(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 9 月 11 日(11.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/133368 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055688

(22) 国際出願日: 2015 年 2 月 26 日(26.02.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-044167 2014 年 3 月 6 日(06.03.2014) JP
特願 2014-044168 2014 年 3 月 6 日(06.03.2014) JP

(71) 出願人: 凸版印刷株式会社(**TOPPAN PRINTING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東１丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 村木　拓也(**MURAKI Takuya**); 〒1100016 東京都台東区台東１丁目５番１号　凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 山▲崎▼　智彦(**YAMAZAKI Tomohiko**); 〒1100016 東京都台東区台東１丁目５番１号　凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 鈴田　昌由(**SUZUTA Masayoshi**); 〒1100016 東京都台東区台東１丁目５番１号　凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鈴木　史朗, 外(**SUZUKI Shirou** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

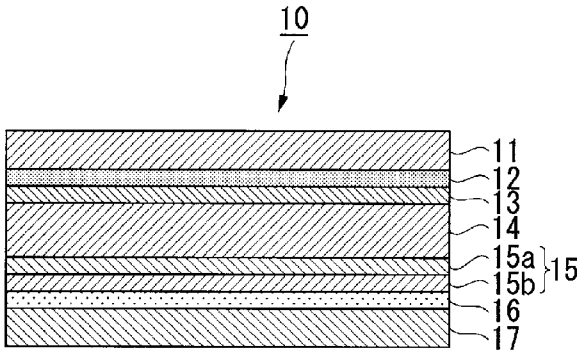
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: SHEATHING MATERIAL FOR LITHIUM BATTERIES

(54) 発明の名称 : リチウム電池用外装材

[図1]



(57) **Abstract**: This sheathing material for lithium batteries is configured from a stacked body obtained by stacking a base material layer, a first adhesive-agent layer, a metal foil layer, a corrosion-inhibiting layer, a second adhesive-agent layer, and a sealant layer, in that order. The corrosion-inhibiting layer includes: a rare-earth-element oxide; and 1-100 parts by mass of phosphoric acid or a phosphoric acid salt per 100 parts by mass of the rare-earth-element oxide. The second adhesive-agent layer comprises an adhesive-agent composition including an acid-modified polyolefin resin and a polyfunctional isocyanate compound. In the infrared absorption spectrum of the second adhesive-agent layer, the ratio (Y/X) of the absorption (Y) due to N-H bending vibration of biuret bonds, to the absorption (X) due to C-H bending vibration of CH_3, is not more than 0.3.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/133368 A1

本発明のリチウム電池用外装材は、基材層と、第一の接着剤層と、金属箔層と、腐食防止処理層と、第二の接着剤層と、シーラント層とが、この順に積層した積層体から構成され、前記腐食防止処理層は、希土類元素酸化物と、前記希土類元素酸化物１００質量部に対して１～１００質量部のリン酸またはリン酸塩とを含み、前記第二の接着剤層は、酸変性ポリオレフィン樹脂と多官能イソシアネート化合物とを含む接着剤組成物からなり、第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルにおいて、CH_3のＣ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｘ）と、ビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）との比（Ｙ／Ｘ）が０．３以下である。

明　細　書

発明の名称 ： リチウム電池用外装材

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム電池用外装材に関する。

本願は、２０１４年３月６日に日本に出願された特願２０１４－０４４１６７号及び２０１４年３月６日に日本に出願された特願２０１４－０４４１６８号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] パソコン、携帯電話などの携帯端末装置、ビデオカメラなどに用いられる民生用途の二次電池として、高エネルギーながらも超薄型化、小型化が可能なリチウムイオン電池が盛んに開発されている。

リチウムイオン電池用の外装材（以下、単に「外装材」ということがある。）としては、従来の金属製の缶に代えて、軽量でかつ電池形状を自由に選択できるという利点から、多層構成のラミネートフィルムが用いられるようになっている。また、このようなラミネートフィルムを使用した外装材は、電池形状の自由度だけでなく、軽量で放熱性が高く、更に低コストであることから、近年発展の著しい、環境負荷の小さいハイブリッド車、電気自動車のバッテリーへの適用も試みられている。

[0003] 上記ラミネートフィルムの構成としては、アルミニウム箔等の金属箔層の一方の面に接着剤層を介してシーラント層（熱融着性フィルム）を積層し、他方の面に接着剤層を介して基材層（プラスチックフィルム）を積層する構成（基材層／接着剤層／金属箔層／接着剤層／シーラント層）が一般的である。

[0004] ラミネートフィルムタイプの外装材を用いたリチウムイオン電池は、例えば、次のように形成される。まず、上述したラミネートフィルムを冷間成型（深絞り成型）を用いて深絞りを行い、成型品を得る。次に成型品中に、電池本体部分として正極材、負極材、およびセパレータと共に、電解液、もし

くは該電解液を含浸させたポリマーゲルからなる電解質層が収容される。このような部材が成型品中に収容された状態で、成型品は、ヒートシールにより熱封止されて形成される。

電解液としては、非プロトン性溶媒（炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル等）にリチウム塩を溶解した電解液が使用される。

前記電解液は、シーラント層に対して浸透性が高い。そのため、リチウムイオン電池においては、シーラント層に浸透した電解液が金属箔層とシーラント層間のラミネート強度を低下させ、最終的に電解液が漏れ出すことがあった。また、電解質である、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$等のリチウム塩は、加水分解反応によりフッ酸を発生させることがある。フッ酸は、金属面の腐食や、ラミネートフィルムの各層間のラミネート強度の低下を引き起こす。そのため、外装材には、電解液やフッ酸に対する腐食防止性能が求められる。

[0005] シーラント層と金属箔層とを接着させる接着剤としては、一般的にジオール成分に多官能イソシアネート化合物を配合したポリウレタン系接着剤が用いられてきた。

しかし、ポリウレタン系接着剤は有機溶媒に対して膨潤し易かった。加えて、ポリウレタン系接着剤を構成するウレタン結合は、電解液やフッ酸に対して耐久性に劣る。

[0006] そこで、電解液によるシーラント層と金属箔層との間のラミネート強度の経時的低下を抑制し、十分な耐電解液性を有する外装材が、例えば、特許文献１に開示されている。この外装材においては、カルボキシ基を有するポリオレフィン樹脂と、多官能イソシアネート化合物とを含有する接着剤からなる層（接着剤層）を介して、シーラント層と金属箔層とが接着されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開２０１０－９２７０３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献１に記載の外装材では、長期間にわたり優れた耐電解液性を発現することは必ずしも容易ではなく、さらなる耐電解液性の向上が求められる。

[0009] ところで、耐電解液性を付与させる目的で、金属箔層のシーラント層側の表面には腐食防止処理層が設けられることもある。この場合、接着剤層を介して腐食防止処理層とシーラント層とが接着することになる。

しかし、上述したように電解質であるリチウム塩の加水分解により発生したフッ酸などが腐食防止処理層と接着剤層との間に浸透し、ラミネート強度の低下を招くことがあった。

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、長期間にわたり優れた耐電解液性を発現できるリチウム電池用外装材の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、以下の態様を有する。

本発明の第一態様のリチウム電池用外装材は、基材層と、第一の接着剤層と、金属箔層と、腐食防止処理層と、第二の接着剤層と、シーラント層とが、この順に積層した積層体から構成され、前記腐食防止処理層は、希土類元素酸化物と、前記希土類元素酸化物１００質量部に対して１～１００質量部のリン酸またはリン酸塩とを含み、前記第二の接着剤層は、酸変性ポリオレフィン樹脂と多官能イソシアネート化合物とを含む接着剤組成物からなり、前記第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルにおいて、CH_3のＣ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｘ）と、ビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）との比（Ｙ／Ｘ）が０．３以下である。

本発明の第二態様のリチウム電池用外装材は、基材層と、第一の接着剤層と、金属箔層と、腐食防止処理層と、第二の接着剤層と、シーラント層とが、この順に積層した積層体から構成され、前記腐食防止処理層は、前記金属箔層に脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理よりなる群から選ばれる少なくとも１種の処理を施して形成され、前記第二の接着剤層は、酸

変性ポリオレフィン樹脂と多官能イソシアネート化合物とを含む接着剤組成物からなり、前記第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルにおいて、CH_3のC－H変角振動に由来する吸収（X）と、ビューレット結合のN－H変角振動に由来する吸収（Y）との比（Y／X）が０．３以下である。

本発明の第一態様及び第二態様のリチウム電池用外装材においては、前記多官能イソシアネート化合物がイソシアヌレート構造を有してもよい。

本発明の第一態様及び第二態様のリチウム電池用外装材においては、前記酸変性ポリオレフィン樹脂が、プロピレンの単独重合体またはプロピレンとエチレンとの共重合体に、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸のエステル、不飽和カルボン酸の酸無水物のエステルよりなる群から選ばれる少なくとも１種をグラフトさせた酸変性ポリオレフィン樹脂であってもよい。

本発明の第一態様のリチウム電池用外装材においては、前記希土類元素酸化物が酸化セリウムであってもよい。

本発明の第一態様及び第二態様のリチウム電池用外装材においては、前記腐食防止処理層はカチオン性ポリマーをさらに含んでもよい。

本発明の第一態様及び第二態様のリチウム電池用外装材においては、前記カチオン性ポリマーが、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンとカルボン酸を有するポリマーとからなるイオン高分子錯体、アクリル主骨格に１級アミンをグラフトさせた１級アミングラフトアクリル樹脂、ポリアリルアミンまたはその誘導体、アミノフェノールよりなる群から選ばれる少なくとも１種であってもよい。

本発明の第一態様及び第二態様のリチウム電池用外装材においては、前記接着剤組成物は、スズ、チタン、ジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の金属を含む有機金属触媒をさらに含んでもよい。

発明の効果

[0012] 本発明の第一態様及び第二態様のリチウム電池用外装材は、長期間にわたり優れた耐電解液性を発現できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の第一実施形態に係るリチウム電池用外装材の一例を示す断面図である。

[図2]実施例Ａ１、Ａ４で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルである。

[図3]実施例Ａ２、Ａ５で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルである。

[図4]実施例Ａ３、Ａ６で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルである。

[図5]比較例Ａ１、Ａ２で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルである。

[図6]本発明の第二実施形態に係るリチウム電池用外装材の一例を示す断面図である。

[図7]実施例Ｂ１、Ｂ４で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルである。

[図8]実施例Ｂ２、Ｂ５で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルである。

[図9]実施例Ｂ３、Ｂ６で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルである。

[図10]比較例Ｂ１、Ｂ２で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0014] （第一実施形態）

以下、本発明の第一実施形態に係るリチウム電池用外装材として、図１に示すリチウム電池用外装材（以下、単に「外装材」という。）１０について説明する。

本実施形態に係る外装材１０は、図１に示すように、基材層１１と、第一の接着剤層１２と、１層構成の腐食防止処理層１３と、金属箔層１４と、２

層構成の腐食防止処理層１５と、第二の接着剤層１６と、シーラント層１７とがこの順に積層された積層体から構成されている。

外装材１０は、基材層１１を最外層、シーラント層１７を最内層として使用される。

[0015] 「基材層」

基材層１１は、リチウム電池を製造する際のヒートシール工程における耐熱性の付与、成形加工や流通の際に起こり得るピンホールの発生の抑制等の役割を果たす。特に大型用途のリチウム電池の外装材の場合等は、耐擦傷性、耐薬品性、絶縁性等も付与できる。

[0016] 基材層１１としては、絶縁性を有する樹脂により形成された樹脂フィルムが好ましい。

該樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリプロピレンフィルム等の延伸フィルム又は未延伸フィルムが挙げられる。

基材層１１の構成は、１層でも２層以上でもよい。例えば、基材層１１は、前記の樹脂フィルムのいずれか１種からなる単層構成の樹脂層であってもよく、前記の樹脂フィルムを２種以上積層した複層構成の樹脂層であってもよい。これらの樹脂層としては、例えば、延伸ポリアミドフィルムまたは無延伸ポリアミドフィルム、延伸ポリエステルフィルムまたは無延伸ポリエステルフィルム、延伸ポリアミドフィルムと延伸ポリエステルフィルムとの２層フィルムなどが挙げられる。

[0017] 基材層１１としては、成形性、耐熱性に優れる点では、延伸ポリアミドフィルムが好ましい。また、基材層１１としては、耐酸性に優れる点では、延伸ポリエステルフィルムが好ましい。また、基材層１１としては、成形性、耐熱性及び耐酸性を両立し易い点では、延伸ポリアミドフィルムと延伸ポリエステルフィルムとの積層フィルムが好ましい。

[0018] 基材層１１の厚さは、成形性、耐熱性、耐ピンホール性、絶縁性の点で、６μｍ以上が好ましく、１０μｍ以上がより好ましい。また、基材層１１の

厚さは、薄膜化、高放熱性の点では、６０μｍ以下が好ましく、４５μｍ以下がより好ましい。

基材層１１が複層構成の樹脂層である場合、前記厚さは、その全体の厚さである。

[0019] 基材層１１の最外面（第一の接着剤層１２が設けられる面とは反対側の表面）には、耐酸性付与剤、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤等の各種添加剤が塗布されていてもよい。

耐酸性付与剤としては、例えば、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン－塩化ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、セルロースエステル、ウレタン樹脂、アクリル樹脂などが挙げられる。

スリップ剤としては、例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド等の脂肪酸アミドなどが挙げられる。

アンチブロッキング剤としては、シリカ等の各種フィラー系のアンチブロッキング剤が好ましい。

これらの添加剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0020] 「第一の接着剤層」

第一の接着剤層１２は、基材層１１と腐食防止処理層１３が形成された金属箔層１４とを接着する層である。

第一の接着剤層１２は、樹脂フィルムと金属箔のラミネートに用いられる公知の接着剤を用いて形成できる。該接着剤としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、カーボネートポリオールなどのポリオールからなる主剤と、２官能以上のイソシアネート化合物からなる硬化剤とを含有するポリウレタン系接着剤が挙げられる。前記主剤に対し前記硬化剤を作用させることでポリウレタン系樹脂が形成される。

[0021] ポリエステルポリオールとしては、少なくとも１種の多塩基酸と、少なくとも１種のジオールを反応させて得られる化合物を用いることが可能である。

多塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸などの脂肪族系二塩基酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族系二塩基酸等の二塩基酸などが挙げられる。

ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール等の脂肪族系ジオール、シクロヘキサンジオール、水添キシリレングリコール等の脂環式系ジオール、キシリレングリコール等の芳香族系ジオールなどが挙げられる。

[0022] また、ポリエステルポリオールとして、上記ポリエステルポリオールの両末端の水酸基を、イソシアネート化合物の単体、または少なくとも一種のイソシアネート化合物からなるアダクト体、ビューレット体もしくはイソシアヌレート体を用いて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールなどが挙げられる。

イソシアネート化合物としては、例えば、２，４－もしくは２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）またはその水素添加物、クルードＴＤＩ、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）またはその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）またはその水素添加物、クルードＭＤＩ、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、２，２，４－もしくは２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシ

ル－４，４’－ジイソシアネート等のジイソシアネート類などが挙げられる。

これらイソシアネート化合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0023] ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのエーテル系のポリオールや、鎖長伸長剤として上述したイソシアネート化合物を作用させたポリエーテルウレタンポリオールを用いることが可能である。

[0024] アクリルポリオールとしては、ポリ（メタ）アクリル酸を主成分とする共重合体が挙げられる。該共重合体としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノマーを筆頭に、アルキル基としてメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基、シクロヘキシル基であるアルキル（メタ）アクリレート系モノマー、さらには、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アルキル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキル（メタ）アクリルアミド（アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等）、Ｎ－アルコキシ（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルコキシ（メタ）アクリルアミド、（アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等）、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有モノマー、（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシラン等のシラン含有モノマー、（メタ）アクリロキシプロピルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマーを共重合させた共重合体が挙げられる。

[0025] カーボネートポリオールとしては、カーボネート化合物とジオールとを反

応させて得られる化合物を用いることが可能である。

カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネートなどを用いることができる。

ジオールとしては、ポリエステルポリオールの説明において先に例示したジオールが挙げられる。

また、上記カーボネートポリオールの末端の水酸基を、上述したイソシアネート化合物により鎖伸長したポリカーボネートウレタンポリオールを用いることが可能である。

[0026] これらの各種ポリオールは、求められる機能や性能に応じて、いずれか１種単独で、または２種以上のブレンドの状態で用いても構わない。

[0027] 硬化剤として用いられる２官能以上のイソシアネート化合物としては、ポリエステルポリオールの説明において先に例示したイソシアネート化合物が挙げられる。

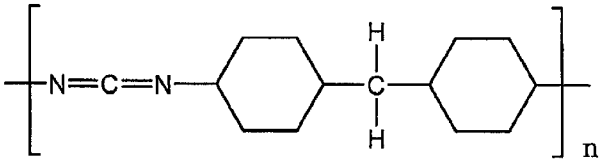
硬化剤の配合量は、主剤１００質量部に対して１～１００質量部が好ましく、５～５０質量部がより好ましい。１質量部より少ないと密着性や電解液耐性という点で性能が発現しないおそれがある。１００質量部より多いと過剰なイソシアネート基が存在することになり、未反応物の残留による接着剤膜質への影響や、硬さに影響を与えるおそれがある。

