

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 766**

51 Int. Cl.:

**H01M 2/02** (2006.01)

**B32B 15/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2008 E 08704278 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2202823**

54 Título: **Material de embalaje para una batería de litio y método de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

**26.09.2007 JP 2007249763**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.10.2013**

73 Titular/es:

**TOPPAN PRINTING CO., LTD. (100.0%)  
5-1, TAITO 1-CHOME TAITO-KU  
TOKYO 110-8560, JP**

72 Inventor/es:

**SUZUTA, MASAYOSHI**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

**ES 2 424 766 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## MATERIAL DE EMBALAJE PARA UNA BATERÍA DE LITIO Y MÉTODO DE FABRICACIÓN DEL MISMO

### Descripción

#### CAMPO TÉCNICO

#### 5 TÉCNICA ANTECEDENTE

**[0001]** Las células o pilas de litio, que pueden realizarse en formas ultrafinas y de tamaño fácilmente reducible, han venido experimentado, en los últimos años, un fuerte desarrollo como pilas de uso en terminales portátiles tales como ordenadores portátiles, teléfonos móviles, cámaras de vídeo, satélites y otros. En lo que respecta al material de embalaje utilizado para  
 10 estos tipos de pilas de litio, en lugar de utilizar las cajas de metal que se usan como material de embalaje para pilas convencionales, se ha venido utilizando con mayor frecuencia las láminas o películas multicapa (una configuración en la que se incluye una capa de material base resistente al calor, una capa de lámina de aluminio y una capa de película adhesiva térmica), configurada en forma de petaca, ya que son ligeras y permiten seleccionar la forma de la pila  
 15 libremente.

**[0002]** Las pilas de litio presentan, en términos de contenido, un material de electrodo positivo, un material de electrodo negativo y, bien una solución de electrolito preparada mediante la disolución de un electrolito (una sal de litio) en un disolvente aprótico con capacidad de penetración, como por ejemplo el carbonato de propileno, el carbonato de etileno, el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo o el carbonato de metiletilo; o bien una capa de electrolito  
 20 formado a partir de un gel de polímero impregnado con la solución de electrolito descrita anteriormente. No obstante, cuando el disolvente con capacidad de penetración consigue filtrarse a través de la capa de película adhesiva térmica que actúa como sellador, entonces la fuerza de laminación entre la capa de lámina de aluminio y la capa de película adhesiva térmica suele deteriorarse, lo cual provoca la fuga de la solución de electrolito.  
 25

Asimismo, se viene utilizando  $\text{LiPF}_6$  o  $\text{LiBF}_4$  o similares como sal de litio para dicho electrolito. Debido a que estas sales generan ácido fluorhídrico a partir de una reacción de hidrólisis con la humedad, dichas sales pueden provocar la corrosión de superficies de metal o el deterioro de la fuerza de laminación entre las diversas capas de una película multicapa. Mediante el uso de  
 30 una lámina de aluminio, se puede bloquear sustancialmente la penetración de la humedad en la superficie del material de embalaje. Sin embargo, en el material de embalaje de pilas de litio, la película multicapa presenta normalmente una construcción cuyos componentes se unen mediante termosellado, lo cual sigue constituyendo un motivo de preocupación dado que la hidrólisis de la sal de litio causada por la humedad penetra a través de la cara del borde del sellado de la capa de película adhesiva térmica que funciona como sellador. En consecuencia,  
 35 se hace necesario aumentar la fuerza adhesiva de la capa intermedia entre la lámina de aluminio y la capa de película adhesiva térmica con el fin de mejorar la durabilidad (la resistencia a la solución de electrolito y la resistencia al ácido fluorhídrico) del contenido de la pila.

Por otra parte, las pilas de litio se vienen empleando de forma mayoritaria en los teléfonos móviles, y a veces el ambiente en el que son utilizados puede alcanzar temperaturas muy altas, entre 60 y 70 °C; por ejemplo, dentro de un vehículo en pleno período estival. Esto explica la búsqueda incesante de un material de embalaje para pilas de litio que presente una resistencia favorable a la solución de electrolito, incluso bajo condiciones de altas temperaturas.

**[0003]** Dados los resultados anteriores, se han venido investigando diversos métodos para inhibir la delaminación que se produce entre la capa de lámina de aluminio y la capa de película adhesiva térmica debido a los efectos de la solución de electrolito o el ácido fluorhídrico generados por la hidrólisis de la sal de litio que constituye el electrolito (ver Documentos de Patente 1 a 4).

Los Documentos de Patente 1 a 3 muestran materiales de embalaje para pilas de litio preparados mediante la utilización de técnicas como la laminación por extrusión o la laminación térmica, que no sufren delaminación incluso bajo los efectos de la solución de electrolito o del ácido fluorhídrico. El Documento de Patente 4 describe una técnica utilizada para mejorar el adhesivo a base de uretano utilizado en un método de laminación en seco. Con esta técnica se fabrica un adhesivo a base de uretano con una resistencia superior a la solución de electrolito, lo cual quiere decir que es posible obtener un material de embalaje que inhiba la delaminación incluso por un método de laminación en seco.

**[0004]** No obstante, durante los últimos años han aumentado el número de funciones requeridas de un material de embalaje para pilas de litio. Un ejemplo de ello es la función de resistencia al agua, que se requiere actualmente de dicho material. Sin embargo, tal y como se ha descrito anteriormente, debido a que se genera ácido fluorhídrico a partir de la hidrólisis de la sal de litio que se emplea como electrolito, en general no se incluye el agua a la hora de evaluar los materiales de embalaje para pilas de litio dentro de los métodos utilizados para dicha evaluación. Sin embargo, en los diversos entornos en los que puede utilizarse la pila de litio es fácil que puedan suceder accidentes: por ejemplo, que un teléfono móvil caiga accidentalmente al agua. En tales casos, existe la posibilidad de que la falta de resistencia al agua pueda provocar la delaminación, o que el aumento de la producción de ácido fluorhídrico causado por la absorción excesiva de humedad dé lugar a la corrosión de la lámina de aluminio, provocando delaminación. Por consiguiente, se hace necesario lograr nuevos avances tanto en la resistencia al agua como en la resistencia al ácido fluorhídrico.

Todas estas razones motivan la necesidad, cada vez más reconocida, de evaluar la resistencia al agua como parte de los métodos utilizados para la evaluación de los materiales de embalaje de pilas de litio. Normalmente, cuando se realiza una evaluación de la solución de electrolito para un material de embalaje de pilas de litio, se sumerge una muestra del material de embalaje cortado en forma de tira en la solución de electrolito a una temperatura de 85 °C. Con el fin de reducir al mínimo posible la manipulación y también incluir una evaluación de la resistencia al agua, se ha propuesto un método en el que la muestra en forma de tira se lava con agua tras el tratamiento por inmersión en la solución de electrolito para, posteriormente, someterse a un tratamiento por inmersión en agua. Asimismo, en ocasiones se utiliza un

ensayo acelerado, durante el cual el tratamiento por inmersión a 85 °C se lleva a cabo mediante la utilización de una solución de electrolito en la que ya se han añadido varios miles de ppm de agua. De esta manera se efectúa la evaluación bajo condiciones en las que ya existe ácido fluorhídrico.

5 **[0005]** No obstante, la resistencia al agua no es del todo satisfactoria con los materiales de embalaje de pilas de litio mostrados en los Documentos de Patente 1 a 3. Además, el material de embalaje que se describe en el Documento de Patente 4 también muestra una mala resistencia al agua.

10 Por otra parte, se cree que las pilas o células de litio no sólo serán útiles en aplicaciones miniaturizadas tales como teléfonos móviles y los dispositivos análogos mencionados anteriormente, sino que también cobrarán mayor importancia en aplicaciones a gran escala, como las células para vehículos de motor o similares. En concreto, su aplicación en vehículos de motor requerirá mejorar la resistencia a la solución de electrolito, al agua y al ácido fluorhídrico más allá de los niveles actuales.

15 **[0006]** El método conocido de mayor eficacia a la hora de conferir estas propiedades de resistencia consiste en llevar a cabo un tratamiento de conversión química sobre la lámina de aluminio. Un ejemplo de este tipo de tratamiento de conversión química sería un tratamiento con cromatos.

20 Por ejemplo, el Documento de Patente 5 describe una multitud de tratamientos con cromatos, incluidos los de revestimiento y los que emplean métodos de inmersión.

Además, en todo tipo de tratamientos de conversión química que no se limitan a tratamientos con cromatos, a la lámina de aluminio se le puede conferir una función de grabado de manera que la lámina de aluminio y la capa de tratamiento de conversión química formada a partir del tratamiento de conversión química adopten una estructura graduada. Para lograr este efecto,  
25 se pueden utilizar como agentes de tratamiento cualquiera de los diversos ácidos inorgánicos existentes: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y ácido fluorhídrico, o bien sales de los mismos.

**[0007]** Sin embargo, en el tipo de tratamiento con cromatos descrito en el Documento de Patente 5, el cromo hexavalente utilizado como componente principal del material de  
30 tratamiento queda identificado como toxina ambiental y, aunque presenta una funcionalidad favorable, el material es poco atractivo desde un punto de vista medioambiental. Resultado de ello es que el cromo trivalente se ha convertido en el más utilizado, aunque es difícil lograr el mismo efecto que el observado con el cromo hexavalente; mientras se siga utilizando cromo, los tratamientos con cromatos seguirán siendo indeseables desde un punto de vista  
35 medioambiental.

Por otra parte, los agentes de tratamiento utilizados durante los tratamientos de conversión química a menudo provocan corrosión en el aparato de recubrimiento, lo cual no sólo impone limitaciones en dicho aparato, sino que también tiende a deteriorar el entorno operativo.

40 Asimismo, con el fin de mejorar la adhesión de estos agentes de tratamiento, se pueden incluir, dentro de las etapas de producción del material de embalaje de la pila, un tratamiento por

inmersión en baño de ácido o baño alcalino, así como los pasos para la realización de un desengrasado o un grabado. No obstante, si bien estos pasos son necesarios a la hora de conferir una resistencia favorable a la solución de electrolito, el coste del tratamiento es alto y dichos pasos tienden a ser limitantes en cuanto a producción del material de embalaje de pilas, lo cual supone simplificar de forma considerable las fases de producción requeridas actualmente.

[Documento de Patente 1]

Solicitud de Patente Japonesa no Examinada, Primera Publicación N° 2001-243928

[Documento de Patente 2]

Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación N° 2004-42477

[Documento de Patente 3]

Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación N° 2004-142302

[Documento de Patente 4]

Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación N° 2002-187233

[Documento de Patente 5]

Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación N° 2002-144479

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

### PROBLEMAS A LOS QUE DA RESPUESTA LA INVENCION

**[0008]** La presente invención toma las circunstancias anteriores en consideración con el objeto de proporcionar un material de embalaje para una pila de litio sin impacto ambiental, el cual permita una simplificación de las fases de producción y muestre una excelente resistencia a la solución de electrolito, al ácido fluorhídrico y al agua; así como proporcionar un método de fabricación de dicho material de embalaje.

### MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

**[0009]** Un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención incluye una primera capa de adhesivo, una capa de lámina de aluminio, una capa de recubrimiento, una capa de resina adhesiva o una segunda capa de adhesivo, y una capa de sellador laminada secuencialmente sobre una superficie de una capa de material base, en el cual la capa de recubrimiento lo constituye una estructura multicapa que incluye una capa (A), donde se mezclan 1 a 100 partes en masa de un ácido fosfórico o un fosfato en 100 partes en masa de un óxido a base de un elemento de tierras raras, y una capa (X) que contiene un polímero aniónico y un agente reticulante que provoca la reticulación del polímero aniónico;

y una relación entre una masa (a) por unidad de superficie ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (A), y una masa (x) por unidad de superficie ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (X), que satisface preferentemente una expresión  $2 \geq x/a \geq 0,01$ .

5 **[0010]** Además, la capa (A) se halla preferentemente laminada sobre la capa de lámina de aluminio de forma directa.

**[0011]** Por otra parte, una masa (a) por unidad de superficie ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (A) se encuentra preferentemente dentro de un rango de 0,010 a 0,200  $\text{g/m}^2$ .

10 Asimismo, la capa de recubrimiento presenta, preferentemente, una estructura multicapa que comprende, además, una capa (Y) que contiene un polímero catiónico y un agente reticulante, el cual provoca la reticulación de los polímeros catiónicos.

Adicionalmente, una relación entre una masa (a) por unidad de superficie ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (A), una masa (x) por unidad de superficie ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (X), y una masa (y) por unidad de superficie ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (A) satisface preferentemente una expresión  $2 \geq (x+y)/a \geq 0,01$ .

15 **[0012]** El material de embalaje para una pila de litio según la presente invención incluye una primera capa de adhesivo, una capa de lámina de aluminio, una capa de recubrimiento, una capa de resina adhesiva o una segunda capa de adhesivo, y una capa de sellador laminada secuencialmente sobre una superficie de la capa de un material base, en el cual la capa de recubrimiento comprende una capa (M) que contiene un óxido a base de un elemento de tierras raras, un ácido fosfórico o un fosfato, un polímero aniónico y un agente reticulante que provoca  
20 la reticulación de los polímeros aniónicos, donde se mezclan 1 a 100 partes en masa del ácido fosfórico o del fosfato en 100 partes en masa del óxido de elemento de tierras raras; la composición de revestimiento (M) presenta una relación que satisface una expresión  $2 \geq x'/a' \geq 0,01$  entre una masa total (a') (g) del óxido a base de un elemento de tierras raras, y el ácido fosfórico o fosfato, y una masa total (x') (g) del polímero aniónico y el agente reticulante  
25 provoca la reticulación de los polímeros aniónicos.

En la presente invención, la capa de recubrimiento consiste, preferentemente, en una estructura multicapa que comprende, además, una capa (Y) que contiene un polímero catiónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros catiónicos.

30 **[0013]** Además, el polímero catiónico es, preferentemente, al menos un polímero seleccionado del grupo que comprende polietileniminas, complejos iónicos poliméricos hechos de polietilenimina, y un polímero que contiene grupos de ácido carboxílico, resinas acrílicas primarias injertadas a una amina, con una amina primaria injertada a un esqueleto acrílico principal, polialilaminas y derivados, así como aminofenoles.

35 Además, el polímero aniónico es preferentemente un copolímero que tiene un componente principal de ácido poli(met)acrílico o una sal del mismo, o ácido (met)acrílico o una sal del mismo.

40 **[0014]** Por otra parte, el agente reticulante es, preferentemente, al menos un material seleccionado del grupo consistente en compuestos con un grupo isocianato, un grupo glicidilo, un grupo carboxilo o un grupo oxazolina como grupo funcional, y agentes de acoplamiento de silano.

**[0015]** Asimismo, el óxido a base de un elemento de tierras raras es preferentemente óxido de cerio.

Además, el ácido fosfórico o fosfato es preferentemente un ácido fosfórico condensado o un fosfato condensado.

5 **[0016]** Además, la capa de resina adhesiva está compuesta preferentemente de lo descrito en (i) o (ii) a continuación, y la segunda capa de adhesivo se compone de lo descrito en (iii) a continuación.

(i) una resina a base de poliolefina modificada con ácido ( $\alpha$ ).

10 (ii) una composición de resina en la cual una resina basada en poliolefina modificada con ácido ( $\alpha$ ) (30 a 99% en masa) se combina con un compuesto de isocianato o un derivado del mismo ( $\beta$ ) y un agente de acoplamiento de silano ( $\gamma$ ) ( $(\beta) + (\gamma)$ : 1 a 70% en masa), a condición de que si ( $\beta$ ) + ( $\gamma$ ) se considera que tiene un valor de 100, entonces ( $\beta$ ): ( $\gamma$ ) = 10 a 90 de masa: 90 a 10.

15 (iii) un adhesivo a base de poliuretano que comprende un componente de polirol como componente principal, y un compuesto de isocianato o derivado del mismo como agente de curado.

