



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114746515 A

(43) 申请公布日 2022.07.12

(21) 申请号 202080083813.5

(22) 申请日 2020.12.02

(30) 优先权数据

62/942,279 2019.12.02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/062777 2020.12.02

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/113281 EN 2021.06.10

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 克劳斯·H·G·米登多夫

克里斯托夫·屈斯特斯

克斯廷·C·罗森

贝恩德·屈内韦格

沃尔特·R·罗曼科

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 冷永华 高世豪

(51) Int.Cl.

G09D 5/18 (2006.01)

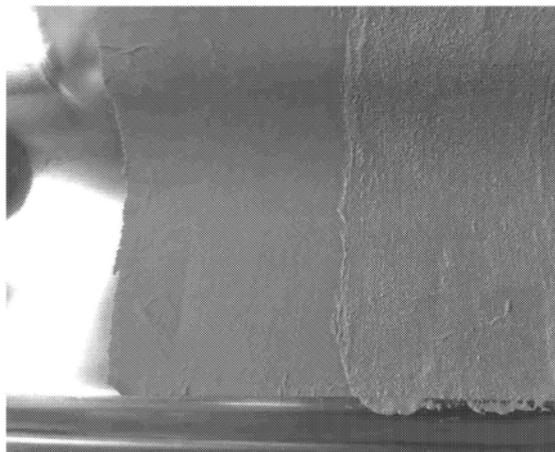
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

用于电动车辆电池应用的阻燃材料

(57) 摘要

提供了一种防火涂料和一种阻燃涂层制品，该防火涂料和该阻燃涂层制品包含无机粘结剂和至少一种无机填料，其中该无机粘结剂选自硅酸钾、硅酸钠或它们的组合，并且其中该至少一种无机填料选自高岭土、滑石、云母、莫来石、金云母、白云母蒙脱土、蒙皂石、膨润土、伊利石、绿泥石、海泡石、绿坡缕石、埃洛石、蛭石、合成锂皂石、累托石、珍珠岩以及它们的组合。该阻燃制品包括具有第一主表面和第二主表面的阻燃基层和置于该阻燃基层上的该第一主表面上的防火涂料。



1. 一种防火涂料组合物,所述防火涂料组合物包含:
无机粘结剂,和
至少一种无机填料,
其中所述无机粘结剂选自硅酸钾、硅酸钠或它们的组合,并且
其中所述至少一种无机填料选自高岭土、滑石、云母、莫来石、金云母、白云母、蒙脱土、蒙皂石、膨润土、伊利石、绿泥石、海泡石、绿坡缕石、埃洛石、蛭石、合成锂皂石、累托石、珍珠岩、玻璃纤维、陶瓷纤维以及它们的组合。
2. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述高岭土是水洗高岭土;偏高岭土、分层高岭土;煅烧高岭土;和经表面处理的高岭土。
3. 根据权利要求1或2所述的涂料组合物,所述涂料组合物还包含聚合物粘结剂。
4. 根据权利要求3所述的涂料组合物,其中所述聚合物粘结剂是(甲基)丙烯酸粘结剂、橡胶基粘结剂、苯乙烯丙烯酸粘结剂或苯乙烯丁二烯粘结剂。
5. 根据权利要求4所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物包含10重量%至80重量%的聚合物粘结剂。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,所述涂料组合物还包含流变改性剂。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中基于干燥涂料中的固体百分比,所述涂料组合物包含10重量%至80重量%的无机粘结剂。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中基于所述干燥涂料中的固体百分比,所述涂料组合物包含20重量%至90重量%的无机填料。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物在干燥后接受高温(>1000°C)时转变成陶瓷样材料。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物是基于水的。
11. 一种阻燃制品,所述阻燃制品包括:
阻燃基底层,所述阻燃基底层具有第一主表面和第二主表面;和
防火涂料,所述防火涂料是通过在所述阻燃基底层的所述第一主表面的大部分上施加根据前述权利要求中任一项所述的涂料组合物形成的。
12. 根据权利要求11所述的阻燃制品,其中所述阻燃基底层选自阻燃纸、阻燃织物、非织造阻燃垫、阻燃膜、阻燃板或阻燃层压体或阻燃多层材料。
13. 根据权利要求11所述的阻燃制品,其中阻燃织物是织造玻璃织物或非织造玻璃织物、玄武岩纤维织物、陶瓷纤维织物或硅酸盐纤维织物中的一种。
14. 根据权利要求12所述的阻燃制品,其中所述阻燃基底层是二维阻燃纸片。
15. 根据权利要求12所述的阻燃制品,其中所述阻燃基底层是二维阻燃板。
16. 根据权利要求12所述的阻燃制品,其中所述阻燃基底层是包含陶瓷纤维或硅酸盐纤维的非织造阻燃垫。
17. 根据权利要求12所述的阻燃制品,其中所述阻燃基底层包括云母板或云母片材料。
18. 一种电池模块,所述电池模块包括:
多个电池单元,所述多个电池单元彼此隔开一定间隙;和
根据权利要求11至17中任一项所述的阻燃制品,所述阻燃制品置于所述电池单元之间

