

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 2/02 (2006.01)

H01M 2/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00801052.8

[45] 授权公告日 2007年12月5日

[11] 授权公告号 CN 100353584C

[22] 申请日 2000.4.10 [21] 申请号 00801052.8

[30] 优先权

[32] 1999.4.8 [33] JP [31] 101528/99

[32] 1999.5.25 [33] JP [31] 145672/99

[32] 1999.5.25 [33] JP [31] 145687/99

[32] 1999.5.26 [33] JP [31] 147290/99

[32] 1999.6.24 [33] JP [31] 177964/99

[32] 1999.7.16 [33] JP [31] 202843/99

[32] 1999.7.16 [33] JP [31] 202888/99

[32] 1999.7.16 [33] JP [31] 202917/99

[32] 1999.8.19 [33] JP [31] 233162/99

[32] 1999.9.20 [33] JP [31] 266066/99

[86] 国际申请 PCT/JP2000/002330 2000.4.10

[87] 国际公布 WO2000/062354 日 2000.10.19

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.7

[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 山下力也 山田一树 平井裕一

望月洋一 山下孝典 关野均

福田淳 三上豪一 中川博喜

宫原美穗 河合千绘 新尾荣树

后藤贵和

[56] 参考文献

JP9-316422A 1997.12.9

JP11-67166A 1999.3.9

审查员 刘颖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨九昌

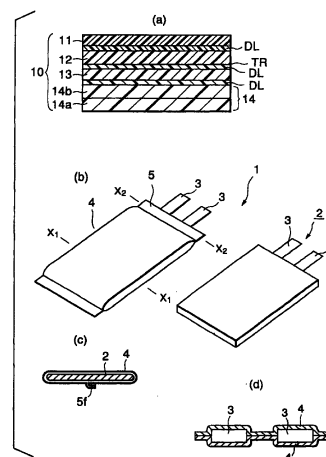
权利要求书 5 页 说明书 131 页 附图 23 页

[54] 发明名称

电池用包装材料、电池包装用袋体及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供的一种锂电池包括电池包装用袋体(4)和包装在袋体(4)中的锂电池主体(2)。袋体(4)是由叠层体(10)形成。叠层体(10)有最外层(11)/阻透层(12)和/或中间层(13)/最内层(14)，并且这些层以此顺序被叠放。最外层(11)由可成型基材形成，阻透层(12)由具有阻透特性的不透潮性基材形成，中间层(13)由可成型基材形成，并且最内层(14)由热粘合性基材形成。



1. 一种电池用包装材料，其特征在于，它具有由最外层/阻透层/最内层，或者最外层/阻透层/中间层/最内层构成的叠层体，

该最外层由具有成型性的基材构成，该阻透层由具有阻透性的基材构成，该中间层由具有成型性的中间基材构成，并且该最内层由热粘合性基材构成，

其中阻透层由至少 15 μm 以上厚度的铝箔构成，并且

该铝箔在最内层一侧的表面上形成抗酸膜，该抗酸膜包括磷酸盐膜、铬酸盐膜、氟化物膜和三嗪硫醇化合物膜中的至少一种。

2. 一种电池用包装材料，其特征在于，它具有由最外层/阻透层/最内层，或者最外层/阻透层/中间层/最内层构成的叠层体，

该最外层由具有成型性的基材构成，该阻透层由具有阻透性的基材构成，该中间层由具有成型性的中间基材构成，并且该最内层由热粘合性基材构成，

其中阻透层由至少 15 μm 以上厚度的铝箔构成，并且

该铝箔的最内层一侧的表面经过脱脂处理或去除表面氧化物，并且该铝箔的表面上形成抗酸膜，该抗酸膜包括磷酸盐膜、铬酸盐膜、氟化物膜和三嗪硫醇化合物膜中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料，其特征在于，粘合剂层介于叠层体的层间。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料，其特征在于，最外层由多个基材构成。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料，其特征在于，紧邻构成阻透层的铝箔在其最内层一侧的表面上形成保护层。

6. 根据权利要求 5 所述的电池用包装材料，其特征在于，保护层至少包含环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、丙烯酸类树脂和这些树脂的改性物中的任一种。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料，其特征在于，形成中间层的中间基材至少包含选自聚酯树脂、聚烯烃树脂、或者这些树脂的改性物和混合物的至少一种。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料，其特征在于，中间层的厚度为 5 μm 以上。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 构成最内层的热粘合性基材是以下树脂中的任何一种构成的, 这些树脂是酸改性聚烯烃树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚丙烯树脂、金属离子交联聚乙烯、乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物树脂, 和乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物树脂。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 最内层是由多个基材构成的。

11. 根据权利要求 3 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 粘合剂层是由以下树脂中的任何一种构成的, 这些树脂是聚酯-氨酯树脂、聚醚-氨酯树脂、异氰酸酯树脂和不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 阻透层是铁含量在 0.3 到 9.0% 范围内的软质铝箔。

13. 根据权利要求 12 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 紧邻阻透层在其最内层一侧表面上形成保护层, 该保护层由树脂层构成, 该树脂层含有至少 30% 以上的以下树脂中的至少一种, 这些树脂是环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚酯、离聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸衍生物共聚物、乙烯-甲基丙烯酸衍生物共聚物、聚醚树脂或这些树脂的改性物。

14. 根据权利要求 12 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 最外层包含至少一层 6 μm 以上厚度的取向聚酯或取向尼龙。

15. 根据权利要求 12 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 中间层包含至少一层 10 μm 以上厚度的聚酯树脂、聚烯烃树脂或氟树脂。

16. 根据权利要求 13 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 在阻透层或保护层和中间层之间形成树脂, 该树脂是聚酯树脂、聚醚树脂、聚氨酯树脂、聚醚-氨酯树脂、聚酯-氨酯树脂、异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚乙烯亚胺树脂、氨基丙烯酸酯树脂、有机钛化合物树脂、环氧树脂、酰亚胺树脂、硅氧烷树脂、这些树脂的改性物或这些树脂的混合物。

17. 根据权利要求 5 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 在保护层和中间层之间设置厚度为 0.5 μm 以上且熔点为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上及维卡软化

点为 70℃以上的层，该层由选自不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯及其混合物的树脂构成。

18. 根据权利要求 12 所述的电池用包装材料，其特征在于，最外层和/或中间层中使用的聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物或聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物。

19. 根据权利要求 12 所述的电池用包装材料，其特征在于，最内层由厚度为 10 μm 以上且熔点为 80℃以上及维卡软化点为 70℃以上的包括不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯中的任一种的不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂构成。

20. 根据权利要求 12 所述的电池用包装材料，其特征在于，最内层是由聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和离聚物中的任何一种构成的。

21. 根据权利要求 12 所述的电池用包装材料，其特征在于，最内层是乙烯-丙烯酸衍生物的共聚物、乙烯-甲基丙烯酸衍生物的共聚物、丙烯-丙烯酸衍生物的共聚物，或丙烯-甲基丙烯酸衍生物的共聚物。

22. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料，其特征在于，紧邻阻透层在其最内层一侧的表面上形成包含二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾和铬酸钡锌中的至少一种的层。

23. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料，其特征在于，抗酸膜的最内层一侧的表面上形成包含二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、氧化锌、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾和铬酸钡锌中的至少一种的层。

24. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料，其特征在于，抗酸膜的内部包含二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾和铬酸钡锌中的至少一种。

25. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料，其特征在于，紧邻阻透层在其最内层一侧的表面上形成包含偶联剂物质以及二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾和铬酸钡锌中的至少一种的层。

26. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料，其特征在于，紧

邻抗酸膜在其最内层一侧的表面上形成包含偶联剂物质以及二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾和铬酸钡锌中的至少一种的层。

27. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 抗酸膜的内部包含偶联剂物质以及二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾和铬酸钡锌中的至少一种。

28. 根据权利要求 25 或 26 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 紧邻阻透层或抗酸膜在其最内层一侧的表面上形成的层包含以下树脂中的至少一种, 这些树脂是环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物、离聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚醚-氨酯树脂和这些树脂的改性物。

29. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 紧邻阻透层在其最内层一侧的表面, 或者紧邻该抗酸膜在其最内层一侧的表面上形成保护层, 该保护层由包含 30% 以上的至少一种以下树脂的树脂层构成, 这些树脂是环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物、离聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚醚-氨酯树脂和这些树脂的改性物。

30. 根据权利要求 25 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 紧邻在阻透层的最内层一侧的表面上形成的层在其最内层一侧的表面上形成保护层, 该保护层由包含 30% 以上的至少一种以下树脂的树脂层构成, 这些树脂是环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物、离聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚醚-氨酯树脂和这些树脂的改性物。

31. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 中间层包括至少一层厚度为 10 μm 以上的由聚酯树脂、聚烯烃树脂、氟树脂、

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物或其改性物和混合物形成的树脂。

32. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 最内层包括厚度为 10 μm 以上的聚烯烃树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃、金属离子交联聚乙烯、乙烯-丙烯酸衍生物共聚物、丙烯-丙烯酸衍生物共聚物、乙烯-甲基丙烯酸衍生物共聚物、丙烯-甲基丙烯酸衍生物共聚物和这些树脂的改性物中的至少一种。

33. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 紧邻阻透层在其最内层一侧的表面上形成 0.5 到 30 μm 厚的由树脂构成的保护层, 该树脂包含 30% 以上的以下树脂中的至少一种, 这些树脂是环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物、离聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物、乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物、聚醚树脂或这些树脂的改性物。

34. 根据权利要求 33 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 在保护层和中间层、中间层和最内层的各层之间由聚酯树脂、聚醚树脂、聚氨酯树脂、聚醚-氨酯树脂、聚酯-氨酯树脂、异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚乙烯亚胺树脂、氨基丙烯酸酯树脂、有机钛化合物树脂、环氧树脂、酰亚胺树脂、硅氧烷树脂、及其改性物或混合物中的任何一种树脂形成树脂层。

35. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 最内层是由通过含有对金属可以热粘合的树脂层的共挤出法形成的至少两层以上的共挤出树脂层构成的。

36. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 最内层是由通过含有对金属不热粘合, 但最内层彼此之间可以热粘合的树脂层的共挤出法形成的至少两层以上的共挤出树脂层构成的。

37. 根据权利要求 35 所述的电池用包装材料, 其特征在于, 该对金属可以热粘合的树脂含有酸改性聚烯烃、酸改性聚乙烯、乙烯-丙烯酸共聚物、金属离子交联聚乙烯、乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物、乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物、丙烯和丙烯酸衍生物的共聚物、丙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物、以及这些树脂的改性物中的至少一种。

电池用包装材料、电池包装用袋体及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种电池用包装材料，该材料备有具有抗酸和耐有机溶剂的叠层体，本发明还涉及电池包装用袋体以及电池包装用袋体的制造方法。通常，电池如锂电池包括①那些使用液体电解液的电池、②那些使用胶体电解液的电池和③那些使用固体电解质的电池，作为锂电池有锂离子电池和聚合物电池等。

背景技术

目前，使用层压各种不同的片材得到各种不同的叠层构造体，再对其加工得到的各种包装袋体，这些袋体主要被用作包装材料。另一方面，近来，开发出许多锂电池，它们都是通过将锂电池主体包装在由叠层构造体形成的袋体中得到的。

锂电池主体也叫作锂二次电池，它使用高分子聚合物电解质，并且叫做通过锂离子的迁移作用产生电流的电池同时它含有正负电极，这些电极的活性物质由高分子聚合物构成。

锂电池包含有锂电池主体和将锂电池主体包含在内的外包装，主体含有正电极集电器（氧化铝或镍）/正极活性物质层（由金属氧化物、碳黑、金属硫化物、电解液或聚合物如聚丙烯腈等高分子正极材料构成）/电解质层（由碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯或亚乙基甲基碳酸酯等碳酸酯等组成的碳酸酯类电解液、锂盐构成的无机固体电解质或胶体电解质等构成）/负极活性物质层（锂金属、合金、碳、电解液或聚丙烯腈等高分子负极材料）/负极集电器（铜、镍或不锈钢）。

作为锂电池的用途被用于个人计算机、便携式终端设备（如便携式电话和 PDA 等）、摄像机、机动车辆、机器人、人造卫星等提供能量、也被用作能量储存用蓄电池。

锂电池包含有锂电池主体和将锂电池主体包含在内的外包装，主体含有正电极集电材料（铝或镍等）、正极活性物质层（由金属氧化物、碳黑、金属硫化物、电解液或聚丙烯腈等高分子正极材料构成）、电解质层（碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯或亚乙基甲基碳酸

酯等组成的碳酸酯类电解液、锂盐构成的无机固体电解质或胶体电解质等)、负极活性物质层(锂金属、合金、碳、电解液或聚合物如聚丙烯腈等)和负极集电器(由铜,镍或不锈钢等负极材料构成)。

作为上述锂电池的外包装是使用圆筒状或长方体状的金属罐体(由冲压金属板进行容器化而成)或袋状体(通过加工包含最外层/铝层/密封层的多层膜而成)。

这些用于锂电池的包装具有以下问题。对于金属罐体而言,具有坚硬的容器外壁,因此锂电池本身的形状依赖于金属罐体。从而使硬件的设计必须遵从于电池包装的形状,硬件的外型尺寸也依赖于电池包装的形状,这些问题削弱了硬件形状设计的自由度。

由多层膜制成的袋体虽然不会象金属罐体那样对使用电池的硬件形状产生任何限制,然而,还是没有开发出任何能满足锂电池包装材料所要求的物理特性和功能的电池包装材料的叠层体。所要求的物理特性和功能包括以下部分。

例如,锂电池的外包装必须能够严密密封电极(将锂电池主体的主要部分与硬件相连)的一部分,从而使该部分与空气完全隔绝。因此,多层膜的最内层必须能够粘附于电极,特别是当用于有热和压力的环境下必须能够粘附于电极。由于电极用金属构成,因此要求上述最内层有与金属的热封粘接性。

锂电池必须能够保持密封效果即使在充电和放电时锂电池内容物温度上升的情况下也要求确保热封稳定性和密封系统,它还必须是能抗使用环境的高温(如夏季车辆仪表盘上的高温)和寒冷地区的低温,故也必须是耐热和耐冷的。即锂电池必须能够在严酷的环境中其外包装仍能保持令人满意的密封效果。

通常,在锂电池的场合,包含碳酸酯溶液和锂盐的锂电池电解液对外包装产生不利影响并且削弱了多层膜各层之间的粘合强度。即,包含在锂电池内的溶剂(碳酸酯类)使多层膜各层的粘合层膨润,从而削弱了各层间的粘合强度。

由电解质水解产生酸和热量,酸和热的作用使金属构成的阻隔层被腐蚀从而削弱各层间的粘合强度,有时电池也被热量点燃发火。如果电池的温度上升,引起电池的电动势下降并且与电池连接的设备可能停止运转或发生功能紊乱造成故障。

引起这些问题主要原因的电解质水解都是由外部水分穿透电池密封系统进入电池内部引起的。因此，外包装必须有能阻止外部水蒸气穿透包装的阻透特性。

包装电池（包括锂电池）的外包装必须是不导电的，也一定不能向环绕包装的设备（硬件）传导电，还必须能够使各电极之间实现电绝缘以使电极不会短路。

锂电池的外包装除了是金属罐体、袋体之外还可以考虑成型的容器和盖密封形状的外包装。在此场合，容器部分和盖的成型包装时，要选择形成叠层体最内层的树脂必须是热封粘合性的，并且用于形成成型容器外包装的叠层构造体必须有良好的可成型性。

发明的公开

本发明的产生正是由于看到了这些问题，因此本发明的目标是提供为包装锂电池的具有优良隔气特性（如水蒸气等）、具有高机械强度（主要包括抗刺穿强度）、能够被用在高温热环境中、且在电解液的影响下可保持稳定的电池包装用材料，并提供电池包装用袋体，以及提供生产这种电池包装用袋体的方法。

根据本发明的第一方面涉及的是电池用包装材料，其特征在于，它具有包含最外层/阻透层/最内层，或包含最外层/阻透层/中间层/最内层的叠层体；这里所述的最外层是由可成型基材构成的，阻透层是由具有阻透特性的不可穿透的基材构成的，中间层是由可成型的中间基材构成的，最内层是由热粘合性基材构成的。

按第一方面记载的电池用包装材料，其特征在于，阻透层是软铝箔，该软铝箔具有铁含量在0.3至9.0%范围内。

按第一方面记载的电池用包装材料，其特征在于，阻透层是金属箔，该金属箔在最内层一侧的表面经过脱脂或除去氧化物的处理。

按第一方面记载的电池用包装材料，其特征在于，阻透层是金属箔，该金属箔在最内层一侧的表面涂有抗酸皮膜，该抗酸皮膜包括磷酸盐皮膜，铬酸盐皮膜，氟化物皮膜或三嗪硫醇化合物皮膜中的至少一种皮膜。

按第一方面记载的电池用包装材料，其特征在于，阻透层是金属箔，该金属箔在最内层一侧的表面经过脱脂或除去氧化物的处理，并且上述金属箔的表面涂有抗酸皮膜，该抗酸皮膜包括磷酸盐皮膜，铬

酸盐皮膜，氟化物皮膜或三嗪硫醇化合物皮膜中的至少一种皮膜。

按第一方面记载的电池用包装材料，其特征在于，阻透层在最内层一侧的表面涂有 0.5 到 30 μm 厚的树脂保护层，该树脂包含至少一种含量为 30% 以上的以下树脂：环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚酯共聚物如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂或聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂等、离聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物、乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物、聚醚树脂或这些树脂的改性物。

按第一方面记载的电池用包装材料，其特征在于，最内层厚为 10 μm 以上，且最内层由一种不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂组成，不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂包括不饱和羧酸接枝聚乙烯、或不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂、或者，不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂中的任何一种不饱和羧酸接枝聚烯烃和这些树脂的混合物，并且这些树脂具有 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上的熔点及 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上的维卡软化点。

按第一方面记载的电池用包装材料，其特征在于，介于阻透层相对最内层一侧的各层的至少一层之间形成干叠层用粘合剂组成的干叠层用粘合剂层，上述干叠层用粘合剂层包括主剂和固化剂，该主剂是聚酯树脂和双酚 A 型环氧树脂的共混树脂，聚酯树脂含酸成分和醇成分，其中的酸成分含癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、辛二酸、壬二酸、十一碳二酸和十六碳二酸中的至少两种，其中醇成分含乙二醇、己二醇和二乙二醇中的至少一种，固化剂包含多异氰酸酯成分。

按第一方面记载的电池用包装材料，其特征在于，最内层是由通过共挤出含有对金属有可热粘性的树脂层的方法形成的至少两层以上共挤出树脂层构成的。

按第一方面记载的电池用包装材料，其特征在于，最内层是由通过共挤出含有对金属不热粘接，但最内层之间热粘接的树脂层的方法形成的至少两层以上的共挤出树脂层构成的。

根据本发明的第二方面，涉及的是电池包装用袋体，其特征在于，电池包装袋体是由叠层构造体形成，该叠层构造体至少有一个基材层、一个阻透层和一个热粘合性的树脂层，这里所讲的叠层构造体是对折薄片叠合的，其中对折薄片的热粘合性树脂层彼此相对叠合，对折薄

片叠合的外周边端部设置热粘接部分通过热封彼此连接起来从而形成热封部分，并且具有下列关系式： $D_0 < (D_1 + D_2) / 2$ ，式中的 D_1 和 D_2 是对折薄片的热粘合性树脂层的各自厚度， D_0 是热粘接部分的厚度。

根据本发明的第三方面涉及的电池包装用袋体，其特征在于，电池包装袋体是由叠层构造体形成，该叠层构造体至少有一个基材层、一个阻透层和一个热粘合性的树脂层，这里所讲的叠层构造体是对折薄片叠合的，其中对折薄片的热粘合性树脂层彼此相对叠合，对折薄片的外周边端部设置热粘接部分通过热封彼此连接起来从而形成热封，对折薄片有与热封部分相连的非密封部分，该非密封部分向外侧翻折与叠层构造体的相应部分相粘合。

根据本发明的第四方面涉及的是电池包装用袋体的制造方法，其特征在于，电池包装袋体的制造方法由以下步骤组成：使具有基材层、阻透层和热粘合性树脂层的叠层构造体加工形成筒状的步骤，在筒状的叠层构造体中装入带有电极端子的扁平板状锂电池主体的步骤，通过热封使筒状叠层构造体的重叠侧部分粘合到一起从而形成后缝密封，热封与电极端子相反侧的叠层体端部，热封电极端子一侧的叠层体端部形成热粘接部分的步骤；并且切断电极端子和相反侧的叠层体端部，和切断电极端子一侧的叠层体端部的步骤。

根据本发明的第五方面涉及的是电池包装用材料，其特征在于，电池包装材料的叠层构造体是由铝箔和内部层经顺序地层压而形成的，在上述铝箔的至少一个内侧层的表面是由施以易粘接处理的处理面构成的，内部层通过粘合剂层与该处理面相粘合叠层。

附图的简要说明

- 图 1 是体现按本发明的电池用包装材料的实施方式图；
- 图 2 是体现按本发明的电池用包装材料的变形例图；
- 图 3 是表示按本发明的电池用包装材料的叠层构造体的剖面图；
- 图 4 显示了根据本发明的电池包装用袋体和接头片的粘合状态图；
- 图 5 显示了根据本发明的电池包装用袋体的图；
- 图 6 表现的是根据本发明的电池包装用袋体的变形例图；
- 图 7 是表示根据本发明的电池用包装材料和电池包装用袋体的其它实施方式图；
- 图 8 表现的是根据本发明的电池用包装材料和电池包装用袋体的

变形例图；

图 9 是根据本发明的电池包装用袋体的具体例图；

图 10 是根据本发明的电池用包装材料和电池包装用袋体的其它实施方式图；

图 11 表现的是根据本发明的电池用包装材料和电池包装用袋体的变形例图；

图 12 是构成电池用包装材料的叠层构造体的构成例图；

图 13 表示具有根据本发明的电池包装用袋体的锂电池的透视图；

图 14 是关于水蒸气等渗透入电池包装用袋体的模拟示意图；

图 15 是根据本发明的电池用包装袋体和用于防湿性能试验的袋体图；

图 16 是表示根据本发明的电池包装用袋体的口袋形袋体图；

图 17 是表示根据本发明的电池包装用袋体的凹凸模压形袋体的图；

图 18 是根据本发明的电池包装用袋体和锂电池的视图；

图 19 是辅助视图用于解释根据本发明的电池包装用袋体的制造方法；

图 20 是图 19 所示电池包装用袋体的剖面视图；

图 21 是辅助视图用于解释根据本发明的电池包装用袋体的制造方法的变形例图；

图 22 是表示按本发明的电池包装用袋体的变形例图；

图 23 是表示根据本发明的电池用包装材料的叠层构造体的图；

图 24 是表示根据本发明的电池包装用材料的层构造图；

图 25 是表示锂电池的透视图；

图 26 是沿图 25 中的 X-X 线作的剖面视图；

图 27 是沿图 25 中的 Y-Y 线作的剖面视图。

实施本发明的最佳方案

第一实施方案

参照附图详细描述本发明中的上述锂电池用包装材料。

图 1 (a) 到图 1 (d) 显示的是本发明的锂电池用包装材料的实施例图。其中，图 1 (a) 中显示的是基本的层构成图，图 1 (b) 中显示的是用于解释锂电池的辅助透视图，图 1 (c) 中显示的是沿图 1 (b)

中的线 $X_1 - X_1$ 作的剖面视图，图 1 (d) 中显示的是沿图 1 (b) 中的线 $X_2 - X_2$ 作的剖面视图。图 2 (a) 到图 2 (d) 显示的是本发明的锂电池用包装材料的另一实施例图。其中，图 2 (a) 中显示的是锂电池用包装材料的基本层构造剖面视图，图 2 (b) 中显示的是用于解释锂电池构造的辅助透视图，图 2 (c) 中显示的是具有凹凸的模压类型的外包装的锂电池的透视图，图 2 (d) 中显示的是沿图 2 (c) 中的线 $X_3 - X_3$ 作的剖面视图。图 3 显示的是本发明的叠层体的另一实施例的剖面视图。图 4 (a) 到图 4 (e) 显示的是本发明中的外包装和接头片粘接的另一实施例的说明图，其中，图 4 (a) 是锂电池的透视图，图 4 (b) 是粘接热粘合性接头片的锂电池主体的透视图，图 4 (c) 是粘合热粘合性接头片的另一个锂电池主体的透视图，图 4 (d) 和图 4 (e) 中显示的是在使用各自的热粘接性接头片时沿图 4 (a) 中的线 $X_4 - X_4$ 作的剖面视图。图 5 (a) 到图 5 (e') 表示的是使用本发明的叠层体的锂电池的口袋类型的外包装形状的平面图和各自类型的断面图。图 6 (a) 到图 6 (d) 示出的是使用本发明的叠层体的锂电池的有凹凸模压类型的外包装的形状视图，其中，图 6 (a) 是单面凹凸模压类型的电池包装容器的底材的透视图，图 6 (a') 是沿图 6 (a) 中的线 $X_9 - X_9$ 的剖面视图，图 6 (b) 是双面凹凸模压类型电池包装的透视图，图 6 (b') 是沿图 6 (b) 中的线 $X_{10} - X_{10}$ 的剖面视图，图 6 (c) 是显示凹凸模压电池包装中接头片位置的另一例的概念图，图 6 (d) 是显示接头片被设置另一位置的概念视图。

本发明的发明人通过对本发明要解决的问题进行认真研究后发现，可以通过由多层构造构成的包装材料，并由下面说明的各种材质构成的图 1 (a) 中所示的叠层构造体 10 解决这些问题，并据此完成了本发明。本发明涉及的锂电池 1，如图 1 (b) 和图 1 (c) 中所示，是通过将具有电极 3 的锂电池主体 2 密封在有背封部分 5f 的枕型（以下称作口袋型）形状的外包装 4 中，并且使电极 3 部分地露出在电池外包装 4 之外形成的。

或者，如图 2 (b) 和 2 (d) 所示，使至少单面的叠层体 10 成型（以下，凹凸模压）作成容器底材 6，其中的容器底材 6 的凹凸模压部分 8 中放置锂电池主体 2，其中的盖材 7 是使用其它的叠层构造体 10 形成的并且该盖材 7 被放在容器底材 6 的边缘 9 上。锂电池主体 2 被

放在容器6的模压部分8中，而且由盖材7包覆锂电池主体2，通过热封周边部分将锂电池密封在模压电池外包装内。

关于上述的口袋型和凹凸模压型（以下，有时记作杯型）的电池外包装将在以后详细描述。

基本上，叠层构造体10含有最外层11/阻透层12/最内层14并按此顺序叠层。另外，在阻透层12和最内层14之间可设置中间层。图1(a)显示的是叠层构造体10，该构造有最外层11/阻透层12/中间层13/最内层14并按此顺序叠层。组成叠层构造体10的这些层是由以下材料形成的。如图1(d)所示，本发明相关的锂电池，形成包括电极3的一部分的热封部分5。

本发明的叠层构造体10的最外层11是由取向聚酯树脂或取向尼龙树脂构成的。作为聚酯树脂可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂、聚酯共聚物、聚碳酸酯树脂等。作为尼龙可以举出聚酰胺树脂，即尼龙6、尼龙6,6、尼龙6和尼龙6,6的共聚物、尼龙6,10、聚间苯二甲酰己二胺（polymethaxylilene adipamide, MXD6）等结晶或非结晶尼龙。

当锂电池被用于设备（硬件）时，最外层11是与设备直接接触的部分，因此，希望最外层11是由具有绝缘性的树脂层形成的。考虑到由于形成最外层11的膜本身有针孔，和膜加工过程中产生针孔等时，最外层11的厚度必须是6 μm以上。优选的是，最外层11的厚度在12到25 μm范围内。

为了使最外层11具有高度抗针孔特性并且提高其作为电池的外包装时与设备（硬件）的绝缘特性，最外层11也可以是由叠层膜构成。

这种场合，最外层11包括至少一个树脂层，该树脂层由两层以上的层组成，其中每一层的厚度都应达到6 μm以上，更为优选的是在12到25 μm范围内。以下叠层构造体1)到3)是叠层构造体的最外层11的例子。

- 1) 取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/取向尼龙
- 2) 取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/聚乙烯膜
- 3) 取向尼龙/聚乙烯膜

通过干叠层DL，或者挤出叠层等使最外层11与阻透层12粘合到

一起。

上述阻透层 12 是防止特别是水蒸气从外部浸透进入锂电池 1 的内部的层。为了避免阻透层 12 自身可能形成的针孔产生不良影响,和为了达到稳定的可加工性(易于制成袋体或易于进行凹凸模压成型),也为了使阻透层 12 具有抗针孔性,阻透层 12 由厚度为 15 μm 以上的金属(如铝或镍)箔形成,或由无机化合物(如二氧化硅或氧化铝)膜形成。优选的是,阻透层 12 最好是由厚度为 20 到 80 μm 范围内的软质铝构成。

为了更减少针孔的发生,在使锂电池的外包装的类型成为凹凸模压类型时,为了在凹凸模压电池包装内不形成裂纹,本发明的发明人进行了认真研究的结果发现,通过使用含铁量在 0.3 到 9.0% 范围内,更为优选的是,含铁量在 0.7 到 2.0% 范围内的铝材质作为阻透层 12 时,由于这种含铁的铝在延展性方面优于不含铁的铝,当包含这种铝膜的叠层构造体被折叠时,不易引起针孔的发生,并且上述凹凸模压型的电池外包装凹凸模压时的侧壁可轻易形成。上述铁含量少于 0.3% 时,铝不能形成具有令人满意的抗针孔特性的膜,并且不能提高可成型性。铁含量超过 9.0% 的铝在柔软性方面不能令人满意,并且在形成袋体的过程中对叠层构造体的可加工性产生不利影响。

本发明的发明人还发现,在铝膜的表面形成抗酸皮膜 TR 和保护层 15 并且复合使用上述技术时具有以下显著效果:可防止铝膜表面被氢氟酸(HF)溶解和腐蚀,氢氟酸是由锂电池主体 2 中的电解质与水分反应产生的;可提高铝膜表面的粘合特性(可沾湿性);可谋求在铝箔和最内层之间叠层时形成稳定的粘合强度(见图 3)。

作为铝箔表面上形成的抗酸层 TR 可以举出的是磷酸盐或铬酸盐的皮膜。磷酸盐是磷酸锌、磷酸铁、磷酸锰、磷酸钙或磷酸铬。铬酸盐是铬酸铬等。

可以使表面通过偶联特性改进处理和/或表面粗糙化处理,提高铝箔表面的粘合特性。上述偶联特性改进处理可以使用硅烷偶联剂、有机钛偶联剂或有机铝偶联剂。

有机钛偶联剂可以是四烷氧基钛,钛酰化物,钛螯合物等。有机铝偶联剂可以是三烷氧基铝,铝螯合物,铝酰化物等。

铝箔的表面糙化对于提高铝箔表面的粘合特性是有效的。即,为

了提高粘合特性，可用酸或碱溶液对铝箔表面进行蚀刻处理，去除铝箔表面上的氧化铝（ Al_2O_3 ）、以便通过增大表面粗糙度增加表面积、以使表面具有锚固特性。

上述保护层 15 的形成，是在铝箔的表面上设置含有上述耐酸性改质剂的环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、聚酯树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂或这些树脂的改性物中的任何一种树脂层实现的。

上述的各种表面处理工艺可以复合使用。例如，

(1) 铝阻透层 12/抗酸性皮膜 TR 的形成

(2) 铝阻透层 12/形成抗酸性皮膜 TR/形成保护层 15

根据本发明，除了包含用于提高抗酸性的改性剂的保护层 15 以外，还可以形成第二保护层 15a，该保护层不包含任何用于提高抗酸性的改性剂。第二保护层 15a 含有环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、烯烃树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂，丙烯酸类树脂或这些树脂的改性物中的任何一种。

作为第二保护层 15a 的形成，例如通过以下任一方法。

(1) 铝阻透层 12/形成抗酸性皮膜 TR/形成第二保护层 15a，

(2) 铝阻透层 12/形成抗酸性皮膜 TR/形成保护层 15/形成第二保护层 15a。

根据本发明，在阻透层 12 或上述保护层 15 和最内层 14 之间可以介入干叠层 DL 或热叠层 TL 的膜，设置中间层 13。上述中间层 13 是保护阻透层 12 的并且是防止由于最内层 14 即热封层变薄（由于形成袋体时的热封中的热和压力所致）造成的电极 3 和铝制阻透层 12 发生接触（短路）的层。也可以由第一中间层 13a 和通过干叠层 DL 在该第一中间层 13a 上设置第二中间层 13b 来形成中间层 13。

叠层中间层 13 是为了稳定锂电池的环境适应性（耐热性和耐冷性）。中间层 13 的厚度为 10 μm 以上，熔点为 80 $^{\circ}C$ 以上。优选的是，中间层 13 作成包括至少一层厚度在 12 到 25 μm 范围内的树脂层，该树脂层是由聚酯树脂、聚烯烃树脂、或这些树脂的改性物或混合物形成的。

可以举出的适用于形成中间层 13 的上述聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂、和它们的共聚物或改

性物。另外，作为上述聚烯烃树脂可以举出聚丙烯树脂、乙烯-丙烯共聚物、低密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂、使用单点催化剂聚合生产的乙烯- α -烯烃共聚物、含金属离子的聚乙烯树脂、乙烯和甲基丙烯酸或丙烯酸衍生物的共聚物、聚丁烯树脂、不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚丙烯、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯和这些聚合物的改性物。

这些树脂可以是取向或非取向的。

根据本发明，通过干叠层 DL 的膜可将锂电池用包装材料的叠层构造体中的最内层 14 与中间层 13 粘合在一起。最内层 14 是由以下物质形成的：不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物或乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物、金属离子交联聚乙烯树脂、和这些的改性物或混合物。优选的是，最内层 14 的厚度为 20 μm 以上，并且形成最内层的树脂的熔点为 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上并且维卡软化点为 60 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

在最内层中可以使用由不粘于金属的聚烯烃树脂组成的最内层 14'。但是，在此场合，最内层 14' 和电极 3 之间通过使用热粘合性接头片 16（与外包装完全粘接，厚度为 15 μm 以上）可以被密封（图 4），并且该接头片 16 是由以下物质形成的：不饱和羧酸接枝聚烯烃、金属离子交联聚乙烯、乙烯或丙烯和丙烯酸的共聚物、或丙烯和丙烯酸、或甲基丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物的共聚物。更具体地说，如图 4 (b) 所显示，在电极的热粘接部分载置比电极幅宽的热粘合性接头片 16，并插入外包装体进行粘接密封。图 4 (d) 是沿着该场合的粘接后的图 4 (a) 中的线 $X_4 - X_4$ 作的剖面视图（图 4 (d) 中，最外层 11，阻透层 12，和中间层 13 是作为一层表现的）。另外，图 4 (c) 显示的是在电极 3 的电极的热粘接部分卷装热粘接性接头片 16 并插入外包装 4 进行热粘接和密封的例子。图 4 (e) 是与图 4 (d) 同样，模拟地示出在此场合下热粘接后沿图 4 (a) 中的线 $X_4 - X_4$ 作的剖面视图。

对于最内层 14 是口袋型、凹凸模压轧花型的情况下，通过热熔粘接法将电极接头片以多层叠合状态形成密封体系。然而，作为形成热熔接部分的最内层的烯烃树脂，因其特性变脆并且容易在此处形成裂纹和针孔。另外，在热熔时，电极用接头片 16 的端部部分，熔化使上述接头的厚度分给最内层所以不发生针孔，但是，如果为了增强最内层的耐热性，最内层是由具有高熔点的单层烯烃树脂形成时，必须对

最内层长时间使用高压和高温以便通过热封将最内层熔接到一起。这种场合，由于热量的关系，这样的熔接工艺降低了热熔接本身是内容物的锂电池主体 2 的品质特性，并且由于引起包装材料的其它构成层（如聚酯树脂或尼龙树脂组成的最外层）发生热收缩，从而也损害了电池包装材料的功能。

本发明的发明人为解决这个问题进行了如图 1 所示的各种研究后发现：由多层构造形成的最内层 14 对于解决这个问题是有效的，该多层构造是由表面一侧的第一层 14a 和比第一层 14a 相对内侧的第 2 层 14b 构成。更具体地说，以下多层构造可被用作最内层。

(1) 烯烃树脂和它们的改性物组成的膜/不饱和羧酸接枝聚烯烃组成的膜，

(2) 烯烃树脂和它们的改性物组成的膜/乙烯和丙烯酸衍生物共聚物组成的膜或乙烯和甲基丙烯酸衍生物共聚物组成的膜，

(3) 烯烃树脂和它们的改性物组成的膜/金属离子交联聚乙烯或金属离子交联聚丙烯等组成的膜，

以下为烯烃树脂的代表例。

a) 作为聚丙烯树脂类

1) 丙烯均聚物（熔点：150℃以上，维卡软化点：140℃以上），

2) 乙烯-丙烯共聚物（无规型丙烯、嵌段丙烯或丁烯共聚-无规丙烯树脂=三元共聚物，熔点为 110℃以上，维卡软化点为 100℃以上）

b) 作为聚乙烯树脂类

1) 熔点：90℃以上，维卡软化点：80℃以上的低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、乙烯-丙烯-二烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物和使用单点催化剂聚合生产出的乙烯- α -烯烃共聚物，

另外，作为酸改性聚烯烃树脂（熔点：90℃以上，维卡软化点：80℃以上）

a) 乙烯-醋酸乙烯共聚物，

b) 金属离子交联聚乙烯、金属离子交联聚丙烯，

c) 不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯等不饱和羧酸接枝聚烯烃和它们的改性物，

d) 作为乙烯或丙烯和甲基丙烯酸或丙烯酸衍生物的共聚物，可以

举出乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物 (EMMA)、乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物 (EMA)、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 (EMAA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物 (EEA)、乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA)、丙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物 (PMA) 和丙烯-丙烯酸乙酯 (PAA) 等。

最内层 14 多层化的具体例可以举出如下构成，

(1) 低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯/乙烯和甲基丙烯酸或丙烯酸衍生物的共聚物

(2) 乙烯-丙烯共聚物/丙烯和甲基丙烯酸或丙烯酸衍生物的共聚物

(3) 低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯/金属交联聚乙烯

(4) 乙烯-丙烯共聚物/金属交联聚丙烯

(5) 无规丙烯类/不饱和羧酸接枝均聚型丙烯

(6) 嵌段丙烯类/不饱和羧酸接枝均聚型丙烯

(7) 均聚丙烯类/不饱和羧酸接枝无规型或接枝型丙烯

(8) 无规或嵌段丙烯类/均聚丙烯类

(9) 乙烯-丙烯共聚物/聚乙烯/乙烯-丙烯共聚物

(10) 乙烯-丙烯共聚物/聚乙烯/不饱和羧酸接枝聚乙烯

(11) 均聚丙烯类/无规丙烯类

(12) 无规丙烯类/均聚丙烯类/无规丙烯类

(13) 无规丙烯类/嵌段丙烯类/无规丙烯类

(14) 无规丙烯类/丁烯共聚无规丙烯类

(15) 均聚丙烯类/丁烯共聚无规丙烯类

希望最内层 14 的静摩擦系数和动摩擦系数为 0.5 以下，优选的是 2.0 以下以便达到稳定的凹凸模压成型性能。为了形成具有如此摩擦系数的最内层 14，形成最内层 14 的材料最好含有 500 ppm 以上的脂肪酸酰胺润滑剂（如芥酸酰胺，硬脂酸酰胺或油酸酰胺），或 1000 ppm 以上的具有 100,000 以上的分子量的聚硅氧烷润滑剂（如聚二甲基硅氧烷或聚甲基苯基硅氧烷），或添加 3% 以上的聚硅氧烷树脂粉末。

对于构成本发明的锂电池用包装材料的叠层构造体 10 的各层可通过以下的表面活性化处理，如电晕放电处理，喷砂 (blasting) 处理，氧化处理或臭氧化处理以便达到适宜稳定膜成型性，叠层化加工和最终产品 2 次加工成型（凹凸模压或制造袋体）的目的。

可以通过 T-型模法、气胀法或共挤出法等进行本发明的叠层构造体的最外层 11 和阻透层 12 或最外层 11、阻透层 12、中间层 13 和最内层 14 的各层的形成或各层的叠层。当需要时,通过涂敷工艺、蒸镀工艺、紫外线固化工艺或电子束固化工艺等可以形成二次膜。还可以通过贴合工艺、干叠层工艺、挤出叠层工艺、共挤出叠层工艺或热叠层工艺等方法将相邻层粘合到一起实现叠层化。在进行上述干叠层的场合,使用干叠层的普通粘合剂可以将比阻透层 12 更外侧各层叠层起来。但是比阻透层 12 相对最内层侧中的干叠层时,优选采用有后述组成的粘合剂。

当用于形成锂电池用外包装的叠层构造体的构成是通过干叠层工艺完成粘接时,可能发生以下问题:由于作为锂电池的电解质成分的碳酸酯类溶剂的作用导致各层被剥离,并且由于锂盐和水反应生成的氢氟酸的作用导致阻透层 12 最内层侧表面的粘合面被剥离。本发明人对上述问题等经过认真研究发现:通过对较叠层构造体 10 的阻透层 12 相对为内侧各层的粘接使用作具有以下成分的进行干叠层时的粘合剂,就可以防止上述各层的剥离和阻透层表面的粘合面的剥离,从而作成耐热性好的叠层体。

此粘合剂由主剂和固化剂构成,主剂是由聚酯树脂和双酚 A 型环氧树脂的共混树脂构成的,聚酯树脂是由含癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、辛二酸、壬二酸、十一碳二酸和十六碳二酸中的至少两种以上的酸成分,和含乙二醇、己二醇和二甘醇中的至少一种醇成分构成,而固化剂则包含多异氰酸酯成分(TDI、MDI、IPDI、FDI 或 ADI)。

作为上述挤出叠层或热叠层时的树脂由于使用不饱和羧酸接枝聚烯烃,在提高粘性的同时,耐内容物性也被提高。

当进行上述挤出叠层时,作为使粘合各层间的粘合力稳定化的粘合促进方法可以通过粘合强度增强工艺或表面活性化工艺(如臭氧化工艺)使各层间的粘合强度达到稳定,其中的粘合强度增强工艺是在要与另一层相粘合的层的粘合表面涂以约 1 μm 厚的膜,膜是由聚酯树脂、聚醚树脂、氨酯树脂、聚醚-氨酯树脂、聚酯氨酯树脂、异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚乙烯-亚胺树脂、氰基丙烯酸酯树脂、有机钛化合物、环氧树脂、酰亚胺树脂、聚硅氧烷树脂、这些树脂的改性物或这些树脂的混合物等树脂组成。

以下是由三层组成的本发明叠层构造体 10 的三个代表性形成方法，即：

1) 一种方法是将最外层 11/阻透层 12 组成的叠层构造体作为第一子构造，将最内层 14 作为第二子构造，两个子构造分别形成，并且用热层压的方法将第一和第二子构造叠层到一起。

2) 一种方法是将最外层 11/阻透层 12 组成的叠层构造体作为第一子构造，将最内层 14 作为第二子构造，两个子构造分别形成，并且用挤出叠层（包括共挤出叠层）的方法将第一和第二子构造层压到一起，在需要时，叠层构造体再经受热层压工序处理。

3) 一种方法是用干叠层方法将最外层 11、阻透层 12 和最内层 14 全部贴合叠层到一起。这些方法中的任何一种均可使用。

以下是由四层组成的本发明叠层构造体 10 的三个代表性形成方法，即：

1) 一种方法是将最外层 11/阻透层 12 组成的叠层构造体作为第一子构造，将中间层 13/最内层 14 构成的叠层体作为第二子构造，两个子构造分别形成，并且用热层压的方法将第一和第二子构造叠层到一起。

2) 一种方法是将最外层 11/阻透层 12 组成的叠层构造体作为第一子构造，将中间层 13 的一部分/最内层 14 构成的叠层体作为第二子构造或仅将最内层 14 作为第二子构造，两个子构造分别形成，并且进行挤出叠压（包括共挤出叠层）的方法通过挤出中间层 13 将第一和第二子构造叠层到一起，在需要时，叠层构造体再经受热层压工序处理。

3) 一种方法是全部用干叠层方法将最外层 11、阻透层 12、中间层 13 和最内层 14 贴合叠层到一起。这些方法中的任何一种均可使用。

中间层 13 上可以形成气体、液体和离子不能穿透的薄膜以防止电解质的构成物质穿透阻透层 12 并且确保稳定的粘合强度。该薄膜可以是金属薄膜（如铝膜），或金属氧化物膜（如氧化铝或氧化锡），这些膜可以通过阴极溅镀法、化学气相淀积法或物理气相淀积法或通过涂敷法形成偏二氯乙烯膜等树脂膜。

实施例

作为以上说明的本发明的锂电池用包装材料的叠层构造体 10 的叠层构造体是按下述方法制造出来的，并且作成口袋型或凹凸模压型。

作为锂电池的包装材料分别具体地使用和评价。

在以下说明中，将通过以下缩略符号表达膜的名称、材料名称和加工方法等。

缩略语

PET: 聚酯膜、CPET: 共聚酯膜、OPET: 取向聚酯膜、ON: 取向聚酰胺(尼龙)膜、NY: 聚酰胺(尼龙)膜、P-EP: 环氧保护层、AL: 铝箔、COPET: 取向共聚酯膜、PC: 磷酸铬皮膜、3C: 三价铬皮膜、PZ: 磷酸锌皮膜、PCa: 磷酸钙皮膜、PUD: 聚酯-聚氨酯粘合剂、PED: 聚醚-氨酯粘合剂、PAD: 不饱和羧酸接枝无规聚丙烯粘合剂、PEAD: 不饱和羧酸接枝聚乙烯粘合剂、TL: 热叠层、DL: 干叠层、EC: 树脂熔融挤出叠层、ANC: 中介粘合涂层、EP: 环氧树脂膜、FN: 酚树脂膜、MR: 蜜胺树脂膜、AC: 丙烯酸类树脂膜、PPA: 不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜、PPEA: 不饱和羧酸接枝聚乙烯膜、EAM: 乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物膜、PH: 均聚丙烯膜、PR: 无规聚丙烯膜、PP: 聚丙烯膜、BR: 丁烯-无规丙烯共聚物膜、PE: 聚乙烯膜、HD: 高密度聚乙烯膜、LLD: 低密度聚乙烯膜、MD: 中密度聚乙烯膜、AD: 酸-改性不饱和聚烯烃膜、PMA: 不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯、TPX: 聚甲基戊烯膜。以上表示用于叠层的物质名。

