



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118977480 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 19

(21) 申请号 202411054915.0

(22) 申请日 2024.08.02

(71) 申请人 上海恩捷新材料科技有限公司

地址 201314 上海市浦东新区南芦公路155号

(72) 发明人 王卉 王小明 曹瑞典

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理有限公司 11463

专利代理师 钟扬飞

H01M 50/14 (2021.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 7/10 (2006.01)

B32B 15/085 (2006.01)

B32B 15/09 (2006.01)

B32B 15/088 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 33/00 (2006.01)

(51) Int. Cl.

B32B 15/18 (2006.01)

H01M 50/129 (2021.01)

H01M 50/145 (2021.01)

H01M 50/102 (2021.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书2页 说明书23页 附图2页

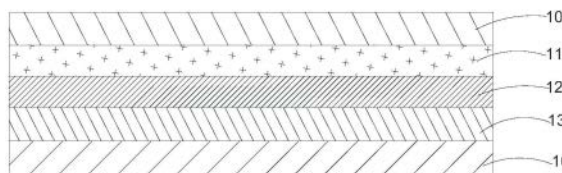
(54) 发明名称

金属复合膜及电化学装置

(57) 摘要

一种金属复合膜及电化学装置,属于金属塑膜技术领域。金属复合膜包括依次叠加设置的热熔接树脂层、第一胶粘剂层、第一防腐蚀层、中间金属层以及外基材树脂层;第一胶粘剂层包括酸改性基团和/或异氰酸酯基,第一防腐蚀层包括含氮聚合物,含氮聚合物具有与酸改性基团和/或异氰酸酯基反应的胺基基团,第一防腐蚀层中氮原子的含量大于0且小于等于20At%。金属复合膜不仅可与不同种类得第一胶粘剂层的适配,且得到的金属复合膜的中间金属层与热熔接树脂层间的初始剥离强度佳,且具有较佳的长期有效性,有利于促进金属复合膜在锂离子电池领域中的推广和使用。

1000



1. 一种金属复合膜,其特征在于,包括依次叠加设置的热熔接树脂层、第一胶粘剂层、第一防腐蚀层、中间金属层以及外基材树脂层;

其中,所述第一胶粘剂层包括酸改性基团和/或异氰酸酯基,所述第一防腐蚀层包括含氮聚合物,所述含氮聚合物具有与所述酸改性基团和/或所述异氰酸酯基反应的胺基基团,所述第一防腐蚀层中氮原子的含量大于0且小于等于20At%。

2. 根据权利要求1所述的金属复合膜,其特征在于,所述第一防腐蚀层中氮原子的含量为1At%-20At%。

3. 根据权利要求1所述的金属复合膜,其特征在于,所述第一防腐蚀层由防腐蚀液由防腐蚀液通过涂布、热处理形成;

其中,所述含氮聚合物在所述防腐蚀液中的质量百分比为0.1%-3%。

4. 根据权利要求3所述的金属复合膜,其特征在于,所述防腐蚀液中至少还包括含羧酸类聚合物、羟基丙烯酸树脂以及交联剂中的至少一种,其中,所述含羧酸类聚合物在所述防腐蚀液中的质量百分比为0.1%-2.0%,所述羟基丙烯酸树脂在所述防腐蚀液中的质量百分比为0.1%-2.0%,所述交联剂在所述防腐蚀液中的质量百分比为0.5%-5%。

5. 根据权利要求4所述的金属复合膜,其特征在于,所述含羧酸类聚合物的碳链上羧基间隔不高于5个碳原子。

6. 根据权利要求4所述的金属复合膜,其特征在于,所述含羧酸类聚合物包括膦酰基羧酸共聚物。

7. 根据权利要求4所述的金属复合膜,其特征在于,所述交联剂包括环氧化合物、恶唑啉化合物、己二酸二酰肼化合物中的至少一种。

8. 根据权利要求3所述的金属复合膜,其特征在于,所述防腐蚀液中还包括三价金属化合物、无机酸以及有机树脂,其中所述三价金属化合物为三价铬化合物或三价铈化合物,所述三价金属化合物在所述防腐蚀液中的质量百分比为1.9%-6%,所述无机酸在所述防腐蚀液中的质量百分比为0.3%-6%,所述有机树脂在所述防腐蚀液中的质量百分比为0.6%-6%;

所述有机树脂是由聚丙烯酸系树脂和/或聚乙烯醇组成,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。

9. 根据权利要求3所述的金属复合膜,其特征在于,所述防腐蚀液中包括钛化合物或锆化合物,所述钛化合物在所述防腐蚀液中的质量百分比为0-0.6%,所述锆化合物在所述防腐蚀液中的质量百分比为0-2.8%。

10. 根据权利要求1-9任一项所述的金属复合膜,其特征在于,所述第一胶粘剂层由溶剂型胶粘剂制得,所述第一胶粘剂层含有异氰酸酯基和/或酸改性基团;或者,

所述第一胶粘剂层由热熔型胶粘剂制得,所述第一胶粘剂层含有酸改性基团。

11. 根据权利要求1-9任一项所述的金属复合膜,其特征在于,所述金属复合膜还包括第二胶粘剂层,所述第二胶粘剂层位于所述外基材树脂层与所述中间金属层之间。

12. 根据权利要求11所述的金属复合膜,其特征在于,所述金属复合膜还包括第二防腐蚀层,所述第二防腐蚀层位于所述第二胶粘剂层和所述中间金属层之间。

13. 根据权利要求12所述的金属复合膜,其特征在于,所述第二防腐蚀层包括含氮聚合

物,所述含氮聚合物具有胺基基团,所述第二胶粘剂层包括与所述胺基基团反应的酸改性基团和/或异氰酸酯基。

14.根据权利要求11所述的金属复合膜,其特征在于,所述金属复合膜还包括着色层,所述着色层设定在所述外基材树脂层与所述第二胶粘剂层之间,或者所述着色层设定在所述外基材树脂层背离所述中间金属层的一侧。

15.根据权利要求11所述的金属复合膜,其特征在于,所述第二胶粘剂层中含有着色剂。

16.根据权利要求1-9任一项所述的金属复合膜,其特征在于,所述第一防腐蚀层的厚度为1nm-3.0 μ m。

17.根据权利要求1-9任一项所述的金属复合膜,其特征在于,所述中间金属层采用镀镍处理的钢板。

18.一种电化学装置,其特征在于,使用如权利要求1-17任一项所述的金属复合膜。

金属复合膜及电化学装置

技术领域

[0001] 本申请涉及金属塑膜技术领域,具体而言,涉及一种金属复合膜及电化学装置。

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,铝合金外壳可为铝材,而用金属和树脂层叠而成的软包外壳则采用金属复合膜,极大地改善了硬装电池外形设计不灵活的问题。

[0003] 金属复合膜的从外到内的构成依次是外基材树脂层、中间金属层、第一胶粘剂层和热熔接树脂层。作为电池外包材料,要求金属复合膜具备耐电解液腐蚀的性能,从而可防止电池外壳发生漏液等问题,保证电池使用寿命。

[0004] 一般地,锂离子电池外包装用金属复合膜中的金属都需进行防腐蚀处理,在防腐蚀处理效果不理想的情况下,如果在电池制造工序中混入水分,就会与电解液中的锂盐发生反应,生成腐蚀性的氟化氢(HF),氟化氢会经过热熔接树脂层和第一胶粘剂层,达到中间金属层表面,从而腐蚀金属,造成中间金属层与热熔接树脂层间脱离。增加了发生电解液从电池中漏液的可能性。故中间金属层的防腐蚀处理对金属复合膜的影响很大。

[0005] 目前,金属复合膜的防腐蚀处理液的主要成分为三价铬化合物、氟化物、氨基化酚树脂和磷酸。中间金属层经过此防腐液的防腐蚀处理后,可在一些普通电解液环境中,提高金属复合膜的耐腐蚀程度。但是,目前普遍的做法是根据第一胶粘剂层的类型选择不同类型的防腐处理剂。同一种防腐处理剂搭配不同类型的胶粘剂层时,处理效果差异巨大。处理效果差时,水分可能会透过电池外包装,使电解液产生氟化氢(HF),此防腐液的防腐蚀处理效果就会不理想,容易造成锂离子电池用金属复合膜的层间分离,影响金属复合膜在锂离子电池领域中的推广和使用。

[0006] 并且假设如本申请所示,防腐蚀层包括含氮聚合物,胶粘剂层包括酸改性基团和/或异氰酸酯基,也会存在反应后防腐蚀层与内层胶粘剂层间受外力影响后易生成裂纹。当软包装的锂电池长期使用时,侵入的水分和会与电解液发生反应,生成氟化氢。氟化氢易从裂纹处入侵,导致防腐蚀层与内层胶粘剂层的剥离强度降低,最终分层。

发明内容

[0007] 本申请的目的在于克服现有技术的不足,提供一种金属复合膜及电化学装置。

[0008] 本申请的实施例是这样实现的:

[0009] 在第一方面,本申请示例提供了一种金属复合膜,其包括依次叠加设置的热熔接树脂层、第一胶粘剂层、第一防腐蚀层、中间金属层以及外基材树脂层;

[0010] 其中,第一胶粘剂层包括酸改性基团和/或异氰酸酯基,第一防腐蚀层包括含氮聚合物,含氮聚合物具有与酸改性基团和/或异氰酸酯基反应的胺基基团,第一防腐蚀层中氮原子的含量大于0且小于等于20At%。

[0011] 本申请提供的金属复合膜,通过第一防腐层中添加一定氮原子含量的含氮聚合

物,使其不仅可与不同种类得第一胶粘剂层的适配,降低金属复合膜的制备成本以及提高制备效率,且得到的金属复合膜的中间金属层与热熔接树脂层间硬度合理,不易受外力影响生成裂纹,且中间金属层与热熔接树脂层间的初始剥离强度佳,且具有较佳的长期有效性,有利于促进金属复合膜在锂离子电池领域中的推广和使用。

[0012] 在第二方面,本申请示例提供了一种电化学装置,其使用本申请第一方面提供的金属复合膜。

附图说明

[0013] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本申请的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0014] 图1为本申请一些实施例提供的金属复合膜的结构示意图;

[0015] 图2为本申请一些实施例提供的金属复合膜的结构示意图;

[0016] 图3为本申请一些实施例提供的金属复合膜的结构示意图;

