



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112119471 A

(43) 申请公布日 2020.12.22

(21) 申请号 201980031724.3

(22) 申请日 2019.05.10

(30) 优先权数据

18000452.5 2018.05.14 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.11.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/053887 2019.05.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/220291 EN 2019.11.21

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 西蒙娜·尤里耶维奇

西格弗里德·R·格布

延斯·艾克勒

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 李博

(51) Int.Cl.

H01B 1/22 (2006.01)

H01M 10/653 (2006.01)

H01M 10/655 (2006.01)

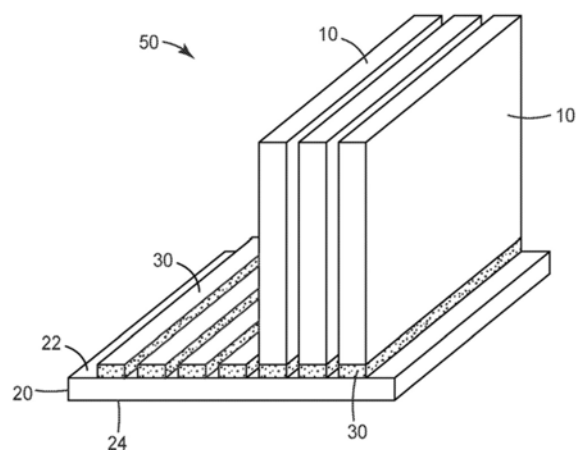
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

导热间隙填料

(57) 摘要

本发明描述了导热间隙填料。该间隙填料包含基体聚合物、导热填料和液体阻燃增塑剂。

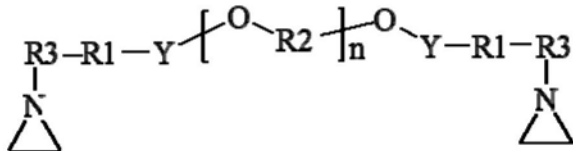


1. 一种导热间隙填料,所述导热间隙填料包含基体聚合物、导热填料和液体阻燃增塑剂。

2. 根据权利要求1所述的导热间隙填料,其中所述导热间隙填料包含基于所述导热间隙填料的总体积的至少50体积%的所述导热填料。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的导热间隙填料,其中所述基体聚合物包含至少一种氮丙啶基官能聚醚聚合物。

4. 根据权利要求3所述的导热间隙填料,其中所述至少一种氮丙啶基官能聚醚聚合物具有下式:



其中:R1为共价键或亚烷基基团;

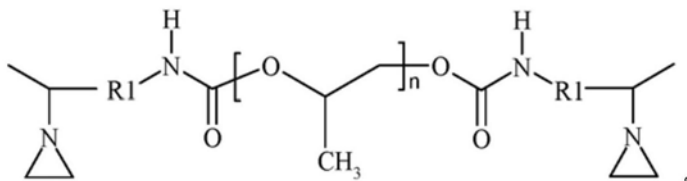
每个R2独立地选自自由亚烷基基团组成的组;

R3为直链亚烷基基团或支链亚烷基基团;

Y为二价连接基团;

并且n为被选择成使得所述聚醚聚合物的计算分子量介于2000克/摩尔和10,000克/摩尔之间的整数。

5. 根据权利要求4所述的导热间隙填料,其中所述至少一种聚醚聚合物具有下式:



6. 根据权利要求4所述的导热间隙填料,其中每个R2独立地选自自由具有2至6个碳原子的线型亚烷基基团组成的组。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的导热间隙填料,其中所述导热间隙填料包含基于所述导热间隙填料的总体积的至少65体积%的所述导热填料。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的导热间隙填料,其中所述液体阻燃增塑剂为磷酸烷基酯。

9. 根据权利要求8所述的导热间隙填料,其中所述液体阻燃增塑剂具有通式OP(OR1)(OR2)(OR3),其中R1、R2和R3各自独立地选自C1-C10脂族基团(无芳环)和C6-C20芳基基团、C7-C30烷基芳基基团和C7-C30芳基烷基基团。

10. 根据权利要求9所述的导热间隙填料,其中所述液体阻燃增塑剂为2-乙基己基二苯基磷酸酯。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料具有1.5W/mK至10.0W/mK的热导率。

12. 根据权利要求11所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料具有2.0W/mK至7.0W/mK的热导率。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料具有V2、V1或

V0的根据UL-94的阻燃性。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料具有2.5kV/mm至20kV/mm的介电强度。

15. 根据权利要求14所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料具有2.5kV/mm至15kV/mm的介电强度。

导热间隙填料

技术领域

[0001] 本申请涉及包含基体聚合物、导热填料和液体阻燃增塑剂的组合物。此类组合物可用作适用于例如电子应用的导热间隙填料。

发明内容

[0002] 在一个方面,本申请涉及一种导热间隙填料,所述导热间隙填料包含基体聚合物、导热填料和液体阻燃增塑剂。

[0003] 在另一方面,本申请涉及一种导热间隙填料,所述导热间隙填料包含至少一种氮丙啶基官能聚醚聚合物基体聚合物、导热填料和液体阻燃增塑剂。

[0004] 在另一方面,本申请涉及一种导热间隙填料,所述导热间隙填料包含基体聚合物、基于所述导热间隙填料的总体积的至少65体积%的导热填料和液体阻燃增塑剂。

[0005] 在另一方面,本申请涉及一种导热间隙填料,所述导热间隙填料包含基体聚合物、导热间隙填料和磷酸烷基酯液体阻燃增塑剂。

[0006] 在另一方面,本申请涉及一种电池模块,所述电池模块包括多个电池单元,所述多个电池单元通过如本文所述的导热间隙填料组合物中的任一种的层连接到基板。

[0007] 在另一方面,本申请涉及一种制造电池模块的方法,所述方法包括:将如本文所述的导热间隙填料组合物中的任一种的层施加到基板的第一表面;将多个电池单元附接到所述层以将所述电池单元连接到所述基板;以及使所述导热间隙填料固化。

附图说明

[0008] 图1示出了示例性电池模块的组装。

[0009] 图2示出了对应于图1的组装后的电池模块。

[0010] 图3示出了示例性电池子单元的组装。

具体实施方式

[0011] 发明人已确定,尽管先前已对导热聚合物化合物领域进行了研究,但仍然需要具有相对低粘度(使得能够在制造过程期间方便地处理和分配)和高水平的导热性能同时保持固有阻燃性的导热间隙填料。具体地,这种低粘度可存在于未固化的间隙填充材料中,或者,在间隙填充材料被制备成多部分系统的情况下,组成部分具有低粘度(例如,在两部分系统中,在所谓的部分A和部分B中)。

[0012] 典型的常规导热间隙填充材料利用固体阻燃剂,诸如固体磷化合物和/或可膨胀石墨。然而,这些固体阻燃剂的添加提高了导热间隙填料材料(或当制备成多部分系统时,它们的组成部分)的粘度。在此类组合物中,为了维持处理材料的能力并且使它们保持在可用地低的粘度下,必须限制固体导热填料的量。

[0013] 本申请的发明人已确定,使用液体阻燃增塑剂可允许导热填料到导热间隙填料中的更高装填量,同时保持合理的粘度,从而提供具有高热导率和良好粘度(例如,处于处理

(尤其是在自动化制造过程中)所期望的范围内的粘度)两者的材料。

[0014] 如本文所用,当说到阻燃增塑剂为液体时,其意指增塑剂在其使用和处理条件下为液体。例如,如果组合物在25℃和1个大气压下配制、分配或储存,则阻燃增塑剂在此类条件下为液体。

