



發明專利說明書

TP18377

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部份請勿填寫)

※申請案號： 13(2861

※申請日期： 93.8.10

※IPC 分類： H01M2/02 (2006.01)

一、發明名稱： (中文/英文)

電池外殼用包裝材料及使用其所成形的電池外殼

PACKAGING MATERIAL FOR BATTERY SHELL AND SHAPED BATTERY
SHELL USING THEREOF

二、申請人： (共 2 人)

姓名或名稱： (中文/英文) (簽章) ID :

1.昭和電工包裝股份有限公司(昭和電工パッケ-ジ-ング株式会社)

SHOWA DENKO PACKAGING CO.

2.東亞合成股份有限公司(東亞合成株式会社)

TOAGOSEI CO., LTD.

代表人： (中文/英文) (簽章)

1.鷲尾安司/WASHIO, YASUSHI

2.山寺炳彦/YAMADERA, AKIHIKO

住居所或營業所地址： (中文/英文)

1.日本國神奈川縣伊勢原市鈴川 31 番地

31, Suzukawa, Isehara-shi, Kanagawa 259-1146 Japan

2.日本國東京都港區西新橋 1 丁目 14 番 1 號

1-14-1, Nishi Shimbashi, Minato-ku, Tokyo 105-8419 Japan

國 籍： (中文/英文)

1.日本/Japan

2.日本/Japan

三、發明人：（共 4 人）

姓 名：（中文/英文） ID：

1. 尾鍋隆行/ONABE, TAKAYUKI
2. 今堀誠/IMAHORI, MAKOTO
3. 田中克美/TANAKA, KATSUMI
4. 畑浩/HATA, HIROSHI

國 籍：（中文/英文）

1. ~4. 日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本 2003.08.11 特願 2003-207163

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

- 1.

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：（共 4 人）

姓 名：（中文/英文） ID：

1. 尾鍋隆行/ONABE, TAKAYUKI
2. 今堀誠/IMAHORI, MAKOTO
3. 田中克美/TANAKA, KATSUMI
4. 畑浩/HATA, HIROSHI

國 籍：（中文/英文）

1. ~4. 日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本 2003.08.11 特願 2003-207163

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

- 1.

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於使用於高分子鋰離子二次電池之外裝外殼之包裝材料及使用該包裝材料所成形之電池外殼。

【先前技術】

近年來隨著個人電腦等之辦公自動化（OA）機器、手提式電話機等電子機器之小型化、輕量化，當然也對於其驅動源的電池要求高性能化、小型化、輕量化，使得目前高分子鋰離子二次電池演變成爲其主流且已實施各種不同的改良。

用作爲該電池外殼之包裝材料，係一種以由耐熱性樹脂薄膜所構成之外層、鋁箔、及由熱塑性樹脂薄膜所構成之內層爲其基本結構者，且必要時在外層與鋁箔芯層間、鋁箔芯層與內層間設置由樹脂薄膜所構成之中間層。

上述包裝材料之結構，係已記載於如下所述之專利文獻。

專利文獻 1：日本國專利特開昭第 60 - 221,952 號公報

在專利文獻 1 所揭示之扁平薄型非水電解液鋰電池，係從外側將扁平的發電元件以由耐熱性薄膜、鋁箔、及多層結構的內面黏合層所構成之外被包材料加以外裝所構成之電池，且該內面黏合層係由在鋁箔側熱熔型黏合性樹脂與最內面熱熔型黏合性樹脂之間，配置將兩面以使用無機氣體的非平衡電漿（低溫電漿）加以處理的改良熱熔型黏合性之聚酯薄膜所形成之三層結構所構成，且該內面黏合層

係以熱熔型黏合加以積層。其中，配置於內面黏合層之間的耐熱性樹脂薄膜係使用雙軸向延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

根據專利文獻 1，則其在進行外被包材料與集電體之熱熔型黏合時，及在進行外被包材料彼此間之熱熔型黏合時，即使在熱熔型黏合性樹脂層產生針孔，由於耐熱性樹脂薄膜的存在，使得集電體與鋁箔之電氣接觸受到阻礙，藉此即可防止外被包材料與集電體之短路。而且，外被包材料與集電體、外被包材料之層彼此具有強烈的黏合力，因此不會發生有機電解液浸透所引起之剝離。

