(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118922505 A
(43)申请公布日 2024.11.08

(21)申请号 202380027746.9
(22)申请日 2023.03.21
(30)优先权数据
22169489.6 2022.04.22 EP
(66)本国优先权数据
PCT/CN2022/082201 2022.03.22 CN
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/057156 2023.03.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/180292 EN 2023.09.28
(71)申请人 佐敦有限公司
地址 挪威
(72)发明人 张义朝 赵卫国
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 李新红 陈平
(51)Int.Cl.
C09D 5/00(2006.01)

权利要求书3页 说明书30页

(54)发明名称

组合物

(57)摘要

本发明提供了一种粒状涂料组合物,并且优选粉末涂料组合物,所述组合物包含:(i)环氧树脂,(ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑啉环;(iii)填充剂;和(iv)脱气剂,优选苯偶姻,其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

CN 118922505 A

1.一种粒状涂料组合物,优选地粉末涂料组合物,所述组合物包含:

(i)环氧树脂,

(ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑啉环;

(iii)填充剂;和

(iv)脱气剂,优选苯偶姻,

其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中所述固化剂包含2-苯基-2-咪唑啉,或更优选地由2-苯基-2-咪唑啉组成。

3.根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述环氧树脂的环氧当量重量(EEW)为200-1950g/eq,优选200-1300g/eq,并且更优选400-1300g/eq。

4.根据任一项前述权利要求所述的组合物,其中所述环氧树脂选自双酚A系环氧树脂、酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂、双酚F环氧树脂、异氰酸酯改性的双酚A环氧树脂以及它们的各种混合物,优选地选自双酚A系环氧树脂、酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂以及它们的各种混合物,并且更优选为双酚A系环氧树脂。

5.根据任一项前述权利要求所述的组合物,其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为50-95重量%,并且仍更优选为60-90重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

6.根据任一项前述权利要求所述的组合物,所述组合物包含基于所述粒状涂料组合物的总重量为38-99重量%、优选40-99重量%、更优选50-95重量%、仍更优选55-95重量%并且还更优选60-90重量%的环氧树脂,和/或基于环氧树脂的量为1-35重量%、更优选1.5-20重量%并且仍更优选2-15重量%的固化剂。

7.根据任一项前述权利要求所述的组合物,其中所述填充剂选自硫酸钡、优选沉淀硫酸钡、云母、滑石、硅灰石(偏硅酸钙)、玻璃薄片、霞石、高岭土、白云石、硅藻土、氮化硼、氧化铝、氢氧化铝以及它们的各种混合物,并且更优选地选自硫酸钡、优选沉淀硫酸钡、高岭土以及它们的各种混合物。

8.根据任一项前述权利要求所述的组合物,所述组合物包含基于所述粒状涂料组合物的总重量为0.01-60重量%、更优选1.5-50重量%并且仍更优选10-38重量%的填充剂。

9.根据任一项前述权利要求所述的组合物,所述组合物包含基于所述粒状涂料组合物的总重量为0.15-0.45重量%、更优选0.17-0.4重量%并且仍更优选0.2-0.35重量%的脱气剂。

10.一种容纳有根据权利要求1至9中任一项所述的粒状涂料组合物的容器。

11.一种用于制备根据权利要求1至9中任一项所述的粒状涂料组合物的方法,所述方法包括:

(i)将环氧树脂、固化剂、填充剂和脱气剂共混形成混合物,其中所述固化剂包含咪唑啉环;以及

(ii)将所述混合物挤出形成颗粒。

12.根据权利要求1至9中任一项所述的粒状涂料组合物用于涂覆基底、优选金属基底、例如铝的用途。

13.一种用于用根据权利要求1至9中任一项所述的粒状涂料组合物涂覆基底、优选金属基底、例如铝的方法,所述方法包括:

(i)将所述粒状涂料组合物涂布至所述基底;以及

(ii)使所述粒状涂料组合物固化。

14.一种包含根据权利要求1至9中任一项所述的粒状涂料组合物的涂层,优选固化的涂层。

15.一种被根据权利要求1至9中任一项所述的粒状涂料组合物或根据权利要求14所述的涂层涂覆的基底,优选金属基底,例如铝。

15.一种包含至少一个电池电芯的电池组件,其中所述至少一个电池电芯具有形成在至少一个表面上的涂层,并且所述涂层由包含以下组分的组合物形成:

(i)环氧树脂,

(ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

(iii)填充剂;和

(iv)脱气剂,优选苯偶姻。

16.根据权利要求15所述的电池组件,其中所述组合物如权利要求1-9中任一项所述。

17.包含以下组分的粒状涂料组合物用于在基底、优选电池电芯的至少一个表面上形成耐电解质涂层的用途:

(i)环氧树脂,

(ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

(iii)填充剂;和

(iv)脱气剂,优选苯偶姻。

18.包含以下组分的粒状涂料组合物用于保护基底、特别是电池电芯免受电解质影响的用途:

(i)环氧树脂,

(ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

(iii)填充剂;和

(iv)脱气剂,优选苯偶姻。

19.包含以下组分的粒状涂料组合物用于涂覆电池电芯的至少一个铝表面的用途:

(i)环氧树脂,

(ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

(iii)填充剂;和

(iv)脱气剂,优选苯偶姻。

20.包含以下组分的粒状涂料组合物用于在电池电芯上形成至少基础层的用途:

(i)环氧树脂,

(ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑

啉环;

(iii)填充剂;和

(iv)脱气剂,优选苯偶姻。

21.包含以下组分的粒状涂料组合物用于涂覆电池电芯的用途:

(i)环氧树脂,

(ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

(iii)填充剂;和

(iv)脱气剂,优选苯偶姻。

22.根据权利要求17至21中任一项所述的用途,其中所述组合物如权利要求1-9中任一项所述。

21.一种用于保护表面免受电解质损坏的方法,所述方法包括:

(a)将粒状涂料组合物涂布到所述表面上;以及

(b)使所述涂料组合物固化以获得涂层,

其中所述粒状涂料组合物包含:

(i)环氧树脂,

(ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

(iii)填充剂;和

(iv)脱气剂,优选苯偶姻。

22.一种在基底上的涂层暴露于(例如接触)电解质之后保留所述涂层的电绝缘性的方法,所述方法包括:

(a)将粒状涂料组合物涂布到所述表面上;以及

(b)使所述涂料组合物固化以获得涂层,

其中所述粒状涂料组合物包含:

(i)环氧树脂,

(ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

(iii)填充剂;和

(iv)脱气剂,优选苯偶姻。

23.根据权利要求21或22所述的方法,其中所述组合物如权利要求1-9中任一项所述。

组合物

[0001] 引言

[0002] 本发明涉及包含环氧树脂、包括咪唑啉环的固化剂、填充剂和脱气剂的粒状涂料组合物,特别是粉末涂料组合物。本发明还涉及容纳有该组合物的容器以及制备该组合物的方法。此外,本发明涉及包含该组合物的涂层、被该组合物涂覆的基底以及用该组合物涂覆基底的方法。

[0003] 本发明的涂层有利地具有强的耐电解质性,即它们在与电解质接触后保留它们的电绝缘性以及它们的美观外观。因此,本发明还涉及包含电池电芯的电池组件,所述电池电芯具有在其至少一个表面上形成的涂层,其中所述涂层由包含环氧树脂、包括咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环的固化剂、填充剂和脱气剂的粉末涂料组合物形成。

背景技术

[0004] 由于受更环保的交通方式、特别是减少CO_2排放的需求增长的驱动,近年来电动车辆已经成为增长最快的行业之一。电池是电动汽车的心脏。

[0005] 电动车辆典型地包括包含多个电池电芯的电池组件,每个电池电芯都包含电解质。电池电芯可以以不同的构造布置,但是相互连接以提供整体电池组件。通常,组件包括用于保持电池电芯的模块和固定装置。

[0006] 蓝色PET胶带传统上用于电动车辆中的电池电芯的绝缘。然而,PET胶带的使用存在一些缺点,例如,因为它是一种热塑性膜,所以它在较高温度下软化,并且尺寸稳定在较高温度下成为问题。另外,PET在温度超过大约110℃时熔融,这增加了电池起火的风险。这是电池制造商特别担忧的,因为使用PET膜制成的电池电芯使火势快速蔓延。最后,在PET膜的情况下,当发生快速温度变化时发生粘附力降低,这可能使电池短路。

[0007] 同时,机动车行业对电池的能量密度的需求在增长。结果,存在移除电池组件中存在的模块和固定装置从而为电池电芯提供更多空间的趋势。这种技术被称为“无模组动力电池包(Cell to Pack,CTP)”技术。因为CTP电池组件或包中没有固定装置,所以电池包中的电池电芯必须用结构胶粘结到一起而形成块。粘结的单元需要在电动汽车的使用寿命期间挺过振动。因此,电池电芯之间的粘结强度是至关重要的。PET胶带对电池的铝基底具有约5MPa的低粘结强度,并且不能满足新技术的高要求。

[0008] 作为传统PET胶带的可能替代,没有挥发性有机化合物(VOC)并且对电池电芯的铝基底和用于CTP电池组件的结构胶两者都具有优异的粘合力的粉末涂料受到越来越多的关注。将此概念转化为现实所要克服的主要挑战之一是提供具有耐电解质性的涂层,即,具有不会由于与电解质接触而受负面影响的性能的涂层。

[0009] 最低粉末涂料固化温度为120-130℃。然而,如果电池电芯中存在的电解质暴露于这些温度,则会损坏电解质。因此,必须先用粉末涂料涂覆电池电芯,然后用电解质进行填充。遗憾地,在电解质填充期间是不可避免溢出的,并且还会存在一些电解质蒸发。粉末涂料必须在与电解质接触之后保持其设计的电绝缘性以及其他性质。

[0010] 这是个挑战,因为电解质中存在的化学品是高腐蚀性的。例如,锂电池含有溶剂、

添加剂和锂盐,主要是六氟磷酸锂(LiPF6)和其他锂基盐。当电解质在填充期间溢出时,电池电芯上的涂层与由LiPF6和空气中存在的水的反应产生的有害的氢氟酸接触。如果发生大量溢出,则涂层非常快速地被破坏,并且即使发生少量溢出,涂层也被不可逆地损坏,例如失去绝缘性。电解质中存在的其他化学品例如溶剂在发生接触的情况下类似地对涂层的关键性质具有负面影响。例如,与电解质的接触通常使涂层变色、失去绝缘效果和/或失去对基底的粘附力。