的所述间隙中。

19. 一种电池模块,所述电池模块包括:

仓盖,所述仓盖具有内主表面和外主表面,所述内主表面覆盖多个电池单元;和
根据权利要求11至17中任一项所述的阻燃制品,所述阻燃制品置于所述仓盖的所述内表面上。

用于电动车辆电池应用的阻燃材料

[0001] 发明背景

技术领域

[0002] 本发明涉及电动车辆电池模块，并且尤其涉及用于管理电池模块热逸溃事故的防爆和阻燃制品。所提供的制品可特别适用于例如汽车和固定式储能应用。

背景技术

[0003] 如今，电池支持的混合驱动或完全电驱动车辆的市场和支持技术迅速扩张。可充电电池，包括镍金属氢化物或锂离子电池，用于储存能量并且在电动车辆和混合电动车辆中提供电力。在充电期间流入电池的电流或从电池流出到车辆及其附件的电流产生热量。在规定范围的界限之外的操作可损坏电池内的单元或加速单元的劣化。

[0004] 电动车辆电池由若干电池模块构成，并且每个电池模块包括许多互连的单独电池单元。当电池模块中的一个单元在其操作中损坏或故障时，该单元中的温度可能增加得比可从模块去除热量更快。如果这种温度累积持续未检查，则可能发生称为热逸溃的灾难性现象，从而导致该单元着火。所产生的火可非常快速地扩散到邻近单元，并且然后在整个电池中以链式反应扩散到单元。这些火可潜力巨大并且可以扩散到车辆的周围结构并且危及乘员或这些电池所在的结构。

[0005] 当在单元中发生热逸溃时，期望的是热管理系统阻断或吸收热量并且防止相邻的单元或模块过热并且防止它们自身进入热逸溃。热逸溃事件所造成的严重风险需要将电池模块设计为具有热绝缘阻燃屏障，以减轻热逸溃事件的影响并且为乘员提供在火灾时安全撤离车辆的时间。

发明内容

[0006] 在本发明的一个方面，提供了一种防火涂料，该防火涂料包含无机粘结剂和至少一种无机填料。该防火涂料组合物包含无机粘结剂和至少一种无机填料，其中该无机粘结剂选自硅酸钾、硅酸钠或它们的组合，并且其中该至少一种无机填料选自高岭土、滑石、云母、莫来石、金云母、白云母蒙脱土、蒙皂石、膨润土、伊利石、绿泥石、海泡石、绿坡缕石、埃洛石、蛭石、合成锂皂石、累托石、珍珠岩以及它们的组合。

[0007] 在本发明的另一方面，提供了一种阻燃制品，该阻燃制品包括具有第一主表面和第二主表面的阻燃基底层和置于该阻燃基底层的第二主表面的大部分上的防火涂料，其中该防火涂料组合物包含无机粘结剂和至少一种无机填料，其中该无机粘结剂选自硅酸钾、硅酸钠或它们的组合，并且其中该至少一种无机填料选自高岭土、滑石、云母、莫来石、金云母、白云母蒙脱土、蒙皂石、膨润土、伊利石、绿泥石、海泡石、绿坡缕石、埃洛石、蛭石、合成锂皂石、累托石、珍珠岩以及它们的组合。

附图说明

[0008] 图1示出了根据本发明的一个方面的包括由绝缘材料形成的热屏障的示例性电池模块。

[0009] 图2示出了根据本发明的一个方面的包括由绝缘材料形成的热屏障的示例性电池组。

具体实施方式

[0010] 在以下具体实施方式中,参考了形成本文的一部分的附图,并且在附图中以举例说明的方式示出了其中可实践本发明的具体实施方案。就这一点而言,定向术语,诸如,“顶部”、“底部”、“前”、“后”和“向前”等,应结合图示所描述的取向使用。因为本发明的实施方案的部件可定位成多个不同取向,所以方向性术语用于说明的目的,并且绝不是限制性的。应当理解,在不脱离本发明范围的情况下,可利用其他实施方案,并且可进行结构性或逻辑性的改变。因此,不能认为以下的详细描述具有限制意义,并且本发明的范围由所附权利要求书限定。

[0011] 防范与热逸溃事件期间的突发火灾相关联的危险是重大的技术挑战。尝试创建通用解决方案难以实现,因为防范电池火灾的一个特征可能导致其它类型的问题。例如,非织造聚合物幅材和泡沫可显示出优异的热绝缘性能,但是常见的聚合物往往是易燃的,或需要涂覆有易燃的密封剂材料。由织造非易燃纤维(例如,无机纤维)制成的热屏蔽材料可有效地防止火灾穿透,但可能太薄而不能充分隔绝火灾的巨大热量。使用较厚的热屏蔽材料层可能成本太高。这些材料的组合可起到作用,但将异种材料粘结在一起可能是问题,当对粘结材料的选择可能受到易燃性问题约束时尤为如此。

[0012] 本发明通过提供在热逸溃条件下形成保护性陶瓷表面的防火涂料、组合置于阻燃纸或阻燃板的表面上的防火涂料的阻燃制品来解决这些问题。在电动车辆电池应用中,将相对较薄的阻燃纸或阻燃板与防火涂料进行组合可在暴露于火灾的情况下提供保护、结构完整性和高度热绝缘作用。