只是干叠层的记载中，除非另外说明，干叠层使用聚酯-氨酯粘合剂进行叠层。

评价的内容

使用下述各种包装材料制成口袋或杯，并进行下列物性评价。

1. 耐电解液特性

模拟电解液倒入并密封后，试样在 60℃ 下储存 30 天后，进行检测阻透层 12 和最内层 14 之间或阻透层 12 和中间层 13 之间有无脱层现象发生。

2. 水蒸气阻透特性

试样在 40℃ 和 90% RH 的环境中储存 30 天后，检测试样的水分含量。水分含量须是 300 ppm 以下。

3. 最内层抗剥密封强度变化

试样在 -40℃ 环境中储存 30 天，然后在室内温度 (23℃) 下放置 1 小时再测试最内层的抗剥强度。抗剥强度在 15 mm 宽度上须是 9.8 N

(1 kgf) 以上。

4. 防电极接头短路能力

由接头片 16 和电极 3 构成的电极接头被夹在最内层 14 之中，并且将最内层夹住该电极接头的那部分在 190℃ 和 0.3 Mpa 压力下经受用时 3.5 s 的热封时，

(1) 确认在最外层 11 中不能有任何针孔形成，并且最外层 11 不能与阻透层 12 剥离。

(2) 检查阻透层 12 一定不能与电极接头 3、16 接触。

5. 成型品（杯型）的场合的成型性

使用深度为 3.1 mm 的阴模和阳模进行冷压成型。阴模和阳模之间的间隙为 1mm。检验 100 个成型时的成型部分的针孔发生情况。

模拟电极液是向碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯:碳酸二甲酯 = 1:1:1（重量比例）的混合物中添加 1M 六氟化磷酸锂（LiPF₆）制备的。

基本热封条件：190℃，0.3 Mpa，3.5 s

用口袋型包装袋体的实施例

口袋形式：四边密封式

包装形态尺寸：40 mm × 60 mm（密封部分宽度：5 mm）

叠层顺序：不限于实施例的顺序可以适当变更

作为实施例的叠层构造体的构成

在以下对所有叠层构造体的描述中，左都是外面，右侧都是内侧（锂电池主体侧）

口袋型包装袋体的实施例

实施例 1

12 μm 厚的取向聚酯膜（最外层 11）和涂有三价铬皮膜（抗酸膜）的 20 μm 厚铝箔（阻透层 12）被干叠层，6 μm 厚的取向聚酯膜（中间层 13）被干叠层到上述耐酸皮膜面上，50 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规丙烯膜（最内层 14）被干叠层到上述中间层 13 上，得到了实施例 1 的包装材料。

实施例 1 的包装材料缩略记为：

OPET12/PUD/AL20/3C/PUD/OPET6/PUD/PPA50

以下，各实施例也用此例的同样缩略符号。符号后附加的数字指示该层的厚度（μm），符号//代表共挤出制膜的层间，符号+代表混合。

实施例 2

除了把最外层 11 换成 15 μm 厚的取向尼龙, 铝箔 12 的厚度改为 15 μm 和把中间层 13 改为 10 μm 厚的均聚丙烯以外, 其余按实施例 1 同样的方法进行叠层。

ON15/PUD/AL15/3C/PH10/PUD/PPA70

实施例 3

除了把阻透层 12 的厚度改为 25 μm , 通过干叠层法把作为保护层 15 的丙烯酸树脂膜被叠层到阻透层 12 的最内层 14 一侧, 并且将无规聚丙烯、均聚丙烯和无规聚丙烯的共挤出膜热叠层作为最内层 14 以外, 其余按实施例 1 同样的方法进行叠层。

OPET12/PUD/AL25/3C/AC5/PUD/OPET6/PUD/PR5//PH//30//PR10

实施例 4

通过干叠层 12 μm 厚的取向聚酯膜和 15 μm 厚的取向尼龙膜被粘合到一起形成最外层 11, 通过使用聚酯-聚氨酯粘合剂的干叠层将涂有三价铬皮膜构成的抗酸膜的 20 μm 厚铝箔被粘合到上述取向聚酰胺膜面上, 通过干叠层将作为中间层 13 的 6 μm 厚取向聚酯膜粘合到上述耐酸皮膜上, 并且将作为最内层 14 的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯 60 μm 厚的膜粘合到中间层 13 的面上。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL20/3C/PUD/OPET6/PUD/PPA60

实施例 5

除了改用 25 μm 厚的铝箔作为阻透层 12, 磷酸铬膜被用作抗酸膜并且形成厚 40 μm 的最内层 14 以外, 其余与实施例 4 相同的方法进行叠层。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PC/PUD/OPET6/PUD/PPA40

实施例 6

除了改用磷酸锌膜作为抗酸膜并且 50 μm 厚的 PPA 膜被用作最内层 14 以外, 其余按实施例 5 相同的方法进行叠层。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/PUD/OPET6/PUD/PPA50

实施例 7

除了磷酸钙膜被用作抗酸膜以外，其余按实施例 6 相同方法进行叠层。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PCa/PUD/OPET6/PUD/PPA50

实施例 8

通过干叠层将 12 μm 厚的取向聚酯膜和 15 μm 厚取向尼龙膜叠层从而形成最外层 11，通过干叠层将 20 μm 厚铝箔（涂有三价铬膜作为抗酸性皮膜）叠层到上述取向尼龙膜面上，在铝箔的最内层 14 一侧的表面上设置 5 μm 厚的环氧树脂膜作为保护层 15，通过干叠层使作为中间层 13 的 6 μm 厚取向聚酯膜被叠层到保护层 15 上，并且通过干叠层使 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯作为最内层被叠层到上述中间层 13 的面上。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/EP5/PUD/OPET6/PUD/PPA50

实施例 9

除了 3 μm 厚的酚树脂被用作保护层 15 以外，其余按实施例 8 相同的方法进行叠层。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/FN3/PUD/OPET6/PUD/PPA50

实施例 10

实施例 10 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 8 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，使用聚醚-氨酯粘合剂将最外层 11 和铝箔粘合到一起，并且 4 μm 厚的蜜胺树脂膜被用作保护层 15。

OPET12/PUD/ON15/PED/AL25/3C/MR4/PUD/OPET6/PUD/PPA50

实施例 11

实施例 11 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 10 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，10 μm 厚

的聚酯树脂膜被用作保护层 15。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC5/PUD/OPET6/PUD/PPA50

实施例 12

实施例 12 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 8 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，5 μm 厚的丙烯酸树脂膜被用作保护层 15。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC5/PUD/OPET6/PUD/PPA50

实施例 13

实施例 13 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 8 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，使用聚醚-氨酯粘合剂作为取向聚酯膜和取向尼龙膜的干叠层粘合剂，并且 4 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作保护层 15。

OPET12/PED/ON15/PUD/AL25/3C/PPA4/PUD/OPET6/PUD/PPA50

实施例 14

实施例 14 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 8 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，4 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜被用作保护层 15。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/PEA4/PUD/OPET6/PUD/PPA50

实施例 15

实施例 15 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 12 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，使用聚醚-氨酯树脂作为最外层 11 和铝阻透层 12 的干叠层粘合剂，并且 70 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜被用作最内层 14。

OPET12/PUD/ON15/PED/AL25/3C/AC5/PUD/OPET6/PUD/PEA70

实施例 16

实施例 16 的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 12 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，50 μm 厚的

乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物膜被用作最内层 14。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC5/PUD/OPET6/PUD/EAM50

实施例 17

实施例 17 的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 12 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，30 μm 厚的均聚丙烯膜被用作最内层 14。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC3/PUD/OPET6/PUD/PH30

实施例 18

实施例 18 的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 12 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，40 μm 厚的无规聚丙烯膜被用作最内层 14。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC3/PUD/OPET6/PUD/PR40

实施例 19

实施例 19 的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 12 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，90 μm 厚的丁烯-无规丙烯共聚物膜被用作最内层 14。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC1/PUD/OPET6/PUD/BR90

实施例 20

通过干叠层将 12 μm 厚的取向聚酯膜和 15 μm 厚的取向尼龙膜叠层到一起从而形成最外层 11，通过干叠层将涂有三价铬皮膜构成的抗酸皮膜的 20 μm 厚的铝箔叠层到上述取向尼龙膜面上。作为保护层的 2 μm 厚丙烯酸树脂膜被叠层到上述三价铬构成的耐酸性皮膜面上，通过使用该保护层上的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯作为粘合性树脂，将作为最内层 14 的 60 μm 厚无规聚丙烯膜热叠层到丙烯酸树脂保护膜上。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC2/PUD/OPET6/TL=PAD/PR60

实施例 21

实施例 21 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 20

中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，通过使用聚醚-氨酯粘合剂作为将最外层 11 和铝阻透层 12 干叠层的粘合剂，5 μm 厚的环氧树脂膜被用作保护层 15，不饱和羧酸接枝聚乙烯作为粘合性树脂被涂到保护层 15 面上，并且 50 μm 厚的乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物膜被用作最内层 14。

OPET12/PUD/ON15/PED/AL25/3C/EP5/TL=PEAD/EAM50

实施例 22

实施例 22 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 20 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，5 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作保护层 15，并且 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作最内层 14，并且被直接热叠层到保护层 15 面上。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/PPA5/TL/PPA50

实施例 23

实施例 23 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 20 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，磷酸锌皮膜被用作抗酸性皮膜，2 μm 厚的酚树脂膜被用作保护层 15，并且 70 μm 厚的丁烯-无规丙烯共聚物膜被用作最内层 14 的树脂。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/FN2/TL=PAD/BR70

实施例 24

实施例 24 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 20 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，磷酸锌皮膜被用作抗酸性皮膜，并且环氧树脂和蜜胺树脂 L 组成的 6 μm 厚的混合物（混合比为 5:1）膜被用作保护层 15。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/EP+MR/TL=PAD/PPA50

实施例 25

实施例 25 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 20 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，通过使

用聚醚-氨酯粘合剂的干叠层将最外层 11 和铝箔阻透层 12 叠层到一起, 4 μm 厚的丙烯酸树脂膜被用作保护层 15, 通过对 40 μm 厚的均聚丙烯膜和 10 μm 厚的无规聚丙烯膜进行共挤出形成了最内层 14, 通过干叠层均聚丙烯膜被叠层到保护层 15 面上。

OPET12/PUD/ON15/PED/AL25/3C/AC4/PUD/OPET6/PUD/PH40//PR10

实施例 26

实施例 26 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 20 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法, 除了以下不同, 4 μm 厚的丙烯酸树脂膜被用作保护层 15, 通过对 30 μm 厚的均聚丙烯膜和 25 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜进行共挤出形成了最内层 14, 通过干叠层将上述均聚丙烯膜叠层到上述保护层 15 面上。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC4/PUD/OPET6/PUD/PH30//PPA25

实施例 27

实施例 27 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 20 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法, 除了以下不同, 4 μm 厚的丙烯酸树脂膜被用作保护层 15, 通过对 40 μm 厚的均聚丙烯膜和 10 μm 厚的无规聚丙烯膜进行共挤出形成了最内层 14, 并且通过使用不饱和羧酸接枝无规聚丙烯粘合剂的热叠层, 上述均聚丙烯膜被叠层到上述保护层 15 面上。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC4/TL=PAD/PH40//PR10

实施例 28

实施例 28 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 20 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法, 除了以下不同, 形成磷酸锌皮膜用作抗酸性皮膜, 通过对 5 μm 厚的无规聚丙烯膜和 20 μm 厚的均聚丙烯膜和 10 μm 厚的无规聚丙烯膜进行共挤出形成了最内层 14, 并且通过使用不饱和羧酸接枝无规聚丙烯作为粘合剂热叠层, 将上述 5 μm 厚的无规聚丙烯膜面热叠层到上述磷酸锌耐酸性皮膜面上。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/PPA6/TL=PAD/PR5//PH30//PR10

实施例 29

实施例 29 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 28 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，3 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜被用作保护层 15，通过对 15 μm 厚的低密度聚乙烯膜和 50 μm 厚的乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物膜进行共挤出形成了最内层 14，把上述共挤出膜的低密度聚乙烯膜面作为叠层面。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/PEA3/TL=PAD/LD15//EAM50

实施例 30

通过使用聚醚-氨酯粘合剂将 12 μm 厚的取向聚酯膜和 15 μm 厚的取向尼龙膜进行干叠层形成最外层 11，25 μm 厚的铝箔被涂以作为抗酸性皮膜的三价铬皮膜，并通过干叠层将该铝箔叠层到最外层的取向尼龙膜面上，在上述三价铬膜的表面上形成 4 μm 厚的酚树脂膜作为保护层 15，通过干叠层将作为中间层 13 的 10 μm 厚高密度聚乙烯膜叠层到作为该保护层的酚树脂膜面上，并且通过热叠层将 70 μm 厚的乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物膜叠层到高密度聚乙烯膜上。

OPET12/PED/ON15/PUD/AL25/3C/FN4/TL=PEAD/HD10/TL/EAM70

实施例 31

采用与实施例 30 相似的方法进行叠层，但不同的是，作为最外层 11，使用聚醚-氨酯粘合剂作为 12 μm 厚的取向聚酯膜和 15 μm 厚的取向尼龙膜叠层到一起的粘合剂，4 μm 厚的丙烯酸树脂膜被用作保护层 15，在上述耐酸性皮膜面上，15 μm 厚的均聚丙烯膜被用作中间层 13，50 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作最内层 14。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC4/TL=PAD/PH15/TL/PPA50

实施例 32

实施例 32 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 31 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，但不同的是，3 μm 厚的丙烯酸树脂膜被用作保护层 15，6 μm 厚的均聚丙烯膜被用作中间层 13，并且 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作最内层 14。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/AC3/TL=PAD/PH6/TL=PAD/PA50

实施例 33

通过使用聚醚-氨酯粘合剂的干叠层,使 12 μm 厚的取向聚酯膜和 15 μm 厚的取向尼龙膜被叠层到一起从而形成最外层 11,通过干叠层涂有三价铬皮膜(作为抗酸性皮膜)的 25 μm 厚的铝箔被叠层到最外层 11 的取向尼龙膜面上,在上述三价铬耐酸性皮膜面上,形成 4 μm 厚的作为保护层 15 的丙烯酸树脂膜,通过干叠层将作为中间层 13 的 6 μm 厚的取向聚酯膜叠层到作为上述保护层 15 的丙烯酸树脂膜面上,通过对 40 μm 厚的无规聚丙烯膜和 20 μm 厚的丁烯-无规丙烯共聚物膜进行共挤出形成了最内层 14,并且最内层的无规聚丙烯膜面被叠层到中间层 13 上。

OPET12/PED/ON15/PUD/AL25/3C/AC4/PUD/OPET6/PUD/PR40//BR20

实施例 34

实施例 34 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 33 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法,但有以下不同,通过使用聚醚-氨酯粘合剂的干叠层,将 12 μm 厚的取向聚酯膜和 15 μm 厚的取向尼龙膜叠层到一起从而形成最外层 11,对无规聚丙烯膜和均聚丙烯和丁烯-无规丙烯共聚物膜进行共挤出形成的膜被用作最内层 14,并且最内层 14 的上述无规聚丙烯膜面被叠层到中间层 13 上。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC4/PUD/OPET6/PUD/PR10//PH20//BR20

实施例 35

实施例 35 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 34 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法,但有以下不同,5 μm 厚的环氧树脂被用作保护层 15,通过对 15 μm 厚的低密度聚乙烯膜和 50 μm 厚的乙烯-甲基丙烯酸甲酯膜进行共挤出形成的膜作为最内层 14,并且上述低密度聚乙烯膜面作为叠层侧。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/EP5/PUD/OPET6/PUD/LD15//EAM50

实施例 36

通过使用聚醚-氨酯粘合剂的干叠层,将 12 μm 厚的取向聚酯膜

和 15 μm 厚的取向尼龙膜叠层到一起形成最外层 11，涂有三价铬皮膜（作为抗酸性皮膜）的 25 μm 厚的铝箔被干叠层到最外层 11 的取向尼龙膜面上，上述三价铬耐酸性皮膜面上形成 2 μm 厚的作为保护层 15 的丙烯酸树脂膜。通过干叠层将 20 μm 厚的低密度聚乙烯膜（作为第一中间层），6 μm 厚的取向聚酯膜（作为第二中间层）和 50 μm 厚的无规聚丙烯膜（作为最内层 14）按顺序被叠层到保护层 15 上。

OPET12/PED/ON15/PUD/AL25/3C/AC2/PUD/LD20/PUD/OPET6/PUD/PR50

实施例 37

通过干叠层将 12 μm 厚的取向聚酯膜和 15 μm 厚的取向尼龙膜叠层到一起形成最外层 11，通过干叠层涂有三价铬皮膜（作为抗酸皮膜）的 25 μm 厚的铝箔被叠层到上述取向尼龙膜面上，磷酸锌皮膜面上形成 3 μm 厚的作为保护层 15 的聚酯膜，通过使用不饱和羧酸接枝无规聚丙烯粘合剂将 15 μm 厚的无规聚丙烯膜（作为第二中间层 13b）叠层到保护层 15 面上，通过使用不饱和羧酸接枝无规聚丙烯粘合剂将 6 μm 厚的取向聚酯膜（作为第一中间层 13a）叠层到保护层 15 上，通过热叠层将 6 μm 厚的取向聚酯膜（作为第一中间层 13a 并且涂有作为锚固涂层的聚酯-氨酯粘合剂）叠层到第二中间层 13b 上，通过干叠层将 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜（作为最内层 14）叠层到第一中间层 13a 上。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/PET3/TL=PAD/PR15/ANC=PUD/OPET6/PUD/PPA50

实施例 38

实施例 38 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 37 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，3 μm 厚的聚酯树脂膜被用作保护层 15，10 μm 厚的无规聚丙烯膜被用作第二中间层 13b，通过对 30 μm 厚的均聚丙烯膜和 25 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜进行共挤出形成了最内层 14，并且通过干叠层将 30 μm 厚的上述均聚丙烯膜面作为叠层面叠层到第一中间层 13a 上。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/PET3/TL=PAD/PR10/ANC=PUD/OPET6/PUD/PH30/PPA25

实施例 39

实施例 39 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 38 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，3 μm 厚的丙烯酸树脂膜被用作保护层 15，通过对 10 μm 厚的无规聚丙烯膜，20 μm 厚的均聚丙烯膜和 20 μm 厚的丁烯-无规丙烯共聚物膜进行共挤出形成了最内层 14，并且 10 μm 厚的无规聚丙烯膜面作为叠层面被粘合到第一中间层 13a 上。

OPET12/PUDON15/PUD/AL25/PZ/AC3/TL=PAD/PR10/ANC=PUDOPET6/PUD/PR10/PH20/BR20

实施例 40

通过干叠层将 12 μm 厚的取向聚酯膜和 15 μm 厚的取向尼龙膜叠层到一起从而形成最外层 11，通过干叠层将涂有三价铬皮膜（作为抗酸皮膜）的 25 μm 厚的铝箔叠层到取向尼龙膜上，上述三价铬耐酸皮膜上形成 4 μm 厚的作为保护层 15 的丙烯酸树脂膜，通过对 5 μm 厚的无规聚丙烯膜，30 μm 厚的均聚丙烯膜和 5 μm 厚的无规聚丙烯膜进行共挤出形成了中间层 13，通过使用不饱和羧酸接枝无规聚丙烯粘合剂的热叠层将上述中间层 13 的无规聚丙烯膜叠层到上述保护层 15 上，通过热叠层将作为最内层 14 的 20 μm 厚不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜叠层到中间层 13 上获得叠层体。

OPET12/PED/ON15/PUD/AL25/3C/丙烯酸类树脂4/TL=PAD/PR5//PH30//PR5/TL=PPA50

实施例 41

实施例 41 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 40 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，磷酸锌皮膜被用作抗酸皮膜，5 μm 厚的聚酯膜被用作保护层 15，通过对 5 μm 厚的低密度聚乙烯膜，30 μm 厚的高密度聚乙烯膜和 5 μm 厚的低密度聚乙烯膜进行共挤出形成了中间层 13，通过干叠层将上述中间层 13 叠层到上述保护层 15 上，并且 20 μm 厚的乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物膜被用作最内层 14。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/PET5/PUD/LD5//HD30//LD5/TL/EAM20

口袋类型包装袋体的性能评价

通过加工实施例 1 到 41 中的电池包装材料叠层构造体生产出了包

装袋体。对于上述实施例进行各项的评价结果，如下所述，所有包装袋体的性能特点都令人满意。

1. 耐电解液特性：未出现叠层脱层现象
2. 水蒸气阻透性：300 ppm 以下
3. 最内层密封强度：9.8N/15mm 以上（-40℃下保持）
9.8N/15mm 以上（120℃下保持）
4. 防止电极接头短路能力

最外层和相应的阻透层未出现叠层脱层现象。

未任一最外层中形成针孔。

任一阻透层未与电极接头接触。

杯型凹凸模压电池包装的实施例

· 杯形状：有凸缘的长方形盘式容器

· 外形尺寸：42 mm × 58 mm × 深度 3.1 mm（密封部分宽度：5 mm）

但是模压成型部分尺寸：30 mm × 45 mm × 深度 3.1 mm（侧壁倾斜角：5°）

· 最内层的动摩擦系数 μ 记载在末尾的[]中。

作为实施例的叠层体的构成

在以下对叠层构造体的描述中，与上述口袋型相同，全部是左为外面，右侧为内侧（锂电池主体侧）。

杯型凹凸模压包装的实施例

实施例 1

通过使用聚酯-氨酯粘合剂的干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜和 15 μm 厚的取向尼龙膜叠层到一起形成最外层 11，通过干叠层将涂有三价铬皮膜的 50 μm 厚铝箔的上述三价铬皮膜面叠层到取向尼龙膜面上（三价铬膜与取向聚酰胺膜相邻），通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜叠层到上述三价铬皮膜面上，并且通过干叠层将作为最内层 14 的 30 μm 厚不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜叠层到取向共聚酯膜上，按上述顺序干叠层制造叠层体。

OPET16/PUD/ON15/PUD/AL(#1)50/3C/PUD/OPET16/PUD/PPA30[0.29]

注意：AL（#1）代表含 1.0% 铁，0.10% 硅和 0.01% 锰作为微量成分的铝箔

实施例 2

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜（作为最外层 11）和 50 μm 厚的涂有三价铬皮膜的铝箔叠层到一起，通过干叠层将作为中间层 13 的 10 μm 厚均聚丙烯被叠层到铝箔的上述三价铬皮膜面上，并且通过干叠层将作为最内层 14 的 30 μm 厚不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜叠层到中间层 13 上，依上述顺序干叠层制造叠层体。

OPET16/PUD/AL(#1)50/3C/PUD/PH10/PUD/PPA30[0.25]

实施例 3

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜（作为最外层 11）和涂有三价铬皮膜的 50 μm 厚铝箔叠层到一起，并且将作为最内层 14 的 30 μm 厚不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜叠层到铝箔的上述三价铬皮膜面上，依上述顺序进行干叠层制造叠层体。

ON25/PUD/AL(#1)50/3C/PUD/PUD/PPA30[0.28]

实施例 4

实施例 4 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 3 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，使用 40 μm 厚的铝箔。

ON25/PUD/AL(#1)40/3C/PUD/PH10/PUD/PPA30[0.2]

实施例 5

实施例 5 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 3 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，使用 80 μm 厚的铝箔。

ON25/PUD/AL(#1)80/3C/PUD/PPA30[0.2]

实施例 6

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜作为最外层 11 和 40 μm 厚铝箔（涂有 2 μm 厚的三价铬皮膜）叠层到一起，在铝箔的上述三价铬皮膜面上形成作为保护层 15 的 2 μm 厚丙烯酸树脂膜，通过使用不饱和羧酸接枝聚乙烯粘合剂的热叠层将 30 μm 厚的无规聚丙烯膜（作为

最内层 14) 叠层到保护层 15 上, 得到叠层体。

使用的铝箔 AL (#2) 是含 1.2% 铁、0.15% 硅和 0.002% 锰作为微量成分的铝箔。

ON25/PUD/AL(#2)40/3C/AC2/TL=PAD/PR30[0.2]

实施例 7

实施例 7 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 6 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法, 除了以下不同, 1 μm 厚的三价铬膜被用作保护层 15 并且使用描述为 AL (#3) 的 40 μm 厚铝箔。

使用的铝箔 AL (#3) 是含 1.5% 铁、0.09% 硅和 0.5% 锰作为微量成分的铝箔。

ON25/PUD/AL(#3)40/3C/AC2/TL=PAD/PR30[0.2]

实施例 8

实施例 8 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 7 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法, 除了以下不同, 使用的铝箔 AL (#2) 改用 40 μm 厚的含 1.5% 铁, 0.15% 硅和 0.5% 锰作为微量成分的铝箔 AL (#4)。

ON25/PUD/AL(#4)40/3C/AC2/TL=PAD/PR30[0.2]

实施例 9

实施例 9 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 7 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法, 除了以下不同, 使用的铝箔 AL (#2) 改用 40 μm 厚的含 0.8% 铁、0.1% 硅和 0.01% 锰作为微量成分的铝箔 AL (#5)。

ON25/PUD/AL(#5)40/3C/AC2/TL=PAD/PR30[0.2]

实施例 10

实施例 10 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 7 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法, 除了以下不同, 使用的铝箔 AL (#2) 改用 40 μm 厚的含 0.5% 铁、0.2% 硅和 1.1% 锰作为微量成分的铝箔 AL (#6)。

ON25/PUD/AL(#6)40/3C/AC2/TL=PAD/PR30[0.2]

实施例 11

实施例 11 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 7 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，使用的铝箔 AL (#2) 改用 40 μm 厚的含 6.0% 铁、1.1% 硅和 0.1% 锰作为微量成分的铝箔 AL (#7)。

ON25/PUD/AL(#7)40/3C/AC2/TL=PAD/PR30[0.13]

实施例 12

实施例 12 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 7 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，不同的是，使用 50 μm 厚的铝箔。

ON25/PUD/AL(#8)50/3C/AC2/TL=PAD/PR30[0.2]

实施例 13

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜（用作最外层 11）和涂有 2 μm 厚三价铬皮膜（作为抗酸皮膜）的 50 μm 厚铝箔叠层到一起，通过干叠层将作为最内层 14 的 40 μm 厚无规聚丙烯膜叠层到铝箔的上述三价铬耐酸皮膜面上得到叠层体。

ON25/PUD/AL(#3)50/PC/PUD/PR40[0.2]

实施例 14

实施例 14 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 13 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，不同的是，磷酸锌皮膜被用作抗酸皮膜。

ON25/PUD/AL(#3)50/PZ/PUD/PR40[0.2]

实施例 15

实施例 15 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 13 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，不同的是，磷酸钙皮膜被用作抗酸皮膜。

ON25/PUD/AL(#3)50/PCa/PUD/PR40[0.2]

实施例 16

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜（作为最外层 11）和涂有 2 μm 三价铬皮膜（作为抗酸皮膜）的 50 μm 厚铝箔（AL（#3））叠层到一起，在铝箔的上述三价铬皮膜面上形成作为保护层 15 的 5 μm 厚环氧树脂膜，通过干叠层将作为最内层 14 的 30 μm 厚无规聚丙烯膜叠层到保护层 15 上得到叠层体。

使用的铝箔 AL（#3），作为微量成分，含有铁 1.5%、硅 0.09%、锰 0.5%。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/EP5/PUD/PR30[0.2]

实施例 17

实施例 17 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 13 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，不同的是，3 μm 厚的酚树脂膜被用作保护层 15。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/FN3/PUD/PR30[0.2]

实施例 18

实施例 18 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 13 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，不同的是，4 μm 厚的蜜胺树脂膜被用作保护层 15。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/MR4/PUD/PR30[0.2]

实施例 19

实施例 19 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 13 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，不同的是，10 μm 厚的聚酯膜被用作保护层 15。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/PET10/PUD/PR30[0.2]

实施例 20

实施例 20 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 13

中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，不同的是，5 μm 厚丙烯酸树脂膜被用作保护层 15。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC5/PUD/PR30[0.2]

实施例 21

实施例 21 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 13 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，不同的是，4 μm 厚不饱和羧酸接枝无规聚丙烯树脂膜被用作保护层 15。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/PPA4/PUD/PPA30[0.2]

实施例 22

实施例 22 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 13 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，不同的是，4 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚乙烯膜被用作保护层 15。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/PEA4/PUD/PR30[0.2]

实施例 23

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜（作为最外层 11）和涂有 2 μm 三价铬皮膜（作为抗酸皮膜）的 50 μm 厚铝箔（AL（#3））叠层到一起，在铝箔的上述三价铬皮膜面上形成作为保护层 15 的 5 μm 厚丙烯酸树脂膜，通过干叠层将作为中间层 13 的 16 μm 厚共聚酯膜叠层到保护层 15 上，并且通过干叠层将作为最内层 14 的 40 μm 厚不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜叠层到该中间层 13 上得到叠层体。

所用的铝箔 AL（#3），作为微量成分，含铁 1.5%、硅 0.09%、锰 0.5%。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC5/PUD/COPET16/PUD/PPA40[0.2]

实施例 24

实施例 24 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 23 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，30 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜被用作最内层 14 得到叠层体。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC5/PUD/COPET16/PUD/PEA30[0.25]

实施例 25

实施例 25 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 23 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，50 μm 厚的乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物膜被用作最内层 14 得到叠层体。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC5/PUD/COPET16/PUD/EAM50[0.3]

实施例 26

通过树脂熔融挤出叠层将 10 μm 厚的低密度聚乙烯膜（作为第二中间层 13b）叠层到 2 μm 厚的丙烯酸树脂膜（作为保护层 15）上，通过干叠层将涂有三价铬皮膜（作为抗酸皮膜）的 50 μm 厚铝箔（AL(#3)）叠层到保护层 15 上，在铝箔的上述耐酸性皮膜面上，形成作为保护层 15 的 2 μm 丙烯酸类树脂膜，并在该保护层 15 面上干叠层作为第二中间层 13 b 的低密度聚乙烯膜形成中间叠层体，另外，在 16 μm 厚的作为中间层 13a 的取向聚酯膜上形成聚酯-脲烷类粘合剂中介（锚固）涂层，并与该中介层面热叠层，该第一中间层 13a 上，干叠层 50 μm 厚的作为最内层 14 的无规丙烯膜制得叠层体。

使用的铝箔 AL(#3)，作为微量成分，含铁 1.5%、硅 0.09%、锰 0.5%。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC2/PUD/LD10/ANC=PUD/COPET16/PUD/PR50[0.4]

实施例 27

实施例 27 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 23 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，不同的是，3 μm 厚丙烯酸树脂膜被用作保护层 15 并且 30 μm 厚均聚丙烯膜被用作最内层 14 制得叠层体。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC3/PUD/COPET16/PUD/PH30[0.13]

实施例 28

实施例 28 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 27 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，40 μm 厚无规聚丙烯膜被用作最内层 14 制得叠层体。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC3/PUD/COPET16/PUD/PR40[0.1]

实施例 29

实施例 29 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 27 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，90 μm 厚的丁烯 - 无规丙烯共聚物膜被用作最内层 14 制得叠层体。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC1/PUD/COPET16/PUD/BR90[0.5]

实施例 30

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜（作为最外层 11）和涂有三价铬膜的 40 μm 厚铝箔（AL（#3））叠层到一起，在铝箔的上述三价铬膜上形成作为保护层 15 的 2 μm 厚丙烯酸树脂膜，通过使用不饱和羧酸接枝无规聚丙烯作为热粘合剂的热叠层将作为最内层 14 的 30 μm 厚无规聚丙烯膜叠层到保护层 15 面上得到叠层体。

使用的铝箔 AL（#3），作为微量成分，含铁 1.5%、硅 0.09%、锰 0.5%。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC2/TL=PAD/PR30[0.2]

实施例 31

实施例 31 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 30 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，5 μm 厚环氧树脂膜被用作保护层 15，50 μm 厚的乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯共聚物膜被用作最内层 14 并且不饱和羧酸接枝聚乙烯被用作热叠层的热粘合剂树脂获得叠层体。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/EP5/TL=PEAD/EAM50[0.2]

实施例 32

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜（用作最外层 11）和涂有三价铬膜的 40 μm 厚铝箔（AL（#3））叠层到一起，在铝箔的上述三价铬膜上形成作为保护层 15 的 4 μm 厚酚树脂膜，通过使用不饱和羧酸接枝无规聚丙烯作为热粘合剂的热叠层将作为中间层 13 的 10 μm 厚高密度聚乙烯膜叠层到该保护层 15 面上，并且通过热叠层将作为最内

层 14 的 70 μm 厚乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯共聚物膜叠层到中间层 13 上得到叠层体。

使用的铝箔 AL (#3)，作为微量成分，含铁 1.5%、硅 0.09%、锰 0.5%。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/FN4/TL=PEAD/HD10/TL=PEAD/EAM70[0.1]

实施例 33

实施例 33 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 32 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，4 μm 厚酚树脂丙烯酸树脂膜被用作保护层 15，15 μm 的均聚丙烯膜被用作中间层 13，通过使用不饱和羧酸接枝聚乙烯作为热粘合剂树脂将保护层 15 和中间层 13 热叠层到一起，30 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作最内层 14。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/FN4/TL=PEAD/PH10/TL=PEAD/PPA30[0.2]

实施例 34

实施例 34 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 30 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，5 μm 厚不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作保护层 15，30 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作最内层 14，通过使用不饱和羧酸接枝聚乙烯作为热叠层粘合树脂将保护层 15 和最内层 14 叠层到一起。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/PPA5/TL=PEAD/PPA30[0.5]

实施例 35

实施例 35 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 30 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，磷酸锌膜被用作抗酸膜，2 μm 厚的酚树脂膜被用作保护层 15，并且 70 μm 厚的丁烯 - 无规丙烯共聚物膜被用作最内层 14。

ON25/PUD/AL(#3)50/PZ/FN2/TL=PAD/BR70[0.6]

实施例 36

通过树脂熔融挤出将 10 μm 厚的低密度聚乙烯膜（作为第二中间

层 13b) 叠层到 3 μm 厚的聚酯膜 (作为保护层 15) 上, 通过干叠层将涂有磷酸锌膜 (作为抗酸膜) 的 50 μm 厚铝箔 (AL (#3)) 叠层到保护层 15 上, 在铝箔的上述耐酸膜面上, 形成 3 μm 厚作为保护层的聚酯树脂膜, 以不饱和羧酸接枝无规聚丙烯为热粘合树脂将作为第 2 中间层 13b 的 10 μm 厚无规聚丙烯膜热叠层到该保护层 15 面上, 另外, 在作为第 1 中间层 13a 的 6 μm 取向聚酯膜上, 形成聚酯脲烷粘合剂中介涂层, 同时与该中介涂层热叠层, 在该第 1 中间层 13a 上, 干叠层作为最内层 14 的 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜得到叠层体。

使用的铝箔 AL (#3), 作为微量成分, 含铁 1.5%、硅 0.09%、锰 0.5%。

ON25/PUD/AL(#3)50/PZ/PET3/TL=PAD/PR10/ANC=PUD/COPET16/PUD/PPA50[0.2]

实施例 37

实施例 37 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 30 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法, 除了以下不同, 磷酸锌膜被用作抗酸膜, 6 μm 厚的环氧树脂和蜜胺树脂 (混合比率: 5:1) 的共混树脂膜被用作保护层 15, 并且 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作最内层 14。

ON25/PUD/AL(#3)50/PZ/EP+MR/TL=PAD/PPA50[0.15]

实施例 38

实施例 38 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 33 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法, 除了以下不同, 磷酸锌膜被用作抗酸膜, 3 μm 厚的丙烯酸树脂膜被用作保护层 15, 10 μm 厚的均聚丙烯膜被用作中间层 13, 并且 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作最内层 14。

ON25/PUD/AL(#3)50/PZ/AC3/TL=PAD/PH10/TL/PPA50[0.3]

实施例 39

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜 (作为最外层 11) 和涂有 2 μm 三价铬膜 (作为抗酸膜) 的 50 μm 厚铝箔 (AL (#3)) 叠层到一

起，在铝箔的上述三价铬膜面上形成作为保护层 15 的 5 μm 厚丙烯酸树脂膜，通过干叠层将作为中间层 13 的 16 μm 厚共聚酯膜叠层到该保护层 15 上，对 5 μm 厚的无规聚丙烯膜和 30 μm 厚的均聚丙烯膜和 10 μm 厚的无规聚丙烯膜（作为最内层 14）进行共挤出制膜，并使前述中间层 13 和前述最内层 14 的 5 μm 厚的无规丙烯膜面进行干叠层获得叠层体。

使用的铝箔 AL (#3)，作为微量成分，含铁 1.5%、硅 0.09%、锰 0.5%。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC5/PUD/COPET16/PUD/PR5//PH30//PR10[0.2]

实施例 40

实施例 40 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 30 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，4 μm 厚的丙烯酸树脂膜被用作保护层 15，对 40 μm 厚的无规聚丙烯膜和 20 μm 厚的丁烯 - 无规丙烯共聚物膜共挤出膜被用作最内层 14，并且该无规聚丙烯膜被用作叠层面。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC4/PUD/COPET16/PUD/PR40//BR20[0.18]

实施例 41

实施例 41 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 30 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，由 10 μm 厚的无规聚丙烯膜和 20 μm 厚的均聚丙烯膜和 20 μm 厚的丁烯 - 无规丙烯共聚物膜组成的共挤出膜被用作最内层 14，并且该无规聚丙烯膜面被叠层到保护层 15 上。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC4/PUD/COPET16/PUD/PR10//PH20//BR20[0.5]

实施例 42

实施例 42 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 30 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，5 μm 厚的环氧树脂膜被用作保护层 15，由 15 μm 厚的低密度聚乙烯膜和 50 μm 厚的乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯共聚物膜组成的共挤出膜被用作最内层 14，并且该低密度聚乙烯膜面用作叠层面被叠层到保护层 15 上。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/EP5/PUD/COPET16/LD15//EAM50[0.3]

实施例 43

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜（作为最外层 11）和涂有三价铬膜（作为抗酸膜）的 50 μm 厚铝箔（AL（#3））叠层到一起，在铝箔的上述三价耐酸铬膜上形成作为保护层 15 的 4 μm 厚丙烯酸树脂膜，对 40 μm 厚的均聚丙烯膜和 10 μm 厚的无规聚丙烯膜进行共挤出制膜（被用作最内层 14），通过干叠层将保护层 15 的面和上述最内层 14 的均聚丙烯膜面叠层到一起得到叠层体。

使用的铝箔 AL（#3），作为微量成分，含铁 1.5%、硅 0.09%、锰 0.5%。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC4/PUD/PH40//PR10[0.22]

实施例 44

实施例 44 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 43 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，由 30 μm 厚的均聚丙烯膜和 25 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜组成的共挤出膜被用作最内层 14，最内层 14 的上述均聚丙烯膜面作为叠层面被叠层到保护层 15。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC4/PUD/PH3O//PPA25[0.3]

实施例 45

实施例 45 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 43 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，由 30 μm 厚的均聚丙烯膜和 10 μm 厚的无规聚丙烯膜组成的共挤出膜被用作最内层 14，通过使用不饱和羧酸接枝无规聚丙烯作为粘合剂的热叠层将最内层 14 的均聚丙烯膜面叠层到保护层 15 面上。

ON25/PUD/AL（#3）50/3C/AC4/TL=PAD/PH40//PR10[0.2]

实施例 46

实施例 46 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 43 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，6 μm 厚

的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作保护层 15，由 5 μm 厚的无规聚丙烯膜，30 μm 厚的均聚丙烯膜和 10 μm 厚的无规聚丙烯膜组成的共挤出膜被用作最内层 14，并且通过热叠层将保护层 15 和最内层 14 的该 5 μm 厚的无规聚丙烯膜面作为叠层面叠层到一起。

ON25/PUD/AL(#3)50/PZ/PPA6/TL=PUD/PR5//PH30//PR10[0.2]

实施例 47

实施例 47 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 43 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，3 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜被用作保护层 15，由 15 μm 厚的低密度聚乙烯膜和 50 μm 厚的乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物膜组成的共挤出膜被用作最内层 14，通过热叠层将保护层 15 和最内层 14 的低密度聚乙烯膜作为叠层面叠层到一起。

ON25/PUD/AL(#3)50/PZ/PEA3/TL=PUD/LD15//EAM50[0.5]

实施例 48

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜（作为最外层 11）和涂有磷酸锌膜（作为抗酸膜）的 50 μm 厚铝箔（AL(#3)）叠层到一起，在铝箔的上述磷酸锌耐酸膜上形成作为保护层 15 的 3 μm 厚聚酯膜，通过使用不饱和羧酸接枝无规聚丙烯粘合剂的热叠层将作为第二中间层 13b 的 10 μm 厚无规聚丙烯膜叠层到保护层 15 上，另外，作为第一中间层 13a 的 6 μm 厚取向聚酯膜上涂敷作为锚固涂层的聚酯-氨酯粘合剂，由 30 μm 厚的均聚丙烯膜和 25 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜组成的共挤出膜被用作最内层 14，然后通过干叠层将上述中间层 13a（用其上的聚酯脲烷粘合剂）和最内层 14 叠层到一起得到叠层体。

ON25/PUD/AL(#3)50/PZ/PET3/TL=PAD/PR10/EC=PUD/OPET6/ANC=PUD/PH30//PPA25[0.24]

实施例 49

实施例 49 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 48 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法，除了以下不同，3 μm 厚的丙烯酸树脂膜被用作保护层 15，由 10 μm 厚的无规聚丙烯膜、20 μm

厚的均聚丙烯膜和 20 μm 厚的丁烯 - 无规丙烯共聚物膜组成的共挤出膜被用作最内层 14, 并且最内层 14 的无规聚丙烯膜面作为叠层面被叠层到第一中间层 13a 上。

ON25/PUD/AL(#3)50/PZ/AC3/TL=PAD/PR10/EC=PUD/OPET6/ANC=PUD/PR10/PH20/BR20[0.4]

实施例 50

通过干叠层将 16 μm 厚的取向共聚酯膜 (作为最外层 11) 和涂有三价铬膜 (作为抗酸膜) 的 50 μm 厚铝箔 (AL (#3)) 叠层到一起, 在铝箔的上述三价耐酸铬膜上形成作为保护层 15 的 4 μm 厚丙烯酸树脂膜, 由 5 μm 厚的无规聚丙烯膜、30 μm 厚的均聚丙烯膜和 5 μm 厚的无规聚丙烯膜组成的共挤出膜被用作中间层 13, 通过使用不饱和羧酸接枝无规聚丙烯粘合剂的热叠层将保护层 15 和中间层 13 叠层到一起, 20 μm 厚的不饱和羧酸接枝无规聚丙烯膜被用作最内层 14, 并且通过热叠层最内层 14 被叠层到中间层 13 上制得叠层体。

使用的铝箔 AL (#3), 作为微量成分, 含铁 1.5%、硅 0.09%、锰 0.5%。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC4/TL=PAD/PR5//PH3O//PR5/TL/PPA20[0.19]

实施例 51

实施例 51 中的电池包装材料叠层构造体的形成是使用实施例 50 中形成电池包装材料叠层构造体的相似方法, 除了以下不同, 磷酸锌膜被用作抗酸膜, 由 5 μm 厚的低密度聚乙烯膜和 30 μm 厚的高密度聚乙烯膜 5 μm 厚的低密度聚乙烯膜组成的共挤出膜被用作中间层 13, 通过干叠层中间层 13 被叠层到保护层 15 上, 20 μm 厚的乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯膜被用作最内层 14, 并且通过热叠层将中间层 13 和最内层 14 叠层到一起。

ON25/PUD/AL(#3)50/PZ/PET5/PUD/LD5//HD30//LD5/TL/EAM20[0.18]

杯型模压包装性能特点评价

对上述实施例进行各项评价的结果, 如下所示, 全都获得了优良的性能。

1. 耐电解液特性: 未出现叠层脱层现象

2. 水蒸气阻透性: 300 ppm 以下
3. 最内层密封(抗剥)强度: 9.8N/15mm 以上(-40℃下保持时)
9.8N/15mm 以上(120℃下保持时)
4. 防电极接头短路能力

最外层和相应的阻透层未出现叠层脱层现象。

未任一最外层中形成针孔。

任一阻透层未与电极接头接触。

5. 可成型性

在任何一个模压电池包装中都未形成针孔。

如图3中所示,叠层构造体10可以通过以下方式形成:第一子构造的形成是通过干叠层膜DL将最外层11和阻透层12粘合到一起、处理阻透层12的表面并且在阻透层12上粘合保护层15;第二子构造的形成是通过干叠层膜DL将第一中间层13a和第二中间层13b粘合到一起形成由两层组成的中间层13、并且通过干叠层DL膜将最内层14粘合到中间层13上;通过使用热粘合性的热叠层膜TL的热叠层将第一和第二子构造粘合到一起。

锂电池的形态,是以本发明中的叠层体用作为构成锂电池外包装体的包装材料时的上述外包装体的形态,可举出口袋型或凹凸模压型(杯型)。包装袋体是上述口袋型的除了枕型袋体,还可以是如图5(a)所示的三边密封型袋体或如图5(b)所示的四边密封型袋体。这些形态的袋体中的每一个都是作成在密封端部含接头(电极)的一部分的密封封装,接头的一部分露出在外包装的外部。如图5(c),5(d),5(e)中所示,接头可以从外包装密封部分的任意位置伸到外面。

通常,本发明的锂电池用包装材料叠层构造体的电池外包装4有时是如图2(b)所示的凹凸模压型的。模压电池包装有容器底材6和盖材7,容器底材6由成为容纳电池主体的有凹凸模压部分8和与盖材7进行密封封装的凸缘部分9构成。基本上,如图2(a)中所示的有四层结构的电池包装材料叠层构造体被用作形成容器底材6。形成最外层11和/或中间层13的聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物或聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物。优选为形成最外层11和/或中间层13的膜在低拉伸率下被取向。当使用这样的共聚物时,图6(a)中所示的容器底材6可被成型制成直角形。作成容器可被轻易形成以下形状:

比率 D/T 为 $1/50$ 以上, T 是容器 6 开放端的宽度, D 是容器 6 的深度如图 6(a') 所示, 并且侧壁以 130° 以下倾斜角度 θ 倾斜。希望使用 $30\ \mu\text{m}$ 以上的铝箔来形成阻透层以避免当电池包装材料叠层构造体被加工成型时形成针孔。在图 6(a) 中, 有凹凸模压部分 8a 的容器底材 6 上安装有盖材 7 时, 由于盖材 7 没有凹凸, 所以不必是共聚物膜。如图 6(b) 和 6(b') 所示, 当使用有凹凸模压部分 8 的一对容器底材 6 和 6' 时, 容器 6 和容器 6' 都是由电池包装材料叠层构造体形成的。

由于锂电池外包装作成有凹凸模压型, 所以能够精确地容纳锂电池主体。

当使用凹凸模压型电池外包装时, 与口袋型一样, 如图 6(c) 或 6(d) 所示, (电极) 接头可以从外包装密封部分的任意位置伸到外面。

由于由本发明锂电池包装材料形成的口袋型的外包装, 锂电池本身是挠性的, 并且可以比使用金属罐体的锂电池更轻量化, 可使总厚度薄型化, 并且用于容纳电池时可以减少空间。本发明的锂电池用包装材料叠层构造体具有高阻透特性, 能长时间保持阻透特性, 并且具有优良的耐热性, 耐寒性和耐内容物性等。

第二实施方案

对于本发明的第二个实施方案中涉及的包装材料更详细地说明于下。在以下的说明中, 是以锂电池的包装材料作为例子记载的, 但是根据本发明的包装材料叠层构造体作为食品和药品的包装材料也是适用的。

图 7(a) - (e) 表示本发明的包装材料的实施例图, 图 7(a) 是基本层结构图, 图 7(b) 是另一实施例层结构图, 图 7(c) 是说明锂电池的构造的透视图, 图 7(d) 是沿图 7(c) 中的线 X_1-X_1 所作的剖面视图, 图 7(e) 是沿图 7(c) 中的线 X_2-X_2 所作的断面放大图。图 8(a) - (c) 表示本发明的包装材料的另一实施例的图, 图 8(a) 是本发明另一包装材料叠层构造体的基本层构造图, 图 8(b) 是说明锂电池的透视图, 图 8(c) 是成型型的外包装的锂电池透视图, 图 8(d) 是沿图 8(c) 中的线 X_3-X_3 所作的剖面视图。图 9(a) 和 9(b) 分别是使用本发明的电池包装材料的锂电池的外包装体的其它形式的平面视图, 图 9(a') 和 9(b') 分别是沿图 9(a) 中线 X_3-X_3 和图 9(b) 中线 X_4-X_4 所作的剖面视图。

本发明发明人通过对本发明要解决的问题进行认真研究的结果发现, 通过多层包装材料叠层构造体(从以下材料形成)可以解决这些问题, 并且由此完成了本发明。本发明涉及的锂电池, 如图 7(c) 和 7(d) 中所示, 通过将锂电池主体 2 密封在有背封部 5f 的枕型形状的外包装体(电池包装用袋体) 4 中, 并且使电极 3 的一部分伸到电池外包装 4 的外面并热封外包装体 4 的周边形成密封的周边部分 5。基本上, 如图 7(a) 中所示, 用于形成上述外包装体的锂电池用包装材料(或叠层构造体) 10, 有最外层 11/水蒸气阻透层 12/最内层 14。由这 3 层构成的叠层体 10 的各层, 分别采用下述材料。

本发明涉及的包装材料叠层构造体被加工形成如图 7(c) 所示的口袋型包装袋体和图 8(b) 所示的成型模压包装体。图 9(a) 和 9(a') 显示了一个三边密封型包装袋体并且图 9(b) 和 9(b') 显示了一个四边密封型包装袋体。

本发明涉及的上述最外层 11 是由取向聚酯树脂或取向尼龙树脂形成的。这时, 作为聚酯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、聚萘二甲酸丁二醇酯和聚碳酸酯等。作为尼龙树脂可以举出聚酰胺树脂, 如尼龙 6 和尼龙 66。该最外层 11 包括至少一层 6 μm 以上, 更为优选的是 12 到 25 μm 范围内厚的取向聚酯或取向尼龙膜。当在锂电池中使用包装材料叠层构造体时, 由于最外层 11 是与设备(硬件)直接接触的部位。因此, 希望形成有绝缘性的树脂。由于形成纯最外层 11 的膜有针孔并且在加工中膜中将形成针孔, 所以最外层 11 的厚度必须为 6 μm 以上。更为优选的是, 最外层 11 的厚度在 12 到 25 μm 范围中。在本发明中, 为了提高抗针孔特性和作为电池外包装时提高其与硬件的绝缘能力, 最外层 11 可以由叠层膜形成。更为优选的是, 最外层 11 包括至少一个两层以上的树脂层, 每一层的厚度为 6 μm 以上, 优选的是 12 到 25 μm 范围内。以下 1) 到 6) 多层构造是多层最外层 11 的例子。

- 1) 取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/取向尼龙膜
- 2) 取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/聚乙烯膜

优选使用一层氟树脂或硅氧烷树脂形成多层结构的最外层或用它涂敷最外层表面, 以便提高包装材料叠层构造体的机械适应特性(在包装机械和加工机械上运送中的稳定性), 和作为二次加工进行成型

锂电池用外包装体的情况下，减少成型时最外层和模之间的摩擦。

3) 氟树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜（氟树脂以膜状物，或以液态涂敷后干燥形成。）

4) 硅氧烷树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜（硅氧烷树脂以膜状物，或以液态涂敷后干燥形成。）

5) 氟树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/取向尼龙膜

6) 硅氧烷树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/取向尼龙膜

用于将最外层 11 叠层到一起的粘合剂层是由聚酯树脂、聚醚树脂、氨酯树脂、聚醚-氨酯树脂、聚酯-氨酯树脂、异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚乙烯-亚胺树脂、氨基丙烯酸酯树脂、有机钛化合物、环氧树脂、酰亚胺树脂、硅氧烷树脂，以及这些树脂的改性物和这些树脂的混合物构成。

阻透层 12 是防止水蒸气和其它气体从外部穿透进入包装袋体的内部的层。阻透层 12 是由有柔软性的易变形金属形成的，优选由铁含量在 0.3 到 9.0% 范围内的软铝形成。

作为包装材料的铝箔大多是作为有阻透性的材料，与其它材料叠层使用的。但是，与其它金属相比，铝对有机溶剂，酸和碱的腐蚀作用相对更敏感。大多数锂电池在锂电池主体内的活性材料和聚电解质中，都含有有机溶剂，如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯或丙酮等。水和聚电解质中含有的锂盐反应产生一种强酸即氢氟酸（HF）。当铝箔表面被这些有机溶剂和酸腐蚀时，铝箔和最内层或中间层之间的粘合强度下降，并且叠层后的包装材料叠层构造体被分解（脱层），而且丧失了包装材料叠层构造体的功能。

本发明人通过各种试验发现，如图 7（b）所示，可以通过在铝箔上涂敷形成具有抗酸、耐溶剂性的树脂层（以后指“保护层 15”）来防止铝箔表面的腐蚀。还出乎意料的发现，上述树脂层（保护层 15）不仅对保护铝箔表面有效而且能有效的将中间层 13 粘合到铝箔上。根据本发明，用于形成保护层 15（涂在铝箔上）的合适材料可以举出，包括至少一层含不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂（Poa）、共聚酯树脂（Co-PET）（如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂和聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂）、离聚物（Io）、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物（EMA）、聚醚-氨酯树脂（PeU）

和这些树脂的改性物的树脂层，而且该树脂层含有 30% 以上这些树脂及其改性物中的至少一种。

根据本发明，中间层 13 可以被夹在阻透层 12 和最内层 14 之间。由于设置中间层 13，可以保护阻透层 12 并且可以防止由于形成袋体时的热封工艺中使用热和压力使得最内层 14 即热粘合层变薄造成电极 3 和铝制阻透层 12 发生接触（短路）。另外，中间层 13 还可以发挥稳定电池适应环境（耐热性、耐寒性）的能力。中间层 13 的厚度为 10 μm 以上，熔点为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上。优选的是，中间层 13 包括至少一层厚度在 12 到 25 μm 范围内并且是由聚酯树脂，聚烯烃树脂或氟树脂形成的层。

中间层 13，不仅是单层也可由多层构造形成以使其具有增强的功能。在使中间层 13 多层化时，中间层 13 可由共挤出叠层工艺将其形成或采用干叠层工艺将各层叠层而形成。例如，通过共挤出法使中间层 13 多层化时，由以下所示的 2 层以上的层构成，并且每一个层的厚度都在 10 到 100 μm 范围内，优选为，在 15 到 25 μm 范围内。以下多层构造 1) 到 9) 是通过共挤出形成的多层的中间层 13 的例子。

- 1) 不饱和羧酸接枝聚乙烯/HDPE
- 2) 不饱和羧酸接枝聚丙烯/PP（熔点：120 $^{\circ}\text{C}$ 以上，优选为 135 $^{\circ}\text{C}$ 以上）
- 3) 不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂/聚甲基戊烯（熔点：120 $^{\circ}\text{C}$ 以上，优选为 135 $^{\circ}\text{C}$ 以上），HDPE 或 PP
- 4) 不饱和羧酸接枝聚乙烯或不饱和羧酸接枝聚丙烯/不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂（两层）
- 5) 不饱和羧酸接枝聚乙烯或不饱和羧酸接枝聚丙烯/不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂/不饱和羧酸接枝聚乙烯或不饱和羧酸接枝聚丙烯（三层）
- 6) 不饱和羧酸接枝聚乙烯或不饱和羧酸接枝聚丙烯/不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂/不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯（三层）
- 7) 不饱和羧酸接枝聚乙烯或不饱和羧酸接枝聚丙烯/不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂/聚甲基戊烯/不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯（四层）
- 8) 不饱和羧酸接枝聚乙烯或不饱和羧酸接枝聚丙烯/不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂/聚甲基戊烯/不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯/不饱和羧酸接枝聚乙烯或不饱和羧酸接枝聚丙烯（五层）

9) 不饱和羧酸接枝聚乙烯或不饱和羧酸接枝聚丙烯/不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂/不饱和羧酸接枝聚乙烯或不饱和羧酸接枝聚丙烯(三层)

以下多层构造 1) 到 9) 是通过干叠层形成的中间层 13 的例子。

1) 子层 1 (不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂层)/HDPE

2) 子层 1/PP (熔点: 120°C 以上, 优选为 135°C 以上)

3) 子层 1/聚甲基戊烯

4) 子层 1/不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯 (熔点: 135°C 以上, 维卡软化点为 110°C 以上)

5) 子层 1/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯

6) 子层 1/聚对苯二甲酸丁二醇酯

7) 子层 1/聚萘二甲酸乙二醇酯

8) 子层 1/氟树脂

9) 不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂/HDPE、PP、聚甲基戊烯、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂、取向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、氟代烃类树脂/不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂

用于将前述中间层 13 中各子层粘合到一起的可用的粘合剂层是聚醚-氨酯粘合剂、聚酯-氨酯粘合剂、异氰酸酯粘合剂、聚烯烃粘合剂、聚乙烯-亚胺粘合剂、氰基丙烯酸酯粘合剂、有机钛化合物、环氧粘合剂、酰亚胺粘合剂和硅氧烷粘合剂。

用于形成中间层 13 的聚酯树脂可以包括聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物和聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物。

本发明中的锂电池用包装叠层构造体材料的最内层 14 一定要达到以下要求, 通过热封能与另一最内层 14 粘合, 同时还能与金属如电极 3 (图 7 (e)) 也有热粘合性, 而且对不因内容物而变质和劣化的材质研究的结果是, 由厚度为 10 μm 以上, 优选为在 50 到 100 μm 范围内, 熔点为 80°C 以上, 维卡软化点为 70°C 以上的不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂和不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂等不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂形成时可以显示出良好的结果。

不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂能满足与电极 3 的粘接性、耐热性、耐寒性和可加工适应性（制袋、成型性）的要求。

当最内层 14 的厚度小于 20 μm 时，将电极 3 热封时，密封部分可能有缝隙，结果使包装丧失了防止外部水蒸气进入包装内的阻透特性。另外，在熔点和维卡软化点过低的材料组成的时由于不耐热、不耐寒的，所以各层彼此之间和与电极 3 之间的粘合强度低，包装袋可能破裂。即使最内层 14 的厚度超过 100 μm ，被热封的最内层 14 之间的热封粘合强度也不变，但是作为叠层体的厚度增加，叠层构造体形成的包装就需要更大的安装空间，这与本发明省空间的目的不符。虽然前述不饱和羧酸接枝聚合物可以被单独使用，但是通过混合这些不饱和羧酸接枝聚合物中的一些所生产出的材料则可有令人满意的特性。

通常，如图 8 (b) 所示的盘型模压外包装盒 4 是由本发明包装材料叠层构造体形成的。模压包装盒有容器底材 6 由有凹凸模压部分 8 (收纳电池主体用) 和凸缘 9 和盖材 7 构成，盖材 7 被密封粘合到凸缘 9 上。基本上，容器底材 6 是由图 8 (a) 中所示的五层叠层构造体形成的。而且形成该最外层 11 和/或中间层 13 的聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物或聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物，优选为，形成该最外层 11 和/或中间层 13 的膜在低拉伸率下被取向。当使用这样的共聚物时，成型的盘体的形状为直角形，对电池主体的收纳性好。由于被贴附到容器底材 6 的盖材 7 不被模压成型，所以不必是共聚物膜。

由于锂电池电解质吸湿生成的酸，对形成上述阻透层 12 的铝箔表面可能被腐蚀，并且中间层 13 从阻透层铝箔 12 上脱落。为了防止铝箔腐蚀所进行的研究发现，如图 7 (b) 所示，通过以下方法可以保护铝箔不被腐蚀，即，预先向铝箔上涂敷具有二次加工性、耐热性、耐寒性材料涂层或预先涂敷保护层 15，该保护层 15 是通过在铝箔表面涂布熔融态树脂形成的。该涂层和保护层 15 可以被单独使用，可以被改性或可以两种以上混合使用。当只用一层效果小时，铝箔可以被涂敷多层涂层。

作为保护层 15 可以是，在阻透层 12 和中间层 13 之间或在阻透层 12 和最内层 14 之间形成厚度在 0.5 到 50 μm 范围内，优选为，在 1 到 30 μm 范围内，熔点为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上，维卡软化点为 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上的，且由包括不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂和不饱和

羧酸接枝聚甲基戊烯树脂在内的任一种不饱和羧酸接枝聚烯烃构成的保护层 15。由不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂层构成的保护层 15 可由以下方法形成，通过挤出涂层在阻透层的最内层的表面上形成该保护层，或通过干叠层或热叠层将上述不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂构成的膜叠层到阻透层 12 的相同表面上形成该保护层。

作为保护层 15 的形成方法，是通过在阻透层 12 位于最内层一侧的表面形成涂层并且在 150℃，10 秒以上时间里将涂层进行烘烤处理可以形成保护层 15，该涂层是厚度在 0.5 到 10 μm 范围内，优选为在 1 到 30 μm 范围内的树脂层，该树脂包含以下物质中的至少一种且含量在 30% 以上，即环氧树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、酚树脂、热固性丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、氟树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯聚合物、聚酯和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚酯-聚苯乙烯共聚物、离聚物、乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物、乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物。

另外，还可以形成厚度为在 0.5 到 50 μm 范围内，优选为，在 1 到 30 μm 范围内，并且由包含以下物质中的至少一种且含量在 30% 以上的物质，即环氧树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、酚树脂、热固性丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、氟树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物、聚酯和乙烯·乙酸乙烯酯共聚物、聚酯-聚苯乙烯共聚物、离聚物、乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物、乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物构成保护层的膜，通过干叠层粘接到一起也可以。在此场合，可以在阻透层和保护层之间介入厚度在 1 到 10 μm 范围内并且是由以下物质之一形成的膜进行叠层也可以，所说物质是聚醚-氨酯树脂、聚酯-氨酯树脂、异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚乙烯-亚胺树脂、氨基丙烯酸酯树脂、有机钛化合物、环氧树脂、酰亚胺树脂和硅氧烷树脂。

作为其它的叠层方法，可在阻透层 12 位于最内层一侧的表面形成保护层 15，该保护层厚度在 0.5 到 10 μm 范围内，优选为在 1 到 30 μm 范围内，形成该层的材料包含以下物质中的至少一种且含量在 30% 以上，所说物质是环氧树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树

脂、酚树脂、热固性丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、氟树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯聚合物、聚酯和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚酯-聚苯乙烯共聚物、离聚物、乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物、乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物，并在上述保护层 15 和中间层 13 之间，或者保护层 15 和最内层 14 之间夹入一种膜厚 1 到 50 μm 的由含熔点为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上，维卡软化点为 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上的不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯的树脂层构成的上述构成的包装材料进行热叠层而形成。由于采用该方法，可以提高阻透层 12（更精确的说，保护层 15）和中间层 13 之间的粘合强度，并可以防止由于耐热性、耐寒性、和二次加工时引起的脱层现象。

可以在保护层 15 和阻透层 12 之间形成硅烷偶联剂层以便增强阻透层 12 和保护层 15 之间的粘合强度。

作为本发明包装材料的叠层方法，可以通过使用干叠层的粘合层 26 的干叠层将上述的保护层 15 和中间层 13 或最内层 14 叠层到一起，并且将中间层 13 和最内层 14 叠层到一起。

用于干叠层的粘合层 26（厚度在 10 到 50 μm 范围内，优选为在 15 到 25 μm 范围内），是通过挤出不饱和羧酸接枝聚烯烃如不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯形成的作为夹心叠层夹在最内层 14 或中间层 13 和阻透层 12 或上述保护层 15 之间。或者预先将上述树脂制膜，按阻透层 12 和中间层 13 之间，和中间层 13 及最内层 14 之间的顺序叠层到一起也可以。

根据本发明，为了提高并稳定电池包装材料叠层构造体组成层即叠层构造体的成膜特性，叠层加工特性和二次加工特性（成型和粘合），组成层可以经过表面活性化或钝化工艺处理，如电晕放电工艺处理，喷射工艺处理，氧化工艺处理或臭氧氧化工艺处理，或者至少以下物质之一被加入到组成层中，这些物质是作为干燥剂等的吸湿剂或吸水剂、氧气或氮气等的气体阻透剂或气体吸收剂、阻燃剂、碳、表面活性剂或无机氧化物等的抗静电剂或带电防止剂，导电性材料和电磁屏蔽材料等，无机·有机·金属添加剂，或者包含这些材料中至少一个的液体被作成涂层状涂敷到组成层上。

当叠层本发明的锂电池用包装材料时，可以通过 T-型模法，气胀

法或共挤出法等进行制膜，并通过涂敷、蒸镀、紫外线固化、电子束固化、干叠层、挤出叠层、共挤出叠层或使用热粘合层 26a 的热叠层可以将这些膜叠层起来。以下是三个代表性的叠层方法，可以作为进行叠层使用的方法。

(1) 一个方法，该方法将最外层 11 和阻透层 12 叠层到一起以便形成第一子构造，将中间层 13 和最内层 14 叠层到一起以便形成第二子构造，并且通过热叠层将第一和第二子构造叠层到一起。

(2) 一个方法，该方法将最外层 11 和阻透层 12 叠层到一起以便形成第一子构造，将中间层 13 的一部分和最内层 14 叠层到一起以便形成第二子构造，或该方法只形成最外层 11 并且使用中间层 13 进行挤出叠层（含共挤出）。当需要时，叠层构造体可经过再次热叠层工艺处理。

(3) 一个方法，通过干叠层将最外层 11，阻透层 12 和最内层 14 全部贴合到一起。

根据本发明的包装材料不仅可作为上述锂电池用的包装材料而且可用于形成一般目的包装袋体和叠层管状容器。

· 实施例

为了具体地说明本发明，按如下方法制造口袋型和成型型的叠层体并分别对其进行评价。

作为评价，实施例和对比例的 a) 检查电池的外观，是否发生针孔，检查锂电池电极的热密封部分的剖面以检验电极和阻透层之间是否接触 b) 环境条件 (1) 40℃ 和 90% RH (2) 60℃ 和 85℃ (干) 的环境下储存 10 天后，检验它的以下特性。

· 水蒸气阻透性：通过卡尔费歇尔法检测电池内含水分量，以便确认电池内水分量增加是否为 50% 以下，并且检查各层之间有无脱层情况。

1. 袋型的场合：制造 30 mm × 60 mm 的包装袋体，将有 100 μm 厚镍制电极的 4 mm 厚的电池主体放入袋体中，然后通过热封将开口部分与电极一起密封（三边密封）。热封温度 200℃，压力 1 kg/cm² 的热压条件下处理袋体 1 秒钟形成密封宽度为 10 mm。

叠层体的构成，关于 PET (16) <D> AL (20) <TL> 不饱和羧酸接枝聚乙烯 (20) <D> PET (16) <D> 不饱和羧酸接枝聚丙烯 (50)，

是按表 2-1 中所示条件进行叠层的。

表 2-1 试制条件之 1

	铝箔		针孔数		坯料物性	
	厚度 μm	铁含量 %	坯料	包装袋	伸度 %	拉伸强度 N/mm ²
实施例 1	15	0.3	无	无	5	78
实施例 2	15	9.0	无	无	8	102
实施例 3	20	0.7	无	无	7	80
实施例 4	20	2.0	无	无	10	95
实施例 5	80	0.3	无	无	17	105
实施例 6	80	9.0	无	无	25	107
比较例 11	12	0	1	2	4	65
比较例 12	20	0.2	0	1	5	72
比较例 13	12	2.0	1	无	10	95

2. 模压成型包装型的场合：通过压制形成模压电池包装，其成型部分的尺寸是，30 mm × 60 mm × 4 mm（深度）的尺寸并且有 7 mm 宽的凸缘，将有 100 μm 厚镍制电极的 4 mm 厚的电池主体部分放入盒式模压电池包装中之后，在凸缘上，通过热封盖材料将锂电池主体密封在模压包装盒中。

叠层构造体的构成，对于聚酯共聚物 (CPET) 16 (EC) PE20 (EC) AL (TL) 不饱和羧酸接枝聚乙烯 20 (D) CPET (16) (D) 不饱和羧酸接枝聚乙烯 (50) 是按表 2-2 所示各条件进行叠层的。此处，(EC) 代表挤出叠层。

表 2-2 试制条件之 2

	铝箔		拉伸比	成型部的 5 μm 以上的针孔数 个
	厚度 μm	铁含量 %	深度/长度	
实施例 1	15	0.3	1/40	无
实施例 2	15	9.0	5/40	无
实施例 3	20	0.7	5/40	无
实施例 4	20	2.0	5/40	无
实施例 5	80	0.3	1/20	无
实施例 6	80	9.0	5/20	无
比较例 1	12	0	1/40	2
比较例 2	20	0.2	5/40	1
比较例 3	12	2.0	5/40	2
比较例 4	80	0	1/20	无*

* 虽然没有形成任何针孔，但是当压制成型时叠层构造体变皱。

实施例 1 到 6 的电池模压成型的包装盒都没有形成任何针孔。粘合部分的抗剥强度为 100 g/m² 以上。但是对比例 1 到 4 模压成型包装盒用的叠层构造体有针孔，并且当叠层构造体被压制时其中又形成了针孔。

当使用的铝箔中铁含量在 0.3 到 2.0% 范围内，更为优选的是在 0.5 到 1.2% 范围时，可以防止在成型制作包装袋体时侧壁中形成针孔，叠层构造体的周边部分在进行拉伸成型时具有令人满意的延展性，特别是，可以进行直角形的成型加工。另外，形成覆盖阻透层最内层一侧表面的保护层可防止作为阻透层的铝箔表面被酸或碳酸酯溶剂腐蚀，并能防止叠层构造体发生脱层现象。叠层构造体的最外层或中间层由于使用的聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物，所以具有令人满意的可加工性。

第三实施方案

下面将描述本发明第三实施方案中叠层构造体的实施例。只是在叠层构造体 10 的结构方面，第三实施方案不同于第一实施方案，而在其它方面大体上与图 1 到 6 中显示的第一实施方案相同。

因此，将参照图 1 到 6 描述第三实施方案。

在第三实施方案的描述中，与第一实施方案相同的部分将使用相同的符号，并且该部分的描述将被省略。

本发明中叠层构造体 10 中包括的最外层 11 是由取向聚酯或取向尼龙膜构成的。用于形成最外层 11 的可列举的聚酯树脂的例子是聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂、聚酯共聚物、聚碳酸酯树脂等。用于形成最外层 11 的可列举的尼龙树脂的例子是聚酰胺树脂，包括尼龙 6、尼龙 6,6、尼龙 6,6-尼龙 6 共聚物、尼龙 6,10、聚间苯二甲撑己二酰胺 (MXD6) 等。

当在设备 (硬件) 中使用锂电池时，因最外层 11 是接触设备的部分。因此，优选基本上具有绝缘性的树脂组成最外层 11。由于形成最外层 11 的膜本身有针孔，并且在加工过程膜中将形成针孔时，最外层 11 的厚度必须为 6 μm 以上。更优选的是，最外层 11 的厚度在 12 到 25 μm 范围。

在本发明中，为了提高最外层 11 的抗针孔特性和作为电池外包装时与硬件的绝缘能力，最外层可由叠层膜形成。

优选的是，最外层 11 包括至少一个树脂层，该树脂层由两层以上的层组成，每一层的厚度为 6 μm 以上，优选为，在 12 到 25 μm 范围内。以下叠层构造体 1) 到 6) 是叠层结构的最外层 11 的实施例。

- 1) 取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/取向尼龙膜
- 2) 取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/聚乙烯膜

为了提高包装材料叠层构造体的机械特性 (在包装机械和工艺加工机械上运送中的稳定性) 和表面保护特性 (耐热性和耐电解质特性) 并且为了减轻最外层和模之间的摩擦 (当包装材料叠层构造体经受成型工艺时，使用模来形成凹凸模压作为二次加工锂电池用外包装盒的情况)，最好形成多层结构的最外层或在最外层表面涂敷一层氟树脂，丙烯酸树脂或硅氧烷树脂。例如，

- 3) 氟树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (氟树脂膜可以是膜状物，或液状物经涂敷后干燥形成)

- 4) 硅氧烷树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (硅氧烷树脂膜可以是膜状物，或液状物经涂敷后干燥形成)

- 5) 氟树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂/取向尼龙树脂

6) 硅氧烷树脂/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂/取向尼龙树脂

7) 丙烯酸树脂/取向尼龙树脂 (丙烯酸树脂膜可以是膜状物, 或液状物经涂敷后干燥固化形成)

通过使用粘合膜的干叠层 (DL) 或通过挤出叠层, 将最外层 11 粘合到阻透层 12 上。

上述阻透层 12 是为了防止特别是水蒸气从外部穿透进入锂电池 1 内部而设置的层。所以为了防止阻透层 12 中形成的针孔的不良作用和为了稳定可加工性 (易于制造袋体或有凹凸模压的成型性), 并且为了使阻透层 12 具有抗针孔特性, 阻透层 12 由厚度为 15 μm 以上的金属 (如铝或镍等) 箔或无机化合物 (如二氧化硅或氧化铝等) 膜形成。优选为, 阻透层 12 是厚度在 15 到 80 μm 范围的铝箔。

本发明发明人对如何更有效地防止形成针孔, 以及防止锂电池外包装体的凹凸模压部分形成裂纹的问题进行了研究, 并且发现当形成阻透层 12 的铝箔的铁含量在 0.3 到 9.0% 范围内, 优选为在 0.7 到 2.0% 范围时, 这种铝箔比不含铁的铁箔在延展性方面更优越, 并且具有这种铝箔阻透层的叠层构造体在被弯曲时不易形成针孔而且能较容易地凹凸模压形成有侧壁的凹凸模压型的外包装容器。铁含量少于 0.3% 的铝箔在防止针孔形成和提高可凹凸模压型的成型性方面没有作用。而铁含量超过 9.0% 的铝箔变硬并且当制造袋体时损害叠层构造体的可制袋加工性。

铝箔的柔软性, 坚固性和硬度依赖于通过冷轧形成的铝箔的退火条件 (所谓的退火处理)。更优选为使用易弯曲的、柔软的经退火处理的铝箔而不是使用未经退火的硬铝。铝箔的柔软性、坚固性和硬度, 即, 退火条件可通过考虑可加工性 (易于制造包装袋体或凹凸模压成型性) 来选择性地确定。例如从防止叠层构造体被凹凸模压时形成针孔和产生皱纹的角度出发, 轻微或完全退火的软铝箔优于未退火的硬铝箔。

本发明人发现通过以下技术可以有效的防止由于氢氟酸引起的铝箔表面溶解、腐蚀, 特别是存在于铝箔表面的氧化铝膜溶解、腐蚀, (HF 是由锂电池的电解质和水分反应产生的), 也可有效的提高铝箔表面的粘合特性 (可沾湿性) 并且可有效稳定铝箔和最内层之间的粘合强度, 这些技术是通过在铝箔表面涂敷抗酸膜 TR, 通过粘接特性提

高处理工艺和在铝箔表面形成保护层 15，或者组合使用这些技术处理铝箔表面（图 3）以上技术对解决上述课题是有显著效果的。

优选的是通过使用酸溶液和碱溶液对铝箔表面清洗，从铝箔表面清除氧化物和油。用于清洗的合适的酸包括无机酸和有机酸，无机酸包括硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、氢氟酸和铬酸，有机酸包括氨基磺酸、草酸、酒石酸、柠檬酸、甲酸、乳酸、乙醇酸、乙酸、葡糖酸、琥珀酸和苹果酸。可将这些酸中的一种（作为主要成分）和适当的添加剂混合在一起制备用于清洗的液体。用于清洗的合适的碱是氢氧化物（包括氢氧化钠），碳酸盐（包括碳酸钠和碳酸氢钠），磷酸盐（包括磷酸氢钠和磷酸钠），多磷酸盐（包括焦磷酸钠，三聚磷酸钠和四聚磷酸钠），硅酸盐（包括原硅酸钠和偏硅酸钠）。虽然以上列举了钠盐，也可以使用钾盐和铵盐。可将这些碱中的一种和适当的添加剂混合在一起制备用于清洗的碱液。

适用于在铝箔表面形成抗酸膜 TR 的材料是磷酸盐（包括磷酸锌、磷酸铁、磷酸锰、磷酸钙、磷酸铬、磷酸钛、磷酸锡和磷酸硅），铬酸盐（包括铬酸铬、磷酸铬和铬酸硅），氟化物（氟化钛和氟化锌）。

粘合特性提高工艺（此后指“偶联处理”）包括用偶联剂处理铝箔表面和/或表面粗糙化处理。用于偶联剂处理可用的材料为硅烷偶联剂，有机钛偶联剂，和有机铝偶联剂。

有机钛偶联剂包括四烷氧基钛、酰化钛、钛螯合物等。有机铝偶联剂包括三烷氧基铝、铝螯合物、酰化铝等。

铝箔表面糙化是有效的粘合特性提高的方法。即，铝箔表面被用酸溶液或碱溶液蚀刻和清洗，通过清除在铝箔表面形成的氧化铝（ Al_2O_3 ）膜，糙化铝箔的表面，增加铝箔表面积，提供给铝箔表面锚固作用，从而提高铝箔表面的粘合特性。

阻透层 12 的最内层 14 一侧表面可以经受使用硫酸溶液，草酸溶液，铬酸溶液或磷酸溶液的阳极氧化处理及随后的密封处理从而提高阻透层 12 的抗酸性。

可通过向阻透层 12 的最内层 14 一侧表面，抗酸膜 TR 的形成表面上或阻透层 12 内部添加二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌来进一步提高阻透层 12 在最内层 14 一侧的抗酸性和耐有机溶剂性。

特别是，二氧化硅、碳酸钙、铬酸锌、铬酸钡钾和铬酸钡锌等能与氟化氢（HF）反应从而吸收和吸附氟化氢，氟化氢是电解质与水分反应生成的，尤其是，二氧化硅、碳酸钙、铬酸锌、铬酸钡钾和铬酸钡锌还能防止由氟化氢引起的阻透层（铝箔）腐蚀。

以下对有关本发明的叠层构造体 10 的形成，特别是阻透层 12 的最内层 14 一侧表面上形成的抗酸膜、粘合特性提高处理、以及形成吸收和吸附腐蚀性物质层的方法加以具体地说明。这些成膜方法或处理等可被单独应用或两个以上被联合应用。

对阻透层 12 的最内层 14 一侧表面经过脱脂之后或清除该表面上形成的氧化物之后，在该表面上可以形成包含至少一种以下物质的膜（此后指“腐蚀性物质吸收膜”），这些物质是二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌。

对阻透层 12 的最内层 14 一侧表面经过脱脂之后或清除该表面上形成的氧化物之后，在该表面上可以形成上述抗酸膜，还可以进一步在该抗酸膜上形成腐蚀性物质吸收膜。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧表面上经过脱脂之后或清除了该表面上形成的氧化物之后，在该表面上可以形成抗酸膜，并且至少以下物质中的一种可以被添加入抗酸膜中，这些物质是二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧的表面上可以形成抗酸膜，而且还可以在抗酸膜的表面上形成腐蚀性物质吸收膜。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧的表面上可以形成抗酸膜，并且至少以下物质中的一种可以被添加入抗酸膜中，这些物质是二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌。

在阻透层 12 的最内层 14 的表面上还可以再形成膜，该膜含有以下偶联剂物质中的至少一种，并且含有以下腐蚀性物质吸收物中的至少一种，所述偶联剂物质为硅烷偶联物质、有机钛偶联物质和有机铝偶联物质，所述腐蚀性物质的吸收物为二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌，并且还可以含有二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯

化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌中的至少一种。

在阻透层 12 的最内层 14 表面上可以形成上述抗酸膜，在该抗酸膜上可以含有以下偶联物质中至少一种，并且含有以下腐蚀性物质吸收物中的至少一种，所述偶联物质为硅烷偶联物质、有机钛偶联物质和有机铝偶联物质，所述腐蚀性物质吸收物为二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌，并且还可以含有二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌中的至少一种。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧的表面上可以形成抗酸膜，在抗酸膜的内部可以含有以下偶联物质中至少一种，并且含有以下腐蚀性物质吸收物中的至少一种，所述偶联物质为硅烷偶联物质、有机钛偶联物质和有机铝偶联物质，所述腐蚀性物质吸收物为二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌，并且还可以含有二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌中的至少一种。

阻透层 12 的最内层 14 侧表面上采用脱脂或除去表面氧化物后，在该表面上形成腐蚀性物质吸收层，进而，还可以再形成耐酸性膜。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧表面经过脱脂之后或清除了该表面上形成的氧化物之后，可在该表面上形成抗酸膜，并且可在该抗酸膜上形成腐蚀性物质吸收膜。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧表面经过脱脂之后或清除了该表面上形成的氧化物之后，在该表面上可以形成抗酸膜，并且可将以下物质中至少一种含在抗酸膜中，这些物质为二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧表面经过脱脂之后或清除了该表面上形成的氧化物之后，在阻透层 12 的最内层 14 一侧表面上可形成由偶联物质组成的偶联处理膜，并且在偶联处理膜上可以形成腐蚀性物质吸收膜。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧表面经过脱脂之后或清除了该表面上形成的氧化物之后，在该阻透层的最内层一侧表面上可以形成抗酸膜，在抗酸膜上可形成由偶联物质组成的偶联处理膜，并且在偶联处理膜上可以形成腐蚀性物质吸收膜。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧表面经过脱脂之后或清除了该表面上形成的氧化物之后,在该阻透层 12 的最内层 14 一侧表面上可以形成抗酸膜,并且在抗酸膜上可以形成腐蚀性物质吸收膜。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧表面上可以形成抗酸膜,在抗酸膜的形成表面上可以形成膜,该膜含有以下偶联物质中至少一种,并且含有以下腐蚀性物质吸收物中的至少一种,所述偶联物质为硅烷偶联物质、有机钛偶联物质和有机铝偶联物质,所述腐蚀性物质吸收物为二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧表面上可以形成抗酸膜,并且在该耐酸膜的内部含有硅烷偶联物质、有机钛偶联物质和有机铝偶联物质中的至少一种,并且在抗酸膜上还可以形成含有至少一种以下物质的膜,这些物质是二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧表面经过脱脂之后或清除了该表面上形成的氧化物之后,在该表面上可以形成抗酸膜,另外还可以在抗酸膜上形成膜,该膜含有以下偶联物质中的至少一种,并且含有以下腐蚀性物质吸收物中的至少一种,所述偶联物质为硅烷偶联物质、有机钛偶联物质和有机铝偶联物质,所述腐蚀性物质吸收物为二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌。

在阻透层 12 的最内层 14 一侧表面经过脱脂之后或清除了该表面上形成的氧化物之后,在该表面上可以形成膜,该膜包括以下膜中至少一种并且含有以下物质中至少一种,这些膜是磷酸盐膜、铬酸盐膜、氟化物膜和三嗪硫醇化合物膜,这些物质是二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌。

本发明的保护层 15 是为了防止阻透层 12 的腐蚀和由于溶剂造成的粘合特性退化而设置的由树脂构成的层,并且保护层 15 被设置在上述阻透层 12 的最内层 14 一侧的表面。保护层 15 可以包含抗酸改性剂和/或上述偶联剂。

用于形成保护层 15 的可以使用环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、不饱和羧酸

接枝聚烯烃树脂、共聚酯树脂（包括聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物和聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物）、金属离子交联聚乙烯树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚（醚氨酯）等树脂和包含以上树脂改性物中至少一种且含量在30%以上的树脂等。

这些保护层15中还可以包含如上所述的成膜型磷酸盐（磷酸锌、磷酸铁、磷酸锰、磷酸钙、磷酸铬、铬酸硅），还可以包含成膜型氟化物（氟化钛、氟化锌），还可以包含用于提高铝箔表面粘合特性的物质，即偶联剂如硅烷偶联剂、有机钛偶联剂或有机铝偶联剂。

向保护层15中适当地添加二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌同时可以进一步有效地增强保护层15的耐化学药品性和耐溶剂性。特别是二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌能与氟化氢（HF）反应从而吸收和吸附氟化氢，氟化氢是电解质与水气反应生成的，二氧化硅、碳酸钙、铬酸锌、铬酸钡钾和铬酸钡锌还能防止由氟化氢引起各层，特别是保护层和阻透层（铝箔）腐蚀。

另外，本发明中的叠层构造体10的阻透层12的最内层14一侧的处理，可以复合使用如上所述的各表面处理。例如，

- (1) 铝箔/表面粗糙化/形成抗酸膜
- (2) 铝箔/表面粗糙化/偶联剂处理
- (3) 铝箔/表面粗糙化/形成保护层
- (4) 铝箔/形成抗酸特性改进膜/形成保护层
- (5) 铝箔/形成抗酸膜/偶联剂处理
- (6) 铝箔/表面粗糙化/形成抗酸膜/形成保护层
- (7) 铝箔/表面粗糙化/形成抗酸膜/偶联剂处理

根据本发明，除了包含抗酸改性剂和/或偶联剂的树脂层，还可以形成由树脂（如环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、烯烃树脂或不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂）组成的第二保护层15a，该树脂层中不含抗酸改性剂和/或偶联剂。

以下是第二保护层15a的形成方法的实例，例如，

- (1) 铝箔/形成抗酸改性膜/形成第二保护层

- (2) 铝箔/偶联剂处理/形成第二保护层
- (3) 铝箔/表面粗糙化/形成第二保护层
- (4) 铝箔/表面粗糙化/形成保护层/形成第二保护层
- (5) 铝箔/表面粗糙化/形成抗酸膜/形成第二保护层
- (6) 铝箔/表面粗糙化/偶联剂处理/形成第二保护层
- (7) 铝箔/形成抗酸改性膜/形成保护层/形成第二保护层
- (8) 铝箔/形成抗酸膜/偶联剂处理/形成第二保护层
- (9) 铝箔/表面粗糙化/形成抗酸改性膜/形成保护层/形成第二保护层
- (10) 铝箔/表面粗糙化/形成抗酸膜/偶联剂处理/形成第二保护层

这些铝箔层的最内层 14 一侧内表面上形成的抗酸膜中，保护层中，偶联剂处理层和第二保护层中可以含有以下物质中的一种或多种，这些物质是磷酸盐成膜类物质（磷酸锌、磷酸铁、磷酸锰、磷酸钙和磷酸铬），铬酸成膜类物质（铬酸铬和铬酸硅），氟化物成膜类物质（氟化钛和氟化锌），和各层的粘合特性提高物质（偶联剂：硅烷偶联剂、有机钛偶联剂和有机铝偶联剂）。另外，适宜地添加二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌可以进一步有效地增强该层的耐化学试剂性和耐有机溶剂性。特别是二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌能与氟化氢（HF）反应从而吸收和吸附氟化氢，氟化氢是电解质与水气反应生成的，二氧化硅、碳酸钙、铬酸锌、铬酸钡钾和铬酸钡锌还能防止由氟化氢引起的这些层的腐蚀，特别是能防止阻透层（铝箔）被腐蚀。

根据本发明，中间层 13 可以被夹在阻透层 12 和最内层 14 之间，或保护层 15 和最内层 14 之间。通过设置中间层 13，一方面能保护阻透层 12，并且能防止由于最内层 14 即热粘合层变薄（由于形成袋体时的热封工艺中使用热和压力引起）造成的电极 3 和铝制阻透层 12 发生接触（短路）。另外中间层 13，为了稳定锂电池适应环境的能力（耐热性和耐寒性）可以被叠层化。优选的是，中间层 13 包括至少一层厚度为 10 μm 以上更好在 12 到 25 μm 范围内，熔点为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上的聚酯树脂、聚烯烃树脂、氟树脂，或这些树脂的改性物或这些树脂的混合物形成的树脂层。

作为聚酯树脂可以举出：

- (1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂，
- (2) 聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂，
- (3) 聚萘二甲酸乙二醇酯树脂，
- (4) 聚萘二甲酸丁二醇酯树脂，
- (5) 聚碳酸酯树脂，以及这些树脂的共聚物和这些树脂的改性物。

另外，作为聚烯烃树脂可以举出的有，聚丙烯树脂、乙烯-丙烯共聚物、低密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂、乙烯- α -烯烃共聚物（使用单点催化剂聚合得到）、聚乙烯树脂（含有金属离子）、乙烯-甲基丙烯酸衍生物和乙烯-丙烯酸衍生物共聚物、聚丁烯树脂、不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂和这些树脂的改性物。

另外，作为氟树脂可以举出的有四氟乙烯树脂、三氟乙烯树脂、聚偏氟乙烯树脂、聚氟乙烯树脂、乙烯四氟乙烯共聚物、聚一氟三氟乙烯、乙烯-一氟三氟乙烯共聚物和四氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。可以使用这些树脂的取向或非取向状态的随便哪一种。

中间层 13 可以是单层结构或多层结构。作为多层化的中间层 13 可由第一中间层 13a 和第二中间层 13b 组成。使中间层 13 多层化时，可以通过共挤出法将其叠层形成，另外，也可以用干叠层法将各层叠层起来，还可以用挤出叠层法进行叠层来形成多层结构的中间层 13。例如，当通过共挤出法形成多层化的中间层 13 时，中间层 13 可以由以下所示的两个以上的子层组成，每一子层的厚度在 10 到 100 μm 范围内，优选为，在 15 到 25 μm 范围内。

本发明中的用于包装锂电池的材料的最内层 14，如图 4 (e) 所示，叠层体的最内层 14 彼此之间具有热封性的同时，对于作为电极 3 的金属也显示热封性，并且对于因内容物不变质不劣化的材质探讨的结果发现，厚度 10 μm 以上，优选为在 50 到 100 μm 范围内，熔点为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上，维卡软化点为 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上的含不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂（包括不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂和不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂）、金属离子交联聚乙烯树脂、乙烯-丙烯酸衍生物共聚物、丙烯-丙烯酸衍生物共聚物、乙烯-甲基丙烯酸衍生

物共聚物、丙烯-甲基丙烯酸衍生物共聚物,以及这些聚合物的改性物中的至少一种构成的最内层 14 显示良好的结果。

最内层 14 可以由聚烯烃树脂 14' 形成,该聚烯烃树脂不能粘合到金属上。当最内层由聚烯烃树脂 14' 形成时,在电极 3 和最内层 14 之间通过使用厚度为 15 μm 以上的热粘合性接头片 16 (该接头片是由不饱和羧酸接枝聚烯烃、金属离子交联聚乙烯树脂、乙烯-丙烯酸衍生物共聚物、丙烯-丙烯酸衍生物共聚物、乙烯-甲基丙烯酸衍生物共聚物、丙烯-甲基丙烯酸衍生物共聚物形成的),接头片 16 和外包装可以被完全粘合到一起从而可以进行密封。更具体地讲,如图 4 (b) 所示被包装在电池包装中的锂电池主体 2 的电极 3 的热粘合部分载持有比电极幅宽的热粘合性接头片 16,并被插入电池外包装体中进行热粘合密封。图 4 (d) 是表示沿图 4 (a) 中的线 X_4-X_4 所作的模拟剖面视图 (但是,在图 4 (d) 中,最外层 11,阻透层 12,和中间层 13 被用单层表示)。另外图 4 (c) 显示的是在电极 3 的热粘接部分卷装有热粘合性接头片 16 并插入外包装进行热粘合密封的实例。图 4 (e) 与图 4 (d) 以相同的模式表示沿图 4 (a) 中的线 X_4-X_4 所作的剖面视图。

本发明的叠层体中的最内层 14 可以由上述树脂构成的单层结构,另外,也可以是含上述树脂的两层以上的多层结构。

不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂与电极 3 的粘合性、耐热性、耐寒性和可加工适应性 (易于制造包装袋体和凹凸型模压成型性) 都很好。当最内层 14 的厚度小于 20 μm 时,在把包装材料和电极 3 热封时其端部部分有间隙使电池包装丧失了阻透特性。另外,使最内层 14 的厚度超过 100 μm 时,被热封的最内层 14 之间的热密封粘合强度不变,但是作为叠层构造体 10 的厚度增加,从而不符合本发明节省安装空间目的。

