模數及大於20%之斷裂伸長率。

圖4描繪可如何根據本發明之實施例形成IPN。描繪包含PCM粒子411之液體TMM 410。在此情況下，PCM粒子411為聚合PCM粒子。液體

TMM 410亦包含基質414，其類似於圖2之基質214，可包含組分A、B、C及D中之一或多者。當固化液體TMM 410 (由415處之箭頭表示)時，聚合PCM粒子411與聚合物414A形成IPN，其由基本上與聚合物414A對準之聚合PCM粒子411表示。為了描繪聚合物414A由基質414形成之想法，將聚合物414A類似於基質414加陰影。

圖5A描繪如此項技術中已知及本發明之「定義」部分中描述之IPN 500。第一聚合物網狀物501由實線表示。第一聚合物網狀物501在點502處交聯。第二聚合物網狀物503由虛線表示且在點504處交聯。在本發明之實施例中，當第一聚合物網狀物501為顆粒pPCM (諸如圖4中之顆粒pPCM 411)及第二聚合物網狀物為反應性稀釋劑/基質(諸如圖4之反應性稀釋劑/基質414A)之聚合物時，可形成IPN。第一及第二聚合物網狀物501及502為IPN，因為在分子尺度中其至少部分交錯但彼此不共價鍵結。在圖5A中描繪之實施例中，第一及第二聚合物501及502交聯，但在其他實施例中，一者或兩者可不交聯。預期在本發明之實施例中額外聚合物可構成IPN。舉例而言，若反應性稀釋劑/基質由組分A、B、C及D構成，則所得IPN可包含五種聚合物網狀物—聚合顆粒PCM及組分A、B、C及D之聚合物網狀物。另外，若包括組分A，則IPN中之聚合物網狀物中之一者可為pPCM或fpPCM。

圖5B描繪如此項技術中已知及本發明之「定義」部分中描述之半互穿網狀物(SIPN) 505。聚合物網狀物506由實線表示且在點507處交聯。線性或分支聚合物508由虛線508表示。聚合物網狀物506及線性或分支聚合物508形成SIPN，因為在分子尺度上聚合物網狀物506經線性或分支聚合物穿過。在本發明之某些實施例中，額外線性或分支聚合物可構成

SIPN 505。舉例而言，若反應性稀釋劑/基質由組分A、B、C及D構成，則所得SIPN可包含五種聚合物—聚合顆粒PCM及組分A、B、C及D之線性或分支聚合物。另外，若包括組分A，則SIPN中之線性或分支聚合物中之一者可為pPCM或fpPCM。

在一些實施例中，反應性稀釋劑/基質可在其固體基質形式中具有彈性特性。在此等實施例中，基質可包含聚烯烴共聚物，諸如聚乙烯與任何C₃-C₃₀ α-烯烴或乙酸乙烯酯、其他乙烯基單體(諸如苯乙烯或其類似物)、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體、乙烯醚單體、乙烯酯單體、丙烯腈之共聚物；橡膠及由異戊二烯、丁基等製成之共聚物或其組合、摻合物、混合物。聚合物或共聚物可為無規或嵌段共聚物。

彈性基質可包含由聚酯、矽橡膠或聚胺基甲酸酯製成之聚合物彈性體。此等之非包括性實例為來自DuPont®之Hytrel®聚酯、Kraton® SEBS、SEPS、SBS或SIS嵌段共聚物、Kuraray Co.之Septon™及其他彈性體、Spandex®類聚胺基甲酸酯及RTV或LTV類矽橡膠。為了進一步改良聚合物基質之彈性特性，基質可以每個聚合鏈平均0.05-1.0個交聯針對改良之彈性特性經交聯。

由於對膜與包覆物件外表面之間的緊密接觸之需要，彈性聚合物基質可具有良好熱彈性特性，其特徵在於低熱膨脹係數(CTE)及高抗疲勞性或抗蠕變性。在一些實施例中，此等值可為< 200 ppm之CTE (根據ASTM E228)及無疲勞破壞(根據ASTM D7791，方法A，2 Hz，2 mPa，應力，正弦波)。此等特性可使當包覆物件隨著溫度變化膨脹或收縮時氣隙在膜與包覆物件之間形成或膨脹之可能性最小化。

在本發明之某些實施例中，可使用凝膠層填充膜與包覆物件之間的

任何氣隙。在某些實施例中凝膠可表徵為潤滑脂或蠟。凝膠可為構成膜之實施例的低分子量形式之相同聚合物基質、TMM及/或PCM摻合物。與膜之特性相比，凝膠可具有較高百分比之導電性添加劑(亦即石墨烯、石墨、碳纖維、金屬等)以改良熱輸送。

在某些應用，包括本發明中論述之工業、汽車及醫學應用中，在膜中可需要抗衝擊性特性。在一些實施例中，膜可具有允許防止衝擊的硬度及勁度特性。另外，硬度及勁度特性可防止運送期間的損壞。因此，膜之某些實施例可具有 > 85 之肖氏A硬度及 > 25 之肖氏D硬度(根據ASTM D2240)。另外，膜之包覆片段可具有 > 15 psi之撓曲模數(根據ASTM D790)及 $> 20\%$ 之斷裂伸長率(根據ASTM D638)。如本文所描述之膜之前述特性可藉由在本發明中描述之化學結構中之一或多者(包括耐衝擊添加劑)實現。在一些實施例中，本文所描述之硬度及勁度特性可藉由使膜分層多次實現。

圖6A-6C顯示各種配置中可用於以基質形式及分層形式形成本發明之實施例的具有PCM之溫度管理材料之各種實施例。在圖6A中顯示PCM 602與聚合基質TMM 604之均勻混合物600。在圖6A之實例中，PCM 602為微囊封PCM (mPCM)但亦可為未經處理或另外未囊封的PCM，諸如pPCM (聚合PCM)或fpPCM (官能性聚合PCM)。在圖6A之實例中，無論相變材料如何併入混合物600中，混合物600均為具有一些程度之材料均質性的均勻物質。在一些實施例中，聚合基質TMM 604可自身包含pPCM或fpPCM，其分散在聚合TMM 604自身中。在其他實施例中，聚合基質TMM 604可不自身包含pPCM或fpPCM。在圖6A之實例內不存在特定層。預期根據本發明製得之膜可如圖6A中所描繪基本上均質。

參看圖6B，顯示包括數個層之分層組合物620。分層組合物可形成一部分膜，諸如圖1中描繪之膜100。舉例而言，圖6B中描繪之層中之一者可為膜之最頂層或最底層。替代地，圖6B中描繪之所有層可完全安置於膜內，不與包覆物件、基板或周圍環境接觸。預期膜可包含多於三個層。在圖6B中，層622可由液體組合物形成，自液體固化為包含顆粒相變材料、添加劑及聚合物基質之固體。聚合物基質可由如在本發明中稍後描述之組分B、C及D中之一或多者形成。

層624可由與層622不同之液體組合物形成。其可包含與層622不同之顆粒相變材料。層624可由一或多種添加劑及聚合物基質形成。聚合物基質可由不同組分(諸如組分A及B)形成。組分A可為在固化後聚合成pPCM之反應性稀釋劑。因此，層624可包含PCM、一或多種添加劑及自身包含pPCM之聚合物基質。亦即pPCM聚合物基質可包圍另一PCM。層626可以與層622及624實質上相同之方式形成，但可具有不同相變材料、不同添加劑及由不同組分(諸如組分A、C及D)構成之聚合物基質。

預期層622、624及626中之每一者可使用可為適應特定溫度控制情形所必需之呈各種組合形式之本文中所論述之任何PCM材料。舉例而言，與其他應用相比，某些應用可產生較多熱量或具有較陡發熱曲線概況，且因此保證使用具有較高潛熱值或較高PCM負載要求之PCM以便有效管理在彼等應用中出現的溫度變化。其他應用可具有較細微的溫度變化概況且可不需要具有如此大之潛熱值的PCM且因此可使用較低負載量。其他應用可需要極低轉變溫度，諸如當膜用於免受寒冷或管理寒冷時。

參看圖6C，顯示亦包括數個層之另一分層組合物640。類似於分層組合物630，層642可由顆粒相變材料、一或多種添加劑及聚合物基質形

成。層644由第二顆粒相變材料、一或多種添加劑及聚合物基質形成。層644可具有與層642相同或不同之添加劑及/或聚合物基質。層646可以與層642及646實質上相同之方式形成(亦即具有顆粒PCM、一或多種添加劑及聚合物基質)。在所顯示之實施例中，顆粒PCM、添加劑及聚合物基質中之至少一者可與層642及644中所用者不同。如同圖6B之實例，層642、644及646可各包含mPCM、pPCM或fpPCM中的任一者作為顆粒PCM，或層644及646可包含此等類型之相變材料中之一或多者之組合或摻合物。此外，層644及646中之每一者可使用可為適應特定溫度控制情形所必需之呈各種組合形式之本文中所論述之任何PCM材料。在圖6C之實施例及實例中，顯示使用微囊645之層644。此等微囊可位於聚合黏合劑647內(在存在或不存在其自身PCM及潛熱品質之情況下)。

圖7-15將稍後在本發明中進一步詳細描述。

圖16A-16C顯示可用於構造用於溫度管理及散熱之膜的其他分層選擇。如圖16A-16C中所例示，此等不同層之任何組合亦為可能的。在圖16A-16C中，L1至L8中之每一者代表膜內之不同層或膜之離散部分內的不同區域。應理解此等層之許多不同組合為可能的且其不意欲將本發明限制於圖16A-16C所描繪之物理結構中的任一者。此等結構僅表示若干可能性。

圖17-29顯示在數種情況中根據本發明之膜之各種應用。

圖17描繪可藉由塗覆膜來熱管理之工業管道及儲料槽。較大儲料槽1701描繪為經PCM-TMM膜1702之較大區段包覆。如圖中所見，較大儲料槽1701以不均勻方式成形，但PCM-TMM膜1702之較大區段之柔軟性允許其符合較大儲料槽1701之形狀。接近較大儲料槽1701的為較大管道

1703，其由包覆管道之PCM-TMM膜1704包覆。預期PCM-TMM膜1702之較大區段及包覆管道之PCM-TMM膜1704可具有類似或不同組成。舉例而言，若較大儲料槽1701及較大管道1703發出之熱量範圍極不同，則用於其對應膜(1702及1704)中之PCM可具有極不同的轉變溫度及/或潛熱儲能值。替代地，若發出之熱量範圍類似，則膜1702及1704可具有相同組成。若儘管膜1702及1704具有不同組成，膜1702及1704之使用者想要槽1701及管道1703之略微不同溫度管理特性，則使用者可以彼此不同的厚度包覆膜1702及1704。亦顯示於圖17中的為數個較小管道，諸如較小管道1705。此類管道可需要較少PCM-TMM膜來管理其熱耗散。另外，如圖中所見，較小管道1705與室之壁之間存在極少空間。預期使用者可限制在於特定物件之一或多個側面上具有之空間中。因此，PCM-TMM膜之優勢可為物件之一側可比另一側包覆或分層更多。

圖18顯示管道1800 (在任何種類之設置中)可經PCM-TMM膜1801包覆之一種方式，隨著PCM-TMM膜1801沿管道之縱軸1802向上前進其呈部分重疊方式。此方法可稱為「漸進」包覆。代替如圖1C中所描繪之方法或除該方法以外可使用漸進包覆，其中PCM-TMM膜之區段為待包覆之管道之整個長度，且包覆相對於縱軸在同一位置中重複多次。此類型之包覆可稱為「靜止」包覆。預期根據本發明之實施例之PCM-TMM膜之許多應用可使用任一種包覆，以及任何其他適合之包覆或分層方法。

各種商業、住宅及工業建築組件可用PCM-TMM膜包覆。圖19顯示可用PCM-TMM膜1901包覆之正方形空氣管道1900。圖20顯示可用PCM-TMM膜2001包覆之電線2000。圖20A顯示包覆在PCM-TMM膜2011中之熱水器2010。預期許多包覆物件(諸如熱水器)可具有自物件之主體延伸出

且需要曝露而非包覆之各種器具。在許多實施例中，PCM-TMM膜可容易地用刀或刀片切割以便適應各種尺寸之器具。

圖21A及21B顯示包覆在PCM-TMM膜2101中之液壓活塞2100之不同變化形式。圖22顯示包覆在PCM-TMM膜2201中之液壓泵2200。預期對於一些物件，用液體PCM-TMM組合物塗佈物件自身，使用物件自身作為基板，且隨後將組合物乾燥及/或固化至物件上可為有利的。以此方式，形狀奇特之物件(諸如液壓泵2200)可經與物件之所有部分維持緊密接觸之PCM-TMM膜塗佈。由可耐受苛刻溫度或固化所需之其他條件的材料製造之物件可為作為基板自身之良好候選物。

圖23-27顯示用於與人類皮膚接觸之PCM-TMM膜之各種應用。本發明之一態樣為PCM-TMM膜可為無毒且容易操作。圖23顯示包覆在以運動膠帶形式實施之PCM-TMM膜2301中的腳踝2300。圖24顯示以化妝品貼片2401形式實施之PCM-TMM膜。化妝品貼片2401可為皮膚2400提供冷卻，且可注入化妝品或皮膚學組合物以用於各種益處。圖25顯示包覆在以繃帶2501形式實施的PCM-TMM膜中之腿2500。圖26顯示以經皮貼片2601形式實施且塗覆至手臂2600之PCM-TMM膜2601。經皮貼片2601可注入藥物或急救治療劑。圖27顯示以在斷骨2700周圍形成脫落物之包覆物2701形式實施的PCM-TMM。

圖28A-28D顯示PCM-TMM膜可用以熱管理太陽電池板之各種方式。太陽電池板組成不同，但大多由多層構成，其中之每一者具有與導電、電子輸送、塗佈、冷卻或太陽能捕獲中之一或多者相關之功能。視太陽電池板之特定組成而定，PCM-TMM之層可用以在各個地方管理太陽電池板之溫度。在圖28A之第一太陽電池板2800中，PCM-TMM膜可包含底

層2801。在圖28B之第二太陽電池板2802中，PCM-TMM膜可包含下層2803中之一者。在圖28C之第三太陽電池板2804中，PCM-TMM膜可包含上層2805中之一者。在圖28D中之電池由可撓性膜2806自身構成之第四太陽電池板中，PCM-TMM膜可形成襯底2807，其可藉助於黏著劑黏著於太陽電池板可撓性膜2806。

本發明之又一實施例可如圖29中所描繪實現。圖29顯示電池單元2915。所描繪之實施例中之電池套管2910可以包覆在單元2915周圍多次之膜或膠帶形式施加至單元2915。膜或膠帶之層描繪在2908處。黏著劑2907可用以將膜或膠帶之第一層最初附著至單元2915之外部。黏著劑可包含基板，其上塗佈液體TMM且固化以形成固體膜。黏著劑2907可由膜或膠帶自身之TMM或PCM之低分子量形式構成。黏著劑2907可為膜或膠帶自身之襯底，以使得在單元2915之圓周周圍的膜或膠帶之各包覆產生一層黏著劑及聚合物基質。黏著劑可具有與TMM膜自身類似的熱管理特性。預期TMM膜或膠帶之某些組合物可具有固有「黏稠」或「黏性」特性，以使得不需要額外黏著材料來使膜或膠帶自身成層。膜或膠帶亦可具有「收縮包覆」特性，以使得膜或膠帶以定向形式(對準聚合物鏈)供應，且當加熱時膜或膠帶將收縮(由於聚合物鏈隨機化)，黏著且填充在膠帶/膜層內或在單元表面處之任何氣隙。在膜以外形成套管2910之優勢為套管2910之厚度可針對特定應用調節。亦即，產生較高熱量之應用可使用更多膜來管理其中使用之電池之熱特性。裝置製造商或最終使用者可視需要定製熱管理。

圖30顯示具有附著至側面上之PCM-TMM膜3001的電腦伺服器3000。已知電腦伺服器及其他電子設備產生熱量且需要冷卻以便安全操

作及獲得最佳效能。各種尺寸及形狀之伺服器可利用一或多層PCM-TMM膜3001以便耗散熱量。在各種實施例中PCM之轉變溫度及潛熱值可在必需自伺服器電子設備耗散熱量之範圍內。利用如圖30中所描繪之PCM-TMM膜3001之優勢為可在狹小空間中實現熱量控制。許多電腦伺服器位於多個其他伺服器附近，且通常需要在較小空間中之較高水準之溫度管理。

圖17-30及本發明中他處中描述及描繪之PCM-TMM膜之各種應用說明許多類型之物件可經熱管理。熟習此項技術者可瞭解所描繪之各種物件產生在特定範圍內之熱量，且可理解PCM-TMM膜可具有尤其適合於彼等特定溫度範圍的熱管理特性。然而，圖17-30中之描繪僅為例示性的；根據本發明之PCM-TMM膜可經製得及用於遠在與所描繪物件相關之範圍外的溫度。

PCM及其他熱管理材料之使用

以上部分描述可用以產生溫度控制及熱管理膜、膠帶、薄片及本發明之其他態樣的各種組合物及其他材料。然而，提及任何特定結構性實施例或任何精確及特定化學組合物(上文或另外在本發明中)，並不意欲將申請專利範圍之範疇限制於特定言之任一者。相反地，本說明書經配置以使得熟習此項技術者可將本文中所描述之膜、膠帶或薄片其中之一或多者與本文中所描述之化學組合物中之一或多者組合，以便產生出於特定目的所加工之組態。

儘管適用於溫度調節之相變技術及不同類型之化學物質及其他材料的以上描述通常適用於本發明之態樣及實施例且與其相關，但存在在製造膜、膠帶及薄片實施例中發現特定相關性的其他態樣及獨特特徵。

用於溫度控制之熱管理材料(TMM)

PCM極有利在廣泛多種應用中用作熱管理材料，因為較高結晶度允許良好熱導率、較高潛熱容及能量吸收之組合，所有均引起改良之熱量管理、較低熱量積聚及待包覆之物件及材料之較低退化速率。

空氣為極不良熱導體且因此TMM內任何地方之空氣空隙或氣隙均為欠佳的。對於良好熱導率而言，諸如包覆物件與熱管理材料之間的氣隙、TMM內之裂痕或空隙、粒子與TMM複合材料或基質材料之間的空隙或間隙等全部均成為問題。舉例而言，將膜包覆在管道周圍需要使兩個固體表面緊密接觸在一起。令人遺憾的是，無論如何良好地製備，固體表面從未實際上足夠平坦或平滑以允許緊密接觸。歸因於微觀小丘及溝谷，所有表面均具有特定粗糙度。在此表面粗糙度上疊加了呈凹出、凸入或擰扭形狀形式之宏觀非平面性。當使兩個此等表面在一起時，僅表面之小丘實體接觸。溝谷經分隔且形成空氣填充之間隙。由於空氣為不良熱導體，故應將其替換為傳導性較大之材料以增加聯合傳導性且因此改良熱界面上之熱流動。產熱物件通常自身膨脹及收縮，增加在固體表面之間產生接觸之難度。舉例而言，當熱水流動通過輸送熱水之金屬管道時管道可略微膨脹，且在其冷卻後可收縮。此膨脹及收縮循環將可能經常重複。因此與管道緊密接觸之任何材料亦將經歷多個膨脹及收縮循環，且任何不具有良好彈性特性之材料可隨時間失去接觸。熱管理材料應具有良好流變特徵及表面濕潤以具有良好「間隙填充」特性，亦即流動、濕透及填充間隙、裂隙、裂痕等之能力以減少氣隙且改良熱移動。此等TMM流動特性可經由使用添加劑調配成材料或設計成TMM分子。TMM亦可以液體形式(諸如凝膠或潤滑脂)使用以維持固體TMM與包覆物件之間的接觸。

在一些實施例中，**TMM**膜亦應具有良好黏著、黏性或黏結特性以防止在物件掉落、損壞、受衝擊或曝露於高溫或低溫之情況下**TMM**與包覆物件之間的接觸變鬆。

在一些實施例中，**TMM**亦應具有良好耐衝擊性及耐刺穿性。舉例而言，在先前包覆、塗佈或機械組件已用於保護物件之應用中，可能需要將耐衝擊性及耐刺穿性併入至**TMM**膜中。

如以上一般術語及定義部分中所描述，術語「相變材料」係指具有吸收或釋放熱量以在溫度穩定範圍下或範圍內調節熱傳遞之能力的材料。溫度穩定範圍可包括特定轉變溫度或轉變溫度之範圍。在一些情況下，通常在相變材料經歷兩種狀態之間的轉變時，相變材料能夠在相變材料吸收或釋放熱量之時間期間抑制熱傳遞。此作用通常為瞬時的且將進行直至在加熱或冷卻製程期間吸收或釋放相變材料之潛熱。可自相變材料儲存或移除熱量，且通常可藉由熱源或冷源來有效再補充相變材料。對於某些實施方式，相變材料可為兩種或兩種以上材料之混合物。對於任何所需應用而言，可藉由選擇兩種或兩種以上不同材料且形成混合物來調節溫度穩定範圍。所得混合物當併入本文中所描述之物件中時可展示兩種或兩種以上不同轉變溫度或單一經調節之轉變溫度。

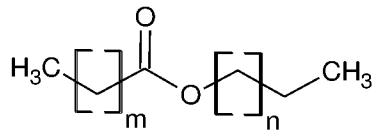
用於最佳熱管理特性之PCM

在本發明之其餘部分中，將極詳細描述許多類型之**PCM**。此部分中描述之**PCM**包括可尤其針對其熱管理能力使用之廣泛範圍。此部分中描述之其他者包括可尤其針對其黏結至基板之能力使用之官能性聚合**PCM** (**fpPCM**)。在單獨部分中，稍後在本發明中，將關於某些**pPCM**及**fpPCM**在固化後自形成溶劑或稀釋劑之反應性單體轉化成**pPCM**及**fpPCM**之能力

論述其。

用於最佳熱管理特性之PCM可包括各種有機及無機物質。有機PCM對於本文中所揭示之實施例而言可為較佳的。相變材料之實例包括烴(例如直鏈烷烴或石蠟烴、分支鏈烷烴、不飽和烴、鹵化烴及脂環族烴)、烷烴、烯烴、炔烴、芳烴、水合鹽(例如六水合氯化鈣、六水合溴化鈣、六水合硝酸鎂、三水合硝酸鋰、四水合氟化鉀、鉍礬、六水合氯化鎂、十水合碳酸鈉、十二水合磷酸二鈉、十水合硫酸鈉及三水合乙酸鈉)、蠟、油、水、脂肪酸(己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、二十烷酸、二十二烷酸、二十四烷酸及二十六烷酸等)、脂肪酸酯(辛酸甲酯、癸酸甲酯、月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕櫚酸甲酯、硬脂酸甲酯、二十烷酸甲酯、二十二烷酸甲酯、二十四烷酸甲酯等)、脂肪醇(辛醯醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鯨蠟醇、硬脂醇、二十烷醇、二十二烷醇、二十四烷醇、二十六烷醇、二十八烷醇、三十烷醇及三十四烷醇等)、二元酸、二元酯、1-鹵化物、一級醇、二級醇、三級醇、芳族化合物、籠形物、半籠形物、氣體籠形物、酸酐(例如硬脂酸酐)、碳酸仲乙酯、甲酯、多羥基醇(例如2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-羥甲基-2-甲基-1,3-丙二醇、乙二醇、聚乙二醇、異戊四醇、二異戊四醇、三羥甲基乙烷、四羥甲基乙烷、新戊二醇、四羥甲基丙烷、2-胺基-2-甲基-1,3-丙二醇、單胺基異戊四醇、二胺基異戊四醇及參(羥甲基)乙酸)、糖醇(赤藻糖醇、D-甘露醇、半乳糖醇、木糖醇、D-山梨醇)、聚合物(例如聚乙烯、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚丙烯、聚丙二醇、聚丁二醇、聚丙二酸伸丙酯、聚新戊二醇癸二酸酯、聚戊烷戊二酸酯、聚肉豆蔻酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚月桂酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸十六烷酯、聚甲基丙烯酸十八烷酯、藉由二醇(或其衍生物)與

二酸(或其衍生物)之縮聚產生之聚酯及共聚物，諸如具有烷基烴側鏈或具有聚乙二醇側鏈之聚丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯及包括聚乙烯、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚丙烯、聚丙二醇或聚丁二醇之共聚物)、金屬及其混合物。天然醇、天然脂肪酸、糖、纖維素及天然二醇之任何組合均可經組合得到PCM。通式諸如以下，其中m或n可為0-100：



聚合醇(諸如聚乙烯醇、聚甘油(分子量為100-10,000)或多官能醇與各種脂肪酸酯化。

石蠟PCM可為石蠟烴、亦即由式 C_nH_{n+2} 表示之烴，其中n可在約10至約44個碳原子範圍內。適用於本發明之PCM包括具有13至50個碳原子之石蠟烴。舉例而言，相同系列石蠟烴之熔點與碳原子數目直接相關，如下表中所示：

石蠟烴	碳原子數目	熔點(°C)
正二十八烷	28	61.4
正二十七烷	27	59.0
正二十六烷	26	56.4
正二十五烷	25	53.7
正二十四烷	24	50.9
正二十三烷	23	47.6
正二十二烷	22	44.4
正二十一烷	21	40.5
正二十烷	20	36.8
正十九烷	19	32.1
正十八烷	18	28.2
正十七烷	17	22.0
正十六烷	16	18.2
正十五烷	15	10.0
正十四烷	14	5.9
正十三烷	13	-5.5

包含長鏈基團之單體

R =	單體
長鏈正烷基可結晶片段	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ $\text{R}' = \text{CH}_3$ 或 H ， $n=10-25$ 丙烯酸長鏈正烷基酯或甲基丙烯酸長鏈正烷基酯，諸如丙烯酸硬脂酯或甲基丙烯酸硬脂酯， $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ， $n=10-25$ 長鏈正烷基乙烯醚，諸如硬脂基乙烯醚， $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ， $n=10-25$ ， 長鏈正烷基乙烯酯，諸如硬脂酸乙烯酯， $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ， $n=10-25$ ， 長鏈正烷基乙烯酮， $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ， $n=4-25$ 長鏈正烷基烯烴，諸如十一烯， 或任何其他包含長鏈正烷基之不飽和可聚合單體
長鏈可結晶二醇片段	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OX}$ $\text{R}' = \text{CH}_3$ 或 H ， $n=1-1,000$ ， $\text{X} = \text{CH}_3$ 或 H 基於二醇之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，諸如聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯， $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OX}$ $m=0-4$ ， $n=1-10$ ， $z=1-1000$ ， $\text{X} = \text{CH}_3$ 或 H 基於二醇之乙烯醚，諸如聚乙二醇單乙烯醚 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OX}$ $n=1-10$ ， $z=1-1000$ ， $\text{X} = \text{CH}_3$ 或 H 基於二醇之乙烯酯，諸如聚乙二醇單乙烯酯 或任何不飽和可聚合羥基官能性單體

另外，涵蓋pPCM之其他可結晶部分，包括脂肪酸基團、長鏈二羧酸基團、脂肪醇基團、二醇基團、聚酯-聚羧酸或如先前所描述。

儘管各fpPCM分子攜帶至少一個反應性官能基，但較大fpPCM分子可攜帶多個反應性官能基。根據一實施例，每1,000,000道爾頓分子量，fpPCM攜帶至少一個反應性官能基及在一些實施例中，兩個反應性官能

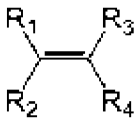
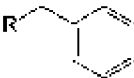
基。

在各種實施例中，顯示官能基沿主鏈分佈，但其僅為一種選擇。如上文所指示，官能基亦可位於主鏈之末端、側鏈上及彼等位置之任何組合。各fpPCM可具有單個或多個反應性官能基。fpPCM亦可攜帶多個具有類似化學性質之反應性官能基或具有不同化學性質之反應性官能基之組合。

如所指出，fpPCM之反應性官能基應能夠與可形成傳導性或黏著襯底之各種基板形成共價或電價鍵。基板可包括構成待熱管理之物件之表面的材料。能夠形成共價鍵之反應性官能基之實例為酸酐基團、胺基、N取代之胺基及其鹽、醯胺基、亞胺基、醯亞胺基、疊氮化物基團、偶氮基、胺-甲醛基團、羰基、羧基及其鹽、環己基環氧基、環氧基、縮水甘油基、羥基、異氰酸酯基、氰酸酯基、脲基、醛基、酮基、酯基、醚基、烯基、炔基、硫醇基、二硫化物基、矽基或矽烷基、鹵化離去基、過氧化物基團、鹽基團、基於乙二醛之基團、基於氮丙啶之基團、基於活性亞甲基化合物或其他 α -二羰基化合物(例如2,4-戊二酮、丙二酸、乙醯丙酮、乙基丙酮乙酸酯、丙二醯胺、乙醯乙醯胺及其甲基類似物、乙醯乙酸乙酯及乙醯乙酸異丙酯)之基團、鹵基、氫化物基團或其他極性或H鍵結基團及其組合。能夠形成共價鍵之fpPCM揭示於共同讓渡之美國專利第8,404,341號中，其教示以全文引用之方式併入本文中。能夠形成電價鍵之反應性官能基的實例為酸官能基、鹼性官能基、帶正電荷之複合物及帶負電荷之複合物。能夠形成電價鍵之fpPCM諸如揭示於共同讓渡之美國專利第8,221,910號中，其教示以全文引用之方式併入本文中。舉例而言，以下為適合反應性官能基之實例：

根據一個實施例，fpPCM可攜帶反應性官能基作為其端基。此等fpPCM之實例為 α,ω -二縮水甘油基聚酯、 α,ω -二縮水甘油醚、 α,ω -二異氰酸酯、 α,ω -二脲、 α,ω -二烯、 α -縮水甘油基聚酯、 α -縮水甘油醚、 α -脲及 α -異氰酸酯。(參見例如圖7-10中所描繪之結構)

烴--基於 π 鍵之數目及順序變化之官能基賦予不同化學性質及極性。以下清單各自包含C-H鍵，但各者之反應性類型(及範疇)不同。

化學類別	基團	化學式	結構式
烯烴	烯基	$R_2C=CR_2$	
炔烴	炔基	$RC\equiv CR'$	$R\text{---}\equiv\text{---}R'$
苯衍生物	苯基	RC_6H_5 RPh	
甲苯衍生物	苯甲基	$RCH_2C_6H_5$ RBn	

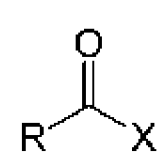
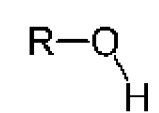
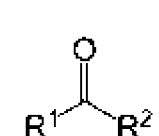
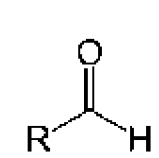
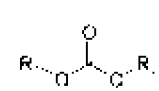
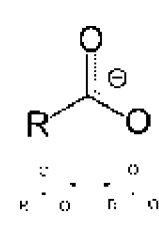
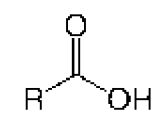
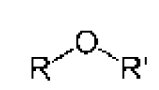
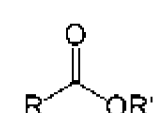
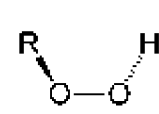
包含鹵素之基團--鹵烷為一類由碳-鹵素鍵定義之分子。此鍵可相對較弱(在碘烷之情況下)或相當穩定(如在氟烷之情況下)。一般而言，除氟化化合物外，鹵烷容易經歷親核取代反應或消除反應。碳上之取代、鄰近質子之酸性、溶劑條件等全部均可影響反應之結果。

化學類別	基團	化學式	結構式
鹵烷	鹵基	RX	$R\text{---}X$
氟烷	氟	RF	$R\text{---}F$
氯烷	氯	RCI	$R\text{---}Cl$
溴烷	溴	RBr	$R\text{---}Br$
碘烷	碘	RI	$R\text{---}I$

含氧基團--包含C-O鍵之化合物各自基於C-O鍵之位置及混成作用而

第 44 頁(發明說明書)

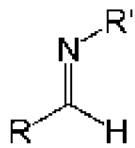
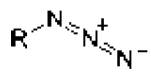
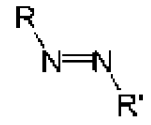
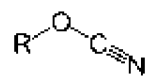
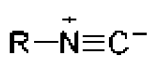
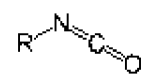
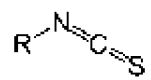
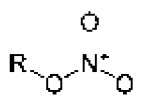
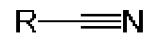
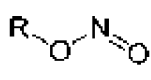
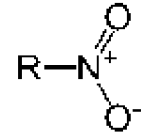
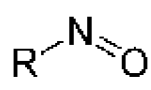
具有不同反應性，此係歸因於 sp^2 混成氧之拉電子效應及 sp^3 混成氧之供予效應。

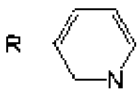
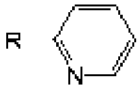
化學類別	基團	化學式	結構式
醯基鹵	鹵甲醯基	$RCOX$	
醇	羥基	ROH	
酮	羰基	$RCOR'$	
醛	醛	$RCHO$	
碳酸酯	碳酸酯	$ROCOOR$	
羧酸酯	羧酸酯	$RCOO^-$	
羧酸	羧基	$RCOOH$	
醚	醚	ROR'	
酯	酯	$RCOOR'$	
氫過氧化物	氫過氧基	$ROOH$	

