



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109153909 A

(43)申请公布日 2019.01.04

(21)申请号 201780025905.6

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

(22)申请日 2017.04.17

公司 11227

(30)优先权数据

代理人 蔡胜有 董文国

62/328,717 2016.04.28 US

(51)Int.Cl.

62/429,424 2016.12.02 US

C09K 5/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.10.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/027866 2017.04.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/189255 EN 2017.11.02

(71)申请人 罗杰斯公司

地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 魏明 伊恩·史密斯 沙伦·松

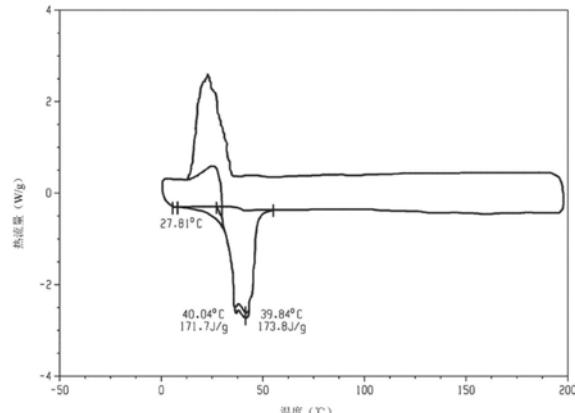
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

复合材料、其制造方法和包含所述复合材料的制品

(57)摘要

一种复合材料，包含聚合物和相变组合物，所述相变组合物包含未包封的第一相变材料和包封的第二相变材料。



1. 一种复合材料，包含：
聚合物；和
相变组合物，所述相变组合物包含
未包封的第一相变材料，和
包封的第二相变材料。
2. 根据权利要求1所述的复合材料，其中
所述聚合物是弹性体嵌段共聚物、弹性体接枝共聚物或弹性体无规共聚物，
优选地，所述聚合物是苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚丁二烯、乙烯丙烯二烯三元共聚物、天然橡胶、聚环氧乙烷、聚乙烯、或包含前述中至少一者的组合；
更优选地，所述聚合物是苯乙烯-丁二烯二嵌段或三嵌段共聚物、或者苯乙烯-乙烯/丁二烯嵌段共聚物。
3. 根据权利要求1至2中任一项或更多项所述的复合材料，其中所述相变组合物的熔融温度为5℃至70℃，优选为25℃至50℃，更优选为30℃至45℃。
4. 根据权利要求1至3中任一项或更多项所述的复合材料，其中所述第一相变材料和所述第二相变材料不同。
5. 根据权利要求1至4中任一项或更多项所述的复合材料，其中所述第一相变材料具有第一转变温度，所述第二相变材料具有第二转变温度，所述第一转变温度和所述第二转变温度相同或不同。
6. 根据权利要求1至5中任一项或更多项所述的复合材料，其中
所述第一相变材料包含C10-C35烷烃；
优选地，所述第一相变材料包含C18-C28烷烃；
更优选地，所述第一相变材料是正二十烷。
7. 根据权利要求1至6中任一项或更多项所述的复合材料，其中
所述第二相变材料包含C10-C35烷烃；
优选地，所述第二相变材料包含C18-C28烷烃；
更优选地，所述第二相变材料是熔融温度为35℃至40℃的石蜡。
8. 根据权利要求1至7中任一项或更多项所述的复合材料，其中所述包封的第二相变材料的平均颗粒尺寸小于50微米；优选为1微米至30微米；最优选为10微米至25微米。
9. 根据权利要求1至8中任一项或更多项所述的复合材料，基于所述复合材料的总重量，包含
5重量%至50重量%，优选5重量%至20重量%的所述聚合物；和
50重量%至95重量%，优选80重量%至95重量%的所述相变组合物。
10. 根据权利要求1至9中任一项或更多项所述的复合材料，基于所述相变组合物的总重量，包含
1重量%至95重量%，优选1重量%至40重量%的所述未包封的第一相变材料；和
5重量%至95重量%，优选60重量%至95重量%的所述包封的第二相变材料。
11. 根据权利要求1至10中任一项或更多项所述的复合材料，在熔融温度下的熔化热为至少100J/g，优选至少220J/g，更优选至少240J/g。
12. 一种制品，包含根据权利要求1至11中任一项或更多项所述的复合材料。

13. 根据权利要求1至11中任一项或更多项所述的复合材料或者根据权利要求12所述的制品,还包含至少部分地涂覆所述复合材料的表面的层。

14. 根据权利要求13所述的复合材料或制品,其中所述层包括用粘合剂层合至所述表面的聚合物膜,优选地,所述聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨酯、高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、聚丙烯(PP)、尼龙、或前述的组合。

15. 根据权利要求13所述的复合材料或制品,其中所述层包含含有聚合物的涂覆材料或含有相变材料的涂覆复合材料。

16. 根据权利要求15所述的复合材料或制品,其中所述聚合物包括UV固化聚合物、丁腈橡胶、聚氨酯、乙烯丙烯二烯单体(M级)橡胶(EPDM)、聚丁二烯、环氧树脂、丙烯酸类、或前述的组合。

17. 一种制造根据权利要求1至11和13至16中任一项或更多项所述的复合材料或者根据权利要求12至16中任一项或更多项所述的制品的方法,所述方法包括:

将以下物质合并以形成混合物:

聚合物或任选地包含溶剂的预聚物组合物,

未包封的第一相变材料,

包封的第二相变材料,和

任选的添加剂;

由所述混合物形成制品;和

任选地除去所述溶剂以制造所述复合材料。

18. 根据权利要求17所述的方法,还包括使所述预聚物组合物交联。

19. 根据权利要求17或18所述的方法,还包括将涂层施加至所述复合材料的表面的至少一部分。

复合材料、其制造方法和包含所述复合材料的制品

背景技术

[0001] 本公开内容涉及包含相变材料的复合材料及其制造方法。

[0002] 用于电子装置(例如电视、收音机、计算机、医疗仪器、商业机器和通信设备)的电路设计变得越来越小和越来越薄。这样的电子部件的功率增加导致热产生增加。此外,更小的电子部件被密集地封装在越来越小的空间中,导致更强烈的热产生。同时,电子装置中的温度敏感元件可能需要保持在规定的操作温度内以避免显著的性能退化或甚至系统故障。因此,制造商继续面临着使电子装置中产生的热消散的挑战。