專利文獻 2：日本國專利特開第 2000 - 223,088 號公報

在專利文獻 2 中，其係揭示一種具有優越的耐蝕性、容易成形且具有優越的形狀穩定性之電池容器用蓋與電池用容器及包裝體。

專利文獻 2 之電池容器用蓋，係由將 (a) 厚度為 15 微米以上之外裝樹脂薄膜、(b) 厚度為 50 ~ 300 微米之鋁層、(c) 由聚醯胺系樹脂與 EVOH (乙烯-乙烯醇共聚合物) 所構成至少 2 層結構之耐蝕層、及 (d) 熱密封層依序積層之積層體所構成。

專利文獻 2 之電池容器，係將 (a) 厚度為 15 微米以上之外裝樹脂薄膜、(b) 厚度為 50 ~ 300 微米之鋁層、(c) 聚醯胺系樹脂與 EVOH (乙烯-乙烯醇共聚合物) 所構成至少 2 層結構之耐蝕層、及 (d) 熱密封層依序積層之積層體加以成形者。

專利文獻 2 之電池容器用蓋或電池容器，其中該耐蝕層係由聚醯胺系樹脂/EVOH/聚醯胺系樹脂之 3 層結構所構成者。

專利文獻 2 之電池容器用蓋或電池容器，其中該耐蝕層係由聚醯胺系樹脂/EVOH/聚醯胺系樹脂/聚醯胺系樹脂/EVOH/聚醯胺系樹脂之 6 層結構所構成者。

專利文獻 2 之電池容器用蓋或電池容器，其中該外裝樹脂薄膜係由聚醯胺系樹脂所構成者。

專利文獻 2 之包裝體係將上述任一項所記載之電池用容器，與上述任一項所記載之電池容器用蓋加以環形封合者。

專利文獻 3：日本國專利特開第 2000 - 357,494 號公報

專利文獻 3 之包裝材料係一種由至少最外層/氣密層/最內層所構成之積層體，且在該氣密層之最內層側表面形成由 0.5 ~ 30 微米之環氧系、苯酚系、三聚氰胺系、聚醯亞胺系、不飽和聚酯系、聚胺甲酸酯、醇酸系、不飽和羧酸接枝聚烯烴系、聚對苯二甲酸乙二酯系、或聚對苯二甲酸丁二酯系等之共聚合聚酯系；含離子鍵之聚合物；乙烯-醋酸乙烯共聚合物；乙烯與丙烯酸及甲基丙烯酸衍生物之共聚合物；聚醚系或至少含有 30 %以上之該等之改質物中之一的樹脂所構成之保護膜。

根據專利文獻 3 之包裝材料，其係用作為收納高分子電池等的外殼之片，具有對於水蒸氣及其他氣體之氣密性，且具有耐刺穿性等之機械強度，而且在高溫下也可使用，

對於電解液也穩定。

專利文獻 4：日本國專利特開第 2000 - 357,494 號公報

在專利文獻 4 所揭示之二次電池用外裝材料，係在由金屬箔本體、與至少在該金屬箔本體之單面以鉻酸鹽處理所形成之轉化鉻酸鹽膜所構成之金屬箔的該轉化鉻酸鹽膜側設置由酸改質聚烯烴薄膜所構成之熱封合層。

上述金屬箔本體係在表面施加防腐蝕鋁處理之鋁箔。另外，在專利文獻 4 所揭示之二次電池用外裝材料，其酸改質聚烯烴為順丁烯二酸酐改質聚烯烴。

根據專利文獻 4 所揭示之二次電池用外裝材料，則其二次電池之熱封合部（二次電池之端部）係不容易剝離者。

專利文獻 5：日本國專利特開第 2001 - 93,482 號公報

在專利文獻 5 所揭示之高分子電池用包裝材料，係由最外層/氣密層/最內層、或最外層/氣密層/中間層/最內層所構成之積層體，且該最外層係由具有耐熱性、耐針孔性、成形性、絕緣性之基材所構成，該氣密層係由具有水蒸氣氣密性、成形性、耐酸性之氣密性基材所構成，該中間層係由具有絕緣性、成形性之中間基材所構成，該最內層係由具有熱熔型黏合性、耐熱性、耐寒性、電解液適性、絕緣性之熱氣密性基材所構成。

