



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117063334 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 14

(21) 申请号 202280024374.X

(22) 申请日 2022.01.28

(30) 优先权数据

10-2021-0014123 2021.02.01 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2022/001573 2022.01.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/164254 K0 2022.08.04

(71) 申请人 斯保特利尖端材料股份有限公司

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 千尚郁 沈骏昊 李淳植

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

专利代理师 梁瑜 张云志

(51) Int.Cl.

H01M 50/124 (2006.01)

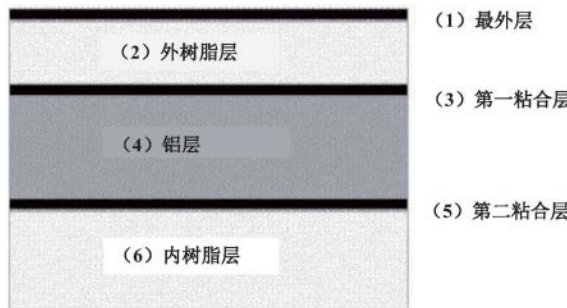
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

用于二次电池的铝软包膜和制造其的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于二次电池的铝软包膜和制造其的方法,所述铝软包膜包括:铝层;形成在所述铝层的第一表面上的外树脂层;第一粘合层,该第一粘合层用于粘合所述铝层和所述外树脂层;形成在所述铝层的第二表面上的内树脂层;和第二粘合层,该第二粘合层用于粘合所述铝层和所述内树脂层,其中包含碳化硼纳米管的散热层形成在所述外树脂层的一面上。



1. 一种用于二次电池的铝软包膜,包括:  
铝层;  
形成在所述铝层的第一表面上的外树脂层;  
第一粘合层,所述第一粘合层用于粘合所述铝层和所述外树脂层;  
形成在所述铝层的第二表面上的内树脂层;和  
第二粘合层,所述第二粘合层用于粘合所述铝层和所述内树脂层,  
其中,包含碳化硼纳米管的散热层形成在所述外树脂层的一面上。
2. 根据权利要求1所述的用于二次电池的铝软包膜,其中,基于所述散热层的总重量,所述散热层包含0.05重量%至10重量%的碳化硼纳米管。
3. 根据权利要求1所述的用于二次电池的铝软包膜,其中,所述碳化硼纳米管包含选自羟基(-OH)、氨基(-NH<sub>2</sub>)、羧基(-COOH)和它们的组合中的官能团。
4. 一种制造根据权利要求1所述的用于二次电池的铝软包膜的方法,包括以下步骤:
  - a) 制备铝层;
  - b) 在所述铝层的第一表面上形成外树脂层;
  - c) 将所述内树脂层粘合至所述铝层的第二表面;和
  - d) 在所述外树脂层上形成包含碳化硼纳米管的散热层。
5. 根据权利要求4所述的制造用于二次电池的铝软包膜的方法,还包括等离子体干燥处理步骤,用于在上面步骤d)之前将官能团引入所述碳化硼纳米管的表面。
6. 根据权利要求5所述的制造用于二次电池的铝软包膜的方法,其中,所述等离子体干燥处理步骤包括以1:9至9:1的体积比引入氧气和氩气。

## 用于二次电池的铝软包膜和制造其的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于二次电池的铝软包膜和制造其的方法,更具体地,涉及一种与常规封装膜相比具有显著改善的散热性能的用于二次电池的铝软包膜,和制造其的方法。

### 背景技术

[0002] 近来,二次电池,一种用于向各种电子和电气产品供电的电化学装置通常指锂二次电池,并且指具有高分子聚合物电解质并且通过锂离子的运动而产生电流的电池。作为用于封装以保护该二次电池的外部材料,使用了通过层压聚合物和金属而形成的软包膜。该用于二次电池的软包膜保护由电极组件和通过后续工艺填充在内部的电解质溶液而制成的电池单体,并且该软包膜由其中插入铝薄膜的形式而构成,以稳定地保持电池的 electrochemical 性能。在该软包膜中,聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 树脂、尼龙膜等形成为在铝薄膜上的外树脂层,以保护电池单体免受外部冲击。

[0003] 软包膜通过热熔合等在外周处粘合上软包膜和下软包膜而形成,其中,由热塑性聚烯烃诸如聚乙烯 (PE) 或聚丙烯 (PP) 或其共聚物制成的粘合层形成在上软包膜的下表面与下软包膜的上表面之间,以粘合彼此之间的界面。

[0004] 软包膜通常由预定的层状结构组成,该层状结构按所列顺序排列具有与电解质直接接触的内树脂层、第二粘合层、铝层、第一粘合层和与外部直接接触的外树脂层。

[0005] 具有上述结构的软包型二次电池在各种环境下可能由于各种原因而被损坏。例如,在将电极组件容纳在软包中的过程中,如电极接线片或电极引线的突出在软包的内层中引起如裂缝的损坏,因此,铝层可能由于这种损坏而被暴露。

[0006] 另外,当热封软包膜时,从外部施加热量,通过该热量产生细小的针孔,或者软包膜被损坏,从而导致内粘合层中的裂缝,并且因此导致铝层暴露于电解质等。

[0007] 除了上面原因之外,以薄膜形式形成的粘合层可能由于掉落、冲击、压力或压缩而受损,因此,通过受损区域,铝层暴露于电解质溶液等。

[0008] 由于渗透或扩散到电池中的电解质溶液引起与氧气或水分的化学反应,暴露于电解质溶液的铝层会被腐蚀。由此,产生腐蚀性气体,因此,存在发生使电池内部膨胀的膨胀现象的问题。

[0009] 更具体地, LiPF<sub>6</sub> 可以与水和氧气反应以产生腐蚀性气体的氢氟酸 (HF)。该氢氟酸可以与铝反应以引起快速放热反应,并且当其通过二次反应被吸附在铝表面上并且因此渗透到组织 (tissue) 中时,组织的脆性增加,因此即使在微冲击中也可能在软包膜中产生裂缝。在这种情况下,由于电解质溶液的泄漏,锂与大气发生反应,因此可能发生点火。

[0010] 因此,即使如上所述产生了腐蚀性的氢氟酸,以便防止与中心的铝接触,正在研究用于改性铝表面的各种技术。用于改性铝表面的技术的实例包括热处理、其它化学转化处理、溶胶-凝胶涂布、底漆处理、电晕处理、等离子体处理等。

[0011] 然而,近来,由于二次电池的容量逐渐变大,仅通过对铝的表面进行改性来解决上

述问题是有限的,因此对具有优异的耐化学性、耐久性、散热性能和成型性的用于二次电池的铝软包膜的需求不断涌现。

[0012] 这种聚合物膜的多层结构具有热导率低的局限性。特别是,在用于电动汽车的锂二次电池的软包膜的情况下,电池本身被设计为充当散热器,以便在驾驶汽车时有效地冷却由电池产生的热。然而,用于汽车电池的铝软包膜存在的问题是,由于聚合物膜和粘合剂在形成多层膜时重叠,因此其对于散热结构不是有效的。

