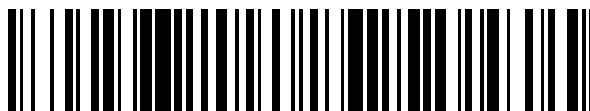


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 064**

51 Int. Cl.:

H01M 2/02	(2006.01) B32B 27/32	(2006.01)
B29C 55/16	(2006.01) H01M 10/0525	(2010.01)
B32B 27/36	(2006.01)	
B29K 67/00	(2006.01)	
B29L 7/00	(2006.01)	
B29C 55/28	(2006.01)	
B32B 15/08	(2006.01)	
B32B 15/18	(2006.01)	
B32B 15/20	(2006.01)	
B32B 27/20	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2011** **PCT/JP2011/079770**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012** **WO12086741**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2011** **E 11850821 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017** **EP 2658007**

54 Título: **Material de envasado en caja de baterías para moldeo en frío que comprende película de poli(tereftalato de butileno) estirado biaxialmente**

30 Prioridad:

24.12.2010 JP 2010287383
06.12.2011 JP 2011266421

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.10.2017

73 Titular/es:

KOHJIN FILM & CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
6-15, Shibakoen 2-chome, Minato-ku
Tokyo 105-0011, JP

72 Inventor/es:

NAGAE SHUICHI;
HAMADA KAZUHIRO;
HONDA TUBASA y
MURAKAMI TAKENORI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 638 064 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).

DESCRIPCIÓN

Material de envasado en caja de baterías para moldeo en frío que comprende película de poli(tereftalato de butileno) estirado biaxialmente

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un material de envasado para conformación en frío que comprende una película de poli(tereftalato de butileno) estirada biaxialmente que tiene propiedades de resistencia a la humedad excelentes, resistencia a ácidos y deformabilidad en frío. En particular, la presente invención se refiere a un material de envasado de baterías tales como baterías secundarias de ion litio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Convencionalmente se usan ampliamente varias clases de baterías en dispositivos de ordenadores personales, dispositivos terminales portables (tales como micrófonos móviles y PDAs), videocámaras, automóviles eléctricos, baterías recargables de almacenamiento de energía, robots y satélites, por ejemplo. Estas baterías contienen elementos que convierten energía química en eléctrica, derivando la energía química en energía eléctrica, derivando la energía química de, por ejemplo, baterías de ion litio, baterías de polímero de ion litio, células de combustible o condensadores electrolíticos tales como condensadores de líquidos, condensadores de sólidos, o condensadores de doble capa que contienen una sustancia dieléctrica tal como un líquido, una cerámica sólida, o un material orgánico. Además de materiales de envase para tales baterías se han incluido uno de tipo de bote metálico (en el que el metal está comprimido para hacer un recipiente en forma de paralelepípedo cilíndrico o rectangular) o uno de tipo laminado (que se obtiene por laminación de una película plástica, hoja metálica o similar).

Sin embargo, en el material metálico de tipo exterior para recipientes de baterías las paredes exteriores son rígidas. Por ello, los diseños deben acoplar los lados duros a la forma de la batería y está limitado el grado de libertad en cuanto a la forma. Además, los recipientes del tipo de bote metálico son espesos; así, cuando la batería se calienta durante un uso largo, por ejemplo, es poco probable que se disipe el calor. En tanto, en el tipo laminado, los terminales metálicos se estiran fácilmente y se cierran. Además, el tipo laminado es flexible. Por tanto, el tipo laminado puede tener una forma adecuada para un espacio modesto en dispositivos y componentes electrónicos. Por tales razones, las formas de los dispositivos y componentes electrónicos se pueden diseñar con un cierto grado de libertad. A mayor abundamiento, las películas delgadas tienen excelentes propiedades de relajación en caliente y por ello el tipo laminado puede prevenir descargas anómalas debidas al calor. Por todo ello, el tipo laminado se hace compacto y más ligero más fácilmente que el tipo de bote metálico y el tipo laminado ofrece mayor grado de seguridad. Por tanto, el tipo laminado se está convirtiendo en el predominante como material exterior de envasado predominante para baterías.

En cuanto a una batería de litio que usa un material de envasado exterior de tipo laminado, se conoce un tipo de saco en el que un cuerpo principal de batería de litio y los terminales metálicos están alojados en un estado que sobresale hacia el exterior, los terminales metálicos están conectados cada uno a uno de los electrodos positivo y negativo y se ha sellado por calor una abertura (véase, por ejemplo, la Figura 2 de la literatura de Patentes 1). También se conoce un tipo conformado en el que el material de envasado se conforma a modo de un recipiente; dentro del recipiente un cuerpo principal de batería de litio y los terminales metálicos están conectados cada uno a un saliente al exterior electrodo negativo y otro electrodo positivo; el cuerpo principal de la batería de litio y los terminales metálicos están recubiertos por un material de envase con forma de chapa plana o el material de envasado formado con forma de recipiente; y cuatro bordes periféricos se han sellado por calor (véase, por ejemplo, la Figura3 de la literatura de Patentes 1).

En comparación con el tipo de bolsa, el tipo conformado como batería puede alojar cómodamente (en estado cuidadosamente ajustado) el alojamiento del cuerpo principal de la batería, y de esta forma se puede mejorar la densidad de energía volumétrica. Además, un método de conformación en frío (a temperatura ambiente) para el tipo conformado tiene un riesgo bajo de que cambien las propiedades inherentes del material de envasado durante la conformación tal como acaece en un método de conformación en caliente, tal como una reducción de las propiedades de resistencia o la presencia de contracción por calor debido al calentamiento. Además, el equipo de conformación para la conformación en frío es más barato y de uso más fácil, y la producción es más alta que en el método de conformación en caliente. Por tanto, el método de conformación en frío es actualmente el método de conformación en frío predominantemente usado.

