

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98807071.5

[45] 授权公告日 2002 年 1 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1078524C

[22] 申请日 1998.7.10 [24] 颁证日 2002.1.30

[21] 申请号 98807071.5

[30] 优先权

[32] 1997.7.14 [33] US [31] 08/891757

[86] 国际申请 PCT/US98/14159 1998.7.10

[87] 国际公布 WO99/03666 英 1999.1.28

[85] 进入国家阶段日期 2000.1.10

[73] 专利权人 泰科电子有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 E·F·楚 S·M·乔丹 J·拉罗

[56] 参考文献

US4013745 1977.3.22 B29C17/08

US5582770 1996.10.10 H01B1/24

审查员 张美静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

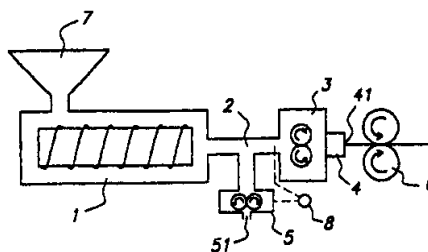
代理人 杨松龄

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 导电聚合物及其制造装置和方法

[57] 摘要

本发明提供用于熔融挤出聚合组合物、尤其是导电性聚合物的方法与装置;其中一个齿轮泵 3 将熔融聚合组合物输送至挤出孔口 41。利用聚合物减压装置 5 避免由于压力变化所致的组合物过度进料,该减压装置以第二个较小齿轮泵 5 为佳,其是在压力超过选定水平时去除部分熔融组合物。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制造由导电性聚合物组成的熔融挤出物件的装置，该装置包括：

- 5 (1)用以在加压下输送熔融聚合组合物的输送装置；
 (2)一个通道；
 (3)一个第一齿轮泵；
 (4)一个挤出孔口；及
 (5)一个聚合物减压装置，它是一个第二齿轮泵；

10 组件(1)、(2)、(3)与(4)被设置，以致使藉由输送装置所输送之熔融导电性组合物，以连续流方式依序经过该输送装置、该通道、该第一齿轮泵及该挤出孔口；且

 该聚合物减压装置是与第一齿轮泵联动，因此当第一齿轮泵中的压力超过一选定水平，该聚合物减压装置会去除来自其连续流的
15 熔融导电性组合物，直到在第一齿轮泵中的压力降至低于第二选定水平为止。

2.根据权利要求1所述的装置，其特征在于第一齿轮泵的最大容量对第二齿轮泵的最大容量的比率为5:1至50:1。

20 3.根据权利要求1或2所述的装置，其特征在于该输送装置包括一个单螺杆挤出器或一个双螺杆挤出器。

4.根据权利要求1或2所述的装置，其特征在于该输送装置包括一个往复式单螺杆挤出器。

5.根据权利要求1或2所述的装置，其特征在于该输送装置为一种具有1/d比率为8:1至15:1的非往复式螺杆挤出器。

25 6.根据权利要求1或2所述的装置，其特征在于该挤出孔口为喷嘴模。

7.根据权利要求1或2所述的装置，其特征在于包括一个控制系统，该系统连续侦测在第一齿轮泵中施加在导电性聚合物上的压力，

并回应该压力操作第二齿轮系。

8.一种制造由导电性聚合物所组成的物件的方法，此方法包括以下步骤：

5 (A)在压力下将一种熔融聚合组合物的连续流输送至第一齿轮系；

(B)操作该第一齿轮系，使在步骤(A)中被输送至第一齿轮输系的熔融导电性聚合物，通过第一齿轮泵输送至挤出孔口，并经由该孔口挤出；及

10 (C)当该齿轮系内的压力超过一选定水平时，利用第二齿轮泵自该连续流去除熔融导电性聚合物，使基本固定量的熔融导电性聚合物输送至挤出孔口。

9.根据权利要求8所述的方法，其特征在于该导电性聚合物

(i)包含一种具有熔点为 $T_m^{\circ}\text{C}$ 的聚合物；

15 (ii)在剪切速度为 50 sec^{-1} 且温度为 T_m 的 1.5 倍下，具有粘度为 2 至 15 K.Pa.sec；及

(iii)在温度不高于 T_m 的 1.5 倍下挤出。

10.根据权利要求9所述的方法，其特征在于该熔融导电性聚合物在剪切速率为 50 sec^{-1} 且温度为 T_m 的 1.5 倍下，具有粘度为 8 至 11 K.Pa.sec。