[0017] 图4为本申请一些实施例提供的金属复合膜的结构示意图;

[0018] 图5为本申请一些实施例提供的金属复合膜的结构示意图。

[0019] 图标:1000-金属复合膜;10-热熔接树脂层;11-第一胶粘剂层;12-第一防腐蚀层;13-中间金属层;14-第二防腐蚀层;15-第二胶粘剂层;16-外基材树脂层;17-着色层。

具体实施方式

[0020] 下面将结合实施例对本申请的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本申请,而不应视为限制本申请的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0021] 以下针对本申请实施例的金属复合膜及电化学装置进行具体说明:

[0022] 请参阅图1至图5,本申请提供一种金属复合膜1000,其包括依次叠加设置的热熔接树脂层10、第一胶粘剂层11、第一防腐蚀层12、中间金属层13以及外基材树脂层16。

[0023] 其中,第一胶粘剂层11包括酸改性基团和/或异氰酸酯基,第一防腐蚀层12包括含氮聚合物,含氮聚合物具有与酸改性基团和/或异氰酸酯基反应的胺基基团,第一防腐蚀层12中氮原子的含量大于0且小于等于20At%。

[0024] 本申请通过在中间金属层13和第一胶粘剂层11之间设置第一防腐蚀层12的方式,有利于在电池中生成腐蚀性的氟化氢(HF)时,阻止氟化氢达到中间金属层13表面,抑制中间金属层13与热熔接树脂层10间脱离。

[0025] 其中,与胺基基团反应的酸改性基团包括但不限于羧基、磺酸基、马来酸基、亚磺酸基、次磺酸基、磷酸基、膦酸基等中的至少一种。

[0026] 第一防腐蚀层12中氮原子的含量是指以后述方法(XPS-ESCA法)检测第一防腐蚀层12深处的元素含量,且默认添加到第一防腐蚀层12中的元素均匀地分散在第一防腐蚀层12中。

[0027] 当第一防腐层12中氮原子含量过高时(大于20At%),氨基(NH₂)与第一胶粘剂层11的结合程度随之升高,导致反应后第一防腐层12与第一胶粘剂层11间硬度增大,受外力影响后易生成裂纹。当软包装的锂电池长期使用时,侵入的水分和会与电解液发生反应,生成氟化氢。氟化氢易从裂纹处入侵,导致第一防腐层12与第一胶粘剂层11的剥离强度降低,最终分层。因此控制第一防腐层12中氮原子的含量在上述范围内,有利于提升第一防腐层12与第一胶粘剂层11之间的剥离强度。

[0028] 示例性地,第一防腐层12中氮原子的含量为0.1At%、1At%、3At%、5At%、8At%、10At%、13At%、15At%、18At%、20At%中的任一值或介于任意两个值之间。

[0029] 综上,本申请通过第一防腐层12所用的含氮聚合物的胺基基团可与第一胶粘剂层11中的酸改性基团和/或异氰酸酯基产生反应,同时控制第一防腐层中氮原子的含量,不仅可使第一防腐层12与第一胶粘剂层11通过共价键进行结合,从而有效提升了二者之间的密着力,进一步使中间金属层13与热熔接树脂层10之间连接牢固,从而提高金属复合膜1000的中间金属层13与热熔接树脂层10之间的初始剥离强度、以及在无水、有水的电解液环境中的耐腐蚀性,不仅可实现金属复合膜1000作为锂离子电池装置用外包装材料的长效稳定性,而且第一防腐层12可与不同种类得第一胶粘剂层的适配,有利于提高金属复合膜1000的生产效率以及降低生产成本。

[0030] 在一些可选地实施例中,请参阅图2至图5,金属复合膜1000还包括第二胶粘剂层15,第二胶粘剂层15位于外基材树脂层16与中间金属层13之间。

[0031] 通过第二粘剂层的引入,有利于提高外基材树脂层16与中间金属层13之间的粘接性,从而提高中间金属层13与外基材树脂层16之间的初始剥离强度,有利于提升金属复合膜1000作为锂离子电池装置用外包装材料的长效稳定性。

[0032] 在一些可选地实施例中,请参阅图3至图5,金属复合膜1000还包括第二防腐层14,第二防腐层14位于第二胶粘剂层15和中间金属层13之间。

[0033] 通过第二防腐层14的设置,有利于进一步提升金属复合膜1000作为锂离子电池装置用外包装材料的耐腐蚀性。

[0034] 在一些可选地实施例中,请参阅图3,金属复合膜1000由依次叠加设置的热熔接树脂层10、第一胶粘剂层11、第一防腐层12、中间金属层13、第二防腐层14、第二胶粘剂层15以及外基材树脂层16构成。

[0035] 请参阅图4以及图5,在一些可选地实施例中,金属复合膜1000还包括着色层17,如图4所示,着色层17设定在外基材树脂层16与第二胶粘剂层15之间,或者如图5所示,着色层17设定在外基材树脂层16背离中间金属层13的一侧。

[0036] 通过着色层17的设置,使金属复合膜1000满足不同的使用需求。

[0037] 在一些可选地实施例中,第二胶粘剂层15中含有着色剂。也即是通过直接在第二胶粘剂层15中添加着色剂的方式,直接将着色层17与第二胶粘剂层15进行复合,有效降低制备成本。

[0038] 以下针对各层进行具体描述:

[0039] **【热熔接树脂层10】**

[0040] 金属复合膜1000作为锂离子电池用外包装材料使用时,热熔接树脂层10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)。

[0041] 对于构成热熔接树脂层10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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 热熔接树脂层10可以单独由1种树脂构成,也可以由2种以上的树脂组合而成。并且热熔接树脂层10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。

[0045] 热熔接树脂层10根据需要也可以含有爽滑剂等。在热熔接树脂层10含有爽滑剂情况下,能够提高锂离子电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种以上组合使用。

[0046] 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种以上组合使用。作为酰胺类爽滑剂,优选使用在上述外基材树脂层16的表面。

[0047] 在热熔接树脂层10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。

[0048] 存在于热熔接树脂层10表面的爽滑剂可以是构成热熔接树脂层10的树脂中渗出的爽滑剂,也可以是在热熔接树脂层10的表面涂布的爽滑剂。

[0049] 对热熔接树脂层10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。

[0050] 热熔接树脂层10根据需要也可以含有抗氧化剂等成分。含有抗氧化剂的热熔接树脂层10,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。

[0051] 本申请中的热熔接树脂为酸改性聚烯烃树脂,均聚聚丙烯树脂,嵌段共聚聚丙烯树脂,无规共聚聚丙烯树脂、聚乙烯树脂中的1种或2种以上的混合物所组成的单层或复合层。

[0052] 热熔接树脂层10所用树脂为熔点在120-162 $^{\circ}$ C,更优选的是130-162 $^{\circ}$ C, MFR(230 $^{\circ}$ C)为2-15g/10min,更优选MFR(230 $^{\circ}$ C)为3-12g/10min中1种或2种以上的混合物所组成的单层或复合层,厚度为20-120 μ m,更优选25-80 μ m。另外,在内熔接树脂层为复合层的情况下,与中间金属层13相接触的反面侧树脂的厚度为2 μ m以上,熔点130-152 $^{\circ}$ C。当熔点在120 $^{\circ}$ C以下时,加热时流动性高,当加压热封时,厚度会变薄,与中间金属层13的附着力下降。另外,加压使电池内部的被挤压部分树脂流向没有被挤压的边缘部分,电池的膨胀收缩和弯曲加工的外力等引起裂缝,电解液通过裂缝会渗透到中间金属层13处,造成热熔接树脂层

10的绝缘电阻下降,发生漏电现象,电池寿命会缩短。当熔点超过162°C时,树脂的结晶性提高使得加压热封时的流动性相对变低,耐热性提高,但高结晶性树脂热封时,形成了硬而脆的树脂层。因此,在电池的膨胀收缩和弯曲加工的外力等情况下,树脂层容易龟裂,得不到长期稳定的密封性。当树脂的MFR(230°C)低于2g/10min时,加压热封时树脂的流动性较低,很难得到稳定的密封性。当树脂的MFR(230°C)超过15g/10min时,加压热封时,树脂流动性太高,树脂厚度变薄严重,密封性也难以得到稳定。另外,加压使电池内部的被挤压部分树脂流向没有被挤压的边缘部分,电池的膨胀收缩和弯曲加工的外力等引起裂缝,电解液通过裂缝会渗透到中间金属层13处,造成热熔接树脂层10的绝缘电阻下降,发生漏电现象,电池寿命会缩短。当热熔接树脂层10的厚度不足20 μm 时,由于厚度不能充分覆盖热密封装置等机械加工尺寸的偏差和条件的偏差,所以很难得到均匀的热熔接部分,更不能得到稳定的密封性。另外,加压使电池内部的被挤压部分树脂流向没有被挤压的边缘部分,热熔接树脂层10的厚度变薄,电池的膨胀收缩和弯曲加工的外力等易引起裂缝,电解液通过裂缝会渗透到中间金属层13处,造成热熔接树脂层10的绝缘电阻下降,发生漏电现象,电池寿命会缩短。当热熔接树脂层10的厚度超过120 μm 时,水蒸气透过量会增多,电池内部的水分增多,与电解液反应产生气体,易发生膨胀、破裂、漏液的危险性,电池寿命降低,过量氟化氢腐蚀防腐处理的金属层,导致中间金属层13与热熔接树脂层10的附着强度下降,容易发生电解液漏液等问题。

[0053] 【第一胶粘剂层11】

[0054] 第一胶粘剂层11是为了使热熔接树脂层10与中间金属层13牢固地粘接而设置的中间层。

[0055] 第一胶粘剂层11是由能够粘接中间金属层13和热熔接树脂层10的树脂形成,并且第一胶粘剂层11包括酸改性基团和/或异氰酸酯基,酸改性基团包括但不限于羧基、磺酸基、马来酸基、亚磺酸基、次磺酸基、磷酸基、膦酸基等中的至少一种。

[0056] 也即是,第一胶粘剂层11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、巴豆酸改性聚烯烃等酸改性聚烯烃系树脂。从提升中间金属层13与内热熔接树脂层10的粘结性的观点出发,作为改性聚烯烃,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、无水马来酸酐等改性聚烯烃树脂。构成第一胶粘剂层11的树脂可以含有或不含有聚烯烃主链,优选含聚烯烃主链。构成第一胶粘剂层11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。第一胶粘剂层11中所使用的聚烯烃及其改性树脂,和热熔接树脂层10中所使用的树脂可以相同,其是聚丙烯树脂或丙烯和乙烯共聚物。

