



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110577825 A

(43)申请公布日 2019.12.17

(21)申请号 201910486259.4

(22)申请日 2019.06.05

(30)优先权数据

62/681,810 2018.06.07 US

(71)申请人 罗杰斯公司

地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 隗明 伊恩·史密斯 沙伦·松

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 顾晋伟

(51)Int.Cl.

C09K 5/06(2006.01)

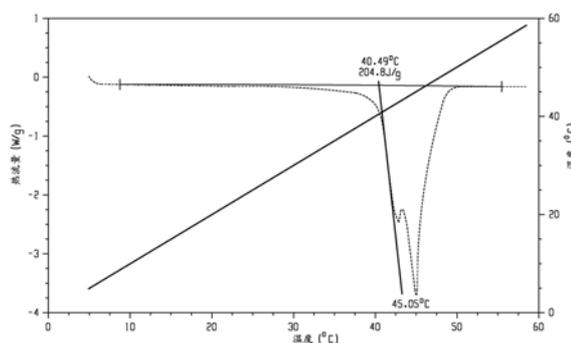
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

热管理相变组合物、其制造方法以及包含该组合物的制品

(57)摘要

本发明涉及热管理相变组合物、其制造方法以及包含该组合物的制品。相变组合物包含以下项的均匀混合物：热塑性聚合物组合物；和相变材料；其中，该相变组合物在大于或等于120°C的温度下具有小于100,000厘泊、或小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度，并且在小于或等于100°C、或小于或等于80°C、或小于或等于50°C的温度下是凝胶。



1. 一种相变组合物, 包含:

以下项的均匀混合物:

热塑性聚合物组合物; 和

相变材料;

其中, 该相变组合物在大于或等于120°C的温度下具有小于100,000厘泊、或小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度, 并且在小于或等于100°C、或小于或等于80°C、或小于或等于50°C的温度下是凝胶。

2. 如权利要求1所述的相变组合物, 其中,

该热塑性聚合物组合物包括弹性体嵌段共聚物、弹性体接枝共聚物、弹性体无规共聚物或包括至少一种前述物质的组合;

该热塑性聚合物组合物优选包括苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯橡胶、聚丁二烯、异戊二烯、聚丁二烯-异戊二烯共聚物、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯单体橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯、天然橡胶/异戊二烯、丁基橡胶、丁腈橡胶或包括至少一种前述物质的组合; 或

该热塑性聚合物组合物更优选包括苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物或包括至少一种前述物质的组合。

3. 如权利要求1至2中任一项或多项所述的相变组合物, 其中,

该相变材料包括C10-35烷烃、C10-35脂肪酸、C10-35脂肪酸酯、或植物油;

优选地, C18-28烷烃、C18-28脂肪酸、或C18-28脂肪酸酯。

4. 如权利要求1至3中任一项或多项所述的相变组合物, 进一步包含添加剂组合物, 其中该添加剂组合物包含包封的相变材料、阻燃剂、热稳定剂、抗氧化剂、导热填充剂、绝热填充剂、磁性填充剂、着色剂或包括至少一种前述物质的组合。

5. 如权利要求4所述的相变组合物, 其中,

该阻燃剂包括金属碳酸盐、金属水合物、金属氧化物、卤化有机化合物、含有机磷化合物、含氮化合物、次磷酸盐或包括至少一种前述物质的组合; 或

该阻燃剂优选包括三氢氧化铝、氢氧化镁、氧化铈、十溴二苯醚、十溴二苯乙烷、乙烯-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)、三聚氰胺、锡酸锌、氧化硼或包括至少一种前述物质的组合。

6. 如权利要求1至5中任一项或多项所述的相变组合物, 包含

40至95重量百分数、或50至90重量百分数、或60至85重量百分数、或70至80重量百分数的该未包封相变材料;

2至40重量百分数、或4至30重量百分数、或5至20重量百分数、或5至15重量百分数的该热塑性聚合物组合物; 以及

最长达60重量百分数、或0.1至40重量百分数、或0.5至30重量百分数或1至20重量百分数的添加剂组合物; 其中, 各重量百分数是基于该相变组合物的总重量, 并且总计为100重量百分数;

其中, 重量百分数是基于该相组合物的总重量, 并且总计为100重量百分数。

7. 如权利要求1至6中任一项或多项所述的相变组合物, 具有根据ASTM D3418通过差示扫描量热法测定的, 在熔化温度下至少150焦耳/克、优选至少180焦耳/克、更优选至少200焦耳/克的熔化热。

8. 如权利要求1至7中任一项或多项所述的相变组合物,其中,该相变材料具有5至70℃、优选25至65℃、更优选35至60℃、还更优选30至50℃的熔化温度。

9. 如权利要求1至8中任一项或多项所述的相变组合物,满足UL94 VTM-2可燃性标准。

10. 一种制造如权利要求1至9中任一项或多项所述的相变组合物的方法,该方法包括:
将包含该热塑性聚合物组合物和任选地溶剂的组合物,以及
熔融的相变材料
结合以形成混合物;
将该混合物冷却以提供相变组合物,该相变组合物在小于或等于100℃、或小于或等于80℃、或小于或等于50℃、或小于或等于30℃的温度下是凝胶;并且
任选地除去该溶剂。

11. 如权利要求10所述的方法,其中,将该混合物冷却至小于或等于100℃、或小于或等于80℃、或小于或等于50℃的温度。

12. 一种制品,包含如权利要求1至9中任一项或多项所述的或通过如权利要求10至11中任一项或多项所述的方法制备的相变组合物。

13. 如权利要求12所述的制品,其中,该相变组合物设置在该制品的空腔中。

14. 如权利要求13所述的制品,其中,该空腔具有小于2厘米、优选小于1厘米、更优选小于0.5厘米的最小尺寸。

15. 如权利要求12至14中任一项所述的制品,其中,该制品是电子装置,优选手持电子装置、LED装置、或电池。

16. 一种制造包含相变组合物的制品的方法,该方法包括

将如权利要求1至9中任一项或多项所述的或通过如权利要求10至11中任一项或多项所述的方法制备的相变组合物在有效提供小于100,000厘泊、或小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度的温度下加热,优选地其中,该加热的相变组合物的粘度是小于30,000厘泊并且该温度为至少100℃;

将该加热的相变组合物引入制品的空腔中;并且

将该引入的相变组合物冷却以在该空腔内形成凝胶状的相变组合物。

17. 如权利要求16所述的方法,其中,将该引入的相变组合物冷却至小于或等于100℃、或小于或等于80℃、或小于或等于50℃的温度。

18. 如权利要求16或权利要求17所述的方法,其中,该空腔具有小于2厘米、优选小于1厘米、更优选小于0.5厘米的最小尺寸。

19. 如权利要求16至18中任一项或多项所述的方法,其中,该制品是电子装置,优选手持电子装置、LED装置、或电池。

热管理相变组合物、其制造方法以及包含该组合物的制品

技术领域

[0001] 本披露涉及相变材料 (PCM)、其制造方法、以及包含这些PCM的制品。

背景技术

[0002] 热管理在宽范围的装置中是所希望的,包括电池、包含发光二极管(LED)的装置和包含电路的装置。例如,电子装置,如电视、收音机、计算机、医疗器械、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。这种电子部件功率的增加导致发热的增加。此外,较小的电子部件被密集地装入更小的空间中,导致更强的发热。

