



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201724618 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：105136225

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 08 日

(51)Int. Cl. : *H01M2/08 (2006.01) B32B15/082 (2006.01)*

(30)優先權：2015/11/16 日本 2015-223965

(71)申請人：藤森工業股份有限公司 (日本) FUJIMORI KOGYO CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：飯塚宏和 IIZUKA, HIROKAZU (JP)；佐藤友紀 SATO, YUKI (JP)；武井邦浩
TAKEI, KUNIHIRO (JP)；金田康宏 KANEDA, YASUHIRO (JP)；宮脇晃
MIYAWAKI, AKIRA (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 46 頁

(54)名稱

電池外用層積體、電池外裝體及電池

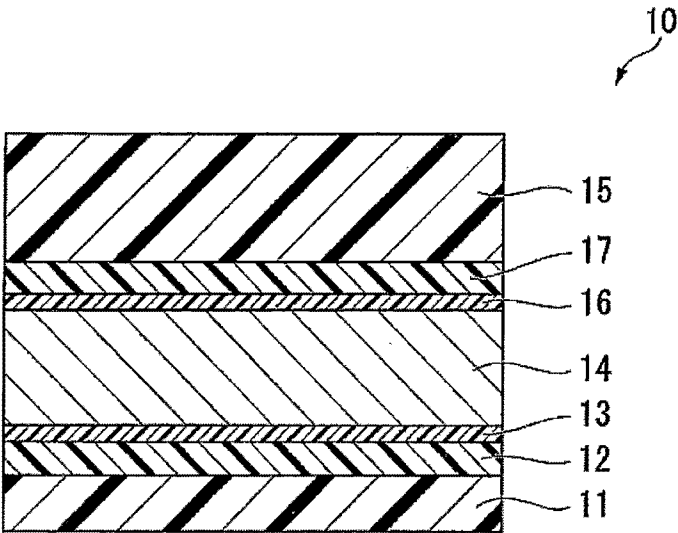
LAMINATE FOR BATTERY PACKAGES, BATTERY PACKAGE, AND BATTERY

(57)摘要

本發明提供一種能薄膜化、且各種特性優異的電池外裝用層積體。本發明提供的電池外裝用層積體的特徵在於，該層積體通過至少依次具有第一基材層、第一黏接劑層、第一防腐層、不銹鋼箔、以及第二基材層而成，所述第一基材層為含有聚丙烯或聚乙烯的層，所述第一防腐層為含有鹵化金屬化合物或其衍生物、聚乙烯醇樹脂或其衍生物、及磷酸化合物的層。

The present invention provides a laminate for battery packages, which is able to achieve the thin film and has various excellent characteristics. The laminate for battery packages is characterized by being sequentially formed from at least a first substrate layer, a first adhesive agent layer, a first anti-corrosion layer, a stainless steel foil, and a second substrate layer. The first substrate layer is a layer containing polypropylene or polyethylene. The first anti-corrosion layer is a layer containing halogenated metal compound or its derivatives, polyvinyl alcohol resin or its derivatives, and phosphate compound.

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 10 . . . 層積體
 - 11 . . . 第一基材層
 - 12 . . . 第一黏接劑層
 - 13 . . . 第一防腐層
 - 14 . . . 不銹鋼箔
 - 15 . . . 第二基材層
 - 16 . . . 第二防腐層
 - 17 . . . 第二黏接劑層

第 1 圖

發明摘要

※ 申請案號：105136225

※ 申請日：105/11/08

※IPC 分類：~~H01M 2/08~~ (2006 01)
~~B32B 15/082~~ (2006 01)

【發明名稱】(中文/英文)

電池外用層積體、電池外裝體及電池 /LAMINATE FOR
BATTERY PACKAGES, BATTERY PACKAGE, AND BATTERY

【中文】

本發明提供一種能薄膜化、且各種特性優異的電池外裝用層積體。本發明提供的電池外裝用層積體的特徵在於，該層積體通過至少依次具有第一基材層、第一黏接劑層、第一防腐層、不銹鋼箔、以及第二基材層而成，所述第一基材層為含有聚丙烯或聚乙烯的層，所述第一防腐層為含有鹵化金屬化合物或其衍生物、聚乙烯醇樹脂或其衍生物、及磷酸化合物的層。

【英文】

The present invention provides a laminate for battery packages, which is able to achieve the thin film and has various excellent characteristics. The laminate for battery packages is characterized by being sequentially formed from at least a first substrate layer, a first adhesive agent layer, a first anti-corrosion layer, a stainless steel foil, and a second substrate layer. The first substrate layer is a layer containing polypropylene or polyethylene. The first anti-corrosion layer is

a layer containing halogenated metal compound or its derivatives, polyvinyl alcohol resin or its derivatives, and phosphate compound.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10~層積體

11~第一基材層

12~第一黏接劑層

13~第一防腐層

14~不銹鋼箔

15~第二基材層

16~第二防腐層

17~第二黏接劑層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電池外用層積體、電池外裝體及電池/LAMINATE FOR
BATTERY PACKAGES, BATTERY PACKAGE, AND
BATTERY

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種作為二次電池或電容器等的外裝體良好的電池外裝用層積體、以及使用該層積體得到的電池外裝體以及電池。

【先前技術】

【0002】 在人們對環境的意識提高當中，活用太陽光或風力等自然能量的同時，作為用於存儲電能的蓄電池的鋰離子電池等二次電池、和雙電層電容器等電容器受到關注。

作為用於這些電池的外裝體，以小型化和輕量化為目的，使用層積有金屬箔和樹脂層的電池外裝用層積體。通過將這樣的電池外裝用層積體拉伸成型成具有凹部的托盤狀等而進行成型，形成外裝體容器主體。另外，與所述外裝體容器主體同樣地，將電池外裝用層積體進行成型，得到外裝體蓋部。通過將電池主體收納於該外裝體容器主體的凹部後，以覆蓋所收納的電池主體的方式重疊外裝體蓋部，將容器主體與外裝體蓋部的側緣部黏接，由此得到將電池主體收納於外裝體的電池。

【0003】 例如在專利文獻1中公開了一種依次層積有基材層、鋁箔、及由聚丙烯或聚乙烯層形成的最內層的電池外裝用

層積體。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】

專利文獻1：日本特開2012-33393號公報

【發明內容】

本發明要解決的技術問題

【0005】 在二次電池等電池的廣泛的應用領域中，小型且具有大容量的電池的開發正在進行。同樣地，對於電池外裝用層積體，也要求維持機械強度、耐水性、抗化學藥品性（耐電解液性）等良好的特性，且使層積體自身薄膜化。通常，電池外裝用層積體的機械強度（穿刺強度、剝離強度等）、耐水性、抗化學藥品性（耐電解液性）以及遮光性，主要通過電池外裝用層積體中的金屬箔等無機物層得到確保。作為金屬箔，加工性良好的鋁箔被廣泛使用（參照專利文獻1）。

但是，鋁箔由於比其它金屬箔的加工性好，因此能夠以高成品率製造層積體，另一方面，與其它金屬箔相比，穿刺強度等機械強度差。因此，為了得到機械強度，不能使鋁箔的厚度為規定值以下，在使用鋁箔的現狀下，電池外裝用層積體也難以薄膜化。

【0006】 本發明鑒於上述現狀而成，其目的在於提供一種能夠薄膜化、且各種特性良好的電池外裝用層積體。

解決技術問題的技術手段

【0007】 本發明人們為了達到上述目的而反覆研究的結

果，通過使用不銹鋼箔來代替鋁箔，從而採用能擔保穿刺強度等機械強度且能薄膜化的結構。

如上所述，對於電池外裝用層積體，要求機械強度、耐水性、抗化學藥品性（耐電解液性）等各種特性。這些特性中的大多數特性由電池外裝用層積體中的金屬箔承擔，在電池的耐久性的觀點方面，電池外裝體的金屬箔起到非常重要的作用。並且，為在使用電池時該金屬箔不由於鏽等而劣化，通常使用經實施防鏽處理的金屬箔。相對於以往使用的鋁箔，具有良好的防腐效果的防腐處理劑（防腐層）的結構眾所周知。另一方面，在本發明中，為同時實現薄膜化和機械強度（穿刺強度等）而採用不銹鋼箔。已知不銹鋼在金屬中不易生鏽，但是，在能與電解液接觸等極端狀況下使用的電池外裝用層積體的不銹鋼箔中，優選與以往同樣地進行防鏽處理。

但是，如果使用不銹鋼箔來製造電池外裝用層積體，則在以往的用於鋁鋼箔的防腐處理劑中，與不銹鋼箔的密合性不足，其結果，得不到高的耐電解液性。

因此，本發明人們反覆深入研究，結果成功發現適於不銹鋼箔的表面處理的防腐處理劑，從而完成本發明。

【0008】 即，本發明採用以下的結構。

本發明的第一形態涉及一種電池外裝用層積體，其特徵在於，該層積體通過至少依次具有第一基材層、第一黏接劑層、第一防腐層、不銹鋼箔、以及第二基材層而成，

所述第一基材層為由聚烯烴形成的層，

所述第一防腐層為含有鹵化金屬化合物或其衍生物、聚乙

烯醇樹脂或其衍生物、及磷酸化合物的層。

所述不銹鋼箔的厚度優選為 $40\mu\text{m}$ 以下。

所述鹵化金屬化合物優選為鐵、鉻、錳或鋅的氯化物或氟化物。

所述聚乙烯醇樹脂或其衍生物優選為皂化度為90莫耳%以上的聚乙烯醇樹脂、或皂化度為90莫耳%以上的酸改性聚乙烯醇樹脂。

所述磷酸化合物優選為磷酸、焦磷酸、或具有磷醯基(phosphonyl group)的化合物。

所述第一防腐層的厚度優選為 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 。

所述第一黏接劑層優選為由以下黏接劑形成的層，所述黏接劑為：含有馬來酸酐改性聚烯烴樹脂的黏接劑，含有環氧樹脂改性聚烯烴樹脂的黏接劑，或者，由主劑樹脂、與選自由異氰酸酯化合物以及環氧化合物組成的組中的一種以上形成的黏接劑。