当组成最内层 14 的材料有过低的熔点和过低的维卡软化点时,最内层 14 不具有耐热性、耐寒性,使最内层 14 的各薄膜彼此之间和与电极 3 之间的粘合强度变低并且包装袋可能破裂。虽然可以单独使用前述的不饱和羧酸接枝聚合物,但是通过混合这些不饱和羧酸接枝聚合物得到的材料具有令人满意的特性。

为了提高和稳定本发明叠层构造体 10 的上述各组成层的适用性、

膜成型特性、叠层化加工特性和最终产品的二次加工特性（凹凸模压成型和制袋性），组成层可以经受表面活性化工艺处理，如电晕放电处理，喷射处理，氧化处理或臭氧化处理等。

通过 T 型模挤出法、气胀法或共挤出法可以形成并叠层本发明的叠层构造体 10 的最外层 11、阻透层 12、中间层 13 和最内层 14。当需要时可以通过涂敷法、蒸镀法、紫外线固化或电子束固化等形成二次膜。

可以通过干叠层法、挤出叠层法、共挤出叠层法或热叠层法可将相邻的层粘合并贴合到一起进行叠层。

如上所述，在进行干叠层时可以使用聚酯粘合剂、聚乙烯-亚胺粘合剂、聚醚粘合剂、氰基丙烯酸酯粘合剂、氨酯粘合剂、有机钛化合物粘合剂、聚醚-氨酯粘合剂、环氧树脂粘合剂、聚酯氨酯粘合剂、酰亚胺粘合剂、异氰酸酯粘合剂、聚烯烃粘合剂和硅氧烷粘合剂的各种粘合剂 DL。

同时为了进一步提高耐化学试剂性和耐有机溶剂性的以含二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、锌化铅、氧化锌氟氧化铝、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌中的至少一种为特征的适用性的二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氧化铝、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌被加入到用于干叠层的粘合剂中。特别是，二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、锌化铅、氧化锌、氨基氟氧化铝、铬酸锌、铬酸钡钾和铬酸钡锌等能与氟化氢（HF）反应从而吸收和吸附氟化氢，氟化氢是电解质与水分反应生成的，因此还能防止由氟化氢引起的这些层的腐蚀，特别是防止阻透层（铝箔）的腐蚀。

另外，当通过挤出叠层时，作为稳定化进行粘合的各层间的粘着力促进方法，可以使用聚酯粘合剂、聚乙烯-亚胺粘合剂、聚醚粘合剂、氰基丙烯酸酯粘合剂、氨酯粘合剂、有机钛化合物粘合剂、聚醚-氨酯粘合剂、环氧粘合剂、聚酯-氨酯粘合剂、酰亚胺粘合剂、异氰酸酯粘合剂、聚烯烃粘合剂和硅氧烷粘合剂以及这些粘合剂的改性物或这些粘合剂的混合物等的粘合剂树脂进行涂敷成厚约 1 μm 的膜，或者让这些层经受用于表面活性化处理的臭氧化处理。

用于共挤出叠层或热叠层时的不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂在提高了粘合特性的同时并且还提高了耐包装内填充物副作用的能力。

实施例

作为包装袋体型和凹凸模压包装盒型的本发明前述叠层构造体的构成实施例将在下面进行具体揭示。

在上述实施例中构成用于干叠层的粘合剂和干叠层 DL 的成分如下所述。

最外层和阻透层之间的干叠层 DL: 粘合剂含有聚醚树脂作为主要成分 Takeraku A-969V/A-5[武田药品工业株式会社制, 商品名]。

阻透层和中间层之间的干叠层 DL: 适用的构成成分是, 作为主要成分的聚酯聚氨酯树脂是由羧酸如癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸, 和二醇如乙二醇或己二醇, 以及异氰酸酯 (IPDI) 和双酚 A 构成的环氧树脂构成, 另外, 作为固化剂, 如三羟甲基丙烷、二醇如丙二醇、二丙二醇、丙三醇或 1,3-丁二醇、异氰酸酯 (TDI) 或 TDA。

以下的缩略符号被用于其后的描述中。

阻透层表面处理有关的缩略符号

Tr-W: 脱脂或清除氧化物 (条件是 55°C, 1N NaOH 溶液中碱脱脂 1 分钟后, 用 35% 的硝酸溶液酸洗)

Tr-Cou: 偶联剂处理

Tr-Ac: 磷酸盐处理

Tr-POa: 涂敷不饱和羧酸接枝聚烯烃并且进行烤干

Tr-Co-Ac-cr: 用含有碳酸钙的磷酸铬酸溶液处理

下面是其他的缩略符号。

PET: 聚酯、Ny: 尼龙、AL: 铝箔、PPa: 不饱和羧酸接枝聚丙烯、PEA: 不饱和羧酸接枝聚乙烯、P-EP: 由环氧树脂构成的保护层、RAM-PP: 无规聚合的聚丙烯、HOMO: 均聚型聚合的聚丙烯

作为包装袋的制法

实施例 1

20 μm 厚的铝箔被脱脂并且清除表面形成的氧化物。然后通过使用粘合剂膜 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜粘合贴到上述铝箔上从而形成叠层 A。通过使用粘合剂膜 DL-2 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜和 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚丙烯膜按顺序叠层到叠层 A 的铝箔面上从而得到叠层构造体 (1)。用于形成包装袋体的叠层构造体。

叠层构造体(1): PET(12)/DL-1/AL(20)Tr-W/DL-2/PET(12)/DL-2/PPa(50)

实施例 2

20 μm 厚的铝箔被脱脂并且表面形成的氧化物被清除后, 铝箔经受磷酸盐处理从而在铝箔上形成抗氧化处理膜, 并且在该抗氧化处理膜上形成偶联特性提高膜。然后通过使用粘合剂膜 DL-1 的干叠层将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜叠层到铝箔(涂有偶联特性提高膜)表面上从而形成叠层 A。通过使用粘合剂膜 DL-1 的干叠层法将 20 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚丙烯膜、12 μm 厚的双轴取向聚酯膜和 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚丙烯膜叠层到一起从而得到叠层 B。通过热叠层法, 叠层 B 的 20 μm 厚不饱和羧酸接枝聚丙烯膜与叠层 A 的铝箔面相粘合从而得到叠层构造体(2), 热叠层法的条件是, 温度: 220 $^{\circ}\text{C}$, 压力: 0.3MPa, 线速度: 20m/min。

叠层构造体(2): PET(12)/DL-1/AL(20)Tr-Ac/Tr-Cou/TL/PPa(20)/DL-2/PET(12)/DL-2/PPa(50)

实施例 3

20 μm 厚的铝箔被脱脂并且表面形成的氧化物被清除后, 铝箔再经受铬酸盐处理从而在铝箔上形成抗酸膜, 通过使用粘合剂膜 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜叠层到铝箔(涂有偶联特性提高膜)的一个表面上从而形成叠层 A。在上述叠层 A 的铝箔的另一个表面上由环氧树脂形成保护层。另外, 通过共挤出法对形成无规聚丙烯和均聚丙烯进行共挤出制膜, 并且通过使用粘合剂膜 DL-2 的干叠层法将共挤出膜的无规聚丙烯膜面粘合到叠层 A 的上述醇酸树脂保护层上从而得到叠层构造体(3)。

叠层构造体(3): PET(12)/DL-1/AL(20)Tr-Cr/P-EP/DL-2/RAM-PP(5)/HOMO-PP(25)

用于形成凹凸模压包装的叠层构造体的制法

实施例 4

50 μm 厚的铝箔被脱脂、铝箔表面的氧化物被清除后, 涂敷不饱和

羧酸接枝聚烯烃形成烘烤固化处理层后（在铝箔的两面上形成）。通过使用粘合剂层 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜叠层到铝箔的一个表面并且将 52 μm 厚的双轴取向聚酯膜叠层到 50 μm 厚的上述铝箔上从而得到叠层 A。通过使用粘合剂层 DL-2 的干叠层法将 16 μm 厚的聚酯膜叠层到叠层 A 中铝箔的另一表面并且将 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜叠层到 16 μm 厚的聚酯膜上从而得到叠层构造体（4）。

叠层构造体（4）：PET(12)/DL-1/Ny(15)/DL-1/AL(50)Tr-POa/DL-2/PET(16)/DL-2/PEa(50)

实施例 5

50 μm 厚的铝箔被脱脂、铝箔表面形成的氧化物被清除后，最内层一侧表面经受磷酸盐处理从而在铝箔上形成抗酸膜后。通过涂敷方法在上述抗酸膜（形成在铝箔的一个表面上）表面上形成 5 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜。通过使用粘合剂膜 DL-1 的干叠层法将 15 μm 厚的双轴取向尼龙膜叠层到铝箔的另外一个表面上并且 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜被叠层到 15 μm 厚的双轴取向尼龙膜上从而得到叠层 A。通过使用粘合剂膜 DL-2 的干叠层法将 16 μm 厚的双轴取向共聚酯膜和 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜被叠层到一起从而得到叠层 B。通过使用 20 μm 厚聚乙烯膜的挤出涂敷方法（EC 方法），将叠层 A 的铝箔表面和叠层 B 的 16 μm 厚双轴取向共聚酯膜面粘合到一起从而形成叠层构造体（5）。

叠层构造体（5）：PET(12)/DL-1/Ny(15)/DL-1/AL(50)Tr-PAc/PEa(5)/PE(20)/PET(16)/DL-2/PEa(50)

实施例 6

50 μm 厚的铝箔被脱脂，铝箔表面上形成的氧化物被清除后，使用含碳酸钙的磷酸铬对铝箔进行表面酸处理从而在铝箔上形成抗酸膜。通过使用粘合剂膜 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜叠层到铝箔的一个表面上并且将 15 μm 厚的双轴取向尼龙（NY）膜叠层到 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜上从而得到叠层 A。另外，通过共挤出法形成无规聚丙烯膜和均聚丙烯膜的共挤出膜。然后通过使用粘合剂层 DL-2

的干叠层法将上述共挤出膜中的无规聚丙烯膜面粘合到叠层 A 的铝箔面上从而得到叠层构造体 (6)。

叠层构造体 (6): PET(12)/DL-1/Ny(15)/DL-1/AL(50)Tr-Co-PAc-cr/DL-2/RAM-PP(5)//HOMO-PP(25)

使用上述叠层构造体 (1) 到 (6) 作为锂电池用包装材料, 并将锂电池主体密封起来。并对该试样锂电池进行测试。结果表明叠层构造体能令人满意地满足锂电池包装的要求。

本发明叠层构造体和由其形成的锂电池用包装材料能有效地防止氢氟酸引起的阻透层最内层一侧表面腐蚀和叠层构造体的剥离脱层。锂电池用包装材料有优良的阻透特性, 能长时间地保持令人满意地阻透特性, 具有优良的耐热性、耐寒性, 良好的抗包装填充物不良作用的特性等。

第四实施方案

下面将描述本发明的第四实施方案。第四实施方案与图 7 到 9 中说明的第二实施方案只是在叠层构造体的结构上有所不同, 其他与实施方案 2 大致相同。因此, 将参照图 7 到 9 描述第四实施方案, 与第二实施方案中相似或对应的部分将用相同的参照符号表示并且这样的描述将被省略。

如图 7 (a) 到 7 (e) 所示, 阻透层 12 是防止尤其是水蒸气从外部穿透进入锂电池 1 的内部的层。为了防止单纯的阻透层 12 中形成的针孔的不良作用, 也为了稳定可加工性 (易于制造袋体或凹凸模压成型性), 并且为了使阻透层 12 具有抗针孔特性, 阻透层 12 由厚度为 15 μm 以上的金属 (如铝或镍等) 箔或无机化合物 (如二氧化硅或氧化铝等) 的膜形成。优选的是, 阻透层 12 是厚度在 20 到 80 μm 范围的软质铝箔。

本发明发明人对如何更有效地防止形成针孔, 以及防止锂电池的外包装的类型作成模压成型的包装盒时, 其模压部分形成裂纹的问题进行了研究, 并且发现当形成阻透层 12 的铝箔的材质选用铁含量在 0.3 到 9.0% 范围内时, 这种铝箔比不含铁的铁箔在可延展性方面更优越, 并且具有这种铝箔阻透层的叠层构造体在被弯曲时不易形成针孔而且能被轻易地进行凹凸型模压从而形成有侧壁的容器。铁含量少于 0.3%

的铝箔在防止针孔形成和提高可成型性方面没有作用。铁含量超过 9.0 % 的铝箔变硬并且当制造袋体时损害叠层构造体的可加工性。

另一方面，作为包装材料的铝箔作为具有阻透特性的材料，与其它材料叠层使用的情况居多。但是与其它金属相比较，铝更易受有机溶剂，酸和碱的腐蚀性作用的影响。大多数锂电池，在锂电池主体中的活性材料和聚电解质中都含有有机溶剂，如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯或丙酮等。另外，聚合物电解质中含有的锂盐和水反应产生一种强酸，即氟化氢（HF）。当铝箔表面被这些有机溶剂和酸腐蚀时，铝箔和最内层或中间层之间的粘合强度下降并且已叠层的包装材料的叠层构造体被剥离脱层，包装材料叠层构造体丧失了它的功能。

本发明人通过各种试验发现，通过在铝箔上涂敷如图 7 (b) 所示的抗酸，耐溶剂树脂层（此后指“保护层 15”）可以防止铝箔表面被腐蚀。还出乎意料地发现保护层 15 不仅包含铝箔表面，而且还兼备与中间层 13 的粘合性。

根据本发明，用于形成保护层 15（涂在铝箔上）的合适材料为树脂，具体地可以举出，包括至少一层由含环氧树脂（EP），酚树脂（FU），蜜胺树脂（M），醇酸树脂（AK），聚酰亚胺树脂（PI），不饱和聚酯树脂（U-PET），聚氨酯树脂（PU），不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂（POa），共聚酯树脂（Co-PET）（如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂共聚物和聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂共聚物等），离聚物（Io），乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA），乙烯和丙烯酸共聚物，乙烯和甲基丙烯酸共聚物（FMA），聚醚-氨酯树脂（PeU）等和这些树脂的改性物中的至少一种的树脂构成的树脂层，并且这些树脂含量为 30% 以上。

下面对上述保护层 15 进行说明。

例如作为锂电池用包装材料具有以下结构。

PET(12) < D₅ > AL(20)/H/ < D₅ > /PP(100)

[缩略符号：PET：聚酯薄膜、D₅：代表用聚酯-氨酯粘合剂的干叠层膜、AL：铝箔、H：代表保护层、PP 代表聚丙烯膜，缩略符号后的数字是层厚（μm）]。

铝箔 AL 表面上形成的保护层 H 可以是单层，可以由多个子层组成的叠层或是由混合材料组成的层。

以下，关于保护层的物质名称用缩略符号记载，而且作为有关层形成方法的缩略符号，例如，多层为“/”、混合层为“+”、热叠层法为“〈TL〉”、挤出法为“〈EC〉”。

用于形成单层保护层 15 的可列举的材料为，EP 树脂、FU 树脂、M 树脂、PI 树脂、AK 树脂、U-PET 树脂、PU 树脂、PEU 树脂、PeU 树脂和 POa 树脂等。

以下是作为由多层构成的保护层的结构。

EMA/〈EC〉EMA

Io〈EC〉Io

EVA〈EC〉EVA

POa〈TL〉

EP/POa〈EC〉

EP/EAM/〈EC〉EMA

PI/Co-PET

U-PET/Io

PU/EVA〈EC〉EVA

POa/EP/POa〈EC〉

等可作为具体实例列举出。

以下是用于形成保护层 15 的可以列举的共混树脂的例子。

EP+M

EP+FU

EP+Co-PET

EP+POa〈TL〉

EP+M+Co-PET

PU+Co-PET

EP+M+FU。

以下是制作含共混树脂子层的多层保护层 15 时的例子。

EP+M/POa〈TL〉

EP+Co-PET/EAM〈EC〉

EP+Co-PET/EAM

EP+Co-PET/POa〈EC〉

EP+FU/PU+Cp-PET 等。

另外，还可以混合上述树脂和层形成使用的粘合剂作为保护层 15，这种场合可示例的有：

EP+PEU

EP+PaU

EP+M+PEU

POa+PEU 等。

如图 7 (b) 所示，可以在阻透层 12 和保护层 15 之间形成硅烷偶联剂树脂层 27 作为底涂以便提高阻透层 12 和保护层 15 之间的密合性。

除了可以通过辊式涂敷方法（如照相凹版式涂敷方法，反向照相凹版式涂敷方法，叶片式涂敷方法，轻触辊式涂敷方法）在阻透层 12 上形成保护层 15 以外，还可以将用作保护层 15 通过 T 型模挤出涂敷在阻透层 12 表面上，或者，通过气胀法、T 型模法或共挤出法形成作为保护层的膜，然后通过热粘合将该膜叠层到保护层 12 上。当通过辊式涂敷方法形成保护层 15 时，还可以使用紫外线固化或电子束固化等方法。当需要时，保护层 15 可以在 150 到 250℃ 温度范围内被烘烤固化的加工。这种场合，不仅可以对每个单层进行烘烤固化，而且还可以多层化后进行烘烤，这样更可以增强层间粘合强度。

作为保护层 15 的形成方法，可以通过挤出法在阻透层 12 表面上形成 0.5 到 10 μm 厚的，优选 1 到 30 μm 厚的，且含有含量在 30% 以上的环氧树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、酚树脂、热固性丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、氟树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物、聚酯-乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚酯-聚苯乙烯共聚物、离聚物、乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物、乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物中的至少一种的树脂被膜。另外，还可以将上述物质的液状物（例如分散涂敷法）涂敷后，在 200℃ 下施以 10 秒以上的加热处理形成保护层 15。

通过使用干叠层层 26 的干叠层可以将保护层 15 和中间层 13，或保护层 15 和最内层 14 粘合到一起。该场合，作为叠层层可以用厚度在 1 到 10 μm 范围的聚醚-氨酯树脂、聚酯-氨酯树脂、异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚乙烯-亚胺树脂、氨基丙烯酸酯树脂、有机钛化合物、环氧树脂、酰亚胺树脂或硅氧烷树脂进行叠层。

通过使用由树脂层构成的上述结构的包装材料介入保护层 15 和中间层 13, 或保护层 15 和最内层 14 之间并将它们热叠层粘合到一起, 所用的树脂层是含厚度 1 到 50 μm 范围内, 熔点为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 维卡软化点为 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上的不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯。按此方法, 可以提高阻透层 12 和中间层 13 之间, 更精确地讲, 是提高保护层 15 和中间层 13 之间的粘合强度, 叠层构造体的耐热性和耐寒性被提高并且可以防止二次加工工艺中的叠层构造体分解脱层。

在上述保护层 15 的形成中, 上述各种方法可以单独使用, 也可以多种并用。

通过在阻透层 12 和保护层 15 之间形成硅烷偶联剂层, 可以增强阻透层 12 和保护层 15 之间的粘合强度, 提高密合性。

根据本发明的锂电池用包装材料的叠层体的阻透层 12 和最内层 14 之间可以设置中间层 13。中间层 13 保护阻透层 12 并且防止由于最内层 14 即热粘合层变薄(由于形成袋体的热封工艺中使用热和压力引起)造成的电极和铝制阻透层 12 发生接触。另外, 通过叠层中间层 13 可以稳定电池适应环境的能力(耐热性和耐寒性)。中间层 13 被叠层的厚度在 10 μm 以上, 熔点为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上。优选的是, 中间层 13 包括至少一层由以下物质组成的膜, 这些物质是聚酯树脂、聚烯烃树脂、氟树脂、或这些树脂的改性物或这些树脂的共混树脂。用于形成中间层 13 的聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂、以及这些聚合物的共聚物和这些聚合物的改性物。用于形成中间层 13 的聚烯烃树脂是聚丙烯树脂、乙烯-丙烯共聚物、低密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂、乙烯- α -烯烃共聚物(使用单点催化剂聚合得到)、含有金属离子的聚乙烯树脂、乙烯和甲基丙烯酸衍生物共聚物、和乙烯-丙烯酸衍生物共聚物、聚丁烯树脂、不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂和这些聚合物的改性物。另外, 用于形成中间层 13 的氟树脂是四氟乙烯树脂, 三氟乙烯树脂, 聚偏氟乙烯树脂, 聚氟乙烯树脂, 乙烯-四氟乙烯树脂, 聚-氯三氟乙烯树脂, 乙烯-氯氟乙烯共聚物或四氟乙烯-六氟丙烯共聚物

等。可以使用这些树脂的取向或非取向膜。

通常，由聚酯树脂形成的中间层 13 或最外层 11 使得形成锂电池模压成型包装盒变困难。但是使用聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物或聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物代替聚酯树脂使得形成锂电池模压成型包装盒变容易。

在本发明的锂电池用包装材料的叠层体 10 中设置中间层 13 时，中间层 13 可以由两个或三个以上的子层组成，这种场合，每一子层厚度从 10 到 100 μm 范围内，优选为从 15 到 25 μm 范围内。

例如，中间层 13 作为 2 层时，可举出如下构成。

(1) 不饱和羧酸接枝聚乙烯/HDPE

(2) 不饱和羧酸接枝聚丙烯/PP (熔点: 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 优选为 135 $^{\circ}\text{C}$ 以上)

(3) 不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂/聚甲基戊烯 (熔点: 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 优选为 135 $^{\circ}\text{C}$ 以上), HDPE 或 PP

(4) PEA 或 PPA/PMa 树脂 (两层)

(5) PEA 或 PPA/PMa 树脂/PEA 或 PPA (三层)

(6) PEA 或 PPA/PMa 树脂/PMa 树脂 (三层)

(7) PEA 或 PPA/PMa 树脂/TPX/PMa 树脂 (四层)

(8) PEA 或 PPA/PMa 树脂/TPX/PMa 树脂/PEA 或 PPA (五层)

(9) PEA 或 PPA/PMa 树脂/PEA 或 PPA (三层)

(以上: PEA、PPA、PMa、TPX 分别是不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂、聚甲基戊烯)

另外，中间层 13 是含粘接层的 3 层以上的构成时，可举例如下。此场合，各层厚度为 10 ~ 100 μm ，优选 15 ~ 25 μm 。

(1) 不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯/HDPE

(2) 不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯/PP (熔点: 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 优选为 135 $^{\circ}\text{C}$ 以上)

(3) 不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯/聚甲基戊烯

- (4) 不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯/不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯（熔点：135℃以上，维卡软化点：110℃以上）
- (5) 不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯
- (6) 不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯/聚对苯二甲酸丁二醇酯
- (7) 不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯/聚萘二甲酸乙二醇酯
- (8) 不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯/氟树脂
- (9) 不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯中的任一种/HDPE、PP、聚甲基戊烯、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂，取向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、或氟树脂/不饱和羧酸接枝聚乙烯，不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯中的任何一种，等等。用于中间层子层粘合到一起多层化的，并且用符号/代表的粘合剂层可以由聚醚-氨酯树脂、聚酯-氨酯树脂、异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚乙烯-亚胺树脂、氰基丙烯酸酯树脂、有机钛化合物、环氧树脂、酰亚胺树脂、硅氧烷树脂形成。

优选的是，本发明锂电池用包装材料叠层构造体的最内层 14 最好使用具有以下特征，即，最内层 14 彼此之间具有热封粘合性的同时，对于电极 3 的金属也显示热封性，并且是不因内容物而变质、劣化的物质。作为这样的物质，最好是厚度为 10 μm 以上，优选为在 50 到 100 μm 范围内，熔点为 80℃以上，维卡软化点为 70℃以上的，由不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂，如不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂组成。

上述不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂也具有适宜的与电极 3 的粘合性、它也具有令人满意的耐热性、耐寒性、可二次加工性（易于制成袋体或模压成型性）。

当最内层 14 的厚度小于 10 μm 时，电极 3 热封时，在该部分可能

形成缝隙，无法防止水蒸气侵入电池内部。当组成最内层 14 的材料有过低的熔点和过低的维卡软化点时，最内层 14 不具有耐热性，耐寒性，并且最内层 14 彼此之间以及与电极 3 之间的粘合强度变低并且包装袋可能破裂。即使最内层 14 的厚度超过 10 μm ，被热封的最内层 14 之间的粘合强度也不再增加，但是作为叠层构造体的厚度则随最内层 14 的厚度增加而增加，该叠层构造体形成的包装需要更大的安装空间，这与节省空间的本发明目的相抵触。虽然可以单独使用前述的不饱和羧酸接枝聚合物，但是通过混合这些不饱和羧酸接枝聚合物中的一些得到的材料具有令人满意的特性。

除了前述适合于形成最内层 14 的不饱和羧酸接枝聚合物之外，其它合适材料为聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、离聚物中的任何一种，另外，乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物、乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物、丙烯和丙烯酸衍生物的共聚物、丙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物也可以使用。

优选为，厚度在 10 到 50 μm 范围内，优选为在 15 到 25 μm 范围内，并且由不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂如不饱和羧酸接枝聚乙烯，不饱和羧酸接枝聚丙烯或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯组成的保护层 15，设置在最内层 14 和水蒸气阻透层 12 之间。由于不饱和羧酸接枝聚烯烃组成的保护层 15 的设置可以提高锂电池用包装材料的耐热性和耐寒性。

以不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂作为中间层 13 可以通过挤出叠层或由预先制膜得到的膜热叠层在阻透层 12 和最内层 14 之间，或使不饱和羧酸接枝聚烯烃膜在另一中间层 13 和阻透层 12 之间进行挤出夹层叠层也可以。不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂具有高度粘合强度，并且可以防止由于包装填充物或包装填充物与水分反应产生的物质的有害作用造成的叠层构造体脱层。

为了稳定和提高构成本发明锂电池用包装材料的叠层体各层的适用性、制膜性、叠层加工性、和最终产品的二次加工（制包装袋体或模压成型包装盒）特性，可以经受表面活性化或钝化处理，如电晕放电处理，喷砂处理，氧化处理或臭氧化处理。形成锂电池包装材料叠层构造体各层的材料可以包含以下物质中的至少一种，这些物质是吸水吸湿物质（如干燥剂），气体吸附物质如氧气、氮气等基体阻透·吸

附物质、阻燃剂、抗静电剂·抗带电剂（如炭）、表面活性剂或无机氧化物等）、导电物质、电磁屏蔽物质等，在无机·有机·金属树脂中还可以适宜添加氧化抑制剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、防粘剂，润滑剂（如脂肪酸酰胺），阻燃剂、无机或有机填充物、染料和颜料等。这些物质即可添加也可以液状涂敷。

作为制造本发明锂电池用包装材料的方法，可以通过 T 型模挤出法，气胀法或共挤出法形成作为组成层的膜，可以通过涂敷法或蒸镀法在这些已制膜的材料上再设置的膜进行紫外线固化或电子束固化。可以通过干叠层、挤出叠层、共挤出叠层或热叠层等方法将组成层叠层到一起。

实施例

对于本发明锂电池用包装材料，作为实施例和对比例，制作如下的构成的叠层体，并对其性能进行评价。且用以下缩略符号描述实施例和比较例的层构成和加工方法，（ ）内的数字表示层厚度（ μm ）。关于加工方法的符号：

D: 干叠层，EC: 挤出叠层，COEC: 共挤出叠层，TL: 热叠层
关于材料符号：

PET: 取向聚酯膜，ON: 取向尼龙膜，COPET: 共聚酯膜，AL: 铝箔，POa: 不饱和羧酸接枝聚烯烃膜（聚丙烯树脂，聚乙烯树脂或聚甲基戊烯树脂膜），EVA: 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，EAM: 乙烯和丙烯酸衍生物共聚物或乙烯和甲基丙烯酸衍生物共聚物膜（EMA，EMAA，EAA，EMMA），Io: 离聚物膜，EP: 环氧树脂膜，FU: 酚树脂膜，M: 蜜胺树脂膜，AK: 醇酸树脂膜，PI: 聚酰亚胺膜，PU: 聚氨酯膜，U-PET: 不饱和聚酯膜，PEU: 聚酯-氨酯膜，PeU: 聚醚-氨酯膜，F: 氟树脂。

在构成例中不饱和羧酸接枝聚合物指的是不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂，不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂和不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂。这三种不饱和羧酸接枝聚合物在作用上是类似的，因此在以下描述中将它们叫作不饱和羧酸接枝聚合物。除非另外指明，在实施例中用于形成叠层构造体的不饱和羧酸接枝聚合物的熔点为 80°C 以上，维卡软化点为 75°C 以上。

1) 作为实施例和对比例中的叠层构造体的制作

实施例 1

PET (12) <D> AL (20) /EP <D> PET (12) <D> POa (20)

在本实施例中，试制作为粘合剂 <D> 的下列各种材料，并进行评价。但是，使用例示以外的其它粘合剂的构造在此处不被提及。

<D₁>：聚酯树脂，<D₂>：聚醚树脂，<D₃>：氨酯树脂，<D₄>：聚醚-氨酯树脂，<D₅>：聚酯-氨酯树脂，<D₆>：不饱和聚酯-氨酯树脂，<D₇>：聚氨酯树脂，<D₈>：聚乙烯-亚胺树脂，<D₉>：氰基丙烯酸酯树脂，<D₁₀>：有机钛化合物，<D₁₁>：环氧树脂，<D₁₂>：乙烯和丙烯酸和甲基丙烯酸衍生物的共聚物，<D₁₃>：聚醚树脂

实施例 2

PET (12) <D₅> ON (15) <D₅> AL (20) /EP <D₅> PET (12)
<D₅> POa (50)

实施例 3

PET (12) <D₅> AL (20) /EP <D₅> PET (12) <D₅> POa (50)

实施例 4

PET (12) <D₅> AL (20) /EP+M/ <TL> POa <EC> PET (12)
<D₅> POa (70)

实施例 5

ON (15) <D₅> AL (20) /EP+FE/ <TL> POa <D₅> PET (12) <D₅>
POa (50)

实施例 6

CO-PET (16) <EC> PE (20) <EC> AL (50) /EP+M/POa <TL>
POa (20) <D₅> CO-PET (16) <D₅> POa

实施例 7

ON (25) <D₅> AL (40) /EP+POa <TL> POa (20) /PP (20) /POa

(10) 〈COEC〉

实施例 8

ON (25) 〈D₅〉 AL (40) /EP+PEU 〈TL〉 POa (20) 〈EC〉 CO-PET (16) 〈D₅〉 PP (在电极一侧涂敷) (50)

实施例 9

ON (25) 〈D₅〉 AL (80) /EP+PeU/POa 〈TL〉 PE (20) 〈EC〉 HDPE (50) (在电极一侧涂敷 POa)

实施例 10

PET (12) 〈D₅〉 ON (15) 〈D₅〉 AL (10) /PE+M 〈TL〉 EAM (20) 〈EC〉 PET (12) 〈D₅〉 Io (50)

实施例 11

ON (15 〈D₅〉 AL (20) /COPET+Io+EVA 〈TL〉 POa (20) 〈D₅〉 PET (12) 〈EC〉 EAM (12) a

实施例 12

PET (12) 〈D₅〉 AL (20) /EP+M/POa (20) 〈TL〉 POa (20) 绝缘膜 PP (10) 〈D₅〉 PET (12) 〈D₅〉 POa (30)

实施例 13

ON (15) 〈D₅〉 AL (20) /EP+POa/ 〈TL〉 PP 或 HDPE (20) 绝缘膜 POa (20) 〈EC〉 PET (12) 〈EC〉 POa (20)

实施例 14

CO-PET (12) 〈EC〉 AL (50) /EP+PEU 〈EC〉 PP 或 HDPE 绝缘膜 POa (20) 〈EC〉 PET (12) 〈EC〉 POa (20)

实施例 15

ON (25) 〈D₅〉 AL (50) /EP+EVA+CO-PET/ 〈D₅〉 POa 绝缘膜 PP

(10) 〈D₅〉 PET (12) 〈D₅〉 POa (30)

实施例 16

PET (12) 〈D₅〉 PE (20) 〈EC〉 AL (20) 磷酸盐处理/EP+M/〈TL〉
POa 绝缘膜 POa (20) 〈EC〉 PET (12) 〈EC〉 POa (20)

对比例 1

PET (12) 〈D〉 ON (15) 〈D〉 AL (20) 〈D〉 PET (12) 〈D〉
POa (50)

对比例 2

PET (12) 〈D〉 ON (15) 〈D〉 AL (20) 〈D〉 PET (12) 〈D〉
PE 或 PP (50)

(任何粘合剂树脂膜, 如 POa, EVA, Io 或 EMA 膜不被夹在电极和最内层之间)

2) 评价方法

试制实施例 1 到 16 和对比例 1、2 中的叠层构造体, 并使用它们, 口袋类型时, 作成 30 mm × 60 mm 的包装袋体, 在袋体中放入具有 100 μm 厚镍制电极的电池主体部分厚为 4mm 的电池, 并且袋体的三面开口侧边与电极一起被热封而封装起来。热封使用 200℃ 的温度和 1 kgf/cm² 的压力经过 1 秒钟, 并在袋体的周边部分形成 10 mm 宽的密封部分, 从而最终完成样品电池的制作。

在模压成型形成模压型包装的场合, 每一模压成型包装体是尺寸为 30 mm × 60 mm × 深度 4 mm 的容器部分和 7mm 宽的凸缘部分由模压法形成。有 100 μm 厚镍制电极的 4 mm 厚的电池主体被放在模压包装盒式的容器中之后, 将盖子热封粘合到容器的凸缘上从而将电池密封在模压包装盒中, 以上步骤分别进行, 从而完成样品电池的制作。

对实施例和比较例得到的试制电池进行以下测试。

a) 电池的外观, 有无针孔的发生, 检查电极部分的热封部分的断面 (电极和阻透层有否接触)。

b) 样品电池在环境 (1) 40℃ 和 90% RH 和 (2) 60℃ 和 85℃ (干)

的各条件下储存 10 天后，检验各条件下的以下特性。

· 水蒸气阻透性：使用卡尔·费歇尔法测量电池中含有的水分，从而查看电池中含有的水分量的增加是否是 50% 以下。

· 叠层耐剥离性：检查包装剥离状况确认是否有脱层。

3) 评价测试结果

实施例 1 到 16 中叠层构造体形成的包装袋体和模压包装盒都没有发现针孔和未粘合部分。粘合部分的抗剥强度为 100 g/m^2 以上。

对比例 1 和 2 中的每一叠层构造体(具有未处理铝箔)的铝箔和 PET 膜的抗剥强度为 80 g/m^2 以上。

检查断面时，最内层不能令人满意地与电极粘合并且发生针孔，这些包装材料的最内层仅由聚乙烯树脂膜或聚丙烯树脂膜形成并且在最内层和电极之间不含有任何 POa、EVM、Io、或 EMA 层。

通过在铝箔即阻透层的最内层一侧表面上形成的抗腐蚀膜可以防止铝箔表面由酸(电解质和侵入叠层构造体的水分反应产生的)引起的腐蚀以及由此产生的叠层构造体脱层。

第五实施方案

下面将描述本发明的第五实施方案。第五实施方案与图 7 到 9 中说明的第二实施方案大致相同，除了第五实施方案中的叠层构造体的构成与图 7~9 所示的第二实施方案中的叠层构造体的构成不同。因此，将参照图 7 到 9 描述第五实施方案，与第二实施方案中相似或对应的部分将用相同的参照符号表示并且其详细的描述将被省略。

参照图 7(a) 到 7(e)，最外层 11 是由取向聚酯膜或尼龙膜构成。用于形成取向聚酯膜的合适聚酯树脂可以举出的是，聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂和聚碳酸酯树脂等。用于形成尼龙膜的合适聚酰胺树脂可以举出的是尼龙 6 和尼龙 66。该最外层 11 作成含有至少一层取向 PET 或取向尼龙的层，层厚 $6 \mu\text{m}$ 以上，优选为在 12 到 $25 \mu\text{m}$ 范围内。当最外层 11 作为锂电池使用的场合，由于是与设备(硬件)直接接触的部位，因此，希望最外层 11 由绝缘树脂构成。考虑到形成最外层 11 的膜有针孔并且在加工过程中膜中形成针孔，所以最外层 11

的厚度必须为 6 μm 以上，优选为，在 12 到 25 μm 范围内。

从使最外层 11 具有高度抗针孔特性和作为电池包装时提高其绝缘能力的角度出发，最外层 11 可由叠层膜构成。优选的是，最外层 11 包括至少一层树脂层，该树脂层是两层以上的层组成，每一层厚为 6 μm 以上，优选为，在 12 到 25 μm 范围内。

以下是使最外层 11 进行叠层化的 1) 到 6) 的实例。

1) 取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/取向尼龙膜

2) 取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/聚乙烯膜

优选为形成多层结构的最外层或在最外层表面涂敷一层氟树脂或硅氧烷树脂从而提高包装材料叠层构造体的机械特性（在包装机械和加工机械上运送中的稳定性），并且减少成型时模具和最外层之间的摩擦。例如，

3) 氟树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜（氟树脂成膜状被粘合到取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上，或通过取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上涂布液态氟树脂并使其固化从而在取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上形成氟树脂膜。）

4) 硅氧烷树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜（硅氧烷树脂膜被粘合到取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上，或通过取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上涂布液态硅氧烷树脂并使其固化从而在取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上形成硅氧烷树脂膜。）

5) 氟树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/取向尼龙膜

6) 硅氧烷树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/取向尼龙膜

将上述最外层 11 的组成层叠层到一起的粘合剂层是由以下物质组成的，这些物质是聚酯树脂、聚醚树脂、氨基树脂、聚醚-氨基树脂、聚酯-氨基树脂、异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚乙烯-亚胺树脂、氨基丙烯酸酯树脂、有机钛化合物、环氧树脂、酰亚胺树脂、硅氧烷树脂，这些树脂中的一些的混合物和这些树脂的改性物。

阻透层 12 是为防止特别水蒸气从外部穿透进入锂电池 1 内部的层。为了防止阻透层 12 本身形成的针孔的不良作用，也为了稳定可加工性（易于制造袋体或凹凸模压成型性），并且为了使阻透层 12 具有抗针孔特性，所以阻透层 12 最好由厚度 15 μm 以上的金属（如铝或镍等）箔或无机化合物（如二氧化硅或氧化铝等）膜形成。优选为，阻

透层 12 是厚度在 15 到 80 μm 范围的软铝箔。

本发明人对如何减少针孔，以及防止锂电池模压成型外包装中形成裂纹的问题进行了认真研究，结果发现作为阻透层 12 所用的当铝箔的铁含量在 0.3 到 9.0% 范围内时，这种材质的铝箔比不含铁的铁箔在延展性方面更优越，并且作为具有这种铝箔阻透层的叠层构造体在被弯曲时不易形成针孔而且能容易形成凹凸模压电池外包装（电池包装用袋体）的侧壁。铁含量少于 0.3% 的铝箔不能令人满意地形成抗针孔膜，并且不能提高可成型性。铁含量超过 9.0% 的铝箔变硬并且损害叠层构造体的可加工柔软性从而作为叠层体的制袋性变差。

为了提高铝箔表面的耐化学试剂性和耐有机溶剂性，该铝箔表面可以用铬酸处理、磷酸盐处理等化学处理或使用硫酸、草酸、铬酸或磷酸的阳极处理后进行封孔处理。

可以特别是在铝箔表面上形成未图示的耐溶剂性，抗酸性树脂层（以下记作保护层 15）。上述保护层 15 不仅能有效地保护铝箔表面而且能有效地将铝箔粘合到中间层 13 上。作为保护层 15 是含有以下物质中至少一种构成的层，这些物质是环氧树脂、酚树脂、蜜胺树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚酯树脂（包括聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物和聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物等）、离聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物、乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物、聚醚树脂和这些树脂的改性物。至少在铝箔表面形成一层该树脂层。

在阻透层 12 的最内层一侧表面上可以形成保护层 15，该保护层厚度在 10 到 50 μm 范围内，优选为在 15 到 25 μm 范围内，并且是由不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂如不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂，不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂或不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯构成。以设置不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂构成保护层 15 的叠层构造体作为锂电池用包装材料可以提高耐热性、耐寒性、耐化学药品性和耐有机溶剂性。

可以通过以下方式在阻透层 12 上形成不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂膜，在阻透层 12 上挤出不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂，或在阻透层 12 表面涂敷液态不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂形成树脂膜并且烘干该膜，例如在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 10 秒钟。

在本发明中，中间层 13 可以在阻透层 12 或保护层 15 与最内层 14 之间形成，从而保护阻透层 12 的同时又能防止由于最内层 14 即热封层变薄（由于形成袋体时的热封工艺中使用热和压力所致）造成的电极 3 和铝制阻透层 12 发生接触（短路）。加入中间层 13 可以稳定锂电池适应环境的能力（耐热性和耐寒性）所以要进行叠层。中间层 13 厚度为 10 μm 以上，熔点为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上，优选为，中间层 13 包括至少一层厚度在 12 到 25 μm 范围内，并且是由聚酯树脂、聚烯烃树脂、氟树脂，或这些树脂的改性物或这些树脂中的混合物构成的层。

用于形成中间层 13 的合适的聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂，以及它们的共聚物和这些聚合物的改性物。

合适的聚烯烃树脂是聚丙烯树脂、乙烯-丙烯共聚物、低密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂、乙烯- α -烯烃共聚物（使用单点催化剂聚合得到）、含有金属离子的聚乙烯树脂、乙烯-甲基丙烯酸衍生物和乙烯-丙烯酸衍生物共聚物、聚丁烯树脂、不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂和这些聚合物的改性物。合适的氟树脂是四氟乙烯树脂、三氟乙烯树脂、聚偏氟乙烯树脂、聚氟乙烯树脂、乙烯四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯树脂、乙烯-一氯三氟乙烯共聚物和四氟乙烯-六氟丙烯共聚物。这些树脂膜可以是取向或非取向的。

中间层 13 可以是单层结构或多层结构。中间层 13 是多层结构的场合，可以通过共挤出法进行叠层来形成多层结构的中间层 13。例如，当中间层 13 由共挤出法进行时可为以下所示两层以上的子层构成，且每一子层的厚度在 10 到 100 μm 范围内，优选为，在 15 到 25 μm 范围内。可以具体举出以下 1) 到 9) 种的多层构造的中间层 13 的实例。其中的描述是从阻透层向最内层的顺序进行的（以下，类同）。

1) PEA（不饱和羧酸接枝聚乙烯）/HDPE

2) PPA（不饱和羧酸接枝聚丙烯）/PP（熔点：120 $^{\circ}\text{C}$ 以上，优选为，135 $^{\circ}\text{C}$ 以上）

3) PMA（不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯）/TPX（聚甲基戊烯）（熔

点：120℃以上，优选为，135℃以上）或者 HDPE 或 PP

- 4) PEA 或 PPA/PMa (两层)
- 5) PEA 或 PPA/PMa/PEA 或 PPA (三层)
- 6) PEA 或 PPA/PMa/PMa (三层)
- 7) PEA 或 PPA/PMa/TPX/PMa (四层)
- 8) PEA 或 PPA/PMa/TPX/PMa/PEA 或 PPA (五层)
- 9) PEA 或 PPA/PMa/PEA 或 PPA (三层)

当多层中间层 13 是通过干叠层形成时，中间层 13 由三个或更多子层（包括一个或多个粘合剂层）组成，并且每一子层的厚度在 10 到 100 μm 范围内，优选为，在 15 到 25 μm 范围内。以下多层构造 1) 到 9) 是通过干叠层形成的中间层 13 的实例。在以下的构成例中，符号“/”干叠层中使用的粘合剂层。

- 1) 子层 1 (PEA、PPA、或 PMa 层) /HDPE
- 2) 子层 1/PP (熔点：120℃以上，优选为，135℃以上)
- 3) 子层 1/TPX
- 4) 子层 1/PMa (熔点：135℃以上，维卡软化点：110℃以上)
- 5) 子层 1/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯
- 6) 子层 1/聚对苯二甲酸丁二醇酯
- 7) 子层 1/聚萘二甲酸乙二醇酯
- 8) 子层 1/氟代烃

9) PEA、PPA 或 PMa/HDPE、PP、TPX、PMa、取向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、或氟代烃/PEA、PPA 或 PMa

用干叠层法将前述多层的中间层 13 的各子层粘合叠层到一起时的粘合剂层，使用的合适粘合剂是聚酯粘合剂、聚醚粘合剂、氨酯粘合剂、聚醚-氨酯粘合剂、聚酯-氨酯粘合剂、异氰酸酯粘合剂、聚烯烃粘合剂、聚乙烯-亚胺粘合剂、氨基丙烯酸酯粘合剂、有机钛化合物、环氧粘合剂、酰亚胺粘合剂和硅氧烷粘合剂、以及这些粘合剂的改性物和这些粘合剂的混合物等的树脂。

本发明锂电池用包装材料的最内层 14 彼此之间必须是具有热封粘合性的同时，还必须具有能与锂电池主体的电极 3 即金属件热封粘到一起的热封性，并且必须是对锂电池主体内容物的负作用不敏感，

即，不变质、不劣化。通过研究寻找形成最内层 14 的合适材料过程中，知道了具有以下特征的树脂层是令人满意的，树脂层厚度为 10 μm 以上，优选为，在 50 到 100 μm 范围内并且由熔点为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上，维卡软化点为 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上的任何一种树脂组成，如不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂包括不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂和不饱和羧酸接枝甲基戊烯树脂，和这些不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂中一些的混合物构成的层显示出优良的结果。

不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂可以很好地粘合到电极 3 上，并具有优良的耐热性、耐寒性、可加工性（易于制成包装袋体或凹凸模压成型性）。

当最内层 14 的厚度小于 10 μm 时，电极 3 被热封时，在该部分可能形成缝隙，结果使电池包装无法防止水蒸气侵入电池包装即缺乏阻透性。当最内层 14 有过低的熔点和过低的维卡软化点时，最内层 14 不具有耐热性、耐寒性、最内层 14 膜彼此之间以及与电极 3 之间的粘合强度变低并且包装袋可能破裂。即使最内层的厚度超过 100 μm ，被热封的最内层 14 之间的粘合强度不再增加，并且使最内层 14 的厚度增加，从而使叠层构造体的厚度增加，该叠层构造体形成的包装需要更大的安装空间这与本发明节省空间的目的相反。