[0013] (专利文献1)韩国专利申请No.10-2001-7010231(2001年11月15日),“用于聚合物电池的封装材料及生产其的方法”

## 发明内容

[0014] 技术问题

[0015] 为了解决上述问题,本发明的一个目的是提供一种制造用于二次电池的铝软包膜的方法,即使所述铝软包膜在外部自然环境中工作时持续暴露于从外部向内部传递和积聚的热量以及在内部充电和放电过程中产生的内部潜热,所述方法也通过发挥软包膜的有效散热功能,在抑制内树脂层的热变形的同时保持了优异的成型性。

[0016] 技术方案

[0017] 根据本发明的第一方面,

[0018] 本发明提供了一种用于二次电池的铝软包膜,所述铝软包膜包括:铝层;形成在所述铝层的第一表面上的外树脂层;第一粘合层,所述第一粘合层用于粘合所述铝层和所述外树脂层;形成在所述铝层的第二表面上的内树脂层;和第二粘合层,所述第二粘合层用于粘合所述铝层和所述内树脂层,其中,包含碳化硼纳米管的散热层形成在所述外树脂层的一面上。

[0019] 在本发明的一个实施方案中,基于所述散热层的总重量,所述散热层包含0.05重量%至10重量%的碳化硼纳米管。

[0020] 在本发明的一个实施方案中,所述碳化硼纳米管包含选自羟基(-OH)、氨基(-NH<sub>2</sub>)、羧基(-COOH)及它们的组合中的官能团。

[0021] 根据本发明的第二方面,本发明提供了一种制造用于二次电池的铝软包膜的方法,所述方法包括以下步骤:a)制备铝层,b)在所述铝层的第一表面上形成外树脂层,c)将所述内树脂层粘合至所述铝层的第二表面上,和d)在所述外树脂层上形成包含碳化硼纳米管的散热层。

[0022] 在本发明的一个实施方案中,所述方法在步骤d)之前,还包括向所述碳化硼纳米管表面引入官能团的等离子体干燥处理步骤。

[0023] 在本发明的一个实施方案中,所述等离子体干燥处理步骤包括以1:9至9:1的体积比引入氧气和氩气。

[0024] 有益效果

[0025] 当使用根据本发明的用于二次电池的铝软包膜时,即使暴露于连续的内部/外部热应力环境下,也可以通过软包膜的有效散热功能抑制软包的内部粘合层的热变形来防止分层。另外,由于铝层可以防止与电解质溶液的化学反应,因此可以降低在电池内部产生气体并且使电池内部膨胀的风险,或者由于高温而爆炸的风险。因此,根据本发明的用于二次电

池的铝软包膜优选的用于生产电动车辆或者能量储存装置所必需的大容量电池,并且可以改善电池对环境的安全性。

## 附图说明

[0026] 图1示出了根据本发明优选的实施方案的用于二次电池的铝软包膜的结构。

## 具体实施方式

[0027] 在下文中,将参照本发明的实施方案的附图详细地描述本发明,使得本领域技术人员可以容易地实施本发明。然而,本发明可以以各种不同的形式实施,并且不限于本文中描述的实施方案。另外,附图中相同的附图标记表示相同的组件,并且为了便于解释,可以放大各个组件的尺寸或厚度。

[0028] 在本说明书中,当一个构件被称为位于另一构件“之上”时,这不仅包括一个构件与另一构件接触的情况,而且还包括另一构件存在于这两个构件之间的情况。

[0029] 在本说明书中,当一个部分被称为“包括”某些组件时,是指它还可以包括其它组件,而不是排除其它组件,除非另有说明。

[0030] 在下文中,将参照附图详细描述本发明的优选实施方案。

[0031] 本发明提供了一种用于二次电池的铝软包膜,所述铝软包膜包括:铝层;形成在所述铝层的第一表面上的外树脂层;第一粘合层,所述第一粘合层用于粘合所述铝层和所述外树脂层;形成在所述铝层的第二表面上的内树脂层;和第二粘合剂层,所述第二粘合层用于粘合所述铝层和所述内树脂层,其中,包含碳化硼纳米管的散热层形成在所述外树脂层的一面上。

[0032] 在下文中,将详细描述本发明的用于二次电池的铝软包膜的各个组件。

### [0033] 铝层

[0034] 在本发明的用于二次电池的封装材料的膜中,用作阻挡层以防止氧气或水分从外部渗透的金属薄膜的材料优选地为铝或铝合金。作为铝合金,可以使用通过向纯铝中加入各种金属和非金属而得到的合金或不锈钢合金。作为铝层,可以优选地使用软铝箔,更优选地使用含铁的铝箔以赋予铝箔成型性。由于高纯度系列具有优异的加工性能,因此铝箔优选地为1000系列或8000系列的铝合金箔。另外,铝基材可以任选地为包含选自硅、硼、锆、砷、锑、铜、镁、锰、锌、锂、铁、铬、钒、钛、铋、钾、锡、铅、锆、镍、钴及它们的组合的元素的合金。在含铁的铝箔中,基于100质量%的总铝箔,铁可以以优选地0.1质量%至9.0质量%、更优选地0.5质量%至2.0质量%的量被包含。如果铝箔的铁含量小于0.1质量%,则铝层的延展性劣化,如果铝箔的铁含量超过9.0质量%,则存在成型性降低的问题。对于用于铝层的铝箔,可以对表面进行蚀刻或脱脂以提高与内树脂层的粘合性能,但是可以省略以降低处理速度。铝层是为了防止气体和水蒸气从外部渗透到电池内部,并且需要铝薄膜不具有针孔和加工性能(软包化和压花)。考虑到加工性能、氧气和水分阻隔性能等,厚度优选地为10 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 、更优选地30 $\mu\text{m}$ 至50 $\mu\text{m}$ 。如果没有满足上述范围,即,如果厚度小于10 $\mu\text{m}$ ,则容易撕裂,并且耐电解性和绝缘性能劣化。另外,如果厚度超过50 $\mu\text{m}$ ,则成型性劣化。

### [0035] 外树脂层

[0036] 在本发明的用于二次电池的铝软包膜中,由于外树脂层对应于与硬件直接接触的

部分,因此优选地树脂具有绝缘性能。因此,优选地使用聚酯树脂诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、共聚聚酯、聚碳酸酯或聚酰胺树脂作为用作外树脂层的树脂。

[0037] 作为聚酯树脂,具体地,可以提及聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)、共聚聚酯、聚碳酸酯(PC)等。作为聚酯,具体地,可以提及具有聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯或对苯二甲酸乙二醇酯作为主要重复单元的共聚聚酯,和具有对苯二甲酸丁二醇酯作为主要重复单元的共聚聚酯等。另外,作为具有对苯二甲酸乙二醇酯作为主要重复单元的共聚聚酯,具体地,可以提及具有对苯二甲酸乙二醇酯作为主要重复单元并且与间苯二甲酸乙二醇酯聚合的共聚聚酯、聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/己二酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/磺基间苯二甲酸钠)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸钠)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/苯基二羧酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸烷二羧酸)乙二醇酯等。另外,作为具有对苯二甲酸丁二醇酯作为主要重复单元的共聚聚酯,具体地,可以提及具有对苯二甲酸丁二醇酯作为主要重复单元并且与间苯二甲酸丁二醇酯聚合的共聚聚酯、聚(对苯二甲酸/己二酸)丁二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸二酸)丁二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸烷二羧酸)丁二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等。这些聚酯可以单独使用或者两种或更多种组合使用。

