



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117597382 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 23

(21) 申请号 202280045749.0

(22) 申请日 2022.04.28

(30) 优先权数据

63/180,724 2021.04.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IL2022/050438 2022.04.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/229962 EN 2022.11.03

(71) 申请人 内莫纳米材料公司

地址 以色列佩塔提克瓦

(72) 发明人 I·海默弗 M·米兹拉希-达甘

Y·安提比 S·科林

D·勒赫特曼 M·本巴斯特

Y·辛格 L·伽梅里尔

T·埃利亚胡

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

专利代理师 王永伟

(51) Int.Cl.

C08J 5/00 (2006.01)

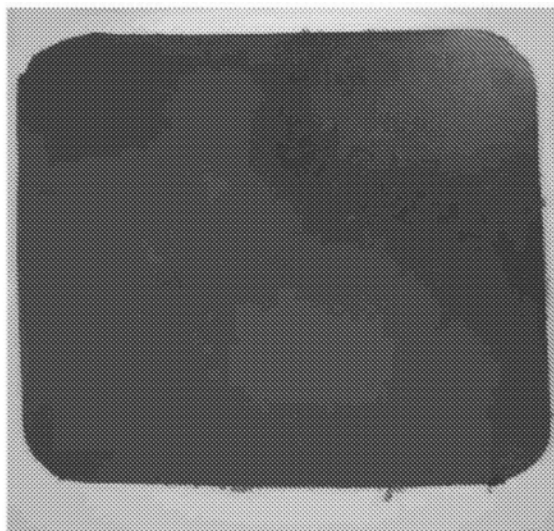
权利要求书2页 说明书20页 附图3页

(54) 发明名称

包含被碳纳米管涂覆的聚合物颗粒的可挤出组合物

(57) 摘要

提供组合物,其包含多个微米级核-壳颗粒,其中所述壳包含CNT并且进一步包含表面活性剂,并且其中所述核包含聚合物。此外,还提供制品,其源自本发明的组合物。



1. 颗粒,其包含聚合物核,所述聚合物核与包含CNT的壳接触,其中:所述聚合物核包含热塑性聚合物;并且所述颗粒的大小在1和2000 μm 之间。

2. 根据权利要求1所述的颗粒,其中所述颗粒中所述CNT的重量份在0.00001%和5%之间。

3. 根据权利要求1和2中任一项所述的颗粒,其中所述聚合物具有至少 10^{13} 欧姆*cm的体积电阻率;并且其中所述CNT是单壁CNT(SWCNT)。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的颗粒,其中所述壳包含表面活性剂。

5. 根据权利要求4所述的颗粒,其中所述表面活性剂是阳离子表面活性剂。

6. 根据权利要求5所述的颗粒,其中所述阳离子表面活性剂包含多烷基铵-共-聚醚。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的颗粒,其中所述表面活性剂与所述CNT的w/w比在10:1和0.5:1之间。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的颗粒,其中所述热塑性聚合物的特征在于至少100 $^{\circ}\text{C}$ 的熔融温度。

9. 组合物,其包含多个权利要求1至8中任一项的颗粒。

10. 根据权利要求9所述的组合物,其进一步包含添加剂,其中所述组合物中所述添加剂和所述多个颗粒之间的w/w比在1:100和100:1之间。

11. 根据权利要求10所述的组合物,其中所述添加剂包括玻璃纤维、聚合物颗粒或两者。

12. 根据权利要求9至11中任一项所述的组合物,其中所述组合物的特征在于在0.1和100之间的熔体流动指数(MFI)。

13. 根据权利要求9至12中任一项所述的组合物,其中所述组合物是可挤出的,并且其中所述组合物中(i)所述CNT的或(ii)所述表面活性剂的重量份独立地在0.01%和5%之间。

14. 制品,其包含热塑性聚合物、表面活性剂和均匀分布在所述制品中的多个CNT,其中所述制品中(i)所述CNT的或(ii)所述表面活性剂的重量份独立地在0.01%和5%之间。

15. 根据权利要求14所述的制品,所述制品是通过加工权利要求9至13中任一项所述的组合物制造的。

16. 根据权利要求14和15中任一项所述的制品,其中所述制品的特征在于在 10^{12} 和1欧姆*cm之间的体积电阻率。

17. 根据权利要求14至16中任一项所述的制品,其中(i)CNT和(ii)表面活性剂中的每一个独立地以在0.01%至5%之间的w/w浓度存在于所述制品中;并且其中所述制品的特征在于体积电阻率在 10^{10} 和 10^2 欧姆*cm之间。

18. 根据权利要求14至17中任一项所述的制品,其中所述CNT是SWCNT;所述表面活性剂是阳离子表面活性剂,任选地包括多烷基铵-共-聚醚;并且其中所述热塑性聚合物的特征在于至少100 $^{\circ}\text{C}$ 的熔融温度。

19. 根据权利要求14至18中任一项所述的制品,其中所述表面活性剂与所述CNT的w/w比在10:1和0.5:1之间。

20. 根据权利要求15至19中任一项所述的制品,其中所述加工通过下列任一种方式进行:挤出、注射、热吹膜和模塑或其任意组合。

21. 制造权利要求14至20中任一项所述的制品的方法,所述方法包括:

- a) 将权利要求9至13中任一项所述的组合物提供在适于挤出的条件下,从而获得挤出物;和
- b) 使挤出物成形以获得本发明的所述制品。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中步骤a) 进一步包括在适当的条件下干燥所述挤出物。

包含被碳纳米管涂覆的聚合物颗粒的可挤出组合物

[0001] 交叉引用

[0002] 本申请要求2021年4月28日提交的美国临时专利申请号63/180,724的优先权权益,其内容通过引用以其整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明属于包含基于碳纳米管的壳的聚合物颗粒及其用途的领域。

背景技术

[0004] 包含分散在聚合物绝缘基质中的导电添加剂(如碳纳米管、碳纤维和金属颗粒)并以增强的导电性为特征的各种复合材料,由于其在电气和电子工业中广泛多样的应用,已经成为过去几十年理论和实验研究的主题。通常,这种复合材料是通过将导电添加剂与熔融状态的聚合物熔融混合来制备的。为了获得具有高导电性的材料,需要高载量的导电添加剂。然而,当前可用的制备方法与主要基于挤出的当前工业上复合材料的大规模生产方法不兼容。

[0005] 因此,开发适于通过挤出而成形的新型组合物,从而适用于导电聚合物复合材料的工业规模生产,这是一项未被满足的需求。

发明内容

[0006] 根据一个方面,提供包含颗粒的组合物,所述颗粒包含聚合物核,所述聚合物核与包含CNT的壳接触,其中:所述聚合物核包含热塑性聚合物;所述颗粒中所述CNT的重量份(weight portion)在1%和5%之间;所述颗粒的大小在1和2000 μm 之间。

[0007] 在一个实施方式中,所述CNT是单壁CNT。

[0008] 在一个实施方式中,所述聚合物具有至少 10^{13} 欧姆*cm的体积电阻率。

[0009] 另一方面,存在组合物,其包含多个本发明的颗粒。

[0010] 在一个实施方式中,所述组合物进一步包含纤维(例如玻璃纤维)。

[0011] 在一个实施方式中,所述组合物的特征在于熔体流动指数(MFI)在0.1和100之间。

[0012] 在一个实施方式中,所述组合物是可挤出的。

[0013] 另一方面,存在制品,其包含本发明的组合物。

[0014] 在一个实施方式中,所述制品是通过包括挤出、注射、热吹膜(hot blown film)和模塑(molding)或其任意组合中的任一种的方法制造的。

[0015] 在一个实施方式中,所述制品的特征在于体积电阻率在 10^{12} 和1欧姆*cm之间。

[0016] 在一个实施方式中,(i) CNT和(ii)表面活性剂中的每一个以0.01%和5%之间的w/w浓度存在于所述制品中;并且其中所述制品的特征在于体积电阻率在 10^{10} 和 10^2 欧姆*cm之间。

[0017] 除非另有定义,否则本文使用的所有技术和/或科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员的通常理解相同的含义。尽管在本发明实施方式的实践或测试中可使用与本

文描述的方法和材料类似或等同的方法和材料,但下文描述了示例性方法和/或材料。如有冲突,以专利说明书(包括定义)为准。此外,材料、方法和实例仅仅是说明性的,并不意味着必须是限制性的。

[0018] 通过下文给出的详细描述,本发明的进一步实施方式和全部适用范围将变得显而易见。然而,应当理解的是,详细描述和具体实例,虽然指示了本发明的优选实施方式,但是仅仅是以说明的方式给出的,因为根据此详细描述,在本发明的精神和范围内的各种变化和修改对于本领域技术人员来说将变得显而易见。

附图说明

[0019] 现在将参考下面的说明性附图,关于某些实例和实施方式来描述本发明,以便可以更全面地理解本发明。在附图中:

[0020] 图1A是呈现由聚酰胺6与约1%w/w CNT组成的本发明示例性制品(**)对比具有基本上相同的化学组成且特征在于CNT基本上非均匀分布的制品(*)的EMI衰减的图。

[0021] 图1B-1C表示本发明的示例性板(plaque)(1B)和对照板(1C)的图像。如图1C所示,CNT聚集体在制品的表面上是视觉上可检测的(白色箭头),表示出CNT的非均匀分布。

[0022] 图2是如本文所述的EMI衰减测量的示意图。

具体实施方式

[0023] 本发明在其一些实施方式中涉及颗粒,其包含聚合物核,聚合物核与包含CNT的壳接触,其中:聚合物核包含热塑性聚合物;颗粒中CNT的重量份(a weight a portion)在1%和10%之间;并且颗粒的大小在30和2000 μm 之间。此外,本发明在其一些实施方式中涉及组合物,其包含多个本发明的颗粒,其中组合物是可挤出的。本发明在其一些实施方式中基于令人惊讶的发现,即与包含粒径大于2mm的聚合物核的类似颗粒相比,包含如本文所述粒径的聚合物核的本发明的核-壳颗粒的特征在于提高的物理稳定性(例如,当其暴露于极性有机溶剂如IPA时,壳稳定地附着至聚合物核)。

[0024] 本发明在其一些实施方式中涉及制品或涂料,其通过挤出本发明的组合物形成,并且其中制品或涂料的特征在于导电性。本发明在其一些实施方式中基于令人惊讶的发现,即本发明的颗粒与适于热塑性聚合物的热处理(如挤出、热模塑(thermal molding)等)的条件兼容,从而进一步产生特征在于CNT在聚合物基质中均匀分布的复合材料和/或成形制品(参见图1B-1C)。

[0025] 在详细说明本发明的至少一个实施方式之前,应当理解的是,本发明在其应用时不一定局限于在下面的描述中阐述的细节或者由实施例示例的细节。本发明能够有其它实施方式,也能够以各种方式实践或执行。

