(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117584569 A
(43)申请公布日 2024.02.23

(21)申请号 202310369715.3
(22)申请日 2023.04.07
(71)申请人 德莎欧洲股份公司
地址 德国诺德施泰特
(72)发明人 G·德罗顿 M·霍瑟 张旸 蒋立煜 M·佐尔尼克
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 王丹丹
(51)Int.Cl.
B32B 25/20(2006.01)
B32B 7/12(2006.01)
B32B 17/02(2006.01)
B32B 17/06(2006.01)
B32B 25/02(2006.01)
H01M 50/143(2021.01)
H01M 50/249(2021.01)
H01M 50/24(2021.01)
H01M 50/231(2021.01)

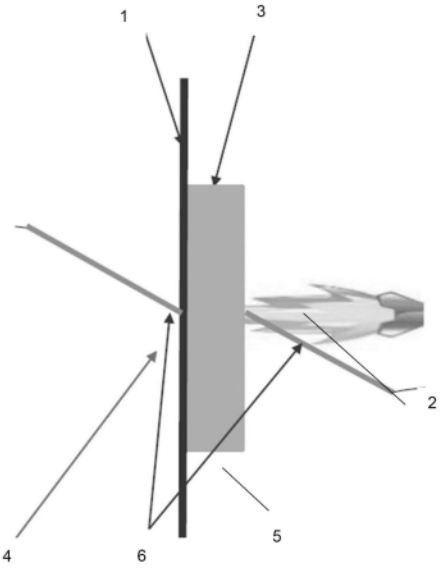
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

防火层压材料

(57)摘要

防火层压材料(3),包括按规定顺序的以下层:-由硅酸盐玻璃纤维组成的无机纤维层;-阻燃硅酮橡胶层,和-胶粘剂层,其中胶粘剂为包含至少一种选自氧化铝和氢氧化铝的阻燃剂组分的丙烯酸酯胶粘剂,所述防火层压材料具有非常好的防火性能,并且特别适用于保护蓄电池。



CN 117584569 A

1.防火层压材料(3),包括按规定顺序的以下层:

-由硅酸盐玻璃纤维组成的无机纤维层;

-阻燃硅酮橡胶层,和

-胶粘剂层,其中胶粘剂为包含至少一种选自氧化铝和氢氧化铝的阻燃剂组分的丙烯酸酯胶粘剂。

2.根据权利要求1所述的防火层压材料(3),其特征在于,硅酸盐玻璃纤维具有至少为94%、特别是至少为96%的二氧化硅含量。

3.根据权利要求1或2所述的防火层压材料(3),其特征在于,由硅酸盐玻璃纤维组成的无机纤维层是缎纹织物,特别是12H、8H或8/3类型的。

4.根据权利要求1或2所述的防火层压材料(3),其特征在于,阻燃硅酮橡胶层由包含选自氧化铁(III)、多磷酸铵、硼酸锌和氢氧化铝的至少一种类型的颗粒的硅橡胶组成。

5.根据权利要求1至4中至少一项所述的防火层压材料(3),其特征在于,阻燃硅酮橡胶层以液体压延法施加在无机纤维层上。

6.根据权利要求1至5中至少一项所述的防火层压材料(3),其特征在于,丙烯酸酯胶粘剂是通过UV引发的物质聚合产生的丙烯酸酯压敏胶粘剂。

7.根据权利要求1至6中至少一项所述的防火层压材料(3),其特征在于,胶粘剂层中的阻燃剂组分是选自α-Al_2O_3、γ-Al_2O_3、α-$Al(OH)_3$、γ-$Al(OH)_3$、α-AlO(OH)或γ-AlO(OH)的至少一种化合物。

8.根据权利要求1至7中至少一项所述的防火层压材料(3),其特征在于,在施加阻燃硅酮橡胶层之前,对无机纤维层进行预处理,其中所述预处理是电晕处理或施加底漆。

9.根据权利要求1至8中至少一项所述的防火层压材料(3),其特征在于,在施加胶粘剂层之前,对阻燃硅酮橡胶层进行预处理,其中所述预处理为电晕处理或施加底漆。

10.根据权利要求1至9中至少一项所述的防火层压材料(3),其特征在于,无机纤维层具有0.2至1.3mm的厚度。

11.根据权利要求1至10中至少一项所述的防火层压材料(3),其特征在于,阻燃硅酮橡胶层具有0.35至1.8mm的厚度。

12.根据权利要求1至11中至少一项所述的防火层压材料(3),其特征在于,胶粘剂层具有0.05至0.15mm的厚度。

13.根据权利要求1至12中至少一项所述的防火层压材料(3),其特征在于,整个层压材料具有0.5至2.5mm的厚度。

14.根据权利要求1至13中至少一项所述的防火层压材料(3),其特征在于,在无机纤维层的远离阻燃硅酮橡胶层的一侧施加基于硅酮的层。

15.根据权利要求1至14中至少一项所述的防火层压材料(3)作为电池的防火保护的用途。

防火层压材料

技术领域

[0001] 本发明涉及防火层压材料(防火层压板)以及这种防火层压材料的用途,所述层压材料用于保护易燃物体,例如保护电动汽车的电池组。

背景技术

[0002] 在向更环保的能源转换的过程中,可充电电池(也被称为二次电池或蓄电池,简称Akkus)的重要性迅速增加。它们不仅在较小的电器中使用,而且还用于例如电动汽车中。特别是锂离子蓄电池已被普遍接受为可充电电池。