虽然可以单独使用前述的不饱和羧酸接枝聚合物，但是通过混合这些不饱和羧酸接枝聚合物中的一些得到的材料具有令人满意的特性。

通常，在本发明的锂电池用包装材料中，外包装体 4 的形状如图 8 (b) 所示，成型制成盘式外包装体。在此情况下，容器底材 6 有模压成型部分 8，该模压成型部分用于包容电池主体，和凸缘 9 和盖材 7，盖材 7 被密封粘合到凸缘 9 上。基本上，容器底材 6 图 8 (a) 中所示的五层叠层构造体形成的。形成最外层 11 和/或中间层 13 的聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物或聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物。优选为，形成最外层 11 和/或中间层 13 的膜在低拉伸率下被取向。当使用这样的共聚物时，容器底材 6 可被形成直角形。容器可被轻易成型为以下形状：比率 d/T 为 1/50 以上， T 是容器底材 6 开口端的宽度， d 是容器底材 6 的深度，并且侧壁以 130 $^{\circ}$ 以下的角度倾斜。模压成型包装盒能紧贴地包容电池主体。由于被贴附到容器底材 6 的盖材 7 不被

模压成型，故用于形成盖材 7 的电池用包装材料不必是共聚物膜。

除了在铝箔表面形成的保护层 15，还可以将不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂作为中间层 13 挤出叠层在阻透层 12 和最内层 14 之间，或预先将上述树脂制成的膜通过热叠层到阻透层 12 和最内层上也可行，或者将上述树脂挤出并以热夹层叠层在另一中间层 13 和阻透层 12 中间也可以。这样的夹层叠层可以与最内层 14 一侧阻透层表面形成不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂保护层 15 联合使用。此时，为了促进中间层 13、阻透层 12 或保护层 15 的挤出和对表面的粘合，可向各层的粘合表面涂敷 1 μm 厚的由以下物质中任何一种组成的膜，则可提高各层间的粘合强度，这些物质是聚酯树脂、聚醚树脂、氨酯树脂、聚醚-氨酯树脂、聚酯-氨酯树脂、异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚乙烯-亚胺树脂、氰基丙烯酸酯树脂、有机钛化合物、环氧树脂、酰亚胺树脂和硅氧烷树脂、和这些树脂的改性物和这些树脂中一些的混合物。这个膜是叠层构造体 10 的粘合层 1。

可以通过臭氧化处理中间层 13、阻透层 12 或保护层 15 的粘合表面。

另外，中间层 13 和阻透层 12 或保护层 15 可以用干叠层法粘合。还可以通过使用不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂的热叠层或共挤出法将中间层 13 粘合到阻透层 12 或保护层 15 上。由共挤出或热叠层粘合到一起的各层间的粘合强度高，并且可以防止叠层构造体剥离脱层（由于包装填充物或包装填充物与水气反应生成的物质引起的）。

通过 T 型模挤出法、气胀法或共挤出法等可以形成并叠层本发明中锂电池用包装材料的叠层构造体 10 的最外层 11、阻透层 12、中间层 13 和最内层 14。当需要时还可以通过涂敷法，蒸镀工艺，紫外线固化或电子束固化等方法形成二次膜，并可以通过干叠层方法，挤出叠层法，共挤出叠层法或热叠层法将相邻的层粘合到一起实现叠层化。

用于干叠层合适的粘合剂是聚酯粘合剂、聚乙烯-亚胺粘合剂、聚醚粘合剂、氰基丙烯酸酯粘合剂、氨酯粘合剂、有机钛化合物粘合剂、聚醚-氨酯粘合剂、环氧树脂粘合剂、聚酯氨酯粘合剂、酰亚胺粘合剂、异氰酸酯粘合剂、聚烯烃粘合剂和硅氧烷粘合剂。

通过挤出叠层将相邻各层叠层时可以涂敷约 1 μm 厚并且是由以下物质之一组成的粘合剂膜，从而稳定和促进各层间粘合强度，这些物

质是聚酯树脂、聚醚树脂、氨酯树脂、有机钛、聚醚-氨酯树脂、聚醚-氨酯树脂、异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚乙烯-亚胺树脂、氰基丙烯酸酯树脂、有机钛化合物、环氧树脂、酰亚胺树脂和硅氧烷树脂，以及这些树脂的改性物或这些树脂中一些的混合物，或者使各层经受表面活性化的臭氧化处理。

用于共挤出叠层或热叠层时的不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂提高粘合同强度的同时也提高了抵抗包装填充物有害作用的能力。

实施例

作为本发明的锂电池用包装材料具体构成的实施例举例如下，并按这些构成制作叠层体。并且被用于锂电池的外包装体时，解决了本发明的所有问题。

下面所示的构成例中的缩略符号如下所示。

缩略符号：PET：取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、ON：取向尼龙膜、AL：铝箔、PBT：聚对苯二甲酸丁二醇酯、〈D〉：干叠层、〈EC〉：挤出叠层、〈COEC〉：共挤出、〈TL〉：热叠层、()内：厚度 μm

在构成例中，所说的不饱和羧酸接枝聚合物，指的是不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯和不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯，在实施例中使用上述三种不饱和羧酸接枝聚合物时的作用上是类似的，因此在以下描述中这些不饱和羧酸接枝聚合物将被统称为不饱和羧酸接枝聚合物。除非另外指定，实施例中用于形成叠层构造体的不饱和羧酸接枝聚合物的熔点是 80°C 以上并且维卡软化点不低于 75°C 。

用于形成袋体的叠层构造体

实施例 1

PET (12) · 〈D₂〉 AL (20) 〈D₅〉 PET (12) 〈D₅〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

在本实施例中，制成作为〈D〉粘合剂的各种粘合剂并予以评价，使用例示以外粘合剂的结构不在这里提及。

〈D₁〉：聚酯树脂，〈D₂〉：聚醚树脂，〈D₃〉：氨酯树脂，〈D₄〉：聚醚-氨酯树脂，〈D₅〉：聚醚-氨酯树脂，〈D₆〉：异氰酸酯树脂，〈D₇〉：聚烯烃树脂，〈D₈〉：聚乙烯-亚胺树脂，〈D₉〉：氰基丙烯酸酯树脂，〈D₁₀〉：有机钛化合物，〈D₁₁〉：环氧树脂，〈D₁₂〉：酰亚胺树脂，〈D₁₃〉：硅氧烷树脂

将本结构和以下结构中的中间层 PET 换成 PP、HDPE、LDPE、LLDPE、MDPE、氟树脂、PBT 和双轴取向 EVOH 并试作和评价。

以下同样地进行评价。

实施例 2

PET (12) 〈EC〉 PE (15) 〈EC〉 AL (20) 〈D₅〉 PET (12) 〈D₅〉
不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

实施例 3

PET (12) 〈D₂〉 AL (20) 〈D₂〉 PET (12) 〈D₅〉 不饱和羧酸接
枝聚合物膜 (50)

实施例 4

ON (6) 〈D₂〉 AL (15) 〈D〉 PET (12) 〈D₅〉 不饱和羧酸接枝
聚合物膜 (50)

用于形成模压型包装的叠层构造体

实施例 5

聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物膜 (16) 〈D₂〉 ON (15) 〈D₂〉 AL
(20) (耐酸处理: 铬酸处理) 〈D₅〉 聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物
(16) 〈D₅〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

实施例 6

聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物膜 (16) 〈EC〉 PE (15) 〈EC〉 AL
(20) (耐酸处理: 磷酸盐处理) 〈D₅〉 聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚
物 (16) 〈D₅〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

作为具有不同最外层的叠层构造体形式

实施例 7

ON (25) 〈D₂〉 AL (40) 〈D₅〉 聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物膜
(16) 〈D₅〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

实施例 8

ON (25) 〈EC〉 AL (40) 〈D₅〉 聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物膜 (16) 〈D₅〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

作为将阻透层和中间层热叠层形式

实施例 9

PET (12) 〈D₅〉 AL (20) 〈TL〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (20) 〈D₅〉 PET (12) 〈D₅〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

本结构中的中间层 PET 部也可以是 PP、HDPE、氟树脂膜、PBT 或双轴取向 EVOH, 以下与此相同。

实施例 10

PET (12) 〈D〉 AL (20) 〈TL〉 (环氧·蜜胺) 不饱和羧酸接枝聚合物 (20) 〈EC〉 PET (12) 〈D₅〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (20)

实施例 11

ON (15) 〈D₅〉 AL (20) 〈TL〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (20) 〈EC〉 PET (12) 〈EC〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

本结构中作为中间层的 PET 部可以是 PP、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯膜或 HDPE。此时如果用 PP 代替 PET 形成中间层, 则作为前后不饱和羧酸接枝聚合物膜是不饱和羧酸接枝聚丙烯膜。如果用 HDPE 代替 PET 作为中间层, 则形成前后的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜。

实施例 12

PET (12) 〈D₅〉 ON (15) 〈D₅〉 AL (20) 烘烤固化不饱和羧酸接枝聚丙烯膜 (5) 〈TL〉 PP (20) 〈D₅〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

在此例中 PP 中间层可以是 PE 或聚甲基戊烯膜。此时当 PE 被用作中间层, 使用不饱和羧酸接枝聚乙烯膜代替不饱和羧酸接枝聚丙烯膜涂敷铝箔。如果中间层是聚甲基戊烯膜, 使用不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯膜代替不饱和羧酸接枝聚丙烯膜涂敷铝箔。

中间层可以通过共挤出形成的多层膜。

实施例 13

ON (15) <D₅> AL (20) <TL> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (20) / 不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯膜 (20) / 聚甲基戊烯 (20) / 不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯 (20) / 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50) <COEC>

实施例 14

PET (12) <D₅> AL (20) 耐酸处理 (环氧·蜜胺) <TL> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (20) <D₅> PET (12) 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

在本实施例中, 试作和评价了作为 <D> 的粘合剂的如下各种粘合剂, 但是使用例示以外粘合剂的构成则不予记载。

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| <D ₁ > 聚酯树脂 | <D ₈ > 聚乙烯亚胺树脂 |
| <D ₂ > 聚醚树脂 | <D ₉ > 腈基丙烯酸树脂 |
| <D ₃ > 氨酯树脂 | <D ₁₀ > 有机钛树脂 |
| <D ₄ > 聚醚氨酯树脂 | <D ₁₁ > 环氧树脂 |
| <D ₅ > 聚酯氨酯树脂 | <D ₁₂ > 酰亚胺树脂 |
| <D ₆ > 异氰酸酯树脂 | <D ₁₃ > 硅氧烷树脂 |
| <D ₇ > 聚烯烃树脂 | |

模压成型型包装材料

实施例 15

聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物膜 (15) <D₅> AL (40) <TL> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (20) <D₅> 聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物膜 (16) <D₅> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

本构成中的中间层可以使用 PP、HDPE、氟树脂膜、PET 或 EVOH (乙烯-乙烯醇共聚物) 代替聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物。

实施例 16

ON (25) <D₅> AL (50) <TL> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (20) <EC> 聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物膜 (16) <D> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

实施例 17

ON (25) <D> AL (80) <TL> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (15)
/PP (15) /不饱和羧酸接枝聚合物膜 (10) <COEC>

实施例 18

硅氧烷树脂/聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物膜 (25) <EC> PE (20)
<EC> AL (20) 硅烷偶联处理 <TL> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (20)
<D₅> 聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物膜 (16) <D₅> 不饱和羧酸接枝
聚合物膜 (100)

实施例 19

PET (12) <D₅> AL (20) <TL> PP (20) <D₅> PET (12) <D₅>
不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

实施例 20

PET (12) <D₅> AL (20) <TL> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (20)
<D₅> PET (12) <D₅> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

实施例 21

PET (12) <D₅> AL (10) <TL> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (20)
<D₅> PET (12) <D₅> 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

模压成型型包装材料实施例 22

PET (16) <D₅> AL (40) <D₅> PET (16) <D₅> 不饱和羧酸接
枝聚合物膜 (50)

袋型包装材料实施例 23

PET (12) <D₅> AL (20) <D₅> PET (6) <D₅> 不饱和羧酸接
枝聚合物膜 (50)

试制作为比较例 1 到 3 的以下各种层构成的叠层构造体, 并且与实施例一样作评价。除非另外指定, 以下构造中的不饱和羧酸接枝聚合物熔点为 80℃以上、维卡软化点为 70℃以上。

袋体型包装材料

比较例 1

PET (12) 〈D₅〉 AL (20) 〈D₅〉 PP (50) 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

比较例 2

PET (12) 〈D₅〉 AL (20) 〈D₅〉 HDPE (50)

比较例 3

PET (12) 〈D₅〉 AL (20) 〈TL〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (20) 〈D₅〉 PET (12) 〈D₅〉 不饱和羧酸接枝聚合物膜 (50)

但是, 使用的是熔点为 75℃且维卡软化点为 65℃的不饱和羧酸接枝聚合物。

试作了上述实施例和比较例的各种叠层体, 将其用于包装袋体时, 制得 30 mm × 60 mm 的包装袋体, 在袋体中放入有 100 μm 厚镍制电极的 4 mm 厚的电池, 充电后, 将开口部和镍制电极一起热封 (三面侧边密封)。热封是在 200℃下、1 秒钟、1 kgf/cm²、热封宽度 10 mm。

当试制模压包装式电池时, 成型部分的尺寸为 30 mm × 60 mm × 深度 4 mm 的容器 (有 7 mm 宽的凸缘部分) 通过冲压制得, 将具有 100 μm 厚镍制电极的 4 mm 厚电池放在模压包装盒式的容器中, 并且盖子通过热封被粘合到容器的凸缘上, 从而将电池主体密封在模压包装盒中。检验了以下各项:

a) 检查电池的外观、有无针孔发生、和电极热密封部分剖面 (确认电极阻透层有否接触)。

b) 样品电池在环境条件 (1) 40℃和 90% RH 和 (2) 60℃和 85℃ (干) 下储存 10 天后, 检验它的以下特性。

· 水蒸气阻透性: 使用卡尔·费歇尔法测量电池中含有的水分, 从而查看电池中含有的水分增加是否是 50% 以下。

· 叠层剥离性: 检查包装剥离脱层状况。

实施例 1 到 18 中的叠层构造体是令人满意的。实施例 19 到 23 和对比例 1 到 3 中的叠层构造体有问题，这些问题被列在表 5-1 中。

表 5-1

试样	问题点
实施例 19	在 AL/PP 间发生时效性的层剥离
实施例 20	最外层的 PET 薄，在袋体加工时发生针孔，并从 AL 面露出，在与硬件相接触部分无绝缘性
实施例 21	在 AL (10) 发生约 10 μm 的针孔，无水蒸气阻透性
实施例 22	成型加工时，由于 PET (16) 的一部分没有共聚物，故有时发生针孔。
实施例 23	中间层薄，在热封时，有时电极与阻透层接触。
比较例 1	与电极粘合不上，无气密性。
比较例 2	与电极粘合不上，无气密性。
比较例 3	热封部无耐热性，在热封部发生剥离。

由于使用本发明锂电池包装材料所制包装体故锂电池本身可具有可挠性，比使用金属罐体可更加轻量化。而且，总厚度可减薄，作为电池可节省空间。特别是，作为锂电池包装材料隔气特性优良，且能长时间保持该令人满意的隔气特性，可作为耐热性、耐寒性、耐内容物优良的包装材料。

第六实施方案

其次，将描述本发明第六实施方案。在第六实施方案与图 1 到 6 中说明的第一实施方案中仅叠层体的构成有不同，其它与第一实施方案略同。以下，参照图 1 到 6 描述第六实施方案。在第 6 实施方案中，与第 1 实施方案相同的部分将用相同的参照符号表示，并且省略对其作详细描述。

当锂电池被用于设备时，如图 1 到 6 所示，形成包装（包容有锂电池主体）的叠层构造体的最外层 11 与设备（硬件）直接接触。因此，希望由基本上是绝缘的树脂组成最外层 11。考虑到膜本身有针孔并且在加工中膜中将发生针孔，最外层 11 的厚度必须是 6 μm 以上，在 12 到 25 μm 的范围内最好。

在本发明中，由于最外层 11 的耐针孔性和作为电池 1 的外包装体时能提高它与硬件之间的绝缘性，故可叠层化。

此时，最外层 11 至少含有 2 种以上的树脂层，各层的厚度 6 μm 以上，最好 12 到 25 μm 。作为将最外层叠层化的例子未作图示，可举出有如下 1) 到 6)。

1) 取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/取向尼龙

2) 取向尼龙/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜

优选为形成多层结构的最外层 11，或用一层氟树脂，丙烯酸树脂或硅氧烷树脂等涂敷最外层表面 11，以便提高包装材料叠层构造体的机械特性（在包装机械和加工机械中的运输稳定性），以便在使用模形成模压包装情况下当包装材料叠层构造体经受成型工艺即二次加工工艺时，减少最外层和模之间摩擦的表面保护性。

3) 氟树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜（氟树脂是膜状物或在液体涂敷后干燥而成）

4) 硅氧烷树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。硅氧烷树脂呈膜状；或液状涂布后干燥而形成。

5) 氟树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/取向尼龙膜

6) 硅氧烷树脂膜/取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/取向尼龙膜

7) 丙烯酸树脂膜/取向尼龙膜（丙烯酸树脂膜呈膜状；或液状涂布后干燥而硬化）

通过干叠层或挤出叠层等将最外层 11 粘合到阻透层 12 上。

阻透层 12 是防止水蒸气从外部穿透进入锂电池 1 内部的层。为了避免阻透层 12 上可能形成的针孔产生不良影响，为了达到稳定的可加工性（易于制成袋体或易于凹凸模压成型），为了使阻透层 12 具有抗针孔性，阻透层 12 由膜厚 15 μm 以上的金属（如铝或镍）箔形成或由无机化合物（如二氧化硅或氧化铝）膜形成。阻透层 12 的厚度最好在 15 到 80 μm 范围内。

为了进一步减少针孔、为在将锂电池外包装体类型作成凹凸模压型时，不致在凹凸模压部发生裂纹，希望形成铝箔阻透层材质的含铁量在 0.3 到 9.0% 范围内，更为优化的是，含铁量最好在 0.7 到 2.0% 范围内。当铁含量少于 0.3% 时，不能形成具有令人满意的抗针孔特性的膜，并且不能提高可凹凸成型性。当铁含量超过 9.0% 时，妨碍了作为

铝的柔软性，而且作为叠层体的制袋性低劣。

本实施例所用铝是未经退火的所谓硬质处理品，因此，最好使用经适当退火的具有柔软性的软质处理品。铝箔的柔软性、硬挺性和硬度的程度也即退火条件按可加工性（易于制造包装袋体或凹凸模压成型）作适当选择为宜。从防止叠层构造体被凹凸模压时形成针孔和产生皱纹的角度出发，轻微或完全退火的软铝箔优于未退火的硬铝箔。

铝箔由于氧化铝（形成在铝箔表面）和铝本身和氟化氢（HF）（电解液和水分反应产生的）的化学反应而表面被腐蚀。因此优选为通过使用酸溶液和碱溶液对铝箔表面清理，从铝箔表面清除氧化物和油。用于清洗的合适的酸包括无机酸和有机酸，无机酸包括硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、氢氟酸和铬酸、有机酸包括氨基磺酸、草酸、酒石酸、柠檬酸、甲酸、乳酸、乙醇酸、乙酸、葡糖酸、琥珀酸和苹果酸。可将这些酸作为主要成分，和适当的添加剂混合在一起来制备用于清洗的液体。用于清洗的合适的碱是氢氧化物（包括氢氧化钠）、碳酸盐（包括碳酸钠和碳酸氢钠）、磷酸盐（包括磷酸氢钠和磷酸钠）、多磷酸盐（包括焦磷酸钠、三聚磷酸钠和四聚磷酸钠）、硅酸盐（包括正硅酸钠和偏硅酸钠）。虽然以上列举了钠盐，也可以使用钾盐和铵盐。可将这些碱和适当的添加剂混合在一起来制备用于清洗的碱液。

可以在铝箔最内层一侧表面形成由磷酸盐、铬酸盐、氟化物、有机硅化合物、有机钛化合物或有机铝化合物组成的表面加工层从而提高铝箔表面的耐药品性和耐有机溶剂性。用硫酸、草酸、铬酸、磷酸阳极处理后再封孔处理也可。

可通过向铝箔表面形成的表面处理层上适宜地添加二氧化硅（ SiO_2 ）、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铝、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌等来进一步提高耐药品性和耐有机溶剂性。

通过化学或物理方法，铝箔表面可以被粗糙化从而提高铝箔和粘合到铝箔上的层之间的粘合强度。

另一方面，作为包装材料叠层构造体的阻透层铝箔通常多被粘合到其它材料组成的层上。与其它金属相比，铝对有机溶剂、酸和碱更易受腐蚀。大多数锂电池主体的活性物质和聚合物电解质中都含有有机溶剂，如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯或丙酮等。水和聚合物电解质中含有的锂盐反应产生一种强酸即氢氟酸

(HF)。当铝箔表面被这些有机溶剂和酸腐蚀后，铝箔和最内层或中间层之间的粘合强度下降并且叠层后的包装材料叠层构造体被剥离脱层，而且丧失了作为包装材料叠层构造体的功能。

通过各种实验，本发明的发明人发现，可以通过在表面处理层 TR 面上涂敷耐酸性、耐溶剂性树脂层（以后指“保护层 15”）来防止铝箔表面的腐蚀，如图 3 所示。出乎意料的是，发现保护层 15 不仅对保护铝箔表面有效而且能有效的将中间层 13 粘合到铝箔上。在本发明中，用于形成保护层 15（涂在阻透层表面或表面处理层表面上）的物质为树脂，包括环氧树脂、酚醛树脂、蜜胺树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、聚酯共聚物（包括聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物和聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物）、金属离子交联聚乙烯树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物、聚醚-氨酯树脂和以上树脂的衍生物。保护层 15 由含有 30% 或更多的以上这些树脂中的至少一种的材料形成。保护层 15 可以含有以下表面加工化合物、即磷酸盐、铬酸盐、氟化物或有机硅化合物、有机钛化合物、有机铝化合物等。

保护层 15 也可以包含磷酸盐膜成型物质（磷酸锌，磷酸铁，磷酸锰，磷酸钙，磷酸铬，磷酸钛，磷酸锡或磷酸硅），铬酸盐膜成型物质（铬酸铬或铬酸硅），氟化物膜成型物质（氟化钛或氟化锌），和/或提高铝箔表面粘合特性的物质（偶联剂，硅烷偶联剂，有机钛偶联剂或有机铝偶联剂）。

可通过适宜添加二氧化硅（ SiO_2 ）、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌等来进一步提高保护层 15 的耐药品性和耐有机溶剂性。

在本发明中，中间层 13 可以被夹在阻透层 12 或上述保护层 15 和最内层 14 之间。中间层 13 保护阻透层 12 并且防止由于最内层 14 即热粘合层变薄（由于制袋时热封工艺中的热和压力所致），使电极 3 和铝制阻透层 12 发生接触（发生短路）。

中间层 13 可以是多层膜以便稳定电池的环境适应性（耐热性、耐寒性）。多层中间层 13 包括至少一层厚度为 10 μm 或更厚，最好为在 12 到 25 μm 范围内，并且熔点为 80 $^\circ\text{C}$ 或更高的子层。子层由聚酯树脂、聚烯烃树脂、氟树脂、或它们的衍生物和混合物。

作为上述的聚酯树脂可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂、以及它们的共聚物或改性物。作为上述的聚烯烃树脂可以举出聚丙烯树脂、乙烯-丙烯共聚物、低密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂、乙烯- α -烯烃共聚物（使用单点催化剂聚合得到）、聚乙烯树脂（含有金属离子）、乙烯和甲基丙烯酸或丙烯酸衍生物的共聚物、聚丁烯树脂、不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂和这些树脂的衍生物。

作为上述的氟树脂可以举出四氟乙烯树脂、三氟乙烯树脂、聚偏氟乙烯树脂、聚氟乙烯树脂、乙烯四氟乙烯共聚物、聚氟三氟乙烯、乙烯-一氟三氟乙烯共聚物和四氟乙烯-六氟丙烯共聚物。使用这些树脂的取向或非取向膜。

中间层 13 不仅是单层结构也可是多层结构。例如，中间层 13 可由第一中间层 13a 和第二中间层 13b 组成。可以通过共挤出法叠层或用干叠层法叠层来形成多层结构的中间层 13。

图 3 例示了由干叠层法将第一中间层 13a 和第二中间层 13b 二层叠层贴合到一起形成的中间层。

例如，当通过共挤出形成中间层 13 时，中间层 13 由两个或更多个子层组成，每一子层的厚度在 10 到 100 μm 范围内，最好在 15 到 25 μm 范围内。具体来说，可以举出以下多层构造 1) 到 9) 是由共挤出形成的中间层 13 的实例。以下使用缩略符号，从阻透层向最内层顺序叙述（以下，同样）。

[缩略号：EPa：不饱和羧酸接枝聚乙烯；HDPE：高密度聚乙烯；PPa：不饱和羧酸接枝聚丙烯；PP：聚丙烯；PMa：不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯；TPX：聚甲基戊烯]

1) PEa/HDPE

2) PEa/PP（熔点：120℃以上，优选为 135℃以上）

3) PMa/TPX（熔点：120℃以上，优选为 135℃以上）或 HDPE 或 PP

4) PEa 或 PPa/PMa（两层）

5) PEa 或 PPa/PMa/PEa 或 PPa（三层）

- 6) PEa 或 PPa/PMa/PMa (三层)
- 7) PEa 或 PPa/PMa/TPX/PMa (四层)
- 8) PEa 或 PPa/PMa/TPX/PMa/PEa 或 PPa (五层)
- 9) PEa 或 PPa/PMa/PEa 或 PPa (三层)

以下多层构造 1) 到 9) 是由于干叠层形成的中间层 13 的实例并且该中间层有三层或更多子层(包括粘合剂层),且每一子层的厚度在 10 到 100 μm 范围内,最好在 15 到 25 μm 范围内。在以下的构成例中的一部分形成使用了干叠层的粘合剂层。

[缩略号

PET: 聚对苯二甲酸乙二醇酯膜, PBT: 聚对苯二甲酸丁二醇酯,
PEN: 聚萘二甲酸乙二醇酯膜, FR: 氟树脂膜]

- 1) PEa、PPa 或 PMa/HDPE
- 2) PEa、PPa 或 PMa/PP (熔点: 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上,优选为 135 $^{\circ}\text{C}$ 以上)
- 3) PEa 或 PPa 或 PMa/TPX
- 4) PEa 或 PPa 或 PMa/PMa (熔点: 135 $^{\circ}\text{C}$ 以上,维卡软化点: 110 $^{\circ}\text{C}$ 以上)
- 5) PEa, PPa 或 PMa/PET
- 6) PEa, PPa 或 PMa/PBT
- 7) PEa, PPa 或 PMa/PEN
- 8) PEa, PPa 或 PMa/FR
- 9) PEa、PPa 或 PMa/HDPE、或 PP、TPX、PMa、PET、PBT、PEN
或 FR 中的任一种材质/PEa 或 PPa 或 PMa

通过干叠层法将前述多层结构的中间层 13 的各子层叠层时的粘合剂使用比后述本发明叠层体的阻透层更靠最内层面一侧所用的粘合剂。

如图 4(e) 中所示,本发明锂电池包装材料的最内层 14 之间必须是热封性的,同时对作为电极 3 的金属也有热封性,并且其材质必须不因包装(由锂电池包装材料叠层构造体形成)中包含的填充物而变质、劣化。通过研究知道满足这些要求用于形成最内层 14 的材料是不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、金属离子交联聚乙烯树脂、乙烯或丙烯和丙烯酸衍生物的共聚物或乙烯或丙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物以及这些树脂的改性物或混合物。

最内层 14 的厚度在 10 到 100 μm 范围内, 并且由具有 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上的熔点及 60 $^{\circ}\text{C}$ 以上的维卡软化点的材料形成是令人满意的。特别是上述不饱和羧酸接枝聚烯烃的与电极 3 的粘合性、耐热性、耐寒性和可加工性(易于形成袋体, 易于模压成型)均适宜。

当最内层 14 的厚度小于 10 μm 时, 在和电极 3 热封时在电极端部形成缝隙, 丧失了阻透特性。即使最内层的厚度超过 100 μm , 热封粘合强度不再增加, 但作为叠层体的厚度则增加, 该叠层构造体形成的包装需要更大的安装空间。

当组成最内层 14 的材料熔点低和维卡软化点低时, 最内层 14 不具有耐热性、耐寒性、薄膜之间和与电极 3 之间的粘合强度变低并且包装可能破裂。

作为形成本发明锂电池包装材料叠层构造体的最内层 14 可用如下树脂。

聚丙烯树脂有

(1) 均聚丙烯树脂(熔点: 150 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 维卡软化点: 140 $^{\circ}\text{C}$ 以上)

(2) 乙烯-丙烯共聚物(熔点: 110 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 维卡软化点: 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上)

- 无规聚丙烯树脂
- 接枝聚丙烯树脂

聚乙烯树脂有:

(3) 低密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂、乙烯-丙烯-二烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物用于单点催化剂而聚合的和乙烯- α -烯烃共聚物(熔点: 90 $^{\circ}\text{C}$ 以上、维卡软化点: 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上)

(4) 酸改性聚烯烃树脂(熔点: 90 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 维卡软化点: 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上)

- a) 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物
- b) 金属离子交联聚乙烯树脂和金属离子交联聚丙烯树脂
- c) 不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂和这些树脂的改性物
 - 不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂
 - 不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂
 - 不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂

d) 乙烯或丙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物或乙烯或丙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物

- 乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物 (EMAA)
- 乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物 (EMA)
- 乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 (EMAA)
- 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物 (EEA)
- 乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA)
- 丙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物 (PMA)
- 丙烯-丙烯酸乙酯共聚物 (PAA)

最内层 14 可以由上述不同树脂中一种, 以及含有这些树脂的混合物和改性物组成的单层膜, 2 层以上的或者是多层膜。

可因 T 型模挤出涂敷工艺, 气胀工艺或共挤出工艺制膜可以形成本发明的叠层构造体 10 的最外层 11、阻透层 12、或最外层 11、隔离层 12、中间层 13 和最内层 14 并且将叠层构造体 10 的各相邻层粘合到一起。当需要时可以通过涂敷工艺, 真空镀膜工艺, 紫外线固化工艺或电子束固化工艺等形成二次膜。可以通过干叠层工艺、挤出叠层工艺、共挤出叠层工艺或热叠层工艺等方法将相邻的层粘合到一起。

通过使用普通粘合剂(用于干叠层的)的干叠层可以将阻透层 12 外侧的层叠起来。优选为, 使用具有以下描述组分的粘合剂将阻透层 12 内侧的层叠层起来。

当形成锂电池包装体的叠层构造体 10 是通过干叠层工艺粘合时, 可能发生以下问题: 由于作为锂电池 1 的电解质成分的聚碳酸酯溶液所致的层间剥离脱层, 以及由于锂盐和水反应生成的氢氟酸所致在阻透层 12 最内层表面上的粘合面剥离等。对与这些问题本发明人经过认真研究发现: 通过对叠层构造体 10 的阻透层 12 内侧各层用具有以下成分的粘合剂进行干叠层就可以防止上述层间剥离和在阻透层表面上的粘合面剥离脱层, 并且可以形成具有优良耐热性的叠层构造体。

粘合剂是由主剂和硬化剂组成。主剂由是聚酯树脂和双酚 A 型环氧树脂的共混树脂组成, 聚酯树脂含酸成分和醇成分, 其中的酸成分含有癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、辛二酸、壬二酸、十一碳二酸和十六酸中的至少两种, 其中醇成分含乙二醇、己二醇和二甘醇中的至少一种。硬化剂包含聚异氰酸酯成分 (TDI、MDI、IPDI、HDI 或

XDI)。通过向粘合剂中适当地添加二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氰氨化铅、铬酸锌、铬酸钡钾和/或铬酸钡锌等可以进一步增强粘合剂的耐药品性和耐有机溶剂性。

以下是形成由三层组成的本发明叠层构造体 10 的两个代表性方法。

1) 一种方法, 通过挤出叠层或热叠层形成由最外层 11 和阻透层 12 形成的叠层构造体, 将该叠层体的隔离层一侧和最内层干叠层。

2) 一种方法通过干叠层将最外层 11, 阻透层 12 和最内层 14 叠层起来。

具有本发明成分的粘合剂被用于上述干叠层(以下相同)。

以下是形成由四层组成的本发明叠层构造体 10 的两个代表性方法。

1) 一种方法, 以任选方法分别形成由最外层 11 和阻透层 12 组成的叠层构造体并将其作为第一子构造, 由所得第一子构造的阻透层一侧和中间层/最内层组成叠层构造体并将其作为第二子构造, 通过干叠层将第一和第二子构造叠层起来。具有本发明成分的粘合剂被用于将中间层 13 和最内层 14 的干叠层。

2) 通过干叠层将最外层 11, 阻透层 12, 中间层 13 和最内层 14 叠层起来。具有本发明成分的粘合剂被用于将阻透层 12 和中间层 13、中间层和最内层 14 的干叠层。

在本发明中可以使用任一种方法。

可以在中间层 13 上涂敷防止气体, 液体和离子穿透的薄膜以便防止电解质成分通过阻透层 12 的渗透, 更确保稳定的粘合剂强度。该薄膜是使用阴极溅镀工艺、化学气相淀积或物理气相淀积形成的铝膜那样的金属薄膜; 如氧化铝或氧化锡膜那样的金属氧化物层; 以及, 或通过涂敷工艺形成的偏氯乙烯层。

实施例

作为包装袋体和模压成型包装盒分别具体地说明本发明叠层体的层结构如下。在以下的描述中, 使用的缩略符号如下。

[缩略符号 DL: 干叠层、TL: 热叠层、AL: 铝箔、NY: 尼龙、HOMO-PP: 均聚型聚丙烯、//: 共挤出、Tr-Ac: 磷酸盐处理、Tr-Co-Pac-Cr: 添加碳酸钙磷酸铬酸处理、RAM-PP: 无规聚丙烯膜、缩略符

号后的 () 内的数字是层的厚度 μm]

以下是用于干叠层的各粘合剂的组成。

DL-1: Takeraku A969V/A-5 (武田药品工业公司制, 商品名), 以聚醚树脂作为主要成分的粘合剂

DL-2: 由主剂和硬化剂组成, 作为主剂使用聚酯聚氨酯树脂含有羧酸如癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、二元醇如乙二醇或己二醇、异氰酸酯 (IPDI) 和由双酚 A 所组成的环氧树脂所组成, 作为硬化剂使用三羟甲基丙烷; 二元醇如丙二醇、二丙二醇、丙三醇或 1,3-丁二醇、异氰酸酯 (TDI); 其它 (TDA)。

作为袋体型的叠层构造体可举出如下三例:

实施例 1

以使用粘合剂 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜叠层到 20 μm 厚的铝箔上。以使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜叠层到该铝箔上。再以使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚丙烯膜叠层到双轴取向聚酯膜上, 从而完成实施例 1 中的叠层构造体 (1)。

叠层构造体 (1)

PET (12) /DL-1/AL (20) /DL-2/PET (12) /DL-2/PPa (50)

实施例 2

通过使用粘合剂 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜和 20 μm 厚的铝箔叠层到一起从而形成叠层 A。通过使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将 20 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚丙烯膜, 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜和 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚丙烯膜叠层到一起从而形成叠层 B。通过热叠层法将叠层 A 中的铝箔面和叠层 B 的 20 μm 厚不饱和羧酸接枝聚丙烯膜面粘合到一起从而完成实施例 2 中的叠层构造体 (2)。热叠层工艺的条件是温度: 220 $^{\circ}\text{C}$, 压力: 0.5 Mpa 和线速度: 30 m/min。

叠层构造体 (2)

PET(12)/DL-1/AL(20)/TL/PPa(20)/DL-2/PET(12)/DL-2/PPa(50)

实施例 3

以磷酸盐处理在 20 μm 厚的铝箔上形成耐酸性改质膜后, 使用粘

合剂 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜叠层到铝箔上，从而形成叠层 A。通过共挤出法形成由无规聚丙烯膜和均聚丙烯膜组成的两层膜，通过使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将该两层膜（通过共挤出形成）的无规聚丙烯膜面粘合到叠层 A 的铝箔面上从而完成叠层构造体（3）。

叠层构造体（3）

PET(12)/DL-1/AL(20)/Tr-Ac/DL-2/RAM-PP(5)//HOMO-PP(25)

用于有凹凸模压包装型的叠层构造体，有如下三例：

实施例 4

以使用粘合剂 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜，15 μm 厚的双轴取向尼龙膜和 50 μm 厚的铝箔顺序粘合到一起从而形成叠层 A。使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将 16 μm 厚的聚酯膜和 50 μm 的不饱和羧酸接枝聚乙烯顺序粘合到叠层 A 的铝箔面上从而完成叠层构造体（4）。

叠层构造体（4）

PET(12)/DL-1/NY(15)/DL-1/AL(50)/DL-2/PET(16)/DL-2/PEa(50)

实施例 5

以使用粘合剂 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜，15 μm 厚的双轴取向尼龙膜和 50 μm 厚的铝箔顺序叠层到一起从而形成叠层 A。以使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将 20 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜，16 μm 厚的双轴取向共聚酯膜和 50 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜顺序粘合到一起从而形成叠层 B。通过热叠层工艺将叠层 A 的铝箔面和叠层 B 的 20 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜粘合到一起从而完成叠层构造体（5）。热叠层工艺的条件是温度：230 $^{\circ}\text{C}$ ，压力：0.3 Mpa 和线速度：25 m/min。

叠层构造体（5）

PET(12)/DL-1/NY(15)/DL-1/AL(50)/TL/PEa(20)/DL-2/PET(16)/DL-2/PEa(50)

实施例 6

以使用粘合剂 DL-1 的干叠层法将 6 μm 厚的聚酯膜, 15 μm 厚的双轴取向尼龙膜和 50 μm 厚的铝箔(经含碳酸钙的磷酸铬酸处理)顺序粘合到一起从而形成叠层 A。另外, 通过共挤出法形成由无规聚丙烯膜和均聚丙烯膜组成的两层膜, 并且通过使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将两层膜的无规聚丙烯膜面粘合到叠层 A 的铝箔面上, 从而形成叠层构造体(6)。

叠层构造体(6)

PET(6)/DL-1/NY(15)/DL-1/AL(50)Tr-Co-PAc-cr/DL-2/RAM-PP(5)
//HOMO-PP(25)

在叠层构造体(4)和(5)中的作为中间层的 PET(16)是聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物。

在叠层构造体(1)到(6)所示层结构中, 使用具有本发明成分的粘合剂 DL-2 将阻透层 12 的最内层 14 面一侧的各层粘合到一起, 而使用具有普通成分的粘合剂 DL-1 将阻透层外侧各层粘合到一起。

用叠层构造体(1)到(6)作为锂电池用包装材料盒, 将锂电池主体密封, 对该锂电池作了测试。这些叠层构造体的性能可以满足锂电池包装体的所有要求。

由于使用具有本发明成分的粘合剂所形成的叠层构造体作为锂电池包装材料, 叠层构造体没有由于锂电池主体中所含聚碳酸酯溶剂的作用而在粘合层出现脱层, 被粘合到阻透层的最内层一侧表面的各层更没有由于氢氟酸(由锂电池主体中包含的锂盐和渗入锂电池的水气反应产生)的负作用而剥离。由于包装袋体(由本发明锂电池包装材料所形成)使锂电池保持挠性, 可比使用金属罐体的锂电池轻, 而且能使总厚度减薄, 减少了必须用于容纳电池的空间。本发明的电池包装材料具有高阻透特性、能长时间保持该阻透特性, 并且具有优良的耐热性、耐寒性和耐内容物性。

第七实施方案

下面将描述本发明的第七实施方案。第七实施方案与用前面图 1 到 6 说明的第六实施方案在很大程度上相同, 只是在结构上有不同。因此, 将参照图 1 到 6 描述第七实施方案, 与第六实施方案中相似或对应的部分将用相同的参照符号表示并且这样的描述将被省略。

以下通过图 1~6 进行说明,保护层 15 也可以包含磷酸盐膜成型物质(如磷酸锌、磷酸铁、磷酸锰、磷酸钙、磷酸铬、铬酸硅)、氟化物膜成型物质(氟化钛或氟化锌)、和/或提高铝箔表面粘合特性的物质(如偶联剂、硅烷偶联剂、有机钛偶联剂或有机铝偶联剂)。

向保护层 15 中添加二氧化硅(化学式: SiO_2)、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌可以进一步有效地增强保护层 15 的耐药品性和耐有机溶剂性。特别是二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌等能与氟化氢(HF)反应从而吸收和吸附氟化氢(氟化氢是电解液与水气反应生成的),特别是能防止由氟化氢引起的氟化氢对阻透层(铝箔)腐蚀。

本发明锂电池包装材料的最内层 14 是由树脂组成,该树脂熔点为 70°C 以上,维卡软化点为 60°C 以上,这些树脂如烯烃树脂,不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂,金属离子交联聚乙烯树脂,乙烯或丙烯和丙烯酸衍生物的共聚物或乙烯或丙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物以及这些树脂的衍生物或混合物,并且最内层厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 以上。

包装袋体或模压包装盒的最内层 14 都是在用熔敷法将电极接头夹住的状态下形成密封系统。然而,作为最内层的烯烃树脂的熔敷部分变脆并且容易在此处形成裂纹和针孔。当最内层与电极用接头片 16 端部熔接时,为了防止形成针孔,最内层的厚度要减小,减小的值与覆盖接头的接头片 16 的厚度相对应。如果为了增强最内层的耐热性,如最内层是由具有高熔点的单层烯烃树脂形成时,必须对最内层长时间使用高压和高温以便通过热封将最内层熔接到一起。由于热量的关系,这样的熔接工艺降低了在其内的锂电池主体的品质特性,并且由于引起其它层(如聚酯树脂或尼龙树脂组成的最外层)发生热收缩,从而也损害了作为包装材料的功能。

本发明发明人为了解决这个问题进行了各种研究并且发现由于将最内层做成由第一层 14a 和第二层 14b 组成的多层构造,对解决这个问题是有效的。更具体的讲,最内层的多层化是:

- (1) 烯烃树脂和烯烃树脂改性物膜/不饱和羧酸接枝聚烯烃膜
- (2) 烯烃树脂和烯烃树脂改性物膜/乙烯和丙烯酸衍生物的共聚物或乙烯和甲基丙烯酸衍生物的共聚物膜

(3) 烯烃树脂和烯烃树脂衍生物膜/金属离子交联聚乙烯、金属离子交联聚丙烯膜

作为代表性的烯烃树脂有:

a) 聚丙烯树脂

1) 均聚丙烯 (熔点: 150°C以上, 维卡软化点: 140°C以上)

2) 乙烯-丙烯共聚物 (具有熔点为 110°C以上, 维卡软化点为 100°C以上的无规丙烯或接枝丙烯共聚物)

b) 聚乙烯树脂

3) 低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、乙烯-丙烯-二烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物、使用单点催化剂聚合生产的乙烯- α -烯烃共聚物 (熔点: 90°C以上, 维卡软化点: 80°C)

酸改性聚烯烃树脂 (熔点: 90°C以上, 维卡软化点: 80°C) 有:

a) 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物

b) 金属离子交联聚乙烯、金属离子交联聚丙烯

c) 不饱和羧酸接枝聚烯烃包括不饱和羧酸接枝聚乙烯、不饱和羧酸接枝聚丙烯和不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯以及这些聚合物的改性物

d) 作为乙烯或丙烯和甲基丙烯酸衍生物、或甲基丙烯酸衍生物共聚物可举出的有乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物 (EMMA)、乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物 (EMA)、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 (EMAA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物 (EEA)、乙烯-丙烯酸酯共聚物 (EAA)、丙烯-甲基丙烯酸乙酯 (PMA) 和丙烯-丙烯酸乙酯 (PAA) 等。

作为最内层 14 的多层化的更为具体的例子, 可举出的有如下构成:

(1) 低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯/乙烯和甲基丙烯酸衍生物或丙烯酸衍生物的共聚物

(2) 乙烯-丙烯共聚物/丙烯和甲基丙烯酸衍生物或丙烯酸衍生物的共聚物

(3) 低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯/金属交联聚乙烯

(4) 乙烯-丙烯共聚物/金属交联聚丙烯

(5) 无规丙烯/不饱和羧酸接枝均聚丙烯

(6) 接枝丙烯/不饱和羧酸接枝均聚丙烯

(7) 均聚丙烯/不饱和羧酸接枝无规丙烯或接枝丙烯

- (8) 无规丙烯或接枝丙烯/均聚丙烯
- (9) 乙烯-丙烯共聚物/聚乙烯/乙烯-丙烯共聚物
- (10) 乙烯-丙烯共聚物/聚乙烯/不饱和羧酸接枝聚乙烯

通过 T 型模挤出涂敷工艺, 气胀工艺或共挤出工艺等可以形成本发明中锂电池包装材料的最外层 11、阻透层 12、最内层 14 或最外层 11、阻透层 12、中间层 13 和最内层 14 并且将它们叠层到一起。当需要时可以通过涂敷工艺、蒸镀工艺、紫外线固化工艺或电子束固化工艺等形成二次膜。

可以通过干叠层工艺、挤出叠层工艺、共挤出叠层工艺或热叠层工艺将相邻的层粘合到一起。

可用于干叠层的粘合剂是聚酯粘合剂, 聚乙烯亚胺粘合剂、聚醚粘合剂、氰基丙烯酸酯粘合剂、氨酯粘合剂、有机钛化合物粘合剂、聚醚-氨酯粘合剂、环氧树脂粘合剂、聚酯-氨酯粘合剂、酰亚胺粘合剂、异氰酸酯粘合剂、聚烯烃粘合剂和硅氧烷粘合剂。具有前述成分的粘合剂被用于阻透层的最内层一侧的干叠层。

当形成锂电池包装的叠层构造体是通过干叠层工艺完成时, 可能发生以下问题: 即由于作为锂电池电解质的聚碳酸酯溶剂所致的层间剥离以及由于锂盐和水反应生成的氢氟酸的作用在阻透层最内层一侧的表面上的粘合层面剥离。本发明的发明人经过认真研究发现: 通过对叠层构造体的阻透层内侧各层用具有以下成分的粘合剂进行干叠层就可以防止上述层间剥离和在隔离层表面上的粘合面剥离。