化學類別	基團	化學式	結構式
過氧化物	過氧基	ROOR	

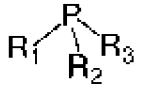
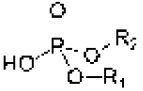
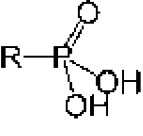
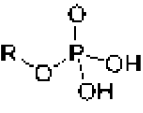
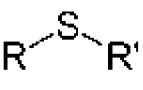
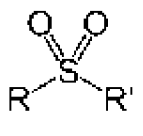
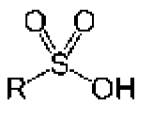
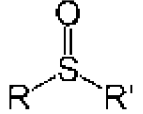
含氮基團--含氮化合物在此類別中可包含C-O鍵，諸如醯胺。

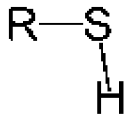
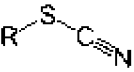
化學類別	基團	化學式	結構式
醯胺	羧醯胺	RC(=O)NR ₂	
	一級胺	RNH ₂	
	二級胺	R ₂ NH	
	三級胺	R ₃ N	
	4級銨離子	R ₄ N ⁺	
	一級酮亞胺	RC(=NH)R'	
亞胺	二級酮亞胺	RC(=NR)R'	
	一級醛亞胺	RC(=NH)H	

化學類別	基團	化學式	結構式
	二級醛亞胺	$RC(=NR')H$	
醯亞胺	醯亞胺	$RC(=O)NC(=O)R'$	
疊氮化物	疊氮化物	RN_3	
偶氮化合物	偶氮基 (二醯亞胺)	RN_2R'	
氰酸酯	氰酸酯	$ROCN$	
	肼	RNC	
異氰酸酯	異氰酸酯	$RNCO$	
	異硫氰酸酯	$RNCS$	
硝酸酯	硝酸酯	$RONO_2$	
腈	腈	RCN	
亞硝酸酯	亞硝基氧基	$RONO$	
硝基化合物	硝基	RNO_2	
亞硝基化合物	亞硝基	RNO	
吡啶衍生物	吡啶基	RC_5H_4N	

化學類別	基團	化學式	結構式
			
			

包含磷及硫之基團--包含硫及磷之化合物歸因於其不同極性及與氮及氧(其在週期表上之較輕類似物)相比形成較大鍵之能力而展示獨特化學性質。

化學類別	基團	化學式	結構式
磷	磷基	R_3P	
磷酸二酯	磷酸酯	$HOPO(OR)_2$	
膦酸	膦醯基	$RP(=O)(OH)_2$	
磷酸酯	磷酸酯	$ROP(=O)(OH)_2$	
硫化物或硫醚		RSR'	
磺	磺醯基	RSO_2R'	
磺酸	磺酸基	RSO_3H	
亞磺	亞磺醯基	$RSOR'$	

化學類別	基團	化學式	結構式
硫醇	硫氫基	RSH	
硫氰酸酯	硫氰酸酯	RSCN	
二硫化物	二硫化物	RSSR'	

其他化學類別包括有機矽烷、矽氧化物(Siloxide)、鹵化矽烷、氫化矽烷、氫矽烷、矽烯、矽羅及高配位數矽。

根據另一實施例，官能性聚合相變材料亦可化學鍵結於基板。鍵結可為共價鍵結、電價鍵結、直接鍵結或經由連接化合物鍵結中之一者。根據另一實施例，鍵結為諸如由fpPCM之反應性官能基與基板之反應性官能基之間的反應產生之鍵結，鍵結較佳為此類反應之結果。基板可選自由以下組成之群：塑膠或聚合層(諸如塑膠膜、塑膠薄片、層合物或以上之組合)、金屬、複合材料、其他聚合物、碳、陶瓷、玻璃、玻璃纖維或用於構造電子裝置之其他已知材料。

fpPCM可以使用任何適合之塗佈、層合、輸注等技術與基板鄰接、在其之上或之內形成的塗層、層合物、輸注物、處理物或塗層、層合物、輸注物、處理物中之成分的形式實施。在使用期間，fpPCM可經放置以使得其與包覆物件之外表面鄰接，因此充當內塗層。亦預期fpPCM可經放置以使得其曝露於外部環境，因此充當外塗層。fpPCM可覆蓋基板之至少一部分。視基板之特徵或所用之特定塗佈技術而定，fpPCM可穿過至頂部表面以下且穿過基板之至少一部分。儘管描述兩個層，預期對於其他實施方案而言物件可包括較多或較少層。特定言之，預期可包括第三層以便覆蓋基板之底部表面之至少一部分。此類第三層可以與fpPCM類似之方式實施

或可以另一方式實施以提供不同功能，諸如拒水性、抗污染性、勁度、抗衝擊性等。

在一個實施例中，fpPCM可與亦可包含一組分散於黏合劑中之微囊的黏合劑摻合。黏合劑可為充當基質之任何適合材料，fpPCM及亦可能微囊分散於該基質內，因此在使用期間為fpPCM及微囊提供針對環境或加工條件或防止磨蝕或磨損之一定程度的保護。舉例而言，黏合劑可為聚合物或任何其他適合用於特定塗佈、層合或黏著技術之介質。對於某些實施方案而言，黏合劑可為玻璃轉變溫度在約-110°C至約100°C，且在一些實施例中尤其約-110°C至約40°C範圍內之聚合物。儘管水溶性或水分散性聚合物可為有利的，但對於某些實施方案而言亦可使用水不溶性或水微溶性聚合物作為黏合劑。

黏合劑之選擇可視各種考慮因素而定，諸如其對fpPCM、PCM及/或微囊或基板之親和力、其調節熱傳遞之能力、其透氣性、其可撓性、其彈性、其柔軟度、其吸水性、其塗層形成能力、其在環境或加工條件下之抗降解性及其機械強度。舉例而言，黏合劑之選擇可影響膜之硬度、勁度、斷裂伸長率及撓曲模數。如先前所論述，在某些實施例中包覆套管結構可能需要具有> 85之肖氏A硬度及> 25之肖氏D硬度(根據ASTM D2240)。另外，包覆套管結構可能需要具有> 15 psi之撓曲模數(根據ASTM D790)及> 20%之斷裂伸長率(根據ASTM D638)。黏合劑之選擇可為實現此等特性之一種方式。特定言之，對於特定實施方案，黏合劑可經選擇以便包括一組官能基：酸酐基團、胺基、N取代之胺基及其鹽、醯胺基、亞胺基、醯亞胺基、疊氮化物基團、偶氮基、胺-甲醛基團、羰基、羧基及其鹽、環己基環氧基、環氧基、縮水甘油基、羥基、異氰酸酯基、氰酸酯基、脲

基、醛基、酮基、酯基、醚基、烯基、炔基、硫醇基、二硫化物基、矽基或矽烷基、鹵化離去基、過氧化物基團、鹽基團、基於乙二醛之基團、基於氮丙啶之基團、基於活性亞甲基化合物或其他 α -二羰基化合物(例如2,4-戊二酮、丙二酸、乙醯丙酮、乙基丙酮乙酸酯、丙二醯胺、乙醯乙醯胺及其甲基類似物、乙醯乙酸乙酯及乙醯乙酸異丙酯)之基團、鹵基、氯化物基團或其他極性或H鍵結基團及其組合。

此等官能基可允許化學鍵結於任一或任何fpPCM、PCM、導熱粒子、微囊及基板中所包括之一組互補官能基，藉此增強物品在加工期間或使用期間之耐久性。因此，例如，黏合劑可為包括一組環氧基之聚合物，其可化學鍵結於fpPCM、PCM、導熱粒子及/或微囊中所包括之一組羧基。作為另一實例，黏合劑可為包括一組異氰酸酯基或一組胺基之聚合物，其可與fpPCM、PCM、導熱粒子、微囊或基板中所包括之彼等羧基化學鍵結。

在一些情況下，當形成塗佈組合物時可添加一組催化劑。此等催化劑可促進互補官能基之間(諸如黏合劑中所包括之互補官能基及微囊中所包括之互補官能基之間)的化學鍵結。可用作催化劑之物質的實例包括硼鹽、次磷酸鹽(例如次磷酸銨及次磷酸鈉)、磷酸鹽、錫鹽(例如 Sn^{+2} 或 Sn^{+4} 之鹽，諸如二月桂酸二丁基錫及二乙酸二丁基錫)及鋅鹽(例如 Zn^{+2} 之鹽)。添加至塗佈組合物中之錫鹽或鋅鹽的所需量可在以乾重計約0.001%至約1.0%之範圍內，諸如以乾重計約0.01%至約0.1%。添加至塗佈組合物中之硼鹽或磷酸鹽的所需量可在以乾重計約0.1%至約5%之範圍內，諸如以乾重計約1%至約3%。可用作催化劑之材料的其他實例包括烷基化金屬、金屬鹽、金屬鹵化物及金屬氧化物，其中適合之金屬包括Li、Be、Na、

Mg、K、Ca、Rb、Sr、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Al、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po、A、Ra、Ac、Ce、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Pu等。此等金屬及其化合物可單獨使用或經摻合。有機酸及有機鹼，諸如基於硫(例如硫酸)、氮(例如硝酸)、磷(磷酸)或鹵化物(例如F、Cl、Br及I)之有機酸及有機鹼亦可用作催化劑。可用作催化劑之物質的其他實例包括諸如檸檬酸、衣康酸、乳酸、反丁烯二酸及甲酸之酸。

根據各種實施例，基板、官能性相變材料、黏合劑、PCM、導熱粒子及/或微囊之間的鍵為共價鍵、電價鍵或彼等鍵之各種組合。鍵結可為直接或間接(例如經由連接化合物)的。根據一些實施例，連接化合物選自由官能性聚合相變材料及微囊組成之群。根據另一或同一實施例，官能性聚合相變材料可形成用於第二PCM之至少一部分的黏合劑。

根據另一實施例，fpPCM之反應性官能基可轉化成較適合與特定基板反應之另一反應性官能基。

根據另一實施例，fpPCM之反應性官能基可具有各種化學性質。舉例而言，反應性官能基能夠與各種基板(例如金屬、塑膠、電化電池之外壁之組件、電化學封裝之外部組件及熱界面材料)之反應性官能基反應且形成共價或電價鍵。

根據本發明之另一實施例，反應性官能基可為以下中之任一者：1) 諸如來自甲基丙烯酸縮水甘油酯或縮水甘油基乙烯醚之縮水甘油基或環氧基；2) 諸如來自順丁烯二酸酐或衣康酸酐之酸酐；3) 諸如來自異氰酸酯基

甲基丙烯酸酯之異氰酸酯、來自Cytec Ind.之TMI®或諸如2-(0-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基胺基)甲基丙烯酸乙酯之封端異氰酸酯；4)諸如來自N-羥甲基丙烯醯胺之胺基或胺-甲醛；及5)諸如來自甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷之矽烷。此等反應性官能基可與基於纖維素之材料的OH官能基；與基於聚酯之材料的羥基或羧基及與耐綸官能性樹脂之醯胺官能基反應。

根據本發明之另一實施例，反應性官能基可為能夠鍵結於另一雙鍵、提供交聯點、聚合點等之雙鍵。上述反應、鍵聯或交聯反應可由任何能量(諸如光、UV、IR、熱量、熱、電漿、聲波、微波、無線電波、壓力、x射線、 γ 射線或任何形式之輻射或能量)觸發。其可由化學反應觸發，諸如藉由使用自由基、陰離子或陽離子催化劑或引發劑。

fpPCM之反應性官能基可呈現正電荷且與基板上之負電荷電價鍵結。根據另一實施例，反應性官能基可呈現負電荷且與基板上之正電荷電價鍵結。根據另一實施例，基板與fpPCM及/或微囊之反應性官能基均可帶負電荷且經由充當交聯劑之多價陽離子鍵結。根據另一實施例，基板與fpPCM及/或微囊之反應性官能基均可帶正電荷且經由充當交聯劑之多價陰離子鍵結。交聯多價陽離子、陰離子或兩者均可為有機或無機的。

fpPCM結構之實例

圖7-10D為根據本發明之各種態樣使用之fpPCM之示意圖。均由主鏈及側鏈構成。在圖7中fpPCM表示聚丙烯酸長鏈烷基酯或聚甲基丙烯酸長鏈烷基酯，且在7A-7C中，其中圖7A為長鏈烷基乙烯酯，圖7B為長鏈乙醯且圖7C為長鏈烷基烯烴。

圖8A及8B表示長鏈二醇聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯，其中圖8A為長鏈二醇乙烯酯且圖8B為長鏈二醇乙醯。

在圖7及8中，R表示上文所描述之反應性官能基中之一或多者。在彼等圖中，官能基沿主鏈繪製，但其僅為一種選擇。如上文所指示，官能基亦可位於主鏈之末端、側鏈上及彼等位置之任何組合。各fpPCM可具有單個或多個反應性官能基。fpPCM亦可攜帶多個具有類似化學性質之反應性官能基或具有不同化學性質之反應性官能基之組合。在不同實施例中，側鏈之長度可如由可變鏈長n所示而不同。

參看圖9A-9F，圖9A描繪酸性或低pH值羧基官能性fpPCM與鹼性或高pH值胺基官能性基板以離子方式相互作用。圖9B描繪鹼性或高pH值胺基官能性fpPCM與酸性或低pH值羧基官能性基板以離子方式相互作用。圖9C描繪鹼性或高pH值胺基官能性fpPCM及鹼性或高pH值胺基官能性基板經諸如胺之陰離子中和且與其以離子方式鍵結或「交聯」。圖9D描繪酸性或低pH值羧基官能性fpPCM及酸性或低pH值羧基官能性基板經諸如金屬鹽之陽離子中和且與其以離子方式鍵結或「交聯」。圖9E描繪鹼性或高pH值胺基官能性fpPCM及鹼性或高pH值胺基官能性基板經帶負電荷之有機化合物(諸如二羧基官能性聚合物或二羧基官能性fpPCM)中和且與其以離子方式鍵結或「交聯」。圖9F描繪酸性或低pH值羧基官能性fpPCM及酸性或低pH值羧基官能性基板經帶正電荷之有機化合物(諸如二胺官能性聚合物或二胺官能性fpPCM)中和且與其以離子方式鍵結或「交聯」。

參看圖10A-10D，圖10A描繪來自fpPCM環氧基與纖維素基板上之羥基的反應的共價醚鍵。圖10B描繪來自fpPCM異氰酸酯與來自另一材料之胺的反應的共價脲鍵。圖10C描繪來自側鏈末端上之fpPCM異氰酸酯與來自纖維素基板之羥基的反應的共價胺基甲酸酯鍵。圖10D描繪來自胺官

能基、fpPCM、多官能性異氰酸酯交聯劑/結合劑與來自纖維素基板之羥基的反應的共價脲鍵及胺基甲酸酯鍵。

精確分支fpPCM之使用

除以上關於官能性聚合相變材料應用及各種基板之用途的揭示內容以外，本發明下文集中於使用更精確分支聚合物可如何提供關於共聚物加成之較精確及可重複控制。預期圖7-10中顯示之各實施例可經修改以使用下文所揭示及論述之精確分支聚合物。熟習此項技術者將容易地識別如何將精確分支聚合物併入以上實例及以上實例之變化形式中。

標準聚合不提供關於共聚單體加成之精確且可重複控制，因為催化劑通常使共聚單體以無規方式加成。如上文所論述，當前可購得之許多聚合物均具有無規單體併入。當前催化劑及聚合技術產生具有「漂移共聚物」結構之聚合物，其中產物中之聚合物鏈具有廣泛範圍之共聚單體組合物。由於此共聚單體加成之無規性，可對共聚物之熱特性(諸如熔融/結晶溫度及結晶量)施加較小控制。結晶量可以結晶度百分比、潛熱、熔化熱或每公克焦耳數表示。

如下文所論述之精確分支控制在既定熔融溫度下與無規共聚單體併入相比允許較大潛熱含量，該無規共聚單體併入需要較多共聚單體以提供相同熔融溫度，從而導致較低結晶度百分比及較低潛熱。

總體上參看圖11-13，顯示說明熔融溫度與潛熱之差異之各種圖。在圖11-13中，精確分支聚合物標記為ADMET。在各種實施例、圖及實例中，ADMET表示非環狀二烯複分解聚合且通常表示具有經精確置放之甲基分支的聚合物。

行業中熟知對於聚烯烴聚合物而言，藉由聚烯烴主鏈中之最長碳片

段控制熔融溫度及潛熱。舉例而言，在聚乙烯無規共聚物中，乙烯序列之分佈不同。在聚乙烯共聚物之情況下，可由將引起較高熔融溫度之較長乙烯序列形成厚晶體片層。較短乙烯序列及/或分支將不併入此等微晶或片層中，引起降低之熔化熱或每公克焦耳數。

根據一個實施例及實例，具有相等乙烯序列之精確分支聚乙烯材料產生以下特徵：在較低分支含量下熔融溫度降低較快；熔融溫度之控制較好；及併入片層或微晶中之乙烯序列的總量較高，從而產生較高潛熱。

因此，本發明之態樣及此等精確控制之共聚物之使用產生具有展示增強之溫度調節、熱量吸收及熱量釋放特性之相變材料的材料。為了獲得具有適合用於電化學裝置應用及如下文所描述之熔融溫度的PCM之實施例，許多實施例具有熔化潛熱 > 10 焦耳/公克及其他尤其 > 60 焦耳/公克之PCM。在一個實施例中PCM之熔化潛熱 > 25 焦耳/公克，在另一實施例中 > 5 焦耳/公克，且在另一實施例中在5焦耳/公克與150焦耳/公克之間，在一個實例中PCM具有具以下特徵中之一或多者的結構：

- 在各種實施例中總聚合物分子量(n)在100-10,000,000之間、1000-1,000,000之間或10,000-500,000之間。

- 其中分子量分佈以多分散性或 $Pd=Mn/Mw$ 表示，在各種實施例中，其在1-100之間、1-10之間或1-5之間。

- 在各種實施例中，分支之間的乙烯長度在5-500,000之間、10-400,000之間或10-20之間。

上文所描述之長度可以許多方式表示，諸如以下圖式1中m單元之數目、每1000個碳之分支數(分支/1000 C)、分支之莫耳%或分支之重量%。在一或多個實施例中，PCM結構亦具有以下特徵：

-在不同實施例中， m 單元之數目在0-500,000之間、0-200,000之間或5-15,000之間。

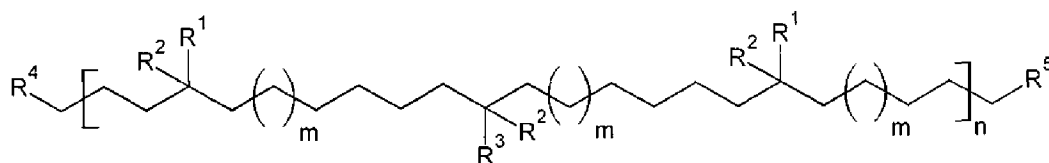
-在不同實施例中，每1000個碳存在200-0之間、100-5之間或100-0之間的分支(分支/1000 C)。

-在不同實施例中，分支之莫耳%為0-50%或在0-30%之間。

-在不同實施例中，分支之重量百分比在0-50%之間或在10-30%之間。

在一些實施例中，分支可為來自作為共聚單體之丙烯的甲基分支且丙烯可為聚合物之0-30莫耳%。在另一實施例中，丙烯可為聚合物之0-39重量%。

圖式1



在以上說明一個實施例之圖式1中， R_1 可為 CH_3 、 C_2H_5 、 C_nH_{2n+1} 、 OCH_3 、 OC_2H_5 或任何官能基、極性基團、鹵素基團、其正鏈、分支鏈或混合基團中之任一者。在某些實施例中， R_1 選自 CH_3 或 OCH_3 。在圖式1中， $R_2=H$ 、 CH_3 且在某些特定實施例中， R_2 限於 H 。

在圖式1中， $R_3=H$ 、 CH_3 或一定濃度之所選官能基、極性基團或鹵素基團。在某些實施例中， R_3 限於 CH_3 或一或多種濃度之官能基。

在圖式1中， R_4 及 R_5 為聚合物端基且可為 H 、 CH_3 或任何官能基、極性基團或鹵素基團、鹽、金屬、催化劑末端、交聯基團、用於形成共聚物(嵌段、接枝等)之另一聚合物鏈。在一些實施例中， R_4 、 R_5 可相同或不同。在某些實施例中， R_4 及 R_5 限於 H 、 CH_3 或任何官能基。

根據其他態樣，R1、R2、R3、R4及R5可具有一定程度之與其相關之立體控制或立體化學。舉例而言：

- R1、R2、R3可為非規、等規或間規。

- 亦可控制R1、R2、R3之對掌性以得到L-對掌性及D-對掌性均聚物及共聚物(或換言之為R-聚合物及S-聚合物)。

基於聚合物鏈之立體化學的不同聚合物架構可產生各種結晶複合物。舉例而言，間規均聚物及共聚物可與等規均聚物及共聚物複合。具有相反對掌性之聚合物可經混合形成外消旋立體複合物。在一個實施例中，某一量之等規L-聚合物可與一定量之等規D-聚合物混合，得到熱特性及物理特性不同於L-對掌性或D-對掌性均聚物之外消旋立體複合物。(聚合物立體複合定義為兩種互補立體規則聚合物之間的立體選擇性相互作用，其互鎖及形成新的複合物，新的複合物展現不同於母體聚合物之改變之物理特性及熱特性。)

此等間規、等規或L-對掌性及D-對掌性片段可位於不同聚合物鏈中(均聚物片段)或位於相同聚合物中(立體嵌段共聚物片段)。間規、等規或L-對掌性及D-對掌性片段可占聚合物或共聚物之1-100%之間的任何值以及各種中間百分比範圍。

間規、等規或L-對掌性及D-對掌性片段可以9:1與1:9之間的比率混合，以提供完全或部分立體複合物形成及後續熱特性及物理特性調節。亦可使用其他結晶複合物，諸如不同聚合物(諸如聚醯胺及聚酯)、陽離子/陰離子、聚醚/聚酸及三重螺旋之間的複合物。

R3、R4、R5可為任何官能基、極性基團或鹵素基團、鹽、金屬、催化劑末端、交聯基團或任何以下官能基：酸酐基團、胺基、N取代之胺基

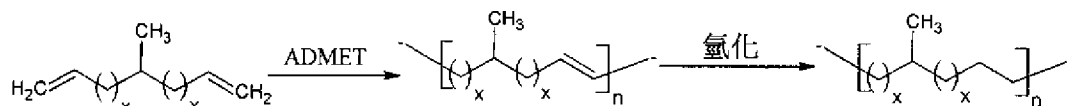
及其鹽、醯胺基、亞胺基、醯亞胺基、疊氮化物基團、偶氮基、胺-甲醛基團、羰基、羧基及其鹽、環己基環氧基、環氧基、縮水甘油基、羥基、異氰酸酯基、氰酸酯基、脲基、醛基、酮基、酯基、醚基、烯基、炔基、硫醇基、二硫化物基團、矽基或矽烷基、鹵化離去基、過氧化物基團、鹽基團、基於乙二醛之基團、基於氮丙啶之基團、基於活性亞甲基化合物或其他 α -二羰基化合物(例如2,4-戊二酮、丙二酸、乙醯丙酮、乙基丙酮乙酸酯、丙二醯胺、乙醯乙醯胺及其甲基類似物、乙醯乙酸乙酯及乙醯乙酸異丙酯)之基團、鹵基、氫化物或其他極性或H鍵結基團及其組合。

上文所討論之交聯基團亦可包括藉由熱、音波、光子、壓力或化學(水、溶劑、離子等)能量可逆地或不可逆地改變交聯之能力。

官能化之各種其他方法描述顯示於以下參考文獻中，其細節以引用的方式併入本申請案中：Synthesis of Functional Polyolefins using Metallocenes: A Comprehensive Review; Atiqullah M.等人；Polymer Reviews, 50:178-230, 2010；Comprehensive Organometallic Chemistry III:11.20-Polymerization of Alkenes; Elsevier Ltd.; Fujita T., Makio H.; 第11卷，691-734, 2007；Functionalized Ethylene Copolymers and Materials via Olefin Metathesis Polymerization; Baughman,T., Univ. of Florida Dissertation, 2006。

根據另一態樣，聚合物可具有一定程度之不飽和度或在聚合物中包括雙重及三重鍵結原子。舉例而言，烯鍵或炔鍵。此不飽和度(並非所有價電子均為「飽和」或與其他原子反應)可藉由用於聚合(異戊二烯、丁二烯、 α -烯烴等)、氫化物消除(β -氫化物消除等)、各種聚合機制(開環複分解聚合(ROMP)、非環狀二烯複分解(本文中所描述之ADMET等)或控制氫

化/脫氫之單體來併入及控制。舉例而言，如圖式2及圖14中所示，顯示藉由ADMET聚合及後續氫化進行本發明之實例。圖14顯示不飽和對熱特性之影響。



圖式2

如可見，不飽和使得熔融溫度較低並且熔化潛熱略微較低，但藉由控制不飽和度，吾人亦可控制熱特性。在一些實施例中，不飽和度為0-99莫耳%。在其他實施例中，不飽和度為0-15莫耳%。在各種其他實施例中，使用莫耳%之各種中間範圍。

雙鍵之異構定向亦可對不飽和聚合物之特性產生影響。雙鍵之順式/反式定向亦可藉由氫化催化劑或氫化製程條件(諸如時間、溫度、壓力等)來控制。

異構體比率、不飽和及雙鍵定向將視共聚單體組成、共聚單體分佈及聚合條件而不同。根據本發明之一態樣的組合物之一個目的為使較佳溫度範圍中之潛熱達到最大。

與本發明之態樣結合使用之共聚物片段可為共聚物或與本文中所揭示之任何其他聚合物/共聚物摻合。此外，與本發明之態樣結合使用之共聚物片段可為高熔或低熔的。

成核劑之使用

為了改良PCM、pPCM及/或fpPCM之結晶度且因此改良此等材料之潛熱及熱導率，亦可添加成核劑。成核劑可實現改良之材料之晶體成長、結晶速度、晶體形狀及尺寸、結晶量及微晶數目。

此外，成核劑之粒徑及此等之混合為確保添加劑之最佳效能的重要

因素。良好熔融不靈敏性成核劑之特徵可選自以下中之一或多者：

- 其包含有機基團與極性基團
- 其良好分散
- 其不溶或可變得不溶於聚合物
- 其與PCM晶體具有磊晶匹配
- 成核劑之物理或化學性質可為多樣的。成核劑可為：
 - 雜質，亦即催化劑殘餘物
 - 有機化合物，如基於苯甲酸、烴或脂肪酸之材料
 - 無機化合物，諸如礦物或顏料
 - 外來聚合物晶體，亦即針對十八烷之聚乙烯等
 - 稀釋劑，亦即降低T_g或改良鏈移動性從而產生改良之鏈填充的材料。

可使用之其他成核劑包括Chemtura Corp.之美國專利第7569630號β-Crystalline Polypropylene、Milliken & Company之美國專利第7879933號Blending Nucleating Agents Composition and Methods中所描述之成核劑及來自Milliken & Company之Hyperform®產品。其他實例為脂族烴、芳族烴、醇、脂肪酸、脂肪酸鹽、脂肪酸酯、脂肪醯胺、脂肪胺、脂肪醇、N-苯基-N'-硬脂基脲、甘油酸鋅、苯甲酸、苯甲酸之鹽及酯、苯甲酸衍生物、苯甲酸鈉、苯甲酸鋰、苯甲酸羥基-4-第三丁基鋁、磷酸酯、磷酸酯鹽、2,2'-亞甲基-雙(4,6-二-第三丁基)磷酸鈉、二苯亞甲基山梨糖醇、二苯亞甲基山梨糖醇之衍生物、線性或分支聚苯基、鄰苯二甲酸氫鹽、1,2-環己烷二甲酸及單或雙中和鹽(亦即Na、K、Al、B、Ti、Zn、Ca、Li、Mg等)、鯨蠟醇、硬脂醇、二十烷醇、肉豆蔻酸、棕櫚酸、二十

二烷酸、硬脂酸醯胺、伸乙基雙油酸醯胺、羥甲基二十二烷酸醯胺、1-二十八烷醇、1-二十七烷醇、1-二十六烷醇、1-二十五烷醇、1-二十四烷醇、1-二十三烷醇、1-二十二烷醇、1-二十一烷醇、1-二十烷醇、1-十九烷醇、1-十八烷醇、1-十七烷醇、1-十六烷醇、1-十五烷醇、1-十四烷醇、1-十三烷醇、十三烷基胺、十四烷基胺、十五烷基胺、十六烷基胺、十七烷基胺、十八烷基胺、十九烷基胺、二十烷基胺、二十一烷基胺、二十二烷基胺、二十三烷基胺、二十四烷基胺、二十五烷基胺、二十六烷基胺、二十七烷基胺及二十八烷基胺等。諸如滑石、高嶺土、碳酸鈣、 TiO_2 、鹽、 NaCl 及碳酸鈉之礦物亦可用作成核劑。此等化合物可單獨或以其兩者或兩者以上之組合形式使用。

微囊及相變材料之其他容納及/或吸收結構

PCM可含於微囊中或一些其他容納結構或顆粒中。除微囊以外之容納結構能夠攜帶作為其結構之天然部分或來自其經修改之製造的官能基。舉例而言，PCM可吸收及穩定化至許多粒子中，包括二氧化矽(煙霧狀或經沈澱)、石墨、石墨烯、碳奈米粒子、碳或活性碳、沸石、有機黏土、蒙脫石、膨潤土、黏土、滑石及蛭石。石蠟或疏水性PCM亦可吸收於許多聚合物、尤其交聯聚合物中，類似於塑化劑將如何吸收於塑膠中。舉例而言，PCM可吸收至任何聚烯烴及聚烯烴共聚物中，諸如聚乙烯、聚丙烯、聚烯烴之鹽及其共聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯之鹽、聚乙烯、脂族聚酯、橡膠、共聚物(亦即Kraton®共聚物、Elvaloy®)及混合物等。基於二醇之PCM可吸收至任何親水性聚合物中，諸如聚乙烯醇、經取代之纖維素(CMC、HMC等)等。

PCM、pPCM、fpPCM亦可含於、吸收或灌注於任何粒子或纖維

上，包括下文描述之導熱填料、強化材料、阻燃添加劑等。此等容納或吸收粒子可為任何形狀，諸如圓形、球形、圓筒形、纖維、薄片、片狀、粉末、鬚狀、管狀、小片、發泡體、網狀、此等形狀之聚結物或任何其他不規則形狀。視應用而定，單一形狀或形狀之混合物可有利於提供用於粒子接觸之最佳填充及排列。此等容納或吸收粒子可為任何尺寸，但在本發明之某些實施例中可為0.1 nm至100 mm。

可吸收或包含PCM之其他材料諸如基於交聯聚丙烯酸鈉之標準超級吸附劑聚合物。亦使用其他材料來製備超級吸附劑聚合物，現列舉數例，諸如聚丙烯醯胺共聚物、乙烯順丁烯二酸酐共聚物、交聯羧基-甲基-纖維素、聚乙烯醇共聚物、交聯聚氧化乙烯及聚丙烯腈之澱粉接枝共聚物。

微囊經實施以包含相變材料，其用以吸收或釋放熱量以減少或消除熱傳遞。特定言之，形成呈外殼形式之微囊，其界定內部放置有相變材料之內部隔室。外殼可由任何適合用於包含相變材料之材料形成，因此在使用期間為相變材料提供針對環境或加工條件或防止損失或洩漏之一定程度的保護。舉例而言，外殼可由聚合物或任何其他適合之囊封材料形成。

形成微囊外殼之材料的選擇可視各種考慮因素而定，諸如其對TMM中其他材料之親和力；對電池之親和力或黏著性；其與相變材料、TMM材料或電池之反應性或缺乏反應性；其在環境或加工條件下之抗降解性；及其機械強度。特定言之，對於特定實施方案，形成外殼之材料可經選擇以便包括一組官能基：酸酐基團、胺基、N取代之胺基及其鹽、醯胺基、亞胺基、醯亞胺基、疊氮化物基團、偶氮基、胺-甲醛基、羰基、羧基及其鹽、環己基環氧基、環氧基、縮水甘油基、羥基、異氰酸酯基、氰酸酯基、脲基、醛基、酮基、酯基、醚基、烯基、炔基、硫醇基、二硫化物基

團、矽基或矽烷基、鹵化離去基、過氧化物基團、鹽基團、基於乙二醛之基團、基於氮丙啶之基團、基於活性亞甲基化合物或其他 α -二羰基化合物(例如2,4-戊二酮、丙二酸、乙醯丙酮、乙基丙酮乙酸酯、丙二醯胺、乙醯乙醯胺及其甲基類似物、乙醯乙酸乙酯及乙醯乙酸異丙酯)之基團、鹵基、氫化物或其他極性或H鍵結基團及其組合。此等官能基中之至少一些可曝露於外殼之外表面且可允許化學鍵結於基板或其他TMM材料中之任一者或兩者中所包括之一組互補官能基，從而增強耐久性或黏著性。以此方式，微囊中之至少一些可化學鍵結於其他PCM、pPCM、fpPCM或填料。因此，例如，形成外殼之材料可包括一組羧基，其可化學鍵結於一組經基。作為另一實例，外殼中所包括之彼等羧基可化學鍵結於一組胺基。