在專利文獻 5 所揭示之高分子電池用包裝材料之積層體之層間，則有黏合劑層夾在其中。

用以構成專利文獻 5 所揭示高分子電池用包裝材料最外層之基材，係由延伸聚酯系樹脂、延伸聚醯胺系樹脂中任

一者所構成。

根據專利文獻 5 所記載之高分子電池用包裝材料，則其係作為收納高分子電池的外殼之包裝材料，具有對於水蒸氣及其他氣體之氣密性，且具有耐穿刺性等以及機械強度，而且在高溫下也可使用，對於電解液也是穩定。

在上述先前之包裝材料中，外層與鋁箔之間及鋁箔與內層之間，一般採取使用乾積層用黏合劑加以黏合，或經由黏合性樹脂加以熱積層所黏合之方法。乾積層黏合劑雖然一般使用胺甲酸酯系黏合劑，但是若將鋁箔與內層使用胺甲酸酯系黏合劑加以黏合時，則有可能往往因高分子電池之電解液而造成鋁箔與內層的層間黏合強度之時效性退化，甚至於有時會造成因層間剝離，使得電解液洩漏致使電池失去電池應有之機能，或損傷到收容電池的電子機器等之問題。

有鑒於此，欲能解決該等問題，例如已在下述專利文獻中記載如下所述之技術。

專利文獻 6：日本國專利特開第 2001 - 6,631 號公報

在專利文獻 6 所揭示之電池外裝用積層體，係在將鋁箔與內層依序積層所構成之電池外裝用積層體中，上述鋁箔之至少該內層側之面係由經施加易黏合處理之處理面所構成，且該處理面與該內層係藉由黏合劑所積層。

電池外裝用積層體之該經處理面，係將上述鋁箔面加以脫脂處理後，以由磷酸金屬鹽，或由磷酸非金屬鹽構成之處理液加以處理。

另外，上述電池外裝用積層體之該經處理面，係將上述鋁箔面加以脫脂處理後，以由磷酸金屬鹽或磷酸非金屬鹽與水系合成樹脂之混合物所構成之處理液加以處理。

上述水系合成樹脂為丙烯酸系樹脂、苯酚系樹脂、或胺甲酸酯系樹脂。

電池外裝用積層體之該經處理面，係在將上述鋁箔面加以脫脂處理後，施加陽極氧化處理。

上述黏合劑層係由混合矽烷偶合劑之層所構成。

該矽烷偶合劑為具有縮水甘油基之環氧系有機矽烷化合物。

根據專利文獻 6 之電池外裝用積層體，其係一種具有優越的對於水蒸氣或其他氣體之氣密性，特別是對於電解液具有優越的抵抗性，且鋁箔與內層的層間黏合強度不致於下降者。

專利文獻 7：日本國專利特開第 2001 - 176461 號公報

在專利文獻 7 所揭示之高分子電池用包裝材料之製造方法，該包裝材料係一種由至少基材層、黏合層、化學轉化處理層、鋁、化學轉化處理層、黏合層、及最內層所構成之用以形成壓花型外裝體之積層體，其製造方法係在鋁之單面施加化學轉化處理，並將基材與該化學轉化處理面面積層後，在該鋁之未處理面施加化學轉化處理，然後將熱密封層積層在該處理面上所形成。

在專利文獻 7 所揭示之高分子電池用包裝材料之製造方法中，該化學轉化處理為磷酸鹽處理。

另外，該積層係實施乾積層法所獲得。

根據專利文獻 7 所記載之高分子電池用包裝材料之製造方法，用作爲壓花型高分子電池用包裝之材料，其可以穩定的製造方法提供一種具有高分子電池之保護物性，同時具有優越的成型加工性之材料。

