



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114156576 A

(43) 申请公布日 2022.03.08

(21) 申请号 202111420546.9

B32B 15/18 (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.26

B32B 15/20 (2006.01)

(71) 申请人 江苏睿捷新材料科技有限公司

B32B 27/32 (2006.01)

地址 213200 江苏省常州市金坛区华城路
1668号

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 33/00 (2006.01)

(72) 发明人 庄志 曹舒勇 王小明 虞少波
冯宝平 程跃

(74) 专利代理机构 上海远同律师事务所 31307
代理人 张坚

(51) Int. Cl.

H01M 50/129 (2021.01)

H01M 50/145 (2021.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 15/085 (2006.01)

B32B 15/088 (2006.01)

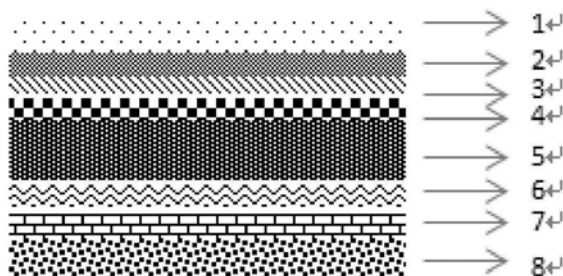
权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

一种耐电解液锂离子电池装置用外包装材
料及电池

(57) 摘要

本发明涉及一种锂离子电池用包装材料生
产技术领域,具体来说是一种内热熔接层和中间
金属层耐电解液剥离强度向上的粘接剂层的锂
离子电池用包装材料及电池。



1. 一种耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,其特征在于:包括外基材树脂层、中间金属层、内胶粘剂层、内热熔接层;所述内胶粘剂层是由含有酸改性聚丙烯树脂和固化剂组成的胶粘剂所形成;所述酸改性聚丙烯树脂为结晶性聚丙烯含量大于50%的嵌段共聚聚丙烯、无规共聚聚丙烯、均聚聚丙烯中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,其特征在于:所述酸改性聚丙烯树脂使用的酸改性剂为无水马来酸、马来酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、琥珀酸中的一种。

3. 根据权利要求1所述的耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,其特征在于:所述酸改性聚丙烯树脂的熔点在60-97℃之间,重均分子量在6000-80000之间。

4. 根据权利要求3所述的耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,其特征在于:所述酸改性聚丙烯树脂的熔点在75-90℃之间。

5. 根据权利要求1所述的耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,其特征在于:所述内胶粘剂层使用的内层胶粘剂酸值在0.5-5mgKOH/g。

6. 根据权利要求5所述的耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,其特征在于:所述内层胶粘剂层使用的内层胶粘剂酸值在1-3mgKOH/g。

7. 根据权利要求1所述的耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,其特征在于:所述固化剂为含异氰酸酯成分的树脂、环氧树脂、甲基磺酸树脂、胺类化合物中的至少一种。

8. 根据权利要求7所述的耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,其特征在于:当所述固化剂为含异氰酸酯成分的树脂时,其为含有50%以上五亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯衍生物的混合物,或者是五亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯衍生物和五亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯的异氰酸酯混合物;其中五亚甲基二异氰酸酯的官能团度在3.0~4.5之间。

9. 根据权利要求1所述的耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,其特征在于:至少中间金属层与内胶粘剂层接触的那一面经过防腐液处理;以质量份计,所述防腐液中19~60份三价铬化合物、3~60份无机酸、6~60份有机树脂、0~10份氟化物;所述三价铬化合物至少是由硝酸铬、磷酸铬、氯化铬中的一种组成。

10. 根据权利要求9所述的耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,其特征在于:所述无机酸至少是由硝酸、磷酸中的一种组成;所述氟化物至少是由氟化铬、氟化铝中的一种组成;所述有机树脂是由聚丙烯酸系树脂和聚乙烯醇组成;所述聚丙烯酸系树脂为聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、丙烯酸和马来酸的共聚物、丙烯酸和苯乙烯的共聚物及其的钠盐、铵盐衍生物中的一种或多种,聚丙烯酸系树脂的重均分子量为10000-800000。

11. 根据权利要求1所述的耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,其特征在于:还包括所述中间金属层与所述外基材树脂层接触的一侧设有外防腐层。

12. 一种电池,其特征在于:使用如权利要求1~11中任一项所述的耐电解液锂离子电池装置用外包装材料。

一种耐电解液锂离子电池装置用外包装材料及电池

技术领域

[0001] 本发明涉及铝塑膜生产技术领域,尤其涉及一种耐电解液锂离子电池装置用外包装材料。

背景技术

[0002] 目前锂离子电池主要分为方形、圆柱、软包三大类,其中方形和圆柱的外壳主要采用铝合金、不锈钢等硬壳,铝合金外壳可为纯铝,而软包的外壳则采用铝塑膜,极大地改善了硬装电池外形设计不灵活的问题。

[0003] 铝塑膜的从外到内的构成依次是外基材树脂层,外胶粘剂层,中间金属层,内胶粘剂层和内热熔接层。作为电池外包材料,要求铝塑膜具备耐电解液腐蚀的性能,从而可防止电池包发生漏液等问题,保证电池使用寿命。

[0004] 一般的,锂离子电池装置用外包装材料中内热熔接层与中间金属层都是通过内胶粘剂层粘接到一起,防止内热熔接层与中间金属层发生分层现象,降低电解液与中间金属层的接触,提高其使用寿命和安全性。故锂离子电池装置外包装材料内胶粘剂对其使用寿命和安全性有很大的影响。

[0005] 目前,锂离子电池外包装材料内胶粘剂层主要是由酸改性聚丙烯和环氧树脂固化剂组成的一种溶剂型胶粘剂。另外,作为另一种方法可以使用热熔型的酸改性聚丙烯树脂作为内胶粘剂层。使用这些内胶粘剂层复合而成的金属复合膜可在普通电解液条件下其粘接强度有着较好的维持性。但是在长时间放置的电解液中会吸收环境中的一部分水分,溶解在电解液中的水分会与电解质进行反应产生具有较强腐蚀性的酸类物质会导致腐蚀内胶粘剂层,在长时间的存放导致电解液溶解在内胶粘剂层中导致其膨胀,中间金属层和内热熔接层之间的粘接强度下降。从而铝塑膜容易产生层间分离,导致电解液有泄漏危险,严重的会导致电池发生热失控导致更加严重的损失,进而影响铝塑膜在锂离子电池领域中的普及和应用。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种耐电解液腐蚀能力更强的锂离子电池装置用外包装材料。

[0007] 为达到上述目的,本发明的技术方案是这样实现的:

[0008] 本发明的目的在于提供一种耐电解液锂离子电池装置用外包装材料,包括外基材树脂层、中间金属层、内胶粘剂层、内热熔接层;所述内胶粘剂层是由含有酸改性聚丙烯树脂和固化剂组成的胶粘剂所形成;所述酸改性聚丙烯树脂为结晶性聚丙烯含量大于50%的嵌段共聚聚丙烯、无规共聚聚丙烯、均聚聚丙烯中的至少一种。

[0009] 进一步地,所述酸改性聚丙烯树脂使用的酸改性剂有丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、富马酸、巴豆酸、琥珀酸等、不饱和二羧酸的半酯、半酰胺等。其中优选丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、琥珀酸,更特别优选马来酸酐、琥珀

酸。另外,酸成分只要与聚烯烃树脂中共聚即可,其形态没有限定,共聚的状态可以举出无规共聚、嵌段共聚、接枝共聚(接枝改性)、利用热减成法的共聚等。

[0010] 进一步地,所述酸改性聚丙烯树脂的熔点在60-97℃之间,重均分子量在6000-80000之间。

[0011] 更进一步地,所述酸改性聚丙烯树脂的熔点在75-90℃之间。

[0012] 进一步地,所述内胶粘剂层使用的内层胶粘剂酸值在0.5-5mgKOH/g。

[0013] 更进一步地,所述内胶粘剂层使用的内层胶粘剂酸值在1-3mgKOH/g。

[0014] 进一步地,所述固化剂为含异氰酸酯成分的树脂、环氧树脂、甲基磺酸树脂、胺类化合物中的至少一种。

[0015] 更进一步地,当所述固化剂为含异氰酸酯成分的树脂时,其为含有50%以上五亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯衍生物的混合物,或者是五亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯衍生物和五亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯的异氰酸酯混合物。其中,所述的五亚甲基二异氰酸酯的官能团度在3.0~4.5之间。

[0016] 这里,异氰酸酯基(-NCO)和氨基(-NHCOO-)与含有活泼氢的材料之间产生氢键,使分子内力增强,增加粘接强度。

[0017] 进一步地,至少中间金属层与内胶粘剂层接触的那一面经过防腐液处理;以质量份计,所述防腐液中19~60份三价铬化合物、3~60份无机酸、6~60份有机树脂、0~10份氟化物;所述三价铬化合物至少是由硝酸铬、磷酸铬、氯化铬中的一种组成。

[0018] 这里,三价铬化合物可在金属表面形成了以Cr原子为中心的配位交联结构,起到增加金属表面防腐膜的交联度的作用。

[0019] 更进一步地,上述质量份的表达仅为某种实施例配方范围,而实际的质量可以依据生产量的大小而乘以数倍,因此,关键在于限定防腐液中各组分之间的比例关系,即所述三价铬化合物、无机酸、有机树脂、氟化物的比例应满足(19~60):(3~60):(6~60):(0~10)。