[0003] 对于锂离子蓄电池带来的所有优势,主要问题在于蓄电池可能的机械损坏,其可导致内部电气短路和蓄电池加热。在充电过程中出现错误时,也会出现过度加热。如果加热超过一定限度并在蓄电池中扩大,则会发生所谓的热失控(英语:thermal runaway)。在蓄电池中发生的放热反应被产生的热量进一步加速并且释放出越来越多的热量。在此,可导致蓄电池起火,特别是当产生的热量如此之大,以至于蓄电池周围的塑料融化并被点燃时。

[0004] 特别是在电力驱动的车辆的情况下,当由此导致整个车辆起火时,这是一个相当大的风险,尤其是因为蓄电池位于乘客舱的下方。如果蓄电池的区域中发生火灾,则必须防止或至少延缓火灾蔓延到乘客舱并危及车内人员的安全。

[0005] 根据2018年出台的《全球电动汽车安全技术法规》(,,Global Technical Regulation on the Electric Vehicle Safety(EVS)“)第20号附录,在热失控后,如果不能终止该热失控,在发生热失控的警告后,电池系统必须在电池系统的火苗窜到外面、电池爆炸或烟雾进入乘客舱之前至少能承受5分钟,以便乘员有机会和足够的时间从车内逃生。

[0006] 在现有技术中,为此找到各种解决方案。除了首先通过尽一切可能避免短路的发生来防止热失控之外,还提出了许多解决方案,如可封装蓄电池或设置有外壳以阻止火焰。

[0007] 蓄电池系统通常被封闭在钢制或铝制的外壳中。因为仅靠这些通常不能满足上述要求,所以现有技术描述了许多热保护和屏障元件,其可在足够长的时间内阻止火灾/爆炸。

[0008] 玻璃纤维材料的使用在此特别重要。例如,US 2005/0170238 A1描述了由玻璃纤维增强的聚合物制成的电池外壳。此外,WO 2014/053623描述了一种电池外壳,其具有由吸热反应性吸热材料制成的柔性壳体和软管状的具有由耐高温纺织品制成的护套的排气管。

[0009] 许多被建议作为防火保护的层压材料也包括一种或多种形式的玻璃纤维或玻璃纤维织物。

[0010] 从CN 207028393 U已知如下的层压材料,其由织物层、特别是由玻璃织物、尼龙或聚酯织物形成的织物层、硅酮-陶瓷-硅酮橡胶层和胶粘剂层组成。

[0011] WO 2021/144758 A1描述了一种多层隔热装置,其具有包括多根纤维(特别是玻璃纤维)或阻燃泡沫的核心层,和施加在该核心层上或集成在该核心层中的另外的层,其中该层应具有低导热性,并同样由具有无机填料的无机粘合剂或无机纤维组成。还可提供另外的层,例如由硅铜树脂、丙烯酸酯或聚氨酯形成的层。

[0012] WO 2020/070275 A1公开了一种由以下组成的复合体系:由玻璃纤维非织造物或织物形成的载体层、由热塑性聚合物合成橡胶、水玻璃、聚氨酯或丙烯酸酯形成的胶粘剂层和由带有烧蚀性涂层的玻璃纤维非织造物或织物形成的防火层,为此特别提出了各种矿物。此外,可提供不锈钢箔作为中间层。

[0013] 问题在于,对用于阻止或延迟热失控影响的材料的要求非常高。在电池中积累高压,直到单元电池最终爆裂开来。产生的温度是巨大的并且可达到1000℃以上。更糟糕的是,在车辆电池的情况下,可用的空间往往非常有限,并且取决于设计,防火材料在许多情况下仅允许具有非常低的层厚。因此,通常提供仅1-3mm的其中可插入防火材料的自由空间。虽然许多厚度为3mm的材料仍然符合防火要求,但对于厚度低于3mm或甚至2mm及以下的材料来说,情况往往不再如此。

[0014] 最后,精确应用防火层压材料并不容易,因为传统的层压材料通常是坚硬的(刚性的),并且层压材料具有一定的范围(尺寸)。一旦固定后,本技术领域已知的复合体系通常不能再被移除以纠正不正确的定位。此外,许多已知的层压材料非常坚硬,并且因此不能很好地应用。

发明内容

[0015] 因此,本发明的目的是提供防火层压材料,其能够满足防火规定的要求,特别是符合从热失控到爆炸、明火和/或乘客舱内产生烟雾必须经过5分钟的时间段的规定,并且在此具有小于3mm的总厚度。此外,防火层压材料应易于应用,并且如果可能的话,不会在施加时立即牢固地固定在基底上,以至于不能再重新定位。

[0016] 该目的由根据本发明的防火层压材料来解决。本发明主题的有利的进一步发展记载于下文中。此外,本发明还包括根据本发明的层压材料的用途。

[0017] 因此,本发明涉及开始就提到的防火层压材料,其包括按规定顺序的以下层:

[0018] -由硅酸盐玻璃纤维组成的无机纤维层;

