



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110462875 A

(43)申请公布日 2019.11.15

(21)申请号 201880010565.4

(22)申请日 2018.02.07

(30)优先权数据

62/456,502 2017.02.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.08.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/017227 2018.02.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/148282 EN 2018.08.16

(71)申请人 埃肯有机硅美国公司

地址 美国新泽西

(72)发明人 V·奥尼尔 J·汉利 M·基哈拉

L·布朗 M·J·沃森

M·P·蒂蒙斯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 冯奕

(51)Int.Cl.

H01M 2/10(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

权利要求书3页 说明书29页 附图6页

(54)发明名称

具有改进的热管理的二次电池组

(57)摘要

本发明涉及一种新的具有改进的热管理的二次电池组,其可用于全电动交通工具(EV),插电式混合动力交通工具(PHEV),混合动力交通工具(HEV),或者用于其他交通工具电池的电池组,和更具体地,涉及一种特殊材料用于热绝缘二次电池组和进一步使得电池组内的散热传播最小化的用途。

1. 二次电池组,其包含:
  - 至少一种电池模块外壳102,其中布置有多个彼此电连接的电池单元103,
  - 硅橡胶复合泡沫材料,其包含硅橡胶粘结剂和空心玻璃珠,和所述的硅橡胶复合泡沫材料部分地或者完全地填充所述电池模块外壳102的开放空间和/或部分地或者完全地覆盖所述的电池单元103和/或部分地或者完全地覆盖所述的模块外壳102,和
  - 任选的盖子,其覆盖电池模块外壳102。
2. 根据权利要求1的二次电池组,其中电池单元103是锂离子类型。
3. 根据权利要求1的二次电池组,其中所述的硅橡胶复合泡沫材料通过固化加成固化型有机聚硅氧烷组合物X获得。
4. 根据权利要求1的二次电池组,其进一步包含多个散热元件,其位于电池单元之间的两个或者更多个界面处,和包含至少一个与散热元件集成互连的热交换元件,其安装在电池模块外壳102的一侧上,由此将在电池单元充放电过程中由电池单元所产生的热通过热交换元件除去。
5. 根据权利要求4的二次电池组,其中散热元件由表现出高热导率的导热性材料制成,和热交换元件具有一个或多个冷却剂通道来允许冷却剂例如液体或者气体在那里流动。
6. 根据权利要求1的二次电池组,其中空心玻璃珠是空心的硼硅酸盐玻璃微球。
7. 根据权利要求6的二次电池组,其中空心的硼硅酸盐玻璃微球的真实密度是0.10克每立方厘米到0.65克每立方厘米。
8. 根据权利要求1的二次电池组,其中空心玻璃珠的水平最高到硅橡胶复合泡沫材料中的80%体积负载量,和优选是硅橡胶复合泡沫材料的5%-70%体积负载量。
9. 根据权利要求1的二次电池组,其中所述的硅橡胶复合泡沫材料用作灌注材料,其位于所述的电池模块外壳102内以至少部分地包封所述的多个电池单元103和/或位于电池模块外壳102外以至少部分地包封所述的电池模块外壳102。
10. 根据权利要求3的二次电池组,其中加成固化型有机聚硅氧烷组合物X包含:
  - a) 至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基,
  - b) 至少一种硅化合物B,其具有每分子至少两个和优选至少三个键合到硅上的氢原子,
  - c) 空心玻璃珠D,和优选空心的硼硅酸盐玻璃微球,
  - d) 氢化甲硅烷化催化剂C,
  - e) 任选的至少一种固化速率控制剂G,其减慢固化速率,
  - f) 任选的至少一种反应性稀释剂E,其通过氢化甲硅烷化反应来反应,和
  - g) 任选的至少一种添加剂H例如颜料、染料、粘土、表面活性剂、氢化蓖麻油、硅灰石、三水合铝、氢氧化镁、叙永石、碳酸钙镁石、水菱镁石、膨胀石墨、硼酸锌、云母或者气相二氧化硅。
11. 制备权利要求3或者10所定义的二次电池组的方法,其包含步骤:
  - a) 制备至少一种电池模块外壳102,其中布置有多个彼此电连接的电池单元103,
  - b) 向所述的电池模块外壳102中引入权利要求3或者11中所定义的加成固化型有机聚硅氧烷组合物X,

c) 完全或者部分地填充所述的电池模块外壳102,和  
d) 使发生固化以形成包含硅橡胶粘结剂和空心玻璃珠的硅橡胶复合泡沫材料,和任选的

e) 用盖子覆盖该电池模块外壳102。

12. 根据权利要求11的方法,其中制备加成固化型有机聚硅氧烷组合物X包含步骤:

a) 向基础供料管线中供入液体硅酮基料MS1,其包含:

i) 至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基,

ii) 空心玻璃珠D,和优选空心的硼硅酸盐玻璃微球D1,

iii) 至少一种硅化合物B,其具有每分子至少两个和优选至少三个键合到硅上的氢原子,和

iv) 任选的固化速率控制剂G,其减慢固化速率,

b) 向催化剂供料管线供入催化剂母料MC,其包含:

i) 至少一种氢化甲硅烷化催化剂C;和

ii) 任选地,至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;

c) 向抑制剂供料管线供入抑制剂母料M1,其包含:

i) 固化速率控制剂G,其减慢固化速率;和

ii) 任选的,至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;和

d) 任选地向添加剂供料管线供入添加剂母料MA,其包含:

i) 至少一种添加剂H例如颜料、染料、粘土、表面活性剂、氢化蓖麻油、硅灰石、三水合铝、氢氧化镁、叙永石、碳酸钙镁石、水菱镁石、膨胀石墨、硼酸锌、云母或者气相二氧化硅,和

ii) 任选的至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;和

e) 将所述的液体硅酮基料MS1、所述的催化剂母料MC和所述的抑制剂母料M1和任选的所述的添加剂母料MA导入槽中以获得加成固化型有机聚硅氧烷组合物X。

13. 根据权利要求11的方法,其中制备加成固化型有机聚硅氧烷组合物X,包含步骤:

a) 向基础供料管线中供入液体硅酮基料MS2,其包含:

i) 至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基,和

ii) 至少一种硅化合物B,其具有每分子至少两个和优选至少三个键合到硅上的氢原子,

- iii) 任选的固化速率控制剂G,其减慢固化速率,
  - b) 向催化剂供料管线供入催化剂母料MC,其包含:
    - i) 至少一种氢化甲硅烷化催化剂C;和
    - ii) 任选的,至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;
  - c) 向抑制剂供料管线中供入抑制剂母料M1,其包含:
    - i) 固化速率控制剂G,其减慢固化速率;和
    - ii) 任选的,至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;和
  - d) 任选地向添加剂供料管线中供入添加剂母料MA,其包含:
    - i) 至少一种添加剂H例如颜料、染料、粘土、表面活性剂、氢化蓖麻油、硅灰石、三水合铝、氢氧化镁、叙永石、碳酸钙镁石、水菱镁石、膨胀石墨、硼酸锌、云母或者气相二氧化硅,和
    - ii) 任选的至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;
  - e) 将所述的液体硅酮基料MS2、所述的催化剂母料MC和所述的抑制剂母料M1和任选的所述的添加剂母料MA导入搅拌槽中;和
  - f) 操作所述的搅拌槽,由此混合所述的液体硅酮基料MS1、所述的催化剂母料MC和所述的抑制剂母料M1和任选的所述的添加剂母料MA,优选通过使用高流动、低剪切的混合器来进行,和
  - g) 将空心玻璃珠D和优选空心的硼硅酸盐玻璃微球D1加入所述的搅拌槽,优选通过使用重力排出或者螺杆供料机来获得加成固化型有机聚硅氧烷组合物X。
14. 根据权利要求1的二次电池组,其位于交通工具内。
15. 根据权利要求1的二次电池组,其位于汽车发动机交通工具中。
16. 根据权利要求1的二次电池组,其位于全电动交通工具(EV)、插电式混合动力交通工具(PHEV)、混合动力交通工具(HEV)中。
17. 根据权利要求1的二次电池组,其位于:飞机、小船、轮船、火车或者组合柜中。

## 具有改进的热管理的二次电池组

[0001] 交叉参考的相关申请

[0002] 本申请是在专利合作条约下的一件国际申请,其要求2017年2月8日提交的美国临时申请No.62/456502的优先权,在此以其全部内容引入作为参考。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及一种新的二次电池组,特别是包含锂离子电池单元的那些,其具有改进的热管理来允许在极端温度的长期条件下使用。更具体地,本发明涉及一种特殊材料用于热绝缘二次电池组和进一步使得电池组内的热偏差传播最小化的用途。所述的二次电池组可以用于全电动交通工具(EV),插电式混合动力交通工具(PHEV),混合动力交通工具(HEV),或者用于其他交通工具电池中。

[0004] 发明背景

[0005] 电池可以大致分为一次和二次电池。一次电池,也称作一次性电池,其意在使用直到耗尽,其后它们简单地用一个或多个新电池替换掉。二次电池,更通常称作可再充电的电池,其能够反复再充电和再使用,所以与一次性电池相比提供了经济性、环境友好和易用性的益处。二次电池的例子可以包括镍-镉电池,镍-金属杂合电池,镍-氢电池,锂二次电池等。

[0006] 二次电池,特别是锂离子电池,已经作为一种关键的储能技术而出现,并且现在是用于消费电子装置,工业,运输和功率存储应用的主要技术。

[0007] 归因于它们的高电势和它们的高能量和功率密度以及它们的良好寿命,二次电池现在是优选的电池技术,特别是在汽车工业中,因为它现在可以为电驱动的工具例如混合动力电动交通工具(HEV)、电池电动交通工具(BEV)和插电式混合动力电动交通工具(PHEV)提供更长的行驶距离和合适的加速度。在目前的汽车工业中,制造了不同尺寸和形状的锂离子电池单元和随后将其组装成不同构造的组。汽车二次电池组典型地由许多电池单元,有时候是几百个、甚至上千个构成,来满足期望的功率和能力需求。

[0008] 但是,在驱动车辆技术中的这种切换不是没有它的技术局限,因为电动机的使用转变成对于具有高能密度、长运行寿命和在宽范围条件中运行的能力的便宜电池的需要。虽然可再充电电池单元提供了相对于一次性电池的诸多优点,但是这种类型的电池不是没有它的缺点。通常,与可再充电电池相关的大部分缺点归因于所使用的电池化学品,因为这些化学品倾向于没有一次电池中所用的那些稳定。二次电池单元例如锂离子单元倾向于更容易发生热管理问题,其会在提高的温度触发了产生热的放热反应时发生,这进一步升高了温度和潜在地触发更有害的反应。在这样的事件过程中,大量的热能快速释放,将整个电池加热高到850°C或者更高的温度。由于经历这种升温的单元升高的温度,电池组中相邻单元的温度也将增加。如果允许这些相邻单元的温度无节制地增加,则它们还可能进入不可接受的状态,在单元内具有极高的温度,从而导致级联效应,这里单个单元内的升温开始在整个电池组内到处传播。结果,来自于电池组的功率被中断,并且使用该电池组的系统更可能招致广泛的附带损坏,其归因于损坏的规模和相关的热能释放。在最坏的例子情况中,所

产生的热量足够大来导致电池以及邻近该电池的材料的燃烧。

[0009] 此外,归因于锂离子电池的特性,二次电池组在-20°C到60°C的环境温度范围内运行。但是,甚至当在这个温度范围内运行时,二次电池组会开始失去它的充放电的容量或者能力(这应当是在环境温度低于0°C发生的)。取决于环境温度,在温度开始低于0°C时,电池的寿命周期容量或者充放电能力会明显降低。不过,可能不可避免的是将锂离子电池用于环境温度处于所述的最佳环境温度范围(其是20°C-25°C)之外的场合。这些因素不仅明显缩短了交通工具的行驶距离,而且引起很多电池损坏。在低温可利用的能量和功率方面的劣化,归因于容量的减少和内阻的增加。

[0010] 由于上述这些,在具有多个单元的电池或者电池组件中,在不同单元之间会发生明显的温度变化,这对电池组性能产生危害。为了有利于整个电池组的长寿命,单元必须低于期望的阈值温度。为了有利于组性能,二次电池组中单元间的温差应当最小化。但是,取决于通达环境的热路径,不同的单元将达到不同的温度。此外,由于相同的原因,不同的单元在充电过程中达到不同的温度。因此,如果一个单元处于相比于其他单元更高的温度,则它的充放电效率将是不同的,和所以它可以比其他单元更快地充放电。这将导致整个组的性能下降。

[0011] 已经使用了许多方案来降低热问题的风险,或者降低热传播的风险。它们可以在美国专利8367233中找到,其公开了一种电池组热管理系统,包含至少一个集成到电池组封装壳的至少一个壁中的封装故障端口,在这里该封装故障端口在电池组的正常运行过程中保持封闭,而在电池组热事件中打开,由此在热事件过程中所产生的热气提供以受控方式从电池组封装壳排出的流动路径。

