



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104364929 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201380029612. 7

(22) 申请日 2013. 05. 29

(30) 优先权数据

2012-127344 2012. 06. 04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/064859 2013. 05. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/183511 JA 2013. 12. 12

(73) 专利权人 大日本印刷株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 高萩敦子 秋田裕久 西田澄人

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

H01M 2/02(2006. 01)

B32B 15/08(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101276887 A , 2008. 10. 01, 全文 .

CN 101663774 A , 2010. 03. 03, 全文 .

CN 1475037 A , 2004. 02. 11, 说明书第 4 页第 2-13 段, 第 6 页第 5-7 段, 第 18 页 .

JP 2000123800 A , 2000. 04. 28, 全文 .

JP 2001176459 A , 2001. 06. 29, 全文 .

JP 2004-319414 A , 2004. 11. 11, 全文 .

JP 2005163077 A , 2005. 06. 23, 全文 .

JP 2006236938 A , 2006. 09. 07, 全文 .

JP 2008127656 A , 2008. 06. 05, 全文 .

李宏达等 . 8006 铝合金高温力学性能的研究 . 《2009(重庆) 中两部第二届有色金属工业发展论坛》. 2010, 第 349 页, 表 2.

审查员 王志宇

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

电池用包装材料

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种使包括至少依次叠层有基材层、粘接层、金属层和密封层的膜状叠层体的电池用包装材料成形时不易产生裂纹或针孔、且具有优异的成形性的技术。在包括至少依次叠层有基材层、粘接层、金属层和密封层的叠层体的电池用包装材料中,作为上述金属层,使用在进行相对于轧制方向平行的方向的拉伸试验时 0.2% 屈服强度为 58 ~ 121N/mm² 的铝箔,从而使得电池用包装材料具有极其优异的成形性,能够大幅降低成形时的针孔或裂纹的产生率。

1. 一种电池用包装材料,其特征在于:
包括至少依次叠层有基材层、粘接层、金属层和密封层的叠层体,
所述金属层是进行相对于轧制方向平行的方向的拉伸试验时 0.2% 屈服强度为 $58 \sim 121\text{N/mm}^2$ 的铝箔,
金属层的厚度为 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 。
2. 如权利要求 1 所述的电池用包装材料,其特征在于:
所述基材层是满足下述物性 (i) 和 (ii) 的双轴拉伸尼龙膜,
(i) 宽度方向的伸长率 EL_{TD} 为 $80 \sim 120\%$, 并且流动方向的伸长率 EL_{MD} 与宽度方向的伸长率 EL_{TD} 之比 EL_{MD}/EL_{TD} 为 $1 \sim 1.25$,
(ii) 宽度方向的拉伸强度 TS_{TD} 在 280MPa 以上, 并且流动方向的拉伸强度 TS_{MD} 与垂直方向的拉伸强度 TS_{TD} 之比 TS_{MD}/TS_{TD} 为 $0.75 \sim 1$ 。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料,其特征在于:
所述铝箔在进行相对于轧制方向垂直的方向和 45° 角的方向的拉伸试验时 0.2% 屈服强度都满足 $50 \sim 130\text{N/mm}^2$ 。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料,其特征在于:所述铝箔在进行相对于轧制方向平行的方向的拉伸试验时拉伸断裂强度满足 $90 \sim 130\text{N/mm}^2$ 。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料,其特征在于:所述金属层的至少一面实施了化学法表面处理。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料,其特征在于:其为二次电池用的包装材料。
7. 一种电池,其特征在于:在权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的电池用包装材料内收纳有至少具备正极、负极和电解质的电池元件。

电池用包装材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在成形时不易产生针孔或裂纹、具有优异的成形性的电池用包装材料。

背景技术

[0002] 迄今为止已开发出各种各样类型的电池,在所有的电池中,为了封装电极或电解质等的电池元件,包装材料是必不可少的部件。一直以来作为电池用包装大多使用金属制的包装材料。

[0003] 另一方面,近些来,伴随着电动汽车、混合动力汽车、电脑、相机、便携式电话等的高性能化,电池需求多种多样的形状,同时也需求薄型化和轻量化。然而,一直以来大量使用的金属制的电池用包装材料难以适应形状的多样化,而且在轻量化方面也存在极限。

[0004] 因此,近年来,作为能够容易地加工成多种多样的形状、且能够实现薄型化和轻量化的电池用包装材料,提出了依次叠层有基材/金属层/密封层的膜状的叠层体。然而,这样的膜状的包装材料比金属制的包装材料薄,存在成形时容易产生针孔或裂纹的缺点。在电池用包装材料中产生针孔或裂纹时,电解液就会渗透至金属层,形成金属析出物,结果可能导致短路,因此使膜状的电池用包装材料具备成形时不易产生针孔的特性、即具备优异的成形性是必不可少的。

[0005] 在现有技术中,为了提高膜状的电池用包装材料的成形性,着眼于用于粘接金属层的粘接层进行了各种研究。例如,在专利文献1中公开了一种叠层型包装材料,其具备由树脂膜构成的内层、第1粘接剂层、金属层、第2粘接剂层和由树脂膜构成的外层,通过利用含有侧链具有活泼氢的树脂、多官能异氰酸酯类和多官能胺化合物的粘接剂混合物形成上述第1粘接剂层和第2粘接剂层中至少一方,能够获得在更深的成形时具有高可靠性的包装材料。

[0006] 以专利文献1为代表,在现有技术中,在由膜状的叠层体构成的电池用包装材料中,着眼于使金属层与其他层粘接的粘接层的配合成分,对于提高成形性的技术进行了大量研究,但是对于着眼于金属层的物性来提高成形性的技术基本没有报道。

[0007] 另外,一般来说已知屈服强度低、拉伸强度大的金属材料容易变形、并且在深拉深时不易产生褶皱,具有优异的加工性(参照非专利文献1),在现有技术中,由膜状的叠层体构成的电池用包装材料中,通常使用屈服强度低的金属材料作为金属层。