本發明的第二形態涉及一種電池外裝體，其特徵在於，該電池外裝體具有所述第一形態的電池外裝用層積體，所述電池外裝體具有收納電池的內部空間，電池外裝用層積體的第一基材層的一側成為該內部空間的一側。

本發明的第三形態涉及一種電池，其特徵在於，該電池具有所述第二形態的電池外裝體。

所述電池優選還具有含 LiPF_6 的電解液。

發明效果

【0009】 根據本發明，能夠提供一種具有耐電解液性、耐

水性、機械強度等優異特性的電池外裝用層積體。另外，本發明的電池外裝用層積體能夠薄膜化。

【圖式簡單說明】

【0010】

第1圖是表示本發明的電池外裝用層積體的第一實施方式的截面示意圖。

第2圖是表示使用本發明的電池外裝用層積體製作的、二次電池的一個例子的立體圖。

第3圖是表示使用本發明的電池外裝用層積體製作二次電池的製程的立體圖。

【實施方式】

【0011】 以下，基於適宜的實施方式來說明本發明。此外，本實施方式是對發明宗旨進行更具體的說明，但只要沒有特別的指定，就不限定本發明。

【0012】 [電池外裝用層積體]

本發明的第一形態的電池外裝用層積體（以下，有時只稱作“層積體”。），通過至少依次具有第一基材層、第一黏接劑層、第一防腐層、不銹鋼箔、以及第二基材層而成，所述第一基材層為由聚烯烴形成的層，所述第一防腐層為含有鹵化金屬化合物或其衍生物、聚乙烯醇樹脂或其衍生物、及磷酸化合物的層。

【0013】 第1圖是表示本發明的一種實施方式的電池外裝用層積體10的結構的截面示意圖。

本實施方式的層積體10依次具有第一基材層11、第一黏接

劑層12、第一防腐層13、不銹鋼箔14、第二防腐層16、第二黏接劑層17、以及第二基材層15。

即，本實施方式的層積體10，由具有形成於不銹鋼箔14的兩面的第一防腐層13以及第二防腐層16、經由第一黏接劑層12層積於第一防腐層13上的第一基材層11、以及經由第二黏接劑層17層積於第二防腐層16上的第二基材層15的七層結構構成。

以下對各層進行詳細描述。

【0014】 第一基材層11為由聚烯烴形成的層。由聚烯烴形成的層，可列舉出聚乙烯、聚丙烯、聚1-丁烯、聚異丁烯、丙烯與乙烯或 α -烯烴的無規共聚物、丙烯與乙烯或 α -烯烴的嵌段共聚物等。

其中，從提高與第一黏接劑層12的黏接性方面考慮，優選均聚聚丙烯（丙烯均聚物；以下，有時稱作“均聚PP”。）、丙烯-乙烯的嵌段共聚物（以下，有時稱作“嵌段PP”。）、丙烯-乙烯的無規共聚物（以下，有時稱作“無規PP”）等聚丙烯類樹脂。其中，更優選均聚PP或嵌段PP，從機械強度優異的方面考慮，特別優選嵌段PP。

第一基材層11可以為單層結構，也可以為多層結構。

【0015】 用於第一基材層11的由聚烯烴形成的層的熔點，只要具有電池外裝用層積體10所必需的耐熱性，就沒有特別的限定。

第一基材層11的厚度，例如可以為1~30 μm 。

【0016】 第一黏接劑層12是為了黏接作為基材樹脂層的第一基材層11、與在表面形成有第一防腐層13的不銹鋼箔14而設

置的層。作為形成第一黏接劑層12的黏接劑，只要能良好地黏接上述的層，就沒有特別的限定，但是，從黏接性良好的方面考慮，例如可以優選列舉出：含有聚烯烴樹脂的黏接劑；或者，含有主劑樹脂和任意的固化劑的黏接劑。

【0017】 （含有聚烯烴樹脂的黏接劑）

在本發明中，作為含有聚烯烴樹脂的黏接劑中的聚烯烴樹脂，只要是至少一部分具有由烯烴類單體衍生的結構的聚烯烴類樹脂，就沒有特別的限定。具體而言，可以列舉出聚乙烯、聚丙烯、聚1-丁烯、聚異丁烯、丙烯與乙烯或 α -烯烴的無規共聚物、丙烯與乙烯或 α -烯烴的嵌段共聚物等。其中，優選均聚聚丙烯（丙烯均聚物；以下，有時稱作“均聚PP”。）、丙烯-乙烯的嵌段共聚物（以下，有時稱作“嵌段PP”。）、丙烯-乙烯的無規共聚物（以下，有時稱作“無規PP”）等聚丙烯類樹脂，特別優選無規PP。

作為共聚時的所述烯烴類，可以列舉出乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-己烯、 α -烯烴等烯烴類單體。

【0018】 聚烯烴樹脂也可以被改性，其中，優選被酸改性的聚烯烴樹脂（以下，稱作“酸改性聚烯烴樹脂”。）、或者、利用環氧基改性的聚烯烴樹脂（以下，稱作“環氧改性聚烯烴樹脂”。）。

【0019】 酸改性聚烯烴樹脂

所謂“酸改性聚烯烴樹脂”，是指利用不飽和羧酸或其衍生物改性的聚烯烴類樹脂，是指在如上所述的聚烯烴類樹脂中，具有羧基或酸酐基等酸性官能團的聚烯烴類樹脂。

酸改性聚烯烴樹脂，通過利用不飽和羧酸或其衍生物進行的聚烯烴類樹脂的改性、或含酸性官能團的單體與烯烴類的共聚等而得到。其中，作為酸改性聚烯烴樹脂，優選將聚烯烴類樹脂酸改性而得到的酸改性聚烯烴樹脂。

作為酸改性方法，可以列舉出在有機過氧化物或脂肪族偶氮化合物等自由基聚合引發劑的存在下，將聚烯烴樹脂和含酸性官能團的單體熔融混煉的接枝改性。

【0020】 含酸性官能團的單體，為在同一分子內具有乙烯性雙鍵、與羧基或酸酐基的化合物，可以列舉出各種不飽和一元羧酸、二羧酸、或二羧酸的酸酐。

作為具有羧基的含酸性官能團的單體（含羧基的單體），可以列舉出丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、納迪克酸（nadic acid）、富馬酸、衣康酸、檸康酸、巴豆酸、異巴豆酸、四氫化鄰苯二甲酸、內-二環[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸（恩迪克酸（endick acid））等 α, β -不飽和羧酸單體。

作為具有酸酐基的含酸性官能團的單體（含酸酐基的單體），可以列舉出馬來酸酐、納迪克酸酐、衣康酸酐、檸康酸酐、恩迪克酸酐等不飽和二羧酸酐單體。

這些含酸性官能團的單體，在酸改性聚烯烴樹脂中，可以單獨使用一種，也可以同時使用兩種以上。

【0021】 其中，作為含酸性官能團的單體，由於與後述的環氧樹脂的反應性高，所以優選具有酸酐基的含酸性官能團的單體，更優選含酸酐基的單體，特別優選馬來酸酐。

用於酸改性的含酸性官能團的單體的一部分未反應時，為

防止由未反應的含酸性官能團的單體引起的黏接力的降低，優選將預先除去未反應的含酸性官能團的單體的酸改性聚烯烴樹脂用作酸改性聚烯烴樹脂。

【0022】 在酸改性聚烯烴樹脂中，來自聚烯烴類樹脂或烯烴類的成分，相對於100質量份的酸改性聚烯烴樹脂的總量，優選為50質量份以上。

【0023】 其中，作為酸改性聚烯烴樹脂，從黏接性、以及適度的熔點的觀點考慮，優選馬來酸酐改性聚丙烯。通過使用能溶解於有機溶劑的聚丙烯，變得容易形成第一黏接劑層12。

【0024】 環氧樹脂改性聚烯烴樹脂

作為環氧樹脂改性聚烯烴樹脂，可以列舉出具有將含有烯烴化合物和含環氧基的乙烯基單體的單體共聚而得到的主鏈、以及結合於所述主鏈的側鏈的樹脂。

【0025】 環氧樹脂改性聚烯烴樹脂的主鏈，通過將烯烴化合物、含環氧基的乙烯基單體、以及根據需要使用的其它任意的單體共聚而得到。

作為所述烯烴化合物，可以列舉出乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-己烯、 α -烯烴等烯烴類單體。

作為所述含環氧基的乙烯基單體，可以列舉出甲基丙烯酸縮水甘油酯（GMA）、丙烯酸縮水甘油酯等縮水甘油酯類，烯丙基縮水甘油醚等縮水甘油醚類，環氧丁烯等環氧烯烴類等。

作為烯烴化合物、含環氧基的乙烯基單體，可以分別單獨使用一種，也可以同時使用兩種以上。

【0026】 環氧樹脂改性聚烯烴樹脂的主鏈，除了含有烯烴

化合物以及含環氧基的乙烯基單體以外，也可以含有一種以上的其它單體。作為其它單體，只要能與烯烴化合物以及含環氧基的乙烯基單體共聚，就沒有特別的限定，例如可以列舉出(甲基)丙烯酸酯單體((Meth) acrylate)、(甲基)丙烯酸酯單體((Meth) acrylic ester)、(甲基)丙烯醯胺單體、苯乙烯單體等。