[0012] 另一方案是开发新的电池单元化学品和/或改变现有的电池单元化学品。再一方案是提供电池单元水平的额外屏蔽,由此抑制热能从发生热管理问题的单元流动传播到相邻的单元。仍然的另一方案是使用间隔器组件来将遭遇热事件的电池的位置保持在它在电池组内的预定位置上,由此帮助最小化对于相邻单元的热效应。

[0013] 还已经描述了对电池组热绝缘来降低热偏差或者它们的传播的风险。例如文献US2007/0259258描述了一种锂发电机的电池,其中所述发电机彼此叠置,并且这个堆叠体保持在被聚氨酯泡沫材料包围的位置。还公开了一种实施方案,其中将冷却翅片插入两个发电机之间。

[0014] 文献DE202005010708描述了一种启动器铅酸电化学发电机和工业使用的电化学发电机,它的外壳包含塑料泡沫例如具有闭孔的聚丙烯或者聚氯乙烯。

[0015] 文献US2012/0003508描述了一种锂电化学发电机的电池,其包括外壳;包纳在外壳内的多个锂电化学发电机,每个发电机包括容器;具有闭孔的硬质的阻燃泡沫材料,其由填充到外壳内壁和每个电化学发电机的容器侧壁的自由表面之间的空间中的电绝缘材料形成,所述泡沫材料在占据容器高度的至少25%的长度上覆盖每个电化学发电机的容器侧壁的自由表面。根据一种实施方案,所述泡沫材料由选自下面的材料组成:聚氨酯、环氧树脂、聚乙烯、三聚氰胺、聚酯、甲酚树脂、聚苯乙烯、硅酮或者其混合物,聚氨酯以及聚氨酯与环氧树脂的混合物是优选的。用于泡沫形式的聚氨酯树脂的膨胀据记载是使用下面的化学路径来获得泡沫材料的:

[0016] a) 经由化学路径,即,水与异氰酸酯反应产生CO<sub>2</sub>,其将引起聚氨酯发泡;

[0017] b) 经由物理路径,即低沸点液体在异氰酸酯和氢给体化合物之间的放热反应所产生的热作用下蒸发,或者

[0018] c) 经由空气注入。

[0019] 但是,当泡沫材料用于使得与热事件相关的任何着火和爆炸的不利效应最小化时,硬质泡沫材料(其通常是通过反应例如多异氰酸酯与异氰酸酯反应性材料例如多元醇在发泡剂存在下反应来生产的)不表现出所需的高的压缩形变。

[0020] 在文献US4418127中描述了一种模块化锂电池,并且其具有多个电池单元,具有电连接装置将单元连接到输出端,和具有通风装置用于将排出副产物释放到化学洗涤器。不锈钢电池单元壳是在铝模块壳中用复合环氧泡沫材料灌注的,所述的泡沫材料是复合性质的以降低重量,并且其已经在其中引入了微气球,该微气球由选自玻璃和陶瓷,以及降低燃烧性的添加剂的组合物构成。

[0021] 在新兴电动交通工具领域中的另一主要问题与所用的动力传动系统有关,其将发动机、自动化人力操控传动、轴杆和车轮与最终驱动相整合以控制速度和产生更大的扭矩来驱动交通工具。与传统的燃料消耗型交通工具相比的主要区别是在电动交通工具中不存在离合器或者水力扭矩变换器,因此整体系统构造的固有弹性少于发动机,并且传动系统是直接机械耦合的。这种构造具有很少的被动阻尼效应,这会阻尼扰动和避免振动,这在低速范围行驶过程中是最常见的。确实地,主要的声音是磁性噪音,其产生了高频的鸣叫噪音。仅仅用电动机来运行的交通工具在低频率时也将具有较少的掩蔽声。这意味着因此对于电动电池必须改变对于例如分噪音例如液体或者空气冷却/加热的其他噪音要求。在滑行(at coast down)再生(电池充电)过程中的噪音也是重要的。所以,归因于与常规的交通工具相比电动交通工具中的低阻尼和缺乏被动阻尼硬件,需要阻尼控制策略来使得动力传动系统振动最小化。

[0022] 虽然已经采取了许多方案来尝试降低整个电池组中热侵入以及热传播的风险,关键的是如果发生电池组水平的热事件,则人身和性能的风险要被最小化。随着电池中单元数目的增加,和随着单元的尺寸的增加,提供合适的热管理的必要性和益处也将增加。

[0023] 此外,仍然需要将电池单元,特别是锂离子电池组与低温不利效应更好的绝缘,低温不利效应在气候达到严重低温(其能够达到 $-20^{\circ}\text{C}$ 和甚至更低)时会遇到。

[0024] 在本申请上下文中,本发明的基本目标之一是提供一种新的电池组,其将提供合适的热管理并且在它仍然等候时将使得不受控的热事件导致的人身和性能风险最小化。

[0025] 本发明的另一基本目标是提供一种新的电池组,其将提供阻尼控制来使得动力传动系统的振动最小化和在控制来自于使用时的电动电池的噪音的传播方面提供更好的控制效率。

[0026] 使用本发明,所寻求的是所要求保护的二次电池组将解决所述的与不受控的热偏差相关的问题,特别是对于锂电池,其将呈现有效的低温绝缘性能和将提供使得动力传动系统振动最小化的阻尼控制策略。

[0027] 全部的这些目标尤其是通过本发明来实现的,其涉及一种二次电池组,包含:

[0028] -至少一种电池模块外壳102,其中布置有多个彼此电连接的电池单元103,

[0029] -硅橡胶复合泡沫材料,其包含硅橡胶粘结剂和空心玻璃珠,和所述的硅橡胶复合泡沫材料部分地或者完全地填充所述电池模块外壳102的开放空间和/或部分地或者完全

地覆盖所述的电池单元103和/或部分地或者完全地覆盖所述的模块外壳102,和

[0030] -任选的盖子,其覆盖电池模块外壳102。

[0031] 为了实现这个目标,本申请人以它的信誉完全令人惊讶地和出人意料地证实了选择硅橡胶作为包含空心玻璃珠的复合泡沫材料的粘结剂使得它可能克服通过使用有机橡胶复合泡沫材料的类似电池不能解决的问题。

[0032] 作为本文使用的,术语“硅橡胶”包括任何可交联的硅酮组合物的交联产物。用“硅橡胶复合泡沫材料”表示由硅橡胶制造的基质,其中分散有空心玻璃珠。

[0033] 此外,公知的是电动交通工具在充电之间的行驶距离是在环境温度下计算的。电动交通工具驾驶员知晓低温会降低可获得的英里数。这种损失不仅是通过电加热舱室引起的,而且通过电池的化学反应的固有减慢而引起,这会降低寒冷时的容量。因此,作为所述的复合泡沫材料中的粘结剂具体选择硅橡胶使得所述的泡沫材料可能表现出对于低温关闭或者低于冷冻点的优异的绝缘性。

[0034] 对于复合泡沫材料,使用硅橡胶粘结剂相比于有机橡胶粘结剂的另一优点可以是例如脆化(或者延展性损失)点,其对于通常的有机橡胶粘结剂是 $-20^{\circ}\text{C}$ 到 $-30^{\circ}\text{C}$ ,而与之相比根据本发明的粘结剂是 $-60^{\circ}\text{C}$ 到 $-70^{\circ}\text{C}$ 。

[0035] 另一优点也与物理性能例如弹性有关,其对于硅橡胶粘结剂保持有效,甚至在低温时(此时有机橡胶粘结剂变脆)也是如此。

[0036] 使用根据本发明的硅酮复合泡沫材料的另一优点是它具有非常低的吸水性和因此将电池单元与对它的最佳应用来说不期望的水进行最佳地绝缘。确实,与硅酮复合泡沫材料相反,常规的硅酮泡沫材料仅仅包含发泡的气泡和具有完全地或者至少部分地彼此连接的空隙,这样就会具有吸收和扩散水的能力,特点就是使得它难以用于电动交通工具中,其中电池组最经常位于交通工具下面或者交通工具地板中,于是使用这样的材料在雨天的行驶条件会发生问题。

[0037] 因为在宽范围的化学品上温差影响电池单元的电阻、自放电速率、库仑效率以及不可逆的容量和功率衰减速率,因此根据本发明的二次电池组对于电池组或者模块中全部电池单元允许有均匀的热条件。所以进一步使得充电不平衡的电池单元状态的可能性和良品电池单元的早期故障的可能性最小化。

[0038] 根据一种优选的实施方案,所述的硅橡胶复合泡沫材料用作灌注材料,其位于所述的电池模块外壳102中以至少部分地包封所述的多个电池单元103和/或位于电池模块外壳102之外以至少部分地包封所述的电池模块外壳102。

[0039] 确实,硅橡胶复合泡沫材料部分地或者完全填充了所述电池模块外壳的开放空间和/或部分地或者全部覆盖了所述的电池单元。硅橡胶粘结剂为复合泡沫材料提供了机械挠性和在宽的温度范围(例如 $-70^{\circ}\text{C}$ 到 $200^{\circ}\text{C}$ )的热稳定性。此外,硅橡胶粘结剂在过热温度下(高到 $850^{\circ}\text{C}$ )分解成二氧化硅和氧化硅吸收了大量的热。所以,从单元电池到相邻的单元电池的热扩散可以通过热绝缘阻隔物(其是所述的硅橡胶复合泡沫材料)来有效绝缘。所述热偏差不会在整个电池模块中传播和因此防止对于用户的安全的威胁。另外,对于具有位于电池模块外壳中的控制电路板的一些电池模块来说,本发明的硅橡胶复合泡沫材料可以位于电池单元和电路板之间以及电池单元和连接电路之间,以降低电路板和电路所引起的电池加热问题。

[0040] 硅酮配制剂包含空心玻璃珠和在一种优选的实施方案中所述的空心玻璃珠的熔点类似于在电池中或者在组件中的一组电池中发生的热事件,这样的加热将软化和熔融玻璃,从而减少传热和保护过热电池周围的其他电池。

[0041] 根据一种优选的实施方案,所述的电池单元103是锂离子类型的。

[0042] 根据另一优选的实施方案,根据本发明的二次电池组进一步包含多个散热元件,其位于电池单元之间的两个或者更多个界面处,和包含至少一个与散热元件集成互连的热交换元件,其安装在电池模块外壳102的一侧上,由此将在电池单元充放电过程中由电池单元所产生的热通过热交换元件除去。它允许以比常规冷却系统更高的效率来冷却电池单元,甚至在电池单元之间不具有空间或者在电池单元之间具有非常小的空间时也是如此,由此使得二次电池组的散热效率最大化和允许进一步限制所述的二次电池组内的自由空间。

[0043] 根据另一优选的实施方案,根据本发明的散热元件是由表现出高热导率的导热性材料制成的,并且热交换元件具有一个或多个冷却剂通道,用于允许冷却剂例如液体或者气体在那里流动。

[0044] 对于根据本发明的散热元件没有特别限制,只要每个散热元件是由表现出高热导率的导热性材料例如金属板制成就行。

[0045] 优选,所述热交换元件具有一个或多个冷却剂通道来允许冷却剂流过那里。例如在热交换元件中可以形成冷却剂通道来允许液体冷却剂例如水流过那里,由此与常规的空气冷却结构相比提供优异的冷却效应和高度可靠性。

[0046] 根据另一优选的实施方案,根据本发明的二次电池组进一步包含冷却剂入口歧管、冷却剂出口歧管和多个热交换管作为散热元件和在入口和出口歧管之间延伸,所述的热交换管位于电池单元之间的一个或多个界面处,并且使冷却剂流经来交换电池单元在电池单元的充放电过程中所产生的热。

[0047] 空心玻璃珠用于本发明的复合泡沫材料中,并且作用是降低泡沫材料的密度。空心玻璃珠和特别是空心玻璃微球非常适于这种应用,因为除了具有优异的各向同性压缩强度之外,它们还具有填料的最低密度,其将可用于制造高压压缩强度的复合泡沫材料。高压压缩强度和低密度的组合使得空心玻璃微球成为具有根据本发明的诸多优点的填料。

[0048] 根据一种实施方案,空心玻璃珠是空心的硼硅酸盐玻璃微球,也称作玻璃气泡或者玻璃微泡。

[0049] 根据另一实施方案,空心硼硅酸盐玻璃微球的真实密度是0.10克每立方厘米(g/cc)到0.65克每立方厘米(g/cc)。

[0050] 术语“真实密度”是玻璃气泡样品的质量除以该质量玻璃气泡的真实体积所获得的商,其是通过气体比重瓶测量的。“真实体积”是玻璃气泡的集料总体积,不是毛体积。

[0051] 根据另一实施方案,空心玻璃珠的含量是如下所述的硅橡胶复合泡沫材料中的或者如下所述的硅橡胶复合泡沫材料的液体可交联的硅酮组合物前体的最高到80%体积负载量,和最优选是如下所述的硅橡胶复合泡沫材料的或者如下所述的硅橡胶复合泡沫材料的液体可交联的硅酮组合物前体的5%-70%体积。