**[0017]** El método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención incluye la laminación secuencial de una primera capa de adhesivo, una capa de lámina de aluminio, una capa de recubrimiento, una capa de resina adhesiva o una  
20 segunda capa de adhesivo, y una capa de sellador sobre una superficie de una capa de material base, donde la capa de recubrimiento se halla laminada sobre la capa de lámina de aluminio mediante la aplicación de una composición de recubrimiento (A), el cual comprende un óxido a base de un elemento de tierras raras y 1 a 100 partes en masa de un ácido fosfórico o un fosfato por 100 partes en masa del óxido de elemento de tierras raras, sobre la capa de  
25 lámina de aluminio, y el secado posterior de dicha composición de recubrimiento (A) para formar una capa (A); así como la aplicación de una composición de recubrimiento (X), el cual comprende un polímero aniónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos, sobre la capa (A), seguida del secado de la composición de recubrimiento (X) para formar una capa (X), una relación entre una masa (a) por unidad de superficie ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) de la capa (A), y una masa (x) por unidad de superficie ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) de la capa (X), que satisface preferentemente una expresión  $2 \geq x/a. \geq 0,01$ .

**[0018]** En la presente invención, la capa de recubrimiento se halla laminada preferentemente sobre la capa de lámina de aluminio mediante otra aplicación de una composición de recubrimiento (Y) que comprende un polímero catiónico y un agente reticulante, el cual provoca  
35 la reticulación de los polímeros catiónicos, sobre la capa (A) o la capa (X) y, posteriormente, el secado de la composición de recubrimiento (Y) para formar una capa (Y).

**[0019]** El método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención incluye la laminación secuencial de una primera capa de adhesivo, una capa de lámina de aluminio, una capa de recubrimiento, una capa de resina adhesiva o una  
40 segunda capa de adhesivo, y una capa de sellador en una superficie de una capa de material

base, donde la capa de recubrimiento se dispone laminada sobre la capa de lámina de aluminio mediante la aplicación de una composición de recubrimiento (M), que a su vez comprende un óxido de elemento de tierras raras, 1 a 100 partes en masa de un ácido fosfórico o un fosfato por 100 partes en masa del óxido de elemento de tierras raras, un polímero aniónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos, sobre la capa de lámina de aluminio y el posterior secado de la composición de recubrimiento (M) para formar una capa (M),

y la composición de recubrimiento (M) posee una relación que satisface una expresión  $2 \geq x'/a' \geq 0,01$  entre una masa total (a') (g) del óxido a base de un elemento de tierras raras, y el ácido fosfórico o fosfato, y una masa total (x') (g) del polímero aniónico y el agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos.

**[0020]** Además, la capa de recubrimiento se halla preferentemente laminada sobre la capa de lámina de aluminio mediante la aplicación de la composición de recubrimiento (Y), el cual comprende un polímero catiónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros catiónicos, sobre la capa (M) y, posteriormente, el secado de la composición de recubrimiento (Y) para formar una capa (Y).

Por otra parte, la composición de recubrimiento (M) y la composición de recubrimiento (Y) presentan preferentemente una relación que satisface una expresión  $2 \geq (x'+y')/a' \geq 0.01$  sobre una masa total (a') (g) del óxido a base de un elemento de tierras raras, y el ácido fosfórico o fosfato, una masa total (x') (g) del polímero aniónico y el agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos, y una masa total (y') (g) del polímero catiónico y el agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros catiónicos.

#### EFFECTOS DE LA INVENCION

**[0021]** La presente invención es capaz de hacer producir un material de embalaje para una pila de litio sin causar impacto ambiental, permite simplificar los pasos de producción, y muestra una excelente resistencia a la solución de electrolito, al ácido fluorhídrico y al agua. La invención también proporciona un método de fabricación de dicho material de embalaje.

#### BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

##### **[0022]**

La FIG. 1 es una vista transversal que ilustra un ejemplo de un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención.

La FIG. 2 es una vista transversal que ilustra otro ejemplo de un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención.

La FIG. 3 es una vista transversal que ilustra otro ejemplo de un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención.

La FIG. 4 es una vista transversal que ilustra otro ejemplo de un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención.

La FIG. 5 es una vista transversal que ilustra un ejemplo de un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención, el cual incluye una estructura de laminado seco.

5 La FIG. 6 es una vista transversal que ilustra otro ejemplo de un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención, el cual incluye una estructura de laminado seco.

La FIG. 7 es una vista transversal que ilustra otro ejemplo de un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención, el cual incluye una estructura de laminado seco.

10 La FIG. 8 es una vista transversal que ilustra otro ejemplo de un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención, el cual incluye una estructura de laminado seco.

#### DESCRIPCIÓN DE LOS SÍMBOLOS DE REFERENCIA

15 **[0023]** 10, 20, 30, 40: Material de embalaje para una pila de litio, 11: Capa de material base, 12: Primera capa de adhesivo, 13: Capa de lámina de aluminio, 14: Capa de recubrimiento, 14a: Capa (A), 14x: Capa (X), 14y: Capa (Y), 14m: Capa (M), 15: Capa de resina adhesiva, 15a: Segunda capa de adhesivo, y 16: Capa de sellador.

#### 20 MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCION

**[0024]** A continuación se presenta una descripción más detallada de la presente invención.

[Primera realización]

25 **[0025]** La FIG. 1 es una vista transversal que ilustra una primera realización de un material de embalaje para una pila de litio según la presente invención. El material de embalaje para una pila de litio 10 ilustrado en la FIG. 1 incluye una primera capa de adhesivo 12, una capa de lámina de aluminio 13, una capa de recubrimiento 14, una capa de resina adhesiva 15, y una  
30 capa de sellador 16 laminada secuencialmente sobre una superficie de una capa de material base 11.

<Capa de recubrimiento>

**[0026]** La capa de recubrimiento 14 que muestra la FIG. 1 es una estructura multicapa que incluye una capa (A) 14a, en la cual se han mezclado 1 a 100 partes en masa de un ácido fosfórico o un fosfato en 100 partes en masa de un óxido a base de un elemento de tierras raras (en lo sucesivo, se hará referencia a esta capa como "capa (A)"), y una capa (X) que  
35 contiene un polímero aniónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos (en lo sucesivo, esta capa pasará a referirse como "capa (X)").

**[0027]** El material de embalaje para una pila de litio debe ser examinado de forma preferente con la debida consideración de toda clase de situaciones.

Por ejemplo, muchos materiales de la envoltura exterior de las pilas de litio se producen utilizando métodos de moldeo en frío. Los defectos menores, agujeros o similares generados como consecuencia de la fricción entre la matriz de moldeo y la capa de resina adhesiva / la capa de sellador durante el proceso de moldeo pueden dar lugar potencialmente a que la capa de lámina de aluminio que funciona como una capa intermedia dentro del material de embalaje de la pila de litio haga contacto directo con la solución de electrolito. Por tanto, se hace deseable lograr la protección de la lámina de aluminio bajo condiciones de evaluación más estrictas.

Tras investigar a fondo la corrosión de las láminas de aluminio, los inventores de la presente invención descubrieron que el óxido a base de un elemento de tierras raras puede ser utilizado como material, ya que provoca un efecto de prevención de la corrosión (efecto inhibidor) en la lámina de aluminio y consigue un efecto similar al obtenido mediante la aplicación de un tratamiento convencional con cromatos, a la vez que es sostenible con el medio ambiente.

(Óxido a base de un elemento de tierras raras)

**[0028]** El óxido de cerio, el óxido de itrio, el óxido de neodimio y el óxido de lantano son ejemplos de óxidos a base de un elemento de tierras raras. De todos ellos, el óxido de cerio constituye el de uso preferente.

En la presente invención, durante la formación de la capa (A) 14a se puede utilizar un ácido fosfórico o un fosfato como estabilizador de la dispersión, de modo que el óxido de tierra rara se disperse de una manera estable para formar un estado de suspensión coloidal (un sol de óxido de tierra rara). En este tipo de casos, se prefiere que, en lo que respecta al sol de óxido de tierra rara, el tamaño medio de partícula no sobrepase los 100 nm. En el sol de óxido de tierra rara se pueden utilizar diversos disolventes tales como disolventes a base de agua, a base de alcohol, a base de hidrocarburos, a base de cetona, a base de éster o a base de éter, si bien sería deseable el uso de un sol de óxido de tierra rara de base acuosa.

**[0029]** Al igual que el estabilizador de la dispersión mencionado anteriormente, también se pueden utilizar, aparte de un ácido fosfórico o un fosfato, otros ácidos inorgánicos tales como ácido nítrico y ácido clorhídrico, y ácidos orgánicos como ácido acético, ácido málico, ácido ascórbico o ácido láctico, aunque particularmente se prefiere el uso de un ácido fosfórico o un fosfato como estabilizador de la dispersión. Mediante la utilización de un ácido fosfórico o de un fosfato como estabilizador de la dispersión, no sólo puede dispersarse de manera estable el óxido basado en un elemento de tierras raras, sino que también se derivan otras ventajas tales como una mejora de la adhesión a la lámina de aluminio debido a la capacidad quelante del aluminio del ácido fosfórico, una resistencia mejorada a la solución de electrolito debido a la captura de los iones de aluminio eluidas bajo el efecto del ácido fluorhídrico (es decir, la formación de un estado pasivo), y una mejora en la fuerza de cohesión de la capa (A) 14a debido al hecho de que la condensación por deshidratación del ácido fosfórico se produce

fácilmente incluso a bajas temperaturas. Como resultado de esta mejora en la fuerza de cohesión, las propiedades de resistencia al material de embalaje para pilas de litio también tienden a mejorar.

5 **[0030]** Los ejemplos del ácido fosfórico o del fosfato como componente del ácido fosfórico, incluyen el ácido ortofosfórico, el ácido pirofosfórico, el ácido metafosfórico, así como sales de metales alcalinos o sales amónicas de estos ácidos fosfóricos. Además, también se pueden usar otras sales tales como fosfato de aluminio y fosfato de titanio. Por otra parte, se prefieren particularmente, en términos de funciones obtenidas, los ácidos fosfóricos condensados tales como el ácido trimetafosfórico, el ácido tetrametafosfórico, el ácido hexametafosfórico y el  
10 ácido ultrametaphosphorico, y las sales de metales alcalinos o sales de amonio de estos ácidos fosfóricos condensados (es decir, fosfatos condensados). Particularmente en aquellos casos en los que la capa (A) 14a se forma utilizando una suspensión coloidal de un óxido a base de un elemento de tierras raras (es decir, un sol de óxido de tierra rara), si se toman en consideración las propiedades de la formación de película seca (a saber, las capacidades de secado y la  
15 cantidad de calor necesaria), entonces se prefiere un estabilizador de la dispersión que muestre una excelente reactividad a bajas temperaturas. Por tanto, en lo que respecta a la sal de fosfato, son preferibles las sales de ion Na, ya que muestran excelentes propiedades de condensación por deshidratación a bajas temperaturas. Además, se prefieren las sales solubles en agua.

20 **[0031]** La capa (A) 14a se forma a partir de la mezcla de 1 a 100 partes en masa del ácido fosfórico o fosfato con 100 partes en masa del óxido a base de un elemento de tierras raras mencionado anteriormente. La cantidad de la mezcla del ácido fosfórico o fosfato está preferentemente dentro de un rango de 5 a 50 partes en masa, y con mayor preferencia de 5 a 20 partes en masa. Si la cantidad de mezcla del ácido fosfórico o del fosfato es menor que el  
25 límite inferior del intervalo mencionado anteriormente, entonces la estabilidad del sol de óxido de tierra rara tiende a deteriorarse, y la funcionalidad de la capa resulta inadecuada para un material de embalaje de pilas de litio. Por el contrario, si la cantidad de mezcla sobrepasa el límite superior del intervalo anterior, entonces la funcionalidad del sol de óxido de tierra rara tiende a disminuir.

30 Como se describió anteriormente, en aquellos casos en los que se utiliza un fosfato como estabilizador de la dispersión, se prefiere una sal de ion Na como sal de fosfato, pero si la cantidad de mezcla del fosfato excede el límite superior del intervalo mencionado anteriormente, entonces no hace falta decir que se desencadenarán los tipos de problemas descritos anteriormente.

35 **[0032]** De esta forma, al mezclar un compuesto de fósforo con el óxido a base de un elemento de tierras raras, no sólo puede estabilizarse la dispersión de dicho óxido, sino que también se puede obtener un efecto inhibitorio que suprime la corrosión de la lámina de aluminio. Por otra parte, la adhesión del compuesto de ácido fosfórico a la lámina de aluminio puede mejorar, y el efecto sinérgico produce una resistencia favorable a la solución de electrolito.

**[0033]** De acuerdo con la presente invención, debido a que la capa de recubrimiento 14 incluye la capa (A) 14a mencionada anteriormente, se puede hacer uso de un método de recubrimiento típico para obtener un efecto inhibitor de la corrosión en láminas de metal, como por ejemplo una lámina de aluminio, sin el uso de toxinas ambientales como el cromo hexavalente.

5 **[0034]** Sin embargo, en los tratamientos de conversión química habituales tipificados por tratamientos con cromatos, se forma una estructura gradual entre la capa de lámina de aluminio y la capa de tratamiento de conversión química. Como resultado, a menudo la lámina de aluminio se trata mediante la utilización de un agente de tratamiento de conversión química que contiene una mezcla de ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico o sales de estos ácidos, lo que implica que ambos compuestos actúen sobre la lámina de aluminio, tanto los que son a base de cromo como los que no, para formar la capa de tratamiento de conversión química en dicha lámina de aluminio. Un ejemplo de tratamiento de conversión química es un tratamiento con cromatos de ácido fosfórico, y los principios básicos de este tratamiento son los mismos independientemente de si se lleva a cabo un tratamiento por inmersión o un tratamiento de recubrimiento con utilización de un aglutinante de resina. Sin embargo, debido a que estos agentes de tratamiento de conversión química utilizan ácidos, estos tienden a provocar la corrosión del entorno operativo y del aparato de recubrimiento.

15 Por el contrario, con el tipo de capa de recubrimiento que se ha descrito anteriormente y que se utiliza en la presente invención, no necesita formarse una estructura gradual sobre la lámina de aluminio y, a este respecto, la capa difiere de la definición normal dada en un tratamiento de conversión química. Como resultado, no hay restricciones particulares respecto al estado del agente de recubrimiento, que puede ser ácido, alcalino o neutro.

(Polímero aniónico)

25 **[0035]** Tras llevar a cabo intensas pruebas utilizando toda clase de compuestos con el objetivo de mejorar las resistencias (como la resistencia a la solución de electrolito y la resistencia al ácido fluorhídrico), a los niveles requeridos para un material de embalaje de una pila de litio 10, los inventores de la presente invención descubrieron que los polímeros aniónicos mejoraban la estabilidad de la capa (A). Algunos ejemplos de los efectos conseguidos son la protección de la capa dura y frágil (A) con un componente de resina acrílica y la captación de contaminantes de iones derivados del fosfato contenido en el sol de óxido de tierra rara (particularmente los contaminantes derivados de iones Na) (esto es, un receptor de cationes).

30 Como principio general no limitado a las aplicaciones para el material de embalaje de una pila de litio, si una capa protectora proporcionada con el propósito de prevenir la corrosión de una lámina de aluminio a partir de compuestos corrosivos contiene contaminantes de iones, especialmente si se trata de iones de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos tales como iones Na, entonces estos contaminantes tienden a actuar como origen del daño en la capa protectora. Por tanto, el uso de un polímero aniónico para solidificar los contaminantes de iones tales como iones Na contenidos dentro del sol de óxido de tierra rara es eficaz a la hora de 40 mejorar la durabilidad del material de embalaje para una pila de litio.

**[0036]** En cuanto a ejemplos del polímero aniónico, se incluyen polímeros que contienen grupos carboxilo, y ejemplos específicos de los mismos son los ácidos poli(met)acrílicos y sales de los mismos, así como copolímeros que incluyen ácido (met) acrílico o una sal del mismo como componente principal. Como ejemplos de los componentes que se pueden copolimerizar en tales copolímeros se incluyen: monómeros de alquil (met)acrilato que tienen un grupo alquilo, como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo i-propilo, un grupo n-butilo, un grupo i-butilo, un grupo t-butilo, un grupo 2-etilhexilo o un grupo ciclohexilo; un grupo amida que contiene monómeros como (met)acrilamida, N-alquil (met)acrilamidas, N-dialquil (met)acrilamidas (como ejemplos del grupo alquilo se incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo i-propilo, un grupo n-butilo, un grupo i-butilo, un grupo t-butilo, un grupo 2-etilhexilo o ciclohexilo), N-alcoxi (met)acrilamidas y N,N-dialcoxi (met)acrilamidas (como ejemplos del grupo alcoxi se incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo butoxi o un grupo isobutoxi), N-metilol (met)acrilamida y N-fenil (met)acrilamida; un grupo hidroxilo que contiene monómeros como 2-hidroxietil (met)acrilato y 2-hidroxipropil (met)acrilato de glicidilo, monómeros que contienen grupos como glicidil (met)acrilato y alil glicidil éter; monómeros que contienen silano tales como (met)acriloxipropiltrimetoxisilano y (met)acriloxipropiltriethoxisilano; isocianato, y monómeros que contienen grupos como (met)acriloxipropil isocianato.

