



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I774409 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：110120591

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 07 日

(51)Int. Cl. : *C08J9/02 (2006.01)* *C08L83/07 (2006.01)*
C08L83/05 (2006.01) *C08K13/02 (2006.01)*
H01M50/183 (2021.01)

(30)優先權：2020/07/02 世界智慧財產權組織 PCT/CN2020/099907

(71)申請人：德商瓦克化學公司 (德國) WACKER CHEMIE AG (DE)
德國

(72)發明人：徐園園 XU, YUANYUAN (CN)；高安翔 GAO, ANXIANG (CN)

(74)代理人：陳翠華

(56)參考文獻：

TW 202007730A CN 1660928A
CN 109796622A

審查人員：陳滢安

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 20 頁

(54)名稱

可發泡聚矽氧組合物

(57)摘要

本發明關於一種可發泡聚矽氧組合物，其包含：(A)至少一種每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的烯基的有機聚矽氧烷，(B)至少一種每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的氫原子的有機聚矽氧烷，(C)至少一種能夠在組分(B)存在下產生氫氣的致孔劑，及(D)至少一種氫化矽烷化催化劑。該可發泡聚矽氧組合物固化所得的發泡體具有優異的回彈性能、適中的硬度、良好的機械性質及阻燃性，適合用於密封電池組殼體。

The present disclosure relates to a foamable silicone composition, comprising: (A) at least one organopolysiloxane containing at least two alkenyl groups bonded to silicon per molecule, (B) at least one organopolysiloxane containing at least two hydrogen atoms bonded to silicon per molecule, (C) at least one porogenic agent generating gaseous hydrogen in the presence of Component (B) and (D) at least one hydrosilylation catalyst. Foams obtained by curing such foamable silicone composition have excellent resilience performance, moderate hardness, good mechanical properties and flame retardancy, suitable for the sealing of battery pack cases.



I774409

【發明摘要】

【中文發明名稱】 可發泡聚矽氧組合物

【英文發明名稱】 A Foamable Silicone Composition

【中文】

本發明關於一種可發泡聚矽氧組合物，其包含：(A) 至少一種每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的烯基的有機聚矽氧烷，(B) 至少一種每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的氫原子的有機聚矽氧烷，(C) 至少一種能夠在組分 (B) 存在下產生氫氣的致孔劑，及 (D) 至少一種氫化矽烷化催化劑。該可發泡聚矽氧組合物固化所得的發泡體具有優異的回彈性能、適中的硬度、良好的機械性質及阻燃性，適合用於密封電池組殼體。

【英文】

The present disclosure relates to a foamable silicone composition, comprising: (A) at least one organopolysiloxane containing at least two alkenyl groups bonded to silicon per molecule, (B) at least one organopolysiloxane containing at least two hydrogen atoms bonded to silicon per molecule, (C) at least one porogenic agent generating gaseous hydrogen in the presence of Component (B) and (D) at least one hydrosilylation catalyst. Foams obtained by curing such foamable silicone composition have excellent resilience performance, moderate hardness, good mechanical properties and flame retardancy, suitable for the sealing of battery pack cases.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 可發泡聚矽氧組合物

【英文發明名稱】 A Foamable Silicone Composition

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種可發泡聚矽氧組合物。

【先前技術】

【0002】 電池組作為電動車的動力來源，其穩定性、安全性及可靠性對車的品質至關重要，隨之而來對用於密封電池組殼體的材料性能如硬度、回彈性、機械性質等也會有更高的要求。

【0003】 可發泡聚矽氧材料，特別是自動點膠型（auto-dispensing）可發泡聚矽氧組合物，是目前在密封電池組殼體之解決方案的新趨勢，其透過自動點膠機（automatic dispenser）點膠，隨後在室溫或高溫下固化成發泡體並經由壓縮獲得密封效果。若聚矽氧發泡體的硬度太高，會難以壓縮，並且容易使電池組的蓋子變形，造成密封失效。若發泡體的回彈性較差，其在壓力作用下產生的反彈力就會不足，容易造成電池組變形或位移產生洩露。因此，聚矽氧發泡體的回彈性及硬度對於確保電池組殼體密封的安全是至關重要的。

【0004】 CN 1182187C 公開一種密度為 0.29 至 0.35 g/cm³ 的聚矽氧發泡體，並公開透過加入有機硫化合物（如 3-巰基丙基三甲氧基矽烷）可改善發泡體的回彈性。但是，該發泡體的壓縮永久變形率（CS）（50%，24h，100℃）仍大於 20%，不利於獲得良好的密封性能，而且該發泡體的機械性質也較差，不是密封電池組殼體的理想材料。

【0005】 CN 110862693A 透過採用正丁醇作為致孔劑，得到一種密度為 0.17 至 0.22 g/cm³ 的聚矽氧泡棉。該泡棉的 CS（50%，22h，70℃）小於 3%，

第1頁，共 17 頁(發明說明書)