[0052] 根据一种优选的实施方案,空心玻璃珠选自3M™玻璃气泡浮法系列(A16/500,G18,A20/1000,H20/1000,D32/4500和H50/10000EPX玻璃气泡产品)和3M™玻璃气泡系列(例如但

不限于K1, K15, S15, S22, K20, K25, S32, S35, K37, XLD3000, S38, S38HS, S38XHS, K46, K42HS, S42XHS, S60, S60HS, iM16K, iM30K玻璃气泡产品), 由3M公司销售。所述的玻璃气泡表现出不同的压碎强度, 从1.72兆帕(250psi)到186.15兆帕(27000psi), 在此压力下10体积%的首批多个玻璃气泡崩解。由3M销售的其他玻璃气泡例如3M<sup>TM</sup>玻璃气泡-浮法系列, 3M<sup>TM</sup>玻璃气泡-HGS系列和3M<sup>TM</sup>表面处理的玻璃气泡也可以用于本发明。

[0053] 根据一种优选的实施方案, 所述的玻璃气泡选自压碎强度是1.72兆帕(250psi)到186.15兆帕(27000psi)的那些, 在此压力下10体积%的首批多个玻璃气泡崩解。

[0054] 根据一种最优选的实施方案, 空心玻璃珠选自3M<sup>TM</sup>玻璃气泡系列S15, K1, K25, iM16K, S32和XLD3000。

[0055] 为了用根据本发明的硅橡胶复合泡沫材料填充自由空间, 可以:

[0056] a) 使用根据本发明的包含空心玻璃珠的硅橡胶复合泡沫材料的液体可交联的硅酮组合物前体, 其在注入或者自由流动后开始填充自由空间和经由交联来固化,

[0057] b) 或者使用包含空心玻璃珠的硅橡胶复合泡沫材料的机加工或者事先模制的块体, 在组装时将其插入外壳中。

[0058] 与硅酮泡沫材料的常规液体可交联的硅酮前体相比, 在电池中使用包含空心玻璃珠的硅橡胶复合泡沫材料的液体可交联的硅酮组合物前体促进了其填充, 因为常规泡沫材料的发泡方法产生发泡气泡和具有完全或者至少部分彼此连接的空隙, 这导致所获得的硅酮泡沫材料内诸多缺陷和填充问题。

[0059] 确实, 常规硅酮泡沫材料通过一些方法获得, 例如通过加入可热分解的发泡剂, 或者在产生氢气副产物的同时通过模制和固化来获得。在加入可热分解的发泡剂的方法中, 分解的气体的毒性和气味是有问题的。在固化步骤中利用氢气副产物的方法遭受到这样的问题如氢气潜在的爆炸和在备用存储过程中仔细处置未固化的组合物。此外, 所述产生气体的方法在形成受控的均匀电池单元中遇到困难。

[0060] 使用可膨胀的硅橡胶复合泡沫材料有利于填充电池组内的空闲空间, 因为溶胀压力将泡沫材料推入要填充的几何形状的全部腔室和凹陷中。同样, 这种方法允许填充任何几何形状, 而使用预制的块体这是不可能的。

[0061] 硅橡胶(其用作根据本发明的复合泡沫材料中的粘结剂)经常称作硅酮弹性体, 其包含3-4种基本成分。这些成分是(i)一种或多种反应性硅酮聚合物, (ii)可能存在的一种或多种填料, (iii)交联剂, 和(iv)催化剂。通常, 存在两种主要类型的硅橡胶组合物, 其是热硫化的(HTV)硅橡胶和室温硫化(RTV)硅橡胶。热硫化或者高温硫化(HTV)硅橡胶组合物经常根据组合物的未固化的粘度进一步区分为高稠度橡胶(HCR)或者液体硅橡胶(LSR)。但是术语“室温硫化”(RTV)硅橡胶组合物可能会是令人误解的, 因为一些RTV组合物可能需要少量热来以合理速度进行反应。

[0062] 空心玻璃珠分散在其中的硅橡胶粘结剂可以通过固化加成固化型有机聚硅氧烷组合物, 过氧化物固化型有机聚硅氧烷组合物或者缩合类型有机聚硅氧烷组合物而获得。

[0063] 这样的硅酮组合物是硅酮领域的技术人员公知的。加成固化型有机聚硅氧烷组合物优选定义为包含(1)100重量份的有机聚硅氧烷, 其每个分子中具有至少两个连接到硅原子上的烯基, (2)0.1-50重量份的有机含氢聚硅氧烷, 其每个分子中具有至少两个、优选至少三个连接到硅原子上的氢原子(即SiH基团), 和(3)催化量的加成反应催化剂。过氧

化物固化型有机聚硅氧烷组合物优选定义为包含(1) 100重量份的有机聚硅氧烷,其每个分子中具有至少两个连接到硅原子上的烯基,和(2)催化量的有机过氧化物。缩合类型的有机聚硅氧烷组合物(其经由缩聚来交联)通常包括硅油,通常是聚二甲基硅氧烷,其具有羟基端基、任选地用硅烷预先官能化而使得具有可水解和可缩合的端部,和交联剂,缩聚催化剂,常规的锡盐或者钛酸烷基酯。

[0064] 根据一种优选的实施方案,所述的硅橡胶复合泡沫材料是通过固化加成固化型有机聚硅氧烷组合物X来获得的。这种实施方案提供了相比于单组分系统(缩合类型有机聚硅氧烷组合物)的一些优点,特别是在生产环境中更是如此。因为是催化剂而非湿气(如在缩合固化硅酮的情况中)来引起固化,因此它们不具有分段厚度(section thickness)的问题。确实,它们有利地用于应用例如灌注、包封和大的浇注。加成固化型有机聚硅氧烷组合物不释放反应副产物,因此它们可以在封闭环境中固化。它们的固化也可以通过热固化而显著加速,但是固化可以无需加热而容易地获得,因此在环境温度20°C (+/-5°C)下通过调节抑制剂和/或催化剂的水平而获得,这是与过氧化物固化(其需要高于90°C的温度)相比的一大优点。

[0065] 根据另一优选的实施方案,加成固化型有机聚硅氧烷组合物X包含:

[0066] a) 至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基,

[0067] b) 至少一种硅化合物B,其具有每分子至少两个和优选至少三个键合到硅上的氢原子,

[0068] c) 空心玻璃珠D,和优选空心的硼硅酸盐玻璃微球,

[0069] d) 氢化甲硅烷化催化剂C,

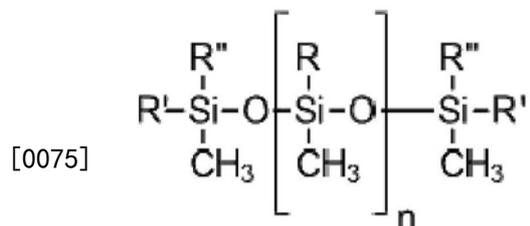
[0070] e) 任选的至少一种固化速率控制剂G,其减慢硅酮组合物的固化速率,

[0071] f) 任选的至少一种反应性稀释剂E,其通过氢化甲硅烷化反应进行反应,和

[0072] g) 任选的至少一种添加剂H例如颜料,染料,粘土,表面活性剂,氢化蓖麻油,硅灰石,三水合铝,氢氧化镁,叙永石,碳酸钙镁石,水菱镁石,膨胀石墨,硼酸锌,云母或者气相二氧化硅。

[0073] 根据另一优选的实施方案,加成固化型有机聚硅氧烷组合物X包含:

[0074] a) 至少一种下式的有机聚硅氧烷A:



(A)

[0076] 其中:

[0077] -R和R''彼此独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烃基,和优选R和R''是选自甲基、乙基、丙基、三氟丙基的烷基,和苯基,和最优选R是甲基,

[0078] -R'是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烯基,和优选R'选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选R'是乙烯基,和

[0079] -n是整数5-1000,和优选5-100,

[0080] b) 至少一种硅化合物B,其包含每分子至少两个键合到硅上的氢原子,和优选是两种硅化合物B的混合物,其中一种包含每分子两个键合到硅上的远螯(telechellic)氢原子且每分子不具有键合到硅上的侧接氢原子,和另一种包含每分子至少三个键合到硅上的氢原子,

[0081] c) 有效量的氢化甲硅烷化催化剂C,和优选铂基氢化甲硅烷化催化剂C,

[0082] d) 空心玻璃珠D,和优选空心的硼硅酸盐玻璃微球,

[0083] e) 任选和优选的至少一种用于降低所述组合物粘度的反应性稀释剂E,并且其通过氢化甲硅烷化反应进行反应,和选自:

[0084] -包含每分子单个氢化硅基团的硅化合物,和

[0085] -有机化合物,其含有单个烯属不饱和基团,优选所述的有机化合物是含有3-20个碳原子的有机 $\alpha$ -烯炔,和最优选选自十二碳烯、十四碳烯、十六碳烯、十八碳烯和这些的组合,并且全部具有端乙烯基,

[0086] -具有单个远螯烯基的有机聚硅氧烷,和优选所述的远螯烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选是乙烯基,

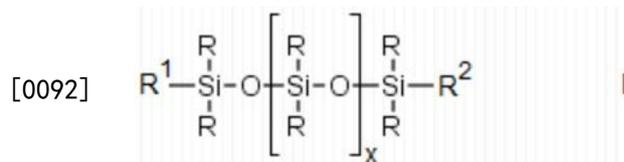
[0087] f) 任选的至少一种添加剂H例如颜料、染料、粘土、表面活性剂、氢化蓖麻油、硅灰石、三水合铝、氢氧化镁、叙永石、碳酸钙镁石、水菱镁石、膨胀石墨、硼酸锌、云母或者气相二氧化硅,和

[0088] g) 任选至少一种固化速率控制剂G,其减慢硅酮组合物的固化速率。

[0089] 根据另一优选的实施方案,反应性稀释剂E:

[0090] -选自十二碳烯,十四碳烯,十六碳烯,十八碳烯或者它们的组合,并且全部具有端乙烯基,或者

[0091] -是式I的液体有机聚硅氧烷



[0093] 其中:

[0094] -R和R<sup>2</sup>彼此独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烃基,和优选它们选自甲基、乙基、丙基、三氟丙基和苯基,和最优选是甲基,

[0095] -R<sup>1</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烯基,和优选R<sup>1</sup>选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基或者十四碳烯基,和最优选R<sup>1</sup>是乙烯基,和

[0096] -x是0-100,并且选择x使得与没有反应性稀释剂的相同组合物相比降低加成固化型有机聚硅氧烷组合物X的粘度。

[0097] 根据一种优选的实施方案,有机聚硅氧烷A选自含有二甲基乙烯基甲硅烷基端基的二甲基聚硅氧烷。

[0098] 根据另一优选的实施方案,其中:

[0099] -所述的有机聚硅氧烷A在25℃的粘度是5mPa·s到60000mPa·s;和优选5mPa·s到

5000mPa.s,和最优选5mPa.s-350mPa.s,和

[0100] -所述的包含每分子两个键合到硅上的远螯氢原子且每分子不具有键合到硅上的侧接氢原子的硅化合物B在25℃的粘度是5到100mPa.s,和

[0101] -所述的包含每分子至少三个键合到硅上的氢原子的硅化合物B在25℃的粘度是5到2000mPa.s。

[0102] 在本说明书中考虑的全部粘度对应于动态粘度量级,其是以本身已知的方式在25℃下用Brookfield类型机器测量的。关于流体产品,本说明书中所考虑的粘度是在25℃下的动态粘度,称作“牛顿”粘度,即这样的动态粘度,其是以本身已知的方式在足够低的剪切速率梯度测量的以使得所测量的粘度独立于速率梯度。

[0103] 根据一种优选的实施方案,选择所述的有机聚硅氧烷A和所述的包含每分子至少两个键合到硅上的氢原子的硅化合物B在25℃下的粘度,以使得加成固化型有机聚硅氧烷组合物X在25℃下的粘度是500mPa.s到300000mPa.s,以使得它可以注入电池模块外壳102中。如果选择将组合物倾倒入电池模块外壳102中的选项,则选择所述的加成固化型有机聚硅氧烷组合物X的组分,以使得它的粘度是500mPa.s到5000mPa.s和最优选500mPa.s到2500mPa.s。