[0011] 其他类型的电池可以含有不同的盐,例如基于镍盐、钴盐和锰盐,但是它们全都倾向于含有相似的溶剂。溶剂的主要组分是碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、羧酸酯和氟代醚。适合用于电池电芯的涂层必须能够禁受与这些溶剂以及在发生泄漏的情况下形成的腐蚀性化合物的接触。

发明内容

[0012] 从第一方面来看,本发明提供了一种粒状涂料组合物,并且优选粉末涂料组合物,所述组合物包含:

[0013] (i)环氧树脂,

[0014] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑啉环;

[0015] (iii)填充剂;和

[0016] (iv)脱气剂,优选苯偶姻,

[0017] 其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0018] 从另一方面来看,本发明提供了一种容纳有如上文所述的粒状涂料组合物并且优选粉末涂料组合物的容器。

[0019] 从另一方面来看,本发明提供了一种用于制备如上文所述的粒状涂料组合物并且优选粉末涂料组合物的方法,所述方法包括:

[0020] (i)将环氧树脂、固化剂、填充剂和脱气剂共混以形成混合物,其中所述固化剂包含咪唑啉环;以及

[0021] (ii)将所述混合物挤出以形成颗粒。

[0022] 从另一方面来看,本发明提供了如上文所述的粒状涂料组合物并且优选粉末涂料组合物用于涂覆基底、优选金属基底例如铝的用途。

[0023] 从另一方面来看,本发明提供了一种用于使用如上文所述的粒状涂料组合物、优选粉末涂料组合物涂覆基底、优选金属基底例如铝的方法,所述方法包括:

[0024] i)将所述粒状涂料组合物涂布至所述基底;以及

[0025] ii)使所述粒状涂料组合物固化。

[0026] 从另一方面来看,本发明提供了一种包含如上文所述的粒状涂料组合物并且优选粉末涂料组合物的涂层,优选固化的涂层。

[0027] 从另一方面来看,本发明提供了一种被如上文所述的粒状涂料组合物并且优选粉末涂料组合物或如上文所述的涂层涂覆的基底,优选金属基底例如铝。

[0028] 从另一方面来看,本发明提供了一种包含至少一个电池电芯的电池组件,其中所述至少一个电池电芯具有在至少一个表面上形成的涂层,并且所述涂层由包含以下组分的

组合物形成：

[0029] (i)环氧树脂，

[0030] (ii)固化剂，其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环，并且优选地包含咪唑啉环；

[0031] (iii)填充剂；和

[0032] (iv)脱气剂，优选苯偶姻，并且

[0033] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量，环氧粘结剂体系的总量为40-99重量％，其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0034] 优选地，所述组合物如上文所述。

[0035] 从另一方面来看，本发明提供了包含以下组分的粒状涂料组合物用于在基底、优选电池电芯的至少一个表面上形成耐电解质涂层的用途：

[0036] (i)环氧树脂，

[0037] (ii)固化剂，其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环，并且优选地包含咪唑啉环；

[0038] (iii)填充剂；和

[0039] (iv)脱气剂，优选苯偶姻；

[0040] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量，环氧粘结剂体系的总量为40-99重量％，其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0041] 从另一方面来看，本发明提供了包含以下组分的粒状涂料组合物用于保护基底、特别是电池电芯免受电解质影响的用途：

[0042] (i)环氧树脂，

[0043] (ii)固化剂，其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环，并且优选地包含咪唑啉环；

[0044] (iii)填充剂；和

[0045] (iv)脱气剂，优选苯偶姻；

[0046] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量，环氧粘结剂体系的总量为40-99重量％，其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0047] 从另一方面来看，本发明提供了包含以下组分的粒状涂料组合物用于涂覆电池电芯的至少一个铝表面的用途：

[0048] (i)环氧树脂，

[0049] (ii)固化剂，其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环，并且优选地包含咪唑啉环；

[0050] (iii)填充剂；和

[0051] (iv)脱气剂，优选苯偶姻；

[0052] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量，环氧粘结剂体系的总量为40-99重量％，其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0053] 从另一方面来看，本发明提供了包含以下组分的粒状涂料组合物用于在电池电芯上形成至少基础层的用途：

[0054] (i)环氧树脂，

[0055] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

[0056] (iii)填充剂;和

[0057] (iv)脱气剂,优选苯偶姻;

[0058] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0059] 从另一方面来看,本发明提供了包含以下组分的粒状涂料组合物用于涂覆电池电芯的用途:

[0060] (i)环氧树脂,

[0061] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

[0062] (iii)填充剂;和

[0063] (iv)脱气剂,优选苯偶姻;

[0064] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0065] 从另一方面来看,本发明提供了一种用于保护表面免受电解质损坏的方法,所述方法包括:

[0066] (a)将粒状涂料组合物涂布到所述表面上;以及

[0067] (b)使所述涂料组合物固化以获得涂层,

[0068] 其中所述粒状涂料组合物包含:

[0069] (i)环氧树脂,

[0070] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

[0071] (iii)填充剂;和

[0072] (iv)脱气剂,优选苯偶姻,

[0073] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0074] 从另一方面来看,本发明提供了一种在基底上的涂层暴露于(例如接触)电解质之后保留所述涂层的电绝缘性的方法,所述方法包括:

[0075] (a)将粒状涂料组合物涂布到所述表面上;以及

[0076] (b)使所述涂料组合物固化以获得涂层,

[0077] 其中所述粒状涂料组合物包含:

[0078] (i)环氧树脂,

[0079] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

[0080] (iii)填充剂;和

[0081] (iv)脱气剂,优选苯偶姻。

[0082] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0083] 定义

[0084] 如本文所使用的,术语“粒状涂料组合物”是指当将其涂布至表面并且加热例如固化时在表面上形成涂层的颗粒的混合物。

[0085] 如本文所使用的,术语“粉末涂料组合物”是指当将其涂布至表面并且加热例如固化时在表面上形成涂层的干燥的自由流动粉末。典型地,构成粉末的颗粒的平均直径为10至120μm。

[0086] 如本文所使用的,术语“环氧的(epoxy)”是指三原子环醚。

[0087] 如本文所使用的,术语“环氧系”是指包含环氧基和/或改性环氧基的聚合物或低聚物。术语环氧系粘结剂涵盖了具有传统环氧主链但是其中环氧端基用例如丙烯酸或甲基丙烯酸官能团改性的粘结剂,所述丙烯酸或甲基丙烯酸官能团可以用与环氧基相同的固化剂进行固化。环氧粘结剂会包含至少一些环氧基。术语“环氧的(epoxy)”与“环氧(epoxide)”可互换地使用。

[0088] 如本文所使用的,术语“固体环氧树脂”是指在环境温度和压力(25℃和1atm)下为固体的环氧聚合物。因此,术语“固体”是指环氧系粘结剂的物理状态。

[0089] 如本文所使用的,短语“环氧当量重量”或“EEW”是指提供1摩尔环氧基所需的环氧树脂的克数。其通过ASTM D-1652测量。

[0090] 除非另外指明,否则如本文所使用的,术语“分子量”是指重均分子量(Mw)。

[0091] 如本文所使用的,术语“固化剂”是指当与环氧树脂混合时通过在聚合物内产生交联而生成固化或硬化涂层的化合物。有时,固化剂被称为硬化剂。

[0092] 如本文所使用的,术语“固化促进剂”和“促进剂”同义地使用,并且是指提高使涂料固化或硬化的固化反应的速率的化合物。

[0093] 如本文所使用的,术语“填充剂”是指固体颗粒。典型地,将填充剂掺入到粒状涂料组合物中以增加它们的容量。有时,填充剂被称为“增量剂”。

[0094] 如本文所使用的,术语“球形”在关于颗粒使用时,涵盖了大致球形和球形的颗粒。大致球形的颗粒在x、y和z维度的每个维度中的尺寸相同,相差±1.2μm,更优选地±0.6μm。

[0095] 如本文所使用的,术语“平均直径”是指通过ISO 22412:2017使用Malvern Mastersizer 2000测定的Z-平均直径大小。

[0096] 如本文所使用的,术语D_{90}是指90%的颗粒的直径小于记载值时的大小。

[0097] 如本文所使用的,术语D_{50}是指50%的颗粒的直径小于记载值时的大小。

[0098] 如本文所使用的,术语D_{10}是指10%的颗粒的直径小于记载值时的大小。

[0099] 如本文所使用的,术语“脱气剂”是指加入到组合物中以除去气体例如空气和/或促进气体溶解从而避免在形成后的涂层中形成针孔或气泡的化合物。

[0100] 如本文所使用的,术语“流平剂”是指在熔融阶段期间加入到粒状涂料组合物中以例如通过破坏粉末内的颗粒之间的弱结合和/或通过润滑移动来促进粉末流动的化合物。

[0101] 如本文所使用的,术语“流动性添加剂”或“流动剂”是指加入到粒状涂料组合物中以降低表面张力和减少表面缺陷(例如凹坑(crater)、针孔和鱼眼状裂纹(fish eye))并且提高表面平滑性的化合物。

[0102] 如本文所使用的,术语“彩色颜料”是加入到组合物中以提供颜色的颜料。彩色颜料包括白色颜料,比如TiO_2。

[0103] 如本文所使用的,术语“流变改性剂”是指改善涂料组合物的稠度均匀性和涂布性的化合物。

[0104] 如本文所使用的,当术语“重量%(wt%)”关于涂料组合物使用时,是指相对于组合物总重量的组合物中的各个组分的重量。任何给定涂料组合物的总重量%为100重量%。

具体实施方式

[0105] 本发明涉及一种粒状涂料组合物,所述粒状涂料组合物包含:

[0106] (i)环氧树脂,

[0107] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑啉环;

[0108] (iii)填充剂;和

[0109] (iv)脱气剂,优选苯偶姻,

[0110] 其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0111] 优选地,粒状涂料组合物为粉末涂料组合物。

[0112] 任选地,本发明的涂料组合物还包含:(v)流动性添加剂;(vi)彩色颜料;(vii)流平剂和/或(viii)添加剂。

[0113] 与其他粒状涂料相比,本发明的粒状涂料组合物有利地产生对与电解质(例如锂电池中存在的电解质)的接触更有耐性的涂层。更具体地,本发明的涂料组合物产生即使在电解质中浸泡后(即极端条件)也保持它们的绝缘性和耐电压性的涂层。本发明的涂料组合物还产生与其他粉末涂料相比在与电解质接触后较不易于变色的涂层,这意味着它们更久地保持令人愉悦的美观外观。由本发明的涂料组合物产生的涂层实现了对电解质接触造成的破坏的抗性得到改善,同时保持合适的对金属例如铝基底的粘附力。