但是由於該泡棉的超低密度導致犧牲機械性質，因而不適合用作電池組殼體的密封材料。

【0006】 此外，基於電池組的安全性問題，對於其密封材料的阻燃性會有進一步的要求。已有文獻報導在可發泡聚矽氧材料中添加阻燃劑可賦予其阻燃性。然而，這一方式被認為會犧牲發泡材料的回彈、硬度等性能，因為阻燃劑通常需要高的添加量才能達到 V-0 等級的阻燃性，這嚴重影響材料的同質性。

【0007】 CN 106589954A 實施例 1 公開在可發泡聚矽氧橡膠中添加 26 重量%的包含改性氫氧化鋁及可膨脹石墨的阻燃劑可實現 V-0 阻燃性。然而，該發泡聚矽氧橡膠的回彈性能、機械性質較差，不能用作電池組殼體的密封材料。

【0008】 CN 101845224B 實施例 4 公開在聚矽氧發泡體中添加 22 重量%的包含氫氧化鋁、可膨脹石墨、多聚磷酸銨及季戊四醇的阻燃劑可實現 V-0 阻燃性。然而，該聚矽氧發泡體的回彈性能、機械性質也不理想。

【發明內容】

【0009】 本發明提供的可發泡聚矽氧組合物透過特定的矽氫基（Si-H）與烯基的莫耳比以及矽氫基與羥基的莫耳比的組合，妥善平衡了矽氫基與烯基間的固化反應以及矽氫基與羥基間的發泡反應這兩個競爭反應，因而克服先前技術因發泡反應過快使得固化的網絡結構不足以支撐泡孔結構導致泡孔坍塌從而影響產品性能，或者因發泡反應過慢使得固化的網絡結構太強導致產品難以膨脹的缺陷。除了克服前述先前技術之缺陷，本發明的可發泡聚矽氧組合物在得到良好泡孔結構的同時還至少實現如下一個或多個目的：

- 1) 老化條件下優異的回彈性，CS（50%，22h，110℃）、CS_{D85}（50%，42d）及 CS_{衝擊}（50%，42d）均在 10%以下，非常適用於需高密封等級的電池組殼體的密封；
- 2) 適中的發泡體硬度，兼顧了密封性能及發泡體機械性質；

第2頁，共 17 頁(發明說明書)

3) 低阻燃劑添加量下，實現 V-0 等級之優異阻燃性的同時不影響發泡體的同質性。

【0010】 本發明中，術語“可發泡聚矽氧材料”指以有機聚矽氧烷為基礎聚合物，在致孔劑、交聯劑、催化劑及其他添加劑存在下，能夠反應形成多孔結構的材料。此處，多孔結構的材料包括但不限於發泡體或海綿形式的材料。

【0011】 本發明中，“篩分粒徑 (sieve particle size)”是透過篩分粒徑測定法 (sieving granulometry) 來測定的，並以 μm 表示。

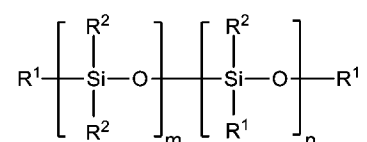
【0012】 本發明的第一方案提供一種可發泡聚矽氧組合物，包含：

- (A) 至少一種每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的烯基的有機聚矽氧烷，
- (B) 至少一種每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的氫原子的有機聚矽氧烷，
- (C) 至少一種能夠在組分 (B) 存在下產生氫氣的致孔劑，
- (D) 至少一種氫化矽烷化催化劑，及
- (E) 視需要地至少一種抑制劑，及
- (F) 視需要地至少一種補強填料；

其中，組分 (B) 中的矽氫基與組分 (A) 中與矽鍵結的烯基的莫耳比係 5:1 至 15:1，且組分 (B) 中的矽氫基與組分 (C) 中的羥基的莫耳比係 2:1 至 20:1。

【0013】 組分 (A)

【0014】 有機聚矽氧烷 (A) 典型地具有如下通式：

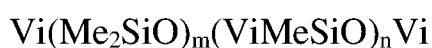


其中， R^1 各自獨立地為含有 2 至 6 個碳原子的烯基，例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、己二烯基、環戊烯基、環戊二烯基、環己烯基，較佳乙烯基、烯丙基及丙烯基，更佳乙烯基。

R^2 各自獨立地為經取代或未經取代的含有 1 至 20 個碳原子、較佳 1 至 10 個碳原子的單價有機基團，例如烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基，芳基或烷芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基、均三甲苯基（mesityl）、乙苯基、苄基、萘基，及以上基團的鹵代或有機官能化衍生物如 3,3,3-三氟丙基、鄰-、對-及間-氯苯基、胺基丙基、3-異氰酸丙基、氰乙基，較佳甲基及苯基，更佳甲基。

m 是正數， n 是 0 或正數， $m+n$ 滿足有機聚矽氧烷（A）在 25°C 下的動力黏度為 100 至 100,000 mPa·s，例如 1,000 至 80,000 mPa·s，5,000 至 50,000 mPa·s。

