



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I610488 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：105125708

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 12 日

(51)Int. Cl. : *H01M2/02 (2006.01)**B32B15/085 (2006.01)*

(30)優先權：2015/09/17 日本

2015-184343

2016/06/10 日本

2016-116658

(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

(56)參考文獻：

TW 201343383A

TW 201434657A

US 2013/0149597A1

US 2013/0209868A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 46 頁

(54)名稱

電池外裝用層積體、電池外裝體以及電池

LAMINATE FOR BATTERY PACKAGES, BATTERY PACKAGE, AND BATTERY

(57)摘要

本發明提供一種能夠實現薄膜化的新的電池外裝用層積體，其具有優異的特性，且可以以高成品率以及高生產性來製造。所述電池外裝用層積體為至少依次具有第一基材層、第一黏接劑層、第一防腐蝕層、不銹鋼箔、以及第二基材層而成的電池外裝用層積體，其特徵在於，所述第一基材層為由聚烯烴所構成的層，所述第一黏接劑層為由含有 100 質量份酸改性聚烯烴樹脂(A)和 1~20 質量份具有多個環氧基的化合物(B)的黏接劑所構成的層。

The present invention provides a new laminate for battery packages, which is able to achieve the thin film. The new laminate has excellent characteristics and can be manufactured with a high yield and a high productivity. The laminate for battery packages at least has a first substrate layer, a first adhesive agent layer, a first anti-corrosion layer, a stainless steel foil, and a second substrate layer sequentially. The first substrate layer is a layer containing polyolefin, the first adhesive agent layer is a layer composed of an adhesive agent having 100 mass by part of acid-modified polyolefin resin (A) and 1-20 mass by part of compound (B) containing several epoxy groups.

指定代表圖：



17 · · · 第二黏接劑層

第 1 圖

(1)

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)

電池外裝用層積體、電池外裝體以及電池/LAMINATE
FOR BATTERY PACKAGES, BATTERY PACKAGE, AND
BATTERY

【技術領域】

【0001】本發明有關一種作為二次電池、電容器等的外裝體的良好電池外裝用層積體，以及使用該層積體所得的電池外裝體以及電池。

【先前技術】

【0002】在環境意識提高、太陽光和風力等自然能源的有效利用的同時，作為用於儲藏電能的蓄電池、鋰離子電池等二次電池或雙電層電容器等電容器備受注目。

以小型化和輕量化為目的，作為使用於這些電池的外裝體，可使用層疊有金屬箔及樹脂層的電池外裝用層積體。通過拉製成型等使這樣的電池外裝用層積體成型為具有凹部的盤狀，以此作為外裝體容器本體。

此外，與所述外裝體容器本體同樣的，使電池外裝用層積體成型獲得外裝體蓋部。在此外裝體容器本體的凹部中收納電池本體之後，以覆蓋被收納的電池本體的方式重疊外裝體蓋部，通過黏接容器本體和外裝體蓋部之間的邊緣部，獲得在外裝體中收納有電池本體的電池。

【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、由聚丙烯或聚乙烯層所構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：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應用領域擴展時，推進了小型且具有大容量的電池的開發。同樣的，電池外裝用層積體也在維持機械強度、耐水性、耐化學藥品性（耐電解液性）等優異特性的同時，謀求層積體自身的薄膜化。通常，電池外裝用層積體的機械強度、耐水性、耐化學藥品性（耐電解液性）以及遮光性主要根據電池外裝用層積體中的金屬箔等無機物層來進行確保。作為金屬箔，加工性優異的鋁箔被廣泛地使用（參見專利文獻 1）。

但是，由於鋁箔與其他金屬箔相比加工性優異，可以以高成品率來製造層積體，另一方面，與其他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，不能使鋁箔的厚度在一定以下，在使用鋁箔的現狀中，電池外裝用層積體難以薄膜化。

【0006】 本發明是鑒於上述現狀而完成的，目的為提供一種可薄膜化且各種特性優異的電池外裝用層積體。

解決技術問題的技術手段

【0007】 本發明的發明人為了達成上述目的而進行了反覆

探討，結果採用了以下構成：通過使用不銹鋼箔代替鋁箔，在保證穿刺強度等機械強度的同時可以薄膜化。但是，若使用不銹鋼箔製造電池外裝用層積體，則在被認為是由以往的鋁箔中未曾發現的黏接不良所導致的面缺陷、耐電解液性上存在技術問題。於是本發明的發明人進行了深入研究，成功地新發現了可以使利用防腐蝕劑進行了表面處理的不銹鋼箔和基材層適宜地黏接的黏接劑，從而完成了本發明。

【0008】即本發明採用了以下的構成：

本發明的第一樣態為電池外裝用層積體，其為至少依次具有第一基材層、第一黏接劑層、第一防腐蝕層、不銹鋼箔、以及第二基材層而成的電池外裝用層積體，其特徵在於，所述第一基材層為由聚烯烴所構成的層，所述第一黏接劑層為由含有100質量份酸改性聚烯烴樹脂（A）和1~20質量份具有多個環氧基的化合物（B）的黏接劑所構成的層。

所述具有多個環氧基的化合物優選為苯酚線型酚醛環氧樹脂（phenol novolac type epoxy resin）。

所述苯酚線型酚醛環氧樹脂的環氧當量優選為100~300。

所述苯酚線型酚醛環氧樹脂優選具有雙酚A結構。

所述第一防腐蝕層優選含有鹵化金屬化合物。

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。

所述第一防腐蝕層優選含有具有聚乙烯醇骨架的樹脂、氟化金屬化合物和磷酸化合物。

所述不銹鋼箔的厚度優選為10~30 μm 。

所述第一基材層優選為均聚聚丙烯或嵌段聚丙烯。

本發明的第二樣態為一種電池外裝體，其為具有所述第一樣態的電池外裝用層積體的電池外裝體，其特徵在於，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側為該內部空間側。

本發明的第三樣態為一種電池，其特徵在於，具有所述第二樣態的電池外裝體。

發明效果

【0009】根據本發明，可以提供一種具有優異的特性、且可以以高成品率以及高生產性來製造的電池外裝用層積體。此外，本發明的電池外裝用層積體可以薄膜化。

【圖式簡單說明】

【0010】

第1圖顯示出了本發明的電池外裝用層積體的第一實施方式的示意性截面圖。

第2圖顯示出了使用本發明的電池外裝用層積體製造的二次電池的一個例子的透視圖。

第3圖顯示出了使用本發明的電池外裝用層積體製造二次電池的流程的透視圖。

第4圖顯示出了使用本發明的電池外裝用層積體製造二次電池的流程的透視圖。

【實施方式】

【0011】以下，根據適宜的實施方式對本發明進行說明。但是，本實施方式是對發明的主旨進行的更具體的說明，無特

別指定即不限定本發明。

【0012】

〔電池外裝用層積體〕

本發明的第一樣態的電池外裝用層積體（以下有時簡單稱為“層積體”）為至少依次具有第一基材層、第一黏接劑層、第一防腐蝕層、不銹鋼箔、以及第二基材層而成的電池外裝用層積體，所述第一基材層為由聚烯烴所構成的層，所述第一黏接劑層為由含有 100 質量份酸改性聚烯烴樹脂（A）和 1~20 質量份具有多個環氧基的化合物（B）的黏接劑所構成的層。

【0013】 第 1 圖顯示出了本發明的一個實施方式的電池外裝用層積體 10 的示意性結構的截面圖。

本實施方式的層積體 10 依次具備第一基材層 11、第一黏接劑層 12、第一防腐蝕層 13、不銹鋼箔 14、第二防腐蝕層 16、第二黏接劑層 17、第二基材層 15 而成。

即，本實施方式的層積體 10 由七層結構所構成，該七層結構具備在不銹鋼箔 14 的兩面上所形成的第一防腐蝕層 13 以及第二防腐蝕層 16、在第一防腐蝕層 13 上經由第一黏接劑層 12 而層疊的第一基材層 11、在第二防腐蝕層 16 上經由第二黏接劑層 17 而層疊的第二基材層 15。

以下對各層進行詳細說明。

【0014】 第一基材層 11 為由聚烯烴所構成的層。由聚烯烴所構成的層可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚異丁烯、聚乙烯、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 的黏接性出發，優選均聚聚丙烯（丙烯均聚物；以下有時稱為“均聚 PP”）、丙烯-乙烯的嵌段共聚物（以下有時稱為“嵌段 PP”）、丙烯-乙烯的無規共聚物（以下有時稱為“無規 PP”）等聚丙烯類樹脂。其中，更優選均聚 PP 或嵌段 PP，嵌段 PP 由於機械強度優異而特別優選。

第一基材層 11 可以為單層結構，也可以為多層結構。

【0015】第一基材層 11 中使用的聚烯烴所構成的層的熔點只要使電池外裝用層積體 10 具有所需要的耐熱性，則無特別限定。

例如，可以使第一基材層 11 的厚度為 $1\sim30\mu\text{m}$ 。

【0016】第一黏接劑層 12 為由含有 100 質量份酸改性聚烯烴樹脂（A）和 1~20 質量份具有多個環氧基的化合物（B）的黏接劑所構成的層。

【0017】上述電池外裝用層積體需要機械強度、耐水性、耐化學藥品性（耐電解液性）等各種特性。這些特性大多由電池外裝用層積體中的金屬箔承擔，在電池耐久性的角度，電池外裝體的金屬箔扮演非常重要的作用。而且，在電池使用時，為了不使該金屬箔由於鏽等而劣化，常會使用已實施防銹處理的金屬箔。