[0114] 环氧树脂

[0115] 本发明的粒状涂料组合物包含环氧树脂。环氧树脂优选为固体环氧树脂。

[0116] 本发明的涂料组合物中存在的优选环氧树脂的环氧当量重量(EEW)为200-1950g/eq,更优选200至1300g/eq,并且仍更优选400-1300g/eq。

[0117] 存在两类主要的环氧树脂,即缩水甘油基环氧树脂和非缩水甘油基环氧树脂。缩水甘油基环氧树脂中的一些类型包括缩水甘油醚型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂和缩水甘油胺型环氧树脂。非缩水甘油基环氧树脂中的一些类型包括脂族环氧树脂和脂环族环氧树脂。

[0118] 优选地,本发明的粒状涂料组合物中存在的固体环氧树脂包括缩水甘油基环氧树脂,并且更优选缩水甘油醚型环氧树脂。缩水甘油醚型环氧树脂通常通过二羟基化合物与表氯醇的缩合反应来制备。优选地,二羟基化合物为双酚化合物。因此,优选地,环氧树脂为双酚系环氧树脂。

[0119] 适用于本发明组合物的固体环氧树脂的代表性实例包括双酚A系环氧树脂、双酚F系环氧树脂、酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂、异氰酸酯改性的双酚A环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、邻-甲酚环氧树脂、硅烷改性的双酚A环氧树脂、橡胶改性的双酚A环氧树脂、有机硅改性的双酚A环氧树脂以及它们的各种混合物。在优选的粒状涂料组合物中,固体环氧树脂选自双酚A系环氧树脂、双酚F系环氧树脂、酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂、

异氰酸酯改性的双酚A环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、邻-甲酚环氧树脂以及它们的各种混合物。在特别优选的粒状涂料组合物中,固体环氧树脂选自双酚A系环氧树脂、酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂、双酚F环氧树脂、异氰酸酯改性的双酚A环氧树脂以及它们的各种混合物。双酚A系环氧树脂、酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂以及它们的各种混合物是特别优选的。双酚A系环氧树脂是尤其优选的。

[0120] 本发明的涂料组合物中存在的优选固体环氧树脂(例如双酚A系环氧树脂、酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂)的环氧当量重量(EEW)为200-1950g/eq,更优选200至1300g/eq,仍更优选400-1300g/eq,还更优选700-1300g/eq,并且尤其优选700至1000g/eq。据认为EEW对涂层的性能起重要作用。具有相对更低的EEW的环氧树脂倾向于具有更低的粘度和更好的润湿性,以及由此更好的粘附力,但是太低的EEW导致最终涂层中的流挂和/或气泡。另一方面,具有相对较高的EEW的环氧树脂倾向于在其固化时减慢涂层中的空气的脱气,这被认为不利于耐电解质性。此外,如果环氧树脂的EEW太低或太高,则组合物在涂覆期间的处理是有挑战性的,并且由组合物产生的最终涂层倾向于具有差的外观、差的在基底边缘处的覆盖(导致差的在边缘处的保护)以及差的储存稳定性。

[0121] 本发明的粒状涂料组合物可以包含一种或多种固体环氧树脂。在本发明的一些优选粒状涂料组合物中,仅存在一种类型的固体环氧树脂,并且特别是双酚A系环氧树脂、酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂或异氰酸酯改性的双酚A环氧树脂。本发明的其他优选涂料组合物包含两种以上、例如2种类型的固体环氧树脂的混合物。双酚A系环氧树脂和酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂的混合物是特别优选的。当使用双酚A系环氧树脂和酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂的混合物时,双酚A系环氧树脂与酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂的重量比优选为10:1至1:10,更优选5:1至1:5,并且仍更优选2:1至1:2。

[0122] 合适的环氧树脂可商购获得。合适的环氧树脂的代表性实例包括KD-213、KD-214C、KD-242K、KD-2200、KD-242G、KD-243G、KD-2103、KD-214M、KD-2203、KD-2104、KD214L、KD-9002、KD-9003、KD-9004、KD-213C、KD-213H、D.E.R 6805、NPCN-704、D.E.R.6224、D.E.R.6225、D.E.R.662E、KD-211G、D.E.R.662UH、D.E.R.6635、D.E.R.663U、D.E.R.663UE、D.E.R.664、D.E.R.664U、D.E.R.664UE、D.E.R.672U D.E.R.6510HT、YDCN-500-90P、BE501H、BE502L、BE502、BE503L、BE503、BE504、BE504H、BE505H、BE507、YD-017、BE574P、BFE107、MOE-380、MOE-400、CNE202、CNE220、CNE220H、BE502S、BE503S、NPES-901、NPES-901H、NPES-902、NPES-902H、NPES-903K、NPES-903、NPES-903H、NPES-904、NPES-303、NPES-904H、NPES-304、NPES-907、NPCN-704和NPER-450。

[0123] 基于粒状涂料组合物的总重量,本发明的粒状涂料组合物中存在的环氧树脂的总量优选为38-99重量%,并且更优选38-95重量%。优选地,基于粒状涂料组合物的总重量,粒状涂料组合物中存在的环氧树脂的重量为40-99重量%(例如40-95重量%),更优选50-95重量%,并且仍更优选60-90重量%。

[0124] 固化剂

[0125] 本发明的粒状涂料组合物还包含固化剂。固化剂在固化期间与环氧树脂反应形成涂层,例如膜涂层。因此,固化剂有利于提供具有可接受的固化时间的涂料组合物。

[0126] 本发明的粒状涂料组合物中存在的固化剂包含咪唑啉环。咪唑啉环可以是2-咪唑啉、3-咪唑啉或4-咪唑啉。优选地,咪唑啉环是2-咪唑啉。

[0127] 本发明的粒状涂料组合物中存在的固化剂中存在的咪唑啉环可以是未取代的或取代的。优选地,咪唑啉环是取代的。可以存在任意数量的取代基,更优选地存在一个或两个取代基,并且仍更优选一个取代基。

[0128] 当被取代时,咪唑啉环可以在任何位置被取代。优选地,咪唑啉环在2位被取代,例如,优选的固化剂包含在2位被取代的咪唑啉环。任选地,本发明的粒状涂料组合物中存在的固化剂中存在的咪唑啉环是二聚体,所述二聚体例如通过在咪唑啉环的两个2位之间的亚烷基连接体连接。

[0129] 咪唑啉环上可以存在的合适取代基的实例包括芳族取代基、C_1-C_{12}烷基取代基、C_1-C_6亚烷基取代基、醇、胺、卤化物、C_1-C_6烷氧基和腈。优选的取代基包括芳族取代基(例如苯基或苄基)和C_1-C_{12}烷基取代基(例如甲基)。更优选的取代基包含芳族取代基(例如苯基或苄基)和C_2-C_{12}烷基取代基。仍更优选地,咪唑啉环具有芳族取代基。合适的芳族取代基的实例包括苯基和杂环比如吡啶、咪唑、呋喃和噻吩。一种优选的芳族取代基是苯基,尤其是未取代的苯基。

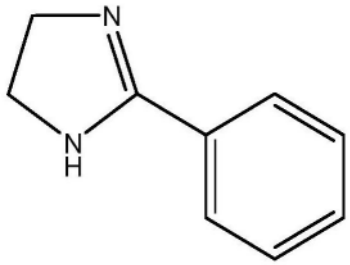
[0130] 咪唑啉环的氮原子可以是取代或未取代的。合适的取代基的实例包括C_1-C_{12}烷基、烷基醇和烷基胺。氮原子优选地是未取代的。

[0131] 当咪唑啉环上存在苯基作为取代基时,苯基可以是未取代的或取代的。合适的取代基的实例包括C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、腈、羟基、卤化物、硫醇和胺。苯基取代基可以具有位于芳环上的任何位置的一个或多个取代基。优选地,作为取代基存在的苯基是未取代的。

[0132] 本发明的特别优选的粒状涂料组合物包含固化剂,所述固化剂包含2-咪唑啉环。

[0133] 本发明的涂料组合物中存在的特别优选的固化剂包含在2位被取代的2-咪唑啉环(例如由在2位被取代的2-咪唑啉环组成)。仍更优选地,取代基是芳族取代基(例如苯基)或C_1-C_{12}烷基取代基(例如甲基)。还更优选地,取代基是芳族取代基(例如苯基)或C_2-C_{12}烷基取代基。

[0134] 尤其优选地,本发明的粒状涂料组合物中存在的固化剂包含2-苯基-2-咪唑啉(Cas号:936-49-2)(例如由2-苯基-2-咪唑啉组成)。

[0135] 

[0136] 更通常地,咪唑啉用作加速剂。不受理论束缚,据认为本涂料组合物它们用作固化剂。

[0137] 固化剂优选地包含2-苯基-2-咪唑啉,例如,其量为固化剂的>50重量%、更优选>75重量%、仍更优选>90重量%并且还更优选>95重量%。

[0138] 粒状涂料组合物中优选地存在的2-苯基-2-咪唑啉的纯度优选为98%以上,更优选99%以上。

[0139] 合适的包含咪唑啉环的固化剂可商购获得。例如,用于本发明的粒状涂料组合物的2-苯基-2-咪唑啉可商购获得,例如以商品名HC31由Huangshan Huahui Technology

Co.Ltd.商购获得,以商品名Vestagon B31由Evonik Degussa Coatings&Colour商购获得,以及以商品名MB 31由Huangshan Deping Chemical Co.Ltd.商购获得。

[0140] 将会理解,固化剂和环氧树脂需要反应以使涂料固化。固化剂和环氧树脂的合适量取决于反应基团即环氧树脂中的环氧和固化剂中的胺的相对数量。一般来说,基于存在的环氧树脂的量(以重量%计),所存在的固化剂的量(以重量%计)优选为1-35重量%,更优选1.5-20重量%,并且仍更优选2-15重量%。

[0141] 优选的是这些组分按这样的比率混合,所述比率使得固化剂以化学计量量存在,该化学计量量为80-120%,更优选90-115%,并且仍更优选100-110%,其基于相对于环氧树脂中存在的反应基团数量的在固化剂中存在的反应基团数量。

[0142] 基于粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量优选为40-99重量%,更优选50-95重量%,并且仍更优选60-90重量%,其中所述体系包含一种或多种环氧树脂和一种或多种固化剂。