20 11.根据权利要求8至10中任一项所述的方法，其特征在于该导电性聚合物包含至少 35%(体积)的至少一种微粒状填料。

12.根据权利要求8至10中任一项所述的方法，其特征在于该导电性聚合物显示 PTC 行为，而且包含至少 40%(体积)的碳黑。

25 13.根据权利要求8至10中任一项所述的方法，其特征在于该挤出孔口为一喷嘴模，并将该挤出物压延成薄板。

14.根据权利要求8至10中任一项所述的方法，其特征在于该挤出孔口为一具有缝隙至多 0.13 毫米(0.005 英寸)的板模。

15.根据权利要求8所述的方法，其特征在于是权利要求1至7

中任一项所述的装置实现的。

16.一种由权利要求 8 至 15 中任一项所述的方法制备的导电性聚合物物件。

说明书

导电性聚合物及其制造装置和方法

5 本发明涉及导电性聚合物及用于挤出聚合组合物的装置与方法。

聚合组合物经常由熔融挤出成型。于压力下利用输送装置以一连续流方式将该熔融聚合组合物输送至一挤出孔口，强迫该聚合组合物通过该孔口形成一个所需形状的挤出物。在许多实例中，将固态组合物进料至输送装置，在该装置中经由剪切与外部加热的组合熔融该组合物。公知的输送装置包括单螺杆与双螺杆挤出器。不幸的是，因为该输送装置内压力变化之故，尤其是当该组合物的粘度高时，公用的输送装置经常无法以固定速率将该熔融组合物输送至挤出孔口。此现象致使形成的挤出物品质不稳定。众所周知，在介于该输送装置与挤出孔口之间安装齿轮泵(或者已知为熔融泵)可改善此问题。该齿轮泵有助于将实质上固定量的熔融聚合组合物输送至该挤出孔口，随后制造品质经改良的挤出物。然而，该齿轮泵的大小必须正确，而且压力变化必须小到可使该齿轮泵不会缺料或过度进料。

20 本发明人已发现上述问题于熔融挤出导电性聚合物时尤其严重。本文所使用的“导电性聚合物”一辞是指一种包含聚合组份，且其中分散有粒子状导电性填料，例如碳黑、石墨、一种金属、一种导电性陶瓷或一种金属碳化物或氮化物的组合物。尤其是该导电性聚合物含有高浓度粒子状填料(其可仅为导电性填料或导电性与不导电性填料的混合物)时，即使输送装置与该挤出孔口之间安装有一齿轮泵，挤出期间的压力变化会致使该挤出物的电性质产生不必要的变化。

25 根据本发明，本发明人发现当齿轮泵与一种输送装置及一种挤出孔口(如上述)并用时，可以藉由使用一种聚合物减压装置得到大幅

改善的结果，该装置系于齿轮泵的压力超出选定水平时自该系统去除熔融聚合物，因此确保使该齿轮泵不会过度进料(并且将固定量的熔融聚合组合物连续输送至该挤出孔口)。

5 本发明尤其适合于挤出导电性聚合物，而且将主要照这种用途来进行描述。不过，必须了解的是，本发明也可用以挤出其他聚合组合物，而且本文所提供导电性聚合物用的资料通过恰当的改进还能适用于其他聚合组合物(这种改进对于聚合物挤出领域的普通技术人员来说，利用其自身的知识并考虑该资料，是显而易见的)。

10 在一较佳方面，本发明提供一种制造熔融挤出物件的装置，该物件是由一种聚合组合物、最好是导电性聚合物组成的，该装置包括：

(1)用以在加压下输送熔融聚合组合物的输送装置；

(2)一个通道；

(3)一个第一齿轮系；

15 (4)一个挤出孔口；及

(5)一个聚合物减压装置，它是一个第二齿轮系；

组件(1)、(2)、(3)与(4)之设置方式使得由该输送装置输送的熔融聚合组合物可以连续流方式依序经过该输送装置、该通道、该第一齿轮系及该挤出孔口；且

20 该聚合物减压装置与第一齿轮系联动，因此当第一齿轮系中的压力超过一选定水平，该聚合物减压装置会去除连续流的熔融聚合组合物，直到第一齿轮系中的压力低于第二选定水平为止，第二选定水平等于或低于第一选定水平，而且其高到足以去除熔融聚合组合物，但是不会使压力降至造成熔融泵缺料的水平。

25 如下文所讨论，该聚合物减压装置最好是一齿轮系，因此当该聚合物减压装置是一种齿轮系以外的组件时，即使本文中齿轮系(3)是仅有的齿轮系，其通常仍称为“第一”齿轮系。