[0038] 作为聚酰胺树脂,具体地,可以提及脂肪族聚酰胺,诸如尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙12、尼龙46、尼龙6与尼龙66的共聚物;包含来自对苯二甲酸和/或间苯二甲酸的结构单元的己二胺-间苯二甲酸-对苯二甲酸共聚聚酰胺,诸如尼龙6I、尼龙6T、尼龙6IT、尼龙6I6T(I表示间苯二甲酸,T表示对苯二甲酸),包含芳香族化合物的聚酰胺,诸如聚(己二酰间苯二甲胺)(MXD6);脂环类聚酰胺,诸如聚氨基甲基环己基己二酰胺(PACM6);还有,通过使异氰酸酯组分诸如内酰胺组分和4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯共聚而得到的聚酰胺、聚酯酰胺共聚物或聚醚酯酰胺共聚物,其为共聚聚酰胺和聚酯或聚亚烷基醚二醇的共聚物;它们的共聚物等。这些聚酰胺可以单独使用,也可以两种或更多种组合使用。

[0039] 在上述外部树脂层中,优选使用尼龙膜作为二次电池的封装膜。在尼龙膜的情况下,由于它具有优异的撕裂强度、耐针孔性、气体阻隔性能等,以及优异的耐热性、耐寒性和机械强度,因此它主要作为封装膜。尼龙膜的具体实例包括聚酰胺树脂,如尼龙6、尼龙66、尼龙6与尼龙66的共聚物、尼龙610和聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)。当外部树脂层被层压时,层压的外部树脂层的厚度优选地为10 $\mu\text{m}$ 至30 $\mu\text{m}$ 以上,特别优选地为12 $\mu\text{m}$ 至25 $\mu\text{m}$ 。如果没有满足上述范围,即,如果厚度小于10 $\mu\text{m}$ ,则物理性能劣化,从而容易撕裂。另外,如果该范围超过30 $\mu\text{m}$ ,则存在成型性降低的问题。

#### [0040] 第一粘合层

[0041] 第一粘合层是提高外树脂层与铝箔层之间的粘合性的层。粘合层由能够粘合基层和所述金属层的粘合树脂形成。用于形成粘合层的粘合树脂可以为双组分固化型粘合树脂或单组分固化型粘合树脂。另外,对于用于形成粘合层的粘合树脂的粘合机制没有特别的限制,可以为化学反应类型、溶剂挥发类型、热熔类型和热压类型中的任意一种。

[0042] 作为可用于形成粘合层的粘合树脂的树脂组分,具体地,可以提及聚酯类树脂,诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二

醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯和共聚聚酯；聚醚类粘合剂；聚氨酯类粘合剂；环氧类树脂；酚醛树脂类树脂；尼龙6、尼龙66、尼龙12、聚酰胺类树脂诸如共聚聚酰胺；聚烯烃类树脂，诸如聚烯烃、酸改性聚烯烃和金属改性聚烯烃；聚乙酸乙烯酯类树脂；纤维素类粘合剂；(甲基)丙烯酸类树脂；聚酰亚胺类树脂；氨基树脂，诸如脲醛树脂和三聚氰胺树脂；橡胶，诸如氯丁橡胶、丁腈橡胶和苯乙烯-丁二烯橡胶；硅氧烷类树脂；氟化乙烯丙烯共聚物等。这些粘合树脂组分可以单独使用，也可以两种或更多种组合使用。

[0043] 对于两种或更多种粘合树脂组分的组合没有特别的限制，但是，例如，作为粘合树脂组分，可以提及聚酰胺和酸改性聚烯烃的混合树脂、聚酰胺和金属改性聚烯烃的混合树脂、聚酰胺和聚酯或聚酯和酸改性聚烯烃的混合树脂、聚酯和金属改性聚烯烃的混合树脂等。其中，从优异的延展性、耐久性或高湿度条件下的应力应变抑制作用，在热密封的过程中的热劣化抑制作用等的角度，以及通过抑制基底层与金属层之间的层压强度的降低来有效抑制分层的发生的角度出发，优选地可以提及聚氨酯类双组分固化型粘合树脂、聚酰胺、聚酯、或这些物质和改性聚烯烃的共混树脂。

[0044] 第一粘合层是提高基底层与铝箔层之间的粘合性的层。

[0045] 第一粘合层是用于层压树脂膜和铝箔的粘合剂，并且可以使用已知材料形成。作为相应的粘合剂，例如，可以提及包含主材料和固化剂的聚氨酯类粘合剂，所述主材料包含多元醇诸如聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸类多元醇和碳酸酯多元醇，以及所述固化剂包含具有两个或更多个官能团的异氰酸酯化合物。聚氨酯类树脂通过将固化剂作用于主材料而形成。

[0046] 首先，可以提及多元醇作为粘合剂的组分。

[0047] 作为用于聚氨酯型粘合剂的多元醇化合物，例如，可以提及聚酯多元醇、聚酯聚氨酯多元醇、聚醚多元醇、聚醚聚氨酯多元醇等。对于这些多元醇化合物的羟基当量和重均分子量没有特别的限制，只要它们最终满足与要结合的异氰酸酯类化合物相关的上述物理性能即可，但是，例如，羟基当量(数目/摩尔)可以为0.5至2.5、优选地0.7至1.9，并且重均分子量可以为500至120000、优选地1000至80000。在这些多元醇化合物中，可以优选聚酯多元醇、聚酯聚氨酯多元醇和聚醚聚氨酯多元醇。这些多元醇化合物可以单独使用，也可以两种或更多种组合使用。

[0048] 作为聚酯多元醇，可以使用通过使至少一种类型的多元酸与至少一种类型的二醇反应而得到的材料。作为多元酸，可以提及二元酸，诸如芳香族二元酸，诸如脂肪族二元酸，诸如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和十三烷二酸；间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二甲酸等。作为二醇，可以提及脂肪族二醇诸如乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、甲基戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇和十二烷二醇，环己二醇，脂环类二醇诸如加氢的苯二甲醇，芳香族二醇诸如苯二甲醇等。

[0049] 此外，作为聚酯多元醇，可以提及聚酯聚氨酯多元醇，其中使用单独包含异氰酸酯化合物或者至少一种异氰酸酯化合物的加合体、缩二脲体或异氰脲酸酯对聚酯多元醇两末端的羟基进行扩链。作为异氰酸酯化合物，例如，可以提及2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯、苯二甲基异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、亚甲基二异氰酸酯、亚异丙基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2,2,4-或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、亚异丙

