(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117096413 A
(43)申请公布日 2023.11.21

(21)申请号 202311209009.9

(22)申请日 2023.09.19

(66)本国优先权数据
PCT/CN2022/120563 2022.09.22 CN

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 刘伟 丁剑 柳雨生 刘英豪

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 张双双 刘金辉

(51)Int.Cl.
H01M 10/04(2006.01)
H01M 50/264(2021.01)
H01M 50/249(2021.01)
H01M 50/244(2021.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

生产蓄电池制品的方法以及由其生产的蓄电池制品

(57)摘要

本发明涉及一种生产其中多个蓄电池电池灌封在灌封材料中的蓄电池制品的方法以及由其制备的蓄电池制品。该方法包括下列步骤:S1.提供具有多个排列于其中的蓄电池电池的蓄电池外壳,该蓄电池电池将蓄电池外壳的内部空间分隔成多个接收腔;S2.制备灌封化合物;S3.将该灌封化合物填充到接收腔中,其中该灌封化合物的总填充时间(T1)和起发时间(T2)之间的关系满足T1<0.95*T2,优选T1<0.8*T2;以及S4.固化该灌封化合物而产生灌封泡沫;该灌封化合物具有的初始粘度在25℃下低于2500cps。

CN 117096413 A

1.一种生产其中多个蓄电池电池单元灌封在灌封材料中的蓄电池制品的方法,包括下列步骤:

S1.提供具有多个排列于其中的蓄电池电池单元的蓄电池外壳,所述蓄电池电池单元将所述蓄电池外壳的内部空间分隔成多个接收腔;

S2.制备灌封化合物;

S3.将所述灌封化合物填充到接收腔中,其中所述灌封化合物的总填充时间(T1)和起发时间(T2)之间的关系满足T1<0.95*T2,优选T1<0.8*T2;以及

S4.固化所述灌封化合物而产生灌封泡沫;

其中所述灌封化合物具有的初始粘度在25℃下根据ASTM D2196-15测量低于2500cps并且所述灌封化合物为通过混合如下组分而得到的液体聚氨酯反应混合物:

包含至少一种异氰酸酯的第一组分;和

第二组分,其包含:

至少一种分子量为500-7000g/mol的多元醇(P-1);

至少一种分子量小于500g/mol的扩链剂;

至少一种发泡剂;和

至少一种催化剂;

其中第一组分和第二组分中的至少一种含有阻燃剂。

2.根据权利要求1的生产蓄电池制品的方法,其中在S3中所述灌封化合物具有的起发时间大于30秒。

3.根据权利要求1或2的生产蓄电池制品的方法,其中所述灌封化合物的总填充时间(T1)和起发时间(T2)之间的关系满足0.2*T2<T1。

4.根据权利要求1或2的生产蓄电池制品的方法,其中在S3中将填充速度控制为0.01-1L/s。

5.根据权利要求1或2的生产蓄电池制品的方法,其中在S3中将每平方米的填充时间控制为40-200秒。

6.根据权利要求1或2的生产蓄电池制品的方法,其中在S4中将所述灌封化合物在10-35℃,优选15-25℃的温度下固化。

7.根据权利要求1的生产蓄电池制品的方法,其中多元醇(P-1)具有的分子量为500-6000g/mol,优选2000-6000g/mol并且多元醇(P-1)具有的官能度等于或大于2。

8.根据权利要求1或7的生产蓄电池制品的方法,其中多元醇(P-1)基于第二组分的总重量以60-95wt%,优选60-90wt%,更优选65-75wt%的量存在。

9.根据权利要求1的生产蓄电池制品的方法,其中第二组分进一步包含至少一种交联剂。

10.根据权利要求1的生产蓄电池制品的方法,其中所述扩链剂基于第二组分的总重量以5-30wt%,优选10-25wt%的量存在。

11.根据权利要求1或10的生产蓄电池制品的方法,其中所述扩链剂为选自乙二醇(MEG)、丁二醇(BDO)和丙二醇(DPG)中的至少一种。

12.根据权利要求1的生产蓄电池制品的方法,其中所述阻燃剂为液体并且所述阻燃剂基于所述灌封化合物的总重量以3-30wt%,优选5-20wt%的量存在。

13.根据权利要求1或12的生产蓄电池制品的方法,其中所述阻燃剂包含液体磷酸酯。

14.根据权利要求1的生产蓄电池制品的方法,其中所述阻燃剂和扩链剂的总量基于所述灌封化合物的总重量大于8wt%,优选10-20wt%。

15.根据权利要求1的生产蓄电池制品的方法,其中所述发泡剂包含水并且基于所述第二组分的总重量以0.2-2wt%,优选0.5-1wt%的量存在。

16.根据权利要求1的生产蓄电池制品的方法,其中所述催化剂包含延迟作用催化剂。

17.一种根据权利要求1-16中任一项的方法制备的蓄电池制品,包括:蓄电池外壳;

多个排列在所述蓄电池外壳中的蓄电池电池单元,所述蓄电池电池单元将蓄电池外壳的内部空间分隔成多个接收腔;和

聚氨酯泡沫,其部分或完全填充接收腔并且所述蓄电池电池单元灌封在所述聚氨酯泡沫中。

18.根据权利要求17的蓄电池制品,其中所述聚氨酯泡沫具有的压缩屈服强度根据ASTM D 1621(10%下的应力)测量为0.3-6MPa。

19.根据权利要求17的蓄电池制品,其中所述聚氨酯泡沫具有的硬度根据ISO 7619测量为50-90Shore A。

20.根据权利要求17的蓄电池制品,其中所述聚氨酯泡沫具有的密度为350-900g/L,优选530-680g/L。

21.根据权利要求17的蓄电池制品,其中所述聚氨酯泡沫填充接收腔高度的80-100%。

生产蓄电池制品的方法以及由其生产的蓄电池制品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产蓄电池制品的方法以及由其生产的蓄电池制品。