[0003] 因此,仍然需要用于电路和电子装置的热管理的包含相变材料的复合材料。

发明内容

[0004] 复合材料包含聚合物和相变组合物,所述相变组合物包含未包封的第一相变材料和包封的第二相变材料。

[0005] 制品包含复合材料,所述复合材料包含聚合物和相变组合物,所述相变组合物包含未包封的第一相变材料和包封的第二相变材料。

[0006] 制造复合材料或制品的方法包括:将以下物质合并以形成混合物:聚合物或任选地包含溶剂的预聚物组合物、未包封的第一相变材料、包封的第二相变材料和任选的添加剂;由混合物形成制品;以及任选地除去溶剂以制造复合材料。

[0007] 通过以下附图和详细描述来例示上述特征和其他特征。

附图说明

[0008] 以下是附图的简要描述,该附图是出于举例说明本文公开的示例性实施方案的目的而给出的,而不是为了限制本发明。

[0009] 图1是示出由苯乙烯-丁二烯(Kraton D1118)/二十烷/包封的相变材料(MPCM 37D)构成的复合材料的一个示例性实施方案通过差示扫描量热法(DSC)获得的作为温度(°C)的函数的热流量(J/g)的图。

具体实施方式

[0010] 本发明的发明人发现,包含未包封的相变材料(PCM)和包封的相变材料的相变组合物可以有利地与聚合物基体合并以制备具有在相变温度下的高熔化热和机械特性的良好组合的复合材料。这些复合材料特别适用于为电子装置提供优异的热保护。

[0011] 因此,本文公开了一种基于相变材料的复合材料。复合材料包含相变组合物,所述相变组合物包含未包封的第一相变材料和包封的第二相变材料。相变组合物存在于聚合物基体中,优选均匀地分散在聚合物基体中。

[0012] 相变材料是具有高熔化热并且能够分别在熔化和凝固期间吸收和释放大量的潜热的物质。在相变期间,相变材料的温度几乎保持恒定。在相变材料吸收或释放热的时间期间,通常在材料的相变期间,相变材料抑制或阻止热能流过该材料。在一些情况下,在相变

材料吸收或释放热的时间段期间,通常在相变材料经历两种状态之间的转变时,相变材料可以能够抑制传热。该作用通常是瞬态的并且将发生直至在加热或冷却过程期间相变材料的潜热被吸收或释放为止。可以从相变材料存储或移除热,并且相变材料通常可以通过热源或冷源而有效地再补给。

[0013] 因此,相变材料具有特征转变温度。术语“转变温度”或“相变温度”是指材料经历两种状态之间的转变的近似温度。在一些实施方案中,例如对于混合组成的商业石蜡,转变“温度”可以是相变发生的温度范围。

[0014] 原则上,在复合材料中可以使用相变温度为-100°C至150°C的相变材料。对于电气和电子部件,并入复合材料中的相变材料的相变温度可以为0°C至115°C,10°C至105°C,20°C至100°C,或30°C至95°C。在一个实施方案中,相变组合物的熔融温度为5°C至70°C,25°C至50°C,或30°C至45°C,或35°C至40°C。

[0015] 相变材料的选择通常取决于将包含相变材料的特定应用所需的转变温度。例如,具有接近正常体温或约37°C的转变温度的相变材料对于电子设备应用来说可以是防止使用者受伤并保护部件免于过热所期望的。根据一些实施方案的相变材料的转变温度可以在-5°C至150°C的范围内。在一个实施方案中,转变温度为0°C至90°C。在另一个实施方案中,转变温度为30°C至70°C。在另一个实施方案中,相变材料的转变温度为35°C至60°C。

[0016] 转变温度可以通过改变相变材料的纯度、分子结构、相变材料的共混及其任何混合物来扩展或变窄。

[0017] 第一相变材料和第二相变材料可以相同或不同。类似地,第一相变材料或第二相变材料可以独立地选择为单一材料或材料的混合物。对于某些实施方案,第一相变材料和第二相变材料是不同的材料。通过选择两种或更多种不同的材料并形成混合物,可以调节相变材料的温度稳定范围以用于任何期望的应用。温度稳定范围可以包括特定的转变温度或转变温度范围。所得混合物当被并入本文所述的复合材料中时可以表现出两种或更多种不同的转变温度或单一改变的转变温度。

[0018] 在一些实施方案中,具有多个或宽的转变温度可以是有利的。如果使用单一的窄的转变温度,则可能在达到转变温度之前引起热/能量积累。一旦达到转变温度,然后能量就被吸收直至消耗潜能,然后温度将继续增加。一旦温度开始增加,宽的或多个转变温度就允许温度调节和热吸收,从而减缓任何热/能量积累。多个或宽的转变温度也可以通过重叠或交错的热吸收而更有效地帮助将热从部件中传导出去。例如,对于包含在35°C至40°C下吸收的第一相变材料(PCM1)和在38°C至45°C下吸收的第二相变材料(PCM2)的复合材料,PCM1将开始吸收和控制温度直至大部分的潜热被使用为止,此时PCM2将开始吸收并传导来自PCM1的能量,从而使PCM1恢复活力并使其保持功能。

[0019] 相变材料的选择可以取决于相变材料的潜热。相变材料的潜热通常与其吸收和释放能量/热或改变制品的传热特性的能力相关。在一些情况下,相变材料的熔化潜热可以为至少20J/g,例如至少40J/g,至少50J/g,至少70J/g,至少80J/g,至少90J/g,或至少100J/g。因此,例如,相变材料的潜热可以为20J/g至400J/g,例如60J/g至400J/g,80J/g至400J/g,或100J/g至400J/g。

[0020] 可以使用的相变材料包括各种有机物质和无机物质。相变材料的实例包括烃(例如,直链烷烃或链烷烃、支链烷烃、不饱和烃、卤代烃和脂环烃);硅酮蜡;烷烃;烯烃;炔烃;