【0015】 特別佳使用具有如下分子式的有機聚矽氧烷（A）：



其中，Vi 是乙烯基，Me 是甲基， m 是正數， n 是 0 或正數， $m+n$ 滿足所述有機聚矽氧烷在 25°C 下的動力黏度為 5,000 至 50,000 mPa·s。

【0016】 本發明中組分（A）可以是單一的含烯基的有機聚矽氧烷，也可以是不同的含烯基的有機聚矽氧烷的混合物，其差異在分子結構（例如取代基的種類及數目）、乙烯基含量或黏度。對於有機聚矽氧烷的混合物來說， m 、 n 代表平均值， $m+n$ 滿足的黏度範圍是相對於混合物的黏度而言。

【0017】 為增加交聯點、提高交聯密度、及改善固化所得發泡體的回彈性能及機械性質，本發明組分（A）還可以含有少量低黏的含烯基的有機聚矽氧烷。在一實施態樣中，組分（A）包含：（A1）每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的烯基且 25°C 下動力黏度為 1,000 至 100,000 mPa·s（例如 5,000 至 50,000 mPa·s）的第一有機聚矽氧烷，及（A2）每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的烯基且 25°C 下動力黏度為 10 至 1,000 mPa·s（例如 50 至 500 mPa·s）的第二有機聚矽氧烷。在一更具體的實施態樣中，組分（A）包含：（A1）每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的烯基且 25°C 下動力黏度為 10,000 至 30,000 mPa·s 的第一有機聚矽氧烷，及

第4頁，共 17 頁(發明說明書)

(A2) 每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的烯基且 25°C 下動力黏度為 100 至 300 mPa·s 的第二有機聚矽氧烷。上述任一實施態樣中，基於組分 (A) 的總重量計，有機聚矽氧烷 (A2) 的用量可為 0.2 重量%至 10 重量%，例如 1 重量%至 5 重量%。

【0018】 本發明中，基於組合物的總重量計，組分 (A) 的用量合適地為 35 重量%至 95 重量%，例如 50 重量%至 90 重量%。

【0019】 組分 (B)

【0020】 組分 (B) 在組合物中用作交聯劑。組分 (B) 中的含氫量一般在 0.01 重量%至 1.7 重量%，較佳 1.2 重量%至 1.7 重量%。對於矽氫基的位置，沒有特別限制，其可僅存在於分子鏈側端，或可同時存在於分子鏈側端及分子鏈末端。

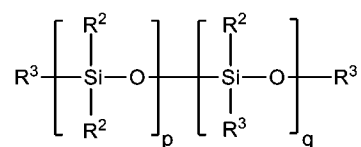
【0021】 有機聚矽氧烷 (B) 可以是線形的、環狀的、支化的或網狀的。線形的或環狀的有機聚矽氧烷 (B) 典型地是由選自 $R^2_3SiO_{1/2}$ 、 $HR^2SiO_{2/2}$ 、 $HR^2_2SiO_{1/2}$ 及 $R^2_2SiO_{2/2}$ 的單元構成，其中 R^2 的定義如上，較佳甲基及苯基，更佳甲基。支化的或網狀的有機聚矽氧烷 (B) 還含有如 $HSiO_{3/2}$ 、 $R^2SiO_{3/2}$ 的三官能單元，及／或如 $SiO_{4/2}$ 的四官能單元。特別佳由選自 $Me_3SiO_{1/2}$ 、 $HMeSiO_{2/2}$ 、 $HMe_2SiO_{1/2}$ 及 $Me_2SiO_{2/2}$ 的單元構成的線形的或環狀的有機聚矽氧烷 (B)。

【0022】 為獲得高回彈、適中硬度及良好機械性質的發泡體，本發明組分 (B) 中的矽氫基與組分 (A) 中與矽鍵結的烯基的莫耳比較佳 5:1 至 12:1，特別是 7:1 至 12:1。

【0023】 組分 (C)

【0024】 組分 (C) 在組合物中用作致孔劑，其透過與組分 (B) 中的矽氫基反應產生氫氣而影響發泡行為，但對交聯沒有貢獻。常用的致孔劑為含至少一個羥基的化合物，包括含至少一個羥基的有機聚矽氧烷 (C1)、烷醇及水。

【0025】 有機聚矽氧烷 (C1) 典型地具有如下通式：

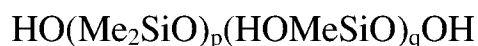


其中， R^2 的定義如上，較佳甲基及苯基，更佳甲基。

R^3 各自獨立地為羥基、或 R^2 ，只要滿足至少一個 R^3 為羥基即可，較佳鍵結在聚合物鏈末端矽原子上的 R^3 均為羥基。

p 是正數， q 是 0 或正數， $p+q$ 滿足有機聚矽氧烷 (C1) 在 25°C 下的動力黏度為 10 至 10,000 mPa·s，例如 50 至 5,000 mPa·s，特別地 50 至 1,000 mPa·s。