[0002] 背景

[0003] 为了在长时间行驶过程中保持蓄电池电池单元就位,一种解决方案是用某些材料(例如聚氨酯)填充蓄电池组,从而使蓄电池电池单元嵌入材料中。因此,含有该材料的蓄电池组具有高抗冲击性和抗震性。再有,该材料通常称为灌封化合物。

[0004] 然而,蓄电池组含有许多组件,如蓄电池电池单元、汇流条、冷却管,它们在蓄电池组内部产生复杂形状的空腔。此外,聚氨酯的两种组分(“异氰酸酯”和“多元醇”)具有高反应性。在生产中难以在短时间内用聚氨酯均匀填充蓄电池组空腔。

[0005] 发明概述

[0006] 鉴于以上预期,本公开提供了一种生产蓄电池制品的方法。根据本发明方法,灌封材料可以平滑且均匀地填充蓄电池组内部的空腔;并且发泡灌封材料的表面基本上是平的。此外,灌封材料也是阻燃的。

[0007] 本公开在第一方面提供了一种生产其中多个蓄电池电池单元灌封在灌封材料中的蓄电池制品的方法,该方法包括下列步骤:

[0008] S1.提供具有多个排列于其中的蓄电池电池单元的蓄电池外壳,该蓄电池

[0009] 电池单元将蓄电池外壳的内部空间分隔成多个接收腔;

[0010] S2.制备灌封化合物;

[0011] S3.将灌封化合物填充到接收腔中,其中灌封化合物的总填充时间(T1)和

[0012] 起发时间(T2)之间的关系满足T1<0.95*T2,优选T1<0.8*T2;以及

[0013] S4.固化灌封化合物而产生灌封泡沫;

[0014] 其中灌封化合物具有的初始粘度在25℃下根据ASTM D2196-15测量低于2500cps并且灌封化合物为通过混合如下组分而得到的液体聚氨酯反应混合物:

[0015] 包含至少一种异氰酸酯的第一组分;和

[0016] 第二组分,其包含:

[0017] 至少一种分子量为500-7000g/mol的多元醇(P-1);

[0018] 至少一种分子量小于500g/mol的扩链剂;

[0019] 至少一种发泡剂;和

[0020] 至少一种催化剂;

[0021] 其中第一组分和第二组分中的至少一种含有阻燃剂。

[0022] 本申请在第二方面提供了一种根据上面第一方面的方法制备的蓄电池制品,包括:

[0023] 蓄电池外壳;

[0024] 多个排列在蓄电池外壳中的蓄电池电池单元,该蓄电池电池单元将蓄电池外壳的内部空间分隔成多个接收腔;和

[0025] 聚氨酯泡沫,其部分或完全填充接收腔并且蓄电池电池单元灌封在聚氨酯泡沫

中。

[0026] 本发明的详细说明

[0027] 在下面的描述中,参照实施方案对本公开进行进一步解释,以利于本领域熟练技术人员充分理解。应理解的是提供这些实施方案仅为更好地理解本公开的主题,而不是对保护范围、适用性或本申请权利要求书所述的实施方案进行任何限制。应理解的是本领域熟练技术人员可以基于实际需要对各实施方案省略、替换或添加各种技术特征,前提是不背离本公开的精神。此外,在某些实施方案中描述的技术特征可以与在其他实施方案中描述的技术特征组合。

[0028] 除非另有定义,本文所用所有技术和科学术语具有如本公开所属领域的熟练技术人员通常理解的相同含义。

[0029] 在本公开中,术语“包含”、“包括”及其各种变型可以理解为开放式术语,这是指“包括但不限于”;相反,术语“由……构成”及其各种变型不包括未具体列出的任何组件、步骤或程序;术语“一个实施方案”可以理解为“至少一个实施方案”;术语“另一实施方案”可以理解为“至少一个另外的实施方案”。除非明确说明,可能出现但在这里没有提及的其他术语不应以与本公开的实施方案所基于的概念相反的方式解释或限制。

[0030] 本公开通篇中表述如“一个”、“一种”、“该”和“一个或多个”可互换地使用并且意欲包括复数和单数二者,其中单数单独明确规定或者上下文清楚显示的情形例外。当意欲单独使用单数时,通常使用术语“一个(种)”。术语“或”通常意欲包括“和/或”的意义,除非内容另有明确规定。本文中互换使用的“优选”、“优选的”和“优选地”是指本公开的实施方案在某些情形下可能带来某些优点。然而,在相同情形下其他实施方案也可能是优选的。此外,一个或多个优选实施方案的列举并不意味着其他实施方案不合适并且并不意欲从本公开的范围内中排除其他实施方案。

[0031] 所有百分比、份数、比例和百分数(%)按重量计,除非另有规定。例如,“wt%”是指重量%。再有,端值对数值范围的列举包括所有包括在该范围内的数(例如5-10包括5、5.1、5.2、5.55、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、…10)。

[0032] 本公开通篇中温度的表述涉及在101.325Kpa下测量的值。

[0033] 官能度是由所用起始剂分子的官能度得到的“理论OH官能度”。分数官能度由混合具有不同官能度的起始剂分子得到。

[0034] 在本公开中,“灌封”是指将液体灌封化合物(例如本公开中的聚氨酯反应混合物)填充到容器(例如本公开中的蓄电池外壳)中的过程。倾入容器中的液体灌封化合物硬化并因此保护内部组件(例如本公开中的蓄电池电池单元)以防冲击和震动。

[0035] I.生产蓄电池制品的方法

[0036] 蓄电池制品含有许多组件如蓄电池电池单元、汇流条、冷却管等,它们在蓄电池组内部产生复杂形状的空腔。预期灌封化合物可以尽可能多地填充这些空腔。此外,进一步预期产生的灌封泡沫具有基本平的表面。