[0015] 增塑剂为当掺入到聚合物中时减少分子之间的相互作用并改善分子移动性(例如,降低粘度)的液体或固体(通常为有机的)。

[0016] 本文所述的导热间隙填料适用于电池和电池组件,特别是用于电动汽车和混合动力电动汽车的电池的类型。然而,组合物的有用性不限于此。本文所述的导热间隙填料可应用于使用此类材料的任何地方,例如电子器件(例如,消费电子器件)应用。

[0017] 热管理在许多电子器件应用中起着重要作用。例如,将锂离子电池集成到电动车辆电池组中的挑战包括性能、可靠性和安全性。对电池组件进行适当的热管理有助于解决这些考验中的每一个。其包括一级热管理和二级热管理,在一级热管理中,电池单元被组装到电池模块当中,在二级热管理中,这些模块被组装成电池子单元或电池系统。热管理在电池控制单元的冷却方面以及非电池电子应用当中也很重要。

[0018] 目前,电池组件的热管理依赖于可固化液体间隙填料或衬垫。可固化液体在组装期间流动,并且可在固化之前调整以适应尺寸变化。另外,所述液体可以是在组装时施加的,从而允许更大的设计灵活性。然而,当前未固化和固化的组合物具有若干限制,包括不足的热导率和/或不可接受地高的粘度。

[0019] 考虑到当前方法伴有的这些限制,一直都存在对改善的导热间隙填料的需求。总体上,需要提供以下中的一者或多者的系统:用于分配和处理的可接受的粘度分布(在间隙填料本身中,和/或当这种间隙填料被制备为多部分系统时,在组成部分中);以及良好的导热性能(例如,导热填料的高装填量)。

[0020] 组装期间代表性的电池模块的部件在图1中示出,并且组装后的电池模块在图2中示出。电池模块50通过将多个电池单元10定位在第一基板20上而形成。一般来讲,可使用任何已知的电池单元,包括(例如)硬壳棱柱状单元或袋状单元。可调整与电池模块相关联的单元的数量、尺寸和位置以满足具体的设计要求和性能要求。基板的构造和设计是已知的,并且可以使用适用于预期应用的任何基板(通常为金属基板)。

[0021] 电池单元10通过由根据本公开的实施方案中的任何实施方案的第一导热间隙填料构成的第一层30连接到第一基板20。如本文所述,此类导热间隙填料包含基体聚合物、导热填料和液体阻燃增塑剂。

[0022] 由第一导热间隙填料构成的第一层30提供一级热管理,其中电池单元组装在电池模块中。由于在电池单元和第一基板之间可能存在电压差(例如,高达2.3伏的电压差),所以击穿电压可以是此层的重要安全特征。因此,在一些实施方案中,可优选将类似于陶瓷的电绝缘填料(通常为氧化铝和氮化硼)用于第一导热间隙填料中。

[0023] 在一些实施方案中,层30可包括施加到第一基板20的第一表面22的第一导热间隙填料的分立图案,如图1所示。例如,可将对应于电池单元的预期布局的间隙填料的图案施加(例如,机器人式施加)到基板的表面。在一些实施方案中,第一层可被形成为覆盖第一基板的第一表面的全部或基本上全部的第一导热间隙填料的涂层。在另选的实施方案中,可通过将第一导热间隙填料直接施加到电池单元,然后将它们安装到第一基板的第一表面来

形成所述第一层。

[0024] 在图1所示的组装步骤期间,第一导热间隙填料尚未固化(或至少未完全固化)。这允许根据需要对各个电池单元定位和重新定位以获得预期布局。未固化的导热间隙填料的流变学行为有助于允许该间隙填料流动并且适应各个电池单元内部和之间的尺寸变化(公差)。

[0025] 在一些实施方案中,间隙填料可能需要适应高达2mm、高达4mm或甚至更大的尺寸变化。因此,在一些实施方案中,由第一导热间隙填料构成的第一层的厚度为至少0.05mm,例如,至少0.1mm或甚至至少0.5mm。依据间隙填料的电学特性,较高的击穿电压可能需要较厚的层,例如在一些实施方案中,至少1mm、至少2mm或甚至至少3mm厚的层。一般来讲,为了使通过间隙填料的热传导最大化并使成本最小化,间隙填料层应尽可能地薄,同时仍确保与第一基板20的良好(热)接触。因此,在一些实施方案中,第一层的厚度不大于5mm,例如不大于4mm或甚至不大于2mm。

[0026] 在一些实施方案中,第一导热间隙填料在它的未固化状态下表现出剪切致稀行为。这可有助于通过(例如)喷雾、射流或辊涂均匀施加间隙填料。具体地,这种流变学行为可有助于允许使用常规机器人技术来施加间隙填料。剪切致稀还可通过在实现最终固化之前容许更容易的移动,与此同时仍将各单元保持在适当的位置上而有助于简化各个电池单元的定位。

[0027] 随着第一导热间隙填料固化,电池单元被更牢固地保持在适当的位置上。当固化完成时,电池单元最终固定在它们的预期位置上,如图2所示。可使用附加元件(例如,带40)来固定各单元以进行运输和进一步处理。

[0028] 一般来讲,期望导热间隙填料在典型的应用条件下固化,例如,在不需要升高的温度或光化辐射(例如,紫外光)的条件下固化。在一些实施方案中,第一导热间隙填料在不高于30°C(例如不高于25°C或甚至不高于20°C)的温度下固化。当然,这并不意味着在制造过程中不能获得更高或更低的温度,并且固化时间可分别使用更高或更低的温度来减少或增加。另外,固化温度在整个固化过程中可以是变化的,以便控制固化性质。

[0029] 根据制造要求,固化时间不长于72小时、不长于48小时或甚至不长于24小时。固化时间不长于60分钟,例如不长于40分钟或甚至不长于20分钟。尽管非常快速的固化(例如,短于5分钟或甚至短于1分钟)可适用于一些应用,但在一些实施方案中,可能需要至少5分钟(例如,至少10分钟或甚至至少15分钟)的开放时间,从而留出时间对电池单元定位和重新定位。此外,根据制造过程细节,可能重要的是固化实际上具有至少60分钟、至少90分钟或甚至至少2小时的开放时间。

[0030] 如图3所示,多个电池模块50(诸如关于图1和图2例示和描述的那些)组装形成电池子单元100。可调整与特定电池子单元相关联的模块的数量、尺寸和位置以满足具体的设计要求和性能要求。第二基板的构造和设计是已知的,并且可以使用适用于预期应用的任何基板(通常为金属基板)。

[0031] 各个电池模块50定位在第二基板120上并且通过第二导热间隙填料的第二层130连接到第二基板120,该第二导热间隙填料可以是根据本公开的组合物中的任何组合物的导热间隙填料。如本文所述,此类导热间隙填料包含基体聚合物、导热填料和液体阻燃增塑剂。

[0032] 由第二导热间隙填料构成的第二层130定位在第一基板20的第二表面24(参见图1和图2)和第二基板120的第一表面122之间。第二导热间隙填料提供二级热管理,其中所述电池模块被组装成了电池子单元。在这个级别,击穿电压可以不作为一项要求。因此,在一些实施方案中,导电且导热的填料,诸如石墨和金属填料,可单独使用或与像陶瓷之类的电绝缘导热填料结合使用。