芳烃；水合盐(例如，六水合氯化钙、六水合溴化钙、六水合硝酸镁、三水合硝酸锂、四水合氟化钾、铵明矾、六水合氯化镁、十水合碳酸钠、十二水合磷酸二钠、十水合硫酸钠和三水合乙酸钠)；蜡；油；水；脂肪酸(己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸、木蜡酸和蜡酸等)；脂肪酸酯(辛酸甲酯、癸酸甲酯、月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、花生酸甲酯、山嵛酸甲酯、木蜡酸甲酯等)；脂肪醇(辛醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、花生醇、山嵛醇、木蜡醇、蜡醇、蒙旦醇、蜂花醇和三十四烷醇(geddy alcohol)等)；二元酸；二元酯；1-卤化物；伯醇；仲醇；叔醇；芳族化合物；包合物；半包合物；气体包合物；酸酐(例如，硬脂酸酐)；碳酸亚乙酯；甲酯；多元醇(例如，2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-羟基甲基-2-甲基-1,3-丙二醇、乙二醇、聚乙二醇、季戊四醇、二季戊四醇、戊甘油(pentaglycerine)、四羟甲基乙烷、新戊二醇、四羟甲基丙烷、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、单氨基季戊四醇、二氨基季戊四醇和三(羟基甲基)乙酸)；糖醇(赤藓糖醇、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，聚环氧乙烷，聚丙烯，聚丙二醇，聚四亚甲基二醇，聚丙烯丙二酸酯，聚新戊二醇癸二酸酯，聚戊烷戊二酸酯，聚乙烯肉豆蔻酸酯，聚乙烯硬脂酸酯，聚乙烯月桂酸酯，聚十六烷基甲基丙烯酸酯，聚十八烷基甲基丙烯酸酯，由二醇(或其衍生物)与二酸(或其衍生物)的缩聚产生的聚酯，以及共聚物例如具有烷基烃侧链或具有聚乙二醇侧链的聚(甲基)丙烯酸酯或聚丙烯酸酯和包含聚乙烯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚丙烯、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的共聚物)；金属；及其混合物。在一个实施方案中，复合材料中使用的相变材料是有机物质。

[0021] 链烷的相变材料可以是链烷烃，即由式 C_nH_{n+2} 表示的烃，其中n可以为10至44个碳原子。同系列链烷烃的熔点和熔化热与碳原子数直接相关，如下表所示。

[0022] 表1. 链烷烃的熔点

[0023]

链烷烃	碳原子数	熔点(℃)
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

[0024] 在一个实施方案中,相变材料可以包含具有15至40个碳原子、18至35个碳原子或18至28个碳原子的链烷烃。链烷烃可以是单一烃或者烃的混合物。

[0025] 第一相变材料和第二相变材料以两种形式存在,包封形式和未包封形式(“原始”形式)。相变材料的包封基本上产生用于相变材料的容器,使得无论相变材料处于固态或液态,相变材料都容纳在内。用于包封材料例如相变材料的方法是本领域已知的(参见例如美国专利第5,911,923号和第6,703,127号)。微包封和宏观包封的相变材料也是可商购的(例如,来自Microtek Laboratories, Inc.)。大胶囊(macrocapsule)的平均颗粒尺寸为1000微米至10000微米,而微胶囊的平均颗粒尺寸小于1000微米。在一个实施方案中,将包封的相变材料包封在微胶囊中,并且微胶囊的平均颗粒尺寸为1微米至100微米,或2微米至50微米,或5微米至40微米。在一个实施方案中,包封的相变材料是MPCM 37D(Microtek Laboratories, Inc., Ohio)。在本文中,平均颗粒尺寸是例如使用Malvern Mastersizer 2000Particle Analyzer或等效仪器确定的体积加权平均颗粒尺寸。各自基于胶囊的总重量,微胶囊或大胶囊的相变材料负载为至少50重量%,或75重量%至99重量%,更特别地80重量%至98重量%,并且在一些实施方案中,至少85重量%至99重量%。

[0026] 基于相变组合物的总重量,相变组合物可以包含1重量%至95重量%的未包封的第一相变材料和5重量%至95重量%的包封的第二相变材料;或者1重量%至40重量%的未包封的第一相变材料和60重量%至95重量%的包封的第二相变材料。

[0027] 复合材料还包含聚合物基体。聚合物可以以5重量百分比(重量%)至50重量%、或5重量%至20重量%、或8重量%至20重量%的量存在于复合材料中,所述重量百分比基于复合材料的总重量。相变组合物可以以50重量%至95重量%、或80重量%至95重量%、或80重量%至92重量%的量存在,所述重量百分比基于复合材料的总重量。

[0028] 可以使用适合于预期最终用途的任何聚合物。可以使用的热塑性聚合物的实例包括聚缩醛(例如,聚氧乙烯和聚甲醛);聚(C₁₋₆烷基)丙烯酸酯;聚丙烯酰胺(包括未经取代的和单-N-(C₁₋₈烷基)丙烯酰胺和二-N-(C₁₋₈烷基)丙烯酰胺);聚丙烯腈;聚酰胺(例如,脂族聚酰胺、聚邻苯二甲酰胺和聚芳酰胺);聚酰胺酰亚胺;聚酰酐;聚亚芳基醚(例如,聚亚苯基醚);聚亚芳基醚酮(例如,聚醚醚酮(PEEK)和聚醚酮酮(PEKK));聚亚芳基酮;聚亚芳基硫醚(例如,聚亚苯基硫醚(PPS));聚亚芳基砜(例如,聚砜(PES)、聚亚苯基砜(PPS)等);聚苯并噻唑;聚苯并𫫇唑;聚苯并咪唑;聚碳酸酯(包括均聚碳酸酯,和聚碳酸酯共聚物例如聚碳酸酯-硅氧烷、聚碳酸酯-酯和聚碳酸酯-酯-硅氧烷);聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚芳酯和聚酯共聚物例如聚酯-醚);聚醚酰亚胺(包括共聚物例如聚醚酰亚胺-硅氧烷共聚物);聚酰亚胺(包括共聚物例如聚酰亚胺-硅氧烷共聚物);聚(C₁₋₆烷基)甲基丙烯酸酯;聚甲基丙烯酰胺(包括未经取代的和单-N-和二-N-(C₁₋₈烷基)丙烯酰胺);环烯烃聚合物(包括聚降冰片烯和包含降冰片烯单元的共聚物,例如环状聚合物(例如降冰片烯)和非环烯烃(例如乙烯或丙烯)的共聚物);聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、及其卤化衍生物(例如聚四氟乙烯)、及其共聚物,例如乙烯-α-烯烃共聚物、聚𫫇二唑、聚甲醛、聚邻苯二甲酰胺、聚硅氮烷、聚硅氧烷(有机硅)、聚苯乙烯(包括共聚物例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS));聚硫化物;聚磺酰胺;聚磺酸酯;聚砜;聚硫酯;聚三嗪;聚脲;聚氨酯;乙烯基聚合物(包括聚乙烯醇、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚卤乙烯(例如,聚氟乙烯)、聚乙烯酮、聚乙烯腈、聚乙烯基硫醚和聚偏二氟乙烯);等