基二环己基-4,4'-二异氰酸酯等。

[0050] 作为丙烯酸类多元醇,可以提及包含聚(甲基)丙烯酸作为主要组分的共聚物。作为相应的共聚物,可以提及通过使以下的单体共聚而得到的材料:含羟基的单体,诸如2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯和2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸烷基酯类单体,其中烷基为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基或环己基;含酰胺基的单体,诸如(甲基)丙烯酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺(其中,烷基为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基等)、N-烷氧基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二烷氧基(甲基)丙烯酰胺(其中,烷氧基为甲氧基、乙氧基、丁氧基、异丁氧基等)、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺和N-苯基(甲基)丙烯酰胺;含缩水甘油基的单体,诸如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油醚;含硅烷的单体,诸如(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷;或含异氰酸酯基的单体,诸如(甲基)丙烯酰氧基丙基异氰酸酯。

[0051] 作为碳酸酯多元醇,可以使用通过使碳酸酯化合物与二醇反应而得到的材料。作为碳酸酯化合物,可以使用碳酸二甲酯、碳酸二苯酯、碳酸乙烯酯等。作为二醇,可以提及脂肪族二醇,诸如乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、甲基戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇和十二烷二醇,环己二醇,脂环族二醇,诸如加氢的苯二甲醇,芳香族二醇,诸如苯二甲醇等。

[0052] 另外,可以使用聚碳酸酯聚氨基甲酸酯多元醇,其中碳酸酯多元醇的末端的羟基使用上述异氰酸酯化合物进行扩链。

[0053] 接下来,可以提及异氰酸酯作为粘合剂的组分。

[0054] 作为用于聚氨酯型粘合剂中的异氰酸酯类化合物,可以提及,例如,聚异氰酸酯及其加合体、其异氰脲酸酯变体、其碳二亚胺变体、其脲基甲酸酯变体、其缩二脲变体等。作为聚异氰酸酯,具体地,可以提及:芳香族二异氰酸酯,诸如二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚苯基甲烷二异氰酸酯(聚合的MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、双(4-异氰酸酯环己基)甲烷(H12MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,5-萘二异氰酸酯(1,5-NDI)、3,3'-二甲基-4,4'-二亚苯基二异氰酸酯(TODI)和二甲苯二异氰酸酯(XDI);脂肪族二异氰酸酯,诸如四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯;脂环族二异氰酸酯,诸如4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)和异佛尔酮二异氰酸酯等。作为加合体,具体地,可以提及通过将三羟甲基丙烷、二醇等加入上面聚异氰酸酯中而得到的那些。在这些异氰酸酯化合物中,可以提及,优选地,聚异氰酸酯及其加合体;更优选地,芳香族二异氰酸酯及其加合体和其异氰脲酸酯改性产物;还更优选地,MDI、聚合的MDI、TDI、它们的加合体和它们的异氰脲酸酯变体;特别优选地,MDI的加合体、TDI的加合体、聚合的MDI和TDI的异氰脲酸酯变体。这些异氰酸酯类化合物可以单独使用,或者两种或更多种组合使用。

[0055] 作为用作固化剂的具有两个或更多个官能团的异氰酸酯化合物,可以使用用作扩链剂的异氰酸酯化合物的类型,例如,可以提及选自2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、亚甲基二异氰酸酯、亚异丙基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2,2,4-或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和亚异丙基二

环己基-4,4'-二异氰酸酯等中的异氰酸酯化合物,或者包含选自上面异氰酸酯化合物中的至少一种类型的异氰酸酯化合物的加合体、缩二脲体和异氰脲酸酯体。

[0056] 基于100质量份的主材料,固化剂的混合量优选地为1质量份至100质量份,更优选为5质量份至50质量份。如果混合量小于1质量份,则存在在粘合性或电解质溶液耐受性的方面,性能不能表达的风险。另外,如果混合量大于100质量份,则存在过量的异氰酸酯基,并且存在由于残留的未反应材料而可能影响粘合膜的质量或硬度的担忧。

[0057] 还可以将碳二亚胺化合物、恶唑啉化合物、环氧化合物、磷化合物、硅烷偶联剂等混合到聚氨酯甲酸酯类粘合剂中以促进粘合。

[0058] 作为碳二亚胺化合物,可以提及:N,N'-二-邻甲苯甲酰基碳二亚胺、N,N'-二苯基碳二亚胺、N,N'-二-2,6-二甲基苯基碳二酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺、N,N'-二辛基癸基碳二酰亚胺、N-三基-N'-环己基碳二亚胺、N,N'-二-2,2-二叔丁基苯基碳二亚胺、N-三基-N'-苯基碳二亚胺、N,N'-二-对硝基苯基碳二亚胺、N,N'-二-对氨基苯基碳二亚胺、N,N'-二-对羟基苯基碳二亚胺、N,N'-二-环己基碳二亚胺、N,N'-二对甲苯甲酰基碳二亚胺等。

[0059] 作为恶唑啉化合物,可以提及:单恶唑啉化合物诸如2-恶唑啉、2-甲基-2-恶唑啉、2-苯基-2-恶唑啉、2,5-二甲基-2-恶唑啉和2,4-二苯基-2-恶唑啉等,和二恶唑啉化合物,诸如2,2'-(1,3-亚苯基)-双(2-恶唑啉)、2,2'-(1,2-亚乙基)-双(2-恶唑啉)、2,2'-(1,4-亚丁基)-双(2-恶唑啉)和2,2'-(1,2-亚苯基)-双(2-恶唑啉)。

[0060] 作为环氧化合物,可以提及:脂肪族二醇诸如1,6-己二醇、新戊二醇和聚亚烷基二醇的二缩水甘油醚;脂肪族多元醇诸如山梨醇、脱水山梨醇、聚甘油、季戊四醇、二甘油、甘油和三羟甲基丙烷的聚缩水甘油醚;脂环族多元醇诸如环己烷二甲醇的聚缩水甘油醚;脂肪族或芳香族多元羧酸诸如对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、偏苯三甲酸、己二酸和癸二酸的二缩水甘油酯或聚缩水甘油酯;多酚诸如间苯二酚、双(对羟基苯基)甲烷、2,2-双(对羟基苯基)丙烷、三(对羟基苯基)甲烷和1,1,2,2-四(对羟基苯基)乙烷的二缩水甘油醚或聚缩水甘油醚;胺诸如N,N'-二缩水甘油基苯胺、N,N,N'-二缩水甘油基甲苯胺和N,N,N',Nv-四缩水甘油基-双(对氨基苯基)甲烷的N-缩水甘油基衍生物;氨基苯酚的三缩水甘油基衍生物;三缩水甘油基三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯、三缩水甘油基异氰脲酸酯、邻甲酚型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂等。

[0061] 作为磷基化合物,可以提及:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联亚苯基亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇-二-亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯基-二-十三烷基)亚磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-双十三烷基亚磷酸酯-5-叔丁基)丁烷、三(混合的单-和二-壬基苯基)亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、4,4'-亚异丙基双(苯基-二烷基亚磷酸酯)等。

