



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117581415 A

(43) 申请公布日 2024.02.20

(21) 申请号 202280045926.5

(22) 申请日 2022.06.29

(30) 优先权数据

2021-108023 2021.06.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/026107 2022.06.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/277108 JA 2023.01.05

(71) 申请人 大日本印刷株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 高萩敦子 林慎二 平木健太

山崎昌保

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 崔仁娜

(51) Int.Cl.

H01M 50/105 (2006.01)

权利要求书1页 说明书41页 附图4页

(54) 发明名称

蓄电器件用外包装材料、其制造方法和蓄电器件

(57) 摘要

本发明提供一种蓄电器件用外包装材料,其由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,上述阻隔层包含铝合金箔,该铝合金箔满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成,上述铝合金箔的利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度L1与小角度晶界的长度L2之比满足 $L1/L2 > 3.0$ 的关系。

1. 一种蓄电器件用外包装材料,其特征在于:  
由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,  
所述阻隔层包含铝合金箔,该铝合金箔满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下、剩余部分为Al和不可避免的杂质的组成,  
所述铝合金箔的利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度L1与小角度晶界的长度L2之比满足 $L1/L2 > 3.0$ 的关系。
2. 如权利要求1所述的蓄电器件用外包装材料,其特征在于:  
所述铝合金箔的组成满足Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下,  
所述铝合金箔的至少一个表面含有5.0原子百分比以上的Mg,并且所述铝合金箔的至少一个表面具有厚度为 $80\text{\AA}$ 以上的氧化覆膜。
3. 如权利要求1或2所述的蓄电器件用外包装材料,其特征在于:  
所述铝合金箔的组成满足Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下,  
所述铝合金箔的抗拉强度为110MPa以上180MPa以下,所述铝合金箔的断裂伸长率为10%以上。
4. 如权利要求1所述的蓄电器件用外包装材料,其特征在于:  
所述铝合金箔的组成满足Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下,  
所述铝合金箔的至少一个表面含有15.0原子百分比以上的Mg,并且所述铝合金箔的至少一个表面具有厚度为 $120\text{\AA}$ 以上的氧化覆膜。
5. 如权利要求1或4所述的蓄电器件用外包装材料,其特征在于:  
所述铝合金箔的组成满足Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下,  
所述铝合金箔的抗拉强度为180MPa以上,所述铝合金箔的断裂伸长率为15%以上。
6. 如权利要求1或2所述的蓄电器件用外包装材料,其特征在于:  
所述铝合金箔的织构的铜型取向、R取向各自的取向密度为15以下。
7. 如权利要求1或2所述的蓄电器件用外包装材料,其特征在于:  
所述铝合金箔的平均结晶粒径为 $25\mu\text{m}$ 以下。
8. 如权利要求1或2所述的蓄电器件用外包装材料,其特征在于:  
所述铝合金箔中,作为所述不可避免的杂质,含有0.1质量%以下的Mn。
9. 如权利要求1或2所述的蓄电器件用外包装材料,其特征在于:  
所述铝合金箔的组成满足Si:0.5质量%以下。
10. 一种蓄电器件,其特征在于:  
在由权利要求1或2所述的蓄电器件用外包装材料形成的包装体中收纳有至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件。
11. 一种蓄电器件用外包装材料的制造方法,其特征在于:  
包括至少将基材层、阻隔层和热熔接性树脂层依次叠层而得到叠层体的工序,  
所述阻隔层包含铝合金箔,该铝合金箔满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成,  
所述铝合金箔的利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度L1与小角度晶界的长度L2之比满足 $L1/L2 > 3.0$ 的关系。

## 蓄电器件用外包装材料、其制造方法和蓄电器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及蓄电器件用外包装材料、其制造方法和蓄电器件。

### 背景技术

[0002] 目前已开发各种类型的蓄电器件,但在所有蓄电器件中,为了封装电极和电解质等蓄电器件元件,包装材料(外包装材料)是不可或缺的部件。以往作为蓄电器件用外包装材料,通常使用金属制外包装材料。

[0003] 另一方面,近年来随着电动汽车、混合动力电动汽车、个人电脑、照相机、手机等的高性能化,对蓄电器件要求各种各样的形状,并且要求薄型化和轻量化。然而,以往常用的金属制的蓄电器件用外包装材料难以应对形状的多样化,而且存在轻量化也有限的缺点。

[0004] 因此,近年来作为容易加工成各种各样的形状且实现薄型化和轻量化的蓄电器件用外包装材料,提出了依次叠层有基材/铝合金箔层/热熔接性树脂层的膜状外包装材料(例如参照专利文献1)。

[0005] 在这样的膜状外包装材料中,通常通过冷轧成型形成凹部,在由该凹部形成的空间内配置电极、电解液等蓄电器件元件,使热熔接性树脂层彼此热熔接,由此得到在外包装材料的内部收纳有蓄电器件元件的蓄电器件。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2008—287971号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的技术问题

[0010] 从提高蓄电器件的能量密度的观点等考虑,对膜状外包装材料,要求通过成型形成深的凹部。因此,对用于蓄电器件用外包装材料的铝合金箔,要求高的成型性。

[0011] 作为成型性优异的铝合金箔,已知有Al—Fe合金系的软质铝合金箔。作为这样的软质铝合金箔的具体例,已知有例如具有JIS H4160:1994A8021H—0所规定的组成、JIS H4160:1994A8079H—0所规定的组成、JIS H4000:2014A8021P—0所规定的组成、或JIS H4000:2014A8079P—0所规定的组成的铝合金箔。

[0012] 另一方面,在蓄电器件用外包装材料的成型工序、将蓄电器件元件收纳在蓄电器件用外包装材料中进行热封的工序、以及使热封后的部分弯曲的工序等中,在外部端子与蓄电器件用外包装材料的铝合金箔经由异物而短路,或者由于热封时的压力不均匀,外部端子与蓄电器件用外包装材料的铝合金箔接近或接触而短路,并且在位于最内层的热熔接性树脂层产生微细的裂纹或针孔时,经由浸透至热熔接性树脂层的电解液,在蓄电器件用外包装材料的铝合金箔与外部端子之间通电,存在铝合金箔与电解液中的锂离子发生合金化腐蚀的可能性(特别是在铝合金箔与负极端子经由电解液而短路时,铝合金箔容易发生腐蚀)。铝合金箔发生腐蚀时,发生铝合金箔膨胀等不良情况,导致蓄电器件的性能变差。

[0013] 在这样的状况下,本发明的目的在于提供一种蓄电器件用外包装材,其是通过将基材层、包含铝合金箔层的阻隔层和热熔接性树脂层依次叠层而得到的蓄电器件用外包装材,能够有效地抑制在附着有电解液的状态下发生通电时的铝合金箔的腐蚀,而且具有高机械强度和高成型性。

[0014] 用于解决技术问题的技术方案

[0015] 本发明的发明人为了解决上述技术问题进行了精心研究。具体对蓄电器件用外包装材的阻隔层所使用的铝合金箔的组成和物性进行反复研究,发现通过将Mg和Fe的含量设定为规定范围,并且控制利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度L1与小角度晶界的长度L2之比,能够有效地抑制在附着有电解液的状态下发生通电时的腐蚀,还能够对蓄电器件用外包装材赋予高机械强度和高成型性。

[0016] 本发明是基于这些见解进一步反复研究而完成的。即,本发明提供下述方式的发明。

[0017] 一种蓄电器件用外包装材,其由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,上述阻隔层包含铝合金箔,该铝合金箔满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成,上述铝合金箔的利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度L1与小角度晶界的长度L2之比满足 $L1/L2 > 3.0$ 的关系。

[0018] 发明效果

[0019] 利用本发明能够提供一种蓄电器件用外包装材,其是至少依次叠层有基材层、包含铝合金箔层的阻隔层和热熔接性树脂层的蓄电器件用外包装材,能够有效地抑制在附着有电解液的状态下发生通电时的铝合金箔的腐蚀,而且具有高机械强度和高成型性。利用本发明还能够提供该蓄电器件用外包装材的制造方法和蓄电器件。

## 附图说明

[0020] 图1是表示本发明的蓄电器件用外包装材的截面结构的一个例子的示意图。

[0021] 图2是表示本发明的蓄电器件用外包装材的截面结构的一个例子的示意图。

[0022] 图3是表示本发明的蓄电器件用外包装材的截面结构的一个例子的示意图。

[0023] 图4是表示本发明的蓄电器件用外包装材的截面结构的一个例子的示意图。

[0024] 图5是表示本发明的实施例中的极限成型高度试验中所使用的矩形冲头的平面形状的图。

[0025] 图6是表示用于腐蚀性评价的铝合金箔的表面的显微镜照片。(a)是没有腐蚀的表面,(b)是有腐蚀的表面。

[0026] 图7是用于说明利用刚体振子测定的对数衰减率 $\Delta E$ 的测定方法的示意图。

[0027] 图8是用于说明形成于热熔接性树脂层的热熔接部内侧的突出部的示意图。

## 具体实施方式

[0028] 本发明的蓄电器件用外包装材的特征在于,其由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,上述阻隔层包含铝合金箔,该铝合金箔满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成,上述铝合金箔的利用

电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度 $L_1$ 与小角度晶界的长度 $L_2$ 之比满足 $L_1/L_2 > 3.0$ 的关系。利用本发明的蓄电器件用外包装材料,通过具有该构成,能够有效地抑制在附着有电解液的状态下发生通电时的铝合金箔的腐蚀,而且具有高机械强度和高成型性。

[0029] 下面对本发明的蓄电器件用外包装材料、其制造方法和蓄电器件进行详细说明。另外,在本说明书中,“~”所示的数值范围是指“以上”、“以下”。例如 $2 \sim 15\text{mm}$ 的表述是指 $2\text{mm}$ 以上 $15\text{mm}$ 以下。

#### [0030] 1. 蓄电器件用外包装材料

[0031] 本发明的蓄电器件用外包装材料10例如如图1至图4所示,由至少依次具有基材层1、阻隔层3和热熔接性树脂层4的叠层体构成。在蓄电器件用外包装材料10中,基材层1为最外层侧,热熔接性树脂层4为最内层。在使用蓄电器件用外包装材料10和蓄电器件元件组装蓄电器件时,使蓄电器件用外包装材料10的热熔接性树脂层4彼此相对的状态下,使周缘部热熔接,在由此形成的空间内收纳蓄电器件元件。

[0032] 本发明的蓄电器件用外包装材料的阻隔层3包含铝合金箔。即,本发明的蓄电器件用外包装材料的阻隔层3可以由铝合金箔构成。使用了满足后述的规定组成和特性的铝合金箔的本发明的蓄电器件用外包装材料能够有效地抑制铝合金箔的腐蚀,而且机械强度和成型性优异。

[0033] 蓄电器件用外包装材料10例如如图2至图4所示,在基材层1与阻隔层3之间,以提高这些层间的粘接性等为目的,根据需要也可以具有粘接剂层2。另外,例如如图3和图4所示,在阻隔层3与热熔接性树脂层4之间,为了提高这些层间的粘接性等为目的,根据需要也可以具有粘接层5。另外,如图4所示,在基材层1的外侧(与热熔接性树脂层4侧相反一侧)根据需要也可以设置表面覆盖层6等。

[0034] 作为构成蓄电器件用外包装材料10的叠层体的厚度,没有特别限制,从消减成本、提高能量密度等的观点考虑,例如可以列举 $190\mu\text{m}$ 以下、优选约 $180\mu\text{m}$ 以下、约 $155\mu\text{m}$ 以下、约 $120\mu\text{m}$ 以下。另外,作为构成蓄电器件用外包装材料10的叠层体的厚度,从维持保护蓄电器件元件这样的蓄电器件用外包装材料的功能的观点考虑,优选列举约 $35\mu\text{m}$ 以上、约 $45\mu\text{m}$ 以上、约 $60\mu\text{m}$ 以上。另外,关于构成蓄电器件用外包装材料10的叠层体的优选范围,例如可以列举 $35 \sim 190\mu\text{m}$ 左右、 $35 \sim 180\mu\text{m}$ 左右、 $35 \sim 155\mu\text{m}$ 左右、 $35 \sim 120\mu\text{m}$ 左右、 $45 \sim 190\mu\text{m}$ 左右、 $45 \sim 180\mu\text{m}$ 左右、 $45 \sim 155\mu\text{m}$ 左右、 $45 \sim 120\mu\text{m}$ 左右、 $60 \sim 190\mu\text{m}$ 左右、 $60 \sim 180\mu\text{m}$ 左右、 $60 \sim 155\mu\text{m}$ 左右、 $60 \sim 120\mu\text{m}$ 左右,特别优选 $60 \sim 155\mu\text{m}$ 左右。

[0035] 在蓄电器件用外包装材料10中,基材层1、根据需要设置的粘接剂层2、阻隔层3、根据需要设置的粘接层5、热熔接性树脂层4和根据需要设置的表面覆盖层6的合计厚度相对于构成蓄电器件用外包装材料10的叠层体的厚度(总厚度)的比例优选为90%以上,更优选为95%以上,进一步优选为98%以上。作为具体例,在本发明的蓄电器件用外包装材料10包含基材层1、粘接剂层2、阻隔层3、粘接层5和热熔接性树脂层4的情况下,这些各层的合计厚度相对于构成蓄电器件用外包装材料10的叠层体的厚度(总厚度)的比例优选为90%以上,更优选为95%以上,进一步优选为98%以上。

[0036] 另外,在蓄电器件用外包装材料中,对于后述的阻隔层3,通常能够判断其制造过程中的MD(Machine Direction、纵向)和TD(Transverse Direction、横向)。在阻隔层3由铝

合金箔构成的情况下,在金属箔的轧制方向(RD:Rolling Direction)上,在金属箔的表面形成有称为所谓的轧痕的线状的筋。轧痕沿轧制方向延伸,因此通过观察金属箔的表面,可知金属箔的轧制方向。另外,在叠层体的制造过程中,通常,叠层体的MD与金属箔的RD一致,因此通过观察叠层体的金属箔的表面,并确定金属箔的轧制方向(RD),能够确定叠层体的MD。另外,叠层体的TD是与叠层体的MD垂直的方向,因此也能够确定叠层体的TD。

[0037] 另外,在无法根据铝合金箔的轧痕来确定蓄电器件用外包装材料的MD的情况下,可以利用如下方法确定。作为蓄电器件用外包装材料的MD的确认方法,有利用电子显微镜观察蓄电器件用外包装材料的热熔接性树脂层的截面而确认海岛结构的方法。在该方法中,可以将与如下的截面平行的方向判断为MD,该截面是与热熔接性树脂层的厚度方向垂直的方向的岛的形状的直径平均值最大的截面。具体而言,对于热熔接性树脂层的长度方向的截面和从与该长度方向的截面平行的方向起每10度改变角度直到与长度方向的截面垂直的方向为止的各截面(合计10个截面),分别利用电子显微镜照片进行观察,确认海岛结构。接着,在各截面上,分别观察各个岛的形状。对于各个岛的形状,将连接相对于热熔接性树脂层的厚度方向的垂直方向的最左端与该垂直方向的最右端的直线距离作为直径 $y$ 。在各截面上,按照岛的形状的该直径 $y$ 从大到小的顺序计算前20个直径 $y$ 的平均值。将与岛的形状的该直径 $y$ 的平均最大的截面平行的方向判断为MD。

[0038] 形成蓄电器件用外包装材料的各层

[0039] [基材层1]

[0040] 在本发明中,基材层1是以发挥作为蓄电器件用外包装材料的基材的功能等为目的而设置的层。基材层1位于蓄电器件用外包装材料的外层侧。

[0041] 关于形成基材层1的原材料,只要具有作为基材的功能,即至少具有绝缘性,就没有特别限制。基材层1例如可以使用树脂形成,树脂中也可以含有后述的添加剂。

[0042] 在基材层1由树脂形成的情况下,基材层1例如可以为由树脂形成的树脂膜,也可以为通过涂布树脂而形成的层。树脂膜可以为未拉伸膜,也可以为拉伸膜。作为拉伸膜,可以列举单轴拉伸膜、双轴拉伸膜,优选双轴拉伸膜。作为形成双轴拉伸膜的拉伸方法,例如可以列举逐次双轴拉伸法、吹胀法、同时双轴拉伸法等。作为涂布树脂的方法,可以列举辊涂法、凹版涂布法、挤出涂布法等。

[0043] 作为形成基材层1的树脂,例如可以列举聚酯、聚酰胺、聚烯烃、环氧树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、聚氨酯、硅树脂、酚醛树脂等树脂和这些树脂的改性物。另外,形成基材层1的树脂可以为这些树脂的共聚物,也可以为共聚物的改性物。还可以为这些树脂的混合物。

[0044] 作为形成基材层1的树脂,这些之中,优选列举聚酯、聚酰胺。

[0045] 作为聚酯,具体可以列举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、共聚聚酯等。另外,作为共聚聚酯,可以列举以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元的主体的共聚聚酯等。具体可以列举:以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元的主体并与间苯二甲酸乙二醇酯聚合的共聚物聚酯(以下,仿照聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸)乙二醇酯简写)、聚(对苯二甲酸/己二酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/磺基间苯二甲酸钠)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸钠)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/苯基二甲酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸烷二甲酸)乙二醇酯等。这些聚酯可以单独使用1种,还可以将2种以上组合使用。

[0046] 另外,作为聚酰胺,具体可以列举:尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙12、尼龙46、尼龙6与尼龙66的共聚物等脂肪族聚酰胺;含有来自对苯二甲酸和/或间苯二甲酸的结构单元的尼龙6I、尼龙6T、尼龙6IT、尼龙6I6T(I表示间苯二甲酸,T表示对苯二甲酸)等六亚甲基二胺-间苯二甲酸-对苯二甲酸共聚聚酰胺、聚酰胺MXD6(聚己二酰间苯二甲胺)等的包含芳香族的聚酰胺;聚酰胺PACM6(聚双(4-氨基环己基)甲烷己二酰胺)等脂环式聚酰胺;以及使内酰胺成分、4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯等异氰酸酯成分共聚而成的聚酰胺、作为共聚聚酰胺与聚酯和/或聚亚烷基醚二醇的共聚物的聚酯酰胺共聚物或聚醚酯酰胺共聚物;它们的共聚物等聚酰胺。这些聚酰胺可以单独使用1种,还可以将2种以上组合使用。

[0047] 基材层1优选包含聚酯膜、聚酰胺膜和聚烯烃膜中的至少1种,优选包含拉伸聚酯膜和拉伸聚酰胺膜以及拉伸聚烯烃膜中的至少1种,进一步优选包含拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、拉伸尼龙膜、拉伸聚丙烯膜中的至少1种,进一步优选包含双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、双轴拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、双轴拉伸尼龙膜、双轴拉伸聚丙烯膜中的至少1种。

[0048] 基材层1可以为单层,也可以由2层以上构成。在基材层1由2层以上构成的情况下,基材层1可以为利用粘接剂等使树脂膜叠层而成的叠层体,也可以为将树脂共挤出而成2层以上的树脂膜的叠层体。另外,可以使将树脂共挤出而成2层以上的树脂膜的叠层体以未拉伸的状态作为基材层1,也可以进行单轴拉伸或双轴拉伸而作为基材层1。

[0049] 在基材层1中,作为2层以上的树脂膜的叠层体的具体例,可以列举聚酯膜与尼龙膜的叠层体、2层以上的尼龙膜的叠层体、2层以上的聚酯膜的叠层体等,优选拉伸尼龙膜与拉伸聚酯膜的叠层体、2层以上的拉伸尼龙膜的叠层体、2层以上的拉伸聚酯膜的叠层体。例如在基材层1为2层树脂膜的叠层体的情况下,优选聚酯树脂膜与聚酯树脂膜的叠层体、聚酰胺树脂膜与聚酰胺树脂膜的叠层体、或聚酯树脂膜与聚酰胺树脂膜的叠层体,更优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜与聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的叠层体、尼龙膜与尼龙膜的叠层体、或聚对苯二甲酸乙二醇酯膜与尼龙膜的叠层体。另外,由于聚酯树脂在例如电解液附着于表面时不易变色等原因,在基材层1为2层以上的树脂膜的叠层体的情况下,优选聚酯树脂膜位于基材层1的最外层。