【0026】 特別佳使用具有如下分子式的有機聚矽氧烷 (C1)：



其中，Me 是甲基， p 是正數， q 是 0 或正數， $p+q$ 滿足有機聚矽氧烷在 25°C 下的動力黏度為 50 至 1,000 mPa·s。

【0027】 在一較佳實施態樣中，組分 (C) 不含有機聚矽氧烷 (C1)。本發明中“不含”指組分中某成分的含量低於 1 重量%，甚至低於 0.5 重量%、0.1 重量%、0.05 重量%。

【0028】 烷醇可以是含有至少一個羥基的有機醇，但不是作為氫化矽烷化反應抑制劑的醇如炔醇，包括具有 1 至 12 個碳原子的一元醇如乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、正己醇、正辛醇、環戊醇、環己醇、環庚醇，具有 2 至 12 個碳原子的多元醇如乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇、戊二醇、庚二醇。在一較佳實施態樣中，組分 (C) 不含烷醇。

【0029】 當水作為致孔劑時，其可以水性乳液的形式引入，例如水性聚矽氧乳液（包括水包油聚矽氧乳液或油包水聚矽氧反相乳液），以促進水在組合物中的分散。水性聚矽氧乳液包含聚矽氧烷油相、水相及乳化劑。所述乳化劑可為

非離子乳化劑、陰離子表面活性劑、陽離子表面活性劑或兩性離子表面活性劑，較佳非離子表面活性劑。水性聚矽氧乳液可透過本領域技術人員熟知的乳化製程獲得。對於水性聚矽氧乳液的黏度，沒有特別限制。在一較佳實施態樣中，組分（C）為聚矽氧烷的水性乳液，25°C 下的動力黏度為 1,000 至 30,000 mPa·s。

【0030】 為獲得適中的密度及硬度、良好的回彈及機械性質的發泡體，組分（B）中的矽氫基與組分（C）中的羥基的莫耳比較佳 3.5:1 至 12.5:1。

【0031】 組分（D）

【0032】 組分（D）可為先前技術中用於加成-交聯聚矽氧橡膠的各類氫化矽烷化催化劑，較佳鉑基催化劑，例如氯鉑酸、氯鉑酸鹽、鉑的烯烴錯合物、鉑的烯基矽氧烷錯合物。鉑基催化劑的用量由所需固化速率及經濟性考慮控制，通常只需確保氫化矽烷化反應能有效進行的用量即可。一般，鉑金屬在可發泡聚矽氧組合物中的重量為 0.1 至 500 ppm，例如 1 至 100 ppm。

【0033】 組分（E）

【0034】 可發泡聚矽氧組合物還可包括抑制劑（E），以控制組合物的可使用時間（pot life）及固化速率。抑制劑可為本領域常規使用的各類抑制劑，例如炔醇如 1-乙炔基-1-環己醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇，多甲基乙炔基環矽氧烷如 1,3,5,7-四乙炔基四甲基四環-矽氧烷，烷基馬來酸酯。抑制劑的用量可根據具體選用的抑制劑的化學結構及所需固化速率確定。一般，抑制劑的用量相對於組合物總重量為 1 至 50,000 ppm，例如 10 至 10,000 ppm。

【0035】 組分（F）

【0036】 為了使固化得到的發泡體具有良好的機械性質，較佳將補強填料（F）加入可發泡聚矽氧組合物中。補強填料（F）的非限制性例子包括碳酸鈣、二氧化矽、二氧化矽微粉、矽藻土、有機蒙脫土、二氧化鈦，特別佳二氧化矽。二氧化矽包括氣相二氧化矽（fumed silica）、沉澱二氧化矽及它們的混合物。二

氧化矽的比表面積按照 BET 方法測定，合適地為至少 50 m²/g，較佳 100 至 400 m²/g 的範圍內，例如 150 至 350 m²/g。二氧化矽可以是親水的也可以是疏水的。

【0037】 基於組合物的總重量計，補強填料（F）的用量合適地為 0 重量%至 30 重量%，例如 5 重量%至 25 重量%，較佳 15 重量%至 20 重量%。

【0038】 其他視需要的組分

【0039】 可發泡聚矽氧組合物還可含有適量的添加劑，只要其不損害本發明目的的實現即可。添加劑的非限制性例子如回彈助劑（compression set assistant）（G）、無鹵阻燃劑（H）、稀釋劑（I）、觸變劑（J）、顏料（K）等。

【0040】 回彈助劑（G）可以提及的是有機硫化合物，其例子包括但不限於硫醇如烷基硫醇、芳基硫醇；巰基雜環化合物如巰基咪唑、巰基苯並咪唑；具有含硫官能團的矽烷如巰烷基烷基烷氧基矽烷、雙(三烷氧基矽烷基烷基)的單、雙或多硫烷化合物、氰硫基烷基三烷氧基矽烷；三官能矽氧烷如聚二甲基矽氧烷與巰基烷基化合物的共聚物。較佳 3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷及聚二甲基矽氧烷與巰基烷基化合物的共聚物。

