



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119856324 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 18

(21) 申请号 202280099899.X

(22) 申请日 2022.09.16

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.10

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2022/119314 2022.09.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02024/055287 EN 2024.03.21

(71) 申请人 美国陶氏有机硅公司
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 邵向阳 朱弼忠 黄福明

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280
专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.

H01M 10/658 (2006.01)

G08K 7/26 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

G09D 183/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

基于硅酮的防火片材、其生产方法、以及具有该片材的电池组

(57) 摘要

本公开提供了基于硅酮的防火片材、其生产方法和具有该片材的电池组。该基于硅酮的防火片材具有这样的结构,在该结构中至少一种选自气凝胶粒子、中空粒子和介孔粒子的热绝缘填料粘合在基于硅酮的聚合物粘合剂中,其中当该基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%时,所述热绝缘填料的量的范围为5质量%至40质量%,所述基于硅酮的聚合物粘合剂的量的范围为57.5质量%至95质量%。

1. 一种基于硅酮的防火片材,所述基于硅酮的防火片材具有这样的结构,在所述结构中至少一种选自气凝胶粒子、中空粒子和介孔粒子的热绝缘填料粘合在基于硅酮的聚合物粘合剂中,其中当所述基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%时,所述热绝缘填料的量的范围为5质量%至40质量%,所述基于硅酮的聚合物粘合剂的量的范围为57.5质量%至95质量%。

2. 根据权利要求1所述的基于硅酮的防火片材,其中所述热绝缘填料的平均大小为1 μ m至1.20mm,并且至少50质量%的所述基于硅酮的聚合物粘合剂是固化的硅酮。

3. 根据权利要求1所述的基于硅酮的防火片材,其中当所述基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%时,所述气凝胶粒子的平均大小的范围为0.01mm至1.0mm,所述气凝胶粒子的量的范围为15质量%至35质量%。

4. 根据权利要求1所述的基于硅酮的防火片材,其中所述基于硅酮的聚合物粘合剂是基于水的硅酮聚合物粘合剂。

5. 根据权利要求1所述的基于硅酮的防火片材,其中所述基于硅酮的聚合物粘合剂含有包含胶态二氧化硅的基于水的硅酮聚合物粘合剂。

6. 根据权利要求1所述的基于硅酮的防火片材,其中所述基于硅酮的聚合物粘合剂进一步包含选自以下组成的组的至少一者:阻燃添加剂、固化催化剂、流变改性剂、消泡添加剂、润湿添加剂、表面处理剂、着色剂、不同于所述热绝缘填料的填料、抗氧化剂添加剂、杀生物剂、紫外线(UV)稳定剂添加剂和粘合促进剂添加剂。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的基于硅酮的防火片材,所述基于硅酮的防火片材应用于电池组。

8. 一种电池组结构,其中根据权利要求1至6中任一项所述的基于硅酮的防火片材全部或部分地布置到在至少两个相邻的个别电池单元之间的空间中。

9. 根据权利要求8所述的电池组结构,其中电池的形状是棱柱形或袋形。

10. 根据权利要求8所述的电池组结构,其中所述基于硅酮的防火片材是在被布置到在至少两个相邻的个别电池单元之间的所述空间中之前被固化的基于硅酮的片材。

11. 根据权利要求8所述的电池组结构,其中所述基于硅酮的防火片材是通过可固化的基于硅酮的组合物在至少两个相邻的个别电池单元之间的所述空间中的固化反应而固化的基于硅酮的产物。

12. 一种含水可固化的基于硅酮的组合物,所述含水可固化的基于硅酮的组合物通过固化反应形成根据权利要求1至7中任一项所述的基于硅酮的防火片材,所述含水可固化的基于硅酮的组合物包含:

(A) 基于硅酮的聚合物粘合剂,所述基于硅酮的聚合物粘合剂含有至少50质量%的可固化的硅酮聚合物,所述基于硅酮的聚合物粘合剂的量的范围为57.5质量%至95质量%,

(B) 至少一种热绝缘填料,所述至少一种热绝缘填料选自气凝胶粒子、中空粒子和介孔粒子,所述至少一种热绝缘填料的量的范围为5质量%至40质量%,

(C) 固化剂,

(D) 水,以及任选地

(E) 当所述基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%时,选自以下组成的组的至少一者:阻燃添加剂、固化催化剂、流变改性剂、消泡添加剂、润湿添加剂、表面处理

剂、着色剂、不同于所述热绝缘填料的填料、抗氧化剂添加剂、杀生物剂、紫外线 (UV) 稳定剂添加剂和粘合促进剂添加剂。

13. 根据权利要求12所述的含水可固化的基于硅酮的组合物, 其中组分 (A) 是含有可固化的硅酮聚合物和其他可固化/可聚合材料的基于硅酮的聚合物粘合剂, 其中所述其他可固化/可聚合材料的量为0质量%至30质量%。

14. 根据权利要求12所述的含水可固化的基于硅酮的组合物, 其中组分 (A) 乳化或均匀地分散到 (D) 水中。

15. 一种生产根据权利要求1至7中任一项所述的基于硅酮的防火片材的方法, 所述方法包括以下步骤:

步骤 (I): 将根据权利要求11至13中任一项所述的含水可固化的基于硅酮的组合物作为湿浆料层涂覆到任选地具有剥离层的基材上的步骤, 以及

步骤 (II): 在步骤 (I) 之后, 通过在高达140°C的温度下从所述涂覆的含水可固化的基于硅酮的组合物中去除水来形成所述基于硅酮的防火片材的步骤。

16. 根据权利要求15所述的生产基于硅酮的防火片材的方法, 其中在步骤 (I) 中, 所述含水可固化的基于硅酮的组合物所述湿浆料层的厚度为0.2mm至10.0mm。

17. 根据权利要求15所述的生产基于硅酮的防火片材的方法, 所述方法进一步包括通过在步骤 (I) 之前或同时添加水和/或流变改性剂来控制所述含水可固化的基于硅酮的组合物的粘度和/或流动性的步骤。

18. 一种生产根据权利要求8所述的电池组结构的方法, 所述方法包括将根据权利要求1至7中任一项所述的基于硅酮的防火片材全部或部分地布置到在至少两个相邻的个别电池单元之间的空间中的步骤。

19. 一种生产根据权利要求8所述的电池组结构的方法, 所述方法包括以下步骤:

步骤 (B-I): 用根据权利要求12至14中任一项所述的含水可固化的基于硅酮的组合物作为湿浆料层完全或部分地填充至少两个相邻的个别电池单元之间的空间的步骤, 以及

步骤 (B-II): 在步骤 (B-I) 之后, 通过在高达140°C的温度下从所述经涂覆的含水可固化的基于硅酮的组合物中去除水, 来在至少两个相邻的个别电池单元之间的所述空间中形成基于硅酮的防火片材的步骤。

基于硅酮的防火片材、其生产方法、以及具有该片材的电池组

技术领域

[0001] 本公开涉及一种基于硅酮的防火片材、其生产方法和具有该片材的电池组；涉及基于硅酮的防火片材在电池组中的用途；并且涉及一种用于使用基于硅酮的防火片材来生产电池组的方法。

背景技术

[0002] 为了控制到大气中的二氧化碳排量和抑制来自温室气体效应的全球变暖,由可再充电锂离子电池 (LIB) 供电的电动汽车 (EV) 的生产已经在全球的主要地理区域中开始激增。为了增加每次充电的里程数, EV 电池制造针对更高能量密度的电池阴极和阳极材料。同时, 由于采用具有较高 Ni % 的基于镍的锂金属氧化物, 触发热失控传播的风险随着较高能量密度而不断增加。为了控制具有棱柱形或袋形单元的电池组中热失控传播的风险, 作为典型的被动策略, 在两个相邻的个别电池单元之间放置热绝缘片材。一旦在一个单元 (所谓的着火的单元) 上发生热失控, 单元内部的温度会迅速增加到 400°C 或以上, 例如 600°C、800°C、或甚至 1000°C。因此, 单元的表面变热, 温度超过 350°C 或以上, 例如 550°C、750°C、或 950°C。热绝缘片材可以延迟从着火的单元的热表面到相邻良好单元的热传递。该行业所采用的典型热绝缘片材是具有压实在织物垫中的气凝胶粉末的气凝胶片材。气凝胶粉末可以确保热绝缘性能, 并且织物垫将粉末一起保持为片材形状。然而, 由于其固有的低密度和粒子之间不良的范德华力, 在处理期间片材表面上的气凝胶粉末可容易地扩散到大气中。这导致对工作环境的污染。如何开发具有良好热绝缘性能和用于电池组装过程的清洁工作环境的防火片材是 EV 电池行业中的强烈需求。