[0008] 在先技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2008-287971号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:太田哲著,プレス加工技術マニュアル(冲压加工技术指南),日刊工业新闻社发行,昭和56年7月30日发行,1-3页

发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 本发明的目的在于提供一种使包括至少依次叠层有基材层、粘接层、金属层和密封层的膜状叠层体的电池用包装材料成形时不易产生裂纹或针孔、且具有优异的成形性的技术。

[0015] 用于解决技术问题的手段

[0016] 本发明的发明人为了解决上述问题进行了深入研究,尽管在现有技术中认为金属层所使用的铝箔的屈服强度越低加工性越优异,但是发明人意外地发现,将进行与轧制方向平行的方向的拉伸试验时 0.2% 屈服强度为 $58 \sim 121\text{N/mm}^2$ 的具有高屈服强度的铝箔用于金属层的电池用包装材料中,能够使电池用包装材料具备极其优异的成形性,能够大幅降低成形时针孔或裂纹的产生率。并且发现通过使用具备特定物性的尼龙膜作为叠层上述铝箔的基材,成形性特别好,能够更有效地抑制成形时产生针孔或裂纹。基于这些认识,并经过反复深入研究从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明提供下述方式的电池用包装材料和电池。

[0018] 项 1. 一种电池用包装材料,包括至少依次叠层有基材层、粘接层、金属层和密封层的叠层体,上述金属层是进行相对于轧制方向平行的方向的拉伸试验时 0.2% 屈服强度为 $58 \sim 121\text{N/mm}^2$ 的铝箔。

[0019] 项 2. 如项 1 所述的电池用包装材料,上述基材层是满足下述物性 (i) 和 (ii) 的双轴拉伸尼龙膜,

[0020] (i) 宽度方向的伸长率 (EL_{TD}) 为 $80 \sim 120\%$,并且流动方向的伸长率 (EL_{MD}) 与宽度方向的伸长率 (EL_{TD}) 之比 EL_{MD}/EL_{TD} 为 $1 \sim 1.25$,

[0021] (ii) 垂直方向的拉伸强度 (TS_{TD}) 在 280MPa 以上,并且流动方向的拉伸强度 (TS_{MD}) 与垂直方向的拉伸强度 (TS_{TD}) 之比 TS_{MD}/TS_{TD} 为 $0.75 \sim 1$ 。

[0022] 项 3. 如项 1 或 2 所述的电池用包装材料,上述铝箔在进行相对于轧制方向垂直的方向和 45° 角的方向的拉伸试验时 0.2% 屈服强度都满足 $50 \sim 130\text{N/mm}^2$ 。

[0023] 项 4. 如项 1 ~ 3 中任一项所述的电池用包装材料,上述铝箔在进行相对于轧制方向平行的方向的拉伸试验时拉伸断裂强度满足 $90 \sim 130\text{N/mm}^2$ 。

[0024] 项 5. 如项 1 ~ 4 中任一项所述的电池用包装材料,上述金属层的至少一面实施了化学法表面处理。

[0025] 项 6. 如项 1 ~ 5 中任一项所述的电池用包装材料,其为二次电池用的包装材料。

[0026] 项 7. 一种电池,在项 1 ~ 6 中任一项所述的电池用包装材料内收纳有至少具备正极、负极和电解质的电池元件。

[0027] 项 8. 一种电池的制造方法,包括利用电池用包装材料收纳至少具备正极、负极和电解质的电池元件的工序,上述电池用包装材料包括至少依次叠层有基材层、粘接层、金属层和密封层的叠层体,上述金属层是进行相对于轧制方向平行的方向的拉伸试验时 0.2% 屈服强度为 $58 \sim 121\text{N/mm}^2$ 的铝箔。

[0028] 项 9. 一种包装材料在电池制造中的用途,上述包装材料包括至少依次叠层有基材层、粘接层、金属层和密封层的叠层体,上述金属层是进行相对于轧制方向平行的方向的拉伸试验时 0.2% 屈服强度为 $58 \sim 121\text{N/mm}^2$ 的铝箔。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明的电池用包装材料,在成形时能够对应于模具的形状,金属层适度追随,因此能够抑制针孔或裂纹等的产生。这样一来,本发明的电池用包装材料具备优异的成形性,有助于提高生产率。

附图说明

[0031] 图 1 是表示本发明的电池用包装材料的截面结构的一例的图。

[0032] 图 2 是表示本发明的电池用包装材料的截面结构的一例的图。

具体实施方式

[0033] 本发明的电池用包装材料的特征在于:包括依次至少叠层有基材层、粘接层、金属层和密封层的叠层体,上述金属层是进行相对于轧制方向平行的方向的拉伸试验时 0.2% 屈服强度为 $58 \sim 121\text{N/mm}^2$ 的铝箔。以下,对本发明的电池用包装材料进行详细说明。

[0034] 1. 电池用包装材料的叠层结构

[0035] 如图 1 所示,电池用包装材料包括至少依次叠层有基材层 1、粘接层 2、金属层 3 和密封层 4 的叠层体。在本发明的电池用包装材料中,基材层 1 是最外层,密封层 4 是最内层。即,在组装电池时,位于电池元件的周边的密封层 4 彼此之间热熔将电池元件密封,由此来封装电池元件。

[0036] 另外,如图 2 所示,本发明的电池用包装材料在金属层 3 与密封层 4 之间,以提高这些层的粘接性为目的,可以根据需要设置粘接层 5。

[0037] 2. 形成电池用包装材料的各层的组成

[0038] [基材层 1]

[0039] 在本发明的电池用包装材料中,基材层 1 是形成最外层的层。关于形成基材层 1 的材料,以具备绝缘性为限,没有特别限制。作为形成基材层 1 的材料,例如可以列举聚酯树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、聚氨酯树脂、硅树脂、酚醛树脂以及它们的混合物或共聚合物等的树脂膜。作为聚酯树脂,具体可以列举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、聚萘二甲酸丁二醇酯、共聚酯、聚碳酸酯等。另外,作为聚酰胺树脂,具体可以列举尼龙 6、尼龙 6,6、尼龙 6 与尼龙 6,6 的共聚物、尼龙 6,10、聚间苯二甲酰己二胺 (MXD6) 等。其中优选尼龙、聚酯,更优选双轴拉伸尼龙、双轴拉伸聚酯,特优选双轴拉伸尼龙。