[0062] 作为硅烷偶联剂,可以使用各种硅烷偶联剂,诸如乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氯丙基甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷和N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0063] 作为用于形成满足本发明的用于二次电池的封装膜的物理性能的粘合层的粘合剂,可以提及,优选地,聚氨酯型粘合剂,其包含选自聚酯多元醇、聚酯聚氨酯多元醇、聚醚多元醇和聚醚聚氨酯多元醇中的至少一种多元醇化合物,和选自芳香族二异氰酸酯、它们的加合体和它们的改性异氰脲酸酯中的至少一种异氰酸酯类化合物;更优选地,聚氨酯型粘合剂,其包含选自聚酯多元醇、聚酯聚氨酯多元醇、聚醚多元醇和聚醚聚氨酯多元醇中的至少一种多元醇化合物,和选自MDI、聚合的MDI、TDI、它们的加合体和它们的异氰脲酸酯变体中的至少一种异氰酸酯类化合物。

[0064] 另外,在包含多元醇化合物(主材料)和异氰酸酯类化合物(固化剂)的粘合剂中,它们的比例根据待提供至粘合层的物理性能而适当地设置,然而,例如,每1摩尔的多元醇化合物的羟基,异氰酸酯类化合物中的异氰酸酯基的比例可以为1摩尔至30摩尔,优选地3摩尔至20摩尔。

[0065] 考虑到与外树脂层的粘合性能和成型后的厚度,第一粘合层优选地为 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ,更优选为 $3\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。如果没有满足上述范围,即,如果厚度小于 $2\mu\text{m}$ ,则粘合性降低。另外,如果厚度超过 $10\mu\text{m}$ ,则可能存在出现裂缝的问题。

#### [0066] 内树脂层

[0067] 在本发明的用于二次电池的铝软包膜中,可以使用聚烯烃诸如聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)或它们的共聚物作为内树脂层。对于内树脂层没有特别的限制,除了聚烯烃诸如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯之外,由选自乙烯共聚物、丙烯共聚物、聚酯类、聚酰胺类、聚碳酸酯类、氟类、硅氧烷类、丙烯酸类、乙烯-丙烯-二烯-单体橡胶(EPDM)和它们的混合物中的树脂层构成。优选地,可以使用聚烯烃类树脂层或聚丁二烯与聚烯烃的混合树脂层。

[0068] 作为上面使用的聚烯烃的具体实例,可以提及聚乙烯,诸如低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯;均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如,丙烯和乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯诸如聚丙烯的无规共聚物(例如,丙烯和乙烯的无规共聚物);乙烯-丁烯-丙烯的三元共聚物等。在这些聚烯烃中,优选地可以提及聚乙烯和聚丙烯。

[0069] 当在内树脂层中使用聚烯烃诸如聚乙烯或聚丙烯或它们的共聚物时,其是优选的,因为其不仅具有作为二次电池的封装材料所需要的物理性能,诸如良好的热密封性、防潮性能和耐热性,而且具有良好的加工性能,诸如层压性。考虑到成型性、绝缘性能和电解质溶液耐受性,内树脂层中的聚合物层的厚度优选为 $20\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ,更优选为 $30\mu\text{m}$ 至 $80\mu\text{m}$ 。如果没有满足上述范围,则可能存在成型性、绝缘性能和电解质液溶耐受性可能劣化的问题。

#### [0070] 第二粘合层

[0071] 第二粘合层是提高内树脂层与铝箔层之间的粘合性的层。

[0072] 在本发明的用于二次电池的铝软包膜中,作为第二粘合层,可以使用聚氨酯、酸改性聚烯烃树脂或环氧树脂。作为第二粘合剂的具体实例,可以提及马来酸酐聚丙烯(MAHPP)等。

[0073] 作为具有热粘合性能的烯烃类树脂的实例,可以提及聚乙烯、乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物,乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、离聚物、聚丙烯、马来酸酐改性的聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物和丙烯-1-丁烯-乙烯共聚物等,并且优选地,可以包括选自聚丙烯、乙烯-丙烯共聚

物和丙烯-1-丁烯-乙烯共聚物中的一种或多种的烯烃类树脂。

[0074] 用于形成第二粘合层的酸改性的聚烯烃是通过将聚烯烃与不饱和羧酸接枝聚合而改性的聚合物。作为酸改性的聚烯烃,具体地,可以提及聚乙烯诸如低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯;结晶或无定形聚丙烯,诸如均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如,丙烯和乙烯的嵌段共聚物)和聚丙烯的无规共聚物(例如,丙烯和乙烯的无规共聚物);乙烯-丁烯-丙烯的三元共聚物等。在这些聚烯烃中,在耐热性方面,优选地,可以提及具有至少丙烯作为构成单体的聚烯烃,更优选地,乙烯-丁烯-丙烯的三元共聚物和丙烯-乙烯的无规共聚物。作为用于改性的不饱和羧酸,可以提及,例如马来酸、丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、衣康酸酐等。在这些不饱和羧酸中,优选地,马来酸和马来酸酐。酸改性的聚烯烃可以单独使用,或者两种或更多种组合使用。

[0075] 考虑到与内树脂层的粘合性能和成型后的厚度,第二粘合层优选地为 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ,更优选地为 $3\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。如果没有满足上述范围,即,如果厚度小于 $2\mu\text{m}$ ,则粘合性能劣化。另外,如果厚度超过 $5\mu\text{m}$ ,则可能存在产生裂缝的问题。

[0076] 当在第二粘合层上层压内树脂层和铝层时,没有特别的限制,但是可以使用干式层压法、热层压法或挤出层压法对它们进行层压。

#### [0077] 散热层

[0078] 包含碳化硼纳米管的散热层形成在外树脂层的一面上。

[0079] 散热层是形成在外树脂层上的层,用于将电池内部产生的热量消散到外部。即使当连续暴露于从外部向内部传递和累积的热量以及在内部充电和放电期间产生的内部潜热时,也可以通过使软包膜进行有效的散热功能来抑制内树脂层的热变形。

[0080] 散热层可以包括用于散热的碳化硼纳米管。然而,本发明不限于此。例如,它可以包括选自碳纳米管(CNT)、石墨、石墨烯和碳化硼纳米管(CBNT)中的至少一种。然而,由于碳化硼纳米管具有非导电性和优异的耐热性,通过少量的加入就表现出高散热性能,因此其不仅具有良好的散热效果,而且还与常规陶瓷散热材料相比具有低密度和轻的质量,因此具有优异的分散稳定性的优点。在本发明中,碳化硼纳米管可以是根据下面论文制备的B4C-CNT。“作者姓名:B.Apak,F.C.Sahin,论文题目:B4C-CNT Produced by Spark Plasma Sintering,出版物名称:ACTA PHYSICA POLONICA A,出版年份:2015,第127卷,第4期”。

[0081] 基于散热层的总重量,散热层可以包含0.05重量%至10重量%,优选地,0.5重量%至7重量%,更优选地,2.5重量%至6重量%的碳化硼纳米管。如果碳化硼纳米管的含量小于0.05重量%,则不会出现充分的散热效果。另外,如果碳化硼纳米管的含量大于10重量%,则存在由于聚集而导致分散性降低的问题。