[0003] 硅酮橡胶可在触发其分解和缩合反应的温度下陶瓷化。通过将热绝缘填料 (例如, 气凝胶粉末或中空玻璃珠粒) 添加到液体硅酮橡胶中, 然后使其固化和/或发泡, 所得片材具有作为基体的硅酮橡胶以及分散在硅酮橡胶中的热绝缘填料。当一个单元发生热失控时, 相邻片材中的硅酮基质可经历陶瓷化, 从软橡胶变为刚性无机陶瓷。理论上, 陶瓷化后的片材可延迟从着火的单元至相邻良好单元的热扩散。另一方面, 由于热绝缘填料被硅酮橡胶很好地粘结, 所以该片材不会引起工作环境中的空气污染。然而, 向液体硅酮橡胶中负载太多热绝缘填料会导致太高的粘度而不适配于涂覆工艺。大量生产中的垫或片材制造限定了液体硅酮橡胶中填料体积负载量的上限。在该极限内, 最终片材的热绝缘性能可能不足以防止热失控传播。如何开发具有硅酮橡胶的防火片材以将足够负载量的热绝缘填料粘合在一起仍然是挑战。

[0004] 本发明公开了一种用于电池组的基于硅酮的防火片材, 以有效地防止热失控从着火的单元传播到相邻单元。该片材使用硅酮来粘合热绝缘填料, 如气凝胶粉末, 其中热绝缘填料的含量为 5 质量 % 至 40 质量 %, 并且硅酮含量 > 10 质量 %, 或聚合物粘合剂含量 > 50 质量 %。下面是发现的相关现有技术的更详细的概述。没有现有技术公开其中使用硅酮粘合的气凝胶片材, 特别是具有 5 质量 % 至 40 质量 % 的气凝胶粒子含量和 > 10 质量 % 的硅酮含量或 > 50 质量 % 的聚合物粘合剂含量的片材的电池组。

[0005] CN108793932A要求保护一种热绝缘节能材料及其制备方法,该热绝缘节能材料由以下重量份的原材料构成:30份至60份的二氧化硅气凝胶、液态树脂、10份至30份的改性玻璃化微珠粒、30份至50份的闭式膨胀珍珠岩、10份至20份的轻质集料、8份至15份的高粘度粘土、2份至8份的火山灰、15份至35份的无机纤维、2份至10份的二甲基硅油、1份至5份的水玻璃、2份至6份的液态树脂、0.5份至1.5份的分散剂和40份至60份的去离子水。本发明的材料具有低导热系数、低吸水率。在该制备方法中,要求保护首先将水加热至200℃,将液态树脂和硅油放入经加热的水中,并将液态树脂溶解在水中,然后添加填料并形成浆料。与现有技术不同,本发明要求保护干燥片材中>50wt%的聚合物粘合剂以确保机械强度。通过计算,现有技术中干燥材料中的最大树脂负载量为 $6/(30+10+30+10+8+2+6+0.5)=6/96.5=6.2\text{wt}\%$ 。显然,现有技术中要求保护的材料不能用于电池中的热失控传播防止片材。此外,现有技术要求保护一种在添加填料之前将液态树脂溶解到热水中的工艺,此类液态树脂不应是硅酮聚合物,因为硅酮聚合物无法溶于水。

[0006] US10604642B2要求保护基本上不含页硅酸盐的固态热绝缘材料,该固态热绝缘材料包含(a)70体积%至98体积%的固有密度介于110kg/m与210kg/m之间的疏水性二氧化硅气凝胶粒子,(b)0.3体积%至12体积%的由至少一种有机聚合物(b1)和至少一种表面活性剂(b2)或由两亲有机聚合物(b3)形成的有机粘合剂,这些体积分数通过对固体材料的薄切片的图像分析来测定并且相对于材料的总体积给出,气凝胶粒子具有的粒度分布具有至少两个最大值,其中第一最大值对应于小于200 μm 、优选地介于25 μm 与150 μm 之间的当量直径(d),并且第二最大值对应于介于400 μm 与10mm之间,优选地介于500 μm 与5mm之间的当量直径(D)。现有技术没有指定有机粘合剂作为硅酮聚合物。其教导了水溶性或可分散的聚合物,如丙烯酸聚合物或纤维素聚合物,该水溶性或可分散的聚合物不能承受在电池热失控中发生的高温。与现有技术不同,本发明公开了硅酮聚合物作为大部分聚合物粘合剂,该硅酮聚合物确保防止电池组中的热失控传播。粘合剂中的硅酮聚合物应当>50wt%,优选地>60wt%,更优选地>70wt%。在本发明的一些实施方案中,热绝缘填料的体积%低于60%。此外,本发明不需要具有呈现至少两个最大值的粒度分布的气凝胶粒子。

[0007] US20070238008A1要求保护用于车辆的基于气凝胶的热管理系统和方法,其并入气凝胶材料以提供绝缘和热屏蔽。气凝胶材料可被包封在包封材料诸如聚合物、弹性体或金属中。与现有技术不同,本发明公开了一种使用硅酮乳液来粘合热绝缘填料(例如,气凝胶粉末)的技术,因此不需要外壳或包封材料。

[0008] US10501597B2公开了一种硅酮橡胶复合泡沫,该硅酮橡胶复合泡沫包含硅酮橡胶粘合剂和中空玻璃珠粒,并且所述硅酮橡胶复合泡沫部分地或完全地填充所述电池模块壳体的开放空间和/或部分地或完全地覆盖所述电池单元和/或部分地或完全地覆盖所述模块壳体,以及任选地覆盖该电池模块壳体的盖子。与现有技术不同,本发明公开了具有>15wt%的具有介孔结构或中空结构的热绝缘填料的片材。其不限于中空玻璃珠粒,因此片材不一定是硅酮橡胶复合泡沫。此外,本发明要求保护用于与填料混合,并在最终的干片材中将填料粘合在一起的硅酮乳液。发现硅酮乳液对于满足可加工性要求是必要的。

[0009] EP3743466B1要求保护一种包含粘合剂和亲水性粉末和/或凝胶的组合物,该粘合剂包含一种或多种硅酮聚合物、硅酮树脂、基于硅酮的弹性体以及它们的混合物,该亲水性粉末和/或凝胶选自一种或多种无定形多孔亲水性二氧化硅,其中该粘合剂是在水中的溶

液、乳液或分散体。与现有技术不同,本发明公开了特别用于防止电池组中的热失控传播的硅酮片材。本发明中的硅酮片材包含不限于多孔亲水性二氧化硅的热绝缘填料。该热绝缘填料可以是选自多孔疏水性二氧化硅、中空无机球等的一者或组合。多孔疏水性二氧化硅和中空玻璃珠粒都列于现有技术的比较例中。此外,现有技术没有提及该组合物的最终热绝缘性能。本发明要求保护硅酮片材的最终热绝缘性能应满足特定验收标准,该特定验收标准限定热绝缘填料和硅酮聚合物在总粘合剂中的含量。

[0010] 相关技术文献

[0011] 1.CN108793932A

[0012] 2.US10604642B2

[0013] 3.US20070238008A1

[0014] 4.US10501597B2

[0015] 5.EP3743466B1

发明内容

[0016] 本发明所解决的问题

[0017] 本发明要解决的问题是如何在电池组中更好地利用热绝缘填料如气凝胶来防止电池热失控传播,而没有目前市场上可得的气凝胶覆盖物的工作环境污染问题。本发明的概念是在电池组中使用的具有足够高填料负载量的硅酮聚合物粘合的热绝缘填料(如气凝胶粒子)的片材(垫)。该片材还含有足够的硅酮粘合剂,使得该片材是不可燃的,并且具有良好的用于处理的机械性质。

[0018] 用于解决问题的方式

[0019] 作为认真研究的结果,本发明人通过发现上述问题可通过基于硅酮的防火片材来解决而达成了本发明,该基于硅酮的防火片材具有这样的结构,在该结构中至少一种选自气凝胶粒子、中空粒子和介孔粒子的热绝缘填料粘合在基于硅酮的聚合物粘合剂中,其中当该基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%时,该热绝缘填料的量的范围为5质量%至40质量%,该基于硅酮的聚合物粘合剂的量的范围为57.5质量%至95质量%。

[0020] 在上述基于硅酮的防火片材中,所述热绝缘填料的平均大小或直径不受特别限制,但通常范围为1 μ m至1.20mm,并且至少50质量%的基于硅酮的聚合物粘合剂为固化的硅酮产物。在本公开的一些实施方案中,当基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%时,气凝胶粒子的平均大小的范围为0.01mm至1.0mm,气凝胶粒子的量的范围为15质量%至35质量%。在本公开的一些实施方案中,基于硅酮的聚合物粘合剂为基于水的硅酮聚合物粘合剂。在本公开的一些实施方案中,基于硅酮的聚合物粘合剂包含基于水的硅酮聚合物粘合剂,该基于水的硅酮聚合物粘合剂通过使用烷氧基硅烷作为交联剂的缩合固化反应而包含胶态二氧化硅。在本公开的一些实施方案中,基于硅酮的聚合物粘合剂进一步包含选自由以下组成的组的至少一者:阻燃添加剂、固化催化剂、流变改性剂、消泡添加剂、润湿添加剂、表面处理剂、着色剂、不同于所述热绝缘填料的填料、抗氧化剂添加剂、杀生物剂、紫外线(UV)稳定剂添加剂、杀生物剂、和粘合促进剂添加剂。在本公开的一些实施方案中,基于硅酮的防火片材可应用于电池组。