[0028] 前記ポリウレタン系接着剤に、さらに、接着促進のため、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、リン化合物、シランカップリング剤などを配合することも可能である。

カルボジイミド化合物としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｏ－トルイルカルボジイミド、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルカルボジイミド、Ｎ，Ｎ’－ジ－２，６－ジメチルフェニルカルボジイミド、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）カルボジイミド、Ｎ，Ｎ’－ジオクチルデシルカルボジイミド、Ｎ－トリイル－Ｎ’－シクロヘキシルカルボジイミド、Ｎ，Ｎ’－ジ－２，２－ジ－ｔ－ブチルフェニルカルボジイミド、Ｎ－トリイル－Ｎ’－フェニルカルボジイミド、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｐ－ニトロフェニルカルボジイミ

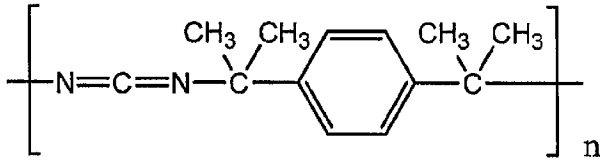
ド、N，N’－ジ－ｐ－アミノフェニルカルボジイミド、N，N’－ジ－ｐ－ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N，N’－ジ－シクロヘキシルカルボジイミド、およびN，N’－ジ－ｐ－トルイルカルボジイミドなどが挙げられる。また、カルボジイミド化合物としては、下記一般式（１）で表される単位を有する化合物、下記一般式（２）で表される単位を有する化合物、下記一般式（３）で表される単位を有する化合物などが挙げられる。

[0029] [化1]



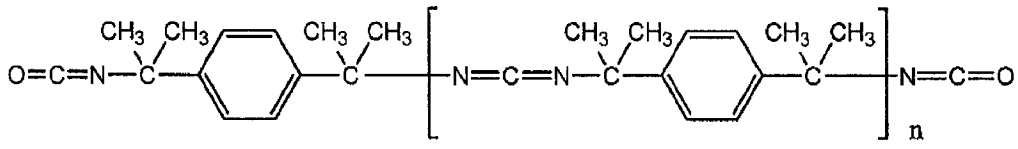
・・・（1）

[0030] [化2]



・・・（2）

[0031] [化3]



・・・（3）

[0032] 一般式（１）～（３）中、ｎはそれぞれ２～３０の整数であり、好ましくは３～２０の整数である。

[0033] オキサゾリン化合物としては、例えば、２－オキサゾリン、２－メチル－２－オキサゾリン、２－フェニル－２－オキサゾリン、２，５－ジメチル－２－オキサゾリン、２，４－ジフェニル－２－オキサゾリン等のモノオキサゾリン化合物、２，２’－（１，３－フェニレン）－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－（１，２－エチレン）－ビス（２－オキサゾリン）、２，

２’－（１，４－ブチレン）－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－（１，４－フェニレン）－ビス（２－オキサゾリン）等のジオキサゾリン化合物などが挙げられる。

[0034] エポキシ化合物としては、例えば、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール等の脂肪族のジオールのジグリシジルエーテル、ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセロール、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、グリセロール、トリメチロールプロパン等の脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ポリオールのポリグリシジルエーテル、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族、芳香族の多価カルボン酸のジグリシジルエステルまたはポリグリシジルエステル、レゾルシノール、ビス－（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス－（ｐ－ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス－（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１，２，２－テトラキス（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン等の多価フェノールのジグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエーテル、Ｎ，Ｎ’－ジグリシジルアニリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ－ジグリシジルトルイジン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ビス－（ｐ－アミノフェニル）メタン等のアミンのＮ－グリシジル誘導体、アミノフェールのトリグリシジル誘導体、トリグリシジルトリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、オルソクレゾール型エポキシ、フェノールノボラック型エポキシなどが挙げられる。

[0035] リン系化合物としては、例えば、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）４，４’－ビフェニレンホスフォナイト、ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトール－ジ－ホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトール－ジ－ホスファイト、２，２－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト、４，４’－ブチリデン－ビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェニル－

ジ－トリデシル）ホスファイト、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ジトリデシルホスファイト－５－ｔ－ブチル－フェニル）ブタン、トリス（ミックスドモノおよびジ－ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、４，４’－イソプロピリデンビス（フェニル－ジアルキルホスファイト）などが挙げられる。

[0036] シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシランなど各種シランカップリング剤を使用することが可能である。

その他、接着剤に求められる性能に応じ、各種添加剤や安定剤を接着剤に配合しても構わない。

[0037] 第一の接着剤層１２の厚さは、１～１０μｍが好ましく、３～５μｍがより好ましい。１μｍ以上であると接着剤としてのラミネート強度が向上し、１０μｍ以下であると外装材１０を冷間成形により深絞り成形品としたときに、該深絞り成形品の絞り隅部においても、電解液雰囲気下での基材層１１－金属箔層１４間の浮きを十分に抑制できる。

[0038] 「金属箔層」

金属箔層１４は、水分が電池内に浸入を防止する水蒸気バリア性を有する。また、金属箔層１４は、深絞り成形をするために延展性を有する。

金属箔層１４としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の各種金属箔を使用することができ、重量（比重）、防湿性、加工性、コストの面から、アルミニウム箔が好ましい。アルミニウム箔からなる金属箔層を「アルミニウム箔層」ともいう。

[0039] 金属箔層１４となるアルミニウム箔としては、公知の軟質アルミニウム箔が使用でき、耐ピンホール性、及び成形時の延展性の点から、鉄を含むアルミニウム箔が好ましい。アルミニウム箔（１００質量％）中の鉄の含有量は、アルミニウム箔の全質量１００質量％に対して、０．１～９．０質量％が好ましく、０．５～２．０質量％がより好ましい。鉄の含有量が下限値（０．１質量％）以上であれば耐ピンホール性、延展性が向上する。鉄の含有量が上限値（９．０質量％）以下であれば、柔軟性が向上する。

アルミニウム箔層の厚さは、バリア性、耐ピンホール性、加工性の点から、９～２００μｍが好ましく、１５～１００μｍがより好ましい。

[0040] 金属箔層１４には、未処理のアルミニウム箔も用いてもよいが、脱脂処理を施したアルミニウム箔を用いることが好ましい。脱脂処理としては、大きく区分するとウェットタイプの脱脂処理とドライタイプの脱脂処理が挙げられる。

ウェットタイプの脱脂処理としては、酸脱脂やアルカリ脱脂などが挙げられる。酸脱脂に使用する酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸などの無機酸が挙げられる。これらの酸は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。また、アルミニウム箔のエッチング効果が向上する点から、必要に応じて鉄（ＩＩＩ）イオンやセリウム（ＩＩＩ）イオンなどの供給源となる各種金属塩を配合してもよい。アルカリ脱脂に使用するアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウムなどの強エッチングタイプのアルカリが挙げられる。また、弱アルカリ系や界面活性剤が配合されたアルカリを用いてもよい。ウェットタイプの脱脂処理は浸漬法やスプレー法で行われる。

ドライタイプの脱脂処理としては、例えば、アルミニウムを焼鈍処理する工程において、その処理時間を長くすることで脱脂処理を行う方法が挙げられる。また、該脱脂処理の他にも、フレーム処理やコロナ処理などが挙げられる。さらには特定波長の紫外線を照射して発生する活性酸素により、汚染物質を酸化分解・除去する脱脂処理を採用してもよい。

脱脂処理が施されるアルミニウム箔の面は、アルミニウム箔の片側面でも両側面でもよい。

[0041]「腐食防止処理層」

腐食防止処理層１３、１５は、電解液あるいはフッ酸による金属箔層１４の腐食を防止するために設けられる層である。

なお、本発明の実施形態において第一の接着剤層１２と金属箔層１４との間の腐食防止処理層１３を「外層側腐食防止処理層１３」といい、金属箔層１４と第二の接着剤層１６との間の腐食防止処理層１５を「内層側腐食防止処理層１５」ともいう。

[0042] 内層側腐食防止処理層１５は、希土類元素酸化物と、該希土類元素酸化物１００質量部に対して１～１００質量部のリン酸またはリン酸塩とを含む層である。内層側腐食防止処理層１５は、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも１種のポリマーをさらに含むことが好ましく、外装材１０の耐電解液性や耐フッ酸性がより向上する観点から、内層側腐食防止処理層１５はカチオン性ポリマーを含むことが特に好ましい。

なお、金属箔層１４上に腐食防止処理層１３、１５などのコーティング層を設ける場合は、一般的にシランカップリング剤を用いて、金属箔層１４と腐食防止処理層１３との界面における密着力又は金属箔層１４と腐食防止処理層１５との界面における密着力を向上させる技術が用いられることがある。しかし、用いるシランカップリング剤に含まれる官能基の種類によっては、後述する腐食防止処理層に含まれる成分とシランカップリング剤とが副反応を起こし、本来の目的の反応に弊害が生じるおそれがある。そのため、腐食防止処理層１３、１５はシランカップリング剤を含まないことが好ましい。

[0043] 本実施形態に係る内層側腐食防止処理層１５は、図１に示すように、第一の内層側腐食防止処理層１５ａと、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂの２層構成となっている。

第一の内層側腐食防止処理層１５ａは金属箔層１４と接する層であり、希土類元素酸化物とリン酸またはリン酸塩を含む。第二の内層側腐食防止処理層１５ｂは後述する第二の接着剤層１６と接する層であり、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも１種のポリマーを含む。

第二の内層側腐食防止処理層１５ｂは、カチオン性ポリマーまたはアニオン性ポリマーを含むことが好ましく、外装材１０の耐電解液性や耐フッ酸性がより向上する観点から、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂはカチオン性ポリマーを含むことが特に好ましい。

[0044] 希土類元素酸化物としては、例えば、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ネオジウム、酸化ランタン等が挙げられる。これらの中でも、電解液耐性の点から、酸化セリウムが好ましい。

第一の内層側腐食防止処理層１５ａを形成させる際には、リン酸またはリン酸塩を分散安定化剤として用い、希土類元素酸化物を分散安定化させてゾルの状態にした化合物（希土類元素酸化物ゾル）を使用してもよい。希土類元素酸化物ゾルには、液体分散媒中に希土類元素酸化物の微粒子（例えば、平均粒径１００ｎｍ以下の粒子）が分散されている。

希土類元素酸化物ゾルの液体分散媒としては、例えば、水系溶媒、アルコール系溶媒、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒等の各種溶媒が挙げられ、水系溶媒が好ましい。

[0045] リン酸またはリン酸塩は、希土類元素酸化物を分散安定化させるだけでなく、リン酸のアルミニウムキレートの能力を利用した金属箔層（特にアルミニウム箔層）との密着性の向上、フッ酸の影響で溶出したアルミニウムイオンの捕獲（すなわち、不動態の形成）により耐電解液性の付与、低温でもリン酸の脱水縮合が起こりやすいことによる第一の内層側腐食防止処理層１５ａの凝集力の向上などが期待できる。凝集力が向上することで、外装材１０の強度物性が良好となる傾向にある。

[0046] リン酸またはリン酸塩などのリン酸化合物としては、例えば、オルトリン

酸、ピロリン酸、メタリン酸、またはこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。また、その他にも、リン酸アルミニウム、リン酸チタン等の各種塩を用いてもよい。機能発現の点では、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、ヘキサメタリン酸、ウルトラメタリン酸等の縮合リン酸、またはこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩（縮合リン酸塩）が好ましい。

特に、ゾル状態の希土類元素酸化物（すなわち、希土類元素酸化物ゾル）を用いて第一の内層側腐食防止処理層１５ａを形成する場合、乾燥造膜性（すなわち、乾燥能力や熱量）を考慮すると、低温での反応性に優れる分散安定化剤が好ましい。このことから、リン酸塩を形成する塩としては、低温での脱水縮合性に優れるナトリウム塩が好ましい。また、リン酸化合物は、水溶性の塩が好ましい。

[0047] リン酸またはその塩の含有量は、希土類元素酸化物１００質量部に対して１～１００質量部であり、５～５０質量部が好ましく、５～２０質量部がより好ましい。リン酸またはその塩の含有量が上記下限値（１質量部）以上であれば、希土類元素酸化物ゾルの安定性が向上し、十分な機能を備えた外装材１０が得られる。一方、リン酸またはその塩の含有量が上記上限値（１００質量部）以下であれば、希土類元素酸化物ゾルの機能が高まり、電解液の浸食を防止する性能に優れた第一の内層側腐食防止処理層１５ａが形成される。

[0048] 第一の内層側腐食防止処理層１５ａの厚さは特に制限されないが、０．０１～１０μｍが好ましい。

なお、第一の内層側腐食防止処理層１５ａの単位面積当たりの質量ａは、０．０１０～０．２００ｇ／ｍ^{2}であることが好ましく、０．０４０～０．１００ｇ／ｍ^{2}であることがより好ましい。質量ａが上記下限値（０．０１０ｇ／ｍ^2）より小さくなると、アルミニウム箔等の金属箔の腐食防止効果を有する希土類元素酸化物や、リン酸またはリン酸塩の絶対量が少なくなるため、耐電解液性や耐フッ酸性が得られにくくなる。一方、質量ａが上記上限値（

０．２００ｇ／ｍ^2）より大きくなると、希土類元素酸化物ゾルの乾燥に伴うゾル・ゲル反応が進行しにくくなり（すなわち、熱量不足になりゾル・ゲル反応が進行しにくくなり）、希土類元素酸化物ゾルの凝集力が低下し、外装材を形成した際の強度物性を低下させる恐れがある。従って、第一の内層側腐食防止処理層１５ａの単位面積当たりの質量ａが上記範囲内であれば、耐電解液性を保持すると共に、希土類元素酸化物ゾルの凝集力を維持できるので、外装材に求められる強度を十分に付与できる。

[0049] カチオン性ポリマーは、耐電解液性や耐フッ酸性に優れる化合物である。その要因としては、フッ素イオンをカチオン性基でトラップすること（アニオンキャッチャー）で、アルミニウム箔のダメージを抑制するためと推測される。

カチオン性ポリマーとしてはアミンを含有するポリマーが挙げられ、具体的には、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンとカルボン酸を有するポリマーとからなるイオン高分子錯体、アクリル主骨格に１級アミンをグラフトさせた１級アミングラフトアクリル樹脂、ポリアリルアミンまたはその誘導体、アミノフェノールなどが挙げられる。これらカチオン性ポリマーは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリアリルアミンまたはその誘導体が好ましい。

[0050] ポリエチレンイミンとイオン高分子錯体を形成するカルボン酸を有するポリマーとしては、ポリアクリル酸またはそのイオン塩などのポリカルボン酸（塩）、あるいはこれにコモノマーを導入させた共重合体や、カルボキシメチルセルロースまたはそのイオン塩などのカルボキシル基を有する多糖類が挙げられる。

ポリアリルアミンとしては、アリルアミン、アリルアミンアミド硫酸塩、ジアリルアミン、ジメチルアリルアミンなどの単独重合体あるいは共重合体を用いることが可能である。これらのアミンはフリーのアミンであっても、酢酸や塩酸によって安定化したアミンであってもよい。また、共重合体成分として、マレイン酸、二酸化イオウなどを用いることも可能である。さらに

、１級アミンを部分メトキシ化させることで熱架橋性を付与させたタイプのポリアリルアミンを用いることも可能である。

なお、アミノフェノールの場合も、１級アミンを部分メトキシ化させることで熱架橋性を付与させたタイプのアミノフェノールを用いることが可能である。

[0051] カチオン性ポリマーは、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂ中で架橋構造を形成していることが好ましい。カチオン性ポリマーが架橋構造を形成していれば、外装材１０の耐水性が向上する。

カチオン性ポリマーが架橋構造を有するためには、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂを形成する際に、カチオン性ポリマーと共に架橋剤を用いればよい。架橋構造を有するカチオン性ポリマーを形成するための架橋剤としては、例えば、多官能イソシアネート化合物、グリシジル化合物、カルボキシ基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物が挙げられる。

[0052] 多官能イソシアネート化合物としては、例えば、第一の接着剤層１２の説明において先に例示したジイソシアネート類；これらジイソシアネート類をトリメチロールプロパン等の多価アルコールと反応させたアダクト体、ジイソシアネート類を水と反応させることで得られたビューレット体、三量体であるイソシアヌレート体等のポリイソシアネート類；これらポリイソシアネート類をアルコール類、ラクタム類、オキシム類等でブロック化させたブロックポリイソシアネートなどが挙げられる。