[0057] 从使锂离子电池用包装材料的长期使用稳定性角度出发,第一胶粘剂层11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。

[0058] 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。

[0059] 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。作为多官能异氰酸酯系固化剂,只要是分子内具有

两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(PDI)、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。作为碳化二亚胺系固化剂,只要是分子内具有至少一个碳化二亚胺基(-N=C=N-)的化合物,就没有特别限定。优选具有至少两个以上碳化二亚胺基的聚碳化二亚胺化合物。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。

[0060] 从提高第一胶粘剂层11与热熔接树脂层10之间的粘结性等观点来看,固化剂也可以由两种以上的化合物构成。

[0061] 对于第一胶粘剂层11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。

[0062] 也即是,第一胶粘剂层11在将中间金属层13和热熔接树脂层10进行复合时,可以使用溶液型胶粘剂形成溶液型第一胶粘剂层11,也可以使用热熔型胶粘剂形成热熔型第一胶粘剂层11。

[0063] 在一些可选地实施例中,第一胶粘剂层11由溶剂型胶粘剂制得,第一胶粘剂层含有异氰酸酯基和/或酸改性基团。

[0064] 其中,溶液型第一胶粘剂层11主要是以酸改性聚烯烃树脂为主剂和以异氰酸酯、环氧树脂或恶唑啉系等的一种或两种以上为硬化剂或三乙胺、N,N-二甲基乙醇胺等胺化合物作为固化剂,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,均匀涂布到已防腐蚀处理金属表面,加热使溶剂挥发,使第一胶粘剂层11的厚度达到预期效果,例如1~18 μm 左右,优选1~15 μm 左右。

[0065] 溶液型第一胶粘剂层11中的酸改性聚烯烃树脂的熔点在60~155 $^{\circ}\text{C}$,重均分子量在10000~150000的范围内,溶剂型胶粘剂的酸值在0.5~200mgKOH/g的范围。当使用胺化合物为固化剂时,溶液型第一胶粘剂层11主要由酸改性聚烯烃树脂和胺化合物组成,酸改性聚烯烃和胺化合物的比率为10:1~125:1,优选15:1~50:1。改性聚烯烃所使用的酸为马来酸、富马酸、甲基丙烯酸等,胺化合物为三乙胺或N,N-2甲基乙醇胺中的至少一种。酸改性聚烯烃树脂为熔点在110 $^{\circ}\text{C}$ 以上的聚丙烯含量大于50%的嵌段共聚聚丙烯树脂(B-PP)、无规共聚聚丙烯树脂(R-PP)、均聚聚丙烯树脂(H-PP)中的一种或多种共混物组成的单层或多层。

[0066] 如果熔点在60 $^{\circ}\text{C}$ 以下,耐热性较低,中间金属层13和热熔接树脂层10在高温下会发生剥离的情况。另外,如果超过155 $^{\circ}\text{C}$,耐热性较好,但和固化剂的反应时,会形成了坚硬的树脂层,弯曲性不好,因此金属复合膜1000的灵活性下降,或弯折产生裂缝,存在中间金属层13和热熔接树脂层10剥离的情况。如果重均分子量在10000以下,加热时,树脂流动性高,在热封时,会造成厚度严重变薄,中间金属层13与热熔接树脂层10的附着强度(在加入固化剂反应的情况下)会变低,存在密封性问题。如果重均分子量超过150000,则中间金属层13与热熔接树脂层10(在加入固化剂反应的情况下),会形成坚硬的树脂层,耐弯曲性变差,使金属复合膜1000的灵活性下降,或弯折产生裂缝,存在中间金属层13和热熔接树脂层10剥离的情况。如果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点少,中间金属层13与热熔接树脂层10的粘结性不稳定。如果酸值超过200mgKOH/g时,固化剂与酸改性聚烯烃树脂的固化反应过于剧烈,会形成坚硬的树脂层,耐弯曲性恶化,使得金属

复合膜1000的灵活性下降,或弯折产生裂缝,存在中间金属层13和内热熔接树脂层10剥离的情况。

[0067] 在一些可选地实施例中,第一胶粘剂层11由热熔型胶粘剂制得,第一胶粘剂层11含有酸改性基团。

[0068] 热熔型第一胶粘剂层11所用的树脂为熔点在135~165℃,MFR(230℃)在3~15g/10min的酸改性聚烯烃树脂。所形成的热熔型第一胶粘剂层11的厚度为2~80μm,优选为5~50μm。热熔型第一胶粘剂层11所使用的酸改性聚烯烃树脂的改性度为1%~15%,优选为3%~12%。当酸改性聚烯烃树脂熔点在135℃以下时,加热会造成树脂流动性变高,加压热封时,厚度变薄严重,中间金属层13和热熔接树脂层10的附着强度会变低,存在密封性问题。当熔点在165℃以上时,加压热封时流动性相对较低,耐热性提高,但与中间金属层13复合时,热收缩量增多,使得内部应力增加,热熔融型第一胶粘剂层11与中间金属层13的附着能力会下降。因此,如果长期保管过程中,有可能会发生与中间金属层13剥离的情况。另外,由于热封时的加热,会进一步发生热收缩,与中间金属层13间的粘附力下降,密封强度变低,密封性成为大问题。如果酸改性聚烯烃树脂的MFR(230℃)在低于3g/10min,热熔融后挤出到中间金属层13上复合时,挤出成膜性容易出现不稳定。如果酸改性聚烯烃树脂的MFR(230℃)在高于15g/10min,加热会造成树脂流动性变高,加压热封时,厚度变薄严重,中间金属层13和热熔接树脂层10的附着强度会变低,存在密封性问题。当热熔融型第一胶粘剂层11的厚度不足2μm时,在与中间金属层13复合时,因为热收缩量过多,所以不能吸收热收缩。因此,由于内部应力的增加,与中间金属层13的贴合力降低。如果长期保管过程中,有可能会发生与中间金属层13剥离的情况。当热熔融型第一胶粘剂层11的厚度超过80μm时,不会产生物性问题,但会导致生产价格上涨,因此最好避免使用。当热熔融型第一胶粘剂层11的改性度不足1%时,会造成与中间金属层13的粘接性不稳定。如果改性度超过15%,虽然不会出现物性问题,但会导致生产价格上涨,因此最好避免这种现象。

[0069] **【第一防腐蚀层12】**

[0070] 第一防腐蚀层12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13表面,阻止中间金属层13与热熔接树脂层10间的分离,同时保持中间金属层13表面的均一性,使粘接性(润湿性)变化小,具有防止中间金属层13与热熔接树脂层10间分层的效果。

[0071] 目前市面上的锂离子电池装置用外包装材料会根据第一胶粘剂层的类型选择不同成分的防腐蚀液,这种做法不仅生产效率低下,且生产成本较高。

[0072] 本申请中第一胶粘剂层11包括酸改性基团和/或异氰酸酯基,第一防腐蚀层12包括含氮聚合物,含氮聚合物具有与第一胶粘剂层11中的酸改性基团和/或异氰酸酯基反应的胺基基团,第一防腐蚀层12中氮原子的含量大于0且小于等于20At%。

[0073] 含氮聚合物包括但不限于局限为聚胺酯、聚丙烯酰胺、脲醛树脂、胺基树脂、三聚氰胺等中的至少一种,只要含有能够与酸改性基团反应的胺基基团即可。当第一胶粘剂层11包括异氰酸酯基时,含氮聚合物中的氨基(NH₂)可与第一胶粘剂层11中的异氰酸酯基(NCO)反应生成脲基;当第一胶粘剂层11包括酸改性基团时,含氮聚合物中的氨基(NH₂)可与第一胶粘剂层11中的酸改性基团反应生成氨基化合物。两种反应均具有共价键结合性,由此实现了牢固的密着力。

[0074] 第一防腐层12中氮原子的含量是指以后述方法(XPS-ESCA法)检测第一防腐层12深处的元素含量,且默认添加到第一防腐层12中的元素均匀地分散在第一防腐层12中。

[0075] 当第一防腐层12中氮原子含量过高时(大于20At%),氨基(NH₂)与第一胶粘剂层11的结合程度随之升高,导致反应后第一防腐层12与第一胶粘剂层11间硬度增大,受外力影响后易生成裂纹。当软包装的锂电池长期使用时,侵入的水分和会与电解液发生反应,生成氟化氢。氟化氢易从裂纹处入侵,导致第一防腐层12与第一胶粘剂层11的剥离强度降低,最终分层。因此控制第一防腐层12中氮原子的含量在上述范围内,有利于提升第一防腐层12与第一胶粘剂层11之间的剥离强度。

[0076] 示例性地,第一防腐层12中氮原子的含量为0.1At%、1At%、3At%、5At%、8At%、10At%、13At%、15At%、18At%、20At%中的任一值或介于任意两个值之间。

[0077] 也即是,本申请通过第一防腐层12所用的含氮聚合物的胺基基团可与第一胶粘剂层11中的酸改性基团和/或异氰酸酯基产生反应,同时控制第一防腐层中氮原子的含量,不仅可使第一防腐层12与第一胶粘剂层11通过共价键进行结合,从而有效提升了二者之间的密着力,进一步使中间金属层13与热熔接树脂层10之间连接牢固,从而提高金属复合膜1000的中间金属层13与热熔接树脂层10之间的初始剥离强度、以及在无水、有水的电解液环境中的耐腐蚀性,不仅可实现金属复合膜1000作为锂离子电池装置用外包装材料的长效稳定性,而且第一防腐层12可与不同种类得第一胶粘剂层(溶剂型胶粘剂和热熔型胶粘剂)的适配,有利于提高金属复合膜1000的生产效率以及降低生产成本。

[0078] 在一些可选地实施例中,第一防腐层12中氮原子的含量为1At%-20At%。

[0079] 控制第一防腐层12中氮原子的含量在上述范围内,有利于提升第一防腐层12与第一胶粘剂层11之间的剥离强度。

[0080] 示例性地,第一防腐层12中氮原子的含量为1At%、3At%、5At%、8At%、10At%、13At%、15At%、18At%、20At%中的任一值或介于任意两个值之间。