對於以往所使用的鋁箔，具有良好的防腐蝕效果的防腐蝕處理劑（防腐蝕層）的構成是廣為人知的。

另一方面，本發明中，為了兼顧薄膜化和機械強度（穿刺強度等）而採用不銹鋼箔。眾所周知，在金屬中，不銹鋼不易

生銹，但對於可以與電解液接觸等的極端狀況下所使用的電池外裝用層積體的不銹鋼箔，優選與以往同樣地進行防銹處理。於是，可以給予不銹鋼箔良好的防銹效果的防銹處理劑和以往的鋁箔用防銹處理劑可以是不同的組成。

【0018】但是，將由所述不銹鋼箔用防銹處理劑所構成的第一防腐蝕層設置在不銹鋼箔表面的結果，在以往的黏接劑中，不能良好地黏接該第一防腐蝕層表面和第一基材層表面，發現會產生由於黏接不良造成的面缺陷。

在此，本發明的發明人進行進一步的研究，作為使不銹鋼箔用防銹層（第一防腐蝕層）與第一基材層可以良好地黏接的黏接劑，發現了含有 100 質量份酸改性聚烯烴樹脂（A）和 1~20 質量份具有多個環氧基的化合物（B）的黏接劑。

然後，通過使用第一基材層、由這種黏接劑所構成的第一黏接劑層、第一防腐蝕層和不銹鋼箔，可以實現如下效果：（1）通過不銹鋼箔提高機械強度（穿刺強度等）和實現薄膜化；（2）通過第一防腐蝕層提高不銹鋼箔的防銹效果，並由此提高耐久性；（3）通過第一黏接劑層提高機械強度（剝離強度等），降低在製造層積體時的黏接不良所造成的面缺陷的發生，以及提高成品率。

【0019】黏接劑

在本發明中形成第一黏接劑層 12 的黏接劑含有 100 質量份酸改性聚烯烴樹脂（A）和 1~20 質量份具有多個環氧基的化合物（B）。

以下，有時稱酸改性聚烯烴樹脂（A）為“（A）成分”、具

有多個環氧基的化合物 (B) 為“(B) 成分”。

【0020】 (酸改性聚烯烴樹脂 (A))

在本發明中，酸改性聚烯烴樹脂 (A) 為利用不飽和羧酸或其衍生物而改性的聚烯烴類樹脂，聚烯烴類樹脂中具有羧基或羧酸酐基等的酸官能團。

(A) 成分通過利用不飽和羧酸或其衍生物的聚烯烴類樹脂的改性、含酸官能團單體與烯烴類的共聚等而得到。其中，作為 (A) 成分，優選對聚烯烴類樹脂進行酸改性後所得的物質。

作為酸改性方法，可列舉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，熔融捏合 (melt-kneading) 聚烯烴樹脂與含酸官能團單體的接枝改性。

【0021】 所述聚烯烴類樹脂可列舉聚乙烯、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。其中，優選均聚丙烯 (丙烯均聚物；以下有時稱為“均聚 PP”)、丙烯-乙烯的嵌段共聚物 (以下有時稱為“嵌段 PP”)、丙烯-乙烯的無規共聚物 (以下有時稱為“無規 PP”) 等聚丙烯類樹脂，特別優選無規 PP。

作為共聚情況下的所述烯烴類，可列舉乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-己烯、 α -烯烴等烯烴類單體。

【0022】 含酸官能團單體為在同一分子內具有烯屬雙鍵、羧基或羧酸酐基的化合物，可列舉出各種不飽和單羧酸、二羧酸或二羧酸的酸酐。

作為具有羧基的含酸官能團單體 (含羧基單體)，可列舉

丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、納迪克酸 (nadic anhydride)、富馬酸、衣康酸、檸康酸、巴豆酸、異巴豆酸、四氫酞酸、內雙環[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸(5-降冰片烯-2,3-二羧酸(endic acid))等 α,β -不飽和羧酸單體。

作為具有羧酸酐基的含酸官能團單體(含羧酸酐基單體)，可列舉馬來酸酐、納迪克酸酐、衣康酸酐、檸康酸酐、降冰片烯二酸酐等不飽和二羧酸酐單體。

這些含酸官能團單體在(A)成分中可以單獨使用一種，也可併用兩種以上。

【0023】其中，作為含酸官能團單體，由於與後述(B)成分的反應性高，優選具有酸酐基的含酸官能團單體，更優選含羧酸酐基單體，特別優選馬來酸酐。

在酸改性中使用的含酸官能團單體的一部分未反應的情況下，為了防止未反應的含酸官能團單體造成的黏接力的降低，優選將預先除去未反應的含酸官能團單體的物質作為(A)成分來使用。

【0024】在(A)成分中，聚烯烴類樹脂或源自烯烴類的成分相對於(A)成分的總量100質量份，優選為50質量份以上。

【0025】(A)成分的熔點無特別限定。

例如，本發明中使用的黏接劑不含有有機溶劑，在將(A)成分和後述(B)成分進行熔融捏合形成黏接劑的情況下，(A)成分的熔點優選為100℃~180℃。由這種黏接劑所構成的黏接劑層可以適宜地用作熱層疊用黏接劑層。

通過使用具有上述範圍的熔點的(A)成分，即使在使用

常規方法以及一般的裝置的情況下，也可以以比（A）成分的熔點還要足夠高的溫度熔融捏合（A）成分和後述（B）成分。此外，在使用熔融捏合使（A）成分與後述（B）成分進行反應的情況下，優選（B）成分的熔點比（A）成分低，通過使用具有上述範圍的熔點的（A）成分，可以提高（B）成分的選擇自由度。

此外，如上所述優選（A）成分的熔點比後述（B）成分的熔點高，更優選（A）成分的熔點比（B）成分的熔點高 10℃ 以上，進一步優選高 20℃ 以上，特別優選高 30℃ 以上。由於（A）成分的熔點比（B）成分還充分高，進行熔融捏合時，（B）成分先熔融，浸透入保持樹脂形狀狀態的（A）成分中，（A）成分與（B）成分均勻地進行反應，結果可以得到良好的耐久性。

【0026】另一方面，在第一黏接劑層 12 作為乾式層疊用黏接劑層的情況下，（A）成分的熔點優選為 50~100℃。通過設置由含有熔點為 50~100℃ 的較低熔點的聚烯烴的黏接劑所構成的層，可以以不銹鋼箔上不發生變形的程度的較低溫，即以 100℃ 附近或其以下的溫度，經由第一黏接劑層黏接具有第一防腐蝕層的不銹鋼箔和第一基材層。

【0027】其中，作為（A）成分，從黏接性、以及適度的熔點的角度出發，優選馬來酸酐改性聚丙烯。

【0028】（具有多個環氧樹脂的化合物（B））

（B）成分為具有多個環氧基的化合物。（B）成分可為低分子化合物也可為高分子化合物。從與（A）成分的混和性良

好的角度出發，（B）成分優選為高分子化合物（樹脂）。另一方面，從對溶劑的溶解性良好的角度出發，（B）成分優選為低分子化合物。

【0029】（B）成分的結構只要具有多個環氧基則無特別限定，例如，可列舉由雙酚類和表氯醇合成的苯氧樹脂、苯酚線型酚醛環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂等。其中，由於每分子的環氧含量高，特別是與（A）成分形成緻密的交聯結構，優選使用苯酚線型酚醛環氧樹脂。

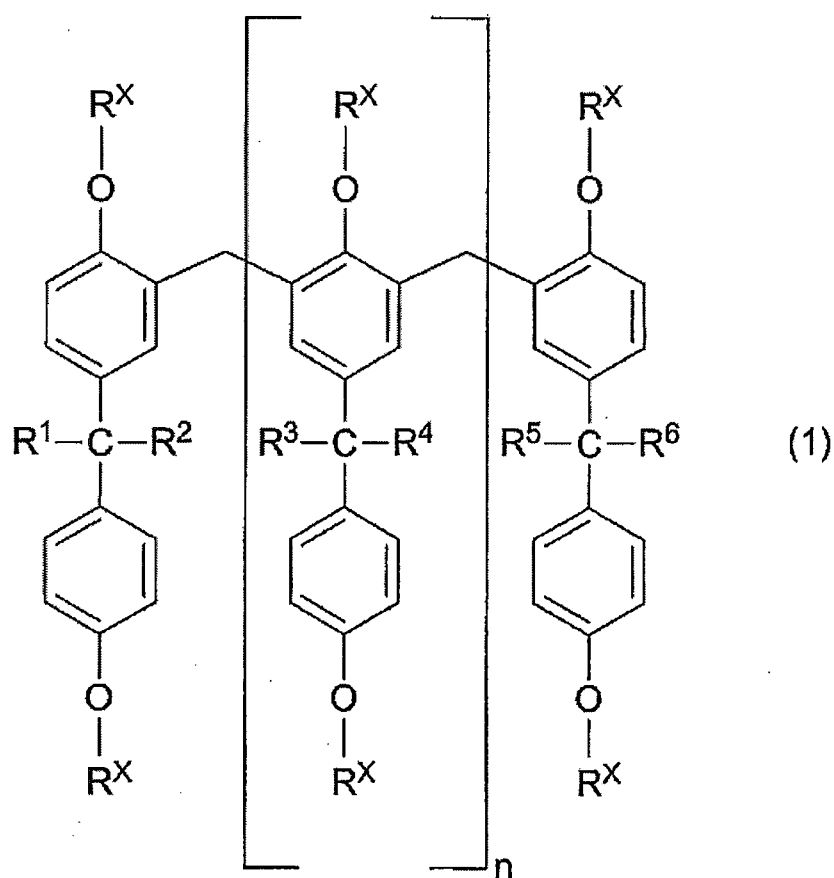
【0030】在本發明中的苯酚線型酚醛環氧樹脂為，將由苯酚與甲醛進行酸縮合所得的苯酚線型酚醛樹脂作為基本結構，在此結構的一部分上導入環氧基的化合物。苯酚線型酚醛環氧樹脂中每分子的環氧基導入量無特別限定，但通過使表氯醇等環氧基原材料與苯酚線型酚醛樹脂反應，苯酚線型酚醛樹脂中大量存在的酚羟基上導入大量環氧基，因此通常為多官能環氧樹脂。