**[0037]** Como se describió anteriormente, los polímeros aniónicos son materiales eficaces en calidad de materiales de embalaje para una pila de litio, y mediante la combinación de la capa (X) que contiene el polímero aniónico con la capa (A) descritos anteriormente, se pueden esperar muchas más mejoras en la funcionalidad.

Sin embargo, si se tiene en cuenta el hecho de que el material de embalaje para una pila de litio se sumerge en agua durante la evaluación de la resistencia al agua, entonces la capa de recubrimiento 14 requiere ser resistente al agua y presentar una adherencia también resistente al agua para actuar como agente de revestimiento de anclaje. Aunque un polímero aniónico que contiene grupos aniónicos, tales como grupos carboxílicos, es eficaz en términos de captura de contaminantes de iones dentro de la capa (A) que contiene óxidos de tierras raras, puesto que es a base de agua, el uso de un polímero aniónico por sí mismo tiende a ofrecer una inferior resistencia al agua.

**[0038]** Como resultado de llevar a cabo una intensa labor investigadora en relación con el problema de delaminación derivado de la inmersión en agua tras la evaluación del electrolito, los inventores de la presente invención pusieron especial énfasis en afirmar que las causas que motivan una pobre resistencia al agua del polímero aniónico son, en primer lugar, que el polímero aniónico se puede disolver en agua y, en segundo lugar, que la resistencia al agua de la interfaz adhesiva es escasa. Además, al igual que las soluciones anteriormente mencionadas, la adición de un agente reticulante queda ejemplificado por la primera razón, y la formación de la interacción en la interfaz adhesiva queda ejemplificado por la segunda razón. Debido a que la primera razón constituye una de las razones que motivan la segunda, se halló que esta última razón queda resuelta mediante la resolución de la primera. Sobre la base de estos hallazgos, se llegó a la solución del problema de la resistencia al agua.

(Agente reticulante)

**[0039]** Como ejemplos de un agente reticulante utilizado para la conversión de los polímeros aniónicos en una estructura reticulada se incluye, al menos, un material seleccionado del grupo  
 5 consistente en compuestos que tienen un grupo isocianato, un grupo glicidilo, un grupo carboxilo o un grupo oxazolina como grupo funcional, así como agentes de acoplamiento de silano.

En los ejemplos de compuestos que contienen un grupo isocianato se incluyen diisocianatos tales como diisocianato de tolileno, diisocianato de xilileno y productos de hidrogenación de los  
 10 mismos; diisocianato de hexametileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano y productos de hidrogenación de los mismos, y diisocianato de isoforona; así como aductos preparados mediante la reacción de los isocianatos anteriores con un alcohol polihídrico como trimetilolpropano, así como biurets obtenidos por reacción de los isocianatos anteriores con  
 15 agua; poliisocianatos tales como isocianuratos (que son trímeros), y poliisocianatos bloqueados en los que dichos poliisocianatos son bloqueados con un alcohol, una lactama o una oxima o similar.

En cuanto a ejemplos de compuestos que tienen un grupo glicidilo se incluyen: compuestos epoxi obtenidos por la interacción entre un glicol, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicol, 1,4-butanodiol,  
 20 1,6-hexanodiol o neopentilglicol y epiclorhidrina; compuestos epoxi obtenidos por la interacción entre un alcohol polihídrico, como glicerol, poliglicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol, y epiclorhidrina; compuestos epoxi obtenidos por la interacción entre un ácido dicarboxílico, como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido oxálico o ácido adípico; y epiclorhidrina.

Entre los ejemplos de compuestos que tienen un grupo carboxilo se incluyen diversos ácidos  
 25 dicarboxílicos alifáticos o aromáticos, así como ácidos poli(met)acrílicos y sales de metales alcalinos (o alcalinotérreos) de ácidos poli(met)acrílicos.

Los ejemplos de compuestos que contienen un grupo oxazolina son aquellos compuestos de bajo peso molecular que tienen dos o más unidades de oxazolina. Además, en aquellos casos en los que se utiliza un monómero polimerizable, tal como isopropeniloxazolina, se puede  
 30 utilizar también un copolímero preparado por copolimerización con un monómero acrílico, como el ácido (met)acrílico, un alquil(met)acrilato o un (met)acrilato de hidroxialquilo o similar.

**[0040]** Asimismo, como agente reticulante, se prefiere el uso de un agente de acoplamiento de silano, ya que es capaz de causar una reacción selectiva entre las aminas y los grupos  
 35 funcionales y hacer que los puntos de reticulación sean enlaces siloxano. Ejemplos del agente de acoplamiento de silano incluyen  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltriethoxisilano,  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -cloropropilmetoxisilano, viniltriclorosilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano, N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, y  $\gamma$ -isocianatopropiltriethoxisilano. Teniendo en cuenta el nivel de reactividad con el polímero catiónico o copolímero del mismo, se prefiere  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil)  
 40 etiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano o  $\gamma$ -isocianatopropiltriethoxisilano.

[0041] El agente reticulante normalmente se añade en una cantidad dentro de un intervalo de 1 a 50 partes en masa por 100 partes en masa del polímero aniónico. Si la cantidad de mezcla del agente reticulante es menor que el límite inferior del intervalo mencionado anteriormente, entonces puede resultar insuficiente la cantidad de estructuras de reticulación. Por el contrario, si la cantidad de mezcla sobrepasa el límite superior del intervalo mencionado anteriormente, entonces puede que se vea deteriorada la vida de la mezcla del líquido de recubrimiento.

Se puede utilizar un único agente reticulante, o bien dos o más agentes distintos de forma combinada. Además, también se pueden utilizar combinaciones de un agente reticulante y un agente de acoplamiento de silano.

[0042] Como se describió anteriormente, el polímero aniónico es un material extremadamente eficaz en la captación de contaminantes de iones. Asimismo, también puede mejorarse la resistencia al agua con la adición de un agente reticulante para cada polímero. En consecuencia, al proporcionar una capa (X) 14x que contiene un polímero aniónico como se ilustra en la FIG. 1, pueden mejorar la resistencia a la solución de electrolito, la resistencia al ácido fluorhídrico y la resistencia al agua de la capa de recubrimiento 14.

No obstante, el tipo de capa que contiene polímero aniónico (X) 14x descrito anteriormente no ofrece ninguna función de protección de la lámina de aluminio ante el efecto de la corrosión. Por lo tanto, como se muestra en la FIG. 1, a partir de la formación de la capa de recubrimiento 14 como una estructura multicapa que contiene la capa (A) 14a además de la capa (X) 14x, se puede obtener un efecto de prevención de la corrosión para láminas de metal, como una lámina de aluminio.

[0043] Aunque será descrita con más detalle a continuación, se puede ver en la FIG. 1 que la capa (A) 14a se halla preferentemente laminada de manera directa sobre la capa de lámina de aluminio 13. Asimismo, debido a que la capa (A) 14a se forma utilizando un material de sol, en el cual el óxido a base de un elemento de tierras raras se ha dispersado de forma estable mediante la utilización de un ácido fosfórico o de un fosfato (a saber, un sol de óxido basado en un elemento de tierras raras), la capa (A) 14a se convierte esencialmente en una estructura en la que las partículas del sol de óxido de tierra rara se hallan comprimidas y próximas. Por el contrario, la capa (X) 14x se halla laminada sobre la capa (A) 14a y rellena cualquier espacio entre las partículas del sol de óxido de tierra rara. En otras palabras, la composición de recubrimiento (X) que forma la capa (X) 14x se aplica sobre la capa (A) 14a a la vez que penetra en los huecos de la capa (A) 14a, formando la capa (X) 14x. Durante este proceso, la composición de recubrimiento (X) que penetra en los huecos en la capa (A) 14a se somete a reticulación térmica, lo cual implica que la capa (X) 14x ejerce además un efecto protector de capa sobre la capa (A) 14a.

[0044] Con el fin de permitir que la capa (X) 14x posea un papel tipo protector de capa más eficaz para la capa (A) 14a, la relación entre la masa (a) por unidad de superficie ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) de la capa (A), y la masa (x) por unidad de superficie ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) de la capa (X) satisface la expresión  $2 \geq x/a \geq 0,01$ .

Si esta relación ( $x/a$ ) entre los valores de masa para cada capa excede el intervalo mencionado anteriormente, entonces, aunque la capa (X) 14x presenta todavía la capacidad de desempeñar un papel protector de capa en la capa (A) 14a, la proporción de la capa (X) 14x laminada sobre la capa (A) 14a tiende a aumentar más de lo necesario, aparte de que la

5 composición de recubrimiento (X) llena los huecos en la capa (A) 14a. En lugar de existir de forma aislada, el polímero aniónico dentro de la capa (X) 14x tiende a mostrar funcionalidades más eficaces, como resistencia a la solución de electrolito y resistencia al ácido fluorhídrico cuando forma un complejo con el óxido basado en un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o fosfato que contiene la capa (A) 14a. De esta forma, si la relación ( $x/a$ ) entre los

10 valores de masa para cada capa excede el intervalo mencionado anteriormente, entonces la proporción del polímero aniónico que no forma un complejo con el óxido de elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o fosfato que contiene la capa (A) 14a, sino que más bien existe en forma aislada, tiende a aumentar, es decir, puede que no se manifiesten satisfactoriamente las funciones deseadas de resistencia a la solución de electrolito y al ácido fluorhídrico, lo cual

15 provoca un deterioro de la resistencia a la solución de electrolito y la resistencia al ácido fluorhídrico. Además, debido a que la cantidad de revestimiento de la composición de revestimiento (X) aumenta, puede resultar más complicado curar la composición. La temperatura de secado podría simplemente aumentarse o el tiempo de curado extenderse con el fin de asegurar un curado satisfactorio de la composición de recubrimiento (X), pero esto

20 tiende a originar una caída de la productividad. Por tanto, respecto a la necesidad mantener los niveles de productividad, garantizando al mismo tiempo una mejora favorable en la resistencia a la solución de electrolito y la resistencia al ácido fluorhídrico, la relación ( $x/a$ ) entre los valores de masa para cada capa satisface preferentemente  $1,5 \geq x/a \geq 0,01$ , y con mayor preferencia  $\geq 1,0$   $x/a \geq 0,1$ .

25 La relación anterior se basa en los valores de masa para cada capa, si bien siempre que la gravedad específica pueda determinarse para cada capa, la relación también puede ofrecerse en términos de espesor de la capa de recubrimiento 14. El espesor de la capa de recubrimiento 14 no está sujeto a restricciones especiales, siempre y cuando se satisfaga la relación antes mencionada y, por ejemplo, esté preferentemente dentro de un rango de 0,01 a 10  $\mu\text{m}$ .

30 **[0045]** La masa (a) por unidad de superficie de la capa (A) 14a se halla preferentemente dentro de un rango de 0,010 hasta 0,200  $\text{g}/\text{m}^2$  y con mayor preferencia de 0,040 a 0,100  $\text{g}/\text{m}^2$ . Si esta masa (a) es menor que el límite inferior del intervalo mencionado anteriormente, entonces las cantidades absolutas del óxido basado en un elemento de tierras raras con el efecto inhibitor de la corrosión de la lámina de aluminio, y el ácido fosfórico o fosfato, resultan demasiado

35 pequeñas, y lograr la resistencia a la solución de electrolito deseada y la resistencia al ácido fluorhídrico puede ser difícil. Por otro lado, si la masa (a) es mayor que el límite superior del intervalo anterior, entonces la reacción sol-gel que acompaña al secado del sol de óxido de tierra rara utilizado en la presente invención tiende a actuar mal (en otras palabras, el calor insuficiente provoca que la reacción sol-gel proceda de forma insatisfactoria), y la fuerza de

40 cohesión del sol de óxido de tierra rara tiende a disminuir provocando la degradación de las

propiedades de resistencia al utilizarse como material de embalaje para una pila de litio. Por consiguiente, siempre que la masa (a) por unidad de superficie de la capa (A) 14a esté dentro del intervalo mencionado anteriormente, se mantiene la resistencia a la solución de electrolito, y la fuerza de cohesión del sol de óxido de tierra rara puede mantenerse, asegurando así el nivel de fuerza requerido para un material de embalaje de pilas de litio.

<Capa de lámina de aluminio>

**[0046]** En cuanto al material para la capa de lámina de aluminio, puede utilizarse una lámina de aluminio flexible convencional; no obstante, con el fin de asegurar una resistencia a la porosidad favorable y conferir extensibilidad superior, durante el moldeo se prefiere el uso de una lámina de aluminio con contenido en hierro. Se prefiere un contenido de hierro en el 100% en masa de la lámina de aluminio dentro de un intervalo de 0,1 a 9,0% en masa, y con mayor preferencia de 0,5 a 2,0% en masa. Si el contenido en hierro es menor que el límite inferior del intervalo mencionado anteriormente, entonces no se pueden lograr los niveles deseados de resistencia a la porosidad y extensibilidad, mientras que si el contenido de hierro supera el límite más alto del intervalo anterior, puede que se pierda flexibilidad en la lámina.

Además, teniendo en cuenta factores tales como las propiedades de barrera, resistencia a la porosidad y trabajabilidad, el espesor de la capa de lámina de aluminio 13 que se muestra en la FIG. 1 estará preferentemente dentro de un rango de 9 a 200  $\mu\text{m}$ , y con mayor preferencia de 15 a 100  $\mu\text{m}$ .

**[0047]** Respecto a la lámina de aluminio, se puede utilizar una lámina de aluminio sin tratar, pero en términos de impartir una resistencia a la solución de electrolito superior, se prefiere la utilización de una lámina de aluminio que haya sido sometida a un tratamiento de desengrase. Los tratamientos de desengrase se pueden dividir generalmente en tratamientos en húmedo o en seco.

Ejemplos de tratamientos en húmedo son el tratamiento de desengrase ácido y el tratamiento de desengrase alcalino. En cuanto a ácidos utilizados en el desengrase ácido se incluyen ácidos inorgánicos como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido clorhídrico y el ácido fluorhídrico, y estos ácidos pueden ser utilizados individualmente o combinados con dos o más ácidos diferentes. Además, con miras a mejorar el efecto de grabado de la hoja de aluminio, también se pueden añadir diversas sales de metales que pueden actuar como fuentes de suministro de iones Fe o iones Ce, si es necesario. Como ejemplos de álcali utilizados en el desengrase alcalino se incluyen los de gran alcance de grabado, como hidróxido de sodio. Asimismo, también se pueden usar agentes de tratamiento que contienen álcalis o agentes tensioactivos más débiles, o similares. Estos tratamientos de desengrase se llevan a cabo por métodos de inmersión o métodos de pulverización.

Un ejemplo de tratamiento en seco sería el tratamiento de desengrase mediante el recocido del aluminio.

Por otro lado, además de los tratamientos descritos anteriormente, se incluyen otros tratamientos de desengrase tales como los tratamientos de llama y los tratamientos de corona.

Asimismo, pueden utilizarse también tratamientos de desengrase en los que se hace uso de oxígeno activo generado por la irradiación de luz ultravioleta de una longitud de onda específica para descomponer y eliminar los contaminantes de forma oxidativa.

**[0048]** En la presente invención se puede conseguir un nivel satisfactorio de resistencia a la solución de electrolito con un tratamiento de desengrase en seco, y no hay necesidad de realizar tratamientos de desengrase en húmedo o de nivel de grabado descritos anteriormente. En otras palabras, el tratamiento de recocido que se efectúa para mejorar la flexibilidad de la lámina de aluminio ofrece un tratamiento de desengrasado simultáneo que es capaz de proporcionar a la lámina una resistencia satisfactoria a la solución de electrolito. Como se mencionó anteriormente, esta característica se debe al hecho de que la capa de recubrimiento 14 es una estructura multicapa que incluye la capa (A) 14a y la capa (X) 14x. Este efecto se logra de forma considerable al utilizar un sol de óxido basado en un elemento de tierras raras que se haya dispersado de forma estable mediante la utilización de ácido fosfórico o de un fosfato como óxido de tierra rara.

