(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116490360 A
(43)申请公布日 2023.07.25

(21)申请号 202180075638.X
(22)申请日 2021.11.09
(30)优先权数据
10-2020-0159121 2020.11.24 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2021/016269 2021.11.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/114604 KO 2022.06.02
(71)申请人 乐天化学株式会社
地址 韩国首尔
(72)发明人 赵珍珠 金珉圭 安濬珪 李弦燮
(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
专利代理师 辛雪花 周艳玲
(51)Int.Cl.
B32B 27/32(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

粘合性能和成型性优异的电池单体软包用丙烯类多层薄膜

(57)摘要

本发明公开一种主要用作电池单体软包的密封胶层并且粘合性能优异且同时满足后续加工中的成型性的多层薄膜的具体层叠组成。本发明提供一种聚丙烯类多层薄膜，包含：表皮层，包含丙烯类二元共聚物(a)、改性聚烯烃(f)和防粘连剂(e)；芯层，包含乙烯丙烯嵌段共聚物(b1)和无定形丙烯橡胶(c)；以及密封层，包含丙烯类二元共聚物(a)、乙烯丙烯嵌段共聚物(b2)、增滑剂(d)和防粘连剂(e)。

CN 116490360 A

1.一种聚丙烯类多层薄膜,包含:

表皮层,包含丙烯类二元共聚物a、改性聚烯烃f和防粘连剂e;

芯层,包含乙烯丙烯嵌段共聚物b1和无定形丙烯橡胶c;以及

密封层,包含丙烯类二元共聚物a、乙烯丙烯嵌段共聚物b2、增滑剂d和防粘连剂e。

2.根据权利要求1所述的聚丙烯类多层薄膜,其特征在于,

所述丙烯类二元共聚物a包含含量为2.0～6.5重量%的乙烯,

所述乙烯丙烯嵌段共聚物b1包含含量为2.0～6.0重量%的乙烯,

所述乙烯丙烯嵌段共聚物b2包含含量为6.0～10.0重量%的乙烯,

所述无定形丙烯橡胶c包含含量为10.0～60.0重量%的乙烯或丁烯,

所述增滑剂d为酰胺类增滑剂,

所述防粘连剂e为球形二氧化硅,

所述改性聚烯烃f接枝有含量为1.0～10.0重量%的马来酸酐。

3.根据权利要求2所述的聚丙烯类多层薄膜,其特征在于,

所述丙烯类二元共聚物a在230℃、2.16kg荷载下的熔流指数MI为2～12g/10min,

所述乙烯丙烯嵌段共聚物b1在230℃、2.16kg荷载下的熔流指数MI为1～5g/10min,

所述乙烯丙烯嵌段共聚物b2在230℃、2.16kg荷载下的熔流指数MI为1～5g/10min,

所述无定形丙烯橡胶c在230℃、2.16kg荷载下的熔流指数MI为1～5g/10min,

所述增滑剂d由碳原子数为14～22的酰胺类增滑剂中的两种以上增滑剂混合而成,

所述防粘连剂e是平均粒径为1.5～3.0μm且含水量低于0.5重量%的粒子,并且粒子的体积密度(bulk density)为0.8～1.0g/cm^3。

4.根据权利要求1所述的聚丙烯类多层薄膜,其特征在于,

所述表皮层包含含量为80～99重量份的丙烯类二元共聚物a、含量为1～20重量份的改性聚烯烃f和含量为0.1～1重量份的防粘连剂e,

所述芯层包含含量为50～90重量份的乙烯丙烯嵌段共聚物b1和含量为10～50重量份的无定形丙烯橡胶c,

所述密封层包含含量为20～60重量份的丙烯类二元共聚物a、含量为40～80重量份的乙烯丙烯嵌段共聚物b2、含量为0.1～1.0重量份的增滑剂d和含量为0.1～1.0重量份的防粘连剂e。

5.根据权利要求1所述的聚丙烯类多层薄膜,其特征在于,

所述多层薄膜的在ASTM D1894、厚度40μm、以密封层的表面为准的条件下的摩擦系数为0.5以下,并且按照以下方法测量的铝剥离强度为8N/15mm以上,以及按照以下方法测量的热粘强度为60N/15mm以上,

[铝剥离强度的测量方法]

将厚度40μm的所述多层薄膜、厚度50μm且层叠在多层薄膜的表皮层上的铝箔以及厚度15μm且层叠在所述铝箔上的尼龙(Nylon)在130℃中层压并在50℃中固化14天而制成层压薄膜,将所述层压薄膜以15mm的宽度裁剪,并在23℃中以50mm/min的剥离速度测量在180°剥离角度下的剥离强度,

[热粘强度的测量方法]