[0013] 在本发明的一个方面,提供了一种防火涂料,该防火涂料包含无机粘结剂和至少一种无机填料。

[0014] 在本发明的另一方面,提供了一种阻燃制品,该阻燃制品包括具有第一主表面和第二主表面的阻燃基底层和置于该阻燃基底层的第二主表面的大部分上的防火涂料。

[0015] 图1中示出了根据一个实施方案的阻燃制品100。阻燃制品100包括具有第一主表面112和第二主表面114的阻燃基底层110和置于该阻燃基底层的第二主表面的大部分上的防火涂料层120。该涂料层可以通过喷涂、涂刷等来施加,厚度为200微米至2000微米,优选400微米至1000微米。

[0016] 可用于本发明的示例性阻燃基底层可以是阻燃纸(诸如无机纸或基于云母的纸)、无机织物、阻燃板(诸如无机纤维板或云母板或片材)或阻燃层压材料或包括一种或多种上述材料的多层材料。无机织物可以包括E-玻璃纤维、R-玻璃纤维、ECR-玻璃纤维、玄武岩纤维、陶瓷纤维、硅酸盐纤维、Nextel纤维、钢丝或它们的组合。无机织物中的纤维可以经化学处理。织物例如可以是织造或非织造垫、毛毡、布料、针织织物、缝编织物、钩编织物、交织织物或它们的组合。

[0017] 根据本发明的多层材料还可以包括至少一层和至少第二层,该至少一层包含无机颗粒或无机纤维或它们的组合,该第二层包含阻燃泡沫非织造垫或其它多孔材料;呈膜或非织造材料形式的阻燃织物材料或阻燃聚合物材料。包含无机颗粒或无机纤维的该至少一层的无机纤维可以选自以下项的组:E-玻璃纤维、S-玻璃纤维、R-玻璃纤维、ECR-玻璃纤维、玄武岩纤维、陶瓷纤维、多晶纤维、硅酸盐纤维、氧化铝纤维、二氧化硅纤维、碳纤维、碳化硅纤维、硼硅酸盐纤维或它们的组合。更具体地,纤维材料可包括退火的熔化形成的陶瓷纤维、溶胶-凝胶形成的陶瓷纤维、多晶陶瓷纤维、氧化铝-二氧化硅纤维、玻璃纤维(包括退火的玻璃纤维或非生物持久性纤维)。无机织物可以例如是非织造垫、缝编垫、针刺垫、使用无机粘结剂或聚合物粘结剂(两者在下文更详细地描述)的化学粘结垫或热粘结垫(单组分或双组分纤维或粉末)或它们的组合。如果其它纤维能够承受在锂离子电池的热事件中产生的高温,则这些纤维也是可能的。

[0018] 可用于产生化学粘结垫的示例性聚合物粘结剂包括(甲基)丙烯酸粘结剂、橡胶基粘结剂、苯乙烯丙烯酸粘结剂、苯乙烯丁二烯粘结剂、聚氨酯丙烯酸酯粘结剂、硅酮粘结剂、乙烯基聚合物粘结剂、环氧粘结剂等。在示例性实施方案中,聚合物粘结剂可以是基于丙烯酸酯单体、苯乙烯单体、聚氨酯单体等的水溶性聚合物分散体,或其组合物/共聚物。

[0019] 示例性的阻燃聚合物材料包括基于丙烯酰胺的材料;基于含氟聚合物的材料、氧化聚丙烯腈材料等。

[0020] 在一些示例性实施方案中,阻燃基层110可以是电绝缘材料,诸如在整体并入本文的PCT公开号WO 2020/023357中所描述的。阻燃基层110可以是热绝缘和电绝缘的,并且呈无机绝缘纸或绝缘板的形式。可将多个片材(即,无机纸层的层片或子层)湿层合和压制,以得到热绝缘和电绝缘的无机板材或多层纸材。术语“纸”是指具有足够柔韧性以便围绕3英寸芯轴弯曲的柔性单层或多层材料。术语“板”是指可挠曲但不能包在芯轴上的相对刚性的材料。

[0021] 阻燃基层110可以包括无机纤维的组合并且根据绝缘材料的厚度和柔韧性,无机颗粒可以称为无机纸或无机板。阻燃基层110主要由无机材料(即无机纤维和填料)组成。在示例性实施方案中,阻燃基层110包含至少95%的无机材料。在示例性实施方案中,阻燃基层110包含至少96%的无机材料。与其它常规绝缘纸相比,示例性阻燃基层的高度无机性质增强了这些材料的阻燃性。在一些实施方案中,阻燃基层可以包括少量(例如小于5重量%)的有机纤维或聚合添加剂。

[0022] 防火涂料层120通过喷涂、涂刷等施加示例性涂料组合物而形成。本发明的示例性涂料组合物包含无机粘结剂和至少一种无机填料。示例性涂料组合物可以是溶剂型涂料或水基涂层,优选水基涂料组合物。

