



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110437785 A

(43)申请公布日 2019.11.12

(21)申请号 201910702181.5

C08G 18/48(2006.01)

(22)申请日 2019.07.31

(71)申请人 东莞市澳中电子材料有限公司

地址 523000 广东省东莞市石碣镇横滘北
潢路东8号

(72)发明人 何德柳 陈鹏 王宜金

(74)专利代理机构 东莞市科安知识产权代理事
务所(普通合伙) 44284

代理人 曾毓芳

(51) Int. Cl.

C09J 175/06(2006.01)

C09J 175/08(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

C08G 18/58(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

一种锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂及其制备方法

(57)摘要

本发明属于聚氨酯粘合剂技术领域,尤其涉及一种锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂及其制备方法。该锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂包括主剂和固化剂;主剂包括按重量份计的以下原料:聚酯多元醇15~40份;聚醚多元醇5~15份;多异氰酸酯单体5~15份;环氧树脂1~8份;扩链剂0.5~2份;催化剂0.01~0.1份;助剂0.1~0.3份;溶剂50~80份。该双组份聚氨酯粘合剂用于粘合铝塑膜,提高了铝塑膜的冲深能力,使铝塑膜产品最大冲深可达8mm,且具有较高的初始剥离力及热剥离力,冲压成型后的铝塑膜产品在高温高湿下外层不分层发白,提高了铝塑膜产品的湿热稳定性。该锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂的制备方法工艺简单,生产成本低,且制得的双组份聚氨酯粘合剂具有性质稳定的优点。

1. 一种锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,其特征在于,包括主剂和固化剂;所述主剂包括按重量份计的以下原料:

聚酯多元醇15~40份;
聚醚多元醇5~15份;
多异氰酸酯单体5~15份;
环氧树脂5~35份;
扩链剂0.5~2份;
催化剂0.01~0.1份;
助剂0.1~0.3份;
溶剂50~80份。

2. 根据权利要求1所述的锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,其特征在于,所述主剂和所述固化剂的质量比为100:10~18。

3. 根据权利要求1所述的锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,其特征在于,所述固化剂为异氰酸酯预聚体;所述主剂中的羟基与所述固化剂中的异氰酸酯的摩尔比为0.5~5.0。

4. 根据权利要求1或3所述的锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,其特征在于,所述固化剂为多亚甲基多苯基多异氰酸酯、HDI缩二脲、HDI三聚体、TDI三聚体、TDI-TMP预聚体中的一种或一种以上的组合物。

5. 根据权利要求1所述的锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,其特征在于,所述聚酯多元醇的官能度为2~3,分子量为1000~5000,含水量<500ppm,酸值<2mg KOH/g;所述聚酯多元醇含有玻璃化转变温度在-10℃以上的聚酯多元醇。

6. 根据权利要求1或5所述的锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,其特征在于,所述聚酯多元醇的分子量为2000~4000且含有玻璃化转变温度在0℃以上的聚酯多元醇。

7. 根据权利要求1所述的锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,其特征在于,所述聚醚多元醇为分子中含有醚键且端基为羟基的低聚物多元醇,其分子量为400~4000,含水量<500ppm。

8. 根据权利要求1或7所述的锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,其特征在于,所述聚醚多元醇为聚氧化乙烯二元醇、聚氧化丙烯二元醇、聚四氢呋喃二元醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇中的一种或一种以上的组合物。

9. 根据权利要求1所述的锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,其特征在于,所述多异氰酸酯单体为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛二酮二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、液化MDI、HDI缩二脲、HDI三聚体、TDI三聚体中的一种或一种以上的组合物;

所述环氧树脂为双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、酚醛型环氧树脂、脂环族环氧树脂、聚氨酯改性环氧树脂、聚醚改性环氧树脂、端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂中的一种或一种以上的组合物;

所述扩链剂为1,4-丁二醇、一缩二乙二醇、三羟甲基丙烷、1,4-环己二醇、间苯二酚二(2-羟乙基)醚、对苯二酚二羟乙基醚、4-羟乙基氧乙基-1-羟乙基苯二醚中的一种或一种以上的组合物;