使所述层压薄膜中的所述多层薄膜彼此相对的情况下在2kgf/cm^2的压力下热粘合一秒

钟来制作样品，将该样品以15mm的宽度裁剪，并在23℃中通过拉伸强度测量仪以100mm/min的剥离速度测量在180°剥离角度下的剥离强度。

6.一种电池单体软包，包含：

密封胶层，由权利要求1～5中的任一项所述的薄膜形成；

阻挡层，形成于所述密封胶层上；以及

外部树脂层，形成于所述阻挡层上。

粘合性能和成型性优异的电池单体软包用丙烯类多层薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚丙烯类多层薄膜,更为详细地涉及一种电池单体(cell)软包用聚丙烯类多层薄膜。

[0002] 本申请要求对2020年11月24日提出的韩国专利申请第10-2020-0159121号的优先权及权益,该申请的全文作为参照包含在本申请中。

背景技术

[0003] 二次电池一般指锂二次电池,其为在笔记本电脑、智能手机、平板PC、摄像机等便携式终端装置、包含混合动力汽车在内的电动汽车、储能用智能电网等中使用的电池,为了实现小型化、轻量化、薄型化的同时克服严酷的热环境和机械冲击等各种环境因素,正在进行相应的研究。

[0004] 作为在这种锂电池中使用的包装材料,使用作为由多层结构(例如内部树脂层、铝层及外部树脂层)构成的外包装材料的二次电池用软包,其与以往的罐型包装材料不同,具有能够自由变形电池形状的优点。通常使用的二次电池用软包薄膜由多层膜结构构成,该多层膜结构依次包含:内部树脂层,其由粘合层构成,该粘合层由具有热粘性而起到密封剂作用的聚乙烯(poly ethylene,PE)、浇铸聚丙烯(casted polypropylene,cPP)、聚丙烯(poly propylene,PP)等聚烯烃或它们的共聚物形成;作为金属箔层的铝层,其作为维持机械强度的基材及作为水分和氧的阻挡层发挥作用;以及外部树脂层,其为了从外部冲击中保护电池单体,由聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene terephthalate,PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(Poly ethylene naphthalate,PEN)、尼龙(Nylon)或液晶高分子树脂(Liquid Crystal Polymer,LCP)等的功能性高分子薄膜形成。

[0005] 以往主要使用通过将金属尤其将铝冲压加工来成型为圆筒或平行六面体形状等的包装材料。但在这种金属制罐包装材料的情况下,容器外壁坚硬,具有电池自身的形状需要取决于金属制罐包装材料的形状的制约。

[0006] 为了克服这种制约,开发出由多层塑料薄膜构成的包装材料技术。例如,韩国公开专利第2003-0029141号公开一种电池单体软包,其由基材层、粘合层、阻挡层、干层压层及密封胶层构成,其中密封胶层由低流动性聚丙烯层及高流动性聚丙烯层构成。另外,韩国公开专利第2002-0030737号公开一种在基材薄膜和表面保护层上利用双轴拉伸尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚烯烃树脂层叠而成的电池单体软包以及作为二次加工在基材薄膜上涂布氟类、硅类或丙烯酸类树脂的技术。

[0007] 软包型二次电池具有在形态上可具有灵活性且能用更小的体积和质量实现相同容量的二次电池的优点。但是,与罐型不同地,软包型是将柔性的软包作为容器使用,因此在多种工艺中可能会因多种理由受损。例如,在将电极组件收纳于软包内部的过程中,电极极耳或电极引线等突出部位对软包内部的PP、cPP层造成裂纹(crack)等损伤,当铝层因这种损伤而裸露时,会与电解液的反应性而产生副反应。这样裸露于电解液的铝层具有如下的问题:即,可能会与渗透或扩散到电池内部的电解液以及氧或水分进行化学反应而腐蚀,

并且由此会产生腐蚀性气体而产生使得电池内部鼓胀的膨胀(swelling)现象。具体而言，六氟化磷酸锂($LiPF_6$)可能会与水和氧进行反应而生成腐蚀性气体氟氢酸(HF)。这种氟氢酸还可能会与铝进行反应而引起急剧的发热反应，并且若因二次反应而吸附于铝表面且渗透到组织内部，则会导致组织的脆性增加，在微小的冲击下也会产生软包薄膜的裂纹，导致电解液的泄漏，从而可能会导致锂与大气反应而起火。

[0008] 韩国授权专利第1499740号记载有如下的内容：即，对于包含1～30重量％的低密度聚乙烯(LDPE)、50～98重量％的聚丙烯(PP)及1～20重量％的交联树脂的电池单体包装材料用高分子薄膜，为了降低电解液渗透速度而使用LDPE，为了弥补使用性和耐热性而使用PP，并且为了提高LDPE和PP的相容性而使用交联树脂，但没有具体提到伴随分子量、密度、熔点、结晶度、共聚单体含量等的物理性质变化。