Entre las propiedades y rasgos requeridos para material de envase exterior de baterías, son esenciales un nivel alto de resistencia a la humedad, resistencia a ácidos (resistencia al ácido fluorhídrico, que se produce por agotamiento del electrolítico o hidrólisis), capacidad de conformación de frío, capacidad de selladura, resistencia al pinchamiento, resistencia a la formación de picaduras de alfiler, propiedades de aislamiento, resistencia al calor y resistencia al frío, que son esenciales. La resistencia a la humedad, la resistencia a ácidos y la capacidad de conformación en frío son elementos particularmente importantes

En un material de tipo laminar, para envase exterior de baterías, una estructura laminada del tipo de conformación en frío, generalmente incluye, comenzando desde abajo, una capa de base, una capa barrera y una capa selladora o, alternativamente, una capa de base, una capa barrera, un material reforzador de la barrera, y una capa selladora. Sin embargo, se usa hoja de aluminio (principalmente para la capa barrera) que forma fácilmente picaduras de alfiler y grietas debido a una deformación desigual durante la conformación. Con el fin de compensar esto, en las Literaturas de Patentes 2, 3, 4, 5 y 6 se han sugerido métodos en los que se lamina como capa de base que tiene una resistencia mecánica excelente reforzadora de material barrera y/o la capa reforzadora barrera. Entre los ejemplos de material de base se puede incluir una película de nailon 6 (en lo que sigue, nailon) estirada biaxialmente, una película de poli(tereftalato de butileno) (posteriormente, PET) estirada biaxialmente o poli(tereftalato de butileno) estirada o no estirada (en lo que sigue, PBT). Además, con el fin de impartir las importantes propiedades requeridas que no son la capacidad de ser conformadas en frío (esto es la resistencia a la humedad y la resistencia a ácidos), se ha sugerido un método usando una película de poliéster (tal como na película de PET o película de PB) o una película de poliolefin (tal como película de PP) como la capa de base y/o la capa reforzadora de material barrera.

TÉCNICA RELACIONADA

Literatura de patentes

Literatura de Patentes 1: Publicación japonesa abierta n°. 2004-74419
 Literatura de Patentes 2: Publicación japonesa abierta n°. 2000-123800
 Literatura de Patentes 3: Publicación japonesa abierta n°. 2004-327044
 Literatura de Patentes 4: Publicación japonesa abierta n°. 2001-30407
 Literatura de Patentes 5: Publicación japonesa abierta n°. 2007-294380
 Literatura de Patentes 6: Publicación japonesa abierta n°. 2008-4506

SUMARIO DE LA INVENCION

Problema a resolver por la Invención

Sin embargo, los métodos propuestos en las Literaturas de Patentes 2 y 3 usan sólo película de nailon biaxialmente estirada, que tiene una anisotropía baja y alta resistencia a tracción, como capa de base y/o capa reforzadora de material barrera. Aunque estos métodos tienen un excelente capacidad de conformabilidad en frío, la película es higroscópica. Por tanto, cuando los contenidos son electrolitos extremadamente fóbicos, a la infiltración de humedad del exterior, por ejemplo, la resistencia a la humedad es una cuestión a considerar. Además, la película de nailon biaxialmente estirada tiene una resistencia a ácidos baja, y así, la resistencia al ácido fluorhídrico producido por empobrecimiento de electrolito o hidrólisis es también problemática. Además, un método propuesto en la Literatura de Patentes 3 usando una película de PBT estirada biaxialmente o una película de PP estirada biaxialmente como la película de base y/o la capa reforzadora de material base tiene una resistencia a la humedad y resistencia a ácidos excelente. Sin embargo, considerando las propiedades de la resina y los métodos de manufactura, la conformabilidad en frío es inferior a la de la película de nailon estirada biaxialmente.

Además, los métodos propuestos en las Patentes de Literatura 4, 5 y 6 usan una película de PBT estirada o no estirada como capa base y/o la capa de refuerzo de material base. No se da descripción específica alguna en cuanto las características o las propiedades de la película del PBT usado, no considerando el método de fabricación. Además, en las películas de PBT estiradas, las películas uniaxialmente estiradas tenían una resistencia mecánica insuficiente y una anisotropía notablemente alta. Por tanto no se podía obtener una conformabilidad en frío adecuada.

Solución al problema

Los inventores de la presente invención han llegado a la presente invención por descubrir que se puede asegurar una conformabilidad en frío excelente sin sacrificar la resistencia a ácidos y la resistencia a la humedad en un material para envasado en caja de baterías para conformación en frío en el que una capa base, una capa barrera y una capa de selladura o alternativamente una capa base, una capa barrera, una capa reforzadora de material barrera y una capa de selladura se laminan ordenadamente desde un lado exterior utilizando una película de PBT estirada biaxialmente como capa de base y/o la capa reforzadora de material barrera.

Específicamente, la presente invención proporciona los dispositivos y medios siguientes.

[1] Un material para envasado en caja de baterías para conformación en frío que tiene una capa base, una capa barrera, y una capa de selladura o alternativamente una capa base, una capa barrera, una capa reforzadora de material barrera y una capa de selladura laminadas ordenadamente desde un lado exterior, en el que el material de envasado en caja de baterías utiliza una película de poli(tereftalato de butileno) biaxialmente estirado que tiene un valor del módulo del 50% en todas las cuatro direcciones (0° (MD), 45°, 90° (TD), 135°) de 100 MPA o más como capa base y/o la capa reforzadora de material barrera.

[2] El material de envasado en caja de baterías para conformación en frío [1] anterior, en el que la capa base y/o la capa reforzadora de material barrera están configuradas con una pluralidad de películas incluida la película de poli(tereftalato de butileno) biaxialmente estirada.

[3] El material de envasado en caja de baterías para conformación en frío de acuerdo con [2] o [3] en el que una resistencia a la fractura a tracción en todas las cuatro direcciones (0° (MD), 45°, 90° (TD), 135°) de la película de poli(tereftalato de butileno) estirada biaxialmente es de 200 MPa o más.

[4] El material de envasado en caja de baterías para conformación en frío de acuerdo con [1] a [3], en el que la película de poli(tereftalato de butileno) estirada biaxialmente tiene una relación entre un valor máximo y un valor mínimo de la resistencia a la fractura por tracción en las cuatro direcciones (0° (MD), 45°, 90° (TD), 135°) de 1,5 o menos.

