



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111051464 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201880055519.6

(22)申请日 2018.08.27

(30)优先权数据

62/553,413 2017.09.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/048071 2018.08.27

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/046154 EN 2019.03.07

(71)申请人 罗杰斯公司

地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 隗明 沙伦·松 伊恩·史密斯

(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 苏虹

(51)Int.Cl.

G09K 5/06(2006.01)

F28D 20/02(2006.01)

F21V 29/87(2006.01)

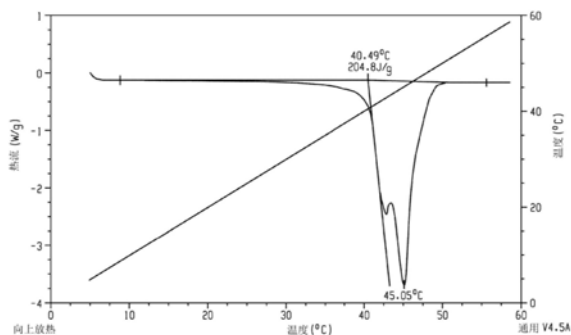
权利要求书3页 说明书14页 附图1页
按照条约第19条修改的权利要求书3页

(54)发明名称

用于热管理的可熔的相变粉末、其制造方法及包含所述粉末的制品

(57)摘要

可熔的相变粉末组合物包含多个粉末颗粒,所述多个粉末颗粒包含聚合物组合物、未封装的相变材料、和任选的添加剂组合物,其中所述粉末组合物在25°C至105°C、或28°C至60°C、或45°C至85°C、或60°C至80°C、或80°C至100°C的温度下是可熔的。



1. 一种可熔的相变粉末组合物, 包含:
多个粉末颗粒, 所述多个粉末颗粒包含
聚合物组合物,
未封装的相变材料, 和
任选的添加剂组合物;

其中所述粉末组合物在25°C至105°C、或28°C至60°C、或45°C至85°C、或60°C至80°C、或80°C至100°C的温度下是可熔的, 优选地其中所述粉末组合物在所述温度下可熔但不可流动。

2. 根据权利要求1所述的可熔的相变粉末组合物, 其中所述聚合物组合物包含环烯烃聚合物、含氟聚合物、聚缩醛、聚(C₁₋₆烷基)丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、聚亚芳基醚、聚亚芳基醚酮、聚亚芳基酮、聚亚芳基硫醚、聚亚芳基砜、聚碳酸酯、聚酯、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚(C₁₋₆烷基)甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚甲醛、聚硅氧烷、聚苯乙烯、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚硫酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、乙烯基聚合物、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、羟基甲基咪唑聚合物、三聚氰胺-甲醛聚合物、酚醛聚合物、苯并噁嗪聚合物、聚二烯、聚异氰酸酯、聚脲、聚氨酯、有机硅、三烯丙基氰脲酸酯聚合物、或三烯丙基异氰脲酸酯聚合物。

3. 根据权利要求2所述的可熔的相变粉末组合物, 其中

所述聚合物的溶解度参数在所述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以内; 或者

所述聚合物组合物包含弹性体嵌段共聚物、弹性体接枝共聚物、弹性体无规共聚物、弹性体或聚烯烃;

优选地其中所述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-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、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、丁基橡胶、环烯烃共聚物、聚二环戊二烯橡胶、或含有前述中的至少一者的组合;

更优选地其中所述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-丁二烯嵌段共聚物、或苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物。

4. 根据权利要求1至3中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物, 其中所述未封装的相变材料包含C₁₀₋₃₅烷烃、脂肪酸或脂肪酸酯, 优选地C₁₈₋₂₈烷烃、脂肪酸或脂肪酸酯, 更优选地熔化温度为25°C至65°C或35°C至60°C的石蜡。

5. 根据权利要求1至4中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物, 其中所述未封装的相变材料具有

5°C至70°C, 优选地25°C至65°C, 更优选地35°C至60°C, 又更优选地30°C至50°C的熔化温度; 或者

根据ASTM D4118通过差示扫描量热法测定的大于150焦耳/克, 优选地大于180焦耳/克, 更优选地大于210焦耳/克的熔化热。

6. 根据权利要求1至5中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物, 还包含添加剂组合物,

其中所述添加剂组合物包含封装的相变材料、阻燃剂、热稳定剂、抗氧化剂、导热填料、绝热填料、磁性填料、着色剂、或含有前述中的至少一者的组合；

优选地其中所述阻燃剂为金属碳酸盐、金属水合物、金属氧化物、卤代有机化合物、有机含磷化合物、含氮化合物、次磷酸盐、或含有前述中的至少一者的组合；

优选地其中所述阻燃剂为氢氧化铝、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、氧化硼、或含有前述中的至少一者的组合。

7. 根据权利要求1至6中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物, 包含

3重量%至80重量%、或10重量%至60重量%、或15重量%至50重量%、或5重量%至20重量%的所述聚合物组合物；

20重量%至97重量%、或40重量%至90重量%、或70重量%至97重量%的所述未封装的相变材料；和

0重量%至60重量%、或大于0重量%至为20重量%、或2重量%至25重量%、或5重量%至20重量%的所述添加剂组合物，

其中重量%基于所述相变组合物的总重量并且总合为100重量%。

8. 根据权利要求1至7中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物, 在熔化温度下具有根据ASTM D4118通过差示扫描量热法测定的以下熔化热：

至少150焦耳/克，

优选地至少200焦耳/克，

更优选地至少210焦耳/克。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的可熔的相变粉末组合物, 其中所述粉末的平均颗粒尺寸为1微米至500微米、或5微米至300微米、或10微米至200微米。

10. 一种固体相变组合物, 由根据权利要求1至9中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末制成。

11. 一种制造根据权利要求1至9中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物的方法, 所述方法包括：

将以下合并以形成混合物：

包含聚合物组合物和任选的溶剂的组合物，

熔化的未封装的相变材料, 和

任选的添加剂组合物；

任选地从所述混合物中除去所述溶剂；

使所述混合物冷却以提供固体相变材料；以及

使所述固体相变材料减小成粉末, 以提供可熔的相变粉末组合物。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中使所述固体相变材料减小成粉末包括将所述固体相变材料研磨, 优选地低温研磨成粉末。

13. 根据权利要求11或12所述的方法, 其中研磨通过行星式球磨机进行。

14. 根据权利要求11至13中任一项所述的方法, 其中所述粉末的颗粒尺寸为1微米至500微米、或5微米至300微米、或10微米至200微米。

15. 一种制品, 包含根据权利要求1至9中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合

物、根据权利要求10所述的固体相变组合物、或者通过根据权利要求11至14中任一项或更多项所述的方法制成。

16. 根据权利要求15所述的制品,其中所述可熔的相变粉末组合物被布置在所述制品的腔中。

17. 根据权利要求15或16所述的制品,其中所述可熔的相变粉末组合物在升高的温度下熔合以提供固体。

18. 一种制造包含相变组合物的制品的方法,所述方法包括

将根据权利要求1至17中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物在低于所述可熔的相变粉末组合物中的相变材料的熔点的第一温度下注入至制品的腔中;以及