[0009] 韩国授权专利第1485523号公开一种二次电池用铝软包薄膜，其包含由聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙等构成的外部树脂层、第一粘合层、铝层、第二粘合层以及由聚烯烃构成的内部树脂层，但该专利仅仅描述软包的整体层结构，没有提到构成内部树脂层的聚烯烃的具体组成。

[0010] 韩国公开专利第2019-0047104号公开一种聚丙烯类复合薄膜，包含：A层，其以对丙烯随机共聚乙烯或丁烯而成的丙烯类随机共聚物为主成分；B层，由共聚单体(乙烯或丁烯)含量为0～1.5重量％的丙烯聚合物60～90重量％及共聚单体(乙烯或丁烯)含量为10～40重量％的丙烯聚合物10～40重量％构成；以及C层，由基于丙烯的乙烯或丁烯随机共聚物构成，其特征在于，B层中的脂肪酸酰胺类润滑剂为100～2000ppm，并且在B层中包含0～20重量％的基于茂金属催化剂的低密度聚乙烯，但对B层原料以外的其余原料并没有提到具体内容。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供一种多层薄膜的具体层叠组成，所述多层薄膜主要用作电池单体软包的密封胶层，其粘合性能优异且同时满足后续加工中的成型性。

[0012] 而且，本发明的目的是提供一种将所述多层薄膜作为密封胶层使用的电池单体软包。

[0013] 为了解决上述课题，本发明提供一种聚丙烯类多层薄膜，包含：表皮层，包含丙烯类二元共聚物a、改性聚烯烃f和防粘连剂e；芯层，包含乙烯丙烯嵌段共聚物b1和无定形丙烯橡胶c；以及密封层，包含丙烯类二元共聚物a、乙烯丙烯嵌段共聚物b2、增滑剂d和防粘连剂e。

[0014] 而且，提供一种聚丙烯类多层薄膜，其特征在于，所述丙烯类二元共聚物a包含含量为2.0～6.5重量％的乙烯，所述乙烯丙烯嵌段共聚物b1包含含量为2.0～6.0重量％的乙烯，所述乙烯丙烯嵌段共聚物b2包含含量为6.0～10.0重量％的乙烯，所述无定形丙烯橡胶c包含含量为10～60重量％的乙烯或丁烯，所述增滑剂d为酰胺类增滑剂，所述防粘连剂e为球形二氧化硅，所述改性聚烯烃f接枝有含量为1～10重量％的马来酸酐。

[0015] 而且，提供一种聚丙烯类多层薄膜，其特征在于，所述丙烯类二元共聚物a的熔流指数(MI，230℃、2.16kg荷载)为2～12g/10min，所述乙烯丙烯嵌段共聚物b1的熔流指数(MI，230℃、2.16kg荷载)为1～5g/10min，所述乙烯丙烯嵌段共聚物b2的熔流指数(MI，230

℃、2.16kg荷载)为1～5g/10min,所述无定形丙烯橡胶c的熔流指数(MI,230℃、2.16kg荷载)为1～5g/10min,所述增滑剂d由碳原子数为14～22的酰胺类增滑剂中的两种以上增滑剂混合而成,所述防粘连剂e是平均粒径为1.5～3.0μm且含水量低于0.5重量%的粒子,并且粒子的体积密度(bulk density)为0.8～1.0g/cm^3。

[0016] 而且,提供一种聚丙烯类多层薄膜,其特征在于,所述表皮层包含含量为80～99重量份的丙烯类二元共聚物a、含量为1～20重量份的改性聚烯烃f和含量为0.1～1重量份的防粘连剂e,所述芯层包含含量为50～90重量份的乙烯丙烯嵌段共聚物b1和含量为10～50重量份的无定形丙烯橡胶c,所述密封层包含含量为20～60重量份的丙烯类二元共聚物a、含量为40～80重量份的乙烯丙烯嵌段共聚物b2、含量为0.1～1.0重量份的增滑剂d和含量为0.1～1重量份的防粘连剂e。

[0017] 而且,提供一种聚丙烯类多层薄膜,其特征在于,所述多层薄膜的摩擦系数(ASTM D1894,厚度40μm,以密封层的表面为准)为0.5以下,并且按照以下方法测量的铝剥离强度为8N/15mm以上,以及按照以下方法测量的热粘强度为60N/15mm以上。

[0018] [铝剥离强度的测量方法]

[0019] 将所述多层薄膜(厚度40μm)、铝箔(厚度50μm,层叠在多层薄膜的表皮层上)及尼龙(Nylon)(厚度15μm,层叠在所述铝箔上)在130℃中层压并在50℃中固化14天而制成层压薄膜,将所述层压薄膜以15mm的宽度裁剪,并在23℃中以50mm/min的剥离速度测量在180°剥离角度下的剥离强度。

[0020] [热粘强度的测量方法]

[0021] 使所述层压薄膜中的所述多层薄膜彼此相对的情况下在2kgf/cm^2的压力下热粘合一秒钟来制作样品,将该样品以15mm的宽度裁剪,并在23℃中通过拉伸强度测量仪以100mm/min的剥离速度测量在180°剥离角度下的剥离强度。

