



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105009225 B

(45)授权公告日 2019.08.16

(21)申请号 201480009672.7

(22)申请日 2014.02.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105009225 A

(43)申请公布日 2015.10.28

(30)优先权数据
61/767,482 2013.02.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.08.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/016828 2014.02.18

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/130431 EN 2014.08.28

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 D·格霍施 B·K·罗伊
N·S·萨塔卡尔

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈长会 徐一琨

(51)Int.Cl.
H01B 1/24(2006.01)

(56)对比文件
JP 2012074668 A,2012.04.12,
JP 2012074668 A,2012.04.12,
WO 2012092200 A2,2012.07.05,

审查员 牟育慧

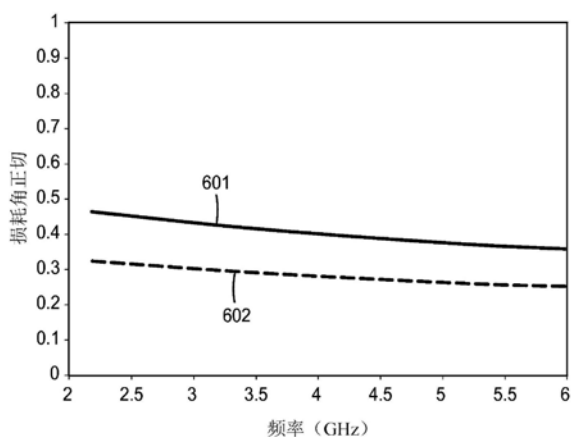
权利要求书1页 说明书14页 附图10页

(54)发明名称

具有电磁干扰减轻特性的聚合物复合物

(57)摘要

本发明公开了适于用作电磁干扰减轻剂的聚合物复合物,其包含有损耗的聚合物基体、分散在聚合物基体内的陶瓷颗粒、和分散在聚合物基体内的导电颗粒。有损耗的聚合物基体可为氟碳基聚合物基体、或环氧基聚合物基体。陶瓷颗粒可为金属氧化物颗粒,尤其是氧化铜(CuO)颗粒。导电颗粒可为碳黑。其它电磁干扰减轻聚合物基体包含有损耗的聚合物基体和分散在聚合物基体内的氧化铜(CuO)颗粒。



1. 一种复合物,所述复合物包含:
有损耗的聚合物基体;
分散在所述聚合物基体内的陶瓷颗粒,其中所述陶瓷颗粒包括氧化铜 (CuO) 颗粒;和
分散在所述聚合物基体内的导电颗粒,其中所述复合物为电磁干扰减轻材料,
其中所述有损耗的聚合物基体包括氟碳基聚合物基体,所述氟碳基聚合物基体包含聚偏二氟乙烯聚合物或共聚物。
2. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述氟碳基聚合物基体包括四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的三元共聚物。
3. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述导电颗粒包括碳黑、碳气泡、碳泡沫、石墨烯、碳纤维、石墨、碳纳米管、金属颗粒和纳米颗粒、金属合金颗粒、金属纳米线、PAN纤维、导电涂覆的颗粒、或它们的组合。
4. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述有损耗的聚合物基体包含四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的三元共聚物,并且其中所述陶瓷颗粒包括氧化铜 (CuO) 颗粒,并且其中所述导电颗粒包括碳黑。
5. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述有损耗的聚合物基体包含聚偏二氟乙烯聚合物,并且其中所述陶瓷颗粒包括氧化铜 (CuO) 颗粒,并且其中所述导电颗粒包括碳黑。
6. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述复合物减轻100兆赫-100吉赫范围内的电磁干扰。
7. 根据权利要求1所述的复合物,其中所述复合物减轻1-20吉赫范围内的电磁干扰。
8. 一种复合物,所述复合物包含:
有损耗的聚合物基体;和
分散在所述聚合物基体内的氧化铜 (CuO) 颗粒,其中所述复合物为电磁干扰减轻材料,其减轻100兆赫-100吉赫范围内的电磁干扰,以及
其中所述有损耗的聚合物基体包括氟碳基聚合物基体,所述氟碳基聚合物基体包含聚偏二氟乙烯聚合物或共聚物。
9. 根据权利要求8所述的复合物,其中所述氟碳基聚合物基体包含四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的三元共聚物。
10. 根据权利要求8所述的复合物,其中所述氟碳基聚合物基体包含聚偏二氟乙烯聚合物。
11. 根据权利要求8所述的复合物,其中所述复合物减轻1-20吉赫范围内的电磁干扰。

具有电磁干扰减轻特性的聚合物复合物

技术领域

[0001] 本公开涉及聚合物复合物,尤其是适于用作电磁干扰减轻剂的聚合物复合物。

背景技术

[0002] 电磁干扰 (EMI) 是电子系统 (诸如电子通信系统) 中遇到的常见问题。外部电磁辐射被熟知为在电子组件中引起不可取的电流,从而扰乱它们的正常运行。为了防止此类影响,常见的是经由高度导电的附件、涂层、衬圈、粘合剂、密封剂、线缆套管、金属网或纤维等来完全屏蔽电子设备或组件。这些类型的屏蔽通过将非期望的电磁场从敏感组件反射开来运行。保护的另一种形式通过电磁吸收材料来提供。这些通常不高度导电并且不通过吸收非期望的电磁能量并将其转换为热量来运行。吸收器被广泛地用于雷达和绝密应用中。它们也常常见于电子设备的内部,在电子设备中它们被用于控制来自设备的电磁发射。电磁吸收器可被分类为磁吸收器 (如果它们主要与电磁波的磁场组件相互作用) 或介电吸收器 (如果它们主要与波的电场组件相互作用)。

[0003] 多种不同的材料和方法已被用于提供EMI屏蔽。这些屏蔽方法中的一些涉及非聚合物基体。例如,美国专利3,671,275 (Gates等人) 描述了碳化硅和氧化铝基质的组合构成的有损耗的介电衰减器;美国专利5,691,498 (Fogle Jr.) 描述了有电磁损耗的液体或由玻璃粘结剂和铁磁填料和/或铁电填料构造的气密性熔合密封;并且美国专利公布2010/0294559 (Izawa等人) 描述了包括至少绝缘层和导电金属层的层合体的电磁屏蔽膜。其它屏蔽方法涉及聚合物基体。例如,美国专利公布2010/0315105 (Fornes) 描述了包含反应性有机化合物和导电填料的EMI屏蔽复合物,所述导电填料在有机化合物的固化期间自组合成三维金属网络;和美国专利公布2011/0200740 (Ma等人),其描述了具有EMI屏蔽效应的碳纳米管/聚合物复合物。

发明内容

[0004] 本文描述了适于用作电磁干扰减轻剂的聚合物复合物。在一些实施例中,聚合物复合物包含有损耗的聚合物基体、分散在聚合物基体内的陶瓷颗粒和分散在聚合物基体内的导电颗粒。有损耗的聚合物基体可包括氟碳基聚合物基体、含氯聚合物基体、环氧基聚合物基体、(甲基)丙烯酸酯聚合物基体、聚醚聚合物基体、或它们的组合。在一些实施例中,有损耗的聚合物基体包括氟碳基聚合物基体或环氧基聚合物基体。陶瓷颗粒包括金属氧化物颗粒、金属氮化物颗粒、金属碳化物颗粒、金属硫化物颗粒、金属硅化物颗粒、金属硼化物颗粒、多铁性化合物的颗粒、混合的陶瓷颗粒、硫系玻璃颗粒、或它们的组合。在一些实施例中,陶瓷颗粒包括金属氧化物颗粒,尤其是氧化铜 (CuO) 颗粒。导电颗粒包括碳黑、碳气泡、碳泡沫、石墨烯、碳纤维、石墨、碳纳米管、金属颗粒和纳米颗粒、金属合金颗粒、金属纳米线、PAN纤维、导电涂覆的颗粒、或它们的组合。在一些实施例中,导电颗粒包括碳黑。

[0005] 为电磁干扰减轻剂的聚合物复合物的其它实施例包含有损耗的聚合物基体和分散在聚合物基体内的氧化铜 (CuO) 颗粒。有损耗的聚合物基体可包括氟碳基聚合物基体、含

氯聚合物基体、环氧基聚合物基体、(甲基)丙烯酸酯聚合物基体、聚醚聚合物基体、或它们的组合。在一些实施例中,有损耗的聚合物基体包括氟碳基聚合物基体或环氧基聚合物基体。

附图说明

[0006] 参照以下结合附图对本发明各种实施例的详细说明,可以更全面地理解本专利申请。

[0007] 图1显示了比较例C1的样品的介电常数对频率的曲线图。

[0008] 图2显示了比较例C1的样品的损耗角正切对频率的曲线图。

[0009] 图3显示了实例1的样品的介电常数对频率的曲线图。

[0010] 图4显示了实例1的样品的损耗角正切对频率的曲线图。

[0011] 图5显示了实例2和3的样品的介电常数对频率的曲线图。

[0012] 图6显示了实例2和3的样品的损耗角正切对频率的曲线图。

[0013] 图7显示了实例4的样品的介电常数对频率的曲线图。

[0014] 图8显示了实例4的样品的损耗角正切对频率的曲线图。

[0015] 图9显示了比较例C2-C5的样品的介电常数对频率的曲线图。

[0016] 图10显示了比较例C2-C5的样品的损耗角正切对频率的曲线图。

[0017] 图11显示了实例5-7的样品的介电常数对频率的曲线图。

[0018] 图12显示了实例5-7的样品的损耗角正切对频率的曲线图。

[0019] 图13显示了实例8-10的样品的介电常数对频率的曲线图。

[0020] 图14显示了实例8-10的样品的损耗角正切对频率的曲线图。

[0021] 图15显示了比较例C6和C7的样品的介电常数对频率的曲线图。

[0022] 图16显示了比较例C6和C7的样品的损耗角正切对频率的曲线图。

[0023] 图17显示了实例11和12的样品的介电常数对频率的曲线图。

[0024] 图18显示了实例11和12的样品的损耗角正切对频率的曲线图。

[0025] 图19显示了实例13和14的样品的介电常数对频率的曲线图。

[0026] 图20显示了实例13和14的样品的损耗角正切对频率的曲线图。

[0027] 在以下对图示实施例的描述中,参照了附图,并通过举例说明的方式在这些附图中示出在其中可以实施本发明的多种实施例。应当理解,在不脱离本发明的范围的情况下,可以利用实施例并且可以进行结构上的改变。附图中使用的类似标号是指类似组件。然而,应当理解,使用标号来指代给定附图中的组件并非意图限制在另一附图中以相同标号标记的组件。

具体实施方式

[0028] 仍然需要可被用于减轻电磁干扰(EMI)的柔性且通用的电磁吸收材料。这些材料应为轻质的、工业加工中易于处理的、且具有对特定应用感兴趣的频率范围适当的损耗特征。本文公开了可用作EMI吸收材料的聚合物复合物。

[0029] 如本文所用的术语“复合物”是指其中两种或更多种材料共存而无化学相互作用的材料,并且一个或多个相可为离散的或连续的。

[0030] 如本文所用的术语“有损耗的聚合物基体”是指在感兴趣的频率范围内具有0.005-0.50或甚至0.01-0.30范围内的介电损耗角正切的聚合物基体。介电损耗角正切,通常被称为 $\tan\delta$,为介电材料的频率相依性参数,所述参数量化了其电磁能量的固有耗散。术语是指在电阻性(有损耗)组分电磁场和其反应性(无损耗)组分之间的复杂平面中的角度的正切。其被便利地定义为材料的假想介电常数与其实际介电常数的比率,即 $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ 。

[0031] 术语“聚合物”和“聚合物材料”二者是指由一种单体制得的材料诸如均聚物,或是指由两种或更多种单体制得的材料诸如共聚物、三元共聚物等。同样,术语“聚合”是指制备聚合物材料的工艺,所述聚合物材料可为均聚物、共聚物、三元共聚物等。术语“共聚物”和“共聚材料”是指由至少两种单体制得的聚合物材料。

[0032] 术语“室温”和“环境温度”可互换地使用,指20℃至25℃范围内的温度。

[0033] 如本文所用的术语“氟碳基”是指氟化的材料。通常,本公开的氟碳基材料是高度氟化的。

[0034] 当与聚合物、单体、或与聚合物或单体相关联的基团一起使用时,术语“氟化的”是指具有至少一个氢原子被氟原子替换。术语“高度氟化的”是指聚合物、单体、或基团,其中许多氢原子已被氟原子替换,在一些情况下,至少一半的氢原子已被氟原子替换,并且在其它情况下,几乎所有的氢原子已被氟原子替换。