[0050] 在基材层1为2层以上的树脂膜的叠层体的情况下,2层以上的树脂膜可以隔着粘接剂叠层。关于优选的粘接剂,可以列举与后述的粘接剂层2中所例示的粘接剂相同的粘接剂。其中,作为使2层以上的树脂膜叠层的方法,没有特别限制,可以采用公知方法,例如可以列举干式层压法、夹层层压法、挤出层压法、热层压法等,优选干式层压法。在利用干式层压法进行叠层的情况下,优选使用聚氨酯粘接剂作为粘接剂。此时,作为粘接剂的厚度,例如可以列举2~5 $\mu\text{m}$ 左右。还可以在树脂膜上形成增粘涂层并叠层。增粘涂层可以列举与后述的粘接剂层2中所例示的粘接剂相同的涂层。此时,作为增粘涂层的厚度,例如可以列举0.01~1.0 $\mu\text{m}$ 左右。

[0051] 另外,基材层1的表面和内部的至少一者中也可以存在润滑剂、阻燃剂、防粘连剂、抗氧化剂、光稳定剂、增粘剂、抗静电剂等添加剂。添加剂可以仅使用1种,也可以将2种以上混合使用。

[0052] 在本发明中,从提高蓄电器件用外包装材料的成型性的观点考虑,优选在基材层1的表面存在润滑剂。作为润滑剂,没有特别限制,优选列举酰胺系润滑剂。作为酰胺系润滑

剂的具体例,例如可以列举饱和脂肪酸酰胺、不饱和脂肪酸酰胺、取代酰胺、羟甲基酰胺、饱和脂肪酸双酰胺、不饱和脂肪酸双酰胺、脂肪酸酯酰胺、芳香族双酰胺等。作为饱和脂肪酸酰胺的具体例,可以列举月桂酸酰胺、棕榈酸酰胺、硬脂酸酰胺、山萘酸酰胺、羟基硬脂酸酰胺等。作为不饱和脂肪酸酰胺的具体例,可以列举油酸酰胺、芥酸酰胺等。作为取代酰胺的具体例,可以列举N-油基棕榈酸酰胺、N-硬脂基硬脂酸酰胺、N-硬脂基油酸酰胺、N-油基硬脂酸酰胺、N-硬脂基芥酸酰胺等。另外,作为羟甲基酰胺的具体例,可以列举羟甲基硬脂酸酰胺等。作为饱和脂肪酸双酰胺的具体例,可以列举亚甲基双硬脂酸酰胺、亚乙基双癸酸酰胺、亚乙基双月桂酸酰胺、亚乙基双硬脂酸酰胺、亚乙基双羟基硬脂酸酰胺、亚乙基双山萘酸酰胺、六亚甲基双硬脂酸酰胺、六亚甲基双山萘酸酰胺、六亚甲基羟基硬脂酸酰胺、N,N'-二硬脂基己二酸酰胺、N,N'-二硬脂基癸二酸酰胺等。作为不饱和脂肪酸双酰胺的具体例,可以列举亚乙基双油酸酰胺、亚乙基双芥酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、N,N'-二油基己二酸酰胺、N,N'-二油基癸二酸酰胺等。作为脂肪酸酯酰胺的具体例,可以列举硬脂酰胺乙基硬脂酸酯等。另外,作为芳香族双酰胺的具体例,可以列举间苯二亚甲基双硬脂酸酰胺、间苯二亚甲基双羟基硬脂酸酰胺、N,N'-二硬脂基间苯二甲酸酰胺等。润滑剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0053] 在基材层1的表面存在润滑剂的情况下,作为其存在量,没有特别限制,优选列举约 $3\text{mg}/\text{m}^2$ 以上,更优选列举 $4\sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ 左右,进一步优选列举 $5\sim 14\text{mg}/\text{m}^2$ 左右。

[0054] 存在于基材层1表面的润滑剂可以是使构成基材层1的树脂所含的润滑剂渗出的润滑剂,也可以是在基材层1的表面涂布的润滑剂。

[0055] 基材层1的厚度只要能够发挥作为基材的功能,就没有特别限制,例如可以列举 $3\sim 50\mu\text{m}$ 左右,优选列举 $10\sim 35\mu\text{m}$ 左右。在基材层1为2层以上的树脂膜的叠层体的情况下,作为构成各层的树脂膜的厚度,分别优选列举 $2\sim 25\mu\text{m}$ 左右。

[0056] [粘接剂层2]

[0057] 在本发明的蓄电器件用外包装材中,粘接剂层2是以提高基材层1与阻隔层3的粘接性为目的而根据需要设置于它们之间的层。

[0058] 粘接剂层2由能够将基材层1与阻隔层3粘接的粘接剂形成。用于形成粘接剂层2的粘接剂没有限定,化学反应型、溶剂挥发型、热熔融型、热压型等都可以。另外,可以为双液固化型粘接剂(双液性粘接剂),也可以为单液固化型粘接剂(单液性粘接剂),还可以为不伴随固化反应的树脂。另外,粘接剂层2可以为单层,也可以为多层。

[0059] 作为粘接剂所含的粘接成分,具体可以列举:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、共聚聚酯等聚酯;聚醚;聚氨酯;环氧树脂;酚醛树脂;尼龙6、尼龙66、尼龙12、共聚聚酰胺等聚酰胺;聚烯烃、环状聚烯烃、酸改性聚烯烃、酸改性环状聚烯烃等聚烯烃系树脂;聚乙酸乙烯酯;纤维素;(甲基)丙烯酸树脂;聚酰亚胺;聚碳酸酯;尿素树脂、三聚氰胺树脂等氨基树脂;氯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶等橡胶;硅树脂等。这些粘接成分可以单独使用1种,还可以将2种以上组合使用。这些粘接成分中,优选列举聚氨酯粘接剂。另外,这些作为粘接成分的树脂可以并用合适的固化剂以提高粘接强度。关于上述固化剂,根据粘接成分所具有的官能团,从多异氰酸酯、多官能环氧树脂、含噁唑啉基聚合物、聚胺树脂、酸酐等中选择合适的物质。

[0060] 作为聚氨酯粘接剂,例如可以列举包含含有多元醇化合物的主剂和含有异氰酸酯化合物的固化剂的聚氨酯粘接剂。优选列举以聚酯多元醇、聚醚多元醇和丙烯酸多元醇等多元醇为主剂并以芳香族系或脂肪族系多异氰酸酯为固化剂的二液固化型的聚氨酯粘接剂。另外,作为多元醇化合物,优选使用除了具有重复单元的末端的羟基以外,侧链也具有羟基的聚酯多元醇。通过粘接剂层2由聚氨酯粘接剂形成,能够对蓄电器件用外包装材料赋予优异的电解液耐受性,即使侧面附着电解液,也能够抑制基材层1剥落。

[0061] 另外,在全固体电池用外包装材料的情况下,粘接剂层2与后述的粘接层5同样,优选由含有聚酯和聚碳酸酯中的至少一者与脂环式异氰酸酯化合物和芳香族异氰酸酯化合物中的至少一者的树脂组合物的固化物形成。由此,全固体电池用外包装材料能够抑制高温环境下的基材层与阻隔层的脱层。在粘接剂层2中,关于该树脂组合物的详细情况,与粘接层5相同。

[0062] 另外,只要不妨碍粘接性,粘接剂层2容许添加其他成分,可以含有着色剂、热塑性弹性体、增粘剂、填料等。通过粘接剂层2含有着色剂,能够将蓄电器件用外包装材料着色。作为着色剂,可以使用颜料、染料等公知的着色剂。另外,着色剂可以仅使用1种,也可以将2种以上混合使用。

[0063] 只要在不损害粘接剂层2的粘接性的范围内,颜料的种类没有特别限定。作为有机颜料,例如可以列举偶氮系、酞菁系、喹吡啶酮系、蒽醌系、二噁嗪系、靛蓝—硫靛系、紫环酮—茈系、异假吡啶系、苯并咪唑酮系等颜料,作为无机颜料,可以列举炭黑系、氧化钛系、镉系、铅系、氧化铬系、铁系等颜料,此外,还可以列举云母(mica)的微粉末、鱼鳞箔等。

[0064] 在着色剂中,例如为了使蓄电器件用外包装材料的外观成为黑色,优选炭黑。

[0065] 作为颜料的平均粒径,没有特别限制,例如可以列举0.05~5 $\mu\text{m}$ 左右,优选列举0.08~2 $\mu\text{m}$ 左右。其中,颜料的平均粒径是利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测得的中值粒径。

[0066] 作为粘接剂层2中的颜料的含量,只要蓄电器件用外包装材料能够被着色,就没有特别限制,例如可以列举5~60质量%左右,优选列举10~40质量%。

[0067] 只要能够将基材层1与阻隔层3粘接,粘接剂层2的厚度就没有特别限制,关于下限,例如可以列举约1 $\mu\text{m}$ 以上、约2 $\mu\text{m}$ 以上;关于上限,可以列举约10 $\mu\text{m}$ 以下、约5 $\mu\text{m}$ 以下;关于优选的范围,可以列举1~10 $\mu\text{m}$ 左右、1~5 $\mu\text{m}$ 左右、2~10 $\mu\text{m}$ 左右、2~5 $\mu\text{m}$ 左右。

[0068] [着色层]

[0069] 着色层是根据需要设置在基材层1与阻隔层3之间的层(省略图示)。在具有粘接剂层2的情况下,也可以在基材层1与粘接剂层2之间、粘接剂层2与阻隔层3之间设置着色层。还可以在基材层1的外侧设置着色层。通过设置着色层,能够将蓄电器件用外包装材料着色。

[0070] 着色层例如可以通过将含有着色剂的油墨涂布在基材层1的表面、粘接剂层2的表面或阻隔层3的表面来形成。作为着色剂,可以使用颜料、染料等公知的着色剂。另外,着色剂可以仅使用1种,也可以将2种以上混合使用。

[0071] 作为着色层所含的着色剂的具体例,可以例示与[粘接剂层2]的栏中所例示的着色剂相同的着色剂。

[0072] [阻隔层3]

[0073] 在蓄电器件用外包装材料中,阻隔层3是至少防止水分浸入的层。

[0074] 本发明的蓄电器件用外包装材料的阻隔层3包含铝合金箔。下面对本发明的铝合金箔的特征进行说明。

[0075] • Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下

[0076] Fe在铸造时以Al—Fe系金属间化合物的形式析出结晶,在上述化合物的尺寸大时,在退火时成为再结晶的位点,因此具有使再结晶粒微细化的效果。在Fe的含量低于下限时,粗大的金属间化合物的分布密度变低,晶粒微细化的效果低,最终的结晶粒径分布也不均匀。在含量超过上限时,晶粒微细化的效果饱和,或者反而下降,而且铸造时所生成的Al—Fe系金属间化合物的尺寸变得非常大,箔的伸长率和轧制性下降。因此,将Fe的含量设定在上述范围。基于同样的理由,Fe的含量优选为下限0.5质量%,而且基于同样的理由,Fe的含量进一步优选为下限1.0质量%、上限1.8质量%。

[0077] • Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下

[0078] Mg固溶于铝,通过固溶强化,能够提高软质箔的强度。另外,由于Mg容易固溶于铝,因此,即使与Fe一起含有,金属间化合物粗大化而成型性和轧制性下降的危险性也低。在Mg的含量低于下限时,强度的提高不充分,在Mg的含量超过上限时,铝合金箔变硬,导致轧制性的下降、成型性的下降。Mg的含量的特别优选的范围为0.5质量%以上5.0质量%以下。

[0079] 还能够确认,通过添加Mg,锂离子二次电池对电解液的耐腐蚀性提高了。虽然机理的详细情况尚不明确,但是Mg添加量越多,铝合金箔与电解液中的锂越不易发生反应,能够抑制铝合金箔的微粉化、贯通孔的产生。虽然成型性稍有下降,但在期待特别明显的耐腐蚀性提高的情况下,也希望使Mg的含量的下限为0.5质量%。

[0080] • 优选Si:0.5质量%以下

[0081] Si若微量,则有时也以提高箔的强度的目的而进行添加,在本发明中,通过使Si的含量为0.5%以下,铸造时所生成的Al—Fe—Si系金属间化合物的尺寸变小,箔的伸长率和成型性提高,即使在箔厚度薄的情况下,也不易发生以金属间化合物为起点的断裂,还能够提高轧制性,因此优选为0.5质量%以下。另外,通过不大量添加Si,Mg—Si系析出物的生成量少,不易发生轧制性的下降、Mg的固溶量的降低,不易导致强度下降。基于同样的理由,希望将Si的含量控制在0.2质量%以下。Si越低,越具有成型性、轧制性、晶粒的微细化程度以及延展性良好的倾向。

[0082] • 不可避免的杂质

[0083] 此外,还可以含有Cu和Mn等不可避免的杂质。希望这些不可避免的杂质的各元素的量为0.1质量%以下。另外,作为本发明,上述不可避免的杂质的含量的上限并不限定于上述数值。

[0084] 但是,由于Mn不易固溶于铝,所以与Mg不同,不能期待通过固溶强化来大大提高软质箔的强度。而且,在向Fe含量多的合金中大量添加Mn时,金属间化合物的粗大化、生成Al—Fe—Mn系的巨大金属间化合物的危险性变高,可能导致轧制性和成型性的下降。因此,希望Mn含量为0.1质量%以下。

[0085] • 织构(texture)的铜型(Copper)取向、R取向各自的取向密度为15以下

[0086] 织构对箔的机械性质和成型性产生大的影响。在铜型取向和R取向的密度的任一取向密度超过15时,存在成型时无法均匀地变形,成型变差的可能性。为了获得良好的成型

性,希望将铜型取向和R取向的密度分别保持在15以下。更优选各取向密度为10以下。

[0087] • 表面的Mg浓度为5.0原子百分比以上,并且氧化覆膜厚度为80Å以上 (Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下的情况)

[0088] 虽然机理的详细情况尚不明确,但是确认了箔表面的Mg浓度和氧化覆膜厚度有助于锂离子二次电池对电解液的耐腐蚀性。通过箔表面的Mg浓度高,并且形成厚的氧化覆膜,耐腐蚀性提高。因此,在Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下时,希望使铝箔表面的Mg浓度为5.0原子百分比以上,并且氧化覆膜厚度为80Å以上。更优选表面的Mg浓度为15.0原子百分比以上,并且氧化覆膜厚度为200Å以上。进一步希望表面的Mg浓度为20.0原子百分比以上。其中,表面的Mg浓度是最外表面至深度8nm的表面部的Mg浓度,Mg浓度是相对于全部元素的合计100原子%的量。

[0089] • 表面的Mg浓度为15.0原子百分比以上,并且氧化覆膜厚度为120Å以上 (Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下的情况)

[0090] 如上所述,虽然机理的详细情况尚不明确,但是确认了箔表面的Mg浓度和氧化覆膜厚度有助于锂离子二次电池对电解液的耐腐蚀性。通过箔表面的Mg浓度高,并且形成厚的氧化覆膜,耐腐蚀性提高。因此,在Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下时,希望使铝箔表面的Mg浓度为15.0原子百分比以上,并且氧化覆膜厚度为120Å以上。更优选表面的Mg浓度为20.0原子百分比以上,并且氧化覆膜厚度为220Å以上。进一步希望表面的Mg浓度为25.0原子百分比以上。

[0091] • 将利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度设为L1,将小角度晶界的长度设为L2时, $L1/L2 > 3.0$

[0092] 退火后的再结晶粒组织中的大角度晶界(HAGB;High-Angle Grain Boundary)与小角度晶界(LAGB;Low-Angle Grain Boundary)的比例对箔的伸长率和成型性产生影响。在最终退火后的再结晶粒组织中,LAGB的比例高时,容易发生变形的局域化,伸长率和成型性下降。因此,通过设为 $L1/L2 > 3.0$ ,使HAGB的比例变高,能够期待高的伸长率和良好的成型性。更优选为 $L1/L2 > 5.0$ 。

[0093] • 抗拉强度:110MPa以上180MPa以下 (Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下的情况)

[0094] 在Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下时,对于现有的JIS A8079和8021等的箔,为了显著地提高耐冲击性和穿刺强度,需要110MPa以上的抗拉强度。特别是在重视成型性的情况下,优选使抗拉强度为180MPa以下。

[0095] 抗拉强度可以通过组成的选定和晶粒尺寸的最优化来实现。

[0096] • 抗拉强度:180MPa以上 (Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下的情况)

[0097] 在Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下时,对于现有的JIS A8079和8021等的箔,为了显著地提高耐冲击性和穿刺强度,优选180MPa以上的抗拉强度。基于同样的理由,希望抗拉强度为200MPa以上。但是,抗拉强度越高,成型性越低,因此在重视成型性的情况下,最好控制抗拉强度。

[0098] 如上所述,抗拉强度可以通过组成的选定和晶粒尺寸的最优化来实现。

[0099] • 断裂伸长率:10%以上 (Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下时)

[0100] 伸长率对成型性的影响因其成型方法而有很大不同,而且,并不只是伸长率决定成型性。在铝包装材料所常用的鼓凸加工中,铝合金箔的伸长率越高,对成型性越有利,在Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下时,希望具有10%以上的伸长率。

[0101] 伸长率特性可以通过组成的选定和晶粒尺寸的微细化来实现。

[0102] • 断裂伸长率:15%以上(Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下时)

[0103] 如上所述,伸长率对成型性的影响因其成型方法而有很大不同,而且并不只是伸长率决定成型性,但在铝包装材料所常用的鼓凸加工中,铝合金箔的伸长率越高,对成型性越有利,在Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下时,希望具有15%以上的伸长率。

[0104] 如上所述,伸长率特性可以通过组成的选定和晶粒尺寸的微细化来实现。

[0105] • 平均结晶粒径:25 $\mu\text{m}$ 以下

[0106] 软质铝合金箔通过使晶粒变微细,能够抑制变形时的箔表面变粗糙,并能够期待高的伸长率和伴随其的高的成型性。其中,箔的厚度越薄,该结晶粒径的影响越大。为了实现高的伸长率特性和伴随其的高成型性,希望平均结晶粒径为25 $\mu\text{m}$ 以下。

[0107] 平均结晶粒径可以通过组成的选定、均质化处理、实现冷轧率最优化的制造条件来实现。

[0108] 下面,对铝合金箔的制备方法进行说明。

[0109] 利用半连续铸造法等常规方法铸造铝合金的铸锭。铝合金的铸锭具有以下组成:含有Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下,剩余部分包含Al和不可避免的杂质,根据需要设定Mn:0.1质量%以下。对于所得到的铸锭,以480~540 $^{\circ}\text{C}$ 进行6~12小时的均质化处理。

[0110] • 均质化处理:450~550 $^{\circ}\text{C}$

[0111] 均质化处理的目的是消除铸锭内的微观偏析和调整金属间化合物的分布状态,是为了最终得到目标晶粒组织的非常重要的处理。

[0112] 通常,铝材料的均质化处理在400~600 $^{\circ}\text{C}$ 的温度长时间进行,但在本发明中,需要考虑因添加Fe而导致的晶粒微细化。

[0113] 在均质化处理中,在小于450 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,Fe的析出不充分,最终退火时晶粒可能粗大化。而且,由于原位再结晶的比例增加,LAGB的比例变多,L1/L2可能下降。还有,可能因铜型取向和R取向的各取向密度的增加而导致成型性下降。另外,在超过550 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,结晶物显著生长,导致最终退火时的晶粒的粗大化、成型性的下降。均质化处理的时间需要确保最低3小时以上。少于3小时时,析出不充分,微细的金属间化合物的密度下降。希望温度为480~520 $^{\circ}\text{C}$ ,时间为5小时以上。