[0022] 为了解决上述另一课题,本发明提供一种电池单体软包,包含:密封胶层,由所述薄膜形成;阻挡层,形成于所述密封胶层上;以及外部树脂层,形成于所述阻挡层上。

[0023] 根据本发明,可提供如下的聚丙烯类多层薄膜的具体层叠组成,所述聚丙烯类多层薄膜为包含特定组成的表皮层、芯层及密封层的聚丙烯类多层薄膜,其用作电池单体软包的密封胶层,其粘合性能优异且同时满足后续加工中的成型性,而且具有优异的机械物理性质、表面特性及透明性。

具体实施方式

[0024] 下面,通过优选实施例对本发明进行详细说明。在这之前需要说明的是,在本说明书及权利要求书中使用的术语和词汇不应局限于一般含义或者词典上的含义来解释,根据“发明人为了通过最佳的方法说明自己的发明,可以适当地定义术语的概念”这样的原则,上述术语和词汇应被解释为符合本发明技术思想的含义及概念。因此,在本说明书中记载的实施例的结构只不过是本发明的一个最佳实施例,并不代表本发明的全部技术思想,所以应该理解为在本申请的提出时可以有能够代替这些的多种等同物及变形例。

[0025] 本发明人正视以往的作为用作电池单体软包密封胶层的材料且同时满足所要求的粘合性能及后续加工中成型性的薄膜材料的具体组成尚未明确的事实,反复研究众多层叠组成的结果,发现了在以丙烯类二元共聚物为中心的表皮层、芯层及密封层的特定组成

下,用作电池单体软包的密封胶层时,能够使其粘合性能优异且同时满足后续加工中的成型性,而且具有优异的机械物理性质、表面特性及透明性,并得到本发明。

[0026] 因此,本发明公开一种聚丙烯类多层薄膜,包含:表皮层,包含丙烯类二元共聚物a、改性聚烯烃f和防粘连剂e;芯层,包含乙烯丙烯嵌段共聚物b1和无定形丙烯橡胶c;以及密封层,包含丙烯类二元共聚物a、乙烯丙烯嵌段共聚物b2、增滑剂d和防粘连剂e。

[0027] 在本发明中,所述丙烯类二元共聚物a为多层薄膜的表皮层及密封层的主成分,其为丙烯和丙烯以外的一种α-烯烃的共聚物,优选可为丙烯和乙烯同时被注入并聚合而成的二元共聚物。所述共聚物的聚合方法为在本技术领域中公知的常规方法,在本发明中并不特别限制。

[0028] 所述丙烯类二元共聚物a在可包含与烯烃类粘合剂成分相同的丙烯作为组成成分这一点上可贡献于铝剥离强度的提升,其中所述丙烯类二元共聚物a为结晶共聚物,而不是无定形丙烯乙烯共聚物,其中优选可包含含量为2～6.5重量%的乙烯,更优选可包含含量为2.5～3.5重量%的乙烯;熔点(Tm)优选为125～155℃,更优选为140～154℃。当所述丙烯类二元共聚物a的乙烯含量低于2重量%时,柔性不足,在成型(forming)时可能会产生白化及边缘(edge)开裂现象,并且在与粘合剂的层压工序中的润湿性(wetting)可能会降低。而且,当乙烯含量超过6.5重量%时,耐热性不足,在使用中可能会产生因发热导致的外观问题(变形及扭曲)。

[0029] 另一方面,所述丙烯类二元共聚物a的熔流指数(MI,230℃、2.16kg荷载)可为2～10g/10min,优选可为2～8g/10min,更优选可为5～8g/10min。当熔流指数低于2g/10min时,可能会降低生产率,当熔流指数超过12g/10min时,铝剥离强度的改善效果可能会微弱。

[0030] 在本发明中,所述乙烯丙烯嵌段共聚物b1为多层薄膜的芯层的主成分,其组成物质为丙烯和乙烯,这样与所述丙烯类二元共聚物a的组成物质相同,因此通过两相的亲和力,不会产生层间剥离。所述乙烯丙烯嵌段共聚物b1的聚合方法为在本技术领域中公知的常规方法,在本发明中并不特别限制。

[0031] 所述乙烯丙烯嵌段共聚物b1优选可包含含量为2～6重量%的乙烯,更优选可包含含量为4～6重量%的乙烯。当所述乙烯丙烯嵌段共聚物b1的乙烯含量低于2重量%时,耐冲击改善效果可能会微弱,当所述乙烯丙烯嵌段共聚物b1的乙烯含量超过6重量%时,可能会产生大量的因未分散导致的鱼眼(fish eye)。