[0003] 同时,电子装置对过热非常敏感,过热对零件的寿命和可靠性都有负面影响。电子装置中的温度敏感元件可能需要保持在规定的工作温度内,以避免显著的性能下降或者甚至系统故障。因此,制造商继续面临驱散电子装置中产生的热量的挑战,即热管理。此外,电子装置的内部设计可能包括不规则形状的空腔,这些空腔对已知热管理方法提出了重大挑战。

[0004] 因此,在各种装置中,并且特别是在电子装置中,仍然需要新的热管理方法。如果这些解决方案对小型或薄型装置或具有不规则形状空腔的装置有效,这将是一个额外的优点。

发明内容

[0005] 一种相变组合物包含:以下项的均匀混合物:热塑性聚合物组合物;和相变材料;其中,该相变组合物在大于或等于120°C的温度下具有小于100,000厘泊、或小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度,并且在小于或等于100°C、或小于或等于80°C、或小于或等于50°C的温度下是凝胶。

[0006] 制造相变组合物的方法包括将包含热塑性聚合物组合物和任选地溶剂的组合物,以及熔融的相变材料结合以形成混合物;将该混合物冷却以提供相变组合物,该相变组合物在小于或等于100°C、或小于或等于80°C、或小于或等于50°C、或小于或等于30°C的温度下是凝胶;并且任选地除去溶剂。

[0007] 还披露了包含相变组合物的制品。

[0008] 制造包含相变组合物的制品的方法包括将该相变组合物在以有效提供小于100,000厘泊、或小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度的温度下加热;将该加热的相变组合物引入制品的空腔中;并将加入的相变组合物冷却以在空腔内形成凝胶状的相变组合物。

[0009] 通过以下附图和具体实施方式来举例说明上述的和其他特征。

附图说明

[0010] 以下是附图的简要说明,给出其是为了说明本文中披露的示例性实施方式的目的而不是为了限制其的目的。

[0011] 该图是热流量(W/g)作为温度(°C)函数的归一化差示扫描量热法(DSC)迹线,其示出了对于实例的相变组合物确定的熔化热(204.8J/g)。

具体实施方式

[0012] 本发明人已经开发了相变组合物,这些相变组合物在相变温度下具有高熔化热,并且在低温(小于或等于100°C)下为凝胶形式。这些相变组合物另外有利地具有在大于或等于120°C的温度下小于100,000厘泊的粘度。这些相变组合物因此可以通过简单注射被容易地引入所希望的具有任何形状的位置。不受理论束缚,据信这些有利的特性源于使用溶解在相变材料中的热塑性聚合物组合物的均匀混合物。

[0013] 这些相变组合物尤其适合为多种装置,并且特别是电子装置提供优异的热保护。电子装置的内部设计可以包括不规则形状的空腔,这些空腔很难完全填充固体相变材料以使吸热能力最大化。本文披露的相变组合物具有以下优点:在高于电子装置工作温度的较高温度下,相变组合物流动,并且可以被容易地注射到这种装置的不规则形状的空腔中,以使吸热能力最大化。冷却后,相变组合物呈凝胶形式,并且因此在装置的工作温度(例如,小于100°C或小于50°C)下不会从该装置中泄漏出来。

[0014] 如上所述,相变组合物包括溶解在相变材料中的热塑性聚合物组合物的均匀混合物。任选地,相变组合物进一步包括添加剂组合物。选择相变材料和热塑性聚合物组合物以具有良好的相容性,允许大量的相变材料存在于与热塑性聚合物组合物的可混溶共混物中。相变组合物可以被表征为在大于或等于120°C的温度下具有小于100,000厘泊、或小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度,并且在小于或等于100°C、或小于或等于80°C、或小于或等于50°C的温度下、或小于或等于30°C的温度下是凝胶,使得相变组合物在这些温度下不会表现出明显的流动。

[0015] 相变材料(PCM)是具有高熔化热的物质,并且能够在相变过程中(如分别熔化和固化)吸收和释放大潜热。在相变过程中,相变材料的温度几乎保持恒定。相变材料在相变材料吸收或释放热量期间,典型地在材料的相变过程中,抑制或停止热能流过材料。在一些情况下,相变材料可以在相变材料吸收或释放热量的一段时间内抑制热传递,典型地在相变材料经历两种状态之间的转变时。这种作用通常是短暂的,并且将发生直到相变材料的潜热在加热或冷却过程中被吸收或释放。热量可以从相变材料中储存或移除,并且该相变材料通常可以通过热源或冷源有效地再补充。

[0016] 相变材料因此具有特征转变温度。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。在一些实施例中,例如对于混合组合物的商业石蜡,转变“温度”可以是相转变发生的温度范围。

[0017] 原则上,可以在相变组合物中使用具有-100至150°C的相变温度的相变材料。特别地,对于在LED和电子部件中的用途,结合到相变组合物中的相变材料可以具有0至115°C、10至105°C、20至100°C、或30至95°C的相变温度。在一个实施例中,相变材料具有25至105°C、或28至60°C、或45至85°C、或60至80°C、或80至100°C的熔化温度。

[0018] 相变材料的选择通常取决于将包括该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产品应用可能是理想的,以防止用户伤害和保护过热部件。相变材料可以具有-5至150°C、或0至90°C、或30至70°C、

或35至50℃范围内的转变温度。

[0019] 在其他应用(例如电动汽车的电池)中,65℃或更高的相变温度是所希望的。用于此类应用的相变材料可以具有在45至85℃、或60至80℃、或80至100℃范围内的转变温度。

[0020] 可以通过改变相变材料的纯度、分子结构、相变材料的共混或其任意组合来扩大或缩小转变温度。通过选择两种或更多种不同的相变材料并形成混合物,相变材料的温度稳定范围可以针对任何所希望的应用进行调节。温度稳定范围可以包括特定的转变温度或转变温度的范围。当结合本文所述的相变组合物中时,所得混合物可以表现出两种或多种不同的转变温度或单一调节的转变温度。

[0021] 在一些实施例中,具有多个或宽的转变温度可能是有利的。如果使用单一的窄转变温度,这可能导致在达到转变温度之前热/能量累积。一旦达到转变温度,能量将被吸收,直到潜在能量被消耗并且然后温度将继续升高。只要温度开始升高,宽的或多个转变温度允许温度调节和热吸收,从而减轻任何热/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来更有效地帮助将热量从部件传导出去。例如,对于包含在35至40℃下吸收的第一相变材料(PCM1)和在38至45℃下吸收的第二相变材料(PCM2)的组合物,PCM1将开始吸收和控制温度,直到使用大部分潜热,此时PCM2将开始吸收和传导来自PCM1的能量,从而使PCM1再生(rejuvenating)并允许其保持功能。