将所述可熔的相变粉末组合物在高于所述可熔的相变粉末组合物中的所述相变材料的熔点且低于所述组合物的玻璃化转变温度的第二温度下加热以形成熔合的固体相变组合物,其中所述第二温度优选为25°C至105°C、或28°C至60°C、或45°C至85°C、或60°C至80°C、或80°C至100°C。

19. 根据权利要求18所述的方法或者根据权利要求16或17所述的制品,其中所述腔的最小尺寸大于所述粉末的平均颗粒尺寸且小于2厘米,优选地小于1厘米,更优选地小于0.5厘米。

20. 根据权利要求18或19所述的方法或者根据权利要求15至17中任一项所述的制品,其中所述制品为电子设备,优选为手持式电子设备。

用于热管理的可熔的相变粉末、其制造方法及包含所述粉末的制品

背景技术

[0001] 本公开内容涉及可熔的相变材料 (phase-change material, PCM) 及其制造方法、以及包含PCM的制品。

[0002] 在包括电池、包括发光二极管 (LED) 的设备和包括电路的设备的各种各样的设备中都需要热管理。例如, 用于诸如电视机、收音机、计算机、医疗器械、商用机器和通信设备的电子设备的电路设计变得越来越小和越来越薄。这样的电子组件的功率增加导致热产生增加。此外, 较小的电子组件被密集地封装在越来越小的空间中, 导致热产生更强。另外, 快速充电已成为便携式电子设备行业的新趋势。快速充电往往会导致电源适配器或设备自身过热。

[0003] 同时, 电子设备可能对过热非常敏感, 不利地影响部件的寿命和可靠性二者。电子设备中的温度敏感元件可能需要被保持在规定的工作温度内, 以避免显著的性能下降或甚至系统故障。因此, 制造商一直面临使电子设备中产生的热消散即热管理的挑战。此外, 电子设备的内部设计可能包括不规则形状的腔, 这对已知的热管理方法提出了重大挑战。

[0004] 因此, 仍然需要用于各种设备特别是电子设备中的热管理的新方法。如果解决方案对于小或薄的设备或者具有不规则形状腔的设备有效, 则将是附加的优势。

发明内容

[0005] 一种可熔的相变粉末组合物, 其包含多个粉末颗粒, 所述多个粉末颗粒包含聚合物组合物、未封装的相变材料和任选地添加剂组合物, 其中粉末组合物在25°C至105°C、或28°C至60°C、或45°C至85°C、或60°C至80°C、或80°C至100°C的温度下是可熔的, 优选地粉末组合物在所述温度下可熔但不可流动。

[0006] 一种制造可熔的相变粉末组合物的方法, 其包括: 将包含聚合物和任选的溶剂的组合物、熔化的未封装的相变材料和任选的添加剂组合物合并以形成混合物; 任选地从混合物中除去溶剂; 使混合物冷却以提供固体相变材料; 以及使固体相变材料减小成粉末, 以提供可熔的相变粉末组合物。

[0007] 一种制造包含相变组合物的制品的方法, 其包括: 将可熔的相变粉末组合物在低于可熔的相变粉末组合物中的相变材料的熔点的第二温度下注入至制品的腔中; 以及将可熔的相变粉末组合物在高于可熔的相变粉末组合物中的相变材料的熔点且低于组合物的玻璃化转变温度的第一温度下加热以形成熔合的固体相变组合物, 其中第一温度优选为25°C至105°C、或28°C至60°C、或45°C至85°C、或60°C至80°C、或80°C至100°C。

[0008] 还公开了由可熔的相变粉末制成的固体相变组合物和包含可熔的相变粉末组合物或固体相变组合物的制品。

[0009] 上述和其他特征通过以下附图和详细说明来举例说明。

附图说明

[0010] 以下是附图的简要描述,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非出于限制本发明的目的而给出。

[0011] 附图是示出实施例的可熔的PCM粉末的相对于温度(°C)的归一化热流(W/g)的差示扫描量热法(DSC)迹线。

具体实施方式

[0012] 本发明人开发了在相变温度下具有高的熔化热的可熔的相变组合物,其在低温下呈粉末形式,并且有利地可以被注入至任何形状的期望位置。粉末颗粒包含聚合物组合物和相变材料。将粉末在高于相变材料的熔化温度但低于聚合物组合物的玻璃化转变温度的温度下短时间加热实现粉末颗粒的熔合,使得相变组合物将无法从其在设备中的位置泄漏。这样的组合物特别适合于为诸如电子设备的设备提供优异的热保护,并且具有这样的益处:粉末可以容易被装入这样的设备中的不规则形状腔中以使吸热容量最大化,同时在粉末熔合之后组合物在工作温度($\geq 100^\circ\text{C}$)下无法从设备中漏出。

[0013] 可熔的相变粉末组合物包含多个粉末颗粒,所述多个粉末颗粒包含聚合物组合物和未封装的相变材料。任选地,相变粉末组合物还包含添加剂组合物。未封装的相变材料和聚合物组合物被选择成具有良好的相容性,从而允许大量的相变材料被吸收在与聚合物组合物的相容共混物(miscible blend)中。

[0014] 相变材料(PCM)是具有高的熔化热的物质,并且其能够在相变(例如熔化和凝固)期间分别吸收和释放大潜热。在相变期间,相变材料的温度保持几乎恒定。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,相变材料可以抑制热传递。该作用通常是瞬时的,并且会发生直到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。可以从相变材料中储存或除去热,并且通常可以通过热源或冷源使相变材料有效地恢复(recharge)。

[0015] 相变材料因此具有特征性转变温度。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”可以是发生相转变的温度范围。

[0016] 原则上,可以在相变组合物中使用相变温度为 -100°C 至 150°C 的相变材料。特别地,对于用于LED和电子组件,并入相变组合物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,相变材料的熔化温度为 25°C 至 105°C 、或 28°C 至 60°C 、或 45°C 至 85°C 、或 60°C 至 80°C 、或 80°C 至 100°C 。

[0017] 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期望的转变温度。例如,对于电子应用而言,具有接近正常体温或约 37°C 的转变温度的相变材料可以是期望的,以防止使用者受伤并保护过热组件。相变材料的转变温度可以在 -5°C 至 150°C 、或 0°C 至 90°C 、或 30°C 至 70°C 、或 35°C 至 50°C 的范围内。

[0018] 在其他应用例如电动车辆用电池中, 65°C 或更高的相变温度可以是期望的。用于这样的应用的相变材料的转变温度可以在 45°C 至 85°C 、或 60°C 至 80°C 、或 80°C 至 100°C 的范围内。

