



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108350211 B

(45) 授权公告日 2020.12.18

(21) 申请号 201680066076.1

蒂尔曼·C·兹普利斯

(22) 申请日 2016.10.21

丹尼斯·杜谢恩

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

申请公布号 CN 108350211 A

代理人 王潜 郭国清

(43) 申请公布日 2018.07.31

(51) Int.CI.

(30) 优先权数据

C08K 3/04 (2006.01)

62/254,004 2015.11.11 US

C08K 3/08 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 27/12 (2006.01)

2018.05.11

H01M 8/0282 (2016.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H01M 8/0284 (2016.01)

PCT/US2016/058142 2016.10.21

C08J 3/12 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02017/083076 EN 2017.05.18

WO 2013103345 A1, 2013.07.11

(73) 专利权人 3M创新有限公司

US 2002136941 A1, 2002.09.26

地址 美国明尼苏达州

US 2007155891 A1, 2007.07.05

(72) 发明人 迈克尔·H·米切尔 福士达夫

CN 104640926 A, 2015.05.20

穆罕默德·Z·纳瓦兹

JP S6169853 A, 1986.04.10

迈克尔·C·达达拉斯

US 2002168569 A1, 2002.11.14

克劳斯·辛策

审查员 曹佳丽

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

传导性含氟聚合物组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种固体颗粒的组合物以及用于制备此类组合物和含有此类组合物的制品的方法,所述组合物包含基本无机的导电颗粒和含氟聚合物颗粒,其中所述含氟聚合物是可熔融加工的并且具有介于100℃和325℃之间的熔点以及372℃下和5kg负荷下至少0.1g/10分钟且至多100g/10分钟的熔体流动指数(MFI 372/5),并且其中所述含氟聚合物颗粒具有小于500nm的粒度,并且其中包含基本无机的导电材料的颗粒以粒度小于15,000 μm的颗粒的形式存在。

1. 一种固体颗粒的组合物,所述组合物包含基本无机的导电颗粒和全氟聚合物颗粒,其中所述全氟聚合物是四氟乙烯和至少一种其它全氟化共聚单体的共聚物,是可熔融加工的并且具有介于100℃和325℃之间的熔点以及372℃下和5kg负荷下至少0.1g/10分钟且至多100g/10分钟的熔体流动指数,并且其中所述全氟聚合物颗粒具有小于500nm的粒度,并且其中包含基本无机的导电材料的颗粒以粒度小于15,000μm的颗粒的形式存在,并且其中所述组合物为自由流动的粉末且包含少于1,000ppm的非离子乳化剂,并且其中所述粉末包含吸附或沉积到所述基本无机的导电材料上的全氟聚合物颗粒。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述全氟聚合物是四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

3. 根据权利要求1所述的组合物,所述组合物包含至少5重量%至不大于25重量%的所述全氟聚合物和至少74重量%的基本无机的导电材料,其中的重量百分比基于所述组合物的总重量,并且其中所述组合物的总重量为100%。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述基本无机的材料选自石墨。

5. 一种用于制备固体颗粒的组合物的方法,所述方法包括:

(i) 使导电且粒度小于15,000μm的基本无机的颗粒与具有小于500nm粒度的全氟聚合物颗粒的含水的全氟聚合物分散体接触,其中所述全氟聚合物分散体包含离子氟化乳化剂;

(ii) 使所述颗粒凝聚;

(iii) 在其中所述全氟聚合物不熔融的条件下,移除水、离子氟化乳化剂,以及如果存在表面活性剂,则移除表面活性剂,以得到干燥颗粒,其中所述组合物为自由流动的粉末,所述粉末包含吸附或沉积到所述基本无机的导电材料上的全氟聚合物颗粒;并且

其中所述全氟聚合物是四氟乙烯和至少一种其它全氟化共聚单体的共聚物,是可熔融加工的并且具有介于100℃和325℃之间的熔点以及372℃下和5kg负荷下至少0.1g/10分钟且至多100g/10分钟的熔体流动指数。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述离子氟化乳化剂是式(II)的离子氟化乳化剂:



其中L表示直链或支链或环状的部分或完全氟化的亚烷基基团或脂族的烃基团,R<sub>f</sub>表示直链或支链的部分或完全氟化的脂族基团或可被氧原子间断一次或多于一次的直链或支链的部分或完全氟化的基团,X<sup>+</sup>表示阳离子。

7. 一种由根据权利要求5或6所述的方法制备的组合物,其中所述组合物包含固体颗粒,所述固体颗粒包含基本无机的导电颗粒和全氟聚合物颗粒,其中所述全氟聚合物是四氟乙烯和至少一种其它全氟化共聚单体的共聚物,是可熔融加工的并且具有介于100℃和325℃之间的熔点以及372℃下和5kg负荷下至少0.1g/10分钟且至多100g/10分钟的熔体流动指数,并且其中所述全氟聚合物颗粒具有小于500nm的粒度,并且其中包含基本无机的导电材料的颗粒以粒度小于15,000μm的颗粒的形式存在,并且其中所述粉末包含吸附或沉积到所述基本无机的导电材料上的全氟聚合物颗粒,并且其中所述组合物为自由流动的粉末且包含少于1,000ppm的非离子乳化剂。