[0019] -阻燃硅酮橡胶层,和

[0020] -胶粘剂层,其中胶粘剂为包含至少一种选自氧化铝和氢氧化铝的阻燃剂组分的丙烯酸酯胶粘剂。

[0021] 根据本发明的这种防火层压材料具有非常好的防火性能,并且使得避免或至少延缓明火成为可能,甚至在仅2mm或以下的非常低的层厚度下也是如此。各种测试方法被用于检查防火性能,特别是所谓的"燃烧测试"(英语:,,Burning Test")和"电池冲击测试"(英语:,,Battery Impact Test")。

附图说明

[0022] 图1示出了燃烧测试的测试装置。

[0023] 图2示出了电池冲击测试的测试装置。

具体实施方式

[0024] 燃烧测试的测试装置(或测试组件)如图1中所示。将待检测的层压材料放置在0.7mm厚的具有阴极浸漆(KTL)涂层的钢板(其模拟车辆电池的外壳)和温度为1200℃的丁

烷气体火焰之间。1200℃的热火焰作用于测试装置10分钟。在这段时间内，远离火焰的一测，即"冷侧"的温度不应超过300℃。

[0025] 电池冲击测试模拟了电池的短路阶段，在这种短路阶段，由于温度非常高，不仅会发生火灾，而且还会释放出热颗粒。这种场景借助于烟火来模拟。在22秒内，将22mm口径的烟火以20mm的距离轰击到2mm厚的铝板上，在该铝板上施加有待测试的层压材料。测试装置如图2中所示。如果烟火在22秒的轰击过程中没有烧穿铝板，则通过测试。

[0026] 结合实施例对这两种测试方法进行详细描述。同样在那里也给出在电池的防火安全性能的测试中相关的其他测试方法。

[0027] 在本发明的特别有利的实施方式中，防火层压材料的硅酸盐玻璃纤维具有至少94％、特别是至少96％的二氧化硅含量。这种纤维具有特别高的温度稳定性。视编织结构而定，这些纤维可承受高达约1,100至1,200℃的温度。

[0028] 无机纤维层可被设计成拉丝(拉圈)针织物、无纬稀松布(铺设稀松布)、织带、编织物、针绒纺织品、毡、织物(包括平纹、斜纹和缎纹编织)、成圈针织物(包括经编针织织物和针织服装织物)或非织造物的形式，其中"非织造物"理解为至少是指根据EN 29092(1988)的织物片状结构体以及缝编非织造物和类似体系。此外，还可使用采用层压形成的间隔成圈针织物和间隔织物。在EP 0 071 212 B1中公开了这种类型的间隔织物。间隔织物是垫状层状体，其具有由纤维或丝非织造物形成的顶层、底层、和存在于这些层之间的单独的或成束的固定纤维，该固定纤维跨越层状体的区域以分布的形式针刺穿过颗粒层，并且将顶层和底层彼此相连。

[0029] 特别优选地，由硅酸盐玻璃纤维组成的无机纤维层是缎纹织物，特别是12H、8H或8/3类型的。经线在此优选地具有16至20cm^{-1}的线数，纬线具有12至16cm^{-1}的线数。非常特别优选地使用8H缎纹织物，其具有19cm^{-1}的经线线数、14cm^{-1}的纬线线数。这样的织物是特别温度稳定的并且能抵抗由热的颗粒引起的机械应力。

[0030] 特别优选的是，阻燃硅酮橡胶层由包含选自氧化铁(III)、多磷酸铵、硼酸锌和氢氧化铝的至少一种类型的颗粒的硅酮橡胶组成。所提及的颗粒可以增加硅酮橡胶的温度稳定性，并由此改善层压材料的防火性能。

[0031] 对于硅酮橡胶层的施加，存在多种可能性。有利地，阻燃硅酮橡胶层以液体压延法施加在无机纤维层上。以这种方式确保了均匀的施加(或涂覆)，这在低的层厚度的情况下尤为重要。在个别区域中施加得过薄将会危及整体的保护。另一方面，过厚的施加导致该层不能被放置在可用的空间内。液体压延法确保了硅酮橡胶在一定程度上渗透到织物中，并由此发生复合物的更强连接和压实，这改善了防火性能。

[0032] 作为胶粘剂层中的阻燃剂组分，可考虑众多的化合物，例如对于硅酮橡胶层也提到的选自氧化铁(III)、多磷酸铵、硼酸锌和氢氧化铝的颗粒。此外，还有氮化硼。然而，特别优选地，胶粘剂层中的阻燃剂组分为选自α-Al_2O_3、γ-Al_2O_3、α-$Al(OH)_3$、γ-$Al(OH)_3$、α-AlO(OH)或γ-AlO(OH)的至少一种化合物，其中α-Al_2O_3和α-$Al(OH)_3$是非常特别优选的，因为它们有非常强的降温效果。这些化合物发生反应，同时形成水蒸气，该水蒸气寻求向外离开胶粘剂的途径。形成的水蒸气沉积在层压材料和其被安装到的表面(例如包围电池组的外壳)之间。产生导热性差的缓冲层，其导致表面的反面受热较少。

[0033] 特别优选地，丙烯酸酯胶粘剂是压敏胶粘剂。如通常的一般说法，根据本发明的压

敏胶粘剂或压敏胶粘剂物质理解为是指至少在室温下是永久(或持久)胶粘性的和能胶粘的物质。压敏胶粘剂的特征在于,它可以通过压力施加至基材上并在其上保持粘附,而无需具体定义待施加的压力和该压力的作用持续时间。一般来说,但基本上取决于压敏胶粘剂的确切性质、温度和空气湿度以及基材,不超过短暂时间内的温和接触的短时的最小压力的作用足以实现粘合效果,在其他情况下,较高压力的较长的作用时间也可为必要的。