[0019] 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、或其任何组合而扩宽或变窄。

[0020] 通过选择两种或更多种不同的相变材料并形成混合物,可以针对任何期望的应用来调节相变材料的温度稳定范围。温度稳定范围可以包括特定的转变温度或转变温度范围。所得混合物在被并入本文所述的相变粉末组合物中时,可以表现出两个或更多个不同的转变温度或者单一被改变转变温度。

[0021] 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。如果使用单一窄的转变温度,则可能在达到转变温度之前引起热/能量积聚。一旦达到转变温度,能量将被吸收直到潜在的能量被消耗,然后温度将继续升高。宽的或多个转变温度在温度刚开始升高时实现温度调节和热吸收,从而减轻任何热/能量积聚。多个或宽的转变温度还可以通过重叠或交错的热吸收来更有效地帮助使热从组件传导出去。例如,对于包含在35°C至40°C下进行吸收的第一相变材料(PCM1)和在38°C至45°C下进行吸收的第二相变材料(PCM2)的组合物,PCM1会开始吸收并控制温度直到大部分潜热被使用,此时PCM2会开始从PCM1吸收并传导能量,从而使PCM1复原并使其保持作用。

[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/热或者改变制品的传热特性的能力有关。在一些情况下,相变材料的熔化潜热可以为至少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。因此,例如,相变材料的熔化潜热可以为20J/g至400J/g,例如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。

[0023] 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,直链烷烃或石蜡烃、支链烷烃、不饱和烃、卤代烃和脂环烃)、硅蜡(silicone wax)、烷烃、烯烃、炔烃、芳烃、水合盐(例如,氯化钙六水合物、溴化钙六水合物、硝酸镁六水合物、硝酸锂三水合物、氟化钾四水合物、铵明矾、氯化镁六水合物、碳酸钠十水合物、磷酸二钠十二水合物、硫酸钠十水合物和乙酸钠三水合物)、蜡、油、水、饱和和不饱和脂肪酸(例如,己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸、木蜡酸、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、木蜡酸甲酯等)、脂肪醇(例如,辛醇、月桂醇、肉豆蔻醇、十六烷醇、硬脂醇、花生醇、山嵛醇、木蜡醇、蜡醇、二十九烷醇、蜂花醇和三十四烷醇(geddy1 alcohol)等)、二元酸、二元酯、1-卤化物、伯醇、仲醇、叔醇、芳族化合物、笼形物、半笼形物、气体笼形物、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、五甘油、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-甘露糖醇、半乳糖醇、木糖醇、D-山梨糖醇)、聚合物(例如,聚乙烯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚丙烯、聚丙二醇、聚丁二醇、聚丙烯丙二酸酯、聚新戊二醇癸二酸酯、聚戊烷戊二酸酯、聚肉豆蔻酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚月桂酸乙烯酯、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)的缩聚而产生的聚酯;以及共聚物,例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、和包含聚乙烯、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,例如大豆油、棕榈油等。这样的油可以被纯化或以其他方式被处理以使其适合作为相变材料。在一个实施方案中,用于相变粉末组合物中的相变材料是有机物质。

[0024] 石蜡族相变材料可以是石蜡烷烃,即由式 C_nH_{n+2} 表示的烃,其中 n 可以在10至44个碳原子的范围内。同源系列的石蜡烃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)
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

[0027] 类似地,脂肪酸的熔点取决于链长度。

[0028] 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个碳原子的石蜡烃、脂肪酸或脂肪酸酯。相变材料可以为单一的石蜡烃、脂肪酸或脂肪酸酯,或者可以为烃、脂肪酸和/或脂肪酸酯的混合物。在一个优选实施方案中,相变材料的熔化温度为5°C至70°C、25°C至65°C、35°C至60°C、或30°C至50°C。

[0029] 根据ASTM D4118通过差示扫描量热法测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210焦耳/克。

[0030] 相变粉末组合物包含未封装(“原始”)形式的相变材料,但是该组合物还可以包含封装形式的相变材料作为如下文更详细描述的增加剂。未封装的相变材料的量取决于所使用的材料的类型、期望的相变温度、所使用的聚合物的类型等考虑因素,但是其被选择以提供相变材料和聚合物组合物在混合之后的相容共混物。基于相变粉末组合物的总重量,未封装的相变材料的量可以为20重量%至97重量%、或40重量%至90重量%、或70重量%至97重量%,条件是在混合之后形成相变材料和聚合物组合物的相容共混物。在一个优选实施方案中,特别地,基于相变粉末组合物的总重量,以70重量%至97重量%、或85重量%至97重量%、或80重量%至97重量%、或甚至90重量%至97重量%存在大量未封装的相变材料。

[0031] 可熔的相变粉末组合物还包含聚合物组合物,该聚合物组合物包含可以是热固性或热塑性的聚合物。如本文所使用的,“聚合物”包括低聚物、离聚物、树枝状聚合物、均聚物和共聚物(例如,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)。聚合物组合物可以是单一聚合物或聚合物的组合。聚合物的组合可以是例如具有不同化学组成、不同重均分子量或前述的组合的两种或更多种聚合物的共混物。精心选择聚合物或聚合物的组合允许调节可熔的相变粉末组合物的特性。

[0032] 聚合物可以以3重量%至80重量%、或10重量%至60重量%、或15重量%至50重量%、或5重量%至20重量%的量存在于可熔的相变粉末组合物中,重量%基于可熔的相变粉末组合物的总重量。

[0033] 聚合物组合物的类型和量被选择成与相变材料具有良好的相容性,以便形成聚合物组合物与大量相变材料(例如,全部可熔的相变粉末组合物的至少50重量%,或全部组合物的至少75重量%,或全部组合物的至少80重量%,或甚至全部组合物的90重量%至97重量%)的相容共混物。在意外的特征中,发现,精心选择聚合物组合物以并入大量的相变材料作为相容共混物提供了如本文所述在较高温度(例如高于50°C,例如50°C至200°C、或85°C至200°C、或100°C至200°C)下可熔但不可流动的产物。因此,相变组合物可以在制品的工作温度下作为粉末被并入,熔合,然后基本上不流动。

[0034] 在一个实施方案中,聚合物组合物具有低的极性。聚合物组合物的低极性实现与非极性性质的相变材料相容性。

[0035] 可以用于评估聚合物组合物与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中任何已知的方法来确定,或者对于许多聚合物和相变材料可以从公开表中获得。聚合物组合物和相变材料应具有相似的溶解度参数,以形成相容共混物。聚合物组合物的溶解度参数(δ)在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 以内。