在成為環氧樹脂改性聚烯烴樹脂的主鏈的共聚物中，各單體(化合物)的構成比例沒有特別的限定，但是，相對於構成環氧樹脂改性聚烯烴樹脂的主鏈的全部單體，優選使10~30質量%、更優選使10~20質量%的含環氧基的乙烯基單體共聚而得到的共聚物。通過使用上述範圍內的含環氧基的乙烯基單體，能夠適當提高與被黏接體的黏接性。

【0027】 其中，作為環氧樹脂改性聚烯烴樹脂的主鏈，優選通過使烯烴化合物以及含環氧基的乙烯基單體共聚而得到的共聚物，特別優選乙烯與甲基丙烯酸縮水甘油酯的共聚物。

【0028】 環氧樹脂改性聚烯烴樹脂，通過具有結合於所述主鏈的側鏈，能夠改善烯烴類共聚物的強度、黏接性、合成等特性。側鏈沒有特別的限定，可以列舉出聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物等苯乙烯類樹脂(含有苯乙烯的聚合物);將(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯等(甲基)丙烯酸烷基酯單體中的一種以上聚合而得到的(甲基)丙烯酸類樹脂等。

其中，作為環氧樹脂改性聚烯烴樹脂的側鏈，優選含有苯乙烯的聚合物，例如可以列舉出聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共

聚物。其中，特別優選聚苯乙烯。

如果環氧樹脂改性聚烯烴樹脂為含有作為側鏈的聚苯乙烯的聚合物，則在熔融狀態下的流動性得以提高。因此，認為加熱黏接時具有適度的流動性，變得環氧基容易與被黏物接觸，黏接強度以及耐久性得以提高。

【0029】 如上所述的具有主鏈以及側鏈的環氧樹脂改性聚烯烴樹脂，例如，可以通過使用利用常規方法得到的主鏈共聚物、構成側鏈的單體、以及有機過氧化物或脂肪族偶氮化合物等自由基聚合引發劑的接枝聚合而得到。

【0030】 作為這樣的環氧樹脂改性聚烯烴樹脂，也可以使用日油股份公司製造的MODIPER A1100、A4100、A4400（均為商品名稱）等在市場上銷售的產品。

【0031】 含有聚烯烴樹脂的黏接劑，除了含有上述的聚烯烴樹脂（酸改性聚烯烴樹脂、環氧樹脂改性聚烯烴樹脂等）以外，還可以含有添加化合物。作為添加化合物，可以列舉出具有環氧基的樹脂（以下，稱作“環氧樹脂”。）。通過含有環氧樹脂，利用該黏接劑形成的交聯結構變得更緻密，第一黏接劑層12的黏接性進一步得以提高。特別是使用酸改性聚烯烴樹脂作為聚烯烴樹脂時，優選還含有環氧樹脂。

【0032】 環氧樹脂

作為環氧樹脂，只要是一個分子中具有兩個以上環氧基的化合物，就沒有特別的限定，例如可以列舉出由雙酚類和環氧氯丙烷合成的苯氧樹脂；酚醛清漆型(Phenol novolak)環氧樹脂；雙酚型環氧樹脂等。其中，從每1分子的環氧基含量高、

特別是能形成緻密的交聯結構的觀點考慮，優選使用酚醛清漆型環氧樹脂。

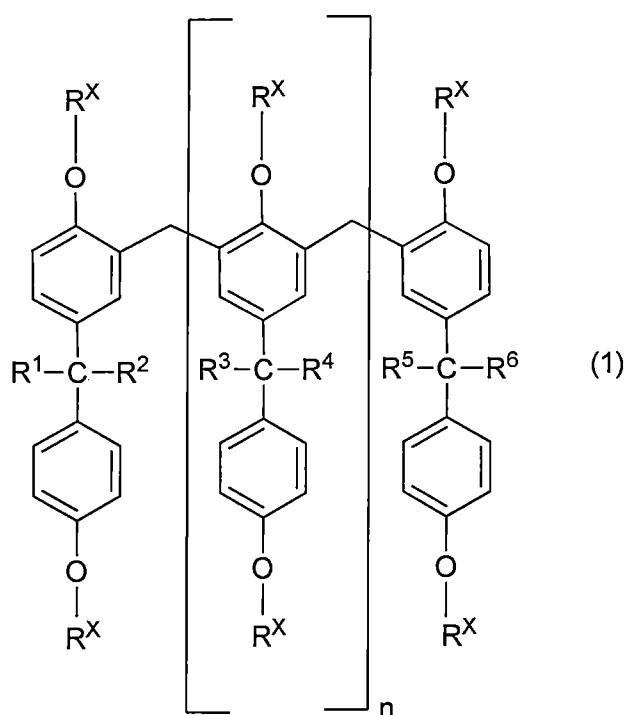
【0033】 在本發明中，所謂的“酚醛清漆型環氧樹脂”是指，以將苯酚和甲醛進行酸縮合而得到的酚醛清漆樹脂為基本結構，在其結構的一部分導入有環氧基的化合物。酚醛清漆型環氧樹脂中的每1分子的環氧基導入量，沒有特別的限定，但是，由於通過使環氧氯丙烷等環氧基原料與酚醛清漆樹脂反應，在酚醛清漆樹脂中存在的多個酚羟基中導入多個環氧基，所以通常成為多官能環氧樹脂。

【0034】 其中，作為酚醛清漆型環氧樹脂，優選具有作為基本骨架的酚醛清漆結構、且同時具有雙酚A結構的雙酚A酚醛環氧樹脂。此外，環氧樹脂中的雙酚A結構，只要是能由雙酚A衍生的結構即可，雙酚A的兩端羟基也可以被含環氧基的基團等基團取代。

作為雙酚A酚醛環氧樹脂的一個例子，可以列舉出用下述通式（1）表示的樹脂。

【0035】

[化學式1]



式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 分別獨立地為氫原子或甲基， n 為0~10的整數， R^X 為具有環氧基的基團。

【0036】 式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 分別獨立地為氫原子或甲基。 n 為2以上的整數時， R^3 、 R^4 可以各自相同，也可以不同。

在用式(1)表示的樹脂中，優選滿足下述(i)~(iii)中的至少任意一個條件。

(i) R^1 及 R^2 這兩者為甲基、(ii) R^3 及 R^4 這兩者為甲基、(iii) R^5 及 R^6 這兩者為甲基。

例如，通過滿足上述(i)，在式(1)中，結合有 R^1 及 R^2 的碳原子與結合有該碳原子的兩個羥苯基，構成由雙酚A衍生的結構。

【0037】 在式(1)中， R^X 為具有環氧基的基團。作為具有環氧基的基團，可以列舉出環氧基、環氧基與亞烷基的組合等，其中，優選縮水甘油基。

【0038】 雙酚A酚醛環氧樹脂的環氧當量，優選為

100~300，更優選為200~300。環氧當量（g/eq）為每1個環氧基的環氧樹脂的分子量，該值越小，意味著樹脂中的環氧基越多。通過使用環氧當量比較小的環氧樹脂，在環氧樹脂的添加量為比較少量的情況下，環氧樹脂與被黏物的黏接性也良好，且環氧樹脂與所述酸改性聚烯烴樹脂充分交聯。

【0039】 作為這樣的雙酚A酚醛環氧樹脂，也可以使用三菱化學公司製造的jER152、jER154、jER157S70、jER-157S65；DIC公司製造的EPICLON N-730A、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775（以上均為商品名稱）等在市場上銷售的產品。

【0040】 認為通過與酸改性聚烯烴樹脂同時使用如上所述的環氧樹脂，酸改性聚烯烴樹脂的酸性官能團與環氧樹脂的環氧基這兩者，起相對於被黏物（特被是被黏物具有的羥基等官能團）的黏接性官能團的作用，由此能夠相對於第一基材層11和（具有第一防腐層13）不銹鋼箔14發揮優異的黏接性。

另外，認為酸改性聚烯烴樹脂的酸性官能團的一部分與環氧樹脂的環氧基的一部分反應，形成酸改性聚烯烴樹脂與環氧樹脂的交聯結構，通過該交聯結構來增強樹脂的強度，在得到優異的黏接性的同時，能得到良好的耐久性。

【0041】 在含有聚烯烴樹脂的黏接劑中，相對於100品質份的聚烯烴樹脂，優選含有1~20質量份的環氧樹脂；相對於100質量份的聚烯烴樹脂，更優選含有5~10質量份的環氧樹脂；相對於100質量份的聚烯烴樹脂，特別優選含有5~7質量份的環氧樹脂。

【0042】 含有聚烯烴樹脂的黏接劑，進一步，根據希望，可以適當含有具有混和性的添加劑、加成性的樹脂、增塑劑、穩定劑、著色劑等。

另外，含有聚烯烴樹脂的黏接劑，進一步可以含有有機溶劑，也可以不含有有機溶劑。

通過含有有機溶劑而形成液狀的黏接劑，例如能夠形成適合乾式層壓的黏接劑。通過將這樣的液狀黏接劑塗佈於成為下層的層上並乾燥，能夠形成黏接劑層，能夠通過乾式層壓而黏接。

另一方面，不含有有機溶劑時，通過將聚烯烴樹脂、與根據需要添加的環氧樹脂熔融混煉，之後擠出成型等，能夠形成適合熱層壓等的黏接劑層。

含有有機溶劑時，作為使用的有機溶劑，只要能適合溶解上述樹脂，就沒有特別的限定，例如可以使用甲苯等。有機溶劑的用量，沒有特別的限定，但固體成分優選為3~30質量%，更優選為5~25質量%，進一步優選為10~20質量%。