可用於形成外殼之聚合物的實例包括根據「聚合物」定義列舉之聚合物，包括具有羧基之聚合物，諸如包括基於丙烯酸或甲基丙烯酸之單體單元的聚合物。對於某些實施方案而言，外殼可由包括約1至約100莫耳百分比的包括羧基之單體單元(諸如約20至約80莫耳百分比、約25至約60莫耳百分比或約40至約50莫耳百分比的單體單元)的聚合物形成。在一些情況下，可需要基於微囊之尺寸調節單體單元之莫耳百分比。舉例而言，當個別一個微囊之尺寸減小時，該微囊之外表面積通常亦減小。因此，為保持所需量之用於化學鍵結之曝露官能基，可能需要當該微囊之尺寸減小時，增加單體單元之莫耳百分比。作為另一實例，當個別一個微囊之尺寸增加時，該微囊之重量通常亦增加。因此，鑒於重量增加，可能需要當該微囊之尺寸增加時，增加單體單元之莫耳百分比。表1提供隨微囊尺寸變化之莫耳百分比範圍的實例。參看表1，假定微囊為球形以便易於表述。類似考慮因素及莫耳百分比亦可適用於具有其他類型官能基之聚合物。

表1

半徑-r (μm)	表面積- $4\pi r^2$ (μm ²)	具有羧基之單體單元之 莫耳%
0.5	3	50-60
1	13	45-55
2	50	40-50
3	113	40-50
4	201	35-45
5	314	35-45
6	452	30-40
7	616	30-40
8	804	25-35

可用於形成外殼之聚合物的其他實例包括使用任何適合之聚合技術由單體形成之聚合物。下表2陳述包括不同類型官能基之此等單體的實例。

表2

官能基	單體
羧基	丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸、檸康酸、乙烯基乙酸、對乙烯基苯甲酸、2-丙烯醯氧基乙基酸式磷酸鹽、丁二酸氫β-丙烯醯氧基乙酯(或任何其他酸酐反應或改質之含羥基單體)及任何其他不飽和可聚合羧酸。
異氰酸酯基	異氰酸酯基甲基丙烯酸酯、由Cytac Industries以TMI形式供應之單體、異氰酸2-甲基丙烯醯氧基乙酯、異氰酸丙烯醯氧基乙酯、封端異氰酸酯(諸如甲基丙烯酸2-(0-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基胺基)乙酯)及任何其他不飽和可聚合異氰酸酯
酸酐基團	順丁烯二酸酐、衣康酸酐、檸康酸酐及任何其他不飽和可聚合酸酐
羥基	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ，其中 $\text{R}' = \text{CH}_3$ 或 H ， $n = 2-4$ (例如甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸羥丁酯及丙烯酸羥丁酯)； $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{COO}((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OH}$ ，其中 $\text{R}' = \text{CH}_3$ 或 H ， $n = 1-10$ ， $z = 1-1,000$ (例如基於二醇之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，諸如乙二醇甲基丙烯酸酯、乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯及聚乙二醇丙烯酸酯)； 烯丙醇；α-乙基烯丙醇；烯丙基甲醇； $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OH}$ ，其中 $m = 0-4$ ， $n = 1-10$ ， $z = 1-1000$ (例如基於二醇之乙烯醚，諸如乙二醇單乙烯醚及聚乙二醇單乙烯

	醚)； $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OH}$，其中$n = 1-10$，$z = 1-1000$ (例如基於二醇之乙烯酯，諸如乙二醇單乙烯酯及聚乙二醇單乙烯酯)；及 任何其他不飽和可聚合之含羟基單體
環氧基	甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸縮水甘油酯、烯丙基縮水甘油醚、2-乙氧基氧基乙基縮水甘油醚及任何其他不飽和可聚合之含環氧基單體 丙烯醯胺；甲基丙烯醯胺；
胺基或經N取代之胺基	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CONHCH}_2\text{OX}$，其中$\text{R}' = \text{CH}_3$或$\text{H}$，$\text{X} = \text{H}$、甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基或異丁氧基；及 乙烯胺；及任何其他不飽和可聚合之含胺基單體
矽基	甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基丙基三丁氧基矽烷、三乙氧基乙基矽烷、三甲氧基乙基矽烷、三乙氧基乙基矽烷、三異丙氧基乙基矽烷、參(甲氧基乙氧基)乙基矽烷及任何其他不飽和可聚合矽烷

微囊亦可為多壁的或具有多個外殼層。內層應提供所需強度、持久性及容納性，而外層提供相容性或黏著特性。微囊之外壁可為可在所需溫度下熔融或軟化至流動、如黏性液體般表現或使微囊與基板、其他微囊或其他TMM材料融合之熱塑性聚合物。熱塑性外壁之熔融或玻璃轉變溫度(T_g)應低於將會損壞電池壁之溫度但高於正常使用溫度。外壁可由熔融、軟化或流動之任何聚合物(諸如聚烯烴、橡膠、聚乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯等)或共聚物製成。

微囊可具有相同形狀或不同形狀，且可具有相同尺寸或不同尺寸。在一些情況下，微囊可實質上為類似球形或球形，且可具有約0.1 nm至約1,000微米範圍內之尺寸，諸如約0.1 nm至約500微米、約0.1 nm至約100微米、約1至約15微米。對於某些實施方案而言，可能需要相當大一部分(諸如至少50%或至少80%)之微囊具有規定範圍內(諸如約1至約15微米)之尺寸。亦可能需要微囊關於其形狀及尺寸中之任一者、兩者而言為單分散的。

微囊可屬於耐久、可破碎或控制釋放類型。永久地包含微囊核心材

料以防止核心材料在使用或加工期間洩漏或損失可為有利的。使核心材料經由快速(可破碎)或緩慢(控制釋放)手段釋放亦可為有利的。舉例而言，當添加微囊至複合物中且在較高溫度下固化複合物時，複合物與微囊外殼壁之間可形成較小空隙，此係歸因於諸如微囊與複合物之間的差異性擴展、微囊與複合物之間的不相容性或變形等之變數。釋放核心材料及使其流入此等空隙中且填充此等空隙允許極大地改良熱導率。此顯示於圖15A-15B中。

PCM轉變溫度之選擇

PCM之選擇通常視將包括PCM之特定應用所需的轉變溫度而定。轉變溫度為PCM經歷固體至液體或液體至固體之相變時的溫度或溫度範圍。舉例而言，轉變溫度接近電池在多個充電及放電循環期間達到之正常溫度範圍之PCM可為電池應用所需以防止過熱、熱失控及火災。根據本發明之一些實施例的相變材料可具有在約5°C至約120°C範圍內之轉變溫度。在一個實施例中，轉變溫度為約10°C至約80°C。在另一實施例中，轉變溫度為約30°C至約70°C。在另一實施例中，PCM之轉變溫度為約40°C至約60°C。

在用於將低溫材料保持低溫或保護物件免受極端環境寒冷溫度之影響之應用中，轉變溫度可在-60°C至5°C範圍內。

在某些工業應用中，例如管道或儲料槽內之輸送及儲存材料之溫度可達到極高溫度。在此等情況下，相變材料可具有廣泛範圍，諸如500°C以上。

在與人類皮膚接觸之應用中，轉變溫度可在體溫之一定範圍內，諸如90°F-100°F。

在用於商業或住宅建築目的之應用中，例如若膜用於居住區之隔熱，則轉變溫度可在室溫範圍內。範圍可寬於約室溫以適應極端冷或熱的天氣。替代地，一些用於建築目的之轉變溫度可適合於與熱水器、電線及其他產熱建築組件相關之常見溫度。

在用於熱管理太陽能之應用中，轉變溫度可在太陽電池板之操作溫度範圍內，諸如在 100°C - 150°C 之間。

轉變溫度可藉由修改PCM之純度、分子結構、PCM之摻合、mPCM之摻合、聚合PCM之摻合及其任何混合物來擴展或窄化。

此外，溫度控制視因相變、較佳因吸收能量及熔融引起之能量吸收及釋放或因固化或結晶引起之釋放/耗散熱量而定。在本發明之實施例中對於單一PCM材料而言，此等熔融(T_m)及結晶(T_p)溫度不廣泛分佈(「超冷卻」)。此差異可定義為如藉由DSC所量測之峰值熔融溫度與峰值結晶溫度之間的差異，亦即 $\Delta T (^{\circ}\text{C}) = T_m - T_c$ 。在一些實施例中，此 $\Delta T < 15^{\circ}\text{C}$ ，在其他實施例中 $< 10^{\circ}\text{C}$ ，且在其他實施例中 $< 5^{\circ}\text{C}$ 。

PCM轉變溫度之混合及分層

在一些實施例中，具有多種或較寬轉變溫度可為有利的。若使用單一較窄轉變溫度，則此可在達至轉變溫度之前引起熱/能量積累。一旦達到轉變溫度，則將吸收能量直至耗盡潛在能量，且隨後溫度將繼續增加。較寬或多個轉變溫度允許溫度一開始增加即進行溫度調節及熱吸收，藉此減緩任何熱/能量積累。多個或較寬轉變溫度亦可藉由使熱吸收重疊或交錯來更有效地幫助「排出」熱或傳導其離開物件。舉例而言，TMM包含在 $35\text{-}40^{\circ}\text{C}$ 下吸收之PCM1及在 $38\text{-}45^{\circ}\text{C}$ 下吸收之PCM2。PCM1將開始吸收且控制溫度直至使用大部分潛熱，此時PCM2將開始吸收且傳導來自

PCM1之能量，藉此使PCM1復原且允許其繼續起作用。轉變溫度之此變寬或混合可藉由如各種圖中所描繪組合所有材料或使其分層來進行。

潛熱值之選擇

相變材料之選擇可視相變材料之潛熱而定。相變材料之潛熱通常與其吸收及釋放能量/熱量或調節物件之熱傳遞特性的能力相關。在一些情況下，相變材料之潛熱可為至少約10 J/g，諸如至少20 J/g，如至少約40 J/g、至少約50 J/g、至少約70 J/g、至少約80 J/g、至少約90 J/g或至少約100 J/g。因此，例如，相變材料之潛熱可在約10 J/g至約60 J/g、約20 J/g至約400 J/g，諸如約60 J/g至約400 J/g、約80 J/g至約400 J/g或約100 J/g至約400 J/g範圍內。

PCM之TMM流變學、黏度、彈性、交聯及物理特性

TMM之流變學(亦即黏度或流動特性)對電化電池及封裝應用之許多不同製程而言為重要的。諸如藉由將電池插入至套管或殼體中、用膠帶或膜包覆電池或另外藉由噴霧、流動、塗佈、壓力黏著劑或擠壓將TMM總體施加至電池或封裝中之變量係由流變學控制。相對於維持TMM在電池或封裝上之結構及穩定性，施加必須平衡流變學以實現充分間隙填充及減少空氣空隙以獲得良好熱導率。亦即，材料不應允許管、套管、殼體、膜、膠帶或其他周圍材料滑出電池。

具有相變及/或聚合特性之TMM有利於解決以上問題，因為其可調配成在低溫下為固體且在相變或較高溫度下可變形或可流動。相變溫度可低於、等於或高於電池單元或電池組之正常操作溫度。管、套管及包覆膜及膠帶之此等TMM實施例亦優於僅潤滑脂或蠟，因為改良之物理特性，諸如拉伸強度、伸長率、可撓性、韌性可得到改良。

TMM之流變學、黏度、彈性及流速可由許多不同變數控制。此等變數可包括pPCM/fpPCM之特徵，諸如聚合物類型、聚合物結構、聚合物分子量、聚合物分支(亦即分支數目、分支長度、分支類型等)、聚合物官能度(亦即類型及量)、共聚物、與其他聚合物之相容性、聚合物之交聯、交聯類型、聚合物之纏結、與添加劑之相容性等。

可控制TMM之彈性的一種方式為經由具有彈性特性之聚合物材料之區段。此等彈性材料包括聚烯烴共聚物，諸如聚乙烯與任何C₃-C₃₀ α-烯烴或乙酸乙烯酯、其他乙烯基單體(諸如苯乙烯或其類似物)、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體、乙烯醚單體、乙烯酯單體、丙烯腈之共聚物；橡膠及由異戊二烯、丁基等製成之共聚物或其組合、摻合物、混合物。另外，TMM可由聚合物彈性體(諸如聚酯、矽橡膠或聚胺基甲酸酯)製成。此等之非包括性實例為來自DuPont®之Hytrel®聚酯、Spandex®類聚胺基甲酸酯及RTV或LTV類矽橡膠。

可影響彈性特性之另一方式為藉由交聯。在某些實施例中，TMM及PCM可以每個聚合鏈平均0.05-1個交聯經交聯。

聚合物玻璃轉變溫度(T_g，聚合物自玻璃態變化為橡膠態時之溫度)可經控制以允許在操作溫度或低於操作溫度下流動。T_g可在-20℃與150℃之間，較佳15℃與90℃之間。

聚合物分子量可經控制以提供低或高黏度，其中較高分子量聚合物提供低黏度或不流動。在一些實施例中，pPCM/fpPCM之分子量可為至少500道爾頓，且在其他實施例中可為至少2000道爾頓。有可能在一些實施例中，分子量可在500道爾頓至數百萬道爾頓範圍內，如藉由使用超高分子量聚乙烯(UHMWPE)例示。

聚合物分支可經控制以提供鏈纏結及流變學控制。聚合物鏈可具有任何數目及長度之鏈。聚合物可具有0-1000個分支。分支為至少50道爾頓。分支可呈任何組態，諸如無規、梳形等。分支可呈立體特異性組態。

聚合物可為存在「硬」片段及「軟」片段之共聚物或嵌段共聚物。硬片段可歸因於高T_g部分或可結晶部分，而軟片段可歸因於低T_g部分或非晶片段。硬片段可相互作用且形成交聯、纏結或相互作用，其引起一定程度之固定或高黏度。軟片段可自由流動或歸因於熱或壓力而重排。

在一個實施例中，可結晶區段之重量形成pPCM/fpPCM之總重量的至少20%，在其他實施例中至少50%，且在其他實施例中至少70%。

其官能基類型及量亦可影響TMM之流變學、流動特性及凝固。舉例而言，TMM可塗覆於電化電池或封裝，隨後充分固化且經由上述官能基、反應或交聯機制中之任一者進行交聯。

官能基亦可經混合以提供不同交聯反應及不同交聯反應動力學。作為實例，環氧基及胺可在室溫下快速固化以提供快速凝固、不黏著時間且進行使用此部分固化允許隨時間推移或當TMM因電池單元充電及放電循環而升溫時略微流動或間隙填充，此時，可進行第二組交聯反應以使TMM充分交聯且充分凝固。此第二組交聯反應可藉由氧化、加熱、UV等觸發，諸如不飽和基團之氧自由基交聯、N-羥甲醚與羥基或羧基交聯或UV引發之不飽和部分之自由基反應。

不同交聯反應及動力學可藉由使用在不同溫度下反應之不同催化劑或引發劑來控制。舉例而言，具有不同分解溫度之兩種不同自由基(FR)引發劑(過氧化物、偶氮等)可與包含各種不飽和基團之聚合物組合。第一FR引發劑可在應用溫度下分解，引起部分固化、交聯或凝固，同時允許一些

流動及間隙填充。第二FR引發劑可隨後分解且反應以進一步在較高溫度下反應。

反應、施用或使用之此等各種溫度亦可由外部環境控制。舉例而言，室溫交聯反應可藉由在低於室溫下或在冷凍溫度下製備、運送/儲存及施用TMM來控制，隨後在電池安裝於其裝置中時或組裝電池組時允許反應進行。同樣地，交聯反應可藉由添加熱、光或其他形式之能量來控制。

流變學、黏度、流速及間隙填充亦可藉由使用可逆反應或交聯來控制。此等反應有時稱為「自行復原」系統。舉例而言，TMM可包含基於離子交聯之 Zn^{+2} 羧基鹽或S-S二硫鍵，其可容易斷裂、允許流動及重組。

可逆反應之實例為酯鍵之水解；胺基甲酸酯鍵斷裂及重組為羥基及異氰酸酯；脲鍵斷裂及重組為胺及異氰酸酯；基於迪爾-阿德反應(Diels-Alder reaction)之交聯；基於金屬、金屬配位作用或有機鹽之離子鍵；氫鍵結；金屬配位作用；疏水力；凡得瓦爾力(van der Waals force)； π - π 相互作用及靜電作用。

上述相變或化學締合亦可用作可逆交聯，亦即聚合物結晶片段之熔融及再結晶。共聚物或嵌段共聚物之疏水性/親水性區段之締合。具有不同Tg片段、硬/軟片段之共聚物或嵌段共聚物等。

流變學、黏度、流速及間隙填充亦可藉由使用或添加流變學控制劑、增稠劑等來控制。此等材料為諸如二氧化矽、碳粒子、滑石、ZnO、碳酸鈣、部分交聯或膠凝之聚合物等的物質。亦可使用以下描述之粒子及填料作為流變學控制劑或黏度劑。

填料及添加劑-導熱填料

本發明之態樣係關於與本文中所描述之各種相變材料組合使用導熱填料。如上文所描述，熱導率 k (亦表示為 λ 或 κ)為材料傳導熱之能力的特性，以 $W/m\cdot K$ 量測。

熱導率定義為在穩態條件下且當熱傳遞僅依賴於溫度梯度時歸因於單位溫度梯度(ΔT)而在垂直於單位面積(A)之表面的方向上傳輸穿過單位厚度(L)之熱(Q)的量。

本文中所描述之TMM亦可具有各種傳導性添加劑及填料以改良各種特性。可添加增強熱導率之材料，諸如多種形式之碳(石墨烯、石墨(合成或天然、膨脹或片狀等)、石墨氧化物、金剛石(合成或天然)、金剛石氣凝膠、碳纖維、碳奈米管(CNT或單壁(SWCNT)、多壁(MWCNT)、富勒烯(巴克球)、朗斯代爾(loonsdaleite)、碳炔(carbine)、玻璃狀碳、非晶碳及其各種形式之氧化物或其他官能化形式。其他導熱粒子可包括高度結晶或高度定向有機材料及聚合物，諸如高密度聚乙烯(低分子量或UHMWPE，諸如Dyneema®纖維或Spectra®纖維)、聚苯并雙噁唑(PBO或Zylon®)、聚(對伸苯基苯并雙噁唑)(PBT)及任何其他液晶聚合物(LCP)、金屬、金屬鹽、金屬碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬硫酸鹽衍生物、金屬磷酸鹽衍生物、氮化硼(立方形及六邊形)、碳化硼、三氧化二硼、氧化鋁(alumina)、Al、氧化鋁(Al oxide)、 Al_2O_3 、氮化鋁、Ag、Au、金屬化玻璃、Sn、Zn、ZnO、Cu、Mg、MgO、矽灰石、二氧化矽(熔融、煙霧狀、沈澱、塗佈、膠狀、聚結)、碳化矽(SiC)、聚矽氧、二氧化矽塗佈之粒子及合金(二氧化矽塗佈之氮化鋁)、藍寶石、石英、多面體寡聚倍半氧矽烷(POSS)、Fe、氧化鐵、Pt、Pb、Ni、Ti、氧化鈦、Cr、Bi、In、Ga、Ge、Ce、La、W、WC、Li、Be、氧化鈹、Ca、Rb、

Sr、Cs、Ba、Fr、Ra、Sc、V、Mn、Co、As、Se、Y、Zr、氧化鋇、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Cd、In、Sb、Te、Hf、Ta、Re、Os、Ir、Hg、Tl、Po、Rf、Db、Sg、Bh、Hs、Mt、Ds、Rg、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、Lr等及其摻合物、焊料、共晶及合金。

亦可包括低熔點或可熔材料及填料以便增強流變學、間隙填充及導性(電及熱)。此等材料可包含Ga、In、Sn或其任何合金及氧化物。低熔點金屬可視情況進一步包含Ag、Bi、Cd、Cu、Pb、Zn或其組合。適合之低熔點金屬、合金及其氧化物之實例包括Ga、In-Ga合金、In-Ag合金、In-Bi合金、In-Sn合金、Bi-Sn合金、Pb-Sn合金、In-Pb合金、In-Pb-Ag合金、In-Bi-Sn合金、Sn-In-Zn合金、Sn-Bi-Zn合金、Sn-In-Ag合金、Sn-Ag-Bi合金、Sn-Bi-Cu-Ag合金、Sn-Ag-Cu-Sb合金、Sn-Ag-Cu合金、Sn-Ag合金、Sn-Ag-Cu-Zn合金及其組合。低熔點金屬之熔點可為至多250℃，或者至多225℃。低熔點金屬之熔點可為至少50℃，或者至少150℃。低熔點金屬可為共晶合金、非共晶合金、氧化物或純金屬。低熔點金屬市售可得。低熔點金屬可佔TMM之重量之至少約0.1至約20%。此等合金、氧化物或金屬亦可為TMM之獨立層或隔離部分。

若導熱填料緊密接觸其他導熱或結晶材料以便促成直接傳導路徑，則其作用最有效。因此，填料及其他熱材料之濃度、雜質、結晶度、形狀、尺寸、相容性及分佈為重要的。

填料可為TMM之2-95%。填料之量視許多因素而定，諸如相容性、對流變學之影響等。粒子可為任何形狀，諸如圓形、球形、圓柱形、纖

維、薄片、片狀、粉末、鬚狀、管狀、小片、發泡體、網狀、此等形狀之聚結物或任何其他不規則形狀。視應用而定，單一形狀或形狀之混合物可有利於提供用於粒子接觸之最佳填充及排列。

粒子可具有任何縱橫比，自對於理想球形粒子之1至對於奈米材料之無限縱橫比。粒徑可為0.1奈米至1 mm。粒子之尺寸及分佈將視應用而定，諸如奈米尺寸粒子允許良好分散、相容性及良好間隙填充，而大粒子允許較低濃度但提供粒子之間接觸之較高出現率，以便獲得良好熱導率。視應用而定，單一粒徑或較窄粒徑分佈可有利於流變學優化，而粒徑之混合物允許最有效充充分佈曲線。舉例而言，較小平均粒子可填充較大平均粒子之間的隙間空隙以產生最佳填充理論分佈曲線，其提供有效傳熱。

粒子可具有單分子厚度、層或尺寸，諸如構成較大粒子之個別小片或層。作為實例，石墨烯為 sp^2 鍵結碳原子之一個原子厚的平面薄片，其以蜂巢式晶格形式密集堆積。石墨烯薄片堆疊形成石墨。

熱導率可藉由使用將使自身對準或定向以連接且提供自電化電池或封裝至較冷表面之路徑的材料來改良。舉例而言，可使用纖維、鬚狀物、片狀物、發泡體或薄片以使得材料在施用時將相對於各圓柱形電池徑向對準。其他實例為使用長度等於或大於TMM厚度之纖維、片狀物、發泡體或薄片，以使得纖維、片狀物、發泡體或薄片之一端觸碰電池且另一端到達表面或接觸較冷表面、散熱片或散熱器，提供持續不間斷的單一粒子路徑。替代地，纖維、片狀物、發泡體或薄片可與封裝內之多個電池縱向對準以將熱量移動離開多個電池之間的區域。此等類型之填料亦可為TMM提供強度及加強，以改良拉伸性、黏著性或黏合特性。

為了提供最佳熱導率，填料應在所包括之基本材料減少之情況下具

有最大純度。純度大於95%，較佳>99%且最佳>99.99999%。較高純度亦產生較高材料結晶度，其中結晶度>50%，較佳>90%且最佳>99%結晶。基本雜質減少亦意謂放射性粒子排放低於0.001計數/平方公分·小時之較低放射性排放(亦即帶正電荷之 α 粒子(α)、帶正電荷或帶負電荷之 β 粒子(β)、光子或 γ 粒子(γ)或中子及微中子)。

為了改良填料或粒子與TMM、電化電池或基質材料之相容性，對粒子進行表面處理可為有利的。此亦可改良TMM之流變學、黏度及流動特徵。經表面處理之粒子可具有改良的與TMM之黏合劑、聚合物或基質材料之相容性，其允許粒子之完全覆蓋或表面潤濕且因此允許粒子周圍之較小空氣間隔或空隙，從而提供改良之熱導率。粒子表面處理可藉由以下來進行：與偶合劑反應、氧化、酸、鹼、火焰、官能化等、電漿氧化、電漿磺化、在存在或不存在紫外光之情況下的臭氧處理、鹼性表面水解、矽烷化(silanation/silanization)及電漿氮處理。

偶合劑或表面處理劑可為任何官能性材料，諸如fpPCM、具有鹽官能基之fpPCM、具有親水性或疏水性部分之非離子性分子(亦即脂族乙氧基化物、烷基乙氧基化物、烷基苯氧基乙氧基化物及其分支鏈類似物)、陰離子性或陽離子性分子或聚合物(諸如包含羧基、包含胺中和之羧基、包含胺基、酸中和之胺基等的物質)、酸酐及不飽和聚合酸或其鹽及類似物(亦即馬來化聚丁二烯、馬來化或酸官能性聚烯烴、馬來化或酸官能性聚(甲基)丙烯酸酯、馬來化或酸官能性聚酯，包括金屬或胺鹽)、烷氧基矽烷、烷氧基官能性寡聚矽氧烷、烷基硫醇、脂肪酸、脂肪酸金屬鹽、脂肪酸胺鹽、脂肪胺、脂肪胺鹽、鈦酸酯、鈦酸酯偶合劑、鋇酸酯、鋇酸酯偶合劑、鋁酸酯、鋁酸酯偶合劑或其混合物。偶合劑諸如由Kenrich

Petrochemicals, Inc., Capaute Chemical供應之偶合劑或來自Dupont Inc.之Tyzor™產品、來自Evonik Degussa GmbH Germany之Dynasylan®矽烷及有機官能性矽烷、來自Dow Corning Corp.之Dow Corning®「Z」矽烷或Xiameter®「OFS」矽烷。

處理劑及處理方法為本領域中已知的，參見例如美國專利第6,169,142號(第4欄第42行至第5欄第2行)。TMM可包含至少約0.05%之處理劑。TMM可包含至多約10%，或者至多約5%，或者至多約0.5%之處理劑。處理劑可為具有下式之烷氧基矽烷： $R^5_xSi(OR^6)_{(4-x)}$ ，其中x為1、2或3；或者x為3。 R^5 為具有至少約1個碳原子或者至少約8個碳原子之經取代或未經取代之單價烴基。 R^5 具有至多約50個碳原子，或者至多約30個碳原子，或者至多約18個碳原子。 R^5 藉由烷基及芳族基來例示，烷基諸如己基、辛基、十二烷基、十四烷基、十六烷基及十八烷基；且芳族基諸如苯甲基及苯乙基。 R^5 可為飽和或不飽和、分支鏈或未分支鏈及未經取代的。 R^5 可為飽和、未分支鏈及未經取代的。

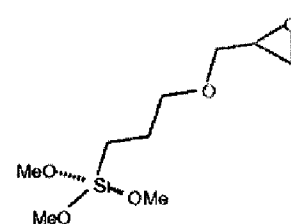
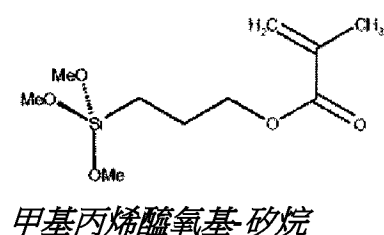
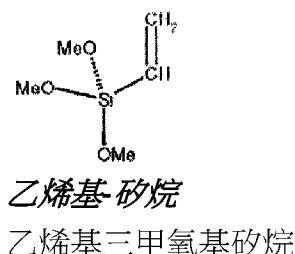
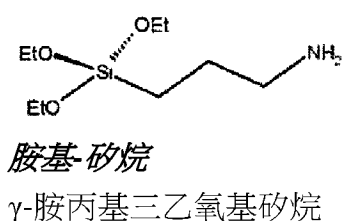
R^6 為具有至少約1個碳原子之未經取代之飽和烴基。 R^6 可具有至多約4個碳原子，或者至多約2個碳原子。處理劑藉由己基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、十二烷基三甲氧基矽烷、十四烷基三甲氧基矽烷、苯乙基三甲氧基矽烷、十八烷基三甲氧基矽烷、十八烷基三乙氧基矽烷、其組合及其他處理劑來例示。

烷氧基官能性寡聚矽氧烷亦可用作處理劑。烷氧基官能性寡聚矽氧烷及其製備方法為此項技術中已知的，參見例如EP 1 101 167 A2。舉例而言，適合之烷氧基官能性寡聚矽氧烷包括具有式 $(R^6O)_aSi(OSiR^7_2R^8)_{4-a}$ 之寡聚矽氧烷。在此式中，a為1、2或3，或者a為3。各 R^6 可為烷基。各

R^7 可獨立地選自具有約1至約10個碳原子之不飽和單價烴基。各 R^8 可為具有至少約11個碳原子之不飽和單價烴基。

針對氧化鋁或鈍化氮化鋁之處理劑可包括烷氧基矽烷基官能性烷基甲基聚矽氧烷(例如 $R^9_b R^{10}_c Si(O^{11})_{(4-b-c)}$ 之部分水解縮合物或共水解縮合物或混合物)、可水解基團將為矽氮烷、醯氧基或肟基之類似材料。在所有此等處理劑中，繫栓於Si之基團(諸如上式中之 R^9)為長鏈不飽和單價烴或單價芳族官能性烴。 R^{10} 為單價烴基，且 R^{11} 為具有約1至約4個碳原子之單價烴基。在上式中，b為1、2或3且c為0、1或2，其限制條件為b+c為1、2或3。熟習此項技術者可優化特定處理以在無不當實驗的情況下輔助分散填料。

處理劑之其他特定實例諸如有機官能性矽烷，其具有以下典型分子結構： $X-CH_2CH_2CH_2Si(OR)_{3-n}R'_n$ ，其中n = 0、1、2。許多組合為可能的，但此等組合之特徵為其包含兩種不同類型之反應性基團的事實。OR基為可水解基團，諸如甲氧基、乙氧基或乙醯氧基。基團X為有機官能基，諸如環氧基、胺基、甲基丙烯醯氧基(如下所示)或硫離子基。一些Si-烷基之存在確保低表面張力及良好濕潤特性。硫離子基-矽烷之典型實例： $(OR)_3Si-(CH_2)_3-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$ ，其中x = 2至8。



γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷**環氧基-矽烷** γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷

耐火添加劑之使用

為了降低火自電化電池蔓延至其供電之裝置之組件之可能性或防止火在電化學封裝內蔓延或防止外部火點燃電化學封裝，可添加阻燃劑以防止燃燒。材料諸如氫氧化鎂、氫氧化鋁、膨脹石墨、聚磷酸銨、磷酸鹽、聚磷酸鹽(其中聚磷酸鹽可為任何分子量或聚合度)、異戊四醇、經處理之微晶高嶺土、鹵化化合物、溴化銨、氯化或溴化分子、烷烴及聚合物、氧化銻、三氧化銻、紅磷、氧化鎂水泥、硫酸氧鎂、磷酸鎂、硫酸鎂、硼化合物、硼酸鹽、硼酸、矽及二氧化矽化合物、三聚氰胺及三聚氰胺化合物、溶膠-凝膠、碳酸鈉、矽酸鈉、肆(羥甲基)磷鹽、鹵碳(包括氯橋酸衍生物)、鹵化磷化合物(包括磷酸三-鄰-甲苯酯)、參(2,3-二溴丙基)磷酸酯(TRIS)、雙(2,3-二溴丙基)磷酸酯、氧化參(1-氮丙啶基)-膦(TEPA)、磷醯胺、磷酸三苯酯(TPP)、間苯二酚二磷酸酯(RDP)、雙酚-a-二磷酸酯(BPA-DP)、有機磷氧化物、鹵化環氧樹脂(四溴雙酚A)等，包括其摻合物或混合物。

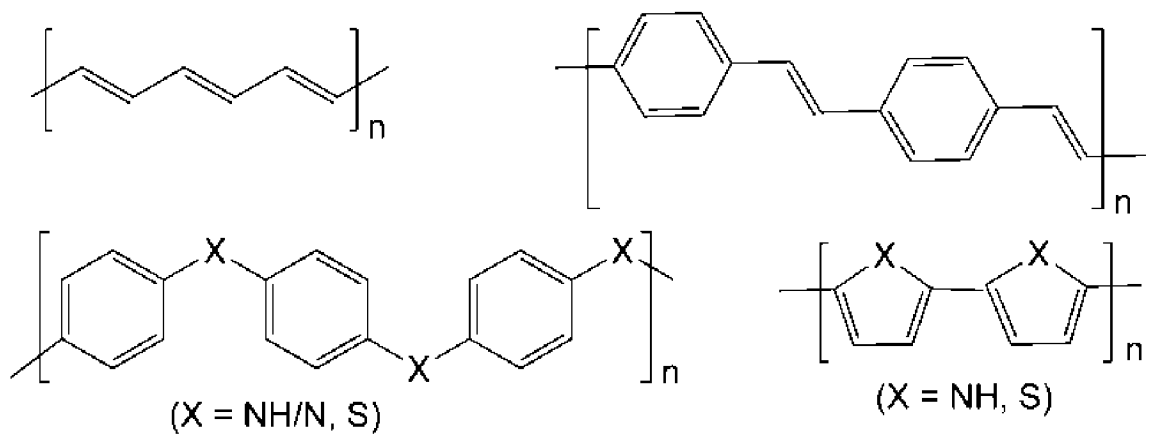
另外，阻燃添加劑可包括基於二氧化矽、石英或其他陶瓷之陶瓷類處理劑及塗料，如 Evans 之美國專利第 6,921,431 號，「Thermal Protective Coating for Ceramic Surfaces」；Simmons 之美國專利第 7,105,047 號，「Thermal Protective Coating」及 Rakotomalala 等人之名稱為「Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications」之非專利出版物, *Materials* 2010, 3, 4300-4327；Phosphorous, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association 之名稱為「Innovative Flame Retardants in