[0022] 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/热量或改变制品热传递特性的能力相关。在一些情况下,相变材料可以具有至少80焦耳/克(J/g)、或至少100J/g、或至少120J/g、或至少140J/g、或至少150J/g、或至少170J/g、或至少180J/g、或至少185J/g、或至少190J/g、或至少200J/g、或至少220J/g的熔化潜热。因此,例如,相变材料可以具有20J/g至400J/g,如80J/g至400J/g、或100J/g至400J/g、或150J/g至400J/g、或170J/g至400J/g、或190J/g至400J/g的熔化潜热。

[0023] 可以使用的相变材料包括各种有机和无机物。相变材料的实例包括烃(例如直链烷烃或石蜡烃、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、铵铝矾、六水合氯化镁、十水合碳酸钠、十二水合磷酸氢二钠、十水合硫酸钠和三水合乙酸钠),蜡,油,水,饱和与不饱和脂肪酸(例如己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、二十二烷酸、二十四烷酸、蜡酸等),脂肪酸酯(例如脂肪酸C₁-C₄烷基酯,如辛酸甲酯、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、二十四烷酸甲酯等),脂肪醇(例如辛醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、花生醇、二十二烷醇、二十四烷醇、蜡醇、褐煤醇、三十烷醇和三十四烷基醇(geddyl alcohol)等),二元酸,二元酯,1-卤化物,伯醇,仲醇,叔醇,芳香族化合物,包合物,半包合物,气体包合物,酸酐(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、三羟甲基乙烷、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(羟甲基)乙酸),糖醇(赤藓糖醇、D-甘露醇、半乳糖醇、木糖醇、D-山梨糖醇),聚合物(如聚乙烯,聚乙二醇,聚环氧乙烷,聚丙烯,聚丙二醇,聚丁二醇,聚丙二酸丙烯酸酯,聚癸二酸戊二醇酯,聚戊二酸戊酯,聚豆蔻酸乙酯,聚硬脂酸乙酯,聚月桂酸乙酯,聚甲基丙烯酸十六烷基酯,聚甲基丙烯酸十八烷基酯,通过二醇(或其衍生物)与二酸(或其衍生物)

缩聚生产的聚酯,和共聚物(如具有烷基侧链或具有聚乙二醇侧链的聚丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯),以及包括聚乙烯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚丙烯、聚丙二醇、或聚丁二醇的共聚物),金属及其混合物。可以使用各种植物油,例如豆油、棕榈油等。此类油可以被纯化或以其他方式处理,以使它们适合用作相变材料。在一个实施例中,相变组合物中使用的相变材料是有机物。

[0024] 石蜡相变材料可以是石蜡烃,也就是说,由式 C_nH_{n+2} 表示的烃,其中n的范围可以从10至44个碳原子。石蜡烃同系物的熔点和熔化热与碳原子数直接相关,如下表所示。

[0025] 表1. 石蜡烃的熔点

	石蜡烃	碳原子数	熔点 (°C)
[0026]	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
[0027]	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

[0028] 类似地,脂肪酸的熔点取决于链长。

[0029] 在一个实施例中,相变材料包括具有15至40个碳原子、18至35个碳原子、或18至28个碳原子的石蜡烃、脂肪酸、或脂肪酸酯。相变材料可以是单石蜡烃、脂肪酸、或脂肪酸酯,或者烃、脂肪酸和/或脂肪酸酯的混合物。相变材料可以是植物油。在一个优选的实施例中,相变材料具有5至70°C、25至65°C、35至60°C、或30至50°C的熔化温度。

[0030] 根据ASTM D3418通过差示扫描量热法确定的相变材料的熔化热可以大于150焦耳/克、优选大于180焦耳/克、更优选大于200焦耳/克

[0031] 相变材料包括未包封(“原始”)相变材料,尽管包封的相变材料也可以存在,如下面进一步详述的。未包封相变材料的量取决于所使用的材料类型、所希望的相变温度、所使用的热塑性聚合物类型等考虑,但是选择该量是为了在混合后提供相变材料和热塑性聚合物的可混溶共混物。未包封相变材料的量可以是该未包封相变材料和热塑性聚合物的总重量的50至97重量百分数、或55至95重量百分数、或60至90重量百分数,前提是相变材料和该热塑性聚合物的可混溶共混物在混合之后形成。在一个实施例中,未包封相变材料的量

可以是该未包封相变材料和热塑性聚合物的总重量的60至97重量百分数、或55至97重量百分数、或65至95重量百分数、或60至90重量百分数,前提是该相变组合物和该热塑性聚合物的可混溶共混物在混合之后形成。在一个优选的实施例中,存在大量未包封相变材料,特别是70至97重量百分数、或85至97重量百分数、或80至97重量百分数、或甚至90至97重量百分数,基于未包封相变材料和热塑性聚合物的总重量。

[0032] 相变组合物进一步包括与未包封的相变材料组合的热塑性聚合物组合物。如本文所用,“聚合物”包括低聚物、离聚物、树状聚合物、均聚物和共聚物(如接枝共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物(例如星形嵌段共聚物、无规共聚物等))。热塑性聚合物组合物可以是单独的聚合物或聚合物的组合。聚合物的组合可以是,例如,两种或更多种具有不同化学组成、不同重均分子量或者前述组合的聚合物的共混物。仔细选择聚合物或聚合物的组合允许调节相变组合物的特性。

[0033] 选择热塑性聚合物组合物的类型和量以与相变材料具有良好的相容性,以便形成热塑性聚合物组合物和大量,例如按重量计至少50%、或按重量计至少70%、或按重量计至少80%、或甚至按重量计至少90%的相变材料的可混溶共混物。如果使用两种或更多种聚合物的组合,聚合物优选是可混溶的,或者当与相变材料组合时可混溶。还可以选择热塑性聚合物组合物以提供所希望的凝胶温度。

[0034] 已经出人意料地发现,仔细选择热塑性聚合物组合物以提供与大量未包封相变材料的可混溶共混物,提供了在较低温度下为凝胶但在较高温度下具有低粘度的产品。如本文所用,“凝胶”或“凝胶状相变组合物”是指在给定温度下在稳态状态下不表现出显著流动的物理状态。优选地,凝胶或凝胶状相变组合物在给定温度下在稳态状态下不表现出明显的流动。因此,选择热塑性聚合物组合物、未包封相变材料、以及以下详述的任何添加剂,使得旨在用于制品(如电子装置)中的所得相变组合物在该制品的整个工作温度范围内是凝胶状态。也就是说,选择热塑性聚合物组合物和未包封的相变材料,使得所得相变组合物的凝胶温度是装置预期的最高工作温度。凝胶温度是在聚合物组合物中形成热可逆凝胶的温度阈值。例如,制品的工作温度可以在10至100°C、15至85°C、或20至70°C的范围内。相变组合物因此可以在高于制品的工作温度范围(高于相变组合物的凝胶温度)的温度下,但在制品的工作温度范围内的温度下作为流体引入制品的空腔中,该温度将为或低于相变组合物的凝胶温度。在一个非常有利的特征中,相变组合物作为凝胶存在,并且因此不会从制品中泄漏。相变组合物因此可以在至少120°C的温度下作为流体被加入到这种制品的空腔中,但是然后形成在100°C或更低的温度下基本不流动的凝胶。相变组合物有效地将相变材料保持在其自身基体内的能力可以赋予相变组合物长时间优异的热管理性能。