[0040] 在上述双轴拉伸尼龙膜之中,特别是在使用满足后述物性 (i) 和 (ii) 的膜时,能够更有效地抑制本发明的电池用包装材料由于在成形产生的不均匀变形而导致的应力集中,能够提高使其均匀变形的作用,能够更有效地抑制成形时产生针孔或裂纹,显著地提高成形性。

[0041] (i) 垂直方向 (TD) 的伸长率 (EL_{TD}) 为 $80 \sim 120\%$,且流动方向 (MD) 的伸长率 (EL_{MD}) 与垂直方向 (TD) 的伸长率 (EL_{TD}) 之比 EL_{MD}/EL_{TD} 为 $1 \sim 1.25$ 。

[0042] (ii) 垂直方向 (TD) 的拉伸强度 (TS_{TD}) 在 280MPa 以上,且流动方向 (MD) 的拉伸强度 (TS_{MD}) 与垂直方向 (TD) 的拉伸强度 (TS_{TD}) 之比 TS_{MD}/TS_{TD} 为 $0.75 \sim 1$ 。

[0043] 在上述物性 (i) 中,伸长率 (EL_{TD}) 优选列举 $90 \sim 110\%$,更优选 $95 \sim 100\%$ 。另

外,比例 EL_{MD}/EL_{TD} 优选列举 1.0 ~ 1.25,更优选 1.0 ~ 1.2。

[0044] 另外,上述物性 (ii) 中,拉伸强度 (TS_{TD}) 优选列举 280 ~ 370MPa,更优选 290 ~ 350MPa。另外,比例 TS_{MD}/TS_{TD} 优选列举 0.8 ~ 1.0,更优选 0.9 ~ 1.0。

[0045] 上述物性 (i) 和 (ii) 中规定的伸长率 (EL_{TD}),伸长率 (EL_{MD})、拉伸强度 (TS_{TD}) 和拉伸强度 (TS_{MD}) 是通过设定为试样宽度 15mm、标点间距离 100mm、拉伸速度 500mm/min 的拉伸试验测得的值。

[0046] 具备上述物性 (i) 和 (ii) 的双轴拉伸尼龙膜是公知的,其制造方法也是公知的。具体而言,具备这样物性的双轴拉伸尼龙膜例如可以通过如下方法获得:对于由含有尼龙的原料构成的未拉伸卷筒膜,以流动方向 (MD) 和垂直方向 (TD) 各自的拉伸倍率为 3.0 ~ 3.5 倍的条件进行双轴拉伸,之后以 150 ~ 200℃ 极限热处理。作为双轴拉伸方法,可以采用通过利用管模式或拉幅式的同步双轴拉伸或者逐次双轴拉伸,但优选利用管模法的同步双轴拉伸。

[0047] 基材层 1 可以由 1 层树脂膜形成,但为了提高抗针孔性和绝缘性,也可以由 2 层以上的树脂膜形成。在基材层 1 由多层树脂膜形成的情况下,2 层以上的树脂膜可以通过粘接剂使其叠层,所使用的粘接剂的种类和量等与后述的粘接层 2 或粘接层 5 的情况相同。

[0048] 基材层 1 的厚度例如可以列举 10 ~ 50 μm ,优选 15 ~ 30 μm 。

[0049] [粘接层 2]

[0050] 在本发明的电池用包装材料中,粘接层 2 是为了将基材层 1 与金属层 3 牢固地粘接而设置在它们之间的层。

[0051] 粘接层 2 由能够将基材层 1 与金属层 3 粘接的粘接剂形成。形成粘接层 2 所使用的粘接剂可以是双液固化型粘接剂,也可以是单液固化型粘接剂。而且,对于形成粘接层 2 所使用的粘接剂的粘接机理也没有特别限制,可以为化学反应型、溶剂挥发型、热熔融型、热压型等的任意类型。

[0052] 作为形成粘接层 2 所使用的粘接剂成分,具体可以列举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、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、共聚聚酯等的聚酯类树脂;聚醚类粘接剂;聚氨酯类粘接剂;环氧类树脂;酚醛树脂类树脂;尼龙 6、尼龙 66、尼龙 12、共聚酰胺等的聚酰胺类树脂;聚烯烃、羧酸改性聚烯烃,金属改性聚烯烃等的聚烯烃类树脂、聚乙酸乙烯酯类树脂;纤维素类粘接剂;甲基丙烯酸类树脂;聚酰亚胺类树脂;尿素树脂、三聚氰胺树脂等的氨基树脂;氯丁橡胶、丁腈橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶等的橡胶;有机硅类树脂等。这些粘接剂成分可以单独使用 1 种,也可以 2 种以上组合使用。在这些粘接剂成分中,优选列举聚氨酯类粘接剂。

[0053] 粘接层 2 的厚度例如可以列举 1 ~ 10 μm ,优选 2 ~ 5 μm 。

[0054] [金属层 3]

[0055] 在本发明的电池用包装材料中,金属层 3 是具有提高包装材料的强度的功能、并且作为防止水蒸气、氧气、光等侵入电池内部的阻挡层发挥功能的层。在本发明的电池用包装材料中,金属层 3 由铝箔形成,该铝箔在进行与轧制方向平行的方向的拉伸试验时,0.2% 屈服强度为 58 ~ 121N/mm²。通过使用这样的屈服强度高的铝箔作为金属层 3,能够使本发明的电池用包装材料具备优异的成形性。

[0056] 作为金属层 3 所使用的铝箔,只要在进行与轧制方向平行的方向 (MD) 的拉伸试验

时 0.2% 屈服强度满足 $58 \sim 121\text{N/mm}^2$ 即可,但从使其具有更优异的成形性的观点出发,该 0.2% 屈服强度优选列举 $64 \sim 85\text{N/mm}^2$ 。