[0023] 示例性无机粘结剂包括硅酸钠、硅酸钾或它们的组合。在一些实施方案中,无机粘结剂可以是具有式 $M_2O(SiO_2)_n \cdot H_2O$ 的聚硅酸盐,其中M选自Li、Na、K,优选K或Na,并且n为介于1至15之间,优选介于3至9之间的整数。另外优选的是聚硅酸盐在溶剂(优选水)中采用。在其它实施方案中,无机粘结剂可以是 Na_2SiO_3 。基于干燥涂料中的固体百分比,示例性涂料组合物包含10重量%至80重量%的无机粘结剂,优选20重量%至60重量%的无机粘结剂。

[0024] 基于干燥涂料中的固体百分比,涂料组合物中的微粒状无机填料含量将为约20重量%至90重量%,优选40重量%至80重量%。示例性无机填料包括但不限于高岭土、滑石、

云母、莫来石、金云母、白云母蒙脱土、蒙皂石、膨润土、伊利石、绿泥石、海泡石、绿坡缕石、埃洛石、蛭石、合成锂皂石、累托石、珍珠岩、玻璃纤维、陶瓷纤维以及它们的组合。合适类型的高岭土包括但不限于水洗高岭土、偏高岭土、分层高岭土、煅烧高岭土以及经表面处理的高岭土。

[0025] 在一些实施方案中,可以将聚合物粘结剂材料添加到示例性涂料组合物中。示例性聚合物粘结剂包括(甲基)丙烯酸粘结剂、橡胶基粘结剂、苯乙烯丙烯酸粘结剂、苯乙烯丁二烯粘结剂、聚氨酯丙烯酸酯粘结剂、硅酮粘结剂、乙烯基聚合物粘结剂、环氧粘结剂等。在示例性实施方案中,聚合物粘结剂可以是基于丙烯酸酯单体、苯乙烯单体、聚氨酯单体等的水性聚合物分散体,或其组合物/共聚物。

[0026] 在一些实施方案中,可以将添加剂添加到示例性涂料组合物中。示例性添加剂包括消泡剂、表面活性剂、流变改性剂、成型助剂、pH调节材料等。示例性的流变改性剂可以是有机化合物,优选其中有机化合物选自多糖、蛋白质和聚乙烯醇,优选选自天然和改性的多糖,优选选自以下项组成的列表的多糖:黄原胶、角叉菜胶、果胶、结冷胶、黄原树胶、二脲,纤维素醚诸如羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素和羟乙基纤维素。

[0027] 如先前所提及,防火涂料组合物可以施加到阻燃基底层的第一主表面以形成示例性阻燃制品,该阻燃制品可以用作防护装置或系统,诸如热/火焰屏障。例如,示例性阻燃制品的一个或多个片材可掺入到易燃储能装置诸如锂离子电池单元、模块或组中或包裹在易燃储能装置上,诸如可存在于混合动力车辆或电动车辆或其它电力运输应用或位置中。在其它应用中,示例性阻燃制品可以用作该易燃储能装置的盖/包装衬里。

[0028] 本发明的示例性阻燃制品应防止热量从发生故障的单元或模块流到相邻的单元或模块或乘客舱。例如,当在材料的一侧接受高温时,示例性阻燃制品应跨材料提供高热梯度或温度降低。在替代方案中,示例性阻燃制品可以用作电动车辆电池组中的热屏障包裹或热屏障盖,其可以防止或降低热流从电池组中流出的速率。

[0029] 实施例

[0030] 这些实施例仅用于说明性的目的,并非旨在限制所附权利要求书的范围。除非另外指明,否则实施例以及说明书的余下部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。

[0031] 测试方法

[0032] 喷砂测试:

[0033] 将样品在烘箱中在25°C时或在1000°C或1200°C时预调节10分钟以模拟热逸溃事件。

[0034] 对于喷砂测试,使用可商购的喷砂柜,诸如来自PowerPlus工具有限公司(有限公司)(德国)的专业喷砂桌面柜。将样品材料安装到尺寸为100mm乘50mm的金属片材样品架。将尺寸为80mm乘50mm的样品用遮蔽带固定在金属片材的所有侧面上。机柜内部的固定装置将样品保持在喷嘴前面的限定位置中。使用压缩空气使喷砂介质(211型玻璃珠,粒度70 μ m至110 μ m)抵靠样品表面加速,直到测试样本(即样品)已在直径为4 \pm 1mm的区域损坏,并记录测试经过的时间。另外,通过将经过的暴露时间按样品的厚度/卡尺厚度(caliper)归一化来计算归一化的耐磨值。示例性结果可见于表3至表5。

[0035] 防暴测试:

[0036] 测试测试样本对热颗粒爆炸的抵抗力以模拟热逸溃条件下的电动车辆高能电池。

高能电池不仅燃烧颗粒,而且爆破颗粒,该颗粒也可以在它们的燃烧高温下侵蚀通过材料。

[0037] 将样本用1200℃火焰平衡后,使样本经受一系列持续10秒的喷砂,接着是5秒的静止时间。用25psi压缩空气压力源在基底处喷砂;砂粒为120号氧化铝非成形介质。重复这些具有5秒静止的10秒爆破(连续施加火焰),直到火焰和砂砾穿过测试样本为止。测试样本片材构造的涂层侧朝向热颗粒爆破定向。记录在穿过整个构造之前所经历的爆破次数并示出于表7中。