[0020] 这里,当三价铬化合物的比例超出上述范围时,会造成金属表面防腐膜变硬,相应的金属复合膜的耐折性变差,如果进行弯曲加工或成型加工,防腐蚀层就会龟裂,电解液的进入会导致绝缘性的降低,氟化氢腐蚀导致中间金属层和内热熔接层的剥离,导致电解液的漏液发生;当三价铬化合物的比例低于上述范围时,会造成金属表面防腐膜交联度较低,起不到防腐的作用。

[0021] 这里,当无机酸的比例超出上述范围时,防腐蚀层中的三价铬化合物和有机树脂含量的比例就会降低,不能得到具有高防腐性的防腐蚀层,从而耐氟化氢的腐蚀性会变差,当无机酸的比例低于上述范围时,金属表面的氧化膜去除不干净,防腐蚀层与中间金属层的贴合性变差,在长期保管器件,中间金属层与内热熔接层有可能剥离。

[0022] 这里,当有机树脂的比例低于上述范围时,会造成金属表面防腐膜分层且易破,相应的金属复合膜的耐腐蚀性变差;当有机树脂的比例超出上述范围时,会造成金属表面防腐膜过厚,也易破裂,而且其易吸水,在电解液环境中容易产生氢氟酸,腐蚀金属表面,故相应的金属复合膜的耐腐蚀性变差。

[0023] 优选的,所述三价铬化合物、无机酸、有机树脂、氟化物的比例应满足(19~60):(3~60):(6~60):(1~10)。

[0024] 这里,当氟化物的比例超出上述范围时,三价铬的架桥性会变差,影响防腐层的生成,中间金属层与内热熔接层有剥离的风险,而且还会造成资源浪费;当氟化物的比例低于上述范围时,耐氢氟酸腐蚀的效果不佳,起不到保护金属表面的防腐效果。

[0025] 更进一步地,所述无机酸至少是由硝酸、磷酸中的一种组成;所述氟化物至少是由氟化铬、氟化铝中的一种组成;所述有机树脂是由聚丙烯酸系树脂和聚乙烯醇组成;所述聚丙烯酸系树脂为聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、丙烯酸和马来酸的共聚物、丙烯酸和苯乙烯的共聚物及其的钠盐、铵盐衍生物中的一种或多种。

[0026] 这里,无机酸起到除去金属表面的氧化物膜的作用。

[0027] 这里,聚丙烯酸系树脂起到提高金属表面防腐层成膜性的作用。

[0028] 这里,氟化物起到增加金属膜的耐氢氟酸性的作用。

[0029] 优选的,聚丙烯酸系树脂的重均分子量优选1000~100万左右,更优选3000~80万左右,进一步优选1万~80万左右。

[0030] 这里,聚丙烯酸系树脂的重均分子量越大,其耐久性越高,但聚丙烯酸系树脂的水溶性降低,涂布液变得不稳定,影响生产稳定性。相反,聚丙烯酸系树脂的重均分子量越小,其耐久性越低。当聚丙烯酸系树脂的重均分子量为1000以上时,其耐久性高;当重均分子量在100万以下时,生产中涂布稳定性良好。

[0031] 进一步地,耐电解液锂离子电池装置用外包装材料还包括所述外基材树脂层与上述中间金属层之间设有外胶粘剂层;所述外胶粘剂层使用的外层胶粘剂为双组份或多组分的聚酯多元醇和异氰酸酯溶剂;所述外胶粘剂层的厚度在2-5 μm 。

[0032] 更进一步地,还包括着色层,所述着色层设定在上述外基材树脂层与上述外胶粘剂层之间或上述着色层是通过把颜料加入到外胶粘剂层中而形成。

[0033] 更进一步地,还包括上述中间金属层与上述外胶粘剂层接触的一侧设有外防腐层。

[0034] 进一步地,耐电解液锂离子电池装置用外包装材料还包括在上述外基材树脂层的外侧设置着色层。

[0035] 进一步地,耐电解液锂离子电池装置用外包装材料还包括上述中间金属层与上述外基材树脂层接触的一侧设有外防腐层。

[0036] 本发明的另一目的还在于提供一种使用上述任一种耐电解液锂离子电池装置用外包装材料的电池。

附图说明

[0037] 图1本申请的结构示意图:

[0038] 附图中的标记为:

[0039] 1为外基材树脂层;

[0040] 2为外层胶粘剂层;

[0041] 3为着色层;

[0042] 4为耐腐蚀层;

[0043] 5为中间金属层;

[0044] 6为耐腐蚀层;

[0045] 7为内层胶粘剂层；

[0046] 8为热熔接树脂层；

具体实施方式

[0047] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

[0048] 外基材树脂层：

[0049] 本发明中，外基材树脂层的设置以能发挥作为锂离子电池用包装材料的基材机能为目的。外基材树脂层位于锂离子电池用包装材料的外层侧。

[0050] 关于形成外基材树脂层的原材料，作为基材的机能，以至少具备绝缘性为限度，没有特别限制。例如可利用树脂制成，树脂中也可添加助剂。

[0051] 外基材树脂层制成方法有多种。例如可以是由树脂直接形成树脂膜品，也可以是涂布树脂品。作为树脂膜，可以是未延伸膜，也可以是延伸膜。作为延伸膜，可以是一轴延伸膜，也可以是二轴延伸膜，优选二轴延伸膜。作为二轴延伸膜的制成方法，例如逐步二轴延伸法，吹膜法，同步拉伸法。作为树脂涂布法，例如辊涂布法，微凹涂布法，挤出涂布法等。

[0052] 作为形成外基材树脂层的树脂，例如聚酯、聚酰胺、聚烯烃、环氧树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、聚氨酯、硅树脂、酚醛树脂等树脂或这些树脂的改性物。此外，形成外基材树脂层的树脂可以是这些树脂的共聚物，也可以是共聚物的改性物，亦可以是这些树脂的混合物。

[0053] 作为形成外基材树脂层的树脂，其中，优选列举出的聚酯、聚酰胺。

[0054] 作为聚酯，具体而言，可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、共聚聚酯等。另外，作为共聚聚酯，可以举出以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元的主体的共聚聚酯等。具体而言，将对苯二甲酸乙二醇酯作为重复单元的主体与间苯二甲酸乙二醇酯进行聚合而成的共聚物聚酯（以下简称为共聚聚酯（对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯））、共聚聚酯（对苯二甲酸酯/己二酸酯）、共聚聚酯（对苯二甲酸酯/间苯二甲酸钠）、共聚聚酯（对苯二甲酸酯/苯基-二羧酸酯）、共聚聚酯（对苯二甲酸酯/癸烷二羧酸酯）等。这些聚酯可以单独使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0055] 另外，作为聚酰胺，具体而言，可以举出尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙12、尼龙46、尼龙6与尼龙66共聚物等脂肪族聚酰胺；含有来自对苯二甲酸和/或间苯二甲酸结构单元的尼龙6I、尼龙6T、尼龙6IT、尼龙6I6T（I表示间苯二甲酸，t表示对苯二甲酸）等六亚甲基二胺-间苯二甲酸-对苯二甲酸共聚聚酰胺、聚酰胺MXD6（聚酰胺PACM6（聚双（4-氨基环己基）甲烷叠氮酰胺）等芳香族聚酰胺。这些聚酰胺可以单独使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0056] 外基材树脂层优选含有聚酯膜、聚酰胺膜及聚烯烃膜中的至少一种；优选含有拉伸聚酯膜及拉伸聚酰胺膜及拉伸聚烯烃膜中的至少一种；进一步优选包含拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、拉伸尼龙膜、拉伸聚丙烯膜中至少一种；进一步优选包含双向拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、双向拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、双向拉伸尼龙膜、双向拉伸聚丙烯膜中至少一种。

[0057] 外基材树脂层可以是单层，也可以由2层以上构成。外基材树脂层由2层以上构成

时,外基材树脂层可以通过粘接剂作用而形成的复合膜,也可以是将树脂共挤出而形成2层以上的树脂复合膜。另外,可以将共挤出树脂而形成2层以上的树脂复合膜在未拉伸的状态下作为外基材树脂层,也可以进行单轴拉伸或双轴拉伸后作为外基材树脂层。

[0058] 在外基材树脂层中,作为2层以上的树脂膜的层叠体的具体例,可以举出聚酯膜与尼龙膜的复合膜、2层以上的尼龙复合膜、2层以上的聚酯复合膜等。优选拉伸尼龙膜与拉伸聚酯膜层叠体、2层以上的拉伸尼龙复合膜、2层以上的拉伸聚酯复合膜。例如,当使用外基材树脂层为2层树脂复合膜时,优选聚酯树脂膜和聚酯树脂膜的复合膜、聚酰胺树脂膜和聚酰胺树脂膜的复合膜、或者聚酯树脂膜和聚酰胺树脂膜的复合膜,更优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜和聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的复合膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜和聚对苯二甲酸丁二醇酯膜的复合膜、尼龙膜和尼龙膜的复合膜、或者聚对苯二甲酸乙二醇酯膜和尼龙膜的复合膜。另外,聚酯树脂在电解液附着于表面时都难以变色,因此当使用外基材树脂层为两层以上的树脂复合膜时,优选聚酯树脂膜位于外基材树脂层的最外层。

[0059] 当外基材树脂层为两层以上的树脂复合膜时,两层以上的树脂膜也可以通过粘接剂复合。作为优选的粘接剂,可使用与外层胶粘剂相同成分的胶液。另外,作为复合两层以上的树脂膜的方法,没有特别限制,可以采用干式复合法、夹层复合法、挤出复合法、热复合法等,优选干式复合法。通过干式复合法进行复合时,作为外层的粘接剂优选使用聚氨酯粘接剂。此时,粘合剂层的厚度可以是大约2-5 μm 。