Efecto de la Invención

La presente invención puede inhibir fracturas o picaduras de alfiler en la hoja de aluminio, de cualquier forma o cualquier profundidad, durante la conformación en frío y puede asegurar una capacidad de conformación estable sin sacrificar la resistencia a ácidos y la resistencia a la humedad en un material de envasado en caja de baterías para conformación en frío, en el que una capa base, una capa barrera y una capa de selladura están laminadas ordenadamente desde un lado exterior utilizando una película de PBT biaxialmente estirada como capa base y/o la capa reforzadora del material barrera.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una vista esquemática de un dispositivo tubular de estiramiento biaxial simultáneo.

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Se describe seguidamente un modo óptimo de realizar la presente invención.

(Materia prima para película de PBT estirada biaxialmente) Una materia prima usada en la película de PBT biaxialmente estirada no tiene una limitación particular siempre que como materia prima sea un poli(tereftalato de butileno) como principal unidad que se repite. Específicamente, la materia prima es un poliéster de tipo homopolímero o copolímero obtenido por condensación de los componentes principales, incluyendo 1,4-butanodiol (o un derivado de él que forma éster) como componente glicol y ácido tereftálico (o un derivado de él que forma éster) como componente ácido dibásico. Con el fin de impartir una óptima característica de resistencia mecánica se prefieren resinas poli(tereftalato de butileno) que tienen un punto de fusión de 200 a 250° C y un valor de la viscosidad intrínseca (IV) en el intervalo de 1,10 a 1,35 dl/g, mientras que las que tienen un punto de fusión de 215 a 225° C y un valor de IV en el intervalo de 1,15 a 1,30 dl/g son particularmente preferidas.

A este respecto, un copoliéster que tiene poli(tereftalato de butileno) como el componente principal es un poliéster en el que una sustancia que tiene una porción de un componente ácido tereftálico (usado como el componente ácido dibásico) sustituido con un diferente componente ácido dibásico (tal como ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido adípico o ácido sebáico) y/o una sustancia que tiene una porción de componente 1,4-butanodiol (usado como componente glicol) sustituido con un diferente componente glicol (tal como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, se condensan con neopentilglicol o ciclohexanometanol). Se prefiere una sustancia que tiene una unidad de (poli tereftalato de butileno) de 70% o más.

Además, dentro de un intervalo no perjudicial para propiedades físicas, una clase diferente de poliéster (tal como poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de hexametileno), o poli(isoftalato de etileno), un policarbonato, una poliamida o similar se puede mezclar o laminar con el (poli(tereftalato de butileno) de la presente invención y se puede seguir por estrujamiento. Además, si es necesario se pueden incluir aditivos tales como un lubricante, agente antibloqueo, carga inorgánica, antioxidante, agente absorbente del ultravioleta, agente antiestático, agente pirorretardador, plastificante, colorante, inhibidor de la cristalización o promotor de la cristalización. Además, los pelets de resina de PBT se usan preferiblemente después de realizar un secado preliminar tal que el contenido de humedad antes del calentamiento y la fusión sea de 0,05% en peso o menos y, más preferiblemente, de 0,02% o menos, con el fin de evitar una reducción de la viscosidad debida a la hidrólisis durante el calentamiento y la fusión.

(Método de producción de hoja original de PBT no estirada). Con el fin de estirar biaxialmente resina de PBT no estirada de forma estable se debe inhibir estrictamente la cristalización de la hoja original no estirada antes del estiramiento. Cuando se enfría un PBT fundido extruido para formar una película, una región del polímero se enfría a una cierta velocidad o mayor. En otras palabras, la velocidad a la que se enfría la hoja original es un factor importante. La velocidad a que se enfría la hoja original es 200° C/s o más, preferiblemente 250° C/s o más, y 350° C/s o más es particularmente preferida. La hoja original no estirada formada como película a una alta velocidad de enfriamiento conserva un estado de cristalización extremadamente bajo y por ello la estabilidad de las burbujas durante el estiramiento aumenta dramáticamente. Además se posibilita la formación de película a alta velocidad y por ello también mejora la productividad. A una velocidad de enfriamiento de menos de 200° C/s o menos, no sólo es más alta la cristalización de la hoja original no estirada resultante, y reducida la capacidad a estirar del material, sino que en un caso extremo pueden romperse las burbujas estiradas y el estiramiento puede no ser continuo. Un método para producir una película de la hoja original no está particularmente limitado siempre que el método satisfaga la velocidad descrita a la que se enfría hoja original. Sin embargo, en la formación de película a enfriamiento rápido, es muy apropiado un método para producir una película de la hoja original usando el método de