[0038] 剥离测试:

[0039] 进行剥离粘附测试以测量涂料与基底的粘附性。

[0040] 将可从3M公司(美国明尼苏达州圣保罗(St.Paul,MN USA))获得的3M#1205聚酰亚胺胶带(具有25.4微米丙烯酸类压敏粘合剂的25.4微米聚酰亚胺背衬)附着到每个基底/测试样本上,然后在65℃时老化20分钟以固定粘合剂。然后以180度剥离模式在30.5cm/min下将胶带从各种基底剥离。剥离测试结果示出于表7中。

[0041] 材料

[0042] 无机涂料组合物的材料

[0043] **KASIL**[®] 2130硅酸钾溶液(MR>3.2;30%固体),可从国家硅酸盐(National Silicates)(德国)获得。

[0044] **KASIL**[®] 1硅酸钾溶液(MR>3.2;29%固体),可从PQ公司(美国宾夕法尼亚州福吉谷(Valley Forge,PA USA))获得。

[0045] **KASIL**[®] 6硅酸钾溶液(2.6<MR≤3.2;39%固体),可从PQ公司(美国宾夕法尼亚州福吉谷)获得。

[0046] **K**[®]硅酸钠溶液(2.6<MR≤3.2;43%固体),可从PQ公司(美国宾夕法尼亚州福吉谷)获得。

[0047] 硅酸钠溶液,超纯,可从默克集团(Merck KGaA)(德国)获得。

[0048] **ACRONAL**[®] S980S丙烯酸聚合物分散体(45%固体),可从巴斯夫公司(BASF)(德国)获得。

[0049] **KELTROL**[®] BT黄原胶,可从凯科(CP Kelco)(美国乔治亚州亚特兰大(Atlanta,GA,USA))获得。

[0050] 聚(乙烯醇),95%水解,平均分子量95000,也可从飞世尔科技公司(Fisher Scientific AG)(瑞士)获得。

[0051] **CELLOSIZETM** QP100MH羟乙基纤维素,可从陶氏化学公司(Dow Chemical Company)(美国密歇根州米德兰(Midland,MI,USA))获得。

[0052] **METAPOR**[®] MVV偏高岭土,可从Dennert Poraver有限公司(德国)获得。

[0053] **SYMULOX**[®] M72合成烧结莫来石,可从纳博特(Nabaltec)(德国)获得。

[0054] 金云母,可从乔格鲁有限公司(Georg.H.Luh GmbH)(德国)获得。

[0055] Suzorite 200-HK金云母(1300微米中值粒度),可从英格瓷公司(Imerys)(加拿大

魁北克布谢维尔 (Boucherville, Quebec, CA) 获得。

[0056] Suzorite 20S金云母(60微米中值粒度),可从英格瓷公司(加拿大魁北克布谢维尔)获得。

[0057] Aspaga云母,可从Aspager Bergbau und Mineralwerke GmbH&Co KG(德国)获得。

[0058] **Polyplate**[®] P水洗高岭土,可从卡明有限公司(Kamin LLC)(美国佐治亚州梅肯市(Macon,GA,USA))获得。

[0059] Unifrax E-玻璃微纤维(6微米直径,6mm长),可从Unifrax公司(美国纽约托纳旺达(Tonawanda,NY USA))。

[0060] 3M[™] Nextel[™]短切纤维720Nextel纤维,可从3M公司(美国明尼苏达州圣保罗)获得。

[0061] 阻燃纸(FRP)的材料

[0062] EC6-6 E-玻璃短切原丝纤维(6mm长,6 μ m直径),可从劳萨纤维国际公司(Lauscha Fiber International Corporation)(美国北卡罗来纳州夏洛特(Charlotte,NC,USA))获得。

[0063] B-06-F微玻璃纤维(0.65 μ m直径,2.47m²/g表面积),可从劳萨纤维国际公司(美国北卡罗来纳州夏洛特)获得。

[0064] 间位芳香族聚酰胺纤维(2旦尼尔,6mm长),可从芳族聚酰胺HPM有限公司(Aramid HPM,LLC)(美国南卡罗来纳州希尔顿海德(Hilton Head,SC,USA))获得。

[0065] Suzorite 200-HK金云母,可从英格瓷公司(加拿大魁北克布谢维尔)获得。

[0066] 分层高岭土Hydraprint,可从卡明有限公司(美国佐治亚州梅肯)获得。

[0067] 煅烧高岭土Kamin 70C,可从卡明有限公司(美国佐治亚州梅肯)获得。

[0068] N-硅酸钠,可从PQ公司(美国宾夕法尼亚州福吉谷)获得。

[0069] 云母基底材料

[0070] 0.2mm Glory Mica刚性金云母片(R-5660-H3),测得基重为386g/m²,可从荣泰电工器材有限公司(GloryMica)(中国浙江)获得。