E&E Applications」之非專利出版物, June 2009 ; 及Feldman之名稱為「Polymer Nanocomposites: Flammability」之非專利出版物, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2013中所揭示, 該等參考以引用的方式併入本文中。其亦可包括離子材料, 如Xu之名稱均為「Ionic Liquid Flame Retardants」且以引用的方式併入本文中之美國專利申請案第12/947,377號及第12/806,267號中所揭示。

另一實例為使阻燃材料作為微囊外殼之一部分。舉例而言, 三聚氰胺或三聚氰胺化合物提供極好微囊外殼以及提供良好阻燃特性。溶膠-凝膠亦可用作mPCM外殼或二級外殼以提供額外阻燃保護。任何外殼材料、外殼聚合物或二級外殼層亦可併有以上阻燃添加劑中之任一者, 以推斷出TMM之阻燃特性得到改良。

導電及靜電充電/放電材料及聚合物之使用。

在本發明之某些實施例中, 包括經設計以控制電能或靜能之材料亦可為有利的。此電能可經傳導、放電、耗散、儲存或其他移動此能量之手段。如先前在本發明中所論述, 電短路可損壞電池單元之各種組件, 且在某些情況下可能需要使電能遠離單元之壁。諸如上文先前所描述之金屬材料可包括任何金屬、合金、氧化物等。此等材料亦可如先前所概述呈任何形狀或尺寸。先前所描述的熱導體中許多亦可用作電導體。有機或有機摻雜材料亦可包括於TMM封裝中。此等材料可包括如下所示之一般聚合物結構：



一些傳導性聚合物之化學結構。

自左上方順時針：聚乙炔；聚伸苯基伸乙烯基；

聚吡咯(X = NH)及聚噻吩(X = S)；

及聚苯胺(X = NH/N)及聚苯硫醚(X = S)

此等及其他一般類別之傳導性聚合物可如下表中分類：

	無雜原子	含氮	含硫
芳族主鏈	聚(萘) 聚苯 聚芘 聚蒽 聚萘	聚(吡咯) (PPY) 聚(鄰胺基酚) (POAP) 聚呋唑 聚吡啶 聚氮呋 聚吡啶 聚苯胺(PANI)	聚(噻吩) (PT) 聚(3,4-伸乙二氧基噻吩) (PEDOT) 聚(對苯硫醚) (PPS)
主鏈中之雙鍵	聚(乙炔) (PAC)		
芳族及雙鍵	聚(對伸苯基伸乙 烯)(PPV)		

更特定言之，各種材料、聚合物及單體可進一步分類為較大荷質比或輻射傳導材料。使用以下實例材料之材料的各種組合及混合物為無限的且以下實例並不完全或並非為包括性的。無限組合可產生可具有導電及靜電耗散特性之各種聚合物、共聚物、混合物等。此等聚合物可摻雜有無限數目之鹽或金屬鹽的任何組合以增強傳導性：

光敏化合物及電荷輸送化合物，諸如1,1,4,4-四苯基-1,3丁二烯、4-[2-[5-[4-(二乙基胺基)苯基]-4,5-二氫-1-苯基-1*H*-吡啶-3-基]乙炔基]-*N,N*-二乙基苯胺、5,12-雙(苯基乙炔基)稠四苯、9,10-雙(苯基乙炔基)蒽、9,10-二-對甲苯基蒽、9,10-菲醌、苯并[*ghi*]芘、暈苯、久洛利定(Julolidine)、戊芬-78、芘-66、菲、啡啶、吩嗪、啡噻嗪、吡啶-72、喹吡啶酮醌、喹啉-65、9-氧硫吡啶-64、聯伸三苯、紫蔥酮-79、[4-[雙(2-羥乙基)胺基]苯基]-1,1,2-伸乙基三甲腈。

光發射體、摻雜劑、電子及電洞輸送材料，諸如：5,12-二氫-5,12-二甲基喹啉并[2,3-*b*]吡啶-7,14-二酮、8-羥基喹啉鋅、蒽、苯并[*b*]蒽、香豆素6、水合二氯參(1,10-啡啉)鈦(II)、四(2-甲基-8-羥基喹啉根基)硼鋰、芘、八乙基卟啉鉑、紅螢烯(Rubrene)、六水合參(2,2'-二吡啶基)二氯鈦(II)、六氟磷酸參(2,2'-二吡啶基-*d*8)鈦(II)、參(苯甲醯基丙酮根基)單(啡啉)鎳(III)、參(二苯甲醯基甲烷)單(1,10-啡啉)鎳(III)、參(二苯甲醯基甲烷)單(5-胺基-1,10-啡啉)鎳(III)、參-(8-羥基喹啉)鋁、參[1-苯基異喹啉-*C*2,*N*]銻(III)、參[2-(4,6-二氟苯基)吡啶根基-*C*2,*N*]銻(III)、參[2-(苯并[*b*]噻吩-2-基)吡啶根基-*C*3,*N*]銻(III)、參[2-苯基吡啶根基-*C*2,*N*]銻(III)、金屬及鹽摻雜劑。

發光聚合物，諸如：氰基-聚伸苯基伸乙炔基(CN-PPV)聚合物，包括：聚(2,5-二(己氧基)氰基亞對苯二甲醯基)、聚(2,5-二(辛氧基)氰基亞對苯二甲醯基)、聚(2,5-二(3,7-二甲基辛氧基)氰基亞對苯二甲醯基)、聚(5-(2-乙基己氧基)-2-甲氧基-氰基亞對苯二甲醯基)、聚(5-(3,7-二甲基辛氧基)-2-甲氧基-氰基亞對苯二甲醯基)。

含氮聚合物，包括：聚(2,5吡啶)及聚(3,5吡啶)。

聚(伸萸基伸乙炔基) (PFE)聚合物，包括：聚(9,9-二辛基-2,7-伸萸基伸乙炔基)、聚[9,9-二(3',7'-二甲基辛基)-2,7-伸萸基伸乙炔基]、聚[9,9-二(2'-乙基己基)-2,7-伸萸基伸乙炔基]、聚[9,9-二-十二烷基-2,7-伸萸基伸乙炔基]。

聚(伸苯基伸乙炔基) (PPE)聚合物，包括：聚(2,5-二(3',7'-二甲基辛基)伸苯基-1,4-伸乙炔基)、聚(2,5-二環己基伸苯基-1,4-伸乙炔基)、聚(2,5-二(2'-乙基己基)-1,4-伸乙炔基)、聚(2,5-二-十二烷基伸苯基-1,4-伸乙炔基)及聚(2,5-二辛基伸苯基-1,4-伸乙炔基)。

聚萸(PFO)聚合物及共聚物，包括：聚(9,9-二-正十二烷基萸基-2,7-二基)、聚(9,9-二-正己基萸基-2,7-二基)、聚(9,9-二-正辛基萸基-2,7-二基)、聚(9,9-二正己基-2,7-萸-交替-9-苯基-3,6-呋唑)、聚[(9,9-二-正辛基萸基-2,7-二基)-交替-(苯并[2,1,3]噻二唑-4,8-二基)]、聚[(9,9-二己基萸-2,7-二基)-交替-(2,5-二甲基-1,4-伸苯基)]、聚[(9,9-二己基萸-2,7-二基)-共-(9-乙基呋唑-2,7-二基)]、聚[(9,9-二己基萸-2,7-二基)-共-(蒽-9,10-二基)]、聚[(9,9-二辛基萸基-2,7-二基)-共-聯噻吩]、聚[9,9-雙-(2-乙基己基)-9H-萸-2,7-二基]。

聚萸-伸乙烯基(PFV)共聚物，包括：聚((9,9-二己基-9H-萸-2,7-伸乙烯基)-共-(1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)-2,5-伸苯基伸乙烯基))、聚(9,9-二-(2-乙基己基)-9H-萸-2,7-伸乙烯基)、聚(9,9-二-正己基萸基-2,7-伸乙烯基)、聚[(9,9-二-(2-乙基己基)-9H-萸-2,7-伸乙烯基)-共-(1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)-2,5-伸苯基伸乙烯基)]及聚[9-(2-乙基己基)-3,6-呋唑伸乙烯基-交替-2,6-萘伸乙烯基]。

聚伸苯基伸乙烯基(PPV)聚合物及共聚物，包括：聚(1-甲氧基-4-(3-

丙氧基-七異丁基-PSS)-2,5-伸苯基伸乙烯基)-共-(1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)-2,5-伸苯基伸乙烯基) (60:40)、聚(1-甲氧基-4-(O-分散紅1))-2,5-伸苯基伸乙烯基、聚(2,5-雙(1,4,7,10-四氧雜十一烷基)-1,4-伸苯基伸乙烯基)、聚(2,5-二己氧基-1,4-伸苯基伸乙烯基)、聚(2,5-二辛基-1,4-伸苯基伸乙烯基)、聚(2,6-萘伸乙烯基)、聚(氯化對二甲苯四氫噻吩鎢)、聚[(間伸苯基伸乙烯基)-交替-(2,5-二丁氧基-對伸苯基伸乙烯基)]、聚[(間伸苯基伸乙烯基)-交替-(2,5-二己氧基-對伸苯基伸乙烯基)]、聚[(間伸苯基伸乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-對伸苯基伸乙烯基)]、聚[(間伸苯基伸乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-辛氧基-對伸苯基伸乙烯基)]、聚[(間伸苯基伸乙烯基)-共-(2,5-二辛氧基-對伸苯基伸乙烯基)]、聚[(鄰伸苯基伸乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-對伸苯基伸乙烯基)]、聚[(對伸苯基伸乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-對伸苯基伸乙烯基)]、聚[1-甲氧基-4-(3-丙氧基-七異丁基-PSS)-2,5-伸苯基伸乙烯基]、聚[1-甲氧基-4-(3-丙氧基-七異丁基-PSS)-2,5-伸苯基伸乙烯基]-共-[1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)-2,5-伸苯基伸乙烯基](30:70)、聚[2,5-雙(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]、聚[2,5-雙(辛氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]、聚[2-(2',5'-雙(2''-乙基己氧基)苯基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]、聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]、聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]、聚[5-甲氧基-2-(3-磺酸丙氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]鉀鹽、聚[參(2,5-雙(己氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基)-交替-(1,3-伸苯基伸乙烯基)]及聚{[2-[2',5'-雙(2''-乙基己氧基)苯基]-1,4-伸苯基伸乙烯基]-共-[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]}。

聚噻吩聚合物及共聚物(區位規則或區位無規硬脂酸組態)，包括：聚

(3-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基甲基噻吩-2,5-二基)、聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)、聚(3-丁基噻吩-2,5-二基)、聚(3-環己基-4-甲基噻吩-2,5-二基)、聚(3-環己基噻吩-2,5-二基)、聚(3-癸氧基噻吩-2,5-二基)、聚(3-癸基噻吩-2,5-二基)、聚(3-十二烷基噻吩-2,5-二基)、聚(3-己基噻吩-2,5-二基)、聚(3-辛基噻吩-2,5-二基)、聚(3-辛基噻吩-2,5-二基-共-3-癸氧基噻吩-2,5-二基)、溴封端聚(噻吩-2,5-二基)、聚[(2,5-二癸氧基-1,4-伸苯基)-交替-(2,5-伸噻吩基)]。

水溶性發光聚合物，包括：聚(2,5-雙(3-磺酸根基丙氧基)-1,4-伸苯基、二鈉鹽-交替-1,4-伸苯基)、聚[(2,5-雙(2-(溴化N,N-二乙基胺)乙氧基)-1,4-伸苯基)-交替-1,4-伸苯基]、聚[5-甲氧基-2-(3-磺酸丙氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]鉀鹽、聚{[2,5-雙(2-(N,N-二乙基胺基)乙氧基)-1,4-伸苯基]-交替-1,4-伸苯基}。

聚合物電洞輸送材料及主體材料，包括聚乙炔基聚合物，諸如：聚(1-乙炔基萘)、聚(2-乙炔基呋唑)、聚(2-乙炔基萘)、聚(9-乙炔基呋唑)及聚(N-乙基-2-乙炔基呋唑)。

傳導性聚合物、共聚物及單體，包括聚乙炔，諸如聚[1,2-雙(乙硫基)乙炔]、聚(伸苯基硫化物)、聚苯胺、共聚物及聚苯胺摻雜劑，包括樟腦-10-磺酸(β)、二壬基萘磺酸、十二烷基苯磺酸、聚苯胺(苯胺綠鹼(emeraldine base)、苯胺綠鹽(emeraldine salt)、還原態聚苯胺鹼(leucoemeraldine base)、苯胺黑(nigraniline)或全苯胺黑(permigraniline))、鄰乙氧基苯胺、鄰位及間位經單取代及二取代之苯胺、鄰或間胺基苯乙酮及間甲苯胺。

聚吡咯及吡咯單體，包括：1H-吡咯-1-丙酸、3,4-伸乙基二氧基吡咯

-2,5-二甲酸、3,4-伸乙基二氧基吡咯、3,4-伸丙基二氧基吡咯、4-(3-吡咯基)丁酸、1-苯甲基-3,4-伸乙基二氧基吡咯-2,5-二甲酸二乙酯及聚吡咯(導性、摻雜或未摻雜)。

聚噻吩及噻吩單體，包括：3,4-伸乙基二氧基噻吩、聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)、月桂基封端雙聚(乙二醇)、四甲基丙烯酸酯封端聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)、聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)-嵌段-聚(乙二醇)、聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸酯)、聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)、聚(噻吩-3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-2,5-二基)。

聚萘、聚(鄰胺基苯酚) (POAP)、聚四硫富瓦烯、聚萘、聚(對伸苯基伸乙烯基)、天然或生物黑色素顏料聚合物之磺化形式。

有機光伏材料，包括：傳導材料，諸如 5,5'""-二己基-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5'''-六噻吩、1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-十六氟-29H,31H-酞菁銅(II)、酞菁銅(II)、富勒烯-C₆₀、富勒烯-C₈₄、稠五苯、芘-3,4,9,10-四甲酸二酐、芘、聚(3-十二烷基噻吩-2,5-二基)、區位規則聚(3-己基噻吩-2,5-二基)、區位規則聚(3-辛基噻吩-2,5-二基)、聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]、參[4-(5-二氰基亞甲基甲基-2-噻吩基)苯基]胺、[5,6]-富勒烯-C₇₀、[6,6]-五氘苯基C₆₁丁酸甲酯、[6,6]-苯基C₆₁丁酸甲酯、[6,6]-苯基C₇₁丁酸甲酯、[6,6]-苯基C₈₅丁酸甲酯、[6,6]-噻吩基C₆₁丁酸甲酯、[6.6]二苯基C₆₂雙(丁酸甲酯)及 α -六噻吩。

染料，包括二氫氧化1,3-雙[4-(二甲基胺基)苯基]-2,4-二羥基伸環丁基二鎢(雙(內鹽))、7-甲基苯并[a]芘、9,10-二氫苯并[a]芘-7(8H)-酮、苯并[e]芘、香豆素102、香豆素153、香豆素30、香豆素480 D、香豆素6、

部花青素540及茈。

粒子及其摻雜、未摻雜、各種晶體形式及與金屬之混合物，包括：氧化鈦、二氧化鈦、4價鈦氧化物及二氧化物及氧化鋅。

有機半導體，包括n型寡聚物及聚合物，諸如1,4,5,8-萘四甲酸二酐、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基對醌二甲烷、5,10,15,20-肆(五氟苯基)-21H,23H- 卟吩鈹(II)、7,7,8,8-四氰基對醌二甲烷、1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-十六氟-29H,31H-酞菁銅(II)、富勒烯-C₆₀、富勒烯-C₈₄、N,N'-二辛基-3,4,9,10-茈二甲醯亞胺、N,N'-二戊基-3,4,9,10-茈二甲醯亞胺、N,N'-二苯基-3,4,9,10-茈二甲醯亞胺、N,N'-雙(2,5-二-第三丁苯基)-3,4,9,10-茈二甲醯亞胺、茈-3,4,9,10-四甲酸二酐、[5,6]-富勒烯-C₇₀、[6,6]-苯基C₆₁丁酸甲酯、[6,6]-苯基C₇₁丁酸甲酯、[6,6]-苯基C₈₅丁酸甲酯、[6,6]-苯基-C₆₁丁酸丁酯、[6,6]-苯基-C₆₁丁酸辛酯、[6,6]-噻吩基C₆₁丁酸甲酯、[6,6]二苯基C₆₂雙(丁酸甲酯)、聚(2,5-二(己氧基)氰基亞對苯二甲醯基)、聚(2,5-二(辛氧基)氰基亞對苯二甲醯基)、聚(2,5-二(3,7-二甲基辛氧基)氰基亞對苯二甲醯基)、聚(5-(2-乙基己氧基)-2-甲氧基-氰基亞對苯二甲醯基)、聚(5-(3,7-二甲基辛氧基)-2-甲氧基-氰基亞對苯二甲醯基)、聚(苯并咪唑并苯并啡啉)、聚[(1,4-二仲乙基伸苯基)(2,4,6-三異丙基苯基硼烷)]及二苯基封端聚[(2,5-二癸氧基-1,4-伸苯基)(2,4,6-三異丙基苯基硼烷)]。

p型寡聚物及聚合物，包括：13,6-N-亞磺醯基乙醯胺基稠五苯、2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩、3,3'''-二十二烷基-2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩、3,3'''-二己基-2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩、5,5''''-二己基-2,2':5',2'':5'',2'''':5''',2''''':5''''-六噻吩、5,5'-二(4-聯苯基)-2,2'-聯噻

吩、5,5'-二己基-2,2'-聯噻吩、6,13-二氫-6,13-甲橋稠五苯-15-酮、苯并[b]蒽、苯并[b]蒽、雙(伸乙基二硫基)四硫富瓦烯、酞菁銅(II)、藉由昇華純化之暈苯、二苯并四硫富瓦烯、稠五苯、稠五苯-N-亞磺醯基-正丁基胺基甲酸酯加成物、稠五苯-N-亞磺醯基-第三丁基胺基甲酸酯、八乙基卟啉鉑、紅螢烯、四硫富瓦烯、參[4-(5-二氰基亞甲基甲基-2-噻吩基)苯基]胺、 α -六噻吩、區位無規或區位規則聚(3-十二烷基噻吩-2,5-二基)、區位無規或區位規則聚(3-己基噻吩-2,5-二基)、區位無規或區位規則聚(3-辛基噻吩-2,5-二基)、聚[(9,9-二-正辛基芡基-2,7-二基)-交替-(苯并[2,1,3]噻二唑-4,8-二基)]、聚[(9,9-二辛基芡基-2,7-二基)-共-聯噻吩]、聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]、聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]。

其他添加劑之使用

適合之抗氧化劑為此項技術中已知的且市售可得。適合之抗氧化劑包括酚系抗氧化劑及酚系抗氧化劑與穩定劑之組合。酚系抗氧化劑包括完全位阻酚及部分受阻酚。穩定劑包括有機磷衍生物，諸如三價有機磷化合物、亞磷酸酯、膦酸酯及其組合；硫代增效劑，諸如包括硫化物之有機硫化合物、二烷基二硫代胺基甲酸酯、二硫代二丙酸酯及其組合；及位阻胺，諸如四甲基-哌啶衍生物。適合之抗氧化劑及穩定劑揭示於Zweifel, Hans, 「Effect of Stabilization of Polypropylene During Processing and Its Influence on Long-Term Behavior under Thermal Stress」, Polymer Durability, Ciba-Geigy AG, Additives Division, CH-4002, Basel, Switzerland, American Chemical Society, 第25卷, 第375-396頁, 1996中。適合之抗氧化劑由BASF Corp.以Irgafos®及Irganox®商品名供應。

抗氧化劑由Chemtura Corp.以Naugalube®及Naugard®商品名供應。穩定劑及抗氧化劑由Nanjing Union Rubber and Chemicals Co., Ltd.供應。

適合之酚系抗氧化劑包括來自BASF Corp.之維生素E、IRGANOX B225及IRGANOX 1010，IRGANOX 1010包含異戊四醇肆(3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯)。

反應催化劑抑制劑為此項技術中已知的且市售可得，參見例如美國專利第5,929,164號(第1欄第65行至第3欄第65行)。抑制劑可為膦、二膦、胺、二胺、三胺、有機硫化物、烯基官能性化合物、炔基官能性化合物、羥基官能性化合物、其組合或任何其他過渡金屬催化劑毒物。

適合之膦包括三烷基膦及三芳基膦，諸如三苯基膦。適合之二膦包括四苯基伸乙基二膦。適合之胺包括正丁胺及三乙醇胺。適合之二胺包括四亞甲基二胺。適合之有機硫化物包括乙基苯基硫化物。適合之烯基官能性化合物可為有機物、有機聚矽氧或有機矽烷。適合之烯基官能性化合物包括乙烯基矽氧烷及乙烯基矽烷。適合之炔基官能性化合物可為有機物，諸如乙炔、丙炔、1-丁炔、1-戊炔、4,4-二甲基-1-戊炔、1-己炔、5-甲基-1-己炔及1-癸炔。

可固化為pPCM及fpPCM之適用於形成反應性稀釋劑之單體及聚合物

某些單體及聚合物可在低分子量形式下形成液體反應性稀釋劑，且可在乾燥及/或固化後形成pPCM或fpPCM。此等之實例列於下表中：

表4

包含長鏈基團之單體	
R=	單體
長鏈	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ R'-CH ₃ 或H，n=10-25
正烷基	丙烯酸長鏈正烷基酯或甲基丙烯酸長鏈正烷基酯，諸如丙烯酸硬脂酯

可結晶	或甲基丙烯酸硬脂酯，
片段	CH₂=CH-O-(CH₂)CH₃， n=10-25 長鏈正烷基乙烯醚，諸如硬脂基乙烯醚， CH₂=CH-O-CO=(CH₂)_nCH₃, n=10-25, 長鏈正烷基乙烯酯，諸如硬脂酸乙烯酯， CH₂=CH-(CH₂)_nCH₃， n=4-25 長鏈正烷基烯烴，諸如十一烯，或任何其他包含長鏈正烷基之不飽和可聚合單體
長鏈	CH₂=CR'CO₂(CH₂CH₂O)_nOX R'=CH₃或H， n=1-1,000， X=CH₃或H
可結晶 二醇	基於二醇之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，諸如聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯，
片段	CH₂=CH-(CH₂)_m-O-((CH₂)_nO)₂OX m=0-4， n=1-10， z=1-1000， X=CH₃或H 基於二醇之乙烯醚，諸如聚乙二醇單乙烯醚 CH₂=CH-O-CO-((CH₂)_nO)_xOX n=1-10， z=1-1000， X=CH₃或H 基於二醇之乙烯酯，諸如聚乙二醇單乙烯酯或任何不飽和之可聚合經基官能性單體

另外，某些pPCM及fpPCM可自身製成可固化稀釋劑。此等之實例包括列於下表中之均聚物及聚酯單體：

表5

單體單元之類別	均聚物
烷烴及烯烴	聚-1-癸烯 聚-1-庚烯 順-聚辛烯 (Vestesumer® 6213，可購自Degussa AG Frankfurt Germany) 聚-1-辛烯 聚-1-壬烯 反-聚五聚物 聚-1-十一烯 順-聚異戊二烯 間規1,2-聚(1,3-戊二烯) 1-甲基-聚十二亞甲基

醚	聚亞甲基氧基四亞甲基氧化物 (聚-1,3-二氧雜環庚烷) 聚六亞甲基氧基亞甲基氧化物 聚氧環丁烷(POX) 正十八烷基聚乙醛
含硫化合物	3,3-二甲基-聚三亞甲基硫化物 聚亞甲基硫化物 聚四亞甲基二硫化物 三氧化硫 1-甲基-三亞甲基-聚-磺醯基二戊酸酯
含矽化合物	β -2-聚二乙基矽氧烷 九亞甲基-聚-二亞矽氧烷基二丙醯胺-二乙基，二甲基(Si) 九亞甲基-聚-二亞矽氧烷基二丙醯胺-四乙基(Si) 聚甲基十六烷基矽氧烷
醯胺及含氮化合物	聚-(六亞甲基)仲環丙基二甲醯胺-順-N,N'-二丁基 聚-(六亞甲基)仲環丙基二甲醯胺-順-N,N'-二乙基 聚-(六亞甲基)仲環丙基二甲醯胺-順-N,N'-二異丙基 聚-(六亞甲基)仲環丙基二甲醯胺-順-N,N'-二甲基 聚五亞甲基己二醯胺-2,2,3,3,4,4六氟(二胺)-順-N,N'-二丁基 聚五亞甲基己二醯胺-2,2,3,3,4,4六氟(二胺)-順-N,N'-二乙基 聚五亞甲基己二醯胺-2,2,3,3,4,4六氟(二胺)-順-N,N'-二異丙基 聚五亞甲基己二醯胺-2,2,3,3,4,4六氟(二胺)-順-N,N'-二甲基 聚-(4,4'-亞甲基二仲苯基癸二醯胺)-N,N'-二乙基 聚五亞甲基(六亞甲基二磺醯基)-二己醯胺
酯	聚-[仲乙基-4,4'-氧基二亞甲基-二-2-(1,3-二氧雜環戊烷)-辛酸酯] 聚五亞甲基己二酸酯-2,2,3,3,4,4六氟(4-甲基-(R+)-7-聚羥基庚酸) 聚-[4-羥基四亞甲基]-2-(1,3-二氧雜環戊烷)辛酸] (順式或反式) 聚五亞甲基2,2'-二苯甲酸酯 聚四亞甲基2,2'-二苯甲酸酯 聚-1-甲基-三亞甲基2,2'-二苯甲酸酯 聚己內酯二醇(分子量-830)

二醇	二酸
----	----

乙二醇	碳酸
乙二醇	庚二酸
乙二醇	二乙醇酸
乙二醇	硫代二戊酸
1,2-丙二醇	二乙醇酸
丙二醇	丙二酸
丙二醇	戊二酸
丙二醇	二乙醇酸
丙二醇	庚二酸
1,3-丁二醇	次磺酰基二戊酸
1,3-丁二醇	聯苯甲酸
1,3-丁二醇	二苯基甲烷-m,m'-二酸
1,3-丁二醇	反-H,H-對苯二甲酸
丁二醇	戊二酸
丁二醇	庚二酸
丁二醇	壬二酸
丁二醇	硫代二戊酸
丁二醇	鄰苯二甲酸
丁二醇	聯苯甲酸
新戊二醇	己二酸
新戊二醇	辛二酸
新戊二醇	癸二酸
戊二醇	丁二酸
戊二醇	戊二酸
戊二醇	己二酸
戊二醇	庚二酸

戊二醇	對苯基二乙酸
戊二醇	二乙醇酸
己二醇	戊二酸
己二醇	4-辛二酸酯
己二醇	草酸
辛二醇	4-辛二酸酯
壬二醇	間-伸苯基二乙醇酸
癸二醇	丙二酸
癸二醇	間苯二甲酸
癸二醇	內消旋酒石酸
二乙二醇	草酸
二乙二醇	辛二酸
二乙二醇	癸二酸
二乙二醇	鄰苯二甲酸
二乙二醇	反-H,H-對苯二甲酸
三乙二醇	癸二酸
三乙二醇	次磺醯基二戊酸
三乙二醇	鄰苯二甲酸
三乙二醇	聯苯甲酸
對-二羥基-甲基苯	丙二酸
間-二羥基-甲基苯	癸二酸
間-二羥基-甲基苯	二乙醇酸

包含多種輻射可固化單體及輻射可固化化合物之組合物

用於反應混合物中之輻射可固化單體可藉由丙烯酸與多元醇、烷氧基化多元醇或聚酯醇以(酯化中羥基:丙烯酸)之莫耳比之反應獲得。舉例而

言，根據本發明之實施例之比率可為[1 : 0.75 - 2.5]、[1 : 0.8 - 2]、[1 : 0.9 - 1.5]或[1 : 1 - 1.2]。

多元醇可包括三羥甲基丁烷、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、新戊二醇、異戊四醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,1-二甲基乙烷-1,2-二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、新戊二醇羥基特戊酸酯、1,2-、1,3-或1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-丙基-1,3-庚-二醇及2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇。

烷氧基化多元醇包括例如上文所提及之多元醇，諸如異戊四醇、三羥甲基乙烷或三羥甲基丙烷，其具有單倍至20倍乙氧基化、丙氧基化或混合乙氧基化與丙氧基化。

聚酯醇可具有1000至4000 g/mol之莫耳質量Mn且可自以上敘述之多元醇或烷氧基化多元醇與二或高級羧酸合成。

聚酯自脂族二醇及二羧酸合成，二醇諸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,1-二甲基乙烷-1,2-二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、新戊二醇羥基特戊酸酯、1,2-、1,3-或1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-丙基-1,3-庚二醇及2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇，二羧酸諸如草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷- α,ω -二羧酸、十二烷- α,ω -二羧酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、1,2-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸及4-甲基-1,3-環己烷二羧酸。

用於反應混合物中之輻射可固化單體亦可藉由縮水甘油醚與羧酸(諸如丙烯酸)或與可存在之羥基化合物之反應獲得。縮水甘油醚可為純形式或視情況呈具有縮水甘油醚基之寡聚物之混合物形式。

與環氧化物化合物之反應可在一些實施例中在90°C與130°C之間，且在一些其他實施例中尤其100°C至110°C之間進行。反應可繼續直至反應混合物之酸值根據DIN EN 3682為少於20，且較佳少於5 mg KOH/g (不包括溶劑)。

可用於與環氧化物化合物之反應之催化劑包括例如四級銨化合物及磷化合物、三級胺、膦(諸如三苯基膦)及路易斯鹼(Lewis base)。

根據本發明之態樣之組合物可由一種至四種組分構成。基於容易參考，此等組分中之四者將稱為組分A、B、C及D。如將稍後在本發明中論述，其他實施例亦可包含組分E、F、G，及其他組分。

組分(A)為至少一種至四種具有至少一個可自由基聚合之基團的輻射可固化化合物，其中組分A可反應形成聚合PCM或官能性聚合PCM。

組分(B)為至少一種至四種及在一些實施例中恰好一種具有恰好一個可自由基聚合之基團的輻射可固化化合物。

組分(C)可為至少一種至四種，且在一些實施例中，恰好一種具有恰好兩個可自由基聚合之基團的輻射可固化化合物。

組分(D)可為至少一種至四種，且在一些實施例中恰好一種具有多於2個，在一些實施例中3-10個，且在其他實施例中尤其3個可自由基聚合之基團的輻射可固化化合物。

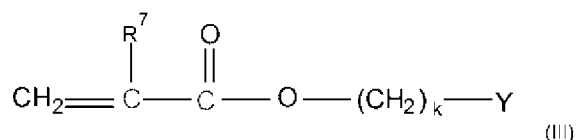
可自由基聚合之基團之實例為乙烯醚或 α,β -烯系不飽和羧酸，其一些實施例中為(甲基)丙烯酸酯基。

構成組分(B)之單官能可自由基聚合之化合物可為例如 α,β -烯系不飽和羧酸(諸如(甲基)丙烯酸)與包含1至40個碳原子之醇之酯，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-己酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯或(甲基)丙烯酸4-羥丁酯。

包含單烯系不飽和反應性物質(B)之組分(B)可細分成化合物(B1)，其實施例包含至少一個環脂族基團；或化合物(B2)，其實施例包含至少一個雜環基。化合物(B1)為(甲基)丙烯酸與環烷醇或二環烷醇之酯，環烷醇或二環烷醇包含3至20個碳原子且視情況經C1至C4烷基取代。

環烷醇及二環烷醇之實例為環戊醇、環己醇、環辛醇、環十二烷醇、4-甲基環己醇、4-異丙基環己醇、4-第三丁基環己醇(較佳順式組態)、二氫二環戊二烯醇及降冰片烷基醇。

當在本發明之實施例中利用化合物(B2)時，有可能使用 α,β -烯系不飽和羧酸與單官能烷醇之所有單官能酯，該單官能烷醇具有至少一個在環中具一個或兩個氧原子之飽和5或6員雜環作為結構元件。組分(B)可衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸。組分(B)之適合之化合物(B2)之實例包含如下通式之化合物：



其中 R^7 選自H及 CH_3 ， k 為0至4之數，且Y為具有一個或兩個氧原子之5或6員飽和雜環，雜環視情況經C1-C4烷基(例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-丁基、異丁基或第三丁基)取代。

5或6員飽和雜環較佳衍生自四氫呋喃、四氫吡喃、1,3-二氧雜環戊烷

或1,3-或1,4-二噁烷。

在許多實施例中，化合物(B2)選自三羥甲基丙烷單甲縮醛(monoformal)丙烯酸酯、甘油單甲縮醛丙烯酸酯、丙烯酸4-四氫吡喃酯、甲基丙烯酸2-四氫吡喃酯、丙烯酸四氫呋喃酯及此等之混合物。