[0021] 另外,本公开提供了一种电池组结构,其中所述基于硅酮的防火片材完全或部分

地布置到至少两个相邻的个别电池单元之间的空间中。在本公开的一些实施方案中,电池的形状为棱柱形或袋形。

[0022] 在上述电池组结构中,基于硅酮的防火片材是基于硅酮的产物片材,该基于硅酮的产物片材在被布置到至少两个相邻的个别电池单元之间的空间中之前被固化。在本公开的一些实施方案中,所述基于硅酮的防火片材是通过可固化的基于硅酮的组合物在至少两个相邻的个别电池单元之间的空间中的固化反应而固化的基于硅酮的产物。所述电池单元的优选形状为棱柱形或袋形,该电池单元优选地由所述基于硅酮的防火片材保护。

[0023] 另外,本公开提供了一种含水可固化的基于硅酮的组合物,该含水可固化的基于硅酮的组合物通过固化反应形成所述基于硅酮的防火片材,该含水可固化的基于硅酮的组合物包含:

[0024] (A) 可固化的基于硅酮的聚合物粘合剂,当该基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%时,该可固化的基于硅酮的聚合物粘合剂含有至少50质量%的可固化的硅酮聚合物,该可固化的基于硅酮的聚合物粘合剂的量的范围为57.5质量%至95质量%,

[0025] (B) 至少一种热绝缘填料,该至少一种热绝缘填料选自气凝胶和中空粒子,当基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%时,

[0026] 该至少一种热绝缘填料的量的范围为5质量%至40质量%,

[0027] (C) 所述组分(A)的固化剂,

[0028] (D) 水,以及任选地

[0029] (E) 当基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%时,选自由以下组成的组的至少一者:阻燃添加剂、固化催化剂、流变改性剂、消泡添加剂、润湿添加剂、表面处理剂、着色剂、不同于所述热绝缘填料的填料、抗氧化剂添加剂、杀生物剂、紫外线(UV)

[0030] 稳定剂添加剂和粘合促进剂添加剂。

[0031] 在上述含水可固化的基于硅酮的组合物中,组分(A)是含有质量比为50:50至100:00的可固化的硅酮和其他可固化可聚合材料的基于硅酮的聚合物粘合剂。在本公开的一些实施方案中,将基于硅酮的聚合物粘合剂的组分(A)乳化或均匀分散到(D)水中。

[0032] 此外,本公开提供一种生产所述基于硅酮的防火片材的方法,该方法包括以下步骤:

[0033] 步骤(I):将所述含水可固化的基于硅酮的组合物作为湿浆料层涂覆到基材上的步骤,该基材任选地具有其对涂层的剥离层,以及

[0034] 步骤(II):在所述步骤(I)之后,通过在高达140°C的温度下从所述经涂覆的含水可固化的基于硅酮的组合物中去除水来形成所述基于硅酮的防火片材的步骤。

[0035] 在本公开的一些实施方案中,在所述步骤(I)中,含水可固化的基于硅酮的组合物的湿浆料层的厚度的范围为0.2mm至10.0mm。生产所述基于硅酮的防火片材的方法进一步包括通过在所述步骤(I)之前或同时添加水和/或流变改性剂来控制含水可固化的基于硅酮的组合物的粘度和/或流动性的步骤。

[0036] 另外,本发明提供了一种生产根据权利要求8所述的电池组结构的方法,该方法包括以下步骤:

[0037] 步骤(B-I):用含水可固化的基于硅酮的组合物作为湿浆料层完全或部分地填充至少两个相邻的个别电池单元之间的空间的步骤,以及

[0038] 步骤(B-II):在所述步骤(B-I)之后,通过在高达140°C的温度下从所述经涂覆的含水可固化的基于硅酮的组合物中去除水,来在至少两个相邻的个别电池单元之间的空间中形成基于硅酮的防火片材的步骤。

[0039] 本发明的效果

[0040] 本发明使得可以生产基于硅酮的防火片材,其允许以>15质量%或以上的负载量添加热绝缘填料;并在最终片材中产生交联的聚硅氧烷主链作为粘合剂基质。另外,可将硅酮粘合的热绝缘片材放置在电池组中以隔离热点或着火的单元并防止/减缓热传播到周围区域或单元中。

[0041] 应当理解,前面的一般性描述和以下的详细描述均仅为示例性和解释性的,而非对如所要求保护的本发明的限制。

附图说明

[0042] 图1是用于测试根据本公开的基于硅酮的防火片材的热绝缘性能的设备的示意图。

[0043] 图2是本公开中实施例IE-1至实施例IE-3和比较例CE1的背温曲线,其中这些曲线从上到下分别是CE1、IE 1、IE 2和IE 3的背温曲线。

[0044] 图3是本公开中的比较例CE 2的背温曲线。

[0045] 图4是本公开中的实施例IE 4和实施例IE 5的背温曲线,其中这些曲线从上到下分别为IE 4和IE 5的背温曲线。

具体实施方式

[0046] 除非另外定义,否则本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域中的普通技术人员通常所理解相同的含义。如本文所公开,“和/或”意指“和、或作为替代”或“另外地或替代地”。除非另外指明,否则所有范围均包括端点。

[0047] 所有包含圆括号的短语都指示所包括的括号中的物质和其不存在中的任一者或两者。例如,短语“(含水)聚氨酯”在替代方案中包括聚氨酯和含水聚氨酯。

[0048] 如本文所用,术语“片材”或“片材形式”意指呈具有厚度的垫或片材形式的扁平产品。通常,“片材”或“片材形式”包括具有各种厚度的垫形式、片材形式和其他扁平形式产品。

[0049] 如本文所用,术语“厚度”是指使用Ames Gage,型号13C-B2600(马萨诸塞州沃尔瑟姆的埃姆斯股份公司(Ames Corporation Waltham MA))测量的干燥片材(例如,厚度为0.8mm至1.2mm的片材)的至少三次测量结果的平均值。

[0050] 如本文所用,术语“气凝胶”和“气凝胶材料”描述具有低密度、开孔结构、大表面积和纳米级孔径的一类结构。气凝胶材料可以至少以粉末、粒子、珠粒和其他合适的形式提供,并且包括无机、有机和杂化有机-无机组合物,或上述形式和/或组合物的一些组合。

[0051] 在本文中,术语“气凝胶”在本发明中表示以已知方式通过溶胶-凝胶途径获得的凝胶,该凝胶已经被干燥。该字词既包括通过所形成的凝胶的超临界干燥获得的适当的气凝胶,也包括通过在大气压下蒸发干燥获得的通常称为“干凝胶”的凝胶。当考虑到本发明的材料的大规模生产时,干凝胶由于其低成本是非常有利的,而气凝胶表现出更有利的技

术性质,但具有高生产成本。

[0052] 术语“真密度”是通过将样品的质量(诸如玻璃泡的质量)除以通过气体比重计测量的玻璃泡的该质量的真体积而获得的商。“真体积”是玻璃泡的团聚总体积,而不是松装体积。

[0053] 如本文所用,术语“聚合物”或“聚合”在替代方案中是指由一种或多种不同单体制备的聚合物,诸如共聚物、三元共聚物、四元共聚物、五元共聚物等,并且可以是无规聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物、序列聚合物或梯度聚合物中的任一者。

[0054] 如本文所用,术语“固体”或“固含量”是指组合物中除水和溶剂(如果有的话)以外的任何和每一种材料。

[0055] 如本文所用,除非另有说明,否则术语“平均直径”或“平均大小”意指使用BI-90粒度分析仪(纽约州豪斯维尔的布鲁克海文仪器公司(Brookhaven Instruments Corp.Holtsville,N.Y.))通过光散射(LS)测定的重量或体积平均直径,或通过对由任何仪器诸如SEM、TEM或光学显微镜所捕获的图像进行图像分析而测量的不规则形状粒子的重量或体积平均长度。

[0056] 如本文所用,短语“质量%”表示质量百分比或按质量计的%。并且短语“wt.%”表示重量百分比或重量%。

[0057] 为了有效地防止电池组中的热失控传播,高度优选的是在基于硅酮的防火片材中有>15质量%或以上的热绝缘无机填料。在本公开中,基于硅酮的聚合物粘合剂(乳液)允许在基于硅酮的防火片材中添加较高负载量(例如,>15质量%或以上)的热绝缘填料。液体硅酮橡胶和树脂以及硅酮橡胶和树脂在有机溶剂中的溶液是用于分散气凝胶粒子的候选物,随后进行干燥和/或固化过程以制作硅酮粘合的气凝胶片材。在片材制造过程中,硅酮聚合物或树脂溶液中的有机溶剂需要由特殊装备容纳。当使用液体硅酮橡胶或树脂时,在一些情况下,并且尤其是当气凝胶粒子负载水平非常高时,混合物粘度可以是高的。由于高粘度,在这种液体硅酮橡胶或树脂中加工这种高负载量的热绝缘填料是极其困难的。通过使用基于硅酮的聚合物粘合剂乳液,可更容易地调谐在将基于硅酮的聚合物粘合剂乳液与热绝缘填料混合之后获得的湿浆料的粘度以满足可加工性要求。另外,通过使用基于硅酮的聚合物作为大部分聚合物粘合剂,其产生交联的聚硅氧烷主链作为基于硅酮的防火片材中的粘合剂基质。良好交联的聚硅氧烷使得能够实现高达350°C的良好热稳定性,从而确保其在该温度以下的热绝缘性能。可调谐良好交联的聚硅氧烷主链以优选在高于350°C的温度下陶瓷化,从而产生无机陶瓷材料,该无机陶瓷材料继续将热绝缘填料粘合在一起,从而在高于350°C(例如,450°C、650°C、750°C和甚至950°C)的温度下提供优异的热绝缘性能。为了满足机械强度要求,基于硅酮的防火片材中的总聚合物粘合剂应 ≥ 57.5 质量%。为了满足热稳定性性能,总聚合物粘合剂中的基于硅酮的聚合物应 ≥ 50 质量%,优选地 ≥ 60 质量%,更优选地 ≥ 70 质量%。