[0036] 可以根据相变材料和相变粉末组合物的其他期望特性来使用各种各样的聚合物。通常被认为是热固性的示例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、苯并噁嗪聚合物、邻苯二甲酸二烯丙酯聚合物、环氧树脂、羟基甲基呋喃聚合物、三聚氰胺-甲醛聚合物、酚类(包括酚-甲醛聚合物,例如酚醛清漆和甲阶酚醛树脂)、聚二烯例如聚丁二烯(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、三烯丙基氰脲酸酯聚合物、三烯丙基异氰脲酸酯聚合物、某些有机硅、和可聚合预聚物(例如,具有烯键式不饱和的预聚物,例如不饱和聚酯、聚酰亚胺)等。所述预聚物可以例如与反应性单体如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、丙烯酸、(甲基)丙烯酸、丙烯酸(C₁₋₆烷基)酯、甲基丙烯酸(C₁₋₆烷基)酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙酸烯丙酯、三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯或丙烯酰胺聚合、共聚或交联。预聚物的分子量可以平均为400道尔顿至10,000道尔顿。

[0037] 通常被认为是热塑性的示例性聚合物包括环烯烃聚合物(包括聚降冰片烯、和包含降冰片烯基单元的共聚物,例如环状聚合物如降冰片烯与无环烯烃如乙烯或丙烯的共聚物)、含氟聚合物(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,聚氧乙烯和聚甲醛)、聚丙烯酸(C₁₋₆烷基)酯、聚丙烯酰胺(包括未经取代的、和单-N-和二-N-(C₁₋₈烷基)

丙烯酰胺)、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、聚酸酐、聚亚芳基醚(例如,聚苯醚)、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,聚苯硫醚(PPS))、聚亚芳基砜(例如,聚醚砜(PES)、聚苯砜(PPS)等)、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、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)、聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯及其卤代衍生物(例如聚四氟乙烯)、及其共聚物例如乙烯- α -烯烃共聚物)、聚噁二唑、聚甲醛、聚苯酐、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、聚硫酸酯、聚三嗪、聚脲、聚氨基酯、乙烯基聚合物(包括聚乙烯醇、聚乙烯基酯、聚乙烯基醚、聚乙烯基卤化物(例如,聚氟乙烯)、聚乙烯基酮、聚乙烯基腈、聚乙烯基硫醚和聚偏二氟乙烯)等。可以使用包含前述聚合物中的至少一者的组合。

[0038] 聚合物类别的优选类型是弹性体,该弹性体可以任意地是交联的。在一些实施方案中,使用交联的(即固化的)弹性体提供了组合物在较高温度的较低流动。合适的弹性体可以是弹性体无规、接枝或嵌段共聚物。实例包括天然橡胶、丁基橡胶、聚二环戊二烯橡胶、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、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(HRG)等。

[0039] 弹性体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)和嵌段(B)的布置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)结构以及包含总共6个或更多个嵌段A和B的线性结构。特定嵌段共聚物包括二嵌段、三嵌段和四嵌段结构,特别是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嵌段共聚物(styrenic block copolymer, SBC)。橡胶嵌段可以是聚丁二烯、聚异戊二烯、其氢化等同物、或包含前述中至少一者的组合。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(Kraton Performance Polymers, Inc.); 苯乙烯-乙烯/丙烯嵌段共聚物例如Kraton G SEPS(Kraton Performance Polymers, Inc.)或苯乙烯-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,该聚合物是苯乙烯-乙烯/丙烯嵌段共聚物,例如Kraton G 1642。在另一些实施方案中,该聚合物是苯乙烯丁二烯嵌段共聚物,例如Kraton D1118。

[0040] 在某些实施方案中,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、聚二环戊二烯橡胶、或者包含前述中的一者或更多者的组合。

[0041] 相变粉末组合物的特征可以在于,根据ASTM D4118通过差示扫描量热法测定的熔化热大于150焦耳/克,优选大于180焦耳/克,更优选大于200焦耳/克。

[0042] 相变粉末组合物可以单独地以上述量由未封装的相变材料和聚合物组合物的组合组成或者基本上以上述量由未封装的相变材料和聚合物组合物的组合组成。或者,相变组合物还可以包含其他组分作为添加剂,例如封装的相变材料、填料或本领域已知的其他添加剂。这样的另外的组分被选择成不会显著地不利地影响相变组合物的期望特性,特别是相变粉末组合物可熔的温度。

[0043] 例如,虽然相变组合物包含未封装的相变材料,但是相变组合物还可以包含呈封装形式的相变材料作为添加剂。相变材料的封装实质上形成用于相变材料的容器,使得不管相变材料是固态还是液态,相变材料都被包含在内。用于封装诸如相变材料的材料的方法在本领域中是已知的(参见例如美国专利第5,911,923号和第6,703,127号)。微封装和大封装的相变材料也是可商购的(例如,从Microtek Laboratories, Inc. 商购)。大封装体的平均颗粒尺寸为1000微米至10,000微米,而微封装体的平均颗粒尺寸小于1000微米。封装的相变材料可以被封装在微封装体中,并且该微封装体的平均颗粒尺寸可以为1微米至100微米、或2微米至50微米、或5微米至40微米。在此,封装的PCM的平均颗粒尺寸是体积加权的平均颗粒尺寸,例如使用Malvern Mastersizer 2000颗粒分析仪或等效仪器进行测定。各自基于相变组合物的总重量,封装的相变材料可以以1重量百分比(重量%)至50重量%,特别地1重量%至40重量%、或5重量%至30重量%、或10重量%至30重量%的量包含在内。

[0044] 可熔的相变粉末组合物还可以包含填料,例如用于调节相变组合物的介电特性、导热特性或磁特性的填料。可以使用低膨胀系数的填料,例如玻璃珠、二氧化硅或经研磨的微玻璃纤维。可以使用热稳定的纤维,例如芳族聚酰胺或聚丙烯腈。代表性的介电填料包括二氧化钛(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、芳纶纤维(例如,来自DuPont的KEVLAR™)、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、铝硅酸盐(天然的和合成的)、铁氧化物、CoFe₂O₄(可从Nanostructured&Amorphous Materials, Inc. 获得的纳米结构粉末)、单壁或多壁碳纳米管、以及气相法二氧化硅(例如Cab-0-Sil,可从Cabot Corporation获得),其各自可以单独或组合使用。

[0045] 可以使用的其他类型的填料包括导热填料、绝热填料、磁性填料、或包含前述中至少一者的组合。导热填料包括例如氮化硼、二氧化硅、氧化铝、氧化锌、氧化镁和氮化铝。绝热填料的实例包括例如颗粒形式的有机聚合物。磁性填料可以是纳米尺寸的。

[0046] 填料可以呈实心、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。填料可以是平均颗粒尺寸为1纳米至100纳米(nm)、或5nm至90nm、或10nm至80nm、或20nm至60nm的纳米颗粒,即纳米填料。可以使用具有双峰、三峰或更高的平均颗粒尺寸分布的填料的组合。基于相变粉末组合物的总重量,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。

[0047] 此外,相变粉末组合物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、抗氧化剂、热稳定剂、着色剂、或包含前述中至少一者的组合。添加剂的具体选择取决于所使用的聚合物组合物、相变组合物的具体应用以及对于该应用所期望的特性,并且被选择成提高电路子组合件的电特性或者基本上不会不利地影响电路子组合件的电特性,例如热导率、介电常数、损耗因子、介电损失或其他期望特性。