在某些實施例中對於化合物(B2)而言亦可設想的為乙烯基芳族化合物，例如苯乙烯、二乙烯基苯、 α,β -不飽和腈(例如丙烯腈、甲基丙烯腈)、 α,β -不飽和醛(例如丙烯醛、甲基丙烯醛)、乙烯酯(例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯)、鹵化烯系不飽和化合物(例如氯乙烯、偏二氯乙烯)、共軛不飽和化合物(例如丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯)、單不飽和化合物(例如乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、異丁烯)、環狀單不飽和化合物(例如環戊烯、環己烯、環十二烯)、N-乙烯基甲醯胺、烯丙基乙酸、乙烯基乙酸、具有3至8個碳原子之單烯系不飽和羧酸以及其水溶性鹼金屬、鹼土金屬或銨鹽(諸如：丙烯酸、甲基丙烯酸、二甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、順丁烯二酸、甲基順丁烯二酸、亞甲基丙二酸、丁烯酸、反丁烯二酸、甲基反丁烯二酸及衣康酸、順丁烯二酸)、N-乙烯吡咯啉酮、N-乙烯基內醯胺(諸如N-乙烯基己內醯胺)、N-乙烯基-N-烷基羧醯胺或N-乙烯基羧醯胺(諸如N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基-N-甲基甲醯胺及N-乙烯基-N-甲基乙醯胺)或乙烯醚，實例為甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、第二丁基乙烯醚、異丁基乙烯醚、第三丁基乙烯醚、4-羥丁基乙烯醚，以及此等之混合物。

組分(C)及(D)可彼此獨立地經選擇。組分(C)可細分成化合物(C1)、(C2)、(C3)、(C4)、(C5)、(C6)及(C7)。組分(D)亦可類似地細分成化合物(D1)、(D2)、(D3)、(D4)、(D5)、(D6)及(D7)。化合物(C1)或(D1)之

實施例可包含多官能(甲基)丙烯酸酯。化合物(C2)或(D2)之實施例可包含聚酯(甲基)丙烯酸酯。化合物(C3)或(D3)之實施例可包含聚醚(甲基)丙烯酸酯。化合物(C4)或(D4)之實施例可包含胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。化合物(C5)或(D5)之實施例可包含環氧基(甲基)丙烯酸酯。化合物(C6)或(D6)之實施例可包含(甲基)丙烯酸化聚丙烯酸酯。化合物(C7)或(D7)之實施例可包含碳酸酯(甲基)丙烯酸酯。在組分(C)及組分(D)均經選擇之實施例中，其可包含上文所列之化合物之任何組合。舉例而言，包含多官能(甲基)丙烯酸酯之化合物(C1)可與包含胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之化合物(D4)組合。

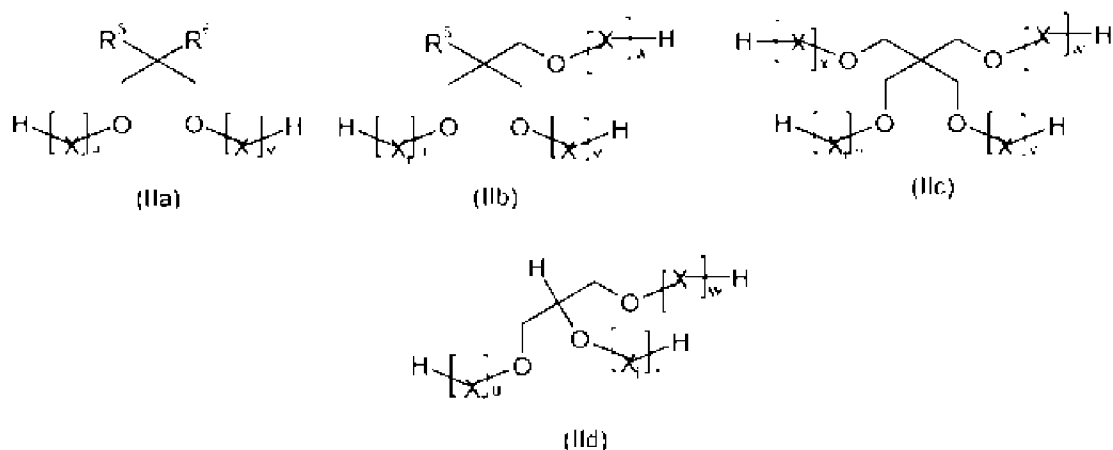
包含組分(C)及/或(D)之任何化合物可為例如 α,β -烯系不飽和羧酸(其在一些實施例中可為(甲基)丙烯酸，且在其他實施例中可為丙烯酸)與具有至少二之對應官能度之多元醇之酯。此類多元醇之適合之實例為至少二元多元醇、聚醚醇或聚酯醇或聚丙烯酸酯多元醇，其具有至少2之平均OH官能度，且在一些實施例中，尤其3至10。

多官能可聚合化合物(C1)之實例為乙二醇二丙烯酸酯、1,2-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,8-辛二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,1-、1,2-、1,3-及1,4-環己烷二甲醇二丙烯酸酯及1,2-、1,3-或1,4-環己二醇二丙烯酸酯。

多官能可聚合化合物(D1)之實例為三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)五丙烯酸酯或六丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯或三丙烯酸酯以及糖醇之二丙烯酸酯及聚丙烯酸酯，該等糖醇諸如山梨糖醇、甘露糖醇、二甘油、蘇糖醇、赤藻糖醇、福壽草

醇(核糖醇)、阿拉伯糖醇(來蘇醇(lyxitol))、木糖醇、衛矛醇(半乳糖醇)、麥芽糖醇或異麥芽糖。

(C1)及/或(D1)之其他實例為以下在(IIa)至(IId)中顯示之式之化合物之(甲基)丙烯酸酯，



在以上實例(IIa)及(IIb)中，R⁵及R⁶彼此獨立地為氫或為視情況經芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、雜原子及/或雜環取代之C1-C40烷基。u、v、w及x彼此獨立地各為1至40之整數，且對於i = 1至u、1至v、1至w及1至x而言，各X_i可彼此獨立地選自基團-CH₂-CH₂-O-、-CH₂-CH(CH₃)-O-、-CH(CH₃)-CH₂-O-、-CH₂-C(CH₃)₂-O-、-C(CH₃)₂-CH₂-O-、-CH₂-CHVin-O-、-CHVin-CH₂-O-、-CH₂-CHPh-O-及-CHPh-CH₂-O-。

在此等定義中，視情況經芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、雜原子及/或雜環取代之C1-C40烷基可為例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、癸基、十二烷基、十四基、十六基、十八基、1,1-二甲基丙基、1,1-二甲基丁基、1,1,3,3-四甲基丁基。

包含化合物(C2)及/或(D2)之聚酯(甲基)丙烯酸酯為α,β-烯系不飽和羧酸，較佳(甲基)丙烯酸與聚酯多元醇之對應酯。

聚酯多元醇在此項技術中已知且揭示於例如 *Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie*, 第4版, 第19卷, 第62至65頁中。在本發明之一些實施例中, 聚酯多元醇可藉由使二元醇與二元羧酸反應獲得。亦有可能使用對應聚羧酸酐或低級醇之對應聚羧酸酯或其混合物代替游離聚羧酸來製備聚酯多元醇。聚羧酸可為脂族、環脂族、芳脂族、芳族或雜環且視需要可經例如鹵素原子取代及/或為不飽和的。可提及之其實例包括以下: 草酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、壬二酸、1,4-環己烷二羧酸或四氫鄰苯二甲酸、辛二酸、壬二酸、鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、四氯鄰苯二甲酸酐、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、戊二酸酐、順丁烯二酸酐、二聚體脂肪酸、其異構體及氫化產物, 以及使用所陳述酸之可酯化衍生物, 諸如酸酐或二烷基酯, 諸如C1-C4烷基酯, 較佳甲基、乙基或正丁基酯。一些實施例尤其包括通式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 之二羧酸, y 為1至40之數。預期用於製備聚酯醇之多元醇包括1,2-丙烷-二醇、乙二醇、2,2-二甲基-1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基戊烷-1,5-二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、1,6-己二醇、莫耳質量在162與2000之間的聚THF、莫耳質量在134與1178之間的聚-1,3-丙二醇、莫耳質量在134與898之間的聚-1,2-丙二醇、莫耳質量在106與458之間的聚乙二醇、新戊二醇、新戊二醇羥基特戊酸酯、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、1,1-、1,2-、1,3-及1,4-環己烷二甲醇、1,2-、1,3-或1,4-環己二醇、三羥甲基丁烷、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、新戊二醇、異戊四醇、甘油、二(三羥甲基丙烷)、二

異戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇、二甘油、蘇糖醇、赤藻糖醇、福壽草醇(核糖醇)、阿拉伯糖醇(來蘇醇)、木糖醇、衛矛醇(半乳糖醇)、麥芽糖醇或異麥芽糖，其視需要可如上文所描述烷氧基化。

某些實施例利用通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 之醇， x 為1至40之數。此外亦預期的為可例如藉由使光氣與過量指定為聚酯多元醇之合成組分之低分子量醇反應獲得的種類的聚碳酸酯二醇。

亦適合的為基於內酯之聚酯二醇，其為內酯之均聚物或共聚物，較佳內酯與適合之雙官能起始物分子之羥基端基加成物。預期用於一些實施例之內酯包括彼等衍生自通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ 之化合物的內酯， z 為1至40之數，且亦可能亞甲基單元之一個H原子已經C1至C4烷基取代。實例為 ϵ -己內酯、 β -丙內酯、 γ -丁內酯及/或甲基- ϵ -己內酯、4-羥基苯甲酸、6-羥基-2-萘甲酸或新戊內酯以及其混合物。適合之起始物組分為例如以上指定為聚酯多元醇之合成組分的低分子量二元醇。 ϵ -己內酯之對應聚合物可尤其適用於某些實施例。低級聚酯二醇或聚醚二醇亦可用作製備內酯聚合物之起始物。亦有可能使用與內酯對應之羥基-羧酸之對應化學等效聚縮合物代替內酯之聚合物。

包含化合物(C3)及/或(D3)之聚醚(甲基)丙烯酸酯為 α,β -烯系不飽和羧酸(在許多實施例中為(甲基)丙烯酸)與聚醚醇之對應酯。聚醚醇可包括莫耳質量在106與20000之間的聚乙二醇、莫耳質量在134與12178之間的聚-1,2-丙二醇、莫耳質量在134與12178之間的聚-1,3-丙二醇及數目平均分子量 M_n 在約500至40000範圍內的聚四氫呋喃二醇。

包含化合物(C4)及/或(D4)之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可例如藉由使聚異氰酸酯與(甲基)丙烯酸羥烷酯或羥烷基乙烯醚及視需要增鏈劑(諸

如二醇、多元醇、二胺、多元胺或二硫醇或聚硫醇)反應獲得。在不另外添加乳化劑的情況下可分散於水中之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯包含離子及/或非離子親水性基團，其經由合成組分(例如羥基羧酸)引入胺基甲酸酯中。

此等胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯基本上包含以下作為合成組分：(a)至少一種有機脂族、芳族或環脂族二異氰酸酯或聚異氰酸酯，(b)至少一種具有至少一個異氰酸酯反應性基團及至少一個可自由基聚合之不飽和基團的化合物，及(c)視需要至少一種具有至少兩個異氰酸酯反應性基團之化合物。

在某些實施例中胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之數均莫耳重量 M_n 為500至20000 g/mol (如藉由凝膠滲透層析法，使用四氫呋喃及聚苯乙烯作為標準物所測定)。在某些實施例中，每1000 g胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之(甲基)丙烯酸基團含量為1至5。

包含化合物(C5)及/或(D5)之環氧化物(甲基)丙烯酸酯可藉由使環氧化物與(甲基)丙烯酸反應獲得。環氧化物之實例包括環氧化烯烴、芳族縮水甘油醚或脂族縮水甘油醚。

環氧化烯烴可為例如環氧乙烷、環氧丙烷、環氧異丁烷、環氧1-丁烷、環氧2-丁烷、乙烯基環氧乙烷、環氧苯乙烷或表氯醇。芳族縮水甘油醚為例如雙酚A二縮水甘油醚、雙酚F二縮水甘油醚、雙酚B二縮水甘油醚、雙酚S二縮水甘油醚、氫醌二縮水甘油醚、苯酚/二環戊二烯之烷基化產物，例如2,5-雙[(2,3-環氧丙氧基)苯基]八-氫-4,7-甲橋-5H-茛(CAS編號[13446-85-0])、參[4-(2,3-環氧丙氧基)苯基]-甲烷異構體(CAS編號[66072-39-7])、基於苯酚之環氧酚醛清漆(CAS編號[9003-35-4])及基於

甲酚之環氧酚醛清漆(CAS編號[37382-79-9])。

脂族縮水甘油醚為例如1,4-丁二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、異戊四醇四縮水甘油醚、1,1,2,2-肆[4-(2,3-環氧丙氧基)苯基]乙烷(CAS編號[27043-37-4])、聚丙二醇(α,ω -雙(2,3-環氧丙氧基)聚(氧丙烯) (CAS編號[16096-30-3])及氫化雙酚A (2,2-雙[4-(2,3-環氧丙氧基)環己基]丙烷，CAS編號[13410-58 -7])之二縮水甘油醚。

在一些實施例中，環氧化物(甲基)丙烯酸酯及環氧化物乙烯醚之數均莫耳重量Mn為200至20000。每1000 g環氧化物(甲基)丙烯酸酯或乙烯醚環氧化物，(甲基)丙烯酸基團或乙烯醚基團含量可在1至5之間(如藉由凝膠滲透層析法，使用聚苯乙烯作為標準物及四氫呋喃作為溶離劑所測定)。

包含化合物(C6)及/或(D6)之(甲基)丙烯酸化聚丙烯酸酯為 α,β -烯系不飽和羧酸與聚丙烯酸酯多元醇之對應酯。在一些實施例中，此類聚丙烯酸酯多元醇之分子量Mn為至少1000-80000。一些實施例包含根據DIN 53240-2量測之在15-250 mg KOH/g之間的聚丙烯酸酯多元醇之OH值。

另外，聚丙烯酸酯多元醇之酸值根據DIN EN ISO 3682可為至多200 mg KOH/g。聚丙烯酸酯多元醇為至少一種(甲基)丙烯酸酯與至少一種具有至少一個，且在一些實施例中恰好一個羥基，及至少一個，在一些實施例中恰好一個(甲基)丙烯酸酯基之化合物的共聚物。後者可為例如 α,β -不飽和羧酸(諸如丙烯酸、甲基丙烯酸(基於容易參考在本發明中稱為「(甲基)丙烯酸」))與二醇或多元醇之單酯，該等二醇或多元醇在一些實施例中具有2至40個碳原子及至少兩個羥基，諸如乙二醇、二乙二醇、三乙二

醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,1-二甲基-1,2-乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、新戊二醇羥基特戊酸酯、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,4-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、1,1-、1,2-、1,3-及1,4-雙(羥甲基)環己烷、1,2-、1,3-或1,4-環己二醇、甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、三羥甲基丁烷、異戊四醇、二(三羥甲基丙烷)、二異戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇、二甘油、蘇糖醇、赤藻糖醇、福壽草醇(核糖醇)、阿拉伯糖醇(來蘇醇)、木糖醇、衛矛醇(半乳糖醇)、麥芽糖醇、異麥芽糖、莫耳重量在162與4500之間的聚THF、莫耳重量在134與2000之間的聚-1,3-丙二醇或聚丙二醇或莫耳重量在238與2000之間的聚乙二醇。

在許多實施例中，使用丙烯酸2-羥乙酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸2-羥丙酯或丙烯酸3-羥丙酯、1,4-丁二醇單丙烯酸酯或丙烯酸3-(丙烯酸醯氧基)-2-羥丙酯。攜帶羥基之單體以與其他可聚合單體之混合物形式用於共聚合中，該等可聚合單體可為可自由基聚合之單體，其中一些可為在一定程度上由多於50重量%之以下各者構成的彼等單體：(甲基)丙烯酸C1-C40烷基酯、(甲基)丙烯酸、具有至多40個碳原子之芳乙烯、包含至多40個碳原子之羧酸之乙烯酯、鹵化乙烯、具有4至8個碳原子及1或2個雙鍵之非芳族烴、不飽和腈及此等之混合物。許多實施例尤其包括在一定程度上由多於60%重量之(甲基)丙烯酸C1-C40烷基酯、苯乙烯、乙烯咪唑或此等之混合物構成之聚合物。

聚合物可進一步包含與以上羥基含量對應之羥基官能性單體及視需

要其他單體，實例為(甲基)丙烯酸之縮水甘油基環氧基酯，或烯系不飽和酸，更特定言之羧酸、酸酐或酸醯胺。

包含化合物(C7)及/或(D7)之碳酸酯(甲基)丙烯酸酯可用不同官能基，以與諸如(C5)/(D5)之(甲基)丙烯酸化環氧化物及諸如(C4)/(D4)之(甲基)丙烯酸化胺基甲酸酯可如何用不同官能基獲得類似之方式獲得。在許多實施例中，碳酸酯(甲基)丙烯酸酯之數目平均分子量 M_n 為小於3000 g/mol (如藉由凝膠滲透層析法，使用聚苯乙烯作為標準物所測定；溶劑：四氫呋喃)。

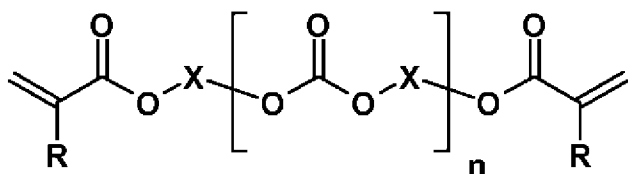
碳酸酯(甲基)丙烯酸酯可以簡單方式藉由用多元，較佳二元醇(二元醇，例如己二醇)將碳酸酯轉酯化且隨後用(甲基)丙烯酸將游離OH基團酯化或另外用(甲基)丙烯酸酯轉酯化獲得，如例如EP-A 92 269中所描述。其亦可藉由光氣、脲衍生物與多元醇(例如二元醇)之反應獲得。

可以類似方式獲得的為乙烯醚碳酸酯，其係藉由羥烷基乙烯醚與碳酸酯以及視需要二元醇之反應。亦可設想的為(甲基)丙烯酸酯或聚碳酸酯多元醇之乙烯醚，諸如所陳述之二醇或多元醇中之一者與碳酸酯以及含羥基之(甲基)丙烯酸酯或乙烯醚之反應產物。適合之碳酸酯之實例為碳酸仲乙酯、碳酸1,2-仲丙酯或碳酸1,3-仲丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸二丁酯。

適合之含羥基之(甲基)丙烯酸酯之實例為(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯或(甲基)丙烯酸3-羥丙酯、1,4-丁二醇單(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇單(甲基)丙烯酸酯、甘油單(甲基)丙烯酸酯及二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷單(甲基)丙烯酸酯及二(甲基)丙烯酸酯以及異戊四醇單(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯及三(甲基)丙烯酸酯。適合之含羥

基之乙烯醚之實例為2-羥乙基乙烯醚及4-羥丁基乙烯醚。

許多實施例可包含下式之碳酸酯(甲基)丙烯酸酯：



其中R為H或CH₃，X為C₂-C₄₀伸烷基，且n為1至5之整數。R較佳為H，且X較佳為C₂至C₄₀伸烷基，其由1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、1,4-伸丁基或1,6-伸己基例示。

在許多實施例中，碳酸酯(甲基)丙烯酸酯可為脂族碳酸酯(甲基)丙烯酸酯。在多官能可聚合化合物中，許多實施例將尤其包括胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(C4)及/或(D4)。

在本發明之某些實施例中，組分(C)或(D)中之至少一者具有二醇作為合成組分，其選自由以下組成之群：聚四氫呋喃二醇(H-[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_k-OH)、聚乙二醇(H-[-O-CH₂-CH₂-]_k-OH)、聚丙二醇H-[-O-CH₂-CH(CH₃)-]_k-OH、聚己內酯二醇(-[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-(CO)-]_k-R⁸-OH)及聚酯二醇(HO-[R⁸-O-(CO)-R⁹-(CO)-O-R⁸-]_k-OH)。

在上式中，R⁸及R⁹彼此獨立地為具有至少一個碳原子之二價脂族或環脂族基團，且k為具有足以獲得所討論之莫耳質量之值的正整數。

在某些實施例中，基團R⁸及R⁹彼此獨立地為亞甲基、1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、1,2-、1,3-或1,4-伸丁基、1,1-二甲基-1,2-伸乙基或1,2-二甲基-1,2-伸乙基、1,5-伸戊基、1,6-伸己基、1,8-伸辛基、1,10-伸癸基或1,12-伸十二烷基。

在本發明中，組分亦可包含如下文所示之硫醇-烯反應、藉由該反應

固化或交聯。硫醇-烯反應為硫醇與烯烴之間用以形成硫醚之加成反應。以上化合物中的任一者可為多官能及可聚合的。硫醇亦可與乙烯醚、丙烯基醚、烯丙基醚、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基及共軛二烯反應。

除組分(A)、(B)、(C)及(D)以外，各種實施例亦可進一步包含組分(E)，其可為光引發劑。以組分(A)、(B)、(C)及(D)之總和計，本發明之組合物可包含0重量%至10重量%至少一種光引發劑(E)。光引發劑(E)可為例如習此相關技藝之人士已知之光引發劑，實例為「Advances in Polymer Science」，第14卷，Springer Berlin 1974中或K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, 第3卷；Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (編), SUA Technology Ltd, London中指定之彼等光引發劑。

適合之光引發劑為以引用之方式併入本文中作為本發明之一部分的WO 2006/005491 A1，第21頁，第18行至第22頁，第2行(對應於US 2006/0009589 A1，段落[0150])中描述之種類之彼等光引發劑。

亦適合的為苯乙醛酸酯類型之不泛黃或低泛黃性光引發劑，如DE-A 198 26 712、DE-A 199 13 353或WO 98/33761中所描述。經選擇用於本發明之實施例之特定光引發劑包括氧化2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基亞膦酸乙酯、氧化雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯膦、二苯甲酮、1-苯甲醯基環己-1-醇、2-羥基-2,2-二甲基苯乙酮及2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。

除組分(A)、(B)、(C)及(D)以外，各種實施例亦可進一步包含組分(F)，其可為添加劑。預期本發明之實施例可包括組分(A)、(B)、(C)、

(D)、(E)及一或多種組分(F)。以組分(A)、(B)、(C)、(D)及有時(E)之總和計，本發明之組合物可進一步包含0重量%至10重量%典型添加劑(F)。

可用之其他典型添加劑(F)之實例包括抗氧化劑、穩定劑、活化劑(加速劑)、填充劑、顏料、染料、抗靜電劑、阻燃劑、增稠劑、搖變劑、表面活性劑、黏度調節劑、塑化劑或螯合劑。

進一步可能的為添加一或多種可熱活化之引發劑，實例為過硫酸鉀、過氧化二苯甲醯、過氧化環己酮、二第三丁基過氧化物、偶氮二異丁腈、過氧化環己磺醯基乙醯、過碳酸二異丙酯、過辛酸第三丁酯或苯頻哪醇，以及例如彼等在80°C下具有多於100小時之半衰期之可熱活化之引發劑，諸如二第三丁基過氧化物、氫過氧化異丙苯、過氧化二異丙苯、過苯甲酸第三丁酯、矽基化頻哪醇(例如其可以商標ADDID 600購自Wacker)或含羥基胺N-氧化物，諸如2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基等。適合之引發劑之其他實例描述於「Polymer Handbook」，第2版, Wiley & Sons, New York中。

涵蓋之增稠劑不僅包括自由基(共)聚合(共)聚合物而且包括典型有機及無機增稠劑，諸如羥甲基纖維素或膨潤土。

可使用之螯合劑之實例包括乙二胺乙酸及其鹽，以及 β -二酮。適合之填充劑包含矽酸鹽，實例為可藉由四氯化矽水解獲得之矽酸鹽，諸如來自Degussa之Aerosil®、矽質土、滑石、矽酸鋁、矽酸鎂及碳酸鈣等。適合之穩定劑包含典型UV吸收劑，諸如草醯替苯胺、三嗪及苯并三唑(後者可以Tinuvin®產品獲得)及二苯甲酮。其可單獨或與適合之自由基清除劑一起使用，實例為位阻胺，諸如2,2,6,6-四甲基哌啶、2,6-二第三丁基哌啶或其衍生物，諸如雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯。以製劑中所

含之固體組分計，穩定劑通常以0.1重量%至5.0重量%之量使用。

組合物可進一步包含溶劑，實例為水、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸甲氧基丙酯、甲苯、二甲苯、氟化芳族物及脂族及芳族烴混合物。

製造用於溫度管理及熱耗散之PCM-TMM膜之方法

可藉由任何適宜之方式，諸如在較高溫度下將所有組分混合在一起來製備TMM組合物，該TMM組合物經製備用於塗覆至基板上，包括液體、粉末、顆粒或固體組合物。在許多實施例中，此溫度高於PCM/pPCM/fpPCM之相變溫度。TMM可藉由以某一順序添加成分以促進特定反應或相互作用來製造，諸如用偶合劑或矽烷預處理填料及粒子。TMM可在低溫、室溫或較高溫度下混合。TMM可在混合容器、反應器、擠壓機或其類似物中製備。

澆鑄、塗佈之方法及其他塗覆形式

PCM-TMM可經實施為使用任何適合之塗佈、層合、成層、輸注等技術與需要熱管理之物件鄰接、在其之上或之內形成的膠帶、膜殼體、塗層、層合物、輸注物、處理物、膠狀物、凝膠、膜、薄片、潤滑脂、蠟或塗層、層合物、輸注物、處理物、填縫劑、膠狀物、凝膠、膜、薄片、膠帶、潤滑脂、蠟中之成分的形式。塗覆技術及形式可包括手動或機械包覆膜或膠帶一或多次、噴塗、空氣霧化噴塗、無空氣霧化噴塗、靜電噴塗、槽模塗佈、接觸狹縫塗佈、簾式塗佈、刮刀塗佈、滾塗、吻塗、轉移塗佈、泡沫塗佈、刷塗、絲網印刷、填補、浸漬或浸沒、飽和、印刷、壓力或重力饋料噴嘴/槍、熱熔融塗覆器、泵槍、手動操作槍、注射器、針槍、各種形狀及尺寸之噴嘴、模製、包覆模製、射出模製、RIM、預浸漬、樹脂輸注製程(諸如樹脂轉注模製(RTM)、真空輸注製程(VIP)及真空

輔助RTM(VARTM))、拉製、擠壓、電漿等。TMM可製造為用於向最終使用者運送且由最終使用者後續轉移之輥或單獨切片。膠帶或膜之此等薄片可以預測薄片可在特定物件周圍包覆之次數的標準尺寸製造，且標準尺寸及形狀可視預期應用而變化。

本發明之組合物適合作為模製化合物，例如在可視情況用纖維強化之膜、膠帶或薄片，或用於塗佈基板，諸如木材、紙、紡織物、皮革、非織物、塑膠表面、玻璃、陶瓷、礦物建築材料(諸如模製水泥磚及纖維水泥厚板)或塗佈或未經塗佈之金屬。在許多實施例中，基板可為塑膠或金屬，其自身可以膜或箔片之形式存在。許多實施例可利用金屬基板。

材料可藉由極廣泛多種噴塗方法中的任一者塗覆一次以上，該等方法諸如壓縮空氣、無空氣或靜電噴塗方法、使用單組分或雙組分噴塗單元、或另外藉由噴射、塗抹、刮刀塗佈、刷塗、軋製、滾塗、傾注、層合、噴射背面模製或共擠壓多層。

視特定組合物之最佳塗覆需要之溫度條件而定，液體組合物之塗覆製程可在冷、溫、熱或在室溫下(亦即室溫以上或以下，亦即-100°C至400°C下)進行。

本發明之組合物可塗覆至基板。用本發明之組合物處理基板根據熟習此項技術者已知之典型方法進行。組合物可以所需厚度塗覆至目標基板且視情況經乾燥。此操作可重複一或多次。塗覆至基板可以已知方式，一般而言與先前針對塗覆所描述的方法類似進行。舉例而言，塗覆至基板可藉由噴塗、塗抹、刮刀塗佈、刷塗、軋製、滾塗、傾注、層合、注射背面模製或共擠壓進行。材料亦可以粉末(粉末塗料材料)形式靜電塗覆。在許多實施例中，組合物厚度可高達200 μm 。然而，預期其他實施例可具有

較小或較大厚度。在許多實施例中，膜厚度可在約3至1000 g/m²範圍內。在其他實施例中，其可更具體言之，在10至200 g/m²之間。

固化方法

在塗佈或澆鑄本發明之液體或粉末組合物後，其可以許多不同方式固化。在方法之一些實施例中，液體組合物可僅乾燥至固化，且在其他實施例中其可首先乾燥且隨後藉由單獨固化製程固化。

液體或粉末組合物可為可固化的一種方式為藉由光化輻射。舉例而言，具有200 nm至700 nm之波長範圍之光化輻射為適用的。舉例而言，具有在30 mJ/cm²至2000 mJ/cm²範圍內之能量之光化輻射為適用的。光化輻射可有利地連續或替代地以閃光形式施加。

另一種固化本發明之組合物之方法為經由適合之電子閃光裝置進行電子輻射。此電子輻射可在一些實施例中以在50至300 keV範圍內，且在其他實施例中尤其90至200 keV之間的能量進行。

當藉助於電子輻射來實現固化時，本發明之混合物可不包含任何光引發劑(E)。此具有在已藉由照射形成之塗層中不保留可遷移光引發劑組分的優勢。由於與光引發劑相關之食物污染問題，當塗層意欲用於食物接觸時此尤其具有優勢。

在本發明之固化方法之某些實施例中，電子閃光裝置與印刷表面之距離可在1與100 cm之間，且更具體言之，2至50 cm之間。

輻射固化可用高能光，例如UV光，或電子束進行。輻射固化可在相對高溫下進行。當使用輻射可固化黏合劑時，輻射固化可在高於輻射可固化黏合劑之T_g之溫度下進行。

除輻射固化以外，亦可包括其他固化機制。一些實例包括熱固化(例

如加成聚合/縮合反應，諸如異氰酸酯-醇或濕度、三聚氰胺-醇、環氧樹脂-環氧樹脂、環氧樹脂-酸、環氧樹脂-胺、陽離子固化等)、濕固化(例如矽氧烷縮合、異氰酸酯等)、化學固化(自由基固化，諸如用過氧化物等)及/或氧化固化。在一些實施例中，可使用熱固化與輻射固化兩者的組合，且在其他實施例中固化可僅藉由輻射固化實現。

塗層之乾燥及固化一般在標準溫度條件下，亦即在不加熱塗層之情況下進行。替代地，本發明之混合物可用於產生塗層，該等塗層在塗覆之後在高溫下，例如在40-250°C下乾燥及固化。此受基板之熱穩定性限制。

在組合物與熱可固化調配物(其亦可稱為樹脂)摻和之實施例中，組合物可塗覆至基板，乾燥，且隨後用電子束或UV曝露在含氧氛圍下或較佳地在惰性氣體下，視情況在高達乾燥溫度之水準之溫度下固化。

若塗佈材料之複數個層一個塗覆在另一個上，則可視情況在各塗佈操作之後進行乾燥及/或輻射固化。

用於輻射固化之適合輻射源之實例為低壓、中壓及高壓汞燈以及螢光管、脈衝燈、金屬鹵化物燈、電子閃光裝置(其允許在無光引發劑之情況下輻射固化)或準分子燈。輻射固化藉由曝露於高能輻射，亦即UV輻射或日光，較佳在 $\lambda = 200$ 至700 nm之波長範圍內發射之光，或藉由用高能電子(電子輻射；150至300 keV)照射來實現。使用之輻射源之實例包括高壓汞蒸汽燈、雷射器、脈衝燈(閃光燈)、鹵素燈或準分子燈。在UV固化之情況下對於交聯而言通常足夠之輻射劑量位於80至3000 mJ/cm²範圍內。

預期在方法之某些實施例中可使用兩種或兩種以上用於固化之輻射源。舉例而言，可使用兩種至四種輻射源。此等輻射源亦可各在不同波長

範圍內發射。

除熱處理以外或代替熱處理，亦可藉助於NIR輻射進行乾燥及/或熱處理，NIR輻射此處係指在760 nm至2.5 μm 波長範圍內之電磁輻射。

照射可視情況亦在不存在氧氣之情況下，諸如在惰性氣體氛圍下進行。適合之惰性氣體包括氮氣、稀有氣體、二氧化碳或燃燒氣體。在一些實施例中，照射可以DE-A1 199 57 900中描述之方式進行。

如同塗覆製程，固化製程可在冷、溫、熱下或在室溫下進行。範圍可包括例如-100°C至400°C。使TMM或各種層固化、交聯、乾燥或進一步反應以在層之間或層內產生黏結或以促進額外層之塗覆。此等方法可藉由任何能量來源實現。實例為熱、熱量、光、UV、IR、輻射、太陽、感應、壓力、音波或聲波、x射線、無線電波、 γ 波、微波、雷射、電子束、電漿等。