[0060] 此外,外基材树脂层的表面和内部中可以添加润滑剂、阻燃剂、防粘连剂、抗氧化剂、光稳定剂、增粘剂、抗静电剂等添加剂中一种或多种。

[0061] 从提高锂离子蓄电池用包装材料的成形性的观点出发,优选在外基材树脂层的表面形涂布润滑剂。作为润滑剂,没有特别限制,优选酰胺系润滑剂。酰胺类润滑剂包括饱和和脂肪酸酰胺、不饱和脂肪酸酰胺、取代酰胺、羟甲基酰胺、饱和脂肪酸双酰胺、不饱和脂肪酸双酰胺、脂肪酸酰胺和芳香族双酰胺等。以饱和脂肪酸酰胺为例,可以使用月桂酸酰胺、棕榈酸酰胺、硬脂酸酰胺、山嵛酸酰胺、羟基硬脂酸酰胺等。以不饱和脂肪酸酰胺为例,可以举出油酸酰胺、芥酸酰胺等。取代酰胺包括N-油棕榈酸酰胺、N-硬脂酰胺、N-硬脂酰胺、N-油硬脂酰胺和N-硬脂酰胺。另外,羟甲基酰胺包括羟甲基硬脂酸酰胺等。饱和脂肪酸双酰胺包括亚甲基双硬脂酸酰胺、亚乙基双辛酸酰胺、亚乙基双月桂酸酰胺、亚乙基双硬脂酸酰胺、亚乙基双羟基硬脂酸酰胺、亚乙基双山嵛酸酰胺和六亚甲基双硬脂酸六亚甲基双山嵛酸酰胺、六亚甲基羟基硬脂酸酰胺、n,n'-二硬脂基己二酸酰胺、n,n'-二硬脂基癸二酸酰胺等。不饱和脂肪酸双酰胺包括乙烯双油酸酰胺、乙烯双芥酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、n,n'-二油基己二酸酰胺和n,n'-二油基癸二酸酰胺。脂肪酸酯酰胺包括硬脂酰胺乙基硬脂酸酯等。另外,芳香族双酰胺包括间苯二甲基双硬脂酸酰胺、间苯二甲基双羟基硬脂酸酰胺、n,n'-二硬脂基间苯二甲酸酰胺等。润滑剂可以单独使用1种,也可以将两种以上组合使用。

[0062] 外基材树脂层的表面存在润滑剂时,关于涂布量,没有特别限制,优选涂布约3mg/m²以上,更优选涂布4-30mg/m²左右。

[0063] 存在于外基材树脂层表面的润滑剂可以是含有润滑剂的基材树脂层中渗出的润滑剂,也可以是在外基材树脂层的表面涂布润滑剂。

[0064] 关于外基材树脂层的厚度,只要发挥作为基材的功能即可,没有特别限制。优选3-50 μm 左右,更优选10-35 μm 左右。当外基材树脂层为2层以上的树脂复合膜时,构成各层的树

脂膜厚度,分别优选2-30 μm 左右。

[0065] 外胶粘剂层:

[0066] 在本发明的锂离子电池用包装材料中,在将外基材树脂层和中间金属层复合的情况下,设置外层胶粘剂层。外胶粘剂层是以提高外基材树脂层与中间金属层之间的粘接性等为目的而形成的层。

[0067] 外胶粘剂层是由能够粘接外基材树脂层和中间金属层的粘接剂而形成。用于形成外胶粘剂层的粘接剂没有限定,例如可以是双组分固化型粘接剂(双组分粘接剂),另外也可以是单组分固化型粘接剂(单组分粘接剂)。并且形成外胶粘剂层时使用的粘接剂可以是化学反应型、溶剂挥发型、热熔融型、热压型等中的任一种。另外,外胶粘剂层可以是单层,也可以是多层。

[0068] 外层胶粘剂层是以聚酯多元醇和聚氨酯改性的多元醇等作为二元醇主剂,芳香族或脂肪族异氰酸酯作为固化剂形成的双组份聚氨酯粘合剂。固化剂可以根据粘接成分所具有的官能团进行选择,如从多官能环氧树脂、含有甲基磺酸的聚合物、泊里胺树脂、无机酸等中进行适当的选择。另外,外层胶粘剂层所用主剂有聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、共聚聚酯等聚酯树脂;聚醚树脂;聚氨酯树脂;环氧树脂;酚醛树脂;尼龙6、尼龙66、尼龙12、共聚聚酰胺等聚酰胺树脂;聚烯烃、环状聚烯烃、酸改性聚烯烃、酸改性环状聚烯烃等聚烯烃系树脂;聚乙酸乙烯酯;纤维素;(甲基)丙烯酸树脂;聚酰亚胺树脂;聚碳酸酯;尿素树脂、三聚氰胺树脂等氨基树脂;氯丁橡胶、丁腈橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶等橡胶;有机硅树脂等。这些粘接成分可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0069] 本发明中更优选的外层胶粘剂层的组合为二元或多元的聚酯、聚氨酯改性聚酯的一种或两种和异氰酸酯。异氰酸酯并不特别现定于分子中具有两个或多个异氰酸酯基的化合物。例如,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、1,6-己二异氰酸酯等聚合物的一种或两种以上混合物。

[0070] 另外,外层胶粘剂层只要不妨碍粘接性,就允许添加其他成分,可以含有着色剂、热塑性弹性体、增粘剂、填料等。通过外层胶粘剂层含有着色剂,可以对锂离子电池用包装材料进行着色。作为着色剂,可以使用颜料、染料等着色剂。另外,着色剂可以使用1种,也可以混合两种以上使用。

[0071] 颜料的种类只要是不损害外层胶粘剂层的粘接性的范围,就没有特别限定。作为有机颜料,例如可以使用偶氮系、酞菁系、喹吖啶酮系、蒽醌系、二恶嗪系、靛硫靛系、花系、异吲哚啉系等颜料;作为无机颜料,可以使用炭黑系、氧化钛系、镉系、铅系、异吲哚啉系等颜料。7.在着色剂中,例如为了使锂离子电池用包装材料的外观成为黑色,优选炭黑。

[0072] 作为颜料的平均粒径,没有特别限制,可以选用0.05-5 μm 左右、优选0.08-2 μm 左右。另外,颜料的平均粒径为由激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定的中值粒径。

[0073] 作为外胶粘剂层中的颜料含量,只要锂离子电池用包装材料被着色就没有特别限制,优选5-60%左右、更优选10-40%。

[0074] 外胶粘剂层的厚度只要能够粘接外基材树脂层和中间金属层即可,没有特别限制,作为下限,例如可以是约1 μm 以上或约2 μm 以上,作为上限,可列举出约10 μm 以下或约5 μm 以下,作为优选的范围,可列举出1~10 μm 左右,更优选1~5 μm 左右。

[0075] 着色层:

[0076] 着色层是根据需要设置在外基材树脂层和中间金属层之间的层。在具有外胶粘剂层的情况下,也可以在外基材树脂层与外胶粘剂层之间。另外,也可以在外基材树脂层的外侧设置着色层。通过设置着色层,可以对锂离子电池用包装材料进行着色。

[0077] 着色层例如可以通过将含有着色剂的油墨涂布在外基材树脂层1的表面、外胶粘剂层A的表面或者中间金属层的表面而形成。作为着色剂,可以使用颜料、染料等着色剂。另外,着色剂可以仅使用1种,也可以混合2种或2种以上使用。

[0078] 作为着色层中含有的着色剂的具体例子,可参考外胶粘剂层所述的示例。

[0079] 中间金属层:

[0080] 在锂离子电池用外包装材料中,中间金属层是至少能够抑制水分浸入的阻隔层。

[0081] 作为中间金属层所使用的金属材料,具体而言,可以是铝合金、不锈钢、钛钢、镀镍铁板等,作为金属箔使用时,可以是一层或多层。优选含有铝合金箔、镀镍铁板及不锈钢箔中的至少一种。

[0082] 一般铝合金箔的选用如下所述,从提高锂离子电池用包装材料的成形性的观点出发,铝合金箔更优选使用退火处理的铝合金等构成的软质铝合金箔,从进一步提高成形性的观点出发,铝合金箔优选为含铁的铝合金箔。根据耐电解液等的需要,也可以添加二氧化硅、镁等。

[0083] 作为不锈钢箔,可以举出奥氏体系、铁素体系、奥氏体铁素体系、马氏体系、析出硬化系的不锈钢箔等。从提供成形性更优异的锂离子电池用包装材料的观点出发,不锈钢箔优选由奥氏体系的不锈钢构成。

[0084] 作为构成不锈钢箔的奥氏体系的不锈钢的具体例子,可以列举出SUS304、SUS301、SUS316L等,其中,特别优选SUS304。

[0085] 中间金属层为金属箔时,厚度为至少能发挥作为抑制水分浸入的中间金属层的功能即可,例如可以举出9-200 μm 左右。中间金属层3的厚度上限优选为约100 μm 以下,更优选列举出约50 μm 以下。

[0086] 另外,以往在添加合金成分后,会导致中间金属层表面析出合金成分、或在轧制工序后进行的退火工序中,影响轧制油的挥发性。因此,在合金成分的调整中,表面清洁度的管理变得很重要。表面的清洁度可以通过以润湿试剂测试润湿性为指标的方法或以接触角为指标的方法来管理。作为润湿性的指标,为D级及以上,优选为B级。另外,作为接触角的指标,以纯水测试时,接触角度25°以下,优选为20°以下,更优选为15°以下。润湿性低于D级,或者接触角超过25°时,会导致与后述防腐层的反应性或初期的密合性恶化。如果反应性恶化,防腐层和中间金属层的反应就变得不充分,则对作为电池内容物的电解液的渗透耐性和对电解质和水的反应中产生的氟化氢的耐性就会下降。随着时间的推移,防腐层对中间金属层的附着力降低,防腐层发生溶解,中间金属层和防腐层有可能剥离,从而缩短电池的寿命。另外,防腐层和中间金属层的初期密合性恶化时也会发生同样的情况。本发明通过合金成分的调整及使合金的比率在一定范围内,能够抑制合金从中间金属层中析出。另外,在轧制时的退火工序中,能使温度和时间条件的管理变得容易。