[0058] 根据本发明,基于硅酮的防火片材具有这样的结构,在该结构中选自气凝胶粒子、中空粒子和介孔粒子的至少一种热绝缘填料粘合在基于硅酮的聚合物粘合剂中。所述热绝缘填料的量的范围为5质量%至40质量%、5质量%至35质量%、5质量%至30质量%、5质量%至25质量%、5质量%至20质量%、5质量%至15质量%、5质量%至10质量%、10质量%至40质量%、10质量%至35质量%、10质量%至30质量%、10质量%至25质量%、10质量%

至20质量%、10质量%至15质量%、15质量%至40质量%、15质量%至35质量%、15质量%至30质量%、15质量%至25质量%、15质量%至20质量%、20质量%至40质量%、20质量%至35质量%、20质量%至30质量%、20质量%至25质量%、25质量%至40质量%、25质量%至35质量%、25质量%至30质量%、30质量%至40质量%、30质量%至35质量%、或35质量%至40质量%；并且所述固化的基于硅酮的聚合物粘合剂的量的范围为57.5质量%至95质量%、57.5质量%至90质量%、57.5质量%至85质量%、57.5质量%至80质量%、57.5质量%至75质量%、57.5质量%至70质量%、57.5质量%至65质量%、57.5质量%至60质量%、60质量%至95质量%、60质量%至90质量%、60质量%至85质量%、60质量%至80质量%、60质量%至75质量%、60质量%至70质量%、60质量%至65质量%、65质量%至95质量%、65质量%至90质量%、65质量%至85质量%、65质量%至80质量%、65质量%至75质量%、65质量%至70质量%、70质量%至95质量%、70质量%至90质量%、70质量%至85质量%、70质量%至80质量%、70质量%至75质量%、75质量%至95质量%、75质量%至90质量%、75质量%至85质量%、75质量%至80质量%、80质量%至95质量%、80质量%至90质量%、80质量%至85质量%、85质量%至95质量%、85质量%至90质量%、或90质量%至95质量%，其中基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%。

[0059] 在本发明中，热绝缘填料包括选自气凝胶粒子、中空粒子和介孔粒子的至少一者。具体地，应用于本发明的热绝缘填料可包括但不限于气凝胶粉末、中空玻璃珠粒、珍珠岩、中空陶瓷珠粒、介孔粒子、微孔粒子、具有范围为2nm至50nm的不同孔径的介孔粒子的混合物、以及具有介孔结构或中空气泡结构的其他无机填料。在一些实施方案中，干燥片材中的热绝缘填料的负载量为大于15质量%、15质量%至30质量%、15质量%至25质量%、15质量%至20质量%、20质量%至30质量%、20质量%至25质量%、或25质量%至30质量%。

[0060] 在本公开的实施方案中，所述热绝缘填料的平均直径或大小的范围为 $1\mu\text{m}$ （=0.001mm）至1.20mm、 $10\mu\text{m}$ （=0.01mm）至1.20mm、0.01mm至1.20mm、0.01mm至1.00mm、0.01mm至0.80mm、0.01mm至0.60mm、0.01mm至0.40mm、0.01mm至0.20mm、0.03mm至1.20mm、0.20mm至1.00mm、0.20mm至0.80mm、0.20mm至0.60mm、0.20mm至0.40mm、0.40mm至1.20mm、0.40mm至1.00mm、0.40mm至0.80mm、0.40mm至0.60mm、0.60mm至1.20mm、0.60mm至1.00mm、0.60mm至0.80mm、0.80mm至1.20mm、0.80mm至1.00mm、或1.00mm至1.20mm。

[0061] 在本公开的实施方案中，平均直径或大小的范围为0.05mm至1.0mm、0.05mm至0.8mm、0.05mm至0.6mm、0.05mm至1.0mm、或0.05mm至0.8mm的气凝胶粒子、中空粒子和介孔粒子粘合在经缩合反应固化的基于硅酮的聚合物粘合剂中。当基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%时，所述气凝胶粒子的优选量的范围为15质量%至35质量%、15质量%至30质量%、15质量%至25质量%、15质量%至20质量%。

[0062] 在本发明中，气凝胶粒子、中空粒子和介孔粒子的真密度可为低于0.25g/立方厘米(g/cc)、0.001g/cc至0.25g/cc、0.05g/cc至0.20g/cc、0.05g/cc至0.15g/cc、0.05g/cc至0.10g/cc、0.10g/cc至0.25g/cc、0.10g/cc至0.20g/cc、0.10g/cc至0.15g/cc、0.15g/cc至0.25g/cc、0.15g/cc至0.20g/cc、或0.20g/cc至0.25g/cc；并且热导率可为低于0.1W/m.K、0.01W/m.K至0.1W/m.K、0.01W/m.K至0.06W/m.K、0.01W/m.K至0.03W/m.K、0.03W/m.K至0.1W/m.K、0.03W/m.K至0.06W/m.K、或0.06W/m.K至0.1W/m.K。

[0063] 在本发明中，气凝胶粒子可以以任何合适的形式，诸如颗粒、粉末和珠粒形式提

供。气凝胶粒子的化学组成包括无机、有机、杂化有机-无机组合物或它们的任意组合。上述形式和/或组合物的任何组合可用于本发明中。任选地,气凝胶粒子可用一种或多种材料(诸如聚合物或弹性体)涂覆,或用处理剂诸如硅烷处理。可使用多种不同的气凝胶组合物,包括无机、有机和杂化有机-无机组合物。无机气凝胶通常基于金属氧化物化合物,包括但不限于:二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化铝、二氧化锆、氧化钼,或基于各种碳化物、氮化物或前述物质的任意组合。有机气凝胶可以基于化合物,包括但不限于:氨基甲酸酯、间苯二酚甲醛、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、壳聚糖、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯低聚物家族的成员、三烷氧基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷、聚氧化烯、聚氨酯、聚丁二胺、聚醚材料家族的成员或它们的组合。有机-无机杂化气凝胶的示例包括但不限于:二氧化硅-PMMA、二氧化硅-壳聚糖或上述有机和无机化合物的组合。在某些情形下,有机聚合物或有机-无机杂化聚合物可经热处理以产生基于碳或无机物的介孔或微孔材料,包括气凝胶。

[0064] 术语“中空粒子”应理解为意指具有致密或低孔隙率壳和在该壳内的自由空间的粒子。根据本发明的中空粒子具有可控制其厚度的壳。在本发明中,中空粒子可以包括中空玻璃粒子和中空陶瓷珠粒。

[0065] 在本发明中,介孔粒子的孔径范围为2nm至50nm,具有大的比表面积和三维孔隙结构。根据化学组成的分类,介孔材料通常分为基于硅的和非基于硅的介孔材料。非基于硅的介孔材料包括过渡金属氧化物、磷酸盐和硫化物等,例如在基于磷铝酸盐的分子筛材料中的部分P被Si替代后形成的硅磷铝酸盐(SAPO)、具有大内表面积和高孔隙容量的活性炭。

[0066] 在基于硅酮的防火片材中,基于硅酮的聚合物粘合剂可经由缩合反应完全或部分地固化,例如,完全固化的基于硅酮的聚合物粘合剂或半固化的基于硅酮的聚合物粘合剂。或者,基于硅酮的聚合物粘合剂可以是可固化的、基于水的或基于溶剂的粘合剂树脂(即,处于非固化状态下),其可应用于片状产品中。或者,基于硅酮的聚合物粘合剂可通过氢化硅烷化反应、或缩合反应、或自由基引发的固化反应来固化。在优选的实施方案中,基于硅酮的聚合物粘合剂被固化。在优选的实施方案中,出于环境友好的目的,基于硅酮的聚合物粘合剂是基于水的(即,含水的)。在更优选的实施方案中,基于硅酮的聚合物粘合剂可进一步包含胶态二氧化硅组分。最优选地,基于硅酮的聚合物粘合剂可通过具有可水解基团的硅酮与可水解硅烷的固化剂或其他缩合反应试剂的缩合反应而固化。