[0034] 压敏胶粘剂具有特征性粘弹性性质,其导致持久的胶粘性和可胶粘性。它们的特征是,当它们机械变形时,存在粘性流动过程和弹性恢复力的形成两者。所述两种过程就它们各自的比例而言彼此具有特定的比率,既取决于压敏胶粘剂的精确组成、结构和交联度,也取决于变形的速率和持续时间,以及取决于温度。

[0035] 成比例的(或按一定比例的)粘性流动对于粘附性的实现是必要的。仅通常由具有相对高迁移性的大分子产生的粘性分量(组分)使得能够良好地润湿待粘合的基材并良好地流动到待粘合的基材上。高的粘性流动比例导致高的压敏胶粘性(也称为粘性或表面胶粘性),并因此常常也导致高的粘合力。高度交联的体系、结晶聚合物或玻璃状地固化的聚合物由于缺乏可流动的分量而通常不是压敏胶粘性的或至少仅具有很小的压敏胶粘性。

[0036] 成比例的(或按一定比例的)弹性恢复力对于内聚性的实现是必要的。它们例如由非常长链的并且高卷曲度的大分子以及由物理或化学交联的大分子产生,并且使得能够传递作用在胶粘粘合上的力。它们导致,胶粘粘合可在长的时间段内在充分的程度上承受作用在其上的持续载荷(例如以持续剪切载荷的形式)。

[0037] “聚(甲基)丙烯酸酯”理解为是指能通过丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类单体以及任选地另外的可共聚单体的自由基聚合获得的聚合物。更特别地,“聚(甲基)丙烯酸酯”理解为是指如下的聚合物,该聚合物的单体基础物在至少50重量%的程度上由丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯组成,其中丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯至少部分地、优选地在至少30重量%的程度上存在,基于涉及的聚合物的总单体基础物。

[0038] 优选地,压敏胶粘剂包含总计30至60重量%、更优选总计35至45重量%的聚(甲基)丙烯酸酯,在各自的情况下基于压敏胶粘剂的总重量。可存在一种(单一)聚(甲基)丙烯酸酯或更多种聚(甲基)丙烯酸酯。当上文和下文提到"聚(甲基)丙烯酸酯"时,这始终应包括多种聚(甲基)丙烯酸酯的存在;同样,当提到"聚(甲基)丙烯酸酯"或"所有聚(甲基)丙烯酸酯的全部(总量)"时,也应包括仅有一种单独的聚(甲基)丙烯酸酯的存在。

[0039] 根据本发明的压敏胶粘剂的聚(甲基)丙烯酸酯的玻璃化转变温度优选地<0℃、更优选地在-25和-70℃之间。嵌段共聚物中的聚合物或聚合物嵌段的玻璃化转变温度根据本发明借助于动态扫描量热法(DSC)测定。对此,将约5mg的未处理的聚合物样品称入铝坩埚(体积25μL)中,并用带孔盖封闭。对于测量,使用来自Netzsch公司的DSC 204F1。在氮气下操作以惰性化。首先将样品冷却至-150℃,然后以10K/分钟的速度加热至+150℃,并且再次冷却至-150℃。随后的第二条加热曲线再次以10K/分钟的速度运行,并记录热容量的变化。玻璃化转变被视为热谱图中的台阶。

[0040] 压敏胶粘剂的聚(甲基)丙烯酸酯可优选地由以下单体组成:丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正戊酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸

2-丙基庚酯和甲基丙烯酸2-丙基庚酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、二甲基丙烯酸、β-丙烯酰氧基丙酸、三氯丙烯酸、乙烯基乙酸、乙烯基膦酸、马来酸酐、丙烯酸羟基乙酯、特别地丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、特别地丙烯酸3-羟基丙酯、丙烯酸羟基丁酯、特别地丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸羟基己酯、特别地丙烯酸6-羟基己酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、特别地甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、特别地甲基丙烯酸3-羟基丙酯、甲基丙烯酸羟基丁酯、特别地甲基丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸羟基己酯、特别地甲基丙烯酸6-羟基己酯、烯丙醇、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苯基酯、4-丙烯酰吗啉、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸叔丁基苯基酯、甲基丙烯酸叔丁基苯基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸正十一烷基酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环戊酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-丁氧基乙酯、丙烯酸2-丁氧基乙酯、丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、丙烯酸3,5-二甲基金刚烷基酯、甲基丙烯酸4-枯基苯基酯、丙烯酸氰乙酯、甲基丙烯酸氰乙酯、丙烯酸4-联苯基酯、甲基丙烯酸4-联苯基酯、丙烯酸2-萘基酯、甲基丙烯酸2-萘基酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、3-甲氧基丙烯酸甲酯、丙烯酸3-甲氧基丁酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、丁基二甘醇甲基丙烯酸酯、乙二醇丙烯酸酯、乙二醇单甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯350、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯500、丙二醇单甲基丙烯酸酯、丁氧基二甘醇甲基丙烯酸酯、乙氧基三甘醇甲基丙烯酸酯、丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯、甲基丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯、甲基丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙酯、甲基丙烯酸2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟辛酯、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N-(1-甲基十一烷基)丙烯酰胺、N-(正丁氧基甲基)丙烯酰胺、N-(丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺、N-(乙氧基甲基)丙烯酰胺、N-(正十八烷基)丙烯酰胺;N,N-二烷基取代的酰胺如N,N-二甲基丙烯酰胺和N,N-二甲基甲基丙烯酰胺;N-苄基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-叔辛基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈;乙烯基醚如乙烯基甲基醚、乙基乙烯基醚、乙烯基异丁基醚;乙烯基酯如乙酸乙烯酯;乙烯基卤化物、偏卤乙烯、乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺、N-乙烯基内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、a-甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯、α-丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯、3,4-二甲氧基苯乙烯。