[0081] 在一些可选地实施例中,第一防腐层由防腐液由防腐液通过涂布、热处理形成;其中,含氮聚合物在防腐液中的质量百分比为0.1%-3%。

[0082] 控制含氮聚合物在防腐液中的质量百分比为0.1%-3.0%,可使第一防腐层可对应不同种类的第一胶粘剂层(溶剂型胶粘剂和热熔型胶粘剂)均可通过共价键进行结合,使中间金属层13与热熔接树脂层10之间连接牢固,有效提升剥离强度及其稳定性。

[0083] 示例性地,含氮聚合物在防腐液中的质量百分比为0.1%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%中的任一值或介于任意两个值之间。

[0084] 目前市面上的锂离子电池装置用外包装材料会根据第一胶粘剂层的类型选择不同成分的防腐液,这种做法不仅生产效率底下,且生产成本较高。本申请中的含氮聚合物可分别与溶液型第一胶粘剂、热熔融型第一胶粘剂发生共价键结合反应,同时其添加量在上述范围内,有利于第一防腐层能够与两种第一胶粘剂形成的第一胶粘剂层的结合均具有长期稳定的复合性能,从而当电解液渗透时,有利于保持剥离强度的稳定性。

[0085] 在一些可选地实施例中,防腐液中至少还包括含羧酸类聚合物、羟基丙烯酸树脂以及交联剂中的至少一种,其中,含羧酸类聚合物在防腐液中的质量百分比为0.1%-2.0%,羟基丙烯酸树脂在防腐液中的质量百分比为0.1%-2.0%,交联剂在防腐液中

的质量百分比为0.5%-5%。

[0086] 其中含氮聚合物活性较高,长周期下主链易断裂,利用含羧酸类聚合物可以缓和氮在长周期下的失效,钝化氮原子,抑制含氮聚合物长周期下主链易断裂,有利于提升金属复合膜的长效性。

[0087] 羟基丙烯酸树脂不仅可辅助提升材料的耐久性能,而且其能够辅助含氮聚合物,使羟基丙烯酸树脂可与第一防腐层12本身的交联剂及溶液型粘结剂形成的第一胶粘剂层11发生反应,提升第一防腐层12的交联密度,提高整体长效性。

[0088] 通过添加交联剂,可以提高第一防腐层12的交联密度,使第一防腐层12对于作为内容物的电解液及电解液与水反应产生的氟化氢的耐受性稳定化,并且通过控制交联剂的添加上限,可抑制因交联剂添加量过大导致第一防腐层12过硬,在成型加工工程中容易发生防腐层的破裂和剥离,耐腐蚀性降低的问题。

[0089] 本申请通过控制各成分引入及添加配比在上述合理的范围呢,有利于提高整体长效性。

[0090] 示例性地,含羧酸类聚合物在防腐液中的质量百分比为0.1%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%中的任一值或介于任意两个值之间。

[0091] 示例性地,羟基丙烯酸树脂在防腐液中的质量百分比为0.1%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%中的任一值或介于任意两个值之间。

[0092] 示例性地,交联剂在防腐液中的质量百分比为0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5.0%中的任一值或介于任意两个值之间。

[0093] 可选地,防腐液中同时包括含羧酸类聚合物、羟基丙烯酸树脂以及交联剂。

[0094] 通过同时引入含羧酸类聚合物、羟基丙烯酸树脂以及交联剂,有利于提升第一胶粘剂层11和第一防腐层12直接的粘接稳定性,从而当电解液渗透时,抑制粘接力下降,保证剥离强度的稳定性。在一些可选地实施例,含羧酸类聚合物的碳链上羧基间隔不高于5个碳原子。

[0095] 控制含羧酸类聚合物的碳链上羧基间隔不高于5个碳原子,可使羧基与含氮聚合物结合后,因碳链上的羧基密度较高,使碳原子(C)无法随意转动,从而相对稳定了含氮聚合物中的氨基,使长周期下主链不易断裂,有利于提升第一防腐层12的长效性。

[0096] 示例性地,碳链上羧基间隔不高于5个碳原子的含羧酸类聚合物包括但不限于聚丙烯酸等等。

[0097] 在一些可选地实施例中,含羧酸类聚合物包括膦酰基羧酸共聚物。

[0098] 膦酰基羧酸共聚物不仅可以作为氨基保护剂,同时具有优秀的分散性能,可有效提升第一防腐层12的长效性。

[0099] 在一些可选地实施例中,交联剂包括环氧化合物、恶唑啉化合物、己二酸二酰肼化合物中的至少一种。

[0100] 通过添加交联剂,可以提高第一防腐层12的交联密度,使第一防腐层12对于作为内容物的电解液及电解液与水反应产生的氟化氢的耐受性稳定化。

[0101] 在一些可选地实施例中,防腐液中还包三价金属化合物、无机酸以及有机树脂,其中三价金属化合物为三价铬化合物或三价铈化合物,三价金属化合物在防腐液中的质量百分比为1.9%-6%,无机酸在防腐液中的质量百分比为0.3%-6%,有机树脂在

防腐蚀液中的质量百分比为0.6%-6%。

[0102] 其中,有机树脂是由聚丙烯酸系树脂和/或聚乙烯醇组成,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。

[0103] 示例性地,有机树脂至少是由丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、羟基丙烯酸系树脂、聚乙烯醇树脂、烯炔树脂、酚醛树脂中的一种组成。

[0104] 其中,防腐蚀液中的三价铬化合物至少是由硝酸铬、磷酸铬、氯化铬、氟化铬中的一种组成;三价铈化合物至少是由硝酸铈、磷酸铈、氯化铈中的一种组成;其中,三价金属化合物可与膦酰基羧酸共聚物发生反应,形成稳定的络合物,提升第一防腐层的长效性。

[0105] 可选地,三价铬化合物为硝酸铬、氟化铬中的一种。硝酸铬及氟化铬会与第一防腐层中的树脂、中间金属层、无机酸反应,氟化铬可提高第一防腐层耐氟化氢的能力,在长期保管时,可保证热熔接树脂层和中间金属层剥离强度的稳定性。

[0106] 其中,无机酸至少是由硝酸、磷酸中的一种组成。21.无机酸可去除中间金属层的表面氧化膜,使金属能够快速地与防腐蚀层中的成分发生反应,形成牢固的铬反应生成物。由此,能够保证复合膜长期保管时的热熔接树脂层与中间金属层的剥离强度稳定性。

[0107] 示例性地,三价金属化合物在防腐蚀液中的质量百分比为1.9%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%中的任一值或介于任意两个值之间。

[0108] 示例性地,无机酸在防腐蚀液中的质量百分比为0.3%、1%、2%、3%、4%、5%、6%中的任一值或介于任意两个值之间。

[0109] 示例性地,有机树脂在防腐蚀液中的质量百分比为0.6%、1%、2%、3%、4%、5%、6%中的任一值或介于任意两个值之间。

[0110] 在一些可选地实施例中,防腐蚀液中包括钛化合物或锆化合物,钛化合物在防腐蚀液中的质量百分比为0-0.6%,锆化合物在防腐蚀液中的质量百分比为0-2.8%。

[0111] 钛化合物或锆化合物可以提高铬与树脂、金属、无机酸的反应的稳定均匀性。其中钛化合物至少是由氟化钛、硝酸钛中的一种组成,锆化合物至少是由氟化锆、硝酸锆中的一种组成。

[0112] 示例性地,钛化合物在防腐蚀液中的质量百分比为0%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%中的任一值或介于任意两个值之间,锆化合物在防腐蚀液中的质量百分比为0%、0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1.0%、1.3%、1.5%、1.7%、2.0%、2.3%、2.5%、2.8%中的任一值或介于任意两个值之间。

[0113] 可以理解的是,需要说明的是,防腐蚀液除了上述含氮聚合物、含羧酸类聚合物、羟基丙烯酸树脂、交联剂等成分以外,防腐蚀液中还包括溶剂,其中各成分、溶剂的质量百分比为100%。其中,溶剂为有机溶剂、水、或水和有机溶剂的混合物,也即是有机溶剂可以作为溶剂单独使用,也可以添加到水中。可以提高防腐蚀液的润湿性,提高第一防腐层与中间金属层的反应稳定性。另外,能够降低防腐蚀液的表面张力,提高涂布膜的均匀性。作为有机溶剂,可以从异丙醇、乙醇、乙二醇丁基醚中选择一种。

[0114] 示例性地,溶剂在防腐蚀液中的质量百分比为78.6-97.2%。

[0115] 防腐蚀液的涂布方法可包括: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热熔接树

脂层进行脱脂处理。其次,使用的防腐蚀液,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,中间金属层13上防腐蚀液的涂布湿膜量范围在 $1.6-3.2\text{g}/\text{m}^2$,涂布防腐蚀液后在 $130-200^\circ\text{C}$ 的高温下热处理 $0.5-5\text{min}$,形成防腐蚀层。

[0116] 第一防腐蚀层12的厚度,虽然没有特别限制,但从中间金属层13与热熔接树脂层间密合力的角度考虑,优选为 $1\text{nm}-3.0\mu\text{m}$,进一步优选为 $1\text{nm}-1.5\mu\text{m}$ 。

[0117] 【中间金属层13】

[0118] 中间金属层13在金属复合膜1000中,作为使用过程中至少能够抑制水分浸入的阻隔层。

[0119] 作为中间金属层13所使用的金属材料,具体而言,可以是铝合金、不锈钢、钛钢、镀镍处理的钢板等。

[0120] 在一些可选地实施例中,中间金属层13采用镀镍处理的钢板。中间金属层13为镀镍钢板时,镀镍层具有防锈等防腐效果,同时也具有提高表面清洁度的效果。通过在镀镍表面形成后述的防腐蚀层,通过镀镍层的防腐性及与防腐蚀层的协同效果,耐电解液性得到飞跃性的提高。镀镍层的厚度在 $20\mu\text{m}$ 以下即可。优选为 $1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以下。超过 $20\mu\text{m}$ 时,虽然防腐性能提高,但由于成型等外压负荷容易产生龟裂。

[0121] 另外,中间金属层13的表面清洁度对防腐蚀效果影响很大,因此中间金属层13的表面清洁度的管理变得很重要。表面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,会导致与后述防腐蚀层的反应性或初期的密合性恶化。如果反应性恶化,第一防腐蚀层12/第二防腐蚀层14和中间金属层13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,第一防腐蚀层12/第二防腐蚀层14对中间金属层13的附着力降低,第一防腐蚀层12/第二防腐蚀层14发生溶解,中间金属层13和第一/第二防腐蚀层14有可能剥离,从而缩短电池的寿命。另外,第一防腐蚀层12/第二防腐蚀层14和中间金属层13的初期密合性恶化时也会发生同样的情况。