[0104] 氢化硅烷化催化剂C的例子是氢化硅烷化催化剂例如美国专利No.3715334中所示的Karstedt的催化剂或者本领域技术人员已知的其他铂或者铑催化剂,并且还包括微胶囊化的氢化硅烷化催化剂例如本领域已知的那些,例如参见美国专利No.5009957。但是,与本发明相关的氢化硅烷化催化剂可以包含至少一种下面的元素:Pt,Rh,Ru,Pd,Ni例如Raney镍,和它们的组合。所述催化剂任选地结合到惰性或者活性载体上。优选的可以使用催化剂的例子包括铂类催化剂例如氯铂酸,氯铂酸的醇溶液,铂和烯烃的络合物,铂和1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物和铂负载于其上的粉末等。铂催化剂充分描述在文献中。具体可以提及的是描述在美国专利No.3159601,3159602和3220972和欧洲专利EP-A-057459,EP-188978和EP-A-190530中的铂和有机产物的络合物,和描述在Karstedt的美国专利No.3419593,3715334,3377432,3814730和3775452中的铂和乙烯基化的有机聚硅氧烷的络合物。具体地,铂类催化剂是特别令人期望的。

[0105] 如果需要的话,固化速率控制剂G的例子(其也称作抑制剂)被设计以减慢复合的硅酮的固化。固化速率控制剂是本领域公知的,并且这样的材料的例子可以在美国专利中找到。美国专利3923705涉及包含乙烯基的环硅氧烷的用途。美国专利3445420描述了炔属醇的用途。美国专利3188299显示了杂环胺的有效性。美国专利4256870描述了用于控制固化的马来酸烷基酯。炔属硅氧烷也可以如美国专利3989667中所述来使用。还已经使用了含有乙烯基的聚二有机硅氧烷,并且这个技术可以在美国专利3498945,4256870和4347346中看到。用于这种组合物的优选的抑制剂是甲基乙烯基环硅氧烷,3-甲基-1-丁炔-3-醇和1-乙炔基-1-环己醇,并且最优选的是1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基-环四硅氧烷,取决于期望的固化速率,其量是硅酮化合物的0.002%到1.00%。

[0106] 优选的固化速率控制剂G选自:

[0107] -1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基-环四硅氧烷。

[0108] -3-甲基-1-丁炔-3-醇,和

[0109] -1-乙炔基-1-环己醇。

[0110] 为了获得更长的工作时间或者“适用期”，调节固化速率控制剂G的量来达到期望的“适用期”。催化剂抑制剂在本发明的硅酮组合物中的浓度足以延迟所述组合物在环境温度下的固化，而不阻止或者过度延长在升高温度下的固化。这个浓度将根据所用的具体抑制剂，氢化硅烷化催化剂的性质和浓度，以及有机氢聚硅氧烷的性质而广泛变化。低到1mol抑制剂每摩尔铂族金属的抑制剂浓度在某些情况中将产生令人满意的存储稳定性和固化速率。在其他情况中，可能需要高到500或者更大mol抑制剂每摩尔铂族金属的抑制剂浓度。在给定的硅酮组合物中具体抑制剂的最佳浓度可以通过常规实验来容易地确定。

[0111] 根据一种优选的实施方案，对于所述的加成固化型有机聚硅氧烷组合物X来说，有机聚硅氧烷A、反应性稀释剂E(如果存在的话)和硅化合物B的重量比例使得键合到硅上的氢原子与键合到硅上的所有烯基的整体摩尔比是0.35-10，和优选0.4-1.5。

[0112] 一些添加剂H例如颜料，染料，粘土，表面活性剂，氢化蓖麻油，硅灰石或者气相二氧化硅(其改变复合的硅酮产物的流动性)也可以用于所述的加成固化型有机聚硅氧烷组合物X中。

[0113] 用“染料”表示仅仅着色的或者荧光的有机物质，其通过选择性吸收光而赋予基底颜色。用“颜料”表示彩色的，黑色，白色或者荧光的颗粒状有机或者无机固体，其通常不溶于它们要引入其中的载体或者基底中，并且基本上不受其物理和化学影响。它通过选择性吸收和/或通过散射光而改变外观。颜料通常在整個着色方法中保留晶体或者颗粒结构。颜料和染料是本领域公知的，并且在此无需赘述。

[0114] 粘土是本身已经公知的产品，其描述在例如公开文献“Mineralogie des argiles [Mineralogy of clays], S.Caillere, S.Henin, M.Rautureau, 第2版1982, Masson”中。粘土是硅酸盐，其含有可以选自下面的阳离子：钙，镁，铝，钠，钾和锂阳离子及其混合物。可以提及的这样的产品的例子包括蒙脱石族的粘土例如蒙脱石，锂蒙脱石，斑脱土，贝得石和皂石，以及蛭石，硅镁石和绿泥石族。这些粘土可以是天然或者合成来源的。所述粘土优选是斑脱土或者锂蒙脱石，并且这些粘土可以用选自下面的化学化合物改性：季胺，叔胺，胺乙酸盐，咪唑啉，胺皂，脂肪硫酸盐，烷基芳基磺酸盐和胺氧化物及其混合物。可以用于本发明的粘土是合成的锂蒙脱石(也称作合成锂皂石)，例如由Laporte以名称Laponite XLG, Laponite RD和Laponite RDS销售的产品(这些产品是钠镁硅酸盐和特别是锂镁钠硅酸盐)；斑脱土，例如以名称Bentone HC由Rheox销售的产品；镁铝硅酸盐，特别是水合的，例如由R.T.Vanderbilt公司以名称Veegum Ultra销售的产品，或者钙硅酸盐和特别是合成形式，其是由公司CELITE ET WALSH ASS以名称Micro-Cel C销售的。

[0115] 许多硅酮聚醚表面活性剂是可得的，但是用于增稠本发明的硅酮化合物的优选的硅酮聚醚是来自于Elkem Silicones USA的SP3300。

[0116] 另一优选的添加剂H是流变改性剂例如Thixcin R,其是一种氢化蓖麻油，来自于美国新泽西州的Elementis Specialties。

[0117] 硅灰石，也称作偏硅酸钙，是一种天然存在的矿物，其可以作为阻燃剂加入，加入量将根据应用而变化并且是1重量份到15重量份，基于100重量份的加成固化型有机聚硅氧烷组合物X。可以用于本发明的硅灰石是矿石形式，具有尖状形态，其是针状形状的。优选的硅灰石等级选自由NYCO® Minerals, Inc., Willsboro N.Y.提供的材料。

[0118] 三水合铝(ATH)是一种常用的阻燃填料。它当加热到高于180-200°C时分解，在这

个温度时它吸收热和释放水以灭火。氢氧化镁 (MDH) 的热稳定性高于ATH。吸热性(热吸收)分解开始于300°C,由此释放水,其可以充当阻燃剂。

[0119] 碳酸钙镁石/水菱镁石共混物 ( $Mg_3Ca(CO_3)_4/Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ )。碳酸钙镁石和水菱镁石几乎不变地总是以混合物性质存在的。水菱镁石在220°C (开放空气) 到250°C (在挤出机压力下) 开始分解,这足够高以使得它可以用作阻燃剂。水菱镁石放出水 and 吸收热,非常类似于ATH和MDH那样。相反,碳酸钙镁石高于400°C时分解,吸热,但是释放二氧化碳。

[0120] 气相二氧化硅也可以用作添加剂H来改变这些材料的流变性。气相二氧化硅可以通过挥发性硅化合物在氧氢焰中高温热解来获得,产生精细分散的二氧化硅。这种方法可以尤其获得亲水性二氧化硅,其在它们的表面上具有大量的硅烷醇基团,相比于具有低硅烷醇水平的二氧化硅它们将更倾向于增稠硅酮组合物。这样的亲水二氧化硅是例如以名称Aerosil 130,Aerosil 200,Aerosil 255,Aerosil 300和Aerosil 380由Degussa销售的和以名称Cab-0-Sil HS-5,Cab-0-Sil EH-5,Cab-0-Sil LM-130,Cab-0-Sil MS-55和Cab-0-Sil M-5下由Cabot销售的。可以经由化学反应来化学改性所述二氧化硅的表面,这带来硅烷醇基团数目的减少。特别可以用疏水基团来取代硅烷醇基团:因此获得疏水二氧化硅。疏水基团可以是:

[0121] -三甲基甲硅烷氧基,其尤其通过在六甲基二硅氮烷存在下处理气相二氧化硅而获得。根据CTFA (第6版,1995),如此处理的二氧化硅被称作“甲硅烷化的二氧化硅”。它们例如以名称Aerosil R812下由Degussa销售和以Cab-0-Sil TS-530由Cabot销售,或者

[0122] -二甲基甲硅烷氧基或者聚二甲基硅氧烷基团,其尤其通过在聚二甲基硅氧烷,或者甲基二氯硅烷存在下处理气相二氧化硅而获得。

[0123] 根据CTFA (第6版,1995),如此处理的二氧化硅被称作“二甲基甲硅烷化的二氧化硅”。它们是例如以名称Aerosil R972和Aerosil R974由Degussa销售的,和以Cab-0-Sil TS-610和Cab-0-Sil TS-720由Cabot销售的。气相二氧化硅优选具有的粒度可以是纳米到微米的,例如大约5-200nm。

[0124] 根据另一优选的实施方案,所述的加成固化型有机聚硅氧烷组合物X在使用前作为包含至少两个分开的包装的多组分RTV来存储,所述包装优选是气密性的,而当它存在且当它是包含每分子单个氢化硅基团的硅化合物时,氢化硅烷化催化剂C与硅化合物B或者与反应性稀释剂E不存在于同一包装中。

[0125] 根据另一优选的实施方案,所述的加成固化型有机聚硅氧烷组合物X在使用前作为包含至少两个分开的包装的多组分RTV来存储,所述包装优选是气密性的:

[0126] a) 第一包装A1包含:

[0127] -100重量份的根据本发明和如上定义的至少一种有机聚硅氧烷A,

[0128] -5-30重量份的根据本发明和如上定义的空心玻璃珠D,和

[0129] -0-30重量份且优选5-30重量份的根据本发明和如上定义的至少一种反应性稀释剂E,和

[0130] -基于金属铂计4-150ppm的铂基氢化硅烷化催化剂C;

[0131] b) 第二包装A2包含:

[0132] -100重量份的根据本发明和如上所定义的至少一种有机聚硅氧烷A,

[0133] -10-70重量份的根据本发明和如上所定义的硅化合物B,其包含每分子两个键合

到硅上的远螯氢原子，

[0134] -5-25重量份的根据本发明和如上所定义的硅化合物B,其包含每分子至少三个键合到硅上的氢原子，

[0135] -5-30重量份的根据本发明和如上所定义的空心玻璃珠D,和

[0136] -有效量的至少一种固化速率控制剂G,其减慢固化速率。

[0137] 本发明的另一目标涉及一种制备根据本发明和如上所定义的二次电池组的方法，其包含步骤：

[0138] a) 制备至少一种电池模块外壳102,其中布置有多个彼此电连接的电池单元103,

[0139] b) 向所述的电池模块外壳102中引入权利要求3或者11中所定义的加成固化型有机聚硅氧烷组合物X,

[0140] c) 完全或者部分地填充所述的电池模块外壳102,和

[0141] d) 使得发生固化以形成包含硅橡胶粘结剂和空心玻璃珠的硅橡胶复合泡沫材料,和任选的

[0142] e) 用盖子覆盖该电池模块外壳102。

[0143] 根据本发明的上述方法的一种优选的实施方案涉及制备加成固化型有机聚硅氧烷组合物X,其包含步骤：

[0144] a) 向基础供料管线中供入液体硅酮基料MS1,其包含：

[0145] i) 至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基,

[0146] ii) 空心玻璃珠D,和优选空心的硼硅酸盐玻璃微球D1,

[0147] iii) 至少一种硅化合物B,其具有每分子至少两个和优选至少三个键合到硅上的氢原子,和

[0148] iv) 任选的固化速率控制剂G,其减慢固化速率,

[0149] b) 向催化剂供料管线供入催化剂母料MC,其包含：

[0150] i) 至少一种氢化甲硅烷化催化剂C;和

[0151] ii) 任选地,至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;

[0152] c) 向抑制剂供料管线供入抑制剂母料M1,其包含：

[0153] i) 固化速率控制剂G,其减慢固化速率;和

[0154] ii) 任选的,至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;和

[0155] d) 任选地向添加剂供料管线供入添加剂母料MA,其包含：

[0156] i) 至少一种添加剂H例如颜料、染料、粘土、表面活性剂、氢化蓖麻油、硅灰石、三水合铝、氢氧化镁、叙永石、碳酸钙镁石、水菱镁石、膨胀石墨、硼酸锌、云母或者气相二氧化硅,和

[0157] ii) 任选的至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,

所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;和

[0158] e) 将所述的液体硅酮基料MS1、所述的催化剂母料MC和所述的抑制剂母料M1和任选的所述的添加剂母料MA导入槽中来获得加成固化型有机聚硅氧烷组合物X。

[0159] 所述的优选的实施方案的第一个优点在于交联所述加成固化型有机聚硅氧烷组合物X的反应速率通过加入固化速率控制剂G来调节。因为这种基本组分的加入是经由使用特定的供料管线来进行的,因此抑制剂的水平可以由操作者容易地改变,这允许他增加固化速率或者降低开始快速固化时的温度。这是一个关键的优点,因为新设计的二次电池组的构造涉及越来越复杂的形状,这意味着要根据不同的情况小心地调节固化速率。