[0082] 碳化硼纳米管可以通过干法表面处理方法改性以包含官能团。此外,干法表面处理方法可以是等离子体处理方法。

[0083] 表面处理是指改善材料表面性能的方法,可以通过应用干法表面处理的方法在碳化硼纳米管中引入官能团。对于现有的湿式表面处理方法,由于使用强酸诸如硫酸或硝酸,或者强碱诸如氢氧化钠或氢氧化钾,已经产生了各种问题。在湿式表面处理方法中使用的强酸和强碱难以处理,会在反应器中引起腐蚀,并且具有对环境有害的问题,因为它们涉及洗涤用过的酸和碱以及处理大量废物的工艺。另外,湿式表面处理具有低效率的缺点,反应时间长,需要几天,并且处理量有限。

[0084] 干法表面处理方法是一种通过在真空下进行沉积或等离子体处理来赋予材料耐腐蚀性、耐磨性、润滑性和装饰性的技术。等离子体是指由通过外部施加的电场等产生的电子、自由基、离子等和中性粒子组成的物质的状态,并且由于正负电荷的数目在宏观上是相同的,因此是电中性的。

[0085] 等离子体表面处理方法是通过将材料的这种等离子体状态应用于处理而在表面上沉积的处理方法。特别是,它具有能够解决由现有的湿式表面处理方法引起的如环境污染、废物处理、反应时间长和表面处理对象的物理性能劣化的问题的优点。

[0086] 对于通过等离子体的表面处理方法没有特别的限制,只要其是本领域中使用的通过等离子体的表面处理方法即可。另外,通过等离子体进行表面处理时的输出功率可以为1W至500W,优选地为5W至250W,但是并不限于此,只要是本领域中使用的方法即可,对输出功率的调节没有特别的限制。

[0087] 碳化硼纳米管可以包含选自羟基(-OH)、氨基(-NH<sub>2</sub>)、羧基(-COOH)和它们的组合的官能团。通过表面处理在碳化硼纳米管上改性的官能团可以增加外树脂层与散热层之间的结合力。例如,当在外树脂层中使用包含酰胺键(-CONH)的尼龙树脂时,改性的碳化硼纳米管中的羟基的氧原子(O)或氨基的氮原子(N)可以与键合至酰胺键的氮原子上的氢原子(H)形成氢键。形成在外树脂层一面上的散热层可以通过氢键与外树脂层以高亲和力结合,该氢键是分子间吸引力中最强的键。

[0088] 散热层可以包含粘合剂树脂。作为包含在散热层中的粘合剂树脂,可以使用丙烯酸类粘合剂或聚氨酯粘合剂。当使用这些粘合剂树脂时,它们是优选的,因为它们不仅具有作为用于二次电池的封装材料所需要的物理性能,诸如良好的热密封性、耐湿性和耐热性,而且还具有良好的加工性能,诸如层压性。

[0089] 考虑到散热性能和成型性,散热层的厚度优选地为0.1 $\mu\text{m}$ 至10 $\mu\text{m}$ ,更优选地为0.2 $\mu\text{m}$ 至1 $\mu\text{m}$ 。如果没有满足上述范围,则可能存在散热性能和成型性可能劣化的问题。

[0090] 制造用于二次电池的铝软包膜的方法

[0091] 本发明提供了一种制造用于二次电池的铝软包膜的方法,该方法包括以下步骤:  
a) 制备铝层;b) 在铝层的第一表面上形成外树脂层;c) 将内树脂层粘合到铝层的第二表面上;和d) 在外树脂层上形成包含碳化硼纳米管的散热层。

[0092] a) 制备铝层的步骤

[0093] 作为本发明的用于二次电池的铝软包膜的铝层,优选地可以使用软质铝箔,为了在冷成形期间进一步赋予耐针孔性和延展性,更优选地可以使用包含铁的铝箔。在包含铁的铝箔中,基于100质量%的铝箔的总量,铁的含量可以优选地为0.1质量%至9.0质量%,更优选地为0.5质量%至2.0质量%。如果基于100质量%的铝箔的铁含量小于0.1质量%,则铝层的延展性降低。另外,如果铁含量超过9.0质量%,则可能存在成型性劣化的问题。

[0094] 考虑到耐针孔性、加工性能、氧气和水分阻隔性能等,铝层的厚度优选地为10 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ ,更优选地为30 $\mu\text{m}$ 至50 $\mu\text{m}$ 。如果没有满足上述范围,即,如果厚度小于10 $\mu\text{m}$ ,则容易撕裂,并且电解质溶液耐受性和绝缘性能劣化。另外,如果厚度超过100 $\mu\text{m}$ ,则存在成型性不良的问题。

[0095] 作为用于铝层的铝箔,尽管可以使用未处理的铝箔,但是从赋予耐电解性和电解质溶液耐受性的角度来看,更优选地使用已经脱脂的铝箔。脱脂处理方法包括湿式处理方

法和干式处理方法。

[0096] 作为湿式脱脂处理的实例,可以提及酸脱脂或碱脱脂。作为酸脱脂中使用的酸,例如,提及无机酸诸如硫酸、乙酸、磷酸和氢氟酸。这些酸可以单独使用或者两种或更多种组合使用。另外,为了改善铝箔的蚀刻效果,如果需要,可以混合各种金属盐。作为碱脱脂中使用的碱,例如,可以提及强碱诸如氢氧化钠,也可以使用弱碱类材料或表面活性剂的组合。

[0097] 作为干式脱脂处理的实例,可以提及通过在高温下对铝进行退火的工艺来进行脱脂处理的方法。

[0098] b) 在铝层的第一表面上形成外树脂层的步骤

[0099] 在本发明的用于二次电池的铝软包膜的铝层的第一表面上形成外树脂层的步骤中,将第一粘合层施加至步骤a)中制备的铝层上。在此情况中,考虑到与外树脂层的粘合性能和成型后的厚度,施加的第一粘合层的厚度优选地为 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ,更优选地为 $3\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。如果没有满足上述范围,即,如果厚度小于 $2\mu\text{m}$ ,则粘合性能劣化。此外,如果厚度超过 $10\mu\text{m}$ ,则可能存在出现裂缝的问题。

[0100] 在由此施加的第一粘合层上层压外树脂层之后,通过使用干式层压法或挤出层压法进行层压来形成外树脂层。由于外树脂层对应于与硬件直接接触的部分,所以优选外树脂层是具有绝缘性能的树脂。因此,作为用作外树脂层的树脂,优选使用聚酯树脂,诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、共聚聚酯或聚碳酸酯,或者使用尼龙膜,特别是优选使用尼龙膜。在尼龙膜的情况中,它具有优异的撕裂强度、耐针孔性和气体阻隔性能,和优异的耐热性、耐寒性和机械强度,因此它主要用作封装膜。作为尼龙膜的具体实例,可以提及聚酰胺树脂,诸如尼龙6、尼龙66、尼龙6与尼龙66的共聚物、尼龙610、聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)等。

[0101] 当外树脂层被层压时,层压的外树脂层的厚度优选地为 $10\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 以上,特别优选地为 $12\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 。如果没有满足上述范围,即,如果厚度小于 $10\mu\text{m}$ ,则物理性能劣化,因此容易撕裂。另外,如果厚度超过 $30\mu\text{m}$ ,则存在成型性降低的问题。