[0122] 中间金属层13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,金属试验方法,第5部分:润湿性的检测”。中间金属层13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,金属试验方法第9部分:亲水性的测定”。

[0123] 【第二防腐蚀层14】

[0124] 第二防腐蚀层14位于第二胶粘剂层15和中间金属层13之间,用于阻止中间金属层13与外接树脂层间的分离。

[0125] 需要说明的是,第二防腐蚀层14的成分可以与第一防腐蚀层12的成分可以相同,也可以不同,优选地,第二防腐蚀层14的成分可以与第一防腐蚀层12的成分相同。

[0126] 第二防腐蚀层14的厚度可以与第一防腐蚀层12的厚度可以相同,也可以不同,本领域技术人员可根据实际的需求进行设置。

[0127] 【第二胶粘剂层15】

[0128] 第二胶粘剂层15是为了提高外基材树脂层16与中间金属层13之间的粘接性等为

目的而形成的层。

[0129] 第二胶粘剂层15是由能够粘接外基材树脂层16和中间金属层13的粘接剂而形成。用于形成第二胶粘剂层15的粘接剂没有限定,其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)。并且形成第二胶粘剂层15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,第二胶粘剂层15可以是单层,也可以是多层。

[0130] 第二胶粘剂层15的成分可以与第一胶粘剂层11相同,也可以不同,通常第二胶粘剂层15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一种,也可以将两种以上组合使用。

[0131] 本申请中更优选的第二胶粘剂层15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。异氰酸酯并不特别限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(HDI)等聚合物的一种或两种以上混合物。

[0132] 在一些可选地实施例中,第二防腐层14包括含氮聚合物,含氮聚合物具有胺基基团,第二胶粘剂层15包括与胺基基团反应的酸改性基团和/或异氰酸酯基。

[0133] 其中,第二防腐层14的具体成分可参考第一防腐层12的设置,在此不做赘述。酸改性基团包括但不限于为羧基、磺酸基、马来酸基、亚磺酸基、次磺酸基、磷酸基、膦酸基等中的至少一种。

[0134] 另外,第二胶粘剂层15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。

[0135] 在一些可选地实施例中,第二胶粘剂层15中含有着色剂。通过第二胶粘剂层15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,着色剂可以使用一种,也可以混合两种以上使用。

[0136] 颜料的种类只要是不损害第二胶粘剂层15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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 作为第二胶粘剂层15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%。

[0140] 第二胶粘剂层15的厚度只要能够粘接外基材树脂层16和中间金属层13即可,没有特别限制,作为优选的范围,可列举出1~10 μm 左右,更优选2~5 μm 左右。

[0141] 【外基材树脂层16】

[0142] 金属复合膜1000作为锂离子电池用包装材料使用时,外基材树脂层16位于锂离子电池用包装材料的外层侧。外基材树脂层16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。

[0143] 关于形成外基材树脂层16的原材料,以至少具备绝缘性为限度,没有特别限制。

[0144] 外基材树脂层16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。

[0145] 作为形成外基材树脂层16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16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,单层或多层为佳。

[0146] 作为形成外基材树脂层16的树脂,其中,优选列举出的聚酯、聚酰胺。

[0147] 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一种,也可以将两种以上组合使用。

[0148] 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一种,也可以将两种以上组合使用。

[0149] 外基材树脂层16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。

[0150] 外基材树脂层16可以是单层,也可以由两层以上构成。外基材树脂层16由两层以上构成时,外基材树脂层16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两层以上的树脂复合膜。另外,可以将共挤出树脂而形成两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16,也可以进行单轴拉伸或双轴拉伸后作为外基材树

脂层16。

[0151] 在外基材树脂层16中,作为两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、两层以上的尼龙复合膜、两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、两层以上的拉伸尼龙复合膜、两层以上的拉伸聚酯复合膜。例如,当使用外基材树脂层16为两层树脂复合膜时,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16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16的最外层。

[0152] 当外基材树脂层16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,作为外层的反应型粘接剂优选使用反应型聚氨酯粘接剂。此时,粘合剂层的厚度可以是大约 $2 \sim 5\mu\text{m}$ 。用树脂涂布法形成外基材树脂层16时,可先将树脂溶解在有机溶剂中,通过涂布的方式形成外基材树脂层16。涂布树脂可使用聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂,环氧树脂,丙烯酸树脂,聚酯树脂,聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、氟系共聚合树脂、聚酯树脂等的酚树脂,聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、脲树脂和三聚氰胺树脂等的氨基树脂。

[0153] 此外,外基材树脂层16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。

[0154] 从提高锂离子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16的表面形成由润滑剂构成的层。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一种,也可以将两种以上组合使用。

[0155] 外基材树脂层16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 $3\text{mg}/\text{m}^2$ 以上,更优选涂布 $4 \sim 30\text{mg}/\text{m}^2$ 左右。

[0156] 存在于外基材树脂层16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16的表面涂布润滑剂。

[0157] 关于外基材树脂层16的厚度,只要发挥作为基材的功能即可,没有特别限制。当外基材树脂层16为两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。

[0158] 本申请中,外基材树脂层16可为吹膜尼龙、同步或异步双向拉伸尼龙、同步或异步双向拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、同步或异步双向拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚酰亚胺(PI)等高分子材料中的一种或者多种材料成型的单层或两层以上的复合膜,外基材树脂层16可通过挤出、涂覆、复合及热贴中的一种或组合的方式粘接到中间金属层13上,外基材树脂层16的总厚度为5~35 μm 。厚度不足5 μm 的情况下,成型性和绝缘性相对不佳。另外,如果超过35 μm ,则金属复合膜1000的总厚度过厚,金属复合膜1000的优点即柔软性会变差。

[0159] **【着色剂层17】**

[0160] 着色层17是根据需要设置在着色层17设定在外基材树脂层16与第二胶粘剂层15之间,或者着色层17设定在外基材树脂层16背离中间金属层13的一侧,从而使金属复合膜1000的外观为预设颜色的层。

[0161] 着色层17中含有作为着色剂,着色剂可以使用颜料、染料等。另外,着色剂可以使用一种,也可以混合两种以上使用。

[0162] 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。

[0163] 作为着色层17中含有的着色剂的具体例子,可以参考第二胶粘剂层15的示例。

[0164] **【金属复合膜1000复合流程】**

[0165] 1、中间金属层13的脱油处理:

[0166] 中间金属层13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角度为15度以下,优选为10度以下。如果中间金属层13的润湿性或表面水接触角超出给定范围,说明在制造阶段的压延油存在仍残留在金属上的可能性,因此第一防腐蚀层12、中间金属层13和热熔接树脂层10间形成的界面附着能力变差,电池长期保管中,中间金属层13和热熔接树脂层10间存在脱落的风险,易发生电池漏液等情况,作为其预防措施,可进行150 $^{\circ}\text{C}$ 以上的退火处理,也可进行等离子体、电晕法、碱液进行脱油,碱脱油的方法就是将金属浸渍在50-65 $^{\circ}\text{C}$ 的碱液中,经过一定时间的处理后,用去离子水清洗2次,然后干燥,得到脱油处理的金属。

[0167] 2、中间金属层13上第一/第二防腐蚀层14的形成:

[0168] 在中间金属层13的表面涂布防腐蚀液后,在高温下热处理一段时间,形成第一/第二防腐蚀层14。

[0169] 3、第二胶粘剂层15的形成和复合:

[0170] 在中间金属层13和外基材树脂层16间涂布有机溶剂溶解的聚氨酯系胶粘剂,在一定温度下加热一定时间,使有机溶剂挥发,形成第二胶粘剂层15,进一步地在一定温度和压力下使外基材树脂层16、第二胶粘剂层15、中间金属层13复合,并在一定温度下存放处理一定时间后,使第二胶粘剂层15发生固化反应,得到外基材树脂层16、第二胶粘剂层15、中间

金属层13组成的复合树脂层。当外基材树脂层16和中间金属层13的复合不使用第二胶粘剂时,中间金属层13与外基材树脂层16通过加热加压的方式得到复合,通过加热处理,紫外线处理,电子线处理外基材树脂层16使其膜化,即可得到外基材树脂层16与中间金属层13组成的复合树脂层。

[0171] 4、热熔接树脂层10的复合:可适当选择将外基材树脂层16和中间金属层13组成的复合膜按照不同的复合方式与热熔接树脂层10复合,以下例示:

[0172] a. 干式复合法:由主剂、固化剂和有机溶剂组成的溶液型第一胶粘剂层,涂布到外基材树脂层16和中间金属层13组成的复合膜的中间金属层13的防腐蚀面上,干燥溶液型第一胶粘剂,形成第一胶粘剂层11,并在一定温度和压力下与热熔接树脂层10的粘接面进行热复合,后进行熟化处理,形成了外基材树脂层16/中间金属层13/第一胶粘剂层11/热熔接树脂层10的复合产品。优选的是,与第一胶粘剂层11相接触的热熔接树脂层10的粘接面预先进行电晕处理。另外,可进行不超过第一胶粘剂层11熔点温度60°C的熟化处理;

[0173] b. 熔融挤出法:热熔融型第一胶粘剂层用树脂通过熔融挤出的方式,在中间金属层13的防腐蚀面上形成一定厚度的热熔融型第一胶粘剂层11。另外,在第一胶粘剂层11的表面与热熔接树脂层10的粘接面进行热复合,形成外基材树脂层16/中间金属层13/第一胶粘剂层11/热熔接树脂层10的复合产品。为提高中间金属层13和热熔接树脂层10间的剥离力,可进行不超过第一胶粘剂层11熔点温度60°C的热处理;

[0174] c. 熔融挤出法:热熔融型第一胶粘剂层11和热熔接树脂层10通过共挤出法的方式,形成外基材树脂层16/中间金属层13/第一胶粘剂层11/热熔接树脂层10的复合产品。与第一胶粘剂层11相接触的中间金属层13表面进行防腐蚀处理后,为提高中间金属层13和热熔接树脂层10间的剥离力,可进行不超过第一胶粘剂层11熔点温度60°C的热处理;