[0035] 在一个实施例中,热塑性聚合物组合物具有低极性。热塑性聚合物组合物的低极性使其能够与非极性特性的相变材料相容。

[0036] 可用于评估聚合物组合物与未包封相变材料的相容性的一个参数是聚合物组合物和相变材料的“溶解度参数”(δ)。溶解度参数可以通过本领域任何已知的方法确定,或者从公布的表格中的许多聚合物和相变材料获得。聚合物组合物和相变材料通常具有相似的溶解度参数,以形成可混溶的共混物。聚合物组合物的溶解度参数(δ)可以在未包封相变材料的溶解度参数的±1、或±0.9、或±0.8、或±0.7、或±0.6、或±0.5、或±0.4、或±0.3之内。

[0037] 根据相变材料和相变组合物的其他所希望的特征,多种热塑性聚合物可以单独或组合用于热塑性聚合物组合中。通常被认为是热塑性的示例性聚合物包括环状烯烃聚合物(包括聚降冰片烯和含有降冰片烯基单元的共聚物,例如环状聚合物(如降冰片烯)和非环状烯烃(如乙烯或丙烯)的共聚物),氟聚合物(例如聚氟乙烯(PVF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、氟化乙烯-丙烯(FEP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚(乙烯-四氟乙烯)(PETFE)、全氟烷氧基(PFA)),聚缩醛(例如聚氧化乙烯和聚甲醛),聚(C₁₋₆烷基)丙烯酸酯,聚丙烯酰胺(包括未取代的单-N-和二-N-(C₁₋₈烷基)丙烯酰胺),聚丙烯腈,聚酰胺(例如脂肪族聚酰胺、聚邻苯二甲酰胺和聚芳酰胺),聚酰胺酰亚胺,聚酞,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(例如聚醚砜(PES)、聚苯砜(PPS)等),聚苯并噻唑,聚苯并恶唑,聚苯并咪唑,聚碳酸酯(包括均聚碳酸酯和聚碳酸酯共聚物(如聚碳酸酯-硅氧烷、聚碳酸酯-酯、以及聚碳酸酯-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、以及聚酯共聚物(如聚酯-醚)),聚醚酰亚胺(包括共聚物(如聚醚酰亚胺-硅氧烷共聚物)),聚酰亚胺(包括共聚物(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(包括未取代的和单-N-和二-N-(C₁₋₈烷基)丙烯酰胺),聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯及其卤化衍生物(如聚四氟乙烯)、及其共聚物(例如乙烯- α -烯烃共聚物、聚(乙烯-乙酸乙烯酯))),聚噁二唑,聚甲醛,聚苯酞(polyphthalide),聚硅氮烷,聚硅氧烷(硅酮),聚苯乙烯(包括共聚物(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,聚磺酸盐,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、聚乙烯卤化物(例如聚氟乙烯)、聚乙烯酮、聚乙烯腈、聚乙烯硫醚、以及聚偏二氟乙烯)等。可以使用包括至少一种前述聚合物的组合。

[0038] 聚合物的优选类型是弹性体,其可以任选地进行交联。在一些实施例中,交联(即固化)弹性体的使用在较高的温度下提供了较低的相变组合物流动。合适的弹性体可以是弹性体无规共聚物、接枝共聚物或嵌段共聚物。实例包括天然橡胶/异戊二烯、丁基橡胶、聚双环戊二烯橡胶、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或乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)、丙烯酸酯橡胶、丁腈橡胶、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)、高度橡胶接枝(HRG)、聚氨酯、硅酮、丙烯酸酯等。

[0039] 弹性体嵌段共聚物包括衍生自烯基芳香族化合物的嵌段(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,这些接枝结构包括具有支链的径向远程嵌段结构。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,以及包含总共6个或更多个A和B的嵌段的线性结构。具体的嵌段共聚物包括二嵌段、三嵌段和四嵌段结构,并且具体地是A-B二嵌段和A-B-A三嵌段结构。在一些实施例中,弹性体是由聚苯乙烯嵌段和橡胶嵌段组成的苯乙烯嵌段共聚物(SBC)。橡胶嵌段可以是聚丁二烯、聚异戊二烯、它们的氢化等价物或包括至少一种前述物质的组合。苯乙烯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(科腾性能聚合物公司(Kraton Performance Polymers, Inc.));苯乙烯-乙烯/

丙烯嵌段共聚物,例如Kraton G SEPS(科腾性能聚合物公司)或苯乙烯-乙烯/丁二烯嵌段共聚物,例如Kraton G SEBS(科腾性能聚合物公司);和苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物,例如Kraton D SIS聚合物(科腾性能聚合物公司)。在某些实施例中,该聚合物是苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,例如Kraton G 1726。在其他实施例中,该聚合物是苯乙烯丁二烯嵌段共聚物,例如Kraton D1192。

[0040] 在某些实施例中,该聚合物是Kraton G SEBS或SEPS、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚丁二烯、EPDM、天然橡胶、丁基橡胶、环烯烃共聚物、聚双环戊二烯橡胶或包括一种或多种前述物质的组合。

[0041] 未包封相变材料和热塑性聚合物组合物的组合在小于或等于100°C、或小于或等于80°C、或小于或等于50°C的温度下可以是凝胶,并且可以在至少120°C的温度下具有小于100,000厘泊、或小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度。在一个实施例中,未包封相变材料与热塑性聚合物组合物的组合在小于或等于80°C、或小于或等于50°C的温度下是凝胶,并且在120°C的温度下具有小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度。在另一个实施例中,未包封相变材料和热塑性聚合物组合物的组合在小于或等于50°C、或小于或等于30°C的温度下是凝胶,并且在120°C的温度下具有小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度。未包封相变材料和热塑性聚合物组合物的组合在高于25°C、或高于30°C、或高于40°C的温度下是凝胶。

[0042] 未包封相变材料和热塑性聚合物组合物的组合的特征在于,根据ASTM D3418通过差示扫描量热法测定的熔化热为大于150焦耳/克、优选大于180焦耳/克、更优选大于200焦耳/克。

[0043] 在一些实施例中,该相变组合物可以满足UL94VTM-2可燃性标准。

[0044] 相变组合物可以由未包封的相变材料和单独的热塑性聚合物组合物的组合组成或基本上由其组成,其量如上所述。可替代地,相变组合物可以进一步包含其他组分作为添加剂,例如包封的相变材料、填充剂或本领域已知的其他添加剂。选择此类另外的组分,以便不会对相变组合物的所希望特性(特别是所述的胶凝和粘度特性)产生显著不利的影