【0031】其中，作為苯酚線型酚醛環氧樹脂，優選具有作為基本骨架的苯酚線型酚醛結構，且同時具有雙酚 A 結構的雙酚 A 線型酚醛環氧樹脂。此外，苯酚線型酚醛環氧樹脂中的雙酚 A 結構可為由雙酚 A 衍生得到的結構，也可使用含環氧基的基團等基團置換雙酚 A 兩端的羟基。

作為雙酚 A 線型酚醛環氧樹脂的一個例子，可列舉下述通式（1）表示的樹脂。

【0032】

[化學式 1]



式 (1) 中， $R^1 \sim R^6$ 為各自獨立的氫原子或甲基， n 為 0~10 的整數， R^X 為具有環氧基的基團。

【0033】式 (1) 中， $R^1 \sim R^6$ 為各自獨立的氫原子或甲基。 n 為 2 以上的整數的情況下， R^3 、 R^4 各自可以相同也可不同。

式 (1) 表示的樹脂中，優選滿足下述 (i) ~ (iii) 的至少一個。

- (i) R^1 以及 R^2 兩者為甲基；
- (ii) R^3 以及 R^4 兩者為甲基；
- (iii) R^5 以及 R^6 兩者為甲基。

例如，通過滿足上述 (i)，在式 (1) 中， R^1 以及 R^2 所

結合的碳原子和該碳原子所結合的兩個羥苯基構成由雙酚 A 衍生的結構。

【0034】式 (1) 中， R^x 為具有環氧基的基團。作為具有環氧基的基團，可列舉環氧基、環氧基與亞烷基的組合等，其中，優選縮水甘油基。

【0035】雙酚 A 線型酚醛環氧樹脂的環氧當量優選 100~300，更優選 200~300。環氧當量 (g/eq) 為 1 個環氧基的環氧樹脂的分子量，此數值越小意味著樹脂中的環氧基越多。通過使用環氧當量較小的苯酚線型酚醛環氧樹脂，即使苯酚線型酚醛環氧樹脂的添加量為較少量的情況下，苯酚線型酚醛環氧樹脂與被黏物的黏接性良好，且苯酚線型酚醛環氧樹脂與所述酸改性聚烯烴樹脂 (A) 充分地進行交聯。

【0036】作為這種雙酚 A 線型酚醛環氧樹脂，可以使用三菱化學公司製的 jER154、jER157S70、jER-157S65；DIC 公司製的 EPICLON N-730A、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775 (以上均為商品名) 等市售品。

【0037】據認為，通過使用上述的環氧樹脂，(A) 成分的酸官能團和 (B) 成分的環氧基雙方由於作為對於被黏物 (特別是黏物具有的羥基等官能團) 的黏接性官能團而發揮作用，因而對於第一基材層 11 和第一防腐蝕層 13 可以產生優異的黏接性。

此外，還認為，(A) 成分的酸官能團的一部分和 (B) 成分的環氧基的一部分反應，能夠形成 (A) 成分和 (B) 成分之交聯結構，根據此交聯結構，樹脂的強度被加強，在得到

優異的黏接性的同時也得到了良好的耐久性。

【0038】在本發明中使用的黏接劑中，優選相對於（A）成分 100 質量份含有（B）成分 1~20 質量份，進一步優選相對於（A）成分 100 質量份含有（B）成分 5~10 質量份，最優選相對於（A）成分 100 質量份含有（B）成分 5~7 質量份。

本發明中使用的黏接劑可以根據所需適當含有具有混和性的添加劑、附加的樹脂、增塑劑、穩定劑、著色劑等。

【0039】此外，本發明的黏接劑也可進一步含有或不含有有機溶劑。

通過含有有機溶劑而成為液狀的黏接劑，能夠成為例如適宜於乾式層疊的黏接劑。通過在作為下層的層上塗佈以及乾燥這種液狀黏接劑，可以形成黏接劑層。

另一方面，在不含有有機溶劑的情況下，通過熔融捏合酸改性聚烯烴樹脂和環氧樹脂，並在此之後進行擠出成形等，可以形成適宜於熱層疊等的黏接層。

在含有有機溶劑的情況下，作為使用的有機溶劑，只要為能夠適宜地溶解上述樹脂的物質則無特別限定，例如可以使用甲苯等。有機溶劑的使用量無特別限定，固體成分優選 3~30 質量%，更優選 5~25 質量%，進一步優選 10~20 質量%。

【0040】可以使第一黏接劑層 12 的厚度為例如 0.5~10 μm 。通過使厚度在此範圍，可以以高黏接力黏接第一基材層 11 和不銹鋼箔 14，可以防止層間剝離。

【0041】在本樣態中，第一防腐蝕層 13 為用於防止不銹鋼箔 14 由於鏽等所導致的腐蝕的層。

第一防腐蝕層 13 優選含有鹵化金屬化合物，可以將後述鹵化金屬化合物直接在不銹鋼箔 14 的表面上進行鍍覆處理。通過設置這樣的第一防腐蝕層 13，可以給予不銹鋼箔良好的防銹效果。

其中，第一防腐蝕層 13 進一步優選含有水溶性樹脂，優選通過塗佈含有水溶性樹脂、鹵化金屬化合物、螯合劑的水溶性塗料後，乾燥並固化而形成。

【0042】水溶性塗料

（水溶性樹脂）

作為水溶性樹脂，優選使用聚乙烯醇類樹脂與聚乙烯醚類樹脂之中的一種以上。

聚乙烯醇類樹脂為由聚乙烯醇樹脂、以及改性聚乙烯醇樹脂中所選擇的至少一種的水溶性樹脂。

聚乙烯醇類樹脂可以通過例如使乙烯基酯類單體的聚合物或其共聚物皂化來進行製造。

作為乙烯基酯類單體的聚合物或其共聚物，可列舉甲酸乙烯酯、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乙烯基酯類單體的均聚物或共聚物、以及與其可以共聚的其他單體的共聚物等。

作為可以共聚的其他單體，可列舉例如乙烯、丙烯等烯烴類，烷基乙烯醚等含醚基單體，雙丙酮丙烯醯胺、雙丙酮（甲基）丙烯酸酯、乙醯乙酸烯丙酯、乙醯乙酸酯等含羰基（酮基）單體，丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸酐等不飽和羧酸類，氯乙烯或偏二氯乙烯等鹵化乙烯類，以及不飽和磺酸類等。

聚乙烯醇類樹脂的皂化度通常優選 90~100 莫耳%，更優選 95 莫耳%以上。

作為聚乙烯醇類樹脂，可列舉烷基醚改性聚乙烯醇樹脂、羰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、丙烯腈改性聚乙烯醇樹脂、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，優選烷基醚改性聚乙烯醇樹脂、羰基改性聚乙烯醇樹脂、羧基改性聚乙烯醇樹脂、乙醯乙醯基改性聚乙烯醇樹脂。

作為聚乙烯醇類樹脂的一般可以入手的市售品，可列舉例如日本 VAM & POVAL(股份)製的 J-POVAL DF-20(商品名)、日本 CARBIDE 工業(股份)製的 CROSSMER H 系列(商品名)等。聚乙烯醇類樹脂可以使用 1 種或 2 種以上的混合物。

【0043】作為聚乙烯醚類樹脂，可列舉乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、異丁基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、環己基乙烯醚、降冰片基乙烯醚、烯丙基乙烯醚、降冰片烯基乙烯醚、2-羥基乙基乙烯醚、二乙二醇單乙烯醚等脂肪族乙烯醚的均聚物或共聚物、以及可與其共聚的其他單體的共聚物等。作為可與乙烯基醚類單體共聚的其他單體，可列舉與可與上述乙烯基酯類單體共聚的其他單體同樣的物質。

特別是 2-羥基乙基乙烯醚、二乙二醇單乙烯醚、2-羥基丙基乙烯醚、及其他各種二元醇或多元醇的單乙烯基醚等的、在單體中含有具有羥基的脂肪族乙烯醚的聚乙烯醚類樹脂，由於具有水溶性且對於羥基可以進行交聯反應，所以可以適宜地使

用於本發明中。

這些聚乙烯醚類樹脂由於乙烯基醚單體可用於樹脂的製造（聚合）步驟中，與經由乙烯基酯類聚合物製造的聚乙烯醇類樹脂不同，可以不用經過皂化處理來製造。此外，也可以使用含有乙烯基酯類單體或乙烯基醚類單體的共聚物、或是使其皂化所得到的乙烯醇-乙烯醚共聚物。也可以使用聚乙烯醚類樹脂以外的聚乙烯醇類樹脂和聚乙烯醚類樹脂的混合物。

【0044】作為水溶性樹脂，可以僅使用聚乙烯醇類樹脂和聚乙烯醚類樹脂之中的任一種，也可以兩種併用。

【0045】（鹵化金屬化合物）

鹵化金屬化合物由於需要與前述水溶性樹脂進行混合，優選具有水溶性。

作為鹵化金屬化合物，可列舉例如鹵化鉻、鹵化鐵、鹵化鋇、鹵化鈦、鹵化鉛、氫鹵酸鈦（チタンハロゲン化水素酸）以及其鹽等。作為鹵原子，可列舉氯、溴、氟，優選氯或氟。此外，特別優選氟。

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耐化學藥品性的作用。即鈍化不銹鋼箔 14 的表面，可以提高對於電解液的耐腐蝕性。鹵化金屬化合物還有使所述水溶性樹脂交聯的作用。