[0037] 鉴于这些预期,本公开在第一方面提供了一种生产其中多个蓄电池电池单元灌封在灌封材料中的蓄电池制品的方法,该方法包括下列步骤:

[0038] S1.提供具有多个排列于其中的蓄电池电池单元的蓄电池外壳,该蓄电池电池单元将蓄电池外壳的内部空间分隔成多个接收腔;

[0039] S2.制备灌封化合物;

[0040] S3.将灌封化合物填充到接收腔中,其中灌封化合物的总填充时间(T1)和起发时间(T2)之间的关系满足T1<0.95*T2,优选T1<0.8*T2;以及

[0041] S4.固化灌封化合物而产生灌封泡沫;

[0042] 其中灌封化合物具有的初始粘度在25℃下根据ASTM D2196-15测量低于2500cps并且灌封化合物为通过混合如下组分而得到的液体聚氨酯反应混合物:

[0043] 包含至少一种异氰酸酯的第一组分;和

[0044] 第二组分,其包含:

[0045] 至少一种分子量为500-7000g/mol的多元醇(P-1);

[0046] 至少一种分子量小于500g/mol的扩链剂;

[0047] 至少一种发泡剂;和

[0048] 至少一种催化剂;

[0049] 其中第一组分和第二组分中的至少一种含有阻燃剂。

[0050] 本公开的灌封化合物为液体聚氨酯反应混合物,后者为双组分体系(即第一组分(也称为“异氰酸酯组分”)和第二组分(也称为“多元醇组分”))。在商业应用中,异氰酸酯组分和多元醇组分分开储存,在使用时输送到混合室中并混合(例如静态混合或冲击混合)而产生液体聚氨酯反应混合物。然后立即将液体聚氨酯反应混合物引入蓄电池制品的空腔中(例如通过使用高压或低压系统)。对于合适机器的类型没有限制。优选机器具有的输出容量(例如高于0.01L/s)使得可以在较短时段内将所要求体积的灌封化合物引入蓄电池制品中。蓄电池制品可以是开放或封闭的。

[0051] 在上面的工艺过程中,异氰酸酯组分和多元醇组分在混合之后立即开始形成尿烷键,导致混合物的粘度增加,然后发生聚脲反应(产生气泡),膨胀并固化成聚氨酯灌封泡沫。因此,聚氨酯反应混合物由于这两种组分的高反应性仅可在短时段内流动。

[0052] 为了在短时间范围内尽可能多地填充内部蓄电池制品的接收腔,本发明的发明人发现灌封化合物应具有良好的流动性。根据本公开,灌封化合物(即聚氨酯反应混合物)具有的初始粘度在25℃的温度下根据ASTM D2196-15测量低于2500cps。聚氨酯反应混合物的初始粘度按如下测量:在混合第一组分和第二组分之后立即在25℃的温度下根据ASTM D2196-15测定所得聚氨酯反应混合物的粘度。本发明的发明人发现具有该初始粘度的灌封化合物具有良好的流动性和加工性能,允许灌封化合物快速填充复杂形状的空腔。同时,良好的流动性还利于灌封化合物短时间内流平。

[0053] 此外,为了确保聚氨酯反应混合物具有足够的时间流平,将本公开的总填充时间(T1)控制为短于聚氨酯反应混合物的起发时间(T2),例如T1<0.95*T2。在一些优选实施方案中,总填充时间(T1)短于起发时间(T2)的0.8倍,即T1<0.8*T2。总填充时间(T1)应理解为从开始填充到填充完成的时间。起发时间(T2)应理解为从开始混合这两种组分到混合物开始发泡的时间。混合物开始发泡是指体积膨胀。根据本公开,聚氨酯反应混合物的起发时间(T2)按如下测量:在混合第一组分和第二组分之后立即将50g所得聚氨酯反应混合物加入烧杯(250ml)中;裸眼观察并记录混合物在室温(例如25℃)下开始膨胀的时间。应理解的是在将聚氨酯反应混合物倾入含有多个蓄电池电池单元的蓄电池外壳中时聚氨酯反应混合物的起发时间在工业水平下稍有延长。

[0054] 通过将总填充时间(T1)控制为短于起发时间(T2),确保倾入蓄电池空腔中的聚氨酯反应混合物在混合物变硬之前具有一定流动时间。特别是当总填充时间(T1)短于起发时间(T2)的0.8倍时,进一步保证聚氨酯反应混合物具有足够的流动时间。

[0055] 因此,新型灌封化合物与上述方法的结合比传统方法具有几个优点。通过控制灌封化合物的初始粘度,灌封化合物可以在短时间内充分填充空腔。通过控制总填充时间短于起发时间,确保倾入蓄电池空腔中的聚氨酯反应混合物在聚氨酯变硬之前具有一定流动时间来流平。此外,加入阻燃剂进一步确保成品蓄电池制品具有良好的阻燃性能。

[0056] 在一些优选实施方案中,灌封化合物的初始粘度在25℃的温度下根据ASTM D2196-15测量高于500cps且低于2500cps。当灌封化合物低于500时,其中粘度远低于其他组分(例如多元醇)的组分(例如扩链剂)倾向于容易从灌封化合物分离并且使接下来的反应完全不能进行。

[0057] 聚氨酯反应混合物的起发时间可以通过改变聚氨酯配方而调节。在优选实施方案中,灌封化合物具有的起发时间大于30秒,优选大于100秒。为了降低总固化时间并改善生产效率,在一些实施方案中优选起发时间小于250秒或200秒。在一些优选实施方案中,总填充时间(T1)和起发时间(T2)之间的关系满足0.2*T2<T1;例如:0.2*T2<T1<0.95*T2,0.2*T2<T1<0.8*T2。从实际角度看,总填充时间不应太短(即小于20秒),否则的话典型的机器可能没有所需的输出并且不能在短时间内均匀填充所要求体积的灌封化合物。