【0043】 （含有主劑樹脂與任意的固化劑的黏接劑）

·主劑樹脂

作為主劑樹脂，優選（甲基）丙烯酸酯共聚物。

作為（甲基）丙烯酸酯共聚物，可以列舉出將丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸異壬酯等主單體，與丙烯腈、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等共聚單體，丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丁酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、N-羥甲基甲基丙烯酸醯胺等官能性

單體共聚而成的共聚物。(甲基)丙烯酸酯共聚物，其主單體以及其它單體可以均為(甲基)丙烯酸酯，作為除主單體以外的單體，也可以含有一種或兩種以上的除(甲基)丙烯酸酯以外的單體。

【0044】 另外，還可以向(甲基)丙烯酸酯共聚物中共聚或混合含有聚氧化烯基(polyoxyalkylene groups)的化合物。作為含有可共聚的聚氧化烯基的化合物，可列舉出聚乙二醇(400)單丙烯酸酯、聚乙二醇(400)單甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(400)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(400)甲基丙烯酸酯、聚丙二醇(400)單丙烯酸酯、聚丙二醇(400)單甲基丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(400)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(400)甲基丙烯酸酯等。通過使這些含有聚氧化烯基的單體與所述(甲基)丙烯酸酯共聚物的主單體或官能性單體進行共聚，能夠得到由含有聚氧化烯基的共聚物形成的黏著劑。

【0045】 作為能在(甲基)丙烯酸酯共聚物中混合的含有聚氧化烯基的化合物，優選含有聚氧化烯基的(甲基)丙烯酸酯共聚物，更優選含有聚氧化烯基的(甲基)丙烯酸類單體的聚合物，例如可列舉出，聚乙二醇(400)單丙烯酸酯、聚乙二醇(400)單甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(400)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(400)甲基丙烯酸酯、聚丙二醇(400)單丙烯酸酯、聚丙二醇(400)單甲基丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(400)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(400)甲基丙烯酸酯等聚合物。通過將這些含有聚氧化烯基的化合物與所述(甲基)丙烯酸酯共聚物混合，能夠得到添加有含聚氧化烯基的化合物

的黏著劑。

【0046】 固化劑

作為固化劑，作為使主劑樹脂交聯的交聯劑，可列舉出異氰酸酯化合物、環氧化合物、三聚氰胺化合物、金屬螯合化合物等。其中，優選自由異氰酸酯化合物以及環氧化合物組成的組中的一種以上。

【0047】 作為異氰酸酯化合物，可以列舉出六亞甲基二異氰酸酯或異佛爾酮二異氰酸酯（IPDI）等脂肪族的二官能度異氰酸酯，或甲苯二異氰酸酯或二苯甲烷二異氰酸酯等芳香族的二官能度異氰酸酯。二官能度異氰酸酯的NCO基，例如能與丙烯酸類聚合物的羧基或羥基進行交聯反應。

【0048】 作為環氧化合物，可以列舉出乙二醇二縮水甘油醚、二乙二醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、二丙二醇二縮水甘油醚、聚丙二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚等脂肪族的二官能度環氧化合物，或加氫雙酚A二縮水甘油醚、鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、對苯二甲酸二縮水甘油酯、間苯二酚二縮水甘油醚等芳香族的二官能度環氧化合物。二官能度環氧化合物的環氧基，例如可以與丙烯酸類聚合物的羧基進行交聯反應。

【0049】 固化劑的含量，相對於主劑樹脂中的交聯點，為0.1當量以下的範圍，例如，相對於100質量份的主劑樹脂，優選為0.5~3.0質量份，更優選為1.0~3.0質量份。

【0050】 含有主劑樹脂和任意的固化劑的黏接劑，可以進

一步根據希望適當含有具有混和性的添加劑、加成的樹脂、增塑劑、穩定劑、著色劑等。

另外，含有主劑樹脂和任意的固化劑的黏接劑，進一步可以含有有機溶劑，也可以不含有有機溶劑。

通過含有有機溶劑而形成液狀的黏接劑，例如能夠形成適合乾式層壓的黏接劑。通過將這樣的液狀黏接劑塗佈於成為下層的層上並乾燥，能夠形成黏接劑層，能夠通過乾式層壓而黏接。

另一方面，不含有有機溶劑時，通過將主劑樹脂、與根據需要添加的固化劑熔融混煉，之後擠出成型等，能夠形成適合熱層壓等的黏接劑層。

含有有機溶劑時，作為使用的有機溶劑，只要能適合溶解上述樹脂，就沒有特別的限定，例如可以使用甲苯等。有機溶劑的用量，沒有特別的限定，但固體成分優選為3~30質量%，更優選為5~25質量%，進一步優選為10~20質量%。

【0051】 其中，第一黏接劑層12優選為由以下黏接劑形成的層，所述黏接劑為：含有馬來酸酐改性聚烯烴樹脂的黏接劑，含有環氧樹脂改性聚烯烴樹脂的黏接劑，或者，由主劑樹脂、與選自由異氰酸酯化合物以及環氧化合物組成的組中的一種以上形成的黏接劑。

通過形成這樣的第一黏接劑層12的結構，能夠以高黏接力使後述的不銹鋼箔用的形成有第一防腐層13的不銹鋼箔14與第一基材層11黏接，能防止層間剝離。

並且，通過使用第一基材層、這樣的由黏接劑形成的第一

黏接劑層、第一防腐層、以及不銹鋼箔，能達到以下效果，(1) 由不銹鋼箔帶來的機械強度（穿刺強度等）的提高和薄膜化的實現，(2) 由後述的第一防腐層帶來的不銹鋼箔的防鏽效果、及由此帶來的耐久性的提高，(3) 由第一黏接劑層帶來的機械強度（剝離強度等）的提高、及起因於製造層積體時的黏接不良的面缺陷的發生減低以及成品率的提高。

【0052】 第一黏接劑層12的厚度例如可以為 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 。通過使厚度為該範圍，能夠以高黏接力使第一基材層11與不銹鋼箔14黏接，能夠防止層間剝離。

【0053】 第一防腐層13是用於防止由不銹鋼箔14的鏽等帶來的腐蝕的層，是含有鹵化金屬化合物或其衍生物、聚乙烯醇樹脂或其衍生物、以及磷酸化合物的層。以下，有時將形成第一防腐層13的、含有鹵化金屬化合物或其衍生物、聚乙烯醇樹脂或其衍生物、以及磷酸化合物的材料稱作“防腐處理劑”。

【0054】 通過使本發明中的防腐處理劑含有作為水溶性樹脂的聚乙烯醇樹脂或其衍生物、磷酸化合物、以及鹵化金屬化合物或其衍生物，該防腐處理劑接觸不銹鋼箔表面時兩者的介面的密合性能以提高，其結果，經由第一防腐層13的第一黏接劑層12與不銹鋼箔14的密合性也能夠得以提高。獲得這樣的效果的機理還不明確，但考慮以下的理由。

【0055】 由於不銹鋼箔具有高的耐蝕性，因此，在以往的防腐處理劑中，存在與不銹鋼箔表面的反應性不足、成為防腐處理劑僅單純承載於不銹鋼箔表面的狀態的趨勢。其結果，防腐層與不銹鋼箔的密合性低，電池外裝用層積體整體耐電解液

性差。

另一方面，在本發明的防腐處理劑中，期待起因於鹵化金屬化合物或其衍生物而能產生的鹵化氫（例如氟化氫、氯化氫等）極微細蝕刻不銹鋼箔表面。其結果，認為不銹鋼箔與防腐處理劑容易在介面密合。

另外，不銹鋼為含有鐵和鉻的合金鋼，利用層積於表面的鉻層形成的鈍化膜來保持高耐蝕性。期待該不銹鋼箔表面的鉻、與防腐處理劑中的磷酸化合物相互反應。其結果，認為形成類似於磷酸鉻的結構，防腐層與不銹鋼箔的密合性得以提高。

進一步，期待防腐處理劑中的聚乙烯醇樹脂或其衍生物、磷酸化合物、及鹵化金屬化合物這三個成分形成複合結構。更具體而言，設想如上所述磷酸化合物與不銹鋼箔中的鉻結合，且結合於鉻的磷酸化合物與鹵化金屬經由聚乙烯醇樹脂形成複合結構。其結果，認為防腐層與不銹鋼箔的密合性得以提高。

以下，對各成分進行說明。

【0056】 · 鹵化金屬化合物或其衍生物

鹵化金屬化合物由於需要與後述的水溶性的聚乙烯醇樹脂混合，因此優選具有水溶性。

作為鹵化金屬化合物，例如可列舉出鹵化鉻、鹵化鐵、鹵化鋁、鹵化鈦、鹵化鉛、氫鹵酸鈦、以及它們的鹽等。作為鹵原子，可列舉出氯、溴、氟，優選氯或氟。另外，特別優選氟。通過使鹵化金屬化合物含有氟，能夠根據條件從防腐處理劑產生氟酸（HF）。

鹵化金屬化合物衍生物，也可以具有除鹵原子、金屬原子以外的原子。

【0057】 其中，作為鹵化金屬化合物，優選鐵、鉻、錳或鋇的氯化物或氟化物。

鹵化金屬化合物具有提高耐電解液性等抗化學藥品性的作用。即，能夠使不銹鋼箔14的表面鈍化，提高對電解液的耐腐蝕性。還具有使所述水溶性樹脂與鹵化金屬化合物交聯的作用。