enfriamiento directo interno/externo con agua. Se da ahora un método para producir una película de la hoja original usando el método directo interno/externo de enfriamiento con agua. Primeramente se funde y amasa una resina de PBT en una extrusora fijada a una temperatura de 210 a 270° C. Cuando se forma la película con un molde en T, se sumerge en agua la resina fundida en forma de hoja. Y así se enfría directamente interna y externamente. Entretanto cuando se forma una película anular, se forma una delgada tubular fundida extruyendo en descenso desde un molde anular que mira hacia abajo unido a la extrusora. Seguidamente la película delgada tubular fundida se guía a un mandril de enfriamiento que tiene contacto directo con el exterior de la película tubular delgada y lo enfría. El agua interior y el agua exterior preferiblemente tienen una temperatura de 30° C o menos y la temperatura de 20° C o menos es particularmente preferida para la formación de película con enfriamiento rápido. Una temperatura mayor que 30° C puede conducir a defectos externos de la hoja original debido al blanqueo o a la ebullición del agua de enfriamiento. El estiramiento se hace entonces mientras que se mantiene a una temperatura ambiente de 25° C o menos y preferiblemente de 20° C o menos. Así, la cristalización de la hoja original no estirada inmediatamente después de la formación como película se debe mantener independientemente del tiempo mantenido bajo control de la temperatura. Se dice que este control de la cristalización hasta el estiramiento se dice que es una técnica para formar una película y también es importante para realizar establemente el estiramiento biaxial de la película de resina PBT. El método de estiramiento biaxial no está particularmente limitado y también es un factor importante para realizar establemente el estiramiento biaxial de la resina PBT. El método de estiramiento biaxial no está particularmente limitado y también es un factor importante para realizar establemente el estiramiento biaxial de la resina PBT. Se puede seleccionar como apropiado en tanto que el estiramiento se realiza simultáneamente en direcciones de longitud y anchura, o un método realizando estiramiento biaxial secuencial con un sistema tubular o un sistema tenter. Desde la perspectiva de un método que realiza la velocidad a la que se enfría la hoja original es de 200° C/s, preferiblemente 250° C/s o más, siendo particularmente preferida la de 350° C/s. La hoja original no estirada conformada a película a una velocidad de enfriamiento alta conserva un estado de cristalización extremadamente bajo y por ello se aumenta espectacularmente la estabilidad de las burbujas durante del estiramiento. Además, se posibilita la formación de película a alta velocidad y por ello también se mejora la productividad. A una velocidad de enfriamiento inferior a 200° C/s, no sólo es más alta la cristalización de la hoja original no estirada resultante, y reducida la capacidad del material a estirar, sino que en un caso extremado se pueden romper las burbujas estiradas y el estiramiento no ser continuo. Particularmente un método para producir una película de la hoja original no tiene limitaciones siempre que se satisfaga la velocidad antes descrita a la que se enfría la hoja original. Sin embargo, en la formación rápida de película es muy apropiado un método interno/externo directo de enfriamiento con agua. Se da ahora un resumen de un método para producir una película de la hoja original usando el método directo de enfriamiento interno/externo con agua. Primeramente se funde una resina de PBT y se amasa con una extrusora fijada a una temperatura de 10 a 270° C. Cuando se conforma la película con un molde en T, se sumerge la resina fundida en forma de hoja en un baño de agua y así se enfría directamente interna y externamente. Entretanto cuando se forma una película anular, se forma una película delgada fundida mediante su extrusión descendente desde un molde anular cara-abajo anexo a la extrusora. Seguidamente se guía la película delgada tubular fundida a un mandril unido al molde anular y agua de refrigeración introducida de cada boquilla del mandril de refrigeración establece contacto directo y refrigera el interior de la película delgada tubular fundida. Simultáneamente fluye también agua de refrigeración desde un baño de enfriamiento exterior usado en combinación con el exterior mandril de enfriamiento. Luego el agua de enfriamiento establece contacto con el exterior de la película delgada tubular fundida, que enfría. El agua interna y el agua externa preferiblemente tienen una temperatura de 30° C o menos y es particularmente preferida una temperatura de 20° C menos en la formación de película de enfriamiento rápido. Una temperatura mayor que 30° C puede conducir a defectos del aspecto exterior de la hoja original en el blanqueo o debido a ebullición del agua de enfriamiento. Luego el estiramiento se hace crecientemente difícil.

(Método para producir película de PBT biaxialmente estirada). La hoja original de PBT sin estirar se debe conducir a una zona de estiramiento mientras que se mantiene a 25° C o menos y preferiblemente a 20° C o menos. Así, la cristalización de la hoja original no estirada inmediatamente después de la formación de película se puede mantener independientemente del tiempo mantenido bajo el control de la temperatura. Este control de la cristalización hasta que comienza el estiramiento puede decirse que es una técnica para formar una película a partir de la hoja original no estirada, y es también un punto importante en la realización estable del estiramiento biaxial de la resina de PBT. El método de estiramiento biaxial no está limitado particularmente y puede ser seleccionado como apropiado para, por ejemplo un método en el que el estiramiento se hace simultáneamente en las direcciones longitudinal y de anchura o un método realizando estiramiento biaxial secuencial, con un sistema tubular o un sistema tenter. Desde la perspectiva de las propiedades de equilibrio en una dirección circunferencial de la película de PBT biaxialmente estirada, se prefiere en particular un método de estiramiento biaxial simultáneo usando el método tubular. La Figura 1 es una vista esquemática de un método tubular de dispositivo de estiramiento biaxial simultáneo. Una hoja original 1 no estirada guiada hacia una zona de estiramiento se suministra entre un par de rodillos de paso 2, luego se calienta por un calentador 3 de estiramiento mientras que se inyecta aire en el interior. Además, cuando se estiran los extremos se sopla aire en la hoja original 1 por un anillo 4 de enfriamiento envolvente. La relación de trazado preferiblemente es del intervalo de 2,7 a 4,0 veces en cada MD y el TD a vista de la estabilidad de estiramiento y las propiedades de resistencia, transparencia y uniformidad de la película de PBT biaxialmente estirada resultante. Cuando la relación de trazado es inferior a 2,7 veces, la resistencia a tracción y la resistencia a impacto de la película de PBT biaxialmente estirada resultante son insuficientes y por tanto no es preferida. Cuando la relación de trazado es mayor que 4,0 veces, las cadenas moleculares desarrollan una deformación excesiva debido al

estiramiento. Así que se desarrollan con frecuencia fracturas y pinchazos durante el estiramiento y no se puede producir establemente una película de PBT biaxialmente estirada. Preferiblemente la temperatura de estiramiento está en el intervalo de 40 a 80° C, siendo particularmente preferido el intervalo de 45 a 65° C. La hoja original de estiramiento producida a la velocidad de enfriamiento alta descrita tiene baja cristalización y por tanto se puede estirar de modo estable a una temperatura de estiramiento de cuantía comparativamente baja. Cuando se estira a alta temperatura, más alta que 80° C, la inestabilidad de las burbujas estiradas es pronunciada y se desarrolla una marcada irregularidad de la superficie de estiramiento. No se puede obtener una película que tiene un espesor favorable. Entretanto, cuando se estira a una temperatura inferior a 40° C, se desarrolla una cristalización de excesiva orientación del estiramiento debida a estiramiento a bajo temperatura, lo que conduce a blanqueo de la película y defectos similares y ocasionalmente la rotura de burbujas estiradas, siendo difícil el estiramiento continuo. Cuando se realiza así el estiramiento biaxial, las propiedades de resistencia en particular mejoran espectacularmente y se puede obtener una película de PBT biaxialmente estirada con baja anisotropía.