【0046】（螯合劑）

水溶性塗料含有螯合劑。該螯合劑為在金屬離子上進行配位結合，可以形成金屬離子絡合物的材料。

螯合劑使來自鹵化金屬化合物的金屬化合物（氧化鉻等）與所述水溶性樹脂進行結合，為了提高第一防腐蝕層 13 的壓縮強度，即使第一防腐蝕層 13 的厚度例如在超過 $0.2\mu\text{m}$ 且 $1.0\mu\text{m}$ 以下的情況下，也不會發生第一防腐蝕層 13 脆化破裂或剝離。因此，也可以提高不銹鋼箔 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。

此外，螯合劑通過與水溶性樹脂或鹵化金屬化合物進行化學反應，具有使水溶性樹脂耐水化的作用。

【0047】作為螯合劑，可以使用例如氨基羧酸類螯合劑、磷酸類螯合劑、羥基羧酸類、（聚）磷酸類螯合劑。

【0048】作為氨基羧酸類螯合劑可列舉例如次氨基三乙酸（NTA）、羥乙基亞氨基二乙酸（HIDA）、乙二胺四乙酸（EDTA）、羥乙基乙二胺三乙酸（HEDTA）、二亞乙基三胺五乙酸（DTPA）、三亞乙基四胺六乙酸（TTHA）、反式環己二胺四乙酸（CyDTA）、1,2-丙二胺四乙酸（1,2-PDTA）、1,3-丙二胺四乙酸（1,3-PDTA）、1,4-丁二胺四乙酸（1,4-BDTA）、1,3-二氨基-2-羥基丙烷四乙酸（DPTA-OH）、乙二醇二乙醚二胺四乙酸（GEDTA）、乙二胺鄰羥基苯乙酸（EDHPA）、SS-乙二胺二琥珀酸（SS-EDDS）、乙二胺二琥珀酸（EDDS）、 β -丙氨酸二乙酸（ADA）、甲基甘氨酸二乙酸（MGDA）、L-天冬氨酸-N,N-二乙酸（ASDA）、L-谷氨酸-N,N-二乙酸（GLDA）、N,N'-雙(2-羥基苯基)乙二胺-N,N'-二乙酸（HBEDDA）。

【0049】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，則無特別限定，可列舉例如 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)。

【0050】作為羥基羧酸類螯合劑，有乙醇酸、檸檬酸、蘋果酸、葡萄糖酸、葡庚糖酸等。

【0051】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、六偏磷酸以及其鹽等。

【0052】作為一般可入手的螯合劑的市售品，可列舉例如 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(股份)製的螯合劑，標識為商品名)。

【0053】其中，作為螯合劑，優選膦酸類螯合劑、(聚)磷酸類螯合劑等磷酸類的螯合劑(磷酸化合物)，更優選膦酸類螯合劑。

【0054】在水溶性塗料的全部固體成分中，水溶性樹脂優選 3~30 質量%，更優選 5~20 質量%，進一步優選 10~15 質量%。此外，在水溶性塗料的全部固體成分中，鹵化金屬化合物優選 20~60 質量%，更優選 30~55 質量%，進一步優選 40~50 質量%。在水溶性塗料的全部固體成分中，螯合劑優選 20~60 質量%，更優選 30~50 質量%，進一步優選 35~45 質量%。

【0055】水溶性塗料可以將水溶性樹脂、鹵化金屬化合

物、螯合劑溶解在含有水的溶劑中進行製造。作為溶劑，優選水。

在考慮第一防腐蝕層 13 的塗佈性等後，可以適宜地決定水溶性塗料中的固體成分濃度，一般可以設為 0.1~10 質量%。

【0056】第一防腐蝕層 13 的厚度優選 $0.05\mu\text{m}$ 以上，更優選大於 $0.1\mu\text{m}$ 。通過將第一防腐蝕層 13 的厚度設為 $0.05\mu\text{m}$ 以上，對電池外裝用層積體 10 給予充分的耐腐蝕性的同時，還可以提高不銹鋼箔 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。

此外，第一防腐蝕層 13 的厚度優選 $1.0\mu\text{m}$ 以下，更優選 $0.5\mu\text{m}$ 以下。通過將第一防腐蝕層 13 的厚度設為 $1.0\mu\text{m}$ 以下，在提高不銹鋼箔 14 與第一黏接劑層 12 的黏接強度的同時，可以抑制材料成本。

【0057】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、馬氏體類等不銹鋼所構成。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。

【0058】不銹鋼箔 14 與鋁箔等其他金屬箔相比，由於穿刺強度、拉伸強度等機械強度高，使用 $40\mu\text{m}$ 以下的薄度的情況下也可以給予電池外裝用層積體 10 充分的機械強度。其結果，可以將不銹鋼箔 14 以及層積體 10 整體變薄。

此外，由於機械強度高，通過拉製成型形成凹部時，可以降低小孔（pin hole）的產生，結果可以降低層積體中密閉的內容物的洩漏（例如電池液洩漏）。此外，由於不銹鋼箔 14

與其他金屬箔相比耐腐蝕性優異，故而可以良好地防止由腐蝕導致的劣化。

【0059】不銹鋼箔 14 的厚度優選為 $100\mu\text{m}$ 以下，優選 $5\sim 40\mu\text{m}$ ，更優選 $10\sim 30\mu\text{m}$ ，特別優選 $10\sim 20\mu\text{m}$ 。通過設為上述下限值以上，給予電池外裝用層積體 10 充分的機械強度，在使用於二次電池等電池時，可以提高電池的耐久性。此外，通過使不銹鋼箔 14 的厚度為上述上限值以下，可以使電池外裝用層積體 10 充分薄，且可以給予充分的拉製加工性。

【0060】第二防腐蝕層 16 具有與第一防腐蝕層 13 相同的結構。

【0061】第二黏接劑層 17 可為與第一黏接劑層 12 同樣的結構，也可為由普通的氨基甲酸酯類黏接劑、環氧類黏接劑等黏接劑所構成的層。第二黏接劑層 17 的厚度例如可設為 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 。通過將厚度設為此範圍，可以以高黏接力黏接第二基材層 15 和不銹鋼箔 14，可以防止層間剝離。

【0062】第二基材層 15 只要具有充分的機械強度則無特別限定，可以使用例如，聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）、聚對苯二甲酸丁二醇酯（PBT）等聚酯樹脂；尼龍（Ny）等聚醯胺樹脂；拉伸聚丙烯（OPP）等烯烴樹脂；由聚醚醚酮（PEEK）、聚苯硫醚（PPS）等所構成的合成樹脂膜。其中，優選 PET 膜。

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

【0063】第二基材層 15 可為單層結構也可為多層結構。作

為具有多層結構的第二基材層 15 的例子，可列舉在雙螺杆拉伸聚醯胺樹脂膜(ONy)上層疊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 也可為層疊三層以上的膜的多層結構。

此外，在第 1 圖所示實施方式中，第二基材層 15 為最外層。因此，第二基材層通過含有樹脂再加上顏料等染色劑，可以具有所希望的顏色和設計。

【0064】第二基材層 15 優選由使用了熔點為 200℃ 以上的耐熱性樹脂膜的單層或者多層膜所構成。作為這種耐熱性樹脂膜，例如有 PET 膜、PEN 膜、PBT 膜、尼龍膜、PEEK 膜、PPS 膜等，特別優選在成本方面有利的 PET 膜。通過使用這種耐熱性樹脂膜，能夠提高電池外裝用層積體 10 的耐熱性，提高了電池外裝用層積體 10 的電池的耐久性。

【0065】第 1 圖所示電池外裝用層積體 10 中，在不銹鋼箔 14 的兩面上形成第一防腐蝕層 13 以及第二防腐蝕層 16，在使用了電池外裝用層積體 10 的電池外裝體中被作為內面側，可與電解液等接觸的為第一基材層 11 側。因此，防腐蝕層至少形成於不銹鋼箔 14 的第一基材層 11 側。即，可以成為從第 1 圖的電池外裝用層積體 10 省略第二防腐蝕層 16 的結構。

【0066】第 1 圖所示電池外裝用層積體 10 中，第二基材層 15 作為最外層，但可以在第二基材層 15 的更外面側形成塗佈層。

塗佈層(第一塗佈層)由從氨基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚偏二氯乙烯、偏二氯乙烯-氯乙烯共聚樹脂、馬來酸酐改性

聚丙稀樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂、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）所構成的樹脂組中選擇的至少一種樹脂所形成。塗佈層優選以耐熱性優異的材料所構成。這些樹脂可以單獨使用一種，也可以併用兩種以上。

塗佈層優選為塗佈並乾燥將所述樹脂溶解在普通有機溶劑中所製備的溶劑型塗料而形成的薄膜固化層。

通過塗佈層的形成，在提高電池外裝用層積體 10 的絕緣性的同時，可以防止電池外裝用層積體 10 的表面損傷。此外，即使在電池外裝用層積體 10 接觸電解液的情況下，也可以防止外觀的變化（變色等）。

此外，通過向形成塗佈層的溶劑型塗料中添加著色劑和顏料，可以對塗佈層進行著色。此外，也可以附加著色和印刷，使塗佈層顯示文字、圖形、畫像、花樣等，提高設計感。

塗佈層的厚度例如可設為 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ ，優選 $2\sim 10\mu\text{m}$ 。

【0067】在第 1 圖所示電池外裝用層積體 10 中，第二基材層 15 和第二黏接劑層 17 直接黏接，但也可以在第二基材層 15 的內面側上設置用於提高設計感的印刷層。

印刷層可以成為與上述塗佈層同樣的構成。

【0068】電池外裝用層積體 10 的厚度優選為 $10\sim 500\mu\text{m}$ ，更優選 $20\sim 200\mu\text{m}$ ，進一步優選 $30\sim 100\mu\text{m}$ 。