[0057] 另外,对于该铝箔进行相对于轧制方向垂直的方向 (TD) 和 45° 方向的拉伸试验时的 0.2% 屈服强度没有特别限定,例如可以列举 $50 \sim 130\text{N/mm}^2$,优选 $60 \sim 90\text{N/mm}^2$,更优选 $65 \sim 85\text{N/mm}^2$ 。

[0058] 在该铝箔中,作为进行与轧制方向平行的方向 (MD) 的拉伸试验时的拉伸断裂强度,例如可以列举 $90 \sim 130\text{N/mm}^2$,优选 $95 \sim 125\text{N/mm}^2$,更优选 $100 \sim 110\text{N/mm}^2$ 。通过具备这样的拉伸断裂强度,能够更有效地使其具备优异的成形性。

[0059] 另外,在该铝箔中,作为在进行相对于轧制方向垂直的方向 (TD) 和 45° 方向的拉伸试验时的拉伸断裂强度,没有特别限定,例如可以列举 $90 \sim 124\text{N/mm}^2$,优选 $94 \sim 122\text{N/mm}^2$,更优选 $96 \sim 105\text{N/mm}^2$ 。

[0060] 上述 0.2% 屈服强度、拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率是根据 JIS Z2241 所规定的拉伸试验所测得的值。

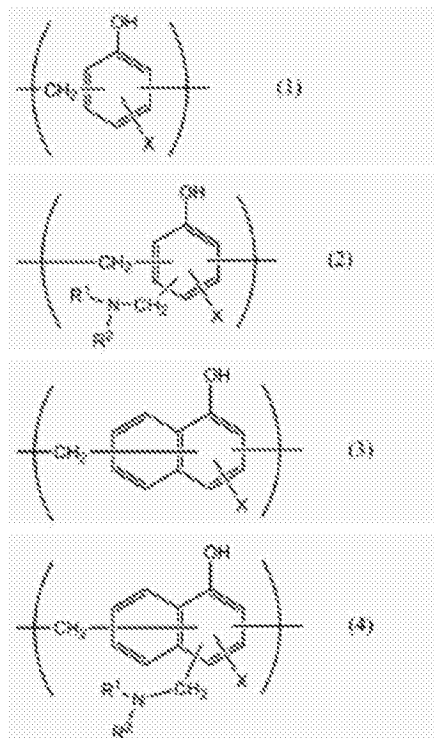
[0061] 作为金属层 3 所使用的铝箔,只要具备上述的 0.2% 屈服强度,可以单独是纯铝,但优选铝合金。作为该铝箔所使用的铝合金,例如可以列举 Al-Fe 系合金、Al-Mn 系合金等,优选列举 Al-Fe 系合金。作为用作金属层 3 的铝箔的优选例,可以列举软质铝,例如经过退火处理的铝 (JIS A8021H-0) 或者 (JIS A8079H-0) 等。

[0062] 具备上述特性的铝箔是公知的,其制造方法也是公知的。具体而言,具备这样的特性的铝箔例如可以经过下述工序制造:将金属铝或铝合金在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 左右进行 1~2 小时左右的均质化处理的工序、在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 左右进行热轧处理的工序、进行冷轧的工序、在 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 左右进行 1~10 小时左右的中间退火的工序、进行冷轧的工序、和在 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 左右进行 30~100 小时左右的最终退火的工序。

[0063] 金属层 3 的厚度例如可以列举 $20 \sim 50 \mu\text{m}$,优选 $30 \sim 40 \mu\text{m}$ 。

[0064] 另外,为了使粘接稳定化、防止溶解或腐蚀等,优选对金属层 3 的至少一面、优选两面进行化学法表面处理。在此,化学法表面处理是指在金属层的表面形成耐酸性覆膜的处理。化学法表面处理例如可以列举:使用硝酸铬、氟化铬、硫酸铬、乙酸铬、草酸铬、磷酸二氢铬、铬酸乙酰乙酸盐、氯化铬、硫酸钾铬等的铬酸化合物的铬酸盐处理;使用磷酸钠、磷酸钾、磷酸铵、多磷酸等的磷酸化合物的磷酸铬酸盐处理;使用由下述通式 (1)~(4) 所示的重复单位构成的氨基化苯酚聚合物的铬酸盐处理等。

[0065]



[0066] 通式 (1) ~ (4) 中, X 表示氢原子、羟基、烷基、羟烷基、烯丙基或苄基。另外, R^1 和 R^2 相同或不同, 表示羟基、烷基或羟烷基。在通式 (1) ~ (4) 中, 作为 X、 R^1 、 R^2 所示的烷基, 例如可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数 1 ~ 4 的直链或支链状的烷基。另外, 作为 X、 R^1 、 R^2 所示的羟烷基, 例如可以列举羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、1-羟丙基、2-羟丙基、3-羟丙基、1-羟丁基、2-羟丁基、3-羟丁基、4-羟丁基等的取代有一个羟基的碳原子数 1 ~ 4 的直链或支链状的烷基。在通式 (1) ~ (4) 中, X 优选氢原子、羟基和羟烷基中的任一种。由通式 (1) ~ (4) 所示的重复单位构成的氨基化苯酚聚合物的数均分子量例如可以列举约 500 ~ 约 100 万, 优选约 1000 ~ 约 2 万。

[0067] 另外, 作为赋予金属层 3 以耐腐蚀性的化学法表面处理方法, 例如可以列举涂敷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或硫酸钡的微粒的物质, 以 150°C 以上进行烧结处理, 从而在金属层 3 的表面形成耐腐蚀处理层的方法。并且, 在上述耐腐蚀处理层之上, 可以形成利用交联剂使阳离子性聚合物交联而成的树脂层。在此, 作为阳离子性聚合物, 例如可以列举聚乙烯亚胺、由具有聚乙烯亚胺和羧酸的聚合物构成的离子高分子配位化合物、在丙烯酸主骨架上接枝有伯胺的伯胺接枝丙烯酸树脂、聚烯丙胺或其衍生物、氨基苯酚等。这些阳离子性聚合物可以单独使用 1 种, 也可以 2 种以上组合使用。另外, 作为交联剂, 例如可以列举具有选自异氰酸酯基、缩水甘油基、羧基和噁唑啉基中的至少 1 种官能团的化合物、硅烷偶联剂等。这些交联剂可以单独使用 1 种, 也可以 2 种以上组合使用。