[0035] 如本文所用的术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯材料两者。

[0036] 如本文所用的术语“环氧”是指为三元环的反应性基团,所述三元环包含两个碳原子和一个氧原子,常常被称为“环氧乙烷环”。如本文所用的术语“环氧树脂”与该术语在本领域中一般被理解的使用一致并且被用于描述包含一个或多个环氧基团的可固化材料。

[0037] 本文公开了包含有损耗的聚合物基体和一种或多种类型的附加颗粒的EMI减轻聚合物复合物。在一些实施例中,EMI减轻聚合物复合物包含有损耗的聚合物基体、分散在聚合物基体内的陶瓷颗粒、和分散在聚合物基体内的导电颗粒。在其它实施例中,EMI减轻聚合物复合物包含有损耗的聚合物基体和分散在聚合物基体内的氧化铜(CuO)颗粒。这两种类型的EMI减轻聚合物复合物在下文中更详细地论述。通常,复合物减轻100兆赫-100吉赫范围内,更典型地100兆赫-70吉赫范围内,或甚至1-20吉赫范围内的电磁干扰。也期望这些材料同样地减轻更低频率范围内的电磁干扰,诸如千赫和更低兆赫波段。

[0038] 本文公开了EMI减轻包含聚合物基体、分散在聚合物基体内的陶瓷颗粒、和分散在聚合物基体内的导电颗粒的聚合物复合物,所述聚合物基体具有0.005-0.50,或甚至0.01-0.30的损耗角正切。

[0039] EMI减轻聚合物复合物包含具有0.005-0.50,或甚至0.01-0.30损耗角正切的聚合物基体。具有期望的固有介电损耗特定的任何聚合物基体可适于作为本公开的聚合物基体。在合适的聚合物基体材料之中的是:包含卤化碳基团的材料,也就是说包含C-X键的材料,其中X为例如,氟原子或氯原子,诸如包含氟碳基聚合物和含氯聚合物的材料;环氧基材料,包括表氯醇聚合物和共聚物以及环氧树脂聚合物;(甲基)丙烯酸酯聚合物和共聚物;以及聚醚聚合物和共聚物。特别合适的聚合物基体材料为环氧基聚合物基体和氟碳基聚合物基体。

[0040] 多种参数控制聚合物基体的介电损耗。这些参数中的一些涉及聚合物自身的结构

特征,其它参数涉及添加剂的存在。影响聚合物基体介电损耗的聚合物结构特征的例子包括极性基团的存在、结晶度、玻璃化转变温度(T_g)和交联的程度。影响聚合物基体的介电损耗的添加剂的例子包括例如,可降低聚合物基体的 T_g 的增塑剂。

[0041] 有助于聚合物中介电损耗的关键组件与短极性链段的松弛相关联,所述短极性链段包含具有高偶极矩的基团。此类极化键的一些例子包括:C-OR基团,其中R为氢原子或烷基基或芳基基团;C-X基团,其中X为卤素原子,诸如氟或氯原子;以及C-NR¹R²,其中每个R¹和R²基团独立地为氢原子、烷基基团或芳基基团。极性链段可为主链结构的一部分或者在侧链上。

[0042] 结晶度影响聚合物中的介电损耗的另一个参数,并且较少结晶的聚合物基体具有更大的介电损耗,因为增大的结晶度减小了聚合物链移动的自由度。相比之下,非晶态聚合物基体具有更高的自由体积,这增强了聚合物链段旋转的容易度,并且由于电磁能量的吸收而增大了介电损耗。因此,具有更大非晶态区域并因此具有更低结晶度的聚合物基体具有更高的介电损耗,即“更有损耗”。聚合物中的结晶度可通过聚合物组成和加工条件的选择来控制。

[0043] 聚合物链的移动性也受到玻璃化转变温度的影响。即使是具有高玻璃化转变温度(也就是说,大于使用温度(一般为环境温度或室温)的 T_g 值)的非晶态聚合物也在使用温度下具有受限的移动性。因此,具有低于使用温度(一般为室温)的 T_g 值的聚合物基体比具有高于使用温度的 T_g 值的聚合物基体更有损耗。基体的 T_g 也可受到使用添加剂的影响。例如,基体的 T_g 可通过加入增塑剂而降低。

[0044] 基体中的交联度在固化的聚合物体系(诸如固化的环氧树脂体系)中是尤其重要的。更高的交联水平不利地影响链段移动性,并且因此降低基体的介电损耗。因此,更低的交联水平对于固化的聚合物体系来说一般是期望的。

[0045] 除了上文的因素,聚合物体系的损耗也受到诸如支化度(因为支化趋于破坏结晶度)、所得端基的性质(是极性还是非极性)、杂质或添加剂的存在(诸如未反应单体、溶剂诸如水、加工助剂诸如抗氧化剂等)因素的影响。

[0046] 如上文所述,在合适的聚合物基体材料之中的是:包含卤化碳基团的材料,也就是说,包含C-X键的聚合物材料,其中X为例如,氟原子或氯原子;环氧基材料,包括表氯醇聚合物和共聚物以及环氧树脂聚合物;(甲基)丙烯酸酯聚合物和共聚物;以及聚醚聚合物和共聚物。

[0047] 包含卤化碳基团的聚合物材料的例子包括宽泛的含氯和含氟聚合物。合适的含氯聚合物的例子包括聚氯乙烯聚合物(PVC)和聚偏二氯乙烯聚合物(PVDC)。PVC聚合物包含极性C-Cl基团,但是趋于具有相对高的 T_g 值(至多95℃)并且因此仅显示适中的介电损耗特性。另一方面,PVDC聚合物不仅包含极性C-Cl基团,而且具有相对低的 T_g 值(-17℃)。各种各样的含氟聚合物是合适的。在合适的含氟聚合物之中的是聚偏二氟乙烯(PVDF)聚合物和共聚物。PVDF聚合物具有非常低的 T_g 值(-65℃)。特别合适的PVDF和其它含氟聚合物的例子在下文更详细地描述,所述其它含氟聚合物包括由氟碳基单体四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、和偏二氟乙烯(VDF)制备的共聚物。

[0048] 环氧基聚合物基体材料的例子包括宽泛的表氯醇基聚合物和环氧树脂基聚合物范围。表氯醇基聚合物的例子包括聚表氯醇(诸如可从吉翁化学品公司(Zeon Chemical)作

为HYDRIN H(CO)商购获得的表氯醇均聚物)和表氯醇共聚物(诸如可从吉翁化学品公司(Zeon Chemical)作为HYDRIN C(ECO)商购获得的表氯醇和环氧乙烷的共聚物)两者,以及可从吉翁化学品公司(Zeon Chemical)作为HYDRIN T商购获得的表氯醇、环氧乙烷、和烯丙基缩水甘油醚的三元共聚物。宽泛范围的可固化环氧树脂是合适的,包括基于双酚A、双酚F、和苯酚酚醛的那些。特别合适的环氧树脂体系在下文更详细地描述。

[0049] 合适的(甲基)丙烯酸酯聚合物和共聚物的例子包括聚甲基丙烯酸酯聚合物(PMA)和聚甲基丙烯酸甲酯聚合物(PMMA),其展示了高的非晶态内容物含量、来自(甲基)丙烯酸酯官能团的极性基团,并且在室温下一般显示适中的介电损耗。

[0050] 聚醚聚合物和共聚物趋于具有期望的介电损耗值,因为主链的C-O-C键不仅为如上文所述的极性基团,而且它们具有大量的柔韧性。另外,聚醚聚合物和共聚物具有低 T_g 值(一般为 $\sim -70^\circ\text{C}$)。各种各样的聚醚聚合物和共聚物可商购获得,包括例如,聚环氧乙烷聚合物和共聚物、以及聚环氧丙烷聚合物和共聚物。

[0051] 由于多种原因,环氧基聚合物基体和氟碳基聚合物基体是特别合适的聚合物基体材料。这些原因不仅包括聚合物基体的期望的有损耗特性,而且包括随时间推移的稳定性、材料的可用性、处理特性等。

[0052] 合适的环氧基聚合物基体的例子包括由基于双酚A、双酚F、苯酚酚醛、或它们的组合的环氧树脂制备的那些。基于双酚A的合适的环氧树脂的例子包括:EPON 828(液体环氧树脂)和EPON 1001F(固体环氧树脂),可从俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals,Columbus,OH)商购获得;DER 6508(高分子量环氧树脂),可从密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company,Midland MI)商购获得;和EPOXICURE树脂(低分子量环氧树脂),可从伊利诺伊州布勒夫湖的标乐公司(Buehler,Lake Bluff,IL)商购获得。合适的双酚F环氧树脂的例子为EPON 862(低分子量环氧树脂)可从俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals,Columbus,OH)商购获得。基于苯酚酚醛的合适的环氧树脂的例子包括:EPON 1050,可从俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals,Columbus,OH)商购获得;和ARALDITE ECN 1299,可从德克萨斯州伍德兰市的亨兹曼先进材料美洲公司(Huntsman Advanced Materials Americas,Inc.,The Woodlands,TX)商购获得。也可使用混合物或环氧树脂。环氧树脂可使用各种各样的固化剂来固化,所述固化剂包括胺基固化剂、酚固化剂、和酸酐基固化剂。

[0053] 用于本公开聚合物复合物中的特别合适的材料类别为氟碳基聚合物基体。这些基体包含氟碳基聚合物。在一些实施例中,氟碳基聚合物基体包含单一氟碳基聚合物,在其它实施例中,氟碳基聚合物基体包含氟碳基聚合物的混合物。

[0054] 合适的氟碳基聚合物的例子包括由氟碳基单体四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、和偏二氟乙烯(VDF)制备的那些共聚物。此类聚合物的例子描述于美国专利6,310,141(Chen等人)中。合适的氟碳基聚合物的例子包括例如,20-60重量%TFE、30-50重量%HFP、和10-40%VDF的三元共聚物。这些三元共聚物可从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Corp, St. Paul, MN)以商品名“THV”商购获得。附加的例子包括六氟丙烯-四氟乙烯-乙烯(HTE)三元共聚物、乙烯-四氟乙烯(ETFE)共聚物、六氟丙烯-四氟乙烯(FEP)、和四氟乙烯-全氟(烷氧基烷烃)(PFA)共聚物。这些共聚物也可购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Corp,

St. Paul, MN)。

[0055] 特别可用的氟碳基聚合物类别为含VDF的氟碳基聚合物。例子包括材料THV 200、THV 400、THV 500G,可从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Corp, St. Paul, MN)商购获得;KYNAR 720、KYNAR740、KYNAR 1000HD、和KYNAR ADX,可从宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司(ARKEMA, Philadelphia, PA)商购获得;HYLAR 700,可从新泽西州莫里斯敦的蒙特公司(Ausimont USA Inc., Morristown, NJ)商购获得;和FLUOREL FC-2178,可从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Corp, St. Paul, MN)商购获得。特别可用的为聚-VDF聚合物KYNAR 720、KYNAR 740、KYNAR 1000HD、和KYNAR ADX,可从宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司(ARKEMA, Philadelphia, PA)商购获得。

[0056] 除了上文所述的有损耗的聚合物基体,EMI减轻聚合物复合物的一些实施例也包含分散在聚合物基体内的陶瓷颗粒。这些陶瓷颗粒为有损耗的介电陶瓷颗粒。宽泛范围的陶瓷颗粒是合适的。合适的陶瓷颗粒包括金属氧化物颗粒、金属氮化物颗粒、金属碳化物颗粒、金属硫化物颗粒、金属硅化物颗粒、金属硼化物颗粒、多铁性化合物的颗粒、混合的陶瓷颗粒、硫系玻璃颗粒、或它们的组合。这些材料中的每一个更详细地描述于下文中。

[0057] 通常,颗粒的尺寸在50纳米-50微米,更典型地1-10微米的平均粒度范围内,并且陶瓷颗粒一般以10-90重量%,更典型地10-80重量%的量存在。

[0058] 各种各样的金属氧化物颗粒适于在本公开的复合物中使用。合适的金属氧化物颗粒的例子包括氧化锡、氧化铁(氧化亚铁或氧化铁)、氧化锌、氧化锰、氧化铅、氧化镍、氧化钴、氧化银、氧化铈、和氧化铜(CuO)的掺杂和未掺杂的颗粒。金属氧化物颗粒的混合物也是合适的。

[0059] 合适的金属氮化物颗粒的例子包括氮化钽、氮化钛、氮化钒、和氮化锆的掺杂和未掺杂的颗粒。金属氮化物颗粒的混合物也是合适的。

[0060] 合适的金属碳化物颗粒的例子包括碳化钨、碳化铌、碳化钛、碳化钒、碳化钼、碳化硅、碳化锆、碳化硼、和碳化钛硅的掺杂和未掺杂的颗粒。金属碳化物颗粒的混合物也是合适的。