Al cargar la película de PBT biaxial resultante en el equipo de tratamiento térmico usando un sistema de rodadura en caliente, el sistema tender o ambos para un tiempo deseado y realizando tratamiento térmico a 180-240° C (siendo particularmente preferido 190 a 210° C), se puede obtener una película biaxialmente estirada de PBT que tiene una estabilidad térmica dimensional excelente. Cuando una temperatura de tratamiento es más alta que 220° C, un fenómeno de Boeing se hace muy pronunciado y la anisotropía en la dirección de la anchura aumenta o se hace demasiado alto el grado de cristalización, con lo que disminuyen sus propiedades de resistencia. Entretanto cuando la temperatura de tratamiento térmico es inferior a 185° C, se reduce mucho la estabilidad térmica dimensional de la película y la película adquiere probabilidad de contraerse durante la laminación o impresión, conduciendo a problemas de práctica de la producción.

El espesor de la película de PBT biaxialmente estirada es de 5 a 50 µm y, más preferiblemente, de 10 a 30 µm. Cuando el espesor es inferior a 5 µm, la resistencia al impacto del material de envase laminado se reduce y la capacidad de conformación en frío es insuficiente. Cuando el espesor es de más de 50 µm, mejora la resistencia para mantener una forma; sin embargo, un efecto positivo sobre la prevención de la fractura y la mejora de la capacidad de conformación en particular son ligeras y la densidad volumétrica de energía se reduce meramente.

La resistencia de fractura a tracción en cuatro direcciones (0° (MD), 45°, 90° (TD), 135°) de la película de PBT estirada biaxialmente preferiblemente es de 200 MPa o más en cada dirección del módulo de 50% con un valor de 100 MPa o más. Con el fin de reducir la anisotropía, preferiblemente se ajusta a 1,5 o menos, y particularmente se prefiere una relación de 1,3 o menos, una relación entre un valor máximo de la resistencia a la fractura por tracción en las cuatro direcciones (0° (MD), 45°, 90° (TD), 135°). Por ello, independientemente de la forma o profundidad del elemento, no es probable que la hoja de aluminio se fracture durante la conformación en frío y se puede asegurar una capacidad de conformación estable. Cuando la resistencia a fractura por tracción es inferior a 200 y el valor del módulo al 50% es inferior a 100 MPa en una cualquiera de las direcciones, o cuando la relación entre el valor máximo y el valor mínimo de la resistencia a la fractura por tracción en cuatro direcciones es mayor que 1,5, la hoja de aluminio o la propia película de PBT biaxialmente estirada se fractura fácilmente durante la conformación en frío y no se puede obtener una capacidad de conformación estable.

(Configuración de material para envasado en caja de baterías para conformación en frío). Un material de envase en caja de baterías para conformación en frío se configura por laminación de dos o más capas de otro material de base sobre una o ambas superficies de la película de PBT biaxialmente estirada

Específicamente comenzando en una cara exterior una configuración de tres capas de una capa de base, una capa barrera y una capa de selladura o una configuración de cuatro capas de una capa de base, una capa barrera, una capa reforzadora del material barrera y se da una capa de selladura o se trata de una capa de base, una capa de barrera una de base, una capa barrera, una capa de material barrera y se da una capa de selladura. Luego se puede configurar la capa de base y/o la capa reforzadora de material barrera con la película de PBT sola biaxialmente estirada, o con una combinación de la película de PBT biaxialmente estirada y otro material de base tal como una película de nailon biaxialmente estirada, una película de PBT biaxialmente estirada o una película de PP biaxialmente estirada. Como capa barrera y/capa reforzadora de material barrera se puede configurar con la película de PBT biaxialmente estirada sola o con una combinación de la película de PBT biaxialmente estirada y otro material de base tal como una película de nailon biaxialmente estirada, una película de PET biaxialmente estirada, o una película de PP biaxialmente estirada. Puede usarse como capa barrera hoja de aluminio puro para impartir alta resistencia a la humedad, o un material flexible de aleación aluminio-hierro, una hoja de acero inoxidable y una hoja de hierro. Con el fin de impartir capacidad de selladura y resistencia química, como capa de selladura se puede usar una película de polietileno sin estirar, una película de polipropileno sin estirar, una película de policloruro de vinilo no estirada, una película de acetato de vinilo-etileno, una película de ionómero o una película diferente de copolímero de etileno. En general, un material de envasado laminado que incluye una capa de hoja de aluminio desarrolla fácilmente fracturas y picaduras en una capa de hoja de aluminio durante la conformación en frío y por ello no tiene necesariamente una capacidad de conformación en frío adecuada. Sin embargo, el material para envasado en caja de baterías de conformación en frío de la presente invención que incluye una película de PBT biaxialmente estirada tiene excelente capacidad de conformación, resistencia al impacto y resistencia a la formación de picaduras de alfiler. Por tanto, cuando se expande por estiramiento o a fondo en la conformación en frío se puede inhibir la

fractura de la hoja de aluminio. Además, la película de PBT biaxialmente estirada tiene excelente resistencia a los ácidos y resistencia a la humedad y por tanto puede ser particularmente eficaz para electrolitos, que son extremadamente fóbicos a la infiltración de humedad desde el exterior.

- 5 El espesor total del material de envasado en caja de baterías para conformación en frío incluida la película de PBT preferiblemente es de 200 μm o menos. Cuando el espesor es mayor que 200 μm es difícil la formación de una porción de esquina es difícil y puede no conseguirse un artículo conformado que tiene forma aguda.