[0068] 这些化学法表面处理可以单独进行 1 种化学法表面处理, 也可以组合进行 2 种以上的化学法表面处理。而且, 这些化学法表面处理可以单独使用 1 种化合物进行, 也可以组合使用 2 种以上的化合物进行。其中, 优选铬酸盐处理, 更优选将铬酸化合物、磷酸化合物和上述氨基化苯酚聚合物组合使用的铬酸盐处理。

[0069] 在化学法表面处理中, 在金属层 3 的表面形成的耐酸性覆膜的量没有特别限定,

例如在将铬酸化合物、磷酸化合物和上述氨基化苯酚聚合物组合进行铬酸盐处理的情况下,金属层的表面每 1m^2 内,以铬换算计铬酸化合物的含有比例为约 $0.5 \sim$ 约 50mg , 优选约 $1.0 \sim$ 约 40mg ; 以磷换算计磷化合物的含有比例为约 $0.5 \sim$ 约 50mg , 优选约 $1.0 \sim$ 约 40mg ; 上述氨基化苯酚聚合物的含有比例为约 $1 \sim$ 约 200mg , 优选约 $5.0 \sim 150\text{mg}$ 。

[0070] 化学法表面处理可以通过下述方法进行:利用棒涂法、辊涂法、凹版涂布法、浸渍法等将含有用于形成耐酸性覆膜的化合物的溶液涂布在金属层的表面,之后进行加热使得金属层的温度达到 $70 \sim 200^\circ\text{C}$ 左右。另外,在对金属层实施化学法表面处理之前,可以预先对金属层实施利用碱浸渍法、电解清洗法、酸清洗法、电解酸清洗法等脱脂处理。通过这样进行脱脂处理,能够更有效地进行金属层的表面的化学法表面处理。

[0071] [密封层 4]

[0072] 在本发明的电池用包装材料中,密封层 4 相当于最内层,是在电池组装时密封层之间热熔接而将电池元件密封的层。

[0073] 密封层 4 所使用的树脂成分以满足能够热熔接为限,没有特别限定,例如可以列举聚烯烃、环状聚烯烃、羧酸改性聚烯烃、羧酸改性环状聚烯烃。

[0074] 作为上述聚烯烃,具体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的聚乙烯;均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如,丙烯和乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如,丙烯和乙烯的无规共聚物)等的聚丙烯;乙烯-丁烯-丙烯的三元共聚物等。这些聚烯烃中,优选列举聚乙烯和聚丙烯。

[0075] 上述环状聚烯烃是烯烃与环状单体的共聚物,作为上述环状聚烯烃的构成单体的烯烃,例如可以列举乙烯、丙烯、4-甲基-1-戊烯、苯乙烯、丁二烯、异戊二烯等。另外,作为上述环状聚烯烃的构成单体的环状单体,例如可以列举降冰片烯等的环状烯烃,具体可以列举环戊二烯、二环戊二烯、环己二烯、降冰片二烯等的环状二烯等。在这些聚烯烃中,优选环状烯烃,更优选降冰片烯。

[0076] 上述羧酸改性聚烯烃是通过利用羧酸使上述聚烯烃嵌段聚合或接枝聚合而改性的聚合物。作为改性所使用的羧酸,例如可以列举马来酸、丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、衣康酸酐等。

[0077] 上述羧酸改性环状聚烯烃是通过将构成环状聚烯烃的单体的一部分替换成 α, β -不饱和羧酸或其酸酐后共聚合、或者通过使 α, β -不饱和羧酸或其酸酐与环状聚烯烃嵌段聚合或接枝聚合,而得到的聚合物。羧酸改性的环状聚烯烃也同样。另外,作为改性所使用的羧酸,与上述酸改性环烯烃共聚物的改性所使用的相同。

[0078] 在这些树脂成分中,优选列举羧酸改性聚烯烃,更优选羧酸改性聚丙烯。

[0079] 密封层 4 可以单独由 1 种树脂成分形成,也可以由组合 2 种以上的树脂成分而得到的掺混聚合物形成。而且,密封层 4 可以仅由 1 层形成,也可以由相同或不同的树脂成分构成 2 层以上的层形成。

[0080] 另外,密封层 4 的厚度可以适当选定,可以列举 $10 \sim 100 \mu\text{m}$, 优选 $15 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

[0081] [粘接层 5]

[0082] 在本发明的电池用包装材料中,粘接层 5 是为了使金属层 3 与密封层 4 牢固地粘接而根据需要在它们之间设置的层。

[0083] 粘接层 5 由能够粘接金属层 3 与密封层 4 的粘接剂形成。形成粘接层 5 所使用的

粘接剂,其粘接机理、粘接剂成分的种类等与上述粘接层 2 的情况相同。作为粘接层 5 所使用的粘接剂成分,优选列举聚烯烃类树脂,更优选羧酸改性聚烯烃,特别优选羧酸改性聚丙烯。

[0084] 粘接层 5 的厚度例如可以列举 10 ~ 50 μm , 优选 20 ~ 30 μm 。

[0085] 3. 电池用包装材料的制造方法

[0086] 关于本发明的电池用包装材料的制造方法,只要能够获得将规定组成的各层叠层的叠层体,没有特别限定,例如可以例示以下方法。

[0087] 首先,形成依次叠层有基材层 1、粘接层 2、金属层 3 的叠层体(以下,有时记作“叠层体 A”)。叠层体 A 的形成具体可以通过如下所述的干式层压法形成:在基材层 1 上或者在根据需要对表面实施了化学法表面处理的金属层 3 上,通过挤出法、凹版涂布法、辊涂法等涂布方法涂布用于形成粘接层 2 的粘接剂,进行干燥,之后叠层该金属层 3 或者基材层 1,使粘接层 2 固化。