[0058] 取决于蓄电池制品的几何形状和预期的灌封泡沫高度,相应地确定灌封化合物的所要求体积。蓄电池制品通常具有0.3-3米的长度、0.3-3米的宽度和0.05-0.2米的高度。同时,预期灌封的聚氨酯反应混合物在蓄电池外壳周围的各个位置基本是平的并且具有约0.8-1.1倍于接收腔高度的高度。因此,灌封所要求的体积为1-90升。

[0059] 在一些实施方案中,将步骤3中的填充速度控制在0.01-1L/s下。填充速度可以在喷头/喷嘴中设置。在一些替换实施方案中,在步骤3中将每平方米的填充时间控制为40-200秒。蓄电池制品通常具有0.3-3米^{2}的尺寸。每平方米的填充时间可以通过控制蓄电池制品移动速度和填充速度而调节。通过控制填充速度或每平方米的填充时间,保证总填充时间短于聚氨酯反应混合物的起发时间。

[0060] 在步骤4(S4)中将灌封化合物固化而产生灌封泡沫,例如在室温下,优选在10-35℃,更优选15-25℃的温度下固化5-30分钟。选择温度以使得整个固化过程可以在5-30分钟内完成,这在工业上是有利的。

[0061] 下文描述灌封化合物的更多细节和实施方案。

[0062] 灌封化合物

[0063] 在步骤2(S2)中制备灌封化合物。

[0064] 本公开的灌封化合物在室温下为液体聚氨酯反应混合物。如上所解释的那样,聚氨酯反应混合物包含第一组分(“异氰酸酯组分”)和第二组分(“多元醇组分”),它们在混合之后反应并随后使聚氨酯反应混合物硬化成聚氨酯泡沫。粘度在混合之后升高。在本公开中,灌封化合物具有的初始粘度在25℃下根据ASTM D2196-15测量低于2500cps,优选500-2500cps,更优选600-1500cps。当倾入蓄电池制品中时,灌封化合物具有的流动性足以很好地渗入蓄电池外壳内部的接收腔。

[0065] 第一组分包含至少一种异氰酸酯且第二组分包含至少一种分子量为500-7000g/

mol的多元醇(P-1)、至少一种分子量小于500g/mol的扩链剂、至少一种发泡剂和至少一种催化剂;并且第一组分和第二组分中的至少一种含有阻燃剂。

[0066] 第一组分

[0067] 第一组分包含至少一种异氰酸酯并且在室温下为液体。在一些实施方案中,第一组分包含两种或更多种异氰酸酯。在一些实施方案中,第一组分进一步包含至少一种阻燃剂。

[0068] 异氰酸酯

[0069] 本公开对异氰酸酯的类型没有限制。所有在分子中具有至少两个异氰酸酯基团的已知化合物是合适的。异氰酸酯可以是单体、预聚物和/或聚合异氰酸酯。

[0070] 优选的异氰酸酯在室温下为液体。在一些实施方案中,异氰酸酯具有的粘度在25℃下根据ASTM D2196-15测量为1-1,000cps,更优选100-500cps。例如,异氰酸酯具有的粘度为100cps、200cps、300cps、400cps或500cps。

[0071] 合适的异氰酸酯包括但不限于芳族异氰酸酯、脂族异氰酸酯、脂环族异氰酸酯和芳脂族异氰酸酯。合适异氰酸酯的实例包括三-、四-、五-、六-、七-和/或八亚甲基二异氰酸酯,2-甲基五亚甲基-1,5-二异氰酸酯,2-乙基亚丁基-1,4-二异氰酸酯,五亚甲基-1,5-二异氰酸酯,亚丁基-1,4-二异氰酸酯,1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI),1,4-和/或1,3-二(异氰酸酯基甲基)环己烷(HXDI),环己烷-1,4-二异氰酸酯,1-甲基环己烷-2,4-和/或2,6-二异氰酸酯和/或二环己基甲烷-4,4′-、2,4′-和2,2’-二异氰酸酯,二苯基甲烷-2,2′-、2,4′-和/或4,4′-二异氰酸酯(MDI),聚合MDI,萘-1,5-二异氰酸酯(NDI),甲苯-2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI),3,3′-二甲基二苯基二异氰酸酯,1,2-二苯基乙烷二异氰酸酯和/或苯二异氰酸酯及其组合。

[0072] 在一些优选实施方案中,异氰酸酯是具有两个异氰酸酯基团的那些。在一些优选实施方案中,异氰酸酯为芳族异氰酸酯。对于本公开而言是特别优选二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和/或甲苯二异氰酸酯(TDI)。

[0073] 其他可能的异氰酸酯例如在“Kunststoffhandbuch,Band 7,Polyurethane”[塑料手册,第7卷,聚氨酯],Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第3.2和3.3.2章中给出。

[0074] 异氰酸酯预聚物可以通过使上述异氰酸酯过量地与额外多元醇(P’)例如在30-100℃,优选约80℃的温度下反应而得到。优选与二氮杂环丁酮亚胺改性MDI一起的4,4’-MDI和基于聚酯,例如衍生于己二酸的聚酯,或聚醚,例如衍生于氧化乙烯和/或氧化丙烯的聚醚的市售多元醇来生产本发明所用预聚物。优选4,4’-MDI和衍生于氧化乙烯和/或氧化丙烯的多元醇来生产本发明所用预聚物。

[0075] 额外的多元醇(P’)对本领域熟练技术人员而言是已知的并且例如描述于“Kunststoffhandbuch[塑料手册],第7卷,Polyurethane[聚氨酯]”,Carl Hanser Verlag,1993年第3版,第3.1章中。

[0076] 合适的市售异氰酸酯化合物的实例包括**LUPRANAT®**M20S(来自BASF)或**LUPRANAT®**MIPS(来自BASF)。

[0077] 阻燃剂

[0078] 为了降低消防安全风险,第一组分和第二组分中的至少一种根据本公开含有阻燃剂。再有,灌封化合物含有一种或多种阻燃剂。在一些实施方案中,阻燃剂存在于第一组分、