如該等專利文獻 6 和 7 所記載，預先在鋁箔表面施加鉻系化學轉化處理膜後，使用胺甲酸酯系黏合劑加以黏合內層之方法，也是已眾所皆知者。

【發明內容】

發明所欲解決之課題

然而，如專利文獻 6 和 7 所記載，只要仍然使用胺甲酸酯系黏合劑加以黏合時，還是不能達到根本性的解決，因此期望能開發出一種不容易受到電解液影響之乾積層黏合劑。

於是已開發出下述專利文獻 8 所記載之電池外裝用積層體以取代該胺甲酸酯系黏合劑。

專利文獻 8：日本國專利特開第 2002 - 110,109 號公報

在專利文獻 8 所揭示之電池外裝用積層體，係在依外層、鋁箔、易黏合處理層、黏合層、烯烴系熱黏合性樹脂層之順序所積層之電池外裝用積層體中，該黏合層係以由環氧改質聚酯樹脂、與環氧樹脂及多官能性異氰酸酯化合物所構成之反應固化型黏合劑所形成者。

並且，上述外層係由 1 至 2 層以上之厚度爲 6 ~ 25 微米之層所構成，且至少其表層爲聚酯薄膜或聚醯胺薄膜。另

外，上述鋁箔係由厚度為 20 ~ 80 微米之軟質鋁箔所構成。

根據專利文獻 8 所記載之電池外裝用積層體，其係具有即使受到電解液之影響，也不容易產生鋁箔與內層的層間黏合強度之時效性下降之密封性。

如該專利文獻 8 所記載之發明，以環氧改質聚酯樹脂為主成份之黏合劑也已為眾所皆知，但是反正仍在希望開發出一種不容易受到電解液影響之穩定的黏合劑。

本發明係有鑑於上述問題所達成者，其目的係提供一種不容易產生電解液所引起鋁箔芯層與內層的時效性退化，且透水率小，而且具有優越的成形性及穩定性之電池外殼用包裝材料，及使用該包裝材料所成形之使用期限長且穩定的電池外殼。

解決課題之技術方法

為達成上述目的，本發明申請專利範圍第 1 項之發明，其係一種至少包含由耐熱性樹脂薄膜所構成之外層、鋁箔芯層、及由熱塑性樹脂薄膜所構成之內層之電池外殼用包裝材料，且其特徵為：該鋁箔芯層與內層係由以聚烯烴多元醇與多官能性異氰酸酯硬化劑為必要成份之黏合劑組成物所黏合。

上述黏合劑組成物相對於聚烯烴多元醇的多官能性異氰酸酯硬化劑之使用量，相對於聚烯烴多元醇之羥基的異氰酸基，以莫耳比（NCO/OH）計較佳為 1.0 ~ 10.0 之範圍。

另外，較佳為在上述黏合劑組成物添加熱塑性彈性體、

黏合賦予劑等。

此外，本發明之電池外殼係使用上述電池外殼用包裝材料，以深拉成型法或撐壓內形法（bulging）成型法所成形。

發明之效果

根據本發明之包裝材料，則在至少包含由耐熱性樹脂薄膜所構成之外層、鋁箔芯層、及由熱塑性樹脂薄膜所構成之內層光電池外殼用包裝材料中，由於上述鋁箔芯層與內層係由以聚烯烴多元醇與多官能性異氰酸酯硬化劑為必要成份之黏合劑組成物所黏合，因此可顯現電池之電解液所引起鋁箔芯層與內層樹脂之層間黏合強度的時效性退化少，且透水率小，而且可製成具有優越的成形性之穩定的電池外殼用包裝材料之效果。

另外，使用該包裝材料所成形本發明之電池外殼，可顯現能製成使用期限長且穩定者之效果。

【實施方式】

茲就本發明具體說明如下。

本發明之電池外殼用包裝材料，係至少包含由耐熱性樹脂薄膜所構成之外層、鋁箔芯層、及由熱塑性樹脂薄膜所構成之內層，且將該鋁箔芯層與內層使用以聚烯烴多元醇與多官能性異氰酸酯硬化劑為必要成份之黏合劑組成物加以黏合。