[0114] 均质化处理后,进行热轧,得到所希望的厚度的铝合金板。热轧可以利用常规方法进行,希望热轧的卷绕温度为再结晶温度以上,具体为300 $^{\circ}\text{C}$ 以上。低于300 $^{\circ}\text{C}$ 时,析出0.3 $\mu\text{m}$ 以下的微细的Al-Fe系金属间化合物。另外,热轧后,再结晶粒和纤维粒混在一起,中间退火或最终退火后的晶粒尺寸变得不均匀,伸长特性可能下降,因而不希望。

[0115] 热轧后,进行冷轧、中间退火、最终冷轧,使厚度成为5~100 $\mu\text{m}$ ,从而得到本发明的铝合金箔。

[0116] 中间退火有:通过将线圈投入炉中保持一定时间的分批退火(Batch Annealing)和连续退火线(Continuous Annealing Line、以下称为CAL退火)对材料进行急加热/急冷

的两种方式。在进行中间退火的情况下,利用任意方法都可以,但在谋求晶粒的微细化使其高强度化的情况下,希望是CAL退火。然而,经过CAL退火后的最终冷轧,在最终退火后,织构变得发达,铜型取向和R取向的密度变高,成型性可能下降。因此,如果优先成型性,则优选分批退火。

[0117] 例如,在分批退火中,可以采用300~400℃、3小时以上的条件。在CAL退火中,可以采用以下条件:升温速度为10~250℃/秒、加热温度为400℃~550℃、没有保持时间或保持时间为5秒以下、冷却速度为20~200℃/秒。但是,作为本发明,有无中间退火、进行中间退火时的条件等并不限定于特定的设定。

[0118] • 最终冷轧率:84.0%以上97.0%以下

[0119] 中间退火后至最终厚度的最终冷轧率越高,材料所蓄积的应变越多,最终退火后的再结晶粒越微细化。而且,也具有抑制原位再结晶的效果,也能够期待随着L1/L2的增加使成型性提高。具体而言,希望使最终冷轧率为84.0%以上。然而,在最终冷轧率过高的情况下,即使在最终退火后,成型性也可能因铜型取向和R取向的各取向密度增加而下降。而且,作为其结果,还发生L1/L2的降低,因此具体而言希望最终冷轧率为97.0%以下。另外,在最终冷轧率低的情况下,随着晶粒的粗大化、L1/L2的降低,成型性可能下降。基于同样的理由,进一步希望最终冷轧率的范围为90.0%以上93.0%以下。

[0120] 在箔轧制后,进行最终退火而成软质箔。箔轧制后的最终退火通常以250℃~400℃实施即可。然而,为了提高由Mg带来的耐腐蚀性效果,希望以300℃以上的高温保持5小时以上,进一步希望温度为350℃~400℃。

[0121] 最终退火的温度低时,软质化不充分,有L1/L2降低、铜型取向和R取向的各取向密度增加的危险。另外,Mg向箔表面的富集、氧化覆膜的生长也不充分,耐腐蚀性也可能下降。在超过400℃时,Mg在箔表面过度富集,箔变色,氧化覆膜的性质发生变化,产生微小的裂纹,由此耐腐蚀性可能下降。最终退火的时间少于5小时时,最终退火的效果不充分。

[0122] 关于所得到的铝合金箔,在室温下,Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下时,例如抗拉强度为110MPa以上180MPa以下,断裂伸长率为10%以上;Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下时,例如抗拉强度为180MPa以上,断裂伸长率为15%以上。另外,平均结晶粒径为25μm以下。平均结晶粒径可以利用JIS G0551所规定的切断法求得。

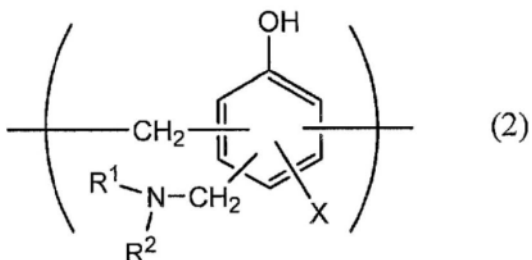
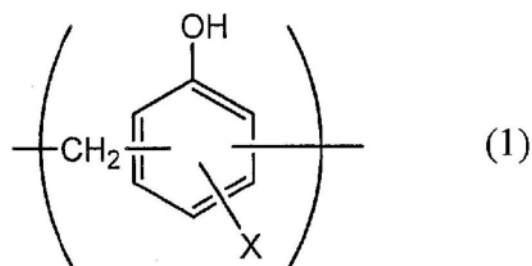
[0123] 关于铝合金箔的厚度,只要能够在蓄电器件用外包装材中发挥至少防止水分浸入的作为阻隔层的功能即可,下限可举约9μm以上,上限可举约200μm以下。从使蓄电器件用外包装材的厚度变薄的观点考虑,关于铝合金箔的厚度,例如关于上限,可以列举优选约85μm以下、更优选约50μm以下、进一步优选约45μm以下、特别优选约40μm以下;关于下限,可以列举优选约10μm以上、进一步优选约20μm以上、更优选约25μm以上;作为该厚度的优选范围,可以列举10~85μm左右、10~50μm左右、10~45μm左右、10~40μm左右、20~85μm左右、20~50μm左右、20~45μm左右、20~40μm左右、25~85μm左右、25~50μm左右、25~45μm左右、25~40μm左右。

[0124] 另外,为了抑制铝合金箔的溶解、腐蚀等,优选铝合金箔的至少一个面具有耐腐蚀性覆膜。铝合金箔也可以在两个面具有耐腐蚀性覆膜。其中,耐腐蚀性覆膜是指,对铝合金箔的表面进行例如勃姆膜处理等热水改性处理、化学法表面处理、阳极氧化处理、镍或铬等的镀敷处理、涂敷涂布剂的防腐蚀处理而使铝合金箔具有耐腐蚀性的薄膜。作为形成耐腐

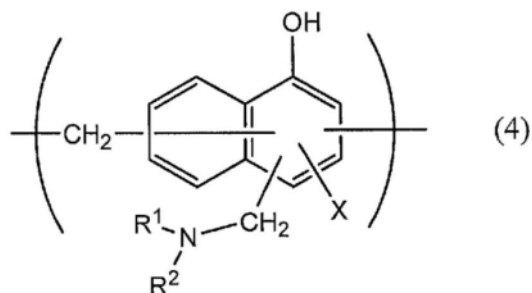
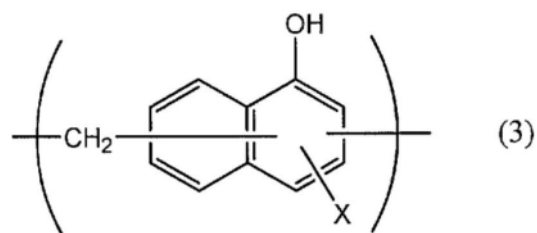
蚀性覆膜的处理,可以进行1种,也可以将2种以上组合进行。另外,不仅可以是1层,也可以形成多层。另外,在这些处理中,热水改性处理和阳极氧化处理是利用处理剂使金属箔表面溶解而形成耐腐蚀性优异的金属化合物的处理。其中,这些处理有时也包含在化学法表面处理的定义中。另外,在铝合金箔具有耐腐蚀性覆膜的情况下,包含耐腐蚀性覆膜在内称为铝合金箔。

[0125] 在蓄电器件用外包装材料的成型时,耐腐蚀性覆膜发挥以下效果:防止铝合金箔与基材层之间的脱层;防止因电解质与水分的反应所生成的氟化氢而发生铝合金箔表面的溶解、腐蚀,防止存在于铝合金箔表面的氧化铝发生溶解、腐蚀;并且提高铝合金箔表面的粘接性(润湿性),防止热封时的基材层与铝合金箔的脱层;防止成型时的基材层与铝合金箔的脱层。

[0126] 作为通过化学法表面处理而形成的耐腐蚀性覆膜,已知有各种覆膜,主要可以列举含有磷酸盐、铬酸盐、氟化物、三嗪硫醇化合物和稀土氧化物中的至少1种的耐腐蚀性覆膜等。作为使用磷酸盐、铬酸盐的化学法表面处理,例如可以列举铬酸铬酸盐处理、磷酸铬酸盐处理、磷酸—铬酸盐处理、铬酸盐处理等;作为这些处理所使用的铬化合物,例如可以列举硝酸铬、氟化铬、硫酸铬、乙酸铬、草酸铬、磷酸二氢铬、铬酸乙酰乙酸盐、氯化铬、硫酸铬钾等。另外,作为这些处理所使用的磷化合物,可以列举磷酸钠、磷酸钾、磷酸铵、多磷酸等。另外,作为铬酸盐处理,可以列举蚀刻铬酸盐处理、电解铬酸盐处理、涂布型铬酸盐处理等,优选涂布型铬酸盐处理。该涂布型铬酸盐处理是如下的处理:首先,利用碱浸渍法、电解清洗法、酸清洗法、电解酸清洗法、酸活化法等公知的处理方法对阻隔层(例如铝合金箔)的至少内层侧的表面进行脱脂处理,之后,利用辊涂法、凹版印刷法、浸渍法等公知的涂布方法,在脱脂处理面涂布以磷酸Cr(铬)盐、磷酸Ti(钛)盐、磷酸Zr(锆)盐、磷酸Zn(锌)盐等磷酸金属盐以及这些金属盐的混合物为主要成分的处理液、或者以磷酸非金属盐以及这些非金属盐的混合物为主要成分的处理液、或者由它们与合成树脂等的混合物构成的处理液,再进行干燥。处理液例如可以使用水、醇系溶剂、烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂等各种溶剂,优选水。另外,作为此时所使用的树脂成分,可以列举酚醛系树脂、丙烯酸系树脂等高分子等,可以列举使用具有下述通式(1)~(4)所示的重复单元的氨基化酚醛聚合物的铬酸盐处理等。其中,在该氨基化酚醛聚合物中,下述通式(1)~(4)所示的重复单元可以单独包含1种,也可以为2种以上的任意组合。丙烯酸系树脂优选为聚丙烯酸、丙烯酸甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯酸马来酸共聚物、丙烯酸苯乙烯共聚物或它们的钠盐、铵盐、胺盐等衍生物。特别优选聚丙烯酸的铵盐、钠盐或胺盐等的聚丙烯酸的衍生物。在本发明中,聚丙烯酸是指丙烯酸的聚合物。另外,丙烯酸系树脂也优选为丙烯酸与二羧酸或二羧酸酐的共聚物,还优选为丙烯酸与二羧酸或二羧酸酐的共聚物的铵盐、钠盐或胺盐。丙烯酸系树脂可以仅使用1种,也可以将2种以上混合使用。



[0127]



[0128] 在通式(1)~(4)中,X表示氢原子、羟基、烷基、羟基烷基、烯丙基或苄基。另外, $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 彼此相同或不同,表示羟基、烷基或羟基烷基。在通式(1)~(4)中,作为X、 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 所示的烷基,例如可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数1~4的直链或支链状烷基。另外,作为X、 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 所示的羟基烷基,例如可以列举羟基甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、1-羟基丙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、1-羟基丁基、2-羟基丁基、3-羟基丁基、4-羟基丁基等的取代有1个羟基的碳原子数1~4的直链或支链状烷基。在通式(1)~(4)中,X、 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 所示的烷基和羟基烷基彼此可以相同,也可以不同。在通式(1)~(4)中,X优选为氢原子、羟基或羟基烷基。具有通式(1)~(4)所示的重复单元的氨基化酚醛聚合物的数均分子量例如优选为500~100万左右,更优选为1000~2万左右。例如,将苯酚化合物或萘酚化合物与甲醛缩聚,制造由上述通式(1)或通式(3)所示的重复单元构成的聚合物,接着,使用甲醛和胺( $\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}$ )将官能团( $-\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ )导入上述所得到的聚合物中,由此能够制造氨基化酚醛聚合物。氨基化酚醛聚合物可以单独使用1种,或者将2种以上混合使用。

[0129] 作为耐腐蚀性覆膜的其他例子,可以列举通过涂布含有选自稀土元素氧化物溶胶、阴离子性聚合物、阳离子性聚合物中的至少1种的涂敷剂的涂布型防腐蚀处理而形成的

薄膜。涂敷剂还可以包含磷酸或磷酸盐、使聚合物交联的交联剂。在稀土元素氧化物溶胶中,稀土元素氧化物的微粒(例如平均粒径100nm以下的颗粒)分散在液体分散介质中。作为稀土元素氧化物,可以列举氧化铈、氧化钇、氧化钆、氧化镧等,从进一步提高密合性的观点考虑,优选氧化铈。耐腐蚀性覆膜所含的稀土元素氧化物可以单独使用1种,或者将2种以上组合使用。作为稀土元素氧化物溶胶的液体分散介质,例如可以使用水、醇系溶剂、烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂等各种溶剂,优选水。作为阳离子性聚合物,例如优选聚乙烯亚胺、由聚乙烯亚胺和具有羧酸的聚合物构成的离子高分子配位化合物、使伯胺与丙烯酸主骨架接枝聚合而成的伯胺接枝丙烯酸树脂、聚烯丙胺或其衍生物、氨基化酚等。另外,作为阴离子性聚合物,优选为聚(甲基)丙烯酸或其盐、或者以(甲基)丙烯酸或其盐为主要成分的共聚物。另外,交联剂优选为选自具有异氰酸酯基、缩水甘油基、羧基、噁唑啉基中的任意官能团的化合物和硅烷偶联剂中的至少1种。另外,上述磷酸或磷酸盐优选为缩合磷酸或缩合磷酸盐。

[0130] 作为耐腐蚀性覆膜的一个例子,可以列举在阻隔层的表面涂布在磷酸中分散有氧化铝、氧化钛、氧化铈、氧化锡等金属氧化物或硫酸钡的微粒的分散液,并以150℃以上进行烘烤处理而形成的覆膜。

[0131] 根据需要,耐腐蚀性覆膜也可以形成为进一步叠层阳离子性聚合物和阴离子性聚合物中的至少一者而成的叠层结构。作为阳离子性聚合物、阴离子性聚合物,可以列举上述化合物。

[0132] 其中,耐腐蚀性覆膜的组成分析例如可以利用飞行时间型二次离子质谱法进行。

[0133] 在化学法表面处理中,对于在铝合金箔的表面形成的耐腐蚀性覆膜的量,没有特别限制,例如在进行涂布型铬酸盐处理的情况下,希望在铝合金箔的每1m<sup>2</sup>表面,铬酸化合物的含有比例以铬换算计例如为0.5~50mg左右,优选为1.0~40mg左右;磷化合物的含有比例以磷换算计例如为0.5~50mg左右,优选为1.0~40mg左右;以及氨基化酚醛聚合物的含有比例例如为1.0~200mg左右,优选为5.0~150mg左右。

[0134] 作为耐腐蚀性覆膜的厚度,没有特别限制,从覆膜的凝聚力、与阻隔层和热熔接性树脂层的密合力的观点考虑,优选列举1nm~20μm左右,更优选列举1nm~100nm左右,进一步优选列举1nm~50nm左右。其中,耐腐蚀性覆膜的厚度可以通过利用透射电子显微镜的观察、或者利用透射电子显微镜的观察与能量分散型X射线分光法或电子射线能量损失分光法的组合进行测定。通过利用飞行时间型二次离子质谱法的耐腐蚀性覆膜的组成分析,能够检测到来自例如由Ce、P和O构成的二次离子(例如Ce<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>、CePO<sub>4</sub><sup>-</sup>等的至少1种)、例如由Cr、P和O构成的二次离子(例如CrP<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>、CrPO<sub>4</sub><sup>-</sup>等的至少1种)的峰。

[0135] 化学法表面处理可以通过如下方式进行:利用棒涂法、辊涂法、凹版涂布法、浸渍法等将含有用于形成耐腐蚀性覆膜的化合物的溶液涂布于铝合金箔的表面后,进行加热使铝合金箔的温度达到70~200℃左右。另外,也可以在对铝合金箔实施化学法表面处理之前,预先将铝合金箔供于利用碱浸渍法、电解清洗法、酸清洗法、电解酸清洗法等脱脂处理。通过如此进行脱脂处理,能够更有效地对铝合金箔的表面进行化学法表面处理。另外,通过在脱脂处理中使用利用无机酸溶解含氟化合物而得到的酸脱脂剂,不仅是金属箔的脱脂效果,还能够形成钝态的金属氟化物,在这种情况下,也可以仅进行脱脂处理。

[0136] [热熔接性树脂层4]

[0137] 在本发明的蓄电器件用外包装材料中,热熔接性树脂层4相当于最内层,是发挥在组装蓄电器件时通过热熔接性树脂层彼此热熔接而密封蓄电器件元件的功能的层(密封层)。

[0138] 关于构成热熔接性树脂层4的树脂,只要能够热熔接,就没有特别限制,优选聚烯烃、酸改性聚烯烃等包含聚烯烃骨架的树脂。构成热熔接性树脂层4的树脂包含聚烯烃骨架例如可以利用红外分光法、气相色谱质谱法等进行分析。另外,在利用红外分光法对构成热熔接性树脂层4的树脂进行分析时,优选检测出来自马来酸酐的峰。例如在利用红外分光法对马来酸酐改性聚烯烃进行测定时,在波数 $1760\text{cm}^{-1}$ 附近和波数 $1780\text{cm}^{-1}$ 附近检测出来自马来酸酐的峰。在热熔接性树脂层4为由马来酸酐改性聚烯烃构成的层的情况下,在利用红外分光法进行测定时,检测出来自马来酸酐的峰。但是,在酸改性度低时,有时峰变小而检测不到。在这种情况下,可以利用核磁共振分光法进行分析。

[0139] 作为聚烯烃,具体可以列举:低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯等聚乙烯;乙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物;均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如丙烯与乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如丙烯与乙烯的无规共聚物)等聚丙烯;丙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物;乙烯-丁烯-丙烯的三元聚合物等。这些之中,优选聚丙烯。聚烯烃树脂为共聚物时,可以为嵌段共聚物,也可以为无规共聚物。这些聚烯烃系树脂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0140] 另外,聚烯烃也可以为环状聚烯烃。环状聚烯烃是烯烃与环状单体的共聚物,作为上述环状聚烯烃的构成单体的烯烃,例如可以列举乙烯、丙烯、4-甲基-1-戊烯、苯乙烯、丁二烯、异戊二烯等。另外,作为环状聚烯烃的构成单体的环状单体,例如可以列举:降冰片烯等环状烯烃;环戊二烯、二环戊二烯、环己二烯、降冰片二烯等环状二烯等。这些之中,优选列举环状烯烃,进一步优选列举降冰片烯。

[0141] 酸改性聚烯烃是通过利用酸成分将聚烯烃嵌段聚合或接枝聚合而改性得到的聚合物。作为被酸改性的聚烯烃,也可以使用上述的聚烯烃、使丙烯酸或甲基丙烯酸等极性分子与上述的聚烯烃共聚而得到的共聚物、或交联聚烯烃等聚合物等。另外,作为酸改性所使用的酸成分,例如可以列举马来酸、丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、衣康酸酐等羧酸或其酸酐。

[0142] 酸改性聚烯烃也可以为酸改性环状聚烯烃。酸改性环状聚烯烃是通过将构成环状聚烯烃的部分单体替换为酸成分进行共聚而得到的聚合物,或者是通过将酸成分与环状聚烯烃嵌段聚合或接枝聚合而得到的聚合物。关于被酸改性的环状聚烯烃,与上述相同。另外,作为酸改性所使用的酸成分,与上述的聚烯烃的改性所使用的酸成分相同。