[0067] 基于硅酮的聚合物粘合剂可以是弹性体的或刚性的,即具有高于室温的玻璃化转变温度。硅酮通常由四种代表性类别的结构单元,即 $M(R_3SiO-)$ 、 $D(-OSiR_2O-)$ 、 $T(RSiO_{3/2}-)$ 和 $Q(SiO_{4/2})$ 制成,其中R是饱和或不饱和的烷基或芳基基团,并且下标n/2意指桥接并且由两个Si原子共享的氧原子的数目。硅酮橡胶主要是基于D结构的,而树脂更重地基于T结构单元和Q结构单元。

[0068] 在本公开的实施方案中,至少50质量%、至少55质量%、至少60质量%、至少65质量%或至少70质量%的基于硅酮的聚合物粘合剂是固化的硅酮产物。

[0069] 在本公开的实施方案中,基于硅酮的聚合物粘合剂是基于水的硅酮聚合物粘合剂树脂。在本公开的优选实施方案中,基于硅酮的聚合物粘合剂包含基于水的硅酮聚合物粘合剂,该基于水的硅酮聚合物粘合剂通过使用烷氧基硅烷作为交联剂的缩合固化反应而包含胶态二氧化硅。胶态二氧化硅可在与基于水的硅酮聚合物粘合剂混合之前分散在水中,使得硅酮乳液中胶态二氧化硅(以固体量计)与硅酮聚合物的重量比 ≤ 0.5 。负载量 > 0.5 可

能导致橡胶基质太硬。

[0070] 在本公开的实施方案中,所述基于硅酮的聚合物粘合剂进一步包含选自以下组成的组的至少一者:阻燃添加剂、固化催化剂、硅酮交联剂、流变改性剂、消泡添加剂、润湿添加剂、表面处理剂、着色剂、除所述热绝缘填料以外的填料、抗氧化剂添加剂、紫外线(UV)稳定剂添加剂、杀生物剂、和粘合促进剂添加剂。在本发明中,阻燃添加剂包括卤化阻燃添加剂和/或非卤化阻燃添加剂,其中卤化阻燃添加剂的示例包括溴化阻燃添加剂,诸如溴化聚合物或低聚物、溴化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(例如,在实施例中所使用的FR-122P),并且优选地用于形成Br-Sb协同体系的溴化阻燃添加剂与三氧化锑的组合;并且非卤化阻燃添加剂的示例可包括多磷酸铵、多磷酸三聚氰胺、氢氧化铝、氢氧化镁、无定形磷、可膨胀石墨。在本发明中,阻燃添加剂可以以范围为干燥片材的0质量%至60质量%的负载量分散或分布在整个基于硅酮的聚合物粘合剂(即,聚合物基质)中。负载量>60质量%的阻燃添加剂可能导致在电池防火应用中所需的热绝缘性能不足。流变改性剂用于调谐湿浆料的粘度,例如在湿浆料中的量为0质量%至2质量%。硅酮交联剂可包含TEOS(=四乙氧基硅烷)或NPOS(=原硅酸正丙酯),在湿浆料中的量为0wt%至5wt%。取决于固化化学,固化催化剂包括二月桂酸二辛基锡或其他。消泡添加剂用于去除湿浆料中的气泡,例如在湿浆料中的量为0质量%至5质量%。润湿添加剂用于疏水性填料的表面润湿。着色剂或颜色母料可赋予基于硅酮的防火片材所需的颜色。除所述热绝缘填料之外的填料包括但不限于二氧化硅、 CaCO_3 和水菱镁矿。

[0071] 在本发明中,含水的基于硅酮的聚合物粘合剂可以是可固化的,其包含:在每个分子中含有至少两个与硅键合的羟基或可水解基团的聚有机硅氧烷。聚有机硅氧烷的分子结构可以是直链、环状、支化、树枝状或网状,但直链或部分支化的直链是优选的。羟基或可水解基团可存在于分子链上的末端位置、或分子链上的侧链位置,或这两个位置。可水解基团可例示为烷氧基基团、烷氧基烷氧基基团、乙酰氧基基团、肟基基团、烯氧基基团、氨基基团、氨氧基基团和酰胺基基团,其中 C_{1-10} 烷氧基(例如,甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、己氧基、环己氧基、辛氧基、癸氧基等等)和 C_{2-10} 烷氧基烷氧基(例如,甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基甲氧基、甲氧基丙氧基等)是优选的。

[0072] 未取代的单价烃基基团和取代的单价烃基基团是除羟基或可水解基团以外的与硅键合的有机基团的示例。从促进乳化作用的观点, C_{1-10} 未取代的单价烃基基团对于未取代的单价烃基基团是优选的。未取代的单价烃基可例示为 C_{1-10} 烷基,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、叔丁基、己基、辛基、癸基等; C_{3-10} 环烷基,诸如环戊基、环己基等; C_{2-10} 烯基,诸如乙烯基、烯丙基、5-己烯基、9-癸烯基等; C_{6-10} 芳基,诸如苯基、甲苯基、二甲苯基等;以及 C_{7-10} 芳烷基,诸如苄基、甲基苄基、苯乙基等。其中优选的是 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基和 C_{2-10} 烯基,其中甲基和苯基是特别优选的。

[0073] 取代的一价烃基基团可例示为通过用卤素原子(诸如氟、氯等)替代上述未取代的一价烃基基团中,特别是 C_{1-10} 烷基和苯基中的全部或部分氢原子而提供的基团;环氧官能团,诸如缩水甘油氧基、环氧环己基等;甲基丙烯酸官能团,诸如甲基丙烯酰氧基等;丙烯酸官能团,诸如丙烯酰氧基等;氨基官能团,诸如氨基基团、氨基乙基氨基、苯基氨基、二丁基氨基等;含硫官能团,诸如巯基基团、四硫化物基团等;或取代基基团,诸如烷氧基、羟基羰基、烷氧基羰基等。

[0074] 以下是取代的单价烃基基团的具体示例:3,3,3-三氟丙基、全氟丁基乙基、全氟辛基乙基、3-氯丙基、3-环氧丙氧基丙基、2-(3,4-环氧环己基)乙基、5,6-环氧己基、9,10-环氧癸基、3-甲基丙烯酰氧基丙基、3-丙烯酰氧基丙基、1,1-甲基丙烯酰氧基十一烷基、3-氨基丙基、N-(2-氨基乙基)氨基丙基、3-(N-苯基氨基)丙基、3-二丁基氨基丙基、3-巯基丙基、3-羟基羰基丙基、甲氧基丙基和乙氧基丙基。

[0075] 基于硅酮的聚合物粘合剂在25℃下的粘度不受特别限制;然而,考虑到本发明的固化片材的强度和其生产期间的处理特性,基于硅酮的聚合物粘合剂在25℃下的粘度优选地为50mPa·s至2,000,000mPa·s,更优选地为100mPa·s至500,000mPa·s,并且甚至更优选地为500mPa·s至100,000mPa·s。

[0076] 基于硅酮的聚合物粘合剂可以是在两个分子链末端处被羟基基团封端的二有机基聚硅氧烷。这种在两个分子链末端被羟基基团封端的二有机基聚硅氧烷可例示为由通式 $\text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_m$ 表示的聚有机基硅氧烷,在此式中H表示除了如上所述的羟基或可水解基团以外的相同的与硅键合的未取代和取代的一价烃基基团,其中 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基和 C_{2-10} 烯基是优选的,并且甲基和苯基是特别优选的。下标m是具有为至少2的值的整数,并且优选地是提供在25℃下为50mPa·s至2,000,000mPa·s的粘度的数值。

[0077] 在本发明中,可通过缩合反应固化的优选含水的基于硅酮的聚合物粘合剂可商购获得。例如,DOWSIL™8005水性树脂、DOWSIL™8004水性树脂、DOWSIL™IE-2404可购自陶氏有机硅公司(DOW SILICONES CORPORATION)或其分支机构。此类可固化的基于硅酮的聚合物粘合剂或其混合物可通过在加热至140℃下去除水而固化。

[0078] 在本发明中,所使用的粘合剂可以是可固化的基于硅酮的聚合物粘合剂和其他有机聚合物粘合剂树脂/橡胶组合物的混合物。在本发明的实施方案中,所述其他有机聚合物粘合剂树脂/橡胶组合物包括但不限于聚氨酯粘合剂、聚丙烯酸酯/聚丙烯酸粘合剂、环氧树脂粘合剂、酚醛树脂粘合剂、聚酰胺粘合剂、聚酯粘合剂、聚烯烃粘合剂、聚苯乙烯粘合剂和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。在优选的实施方案中,可固化的基于硅酮的聚合物粘合剂的量为混合物的至少50质量%、至少55质量%、至少60质量%、至少65质量%、至少70质量%、至少75质量%、至少80质量%、至少85质量%。具体地,在本发明中优选应用所述基于硅酮的聚合物粘合剂和聚氨酯粘合剂的含水混合物,并且所述含水粘合剂树脂的混合物可通过在加热至140℃下去除水而固化。

[0079] 在本发明中,含水可固化的基于硅酮的组合物可通过固化反应形成所述基于硅酮的防火片材,该含水可固化的基于硅酮的组合物包含:

[0080] (A) 可固化的基于硅酮的聚合物粘合剂,该可固化的基于硅酮的聚合物粘合剂含有至少50质量%、至少55质量%、至少60质量%、至少65质量%或至少70质量%的可固化的硅酮聚合物,其中该可固化的基于硅酮的聚合物粘合剂的范围为57.5质量%至95质量%、

[0081] 57.5质量%至90质量%、57.5质量%至85质量%、57.5质量%至80质量%、57.5质量%至75质量%、57.5质量%至70质量%、57.5质量%至65质量%、57.5质量%至60质量%、60质量%至95质量%、

[0082] 60质量%至90质量%、60质量%至85质量%、60质量%至80质量%、60质量%至75质量%、60质量%至70质量%、60质量%至65质量%、65质量%至95质量%、65质量%至90质量%、65质量%

[0083] 至85质量%、65质量%至80质量%、65质量%至75质量%、65质量%至70质量%、70质量%至95质量%、70质量%至90质量%、

[0084] 70质量%至85质量%、70质量%至80质量%、70质量%至75质量%、75质量%至95质量%、75质量%至90质量%、75质量%至85质量%、75质量%至80质量%、80质量%至95质量%、80质量%

[0085] 至90质量%、80质量%至85质量%、85质量%至95质量%、85质量%至90质量%、或90质量%至95质量%；

[0086] (B) 至少一种热绝缘填料,该至少一种热绝缘填料选自中空粒子,该中空粒子包括介孔粒子(诸如气凝胶)和/或微孔粒子,该至少一种热绝缘填料的量的范围为5质量%至40质量%、5质量%至35质量%、5质量%至30质量%、5质量%至25质量%、5质量%至20质量%、5质量%至15质量%、5质量%至10质量%、10质量%至40质量%、10质量%至35质量%、10质量%至30质量%、10质量%

[0087] 至25质量%、10质量%至20质量%、10质量%至15质量%、15质量%至40质量%、15质量%至35质量%、15质量%至30质量%、

[0088] 15质量%至25质量%、15质量%至20质量%、20质量%至40质量%、20质量%至35质量%、20质量%至30质量%、20质量%至25质量%、25质量%至40质量%、25质量%至35质量%、25质量%

[0089] 至30质量%、30质量%至40质量%、30质量%至35质量%、或35质量%至40质量%；

[0090] (C) 所述组分(A)的固化剂,

[0091] (D) 水,以及任选地

[0092] (E) 当基于硅酮的防火片材的固含量的总质量为100质量%时,选自由以下组成的组的至少一者:阻燃添加剂、固化催化剂、流变改性剂、消泡添加剂、润湿添加剂、表面处理剂、着色剂、不同于所述热绝缘填料的填料、抗氧化剂添加剂、紫外线(UV)稳定剂添加剂、杀生物剂、和粘合促进剂添加剂。

[0093] 在本公开的实施方案中,组分(A)为含有可固化的硅酮和其他可固化的可聚合材料的基于硅酮的聚合物粘合剂,其中基于该基于硅酮的聚合物粘合剂的总质量,所述其他可固化的可聚合材料的量为0质量%至30质量%、10质量%至30质量%、20质量%至30质量%、0质量%至20质量%、0质量%至10质量%、20质量%至30质量%、10质量%至20质量%。在混合之前,可以首先将基于硅酮的聚合物粘合剂的组分(A)乳化或均匀地分散到(D)水中。

[0094] 作为所述组分(A)的(C)固化剂,例示了可交联的硅烷或缩合固化剂。典型地,可水解硅烷(例如TEOS(四乙氧基硅烷)、MTMS(甲基三甲氧基硅烷)、NPOS(原硅酸正丙酯)以及它们的混合物)优选应用为组分(C)。

[0095] 在本发明中,生产所述基于硅酮的防火片材的方法包括:

[0096] (1) 将基于硅酮的聚合物粘合剂乳液与热绝缘填料在水溶液中混合以形成湿浆料或糊状物;

[0097] (2) 将该湿浆料或糊状物施加到基材(例如,剥离纸)上,其中湿浆料或糊状物的层的厚度在0.2mm至10mm、0.2mm至5mm、或2mm至10mm的范围内(在本发明中,厚度<0.2mm可使

得更容易在湿膜上产生针孔；并且厚度>10mm使得难以去除水并形成无裂纹的干燥片材；

[0098] (3) 通过将湿膜置于高达140°C的温度和空气循环下来去除水以形成干燥片材，其中超过140°C的温度可能导致片材上的裂纹和其他缺陷。

[0099] 在本发明的实施方案中，生产所述基于硅酮的防火片材的方法可进一步包括：在与热绝缘填料在水溶液中混合之前，将选自胶态二氧化硅、交联剂、催化剂、流变改性剂、消泡添加剂、润湿添加剂、着色剂、其他填料、杀生物剂、抗氧化添加剂和UV稳定剂中的一种或多种成分添加到基于硅酮的聚合物粘合剂乳液中。

[0100] 在本发明的实施方案中，生产所述基于硅酮的防火片材的方法可进一步包括：在将热绝缘填料添加到基于硅酮的聚合物粘合剂乳液中之后，将选自胶态二氧化硅、交联剂、催化剂、流变改性剂、消泡添加剂、润湿添加剂、着色剂、其他填料、杀生物剂、抗氧化剂添加剂和UV稳定剂中的一种或多种成分添加到湿浆料或糊状物中。

[0101] 在本发明的实施方案中，生产所述基于硅酮的防火片材的方法可进一步包括：向湿浆料或糊状物中添加一定的水以调谐该湿浆料或糊状物的流动性。要添加的水量是为了确保用于涂覆的均匀浆料的略微良好的流动性。取决于乳液的固含量和填料的负载量，如果浆料的流动性足以涂覆成特定湿膜厚度，则可能不需要添加水。如果填料负载量超过特定体积浓度，则浆料不可流动，因此难以将浆料涂覆成具有均匀厚度的湿膜，要添加水以提高流动性。在一些情况下，要相应地添加增稠剂负载量以达成特定粘度。另一方面，由于同时出现的若干问题，应当避免添加太多的水。一个问题是浪费能量消耗来干燥过量的水。第二个问题是由于水蒸发而在最终垫中留下的多孔孔隙和通道的体积浓度增加，这可能使热绝缘性能劣化。第三个问题是保持浆料粘度所需的附加量的增稠剂。该量的增稠剂保留在最终垫中，并且可能对机械性能具有负面影响。

[0102] 在本发明的实施方案中，生产所述基于硅酮的防火片材的方法可进一步包括：在由上述步骤(3)得到的干燥层的顶部上涂覆第二层湿浆料或糊状物，然后进一步干燥。如果需要的话，则该方法可进一步包括在干燥的第二层上涂覆第三层湿浆料或糊状物。任选地，本发明的方法可以重复涂覆和干燥步骤若干次。

[0103] 在本发明的实施方案中，生产所述基于硅酮的防火片材的方法可进一步包括：从基材（诸如剥离纸）去除干片材。

[0104] 在本发明中，包含5wt.%至40wt.%的气凝胶粒子、中空粒子和介孔粒子以及≥57.5wt.%的聚合物粘合剂（其可以是单独的硅酮或硅酮与有机聚合物的混合物）的基于硅酮的防火片材可用于包括至少一个电池模块壳体的二次电池组中，其中该壳体包括彼此电连接的多个电池单元。所述电池单元的优选形状为棱柱形或袋形，该电池单元优选地由所述基于硅酮的防火片材保护。

[0105] 在本发明的实施方案中，描述了电池组结构，其中所述基于硅酮的防火片材完全或部分地布置在至少两个相邻的个别电池单元之间的空间中。当制备所述电池组结构时，基于硅酮的防火片材可以通过在将其布置到至少两个相邻的个别电池单元之间的空间中之前去除水而固化。在电池组结构的这种生产方法中，“固化的”或“半固化的”基于硅酮的防火片材可以完全或部分地布置（包括插入）到至少两个相邻的个别电池单元之间的空间中，以防止由于“着火的”单元的热失控传播到相邻的良好单元而导致的来自“着火的”单元的热表面的热传递。

[0106] 而且,经由固化反应通过去除所述空间中的可固化的基于硅酮的组合物的水,基于硅酮的防火片材可布置在至少两个相邻的个别电池单元之间的空间中。在本发明的此实施方案中,使用可固化的基于硅酮的组合物来制备电池组结构,该可固化的基于硅酮的组合物可固化成所述基于硅酮的防火片材。更具体地,电池组结构的这种生产方法包括以下步骤:步骤(B-I):用所述含水可固化的基于硅酮的组合物作为湿浆料层完全或部分地填充至少两个相邻的个别电池单元之间的空间的步骤;以及步骤(B-II):在步骤(B-I)之后,通过在高达140°C的温度下从该含水可固化的基于硅酮的组合物中去除水,来在至少两个相邻的个别电池单元之间的所述空间中形成基于硅酮的防火片材的步骤。

[0107] 考虑到其在电池组装过程中的工序要求或电池组结构的所要求的防火性能,可以采用任何所述生产方法来将基于硅酮的防火片材布置到至少两个相邻的个别电池单元之间的空间中。