在第二较佳方面，本发明提供一种制造由熔融聚合组合物组成

的物件的方法，该聚合组合物以一种导电性聚合物为佳，该方法包括以下步骤：

(A)在压力下将一种熔融聚合组合物的连续流输送至第一齿轮泵；

5 (B)操作该第一齿轮泵，使在步骤(A)中被输送至齿轮泵的熔融聚合组合物经由该齿轮泵输送至一挤出孔口，并经由该孔口挤出；及

(C)当该齿轮泵内的压力超过一选定水平时，利用第二齿轮泵从该连续流去除聚合组合物，使基本固定量的熔融导电性聚合物输送至挤出孔口。

10 当(a)该熔融聚合组合物具有高粘度(因为此现象容易增加挤出器或其他输送装置中的压力变化)；及/或(b)挤出期间该产物受到压力变化负面影响，例如该产物至少一个方面之尺寸极小，或其电性质或其他性质视组合物挤出期间的所受剪切力而定；及/或(c)该挤出器(或其它输送装置)是一种容易产生压力变化的型式时，本发明尤其适用。
15 因此，本发明较佳方法具有下列一或多种特性：

(a)该聚合组合物

(i)包含一种熔点为 T_m °C 的聚合物；

(ii)剪切速率为 50 sec^{-1} 且温度为 T_m 的 1.5 倍下，粘度为 2 至 15 K.Pa.sec ，尤其是 8 至 11 K.Pa.sec ；及

20 (iii)于温度不高于 T_m 的 1.5 倍下挤出。

此种组合物可包含例如，至少 35%(体积)的一或多种粒子填料，至少 40%(体积)的导电性填料为佳，例如碳黑。

(b)(i)该聚合组合物是一种显示 PTC 行为的导电性聚合物，尤其是电阻小于 10 欧姆-厘米的组合物，特别是电阻小于 1 欧
25 姆-厘米的组合物。

(b)(ii)将该聚合组合物挤出成厚度小于 0.010 英寸(0.25 毫米)，例如 0.005 英寸(0.13 毫米)或以下的板；或挤出成厚度大于 0.010 英寸(0.25 毫米)的条状或板状，并压成厚度小于 0.010

英寸(0.25 毫米), 例如 0.005 英寸(0.13 毫米)或以下的板。

(c)该聚合物输送装置是(i) 一种往复式单螺杆挤出器, 或(ii)一种长度对直径(l/d)比率相当短的非往复式螺杆挤出器, 该比率例如小于 15:1, 例如 8:1 至 15:1。

5 如上述, 该聚合物减压装置是一第二齿轮泵为佳, 但是其可为任何当压力过大时使该聚合组合物自系统排出, 当压力降至所需水平时避免聚合组合物排出的组件。适用的组件包括齿轮泵、减压阀及适用的可关闭孔口。当理想地使用第二齿轮泵作为聚合物减压装置时, 其可远小于第一齿轮泵。因此, 第一齿轮泵最大容量对于第二齿轮泵最大容量的比率是 5:1 至 50:1 为佳, 例如 15:1 至 25:1。第二齿轮泵(或其他聚合物减压装置)的操作由一个控制系统控制为佳, 该控制系统连续侦测施加在聚合组合物上的压力, 并根据该压力操作第二齿轮泵。该控制系统可以直接侦测第一齿轮泵的压力, 或在
10 该系统的可以代表第一齿轮泵压力的其他部分上侦测压力, 例如侦测介于输送装置与第一齿轮泵之间的通道的压力。
15

为使第一齿轮泵输送定量熔融聚合组合物至挤出孔口, 该齿轮泵内的压力必须介于较低值 P_{lower} 与较高值 P_{upper} 之间。第一选定水平 P_1 (高于该值时该聚合物减压装置会去除熔融聚合物)必须小于 P_{upper} , 以 P_{upper} 的 0.25 至 0.9 倍为佳。第二选定水平 P_2 (低于该值时, 聚合物减压装置不会去除熔融聚合物)是(a)等于或小于 P_1 , 以 P_1 的 0.4 至 1.0 倍为佳, 及(b)大于 P_{lower} , 以 P_{lower} 的 1.2 至 1.6 倍为佳。本发明优点之一是因为该聚合物减压装置确保使挤出器内的压力尖峰不会移转至挤出孔口, 所以若第一齿轮泵的压力尖峰低于 P_{upper} 时可以进行高速率挤出操作。
20

25 本发明尤其适用于熔融挤出电路保护装置所用的导电性聚合物, 即 PTC 组合物, 其包含一种结晶聚合物, 例如聚乙烯或聚偏二氟乙烯与一种导电性粒子填料, 以碳黑为佳, 其用量足以将室温电阻降至低水平, 例如低于 5 欧姆-厘米。