[0087] 中间金属层表面润湿性测试方法可采用“中华人民共和国国家标准GB/T225638.5-2016,铝箔试验方法,第5部分:润湿性的检测”。中间金属层接触角测试方法可

采用“中华人民共和国国家标准GB/T22638.9-2008,铝箔试验方法第9部分:亲水性的测定”

[0088] 防腐层:

[0089] 防腐蚀层在锂离子电池用包装材料中,是避免电解质与水分反应生成的氟化氢腐蚀中间金属层表面,阻止中间金属层与内热熔接树脂层间的分离,同时保持中间金属层表面的均一性,使粘接性(润湿性)变化小,具有防止金属复合膜中中间金属层与内热熔接树脂层间分层的效果。优选至少在与外基材树脂侧相反侧的中间金属层面上涂布防腐蚀液,形成防腐蚀层,优选在中间金属层的两侧形成防腐蚀层。在与外基材树脂层接触的中间金属层面形成防腐蚀层,可使中间金属层表面均一性得到稳定,减少粘接性(润湿性)变化,在高温高湿环境中长期保存,金属复合膜总的外基材树脂层与中间金属层间具有防分层的效果。

[0090] 作为由化成处理形成的防腐蚀层,现在已知有多种防腐蚀液,主要含有磷酸盐、硝酸、铬酸盐、氟化物及稀土氧化物等。

[0091] 作为使用了磷酸盐、铬酸盐的化成处理,主要包括例如铬酸铬处理、磷酸铬处理、磷酸-铬酸盐处理、铬酸盐处理等,作为用于这些个处理的铬化合物,可以列举硝酸铬、氟化铬、硫酸铬、乙酸铬、草酸铬、重磷酸铬、乙酸铬、氯元素化铬、硫酸铬。铬酸盐处理方式主要有蚀刻铬酸盐处理、电解铬酸盐处理、涂布型铬酸盐处理等,但优选涂布型铬酸盐处理。在该涂布型铬酸盐处理中,在脱脂处理面上,将以磷酸Cr(铬)盐、磷酸Ti(钛)盐、磷酸Zr(锆)盐、磷酸Zn(亚金属铅)盐等磷酸金属盐及这些金属盐的混合物为主要成分的处理液,或者磷酸非金属盐及这些非金属盐的混合物为主要成分的处理液,与合成树脂混合后作为处理液,通过辊涂法、凹版印刷法、浸渍法等公知的涂布法进行涂布并干燥处理。处理液可以用水、醇系溶剂、烃系溶剂、酮系溶剂、酯类化合物系溶剂、醚系溶剂等各种溶剂,但优选水。另外,作为其中使用的树脂成分,可以选择氨基化苯酚或聚亚克力酸系树脂等水溶性聚合物。

[0092] 作为防腐蚀层的一个例子,是将在磷酸中分散有氧化铝、氧化钛、氧化铈、氧化锡等金属氧化物和沉淀硫酸钡的微粒物质涂布在中间金属层的表面,在150℃以上进行烧结处理而形成的防腐蚀层。

[0093] 作为防腐蚀层其他例子,主要包括通过涂布型防腐蚀处理得到的薄膜,所述涂布型防腐蚀处理含有选自稀土元素的氧化物溶胶、阴离子性聚合物、阳离子性聚合物中的至少一种成分。涂层剂中也可以含有磷酸、磷酸盐、使聚合物交联的交联剂。在稀土类元素氧化物溶胶中,在液体分散媒中分散有稀土类元素氧化物的微粒(例如,平均粒径100nm以下的粒子)。作为稀土元素氧化物,主要含有氧化铈、氧化钇、氧化钆、氧化镧等,从进一步提高密着性的观点出发,优选氧化铈。防腐蚀层中包含的稀土元素氧化物可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。作为稀土元素氧化物溶胶的液体分散媒,例如可以用水、醇系溶剂、烃系溶剂、酮系溶剂、酯类化合物系溶剂、醚系溶剂等各种溶剂,优选水。作为阳离子性聚合物,主要包括聚乙烯管亚胺、由具有聚乙烯管亚胺和羧酸的聚合物形成的络离子高分子络合物、在亚克力主链上接枝共聚合伯胺的伯胺格拉夫·托亚克力树脂、聚乙酸或其衍生物、氨基化苯酚等。另外,作为阴离子性聚合物,优选以聚(甲基)亚克力酸或其盐、或者(甲基)亚克力酸及其盐为主要成分的共多聚体。交联剂优选为具有异氰酸酯化学基、缩水甘油基化学基、羧基化学基、恶唑啉化学基任一官能化学基的化合物及硅烷偶合剂中的至

少1种。

[0094] 本发明的防腐层是主要由三价铬化合物、无机酸、氟化物、有机树脂和水组成,控制中间金属层上涂布的防腐蚀层中三价铬化合物、无机酸、氟化物、有机树脂的比例在(19-60):(3-60):(0-10):(6-60)的范围内。其中,三价铬化合物与有机树脂的比例在(3-100):10的范围内;

[0095] 防腐液中的三价铬化合物至少是由硝酸铬、磷酸铬、氟化铬、氯化铬中的一种组成;无机酸至少是由硝酸、磷酸中的一种组成;氟化物是由氟化铬组成;有机树脂是由聚丙烯酸系树脂和聚乙烯醇组成;聚丙烯酸系树脂为聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、丙烯酸和马来酸等的共聚物、丙烯酸和苯乙烯的共聚物及其的钠盐、铵盐等衍生物中的一种或多种,聚丙烯酸系树脂的重均分子量为10000-800000。

[0096] 本发明的防腐层是主要由三价铬化合物、无机酸、有机树脂、有机溶剂、钛酸盐组成的水溶液,控制中间金属层上形成的防腐蚀层中三价铬化合物、无机酸、有机树脂、钛酸盐的比例在(25-38):(1-8):(10-12):(0-5)中。其中,三价铬化合物与有机树脂的比例要控制在(2-4):1的范围内。

[0097] 所用防腐液中的三价铬化合物至少是由硝酸铬、氟化铬、氯化铬、磷酸铬、中的一种组成,无机酸至少是由硝酸、氢氟酸中的一种组成,有机树脂为聚乙烯醇。

[0098] 本发明的防腐层主要由含有氨基化酚多聚体、三价铬化合物和磷化合物的树脂构成,涂布在铝合金箔层上的防腐层中的氨基化酚多聚体、三价铬化合物和磷化合物所占的比例为每m²树脂膜层的氨基化酚多聚体约为1~200mg,优选控制在三价铬化合物以铬换算为约0.5~50mg、磷化合物以磷换算为约0.5~50mg的范围内。氨基化苯酚多聚体、三价铬化合物及磷化合物可以使用上述所示的化合物。

[0099] 本发明的防腐蚀层主要由在铝箔侧形成的氧化铈、磷酸或磷酸盐构成的第1层、和在內层胶粘剂层侧形成的阳离子系或阴离子系聚合物构成的层的至少2层构成。优选第1层相对于100质量份的酸值铈,使磷酸或磷酸盐为1~100质量份。磷酸盐、阳离子系或阴离子系聚合物可以使用上述所示的物质。

[0100] 作为氟化物,可以举出氢氟酸、氟化铬、氟化镁、氟化铁元素、氟化钴、氟化镍、氟化铵、氟化钛及其络合物、氟化锆盐或其络合物、氟化镁、氟化氢铵等。在本发明中,优选氟化铬。

[0101] 在本发明中,钛酸盐,不是特别限定,可选择硫酸亚钛、氧硫酸钛、硫酸钛铵、硝酸钛、硝酸钛铵、硫酸钛、氟钛酸及其络合物、乙酰乙酸乙酯、三甲基乙醇、三聚氰胺、正丁基对苯二酚中的一种或两种以上。

[0102] 作为聚丙烯酸系树脂,优选聚丙烯酸、丙烯酸甲基丙烯酸酯共聚物、亚克力酸马来酸共多聚体、乙酸苯乙烯共聚物或它们的钠盐、铵盐、胺盐等衍生物。特别优选聚丙烯酸的铵盐、钠盐或胺盐等聚丙烯酸的衍生物。在此,聚丙烯酸是指丙烯酸的多聚体。另外,聚丙烯酸系树脂优选为丙烯酸与二羧酸或二羧酸无水物的共多聚体,还优选为丙烯酸和羧酸或二硫酸酐的共聚物的铵盐、钠盐或胺盐。聚丙烯酸类树脂可以只使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0103] 作为聚丙烯类树脂的重量平均分子量,优选是1000~100万左右,更优选是3000~80万左右,分子量越大,防腐蚀性越高,但聚丙烯酸类树脂的水溶性低下,调配的防腐蚀液

不稳定,生产制造缺乏稳定性。另外,分子量越小,防腐蚀性越低。本发明中,聚丙烯酸类树脂的重量平均分子量在1000以上的情况下耐久性高,在100万以下的情况下制造稳定性良好。