第二组分或这二者中。在一些优选实施方案中,阻燃剂存在于第一组分中。

[0079] 本公开对阻燃剂的类型没有限制,只要它在室温下为液体即可。合适阻燃剂的实例包括但不限于含磷材料、含氮化物材料和含硫材料。

[0080] 优选含磷材料,后者包括磷酸酯(phosphate ester),如磷酸铵(ammonium phosphorate)、聚磷酸铵(ammonium polyphosphorate,APP)、磷酸二氢铵(monoammonium phosphorate)、磷酸氢二铵(diammonium phosphorate)、磷酸三氯乙酯(TCEP)、磷酸三氯丙酯(TCPP)、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)、磷酸三苯酯(TPP)、磷酸三乙酯(TEP)、焦磷酸铵、磷酸三苯酯等。在一些更优选实施方案中,阻燃剂为液体磷酸酯,包括氯化磷酸酯,如TCPP。

[0081] 基于灌封化合物的总重量,阻燃剂的总量为3-30wt%,优选5-20wt%。例如,阻燃剂基于灌封化合物的总重量,即第一组分和第二组分之和以3wt%、5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%和30wt%的量存在。

[0082] 含有以上阻燃剂的灌封泡沫具有根据用于塑料可燃性的UL 94试验测量为至少V2或更高等级的阻燃性。

[0083] 第二组分

[0084] 第二组分包含至少一种分子量为500-7000g/mol的多元醇(P-1)、至少一种分子量小于500g/mol的扩链剂、至少一种发泡剂和至少一种催化剂并且多元醇(P-1)具有500-7000g/mol的分子量。在一些实施方案中,第二组分包含两种或更多种分子量为500-7000g/mol的多元醇(P-1)。再有,在一些实施方案中,第二组分进一步包含至少一种交联剂。在再一些其他实施方案中,第二组分进一步包含对多元醇没有反应性的组分,如阻燃剂、催化剂、填料、添加剂、辅助剂等。

[0085] 第二组分在室温下为液体。在一些优选实施方案中,第二组分具有的粘度在25℃下根据ASTM D2196-15测量为1-600cps,更优选10-100cps。

[0086] 多元醇(P-1)

[0087] 合适的多元醇(P-1)具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团(即反应性氢原子)。

[0088] 合适的多元醇(P-1)在室温下为液体并且分子量为500-7000g/mol,优选500-6000g/mol,更优选2000-6000g/mol。例如,多元醇(P-1)具有2000g/mol、3000g/mol、4000g/mol、5000g/mol或6000g/mol的分子量。

[0089] 合适多元醇(P-1)的实例包括但不限于聚醚多元醇、接枝聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚烯烃多元醇及其混合物。优选聚醚多元醇。

[0090] 在一些更优选实施方案中,第二组分包含至少一种分子量为2000-6000g/mol的聚醚多元醇,这使所得聚氨酯反应混合物具有良好流动性。

[0091] 在一些更优选实施方案中,第二组分包含至少一种分子量为2000-6000g/mol的聚醚多元醇和至少一种接枝聚醚多元醇。接枝聚醚多元醇的加入有利于所得聚氨酯泡沫的机械强度。

[0092] 多元醇(P-1)具有的官能度等于或大于2,例如2、3或4。多元醇(P-1)可以为二醇多元醇、三醇多元醇、四醇多元醇或更高级多元醇。在一些优选实施方案中,多元醇(P-1)具有的官能度为2-3。在一些更优选实施方案中,多元醇(P-1)是官能度为2-3的聚醚多元醇。

[0093] 合适市售多元醇(P-1)的实例包括LUPRANOL® 2095(来自BASF)、LUPRANOL® 4003/1(来自BASF)、LUPRANOL® 2090(来自BASF)、LUPRANOL 3505/1(来自BASF)、LUPRAPHEN® 3905(来自BASF)、LUPRAPHEN® 3907(来自BASF)、LUPRAPHEN® 3909(来自BASF)、NJ 360S、NJ 330S(来自NingWu)。

[0094] 基于第二组分的总重量,多元醇(P-1)的总量为60-95wt%,优选60-90wt%,更优选65-75wt%。例如,在一些实施方案中,多元醇(P-1)的总量为60wt%、65wt%、70wt%、75wt%、80wt%、85wt%、90wt%、95wt%。

[0095] 扩链剂/交联剂

[0096] 扩链剂具有小于500g/mol,例如小于400g/mol、小于300g/mol、小于200g/mol、小于100g/mol的分子量。扩链剂具有两个对异氰酸酯呈反应性的官能基团,例如OH-、-SH或NH_2基团。扩链剂基于第二组分的总重量以5-30wt%,优选10-25wt%,更优选10-20wt%的量存在。

[0097] 扩链剂的实例包括单乙二醇(MEG)、二甘醇(DEG)、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇(DPG)、1,4-丁二醇(BDO)、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、四甘醇、二丙二醇、环己烷二醇和脂族或芳族胺基扩链剂,例如脂族或芳族二胺如乙二胺、三亚乙基二胺和/或二乙基甲苯二胺(DETDA)。其他可能的低分子量扩链剂例如在"Polyurethane Handbook",Carl Hanser Verlag,1994年第2版,第3.2和3.3.2章中提及。在一些优选实施方案中,扩链剂选自单乙二醇(MEG)、1,3-丙二醇(DPG)和1,4-丁二醇(BDO)。

[0098] 除了扩链剂外,第二组分可以进一步包含至少一种交联剂。交联剂具有至少三个对异氰酸酯呈反应性的官能基团。交联剂的实例包括1,2,4-、1,3,5-三羟基环己烷,甘油(GLY),三羟甲基丙烷(TMP),季戊四醇,三乙醇胺(TEOA),二乙醇胺(DEOA)以及基于氧化乙烯和/或1,2-氧化丙烯和上述二醇和/或三醇的低分子量含羟基聚氧化烯。其他可能的低分子量交联剂例如在"Polyurethane Handbook",Carl Hanser Verlag,1994年第2版,第3.2和3.3.2章中提及。