[0160] 第二个主要优点在于现在可以降低抑制剂水平和因此降低快速固化开始时的温度。如果电池组中存在的组分是有些温敏的,则这可能是重要的。

[0161] 根据本发明上述方法的一种优选的实施方案涉及制备加成固化型有机聚硅氧烷组合物X,其包含步骤:

[0162] a) 向基础供料管线中供入液体硅酮基料MS2,其包含:

[0163] i) 至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基,和

[0164] ii) 至少一种硅化合物B,其具有每分子至少两个和优选至少三个键合到硅上的氢原子,

[0165] iii) 任选的固化速率控制剂G,其减慢固化速率,

[0166] b) 向催化剂供料管线供入催化剂母料MC,其包含:

[0167] i) 至少一种氢化甲硅烷化催化剂C;和

[0168] ii) 任选的,至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;

[0169] c) 向抑制剂供料管线中供入抑制剂母料M1,其包含:

[0170] i) 固化速率控制剂G,其减慢固化速率;和

[0171] ii) 任选的,至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;和

[0172] d) 任选地向添加剂供料管线中供入添加剂母料MA,其包含:

[0173] i) 至少一种添加剂H例如颜料、染料、粘土、表面活性剂、氢化蓖麻油、硅灰石、三水合铝、氢氧化镁、叙永石、碳酸钙镁石、水菱镁石、膨胀石墨、硼酸锌、云母或者气相二氧化硅,和

[0174] ii) 任选的至少一种有机聚硅氧烷A,其具有每分子至少两个键合到硅上的烯基,所述的烯基每个含有2-14个碳原子,优选所述的烯基选自乙烯基、烯丙基、己烯基、癸烯基和十四碳烯基,和最优选所述的烯基是乙烯基;

[0175] e) 将所述的液体硅酮基料MS2、所述的催化剂母料MC和所述的抑制剂母料M1和任选的所述的添加剂母料MA导入搅拌槽中;和

[0176] f) 运行所述的搅拌槽,由此混合所述的液体硅酮基料MS1、所述的催化剂母料MC和所述的抑制剂母料M1和任选的所述的添加剂母料MA,优选通过使用高流动、低剪切混合器来进行,和

[0177] g) 将空心玻璃珠D和优选空心的硼硅酸盐玻璃微球D1加入所述的搅拌槽,优选通过使用重力排出或者螺杆供料机来获得加成固化型有机聚硅氧烷组合物X。

[0178] 上面已经描述了制备加成固化型有机聚硅氧烷组合物X的优选的实施方案的全部组分。

[0179] 根据一种优选的实施方案,根据本发明的二次电池组位于交通工具内。

[0180] 要理解的是作为本文使用的,术语“交通工具”包括通常的发动机交通工具例如客车,包括运动型车(SUV),巴士,卡车,不同的商用车,船只,包括多种小船和轮船,飞机等,和包括混合动力交通工具,电动交通工具,插电式混合动力电动交通工具,氢供能的交通工具和其他可选择的燃料交通工具(例如来源于非石油资源的燃料)。作为此处提及的,混合动力交通工具是这样的交通工具,其具有两种或者更多种功率源,例如汽油供能的和电供能二者的交通工具。

[0181] 在另一优选的实施方案,根据本发明的二次电池组位于汽车发动机交通工具中。

[0182] 在另一实施方案中,根据本发明的二次电池组位于全电动交通工具(EV),插电式混合动力交通工具(PHEV),混合动力交通工具(HEV)中。

[0183] 在另一实施方案中,根据本发明的二次电池组位于:飞机,小船,轮船,火车或者组合柜(wall unit)中。

## 附图说明

[0184] 图1提供了无盖的二次电池组的顶视图,其中电池位于电池组内;

[0185] 图2提供了二次电池组的透视图,其中电池位于电池组内;

[0186] 图3提供了二次电池组中的电池组的顶视图,具有填充电池之间的空间和电池组的其余空间中的根据本发明的硅橡胶复合泡沫材料;

[0187] 图4提供二次电池组中的电池单元的顶视图,其覆盖有根据本发明的硅橡胶复合泡沫材料,并且所述的泡沫材料填充了电池之间的空间和电池组中的其余空间;

[0188] 图5和6提供了生产加成固化型有机聚硅氧烷组合物X的方法的两种优选的实施方案的图示,其中将抑制剂母料M1和催化剂母料MC分别供入其他组分中来控制固化速率。

[0189] 图1和2显示了电池单元103可以非常紧密地一起处于电池模块外壳102中。在本发明的一种实施方案中,在电池已经放置和安装后(图3,104)将根据本发明的可交联的硅酮组合物和包含硅橡胶粘结剂和空心玻璃珠的轻量硅橡胶复合泡沫材料的前体倾倒入电池模块外壳102中,并且在它固化时产生硅酮复合泡沫材料(图4,105)。

[0190] 图5显示了根据本发明一种实施方案的生产加成固化型有机聚硅氧烷组合物X的方法,其中所述的液体硅酮基料MS1存储在存储槽1中,所述的催化剂母料MC存储在存储槽20中,所述的抑制剂母料M1存储在存储槽50中和所述的添加剂母料MA存储在存储槽65中,并且分别供入它们各自的供料管线200,210,220和230中。液体硅酮基料MS2的存储槽1经由供料泵10(其可以是任意的大的往复泵)和经由任选的供料速率调节器15连接到搅拌槽80。催化剂母料MC的存储槽20经由供料泵25(其可以是任意的的小的活塞往复泵、齿轮泵、微动注

入泵或者其他主动往复泵),和经由任选的供料速率调节器30连接到搅拌槽80。抑制剂母料M1的存储槽50经由供料泵55(其可以是任意的的小的活塞往复泵、齿轮泵、微动注入泵或者其他主动往复泵),和经由任选的供料速率调节器60连接到搅拌槽80。添加剂母料MA的存储槽65经由供料泵70(其可以是任意的的小的活塞往复泵、齿轮泵、微动注入泵或者其他主动往复泵),和经由任选的供料速率调节器75连接到搅拌槽80。当所述的液体硅酮基料MS2,所述的催化剂母料MC和所述的抑制剂母料M1和任选的所述的添加剂母料MA导入所述的搅拌槽80时;所形成的混合物优选通过使用高流动低剪切混合器进行混合,以产生根据本发明的加成固化型有机聚硅氧烷组合物X。所述的组合物现在可用于通过装置100引入所述电池模块外壳102中,所述装置100可以经由注入设备或者经由泵引入来允许自由流动以填充电池模块外壳102的自由空间和经由交联来固化。

[0191] 图6显示了根据本发明另一实施方案的生产加成固化型有机聚硅氧烷组合物X的方法,其中所述的液体硅酮基料MS2存储在存储槽1中,所述的催化剂母料MC存储在存储槽20中,所述的抑制剂母料M1存储在存储槽50中和所述的添加剂母料MA存储在存储槽65中,并且分别供入它们各自的供料管线200,210,220和230中。液体硅酮基料MS2的存储槽1经由供料泵10(其可以是任意的的大小的往复泵),和经由任选的供料速率调节器15连接到搅拌槽80。催化剂母料MC的存储槽20经由供料泵25(其可以是任意的的小的活塞往复泵、齿轮泵、微动注入泵或者其他主动往复泵),和经由任选的供料速率调节器30连接到搅拌槽80。抑制剂母料M1的存储槽50经由供料泵55(其可以是任意的的小的活塞往复泵、齿轮泵、微动注入泵或者其他主动往复泵),和经由任选的供料速率调节器60连接到搅拌槽80。添加剂母料MA的存储槽65经由供料泵70(其可以是任意的的小的活塞往复泵、齿轮泵、微动注入泵或者其他主动往复泵),和经由任选的供料速率调节器75连接到搅拌槽80。当所述的液体硅酮基料MS2,所述的催化剂母料MC和所述的抑制剂母料M1和任选的所述的添加剂母料MA导入所述的搅拌槽80时;所形成的混合物优选通过使用高流动,低剪切混合器来混合。向所述的所形成的混合物中,将空心玻璃珠D和优选空心的硼硅酸盐玻璃微球D1(其存储在存储槽90(优选是料斗)中)通过重力排出直接转移或者经由螺杆供料机95转移到所述的搅拌槽80,以产生根据本发明的加成固化型有机聚硅氧烷组合物X。所述的组合物现在可用于通过装置100引入所述电池模块外壳102,所述装置100可以经由注入设备或者经由泵引入来允许自由流动以填充电池模块外壳102的自由空间和经由交联来固化。

[0192] 本发明所提供的其他优点将从下面的说明书实施例而变得显而易见。

## 实施例

[0193] I) 组分的定义

[0194] -有机聚硅氧烷A1=聚二甲基硅氧烷,具有二甲基乙烯基甲硅烷基端单元,在25°C的粘度是80mPa.s-120mPa.s;

[0195] 有机聚硅氧烷A2=聚二甲基硅氧烷,具有二甲基乙烯基甲硅烷基端单元,在25°C的粘度是500mPa.s-650mPa.s;

[0196] -作为扩链剂的有机聚硅氧烷B1(CE)=聚二甲基硅氧烷,具有二甲基甲硅烷基氢化物端单元,在25°C的粘度是7mPa.s-10mPa.s和具有下式: $M'D_xM'$

[0197] 其中:

- [0198] -D是式  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  的甲硅烷氧基单元；
- [0199] -M'是式  $(\text{CH}_3)_2(\text{H})\text{SiO}_{1/2}$  的甲硅烷氧基单元
- [0200] -和x是整数8-11；
- [0201] -作为交联剂的有机聚硅氧烷B2 (XL)，在25°C的粘度是18mPa.s-26mPa.s，存在超过10个SiH反应性基团(平均16-18个SiH反应性基团)：聚(甲基氢)(二甲基)硅氧烷，且在链中和链端具有SiH基团( $\alpha/\omega$ )，
- [0202] -空心玻璃珠D1：3M™玻璃气泡系列S15，由3M公司销售，粒度(50体积%)=55微米，等静压压碎强度：测试压力300psi (2.07MPa)，真实密度(g/cc)=0.15。
- [0203] -空心玻璃珠D2：3M™玻璃气泡系列K25，由3M公司销售，粒度(50体积%)=55微米，等静压压碎强度：测试压力750psi，真实密度(g/cc)=0.25。
- [0204] -空心玻璃珠D3：3M™iM16K玻璃气泡，由3M公司销售，粒度(50体积%)=20微米，等静压压碎强度：测试压力16000psi，真实密度(g/cc)=0.46。
- [0205] -空心玻璃珠D4：3M™K1玻璃气泡，由3M公司销售，粒度(50体积%微米)=65微米，等静压压碎强度：测试压力250psi，真实密度(g/cc)=0.125。
- [0206] -固化速率控制剂G1：1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基-环四硅氧烷。
- [0207] -固化速率控制剂G2：1-乙炔基-1-环己醇(ECH)。
- [0208] -固化速率控制剂G3-MB：90重量%的有机聚硅氧烷A1和10重量%的固化速率控制剂G2。
- [0209] -催化剂C：在350cS的二甲基乙炔基二聚体中的10%铂作为Karstedt催化剂，由Johnson Matthey Company销售。
- [0210] -催化剂C-MB：98重量%的有机聚硅氧烷A1和2重量%的催化剂C。
- [0211] -反应性稀释剂E=1-十四碳烯。
- [0212] II) 实施例部分I

组分 A	重量份
有机聚硅氧烷 A1	81.88
反应性稀释剂 E	5.03
催化剂 C	0.037
空心玻璃珠 D1	13.05
组分 B	
有机聚硅氧烷 A1	81.88
有机聚硅氧烷 B2 (XL)	8.6
有机聚硅氧烷 B1 (CE)	53.41
固化速率控制剂 G1	0.01
空心玻璃珠 D1	13.05

[0215] 表1:本发明的双组分配料1硅橡胶复合泡沫材料的前体

[0216]

组分A	重量份
有机聚硅氧烷A1	78.27
反应性稀释剂E	8.62
催化剂C	0.063
空心玻璃珠D1	13.05
组分B	
有机聚硅氧烷A1	69.23
有机聚硅氧烷B2 (XL)	2.46
有机聚硅氧烷B1 (CE)	15.26
固化速率控制剂G1	0.0029
空心玻璃珠D1	13.05

[0217] 表2:本发明的双组分配料2硅橡胶复合泡沫材料的前体。

[0218] -对于双组分配料1,组分A和B在固化前以6:1w/w(重量比)合并来制备组合物I。

[0219] -对于双组分配料2,组分A和B在固化前以1:1w/w(重量比)合并来制备组合物II。

[0220] 将每个配料1和2在固化之前倾倒入电池模块外壳102内,在其中布置有多个彼此电连接的电池单元103。固化在室温下发生以产生包含硅橡胶粘结剂和空心玻璃珠的硅橡胶复合泡沫材料,其完全地填充了所述的电池模块外壳102的开放空间和完全地覆盖了所述的电池单元103。