[0032] 另一方面,所述乙烯丙烯嵌段共聚物b1的熔流指数(MI,230℃、2.16kg荷载)可为1～5g/10min,优选可为2～5g/10min。当熔流指数低于1g/10min时,可能会产生大量的因未分散导致的鱼眼(fish eye),当熔流指数超过5g/10min时,耐冲击改善效果可能会微弱。

[0033] 在本发明中,所述乙烯丙烯嵌段共聚物b2为多层薄膜的密封层的主成分,其组成物质为丙烯和乙烯,这样与所述丙烯类二元共聚物a的组成物质相同,因此通过两相的亲和力,层内的相容性优异,提高品质的均匀性。所述乙烯丙烯嵌段共聚物b2的聚合方法为在本技术领域中公知的常规方法,在本发明中并不特别限制。

[0034] 所述乙烯丙烯嵌段共聚物b2可包含含量为6～10重量%的乙烯,更优选可包含含量为6～8重量%的乙烯。当所述乙烯丙烯嵌段共聚物b2的乙烯含量低于6重量%时,在热粘合时不能表现出充分的热粘强度,当所述乙烯丙烯嵌段共聚物b2的乙烯含量超过10重量%时,具有在热粘合时因热粘层之间的热熔接而热粘强度降低的缺点。

[0035] 所述乙烯丙烯嵌段共聚物b2的熔流指数(MI,230℃、2.16kg荷载)可为1～5g/10min,优选可为2～5g/10min。当熔流指数低于1g/10min时,可能会产生大量的因未分散导致的鱼眼(fish eye),当熔流指数超过5g/10min时,耐冲击改善效果可能会微弱。

[0036] 在本发明中,所述无定形丙烯橡胶c为多层薄膜的芯的副成分,其为丙烯和丙烯以外的一种α-烯烃的共聚物,优选同时注入丙烯和乙烯或丙烯和丁烯,优选可包含含量为10～60重量%的乙烯和丁烯,更优选可包含含量为10～30重量%的乙烯或含量为20～40重量%的丁烯。当乙烯或丁烯的含量为10重量%以下时,耐冲击改善效果可能会微弱。当乙烯或丁烯的含量超过60重量%时,由于包含大量的低分子,因此在成型薄膜时变得黏糊(sticky),可能会导致表面不均匀,而且可能会降低拉伸强度。所述共聚物的聚合方法为在本技术领域中公知的常规方法,在本发明中并不特别限制。

[0037] 在本发明中,所述增滑剂d和防粘连剂e为多层薄膜的密封层的副成分,对于增滑剂d而言,在密封层中随着时间的推移,相应的有机化合物移到基材的表面来赋予滑动性,从而起到在深拉拔成型等后续加工工序中降低摩擦系数来提高成型性及作业性的作用;对于防粘连剂e而言,在薄膜表面上形成凹凸,从而起到在深拉拔成型等后续加工工序中缓解黏糊(sticky,blocking)现象来提高成型性及作业性的作用。

[0038] 所述增滑剂d优选为由脂肪酸合成的酰胺类有机化合物,其具有较高的熔点,羟基(hydroxyl)基团被取代为氨基(amino)结构而具有中性结构。

[0039] 这种所述增滑剂d由碳原子数为14～22的酰胺类增滑剂中的两种以上增滑剂混合而成,更优选由作为碳原子数为14～22的饱和及不饱和酰胺类有机化合物的十四酰胺(Tetradecanamide)、十六酰胺(Hexadecanamide)、十八酰胺(Octadecanamide)及顺-13-二十二烯酰胺(13-cis-docosenamide)混合而成。

[0040] 所述防粘连剂e的粒子形状为球形,所述(e)防粘连剂优选为粒子分布均匀的二氧化硅防粘连剂,而且优选为干燥(105℃、60min条件)时的含水量低于0.5重量%的粒子,平均粒径为1.5～3.0μm,优选为2～3μm,粒子的体积密度(bulk density)优选为0.8～1.0g/cm^3。

[0041] 所述改性聚烯烃f为多层薄膜的表皮层的副成分,可为极性官能团马来酸酐(maleic anhydride)以1～10重量%的含量、优选以3～5重量%的含量接枝的改性聚丙烯。当改性聚丙烯的马来酸酐含量低于1重量%时,与铝箔之间的粘合力可能会降低,当改性聚丙烯的马来酸酐含量超过10重量%时,可能会因大量的极性官能团而产生鱼眼(fish eye)并产生低分子,从而在电晕表面处理之后表面张力降低,与铝箔之间的粘合力会降低。

[0042] 上述成分a至f构成表皮层、芯层及密封层的主成分及副成分,当用作电池单体软包的密封胶层时,为了实现期望的粘合性能及后续加工中的成型性,可以以特定含量比包含上述成分a至f。