[0041] 胶粘剂可根据现有技术化学交联。这可通过各种机制来实现,例如电子束固化、UV交联、热交联。特别地,使用市售的光引发剂,例如苯偶姻丙烯酸酯或苯基酮来使用UV交联。

[0042] (甲基)丙烯酸酯单体的聚合优选仅以UV引发的方式进行至一定的聚合度,其中存在由聚合物和单体形成的混合物。然后,将这种——通常为浆状的——混合物与压敏胶粘剂的另外的组分配混,并且仅在物料塑形成幅材后才通过UV照射进一步聚合或交联。因此,在压敏胶粘剂的配混中在此不是使用最终的(完全聚合的)聚合物,而是使用聚合物和单体

的混合物，其中单体还充当聚合物的溶剂。

[0043] 特别优选地，丙烯酸酯胶粘剂是通过UV引发的物质聚合产生的丙烯酸酯压敏胶粘剂。这种胶粘剂特别容易处理和施加。

[0044] 进一步优选地，丙烯酸酯胶粘剂是如下的压敏胶粘剂，其包含：

[0045] a.至少一种聚(甲基)丙烯酸酯；和

[0046] b.胶粘剂层中占至少40重量％的阻燃剂组分，基于压敏胶粘剂的总重量，其中所述阻燃剂组分可以是单一的填料或至少两种填料的混合物，其中所述至少两种填料的混合物包括至少一种由基本上略带圆形的颗粒组成的填料Fi_{sph}。

[0047] “略带圆形”在此意指颗粒不具有角和边。

[0048] 优选的压敏胶粘剂包含优选至少50重量％、更优选至少55重量％的阻燃剂组分，在各自的情况下基于压敏胶粘剂的总重量。

[0049] 当优选的压敏胶粘剂包含至少50重量％的由至少两种填料形成的混合物(其中该混合物包括至少一种由基本上略带圆形的颗粒组成的填料Fi_{sph})时，已经表明，这种类型的填料混合物能够在很大程度上与方向无关地产生胶带的某些特性，即抵消各向异性。

[0050] 填料混合物优选地产生压敏胶粘剂的导热性，该导热性是微弱的或根本不是各向异性的。填料混合物因此优选地包括至少一种导热填料。特别地，至少由基本上略带圆形的颗粒组成的填料是导热填料。

[0051] 优选的略带圆形填料还具有低导电性，使得所讨论的填料除了导热性之外还显示出电绝缘体的特性或赋予压敏胶粘剂以电绝缘体的特性。

[0052] 对于优选的压敏胶粘剂的填料混合物的另外的填料，电绝缘性能也是合乎需要的。特别地，压敏胶粘剂的所有填料都是电绝缘的。压敏胶粘剂特别优选是电绝缘的。

[0053] 电绝缘体是具有根据TRGS 727的比电阻$\geq 10^8 \Omega*cm$的材料。

[0054] 优选地，仅填料Fi_{sph}由基本上略带圆形的颗粒组成，并且与另外的填料或所有另外的填料相比以重量过剩存在。

[0055] 填料Fi_{sph}特别地由氢氧化铝组成，或因此由基本上略带圆形的氢氧化铝颗粒组成。

[0056] 非常特别优选地，由至少两种填料组成的混合物由氢氧化铝和氧化铝组成，其中氢氧化铝以基本上略带圆形的颗粒的形式存在。

[0057] 根据压敏胶粘剂的应用领域和所需性能，其可包括另外的组分和/或添加剂，并且确切地在各自的情况下单独地或与一种或多种另外的添加剂或组分组合。

[0058] 压敏胶粘剂可包含至少一种增粘剂，其也可被称为粘合强度增强剂或胶粘树脂。根据技术人员的一般理解，“增粘剂”理解为是指如下的低聚物型或聚合物型树脂：与不含增粘剂的但在其它方面相同的压敏胶粘剂相比，其提高压敏胶粘剂层的自粘附性(粘性、固有粘着性)。

[0059] 在一种实施方式中，压敏胶粘剂可包含染料、特别是颜料和/或烟灰。

[0060] 优选地，在施加阻燃硅酮橡胶层之前对无机纤维层进行预处理，其中所述预处理是电晕处理、等离子体处理或施加底漆。这种预处理确保了在无机纤维层和阻燃硅酮橡胶层之间的特别良好的连接，这在根据本发明的层压材料中是非常重要的，因为即使在非常高的热暴露下，层也必须保持彼此连接。