[0088] 接着,在叠层体 A 的金属层 3 上叠层密封层 4。当在金属层 3 上直接叠层密封层 4 的情况下,利用凹版涂布法、辊涂法等方法在叠层体 A 的金属层 3 上涂布构成密封层 4 的树脂成分即可。另外,在金属层 3 与密封层 4 之间设置粘接层 5 的情况下,例如可以列举下述方法:(1) 通过在叠层体 A 的金属层 3 上,将粘接层 5 和密封层 4 共挤出而进行叠层的方法(共挤出层压法);(2) 另外形成粘接层 5 与密封层 4 叠层而成的叠层体,通过热层压法将其叠层到叠层体 A 的金属层 3 上的方法;(3) 在叠层体 A 的金属层 3 上,通过挤出法或溶液涂布后经高温干燥并烧结的方法等叠层用于形成粘接层 5 的粘接剂,通过热层压法在该粘接层 5 上叠层预先制成片状的密封层 4 的方法;(4) 一边在叠层体 A 的金属层 3 与预先制成片状的密封层 4 之间流入熔融的粘接层 5,一边通过粘接层 5 将叠层体 A 与密封层 4 贴合的方法(夹层层压法)等。

[0089] 如上所述,形成由基材层 1/ 粘接层 2/ 根据需要对表面实施了化学法表面处理的金属层 3/ 根据需要设置的粘接层 5/ 密封层 4 构成的叠层体,为了使粘接层 2 和根据需要设置的粘接层 5 的粘接性更加牢固,可以进一步实施热辊接触式、热风式、近红外线或远红外线式等的加热处理。作为这些加热处理的条件,例如可以列举 150 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 、1 ~ 5 分钟。

[0090] 在本发明的电池用包装材料中,对于构成叠层体的各层,为了使制膜性、叠层化加工性、最终制品的 2 次加工(成袋化、压花成形)适应性等提高或稳定化,可以根据需要实施电晕处理、喷砂处理、氧化处理、臭氧处理等的表面活性化处理。

[0091] 4. 电池用包装材料的用途

[0092] 本发明的电池用包装材料作为用于密封并收纳正极、负极、电解质等的电池元件的包装材料使用。

[0093] 具体而言,利用本发明的电池用包装材料,将至少具备正极、负极和电解质的电池元件,以分别与上述正极和负极连接的金属端子在外侧突出的状态、能够在电池元件的周边形成凸缘部(密封层之间接触的区域)的方式被覆,对上述凸缘部的密封层之间进行热封使其密封,从而提供一种使用了电池用包装材料的电池。其中,在使用本发明的电池用包装材料收纳电池元件的情况下,以本发明的电池用包装材料的密封部分为内侧(与电池元件接触的面)的方式使用。

[0094] 本发明的电池用包装材料可以用于一次电池、二次电池的任意种,优选二次电池。

本发明的电池用包装材料所适用的二次电池的种类没有特别制限,例如可以列举锂离子电池、锂离子聚合物电池、铅蓄电池、镍·氢蓄电池、镍·镉蓄电池、镍·铁蓄电池、镍·锌蓄电池、氧化银·锌蓄电池、金属空气电池、多价阳离子电池、电容(condenser)、电容器(capacitor)等。在这些二次电池中,作为本发明的电池用包装材料优选的适用对象,可以列举锂离子电池和锂离子聚合物电池。

[0095] 实施例

[0096] 下面列举实施例和比较例对本发明进行详细说明。但本发明不受实施例的限定。

[0097] 实施例 1 ~ 18 和比较例 1 ~ 3

[0098] < 电池用包装材料的制造 >

[0099] 对于依次叠层有基材层 1/ 粘接层 2/ 金属层 3 的叠层体,利用热层压法使粘接层 5 和密封层 4 叠层,制造由依次叠层有基材层 1/ 粘接层 2/ 金属层 3/ 粘接层 5/ 密封层 4 的叠层体构成的电池用包装材料。电池用包装材料的制造条件如下所示。

[0100] 作为构成基材层 1 的树脂膜,使用下述尼龙膜 1、2 和 3。

[0101] • 尼龙膜 1

[0102] 双轴拉伸尼龙膜:尼龙 6

[0103] 厚度:25 μ m

[0104] 垂直方向(TD)的伸长率(EL_{TD}):110%

[0105] 流动方向(MD)的伸长率(EL_{MD}):140%

[0106] 比例 EL_{MD}/EL_{TD} :1.28

[0107] 垂直方向(TD)的拉伸强度(TS_{TD}):270MPa

[0108] 流动方向(MD)的拉伸强度(TS_{MD}):260MPa

[0109] 比例 TS_{MD}/TS_{TD} :0.96

[0110] • 尼龙膜 2

[0111] 双轴拉伸尼龙膜:尼龙 6

[0112] 厚度:25 μ m

[0113] 垂直方向(TD)的伸长率(EL_{TD}):100%

[0114] 流动方向(MD)的伸长率(EL_{MD}):110%

[0115] 比例 EL_{MD}/EL_{TD} :1.10

[0116] 垂直方向(TD)的拉伸强度(TS_{TD}):350MPa

[0117] 流动方向(MD)的拉伸强度(TS_{MD}):330MPa

[0118] 比例 TS_{MD}/TS_{TD} :0.94

[0119] • 尼龙膜 3

[0120] 双轴拉伸尼龙膜:尼龙 6

[0121] 厚度:25 μ m

[0122] 垂直方向(TD)的伸长率(EL_{TD}):100%

[0123] 流动方向(MD)的伸长率(EL_{MD}):120%

[0124] 比例 EL_{MD}/EL_{TD} :1.20

[0125] 垂直方向(TD)的拉伸强度(TS_{TD}):300MPa

[0126] 流动方向(MD)的拉伸强度(TS_{MD}):270MPa

[0127] 比例 $TS_{MD}/TS_{TD}:0.90$

[0128] 上述尼龙膜 1、2 和 3 是通过下述方法制得的：对于由含有尼龙的原料构成的未拉伸卷筒膜，以流动方向 (MD) 和宽度方向 (TD) 各自的拉伸倍率达到 3.0 ~ 3.5 倍的条件，通过管模法进行同步双轴拉伸，之后以 150 ~ 200℃ 进行热处理。