【0058】 ．聚乙烯醇樹脂或其衍生物

本發明中的聚乙烯醇樹脂或其衍生物，優選選自聚乙烯醇樹脂、以及改性聚乙烯醇樹脂中的至少一種的水溶性樹脂。

聚乙烯醇樹脂例如可以通過將乙烯酯類單體的聚合物或其共聚物皂化而製造。

作為乙烯酯類單體的聚合物或其共聚物，可列舉出乙烯酯類單體的均聚物或共聚物、以及其與能共聚的其它單體的共聚物等，所述乙烯酯類單體為甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯，或安息香酸乙烯酯等芳香族乙烯酯等。

作為能共聚的其它單體，例如可列舉出乙烯、丙烯等烯烴類，烷基乙烯基醚等含醚基的單體，二丙酮丙烯醯胺、二丙酮（甲基）丙烯酸酯、乙醯乙酸烯丙酯、乙醯乙酸酯等含羰基（酮基）的單體，丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸酐等不飽和羧酸類，氯乙烯或偏氯乙烯等鹵乙烯類，以及不飽和磺酸類等。

這些單體可以利用常規方法使之聚合。

【0059】 作為改性聚乙烯醇樹脂，可列舉出烷基醚改性聚

乙烯醇樹脂、羧基改性聚乙烯醇樹脂、乙醯乙醯基改性聚乙烯醇樹脂、乙醯胺改性聚乙烯醇樹脂、丙烯酸改性聚乙烯醇樹脂、羧基改性聚乙烯醇樹脂、矽酮改性聚乙烯醇樹脂、乙烯改性聚乙烯醇樹脂等。

其中，優選羧基改性聚乙烯醇樹脂、乙醯乙醯基改性聚乙烯醇樹脂等酸改性聚乙烯醇樹脂。

聚乙烯醇樹脂或改性聚乙烯醇樹脂的皂化度優選為90莫耳%以上，更優選為90~99.9莫耳%，進一步優選為95~99莫耳%。

通過使（改性）聚乙烯醇樹脂同時具有來自於聚乙烯基酯的側鏈的疏水性基團（例如若為乙酸乙烯酯，則該疏水性基團為乙醯基）、及通過皂化得到的親水性的羥基，由此與皂化度為100莫耳%、即僅具有親水性的羥基的樹脂相比，能良好地與不銹鋼箔表面反應。

【0060】 作為一般能入手的聚乙烯醇樹脂或其衍生物在市場上銷售的產品，例如可列舉出JAPAN VAM & POVAL CO.,LTD.製造的J-POVAL DF-20、AP-17（均為商品名稱）、NIPPON CARBIDE INDUSTRIES Co.,Inc.製造的CROSSMER H series（商品名稱）等。聚乙烯醇樹脂或其衍生物，可以使用一種或兩種以上的混合物。

【0061】 通過使防腐層具有聚乙烯醇樹脂或其衍生物，防腐層自身的膜的柔軟性得以提高，變得不易裂開，其結果，能夠維持耐電解液性，且能賦予防腐層高熱封強度。

【0062】 ・磷酸化合物

磷酸化合物與來自於鹵化金屬化合物的金屬化合物（氧化

鉻等)、及所述聚乙烯醇樹脂或其衍生物結合,提高第一防腐層13的壓縮強度,因此,即使第一防腐層13的厚度例如為超過 $0.2\mu\text{m}$ 且為 $1.0\mu\text{m}$ 以下時,也不會產生第一防腐層13的脆化、裂開或剝離。因此,能夠提高不銹鋼箔14與第一黏接劑層12之間的黏接強度,以及不銹鋼箔14與其上層側的層之間的黏接強度。

另外,磷酸化合物通過與聚乙烯醇樹脂或其衍生物、或者鹵化金屬化合物進行化學反應,還具有使聚乙烯醇樹脂或其衍生物耐水化的作用。

【0063】 作為磷酸化合物,例如可以使用磷酸、焦磷酸、磷酸類螯合劑、(聚)磷酸類螯合劑。

【0064】 作為磷酸類螯合劑,只要是具有由磷酸($\text{HP}(=\text{O})(\text{OH})_2$)衍生的 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 結構的化合物,就沒有特別的限定,例如可列舉出N,N,N-三亞甲基膦酸(NTMP)、1-羥基亞乙基-1,1-二膦酸(HEDP)、乙二胺-N,N,N',N'-四亞甲基膦酸(EDTMP)、二亞乙基三胺五亞甲基膦酸(DTPMP)、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTC)、次氨基三(亞甲基膦酸)(NTMP)。

【0065】 作為(聚)磷酸類螯合劑,有磷酸、偏磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸、焦磷酸、正磷酸、六偏磷酸以及它們的鹽等。

【0066】 作為一般能入手的螯合劑在市場上銷售的產品,例如可列舉出Chelest PD-4H(PDTA)等氨基羧酸類螯合劑;Chelest PH-540(EDTMP)、Chelest PH-210(HEDP)、Chelest

PH-320 (NTMP) 、 Chelest PH-430 (PBTC) 等膦酸類螯合劑 (以上均為 Chelest Co., Ltd.製造的螯合劑，標記為商品名稱)。

【0067】 其中，作為磷酸化合物，優選焦磷酸，或者，膦酸類螯合劑、(聚) 磷酸類螯合劑等磷酸類螯合劑 (磷酸化合物) ，更優選膦酸類螯合劑。

【0068】 第一防腐層13優選通過將含有鹵化金屬化合物或其衍生物、聚乙烯醇樹脂或其衍生物、及磷酸化合物的防腐處理劑塗佈在不銹鋼箔14上後，使之乾燥、固化而形成。

【0069】 防腐處理劑的全部固體成分中，聚乙烯醇樹脂或其衍生物優選為3~30質量%，更優選為5~20質量%，進一步優選為10~15質量%。另外，防腐處理劑的全部固體成分中，鹵化金屬化合物或其衍生物優選為20~60質量%，更優選為30~55質量%，進一步優選為40~50質量%。防腐處理劑的全部固體成分中，磷酸化合物優選為20~60質量%，更優選為30~50質量%，進一步優選為35~45質量%。

【0070】 防腐處理劑可以通過將聚乙烯醇樹脂或其衍生物、鹵化金屬化合物或其衍生物、及磷酸化合物溶解於含水溶劑而製造。作為溶劑，優選水。

防腐處理劑中的固體成分濃度，可以考慮第一防腐層13的塗佈性等而適當決定，但是，一般可以為0.1~10質量%。

【0071】 第一防腐層13的厚度優選為0.05 μ m以上，更優選為超過0.1 μ m。通過使第一防腐層13的厚度為0.05 μ m以上，能賦予電池外裝用層積體10充分的耐腐蝕性，同時能提高不銹鋼箔14與第一黏接劑層12的黏接強度、以及不銹鋼箔14與第一基

材層11的黏接強度。

另外，第一防腐層13的厚度，優選為 $1.0\mu\text{m}$ 以下，更優選為 $0.5\mu\text{m}$ 以下。通過使第一防腐層13的厚度為 $1.0\mu\text{m}$ 以下，能夠提高不銹鋼箔14與第一黏接劑層12的黏接強度，並且抑制材料成本。

即，第一防腐層13的厚度優選為 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 。

【0072】 不銹鋼箔14為不銹鋼製的金屬箔，例如，由奧氏體類、鐵素體類、馬氏體類等不銹鋼構成。作為奧氏體類，有SUS304、316、301等，作為鐵素體類，有SUS430等，作為馬氏體類，有SUS410等。

【0073】 不銹鋼箔14與鋁箔等其它金屬箔相比，穿刺強度、拉伸強度等機械強度高，因此，以 $40\mu\text{m}$ 以下的薄度使用時，也能賦予電池外裝用層積體10充分的機械強度。其結果，能使不銹鋼箔14以及層積體10整體變薄。

另外，通過使機械強度高，在利用拉伸成型形成凹部時，能減少針孔的發生，其結果，能減少利用層積體密閉的內容物的洩漏（例如電池的漏液）。此外，不銹鋼箔14由於比其它金屬箔的耐腐蝕性好，因此能良好地防止由腐蝕引起的劣化。

【0074】 不銹鋼箔14的厚度，優選為 $100\mu\text{m}$ 以下，更優選為 $40\mu\text{m}$ 以下。另外，優選為 $5\sim 40\mu\text{m}$ ，更優選為 $10\sim 30\mu\text{m}$ ，特別優選為 $10\sim 20\mu\text{m}$ 。通過使不銹鋼箔14的厚度為上述下限值以上，能賦予電池外裝用層積體10充分的機械強度，在用於二次電池等電池時，能提高電池的耐久性。另外，通過使不銹鋼箔14的厚度為上述上限值以下，能使電池外裝用層積體10充分

薄，且能賦予充分的拉伸加工性。

【0075】 第二防腐層16具有與第一防腐層13同樣的結構。

【0076】 第二黏接劑層17可以設為與第一黏接劑層12同樣的結構，也可以為由一般的聚氨酯類黏接劑、環氧類黏接劑等黏接劑形成的層。第二黏接劑層17的厚度例如可以為 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 。通過使厚度為該範圍，能以高黏接力使第二基材層15和不銹鋼箔14黏接，能防止層間剝離。

【0077】 第二基材層15只要具有充分的機械強度就沒有特別的限制，但優選使用熔點為 200°C 以上的耐熱性樹脂膜的由單層膜或多層膜形成的層。作為這樣的耐熱性樹脂膜，例如有由聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）膜、聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）膜、聚對二甲酸丁二醇酯（PBT）膜等聚酯樹脂膜；尼龍（Ny）膜等聚醯胺樹脂膜；聚醚醚酮（PEEK）膜、聚苯硫醚（PPS）膜等形成的合成樹脂膜等，但特別優選在成本方面有利的PET膜。通過使用這樣的耐熱性樹脂膜，能提高電池外裝用層積體10的耐熱性、提高使用了電池外裝用層積體10的電池的耐久性。