[0033] 在一些实施方案中,第二层130可被形成为覆盖第二基板120的第一表面122的全部或基本上全部的第二导热间隙填料的涂层,如图3所示。在其它实施方案中,第二层可包括施加到第二基板的表面的第二导热间隙填料的分立图案。例如,可将对应于电池模块的预期布局的间隙填料的图案施加(例如,机器人式施加)到第二基板的所述表面。在另选的实施方案中,可通过将第二导热间隙填料直接施加到第一基板20的第二表面24(参见图1和图2),然后将模块安装到第二基板120的第一表面122来形成所述第二层。

[0034] 在组装步骤期间,第二导热间隙填料尚未固化(或至少未完全固化)。这允许根据需要对各个电池模块定位和重新定位以获得预期布局。随着第二导热间隙填料继续固化,电池模块被更牢固地保持在适当的位置上,直到它们最终被固定到它们的预期位置上。

[0035] 在一些实施方案中,第二导热间隙填料在它的未固化状态下表现出剪切致稀行为。这可有助于通过(例如)喷雾、射流或辊涂将间隙填料均匀施加到第二基板的所述表面。这种流变学行为可有助于允许使用常规机器人技术将间隙填料施加到第二基板的表面,或者可通过在实现最终固化之前容许更容易的移动,与此同时仍将模块保持在适当的位置上而有助于简化各个电池模块的定位。

[0036] 以液态的未固化导热间隙填料开始还有助于允许间隙填料流动并且适应各个电池模块内部和之间的变动的尺寸变化(公差)。因此,在一些实施方案中,第二导热间隙填料的层的厚度为至少0.05mm,例如至少0.1mm或甚至至少0.5mm。在一些实施方案中,可能需要较厚的层来提供所需的机械强度,例如,在一些实施方案中,至少1mm、至少2mm、至少3mm、至少4mm或甚至至少5mm厚的层。一般来讲,为了使通过间隙填料的热传导最大化并使成本最小化,第二层应尽可能地薄,同时仍确保良好的接触。在一些实施方案中,第二层的厚度不大于5mm,例如不大于4mm或甚至不大于2mm。

[0037] 一般来讲,期望导热间隙填料在典型的应用条件下固化,例如,在不需要升高的温度或光化辐射(例如,紫外光)的条件下固化。在一些实施方案中,第一导热间隙填料在不高于30°C(例如不高于25°C或甚至不高于20°C)的温度下固化。当然,这并不意味着在制造过程中不能获得更高或更低的温度,并且固化时间可分别使用更高或更低的温度来减少或增加。另外,固化温度在整个固化过程中可以是变化的,以便控制固化性质。

[0038] 根据制造要求,固化时间不长于72小时、不长于48小时或甚至不长于24小时。固化时间不长于60分钟,例如不长于40分钟或甚至不长于20分钟。尽管非常快速的固化(例如,短于5分钟或甚至短于1分钟)可适用于一些应用,但在一些实施方案中,可能需要至少5分钟(例如,至少10分钟或甚至至少15分钟)的开放时间,从而留出时间对电池单元定位和重新定位。此外,根据制造过程细节,可能重要的是固化实际上具有至少60分钟、至少90分钟或甚至至少2小时的开放时间。

[0039] 组装后的电池子单元可被组合以形成另外的结构。例如,电池模块可与其它元件(诸如,电池控制单元)组合以形成电池系统,例如,电动车辆中使用的电池系统。在一些实

施方案中,由根据本公开的导热间隙填料构成的附加层可用于此类电池系统的组装。例如,根据本公开的导热间隙填料可用于安装并帮助冷却电池控制单元。

[0040] 本文所述的间隙填料提供所期望的热特性和机械特性。例如,导热间隙填料提供所期望水平的热导率。在一级热管理中,可能期望至少1.5W/mK(瓦特/米开尔文)的热导率,例如至少2.0W/mK、至少2.5W/mK或甚至至少3.0W/mK的热导率。

[0041] 对于二级热管理,可能期望甚至更高的热导率,例如,可能期望至少1.5W/mK(瓦特/米开尔文),例如至少2.0W/mK、至少3.0W/mK、至少5W/mK(例如,至少10W/mK或甚至15W/mK)。

[0042] 一般来讲,采用导热填料的选择和装填水平来控制热导率。诸如基体聚合物的选择(考虑到其流变性)和除导热填料之外的固体的存在之类的因素可对最大可实现导热填料装填量具有显著影响。在一些实施方案中,可实现至少50体积%(vol.%) (例如,至少60vol.%、至少65vol.%或甚至至少70vol.%)的导热填料装填量,同时保持可接受的粘度。

[0043] 导热间隙填料的粘度,尤其是单独的部分A和部分B前体材料的粘度,应根据制造需要进行选择。总体上,导热间隙填充材料和/或部分A和部分B前体材料的较低未固化状态粘度可有助于制造过程。例如,部分A、部分B或两者可具有至多700Pas、至多500Pas或甚至至多300Pas的粘度(如利用使用具有20mm几何形状的板-板型(plate-plate set-with)的流变仪在23°C下以 $2s^{-1}$ 的剪切率、1.5mm的间隙所测量,如在 $t=10$ 秒时读取)。

[0044] 对用于形成导热间隙填料的聚合物的选择在控制以下中的一者或多者方面起到重要作用:(i)未固化层的流变行为;(ii)固化温度(例如,在室温下固化);(iii)间隙填料的固化时间分布(开放时间和固化时间);(iv)固化产物的稳定性(温度稳定性和耐化学品性两者);(v)柔软性和回弹(在变形时恢复),其用以确保在使用条件下的良好接触;(vi)基板和电池部件上的润湿行为;(vii)无污染物(例如,未反应的材料、低分子量材料)或挥发性组分;以及(viii)无空气夹杂物且不形成气体或气泡。

[0045] 在车用电池应用中,间隙填料可能需要提供在-40°C至90°C范围内的稳定性。间隙填料还可能需要提供经受充电和放电过程以及在不同的道路条件上行进所需的预期变形和恢复(例如,低硬度)。在一些实施方案中,可能需要不大于90(例如,不大于80或甚至不大于70)的肖氏A硬度。另外,由于修理和更换可能是重要的,因而在一些实施方案中,所述聚合物应允许后续的附加层(例如,多个由相同导热间隙填料构成的层)的固化和粘结。

[0046] 虽然基于硅氧烷的聚合物和聚氨酯是常用的并且可用于当前所述的导热间隙填料,但是它们可能存在某些缺点。

[0047] 另一方面,氮丙啶基官能聚醚聚合物提供良好的物理特性平衡。一般来讲,聚醚骨架既提供良好的未固化流变学特性,又提供良好的固化机械特性和热特性,同时允许必要的填料装填量以实现足够的热导率。氮丙啶基官能性提供所期望的固化行为。

[0048] 聚醚基体聚合物可基于多种因素来选择,包括所期望的热特性和机械性能。聚醚通常是指不同于侧链在其主链(骨架)中具有醚基基团的聚合物。适用于本公开的聚醚包括脂族聚醚。此类烷基聚醚包括通过醚键连接的直链亚烷基基团和支链亚烷基基团。在一些实施方案中,亚烷基具有1至6个碳原子,例如2至4个碳原子。