- 10 Cuando el espesor de la capa de hoja de aluminio es inferior a 20 μm , la capa barrera preferiblemente es de 20 a 100 μm . Así la forma del artículo conformado puede ser retenida favorablemente y se puede prevenir la infiltración de oxígeno y humedad en el material de envasado. Cuando el espesor de la capa de hoja de aluminio es inferior a 20 μm , es probable que la capa de hoja de aluminio genere fracturas durante la deformación del materia del envasado laminado. Incluso aunque no se produzca una fractura, se presentan pinchazos de alfiler o similares y de esta manera el oxígeno o la humedad pueden infiltrarse en el material de envasado. Por otra parte, cuando el espesor de la capa de hoja de aluminio es mayor que 100 μm , no se mejora especialmente un efecto positivo de prevención del desarrollo de fracturas o pinchazos durante la conformación en frío. En vez de ello, moderadamente aumenta el espesor total. Por tanto no se prefiere un espesor mayor que 100 μm de la capa de hoja de aluminio.

Realización

- 20 Seguidamente se describe la presente invención específicamente con referencia a realizaciones y ejemplos comparativos.

<Realización 1> (Método para producir película PBT biaxialmente estirada)

- 25 Pelets de resina de PBT (homotipo, p.f. 224° C, valor IV = 1,26 dl/g) que se secaron en una secadora de aire caliente durante 5 horas a 140° C se fundieron y amasaron en una extrusora en condiciones de temperatura de 210 a 260° C para cada uno de los cilindros y un molde para extruir en descenso una película delgada tubular de un molde anular. Seguidamente, después de pasar sobre un diámetro exterior de un mandril de enriamiento y ser plegado por un rodillo de colapso, un rodillo de ajuste hizo un diseño para formación de la película a una velocidad de 1,2 m/min.
- 30 La temperatura del agua de enfriamiento directamente en contacto con la película delgada tubular fundida era de 20° C en el interior y exterior y la velocidad de enfriamiento para hoja original era de 416° C/s. El espesor de la hoja original no estirada era de 130 μm y la anchura en posición de caída plana era de 143 mm. Se añadió estearato de magnesio a la resina de PBT a 1000 ppm antes del tiempo como lubricante. La forma original 1 no estirada formada como película en las condiciones descritas se condujo a un rodillo de ajuste 2 de baja velocidad en una atmósfera a 20° C, luego se realizó estiramiento biaxial lateral y vertical simultáneos con un dispositivo de estiramiento biaxial tubular simultáneo que tenía una configuración mostrada en la Fig. 1. La relación de trazado era de 3,0 veces en MD y 2,8 veces en TD, y la temperatura de estiramiento era de 60° C. Seguidamente se cargó la película biaxialmente tratada 7 en el equipo de tratamiento térmico para cada sistema de rodamiento en caliente y el sistema tenter, luego conduciendo el tratamiento térmico a 210° C se obtuvo la película de PBT biaxialmente estirada de la presente invención. El espesor de la película de PBT biaxialmente era 15 μm .

- (Método para medir la velocidad de enfriamiento de hoja original). La velocidad de enfriamiento de la hoja original se calculó con la siguiente fórmula. Las temperaturas de la película delgada fundida y la hoja original se midieron con un termómetro de radiación de tipo de contacto. Además, el punto de inicio para el enfriamiento es una porción en la que la película delgada fundida establece contacto con el agua de refrigeración o un dispositivo de enfriamiento. El punto final para el enfriamiento es una porción a la que la temperatura de la hoja original no estirada alcanza 30° C.

- 50
$$\text{Velocidad de hoja original (° C/s)} = (\text{medida temperatura de película delgada inmediatamente antes de iniciar punto de enfriamiento} - \text{temperatura de hoja original al punto final de enfriamiento}) / (\text{distancia entre punto de inicio y punto final de enfriamiento}) \times \text{velocidad de tránsito de la hoja original entre punto de inicio y punto final de enfriamiento}$$

- (Método para evaluar la resistencia con alargamiento por fractura a tracción para película de PBT biaxialmente estirada). La resistencia con alargamiento por fractura a tracción para la película de PBT biaxialmente estirada se encontró usando un Orientec Tensiron (RTC-1210-A) para realizar mediciones de las cuatro direcciones (dirección 0° (MD), dirección 45°, dirección 90° C TD), dirección 135°) en condiciones en las que una anchura de muestra era 15 mm, un intervalo tiro era 100 mm y una velocidad a tracción era 200 mm/min. Las relaciones de valores máximo y mínimo para la resistencia a fractura por tracción en cada dirección, valor del módulo 50%, y la resistencia a fractura por tracción para cuatro direcciones se obtuvieron en base a una curva tensión-deformación resultante y se muestran en la Tabla 1

(Método para evaluar la conformabilidad en frío)

- 65 Se evaluó la conformabilidad en frío para el material de envasado laminado incluida la película de PBT biaxialmente estirada. Específicamente, la película de PBT biaxialmente resultante se puso en un lado exterior de la hoja de aluminio AA8079-0,30 μm de espesor) y se puso en un lado interior una película de polipropileno no estirada (película pylen CT-P1128 (nombre de producto) hecho por Toyobo Co., Ltd., 30 μm de espesor). Por laminación en

seco (cantidad de revestimiento seco 4,0 g/m²) se obtuvo el material de envasado laminado. Además, como un agente adhesivo para laminación en seco se usaron Toyo-Morton Ltd. TM-K55/-CAT-10 (relación de mezcla 100/8). Además, después de la laminación en seco, el material de envasado laminado se envejeció a 60° C durante 72 horas. El material de envasado laminado obtenido de esta manera experimentó un acondicionamiento a la humedad durante 2 horas en un medio con 50% de humedad a 23° C, después del que se evaluó una profundidad máxima de conformación para el material de envasado laminado, sin que se manifestaran faltas de continuidad (tales como pinchazos o grietas) en una punta de 0,5 mm usando un mandril de compresión (38 x 38 mm) para conformar en frío (temperatura ambiente) el material de envasado laminado en un lado de película de polipropileno no estirada a una carga máxima de 10 MPa.