[0043] 即,在本发明中,所述表皮层可包含含量为80～99重量份的丙烯类二元共聚物a、含量为1～20重量份的改性聚烯烃f和含量为0.1～1重量份的防粘连剂e;所述芯层可包含含量为50～90重量份的乙烯丙烯嵌段共聚物b1和含量为10～50重量份的无定形丙烯橡胶c;所述密封层可包含含量为20～60重量份的丙烯类二元共聚物a、含量为40～80重量份的乙烯丙烯嵌段共聚物b2、含量为0.1～1.0重量份的增滑剂d和含量为0.1～1重量份的防粘连剂e。优选地,所述表皮层可包含含量为87～93重量份的丙烯类二元共聚物a、含量为7～

13重量份的改性聚烯烃f和含量为0.1～0.9重量份的防粘连剂e;所述芯层可包含含量为65～85重量份的乙烯丙烯嵌段共聚物b1和含量为15～35重量份的无定形丙烯橡胶c;所述密封层可包含含量为25～55重量份的丙烯类二元共聚物a、含量为45～75重量份的乙烯丙烯嵌段共聚物b2、含量为0.1～0.4重量份的增滑剂d和含量为0.1～0.3重量份的防粘连剂e。

[0044] 另一方面,对于构成本发明的聚丙烯类多层薄膜的各层的树脂组成而言,只要不损害本发明的目的,可根据需要进一步含有例如抗氧化剂、催化中和剂、颜料、分散剂、耐候剂、防静电剂、紫外线稳定剂、滑石粉等各种添加剂中的一种以上。对于这种添加剂的使用量,可在不影响本发明的聚丙烯类多层薄膜的特性的情况下已知可用于制备该聚丙烯类多层薄膜的范围内,考虑到全部制备量及制备工艺等分别进行调节。

[0045] 在本发明中,利用所述成分的多层薄膜的制备可按照本领域中已知的常规方法进行。例如,可将构成各层的所述成分分别按所需量投放到亨舍尔混合机进行混合后,利用挤压机在180～240℃中制成颗粒状,并通过多层薄膜成型机进行熔融成型而形成薄膜(film),以制备多层薄膜。

[0046] 上述本发明的聚丙烯类多层薄膜在用作电池单体软包的密封胶层时,能够使其粘合性能优异且同时满足后续加工中的成型性,而且具有优异的机械物理性质、表面特性及透明性。具体地,本发明的聚丙烯类多层薄膜的拉伸强度(ASTM D638)可为140MPa以上,优选可为142MPa以上;表面处理强度(ASTM D2578-09,以表皮层的表面为准)可为40dyne,优选可为42dyne以上;摩擦系数(ASTM D1894,厚度40μm,以密封层的表面为准)可为0.5以下,优选可为0.3以下;雾度(Haze,以厚度40μm为准)可为20%以下,优选可为18%以下;按照以下方法测量的铝剥离强度可为8N/15mm以上,优选可为10N/15mm以上;以及按照以下方法测量的热粘强度可为60N/15mm以上,优选可为73N/15mm以上。

[0047] [铝剥离强度的测量方法]

[0048] 将所述多层薄膜(厚度40μm)、铝箔(厚度50μm,层叠在多层薄膜的表皮层上)及尼龙(Nylon)(厚度15μm,层叠在所述铝箔上)在130℃中层压并在50℃中固化14天而制成层压薄膜,将所述层压薄膜以15mm的宽度裁剪,并在23℃中以50mm/min的剥离速度测量在180°剥离角度下的剥离强度。

[0049] [热粘强度的测量方法]

[0050] 使所述层压薄膜中的所述多层薄膜彼此相对的情况下在2kgf/cm^{2}的压力下热粘合一秒钟来制作样品,将该样品以15mm的宽度裁剪,并在23℃中通过拉伸强度测量仪以100mm/min的剥离速度测量在180°剥离角度下的剥离强度。

[0051] 上述本发明的聚丙烯类多层薄膜主要可用于电池单体软包的成型,但并不限于此,当然还可用于例如包装用薄膜、可蒸煮软包、电子材料用软包等的成型。

[0052] 下面,通过具体制备例、实施例及比较例对本发明进行更详细的说明。

[0053] 制备例

[0054] (1)丙烯类二元共聚物a的制备

[0055] 向反应装置中注入丙烯和乙烯并使之进行本体聚合反应,制备丙烯类二元共聚物,其中,共聚物内的乙烯含量为3重量%。

[0056] (2)乙烯丙烯嵌段共聚物b1的制备

[0057] 向反应装置中注入丙烯并使之聚合,接着向气相反应器内注入丙烯和乙烯并使之

进行本体聚合反应，制备丙烯类嵌段共聚物，其中，嵌段共聚物内的乙烯含量为5.5重量%。

[0058] (3)乙烯丙烯嵌段共聚物b2的制备

[0059] 向反应装置中注入丙烯并使之聚合，接着向气相反应器内注入丙烯和乙烯并使之进行本体聚合反应，制备丙烯类嵌段共聚物，其中，嵌段共聚物内的乙烯含量为6重量%。