<Capa de resina adhesiva>

**[0049]** Las estructuras que se muestran en las FIG. 1 a 4 son estructuras que presentan una capa de resina adhesiva 15 entre la capa de recubrimiento 14 y la capa de sellador 16, y pueden fabricarse utilizando un método de laminación por extrusión, o un método de laminación térmica. 15 La capa de resina adhesiva está compuesta preferentemente de lo descrito en (i) o (ii) a continuación. Además, el espesor de la capa de resina adhesiva 15 está preferentemente dentro de un rango de 1 a 40  $\mu\text{m}$ , y con mayor preferencia de 5 a 20  $\mu\text{m}$ .

(i) una resina a base de poliolefina modificada con ácido ( $\alpha$ ).

(ii) una composición de resina en la que una resina a base de poliolefina modificada con ácido ( $\alpha$ ) (30 a 99% en masa) se combina con un compuesto de isocianato o un derivado del mismo ( $\beta$ ) y un agente de acoplamiento de silano ( $\gamma$ ) ( $\beta$ ) + ( $\gamma$ ): 1 a 70% en masa), a condición de que la relación de masa entre el compuesto de isocianato o el derivado del mismo ( $\beta$ ) y el agente de acoplamiento de silano ( $\gamma$ ), para el caso en el que ( $\beta$ ) + ( $\gamma$ ) se considera que es 100, satisface ( $\beta$ ): ( $\gamma$ ) = 10 a 90: 90 a 10. Debe tenerse en cuenta que ( $\alpha$ ) +  $\{(\beta) + (\gamma)\}$  = 100% en masa.

**[0050]** En aquellos casos en los que la capa de resina adhesiva 15 consiste en la estructura descrita en (ii), si la proporción de la resina a base de poliolefina modificada con ácido ( $\alpha$ ) es superior al 99% en masa, entonces la resistencia a la solución de electrolito tiende a deteriorarse, mientras que si la proporción es menor al 30% en masa, entonces la adhesión a la capa de sellador 16 descrita posteriormente tiende a deteriorarse. La proporción de la resina a base de poliolefina modificada con ácido ( $\alpha$ ) está preferentemente dentro de un intervalo de 60 a 80% en masa.

Por otra parte, si la relación de masa entre el compuesto de isocianato o derivado del mismo ( $\beta$ ) y el agente de acoplamiento de silano ( $\gamma$ ) está fuera del intervalo mencionado anteriormente, entonces la resistencia a la solución de electrolito tiende a empeorar. La relación de masa ( $\beta$ ): ( $\gamma$ ) es preferentemente 50 a 80: 80 a 50.

5 **[0051]** En cuanto a la resina a base de poliolefina modificada con ácido ( $\alpha$ ), se prefiere una resina de poliolefina modificada producida mediante el injerto de anhídrido maleico o similar en una resina de poliolefina. Entre los ejemplos de resina de poliolefina se incluyen el polietileno de baja densidad, de densidad media y de alta densidad, copolímeros de etileno y una  $\alpha$ -olefina; polipropilenos homo, en bloque o random; y copolímeros de propileno y una  $\alpha$ -olefina.  
10 Estas resinas de poliolefina pueden utilizarse individualmente o combinándose con dos o más resinas diferentes. Asimismo, la resina se puede utilizar en forma de dispersión en un disolvente orgánico, y esto facilita la mezcla de diferentes aditivos eficaces a la hora de mejorar la adhesión, así como el compuesto de isocianato ( $\beta$ ) o un derivado del mismo y el agente de acoplamiento de silano ( $\gamma$ ) descrito más adelante.

15 **[0052]** En los ejemplos de compuestos que tienen un grupo isocianato se incluyen diisocianatos tales como diisocianato de tolieno, diisocianato de xilileno, así como productos de hidrogenación de los mismos; diisocianato de hexametileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano y productos de hidrogenación de los mismos, y diisocianato de isoforona; así como aductos preparados mediante la reacción de los isocianatos anteriores con un alcohol  
20 polihídrico como trimetilolpropano y biurets obtenidos por reacción de los isocianatos anteriores con agua; poliisocianatos tales como isocianuratos (que son trímeros), y poliisocianatos bloqueados en los que dichos poliisocianatos son bloqueados con un alcohol, una lactama o una oxima o similar.

Estos compuestos de isocianato o derivados de los mismos ( $\beta$ ) se pueden utilizar ya sea en  
25 una forma de disolvente orgánico, ya sea en una forma a base de agua.

**[0053]** En cuanto a ejemplos del agente de acoplamiento de silano se incluyen:  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltriethoxisilano,  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -cloropropilmetoxisilano, viniltriclorosilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano, N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, y  $\gamma$ -isocianatopropiltriethoxisilano.  
30

El agente de acoplamiento de silano ( $\gamma$ ) contiene preferentemente grupos funcionales que exhiben reactividad favorable con la resina a base de poliolefina modificada ácido ( $\alpha$ ). A este respecto, se prefiere el uso de un epoxisilano o un aminosilano como agente de acoplamiento de silano ( $\gamma$ ). También se puede utilizar un isocianatosilano, aunque la reactividad tiende a ser  
35 menor.

<Capa de adhesivo>

**[0054]** Las estructuras que se muestran en las FIG. 5 a 8 son estructuras que tienen una segunda capa de adhesivo 15a entre la capa de recubrimiento 14 y la capa de sellador 16, y se  
40 producen por un método de laminación en seco. Los ejemplos de materiales utilizados para la

segunda capa de adhesivo 15a y para la primera capa de adhesivo 12 dispuesta entre la capa de material base 11 y la capa de lámina de aluminio 13 en las FIG. 1 a 4 incluyen adhesivos a base de poliuretano que contienen cualquiera de los diversos polioles existentes como componente principal, y un compuesto de isocianato o un derivado del mismo como

5 componente de agente de curado.

Entre los ejemplos del poliol que funciona como componente principal se incluyen polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de policarbonato, polioles acrílicos y polioles de poliolefina. Ejemplos específicos de polioles de poliéster son los compuestos obtenidos mediante la utilización de uno o más ácidos dibásicos alifáticos tales como ácido succínico,

10 ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimérico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico o ácido brasílico, y/o ácidos dibásicos aromáticos tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido naftalenodicarboxílico con uno o más dioles alifáticos tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, metilpentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol,

15 xililenglicol hidrogenado, y/o dioles alicíclicos tales como ciclohexanodiol o xililenglicol aromático, y/o dioles aromáticos tales como xililenglicol. Asimismo, también se pueden usar polioles de poliuretano en los que las extensiones de cadena se han realizado en los grupos hidroxilo dentro de los polioles anteriores usando un compuesto de isocianato.

Como ejemplos del compuesto de isocianato o un derivado del mismo que funciona como agente de curado se incluyen los mismos materiales mencionados anteriormente en la sección

20 relativa a la <capa de resina adhesiva>. Por lo general, un adhesivo a base de poliuretano utilizado para un proceso de laminación en seco sólo necesita incluir el componente principal mencionado anteriormente y el agente de curado en la composición básica, aunque se pueden añadir otros aditivos para mejorar diversas propiedades de adhesión o proporcionar varias propiedades de resistencia. Ejemplos de estos aditivos son los compuestos de carbodiimida,

25 los compuestos de oxazolona, los compuestos epoxi, los compuestos a base de fósforo, y los agentes de acoplamiento de silano.

Los espesores de la primera capa de adhesivo 12 y la segunda capa de adhesivo 15a que se muestran en las FIG. 1 a 8 están preferentemente dentro de un rango de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , y con mayor preferencia de 3 a 7  $\mu\text{m}$ . Asimismo, la primera capa de adhesivo 12 y la segunda capa

30 de adhesivo 15a pueden estar compuestas por el mismo tipo de adhesivo a base de poliuretano, o por diferentes adhesivos a base de poliuretano.

<Capa de sellador>

**[0055]** Se incluyen como ejemplos de los componentes que constituyen la capa de sellador 16

35 de la FIG. 1 las resinas de poliolefina, así como resinas de poliolefina modificadas con ácidos producidos por injerto de anhídrido maleico o similar en una resina de poliolefina. La resina de poliolefina puede hacer uso de una o más resinas seleccionadas de entre las diversas resinas de poliolefina que se han ejemplificado anteriormente en la descripción de la capa de resina adhesiva.

Además, la capa de sellador 16 puede ser una película de una sola capa o una película multicapa producida a partir de la laminación conjunta de una pluralidad de capas. Por ejemplo, dependiendo de la funcionalidad requerida, se puede utilizar una película multicapa que contiene una película interpuesta de una resina como un copolímero de etileno-olefina cíclica o un polimetilpenteno para proporcionar una mejor resistencia a la humedad.

Además, se pueden mezclar asimismo varios aditivos en la capa de sellador 16, incluyendo retardadores de llama, agentes antideslizantes, agentes separadores, antioxidantes, fotoestabilizadores y agentes de pegajosidad.

El espesor de la capa de sellador 16 está preferentemente dentro de un rango de 10 a 100  $\mu\text{m}$ , y con mayor preferencia de 20 a 50  $\mu\text{m}$ .

<Capa de material base>

**[0056]** La capa de material base 11 que muestra la FIG. 1 se proporciona a efectos de impartir resistencia al calor durante la etapa de sellado de la producción de pilas de litio y prevenir la porosidad que se derive del procesado o la distribución. Como capa de material base 11, se utiliza preferentemente una capa de resina que contiene propiedades aislantes. Ejemplos de resinas serían películas de poliéster orientadas o no orientadas, películas de poliamida y películas de polipropileno. Además, estas películas se pueden utilizar como capa única, o como una película multicapa preparada por laminación de dos o más capas. En cuanto a la mejora de propiedades tales como la moldeabilidad, la resistencia al calor, la resistencia a la porosidad y el aislamiento, la utilización de una película de poliamida orientada o una película de poliéster orientada resulta idónea.

El espesor de la capa de material base 11 está preferentemente dentro de un rango de 6 a 40  $\mu\text{m}$ , y con mayor preferencia de 10 a 25  $\mu\text{m}$ . Si el espesor de la capa de material base 11 no sobrepasa el intervalo mencionado anteriormente, entonces la resistencia a la porosidad y las propiedades aislantes tienden a deteriorarse. Por el contrario, si el espesor supera el intervalo anterior, entonces la capa se hace difícil de moldear.

<Método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio>

**[0057]** A continuación se ofrece una descripción de un método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio 10 que proporciona la presente invención y que viene ilustrado en la FIG. 1, si bien la presente invención no se limita al método de fabricación que se describe a continuación.

(Laminación de la capa de recubrimiento en la capa de lámina de aluminio)

**[0058]** Es preferible que la capa (A) 14a de la capa de recubrimiento 14 esté laminada directamente sobre la capa de lámina de aluminio 13. Al laminar la capa (A) 14a directamente sobre la capa de lámina de aluminio 13, se puede prevenir mejor la corrosión de la capa de lámina de aluminio 13.

Por lo tanto, en primer lugar, una composición de recubrimiento (A) que contiene un óxido a base de un elemento de tierras raras y un ácido fosfórico o fosfato en una cantidad de 1 a 100 partes en masa por 100 partes en masa del óxido de tierra rara se aplica sobre la capa de lámina de aluminio 13, y posteriormente se somete a secado, curación y cocción para formar la  
5 capa (A) 14a. A continuación, una composición de recubrimiento (X) que contiene un polímero aniónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos se aplica sobre la capa (A) 14a, y posteriormente se somete a los procesos de secado, curado y cocción para formar la capa de (X) 14x.

De esta manera, una capa de recubrimiento 14 compuesta por la capa (A) 14a y la capa (X) 14x se halla laminada sobre la capa de lámina de aluminio 13.  
10

La composición de recubrimiento (A) contiene el ácido fosfórico o fosfato que actúa como estabilizador del sol. Mediante la utilización de este ácido fosfórico o fosfato, se puede conseguir una funcionalidad adicional, esto es, un efecto mejorado de prevención de la corrosión en el aluminio.

15 **[0059]** En cuanto al método de recubrimiento, pueden utilizarse métodos convencionales como dispositivos de recubrimiento por grabado, de recubrimiento por grabado inverso, de recubrimiento por rodillo, de recubrimiento por rodillo inverso, de recubrimiento de troqueles, de recubrimiento de perfiles laminados, de recubrimiento doble y de recubrimiento de coma.

Como se ha descrito anteriormente, para la capa de lámina de aluminio 13 se podrá utilizar  
20 cualquier lámina de aluminio sin tratar, o una lámina de aluminio que haya sido sometida a un tratamiento de desengrase en húmedo o en seco.

(Unión de la capa del material base y la capa de lámina de aluminio)

25 **[0060]** La capa de lámina de aluminio 13 que contiene la capa de recubrimiento 14 laminada en su parte superior, y la capa de material base 11 se unen entre sí. Mediante el uso de laminación en seco, de laminación no disolvente o laminación en húmedo, o de un proceso similar como método de unión, los dos componentes quedan unidos entre sí por la acción del adhesivo descrito anteriormente, preparando de esta manera un laminado que presenta una estructura en la que se disponen: la capa de material base 11 / la primera capa de adhesivo 12  
30 / la capa de lámina de aluminio 13 / la capa de recubrimiento 14.

(Laminación de la capa de sellador)

35 **[0061]** La capa de sellador 16 se encuentra laminada en la parte superior del laminado descrito anteriormente. Como ejemplos del método utilizado para dicha laminación se incluyen tanto procesos en seco como procesos en húmedo.

En el caso de un proceso en seco, se lamina una resina adhesiva por extrusión sobre la superficie de la capa de recubrimiento 14 del laminado, y la capa de sellador 16 previamente preparada por un método de inflación o método de fundición se somete a laminación sobre la resina adhesiva, produciendo así el material de embalaje para pilas de litio. La capa de

recubrimiento 14 puede añadirse en línea durante el proceso de laminación por extrusión antes mencionada. Posteriormente, se puede emplear un tratamiento térmico (como un tratamiento de envejecimiento o tratamiento de laminación térmica) para mejorar el estado de adhesión entre la composición de revestimiento y la resina adhesiva, aunque en la presente invención, mediante la utilización del tipo de estructura en capas descrito anteriormente, se puede obtener un material de embalaje para una pila de litio 10 con una excelente adhesión aplicando una pequeña cantidad de calor durante la laminación por extrusión.

Además, se puede utilizar un método de inflación o método de fundición para preparar una película multicapa compuesta por la resina adhesiva y la capa de sellador 16. Dicha película multicapa puede a continuación laminarse sobre el laminado anterior a través de un proceso de laminación térmica.

**[0062]** En el caso de un proceso en húmedo, se aplica una dispersión de la resina a base de poliolefina modificada con ácido ( $\alpha$ ) sobre la superficie de la capa de recubrimiento 14 de la lámina anterior, el disolvente se volatiliza a una temperatura no inferior al punto de fusión de la resina a base de poliolefina modificada con ácido ( $\alpha$ ), y por tanto la resina queda blanda por efectos de fundido y cocción. Posteriormente, la capa de sellador 16 se lamina mediante un tratamiento térmico como laminación térmica, produciendo así el material de embalaje para una pila de litio 10.

Como ejemplos del método de recubrimiento se incluyen los diversos métodos de recubrimiento ejemplificados anteriormente en la descripción del laminado de la capa de recubrimiento sobre la capa de lámina de aluminio.

[Segunda realización]

**[0063]** La FIG. 2 es una vista transversal que ilustra una segunda realización de un material de embalaje para pilas de litio 20 según la presente invención. Esta realización se describe en detalle a continuación. En la FIG. 2, los componentes estructurales idénticos a los de la FIG. 1 se han etiquetado utilizando los mismos símbolos; por ello la descripción de dichos componentes idénticos se puede omitir.

<Capa de recubrimiento>

**[0064]** La capa de recubrimiento 14 de la realización mostrada en la FIG. 2 consiste en una estructura de múltiples capas que además incluye, aparte de una capa (A) 14a y una capa (X) 14x, una capa (Y) 14y que contiene un polímero catiónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros catiónicos (en lo sucesivo, esta capa se conocerá como "capa (Y)").

En la realización que muestra la FIG. 2 queda ilustrada la estructura multicapa en la cual la capa (A) 14a, la capa (X) 14x, y la capa (Y) 14y se hallan laminadas sobre la capa de lámina de aluminio 13 y en este orden, si bien la capa (X) 14x y los 14y capa (Y) se pueden intercambiar.