【0069】作為使用了電池外裝用層積體 10 的電池，可列舉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

容器等在電解液中使用有機電解質之物。作為有機電解質，通常為以碳酸丙烯酯（PC）、碳酸乙二酯（DEC）、碳酸乙烯酯等碳酸酯類作為介質的物質，但並不特別限定為這些物質。

【0070】本發明的電池外裝用層積體，例如可以通過具有以下步驟的方法來製造：在不銹鋼箔的單面上形成第一防腐蝕層的步驟；在所形成的第一防腐蝕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的方式進行配置，並對該層積體進行層疊的步驟。

以下進行詳細說明。

【0071】首先，在不銹鋼箔 14 的單面上形成第一防腐蝕層 13。

具體而言，將上述水溶性塗料塗佈在不銹鋼箔 14 的表面上後，進行加熱乾燥。此時，可以通過只在不銹鋼箔 14 的單面上塗佈水溶性塗料只形成第一防腐蝕層 13，也可以通過在不銹鋼箔 14 的兩面上塗佈水溶性塗料而同時形成第二防腐蝕層 16。此外，在設置第二防腐蝕層 16 的情況下，第二防腐蝕層 16 優選在形成第一黏接劑層 12 等之前的階段中形成，更優選與第一防腐蝕層 13 同時形成。

此外，在同時形成第一防腐蝕層 13 以及第二防腐蝕層 16 的情況下，優選將不銹鋼箔 14 浸漬在水溶性塗料中，在不銹鋼箔 14 的兩面上附著水溶性塗料之後，進行加熱乾燥。

【0072】接著，在第一防腐蝕層 13 上形成第一黏接劑層 12。

具體而言，在不銹鋼箔 14 的設有第一防腐蝕層 13 的面上形成由上述黏接劑所構成的層，應所需進行加熱、乾燥。

【0073】在黏接劑為不含有有機溶劑的熱層疊用黏接劑的情況下，通過熔融捏合（A）成分與（B）成分使兩個成分進行反應之後，通過將其塗佈在第一防腐蝕層 13 上並進行乾燥，形成第一黏接劑層 12。

熔融捏合可以使用單螺杆擠出機、多螺杆擠壓機、班伯里密煉機、煉塑機（plastomill）、加熱輥捏合機等公知的裝置。為了抑制熔融捏合時環氧基的分解，水分等可與環氧基反應的揮發成分最好預先除去到裝置外，且在反應中產生揮發成分的情況下，通過脫氣等隨時向裝置外排出。所述酸改性聚烯烴樹脂具有作為酸官能團的酸酐基的情況下，由於與環氧基的反應性高，在更穩定的條件下可以進行反應，所以優選。就熔融捏合時的加熱溫度使兩個成分充分熔融，且不進行熱分解這一點而言，優選從 240~300℃ 的範圍內進行選擇。此外，捏合溫度可以通過使熱電偶與剛從熔融捏合裝置中擠出的熔融狀態的黏接性樹脂組合物接觸等方法進行測定。

【0074】此外，在黏接劑為含有有機溶劑的乾式層疊用黏接劑的情況下，將（A）成分和（B）成分溶解在有機溶劑中之後，通過將此溶液塗佈在第一防腐蝕層 13 上並乾燥，形成第一黏接劑層 12。此外，第一黏接劑層 12 的形成可以與後述第一基材層 11 的層疊步驟一起作為一系列步驟使用習知的乾式層疊機等來進行。

【0075】之後，以第一基材層 11 與所形成的第一黏接劑層 12 相接的方式進行配置，層疊該層積體。層疊優選 70~150℃ 的乾式層疊。乾式層疊時的壓力優選為 0.1~0.5MPa。

具體而言，預先準備構成第一基材層 11 的膜，將該膜配置在第一黏接劑層上之後進行乾式層疊。乾式層疊的溫度只要為經由第一黏接劑層良好地黏接第一基材層 11 與第一防腐蝕層 13 和不銹鋼箔 14 的溫度，則無特別限定，可以考慮構成第一黏接劑層 12 的黏接劑的材料或熔點來決定。乾式層疊時的溫度一般為 70~150℃，優選為 80~120℃。

【0076】本樣態的電池外裝用層積體，由於為第一基材層 11 與第一防腐蝕層 13 和不銹鋼箔 14 經由第一黏接劑層 12 而黏接的結構，使黏接時採用上述乾式層疊變為可能。然後，通過採用乾式層疊替代層疊時必需超過 200℃ 的加溫的熱層疊，可以大幅地降低層疊時的溫度。

通常，在對熱導率低、難以膨脹的不銹鋼箔施加高溫的情況下，在不銹鋼箔的寬度方向上容易發生變形（捲曲）。在使用這種不銹鋼箔進行熱層疊的情況下，有時會在面內不能充分地傳播熱、在寬度方向中會產生未與熱壓合輥接觸的部分、而不與輥接觸，有時會在熱壓合時由於變形自身而發生彎折和褶皺。此外，在對不銹鋼箔進行加熱至不發生變形的程度的高溫的情況下，由於加工速度的降低或需要的熱量的增大，會降低生產性。

於是，在本樣態的電池外裝用層積體的製造中採用乾式層疊的情況下，能夠抑制彎折和褶皺的發生，製造適宜的電池外裝用層積體。

【0077】此外，形成第一黏接劑層 12 的步驟和配置第一基材層 11 進行（乾式）層疊的步驟可以作為一系列步驟使用習

知的（乾式）層疊裝置來進行。

【0078】第二防腐蝕層 16、第二黏接劑層 17、第二基材層 15 的形成方法無特別限定，例如，預先在第二基材層 15 上形成第二黏接劑層 17 作為由雙層所構成的層積體。之後，通過以第二黏接劑層 17 與第二防腐蝕層 16 相接的方式，對該雙層層積體和具有第一基材層 11、第一黏接劑層 12、第一防腐蝕層 13、不銹鋼箔 14 以及第二防腐蝕層 16 的層積體進行乾式層疊，可以製造由七層所構成的電池外裝用層積體 10。

【0079】以上，根據第 1 圖所示電池外裝用層積體 10 對本發明的一個實施方式進行了說明，本發明的技術範圍不限定於上述實施方式，在不脫離本發明的主旨的範圍之內，可以加入各種改變。

例如，可不設置第二防腐蝕層 16 而成為六層結構。

此外，也可在第一基材層 11 的不與第一黏接劑層 12 相接的側和第二基材層 15 的不與第二黏接劑層 17 相接的側設置其他層，從而成為七層和八層以上的結構。

【0080】〔電池外裝體〕

本發明的第二樣態的電池外裝體為具有第一樣態的電池外裝用層積體的電池外裝體，為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為該內部空間一側的電池外裝體。具體而言為通過以第一基材層面向內部空間的方式將第一樣態的電池外裝用層積體成型為所希望的形狀，應所需將端部密封等而得到的物體。

電池外裝體的形狀、大小等無特別限定，可以根據所使用

的電池的種類適當決定。

電池外裝體可由一個部件構成，也可使用第 2 圖如後述組合二個以上的部件（例如、容器本體以及蓋部）而形成。

【0081】〔電池〕

本發明的第三樣態的電池具有第二樣態的電池外裝體。

作為電池，可列舉為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了有機電解質的電池。

作為一個例子，二次電池 40 的透視圖如第 2 圖所示。二次電池 40 在電池外裝用容器 20 中包含鋰離子電池 27。

電池外裝用容器 20 通過重疊由本發明的第一樣態的電池外裝用層積體 10 所構成的容器本體 30 和由電池外裝用層積體 10 所構成的蓋部 33，並熱封周緣部 29 而形成。符號 28 為連接於鋰離子電池 27 的正極以及負極的電極引線。

【0082】第 2 圖所示電池可以按以下方式進行製造。

首先，如第 3 圖（a）所示，使電池外裝用層積體 10 成為具有凹部 31 的盤狀，通過拉製成型等進行成型，以此得到容器本體 30。凹部 31 的深度可以設為例如 2mm 以上。

在容器本體 30 的凹部 31 中收納鋰離子電池（第 2 圖中的鋰離子電池 27）。

接著，如第 3 圖（b）所示，將由電池外裝用層積體 10 所構成的蓋部 33 重疊在容器本體 30 上，通過熱封容器本體 30 的凸緣（flange）部 32 與蓋部 33 的周緣部 34，得到第 2 圖所示二次電池 40。即在第 3 圖所示電池中，通過在容器本體 30

的上面覆蓋蓋部 33，由凹部 31 和蓋部 33 形成收容電池的內部空間。

【0083】此外，本發明中的電池也可以按以下方式進行製造。

首先，如第 4 圖（a）所示，通過拉製成型等，從電池外裝用層積體 50 的第一基材層側按壓在矩形的電池外裝用層積體 50 中長邊方向一端側的一部分而成型，得到具有凹部 51 的成型體 55。凹部 51 的深度可以設為例如 2mm 以上。

接著，圖式省略，在成型體 55 的凹部 51 中收納鋰離子電池（第 2 圖中的鋰離子電池 27）。

【0084】接著，在成型體 55 的未形成凹部 51 的另一端側的一部分中，形成在成型體 55 的短邊方向上延伸的折線 L，在第一基材層的側進行折彎。此時，在成型體 55 中，以相對於折線 L 的凹部 51 側的區域為“第一區域 551”，以相對於折線 L 的與凹部 51 相反側的區域為“第二區域 552”。

【0085】接著，將第一區域 551 中的凹部 51 的周圍 52 的第一基材層和第二區域 552 中的與周圍 52 重疊的第一基材層（周緣部 54）重合。以此在第一區域 551 的凹部 51 上重疊第二區域 552。