[0026] 颗粒

[0027] 根据一个方面,提供颗粒,其包含聚合物核,聚合物核与包含CNT的壳接触,其中:聚合物核包含热塑性聚合物;并且其中颗粒的大小在30和2000 μm 之间。在一些实施方式中,本发明的多个颗粒是能够通过挤出过程形成制品的可挤出颗粒。

[0028] 因此,本发明在其一些实施方式中涉及组合物,其包含多个核-壳颗粒,其中颗粒中的每一个包含:可熔融或可挤出的核,其包含热塑性聚合物;和壳,其包含CNT,其中在挤

出组合物时,形成在聚合物基质中并入预先确定的重量比的CNT的制品,其中聚合物基质包含热塑性聚合物。因此,可利用本发明的组合物来形成包含熔融热塑性聚合物和分散在其中的CNT的均匀分散体。具体而言,本发明的组合物可用于制造适于工业应用的大规模分散体。在一些实施方式中,本发明的制品的特征在于CNT的均匀分布,并且其特征进一步在于与原始聚合物的物理性质相比改良的物理性质,如导电性。

[0029] 在一些实施方式中,本发明的颗粒是固体,或者处于固体状态。在一些实施方式中,本发明的颗粒包含被壳涂覆的固体聚合物核。在一些实施方式中,颗粒的聚合物核与壳结合。在一些实施方式中,颗粒的聚合物核稳定地与壳结合。在一些实施方式中,颗粒的壳稳定地与聚合物核结合。

[0030] 在一些实施方式中,颗粒的聚合物核被壳包封。在一些实施方式中,颗粒的聚合物核的至少部分被壳包封或稳定地与壳结合。在一些实施方式中,颗粒的聚合物核完全被壳包封或稳定地与壳结合。在一些实施方式中,颗粒的聚合物核被壳包围。在一些实施方式中,颗粒在核和壳之间的界面处基本上不存在空隙空间。

[0031] 在一些实施方式中,本发明的颗粒是核-壳颗粒(例如固体核-壳颗粒)的形式,其包含聚合物核(例如固体聚合物核)和包封核的壳,其中核和壳通过非共价键彼此稳定地结合(例如形成稳定的颗粒,基本上不存在崩解),并且其中壳包含SWCNT。在一些实施方式中,聚合物核基本上不存在导电性。在一些实施方式中,本发明的颗粒的聚合物核包含不导电热塑性聚合物。

[0032] 在一些实施方式中,本发明的颗粒包含聚合物核和壳或由聚合物核和壳组成,其中聚合物核和壳具有不同的熔融温度(溶解温度,melting temperatures)。在一些实施方式中,本发明的颗粒包含聚合物核和壳或由聚合物核和壳组成,其中聚合物核具有比壳更低或更高的熔融温度。在一些实施方式中,核的熔融温度为至多650℃、至多600℃、至多500℃、至多300℃、至多200℃,包括其间的任意范围。

[0033] 在一些实施方式中,本发明的颗粒包含与核的外表面结合的壳(或涂料)。在一些实施方式中,壳稳定地附着至核的外表面。

[0034] 在一些实施方式中,术语“聚合物核”、“固体聚合物核”和“核”在本文中可互换使用。

[0035] 在一些实施方式中,本发明的核和/或颗粒的特征在于球形。在一些实施方式中,本发明的核和/或颗粒的特征在于不规则形状。颗粒(一个或多个)和/或聚合物核通常可成形为球形、不完全球形、杆形、圆柱形、带形、海绵形和任意其它形状,也可以是任意这些形状的聚簇的形式,也可以包含一种或多种形状的混合。

[0036] 在一些实施方式中,颗粒的聚合物核的至少80%、至少90%、至少95%、至少99%、至少99.9%被封闭在壳内或与壳结合。

[0037] 在一些实施方式中,壳是均匀层的形式。在一些实施方式中,壳的化学组成在任意一个壳的尺寸上基本上是均匀的。在一些实施方式中,壳是封闭核或与核结合的层的形式。在一些实施方式中,壳是在核顶部的不同层的形式。在一些实施方式中,本文公开的颗粒的壳和核的特征在于不同的化学组成和/或不同的尺寸(或横截面)。在一些实施方式中,本发明的组合物(例如包含多个颗粒的组合物)中壳的厚度可大幅变化。在一些实施方式中,壳的厚度尤其是由核的大小预先确定的。

[0038] “均一的”或“均匀的”是指在小于例如 $\pm 500\%$ 、 $\pm 50\%$ 、 $\pm 40\%$ 、 $\pm 30\%$ 、 $\pm 20\%$ 或 $\pm 10\%$ (包括其间的任意值) 的范围内变化的大小 (或厚度) 分布。

[0039] 在一些实施方式中, 术语“层”是指基本上均匀的物质的基本上均一的厚度。在一些实施方式中, 壳是或包括单个层或多个层。在一些实施方式中, 本发明的颗粒包含单层壳。在一些实施方式中, 本发明的组合物基本上不含本文公开的包含多层壳的颗粒。

[0040] 在一些实施方式中, CNT是或包括碳纳米结构 (例如, 单一碳纳米结构种类或多个不同的碳纳米结构种类。术语“碳纳米结构”是本领域技术人员公知的, 尤其指2D碳材料, 如碳纤维、碳纳米管 (单壁或多壁、线性或支化)、炭黑、石墨烯和富勒烯, 或其任意组合。

[0041] 在一些实施方式中, CNT是或包括单壁碳纳米管 (SWCNT)。在一些实施方式中, CNT是导电CNT (例如, 导电SWCNT)。在一些实施方式中, CNT任选地包含多壁碳纳米管 (MWCNT)。在一些实施方式中, CNT包含SWCNT并且任选地包含其它的碳纳米结构。

[0042] 在一些实施方式中, CNT的特征在于纵横比在130和10,000之间、在130和200之间、在130和1,000之间、在1000和5,000之间、在5000和10,000之间、在130和7,000之间、在7000和10,000之间, 包括其间的任意范围。

[0043] 在一些实施方式中, 术语“结合”指任何非共价键或相互作用, 如静电键、偶极-偶极相互作用、范德华力相互作用、离子移变相互作用、氢键、疏水相互作用、 π - π 堆积、伦敦力等。在一些实施方式中, 非共价键或相互作用是稳定键或相互作用, 其中稳定如本文所述。

[0044] 在一些实施方式中, 颗粒中壳的重量份在0.1%和10%之间; 在0.1%和1%之间; 在1%和2%之间; 在5%和10%之间; 在1%和3%之间; 在3%和5%之间; 在5%和7%之间; 在7%和10%之间; 包括其间的任意范围或值。

[0045] 在一些实施方式中, 壳的厚度在0.001和100 μm 之间、在0.001和0.01 μm 之间、在0.01和0.1 μm 之间、在0.1和1 μm 之间、在1和10 μm 之间、在1和5 μm 之间、在5和10 μm 之间、在10和20 μm 之间、在20和40 μm 之间、在40和50 μm 之间、在50和60 μm 之间、在60和80 μm 之间、在80和100 μm 之间, 包括其间的任意范围或值。

[0046] 在一些实施方式中, 壳包含碳纳米管 (CNT)。在一些实施方式中, 壳包含单壁碳纳米管 (SWCNT)。在一些实施方式中, 本发明的颗粒包含与壳接触或结合的聚合物核, 其中壳包含SWCNT。在一些实施方式中, CNT (例如SWCNT) 均匀分布在本发明颗粒的核的顶部。

[0047] 在一些实施方式中, 本发明颗粒中SWCNT的重量份在0.1%和10%之间、在0.1%和1%之间、在1%和5%之间; 在5%和10%之间; 在1%和3%之间; 在3%和5%之间; 在5%和7%之间; 在0.1%和5%之间; 在7%和10%之间; 包括其间的任意范围或值。

[0048] 在一些实施方式中, 本发明颗粒中 (或组合物中) SWCNT的重量份在在0.00001%和5%之间、在0.00001%和0.1%之间、在0.00005%和5%之间、在0.00001%和0.00005%之间、在0.00001%和0.0001%之间、在0.00001%和0.001%之间、在0.0001%和5%之间、在0.0001%和2%之间、在0.001%和5%之间、在0.001%和2%之间、在0.001%和1%之间、在0.001%和0.005%之间、在0.005%和0.01%之间、在0.01%和5%之间、在0.01%和2%之间、在0.01%和1%之间、在0.01%和0.5%之间、在0.01%和0.05%之间、在0.05%和0.1%之间、在0.1%和0.5%之间、在0.1%和5%之间、在0.5%和1%之间、在1%和2%之间、在2%和3%之间、在3%和5%之间、在5%和10%之间, 包括其间的任意范围。

[0049] 本领域技术人员将会理解, 本发明颗粒中SWCNT的确切重量份由通过挤出本发明

组合物形成的制品的所需SWCNT含量预先确定。因此,制品的最终SWCNT含量(由制品的任意所需物理性质预先确定)预先确定本发明颗粒中SWCNT的重量份。此外,制品的最终SWCNT含量(由制品的任意所需物理性质预先确定)可通过本发明颗粒中SWCNT的重量份预先确定。

[0050] 在一些实施方式中,如本文所述的壳包含SWCNT以及任选地本发明的表面活性剂,并且进一步包含碳纳米颗粒。碳纳米颗粒的非限制性实例包括但不限于:MWCNT、炭黑、富勒烯、纳米石墨烯、纳米石墨、纳米金刚石、碳纳米棒、碳纤维、石墨烯纤维,包括其任意组合。在一些实施方式中,碳纳米颗粒包含多个颗粒,其中颗粒是相同的。在一些实施方式中,碳纳米颗粒包含多种不同的碳纳米颗粒。

[0051] 在一些实施方式中,本发明颗粒中CNT的重量份在0.1和10%之间、在0.1和1%之间、在1和5%之间;在5和10%之间;在1和3%之间;在3和5%之间;在0.00001%和5%之间、在0.00001%和10%之间、在0.00001%和0.1%之间、在0.00005%和5%之间、在0.00001%和0.00005%之间、在0.00001%和0.0001%之间、在0.00001%和0.001%之间、在0.0001%和5%之间、在0.0001%和2%之间、在0.001%和5%之间、在0.001%和2%之间、在0.001%和1%之间、在0.001%和0.005%之间、在0.005%和0.01%之间、在0.01%和5%之间、在0.01%和2%之间、在0.01%和1%之间、在0.01%和0.5%之间、在0.01%和0.05%之间、在0.05%和0.1%之间、在0.1%和0.5%之间、在0.1%和5%之间、在0.5%和1%之间、在5和7%;在7和10%;包括其间的任意范围或值。