等。可以使用包含至少一种前述热塑性聚合物的组合。

[0029] 可以使用热固性聚合物。热固性聚合物衍生自可以通过聚合或固化而不可逆地硬化并变得不可溶的热固性预聚物(树脂),所述聚合或固化可以通过热或暴露于辐射(例如,紫外光、可见光、红外光或电子束(电子束)辐射)而引发。热固性聚合物包括醇酸树脂;双马来酰亚胺聚合物;双马来酰亚胺三嗪聚合物;氰酸酯聚合物;苯并环丁烯聚合物;邻苯二甲酸二烯丙酯聚合物;环氧树脂;羟甲基呋喃聚合物;三聚氰胺-甲醛聚合物;酚醛树脂(包括苯酚-甲醛聚合物,例如酚醛清漆和甲阶酚醛树脂);苯并噁唑;聚二烯烃例如聚丁二烯(包括其均聚物和共聚物,例如聚(丁二烯-异戊二烯));聚异氰酸酯;聚脲;聚氨酯;有机硅;氰脲酸三烯丙酯聚合物;异氰脲酸三烯丙酯聚合物;聚酰亚胺;某些有机硅;和可共聚的预聚物(例如,具有烯键式不饱和度的预聚物,例如不饱和聚酯聚酰亚胺);等等。预聚物可以与反应性单体共聚或交联,反应性单体例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、丙烯酸、(甲基)丙烯酸、(C_{1-6} 烷基)丙烯酸酯、(C_{1-6} 烷基)甲基丙烯酸酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯或丙烯酰胺。预聚物的分子量平均可以为400道尔顿至10,000道尔顿。

[0030] 合适的弹性体可以是弹性体的无规、接枝或嵌段共聚物。实例包括天然橡胶、含氟弹性体、乙烯-丙烯橡胶(EPR)、乙烯-丁烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯单体橡胶(EPDM)、丙烯酸酯橡胶、氢化丁腈橡胶(HNBR)、有机硅弹性体、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯(SEBS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯(AES)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯(SEPS)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)、高橡胶接枝物(HRG)等。

[0031] 弹性嵌段共聚物包含衍生自烯基芳族化合物的嵌段(A)和衍生自共轭二烯的嵌段(B)。嵌段(A)和(B)的排列包括线性和接枝结构,包括具有支链的径向远嵌段(radial teleblock)结构。线性结构的实例包括二嵌段(A-B)、三嵌段(A-B-A或B-A-B)、四嵌段(A-B-A-B)和五嵌段(A-B-A-B-A或B-A-B-A-B)结构以及包含A和B总共6个或更多个嵌段的线性结构。具体的嵌段共聚物包括二嵌段、三嵌段和四嵌段结构,具体地A-B二嵌段和A-B-A三嵌段结构。在一些实施方案中,弹性体是由聚苯乙烯嵌段和橡胶嵌段组成的苯乙烯类嵌段共聚物(SBC)。橡胶嵌段可以是聚丁二烯、聚异戊二烯、它们的氢化等同物、或包含至少一种前述物质的组合。苯乙烯类嵌段共聚物的实例包括苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物,例如Kraton D SBS聚合物(Kraton Performance Polymers, Inc.);苯乙烯-乙烯/丁二烯嵌段共聚物,例如Kraton G SEBS(Kraton Performance Polymers, Inc.);和苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物,例如Kraton D SIS聚合物(Kraton Performance Polymers, Inc.)。在某些实施方案中,聚合物是苯乙烯丁二烯嵌段共聚物,例如Kraton D1118。

[0032] 在一个实施方案中,用于本发明的聚合物具有低极性。聚合物的低极性使得聚合物与非极性相变材料之间的相容性成为可能。聚合物将相变材料有效地保留在其自身基体内的能力赋予复合材料以长时间的优异的热管理性能。

[0033] 在某些实施方案中,基体的聚合物是Kraton、聚丁二烯、EPDM、天然橡胶、聚环氧乙烷或聚乙烯。

[0034] 复合材料还可以包含附加填料,例如调节复合材料的介电特性的填料。可以使用低膨胀系数填料,例如玻璃珠、二氧化硅或研磨的微玻璃纤维。可以使用热稳定纤维,例如

芳族聚酰胺或聚丙烯腈。代表性的填料包括二氧化钛(金红石和锐钛矿)、钛酸钡、钛酸锶、熔融无定形二氧化硅、刚玉、硅灰石、芳族聚酰胺纤维(例如来自DuPont的KEVLARTM)、玻璃纤维、Ba₂Ti₉O₂₀、石英、氮化铝、碳化硅、氧化铍、氧化铝、氧化镁、云母、滑石、纳米粘土(nanoclay)、铝硅酸盐(天然的和合成的)和热解法二氧化硅(例如可得自于Cabot Corporation的Cab-O-Sil)，它们中的每一种可以单独使用或组合使用。

[0035] 填料可以是实心、多孔或中空颗粒的形式。填料的颗粒尺寸影响许多重要的特性，包括热膨胀系数、模量、伸长率和阻燃性。在一个实施方案中，填料的平均颗粒尺寸为0.1微米至15微米，具体地0.2微米至10微米。可以使用具有双峰、三峰或更多峰的平均颗粒尺寸分布的填料的组合。基于复合材料的总重量，填料可以以0.1重量%至80重量%，具体地1重量%至65重量%或5重量%至50重量%的量包含在内。