【0086】接著，如第 4 圖（b）所示，通過熱封凹部 51 的周圍的第一基材層與第二區域 552 的第一基材層，得到具有由一個部件所構成的電池外裝體的二次電池 60。即在第 4 圖（b）所示電池中，通過在凹部 51 的上面覆蓋第二區域 552，由凹部 51 和第二區域 552 形成收容電池的內部空間。

實施例

【0087】以下，通過實施例對本發明進行更詳細的說明，但本發明不被這些例子所限定。

【0088】〔實施例 1~15、比較例 1~5〕

（實施例 1~5）

首先，準備厚度為 $20\mu\text{m}$ 的不銹鋼箔。在此不銹鋼箔的兩面上塗佈水溶性塗料（塗佈量 $12\text{g}/\text{m}^2$ ），在 200°C 的烘箱中進行加熱乾燥，分別形成表 1 所示厚度的第一防腐蝕層、第二防腐蝕層。

水溶性塗料為將 0.2 質量%的具有羥基的含聚乙烯醇骨架非結晶聚合物、0.8 質量%的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.7 質量%的次氨基三(亞甲基膦酸)(商品名：CHELEST PH-320、CHELEST(股份)製))溶解在水中而成的水溶液。

【0089】之後，在所形成的第一防腐蝕層上塗佈第一黏接劑，形成厚度為 $3\mu\text{m}$ 的第一黏接劑層。通過在室溫下，在甲苯中熔融捏合 10 分鐘 100 質量份馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 15°C ）和 7 質量份線型酚醛環氧樹脂（三菱化學(股份)製，商品名：jER157S70，黏度=80，環氧當量=210）而得到第一黏接劑。

【0090】將在含有此不銹鋼箔的層積體中的第一黏接劑層和由厚度為 $6\mu\text{m}$ 的聚丙烯樹脂膜所構成的第一基材層以 120°C 通過乾式層疊進行層疊。

【0091】此外，通過在由厚度為 $6\sim 8\mu\text{m}$ 的、具有黑色的拉伸聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）樹脂膜所構成的第二基材層

上塗佈由氨基甲酸酯類黏接劑（主劑：TM-K55（商品名，東洋 MORTON 公司製），固化劑：CAT-10L（商品名，東洋 MORTON 公司製））所構成的第二黏接劑層（厚度 $3\mu\text{m}$ ）而成型。

使該第二黏接劑層與上述所得層積體中的第二防腐蝕層相對，通過 80°C 的乾式層疊進行層疊，得到電池外裝用層積體。

【0092】通過目視觀察所得電池外裝用層積體的表面缺陷，以以下評價條件進行評價。結果作為“面缺陷”示於表 1 中。

A：每 1m^2 內未觀察到 1 個面內缺陷。

B：每 1m^2 內觀察到 1~5 個面內缺陷。

C：每 1m^2 內觀察到 6~10 個面內缺陷。

D：每 1m^2 內觀察到 11 個以上面內缺陷。

【0093】準備 3 g 電解液（以 1mol/l 添加了 LiPF_6 的、碳酸乙烯酯：碳酸二乙酯：碳酸二甲酯 = 1:1:1 vol% 的溶液），填充入使用電池外裝用層積體製作的三面密封袋（內尺寸 $30\text{mm} \times 50\text{mm}$ ，熱封寬度為 7mm ）內。將此三面密封袋靜置在 85°C 的恒溫槽內 2000 小時。

2000 小時之後，打開三面密封袋，通過目視觀察比金屬箔還靠內側的層有無剝離，以以下評價標準進行評價。結果作為“耐電解液性”示於表 1 中。

A：未確認到剝離

B：確認到少許剝離但在允許範圍內

C：確認到剝離

D：完全剝離

【0094】此外，將上述電解液浸漬後的試驗片浸漬在純水中 10 小時之後，從純水中取出，通過目視觀察其狀態。以以下評價標準進行評價的結果作為“水浸漬後”示於表 1 中。

A：未確認到剝離

B：確認到少許剝離但在允許範圍內

C：確認到剝離

D：完全剝離

【0095】以 200mm×100mm 大小切出電池外裝用層積體，以此得到試驗片。將此試驗片置於 100mm×50mm 大小的冷成型裝置中，在拉製深度為 6mm 的條件下進行壓花加工。通過目視或光學顯微鏡來觀察成型拉伸部中的斷裂和針孔（pin hole）的產生。進行 10 次同樣的試驗，以以下的評價標準進行評價的結果作為“成型性”示於表 1 中。

A：成型拉伸部未發生斷裂，也未產生針孔。

B：成型拉伸部發生了允許範圍內的少許斷裂、或產生了針孔的樣品為 10 個樣品中的 1~3 個樣品。

C：成型拉伸部發生了少量斷裂、或產生了針孔的樣品為 10 個樣品中的 1~5 個樣品。

D：成型拉伸部發生了大規模的斷裂、或產生了針孔的樣品為 10 個樣品中的 6 個樣品以上。

【0096】（實施例 6~10）

除在形成第一黏接劑層的第一黏接劑中使用了表 1 所示的黏接劑之外，以與實施例 3 相同的方式製造電池外裝用層積體，進行了與實施例 1 相同的評價。結果示於表 1 中。

【0097】（實施例 11）

除將第一黏接劑層與第一基材層的 120℃ 的乾式層疊變更為 200℃ 的熱層疊之外，以與實施例 3 相同的方式製造電池外裝用層積體，進行了與實施例 1 相同的評價。結果示於表 1 中。

【0098】（實施例 12）

除將第一基材層從嵌段 PP 膜變更為無規 PP 膜之外，以與實施例 3 相同的方式製造電池外裝用層積體，進行了與實施例 1 相同的評價。結果示於表 1 中。

【0099】（實施例 13~14）

除將厚度為 20 μ m 的不銹鋼箔變更為表 1 所示厚度的不銹鋼箔之外，以與實施例 3 相同的方式製造電池外裝用層積體，進行了與實施例 1 相同的評價。結果示於表 1 中。

【0100】（實施例 15）

除將第一以及第二防腐蝕層進行氟化鉻的鍍覆處理，得到厚度為 250 μ m 的第一以及第二防腐蝕層之外，以與實施例 1 相同的方式製造電池外裝用層積體，進行了與實施例 1 相同的評價。結果示於表 1 中。

【0101】（比較例 1）

除使用厚度為 20 μ m 的鋁箔替代不銹鋼箔作為金屬箔，且使用了只具有馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 80℃）、不具有苯酚線型酚醛環氧樹脂的黏接劑作為第一黏接劑之外，以與實施例 11 相同的方式製造電池外裝用層積體，進行了與實施例 1 相同的評價。結果示於表 1 中。

【0102】（比較例 2）

除使用厚度為 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔替代不銹鋼箔作為金屬箔，使用 0.8 質量%的 $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 代替第一以及第二防腐蝕層的 0.8 質量%的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之外，以與實施例 3 相同的方式製造電池外裝用層積體，進行了與實施例 1 相同的評價。結果示於表 1 中。

【0103】（比較例 3）

除使用只具有馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 80°C ）、不具有苯酚線型酚醛環氧樹脂的黏接劑作為第一黏接劑之外，以與實施例 3 相同的方式製造電池外裝用層積體，進行了與實施例 1 相同的評價。結果示於表 1 中。

【0104】（比較例 4）

除未設置第一防腐蝕層以及第二防腐蝕層之外，以與實施例 1 相同的方式製造電池外裝用層積體，進行了與實施例 1 相同的評價。結果示於表 1 中。

【0105】（比較例 5）

除在形成第一黏接劑層的第一黏接劑中使用了表 1 所示的黏接劑之外，以與實施例 3 相同的方式製造電池外裝用層積體，進行了與實施例 1 相同的評價。結果示於表 1 中。

【0106】

[表 1]

	第一 基材層	第一 黏接劑層	層 疊	防腐蝕層		金屬箔	面缺陷	耐電解 液性	水浸漬後	成型性
				種類	膜厚					
實施例 1	bPP	Ad-NV1	乾式	FeCl ₂ 溶液	100 μm	SUS 20 μm	B	A	B	B
實施例 2	bPP	Ad-NV1	乾式	FeCl ₂ 溶液	200 μm	SUS 20 μm	B	A	B	A
實施例 3	bPP	Ad-NV1	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 20 μm	B	A	B	A
實施例 4	bPP	Ad-NV1	乾式	FeCl ₂ 溶液	400 μm	SUS 20 μm	B	A	B	A
實施例 5	bPP	Ad-NV1	乾式	FeCl ₂ 溶液	500 μm	SUS 20 μm	B	B	B	A
實施例 6	bPP	Ad-BPNV	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 20 μm	A	A	B	A
實施例 7	bPP	Ad-PN	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 20 μm	C	B	C	C
實施例 8	bPP	Ad-NV2	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 20 μm	B	A	B	B
實施例 9	bPP	Ad-NV3	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 20 μm	B	A	B	A
實施例 10	bPP	Ad-NV4	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 20 μm	C	B	C	B
實施例 11	bPP	Ad-NV6	熱	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 20 μm	B	A	B	C
實施例 12	rPP	Ad-NV1	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 20 μm	B	A	B	C
實施例 13	bPP	Ad-NV1	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 10 μm	B	A	B	C
實施例 14	bPP	Ad-NV1	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 30 μm	B	A	B	A
實施例 15	bPP	Ad-NV1	乾式	鉻鍍覆	250 μm	SUS 20 μm	B	C	C	C
比較例 1	bPP	Ad-PP	熱	FeCl ₂ 溶液	250 μm	AL 20 μm	D	C	D	D
比較例 2	bPP	Ad-NV1	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	AL 20 μm	D	C	C	D
比較例 3	bPP	Ad-PP	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 20 μm	D	C	D	B
比較例 4	bPP	Ad-NV1	乾式	-	-	SUS 20 μm	D	D	D	C
比較例 5	bPP	Ad-NV5	乾式	FeCl ₂ 溶液	250 μm	SUS 20 μm	D	B	C	B