【0041】 本發明所述有機硫化合物可單獨使用，也可施用、反應或摻混到填料上再使用。在一實施態樣中，採用的是由 3-巰基丙基三甲氧基矽烷或 3-巰基丙基三乙氧基矽烷所施用、反應或摻混到其上的氣相二氧化矽作為回彈助劑。基於組合物的總重量計，本發明中所述有機硫化合物的用量合適地小於 2 重量%，例如小於 1 重量%。在一實施態樣中，所述有機硫化合物占組合物總重量的 0.2 重量%至 0.8 重量%。

【0042】 所述無鹵阻燃劑（H）包括但不限於鋁鎂系阻燃劑如氫氧化鋁、氫氧化鎂；磷系阻燃劑如聚磷酸銨、磷酸氫二銨、磷酸氫二鈉、磷酸鈉、磷酸鎂、紅磷、磷酸三丁酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸甲苯-二苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、磷酸(2-乙基己基)-二苯酯；氮系阻燃劑如三聚氰胺及其衍生物、三

嗟及其衍生物；碳系阻燃劑如碳黑、可膨脹石墨、膨脹石墨、碳奈米管、富勒烯、石墨烯；矽系阻燃劑如聚二甲基矽氧烷、聚倍半矽氧烷、聚矽氧樹脂；硼系阻燃劑如硼酸鋅。較佳碳系阻燃劑。在一實施態樣中，所述無鹵阻燃劑為可膨脹石墨，且可以不包含其它無鹵阻燃劑。

【0043】 組分(H)的用量至少需要達到阻燃有效性的最低用量，通常組分(H)的添加量越高，可發泡聚矽氧的阻燃效果越好。但為了不顯著影響可發泡聚矽氧的同質性，組分(H)的用量，基於組合物的總重量計，較佳小於 20 重量%，例如小於 15 重量%，更佳小於 10 重量%。在一實施態樣中，所述無鹵阻燃劑為占組合物總重量 5 重量%至 15 重量%的碳系阻燃劑。在一更具體的實施態樣中，所述無鹵阻燃劑為占組合物總重量 5 重量%至 10 重量%，如 5 重量%至 8 重量%的可膨脹石墨。所述無鹵阻燃劑的篩分粒徑較佳為 80 至 200 μm ，例如 80 至 150 μm 、80 至 120 μm 。上述粒徑範圍內的無鹵阻燃劑驚奇地可以明顯降低阻燃劑的添加量。

【0044】 稀釋劑(I)可以提及的例子是 25°C 下動力黏度為 10 至 5000 mPa·s 的二甲基聚矽氧油，25°C 下動力黏度為 15 至 300 mPa·s 的 MDT 型聚矽氧油，25°C 下運動黏度為 10 至 100 mm²/s 的礦物油。通常添加稀釋劑可降低組合物的黏度，改變其流變性能，但考慮到其可能存在的滲出問題，本發明的可發泡聚矽氧組合物可不含稀釋劑。

【0045】 觸變劑(J)可以提及的例子是聚醚，如聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、環氧乙烷及環氧丙烷的共聚物、及經聚醚改性的聚矽氧，如 Dow Corning 公司銷售的 DC 193、Evonik Industries 公司銷售的 TEGOPREN 3022、TEGOPREN 3070、TEGOPREN 5878、TEGOPREN 5847。

【0046】 本發明的可發泡聚矽氧組合物可以兩個獨立的包裝保存，上述獨立保存的包裝不同時含有（B）及（C）組分，不同時含有（A）、（B）及（D）組分。

【0047】 本發明所述組合物的黏度，或如上所述各獨立包裝的組分的黏度合適地在 50,000 至 500,000 mPa·s，例如 100,000 至 300,000 mPa·s。一般地，組合物的黏度越高，越傾向獲得低密度的發泡體材料。本發明可使高黏度的組合物交聯以獲得中等密度的發泡體材料，既兼顧發泡體的密度又兼顧發泡體的機械性質。

【0048】 本發明的第二方案還提供由本發明第一方案的可發泡聚矽氧組合物製成的發泡體。

【0049】 將本發明第一方案所述的組合物交聯或固化，或者混合如上所述的各獨立包裝的組分然後交聯或固化，即得發泡體。

【0050】 所述交聯或固化通常在 15 至 180°C 下進行 10 min 至 72 h。低的固化溫度及短的固化時間是期望的。考慮到固化反應及發泡反應同時發生，兩者對溫度非常敏感，為平衡好這兩種反應，獲得良好的泡孔結構，本發明較佳在 70 至 150°C 下固化 15 至 60 min。

【0051】 本發明所得發泡體的密度係 0.4 至 0.6 g/cm³，閉孔率在 90% 以上。發泡體密度的測定按照標準 GB/T 6343-2009 發泡體塑料及橡膠-表觀密度的測定進行。閉孔率的測定按照標準 GB/T 10799-2008 硬質發泡體塑料-開孔及閉孔體積百分率的測定進行。