グリシジル化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類とエピクロルヒドリンを作用させたエポキシ化合物；グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類とエピクロ

ルヒドリンを作用させたエポキシ化合物；フタル酸テレフタル酸、シュウ酸、アジピン酸等のジカルボン酸とエピクロルヒドリンとを作用させたエポキシ化合物などが挙げられる。

カルボキシ基を有する化合物としては、例えば、各種脂肪族あるいは芳香族ジカルボン酸などが挙げられ、さらにはポリ（メタ）アクリル酸やポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ（土類）金属塩を用いてもよい。

オキサゾリン基を有する化合物としては、オキサゾリンユニットを２つ以上有する低分子化合物を用いることができる。また、イソプロペニルオキサゾリンのように重合性モノマーを用いる場合には、アクリル系モノマー、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルなどと共重合させた化合物を用いることができる。

[0053] これら架橋剤はカチオン性ポリマー１００質量部に対して、１～５０質量部配合するのが適切である。架橋剤の配合量が上記下限値（１質量部）より少ないと、架橋構造が不十分となる。一方、配合量が上記上限値（５０質量部）より多くなると、塗液ポットライフが低下する恐れがある。

なお、カチオン性ポリマーが、ポリアリルアミンの１級アミンをメトキシカルボニル化させたポリアリルアミンの誘導体である場合は、カチオン性ポリマーが熱架橋性を有するため、カチオン性ポリマーに架橋剤を配合しなくても、カチオン性ポリマーに架橋剤が配合されていると実質的に同等と見なす。また、カチオン性ポリマーを架橋させる方法としては、上述した架橋剤を用いる以外にも、チタニウムやジルコニウム化合物を架橋剤として用いてイオン架橋などの架橋構造を形成させる方法を用いても構わない。

架橋剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0054] さらに、アミンと官能基を選択的に反応させ、架橋点をシロキサン結合にすることの可能なシランカップリング剤を、架橋剤と併用してもよいが、上述したように、内層側腐食防止処理層１５はシランカップリング剤を含まないことが好ましい。

シランカップリング剤としては、例えば、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－イソシアナートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。特に、カチオン性ポリマーあるいはその共重合物との反応性を考慮するとβ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－イソシアナートプロピルトリエトキシシランが好適である。

[0055] アニオン性ポリマーは、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂの安定性を向上させる化合物である。

一般的に、外装材の用途に限らず、例えば、腐食性化合物によりアルミニウム箔の腐食を防止する目的で設けられる保護層中に、イオンコンタミネーション、特にナトリウムイオンなどのアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが含まれると、このイオンコンタミネーションを起点にして保護層が侵されてしまう場合がある。

第二の内層側腐食防止処理層１５ｂがアニオン性ポリマーを含有していれば、上述した希土類元素酸化物ゾル中に含まれるナトリウムイオンなどのイオンコンタミネーションを固定化させることができ、外装材の耐性を向上させることができる。

[0056] アニオン性ポリマーは、上述したカチオン性ポリマーとは正反対の特性をもつ材料である。具体的にはカルボキシ基を有するポリマーが挙げられ、ポリ（メタ）アクリル酸またはその塩、あるいは（メタ）アクリル酸またはその塩を主成分とする共重合体が挙げられる。共重合体として用いられる成分としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート系モノマー；

（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アルキル（メタ）アクリルアミドやＮ，Ｎ－ジアルキル（メタ）アクリルアミド（アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基、シクロヘキシル基など）、Ｎ－アルコキシ（メタ）アクリルアミドやＮ，Ｎ－ジアルコキシ（メタ）アクリルアミド、（アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基など）、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有モノマー；（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシラン等のシラン含有モノマー；（メタ）アクリロキシプロピルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマーを共重合させた成分などが挙げられる。

[0057] アニオン性ポリマーも、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂ中で架橋構造を形成していることが好ましい。アニオン性ポリマーが架橋構造を形成していれば、外装材１０の耐水性が向上する。

アニオン性ポリマーが架橋構造を有するためには、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂを形成する際に、アニオン性ポリマーと共に架橋剤を用いればよい。架橋構造を有するアニオン性ポリマーを形成するための架橋剤としては、カチオン性ポリマーの説明において先に例示した架橋剤が挙げられる。

架橋剤はアニオン性ポリマー１００質量部に対して、１～５０質量部配合するのが適切である。架橋剤の配合量が上記下限値（１質量部）より少ないと、架橋構造が不十分となる。一方、配合量が上記上限値（５０質量部）より多くなると、塗液ポットライフが低下する恐れがある。

架橋剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、架橋剤とシランカップリング剤を併用してもよいが、上述したように、内層側腐食防止処理層１５はシランカップリング剤を含まないことが好ましい。

シランカップリング剤としては、カチオン性ポリマーの説明において先に例示したシランカップリング剤が挙げられる。

[0058] 図１に示すように、第一の内層側腐食防止処理層１５ａは、金属箔層１４上に直接積層している。第一の内層側腐食防止処理層１５ａは、実質上、希土類元素酸化物のゾル粒子が密集した構造となっている。一方、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂは、ゾル粒子が密集した第一の内層側腐食防止処理層１５ａの間隙を埋めながら、かつ第一の内層側腐食防止処理層１５ａ上に積層している。すなわち、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂを構成するカチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも１種のポリマーを含む材料（以下、「コーティング組成物（ｂ）」ともいう。）が、第一の内層側腐食防止処理層１５ａの間隙に浸透しながら第一の内層側腐食防止処理層１５ａ上に塗工され、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂを形成する。この際、第一の内層側腐食防止処理層１５ａの間隙に浸透したコーティング組成物（ｂ）が熱架橋されることで、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂは第一の内層側腐食防止処理層１５ａを保護する保護層として機能する効果を発現する。

[0059] 第二の内層側腐食防止処理層１５ｂが第一の内層側腐食防止処理層１５ａを保護する保護層として機能する役割をより効果的に発現するためには、第一の内層側腐食防止処理層１５ａの単位面積当たりの質量ａ（ｇ／ｍ^2）と、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂの単位面積当たりの質量ｂ（ｇ／ｍ^2）との関係が、２≧ｂ／ａを満たすことが好ましい。

各層の質量の関係（ｂ／ａ）が上記範囲を超える場合でも、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂが第一の内層側腐食防止処理層１５ａを保護する保護層として機能する役割を果たすことは可能である。しかしながら、この場合、第一の内層側腐食防止処理層１５ａの間隙を埋める割合に加えて、第一の内層側腐食防止処理層１５ａ上に積層される第二の内層側腐食防止処理層１５ｂの割合が必要以上に増えることになる。第二の内層側腐食防止処理層１５ｂ中のカチオン性ポリマーおよび／またはアニオン性ポリマー（カチオン

性ポリマーおよびアニオン性ポリマーの少なくとも一方）は、単独で存在する場合と、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂ中において第一の内層側腐食防止処理層１５ａ中の希土類元素酸化物や、リン酸またはリン酸塩と複合化する場合とがある。単独で存在する場合に比べて、複合化する場合では、耐電解液性や耐フッ酸性の機能をより効果的に発現する傾向にある。従って、各層の質量の関係（ｂ／ａ）が上記範囲を超えると、結果として第一の内層側腐食防止処理層１５ａ中の希土類元素酸化物や、リン酸またはリン酸塩と複合化せずに単独で存在するカチオン性ポリマーおよび／またはアニオン性ポリマーの割合が増える。このため、耐電解液性や耐フッ酸性の機能が十分に発揮されなくなる場合があり、耐電解液性や耐フッ酸性が低下する恐れがある。また、コーティング組成物（ｂ）の塗工量が増えるので、硬化しにくくなる場合もある。コーティング組成物（ｂ）を十分に硬化させるためには、乾燥温度を高く設定したり、硬化時間を長く設定したりすればよいが、その結果、生産性が低下する恐れがある。よって、生産性を維持しつつ、耐電解液性や耐フッ酸性を向上させる観点から、各層の質量の関係（ｂ／ａ）は２≧ｂ／ａであることが好ましく、１．５≧ｂ／ａ≧０．０１であることがより好ましく、１．０≧ｂ／ａ≧０．１であることが特に好ましい。

なお、上記関係は層の質量を基準として表しているが、各層の比重を求めることができれば、上記関係（質量関係）を内層側腐食防止処理層１５全体の厚さに換算することもできる。

[0060] 外層側腐食防止処理層１３の材料としては、金属箔層１４の腐食を防止できる材料であれば特に制限されないが、外層側腐食防止処理層１３は、例えば、希土類元素酸化物と、該希土類元素酸化物１００質量部に対して１～１００質量部のリン酸またはリン酸塩とを含むことが好ましい。さらに、カチオン性ポリマーやアニオン性ポリマーを含んでいてもよく、これらポリマーは架橋剤により架橋構造を形成していてもよい。ただし、上述したように、外層側腐食防止処理層１３はシランカップリング剤を含まないことが好ましい。

希土類元素酸化物、リン酸またはリン酸塩、カチオン性ポリマー、アニオン性ポリマー、架橋剤としては、内層側腐食防止処理層１５の説明において先に例示した希土類元素酸化物、リン酸またはリン酸塩、カチオン性ポリマー、アニオン性ポリマー、架橋剤などが挙げられる。

[0061]「第二の接着剤層」

第二の接着剤層１６は、内層側腐食防止処理層１５が形成された金属箔層１４とシーラント層１７とを接着する層である。

本実施形態に係る第二の接着剤層１６は、酸変性ポリオレフィン樹脂と多官能イソシアネート化合物とを含む接着剤組成物からなる層である。

[0062] 第二の接着剤層１６は、以下の特徴を有する。

すなわち、第二の接着剤層１６の赤外吸収スペクトルにおいて、CH_3のＣ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｘ）と、ビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）との比（Ｙ／Ｘ）が０．３以下である。

CH_3のＣ－Ｈ変角振動は、１３８０±１０cm^{-1}の領域にピーク（吸収ピーク）が現れる。このＣ－Ｈ変角振動は、接着剤組成物に含まれる酸変性ポリオレフィン樹脂中のCH_3に由来する。CH_3のＣ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｘ）は、１３８０±１０cm^{-1}の領域に現れるピークの強度である。

一方、ビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動は、１５２０±１０cm^{-1}の領域にピーク（吸収ピーク）が現れる。このＮ－Ｈ変角振動は、接着剤組成物からなる第二の接着剤層１６中のビューレット結合に由来する。ビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）は、１５２０±１０cm^{-1}の領域に現れるピークの強度である。

[0063] ビューレット結合は、多官能イソシアネート化合物そのものに含まれていたり、多官能イソシアネート化合物が接着剤組成物中や大気中の水と副反応（ビューレット反応）を起こすことにより生じたりする。

多官能イソシアネート化合物にビューレット結合が含まれるのは、主に多官能イソシアネート化合物としてビューレット体を用いる場合である。また、アダクト体やイソシアヌレート体を製造する際に副生成物としてビューレ

ット体が混入することがあるため、多官能イソシアネート化合物としてアダクト体やイソシアヌレート体を用いる場合でも、多官能イソシアネート化合物にビューレット結合が含まれることがある。

また、ビューレット反応は、多官能イソシアネート化合物の保管中や、外装材１０の製造において、必要に応じて実施されるエージング処理の際に起こりやすい。エージング処理は接着促進を目的とし、例えば、金属箔層１４と基材層１１とを貼り合わせた後や、金属箔層１４とシーラント層１７とを貼り合わせた後に実施される。保管温度やエージング温度が高くなるに連れて、ビューレット反応が進行し易くなる傾向にある。

[0064] 接着剤組成物中のビューレット結合の割合が増えると、理由は定かではないが、耐電解液性が低下する。

Ｙ／Ｘは、第二の接着剤層１６中のビューレット結合の割合の指標である。Ｙ／Ｘの値が小さいほど多官能イソシアネート化合物に含まれるビューレット結合の割合が少ないことや、多官能イソシアネート化合物と水との副反応（ビューレット反応）が抑制されることを意味する。Ｙ／Ｘが０．３以下であれば、第二の接着剤層１６中のビューレット結合の割合が十分に軽減されているので、長期間にわたり優れた耐電解液性を発現できる。

[0065] Ｙ／Ｘは、多官能イソシアネート化合物の種類や、多官能イソシアネート化合物と酸変性ポリオレフィン樹脂との副反応（ビューレット反応）を抑制することで制御できる。

例えば、多官能イソシアネート化合物として純度の高いイソシアヌレート体（すなわち、副生成物であるビューレット体が十分に除去されたイソシアヌレート体）を用いれば、Ｙ／Ｘの値を小さくできる。また、外装材１０の製造においてエージング温度を低くすれば、副反応を抑制できるので、Ｙ／Ｘの値を小さくできる。さらに、接着剤組成物に後述する有機金属触媒を配合しておくことでも、副反応を抑制できることもある。

[0066] Ｙ／Ｘは、例えば、以下のようにして求めることができる。

まず、外装材１０をアルカリ性水溶液（例えば、水酸化ナトリウム水溶液

等）に浸漬させ、金属箔層１４を完全に溶解させる。その後、シーラント層１７側に残っている第二の接着剤層１６について、ＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換型赤外分光光度計）を用い、反射法により第二の接着剤層１６の露出した面の赤外吸収スペクトルを測定する。得られた赤外吸収スペクトルより、CH_3のＣ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｘ）とビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）を求め、その比率（Ｙ／Ｘ）を算出する。

[0067] ここで、吸収（Ｘ）および吸収（Ｙ）の具体的な求め方について、図２を参照しながら説明する。

上述した方法で赤外吸収スペクトルを測定すると、例えば、図２に示すような赤外吸収スペクトルを得る。

CH_3のＣ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｘ）は下記式（１）より求められ、ビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）は下記式（２）より求められる。

吸収（Ｘ）＝（ベースラインの透過率）－（１３８０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの透過率）・・・（１）

吸収（Ｙ）＝（ベースラインの透過率）－（１５２０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの透過率）・・・（２）

図２に示す場合、ベースラインの透過率は１００％であり、１３８０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの透過率は６０％であり、１５２０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの透過率は９５．６％である。よって、CH_3のＣ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｘ）は４０であり、ビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）は４．４であるため、Ｙ／Ｘは０．１１となる。

[0068] 粘着剤組成物に含まれる酸変性ポリオレフィン樹脂は、酸性基をポリオレフィン樹脂に導入して得られている。酸性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基などが挙げられ、カルボキシ基が特に好ましい。

カルボキシ基をポリオレフィン樹脂に導入した酸変性ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂に、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸のエステル、不飽和カルボン酸の酸無

水物のエステルよりなる群から選ばれる少なくとも１種を、ラジカル開始剤の存在下でグラフトさせた酸変性ポリオレフィン樹脂が挙げられる。以下、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸のエステル、不飽和カルボン酸の酸無水物のエステルを総称して「グラフト化合物」ということがある。

[0069] ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン－αオレフィン共重合体、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、プロピレン－αオレフィン共重合体、プロピレン－エチレン－αオレフィン共重合体（多元共重合体）などが挙げられる。これらの中でも、ホモポリプロピレン（プロピレンの単独重合体）、プロピレン－αオレフィン共重合体が好ましい。プロピレン－αオレフィン共重合体としては、プロピレンとエチレンとの共重合体が好ましい。

不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ［２，２，１］ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸などが挙げられる。

不飽和カルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ［２，２，１］ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

不飽和カルボン酸もしくはその酸無水物のエステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマール酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル、ビシクロ［２，２，１］ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸ジメチルなどが挙げられる。

[0070] 酸変性ポリオレフィン樹脂中のグラフト化合物の割合は、ポリオレフィン樹脂１００質量部に対して、０．２～１００質量部が好ましい。

グラフト反応の温度条件は、５０～２５０℃が好ましく、６０～２００℃

がより好ましい。

反応時間は製造方法にも左右されるが、二軸押出機による溶融グラフト反応の場合、押出機の滞留時間内が好ましい。具体的には、２～３０分が好ましく、５～１０分がより好ましい。

グラフト反応は、常圧、加圧いずれの条件下においても実施できる。

ラジカル開始剤としては、有機過酸化物が挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、アルキルパーオキサイド、アリールパーオキサイド、アシルパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシカーボネート、パーオキシエステル、ハイドロパーオキサイドなどが挙げられる。これらの有機過酸化物は、温度条件と反応時間によって適宜選択できる。前記した二軸押出機による溶融グラフト反応の場合、アルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステルが好ましく、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ－ｔ－ブチルペルオキシ－ヘキシン－３、ジクミルペルオキシドがより好ましい。