[0143] 作为优选的酸改性聚烯烃,可以列举利用羧酸或其酸酐改性的聚烯烃、利用羧酸或其酸酐改性的聚丙烯、马来酸酐改性聚烯烃、马来酸酐改性聚丙烯。

[0144] 热熔接性树脂层4可以由1种树脂单独形成,还可以由组合2种以上的树脂而成的掺混聚合物形成。另外,热熔接性树脂层4可以仅由1层形成,也可以利用相同或不同的树脂由2层以上形成。

[0145] 另外,本发明的蓄电器件用外包装材料1能够作为全固体电池用外包装材料合适地使用,全固体电池用外包装材料的热熔接性树脂层4的熔点优选为 $150\sim 270^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ ,更优选为 $180\sim 270^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为 $200\sim 270^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

[0146] 另外,作为全固体电池用外包装材料的热熔接性树脂层4所含的树脂,除了前述的聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃、酸改性聚丙烯、酸改性聚乙烯等酸改性聚烯烃以外,还可以列举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯等。这些之中,聚对苯二甲酸丁二醇酯的耐热性优异,因此在全固体电池用包装材料中,热熔接性树脂层4优选由聚对苯二甲酸丁二醇酯膜形成。其中,关于形成热熔接性树脂层4的聚对苯二甲酸丁二醇酯膜,可以将预先准备的聚对苯二甲酸丁二醇酯膜与粘接层5叠层而形成热熔接性树脂层4,也可以将形成聚对苯二甲酸丁二醇酯膜的树脂熔融挤出等而形成膜,并与粘接层5叠层。

[0147] 聚对苯二甲酸丁二醇酯膜可以为拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯膜,也可以为未拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯膜,优选为未拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯膜。

[0148] 聚对苯二甲酸丁二醇酯膜除了含有聚对苯二甲酸丁二醇酯以外,优选还含有弹性体。弹性体是实现确保聚对苯二甲酸丁二醇酯膜的高温环境下的耐久性并提高其柔软性的作用的物质。作为优选的弹性体,可以列举选自聚酯系、聚酰胺系、聚氨酯系、聚烯烃系、聚苯乙烯系、聚醚系中的至少1种以上的热塑性弹性体、或作为它们的共聚物的热塑性弹性体等。在聚对苯二甲酸丁二醇酯膜中,作为弹性体的含量,只要是能够确保聚对苯二甲酸丁二醇酯膜的高温环境下的耐久性并提高其柔软性的程度,就没有特别限制,例如为约0.1质量%以上,优选为约0.5质量%以上,更优选为约1.0质量%以上,进一步优选为约3.0质量%以上。另外,该含量例如为约10.0质量%以下、约8.0质量%以下、约5.0质量%以下等。作为该含量的优选范围,可以列举0.1~10.0质量%左右、0.1~8.0质量%左右、0.1~5.0质量%左右、0.5~10.0质量%左右、0.5~8.0质量%左右、0.5~5.0质量%左右、1.0~10.0质量%左右、1.0~8.0质量%左右、1.0~5.0质量%左右、3.0~10.0质量%左右、3.0~8.0质量%左右、3.0~5.0质量%左右等。

[0149] 在全固体电池用包装材料中,在热熔接性树脂层4由2层以上形成的情况下,至少1层由聚对苯二甲酸丁二醇酯膜形成,聚对苯二甲酸丁二醇酯膜优选为全固体电池用包装材料的最内层。另外,与粘接层5粘接的层优选为聚对苯二甲酸丁二醇酯膜。在热熔接性树脂层4由2层以上形成的情况下,关于不是由聚对苯二甲酸丁二醇酯膜形成的层,例如可以由聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃、酸改性聚丙烯、酸改性聚乙烯等酸改性聚烯烃等形成的层。但是,聚烯烃和酸改性聚烯烃与聚对苯二甲酸丁二醇酯相比,高温环境下的耐久性低,因此在全固体电池用包装材料中,热熔接性树脂层4优选只由聚对苯二甲酸丁二醇酯膜构成。

[0150] 另外,热熔接性树脂层4根据需要也可以含有润滑剂等。热熔接性树脂层4含有润滑剂时,能够提高蓄电器件用外包装材料的成型性。作为润滑剂,没有特别限制,可以使用公知的润滑剂。润滑剂可以单独使用1种,还可以将2种以上组合使用。

[0151] 作为润滑剂,没有特别限制,优选列举酰胺系润滑剂。作为润滑剂的具体例,可以列举基材层1中所例示的润滑剂。润滑剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0152] 在热熔接性树脂层4的表面存在润滑剂的情况下,作为其存在量,没有特别限制,从提高蓄电器件用外包装材料的成型性的观点考虑,优选列举10~50mg/m<sup>2</sup>左右,进一步优选列举15~40mg/m<sup>2</sup>左右。

[0153] 存在于热熔接性树脂层4的表面的润滑剂可以是使构成热熔接性树脂层4的树脂所含的润滑剂渗出的润滑剂,也可以是在热熔接性树脂层4的表面涂布的润滑剂。

[0154] 另外,作为热熔接性树脂层4的厚度,只要能够发挥热熔接性树脂层彼此热熔接而密封蓄电器件元件的功能,就没有特别限制,例如可以列举约100 $\mu\text{m}$ 以下、优选约85 $\mu\text{m}$ 以下、更优选15~85 $\mu\text{m}$ 左右。其中,例如在后述的粘接层5的厚度为10 $\mu\text{m}$ 以上的情况下,作为热熔接性树脂层4的厚度,可以列举优选约85 $\mu\text{m}$ 以下、更优选15~45 $\mu\text{m}$ 左右;例如在后述的粘接层5的厚度小于10 $\mu\text{m}$ 的情况下,或者在不设置粘接层5的情况下,作为热熔接性树脂层4的厚度,可以列举优选约20 $\mu\text{m}$ 以上、更优选35~85 $\mu\text{m}$ 左右。

[0155] 另外,作为热熔接性树脂层,也优选以下的第二方式。在第二方式中,热熔接性树脂层4由单层或多层构成,在热熔接性树脂层4中,第一热熔接性树脂层41构成叠层体的表面。因此,在组装蓄电器件时,第一热熔接性树脂层41热熔接,密封蓄电器件元件。另外,在第二方式中,其特征在于,利用第一热熔接性树脂层41的刚体振子测定得到的140 $^{\circ}\text{C}$ 时的对数衰减率 $\Delta E$ 为0.25以下。

[0156] 在热熔接性树脂层4由单层构成的情况下,热熔接性树脂层4构成第一热熔接性树脂层41。

[0157] 另外,在热熔接性树脂层4由多层构成的情况下,从构成蓄电器件用外包装材10的叠层体的表面侧起,依次至少具有第一热熔接性树脂层41和第二热熔接性树脂层42。

[0158] 在热熔接性树脂层4由多层构成的情况下,热熔接性树脂层4除了第一热熔接性树脂层41和第二热熔接性树脂层42以外,在第二热熔接性树脂层42的阻隔层3侧还可以具有第三热熔接性树脂层、第四热熔接性树脂层等。在热熔接性树脂层4由多层构成的情况下,热熔接性树脂层4优选由第一热熔接性树脂层41和第二热熔接性树脂层42这两层构成。

[0159] 在第二方式中,通过140 $^{\circ}\text{C}$ 时的该对数衰减率 $\Delta E$ 为0.25以下,能够有效地抑制使第一热熔接性树脂层41热熔接时的溃裂,利用与上述的阻隔层(铝合金箔)的协同效果,能够提高蓄电器件用外包装材的绝缘性。

[0160] 在第二方式中,利用刚体振子测定得到的140 $^{\circ}\text{C}$ 时的对数衰减率是表示140 $^{\circ}\text{C}$ 这样的高温环境下的树脂的硬度的指标,对数衰减率越小,表示树脂的硬度越高。使热熔接性树脂层热熔接时的温度是高温,在使热熔接性树脂层热熔接而形成的热熔接部中,热熔接性树脂层有时向热熔接部的内侧(收纳蓄电器件元件的空间侧)较大地突出。热熔接性树脂层4向热熔接部的内侧较大地突出时,以该突出部(所谓的聚合物堆积)为起点,热熔接性树脂层4产生裂纹,绝缘性容易下降。图8显示在热熔接性树脂层4的热熔接部的内侧形成有突出部A的截面示意图。如该截面图所示,在突出部A存在端点A1、A2,这些端点A1、A2在结构上容易成为裂纹的起点。因此,热熔接性树脂层4向热熔接部的内侧较大突出而形成突出部时,由于裂纹,绝缘性容易下降。因此,控制热熔接部的形状很重要,为此,热熔接性树脂层的高温时的硬度变得重要。因此,在本发明中,采用140 $^{\circ}\text{C}$ 这样的高温下的对数衰减率。在刚体振子测定中,测定使树脂的温度从低温向高温上升时的振子的衰减率。在刚体振子测定中,通常使边缘部与测定对象物的表面接触,向左右方向进行振子运动,对测定对象物赋予振动。在本发明的蓄电器件用外包装材中,通过将140 $^{\circ}\text{C}$ 这样的高温环境下的对数衰减率为0.25以下这样硬的第一热熔接性树脂层41配置于蓄电器件用外包装材的表面,能够抑制蓄电器件用外包装材热熔接时的第一热熔接性树脂层41的溃裂(薄壁化)。通过抑制第一热熔接性树脂层41的溃裂,在使热熔接性树脂层热熔接而形成的热熔接部中,能够抑制热熔接性树脂层向热熔接部的内侧较大地突出,能够有效地抑制因热熔接而导致的蓄电器件

用外包装材料的绝缘性下降。

[0161] 其中,对数衰减率 $\Delta E$ 利用以下的式算出。

[0162]  $\Delta E = [\ln(A1/A2) + \ln(A2/A3) + \dots + \ln(An/An+1)] / n$

[0163] A:振幅;n:波数。

[0164] 在第二方式中,从有效地抑制使第一热熔接性树脂层41热熔接时的第一热熔接性树脂层41的溃裂,提高绝缘性的观点考虑,作为140℃时的该对数衰减率 $\Delta E$ ,可以列举优选约0.10以上、更优选约0.11以上、进一步优选约0.12以上,并且可以列举优选约0.20以下、更优选约0.18以下、进一步优选约0.15以下、进一步优选约0.13以下;作为优选的范围,可以列举0.10~0.25左右、0.10~0.20左右、0.10~0.18左右、0.10~0.15左右、0.10~0.13左右、0.11~0.25左右、0.11~0.20左右、0.11~0.18左右、0.11~0.15左右、0.11~0.13左右、0.12~0.25左右、0.12~0.20左右、0.12~0.18左右、0.12~0.15左右、0.12~0.13左右。

[0165] 第一热熔接性树脂层41的对数衰减率 $\Delta E$ 例如可以根据构成第一热熔接性树脂层41的树脂的熔体流动速率(MFR)、分子量、熔点、软化点、分子量分布、结晶度等进行调整。

[0166] 对数衰减率 $\Delta E$ 的测定中,使用市售的刚体振子型物性试验器,在作为与第一热熔接性树脂层41接触的边缘部使用圆筒型的气缸边缘、初始振幅为0.3degree、30℃至200℃的温度范围、升温速度3℃/分钟的条件,对第一热熔接性树脂层41进行刚体振子物性试验(参照图7)。并且,基于140℃时的对数衰减率,确定后述的第一热熔接性树脂层41所发挥的溃裂抑制的基准。另外,对于测定对数衰减率 $\Delta E$ 的第一热熔接性树脂层41,将蓄电器件用包装材料浸渍在15%盐酸中,使溶解了基材层和阻隔层的样品充分干燥,作为测定对象。在蓄电器件用包装材料具有后述的粘接层5的情况下,将粘接层5与热熔接性树脂层4的叠层体作为样品。

[0167] 另外,也可以从蓄电器件中获得蓄电器件用包装材料,测定第一热熔接性树脂层41的对数衰减率 $\Delta E$ 。在从蓄电器件中获得蓄电器件用包装材料来测定第一热熔接性树脂层41的对数衰减率 $\Delta E$ 的情况下,从蓄电器件用包装材料未因成型而被拉伸的顶面部切出样品,作为测定对象。

[0168] 另外,在第二方式中,使构成蓄电器件用外包装材料的叠层体的热熔接性树脂层相对,在温度190℃、面压2.0MPa、时间3秒的条件下,在叠层方向上进行加热加压后,2个第一热熔接性树脂层41的合计厚度的残留比例优选为约30%以上,优选为约32%以上,优选为约34%以上,作为优选的范围,可以列举30~60%、32~60%、34~60%、30~50%、32~50%、34~50%。其中,该厚度的残留比例的上限例如为60%左右、50%左右。该厚度的残留比例是利用以下的方法测得的值。为了设定成该厚度的残留比例,例如调整构成第一热熔接性树脂层41的树脂的种类、组成、分子量等。

[0169] <第一热熔接性树脂层的厚度的残留比例的测定>

[0170] 将蓄电器件用包装材料裁切成长度150mm×宽度60mm,制作试验样品。接着,使试验样品的第一热熔接性树脂层41彼此相对。接着,在该状态下,使用宽度7mm的金属板,从试验样品的两侧向叠层方向以温度190℃、面压0.5MPa、时间3秒的条件进行加热、加压,使第一热熔接性树脂层41热熔接。接着,使用切片器(microtome),对试验样品的热熔接的部分在叠层方向上进行裁切,对露出的截面,测定彼此热熔接的2个第一热熔接性树脂层41的

合计厚度。对于热熔接前的试验样品,同样使用切片机,在叠层方向上进行裁切,对露出的截面,测定2个第一热熔接性树脂层41的厚度。算出热熔接后的2个第一热熔接性树脂层41的合计厚度相对于热熔接前的2个第一热熔接性树脂层41的合计厚度的比例,测定2个第一热熔接性树脂层41的合计厚度的残留比例(%)。其中,关于热熔接部的2个第一热熔接性树脂层41的厚度,对蓄电器件用外包装材料的厚度一定的部位进行测定。

[0171] 另外,也可以从蓄电器件中获取蓄电器件用包装材料,测定2个第一热熔接性树脂层41的合计厚度的残留比例。在从蓄电器件中获取蓄电器件用包装材料来测定2个第一热熔接性树脂层41的合计厚度的残留比例的情况下,从蓄电器件用包装材料未因成型而被拉伸的顶面部切出样品,作为测定对象。

[0172] 在第二方式中,关于构成第一热熔接性树脂层41的树脂,只要能够热熔接,并且第一热熔接性树脂层41的上述对数衰减率 $\Delta E$ 为0.25以下,就没有特别限制,可以列举作为形成热熔接性树脂层的树脂所例示的上述树脂。

[0173] 构成表面的第一热熔接性树脂层41优选含有聚烯烃。例如在本发明的蓄电器件用包装材料10中,在热熔接性树脂层4具有第一热熔接性树脂层41和第二热熔接性树脂层42的情况下,优选构成表面的第一热熔接性树脂层41含有聚烯烃,第二热熔接性树脂层42含有酸改性聚烯烃。另外,在本发明的蓄电器件用包装材料10中,在具有粘接层5的情况下,优选构成表面的第一热熔接性树脂层41含有聚烯烃,粘接层5含有酸改性聚烯烃。另外,优选粘接层5含有酸改性聚烯烃,第一热熔接性树脂层含有聚烯烃,第二热熔接性树脂层含有聚烯烃,更优选粘接层5含有酸改性聚丙烯,第一热熔接性树脂层含有聚丙烯,第二热熔接性树脂层含有聚丙烯。

[0174] 另外,第一热熔接性树脂层41根据需要也可以含有润滑剂等。第一热熔接性树脂层41含有润滑剂时,能够提高蓄电器件用外包装材料的成型性。作为润滑剂,没有特别限制,可以使用公知的润滑剂。润滑剂可以单独使用1种,还可以将2种以上组合使用。

[0175] 作为润滑剂,没有特别限制,优选列举酰胺系润滑剂。作为润滑剂的具体例,可以列举基材层1中所例示的润滑剂。润滑剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0176] 在第一热熔接性树脂层41的表面存在润滑剂的情况下,作为其存在量,没有特别限制,从提高蓄电器件用外包装材料的成型性的观点考虑,优选列举 $10 \sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 左右,进一步优选列举 $15 \sim 40\text{mg}/\text{m}^2$ 左右。另外,在第一热熔接性树脂层41的表面存在润滑剂的情况下,包括该润滑剂在内,第一热熔接性树脂层41构成蓄电器件用包装材料10的表面。

[0177] 存在于第一热熔接性树脂层41表面的润滑剂可以是使构成第一热熔接性树脂层41的树脂所含的润滑剂渗出的润滑剂,也可以是在第一热熔接性树脂层41表面涂布的润滑剂。

[0178] 另外,作为第一热熔接性树脂层41的厚度,只要能够发挥热熔接性树脂层热熔接而密封蓄电器件元件的功能,就没有特别限制。

[0179] 在第二方式中,从有效地抑制使第一热熔接性树脂层41热熔接时的溃裂,并提高绝缘性的观点考虑,作为第一热熔接性树脂层41的厚度,优选列举约 $100\mu\text{m}$ 以下、约 $85\mu\text{m}$ 以下、约 $60\mu\text{m}$ 以下,并且可以列举 $5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以上;作为优选的范围,可以列举 $5 \sim 100\mu\text{m}$ 左右、 $5 \sim 85\mu\text{m}$ 左右、 $5 \sim 60\mu\text{m}$ 左右、 $10 \sim 100\mu\text{m}$ 左右、 $10 \sim 85\mu\text{m}$ 左右、 $10 \sim 60\mu\text{m}$ 左右、 $20 \sim 100\mu\text{m}$ 左右、 $20 \sim 85\mu\text{m}$ 左右、 $20 \sim 60\mu\text{m}$ 左右、 $30 \sim 100\mu\text{m}$ 左右、 $30 \sim$

85 $\mu\text{m}$ 左右、30~60 $\mu\text{m}$ 左右、40~100 $\mu\text{m}$ 左右、40~85 $\mu\text{m}$ 左右、40~60 $\mu\text{m}$ 左右。

[0180] 具体而言,从有效地抑制使第一热熔接性树脂层41热熔接时的溃裂,并提高绝缘性的观点考虑,在热熔接性树脂层4由第一热熔接性树脂层41单层构成的情况下,作为第一热熔接性树脂层41的厚度,优选列举约100 $\mu\text{m}$ 以下、约85 $\mu\text{m}$ 以下、约60 $\mu\text{m}$ 以下、约25 $\mu\text{m}$ 以下,并且可以列举5 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 以上、20 $\mu\text{m}$ 以上、30 $\mu\text{m}$ 以上、40 $\mu\text{m}$ 以上;作为优选的范围,可以列举5~100 $\mu\text{m}$ 左右、5~85 $\mu\text{m}$ 左右、5~60 $\mu\text{m}$ 左右、5~25 $\mu\text{m}$ 左右、10~100 $\mu\text{m}$ 左右、10~85 $\mu\text{m}$ 左右、10~60 $\mu\text{m}$ 左右、10~25 $\mu\text{m}$ 左右、20~100 $\mu\text{m}$ 左右、20~85 $\mu\text{m}$ 左右、20~60 $\mu\text{m}$ 左右、20~25 $\mu\text{m}$ 左右、30~100 $\mu\text{m}$ 左右、30~85 $\mu\text{m}$ 左右、30~60 $\mu\text{m}$ 左右、40~100 $\mu\text{m}$ 左右、40~85 $\mu\text{m}$ 左右、40~60 $\mu\text{m}$ 左右。