[0052] 在一些实施方式中,本发明颗粒的壳中CNT的重量份在5%和99%之间、在5%和10%之间、在10%和60%之间、在60%和70%之间、在70%和80%之间、在80%和85%之间、在85%和90%之间、在90%和95%之间、在95%和97%之间、在97%和99%之间,包括其间的任意范围或值。

[0053] 在一些实施方式中,本文所述的壳和/或颗粒的SWCNT含量相对于颗粒的总CNT含量按重量计为至少60%、至少65%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%,包括其间的任意范围。

[0054] 在一些实施方式中,本文所述的壳和/或颗粒的多壁CNT(MWCNT)含量相对于颗粒的总CNT含量按重量计为至多30%、至多25%、至多20%、至多15%、至多10%、至多5%、至多1%,包括其间的任意范围。

[0055] 在一些实施方式中,包含SWCNT以及任选地其它碳纳米颗粒(如MWCNT、炭黑、富勒烯、石墨烯等)的本发明颗粒中CNT的重量份,在本文中被称作颗粒的CNT含量。

[0056] 在一些实施方式中,壳基本上不含聚合物。在一些实施方式中,壳基本上不含其它的碳纳米颗粒。在一些实施方式中,壳基本上不含纤维(例如,玻璃纤维、碳纤维等)。

[0057] 在一些实施方式中,壳进一步包含表面活性剂。在一些实施方式中,表面活性剂促进CNT(例如SWCNT)与颗粒的聚合物核的结合。

[0058] 在一些实施方式中,以本发明颗粒的壳的重量计至少80%、至少85%、至少90%、至少93%、至少95%、至少97%、至少99%、至少99.9%(包括其间的任意范围)由CNT(例如SWCNT)和表面活性剂组成。

[0059] 在一些实施方式中,本发明的壳或颗粒中表面活性剂与CNT(例如SWCNT)的w/w比在20:1和10:1之间、在10:1和0.1:1之间、在10:1和0.5:1之间、在10:1和8:1之间、在8:1和5:1之间、在5:1和3:1之间、在3:1和2:1之间、在9:1和7:1之间、在7:1和5:1之间,包括其间

的任意范围。

[0060] 在一些实施方式中,本发明颗粒中表面活性剂的w/w浓度小于0.1%、小于0.01%。

[0061] 在一些实施方式中,本发明颗粒中表面活性剂的w/w浓度在0.001%和30%之间、在0.001%和0.1%之间、在0.1%和1%之间、在1%和10%之间、在10%和30%之间、在0.00001%和5%之间、在0.00001%和5%之间、在0.00005%和5%之间、在0.00001%和0.00005%之间、在0.00001%和0.0001%之间、在0.00001%和0.001%之间、在0.0001%和5%之间、在0.0001%和2%之间、在0.001%和5%之间、在0.001%和2%之间、在0.001%和1%之间、在0.001%和0.005%之间、在0.005%和0.01%之间、在0.01%和5%之间、在0.01%和2%之间、在0.01%和1%之间、在0.01%和0.5%之间、在0.01%和0.05%之间、在0.05%和0.1%之间、在0.1%和0.5%之间、在0.5%和1%之间、在1%和2%之间、在2%和3%之间、在3%和5%之间、在5%和10%,包括其间的任意范围。

[0062] 在一些实施方式中,表面活性剂对聚合物核和CNT(例如SWCNT)具有结合亲和力。在一些实施方式中,表面活性剂能够将SWCNT分散在溶液(有机溶液或水溶液)中。在一些实施方式中,表面活性剂能够在溶剂(例如,有机溶剂或水溶液)中形成稳定的SWCNT分散体。在一些实施方式中,表面活性剂预先确定本发明的核-壳颗粒的结合强度或稳定性。在一些实施方式中,表面活性剂预先确定本发明颗粒中壳与核的结合强度。

[0063] 在一些实施方式中,表面活性剂的特征在于在有机溶剂(例如极性溶剂如异丙醇、非极性溶剂如甲苯)和/或水中的溶解度为至少1g/L、至少10g/L、至少50g/L、至少100g/L,包括其间的任意范围。

[0064] 在一些实施方式中,表面活性剂是阳离子表面活性剂。在一些实施方式中,表面活性剂包括多烷基铵(polyalkylammonium)。在一些实施方式中,表面活性剂是或包括多烷基铵-共(co)-聚醚。

[0065] 在一些实施方式中,表面活性剂是或包括阴离子表面活性剂(例如SDBS、羧甲基纤维素CMC)和/或非离子表面活性剂(例如聚硅氧烷)。

[0066] 在一些实施方式中,表面活性剂在核的顶部形成层。在一些实施方式中,表面活性剂不含聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。在一些实施方式中,表面活性剂不含包含PVP和/或纤维素的共聚物或其衍生物。

[0067] 在一些实施方式中,表面活性剂不含适于在分散聚合(DP)(也称为“胶乳聚合”)中实施的表面活性剂。在一些实施方式中,本发明的颗粒基本上不含吸附于其上的表面活性剂(例如PVP,或任意其它适于DP的表面活性剂)。分散聚合是指导致形成小尺寸(几微米)聚合物颗粒的聚合程序,其特征在于球形、均一的粒径和光滑的外表面。此外,DP期间获得的聚合物颗粒的特征在于在溶液(例如水溶液)中的分散性(能够形成稳定的分散体,无需任何其它的表面活性剂和/或分散剂)。

[0068] 在一些实施方式中,壳包含随机取向或随机分布于其中的CNT(例如SWCNT)。在一些实施方式中,壳包含由随机分布的SWCNT和表面活性剂分子组成的交织基质(intertwined matrix)。在一些实施方式中,表面活性剂分子与CNT(例如SWCNT)和核表面结合。在一些实施方式中,壳是垫(mat)的形式,包含与多个表面活性剂分子接触的多个随机取向或随机分布的SWCNT。

[0069] 在一些实施方式中,壳包含导电CNT(例如,导电SWCNT)。在一些实施方式中,壳的

熔点基本上由CNT的熔点或分解点预先确定。在一些实施方式中,壳的热稳定性由CNT的分解点预先确定。

[0070] 在一些实施方式中,壳封闭聚合物固体核和/或稳定地与聚合物固体核结合。在一些实施方式中,本发明颗粒的固体核主要由聚合物组成。在一些实施方式中,以本发明颗粒的核的重量计至少80%、至少85%、至少90%、至少93%、至少95%、至少97%、至少99%、至少99.9% (包括其间的任意范围) 由聚合物组成。在一些实施方式中,核基本上不含CNT。在一些实施方式中,核的特征在于不均一的表面 (例如,大于1 μ m、大于5 μ m、大于10 μ m (包括其间的任意范围) 的表面粗糙度)。

[0071] 在一些实施方式中,聚合物是有机聚合物。在一些实施方式中,聚合物是热塑性聚合物。在一些实施方式中,熔融状态的聚合物与壳的组分 (例如SWCNT和表面活性剂) 可混溶。在一些实施方式中,熔融状态的聚合物与壳的组分 (例如,SWCNT和表面活性剂) 可混溶,从而产生复合材料 (例如,在混合物固化之后), 其中复合材料如下文所述。在一些实施方式中,聚合物和SWCNT以及任选地表面活性剂能够形成均匀的复合材料。

[0072] 在一些实施方式中,热塑性聚合物和或本发明颗粒的核的熔点高于100 $^{\circ}$ C、110 $^{\circ}$ C、120 $^{\circ}$ C、150 $^{\circ}$ C、150 $^{\circ}$ C、200 $^{\circ}$ C、250 $^{\circ}$ C、300 $^{\circ}$ C、350 $^{\circ}$ C、400 $^{\circ}$ C、500 $^{\circ}$ C、600 $^{\circ}$ C, 包括其间的任意范围或值。

[0073] 在一些实施方式中,热塑性聚合物和或本发明颗粒的核的熔点在100和650 $^{\circ}$ C之间、在100和200 $^{\circ}$ C之间、在200和400 $^{\circ}$ C之间、在400和650 $^{\circ}$ C之间, 包括其间的任意范围或值。

[0074] 在一些实施方式中,聚合物包括选自下列的热塑性聚合物:聚酰胺 (例如尼龙)、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯 (polyacrylate)、聚丙烯酸酯 (polyacrylate ester)、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚烯烃、聚 (双酚A-共-碳酸酯)、聚 (双酚A-共-对苯二甲酸酯) (poly (bisphenol A-co-terphthalate))、聚乙烯醇、聚氯乙烯和聚丙烯腈、聚苯、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚醚砜, 包括其任意共聚物或任意组合。在一些实施方式中,聚合物包括热塑性树脂 (例如,短链聚合物或低聚物)。

[0075] 在一些实施方式中,聚合物包括基于丙烯酸酯的聚合物。在一些实施方式中,基于丙烯酸酯的聚合物选自聚丙烯酸酯 (polyacrylate)、聚丙烯酸酯 (polyacrylate ester)、聚甲基丙烯酸酯、聚乙基丙烯酸酯 (polyetacrylate)、聚甲基丙烯酸酯、聚乙基丙烯酸酯 (polyethacrylate)、聚乙基丙烯酸酯 (polyethacrylate ester), 包括其任意共聚物或任意组合。

[0076] 在一些实施方式中,聚合物或热塑性聚合物包括聚苯乙烯和/或其衍生物 (例如取代的聚苯乙烯,如聚 (卤代苯乙烯)、聚 (烷基苯乙烯) 等)。

[0077] 在一些实施方式中,聚合物或热塑性聚合物包括聚烯烃或聚烯烃的混合物。聚烯烃的非限制性实例包括但不限于:聚乙烯 (PE)、LDPE、MDPE、HDPE、聚丙烯 (PP)、聚丁烯、聚乙烯-丁烯共聚物、聚乙烯-丙烯共聚物、无规立构聚 α -烯烃 (APAO)、无定形聚 α -烯烃 (APAO) 和间同立构聚丙烯 (SPP)。其它聚烯烃在本领域是公知的。

[0078] 在一些实施方式中,聚合物或热塑性聚合物包括聚酰胺或聚酰胺的混合物,如尼龙。现有技术中已知各种尼龙聚合物,如尼龙6、尼龙6,6等。

[0079] 在一些实施方式中,构成聚合物核的聚合物或热塑性聚合物基本上不存在导电性。在一些实施方式中,聚合物或热塑性聚合物的特征在于至少 10^{13} 欧姆*cm、至少 10^{14} 欧

姆*cm、至少 10^{15} 欧姆*cm(包括其间的任意范围)的体积电阻率。

[0080] 在一些实施方式中,构成聚合物核的聚合物或热塑性聚合物的特征在于小于 $1.05\text{E}+06$ 、小于 $1.05\text{E}+09$ 、小于 $1.05\text{E}+12$ 欧姆(包括其间的任意范围)的表面电阻率。