[0071] 酸変性ポリオレフィン樹脂は、有機溶媒に溶解あるいは分散させ、溶液状で用いることが好ましい。

有機溶媒としては、例えば、トルエン等の芳香族系有機溶媒；シクロヘキサン等の脂環式系有機溶媒；酢酸エチル等のエステル系有機溶媒；アセトン等のケトン系有機溶媒などが挙げられる。

[0072] 酸変性ポリオレフィン樹脂は、結晶性や非晶性などがあり、外装材１０に求められる特性に応じて使い分けることができる。電解液の膨潤性、耐熱性、有機溶媒への溶解・分散性を考慮した場合、低結晶性の酸変性ポリオレフィン樹脂が好ましい。

[0073] 粘着剤組成物に含まれる多官能イソシアネート化合物としては、内層側腐食防止処理層１５の説明において、架橋構造を有するカチオン性ポリマーを形成するための架橋剤として先に例示した多官能イソシアネート化合物などが挙げられ、特にイソシアヌレート体が好ましい。

上述したように、ポリイソシアネート類には、アダクト体、ビューレット

体、イソシアヌレート体などがある。アダクト体は、通常、ジイソシアネート類をトリメチロールプロパン等の多価アルコールと反応させて得られ、ウレタン結合を有する。このウレタン結合は、上述したように、電解液やフッ酸に対して耐性が低い傾向にある。ビューレット体は、通常、ジイソシアネート類を水と反応させることで得られ、ビューレット結合を有する。ビューレット体は、１５２０±１０ｃｍ$^{-1}$の領域に吸収帯が存在するため、多官能イソシアネート化合物としてビューレット体を用いると、ビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）が増加するため、Ｙ／Ｘも大きくなる傾向にある。

従って、多官能イソシアネート化合物としては、イソシアヌレート体（すなわち、イソシアヌレート構造）であることが好ましい。ただし、Ｙ／Ｘが０．３以下であれば、アダクト体やビューレット体を併用してもよい。

[0074] 接着剤組成物は、有機金属触媒をさらに含むことが好ましい。接着剤組成物が有機金属触媒を含んでいれば、多官能イソシアネート化合物と水との副反応（ビューレット反応）を抑制できることもある。かかる理由は以下のように考えられる。

有機金属触媒は、ビューレット反応の一段前の反応（ウレア反応）を促進させる傾向がある。接着剤組成物が有機金属触媒を含んでいると、接着剤組成物に含まれる過剰な多官能イソシアネート化合物がウレアと反応する。その結果、ビューレット結合を形成する反応ではなく、多官能イソシアネート化合物と水とが反応して得られるカルバミン酸またはその脱炭酸により得られるアミンと、多官能イソシアネート化合物との反応が促進されると考えられる。加えて、ビューレット結合よりもウレア結合が形成されやすくなり、ビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）が減少すると考えられる。

[0075] 有機金属触媒としては、スズ、チタン、ジルコニウムなどの金属を１種以上含む化合物が挙げられる。具体的には、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリス（アセチルアセトネート）エチルアセトアセ

テート、ジブチル錫ジラウレートなどが挙げられる。

有機金属触媒の含有量は、接着剤組成物の固形分（ただし、有機金属触媒を除く）１００質量部に対して、０．１～１質量部が好ましい。

[0076] 接着剤組成物は、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤等の各種添加剤を配合してもよい。

なお、金属箔層とシーラント層とを接着させるために用いる一般的な接着剤には、シランカップリング剤が含まれている場合がある。これは、シランカップリング剤を配合することで接着を促進し、接着強度を高め、耐電解液性を向上させるためである。しかし、シランカップリング剤を配合する接着剤を用いると、シランカップリング剤に含まれる官能基の種類によっては、接着剤層に含まれるシランカップリング剤以外の成分とシランカップリング剤とが副反応を起こし、本来の目的の架橋反応に弊害が生じるおそれがある。そのため、第二の接着剤層１６を形成する接着剤組成物には、シランカップリング剤が含まれていないことが好ましい。

本発明の実施形態であれば、第二の接着剤層１６は上述した接着剤組成物より形成されるため、耐電解液性に優れる外装材１０が得られる。よって、接着剤組成物には接着を促進する目的でシランカップリング剤を配合する必要がなく、接着剤組成物はシランカップリング剤を含まないことが好ましい。

[0077] 第二の接着剤層１６の厚さは、３～５０μｍが好ましく、１０～４０μｍがより好ましい。第二の接着剤層１６の厚さが下限値（３μｍ）以上であれば、優れた接着性が得られやすい。第二の接着剤層１６の厚さが上限値（５０μｍ）以下であれば、外装材１０の側端面から透過する水分量が低減される。

[0078] 「シーラント層」

シーラント層１７は、外装材１０にヒートシールによる封止性を付与する層である。

シーラント層１７を構成する材質としては、例えば、ポリオレフィン樹脂

、または酸変性ポリオレフィン樹脂が挙げられる。これらポリオレフィン樹脂および酸変性ポリオレフィン樹脂としては、第二の接着剤層１６の説明において先に例示した樹脂が挙げられる。

[0079] シーラント層１７は、単層フィルムであっても、複数の層を積層させた多層フィルムであってもよい。必要とされる機能に応じて、例えば、防湿性を付与するという点ではエチレン－環状オレフィン共重合体やポリメチルペンテンなどの樹脂を介在させた多層フィルムを用いてもよい。

さらに、シーラント層１７には各種添加剤、例えば、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤などを配合してもよい。

シーラント層１７の厚さは、１０～１００μｍであることが好ましく、２０～５０μｍであることがより好ましい。

[0080] 「リチウム電池用外装材の製造方法」

図１に示す外装材１０は、例えば、以下の工程（１）～（３）を有する製造方法により製造できる。

（１）金属箔層１４の一方の面（第１面）に、外層側腐食防止処理層１３を形成した後、第一の接着剤層１２を介して基材層１１を貼り合わせる工程。

（２）金属箔層１４の他方の面（第２面、基材層１１を貼り合わせる面とは反対側の面）に、内層側腐食防止処理層１５を形成する工程。

（３）金属箔層１４の内層側腐食防止処理層１５を形成した側に、第二の接着剤層１６を介してシーラント層１７を貼り合わせる工程。

[0081] 工程（１）：

外層側腐食防止処理層１３は、外層側腐食防止処理層１３を形成する材料（以下、コーティング組成物（ｃ）」ともいう。）を、金属箔層１４の片面（一方の面）へ塗工し、乾燥・硬化・焼き付けを行いうことで形成される。

塗工方法としては、公知の方法が用いられるが、例えば、グラビアコーター、グラビアリバースコーター、ロールコーター、リバースロールコーター

、ダイコーター、バーコーター、キスコーター、コンマコーターなどが挙げられる。

なお、金属箔層１４としてアルミニウム箔を用いる場合、上述したように、未処理のアルミニウム箔を用いてもよく、ウェットタイプまたはドライタイプにて脱脂処理を施したアルミニウム箔を用いてもよい。

[0082] 次いで、外層側腐食防止処理層１３上に、第一の接着剤層１２を介して基材層１１を貼り合わせる。貼り合わせる方法としては、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネーションなどの公知の手法を採用できる。これらの中でもドライラミネートの手法を用いることが好ましい。

第一の接着剤層１２を形成する接着剤としては、上述した第一の接着剤層１２で説明したポリウレタン系接着剤が好ましい。

接着剤のドライ塗布量は、１～１０ｇ／ｍ^{2}が好ましく、３～７ｇ／ｍ^{2}がより好ましい。

金属箔層１４の一方の面に基材層１１を貼り合わせた後、接着促進のため、室温～１００℃の範囲内でエージング（養生）処理を行ってもかまわない。

[0083] 工程（２）：

内層側腐食防止処理層１５は、金属箔層１４の他方の面（基材層１１が貼り合わせる面とは反対側の面）に、第一の内層側腐食防止処理層１５ａを形成した後に、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂを形成することで得られる。

具体的には、まず、希土類元素酸化物と、希土類元素酸化物１００質量部に対して１～１００質量部のリン酸またはリン酸塩とを含む材料（以下、「コーティング組成物（ａ）」ともいう。）を、金属箔層１４の片面へ塗工し、乾燥・硬化・焼き付けを行い、第一の内層側腐食防止処理層１５ａを形成する。次いで、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも１種のポリマーと、必要に応じて該ポリマーに架橋構

造を付与するための架橋剤等を含む材料（コーティング組成物（ｂ））を、第一の内層側腐食防止処理層１５ａ上に塗工する。その後、乾燥・硬化・焼き付けを行い、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂを形成する。

塗工方法としては、工程（１）の説明において先に例示した各種塗工方法が挙げられる。

[0084] 工程（３）：

金属箔層１４の内層側腐食防止処理層１５側に、第二の接着剤層１６を介してシーラント層１７を貼り合わせる方法としては、ドライプロセスとウェットプロセスが挙げられる。

ドライプロセスの場合は、内層側腐食防止処理層１５上に、上述した第二の接着剤層１６で説明した接着剤組成物をドライラミネートし、さらにインフレーション法またはキャスト法により得られるシーラント層１７を積層して、外装材１０を製造する。なお、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂはこの押出ラミネーションの際にインラインで設けてもよい。その後、コーティング組成物（ｂ）と接着剤組成物との密着性を向上させる目的で、熱処理（エージング処理や熱ラミネーションなど）を施すことも可能である。本発明の実施形態においては、上述したような層構成を形成させることで、押出ラミネート時の少ない熱量でも密着性に優れる外装材１０が得られる。エージング処理等の熱処理を行う場合は、上述したビューレット反応が進行する場合があるため、エージング温度や熱ラミネーションの温度は高すぎないことが好ましい。具体的には、エージング温度は２５～４５℃が好ましく、熱ラミネーションの温度は３０～４０℃が好ましい。

また、インフレーション法またはキャスト法にて、第二の接着剤層１６とシーラント層１７とで多層フィルムを作成し、該多層フィルムを内層側腐食防止処理層１５上に熱ラミネーションにより積層させることも可能である。

[0085] ウェットプロセスの場合は、第二の接着剤層１６を形成する接着剤組成物の分散液を、内層側腐食防止処理層１５上に塗工し、所定の温度（接着剤組成物に含まれる酸変性ポリオレフィン樹脂の融点以上の温度）で溶媒を飛ば

し、ポリマーを溶融軟化させて、焼き付けを行う。その後、シーラント層１７を熱ラミネーションなどの熱処理により積層させて、外装材１０を製造する。

塗工方法としては、工程（１）の説明において先に例示した各種塗工方法が挙げられる。

[0086]「作用効果」

以上説明した本実施形態に係る外装材は、基材層と、第一の接着剤層と、１層構成の腐食防止処理層（外層側腐食防止処理層）と、金属箔層と、２層構成の腐食防止処理層（内層側腐食防止処理層）と、第二の接着剤層と、シーラント層とが、この順に積層した積層体から構成される。

第二の接着剤層は、酸変性ポリオレフィン樹脂と多官能イソシアネート化合物とを含む接着剤組成物からなり、上述したＹ／Ｘが０．３以下である層である。

[0087] 上述したように、電解液はシーラント層に対して浸透性が高いため、電解液や、電解質であるリチウム塩が加水分解により発生したフッ酸などが腐食防止処理層と接着剤層との間に浸透する。

しかし、本実施形態に係る外装材であれば、特定の接着剤組成物からなる第二の接着剤層を備えるので、長期間にわたり優れた耐電解液性を発現でき、ラミネート強度の低下を抑制できる。

[0088] また、内層側腐食防止処理層は希土類元素酸化物とリン酸またはリン酸塩を含む。リン酸またはリン酸塩は、希土類元素酸化物の分散安定化だけでなく、金属箔層（特にアルミニウム箔層）の腐食に対するインヒビター効果を付与させることができる。さらに、リン酸またはリン酸塩の金属箔層（特にアルミニウム箔層）への密着性を向上させることも可能となり、耐電解液性という点で相乗的な効果を発現できる。

[0089] さらに、内層側腐食防止処理層が、上述した第一の内層側腐食防止処理層と第二の内層側腐食防止処理層とからなる多層構成であれば、より耐フッ酸性に優れ、高機能な腐食防止処理層を実現できる。係る理由は以下のように

考えられる。

カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーはフッ酸のトラップという点で非常に効果的な材料である。また、架橋剤を添加することにより、耐水性も向上できる。従って内層側腐食防止処理層が、図１に示すようにカチオン性ポリマーまたはアニオン性ポリマーを含む第二の内層側腐食防止処理層１５ｂを備えることで、耐電解液性、耐フッ酸性、耐水性がより向上する。

しかしながら、カチオン性ポリマーまたはアニオン性ポリマーを含む層は金属箔を腐食から守る機能は持たない。そこで、図１に示すように内層側腐食防止処理層１５を、第二の内層側腐食防止処理層１５ｂと共に、希土類元素酸化物とリン酸またはリン酸塩とを含む第一の内層側腐食防止処理層１５ａを備えた多層構成を形成することにより、アルミニウム箔などの金属箔の腐食防止効果が得られるようになる。

[0090] 「第一実施形態の変形例」

本発明の第一実施形態に係る外装材は、上述した実施形態に限定されない。図１に示す内層側腐食防止処理層１５は、第一の内層側腐食防止処理層１５ａと第二の内層側腐食防止処理層１５ｂとからなる２層構成であるが、内層側腐食防止処理層１５は単層構成でもよいし、３層以上の構成でもよい。例えば、３層構成の腐食防止処理層としては、希土類元素酸化物とリン酸またはリン酸塩とを含む層と、アニオン性ポリマーを含む層と、カチオン性ポリマーを含む層とが順に積層した構成を有する腐食防止処理層；希土類元素酸化物とリン酸またはリン酸塩とを含む層と、カチオン性ポリマーを含む層と、アニオン性ポリマーを含む層とが順に積層した構成を有する腐食防止処理層などが挙げられる。ただし、希土類元素酸化物とリン酸またはリン酸塩とを含む層が金属箔層側に位置する。

[0091] さらに、図１に示す外装材１０においては、金属箔層１４の両面に腐食防止処理層１３、１５が設けられているが、少なくとも金属箔層１４の第二の接着剤層１６に向いている面に内層側腐食防止処理層１５が設けられていれば、金属箔層１４の第一の接着剤層１２に向いている面には、外層側腐食防

止処理層１３は設けられていなくてもよい。

[0092]（第二実施形態）

以下、本発明の第二実施形態に係るリチウム電池用外装材の一例として、図６に示すリチウム電池用外装材（以下、単に「外装材」という。）１１０について説明する。図６において、第一実施形態と同一部材には同一符号を付して、その説明は省略または簡略化する。

本実施形態に係る外装材１１０は、図６に示すように、基材層１１と、第一の接着剤層１２と、１層構成の腐食防止処理層１３と、金属箔層１４と、２層構成の腐食防止処理層１１５と、第二の接着剤層１６と、シーラント層１７とがこの順に積層された積層体から構成されている。

外装材１１０は、基材層１１を最外層、シーラント層１７を最内層として使用される。

外装材１１０において、基材層１１、第一の接着剤層１２、腐食防止処理層１３、金属箔層１４、及びシーラント層１７の構成は、第一実施形態と同じであるため、説明を省略する。

本実施形態に係る腐食防止処理層１１５は、上述した第一実施形態に係る腐食防止処理層１５とは異なっている。以下の説明では、腐食防止処理層１１５を中心に説明する。

[0093]「腐食防止処理層」

腐食防止処理層１１５は、電解液あるいはフッ酸による金属箔層１４の腐食を防止するために設けられる層である。

なお、本発明の実施形態において金属箔層１４と第二の接着剤層１６との間の腐食防止処理層１１５を「内層側腐食防止処理層１１５」ともいう。

[0094] 内層側腐食防止処理層１１５は、金属箔層１４に脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理よりなる群から選ばれる少なくとも１種の処理を施して形成される。内層側腐食防止処理層１１５は、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも１種のポリマーを含むことが好ましく、外装材１１０の耐電解液性や耐フッ酸性がより向上

する観点から、内層側腐食防止処理層１１５はカチオン性ポリマーを含むことが特に好ましい。

なお、金属箔層１４上に腐食防止処理層１３、１１５などのコーティング層を設ける場合は、一般的にシランカップリング剤を用いて、金属箔層１４と腐食防止処理層１３との界面における密着力又は金属箔層１４と腐食防止処理層１１５との界面における密着力を向上させる技術が用いられることがある。しかし、用いるシランカップリング剤に含まれる官能基の種類によっては、後述する腐食防止処理層に含まれる成分とシランカップリング剤とが副反応を起こし、本来の目的の反応に弊害が生じるおそれがある。そのため、腐食防止処理層１３、１１５はシランカップリング剤を含まないことが好ましい。

以下、脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理を総称して「腐食防止処理」という。

[0095] 本実施形態に係る内層側腐食防止処理層１１５は、図６に示すように、第一の内層側腐食防止処理層１１５ａと、第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂの２層構成となっている。