[0099] 若使用扩链剂及其交联剂混合物,则这些有利地基于第二组分的总重量以5-30wt%,优选10-30wt%的量使用。

[0100] 在一些优选实施方案中,阻燃剂和扩链剂的总量基于灌封化合物的总重量高于8wt%,优选10-15wt%。当灌封化合物具有落入所述重量比范围内的上述阻燃剂和扩链剂时,所得聚氨酯泡沫具有良好的弹性以保护蓄电池制品以防外部冲击和震动。

[0101] 发泡剂

[0102] 第二组分包含至少一种发泡剂,例如一种或多种发泡剂。发泡剂优选包括水。在一些优选实施方案中,将水用作唯一发泡剂。水与异氰酸酯反应并形成二氧化碳气体,在灌封泡沫内部产生气泡。因此,所得灌封泡沫具有较低密度并且重量轻。

[0103] 发泡剂可以进一步包含本领域中的其他化学和/或物理发泡剂。化学发泡剂是通过与异氰酸酯反应形成气态产物的化合物,实例是水或甲酸。物理发泡剂是已经在聚氨酯生产用原料中溶解或乳化并且在聚氨酯形成的条件下汽化的化合物。作为举例,这些是烃类、卤代烃类和其他化合物,如全氟链烷烃,例如全氟己烷,氟氯化碳,以及醚、酯、酮和/或缩醛。

[0104] 发泡剂基于第二组分的总重量以0.2-2wt％,优选0.5-1wt％存在。

[0105] 催化剂

[0106] 催化剂大大加速多元醇(P-1)以及任选地,扩链剂和交联剂,还有化学发泡剂与异氰酸酯的反应。作为催化剂可以使用聚氨酯催化剂领域已知的任何催化剂。这些包括碱性胺催化剂和金属基催化剂。在优选实施方案中,催化剂包括可掺入胺催化剂。在另一优选实施方案中,催化剂包括延迟作用催化剂。延迟作用催化剂在本领域中是众所周知的并且提供反应混合物在室温下的长开放时间和在升高温度下的快速固化。

[0107] 可掺入胺催化剂具有至少一个,优选1-8,特别优选1-2个对异氰酸酯呈反应性的基团,例如伯胺基团、仲胺基团、羟基、酰胺或脲基团,优选伯胺基团、仲胺基团或羟基。可掺入胺催化剂主要用于生产尤其用于汽车内饰领域中的低排放聚氨酯。这些催化剂是已知的并且例如描述于EP1888664中。这些包含优选除了对异氰酸酯呈反应性的基团外包含一个或多个叔氨基的化合物。优选可掺入催化剂的至少一个叔氨基带有至少两个脂族烃结构部分,优选每个结构部分具有1-10个碳原子,特别优选每个结构部分具有1-6个碳原子。特别优选叔氨基带有两个相互独立地选自甲基和乙基结构部分的结构部分并且带有另一有机结构部分。可以使用的可掺入催化剂的实例是双-二甲氨基丙基脲、二(N,N-二甲基氨基乙氧基乙基)氨基甲酸酯、二甲氨基丙基脲、N,N,N-三甲基-N-羟乙基二(氨基丙基醚)、N,N,N-三甲基-N-羟乙基二(氨基乙基醚)、二乙基乙醇胺、二(N,N-二甲基-3-氨基丙基)胺、二甲氨基丙基胺、3-二甲氨基丙基-N,N-二甲基-1,3-丙二胺、二甲基-2-(2-氨基乙氧基乙醇)和(1,3-二(二甲氨基)丙-2-醇)、N,N-二(3-二甲氨基丙基)-N-异丙醇胺、二(二甲氨基丙基)-2-羟基乙基胺、N,N,N-三甲基-N-(3-氨基丙基)二(氨基乙基醚)、3-二甲氨基异丙基二异丙醇胺及其混合物。

[0108] 延迟作用催化剂的实例是传统碱性胺催化剂所用羧酸盐。碱性胺催化剂的羧酸盐在这里例如通过任选在醇如乙二醇存在下混合胺催化剂与羧酸而得到。若醇落入扩链剂或交联剂的定义之下,则在计算交联剂和扩链剂在反应混合物中的量时考虑该量。

[0109] 常规不可掺入胺催化剂可以包含脒类,如2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶,叔胺类,如三乙胺,三丁胺,二甲基苄基胺,N-甲基、N-乙基和N-环己基吗啉,N,N,N',N'-四甲基乙二胺,N,N,N',N'-四甲基丁二胺,N,N,N',N'-四甲基己二胺,五甲基二亚乙基三胺,四甲基二氨基乙基醚,二(二甲氨基丙基)脲,二甲基哌嗪,1,2-二甲基咪唑,1-氮杂双环[3.3.0]辛烷,以及优选1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷,以及链烷醇胺化合物,如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基和N-乙基二乙醇胺以及二甲基乙醇胺。

[0110] 合适的金属基催化剂包含有机金属化合物,优选有机锡化合物,如有机羧酸的锡(II)盐,例如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II),以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡,还有羧酸铋,如新癸酸铋(III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋,或其混合物。有机金属化合物可以单独使用或者优选与强碱性胺组合使用。在特别优选的实施方案中,所用催化剂包含延迟作用催化剂,尤其优选可掺入的延迟作用催化剂,或者由其构成。