[0129] 其中，上述尼龙膜 1、2 和 3 的伸长率 (EL_{TD})、伸长率 (EL_{MD})、拉伸强度 (TS_{TD}) 和拉伸强度 (TS_{MD}) 使用精密万能试验机 (Autograph)，通过设定为样品宽度 15mm、标点间距离 100mm、拉伸速度 500mm/min 的拉伸试验测定。

[0130] 作为构成金属层 3 的铝箔，使用表 1 所示物性的由软质铝 (JIS H4160A8021H-0) 构成的铝箔 1 ~ 9 (厚度 40 μm) 的两面实施了化学法表面处理的铝箔。铝箔 1 ~ 9 的化学法表面处理通过利用辊涂法在金属层的两面涂布包括酚醛树脂、氟化铬化合物和磷酸的处理液，在覆膜温度达到 180℃ 以上的条件下烧结 20 秒而进行。

[0131] [表 1]

[0132]

	0.2%屈服强度 [N/mm ²]			拉伸断裂强度 [N/mm ²]			拉伸断裂伸长率 [%]		
	MD 方向	TD 方向	45° 方向	MD 方向	TD 方向	45° 方向	MD 方向	TD 方向	45° 方向
AL 箔 1	58	62	60	100	99	102	12	13	19
AL 箔 2	64	62	63	107	101	103	12	11	12
AL 箔 3	66	67	67	106	96	98	13	12	16
AL 箔 4	75	75	72	102	98	96	10	10	14
AL 箔 5	85	82	80	110	101	99	12	11	20
AL 箔 6	121	117	112	123	122	117	7	3	9
AL 箔 7	41	40	41	90	89	93	12	11	18
AL 箔 8	36	36	38	94	88	92	21	19	23
AL 箔 9	148	144	144	133	130	125	4	3	7

[0133] 其中，Al 箔 1 ~ 6 经过下述工序制造：以 500 ~ 600℃ 左右、1 ~ 2 小时左右的条件，对铝合金实施均质化处理的工序；以 400 ~ 500℃ 左右实施热轧处理的工序；进行冷轧处理的工序；以 300 ~ 450℃ 左右、1 ~ 10 小时左右的条件实施中间退火的工序；实施冷轧的工序；和以 250 ~ 400℃ 左右、30 ~ 100 小时左右的条件实施最终退火的工序。

[0134] 其中，上述铝箔 1 ~ 9 的 0.2% 屈服强度、拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率依照 JIS Z 2241 所规定的拉伸试验进行测定。

[0135] 首先，按照表 2 所示的基材层 1 与金属层 3 组合，制作依次叠层有基材层 1/ 粘接层 2/ 金属层 3 的叠层体。具体而言，在基材层 1 的一个表面，形成 3 μm 的由聚酯类主剂和异氰酸类固化剂的双液型氨酯粘接剂构成的粘接层 2，与金属层的化学法表面处理面进行加压加热贴合，制作依次叠层有基材层 1/ 粘接层 2/ 金属层 3 的叠层体。

[0136] 并且，另外将构成粘接层 5 的酸改性聚丙烯树脂 (利用不饱和羧酸接枝改性而得到的不饱和羧酸接枝改性无规聚丙烯) 和构成密封层 4 的聚丙烯 (无规共聚物 (以下称为 PP)) 共挤出，由此制作由厚度 20 μm 的粘接层 5 和厚度 20 μm 的密封层 4 构成的 2 层共挤出膜。

[0137] 接着，在上述制作的由基材层 1/ 粘接层 2/ 金属层 3 构成的叠层体的金属层上，以上述制作的 2 层共挤出膜的粘接层 5 接触的方式重叠，进行加热使得金属层 3 达到 120℃，

进行热层压,从而获得依次叠层有基材层 1/ 粘接层 2/ 金属层 3/ 粘接层 5/ 密封层 4 的叠层体。将得到的叠层体暂时冷却,之后加热至 180℃,保温该温度 1 分钟实施热处理,从而获得电池用包装材料。

[0138] [表 2]

[0139]

	基材层 1 的种类	金属层 3 的种类
实施例 1	尼龙膜 1	AL 箔 1
实施例 2	尼龙膜 1	AL 箔 2
实施例 3	尼龙膜 1	AL 箔 3
实施例 4	尼龙膜 1	AL 箔 4
实施例 5	尼龙膜 1	AL 箔 5
实施例 6	尼龙膜 1	AL 箔 6
实施例 7	尼龙膜 2	AL 箔 1
实施例 8	尼龙膜 2	AL 箔 2
实施例 9	尼龙膜 2	AL 箔 3
实施例 10	尼龙膜 2	AL 箔 4
实施例 11	尼龙膜 2	AL 箔 5
实施例 12	尼龙膜 2	AL 箔 6
实施例 13	尼龙膜 3	AL 箔 1
实施例 14	尼龙膜 3	AL 箔 2
实施例 15	尼龙膜 3	AL 箔 3
实施例 16	尼龙膜 3	AL 箔 4
实施例 17	尼龙膜 3	AL 箔 5
实施例 18	尼龙膜 3	AL 箔 6
比较例 1	尼龙膜 1	AL 箔 7
比较例 2	尼龙膜 1	AL 箔 8