[0060] 实施例1～4及比较例1～4

[0061] 按照下述表1中的组成比(单位:重量份，进一步加入通常添加的酚类抗氧化剂、磷酸盐类抗氧化剂和作为催化中和剂的水滑石)，在220℃中通过单轴挤压机进行熔融混合来形成颗粒(pellet)后，按各层制备丙烯类共聚物混合树脂组合物。然后，将制备的各层的混合树脂组合物在220℃中通过多层薄膜成型机进行熔融成型而形成薄膜(film)，以制备厚度40μm(表皮层:芯层:密封层的厚度比例为1:3:1)的多层薄膜。

[0062] 试验例

[0063] 利用所制备的所述颗粒及薄膜制作试片，并按照以下方法测量及评价物理性质，将其结果示于下述表1中。

[0064] [物理性质测量及评价方法]

[0065] (1)熔流指数(Melt Index)

[0066] 按照ASTM D1238条件，在230℃、2.16kg荷载条件下进行测量。

[0067] (2)熔点(Tm)

[0068] 使用差示扫描量热仪(商标名:DSC，珀金埃尔默公司(Perkin-Elmer Co.)制造)，在氮气气氛及220℃中将10mg的试验片预熔融五分钟后，以5℃的降温速度将温度降到40℃。然后，以5℃的升温速度提升温度，将得到的熔融吸热曲线的最高峰的峰值温度定义为熔点(Tm)。而且，在5℃的升温速度中使用所述测量装置测量的铟(In)的熔点为156.6℃。

[0069] (3)乙烯含量

[0070] 使用红外线吸收光谱(FT-IR)，并利用720cm^{-1}、730cm^{-1}的特征峰来测量乙烯含量。

[0071] (4)拉伸强度

[0072] 按照ASTM D638方法进行测量。

[0073] (5)表面处理强度

[0074] 按照ASTM D2578-09方法进行测量。

[0075] (6)摩擦系数

[0076] 针对厚度40μm的薄膜，按照ASTM D1894方法进行测量。

[0077] (7)雾度

[0078] 针对厚度40μm的薄膜，按照ASTM D1003方法进行测量。

[0079] (8)铝剥离强度

[0080] 将所述多层薄膜(厚度40μm)、铝箔(厚度50μm，层叠在多层薄膜的表皮层上)及尼龙(Nylon)(厚度15μm，层叠在所述铝箔上)在130℃中层压并在50℃中固化14天而制成层压薄膜，将所述层压薄膜以15mm的宽度裁剪，并在23℃中以50mm/min的剥离速度测量在180°剥离角度下的剥离强度。

[0081] (9)热粘强度

[0082] 使所述层压薄膜中的所述多层薄膜彼此相对的情况下在2kgf/cm^2的压力下热粘合一秒钟来制作样品，将该样品以15mm的宽度裁剪，并在23℃中通过拉伸强度测量仪以

100mm/min的剥离速度测量在180°剥离角度下的剥离强度。

[0083] (10)耐电解液特性

[0084] 将所述热粘强度测量中使用的试片在85℃电解液中浸泡75小时之后,以与所述热粘强度的测量方法同样的方法测量剥离强度,在耐电解液浸泡后的剥离强度相对于耐电解液浸泡前的剥离强度而言为90份以上时,标注为“◎”,在70份以上且低于90份时标注为“△”,在低于70份时标注为“X”。所述电解液的组成为[EC/DEC/DMC＝1/1/1(v/v份)+$LiPF_6$(1mol/L)+H_2O 300ppm],其中,EC为碳酸亚乙酯(ethylene carbonate),DEC为碳酸二乙酯(diethyl carbonate),DMC为碳酸二甲酯(dimethyl carbonate)。

[0085] (11)成型性能

[0086] 将所述层压薄膜以使尼龙面与模具的边缘相接的方式放在相框型金属模具(10cm×10cm)上,由四角锥加压多层薄膜面的上方,实施拉拔(drawing)直至最小深度9mm,并且在层压薄膜的角部部分出现的开裂现象为零个时标注为“◎”,一到三个时标注为“△”,四个时标注为“X”。

[0087] [表1]

[0088]