所述催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、四甲基乙二胺、三亚乙基二胺、双吗啉基

二乙基醚、二吗啉三乙基醚中的一种或一种以上的组合物；

所述助剂为碳化二亚胺、硅烷偶联剂KH550、硅烷偶联剂KH560、硅烷偶联剂KH570、硅烷偶联剂KH590、钛酸丁酯偶联剂中的一种或一种以上的组合物；

所述溶剂为乙酸乙酯、丙酮、丁酮、甲苯中的一种或一种以上的组合物。

10. 根据权利要求1~9任一项所述的锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

1) 将配比量的聚酯多元醇和聚醚多元醇加入至反应釜，升温至110℃~130℃，在真空度小于0.1MPa的条件下除水2h~3h；当含水量在300ppm以下时，停止除水；

2) 温度降至60℃以下，将配比量的多异氰酸酯单体、扩链剂、催化剂及溶剂加入至反应釜，升温至70~90℃，然后反应2~4h，得到聚氨酯预聚体；

3) 将温度降至60℃以下，将配比量的环氧树脂和助剂加入至反应釜，搅拌0.5h~1h，调节固含量至30%~50%，制得所述主剂；

4) 将所述固化剂按配比加入所述主剂中，调节固含量至20%~30%，搅拌均匀，即得到所述锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂。

一种锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯粘合剂技术领域,尤其涉及一种锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前锂电池依据封装形式差异可分为三类形态:圆柱、方形和软包,其中圆柱和方形也统称为硬壳电池。与硬壳电池相比,软包电池具有设计灵活、重量轻、内阻小、不易爆炸、循环次数多、能量密度高等优点,能在现有技术水平上提升电池的能量密度,因此软包电池已经广泛应用于3C消费类、新能源汽车和储能等领域。作为软包电池的关键材料之一,铝塑膜对软包电池的质量至关重要,起到保护内部电芯材料的作用,在阻隔性、冷冲压成型性、耐穿刺性、化学稳定性和绝缘性方面有严格要求。铝塑膜的设计、制造被认为是锂电行业三大技术难题之一。

[0003] 铝塑膜主要是由外层尼龙层、中间铝箔层和内层热封层构成,层与层之间通过粘合剂进行结合。其中,外层尼龙层为装饰层,同时起到保护中间铝箔层不被刮伤的作用。中间铝箔层防止水分侵入。内层热封层为耐电解液层。

[0004] 用于粘接外层尼龙层和中间铝箔层的粘合剂,对铝塑膜的冷冲压成型性能有重要影响,主要表现在:一是冲深能力;二是湿热稳定性:冷冲压成型后的铝塑膜产品在高温高湿条件下外层尼龙层容易出现分层发白等问题,原因是外层尼龙层在冲压成型过程中过分延伸,在高温下外层尼龙层收缩,当收缩力大于外层尼龙层和中间铝箔层之间粘合剂的粘接强度时出现分层。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂及其制备方法,旨在解决现有技术中的聚氨酯粘合剂粘接强度弱的技术问题。

[0006] 为实现上述目的,本发明实施例提供了一种锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,包括主剂和固化剂;所述主剂包括按重量份计的以下原料:

[0007] 聚酯多元醇15~40份;

[0008] 聚醚多元醇5~15份;

[0009] 多异氰酸酯单体5~15份;

[0010] 环氧树脂5~35份;

[0011] 扩链剂0.5~2份;

[0012] 催化剂0.01~0.1份;

[0013] 助剂0.1~0.3份;

[0014] 溶剂50~80份。

[0015] 较优地,所述主剂和所述固化剂的质量比为100:10~18。

[0016] 较优地,所述固化剂为异氰酸酯预聚体;所述主剂中的羟基与所述固化剂中的异

氰酸酯的摩尔比为0.5~5.0。

[0017] 较优地,所述固化剂为多亚甲基多苯基多异氰酸酯、HDI缩二脲、HDI三聚体、TDI三聚体、TDI-TMP预聚体中的一种或一种以上的组合物。

[0018] 较优地,所述聚酯多元醇的官能度为2~3,分子量为1000~5000,含水量<500ppm,酸值<2mg KOH/g;所述聚酯多元醇含有玻璃化转变温度在-10℃以上的聚酯多元醇。