[0104] 作为防腐蚀层的形成,首先,利用碱浸渍法、电解洗净法、酸洗净法、电解酸洗净法、氧活化法、压延时的热处理(退火处理)等处理方法,对中间金属层的至少内热粘接树脂层进行脱脂处理。其次,使用本发明的防腐蚀液,通过棒涂法、辊涂法、凹版涂布法、浸渍法等方式涂布、高温化合反应作用于中间金属层表面,已涂布防腐蚀液的中间金属层在130-200℃的高温下热处理0.5-5min,形成防腐蚀层。

[0105] 防腐蚀层的厚度,虽然没有特别限制,但从中间金属层与热熔性树脂层间密合力的角度考虑,优选为1nm-3.0 μ m,进一步优选为1nm-1.5 μ m。另外,防腐层铬量在8mg/m²到50mg/m²间,优选为10mg/m²到30mg/m²。

[0106] 内胶粘剂层:

[0107] 在本发明的锂离子电池用包装材料中,内胶粘剂层是为了使中间金属层与内热熔接层牢固地粘接而设置的中间层。

[0108] 内胶粘剂层由能够粘接中间金属层和内热熔接层的树脂形成。作为用于形成内胶粘剂层的树脂。上述内热熔接树脂层可以使用聚烯烃、环状聚烯烃等,也可以使用羧酸改性聚烯烃、羧酸改性环状聚烯烃、甲基丙烯酸改性聚烯烃、丙烯酸改性聚烯烃、巴豆酸改性聚烯烃、酰亚胺改性聚烯烃等改性聚烯烃系树脂。从提升中间金属层与内热熔接层的密合性的观点出发,作为改性聚烯烃,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、无水马来酸酐、聚酰胺等改性聚烯烃树脂。构成内胶粘剂层的树脂可以含有或不含有聚烯烃主链,优选含聚烯烃主链。构成内胶粘剂层的树脂是否包含聚烯烃主链可以利用例如红外分光法、气相色谱-质谱法等进行分析,对分析方法不作特别限定。内层胶粘剂中所使用的聚烯烃及其改性树脂可以和内热熔接树脂层中所使用的树脂相同,其是聚丙烯树脂或丙烯和乙烯共聚物。

[0109] 从事锂离子电池用包装材料的长期使用稳定性角度出发,内层胶粘剂层也可以是含有酸改性聚烯烃和固化剂的树脂组合。作为酸改性聚烯烃,特别优选为马来酸酐或丙烯酸改性的聚烯烃。

[0110] 作为固化剂,只需使酸改性聚烯烃固化的固化剂,没有特别限定。可使用环氧系固化剂、多官能异氰酸酯系固化剂、碳二亚胺系固化剂、恶唑啉系等固化剂。

[0111] 作为环氧系固化剂,只要是具有至少1个环氧基的化合物即可,没有特别限定。例如使用双酚A二缩水甘油醚、改性双酚A二缩水甘油醚、酚醛清漆缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚等环氧树脂。

[0112] 作为多官能异氰酸酯系固化剂,只要是分子内具有2个以上异氰酸酯基的化合物,就没有特别限定。例如使用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)以上物质的聚合或加成后的成分或此类混合物与其他聚合物的反应物。

[0113] 作为碳化二亚胺系固化剂,只要是分子内具有至少1个碳化二亚胺基(-N=C=N-)的化合物,就没有特别限定。优选具有至少2个以上碳化二亚胺基的聚碳化二亚胺化合物。

[0114] 作为恶唑啉系固化剂,只要是具有恶唑啉骨架的化合物,就没有特别限定。

[0115] 从提高内胶粘剂层与内热熔接层之间的密合性等观点来看,固化剂也可以由两种

以上的化合物构成。

[0116] 对于内胶粘剂层的厚度,只要具备作为粘接层的功能即可,没有特别限制,优选为1-80 μm 左右,进一步优选1-50 μm 左右。

[0117] 内层胶粘剂层在将中间金属层和内热熔接树脂层进行复合时,可以使用溶液型内层胶粘剂层的方法,也可以使用热熔型内层胶粘树脂层的方法。

[0118] 本发明的内层粘接剂层的主要成分是变性聚烯烃树脂、聚烯烃树脂、聚丙烯(PP)含量超过50%的块共聚聚丙烯树脂(B-PP)、随机共聚聚丙烯树脂(R-PP)、同种聚丙烯树脂(H-PP)中的一种是由两种以上的混合物组成的单层或两层以上的薄膜层。

[0119] 聚丙烯在电解液渗透的情况下,有膨胀但不溶解的性质。当含量不足50%时,其他添加成分受电解液的影响,膨胀和溶解的可能性变高,在长期保管中内层粘接剂层溶于电解液,无法维持中间金属层和内热粘接层的强度。

[0120] 本发明的内层粘接剂层以酸变性聚烯烃树脂为主要剂,以异氰酸酯、环氧树脂、氧磷脂类或胺类化合物等一种或两种以上为硬化剂,在水、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、甲基乙基酮、甲苯甲基环己烷等至少一种或两种以上的溶剂溶解后,均匀地在经过防腐处理的金属表面上,加热后使溶剂挥发,使内层粘接剂层的厚度达到期望的效果。

[0121] 本发明的内层粘接剂层优选为1-10 μm 左右,更优选为1-5 μm 。厚度不满1 μm 时,厚度变薄,中间金属层和内热熔接层的粘结力下降,粘结性成为问题。厚度超过10 μm 时,粘合性没有问题,但在固化剂发生反应的情况下,形成坚硬的树脂层,耐弯曲性变差,金属复合膜的柔软性降低,折弯时有可能产生裂纹,中间金属层和内热熔接层有时会剥离。本发明优选的固化剂含有50%以上五亚甲基二异氰酸酯(PDI)的异氰脲酸酯衍生物的混合物,或者五亚甲基二异氰酸酯(PDI)的异氰脲酸酯衍生物和五亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯(allophanate),优选胺类化合物为三乙胺和二甲基乙醇胺中的一种或一种以上混合物。其中五亚甲基二异氰酸酯的官能团度在3.0~4.5之间。

[0122] 当五亚甲基二异氰酸酯(PDI)异氰脲酸酯衍生物、或五亚甲基二异氰酸酯(PDI)的异氰脲酸酯衍生物和五亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯(allophanate)衍生物的含有率低于50%时固化后内胶粘剂层的耐电解液性和耐酸性变低,内层粘接剂层易被溶解,与钝化层或内层热熔接层的粘接性变差。

[0123] 另外,如果五亚甲基二异氰酸的官能度小于3,则会产生很多直链状的反应产物。直链状的反应产物很有可能由于电解液的渗透和产生的氟化氢酸而产生分解。另外,在官能团度超过4.5的情况下,直链状的反应性成分变少,立体结构密集状态的反应生成物变多。在产生蜜状结构体的情况下,粘接剂层的内部应力变大,中间金属层和热熔接层的剥离强度有变小的倾向。

[0124] 本发明的内粘接剂层中使用的酸变性聚丙烯的酸性变性剂有无水马来酸、亚麻酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、琥珀酸等。此外,酸变性聚丙烯树脂的熔点在60-97 $^{\circ}\text{C}$ 之间,优选在75-90 $^{\circ}\text{C}$ 之间,重量平均分子量在6000-80000之间。另外,用于内粘接剂层的内层粘接剂的酸值为0.5-5.0mgKOH/g,优选为1.0-3.0mgKOH/g。如果熔点低于60 $^{\circ}\text{C}$,则耐热性低,中间金属层和内热熔接树脂层有时会在高温下剥离。另外,如果超过97 $^{\circ}\text{C}$,则耐热性良好,但在与固化剂反应时形成坚硬的树脂层,由于弯曲性差,金属复合膜的柔软性下降,折弯产生裂缝,有时中间金属层和内热熔接层剥离。重量平均分子量低于6000时,加热时树脂的流动性

高,热密封时厚度显著薄,中间金属层和内热熔接层的附着强度(加上固化剂反应的情况)降低,密封性有问题。重量平均分子量超过80000时,中间金属层和内热熔接层(加了固化剂反应的情况)形成坚硬的树脂层,抗弯曲性变差,金属复合膜的柔软性下降,或折断而产生裂纹,中间金属层和内热熔接层会出现剥离的情况。酸改性聚烯烃树脂的酸值小于0.5mgKOH/g时,与固化剂的固化反应较少,中间金属层与内热熔接层的粘接性不稳定。酸价超过5.0mgKOH/g时,固化剂和酸改性聚烯烃树脂的固化反应过高,形成坚硬的树脂层,抗弯曲性恶化,金属复合膜的柔软性降低,折弯产生裂缝,中间金属层和内热熔接层有时会剥离。

[0125] 内热熔接层:

[0126] 在本发明的锂离子电池用外包装材料中,内热熔接层相当于最内层,是在组装电池时发挥热熔接性树脂层彼此热熔接来密封电池元件功能的层(热封层)。

[0127] 对于构成内热熔接层的树脂,以可热熔接为主,没有特别限制,优选聚烯烃、酸改性聚烯烃等含有聚烯烃主链的树脂。

[0128] 作为聚烯烃,具体而言,可以列举低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯等聚乙烯- α -烯烃共聚物;均聚丙烯、聚丙烯嵌段共聚物(例如丙烯与乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如丙烯与乙烯的无规共聚物)等聚丙烯;丙烯- α -烯烃共聚物;乙烯-丁烯-丙烯的三元共聚物等。其中,优选聚丙烯。作为共聚物时的聚烯烃树脂可以是嵌段共聚物,也可以是无规共聚物。这些聚烯烃系树脂可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0129] 酸改性聚烯烃是通过用酸成分与聚烯烃嵌段聚合或接枝聚合而改性的聚合物。作为酸改性的聚烯烃,也可以使用上述聚丙烯酸或甲基丙烯酸等极性分子与上述聚烯烃共聚而成的共聚物等。另外,作为酸改性中使用的酸成分,可以使用马来酸、丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、衣康酸酐等羧酸或磺酸,以及其酸酐,优选使用丙烯酸或马来酸及其酸酐。