【0107】 表 1 中，各省略號分別具有以下含義。

(bPP)：嵌段聚丙烯

(rPP)：無規聚丙烯

(Ad-NV1)：含有 100 質量份馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 80℃）、以及 5 質量份線型酚醛環氧樹脂（三菱化學公司製、

商品名：jER154、環氧當量=178）的固體分量為 15%的甲苯溶液黏接劑

（Ad-NV2）：含有 100 質量份馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 80℃）、以及 2 質量份線型酚醛環氧樹脂 jER154 的固體分量為 15%的甲苯溶液黏接劑

（Ad-NV3）：含有 100 質量份馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 80℃）、以及 7 質量份線型酚醛環氧樹脂 jER154 的固體分量為 15%的甲苯溶液黏接劑

（Ad-NV4）：含有 100 質量份馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 80℃）、以及 10 質量份線型酚醛環氧樹脂 jER154 的固體分量為 15%的甲苯溶液黏接劑

（Ad-NV5）：含有 100 質量份馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 80℃）、以及 15 質量份線型酚醛環氧樹脂 jER154 的固體分量為 15%的甲苯溶液黏接劑

（Ad-NV6）：含有 100 質量份馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 140℃）、以及 5 質量份線型酚醛環氧樹脂 jER154 的黏接劑

（Ad-BPNV）：含有 100 質量份馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 80℃）、以及 5 質量份具有雙酚 A 結構的苯酚線型酚醛環氧樹脂（三菱化學製、商品名：jER157S70，黏度=80；環氧當量=210）的固體分量為 15%的甲苯溶液黏接劑

（Ad-PN）：含有 100 質量份馬來酸酐改性聚丙烯（熔點 80℃）、以及 5 質量份苯氧樹脂（三菱化學社製、商品名：Epikote 1001、環氧當量=450）的固體分量 15%的甲苯溶液黏接劑

（Ad-PP）：含有 100 質量份馬來酸酐改性聚丙烯（熔點

140℃) 的黏接劑

(SUS) : 不銹鋼箔

(AL) : 鋁箔

【0108】從表 1 所示結果可以得知，實施例 1~15 的電池外裝用層積體可抑制面缺陷的發生，即使接觸電解液或水時也可降低剝離，且具有良好的成型性，與比較例 1~5 的電池外裝用層積體相比具有優異的特性（加工性・成型性、機械強度、耐化學藥液性・耐水性）。

【0109】〔實施例 16~24〕

在上述實施例 3 中，使用 0.8 質量%的表 2 中所示鹵化金屬代替第一防腐蝕層以及第二防腐蝕層中的 0.8 質量%的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，進行了實施例 16~24 的研究。評價方法、評價標準與實施例 1 等相同。結果示於表 2 中。

【0110】

[表 2]

	鹵化金屬	面缺陷	耐電解液性	水浸漬後	成型性
實施例 16	FeF_3	B	A	B	A
實施例 17	MnF_3	B	A	B	A
實施例 18	MnCl_2	B	B	B	A
實施例 19	CrF_3	B	A	B	A
實施例 20	CrCl_3	B	B	B	A
實施例 21	ZrCl_3	B	B	B	A
實施例 22	TiCl_4	B	B	B	A
實施例 23	CaCl_2	B	C	C	A
實施例 24	AlCl_4	B	C	C	A

【0111】從表 2 所示結果中可以確認，即使使用了各種化合物作為鹵化金屬化合物的情況下，也可以得到本申請的效果。

【符號說明】

【0112】

- 10~層積體
- 11~第一基材層
- 12~第一黏接劑層
- 13~第一防腐蝕層
- 14~不銹鋼箔
- 15~第二基材層
- 16~第二防腐蝕層
- 17~第二黏接劑層
- 20~電池外裝用容器
- 27~鋰離子電池
- 28~符號
- 29、34、54~周緣部
- 30~容器本體
- 31、51~凹部
- 32~凸緣部
- 33~蓋部
- 40、60~二次電池
- 50~層積體
- 52~周圍
- 55~成型體
- 551~第一區域
- 552~第二區域
- L~折線

發明摘要

※ 申請案號：105125708

※ 申請日： 105/08/12

※IPC 分類： H01M 2/02 (2006.01)
B32B 15/085 (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

電池外裝用層積體、電池外裝體以及電池/LAMINATE FOR
BATTERY PACKAGES, BATTERY PACKAGE, AND BATTERY

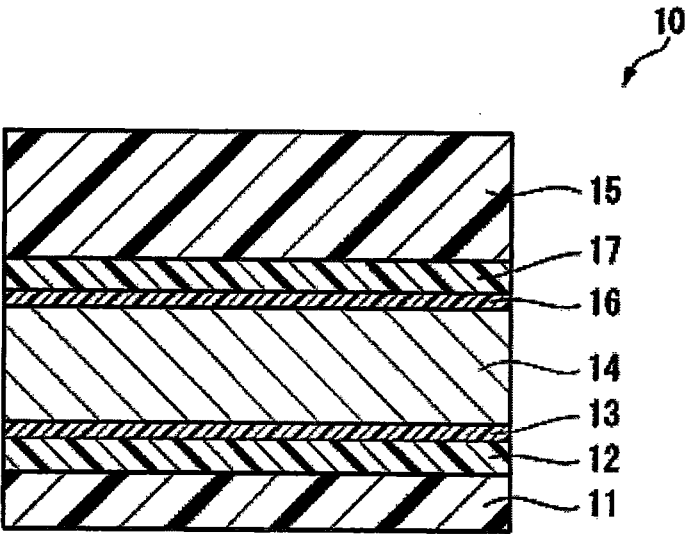
【中文】

本發明提供一種能夠實現薄膜化的新的電池外裝用層積體，其具有優異的特性，且可以以高成品率以及高生產性來製造。所述電池外裝用層積體為至少依次具有第一基材層、第一黏接劑層、第一防腐蝕層、不銹鋼箔、以及第二基材層而成的電池外裝用層積體，其特徵在於，所述第一基材層為由聚烯烴所構成的層，所述第一黏接劑層為由含有 100 質量份酸改性聚烯烴樹脂（A）和 1~20 質量份具有多個環氧基的化合物（B）的黏接劑所構成的層。

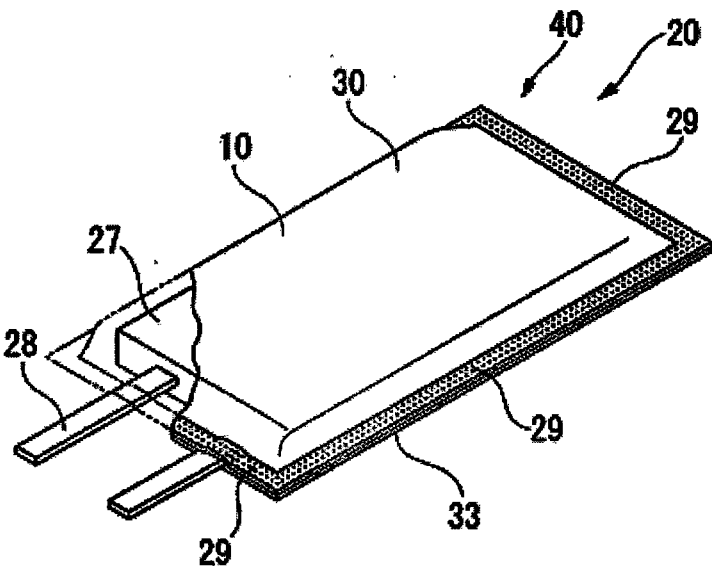
【英文】

The present invention provides a new laminate for battery packages, which is able to achieve the thin film. The new laminate has excellent characteristics and can be manufactured with a high yield and a high productivity. The laminate for battery packages at least has a first substrate layer, a first adhesive agent layer, a first anti-corrosion layer, a stainless steel foil, and a second substrate layer sequentially. The first substrate layer is a layer containing polyolefin, the first adhesive agent layer is a layer composed of an adhesive agent having 100 mass by part of acid-modified polyolefin resin (A) and 1-20 mass by part of compound (B) containing several epoxy groups.