[0061] 在另一有利的实施方式中，在施加胶粘剂层之前对阻燃硅酮橡胶层进行预处理，其中所述预处理是电晕处理、等离子体处理或施加底漆。优选地使用电晕处理。在此，预处理也确保了特别好的连接，并且确切地在阻燃硅酮橡胶层和胶粘剂层之间。关于层的良好连接的重要性，上述内容适用。

[0062] 层压材料可具有任何厚度。然而，它的特征在于如下的大的优势：即使仅在非常小的总厚度下也能提供非常好的防火保护。有利地，整个层压材料具有0.5至2.5mm、优选0.5至2mm并且特别优选0.8至1.5mm的厚度。在此，无机纤维层的厚度优选地为0.2至1.3mm、特别优选0.3至0.9mm、并且非常特别优选0.3到0.7mm。阻燃硅铜橡胶层优选具有0.35至1.8mm的厚度、特别优选0.35至1.2mm的厚度并且非常特别优选0.35到0.9mm的厚度。胶粘剂层的厚度优选为0.05-0.15mm、特别优选0.05-0.13mm、并且非常特别优选0.1-0.125mm。

[0063] 在特别优选的实施方式中，根据本发明的层压材料仅包括三个层，即无机纤维层、阻燃硅酮橡胶层和具有阻燃剂组分的胶粘剂层。

[0064] 可通过另外的(附加的)涂层进一步改善无机纤维层的机械性能，尤其是在发生火灾时。因此，在另一个有利的实施方式中，在无机纤维层的远离(或背离)阻燃硅酮橡胶层的一侧上施加基于硅酮的层。有利地，基于硅酮的层的单位面积重量在5和50g/m^2之间。

[0065] 此外，胶粘剂层覆盖有剥离衬垫。

[0066] 根据本发明的层压材料可在任何地方用于防火。层压材料特别适合作为电池、并且在此尤其是锂离子蓄电池的防火保护。此外，层压材料特别适合用于电动汽车的蓄电池。

[0067] 当这种类型的蓄电池发生短路时，最初在单元电池中形成非常高的压力，直到该单元电池由于超压阀而爆开。在几秒钟内，除了"正常的火焰"之外，还出现可与烟火相当的剧烈的颗粒泄露。视电池类型而定，这种颗粒轰击通常持续15至25秒。

[0068] 蓄电池或电池组通常安装在外壳中，其通常由铝或钢制成并具有KTL涂层。这样的外壳可承受4到5秒的颗粒轰击，之后它会融化，并且颗粒轰击和火焰逃到外面。优选地，根据本发明的层压材料被施加在外壳的内侧，特别是被粘贴在外壳的盖下方。如果将层压材料施加在外壳的内侧，则外壳可承受这种粒子轰击的时间就可相应地延长。承受时间的延长取决于层压材料或其层的厚度。因此，根据本发明的具有2mm的层厚的层压材料可承受锂离子电池中通常持续22秒的颗粒轰击，从而可防止火焰的逃逸，并由此防止火灾的蔓延。

[0069] 因此，根据本发明的层压材料尽管有很低的层厚度，却能实现足够的防火保护。这是特别有利的，因为在用于电动汽车的电池的情况下，可用的空间非常有限。层压材料理想地应安装在外壳内面向乘客舱的盖上。可用的空间通常为最大2mm，并且有时甚至更小(小于1.5mm或甚至小于1.3mm)。

[0070] 许多传统的防火层压材料是非常硬的，这使得定位困难。根据本发明的层压材料也是特别有利的，因为它是柔性的并因此易于安装。此外，由于使用压敏胶粘剂，因而根据本发明的层压材料是可重新定位的，也就是说，即使一开始没有成功地安装在所需的位置上，这也不是关键，因为它可被再次剥离并重新定位。

[0071] 实施例

[0072] 下面的示例性实验旨在更详细地解释本发明，而不希望通过选择给出的实施例对本发明进行不必要的限制。

[0073] 测试方法：

[0074] 燃烧测试(Burning Test)

[0075] 燃烧测试的测试装置如图1中所示。将待检测的层压材料(3)(测试件的尺寸:70x 150mm)放置在0.7mm厚的具有KTL涂层的钢板(1)(其模拟车辆电池的外壳)和温度为1200℃的丁烷气体火焰(2)之间。1200℃的热火焰作用于测试装置10分钟。在这段时间内,远离火焰的一测(4),即"冷侧"上的温度不应超过300℃。冷侧(4)和"热侧"(5)的温度通过温度传感器(6)检测。

[0076] 使用的燃料气体是丁烷气体,燃烧器功率为1.85kW。这种燃烧器很好地模拟了锂离子蓄电池燃烧时可观察到的条件。温度传感器的冷侧是K型热电偶,并且热侧是K型或B型热电偶。

[0077] 电池冲击测试(Battery Impact Test)

[0078] 电池冲击测试模拟了电池的短路阶段,在这种情况下,由于温度非常高,不仅会发生火灾,而且还会释放出热颗粒。测试装置示于图2中。这种情况借助于烟火(7)来模拟。在22秒内,将22mm口径的烟火以20mm的距离轰击到2mm厚的铝板(1)上,在该铝板上施加有待测试的层压材料(3)(测试件的尺寸:150x 150mm)。层压材料在突破(或穿透)前承受轰击的时间(以秒计)作为结果给出。如果烟火在22秒的轰击过程中没有烧穿铝板(1),则通过测试。铝特别适用于这种测试,因为它从660℃的温度起开始熔化,并因此如果烟或烧穿了板,测试结果会清晰可见。