[0143] 在本发明的优选涂料组合物中,粘结剂体系是纯环氧树脂体系。因此,优选地,粘结剂体系中不存在其他类型的树脂(例如共聚物)。

[0144] 填充剂

[0145] 本发明的粒状涂料组合物包含填充剂。粒状涂料组合物中存在的优选填充剂是无机填充剂。合适的无机填充剂颗粒以不同形式存在,例如球形、层状、结节状和不规则形式。

[0146] 本发明的粒状涂料组合物中存在的填充剂的D_{50}优选为0.5至25μm,更优选1-20μm,仍更优选1-15μm,还更优选1-10μm。

[0147] 在本发明的优选粒状涂料组合物中,填充剂选自硫酸钡(优选沉淀硫酸钡)、云母、滑石、硅灰石(偏硅酸钙)、玻璃薄片、霞石、高岭土、白云石、硅藻土、氮化硼、氧化铝、氢氧化铝以及它们的各种混合物,并且更优选地选自硫酸钡(优选沉淀硫酸钡)、高岭土以及它们的各种混合物。在特别优选的粒状涂料组合物中,填充剂选自沉淀硫酸钡、高岭土、云母以及它们的各种混合物。

[0148] 本发明的粒状涂料组合物可以包含单一填充剂或两种以上填充剂的组合。在一些优选的粒状涂料组合物中,存在单一填充剂。当存在单一填充剂时,填充剂优选地选自沉淀硫酸钡、硅灰石(偏硅酸钙)、玻璃薄片、霞石、高岭土、白云石、硅藻土、氮化硼、氧化铝、氢氧化铝以及它们的各种混合物。

[0149] 在一些其他优选的粒状涂料组合物中,两种填充剂的组合是优选的。一些优选的组合的代表性实例包括:沉淀硫酸钡和云母,沉淀硫酸钡和滑石,沉淀硫酸钡和高岭土,云母和滑石,高岭土和滑石,以及高岭土和云母。特别优选的填充剂组合是沉淀硫酸钡和高岭土,高岭土和滑石,以及高岭土和云母。

[0150] 合适的填充剂是可商购获得的。合适的填充剂的代表性实例包括来自Gemme Speciality Chemicals Co.Ltd.的Blanc Fine GM-80、来自Yillong Chemical Group Limited的Blanc Fixe L、来自Jiangsu Qunxin powder technology Co.Ltd.的GL-2500、来自Imerys Minerals Ltd.的Specswhite和Micro Mica W1、来自Shenzhen JinHaoHui Industrial Development Co.Ltd.的JLH-60D和H6以及来自Chuzhou Gera MineralsCo.Ltd.的GA-1。

[0151] 基于粒状涂料组合物的总重量,本发明的粒状涂料组合物中存在的填充剂的总量

优选为0.01-60重量%,更优选1.5-50重量%,并且仍更优选10-38重量%。

[0152] 脱气剂

[0153] 本发明的粒状涂料组合物包含脱气剂。可以使用常规的可商购获得的脱气剂。

[0154] 合适的脱气剂的代表性实例包括环己烷二甲醇二苯甲酸酯、苯偶姻、苯偶姻衍生物以及它们的各种混合物。优选地,脱气剂为苯偶姻或苯偶姻衍生物,并且特别优选为苯偶姻。合适的脱气剂可由众多商业供应商获得,例如苯偶姻可以商品名Miwon苯偶姻由Miwon Speciality Chemical Co.Ltd.获得,以及作为苯偶姻由Orgamine Chemicals PVT Ltd.和Ningbo South Sea Chemical Co.Ltd.获得。

[0155] 基于粒状涂料组合物的总重量,本发明的优选涂料组合物包含0.15-0.45重量%、更优选0.17-0.4重量%并且仍更优选0.2-0.35重量%的脱气剂。

[0156] 流动性添加剂

[0157] 本发明的粒状涂料组合物优选地包含流动性添加剂。流动性添加剂的存在倾向于提高表面平滑性,例如通过减少或消除表面缺陷比如凹坑、鱼眼状裂纹和针孔来提高表面平滑性。这是通过改善粒状涂料组合物的熔体流动特性来实现的。

[0158] 可以使用常规的可商购获得的流动性添加剂,例如来自Kscnt Co.Ltd.的PCL-100、来自KS Chemical Co.Ltd.的Rheoflow PLP 100H(A)和来自Worlee-Chemie GmbH的Resiflow PV 88。

[0159] 合适的流动性添加剂的代表性实例包括丙烯酸树脂、含硅化合物和氟系聚合物。本发明的优选粒状涂料组合物包含流动性添加剂,该流动性添加剂是丙烯酸树脂。

[0160] 基于粒状涂料组合物的总重量,本发明的优选涂料组合物包含0.01-5重量%、更优选0.1-3重量%并且仍更优选0.5-1.5重量%的流动性添加剂。

[0161] 彩色颜料

[0162] 本发明的粒状涂料组合物优选地包含至少一种彩色颜料。彩色颜料可以是无机或有机彩色颜料。有机彩色颜料是优选的。

[0163] 适合于包含在本发明的粒状涂料组合物中的无机彩色颜料的代表性实例包括二氧化钛、氧化铁红、黑色颜料、黄色颜料、铬颜料、炭黑以及它们的各种组合。

[0164] 适合于包含在本发明的粒状涂料组合物中的有机颜料的代表性实例包括酞菁、偶氮、二噁嗪、苝、蒽醌、硫靛、异蒽酮紫(isodibenzanthrone)、三苯二氧六环(triphendioxane)、喹吖啶酮颜料、还原染料颜料(vat dye pigment)以及它们的各种组合。

[0165] 用于包含在本发明的粒状涂料组合物中的优选彩色颜料选自二氧化钛、炭黑、有机红颜料、有机黄颜料、有机蓝颜料、群青蓝和有机绿颜料。

[0166] 本发明的其他优选粒状涂料组合物包含小于5重量%、更优选小于2重量%并且仍更优选小于1.1重量%的炭黑。不希望受理论束缚,已经发现当存在较高水平的炭黑时,所产生的涂层的耐电解质性受到损害。这被认为是由于炭黑的导电性所致。

[0167] 合适的彩色颜料可商购获得,例如,NTR-606、Beablack 2669F、Beablack 2870F、Red 122、DPP Red SR2P、Yellow 139、Sudafast blue2789、Blue 51、Green 2730K。

[0168] 一般来说,彩色颜料应以提供所需颜色所必需的最低量被包含在粒状涂料组合物中。所需的彩色颜料的量在一定程度上取决于彩色颜料的类型。举例来说,二氧化钛可以以

25重量%的量存在,而炭黑可以以至多1.1重量%的量存在。技术人员将能够确定针对不同类型的颜料的合适量。

[0169] 当存在时,基于粒状涂料组合物的总重量,本发明的粒状涂料组合物中存在的彩色颜料的量优选为0.0005-30重量%,更优选0.001-25重量%,并且仍更优选0.01-20重量%。

[0170] 流平剂

[0171] 本发明的粒状涂料组合物优选地包含流平剂。合适的流平剂的实例包括丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的共聚物。合适的流平剂是可商购获得的,例如来自Ningbo South Sea Chemical Co.Ltd.的BLC701B和来自Ningbo Wecan Chemical Co.,Ltd.的WK701。流平剂提高组合物熔体流动特性并且有助于在固化期间消除表面缺陷。

[0172] 当存在时,基于粒状涂料组合物的总重量,本发明的粒状组合物中存在的流平剂的量优选为0.01-5重量%,更优选0.1-3重量%,并且仍更优选0.5-1.5重量%。

[0173] 添加剂

[0174] 本发明的粒状涂料组合物任选地包含一种或多种添加剂。本发明的组合物中任选地存在的添加剂的实例包括金属磷酸盐、金属硼酸盐、氨基醇、助粘剂、光泽改性剂、干燥剂、蜡、亚乙基双硬脂酰胺(EBS)、抗氧化剂、流变添加剂、消光剂和表面改性剂。本发明的粒状涂料组合物中存在的优选添加剂是光泽改性剂、流变改性剂、表面改性剂、消光剂以及它们的各种混合物。合适的流变改性剂的代表性实例是氢化蓖麻油和低熔点聚乙烯蜡。

[0175] 基于粒状涂料组合物的总重量,另外的添加剂优选地以0-10重量%、更优选0.1-5重量%、仍更优选0.2-4重量%并且特别优选0.5-3重量%的量存在。

[0176] 组合物

[0177] 本发明的一种优选粒状涂料组合物包含:

[0178] (i)环氧树脂,

[0179] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑啉环;

[0180] (iii)填充剂;

[0181] (iv)脱气剂,优选苯偶姻;

[0182] (v)流动性添加剂;

[0183] (vi)优选地彩色颜料;和

[0184] (vii)流平剂,

[0185] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0186] 本发明的另一种优选粒状涂料组合物包含:

[0187] (i)环氧树脂,

[0188] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑啉环;

[0189] (iii)填充剂,所述填充剂选自硫酸钡(优选沉淀硫酸钡)、云母、滑石、硅灰石(偏硅酸钙)、玻璃薄片、霞石、高岭土、白云石、硅藻土、氮化硼、氧化铝、氢氧化铝以及它们的各种混合物;

[0190] (iv)苯偶姻;

[0191] (v)流动性添加剂;

[0192] (vi)彩色颜料;和

[0193] (vii)流平剂,

[0194] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0195] 本发明的又一种优选粒状涂料组合物包含:

[0196] (i)环氧树脂,所述环氧树脂选自双酚A系环氧树脂、双酚F系环氧树脂、酚醛清漆改性的双酚A系环氧树脂、异氰酸酯改性的双酚A环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、邻-甲酚环氧树脂、硅烷改性的双酚A环氧树脂、橡胶改性的双酚A环氧树脂、有机硅改性的双酚A环氧树脂以及它们的各种混合物,

[0197] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑啉环;

[0198] (iii)填充剂,所述填充剂选自硫酸钡(优选沉淀硫酸钡)、云母、滑石、硅灰石(偏硅酸钙)、玻璃薄片、霞石、高岭土、白云石、硅藻土、氮化硼、氧化铝、氢氧化铝以及它们的各种混合物;

[0199] (iv)苯偶姻;

[0200] (v)流动性添加剂;

[0201] (vi)彩色颜料;和

[0202] (vii)流平剂,

[0203] 其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0204] 本发明的另一种优选粒状涂料组合物包含:

[0205] (i)38-95重量%、优选40-95重量%、更优选50-95重量%并且仍更优选60-90重量%的环氧树脂;

[0206] (ii)基于环氧树脂的量为1-35重量%、优选1.5-20重量%并且更优选2-15重量%的固化剂,其中所述固化剂包含咪唑啉环;