[0175] d. 热贴合法:将熔点在100°C以上的树脂主剂和固化剂溶解在水性或有机溶剂中,形成水溶液型第一胶粘剂。涂布到由外基材树脂层16和中间金属层13组成的复合层的金属层防腐蚀处理面上,干燥溶液型第一胶粘剂,形成第一胶粘剂层11。在一定温度和压力下,与热熔接树脂层10的粘接面进行热复合,形成外基材树脂层16/中间金属层13/第一胶粘剂层11/热熔接树脂层10的复合产品。为了提高中间金属层13和热熔接树脂层10间的剥离力,可进行不超过第一胶粘剂层11熔点温度60°C的热处理。热熔接树脂层10也可以通过挤压法成型,或者也可以使用薄膜,当使用薄膜时,优选的是,与第一胶粘剂层11相接触的热熔接树脂层10的粘接面预先进行电晕处理。

[0176] 本申请还提供一种电化学装置,其使用上述金属复合膜。

[0177] 电化学装置包括但不限于为电池,电池包括但不限于为锂离子电池、钠离子电池等。也即是,上述金属复合膜可作为电池外包装材料应用于电化学装置中。

[0178] 以下将通过实施例对本申请进行详细描述。

[0179] 1、参数测定

[0180] (1) 水接触角测定

[0181] 使用德国KRUSSDSA25接触角测量仪对金属中间层的表面进行水接触角测定,将金属中间层平整的放到仪器工作台上,控制注射器的每次出水量在2 μ mL,加液速度为2.67 μ mL/s,记录水滴刚滴落到金属中间层的表面的接触角值;

[0182] (2) 达因值测定

[0183] 使用德国Arcotest达因笔在金属中间层的表面连续划2条长10cm的直线,如果3秒内出现直线收缩10%以上,则表明金属中间层的表面达因值达不到此时达因笔的达因值,选择达因值低的达因笔进行重新测定;

[0184] (3) 防腐蚀层元素测定

[0185] 使用XPS(英国岛津产,AXIS supra),通过ESCA法来测定金属中间层表面的第一/第二防腐蚀层深度的元素分布。Ar离子溅射样品金属表面,离子束直径为800 μm ,电压为15KV,离子束溅射深度在5nm,溅射速率为3nm/min,溅射次数为7次,信号源检测深度为5nm,检测限为1‰,检测次数为8次。

[0186] 2. 金属复合膜成品的中间金属层和热熔接树脂层间的剥离强度测试如下。

[0187] (1) 初始剥离强度测试

[0188] 把金属复合膜成品制备成直条状,样条尺寸为100*15mm,使用拉伸试验装置进行中间金属层和热熔接树脂层间剥离测试,将已剥离的热熔接树脂层薄膜放在伸缩试验装置的上夹板中,中间金属层放在下夹板中,然后在伸缩速度为50mm/min的情况下,进行剥离面呈180°的T型剥离,开始测定中间金属层和热熔接树脂层之间的剥离强度。剥离强度的读取方式为热熔接树脂层及中间金属层的移动距离在50mm,选取移动距离10mm到40mm之间的剥离强度的平均值。5个/组进行平行测试。

[0189] (2) 金属复合膜成品的无水耐电解液测试

[0190] 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7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中间金属层与热熔接树脂层间的剥离强度。

[0191] (3) 金属复合膜成品的有水耐电解液测试

[0192] 将金属复合膜成品样条的中间金属层和热熔接树脂复合层剥离20mm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的混合溶液中,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7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中间金属层与热熔接树脂层间的剥离强度。该测试方法是在金属层与热熔接树脂层之间存在残余水分的状态下剥离,从预先剥离的部位测定中间金属层与热熔接树脂层间的剥离强度。

[0193] 实施例1-12和对比例1-2

[0194] 如图3所示,实施例1-12和对比例1-2提供的金属复合膜1000是由外基材树脂层16/第二胶粘剂层15/第二防腐蚀层14/中间金属层13/第一防腐蚀层12/第一胶粘剂层11/热熔接树脂层10构成。

[0195] 层叠方法如下:

[0196] (1) 获得中间金属层13,其中实施例1-12和对比例1-2中的中间金属层13的区别如表1所示:

[0197] 其中实施例1-12和对比例1-2的中间金属层13均为总厚度为45 μm 的镀镍不锈钢板,其具体的区别如下:

[0198] 实施例1中间金属层13的表面达因值为68dyn/cm,单侧的镀镍层的厚度为2 μm 。

[0199] 实施例2中间金属层13的水接触角为10°,单侧的镀镍层的厚度为2 μm 。

[0200] 实施例3、11以及对比例2的中间金属层13的表面达因值为75dyn/cm,单侧的镀镍层的厚度为2 μ m。

[0201] 实施例4、12中间金属层13的水接触角为15°,单侧的镀镍层的厚度为2 μ m。

[0202] 实施例5中间金属层13的水接触角为20°,单侧的镀镍层的厚度为12 μ m。

[0203] 实施例6中间金属层13的水接触角为17°,单侧的镀镍层的厚度为20 μ m。

[0204] 实施例7、8及对比例1的中间金属层13的水接触角为2°,单侧的镀镍层的厚度为15 μ m。

[0205] 实施例9-10的中间金属层13的表面达因值为75dyn/cm,单侧的镀镍层的厚度为0.2 μ m。

[0206] (2)对中间金属层13的两面预先都采用防腐蚀液进行了防腐蚀处理,也即是中间金属箔的两面分别形成第一防腐蚀层12以及第二防腐蚀层14。

[0207] 其中,实施例1中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺0.1%,膦酰基羧酸共聚物1.1%,羟基丙烯酸树脂1.2%,恶唑啉化合物1.9%,氟化铬2.0%,氢氟酸0.3%,聚乙烯醇树脂1.2%,氟化锆0.4%,溶剂91.8%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0208] 实施例2中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺0.2%,膦酰基羧酸共聚物0.9%,羟基丙烯酸树脂0.8%,恶唑啉化合物2.1%,硝酸铬3.5%,磷酸5%,丙烯酸树脂2.5%,溶剂85%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0209] 实施例3中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺0.5%,膦酰基羧酸共聚物0.2%,羟基丙烯酸树脂0.3%,恶唑啉化合物0.9%,硝酸铬3.5%,磷酸5%,丙烯酸树脂2.5%,溶剂87.1%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0210] 实施例4中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺0.6%,膦酰基羧酸共聚物0.3%,羟基丙烯酸树脂0.4%,恶唑啉化合物1.3%,氟化铬2.0%,氢氟酸0.3%,聚乙烯醇树脂1.2%,氟化锆0.4%,溶剂93.5%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0211] 实施例5中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺1.2%,膦酰基羧酸共聚物1.3%,羟基丙烯酸树脂0.6%,恶唑啉化合物2.4%,氟化铬2.0%,氢氟酸0.3%,聚乙烯醇树脂1.2%,氟化锆0.4%,溶剂90.6%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0212] 实施例6中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺1.4%,膦酰基羧酸共聚物1.4%,羟基丙烯酸树脂0.8%,恶唑啉化合物2.8%,氟化铬2.0%,氢氟酸0.3%,聚乙烯醇树脂1.2%,氟化锆0.4%,溶剂89.7%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0213] 实施例7中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺2.5%,膦酰基羧酸共聚物1.6%,羟基丙烯酸树脂1.4%,恶唑啉化合物3.8%,氟化铬2.0%,氢氟酸0.3%,聚乙烯醇树脂1.2%,氟化锆0.4%,溶剂86.8%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0214] 实施例8中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺3%,膦酰基羧酸共聚物2%,羟基丙烯酸树脂2%,恶唑啉化合物4.9%,硝酸铬2.5%,磷酸4%,丙烯酸树脂2.5%,溶剂79.1%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0215] 实施例9中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺2.2%,膦酰基羧酸共聚物1%,羟基丙烯酸树脂1.6%,恶唑啉化合物2.6%,氟化铬6%,氢氟酸0.3%,聚乙烯醇树脂1.5%,溶剂84.8%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0216] 实施例10中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺2.7%,羟基丙烯酸树脂0.5%,恶唑啉化合物2.3%,硝酸铬6%,磷酸0.3%,丙烯酸树脂1.5%,溶剂86.7%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0217] 实施例11中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺0.8%,磷酰基羧酸共聚物1.8%,恶唑啉化合物3.7%,硝酸铬1.9%,磷酸4%,丙烯酸树脂2.5%,溶剂85.3%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0218] 实施例12中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺1.9%,磷酰基羧酸共聚物0.7%,羟基丙烯酸树脂1.1%,氟化铬6%,氢氟酸0.3%,聚乙烯醇树脂1.5%,溶剂88.5%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0219] 对比例1中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:磷酰基羧酸共聚物1.2%,羟基丙烯酸树脂0.9%,恶唑啉化合物3%,硝酸铬6%,磷酸0.3%,丙烯酸树脂1.5%,溶剂87.1%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。

[0220] 对比例2中,按质量百分比计,防腐蚀液包括:聚丙烯酰胺4.2%,磷酰基羧酸共聚物1.1%,羟基丙烯酸树脂0.7%,恶唑啉化合物3.2%,氟化铬2.0%,氢氟酸4%,聚乙烯醇树脂2.5%,溶剂82.3%,其中溶剂为水和乙二醇丁醚按照97:3混合所得。其中,实施例1-12和对比例1-2所用防腐试剂的主要区别如表1所示。其中,实施例1-9和对比例1-2所用防腐蚀液通过涂布辊均匀涂在中间金属的两面上,防腐蚀层处理液的涂布湿膜量为 $5\text{g}/\text{m}^2$,然后在 190°C 热烘2min,形成第一防腐层和第二防腐层14。

[0221] 实施例10-12所用防腐蚀液通过涂布辊均匀涂在中间金属的两面上,防腐蚀层处理液的涂布湿膜量为 $5\text{g}/\text{m}^2$,然后在 100°C 热烘2min,形成第一防腐层和第二防腐层14。