[0045] 例如,尽管相变组合物包含未包封的相变材料,但是该相变组合物可以进一步包含包封形式的相变材料作为添加剂。相变材料的包封实质上产生了相变材料的容器,使得无论相变材料是固态还是液态,相变材料都被包含。包封材料(如相变材料)的方法是本领域已知的(参见例如美国专利号5,911,923和6,703,127)。微胶囊化和大胶囊化的相变材料也是可商购的(例如从Microtek实验室公司)。大胶囊具有1000至10,000微米的平均粒度,而微胶囊具有小于1000微米的平均粒度。包封的相变材料可以被包封在微胶囊中,并且这些微胶囊的平均粒径可以是1至100微米、或2至50微米、或5至40微米。本文中,包封PCM的平均粒度是体积加权平均粒度,例如使用马尔文Mastersizer 2000粒子分析仪或等价仪器确定。可以包括1至50重量百分数,具体地1至40重量百分数、或5至30重量百分数、或10至30重量百分数的量的包封相变材料,各自基于相变组合物的总重量。

[0046] 相变组合物可以进一步包含填充剂,例如调节相变组合物的介电、导热或磁性特性的填充剂。可以使用低膨胀系数的填充剂,如玻璃珠、二氧化硅或研磨微玻璃纤维。可以使用热稳定的纤维,如芳香族聚酰胺或聚丙烯腈。代表性的介电填充剂包括二氧化钛(金红

石和锐钛矿)、钛酸钡、钛酸锶、熔融的无定形二氧化硅、刚玉、硅灰石、芳族聚酰胺纤维(例如来自杜邦公司(DuPont)的KEVLARTM)、玻璃纤维、 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 、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、硅铝酸盐(天然的和合成的)、氧化铁、 $CoFe_2O_4$ (可从纳米结构和无定形材料公司(Nanostructured&Amorphous Materials, Inc.)获得的纳米结构粉末)、单壁或多壁碳纳米管和气相二氧化硅(例如,可从卡博特公司(Cabot Corporation)获得的Cab-0-Sil),其中的每一种可以单独使用或组合使用。

[0047] 可以使用的其他类型的填充剂包括导热填充剂、绝热填充剂、磁性填充剂或包括至少一种前述物质的组合。导热填充剂包括例如氮化硼、二氧化硅、氧化铝、氧化锌、氧化镁和氮化铝。绝热填充剂的实例包括例如微粒形式的有机聚合物。磁性填充剂可以是纳米级的。

[0048] 填充剂可以呈固体、多孔或中空颗粒的形式。填充剂的粒度影响许多重要特性,包括热膨胀系数、模量、伸长率和阻燃性。在一个实施例中,填充剂具有0.1至15微米、具体地0.2至10微米的平均粒度。填充剂可以是纳米颗粒,即纳米填充剂,具有1至100纳米(nm)、或5至90nm、或10至80nm,或20至60nm的平均粒度。可以使用具有双峰、三峰或较高的平均粒度分布的填充剂组合。可以包括0.5至60重量百分数、或1至50重量百分数、或5至40重量百分数的量的填充剂,基于相变组合物的总重量。

[0049] 除了如上所述的任选的封装相变材料和任选的填充剂之外,相变组合物可以进一步任选地包含添加剂,如阻燃剂、固化引发剂、交联剂、粘度调节剂、润湿剂、抗氧化剂、热稳定剂、着色剂或包括至少一种前述物质的组合。添加剂的特定选择取决于所使用的聚合物、相变组合物的特定应用以及该用于应用所希望的性能,并且选择添加剂以便增强或基本上不会对电路子组件的电特性(如导热性、介电常数、耗散因子、介电损耗或其他所希望的特性)产生不利影响。

[0050] 阻燃剂可以是金属碳酸盐、金属水合物、金属氧化物、卤化有机化合物、含有机磷化合物、含氮化合物、或次膦酸盐。代表性的阻燃添加剂包括含溴、磷和金属氧化物的阻燃剂。合适的含溴阻燃剂通常是芳香族的,并且含有二溴/化合物。可商购的一些是来自,例如雅宝公司(Albemarle Corporation)的商品名为Saytex BT-93W(亚乙基双四溴邻苯二甲酰亚胺)、Saytex 120(十四溴二苯氧基苯),以及大湖公司(GreatLake)的商品名为BC-52、BC-58,Esschem公司的商品名为FR1025。

[0051] 合适的含磷阻燃剂包括各种有机磷化合物,例如具有式 $(GO)_3P=O$ 的芳香族磷酸酯,其中每个G独立地为 C_{1-36} 烷基、环烷基、芳基、烷芳基、或芳烷基,前提是至少一个G为芳香族基团。两个G基团可被连接在一起以提供一个环状基团,例如二苯基季戊四醇二磷酸酯。其他合适的芳香族磷酸酯可以是,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-乙基己基磷酸二苯酯等。具体的芳香族磷酸酯是其中每个G为芳香族的磷酸酯,例如,磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、异丙基化磷酸三苯基酯等。合适的双官能或多官能芳香族的含磷化合物的实例分别包括间苯二酚四苯基二磷酸酯(RDP)、对苯二酚的双(二苯基)磷酸酯、以及双酚-A的双(二苯基)磷酸酯、它们

的低聚物和聚合物对应物等。

[0052] 也可以使用金属次膦酸盐。次膦酸盐的实例是次膦酸盐,例如像脂环族次膦酸盐和次膦酸酯。次膦酸盐的另外的实例是二膦酸、二甲基次膦酸、乙基甲基次膦酸、二乙基次膦酸以及这些酸的盐,例如像铝盐和锌盐。氧化膦的实例是异丁基双(羟烷基)氧化膦和1,4-二异丁烯-2,3,5,6-四羟基-1,4-二膦氧化物或1,4-二异丁烯-1,4-二磷酰基-2,3,5,6-四羟基环己烷。含磷化合物的另外的实例是NH1197®(科聚亚公司(Chemtura Corporation))、NH1511®(科聚亚公司)、NcendX P-30®(雅宝公司)、Hostaflam OP5500®(科莱恩公司(Clariant))、Hostaflam OP910®(科莱恩公司)、EXOLIT 935(科莱恩公司)、和Cyagard RF1204®、Cyagard RF1241®以及Cyagard RF 1243R(Cyagard是氰特工业公司(Cytec Industries)的产品)。在一个特别有利的实施例中,当与EXOLIT 935(次膦酸铝)使用时,无卤素的相变组合物具有优异的阻燃性。另外其他的阻燃剂包括三聚氰胺多磷酸盐、三聚氰胺氰尿酸盐、蜜白胺、氰尿酰胺、蜜勒胺、胍、磷氮烷、硅氮烷、DOPO(9,10-二氢-9-氧杂-10磷杂菲-10-氧化物)、以及10-(2,5二羟基苯基)-10H-9-氧杂-磷杂菲-10-氧化物。

[0053] 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。优选地,阻燃剂可以是三氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锑、十溴二苯醚、十溴二苯乙烷、乙烯-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)、三聚氰胺、锡酸锌或氧化硼。

[0054] 对于所使用的特定类型的添加剂,阻燃添加剂可以以本领域已知的量存在。在一个实施例中,选择阻燃剂的类型和量以提供以下相变组合物,当固化至1.5毫米的厚度时,该相变组合物可以通过UL94VTM-2标准。