[0061] 合适的金属硫化物颗粒的例子包括硫化铜、硫化银、硫化铁、硫化镍、硫化钴、硫化铅、和硫化锌的掺杂和未掺杂的颗粒。金属硫化物颗粒的混合物也是合适的。

[0062] 合适的金属硅化物颗粒的例子包括硅化铬、硅化钼、硅化钴、硅化钒、硅化钨、和硅化钛的掺杂和未掺杂的颗粒。金属硅化物颗粒的混合物也是合适的。

[0063] 合适的金属硼化物颗粒的例子包括硼化铬、硼化钼、硼化钛、硼化锆、硼化铌、和硼化钽的掺杂和未掺杂的颗粒。金属硼化物颗粒的混合物也是合适的。

[0064] 合适的多铁性化合物颗粒的例子包括铁酸铋(BiFeO_3)、锰酸铋(BiMnO_3)、和稀土金属氧化物(MFe_2O_4 , 其中M为稀土元素,诸如例如, LuFe_2O_4)的掺杂和未掺杂的颗粒。多铁性化合物颗粒的混合物也是合适的。

[0065] 混合的陶瓷颗粒的例子包括具有金属或准金属元素的混合物的颗粒。合适的例子包括掺杂和未掺杂的碳化硅和铍氧化物颗粒、碳化硅和氮化铝、氧化铜(CuO)和氧化铝、氮化铝和玻璃态碳、以及Si-Ti-C-N陶瓷。

[0066] 硫系玻璃颗粒的例子包括基于As-Ge-Te和Se-Ge-Te的玻璃态材料。

[0067] 特别适用于本公开复合物中的是金属氧化物颗粒,尤其是氧化铜(CuO)。

[0068] 除了上文论述的有损耗的聚合物基体和陶瓷颗粒,本公开的一些实施例还包括也包括分散在聚合物基体内的导电颗粒的复合物。宽泛的导电颗粒范围是合适的。合适的导电颗粒包括碳黑、碳气泡、碳泡沫、石墨烯、碳纤维、石墨、石墨纳米片、碳纳米管、金属颗粒和纳米颗粒、金属合金颗粒、金属纳米线、PAN纤维、导电涂覆的颗粒(诸如例如,金属涂覆的玻璃颗粒)、或它们的组合。在一些实施例中,碳黑是特别合适的。

[0069] 通常,导电颗粒的尺寸在5纳米-20微米,更典型地5-500纳米的平均粒度范围内,并且导电颗粒一般以0.05-20重量%,更典型地0.05-3重量%的量存在。

[0070] 特别合适的本公开复合物的实施例的例子包括其中聚合物基体包含四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的三元共聚物,陶瓷颗粒包括氧化铜(CuO)颗粒,并且导电颗粒包含碳黑的那些。本公开复合物的其它特别合适的实施例包括其中聚合物基体包含偏二氟乙烯聚合物(PVDF),陶瓷颗粒包括氧化铜(CuO)颗粒,并且导电颗粒包含碳黑的那些。

[0071] 本公开复合物的其它特别合适的实施例包括其中聚合物基体包含环氧树脂(包括双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、或苯酚酚醛环氧树脂、或它们的组合),陶瓷颗粒包括氧化铜(CuO)颗粒,并且导电颗粒包含碳黑的那些。

[0072] 还公开了包含有损耗的聚合物基体和分散在聚合物基体内的氧化铜(CuO)颗粒的EMI减轻聚合物复合物。通常,复合物减轻100兆赫-100吉赫范围内,更典型地100兆赫-70吉赫范围内,或甚至1-20吉赫范围内的电磁干扰。还期望这些材料同样地减轻更低频率范围内(诸如千赫和更低兆赫波段内)的电磁干扰。

[0073] EMI减轻聚合物复合物包含具有0.005-0.50,或甚至0.01-0.30损耗角正切的聚合物基体。具有期望的固有介电损耗特性的任何合适的聚合物基体可适于作为本公开的聚合物基体,诸如上文所述的那些。在合适的聚合物基体材料之中的是环氧基聚合物基体和氟碳基聚合物基体。

[0074] 合适的环氧基聚合物基体的例子包括由基于双酚A、双酚F、苯酚酚醛、或它们的组合的环氧树脂制备的那些。基于双酚A的合适的环氧树脂的例子包括:EPON 828(液体环氧树脂)和EPON 1001F(固体环氧树脂),可从俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals,Columbus,OH)商购获得;DER 6508(高分子量环氧树脂),可从密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company,Midland MI)商购获得;和EPOXICURE树脂(低分子量环氧树脂),可从伊利诺伊州布勒夫湖的标乐公司(Buehler,Lake Bluff,IL)商购获得。合适的双酚F环氧树脂的例子为EPON 862(低分子量环氧树脂),可从俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals,Columbus,OH)商购获得。基于苯酚酚醛的合适的环氧树脂的例子包括:EPON 1050,可从俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals,Columbus,OH)商购获得;和ARALDITE ECN 1299,可从德克萨斯州伍德兰市的亨兹曼先进材料美洲公司(Huntsman Advanced Materials Americas,Inc.,The Woodlands,TX)商购获得。也可使用混合物或环氧树脂。可使用各种各样的固化剂来固化环氧树脂,所述固化剂包括胺基固化剂、酚固化剂、和酸酐基固化剂。

[0075] 用于本公开聚合物复合物中的特别合适的材料类别为氟碳基聚合物基体。这些基体包含氟碳基聚合物。在一些实施例中,氟碳基聚合物基体包含单一氟碳基聚合物,在其它实施例中,氟碳基聚合物基体包含氟碳基聚合物的混合物。

[0076] 合适的氟碳基聚合物的例子包括由氟碳基单体四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP)、和偏二氟乙烯 (VDF) 制备的那些共聚物。此类聚合物的例子描述于美国专利 6,310,141 (Chen 等人) 中。合适的氟碳基聚合物的例子包括例如, 20-60 重量% TFE、30-50 重量% HFP、和 10-40% VDF 的三元共聚物。这些三元共聚物可从明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Corp, St. Paul, MN) 以商品名 “THV” 商购获得。附加的例子包括六氟丙烯-四氟乙烯-乙烯 (HTE) 三元共聚物、乙烯-四氟乙烯 (ETFE) 共聚物、六氟丙烯-四氟乙烯 (FEP)、和四氟乙烯-全氟(烷氧基烷烃) (PFA) 共聚物。这些共聚物也购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Corp, St. Paul, MN)。

[0077] 特别可用的氟碳基聚合物类别为含 VDF 的氟碳基聚合物。例子包括材料 THV 200、THV 400、THV 500G, 可从明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Corp, St. Paul, MN) 商购获得; KYNAR 720、KYNAR 740、KYNAR 1000HD、和 KYNAR ADX, 可从宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司 (ARKEMA, Philadelphia, PA) 商购获得; HYLAR 700, 可从新泽西州莫里斯敦的蒙特公司 (Ausimont USA Inc., Morristown, NJ) 商购获得; 和 FLUOREL FC-2178, 可从明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Corp, St. Paul, MN) 商购获得。特别可用的为聚-VDF 聚合物 KYNAR 720、KYNAR 740、KYNAR 1000HD、和 KYNAR ADX, 可从宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司 (ARKEMA, Philadelphia, PA) 商购获得。

[0078] 合适的氧化铜 (CuO) 颗粒尺寸通常在 50 纳米-50 微米, 更典型地 1-10 微米的平均粒度范围内, 并且氧化铜 (CuO) 颗粒一般以 10-90 重量%, 更典型地 10-80 重量% 的量存在。

[0079] 实例

[0080] 这些实例仅仅是用于示例性目的, 并且无意于限制附带的权利要求的范围。除非另外指明, 否则实例以及说明书的以下部分及权利要求书中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明, 否则所用溶剂和其他试剂均得自美国威斯康星州密尔沃基市的西格玛-奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, Wisconsin)。使用以下缩写: cm=厘米; mm=毫米; phr=每 100 份树脂的份数; mL=毫升。术语 “重量%”、“% 重量” 和 “wt%” 可互换使用。

[0081] 缩写表

[0082]

缩写	说明
CuO 填料	氧化铜粉末, 高纯度 (98%)
CB 填料-1	导电碳黑填料, 可作为“KETJENBLACK EC-300J”从伊利诺伊州芝加哥的阿克苏诺贝尔聚合物化工有限责任公司 (AkzoNobel Polymer Chemicals LLC, Chicago, IL) 商购获得
CB 填料-2	导电碳黑填料, 可作为“KETJENBLACK EC-600JD”从伊利诺伊州芝加哥的阿克苏诺贝尔聚合物化工有限责任公司 (AkzoNobel Polymer Chemicals LLC, Chicago, IL) 商购获得
PVDF	聚偏二氟乙烯聚合物, 可作为“KYNAR 720”从法国白鸽城的阿科玛公司 (Arkema, Colombes, France) 商购获得
DMF	N, N-二甲基甲酰胺溶剂, 购自新泽西州吉布斯敦的 EMD 化学品公司 (EMD Chemicals, Inc., Gibbstown, NJ)
FS	含氟表面活性剂分散剂, 可作为“NOVEC FC-4430”从明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN) 商购获得
底漆	底漆, 可作为“94 PRIMER”从明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN) 商购获得。
PI 膜	聚酰亚胺膜, 具有 125 微米厚度的聚合物片材, 可作为“KAPTON 500H”从特拉华州威明顿市的杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE) 商购获得
表面活性剂	正丁基乙酸丁酯中的 50% 活性聚合物分散剂的表面活性剂溶液, 可作为“SOLSPERSE 76500”从俄亥俄州威克利夫的路博润公司 (The Lubrizol Corporation, Wickliffe, OH) 商购获得
铝板	铝板, 10cm × 10cm, 1-2mm 厚
实验室压机	实验室压机, 购自印第安纳州沃巴什的卡弗公司 (Carver, Inc., Wabash, IN), 型号 2699
网络分析仪	网络分析仪, 购自加利福尼亚州圣克拉拉的安捷伦科技公司 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA), 型号 E8363C
空气诱测试固定装置	空气诱测试固定装置, 购自宾夕法尼亚州康科德维尔的达马斯科斯公司 (Damaskos, Inc., Concordville, PA), 型号 100T
双螺杆挤出机	双螺杆挤出机, 购自密歇根州萨吉诺的 B&P 工艺设备和系统有限责任公司 (B&P Process Equipment and Systems LLC,

[0083]

	Saginaw, MI), 型号 MP-2019 15:1
环形钢模具	环形钢模具, 外径 2.54cm, 内径 1.10cm, 常规制造的
手动液压机	手动液压机, 购自印第安纳州沃巴什的卡弗公司(Carver, Inc., Wabash, IN), 型号 32000
铣床	铣床, 以商品名称 BRIDGEPORT 从纽约埃尔迈拉的哈挺公司(Hardinge, Inc., Elmira, NY)购得
炭化工具	炭化工具, 购自纽约法拉盛的特拉弗斯工具公司(Travers Tool Company, Inc. Flushing, NY), 工具号 BL5-C6

[0084] 合成实例

[0085] 制备和使用以下环氧树脂组合物:

[0086] 合成实例S1:环氧树脂体系-1

[0087] 环氧树脂体系-1为100.00重量份环氧树脂(EPOXICURE树脂(低分子量双酚A基环氧树脂,可从伊利诺伊州布勒夫湖的标乐公司(Buehler, Lake Bluff, IL)商购获得)) and 18.00phr环氧固化剂(EPOXICURE硬化剂(脂族胺的混合物),可从伊利诺伊州布勒夫湖的标乐公司(Buehler, Lake Bluff, IL)商购获得)的混合物。

[0088] 合成实例S2:环氧树脂体系-2

[0089] 环氧树脂体系-2为100.00重量份环氧树脂(EPON 862,低分子量双酚F基环氧树脂,可从俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH)商购获得)和46.50phr环氧固化剂(EPIKURE 3233(聚氧基丙烯三胺),可从俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH)商购获得)的混合物。

[0090] 合成实例S3:环氧树脂体系-3

[0091] 环氧树脂体系-3为100.00重量份环氧树脂(D.E.R.6508,高分子量双酚A基环氧树脂,可从密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, Midland, MI)商购获得)和以下物质的固化性混合物的混合物:a) 8.46phr环氧固化剂, (D.E.H.85(酚),可从密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, Midland, MI)商购获得); b) 2.59phr环氧固化剂, (DYHARD 100(胺),可从佐治亚州亚特兰大市的阿尔茨化学有限责任公司(AlzChem LLC, Atlanta, GA)商购获得); 和c) 1.32phr环氧固化加速剂, (EPIKURE P-100,可从俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH)商购获得)。