[0111] 若使用催化剂,则这些例如可以基于组分(b)的重量以0.001-5重量％,尤其是0.05-2重量％的浓度作为催化剂或催化剂组合使用。

[0112] 其他组分

[0113] 第二组分可以进一步含有填料、其他添加剂和/或辅助剂。填料可以是本领域已知的有机或无机填料。例如,无机填料包括硅酸盐矿物,金属氧化物,如氧化铝、二氧化钛和铁氧化物。所用辅助剂和/或添加剂的实例包括表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、外部和内部脱模剂、填料、颜料、染料、阻燃剂、抗静电剂、水解稳定剂以及抑制真菌和抑制细菌的物质。

[0114] 所用原料的其他详情例如可以在the Kunststoffhandbuch[塑料手册],第7卷,Polyurethane[聚氨酯],Günter Oertel编辑,Carl-Hanser-Verlag,Munich,1993年第3版,第5章,Polyurethanweichschaumstoffe[柔性聚氨酯泡沫]中找到。

[0115] 第一组分和第二组分以80:100-110:100的重量比混合。异氰酸酯指数为80-120,例如80、90、100、110和120。

[0116] II.根据该方法制备的蓄电池制品

[0117] 本公开在第二方面意欲提供一种根据第一方面所述方法制备的蓄电池制品,包括:

[0118] 蓄电池外壳;

[0119] 多个排列在蓄电池外壳中的蓄电池电池单元,该蓄电池电池单元将蓄电池外壳的内部空间分隔成多个接收腔;和

[0120] 聚氨酯泡沫,其部分或完全填充接收腔并且蓄电池电池单元灌封在聚氨酯泡沫中。

[0121] 蓄电池制品包括蓄电池外壳和多个排列在蓄电池外壳中的蓄电池电池单元。蓄电池电池单元将蓄电池外壳的内部空间分隔成多个接收腔。对于蓄电池外壳和蓄电池电池单元的形状没有限制。聚氨酯泡沫部分或完全填充接收腔。在一些实施方案中,聚氨酯泡沫填充蓄电池制品高度的80-100%。

[0122] 本公开的聚氨酯泡沫是弹性的并且因此提供连续缓冲和优异减震。弹性聚氨酯泡沫保护蓄电池制品的内部组件以防外部冲击和震动。在一些优选实施方案中,聚氨酯泡沫具有的压缩屈服强度根据ASTM D 1621(10%下的应力)测量为0.3-6MPa,优选0.5-3.5MPa。因此,用该类聚氨酯泡沫部分或完全填充/灌封的蓄电池制品具有优异的抗冲击性和抗震性。再有,蓄电池制品可以通过根据SAE J2380-2013(常规试验(normal test))或GBT 31467.3-2015测量的振动试验。

[0123] 聚氨酯泡沫可以是“闭孔的”,其中大部分气泡保持完整;或“开孔的”,其中泡沫内部的气泡相互连接。

[0124] 在一些实施方案中,聚氨酯泡沫具有的硬度根据ISO 7619测量为50-90Shore A。特别优选具有该硬度的聚氨酯泡沫,其使得聚氨酯泡沫能够对内部组件提供机械稳定性。

[0125] 在一些实施方案中,聚氨酯泡沫具有较低密度,例如350-900g/L,优选530-680g/L。具有该密度的聚氨酯泡沫重量较轻,这对于减轻整个蓄电池制品重量特别有利。

实施例

[0126] 现参照实施例和对比例进一步描述本发明,这些实施例和对比例并不意欲限制本发明。

[0127] 材料

[0128]

说明	缩写	描述	来源
多元醇(P-1)	LUPRANOL® 2090	数均分子量(Mn)为 6000g/mol 且官能度(Fn)为 3 的聚醚多元醇，可以用三官能起始剂分子得到	来自 BASF
	LUPRANOL® 4003/1	数均分子量为 4000g/mol 且官能度为 3 的聚醚多元醇，可以用三官能起始剂分子得到	来自 BASF
	LUPRANOL® 1000	数均分子量为 2000g/mol 且官能度为 2.9 的聚醚多元醇，可以用三官能起始剂分子得到	来自 BASF
	CHE-5602	数均分子量为 3000g/mol 且官能度为 3 的聚醚多元醇，可以用三官能起始剂分子得到	来自 Changhua
扩链剂	单乙二醇(MEG)	-	来自 BASF
交联剂	甘油(GLY)	-	来自 BASF
异氰酸酯	LUPRANAT® M20S	Fn=2.7; NCO 值=31	来自 BASF
	LUPRANAT® MIPS	Fn=2; NCO 值=23	来自 BASF
阻燃剂	RDP	磷酸酯基 FR 添加剂	来自 BASF
	TEP	磷酸酯基 FR 添加剂	来自 BASF
发泡剂	水	-	-
催化剂	DABCO® BL17	延迟作用催化剂	来自 EVONIK
	LUPRAGEN® N201	TEDA	来自 BASF
表面活性剂	TEGOSTAB® B8738 LF2	-	来自 BASF

[0129] 测试方法

[0130] 密度(g/L):GB/T 6343-2008

[0131] Shore A硬度:ISO 7619

[0132] 粘度(cp):ASTM D2196-15

[0133] 可燃性:UL-94

[0134] 压缩屈服强度:ASTM D 1621,10％下的应力

[0135] 振动试验:SAE J2380-2013(常规试验)和GBT 31467.3-2015。

[0136] 灌封化合物的制备实施例

[0137] 实施例1-3(Ex.1-3)和对比例1-3(Com.Ex.1-3)的聚氨酯配混料的第一组分和第二组分根据表1通过混合相应组分而制备并储存在分开的容器中。在使用时,在150巴下将这两种组分以表1所示混合比输送到混合室中并撞击混合而产生液体聚氨酯反应混合物(即灌封化合物)。实施例1-4和对比例1-2的第二组分具有下表1中所列初始粘度。实施例1-4和对比例1-2的所得液体聚氨酯反应混合物的初始粘度也列于表1中。