适用的导电性聚合组物揭示于美国专利第 4,237,441、4,388,607、4,534,889、4,545,926、4,560,498、4,591,700、4,724,417、4,773,024、4,935,156、5,049,850 及 5,250,228、5,378,407、5,451,919、5,582,770 及 5,747,147 号及国际专利第 WO96/29711 号。

5 该导电性聚合物可以用任何适用方式进料至输送装置，包括：

(a) 固态例如粒状形式，其是由事先熔融混合处理制备，其中该导电性填料分散于聚合物组份中；或

10 (b) 聚合组合物与导电性填料的干燥掺合物形式，其中该输送装置必须是一种可以熔融混合此等成分，并将其输送至第一齿轮泵的装置；或

(c) 导电性填料在聚合物组份中的熔融分散形式，其是于例如内部分批混合器内制备。

15 例如，本发明可用以改进揭示于国际专利申请案第 WO98/05503 号及对应的台湾申请案第 86110731 号的方法。该方法包括以下列方式制造一种导电性聚合物层压板：

(A) 将聚合物组份与该导电性填料装填于一混合装置；

(B) 于该混合装置内混合该聚合组份与该导电性填料，形成一种熔融混合物；

(C) 经由一个模自混合装置输送该熔融混合物；

20 (D) 将该熔融混合物形成一个聚合板；及

(E) 在该板的至少一面上贴上金属箔形成一层压板；

步骤(A)至(E)可以在单一连续制造中连续进行。

25 在本发明中，熔融导电性聚合物必须经由该装置以连续流形式通过，但是该方法的期间可长可短。例如，当先在内部分批混合器中制备该导电性聚合物，然后以熔融混合物形式添加至该输送装置时，该批次经处理时该方法可持续数分钟。

图 1 示出本发明的挤出装置。

现在参考附图，其中示出一单螺杆挤出器 1、通道 2、第一齿轮

泵 3、具有喷嘴孔口 41 的挤出头 4 与具有出口 51 的第二齿轮泵 5。
压力控制系统 8 侦测通道 2 与第一齿轮泵 3 接头的压力，并根据该
压力反应控制第二齿轮泵 5。由进料斗 7 将丸粒状的导电性聚合物进
料至挤出器 1，挤出器 1 熔融该导电性聚合物，并在压力下以连续流
5 状经由通道 2 将该导电性聚合物输送至第一齿轮泵 3。第一齿轮泵强
迫该熔融导电性聚合物通过挤出孔口 41。以辊压器 6 将挤出物压成
板状。若控制系统 8 所观察到的压力超过第一预定水平，该控制系
统会启动第二齿轮泵 5，使之去除通道 2 的熔融导电性聚合物，并经
由出口 51 排出。当控制系统 8 所观察到的压力降至第二选定水平时，
10 其会关闭第二齿轮泵 5。

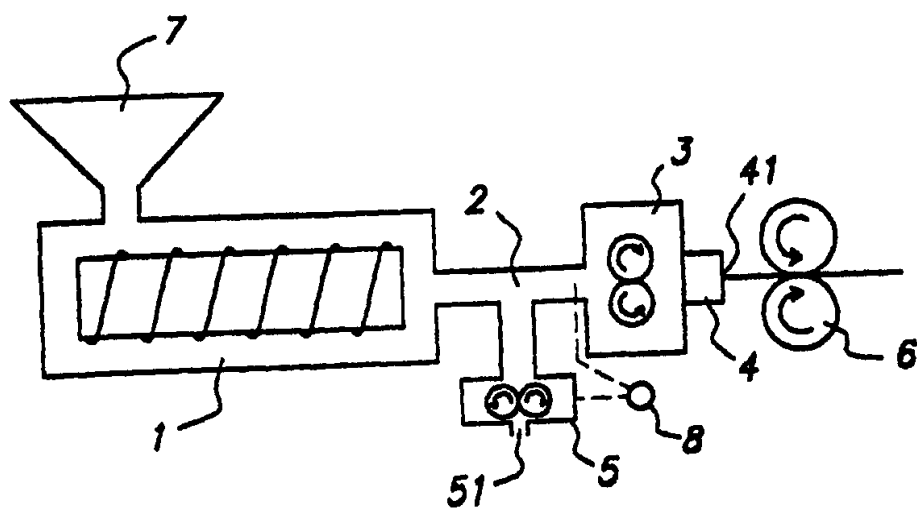


图 1