粘合剂由主剂和硬化剂组成, 主剂由羧酸、二元醇和异氰酸酯组成, 其中的羧酸如癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、辛二酸、壬二酸、十一碳二酸和十六酸; 其中二元醇如乙二醇、己二醇和二乙二醇; 其中的异氰酸酯如 IPDI 等。硬化剂由二元醇、异氰酸酯和 TDA 等组成, 其中的二元醇如三羟甲基丙烷、丙二醇、二丙二醇、丙三醇、1,3 丁二醇; 异氰酸酯如 TDI 等。

在这些粘合层中适当添加二氧化硅 (SiO_2)、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌等可以进一步提高耐化学药品性和耐有机溶剂性。特别是, 二氧化硅、碳酸钙、锌、铅丹、一氧化二铅、氧化锌氟氯化铅、铬酸锌、铬酸钡钾或铬酸钡锌等能与氟化氢 (HF) 反应从而吸收和吸附氟化氢、氟化氢是

电解液与水分反应生成的。

具有前述成分的干叠层粘合剂可以被用于将比阻透层是更最内层一侧的各层粘合。但是也可以使用普通粘合剂（用于干叠层）的干叠层工艺将比阻透层更为外侧的各层叠层起来。

当通过挤出叠层来叠层相邻各层时，可以在各层的粘合面上涂敷厚约 1 μm 的树脂层，或者用臭氧处理等进行表面活性化处理，该层树脂是聚酯粘合剂、聚醚粘合剂、氨酯粘合剂、聚醚-氨酯粘合剂、聚酯-氨酯粘合剂、异氰酸酯粘合剂、聚烯烃粘合剂、聚乙烯-亚胺粘合剂、氰基丙烯酸酯粘合剂、有机钛化合物粘合剂、环氧粘合剂、酰亚胺粘合剂、硅氧烷粘合剂和这些粘合剂的改性物或这些粘合剂的混合物，从而稳定促进被粘合的各层间的粘合强度。

作为上述共挤出叠层或热叠层时的树脂使用不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂，从而提高粘合性并且提高了耐内容物性。

实施例

以上说明的本发明的叠层体的层构成，作为包装袋体型、凹凸模压体型分别给以具体示例的有：

作为包装袋体型式

[缩略符号：PET：聚酯、DL：干叠层、TL：热叠层、AL：铝箔、PP：聚丙烯、Tr-Ac：磷酸盐表面处理、RAM-PP：无规聚合型聚丙烯、HOMO-PP：均聚型聚丙烯、Tr-Co-Ac-cr：添加碳酸钙磷酸铬处理、PPa：不饱和羧酸接枝聚乙烯、NY：尼龙、Ac：丙烯酸树脂、//：共挤出法的叠层部分、（ ）中的数字是层的厚度 μm]

另外，以下实施例中使用的干叠层用粘合剂如下所述。

DL-1：Takerakku A969V/A-5（武田药品工业公司制，商品名），以聚醚树脂作为主要成分的粘合剂

DL-2：成分由主剂和硬化剂组成，作为主剂聚酯聚氨酯树脂含有羧酸如癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸；二元醇如乙二醇或己二醇；异氰酸酯（IPDI）和含有双酚 A 的环氧树脂，作为硬化剂由三羟甲基丙烷；二元醇如丙二醇、二丙二醇、丙三醇或 1,3-丁二醇；异氰酸酯（TDI）和其它（TDA）所组成。

实施例 1

通过使用粘合剂 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜和 20 μm 厚的铝箔叠层粘合到一起从而形成叠层 A。另外，通过共挤出法将无规聚丙烯膜和不饱和羧酸接枝聚丙烯膜制膜，通过使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将上述叠层 A 的铝面和 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜和以上述共挤出法所制无规聚丙烯面粘合起来，从而完成实施例 1 中的叠层构造体 (1)。

叠层构造体 (1)

PET(12)/DL-1/AL(20)/DL-2/PET(12)/DL-2/RAM-PP(30)//PPa(20)

实施例 2

通过使用粘合剂 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜和 20 μm 厚的铝箔叠层到一起从而形成叠层 A。通过使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将 20 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚丙烯膜、12 μm 厚的双轴取向聚酯膜和由共挤出法将无规聚丙烯膜及不饱和羧酸接枝聚丙烯膜制膜所得共挤出膜的无规聚丙烯面叠层到一起从而形成叠层 B。通过热叠层法将叠层 A 中的铝箔面和叠层 B 的 20 μm 厚不饱和羧酸接枝聚丙烯膜面粘合到一起从而完成实施例 2 中的叠层构造体 (2)。热叠层工艺的条件是温度：250 $^{\circ}\text{C}$ 、压力：0.6 Mpa 和线速度：20 m/min。

叠层构造体 (2)

PET(12)/DL-1/AL(20)/TL/PPa(20)/DL-2/PET(12)/DL-2/RAM-PP(25)
//PPa(25)

实施例 3

通过磷酸盐处理在 20 μm 厚的铝箔上形成耐酸性改性膜后，通过使用粘合剂 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜和上述铝箔粘合，从而形成叠层 A。另外，通过共挤出法将无规聚丙烯膜和均聚丙烯膜制膜，通过使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将该通过共挤出形成的无规聚丙烯膜面粘合到叠层 A 的铝箔面上，从而完成叠层构造体 (3)。

叠层构造体 (3)

PET(12)/DL-1/AL(20)/Tr-Ac/DL-2/RAM-PP(5)//HOMO-PP(25)

作为凹凸模压成型型式

实施例 4

通过使用粘合剂 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜、15 μm 厚的双轴取向尼龙膜和 50 μm 厚的铝箔顺序叠层到一起从而形成叠层 A。另外，通过共挤出法将聚乙烯膜和不饱和羧酸接枝聚乙烯膜制膜，通过使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将上述叠层 A 的铝箔面和 16 μm 厚的聚酯膜以及用共挤出法所制聚乙烯面顺序粘合，从而完成叠层构造体 (4)。

叠层构造体 (4)

PET(12)/DL-1/NY(15)/DL-1/AL(50)/DL-2/PET(16)/DL-2/PE(30)//PEa
(20)

实施例 5

通过使用粘合剂 DL-1 的干叠层法将 12 μm 厚的双轴取向聚酯膜、15 μm 厚的双轴取向尼龙膜和 50 μm 厚的铝箔叠层到一起从而形成叠层 A。通过使用粘合剂 DL-2 的干叠层法将 20 μm 厚的不饱和羧酸接枝聚丙烯膜、16 μm 厚的双轴取向共聚酯膜以及 50 μm 的不饱和羧酸接枝聚乙烯膜顺序叠层到一起从而形成叠层 B。通过热叠层工艺将叠层 A 的铝箔面和叠层 B 的 20 μm 厚不饱和羧酸接枝聚乙烯膜粘合到一起从而完成叠层构造体 (5)。热叠层工艺的条件是温度：200 到 250 $^{\circ}\text{C}$ ，压力：0.6 Mpa 和线速度：25 m/min。

叠层构造体 (5)

PET(12)/DL-1/Ny(15)/DL-1/AL(50)/TL/PPa(20)/DL-2/PET(16)/DL-2/PE(25)//PEa(25)

实施例 6

通过涂敷工艺在 15 μm 厚的双轴取向尼龙膜的最外层表面上形成 3 μm 厚的丙烯酸树脂膜。通过使用粘合剂 DL-1 的干叠层法将 50 μm 厚的铝箔（经含碳酸钙的磷酸铬溶液作过表面处理）和 15 μm 厚的双轴取向尼龙膜的尼龙一侧叠层到一起，从而形成叠层 A。另外，通过共挤出法形成由无规聚丙烯膜和均聚丙烯膜组成的共挤出膜，并且通过使用粘合剂 DL-2 的干叠层法共挤出膜的无规聚丙烯膜面粘合到叠层 A 的铝箔面上，从而形成叠层构造体 (6)。

叠层构造体 (6)

AL/DL-1/Ny(15)/DL-1/AL(50)/Tr-Co-Ac-cr/DL-2/RAM-PP(5)//

HOMO-PP(25)

上述模压包装盒的 PET (16 μm) 皆使用共聚合型的聚酯。又, 使用上述 DL-1 的粘合剂并不特别加以限定, 但在 DL-2 中要使用具有上述本发明的组成的粘合剂。

使用上述叠层体 (1) ~ (6) 作为锂电池用的包装材料, 将锂电池本体密封, 对其作了各种试验, 这些叠层体的性能可满足锂电池包装体的所有要求。

由于使用本发明粘合剂所制叠层体作为锂电池包装材料, 所以不发生由锂电池中所含碳酸酯所致接合层的脱层, 更不发生隔离层最内装面上由于氟化氢所致的剥离, 该氟化氢量由锂电池的锂盐和侵入锂电池内的水分反应而生成的。由于使用由本发明包装材料所形成的袋体的外装体, 所以锂电池本身保持挠性, 比使用金属罐体的锂电池轻, 而且, 总厚度减薄, 可减少用于容纳电池的空间。特别是, 作为锂电池用包装材料, 其隔离性优良, 并能长期保持该隔离性、耐热性、耐寒性和耐内容物性等均优良。

第八实施方案

以下将参照图 10 到 17 描述本发明第八实施方案。图 10 (a) 到 10 (d) 显示了本发明包装袋体的实施例, 其中图 10 (a) 示出通过热粘合的两个膜的透视图, 图 10 (b) 示出是由热粘合形成的包装袋体的视图, 图 10 (c) 是沿图 10 (b) 中线 $X_1 - X_1$ 所作的放大剖面视图, 图 10 (d) 是沿图 10 (b) 中线 $X_2 - X_2$ 所作的放大剖面视图。图 11 (a) 到 11 (c) 显示本发明模压包装盒实施例, 其中图 11 (a) 示出由热粘合的成型片和盖材料膜的透视图, 图 11 (b) 示出用热粘合所形成的拱形包装体, 图 11 (c) 是沿图 11 (a) 中线 $X_3 - X_3$ 所作的放大剖面视图, 图 11 (d) 是沿图 11 (b) 中线 $X_4 - X_4$ 所作的放大剖面视图。图 12 示出叠层体的构成例, 图 12 (a) 是三层叠层构造体的典型剖面视图, 图 12 (b) 是四层叠层构造体的典型剖面视图。图 13 (a) 和 13 (b) 是显示用本发明包装形态作为外装体的锂电池实施例的透视图。图 14 (a) 和 14 (b) 是显示以阻透包装材料所密封的系统和向该系统内水蒸气的

侵入的模式图，其中图 14 (a) 是密封系统的剖面视图，图 14 (b) 是图 14 (a) 中 Y 部分的放大视图。图 15 (a) (b) 是用于防潮性测试的本发明包装袋体的平面视图，其中，图 15 (a) 是其平面图，图 15 (b) 是沿图 15 (a) 中线 Z-Z 所作的剖面视图。图 16 (a) 到 16 (e') 是将本发明包装袋作为锂电池的外装体用于模压包装形式时的实施例的视图，其中图 16 (a) 和 16 (a') 是三方密封包装袋体的视图，图 16 (b) 和 16 (b') 是四方密封包装袋体的视图，图 16 (c)、16 (c')、16 (d)、16 (d')、16 (e)、16 (e') 是枕型包装袋体的视图，显示锂电池的电极接头从外装体取出的另一位置。图 17 (a) ~ (d) 是将本发明包装用袋体作为锂电池外装体用于凹凸模压型包装形式时的实施例图，图 17 (a) 是成型片的斜视图，图 17 (a') 是图 17 (a) 的 X-X 部的剖面图，图 17 (b) 显示用两面成型片的外装体实施例斜视图，图 17 (b') 是图 17 (b) 的剖面图，图 17 (c) (d) 显示凹凸模压型外装体上的接头另一取出位置。

图 12 (a) (b) 中所示的本发明叠层构造体 110, 110' 由基材层 111/阻透层 112/热粘合性树脂层 113 或基材层 111/阻透层 112/中间层 115/热粘合树脂层 113 构成，为了在上述锂电池的电池包装用袋体（外包装体），阻透层 112 等中使用，111、112、113 和 115 用粘合剂层 114 粘合到一起，作成叠层构造体 110 和 110'。

因为在使用中与设备（硬件）接触，故基材层 111 基本上由绝缘树脂层形成。从防止叠层构造体加工中形成针孔的角度出发，希望基材层 111 是 6 μm 以上厚的取向聚酯或取向尼龙膜。

阻透层 112 必须有高阻透特性。具体言之，阻透层 112 最好是金属箔、阻透性树脂膜、真空淀积的金属膜或无机氧化物膜。作为上述金属箔宜使用例如，15 μm 以上并且铁含量为 0.5% 以上的铝箔。

作为阻透性的膜可用偏二氯乙烯膜、丙烯腈膜和氟树脂膜。也可使用真空淀积的铝、氧化铝、氧化硅等金属或无机氧化物的膜。

叠层构造体 110' 也可有中间层 115。例如锂电池的外装体，当将锂电池本体 121 放入外装体 121 中并将其周边热封而形成热粘合部 124 时，希望中间层 115 包括至少一层厚度为 10 μm 以上并且由聚酯树脂、聚烯烃树脂、尼龙树脂、氟树脂组成的层从而防止锂电池主体 121 的接头片 T 与阻透层 112（金属箔）发生接触（短路）。中间层 115 可以

是单层结构或多层结构。这样，做成由包装袋体 122 和锂电池主体 121 所组成的锂电池 120。

当叠层构造体 110 或 110' 被用于形成锂电池包装时，由于热粘合性树脂层 113 必须能被粘合到锂电池主体的接头片 T 上，必须是耐热的，耐寒的，必须是可加工（易于加工形成包装袋体或易于模压成型）的，所以希望热粘合性树脂层 113 是 20 μm 以上厚的膜，该膜是含有熔点 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上、维卡软化点 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上的不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂、如不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯树脂。

当热粘合树脂层 113 的厚度小于 20 μm 时，当将接头片 T 夹持并热封时接头片两端发生缝隙，此缝隙形成贯通的针孔时电池包装丧失阻透特性。如果形成热粘合性树脂层 113 的材料的熔点和维卡软化点低时，该热粘合性树脂层 113 是不耐热、不耐寒的，并且热粘合性树脂层 113 之间的粘合强度和热粘合性树脂层 113 与接头片 T 之间的粘合强度低，从而包装可能破裂。

对本发明叠层构造体的组成层 111、112、113 和 115 可以进行表面活性化工艺处理或表面钝化工艺处理，如电晕放电工艺、喷砂工艺、氧化工艺或臭氧氧化工艺，从而适当提高和稳定制膜性、叠层化加工性和最终产品二次加工性（模压或袋体制造），或者在组成层中添加干燥剂等吸湿吸水物质；氧、氮等气体阻断、吸附物质；阻燃物质；碳、表面活性剂、无机氧化物等抗静电、防带电物质；导电性物质、电磁屏蔽物质等；在无机、有机、金属树脂中添加抗氧化剂、紫外线吸收剂、带电防止剂、抗结块剂、润滑剂（脂肪酸酰胺）、阻燃剂、无机和有机金属添加物或进行液状涂敷。

当叠层构造体 110 和 110' 被用于形成锂电池包装时，叠层构造体 110 和 110' 必须是超高度防水分的。作为锂电池包装体所需的不透气性，要求如下性能：

(1) 允许水蒸气渗透量：

在 60 $^{\circ}\text{C}$ 和 95 % RH 条件下一个月内 350 ppm/7 天以下

(2) 组成层之间的粘合强度：

在添加电解液并且在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保存一个月后，100g/15mm 宽以上

(3) 电解液蒸发量：

在 60℃ 条件下保存一个月后，20 mg 以下

上述组成层之间的所需粘合强度的要求 (2) 必须被满足，以便避免因由于被粘合各层的剥离 (由电解质成分和渗入包装的水分反应引起) 造成的防水气特性下降，这个要求是涉及包装体的防潮特性的必要条件。

要求 (3) 减少电解质成分从内部散逸，它作为本发明效果而予以期望。

以下是水蒸气渗透入袋体 (包装体) 122 的原因。

(a) 从形成包装体 122 的叠层构造体的多层膜本身渗透 (其中包括针孔等) 和侵入

(b) 从在多层膜热粘合加工时的热粘合部分侵入。

通过正确地决定叠层构造体 110 和 110' 的阻透层 112 的材料和厚度，能够完全或接近完全地防止由于原因 (a) 引起的水蒸气的渗透 (即渗入量是零或接近零)。然而，只要热粘合性树脂的断面存在，由于原因 (b) 所引起的水蒸气渗透就有一些，因此水蒸气渗入包装袋 122 的情况是不可避免的。

为了提高包装体 (通过热封被密封) 的防潮性本发明发明人通过研究发现，当叠层构造体被粘合后的热粘合部的厚度是该部分被粘合前厚度的 1/2 或更低时，可期减轻通过包装密封部分断面的水气渗入，并且基于这个发现完成本发明。

在由叠层构造体 110 或 110' 形成的袋体 122 (锂电池包装体) 中，热粘合层 113 即最内层树脂热粘合后的厚度至少是热粘合层 113 在粘合前两面的热粘合性树脂层厚度的 1/2。

通常，具有相同厚度并且由相同材料组成的热粘合层 113 通过热粘合被粘合到一起。即使两面热粘合性树脂的厚度不同，但其和为 1/2 以下，因此，水蒸气几乎不能通过粘合部分的端面进入，袋体是高度防水气的。

水气通过多层膜边缘渗入袋体 (由叠层构造体形成) 的水蒸气渗透量依赖于被粘合部分的体积，特别是依赖于最内层 113 对应于被粘合部分的体积。根据斐克 (Fick) 定律，只要水蒸气移动的距离被固定，则高分子的渗透量与层的厚度成正比。当粘合面积一定时，最内层 113 在粘合后的厚度小者，渗入最内层 113 的水气量少。即，当通过将叠

层构造体（作为包装材料叠层构造体）的热粘合性树脂最内层粘合到一起形成密封包装时，最内层在粘合前的厚度 D_0 和同一最内层热粘合后的厚度 D 必须满足不等式： $D_0/2 > D$ 。

当热粘合性树脂层（最内层）113 具有固定厚度时，通过将热粘合层热粘合到一起降低了热粘合后最内层 113 的厚度从而能减少渗入包装 122 的水蒸气。随之而来的是，当包装体 122 被用作包装锂电池时，可抑制由于锂电池主体电解质吸收水分所产生的发热反应，因此，可以保持稳定的电动势。

当本发明包装体是密封包装袋体时，如图 10 (a) 所示，使用热粘合层 113，使叠层构造体 101 和 102（叠层构造体 110 或 110'）被彼此相对叠放起来，并且通过热粘合将叠层构造体 101 和 102 的对应周边部分结合到一起从而形成了热粘合部分 124。如图 10 (c) 中所示，在热粘合前，叠层构造体 101 和 102 周边部分中的热粘合树脂层部分分别具有厚度 D_1 和 D_2 。通常，用于形成包装袋体的叠层构造体中 $D_1 = D_2$ 。在本发明中，如图 10 (d) 中所示，由于热粘合而被熔敷的热粘合性树脂的热粘合部的厚度为 D_0 ：

$$D_0 < (D_1 + D_2) / 2。$$

图 11 (a) 和 11 (b) 显示的是通过热粘合将盖子 103 的周边部分粘合到容器 104（具有模压部分 105）的周缘上包装用袋体 122。在模压型包装袋体中，对底材 104 和盖材料 103 的材质要考虑各自的必要条件再设计。在图 11 (c) 中，假定凹凸模压型容器 104 和盖子 103 具有相同的结构和相同的形成组成层的材料，但具有不同的热粘合树脂层厚度。也即令形成容器 104 的叠层构造体的热粘合层 113 的厚度 D_2 远大于形成盖子 103 的叠层构造体的热粘合层 113 的厚度 D_1 。

本发明也适用于凹凸模压包装用袋体。如图 11 (d) 中所示，当盖子 104 被热粘合到容器 104 的凸缘 106 上从而形成热粘合部 124 时，由于热粘合而熔敷的热粘合性树脂的热粘合部的厚度 D_0 是：

$$D_0 < (D_1 + D_2) / 2。$$

该凹凸模压型包装用袋体不同于上述包装袋体型的叠层构造体，包装盒容器底材 104 的热粘合性树脂层和盖子 103 的热粘合树脂层分别有不同的厚度。当盖子 103 被热粘合到容器 104 的凸缘 106 上从而形成满足前述条件的热粘合部 124 时，凹凸模压成型的包装盒的效果

与袋体的效果相同。

作为本发明叠层体具体来说有如下的构成。以下是根据本发明的叠层构造体。在以下的描述中，将使用前述实施方案说明中指明的缩略符号和以下附加的符号来表示膜和其制法。各层后的括号内数字表示各层的厚度（ μm ）。

[缩略符号 Tr-EP: 使用环氧树脂对金属面的抗酸处理, Tr-EP-ME: 使用环氧树脂和蜜胺树脂对金属面的抗酸处理, 和 TR-EP+POa: 使用共混树脂（通过混合环氧树脂和不饱和羧酸接枝聚合物制备的）对金属面的抗酸处理; PET: 聚酯; AL: 铝; POa: 不饱和羧酸接枝聚合物; PE: 聚乙烯; ON: 取向尼龙; Co-PET: 聚酯共聚物; DL: 干叠层; EC: 挤出叠层; TL: 热叠层; //: 共挤出。]

《A》通过干叠层或共挤出叠层形成的叠层构造体例

〈包装袋方式〉

1. PET(12)/DL/ON(15)/DL/AL-Tr-EP(20)/DL/PET(12)/DL/POa(50)
2. PET(12)/EC/PE(15)/EC/AL-Tr-EP(20)/DL/PET(12)/DL/POa(50)
3. ON(15)/DL/AL-Tr-EP(20)/DL/PET(12)/DL/POa(50)
4. ON(15)/EC/PE(15)/EC/AL-Tr-EP(20)/DL/PET(12)/DL/POa(50)
5. ON(12)/DL/AL-Tr-EP-ME(20)/DL/PET(12)/DL/POa(50)
6. ON(12)/DL/AL-Tr-EP+POa(20)/DL/PET(12)/DL/POa(50)

〈凹凸模压成型包装方式〉

7. Co-PET(16)/DL/ON(15)/DL/AL-Tr-EP(20)/DL/Co-PET(16)/DL/POa(50)
8. Co-PET(16)/EC/PE(15)/EC/AL-Tr-EP(20)/DL/Co-PET(16)/DL/POa(50)
9. ON(25)/DL/AL-Tr-EP(40)/DL/Co-PET(16)/DL/POa(50)
10. ON(25)/EC/PE(15)/EC/AL-Tr-EP(40)/DL/Co-PET(16)/DL/POa(50)
11. ON(25)/DL/AL-Tr-EP-ME(40)/DL/Co-PET(16)/DL/POa(50)
12. ON(25)/DL/AL-Tr-EP+POa(20)/DL/Co-PET(16)/DL/POa(50)

〈包装袋方式〉

1. ON(15)/DL/AL-Tr-EP(20)/TL/POa(20)/DL/PET(12)/DL/POa(50)
2. ON(15)/DL/AL-Tr-EP(20)/TL/POa(20)/EC/PET(12)/DL/POa(50)

- 3.ON(15)/DL/AL-Tr-EP(20)/TL/POa(20)/EC/PET(12)/EC/PET(12)/EC/POa(50)
- 4.ON(15)/DL/AL-Tr-EP(20)/TL/POa(20)//PMa(20)//TPX(20)//PMa(20)//POa(50)
- 5.ON(15)/DL/AL-Tr-POa(20)/TL/POa(20)/DL/PET(12)/DL/POa(50)
- 6.ON(15)/DL/AL-Tr-POa(20)/TL/POa(15)//PP(15)//POa(50)
- 7.ON(15)/DL/AL-Tr-Tr-EP-ME(20)/TL/POa(20)/EC/PET(12)/DL/POa(50)
- 8.ON(15)/DL/AL-Tr-Tr-EP+POa(20)/TL/POa(20)/EC/PET(12)/DL/POa(50)

〈凹凸模压成型包装方式〉

用于形成模压包装盒的叠层构造体与用于形成包装袋体的叠层构造体是相似的，除了使用 Co-PET 代替上述干叠层型中的 PET 并且只列举如下代表性的叠层构造体。

- 1.ON(25)/DL/AL-Tr-EP(40)/TL/POa(20)/DL/Co-PET(16)/DL/POa(50)
- 2.ON(25)/DL/AL-Tr-EP(40)/TL/POa(20)/EC/Co-PET(16)/DL/POa(50)
- 3.ON(25)/DL/AL-Tr-EP(40)/TL/POa(15)//PP(15)/POa(50)

当将本发明包装用袋体作为锂电池使用时，外装体 122 的形态有包装袋方式或模压包装盒方式。包装袋方式除前述的枕型之外，还有如图 16 (a) 所示的三边密封型、如图 16 (b) 所示的四边密封型。每一形态都是其热粘合部的密封部含有接头（电极）T 的一部分而接头 T 的一部分从包装袋体的密封部分伸出。如图 16 (c)，16 (d) 和 16 (e) 所示，接头可以从包装 122 热粘合部的任意位置伸出。

如图 11 (a) (b)、17 (a)、17 (a')、17 (c) 和 17 (d) 中所示，模压包装盒外装体 122 由容器 104 和盖子 103 组件，该容器有容纳锂电池主体 121 的模压部分 105，该盖子 103 紧靠容器 104 的凸缘 106。优选为，由分别形成容器 104 和盖子 103 的叠层构造体组成的最外层 111 和/或中间层 115 是所用的聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物或聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物，在薄膜化中的延伸倍率以小者为宜。当使用这样的共聚物膜时，容器 104 的成型形状呈尖锐形。

可以轻易形成容器，形成容器时，该容器形状中比率 D/T 为 $1/50$ 以上，其中 T 是容器 104 的开放端宽度并且 D 是容器 104（图 17（a'））的深度，侧壁以 130° 以下的倾斜角 θ 倾斜。希望使用用于形成阻透层 112 的铝箔厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 或更厚，以便防止由于成型而发生针孔。由于被粘附在容器 104 上的盖子 103 不被模压，故不必是共聚物。具有模压部分 105 的容器 104 是由叠层构造体形成的。

如图 17（b）和 17（b'）所示，包装体 122 也可由具有模压部 105 的一对容器 104 构成。

模压电池包装体 122 能平滑地包容锂电池主体 121。关于凹凸模压型包装体 122 的接头片 T 也和袋型同样，如图 166（c），16（c'），16（d）和 16（d'）所示，接头片 T 也可以由外装体 122 的热封部 124 的任意位置伸出。

实施例

为了确认本发明包装用袋的效果，按下述作成用热粘合的热粘着树脂层不同厚度的样品，确认其实际上防潮性的提高。

包装材料的制成

通过干叠层法将 $25\ \mu\text{m}$ 厚的双轴取向尼龙膜 111 和 $50\ \mu\text{m}$ 厚的铝箔 112 叠层到一起。如图 15（b）所示，再通过干叠层法将 $30\ \mu\text{m}$ 厚的热粘合性树脂层 113（铸塑聚丙烯膜）顺序叠层到铝箔 112 上粘合，从而形成三层叠层构造体 110。

ON $25\ \mu\text{m}$ /DL/AL $50\ \mu\text{m}$ /DL/CCP $30\ \mu\text{m}$

包装袋体形状

作为袋体形状作成如图 15（a）中所示尺寸的三边密封包装袋体 122。每一包装袋体 122 具有 $5\ \text{mm}$ 宽的热密封部 124a 和 124b。在每一袋体 122 中放入填充物后，在热封部 124c 的部分热封，形成 $20\ \text{mm}$ 宽的密封部分。以规定的厚度形成热密封部分 124a 和 124b，在袋体 122 中放入填充物后形成厚度约 $20\ \mu\text{m}$ 宽度为 $20\ \text{mm}$ 的热密封部分 124c 以便减弱允许水蒸气通过热密封部分边缘渗入袋体 122 的因素。实质上作了从热封部 7a、7b 断面的水蒸气渗透的比较试验。

试样的制作

当用热封形成上述规格的袋体 122 时，通过控制温度和压力，形成具有不同厚度的铸塑聚丙烯膜，以此作为试样。

样本 NO.1: 60 μm

样本 NO.2: 40 μm

样本 NO.3: 20 μm

防潮能力测试和加速试验的条件

以 1:1:1 的混合比率将 DEC (碳酸二乙酯)、DMC (碳酸二甲酯) 和 EC (碳酸乙酯) 混合制备电解质, 将该电解质密封在样品包装袋体中。样品袋体在 80°C 和 90%RH 恒温恒湿条件下保存 7 天后, 通过卡尔·费歇尔法测定包容在袋体中电解质的水分含量。

结果

编号	样品	初期含水量	加速试验后的含水量
No.1	60 μm	50 ppm	450 ppm
No.2	40 μm	50 ppm	350 ppm
No.3	20 μm	50 ppm	250 ppm

密封部的厚度每增加 20 μm , 电解质水分含量增加 100 ppm。

通常, 如图 14 (a) 和 14 (b) 所示, 在以下三个形式中, 气体包括水蒸气等渗入袋体 122 (有热粘合部分 124) 中。在形式 W_2 中, 水蒸气通过形成袋体 122 (用于密封锂电池主体 121, 该主体经受水蒸气影响) 的叠层构造体 110 的非密封部分渗入袋体 122。在形式 W_3 中, 水蒸气通过在热粘合部分 124 形成的针孔渗入袋体 122。在形式 W_1 中, 水蒸气从热粘合部 124 的边缘透过热粘合树脂层 113 渗入袋体 122。其中, 透过热粘合性树脂层 113 渗入袋体 122 的可能性高。

按照本发明, 如上所述, 因为热粘合部 124 的厚度作如上规定, 特别是能预先防止水分通过热粘合部分 124 的边缘渗入, 因此能防止向包装袋体 112 内侵入的水分。

至少一面将包装体热粘合部的上述热粘合性树脂层的厚度减薄 (该包装体使用由热粘合性树脂所构成的叠层体, 以热粘合法构成密封系统), 则可制成具有高度防潮性的包装体, 该包装体能被广泛应用于包装食品、药品、化学品等。作为锂电池包装的本发明包装能有效的防止由于水气渗入锂电池造成的锂电池性能下降, 并且能避免由包装体剥离所引起的麻烦。

第九实施方案

将参照图 18 到 24 来描述本发明第九实施方案。密封锂电池的本发明包装袋体在这里是锂电池包装盒。

图 18 (a) 是锂电池和锂电池本体的透视图, 图 18 (b) 是沿图 18 (a) 中线 $X_1 - X_1$ 所作的剖面视图, 图 18 (c) 是图 18 (b) 中 Y_1 部分的放大视图, 图 19 (a) 和 19 (b) 是用于解释本发明锂电池生产方法的辅助视图, 其中图 19 (a) 是将锂电池主体放在包装袋体中的辅助透视图, 图 19 (b) 是图 19 (a) 中 Y_2 部分的放大视图, 图 20 (a) 是沿图 19 (b) 中线 $X_2 - X_2$ 所作的剖面视图, 图 20 (b) 是沿图 19 (b) 中线 $X_3 - X_3$ 所作的剖面视图, 图 21 是用于解释另一本发明锂电池包装方法的辅助视图, 图 22 (a) 到 22 (d') 是本发明电池各种包装袋体的视图, 图 23 (a) 和 23 (b) 是本发明叠层构造体材质的典型剖面视图。

作为本发明锂电池 201 的包装袋体 205, 至少一面具有热封性是由叠层构造体 220 形成的, 该叠层构造体具有至少一个可热封的表面并且具有保持锂电池 201 功能所必须的各种保护性能。

特别是, 渗入锂电池 201 的水气与锂电池 201 的电解质等反应从而损害了锂电池 201 的功能。因此, 形成包装袋体 205 的叠层构造体最好至少使用 $20 \mu\text{m}$ 以上厚的铝箔 222。

锂电池 201 可用于为不同电子设备提供能量。如图 18 (a) 中所示, 锂电池主体 202 包装在袋体 205 中形成锂电池 201。如图 18 (a) 中所示, 锂电池主体 202 具有一薄板状的基体部 204 和从其一侧伸出的电极端子 203。

袋体 (锂电池包装) 205 必须能完全将锂电池主体 202 密封在其中, 只有电极端子 203 从袋体 205 中部分伸出。

如图 19 (a) 和 19 (b) 所示, 袋体 205 由前密封部 207 和后密封部 208 所组成。该前密封部形成于一端即锂电池主体 201 的电极端子 203 一侧, 该后密封部 208 形成于与第一密封部 207 相对的另一端。袋体 205 在前密封部 207 延伸并与非密封部 209 连接。在非密封部 209 两端分别形成切口 212。

如图 18 (c) 所示, 形成非密封部分 209 的一对薄片 210 分别向后翻折形成翻折部 210。使用粘合层 211 将翻折部 210 粘合到叠层构造体 220 (图 23 (a) 和 23 (b)) 的重合面上。因此, 在突出电极端子 203 的袋体 205 端面上, 用作导电层的阻透层 222 的断面未暴露出来, 因

此，电极端子 203 不会发生由于铝箔 222 所造成的短路。

如图 19 (b) 所示，通过切割非密封部分 209 的两端可以形成切口 212。切口 212 有利于将非密封部分 209 的一对薄片向后翻折。

以下解释包装锂电池的方法。如图 19 (a) 中所示，边将叠层构造体 220 拉出形成筒状构造，边将锂电池主体 202 送入叠层构造体 220 的筒状构造中，并且将重叠侧边部在后缝密封部 206 处粘合到一起。为了使叠层构造体 220 密合于锂电池本体，在即将密封之前最好靠近上弦杆。其方法在图中未示，当形成后缝密封部 206 时，叠层构造体的重合侧边部分被夹在旋转橡胶辊之间以便叠层构造体不会变松。

当将锂电池主体 202 送入包装袋体 205 的筒状成型物，直到形成密封部 207 和 208 时，为了防止锂电池主体 202 在长度方向上相对袋体 205 的位移，如图 21 所示，希望紧接着在将锂电池本体 202 放入筒状成型部之后，使用假焊接棒 215 将叠层构造体 220 在密封部 207 和电极端子 203 粘合起来，从而固定锂电池主体 202 和叠层体 220 的位置。随后，将后缝密封部 206 密封后，用非电极端子一侧的实热封棒 216 和电极端子一侧的实热封棒 217 分别形成前密封部 207 和后密封部 208。虽然在图 21 中只显示了各热封棒，实际上每一热封装置包括热封棒和压力板。

由于形成密封部 207 和 208，锂电池主体 202 能密封包装在袋体 105 中。如图 19 (b) 中所示，在未粘合部分 209 (该部分在前密封部 207 和后密封部 208 之间延伸) 的另一侧部分形成切口 212。从以高生产率生产锂电池的角度出发，最好同时形成密封部 207 和 208 和切口 212。然而，也可以在形成密封部 207 和 208 之前和之后再形成切口 212。又，将每个包装体切下后再设切口也可。切口 212 的设置有利于将一对未粘合部 209 的薄片向后翻折。

由于形成前密封部 207 和后密封部 208，如图 19 (a) 所示，沿切割线 213 切割叠层构造体 220 从而将每个包装袋体 205 从叠层构造体 220 分离。

如图 18 (b) 和 18 (c) 中所示，将切割下的每个袋体的非密封部分 209 分别向外侧翻折，形成翻折部 210，并且使翻折部 210 与叠层构造体 220 的叠合面部分粘合。翻折面的粘合是用热熔的粘合剂或双面带等粘合，并形成粘合部 211。

由于端部的未粘合部 209 的翻折，袋体 205 的电极端子露出部的端面仅形成热封层 223，因此，不需担心在袋体端面露出的金属阻透层 222 和电极端子 203 的接触而短路（图 23（a）（b））。

除了以上提到的枕型包装袋体以外，本发明锂电池包装形态图 22 中所示的不同型式袋体也可适用。

例如图 22（a）、22（b）、22（c）和 22（d）中分别显示的是具有三边密封袋体 205 的锂电池；具有四边密封袋体 205 的锂电池；和具有枕型袋体 205 的锂电池。在如图 22（d）中所示的具有枕型袋体 205 的锂电池中，此时，电极端子 203 从后缝密封部 206 处伸出，电极端子 203 的一部分被粘合到袋体 205 的后缝密封部 206 上，并且将端部形成非密封部分 209 将该非密封部翻折，形成翻折部 210。

因为枕型包装能与锂电池主体紧密配合并且能被轻易用于自动化锂电池包装工艺，因此，图 22（c）中所示的枕型袋体 205 是最优选的。

以下参照图 23（a）和 23（b）描述用于形成本发明锂电池的叠层构造体 220。叠层构造体 220 有能被热粘合到电极端子 203 的热粘合性最内层 223 可使用对电极端子 203 也有粘合性的树脂。叠层构造体 220 需要设置阻透层 222。通常，最外层 221 是具有高强度的膜。当需要时，将中间层 224 等叠层。可以使用粘合剂或粘合剂树脂将叠层构造体 220 的各层粘合到一起。

用于形成锂电池袋体 205 的叠层构造体 220 基本结构是由最外层 221、叠层到最外层 221 的阻透层 222、叠层到阻透层 222 的热封层（热粘合性树脂层）223 组成。加强层 224 也可以被夹在阻透层 222 和热封层 223 之间从而保护阻透层 222 并且保持袋体 205 的阻透性；即，如图 23（b）中所示叠层构造体 220 可以是形成：最外层 221/阻透层 222/加强层 224/热封层 223。如图 23（b）中所示，叠层构造体 220 也可以提供夹在最外层 221 和阻透层 222 之间的附加加强层 224a。

在图 23（a）和 23（b）中，粘合剂层 225 被夹在相邻层 211、222、223、224 和 224a 之间。

再将参照图 23（a）和 23（b）描述用于形成本发明锂电池包装袋体 205 的叠层构造体 220 的构成。

就最外层 221 材质来说，作为印刷、叠层体的基材层它有作为膜的抗来强度，耐磨损性好，而且，要使用绝缘性的材质。具体地说，

用于形成最外层 221 的膜是用聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚丙烯树脂、聚碳酸酯树脂等所制的膜。最好使用具有取向的膜。

最外层 221 的厚度在 5 到 30 μm 范围内, 最好在 10 到 25 μm 范围内。

如图 23 (b) 中所示, 附加的加强层 224a 也可以被夹在最外层 221 和阻透层 222 之间。附加的加强层 224a 与上述最外层 221 的膜一起, 增强叠层构造体 220 的强度并且用于防止阻透层 222 受损伤。作为附加加强层 224a 的材质可用聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚丙烯树脂、聚碳酸酯树脂等的取向膜或非取向膜。考虑到强度, 这些树脂的双轴取向膜是特别想要的。

阻透层 222 必须选用完全的阻透特性的材质以便阻止水气渗入锂电池包装体 205。

如果水分渗入锂电池包装体 205, 由于水气和锂电池电解质反应产生氟化氢, 氟化氢渗入叠层构造体各层, 成为叠层构造体层间剥离的原因。叠层构造体必须有完全的阻透特性, 具体的说, 叠层构造体必须是完全不透潮的。通过对形成阻透层 222 的材质和阻透层 222 厚度作用所作的实验结果, 形成阻透层 222 的金属箔具有 20 μm 以上厚度者是有希望的。厚度低于 20 μm 的金属箔原本就有针孔, 由于包装体被弯曲, 恐怕要在金属箔中形成新的针孔和裂缝。作为上述阻透层可用铜、锡、铅、铁、铝等金属箔和这些金属的合金箔。因为铝箔是相对便宜, 易于加工, 比重小, 所以最好使用铝箔。作为阻透层 222 的金属箔厚度必须在 10 μm 以上, 最好在 15 到 40 μm 范围内。

夹在阻透层 222 和可热封层 223 之间的加强层 224 具有防止损害作为阻透层 222 的金属箔的效果, 所谓金属箔的损害是由于叠层构造体弯曲所致阻透层 222 中形成针孔; 或由于包容物(锂电池本体)的锐角所引起的损伤。加强层 224 可以是与附加加强层 224a 有相同组成材质, 可使用如由以下任何一种树脂组成的取向或非取向膜: 聚丙烯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、和聚碳酸酯树脂。当考虑到强度, 特别希望双轴取向膜作为加强层 224。

用于形成本发明锂电池包装袋体 205 的叠层构造体 220 的热封层(热粘合树脂层) 223 可使用在热封层本身之间具有热封性的树脂以及对电极端子 203 也具有热封性的树脂(电极端子由导电性材料, 如铜

箔或铝箔形成)。

形成可热封层 223 的树脂必须是不致因锂电池电解液而劣化的物质。

作为用于形成热封层 223 的树脂是：例如，除乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物之外，也可使用在聚乙烯或聚丙烯中混入上述共聚物的一种或二种以上所得的聚烯烃树脂。特别是最好使用不饱和羧酸或其酐（丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸及其酐等）对酸改性聚烯烃（例如将乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物那样的酸成分共聚并改性的聚烯烃树脂；或聚乙烯、聚丙烯和它们和 α -烯烃的共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物或它们的三元共聚物等的聚烯烃树脂）进行接枝共聚物而改性的聚烯烃树脂。在这些树脂中，具有 100℃以上熔点的树脂被用于形成高耐热的电池包装。

使用二液硬化型的异氰酸粘合剂的干叠层工艺；将粘合性树脂挤出粘合的夹层干叠层工艺；或通过将热粘合膜夹在层间并对层施以热加压贴合的热叠层工艺，将形成锂电池包装叠层构造体的组成层粘合起来。

在这些叠层工艺中可选择使用具有耐电解液性和生产率大的方法。

准备好由上述叠层体 220 组成的一对片 205a 和 205b，将各片 205a、205b 的叠层体 220 重合，使其间的热粘合树脂层相对，通过形成热密封部 207、208 制成。

实施例

以下将描述用于本发明锂电池的包装形态和包装方法。锂电池主体 202 由基体部分 204 和电极端子 203 构成，基体部分 204，是尺寸为 110 mm × 70 mm × 1.5 mm。电极端子 203 与基体部 204 的端部连接和电极端子的长为 25 mm。

用于形成锂电池 201 包装袋体 205 的叠层构造体 220 有以略号表示的以下结构。

PET16/DL/AL20/DL/PET16/AD50 (1)

[缩略符号 PET: 聚酯膜、DL: 干叠层、AL: 铝箔、AD: 酸改性

聚烯烃树脂，缩略符号后的数字是层厚 μm]

上述 AD，即，酸改性聚烯烃树脂的热封层，是通过挤出叠层工艺将酸改性聚烯烃树脂直接形成酸改性不饱和聚烯烃膜。

另外，在本实施例中向枕型包装机械中输送卷形叠层构造体 220，在该机械中也形成枕型包装袋体，边将锂电池主体 202 连续送入袋体，边将每一袋体的前后端部密封。同时，将存在于电极端子 203 的部分的非密封部分 209 的两端冲除，直到断落，用枕袋包装机自动进行包装。另外，将非密封部分 209 翻折并且使用粘合剂膜将翻折部 201 和其重合面粘合。

不管电极端子 203 向任何方向弯曲，所得锂电池 201 的电极端子 203 都不会与构成壳 205 的叠层构造体 220 中的导电层 222 发生短路。锂电池 201 在自身基本功能上很正常。

在本实施例中，上述翻折部 210 与其重合面的粘合是使用两面带，但使用热熔粘合剂和粘合剂敷贴机很容易实现自动化。

本发明锂电池包装形态不必担心电极端子和金属阻透层断面发生接触而短路，该金属阻透层是在形成袋状体的叠层体中被叠层的。

本发明电池包装生产方法能相当有效地用于在线装配模式制造包装体并将锂电池包装在包装中。

第十实施方案

参照图 24 到 27 描述本发明第十实施方案。图 24 是本发明电池包装材料叠层体的典型剖面视图，图 25 是本发明锂电池一实施例的透视图，图 26 是沿图 25 的线 X-X 所作的典型剖面视图，图 27 是沿图 25 的线 Y-Y 所作的典型剖面视图。图 24 到 27 的标号是：叠层构造体 301、铝箔 303、易粘合处理面 304、粘合剂层 305、内层 306、锂电池 310、袋体 311、锂电池主体 312、电极 313、后缝密封部 314 和热粘合部 315。

参照图 24，将内层 306 通过粘合剂层 305 叠层到在铝箔表面上形成的易粘合层 304（该 304 层）上，从而形成叠层构造体 301。

如图 25 到 27 中所示，通过将锂电池主体 312 密封在枕型袋体 311 中形成锂电池 310，该袋体有后缝密封部 314，部分电极 313 从袋体 311 伸出，同时，同一电极的其它部分被密封在热粘合端部 315 中。本发明叠层构造体 301 是用于形成锂电池包装袋体 311 的主要结构。

以下，具体描述本发明叠层构造体 301。

首先，为使叠层构造体 301 的铝箔 303 能防止水气和气体渗入锂电池 310，从铝箔中原来存在的针孔和加工及处理中耐针孔性角度出发，铝箔 303 的厚度是 15 μm 以上，最好铝箔为 20 μm 以上。从可加工性（叠层加工，凹凸模压和制袋加工）和便于处理袋体的角度出发，厚度为 100 μm 以下的软铝箔是合适的，最好 80 μm 以下。

其次就在铝箔 303 的至少一个面上所设易于粘合处理的处理面 304 加以说明。该易处理面 304 是为了如下目的而形成的：通过使用粘合剂层 305 将铝箔 303 和内层 306 牢固粘合到一起，同时保护铝箔 303 内层 306 的至少一个表面不被锂电池电解质或氢氟酸（由电解质水解产生）的有害作用所损害。作为具体设置形成该易处理面 304 的方法有例如：将至少是铝箔 303 内层侧面首先由已知脱脂工艺（如碱浸工艺、电解净化工艺、酸洗工艺、电解酸洗工艺或酸活化工工艺等）进行脱脂处理，随后，在脱脂处理面上，涂敷一种处理液（水溶液），该处理液中含有作为主要成分的金属磷酸盐（如磷酸铬、磷酸钛、磷酸氧化锆或磷酸锌，或这些金属盐的混合物）；或者涂敷有一种处理液（水溶液），该处理液包含作为主要成分的非金属磷酸盐或这些非金属磷酸盐的混合物；或将这些盐中的一些和水性合成树脂混合制备的处理液（水溶液），其中，水性合成树脂是丙烯酸树脂、酚醛树脂或氨基树脂等，涂敷是通过已知的涂敷工艺如辊涂工艺、照相凹版式印刷工艺或浸渍工艺等。例如，当使用磷酸铬溶液处理时，该易处理面的膜是由磷酸铬（ CrPO_4 ）、磷酸铝（ AlPO_4 ）、氧化铝（ Al_2O_3 ）、氢氧化铝（ $\text{Al}(\text{OH})_x$ ）或氟化铝（ AlF_x ）组成的膜。当使用磷酸锌溶液时，该易粘合层是由磷酸锌水合物（ $\text{Zn}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、磷酸铝（ AlPO_4 ）、氧化铝（ Al_2O_3 ）、氢氧化铝（ $\text{Al}(\text{OH})_x$ ）、或氟化铝（ AlF_x ）组成的膜。当用磷酸锌处理液处理时，该处理面的膜由磷酸锌水合物（ $\text{Zn}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、磷酸铝（ AlPO_4 ）、氧化铝（ Al_2O_3 ）、氢氧化铝（ $\text{Al}(\text{OH})_x$ ）、氟化铝（ AlF_x ）等组成。固化的易粘合层 304 的厚度在 1 到 200 nm 范围内，通常在 10 到 50 nm 范围内。当使用含有水性合成树脂的混合物的处理液（水溶液）时，该易粘合层 304 厚度在 100 到 500 nm 范围内。