[0181] 另外,在第二方式中,从有效地抑制使第一热熔接性树脂层41热熔接时的溃裂,提高绝缘性,并提高蓄电器件用外包装材料的密封性的观点考虑,在热熔接性树脂层4具有第一热熔接性树脂层41和第二热熔接性树脂层42的情况下,作为第一热熔接性树脂层41的厚度,优选列举约85 $\mu\text{m}$ 以下、约60 $\mu\text{m}$ 以下、约25 $\mu\text{m}$ 以下,并且可以列举5 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 以上、20 $\mu\text{m}$ 以上、30 $\mu\text{m}$ 以上、40 $\mu\text{m}$ 以上;作为优选的范围,可以列举5~85 $\mu\text{m}$ 左右、5~60 $\mu\text{m}$ 左右、5~25 $\mu\text{m}$ 左右、10~85 $\mu\text{m}$ 左右、10~60 $\mu\text{m}$ 左右、10~25 $\mu\text{m}$ 左右、20~85 $\mu\text{m}$ 左右、20~60 $\mu\text{m}$ 左右、20~25 $\mu\text{m}$ 左右、30~85 $\mu\text{m}$ 左右、30~60 $\mu\text{m}$ 左右、40~85 $\mu\text{m}$ 左右、40~60 $\mu\text{m}$ 左右。

[0182] 在第二方式中,在热熔接性树脂层4具有第二热熔接性树脂层42的情况下,构成第二热熔接性树脂层42的树脂优选为聚烯烃、酸改性聚烯烃等包含聚烯烃骨架的树脂。关于这些树脂,与对第一热熔接性树脂层41进行说明的树脂相同。构成第二热熔接性树脂层42的树脂包含聚烯烃骨架例如可以利用红外分光法、气相色谱质谱法等进行分析。另外,在利用红外分光法对构成第二热熔接性树脂层42的树脂进行分析时,优选检测出来自马来酸酐的峰。例如在利用红外分光法对马来酸酐改性聚烯烃进行测定时,在波数1760 $\text{cm}^{-1}$ 附近和波数1780 $\text{cm}^{-1}$ 附近检测出来自马来酸酐的峰。在第二热熔接性树脂层42为由马来酸酐改性聚烯烃构成的层的情况下,在利用红外分光法进行测定时,检测出来自马来酸酐的峰。但是,在酸改性度低时,有时峰变小而检测不到。在这种情况下,可以利用核磁共振分光法进行分析。

[0183] 在第二方式中,第二热熔接性树脂层42优选含有聚烯烃。特别是在热熔接性树脂层4具有第一热熔接性树脂层41和第二热熔接性树脂层42,并且具有后述的粘接层5的情况下,第二热熔接性树脂层42优选含有聚烯烃。另外,如上所述,在本发明的蓄电器件用包装材料10中,在热熔接性树脂层4具有第一热熔接性树脂层41和第二热熔接性树脂层42,并且不具有后述的粘接层5的情况下,优选构成表面的第一热熔接性树脂层41含有聚烯烃,第二热熔接性树脂层42含有酸改性聚烯烃。

[0184] 在第二方式中,作为第二热熔接性树脂层42的厚度,只要能够发挥热熔接性树脂层4热熔接而密封蓄电器件元件的功能,就没有特别限制。

[0185] 在第二方式中,从有效地抑制使第一热熔接性树脂层41热熔接时的溃裂,提高绝缘性,并且提高蓄电器件用外包装材料的密封性的观点考虑,第二热熔接性树脂层42的厚度优选大于第一热熔接性树脂层41的厚度。为了热熔接性优异,第一热熔接性树脂层41优选使用高温下容易流动的树脂。通过具有这样的厚度关系,使构成热熔接性树脂层4的一部分且由容易流动的树脂构成的第一热熔接性树脂层41变薄,从而能够使蓄电器件用外包装

材料的绝缘性提高。通过适当调整构成第一热熔接性树脂层41的树脂的MFR、熔点和分子量等,能够使第一热熔接性树脂层41成为高温下容易流动的树脂层。

[0186] 在第二方式中,从有效地抑制使第一热熔接性树脂层41热熔接时的溃裂,提高绝缘性,并且提高蓄电器件用外包装材料的密封性的观点考虑,作为第二热熔接性树脂层42的厚度,优选列举约100 $\mu\text{m}$ 以下、约85 $\mu\text{m}$ 以下、约60 $\mu\text{m}$ 以下,并且可以列举5 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 以上、20 $\mu\text{m}$ 以上、30 $\mu\text{m}$ 以上、40 $\mu\text{m}$ 以上;作为优选的范围,可以列举5~100 $\mu\text{m}$ 左右、5~85 $\mu\text{m}$ 左右、5~60 $\mu\text{m}$ 左右、10~100 $\mu\text{m}$ 左右、10~85 $\mu\text{m}$ 左右、10~60 $\mu\text{m}$ 左右、20~100 $\mu\text{m}$ 左右、20~85 $\mu\text{m}$ 左右、20~60 $\mu\text{m}$ 左右、30~100 $\mu\text{m}$ 左右、30~85 $\mu\text{m}$ 左右、30~60 $\mu\text{m}$ 左右、40~100 $\mu\text{m}$ 左右、40~85 $\mu\text{m}$ 左右、40~60 $\mu\text{m}$ 左右。

[0187] 在第二方式中,热熔接性树脂层4除了具有第一热熔接性树脂层41和第二热熔接性树脂层42以外,还可以在第二热熔接性树脂层42的阻隔层3侧具有第三热熔接性树脂层、第四热熔接性树脂层等其他热熔接性树脂层。作为构成其他热熔接性树脂层的树脂,可以例示与第一热熔接性树脂层41中所记载的树脂相同的树脂。另外,作为其他热熔接性树脂层的厚度,分别可以例示与第二热熔接性树脂层42中所记载的厚度相同的厚度。

[0188] 在第二方式中,作为热熔接性树脂层4的总厚度,优选列举约100 $\mu\text{m}$ 以下、约85 $\mu\text{m}$ 以下、约60 $\mu\text{m}$ 以下,并且可以列举5 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 以上、20 $\mu\text{m}$ 以上、30 $\mu\text{m}$ 以上、40 $\mu\text{m}$ 以上;作为优选的范围,可以列举5~100 $\mu\text{m}$ 左右、5~85 $\mu\text{m}$ 左右、5~60 $\mu\text{m}$ 左右、10~100 $\mu\text{m}$ 左右、10~85 $\mu\text{m}$ 左右、10~60 $\mu\text{m}$ 左右、20~100 $\mu\text{m}$ 左右、20~85 $\mu\text{m}$ 左右、20~60 $\mu\text{m}$ 左右、30~100 $\mu\text{m}$ 左右、30~85 $\mu\text{m}$ 左右、30~60 $\mu\text{m}$ 左右、40~100 $\mu\text{m}$ 左右、40~85 $\mu\text{m}$ 左右、40~60 $\mu\text{m}$ 左右。

[0189] [粘接层5]

[0190] 在本发明的蓄电器件用外包装材料中,粘接层5是为了使阻隔层3(或耐酸性覆膜)与热熔接性树脂层4牢固粘接而根据需要设置于它们之间的层。

[0191] 粘接层5由能够将阻隔层3与热熔接性树脂层4粘接的树脂形成。粘接层5优选由含有固化性树脂的树脂组合物的固化物形成。固化性树脂是指热固化性树脂、电离放射线固化性树脂等具有固化性的树脂,例如为在固化后不具有明确的熔化峰温度的树脂。作为用于形成粘接层5的树脂,例如可以使用与粘接剂层2中所例示的粘接剂相同的粘接剂。其中,作为用于形成粘接层5的树脂,优选包含聚烯烃骨架,可以列举前述的热熔接性树脂层4中所例示的聚烯烃、酸改性聚烯烃。构成粘接层5的树脂包含聚烯烃骨架例如可以利用红外分光法、气相色谱质谱法等进行分析,分析方法没有特别限定。另外,利用红外分光法对构成粘接层5的树脂进行分析时,优选检测出来自马来酸酐的峰。例如在利用红外分光法对马来酸酐改性聚烯烃进行测定时,在波数1760 $\text{cm}^{-1}$ 附近和波数1780 $\text{cm}^{-1}$ 附近检测出来自马来酸酐的峰。但是,在酸改性度低时,有时峰变小而检测不到。在这种情况下,可以利用核磁共振分光法进行分析。

[0192] 从将阻隔层3与热熔接性树脂层4牢固粘接的观点考虑,粘接层5优选含有酸改性聚烯烃。作为酸改性聚烯烃,特别优选被羧酸或其酸酐改性的聚烯烃、被羧酸或其酸酐改性的聚丙烯、马来酸酐改性聚烯烃、马来酸酐改性聚丙烯。

[0193] 进一步而言,从使蓄电器件用外包装材料的厚度变薄并且制成成型后的形状稳定性优异的蓄电器件用外包装材料的观点考虑,粘接层5更优选为含有酸改性聚烯烃和固化剂的树脂组合物的固化物。在这种情况下,酸改性聚烯烃和固化剂构成固化性树脂。作为酸

改性聚烯烃,可以优选例示上述的物质。

[0194] 另外,粘接层5优选为含有酸改性聚烯烃和选自具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和具有环氧基的化合物中的至少1种的树脂组合物的固化物,特别优选为含有酸改性聚烯烃和选自具有异氰酸酯基的化合物和具有环氧基的化合物中的至少1种的树脂组合物的固化物。另外,粘接层5优选含有选自聚氨酯、聚酯和环氧树脂中的至少1种,更优选含有聚氨酯和环氧树脂。作为聚酯,例如优选酰胺酯树脂。酰胺酯树脂通常通过羧基与噁唑啉基反应而生成。粘接层5优选为含有这些树脂中的至少1种和上述酸改性聚烯烃的树脂组合物的固化物。其中,在粘接层5中残留有具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物、环氧树脂等固化剂的未反应物的情况下,未反应物的存在例如可以利用选自红外分光法、拉曼分光法、飞行时间型二次离子质谱法(TOF-SIMS)等中的方法进行确认。

[0195] 另外,从进一步提高阻隔层3与粘接层5的密合性的观点考虑,粘接层5优选为含有具有选自氧原子、杂环、C=N键和C-O-C键中的至少1种的固化剂的树脂组合物的固化物。作为具有杂环的固化剂,例如可以列举具有噁唑啉基的固化剂、具有环氧基的固化剂等。另外,作为具有C=N键的固化剂,可以列举具有噁唑啉基的固化剂、具有异氰酸酯基的固化剂等。另外,作为具有C-O-C键的固化剂,可以列举具有噁唑啉基的固化剂、具有环氧基的固化剂、聚氨酯等。粘接层5为含有这些固化剂的树脂组合物的固化物例如可以利用气相色谱质谱(GCMS)、红外分光法(IR)、飞行时间型二次离子质谱法(TOF-SIMS)、X射线光电子分光法(XPS)等方法进行确认。

[0196] 作为具有异氰酸酯基的化合物,没有特别限制,从有效地提高阻隔层3与粘接层5的密合性的观点考虑,优选列举多官能异氰酸酯化合物。多官能异氰酸酯化合物只要是具有2个以上的异氰酸酯基的化合物,就没有特别限定。作为多官能异氰酸酯系固化剂的具体例,可以列举戊烷二异氰酸酯(PDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、将它们聚合物化或脲酸酯化而成的物质、它们的混合物或与其他聚合物的共聚物等。还可以列举加成体、缩二脲体、异氰脲酸酯体等。

[0197] 作为粘接层5中的具有异氰酸酯基的化合物的含量,在构成粘接层5的树脂组合物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻隔层3与粘接层5的密合性。

[0198] 具有噁唑啉基的化合物只要是具有噁唑啉骨架的化合物,就没有特别限定。作为具有噁唑啉基的化合物的具体例,可以列举具有聚苯乙烯主链的化合物、具有丙烯酸主链的化合物等。另外,作为市售品,例如可以列举日本触媒公司制造的Epocros系列等。

[0199] 作为粘接层5中的具有噁唑啉基的化合物的比例,在构成粘接层5的树脂组合物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻隔层3与粘接层5的密合性。

[0200] 作为具有环氧基的化合物,例如可以列举环氧树脂。作为环氧树脂,只要是能够利用分子内所存在的环氧基形成交联结构的树脂,就没有特别限制,可以使用公知的环氧树脂。作为环氧树脂的重均分子量,可以列举优选50~2000左右、更优选100~1000左右、进一步优选200~800左右。其中,在第一发明中,环氧树脂的重均分子量是在使用聚苯乙烯作为标准样品的条件下利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的值。

[0201] 作为环氧树脂的具体例,可以列举三羟甲基丙烷的缩水甘油醚衍生物、双酚A二缩水甘油醚、改性双酚A二缩水甘油醚、酚醛清漆缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚等。环氧树脂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0202] 作为粘接层5中的环氧树脂的比例,在构成粘接层5的树脂组合物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻隔层3与粘接层5的密合性。

[0203] 作为聚氨酯,没有特别限制,可以使用公知的聚氨酯。粘接层5例如可以为双液固化型聚氨酯的固化物。

[0204] 作为粘接层5中的聚氨酯的比例,在构成粘接层5的树脂组合物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻隔层3与粘接层5在存在电解液等诱发阻隔层腐蚀的成分的气氛中的密合性。

[0205] 另外,在粘接层5为含有选自具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和环氧树脂中的至少1种和上述酸改性聚烯烃的树脂组合物的固化物的情况下,酸改性聚烯烃作为主剂发挥作用,具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和具有环氧基的化合物分别作为固化剂发挥作用。

[0206] 另外,在蓄电器件用外包装材为全固体电池用外包装材的情况下,粘接层优选由含有聚酯和聚碳酸酯中的至少一者以及脂环式异氰酸酯化合物和芳香族异氰酸酯化合物中的至少一者的树脂组合物的固化物形成。由此,全固体电池用外包装材能够抑制高温环境下的前述阻隔层与热熔接性树脂层的脱层,还能够发挥高的密封强度。

[0207] 聚酯优选为聚酯型多元醇。聚酯型多元醇只要在聚合物主链具有酯键并且在末端或侧链具有多个羟基,就没有特别限制。另外,聚碳酸酯优选为聚碳酸酯型多元醇。聚酯型多元醇只要在聚合物主链具有碳酸酯键并且在末端或侧链具有多个羟基,就没有特别限制。聚酯例如也优选为使聚酯型多元醇预先与多异氰酸酯(例如二异氰酸酯等)反应、氨基酯链增长而成的聚酯、使聚碳酸酯型多元醇预先与多异氰酸酯(例如二异氰酸酯等)反应、氨基酯链增长而成的聚碳酸酯等。形成粘接层的树脂组合物所含的聚酯和聚碳酸酯分别可以是1种,也可以是2种以上。

[0208] 脂环式异氰酸酯化合物只要是具有脂环结构和异氰酸酯基的化合物,就没有特别限制。脂环式异氰酸酯化合物优选具有2个以上的异氰酸酯基。作为脂环式异氰酸酯化合物的具体例,可以列举异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、双(4-异氰酸酯基环己基)甲烷、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、亚甲基双(4,1-亚环己基)二异氰酸酯等、将它们聚合化或脲酸酯化而成的物质、它们的混合物或与其他聚合物的共聚物等。还可以列举加成体、缩二脲体、异氰脲酸酯体等。另外,脂环式异氰酸酯化合物也优选为使脂环式异氰酸酯预先与多元醇(例如聚酯型多元醇等)反应而成的多元醇改性多异氰酸酯。形成粘接层的树脂组合物所含的脂环式异氰酸酯化合物可以是1种,也可以是2种以上。

[0209] 另外,芳香族异氰酸酯化合物只要是具有芳香环和异氰酸酯基的化合物,就没有特别限制。芳香族异氰酸酯化合物优选具有2个以上的异氰酸酯基。作为芳香族异氰酸酯化合物的具体例,可以列举甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、将它们聚合化或脲酸酯化而成的物质、它们的混合物或与其他聚合物的共聚物等。还可以列举加成体、缩二脲体、异氰脲酸酯体等。另外,芳香族异氰酸酯化合物也优选为使芳香族异氰酸酯

预先与多元醇(例如聚酯型多元醇等)反应而成的多元醇改性多异氰酸酯。形成粘接层5的树脂组合物所含的芳香族异氰酸酯化合物可以是1种,也可以是2种以上。

[0210] 形成粘接层的树脂组合物例如可以含有脂环式异氰酸酯化合物,不含芳香族异氰酸酯化合物,例如也可以含有芳香族异氰酸酯化合物,不含脂环式异氰酸酯化合物,例如还可以含有脂环式异氰酸酯化合物和芳香族异氰酸酯化合物两者。形成粘接层5的树脂组合物优选含有芳香族异氰酸酯化合物。

[0211] 作为粘接层5中的脂环式异氰酸酯化合物和芳香族异氰酸酯化合物的含量,分别在构成粘接层5的树脂组合物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。另外,在粘接层5含有脂环式异氰酸酯化合物和芳香族异氰酸酯化合物两者的情况下,它们的合计含量在构成粘接层5的树脂组合物中优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。

[0212] 作为粘接层5的厚度,关于上限,优选列举约50 $\mu\text{m}$ 以下、约40 $\mu\text{m}$ 以下、约30 $\mu\text{m}$ 以下、约20 $\mu\text{m}$ 以下、约5 $\mu\text{m}$ 以下;关于下限,优选列举约0.1 $\mu\text{m}$ 以上、约0.5 $\mu\text{m}$ 以上;作为该厚度的范围,优选列举0.1~50 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~40 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~30 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~20 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~5 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~50 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~40 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~30 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~20 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~5 $\mu\text{m}$ 左右。更具体而言,在为粘接剂层2中所例示的粘接剂、酸改性聚烯烃与固化剂的固化物的情况下,优选列举1~10 $\mu\text{m}$ 左右,更优选列举1~5 $\mu\text{m}$ 左右。另外,在使用热熔接性树脂层4中所例示的树脂的情况下,优选列举2~50 $\mu\text{m}$ 左右,更优选列举10~40 $\mu\text{m}$ 左右。另外,在粘接层5为粘接剂层2中所例示的粘接剂、含有酸改性聚烯烃和固化剂的树脂组合物的固化物的情况下,例如通过涂布该树脂组合物,利用加热等使其固化,能够形成粘接层5。另外,在使用热熔接性树脂层4中所例示的树脂的情况下,例如可以通过热熔接性树脂层4和粘接层5的挤出成型而形成。

[0213] [表面覆盖层6]

[0214] 本发明的蓄电器件用外包装材料以提高设计性、电解液耐受性、耐擦伤性、成型性等中的至少一个为目的,根据需要也可以在基材层1上(基材层1的与阻隔层3相反一侧)具有表面覆盖层6。表面覆盖层6是在使用蓄电器件用外包装材料组装蓄电器件时位于蓄电器件用外包装材料的最外层侧的层。

[0215] 表面覆盖层6例如可以由聚偏氯乙烯、聚酯、聚氨酯、丙烯酸树脂、环氧树脂等树脂形成。

[0216] 在形成表面覆盖层6的树脂为固化型的树脂的情况下,该树脂可以为单液固化型和双液固化型中的任意种,优选为双液固化型。作为双液固化型树脂,例如可以列举双液固化型聚氨酯、双液固化型聚酯、双液固化型环氧树脂等。这些之中,优选双液固化型聚氨酯。

[0217] 作为双液固化型聚氨酯,例如可以列举包含含有多元醇化合物的主剂和含有异氰酸酯化合物的固化剂的聚氨酯。优选列举以聚酯多元醇、聚醚多元醇和丙烯酸多元醇等多元醇为主剂,并以芳香族系或脂肪族系的多异氰酸酯为固化剂的双液固化型聚氨酯。另外,作为多元醇化合物,优选使用除了重复单元末端的羟基以外在侧链也具有羟基的聚酯型多元醇。通过表面覆盖层6由聚氨酯形成,能够对蓄电器件用外包装材料赋予优异的电解液耐受性。

[0218] 关于表面覆盖层6,在表面覆盖层6的表面和内部的至少一者,根据该表面覆盖层6

或其表面所应具有的功能性等,根据需要也可以含有前述的润滑剂、防粘连剂、消光剂、阻燃剂、抗氧化剂、增粘剂、抗静电剂等添加剂。作为添加剂,例如可以列举平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 左右的微粒。添加剂的平均粒径是利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测得的中值粒径。