[0036] 用于形成复合材料的组合物或复合材料还可以任选地包含添加剂，例如阻燃剂、固化引发剂、交联剂、粘度调节剂、润湿剂和抗氧化剂。添加剂的具体选择取决于所用的聚合物、复合材料的特定应用和该应用的期望特性，并且选择添加剂以增强或不会显著不利地影响电路子组件的电特性，例如导热性、介电常数、耗散因数、介电损耗或其他期望特性。

[0037] 代表性的阻燃剂添加剂包括含溴、含磷和含金属氧化物的阻燃剂。合适的含溴阻燃剂通常是芳族的并且每个化合物包含至少两个溴。可商购的一些来自例如Albemarle Corporation，商品名为Saytex BT-93W(亚乙基双四溴萘二甲酰胺)、Saytex 120(四-十溴二苯氧基苯)；和Great Lake，商品名为BC-52、BC-58；Esschem Inc，商品名为FR1025。

[0038] 合适的含磷阻燃剂包括各种有机磷化合物，例如式(GO)₃P=O的芳族磷酸酯，其中每个G独立地为C1-36烷基、环烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基，条件是至少一个G是芳族基团。G基团中的两个可以连接在一起以提供环状基团，例如二苯基季戊四醇二磷酸酯。其他合适的芳族磷酸酯可以是例如苯基双(十二烷基)磷酸酯、苯基双(新戊基)磷酸酯、苯基双(3,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、乙基二苯基磷酸酯、2-乙基己基二(对甲苯基)磷酸酯、双(2-乙基己基)对甲苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、双(2-乙基己基)苯基磷酸酯、三(壬基苯基)磷酸酯、双(十二烷基)对甲苯基磷酸酯、二丁基苯基磷酸酯、2-氯乙基二苯基磷酸酯、对甲苯基双(2,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯等。具体的芳族磷酸酯是其中每个G是芳族的芳族磷酸酯，例如三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、异丙基化三苯基磷酸酯等。合适的二官能或多官能芳族含磷化合物的实例分别包括间苯二酚四苯基二磷酸酯(RDP)、氢醌的双(二苯基)磷酸酯、和双酚A的双(二苯基)磷酸酯、它们的低聚物和聚合物对应物等。

[0039] 还可以使用金属次膦酸盐。次膦酸盐/酯的实例是次膦酸盐，例如脂环族次膦酸盐和次膦酸酯。次膦酸盐/酯的其他实例是二次膦酸、二甲基次膦酸、乙基甲基次膦酸、二乙基次膦酸、和这些酸的盐，例如铝盐和锌盐。氧化膦的实例是异丁基双(羟基烷基)氧化膦和1,4-二异丁烯-2,3,5,6-四羟基-1,4-二氧化膦或1,4-二异丁烯-1,4-二磷酰基-2,3,5,6-四羟基环己烷。含磷化合物的其他实例是NH1197[®](Chemtura Corporation)，NH1511[®](Chemtura Corporation)，NcendXP-30[®](Albemarle)，Hostaflam OP5500[®](Clariant)，HostaflamOP910[®](Clariant)，EXOLIT 935(Clariant)，以及Cyagard RF1204[®]、Cyagard RF1241[®]和Cyagard RF 1243R(Cyagard是Cytec Industries的产品)。在一个特别有利的实施方案中，当与EXOLIT 935(次膦酸铝)一起使用

时,无卤素复合材料具有优异的阻燃性。另一些阻燃剂包括三聚氰胺多聚磷酸酯、三聚氰胺氰脲酸酯、蜜白胺、氰尿酰胺(Melon)、蜜勒胺、胍、磷氮烷、硅氮烷、DOP0(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)和DOP0(10-5二羟基苯基,10-H-9氧杂磷杂菲-氧化物)。

[0040] 合适的金属氧化物阻燃剂是氢氧化镁、氢氧化铝、锡酸锌和氧化硼。对于所用的添加剂的特定类型,阻燃添加剂可以以本领域已知的量存在。

[0041] 示例性的固化引发剂包括可用于引发复合材料中的聚合物的固化(交联)的那些。实例包括但不限于叠氮化物、过氧化物、硫和硫衍生物。自由基引发剂作为固化引发剂是特别期望的。自由基引发剂的实例包括过氧化物、氢过氧化物、和非过氧化物引发剂例如2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷。过氧化物固化剂的实例包括过氧化二枯基、 α,α -二(叔丁基过氧基)-间,对-二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷-3、和2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3、以及包含一种或更多种前述固化引发剂的混合物。当使用时,基于复合材料的总重量,固化引发剂可以以0.01重量%至5重量%的量存在。

[0042] 交联剂是在介电材料固化时增加交联密度的反应性单体或聚合物。在一个实施方案中,这样的反应性单体或聚合物能够与复合材料中的聚合物共反应。合适的反应性单体的实例包括苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、氰脲酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯和多官能丙烯酸酯单体(例如可得自于Sartomer Co.的Sartomer化合物)等,所有的这些都是可商购的。基于复合材料的总重量,交联剂的使用量为0.1重量%至50重量%。

[0043] 示例性抗氧化剂包括自由基清除剂和金属钝化剂。自由基清除剂的非限制性实例是聚[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-s-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6,-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]],可商购自Ciba Chemicals,商品名为Chimassorb 944。金属钝化剂的非限制性实例是2,2-草酰二酰氨基双[乙基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯],可商购自Chemtura Corporation,商品名为Naugard XL-1。可以使用单一抗氧化剂或者两种或更多种抗氧化剂的混合物。基于复合材料的总重量,抗氧化剂通常以至多3重量%,具体地0.5重量%至2.0重量%的量存在。

[0044] 可以存在偶联剂以促进连接金属表面或填料表面与聚合物的共价键的形成或者参与共价键。示例性偶联剂包括3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷和3-巯基丙基三甲氧基硅烷和六亚甲基二硅氮烷。

[0045] 此外,复合材料还可以任选地包含至少部分地涂覆复合材料的表面的层。在一些实施方案中,所述层完全地涂覆复合材料的表面。在另一些实施方案中,所述层完全地涂覆复合材料的所有表面。所述层可以有效地减少或防止复合材料中的相变材料通过复合材料的经涂覆表面迁移。