[0048] 阻燃剂可以是金属碳酸盐、金属水合物、金属氧化物、卤代有机化合物、有机含磷化合物、含氮化合物、或次磷酸盐。代表性的阻燃剂添加剂包括含溴阻燃剂、含磷阻燃剂和含金属氧化物阻燃剂。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。市售的一些来自例如Albemarle Corporation,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Great Lake,商品名为BC-52、BC-58;Esschem Inc,商品名为FR1025。

[0049] 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,其中各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为芳族基团。两个G基团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为例如苯基双(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各G为芳族的芳族磷酸酯,例如磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯等。合适的双官能芳族含磷化合物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,其低聚的和高聚的对应物等。

[0050] 也可以使用金属次膦酸盐。次膦酸盐/酯的实例为诸如脂环族次膦酸盐的次膦酸盐和次膦酸酯。次膦酸/盐的另外的实例为二次膦酸、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铝盐和锌盐。膦氧化物的实例为异丁基双(羟基烷基)氧化膦和1,4-二亚异丁基-2,3,5,6-四羟基-1,4-氧化二膦或1,4-二亚异丁基-1,4-二磷酸基-2,3,5,6-四羟基环己烷。含磷化合物的另外的实例为NH1197®(Chemtura Corporation)、NH1511®(Chemtura Corporation)、NcendXP-30®(Albemarle)、Hostaflam OP5500®(Clariant)、Hostaflam OP910®(Clariant)、EXOLIT 935(Clariant)以及Cyagard RF1204®、Cyagard RF1241®和Cyagard RF 1243R(Cyagard为Cytec Industries的产品)。在一个特别有利的实施方案中,无卤素组合物当与EXOLIT 935(次膦酸铝)一起使用时,具有优异的阻燃性。又另外的阻燃剂包括三聚氰胺聚磷酸酯、三聚氰胺氰脲酸酯、蜜白胺(Melam)、蜜瓜胺(Melon)、蜜勒胺(Melem)、胍、磷氮烷(phosphazane)、硅氮烷、DOP0(9,10-二氢-9-氧杂-10磷杂菲-10-氧化物)和10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-磷杂菲-10-氧化物。

[0051] 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。

[0052] 对于所使用的特定类型的添加剂,阻燃剂添加剂可以以本领域中已知的量存在。在一个实施方案中,选择阻燃剂的类型和量以提供可注射PCM粉末,该可注射PCM粉末当固结成0.3毫米的厚度时可以通过UL94 VTM-2标准。

[0053] 示例性的固化引发剂包括可用于引发组合物中的聚合物的固化(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二枯基过氧化物、 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、以及包含前述固化引发剂中的一者或更多者的混合物。固化引发剂在使用时可以以基于相变组合物的总重量的0.01重量%至5重量%的量存在。

[0054] 交联剂是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相变组合物中的聚合物共反应。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、三烯丙基氰脲酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯和多官能丙烯酸酯单体(例如可从Sartomer Co.获得的Sartomer化合物)等,所有这些都是可商购的。基于相变组合物的总重量,交联剂的可用量为0.1重量%至50重量%。

[0055] 示例性的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为聚[[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Ciba Chemicals以商品名Chimassorb 944商购。金属钝化剂的非限制性实例是2,2-草酰二酰胺基双[乙基3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯],可从Chemtura Corporation以商品名Naugard XL-1商购。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。基于相变组合物的总重量,抗氧化剂通常以多至3重量%,具体地0.5重量%至2.0重量%的量存在。

[0056] 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所述共价键。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。

[0057] 在一些实施方案中,相变组合物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。

[0058] 相变组合物可以通过将聚合物组合物和任选的溶剂、未封装的相变材料和任意添加剂合并以制造相变组合物来制造。合并可以通过任何合适的方法,例如共混、混合或搅拌。在一个实施方案中,未封装的相变材料是熔融的,并且聚合物组合物溶解在熔融的相变材料中。在一个实施方案中,用于形成相变组合物的组分包括聚合物组合物和未封装的相变材料和任选的添加剂可以通过溶解或悬浮在溶剂中以提供混合物或溶液而合并。

[0059] 可以使混合物冷却以提供固体相变材料。然后可以使固体相变材料减小成期望颗粒尺寸的粉末。使固体相变材料减小成粉末可以通过使用任何合适类型的研磨机例如介质磨机、球磨机、双辊磨机、三辊磨机、珠磨机、喷气磨机或低温磨机将固体研磨或磨碎成期望的颗粒尺寸来进行。

[0060] 可熔粉末的平均颗粒尺寸可以为1微米至500微米、或5微米至300微米、或10微米至200微米。可熔粉末的平均颗粒尺寸是体积加权的平均颗粒尺寸,例如使用Malvern

Mastersizer 2000颗粒分析仪或等效仪器测定。

[0061] 溶剂(当包含时)被选择成使聚合物溶解,使未封装的相变材料和可以存在的任何其他任选的添加剂分散,并且具有适宜的蒸发速率以用于成形和干燥。可能的溶剂的非排他性清单为二甲苯;甲苯;甲基乙基酮;甲基异丁基酮;己烷及更高级液态线性烷烃,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;以及共混溶剂。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,并且又更具体地为二甲苯和甲苯。溶液或分散体中的组合物的组分的浓度不是关键的,并且将取决于组分的溶解度、所使用的填料水平、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。

[0062] 包含相变组合物的制品可以通过将可熔的相变粉末组合物在低于组合物中的相变材料的熔点的温度下注入至制品的腔中来制造。可以将注入的可熔的相变粉末组合物在高于可熔的相变粉末组合物中的相变材料的熔点且低于该组合物的玻璃化转变温度的第二温度下加热,以形成熔合的固体相变组合物。第二温度可以为25°C至105°C、或28°C至60°C、或45°C至85°C、或60°C至80°C、或80°C至100°C。制品的腔的最小尺寸大于粉末的平均颗粒尺寸且小于2厘米,优选小于1厘米,更优选小于0.5厘米,又更优选小于0.1厘米。制品可以是电子设备,优选为手持式电子设备。

[0063] 还可以通过已知方法例如挤出、模制或流延来使相变组合物形成为制品。例如,可以将组合物通过流延到载体上,随后从该载体上释放来形成为层,或者替代地通过流延到诸如导电金属层的基底上,随后形成为电路结构的层来形成为层。

[0064] 在形成制品或层之后,在环境条件下或者通过加压的(forced)或加热的空气使任何溶剂蒸发以形成组合物。该层在干燥过程中可以是未固化的或部分固化的(B-阶段),或者如果需要,该层在干燥之后可以是部分或完全固化的。可以将该层例如在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。可以将所得组合物在使用(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。