[0219] 添加剂可以为无机物和有机物中的任意种。另外,关于添加剂的形状,也没有特别限制,例如可以列举球状、纤维状、板状、无定形、鳞片状等。

[0220] 作为添加剂的具体例,可以列举滑石、二氧化硅、石墨、高岭土、蒙脱石、云母、水滑石、硅胶、沸石、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锌、氧化镁、氧化铝、氧化钨、氧化铈、氧化钛、氧化铈、硫酸钙、硫酸钡、碳酸钙、硅酸钙、碳酸锂、苯甲酸钙、草酸钙、硬脂酸镁、氧化铝、炭黑、碳纳米管、高熔点尼龙、丙烯酸酯树脂、交联丙烯酸、交联苯乙烯、交联聚乙烯、苯并胍胺、金、铝、铜、镍等。添加剂可以单独使用1种,还可以将2种以上组合使用。这些添加剂中,从分散稳定性和成本等观点考虑,优选列举二氧化硅、硫酸钡、氧化钛。另外,也可以对添加剂的表面实施绝缘处理、高分散性处理等各种表面处理。

[0221] 作为形成表面覆盖层6的方法,没有特别限制,例如可以列举涂布形成表面覆盖层6的树脂的方法。在表面覆盖层6中配合添加剂的情况下,只要涂布混合有添加剂的树脂即可。

[0222] 作为表面覆盖层6的厚度,只要能够发挥作为表面覆盖层6的上述功能,就没有特别限制,例如可以列举 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 左右,优选列举 $1\sim 5\mu\text{m}$ 左右。

## [0223] 2. 蓄电器件用外包装材料的制造方法

[0224] 关于蓄电器件用外包装材料的制造方法,只要能够得到使本发明的蓄电器件用外包装材料所具有的各层叠层而成的叠层体,就没有特别限制,可以列举包括至少将基材层1、阻隔层3和热熔接性树脂层4依次叠层的工序的方法。如上所述,作为阻隔层3,可以使用满足前述的规定组成的铝合金箔。

[0225] 作为本发明的蓄电器件用外包装材料的制造方法的一个例子,如下所述。首先,形成依次叠层有基材层1、粘接剂层2、阻隔层3的叠层体(以下有时也标记为“叠层体A”)。具体而言,叠层体A的形成可以利用如下的干式层压法进行:利用凹版涂布法、辊涂法等涂布方法,在基材层1上或根据需要对表面进行了化学法表面处理的阻隔层3上涂布用于形成粘接剂层2的粘接剂,干燥后,将该阻隔层3或基材层1叠层,并使粘接剂层2固化。

[0226] 接着,在叠层体A的阻隔层3上叠层热熔接性树脂层4。在阻隔层3上直接叠层热熔接性树脂层4的情况下,只要利用热层压法、挤出层压法等方法在叠层体A的阻隔层3上叠层热熔接性树脂层4即可。另外,在阻隔层3与热熔接性树脂层4之间设置粘接层5的情况下,例如可以列举:(1)在叠层体A的阻隔层3上将粘接层5和热熔接性树脂层4挤出而叠层的方法(共挤出层压法、串联层压法);(2)另外形成叠层有粘接层5和热熔接性树脂层4的叠层体,利用热层压法将其叠层在叠层体A的阻隔层3上的方法,或者形成在叠层体A的阻隔层3上叠层粘接层5而成的叠层体,利用热层压法将其与热熔接性树脂层4叠层的方法;(3)在叠层体A的阻隔层3与预先制膜成片状的热熔接性树脂层4之间,一边流入熔融的粘接层5,一边利用粘接层5使叠层体A与热熔接性树脂层4贴合的方法(夹层层压法);(4)在叠层体A的阻隔层3上,利用进行溶液涂布并干燥的方法、进而进行烘烤的方法等,将用于形成粘接层5的粘接剂叠层,在该粘接层5上叠层预先制膜成片状的热熔接性树脂层4的方法等。

[0227] 在设置表面覆盖层6的情况下,在基材层1的与阻隔层3相反一侧的表面叠层表面覆盖层6。表面覆盖层6例如可以通过将形成表面覆盖层6的上述的树脂涂布于基材层1的表面而形成。其中,在基材层1的表面叠层阻隔层3的工序和在基材层1的表面叠层表面覆盖层6的工序的顺序没有特别限制。例如可以在基材层1的表面形成表面覆盖层6后,在基材层1的与表面覆盖层6相反一侧的表面形成阻隔层3。

[0228] 按照上述操作,能够形成依次具有根据需要设置的表面覆盖层6/基材层1/根据需要设置的粘接剂层2/阻隔层3/根据需要设置的粘接层5/热熔接性树脂层4的叠层体,为了使根据需要设置的粘接剂层2和粘接层5的粘接性变得牢固,还可以供于加热处理。

[0229] 在蓄电器件用外包装材料中,可以根据需要通过对构成叠层体的各层实施电晕放电处理、喷砂处理、氧化处理、臭氧处理等表面活化处理,提高加工适应性。例如通过对基材层1的与阻隔层3相反一侧的表面实施电晕放电处理,能够提高油墨对基材层1表面的印刷适应性。

### [0230] 3. 蓄电器件用外包装材料的用途

[0231] 本发明的蓄电器件用外包装材料能够在用于密封并收纳正极、负极、电解质等蓄电器件元件的包装体中使用。即,可以在由本发明的蓄电器件用外包装材料形成的包装体中收纳至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件,制成蓄电器件。

[0232] 具体而言,对于至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件,在使上述正极和负极各自所连接的金属端子向外侧突出的状态下,以在蓄电器件元件的周缘能够形成凸缘部(热熔接性树脂层彼此接触的区域)的方式,利用本发明的蓄电器件用外包装材料进行覆盖,使上述凸缘部的热熔接性树脂层彼此热封而进行密封,由此能够提供使用了蓄电器件用外包装材料的蓄电器件。另外,在由本发明的蓄电器件用外包装材料形成的包装体中收纳蓄电器件元件的情况下,以本发明的蓄电器件用外包装材料的热熔接性树脂部分成为内侧(与蓄电器件元件接触的面)的方式形成包装体。

[0233] 本发明的蓄电器件用外包装材料能够在电池(包括电容器(condenser)、电容(capacitor)等)等蓄电器件中合适地使用。另外,本发明的蓄电器件用外包装材料在一次电池、二次电池中都可以使用,优选为二次电池。关于本发明的蓄电器件用外包装材料能够适用的二次电池的种类,没有特别限制,例如可以列举锂离子电池、锂离子聚合物电池、全固体电池、铅蓄电池、镍-氢蓄电池、镍-镉蓄电池、镍-铁蓄电池、镍-锌蓄电池、氧化银-锌蓄电池、金属空气电池、多价阳离子电池、电容器(condenser)、电容(capacitor)等。在这些二次电池中,作为本发明的蓄电器件用外包装材料的优选的适用对象,可以列举锂离子电池和锂离子聚合物电池。

### [0234] 实施例

[0235] 以下,例示实施例和比较例对本发明进行详细说明。但是,本发明并不限于实施例。

[0236] 准备由表1、2所示的各组成(剩余部分为Al和不可避免的杂质)构成的铝合金的铸锭。以表1、2所示的条件实施均质化处理,接着,通过精加工温度330℃的热轧,制成厚度3mm的板材。之后,经由冷轧、中间退火、最终冷轧、最终退火,制作厚度40 $\mu$ m、宽度1200mm的铝合金箔的试样。其中,将中间退火和最终退火的条件示于表1、2。在实施例11中,作为中间退火,进行CAL退火。CAL在升温速度:70℃/秒、加热温度:420℃、保持时间:0秒、冷却速度:50

℃/秒的条件下实施。在表1、2的冷轧的项目中,示出即将进行中间退火之前的板厚和达到上述板厚的冷轧率。对所制作的铝合金箔进行以下的试验或测定,将其结果示于表1~表4。

[0237] • 抗拉强度、断裂伸长率

[0238] 抗拉强度、断裂伸长率均通过拉伸试验测定。拉伸试验按照JIS Z2241,以能够测定相对于轧制方向0°方向的伸长率的方式,从试样中获取JIS5号试验片,利用万能拉伸试验机(岛津制作所公司制造的AGS-X 10kN),以拉伸速度2mm/min进行试验。

[0239] 伸长率为断裂伸长率,按照以下的方法算出。首先,在试验前,在试验片的长度中央,在试验片的垂直方向上以作为标点距离的50mm间隔标记2条线。在试验后,将铝合金箔的断裂面对接,测定标记间的距离。由该标记间的距离减去标点距离(50mm),算出伸长量(mm),由伸长量除以标点间距离(50mm),求出伸长率(%)。

[0240] • 平均结晶粒径

[0241] 对于铝合金箔的表面,使用20容量%高氯酸+80容量%乙醇混合溶液,以电压20V进行电解研磨。接着,在Barker氏液中,以电压30V的条件进行阳极氧化处理。对于处理后的供试材料,利用光学显微镜观察晶粒。根据所拍摄的照片,利用JIS G0551所规定的切断法算出平均结晶粒径。

[0242] • L1(HAGB长度)/L2(LAGB长度)

[0243] 对箔表面进行电解研磨,接着,利用SEM—EBSD装置进行结晶取向的解析,观察晶粒间的取向差为15°以上的大角度晶界(HAGB)和取向差为2°以上且小于15°的小角度晶界(LAGB)。以倍率×500、视野尺寸170×340μm进行4个视野测定,求出视野内的每单位面积HAGB的长度(L1)和LAGB的长度(L2),算出其比。算出的比以L1/L2的形式示于表3、4。

[0244] • 结晶取向

[0245] 铜型取向以{112} <111>为代表取向,R取向以{123} <634>为代表取向。各自的取向密度利用以下的方法得到。利用X射线衍射法,测定{111}、{200}、{220}的不完全极点图。利用该结果,求出结晶取向分布函数(ODF;Orientation Distribution Function),得到铜型取向和R取向的取向密度。

[0246] • 表面分析

[0247] 箔表面的Mg浓度利用XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy、X射线光电子能谱)进行估算。在最外表面至深度8nm的表面部,对利用窄扫描测定得到的窄谱(narrow spectrum)进行波形分离,对各元素的原子浓度进行定量。另外,在Mg量的定量中,使用Mg2p谱。分析条件的详情如下所述。

[0248] 测定装置:ULVAC-PHI公司制造的PHI5000-VersaProbeIII;

[0249] 入射X射线:Al Kα单色化X射线、 $h\nu=1486.6\text{eV}$ ;

[0250] X射线源输出:100W、20kV、5.8mA;

[0251] 通能:26eV;

[0252] 步进:0.05eV;

[0253] 分析区域(束径):100μm×1.4mm;

[0254] 检测角度:45°;

[0255] 光电子进入角度:45度;

[0256] 测定区域:以100μφ在X方向上1.4mm;

[0257] 峰值偏移校正:在C1s峰中,以C—C的峰值成为285.0eV的方式进行校正;

[0258] 带电中和:通过利用Ar离子和电子射线的双光束进行带电中和。

[0259] • 氧化覆膜厚度测定

[0260] 氧化覆膜厚度利用FE—EPMA(Electron Probe Micro Analyzer、电子探针显微分析仪)装置进行测定。使用利用厚度原本已知的氧化覆膜样品得到的X射线强度的校正曲线,算出试样的氧化覆膜厚度。所使用的FE—EPMA为日本电子公司的JXA—8530F。分析条件为加速电压10kV、照射电流100nA、束径50 $\mu$ m。

[0261] • 穿刺强度

[0262] 对于厚度40 $\mu$ m的铝合金箔,用直径1.0mm、前端形状半径0.5mm的针以50mm/min的速度进行穿刺,测定直至针贯穿箔的最大载荷(N)作为穿刺强度。其中,将穿刺强度为9.0N以上的情况判定为耐穿刺性良好,在表3、4中示为“O”(good、良好)。将穿刺强度小于9.0N的情况判定为耐穿刺性差,在表3、4中示为“ $\times$ ”(poor、差)。

[0263] • 极限成型高度

[0264] 成型高度通过方筒成型试验进行评价。试验利用万能薄板成型试验器(ERICHSEN公司制造,型号142/20)进行,对于厚度40 $\mu$ m的铝合金箔,使用具有图5所示的形状的矩形冲头(一条边的长度D=37mm、角部的倒角直径R=4.5mm)进行。作为试验条件,褶皱抑制力设为10kN,冲头的上升速度(成型速度)的刻度设为1,并且在箔的一个面(冲头所接触的面)涂布矿物油作为润滑剂。从装置的下部上升的冲头与箔接触,使箔成型,将连续3次成型时没有裂缝或针孔而能够成型的冲头的最大上升高度规定为该材料的极限成型高度(mm)。使冲头的高度以0.5mm间隔变化。其中,将成型高度为7.0mm以上的情况判定为成型性良好,在表3、4中示为“O”(good、良好)。将成型高度小于7.0mm的情况判定为成型性差,在表3、4中示为“ $\times$ ”(poor、差)。

[0265] • 腐蚀性的评价

[0266] 将152g六氟磷酸锂溶解在1L碳酸亚丙酯/碳酸二亚乙酯=1/1(体积比)的溶液中,制作1摩尔/L的电解液。接着,在200mL的双极烧杯电池的正极设置实施例和比较例中所使用的各铝合金箔,在负极设置金属锂,投入前述的电解液。在该状态下,施加0.1V的电位差1小时和3小时。之后,通过利用显微镜的目视,观察铝合金箔的表面。如图6的显微镜照片(观察倍率200倍)所示,将表面腐蚀了的铝合金箔判定为耐腐蚀性差,在表3、4中示为“ $\times$ ”(poor、差)。将表面没有变化的铝合金箔判定为耐腐蚀性良好,在表3、4中示为“O”(good、良好)。另外,对于很少一部分表面变化了的铝合金箔,判定为实用上没有问题但耐腐蚀性稍低,在表3、4中示为“ $\Delta$ ”(fair、一般)。在腐蚀了的铝合金箔的表面(判定: $\times$ ),生成铝与锂的化合物,观察到由于体积膨胀而表面隆起的状态。将各供试材料的结果示于表3、4。

[0267] [表1]

[0268]

表1	No.	化学成分 (质量%)				均质化处理				冷轧				制造条件			
		Si	Fe	Mn	Mg	温度 (°C)	时间 (h)	板厚 (mm)	冷轧率 (%)	温度 (°C)	时间 (h)	最终冷轧率 (%)	温度 (°C)	时间 (h)	最终退火温度 (°C)	最终退火时间 (h)	
																	中间退火
	1	0.15	1.2	0.03	1.0	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	2	0.14	1.2	0.04	0.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	3	0.16	1.1	0.02	0.6	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	4	0.14	1.2	0.02	1.4	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	5	0.42	1.0	0.02	1.0	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	6	0.22	0.6	0.01	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	7	0.13	0.3	0.01	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	8	0.12	1.7	0.02	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	9	0.10	1.9	0.02	1.4	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	10	0.15	1.5	0.08	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	11	0.15	1.2	0.06	1.0	530	10	0.7	76.7	CAL		94.3	300	5	300	5	
	12	0.15	0.6	0.03	1.2	530	10	0.2	93.3	360	5	80.0	300	5	300	5	
	13	0.14	1.2	0.04	0.2	530	10	0.2	93.3	360	5	80.0	300	5	300	5	
	14	0.15	1.2	0.03	1.0	530	10	0.5	83.3	360	5	92.0	300	5	300	5	
	15	0.15	1.2	0.03	1.0	500	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	16	0.15	1.1	0.04	1.1	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	350	5	300	5	
	17	0.15	1.2	0.03	1.0	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	280	5	300	5	
	18	0.12	1.9	0.04	0.8	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	19	0.15	1.2	0.14	1.0	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	20	0.14	0.1	0.03	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	21	0.16	2.3	0.04	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	22	0.15	1.2	0.03	0.05	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	23	0.16	1.1	0.02	0.6	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	250	5	300	5	
	24	0.15	1.2	0.03	1.0	530	10	2.5	16.7	360	5	98.4	300	5	300	5	
	25	0.15	1.2	0.03	1.0	530	10	0.1	96.7	360	5	60.0	300	5	300	5	

[0269]

[表2]

[0270]

表2	No.	化学成分 (质量%)				均质化处理				冷轧				制造条件			
		Si	Fe	Mn	Mg	温度 (°C)	时间 (h)	板厚 (mm)	冷轧率 (%)	温度 (°C)	时间 (h)	最终冷轧率 (%)	温度 (°C)	时间 (h)	最终退火温度 (°C)	最终退火时间 (h)	
																	温度 (°C)
	26	0.15	1.2	0.03	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	27	0.15	1.3	0.04	1.7	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	28	0.15	1.3	0.03	4.4	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	29	0.16	1.1	0.03	4.9	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	30	0.43	1.1	0.04	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	31	0.16	0.6	0.02	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	32	0.14	0.3	0.02	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	33	0.14	1.7	0.03	2.3	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	34	0.11	1.9	0.04	2.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	35	0.16	1.4	0.08	2.4	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	36	0.15	1.3	0.05	2.5	530	10	0.7	76.7	CAL		94.3	300	5	300	5	
	37	0.15	0.7	0.05	2.0	530	10	0.2	93.3	360	5	80.0	300	5	300	5	
	38	0.13	1.3	0.06	1.7	530	10	0.2	93.3	360	5	80.0	300	5	300	5	
	39	0.15	1.2	0.03	2.5	530	10	0.5	83.3	360	5	92.0	300	5	300	5	
	40	0.15	1.2	0.03	2.5	500	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	41	0.15	1.1	0.03	2.6	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	350	5	350	5	
	42	0.15	1.2	0.03	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	280	5	280	5	
	43	0.15	1.9	0.03	1.6	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	44	0.15	1.2	0.14	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	45	0.14	0.1	0.04	2.4	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	46	0.16	2.2	0.04	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	47	0.15	1.2	0.05	5.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5	300	5	
	48	0.15	1.3	0.04	1.7	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	250	5	250	5	
	49	0.15	1.2	0.03	2.5	530	10	2.5	16.7	360	5	98.4	300	5	300	5	
	50	0.15	1.2	0.03	2.5	530	10	0.1	96.7	360	5	60.0	300	5	300	5	

[0271]

[表3]

[0272]