[0071] 0.5mm Glory Mica刚性金云母片(R-5660-H3),测得基重为975g/m²,可从荣泰电工器材有限公司(中国浙江)获得。

[0072] 0.8mm Glory Mica刚性金云母片(R-5660-H3),测得基重为1736g/m²,可从荣泰电工器材有限公司(中国浙江)获得。

[0073] 1.0mm Glory Mica刚性金云母片(R-5660-H3),测得基重为1984g/m²,可从荣泰电工器材有限公司(中国浙江)获得。

[0074] 涂料组合物

[0075] 将粘结剂材料放置在混合容器中。研磨无机颗粒并筛分以产生平均粒度为10微米的颗粒。将经过筛分的颗粒添加到粘结剂溶液中以得到均匀涂料。

[0076] 表1中提供了组成信息且表3和表4中提供了实施例Ex.1-Ex.4的涂料的测试数据。实施例Ex.8-Ex.12的组成信息提供于表2且表5中提供了测试数据。

[0077] 实施例Ex.5-Ex.7

[0078] 将实施例Ex.5-Ex.7修改为包括流变改性剂。将粘结剂放置在混合容器中,并且添加流变改性剂并搅拌直到流变改性剂溶解。

[0079] 研磨无机颗粒并筛分以产生平均粒度为10微米的颗粒。将经过筛分的颗粒添加到粘结剂溶液中以得到均匀涂料。表1中提供了实施例Ex. 5-Ex. 7的涂料的组成信息。

[0080] 表1. 基于硅酸钾的无机涂料组合物(所有值均以干燥涂料中的固体百分比提供)

		C1	Ex. 1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7
[0081]	KASIL 2130 硅酸钾	100	42.9	42.9	18.8	18.8	42.4	42.4	42.7
	Acronal S980S				31.2	31.2			
	偏高岭土		57.1		50.0		56.6	56.6	56.9
	莫来石			57.1		50.0			
	Keltrol BT						1.0		
	5%溶液 PVA 95T/95%							1.0	
	Cellosize QP100MH								0.4

[0082] 表2. 附加的无机涂料组合物(所有值均以干燥涂料中的固体百分比提供)

		Ex. 1	Ex.8	Ex.9	Ex.10	Ex.11	Ex.12
[0083]	2130 硅酸钾	42.9	42.8	42.8			
	硅酸钠(默克)				42.9	42.8	42.8
	偏高岭土	57.1	28.6	28.6	57.1	28.6	28.6
	莫来石						
	金云母(乔格鲁有限公司)		28.6			28.6	
	白云母			28.6			28.6

[0084] 将示例性涂料组合物涂覆在下面描述的阻燃纸(FRP)或阻燃板(FRB),或如下所述的三维阻燃屏障上。使用的阻燃板(FRB)是在PCT公开号WO 2020/023357号中的实施例8-B中描述的阻燃板。

[0085] 无涂层的阻燃纸FRB或阻燃板用作对照样品。表1和表2的示例性组合物的测试结果提供于表3至表5中。

[0086] 阻燃纸(FRP)和三维阻燃纸制品

[0087] 将3.5重量%的EC6-6 E-玻璃纤维(6mm长度,6 μ m直径)、3.9重量%的间位芳香族聚酰胺纤维、1.6重量%的B-06-F微玻璃纤维(0.65 μ m直径,2.47m²/g)、28.0重量%的200-HK金云母、21.0重量%的煅烧高岭土Kamin 70C的混合物在瓦林混碎机中预分散于水中以形成固体含量为约0.05重量%至1重量%的含水浆液,然后混合到具有33.0重量%的分层高岭土Hydraprint和9.0重量%的N-硅酸钠的较大容器中。还可掺入本领域技术人员已知的附加材料,诸如消泡剂、表面活性剂、成形助剂、pH调节材料。通过造纸筛网和压机(威廉斯标准纸浆试验装置)进行脱水,以形成可以干燥形成阻燃纸或阻燃板的平坦片材的阻燃纸材料的前体片材。

[0088] 可替代地,可以将阻燃纸材料的前体片材施加到三维表面上并在模具上干燥以产生三维模制阻燃制品。示例性三维模制阻燃屏障在2019年12月2日提交的共同转让的美国

临时申请号62/942,284,“用于电动车辆电池应用的阻燃材料(Flame Resistant Materials for Electric Vehicle Battery Applications)”中有描述,该申请通过引用整体并入本文。

[0089] 表3. 置于绝缘纸(FRP)上的示例性涂层的特性

样品	25℃预处理			1200℃预处理			涂层纸中涂料的重量%
	卡尺厚度(mm)	时间(s)	阻力(s/mm)	卡尺厚度(mm)	时间(s)	阻力(s/mm)	
C1	0.45	71	158	0.60	3	5	41
Ex. 1	1.10	85	77	0.60	>360	600	42
Ex. 2	0.60	70	117	0.60	>360	632	41
Ex. 3	1.06	399	376	0.58	120	207	50
Ex. 4	0.70	352	503	0.60	26	43	42
无涂层	0.39	60	154	0.57	12	21	0