【0052】 本發明的第三方案還提供本發明第一方案的可發泡聚矽氧組合物用於密封電池組殼體的用途，特別是密封電動車的電池組殼體的用途。

【0053】 將本發明第一方案所述的組合物對電池殼體點膠特別有利地透過自動點膠機點膠，固化，壓縮，即可實現電池殼體底板及上蓋間的密封。如果

可發泡聚矽氧組合物固化得到的發泡體硬度太高，難以壓縮，容易造成殼體上蓋變形，從而給加工密封帶來困難。

【圖式簡單說明】 無

【實施方式】

【0054】 下面透過實施例的方式進一步說明本發明，但並不因此將本發明限制在所述的實施例範圍之中。下列實施例中未註明具體條件的實驗方法，係按照常規方法及條件，或按照商品說明書選擇。

【0055】 高溫條件下的壓縮變形行為

【0056】 按照標準 GB/T 6669-2008 軟質發泡體聚合材料-壓縮永久變形的測定第 7 小節方法 C 評估發泡體高溫條件下的壓縮變形行為。結果用 CS (%) (壓縮量/%，壓縮時間/h，壓縮溫度/°C) 表示，其中 CS 計算公式如下：

$$CS=(d_0-d_r)/d_0\times 100\%$$

式中，CS 為壓縮永久變形率，以百分數 (%) 表示；

d_0 為試樣初始厚度，單位 mm；

d_r 為試樣最終厚度，單位 mm。

【0057】 CS 數值與壓縮永久變形的測試條件有關。一般，壓縮量越小，壓縮時間越短，壓縮溫度越低，CS 數值越低。典型地用 CS (%) (50%，22h，70°C) 來測定軟質發泡體聚合材料的壓縮永久變形。但是，該測試條件下的低 CS 值並不能表示相應的發泡體材料適用於需高密封等級的電池組殼體的密封，因為 100°C 下測得的 CS 值相較於 70°C 下測得的值會明顯增加，甚至大幅增加。考慮到電池內部容易積聚熱量，具有在高溫例如 110°C 下的低 CS 值的發泡體材料才是理想的電池組殼體密封材料，本發明採用 CS (%) (50%，22h，110°C) 來評估發泡體高溫條件下的壓縮永久變形。

【0058】 高溫高濕條件下的壓縮變形行為

第11頁，共 17 頁(發明說明書)

【0059】 裝置、量具及試樣之要求參照標準 GB/T 6669-2008，試驗步驟如下：試驗前先將試樣在 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 $50\%\pm 5\%$ 環境中狀態調節 16 h；然後將試樣置於裝置的兩平板之間，壓縮試樣厚度至初始厚度的 50%，並保持此形狀，其中，該初始厚度係按照標準 GB/T 6342 測量；在 15 min 內將被壓縮的試樣置於 85°C 、相對濕度 85% 的烘箱中保持 1000 h；其間在第 7 天、第 14 天、第 28 天、第 42 天從烘箱中取出試樣，並在 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 $50\%\pm 5\%$ 環境中恢復 2 h，測量試樣的厚度，按照前述公式計算 CS，結果用 $\text{CS}_{\text{D85}}(\%)$ （壓縮量/%，壓縮時間/d）表示。

【0060】 熱衝擊條件下的壓縮變形

【0061】 裝置、量具及試樣之要求參照標準 GB/T 6669-2008，試驗步驟如下：試驗前先將試樣在 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 $50\%\pm 5\%$ 環境中狀態調節 16 h；然後將試樣置於裝置的兩平板之間，壓縮試樣厚度至初始厚度的 50%，並保持此形狀，其中，該初始厚度係按照標準 GB/T 6342 測量；在 15 min 內將被壓縮的試樣置於熱衝擊箱中進行 -40°C （30 min） $\sim 85^{\circ}\text{C}$ （30 min）之 1000 次循環；其間在第 7 天、第 14 天、第 28 天、第 42 天從烘箱中取出試樣，並在 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 $50\%\pm 5\%$ 環境中恢復 2 h，接著測量試樣的厚度，按照前述公式計算 CS，結果用 $\text{CS}_{\text{衝擊}}(\%)$ （壓縮量/%，壓縮時間/d）表示。

【0062】 硬度的測定

【0063】 採用 LX-C 微孔材料硬度計進行測定。試樣尺寸：厚度 10 ± 0.5 mm，寬度 ≥ 30 mm，長度 ≥ 60 mm。

【0064】 拉伸強度及斷裂伸長率的測定

【0065】 按照標準 GB/T 6344-2008 軟質發泡體聚合材料-拉伸強度及斷裂伸長率的測定進行。

【0066】 阻燃性的測定

第12頁，共 17 頁(發明說明書)