8. 一种包括部件的制品,所述部件是由模塑根据权利要求7所述的组合物而获得的,其中所述部件选自燃料电池的部件。

## 传导性含氟聚合物组合物

### 技术领域

[0001] 本公开涉及具有改善的电特性的传导性含氟聚合物组合物。本公开还涉及用组合物制备的成型制品和制备此类制品和此类组合物的方法。

### 背景技术

[0002] 无机颗粒的组合物可作为用于生产发电或电化学设备(例如电解池和燃料电池)的部件,尤其是燃料电池的隔板的起始物使用。此类隔板(也通常称为“双极性板”)被设计用于使反应物分配在燃料电池的活性区域上并且含有用于该目的的微通道。它们也去除热并在电池间传导电子流。用于燃料电池的典型隔板示于W02013/103345A1中。由无机颗粒制成的材料通常难以加工成期望的形状,并且加入粘合剂来改善材料的机械性能和材料加工。如在国际专利申请W02013/103345A1中所述,可添加含氟聚合物颗粒以产生组合物,然后使其成型为双极性隔板。

### 发明内容

[0003] 已令人惊奇地发现,如本文所述的组合物具有改善的传导特性。在以下公开的一个方面,提供了一种固体颗粒的组合物,所述组合物包含基本无机的导电颗粒和含氟聚合物颗粒,其中所述含氟聚合物是可熔融加工的并且具有介于100°C和325°C之间的熔点以及372°C下和5kg负荷下至少0.1g/10分钟且至多100g/10分钟的熔体流动指数(MFI 372/5),并且其中所述含氟聚合物颗粒具有小于500nm的粒度,并且其中包含基本无机的导电材料的颗粒以粒度小于15,000μm的颗粒的形式存在。

[0004] 在另一方面,提供了一种制备固体颗粒的组合物的方法,该方法包括:

[0005] (i)使导电且粒度小于15,000μm的基本无机的颗粒与粒度小于500nm的含氟聚合物颗粒的含水的含氟聚合物分散体接触;

[0006] (ii)在其中含氟聚合物不熔融的条件下,移除水,以及如果存在表面活性剂,则移除表面活性剂,以得到干燥颗粒;

[0007] 其中所述含氟聚合物是可熔融加工的并且具有介于100°C和325°C之间的熔点以及372°C下和5kg负荷下至少0.1g/10分钟且至多100g/10分钟的熔体流动指数(MFI 372/5)。

[0008] 在另一方面,提供了一种制备成型制品的方法,该方法包括:

[0009] (i)提供固体颗粒的组合物,所述组合物包含基本无机的导电颗粒和含氟聚合物颗粒,其中所述含氟聚合物是可熔融加工的并且具有介于100°C和325°C之间的熔点以及372°C下和5kg负荷下至少0.1g/10分钟且至多100g/10分钟的熔体流动指数(MFI 372/5),并且其中所述含氟聚合物颗粒具有小于500nm的粒度,并且其中包含基本无机的导电材料的颗粒以粒度小于15,000μm的颗粒的形式存在;

[0010] (ii)任选地,将组合物转化为含水糊料,以及

[0011] (iii)使组合物经受模塑以得到模塑制品。

[0012] 在另一方面,提供了包括部件的制品,所述部件是由模塑固体颗粒的组合物而获得的。

### 具体实施方式

[0013] 在详细解释本公开内容的任何实施方案前,应当理解,本公开内容的应用并不限于下面描述中给出的构造与部件布置方式的细节。本发明能够具有其它实施方案并能够以各种方式实践或执行。如本文所用,术语“一个”、“一种”和“所述”可互换使用并且意指一个或多个;并且“和/或”用于指示一种或两种所描述的情况可能发生,例如A和/或B包括(A和B)和(A或B)。而且,在本文中,由端点表述的范围包括该范围内包含的所有数值(例如,1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。而且,在本文,表述“至少一个”包括一个及大于一的所有数字(例如,至少2、至少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。而且,应当理解,本文使用的措辞和术语是用于说明目的而不应视为限制性的。与意在具有限制性的“由……组成”的使用相反,使用“包括”、“含有”、“包含”或“具有”以及它们的变化形式意在具有非限制性,并且涵盖之后所列的项目以及附加的项目。

[0014] 除非另外指明,否则组合物的成分的量可以重量% (或“%wt”或“wt.-%”或重量百分比)指示。除非另外指明,否则所有成分的量给出100重量%。如果用摩尔%标识成分的量,除非另外指明,否则所有成分的量给出100摩尔%。

[0015] 除非另外明确指出,否则本公开的所有实施方案可自由地组合。

[0016] 在下文中,提供了固体颗粒的组合物。通常,此类组合物为干燥颗粒如粉末的自由流动组合物。虽然可使用其它加工方式,但也可例如通过模塑将组合物加工为成型制品。如本文所用,“模塑”为成型步骤,其中使组合物进入模型(模具)中,然后经受热或压力或两者,形成可从模具移除的成型制品。

[0017] 可例如通过使组合物悬浮或分散于水中,用组合物来制备含水糊料。此类含水分散体通常为高粘度分散体,诸如糊料,并且可具有基于所述组合物的总重量的约10重量%至约90重量%的固体含量。固体含量的量可取决于所得分散体的期望粘度。