[0081] 在一些实施方式中,本发明的聚合物核是通过研磨或碾磨本体聚合物获得的,以便获得小的聚合物颗粒。在一些实施方式中,聚合物核包含粗糙的外表面,如本文所述(例如,由于研磨过程)。显然,这种颗粒是基本上不均一成形的且特征在于不均一的粒径分布(例如,PDI为至少1.5、至少1.8、至少2、至少3、至少5、至少10或甚至更大(包括其间的任意范围)的颗粒)。此外,通过研磨或碾磨本体聚合物获得的聚合物核的粒径通常被限制为大于30um的粒径。较小的粒径需要实施昂贵且繁琐的制造过程(如胶乳聚合),并且由于挤出机可能堵塞或阻塞而与普通工业挤出机进一步不兼容。此外,横截面小于30um的聚合物颗粒的特征在于明显更低的进料速率,转而影响最终的挤出速度。

[0082] 在一些实施方式中,聚合物核是或包括研磨的颗粒。在一些实施方式中,聚合物核是或包括研磨的热塑性聚合物。在一些实施方式中,核基本上不含胶乳颗粒。

[0083] 在一些实施方式中,本发明的聚合物核进一步包含交联剂、增塑剂或添加剂(例如,着色剂、粘合剂、稳定剂、自由基清除剂(例如,HALS)、UV清除剂或其组合)。在一些实施方式中,本发明的聚合物核进一步包含在塑料工业中实施的用于制造本体聚合物的添加剂。

[0084] 在一些实施方式中,本发明的聚合物核基本上不含热固性聚合物。在一些实施方式中,如本文所述,本发明的聚合物核基本上不含添加剂。

[0085] 在一些实施方式中,本发明颗粒的聚合物核基本上不含与其结合的表面活性剂。在一些实施方式中,本发明颗粒的聚合物核基本上不含PVP和/或其共聚物。在一些实施方式中,本发明颗粒的聚合物核基本上不含吸附至聚合物核的外表面的PVP和/或其共聚物。在一些实施方式中,本发明颗粒的聚合物核在溶液(例如水溶液)中基本上不存在分散性(能够形成稳定的分散体,无需任何其它的表面活性剂和/或分散剂)。

[0086] 在一些实施方式中,本发明的聚合物核主要由至少一种上述聚合物组成。

[0087] 在一些实施方式中,本发明颗粒的聚合物核的特征在于横截面或直径在30和2000um之间、在30和50um之间、在50和100um之间、在100和200um之间、在100和2000um之间、在200和300um之间、在300和400um之间、在400和500um之间、在500和700um之间、在700和1000um之间、在1000和1500um之间、在1500和1700um之间、在1700和2000um,包括其间的任意范围。在一些实施方式中,本文所用的横截面或直径是指平均值。

[0088] 在一些实施方式中,本发明颗粒的聚合物核的重量占90至95%、80至95%、80至90%、90至93%、93至95%、95至97%、97至99%,包括其间的任意范围。

[0089] 在一些实施方式中,本发明颗粒中的核和壳之间的w/w比在10:1和200:1之间、在10:1和15:1之间、在15:1和20:1之间、在20:1和25:1之间、在25:1和30:1之间、在30:1和40:1之间、在40:1和50:1之间、在50:1和70:1之间、在70:1和100:1之间、在100:1和150:1之间、在150:1和200:1之间、在200:1和1000:1之间,包括其间的任意范围。

[0090] 在一些实施方式中,本发明颗粒中的聚合物和SWCNT之间的w/w比在10:1和100:1之间、在10:1和15:1之间、在15:1和20:1之间、在20:1和25:1之间、在25:1和30:1之间、在30:1和40:1之间、在40:1和50:1之间、在50:1和100:1之间、在100:1和1000:1之间,包括其

间的任意范围。

[0091] 组合物

[0092] 在本发明的另一方面,存在组合物,其包含多个本发明的颗粒。在一些实施方式中,本发明的组合物是粉末状组合物。在一些实施方式中,本发明的组合物是固体组合物。在一些实施方式中,本发明的组合物是固体状态。

[0093] 在一些实施方式中,本发明的组合物基本上不含溶剂(例如残留溶剂,如有机溶剂、水性溶剂或两者)。

[0094] 在一些实施方式中,组合物包含多个不同的颗粒。在一些实施方式中,组合物基本上不含颗粒附聚物。

[0095] 在一些实施方式中,组合物包含多个本发明的颗粒,其粒径在30和2000um之间、在30和35um之间、在35和50um之间、在50和100um之间、在100和200um之间、在100和2000um之间、在200和300um之间、在300和400um之间、在400和500um之间、在500和700um之间、在700和1000um之间、在1000和1500um之间、在1500和1700um之间、在1700和2000um之间,包括其间的任意范围。在一些实施方式中,本文所用的粒径是指平均值。

[0096] 如本文所用,术语“平均(average)”或“平均(mean)”大小是指聚合物颗粒的直径。术语“直径”是本领域公认的,并在本文中用于指代任一种物理直径(也称为“干直径”)。

[0097] 在一些实施方式中,根据本发明的一些实施方式制备的颗粒的干直径可使用透射电子显微术(TEM)、粒径分析仪或扫描电子显微术(SEM)成像来评估。

[0098] 在一些实施方式中,组合物基本上不含这样的颗粒:其聚合物核的横截面或直径小于50um、小于40um、小于35um、小于33um、小于31um、小于30um、小于25um、小于20um,包括其间的任意范围。

[0099] 在一些实施方式中,至少90%的颗粒的大小在大于 $\pm 100\%$ 、 $\pm 50\%$ 、 $\pm 200\%$ 、 $\pm 300\%$ 、 $\pm 400\%$ 、 $\pm 500\%$ (包括其间的任意值)的范围内变化。

[0100] 在一些实施方式中,多个颗粒具有基本上不均一的大小。在一些实施方式中,多个颗粒具有基本上不均一的形状。在一些实施方式中,多个颗粒是多分散颗粒(例如,其特征在于多分散大小分布)。

[0101] 颗粒(一个或多个)通常可成形为球形、不完全球形、尤其是附着至基材的大小、杆形、圆柱形、带形、海绵形和任意其它形状,也可以是任意这些形状的聚簇的形式,也可以包含一种或多种形状的混合。

[0102] 在一些实施方式中,多个颗粒具有以基本上不均一的形状和或横截面为特征的聚合物核。在一些实施方式中,多个颗粒包含多分散聚合物核。

[0103] 在一些实施方式中,聚合物核的平均横截面的标准差为至少50%、至少100%、至少200%、至少500%,包括其间的任意值。

[0104] 在一些实施方式中,本发明的组合物进一步包含其它颗粒,如聚合物颗粒。在一些实施方式中,其它颗粒包括热塑性聚合物颗粒。在一些实施方式中,其它颗粒包括热塑性聚合物,其中热塑性聚合物如本文所述。在一些实施方式中,其它颗粒的热塑性聚合物与本发明颗粒的聚合物核的聚合物是不同的聚合物或者是相同的聚合物。

[0105] 在一些实施方式中,本发明的组合物进一步包含添加剂。在一些实施方式中,添加剂是不导电材料。在一些实施方式中,添加剂是或包括聚合物材料(例如,如本文所述的热

塑性聚合物)、玻璃材料、陶瓷材料或其任意组合。在一些实施方式中,添加剂与本文公开的任一种热处理技术如挤出、热模塑等兼容(例如,在热处理过程中不会经历分解或聚集,和/或与热塑性聚合物相容使得在聚合物核熔融时不存在可检测的相分离)。

[0106] 在一些实施方式中,添加剂是固体。在一些实施方式中,添加剂是微粒物质的形式(例如,纤维、颗粒、网状物等)。在一些实施方式中,添加剂是或包括聚合物颗粒。在一些实施方式中,聚合物颗粒包含热塑性聚合物(或主要由热塑性聚合物组成)。在一些实施方式中,聚合物颗粒包含相同的聚合物(例如,具有基本上相同的化学组成和/或相同的物理性质,如熔点、玻璃化转变点、分子量等)作为本发明颗粒的核。在一些实施方式中,添加剂(例如以聚合物颗粒的形式)包含与构成本发明颗粒的核的聚合物相容的聚合物。术语“相容的”在本领域中是公知的,尤其指化合物(例如熔融状态的聚合物)的可混溶性。

[0107] 在一些实施方式中,本发明的组合物包含按组合物的重量计1%至99.9%、5%至99.9%、5%至90%、10%至99.9%、50%至99.9%、60%至99.9%、70%至99.9%(包括其间的任意范围)的添加剂,并且其中添加剂如本文所述。

[0108] 在一些实施方式中,本发明的组合物进一步包含纤维。在一些实施方式中,本发明的组合物进一步包含玻璃纤维。在一些实施方式中,本发明的组合物进一步包含聚合物颗粒,如本文所述。

[0109] 在一些实施方式中,组合物(例如可挤出组合物)中本发明颗粒的w/w浓度在1%和100%之间、在1%和10%之间、在10%和20%之间、在20%和30%之间、在30%和50%之间、在50%和70%之间、在70%和80%之间、在80%和100%之间,包括其间的任意范围。

[0110] 在一些实施方式中,组合物中本发明颗粒的w/w浓度预先确定组合物的流动性。在一些实施方式中,本发明组合物的熔体流动指数(MFI)由本发明颗粒中表面活性剂的w/w浓度和/或化学结构预先确定。

[0111] 在一些实施方式中,本发明的组合物与挤出机兼容。在一些实施方式中,本发明的组合物是可挤出的。在一些实施方式中,本发明的组合物可通过挤出过程加工。在一些实施方式中,本发明的组合物被配置用于挤出。在一些实施方式中,本发明组合物的物理性质(如粒径、化学组成、CNT和热塑性聚合物之间的比)与挤出过程兼容或适于挤出过程。

[0112] 在一些实施方式中,可挤出组合物的特征在于MFI在0.1和100之间、在0.1和1之间、在1和10之间、在10和50之间、在50和100之间,包括其间的任意范围。

[0113] 在一些实施方式中,本发明组合物的特征在于进料速度在1和7000kg/hr之间、在1和10kg/hr之间、在10和100kg/hr之间、在100和1000kg/hr之间、在1000和7000kg/hr之间,包括其间的任意范围。

[0114] 在一些实施方式中,本发明的颗粒是化学和/或物理稳定的。在一些实施方式中,稳定的组合物(例如本发明的组合物)基本上不含聚集体。在一些实施方式中,聚集体包含彼此粘附或结合多个颗粒。

[0115] 在一些实施方式中,如果本发明的颗粒基本上维持其结构以及其物理性质,和/或其中颗粒的壳仍与颗粒的核接触或结合(例如基本上不存在崩解),则颗粒被称为是稳定的。