[0019] 较优地,所述聚酯多元醇的分子量为2000~4000且含有玻璃化转变温度在0℃以上的聚酯多元醇。

[0020] 较优地,所述聚醚多元醇为分子中含有醚键且端基为羟基的低聚物多元醇,其分子量为400~4000,含水量<500ppm。

[0021] 较优地,所述聚醚多元醇为聚氧化乙烯二元醇、聚氧化丙烯二元醇、聚四氢呋喃二元醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇中的一种或一种以上的组合物。

[0022] 较优地,所述多异氰酸酯单体为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛二酮二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、液化MDI、HDI缩二脲、HDI三聚体、TDI三聚体中的一种或一种以上的组合物;

[0023] 所述环氧树脂为双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、酚醛型环氧树脂、脂环族环氧树脂、聚氨酯改性环氧树脂、聚醚改性环氧树脂、端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂中的一种或一种以上的组合物;

[0024] 所述扩链剂为1,4-丁二醇、一缩二乙二醇、三羟甲基丙烷、1,4-环己二醇、间苯二酚二(2-羟乙基)醚、对苯二酚二羟乙基醚、4-羟乙基氧乙基-1-羟乙基苯二醚中的一种或一种以上的组合物;

[0025] 所述催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、四甲基乙二胺、三亚乙基二胺、双吗啉基二乙基醚、二吗啉三乙基醚中的一种或一种以上的组合物;

[0026] 所述助剂为碳化二亚胺、硅烷偶联剂KH550、硅烷偶联剂KH560、硅烷偶联剂KH570、硅烷偶联剂KH590、钛酸丁酯偶联剂中的一种或一种以上的组合物;

[0027] 所述溶剂为乙酸乙酯、丙酮、丁酮、甲苯中的一种或一种以上的组合物。

[0028] 本发明实施例还提供上述锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂的制备方法,包括以下步骤:

[0029] 1) 将配比量的聚酯多元醇和聚醚多元醇加入至反应釜,升温至110℃~130℃,在真空度小于0.1MPa的条件下除水2h~3h;当含水量在300ppm以下时,停止除水;

[0030] 2) 温度降至60℃以下,将配比量的多异氰酸酯单体、扩链剂、催化剂及溶剂加入至反应釜,升温至70~90℃,然后反应2~4h,得到聚氨酯预聚体;

[0031] 3) 将温度降至60℃以下,将配比量的环氧树脂和助剂加入至反应釜,搅拌0.5h~1h,调节固含量至30%~50%,制得所述主剂;

[0032] 4) 将所述固化剂按配比加入所述主剂中,调节固含量至20%~30%,搅拌均匀,即得到所述锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂。

[0033] 本发明实施例提供的锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂的上述一个或多个技术方案至少具有如下技术效果之一:该双组份聚氨酯粘合剂具有粘结强度高的优点,其用于粘合铝塑膜,提高了铝塑膜的冲深能力,使铝塑膜产品最大冲深可达8mm;且具有较高的初

始剥离力及热剥离力,冲压成型后的铝塑膜产品在高温高湿下外层不分层发白,提高了铝塑膜产品的湿热稳定性。

[0034] 本发明实施例提供的上述锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂的制备方法的上述一个或多个技术方案至少具有如下技术效果之一:该制备方法工艺简单,生产成本低,且制得的双组份聚氨酯粘合剂具有性质稳定的优点。

具体实施方式

[0035] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0036] 实施例1

[0037] 本发明的实施例提供了一种锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,包括主剂和固化剂;所述主剂包括按重量份计的以下原料:

[0038] 聚酯多元醇30kg;

[0039] 聚醚多元醇10kg;