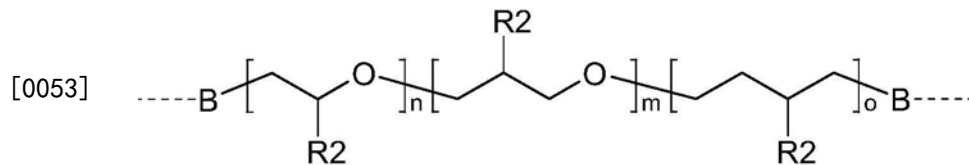
[0049] 聚醚可为具有仅单个亚烷基基团的重复单元的均聚物或者两个或更多个亚烷基

基团的共聚物。此类共聚物可以是嵌段共聚物、多嵌段共聚物、交替共聚物或无规共聚物。此类共聚物可表现出所述单体沿着该链的均匀分布或梯度分布。在一些实施方案中,所述共聚物可包含均聚物的嵌段、无规共聚物的嵌段、交替共聚物的嵌段以及它们的组合。

[0050] 聚醚嵌段可选自聚四氢呋喃、聚环氧丙烷、聚环氧乙烷、环氧乙烷和四氢呋喃的共聚物、环氧丙烷和四氢呋喃的共聚物、环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物以及环氧乙烷、环氧丙烷和四氢呋喃的无规三元共聚物。

[0051] 所述聚醚可通过环醚的聚合或共聚来制备。合适的环醚包括(例如)环氧乙烷、烷基环氧乙烷(例如,甲基环氧乙烷和乙基环氧乙烷)、取代烷基环氧乙烷(例如,氯甲基环氧乙烷、羟甲基环氧乙烷、烷氧基烷基环氧乙烷和苯氧基烷基环氧乙烷)、氧杂环丁烷、四氢呋喃和取代四氢呋喃(例如,3-甲基-四氢呋喃)。

[0052] 具有由一个、两个、三个或更多个不同重复单元组成的通式的聚醚预聚物为:



[0054] 其中:B为O或NR₄;

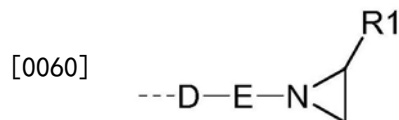
[0055] R₄为H、C₁至C₁₂烷基、C₂至C₁₂烯基或者芳基;

[0056] 每个R₂独立地选自H、烷基(例如,甲基、乙基)、取代烷基(例如,氯甲基、羟甲基)以及苯基;并且

[0057] n、m和o为整数。

[0058] 整数m、n和o可独立地选择并且可为零,前提条件是至少一个不为零,并且这些值被选择成使得所得分子量满足预期条件。在一些实施方案中,m、n和o被选择成使得分子量为至少2000克/摩尔,例如至少3000克/摩尔或甚至至少5000克/摩尔。在一些实施方案中,m、n和o被选择成使得分子量不大于20,000克/摩尔,例如不大于15,000克/摩尔,例如不大于10,000克/摩尔。在一些实施方案中,m、n和o被选择成使得分子量介于2000和20,000克/摩尔之间,例如在3000克/摩尔和15,000克/摩尔之间、在3000克/摩尔和10,000克/摩尔之间,其中所有范围均包括端点。

[0059] 氮丙啶基官能(有时称为吡丙啶基官能)有机部分附接到在主链中包含氧原子的骨架。在一些实施方案中,氮丙啶基官能团具有下式:



[0061] 其中:D选自C(=O)O、C(=O)NR₅、C(=O)、C(=O)C(=O)N(R₅)、C(=O)(CH₂)_pC(=O)、C(=S)NR₅和CH₂;

[0062] E为亚烷基基团;并且

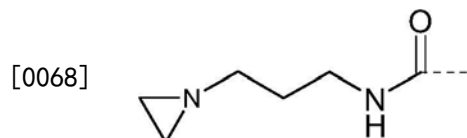
[0063] R₁为H、C₁至C₁₂烷基、C₂至C₁₂烯基或者芳基;

[0064] R₅为H、C₁至C₁₂烷基、C₂至C₁₂烯基或者芳基;并且

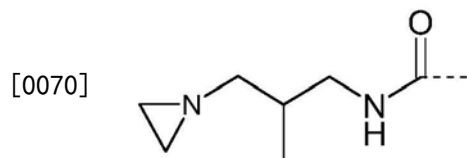
[0065] p为整数。

[0066] 在一些实施方案中,R₁为H-、甲基-、乙基-、乙烯基-、丙烯基-、苯基-或甲基苯基-。

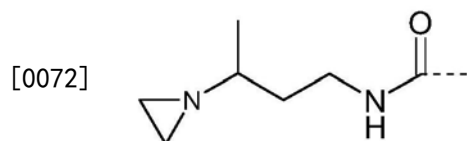
[0067] 示例性氮丙啶基官能团包括：



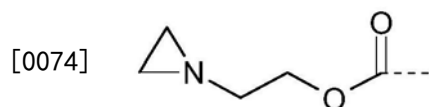
[0069] 其中： $D=C(=O)NR_5$ (其中 $R_5=H$)； $E=1,3$ -丙二基；



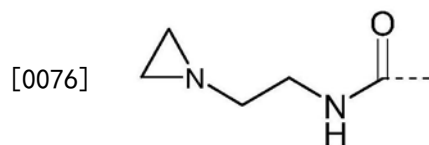
[0071] 其中： $D=C(=O)NR_5$ (其中 $R_5=H$)； $E=2$ -甲基- $1,3$ -丙二基；



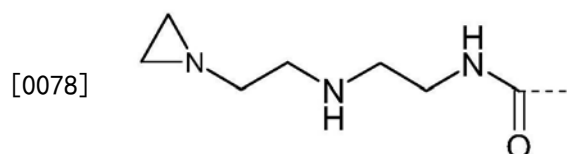
[0073] 其中： $D=C(=O)NR_5$ (其中 $R_5=H$)； $E=1,3$ -丁二基；



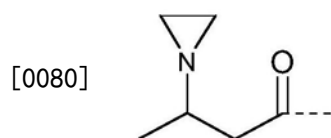
[0075] 其中： $D=C(O)O$ ； $E=1,2$ -乙二基；



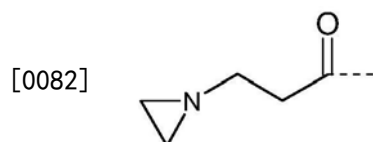
[0077] 其中： $D=C(O)O$ ； $E=1,2$ -乙二基；



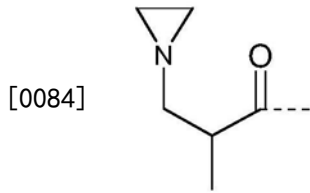
[0079] 其中： $D=C(O)NH$ ； $E=2$ -氮杂- $1,4$ -丁二基；



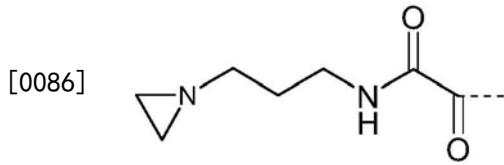
[0081] 其中： $D=C(O)$ ； $E=2$ -甲基- $1,2$ -丙二基；



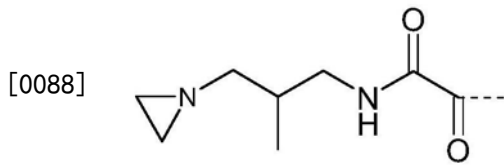
[0083] 其中： $D=C(O)$ ； $E=1,2$ -乙二基；



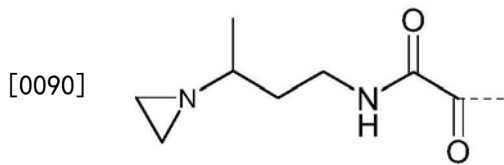
[0085] 其中: D=C(O); E=1-甲基-1,2-丙二基;