在一些實施例中，利用具有不同組合物之PCM-TMM之多層。預期任何PCM-TMM物件(諸如管、套管或包覆膠帶)可包括與各種實施方案所需一樣少或一樣多的層。

圖31為顯示方法3100之流程圖，其可經詳細研究以形成根據本發明之實施例之PCM-TMM膜。首先，在3101處，方法可包含混合至少三種化合物，其中第一化合物包含聚合相變材料，第二化合物包含添加劑，且第三化合物包含以其液體形式充當第一及第二化合物之溶劑，且可固化成固體形式作為聚合物之分子。隨後，在3102處，方法可包含將呈液體形式之第一、第二及第三化合物之混合物塗覆至基板。隨後，在3103處，方法可包含將混合物固化成固態。

應清楚地瞭解，藉由提供特定組合物之實例，申請人並不意欲將申

請專利範圍之範疇限制於此等特定組合物中之任一者。相反地，預期可使用本文中所描述之官能基、聚合相變材料及物件之任何組合來達成本發明之新穎態樣。申請專利範圍並不意欲限制於本發明、併入本文中之任何發明或以上所給出之實例中所描述之任何特定化合物。

儘管已參考本發明之特定實施例描述本發明，但熟習此項技術者應理解，在不背離如隨附申請專利範圍所定義之本發明之真實精神及範疇的情況下，可進行各種變化且取代等效物。此外，可進行許多修改以使特定情況、材料、物質組成、方法、處理步驟或步驟適合本發明之目標、精神及範疇。所有此等修改意欲在此處隨附之申請專利範圍之範疇內。特定言之，雖然已參考以特定順序執行之特定步驟來描述本文中所揭示之方法，但應瞭解在不背離本發明之教示的情況下可組合、細分或重排此等步驟以形成等效方法。因此，除非本文中特定指示，否則步驟的順序和分組並非本發明之限制。

【符號說明】

100a:PCM-TMM膜

100b:PCM-TMM膜 100c:PCM-TMM膜

101a:固體PCM-TMM組合物

101b:固體PCM-TMM組合物

101c:固體PCM-TMM組合物

102a:基板

102b:基板

102c:基板

103:圓柱形物件

- 104:附接間隙
- 210:液體溫度管理材料
- 211:PCM粒子
- 211':固化的PCM粒子
- 212:反應性稀釋劑PCM
- 212':固體PCM
- 213:添加劑
- 213':固化的添加劑
- 214:反應性稀釋劑/基質
- 214':固體聚合物基質
- 215:箭頭
- 220:固體TMM
- 301:硬性片段
- 302:軟性片段
- 410:液體TMM
- 411:PCM粒子
- 414:基質
- 414A:聚合物
- 415:箭頭
- 500:IPN
- 501:第一聚合物網狀物/第一聚合物
- 502:點
- 503:第二聚合物網狀物/第二聚合物

- 504:點
- 505:半互穿網狀物
- 506:聚合物網狀物
- 507:點
- 508:線性或分支聚合物/虛線
- 600:均勻混合物
- 602:PCM
- 604:聚合基質TMM
- 620:分層組合物
- 622:層
- 624:層
- 626:層
- 640:分層組合物
- 642:層
- 644:層
- 645:微囊
- 646:層
- 647:聚合黏合劑
- 1701:較大儲料槽
- 1702:PCM-TMM膜
- 1703:較大管道
- 1704:包覆管道之PCM-TMM膜
- 1705:較小管道

1800:管道
1801:PCM-TMM膜
1802:縱軸
1900:空氣管道
1901:PCM-TMM膜
2000:電線
2001:PCM-TMM膜
2010:熱水器
2011:PCM-TMM膜
2100:液壓活塞
2101:PCM-TMM膜
2200:液壓泵
2201:PCM-TMM膜
2300:腳踝
2301:PCM-TMM膜
2400:皮膚
2401:化妝品貼片
2500:腿
2501:繃帶
2600:手臂
2601:經皮貼片 / PCM-TMM膜
2700:斷骨
2701:包覆物

2800:第一太陽電池板

2801:底層

2802:第二太陽電池板

2803:下層

2804:第三太陽電池板

2805:上層

2806:可撓性膜

2807:襯底

2907:黏著劑

2908:膜或膠帶之層

2910:電池套管

2915:電池單元

3000:電腦伺服器

3001:PCM-TMM膜

3100:方法

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種用於一或多個電化學電池的熱管理的溫度管理材料，該溫度管理材料包含：

聚合材料混合物，其包含：

聚合相變材料；及

水；及

基板，

其中該聚合材料混合物及該基板一起經配置以包圍該一或多個電化學電池的至少一部分，並基於該聚合相變材料之能量吸收及釋放提供熱管理，且其中該聚合相變材料具有在10焦耳/克及400焦耳/克之間的潛熱範圍以及在5°C及120°C之間的轉變溫度。

【請求項2】

如請求項1之溫度管理材料，其中該聚合相變材料係經交聯之聚合相變材料。

【請求項3】

如請求項1之溫度管理材料，其中該聚合相變材料係共聚物。

【請求項4】

如請求項1之溫度管理材料，其中該聚合相變材料係由單體製成並反應形成該聚合相變材料。

【請求項5】

如請求項1之溫度管理材料，其中該水係該聚合材料混合物之溶劑。

【請求項6】

如請求項1之溫度管理材料，其中該聚合材料混合物進一步包含吸收該聚合相變材料及/或該水之吸收材料，該吸收材料包含選自由以下組成之群之超級吸附劑聚合物：聚丙烯酸鈉、聚丙烯醯胺共聚物、乙烯順丁烯二酸酐共聚物、交聯羧基-甲基-纖維素、聚乙烯醇共聚物、交聯聚氧化乙烯、聚丙烯腈之澱粉接枝共聚物及其組合。

【請求項7】

如請求項1之溫度管理材料，其中該聚合相變材料吸收該水。

【請求項8】

如請求項1之溫度管理材料，其中該基板係層合膜或箔片。

【請求項9】

如請求項1之溫度管理材料，其中該基板及該聚合相變材料係經配置使得該基板包含該聚合相變材料。

【請求項10】

如請求項1之溫度管理材料，其中該基板係導熱的且該溫度管理材料係電絕緣的。

【請求項11】

如請求項1之溫度管理材料，其中該聚合材料混合物及該基板一起形成以下之一：

膠帶；

膜；

膜殼體；

層合物；

層合物中的凝膠；或

薄片。

【請求項12】

一種用於一或多個電化學電池的熱管理的系統，該系統包含：

聚合材料混合物，其包含：

聚合相變材料；及

水；及

基板，

其中該聚合材料混合物及該基板一起經配置以包圍該一或多個電化學電池的至少一部分，並基於該聚合相變材料之能量吸收及釋放提供熱管理，且其中該聚合相變材料具有在10焦耳/克及400焦耳/克之間的潛熱範圍以及在5°C及120°C之間的轉變溫度。

【請求項13】

如請求項12之系統，其中該聚合相變材料係經交聯之聚合相變材料。

【請求項14】

如請求項12之系統，其中該聚合相變材料係共聚物。

【請求項15】

如請求項12之系統，其中該聚合相變材料係由單體製成並反應形成該聚合相變材料。

【請求項16】

如請求項12之系統，其中在該聚合材料混合物中，該聚合相變材料係第一相變材料且該水作為第二相變材料，且該熱管理係基於該第一相變材料以及該水兩者之能量吸收及釋放。

【請求項17】

如請求項12之系統，其中該聚合材料混合物進一步包含吸收該聚合相變材料之吸收材料。

【請求項18】

如請求項12之系統，其中該聚合相變材料吸收該水。

【請求項19】

如請求項12之系統，其中該基板係層合膜或箔片。

【請求項20】

如請求項12之系統，其中該基板及該聚合相變材料係經配置使得該基板包含該聚合相變材料。

【請求項21】

如請求項12之系統，其中該基板係導熱的。

【請求項22】

如請求項12之系統，其中該基板包圍該聚合相變材料。

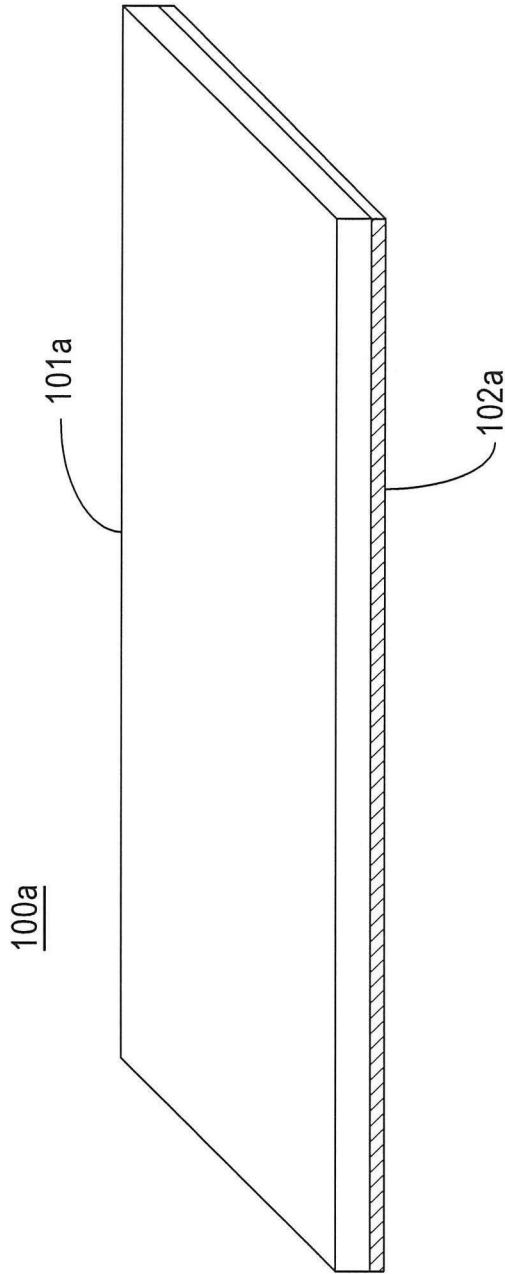
【請求項23】

如請求項12之系統，其中該系統係電絕緣的。

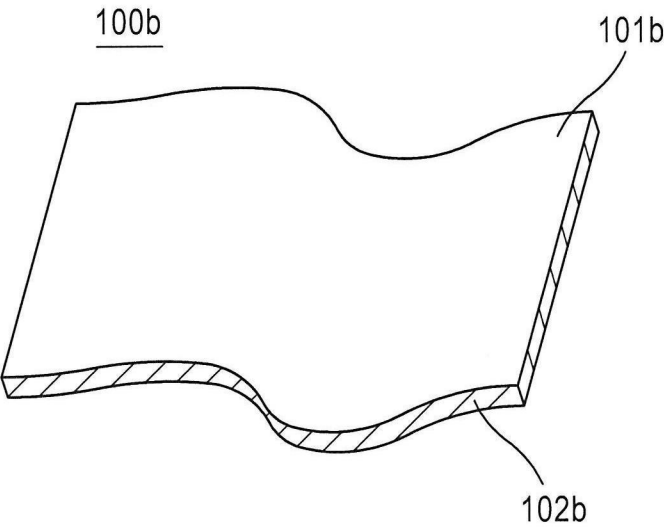
【請求項24】

如請求項16之系統，其中該聚合材料混合物進一步包含吸收了該水的選自由以下組成之群之超級吸附劑材料：聚丙烯酸鈉、聚丙烯醯胺共聚物、乙烯順丁烯二酸酐共聚物、交聯羧基-甲基-纖維素、聚乙烯醇共聚物、交聯聚氧化乙烯、聚丙烯腈之澱粉接枝共聚物及其組合，並進一步包含微囊封相變材料。

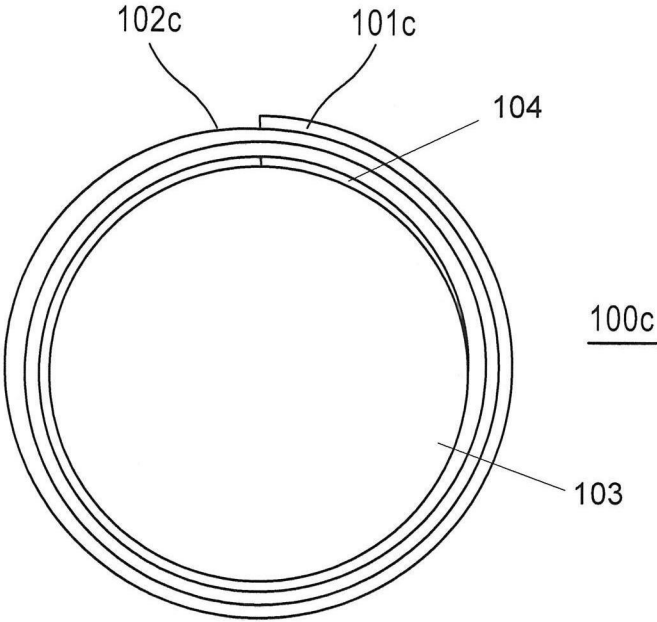
【發明圖式】



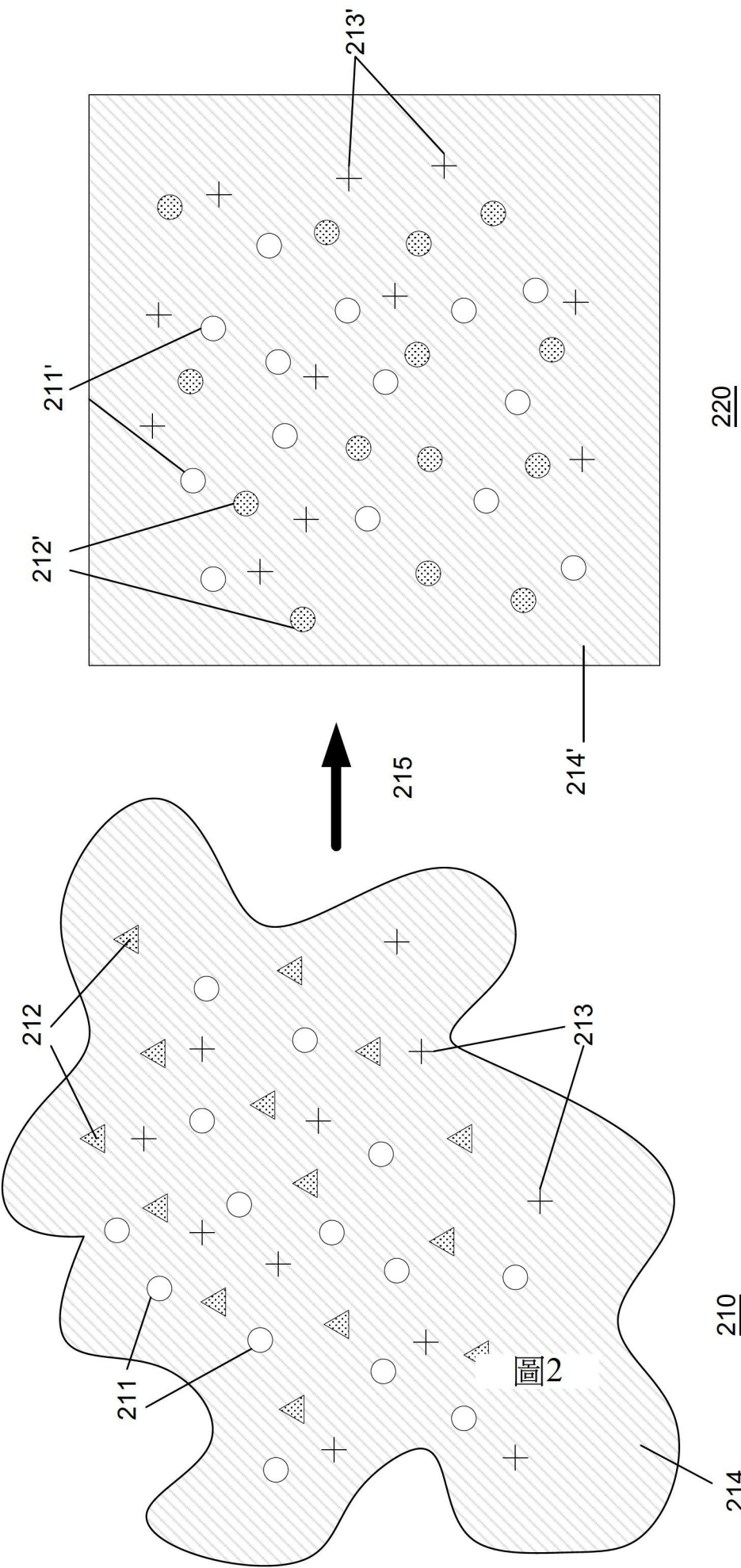
【圖1A】



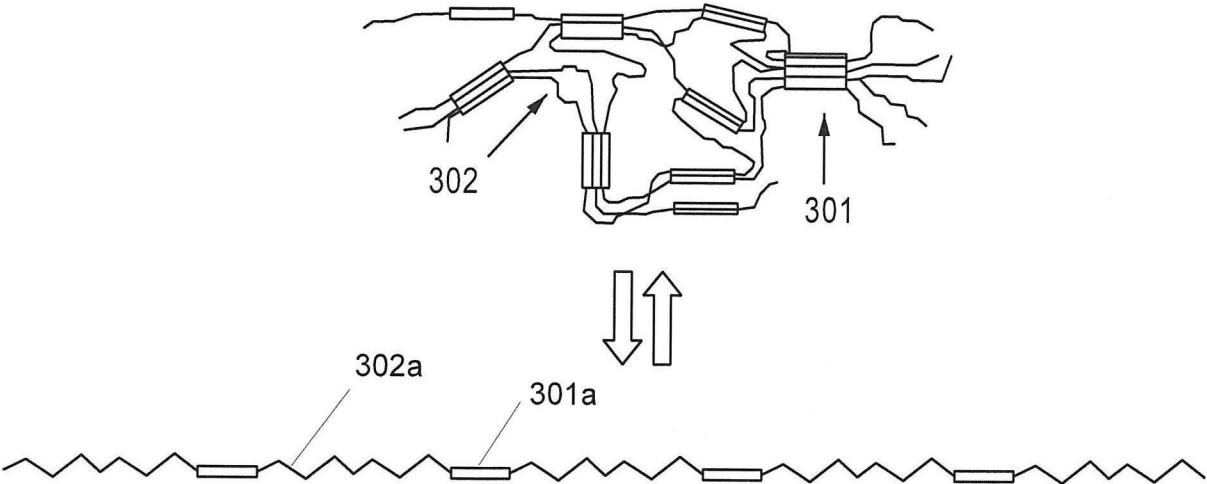
【圖1B】



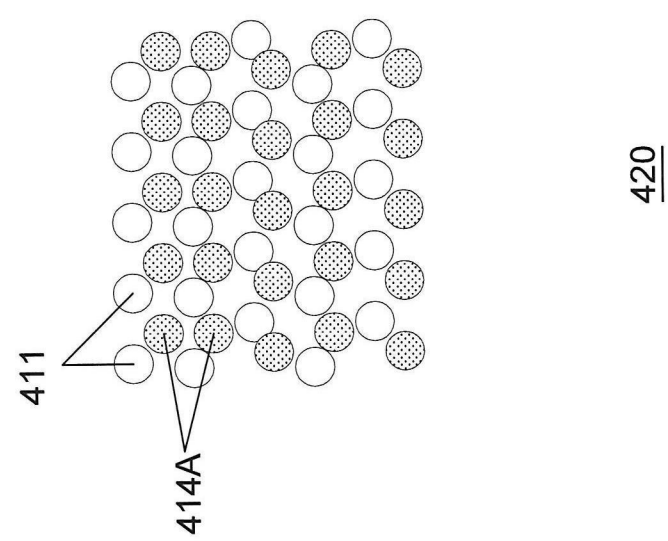
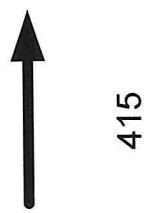
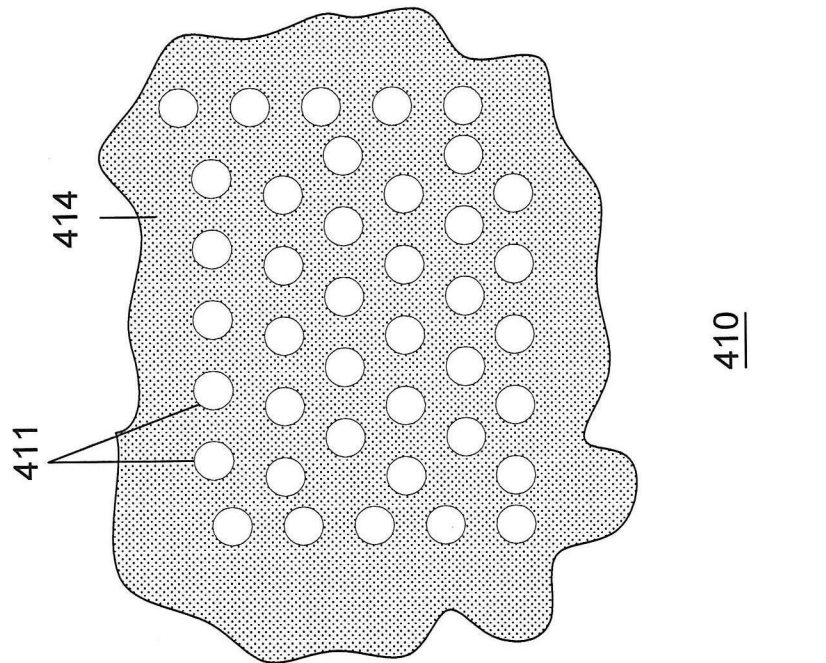
【圖1C】