[0116] 在一些实施方式中,如果本发明的颗粒基本上维持其化学组成,则颗粒被称为是化学稳定的。

[0117] 在一些实施方式中,本发明的颗粒基本上化学和/或物理稳定(例如,颗粒基本上维持其结构和/或功能性质,如可挤出性、稳定性、不崩解)至少一个月(m)、至少2m、至少6m、至少12m、至少2年(y)、至少3y、至少10y(包括其间的任意范围),其中基本上如下文所述。在一些实施方式中,本发明的颗粒在包括低于热塑性聚合物熔点的温度的储存条件下基本上稳定本文所述的时间段。

[0118] 制品

[0119] 在本发明的另一方面中,存在制品,其通过挤出本发明的组合物制造。在一些实施方式中,制品是本发明组合物的挤出物。在一些实施方式中,制品是通过加工本发明的组合物制造的。在一些实施方式中,加工是通过选自下列的过程:挤出、注射、热吹膜、模塑(例如,浇铸、压塑、滚塑)或其任意组合。在一些实施方式中,本发明的组合物是可成形的或可加工的,以便获得本发明的制品。

[0120] 在一些实施方式中,制品包括壁,其中壁由本发明的组合物加工而成。在一些实施方式中,壁主要由聚合物基质和嵌入或并入其中的多个CNT组成。在一些实施方式中,多个CNT均匀地分布在壁中和/或聚合物基质中。

[0121] 在一些实施方式中,多个CNT中的每一个与一个或多个表面活性剂分子接触或结合。在一些实施方式中,表面活性剂分子基本上防止CNT聚集。在一些实施方式中,表面活性剂增强CNT和聚合物基质的相容性。在一些实施方式中,表面活性剂增强组合物的稳定性。在一些实施方式中,表面活性剂增强或引发CNT在聚合物基质中的分散性。在一些实施方式中,表面活性剂防止CNT和热塑性聚合物分离。

[0122] 在一些实施方式中,聚合物基质包含热塑性聚合物,如下文所述。在一些实施方式中,聚合物基质是由随机分布的聚合物链和表面活性剂分子组成的交织基质。在一些实施方式中,聚合物链与表面活性剂分子接触,从而形成基质。在一些实施方式中,聚合物链随机分布在基质中。在一些实施方式中,基质基本上不含对准或定向的聚合物链。在一些实施方式中,基质基本上不含沿特定方向对准或定向的聚合物链。

[0123] 在一些实施方式中,壁的特征在于厚度在100nm和10cm之间、在100nm和1 μ m之间、在1 μ m和10cm之间、在10 μ m和10cm之间、在10 μ m和5cm之间、在20 μ m和10cm之间、在30 μ m和10cm之间、在40 μ m和10cm之间、在50 μ m和10cm之间、在100 μ m和10cm之间、在10 μ m和1cm之间、在1和10cm之间、在1和5cm之间、在5和10cm之间、在50 μ m和5cm之间、在50 μ m和1cm之间、在50 μ m和3cm,包括其间的任意范围。

[0124] 在一些实施方式中,壁和/或制品的特征在于长度/宽度尺寸在0.1cm和100m之间、在1cm和100m之间、在1cm和1m之间、在1m和100m之间、在1m和10m之间、在10m和100m之间,包括其间的任意范围。

[0125] 在一些实施方式中,术语“壁”是指物品的结构元件,其中壁的形状基本上预先限定了物品的形状。在一些实施方式中,壁的特征在于均一的厚度。在一些实施方式中,壁的特征在于不均一的厚度。在一些实施方式中,壁具有二维或三维形状。在一些实施方式中,壁是球形、半球形、中空球形、圆柱形、中空圆柱形、中空半球形、锥形、金字塔形、马蹄形或任意其它三维形状中的任一种。在一些实施方式中,壁基本上是连续的。在一些实施方式中,壁包括一个或多个开口或切口。在一些实施方式中,开口以图案的形式分布在壁上或壁内。在一些实施方式中,壁是穿孔壁。在一些实施方式中,开口或穿孔以图案的形式分布在

壁上或壁内。在一些实施方式中,壁是网的形式。

[0126] 在一些实施方式中,制品是通过包括以下的过程制造的:a) 将本发明的组合物提供在适于挤出的条件下,从而获得挤出物;和b) 使挤出物成形以获得本发明的制品。在一些实施方式中,在执行步骤a) 之后执行步骤b)。在一些实施方式中,步骤a) 进一步包括在适当的条件下使挤出物干燥,例如通过将其暴露于30至200°C的温度(或比构成本发明颗粒的热塑性聚合物的熔点低至少5°C、至少10°C或至少20°C)。在一些实施方式中,执行步骤b) 以获得预先确定的形状为特征的制品。

[0127] 在一些实施方式中,通过选自挤出、注射、热吹膜、模塑(例如,浇铸、压塑、滚塑)或其任意组合的过程来执行步骤b)。

[0128] 在一些实施方式中,挤出物是板、薄膜、微粒物质(例如,颗粒)的形式,或以任意三维形状为特征,或以1mm至100μm范围(包括其间的任意范围)内的至少一个尺寸为特征。在一些实施方式中,挤出物不存在任何限定的三维形状。

[0129] 在一些实施方式中,挤出物可通过选自挤出、注射、热吹膜、模塑(例如,浇铸、压塑、滚塑)或其任意组合的过程成形。在一些实施方式中,术语“可成形的”或术语“可加工的”是指组合物获得预先确定的形状的能力。

[0130] 在一些实施方式中,制品是复合材料。在一些实施方式中,本发明的制品是固体复合材料。在一些实施方式中,本发明的制品是层状复合材料的形式。在一些实施方式中,整个本发明的制品或复合材料(在本文中也称为“复合材料”)基本上是均匀的。在一些实施方式中,CNT均匀地分布在整个本发明的制品中。在一些实施方式中,CNT均匀地分布在聚合物基质中。

[0131] 如本文所用,“复合材料”是由两种或更多种具有明显不同的化学或物理性质的组成材料制成的材料,当合并时,这些组成材料会产生具有不同于单个元素的性质的材料。

[0132] 在一些实施方式中,复合材料是指基本上均一的材料,其不容易分离成单独的组分(例如,本发明的CNT、表面活性剂和热塑性聚合物)。在一些实施方式中,复合材料基本上不存在相分离或崩解(在本文中也称为“稳定的”复合材料)。在一些实施方式中,复合材料基本上不含多层结构。如本领域技术人员将理解的,存在三种类型的复合材料(例如纳米复合材料):未插层型(unintercalated)(微复合材料)、插层型(intercalated)或剥离型(exfoliated)纳米复合材料。

[0133] 在一些实施方式中,本文所用的均匀复合材料包含基本上均一分布在基质中的CNT。在一些实施方式中,本文所用的均匀复合材料包含基本上均一嵌入基质中的CNT。在一些实施方式中,本文所用的均匀复合材料基本上不含CNT聚集体(或附聚物)。在一些实施方式中,本文所用的均匀复合材料包含按相对于本发明复合材料的总CNT含量的重量计不超过20%、不超过15%、不超过10%、不超过5%、不超过3%、不超过1%(包括其间的任意范围)的聚集体。

[0134] 在一些实施方式中,本文所用的均匀复合材料包含相对于复合材料横截面内的总CNT含量不超过20%、不超过15%、不超过10%、不超过5%、不超过3%、不超过1%(包括其间的任意范围)的聚集体。本领域技术人员将理解,CNT的聚集度可通过分析材料的微结构来评估,包括但不限于TEM或SEM显微照片。在一些实施方式中,复合材料的至少70%、至少80%、至少90%、至少92%、至少95%、至少97%、至少99%的CNT被组织在多个不同的域(或

不同的聚簇)中,其中每个域的特征在于宽度尺寸(或横截面)和/或长度尺寸在1和500nm之间、在1和100nm之间、在1和200nm之间、在1和10nm之间、在1和50nm之间、在10和500nm之间、在10和100nm之间、在50和500nm之间、在50和100nm之间、在100和500nm之间、在50和200nm,或小于10 μ m、小于5 μ m、小于1 μ m,包括其间的任意范围。

[0135] 在一些实施方式中,CNT聚集体的特征在于至少一个尺寸(例如,厚度)为至少1 μ m、至少5 μ m、至少10 μ m、至少50 μ m、至少100 μ m、至少500 μ m,包括其间的任意范围。在一些实施方式中,聚集体的至少一个尺寸是指平均值。

[0136] 在一些实施方式中,制品能够和/或被配置用于电磁辐射或电磁干扰(EMI)的衰减。在一些实施方式中,壁和/或物品被成形以导致EMI衰减(例如,EMI反射、EMI耗散或两者)。

[0137] 本发明的复合材料的均匀性(例如,CNT聚集体的存在)可通过利用对材料表面适当的显微分析诸如通过TEM、SEM等来评估。对显微照片的分析(例如,TEM和/或SEM显微照片)可例如通过图像处理软件执行,这在本领域中是公知的。此外,可通过在至少3个不同的位置测试制品的组成来评估均匀性(例如,确定CNT和/或表面活性剂的浓度)。假设测量的浓度值的标准差不超过20%、不超过10%、不超过5%、不超过1%,包括其间的任意范围。

[0138] 可选地,可通过测试组合物或制品的EMI(电磁干扰)衰减或屏蔽性来评估均匀性,如实施例部分所示。

[0139] 在一些实施方式中,本发明的制品是通过在适于挤出、注射、热吹膜、模塑(例如,浇铸、压塑、滚塑)或其任意组合的条件下提供挤出物成形的。

[0140] 在一些实施方式中,制品是固体。在一些实施方式中,制品包含聚合物基质和嵌入或并入其中的多个CNT(例如SWCNT)。在一些实施方式中,多个CNT(例如SWCNT)均匀地分布在基质内。在一些实施方式中,聚合物基质包含热塑性聚合物,如本文所述。在一些实施方式中,聚合物基质是由随机分布的聚合物链和表面活性剂分子组成的交织基质。在一些实施方式中,聚合物链与表面活性剂分子接触,从而形成基质。在一些实施方式中,聚合物链随机分布在基质中。在一些实施方式中,基质基本上不含对准或定向的聚合物链。在一些实施方式中,基质基本上不含沿特定方向对准或定向的聚合物链。

[0141] 在一些实施方式中,本发明的热塑性聚合物形成基质,其中多个CNT(例如SWCNT)与其接触或结合。在一些实施方式中,多个CNT(例如SWCNT)物理吸附和/或化学吸附在聚合物基质上或聚合物基质内。在一些实施方式中,通过非共价键结合。在一些实施方式中,多个CNT(例如SWCNT)被基质包封。在一些实施方式中,多个CNT(例如SWCNT)为复合材料提供增强。在一些实施方式中,多个CNT(例如SWCNT)引发或增强复合材料(或本发明的制品)的导电性。