[0018] 优选地,本文提供的组合物为例如呈自由流动粉末形式的固体的组合物,更具体地干燥颗粒的组合物。颗粒可具有小于15,000 $\mu\text{m}$ 、或小于5,000 $\mu\text{m}$ 的粒度。一般来讲,平均粒度为500nm至约2,000 $\mu\text{m}$  ( $D_{50}$ )。颗粒可呈基本球形,这意指包括球形颗粒和近似于球体的细长颗粒,所述颗粒的最长轴为第二最长轴长度的至多2倍(即长径比为1:1至2:1)。颗粒可另选地为纤维形式,例如其中最长轴为纤维直径长度的5倍以上或10倍以上的纤维。另选地,颗粒可具有其它形状。

[0019] 颗粒可为不同化学组成的颗粒的共混物,即一方面的含氟聚合物颗粒和另一方面的基本无机的导电颗粒。在一个优选的实施方案中,使含氟聚合物颗粒涂覆或吸附到基本无机的颗粒上。在此类实施方案中,含氟聚合物颗粒和基本无机的颗粒仍然能以自由流动的固体组合物的形式,例如自由流动的粉末形式存在。

[0020] 通常,本文提供的组合物可含有约1重量%的一种或多种氟化聚合物和至少60重量%的基本无机的导电材料(对于所讨论的这些组合物,重量百分比基于固体的总重量,其在一些实施方案中符合组合物的总重量,但在任何情况下,固体的总量均不超过100%)。优选地,组合物包含至少70重量%并且更优选至少73重量%并且最优选至少82重量%的基本

无机的导电材料。优选的含氟聚合物的量包括5重量%至25重量%，更优选7重量%至17重量%。

[0021] 在一个实施方案中，组合物由含氟聚合物和无机材料以及0重量%至5重量%，优选0重量%至多1重量%，或更优选0重量%至少于0.5重量%的其它成分(诸如制备组合物中的杂质或残留物)组成。

[0022] 根据本公开的组合物通常具有在25°C下至少5W/m.K，优选在25°C下至少10W/m.K的热导率。优选地，根据本公开的可模塑组合物表现出小于0.12Ω cm，优选小于0.10Ω • cm，更优选小于0.08Ω • cm，并且甚至更优选小于0.06Ω • cm的体积电阻率。

[0023] 在本公开一个优选的实施方案中，可模塑组合物表现出至少18S/cm的电导率。在一个优选的实施方案，根据本公开的可模塑组合物具有至少18S/cm的电导率和25°C下至少5W/m.K的热导率。

[0024] 含氟聚合物

[0025] 本公开所用的含氟聚合物是可熔融加工的。这意指含氟聚合物在372°C和5kg负荷下(MFI 372/5)具有至少0.1g/10分钟，优选至少5g/10分钟(MFI 5/372)的熔体流动指数(MFI)。通常，上限为100g/10分钟，优选至多75g/10分钟。

[0026] 含氟聚合物可被完全或部分氟化，这意指它们可具有部分或完全氟化的主链。合适的含氟聚合物是那些主链的至少30重量%被氟化，优选至少50重量%被氟化，更优选至少65重量%被氟化的含氟聚合物。合适的含氟聚合物的示例包括一种或多种氟化单体与一种或多种其它氟化单体和/或一种或多种非氟化单体组合的聚合物和共聚物。氟化单体的示例包括可具有或不具有氢原子和/或氯原子的氟化C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯烃，诸如四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)、2-氯五氟丙烯、二氯二氟乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯(VDF)，氟化烷基乙烯基单体，诸如六氟丙烯(HFP)，氟化乙烯基醚，包括全氟化乙烯基醚(统称为PVE)，和氟化烯丙基醚，包括全氟化烯丙基醚(统称为PAE)。

[0027] 合适的烯丙基和乙烯基醚的示例包括符合以下通式的那些：

[0028] CF<sub>2</sub>=CF-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Rf (I)。

[0029] 在式(I)中，n表示0或1。Rf表示含有至少一个链中氧原子的直链或支链、环状或无环的全氟化烷基残基。Rf可含有至多8个，优选地，或至多6个碳原子，诸如1个、2个、3个、4个、5个以及6个碳原子。Rf的典型示例包括间杂有氧原子的直链、支链的烷基残基，以及含有2、3、4或5个链中醚氧的直链或支链烷基残基。Rf的另外示例包括含有一个或多个以下单元和它们的组合的残基：

[0030] -(CF<sub>2</sub>O)-、-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O)-、(-O-CF<sub>2</sub>)-、-(O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-CF(CF<sub>3</sub>)-、-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-、-O-CF(CF<sub>3</sub>)-、-O-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-、-CF(CF<sub>3</sub>)-O-、-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-O-。Rf的另外示例包括但不限于：-(CF<sub>2</sub>)<sub>r1</sub>-O-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>；-(CF<sub>2</sub>)<sub>r2</sub>-O-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>；-(CF<sub>2</sub>)<sub>r3</sub>-O-CF<sub>3</sub>；-(CF<sub>2</sub>-O)<sub>s1</sub>-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>；-(CF<sub>2</sub>-O)<sub>s2</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>；-(CF<sub>2</sub>-O)<sub>s3</sub>-CF<sub>3</sub>；-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O)<sub>t1</sub>-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>；-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O)<sub>t2</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>；-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O)<sub>t3</sub>-CF<sub>3</sub>；其中r<sub>1</sub>和s<sub>1</sub>表示1、2、3、4、或5，r<sub>2</sub>和s<sub>2</sub>表示1、2、3、4、5或6，r<sub>3</sub>和s<sub>3</sub>表示1、2、3、4、5、6或7；t<sub>1</sub>表示1或2；t<sub>2</sub>和t<sub>3</sub>表示1、2或3。