可用另一方法形成易粘合层 304，例如，该方法是通过碱浸工艺、电解净化工艺、酸洗工艺、电解酸洗工艺或酸活化工工艺对铝箔 303 的

至少一个表面脱脂，随后，使该铝箔 303 净化后的表面经受已知的阳极氧化工艺处理。通过这个方法形成的保护层 340 是氧化铝膜 (Al_2O_3 膜)。通常，氧化铝膜的厚度在几微米到几百微米范围内的 Al_2O_3 。根据本发明，作为易粘合层 304 的氧化铝膜的合适厚度在几微米到 20 μm 范围内。

如图 27 中所示，叠层构造体的内层 306 可以是能形成热粘合部 315 (该含有电极 313 的一部分) 的热粘合层；或者也可以是用于加强热粘合性树脂层的加强层，该加强层用于对将一对内层 306 粘合到一起的热粘合性树脂层增强。不管用哪一种方法，内层 306 的熔点应为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上，这在确保锂电池的环境适应性 (耐热性和耐寒性) 是必要的。从这些要求的角度出发，作为形成内层 306 的材料是聚烯烃树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、氟树脂、或这些树脂的衍生物和混合物。

聚烯烃树脂包括低密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、线性低密度聚乙烯树脂、使用单点催化剂所聚合的乙烯- α -烯烃共聚物、离聚物、聚丙烯树脂、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚丁烯树脂、维卡软化点为 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上的不饱和羧酸接枝聚烯烃树脂 (包括不饱和羧酸接枝聚乙烯树脂、不饱和羧酸接枝聚丙烯树脂和不饱和羧酸接枝聚甲基戊烯等树脂) 和这些树脂的改性物。

丙烯酸树脂包括乙烯-甲基丙烯酸衍生物共聚物，乙烯-丙烯酸衍生物共聚物。更具体的讲，丙烯酸树脂是乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物。

聚酯树脂包括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、聚碳酸酯以及这些树脂的共聚物和改性物。

氟树脂包括四氟乙烯、三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、乙烯四氟乙烯、聚一氟三氟乙烯、乙烯-一氟三氟乙烯共聚物和四氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。

上述树脂可使用这些树脂的取向或未取向膜。当需要时，膜的表面可以经过电晕放电工艺处理和/或常压等离子工艺处理。当内层 306 被用作热粘合树脂层单层时，必须将图 25 和图 27 所示电极 313 的热

粘合部 315 密封到毫无缝隙。内层 306 厚度至少为 10 μm ，更好是 50 μm 以上。虽然考虑内层 306 的密封能力时，作为上限，内层 306 可以是约 100 μm 厚，但从减少费用和形成小体积锂电池的角度出发，内层 306 的合适厚度是 100 μm 以下。当内层 306 被用作加强热粘合树脂层的加强层时，内层 306 的合适厚度在 10 到 50 μm 范围内。再从减少费用和形成小体积锂电池的角度出发，加强层和热粘合性树脂层的厚度的总和以 100 μm 以下为适当。

以下将描述粘合剂层 305。作为形成粘合剂层 305 的树脂是用于干叠层的已知粘合剂，其中包括聚酯树脂、聚醚树脂、聚氨酯树脂、聚醚型聚氨酯、聚酯型聚氨酯、异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚乙烯-亚胺树脂、氰基丙烯酸酯树脂、有机钛化合物、环氧树脂、酰亚胺树脂、硅氧烷树脂以及这些树脂的改性物或混合物。作为此粘合剂层 305 的形成方法是用已知的涂敷方法在易粘合处理面 304（该面形成在铝箔 303 上）上涂敷前述树脂组成的溶液成膜状，并且使膜变干形成粘合层 305，已知的涂敷方法中有如辊涂方法或照相凹版式涂敷方法。随后内层 306 被粘合到处理面 304 面上的涂敷面上，以便完成由铝箔 303 和内层 306 叠层构造体。

可适当地将硅烷偶联剂混合在用于形成粘合层 305 的树脂中。作为硅烷偶联剂是：例如，环氧类有机硅烷化合物包括例如 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷；胺类有机硅烷化合物，其中包括[3-(2-氨基乙基)氨基丙基]三甲氧基硅烷等；或异氰类有机硅烷化合物其中包括 3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷等。因为环氧类有机硅烷化合物与异氰类有机硅烷化合物比与金属有更高的亲和力所以进一步提高粘合性，所以环氧类有机硅烷化合物是更优选的。胺类有机硅烷化合物本身具有硬化剂的功能并且具有短粘合剂适用期。形成粘合剂层 305 的树脂中的硅烷偶联剂固体含量 1% 以上、小于 50%，最好 10% 以上、小于 30%。

由于本发明叠层构造体 301 在内层 304 上设有热粘合性树脂层，故能被用于形成锂电池包装体。然而，与金属罐体相比，由叠层构造体 301 形成的包装的抗外力，特别是抗刺穿强度未达到足够高。为提供在铝箔 303 外侧具有足够高抗刺穿强度的叠层构造体，由双轴取向聚酯膜或聚酰胺膜组成的外层被粘合到铝箔 303 的外表面上。作为聚

酯膜是聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸丁二醇酯膜和聚碳酸酯膜等。作为聚酰胺膜是尼龙 6, 尼龙 66 等的膜。外层是至少一种双轴取向聚酯或双轴取向聚酰胺膜, 膜厚为 6 μm 以上, 最好在 12 到 25 μm 范围内。作为将外层和铝箔 303 叠层的方法, 可以使用前述粘合剂层 305 树脂的已知干叠层工艺, 外层和铝箔 303 可以被叠层。当然, 双轴取向聚酯或聚酰胺膜的粘合表面用电晕放电工艺加工。

实施例

以下举实施例进一步详细描述第十实施方案的本发明。为了脱脂, 将 20 μm 厚的软铝箔 (未处理箔) 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的 10% 重量比氢氧化钠溶液中浸泡 4 分钟后水洗, 再用去离子水水洗后, 再经受热风干燥, 以便制备脱脂软铝箔。再在稀释硫酸浴中, 对该脱脂软铝箔进行阳极氧化工艺处理, 以便在该脱脂软铝箔的表面形成作为保护层的氧化铝膜 (Al_2O_3 膜), 从而获得形成氧化铝膜的软铝箔。

实施例 1

将以 10 重量% 磷酸铬为主成分的水溶液涂敷到脱脂软铝箔的一个表面上, 并且该膜被烘干从而形成易粘合处理面。在混合聚酯多醇和双酚 A 型环氧树脂的混合溶液内再混以三氯乙烯二异氰酸酯 (TDI) 所制备的混合液被涂敷到易粘合处理面上, 从而形成每单位面积干重 4g/m² 的粘合剂层。同时, 将该粘合层和经过电晕放电工艺进行表面处理的 25 μm 厚双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜粘合到铝箔上从而形成实施例 1 中电池外装用的叠层构造体 301。

实施例 2

实施例 2 中的叠层构造体 301 的形成是用实施例 1 中形成叠层构造体 301 的相同程序, 只是使用以 5% 重量磷酸铬为主成分的水溶液和含 10 重量% 甲基丙烯酸羟乙酯的溶液制备的混合液来代替含 10% 重量磷酸铬的溶液。

实施例 3

实施例 3 中的叠层构造体 301 的形成是用实施例 1 中形成叠层构造体 301 的相同程序, 只是向涂有氧化铝膜的软铝箔的一个表面涂敷由混合聚酯多醇、双酚 A 型环氧树脂和 TDI 制备的混合液得到每单位面积干重为 4g/m² 的粘合剂层, 同时使用该粘合剂层将经过电晕放电工

艺处理的 25 μm 厚双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜粘合到铝箔上。

实施例 4

将混合以含 5 重量%磷酸铬为主成分的水溶液和含 10 重量%丙烯酸羟乙酯的水溶液制备的混合液涂敷到脱脂铝箔的一个表面, 并且将其烘干, 从而在脱脂软铝箔的表面形成易粘合处理面层。通过涂布由聚酯多醇、酸酐和环氧树脂组成的混合溶液并且烘干该膜, 从而在易粘合层上形成每单位面积干重为 6 g/m^2 的粘合剂层 A。其次, 将由聚酯多醇和 TDI 组成的混合液涂布并烘干, 从而在经过电晕放电工艺处理的 25 μm 厚双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面上形成每单位面积干重为 6 g/m^2 的粘合层 B。粘合层 A 和 B 被结合到一起从而形成本发明外装用的叠层构造体 301。

实施例 5

在涂有氧化铝膜的软铝箔表面上将由聚酯多醇、酸酐和环氧树脂组成的混合液涂布并且烘干, 从而形成每单位面积干重为 6 g/m^2 的粘合层 A。其次, 将由聚酯多醇和 TDI 组成的混合液涂布并且烘干, 从而在经过电晕放电工艺处理的 25 μm 厚双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面上形成每单位面积干重为 6 g/m^2 的粘合层 B。粘合层 A 和 B 被结合到一起从而形成本发明外装用叠层构造体 301。

实施例 6

实施例 6 中的叠层构造体的形成是用实施例 1 中形成叠层构造体 301 的相同程序, 只是通过混合聚酯多醇、环氧树脂和 TDI 制备的混合液被以由聚酯多醇、双酚 A 型环氧树脂、TDI 和 15 重量%的固体环氧有机硅烷化合物(具体讲, 是 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)制备的混合液代替, 将替代的混合液涂敷到脱脂软铝箔上形成的易粘合剂层上, 从而制得本发明外装用的叠层体 301。

对比例 1

将聚酯多醇、双酚 A 型环氧树脂和 TDI 制备的混合液涂敷到 20 μm 厚的铝箔(未处理箔)的一个表面上, 从而形成每单位面积干重为 4 g/m^2 的粘合剂层。同时, 该粘合剂层与经过电晕放电工艺表面处理的 25 μm 厚双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯面粘合, 从而形成对比例 1 中的叠层构造体。

实施例 1 到 6 所制的叠层构造体和对比例 1 中叠层构造体被浸在 60

℃的如下电解液中，并且用如下评价法按时间顺序评价每一叠层构造体中铝箔和双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜之间的粘合强度变化。评价的结果被列在表 10-1 中。

电解液：将六氟化磷锂溶解在混合溶液（碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯/碳酸二甲酯=1/1/1）中溶解，制备 1M 六氟化磷锂溶液。

在表 10-1 中，双环代表“难于剥离”，单环代表“可剥离”，三角代表“易剥离”和叉代表“叠层剥离”。

表 10-1

	粘 合 强 度					
	初期	1 天后	3 天后	5 天后	7 天后	10 天后
实施例 1	○	○	○	○	○	○
实施例 2	○	○	○	○	○	○
实施例 3	○	○	○	○	○	○
实施例 4	○	○	○	○	○	○
实施例 5	○	○	○	○	○	○
实施例 6	○	○	○	○	○	○
比较例 1	○	×	×	×	×	×

*表中的“初期”一栏表示将各电池外装用叠层体浸渍于电解液之前的状态。

如从表 10-1 中所了解那样，在实施例 1 到 6 的所有叠层构造体中铝箔和双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜之间的粘合强度随时间的减小是不明显的，并且具有优良抗电解液特性。

从前述描述中可以明显看出，本发明叠层构造体具有优良的对水蒸气和其它气体阻透特性，特别是还具有优良的抗电解质特性，并且保持了本发明叠层构造体中铝箔和内层之间的初始粘合强度。