Además, la capa (A) y la capa (X) anteriormente mencionadas son las mismas que la capa (A) y la capa (X) descritas en la primera realización.

(Polímero catiónico)

5 **[0065]** Tras efectuar muchas más pruebas, los inventores de la presente invención descubrieron que los polímeros catiónicos muestran unas excelentes resistencias a la solución de electrolito y al ácido fluorhídrico. Se supone que, entre las razones que motivan estas propiedades de resistencia superiores, se encuentra la captación de iones de flúor por los grupos catiónicos (es decir, un colector aniónico), suprimiendo de este modo cualquier daño a  
10 la lámina de aluminio, que constituye una capa intermedia de un material de embalaje para una pila de litio.

**[0066]** Los ejemplos del polímero catiónico incluyen polímeros que contienen aminas, y de tales polímeros, se prefieren: polietileniminas, complejos de polímeros iónicos constituidos por una polietilenimina y un polímero que contiene grupos de ácido carboxílico, resinas acrílicas  
15 primarias injertadas en aminas que presentan una amina primaria injertada en la cadena acrílica principal, polialilaminas y derivados de las mismas, y aminofenoles. Son especialmente convenientes las polialilaminas y los derivados de las mismas.

Como ejemplos de polímeros que contienen grupos de ácido carboxílico que forman complejos de polímeros iónicos con una polietilenimina están el ácido policarboxílico (o sales) como los  
20 ácidos poliacrílicos o sales de iones de los mismos, o copolímeros obtenidos mediante la introducción de un comonomero en un ácido policarboxílico (o sal), y un grupo carboxilo que contiene polisacáridos como la carboximetilcelulosa o sales de iones de los mismos.

Como polialilamina, se pueden utilizar homopolímeros o copolímeros de alilamina, sulfato de amida de alilamina, dialilamina y/o dimetilalilamina y similares. Estas aminas pueden ser  
25 aminas libres, o aminas estabilizadas cuya estabilización se ha efectuado con ácido acético o ácido clorhídrico. Asimismo, el ácido maleico o dióxido de azufre o similares pueden utilizarse también como componentes del copolímero. Por otra parte, también se puede hacer uso de polímeros en los que una parte de las aminas primarias presentan metoxilación para impartir propiedades de reticulación térmica.

30 En el caso de un aminofenol, también pueden utilizarse compuestos en los que una parte de las aminas primarias presentan metoxilación para impartir propiedades térmicas de reticulación. Cualquiera de estos polímeros catiónicos puede ser utilizado individualmente, o combinados con dos o más polímeros diferentes.

**[0067]** El polímero catiónico constituye un material extremadamente eficaz a la hora de atrapar  
35 el ácido fluorhídrico y, mediante la combinación de la capa (Y) 14y que contiene el polímero catiónico, con la capa (A) 14a y la capa (X) 14x descritas anteriormente, se esperan mejoras aún mayores de la funcionalidad. Sin embargo, debido a que un polímero catiónico es a base de agua de igual forma que lo es un polímero aniónico, el uso de un polímero catiónico por sí mismo tiende a ofrecer una resistencia al agua inferior. Por lo tanto, se prefiere que la capa 14y  
40 (Y) contenga agentes reticulantes que entrecrucen los polímeros catiónicos.

Como agentes reticulantes, es posible seleccionar al menos uno de entre los agentes reticulantes descritos anteriormente para la primera realización.

**[0068]** Estos agentes reticulantes normalmente se añaden en una cantidad dentro de un intervalo de 1 a 50 partes en masa por 100 partes en masa del polímero catiónico. Si la cantidad de mezcla del agente reticulante es menor que el límite inferior del intervalo mencionado anteriormente, entonces la cantidad de reticulación puede resultar insuficiente. Por el contrario, si la cantidad de mezcla supera el límite más alto del intervalo anterior, entonces puede que se vea deteriorada la vida de la mezcla del líquido de revestimiento.

En aquellos casos donde el polímero catiónico es un derivado de polialilamina en el que las aminas primarias de la polialilamina se han metoxicarbonilado, incluso si no se añade un agente reticulante, el polímero es capaz de actuar aún de la misma forma que en aquellas composiciones que contienen un agente reticulante. Además, como método para la reticulación de los polímeros catiónicos y los polímeros aniónicos, también se puede hacer uso de métodos que emplean agentes reticulantes distintos de los descritos anteriormente, lo cual incluye aquellos métodos que utilizan un compuesto de titanio o de circonio como agente reticulante para formar estructuras reticuladas, como la reticulación iónica.

Los agentes reticulantes descritos anteriormente se pueden utilizar de forma individual o de forma combinada con dos o más agentes reticulantes diferentes. Asimismo, también se puede hacer uso de combinaciones de un agente reticulante y de un agente de acoplamiento de silano.

**[0069]** Como se ha descrito anteriormente, el polímero aniónico es un material extremadamente eficaz a la hora de atrapar contaminantes de iones, así como el polímero catiónico en la captación del ácido fluorhídrico. De esta forma, tal y como se muestra en la FIG. 2, mediante la formación de la capa de recubrimiento 14 como estructura multicapa que contiene la capa (Y) 14y además de la capa (A) 14a y la capa (X) 14x, se puede lograr un efecto preventivo de la corrosión en películas de metal como lámina de aluminio, y se puede conseguir que el material de embalaje para una pila de litio exhiba mejores niveles de resistencia a la solución de electrolito, al ácido fluorhídrico y al agua.

**[0070]** En lugar de que cada uno exista de forma aislada, el polímero aniónico dentro de la capa (X) 14x y el polímero catiónico dentro de la capa (B) 14b tienden a mostrar funcionalidades más eficaces tales como resistencia a la solución de electrolito, resistencia al ácido fluorhídrico cuando forma un complejo con el óxido a base de un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o fosfato presentes en la capa (A) 14a. Consecuencia de ello es que, si las proporciones de la capa (X) 14x y la capa (Y) 14y, laminadas en la capa (A) 14a tal y como se muestra en la FIG. 13, aumentan más de lo necesario, entonces las proporciones del polímero aniónico y el polímero catiónico no forman un complejo con el óxido a base de un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o fosfato contenidos dentro de la capa (A) 14a, sino que más bien se dan en aislamiento y tenderán a aumentar, lo cual implica que las funciones deseadas de resistencia a la solución de electrolito y al ácido fluorhídrico puede que

no se manifiesten de forma satisfactoria, resultando en un deterioro de la resistencia a la solución de electrolito y de la resistencia al ácido fluorhídrico.

**[0071]** Por lo tanto, con el fin de proporcionar una resistencia más eficiente a la solución de electrolito y al ácido fluorhídrico, la relación entre la masa por unidad de superficie ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) de la capa (A), la masa por unidad de superficie  $x$  ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) de la capa (X), y la masa por unidad de superficie  $y$  ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) de la capa (Y) deben satisfacer  $2 \geq (x+y)/a \geq 0,01$ . Incluso cuando la relación entre las masas de las respectivas capas  $\{(x+y)/a\}$  excede el intervalo mencionado anteriormente, aunque aún se pueden conseguir los efectos de la presente invención, las cantidades de recubrimiento de la composición de revestimiento (X) y de la composición de recubrimiento (Y) que constituye la capa (Y) tienden a aumentar, es decir, las composiciones pueden resultar más difíciles de curar. La temperatura de secado simplemente podría ser más alta o el tiempo de curado extenderse con el fin de asegurar un curado satisfactorio de la composición de recubrimiento (X) y la composición de recubrimiento (Y), si bien esto normalmente da lugar a una caída de la productividad.

Por lo tanto, con miras a mantener los niveles de productividad garantizando al mismo tiempo una mejora favorable de la resistencia de la solución de electrolito y la resistencia al ácido fluorhídrico, la relación  $\{(x+y)/a\}$  entre los valores de masa para cada capa satisface preferentemente  $1,5 \geq (x+y)/a \geq 0,01$ , y con mayor preferencia  $1,0 \geq (x+y)/a \geq 0,1$ .

<Método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio>

**[0072]** A continuación se ofrece la descripción de un método de fabricación de un material de embalaje para pila de litio 20 de la presente invención tal y como muestra la FIG. 2, aunque la presente invención no se limita al método de fabricación que se describe a continuación.

**[0073]** En la fase de laminación de la capa de recubrimiento sobre la capa de lámina de aluminio, la capa (A) 14a y la capa (X) 14x se forman primero en la parte superior de la capa de lámina de aluminio 13 de la misma forma en que lo hace el método descrito para la primera realización. Posteriormente, la composición de recubrimiento (Y) que contiene el polímero catiónico y el agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros catiónicos se aplica sobre la capa (X) 14x y después se somete a secado, curado y cocción para formar la capa (Y) 14y. De esta manera, la capa de recubrimiento 14 compuesta por la capa (X) 14x y la capa (Y) 14y se encuentra laminada en la parte superior de la capa de lámina de aluminio 13.

Los pasos para la unión de la capa de material base a la capa de lámina de aluminio, y la laminación de la capa de sellador, se llevan a cabo de la misma manera que en el método de producción para el material de embalaje de una pila de litio 10 descrito anteriormente, completando así la producción del material de embalaje de la pila de litio 20 .

**[0074]** Es preferible que la capa (A) 14a de la capa de recubrimiento 14 se lamine directamente sobre la capa de lámina de aluminio 13. Además, no existe ninguna restricción especial respecto al orden de laminación de la capa (X) 14x y la capa (Y) 14y. Como se muestra en la FIG. 2, la estructura multicapa puede contener la capa (A) 14a, la capa (X) 14x, y la capa (Y) 14y laminadas en este orden, y la capa (X) 14x y la capa (Y) 14y pueden intercambiarse.

Asimismo, la capa (A) 14a, la capa (X) 14x, 14y y la capa (Y) pueden laminarse repetidamente según sea necesario.

[Tercera realización]

5

**[0075]** La FIG. 3 es una vista transversal que muestra una tercera realización de un material de embalaje para una pila de litio 30 según la presente invención. Esta realización será descrita continuación en detalle. En la FIG. 3, los componentes estructurales que son idénticos a los de la FIG. 1 han sido etiquetados con los mismos símbolos, y por ello se puede omitir la descripción de dichos componentes.

10

<Capa de recubrimiento>

**[0076]** La capa de recubrimiento 14 que muestra el ejemplo de la FIG. 3 presenta la estructura de una sola capa compuesta por la capa (M) 14m (en lo sucesivo, la "capa (M)") que contiene un óxido a base de un elemento de tierras raras, un ácido fosfórico o fosfato, un polímero aniónico y un agente reticulante que da lugar a la reticulación de los polímeros aniónicos. En la capa (M), el ácido fosfórico o fosfato está presente en una cantidad de 1 a 100 partes en masa por 100 partes en masa del óxido a base de un elemento de tierras raras.

15

**[0077]** El óxido a base de un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o fosfato son los mismos que el óxido de tierra rara y el ácido fosfórico o fosfato descritos en la primera realización. Además, el polímero aniónico y el agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos son idénticos al polímero aniónico y al agente reticulante que se describen en la segunda realización.

20

**[0078]** Tal y como se ha descrito anteriormente, el polímero aniónico consta de un material que se muestra extremadamente eficaz a la hora de captar contaminantes de iones. Por otra parte, mediante la adición de un agente reticulante para cada polímero se puede mejorar la resistencia al agua. En lugar de existir de forma aislada, los polímeros aniónicos tienden a presentar funciones más eficaces tales como resistencia a la solución de electrolito y resistencia al ácido fluorhídrico al formar un complejo con el óxido a base de un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o fosfato.

25

30

De esta forma, cuando se prepara la capa de recubrimiento 14 como se muestra en la FIG. 3 para ser la capa (M) 14 m que contiene el polímero aniónico y el agente reticulante, además del óxido a base de un elemento de tierras raras que presenta la función de proteger la lámina de aluminio de la corrosión, el ácido fosfórico o fosfato, entonces es posible obtener un material de embalaje de pilas de litio excelente en términos de resistencia a la solución de electrolito, resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al agua, a la vez que se mantiene un efecto preventivo de la corrosión de las películas de metales, como la lámina de aluminio.

35

<Método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio>

**[0079]** A continuación se describirá un método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio 30 presentada por la invención y que ilustra la FIG. 3, aunque la presente invención no se limita al método de producción que seguidamente se describe.

**[0080]** En la fase de laminación de la capa de recubrimiento sobre la capa de lámina de aluminio, la composición de recubrimiento (M), que comprende un componente de óxido de elemento de tierras raras, 1 a 100 partes en masa de un ácido fosfórico o fosfato por 100 partes en masa del óxido de tierra rara, un polímero aniónico, y un agente reticulante que da origen a la reticulación de los polímeros aniónicos, se aplica sobre la capa de lámina de aluminio, y a continuación se somete a secado, curado y cocción para formar la capa (M) 14m. De esta manera, la laminación de la capa de recubrimiento 14 de la capa (M) 14m se efectúa sobre la capa de lámina de aluminio 13.

**[0081]** Los pasos que deben seguirse para unir la capa de material base con la capa de lámina de aluminio y laminar la capa de sellador, se realizan de la misma forma que en el método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio 10 descrito anteriormente, y completa de este modo la producción de dicho material de embalaje para una pila de litio 30 .

La composición de recubrimiento (M) presenta una relación que satisface la expresión  $2 \geq x'/a' \geq 0,01$  entre una masa total (a') (g) del óxido a base de un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o fosfato, y una masa total de (x') (g) del polímero aniónico y el agente reticulante que da lugar a la reticulación de los polímeros aniónicos.

**[0082]** Si no se satisface la expresión  $2 \geq x'/a'$  se tienen que reducir las proporciones de contacto de la capa de lámina de aluminio 13 con el óxido basado en un elemento de tierras raras en posesión de una función protectora de la corrosión en la lámina de aluminio, así como el fosfórico ácido o el fosfato, y por lo tanto, resulta complicado obtener un efecto de prevención de la corrosión respecto a la capa de lámina de aluminio 13. Además, la proporción del polímero aniónico dentro de la capa (M) 14m se ve aumentada, y esto trae como consecuencia la dificultad de formar un complejo de todos los polímeros aniónicos con el óxido de tierra rara y el ácido fosfórico o fosfato. Por tanto, las funciones deseadas de resistencia a la solución de electrolito y de resistencia al ácido fluorhídrico pueden que no se manifiesten de forma satisfactoria, lo cual da lugar a un deterioro de la resistencia a la solución de electrolito y de la resistencia al ácido fluorhídrico.

Si la expresión (x'/a') sobrepasa el intervalo mencionado anteriormente, si bien aún sería posible obtener los efectos previstos por la presente invención, las proporciones del polímero aniónico y del agente reticulante tenderían a aumentar, lo cual puede derivar en una mayor dificultad de curación de la composición de recubrimiento (M). La temperatura de secado podría simplemente aumentarse o el tiempo de curado extenderse con el fin de asegurar un curado satisfactorio de la composición de recubrimiento (M), si bien esto suele resultar en una caída de la productividad.

Por ello, con miras a mantener los niveles de productividad garantizando al mismo tiempo una mejora favorable de la resistencia a la solución de electrolito y la resistencia al ácido

fluorhídrico, la expresión ( $x'/a'$ ) satisface preferentemente  $1,5 \geq x'/a' \geq 0,01$ , y con mayor preferencia  $1,0 \geq x'/a' \geq 0,1$ .

[Cuarta realización]

5

**[0083]** La FIG. 4 es una vista transversal que ilustra una cuarta realización de un material de embalaje para una pila de litio 40 según la presente invención. A continuación se procede a su descripción detallada. En la FIG. 4, los componentes estructurales son idénticos a los de la FIG. 1 y están etiquetados con los mismos símbolos, por lo que la descripción de dichos componentes puede omitirse.

10

<Capa de recubrimiento>

**[0084]** La capa de recubrimiento 14 del ejemplo que se muestra en la FIG. 4 presenta una estructura de múltiples capas que consta de un polímero catiónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros catiónicos, además de la capa (M) 14m.

15

La capa (M) y la capa (Y) son iguales, respectivamente, a la capa (M) que se describe en la tercera realización y la capa (Y) descrita en la segunda realización.