[0031] 合适的非氟化共聚单体包括氯乙烯、偏二氯乙烯和C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯烃，诸如乙烯(E)和丙烯(P)。非氟化共聚单体(当存在时)的量通常介于0摩尔%和50摩尔%之间，优选介于1摩尔%和40摩尔%之间。

[0032] 共聚物的具体示例包括例如具有如下单体的组合的共聚物:VDF-HFP、TFE-P、VDF-TFE-HFP、VDF-TFE-PVE、TFE-HFP、E-TFE-HFP、TFE-PVE、E-TFE-PVE以及还包括衍生自含有氯单体(诸如CTFE)的单元的上述共聚物中的任一种。

[0033] 优选地,含氟聚合物被完全氟化,这意指它们由全氟化共聚单体构成。更优选地,聚合物为TFE和至少一个或多于一个其它全氟化共聚单体的共聚物。通常,共聚单体的量为基于所述含氟聚合物的重量大于1.5重量%,优选大于5.0重量%。典型的共聚单体的量可为至多45重量%。优选的共聚单体包括HFP、PVE、PAE以及它们的组合,并且最优选共聚单体包括HFP。

[0034] 本公开所用的含氟聚合物,优选共聚物表现出90°C至325°C范围内,优选100°C至310°C范围内,更优选110°C至300°C范围内,最优选约190°C至约280°C的熔点。当在本文中提及熔点时,除非另外说明,否则意指曾熔融过的材料的熔点。具有非常高含量的TFE单元的聚合物在第一次熔融时和在第一次熔融后趋于具有不同的熔点,在第一次熔融后的情况下,熔点趋于略微更低。然而,在材料已经熔融后,熔点保持恒定。

#### [0035] 基本无机的导电材料

[0036] 本公开的基本无机且导电的无机材料是指均在环境条件(25°C)下表现出电导率或热导率的无机材料。如本文所用,“基本无机的”意指材料主要是无机的,但一些非无机材料也是可接受的。基本无机的材料包含基于所述材料的总重量至少50重量%、或至少70重量%或至少95%并优选100重量%的量的导电无机材料。

[0037] 无机材料包括无机元素、合金以及它们的共混物。无机材料包括金属和非金属,诸如碳。优选的无机材料包括金属和金属合金,包括钢、青铜、银、铂、金、铜、锡、锌、钛和铁。可用于组合物的碳的具体示例包括石墨和其它导电型碳,包括例如碳纳米管。最优选的是石墨。

[0038] 无机材料以粒状形式存在。颗粒可为规则或不规则形状。通常,颗粒为较小尺寸,并且具有小于15,000μm或甚至小于5,000μm的粒度。优选地,颗粒具有10μm至1500μm范围的平均粒径(D<sub>50</sub>)。

#### [0039] 制备组合物的方法

[0040] 本文所述的固体组合物可通过如下方式获得:使包含分散的含氟聚合物的水性组合物与基本无机的颗粒混合,并且移除水相,以获得干燥颗粒。优选地,颗粒获得为凝结物。将水相在含氟聚合物不熔融的条件下移除以避免形成团块,因为颗粒可能通过熔融聚合物而彼此粘合。表面活性剂(如果存在)也优选以热方式但在含氟聚合物不熔融的条件下移除,以获得自由流动颗粒的组合物。可相应地调节表面活性剂和含氟聚合物的类型。例如,表面活性剂(如果必要)被选择成用于在低于所用含氟聚合物的熔点的温度下蒸发或降解。如本文所提供的自由流动的颗粒的组合物基本上不含非离子表面活性剂,并且优选基本上不含任何表面活性剂。

[0041] 优选地,使含水的含氟聚合物分散体与无机颗粒混合,以形成匀化混合物。将含氟聚合物和无机颗粒以实现如上所述的含氟聚合物含量和无机颗粒含量的量添加。通常,氟化聚合物与无机颗粒的重量比为1:99至1:3,优选1:19至1:10;更优选1:12至1:4.6。

[0042] 通常,用于制备可模塑组合物的含水分散体含有基于所述固体的总量的重量至少1%且至多约25重量%的含氟聚合物。优选的含氟聚合物的量包括5重量%至19重量%,更

优选7重量%至17重量%。可将无机颗粒以60重量%，优选至少70重量%，并且更优选至少73重量% (重量百分比基于固体的总重量并且固体的总量不超过100%) 的量添加。基本无机的颗粒可作为固体添加，但也可作为分散体或悬浮液，优选作为含水分散体或悬浮液添加。可将表面活性剂添加到分散体或悬浮液中，以改善颗粒的润湿，但这可能是不需要的，并且表面活性剂的量可保持较低。优选地，基本无机的颗粒的分散体或悬浮液基本上不含非离子乳化剂或基本上不含任何乳化剂。