【0067】 按照 UL 94V 標準進行。試樣尺寸：長 120 mm，寬 13 mm，厚 2 mm。

結果根據以下等級分級：

V-0：火焰在 10 秒內熄滅，沒有燃燒物滴落（優異的阻燃性）；

V-1：火焰在 30 秒內熄滅，沒有燃燒物滴落（良好的阻燃性）；

V-2：火焰在 30 秒內熄滅，有燃燒物滴落（一般的阻燃性）；

N.C.：未分級（不良的阻燃性）。

【0068】 下述實施例及比較例中涉及的原料

A1：二甲基乙基矽烷氧基封端的聚二甲基矽氧烷，25°C 下的動力黏度約 20,000 mPa·s，由瓦克化學提供。

A2：二甲基乙基矽烷氧基封端的聚二甲基矽氧烷，根據 DIN 53019 於 20°C 下的動力黏度約 190 mPa·s，由瓦克化學提供。

B：含氫的聚二甲基矽氧烷，含氫量為 1.63 重量%，由瓦克化學提供。

C1：聚二甲基矽氧烷的水基乳液，25°C 下的動力黏度為 5,000 至 10,000 mPa·s，經基含量為 59.9 重量%，由瓦克化學提供。

C2：二甲基經基矽烷氧基封端的聚二甲基矽氧烷，經基含量為 1.2 重量%，由瓦克化學提供。

D：鉑基催化劑，WACKER® CATALYST EP，由瓦克化學提供。

E：抑制劑，WACKER® INHIBITOR PT 88，由瓦克化學提供。

F：氣相二氧化矽，BET 比表面積為 150 至 350 m²/g，由瓦克化學提供。

G：回彈助劑，其製備方法如下：

1) 在室溫及大氣壓及攪拌下，將 10 g 水及 100 g 的 F 混合，之後將 12.24 g 3-巰基丙基三甲氧基矽烷以極微細的形式攪拌混合到上述混合物中，然後 80°C 退火 1 h，減壓除去反應副產物，得到 106.1 g 白色粉末；

第13頁，共 17 頁(發明說明書)

2) 在捏合機內，將 43.3 重量份的 A1 與 20 重量份的 F 混合，並加工成均勻的組合物，再將 10 重量份的上述步驟所得白色粉末添加到該組合物中，120°C 再均化 0.5 h，最後加入 26.7 重量份的 A1 進行混合，得到 93.3 g 回彈助劑。

H1：可膨脹石墨，篩分粒徑為 100 μm 。

H2：可膨脹石墨，篩分粒徑為 75 μm 。

【0069】 實施例 1 至 8 及比較例 1 至 2

【0070】 按照表 1 配方，分別將組分 A 及組分 B 中的各成分混合均勻，然後以 1:1 的比例混合組分 A 及 B，並在 80°C 下固化 0.5 h，即得聚矽氧發泡體。

【0071】 表 2 羅列各實施例及比較例發泡體的密度、壓縮永久變形率及硬度的測試結果。由表 2 可知，實施例 1 至 8 所得發泡體的 CS (50%，22h，110°C) $\leq 10\%$ ，具有優異的回彈性能，而且其發泡體硬度適中，非常有利於電池組殼體密封。比較例 1 可發泡組合物的 Si-H/OH 莫耳比過低，其所得發泡體的 CS 顯著增大，不利於密封效果。比較例 2 可發泡組合物的 Si-H/Si-Vi 莫耳比過高，其所得發泡體的 CS 也明顯增大，且發泡體硬度較高，容易造成電池組殼體密封失效。

【0072】 表 3 顯示實施例 4 的發泡體在高溫高濕條件下及熱衝擊條件下的壓縮永久變形率均小於 10%，表明其具有良好的耐老化性，對於需高密封等級的電池組殼體之密封也非常適用。表 4 表明實施例 1 的發泡體具有優異的機械性質，在其基礎上添加一定量的可膨脹石墨也不會明顯降低發泡體的機械性質。

【0073】 表 5 顯示實施例 4 添加有一定量可膨脹石墨 H1 的可發泡組合物，實現了 V-0 等級的阻燃，需要特別指出的是，該 V-0 阻燃性是在不明顯增加發泡體 CS 及硬度的情況下實現的。實施例 5 至 6 添加有一定量可膨脹石墨 H2 的可發泡組合物具有 N.C. 等級的不良阻燃性。