[0091] 表4. 置于阻燃板(FRB)上的示例性涂料组合物的特性

样品	25℃预处理			1200℃预处理			涂层纸中涂料的重量%
	卡尺厚度(mm)	时间(s)	阻力(s/mm)	卡尺厚度(mm)	时间(s)	阻力(s/mm)	
C1	120	71	18	2.00	>300	150	25
Ex. 1	1.65	85	26	2.50	>300	120	43
Ex. 2	1.30	70	22	2.00	73	37	29
Ex. 3	1.65	399	70	2.00	>300	150	49
Ex. 4	1.30	352	43	2.00	>300	150	38

[0093] 无涂层	1.20	60	5	1.20	>300	294	0
------------	------	----	---	------	------	-----	---

[0094] 实施例Ex.1-4中的涂料组合物在1200℃下经受高温预调节时转化为陶瓷样层,这通常提供对涂层制品的改善耐磨性。

[0095] 表5. 置于阻燃纸板(FRB)上的附加的涂料组合物的特性

样品	1000℃预处理			1200℃预处理			涂层纸中涂料的重量%
	卡尺厚度(mm)	时间(s)	阻力(s/mm)	卡尺厚度(mm)	时间(s)	阻力(s/mm)	
Ex. 1	1.00	17	17	0.60	>300	>500	43
Ex. 8	0.71	15	21	0.40	>300	>700	40
Ex. 9	0.94	15	16	0.90	>300	>334	40
Ex. 10	1.23	83	67	1.10	>300	151	45
Ex. 11	1.20	209	174	1.09	>300	>275	47
Ex. 12	1.22	47	39	1.12	>300	>268	46

[0097] 具有偏高岭土的无机添加剂金云母使TFRB板稳定,从而得到更高的耐磨稳定性。有趣的是,具有硅酸钠的涂料(Ex.10-12)似乎在1000℃时开始使TFRB稳定,而具有硅酸钾的涂料(Ex.1、8和9)似乎在约1200℃时开始使TFRB稳定。

[0098] 图2示出了示例性三维阻燃制品,其中三维模制阻燃纸制品涂覆有涂料组合物Ex.3。

[0099] 实施例Ex.13-Ex.18

[0100] 对于每种涂料组合物,将所有固体材料添加到混合容器中并手动混合。然后添加液体粘结剂并手动混合,直至所得浆料或糊剂中的固体充分润湿。然后将混合物在

FlackTek高速混合器中以3,000rpm混合2分钟。然后将组合物涂覆到0.2mm或0.5mm厚的云母片上,并在环境条件下干燥过夜。最终干燥条件为:先80℃持续40分钟,然后将温度升高到120℃,持续60分钟。实施例Ex.13-Ex.17包括示例性涂料,该示例性涂料以1350g/m²的涂层重量(干基重)涂覆在0.2mm云母片基底上,以得到整体基重为1736g/m²的涂层构造,该整体基重等同于0.8mm云母片的基重。实施例Ex.18包括另一示例性涂料组合物,该示例性涂料组合物以1010g/m²的涂层重量(干基重)涂覆到0.5mm云母片基底上,以得到整体基重为1984g/m²的涂层构造,该整体基重等同于1.0mm云母片的基重。在实施例Ex.13-Ex.18的涂层构造上使用的涂料提供于表6中。

[0101] 表6.用于涂覆云母基底的涂料组合物

样品	粘结剂	粘结剂 (重量%)	DI H ₂ O(重 量%)	Polyplate P(重量%)	玻璃纤维 (重量%)	Nextel纤 维(重 量%)	Suzorite 20S(重 量%)	Suzorite 200 HK (重量%)
Ex. 13	KASIL 1	0.54		0.36	0.01		0.09	
Ex. 14	KASIL 1	0.54		0.36		0.01	0.09	
Ex. 15	KASIL 6	0.634	0.008	0.357				
Ex. 16	K 硅酸 钠	0.583		0.417				
Ex. 17	KASIL 1	0.55					0.10	0.35
Ex. 18	KASIL 1	0.54		0.36		0.01	0.09	

[0103] 表7.置于云母片上的涂料组合物的特性

样品	剥离值 (N/cm)	基重 (g/m ²)	抗爆性 (所经历的 爆破次数)
C2 (0.5mm 云母片)	0.13	-	-
C3 (0.8mm 云母片)		1736	6
Ex. 13	2.0	1736	13
Ex. 14	2.2	1736	12
Ex. 15	2.2	1736	11
Ex.16	2.1	1736	7
Ex. 17	2.0	1736	4
Ex. 18	1.7	1984	16+
C4 (0.8mm 云母片)		1984	8.5

[0105] 如表7所示,丙烯酸类粘合剂具有非常低的剥离值,由于表面云母薄片的剥落而从云母片上移除(比较例C2),因为云母片中单独的云母薄片彼此未牢固粘结。胶带的粘合剂拉下云母片晶薄层,有效地使粘合剂不粘,展示出难以粘结到云母片表面。相比之下,实施例Ex.13-Ex.18的示例性涂料组合物中的每一种涂料组合物都产生更高的剥离值。丙烯酸类粘合剂从本发明的涂料的剥离值范围介于丙烯酸类粘合剂与云母片表面的粘附性的13倍至17倍之间。