[0087] 其中: D=C(=O)C(=O)NR₅ (其中R₅=H); E=1,3-丙二基;



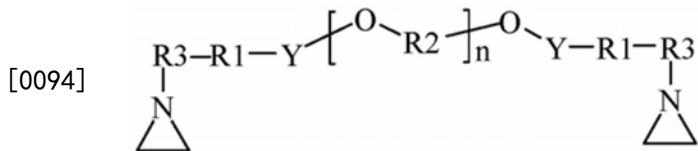
[0089] 其中: D=C(=O)C(=O)NR₅ (其中R₅=H); E=2-甲基-1,3-丙二基; 以及



[0091] 其中: D=C(=O)C(=O)NR₅ (其中R₅=H); E=1,3-丁二基。

[0092] 氮丙啶基团可通过多种二价连接基团中的任何基团附接到聚醚骨架。例如, 它们可通过碳酸酯-、氨基甲酸酯-、尿素-、酯-、醚-或其它键附接。

[0093] 在一些情况下, 所得的氮丙啶基官能聚醚具有通式:



[0095] 其中: R₃为(例如)具有1至8个碳原子的直链亚烷基基团或支链亚烷基基团;

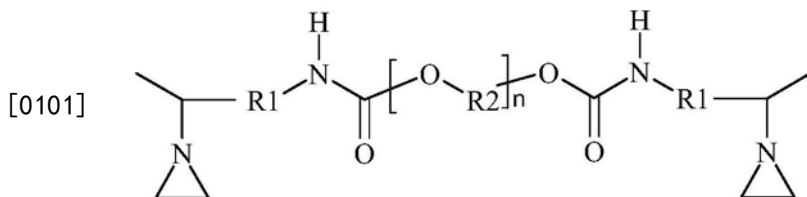
[0096] R₁为共价键或亚烷基基团;

[0097] 每个R₂独立地选自由亚烷基基团组成的组;

[0098] Y为二价连接基团;

[0099] 并且n为被选择用于获得所期望的聚醚分子量的整数。

[0100] 例如, 在一些情况下, 所得的氮丙啶基官能聚醚具有通式:



[0102] 其中: R₁为共价键或亚烷基; 每个R₂独立地选自由亚烷基基团组成的组; 并且n为被选择用于获得预期聚醚分子量的整数。

[0103] 在一些实施方案中, n 被选择成使得分子量为至少 2000 克/摩尔, 例如至少 3000 克/摩尔或甚至至少 5000 克/摩尔。在一些实施方案中, n 被选择成使得分子量不大于 20,000 克/摩尔, 例如不大于 15,000 克/摩尔, 例如不大于 10,000 克/摩尔。在一些实施方案中, n 被选择成使得分子量介于 2000 和 20,000 克/摩尔之间, 例如介于 3000 和 15,000 克/摩尔之间、介于 3000 和 10,000 克/摩尔之间, 其中所有范围均包括端点。

[0104] 在一些实施方案中, R_1 为具有 1 至 4 个碳原子 (例如, 2 个碳原子) 的亚烷基基团。所述亚烷基基团可为直链亚烷基基团或支链亚烷基基团。

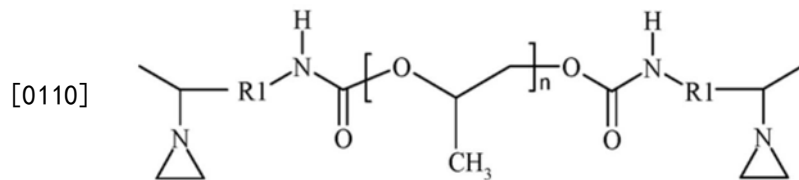
[0105] 一般来讲, 可以相对于 R_1 基团独立地选择 R_2 基团。因此, R_2 基团的任何选择可与 R_1 基团的任何选择组合。

[0106] 在一些情况下, 每个 R_2 独立地选自由具有 1 至 6 个碳原子 (例如, 2 至 4 个碳原子) 的直链亚烷基基团和支链亚烷基基团组成的组。

[0107] 在一些情况下, R_2 基团包括具有三个碳原子的亚烷基基团。

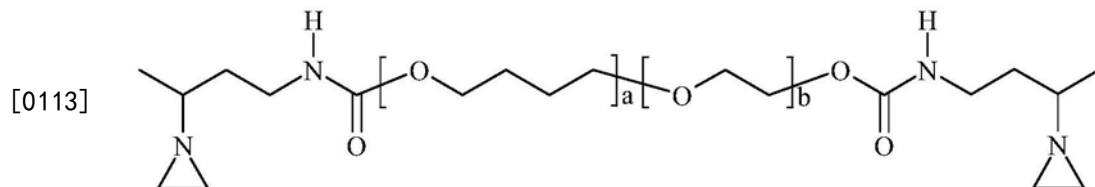
[0108] 在一些情况下, R_2 基团中的每一个为具有三个碳原子的亚烷基基团。

[0109] 在一些情况下, 氮丙啶基官能聚醚具有通式:



[0111] 其中 R_1 和 n 为如先前所述。例如, 在一些实施方案中, R_1 为具有两个碳原子的亚烷基基团。

[0112] 在一些实施方案中, R_2 基团被选择用于产生共聚物, 例如由醚键连接的两个或更多个不同亚烷基基团的无规共聚物。在一些实施方案中, 此类共聚物包括具有两个碳原子的亚烷基基团和具有四个碳原子的亚烷基基团两者。例如, 在一些实施方案中, 氮丙啶基官能聚醚具有通式:



[0114] 其中: a 和 b 为整数, 并且 a 和 b 之和等于 n , n 如本文所述。虽然 R_1 基团显示为亚乙基基团, 但也可使用其它亚烷基基团。应当理解, 所述聚合物可为嵌段共聚物、无规共聚物或重复单元的任何其它排列。

[0115] 本公开的导热间隙填料包含单种氮丙啶基官能化聚醚, 或者可以组合两种或更多种不同的氮丙啶基官能化聚醚。

[0116] 一般来讲, 可使用任何已知的导热填料, 但在涉及击穿电压的情况下可优选电绝缘填料。合适的电绝缘导热填料包括陶瓷, 诸如氧化物、水合物、硅酸盐、硼化物、碳化物和氮化物。合适的氧化物包括 (例如) 氧化硅和氧化铝。合适的氮化物包括 (例如) 氮化硼。合适的碳化物包括 (例如) 碳化硅。其它导热填料包括石墨和金属, 例如, 铝。穿透平面热导率在本专利申请中是最关键的。因此, 在一些实施方案中, 可优选大致对称的 (例如, 球形的填料), 因为非对称纤维、薄片或板可倾向于在平面内方向上对齐。