[0092] 合成实例S4:环氧树脂体系-4

[0093] 环氧树脂体系-4为100.00重量份环氧树脂(ARALDITE ECN1299,来自德克萨斯州伍德兰市的亨兹曼先进材料美洲公司(Huntsman Advanced Materials Americas, Inc., The Woodlands, TX)) 和以下物质的固化性混合物的混合物:a) 68.48phr环氧固化剂(BTDA, 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(酸酐),可从德国埃森的赢创工业公司(Evonik Industries, Essen, Germany)商购获得); 和b) 1.70phr环氧固化加速剂, (EPIKURE P-100,可从俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.,

Columbus, OH) 商购获得)。

[0094] 合成实例S5:涂底漆的PI膜

[0095] 涂底漆的PI膜通过用乙醇清洁PI膜,干燥,通过用底漆浸泡的擦拭器摩擦PI膜来施加非常薄的底漆涂层,允许底漆在空气中干燥至少1小时,并且然后在空气通风罩中干燥过夜来制备。

[0096] 比较例C1

[0097] 制备并分析不具有填料的PVDF聚合物的样品。将预定量的PVDF聚合物置于玻璃烧杯中并在热板上加热至250℃的温度,持续10分钟。将所得的流体倒到铝板上并在175℃的温度下和6公吨的压力下使用实验室压机热压15分钟。允许热压的聚合物片材冷却至室温并切成具有2.54cm的外径和1.10cm的内径与1-2mm的厚度的环形或甜甜圈形样品。在频率范围内由使用耦接有空气诱测试固定装置的网络分析仪获得的S-参数计算复合介电特性。结果显示于图1和2中,分别示出了样品的介电常数对频率和损耗角正切对频率。样品的介电常数在频率范围内为约3.0(图1),损耗角正切在低频率范围内为约0.1(图2),展示了PVDF聚合物固有地为有损耗的聚合物材料。

[0098] 实例1

[0099] 制备并分析具有16.25重量%CuO填料和0.34重量%CB填料-1的PVDF聚合物样品。在热板上在250℃的温度下在玻璃烧杯中CuO填料和CB填料-1与PVDF聚合物共混,持续10分钟。DMF溶剂被用于溶解PVDF聚合物,并且向混合物加入一滴FS分散剂。将所得的混合物倒到铝板上并且在200℃的温度下和6公吨的压力下使用实验室压机热压15分钟。然后允许热压的聚合物复合物冷却至室温并切成具有2.54cm的外径和1.10cm的内径和1-2mm的厚度的环形或甜甜圈形样品。在频率范围内由使用耦接有空气诱测试固定装置的网络分析仪获得的S-参数计算复合介电特性。结果显示于图3和4,分别示出了样品的介电常数对频率和损耗角正切对频率。

[0100] 实例2-实例4

[0101] 制备并分析在PI膜上制备的一系列样品:对于实例2,在PI膜上具有60.0重量%CuO填料的PVDF聚合物;对于实例3,在PI膜上具有74.16重量%CuO填料的PVDF聚合物;并且对于实例4,在PI膜上具有57.2重量%CuO填料和0.40重量%CB填料-2的PVDF聚合物。对于实例2和3,在研钵和研杵中手动研磨CuO填料颗粒,在高速机械研磨机中挤压5分钟,并且在60℃下干燥至少4小时。通过在封闭的小瓶中在65℃下加热过夜,通过在9mL的DMF溶剂中溶解3g的PVDF来制备PVDF聚合物溶液。通过加入小部分的CuO填料,使用高速混合器快速混合,在60℃的温度下使用超声发生器超声破碎5分钟,并且使用热板在65℃的温度下加热,来制得分散体。一旦获得具有适于涂层的粘度的均一悬浮液,则使用具有375微米(15密耳)间隙设定的润湿膜施用装置将分散体涂覆在涂底漆的PI膜上。为了使涂覆的样品致密并减小孔隙率,将涂覆的样品置于在250℃的温度下预热的烘箱中。30分钟后,关掉烘箱并且允许样品空气冷却。在频率范围内由使用耦接有空气诱测试固定装置的网络分析仪获得的S-参数计算复合介电特性。结果显示于图5和6中,分别示出了实例2(501,601)和实例3(502,602)的介电常数对频率和损耗角正切对频率。

[0102] 对于实例4,如上文所述研磨并挤压CuO填料颗粒,并且将CB填料-2粒料在高速机械研磨机中研磨5分钟。将所得的粉末在60℃下干燥至少4小时。通过在4mL的DMF溶剂中溶

解1.95克的FS分散剂来制备分散剂原液。通过在封闭的小瓶中在65℃下加热过夜,通过在9mL的DMF溶剂中溶解3g的PVDF,来制备PVDF聚合物溶液。通过加入小部分的CuO填料,并且在研钵和研杵中研磨CB填料-2与150毫升的分散剂原液,并且使用高速混合器快速混合,在60℃的温度下使用超声发生器超声破碎5分钟,并且使用热板在65℃的温度下加热,来制得分散体。一旦获得具有适于涂层的粘度的均一悬浮液,则使用具有375微米(15密耳)间隙设定的润湿膜施用装置将悬浮液涂覆在涂底漆的PI膜上。为了使涂覆的样品致密并减小孔隙率,将涂覆的样品置于在250℃的温度下预热的烘箱中。30分钟后,关掉烘箱并且允许样品空气冷却。在频率范围内由使用耦接有空气诱测试固定装置的网络分析仪获得的S-参数计算复合介电特性。结果示于图7和8中。

[0103] 比较例C2-C5

[0104] 制备并分析合成实例S1-S4的不具有填料的环氧树脂体系的样品。对于比较例C2(合成实例S1的液体环氧树脂体系)和比较例C3(合成实例S2的液体环氧树脂体系),在高速混合器中混合环氧树脂和固化剂,并且在具有57mm直径的铝盘中浇铸。将比较例C2在65℃的温度下在烘箱中固化2小时。将比较例C3在60℃的温度下固化2小时,随后在100℃的温度下后固化2小时。对于每个实例,使用具有炭化工具的铣床将固化的材料被机加工成具有2.54cm的外径和1.10cm的内径的环形或甜甜圈形样品。对于比较例C4(合成实例S3的固体环氧树脂体系)和比较例C5(合成实例S4的固体环氧树脂体系),在110℃的温度下使用双螺杆挤出机将环氧树脂和固化剂混配。对于比较例C4,将挤出的材料在110℃的温度下固化过夜,并且在200℃的温度下后固化15分钟。使用与上文比较例C2和C3一样的方法将固化的材料机加工成环形样品。对于比较例C5,使用高速机械研磨机将挤出的材料挤压成粉末。在30,000psi的压力下在手动液压机中使用环形钢模具将粉末压制成具有2.54cm的外径和1.10cm的内径的环形或甜甜圈形粒料,并且在200℃的温度下在烘箱中固化20分钟。样品具有2-5mm的厚度。在频率范围内由使用耦接有空气诱测试固定装置的网络分析仪获得的S-参数计算复合介电特性。结果显示于图9和10中,分别示出了比较例C2(901,1001)、比较例C3(902,1002)、比较例C4(903,1003)、和比较例C5(904,1004)的介电常数对频率和损耗角正切对频率。

[0105] 实例5-7

[0106] 制备并分析合成实例S1-S3的具有CuO填料的环氧树脂体系的样品。对于实例5(合成实例S1的具有64.8重量%CuO填料的液体环氧树脂体系)和实例6(合成实例S2的具有65.4重量%CuO填料的液体环氧树脂体系),在高速混合器中混合环氧树脂和CuO填料,加入固化剂并混合,并且在具有57mm直径的铝盘中浇铸所得的混合物。将实例5在65℃的温度下在烘箱中固化2小时。将实例6在60℃的温度下固化2小时,随后在100℃的温度下后固化2小时。对于每个实例,使用具有炭化工具的铣床将固化的材料被机加工成具有2.54cm的外径和1.10cm的内径的环形或甜甜圈形样品。对于实例7(合成实例S3的具有63.7重量%CuO填料的固体环氧树脂体系),在110℃的温度下使用双螺杆挤出机将环氧树脂、CuO填料、和固化剂混配。将挤出的材料在110℃的温度下固化过夜,并且在200℃的温度下后固化15分钟。使用与上文比较例C2和C3一样的方法将固化的材料机加工成环形样品。样品具有2-5mm的厚度。在频率范围内由使用耦接有空气诱测试固定装置的网络分析仪获得的S-参数计算复合介电特性。结果显示于图11和12中,分别示出了实例5(1101,1201)、实例6(1102,1202)、

和实例7 (1103, 1203) 的介电常数对频率和损耗角正切对频率。

[0107] 实例8-10

[0108] 制备并分析合成实例S1-S3的具有CuO填料和CB填料-2的环氧树脂体系的样品。对于实例8 (合成实例S1的具有64.8重量%CuO填料和0.55重量%CB填料-2的液体环氧树脂体系) 和实例9 (合成实例S2的具有65.2重量%CuO填料和0.55重量%CB填料-2的液体环氧树脂体系), 在高速混合器中混合环氧树脂、CuO填料、CB填料-2、和基于CB填料-2的重量计5重量%的表面活性剂, 加入固化剂并混合, 并且在具有57mm直径的铝盘中浇铸所得的混合物。将实例5在65℃的温度下在烘箱中固化2小时。将实例6在60℃的温度下固化2小时, 随后在100℃的温度下后固化2小时。对于每个实例, 使用具有炭化工具的铣床将固化的材料被机加工成具有2.54cm的外径和1.10cm的内径的环形或甜甜圈形样品。对于实例10 (合成实例S3的具有63.5重量%CuO填料和0.36重量%CB填料-2的固体环氧树脂体系), 在110℃的温度下使用双螺杆挤出机将环氧树脂、填料、和固化剂混配。将挤出的材料在110℃的温度下固化过夜, 并且在200℃的温度下后固化15分钟。使用与上文比较例C2和C3一样的方法将固化的材料机加工成环形样品。样品具有2-5mm的厚度。在频率范围内由使用耦接有空气诱测试固定装置的网络分析仪获得的S-参数计算复合介电特性。结果显示于图13和14中, 分别示出了实例8 (1301, 1401)、实例9 (1302, 1402)、和实例10 (1303, 1403) 的介电常数对频率和损耗角正切对频率。

[0109] 实例11-14和比较例C6-C7

[0110] 在PI膜上制备并分析合成实例S1-S2的具有或不具有填料的具有环氧树脂体系的一系列样品。比较例C6和C7为不具有填料的环氧树脂体系, 实例11和12为具有CuO填料的环氧树脂体系, 并且实例13和14为具有CuO填料和CB填料-2的环氧树脂体系。对于比较例C6 (合成实例S1的液体环氧树脂体系) 和比较例C7 (合成实例S2的液体环氧树脂体系), 在高速混合器中混合环氧树脂和固化剂。一旦获得具有适于涂层的粘度的均一悬浮液, 则使用具有125微米 (5密耳) 间隙设定的润湿膜施用装置将悬浮液涂覆在涂底漆的PI膜上。将比较例C6在65℃的温度下在烘箱中固化2小时。将比较例C7在60℃的温度下固化2小时, 随后在100℃的温度下后固化2小时。固化的涂层具有80-100微米的厚度。对于实例11 (合成实例S1的具有70.5重量%CuO填料的液体环氧树脂体系) 和实例12 (合成实例S2的具有70.8重量%CuO填料的液体环氧树脂体系), 在高速混合器中混合环氧树脂和CuO填料, 加入固化剂并混合。一旦获得具有适于涂层的粘度的均一悬浮液, 则使用具有125微米 (5密耳) 间隙设定的润湿膜施用装置将悬浮液涂覆在涂底漆的PI膜上。将实例11在65℃的温度下在烘箱中固化2小时。将实例12在60℃的温度下固化2小时, 随后在100℃的温度下后固化2小时。固化的涂层具有80-100微米的厚度。对于实例13 (合成实例S1的具有64.8重量%CuO填料和0.55重量%CB填料-2的液体环氧树脂体系) 和实例14 (合成实例S2的具有65.2重量%CuO填料和0.55重量%CB填料-2的液体环氧树脂体系), 在高速混合器中混合环氧树脂、CuO填料、和CB填料-2, 加入固化剂并混合。一旦获得具有适于涂层的粘度的均一悬浮液, 则使用具有125微米 (5密耳) 间隙设定的润湿膜施用装置将悬浮液涂覆在涂底漆的PI膜上。将实例13在65℃的温度下在烘箱中固化2小时。将实例14在60℃的温度下固化2小时, 随后在100℃的温度下后固化2小时。固化的涂层具有80-100微米的厚度。在频率范围内由使用耦接有空气诱测试固定装置的网络分析仪获得的S-参数计算复合介电特性。结果显示于图15-20中, 分别示