(Método para evaluar la resistencia a ácidos)

Se goteó una gota de ácido clorhídrico concentrado y una gota de ácido fluorhídrico concentrado sobre la superficie frontal de la capa de base del material de envasado laminado resultante, luego se mantuvo a temperatura ambiente durante una hora. Se eliminaron luego las gotas y se observó visualmente la película en cuanto al blanqueo y se disolvió.

(Método para evaluar la resistencia a la humedad)

En un método para evaluar la resistencia a la humedad de la película de PBT biaxialmente estirada resultante, se midió la permeabilidad del vapor de agua (transmisión de la humedad) de acuerdo con JISZ0208 en un medio a 40° C y 90% de h.r. Cuando la permeabilidad del vapor de agua era inferior a 50g/m² por 24 horas, se dio la puntuación

☺. Cuando la permeabilidad del vapor de agua era de menor que 50 g/m² a 100 g/m² por 24 horas, se dio una puntuación de ○. Cuando la permeabilidad del vapor era mayor que 100 g/m² para 24 horas, la puntuación era x.

<Realizaciones 2 a 3, Ejemplos Comparativos 1 a 2>. Realizadas análogamente a la Realización 1, excepto que la relación de trazado de la Realización 1 cambió a las condiciones indicadas en la Tabla 1.

<Realizaciones 4 a 8, Ejemplos Comparativos 3 a 7> Realizadas análogamente a la Realización 1, excepto que la capa de base y/o la capa reforzadora del material barrera de la Realización 1 se cambiaron a las películas biaxialmente indicadas en la Tabla 1. Además, la película de nailon biaxialmente estirada era BN-RX (fabricada por Kohjin Co., de espesor 15 µm, (la película de PET biaxialmente estirada era FE001 (fabricada por Futamura Chemical Co., espesor 25 µm) y la película de PP biaxialmente estirada era MF20 (fabricada por Son Tox Co., 25 µm de espesor).

<Realizaciones 9 a 10> Realizadas análogamente a la Realización 1, excepto que el método para estirar biaxialmente la película de PBT biaxialmente estirada en la Realización 1 se cambió al método indicado en la Tabla 1.

Como se muestra en la Tabla 2, se puede lograr una excelente conformabilidad en frío sin sacrificar la resistencia a ácidos y el perfil frente a la humedad en un material de envasado en caja de baterías para conformación en frío en el que se laminan ordenadamente desde un lado exterior utilizando una película de PBT biaxialmente estirada como capa de base y/o la capa reforzadora de material barrera. Además las Realizaciones 1 a 3 que usaron películas de PBT biaxialmente estiradas ajustadas para tener una resistencia a fractura por tracción de 200 MPa o más y un valor del módulo de 100 MPa o más y las realizaciones 9 y 10 eran capaces de asegurar como capa de base, y/o del material de refuerzo de material barrera. La capacidad de conformación era favorable en los Ejemplos Comparativos 3, 6 y 7 que usaron películas de nailon biaxialmente estiradas en una parte de los mismos, pero disminuyó la resistencia a la humedad de o las Realizaciones 9 y 10 fueron capaces de asegurar una excelente capacidad de conformación en frío mientras que se mantenía la resistencia a ácidos y a la humedad para la película de PBT biaxialmente estirada. La capacidad de conformación disminuía en los Ejemplos 1 y 2, que usaron películas de PBT biaxialmente estradas que tenían una resistencia a tracción de menos de 200 MPa y un valor del módulo de 50% de menos de 100 MPa como capa de base y/o capa reforzadora. La capacidad de conformación era favorable en los Ejemplos Comparativos 3, 6 y 7 que en una parte de ellos usaron películas de nailon biaxialmente estirada, pero disminuyó la resistencia a ácidos y la humedad. Además, en los Ejemplos Comparativos 4 y 5, que usaron películas de PET biaxialmente estiradas, la película tenía una alta resistencia a la fractura por tracción y un valor del módulo de 50%, pero no fue capaz de lograr una capacidad de conformación al nivel de la película de PBT biaxialmente estirada.

Además, un valor numérico para altura máxima de conformación, que es indicador de capacidad de conformación se diferencia de acuerdo con condiciones tales como forma del molde. Sin embargo, cuando se mide en las mismas condiciones, aparecen diferencias incluso para diferencias de 0,5 mm.

[Tabla 1]

Índice	Laminate structure				Condiciones de estrechamiento de película de PBT biaxial estirada		
	Capa base	Capa barrera	Capa refuerzo material barrera	Capa de selladura	Método de estiramiento	Trazado	
						MD	TD
Emb. 1	PBT	AL	--	CPP	Estiramiento biaxial tubular simultáneo	3.0	2.8
Emb. 2	PBT	AL	--	CPP	Estiramiento biaxial tubular simultáneo	3.5	3.5
Emb. 3	PBT	AL	--	CPP	Estiramiento biaxial tubular simultáneo	4.0	3.8
Emb. 4	PBT	AL	PBT	CPP	Estiramiento biaxial tubular simultáneo	3.5	3.5
Emb. 5	PBT	AL	OPP	CPP	Estiramiento biaxial tubular simultáneo	3.5	3.5
Emb. 6	PBT/Ny	AL	--	CPP	Estiramiento biaxial tubular simultáneo	3.5	3.5
Emb. 7	PBT	AL	Ny	CPP	Estiramiento biaxial tubular simultáneo	3.5	3.5
Emb. 8	PBT	AL	Ny/PBT	CPP	Estiramiento biaxial tubular simultáneo	3.5	3.5
Emb. 9	PBT	AL	--	CPP	Estiramiento biaxial tenter simultáneo	3.5	3.5
Emb. 10	PBT	AL	--	CPP	Estiramiento biaxial tenter secuencial	3.0	4.0
C.E. 1	PBT	AL	--	CPP	Estiramiento biaxial tubular simultáneo	2.8	2.5
C.E. 2	PBT	AL	--	CPP	Estiramiento biaxial tubular simultáneo	3.0	2.5
C.E. 3	Ny	AL	--	CPP	--	--	--
C.E. 4	PET	AL	--	CPP	--	--	--
C.E. 5	PET/Ny	AL	--	CPP	--	--	--
C.E. 6	Ny	AL	Ny	CPP	--	--	--
C.E. 7	Ny	AL	OPP	CPP	--	--	--