[0102] 当外树脂层被层压时,没有特别的限制,但是优选地,外树脂层可以通过使用干式层压法或挤出层压法进行层压。

[0103] c) 将内树脂层粘合至铝层的第二表面的步骤

[0104] 在将内树脂层粘合至本发明的用于二次电池的铝软包膜的铝层的第二表面的步骤中,可以使用聚氨酯、酸改性聚烯烃树脂或环氧树脂作为第二粘合层,用于粘合铝层和内树脂层。作为具体的实例,可以使用马来酸酐聚丙烯(MAHPP)。

[0105] 考虑到与内树脂层的粘合性能和成型后的厚度,第二粘合层优选地为 $2\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ ,更优选为 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 。如果没有满足上述范围,即,如果厚度小于 $2\mu\text{m}$ ,则粘合性能劣化。另外,如果厚度超过 $30\mu\text{m}$ ,则存在可能产生裂缝的问题。

[0106] 当在铝层上层压内树脂层时,没有特别的限制,但是优选地,内树脂层可以通过使用干式层压法或挤出层压法进行层压。

[0107] d) 在外树脂层上形成包含碳化硼纳米管的散热层的步骤

[0108] 在步骤d)中,可以制备具有包含碳化硼纳米管的散热层的外树脂层。

[0109] 另外,可以将包含0.01重量%至10重量%的碳化硼纳米管的粘合剂树脂施加至外树脂层上。所述粘合剂树脂的特征在于其包含丙烯酸类粘合剂或聚氨酯类粘合剂与碳化硼

纳米管。

[0110] 基于散热层的总重量,散热层可以包含0.05重量%至10重量%、优选地0.5重量%至7重量%、更优选地2.5重量%至6重量%的碳化硼纳米管。如果碳化硼纳米管的量小于0.05重量%,则不能示出充分的散热效果。另外,如果碳化硼纳米管的量大于10重量%,则存在由于聚集而导致分散性降低的问题。

[0111] 在上面步骤d)之前,

[0112] 可以进一步包括用于将官能团引入碳化硼纳米管表面的等离子体干燥处理步骤。

[0113] 干法表面处理工艺是一种通过在真空下进行沉积或等离子体处理来赋予材料耐腐蚀性、耐磨性、润滑性和装饰性的技术。等离子体是指由通过外部施加的电场等产生的电子、自由基、离子等和中性粒子组成的物质的状态,并且由于正负电荷的数目在宏观上是相同的,因此是电中性的。

[0114] 等离子体表面处理方法是通过将材料的这种等离子体状态应用于工艺而在表面上沉积的处理方法。特别是,它具有能够解决由现有的湿式表面处理方法引起的诸如环境污染、废物处理、反应时间长和表面处理对象的物理性能劣化的问题的优点。

[0115] 对于通过等离子体的表面处理没有特别的限制,只要其是本领域中使用的通过等离子体的表面处理即可。另外,通过等离子体进行表面处理时的输出功率可以为1W至500W,优选地为5W至250W,但是并不限于此,只要是本领域中使用的方法即可,对输出功率的调节没有特别的限制。

[0116] 等离子体干燥处理步骤可以包括以1:9至9:1、优选地,3:7至9:1、更优选地,5:5至9:1的体积比引入氧气和氩气。如果氧气的体积比小于进入等离子体干燥处理步骤的氧气和氩气的体积比为1:9的情况,由于氧自由基的产生缓慢,因此难以用含氧的官能团,羟基(-OH)和羧基(-COOH)进行表面改性。另外,如果氧气的体积比大于氧气和氩的体积比为9:1的情况,则由于引入的氩气的体积小,难以发挥氩气促进自由基生成反应的作用。

[0117] 官能团可以包含选自羟基(-OH)、氨基(-NH<sub>2</sub>)、羧基(-COOH)和它们的组合中的一种。

[0118] 通过表面处理在碳化硼纳米管上改性的官能团可以增加外树脂层与散热层之间的结合力。例如,当在外树脂层中使用包含酰胺键(-CONH)的尼龙树脂时,改性的碳化硼纳米管中的羟基的氧原子(O)或氨基的氮原子(N)可以与键合至酰胺键的氮原子上的氢原子(H)形成氢键。形成在外树脂层一面上的散热层可以通过氢键与外树脂层以高亲和力结合,该氢键是分子间吸引力中最强的键。

[0119] 在上文中,对本发明的优选实施方案进行了详细说明,但是本发明的范围并不限于此,利用权利要求书所记载的本发明的基本构思,本领域技术人员进行的各种变更、改进也属于本发明的范围。

[0120] 实施例:制造软包膜

[0121] [实施例1-1至实施例7-3]

[0122] 为了在厚度为40 $\mu$ m的铝箔(Dongil Aluminum Company的产品)的第一表面上层压外树脂层,通过凹版辊法涂布厚度为4 $\mu$ m的聚氨酯粘合树脂(Highchem Company的产品),然后,干式层压厚度为25 $\mu$ m的尼龙6膜(Hyosung Company的产品)以在铝层上层压尼龙膜。然后,为了在铝箔的第二表面上层压内树脂层,将马来酸酐改性的聚烯烃粘合剂(Highchem

Company的产品)施加至4 $\mu\text{m}$ 的厚度,然后,通过干式层压法在铝上层压厚度为40 $\mu\text{m}$ 的流延聚丙烯(Honam Petrochemical Company的产品)。

[0123] 为了在层压的膜的外树脂层的最外层上形成散热层,将碳化硼纳米管(CBNT)引入至真空等离子体反应器中,并且进行等离子体处理5分钟以制备改性的碳化硼纳米管。为了进行等离子体处理,将氧气、氨气、氮气和氩引入反应器中。此时,注入具有下表1中所示的体积比的氧气和氩气,并且向等离子体反应器施加100W的功率以改性碳化硼纳米管。

[0124] 此时,碳化硼纳米管(CBNT)是根据下面论文制备的B4C-CNT:“作者姓名:B. Apak, F.C.Sahin,论文题目:B4C-CNT Produced by Spark Plasma Sintering,出版物名称:ACTA PHYSICA POLONICAA,出版年份:2015,第127卷,第4期”。

[0125] 然后,将通过如下表1中所示的浓度分散和改性的碳化硼纳米管(CBNT)加入到聚合物树脂粘合剂(Duksan Chemical Company)中,然后使用凹版辊将其以1 $\mu\text{m}$ 的厚度涂布在外树脂层上,然后干燥以制备实施例1-1至实施例7-3的散热性软包膜。

[0126] [实施例8至实施例14]

[0127] 在与实施例1-1至实施例7-3中相同的条件下以相同的方式进行所有工艺,但代替等离子体处理,对与实施例1至实施例7中相同的碳化硼纳米管(CBNT)进行湿处理,以制造实施例8至实施例14的散热性软包膜。