出了比较例C6 (1501,1601)、比较例C7 (1502,1602)、实例11 (1701,1801)、实例12 (1702,1802)、实例13 (1901,2001)、和实例14 (1902,2002)的介电常数对频率和损耗角正切对频率。

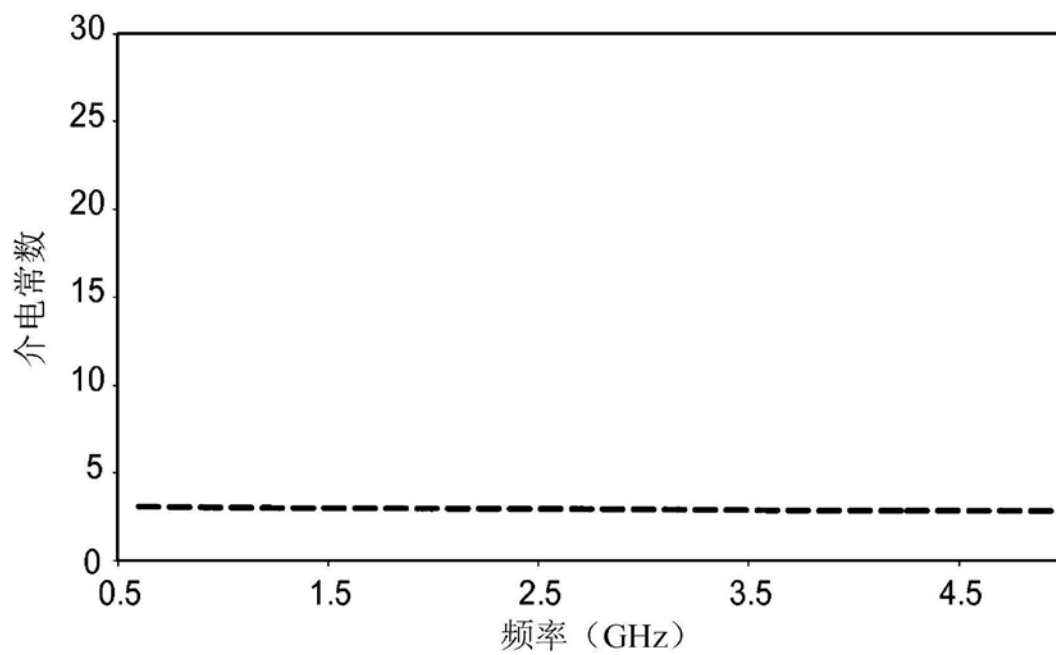


图1

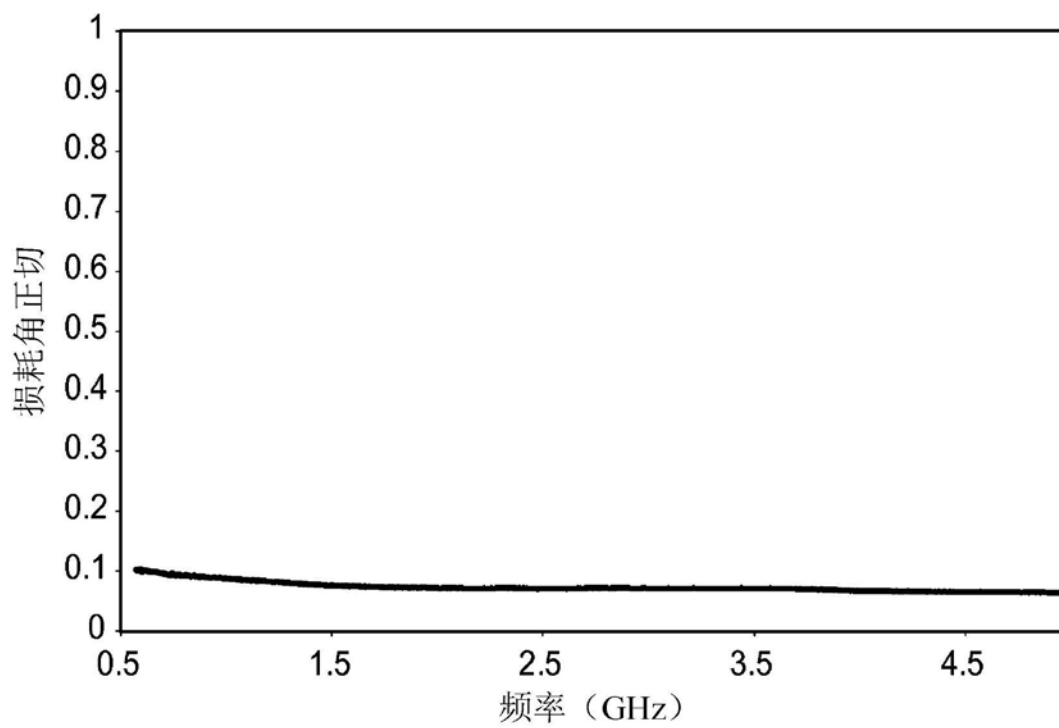


图2

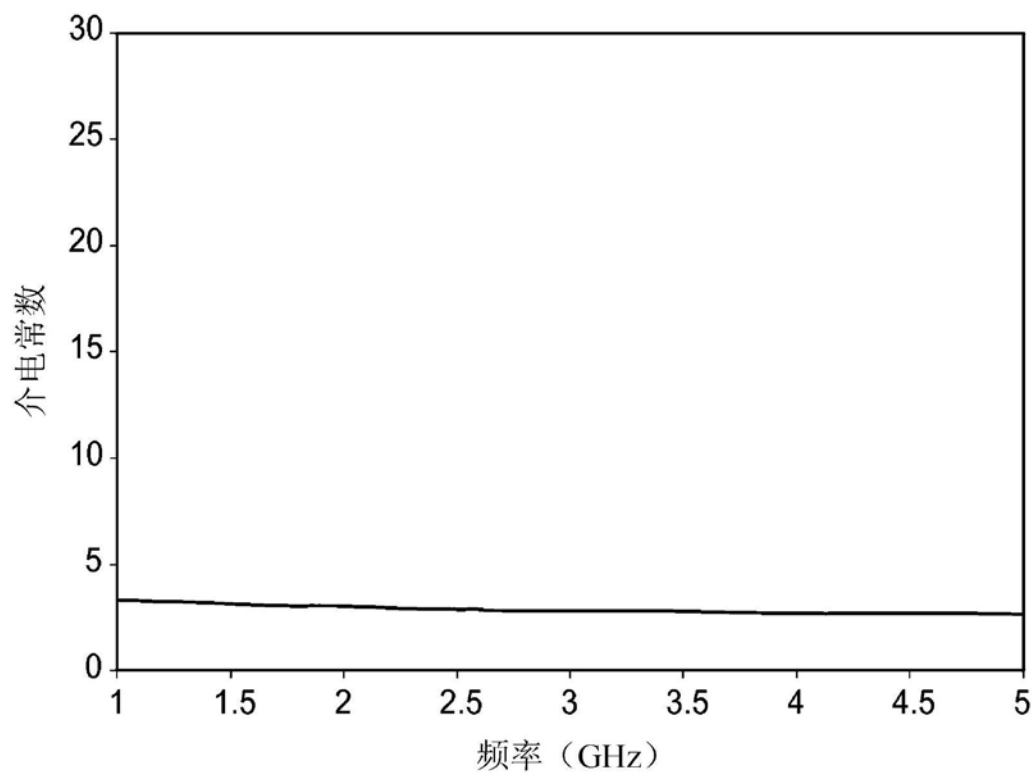


图3