[0106] 表7还示出了示例性涂层云母片和与涂层云母片具有相同基重的相应无涂层的云母片就抗爆性而言的表现。比较例C3经历6次爆破(两次单独测试的平均值),而总基重与比较例C3相同的Ex.13-Ex.15经历约两倍的热颗粒爆破。实施例Ex.16承受与比较例C3相比多一次的热颗粒爆破,证明它也提供比单独的云母片更好的爆破防护作用。类似地,Ex.18经历时间比相应无涂层的云母片(比较例C4)更长。Ex.18经历16次热颗粒爆破,没有穿孔。即使构造尚未故障,也停止测试。这再次证明了这种涂料在云母片上提供优良抗爆性,同时还

对压敏粘合剂具有优异粘附性的能力。

[0107] 实施例Ex.13-Ex.18说明了用本文所述的示例性涂料组合物涂覆云母基底的益处。一般而言,已知云母材料具有优良的介电强度,在15kV/mm-30kV/mm的范围内。表6中所示的示例性无机涂料在完全干燥时具有5kV/mm-10kV/mm左右的介电强度。因此,涂覆有示例性无机涂层的云母片可以在高能量电池应用中提供保护所需的粘附性、抗爆性和介电强度的优良平衡。

[0108] 在阅览本发明的说明书之后,本文所述的包括等效工艺的示例性电绝缘材料的各种修改以及本发明能适用的多个结构对本发明所属领域的技术人员而言将是显而易见的。

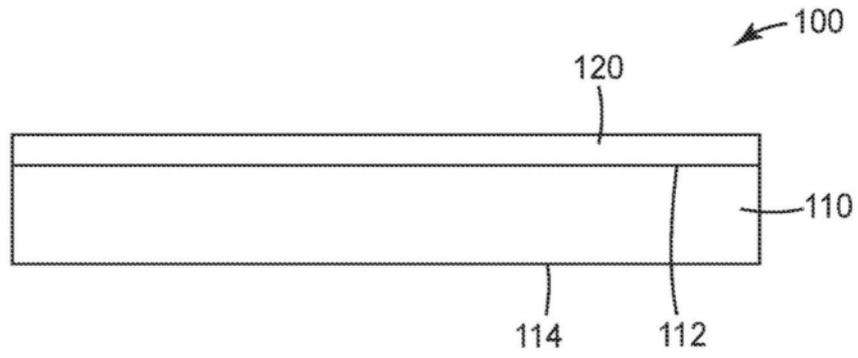


图1

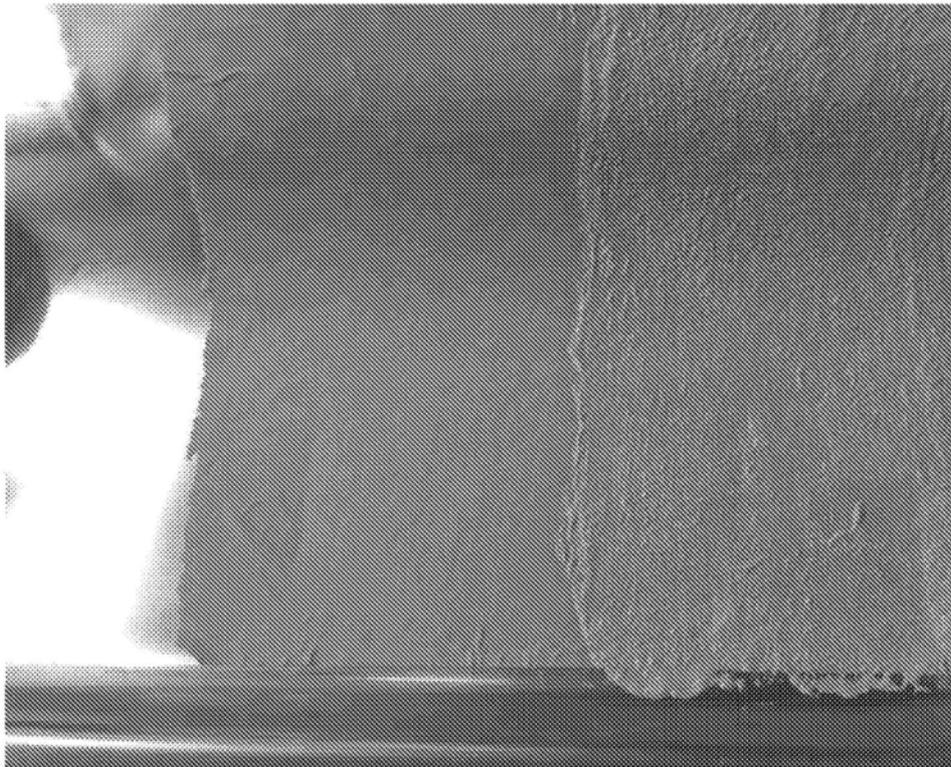


图2