[0221] III) 实施例部分II

[0222] 制备了下面的配料:

[0223]

组分A	重量百分比
有机聚硅氧烷A1	99.8%
催化剂C	0.2%
总计	100.0%
组分B	重量百分比
有机聚硅氧烷A1	78.0749%
有机聚硅氧烷B1 (CE)	19.5550%
有机聚硅氧烷B2 (XL)	2.3689%
固化速率控制剂G2	0.0012%
总计	100.0000%

[0224] 表3. 配料3-对比

[0225]

组分A	重量百分比
有机聚硅氧烷A1	83.6900%
催化剂C	0.0335%
空心玻璃珠D2	16.2800%

总计	100.0035%
组分B	重量百分比
有机聚硅氧烷A1	65.21%
有机聚硅氧烷B1 (CE)	16.69%
有机聚硅氧烷B2 (XL)	1.82%
空心玻璃珠D2	16.28%
总计	100.00%

[0226] 表4. 配料4-本发明

	<b>组分 A</b>	<b>重量百分比</b>
[0227]	有机聚硅氧烷 A1	80.0396%
	催化剂 C	0.1604%
	空心玻璃珠 D2	19.8000%

	<b>总计</b>	<b>100.0000%</b>
	<b>组分 B</b>	<b>重量百分比</b>
[0228]	有机聚硅氧烷 A1	62.6161%
	有机聚硅氧烷 B1 (CE)	15.6831%
	有机聚硅氧烷 B2 (XL)	1.8999%
	固化速率控制剂 G2	0.0010%
	空心玻璃珠 D2	19.8000%
	<b>总计</b>	<b>100.0000%</b>

[0229] 表5. 配料5-本发明

[0230]

组分A	重量百分比
有机聚硅氧烷A1	80.8380%
催化剂C	0.1620%
空心玻璃珠D2	19.0000%
总计	100.0000%
组分B	重量百分比
有机聚硅氧烷A1	63.2407%
有机聚硅氧烷B1 (CE)	15.8396%
有机聚硅氧烷B2 (XL)	1.9188%
固化速率控制剂G2	0.0010%
空心玻璃珠D2	19.0000%

总计	100.0000%
----	-----------

[0231] 表6. 配料6-本发明

	组分 A	重量百分比
[0232]	有机聚硅氧烷 A1	79.8400%
	催化剂 C	0.1600%
	空心玻璃珠 D2	20.0000%
	总计	100.0000%

	组分 B	重量百分比
[0233]	有机聚硅氧烷 A1	62.4599%
	有机聚硅氧烷 B1 (CE)	15.6440%
	有机聚硅氧烷 B2 (XL)	1.8951%
	固化速率控制剂 G2	0.0010%
	空心玻璃珠 D2	20.0000%
	总计	100.0000%

[0234] 表7. 配料7-本发明

	组分 A	配料 8 本发明	配料 9 本发明	配料 10 本发明
[0235]	有机聚硅氧烷 A1	88.20%	86.24%	84.28%
	空心玻璃珠 D3	10.00%	12.00%	14.00%
	催化剂 C-MB	1.80%	1.76%	1.72%
	总计	100.00%	100.00%	100.00%
	组分 B			
	有机聚硅氧烷 A1	71.009%	69.431%	67.853%
	空心玻璃珠 D3	10.000%	12.000%	14.000%
	有机聚硅氧烷 B1 (CE)	16.696%	16.325%	15.954%
	有机聚硅氧烷 B2 (XL)	2.158%	2.110%	2.062%
	固化速率控制剂 G3-MB	0.137%	0.134%	0.131%
	总计	100.000%	100.000%	100.000%

[0236] 表8:配料8,9和10(本发明), (作为SiH的H)/乙烯基摩尔比=0.72

	配料 11	配料 12	配料 13
<b>组分 A</b>	<b>本发明</b>	<b>本发明</b>	<b>本发明</b>
有机聚硅氧烷 A2	88.200%	86.2400%	84.2800%
空心玻璃珠 D4	10.000%	12.0000%	14.000%

催化剂 C-MB	1.800%	1.7600%	1.7200%
总计	100.000%	100.000%	100.000%
<b>组分 B</b>			
有机聚硅氧烷 A2	82.300%	80.471%	78.642%
空心玻璃珠 D4	10.000%	12.000%	14.000%
有机聚硅氧烷 B1 (CE)	6.945%	6.790%	6.636%
有机聚硅氧烷 B2 (XL)	0.619%	0.605%	0.591%
固化速率控制剂 G3-MB	0.137%	0.134%	0.131%
总计	100.000%	100.000%	100.000%

[0238] [0239] 表9:配料11,12和13(本发明)-(作为SiH的H)/乙烯基摩尔比=0.72

[0240]	混合比 1:1	配料 14	配料 15	配料 16
		本发明	本发明	本发明
	组分 A			
	有机聚硅氧烷 A1	88.20%	86.24%	84.28%
	空心玻璃珠 D4	10.000%	12.000%	14.000%
	催化剂 C-MB	1.80%	1.76%	1.72%
	总计	100.00%	100.00%	100.00%
	组分 B			
	有机聚硅氧烷 A1	71.009%	69.431%	67.853%
	空心玻璃珠 D4	10.000%	12.000%	14.000%
	有机聚硅氧烷 B1 (CE)	16.696%	16.325%	15.954%
	有机聚硅氧烷 B2 (XL)	2.158%	2.110%	2.062%
	固化速率控制剂 G3-MB	0.137%	0.134%	0.131%
	总计	100.000%	100.000%	100.000%

[0241] 表10: 配料14,15和16(本发明)-(作为SiH的H)/乙烯基摩尔比=0.72

[0242] -将配料3以1:1混合重量比混合和在室温(25℃)下一整夜固化16小时来产生固化的硅酮弹性体(硅橡胶复合泡沫材料)。

[0243] -将配料4-16以1:1混合重量比混合和在室温(25℃)下一整夜固化16小时来产生根据本发明的硅橡胶复合泡沫材料。

[0244] -通过以1:1混合重量比混合Elkem Silicones以名称RTV-3040(双部分组分,加聚固化体系)销售的双部分组分来制备配料17(对比),和将其在室温(25℃)下一整夜固化16小时来产生固化的硅酮弹性体。

[0245] -通过以1:1混合重量比混合Elkem Silicones以名称Bluesil™ESA 7242(是一种双组分热固化液体硅酮弹性体,其通过加聚来交联)销售的双部分组分来制备配料18(对比),和将其在室温(25℃)下一整夜固化16小时来产生固化的硅酮弹性体。

[0246] -配料19已经基于Sakrete Concrete来制备。所用混凝土来自于位于北卡罗来纳州的夏洛特的SAKRETE of North America,LLC。所述产品称作SAKRETE High Strength Concrete Mix。该混凝土样品使用下面的方法制备:

[0247] ➤ 将1kg的高强度混凝土混合物倾倒入容器中,在混凝土中心形成凹口。

[0248] ➤ 加入足够的水以获得可加工的混合物(70g)。

[0249] ➤ 将材料倾倒入51mm直径的模具中。

[0250] ➤ 将材料加入空隙中,然后用金属抹刀弄平。

- [0251] ➤使得所述材料硬化,直到拇指印不会留到材料中。
- [0252] ➤在所述材料硬化时使用金属抹刀以获得期望的饰面和平坦度。
- [0253] ➤将所述材料保持潮湿和置于塑料下7天,同时恒定保持在室温。
- [0254]

固化的样品	拉伸强度 (psi)	比重 (g/cm <sup>3</sup> ), ASTM D792, 23℃	硬度计 (邵氏 A)	凝胶点(到凝胶的 时间)23℃下 (min)
配料 5(本发明)	40.0	0.55	80	NA
配料 7(本发明)	18.4	0.61	62	NA
配料 4(本发明)	18.9	0.67	53	NA
配料 6(本发明)	16.1	0.55	59	NA
配料 8(本发明)	NA	0.86	NA	15
配料 9(本发明)	NA	0.84	NA	1.92
配料 10(本发明)	NA	0.83	NA	2.08
配料 11(本发明)	NA	0.60	NA	13.67
配料 12(本发明)	NA	0.56	NA	16.83
配料 13(本发明)	NA	0.53	NA	20.67
配料 14(本发明)	NA	0.57	NA	4.25
配料 15(本发明)	NA	0.54	NA	4.25
配料 16(本发明)	NA	0.51	NA	4.17
配料 3(对比)	凝胶	凝胶	凝胶	NA
配料 18(对比)	48.0	1.37	48	NA

[0255] 表11. 固化产品(复合硅酮泡沫材料)的物理性能

[0256] NA: “不可得”

固化样品	块体热导率 (W/m. K)
配料 5 (本发明)	0.13
配料 7 (本发明)	0.12
配料 4 (本发明)	0.13
[0257] 配料 6 (本发明)	0.12
配料 8 (本发明)	0.17
配料 9 (本发明)	0.17
配料 10 (本发明)	0.17
配料 11 (本发明)	0.12
配料 12 (本发明)	0.11
配料 13 (本发明)	0.11
配料 14 (本发明)	0.11
配料 15 (本发明)	0.11
[0258] 配料 16 (本发明)	0.10
配料 3 (对比)	0.18
配料 17 (对比)	0.23
配料 18 (对比)	0.43
配料 19 (对比)	1.92

[0259] 表12. 固化样品的热导率测量。

[0260] 热导率是使用Thermtest Hot Disk TPS (Transient Plane Source) 2500S测试仪来测量的, 并且显示在表12中。表12显示根据本发明的实施例配料 (配料4-16) 的热导率低于对比材料: 配料17 (RTV3040), 配料18 (ESA7242), 配料19 (Sakrete混凝土) 和配料3 (ESA7200)。

[0261] 一个优点是具有热绝缘材料。如果电池组中的电池或者多个电池过热时, 电池周围的绝缘材料将有助于防止过多热量达到电动交通工具 (轿车, 卡车, 小船, 火车, 飞机等) 的乘客区。

[0262] 根据本发明的固化配料4-16的另一优点是它们可以吸收振动。回弹性与振动有关。材料的回弹性越大, 穿过材料传送的振动越大。使用Shore® SRI型回弹仪 (通常称作Bayshore回弹仪) 来快速和精确地测量ASTM D2632中所述的“橡胶性能-垂直回弹的回弹性”。测量了根据本发明的实施例和对比材料的回弹性, 并且结果公开在表13中。全部配料是以1:1混合重量比混合的, 并且在室温下一整夜固化16小时。将配重下落到测试样品上,

并且当击打样品时回弹高于测试样品。当配重击打样品和回弹越高时，它的回弹性越大。当配重没有高回弹时，材料是回弹性较小的。

	固化样品	回弹性(单位数)
[0263]	配料 5(本发明)	14
	配料 7(本发明)	10
	配料 4(本发明)	10
	配料 6(本发明)	13
	配料 8(本发明)	5
	配料 9(本发明)	8
	配料 10(本发明)	20
	配料 11(本发明)	0
[0264]	配料 12(本发明)	1
	配料 13(本发明)	1
	配料 14(本发明)	6
	配料 15(本发明)	8
	配料 16(本发明)	6
	配料 17(对比)	61
	配料 18(对比)	64

[0265] 表13. 一些固化产品的回弹性测量。

[0266] 表13显示了对比配料具有较高回弹性并且将更容易传送振动穿过所述材料，而根据本发明的固化的配料具有较低的回弹性。

[0267] “Tan $\delta$ ”是术语“正切 $\delta$ ”的缩写。Tan $\delta$ 量化了材料吸收和分散能量的方式。它表达了冲击力和所形成的传送到支撑体中的力之间的异相时间关系。Tan $\delta$ 也称作损耗因子，这缘于能量由冲击力经由转化而成更安全形式的能量和致其分散的这种损失。因此，tan $\delta$ 最终是材料的阻尼能力的有效性的指示。Tan $\delta$ 越高，阻尼系数越大，材料将越有效地有效完成能量吸收和分散。Tan $\delta$ 等于损耗模量与储能模量之比或者tan( $\delta$ ) = G''/G'。

[0268] G'' = 损耗模量和G' = 储能模量。较高的值涉及阻尼性比较低值的那些更有效的材料。

[0269] 下表14显示了本发明材料阻尼性优于对比材料的例子。

	<b>固化样品</b>	<b>Tan δ (单位数)</b>
[0270]	<b>配料 5 (本发明)</b>	<b>18.2679</b>
	<b>配料 7 (本发明)</b>	<b>17.7256</b>
	<b>配料 4 (本发明)</b>	<b>24.1223</b>
[0271]	<b>配料 6 (本发明)</b>	<b>22.9557</b>
	<b>配料 18 (对比)</b>	<b>12.6070</b>
	<b>配料 19 (对比)</b>	<b>8.7501</b>