第二基材層15的厚度，例如可以為 $1\sim 50\mu\text{m}$ ，優選為 $1\sim 30\mu\text{m}$ ，進一步優選為 $3\sim 11\mu\text{m}$ 。

【0078】 第二基材層15可以為單層結構，也可以為多層結構。作為具有多層結構的第二基材層15的例子，可以列舉出在雙軸延伸聚醯胺樹脂膜（ONy）上層積有聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）樹脂膜的雙層膜。此外，第二基材層15也可以為層積有三層以上的膜的多層結構。

另外，在第1圖中所示的實施方式中，第二基材層15為最外層。因此，除樹脂外，第二基材層可通過含有顏料等著色料而具有所希望的顏色或設計。

【0079】 在第1圖中所示的電池外裝用層積體10中，在不銹鋼箔14的兩面上形成有第一防腐層13以及第二防腐層16，但在使用了電池外裝用層積體10的電池外裝體中，成為內面側、能與電解液等接觸的是第一基材層11側。因此，防腐層至少形成於不銹鋼箔14的第一基材層11側即可。即，也可以為從第1圖的電池外裝用層積體10上省略了第二防腐層16的結構。

【0080】 在如第1圖中所示的電池外裝用層積體10中，將第二基材層15設為最外層，但也可以在第二基材層15的外表面側進一步形成塗層。

塗層（第一塗層）由選自由聚氨酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚偏氯乙烯、偏氯乙烯-氯乙烯共聚樹脂、馬來酸酐改性聚丙烯樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂、苯酚樹脂、苯氧樹脂、氟樹脂、纖維素酯樹脂、纖維素醚樹脂、聚醯胺樹脂、聚苯醚樹脂（PPE）、聚苯硫醚樹脂（PPS）、聚芳醚樹脂（PAE）、聚醚醚酮樹脂（PEEK）組成的樹脂組中的至少一種樹脂形成。塗層優選由耐熱性優異的材料構成。這些樹脂可以單獨使用一種，也可以同時使用兩種以上。

塗層優選為使將所述樹脂溶解於一般的有機溶劑而製備的溶劑型塗料塗佈並乾燥而形成的薄膜固化層。

通過形成塗層，能夠提高電池外裝用層積體10的絕緣性，同時能夠防止電池外裝用層積體10的表面損傷。另外，電池外

裝用層積體10即使接觸電解液時，也能防止外觀變化（變色等）。

另外，通過在用於形成塗層的溶劑型塗料中添加著色劑或顏料，能夠將塗層著色。此外，為了表示文字、圖形、圖像、花紋等，也可以對塗層施加著色或印刷，以提高設計性。

塗層的厚度例如可以為 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ ，優選為 $2\sim 10\mu\text{m}$ 。

【0081】 在第1圖中所示的電池外裝用層積體10中，第二基材層15與第二黏接劑層17直接接觸，但也可以在第二基材層15的內表面側設置用於提高設計性的印刷層。

印刷層可以設置成與上述塗層同樣的結構。

【0082】 電池外裝用層積體10的厚度優選為 $10\sim 500\mu\text{m}$ ，更優選為 $20\sim 200\mu\text{m}$ ，進一步優選為 $30\sim 100\mu\text{m}$ 。

【0083】 作為使用電池外裝用層積體10的電池，可列舉出作為二次電池的鋰離子電池等二次電池、或雙電層電容器等電容器等的、在電解液中使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiTFS 、 LiTFSI 、 LiClO_4 、 LiBOB 、 LiFAP 、 LiTCB 等有機電解質的電池。其中，本發明的層積體，特別優選用於使用 LiPF_6 時。作為有機電解質，一般將碳酸丙烯酯（PC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸乙烯酯等碳酸酯類作為介質，但並不特別限定於此。

【0084】 本發明的電池外裝用層積體，例如，可以利用以下方法來製造，該方法具有：在不銹鋼箔的單面形成第一防腐層的步驟，在所形成的第一防腐層上形成第一黏接劑層的步驟，以及，以第一基材層與所形成的第一黏接劑層相接觸的方式進行設置、將該層積體層壓的步驟。

以下，進行詳細說明。

【0085】 首先，在不銹鋼箔14的單面形成第一防腐層13。

具體而言，將上述的防腐處理劑塗佈於不銹鋼箔14的表面後，進行加熱乾燥。此時，可以通過僅在不銹鋼箔14的單面塗佈防腐處理劑，僅形成第一防腐層13，也可以通過在不銹鋼箔14的兩面塗佈防腐處理劑，同時形成第二防腐層16。此外，設置第二防腐層16時，第二防腐層16優選在形成第一黏接劑層12等之前的階段形成，更優選與第一防腐層13同時形成。

另外，同時形成第一防腐層13以及第二防腐層16時，還優選將不銹鋼箔14浸漬於防腐處理劑，在不銹鋼箔14的兩面附著防腐處理劑後，進行加熱乾燥。

【0086】 然後，在第一防腐層13上形成第一黏接劑層12。

具體而言，在不銹鋼箔14的設置有第一防腐層13的面上，形成由上述的黏接劑形成的層，根據需要進行加熱、乾燥。

【0087】 黏接劑為不含有機溶劑的、用於熱層壓的黏接劑時，通過將黏接劑的各成分熔融混煉，使各成分反應後，塗佈在第一防腐層13上，使之乾燥，由此形成第一黏接劑層12。

熔融混煉可以使用單軸擠出機、多軸擠出機、班伯里混煉機、煉塑機（plastomill）、加熱軋輥捏煉機等習知的裝置。使用具有環氧基的黏接劑時，為了抑制熔融混煉時環氧基的分解，最好將水分等能與環氧基反應的揮發成分預先除去到裝置外，且在反應中產生揮發成分時，通過脫氣等隨時排出到裝置外。另外，使用所述酸改性聚烯烴樹脂時，由於利用具有作為酸性官能團的酸酐基，與環氧基的反應性高，能在更溫和的條

件下反應，因此優選。對於熔融混煉時的加熱溫度，從兩種成分充分熔融、且不熱分解的方面來看，優選選自240~300℃的範圍內。此外，混煉溫度，能通過使熱電偶與剛從熔融混煉裝置中擠出後的熔融狀態的黏接劑接觸等方法進行測定。

【0088】 另外，黏接劑為含有有機溶劑的、用於乾式層壓的黏接劑時，通過使黏接劑的各成分溶解於有機溶劑中後，使該溶液塗佈在第一防腐層13，使之乾燥，由此形成第一黏接劑層12。另外，第一黏接劑層12的形成，也可以與後述的第一基材層11的層壓步驟一同，使用習知的乾式層壓等，以一系列的步驟進行。

之後，以第一基材層11與所形成的第一黏接劑層12相接觸的方式進行設置，層壓該層積體。層壓優選70~150℃的乾式層壓。乾式層壓時的壓力優選為0.1~0.5MPa。

具體而言，預先準備構成第一基材層11的膜，在第一黏接劑層上設置該膜的基礎上，進行乾式層壓。乾式層壓的溫度，只要是經由第一黏接劑層將第一基材層11、與第一防腐層13及不銹鋼箔14良好黏接的溫度，就沒有特別的限定，可以考慮構成第一黏接劑層12的黏接劑的材料和熔點而決定。乾式層壓時的溫度一般為70~150℃，優選為80~120℃。

【0089】 本發明的電池外裝用層積體，為第一基材層11與第一防腐層13及不銹鋼箔14經由第一黏接劑層12黏接的結構，因此，黏接時還可以採用上述的乾式層壓。並且，層壓時，通過代替需要超過200℃的加熱的熱層壓而採用乾式層壓，能夠大幅度降低層壓時的溫度。

通常，對導熱係數低、不易膨脹的不銹鋼箔施加高熱時，在不銹鋼箔的寬度方向容易產生變形（捲曲）。使用這樣的不銹鋼箔進行熱層壓時，有時不能在面內充分傳播熱、在寬度方向產生不與熱壓輥接觸的部分，或者不與輥接觸、或由於變形自身帶來熱壓時斷裂或產生褶皺。另外，進行加熱到不銹鋼箔不產生變形的程度的高溫時，會由於加工速度的降低或必要的熱量的增大而降低生產率。

並且，在本方式的電池外裝用層積體的製造中，採用乾式層壓時，能夠抑制斷裂或褶皺的產生，製造合適的電池外裝用層積體。

【0090】 此外，形成第一黏接劑層12的步驟、與設置第一基材層11進行層壓的步驟，也可以以一系列的步驟使用習知的層壓裝置進行。

【0091】 第二防腐層16、第二黏接劑層17、第二基材層15的形成方法沒有特別的限定，但例如可以預先在第二基材層15上形成第二黏接劑層17，形成由雙層形成的層積體。並且，通過將該雙層層積體、與具有第一基材層11、第一黏接劑層12、第一防腐層13、不銹鋼箔14以及第二防腐層16的層積體，以第二黏接劑層17與第二防腐層16相接觸的方式進行層壓，能夠製造由七層形成的電池外裝用層積體10。

【0092】 以上，基於第1圖中所示的電池外裝用層積體10，對本發明的一種實施方式進行說明，但本發明的技術範圍並不限定於上述實施方式，可以在不脫離本發明的宗旨的範圍內加以各種改變。

例如，也可以不設置第二防腐層16，形成六層結構。

另外，也可以在第一基材層11的不與第一黏接劑層12接觸的側、或第二基材層15的不與第二黏接劑層17接觸的側設置其它層，形成七層或八層以上的結構。

【0093】 [電池外裝體]