[0207] (iii)0.01-60重量%的填充剂,优选1.5-50重量%并且更优选10-38重量%的填充剂;

[0208] (iv)0.15-0.45重量%、优选0.17-0.4重量%并且更优选0.2-0.35重量%的脱气剂,优选为苯偶姻,

[0209] 其中除非另外指明,否则所有重量%都基于粒状组合物的总重量。

[0210] 在本发明的特别优选的粒状涂料组合物中,固化剂为2-苯基-2-咪唑啉。

[0211] 本发明的优选粒状涂料组合物的颜料体积浓度(PVC)为0-25,更优选7-18,并且仍更优选9-13,例如,所述颜料体积浓度由涂料的各组分的理论密度以及它们的重量%计算。

[0212] 本发明的一些特别优选的粒状涂料组合物如下:

[0213] -双酚F系环氧树脂:65.9重量%,2-苯基咪唑啉:4.1重量%,颜料:8.4重量%,沉淀硫酸钡:20.2重量%,苯偶姻、流动剂和添加剂:1.4重量%,

[0214] -环氧树脂3型(epoxy type 3):64.8重量%,2-苯基咪唑啉:5.2重量%,颜料:8.4重量%,沉淀硫酸钡:20.2重量%,苯偶姻、流动剂和添加剂:1.4重量%,

[0215] -环氧树脂3型:64.2重量%,2-苯基咪唑啉:5.8重量%,颜料:8.4重量%,沉淀硫酸钡:20.2重量%,苯偶姻、流动剂和添加剂:1.4重量%,

[0216] -环氧树脂3型:66.5重量%,2-苯基咪唑啉:3.5重量%,沉淀硫酸钡:27.1重量%,有机绿颜料:1.5重量%,苯偶姻、流动剂和添加剂:1.4重量%,

[0217] -环氧树脂3型:66.5重量%,2-苯基咪唑啉:3.5重量%,炭黑:1.1重量%,沉淀硫酸钡:27.5重量%,苯偶姻、流动剂和添加剂:1.4重量%,

[0218] -环氧树脂3型:66.5重量%,2-苯基咪唑啉:3.5重量%,颜料:8.4重量%,高岭土:20.2重量%,苯偶姻、流动剂和添加剂:1.4重量%,

[0219] -环氧树脂3型:66.5重量%,2-苯基咪唑啉:3.5重量%,颜料:8.4重量%,沉淀硫酸钡:10.1重量%,高岭土:10.1重量%,苯偶姻、流动剂和添加剂:1.4重量%,

[0220] -环氧树脂3型:66.5重量%,2-苯基咪唑啉:3.5重量%,颜料:8.4重量%,滑石:10.1重量%,高岭土:10.1重量%,苯偶姻、流动剂和添加剂:1.4重量%

[0221] -环氧树脂3型:66.5重量%,2-苯基咪唑啉:3.5重量%,颜料:8.4重量%,沉淀硫酸钡:20.2重量%,苯偶姻、流动剂和添加剂:1.4重量%,以及

[0222] -环氧树脂3型:66.5重量%,2-苯基咪唑啉:3.5重量%,二氧化钛:25重量%,沉淀硫酸钡:3.6重量%,苯偶姻、流动剂和添加剂:1.4重量%。

[0223] 本发明的粒状涂料组合物优选地提供电绝缘性(即,具有高电阻和高耐电压型)的涂层。优选地,本发明的粒状涂料组合物提供耐直流1000V且电阻>500MΩ的涂层。优选地,本发明的粒状涂料组合物提供耐直流2700V且最大泄漏电流不超过0.1mA的涂层。

[0224] 本发明的一个特征是粒状涂料组合物提供耐电解质的涂层。因此,粒状涂料组合物提供在暴露于电解质之后具有电绝缘性的涂层。

[0225] 优选地,本发明的粒状涂料组合物提供在电解质中浸泡后具有符合本文实施例中所述标准的绝缘电阻的涂层,并且耐直流1000V,且电阻>500MΩ,和/或电阻低于500MΩ的限值,但不击穿涂层。优选地,本发明的粒状涂料组合物在电解质中浸泡后具有符合本文实施例中所述标准的耐电压性的涂层,并且耐直流2700V,且最大泄漏电流不超过0.1mA,和/或在低于直流2700V的电压下,小的电流泄漏高于限值1mA。优选地,本发明的粒状涂料组合物提供在电解质中浸泡后具有符合本文实施例中所述的标准的绝缘电阻和耐电压性,并且耐直流1000V,且电阻>500MΩ,和/或电阻低于500MΩ的限值,但不击穿涂层,并且耐直流2700V,且最大泄漏电流不超过0.1mA,和/或在低于直流2700V的电压下,小的电流泄漏高于限值1mA。

[0226] 优选地,粒状涂料组合物提供在电解质中浸泡后具有符合本文实施例中所述标准的绝缘电阻的涂层,并且耐直流1000V,且电阻>500MΩ。优选地,粒状涂料组合物提供在电解质中浸泡后具有符合本文实施例中所述标准的耐电压性的涂层,并且耐直流2700V,且最大泄漏电流不超过0.1mA。优选地,粒状涂料组合物提供在电解质中浸泡后具有符合本文实施例中所述标准的绝缘电阻和耐电压性的涂层,并且耐直流1000V,且电阻>500MΩ,并且耐直流2700V,且最大泄漏电流不超过0.1mA。

[0227] 本发明的又一个特征在于,粒状涂料组合物提供对基底(优选金属基底,例如铝基底)以及对结构胶具有良好的粘附力的涂层。优选地,粒状涂料组合物提供通过如ISO 2409:2013(E)中所述的交叉切割试验的涂层。

[0228] 本发明的又一个特征在于,粒状涂料组合物提供抵抗由于电解质造成的变色的涂层。优选地,涂层在将其浸泡在电解质中时仅显示稍微的变色,例如,如本文实施例部分中

所述。

[0229] 本发明的另一个特征在于,粒状涂料组合物提供防水的(即,在暴露于水后不会失去粘附力、显著溶胀或起泡)的涂层,即使在高温下也是如此。

[0230] 容器

[0231] 本发明还涉及一种容纳如上文所描述的粒状涂料组合物的容器。合适的容器包括内衬一个塑料袋和多个塑料袋(所谓的“大袋”)的纸板箱。

[0232] 制造

[0233] 本发明还涉及一种用于制备如上文所描述的粒状涂料组合物的方法,所述方法包括:

[0234] (i)将环氧树脂、固化剂、填充剂和脱气剂共混以形成混合物,其中所述固化剂包含咪唑啉环;以及

[0235] (ii)将所述混合物挤出以形成颗粒。

[0236] 挤出颗粒可以采取任何形式,例如球形颗粒、碎片或薄片。本发明的优选方法还包括碾磨挤出颗粒以形成粉末。可以在任何常规磨机中进行碾磨达到最适合于粉末涂布的粒度。本发明的其他优选方法还包括筛分经碾磨的颗粒。

[0237] 因此,本发明的优选方法包括:

[0238] (i)将环氧树脂、固化剂、填充剂和脱气剂共混以形成混合物,其中所述固化剂包含咪唑啉环;

[0239] (ii)将所述混合物挤出以形成颗粒;

[0240] (iii)碾磨所述挤出颗粒以形成经碾磨的颗粒;以及

[0241] (iv)筛分所述经碾磨的颗粒。

[0242] 在本发明的特别优选的方法中,固化剂为2-苯基-2-咪唑啉。

[0243] 在碾磨后,优选地进行筛分以除去粗颗粒。

[0244] 任选地,在碾磨和/或筛分期间加入流化剂(例如热解法二氧化硅或氧化铝)。

[0245] 可以使用任何常规的混合、挤出和碾磨方法。优选的挤出条件是常规的,并且通常将会保持在低温,例如低于140℃,以避免过早固化。粒状涂料组合物的粒度分布D_{50}优选地在10至120μm的范围内,并且仍更优选地在15至100μm的范围内。优选的粒度D_{50}为至少20或25μm,并且有利地不超过80μm,例如30至70μm。通常,粒度可以使用Malvern粒度分析仪来确定。

[0246] 向基底的涂布以及涂层

[0247] 本发明还涉及一种用于用如上文所描述的粒状涂料组合物涂覆基底的方法,所述方法包括:

[0248] i)将粒状涂料组合物涂布至所述基底;以及

[0249] ii)使所述粒状涂料组合物固化。

[0250] 任选地,在粒状涂料组合物的涂布之前,对基底进行预处理,例如脱脂、脱盐、喷丸或喷砂、除尘。

[0251] 在本发明的一些方法中,对基底进行预处理,并且基底中的热量使涂层固化。

[0252] 因此,本发明的一些方法包括:

[0253] i)将基底预热,例如,达到超过粒状涂料组合物的固化温度的温度;

[0254] ii)将粒状涂料组合物涂布至所述经预热的基底;以及

[0255] iii)使所述粒状涂料组合物固化。

[0256] 可以通过任何常规的颗粒(例如粉末)涂覆方法(例如静电喷雾或流化床)将本发明的粒状涂料组合物涂布至基底。冷的或经预热的基底可以例如在喷漆室中进行涂覆,或者将经预热的基底浸入粉末的流化床中。预热优选地将基底加热到高于粉末熔融温度的温度,并且保持足够的时间以使涂料流动、融合并固化成连续涂层。涂覆技术是本领域中熟知的,并且将会是技术人员所熟悉的。静电喷雾是优选的。

[0257] 本发明还涉及如上文所描述的粒状涂料组合物用于涂覆基底、优选金属基底、例如铝的用途。

[0258] 优选地,涂层的干厚度为60至250微米,比如80至200微米,特别是90至150微米。

[0259] 本发明还涉及一种包含如上文所述的粒状涂料组合物的涂层。优选地,该涂层是固化的。备选地来看,本发明涉及一种可通过将如上文所描述的粒状涂料组合物喷涂或浸涂和固化得到的涂层。

[0260] 本发明的粒状涂料组合物可以用于形成单层涂层,或者可以是多层结构的一部分。本发明的粒状涂料组合物优选地用于在基底(例如电池电芯)上形成第一层或基础层。优选地,本发明的涂层是可以暴露于电解质的顶层或最外层。

[0261] 固化

[0262] 一旦用本发明的粒状涂料组合物涂覆基底,优选地使涂料固化。固化可以通过连续加热、后续加热或基底中的残热来进行。另外地或备选地,本发明的粒状涂料组合物可以通过将基底放入后固化烘箱(post cure oven)中来进行固化。加热过程使得颗粒能够熔化和融合,然后固化。