[0272] 表14. 一些固化的产物的tanδ测量。

[0273] Tanδ测量是使用Anton Parr MCR 302在25°C下进行的。G”和G’是在材料固化时测量的。Tanδ由这两个值计算。由根据本发明的一种优选实施方案的加成固化型有机聚硅氧烷组合物制备的硅酮复合泡沫材料的固化样品可以有利地用作阻尼材料和满足电动交通工具领域内所需的目标,其渴望阻尼控制策略来使得动力传动系统振动最小化。

[0274] 测量了根据本发明的3个固化材料的阻燃性,并且显示在表15中。全部测试配料是自熄性的。

固化样品	10s 燃烧后火焰燃烧时间	第二个 10s 燃烧后火焰燃烧时间	第二个 10s 燃烧后发光时间
	秒	秒	秒
[0275] 配料 7 (本发明)	68.0	0.0	0.0
配料 4 (本发明)	46.0	0.0	0.0
配料 6 (本发明)	48.6	0.0	0.0

[0276] 表15. 根据本发明的一些固化材料的阻燃性结果。

[0277] IV) 实施例部分III

	<b>组分 A</b>	<b>重量百分比</b>
	有机聚硅氧烷 A1	84.1263 %
	催化剂 C	0.0337%
	空心玻璃珠 D2	15.8400 %
[0278]	总计	100.0000 %
	<b>组分 B</b>	<b>重量百分比</b>
	有机聚硅氧烷 A1	65.551 %
	有机聚硅氧烷 B1 (CE)	16.778 %
	有机聚硅氧烷 B2 (XL)	1.830 %
[0279]	固化速率控制剂 G2	0.001%
	空心玻璃珠 D2	15.840 %
	总计	100.000 %

[0280] 表16. 配料20-本发明

[0281] 使用配料20 (加成固化型有机聚硅氧烷组合物) 来制备硅橡胶复合泡沫材料, 并且与由配料21 (锡催化的缩合固化产物) 制备的硅橡胶复合泡沫材料进行比较。所述成分分别描述在表16和17中。

[0282]

缩合固化的对比配料 12	重量百分比
*二甲基硅醇 $\alpha$ , $\omega$ -封端的聚二甲基硅氧烷, 粘度大约 3500 mP $\alpha$ -s	70.16%
空心玻璃珠 D2	15.84%
Hi Pro Green - 锡基固化催化剂, 具有烷氧基硅烷用于固化硅烷醇官能的硅氧烷 - 产品由 York South Carolina USA 的 Elkem Silicones USA Corporation 销售	5.00%
总计	91.00%

[0283] 表17. 配料21-缩合固化的硅橡胶复合泡沫材料

[0284] 电池组可以具有长距离, 即当填充电池组时绝缘材料 (在根据本发明的硅酮复合泡沫材料交联之前的液体前体) 需要从外部空气行进该距离。上述的对比配料21需要来自于空气的湿气来快速固化。将所述配料在25°C下混合并使其静置在那个温度, 直到它固化到足以采集初始硬度计读数。还制造了可缩合固化的对比配料21, 并且使其以与本发明配料20相同方式静置。制造了两种样品, 然后在倾倒入铝盘 (其具有1cm厚度和5.2cm直径的材

料)之后使其静置。将所述材料的一个5.2cm面暴露于空气,并且没有空气(或者来自于空气的湿气)可以移动穿过所述铝盘的底部或者侧面。这种构造是在典型的电池组中可能发生的代表性情况。带有湿气的空气可能存在于用于电池的灌注材料的一个面上,而在那个表面下的大部分材料依靠湿气迁移穿过灌注材料的块体。

[0285] 关于本发明的配料20,花费大约12分钟以能够测量所述材料在邵氏A范围内的硬度。硬度计是大约15邵氏A。在1小时时硬度计是50邵氏A。前面的实施例中类似配料达到了大约52-54邵氏A。当检查可缩合固化的配料21时,在可以进行硬度计测量之前耗费1小时42分钟,并且所述值是11.7邵氏A。当用手压样品,然后将第二样品(盘中对等物)拉开时,发现样品的底部一半仍然是液体。测试样品仅仅顶层中发生固化。这表明与本发明的配料相比,在代表性测试构造中缩合固化材料需要明显更长的时间来固化。如果当灌注电池组时材料更快地固化而加速生产时间,则将是有益的。

[0286] 测试了另一固化体系:过氧化物固化体系。但是,过氧化物典型地需要热来固化,因此这是不利的。如上所示,如果期望,本发明的配料11可以进行非常快的固化,并且不需要热或者转化成热的能量。

[0287] 如下在表18中描述了一个过氧化物对比配料22:

[0288]

组分A	重量百分比
空心玻璃珠D2	15.84%
有机聚硅氧烷A2	84.16%
总计	100.00%
组分B	重量百分比
空心玻璃珠D2	15.84%
有机聚硅氧烷A2	62.54%
有机聚硅氧烷A3	21.02%
DBPH*	0.61%
总计	100.01%

[0289] 表18. 配料22-过氧化物固化的对比配料22,并且组分A和B是1:1混合重量比

[0290] • **DBPH=Varox®=组成为大于90重量%的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷**,并且由R.T.Vanderbilt销售

[0291] • 有机聚硅氧烷A3:聚(甲基乙烯基)(二甲基)硅氧烷,具有二甲基乙烯基甲硅烷基端单元,在25°C下粘度=390mPa.s;

[0292] Class和Grasso建议用DBPH催化剂在177°C下固化硅酮1小时(参考文献:Class, J.B.;Grasso,R.P.,The Efficiency of Peroxides for Curing Silicone Elastomers, Rubber Chemistry and Technology,1993年9月,第66卷第4期第605-622页)。我们也依照这个建议来固化我们的配料。没有进行后固化。

[0293] 使用相同类型的容器以在固化过程中保持材料(铝盘,一个开放面,5.2cm直径和1cm厚度的灌注材料)。我们保持一个面开放,因为当进行灌注时,通常倾倒到容器中和固化暴露于空气的材料。将盖子置于容器上隔离空气将会是盖子的额外成本和在生产装置中连

接盖子的额外时间。当在177°C下固化1小时时,将样品从烘箱中除去。面朝空气的表面是未固化的。这不是寻常的现象,但是在这些配料中进行测试来观察类似于本发明配料的配料是否将具有在其他过氧化物固化的硅酮配料中所观察到的问题。一旦除去未固化的层,则固化的过氧化物对比弹性体配料22的硬度计是20邵氏A。

[0294] 工业上通常使用三种方式来消除在含氧界面处缺乏固化的问题:

[0295] • 通过使用惰性气体,通过使用蜡(其迁移到表面和形成阻隔物)或者通过使用膜(其直接接触涂层)来从固化区除去氧。

[0296] • 通过增加过氧化物水平来增加自由基浓度。

[0297] • 使用与过氧化自由基反应的化学品。

[0298] 全部这些针对固化不足的解决方案都可行。但是,仍然需要加热样品,并且解决方案的实施将需要明显更复杂的配料(其改变固化的弹性体,即蜡、与过氧化自由基反应的化学品等)和更昂贵的配料(即更多自由基过氧化物)。

[0299] IV) 实施例部分III

[0300] 配料23-27是根据表19制备的。测量了热导率(W/mK)和比重(g/cm<sup>3</sup>)。热导率是使用Thermtest Hot Disk TPS(Transient Plane Source)2500S测试仪测量的。

[0301]

混合重量比 1: 1	配料 23 (本发明)	配料 24 (本发明)	配料 25 (本发明)	配料 26 (本发明)	配料 27 (本发明)
组分 A					

[0302]

有机聚硅氧烷 A2	89,09%	89,09%	89,09%	89,09%	89,09%
空心玻璃珠 D3	9,09%	9,09%	9,09%	9,09%	9,09%
催化剂 C-MB	1,82%	1,82%	1,82%	1,82%	1,82%
总计	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
组分 B					
有机聚硅氧烷 A2	83,131%	80,627%	78,124%	75,612%	74,097%
空心玻璃珠 D3	9,091%	9,091%	9,091%	9,091%	9,091%
有机聚硅氧烷 B1 (CE)	7,015%	8,479%	9,943%	13,918%	13,640%
反应性稀释剂 E	0,000%	0,909%	1,818%	0,000%	1,818%
有机聚硅氧烷 B2 (XL)	0,625%	0,756%	0,886%	1,241%	1,216%
固化速率控制剂 G3-MB	0,138%	0,138%	0,138%	0,138%	0,138%
总计	100,000%	100,000%	100,000%	100,000%	100,000%
(作为 SiH 的 H)/乙烯 基摩尔比	0,72	0,72	0,72	1,50	1,00
固化时的形式	粘性凝胶	粘性凝胶	粘性凝胶	软弹性体	凝胶/弹性 体
热导率 W/mK	0.18	0.17	0.18	0.18	0.18
复合泡沫材料的比重 ASTM D792, 23°C	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87