表3	No.	晶粒组织		结构		Mg浓度 (at%)	氧化镀膜 (A)	机械性质		成型性		穿刺强度		耐腐蚀性	
		平均粒径 (μm)	L1/L2	Copper	R			伸长率 (%)	抗拉强度 (MPa)	极限鼓凸高度 (mm)	成型性判定	载荷 (N)	穿刺判定	电解液腐蚀评价判定	1小时
	1	11.5	4.1	12.1	11.1	16.2	194	14.8	150	8.0	○	10.1	○	○	
	2	12.6	3.3	13.6	10.9	6.5	100	18.9	112	9.5	○	9.2	○	○	
	3	12.5	3.6	13.0	10.4	9.6	123	13.0	121	9.0	○	9.8	○	○	
	4	10.9	4.2	12.3	11.6	18.7	200	16.0	173	7.5	○	11.1	○	○	
	5	18.8	4.2	10.6	10.2	16.0	190	11.5	155	7.5	○	10.0	○	○	
	6	20.2	4.3	11.1	10.9	16.9	202	14.1	164	7.5	○	10.5	○	○	
	7	28.5	4.6	10.8	10.5	16.8	191	11.5	161	7.0	○	10.3	○	○	
	8	10.2	3.2	14.2	12.3	16.8	189	15.3	166	8.0	○	10.5	○	○	
	9	14.3	3.1	14.7	13.1	18.8	195	11.8	167	7.5	○	10.2	○	○	
	10	9.5	3.9	12.4	11.5	17.0	198	14.1	169	7.5	○	10.6	○	○	
	11	8.5	3.4	14.9	13.9	16.9	194	11.4	162	7.5	○	10.4	○	○	
	12	25.9	3.5	11.0	10.7	16.2	205	10.8	161	7.0	○	10.2	○	○	
	13	16.6	3.6	11.6	11.0	6.6	96	16.5	107	9.5	○	9.1	○	○	
	14	9.2	5.3	12.6	11.2	16.3	190	16.9	162	9.0	○	10.3	○	○	
	15	10.8	5.1	8.0	8.5	16.5	188	17.1	153	9.0	○	10.1	○	○	
	16	12.7	4.2	11.5	11.1	23.1	218	14.5	147	8.0	○	9.8	○	○	
	17	11.2	3.2	12.0	10.9	5.1	71	13.7	159	7.5	○	10.1	○	△	
	18	15.0	3.1	15.7	14.4	12.6	135	14.0	130	7.0	○	9.9	○	○	
	19	9.1	3.4	13.8	12.5	16.0	190	13.6	154	7.0	○	10.1	○	○	
	20	32.1	4.3	7.4	7.9	16.6	198	9.1	160	6.5	×	10.5	○	○	
	21	19.4	3.1	16.7	14.6	16.5	198	8.0	166	5.5	×	10.4	○	○	
	22	13.3	2.7	14.0	11.4	3.9	81	20.3	98	10.5	○	8.4	×	×	
	23	11.4	2.9	12.3	11.3	4.4	61	10.6	134	7.0	○	9.9	×	×	
	24	8.9	2.8	16.0	14.0	16.0	192	11.3	160	6.0	×	10.2	○	○	
	25	30.1	2.8	11.3	10.2	16.1	193	9.8	151	6.5	×	10.0	○	○	
	实施例中所使用的铝合金箔														
	比较例中所使用的铝合金箔														

[0273]

[表4]

[0274]

表4	No.	晶粒组织		结构		Mg浓度 (at%)	氧化覆盖膜 (Å)	机械性质		成型性		穿刺强度		耐腐蚀性	
		平均粒径 (μm)	L1/L2	Copper	R			伸长率 (%)	抗拉强度 (MPa)	极限鼓凸高度 (mm)	成型性判定	载荷 (N)	判定	3小时	10小时
	26	12.2	4.3	11.7	10.8	22.7	205	17.4	220	6.0	○	12.5	○	○	
	27	13.4	3.5	13.2	10.6	19.4	194	15.8	182	6.5	○	11.9	○	○	
	28	11.9	3.8	12.6	10.1	23.4	359	21.6	298	5.5	○	14.7	○	○	
	29	12.2	4.4	11.9	11.3	24.4	384	22.3	310	5.0	○	15.0	○	○	
	30	18.0	4.4	10.3	9.9	22.4	204	15.6	209	5.5	○	12.3	○	○	
	31	20.0	4.5	10.8	10.6	23.7	207	16.8	214	6.0	○	12.4	○	○	
	32	26.6	4.8	10.5	10.2	23.5	204	15.3	209	5.0	○	12.3	○	○	
	33	10.5	3.4	13.8	11.9	23.5	202	17.9	211	6.0	○	12.4	○	○	
	34	14.0	3.3	14.3	12.7	20.8	201	15.6	204	5.5	○	12.2	○	○	
	35	10.0	4.1	12.0	11.2	23.8	204	17.0	222	5.0	○	12.6	○	○	
	36	9.1	3.6	14.5	13.5	23.6	203	15.7	229	5.5	○	12.3	○	○	
	37	25.9	3.7	10.7	10.4	22.7	193	15.3	200	5.0	○	12.2	○	○	
	38	12.9	3.8	11.3	10.7	19.3	201	15.2	176	6.5	○	11.4	○	○	
	39	10.4	5.6	12.2	10.9	22.8	203	18.3	224	6.5	○	12.7	○	○	
	40	10.9	5.4	7.8	8.2	23.1	203	18.7	225	7.0	○	12.6	○	○	
	41	13.5	4.4	11.2	10.8	28.4	264	16.8	214	6.0	○	12.3	○	○	
	42	11.9	3.4	11.6	10.6	18.7	102	16.0	227	6.0	○	12.6	○	△	
	43	14.4	3.3	15.5	14.0	13.6	188	15.3	187	5.0	○	11.7	○	○	
	44	10.1	3.6	13.4	12.1	22.4	204	16.9	224	5.0	○	12.6	○	○	
	45	30.9	4.5	7.2	7.7	22.1	196	14.4	216	4.5	×	12.4	○	○	
	46	18.7	3.3	16.2	14.2	22.2	198	11.5	199	4.0	×	12.0	○	○	
	47	11.4	3.7	11.6	11.3	25.6	396	23.4	340	4.5	×	15.9	○	○	
	48	12.3	2.9	11.9	11.0	12.8	86	15.1	192	5.0	○	11.8	○	×	
	49	9.8	2.8	15.6	13.6	22.4	204	15.7	227	4.5	×	12.6	○	○	
	50	30.1	2.7	11.0	9.9	22.5	203	14.7	210	4.0	×	12.3	○	○	

[0275]

＜蓄电器件用外包装材料的制造＞

[0276]

(实施例1 ~ 19、21 ~ 40、42、比较例1 ~ 6、8 ~ 13)

[0277] 准备依次叠层有作为基材层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(12 $\mu\text{m}$ )/粘接剂层(双液固化型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯化合物)、厚度3 $\mu\text{m}$ )/双轴拉伸尼龙膜(厚度15 $\mu\text{m}$ )的叠层膜。接着,利用干式层压法在基材层的双轴拉伸尼龙膜(厚度15 $\mu\text{m}$ )上叠层由两个面形成有耐酸性覆膜的上述铝合金箔(具有表1、2的组成和表3、4的特性,厚度40 $\mu\text{m}$ )构成的阻隔层。具体而言,在两个面形成有耐酸性覆膜(为通过铬酸盐处理形成的覆膜,铬量为30 $\text{mg}/\text{m}^2$ )的铝合金箔的一个面上涂布双液固化型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯化合物),在铝合金箔上形成粘接剂层(固化后的厚度3 $\mu\text{m}$ )。接着,将铝合金箔上的粘接剂层和双轴拉伸尼龙膜叠层后,实施熟化处理,由此制作基材层/粘接剂层/阻隔层的叠层体。接着,将作为粘接层的马来酸酐改性聚丙烯(厚度40 $\mu\text{m}$ )和作为热熔接性树脂层的聚丙烯(厚度40 $\mu\text{m}$ )共挤出在所得到的叠层体的阻隔层上,由此在阻隔层上叠层粘接层/热熔接性树脂层。接着,使所得到的叠层体熟化并加热,由此得到依次叠层有聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(12 $\mu\text{m}$ )/粘接剂层(3 $\mu\text{m}$ )/双轴拉伸尼龙膜(15 $\mu\text{m}$ )/粘接剂层(3 $\mu\text{m}$ )/阻隔层(40 $\mu\text{m}$ )/粘接层(40 $\mu\text{m}$ )/热熔接性树脂层((第一热熔接性树脂层)40 $\mu\text{m}$ )的蓄电器件用外包装材料。实施例1~19、22~40和比较例1~6、8~13的第一热熔接性树脂层分别是共通的,具有表7所记载的140 $^{\circ}\text{C}$ 时的对数衰减率 $\Delta E$ (使用刚体振子型物性试验器测得的值)。另外,实施例21、42的第一热熔接性树脂层分别是共通的,具有表7所记载的140 $^{\circ}\text{C}$ 时的对数衰减率 $\Delta E$ (使用刚体振子型物性试验器测得的值)。

[0278] 另外,在蓄电器件用外包装材料的两个面上分别存在作为润滑剂的芥酸酰胺,形成润滑剂层。

[0279] (实施例20、41和比较例7、14)

[0280] 准备依次叠层有作为基材层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(12 $\mu\text{m}$ )/粘接剂层(双液固化型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯化合物)、厚度3 $\mu\text{m}$ )/双轴拉伸尼龙膜(厚度15 $\mu\text{m}$ )的叠层膜。接着,利用干式层压法在基材层的双轴拉伸尼龙膜(厚度15 $\mu\text{m}$ )上叠层由两个面形成有耐酸性覆膜的上述的铝合金箔(具有表1、2的组成和表3、4的特性,厚度40 $\mu\text{m}$ )构成的阻隔层。具体而言,在两个面形成有耐酸性覆膜(为通过铬酸盐处理形成的覆膜,铬量为30 $\text{mg}/\text{m}^2$ )的铝合金箔的一个面上涂布双液固化型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯化合物),在铝合金箔上形成粘接剂层(固化后的厚度3 $\mu\text{m}$ )。接着,将铝合金箔上的粘接剂层和双轴拉伸尼龙膜叠层后,实施熟化处理,由此制作基材层/粘接剂层/阻隔层的叠层体。

[0281] 接着,将作为粘接层(厚度20 $\mu\text{m}$ )的马来酸酐改性聚丙烯、作为第二热熔接性树脂层(厚度20 $\mu\text{m}$ )的无规聚丙烯和作为第一热熔接性树脂层(厚度10 $\mu\text{m}$ )的无规聚丙烯共挤出在上述所得到的各叠层体的阻隔层上,由此在阻隔层上叠层粘接层/第二热熔接性树脂层/第一热熔接性树脂层,得到依次叠层有聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(12 $\mu\text{m}$ )/粘接剂层(3 $\mu\text{m}$ )/双轴拉伸尼龙膜(15 $\mu\text{m}$ )/粘接剂层(3 $\mu\text{m}$ )/阻隔层(40 $\mu\text{m}$ )/粘接层(20 $\mu\text{m}$ )/第二热熔接性树脂层(20 $\mu\text{m}$ )/第一热熔接性树脂层(10 $\mu\text{m}$ )的蓄电器件用外包装材料。实施例20、41和比较例7、14的第一热熔接性树脂层分别具有表7所记载的140 $^{\circ}\text{C}$ 时的对数衰减率 $\Delta E$ (使用刚体振子型物性试验器测得的值)。

[0282] 另外,在蓄电器件用外包装材料的两个面上分别存在作为润滑剂的芥酸酰胺,形成润滑剂层。

[0283] <铝合金箔的耐腐蚀性的评价>

[0284] 将实施例和比较例中所使用的各铝合金箔裁切成长度45mm×宽度15mm的长方形。接着,为了在铝合金箔的表面和背面中的一个面上形成1cmφ的露出部,在铝合金箔的表面和背面上将长度50mm×宽度20mm的长方形聚乙烯膜重叠在铝合金箔上进行热熔接,从而安装覆盖,作为试验样品。另外,试验样品的耐腐蚀性的评价在铝合金箔AL所露出的1cmφ的部分进行,关于试验样品的未被电解液浸渍的端部,为了与工作电极连接而使其露出。接着,将试验样品AL设置于工作电极,将金属锂Li(直径15mm×厚度0.35mm的圆盘状)设置于对电极,浸渍在电解液(由1mol/l的LiPF<sub>6</sub>与碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯和碳酸二甲酯(容量比1:1:1)的混合液形成)中。在该状态下,在20℃的环境下、以电压0.1V施加1小时后,观察铝合金箔的表面。如图6所示,将表面腐蚀了的铝合金箔作为评价C,将没有变化的铝合金箔作为评价A,将结果示于表5、6。腐蚀了的铝合金箔表面生成与锂的化合物,观察到由于体积膨胀而表面隆起的状态。

[0285] <成型性的评价>

[0286] 将上述所得到的各蓄电器件用外包装材料裁切成长度(MD)90mm×宽度(TD)150mm的长方形,作为试验样品。蓄电器件用外包装材料的MD与铝合金箔的轧制方向(RD)对应,蓄电器件用外包装材料的TD与铝合金箔的TD对应。对于试验样品,在25℃的环境下,使用具有31.6mm(MD)×54.5mm(TD)的矩形的口径的成型模具(阴模、表面的JIS B 0659—1:2002附属文件1(参考)比较用表面粗糙度标准片的表2所规定的最大高度粗糙度(Rz的公称值)为3.2μm。角R2.0mm、棱线R1.0mm)和与之对应的成型模具(阳模、表面的JIS B 0659—1:2002附属文件1(参考)比较用表面粗糙度标准片的表2所规定的最大高度粗糙度(Rz的公称值)为1.6μm。角R2.0mm、棱线R1.0mm),从0.5mm的成型深度开始以0.5mm单位改变成型深度,以按压压力(面压)0.25MPa分别对10个样品进行冷轧成型(导入1段成型)。此时,以热熔接性树脂层侧位于阳模侧的方式,将试验样品载置在阴模上进行成型。另外,阳模和阴模的间隙为0.3mm。对于冷轧成型后的样品,在暗室中利用钢笔电筒照射光,利用光的透射来确认铝合金箔是否产生针孔或裂纹。将全部10个样品中铝合金箔均不产生针孔、裂纹的最深的成型深度设为极限成型深度Pmm。将极限成型深度为4.0mm以上的情况作为评价A,将3.5mm的情况作为评价B,将3.0mm以下的情况作为评价C。将结果示于表5、6。

[0287] <蓄电器件用外包装材料的穿刺强度>

[0288] 对于上述所得到的各蓄电器件用外包装材料,分别利用基于JIS Z1707:1997的规定的方法,从基材层侧测定穿刺强度。具体而言,在23±2℃、相对湿度(50±5)%的测定环境下,利用中央具有15mm的开口部的直径115mm的台和压板固定试验片,用直径1.0mm、前端形状半径0.5mm的半圆形的针以每分钟50±5mm的速度进行穿刺,测定直至针贯透的最大应力。试验片的个数为5个,求其平均值。其中,试验片的个数不足而无法测定5个时,对能够测定的个数进行测定,求其平均值。作为穿刺强度的测定装置,使用IMADA公司制造的ZP—50N(测力计)和MX2—500N(测定架)。将穿刺强度超过30N的情况作为评价A,将30N以下的情况作为评价C。将结果示于表5、6。

[0289] <第一热熔接性树脂层的对数衰减率ΔE的测定>

[0290] 将实施例1、20、21、22、41、42和比较例1、4、7、8、11、14中所得到的各蓄电器件用外

包装材料裁切成宽度 (TD: Transverse Direction) 15mm × 长度 (MD: Machine Direction) 45mm 的长方形, 作为试验样品 (蓄电器件用外包装材料10)。其中, 蓄电器件用外包装材料的 MD 与铝合金箔的轧制方向 (RD) 对应, 蓄电器件用外包装材料的 TD 与铝合金箔的 TD 对应, 铝合金箔的轧制方向 (RD) 可以利用轧痕进行辨别。在利用铝合金箔的压痕无法确定蓄电器件用外装材料的 MD 时, 可以利用以下的方法进行确定。作为蓄电器件用外装材料的 MD 的确认方法, 可以利用电子显微镜观察蓄电器件用外装材料的热熔接性树脂层的截面, 确认海岛结构, 将与如下的截面平行的方向判断为 MD, 该截面是热熔接性树脂层的与厚度方向垂直的方向的岛形状的直径平均值最大的截面。具体而言, 对于热熔接性树脂层的长度方向的截面和从与该长度方向的截面平行的方向起每 10 度改变角度直到与长度方向的截面垂直的方向为止的各截面 (合计 10 个截面), 分别利用电子显微镜照片进行观察, 确认海岛结构。接着, 在各截面上, 分别观察各岛的形状。对于各岛的形状, 将连接热熔接性树脂层的与厚度方向垂直的方向的最左端和该垂直方向的最右端的直线距离作为直径  $y$ 。在各截面上, 按照岛形状的该直径  $y$  从大到小的顺序计算前 20 个直径  $y$  的平均值。将与岛形状的该直径  $y$  的平均值最大的截面平行的方向判断为 MD。将用于说明利用刚体摆测定的对数衰减率  $\Delta E$  的测定方法的示意图示于图 7。使用刚体振子型物性试验器 (型号: RPT-3000W, 株式会社 A&D 公司制造), 振子 30 的框架使用 FRB-100, 边缘部的圆筒型气缸边缘 30a 使用 RBP-060、冷热模块 31 使用 CHB-100, 并使用振动位移检测器 32、锤 33, 将初始振幅设为 0.3 degree。将试验样品的测定面 (第一热熔接性树脂层) 朝向上方而载置在冷热模块 31 上, 在测定面上进行设置, 使得带有振子 30 的圆筒型气缸边缘 30a 的轴线方向与试验样品的 MD 的方向正交。另外, 为了防止试验样品在测定中发生鼓起或翘曲, 在对试验样品的测定结果没有影响的部位粘贴胶带, 固定在冷热模块 31 上。使圆筒型气缸边缘 30a 与第一热熔接性树脂层的表面接触。接着, 使用冷热模块 31, 以升温速度 3°C/分钟、在 30°C 至 200°C 的温度范围内进行第一热熔接性树脂层的对数衰减率  $\Delta E$  的测定。采用试验样品 (蓄电器件用外包装材料 10) 的第一热熔接性树脂层的表面温度为 140°C 的状态下的对数衰减率  $\Delta E$ 。(不使用测过一次的试验样品, 而使用新切的样品, 采用测定 3 次 (N=3) 而得到的平均值。) 对于第一热熔接性树脂层, 将上述所得到的各蓄电器件用外包装材料浸渍在 15% 盐酸中, 使基材层和铝箔溶解, 使只剩粘接层和热熔接性树脂层的试验样品充分干燥, 进行对数衰减率  $\Delta E$  的测定。将 140°C 时的对数衰减率  $\Delta E$  分别示于表 7。其中, 对数衰减率  $\Delta E$  利用以下的式算出。

$$[0291] \quad \Delta E = [\ln(A_1/A_2) + \ln(A_2/A_3) + \dots + \ln(A_n/A_{n+1})] / n$$

[0292] A: 振幅; n: 波数。

[0293] <第一热熔接性树脂层的厚度的残留比例的测定>

[0294] 将实施例 1、20、21、22、41、42 和比较例 1、4、7、8、11、14 中所得到的各蓄电器件用外包装材料裁切成长度 150mm × 宽度 60mm, 制作试验样品 (蓄电器件用外包装材料 10)。接着, 使由相同的蓄电器件用外包装材料制作的试验样品的第一热熔接性树脂层彼此相对。接着, 在该状态下使用宽度 7mm 的金属板, 从试验样品的两侧在叠层方向上以温度 190°C、表 1 所记载的各面压 (MPa)、时间 3 秒的条件进行加热、加压, 使第一热熔接性树脂层热熔接。接着, 使用切片机将试验样品的热熔接了的部分在叠层方向上切断, 对于露出的截面, 测定彼此热熔接了的 2 个第一热熔接性树脂层的厚度。对于热熔接前的试验样品, 也同样使用切片机在叠层方向上切断, 对于露出的截面, 测定 2 个第一热熔接性树脂层的厚度。算出热熔接

后的2个第一热熔接性树脂层的合计厚度相对于热熔接前的2个第一热熔接性树脂层的合计厚度的比例,分别测定2个第一热熔接性树脂层的合计厚度的残留比例(%)。将结果示于表7。