比较例 3	尼龙膜 1	AL 箔 9
-------	-------	--------

[0140] < 成形性的评价 >

[0141] 将上述获得的电池用包装材料裁断, 制作成 120×80mm 的条状片, 将其作为试验样品。使用由 30×50mm 的矩形的阳模和与该阳模之间的间隔为 0.5mm 的阴模构成的直板模具, 以热粘接性树脂层一侧位于阳模侧的方式将上述试验样品载置在阴模上。以 0.1MPa 的压强 (面压) 按压该试验样品使成形深度达到 6mm 或 7mm, 进行冷态成形 (牵引 1 段成形)。其中, 以成形深度达到 6mm 的条件的成形使用实施例 1~6 和比较例 1~3 的电池用包装材料进行, 以成形深度达到 7mm 的条件的成形使用实施例 1~18 的电池用包装材料进行。确认形成的电池用包装材料的金属层是否产生针孔或裂纹, 计算针孔和裂纹的产生率 (%)。关于针孔和裂纹的产生率, 在进行上述成形后即使发现有一处针孔或裂纹也判定为成形不良品, 求取以上述条件形成 30 个试验样品时产生的成形不良品的比例。

[0142] 将以成形深度达到 6mm 的条件进行成形时的结果示于表 3, 将以成形深度达到 7mm 的条件进行成形时的结果示于表 4。

[0143] 由表 3 可知, 在以成形深度 6mm 进行成形时, 在使用相对于轧制方向平行的方向的 0.2% 屈服强度为 58~121N/mm²、特别是 64~85N/mm² 的具有高屈服强度的铝箔作为金属层的电池用包装材料中, 能够显著地抑制针孔和裂纹的产生 (实施例 1~6)。另一方面, 在使用相对于轧制方向平行的方向的 0.2% 屈服强度小于 58N/mm² 和超过 121N/mm² 铝箔的情况下, 在以成形深度 6mm 进行成形时, 针孔和裂纹的产生率高, 成形性比实施例 1~6 差。

[0144] 另外, 由表 4 也可以确认: 在以成形深度 7mm 这样的严酷的条件进行成形的情况下, 通过采用尼龙膜 2 和 3 作为基材层, 能够大幅度降低针孔和裂纹的产生率。

[0145] [表 3]

[0146] 以成形深度 6mm 的条件进行成形的结果

[0147]

	基材层 1	金属层 2				针孔和裂纹的产生率 (%)
			MD 方向 0.2% 屈服强度 [N/mm ²]	MD 方向拉伸 断裂强度 [N/mm ²]	MD 方向拉伸 断裂伸长率 [%]	
实施例 1	尼龙膜 1	AL 箔 1	58	100	12	5
实施例 2	尼龙膜 1	AL 箔 2	64	107	12	0
实施例 3	尼龙膜 1	AL 箔 3	66	105	13	0
实施例 4	尼龙膜 1	AL 箔 4	75	102	10	0
实施例 5	尼龙膜 1	AL 箔 5	85	110	12	0
实施例 6	尼龙膜 1	AL 箔 6	121	123	7	3
比较例 1	尼龙膜 1	AL 箔 7	41	90	12	17
比较例 2	尼龙膜 1	AL 箔 8	38	94	21	28
比较例 3	尼龙膜 1	AL 箔 9	148	133	4	33

[0148] [表 4]

[0149] 以成形深度 7mm 的条件进行成形的结果

[0150]

	基材层 1	金属层 2			针孔和裂纹的产生率 (%)	
			MD方向 0.2%屈服强度 [N/mm ²]	MD方向拉伸 断裂强度 [N/mm ²]		MD方向拉伸 断裂伸长率 [%]
实施例 1	尼龙膜 1	AL箔 1	58	100	12	56
实施例 2	尼龙膜 1	AL箔 2	64	107	12	30
实施例 3	尼龙膜 1	AL箔 3	66	105	13	10
实施例 4	尼龙膜 1	AL箔 4	75	102	10	8
实施例 5	尼龙膜 1	AL箔 5	85	110	12	12
实施例 6	尼龙膜 1	AL箔 6	121	123	7	43
实施例 7	尼龙膜 2	AL箔 1	58	100	12	9
实施例 8	尼龙膜 2	AL箔 2	64	107	12	2
实施例 9	尼龙膜 2	AL箔 3	66	105	13	0
实施例 10	尼龙膜 2	AL箔 4	75	102	10	0
实施例 11	尼龙膜 2	AL箔 5	85	110	12	0
实施例 12	尼龙膜 2	AL箔 6	121	123	7	3
实施例 13	尼龙膜 3	AL箔 1	58	100	12	10
实施例 14	尼龙膜 3	AL箔 2	64	107	12	5
实施例 15	尼龙膜 3	AL箔 3	66	105	13	0
实施例 16	尼龙膜 3	AL箔 4	75	102	10	0
实施例 17	尼龙膜 3	AL箔 5	85	110	12	0
实施例 18	尼龙膜 3	AL箔 6	121	123	7	4

[0151] 符号说明

[0152] 1:基材层;2:粘接层;3:金属层;4:密封层;5:粘接层。

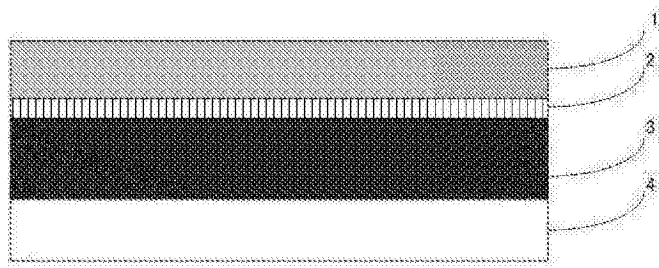


图 1

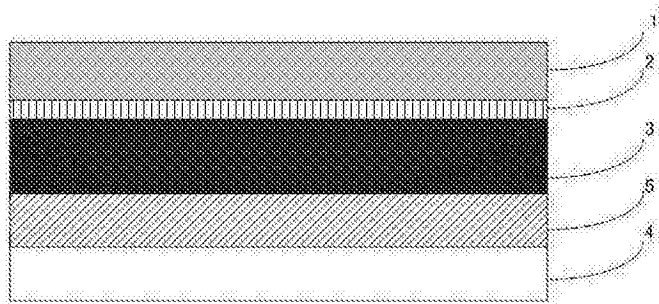


图 2