[0108] 基于硅酮的防火片材部分地或完全地填充所述电池模块壳体的开放空间和/或部分地或完全地覆盖所述电池单元,和/或部分地或完全地覆盖所述模块壳体,以及任选地覆盖电池模块壳体的盖子。基于硅酮的防火片材通过以下方式获得:将热绝缘填料分散到聚合物粘合剂乳液中,涂覆至特定湿厚度,以及在干燥掉水后用热绝缘无机填料形成最终片材。热绝缘无机填料具有介孔结构或中空结构,真密度低于0.25g/cc。基于硅酮的防火片材也可以组装在水冷板与电池壳体的金属板之间,以防止水冷板与电池壳体的金属板之间的热扩散。基于硅酮的防火片材通过以下方式获得:将热绝缘填料分散到聚合物粘合剂乳液中,涂覆至特定湿厚度,以及在干燥掉水后用热绝缘无机填料形成最终片材。热绝缘无机填料具有介孔结构或中空结构,真密度低于0.25g/cc。它可以预先制造,并且然后组装到电池壳体中。它还可以通过以下方式来制造:将通过将热绝缘填料分散到聚合物粘合剂乳液中而获得的浆料涂覆到电池壳体的金属板的内面上,以及在干燥掉水之后形成热绝缘涂层片材。

[0109] 实施例

[0110] 现在在以下实施例中描述本发明的一些实施方案,其中除非另外说明,否则所有份数和百分比均以重量计。

[0111] 下表1中列出了实施例中使用的原材料的信息:

[0112] 表1. 实施例中使用的原材料

级别	描述	来源
[0113] Dowsil™ 8005 水性 树脂	硅酮乳液, 固体%为约 50 质量%; 缩合反应可固化性	陶氏化学公司

[0114]	Syntegra TM YS-3000	聚氨酯分散体, 固体%为约 55 质量%	陶氏化学公司
	FR-122P	溴化丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物, CAS 号 1195978-93-8, Br: 65%	ICL
	Sb ₂ O ₃	纯度: 99.8%。	锡矿山闪星锑业有限责任公司 (Hsikwang Shan Twinkling Star Co.LTD)
	ENOVA TM IC3110	气凝胶粒子, 二氧化硅, 经[(三甲基甲硅烷基)氧基]改性的, CAS 号 102262-30-6。松装密度为 0.06g/cc 至 0.15g/cc, 粒度为 100μm 至 700μm	卡博特 (CABOT)
	S-15	中空玻璃泡, 真密度: 0.13g/cc 至 0.16g/cc, 所计算的 21°C 下的热导率为 0.055W/m.K, D10<25μm, D50<55μm, D90<90μm, Top<95μm	3M
	Keltrol [®] CG	黄原胶, 天然流变改性剂	斯比凯可 (CP Kelco)
	Tego TM 消泡剂 4-88	基于有机改性硅氧烷的消泡剂乳液, 活性含量: 40%	赢创公司

[0115] 本发明实施例1至5(IE 1至IE 5)和比较例1至3(CE 1至CE 3)

[0116] 在本公开的发明实施例1至5中,使用表2中所述的那些原材料和它们的量生产基于硅酮的防火片材。在此提供比较例1至3作为对照。

[0117] 表2:在实施例1中使用的制剂

	CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
Dowsil 8005 (g)	100		100	100	100	100	70	
Syntegra YS-3000 (g)		100						
去离子水 (g)		120	150	100	120	150		190
FR-122P (g)	6		6	6	6	6		
Sb ₂ O ₃ (g)	2		2	2	2	2		
Keltrol CG (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
消泡剂 4-88 (g)	1	1	2	2	1	1	0.5	1
IC3110 (g)		24	28	12	16	24		25
S-15 (g)							15	
用于松散片材的 Syntegra YS-3000 (g)								25
用于松散片材浸渍的 Dowsil 8005 (g)								75

[0119] 对于IE1至IE4和CE1至CE3,它们涉及三个步骤:

[0120] 步骤1:配制湿浆料;

[0121] 步骤2:将湿浆料涂覆在基材上并去除水以提供干燥片材;以及

[0122] 步骤3:在高温下测试干燥片材的热绝缘性能。

[0123] 关于这些步骤的详细描述提供如下:

[0124] 步骤1:配制湿浆料

[0125] 向1升塑料杯中添加Dowsil 8005、去离子水(如果需要的话)、FR-122P(如果需要的话)和Sb₂O₃(如果需要的话),并用Cowles桨叶以300rpm的搅拌速度混合以形成均匀的浆料。然后在300rpm的搅拌下缓慢添加Keltrol CG粉末以确保粉末溶解并避免Keltrol CG粉末团聚。在其完全溶解和粘度增加后,在300rpm的搅拌下逐渐添加IC3110或S-15(如果需要的话),以制备均匀的浆料。

[0126] 步骤2:将湿浆料涂覆在基材上并去除水以提供干燥片材

[0127] 用刮刀将步骤1中获得的浆料涂覆在PTFE片材上,以便形成厚度为2.5mm的湿片材。将湿片材在90°C烘箱中干燥1小时,以得到干燥片材。

[0128] 步骤3:片材在高温下的热绝缘性能。

[0129] 将干燥的片材切成8cm×8cm的正方形,放置在于630°C温度下稳定化的加热台上,安装到部分嵌入在0.4mm凹槽中的外径(O.D.)为0.5mm的具有两个K型热电偶的A1板,该A1板紧密接触试样的后表面以记录背温。A1板的所有表面都被热绝缘石棉板很好地覆盖以控制热扩散。将钢负载进一步安装在A1板上以在试样上产生0.03Mpa的压力。该设置的说明参照图1。所有安装在从试样附着到加热台上开始的10秒内完成。通过将厚度为4±0.2mm的正方形8cm×8cm气凝胶片材/垫安装到A1板上来校准630°C的加热台温度,其中片材的中心上的一个热电偶直接接触加热台表面。在开始热绝缘性能测试之前,对于稳定的630°C加热台表面,校准持续至少20min。在测试中,从试样附着于加热台的时间起记录背温。该测试持续20min。在四个拐角处测量片材试样的原始厚度,并计算平均厚度。在测试期间,使用测隙规(feeler gauge)插入在加热台与A1板之间以恰好在结束测试之前测量厚度。记录随测试持续时间的背温变化以及厚度变化。

[0130] 对于IE5,其还涉及上述三个步骤,但是步骤2被分成两部分:

[0131] 2-1:将湿浆料涂覆在基材上并去除水以得到干燥的松散片材;

[0132] 2-2:将Dowsil 8005 (即,聚合物乳液)浸渍到干燥的松散片材中并且去除水以得到最终片材。

[0133] 步骤2-1和步骤2-2的细节如下:

[0134] 步骤2-1:

[0135] 将Synsegra YS-3000、水、Keltrol CG增稠剂、消泡剂4-88和气凝胶填料IC3110的混合物的浆料用刮刀涂覆在PTFE片材上,以形成厚度为2.5mm的湿片材。将湿片材在90°C烘箱中干燥1小时,以得到干燥的松散片材。

[0136] 步骤2-2:

[0137] 通过刷将Dowsil 8005均匀地浸渍到松散片材中。将经浸渍的松散片材放入90°C的烘箱中1小时,以得到干燥片材。

[0138] 表3:本发明实施例1至5 (IE1至IE5) 和比较例1至3 (CE1至CE3) 中填料的质量%和体积%,以及热绝缘性能测试结果

[0139]

	CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
干燥片材中的热绝缘填料的质量%	0.00	30.00	32.00	16.78	21.33	28.92	29.56	32.36
干燥片材中的粘合剂的质量%	84.7	68.8	57.1	69.9	66.7	60.2	69.0	66.3
干燥片材中的聚硅氧烷的质量%	84.7	0.0	57.1	69.9	66.7	60.2	69.0	48.5
粘合剂中的聚硅氧烷的质量%	100.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	73.2
干片材强度	非常好	非常好	不可接受	良好	良好	边缘	良好	良好
热绝缘性能测试								
原始片材厚度 (mm)	2.5	2.6	NA	2.5	2.5	2.5	2.9	2.6
测试后的片材厚度 (mm)	2.5	1.4	NA	2.5	2.5	2.5	2.9	1.8
背温 (°C)	190	208	NA	165	148	130	148	140
300sec	131	159	NA	108	101	88	104	91
600sec	190	198	NA	161	144	126	143	135
900sec	229	237	NA	195	173	152	169	164
1200sec	257	262	NA	219	191	170	187	182
测试期间的火	否	否	NA	否	否	否	小火	否

[0140] 干燥片材中的总粘合剂质量%对于机械强度是关键的。CE3显示干片材强度是不可接受的并且容易用手指研磨成粉末,因为CE3中的粘合剂负载量低于60%。IE3显示了具有60.2质量%的粘合剂时的边缘片材强度,这表明在干燥片材中需要>60质量%的粘合剂以确保用于电池模块和组生产中的下游组装操作的足够片材强度。