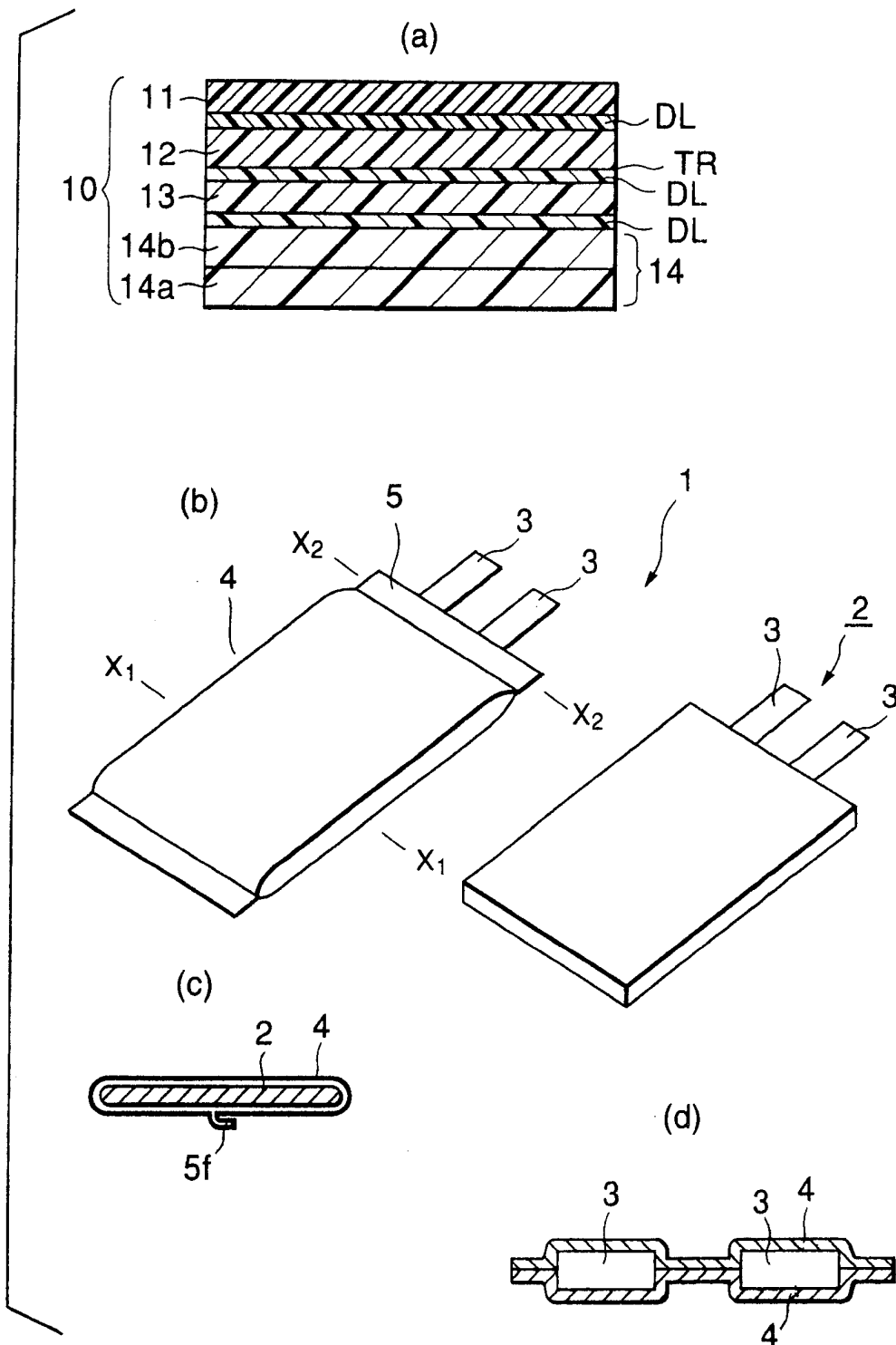


图 1

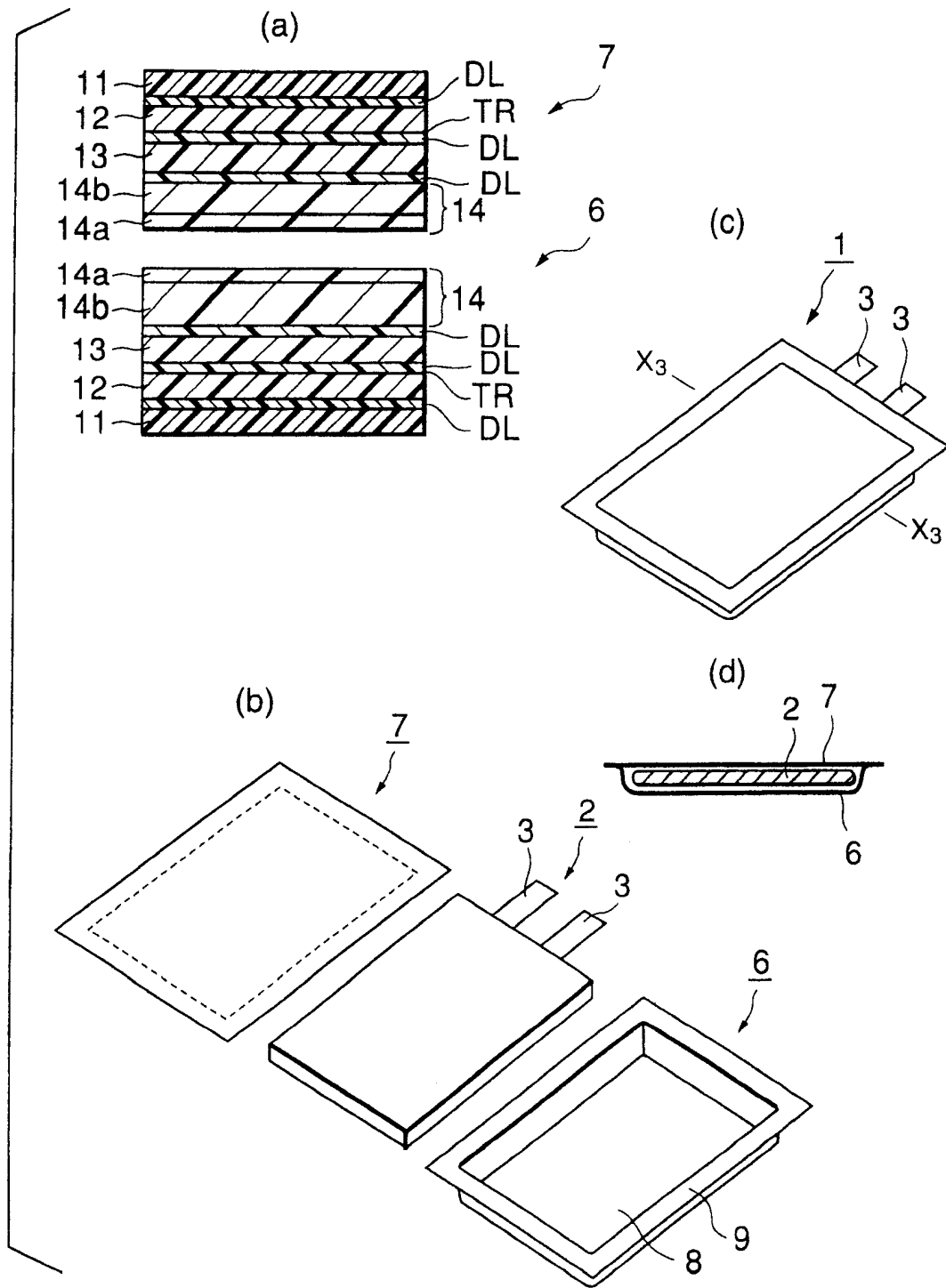


图 2

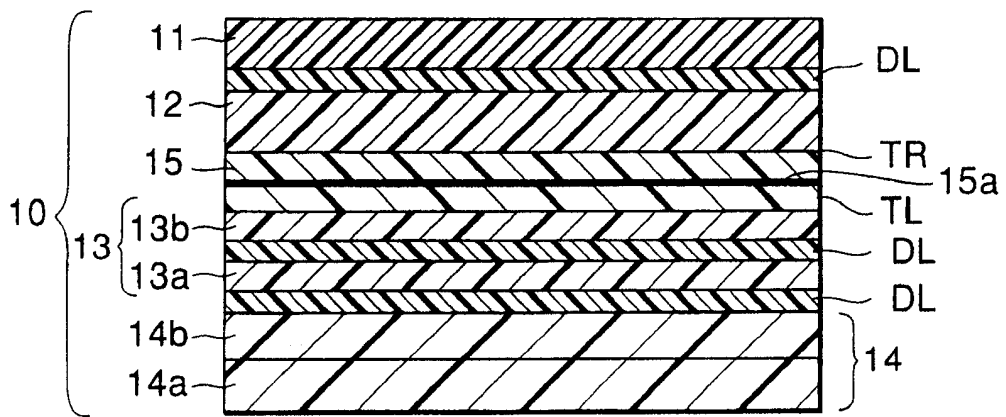


图 3

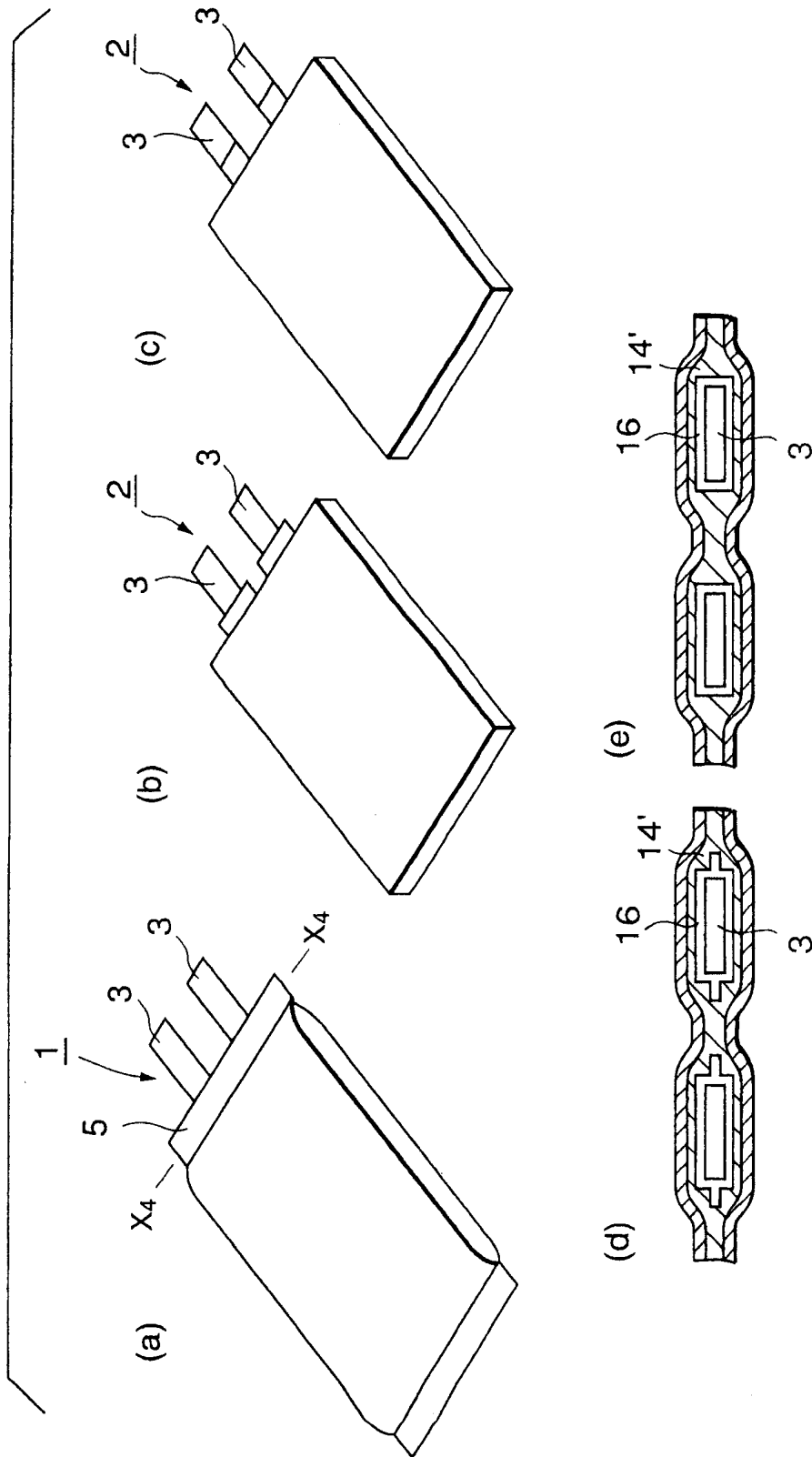


图 4

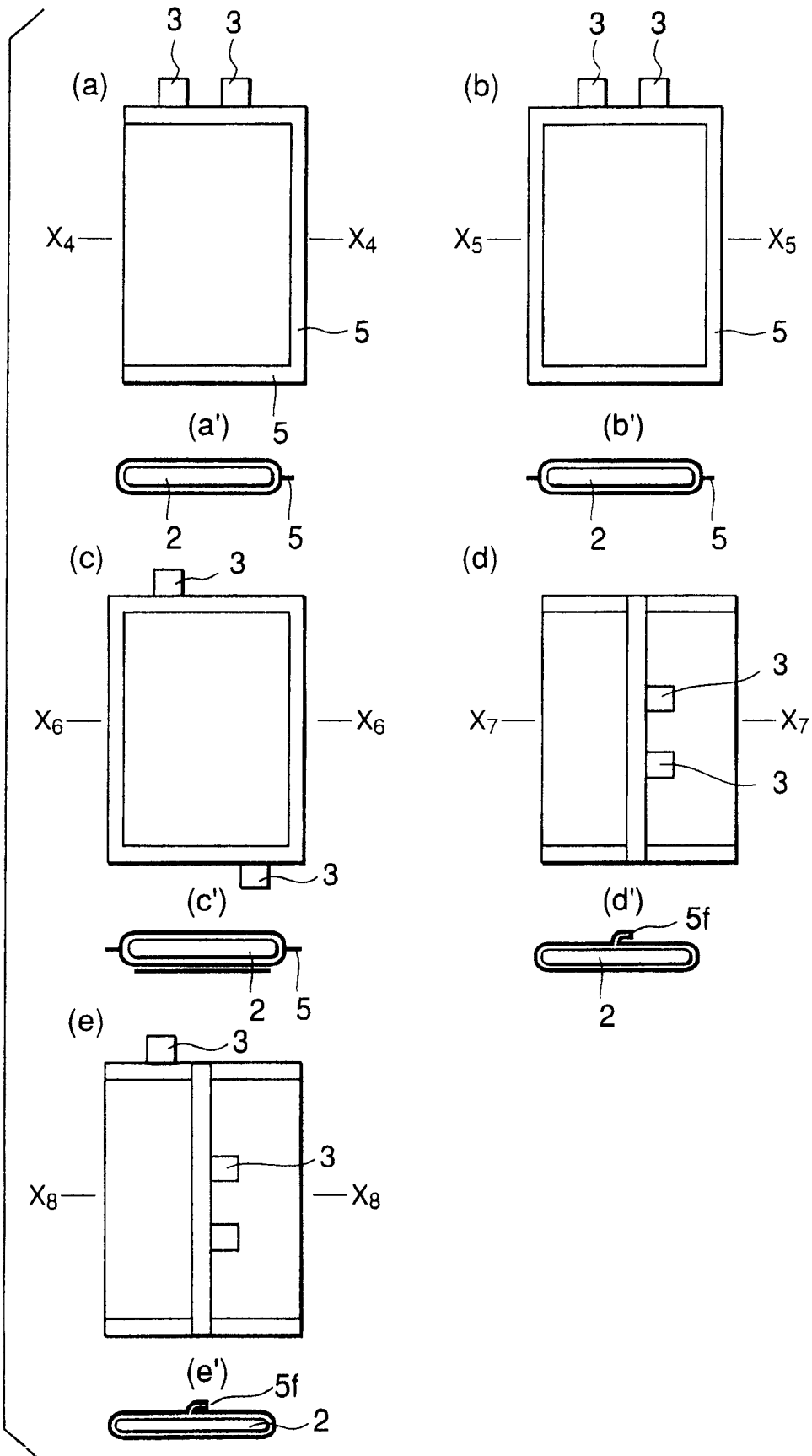


图 5

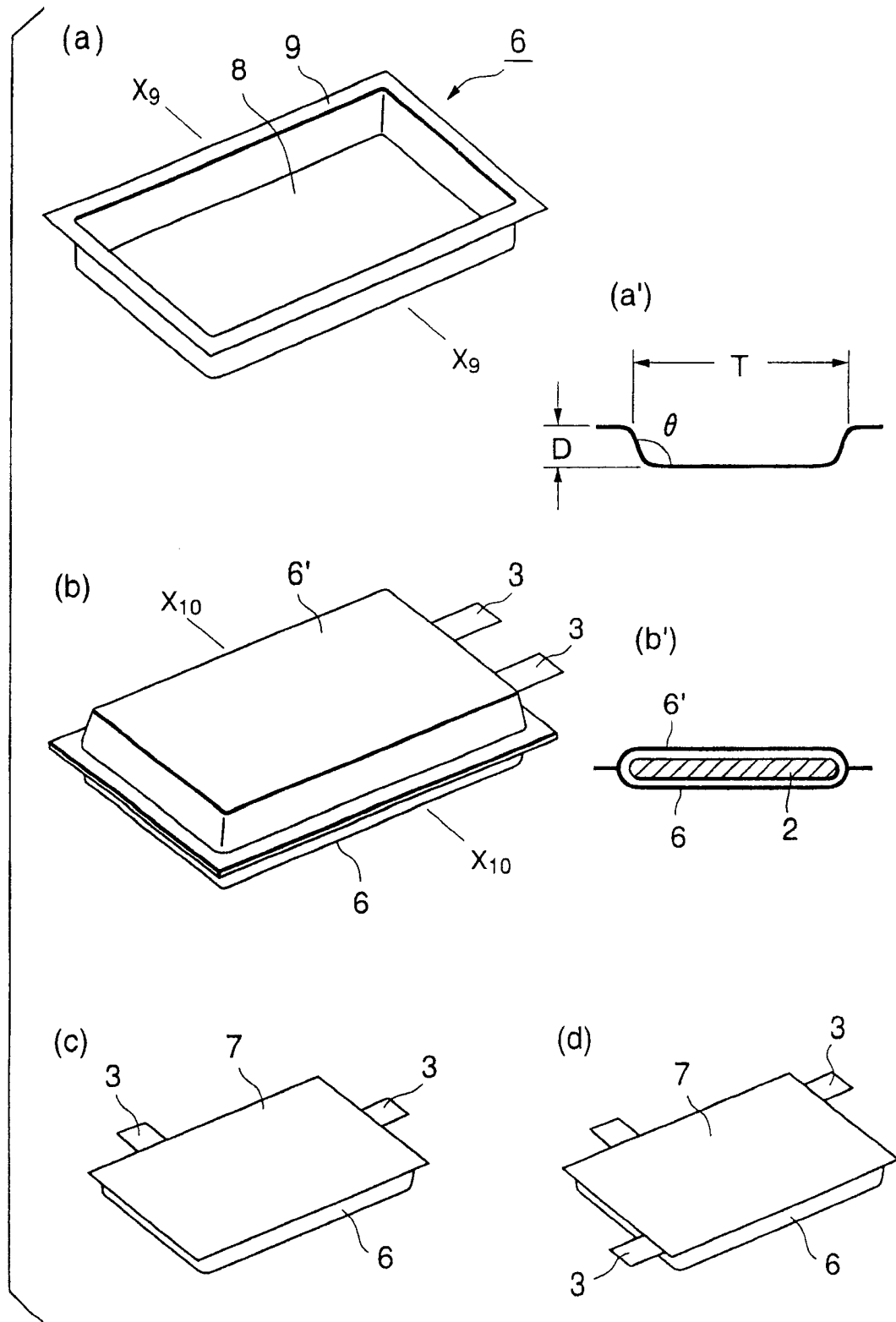


图 6

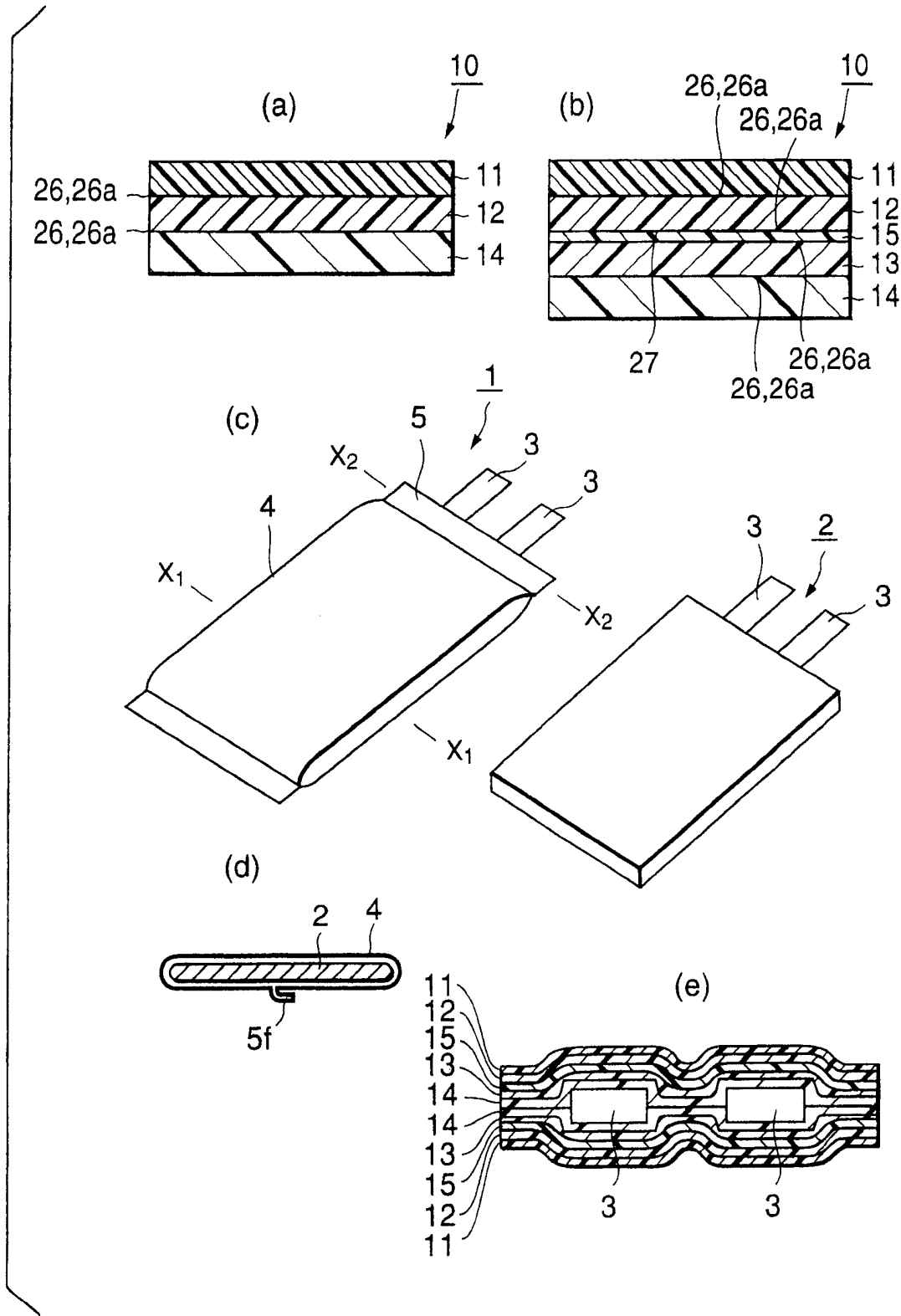


图 7

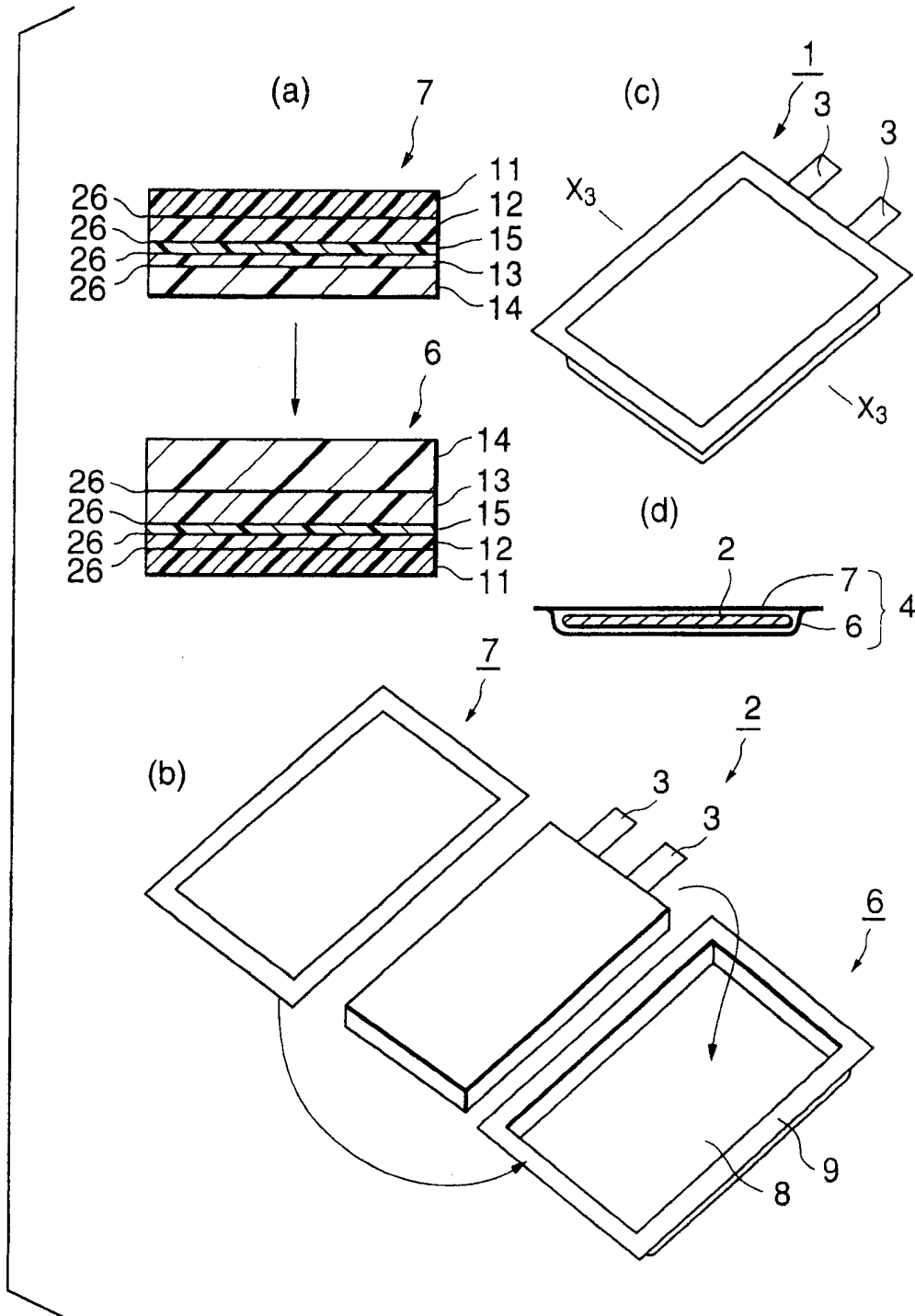


图 8

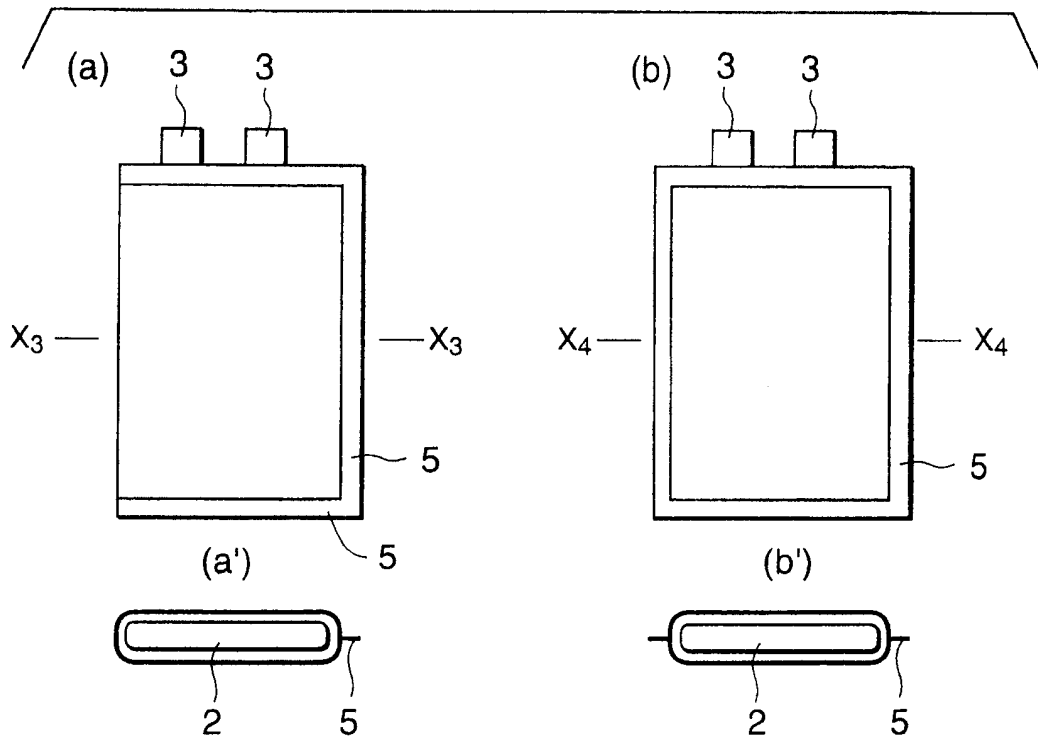


图 9

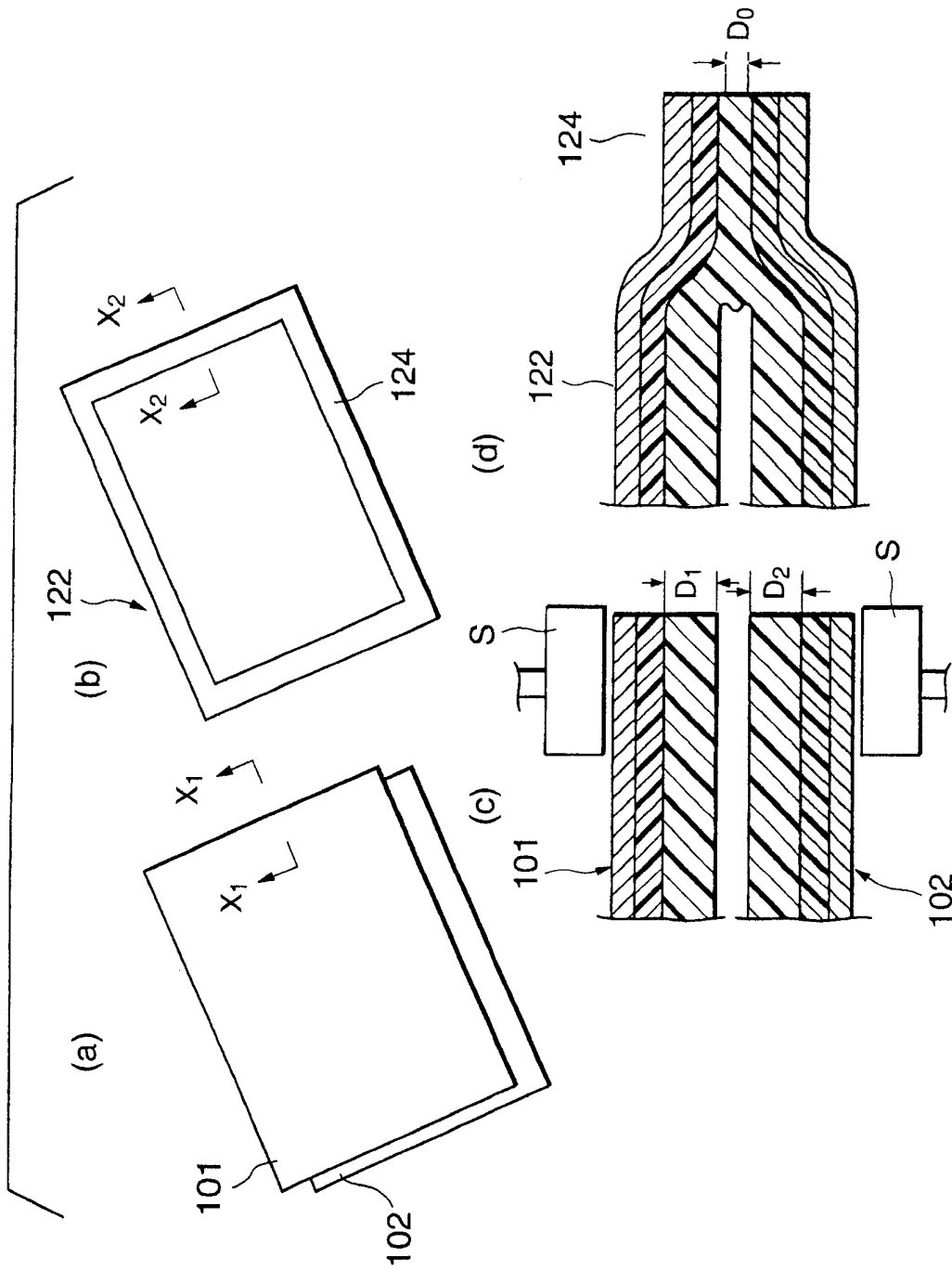


图 10

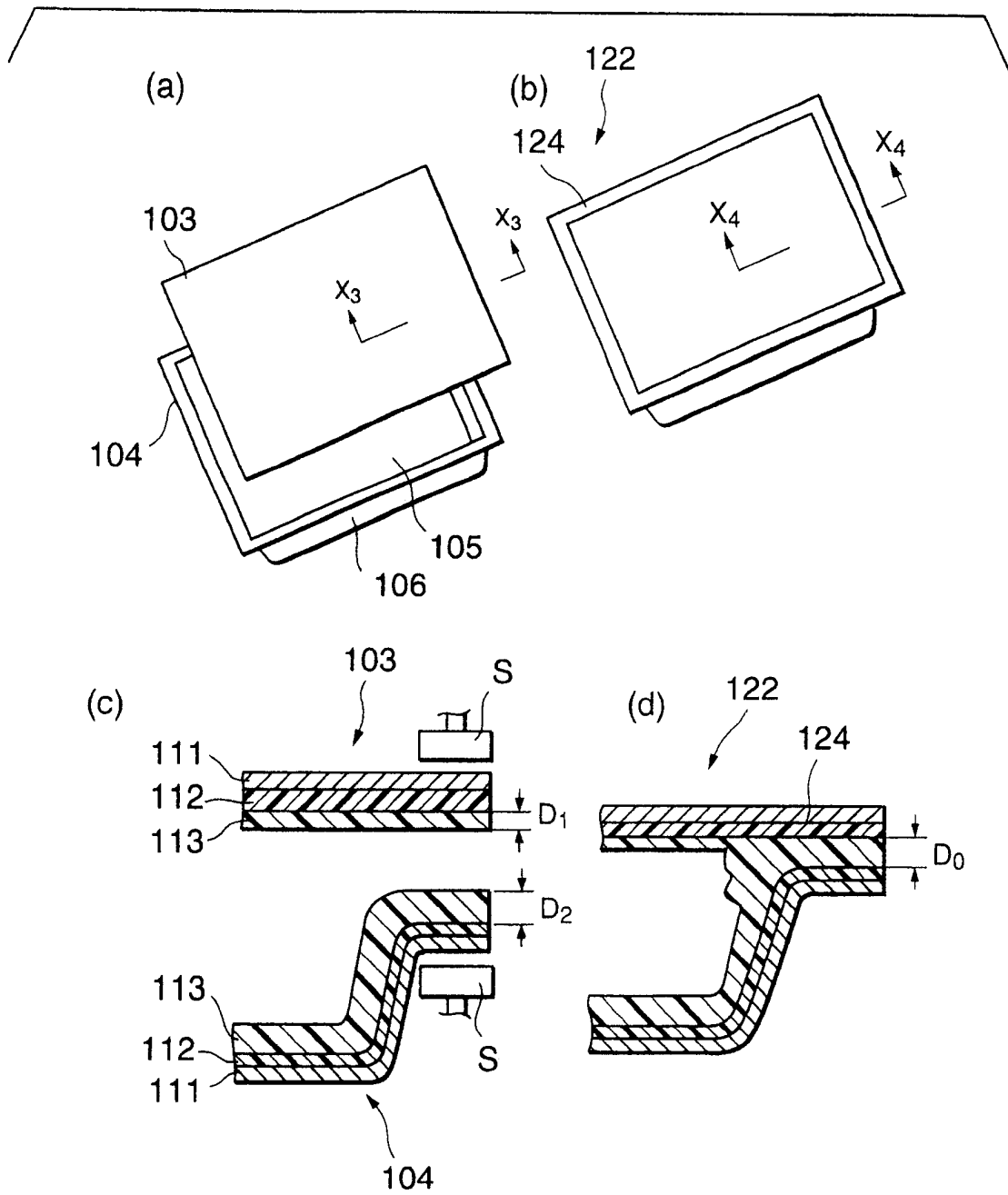


图 11

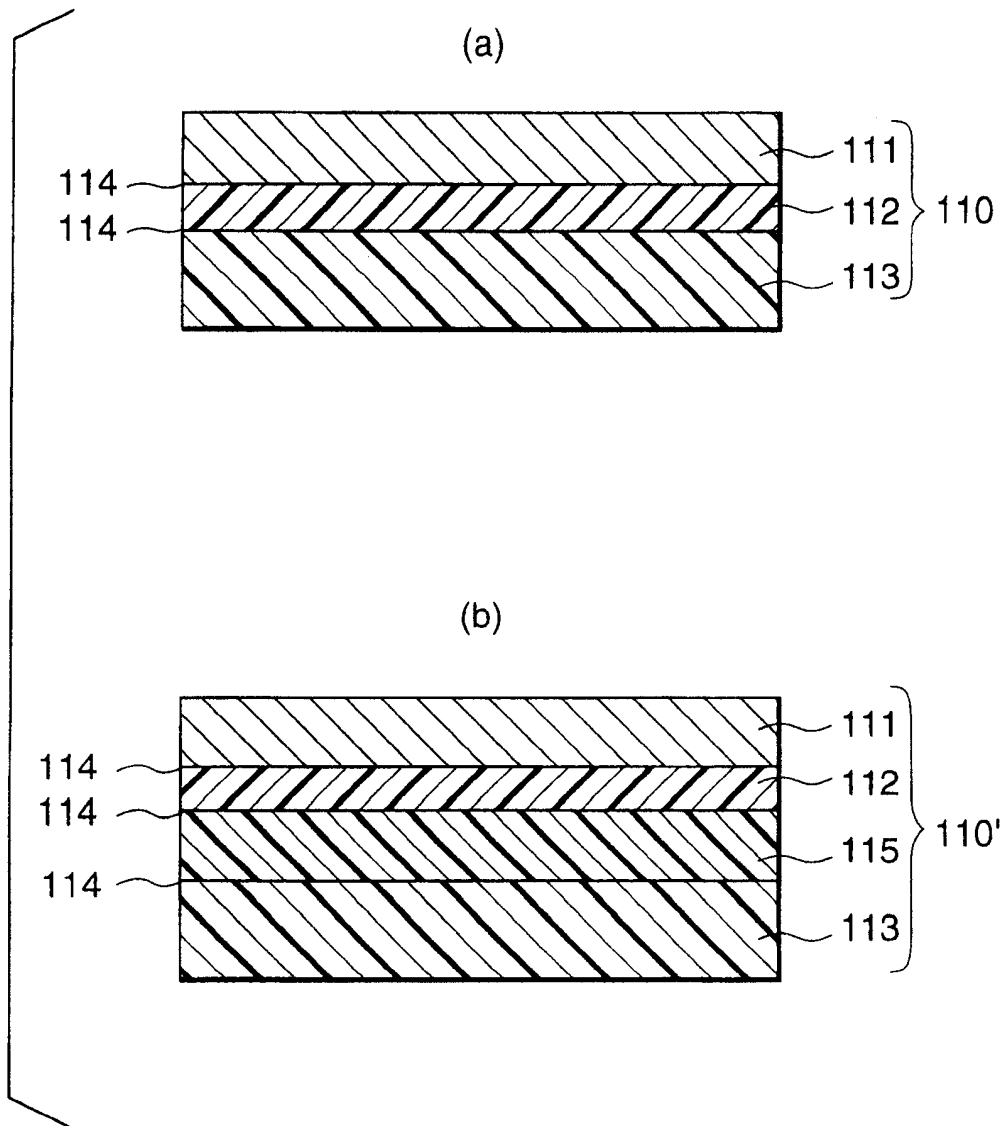


图 12

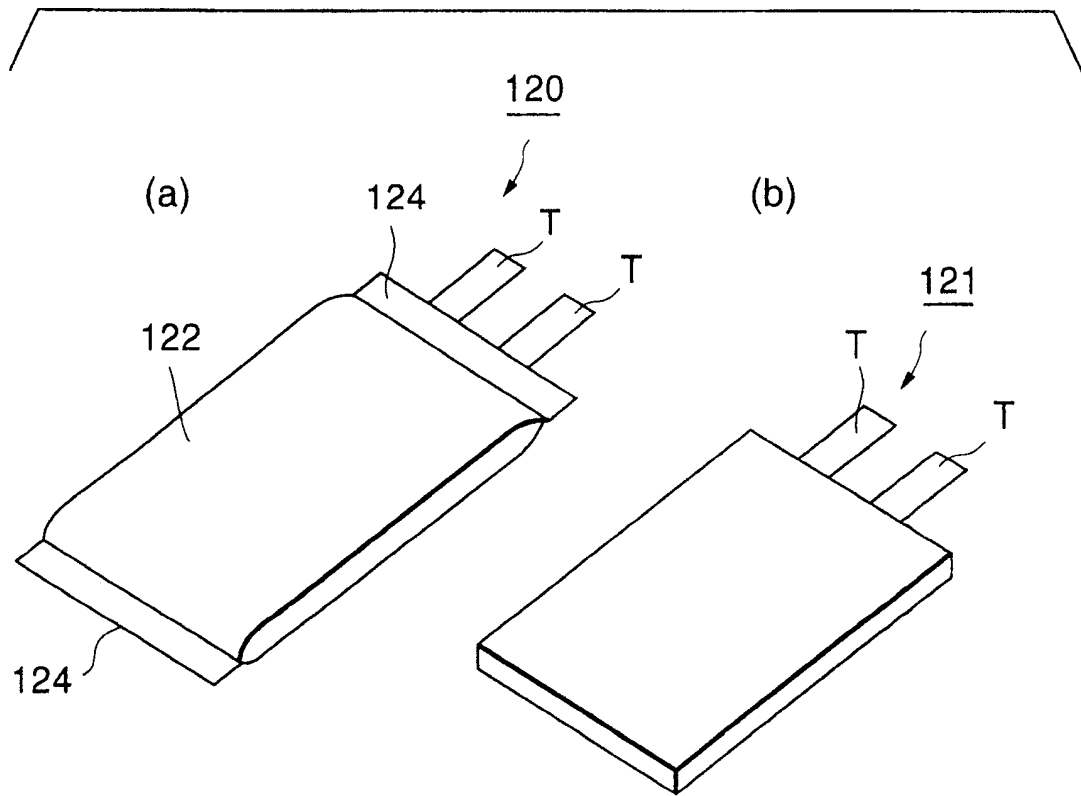


图 13

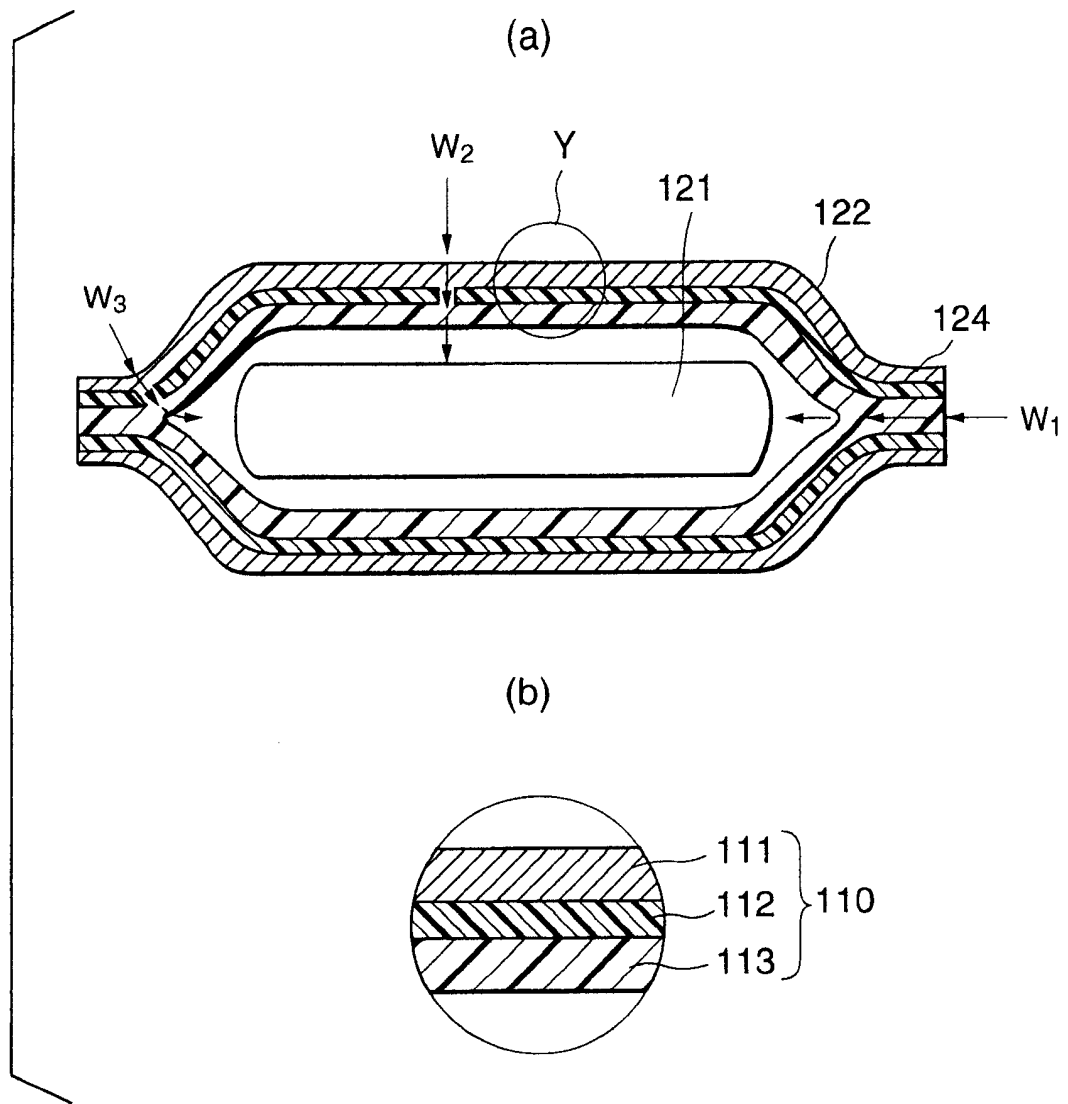


图 14

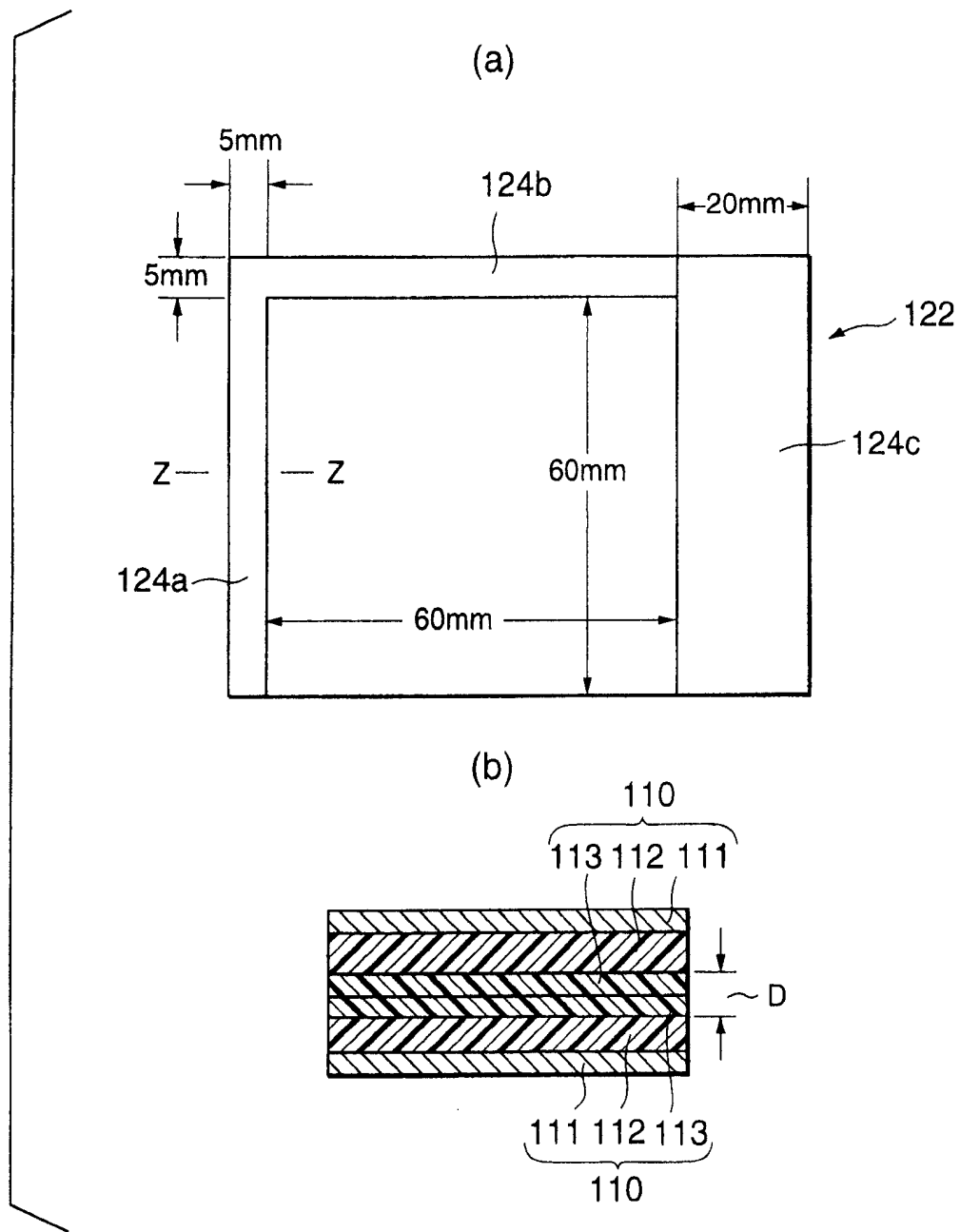


图 15

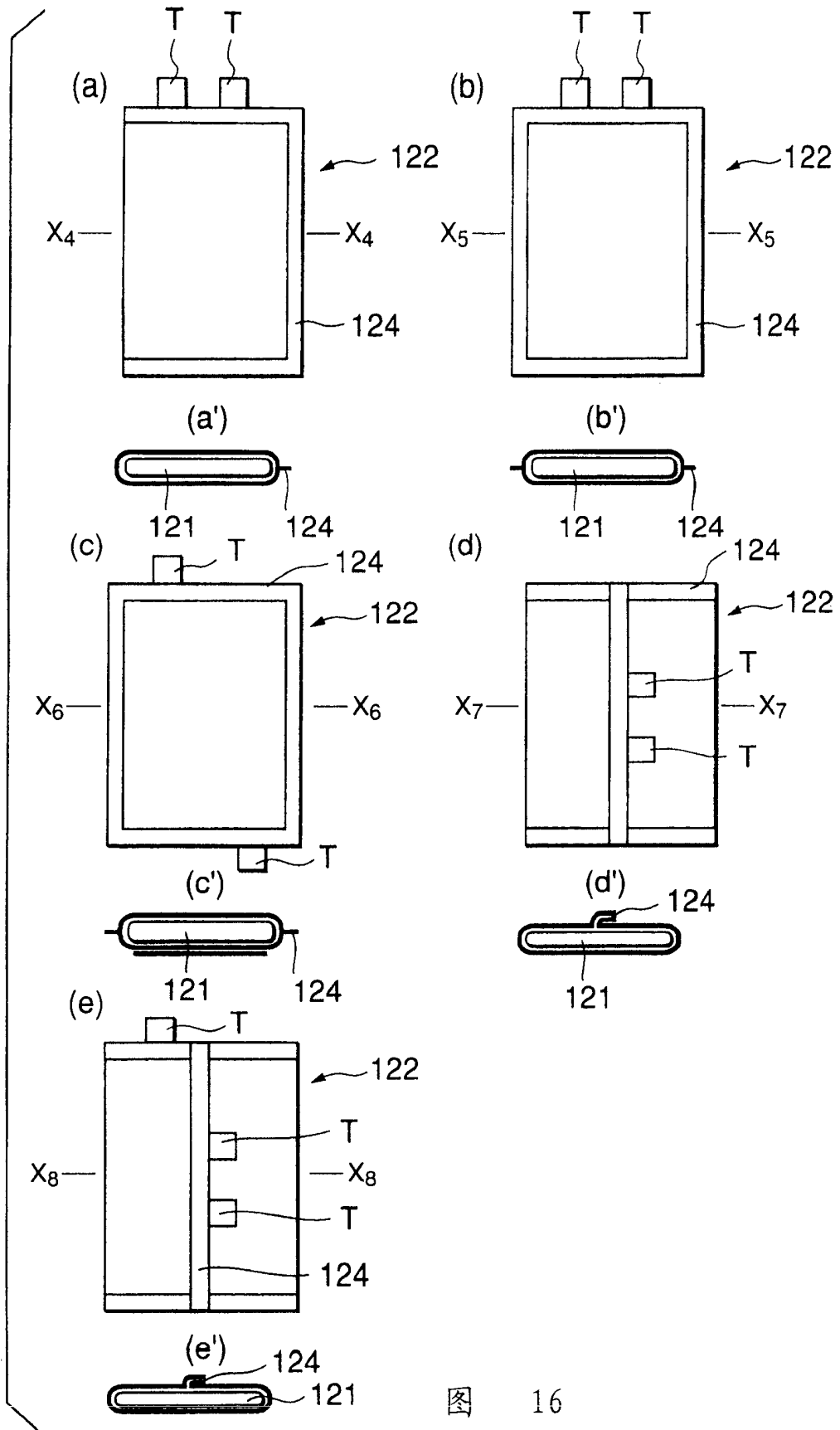


图 16

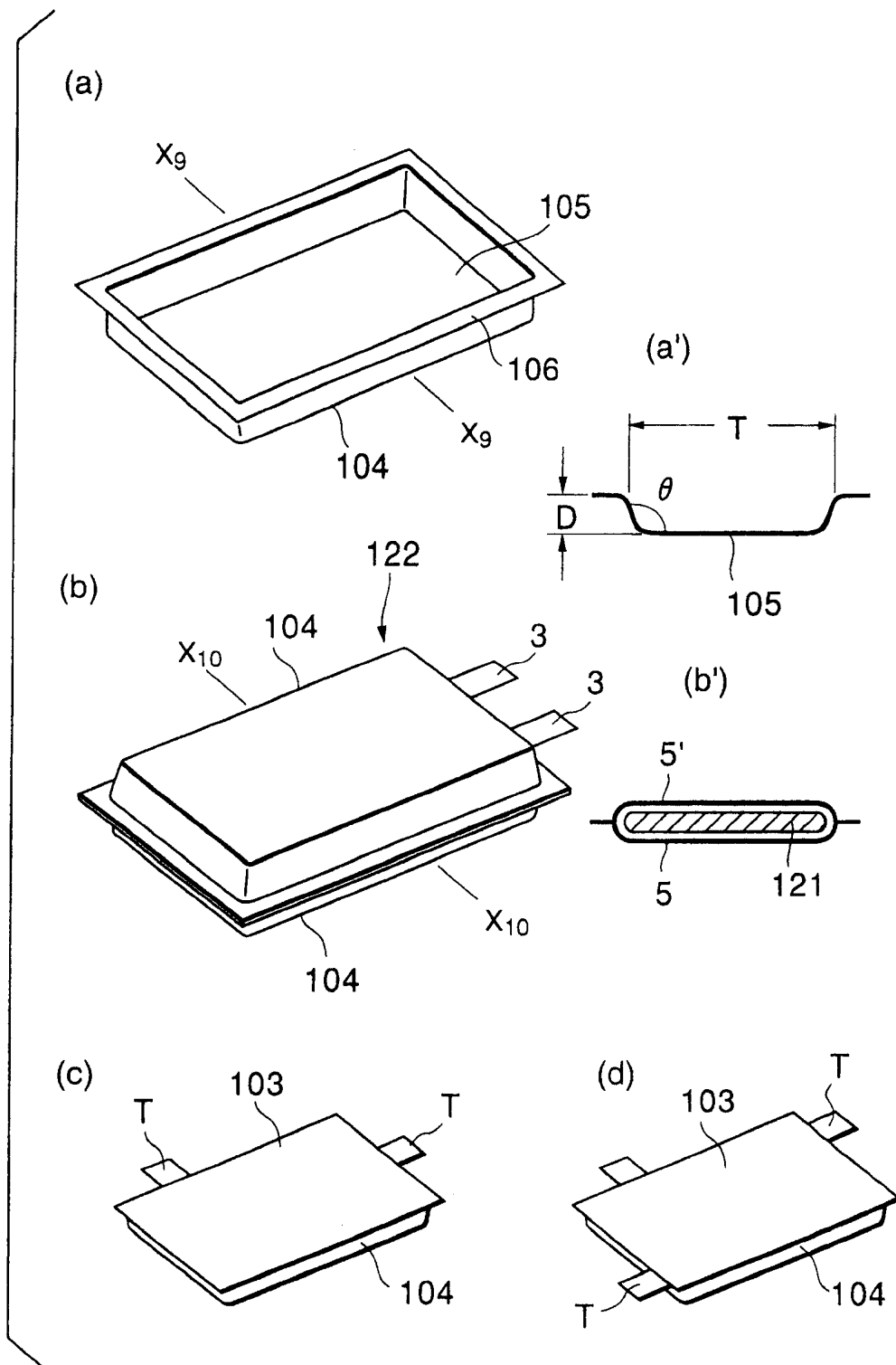


图 17

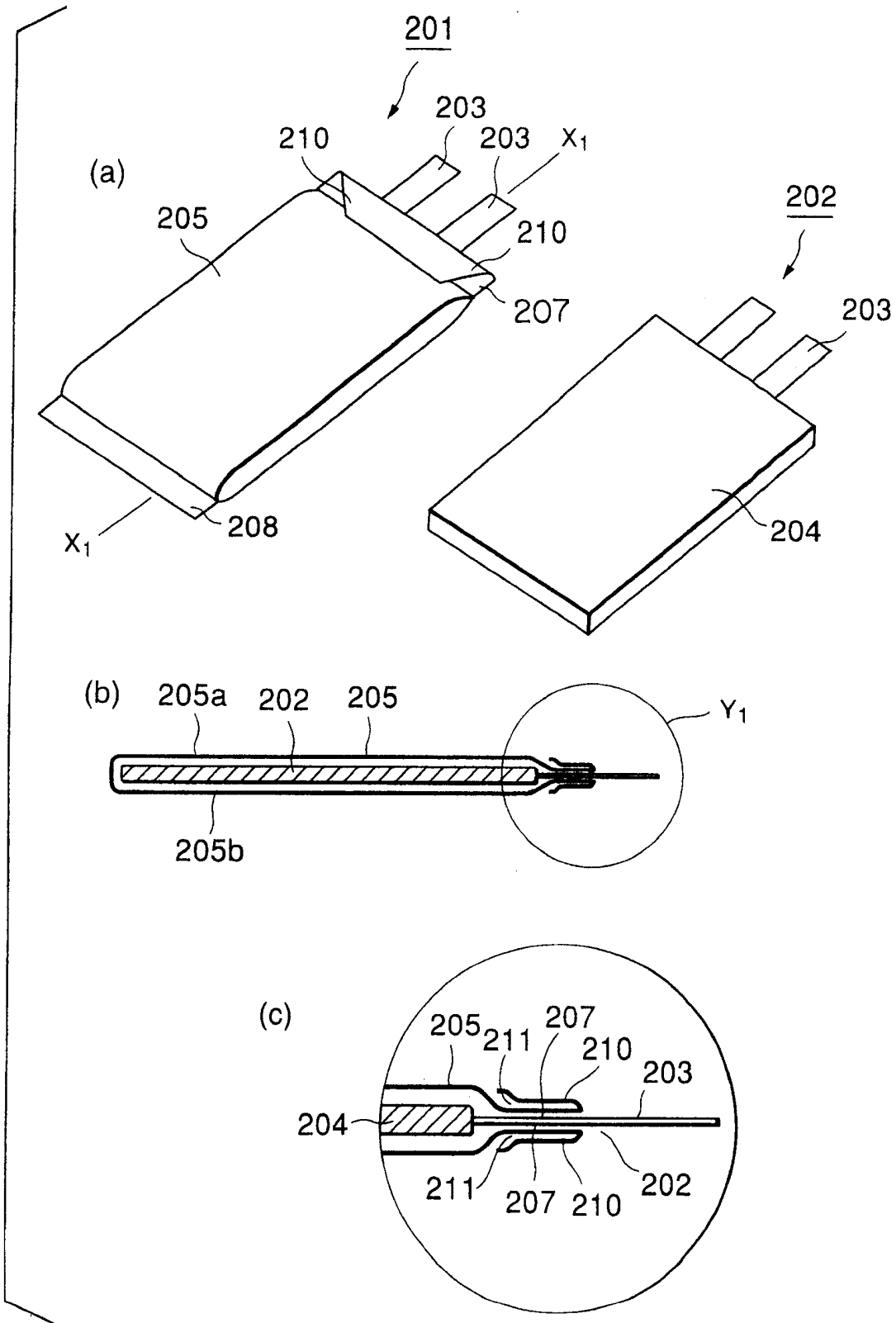


图 18

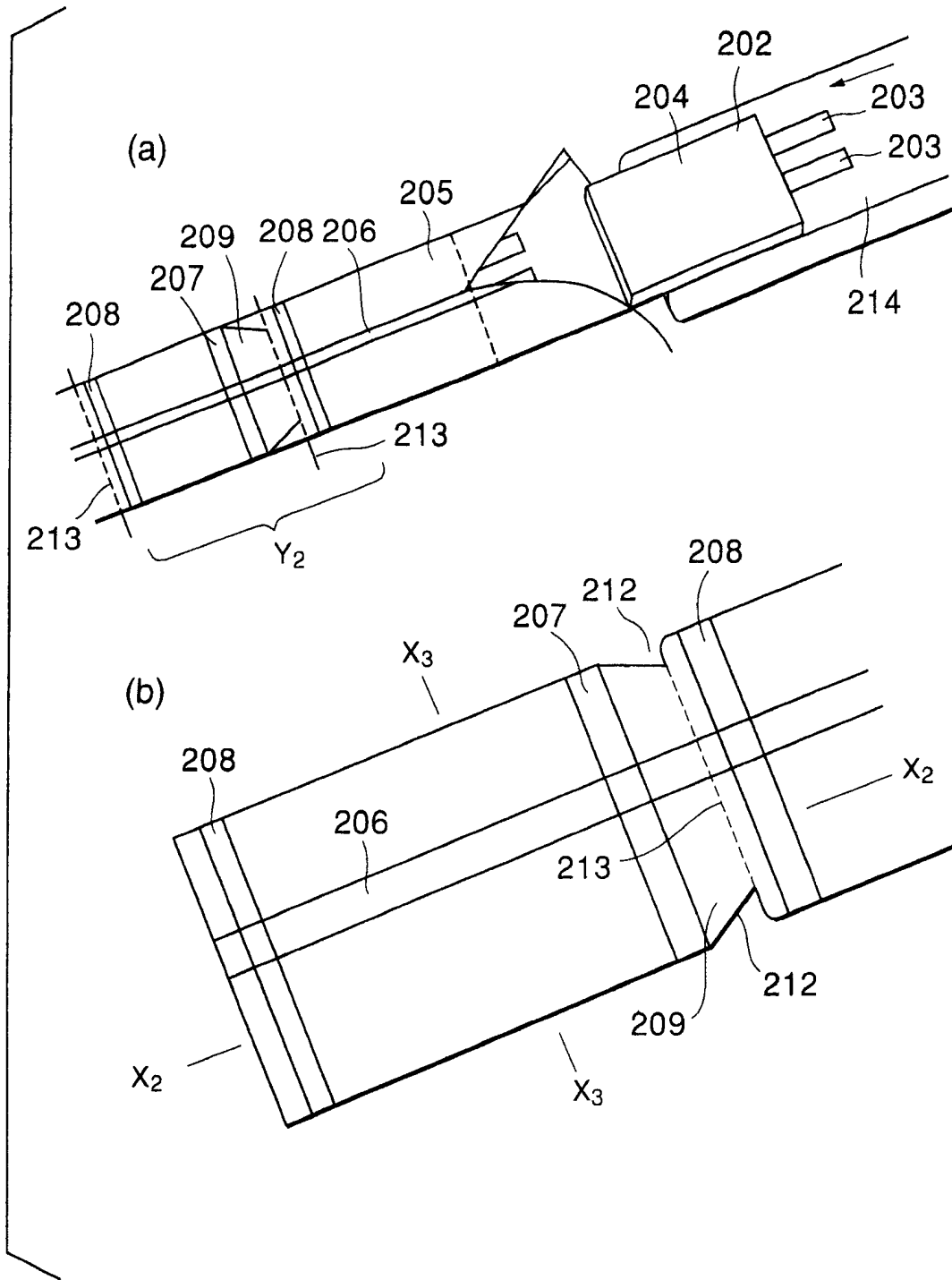


图 19

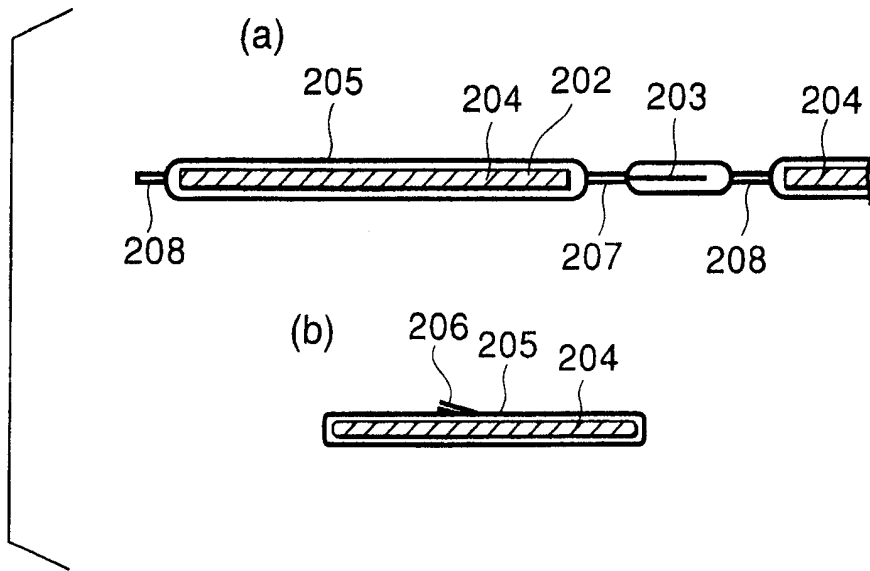


图 20

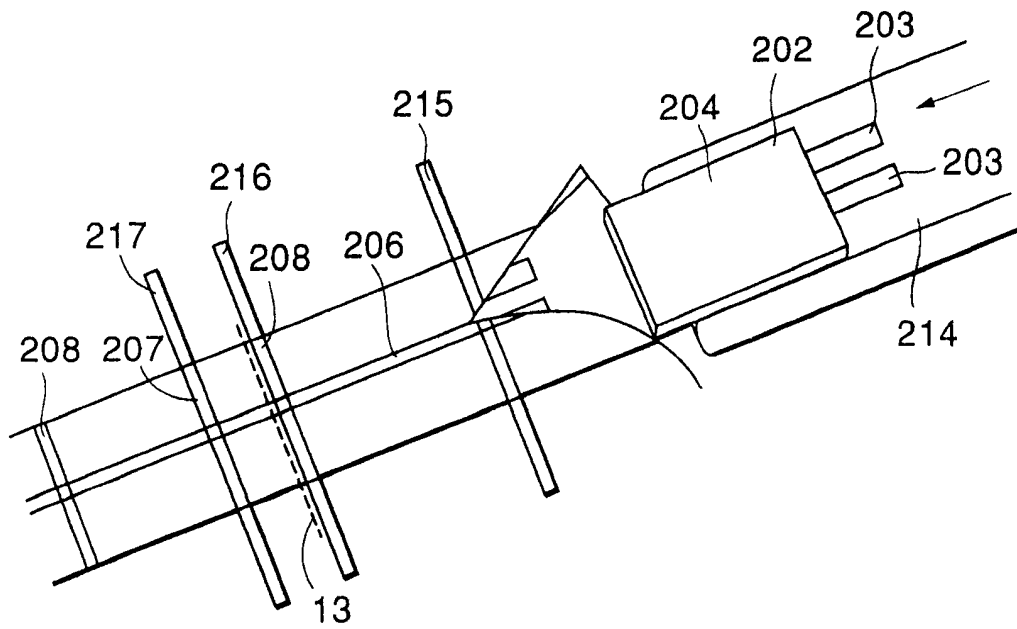


图 21

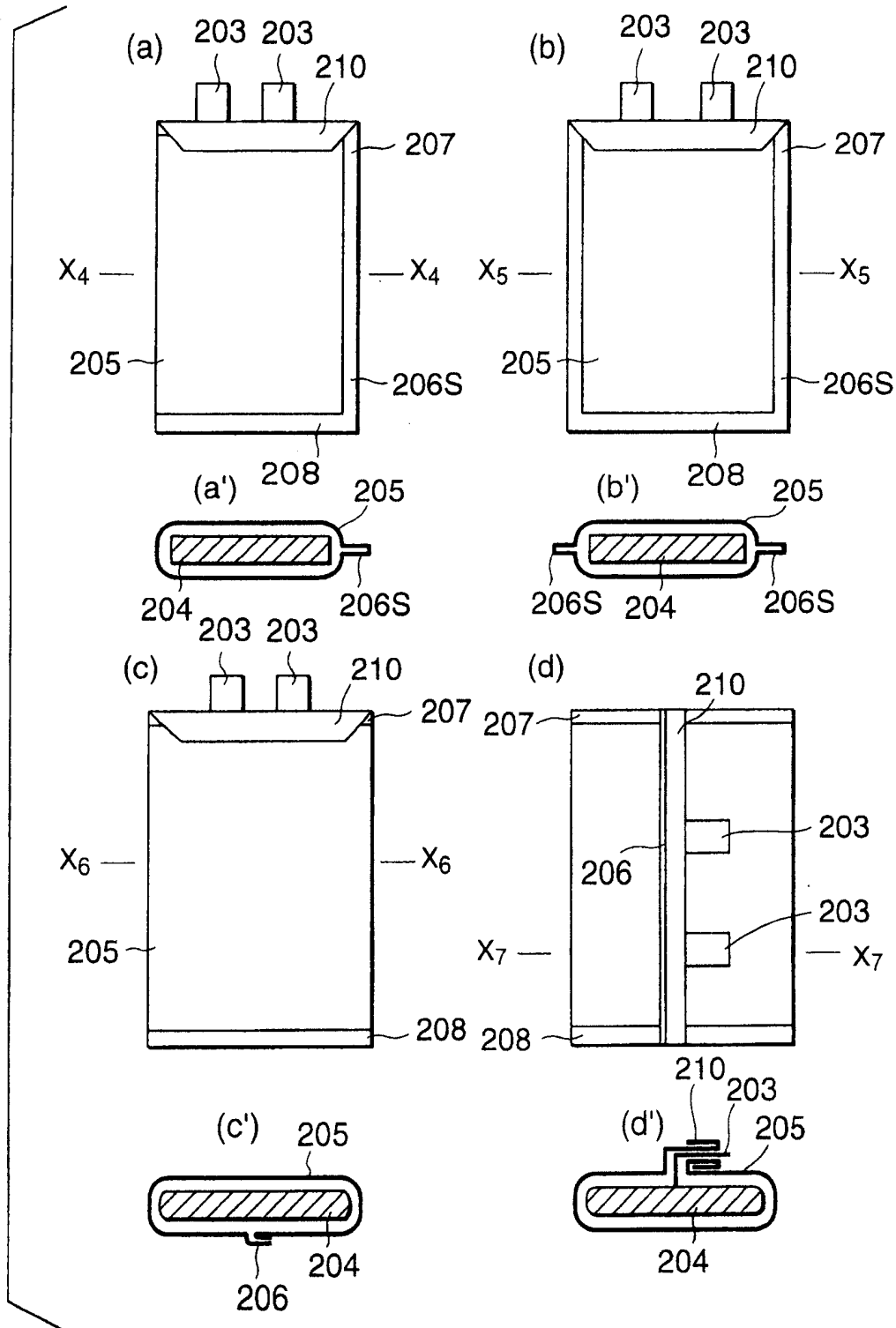


图 22

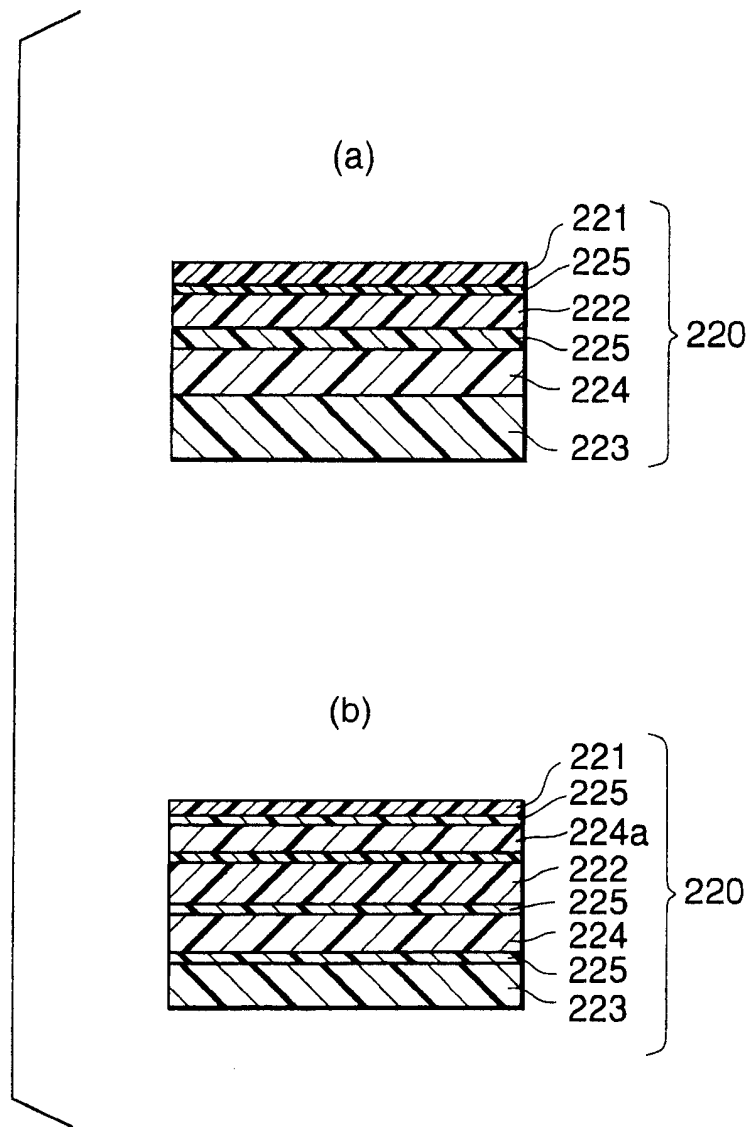


图 23

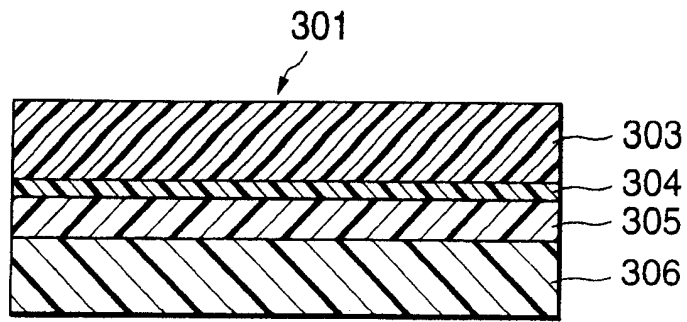


图 24

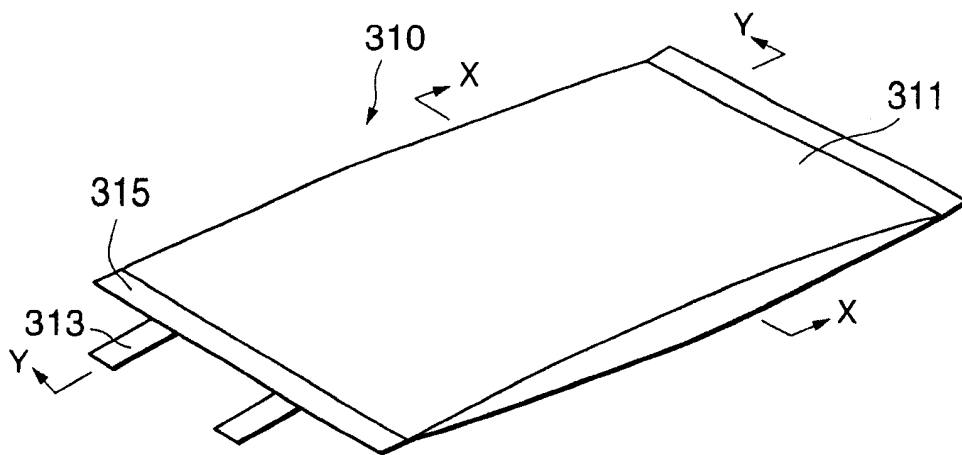


图 25

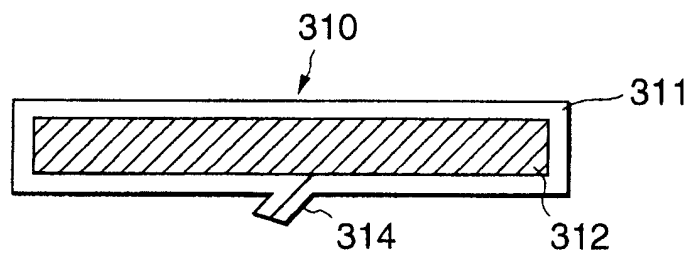


图 26

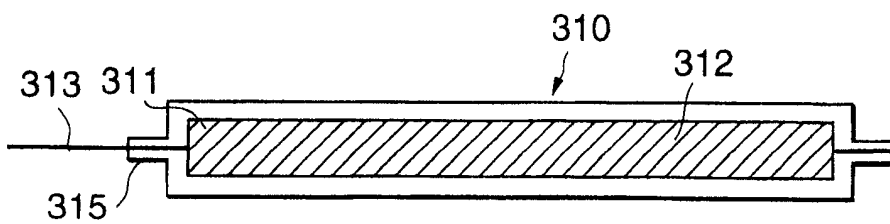


图 27