（包裝材料之結構）

包裝材料雖然係以至少包含由耐熱性樹脂薄膜所構成之

外層、鋁箔芯層、及由熱塑性樹脂薄膜所構成之內層的基本結構，但是必要時，也可採用附加第 1 中間樹脂層和/或第 2 中間樹脂層等之結構以提高包裝材料之機械強度或特性。具體而言，其係包括如下所述之結構：

- (1) 外層/鋁箔芯層/內層
- (2) 外層/第 1 中間樹脂層/鋁箔芯層/內層
- (3) 外層/鋁箔芯層/第 2 中間樹脂層/內層
- (4) 外層/第 1 中間樹脂層/鋁箔芯層/第 2 中間樹脂層/內層。

(外層之耐熱性樹脂薄膜)

使用於外層之樹脂薄膜係具有優越的耐熱性、成形性、絕緣性者，一般是使用聚醯胺（耐綸）樹脂或聚酯樹脂之延伸薄膜。該外層薄膜之厚度為 9 ~ 50 微米，若為小於 9 微米時，則在實施包裝材料的成形時，延伸薄膜之伸度將不足夠，在鋁箔芯層會產生頸縮部，容易導致成形不良。相對地，若為超過 50 微米厚度時，則並非為有助於格外地提高成形性之效果，反而將導致體積能量密度下降，同時會涉及到成本上升而已。厚度特佳為 15 ~ 30 微米。

使用於該外層之薄膜，從為製得更尖銳的形狀之觀點來考慮，則宜使用薄膜之 4 方向（0°、45°、90°、135°）之拉伸強度為 150 N/mm²，較佳為 200 N/mm² 者；且拉伸伸度為 80 % 以上，較佳為 100 % 以上者。若拉伸強度為小於 150 N/mm²、或拉伸伸度為小於 80 % 時，則其效果不佳。

另外，在本發明中，拉伸強度及拉伸伸度之值係指根據

下述方法所測得者。

拉伸強度及拉伸伸度：在薄膜之拉伸試驗（試料寬度為 15 毫米、標點間距離為 50 毫米、拉伸速度為 100 毫米/分鐘）時，4 方向之直至破斷為止之值。

（鋁箔芯層）

鋁箔芯層係用以提供對於水蒸氣等之氣密性，其材質一般使用純鋁系或鉛-鐵系合金之 O 材（JIS 中表示「軟質材」之代表符號）。關於鋁箔芯層之厚度，欲能確保加工性及確保防止氧氣或水份侵入於外殼內的氣密性，則需要 10 ~ 100 微米。

若鋁箔芯層之厚度為小於 10 微米時，則在成型時會引起鋁箔破斷，或產生針孔，使得氧氣或水份侵入之危險性增加。相對地，若為超過 100 微米時，則並非為有助於格外地提高成型時的破斷之改善效果或針孔產生之防止效果，僅會造成包裝材料之總厚度變厚、重量增加、體積能量密度下降而已，所以不佳。一般而言，係使用 30 ~ 50 微米之厚度者。

另外，欲能提高與樹脂薄膜之黏合性，或提高耐蝕性，較佳為預先施加矽烷偶合劑或鈦偶合劑等之底塗處理，鉻酸處理等之化學轉化處理。

（內層之熱塑性樹脂薄膜）

內層之樹脂薄膜係使用聚丙烯、聚乙烯、順丁烯二酸改質聚丙烯、乙烯-丙烯酸酯共聚合物、或含離子鍵之聚合物樹脂等之未延伸薄膜。該樹脂具有熱密封性，用以提供提

高對於高腐蝕性的鋰二次電池電解液等之耐化學藥品性。該等薄膜需要 9 ~ 50 微米之厚度。若為小於 9 微米時，則熱密封強度不足夠，且有對於電解液等之耐蝕性會降低之危險性。相對地，即使使用超過 50 微米厚度之薄膜，並非即能格外地提高熱密封性、耐化學藥品性，反而僅會造成體積能量密度下降而已。一般是使用 20 ~ 40 微米之厚度者。另外，內層係可使用單層之樹脂薄膜，數層之樹脂薄膜（2 層之共擠壓、3 層之共擠壓等）。