【0074】

表 1

	成分 (重量份)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 1	比較例 2
組分 A	A1	76.42	76.42	76.42	76.42	76.42	76.42	76.08	77.44	73.78	73.64
	A2	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.25	2.29	2.24	/
	C1	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.59	0.57	5.55	0.20
	C2	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	D	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.36	0.34	0.32	0.39
	F	20.77	20.77	20.77	20.77	20.77	20.77	20.72	19.36	18.11	20.77
	總和	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01	100.00	100.00	100.00	95.00
組分 B	A1	62.03	62.03	62.03	62.03	62.03	62.03	62.01	63.21	63.35	58.45
	A2	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.25	2.29	2.23	/
	B	4.57	4.57	4.57	4.57	4.57	4.57	4.52	4.58	4.47	5.38
	E	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.23	0.21	0.21	0.21
	F	14.36	14.36	14.36	14.37	14.36	14.36	14.38	12.95	13.40	14.37
	G	4.46	4.46	4.46	4.46	4.46	4.46	4.43	4.50	4.39	4.46
	H1	/	6.00	8.00	11.15	/	/	11.10	11.30	11.03	11.15
	H2	/	/	/	/	8.00	10.00	/	/	/	/
	總和	87.89	93.89	95.89	99.08	95.89	97.89	98.92	99.04	99.08	94.02
	Si-H/Si-Vi* (莫耳比)	10.47	10.47	10.47	10.47	10.47	10.47	10.39	10.34	10.35	15.42
Si-H/OH (莫耳比)		12.44	12.44	12.44	12.44	12.44	12.44	3.54	3.72	0.37	12.45

*：Si-Vi 莫耳數基於 A1、A2 及 G 中的 Si-Vi 計得。

表 2

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 1	比較例 2
發泡體密度 (g/cm ³)	0.45-0.55	0.45-0.55	0.45-0.55	0.45-0.55	0.45-0.55	0.45-0.55	0.45-0.55	0.45-0.55	NT*	NT
CS (%) (50%, 22h, 110°C)	6	7	7	9	7.5	9	10	9	32	24
硬度	35	36	36	37	NT	NT	32	29	11.5	36

*：表示未進行測試。

表 3

高溫高濕或熱衝擊下的壓縮永久變形率		實施例 4
CS _{D85} (%) (50%)	7d	6.5
	14d	5.5
	28d	7
	42d	8.5
CS _{衝擊} (%) (50%)	7d	4
	14d	4
	28d	6
	42d	8

表 4

	實施例 1	實施例 4
拉伸強度 (Mpa)	0.91	0.73
斷裂伸長率 (%)	170	140

表 5

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 1	比較例 2
阻燃性 (等級)	N.C.	N.C.	V-1	V-0	N.C.	N.C.	V-0	V-0	V-0	V-0

【符號說明】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種可發泡聚矽氧組合物，包含：

- (A) 至少一種每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的烯基的有機聚矽氧烷，
- (B) 至少一種每分子中含有至少 2 個與矽鍵結的氫原子的有機聚矽氧烷，
- (C) 至少一種能夠在組分 (B) 存在下產生氫氣的致孔劑，
- (D) 至少一種氫化矽烷化催化劑，及
- (E) 視需要地至少一種抑制劑，及
- (F) 視需要地至少一種補強填料；

組分 (B) 中的矽氫基與組分 (A) 中與矽鍵結的烯基的莫耳比係 5:1 至 15:1，且組分 (B) 中的矽氫基與組分 (C) 中的羥基的莫耳比係 2:1 至 20:1。

【請求項2】 如請求項1的組合物，其中，組分 (B) 中的矽氫基與組分 (C) 中的羥基的莫耳比係3.5:1至12.5:1。

【請求項3】 如請求項1或2的組合物，其中，組分 (B) 中的矽氫基與組分 (A) 中與矽鍵結的烯基的莫耳比係7:1至12:1。

【請求項4】 如請求項1或2的組合物，其中，組分 (B) 的含氫量為1.2重量%至 1.7 重量%。

【請求項5】 如請求項1或2的組合物，其中，組分 (A) 包含：

- (A1) 每分子中含有至少2個與矽鍵結的烯基且25°C下動力黏度為1,000至 100,000 mPa·s的第一有機聚矽氧烷，及
- (A2) 每分子中含有至少2個與矽鍵結的烯基且25°C下動力黏度為10至 1,000 mPa·s的第二有機聚矽氧烷。

【請求項6】 如請求項1或2的組合物，其中，該致孔劑 (C) 包含水。

【請求項7】 如請求項1或2的組合物，其中，該補強填料（F）包括氣相二氧化矽（fumed silica）。

【請求項8】 如請求項1或2的組合物，其中，該組合物還包含（G）有機硫化合物。

【請求項9】 如請求項1或2的組合物，其中，該組合物在25°C下的動力黏度為50,000至500,000 mPa·s。

【請求項10】 如請求項1或2的組合物，其中，該組合物還包含（H）無鹵阻燃劑。

【請求項11】 如請求項10的組合物，其中，該無鹵阻燃劑的篩分粒徑（sieve particle size）為80至200 μm 。

【請求項12】 如請求項10的組合物，其中，基於該組合物的總重量計，該無鹵阻燃劑的用量為5重量%至15 重量%。

【請求項13】 如請求項10的組合物，其中，該無鹵阻燃劑為碳系阻燃劑。

【請求項14】 一種藉由使如請求項10至13中任一項的組合物進行交聯之後而形成的發泡體。

【請求項15】 一種如請求項10至13中任一項的組合物用於密封電池組殼體的用途。