[0040] 多异氰酸酯单体10kg;

[0041] 环氧树脂10kg;

[0042] 扩链剂1kg;

[0043] 催化剂0.02kg;

[0044] 助剂0.2kg;

[0045] 溶剂100kg。

[0046] 较优地,所述主剂和所述固化剂的质量比为100:10。

[0047] 较优地,所述固化剂为异氰酸酯预聚体;所述主剂中的羟基与所述固化剂中的异氰酸酯的摩尔比为0.5。

[0048] 较优地,所述固化剂为多亚甲基多苯基多异氰酸酯、HDI缩二脲、HDI三聚体、TDI三聚体、TDI-TMP预聚体中的一种或一种以上的组合物。

[0049] 较优地,所述聚酯多元醇的官能度为2~3,分子量为1000~5000,含水量<500ppm,酸值<2mg KOH/g;所述聚酯多元醇含有玻璃化转变温度在-10℃以上的聚酯多元醇。

[0050] 较优地,所述聚酯多元醇的分子量为2000~4000且含有玻璃化转变温度在0℃以上的聚酯多元醇。

[0051] 较优地,所述聚醚多元醇为分子中含有醚键且端基为羟基的低聚物多元醇,其分子量为400~4000,含水量<500ppm。

[0052] 较优地,所述聚醚多元醇为聚氧化乙烯二元醇、聚氧化丙烯二元醇、聚四氢呋喃二元醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇中的一种或一种以上的组合物。

[0053] 较优地,所述多异氰酸酯单体为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛二酮二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、液化MDI、HDI缩二脲、HDI三聚体、TDI三聚体中的一种或一种以上的组合物。

[0054] 所述环氧树脂为双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、酚醛型环氧树脂、脂环族环氧树脂、聚氨酯改性环氧树脂、聚醚改性环氧树脂、端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂中的一种或一种以上的组合物。

[0055] 所述扩链剂为1,4-丁二醇、一缩二乙二醇、三羟甲基丙烷、1,4-环己二醇、间苯二酚二(2-羟乙基)醚、对苯二酚二羟乙基醚、4-羟乙基氧乙基-1-羟乙基苯二醚中的一种或一种以上的组合物。

[0056] 所述催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、四甲基乙二胺、三亚乙基二胺、双吗啉基二乙基醚、二吗啉三乙基醚中的一种或一种以上的组合物。

[0057] 所述助剂为碳化二亚胺、硅烷偶联剂KH550、硅烷偶联剂KH560、硅烷偶联剂KH570、硅烷偶联剂KH590、钛酸丁酯偶联剂中的一种或一种以上的组合物。

[0058] 所述溶剂为乙酸乙酯、丙酮、丁酮、甲苯中的一种或一种以上的组合物。

[0059] 本发明实施例还提供了上述锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂的制备方法,包括以下步骤:

[0060] 1) 将配比量的聚酯多元醇30kg和聚醚多元醇10kg加入至反应釜,升温至110℃,在真空度小于0.1MPa的条件下除水2h;当含水量在300ppm以下时,停止除水;

[0061] 2) 温度降至60℃以下,将配比量的多异氰酸酯单体10kg、扩链剂1kg、催化剂0.02kg及溶剂100kg加入至反应釜,升温至70℃,然后反应2h,得到聚氨酯预聚体;

[0062] 3) 将温度降至60℃以下,将配比量的环氧树脂10kg和助剂0.2kg加入至反应釜,搅拌0.5h,调节固含量至30%,制得所述主剂;

[0063] 4) 将所述固化剂按配比加入所述主剂中,调节固含量至20%,搅拌均匀,即得到所述锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂。

[0064] 实施例2

[0065] 一种锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,包括主剂和固化剂;所述主剂包括按重量份计的以下原料:

[0066] 聚酯多元醇27.5kg;

[0067] 聚醚多元醇10kg;

[0068] 多异氰酸酯单体10kg;

[0069] 环氧树脂20kg;

[0070] 扩链剂1.25kg;

[0071] 催化剂0.05kg;