[0079] 火焰测试

[0080] 根据UL94V确定测试体在火焰处理后的火灾行为。在此,评估燃烧和余辉时间和试样的燃烧滴落,以及是否有任何滴落点燃位于试样下方的棉花指示物,并且确切地在试样的垂直方向上。尺寸为125×13×1.2(mm)3的试样用本生灯燃烧,并且确切地燃烧两次,每次10秒。根据本发明的防火层压材料必须符合UL94V0标准(在10秒内熄灭垂直夹住的样品,而不出现塑料熔体的燃烧滴落,并且最多30秒的余辉)。

[0081] 样品的制造

[0082] 层压材料的制造

[0083] 为了制造根据本发明的层压材料,使用了标准转移胶带tesa 58394,并与复合材料(POLOTSK-STEKLOVOLOKNO-600+Elastosil R501/75OH+2%ELASTOSIL®COLOR PASTE FL RED IRON OXIDE RAL 3013)层压在一起。表1中给出了用于对比例的材料。

[0084] 以这种方式,制造了层厚度为1.2mm的层压材料。这些都要进行燃烧测试并且——如果燃烧测试的结果是有希望的,还要进行电池冲击试验。

[0085] 结果总结在下表1中:

[0086] 表1

[0087]

Nr..	无机纤维层	绝缘层(或隔热层)	胶粘剂	燃烧测试**	电池冲击测试***
1	POLOTSK-STEKLOVOLOKNO-600+Elastosil R501/75OH+2% ELASTOSIL® COLOR PASTE FL RED IRON OXIDE RAL 3013		tesa 58394	278°C*	15s
2	POLOTSK-STEKLOVOLOKNO-600+Elastosil R501/75OH+2% ELASTOSIL® COLOR PASTE FL RED IRON OXIDE RAL 3013		tesa 68597 (200μm d/s 丙烯酸酯 12μm PET 膜胶带)	601°C	/
3	POLOTSK-STEKLOVOLOKNO-600 +Elastosil R501/75OH+2% ELASTOSIL® COLOR PASTE FL RED IRON OXIDE RAL 3013		市售的水性丙烯酸酯胶粘剂 以 50 和 100g/m²	胶粘剂溶解(或脱落)	
4	POLOTSK-STEKLOVOLOKNO-600 +Elastosil R501/75OH+2% ELASTOSIL® COLOR PASTE FL RED IRON OXIDE RAL 3013		Flexcon 的 75μm Densil 硅酮胶粘剂	373°C	/
5	POLOTSK-STEKLOVOLOKNO-600 +Elastosil R501/75OH+2% ELASTOSIL® COLOR PASTE FL RED IRON OXIDE RAL 3013		tesa 8410 60μm HAF (可热活化的膜) 改性的丙烯腈橡胶	345°C	/
6	POLOTSK-STEKLOVOLOKNO-600 +Elastosil R501/75OH+2% ELASTOSIL® COLOR PASTE FL RED IRON OXIDE RAL 3013		Dow Corning 8657: 硅酮胶粘剂	胶粘剂燃烧	/
7	POLOTSK-STEKLOVOLOKNO-600	tesa Prototyp UV Epoxy V6 600μm	tesa Prototyp UV Epoxy V6 600μm	/	11s
8	POLOTSK-STEKLOVOLOKNO-600	PU Impranil DL 1116+ 43% 中空玻璃球	tesa 58394	414°C	11s
9	POLOTSK-STEKLOVOLOKNO-600	硅酮基质 AB1112-DEH915+43% 中空玻璃球	硅酮基质 AB1112-DEH915+43% 中空玻璃球	352°C	/
10	Porcher Interglas E800 E-玻璃纤维织物 545g/m²	tesa 丙烯酸酯热熔胶粘剂	tesa 丙烯酸酯热熔胶粘剂	玻璃纤维织物燃烧	/
11	Belchem 无纺玻璃纤维布 2mm	Elastosil R501/75OH +2% ELASTOSIL® COLOR PASTE FL RED IRON OXIDE RAL 3013	tesa 58394	312°C	/

[0088] *5个单项值的平均值

[0089] **10分钟后的冷侧温度,火焰温度1200℃,样品尺寸70mm×150mm,垂直测量

[0090] ***直至突破的时间

[0091] 大多数的对比例2-11已经显示出在燃烧测试中缺乏适用性,因为"冷侧"上的温度远超300℃。只有根据实施例1的根据本发明的层压材料(其具有玻璃纤维织物-绝缘层复合材料(POLOTSK-STEKLOVOLOKNO-600+Elastosil R501/75OH+2% ELASTOSIL® COLOR PASTE FL RED IRON OXIDE RAL 3013)和胶粘剂tesa 58394)在所要求的10分钟内保持低于300℃的温度,即在远离燃烧器的"冷侧"上保持278℃。仅在此,层压材料才起到足够的绝缘作用,以防止铝层的背侧受热。

[0092] 在电池冲击测试中,根据实施例1的层压材料只能达到15秒,但用稍厚的(2mm而不是1.2mm)具有在其他方面相同的组分的层压材料可达到所要求的22秒。