[0117] 为了有助于分散以及增加填料装填,在一些实施方案中,导热填料可以是经过表面处理或涂覆的。一般来讲,任何已知的表面处理和涂层均可作为合适的。

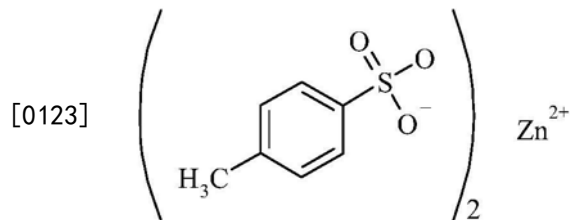
[0118] 在一个方面,这些导热间隙填料的一个目标是提供改善的阻燃性和良好的粘度,尤其是在考虑氮丙啶基官能聚醚与所选阻燃材料的组合的情况下。更具体地,在一些实施方案中,本发明的组合物设法满足标准UL-94 (V2、V1或V0)的阻燃性要求。当将氮丙啶基官能化聚醚用作基体聚合物时,需要对导热填料的最高实际装填量与满足工业阻燃性标准的安全性进行平衡。

[0119] 包含固体阻燃添加剂的导热间隙填料可使用膨胀型材料(例如,可膨胀石墨和磷化合物)。其它固体阻燃添加剂包括氢氧化铝化合物(例如,三水合氧化铝)。具体的固体阻燃材料包括选自自由膨胀型材料、氢氧化铝以及它们的组合组成的组的那些。具体地,膨胀型材料可选自由磷和可膨胀石墨组成的组。此外,当导热间隙填料为磷材料时,它可选自红磷和白磷。

[0120] 然而,发明人已发现,使用液体阻燃增塑剂诸如磷酸烷基酯是有利的。当使用时,此液体阻燃增塑剂可用作制剂中的唯一阻燃剂,或可与固体阻燃材料结合使用。可用的液体阻燃增塑剂包括具有通式OP(OR1)(OR2)(OR3)的那些,其中R1、R2和R3各自独立地选自C1-C10脂族基团(无芳环)和C6-C20芳基基团、C7-C30烷基芳基基团和C7-C30芳基烷基基团。此类液体阻燃增塑剂包括例如2-乙基己基二苯基磷酸酯。

[0121] 在一些实施方案中,本公开的导热间隙填料包含引发剂。一般来讲,引发剂被选择用于引发氮丙啶基团的反应,并且可使用适于该目的的任何引发剂。例如,已知酸可引发此类反应。

[0122] 在一些实施方案中,引发剂为甲苯磺酸盐,例如具有以下通式的甲苯磺酸锌(在本文中称为Zn-TOS):



[0124] 在一些情况下,本申请的导热间隙填料可具有(特别是在其固化状态下)1.5W/mK至10.0W/mK(例如,2.0W/mK至7.0W/mK)的热导率。

[0125] 本申请的导热间隙填料还具有(特别是在其固化状态下)V2、V1或V0的根据UL-94的阻燃性。

[0126] 本申请的导热间隙填料的部分A、部分B或两者的粘度可至多700Pas、至多500Pas或甚至至多300Pas(如利用使用具有20mm几何形状的板-板型的流变仪在23°C下以2s⁻¹的剪切率、1.5mm的间隙所测量,如在t=10秒时读取)。

[0127] 本申请的导热间隙填料可具有(特别是在其固化状态下)2.5kV/mm至20kV/mm(例如,2.5kV/mm至15kV/mm)的介电强度。

[0128] 当然,本申请的导热间隙填料可具有这些性质中的一种或多种的任何组合。

[0129] 为了在不需要光化辐射的情况下实现低温(例如室温)固化,可优选采取两部分系统。在此类系统中,引发剂在通常称为部分A的一个部分中,并且基体聚合物在通常称为部

分B的第二个部分中。

[0130] 非反应性组分可根据需要分布在部分A和部分B之间。在一些实施方案中,所有导热填料均与基体聚合物一起处于部分B中。另选地,导热填料可存在于部分A和部分B两者中。可能期望将填料分布成使得部分A和部分B的后续混合变得更容易,例如,通过匹配部分A和部分B的粘度。

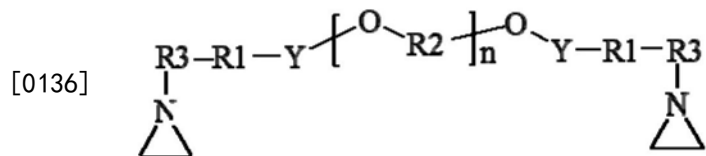
[0131] 本公开可例如在以下实施方案中举例说明。

[0132] 实施方案1.一种导热间隙填料,所述导热间隙填料包含基体聚合物、导热填料和液体阻燃增塑剂。

[0133] 实施方案2.根据实施方案1所述的导热间隙填料,其中所述导热间隙填料包含基于所述导热间隙填料的总体积的至少50体积%的所述导热填料。

[0134] 实施方案3.根据前述实施方案中任一项所述的导热间隙填料,其中所述基体聚合物包含至少一种氮丙啶基官能聚醚聚合物。

[0135] 实施方案4.根据实施方案3所述的导热间隙填料,其中所述至少一种氮丙啶基官能聚醚聚合物具有下式:



[0137] 其中:R1为共价键或亚烷基;

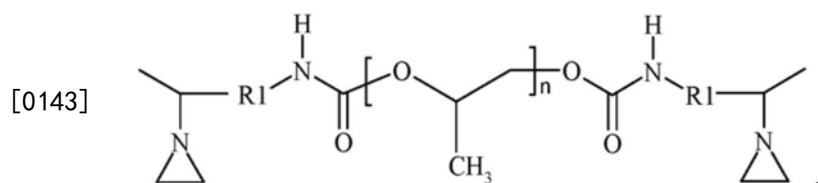
[0138] 每个R2独立地选自自由亚烷基基团组成的组;

[0139] R3为直链亚烷基基团或支链亚烷基基团;

[0140] Y为二价连接基团;

[0141] 并且n为被选择成使得所述聚醚聚合物的计算分子量介于2000克/摩尔和10,000克/摩尔之间的整数。

[0142] 实施方案5.根据实施方案4所述的导热间隙填料,其中所述至少一种聚醚聚合物具有下式:



[0144] 实施方案6.根据实施方案4所述的导热间隙填料,其中每个R2独立地选自自由具有2至6个碳原子的线型亚烷基基团组成的组。

[0145] 实施方案7.根据前述实施方案中任一项所述的导热间隙填料,其中所述导热间隙填料包含基于所述导热间隙填料的总体积的至少65体积%的所述导热填料。

[0146] 实施方案8.根据前述实施方案中任一项所述的导热间隙填料,其中所述液体阻燃增塑剂为磷酸烷基酯。

[0147] 实施方案9.根据实施方案8所述的导热间隙填料,其中所述液体阻燃增塑剂具有通式OP(OR1)(OR2)(OR3),其中R1、R2和R3各自独立地选自C1-C10脂族基团(无芳环)和C6-C20芳基基团、C7-C30烷基芳基基团和C7-C30芳基烷基基团。

[0148] 实施方案10.根据实施方案9所述的导热间隙填料,其中所述液体阻燃增塑剂为2-乙基己基二苯基磷酸酯。

[0149] 实施方案11.根据前述实施方案中任一项所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料具有1.5W/mK至10.0W/mK的热导率。

[0150] 实施方案12.根据实施方案11所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料具有2.0W/mK至7.0W/mK的热导率。

[0151] 实施方案13.根据前述实施方案中任一项所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料具有V2、V1或V0的根据UL-94的阻燃性。

[0152] 实施方案14.根据前述实施方案中任一项所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料具有2.5kV/mm至20kV/mm的介电强度。