[0046] 所述层可以是用粘合剂层合至表面的聚合物膜。聚合物膜可以例如包括结晶聚合物的膜。聚合物的实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨酯、高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、聚丙烯(PP)、尼龙、和前述的组合。聚合物膜的厚度可以为1 μm 至500 μm ,优选3 μm 至200 μm ,更优选5 μm 至50 μm 。粘合剂可以是基于橡胶的压敏粘合剂或基于丙烯酸类树脂(acrylic)的压敏粘合剂。

[0047] 或者,所述层可以是施加以至少部分地涂覆复合材料的表面的涂覆材料。涂覆材料可以是聚合物。合适的聚合物的实例包括紫外(UV)固化聚合物、丁腈橡胶(NBR)或氢化丁腈丁二烯橡胶(HNBR)、聚氨酯、乙烯丙烯二烯单体橡胶(EPDM)、聚丁二烯、环氧树脂

(epoxy)、丙烯酸类树脂、NBR橡胶中的纳米粘土、NBR橡胶中的热解法二氧化硅、和前述的组合。涂覆材料还可以是包含相变材料的复合材料。涂覆复合材料的实例包括以下在实施例2中公开的复合材料C。所述层可以涂覆至 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$, 优选 $3\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$, 更优选 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 的厚度。

[0048] 复合材料可以通过将聚合物或预聚物组合物、相变组合物或未包封的第一相变材料和包封的第二相变材料以及任何的添加剂合并以制造复合材料来制造。合并可以通过任何合适的方法,例如共混、混合或搅拌来进行。在一个实施方案中,用于形成复合材料的组分,包括聚合物或预聚物组合物以及相变组合物或未包封的第一相变材料和包封的第二相变材料,可以通过溶解或悬浮在溶剂中以提供涂覆混合物或溶液来合并。选择溶剂以溶解聚合物或预聚物,分散相变组合物、或未包封的第一相变材料和包封的第二相变材料、以及可以存在的任何其他任选的添加剂,并且以具有便于成型和干燥的蒸发速率。可能的溶剂的非排他性列表是二甲苯;甲苯;甲基乙基酮;甲基异丁基酮;己烷和更高级液态直链烷烃,例如庚烷、辛烷、壬烷等;环己烷;异佛尔酮;各种基于萜烯的溶剂;和共混溶剂。具体的示例性溶剂包括二甲苯、甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和己烷,更具体地,二甲苯和甲苯。溶液或分散体中组合物的组分的浓度并不是关键性的,并且将取决于组分的溶解度、所用的填料水平、施加方法和其他因素。通常,基于溶液的总重量,溶液包含10重量%至80重量%的固体(除溶剂之外的所有组分),更具体地,50重量%至75重量%的固体。

[0049] 例如,复合材料可以使用任何合适的涂覆、层合、成层和其他技术实施为涂层、层合体、膜或片。施加技术和形式可以包括喷涂、空气雾化喷涂、无气雾化喷涂、静电喷涂、狭缝模头涂覆、接触狭缝涂覆、幕涂、刮涂、辊涂、吻涂、转移涂覆、泡沫涂覆、刷涂、丝网印刷、填充、浸渍或浸泡、饱和、印刷、压力或重力进料喷嘴/喷枪、热熔施涂器、泵枪、手动操作枪、注射器、针枪、各种形状和尺寸的喷嘴、模制、包覆成型、注塑成型、RIM、半固化片、树脂灌注工艺例如树脂传递模塑(RTM)、真空灌注工艺(VIP)和真空辅助RTM(VARTM)、拉挤、挤出、等离子体等。

[0050] 在某些实施方案中,使用热熔挤出涂覆来制备复合材料的膜。

[0051] 复合材料可以通过已知方法形成为制品,例如挤出、模制或浇铸。例如,复合材料可以通过浇铸到载体上,稍后使其从载体上离型而形成为层,或者,复合材料可以通过浇铸到基底(例如导电金属层)上,稍后使其形成电路结构的层而形成为层。

[0052] 在形成制品或层之后,使任何溶剂在环境条件下蒸发,或者通过强制或加热的空气蒸发,以形成复合材料。所述层可以在干燥过程中未固化或部分固化(B阶段),或者如果需要,所述层可以在干燥之后部分或完全固化。可以例如在 20°C 至 200°C ,具体地 30°C 至 150°C ,更具体地 40°C 至 100°C 下加热所述层。所得复合材料可以在使用(例如层合和固化)之前储存,部分固化然后储存,或者层合并完全固化。

[0053] 任选地,可以将涂层施加至复合材料或制品的至少一部分表面。在一些实施方案中,所述层完全地涂覆复合材料或制品的表面。在另一些实施方案中,所述层完全地涂覆复合材料或制品的所有表面。施加涂层可以包括用粘合剂将聚合物膜层合至表面。施加涂层可以包括将涂覆材料施加至表面。

[0054] 在一些实施方案中,复合材料的熔化热可以为至少 100J/g ,优选至少 170J/g ,更优选至少 220J/g ,又更优选至少 240J/g 。

[0055] 复合材料可以用于各种应用。复合材料可以用于各种各样的电子装置和产生对处理器和其他操作电路(存储器、视频芯片、电信芯片等)的性能不利的热的任何其他装置。这样的电子装置的实例包括手机、PDA、智能电话、平板电脑、笔记本电脑和其他的一般便携式装置。然而，复合材料可以并入几乎任何在操作期间需要冷却的电子装置中。例如，并入民用和军用设备和其他交通工具中的汽车部件、飞机部件、雷达系统、导航系统和GPS装置中使用的电子装置可以得益于本发明的方面，例如引擎控制单元(ECU)、安全气囊模块、车身控制器、车门模块、巡航控制模块、仪表板、气候控制模块、防抱死制动模块(ABS)、变速箱控制器和配电模块。复合材料及其制品还可以并入电子装置或其他结构部件的壳体中。通常，依赖于电子处理器或其他电子电路的性能特性的任何装置可以得益于由利用本文公开的复合材料的方面而产生的增加的或更稳定的性能特性。

[0056] 本文描述的复合材料可以为装置提供改善的热稳定性，从而能够避免电子装置的性能和寿命退化。包封的相变材料和未包封的相变材料的组合有利于用作热管理材料，特别是在电子装置中也是如此，因为相变材料的高结晶性允许高潜热容量和能量吸收的组合，这导致改善的热管理、更低的热积累、更少的问题和更快的处理器速度。聚合物提供良好的处理能力和良好的机械特性。