[0043] 用于制备组合物的基本无机的颗粒具有如上所述的粒度和形状。通常，粒度小于15,000 $\mu\text{m}$ ，优选小于5,000 $\mu\text{m}$ 。优选地，颗粒具有至多1,500 $\mu\text{m}$ ，例如10 $\mu\text{m}$ 至1,500 $\mu\text{m}$ 的平均粒度( $D_{50}$ )。在一个优选的实施方案中，使用导电性碳粒诸如石墨，优选使用平均粒度( $D_{50}$ )为10 $\mu\text{m}$ 至1,000 $\mu\text{m}$ ，优选10 $\mu\text{m}$ 至800 $\mu\text{m}$ 的石墨颗粒。

[0044] 可将此类颗粒与含氟聚合物分散体混合。优选地，无机颗粒为含水分散体或悬浮液的一部分，然后与含氟聚合物分散体混合。

[0045] 无机颗粒可被润湿。例如，可使其分散或悬浮于含有低量润湿乳化剂的水性组合物中。通常，润湿乳化剂的量基于分散体或悬浮液的量计少于1,000ppm。优选地，润湿乳化剂是非离子乳化剂，但也可使用阳离子、阴离子或两性离子乳化剂。非离子润湿乳化剂的优选示例包括：硅氧烷乳化剂、糖基乳化剂和低氟乳化剂(每分子具有少于5个氟原子，优选每分子具有2至4个氟原子的氟化乳化剂)。

[0046] 含氟聚合物分散体可如在本领域所知的那样使用。通常，通过在水性介质中进行自由基聚合(也在本领域称为“乳液聚合”)制备含氟聚合物。所述聚合通常在存在氟化乳化剂的情况下进行。所得的分散体具有较小尺寸的含氟聚合物颗粒，通常具有尺寸小于500nm，通常平均粒度为约50至小于500nm、或180至340nm(体积-平均值)的颗粒。优选地，本文所用的含氟聚合物分散体使用通式(II)的氟化乳化剂制备：

[0047] 使用 $[\text{R}_f-\text{O}-\text{L}-\text{COO}^-]\text{X}^+$  (II)。

[0048] 在式(II)中，L表示直链或支链或环状的部分或完全氟化的亚烷基基团或脂族的烃基团， $\text{R}_f$ 表示直链或支链、部分或完全氟化的脂族基团或可被氧原子间断一次或多于一次的直链或支链的部分或完全氟化的基团。 $\text{X}^+$ 表示阳离子。在乳化剂含有部分氟化的脂族基团的情况下，它被称为部分氟化的乳化剂。优选地，乳化剂的阴离子部分的分子量小于1,000g/摩尔，最优选乳化剂的分子量小于1,000g/摩尔。优选地，L为直链。氟化乳化剂具体示例包括如在例如美国专利公布2007/0015937 (Hintzer等人)中描述的那些。示例性乳化剂包括但不限于： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_5\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_4\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{COOH}$ 、以及它们的盐。此类氟化乳化剂提供比其无氧同系物稳定性更小的分散体，这有利于含氟聚合物颗粒与无机颗粒共凝聚。

[0049] 含氟聚合物分散体可以是稳定化的。这意指其可含有通式(III)的一种或多种非氟化的稳定化非离子乳化剂：

[0050]  $\text{R}_1\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-[\text{R}_2\text{O}]_m-\text{R}_3$  (III)

[0051] 其中 $\text{R}_1$ 表示直链或支链的脂族或芳族的烃基团。优选地， $\text{R}_1$ 具有至少两个碳原子，

优选至少6个碳原子,更优选8至18个碳原子。在一个优选的实施方案中,残基R<sub>1</sub>为残基(R') (R")C-,其中R'和R"为相同或不同的、直链、支链或环状的烷基基团,其中碳原子的总量为至少6,并且优选为8至18。在式(III)中,R<sub>2</sub>表示优选具有3或4个碳原子的亚烷基单元。R<sub>3</sub>表示氢或者可另外含有羟基基团和醚基团的烃基团。优选地,R<sub>3</sub>为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或羟基烷基基团。优选地,选择R<sub>3</sub>,使得存在末端羟基基团。例如,R<sub>3</sub>可为H或羟基烷基残基,诸如羟基亚烷基基团,例如羟基亚甲基(-CH<sub>2</sub>OH)。n表示整数并且可为0或大于0。通常,n具有0至40的值。m为整数并且表示0或大于0的整数。通常,m具有0至40的值。n+m的总和为至少1,优选至少2。

[0052] 在一个典型的实施方案中,R<sub>1</sub>为具有8至18个碳原子的直链或支链烷基;R<sub>2</sub>表示具有3个碳原子的烷基,并且R<sub>3</sub>为氢并且n如上所述。

[0053] 在本公开的一个实施方案中,使用不稳定的含氟聚合物分散体。在该实施方案中,含氟聚合物分散体基本上不含非离子乳化剂,并且具体地不含根据上式(III)的乳化剂。如本文所用,“基本上不含非离子乳化剂”意指非离子乳化剂基于所述组合物的总重量少于1,000ppm,并且优选为0ppm。不稳定的含氟聚合物分散体可在凝聚后导致明显的相分离,其允许更易于处理水相。通常,在凝聚后获得的水相较澄清并且不含有任何可见颗粒。可对其进行处理以移除氟化乳化剂——如果存在——通过已知的方法,例如阴离子交换处理。而且,不需要在分离处理步骤中移除表面活性剂,以避免最终产物中其残留物的干涉作用。此外,可在没有含氟聚合物熔融的风险的情况下制备干燥粉末——如果必须例如利用加热移除表面活性剂,这也许是不可能的。