[0142] 在一些实施方式中,制品是复合材料。在一些实施方式中,本发明的制品是固体复合材料。在一些实施方式中,本发明的制品是层状复合材料的形式。在一些实施方式中,整个本发明的制品或复合材料(在本文中也称为“复合材料”)基本上是均匀的。

[0143] 如本文所用,“复合材料”是由两种或更多种具有明显不同的化学或物理性质的组成材料制成的材料,当合并时,这些组成材料会产生具有不同于单个元素的性质的材料。

[0144] 在一些实施方式中,均匀复合材料是指不容易分离成单独的组分(例如,本发明的CNT、表面活性剂和热塑性聚合物)。如本领域技术人员将理解的,存在三种类型的纳米复合

材料:未插层型(微复合材料)、插层型或剥离型纳米复合材料。

[0145] 纳米复合材料的性质强烈依赖于CNT浓度、表面活性及其在聚合物基质中的分布。开发以高导电性为特征的纳米复合材料或制品的主要挑战是CNT在聚合物介质中的均一分散。如本文所述,其中一种可能的解决方案是制造如本文所述的核-壳颗粒,从而产生比当前工业方法更好的均匀性。

[0146] 在一些实施方式中,本发明的制品或组合物主要由本文所述的热塑性聚合物、CNT和表面活性剂组成。在一些实施方式中,按本发明制品的重量计至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少85%、至少90%、至少93%、至少95%、至少97%、至少99%(包括其间的任意范围)由热塑性聚合物组成。在一些实施方式中,至少80%、至少90%、至少95%、至少99%、至少99.9%的聚合物基质由热塑性聚合物组成。

[0147] 在一些实施方式中,CNT和/或表面活性剂(以及任选地组合物的任意其它组分)与熔融状态的热塑性聚合物是可混溶或相容的。在一些实施方式中,熔融状态的热塑性聚合物与组合物的其它组分是可混溶或相容的,从而形成复合材料(例如,在其低于热塑性聚合物的玻璃化转变温度冷却后)。在一些实施方式中,熔融状态的热塑性聚合物与CNT相容,使得所得混合物基本上不存在相分离和/或聚集。

[0148] 在一些实施方式中,熔融状态的热塑性聚合物与组合物的其它组分可混溶,从而产生均匀的复合材料(例如,在混合物固化之后)。在一些实施方式中,热塑性聚合物、CNT以及任选地表面活性剂能够形成均匀的复合材料。

[0149] 在一些实施方式中,本发明的制品包含嵌入聚合物基质中的CNT(例如SWCNT)和表面活性剂,其中制品中表面活性剂和/或CNT的w/w浓度在0.01%和5%之间、在0.01%和0.05%之间、在0.05%和0.1%之间、在0.1%和0.5%之间、在0.5%和1%之间、在1%和2%之间、在2%和3%之间、在3%和5%之间、在5%和10%之间,包括其间的任意范围。

[0150] 在一些实施方式中,本发明的制品包含嵌入聚合物基质中的CNT(例如SWCNT)和表面活性剂,其中制品中表面活性剂和/或CNT的w/w浓度在0.00001%和5%之间、在0.00001%和0.01%之间、在0.00005%和5%之间、在0.00001%和0.00005%之间、在0.00001%和0.0001%之间、在0.00001%和0.001%之间、在0.0001%和5%之间、在0.0001%和2%之间、在0.001%和5%之间、在0.001%和2%之间、在0.001%和1%之间、在0.001%和0.005%之间、在0.005%和0.01%之间、在0.01%和5%之间、在0.01%和2%之间、在0.01%和1%之间、在0.01%和0.5%之间、在0.01%和0.05%之间、在0.05%和0.1%之间、在0.1%和0.5%之间、在0.5%和1%之间、在1%和2%之间、在2%和3%之间、在3%和5%之间、在5%和10%之间,包括其间的任意范围。

[0151] 在一些实施方式中,本文所述的制品和/或组合物中非SWCNT碳纳米结构(例如,MWCNT等)的含量相对于制品的总CNT含量,按重量计为至多30%、至多25%、至多20%、至多15%、至多10%、至多5%、至多1%,包括其间的任意范围。

[0152] 在一些实施方式中,总CNT含量在本文中被称为本发明制品中SWCNT以及任选地至少一种其它的碳纳米结构(如MWCNT、炭黑、富勒烯、石墨烯等)的重量份。

[0153] 在一些实施方式中,组合物基本上不含其它的碳纳米颗粒。在一些实施方式中,组合物基本上不含无机材料(例如,包含任意颗粒的金属、玻璃、矿物质,或其任意纤维)。在一些实施方式中,组合物基本上不含纤维(例如,碳纤维等)。在一些实施方式中,术语碳纳米

结构和碳纳米颗粒在本文中可互换使用。

[0154] 在一些实施方式中,制品(或复合材料)的导电性比原始聚合物(例如,不含CNT和/或表面活性剂)的导电性大至少50%、至少100%、至少200%、至少500%、至少1000%、至少10000%、至少1000000000%,包括其间的任意范围。

[0155] 在一些实施方式中,制品的导电性比原始聚合物的导电性大至少10倍、至少100倍、至少1000倍、至少10000倍、至少100.000倍、至少1.000.000倍、至少10.000.000倍,包括其间的任意范围。

[0156] 在一些实施方式中,本发明的制品的特征在于体积电阻率在 10^{12} 和1欧姆*cm之间、在 10^{12} 和 10^{10} 欧姆*cm之间、在 10^{10} 和 10^8 欧姆*cm之间、在 10^8 和 10^6 欧姆*cm之间、在 10^6 和 10^4 欧姆*cm之间、在 10^4 和 10^2 欧姆*cm之间、在 10^2 和1欧姆*cm之间,包括其间的任意范围。

[0157] 在一些实施方式中,本发明的制品是物理稳定的。在一些实施方式中,稳定的制品基本上不存在相分离(例如,复合材料崩解,伴随CNT和聚合物基质之间的分离)。在一些实施方式中,稳定的制品基本上不存在裂纹、变形或其它物理缺陷。在一些实施方式中,稳定的制品基本上保持其形状、尺寸和/或物理性质,如机械强度、导电性等。

[0158] 根据本发明的另一方面,提供涂覆的基材,其包括与涂料形式的本发明制品接触的基材。

[0159] 在一些实施方式中,涂料包括本文公开的复合材料(例如固体复合材料)。在一些实施方式中,涂料是薄膜的形式。在一些实施方式中,薄膜形成基本上均一的层。在一些实施方式中,涂料是固体的形式。在一些实施方式中,涂料基本上不含溶剂(例如,来自制造过程的任何残留溶剂)。在一些实施方式中,涂料中残留溶剂的w/w浓度小于5%、小于3%、小于2%、小于1%、小于0.5%、小于0.1%,包括其间的任意范围。

[0160] 在一些实施方式中,任一项相应实施方式中所述的涂层被并入到基材的至少部分中和/或上。在一些实施方式中,任一项相应实施方式中所述的涂层被并入到基材的至少一个表面的至少部分中和/或上。在一些实施方式中,术语“涂层”和术语“涂料”在本文中可互换使用。

[0161] 不受任何特定理论或机理的束缚,假设聚合物提供对基材的粘合性,并且CNT(例如SWCNT)为最终涂料提供其它的物理性质(例如,导电性、机械强度等)。

[0162] 在一些实施方式中,涂层代表被称为“层”的表面覆盖率,例如100%。在一些实施方式中,涂料代表约90%、约80%、约70%、约60%、约50%、约40%(包括其间的任意值)的表面覆盖率。在一些实施方式中,基材进一步包含多个涂层。

[0163] 在一些实施方式中,涂层均匀地沉积在表面上。在一些实施方式中,涂料基本上不存在裂纹、划痕和/或其它结构缺陷。

[0164] 在一些实施方式中,涂料结合或粘附至基材。在一些实施方式中,涂料嵌入在基材上或基材内。在一些实施方式中,涂料被物理吸附至基材。在一些实施方式中,涂料稳定地与基材结合。

[0165] 在一些实施方式中,涂料与基材表面的至少10%、至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、至少70%、至少90%、至少95%、至少99%、至少99.9%接触。根据本发明的一些实施方式中的一个实施方式,提供基材,其在至少部分中和/或上并入如本文所述的公开涂层。

[0166] 在一些实施方式中,制品基本上稳定(例如,制品基本上维持其结构和/或功能性质,如物理稳定性,和/或涂层不存在崩解或侵蚀)至少一个月(m)、至少2m、至少6m、至少12m、至少2年(y)、至少3y、至少10y(包括其间的任意范围),其中基本上如下文所述。

[0167] 在一些实施方式中,制品在暴露于热辐射后基本上是稳定的。在一些实施方式中,热辐射包括在30℃和100℃之间、在-50℃和0℃之间、在0℃和10℃之间、在10℃和30℃之间、在30℃和50℃之间、在50℃和70℃之间、在70℃和100℃之间、在100℃和150℃之间(包括其间的任意范围)的温度。在一些实施方式中,热辐射包括低于热塑性聚合物的熔点的温度。

[0168] 如本文所用,术语“稳定的”是指制品基本上维持其结构、物理和/或化学性质的能力。在一些实施方式中,当制品基本上维持其结构(例如,形状和/或尺寸如厚度、长度等)时,其被称为是稳定的,其中基本上如本文所述。

[0169] 在一些实施方式中,当涂层基本上不存在裂纹、变形或任何其它表面不规则性时,其被称为是稳定的。

[0170] 在一些实施方式中,术语“涂料”和“涂层”在本文中可互换使用。

[0171] 可根据本发明的一些实施方式使用的基材可具有例如有机或无机表面,包括但不限于玻璃表面;瓷表面;陶瓷表面;硅或有机硅表面、金属表面(例如,不锈钢);聚合物表面如,例如,塑料表面、橡胶表面、纸;木材;织造、针织或非织造形式的织物;矿物质(岩石或玻璃)、表面、羊毛、丝绸、棉、大麻、皮革、塑料表面和包含聚合物、尼龙、无机聚合物如硅橡胶或玻璃或者由其制成的表面;也可包含任意前述物质或由其制成,或其任意混合物。基材选自但不限于聚碳酸酯、聚酯、尼龙和金属箔如铝箔与尼龙和金属箔的聚合物。

[0172] 在一些实施方式中,基材是连续层的形式,或者是织造或非织造基材。

[0173] 一般考虑

[0174] 如本文所用,术语“约”是指 $\pm 10\%$ 。

[0175] 术语“包含(comprises)”、“包含(comprising)”、“包括(includes)”、“包括(including)”、“具有”以及它们的词形变型意为“包括但不限于”。