（中間樹脂層）

作為第 1 中間樹脂層，係使用聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚乙烯樹脂等以提高包裝材料之機械強度為目的。另外，作為第 2 中間樹脂層，則使用與第 1 中間樹脂層相同之樹脂或聚丙烯等之熱黏合性擠出樹脂，以主要提高耐電解液性為目的。第 2 中間樹脂層係可使用單層之樹脂薄膜或數層之共擠壓樹脂薄膜。

（黏合劑組成物）

使用於本發明之黏合劑組成物，係以聚烯烴多元醇與多官能性異氰酸酯硬化劑為必要成份者。作為主劑所使用之聚烯烴多元醇係具有與低分子量聚烯烴相同之碳氫化合物骨架，且具有數羥基者，包括：聚丁二烯二醇、氫化聚丁二烯二醇等。聚烯烴多元醇之較佳的數量平均分子量為 1,000 ~ 10,000，更佳為 1,000 ~ 5,000。較佳的聚烯烴多元醇係每分子之羥基數為 1.5 ~ 3 個。

另外，用作為硬化劑之多官能性異氰酸酯，係包括：甲

苯二異氰酸酯、二苯基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯等，或將該等加以異三聚氰酸酯（isocyanurate）改質、縮二脲改質、以三羥甲基丙烷等之多元醇加以加成物改質者。多官能性異氰酸酯之較佳的官能數為 2 或 3。

對於主劑之聚烯烴多元醇的多官能性異氰酸酯硬化劑之添加比率，係相對於聚烯烴多元醇之羥基的異氰酸基，以莫耳比（NCO/OH）計為 1.0 ~ 10.0 之範圍。若莫耳比（NCO/OH）為小於 1.0 時，則有黏合耐久性會下降之問題；若莫耳比（NCO/OH）為超過 10.0 時，則有黏合強度會下降之問題，特別是以 1.2 ~ 8.0 之範圍為佳。

另外，對於上述黏合劑組成物，以提高積層強度為目的，較佳為添加熱塑性彈性體。在此所謂「熱塑性彈性體」，係指即使未施加加硫處理，其成形品在常溫下也具有橡膠彈性之樹脂，即屬於熱塑性樹脂且具有橡膠彈性者，茲就化學結構上而言，一般為具有 ABA 型之嵌段、或（A-B）_n 型之多嵌段結構之共聚合物。

熱塑性彈性體之具體實例包括：苯乙烯系彈性體、及烯烴系彈性體（例如乙烯-丙烯共聚合物、乙烯-丙烯三聚物）等。

熱塑性彈性體之添加量，亦即聚烯烴多元醇與熱塑性彈性體之比率較佳為 80/20 ~ 2/98 之範圍，特佳為 60/40 ~ 10/90 之範圍。

另外，進一步以提高積層強度為目的，較佳為添加聚萘

系樹脂、松香系樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共聚合系石油樹脂、及加氫石油樹脂等之黏合賦予劑。

黏合賦予劑之添加量，相對於 100 重量份之聚烯烴多元醇與熱塑性彈性體之總量，較佳為 5 ~ 100 重量份，特佳為 20 ~ 100 重量份之比率。

上述黏合劑組成物之塗佈量為 $1 \sim 40 \text{ g/m}^2$ ，特佳為 $3 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 。

鋁箔芯層與內層之樹脂薄膜，雖然係使用該黏合劑組成物加以黏合，但是鋁箔芯層與外層之樹脂薄膜，則由於其並無須考慮及對於電解液之抵抗性，所以不必勉強使用上述黏合劑組成物，可使用習知的胺甲酸酯系黏合劑即可。