[0054] 使含氟聚合物与基本无机的材料混合获得的混合物通常通过搅拌来匀化,并且优选以热方式移除通常含水的液相和表面活性剂——如果存在。该条件被选择成使得含氟聚合物颗粒不熔融,以获得自由流动的颗粒。

[0055] 本公开的组合物是优选通过使混合的含氟聚合物与无机颗粒的含水混合物凝聚而获得的。凝聚优选以机械方式实现,例如通过施加剪切力,诸如搅拌。凝聚也可通过加入盐、无机酸、高分子絮凝剂、或高压,或通过冻结来引发。使母液分离,并且将湿共混物进一步用水或水/有机溶剂混合物洗涤。可使用已知的方法,例如超滤或阴离子交换从混合的母液中回收氟化乳化剂(如果存在)。颗粒凝聚的颗粒通常含有沉积或吸附到无机颗粒上的含氟聚合物颗粒。

[0056] 干燥可通过本领域已知的适于该目的的任何方式进行。然而,优选的是在低于氟化聚合物的熔点的温度下对颗粒进行干燥。

[0057] 经干燥的组合物可用于制备成型制品,或者可将其重新分散悬浮于水性介质中,以提供可随后用于涂覆材料的含水分散体。

#### [0058] 制备成型制品的方法

[0059] 例如通过在模具中模塑组合物,使用根据本公开的可模塑组合物来制备成型制品。可施加压力和热或仅施加压力。该条件被优选选择成使得含氟聚合物熔融,这将使涂覆的无机颗粒有效地粘合在一起。据信通过本文所述的方法,可实现聚合物涂覆的颗粒的更均匀分布,其导致如在下文实施例中所示的改善的物理特性。

[0060] 成型可在单一步骤或多步过程中实施。例如,在技术人员公知的适当模具中,预成形可实施为冷压,并且随后成形可实施为热压。另外任选的后续步骤可包括将制品表面研

磨和加工至期望的表面光洁度和/或期望的形状。也可使用形成成型制品的其它方式。

[0061] 可将本文提供的组合物转化为分散体并且可用于涂覆基底。具体地,可用根据本公开的含水分散体来便利地涂覆多孔基底。然后使经涂覆的基底经受热和/或压力,该热和/或压力提供使含氟聚合物熔融的条件。

[0062] 成型制品

[0063] 本文所述的组合物是可模塑的,并且其可用于制备成型制品。为了通过模塑制备成型制品,在其中含氟聚合物熔融的条件下,使组合物进入成型模型中,然后经受热和/或压力。成型过程可包括形成预成形的制品,并且热压预成形的制品,以获得最终模塑制品。就这一点而言,优选的是仅在预成形步骤之后,施加足以熔融至少一种氟化聚合物的温度。例如,优选在其中含氟聚合物熔融的条件下,在技术人员公知的适当模具中,预成形可实施为冷压,并且随后成形可实施为热压。另外任选的后续步骤可包括将制品表面研磨和加工至期望的表面光洁度和/或期望的形状。

[0064] 通过使用本文提供的组合物,可获得热导率在25°C下为至少5W/m·K,优选在25°C下为至少10W/m·K的成型制品。模塑制品可表现出小于0.12Ω·cm,优选小于0.10Ω·cm,更优选小于0.08Ω·cm,并且甚至更优选小于0.06Ω·cm的体积电阻率。模塑制品还可表现出至少18S/cm的电导率。优选地,模塑制品表现出优选且进一步优选范围内的平均热导率、体积电阻率和电阻率的组合。此类制品可具有基于所述制品的重量大于10重量%且小于20重量%的含氟聚合物含量和基于所述制品的重量至少80重量%的“无机颗粒”含量,并且组分的总量不超过100%。优选地,“无机颗粒”为导电形式的石墨。

[0065] 由于本公开的模塑制品的热电特性,其可便利地用作发电装置的部件,例如用作电化学设备(包括燃料电池、电解池)的部件。具体示例包括但不限于燃料电池的电极和隔板。

[0066] 实施例

[0067] 通过实施例进一步说明本公开,但不旨在使本公开限于所示实施例和具体实施方案。在此之前,描述用于表征材料以及它们的特性的测试方法。

[0068] 固体含量的测定

[0069] 根据ISO 12086重量分析测定固体含量。

[0070] 粒度

[0071] 使用Malvern 1000 HAS Zetasizer,经由非弹性光散射测量分散体中含氟聚合物颗粒的粒度。平均粒度报告为体积平均直径。使用得自德国新帕泰克有限公司(Sympatech GmbH,Germany)的HELOS(氦-氖光学系统)[H 1959]+RODOS,利用激光衍射分析(ISO 13320)测定固体组合物的粒度。遵循制造商的设备和过程推荐,选择适当的设备,以用于除被测定实施例中所述的那些之外,粒度范围内的特定粒度范围。平均粒度表示为D<sub>50</sub>值。