[0176] 术语“由...组成”意为“包括且限于”。

[0177] 术语“主要由...组成”意为组合物、方法或结构可包括其它的成分、步骤和/或部分,但前提是其它的成分、步骤和/或部分不会实质性地改变所要求保护的组合物、方法或结构的基本和新颖特征。

[0178] 词语“示例性”在本文中用于意指“用作示例、实例或说明”。被描述为“示例性”的任何实施方式不一定被解释为比其它实施方式优选或有利和/或从其它实施方式中排除特征的并入。

[0179] 词语“任选地”在本文中用于意指“在一些实施方式中提供而在其它实施方式中不提供”。本发明任何的具体实施方式都可包括多个“任选的”特征,除非此类特征冲突。

[0180] 术语“增强”是增强至少10%、至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、至少60%、至少80%、至少100%、至少150%、至少200%、至少250%、至少300%,包括其间的任意范围或值。

[0181] 如本文所使用,单数形式“一”、“一个/种”和“该/所述”包括复数指代,除非上下文另外明确指出。例如,术语“化合物”或“至少一种化合物”可以包括多种化合物,包括其混合

物。

[0182] 在本申请通篇中,本发明的多种实施方式都可以范围格式呈现。应当理解,范围格式的描述仅是为了方便和简洁,而不应被解释为对本发明范围的死板限制。因此,应对范围的描述视为已具体公开了所有可能的子范围以及该范围内的单个数值。例如,对诸如1到6的范围的描述应视为已具体公开了诸如1到3、1到4、1到5、2到4、2到6、3到6等的子范围,以及该范围内的单个数字,例如1、2、3、4、5和6。这在适用上与范围的广度无关。

[0183] 每当在本文中指示数值范围时,都意在包括指示范围内的任何引用数字(分数或整数)。短语在第一指示数字和第二指示数字之间的“幅度/范围”和从第一指示数字“到”第二指示数字的“幅度/范围”在本文中可互换使用,并且意为包括第一和第二指示数字以及它们之间的所有分数和整数。

[0184] 如本文所用,术语“基本上”是指至少60%、至少70%、至少80%、至少85%、至少90%、至少95%、至少97%、至少99%、至少99.9%,包括其间的任意范围或值。在一些实施方式中,术语“基本上”和术语“主要由…组成”在本文中可互换使用。

[0185] 如本文所用,术语“方法”是指用于完成给定任务的方式、手段、技术和程序,包括但不限于已知的或由化学、药理学、生物学、生化和医学领域从业者容易从已知的方式、手段、技术和程序开发的那些方式、手段、技术和程序。

[0186] 如本文所用,术语“治疗”包括消除、基本上抑制、减缓或逆转状况的进展、基本上改善状况的临床或美学症状或基本上防止状况的临床或美学症状的出现。

[0187] 应当理解,为清楚起见,在单独的实施方式的环境下描述的本发明的某些特征也可在单个实施方式中以组合方式提供。相反,为简洁起见,在单个实施方式的环境下描述的本发明的各种特征,也可单独地或以任何适合的子组合的方式提供或在本发明的任何其它描述的实施方式中合适地提供。在多种实施方式的环境下描述的某些特征不应被视为是那些实施方式的必要特征,除非该实施方式在没有那些元素的情况下是不可操作的。

[0188] 上文描述和下文权利要求部分所要求保护的本发明的各种实施方式和方面会在以下实施例中得到实验支持。现在参考下面的实施例,这些实施例与上面的描述一起以非限制性的方式说明本发明的一些实施方式。

[0189] 实施例

[0190] 实施例1

[0191] 基于尼龙6的核-壳颗粒的制备

[0192] 聚合物颗粒:聚酰胺(PA)尼龙6粉末,粒径30-1300 μm (购自LANXESS, DOMO, BASF等)

[0193] SWCNT:平均外径1.6nm,长度>5 μm 。

[0194] 表面活性剂:基于聚醚共聚物的表面活性剂。

[0195] 涂覆尼龙6粉末以获得本发明的示例性核-壳颗粒,其中核和壳之间的w/w比为约100:1。

[0196] 通过双螺杆挤出机(Coperion, ZSK 18MegaLab, D=18mm, 48L/D)挤出本发明的核-壳颗粒(干粉形式)。

[0197] 已举例说明和测试了以下组合物:

[0198]	样品 编号	[纯聚酰胺颗粒+矿物纤维(直径 10-13 μm , 长度 3-4.5mm)]的%w/w	本发明颗粒的%w/w
	4	90	10
	5	80	20
	6	70	30
	7	100	0

[0199] 已通过注射模塑机B0Y 22A, 22吨, D=24mm, 22L/D根据ISO 294, 热塑性材料的测试样本的注射模塑, 将示例性粉末状组合物进行注射。

[0200] 通过用2个或4个电极进行标准电阻率测试 (IEC62631-3-1/2), 检查各个测试材料的1-2mm厚样本的体积电阻率。

[0201] 测试材料的体积电阻率汇总如下:

[0202]	样品 编号	[纯聚酰胺颗粒+矿物纤维 (直径 10-13 μm , 长度 3-4.5mm)]的%w/w	本 发 明 颗 粒 的%w/w	体积电阻率
	4	90	10	1.32E+09
	5	80	20	6.87E+06
	6	70	30	1.60E+06
	7	100	0	1.10E+12

[0203] 已成功地将聚碳酸酯和聚乙烯粉末实施于上述涂覆过程中, 从而产生导电制品。

[0204] 已成功地实施其它的表面活性剂如基于聚酯的嵌段共聚物和聚丙烯酸-共-马来酸来制造本发明的核-壳聚合物颗粒。随后, 通过挤出核-壳颗粒形成了示例性导电制品。测试的制品表现出增强的导电性 (体积电阻率在 10^{12} 和 10^6 之间)。

[0205] 此外, 还使用SDBS、CMC作为表面活性剂在SWCNT水分散体中进行涂覆。随后, 通过挤出核-壳颗粒形成了示例性导电制品。测试的制品表现出增强的导电性 (体积电阻率在 10^{12} 和 10^6 之间)。

[0206] 实施例2

[0207] 基于尼龙6的毫米级核-壳颗粒的涂覆

[0208] 聚合物颗粒: 聚酰胺 (PA) 尼龙6粒料 (pellets), 粒径约2-3mm。(购自LANXESS, DOMO, BASF等)

[0209] SWCNT: 平均外径1.6nm, 长度 $>5\mu\text{m}$

[0210] 表面活性剂: 基于聚醚共聚物的表面活性剂

[0211] 根据实施例1中描述的条件进行涂覆。

[0212] 随后, 通过用IPA萃取所得颗粒来测试壳粘合性。令人惊讶的是, 发明人观察到所得颗粒是不稳定的 (即颗粒因与极性溶剂接触而经历崩解), 并且通过用IPA进行溶剂萃取, 壳很容易与聚合物核分离。因此, 通过实施粒径大于2mm的聚合物颗粒, 获得的核-壳颗粒容

易经历崩解。显然,所得颗粒是不可挤出的,因为基于SWCNT的壳在进料阶段就会崩解。

[0213] 实施例3

[0214] 已通过对本文所述的核-壳颗粒挤出和/或模塑制造了包含由本发明组合物组成的壁的本发明示例性制品,并且包含非常少量的CNT(参见表1)。

[0215] 已实施聚酰胺(聚酰胺6)和基于SWCNT的核-壳颗粒来制造板形式的示例性制品。核-壳颗粒的组成如下:聚酰胺(PA 6)粉末,粒径30-1300 μm (购自LANXESS, DOMO, BASF等); SWCNT 1wt% (平均外径1.6nm, 长度>5 μm , 购自OCSiAl); 表面活性剂:基于聚醚共聚物的表面活性剂。

[0216] 核-壳颗粒的制造如下:用SWCNT涂覆尼龙6颗粒以获得尼龙6/CNT核-壳颗粒,其中核和壳之间的w/w比为约100:1-10:1。示例性核-壳颗粒的化学组成与下表1中呈现的制品的组成相同。

[0217] 在一个示例性实施方式中,已通过在适当的条件下于双螺杆挤出机(Coperion, ZSK 18MegaLab, D=18mm, 48L/D)中挤出示例性核-壳颗粒制造了本发明的制品。

[0218] 随后在约40-100 $^{\circ}\text{C}$ 下将挤出物干燥约0.5-10h。

[0219] 使干燥后的挤出物进一步成形(例如,通过压塑)以获得10cm*10cm板(厚度约300 μm)。如下文所述,测试了由本文所述的核-壳颗粒加工而成的示例性制品的EMI衰减,并将其与(i)不含CNT的原始聚合物,和(ii)不是由本发明的核-壳颗粒加工而成的具有相同组成的对照制品(表示为P9-158-1)的EMI衰减进行比较。图1C是显示CNT在对照制品的聚合物基质中非均匀分散的显微照片。

[0220] 已通过使由聚酰胺6和0.2重量% CNT组成的混合物模塑(例如,通过压塑)制备了P9-158-1,从而获得非均匀的10cm*10cm板(厚度约300 μm)。

[0221] 测量是在以色列Ariel大学Schlesinger辐射源及应用中心(Schlesinger Center for Radiation Sources and Applications)的实验室中进行的。简而言之,将与网络分析仪连接的发射天线和接收天线彼此对准(如图2所示)。校准测量S21在不含测试平板(自由场)的情况下执行。

[0222] 为了测量,将测试平板引入垂直于天线的辐射场的中心,使得测试平板的中心位于发射天线和接收天线之间的假想直线上。

[0223] 使样本与电磁波的发射方向水平且垂直地对准。发射特性是通过在网络分析仪上测量S21参数获得的。

[0224] 此实验的结果如图1A所示。图1A中的值是指相对于原始聚合物衰减的EMI衰减。如图1A所示,在整个测试波长范围内,本发明的示例性制品表现出的EMI衰减比非均匀对照的EMI衰减高出2-5个数量级。

[0225] 下表1呈现了本发明制品的示例性组成,即使在0.005-1wt%的低CNT浓度下也显示出高EMI屏蔽。

[0226] 表1:本发明示例性制品的组成和EMI衰减(在75和110GHz之间)

[0227]

聚合物	PA6*	PA6	PA6	PA6*	PA6*(P9-158-1)
长度 (cm)	10	10	10	13	10
宽度 (cm)	10	10	10	7.5	10
厚度 (cm)	0.03	0.03	0.05	0.2	0.03
密度 (g/cm ³)	1.4	1.11	1.10	1.55	1.85
重量 PA6 (g)	3.24	3.24	5.4	22.23	5.55
%wt. CNT	0.20%	1%	0.10%	0.05%	0.2%**
衰减 (dB)	32	35	30.76	18.98	7.6