[0065] 可熔的相变粉末组合物可以用于各种应用中,并且在包含不规则形状的腔(可能难以用固体组合物PCM完全填充)的制品中具有特别的优势。该组合物可以用于各种各样的电子设备以及产生热量而损害处理器和其他运行电路(内存、视频芯片、电信芯片等)的性能的任何其他设备中。这样的电子设备的实例包括蜂窝电话、PDA、智能电话、平板电脑、笔记本电脑以及其他一般便携式设备。然而,可熔的相变粉末组合物实际上可以并入在运行期间需要冷却的任何电子设备中。例如,汽车组件、飞机组件、雷达系统、制导系统以及并入民用和军用设备及其他交通工具中的GPS设备中使用的电子设备可以受益于多个实施方案的各个方面,例如电池、引擎控制单元(engine control unit,ECU)、气囊模块、车身控制器、门模块、巡航控制模块、仪表板、温度控制模块、防抱死制动模块(anti-lock braking module,ABS)、传输控制器和配电模块。可熔的相变粉末组合物及其制品也可以并入电子设备或其他结构组件的壳体中。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设备都可以受益于由于利用本文所公开的组合物的各个方面而产生的增加的或更稳定的性能特性。

[0066] 本文所述的组合物可以为装置提供改善的热稳定性,从而能够避免电子设备的性能和寿命劣化。可熔的相变粉末组合物还有利于用作热管理材料,特别是在电子设备中,原

因是其可以容易地被注入可能难以用固体组合物PCM完全填充的不规则形状的腔中,从而实现最大吸热容量。

[0067] 以下实施例仅是本文公开的可熔的相变粉末组合物和制造方法的举例说明,而不旨在限制其范围。

[0068] 实施例

[0069] 可以根据ASTM D3418,例如使用Perkin Elmer DSC 4000或等效物,通过差示扫描量热法(DSC)来测定材料的熔化温度和相变焓(ΔH)。

[0070] 通过使用行星式Ross混合器将7克KRATON D1118(基于苯乙烯和丁二烯的透明二嵌段共聚物,聚苯乙烯含量为33%)逐渐溶解在78克熔化的PCM43P(Microtek Laboratories, Inc.) (相变温度为43°C的石蜡)中来制备可熔的粉末组合物。Ross混合器的设定温度为90°C。在将聚合物完全溶解在熔化的蜡中之后,将15克来自Huber Engineered Materials的ATH 432SG(氢氧化铝或三水合铝)逐渐添加到熔融体系中,直到形成均匀的组合物。在继续进行混合的同时使混合物冷却。将PCM混合物从Ross混合器中移出,并在研磨室充满液氮的Wiley研磨机中破碎成小直径粉末。通过激光散射确定所得PCM粉末的平均颗粒尺寸为约14微米。

[0071] 将所得PCM粉末的样品放入玻璃小瓶中,将玻璃小瓶置于65°C的烘箱中10分钟。将玻璃小瓶从烘箱中取出之后,观察到粉末熔合在一起,没有粉末从倒置的玻璃小瓶中掉落。

[0072] 对PCM粉末进行差示扫描量热法以确定熔化热。附图示出了PCM粉末的DSC结果。可以看出,粉末具有高的熔化热,为204.8J/g。

[0073] 通过以下非限制性的各方面进一步说明权利要求。

[0074] 方面1:一种可熔的相变粉末组合物,包含多个粉末颗粒,所述多个粉末颗粒包含聚合物组合物、未封装的相变材料、和任选的添加剂组合物,其中所述粉末组合物在25°C至105°C、或28°C至60°C、或45°C至85°C、或60°C至80°C、或80°C至100°C的温度下是可熔的,优选地所述粉末组合物在所述温度下可熔但不可流动。

[0075] 方面2:根据方面1所述的可熔的相变粉末组合物,其中所述聚合物的溶解度参数在所述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 以内,或者其中所述聚合物组合物包含弹性体嵌段共聚物、弹性体接枝共聚物、弹性体无规共聚物、弹性体或聚烯烃,优选地其中所述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-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、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、丁基橡胶、环烯烃共聚物、聚二环戊二烯橡胶、或包含前述中至少一者的组合,更优选地其中所述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-丁二烯嵌段共聚物、或苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物。

[0076] 方面3:根据方面1或2所述的可熔的相变粉末组合物,其中所述聚合物的溶解度参数在所述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 以内,或者其中所述聚合物组合物包含环烯烃聚合物、含氟聚合物、聚缩醛、聚(C₁₋₆烷基)丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、聚亚芳基醚、聚亚芳基醚酮、聚亚芳基酮、聚亚芳基硫醚、聚亚芳基砜、聚碳酸酯、聚酯、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚(C₁₋₆烷基)甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚甲醛、聚硅氧烷、聚苯乙

烯、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚硫酸酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、乙烯基聚合物、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、羟基甲基咪唑聚合物、三聚氰胺-甲醛聚合物、酚醛聚合物、苯并噁嗪聚合物、聚二烯、聚异氰酸酯、聚脲、聚氨酯、有机硅、三烯丙基氰脲酸酯聚合物、或三烯丙基异氰脲酸酯聚合物。

[0077] 方面4:根据方面1至3中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物,其中所述未封装的相变材料包含C₁₀₋₃₅烷烃、脂肪酸或脂肪酸酯,优选地C₁₈₋₂₈烷烃、脂肪酸或脂肪酸酯,更优选地熔化温度为25℃至65℃或35℃至60℃的石蜡。

[0078] 方面5:根据方面1至4中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物,其中所述未封装的相变材料具有5℃至70℃,优选地25℃至65℃,更优选地35℃至60℃,又更优选地30℃至50℃的熔化温度;或者根据ASTM D4118通过差示扫描量热法测定的大于150焦耳/克,优选地大于180焦耳/克,更优选地大于210焦耳/克的熔化热。

[0079] 方面6:根据方面1至5中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物,还包含添加剂组合物,其中所述添加剂组合物包含封装的相变材料、阻燃剂、热稳定剂、抗氧化剂、导热填料、绝热填料、磁性填料、着色剂、或包含前述中至少一者的组合,优选地其中所述阻燃剂为金属碳酸盐、金属水合物、金属氧化物、卤代有机化合物、有机含磷化合物、含氮化合物、次膦酸盐、或包含前述中至少一者的组合,优选地其中所述阻燃剂为氢氧化铝、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、氧化硼、或包含前述中至少一者的组合。

[0080] 方面7:根据方面1至6中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物,包含3重量%至80重量%、或10重量%至60重量%、或15重量%至50重量%、或5重量%至20重量%的聚合物组合物;20重量%至97重量%、或40重量%至90重量%、或70重量%至97重量%的未封装的相变材料;和0重量%至60重量%、或大于0重量%至为20重量%、或2重量%至25重量%、或5重量%至20重量%的添加剂组合物,其中重量%基于所述组合物的总重量并且总合为100重量%。

[0081] 方面8:根据方面1至7中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物,在熔化温度下具有根据ASTM D4118通过差示扫描量热法测定的以下熔化热:至少150焦耳/克,优选地至少200焦耳/克,更优选地至少210焦耳/克。