[0055] 示例性的固化引发剂包括在相变组合物中用于引发聚合物固化(交联)的那些。实例包括但不限于叠氮化物、胺、过氧化物、硫和硫衍生物。自由基引发剂尤其希望作为固化引发剂。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,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异丙苯、间 α,α -二(叔丁基过氧),对二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷-3、和2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷-3、以及包括一种或多种前述固化引发剂的混合物。当使用时,固化引发剂可以以0.01重量百分数至5重量百分数的量存在,基于相变组合物的总重量。

[0056] 交联剂是反应性的单体或聚合物。在一个实施例中,这种反应性的单体或聚合物能够与聚合物在相变组合物发生共反应。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、氰尿酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯和多官能丙烯酸酯单体(如可从沙多玛公司(Sartomer Co.)获得的Sartomer化合物)等,所有这些单体都是可商购的。交联剂的用量是0.1至50重量百分数,基于相变组合物的总重量。

[0057] 示例性的抗氧化剂包括自由基清除剂和金属减活化剂。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]],可从汽巴化学品公司(CibaChemicals)以商品名Chimassorb 944获得。金属减活化剂的一个非限制性实例是2,2-草酰二氨基双[乙基3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯],可从科聚亚公司以商品名Naugard XL-1商购。可以使用单一抗氧化剂或两种或更多种抗氧化剂的混合物。抗氧化剂

通常以最高达3重量百分数、具体地0.5至2.0重量百分数的量存在,基于相变组合物的总重量。

[0058] 可以存在偶联剂,以促进连接金属表面或填充剂表面与聚合物的共价键的形成,或参与这些共价键。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。

[0059] 当存在添加剂时,相变组合物可以包含40至95重量百分数、或50至90重量百分数、或60至85重量百分数、或70至80重量百分数的未封装相变材料;2至40重量百分数、或4至30重量百分数、或5至20重量百分数、或5至15重量百分数的该热塑性聚合物组合物;以及最高达60重量百分数、或0.1至40重量百分数、或0.5至30重量百分数或1至20重量百分数的添加剂组合物;其中,各重量百分数是基于相变组合物的总重量,并且总计为100重量百分数。

[0060] 包含未封装相变材料、热塑性聚合物组合物、以及至少一种添加剂的相变组合物在小于或等于100°C、或小于或等于80°C、或小于或等于50°C、或小于或等于30°C的温度下是凝胶,并且可以在至少120°C的温度下具有小于100,000厘泊、或小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度。在一个实施例中,相变组合物在小于或等于80°C、或小于或等于50°C的温度下是凝胶,并且在120°C的温度下具有小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度。在另一个实施例中,相变组合物在小于或等于50°C的温度下是凝胶,并且在120°C的温度下具有小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度。

[0061] 包含至少一种添加剂的相变组合物可以具有至少100J/g、优选至少170J/g、更优选至少220J/g、还更优选至少240J/g的熔化热。

[0062] 在一些实施例中,包括至少一种添加剂的相变组合物可以满足UL94V-2可燃性标准。

[0063] 相变组合物可以通过以下方式来制造:结合热塑性聚合物组合物、相变材料、任选地溶剂、以及任何添加剂来制造相变组合物。结合可以通过任何合适的方法进行,如共混、混合、或搅拌。在一个实施例中,相变材料是熔融的并且聚合物溶解在该熔融的相变材料中。在一个实施例中,用于形成相变组合物(包括聚合物和相变材料以及任选的添加剂)的这些组分可以通过溶解或悬浮在溶剂中来结合,以提供混合物或溶液。

[0064] 当包括溶剂时,选择溶剂以溶解聚合物、分散相变材料和任何其他可能存在的任选添加剂,并以具有便于成形和干燥的蒸发速率。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;己烷和高级液态直链烷烃,如庚烷、辛烷、壬烷等;环己烷;异佛尔酮;各种基于萜的溶剂;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,并且仍然更具体地,二甲苯和甲苯。组合物的组分在溶液或分散体中的浓度不是关键的并且将取决于这些组分的溶解度、所用的填充剂水平、应用方法和其他因素。通常,溶液包含10至80重量百分数的固体(除溶剂之外的所有组分),更具体地50至75重量百分数的固体,基于溶液的总重量。

[0065] 在环境条件下,或通过强制通风或加热的空气,使任何溶剂蒸发,并将混合物冷却以提供凝胶状相变组合物。相变组合物也可以通过已知的方法成型,例如挤出、模塑或流延。例如,相变组合物可以通过流延到载体上随后从载体释放来形成层,或者可替代地流延

到基底上,如随后将形成电路结构层的导电金属层。

[0066] 该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,该层可以在干燥后部分或完全固化。可以例如在20℃至200℃、特别是30℃至150℃、更具体地40℃至100℃下将该层加热。所得相变组合物可以在使用(例如层压和固化)前储存,部分固化并且然后储存,或者层压并完全固化。

[0067] 在另一个方面,披露了包含相变组合物的制品。相变组合物可用于各种应用,包括电子装置、LED装置和电池。相变组合物可以特别有利地用于含有不规则形状空腔的制品中,这些空腔可能难以完全填充固体PCM复合材料和材料。相变组合物可用于多种电子装置和任何其他产生热量而损害处理器和其他工作电路(存储器、视频芯片、电信芯片等)性能的装置。这种电子装置的实例包括手机、PDA、智能手机、平板电脑、手提电脑、手持式扫描仪和其他通常的便携式设备。然而,相变组合物实际上可以结合到任何在工作期间需要冷却的电子装置中。例如,用于消费品、医疗设备、汽车部件、飞机部件、雷达系统、制导系统和结合到民用和军用设备以及其他车辆中的GPS装置的电子产品可以受益于各种实施例的各方面,如电池、发动机控制单元(ECU)、气囊模块、车身控制器、车门模块、巡航控制模块、仪表盘、气候控制模块、防抱死制动模块(ABS)、变速器控制器和电源分配模块。相变组合物及其制品也可以结合到电子产品的壳体或其他结构部件中。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都可以受益于通过利用本文披露的相变组合物的方面而获得的增加的或更稳定的性能特性。

[0068] 制品的空腔可以是任何形状或尺寸。然而,如上所述,相变组合物尤其适用于具有复杂特征的小空腔或空腔,因为此类空腔可以使用相变组合物容易地填充。在一个实施例中,制品的空腔具有小于2厘米、优选小于1厘米、更优选小于0.5厘米、还更优选小于0.1厘米的最小尺寸。在替代实施例中,制品的空腔具有至少2厘米或更大、或5厘米或更大、或10厘米或更大、或20厘米或更大的最小尺寸。该制品可以是例如电子装置,优选手持电子装置。其他制品可以是LED装置或电池,例如汽车电池。