[Tabla 2]

Índice	de película de PBT biaxial estirada						de película de PBT biax. est.				Resistencia a ácidos		Resistencia a humedad	Conformabilidad (n máxima altura conform.)
	Valor Máximo/ valor mínimo			MPa			MPa				HCl	HF		
	MD (0°)	TD (90°)	135°	MD (0°)	45°	TD (90°)	135°							
Emb. 1	210	252	260	203	1.28		105	123	156	106	Sin cambio	Sin cambio	⊙	4.5
Emb. 2	210	233	265	215	1.26		111	144	172	122	Sin cambio	Sin cambio	⊙	5.0
Emb. 3	220	228	270	211	1.28		113	145	191	132	Sin cambio	Sin cambio	⊙	5.0
Emb. 4	210	233	265	215	1.26		111	144	172	122	Sin cambio	Sin cambio	⊙	7.0
Emb. 5	210	233	265	215	1.26		111	144	172	122	Sin cambio	Sin cambio	⊙	6.5
Emb. 6	210	233	265	215	1.26		111	144	172	122	Sin cambio	Sin cambio	○	5.5
Emb. 7	210	233	265	215	1.26		111	144	172	122	No change	No change	○	7.0
Emb. 8	210	233	265	215	1.27		111	144	172	122	Sin cambio	Sin cambio	○	10.0
Emb. 9	205	283	208	236	1.38		101	180	105	145	Sin cambio	Sin cambio	⊙	4.5
Emb. 10	201	201	291	228	1.45		101	104	190	154	Sin cambio	Sin cambio	⊙	4.5
C.E. 1	189	196	207	168	1.23		85	90	141	86	Sin cambio	Sin cambio	⊙	4.0
C.E. 2	163	207	182	193	1.27		87	111	138	96	Sin cambio	Sin cambio	⊙	4.0
C.E. 3	--	--	--	--	--		--	--	--	--	Disuelto	Blanqueado	×	5.0
C.E. 4	--	--	--	--	--		--	--	--	--	Sin cambio	Sin cambio	⊙	4.0
C.E. 5	--	--	--	--	--		--	--	--	--	Sin cambio	Sin cambio	○	4.5
C.E. 6	--	--	--	--	--		--	--	--	--	Disuelto	Blanqueado	×	7.0
C.E. 7	--	--	--	--	--		--	--	--	--	Disuelto	Blanqueado	×	6.5

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

Una película de PBT biaxialmente estirada de acuerdo con la presente invención es un material de base excelente para conformación en frío (temperatura ambiente) tal como conformación por estiramiento-expansión o conformación fuerte en frío. La anisotropía es baja y características de resistencia mecánica, tales como la resistencia a tracción son excelentes. Por tanto, un material de envasado en caja para baterías, de conformación en frío que incluye la película de PBT biaxialmente estirada de la presente invención es capaz de una conformación aguda y también puede prevenir la presencia de fracturas y picaduras de alfiler en una hoja de aluminio durante la conformación.

Entre los campos y aplicaciones usando el material de envasado en caja de baterías para conformación en frío que incluye la película de PBT biaxialmente estirada de la presente invención figuran, muy apropiadamente, un material de envasado en caja de baterías para una batería secundaria de ion litio, que requiere excelente conformabilidad. Sin embargo, incluso entre otras baterías primarias y secundarias que deben ser más ligeras y más compactas, el material de envasado en caja de baterías para conformación en frío que incluye la película de PBT biaxialmente estirada de la presente invención se puede emplear en casos que requieren que una caja de batería tenga un peso bajo y capacidad de ser conformada en forma aguda. Además de un material de envasado en caja de baterías, la película de PBT biaxialmente estirada de la presente invención se puede emplear también, debido a excelente conformabilidad en frío, propiedades de selladura por calor, y su resistencia química, como material para un recipiente para contenidos que incluyen disolventes orgánicos altamente corrosivos tales como cosméticos, químicos fotográficos, etc.

DESCRIPCIÓN DE NÚMEROS DE REFERENCIA

1. Hoja original no estirada
2. Rodillo de ajuste de baja velocidad
3. Calentador de estiramiento
4. Anillo de aire de enfriamiento
5. Anillo de colapso
6. Rodillo de ajuste de alta velocidad
7. Película estirada biaxialmente

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material de envasado en caja de baterías para conformación en frío que tiene una capa de base, una capa barrera y una capa de selladura o alternativamente una capa de base, una capa barrera, una capa reforzadora de material barrera, y una capa de selladura laminada en el orden desde un lado exterior, en el que el material de envasado en caja de baterías utiliza una película de poli(tereftalato de butileno) biaxialmente estirada que tiene un valor del módulo de 50% en todas las cuatro direcciones (0° (MD), 45°, 90° (TD), (135°) de 100 MPa o más como capa base y/o capa reforzadora de material barrera.
- 10 2. El material de envasado en caja de baterías para conformación en frío de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de base y/o la capa reforzadora de material barrera están configuradas con una pluralidad de películas incluida la de poli(tereftalato de butileno) biaxialmente estirada.
- 15 3. El material de envasado en caja de baterías para conformación en frío de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que una resistencia a fractura por tracción de todas las cuatro direcciones (0° (MD), 45°, 90° (TD), 135°) de la película de poli(tereftalato de butileno) biaxialmente estirada es 200 MPa o más.
- 20 4. El material de envasado en caja de baterías para conformación en frío de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la película de poli(tereftalato de butileno) biaxialmente estirada tiene una relación entre un valor máximo y un valor mínimo de la resistencia en las cuatro direcciones (0° (MD), 45°, 90° (TD), 135°) de 1,5 o menos.

[Fig. 1]