[0072] MFI和熔点

[0073] 熔体流动指数和熔点根据ISO 12086(2015使用版)测定。

[0074] 导热率

[0075] 热导率和热阻率在Netzsch Nano Flash LFA 447上根据ASTM E1461-13(2013年10月公布)进行测定。

[0076] 电导率和体积电阻率

[0077] 根据如1998年11月公布的ASTM F84-98,在得自三菱石化(Mitsubishi Petrochemical)的Loresta 4探针积电阻率测量仪上进行测量。

[0078] 比较例1.0和1.2

[0079] 通过将石墨(超级石墨,级别LP 27-290068(平均粒度-在Helos[H 1959]+Rodos仪器上测量: $d_{50}$  484μm)和FEP粉末( $d_{50}$ =8μm(8000nm),熔点255°C;MFI[372°C/5kg]=24g/10分钟)添加到塑料容器中,并且摇动密闭容器约20分钟来制备样品。以该方式制备了FEP含量为15重量%和20重量%的样品(比较例1.0和1.2)。

[0080] 实施例1.0和1.2

[0081] 向铝盘中装入石墨(超级石墨,级别LP 27-290068(平均粒度-在Helos[H 1959]+Rodos仪器上测量: $d_{50}$  484μm)。添加基于固体的重量20%的含水阴离子交换的FEP分散体(用非离子表面活性剂(Genapol X080=6.6重量%)稳定化)(实施例1.0)。FEP聚合物的熔点为FEP=254°C,MFI(372°C/5kg)为8.9g/分钟。分散体的固体含量=56重量%,并且粒度( $d_{50}$ )为117nm。将托盘中的内容物混合直至其显示均匀(依照石墨从银色到漆黑色的颜色变化)。将样品在110°下干燥过夜。以同样的方式制备15重量%FEP含量的样品(实施例1.2)。

[0082] 将比较例1.0和1.2以及实施例1.0和1.2的样品以约13.8MPa的压力冷压于5.08cm×7.62cm模具中,并且在下文所概述的条件下热压于石墨模具中。然后压迫样品以使表面平坦。

样品	FEP 含量[重量%]	T [°C]	p [MPa]	时间[分钟]
[0083]	实施例 1.0	20	280	4.14
	比较例 1.0	20	285	5.52
	实施例 1.2	15	280	4.14
	比较例 1.2	15	285	5.52

[0084] 表1:热压FEP/石墨混合物的实验条件。

[0085] 然后在锭料上于25°C进行热和电测试。热导率测试的结果汇总于表2中,而电导率测试的结构汇总于表3中。

样品	平均热导率 [W/m • K]	平均热扩散 率 [mm <sup>2</sup> /s]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	比热容 [J/g • K]
[0086]	实施例 1.0	10.4	5.25	2.013
	比较例 1.0	8.6	4.276	2.039
	实施例 1.2	10.9	5.49	2.044
	比较例 1.2	5	2.195	2.022

[0087] 表2:25℃下的热导率测试结果。

样品	厚度[mm]	电阻率校正 因子	体积电阻率 [Ω • cm]	电导率 [S/cm]
[0088]	实施例 1.0	8.33	3.158	0.064
	比较例 1.0	9.19	2.953	0.176
	实施例 1.2	10.48	2.781	0.041
	比较例 1.2	5.38	3.895	0.156

[0089] 表3:电导率测试结果。

[0090] 实施例2

[0091] 混合90:10(石墨/FEP,按重量%计)

[0092] 将0.1% (重量) 三硅氧烷添加到342g H<sub>2</sub>O中,以使表面张力降至约20.5mN/m。添加80g的石墨 (LP27) 并使之悬浮。将20g的FEP颗粒添加到石墨悬浮液中。将FEP颗粒作为含分散体添加(34.9%FEP含量;含氟乳化剂含量约1000ppm; d<sub>50</sub>=121nm;熔点=255℃;MFI [372℃/5kg]=23.5g/10分钟)。FEP分散体不是阴离子交换的,并且不含有非氟化乳化剂。将所得的混合物以500rpm搅拌65分钟,其后观察到凝聚物和水相有明显相分离。将母液分离。将湿共混物用水洗涤,然后在180℃下干燥6小时,以提供自由流动的粉末。显微镜法分析示出石墨颗粒被含氟聚合物涂覆。对固体组合物的电特性(如上所述)进行分析。结果示于下表4中,并且示出样品的电导率可通过使用“不稳定的”FEP-分散体进一步增大。

样品	体积电阻率[Ω • cm]	电导率[S/cm]
实施例2 (20%FEP)	0.0586	18

[0094] 表4:25℃下的电导率结果。

[0095] 上表中显示的结果示出,由分散体获得的自由流动的粉末具有比由干燥共混物获得的自由流动的粉末更优异的特性。电导率可通过使用由不稳定的分散体获得的粉末来进一步增大。

[0096] 具体实施方案列表

[0097] 以下具体实施方案的列表进一步示出本公开。其仅用于举例说明,而非旨在要将

本公开限制于所列的具体实施方案。

[0098] 1. 一种固体颗粒的组合物,所述组合物包含基本无机的导电颗粒和含氟聚合物颗粒,其中所述含氟聚合物是可熔融加工的并且具有介于100°C和325°C之间的熔点以及372°C下和5kg负荷下至少0.1g/10分钟且至多100g/10分钟的熔体流动指数(MFI 372/5),并且其中所述含氟聚合物颗粒具有小于500nm的粒度,并且其中包含基本无机的导电材料的颗粒以粒度小于15,000μm的颗粒的形式存在。