项目		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
层结构	表皮(重量份)	(a) 90 +(f) 10 +(e) 0.1	(a) 95 +(f) 5 +(e) 0.1	(a) 90 +(f) 10 +(e) 0.1	(a) 90 +(f) 10 +(e) 0.1
	芯(重量份)	(b1) 80 +(c) 20	(b1) 80 +(c) 20	(b1) 70 +(c) 30	(b1) 80 +(c) 20
	密封(重量份)	(a) 50 +(b2) 50 +(d) 0.2 +(e) 0.1	(a) 50 +(b2) 50 +(d) 0.2 +(e) 0.1	(a) 50 +(b2) 50 +(d) 0.2 +(e) 0.1	(a) 30 +(b2) 70 +(d) 0.2 +(e) 0.1
物理性质	薄膜拉伸强度(Mpa)	150	156	142	160
	表面处理强度(dyne)(表皮面)	43	44	43	43
	摩擦系数(密封面)	0.2	0.2	0.2	0.2
	雾度(%)	15	12	15	18
	铝剥离强度(N/15mm)	12	10	12	12
	热粘强度(N/15mm)	78	75	78	73
	耐电解液特性	◎	◎	◎	◎
	成型性能	◎	◎	◎	◎
项目		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
层结构	表皮(重量份)	(a) 100 +(e) 0.1	(a) 90 +(f) 10 +(e) 0.1	(a) 90 +(f) 10 +(e) 0.1	(a) 90 +(f) 10 +(e) 0.1
	芯(重量份)	(b1) 80 +(c) 20	(b1) 100	(b1) 80 +(c) 20	(b1) 80 +(c) 20
	密封(重量份)	(a) 50 +(b2) 50 +(d) 0.2 +(e) 0.1	(a) 50 +(b2) 50 +(d) 0.2 +(e) 0.1	(a) 100 +(d) 0.2 +(e) 0.1	(a) 50 +(b2) 50
物理性质	薄膜拉伸强度(Mpa)	150	162	145	150
	表面处理强度(dyne)(表皮面)	44	43	43	44
	摩擦系数(密封面)	0.2	0.2	0.2	0.6
	雾度(%)	15	20	10	15
	铝剥离强度(N/15mm)	4	10	11	11
	热粘强度(N/15mm)	78	70	60	70
	耐电解液特性	◎	◎	◎	◎
	成型性能	◎	X	◎	△

*注
丙烯类二元共聚物a：Tm 144～152℃，MI 5～8g/10min
乙烯丙烯嵌段共聚物b1：MI 2～5g/10min
乙烯丙烯嵌段共聚物b2：MI 2～5g/10min
无定形丙烯橡胶c：10～30重量%的乙烯，20～40重量%的丁烯，MI 2～4g/10min
增滑剂d：饱和或不饱和酰胺类增滑剂（由作为酰胺类增滑剂的十四酰胺、十六酰胺、十八酰胺及顺-13-二十二烯酰胺中的两种以上的增滑剂混合而成）
防粘连剂e：球形二氧化硅粒子，含水量低于0.5重量%，平均粒径为2～3μm，体积密度为0.8～1.0g/cm^3
改性聚烯烃f：接枝有含量为3～5重量%的马来酸酐的聚丙烯

[0089] 参照表1，可以确认在根据本发明以特定组成包含表皮层、芯层及密封层的聚丙烯类多层薄膜的情况下，将其用作电池单体软包的密封胶层时（参见铝剥离强度及热粘强度），粘合性能优异且同时满足后续加工（参见成型性能）中的成型性，而且能够实现优异的机械物理性质、表面特性及透明性。但在铝剥离强度方面上，可以看出当表皮层由丙烯类二

元共聚物a、防粘连剂e和改性聚烯烃f混合时，与混合相对少量的改性聚烯烃f来构成的情况(实施例2)相比，混合相对大量的改性聚烯烃f来构成的情况(实施例1、3及4)下更加可取，而且与由丙烯类二元共聚物a取代改性聚烯烃f的情况(比较例1)相比，更加可取。

[0090] 与此相对，在作为密封层的主成分由单独的丙烯类二元共聚物a取代混合丙烯类二元共聚物a和乙烯丙烯嵌段共聚物b2的情况(比较例3)下，表现出随着薄膜的拉伸强度的降低，热粘强度有所降低。而且，在由乙烯丙烯嵌段共聚物b1取代作为芯层的副成分的无定形丙烯橡胶c的情况(比较例2)下，表现出薄膜的刚性增加而拉伸强度提高，但在后续加工中的成型性显著降低。而且，在密封层不包含增滑剂d和防粘连剂e的情况下(比较例4)，后续加工中的成型性降低，在生产时可能会降低工艺性。

[0091] 由此可知，在用作电池单体软包的密封胶层的多层薄膜中，存在着与粘合性能及后续加工中的成型性一起满足优异的机械物理性质、表面特性及透明性的特定的层叠组成，并且确认本发明的包含表皮层、芯层及密封层的聚丙烯类多层薄膜能够充分满足这些特性。

[0092] 上面详细说明了本发明的优选实施例。本发明的说明用于例示，在本发明所属技术领域中具有一般知识的人员应能理解在不改变本发明的技术思想或必要特征的情况下可容易变形为其他具体形态。

[0093] 因此，本发明的范围与其说是由上述详细说明的内容表示，不如说是由权利要求书的内容表示，从权利要求书的含义、范围及其等同概念导出的所有变更或变形的形态应被解释为包含在本发明的范围内。