再者，若使第 2 中間樹脂層夾在鋁箔芯層與內層之間時，則可將第 2 中間樹脂層視為內層結構材料之一部份，而以鋁箔芯層與第 2 中間樹脂層作為使用上述黏合劑組成物加以黏合之對象。

【實施例】

茲以實施例更具體說明本發明，但是本發明並不限於該等。

實施例 1 ~ 3 及比較例 1 ~ 3

(電池外殼用包裝材料)

使用如下所述之耐熱性樹脂延伸薄膜、鋁-鐵系合金之鋁箔 (JIS 中 AA 規格 8079, O 材)，及熱塑性樹脂未延伸薄膜，且作為外面用黏合劑而使用胺甲酸酯系乾積層黏合

劑〔東洋 Moton 公司製：AD502/CAT10〕，作為內面用黏合劑而使用如下表 1 所示以聚烯烴多元醇與多官能性異氰酸酯硬化劑為主要成份之彈性體系黏合劑組成物。

另外，使用如下所述之代表符號：

ON：延伸聚醯胺薄膜

乾積層黏合劑：外面用黏合劑（胺甲酸酯系黏合劑）

Al：鋁箔

彈性體系聚合物黏合劑：內面用黏合劑（含有聚烯烴多元醇與多官能性異氰酸酯硬化劑之黏合劑組成物）

CPP：未延伸聚丙烯薄膜

改質 PP・PP：改質聚丙烯・聚丙烯共擠壓熱黏合性樹脂（包裝材料之結構）

外層：延伸聚醯胺薄膜（厚度為 25 微米）

乾積層黏合劑：胺甲酸酯系黏合劑（塗佈量為 3 g/m^2 ）

鋁箔芯層：JIS 中 AA 規格 8079 - O 材（厚度為 40 微米）

彈性體系聚合物黏合劑（塗佈量為 4 g/m^2 ）

內層：未延伸聚丙烯薄膜（厚度為 30 微米）

換言之，由 ON/乾積層黏合劑/Al/彈性體系聚合物黏合劑/CPP 所構成者。

然而，在實施例 1 至 3 之包裝材料中，其內面用黏合劑則使用如下表 1 所示之彈性體系聚合物黏合劑。

彈性體系聚合物黏合劑係以聚烯烴多元醇（數量平均分子量為 2,000，及羥值：50 mg KOH/g），與多官能性異氰酸酯（日本聚胺甲酸酯工業公司製，商品名 Koronate HX

）為必要成份，溶劑則使用甲苯 / MEK（甲基乙基酮）：80/20。

另外，在實施例 1 和 3 中，則添加熱塑性彈性體（Cleitone 公司製，商品名 Cleitone G - 1657），在實施例 2 和 3 中，則添加黏合賦予劑（荒川化學工業公司製，Arcone P - 90）。

另外，作為比較例，在比較例 1 中，則使用雖然為屬於彈性體系聚合物黏合劑，但是並未添加多官能性異氰酸酯硬化劑者，在比較例 2 中，則在內面側使用共擠壓熱黏合性樹脂：改質 PP（厚度為 3 微米）・PP（厚度為 12 微米）而加以熱壓接者，在比較例 3 中，則內外面皆使用胺甲酸酯系黏合劑加以黏合者。

如下表 1 所示，一併展示相對於聚烯烴多元醇的 OH 之多官能性異氰酸酯之 NCO 莫耳比（NCO/OH）。

表 1

黏合劑組成（重量份）	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1
聚烯烴多元醇	10	20	1	20
熱塑性彈性體	15	-	20	-
黏合賦予劑	-	5	4	5
甲苯 / MEK（80/20）	75	75	75	75
多官能性異氰酸酯硬化劑	5	10	0.2	-
莫耳比（NCO/OH）	2.85	2.85	1.14	0

（耐電解液性評估方法）

將上述實施例 1 ~ 3 及比較例 1 ~ 3 之各電池外殼用包裝材料，在 85℃ 大氣中浸漬於電解液（碳酸二甲酯：碳酸乙

酯 = 1 : 2 + 鋰鹽)。然後，茲就該等電池外殼用包裝材料，在剛浸漬後、經浸漬 5 天後、經浸漬 10 天後、及經浸漬 2 週後，測定鋁箔芯層與未延伸薄膜層之間的積層強度。