[0130] 内热熔接层可以单独由1种树脂构成,也可以由2种及以上的树脂组合而成。并且内热熔接层可以仅有1层,也可以由2层及以上,相同或不同的树脂构成。

[0131] 内热熔接层根据需要也可以含有爽滑剂等。在内热熔接层含有爽滑剂情况下,能够提高锂离子电池用外包装材料的成型性。爽滑剂的类型没有特别限制,可以在已知范围内选择使用。爽滑剂可以单独使用1种,也可以将2种及以上组合使用。

[0132] 作为爽滑剂,没有特别限制,优选使用酰胺系爽滑剂。爽滑剂可以单独使用1种,也可以将2种及以上组合使用。

[0133] 在内热熔接层的表面存在爽滑剂的情况下,其含量没有特别限制,但从提高电子包装用材料的成型性的观点出发,优选列举10-50mg/m²,进一步优选列举15-40mg/m²。

[0134] 存在于内热熔接层表面的爽滑剂可以是构成内热熔接层的树脂中渗出的爽滑剂,也可以是在内热熔接层的表面涂布的爽滑剂。

[0135] 对内热熔接层的厚度没有特别限制,只要满足热熔接性树脂层彼此热熔接后发挥出密封电池元件的功能即可,可选用约100 μ m以下,更优选25-80 μ m左右。

[0136] 内热熔接层根据需要也可以含有抗氧化剂等成分。含有抗氧化剂的内热熔接层,可以抑制制造工序中的热劣化。抗氧化剂的种类没有特殊限制,可以在已知范围内选择使用。抗氧化剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0137] 本发明的内热熔接树脂是由酸变性聚烯烃树脂、同质聚丙烯树脂、块共聚丙烯酸树脂、随机共聚丙烯酸树脂、聚乙烯树脂的一种或两种以上的混合物构成的单层或复合层。

[0138] 用于内热熔接层的树脂熔点为120-162℃,更优选为130-162℃,MFR(230℃)为2-15g/10min,更优选为MFR(230℃)为3-12g/10min中的一种或两种以上混合物组成的单层或多层,厚度为20-120μm,更优选为25-80μm。另外,在内热熔接层是复合层的情况下,与中间金属层接触的背面侧树脂的厚度为2μm以上,熔点为130-152℃。熔点在120℃以下时,加热时的流动性较高,加压热密封时厚度变薄,与中间金属层的附着性降低。另外,通过加压,电池内部被按压部分的树脂流向未被按压的边缘部分,由于电池的膨胀收缩和弯曲加工的外力等而产生裂缝,电解液通过裂纹渗透到中间金属层,内部热熔敷树脂层的绝缘电阻降低,漏电发生现象,电池寿命变短。熔点超过162℃时,树脂的结晶性提高,加压热密封时的流动性相对降低,耐热性提高,但高结晶性树脂被热密封后,形成硬且脆的树脂层。因此,电池的膨胀收缩和弯曲加工的外力等,树脂层容易产生裂缝,不能得到长期稳定的密封性。树脂MFR(230℃)小于2g/10min时,加压热密封时树脂的流动性较低,难以得到稳定的密封性。当树脂的MFR(230℃)超过15g/10min时,加压热密封时树脂的流动性变高,树脂的厚度变薄,密封性也变得不稳定。另外,通过加压,电池内部被按压部分的树脂流向未被按压的边缘部分,由于电池的膨胀收缩和弯曲加工的外力等而产生裂缝,电解液通过裂纹渗透到中间金属层,内部热熔接树脂层的绝缘电阻降低,漏电发生现象,电池寿命变短。内热熔接层的厚度小于20μm时,厚度不能充分覆盖热熔接装置等机械加工尺寸的偏差和条件的偏差,因此难以得到均匀的热熔接部分,无法得到稳定的密封性。另外,通过加压电池内部被按压部分的树脂流向未被挤压的边缘部分,内热熔接层的厚度变薄,电池的膨胀收缩和弯曲加工的外力等容易引起裂纹,电解液通过裂纹渗透到中间金属层,内热熔接层绝缘电阻降低,发生漏电现象,电池寿命缩短。内热熔接层厚度超过120μm时,水蒸气透过量变多,电池内部水分变多,与电解液反应产生气体,容易发生膨胀、破裂、漏液的危险性,电池寿命降低,过剩的氟化氢腐蚀防止腐蚀处理过的金属层中间金属层和内热熔接层的附着强度降低,容易产生电解液漏液等问题。

[0139] 复合流程:

[0140] 金属的去油处理:中间金属层的表面润湿性为65dyn/cm,优选为70dyn/cm以上,或蒸馏水的滴定接触角为15度以下,优选为10度以下。如果中间金属层的润湿性和表面水接触角超过预定范围,则在制造阶段的轧制油有可能残留在表面上,由此可导致在防腐层、中间金属层和内热熔接层之间形成的界面附着能力变差,在电池的长期保管中,中间金属层和内热熔接层之间形成的界面附着能力变差有脱落的风险,容易发生电池漏液。作为预防措施,可以使用在轧制后进行150℃以上进行热处理(退火处理)的方法、等离子体处理方法、碱液脱脂除去表面残存油脂。碱脱脂方法是将金属浸入50-65℃的碱液中,经过一定时间处理后,用去离子水冲洗两次,干燥后得到除去油脂的金属;

[0141] 金属的防腐处理:金属层的至少与内热熔接层的那一面涂布防腐液,然后在高温下热处理一定时间;

[0142] 外层胶粘剂的涂布和复合:在金属层与外层基材树脂层之间涂布有机溶剂溶解的外层胶粘剂,一定温度下热烘一段时间,使有机溶剂挥发形成外粘接剂层,再在一定温度和压力下复合中间金属层和外基材树脂层,一定温度下熟化处理一段时间,使外粘接剂层固

化得到有外基材树脂层、外粘接剂层和中间金属层构成的复合树脂。在外基材树脂层和中间金属层的复合中不使用外层粘接剂的情况下,中间金属层和外基材树脂层通过加热加压进行复合,通过加热处理、紫外线处理、电子线处理等使外基材树脂层和中间金属层进行粘接,可以获得由外基材树脂层和中间金属层组成的复合树脂层。

[0143] 内热熔接树脂的复合:本发明中,已复合外基材树脂的复合膜复合内热熔接层的方式有2种。具体可分为:a.干式复合法:主要是将溶液型酸改性聚丙烯和芳香族异氰酸酯溶液的混合物涂布到已复合外基材树脂的复合膜已防腐处理的金属面上,干燥后形成粘结层,在一定温度下,与热熔接树脂的粘结面进行热复合,再进行熟化处理。形成了外基材树脂层/外胶粘剂层/中间金属层/内胶粘剂层/内热熔接层的复合成品。与内胶粘剂层接触的热熔接树脂薄膜的粘接面预先进行了电晕处理;b.热贴合法:将熔点在145℃以上的反应型酸改性聚丙烯溶解到溶液中,再加入环氧树脂和甲基磺酸树脂,得到的粘接树脂胶液。将反应型酸改性聚丙烯,环氧树脂和甲基磺酸树脂作为交联剂的混合胶液均匀涂布到已复合外基材树脂的复合膜已防腐处理的金属面上,干燥后形成粘结层,再与内热熔接树脂的已电晕处理面热复合,进一步地在高温下热处理一定时间,这样就形成了外基材树脂层/外胶粘剂层/中间金属层/内粘结层/内热熔接层的复合成品。

[0144] 测试方法:

[0145] (1) 内层粘接剂树脂熔点测量

[0146] 用差示扫描热量计(Differential Scanning Calorimeter)进行测试,设定升温、降温速率为10℃/分钟,设定四个阶段:1、25℃升温到150℃,2、150℃降温到25℃,3、25℃升温到150℃。4、150℃降温到25℃,测量其第二个吸热峰的峰顶温度,获得其熔点。

[0147] (2) 内层粘接剂树脂分子量测量

[0148] 使用高温GPC对高分子树脂的重均分子量Mw进行测试;

[0149] 测试条件:测试温度:150℃;流动相:三氯苯(TCB);标准品:聚苯乙烯(PS);样品体系:聚烯烃类样品,常见样品PP和PE;测试样品量:5mg;

[0150] 仪器型号:PL-GPC 220;色谱柱型号:PLgel MIXED-B LS300x7.5mm;检测器:示差折光检测器;

[0151] 样品制备:将样品完全溶解在三氯苯中,用0.22um的有机滤膜过滤后直接上机测试,直接读取重均分子量Mw的测试值。

[0152] (3) 内粘接层酸值测量。

[0153] 用有机溶剂将内层胶粘剂溶解成样品溶液,再用氢氧化钾(KOH)或氢氧化钠(NaOH)标准滴定溶液中和滴定样品溶液,以指示剂相应的颜色变化来判定滴定终点,最后通过终点消耗的标准滴定溶液的体积计算样品溶液的酸价。计算公式如下:

$$[0154] \quad \text{酸价} = \frac{\Delta V \cdot C}{m} \quad (\text{mgKOH/g})$$

[0155] ΔV : 滴定消耗的KOH或NaOH体积数(ml)

[0156] C: KOH或NaOH标准溶液的摩尔浓度(mol/L)

[0157] m: 树脂的质量(g)