第一の内層側腐食防止処理層１１５ａは金属箔層１４と接する層であり、金属箔層１４に腐食防止処理を施して形成される。第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂは後述する第二の接着剤層１６と接する層であり、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも１種のポリマーを含む。

第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂは、カチオン性ポリマーまたはアニオン性ポリマーを含むことが好ましく、外装材１１０の耐電解液性や耐フッ酸性がより向上する観点から、第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂはカチオン性ポリマーを含むことが特に好ましい。

[0096] 脱脂処理としては、酸脱脂、アルカリ脱脂が挙げられる。酸脱脂としては上述した硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸などの無機酸を単独あるいはこれらを混合して得られた酸を用いる方法などが挙げられる。また酸脱脂として、一ナ

トリウム二フッ化アンモニウムなどのフッ素含有化合物を上記無機酸で溶解させた酸脱脂剤を用いることで、金属箔層１４の脱脂効果だけでなく不動態である金属のフッ化物を形成させることが可能であり、耐フッ酸性という点で有効である。アルカリ脱脂としては、水酸化ナトリウムなどを用いる方法が挙げられる。

熱水変成処理としては、例えば、トリエタノールアミンを添加した沸騰水中に金属箔を浸漬処理することで得られるベーマイト処理が挙げられる。

陽極酸化処理としては、例えば、アルマイト処理が挙げられる。

化成処理は、浸漬型、塗工型が挙げられる。浸漬型の化成処理としては、例えば、クロメート処理、ジルコニウム処理、チタニウム処理、バナジウム処理、モリブデン処理、リン酸カルシウム処理、水酸化ストロンチウム処理、セリウム処理、ルテニウム処理、あるいはこれらの混合相からなる各種化成処理が挙げられる。一方、塗工型の化成処理としては、腐食防止性能を有するコーティング剤を金属箔層１４上に塗工する方法が挙げられる。

これら腐食防止処理のうち、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理のいずれかで腐食防止処理層の少なくとも一部を形成する場合は、事前に上述した脱脂処理を行うことが好ましい。なお、金属箔層１４として脱脂処理済みのアルミニウム箔を用いる場合は、内層側腐食防止処理層１１５の形成において改めて脱脂処理する必要なはい。

[0097] 塗工型の化成処理に用いられるコーティング剤は、３価クロムを含有する。

塗工型の化成処理に用いられるコーティング剤には、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも１種のポリマーが含まれていてもよい。

この場合、第一の内層側腐食防止処理層１１５ａと第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂの両方にポリマーが含まれることになる。

[0098] カチオン性ポリマーは、耐電解液性や耐フッ酸性に優れる化合物である。その要因としては、フッ素イオンをカチオン性基でトラップすること（アニ

オンキャッチャー）で、アルミニウム箔のダメージを抑制するためと推測される。

カチオン性ポリマーとしてはアミンを含有するポリマーが挙げられ、具体的には、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンとカルボン酸を有するポリマーとからなるイオン高分子錯体、アクリル主骨格に１級アミンをグラフトさせた１級アミングラフトアクリル樹脂、ポリアリルアミンまたはその誘導体、アミノフェノールなどが挙げられる。これらカチオン性ポリマーは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリアリルアミンまたはその誘導体が好ましい。

[0099] ポリエチレンイミンとイオン高分子錯体を形成するカルボン酸を有するポリマーとしては、ポリアクリル酸またはそのイオン塩などのポリカルボン酸（塩）、あるいはこれにコモノマーを導入させた共重合体や、カルボキシメチルセルロースまたはそのイオン塩などのカルボキシル基を有する多糖類が挙げられる。

ポリアリルアミンとしては、アリルアミン、アリルアミンアミド硫酸塩、ジアリルアミン、ジメチルアリルアミンなどの単独重合体あるいは共重合体を用いることが可能である。これらのアミンはフリーのアミンであっても、酢酸や塩酸によって安定化したアミンであってもよい。また、共重合体成分として、マレイン酸、二酸化イオウなどを用いることも可能である。さらに、１級アミンを部分メトキシ化させることで熱架橋性を付与させたタイプのポリアリルアミンを用いることも可能である。

なお、アミノフェノールの場合も、１級アミンを部分メトキシ化させることで熱架橋性を付与させたタイプのアミノフェノールを用いることが可能である。

[0100] カチオン性ポリマーは、第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂ中で架橋構造を形成していることが好ましい。カチオン性ポリマーが架橋構造を形成していれば、外装材１１０の耐水性が向上する。

カチオン性ポリマーが架橋構造を有するためには、第二の内層側腐食防止

処理層１１５ｂを形成する際に、カチオン性ポリマーと共に架橋剤を用いればよい。架橋構造を有するカチオン性ポリマーを形成するための架橋剤としては、例えば、多官能イソシアネート化合物、グリシジル化合物、カルボキシ基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物が挙げられる。

なお、塗工型の化成処理に用いられるコーティング剤にカチオン性ポリマーが含まれている場合、カチオン性ポリマーは第一の内層側腐食防止処理層１１５ａ中でも架橋構造を形成していることが好ましい。第一の内層側腐食防止処理層１１５ａ中でも架橋構造を有するカチオン性ポリマーを形成するためには、塗工型の化成処理に用いられるコーティング剤に架橋剤を含有させればよい。

[0101] 多官能イソシアネート化合物としては、例えば、第一の接着剤層１２の説明において先に例示したジイソシアネート類；これらジイソシアネート類をトリメチロールプロパン等の多価アルコールと反応させたアダクト体、ジイソシアネート類を水と反応させることで得られたビューレット体、三量体であるイソシアヌレート体等のポリイソシアネート類；これらポリイソシアネート類をアルコール類、ラクタム類、オキシム類等でブロック化させたブロックポリイソシアネートなどが挙げられる。

グリシジル化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類とエピクロルヒドリンを作用させたエポキシ化合物；グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類とエピクロルヒドリンを作用させたエポキシ化合物；フタル酸テレフタル酸、シュウ酸、アジピン酸等のジカルボン酸とエピクロルヒドリンとを作用させたエポキシ化合物などが挙げられる。

カルボキシ基を有する化合物としては、例えば、各種脂肪族あるいは芳香族ジカルボン酸などが挙げられ、さらにはポリ（メタ）アクリル酸やポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ（土類）金属塩を用いてもよい。

オキサゾリン基を有する化合物としては、オキサゾリンユニットを２つ以上有する低分子化合物を用いることができる。また、イソプロペニルオキサゾリンのように重合性モノマーを用いる場合には、アクリル系モノマー、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルなどと共重合させた共重合体を用いることができる。

[0102] これら架橋剤はカチオン性ポリマー１００質量部に対して、１～５０質量部配合するのが適切である。架橋剤の配合量が上記下限値（１質量部）より少ないと、架橋構造が不十分となる。一方、配合量が上記上限値（５０質量部）より多くなると、塗液ポットライフが低下する恐れがある。

なお、カチオン性ポリマーが、ポリアリルアミンの１級アミンをメトキシカルボニル化させたポリアリルアミンの誘導体である場合は、カチオン性ポリマーが熱架橋性を有するため、カチオン性ポリマーに架橋剤を配合しなくても、カチオン性ポリマーに架橋剤が配合されていると実質的に同等と見なす。また、カチオン性ポリマーを架橋させる方法としては、上述した架橋剤を用いる以外にも、チタニウムやジルコニウム化合物を架橋剤として用いてイオン架橋などの架橋構造を形成させる方法を用いても構わない。

架橋剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0103] さらに、アミンと官能基を選択的に反応させ、架橋点をシロキサン結合にすることの可能なシランカップリング剤を、架橋剤と併用してもよいが、上述したように、内層側腐食防止処理層１１５はシランカップリング剤を含まないことが好ましい。

シランカップリング剤としては、例えば、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－クロロプ

ロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－イソシアナートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。特に、カチオン性ポリマーあるいはその共重合物との反応性を考慮するとβ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－イソシアナートプロピルトリエトキシシランが好適である。

[0104] アニオン性ポリマーは、第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂの安定性を向上させる化合物である。

一般的に、外装材の用途に限らず、例えば、腐食性化合物によりアルミニウム箔の腐食を防止する目的で設けられる保護層中に、イオンコンタミネーション、特にナトリウムイオンなどのアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが含まれると、このイオンコンタミネーションを起点にして保護層が侵されてしまう場合がある。

第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂがアニオン性ポリマーを含有していればイオンコンタミネーションを固定化させることができ、外装材の耐性を向上させることができる。

[0105] アニオン性ポリマーは、上述したカチオン性ポリマーとは正反対の特性をもつ材料である。具体的にはカルボキシ基を有するポリマーが挙げられ、ポリ（メタ）アクリル酸またはその塩、あるいは（メタ）アクリル酸またはその塩を主成分とする共重合体が挙げられる。共重合体として用いられる成分としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート系モノマー；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アルキル（メタ）アクリルアミドやＮ，Ｎ－ジアルキル（メタ）アクリルアミド（アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基、シクロヘキシル基など）、Ｎ－アルコ

キシ（メタ）アクリルアミドやＮ，Ｎ－ジアルコキシ（メタ）アクリルアミド、（アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基など）、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有モノマー；（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシラン等のシラン含有モノマー；（メタ）アクリロキシプロピルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマーを共重合させた成分などが挙げられる。

[0106] アニオン性ポリマーも、第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂ中で架橋構造を形成していることが好ましい。アニオン性ポリマーが架橋構造を形成していれば、外装材１１０の耐水性が向上する。

アニオン性ポリマーが架橋構造を有するためには、第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂを形成する際に、アニオン性ポリマーと共に架橋剤を用いればよい。架橋構造を有するアニオン性ポリマーを形成するための架橋剤としては、カチオン性ポリマーの説明において先に例示した架橋剤が挙げられる。

なお、塗工型の化成処理に用いられるコーティング剤にアニオン性ポリマーが含まれている場合、アニオン性ポリマーは第一の内層側腐食防止処理層１１５ａ中でも架橋構造を形成していることが好ましい。第一の内層側腐食防止処理層１１５ａ中でもアニオン性ポリマーが架橋構造を有するためには、塗工型の化成処理に用いられるコーティング剤に架橋剤を含有させればよい。

[0107] 架橋剤はアニオン性ポリマー１００質量部に対して、１～５０質量部配合するのが適切である。架橋剤の配合量が上記下限値（１質量部）より少ないと、架橋構造が不十分となる。一方、配合量が上記上限値（５０質量部）より多くなると、塗液ポットライフが低下する恐れがある。

架橋剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、架橋剤とシランカップリング剤を併用してもよいが、上述したように、内層側腐食防止処理層１１５はシランカップリング剤を含まないことが好ましい。シランカップリング剤としては、カチオン性ポリマーの説明において先に例示したシランカップリング剤が挙げられる。

[0108] 図６に示す内層側腐食防止処理層１１５は、第一の内層側腐食防止処理層１１５ａと第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂとからなる２層構成であるが、内層側腐食防止処理層１１５は単層構成でもよいし、３層以上の構成でもよい。

内層側腐食防止処理層１１５としては、以下の処理層（ａ）～（ｋ）が挙げられる。

[0109] （ａ）腐食防止処理で形成した層上に、カチオン性ポリマーで形成した層が積層された複層。

（ｂ）腐食防止処理で形成した層上に、アニオン性ポリマーで形成した層が積層された複層。

（ｃ）腐食防止処理で形成した層上に、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーで形成した層が積層された複層。

（ｄ）腐食防止処理で形成した層上に、カチオン性ポリマーで形成した層とアニオン性ポリマーで形成した層が順次積層された複層。

（ｅ）腐食防止処理で形成した層上に、アニオン性ポリマーで形成した層とカチオン性ポリマーで形成した層が順次積層された複層。

（ｆ）腐食防止処理で形成され、カチオン性ポリマーを含む層。

（ｇ）腐食防止処理で形成され、アニオン性ポリマーを含む層。

（ｈ）腐食防止処理で形成され、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーを含む層。

（ｉ）腐食防止処理で形成され、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーを含まない層。

（ｊ）前記（ｆ）の層上にアニオン性ポリマーで形成した層が積層された

複層。

（ｋ）前記（ｇ）の層上にカチオン性ポリマーで形成した層が積層された複層。

なお、処理層（ａ）～（ｅ）において、腐食防止処理で形成した層はカチオン性ポリマーおよび／またはアニオン性ポリマーを含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

[0110] 処理層（ａ）～（ｃ）において、腐食防止処理で形成した層が金属箔層１４に接する層であり、カチオン性ポリマーおよび／またはアニオン性ポリマーで形成した層が第二の接着剤層１６に接する層である。

処理層（ｄ）において、腐食防止処理で形成した層が金属箔層１４に接する層であり、アニオン性ポリマーで形成した層が第二の接着剤層１６に接する層である。

処理層（ｅ）において、腐食防止処理で形成した層が金属箔層１４に接する層であり、カチオン性ポリマーで形成した層が第二の接着剤層１６に接する層である。

処理層（ｆ）～（ｈ）において、腐食防止処理で形成され、カチオン性ポリマーおよび／またはアニオン性ポリマーを含む層は、金属箔層１４と第二の接着剤層１６の両方に接する層である。

処理層（ｉ）において、腐食防止処理で形成され、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーを含まない層は、金属箔層１４と第二の接着剤層１６の両方に接する層である。

処理層（ｊ）において、（ｆ）の層が金属箔層１４に接する層であり、アニオン性ポリマーで形成した層が第二の接着剤層１６に接する層である。

処理層（ｋ）において、（ｇ）の層が金属箔層１４に接する層であり、カチオン性ポリマーで形成した層が第二の接着剤層１６に接する層である。

[0111] 処理層（ａ）～（ｃ）は、例えば、以下のようにして形成される。

まず、金属箔層１４の表面（第一の接着剤層１２が形成される面とは反対側の面、以下、この面を「被処理面」ともいう。）に、脱脂処理、熱水変成

処理、陽極酸化処理、化成処理よりなる群から選ばれる少なくとも１種の処理を施し、腐食防止処理で形成した層を得る。カチオン性ポリマーおよび／またはアニオン性ポリマーを含む、腐食防止処理で形成した層を得るには、３価クロムと、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも１種のポリマーと、必要に応じて該ポリマーに架橋構造を付与するための架橋剤等を含むコーティング剤を用い、塗工型の化成処理で金属箔層１４の被処理面を処理すればよい。

次いで、この腐食防止処理で形成した層上に、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも１種のポリマーと、必要に応じて該ポリマーに架橋構造を付与するための架橋剤等を含む材料を塗工し、乾燥・硬化・焼き付けを行い、カチオン性ポリマーおよび／またはアニオン性ポリマーで形成した層を得る。

塗工方法としては、公知の方法が用いられるが、例えば、グラビアコーター、グラビアリバースコーター、ロールコーター、リバースロールコーター、ダイコーター、バーコーター、キスコーター、コンマコーターなどが挙げられる。

[0112] 処理層（ｄ）は、例えば、以下のようにして形成される。

まず、処理層（ａ）～（ｃ）と同様にして金属箔層１４の被処理面に処理を施し、腐食防止処理で形成した層を得る。

次いで、この腐食防止処理で形成した層上に、カチオン性ポリマーと、必要に応じてカチオンポリマーに架橋構造を付与するための架橋剤等を含む材料を塗工し、乾燥・硬化・焼き付けを行い、カチオン性ポリマーで形成した層を得る。

次いで、このカチオン性ポリマーで形成した層上に、アニオン性ポリマーと、必要に応じてアニオンポリマーに架橋構造を付与する架橋剤等を含む材料を塗工し、乾燥・硬化・焼き付けを行い、アニオン性ポリマーで形成した層を得る。

処理層（ｅ）は、処理層（ｄ）の形成工程において、カチオン性ポリマー

で形成した層とアニオン性ポリマーで形成した層の形成順序を入れ替えることで形成される。

[0113] 処理層（ｆ）～（ｈ）は、例えば、以下のようにして形成される。

３価クロムと、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも１種のポリマーと、必要に応じて該ポリマーに架橋構造を付与するための架橋剤等を含むコーティング剤を金属箔層１４の被処理面に塗工し、乾燥・硬化・焼き付けを行い、腐食防止処理で形成され、カチオン性ポリマーおよび／またはアニオン性ポリマーを含む層を得る。

処理層（ｉ）は、処理層（ｆ）～（ｈ）の形成工程において、３価クロムを含み、かつカチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーを含まないコーティング剤を用いることで形成される。

[0114] 処理層（ｊ）は、例えば、以下のようにして形成される。

前記（ｆ）の層上に、アニオン性ポリマーと、必要に応じてアニオンポリマーに架橋構造を付与するための架橋剤等を含む材料を塗工し、乾燥・硬化・焼き付けを行い、アニオン性ポリマーで形成した層を得る。