[0138] 如表1所示,实施例1-4的液体聚氨酯反应混合物的初始粘度为700-900,这使所得液体聚氨酯反应混合物具有所需流动性。

[0139] 相比之下,对比例1的液体聚氨酯反应混合物的初始粘度为3000,这太粘而没有足

够的流动性使其流平。对比例2的液体聚氨酯反应混合物的初始粘度为200。然而，该低粘度因引入大量具有低粘度的扩链剂引起。再有，由于大量的扩链剂，所得液体聚氨酯反应混合物易于相分离，因为扩链剂的粘度远低于第二组分中的其他组分，如多元醇(P-1)，这允许大量的扩链剂容易从聚氨酯混合物分离。扩链剂的非均匀分布阻止了与异氰酸酯的均匀反应，这是不希望的。

[0140] 表1

[0141]

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Com. Ex. 1	Com. Ex. 2
第一组分						
异氰酸酯，M20S	45	45	45	45	45	45
异氰酸酯，MIPS	45	45	45	45	45	45
阻燃剂，RDP	10	10	10	10	10	10
第二组分						
多元醇(P-1) 2090	60.3	65.3	55.3	50.3	60.3	45.3
多元醇(P-1) 4003/1	10	15	10	10	30	10
多元醇(P-1) CHE 5602	-	-	-	5	-	-
多元醇(P-1) 1000	-	-	10	10	-	-
扩链剂，MEG	6	15	10	10	0	35
交联剂，甘油	14	-	5	5	0	5
发泡剂，水	1	1	1	1	1	1
表面活性剂，B8738	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
催化剂，BL17	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0142]

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Com. Ex. 1	Com. Ex. 2
催化剂，N201	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
阻燃剂，TEP	5	-	-	5	5	5
以重量计的混合比(第一组分:第二组分)	100:100	100:100	100:100	100:100	100:100	100:100
在 25°C 下的(cp)						
第二组分	1600	1200	1450	1420	4200	300
液体聚氨酯反应混合物(初始粘度)	900	700	850	850	3000	200

[0143] 蓄电池制品的制备实施例

[0144] 蓄电池组包括蓄电池外壳并且具有40cm(宽度)×150cm(长度)×11cm(高度)的尺寸。将120块蓄电池电池单元放在蓄电池外壳内部，即放在蓄电池外壳的底部上。蓄电池电池单元具有4.6cm的直径和8cm的高度。蓄电池外壳具有0.6m^2的表面尺寸。蓄电池组进一步包括其他组件。蓄电池电池单元和其他组件将蓄电池外壳的内部空间分隔成多个接收腔。

[0145] 在混合之后立即经由喷头将根据上表1制备的实施例1和实施例3的液体聚氨酯反应混合物注入接收腔。具体的工艺条件列于下表2中。将实施例1和实施例3的液体聚氨酯反应混合物在如实施例1-1、实施例1-2、实施例3-1和实施例3-2所示的不同条件下加工。

[0146] 在注入之后将蓄电池组保持在室温(25℃)下以进行固化。液体聚氨酯反应混合物逐渐硬化成聚氨酯泡沫。合适的话,修整顶部聚氨酯泡沫并关闭蓄电池外壳的上盖。

[0147] 按如下测量聚氨酯反应混合物的起发时间(T2):在混合第一组分和第二组分之后立即将50g所得聚氨酯反应混合物加入烧杯(250ml)中;然后裸眼观察并记录该混合物在25℃下开始膨胀的时间。应理解的是在将聚氨酯反应混合物倾入含有多个蓄电池电池单元的蓄电池外壳中时聚氨酯反应混合物的起发时间稍有延长。

[0148] 各实施例的评价结果也记录于表2中。

[0149] 表2

[0150]

	Ex. 1-1	Ex. 1-2	Ex. 3-1	Ex. 3-2

[0151]

	Ex. 1-1	Ex. 1-2	Ex. 3-1	Ex. 3-2
PU 反应混合物的总体积(L)	15	15	15	15
PU反应混合物的起发时间(T2)	160	160	130	130
总填充时间(T1)(s)	40	15	30	300
填充速度(L/s)	0.375	1	0.5	0.05
每平方米的填充时间(s/m^2)	66.67	25	50	500
固化温度(℃)	25℃	25℃	25℃	25℃
评价	优异 固化的PU泡沫在整个蓄电池外壳上具有基本平的上表面。	不可接受 由于填充时间短且喷头移动过快，填充不均匀。 固化的PU泡沫在蓄电池外壳的两端高且在中间低。 不均匀还导致固化PU泡沫的不良抗震性。	优异 固化的PU泡沫在整个蓄电池外壳上具有基本平的上表面。	不可接受 喷头移动太慢，导致聚氨酯泡沫表面在蓄电池外壳的一侧上高且在另一侧上低。 不均匀还导致固化PU泡沫的不良抗震性。

[0152] 测定实施例1-1和3-1的所得聚氨酯泡沫的机械性能。如表3所示,实施例1-1和实施例3-1二者的固化聚氨酯泡沫具有良好的机械性能。实施例1-1和实施例3-1的固化聚氨酯泡沫均通过V-2阻燃剂试验(UL94)并且实施例1-1甚至可以通过V-1。此外,这些泡沫还通过振动试验(GBT-31467.3-2015)。

[0153] 表3

[0154]

	Ex.1-1	Ex.3-1
密度(g/L)	550	450
硬度(Shore A)	85	80
压缩屈服强度(MPa)	0.8	2

FR UL 94	V-1	V-2
振动试验-SAE J2380-2013	通过	通过
振动试验-GBT 31467.3-2015	通过	通过

[0155] 尽管在上面描述了本公开的实施方案和实施例,但本领域熟练技术人员应理解的是它们仅用于说明目的并且并不意欲限制本公开的保护范围。本公开的保护范围由所附权利要求书限定。本领域熟练技术人员可以在不背离本公开的范围和精神下对这些实施方案进行各种改变、等同替代或改进,但是这些改变、等同替代或改进落入本公开的保护范围内。