[0099] 2. 根据实施方案1所述的组合物,所述组合物为自由流动的粉末。

[0100] 3. 根据前述实施方案中任一项所述的组合物,所述组合物具有根据ASTM F84在25°C下至少18S/cm的电导率。

[0101] 4. 根据前述实施方案中任一项所述的组合物,所述组合物包含至少5重量%至不大于25重量%的所述含氟聚合物和至少74重量%的基本无机的导电材料,其中的重量百分比基于所述组合物的总重量,并且其中所述组合物的总重量为100%。

[0102] 5. 根据前述实施方案中任一项所述的组合物,其中所述基本无机的材料选自金属、金属合金以及导电形式的碳。

[0103] 6. 根据前述实施方案中任一项所述的组合物,其中所述基本无机的材料选自石墨。

[0104] 7. 根据前述实施方案中任一项所述的组合物,所述组合物由7重量%至17重量%的含氟聚合物、至少80重量%的石墨以及0%至少于5%的其它材料组成,并且其中成分的总量为100重量%。

[0105] 8. 根据前述实施方案中任一项所述的组合物,所述组合物由7重量%至17重量%的含氟聚合物、至少80重量%的石墨以及0%至少于5%的其它材料组成,并且其中成分的总量为100重量%,并且具有根据ASTM F84在25°C下至少18S/cm的电导率。

[0106] 9. 根据前述实施方案中任一项所述的组合物,其中将所述含氟聚合物颗粒涂覆或吸附到基本无机的颗粒上。

[0107] 10. 根据前述实施方案中任一项所述的组合物,所述组合物包含0ppm至少于1,000ppm的非离子乳化剂,所述非离子乳化剂的通式符合以下通式:

[0108]  $R_1O-[CH_2CH_2O]_n-[R_2O]_m-R_3$

[0109] 其中R<sub>1</sub>表示直链或支链的脂族或芳族的烃基团;R<sub>2</sub>表示亚烷基单元;R<sub>3</sub>表示氢或者可含有一个或多个羟基基团、醚基团以及它们的组合的烃基团;m为0、1或大于1的整数,并且n为整数0、1或大于1的整数,并且n+m不为0。

[0110] 11. 根据前述实施方案中任一项所述的组合物,所述组合物包含0ppm至少于1,000ppm的非离子乳化剂。

[0111] 12. 根据前述实施方案中任一项所述的组合物,其中通过在其中含氟聚合物不熔融的条件下,使包含所述含氟聚合物颗粒和所述基本无机的颗粒的含水分散体经受移除水和表面活性剂的热处理,来获得所述组合物。

[0112] 13. 根据前述实施方案中任一项所述的组合物,其中所述固体颗粒为凝聚颗粒。

[0113] 14. 用于制备固体颗粒的组合物的方法,所述方法包括:

[0114] (iii) 使导电且粒度小于15,000μm的基本无机的颗粒与粒度小于500nm的含氟聚合物颗粒的含水的含氟聚合物分散体接触;

[0115] (iv) 在其中所述含氟聚合物不熔融的条件下, 移除水, 以及如果存在表面活性剂, 则移除表面活性剂, 以得到干燥颗粒;

[0116] 其中所述含氟聚合物是可熔融加工的并且具有介于100°C和325°C之间的熔点以及372°C下和5kg负荷下至少0.1g/10分钟且至多100g/10分钟的熔体流动指数(MFI 372/5)。

[0117] 15. 根据实施方案14所述的方法, 其中所述颗粒在步骤(ii)前或在步骤(ii)期间凝聚。

[0118] 16. 根据前述实施方案14或15中任一项所述的方法, 其中所述含氟聚合物分散体基本上不含非离子乳化剂。

[0119] 17. 根据前述实施方案14至16中任一项所述的方法, 其中所述组合物为自由流动的粉末。

[0120] 18. 根据前述实施方案14至17中任一项所述的方法, 其中所述组合物为自由流动的粉末并且基本上不含非离子表面活性剂。

[0121] 19. 根据前述实施方案14至18中任一项所述的方法, 还包括(iii)将所述组合物模塑为成型制品, 其中在模塑之前, 所述组合物可任选地悬浮或分散于水相中以提供糊料。

[0122] 20. 提供成型制品的方法, 所述方法包括:

[0123] (iv) 提供根据权利要求1所述的组合物;

[0124] (v) 任选地, 将所述组合物转化为含水糊料, 以及

[0125] (vi) 使所述组合物经受模塑以得到模塑制品。

[0126] 21. 包括部件的制品, 所述部件是由模塑根据前述实施方案1至13中任一项所述的组合物而获得的。

[0127] 22. 包括部件的制品, 所述部件是由模塑根据前述实施方案1至13中任一项所述的可模塑组合物而获得的, 其中所述部件选自燃料电池的部件。

[0128] 23. 包括部件的制品, 所述部件是由模塑根据前述实施方案1至13中任一项所述的可模塑组合物而获得的, 其中所述制品为用于燃料电池的双极性隔板。