[0057] 以下实施例仅举例说明本文公开的复合材料和制造方法，并不旨在限制本发明的范围。

[0058] 实施例

[0059] 材料转变的熔融温度和焓(ΔH)可以根据ASTM D3418通过差示扫描量热法(DSC)，例如使用Perkin Elmer DSC 4000或等效设备来确定。经受DSC的材料可以是相变材料、包封的相变材料、相变组合物或复合材料。

[0060] 实施例1

[0061] 将一定重量(30克)的Kraton D1118(Kraton Performance Polymers, Inc.)溶解在100克甲苯中。将二十烷(20克)逐渐添加到溶液中同时搅拌直至形成均匀溶液。然后，逐渐添加50克微包封的相变材料MPCM 37D(Microtek Laboratories, Inc., Ohio)同时搅拌直至获得均匀溶液。将溶液浇注到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)离型衬垫上，并在110°C烘箱中干燥10分钟。

[0062] 根据ASTM D3418进行差示扫描量热法(DSC)以确定共混物的熔化热。Kraton D1118/二十烷/MPCM 37D共混物的DSC结果示于图1中。Kraton D1118/二十烷/MPCM 37D共混物的熔化热为173.8焦耳/克。

[0063] 实施例2

[0064] 用聚合物膜在表面上部分地涂覆实施例1的Kraton D1118/二十烷/MPCM 37D复合材料的样品，所述聚合物膜用粘合剂层合至该表面。聚合物膜包含聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨酯、高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、尼龙或聚丙烯(PP)。粘合剂是基于橡胶的压敏粘合剂或基于丙烯酸类树脂的压敏粘合剂。

[0065] 所得层合体有效地减少或防止PCM通过复合材料的表面迁移。

[0066] 用包含聚合物的层在表面上部分地涂覆实施例1的Kraton D1118/二十烷/MPCM 37D复合材料的另外的样品，所述聚合物包括UV固化聚合物、丁腈橡胶(丁腈丁二烯橡胶(NBR)或氢化丁腈丁二烯橡胶(HNBR))、聚氨酯、乙烯丙烯二烯单体(M级)橡胶(EPDM)、聚丁

二烯、环氧树脂、丙烯酸类树脂、NIPOL橡胶中的纳米粘土、或NIPOL橡胶中的热解法二氧化硅的。将该层涂覆至 $50\mu\text{m}$ (或者 $5\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$,如果针对各种样品而变化的话)的厚度。

[0067] 表2.涂层配方

[0068]

组分	量
丁腈橡胶	0.97至0.997
抗氧化剂	0.001至0.01
光稳定剂	0.001至0.01
黑色颜料	0.001至0.01

[0069] 所得层有效地减少或防止PCM通过复合材料的表面迁移。

[0070] 通过以下实施方案进一步举例说明权利要求,这些实施方案是非限制性的。

[0071] 实施方案1.一种复合材料,包含:聚合物;和相变组合物,所述相变组合物包含未包封的第一相变材料和包封的第二相变材料。

[0072] 实施方案2.根据实施方案1所述的复合材料,其中聚合物是弹性体嵌段共聚物、弹性体接枝共聚物、或弹性体无规共聚物,优选地,聚合物是苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚丁二烯、乙烯丙烯二烯三元共聚物、天然橡胶、聚环氧乙烷、聚乙烯、或包含前述中至少一者的组合;更优选地,聚合物是苯乙烯-丁二烯二嵌段或三嵌段共聚物、或苯乙烯-乙烯/丁二烯嵌段共聚物。

[0073] 实施方案3.根据实施方案1至2中任一项或更多项所述的复合材料,其中相变组合物的熔融温度为 5°C 至 70°C ,优选为 25°C 至 50°C ,更优选为 30°C 至 45°C 。

[0074] 实施方案4.根据实施方案1至3中任一项或更多项所述的复合材料,其中第一相变材料和第二相变材料不同。

[0075] 实施方案5.根据实施方案1至4中任一项或更多项所述的复合材料,其中第一相变材料具有第一转变温度,并且第二相变材料具有第二转变温度,第一转变温度和第二转变温度相同或不同。

[0076] 实施方案6.根据实施方案1至5中任一项或更多项所述的复合材料,其中第一相变材料包含C10-C35烷烃;优选地,第一相变材料包含C18-C28烷烃;更优选地,第一相变材料是正二十烷。

[0077] 实施方案7.根据实施方案1至6中任一项或更多项所述的复合材料,其中第二相变材料包含C10-C35烷烃;优选地,第二相变材料包含C18-C28烷烃;更优选地,第二相变材料是熔融温度为 35°C 至 40°C 的石蜡。

[0078] 实施方案8.根据实施方案1至7中任一项或更多项所述的复合材料,其中包封的第二相变材料的平均颗粒尺寸小于50微米;优选为1微米至30微米;最优选为10微米至25微米。

[0079] 实施方案9.根据实施方案1至8中任一项或更多项所述的复合材料,基于复合材料的总重量,包含5重量%至50重量%,优选5重量%至20重量%的聚合物;和50重量%至95重量%,优选80重量%至95重量%的相变组合物。

[0080] 实施方案10.根据实施方案1至9中任一项或更多项所述的复合材料,基于相变组合物的总重量,包含1重量%至95重量%,优选1重量%至60重量%,更优选1重量%至40重

量%的未包封的第一相变材料;和5重量%至95重量%,优选40重量%至95重量%,更优选60重量%至95重量%的包封的第二相变材料。

[0081] 实施方案11.根据实施方案1至10中任一项或更多项所述的复合材料,在熔融温度下的熔化热为至少100J/g,优选至少220J/g,更优选至少240J/g。

[0082] 实施方案12.一种制品,包含根据实施方案1至11中任一项或更多项所述的复合材料。

[0083] 实施方案13.根据实施方案1至11中任一项或更多项所述的复合材料或者根据实施方案12所述的制品,还包含至少部分地涂覆复合材料的表面的层。

[0084] 实施方案14.根据实施方案13所述的复合材料或制品,其中层包括用粘合剂层合至所述表面的聚合物膜,优选地,聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨酯、高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、聚丙烯(PP)、尼龙、或前述的组合。