[0158] (4) 初始剥离强度测试

[0159] 把金属复合膜成品制备成直条状,样条尺寸为100*15mm,使用拉伸试验装置,在拉

伸速度50mm/min进行两剥离面呈180°的T型剥离测量。5条/组作为平行测试。

[0160] (5) 成品的耐电解液测试

[0161] 将金属复合膜成品样条直接浸泡在含有1mol/L LiPF_6 的碳酸二甲酯(DMC):碳酸二乙酯(DEC):碳酸乙烯酯(EC)物质的量比为1:1:1的混合溶剂中,在85°C的温度下浸泡3天后,取出,水洗15min,擦干样条表面水分,按照初始剥离强度测试的方法测量金属层与内热熔接树脂层间的剥离强度。

[0162] (6) 成品加水耐电解液测试

[0163] 将金属复合膜成品样条的金属//内热熔接树脂复合层剥离一小段后浸泡在含有1mol/L LiPF_6 的碳酸二甲酯(DMC):碳酸二乙酯(DEC):碳酸乙烯酯(EC)物质的量比为1:1:1的混合溶剂中,再在混合溶剂中添加占电解液总质量的1000PPM水,在85°C的温度下浸泡3天后,取出,水洗15min,水分不擦干,按照初始剥离强度测试的方法测量金属层与内热熔接树脂层间的剥离强度。

[0164] 以下提供本发明的一种高耐电解液锂离子电池装置包装材料及电池的具体实施方式:

[0165] 复合化

[0166] 复合品是由外基材树脂层/外胶粘剂层/中间金属层/内胶粘剂层/内热熔接层构成。

[0167] 层叠方法如下:对与外胶粘剂层接触的外基材层树脂薄膜进行电晕处理。具体而言,在金属箔(铝箔、镀镍铁箔或不锈钢箔等)的一面涂上双组份聚氨酯粘合剂(聚氨酯改性的聚酯多元醇或聚酯多元醇和芳香族异氰酸酯类化合物),在金属箔上形成粘合剂层。金属箔上的外胶粘剂层和外基材树脂薄膜热复合后,在60°C的温度下进行3天的熟化处理,形成外基材树脂层/外胶粘剂层/金属层半成品。金属层的两面预先都进行了防腐处理。

[0168] 使用一下配方的外层胶粘剂在金属箔的一面上进行涂布,它们分别是:

[0169] 将重均分子量为8000, T_g 为79°C,羟基值为16mg KOH/g的非结晶性聚酯多元醇与重均分子量为6500, T_g 为-3°C,羟基值为10mg KOH/g的非结晶性聚酯多元醇按照重量比为10:5的比例混合,加入甲苯二异氰酸酯,形成NCO/OH比值为2:1的混合外层粘结液;

[0170] 金属两面均预先进行了防腐处理。

[0171] 防腐液按照一定的比例通过涂布辊均匀涂在铝箔的两面上,然后在190°C下热烘2min,防腐层处理液的涂布湿膜量为 $5\text{g}/\text{m}^2$,实施例1-4、6、7和对比例1、2、3铝箔表面涂布Cr含量在 $15\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0172] 内胶粘剂层复合方式

[0173] 获得的半成品:外基材树脂层/外胶粘剂层/中间金属层的金属面上复合内胶粘剂层。内胶粘剂层为双组份粘接剂。采用干式复合法:主要是将溶剂型酸改性聚丙烯和固化剂的混合物涂布到已复合外基材树脂的复合膜已防腐处理的金属面上,干燥后形成粘结层,在90°C温度下,与热熔接树脂的粘结面进行热复合,再在50°C的温度下进行熟化处理7天,形成了外基材树脂层/外胶粘剂层/中间金属层/内胶粘剂层/内热熔接层的复合成品。与内胶粘剂层接触的热熔接树脂薄膜的粘接面预先进行了电晕处理。

[0174] 内热熔接层

[0175] 完成外基材树脂层/外胶粘剂层/中间金属层/内胶粘剂层的半成品包装材料通过

干式复合方式与内热熔接层完成复合,在60℃条件下老化三天的到成品锂离子电池装置外包装材。具体内热熔接层使用一下配方:

[0176] 内热熔接树脂由三层组成,与内胶粘剂层接触的那一面进行电晕处理,其结构为:

[0177] 与内胶粘剂层接触的树脂层:由熔点为151℃,MFR(230℃)为5.5g/10min的无规共聚聚丙烯组成的层;

[0178] 中间树脂层:按重量比,以50%的熔点为162℃,MFR(230℃)为2g/10min的嵌段共聚聚丙烯;20%的熔点为155℃,MFR(230℃)为5g/10min的无规共聚聚丙烯;20%的熔点为160℃,MFR(230℃)为9.5g/10min,密度为0.87g/cm³的丙烯-丁烯组成的聚合物弹性体和10%的MFR(230℃)为3g/10min非结晶性丙烯系弹性体所形成的混合物层。

[0179] 最内层树脂层:由熔点为145℃,MFR(230℃)为12g/10min的无规共聚聚丙烯组成的层;

[0180] 内热熔接树脂中从与内胶粘剂层接触层到最内层的三层树脂厚度比为3:6:1。

[0181] 实施例1

[0182] 外基材层材料为25μm的双向拉伸尼龙膜通过外层胶粘剂复合到表面润湿性为68dyn/cm的35μm厚的8021系铝材上。金属箔两面进行防腐处理形成防腐层。

[0183] 金属箔两面防腐液对其进行防腐处理。铝箔表面使铝箔表面三价铬化合物、无机酸、有机树脂的含量比例为2:2:1。三价铬化合物为磷酸铬,无机酸为硝酸,有机树脂为聚丙烯酸树脂。

[0184] 内热熔接层通过重均分子量为7000,其中结晶型聚丙烯含量为55%,熔点为65℃,酸值为2mgKOH/g的改性聚丙烯,加入100%质量份的五亚甲基二异氰酸酯制得内胶粘剂复合到半成品上获得成品。其中所用五亚甲基二异氰酸酯的官能团度为3.3。

[0185] 实施例2

[0186] 外基材层材料为25μm的双向拉伸尼龙膜通过外层胶粘剂复合到表面润湿性为70dyn/cm的40μm厚的8079系铝材上。金属箔两面预先进行防腐处理形成防腐层。

[0187] 金属箔两面防腐液对其进行防腐处理。金属箔表面使铝箔表面三价铬化合物、无机酸、有机树脂的含量比例为3:1:2。三价铬化合物为硝酸铬和氟化铬按照1:1配合,无机酸为磷酸和硝酸按照1:1配合,有机树脂为聚乙烯醇和聚丙烯酸树脂按照2:8配制而成。

[0188] 内热熔接层通过重均分子量为24000,其中结晶型聚丙烯含量为75%,熔点为75℃,酸值为4.6mgKOH/g的改性聚丙烯,加入100%质量份的五亚甲基二异氰酸酯作为固化剂,两者-NCO/-OH=3获得的内胶粘剂复合到半成品上获得成品。其中所用五亚甲基二异氰酸酯的官能团度是3.0。

[0189] 实施例3

[0190] 外基材层材料为25μm的双向同步拉伸尼龙膜通过外层胶粘剂复合到经过热处理38μm的不锈钢箔上,表面水接触角为15°。金属箔两面预先进行防腐处理形成防腐层。

[0191] 金属箔两面防腐液对其进行防腐处理。金属箔表面三价铬化合物、无机酸、有机树脂的含量比例为15:1:5。三价铬化合物为氟化铬,无机酸为氢氟酸,有机树脂为聚乙烯醇树脂。

[0192] 内热熔接层通过重均分子量为68000,其中结晶型聚丙烯含量为85%,熔点为80℃,酸值为3mgKOH/g的改性聚丙烯,加入80%质量份的五亚甲基二异氰酸酯和20%质量份

的脲基甲酸酯改性五亚甲基二异氰酸酯构成的混合物作为固化剂而获得的内胶粘剂复合到半成品上获得成品。其中五亚甲基二异氰酸酯的官能团度是3.5。

[0193] 实施例4

[0194] 外基材层材料为25 μm 的双向拉伸尼龙膜通过外层胶粘剂复合到表面润湿性为72dyn/cm的表面度有1 μm 镍层的50 μm 厚的钢板上。金属箔两面预先进行防腐处理形成防腐层。

[0195] 金属箔两面防腐液对其进行防腐处理。金属箔表面三价铬化合物、无机酸、有机树脂的含量比例为3:1:2。三价铬化合物为硝酸铬,无机酸为磷酸,有机树脂为聚丙烯酸树脂。

[0196] 内热熔接层通过重均分子量为78000,其中结晶型聚丙烯含量为75%,熔点为88 $^{\circ}\text{C}$,酸值为1.4mgKOH/g的改性聚丙烯,加入75%质量份的五亚甲基二异氰酸酯和25%质量份的六亚甲基二异氰酸酯组成的混合物作为固化剂制的内胶粘剂复合到半成品上获得成品。其中五亚甲基二异氰酸酯的官能团度是3.3。

[0197] 实施例5

[0198] 外基材层材料为25 μm 的双向拉伸尼龙膜通过外层胶粘剂复合到表面表面水接触角为15 $^{\circ}$ 的40 μm 厚的8021系铝材上。金属箔两面预先进行防腐处理形成防腐层。其防腐层是在中间金属层两侧形成厚度为0.1 μm 的由95%重量份的氧化铈(CeO₂)和5%重量份的氨基丙基三甲氧基硅烷构成的层,并在上述层上再形成厚度为0.1 μm 的由聚烯丙基胺树脂和1,6-己二醇的表氯醇加成物构成的层。