本發明的第二形態的電池外裝體，為具有第一形態的電池外裝用層積體的電池外裝體，具有收納電池的內部空間，電池外裝用層積體的第一基材層的一側成為該內部空間的一側。具體而言，以第一基材層面向內部空間的方式，將第一形態的電池外裝用層積體成型成所希望的形狀，根據需要通過將端部密封等而得到。

電池外裝體的形狀、大小等沒有特別的限定，可以根據所使用的電池的種類而適當決定。

電池外裝體，可以由一個部件構成，也可以使用第2圖如後述的那樣，組合兩個以上的部件（例如、容器主體以及蓋部）而形成。

【0094】 [電池]

本發明的第三形態的電池，具有第二形態的電池外裝體。

作為電池，可以列舉出作為二次電池的鋰離子電池等二次電池、或雙電層電容器等電容器等的、在電解液中使用有機電解質的電池。本發明的電池外裝用層積體，由於具有高耐電解液性，因此，即使在使用含 LiPF_6 等的電解液時，也能得到能適合工作的電池。

作為一個例子，二次電池40的立體圖如第2圖中所示。二

次電池40在用於電池外裝的容器20中內含有鋰離子電池27。

通過將由本發明的第一形態的電池外裝用層積體10形成的容器主體30、與由電池外裝用層積體10形成的蓋部33重疊，將邊緣部29熱封而形成電池外裝的容器20。附圖標記28為與鋰離子電池27的正極及負極連接的電極引線。

【0095】 第2圖中所示的電池，可以如以下所述進行製造。

首先，如第3圖（a）中所示，將電池外裝用層積體10利用拉伸成型等成型成具有凹部31的托盤狀，得到容器主體30。凹部31的深度，例如可以為2mm以上。

在容器主體30的凹部31收納鋰離子電池（第2圖中的鋰離子電池27）。

然後，如第3圖（b）所示，通過將由電池外裝用層積體10形成的蓋部33重疊在容器主體30上，將容器主體30的緣部32和蓋部33的邊緣部34熱封，能得到如圖2中所示的二次電池40。即，在如第3圖中所示的電池中，通過容器主體30的上表面被蓋部33覆蓋，由凹部31與蓋部33形成收納電池的內部空間。

【0096】 以下，通過實施例對本發明進行進一步詳細說明，但本發明並不限定於這些例子。

【0097】 [實施例1~13、比較例1~13]

< 實施例1 >

首先，準備厚度為20 μ m的不銹鋼箔（SUS；金屬箔）。在該不銹鋼箔的兩面塗佈防腐處理劑（塗佈量12g/m²），利用200℃的烘箱進行加熱乾燥，在兩面上分別形成厚度為0.2 μ m的第一防腐層以及第二防腐層。

防腐處理劑為將0.2質量%的含有皂化度為95%以上的羥基的含聚乙烯醇骨架的非結晶聚合物（JAPAN VAM & POVAL CO., LTD.製造、商品名稱：AP-17；（PVA-1））、0.8質量%的氯化鐵、及0.7質量%的次氨基三（亞甲基膦酸）（商品名稱：Chelest PH-320、Chelest Co., Ltd.製造）溶解於水而成的水溶液。

【0098】 之後，在所形成的第一防腐層上塗佈作為第一黏接劑的（Ad-1），形成厚度為3 μ m的第一黏接劑層。（Ad-1）為將15質量份的馬來酸酐改性聚丙烯（熔點為50℃）、與7質量份的酚醛清漆型環氧樹脂（三菱化學（股份）公司製造、商品名稱：jER157S70、黏度＝80、環氧當量＝210）在室溫下熔融混煉10分鐘而得到的黏接劑。

【0099】 將該含有不銹鋼箔的層積體中的第一黏接劑層、與由厚度為20~25 μ m的聚丙烯樹脂（嵌段PP）膜形成的第一基材層在100℃下通過乾式層壓而層積。

【0100】 另外，通過在厚度6 μ m的具有黑色的由延伸聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）樹脂膜形成的第二基材層上塗佈由聚氨酯類黏接劑（主劑：TM-K55（商品名稱、Toyo-Morton, Ltd.製造）、固化劑：CAT-10L（商品名稱、Toyo-Morton, Ltd.製造））形成的第二黏接劑層（厚度為3 μ m）而進行成型。

使該第二黏接劑層、與上述得到的層積體中的第二防腐層相對，通過80℃的乾式層壓進行層積，得到電池外裝用層積體。

【0101】 （耐電解液性試驗）

準備含有1000ppm水的85℃的電解液（添加1mol/L的LiPF₆的、碳酸乙烯酯：碳酸二乙酯：碳酸二甲酯＝1：1：1體積%

的溶液)，將製作的電池外裝用層積體的試驗片浸漬在電解液中3天。

經過3天後，進行90°剝離試驗。將按以下基準進行評價的結果以“耐電解液性”表示在表1中。

A：4N/15mm以上

B：小於4N/14mm、且為1N/15mm以上

C：小於1N/15mm

【0102】（耐水性試驗）

另外，將上述電解液浸漬後的試驗片在室溫的自來水中浸漬1小時。經過1小時後，從自來水中取出，目視進行狀態的觀察。按以下的基準進行評價的結果以“水浸漬後”表示在表1中。

A：完全未確認到剝離

B：確認到一點點的剝離，但在允許範圍內

C：確認剝離

D：全面剝離了

【0103】（耐鹽水性試驗）

準備60℃的5質量%的NaCl水溶液，將製作的電池外裝用層積體的試驗片浸漬在NaCl水溶液中3天。

經過3天後，目視進行狀態的觀察。按以下的評價基準進行評價的結果以“耐鹽水性”表示在表1中。

○：完全未生鏽

×：生鏽了

【0104】（熱封強度試驗）

將製作的電池外裝用層積體以由聚丙烯樹脂膜形成的第一基材層之間接觸的方式重疊，在 190°C 、 0.3MPa 下進行熱封3秒。之後，進行T字剝離試驗。按以下的評價基準進行評價的結果以“熱封強度”表示在表1中。

A：50N/15mm以上

B：小於50N/14mm、且為40N/15mm以上

C：小於40N/15mm

【0105】 < 實施例2~13、比較例1~13 >

在電池外裝用層積體的各層中，除了使用表1中所示的材料以外，與實施例1同樣地，製作電池外裝用層積體，進行與實施例1同樣的評價。結果表示在表1中。

此外，比較例13，未設置第一黏接劑層，在第一防腐層上熱壓由聚丙烯樹脂膜形成的第一基材層而使之層積。

【0106】

[表 1]

	金屬箔	防腐層			第一黏接劑層	耐電解液性	耐水性	耐鹽水性	熱封強度
		鹵化金屬	樹脂	添加劑					
實施例 1	SUS	氯化鐵	PVA-1	磷酸	Ad-1	A	B	○	A
實施例 2	SUS	氯化鐵	PVA-1	焦磷酸	Ad-1	A	B	○	A
實施例 3	SUS	氯化鐵	PVA-1	有機磷酸	Ad-1	A	B	○	B
實施例 4	SUS	氟化鋯	PVA-1	磷酸	Ad-1	B	B	○	A
實施例 5	SUS	氟化錳	PVA-1	磷酸	Ad-1	B	B	○	A
實施例 6	SUS	氟化鉻	PVA-1	磷酸	Ad-1	A	A	◎	A
實施例 7	SUS	氯化鈦	PVA-1	磷酸	Ad-1	B	B	○	A
實施例 8	SUS	氯化鐵	PVA-1	磷酸	Ad-2	A	B	○	A
實施例 9	SUS	氯化鐵	PVA-1	磷酸	Ad-3	A	B	○	A
實施例 10	SUS	氯化鐵	PVA-1	磷酸	Ad-4	A	B	○	A
實施例 11	SUS	氯化鐵	PVA-1	磷酸	Ad-5	A	B	○	A
實施例 12	SUS	氯化鐵	PVA-1	磷酸	Ad-6	B	B	○	B
實施例 13	SUS	氯化鐵	PVA-2	磷酸	Ad-1	B	B	○	A
比較例 1	Al	氯化鐵	PVA-1	磷酸	Ad-1	A	C	×	A
比較例 2	SUS	氯化鐵	酚醛樹脂	磷酸	Ad-1	B	C	○	A
比較例 3	SUS	氯化鐵	聚丙烯醯胺	磷酸	Ad-1	B	C	○	A
比較例 4	SUS	氯化鐵	聚丙烯酸鈉	磷酸	Ad-1	B	C	○	A
比較例 5	SUS	氯化鐵	聚乙烯亞胺	磷酸	Ad-1	B	C	○	A
比較例 6	SUS	氯化鐵	-	-	Ad-1	C	C	○	C
比較例 7	SUS	-	PVA-1	-	Ad-1	C	C	○	A
比較例 8	SUS	-	-	磷酸	Ad-1	C	C	○	C
比較例 9	SUS	氯化鐵	-	磷酸	Ad-1	B	C	○	C
比較例 10	SUS	氯化鐵	PVA-1	-	Ad-1	B	C	○	A
比較例 11	SUS	-	PVA-1	磷酸	Ad-1	C	C	○	A
比較例 12	SUS	氧化鐵	PVA-1	磷酸	Ad-1	C	C	○	A
比較例 13	SUS	氟化鉻	PVA-1	磷酸	-	C	C	○	C

【0107】 表1中，各簡稱分別具有以下的意思。

(SUS)：不銹鋼箔

(AL)：鋁箔

(有機磷酸)：NTMP(Chelest Co., Ltd.製造；商品名稱：PH-320)

(PVA-1)：具有羥基的含聚乙烯醇骨架的非結晶聚合物；皂化度為95% (JAPAN VAM & POVAL CO., LTD.製造、商品名稱：AP-17)