[0263] 粒状涂料组合物优选地在固化操作期间自由流动。有利地,这导致光滑、均匀的面漆。固化涂层的厚度优选为60至250微米,比如80至200微米,特别是90至150微米。

[0264] 由本发明的粒状涂料组合物形成的涂层优选为电绝缘性的,即具有高电阻和高耐电压性。优选地,由本发明的粒状涂料组合物形成的涂层耐直流1000V,且电阻>500MΩ。优选地,由本发明的粒状涂料组合物形成的涂层耐2700V,且最大泄漏电流不超过0.1mA。

[0265] 本发明的一个特征在于,由本发明的粒状涂料组合物形成的涂层是耐电解质的。因此,涂层在暴露于电解质后具有电绝缘性。优选地,涂层在电解质中浸泡后具有符合本文实施例中所述标准的绝缘电阻,并且耐直流1000V,且电阻>500MΩ。优选地,涂层在电解质中浸泡后具有符合本文实施例中所述标准的耐电压性,并且耐2700V,且最大泄漏电流不超过0.1mA。优选地,涂层在电解质中浸泡后具有符合本文实施例中所述标准的绝缘电阻和耐电压性,并且耐直流1000V,且电阻>500MΩ,并且耐2700V,且最大泄漏电流不超过0.1mA。

[0266] 本发明的又一个特征在于,由本发明的粒状涂料组合物形成的涂层对基底(优选金属基底,例如铝基底)以及对结构胶具有良好的粘附力。优选地,由本发明的粒状涂料组合物形成的涂层通过如ISO 2409:2013(E)中所述的交叉切割试验。

[0267] 本发明的又一个特征在于,由本发明的粒状涂料组合物形成的涂层抵抗由于电解质造成的变色。优选地,涂层在将其浸泡在电解质中时仅显示稍微的变色,例如,如本文实施例部分中所述。

[0268] 本发明的另一个特征在于,由本发明的粒状涂料组合物形成的涂层是防水的,即

在暴露于水后不会失去粘附力、显著溶胀或起泡,即使在高温下也是如此。

[0269] 基底和制品

[0270] 本发明还涉及一种用如上文所述的粒状涂料组合物或如上文所述的涂层涂覆的基底。可以将本发明的粒状涂料组合物涂布至任何基底。一种优选的基底是金属,并且仍更优选地,基底是铝。特别优选地,基底是电池电芯的铝表面,并且尤其优选为电池组件(例如电动车辆的电池组件)中存在的电池电芯的铝表面。

[0271] 基底(例如电池电芯的铝表面)可以部分地或完全地被本发明的粒状涂料组合物或涂层涂覆。然而,优选地,基本上全部基底都被本发明的粒状涂料组合物或涂层涂覆。在电池电芯的情况下,这优选地包括电池电芯的除了电接触以外的整个外壁。

[0272] 本发明还涉及一种包含至少一个电池电芯的电池组件,其中所述至少一个电池电芯具有在至少一个表面上形成的涂层,并且所述涂层由包含以下组分的组合物形成:

[0273] (i)环氧树脂,

[0274] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑啉环;

[0275] (iii)填充剂;和

[0276] (iv)任选地脱气剂,优选苯偶姻。

[0277] 优选地,电池组件包括具有形成在至少一个表面上的涂层的多个电池电芯,其中所述涂层由如本文所述的组合物形成。

[0278] 优选的电池组件包括由如上文所描述的优选粒状涂料组合物形成的涂层。

[0279] 进一步优选的电池组件包括如上文所描述的优选涂层。

[0280] 电池组件、用途和方法

[0281] 本发明还涉及一种包含至少一个电池电芯的电池组件,其中所述至少一个电池电芯具有形成在至少一个表面上的涂层,并且所述涂层由包含以下组分的组合物形成:

[0282] (i)环氧树脂,

[0283] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

[0284] (iii)填充剂;和

[0285] (iv)脱气剂,优选苯偶姻。

[0286] 优选地,电池组件包括具有形成在至少一个表面上的涂层的多个电池电芯,其中所述涂层由如本文所述的组合物形成。

[0287] 本发明还涉及包含以下组分的粒状涂料组合物用于在基底(优选电池电芯)的至少一个表面上形成耐电解质涂层的用途:

[0288] (i)环氧树脂,

[0289] (ii)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

[0290] (iii)填充剂;和

[0291] (iv)脱气剂,优选苯偶姻;

[0292] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0293] 本发明还涉及包含以下组分的粒状涂料组合物用于保护基底(特别是电池电芯)

免受电解质影响的用途：

[0294] (i)环氧树脂，

[0295] (ii)固化剂，其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环，并且优选地包含咪唑啉环；

[0296] (iii)填充剂；和

[0297] (iv)脱气剂，优选苯偶姻；

[0298] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量，环氧粘结剂体系的总量为40-99重量％，其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0299] 本发明还涉及包含以下组分的粒状涂料组合物用于涂覆电池电芯的至少一个铝表面的用途：

[0300] (i)环氧树脂，

[0301] (ii)固化剂，其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环，并且优选地包含咪唑啉环；

[0302] (iii)填充剂；和

[0303] (iv)脱气剂，优选苯偶姻；

[0304] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量，环氧粘结剂体系的总量为40-99重量％，其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0305] 本发明还涉及包含以下组分的粒状涂料组合物用于在电池电芯上形成至少基础层的用途：

[0306] (i)环氧树脂，

[0307] (ii)固化剂，其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环，并且优选地包含咪唑啉环；

[0308] (iii)填充剂；和

[0309] (iv)脱气剂，优选苯偶姻；

[0310] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量，环氧粘结剂体系的总量为40-99重量％，其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0311] 本发明还涉及包含以下组分的粒状涂料组合物用于涂覆电池电芯的用途：

[0312] (i)环氧树脂，

[0313] (ii)固化剂，其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环，并且优选地包含咪唑啉环；

[0314] (iii)填充剂；和

[0315] (iv)脱气剂，优选苯偶姻；

[0316] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量，环氧粘结剂体系的总量为40-99重量％，其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0317] 本发明还涉及一种用于保护表面免受电解质损坏的方法，所述方法包括：

[0318] (a)将粒状涂料组合物涂布到所述表面上；以及

[0319] (b)使所述涂料组合物固化以获得涂层，

[0320] 其中所述粒状涂料组合物包含：

[0321] (v)环氧树脂，

[0322] (vi)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

[0323] (vii)填充剂;和

[0324] (viii)脱气剂,优选苯偶姻,

[0325] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0326] 本发明还涉及一种在基底上的涂层暴露于(例如接触)电解质之后保留所述涂层的电绝缘性的方法,所述方法包括:

[0327] (a)将粒状涂料组合物涂布到所述表面上;以及

[0328] (b)使所述涂料组合物固化以获得涂层,

[0329] 其中所述粒状涂料组合物包含:

[0330] (v)环氧树脂,

[0331] (vi)固化剂,其中所述固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环,并且优选地包含咪唑啉环;

[0332] (vii)填充剂;和

[0333] (viii)脱气剂,优选苯偶姻。

[0334] 优选地其中基于所述粒状涂料组合物的总重量,环氧粘结剂体系的总量为40-99重量%,其中所述体系包含所述环氧树脂和所述固化剂。

[0335] 优选的电池组件、用途和方法包括由如上文关于组合物本身所描述的优选的环氧树脂、填充剂和脱气剂形成的涂层。

[0336] 优选的电池组件、用途和方法包括由包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环的固化剂形成的涂层。更优选地,粒状涂料组合物中存在的固化剂包含咪唑啉环。咪唑啉环可以是2-咪唑啉、3-咪唑啉或4-咪唑啉。优选地,咪唑啉环是2-咪唑啉。

[0337] 在所存在的固化剂中存在的咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环可以是未取代的或取代的。优选地,咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环是取代的。可以存在任意数量的取代基,更优选地存在一个或两个取代基,并且仍更优选一个取代基。

[0338] 当被取代时,咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环可以在任何位置被取代。优选地,咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环在2位被取代,例如,优选的固化剂包含在2位被取代的咪唑啉环。任选地,本发明的粒状涂料组合物中存在的固化剂中存在的咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环是二聚体,例如,所述二聚体通过在咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环的两个2位之间的亚烷基连接体连接。

[0339] 咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环上可以存在的合适的取代基的实例包括芳族取代基、C_1-C_{12}烷基取代基、C_1-C_6亚烷基取代基、醇、胺、卤化物、C_1-C_6烷氧基和腈。优选的取代基包括芳族取代基(例如苯基或苄基)和C_1-C_{12}烷基取代基(例如甲基)。更优选的取代基包括芳族取代基(例如苯基或苄基)和C_2-C_{12}烷基取代基。仍更优选地,咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环具有芳族取代基。合适的芳族取代基的实例包括苯基和杂环比如吡啶、咪唑、呋喃和噻吩。一种优选的芳族取代基是苯基,尤其是未取代的苯基。

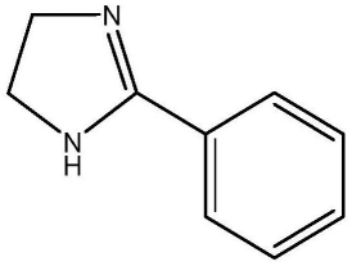
[0340] 咪唑环、咪唑啉环或咪唑啉环的氮原子可以是取代的或未取代的。合适的取代基的实例包括C_1-C_{12}烷基、烷基醇和烷基胺。氮原子优选地是未取代的。

[0341] 当咪唑环、咪唑啉环或咪唑啉环上存在苯基作为取代基时,苯基可以是未取代的或取代的。合适的取代基的实例包括C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、腈、羟基、卤化物、硫醇和胺。苯基取代基可以具有位于芳环上的任何位置的一个或多个取代基。优选地,作为取代基存在的苯基是未取代的。

[0342] 特别优选的粒状涂料组合物包含固化剂,所述固化剂包含咪唑啉环,并且仍更优选2-咪唑啉环。

[0343] 涂料组合物中存在的特别优选的固化剂包含在2位被取代的2-咪唑啉环(例如由在2位被取代的2-咪唑啉环组成)。仍更优选地,取代基是芳族取代基(例如苯基)或C_1-C_{12}烷基取代基(例如甲基)。还更优选地,取代基是芳族取代基(例如苯基或苄基)或C_2-C_{12}烷基取代基。