【圖2】



【圖3】

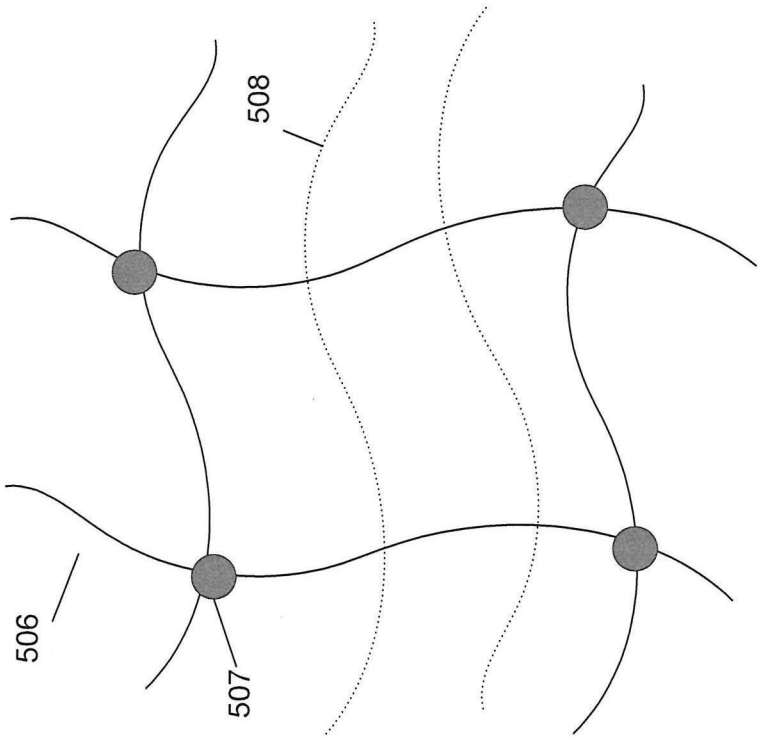


【圖4】

420

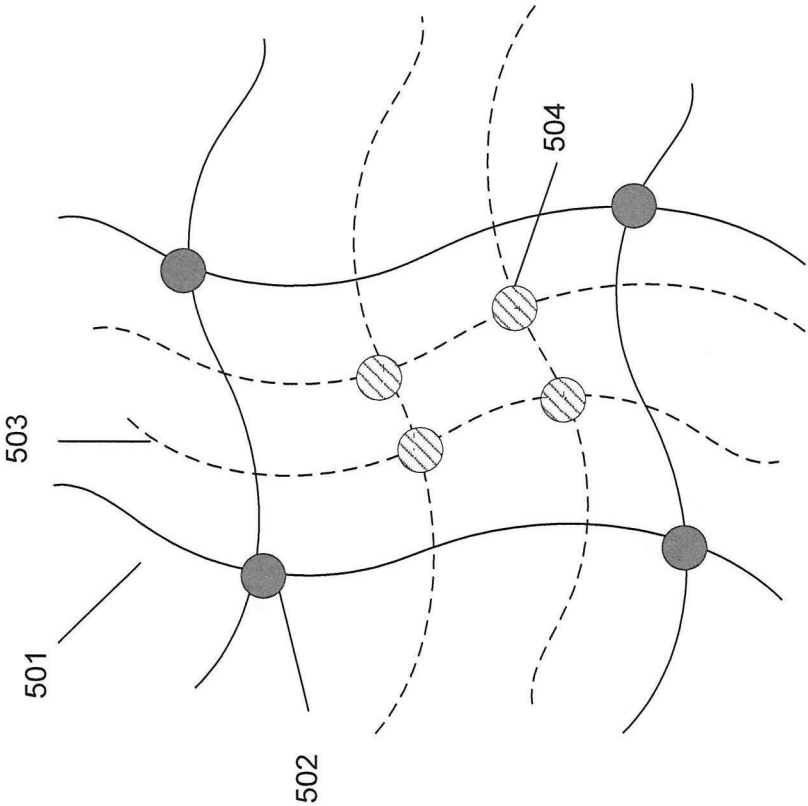
410

505

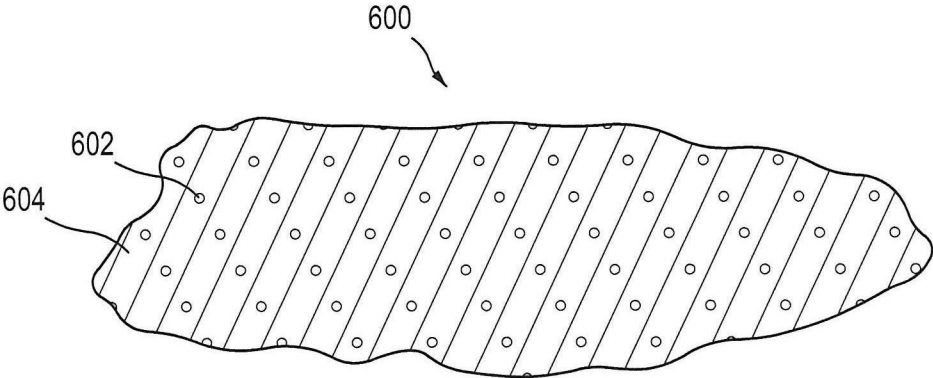


【圖5B】

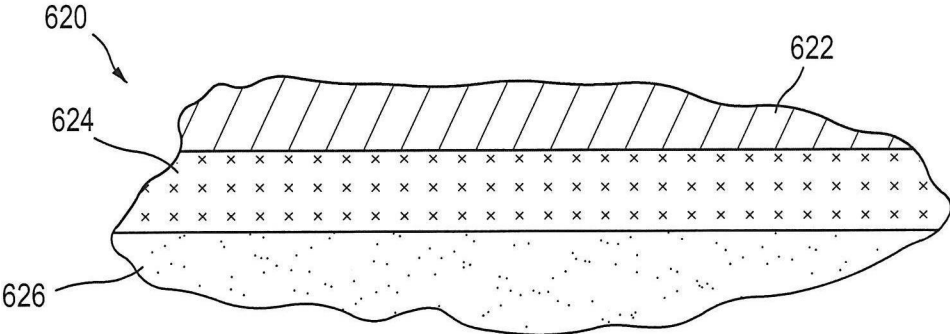
500



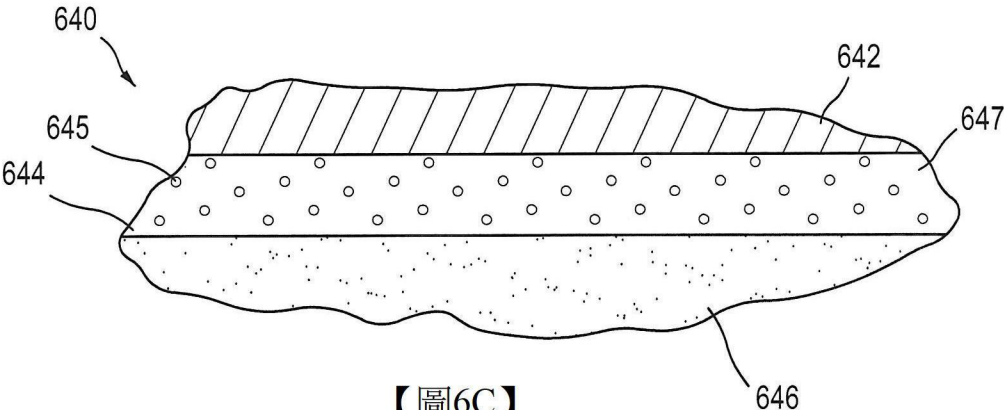
【圖5A】



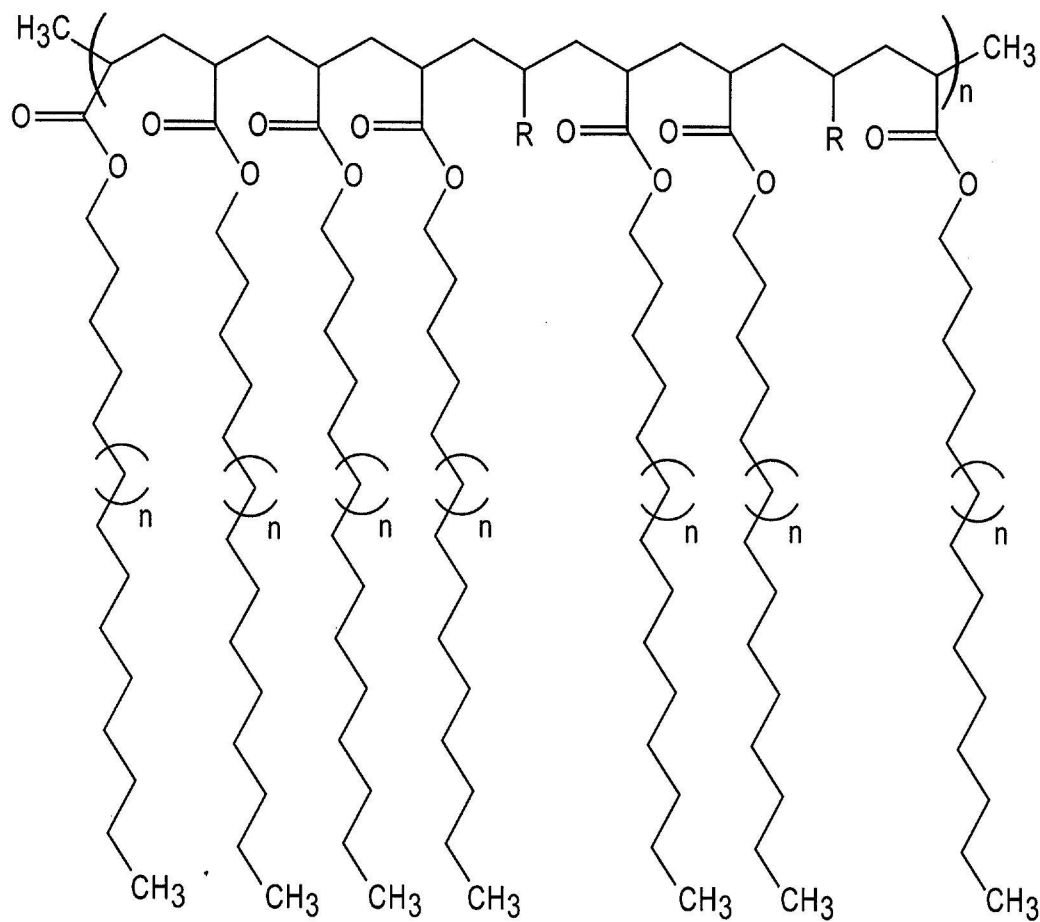
【圖6A】



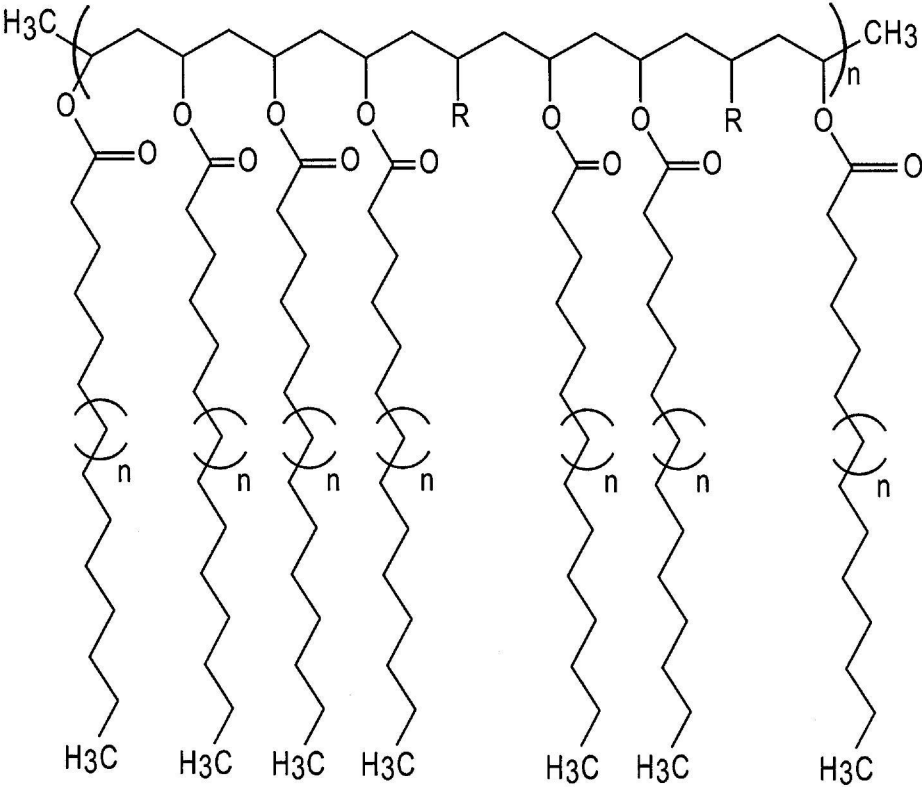
【圖6B】



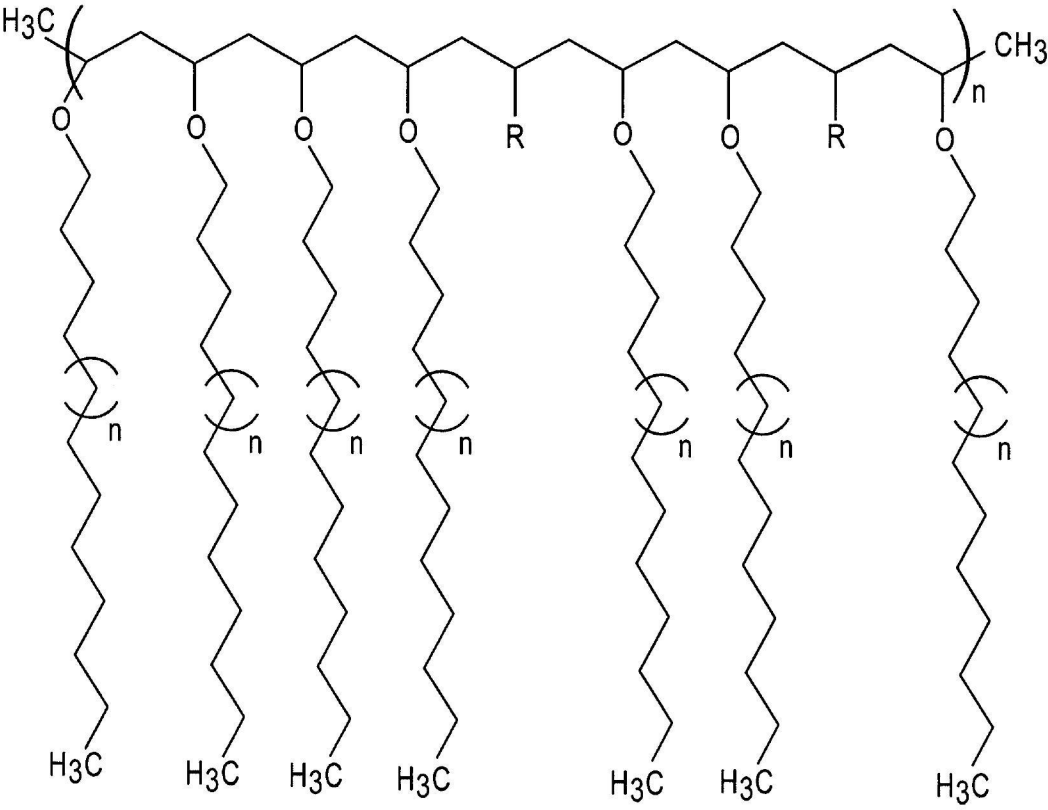
【圖6C】



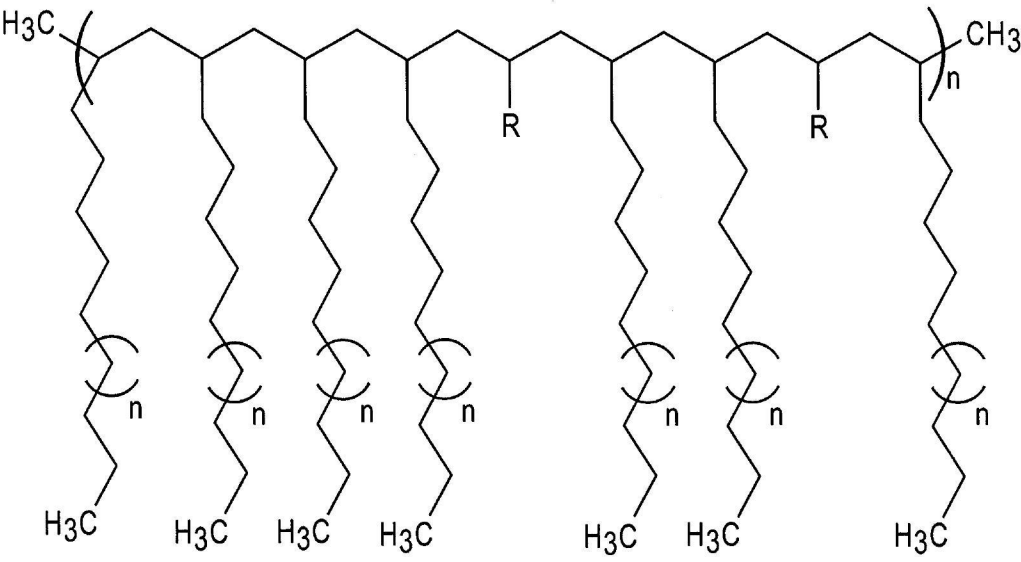
【圖7】



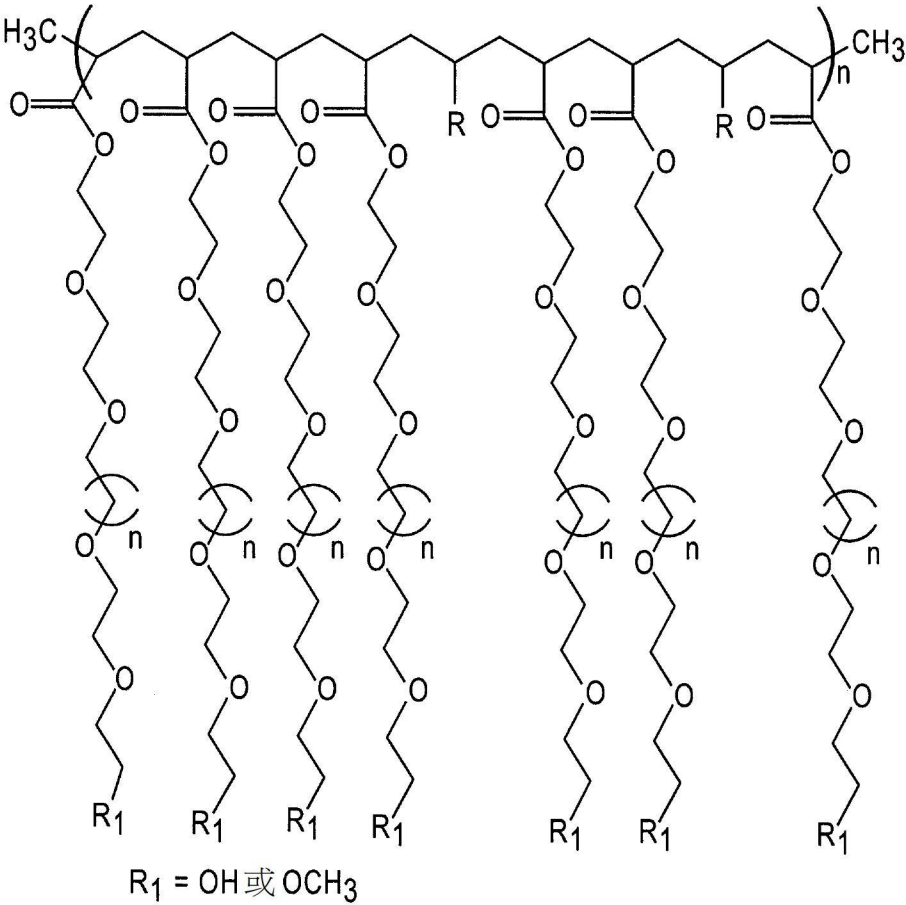
【圖7A】



【圖7B】



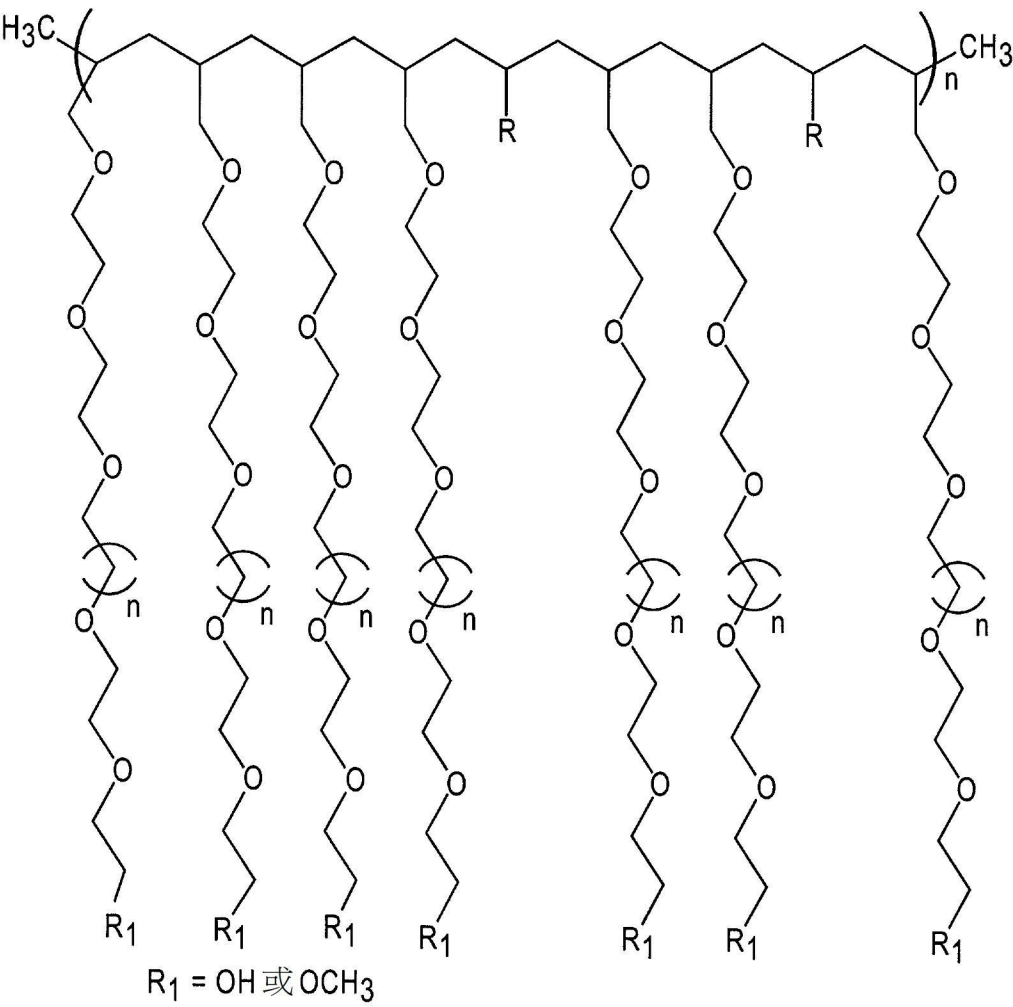
【圖7C】



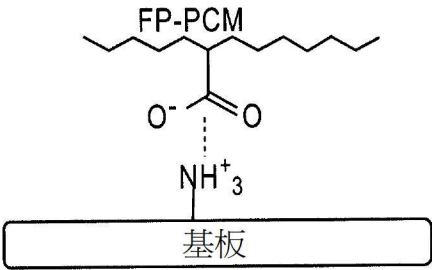
【圖8】



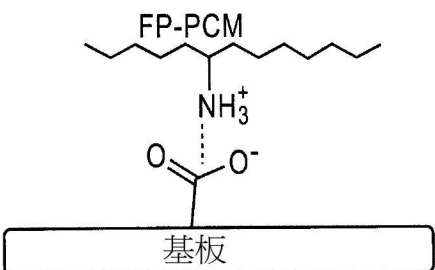
【圖8A】



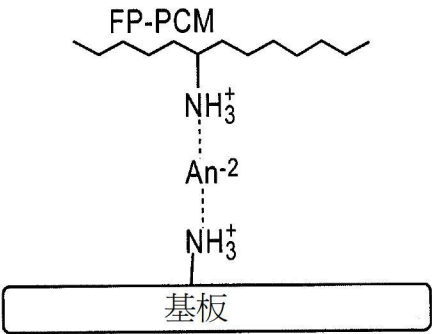
【圖8B】



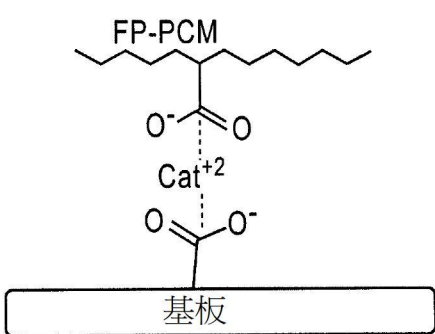
【圖9A】



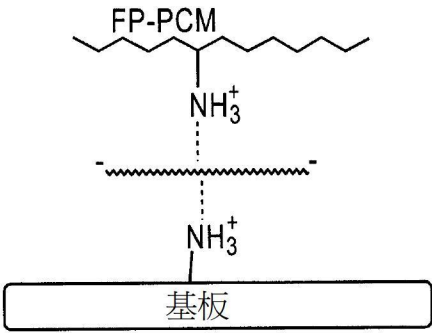
【圖9B】



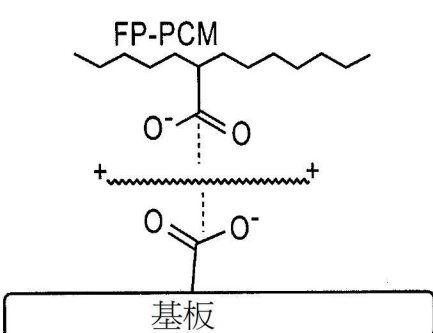
【圖9C】



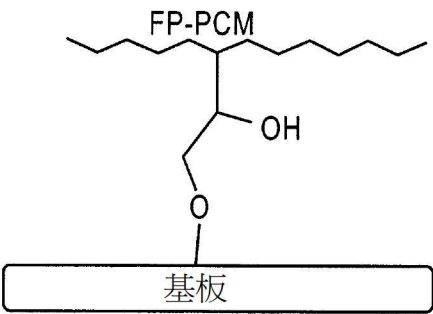
【圖9D】



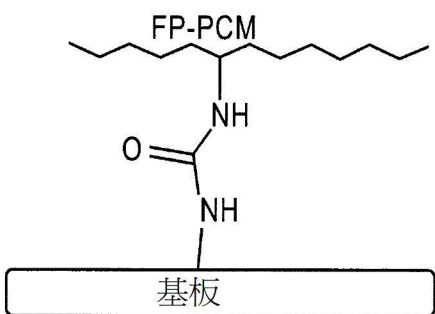
【圖9E】



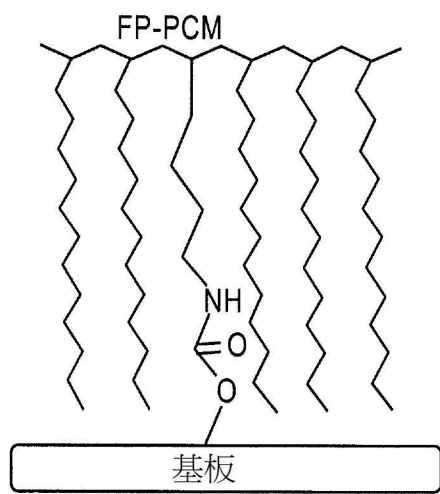
【圖9F】



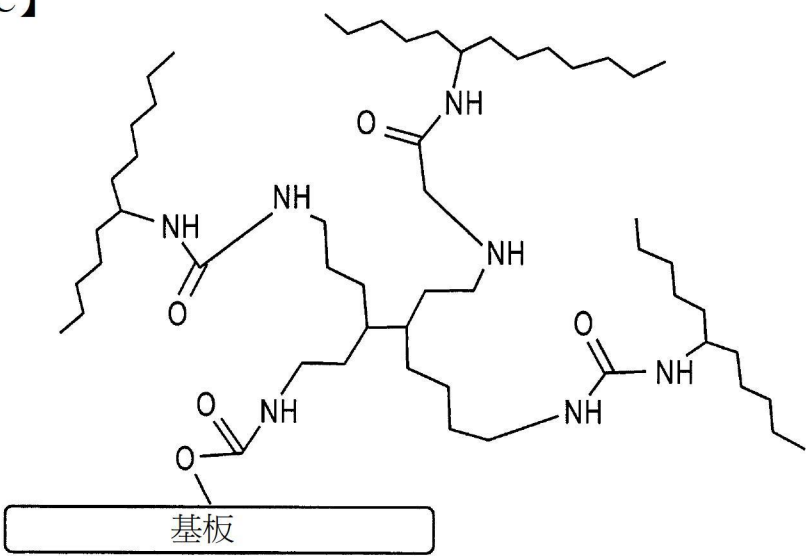
【圖10A】



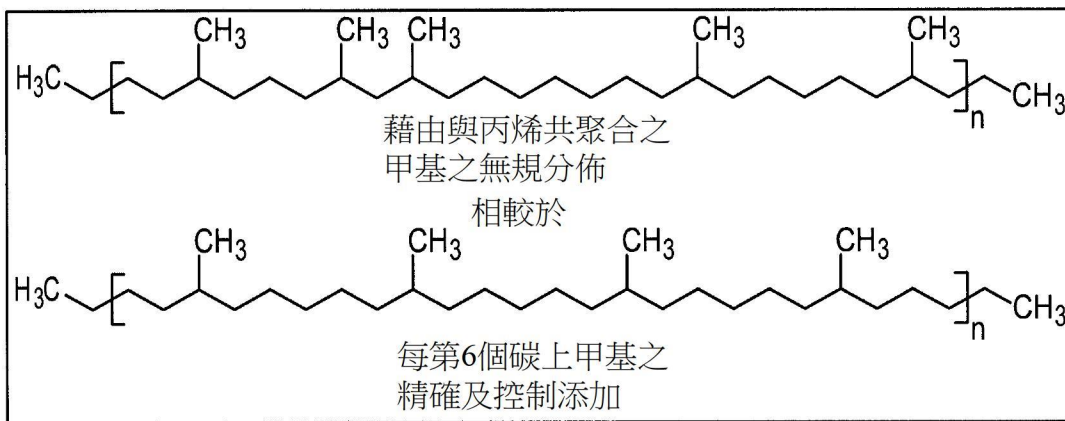
【圖10B】



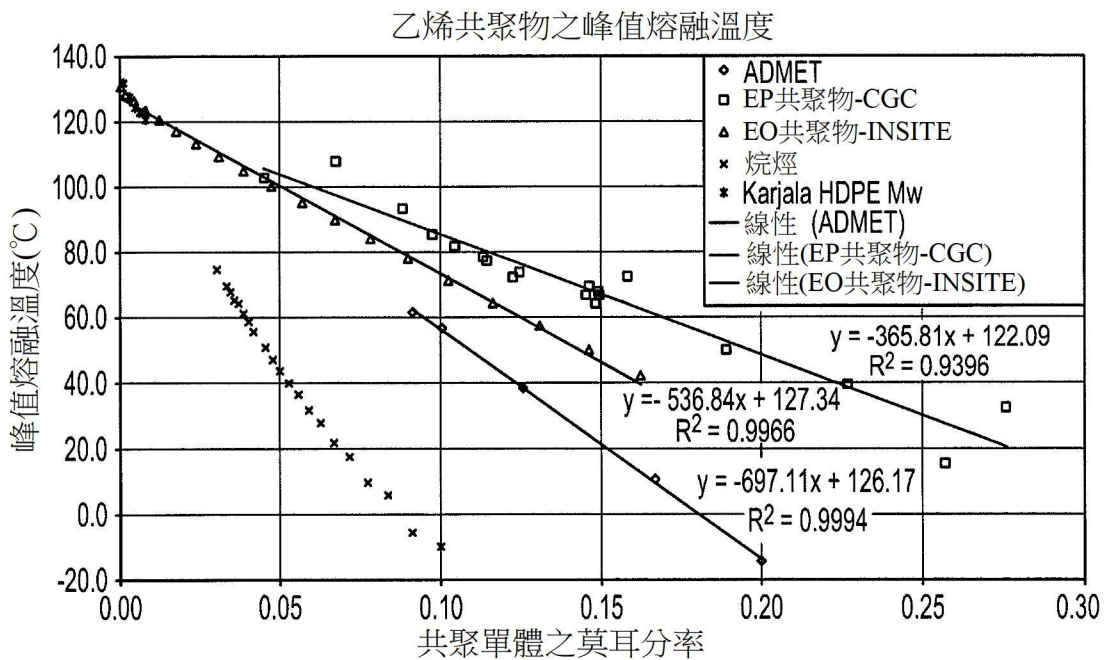
【圖10C】