[0069] 包含相变组合物的制品可以通过将该相变组合物加热到至少100℃、或至少110℃、或至少120℃的温度以获得流体相变组合物,并且然后在第一温度下将流体相变组合物引入制品的空腔中,并将制品冷却至第二温度来制造。在第一温度下,流体相变组合物的粘度是小于100,000厘泊、或小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊。将流体相变组合物引入空腔可以通过重力进行,例如倾倒或滴落。在特定实施例中,将流体相变组合物引入空腔中可以通过注射进行。制品内的相变组合物在不超过制品的预期最高工作温度的第二温度下形成凝胶状相变组合物。该第二温度(组合物的凝胶温度)可以小于或等于100℃、或小于或等于80℃、或小于或等于50℃、或小于或等于30℃,例如25至100℃、或28至60℃、或45至85℃、或60至80℃、或80至99℃。

[0070] 本文所述的相变组合物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下降。相变组合物进一步有利于用作热管理材料,尤其是是在电子产品中,因为它们可以容易地被引入到不规则形状的空腔中以允许最大的吸热能力,这些空腔可能难以完全填充固体相变组合物。

[0071] 以下实例仅仅是对本文披露的相变组合物和制造方法的说明,并且不旨在限制其范围。

[0072] 实例

[0073] 材料转变的熔化温度和焓 (ΔH) 可以通过差示扫描量热法 (DSC), 例如使用珀金埃尔默公司 (Perkin Elmer) 的 DSC 4000 或等价物, 根据 ASTM D3418 来确定。

[0074] 通过将 7.3 克 KRATON D1192 (基于苯乙烯和丁二烯的透明线性嵌段共聚物, 具有 30% 质量的结合苯乙烯) 逐渐溶解在 78 克熔融的 PCM43P (相变温度为 43°C 的石蜡; Microtek 实验室公司), 在行星罗斯 (Ross) 混合器中混合, 来制备具有在大于或等于 100°C 的温度下适用于注射的粘度的材料。罗斯混合器的设置温度为 100°C。在聚合物完全溶解到熔化的蜡中之后, 将 14.7 克三水氧化铝 (ATH) SB 222 (Huber 工程材料公司) 和 0.1 克 Regal 660 炭黑逐渐加入到熔化的体系中, 直到形成均匀的相变组合物。

[0075] 在相变组合物上进行 DSC 以测定熔化热。该图显示了 DSC 结果, 这些结果示出了相变组合物具有 204.8 J/g 的高熔化热。

[0076] 相变组合物在 100°C 下的粘度低于 5000 厘泊 (cP), 如根据 ASTM 标准 D 3236-88, 使用带有配件温度控制器的布氏 RVDV2T 旋转粘度计确定, 允许将相变组合物注射到所希望的位置。然而, 在较低温度 (例如 <60°C) 下, 相变组合物是不流动的凝胶, 不会从该位置泄漏。

[0077] 权利要求书通过以下非限制性实施例进一步说明。

[0078] 实施例 1: 一种相变组合物, 包含: 以下项的均匀混合物: 热塑性聚合物组合物; 和相变材料; 其中, 该相变组合物在大于或等于 120°C 的温度下具有小于 100,000 厘泊、或小于 55,000 厘泊、或小于 30,000 厘泊、或小于 20,000 厘泊、或小于 10,000 厘泊、或小于 3000 厘泊的粘度, 并且在小于或等于 100°C、或小于或等于 80°C、或小于或等于 50°C 的温度下是凝胶。

[0079] 实施例 2: 如实施例 1 所述的相变组合物, 其中, 该热塑性聚合物组合物包括弹性体嵌段共聚物、弹性体接枝共聚物、弹性体无规共聚物或包括至少一种前述物质的组合; 优选地, 该热塑性聚合物组合物包括苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚丁二烯、异戊二烯、聚丁二烯-异戊二烯共聚物、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯单体橡胶、天然橡胶/异戊二烯、丁基橡胶、丁腈橡胶或包括至少一种前述物质的组合; 更优选地, 该热塑性聚合物组合物包含苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物或包括至少一种前述物质的组合。

[0080] 实施例 3: 如实施例 1 至 2 中任一个或多个所述的相变组合物, 其中, 该相变材料包括 C10-35 烷烃、C10-35 脂肪酸、C10-35 脂肪酸酯、或植物油; 优选地, C18-28 烷烃、C18-28 脂肪酸、或 C18-28 脂肪酸酯。

[0081] 实施例 4: 如实施例 1 至 3 中任一个或多个所述的相变组合物, 进一步包含添加剂组合物, 其中该添加剂组合物包含包封的相变材料、阻燃剂、热稳定剂、抗氧化剂、导热填充剂、绝热填充剂、磁性填充剂、着色剂或包括至少一种前述物质的组合。

[0082] 实施例 5: 如实施例 4 所述的相变组合物, 其中, 该阻燃剂是金属碳酸盐、金属水合物、金属氧化物、卤化有机化合物、含有机磷化合物、含氮化合物、次磷酸盐或包括至少一种前述物质的组合; 优选地, 其中该阻燃剂是三氢氧化铝、氢氧化镁、氧化铈、十溴二苯醚、十溴二苯乙烷、乙烯-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)、三聚氰胺、锡酸锌、氧化硼或包括至少一种前述物质的组合。

[0083] 实施例 6: 如实施例 1 至 5 中任一个或多个所述的相变组合物, 包含 40 至 95 重量百分

数、或50至90重量百分数、或60至85重量百分数、或70至80重量百分数的未包封相变材料；2至40重量百分数、或4至30重量百分数、或5至20重量百分数、或5至15重量百分数的该热塑性聚合物组合物；以及最高达60重量百分数、或0.1至40重量百分数、或0.5至30重量百分数或1至20重量百分数的添加剂组合物；其中，各重量百分数是基于相变组合物的总重量，并且总计为100重量百分数。

[0084] 实施例7：如实施例1至6中任一个或多个所述的相变组合物，具有根据ASTMD3418通过差示扫描量热法测定的，在熔化温度下至少150焦耳/克、优选至少180焦耳/克、更优选至少200焦耳/克的熔化热。

[0085] 实施例8：如实施例1至7中任一个或多个所述的相变组合物，其中，该相变材料具有5至70℃、优选25至65℃、更优选35至60℃、还更优选30至50℃的熔化温度。

[0086] 实施例9：如实施例1至8中任一个或多个所述的相变组合物，满足UL94VTM-2可燃性标准。

[0087] 实施例10：制造相变组合物的方法包括将包含热塑性聚合物组合物和任选地溶剂的组合物，以及熔融的相变材料结合以形成混合物；将该混合物冷却以提供相变组合物，该相变组合物在小于或等于100℃、或小于或等于80℃、或小于或等于50℃的温度下是凝胶；并且任选地除去溶剂。