[0344] 尤其优选地,存在的固化剂包含2-苯基-2-咪唑啉(Cas号:936-49-2)(例如由2-苯基-2-咪唑啉组成)。

[0345] 

[0346] 固化剂优选地包含2-苯基-2-咪唑啉,例如,其量为固化剂的>50重量%、更优选>75重量%、仍更优选>90重量%并且还更优选>95重量%。

[0347] 粒状涂料组合物中优选地存在的2-苯基-2-咪唑啉的纯度优选为98%以上,更优选99%以上。

[0348] 如上文所述,合适的包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环的固化剂是可商购获得的。

[0349] 将会理解,固化剂和环氧树脂需要反应以使涂料固化。固化剂和环氧树脂的合适量取决于反应基团即环氧树脂中的环氧和固化剂中的胺的相对数量。一般来说,基于存在的环氧树脂的量(以重量%计),存在的固化剂的量(以重量%计)优选为1-35重量%,更优选1.5-20重量%,并且仍更优选2-15重量%。

[0350] 优选的是这些组分按这样的比率混合,所述比率使得固化剂以化学计量量存在,该化学计量量为80-120%,更优选90-115%,并且仍更优选100-110%,其基于相对于环氧树脂中存在的反应基团数量的在固化剂中存在的反应基团数量。

[0351] 优选地,涂料组合物如上文关于涂料组合物本身所描述。

[0352] 现在将参照以下非限制性实施例来描述本发明。

[0353] 实施例

[0354] 材料

[0355] 实施例中使用的聚合物和化合物都是可商购的。所使用的聚合物和化合物在以下表格中概述。

[0356]

组分	功能	详细内容
3 型环氧树脂。来源于液体环氧树脂和双酚A的固体环氧树脂。	粘结剂	EEW 730-800 g/eq。软化点 88-98 ℃。在 150°C 的熔体粘度 3500-7000 cps
来源于液体环氧树脂和双酚A的酚醛清漆改性的固体环氧树脂。	粘结剂	EEW 750-850 g/eq。软化点 105-118°C
4 型环氧树脂。来源于液体环氧树脂和双酚A的固体环氧树脂。	粘结剂	EEW 875-975 g/eq。软化点 95-105°C

[0357]

异氰酸酯改性的双酚A环氧树脂	粘结剂	EEW 380-420 g/eq。软化点 95-105°C
5 型环氧树脂。来源于液体环氧树脂和双酚A的固体环氧树脂。	粘结剂	EEW 1150-1300 g/eq。软化点 107-117°C
双酚 F 型环氧树脂	粘结剂	EEW 600-700 g/eq。软化点 70-80°C
2-苯基-2-咪唑啉	固化剂	≥99%纯度。凝固点 90-110°C
加速的双氰胺	固化剂	筛分分析中至少 95%的颗粒通过 75 微米的尺寸
邻甲苯基双胍	固化剂	熔点 139 - 143°C
双氰胺(Dicy) 非常细小的粒度	固化剂	熔点 210°C
1,2,4,5- 苯四甲酸酐(PMDA)	固化剂	熔点 283-287°C
苯酚过量型固化剂	固化剂	Ph-OH EW(g/eq) 230-260，软化点 73-85°C
TiO_2	白色颜料	金红石二氧化钛，粒度 D50 0.28 μm
炭黑	黑色颜料	平均粒度 D50 21±2 nm
炭黑	黑色颜料	粒度 D50 21 nm
喹吖啶酮	有机红颜料	平均粒度 50-150 nm
酞菁	有机蓝颜料	< 1 微米，纳米尺寸范围。
二酮-吡咯并-吡咯	有机红颜料	< 1 微米，纳米尺寸范围。
铝硫硅酸钠	无机蓝颜料	< 1 微米，纳米尺寸范围。
酞菁	有机绿颜料	< 1 微米，纳米尺寸范围。
硫酸钡	填充剂	具有限定粒度的沉淀的合成硫酸钡。不含杂质，比如石英。粒度 D50 大约 1.0 μm，电导率大约 150 S/cm
$BaSO_4$	填充剂	微粒化的高纯度白色重晶石填充剂。微粒化的纯度高于97%的天然硫酸钡。粒度 D50 2-5 μm
云母	填充剂	粒度 D50 10 μm。纵横比 70 至 100
滑石	填充剂	粒度 D50 8.2 μm D90 22 μm
长石	填充剂	粒度 D90 15 μm；D50 5.2 μm；D10 1 μm
碳酸钙	填充剂	粒度 D50 4.9 μm

[0358]

熔融二氧化硅；SiO2	填充剂	粒度 D90 41±4 μm；D50 11±1.5 μm；D10 0.55±0.1 μm
硅灰石	填充剂	粒度 D50 15 μm
玻璃薄片	填充剂	粒度 D50：10 μm
霞石	填充剂	粒度 D90 2.3 μm；D50 6.8 μm；D10 1 μm
高岭土	填充剂	粒度 D50 2 μm
白云石	填充剂	粒度 D50 7 μm
硅藻土	填充剂	粒度 D50 11 μm
氮化硼	填充剂	粒度 D50：5 μm
陶瓷珠	填充剂	粒度 4 μm，>50%的颗粒为 4 μm 以上
氧化铝	填充剂	粒度 D50：10 μm
氢氧化铝	填充剂	粒度 D50：8 μm
具有二氧化硅的专用丙烯酸共聚物	流动性添加剂	活性：专用共聚物的含量为 66-68%
丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的共聚物	流平剂	软化点：95-125°C
苯偶姻	脱气剂	熔点 134-138°C

[0359] 粉末状涂料样品的制备

[0360] 粉末涂料使用以下程序来制备：

[0361] (1)按照以下表格中所示的用于预混合的相应重量百分比,将原料放入混合罐中,其中除非另有说明,否则各组分的量以重量%指明。在混合罐中分两个阶段进行共混。第一共混时间为3-5分钟,转速为700r/min,并且工作温度为20-30℃。第二共混时间为3-5分钟,转速为900r/min,并且工作温度为20-30℃。

[0362] (2)使用双螺杆挤出机将预混合的原料均匀地熔融、混合、分散和挤出。挤出机的温度为90-110℃,并且螺杆频率控制为30-50Hz。然后将挤出的混合物制成片并且弄碎。

[0363] (3)将破碎的材料通过ACM磨机分级并且破碎。圆盘的频率为25-35Hz,并且分级机的频率为25-35Hz。

[0364] (4)将细粉碎的材料分级成粒度D50为30-50微米的粉末涂料。

[0365] (5)为了测试制备的粉末涂料的组成在以下表格中概述,其中除非另有说明,否则所规定的量以重量%计。

[0366] 用于测试的样品的制备

[0367] 按照以下步骤来制备用于测试的面板：

[0368] 1.面板为铝面板,型号AL 6036,面板尺寸为50*30*0.8mm。面板通过以下方式依次预处理:在碱性或酸性溶液、清洗浴、酸洗浴、清洗浴中浸泡,然后处理以确保面板不含铬,之后将它们在温度为最高100℃目标温度的烘箱中干燥。

[0369] 2.将保护胶带施用至各面板背面的底部边缘(大约0.5×2cm)以避免该区域的涂覆。

[0370] 3.在经清洁的喷雾室中,用压缩空气彻底地清洁喷枪。检查枪的喷雾图案以确保

其在测试面板上沉积均匀的粉末层。

[0371] 4.对每个面板单独进行喷雾,进行喷雾的时长为实现指定目标厚度100-130μm所需的时长。

[0372] 5.将面板悬挂在固化烘箱内部,并且使用200℃/10min的目标温度进行固化。

[0373] 6.在面板冷却后除去保护胶带。

[0374] 7.测量涂层厚度。用于测试的面板的厚度为100-130μm。

[0375] 8.对于粘附力测试,在任何对电解质的暴露之前测试面板。

[0376] 9.对于绝缘和电压测试,在任何对电解质的暴露之前以及在电解质中的浸泡之后测试面板。

[0377] 10.对于变色测试,在对电解质的暴露之后测试面板。

[0378] 在电解质中的浸泡

[0379] 制备0.5升电解质。电解质的组成为:

[0380] 以EC/DEC/DMC=2/1/7的重量比或体积比混合的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸二甲酯(DMC);六氟磷酸锂(1.1mol);添加剂,碳酸亚乙烯酯(VC)=2%,1,3-丙磺酸内酯=1%

[0381] 将经涂覆的面板的一半浸入电解质中,并且将面板的另一半留在空气中。将容器密封并且放置7天。在7天后,将面板从电解质中取出,干燥,然后如以下所述进行测试。这些测试条件代表极端条件,与电池组件中涂层所要暴露的条件相比恶劣得多,在电池组件中,由于溢出而引起涂层与电解质的接触。

[0382] 测试方法

[0383] •粘附力测试

[0384] 按照如ISO 2409:2013(E)中所述的交叉切割试验来测试样品。在结果中,Gt0是最佳的,而Gt5是最差的。/=未测试

[0385] •绝缘测试

[0386] 按照以下程序来测试样品。对于每种组合物测试三个平行样品:

[0387] 1.建立连接:插入电源,并且打开设备的电源。将经涂覆的面板放在厚橡胶垫上以确保在施加电压时没有电泄漏。在步骤3中,将夹子连接至裸金属的背面底部(先前被保护胶带覆盖),并且通过剖析检查器(profiling checker)将设备中的测试电极连接至面板的顶部经涂覆部分。

[0388] 2.参数设置:设定直流1000V,测试时间=60秒,电阻的下限为500MΩ。电压在1秒内从零升至1000V。

[0389] 3.将剖析检查器,即与经涂覆的面板具有相同的形状但尺寸稍小(在所有方向上都短约5mm)的导电金属面板,放在待测试的经涂覆的面板上方。用≥1.5kgf的力按压剖析检查器以确保在施加电压时,(经涂覆的面板的)潜在击穿点在非边缘区域(被剖析检查器覆盖的区域),通过剖析检查器使用测试电极来测试绝缘电阻。

[0390] 通过绝缘测试的标准:

[0391] 样品耐直流1000V,且电阻>500MΩ:

[0392] 0=通过测试标准

[0393] θ=样品无击穿,但是电阻低于500MΩ的限值

[0394] X＝耐电压性测试失败,未测试绝缘电阻

[0395] •电压测试

[0396] 按照以下程序来测试样品。对于每种组合物测试三个平行样品:

[0397] 1.建立连接:插入电源,并且打开设备的电源。将经涂覆的面板放在厚橡胶垫上以确保在施加电压时没有电泄漏。在步骤3中,将夹子连接至裸金属的背面底部(先前被保护胶带覆盖),并且通过剖析检查器将设备中的测试电极连接至面板的顶部经涂覆的部分。