(PVA-2) 具有羥基的含聚乙烯醇骨架的非結晶聚合物；皂化度為80莫耳%

(Ad-1)：將15質量份的馬來酸酐改性聚丙烯（熔點為50℃）、與7質量份的酚醛清漆型環氧樹脂（三菱化學（股份）公司製造、商品名稱：jER157S70、黏度＝80、環氧當量＝210）在室溫下熔融混煉10分鐘而得到的黏接劑

(Ad-2)：將15質量份的馬來酸酐改性聚丙烯（熔點為50℃）、與7質量份的“MODIPER A4100”（商品名稱；日油股份公司製造；乙烯-甲基丙烯酸縮水甘油酯共聚物與聚苯乙烯的接枝聚合物；甲基丙烯酸縮水甘油酯單體相對於主鏈中的全部單體的比例＝30質量%；熔點為97℃）在室溫下熔融混煉10分鐘而得到的黏接劑

(Ad-3)：具有15質量份的馬來酸酐改性聚丙烯（熔點為50℃）、與1質量份的異氰酸酯化合物（三井化學製造；商品名稱：D-17）的1質量份、及1質量份的環氧化合物酚醛清漆型環氧樹脂（三菱化學（股份）公司製造；商品名稱：jER157S70、黏度＝80、環氧當量＝210）的黏接劑

(Ad-4)：具有 15 質量份的馬來酸酐改性聚丙烯（熔點為 50℃）、與 5 質量份的異氰酸酯化合物（三井化學製造；商品名稱：D-17）的黏接劑

(Ad-5)：具有 15 質量份的馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 50℃）、與 3 質量份的環氧化合物型酚醛清漆環氧樹脂（三菱化學（股份）公司製造；商品名稱：jER152、黏度 = 15、環氧當量 = 178）的黏接劑

(Ad-6)：由馬來酸酐改性聚丙烯形成的黏接劑

【0108】 從表 1 中所示的結果可以明確看出，實施例 1~13 的電池外裝用層積體，即使與電解液、水、鹽水接觸時，剝離也被減少、且具有良好的熱封強度，與比較例 1~13 的電池外裝用層積體相比，具有優異的特性（機械強度、耐化學藥液性和耐水性）。

【符號說明】

【0109】

10~層積體

11~第一基材層

12~第一黏接劑層

13~第一防腐層

14~不銹鋼箔

15~第二基材層

16~第二防腐層

17~第二黏接劑層

20~容器

27~鋰離子電池

28~標記

29、34~邊緣部

30~容器主體

31~凹部

32~緣部

33~蓋部

40~二次電池

申請專利範圍

1. 一種電池外裝用層積體，其特徵在於，該電池外裝用層積體通過至少依次具有第一基材層、第一黏接劑層、第一防腐層、不銹鋼箔、以及第二基材層而成，
所述第一基材層為由聚烯烴形成的層，
所述第一防腐層為含有鹵化金屬化合物或其衍生物、聚乙烯醇樹脂或其衍生物、及磷酸化合物的層。
2. 如申請專利範圍第1項所述之電池外裝用層積體，其中，所述不銹鋼箔的厚度為 $40\mu\text{m}$ 以下。
3. 如申請專利範圍第1或2項所述之電池外裝用層積體，其中，所述鹵化金屬化合物為鐵、鉻、錳或鋅的氯化物或氟化物。
4. 如申請專利範圍第1~3項中任意一項所述之電池外裝用層積體，其中，所述聚乙烯醇樹脂或其衍生物為皂化度為90%以上的聚乙烯醇樹脂、或皂化度為90莫耳%以上的酸改性聚乙烯醇樹脂。
5. 如申請專利範圍第1~4項中任意一項所述之電池外裝用層積體，其中，所述磷酸化合物為磷酸、焦磷酸、或具有磷醯基(phosphonyl group)的化合物。
6. 如申請專利範圍第1~5項中任意一項所述之電池外裝用層積體，其中，所述第一防腐層的厚度為 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 。
7. 如申請專利範圍第1~6項中任意一項所述之電池外裝用層積體，其中，所述第一黏接劑層為由以下黏接劑形成的層，
所述黏接劑為：

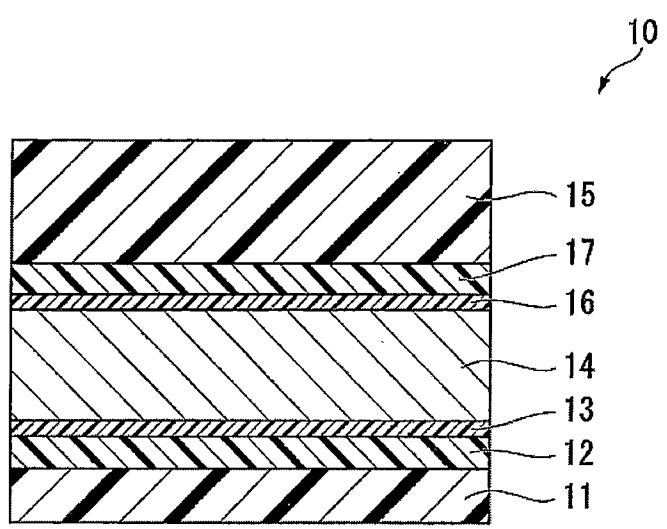
含有馬來酸酐改性聚烯烴樹脂的黏接劑，

含有環氧樹脂改性聚烯烴樹脂的黏接劑，或者，

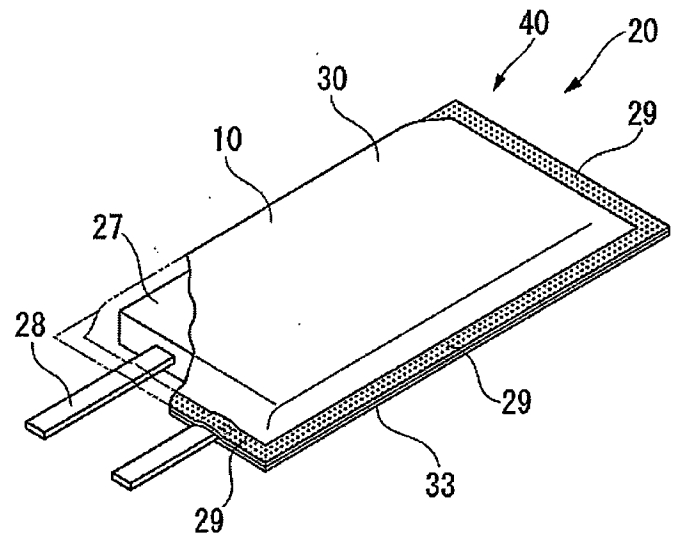
由主劑樹脂、與選自由異氰酸酯化合物以及環氧化合物組成的組中的一種以上形成的黏接劑。

8. 一種電池外裝體，其特徵在於，該電池外裝體具有如申請專利範圍第1~7項中任意一項所述之電池外裝用層積體，所述電池外裝體具有收納電池的內部空間，電池外裝用層積體的第一基材層的一側成為該內部空間的一側。
9. 一種電池，其特徵在於，該電池具有如申請專利範圍第8項所述之電池外裝體。
10. 如申請專利範圍第9項所述之電池，其中，該電池還具有含 LiPF_6 的電解液。

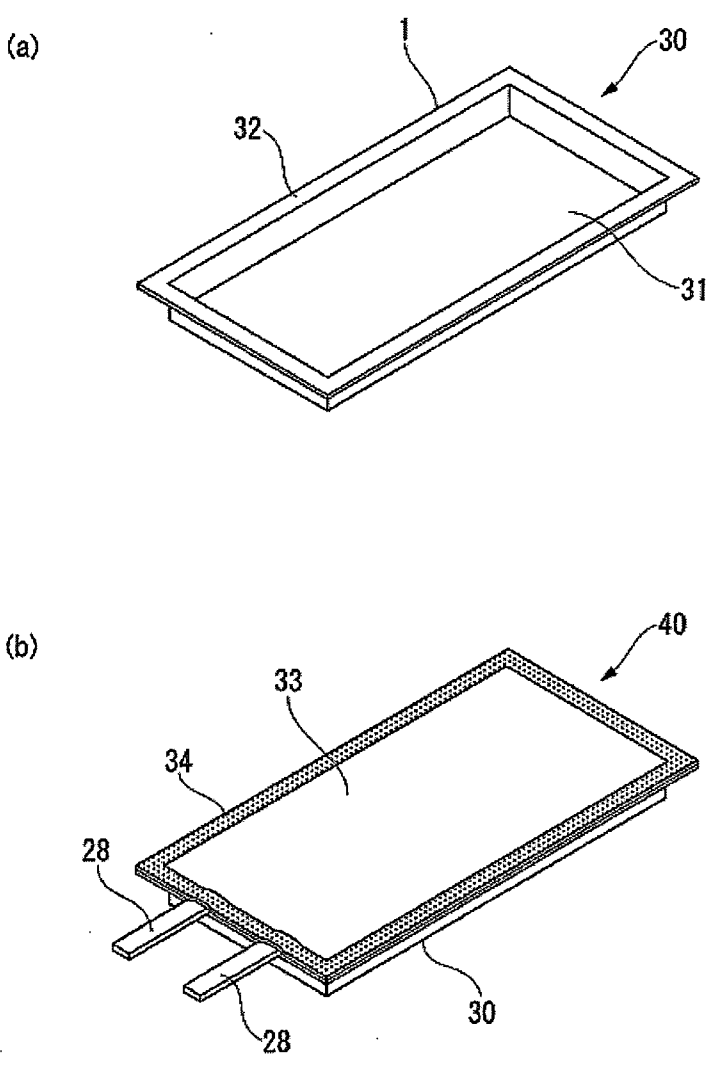
圖式



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