**[0085]** Tal y como se ha descrito anteriormente, el polímero aniónico consta de un material extremadamente eficaz en cuanto a la captación de contaminantes de iones se refiere. A su vez, el polímero catiónico resulta extremadamente eficaz a la hora de atrapar el ácido fluorhídrico. Por otra parte, mediante la adición de un agente reticulante para cada polímero, la resistencia al agua también puede mejorar. En lugar de darse de forma aislada, los polímeros aniónicos tienden a mostrar funciones de mayor eficacia como una resistencia a la solución de electrolito y una resistencia al ácido fluorhídrico cuando forma complejo con el óxido basado en un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o fosfato. Asimismo, aparte de no presentarse en forma aislada, el polímero catiónico tiende a presentar funciones más eficaces tales como resistencias a la solución de electrolito y el ácido fluorhídrico en la capa (Y) 14y cuando forma un complejo con el óxido a base de un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o fosfato que contiene la capa (M) 14m.

20

25

Por consiguiente, cuando se prepara la capa de recubrimiento 14 para constituir la capa de múltiples capas de la capa (M) 14m tal y como se muestra en la FIG. 4, la cual contiene el polímero aniónico y el agente reticulante además del óxido de tierra rara con función de proteger la lámina de aluminio de la corrosión, el ácido fosfórico o fosfato, y la capa (Y), que contiene a su vez el polímero catiónico y el agente reticulante, es posible obtener un material de embalaje para una pila de litio de mayor excelencia en cuanto a resistencia a la solución de electrolito, resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al agua, mientras que se conserva el efecto de prevención de la corrosión en las películas de metales como la lámina de aluminio.

30

35

<Método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio>

**[0086]** Lo que sigue a continuación es una descripción del método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio 40 de la presente invención, tal y como muestra la FIG. 4, si bien la presente invención no se limita al método de fabricación descrito a continuación.

**[0087]** En la fase de laminación de la capa de recubrimiento sobre la capa de lámina de aluminio, la capa (M) 14m se forma primero encima de la capa de lámina de aluminio 13 de la misma forma prevista por el método descrito para la tercera realización. Posteriormente, la composición de recubrimiento (Y) que contiene el polímero catiónico y el agente reticulante causante de la reticulación de los polímeros catiónicos se aplica sobre la capa (M) 14m para posteriormente ser sometida a secado, curado y cocción, y formar así la capa (Y) 14y. De esta manera, una capa de recubrimiento 14 compuesta por la capa (M) 14m y la capa (Y) 14y sufren un proceso de laminación sobre la capa de lámina de aluminio 13.

Los pasos que deben seguirse para unir la capa de material base con la capa de lámina de aluminio, así como para laminar la capa de sellador, se llevan a cabo de la misma forma que en el método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio 10 descrito anteriormente, completando de este modo la producción del material de embalaje para una pila de litio 40.

**[0088]** La composición de recubrimiento (M) y la composición de recubrimiento (Y) presentan preferentemente una relación que satisface una expresión  $2 \geq (x' + y')/a' \geq 0,01$  entre una masa total (a') (g) del óxido basado en un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o el fosfato, una masa total de (x') (g) del polímero aniónico y el agente reticulante que origina la reticulación de los polímeros aniónicos, y una masa total (y') (g) del polímero catiónico y el agente reticulante causante de la reticulación de los polímeros catiónicos.

Si no se satisface la expresión  $2 \geq (x' + y')/a'$ , esto dará lugar a la disminución de la proporción de contacto entre la capa de lámina de aluminio 13 y el óxido basado en un elemento de tierras raras que protege a la lámina de aluminio de la corrosión y el ácido fosfórico o el fosfato, y por lo tanto, resulta difícil obtener un efecto de prevención de la corrosión en la capa de lámina de aluminio 13. Asimismo, la proporción del polímero aniónico de la capa (M) 14m y la proporción del polímero catiónico de la capa (Y) 14y aumentan y, por tanto, aumenta la proporción del polímero aniónico que existe en forma aislada sin formar complejo con el óxido de tierra rara y el ácido fosfórico o el fosfato, así como la proporción de los polímeros catiónicos que se dan de forma aislada sin formar complejo con el óxido de tierra rara y el ácido fosfórico o fosfato de la capa (M) 14m. Por tanto, las funciones deseadas de resistencia a la solución de electrolito y resistencia al ácido fluorhídrico puede que no se manifiesten de forma satisfactoria, lo cual resulta en un deterioro de la resistencia a la solución de electrolito y de la resistencia al ácido fluorhídrico.

**[0089]** Si la expresión  $\{(x' + y')/a'\}$  excede el intervalo que se ha mencionado anteriormente, aunque aún podrían obtenerse los efectos derivados de la presente invención, las proporciones del polímero aniónico y del agente reticulante y las proporciones del polímero catiónico y del

agente reticulante tienden a aumentar, lo cual conlleva una mayor dificultad de curación de la composición de recubrimiento (M) y la composición de revestimiento (Y). La temperatura de secado simplemente podría aumentarse o el tiempo de curado extenderse con el fin de asegurar un curado satisfactorio de estas composiciones, pero esto suele resultar en una caída de la productividad.

Por lo tanto, con miras a mantener los niveles de productividad garantizando al mismo tiempo una mejora favorable en la resistencia a la solución de electrolito y la resistencia al ácido fluorhídrico, la expresión  $\{(x'+y')/a'\}$  satisface preferentemente  $1,5 \geq (x'+ y') /a' \geq 0,01$ , y con mayor preferencia  $1,0 \geq (x'+y')/a' \geq 0,1$ .

**[0090]** De esta forma, debido a que el material de embalaje para una pila de litio propuesto por la presente invención emplea una estructura de múltiples capas compuesta por la capa (A), la resistencia al ácido fluorhídrico y la resistencia al agua se muestran excelentes debido a la capa de recubrimiento que contiene un óxido a base de un elemento de tierras raras o similar, la capa (X) que contiene un polímero aniónico, la capa única que comprende la capa (M) con un óxido de tierra rara y un polímero aniónico y similares, o la estructura multicapa que comprende la capa (M). Además, si el material de embalaje también incluye la capa (Y) que contiene un polímero catiónico y similares, entonces la resistencia a la solución de electrolito, la resistencia a lo ácido fluorhídrico y la resistencia al agua pueden experimentar mejoras.

**[0091]** Los ejemplos mostrados desde la FIG. hasta la FIG. 4 fueron presentados como ejemplos de la construcción de la capa de recubrimiento que proporciona la presente invención para un material de embalaje de una pila de litio, si bien, al tener en cuenta la inhibición de la corrosión de la lámina de aluminio, resulta preferente ampliar tanto como sea posible la proporción en la que el óxido a base de un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o fosfato hace contacto directo con la lámina de aluminio. Por otro lado, con miras a asegurar una manifestación efectiva de la función de resistencia a la solución de electrolito, el polímero aniónico y el agente reticulante causante de la reticulación de los polímeros aniónicos forman complejo de forma preferente con el óxido a base de un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o fosfato. A la luz de estos hechos, la capa de recubrimiento consiste preferentemente una estructura de múltiples capas como las que se muestran en la FIG. 1 y la FIG. 2, si bien los efectos obtenidos por la presente invención se pueden llevar a cabo de forma satisfactoria incluso con la estructura de una sola capa de la capa (M) que se muestra en la FIG. 3, o la estructura multicapa compuesta por la capa (M) y la capa (Y) mostrada en la FIG. 4.

**[0092]** Además, según la presente invención, un efecto inhibitorio de la corrosión en las láminas de metal, como en este caso una lámina de aluminio, puede obtenerse incluso mediante un método de recubrimiento convencional, lo cual implica que el proceso de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio puede simplificarse sin que se perjudique al medio ambiente.

En otras palabras, la funcionalidad requerida de un material de embalaje para una pila de litio puede obtenerse simplemente con el recubrimiento de la capa 14 sobre la capa de lámina de aluminio 13. Consecuencia de ello es que es posible fabricar no sólo los tipos de estructuras

mostradas en la FIG. 1 a 4, producidas a través de un proceso en seco / húmedo que utiliza una capa de resina adhesiva y hace uso de laminación por extrusión o laminación térmica, sino también los tipos de estructuras que se muestran desde la FIG. 5 hasta la FIG. 8, las cuales se realizan mediante un proceso de laminación en seco utilizando una segunda capa de adhesivo

5 15a. Uno de los ejemplos del método de fabricación de las estructuras ilustradas desde la FIG. 5 a la fig. 8, la capa de recubrimiento 14 descrita anteriormente en las realizaciones primera a cuarta se aplica sobre una superficie de una capa de lámina de aluminio 13, se somete a laminación una capa de material base 11 a través de una primera capa adhesiva 12 al otro lado de la capa de lámina de aluminio 13, y una capa de sellador 16 se lamina a continuación sobre

10 la capa de recubrimiento 14 a través de una segunda capa adhesiva 15a.

#### EJEMPLOS

**[0093]** A continuación se presentan ejemplos de prueba de la presente invención, si bien la presente invención no se ve en modo alguno limitada por estos ejemplos.

15

[Materiales utilizados]

**[0094]** Los materiales habituales utilizados en los siguientes ejemplos de prueba se enumeran a continuación.

20 <Capa de recubrimiento 1: Capa (A) que contiene el óxido basado en un elemento de tierras raras y similares>

#### **[0095]**

A-1: Un "sol de óxido de cerio estabilizado con polifosfato de sodio" preparado mediante la utilización de agua destilada como disolvente y con una concentración de fracción sólida del 10% en peso. El sol de óxido de cerio se obtuvo mediante la adición de 10 partes en masa de la sal de sodio del ácido fosfórico en 100 partes en masa de óxido de cerio.

25

A-2: Un "sol de óxido de cerio estabilizado con polifosfato de sodio" preparado mediante la utilización de agua destilada como disolvente y con una concentración de fracción sólida del 10% en peso. El sol de óxido de cerio se obtuvo mediante la adición de 0,5 partes en masa de la sal de sodio del ácido fosfórico en 100 partes en masa de óxido de cerio.

30

A-3: Un "sol de óxido de cerio estabilizado con ácido acético" preparado mediante la utilización de agua destilada como disolvente, con una concentración de fracción sólida del 10% en peso. El sol de óxido de cerio se obtuvo mediante la adición de 10 partes en masa de la sal de sodio del ácido fosfórico en 100 partes en masa de óxido de cerio.

35

<Capa de recubrimiento 2: Capa (X) que contiene un polímero aniónico y similar>

**[0096]**

X-1: Un "poliacrilato de amonio" preparado con agua destilada como disolvente y que presenta una concentración de fracción sólida del 5% en peso.

- 5 X-2: Una composición compuesta por el 90% en peso de un "poliacrilato de amonio" y el 10% en peso de un "copolímero acrílico con isopropeniloxazolina", preparado mediante la utilización de agua destilada como disolvente y con una concentración de fracción sólida del 5% en peso.

10 <Capa de recubrimiento 3: Capa (Y) que contiene un polímero catiónico y similar>

**[0097]**

Y-1: Una composición preparada mediante la adición de 5 partes en masa de "aminopropiltrimetoxisilano" a 100 partes en masa de la mezcla de 90% en peso de una "polialilamina" y 10% en peso de un "aducto de 1,6-hexanodiol-epiclorhidrina",  
15 preparado mediante la utilización de agua destilada como disolvente y con una concentración de fracción sólida del 5% en peso.

<Capa de recubrimiento 4: Capa (Y) que contiene un óxido a base de un elemento de tierras raras y un polímero aniónico y similar>

20 **[0098]**

M-1: Una composición preparada a partir de la mezcla de A-1 y X-2, en la cual la masa a' de A-1 fue 80 mg y la masa x' de X-2 fue 25 mg.

<Capa del material de base resistente al calor>

25 **[0099]**

D-1: una película de poliamida de orientación biaxial (25 µm).

<Capa de lámina de aluminio>

**[0100]**

30 E-1: Una lámina recocida de aluminio de peso ligero N° 8079 (40 µm).

**[0101]** El número "8079" es un número de aleación incluido en la norma JIS H 4160 (nombre estándar: "láminas de aluminio y de aleación de aluminio") de las normas JIS (*Japanese Industrial Standards*).

35 <Capa de resina adhesiva y capa de sellador>

**[0102]**

F-1: una lámina de polipropileno en múltiples capas (una lámina: 30 µm).

F-2: una resina de polipropileno modificado con anhídrido maleico (MFR [*mass flow rate* o caudal másico del fluido transmisor] = grado 12 de laminación por extrusión)

F-3: una composición preparada mediante la mezcla de una resina de polipropileno modificada con anhídrido maleico dispersa con tolueno (una resina cocida, fracción sólida: 17% en peso) con un aducto de diisocianato de tolueno (fracción sólida: 75% en peso) y  $\beta$ -(3,4-epoxiclohexil)etiltrimetoxisilano (fracción sólida: 100% en peso), utilizando un coeficiente de mezcla de 72/6/22.

[Preparación y método de evaluación de materiales de embalaje para pilas de litio]

<Preparación del material de embalaje 1>

**[0103]** En primer lugar, la composición utilizada para la formación de cada capa de recubrimiento (es decir, las composiciones A-1 a A-3, X-1 a X-2, Y-1 y M-1) se aplicó sobre una bobina de lámina de aluminio (E-1) utilizando el método de recubrimiento por micrograbado apropiado, y a continuación se aplicó un tratamiento de cocción en una unidad de secado a una temperatura de 150 a 250 °C de conformidad con los componentes de la capa de recubrimiento en cuestión, para finalmente laminar la capa de recubrimiento sobre la lámina de aluminio.

Posteriormente, utilizando un método de laminación en seco, se proporcionó una capa de material base resistente al calor (D-1) sobre la superficie opuesta de la capa de lámina de aluminio de la capa de recubrimiento con un adhesivo a base de poliuretano (A525/A52, fabricado por *Mitsui Chemicals Polyurethane, Inc.*) dispuesto entre las mismas. Con el laminado resultante situado en la parte bobinadora de una máquina de laminación por extrusión, y la capa de sellador (F-1) como material base en sándwich, se sometió a laminado una capa gruesa de resina adhesiva de 20  $\mu\text{m}$  (F-2) 20 bajo condiciones de proceso de 290 °C y 80 m/minuto. A continuación, se laminó una capa de sellador encima de la capa de recubrimiento a través de una capa de resina adhesiva. La unión por termocompresión (tratamiento térmico) fue entonces llevada a cabo, completando de esta forma la preparación del material de embalaje para una pila de litio.

<Preparación del material de embalaje 2>

**[0104]** Los pasos que van desde el inicio hasta la provisión de la capa de material base resistente al calor (D-1) por laminación en seco se siguieron de la misma manera que en la preparación del material de embalaje 1. Posteriormente, la resina adhesiva (F-3) se aplicó sobre la capa de recubrimiento mediante la utilización de una técnica de recubrimiento por grabado en una cantidad suficiente para producir un espesor en seco de 5  $\mu\text{m}$ , y se realizó un tratamiento de cocción. Después, la capa de sellador (F-1) fue sometida a laminación térmica en un proceso en línea, completando así la preparación del material de embalaje para una pila de litio.

<Evaluaciones>

**[0105]** Cada uno de los materiales de embalaje preparados para una pila de litio se cortó en muestras en forma de tira, con un tamaño de 100 x 15 mm para los propósitos de la evaluación, y posteriormente se llevaron a cabo las evaluaciones descritas a continuación.

5

(Evaluación de la resistencia a la solución de electrolito 1: Evaluación de la resistencia a los disolventes orgánicos)

**[0106]** Se preparó una solución de electrolito mediante la adición de 1,5 M de  $\text{LiPF}_6$  a una solución de carbonato de etileno / carbonato de dietilo / carbonato de dimetilo = 1/1/1, y esta solución de electrolito se colocó a continuación dentro de un recipiente de Teflon (una marca registrada) con una capacidad de 250 ml. A continuación se insertó una muestra en el recipiente, se selló dicho recipiente, y después se almacenó durante 3 horas a 85 °C. Se evaluó el estado de *peeling* o exfoliación de la muestra tras el almacenamiento con los criterios que figuran a continuación.

15 O: no se produjo delaminación, la fuerza de laminado está a un nivel que dificulta la exfoliación, o a un nivel que acaba en ruptura de la capa de sellador (buena).

Δ: no se produjo delaminación, aunque la fuerza de laminado está a un nivel que posibilita la exfoliación (al menos 100 gf/15 mm, velocidad de avance: 300 mm/minuto) (aceptable).

20 ×: se observó levantamiento de capa debido a la exfoliación (insatisfactorio).