[0085] 实施方案15.根据实施方案13所述的复合材料或制品,其中层包含含有聚合物的涂覆材料或含有相变材料的涂覆复合材料。

[0086] 实施方案16.根据实施方案15所述的复合材料或制品,其中聚合物包括UV固化聚合物、丁腈橡胶、聚氨酯、乙烯丙烯二烯单体(M级)橡胶(EPDM)、聚丁二烯、环氧树脂、丙烯酸类、或前述的组合。

[0087] 实施方案17.一种制造根据实施方案1至11和13至16中任一项或更多项所述的复合材料或者根据实施方案12至16中任一项或更多项所述的制品的方法,所述方法包括:将以下物质合并以形成混合物:聚合物或任选地包含溶剂的预聚物组合物,未包封的第一相变材料,包封的第二相变材料,和任选的添加剂;由混合物形成制品;以及任选地除去溶剂以制造复合材料。

[0088] 实施方案18.根据实施方案17所述的方法,还包括使预聚物组合物交联。

[0089] 实施方案19.根据实施方案17或18所述的方法,还包括将涂层施加至复合材料的表面的至少一部分。

[0090] 通常,在此描述的制品和方法可以替代地包括本文公开的任何部件或步骤,由本文公开的任何部件或步骤组成,或者基本上由本文公开的任何组分或步骤组成。另外地或替代地,所述制品或方法可以制造或实施以不含对于实现本权利要求的功能或目的不是必需的任何成分、步骤或部件,或者基本上不含对于实现本权利要求的功能或目的不是必需的任何成分、步骤或部件。

[0091] 除非上下文另外明确规定,否则单数形式包括复数指示物。“或”意指“和/或”。除非另外定义,否则本文使用的技术和科学术语具有与权利要求所属领域的技术人员通常理解的含义相同的含义。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。本文描述的值包括本领域普通技术人员确定的特定值的可接受误差范围,这将部分取决于如何测量或确定该值,即测量系统的限制。涉及相同部件或特性的所有范围的端点包括端点和中间值,并且可独立组合。

[0092] 所有引用的专利、专利申请和其他参考文献都通过引用整体并入本文。然而,如果本申请中的术语与并入的参考文献中的术语相矛盾或冲突,则来自本申请的术语优先于来自并入的参考文献的冲突术语。

[0093] 虽然本文在一些实施方案和代表性实例方面描述了所公开的主题,但本领域技术

人员将认识到,在不脱离本发明的范围的情况下,可以对所公开的主题进行各种修改和改进。同样可以并入本领域已知的另外的特征。此外,虽然本文中可以讨论所公开主题的一些实施方案的各个特征而没有在另一些实施方案中讨论,但应显而易见的是,一些实施方案的各个特征可以与另一实施方案的一个或更多个特征或者来自复数个实施方案的特征组合。

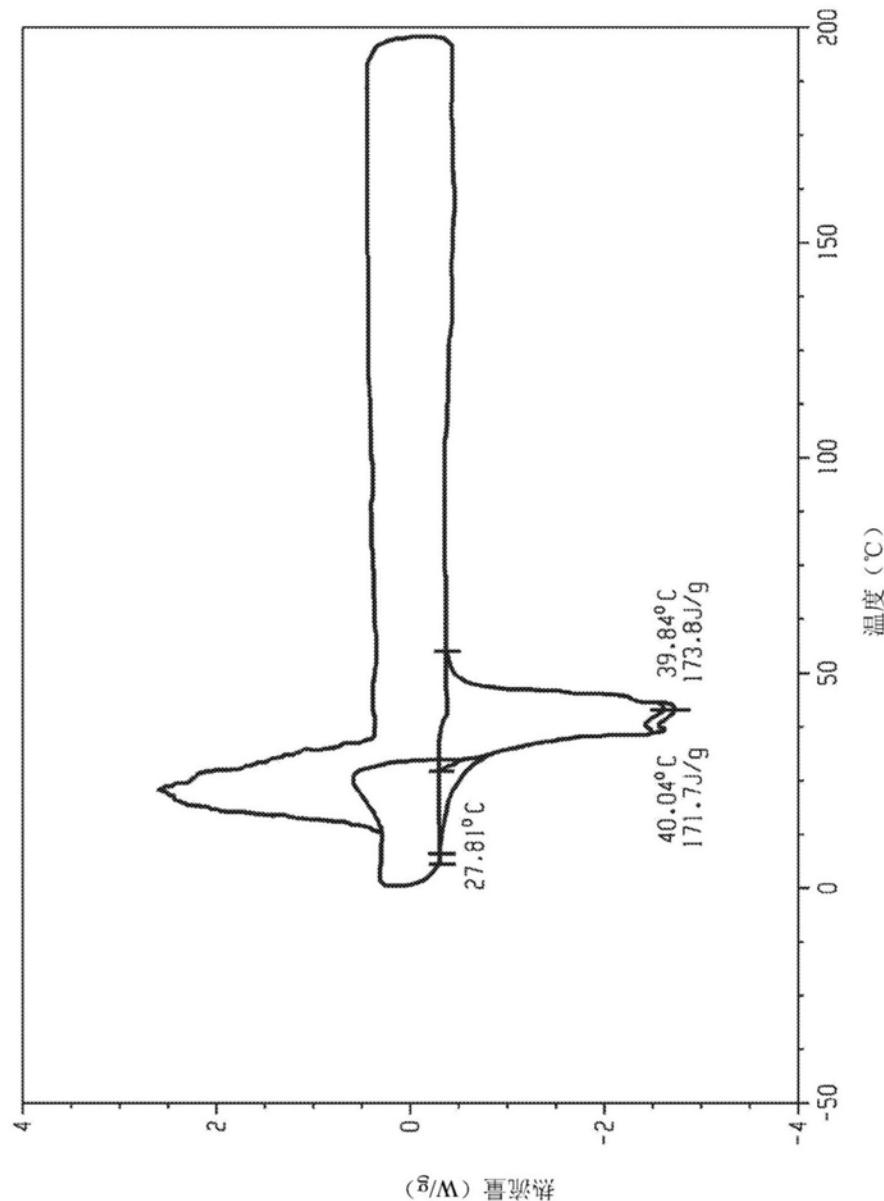


图1