[0222] (3) 对与第二胶粘剂层15相接触的外基材树脂层16薄膜进行电晕处理。

[0223] 将重均分子量为5000, T_g 为 50°C ,羟基值为 $25\text{mg KOH}/\text{g}$ 的非结晶性聚酯多元醇与重均分子量为20000, T_g 为 -17°C ,羟基值为 $8\text{mg KOH}/\text{g}$ 的非结晶性聚酯多元醇按照重量比为3:2的比例混合,加入甲苯二异氰酸酯(TDI),形成NCO/OH比值为6.2的第二粘结液,将第二粘结液涂布在第二防腐层14上,形成 $3\mu\text{m}$ 的第二粘结剂层,将中间金属箔利用第二胶粘剂层15和外基材树脂层16薄膜热复合后,在 80°C 的温度下进行3天的熟化处理,形成外基材树脂层16/第二胶粘剂层15($3\mu\text{m}$)/第二防腐层14/中间金属层13的半成品。

[0224] (4) 在半成品的第一防腐层12的表面上复合第一胶粘剂层11、热熔接树脂层10。其中,第一胶粘剂层11包括热熔型第一胶粘剂层B-1以及溶液型第一胶粘剂层B-2,二者的复合方式分别如下:

[0225] A、热熔型第一胶粘剂层B-1复合法:第一胶粘剂层11所用热熔型树脂为无水马来酸酐改性聚丙烯,在与热熔接树脂层10相接触的中间金属层13的第一防腐层12的表面上,形成厚度为 $15\mu\text{m}$ 的第一粘接剂层,进一步地,与厚度为 $30\mu\text{m}$ 的热熔接树脂复合。第一胶粘剂层11和热熔接树脂层10通过熔融共挤的方式复合到与热熔接树脂层10相接触的第一防腐层上。使用的第一胶粘剂层11为熔点 140°C 、MFR(230°C)为 $5\text{g}/10\text{min}$ 的无水马来酸酐改性无规共聚聚丙烯60%(按重量比),无水马来酸酐对无规共聚聚丙烯的改性度为10%,熔点 160°C 、MFR(230°C)为 $2.6\text{g}/10\text{min}$ 、密度为 $0.87\text{g}/\text{cm}^3$ 的丙烯和丁烯的共聚物弹性体24%(按重量比),熔点 130°C 、MFR(230°C)为 $9.5\text{g}/10\text{min}$ 、密度为 $0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 的乙烯和丙烯结晶性共聚物弹性体8%(按重量比)和熔点 105°C 、MFR(230°C)为 $12\text{g}/10\text{min}$ 的低密度聚乙烯8%

(按重量比)组成的混合物。

[0226] 热熔接树脂层10由两层组成,其结构为:

[0227] 与第一胶粘剂层11接触的树脂层A:按重量比,以62%的熔点为155°C,MFR(230°C)为4g/10min的无规共聚聚丙烯、33%的非结晶性的丙烯系弹性体和5%的熔点为110°C,MFR(230°C)为7.5g/10min的低密度聚乙烯所形成的混合物层;

[0228] 最内层树脂层B(背离第一胶粘剂层11的一侧的树脂层):由熔点为155°C,MFR(230°C)为15g/10min的无规共聚聚丙烯组成的层;

[0229] 与第一胶粘剂层11接触的树脂层A与最内层树脂层B的厚度比为8:2。

[0230] 中间金属层13与第一胶粘剂层11、热熔接树脂层10复合后,在180°C的温度下进行2秒的热处理。这样就形成了外基材树脂层16/第二胶粘剂层15(3 μ m)/第二防腐层14/中间金属层13/第一防腐层12/第一胶粘剂层11(15 μ m)/热熔接树脂层10(30 μ m)的复合成品。

[0231] B、溶液型第一胶粘剂层B-2复合法:把重均分子量为80000、熔点为80°C,酸值为2mg KOH/g的无水马来酸酐改性聚丙烯溶液和芳香族异氰酸酯(HDI系,六亚甲基二异氰酸酯)溶液以20:1的固体比例形成溶液型混合物涂布到已复合外基材树脂层16的复合膜的已进行防腐处理的与热熔接树脂层10相接触的中间金属面(也即是第一防腐层12的表面上),干燥后形成厚度为4 μ m的第一粘剂层B-2,之后在80°C的温度下,与25 μ m热熔接树脂的粘剂面进行热复合,再在60°C的温度下进行熟化处理7天,形成了外基材树脂层16/第二胶粘剂层15(3 μ m)/第二防腐层14/中间金属层13/第一防腐层12/第一胶粘剂层11-2(4 μ m)/热熔接树脂层10(25 μ m)的复合成品。与第一胶粘剂层11-2接触的3层的热熔接树脂层10的粘剂面预先进行了电晕处理。

[0232] 热熔接树脂的三层结构为:

[0233] 与第一胶粘剂层11接触的树脂层:熔点为145°C,MFR(230°C)为7.5g/10min的无规共聚聚丙烯组成的层;

[0234] 中间树脂层:按重量比,以40%的熔点为162°C,MFR(230°C)为2g/10min的嵌段共聚聚丙烯、40%的熔点为160°C,MFR(230°C)为5g/10min的嵌段共聚聚丙烯和20%的熔点为130°C,MFR(230°C)为9.5g/10min,密度为0.91g/cm³的乙烯-丙烯组成的结晶性聚合物弹性体所形成的混合物层;

[0235] 最内层树脂层:熔点为145°C,MFR(230°C)为7.5g/10min的无规共聚聚丙烯组成的层;

[0236] 热熔接树脂层10中从与第一胶粘剂层11接触的一层到最内层的方向上,三层树脂厚度比为依次1:8:1。

[0237] 各实施例及对比例对应的复合方式如表1所示。

[0238] 对上述制得的金属复合膜成品进行剥离强度测试,结果如表1所示。

[0239] 表1实施例1-8区别参数及测试结果

测试项目		实施例							
序号		1	2	3	4	5	6	7	8
第一防腐层中氮元素占比	从表到里100nm处氮(N)元素含量%	1.1	1.2	5	6	11	12	16	20
[0240] 防腐液	含氮聚合物-聚丙烯酰胺的质量含量%	0.1	0.2	0.5	0.6	1.2	1.4	2.5	3.0
	膦酰基羧酸共聚物(PCA)碳链上羧基间隔碳原子(C)数	1	2	2	3	1	2	4	5
	膦酰基羧酸共聚物(PCA)质量含量%	1.1	0.9	0.2	0.3	1.3	1.4	1.6	2.0
	羟基丙烯酸树脂质量含量%	1.2	0.8	0.3	0.4	0.6	0.8	1.4	2.0
	交联剂-恶唑啉化合物的质量含量%	1.9	2.1	0.9	1.3	2.4	2.8	3.8	4.9
第一胶粘剂层及对应复合方式类型		B-2	B-1	B-2	B-1	B-2	B-1	B-2	B-1
中间金属层和热熔接树脂层间的剥离强度(N/15mm)	初始	13.6	12.4	14.1	13.9	14.9	14.5	15.1	15
无水耐电解液测试—中	14天浸液后	11.8	10.6	12.8	12.8	14.4	14.2	14	13.7
间金属层和热熔接树脂层的剥离强度(N/15mm)	维持率%	87%	85%	91%	92%	97%	98%	93%	92%
[0241] 有水耐电解液测试—中	14天浸液后	9.18	7.84	11	10.1	13.1	13.1	10.9	10.7
	维持率	67%	63%	79%	73%	88%	90%	72%	72%

[0242] 表2实施例9-12与对比例1-2区别参数及测试结果

测试项目		实施例				对比例	
序号		9	10	11	12	1	2
第一防腐蚀层中元素占比	从表到里100nm处氮(N)元素含量%	14	17	10	14	1	31
防腐蚀液	含氮聚合物-聚丙烯酰胺的质量含量%	2.2	2.7	0.8	1.9	0	4.2
	膦酰基羧酸共聚物(PCA)碳链上羧基间隔碳原子(C)数	7	/	2	4	2	3
	膦酰基羧酸共聚物(PCA)质量含量%	1	0	1.8	0.7	1.2	1.1
	羟基丙烯酸树脂质量含量%	1.6	0.5	0	1.1	0.9	0.7
	交联剂-恶唑啉化合物质量含量%	2.6	2.3	3.7	0	3	3.2
第一胶粘剂层及对应复合方式类型		B-1	B-2	B-2	B-2	B-1	B-2
中间金属层和热熔接树脂层间的剥离强度(N/15mm)	初始	14.6	14	14.3	13.7	14.4	15.3
无水耐电解液测试—中间金属层和热熔接树脂层的剥离强度(N/15mm)	14天浸液后	9.84	12.8	12.5	10.2	8.33	9.25
	维持率%	67%	91%	88%	75%	58%	61%
有水耐电解液测试—中间金属层和热熔接树脂层的剥离强度(N/15mm)	14天浸液后	7.06	6.35	7.73	6.58	4.82	7.24
	维持率	48%	45%	54%	48%	33%	47%

[0244] 需要说明的是,表1及表2中,维持率指有/无水耐电解液后测出的中间金属层/热熔接树脂层间的剥离强度占初始剥离强度的比例。羟基丙烯酸树脂的CAS号:37956-57-3。

[0245] 根据表1以及表2可以看出,本申请提供的金属复合膜在无水耐电解液测试中维持率均大于对比例1-2,同时有水耐电解液测试实施例1-12均大于对比例1,实施例1-9、11-12均大于对比例2,说明本申请提供的金属复合膜具有优良的剥离强度及优良的维持率,具有长效性。

[0246] 其中实施例1-8,金属复合膜的初始剥离强度在10.0N/15mm以上,在无水和有水的电解液环境中放置14天后的剥离强度维持率分别达到80%和60%以上。

[0247] 实施例9的防腐蚀液中羧酸共聚物碳链上羧基间隔碳原子(C)数为7。导致实施例9中的中间金属层和热熔接树脂层间的初始剥离强度为14.6N/15mm,耐电解液试验的维持率为:不加水条件下67%,加水条件下48%,与实施例1-8相比均显示出低值。虽然初期粘接力得到了充分发挥,但由于防腐液中羧基间隔碳原子(C)数为7,钝化氮原子(N)的能力较低,导致维持率低下,长效性差。

[0248] 实施例10中形成防腐层的防腐液中膦酰基羧酸共聚物含量为0%。导致实施例10中的中间金属层和热熔接树脂层间的初始剥离强度为14N/15mm,耐电解液试验的维持率为:不加水条件下91%,加水条件下45%,与实施例1-8相比均显示出低值。虽然不加水条件下维持率较高,但由于防腐液中未添加膦酰基羧酸共聚物,导致氨基在长期下失效,加水条件下维持率低。