[0082] 方面9:根据方面1至8中任一项所述的可熔的相变粉末组合物,其中所述粉末的平均颗粒尺寸为1微米至500微米、或5微米至300微米、或10微米至200微米。

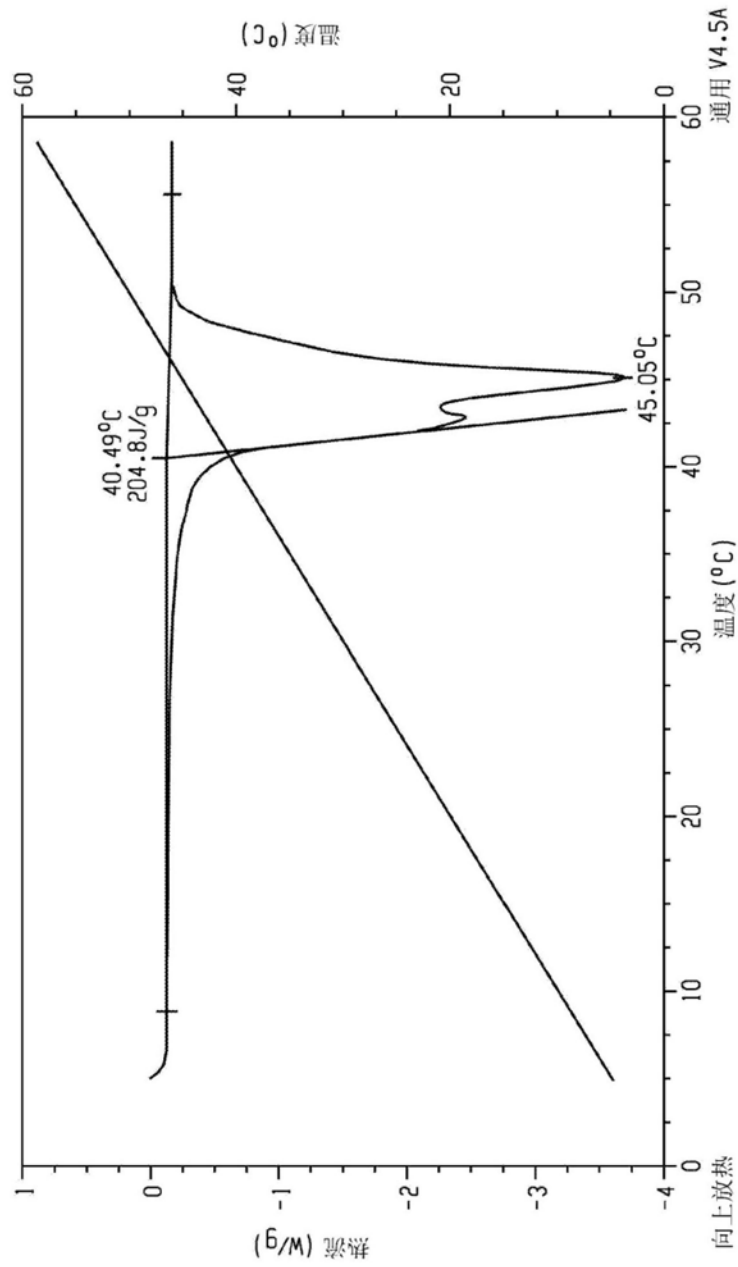
[0083] 方面10:一种固体相变组合物,由根据方面1至9中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末制成。

[0084] 方面11:一种制造根据方面1至9中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物的方法,所述方法包括:将包含聚合物组合物和任选的溶剂的组合物、熔化的未封装的相变材料和任选的添加剂组合物合并以形成混合物;任选地从所述混合物中除去所述溶剂;使所述混合物冷却以提供固体相变材料;以及使所述固体相变材料减小成粉末,以提供可熔的相变粉末组合物。

[0085] 方面12:根据方面11所述的方法,其中使所述固体相变材料减小成粉末包括将所述固体相变材料低温研磨成粉末。

- [0086] 方面13:根据方面11或12所述的方法,其中研磨通过行星式球磨机进行。
- [0087] 方面14:根据方面11至13中任一项所述的方法,其中所述粉末的颗粒尺寸为1微米至500微米、或5微米至300微米、或10微米至200微米。
- [0088] 方面15:一种制品,包含根据方面1至9中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物、根据方面10所述的固体相变组合物、或者通过根据方面11至14中任一项或更多项所述的方法制成。
- [0089] 方面16:根据方面15所述的制品,其中所述可熔的相变粉末组合物被布置在所述制品的腔中。
- [0090] 方面17:根据方面15或16所述的制品,其中所述可熔的相变粉末组合物在升高的温度下熔合以提供固体。
- [0091] 方面18:一种制造包含相变组合物的制品的方法,所述方法包括:将根据方面1至17中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物在低于所述可熔的相变粉末组合物中的相变材料的熔点的第一温度下注入至制品的腔中;以及将所述可熔的相变粉末组合物在高于所述可熔的相变粉末组合物中的所述相变材料的熔点且低于所述组合物的玻璃化转变温度的第二温度下加热以形成熔合的固体相变组合物,其中所述第二温度优选为25°C至105°C、或28°C至60°C、或45°C至85°C、或60°C至80°C、或80°C至100°C。
- [0092] 方面19:根据方面18所述的方法或者根据方面16或17所述的制品,其中所述腔的最小尺寸大于所述粉末的平均颗粒尺寸且小于2厘米,优选地小于1厘米,更优选地小于0.5厘米。
- [0093] 方面20:根据方面18或19所述的方法或者根据实施方案15至17中任一项所述的物品,其中所述制品为电子设备,优选为手持式电子设备。
- [0094] 通常,本文所述的制品和方法可以替代地包含本文公开的任何组分或步骤,由本文公开的任何组分或步骤组成,或者基本上由本文公开的任何组分或步骤组成。所述制品和所述方法可以另外地或替代地被制造或进行,以使得没有或基本上没有对于实现本权利要求的作用或目的不是必需的任何成分、步骤或组分。
- [0095] 除非上下文另外明确指出,否则单数形式包括复数对象。“或”意指“和/或”。除非另外限定,否则本文所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所理解的相同的含义。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。本文所述的值包括由本领域普通技术人员确定的特定值的可接受误差范围,该误差范围部分取决于如何测量或确定该值,即测量系统的限制。涉及相同组分或特性的所有范围的端点都包括端点和中间值,并且可以独立组合。
- [0096] 除非本文另有说明,否则所有测试标准都是截至本申请的提交日或者(如果要求优先权)截至测试标准出现的最早优先权申请的提交日有效的最新标准。除非另有限定,否则本文所使用的技术和科学术语具有与本公开内容所属领域的技术人员通常所理解的相同的含义。
- [0097] 所有引用的专利、专利申请和其他参考文献均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矛盾或冲突,则本申请中的术语优先于并入的参考文献中的冲突术语。
- [0098] 虽然本文根据一些实施方案和代表性实例描述了所公开的主题,但是本领域技术