(Evaluación de la resistencia a la solución de electrolito 2: Evaluación de la resistencia al ácido fluorhídrico)

**[0107]** Se sumergió una muestra que se había sometido a la evaluación de la resistencia solución de electrolito 1 en agua toda la noche, y se evaluó el estado de exfoliación de la misma. Los criterios de evaluación fueron los mismos que los enumerados anteriormente para la evaluación de la resistencia a la solución de electrolito 1.

30 (Evaluación de la resistencia a la solución de electrolito 3: Evaluación de la resistencia al ácido fluorhídrico)

**[0108]** Con la excepción de la utilización de la solución de electrolito de la evaluación de la resistencia a la solución de electrolito 1 a la cual se había añadido 1.500 ppm de agua al igual que en la solución de electrolito de prueba, se realizó una evaluación de la misma manera en que se evaluó la resistencia la solución de electrolito 1. Posteriormente, la muestra se sumergió en agua durante toda la noche, y luego se evaluó el estado de exfoliación de la misma. Los criterios de evaluación fueron los mismos que los enumerados anteriormente para la evaluación de la resistencia a la solución de electrolito 1.

(Evaluación de la resistencia al agua)

**[0109]** Las muescas se insertaron de antemano en la muestra para facilitar la exfoliación, y luego la muestra con muescas se sumergió en agua durante la noche, para finalmente evaluar el estado de exfoliación de la misma. Los criterios de evaluación fueron los mismos que los enumerados anteriormente para la evaluación de la resistencia a la solución de electrolito 1.

(Evaluación de la fuerza)

**[0110]** Cada una de las muestras obtenidas a través de los métodos descritos anteriormente fue plegada de manera que las superficies de la capa de sellador quedaban frente a sí, y se efectuó a continuación un sellado por calor durante 3 segundos en las condiciones de 190 °C y 0,3 MPa. Seguidamente se cortó la muestra en tiras de 15 mm de anchura, y se hizo uso de un controlador universal (de Tensilon, fabricado por *Orientec Co., Ltd.*) para evaluar la resistencia al sellado térmico y el estado de la rotura cuando la medición de la exfoliación de tipo T tenía una velocidad de avance de 300 mm/minuto. Los criterios de evaluación son los que se especifican a continuación. El resultado de evaluación O fue considerado el mínimo aceptable.

O: la fuerza no fue inferior a 40 N/15 mm, y el modo de rotura requería exfoliar en una ubicación distinta de la interfaz de la capa de aluminio / la interfaz de la capa de recubrimiento o en la proximidad de la misma (bueno).

x: o bien la fuerza fue menor a 40 N/15 mm, o la resistencia fue de al menos 40 N/15 mm, pero el modo de rotura requirió exfoliar la vecindad de la interfaz de la capa de lámina de aluminio / la interfaz de la capa de recubrimiento (insatisfactorio).

(Evaluación general)

**[0111]** Tras las evaluaciones anteriores, los resultados se combinaron y se llevó a cabo una evaluación general teniendo en cuenta los siguientes criterios:

OO: todos los resultados de la evaluación fueron O (excelente).

O: de todos los resultados de la evaluación, cuatro fueron O, y el resto fue Δ (bueno).

Δ: de todos los resultados de la evaluación, tres fueron O, y el resto Δ (aceptable).

x: de todos los resultados de la evaluación, dos o menos fueron O, o al menos una de las evaluaciones de la resistencia a la solución de electrolito fue × (insatisfactorio).

[Ejemplos 1 a 6]

**[0112]** Utilizando los materiales mostrados en la Tabla 1, se prepararon los materiales de embalaje para pilas de litio utilizando, o bien la preparación del material de embalaje 1 en el caso de los Ejemplos 1 a 4 y 6, o bien la preparación del material de embalaje 2 en el caso del Ejemplo 5. Cada uno de los materiales de embalaje de pilas de litio fue sometido a las distintas evaluaciones descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplos comparativos 1 a 5]

**[0113]** A través del uso de los materiales mostrados en la Tabla 1, se prepararon los materiales de embalaje de pilas de litio utilizando la preparación del material de embalaje 1, para posteriormente ser sometidos a las distintas evaluaciones descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5

**[0114]**

	Capa de material base resistente al calor	Capa de lámina de aluminio	Capa de recubrimiento		Capa de resina adhesiva	Capa de sellador	Evaluación de la resistencia a la solución de electrolito			Evaluación de la resistencia al agua	Evaluación de la fuerza	Evaluación general
			Primera capa (masa * 1)	Segunda capa (masa * 1)			Evaluación 1	Evaluación 2	Evaluación 3			
Ejemplo	1	D-1	E-1	A-1 (80 mg / m <sup>2</sup> )	X-2 (25 mg / m <sup>2</sup> )	F-1	○	○	○	○	○	○ ○
	2	D-1	E-1	A-1 (250 mg / m <sup>2</sup> )	X-2 (25 mg / m <sup>2</sup> )	F-1	○	○	○	○	Δ	○
	3	D-1	E-1	A-1 (80 mg / m <sup>2</sup> )	X-2 (100 mg / m <sup>2</sup> )	F-1	○	○	Δ	○	○	○
	4	D-1	E-1	A-1 (80 mg / m <sup>2</sup> )	X-2/Y-1 * 2 (25 mg / m <sup>2</sup> cada uno)	F-1	○	○	○	○	○	○ ○
	5	D-1	E-1	A-1 (80 mg / m <sup>2</sup> )	X-2 (25 mg / m <sup>2</sup> )	F-3	○	○	○	○	○	○ ○
	6	D-1	E-1	M-1		F-2	○	○	Δ	○	○	○

Ejemplo Comparativo	1	D-1	E-1	A-1 (80 mg/m <sup>2</sup> )	-	F-2	F-1	○	Δ	○	○	○	Δ
	2	D-1	E-1	A-2 (80 mg/m <sup>2</sup> )	-	F-2	F-1	-	-	-	-	-	-
	3	D-1	E-1	X-1 (25 mg/m <sup>2</sup> )	-	F-2	F-1	○	x	x	x	○	x
	4	D-1	E-1	X-2 (25 mg/m <sup>2</sup> )	-	F-2	F-1	○	Δ	x	○	○	x
	5	D-1	E-1	A-3 (80 g/m <sup>2</sup> )	X-2 (25 mg/m <sup>2</sup> )	F-2	F-1	x	x	x	○	○	x

[Tabla 1]

\* 1: masa por unidad de superficie de la capa, \* 2: segunda capa / tercera capa

[Ejemplo 7, Ejemplo Comparativo 6]

**[0115]** Los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 a 5 representan estructuras en las que se consigue un nivel de rendimiento de una pila de litio mediante el uso de la técnica de unión por termocompresión (tratamiento térmico) o laminación térmica, cuya característica común es el uso de una resina adhesiva (la resina de poliuretano modificada con ácido). El Ejemplo 7 y el Ejemplo Comparativo 6 constituyen casos en los que este tipo de resina adhesiva se reemplaza con un adhesivo a base de poliuretano utilizado en laminación en seco.

**[0116]** El método de fabricación utilizado para el material de embalaje del Ejemplo 7 y del Ejemplo Comparativo 6 se describe a continuación. En primer lugar, la composición utilizada para la formación de cada capa de recubrimiento se aplicó sobre una bobina de lámina de aluminio (E-1) utilizando el método de recubrimiento por micrograbado apropiado. A continuación se llevó a cabo un tratamiento de cocción en una unidad de secado a una temperatura de 150 a 250 °C de conformidad con los componentes de la capa de recubrimiento, para seguidamente laminar la capa de recubrimiento sobre la lámina de aluminio.

Posteriormente, utilizando un método de laminación en seco, se colocó una capa de material base resistente al calor (D-1) en la superficie opuesta de la capa de lámina de aluminio de la capa de recubrimiento con un adhesivo a base de poliuretano (A525/A52, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethane Inc.) dispuesto entre las mismas. A continuación se hizo uso de un método de laminación en seco para situar un adhesivo a base de poliuretano, el cual contiene un polioli de poliéster como componente principal y un isocianurato diisocianato de isoforona como un agente de curado, en el lado de la capa de revestimiento, utilizando una cantidad de recubrimiento seco de 5 g/m<sup>2</sup>. Seguidamente, una capa de sellador (F-1) fue laminada al adhesivo a base de poliuretano. El laminado se envejeció durante 5 días a 60 °C, completando así la preparación de un material de embalaje para pilas de litio.

**[0117]** Por medio de los materiales mostrados en la Tabla 2, se efectuaron las pruebas mediante la utilización de las estructuras laminadas en secos descritas anteriormente. Los métodos de evaluación y los criterios de evaluación son como los que se han descrito anteriormente.

**[0118]**

[Tabla 2]

	Capa de material base resistente al calor	Capa de lámina de aluminio	Capa de recubrimiento		Capa de adhesivo	Capa de sellador	Evaluación de la resistencia a la solución de electrolito			Evaluación de la resistencia al agua	Evaluación de la fuerza	Evaluación general
			Primera capa (masa * 1)	Segunda capa (masa *1)			Evaluación 1	Evaluación 2	Evaluación 3			
Ejemplo 7	D-1	E-1	A-1 (80 mg/m <sup>2</sup> )	Y-1 (25 mg/m <sup>2</sup> )	*3	F-1	○	Δ	Δ	○	○	Δ
Ejemplo Comparativo 6	D-1	E-1	X-2 (25 mg/m <sup>2</sup> )	-	*3	F-1	○	x	x	○	○	x

\* 1: masa por unidad de superficie de la capa

\* 3: un adhesivo a base de poliuretano que contiene un poliol de poliéster como componente principal. Uso de un isocianurato diisocianato de isofozona como agente de curado.

[0119] En aquellos casos en que la capa de recubrimiento consta de una estructura de 2 capas compuesta por una capa (A) formada mediante la mezcla de una sal de Na de un ácido fosfórico con un óxido a base de un elemento de tierras raras, y una capa (X) que contiene un polímero aniónico y similares (Ejemplos 1 a 3), y también en el caso en que la capa de recubrimiento es una estructura de 3 capas que incluye una capa (Y) que contiene un polímero catiónico y similares, además de la capa (A) y la capa (X) (Ejemplo 4), no sólo se obtuvo una excelente resistencia a los disolventes orgánicos, sino también al ácido fluorhídrico y al agua. En aquellos casos en que la relación  $(x/a)$  entre la masa (a) de la capa (A) y la masa (x) de la capa (X) satisface la expresión  $1,0 \geq x/a \geq 0,1$ , la resistencia al ácido fluorhídrico se mostró particularmente favorable, incluso en condiciones más estrictas. Por otra parte, en aquellos casos en los que la masa de la capa (A) fue de  $80 \text{ mg/m}^2$ , la resistencia del material de embalaje también resultó favorable.

Además, incluso cuando se alteró el método de fabricación para el material de embalaje de pilas de litio (Ejemplos 5), también fueron excelentes la resistencia a los disolventes orgánicos, la resistencia al ácido fluorhídrico y la resistencia al agua, similares a las obtenidas en los Ejemplos 1 a 4. Asimismo, la fuerza también fue favorable.

Estas observaciones se sucedieron incluso si la capa de recubrimiento constaba de la estructura de una sola capa (M) con óxido a base de un elemento de tierras raras y un polímero aniónico y similares. (Ejemplo 6). Se observó una excelente resistencia a los disolventes orgánicos, al ácido fluorhídrico y al agua, y la fuerza también fue favorable.

[0120] Por otra parte, como es evidente a partir de los resultados de la evaluación general, los materiales de embalaje para una pila de litio obtenidos en los Ejemplos resultaron superiores a los materiales de embalaje obtenidos en los Ejemplos Comparativos en términos de rendimiento funcional, esto es, resistencia y fuerza.

Por el contrario, en aquel caso en que la capa de recubrimiento era una estructura de una sola capa (A) (Ejemplo Comparativo 1), a pesar de que la resistencia al disolvente orgánico, la resistencia al agua y la fuerza eran similares a los observados para los Ejemplos, la resistencia al ácido fluorhídrico resultó ligeramente inferior a la de los Ejemplos.

En el Ejemplo Comparativo 2, debido a que la cantidad de mezcla de la sal de Na del ácido fosfórico dentro de la capa (A) era insuficiente, la estabilización de la dispersión de óxido basado en un elemento de tierras raras resultó inadecuada, lo cual imposibilitaba la aplicación de la capa de recubrimiento, por lo que no se pudo obtener el material de embalaje de pilas de litio.

En aquellos casos en que la capa de recubrimiento consiste en la estructura de una sola capa (X) (Ejemplos Comparativos 3 y 4), aunque la resistencia a los disolventes orgánicos y la fuerza fueron similares a los observados para los Ejemplos, la resistencia al ácido fluorhídrico se mostró considerablemente inferior a la de los Ejemplos. Concretamente, cuando la capa de recubrimiento no contenía ningún agente reticulante (Ejemplo Comparativo 3), la resistencia al agua también resultaba insatisfactoria.

En el Ejemplo Comparativo 5, se utilizó ácido acético como estabilizador de la dispersión y, por lo tanto, la resistencia a los disolventes orgánicos y la resistencia al ácido fluorhídrico no se mostraron satisfactorias. Además, la fuerza también resultó más débil que la observada en los Ejemplos.

- 5 **[0121]** Además, estas estructuras confirmaban que se podía lograr un excelente rendimiento a partir del uso de unión por termocompresión (tratamiento térmico) y de laminación térmica, si bien el rendimiento satisfactorio del material de embalaje de una pila de litio también podía mantenerse mediante el uso de una estructura de laminado en seco. Por tanto, en la presente invención, se confirmó que mediante la interposición de la capa de recubrimiento descrita
- 10 anteriormente, se podía obtener un rendimiento del material de embalaje para una pila de litio favorable, independientemente del método de fabricación empleado.

#### APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- [0122]** De acuerdo con la presente invención, se puede obtener un material de embalaje para
- 15 una pila de litio que ofrece excelentes resistencias a la solución de electrolito, al ácido fluorhídrico y al agua, así como propiedades de firmeza favorables, sin la aplicación de tratamientos de conversión química convencionales tales como tratamientos por cromatos. Estas observaciones hacen concluir que la presente invención supone de gran utilidad para la industria.

**Reivindicaciones**

1. Un material de embalaje para una pila de litio, el cual comprende una primera capa de adhesivo, una capa de lámina de aluminio, una capa de recubrimiento, una capa de resina adhesiva o una segunda capa de adhesivo, y una capa de sellador laminada  
5 secuencialmente sobre una superficie de una capa de material base, en el que la capa de recubrimiento es una estructura multicapa que comprende una capa (A), en la cual se han mezclado 1 a 100 partes en masa de un ácido fosfórico o un fosfato en 100 partes en masa de un óxido a base de un elemento de tierras raras, y una capa (X) que  
10 contiene un polímero aniónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos, con una relación entre una masa (a) por unidad de superficie ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (A), y una masa (x) por unidad de área de superficie ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (X) que satisface una expresión  $2 \geq x/a \geq 0,01$ .
- 15 2. Un material de embalaje para una pila de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa (A) se encuentra laminada directamente sobre la capa de lámina de aluminio.
3. Un material de embalaje para una pila de litio según la reivindicación 1, en el que una masa (a) por unidad de superficie ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (A) está dentro de un rango de 0,010  
20 a 0,200  $\text{g/m}^2$ .
4. Un material de embalaje para una pila de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento es una estructura multicapa que comprende, además, una capa (Y) que contiene un polímero catiónico y un agente reticulante que provoca la reticulación  
25 de los polímeros catiónicos.
5. Un material de embalaje para una pila de litio según la reivindicación 4, en el que una relación entre una masa (a) por unidad de superficie ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (A), una masa (x) por unidad de superficie ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (X), y una masa (y) por unidad de superficie  
30 ( $\text{g/m}^2$ ) de la capa (Y) satisface una expresión  $2 \geq (x+y)/a \geq 0,01$
6. Un material de embalaje para una pila de litio, la cual comprende una primera capa de adhesivo, una capa de lámina de aluminio, una capa de recubrimiento, una capa de resina adhesiva o una segunda capa de adhesivo, y una capa de sellador laminada  
35 secuencialmente sobre una superficie de una capa de material base, en el que la capa de recubrimiento comprende una capa (M) que contiene un óxido a base de un elemento de tierras raras, un ácido fosfórico o un fosfato, un polímero aniónico, y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos, en la que se han mezclado 1 a 100 partes en masa del ácido fosfórico o el fosfato en 100 partes en masa  
40 del óxido a base de un elemento de tierras raras, y

la composición de recubrimiento (M) con una relación que satisface una expresión  $2x'/a' \geq 0,01$  entre una masa total (a') (g) del óxido a base de tierras raras, y el ácido fosfórico o el fosfato, y una masa total (x') (g) del polímero aniónico y el agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos.