[0115] 処理層（ｋ）は、例えば、以下のようにして形成される。

前記（ｇ）の層上に、カチオン性ポリマーと、必要に応じてカチオンポリマーに架橋構造を付与するための架橋剤等を含む材料を塗工し、乾燥・硬化・焼き付けを行い、カチオン性ポリマーで形成した層を得る。

[0116] なお、上述した腐食防止処理のうち脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、浸漬型の化成処理、特に熱水変成処理、陽極酸化処理、浸漬型の化成処理は、処理剤によって金属箔層１４の被処理面を溶解させ、耐腐食性に優れる化合物（例えば、金属箔層１４がアルミニウム箔層の場合は、ベーマイトやアルマイト等のアルミニウム化合物）を形成させる。このため、金属箔層１４から腐食防止処理で形成された層までの間、共連続構造を有する積層体が得られる。

[0117] 内層側腐食防止処理層１１５の単位面積当たりの質量は、０．００５～２．０００ｇ／ｍ^{2}であることが好ましく、０．０１０～０．１００ｇ／ｍ^{2}で

あることがより好ましい。質量が上記下限値（０．００５ｇ／ｍ²）以上であれば、電解液によって金属箔層１４が浸食されることを抑制する効果が得られやすい。また、質量が上記上限値（２．０００ｇ／ｍ²）を超えても、電解液によって金属箔層１４が浸食されることを抑制する効果はほとんど変わらなくなる。

なお、上記内容では単位面積当たりの質量で記載しているが、比重が分かれば、質量から内層側腐食防止処理層１１５の厚さに換算することも可能である。

[0118] 外層側腐食防止処理層１３の材料としては、金属箔層１４の腐食を防止できる材料であれば特に制限されないが、外層側腐食防止処理層１３は、例えば、希土類元素酸化物と、該希土類元素酸化物１００質量部に対して１～１００質量部のリン酸またはリン酸塩とを含むことが好ましい。さらに、カチオン性ポリマーやアニオン性ポリマーを含んでいてもよく、これらポリマーは架橋剤により架橋構造を形成していてもよい。ただし、上述したように、外層側腐食防止処理層１３はシランカップリング剤を含まないことが好ましい。

希土類元素酸化物としては、例えば、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ネオジウム、酸化ランタン等が挙げられる。これらの中でも、電解液耐性の点から、酸化セリウムが好ましい。

リン酸またはリン酸塩などのリン酸化合物としては、例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、またはこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。また、その他にも、リン酸アルミニウム、リン酸チタン等の各種塩を用いてもよい。機能発現の点では、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、ヘキサメタリン酸、ウルトラメタリン酸等の縮合リン酸、またはこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩（縮合リン酸塩）が好ましい。

カチオン性ポリマー、アニオン性ポリマー、架橋剤としては、内層側腐食防止処理層１１５の説明において先に例示したカチオン性ポリマー、アニオ

ン性ポリマー、架橋剤などが挙げられる。

[0119] 「第二の接着剤層」

第二の接着剤層１６は、内層側腐食防止処理層１１５が形成された金属箔層１４とシーラント層１７とを接着する層である。本実施形態に係る第二の接着剤層１６は、上述した第一実施形態と同じであるため、説明を省略する。

[0120] 「リチウム電池用外装材の製造方法」

図６に示す外装材１１０は、例えば、以下の工程（１）～（３）を有する製造方法により製造できる。

（１）金属箔層１４の一方の面（第１面）に、外層側腐食防止処理層１３を形成した後、第一の接着剤層１２を介して基材層１１を貼り合わせる工程。

（２）金属箔層１４の他方の面（第２面、基材層１１を貼り合わせる面とは反対側の面）に、内層側腐食防止処理層１１５を形成する工程。

（３）金属箔層１４の内層側腐食防止処理層１１５を形成した側に、第二の接着剤層１６を介してシーラント層１７を貼り合わせる工程。

[0121] 工程（１）：

外層側腐食防止処理層１３は、外層側腐食防止処理層１３を形成する材料を、金属箔層１４の片面（一方の面）へ塗工し、乾燥・硬化・焼き付けを行いうことで形成される。

塗工方法としては、処理層（ａ）～（ｃ）の形成方法の説明において先に例示した各種塗工方法が挙げられる。

なお、金属箔層１４としてアルミニウム箔を用いる場合、上述したように、未処理のアルミニウム箔を用いてもよく、ウェットタイプの脱脂処理またはドライタイプの脱脂処理にて脱脂処理を施したアルミニウム箔を用いてもよい。

[0122] 次いで、外層側腐食防止処理層１３上に、第一の接着剤層１２を介して基材層１１を貼り合わせる。貼り合わせる方法は、上述した第一実施形態と同

じであるため、説明を省略する。

[0123] 工程（２）：

内層側腐食防止処理層１１５は、金属箔層１４の他方の面（基材層１１を貼り合わせる面とは反対側の面）に、上述した腐食防止処理などを施すことにより形成できる。具体的な形成方法は、処理層（ａ）～（ｃ）、（ｊ）、（ｋ）の形成方法において先に例示した方法が挙げられる。

なお、内層側腐食防止処理層１１５が単層構成または３層以上の構成である場合は、処理層（ｄ）～（ｉ）の形成方法において先に例示した方法により形成できる。

[0124] 工程（３）：

金属箔層１４の内層側腐食防止処理層１１５側に、第二の接着剤層１６を介してシーラント層１７を貼り合わせる方法としては、ドライプロセスとウェットプロセスが挙げられる。

ドライプロセスの場合は、内層側腐食防止処理層１１５上に、上述した第二の接着剤層１６で説明した接着剤組成物をドライラミネートし、さらにインフレーション法またはキャスト法により得られるシーラント層１７を積層して、外装材１１０を製造する。なお、第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂはこの押出ラミネーションの際にインラインで設けてもよい。その後、コーティング組成物（ｂ）と接着剤組成物との密着性を向上させる目的で、熱処理（エージング処理や熱ラミネーションなど）を施すことも可能であるが、本発明の実施形態においては、上述したような層構成を形成させることで、押出ラミネート時の少ない熱量でも密着性に優れる外装材１１０が得られる。エージング処理等の熱処理を行う場合は、上述したビューレット反応が進行する場合があるため、エージング温度や熱ラミネーションの温度は高すぎないことが好ましい。具体的には、エージング温度は２５～４５℃が好ましく、熱ラミネーションの温度は３０～４０℃が好ましい。

また、インフレーション法またはキャスト法にて、第二の接着剤層１６とシーラント層１７とで多層フィルムを作成し、該多層フィルムを内層側腐食

防止処理層１１５上に熱ラミネーションにより積層させることも可能である。

[0125] ウェットプロセスの場合は、第二の接着剤層１６を形成する接着剤組成物の分散液を、内層側腐食防止処理層１１５上に塗工し、所定の温度（接着剤組成物に含まれる酸変性ポリオレフィン樹脂の融点以上の温度）で溶媒を飛ばし、ポリマーを溶融軟化させて、焼き付けを行う。その後、シーラント層１７を熱ラミネーションなどの熱処理により積層させて、外装材１１０を製造する。

塗工方法としては、処理層（ａ）～（ｃ）の形成方法の説明において先に例示した各種塗工方法が挙げられる。

[0126] 「作用効果」

以上説明した本実施形態に係る外装材は、基材層と、第一の接着剤層と、１層構成の腐食防止処理層（外層側腐食防止処理層）と、金属箔層と、２層構成の腐食防止処理層（内層側腐食防止処理層）と、第二の接着剤層と、シーラント層とが、この順に積層した積層体から構成される。

第二の接着剤層は、酸変性ポリオレフィン樹脂と多官能イソシアネート化合物とを含む接着剤組成物からなり、上述したＹ／Ｘが０．３以下である層である。

[0127] 上述したように、電解液はシーラント層に対して浸透性が高いため、電解液や、電解質であるリチウム塩が加水分解により発生したフッ酸などが腐食防止処理層と接着剤層との間に浸透する。

しかし、本実施形態に係る外装材であれば、特定の接着剤組成物からなる第二の接着剤層を備えるので、長期間にわたり優れた耐電解液性を発現でき、ラミネート強度の低下を抑制できる。

[0128] また、内層側腐食防止処理層は、金属箔層に脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理よりなる群から選ばれる少なくとも１種の処理を施して形成される。これらの腐食防止処理で形成した層は、電解液と水分との反応により発生するフッ酸による金属箔層の腐食を抑制する役割を果たす。加

えて、金属箔層との相互作用を向上させることで、第二の接着剤層との密着性も向上させる役割を果たす。

[0129] さらに、内層側腐食防止処理層が、上述した第一の内層側腐食防止処理層と第二の内層側腐食防止処理層とからなる多層構成であれば、より耐フッ酸性に優れ、高機能な腐食防止処理層を実現できる。係る理由は以下のように考えられる。

カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーはフッ酸のトラップという点で非常に効果的な材料である。また、架橋剤を添加することにより、耐水性も向上できる。従って内層側腐食防止処理層が、図６に示すようにカチオン性ポリマーまたはアニオン性ポリマーを含む第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂを備えることで、耐電解液性、耐フッ酸性、耐水性がより向上する。

しかしながら、カチオン性ポリマーまたはアニオン性ポリマーを含む層は金属箔を腐食から守る機能は持たない。そこで、図６に示すように内層側腐食防止処理層１１５を、第二の内層側腐食防止処理層１１５ｂと共に、金属箔層１４に腐食防止処理を施して形成される第一の内層側腐食防止処理層１１５ａを備えた多層構成を形成することにより、アルミニウム箔などの金属箔の腐食防止効果が得られるようになる。なお、内層側腐食防止処理層１１５を図６に示すような多層構成としなくても、金属箔層１４に腐食防止処理を施して形成される層にカチオン性ポリマーやアニオン性ポリマーが含まれていれば、単層構成であっても上述した効果が得られる。

[0130] 「第二実施形態の変形例」

本発明の第二実施形態に係る外装材は、上述した実施形態に限定されない。図６に示す外装材１１０は金属箔層１４の両面に腐食防止処理層１３、１５が設けられているが、少なくとも金属箔層１４の第二の接着剤層１６に向いている面に内層側腐食防止処理層１１５が設けられていれば、金属箔層１４の第一の接着剤層１２に向いている面には、外層側腐食防止処理層１３は設けられていなくてもよい。

実施例

[0131] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されない。

まず、上述した第一実施形態に対応する実施例について説明する。

以下の実施例及び比較例で用いた材料は下記の通りである。

[0132] 「使用材料」

＜腐食防止処理層＞

Ａ－１：酸化セリウム１００質量部に対して縮合リン酸ナトリウム塩を１０質量部配合し、溶媒として蒸留水を用いて固形分濃度５質量％に調整した酸化セリウムゾル。

Ｂ－１：溶媒として蒸留水を用い、固形分濃度５質量％に調整した、ポリアリルアミン９０質量部とグリシジル化合物１０質量部とからなる混合物。

Ｂ－２：溶媒として蒸留水を用い、固形分濃度５質量％に調整した、ポリアクリル酸９０質量部とオキサゾリン基を有する化合物１０質量部とからなる混合物。

Ｃ－１：酸化セリウム１００質量部に対して縮合リン酸ナトリウム塩を１０質量部配合し、溶媒として蒸留水を用いて固形分濃度５質量％に調整した酸化セリウムゾルに、溶媒として蒸留水を用い、固形分濃度５質量％に調整したポリアクリル酸９０質量部とオキサゾリン基を有する化合物１０質量部とからなる混合物を７０対３０の比率で配合した混合物。

[0133] ＜第二の接着剤層＞

Ｄ－１：トルエンに溶解させた無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂１００質量部に対し、イソシアヌレート構造のヘキサメチレンジイソシアネートを１０質量部（固形分比）で配合した接着剤組成物。

Ｄ－２：トルエンに溶解させた無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂１００質量部に対し、ビューレット構造のヘキサメチレンジイソシアネートを１０質量部（固形分比）で配合した接着剤組成物。

Ｄ－３：トルエンに溶解させた無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂１

００質量部に対し、イソシアヌレート構造のヘキサメチレンジイソシアネートを１０質量部（固形分比）で配合した混合物に、ジルコニウム系反応触媒（ジルコニウムテトラアセチルアセトネート）を１質量部（固形分比）添加した接着剤組成物。

[0134] 「実施例Ａ１」

まず、アルミニウム箔からなる金属箔層の一方の面に、Ｃ－１を塗工して外層側腐食防止処理層を形成した後、ポリウレタン系接着剤（三井化学ポリウレタン（株）製、Ａ５２５／Ａ５２）をドライラミネート法により、ドライ塗工量４～５ｍｇ／ｍ^{2}で塗工し、第一の接着剤層を形成した。該第一の接着剤層を介して、２軸延伸ポリアミドフィルム（膜厚２５μｍ）からなる基材層を貼り合わせた。

次いで、金属箔層の他方の面（基材層を貼り合わせた面とは反対側の面）に、Ａ－１を塗工、乾燥して第一の内層側腐食防止処理層を形成した後、第一の内層側腐食防止処理層上にＢ－１を塗工、乾燥して第二の内層側腐食防止処理層を形成した。

なお、Ａ－１およびＢ－１の塗工はマイクログラビアコートにより行った。Ａ－１およびＢ－１を合わせた加熱乾燥後のドライ塗工量が７０～１００ｍｇ／ｍ^{2}となるようにした。

次いで、第二の内層側腐食防止処理層上にＤ－１をドライラミネート法により、ドライ塗工量４～５ｇ／ｍ^{2}で塗工し、第二の接着剤層を形成した。該第二の接着剤層を介して、厚さ４０μｍのポリプロピレンフィルムをシーラント層として積層させ、図１に示すような、基材層１１／第一の接着剤層１２／外層側腐食防止処理層１３／金属箔層１４／第一の内層側腐食防止処理層１５ａ／第二の内層側腐食防止処理層１５ｂ／第二の接着剤層１６／シーラント層１７の層構成の積層体を得た。

得られた積層体を４０℃で１０日間エージングし、外装材を得た。

[0135] ＜測定・評価＞

得られた外装材を１００×１５ｍｍサイズの短冊状に切り取り、測定・評

価用のサンプルとし、以下に示す赤外吸収スペクトルの測定および耐電解液性の評価を行った。

[0136] （赤外吸収スペクトルの測定）

サンプルを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させ、アルミニウム箔からなる金属箔層を完全に溶解させた。その後、シーラント層側に残っている第二の接着剤層について、ＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換型赤外分光光度計）を用い、反射法により第二の接着剤層の露出した面の赤外吸収スペクトルを測定した。これを実施例Ａ１および後述の実施例Ａ４で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルとして図２に示す。得られた赤外吸収スペクトルより、CH_3のＣ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｘ）とビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）を下記式（１）、（２）より求め、その比率（Ｙ／Ｘ）を算出した。結果を表２に示す。

吸収（Ｘ）＝（ベースラインの透過率）－（１３８０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの透過率）・・・（１）

吸収（Ｙ）＝（ベースラインの透過率）－（１５２０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの透過率）・・・（２）

なお、図２および後述する図３～５において、ベースラインの透過率は１００％である。

[0137] （耐電解液性の評価）

エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート／ジメチルカーボネート＝１／１／１（質量比）の溶液に$LiPF_6$が１Ｍになるように調整した電解液を作成し、テフロン（登録商標）容器に充填した。その中に水を１５００ｐｐｍ添加した後、サンプルを入れ、密栓後８５℃で４時間、１週間、２週間、４週間保管した。その後、容器からサンプルを取り出し、サンプルの剥離状況を以下の基準にて評価した。結果を表２に示す。なお、表２中、耐電解液性の欄の上段にラミネート強度を、下段に評価を記す。また、デラミネーションが発生し、ラミネート強度が測定できない場合を「デラミネーション」と記す。

○（良）：ラミネート強度が１０Ｎ／１５ｍｍ以上（クロスヘッドスピードが３００ｍｍ／分）である。

△（不可）：ラミネート強度が５Ｎ／１５ｍｍ以上、１０Ｎ／１５ｍｍ未満（クロスヘッドスピードが３００ｍｍ／分）である。

×（悪）：ラミネート強度が５Ｎ／１５ｍｍ未満（クロスヘッドスピードが３００ｍｍ／分）である。

[0138] 「実施例Ａ２～Ａ６、比較例Ａ１、Ａ２」

第二の内層側腐食防止処理層、および第二の接着剤層の形成に用いた材料と、積層体をエージングする際のエージング温度を表１に示すように変更した以外は、実施例Ａ１と同様にして外装材を作製し、各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。また、実施例Ａ２、Ａ５で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルを図３に示す。実施例Ａ３、Ａ６で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルを図４に示す。比較例Ａ１、Ａ２で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルを図５に示す。

[0139] [表1]