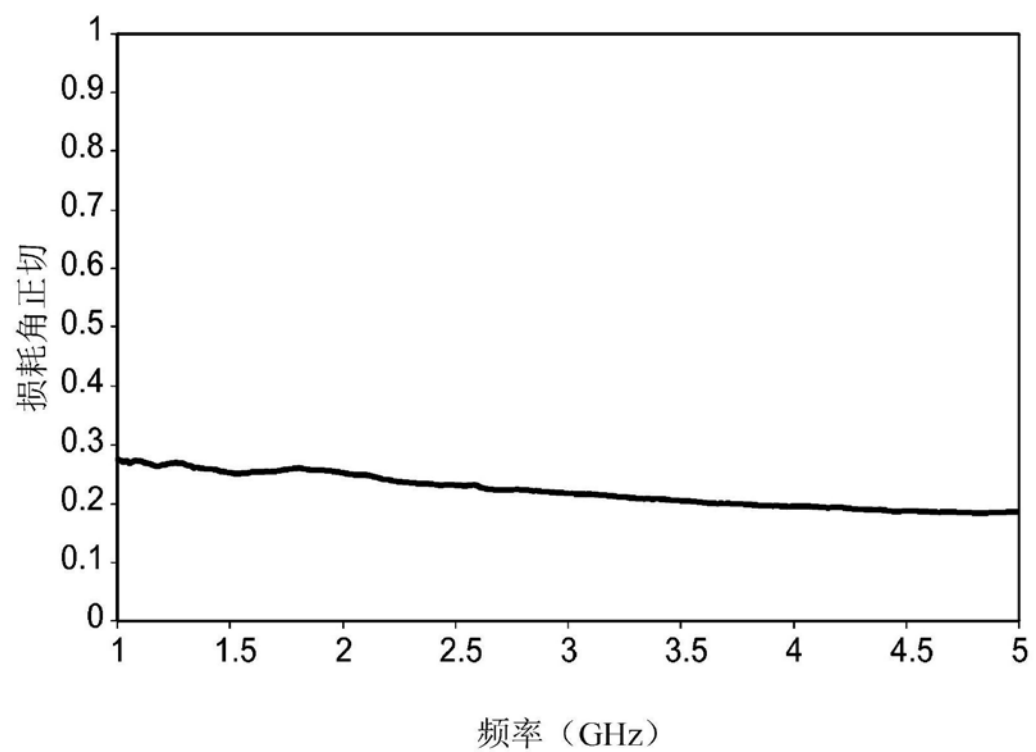


图4

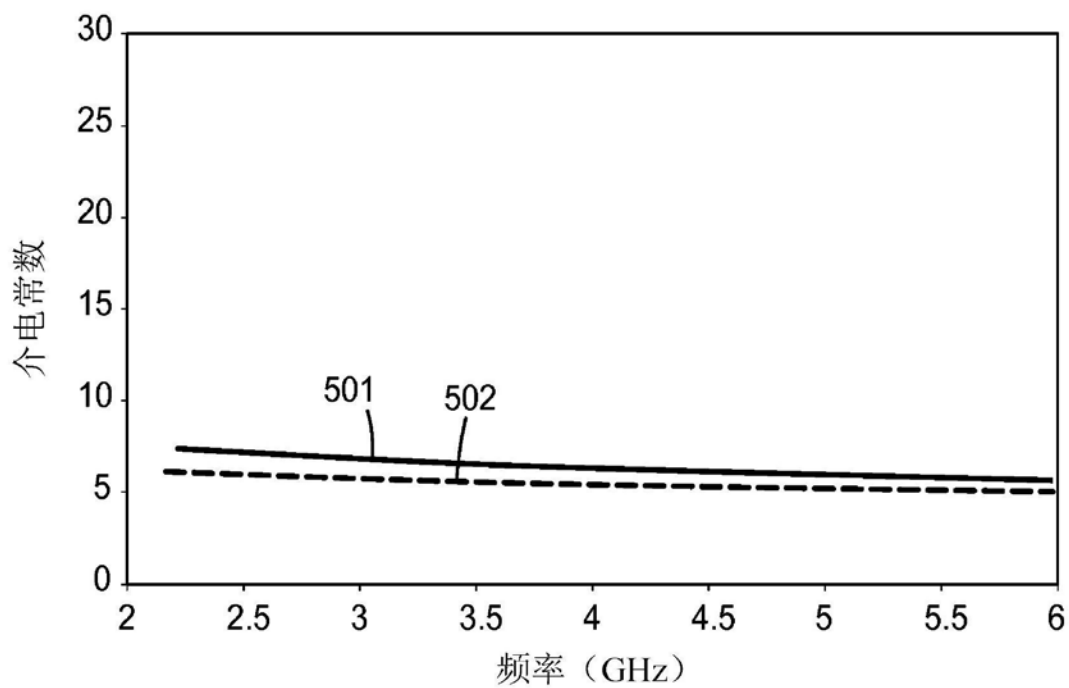


图5

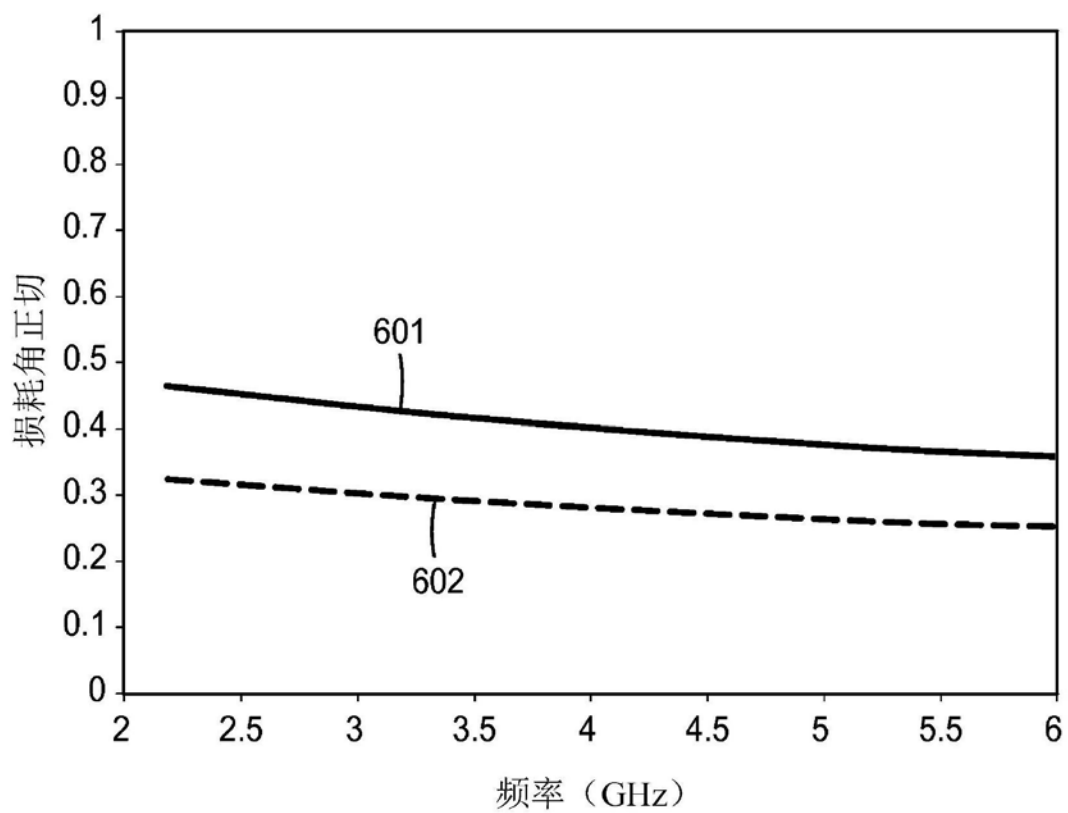


图6

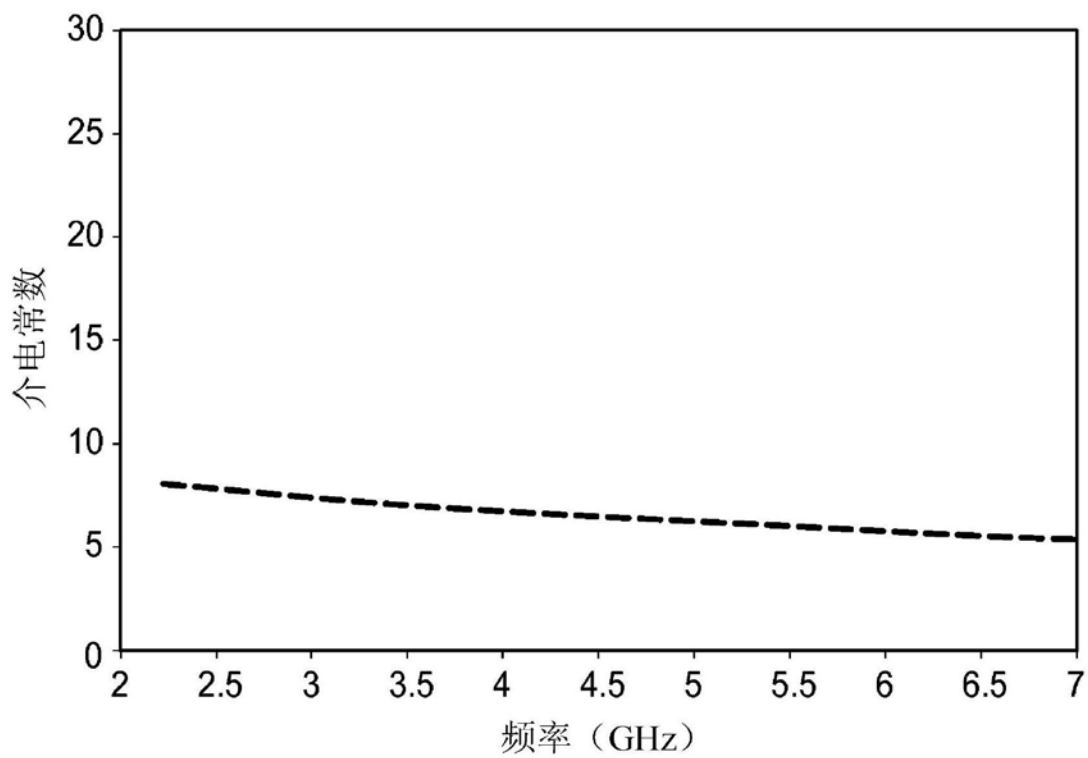


图7

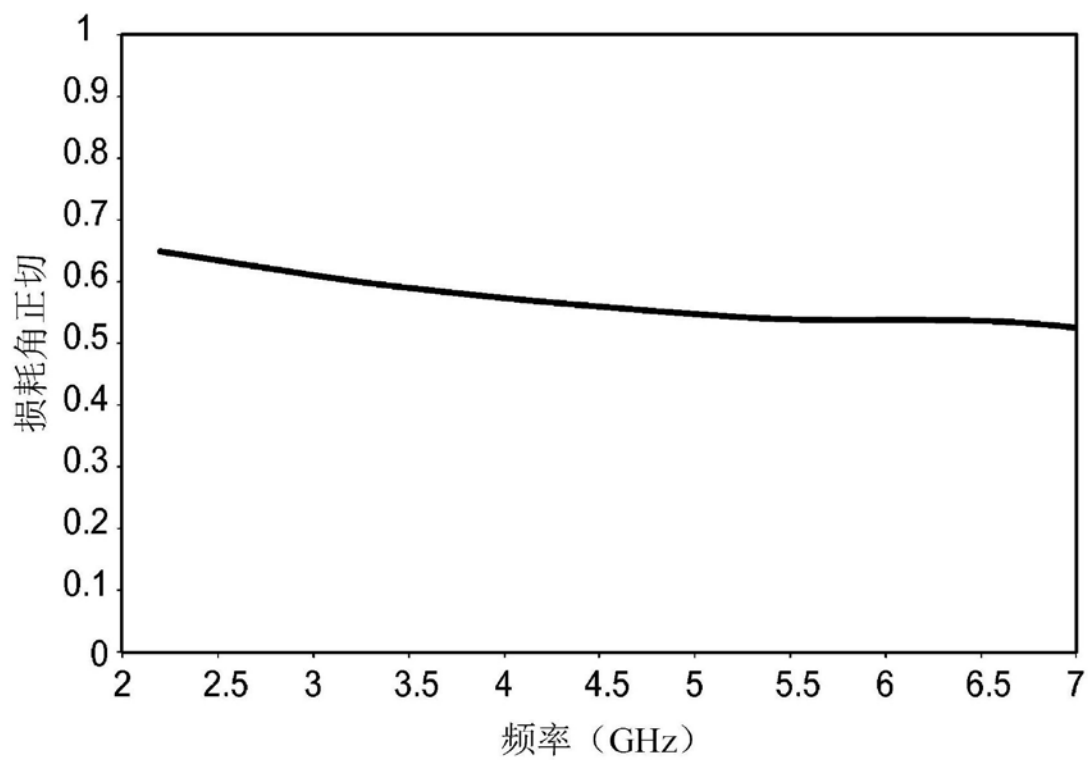


图8

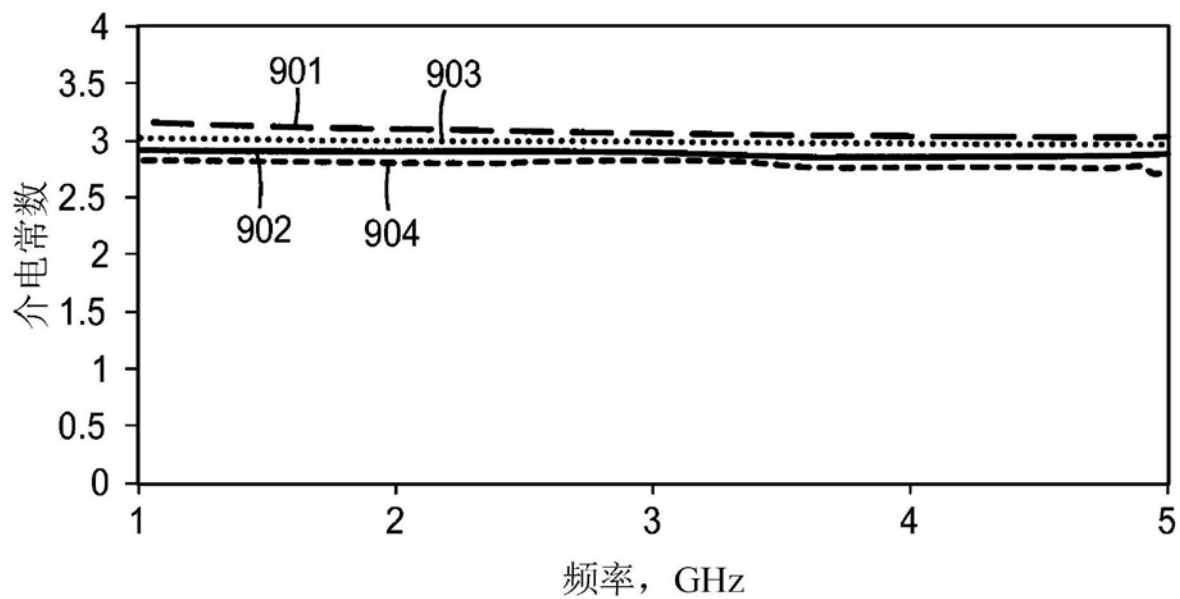