[0398] 2.参数设置:设定直流2700V,测试时间＝60秒,最大泄漏电流不超过1mA。电压在1s内从零升至2700V。

[0399] 3.将剖析检查器放在待测试的经涂覆的面板之上。用≥1.5kgf的力按压剖析检查器以确保在施加电压时,(经涂覆的面板的)潜在击穿点在非边缘区域(被剖析检查器覆盖的区域),通过剖析检查器使用测试电极来测试泄漏电流。

[0400] 通过电压测试的标准:

[0401] 样品耐2700V,且最大泄漏电流不超过0.1mA

[0402] 0＝通过测试标准

[0403] θ＝在低于2.7kV的电压下,具有高于1mA限制的小的电流泄漏X＝涂层膜的击穿

[0404] 电压测试和然后的绝缘测试典型地在同一面板上进行,因为除了参数设置以外各步骤相同。在涂层膜在电压测试期间击穿的情况下,不能在同一面板上进行绝缘测试。

[0405] 浸泡后的变色

[0406] 目视检查涂层在浸泡后的变色。这在绝缘测试和电压测试之前进行。所应用的评价标准如下:

[0407] 0＝浸泡的涂层膜稍微变色

[0408] θ＝浸泡的涂层膜严重变色

[0409] X＝整个涂层膜严重变色

[0410] 实施例1-固化剂的影响

[0411] 制备以下表1中所述的粉末涂料连同7个比较例。比较例采用与包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环的固化剂不同的各种固化剂。测试结果也在表1中示出。所有实施例在电解质中的浸泡前都通过绝缘测试和电压测试。

[0412] 表1中的结果显示,当粒状涂料组合物中存在的固化剂包含咪唑环、咪唑啉环或咪唑烷环(例如2-苯基-2-咪唑啉)时,所得涂层良好地粘附至基底,并且能够禁受对电解质的暴露。在电解质中浸泡7天(这是极端测试条件)后,由包含2-苯基-2-咪唑啉的组合物制成的涂层仍通过电压测试,并且在绝缘测试中不击穿。与此相比,在电解质中浸泡后,由包含各种其他固化剂的组合物制成的涂层未通过电压测试,因此不能进行绝缘测试。在包含不同于2-苯基-2-咪唑啉的固化剂的涂层中,变色程度也更严重。

[0413] 表1中的结果(具体地实施例1-5)还显示,一系列不同类型的环氧树脂可以成功地用于本发明的粒状涂料组合物。

[0414] 表1中的实施例9和10显示出特别强的性能。在这些实施例中,2-苯基-2-咪唑啉与环氧树脂的比率与一些其他实施例中的比率相比更高。据认为,固化剂的相对较高的比率可能导致在最终涂层中的较高的交联密度,因此导致观察到改善的性能结果。

[0415] 表1

[0416]

组分(重量%)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
环氧树脂																	
环氧树脂 3 型 EEW 730-800	66.5	x	x	x	x	x	68.6	68	64.8	64.2	66.5	66.5	67.3	66	56.4	63.3	66.5
环氧树脂 4 型 EEW 875-975	x	66.5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
环氧树脂 5 型 EEW1150-1300	x	x	67.5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
酚醛清漆 EEW 750-850	x	x	x	66.5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
异氰酸酯改性的双酚 A 环氧树脂 EEW 380-420 g/eq					63.3												
BPF 型环氧树脂 EEW 600-700	x	x	x	x	x	65.9	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
固化剂																	
2-苯基-2-咪唑啉	3.5	3	2.5	3.5	6.7	4.1	1.4	2	5.2	5.8	x	x	x	x	x	x	x
加速的 DICY	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	3.5
OTB (取代的双氰胺型)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	3.5	x	x	x	x	x	x
双氰胺	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	3.5	2.7	4	x	x	x
酚类硬化剂	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	13.6	x	x
均苯四酸二酐(PMDA)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	6.7	x
其他																	
流动性添加剂：苯偶姻：流平添加剂 (0.6:0.3:0.5)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
颜料																	

[0417]

二氧化钛：炭黑：有机红：有机蓝(8:0.01:0.09:0.3)	8.4		8.4		8.4		8.4		8.4		8.4		8.4		8.4		8.4	
填充剂																		
沉淀硫酸钡	20.2		20.2		20.2		20.2		20.2		20.2		20.2		20.2		20.2	
总计	100		100		100		100		100		100		100		100		100	
测试结果																		
浸泡前的粘附力	Gt0		Gt0		Gt0		Gt0		Gt2		Gt0		Gt0		Gt0		Gt5	
电解质浸泡测试后的绝缘性	Θ		Θ		Θ		Θ		Θ		Θ		O		X		X	
电解质浸泡测试后的电压	O		Θ		O		O		O		O		O		X		X	
电解质浸泡测试后的变色		Θ		Θ		Θ		Θ		Θ		O		O		Θ		Θ

[0418] 实施例2-涂料组合物中的环氧树脂的总量的影响

[0419] 制备以下表2中所描述的粉末涂料。所有实施例在电解质中的浸泡前都通过绝缘

测试和电压测试。在浸泡前未测试样品的粘附力。

[0420] 表2

[0421]

组分(重量%)	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
环氧树脂					
环氧树脂 3 型 EEW 730-800	38	47.5	57	76	85.5
固化剂					
2-苯基-2-咪唑啉	2	2.5	3	4	4.5
其他					
流动性添加剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
苯偶姻	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
流平添加剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
颜料					
二氧化钛	8	8	8	8	8
炭黑	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
有机红色	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
蓝	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
填充剂					
沉淀硫酸钡	50.2	40.2	30.2	10.2	0.2
总计	100	100	100	100	100
测试结果					
电解质浸泡测试后的绝缘测试	Θ	Θ	Θ	Θ	Θ
电解质浸泡测试后的电压测试	Θ	Θ	Θ	Θ	Θ
电解质浸泡测试后的变色	Θ	Θ	Θ	Θ	Θ

[0422] 表2中的结果显示,本发明的粒状涂料组合物可以包含宽泛系列的环氧树脂和固化剂的组合。这些实施例显示,包含38-85.5重量%环氧树脂和2-5重量%固化剂的粒状涂料组合物都产生即使在暴露于电解质7天后也通过绝缘测试和电压测试的涂层。实施例还显示,本发明的粒状组合物可以包含一系列填充剂,具体为0.2-50.2重量%,并且仍产生即使在暴露于电解质后也通过绝缘测试和电压测试的涂层。

[0423] 实施例3-涂料组合物中的填充剂的影响

[0424] 制备以下表3中所描述的粉末涂料。测试结果也在表3中示出。所有实施例在电解质中的浸泡前都通过绝缘测试和电压测试。所有涂层膜在浸泡前都具有Gt0的粘附力。

[0425] 表3中的结果显示,宽泛系列的填充剂可以用于本发明的粒状涂料组合物。包含单一填充剂以及填充剂混合物的组合物表现良好。当存在填充剂时,由本发明的粒状涂料组合物产生的涂层即使在暴露于电解质后也通过绝缘测试和电压测试。

[0426] 实施例4-涂料组合物中的填充剂组合和颜料的影响

[0427] 制备以下表4中所描述的粉末涂料。测试结果也在表4中示出。所有实施例在电解质中的浸泡前都通过绝缘测试和电压测试。

[0428] 表4中的结果显示,有机颜料和无机颜料均可以用于本发明的粒状组合物。

[0429] 表3

[0430]

组分(重量%)	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25	实施例26	实施例27	实施例28	实施例29	实施例30
环氧树脂															
环氧树脂3型EEW 730-800	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5
固化剂															
2-苯基-2-咪唑啉	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
其他															
流动性添加剂：苯偶姻：流平添加剂(0.6:0.3:0.5)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
颜料															
二氧化钛：炭黑：有机红：有机蓝(8:0.01:0.09:0.3)	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
填充剂															
硅灰石	20.2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
玻璃薄片	x	20.2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
霞石	x	x	20.2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
高岭土	x	x	x	20.2	x	x	x	x	x	x	x	x	10.1	10.1	10.1
白云石	x	x	x	x	20.2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
硅藻土	x	x	x	x	x	20.2	x	x	x	x	x	x	x	x	x
氮化硼	x	x	x	x	x	x	20.2	x	x	x	x	x	x	x	x
氧化铝	x	x	x	x	x	x	x	20.2	x	x	x	x	x	x	x
氢氧化铝	x	x	x	x	x	x	x	x	20.2	x	x	x	x	x	x
沉淀硫酸钡	x	x	x	x	x	x	x	x	x	10.1	10.1	x	10.1	x	x
云母	x	x	x	x	x	x	x	x	x	10.1	x	10.1	x	x	10.1
滑石	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	10.1	10.1	x	10.1	x
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0431]

测试结果																	
浸泡前的粘附力	Gt0		Gt0		Gt0		Gt0		Gt0		Gt0		/		/		Gt0
电解质浸泡测试后的绝缘性	Θ		Θ		Θ		Θ		Θ		Θ		Θ		Θ		Θ
电解质浸泡测试后的电压	Θ		O		Θ		O		Θ		Θ		Θ		Θ		O
电解质浸泡测试后的变色	Θ		Θ		Θ		Θ		Θ		Θ		Θ		Θ		Θ

[0432] 表4

[0433]

组分(重量%)	实施例31	实施例32	实施例33	实施例34	实施例35
环氧树脂					
环氧树脂 3 型 EEW 730-800	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5
固化剂					
2-苯基-2-咪唑啉	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
其他					
流动性添加剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
苯偶姻	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
流平添加剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
颜料					
二氧化钛	25	x	x	x	x
炭黑	x	1.1	x	x	x
有机红	x	x	3	x	x
无机群青	x	x	x	3	x
有机绿	x	x	x	x	1.5
填充剂					
沉淀硫酸钡	3.6	27.5	25.6	25.6	27.1
总计	100	100	100	100	100
测试结果					
膜厚度	100-130	100-130	100-130	100-130	100-130
浸泡前的粘附力	Gt0	Gt0	/	/	Gt0
电解质浸泡测试前的绝缘性	O	O	O	O	O
电解质浸泡测试前的电压	O	O	O	O	O
电解质浸泡测试后的绝缘性	Θ	Θ	Θ	Θ	Θ
电解质浸泡测试后的电压	O	O	Θ	Θ	O
电解质浸泡测试后的变色	O	O	O	O	O