[0153] 实施方案15.根据实施方案14所述的导热间隙填料,所述导热间隙填料具有2.5kV/mm至15kV/mm的介电强度。

[0154] 实施方案16.一种电池模块,所述电池模块包括多个电池单元,所述多个电池单元通过根据前述实施方案中任一项所述的导热间隙填料的层连接到基板。

[0155] 一种制造电池模块的方法,所述方法包括:将根据实施例1至10中任一项所述的导热间隙填料的层施加到基板的第一表面;将多个电池单元附接到所述层以将所述电池单元连接到所述基板;以及使所述导热间隙填料固化。

[0156] 通过下列非限制性实施方案更详细说明了本公开的实施方案。

[0157] 实施例

[0158] 热导率测试

[0159] 从固化膜上切下10mm乘10mm的样品。所述固化样品的热扩散率(a)是根据ASTM E1461/DIN EN 821(2013),在Netzsch-LFA HyperFlash设备(德国塞布尔的耐驰公司(Netzsch, Selb, Germany))上以平方毫米/秒为单位测量的。热容量(Cp)是利用Netzsch-LFA HyperFlash与标准样品(Polyceram)相结合而以焦耳/克·开尔文为单位计算出的。密度(d)是基于所述样品的重量和几何尺寸以克/立方厘米为单位确定的。热导率(L)是使用这些参数根据 $L = a \cdot d \cdot Cp$ 以瓦特/米·开尔文为单位计算出的。

[0160] 粘度测量

[0161] 利用使用具有20mm几何结构的板-板型的流变仪测量样品的粘度。剪切率为 $2s^{-1}$,间隙为1.5mm,并且样品处于23°C。在 $t = 10$ 秒时读取粘度。

[0162] 火焰测试

[0163] 使用UL 94(针对设备和器具中零件的塑性材料易燃性的安全性的标准)来测试样品。

[0164] UL 94是美国保险商实验室发布的塑料易燃性标准。该标准确定了样本在被点燃后该材料的要么熄灭,要么扩散火焰的倾向。UL-94现在与IEC 60707、IEC 60695-11-10和IEC 60695-11-20以及ISO 9772和ISO 9773是协调一致的。

[0165] 将大约 $12cm^2$ 乘1.25cm厚的样品置于2cm、50W的tirrel燃烧器火焰点燃源中。将测试样品水平放置在火焰上方,并且测试火焰冲击样品的底部。对于每个样品,测量熄灭时间并指定V等级。V等级是在样品没有燃烧至顶部夹具或滴下能点燃棉花指示器的熔融材料的情况下的熄灭时间的量度。

[0166] UL 94标准提供以下分类:

[0167] 表1:UL94分类

UL 94分类	V-0	V-1	V-2
持续时间	t[s]	t[s]	t[s]
燃烧在多久以内停止	10	30	30
允许燃烧材料的滴落(点燃棉球)	否	否	是
样品完全燃烧	否	否	否

[0169] 表2. 实施例制备中所用材料的汇总

材料	参考	来源	简要说明
APregon4	MP1	3M公司(3M Company)	丙二醇-双-氮丙啶基官能化聚合物
Santicizer 141	FRP	梵利斯公司(Valtris)	2-乙基己基二苯基磷酸酯
Expan C 8099 LTE	Expan	莱斯塔公司(Lineta)	可膨胀石墨
Silatherm Advance 1438-800 EST	ZnO	Quarzwerke	氧化锌
[0170] 对甲苯磺酸	p-TSA	奥德里奇公司(Aldrich)	对甲苯磺酸一水合物
Disperbyk-145	DA	毕克公司(Byk)	高分子量共聚物的磷酸酯盐
ABY6Y-150	TCF	镁光-日本制铁株式会社(Micron - Nippon Steel)	球形铝
Acclaim Polyol 4200	AP	科思创公司(Covestro)	聚醚多元醇
甲苯磺酸锌	ZnTos	3M公司	二(甲苯-4,4-磺酸)锌
Geramite 1958	G1958	毕克公司	亲有机物质页硅酸盐触变剂
Byk 4710 ET	Byk4710	毕克公司	改性脲触变剂的溶液

[0171] 以下样品被制备为两部分剂型。部分A为引发剂制剂。部分B含有氮丙啶基官能聚醚聚合物。

[0172] 可将导热填料添加至部分A、部分B或两者。这种选择将取决于此类混合物的稳定性、储存和处理所需的粘度等因素。在以下实施例中,将导热填料添加至部分A和部分B中的每一者,如所述。

[0173] 通过将FRP和DA混合在一起来制备部分A。对于A3和A4,还加入触变剂并进行混合。接下来,加入ZnTOS、去离子水和ZnO并进行混合。对于A5,还添加Expan并进行混合。分两步或三步添加TCF,并在每次添加后进行混合。将混合物脱气以避免夹带空气。

[0174] 通过将MP1与AP混合在一起来制备部分B。接下来,将TCF分若干步骤加入并进行混合。在实施例8中,除TCF之外还添加ZnO。然后将混合物脱气以避免夹带空气。

[0175] 表3. 部分A成分的汇总(克)

部分 A	FRP (g)	DA (g)	ZnO (g)	ZnTOS (g)	H ₂ O (g)	TCF (g)	触变剂 (g)	Expan (g)
A1	8.0	0	1.8	2.5	1.1	60.0		
A2	8.0	0.192	1.8	2.5	1.1	105.0		
A3	8.0	0.192	1.8	2.5	1.1	105.0	G1958 0.9	
A4	8.0	0.192	1.8	2.5	1.1	105.0	Byk7410 0.9	
A5	10.0	0.192	1.8	2.5	1.1	105.0		3.0
A6	15.0	0.2	1.8	2.5	1.1	150.0		
A7	15.0	0.25	1.8	2.5	1.1	170.0		
A8	10	0	1.8	2.5	1.1	75		3.0

[0177] 表4. 部分B成分的汇总(克)

部分 B	MP1 (g)	AP (g)	TCF (g)	ZnO (g)
B1	5	1.5	59	
B2	5	1.5	59	
B3	5	1.5	59	
B4	5	1.5	59	
B5	5	1.5	59	
B6	5	0	55	
B7	5	0	55	
B8	5	1.5	59	2

[0180] 对于每个实施例, 通过以2:1的体积比(实施例1-5和8)或1:1的体积比(实施例6-7)混合部分B与部分A(过去的引发剂)来制备固化样品。每个部分的重量也在表5中列出。将组合物混合, 然后用刮刀涂布机在两个离型衬垫之间涂布混合物至1毫米(mm)的厚度, 并使其在室温下固化。固化在约5至10分钟内完成。然而, 所述样品被容许在测试前驻留过夜。

[0181] 表5. 结果汇总

[0182]

实施例	部分 A (g)	部分 B (g)	TCF (体积%)	Expan (体积%)	粘度(Pas) (部分 A)	WLF (W/mK)	火焰测试 (UL 94)
实施例 1	A1 (31.6 g)	B1 (68.4 g)	66		95	2.4	-
实施例 2	A2 (34.1 g)	B2 (65.9 g)	70		14	2.5	V2
实施例 3	A3 (33.9 g)	B3 (66.1 g)	70		620	2.3	V2
实施例 4	A4 (33.8 g)	B4 (66.2 g)	70		182	2.6	V2
实施例 5	A5 (33.2 g)	B5 (66.8 g)	68	1.1	80	2.3	V2
实施例 6	A6 (49.3 g)	B6 (50.72 g)	72		4	2.6	V2
实施例 7	A7 (49.9 g)	B7 (50.2 g)	72		8	2.7	V2
实施例 8	A8 (31.4)	B8 (68.3)	65	1.4	399	2.2	V0