[0088] 实施例11：如实施例10所述的方法，其中，将该混合物冷却至小于或等于100℃、或小于或等于80℃、或小于或等于50℃的温度。

[0089] 实施例12：一种制品，包含如实施例1至9中任一个或多个所述的或通过如实施例10至11中任一个或多个所述的方法制备的相变组合物。

[0090] 实施例13：如实施例12所述的制品，其中，该相变组合物设置在该制品的空腔中。

[0091] 实施例14：如实施例13所述的制品，其中，该空腔具有小于2厘米、优选小于1厘米、更优选小于0.5厘米的最小尺寸。

[0092] 实施例15：如实施例12至14中任一个所述的制品，其中，该制品是电子装置，优选手持电子装置、LED装置、或电池。

[0093] 实施例16：一种制造包含相变组合物的制品的方法，该方法包括将如实施例1至9中任一个或多个所述的或通过如实施例10至11中任一个或多个所述的方法制备的相变组合物在有效提供小于100,000厘泊、或小于55,000厘泊、或小于30,000厘泊、或小于20,000厘泊、或小于10,000厘泊、或小于3000厘泊的粘度的温度下加热，优选地其中，该加热的相变组合物的粘度是小于30,000厘泊并且该温度为至少100℃；将该加热的相变组合物引入制品的空腔中；并且将该引入的相变组合物冷却以在该空腔内形成凝胶状的相变组合物。

[0094] 实施例17：如实施例16所述的方法，其中，将该引入的相变组合物冷却至小于或等于100℃、或小于或等于80℃、或小于或等于50℃的温度。

[0095] 实施例18：如实施例16或实施例17所述的方法，其中，该空腔具有小于2厘米、优选小于1厘米、更优选小于0.5厘米的最小尺寸。

[0096] 实施例19：如实施例16至18中任一个或多个所述的方法，其中，该制品是电子装置，优选手持电子装置、LED装置、或电池。

[0097] 通常，在此描述的制品和方法可以可替代地包含在此披露的任何组分或步骤、或由在此披露的任何组分或步骤组成、或基本上由在此披露的任何组分或步骤组成。这些制

品和方法可以额外地或可替代地被制造或实施,从而不含或基本上不含实现本权利要求书的功能或目的不需要的任何成分、步骤或组分。

[0098] 除非上下文清楚地另外指明,单数形式“一”、“一种”和“该”包括复数指示物。“或”意味着“和/或”。除非另外定义,在本文中所使用的技术与科学术语具有与本权利要求书所属领域的技术人员通常理解的相同的含义。“组合物”包括掺混物(共混物,blend)、混合物、合金、反应产物等在内。本文描述的值包含由本领域普通技术人员确定的特定值的容许误差范围,这些值将部分取决于该值是如何测量或确定的,即,测量系统的局限性。针对相同组分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。

[0099] 除非本文另有规定,所有测试标准均为本申请的提交日期,或者如果要求优先权,则为其中出现该测试标准的最早优先权申请的提交日期生效的最新标准。除非另有定义,本文中使用的技术术语和科学术语具有与本公开所属领域的技术人员所通常理解相同意义。

[0100] 本文以所有列举的专利、专利申请和其他参考文献以其全文通过引用结合在此。然而,如果本申请中的术语与并入参考中的术语矛盾或冲突,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。

[0101] 虽然本文根据一些实施例和代表性实例描述了所披露的主题,但是本领域技术人员将认识到,在不脱离其范围的情况下,可以对所披露的主题进行各种修改和改进。同样可以结合本领域已知的附加特征。此外,尽管所披露主题的一些实施例的单独特征可以在本文讨论并且不是在其他实施例中,但是应该清楚的是,一些实施例的单独特征可以与另一个实施例的一个或多个特征或者来自多个实施例的特征相结合。

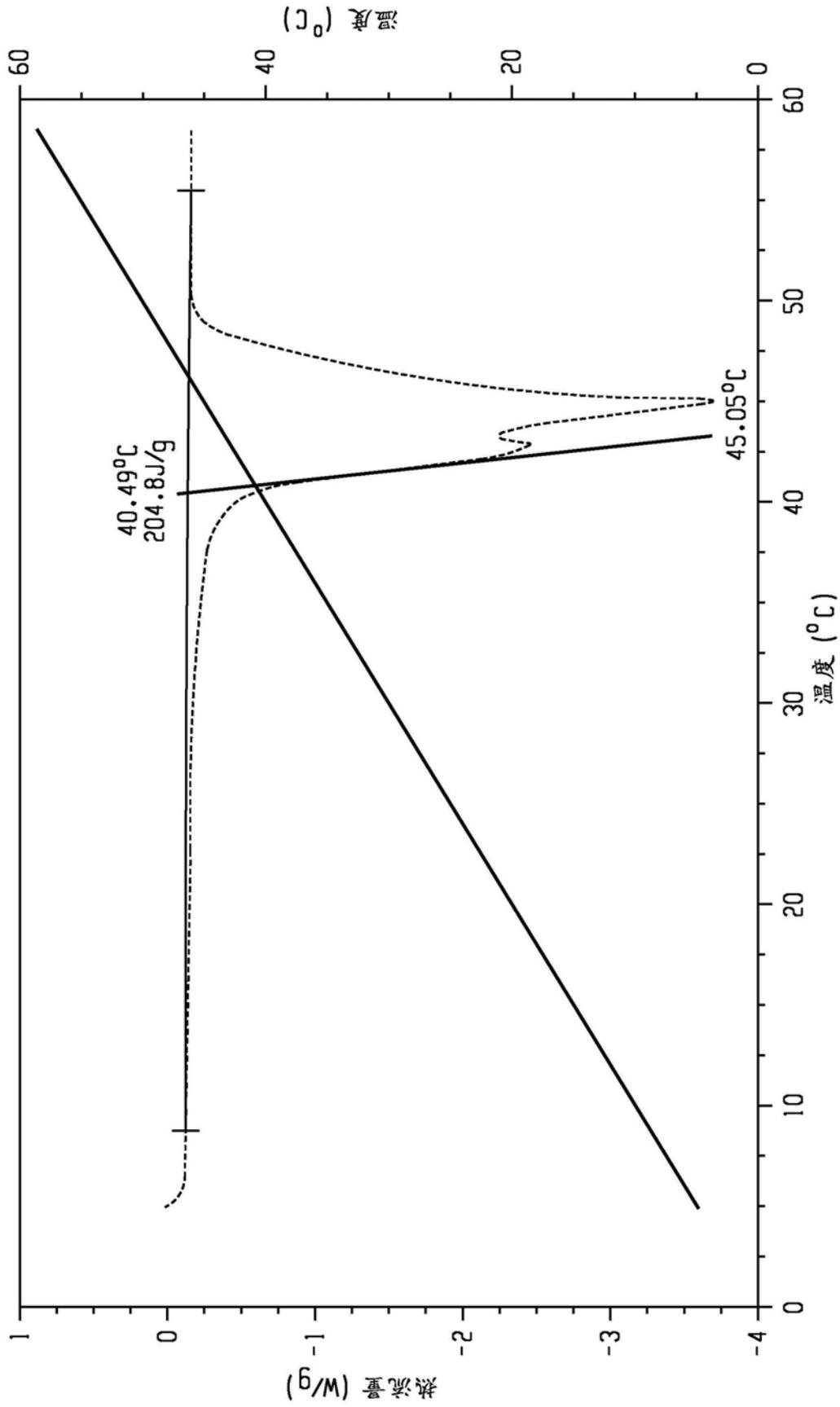


图1