[0141] 与CE1(即,没有任何热绝缘填料的硅酮片材)相比,IE1至IE5显示出低得多的背温(参见图2至图4),表明了显著改善的热绝缘性能。为了满足实际设计中的验收标准,对于厚度为2.5mm的热绝缘片材,当在630°C和0.03Mpa压力的加热台上放置20min时,需要低于220°C,优选地低于170°C的较低背温。本发明的所有实施例满足实际设计中的标准。IE1中热绝缘填料的量接近底线,表明>15wt%的热绝缘填料对于保持良好的热防护性能是优选的。

[0142] 粘合剂中的聚硅氧烷重量%对于热绝缘性能是关键的。CE2显示使用聚氨酯作为主要粘合剂,热绝缘性能甚至比CE1(即,没有任何热绝缘填料的硅酮片材)更差。IE5显示当聚硅氧烷是大部分粘合剂时,热绝缘性能是良好的。建议粘合剂中的聚硅氧烷质量%应>50%,优选地>60%,更优选地>70%。

[0143] 由于在片材中添加了阻燃添加剂,所以除了IE4之外的所有实施例在测试期间都没有引起任何着火。IE4引起小的火,但当其在测试结束时从加热台取出时迅速熄灭。该小的火通常可以通过添加一些阻燃添加剂来消除。

[0144] 测试和评估

[0145] 验收标准包括三个部分:机械强度、高温下的热绝缘、和加热台测试时的火焰点燃。

[0146] 机械强度

[0147] 通过弯曲来评估热绝缘片材的机械强度。如果具有2.5mm厚度的片材可以从一个端部到另一端部以1cm半径弯曲多于50次而没有任何变化或损伤,则将该片材评级为“非常好”。如果该片材可以被弯曲多于10次而没有明显损伤,则该片材被评级为“良好”。如果该片材可以被弯曲多于1次而没有明显损伤,则该片材被评级为“边缘”。如果该片材不能被弯曲,则该片材被评级为“不可接受的”。由于片材在批量生产中被卷起,因此需要至少一次弯曲。建议CE3和IE3中的片材的机械强度,表明需要>60质量%的粘合剂负载量。

[0148] 高温下的热绝缘

[0149] 通过加热台测试来评估高温下的热绝缘性。在实际设计中,对于厚度为2.5mm的热绝缘片材,当在630°C和0.03Mpa压力的加热台上放置20min时,需要低于220°C的背温。所有本发明实施例满足标准。IE1接近底线,表明>15质量%的热绝缘填料对于保持良好的热防护性能是优选的。另一方面,CE1和IE5显示在粘合剂中的聚硅氧烷质量%应该是主要的以确保足够的热绝缘性能。粘合剂中的聚硅氧烷质量%应该>50%,优选地>60%,更优选地>70%。

[0150] 热阶段测试时的火焰点燃

[0151] 通过测试期间的火外观来评估热绝缘片材的火焰点燃。如果使片材着火,则可能产附加的热量,这应被避免。IE1至IE3表明,通过添加阻燃添加剂,可以避免火焰点燃。

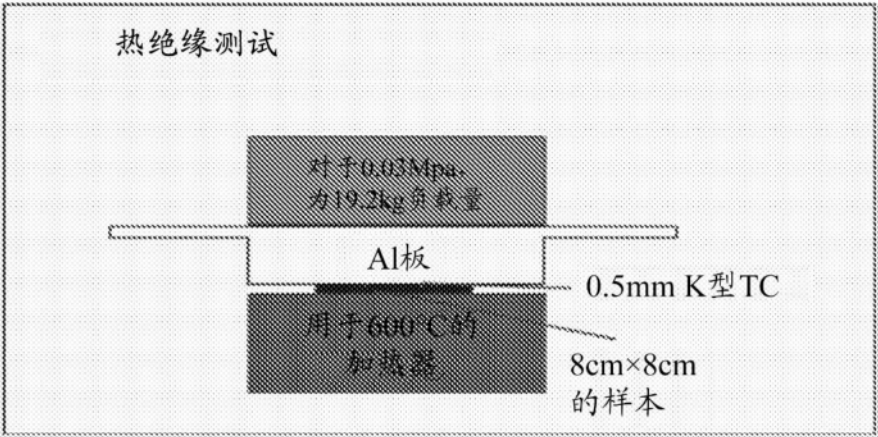


图1

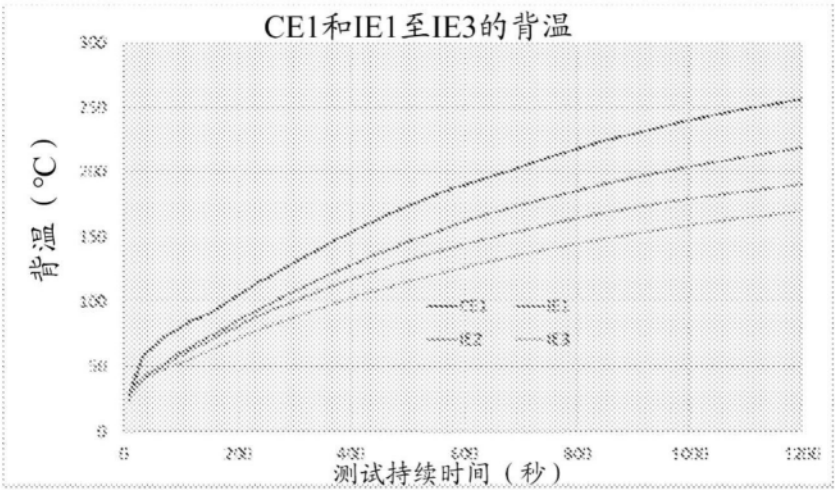


图2

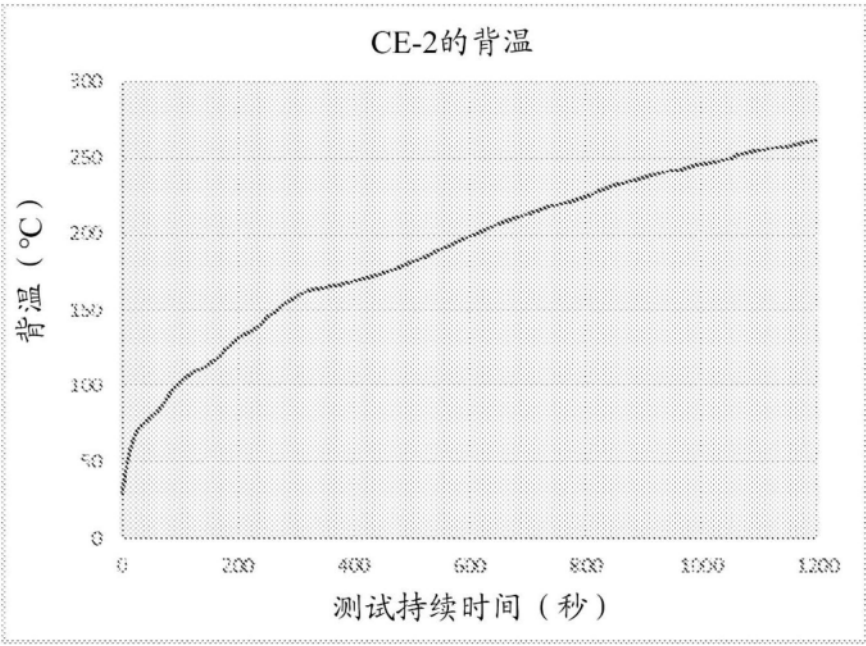


图3

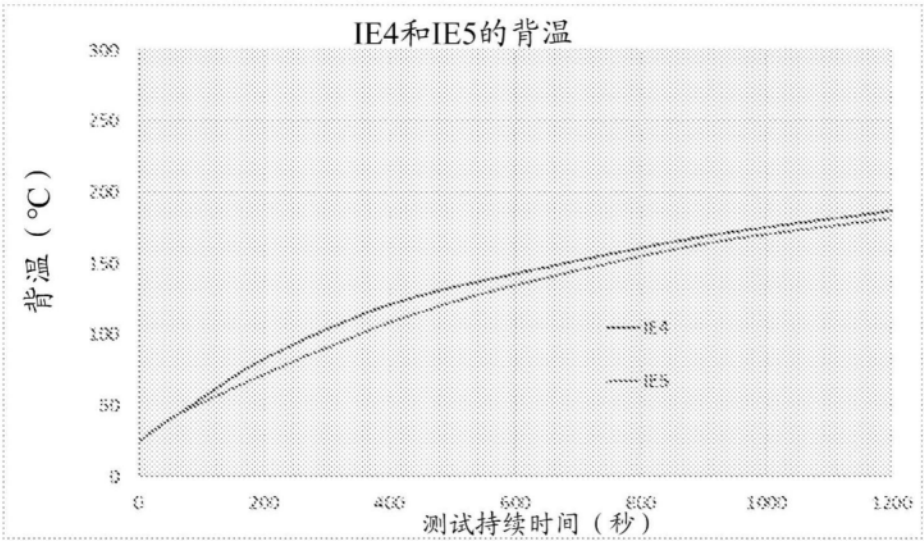


图4