图9

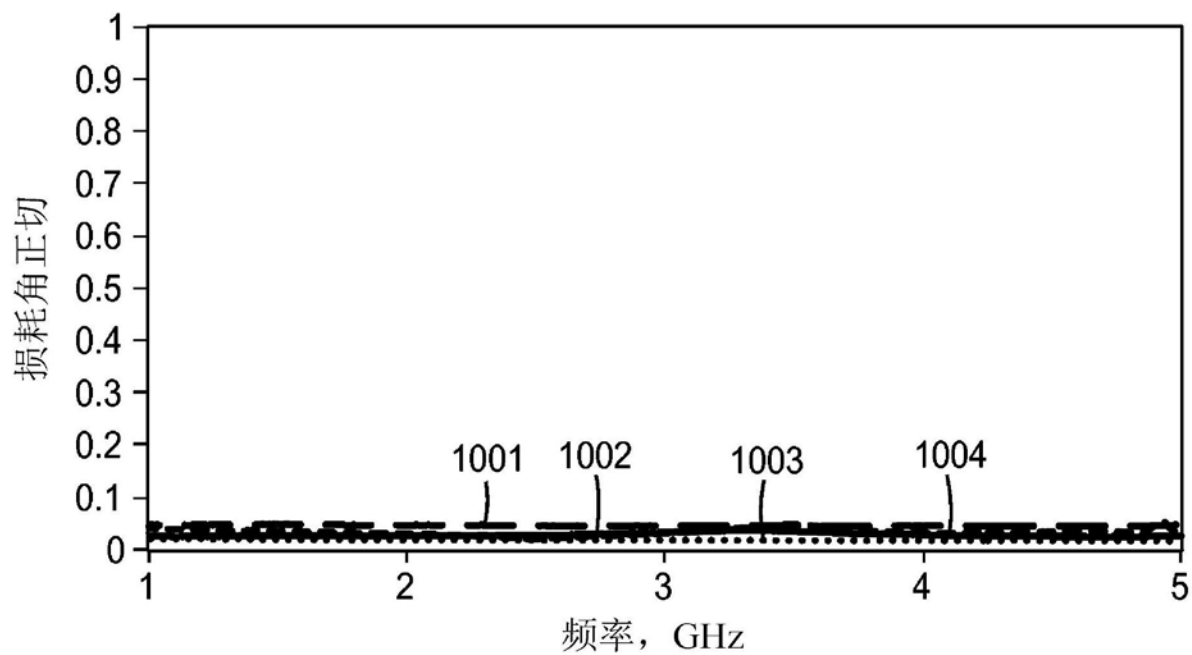


图10

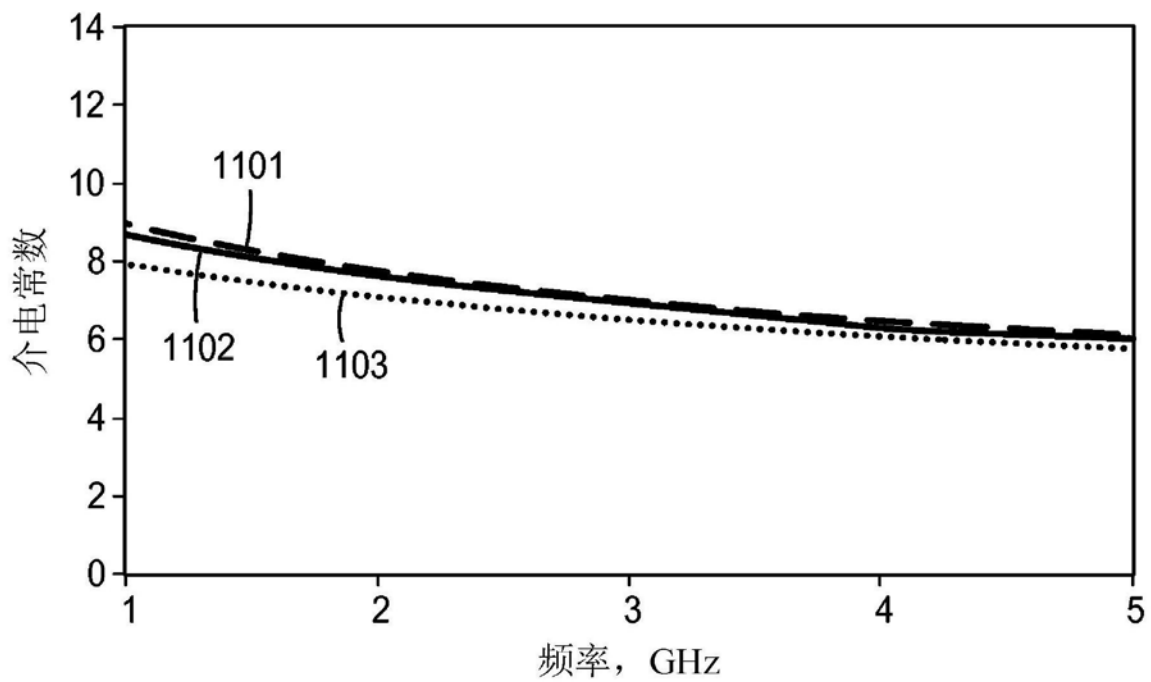


图11

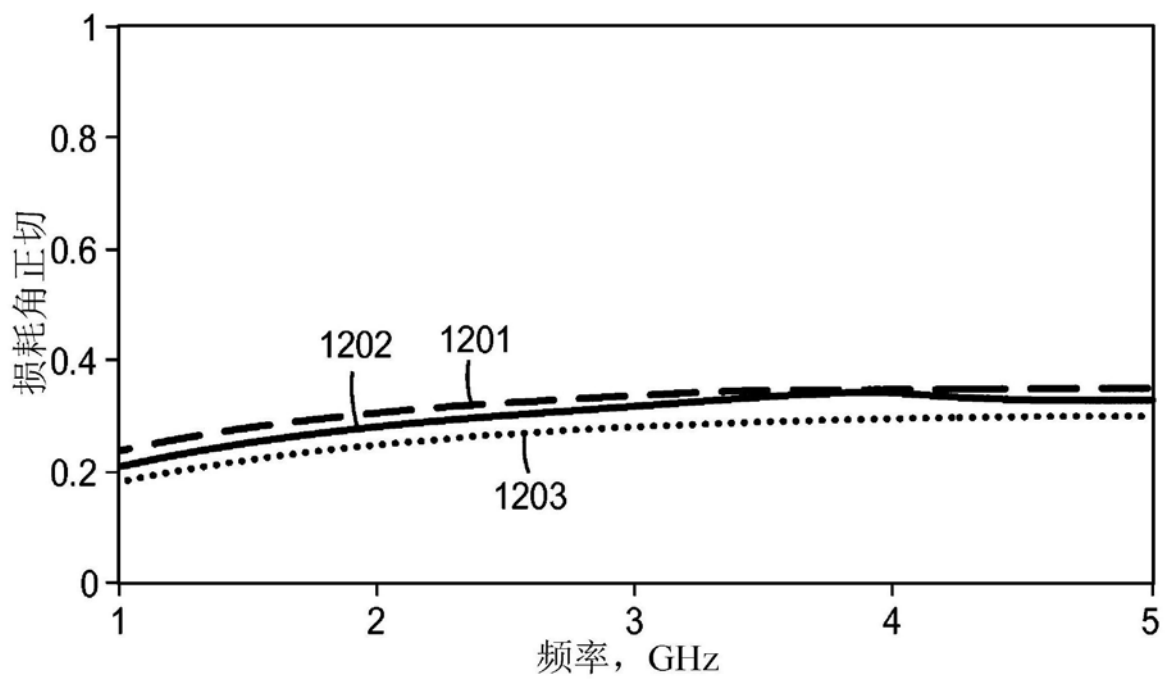


图12

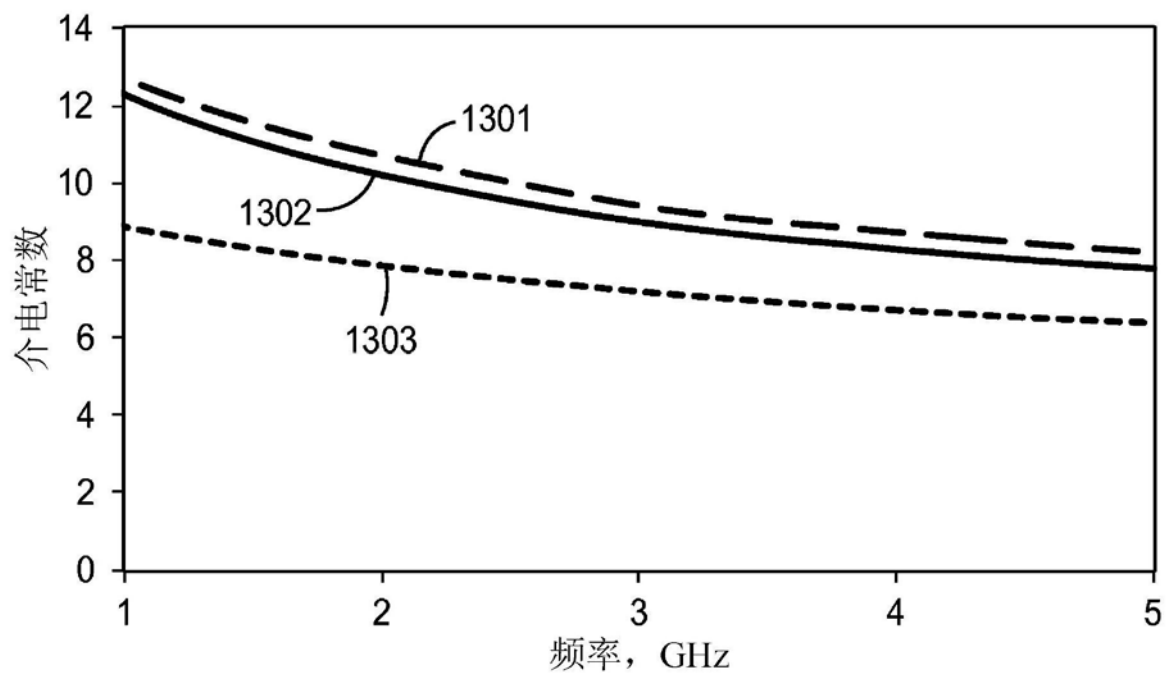


图13

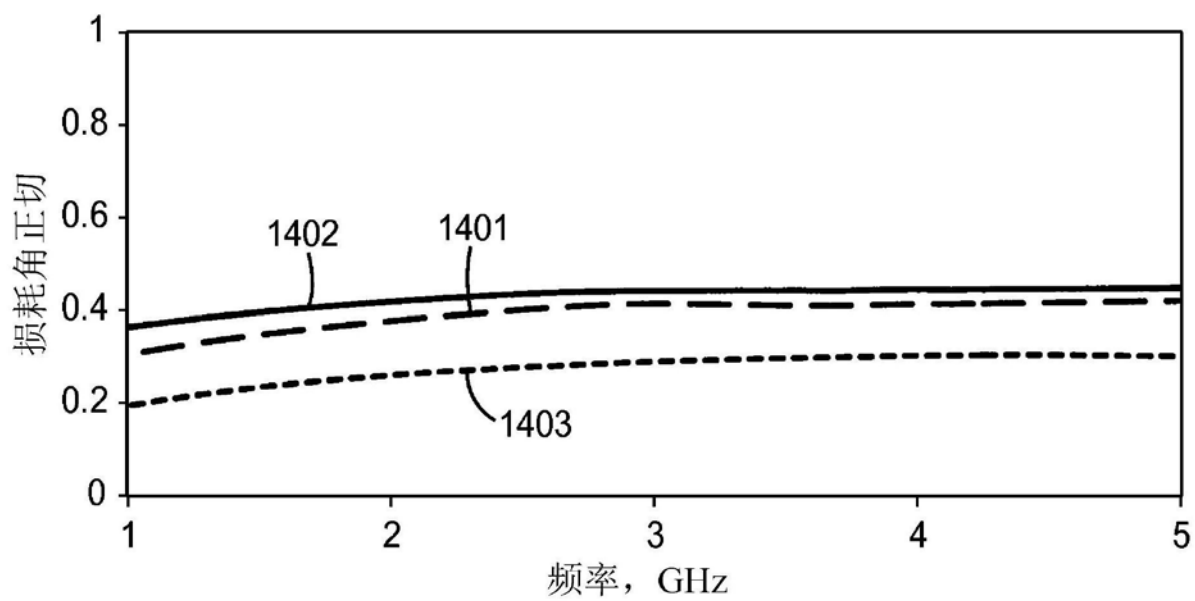


图14