[0072] 助剂0.2kg;

[0073] 溶剂65kg。

[0074] 较优地,所述主剂和所述固化剂的质量比为100:14。

[0075] 较优地,所述固化剂为异氰酸酯预聚体;所述主剂中的羟基与所述固化剂中的异氰酸酯的摩尔比为2.5。

[0076] 本发明实施例还提供了上述锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂的制备方法,包括以下步骤:

[0077] 1) 将配比量的聚酯多元醇27.5kg和聚醚多元醇10kg加入至反应釜,升温至110℃~130℃,在真空度小于0.1MPa的条件下除水2h~3h;当含水量在300ppm以下时,停止除水;

[0078] 2) 温度降至60℃以下,将配比量的多异氰酸酯单体10kg、扩链剂1.25kg、催化剂0.05kg及溶剂65kg加入至反应釜,升温至70~90℃,然后反应2~4h,得到聚氨酯预聚体;

[0079] 3) 将温度降至60℃以下,将配比量的环氧树脂20kg和助剂0.2kg加入至反应釜,搅

拌0.5h~1h,调节固含量至30%~50%,制得所述主剂;

[0080] 4)将所述固化剂按配比加入所述主剂中,调节固含量至20%~30%,搅拌均匀,即得到所述锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂。

[0081] 本实施例的其余部分与实施例1相同,在本实施例中未解释的特征,均采用实施例1的解释,这里不再进行赘述。

[0082] 实施例3

[0083] 一种锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂,包括主剂和固化剂;所述主剂包括按重量份计的以下原料:

[0084] 聚酯多元醇40kg;

[0085] 聚醚多元醇15kg;

[0086] 多异氰酸酯单体15kg;

[0087] 环氧树脂35kg;

[0088] 扩链剂2kg;

[0089] 催化剂0.1kg;

[0090] 助剂0.3kg;

[0091] 溶剂80kg。

[0092] 较优地,所述主剂和所述固化剂的质量比为100:18。

[0093] 较优地,所述固化剂为异氰酸酯预聚体;所述主剂中的羟基与所述固化剂中的异氰酸酯的摩尔比为5.0。

[0094] 本发明实施例还提供了上述锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂的制备方法,包括以下步骤:

[0095] 1)将配比量的聚酯多元醇40kg和聚醚多元醇15kg加入至反应釜,升温至130℃,在真空度小于0.1MPa的条件下除水3h;当含水量在300ppm以下时,停止除水;

[0096] 2)温度降至60℃以下,将配比量的多异氰酸酯单体15kg、扩链剂2kg、催化剂0.1kg及溶剂80kg加入至反应釜,升温至90℃,然后反应4h,得到聚氨酯预聚体;

[0097] 3)将温度降至60℃以下,将配比量的环氧树脂35kg和助剂0.3kg加入至反应釜,搅拌1h,调节固含量至50%,制得所述主剂;

[0098] 4)将所述固化剂按配比加入所述主剂中,调节固含量至30%,搅拌均匀,即得到所述锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂。

[0099] 本实施例的其余部分与实施例1相同,在本实施例中未解释的特征,均采用实施例1的解释,这里不再进行赘述。

[0100] 对实施例1-3制得的锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂的剥离力、断裂伸长率、耐折性能和产品外观进行了测试,测试结果请参阅表1:

[0101] 表1

[0102]

测试项目	测试标准	测试结果
180°剥离力	GB/T 2792-2014	>6N/15mm
85℃,180°剥离力	GB/T 2792-2014	>3N/15mm
拉伸强度	GBT528-2009	>20Mpa

断裂伸长率	GBT528-2009	>100%
耐折	/	>9次
产品外观	目测	无色透明粘稠液体

[0103] 由表1的测试结果可知,该锂电铝塑膜用双组份聚氨酯粘合剂具有较高的初始剥离力及热剥离力,因此,冲压成型后的铝塑膜产品在高温高湿下外层不分层发白,提高了铝塑膜产品的湿热稳定性。

[0104] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。