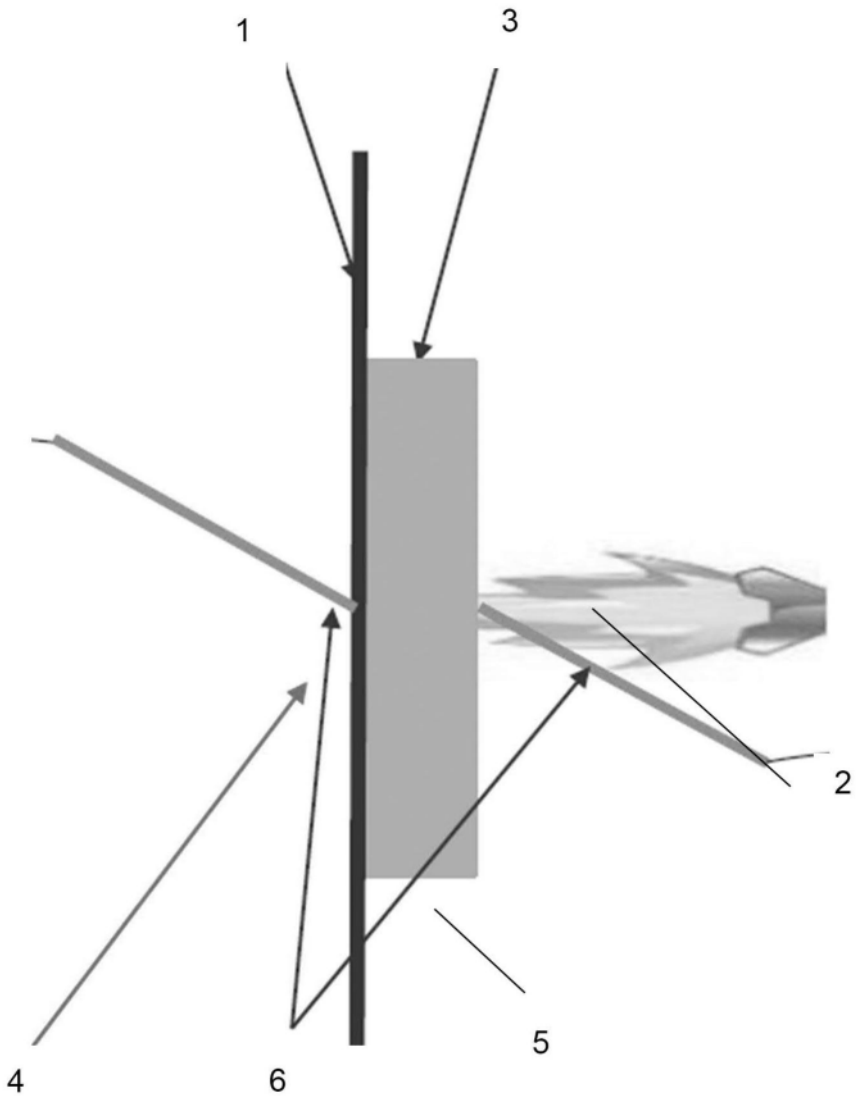


图1

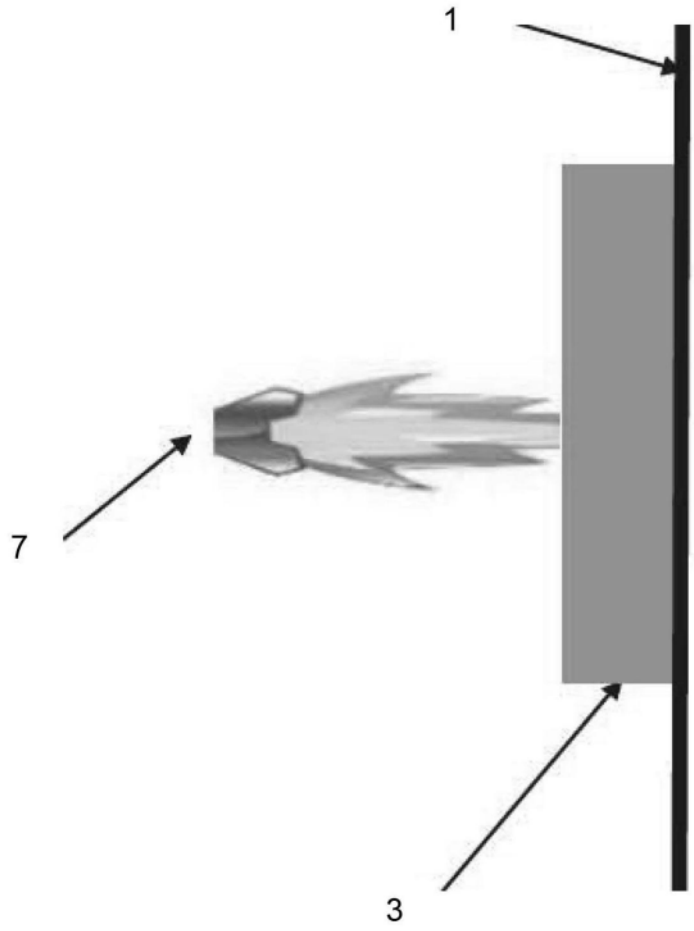


图2