[0228] *样品进一步包含玻璃纤维;**CNT分布不均匀

[0229] 与测试样本尺寸基本上相同的原始聚合物显示出可忽略的衰减 (约0-5dB)。

[0230] 此外,如图1B-1C所示,由本发明的核-壳颗粒加工而成的示例性制品的特征在于CNT在聚合物基质中基本上均匀分布,如图1B所示,显示了CNT基本上均一的分布而不存在任何可检测到的附聚物。相比之下,P9-158-1的特征在于CNT的非均匀分布 (甚至是相分离),在制品的表面上可视觉检测到CNT聚集体 (参见图1C)。

[0231] 尽管已经结合本发明的具体实施方式描述了本发明,但是很明显,多种可选方案、修改和变型对于本领域技术人员来说都是显而易见的。因此,旨在包括落入所附权利要求的精神和宽泛范围内的所有这些可选方案、修改和变型。

[0232] 本说明书中提到的所有出版物、专利和专利申请都通过引用以其整体并入本说明书中,其并入程度如同每个单独的出版物、专利或专利申请都通过引用具体地且单独地并入本说明书中。此外,本申请中对任何参考文献的引用或标识都不应被解释为承认这样的参考文献可作为本发明的现有技术。就所使用的章节标题而言,它们不应所述被解释为一定有限制作用。

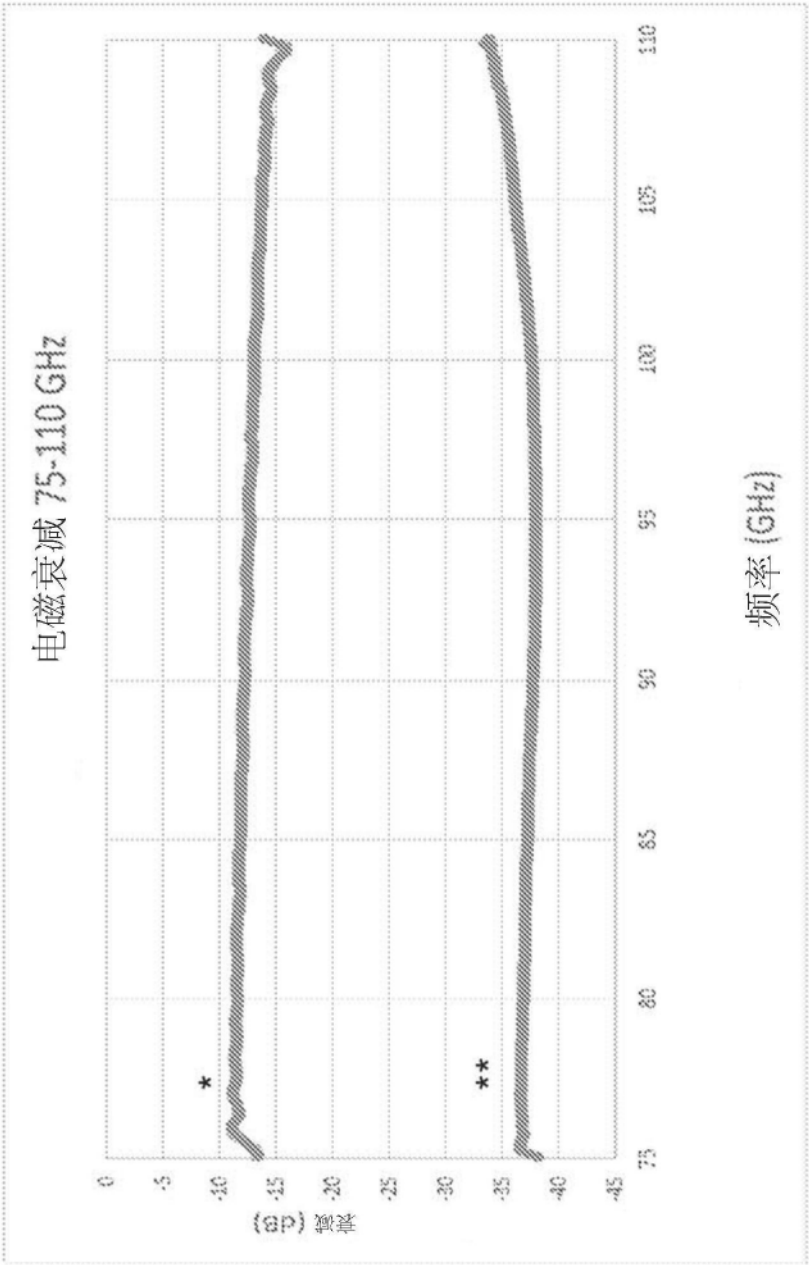


图1A

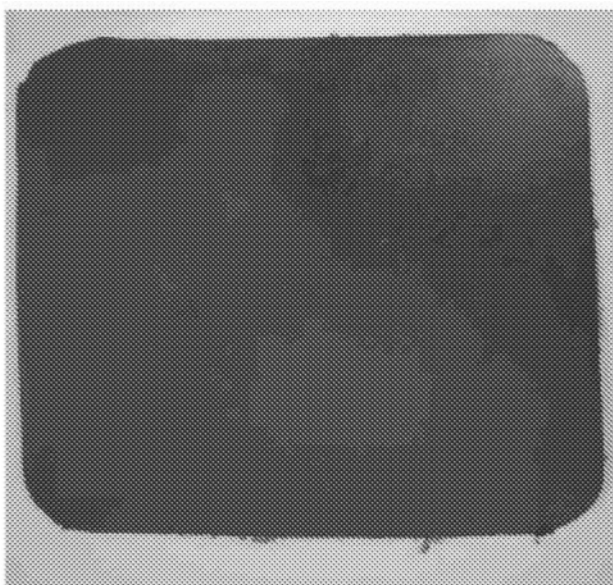


图1B

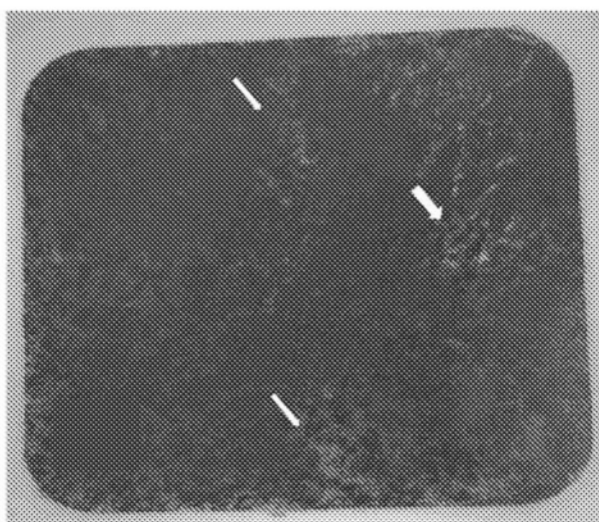


图1C

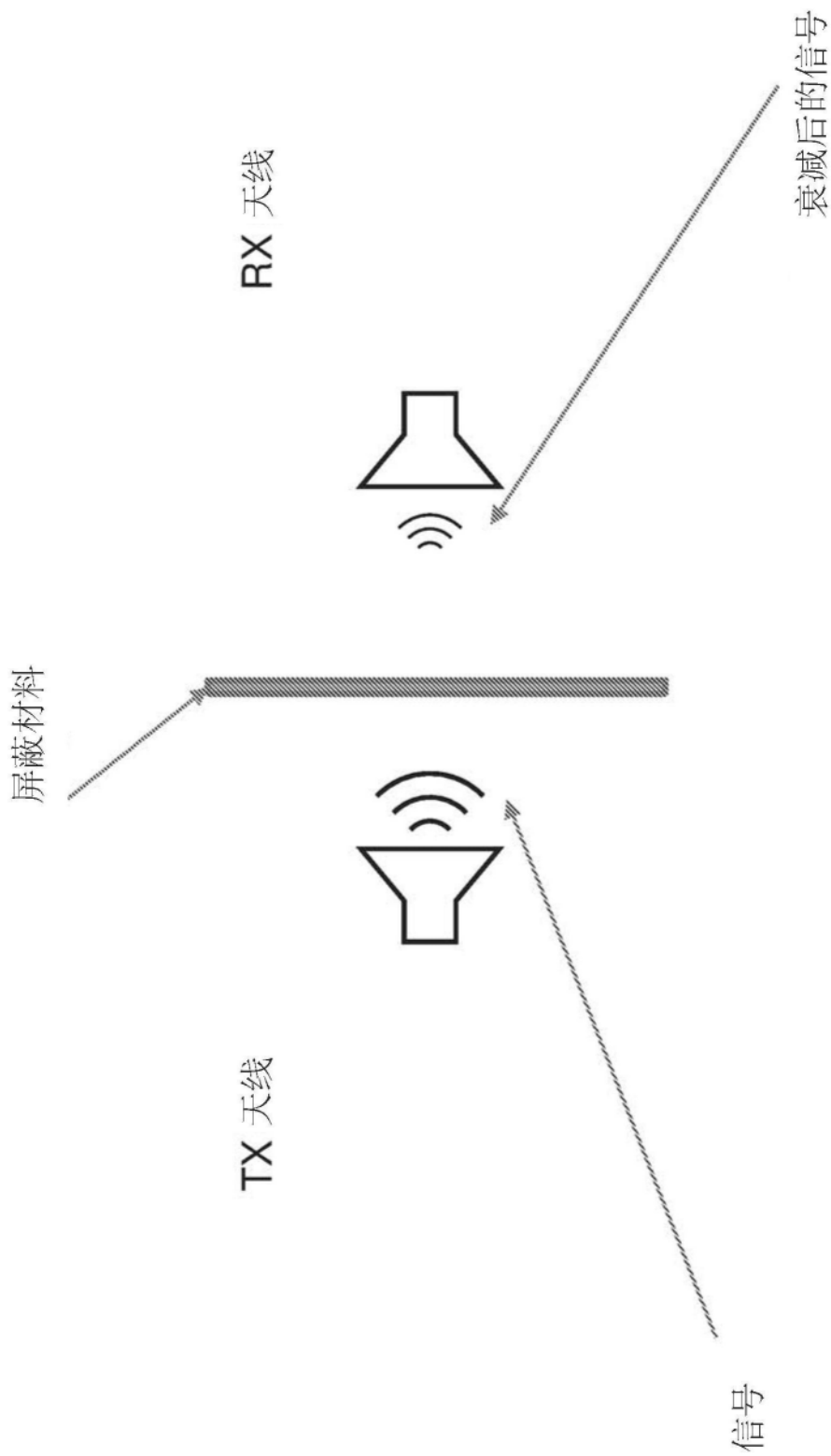


图2