	第一の内層側腐食防止処理層	第二の内層側腐食防止処理層	第二の接着剤層	エージング温度(℃)
実施例A1	A-1	B-1	D-1	40
実施例A2	A-1	B-1	D-1	60
実施例A3	A-1	B-1	D-3	40
実施例A4	A-1	B-2	D-1	40
実施例A5	A-1	B-2	D-1	60
実施例A6	A-1	B-2	D-3	40
比較例A1	A-1	B-1	D-2	40
比較例A2	A-1	B-2	D-2	40

[0140] [表2]

	吸収			耐電解液性			
				ラミネート強度(N/15mm)			
	(X)	(Y)	Y/X	4時間	1週間	2週間	4週間
実施例A1	40	4.4	0.11	15.3	12.1	11.1	10.2
				○	○	○	○
実施例A2	57.6	10.9	0.19	15.2	13.1	10.9	10.2
				○	○	○	○
実施例A3	49.6	6.9	0.14	14.3	12.2	11.8	10.4
				○	○	○	○
実施例A4	40	4.4	0.11	12.4	8.6	7.5	7.0
				○	△	△	△
実施例A5	57.6	10.9	0.19	10.9	10.3	9.5	8.5
				○	○	△	△
実施例A6	49.6	6.9	0.14	12.3	11.8	11.1	9.0
				○	○	○	△
比較例A1	8.1	3.1	0.38	13.3	3.2	デラミネーション	デラミネーション
				○	×		
比較例A2	8.1	3.1	0.38	11.5	3.0	デラミネーション	デラミネーション
				○	×		

[0141] 表２から明らかなように、実施例Ａ１～Ａ６で得られた外装材は、長期間にわたり耐電解液性に優れていた。なお、実施例Ａ２、Ａ５は、実施例Ａ１、Ａ４と同じ種類の接着剤組成物を用いて第二の接着剤層を形成したが、第二の接着剤層のＹ／Ｘが実施例Ａ１、Ａ４よりも大きかった。

これは、エージング温度が実施例Ａ１、Ａ４よりも高かったため、ビューレット反応が実施例Ａ１、Ａ４よりも進行したためと考えられる。

一方、第二の接着剤層のＹ／Ｘが０．３８である比較例Ａ１、Ａ２で得られた外装材は、電解液中での保管期間が１週間でラミネート強度が不十分となり、２週間でデラミネーションが発生し、耐電解液性に劣っていた。

[0142] 次に、上述した第二実施形態に対応する実施例について説明する。

以下の実施例及び比較例で用いた材料は下記の通りである。

[0143] 「使用材料」

＜腐食防止処理層＞

Ａ－１：金属箔層の基材層を貼り合わせた面とは反対側の面に、クロム化合物を用いたクロメート処理を施して形成された層。

Ｂ－１：溶媒として蒸留水を用い、固形分濃度５質量％に調整した、ポリアリルアミン９０質量部とグリシジル化合物１０質量部とからなる混合物。

Ｃ－１：酸化セリウム１００質量部に対して縮合リン酸ナトリウム塩を１０質量部配合し、溶媒として蒸留水を用いて固形分濃度５質量％に調整した酸化セリウムゾルに、溶媒として蒸留水を用い、固形分濃度５質量％に調整したポリアクリル酸９０質量部とオキサゾリン基を有する化合物１０質量部とからなる混合物を７０対３０の比率で配合した混合物。

[0144] ＜第二の接着剤層＞

Ｄ－１：トルエンに溶解させた無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂１００質量部に対し、イソシアヌレート構造のヘキサメチレンジイソシアネートを１０質量部（固形分比）で配合した接着剤組成物。

Ｄ－２：トルエンに溶解させた無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂１００質量部に対し、ビューレット構造のヘキサメチレンジイソシアネートを１０質量部（固形分比）で配合した接着剤組成物。

Ｄ－３：トルエンに溶解させた無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂１００質量部に対し、イソシアヌレート構造のヘキサメチレンジイソシアネートを１０質量部（固形分比）で配合した混合物に、ジルコニウム系反応触媒（ジルコニウムテトラアセチルアセトネート）を１質量部（固形分比）添加した接着剤組成物。

[0145] 「実施例Ｂ１」

まず、アルミニウム箔からなる金属箔層の一方の面に、Ｃ－１を塗工して外層側腐食防止処理層を形成した後、ポリウレタン系接着剤（三井化学ポリウレタン（株）製、Ａ５２５／Ａ５２）をドライラミネート法により、ドライ塗工量４～５ｍｇ／ｍ^{2}で塗工し、第一の接着剤層を形成した。該第一の接

着剤層を介して、２軸延伸ポリアミドフィルム（膜厚２５μｍ）からなる基材層を貼り合わせた。

次いで、金属箔層の他方の面（基材層を貼り合わせた面とは反対側の面）に、クロメート処理を施してＡ－１を形成し、Ａ－１（第一の内層側腐食防止処理層）からなる内層側腐食防止処理層を形成した。

次いで、内層側腐食防止処理層上にＤ－１をドライラミネート法により、ドライ塗工量４～５ｇ／ｍ^{2}で塗工し、第二の接着剤層を形成した。該第二の接着剤層を介して、厚さ４０μｍのポリプロピレンフィルムをシーラント層として積層させ、基材層／第一の接着剤層／外層側腐食防止処理層／金属箔層／内層側腐食防止処理層／第二の接着剤層／シーラント層の層構成の積層体を得た。

得られた積層体を４０℃で１０日間エージングし、外装材を得た。

[0146] ＜測定・評価＞

得られた外装材を１００×１５ｍｍサイズの短冊状に切り取り、測定・評価用のサンプルとし、以下に示す赤外吸収スペクトルの測定および耐電解液性の評価を行った。

[0147] （赤外吸収スペクトルの測定）

サンプルを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させ、アルミニウム箔からなる金属箔層を完全に溶解させた。その後、シーラント層側に残っている第二の接着剤層について、ＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換型赤外分光光度計）を用い、反射法により第二の接着剤層の露出した面の赤外吸収スペクトルを測定した。これを実施例Ｂ１および後述の実施例Ｂ４で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルとして図７に示す。得られた赤外吸収スペクトルより、CH_3のＣ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｘ）とビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）を下記式（１）、（２）より求め、その比率（Ｙ／Ｘ）を算出した。結果を表４に示す。

吸収（Ｘ）＝（ベースラインの透過率）－（１３８０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの透過率）・・・（１）

吸収（Ｙ）＝（ベースラインの透過率）－（１５２０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの透過率）・・・（２）

なお、図７および後述する図８～図１０において、ベースラインの透過率は１００％である。

[0148]（耐電解液性の評価）

エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート／ジメチルカーボネート＝１／１／１（質量比）の溶液にＬｉＰＦ$_6$が１Ｍになるように調整した電解液を作成し、テフロン（登録商標）容器に充填した。その中に水を１５００ｐｐｍ添加した後、サンプルを入れ、密栓後８５℃で４時間、１週間、２週間、４週間保管した。その後、容器からサンプルを取り出し、サンプルの剥離状況を以下の基準にて評価した。結果を表４に示す。なお、表４中、耐電解液性の欄の上段にラミネート強度を、下段に評価を記す。また、デラミネーションが発生し、ラミネート強度が測定できない場合を「デラミネーション」と記す。

○（良）：ラミネート強度が１０Ｎ／１５ｍｍ以上（クロスヘッドスピードが３００ｍｍ／分）である。

△（不可）：ラミネート強度が５Ｎ／１５ｍｍ以上、１０Ｎ／１５ｍｍ未満（クロスヘッドスピードが３００ｍｍ／分）である。

×（悪）：ラミネート強度が５Ｎ／１５ｍｍ未満（クロスヘッドスピードが３００ｍｍ／分）である。

[0149]「実施例Ｂ２、Ｂ３、比較例Ｂ１」

第二の接着剤層の形成に用いた材料と、積層体をエージングする際のエージング温度を表３に示すように変更した以外は、実施例Ｂ１と同様にして外装材を作製し、各種測定および評価を行った。結果を表４に示す。また、実施例Ｂ２および後述の実施例Ｂ５で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルを図８に示す。実施例Ｂ３および後述の実施例Ｂ６で用いた接着剤組成物からなる第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルを図９に示す。比較例Ｂ１および後述の比較例Ｂ２で用いた接着剤組成物からな

る第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルを図１０に示す。

[0150] 「実施例Ｂ４」

Ａ－１（第一の内層側腐食防止処理層）上にＢ－１をマイクログラビアコートにより塗工、乾燥して第二の内層側腐食防止処理層を形成した以外は、実施例Ｂ１と同様にして外装材を作製し、各種測定および評価を行った。結果を表４に示す。なお、Ｂ－１の塗工量は７０～１００ｍｇ／ｍ^{2}となるようにした。

[0151] 「実施例Ｂ５、Ｂ６、比較例Ｂ２」

第二の接着剤層の形成に用いた材料と、積層体をエージングする際のエージング温度を表３に示すように変更した以外は、実施例Ｂ４と同様にして外装材を作製し、各種測定および評価を行った。結果を表４に示す。

[0152] [表3]

	第一の内層側腐食防止処理層	第二の内層側腐食防止処理層	第二の接着剤層	エージング温度(℃)
実施例B1	A-1	-	D-1	40
実施例B2	A-1	-	D-1	60
実施例B3	A-1	-	D-3	40
実施例B4	A-1	B-1	D-1	40
実施例B5	A-1	B-1	D-1	60
実施例B6	A-1	B-1	D-3	40
比較例B1	A-1	-	D-2	40
比較例B2	A-1	B-1	D-2	40

[0153]

[表4]

	吸収			耐電解液性			
	(X)	(Y)	Y/X	ラミネート強度(N/15mm)			
				4時間	1週間	2週間	4週間
実施例B1	40	4.4	0.11	11.8	8.0	7.2	6.5
				○	△	△	△
実施例B2	57.6	10.9	0.19	12.9	11.3	9.0	8.2
				○	○	△	△
実施例B3	49.6	6.9	0.14	12.0	11.0	10.5	9.2
				○	○	○	△
実施例B4	40	4.4	0.11	14.3	12.3	11.0	10.5
				○	○	○	○
実施例B5	57.6	10.9	0.19	13.2	12.2	11.0	10.5
				○	○	○	○
実施例B6	49.6	6.9	0.14	14.0	12.5	11.2	10.3
				○	○	○	○
比較例B1	8.1	3.1	0.38	11.1	3.0	デラミネーション	デラミネーション
				○	×		
比較例B2	8.1	3.1	0.38	13.0	2.9	デラミネーション	デラミネーション
				○	×		

[0154] 表４から明らかなように、各実施例Ｂで得られた外装材は、長期間にわたり耐電解液性に優れていた。なお、実施例Ｂ２、Ｂ５は、実施例Ｂ１、Ｂ４と同じ種類の接着剤組成物を用いて第二の接着剤層を形成したが、第二の接着剤層のＹ／Ｘが実施例Ｂ１、Ｂ４よりも大きかった。

これは、エージング温度が実施例Ｂ１、Ｂ４よりも高かったため、ビューレット反応が実施例Ｂ１、Ｂ４よりも進行したためと考えられる。

一方、第二の接着剤層のＹ／Ｘが０．３８である比較例Ｂ１、Ｂ２で得られた外装材は、電解液中での保管期間が１週間でラミネート強度が不十分となり、２週間でデラミネーションが発生し、耐電解液性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0155] 本発明によれば、長期間にわたり優れた耐電解液性を発現できるリチウム

電池用外装材が得られる。

符号の説明

[0156] １０、１１０　リチウム電池用外装材

１１　基材層

１２　第一の接着剤層

１３　腐食防止処理層（外層側腐食防止処理層）

１４　金属箔層

１５、１１５　腐食防止処理層（内層側腐食防止処理層）

１５ａ、１１５ａ　第一の内層側腐食防止処理層

１５ｂ、１１５ｂ　第二の内層側腐食防止処理層

１６　第二の接着剤層

１７　シーラント層

請求の範囲

[請求項1] 基材層と、第一の接着剤層と、金属箔層と、腐食防止処理層と、第二の接着剤層と、シーラント層とが、この順に積層した積層体から構成され、

前記腐食防止処理層は、希土類元素酸化物と、前記希土類元素酸化物１００質量部に対して１～１００質量部のリン酸またはリン酸塩とを含み、

前記第二の接着剤層は、酸変性ポリオレフィン樹脂と多官能イソシアネート化合物とを含む接着剤組成物からなり、

前記第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルにおいて、CH_3のＣ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｘ）と、ビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）との比（Ｙ／Ｘ）が０．３以下である、リチウム電池用外装材。

[請求項2] 基材層と、第一の接着剤層と、金属箔層と、腐食防止処理層と、第二の接着剤層と、シーラント層とが、この順に積層した積層体から構成され、

前記腐食防止処理層は、前記金属箔層に脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理よりなる群から選ばれる少なくとも１種の処理を施して形成され、

前記第二の接着剤層は、酸変性ポリオレフィン樹脂と多官能イソシアネート化合物とを含む接着剤組成物からなり、

前記第二の接着剤層の赤外吸収スペクトルにおいて、CH_3のＣ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｘ）と、ビューレット結合のＮ－Ｈ変角振動に由来する吸収（Ｙ）との比（Ｙ／Ｘ）が０．３以下である、リチウム電池用外装材。

[請求項3] 前記多官能イソシアネート化合物がイソシアヌレート構造である、請求項１又は請求項２に記載のリチウム電池用外装材。

[請求項4] 前記酸変性ポリオレフィン樹脂が、プロピレンの単独重合体または

プロピレンとエチレンとの共重合体に、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸のエステル、不飽和カルボン酸の酸無水物のエステルよりなる群から選ばれる少なくとも１種をグラフトさせた酸変性ポリオレフィン樹脂である、請求項１から請求項３のいずれか一項に記載のリチウム電池用外装材。

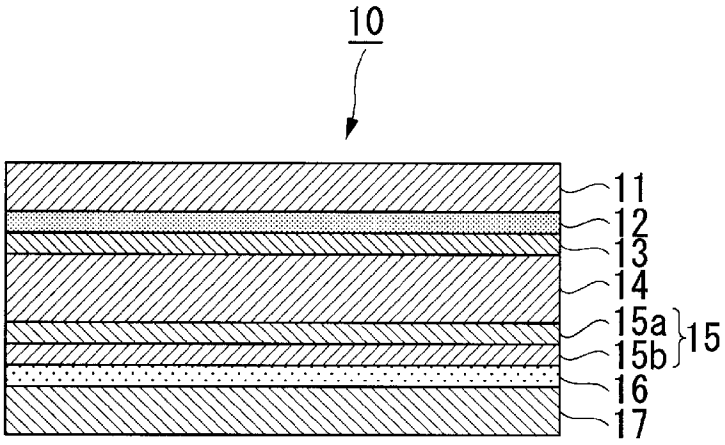
[請求項5] 前記希土類元素酸化物が酸化セリウムである、請求項１、請求項３、及び請求項４のいずれか一項に記載のリチウム電池用外装材。

[請求項6] 前記腐食防止処理層はカチオン性ポリマーをさらに含む、請求項１から請求項５のいずれか一項に記載のリチウム電池用外装材。

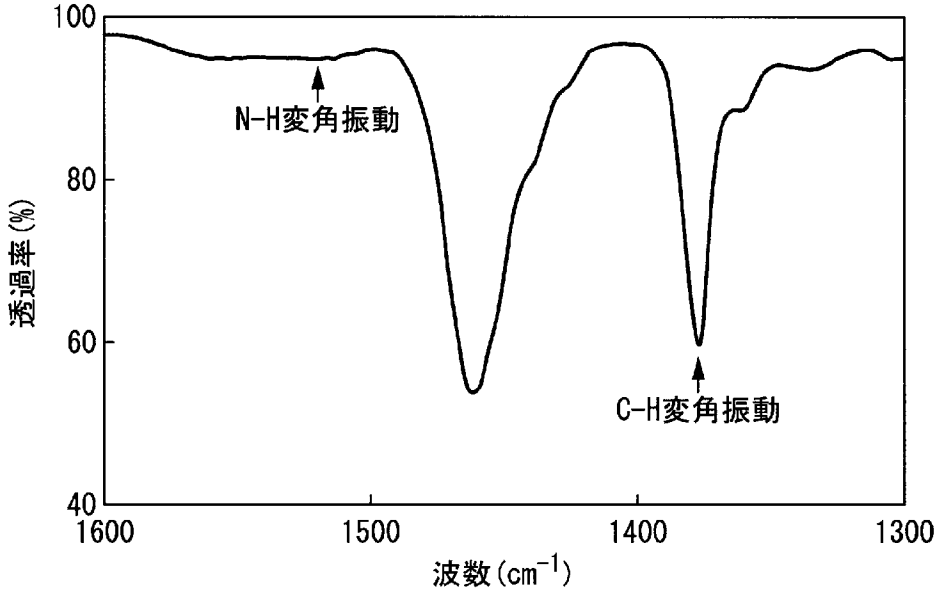
[請求項7] 前記カチオン性ポリマーが、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンとカルボン酸を有するポリマーとからなるイオン高分子錯体、アクリル主骨格に１級アミンをグラフトさせた１級アミングラフトアクリル樹脂、ポリアリルアミンまたはその誘導体、アミノフェノールよりなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項６に記載のリチウム電池用外装材。