人员将认识到,可以在不脱离所公开的主题的范围的情况下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,虽然所公开的主题的一些实施方案的个别特征可以在本文中而不是在另一些实施方案中讨论,但是应当清楚的是,一些实施方案的个别特征可以与另一个实施方案的一个或更多个特征或者来自多个实施方案的特征组合。



图

1. 一种可熔的相变粉末组合物, 包含:

多个粉末颗粒, 所述多个粉末颗粒包含

聚合物组合物,

70重量%至97重量%的未封装的相变材料, 所述未封装的相变材料包含C₁₀₋₃₅烷烃、脂肪酸或脂肪酸酯, 其中重量%基于所述相变粉末组合物的总重量, 和

任选的添加剂组合物;

其中所述粉末组合物在25°C至105°C、或28°C至60°C、或45°C至85°C、或60°C至80°C、或80°C至100°C的温度下是可熔的, 优选地其中所述粉末组合物在所述温度下可熔但不可流动。

2. 根据权利要求1所述的相变粉末组合物, 其中所述聚合物组合物包含环烯烃聚合物、含氟聚合物、聚缩醛、聚(C₁₋₆烷基)丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、聚亚芳基醚、聚亚芳基醚酮、聚亚芳基酮、聚亚芳基硫醚、聚亚芳基砜、聚碳酸酯、聚酯、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚(C₁₋₆烷基)甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚甲醛、聚硅氧烷、聚苯乙烯、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚硫酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、乙烯基聚合物、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、羟基甲基咪唑聚合物、三聚氰胺-甲醛聚合物、酚醛聚合物、苯并噁嗪聚合物、聚二烯、聚异氰酸酯、聚脲、聚氨酯、有机硅、三烯丙基氰脲酸酯聚合物、或三烯丙基异氰脲酸酯聚合物。

3. 根据权利要求2所述的相变粉末组合物, 其中

所述聚合物的溶解度参数在所述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以内; 或者

所述聚合物组合物包含弹性体嵌段共聚物、弹性体接枝共聚物、弹性体无规共聚物、弹性体或聚烯烃;

优选地其中所述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-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、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、丁基橡胶、环烯烃共聚物、聚二环戊二烯橡胶、或含有前述中的至少一者的组合;

更优选地其中所述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-丁二烯嵌段共聚物、或苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物。

4. 根据权利要求1至3中任一项或更多项所述的相变粉末组合物, 其中所述未封装的相变材料包含C₁₈₋₂₈烷烃、脂肪酸或脂肪酸酯, 优选地熔化温度为25°C至65°C或35°C至60°C的石蜡。

5. 根据权利要求1至4中任一项或更多项所述的相变粉末组合物, 其中所述未封装的相变材料具有

5°C至70°C, 优选地25°C至65°C, 更优选地35°C至60°C, 又更优选地30°C至50°C的熔化温度; 或者

根据ASTM D4118通过差示扫描量热法测定的大于150焦耳/克, 优选地大于180焦耳/克, 更优选地大于210焦耳/克的熔化热。

6. 根据权利要求1至5中任一项或更多项所述的相变粉末组合物, 还包含添加剂

组合物，

其中所述添加剂组合物包含封装的相变材料、阻燃剂、热稳定剂、抗氧化剂、导热填料、绝热填料、磁性填料、着色剂、或含有前述中的至少一者的组合；

优选地其中所述阻燃剂为金属碳酸盐、金属水合物、金属氧化物、卤代有机化合物、有机含磷化合物、含氮化合物、次磷酸盐、或含有前述中的至少一者的组合；

优选地其中所述阻燃剂为氢氧化铝、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、或含有前述中的至少一者的组合。

7. 根据权利要求1至6中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物，包含

3重量%至80重量%、或10重量%至60重量%、或15重量%至50重量%、或5重量%至20重量%的所述聚合物组合物；和

20重量%至60重量%、或大于0重量%至为20重量%、或2重量%至25重量%、或5重量%至20重量%的所述添加剂组合物，

其中重量%基于所述相变粉末组合物的总重量并且总合为100重量%。

8. 根据权利要求1至7中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物，在熔化温度下具有根据ASTM D4118通过差示扫描量热法测定的以下熔化热：

至少150焦耳/克，

优选地至少200焦耳/克，

更优选地至少210焦耳/克。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的可熔的相变粉末组合物，其中所述粉末的平均颗粒尺寸为1微米至500微米、或5微米至300微米、或10微米至200微米。

10. 一种固体相变组合物，由根据权利要求1至9中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末制成。

11. 一种制造根据权利要求1至9中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物的方法，所述方法包括：

将以下合并以形成混合物：

包含聚合物组合物和任选的溶剂的组合物，

熔化的未封装的相变材料，和

任选的添加剂组合物；

任选地从所述混合物中除去所述溶剂；

使所述混合物冷却以提供固体相变材料；以及

使所述固体相变材料减小成粉末，以提供可熔的相变粉末组合物。

12. 根据权利要求11所述的方法，其中使所述固体相变材料减小成粉末包括将所述固体相变材料研磨，优选地低温研磨成粉末。

13. 根据权利要求11或12所述的方法，其中研磨通过行星式球磨机进行。

14. 根据权利要求11至13中任一项所述的方法，其中所述粉末的颗粒尺寸为1微米至500微米、或5微米至300微米、或10微米至200微米。

15. 一种制品，包含根据权利要求1至9中任一项或更多项所述的可熔的相变粉末组合物、根据权利要求10所述的固体相变组合物、或者通过根据权利要求11至14中任一项或更

多项所述的方法制成。

16. 根据权利要求15所述的制品,其中所述可熔的相变粉末组合物被布置在所述制品的腔中。

17. 根据权利要求15或16所述的制品,其中所述可熔的相变粉末组合物在升高的温度下熔合以提供固体。

18. 一种制造包含相变组合物的制品的方法,所述方法包括

将根据权利要求1至9中任一项或更多项所述的、或者通过根据权利要求11至14中任一项或更多项所述的方法制成的可熔的相变粉末组合物在低于所述可熔的相变粉末组合物中的相变材料的熔点的第一温度下注入至制品的腔中;以及

将所述可熔的相变粉末组合物在高于所述可熔的相变粉末组合物中的所述相变材料的熔点且低于所述组合物的玻璃化转变温度的第二温度下加热以形成熔合的固体相变组合物,其中所述第二温度优选为25℃至105℃、或28℃至60℃、或45℃至85℃、或60℃至80℃、或80℃至100℃。

19. 根据权利要求18所述的方法或者根据权利要求16或17所述的制品,其中所述腔的最小尺寸大于所述粉末的平均颗粒尺寸且小于2厘米,优选地小于1厘米,更优选地小于0.5厘米。

20. 根据权利要求18或19所述的方法或者根据权利要求15至17中任一项所述的制品,其中所述制品为电子设备,优选为手持式电子设备。