- 5
7. Un material de embalaje para una pila de litio según la reivindicación 6, en el que la capa de recubrimiento es la estructura multicapa que comprende, además, una capa (Y) que contiene un polímero catiónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros catiónicos.
- 10
8. Un material de embalaje para una pila de litio según la reivindicación 4 o 7, en el que el polímero catiónico es, al menos, un polímero seleccionado del grupo compuesto por polietileniminas, complejos de polímeros iónicos constituidos por una polietilenimina y un polímero que tiene grupos de ácido carboxílico, resinas acrílicas primarias injertadas a una amina, con una amina primaria injertada a un esqueleto acrílico principal, polialilaminas y derivados, así como aminofenoles.
- 15
9. Un material de embalaje para una célula de litio según la reivindicación 1 o 6, en el que el polímero aniónico es un copolímero que comprende, como componente principal, un ácido poli(met)acrílico o una sal del mismo, o un ácido (met)acrílico o una sal del mismo.
- 20
10. Un material de embalaje para una pila de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1, 4, 6, y 7, en el que el agente reticulante es al menos un material seleccionado de entre el grupo de compuestos que contienen un grupo isocianato, un grupo glicidilo, un grupo carboxilo o un grupo oxazolina como grupo funcional, y agentes de acoplamiento de silano.
- 25
11. Un material de embalaje para una pila de litio según la reivindicación 1 o 6, en el que el óxido a base de un elemento de tierras raras es óxido de cerio.
- 30
12. Un material de embalaje para una pila de litio según la reivindicación 1 o 6, en el que el ácido fosfórico o fosfato es un ácido fosfórico condensado o un fosfato condensado.
- 35
13. Un material de embalaje para una pila de litio según la reivindicación 1 o 6, en el que la capa de resina adhesiva se compone de lo descrito en (i) o (ii) a continuación, y la segunda capa adhesiva se compone de lo descrito en (iii) a continuación:
- 40
- (i) una resina a base de poliolefina modificada con ácido ( $\alpha$ ),
  - (ii) una composición de resina en la cual una resina a base de poliolefina modificada con ácido ( $\alpha$ ) (30 a 99% en masa) se combina con un compuesto de isocianato o un derivado del mismo ( $\beta$ ) y un agente de acoplamiento de silano ( $\gamma$ ) ( $\beta$ ) + ( $\gamma$ ): 1 a 70% en

masa), a condición de que si  $(\beta) + (\gamma)$  resulta ser 100, entonces,  $(\beta): (\gamma) = 10$  a  $90: 90$  a  $10$ , y

(iii) un adhesivo a base de poliuretano que comprende un componente de polioli como componente principal, y un compuesto de isocianato o derivado del mismo como agente de curado.

14. Un método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio, que comprende el laminado secuencial de una primera capa de adhesivo, una capa de lámina de aluminio, una capa de recubrimiento, una capa de resina adhesiva o una segunda capa de adhesivo, y una capa de sellador sobre una superficie de la capa de material base, en el que

la capa de recubrimiento se encuentra laminada sobre la capa de lámina de aluminio al aplicar una composición de recubrimiento (A), que comprende un óxido a base de un elemento de tierras raras y 1 a 100 partes en masa de un ácido fosfórico o un fosfato por cada 100 partes en masa del óxido de tierra rara, efectuada sobre la capa de lámina de aluminio, y posteriormente la composición de recubrimiento (A) se somete a secado para formar una capa (A); y

la aplicación de una composición de recubrimiento (X), que comprende un polímero aniónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos, realizada sobre la capa (A), y posteriormente el secado de la composición de recubrimiento (X) para formar una capa (X) y

una relación entre una masa (a) por unidad de superficie ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) de la capa (A), y una masa (x) por unidad de superficie ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) de la capa (X) satisface una expresión  $2 \geq x/a \geq 0,01$ .

15. Un método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio según la reivindicación 14, en el que la capa de recubrimiento se encuentra laminada sobre la capa de lámina de aluminio mediante la aplicación de una composición de recubrimiento (Y), que consta de un polímero catiónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros catiónicos, sobre la capa (A) o la capa (X), y posteriormente el secado de la composición de recubrimiento (Y) para formar una capa (Y).

16. Un método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio, que comprende la laminación secuencial de una primera capa de adhesivo, una capa de lámina de aluminio, una capa de recubrimiento, una capa de resina adhesiva o una segunda capa de adhesivo, y una capa de sellador, sobre una superficie de una capa del material base, en el que

la capa de recubrimiento se halla laminada sobre la capa de lámina de aluminio tras la aplicación de una composición de recubrimiento (M), que comprende un óxido a base de un elemento de tierras raras, 1 a 100 partes en masa de un ácido fosfórico o un fosfato por cada 100 partes en masa del óxido de tierra rara, un polímero aniónico, y un agente

reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos, sobre la capa de lámina de aluminio y, posteriormente, el secado de la composición de recubrimiento (M) para formar una capa (M), y

5 la composición de recubrimiento (M) presenta una relación que satisface una expresión  $2 \geq x'/a' \geq 0,01$  entre una masa total (a') (g) del óxido a base de tierras raras y el ácido fosfórico o el fosfato, y una masa total (x') (g) del polímero aniónico y el agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos.

10 **17.** Un método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio según la reivindicación 16, en el que la capa de recubrimiento se halla laminada sobre la capa de lámina de aluminio mediante la aplicación, sobre la capa (M), de una composición de recubrimiento (Y), que consta de un polímero catiónico y un agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros catiónicos, y posteriormente el secado de la composición de recubrimiento (Y) para formar una capa (Y).

15

**18.** Un método de fabricación de un material de embalaje para una pila de litio según la reivindicación 17, en el que la composición de recubrimiento (M) y la composición de recubrimiento (Y) presentan una relación que satisface la expresión  $2 \geq (x'+y') a' \geq 0,01$  entre una masa total (a') (g) del óxido a base de un elemento de tierras raras y el ácido fosfórico o el fosfato, una masa total (x') (g) del polímero aniónico y el agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros aniónicos, y una masa total (a') (g) del polímero catiónico y el agente reticulante que provoca la reticulación de los polímeros catiónicos.

20

FIG. 1

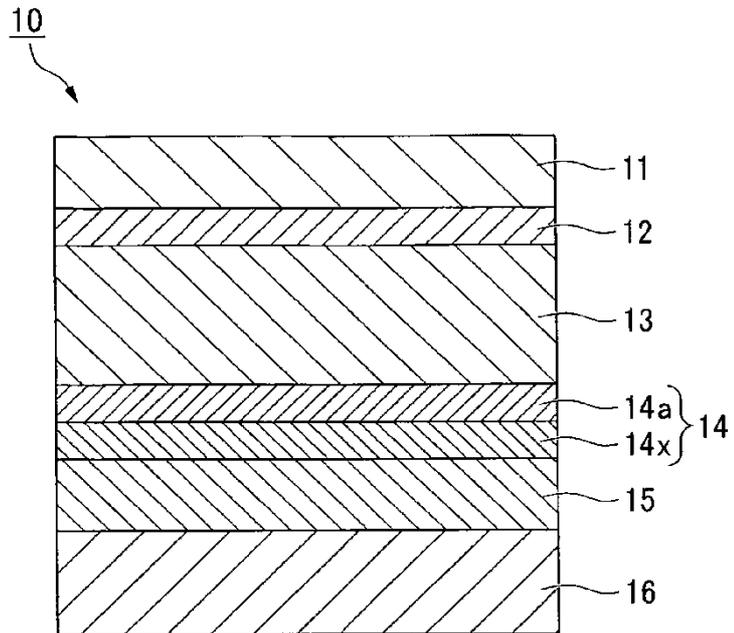


FIG. 2

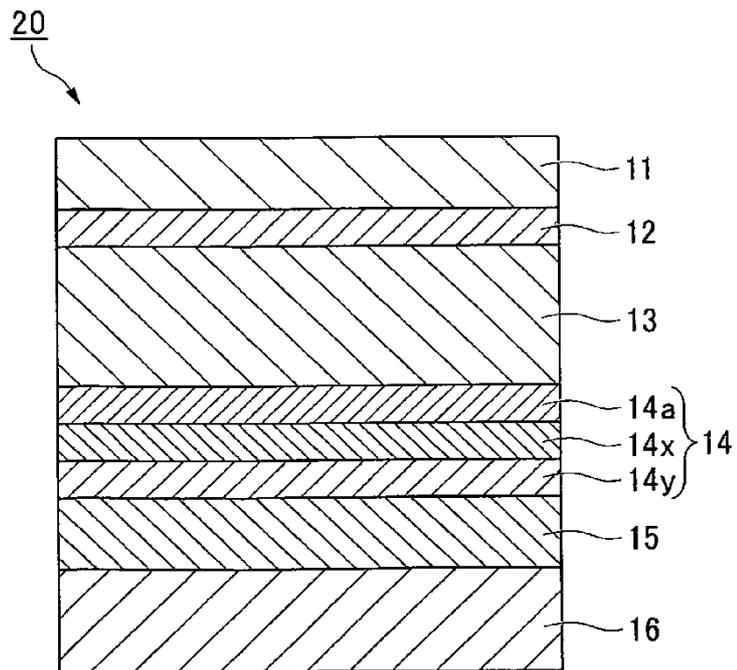


FIG. 3

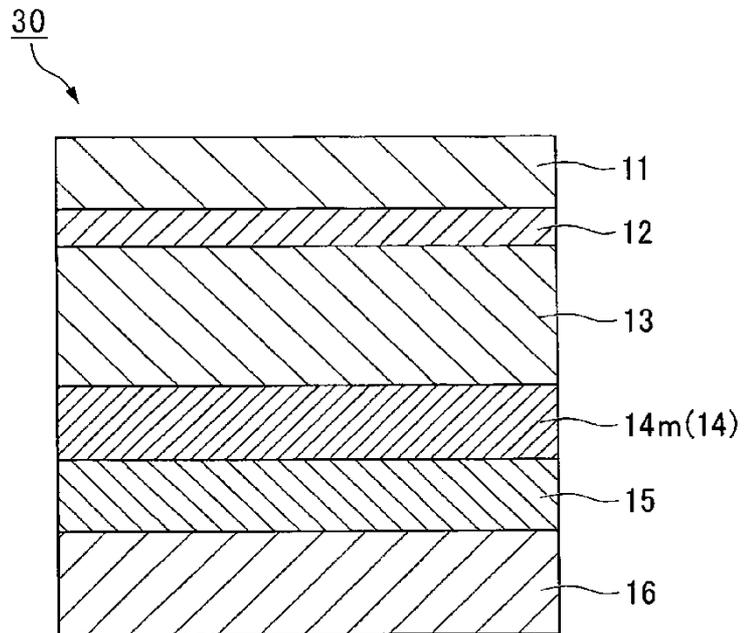


FIG. 4

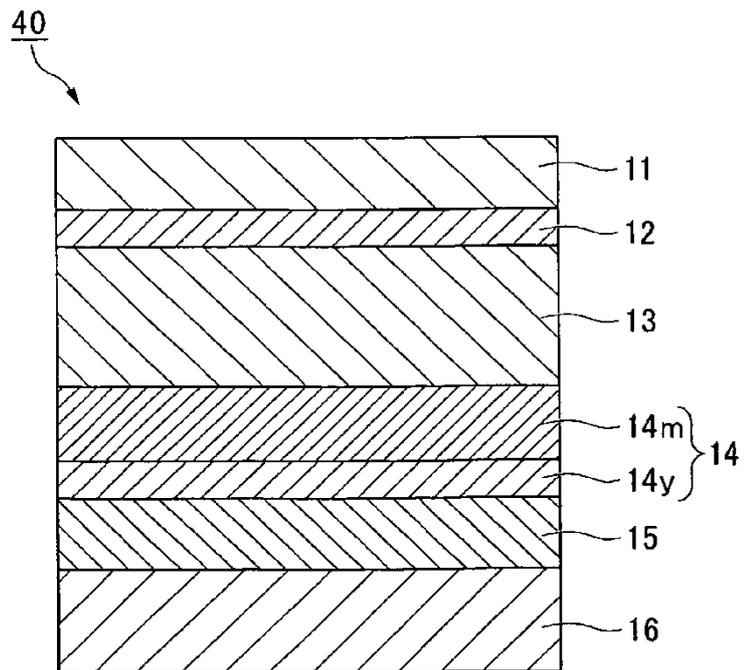


FIG. 5

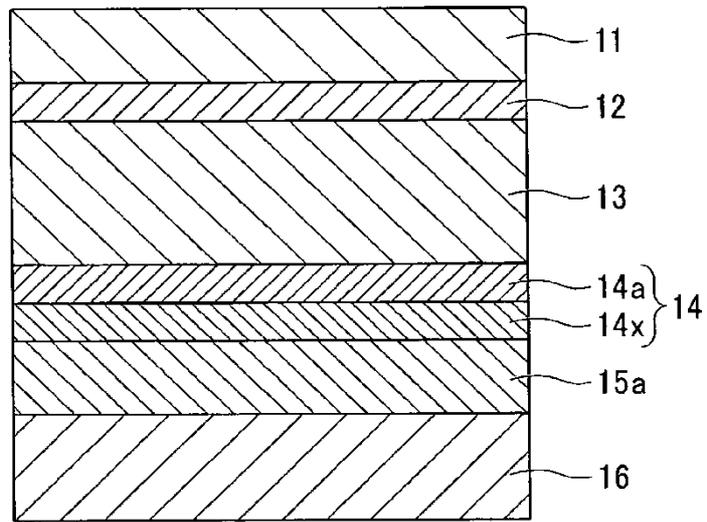


FIG. 6

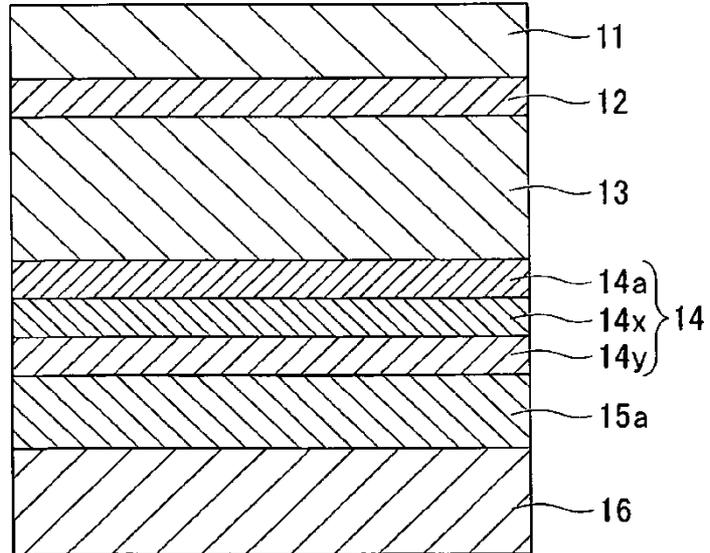


FIG. 7

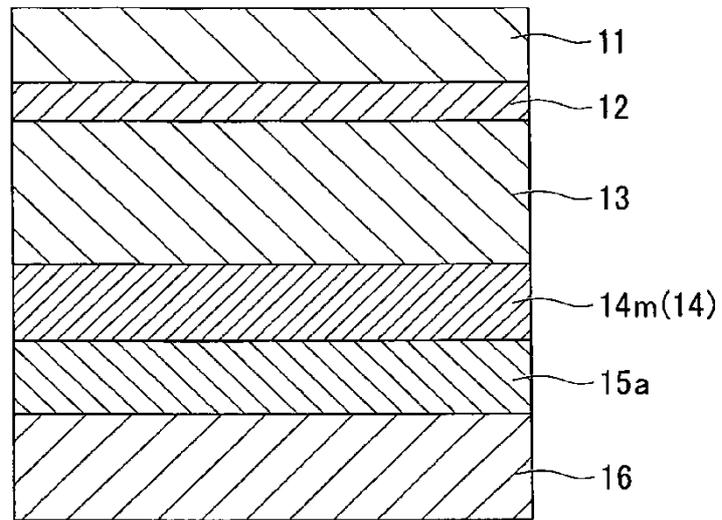


FIG. 8