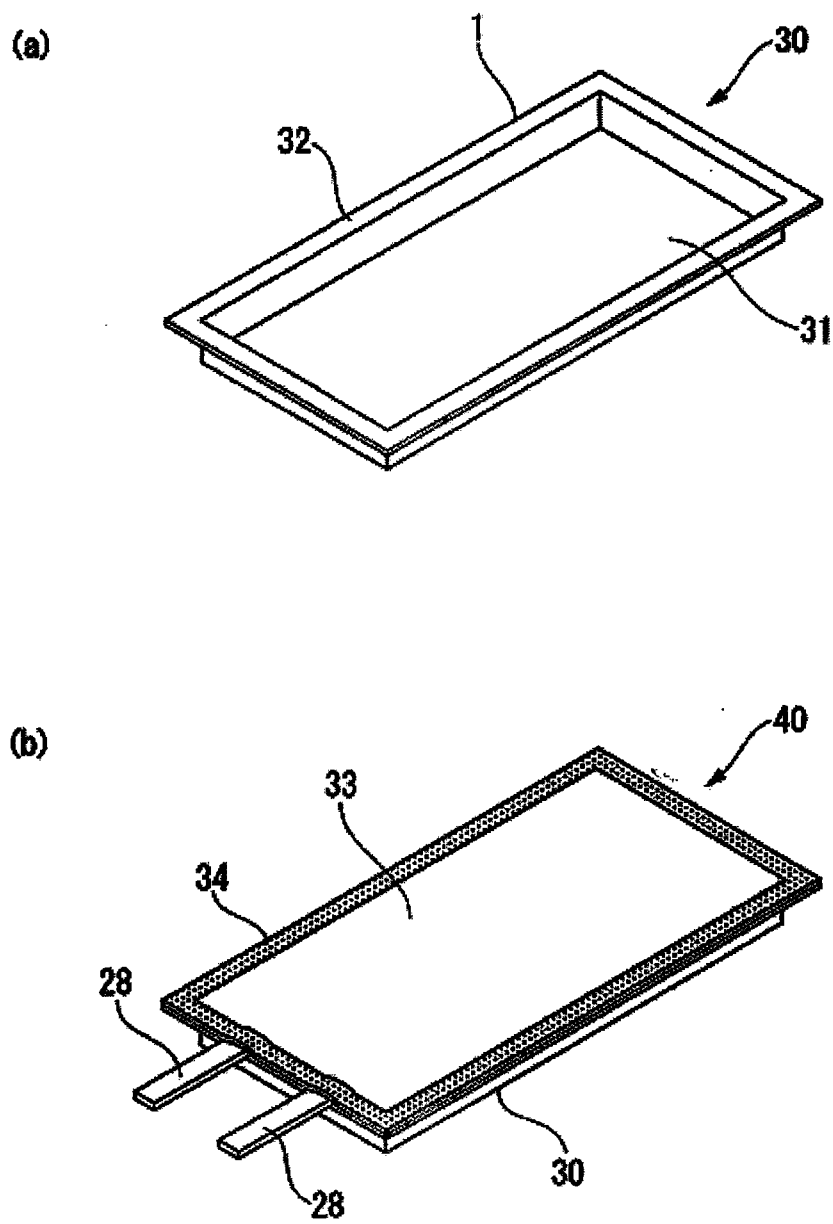
圖式



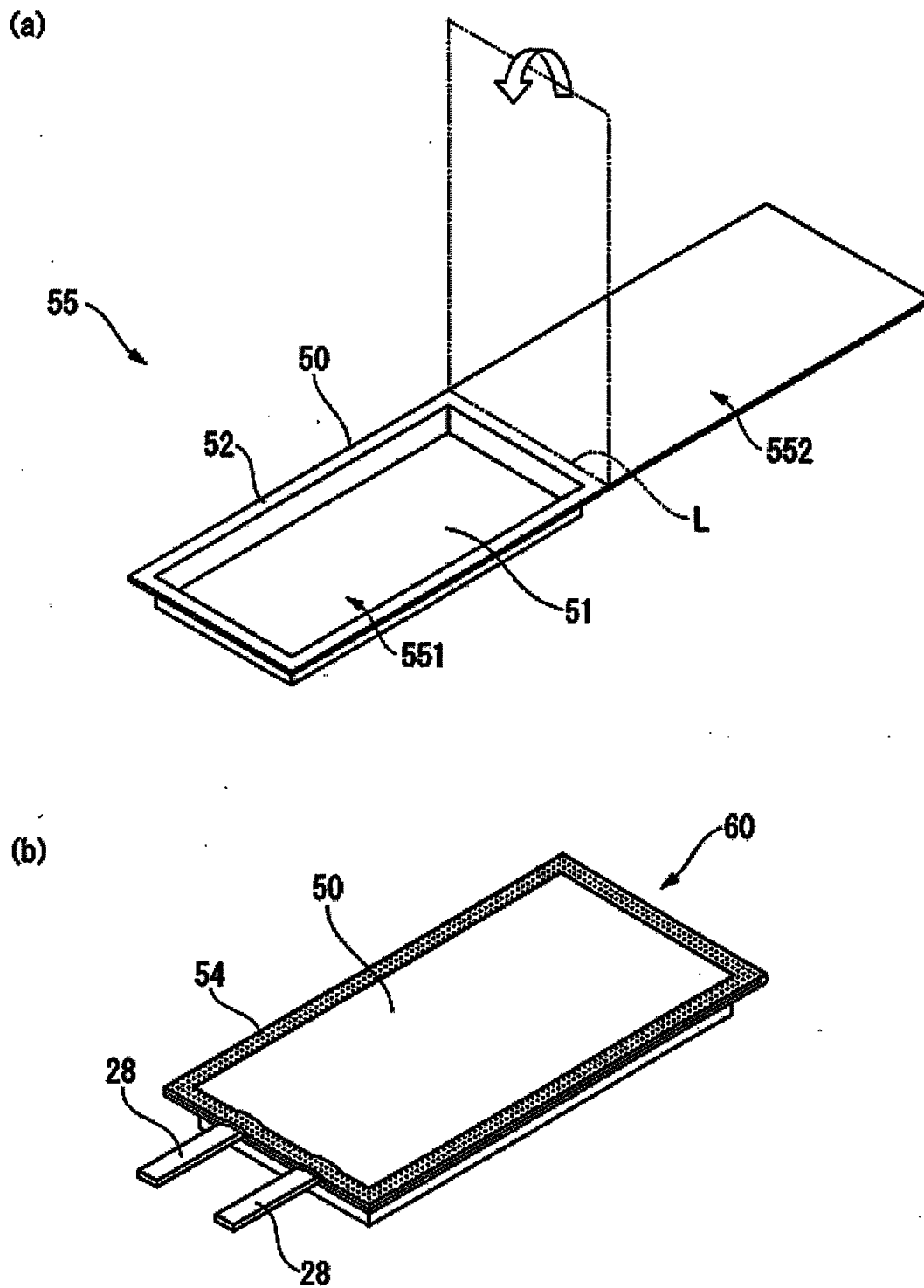
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

【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~第一防腐蝕層

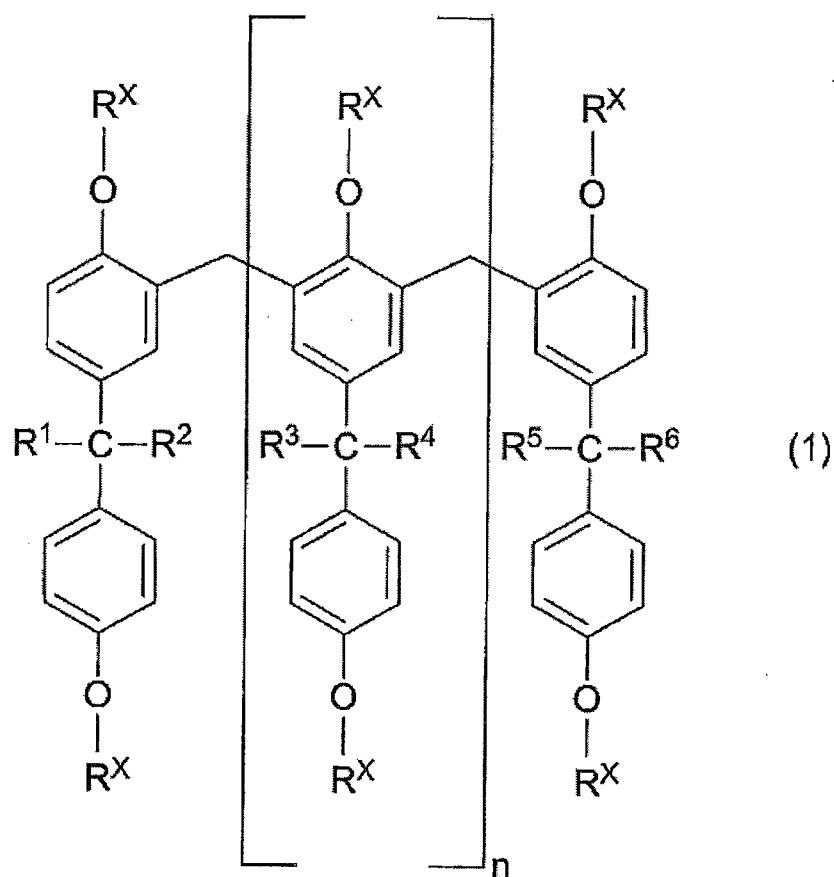
14~不銹鋼箔

15~第二基材層

16~第二防腐蝕層

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】：



申請專利範圍

1. 一種電池外裝用層積體，其為至少依次具有第一基材層、第一黏接劑層、第一防腐蝕層、不銹鋼箔以及第二基材層而成的電池外裝用層積體，其特徵在於，
所述第一基材層為由聚烯烴所構成的層，
所述第一黏接劑層為由含有 100 質量份酸改性聚烯烴樹脂（A）和 1~20 質量份具有多個環氧基的化合物（B）的黏接劑所構成的層，
所述第一防腐蝕層含有鹵化金屬化合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的電池外裝用層積體，其中，
所述具有多個環氧基的化合物為苯酚線型酚醛環氧樹脂。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述的電池外裝用層積體，其中，
所述苯酚線型酚醛環氧樹脂的環氧當量為 100~300。
4. 如申請專利範圍第 2 或 3 項所述的電池外裝用層積體，其中，
所述苯酚線型酚醛環氧樹脂具有雙酚 A 結構。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的電池外裝用層積體，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。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述的電池外裝用層積體，其中，
所述第一防腐蝕層含有具有聚乙烯醇骨架的樹脂、氟化金屬化合物和磷酸化合物。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的電池外裝用層積體，其中，
所述不銹鋼箔的厚度為 10~30 μm 。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的電池外裝用層積體，其中，
所述第一基材層為均聚聚丙烯或嵌段聚丙烯。

9. 一種電池外裝體，其為具有如申請專利範圍第 1~8 項中任一項所述的電池外裝用層積體的電池外裝體，其特徵在於，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側為該內部空間側。
10. 一種電池，其特徵在於，其具有如申請專利範圍第 9 項所述的電池外裝體。