[0295] <蓄电器件用外包装材料的绝缘性评价>

[0296] 将实施例1、20、21、22、41、42和比较例1、4、7、8、11、14中所得到的各蓄电器件用包装材料裁切成长度(MD)120mm×宽度(TD)60mm的长方形,将热熔接性树脂层彼此对其并在MD方向上折叠,以密封宽度3mm进行密封(条件:190℃、2MPa、3秒)后,裁切成宽度(TD)15mm,作为试验样品。将152g六氟磷酸锂溶解在1L碳酸亚丙酯/碳酸二亚乙酯=1/1(体积比)中,制作1摩尔/L的电解液。接着,在200mL的双极烧杯电池的正极设置15mm宽度的试验样品,设置成密封部打开,在负极设置金属锂,投入前述的电解液。此时,以试验样品的热熔接性树脂层彼此相对的方式,将试验样品在MD的方向上折弯,将折弯的部分热封。接着,以不破坏热封部的方式,在180°方向上打开试验样品端部。接着,利用鳄鱼口夹咬入试验样品的端部,直至使鳄鱼口夹到达试验样品的铝合金箔,将鳄鱼口夹和铝合金箔电连接。在该状态下施加1V的电位差12小时和24小时后,通过目视,观察热封部的锂铝合金(黑色异物)的产生。由此,能够评价是否从试验样品的热封部所形成的树脂堆积的旁边产生裂纹而使电解液浸透发生腐蚀(产生黑色异物)。将在12小时以内产生黑色异物的样品判定为C,将超过12小时且小于24小时产生黑色异物的样品判定为B,将在24小时的时间点没有产生黑色异物的样品判定为A。将结果示于表7。

[0297] [表5]

[0298]

表5	铝合金箔 No.	蓄电器件用外包装材料			
		成型性	耐腐蚀性	穿刺强度	
实施 例	1	1	A	A	A
	2	2	A	A	A
	3	3	A	A	A
	4	4	A	A	A
	5	5	A	A	A
	6	6	A	A	A
	7	7	A	A	A
	8	8	A	A	A
	9	9	A	A	A
	10	10	A	A	A
	11	11	A	A	A
	12	12	A	A	A
	13	13	A	A	A
	14	14	A	A	A
	15	15	A	A	A
	16	16	A	A	A
	17	17	A	A	A
	18	18	A	A	A
	19	19	A	A	A
	20	1	A	A	A
	21	1	A	A	A
比 较 例	1	20	C	A	A
	2	21	C	A	A
	3	22	A	C	C
	4	23	A	C	A
	5	24	C	A	A
	6	25	C	C	A
	7	20	C	A	A

[0299] [表6]

[0300]

表6	铝合金箔 No.	蓄电器件用外包装材			
		成型性	耐腐蚀性	穿刺强度	
实 施 例	22	26	A	A	A
	23	27	A	A	A
	24	28	A	A	A
	25	29	A	A	A
	26	30	A	A	A
	27	31	A	A	A
	28	32	A	A	A
	29	33	A	A	A
	30	34	A	A	A
	31	35	A	A	A
	32	36	A	A	A
	33	37	A	A	A
	34	38	A	A	A
	35	39	A	A	A
	36	40	A	A	A
	37	41	A	A	A
	38	42	A	A	A
	39	43	A	A	A
	40	44	A	A	A
	41	26	A	A	A
42	26	A	A	A	
比 较 例	8	45	C	A	A
	9	46	C	A	A
	10	47	A	C	C
	11	48	A	C	A
	12	49	C	A	A
	13	50	C	C	A
	14	45	C	A	A

[0301] [表7]

[0302]

表 7	铝合金箔 No.	第一热熔接性树脂层的140℃时的对数衰减率△E	蓄电器件用外包装材料的评价						
			铝合金箔的耐腐蚀性	成型性	绝缘性	2个第一热熔接性树脂层的合计厚度的残留比例 (%)			
						面压 0.5MPa	面压 1.0MPa	面压 1.5MPa	面压 2.0MPa
实施例1	1	0.12	A	A	A	72	54	41	35
实施例20	1	0.12	A	A	A	79	58	45	40
实施例21	1	0.21	A	A	B	62	40	28	24
比较例1	25	0.12	C	A	A	71	54	40	34
比较例4	20	0.12	A	C	A	70	53	41	34
比较例7	1	0.31	A	A	C	61	39	27	23
实施例22	26	0.12	A	A	A	72	54	41	35
实施例41	26	0.12	A	A	A	79	58	45	40
实施例42	26	0.21	A	A	B	62	40	28	24
比较例8	45	0.12	C	A	A	71	54	40	34
比较例11	18	0.12	A	C	A	70	53	41	34
比较例14	26	0.31	A	A	C	61	39	27	23

[0303] 实施例1 ~ 42的蓄电器件用外包装材料分别由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,阻隔层包含铝合金箔,该铝合金箔满足Fe:0.2质量%以上2.0

质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成,铝合金箔的利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度L1与小角度晶界的长度L2之比满足 $L1/L2 > 3.0$ 的关系。实施例1~42的蓄电器件用外包装材料能够有效地抑制在附着电解液的状态下发生通电时的铝合金箔的腐蚀,还具有高的机械强度和高的成型性。

[0304] 如上所述,本发明提供以下方式的发明。

[0305] 项1.一种蓄电器件用外包装材料,其由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

[0306] 上述阻隔层包含铝合金箔,该铝合金箔满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下、剩余部分为Al和不可避免的杂质的组成,

[0307] 上述铝合金箔的利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度L1与小角度晶界的长度L2之比满足 $L1/L2 > 3.0$ 的关系。

[0308] 项2.如项1所述的蓄电器件用外包装材料,其中,上述铝合金箔的组成满足Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下,上述铝合金箔的至少一个表面含有5.0原子百分比以上的Mg,并且上述铝合金箔的至少一个表面具有厚度为 $80\text{\AA}$ 以上的氧化覆膜。

[0309] 项3.如项1或2所述的蓄电器件用外包装材料,其中,上述铝合金箔的组成满足Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下,上述铝合金箔的抗拉强度为110MPa以上180MPa以下,上述铝合金箔的断裂伸长率为10%以上。

[0310] 项4.如项1所述的蓄电器件用外包装材料,其中,上述铝合金箔的组成满足Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下,上述铝合金箔的至少一个表面含有15.0原子百分比以上的Mg,并且上述铝合金箔的至少一个表面具有厚度为 $120\text{\AA}$ 以上的氧化覆膜。

[0311] 项5.如项1或4所述的蓄电器件用外包装材料,其中,上述铝合金箔的组成满足Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下,上述铝合金箔的抗拉强度为180MPa以上,上述铝合金箔的断裂伸长率为15%以上。

[0312] 项6.如项1~5中任一项所述的蓄电器件用外包装材料,其中,上述铝合金箔的织构的铜型取向、R取向各自的取向密度为15以下。

[0313] 项7.如项1~6中任一项所述的蓄电器件用外包装材料,其中,上述铝合金箔的平均结晶粒径为 $25\mu\text{m}$ 以下。

[0314] 项8.如项1~7中任一项所述的蓄电器件用外包装材料,其中,上述铝合金箔中,作为上述不可避免的杂质,含有0.1质量%的Mn。

[0315] 项9.如项1~8中任一项所述的蓄电器件用外包装材料,其中,上述铝合金箔的组成满足Si:0.5质量%以下。

[0316] 项10.一种蓄电器件,其在由项1~9中任一项所述的蓄电器件用外包装材料形成的包装体中收纳有至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件。

[0317] 项11.一种蓄电器件用外包装材料的制造方法,其包括至少将基材层、阻隔层和热熔接性树脂层依次叠层而得到叠层体的工序,上述阻隔层包含铝合金箔,该铝合金箔满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成,上述铝合金箔的利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度L1与小角度晶界的长度L2之比满足 $L1/L2 > 3.0$ 的关系。

[0318] 符号说明

[0319] 1:基材层;2:粘接剂层;3:阻隔层;4:热熔接性树脂层;5:粘接层;6:表面覆盖层;  
10:蓄电器件用外包装材料。

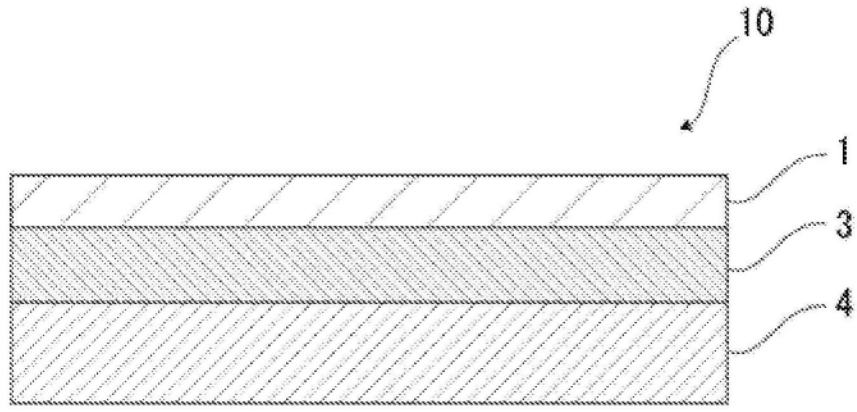


图1

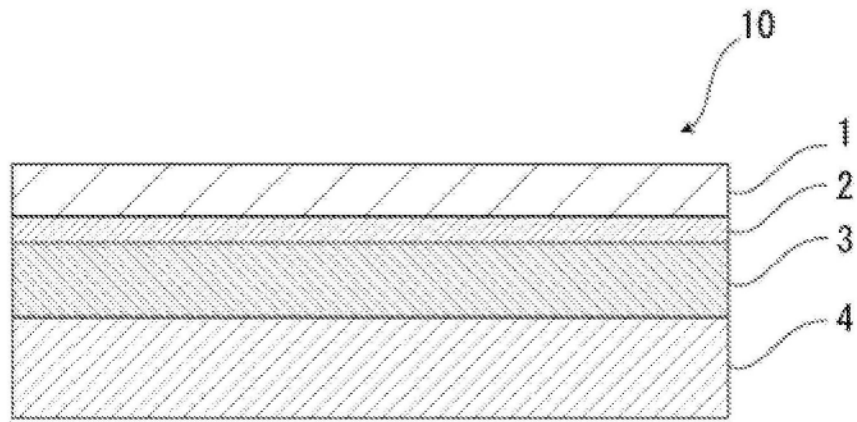


图2

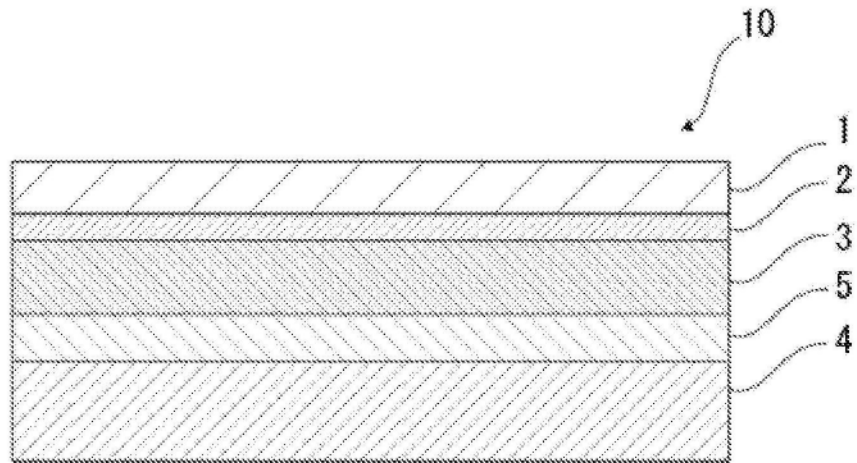


图3

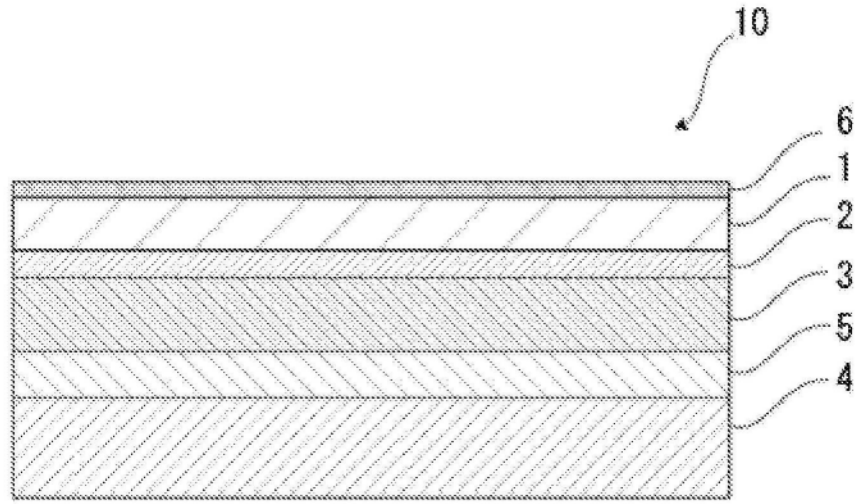


图4

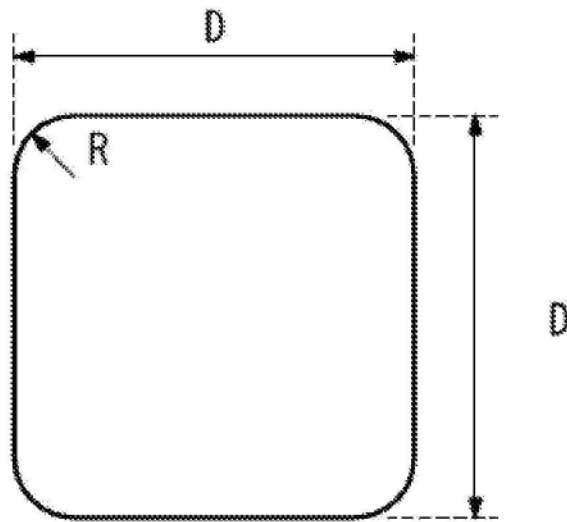


图5

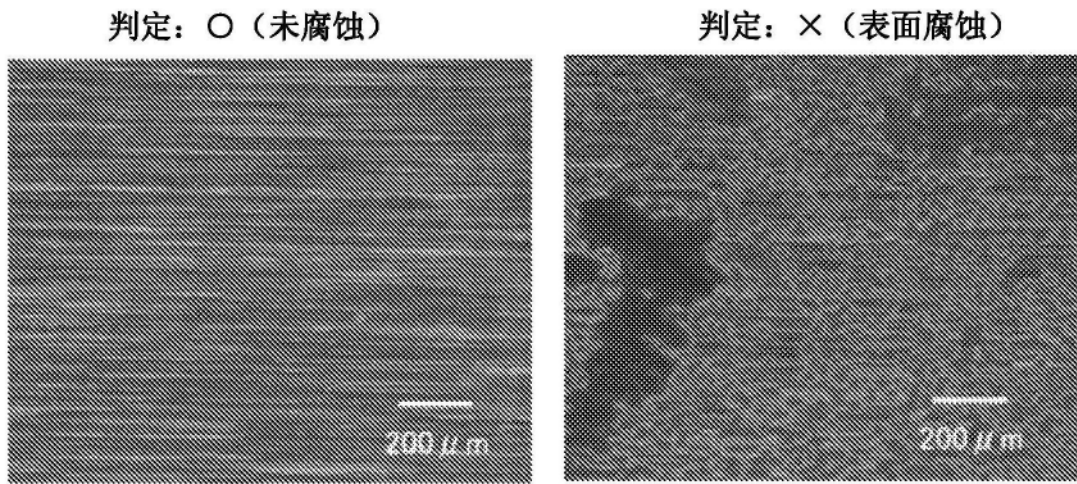


图6

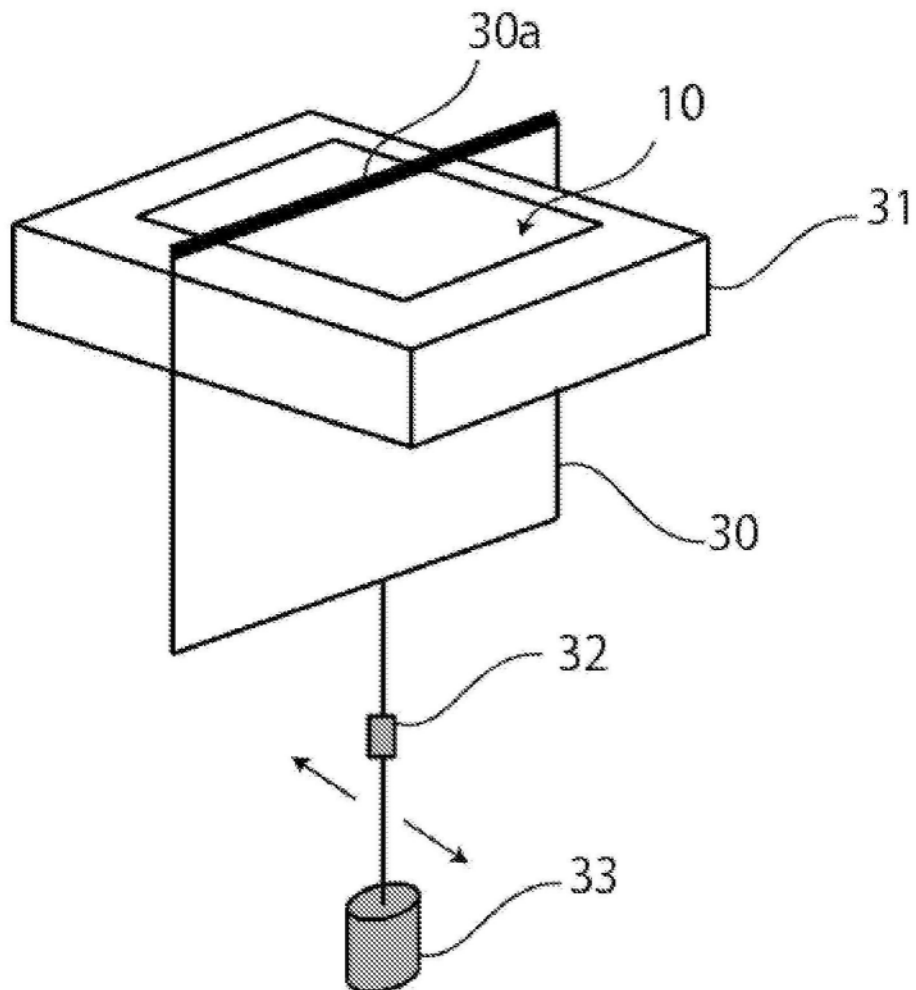


图7

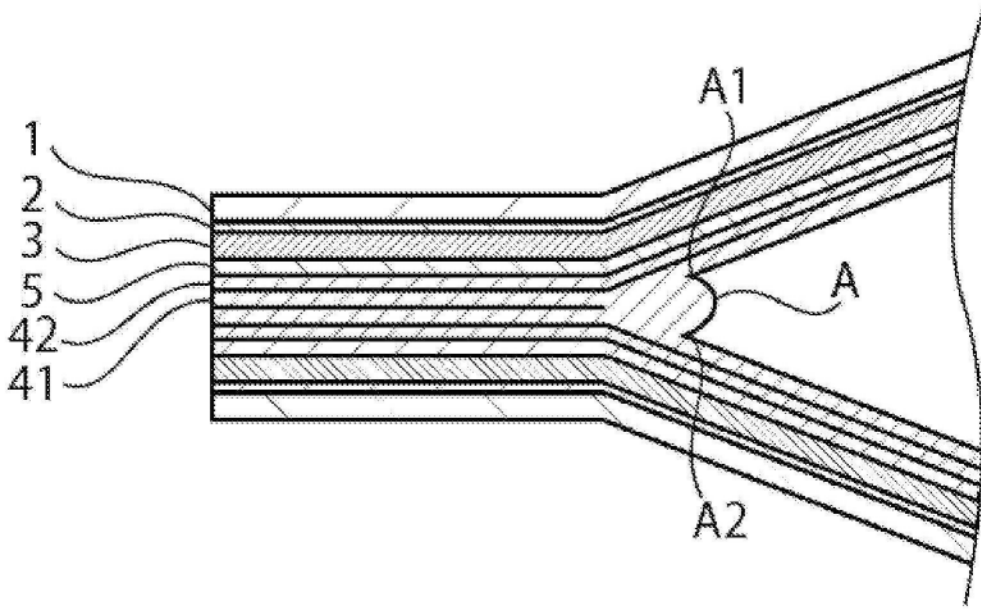


图8