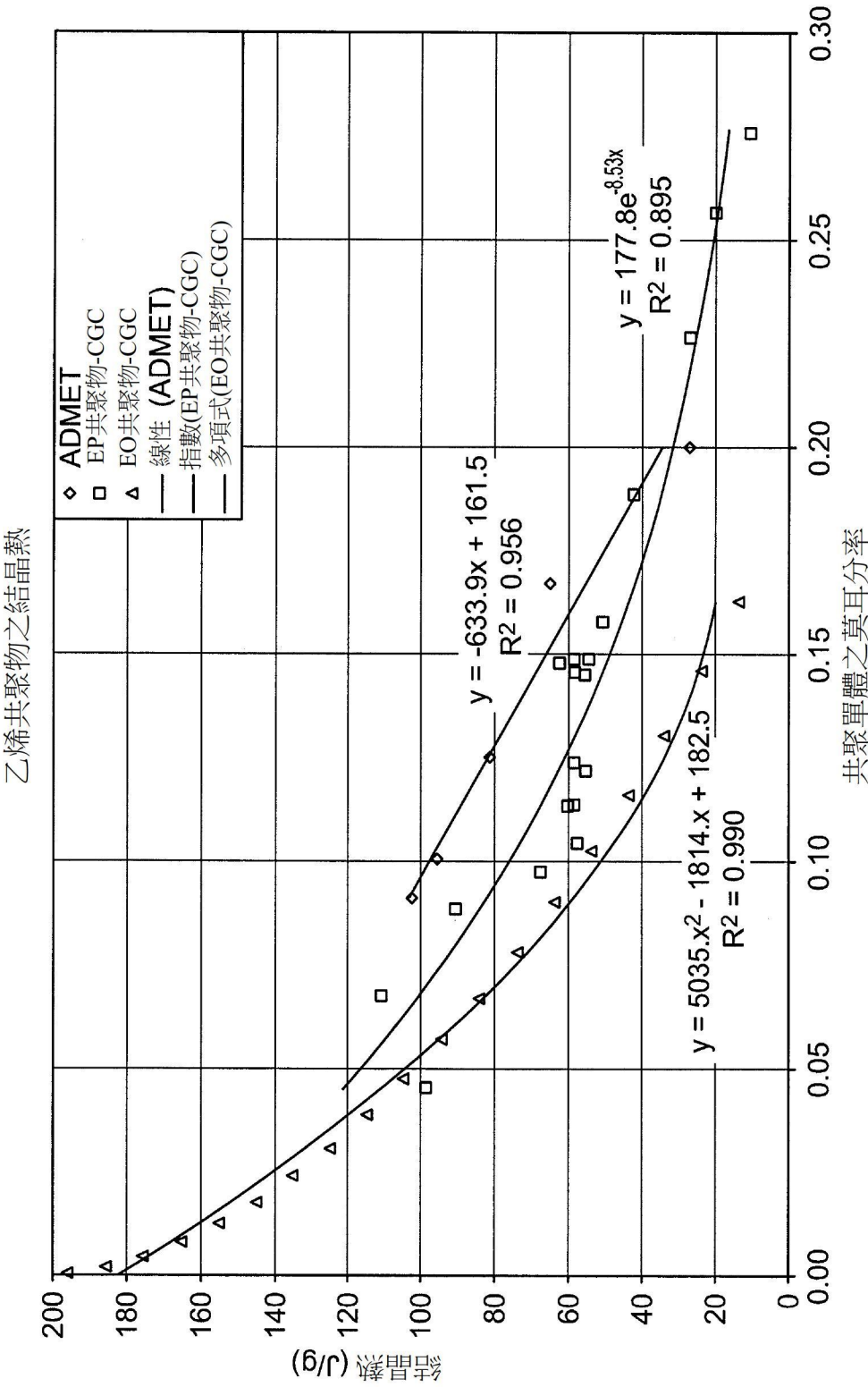
【圖10D】



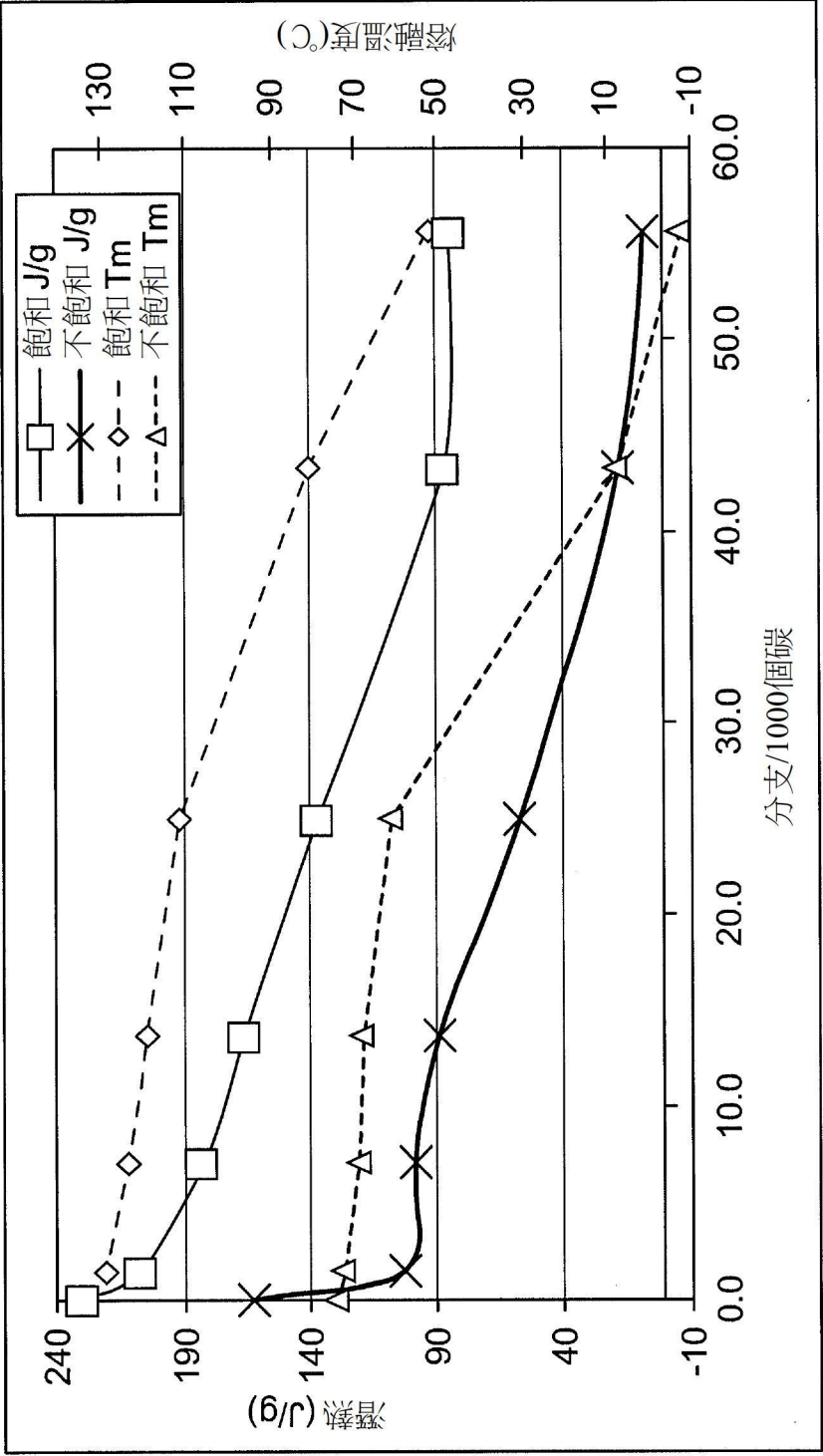
【圖11】



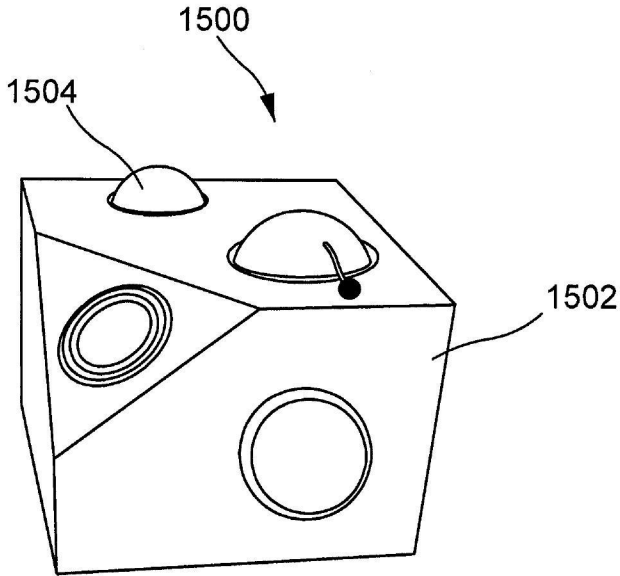
【圖12】



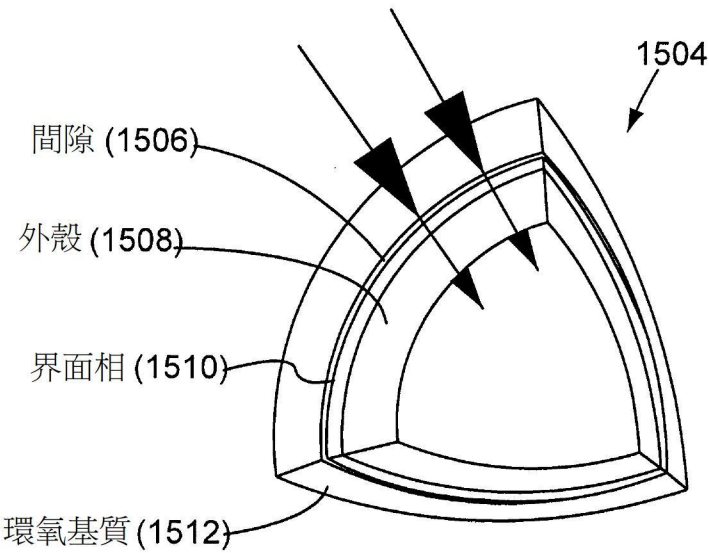
【圖13】



【圖14】



【圖15A】



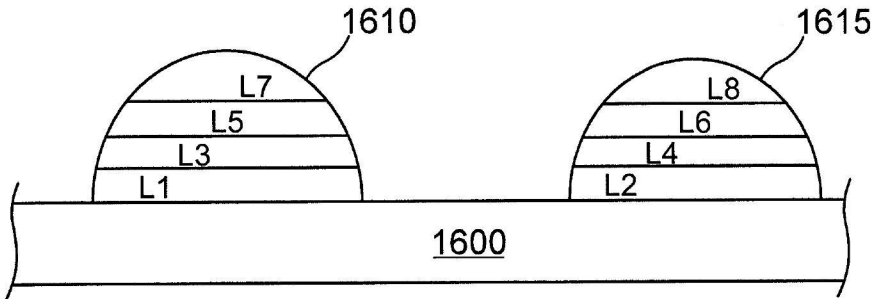
【圖15B】

L7	L8
L5	L6
L3	L4
L1	L2

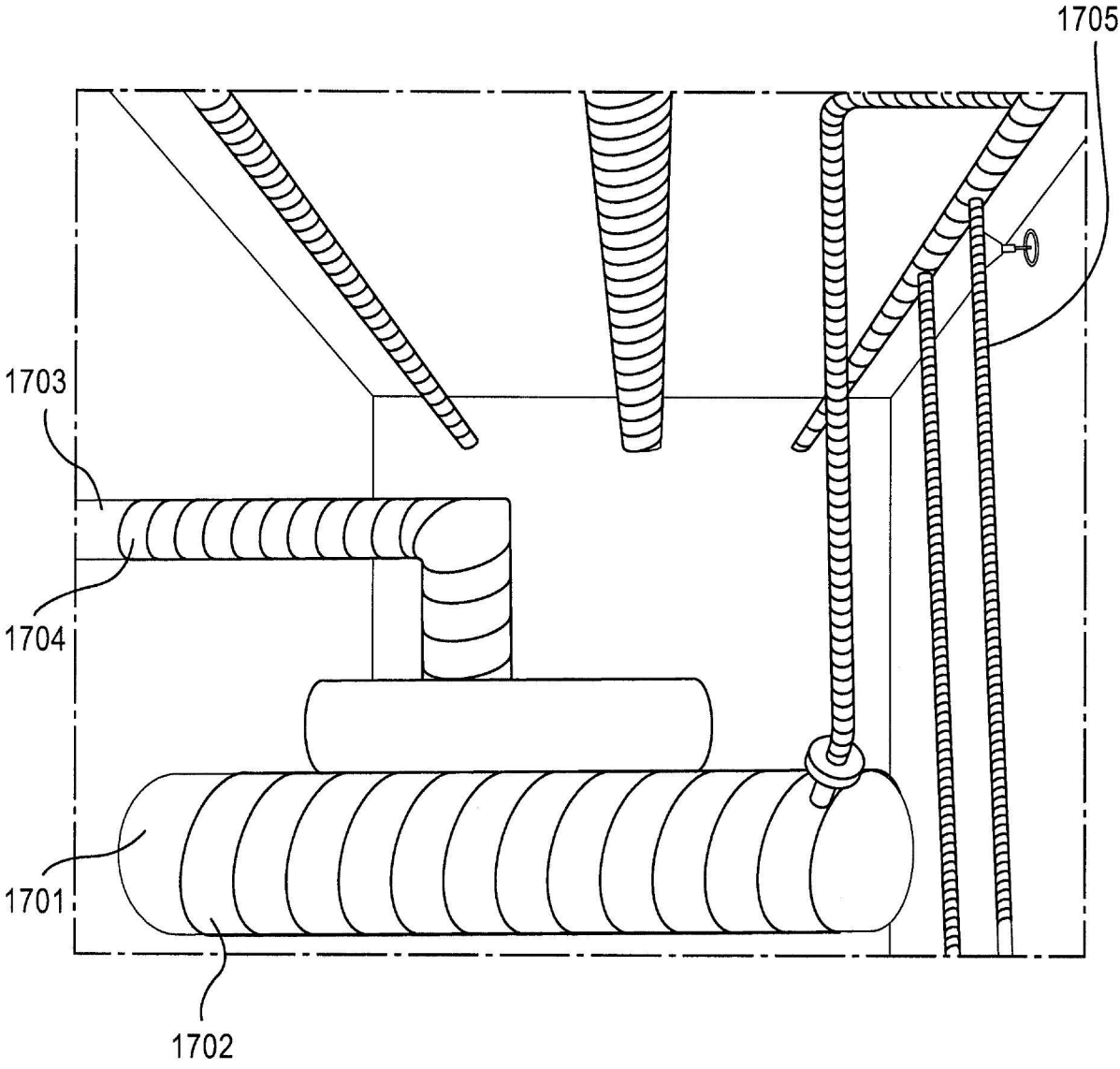
【圖16A】

L6
L5
L4
L3
L2
L1

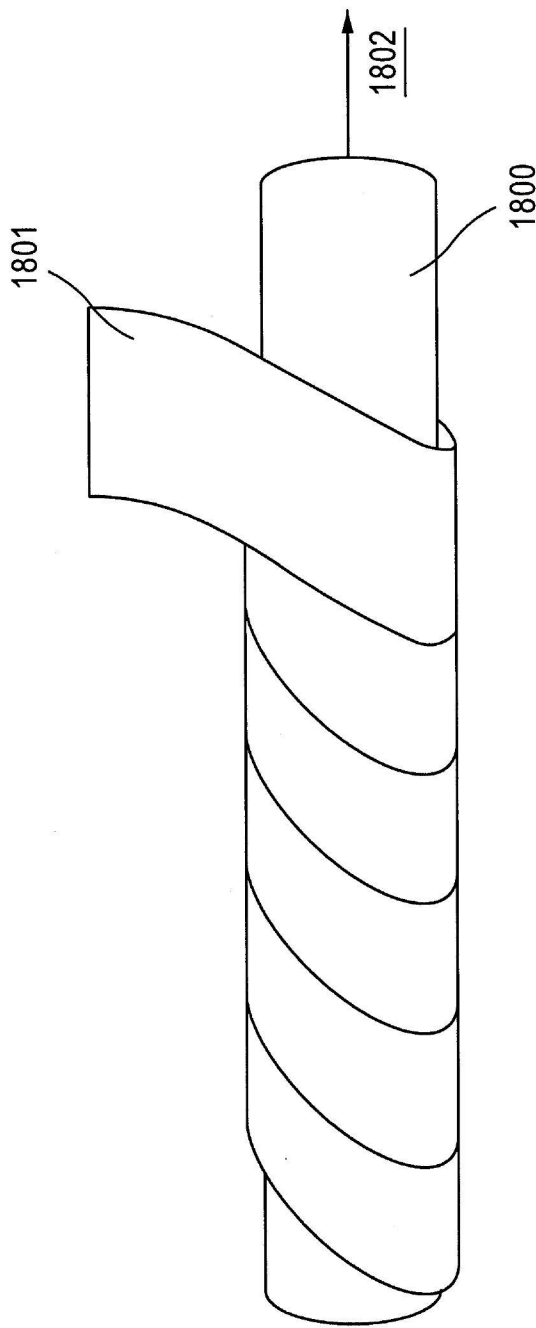
【圖16B】



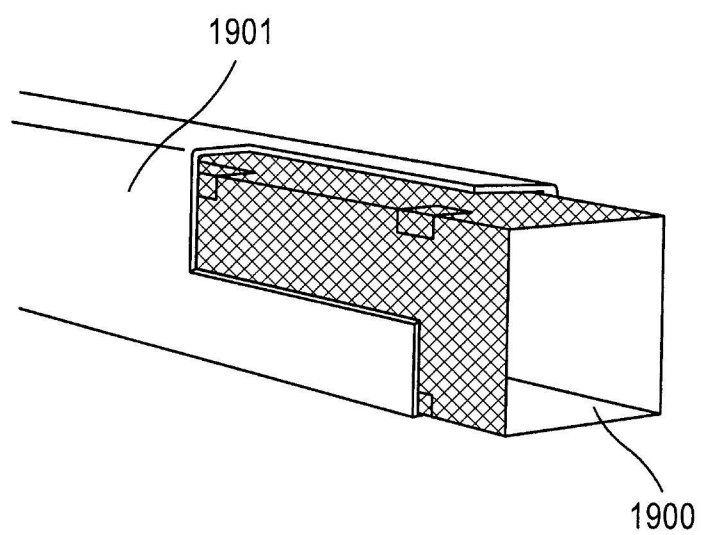
【圖16C】



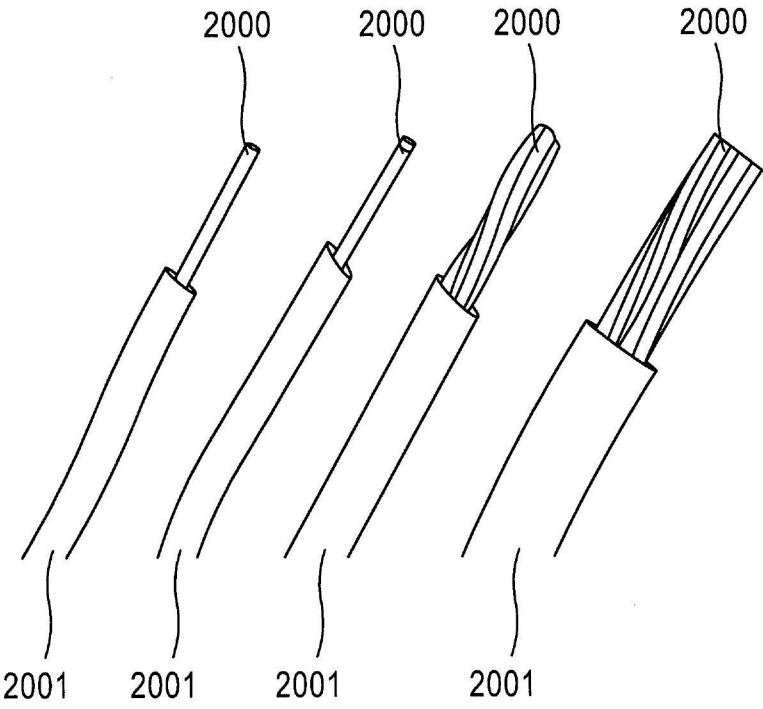
【圖17】



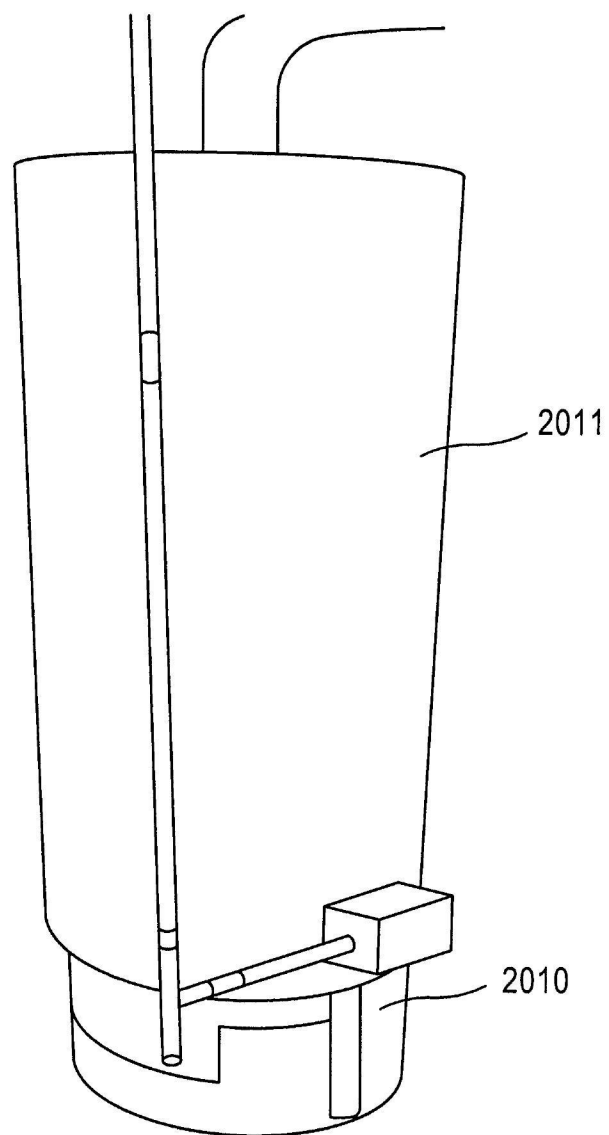
【圖18】



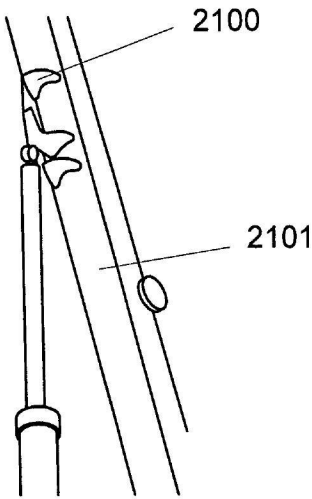
【圖19】



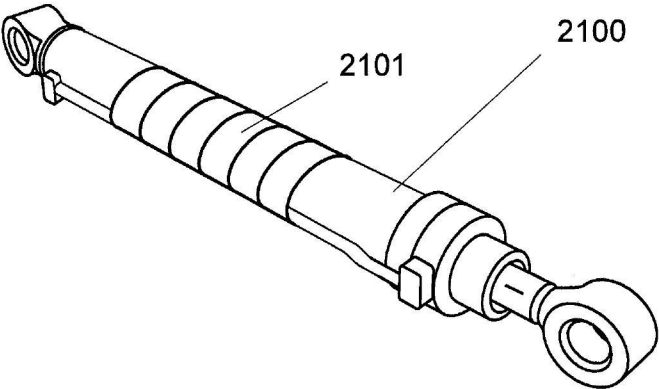
【圖20】



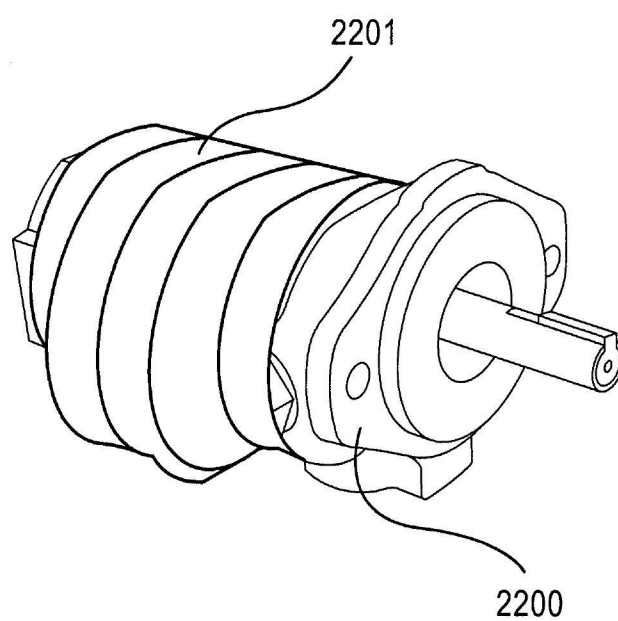
【圖20A】



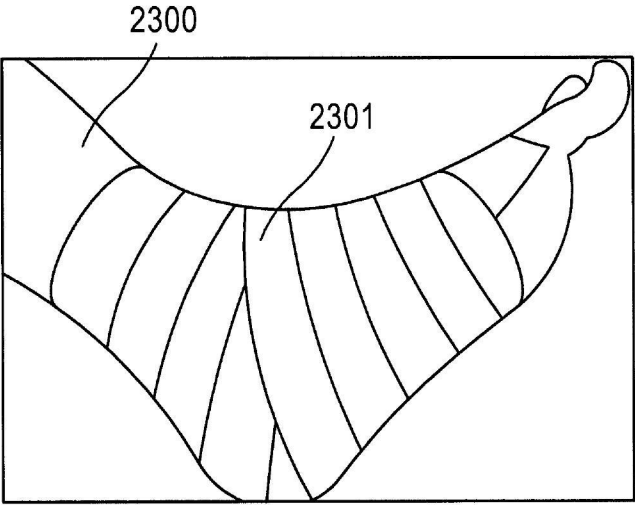
【圖21A】



【圖21B】



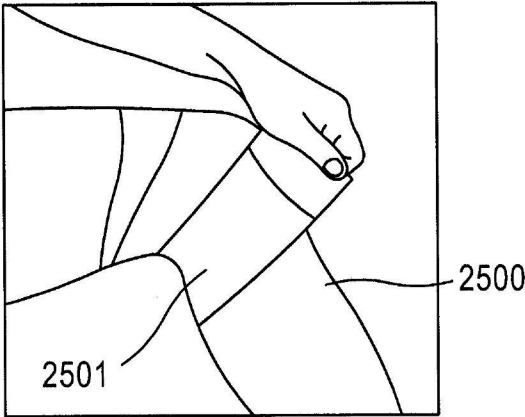
【圖22】



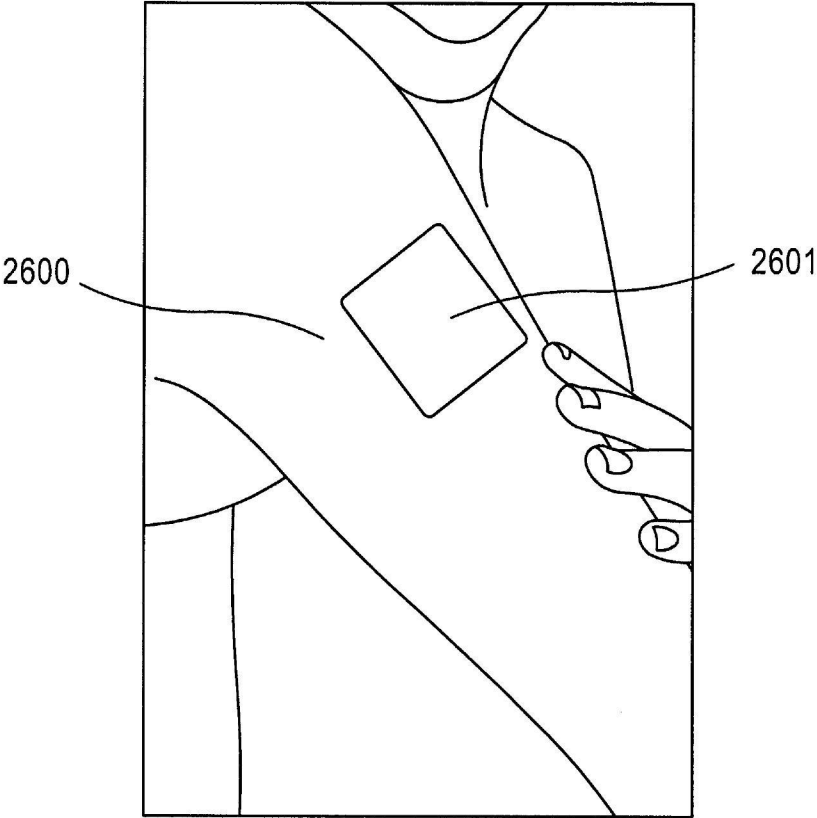
【圖23】



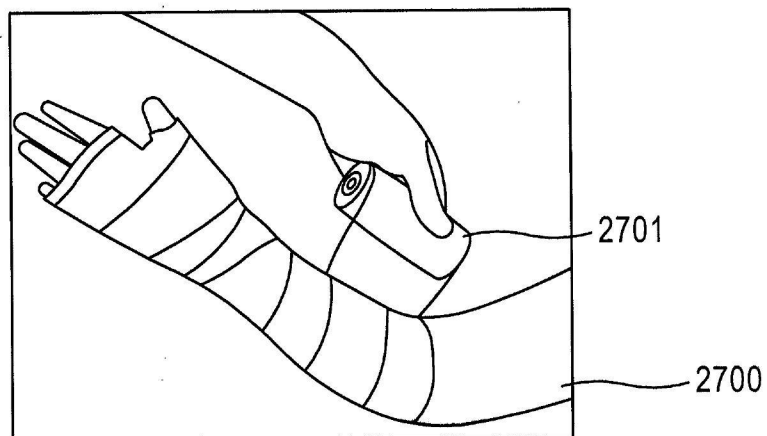
【圖24】



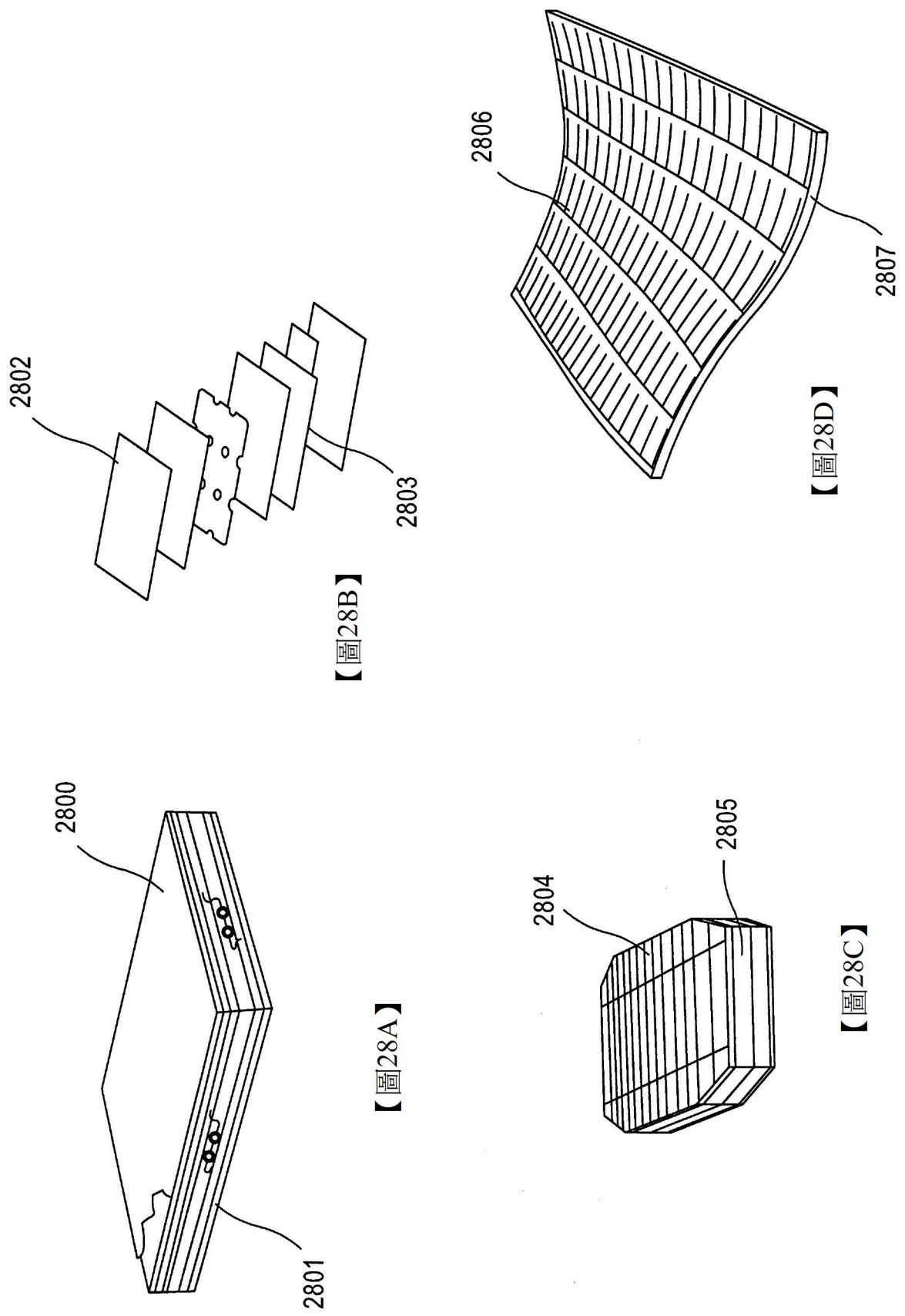
【圖25】



【圖26】



【圖27】

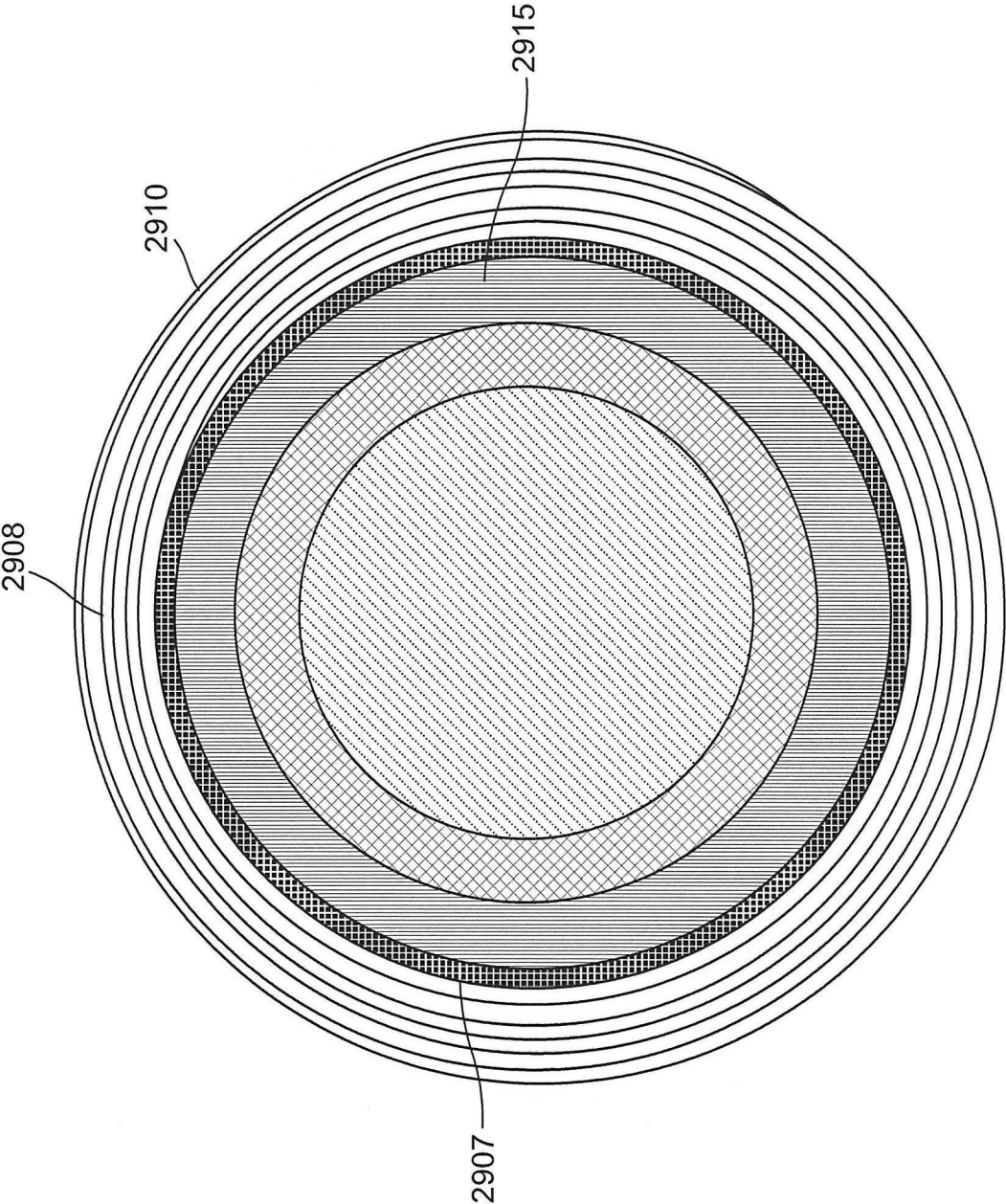


【圖28B】

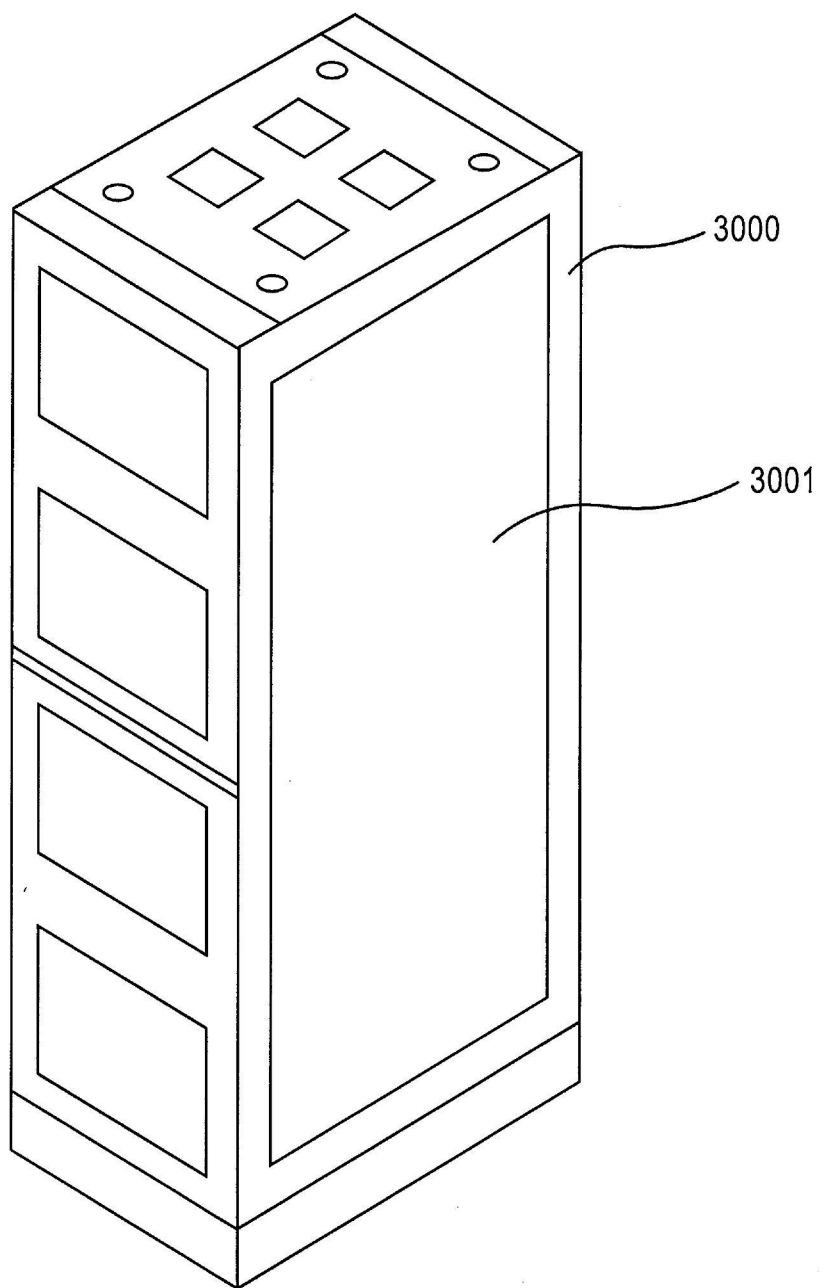
【圖28A】

【圖28D】

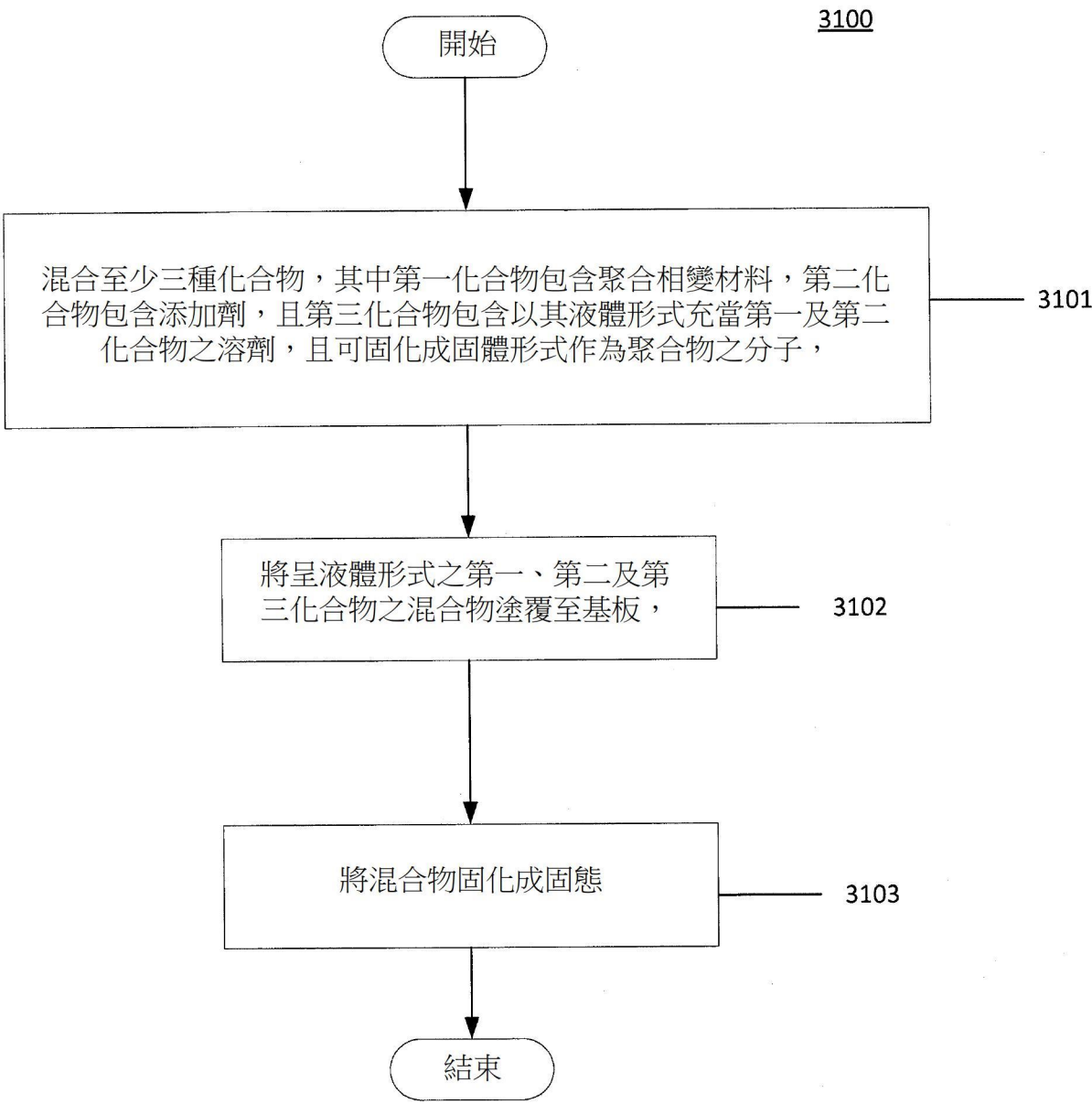
【圖28C】



【圖29】



【圖30】



【圖31】