[0128] 对于湿处理,将碳化硼纳米管置于90 $^{\circ}\text{C}$ 的硫酸溶液中并且搅拌2小时。然后,通过洗涤、干燥和研磨工艺制造了改性的碳化硼纳米管。

[0129] [比较例1]

[0130] 为了在厚度为40 $\mu\text{m}$ 的铝箔(Dongil Aluminum公司的产品)的第一表面上层压外树脂层,通过凹版辊法施加厚度为4 $\mu\text{m}$ 的聚氨酯粘合剂树脂(Hi-Chem公司的产品)。然后,干式层压厚度为25 $\mu\text{m}$ 的尼龙6膜(Hyosung公司的产品)以在铝上层压尼龙膜。然后,为了在铝箔的第二表面上层压内树脂层,将马来酸酐改性的聚烯烃粘合剂(Hi-Chem公司的产品)施加至4 $\mu\text{m}$ 的厚度,然后,通过干式层压法在铝上层压厚度为40 $\mu\text{m}$ 的流延聚丙烯(Honam Petrochemical公司的产品),以制造软包膜。

[0131] 表1:

[0132] 

	CBNT浓度(重量%)	是否进行等离子体处理	在等离子体处理过程中注

			入的O <sub>2</sub> :Ar的体积比
实施例1-1	0.1	O	9:1
实施例1-2	0.1	O	8:2
实施例1-3	0.1	O	7:3
实施例2-1	1	O	9:1
实施例2-2	1	O	8:2
实施例2-3	1	O	7:3
实施例3-1	2	O	9:1
实施例3-2	2	O	8:2
实施例3-3	2	O	7:3
实施例4-1	3	O	9:1
实施例4-2	3	O	8:2
实施例4-3	3	O	7:3
实施例5-1	5	O	9:1
实施例5-2	5	O	8:2
实施例5-3	5	O	7:3
实施例6-1	6	O	9:1
实施例6-2	6	O	8:2
实施例6-3	6	O	7:3
实施例7-1	7	O	9:1
实施例7-2	7	O	8:2
实施例7-3	7	O	7:3
实施例8	0.1	X	-
实施例9	1	X	-
实施例10	2	X	-
实施例11	3	X	-
实施例12	5	X	-
实施例13	6	X	-
实施例14	7	X	-
对比例1	-	X	-

[0134] 试验例:散热性能和成型性的评价(散热性能的评价)

[0135] 根据ASTM D5930,对于在实施例1-1至实施例7-3、实施例8至实施例14和对比例1中制造的软包膜进行热导率(W/mK)评价。热导率测量结果如下表2中所示。

[0136] (成型性的评价)

[0137] 对于在实施例1-1至实施例7-3、实施例8至实施例14和比较例1中制造的软包膜,通过冷拉伸冲压法(模具尺寸:5cm×6cm)在将形成深度改变0.1mm的同时对它们进行成型,并且测量裂缝的产生,将结果示于下表2中。

[0138] 通过在暗室中将光照射在模制品上并用显微镜观察漏光以确认是否出现细微裂缝来确认是否出现裂缝。由此,通过将不产生裂缝的情况下的形成深度定义为限制成型深度来评价成型性。

[0139] 表2:

	散热性能(W/mK)	限制形成深度(mm)
--	------------	------------

实施例1-1	0.9	4.5
实施例1-2	1.3	4.7
实施例1-3	1.4	5.0
实施例2-1	1.7	5.1
实施例2-2	1.9	5.3
实施例2-3	2.1	5.5
实施例3-1	2.1	5.7
实施例3-2	2.3	5.9
实施例3-3	2.6	6.0
实施例4-1	2.7	6.2
实施例4-2	2.9	6.3
实施例4-3	3.1	6.5
实施例5-1	4.1	6.7
实施例5-2	4.3	6.9
实施例5-3	4.6	7.0
实施例6-1	3.3	6.7
实施例6-2	3.7	6.2
实施例6-3	4.0	6.0
实施例7-1	3.1	5.7
实施例7-2	3.2	5.6
实施例7-3	3.5	5.5
实施例8	0.6	2.0
实施例9	0.7	2.3
实施例10	1.1	2.6
实施例11	1.7	2.8
实施例12	4.0	3.1
实施例13	3.2	3.5
实施例14	2.5	3.7
对比例1	0.3	1.2

[0141] 从表2可以看出,证实了包含碳化硼纳米管(CBNT)的实施例1-1至实施例7-3和实施例8至实施例14的热导率优于比较例1的热导率,并且实施例1-1至实施例7-3的热导率也优于实施例8至实施例14的热导率,由此发现散热性能得到了改善。另外,证实了,通过不产生裂缝的限制形成深度,实施例1-1至实施例7-3和实施例8至实施例14具有比比较例1更好的成型性,并且还证实了,实施例1-1至实施例7-3的散热性能优于实施例8至实施例14的散热性能,特别是在实施例5-1至实施例5-3的情况下,发现散热性能和成型性是最优异的。

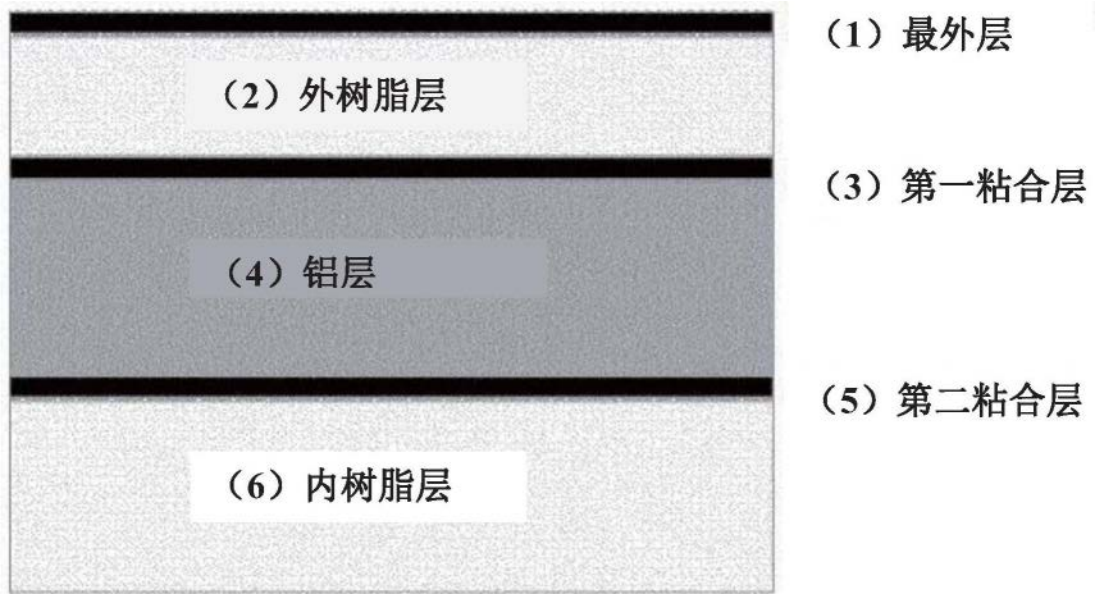


图1