[0303] 表19-配料23,24,25,26和27。

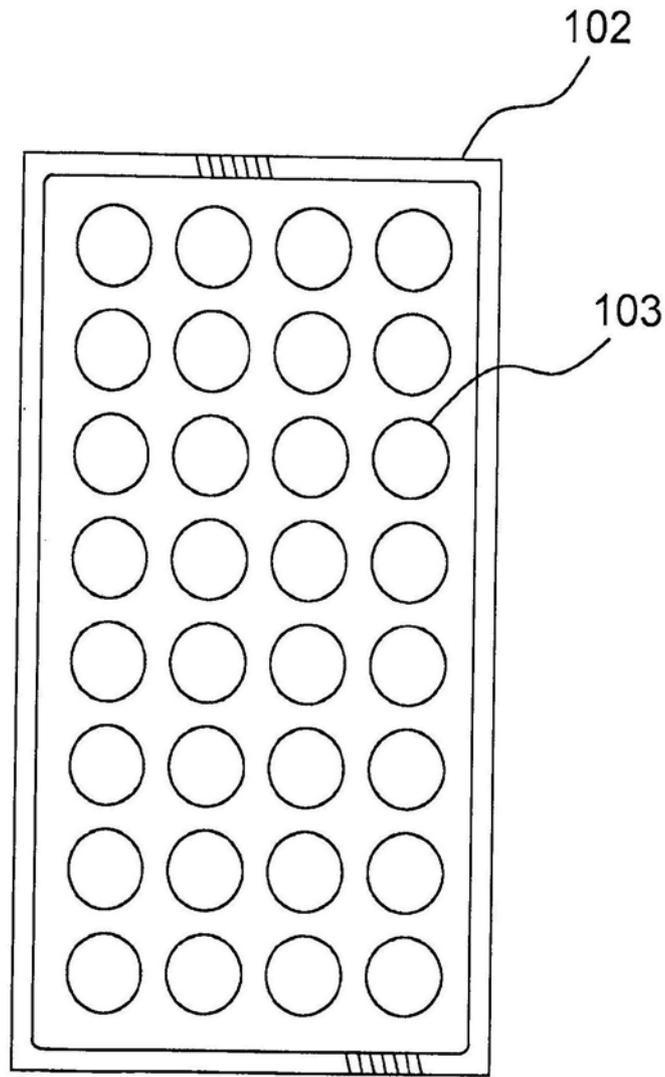


图1

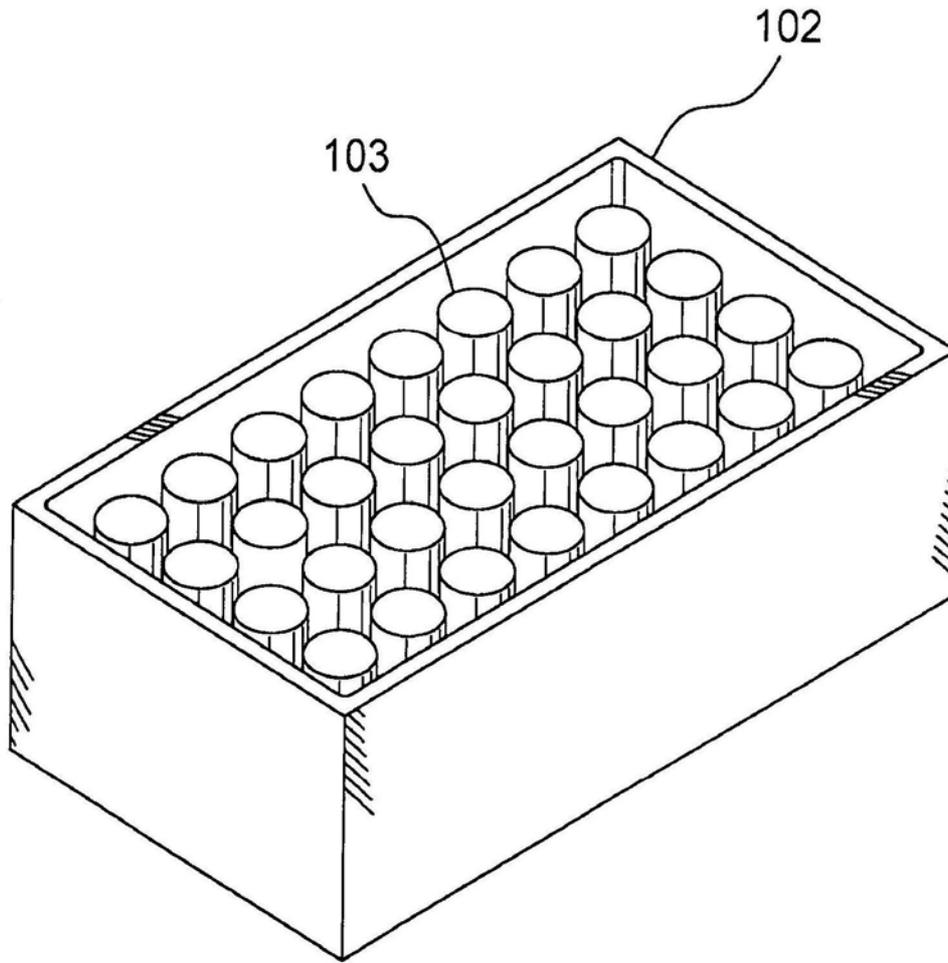


图2

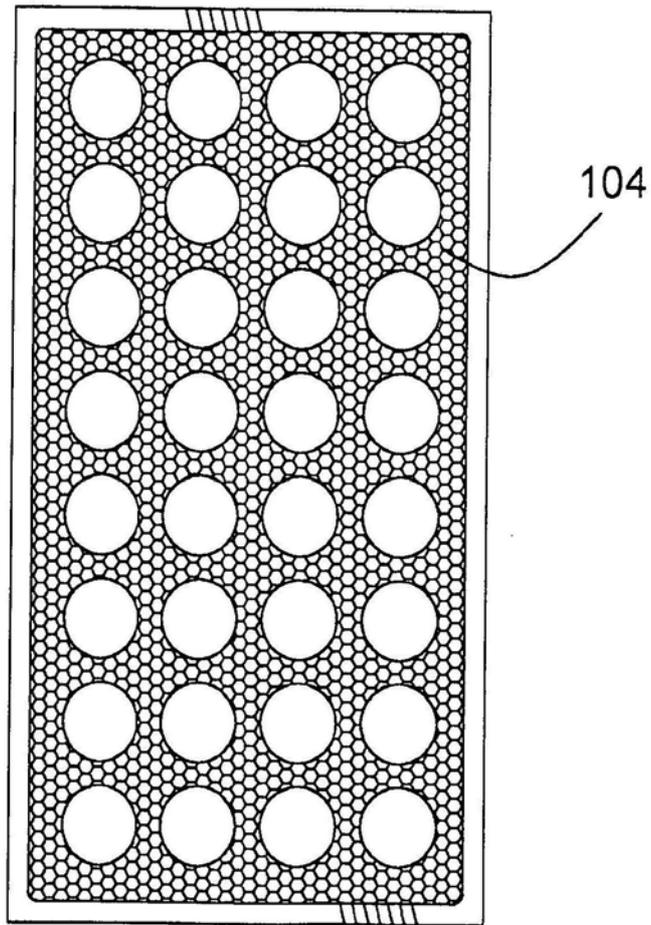


图3

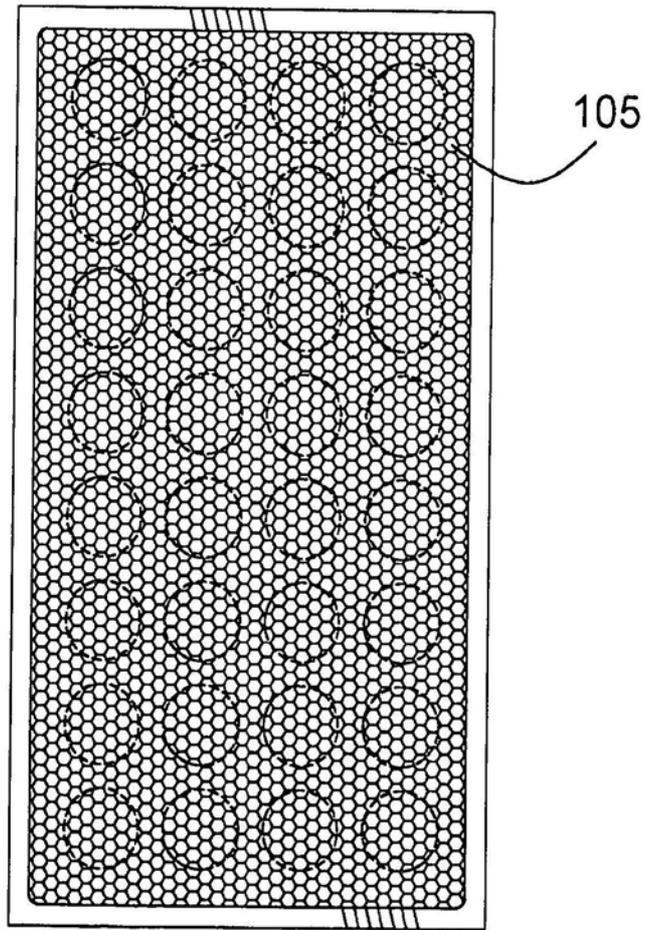


图4

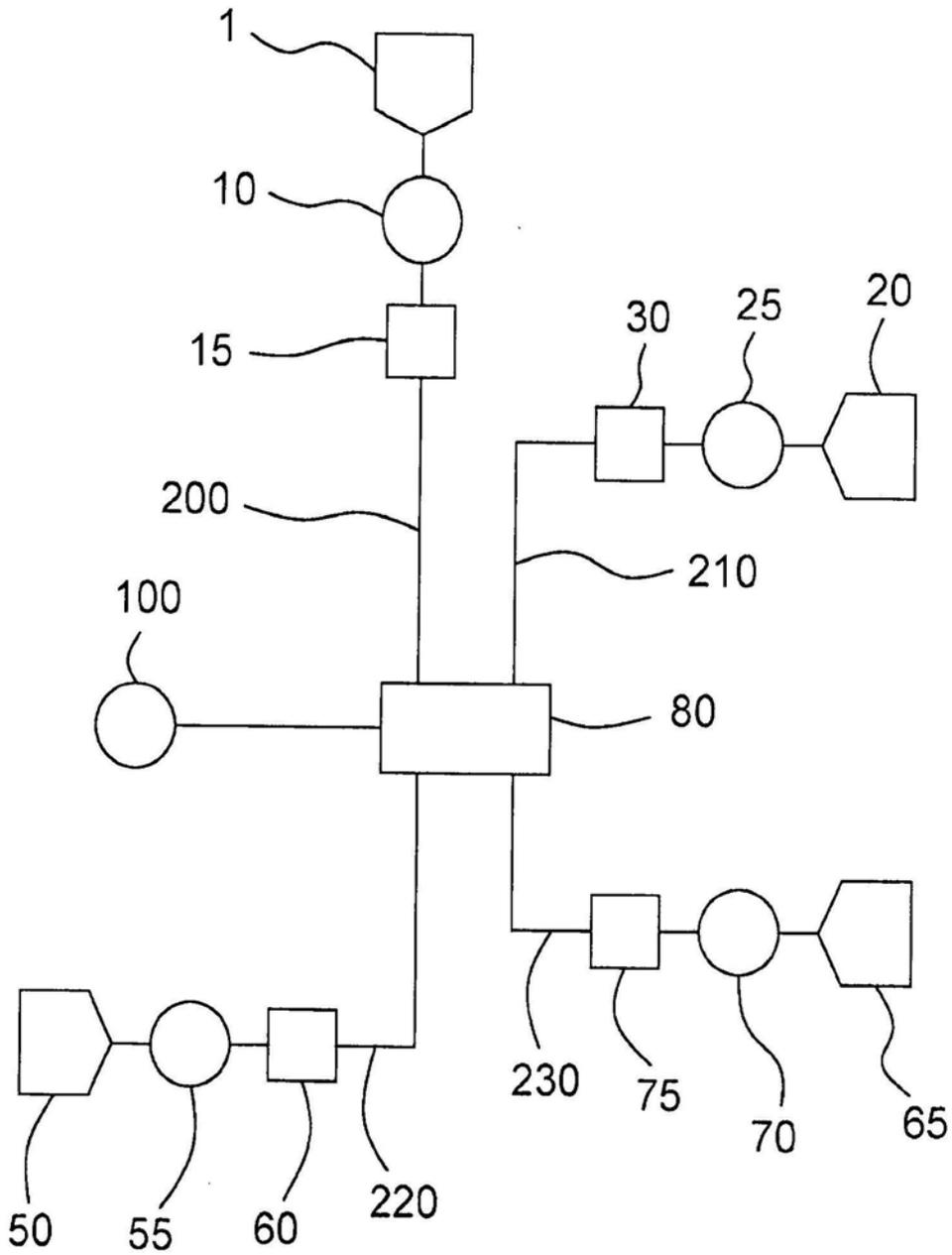


图5

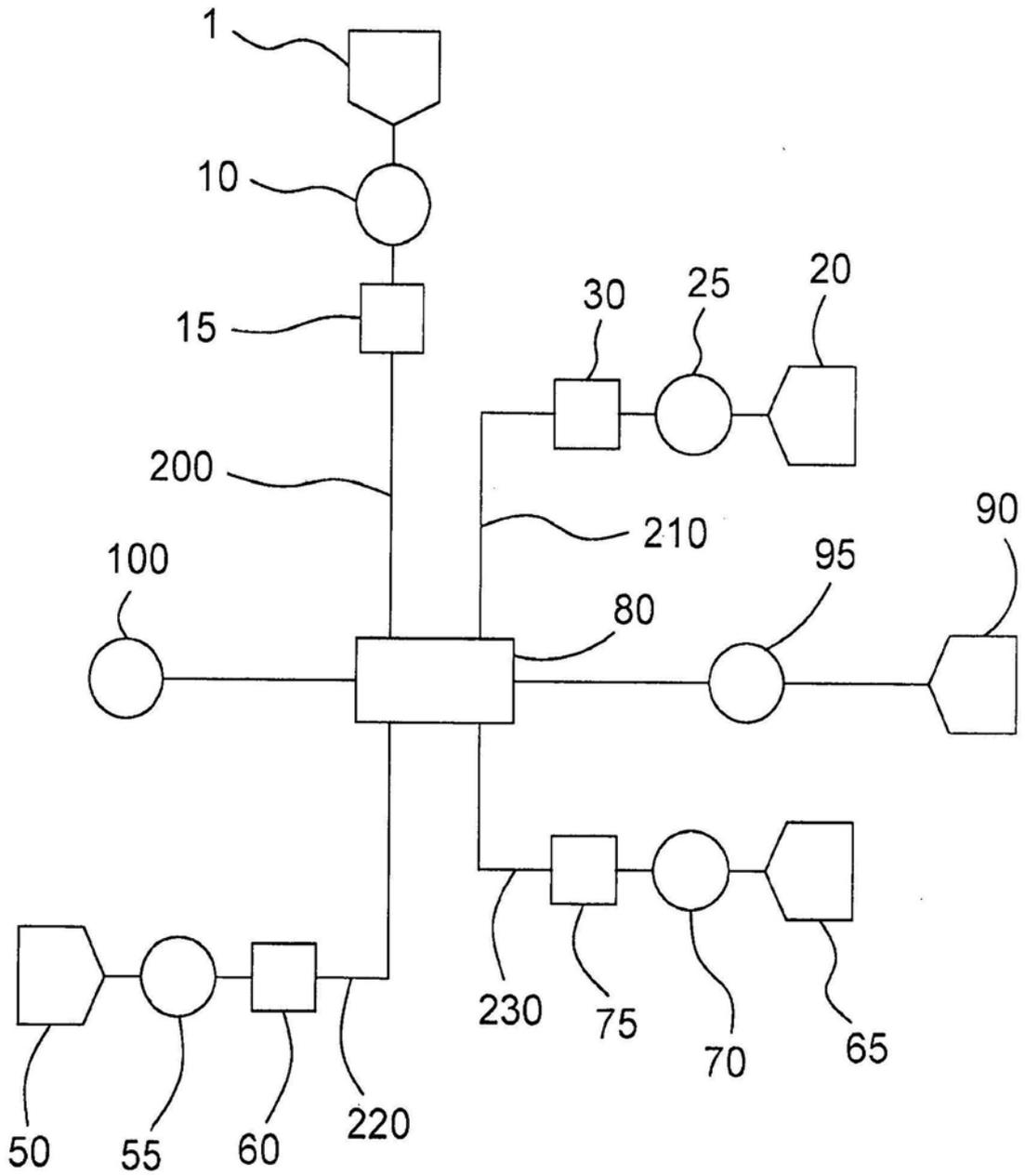


图6