[0199] 内热熔接层通过重均分子量为65000,其中结晶型聚丙烯含量为95%,熔点为88 $^{\circ}\text{C}$,酸值为1.4mgKOH/g的改性聚丙烯,加入75%质量份改性五亚甲二基异氰酸酯和25%质量份的六亚甲基二异氰酸酯的混合物作为固化剂制得-NCO/-OH=3的内胶粘剂复合到半成品上获得成品。其中五亚甲基二异氰酸酯的官能团度是4.5。

[0200] 实施例6

[0201] 外基材层材料为25 μm 的双向拉伸聚尼龙膜通过外层胶粘剂复合到表面润湿度为70dyn/cm的80 μm 厚的8079系铝材上。金属箔两面预先进行防腐处理形成防腐层。金属箔表面三价铬化合物、无机酸、氟化物和氨基化酚树脂的含量比例为15:2:2:3。三价铬化合物为硝酸铬,无机酸为磷酸。

[0202] 内热熔接层通过重均分子量为35000,其中结晶型聚丙烯含量为92%,熔点为75 $^{\circ}\text{C}$,酸值为1.5mgKOH/g的改性聚丙烯,加入由60%质量份的五亚甲基二异氰酸酯和40%质量份的六亚甲基异氰酸酯组成的混合物作为固化剂制得-NCO/-OH=3的内胶粘剂复合到半成品上获得成品。其中五亚甲基二异氰酸酯的官能团度是3.8。

[0203] 实施例7

[0204] 外基材层为25 μm 的双向拉伸尼龙膜通过外层胶粘剂复合到表面水接触角为10 $^{\circ}$ 的50 μm 厚8021系铝箔上。金属箔两面预先进行防腐处理形成防腐层。

[0205] 金属箔两面防腐液对其进行防腐处理。金属箔表面三价铬化合物、无机酸、有机树脂的含量比例为3:1:2。三价铬化合物为硝酸铬和氟化铬按照1:2的比率配合获得,无机酸为硝酸,有机树脂为聚丙烯酸树脂。

[0206] 内热熔接层通过重均分子量为78000,其中结晶型聚丙烯含量为92%,熔点为92 $^{\circ}\text{C}$,酸值为3mgKOH/g的改性聚丙烯,加入以80%质量份的五亚甲基二异氰酸酯和20%质量

份的甲苯二异氰酸酯 (TDI) 构成的固化剂制得 -NCO/-OH=3 的内胶粘剂复合到半成品上获得成品。其中五亚甲基二异氰酸酯的官能团度是 3.3。

[0207] 比较实施例 1、3、4、5, 发现提高粘接剂层树脂中结晶性聚丙烯树脂的含量, 其初始剥离强度有所提升, 说明较高的结晶性聚丙烯树脂含量可以提高内热熔接层与中间金属层的剥离强度。

[0208] 比较实施例 3-6, 发现提高五亚甲基二异氰酸酯或五亚甲基二异氰酸酯及其脲基甲酸酯的混合物的含量, 其 3 天耐电解液测试和 3 天加水耐电解液测试的剥离强度维持率出现上升, 说明提高五亚甲基二异氰酸酯的含量可以提高内层热熔接层和中间金属层的耐电解液性能。

[0209] 比较实施例 1、2、4、5, 发现提高内粘接层树脂分子量发现内层热熔接层和中间金属层除始剥离强度逐步上升, 说明提高内层粘接剂层树脂分子量可以提高内层热熔接层与中间金属层的剥离强度。

[0210] 对比例 1

[0211] 外基材层树脂选为 $25\mu\text{m}$ 的双向同步拉伸尼龙薄膜通过外层胶粘剂复合到表面水接触角为 10° 的 $40\mu\text{m}$ 的 8021 系铝箔上获得半成品。铝箔表面使用防腐液对其进行处理。金属箔两面预先进行防腐处理形成防腐层

[0212] 金属箔两面防腐液对其进行防腐处理。金属箔表面三价铬化合物、无机酸、氟化物和氨基化酚树脂的含量比例为 15:2:2:3。三价铬化合物为硝酸铬, 无机酸为磷酸。

[0213] 内热熔接层通过用重均分子量为 80000, 其中结晶型聚丙烯含量为 30%, 熔点 50°C , 酸值为 3mgKOH/g 的改性聚丙烯, 以 100% 质量份五亚甲基二异氰酸酯为固化剂制得的 -NCO/-OH=3 的内层胶粘剂复合到半成品上制得成品。其中五亚甲基二异氰酸酯的官能团度是 2.8。

[0214] 对比例 2

[0215] 外基材层树脂选为 $25\mu\text{m}$ 的双向同步拉伸尼龙薄膜通过外层胶粘剂复合到表面水接触角为 10° 的 $40\mu\text{m}$ 的 8021 系铝箔上获得半成品。金属箔两面预先进行防腐处理形成防腐层。

[0216] 金属箔两面防腐液对其进行防腐处理。金属箔表面三价铬化合物、无机酸、有机树脂的含量比例为 2:2:1。三价铬化合物为磷酸铬, 无机酸为硝酸, 有机树脂为聚丙烯酸树脂。

[0217] 内热熔接层通过用重均分子量为 5600, 其中结晶型聚丙烯含量为 95%, 熔点 120°C , 酸值为 0.3mgKOH/g 的改性聚丙烯, 以 100% 质量份的五亚甲基二异氰酸酯为固化剂制得的 -NCO/-OH=3 的内层胶粘剂复合到半成品上制得成品。其中五亚甲基二异氰酸酯的官能团度是 4.7。

[0218] 对比例 3

[0219] 外基材层树脂选为 $25\mu\text{m}$ 的双向同步拉伸尼龙薄膜通过外层胶粘剂复合到表面水接触角为 10° 的 $40\mu\text{m}$ 的 8021 系铝箔上获得半成品。金属箔两面预先进行防腐处理形成防腐层。

[0220] 金属箔两面防腐液对其进行防腐处理。金属箔表面三价铬化合物、无机酸、有机树脂的含量比例为 2:2:1。三价铬化合物为磷酸铬, 无机酸为硝酸, 有机树脂为聚丙烯酸树脂。

[0221] 内热熔接层通过用重均分子量 78000, 其中结晶型聚丙烯含量为 92%, 熔点 88°C ,

酸值为5.4mgKOH/g的改性聚丙烯,以70%质量份的甲苯二异氰酸酯(TDI)和30%质量份的五亚甲基异氰酸酯的混合物为固化剂制得的内层胶粘剂复合到半成品上制得成品。其中五亚甲基二异氰酸酯的官能团度是4.7。

[0222] 表1中间金属层与内热熔接层剥离强度测评结果

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	对比例1	对比例2	对比例3
中间金属层与内热熔接层剥离强度(N/15mm)	初始	10.5	12.0	12.5	11.8	13.0	12.5	11.9	11.5	9.5	12.0
	3天浸液后	9.7	11.0	11.6	10.7	12.2	10.6	10.0	8.7	6.9	8.6
耐电解液测试中间金属层与内热熔接层剥离强度(N/15mm)	维持率(%)	92.0	91.4	93.0	90.3	94.1	85.0	84.0	75.3	73.0	72.0
	3天浸液后	8.4	9.9	10.4	9.7	11.1	10.1	8.9	7.0	5.6	7.0
加水耐电解液测试中间金属层与内热熔接层剥离强度(N/15mm)	维持率(%)	80.1	82.1	83.5	82.0	85.1	81.0	75.1	60.5	59.0	58.3

[0224] 上述为本发明实施例与对比例中间金属层与内热熔接层剥离强度测评结果统计,其中维持率指耐电解液后测出中间金属层与内热熔接层间的剥离强度占初始强度的比例。

[0225] 对比比较例1,内层胶粘剂熔点低于60℃,其中结晶性聚丙烯含量低于50%,五亚甲基二异氰酸酯的官能团度是2.8。虽然在初始条件下有着较好的剥离强度,但是在3天耐电解液测试和3天加水耐电解液测试中出现了明显的下降,维持率分别为75.3%和60.5%。

[0226] 对比比较例2,由于熔点较高导致内层胶粘剂有着较高的粘度,导致不能稳定的形成内粘接剂层从而导致在初始情况下不能获得较好的剥离强度;同时因为内层胶粘剂使用的五亚甲基二异氰酸酯的官能团度是4.7和树脂的分子量和酸值较低导致在耐电解液实验和加水耐电解液实验中剥离强度下降幅度较大,维持率分别仅有73%和59%。

[0227] 对比比较例3,加入的五亚甲基异氰酸酯量低于50%。虽然在初期因为较高的酸值原因有着较高的强度,但是固化后的胶层易断裂,3天耐电解液实验和3天加水耐电解液实验中剥离强度也出现了大幅度下降,分别只有72%和59%。

[0228] 以上所述仅为本发明的一些具体实施例而已,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、改进等,均应包含在本发明的保护范围之

内。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。

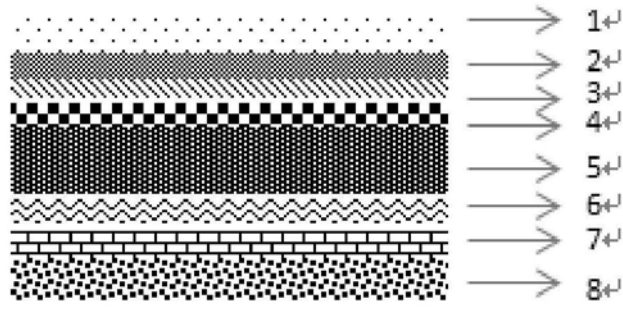


图1