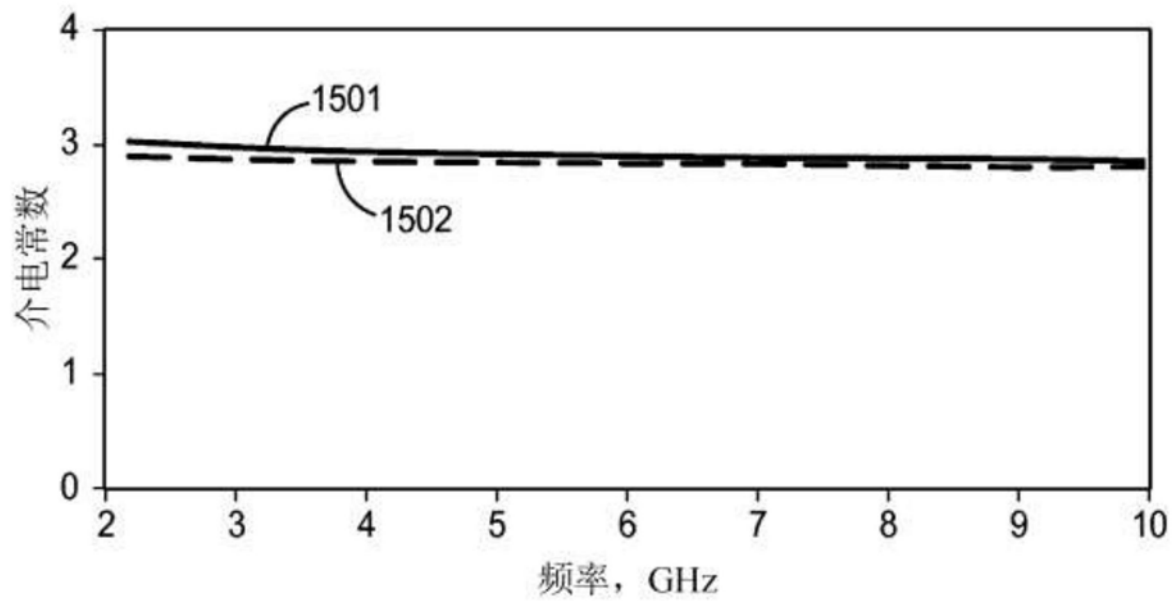


图15

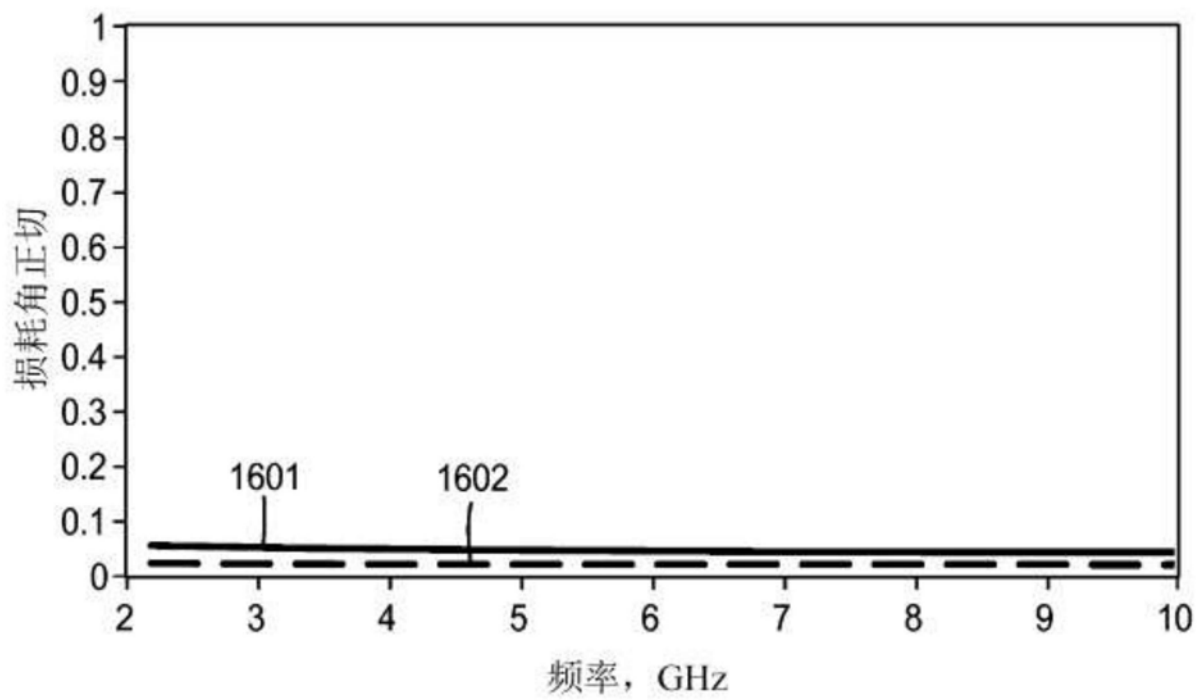


图16

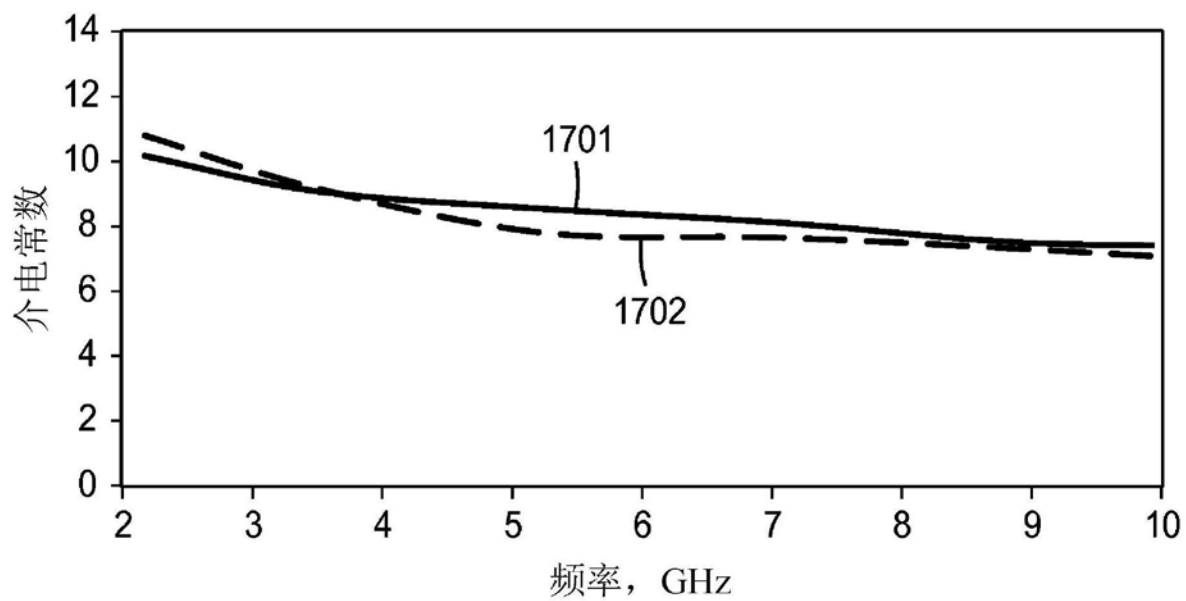


图17

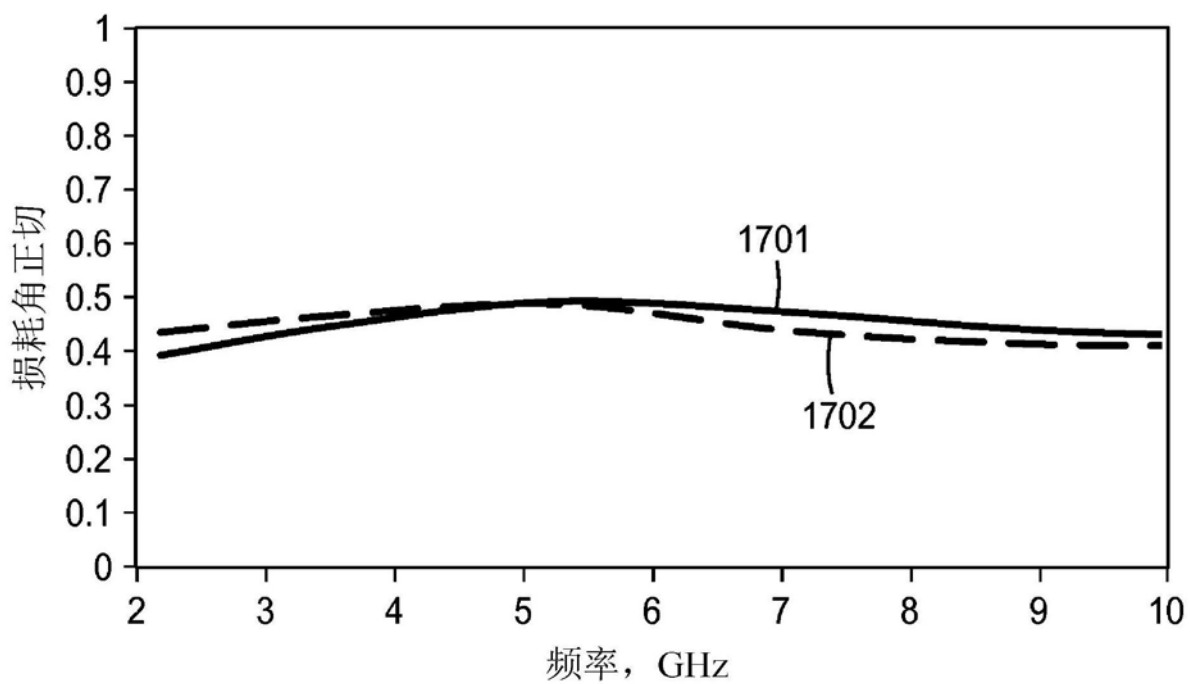


图18

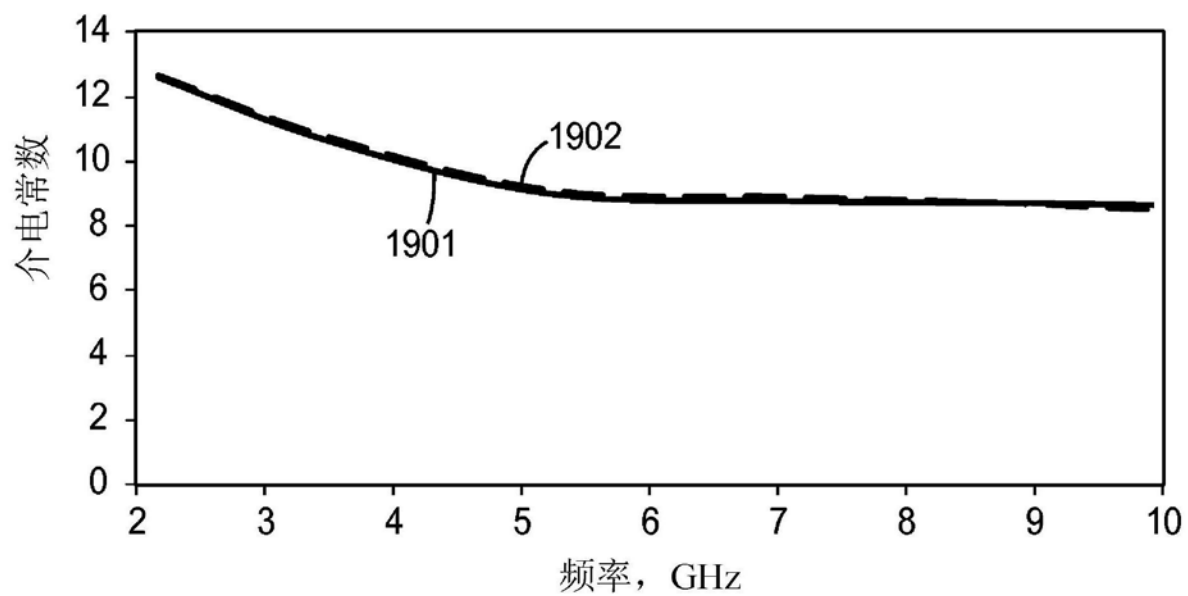


图19

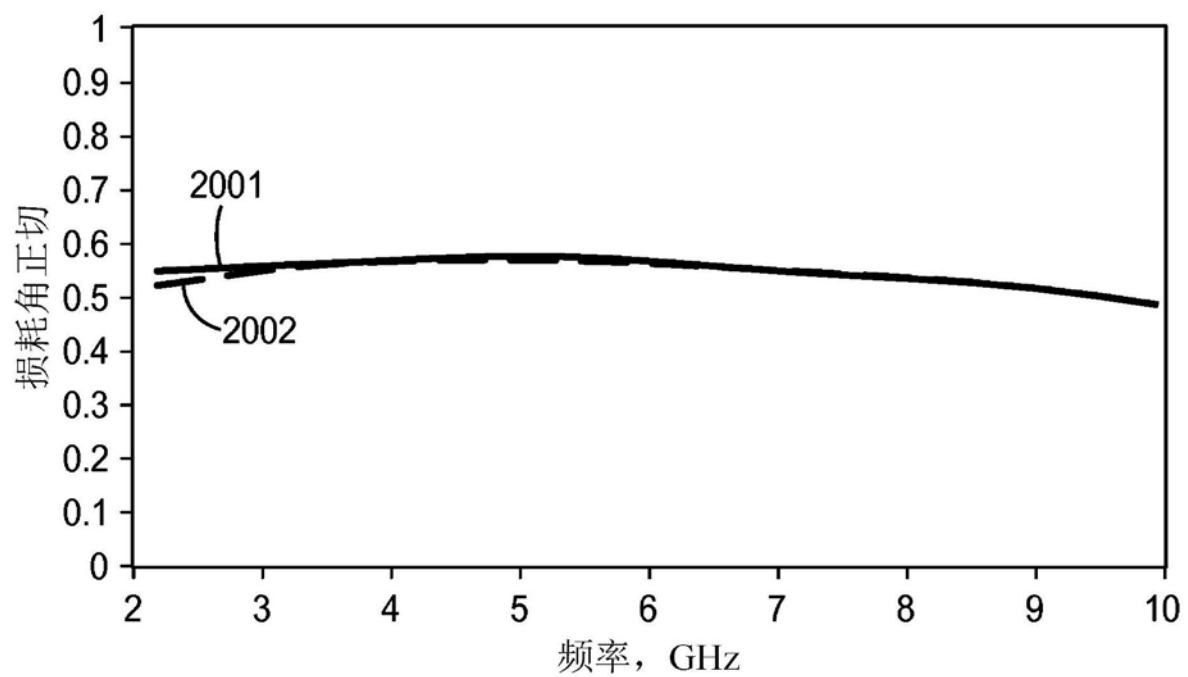


图20