[0249] 实施例11中形成防腐层的防腐液中未添加羟基丙烯酸树脂。导致实施例11中的中间金属层和热熔接树脂层间的初始剥离强度为14.3N/15mm,耐电解液试验的维持率为:不加水条件下88%,加水条件下54%,与实施例1-8相比均显示出低值。

[0250] 实施例12中形成防腐层的防腐液中未添加交联剂。导致实施例13中的中间金属层和热熔接树脂层间的初始剥离强度为13.7N/15mm,耐电解液试验的维持率为:不加水条件下75%,加水条件下48%,虽然初期粘接力得到了充分发挥,但由于无交联剂,导致第一防腐层与第一胶粘剂层无法交联固化,不能抵御氟化氢的腐蚀,所以长效性差,与实施例1-8相比均显示出低值。

[0251] 对比例1中所使用的防腐液未添加含氮聚合物,因此从第一防腐层表层往内侧100nm处,氮原子(N)含量为1.0%,此时第一防腐液无法与第一胶粘剂层发生反应,从而导致对比例1金属复合膜在初始剥离强度为14.4N/15mm的条件下,耐电解液试验的维持率为:不加水条件下58%,加水条件下33%,与实施例1-12相比均显示出低值。

[0252] 对比例2使用的防腐液中含氮聚合物的质量含量为4.2%,导致从第一防腐层表层往内侧100nm处,氮原子(N)含量为31%。此时防腐层与第一胶粘剂层反应固化程度过高,导致结合层变脆,易产生裂纹。此时,初期强度虽高达15.3N/15mm,但耐电解液试验的维持率为:不加水条件下仅为61%,加水条件下47%,与实施例1-9、11-12相比均显示出低值,但优于对比例1。其中,根据实施例10以及对比例2也可以看出,膦酰基羧酸共聚物有利于提高有水耐电解液测试一中间金属层和热熔接树脂层之间的剥离强度的保持率。

[0253] 根据实施例1-12可以看出,由于防腐液中添加含氮聚合物,使其不仅可与热熔型第一胶粘剂层B-1适配,还能够与溶液型第一胶粘剂层B-2适配,从而降低金属复合膜的制备成本以及提高制备效率。

[0254] 综上所述,本申请提供的金属复合膜通过防腐液中添加含氮聚合物,同时控制第一防腐层中氮原子的含量,不仅有利于提高得到的金属复合膜的中间金属层与热熔接树脂层间的初始剥离强度佳,使其具有较佳的长期有效性,而且可与不同种类得第一胶粘剂层的适配,降低金属复合膜的制备成本以及提高制备效率,有利于促进金属复合膜在锂离子电池领域中的推广和使用。

[0255] 以上仅为本申请的具体实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

1000

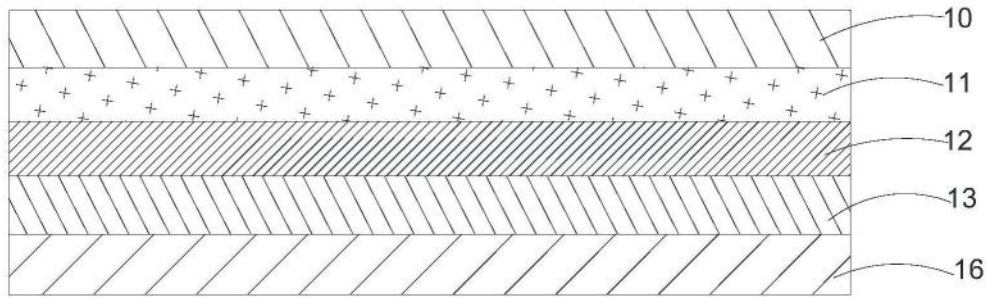


图1

1000

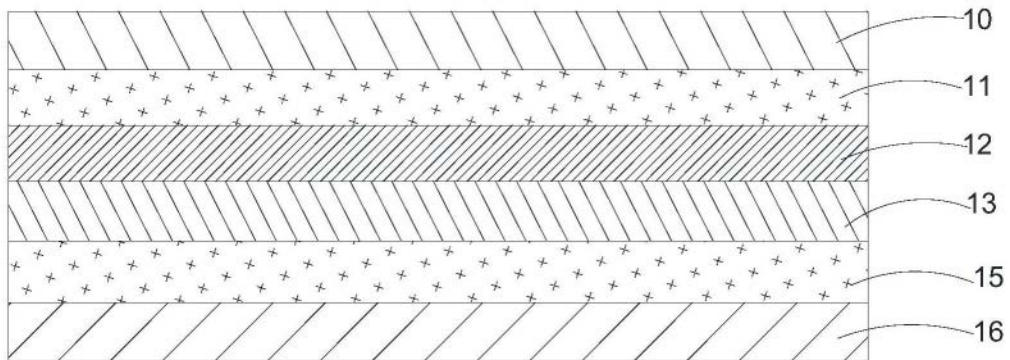


图2

1000

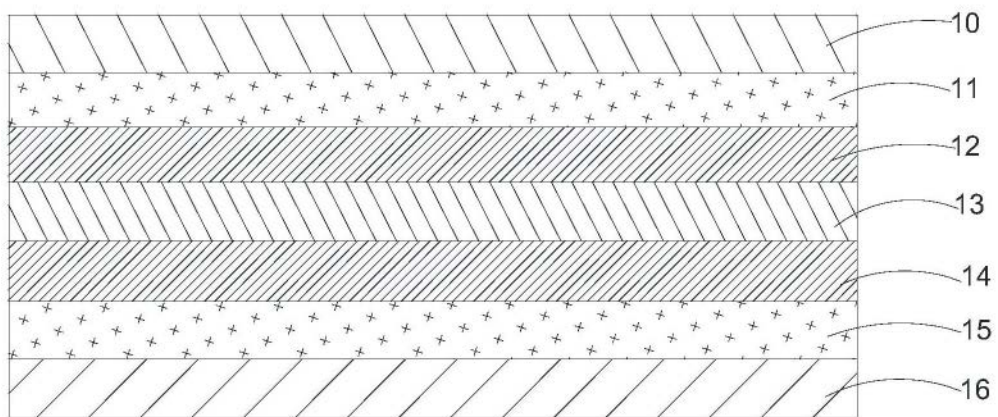


图3

1000

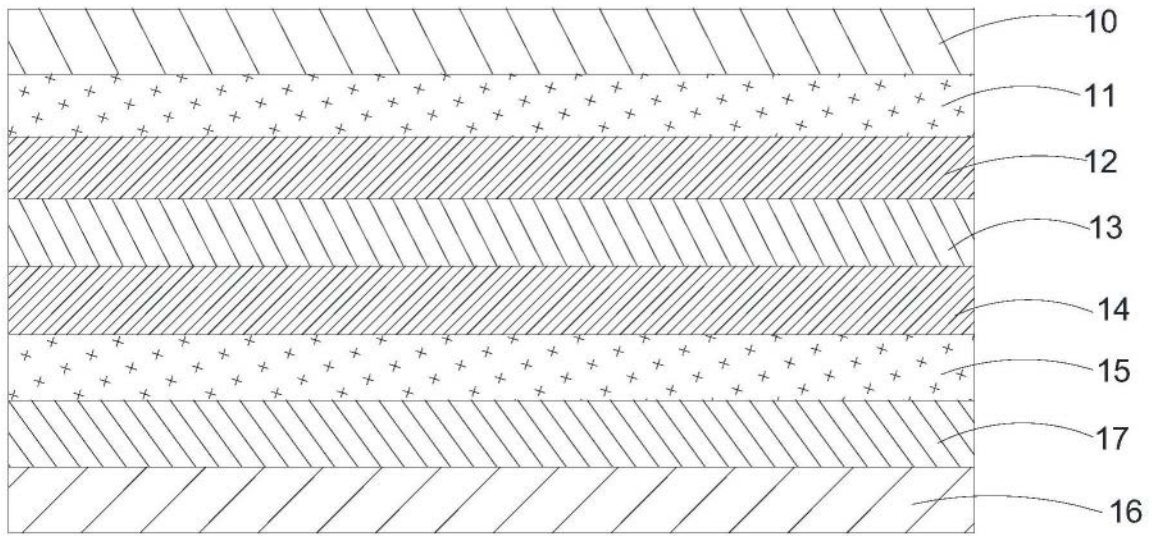


图4

1000

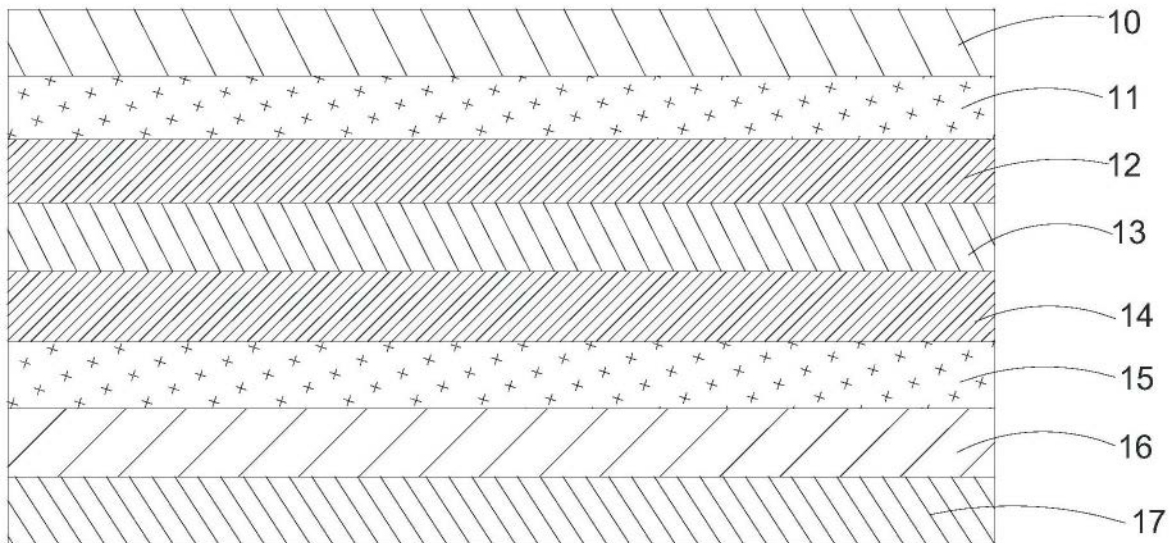


图5