[請求項8] 前記接着剤組成物は、スズ、チタン、ジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の金属を含む有機金属触媒をさらに含む、請求項１から請求項７のいずれか一項に記載のリチウム電池用外装材。

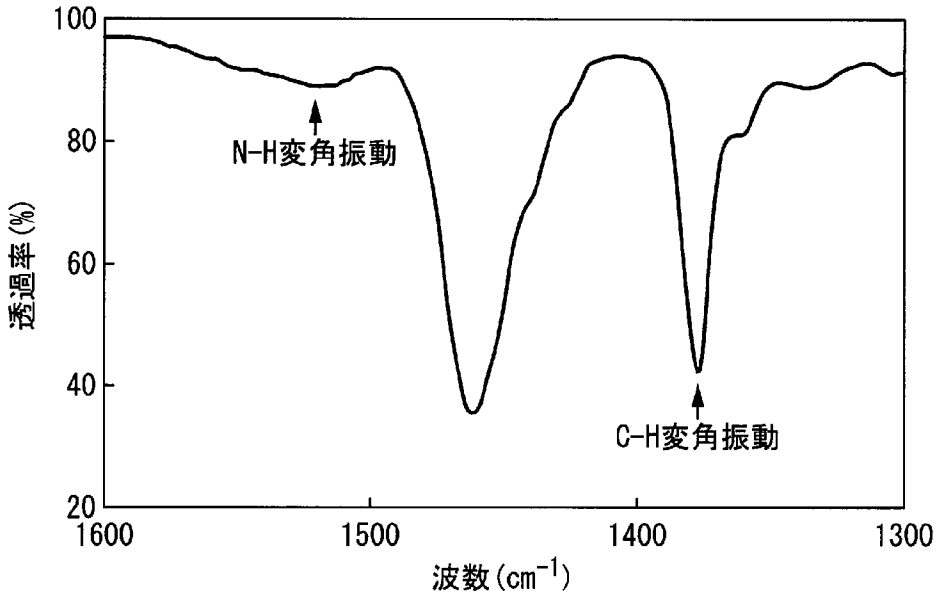
[図1]


10
11
12
13
14
15a
15b
15
16
17

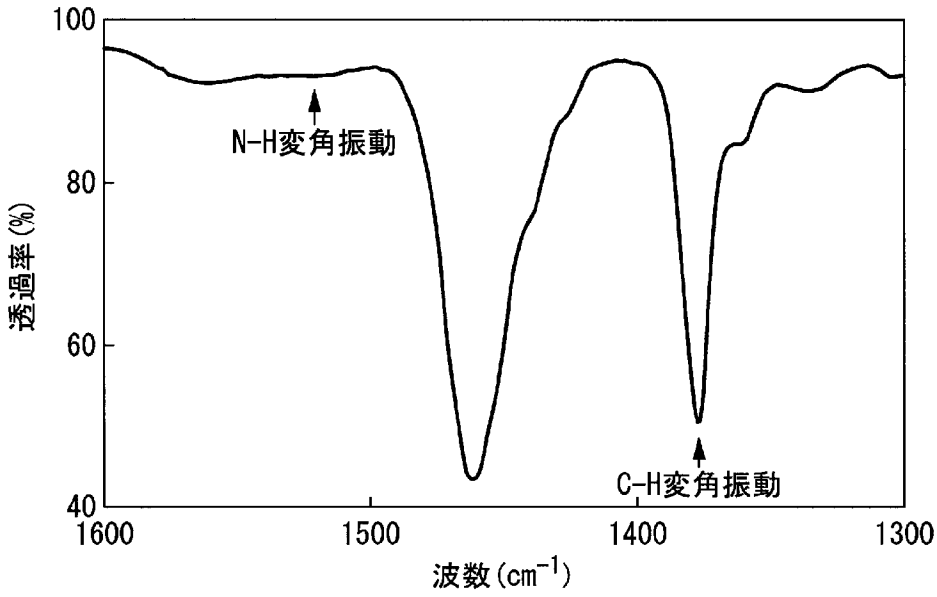
[図2]


100
80
60
40
透過率(%)
N-H変角振動
C-H変角振動
1600
1500
1400
1300
波数(cm-1)

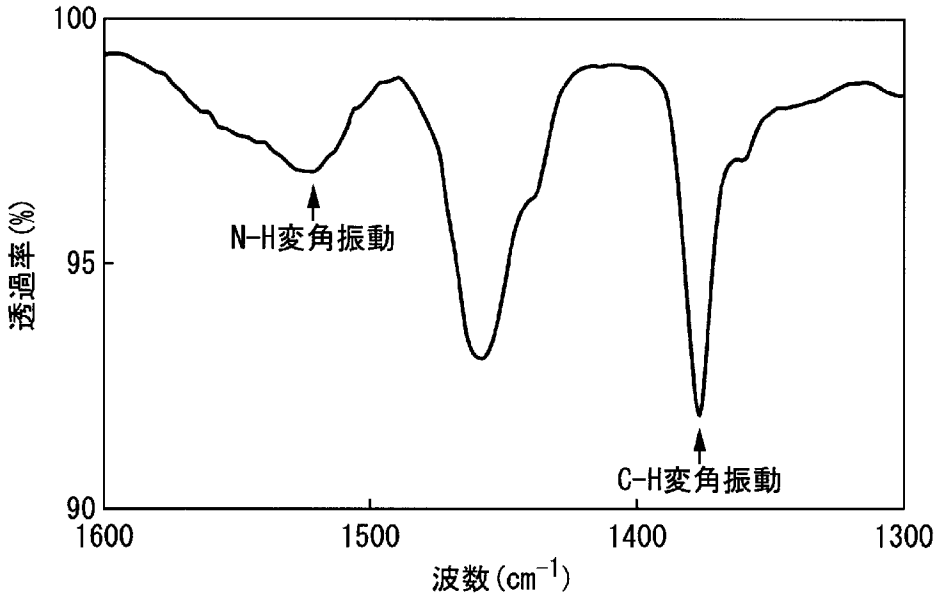
[図3]


100
80
60
40
20
透過率(%)
N-H変角振動
C-H変角振動
1600
1500
1400
1300
波数(cm-1)

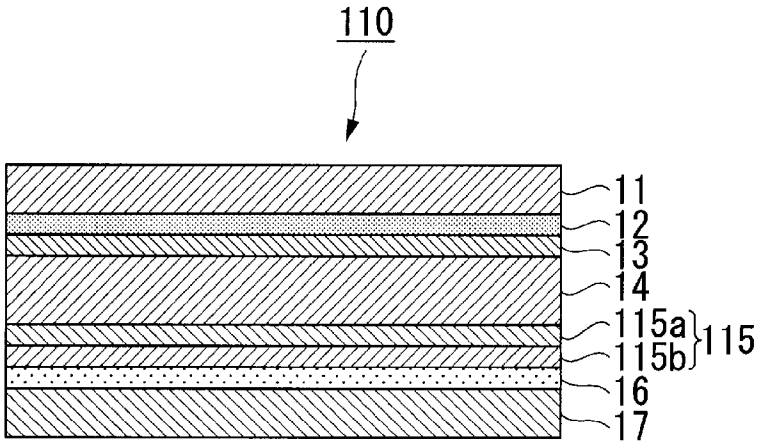
[図4]


100
80
60
40
透過率(%)
N-H変角振動
C-H変角振動
1600
1500
1400
1300
波数(cm-1)

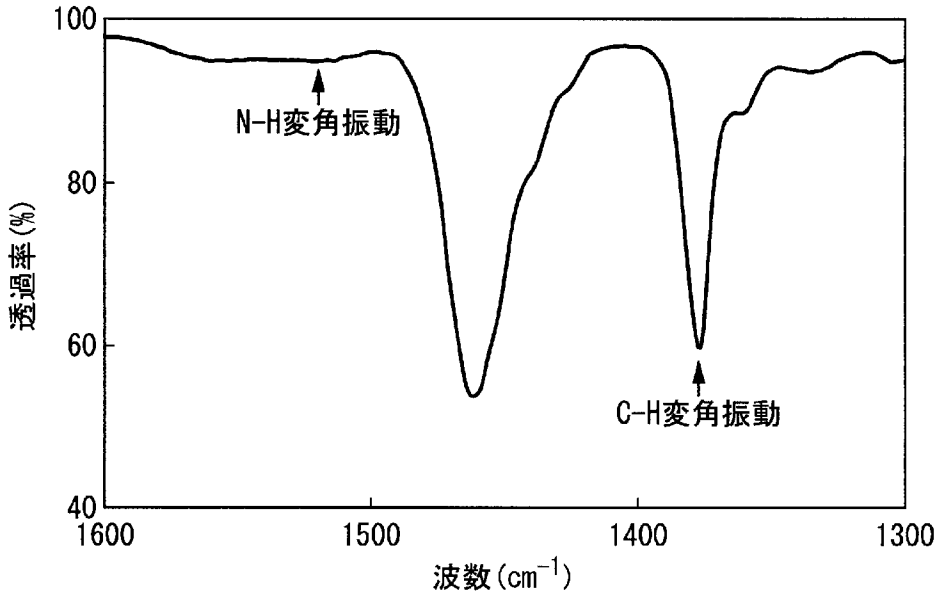
[図5]



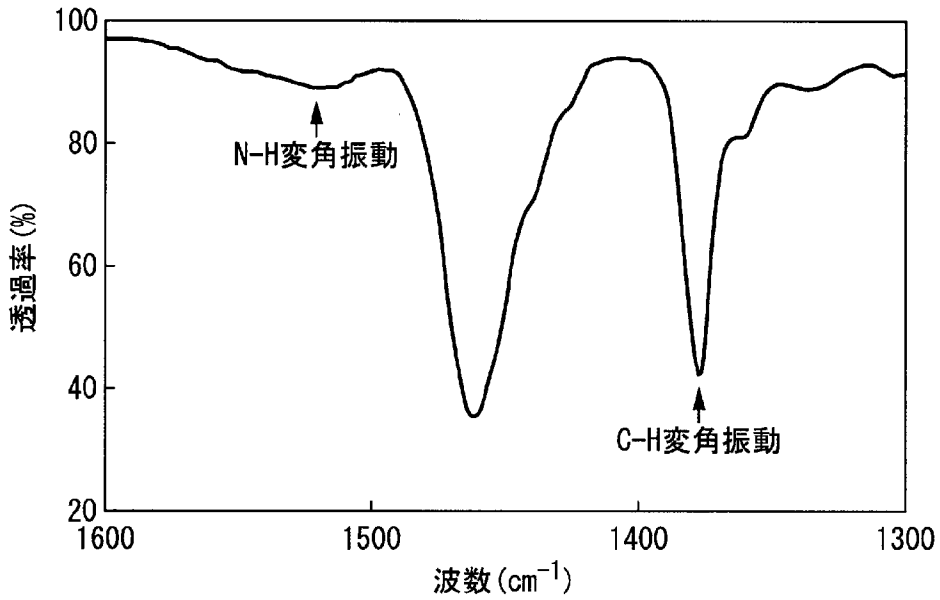
[図6]


110
11
12
13
14
115a
115b
115
16
17

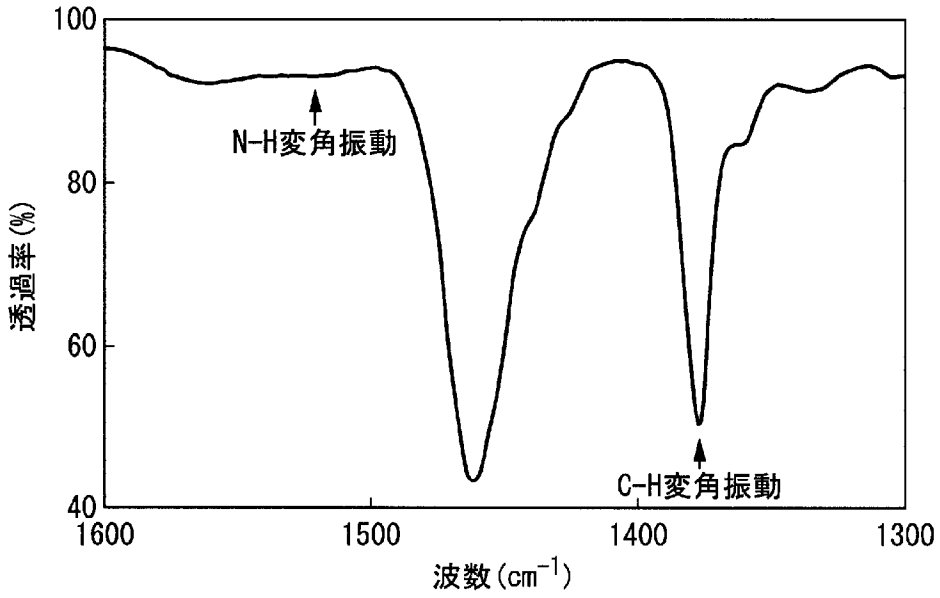
[図7]


100
80
60
40
透過率(%)
N-H変角振動
C-H変角振動
1600
1500
1400
1300
波数(cm-1)

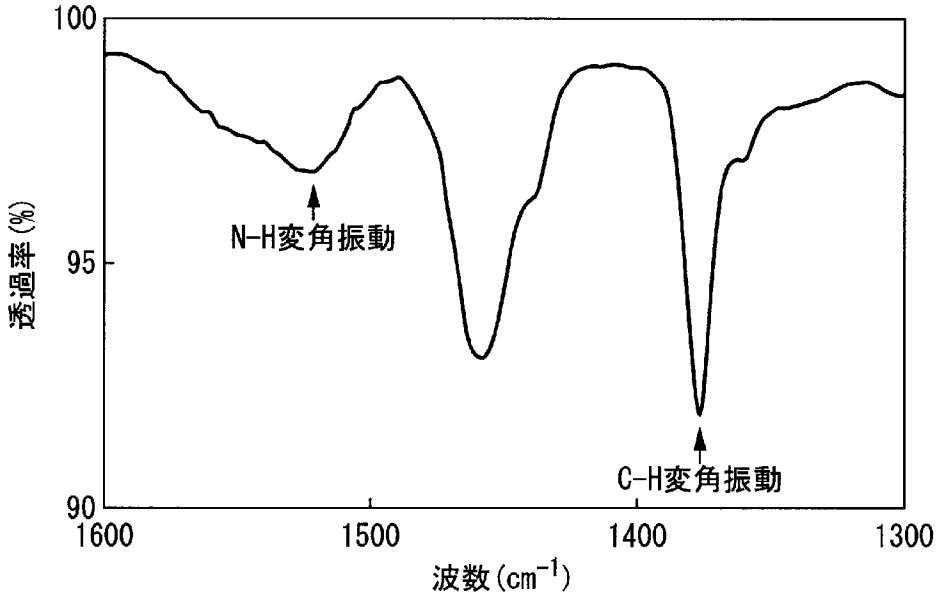
[図8]


100
80
60
40
20
透過率(%)
N-H変角振動
C-H変角振動
1600
1500
1400
1300
波数(cm-1)

[図9]


100
80
60
40
透過率(%)
N-H変角振動
C-H変角振動
1600
1500
1400
1300
波数(cm-1)

[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/055688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/093778 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), entire text; all drawings & JP 2008-210777 A & EP 2112703 A1 & KR 10-2009-0115128 A & CN 101589488 A & US 2010/0015451 A1	1-8
A	JP 2007-095652 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	WO 2012/114776 A1 (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), entire text (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 May 2015 (25.05.15)	02 June 2015 (02.06.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/055688

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-281612 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2013-218990 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 24 October 2013 (24.10.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2000-302745 A (Saito Kabushiki Kaisha), 31 October 2000 (31.10.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５５６８８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2008/093778 A1 (凸版印刷株式会社) 2008.08.07, 全文,全図 & JP 2008-210777 A & EP 2112703 A1 & KR 10-2009-0115128 A & CN 101589488 A & US 2010/0015451 A1	1-8
A	JP 2007-095652 A (凸版印刷株式会社) 2007.04.12, 全文,全図 (ファミリーなし)	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２５．０５．２０１５	国際調査報告の発送日 ０２．０６．２０１５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４８６３ 宮田　透 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2012/114776 A1（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）2012.08.30, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2006-281612 A（大日本印刷株式会社）2006.10.19, 全文,全図（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2013-218990 A（凸版印刷株式会社）2013.10.24, 全文,全図（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2000-302745 A（斎藤株式会社）2000.10.31, 全文,全図（ファミリーなし）	1-8