[0183] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本发明的各种修改和更改对于本领域的技术人员将变得显而易见。

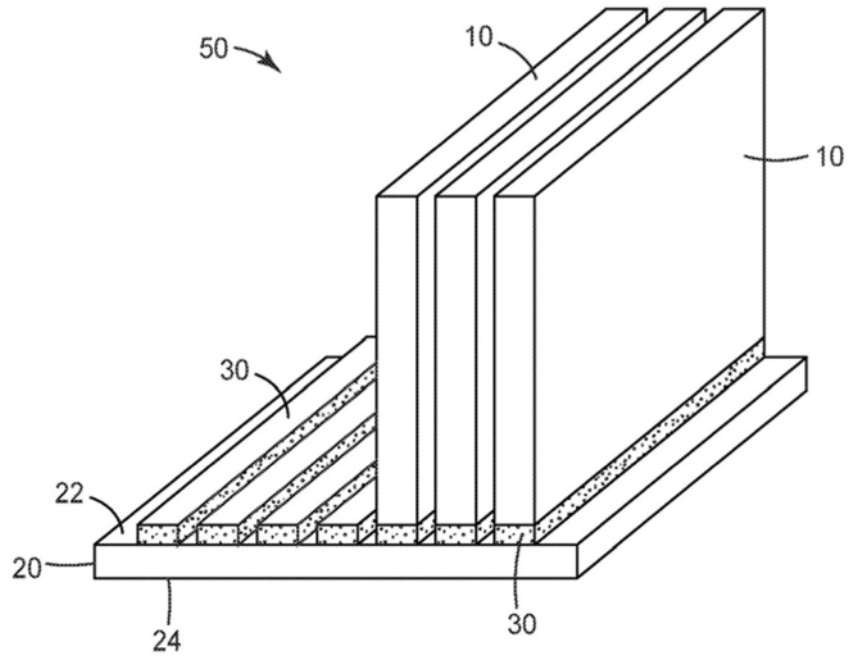


图1

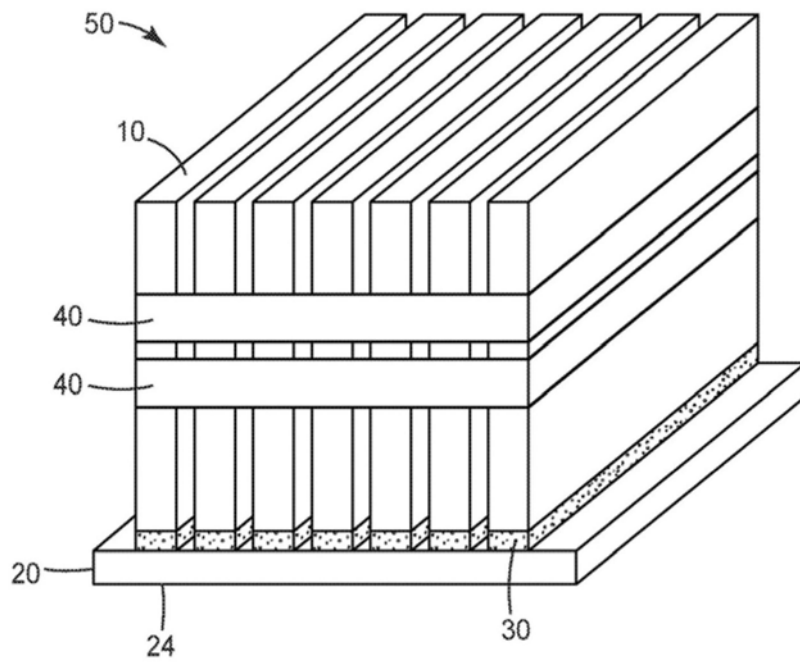


图2

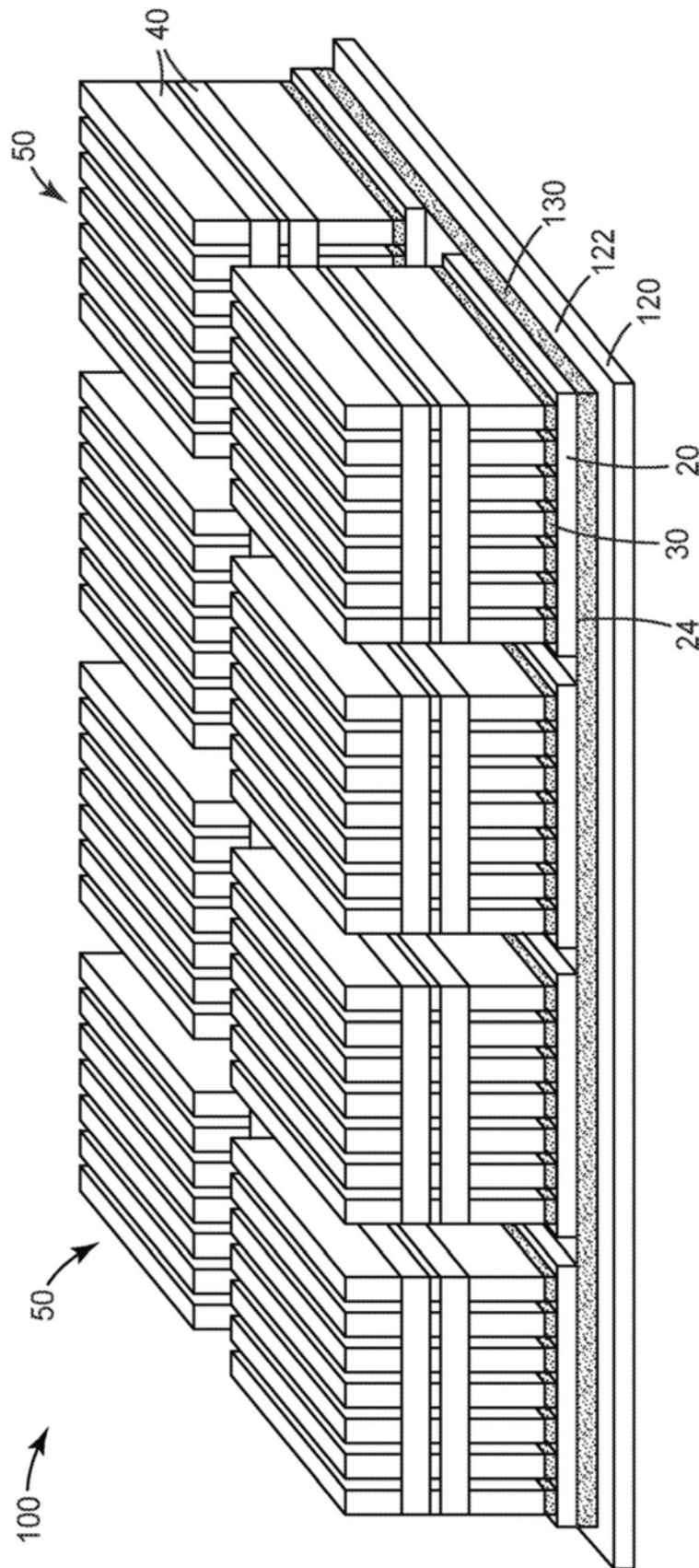


图3