但是，將耐電解液性評估基準設定為如下所示：

耐電解液性之評估：

- ◎： 積層強度 無變化；
- ： 積層強度 保持率為 60 %以上；
- △： 積層強度 保持率為 30 %以上；
- X： 積層強度 剝層。

（成形性之評估方法）

茲就上述實施例 1 ~ 3 及比較例 1 ~ 3，將各電池外殼用包裝材料製成 110 毫米×180 毫米之坯料片形狀，以成形高度自由之直線式模具實施撐壓內形法單段成形加工，然後以各包裝材料之成形高度來比較其成形性。

所使用模具之凸模形狀：長邊為 60 毫米，短邊為 45 毫米，隅角半徑 = 1 ~ 2 毫米，凸模台肩半徑 = 1 毫米，凹模台肩半徑 = 1 毫米。將所獲得之結果一併展示於表 2。

另外，成形高度評估基準如下所示：

- ◎： 5 毫米以上；
- ： 3 毫米以上、小於 5 毫米；
- △： 2 毫米以上、小於 3 毫米；
- X： 小於 2 毫米。

表 2

	耐電解液性				成形性
	剛浸漬後	5 日後	10 日後	2 週後	
實施例 1	◎	◎	◎	○	◎
實施例 2	◎	◎	◎	○	◎
實施例 3	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 1	△	△	X	X	△
比較例 2	◎	◎	◎	○	△
比較例 3	△	X	X	X	◎

由該表 2 之結果即可知，根據本發明之實施例 1 ~ 3，其係具有優越的拉伸成形之成形性，能抑制針孔或龜裂等之發生，同時能實現尖銳且成形高度較深的形狀，而且積層強度長期不會降低，具有優越的耐電解液性，另外使用本發明之包裝材料所成形之電池外殼係具有優越的體積能量密度，同時為長期穩定者。

與此相對，若根據比較例 1，則其係成形高度不充分，且成形性差，同時積層強度之下降大，且耐電解液性較差。另外，在比較例 2，則由於其係使用共擠壓熱黏合性樹脂所熱黏合，因此具有優越的耐電解液性，但是成形性卻非常差。在比較例 3，則由於其係內外面皆使用先前之胺甲酸酯系黏合劑來黏合，因此積層強度之下降大，且耐電解液性較差。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種使用於高分子鋰離子二次電池之外裝外殼之包裝材料，其透水率小，且具有優越的成形性，穩定又不容易產生電解液引起之鋁箔芯層與內層的層間黏合強度之時效變化。同時提供一種使用該包裝材料所成形之使用期限長且穩定的電池外殼。

該包裝材料係包含由耐熱性樹脂薄膜構成之外層，鋁箔芯層，及由熱塑性樹脂薄膜構成之內層，且該鋁箔芯層與該內層係由以聚烯烴多元醇與多官能性異氰酸酯硬化劑為必要成份之黏合劑組成物所黏合。

六、英文發明摘要：

The present invention provides an packaging material for outer packaging shell of polymeric lithium secondary battery in which the water permeation is low, and having excellent formability and stability, and the degradation with time in the adhesive strength between the aluminum foil layer and the inner layer caused by electrolyte is not easily occurred. Namely, the present invention also provides an outer shell for battery which is made of the said packaging material with long lifetime and stability.

The said packaging material comprises an outer layer made of heat resistance resin film, an aluminum foil core layer, and an inner layer made of thermoplastic resin film, and the said aluminum foil core layer and the said inner layer is adhered by an adhesive composition with polyolefinic polyol and polyfunctional isocyanate hardener as essential components.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

第 93123861 號「電池外殼用包裝材料及使用其所成形的電池外殼」專利案

(2011 年 6 月 9 日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種電池外殼用包裝材料，至少包含由耐熱性樹脂薄膜所構成之外層、鋁箔芯層、及由熱塑性樹脂薄膜所構成之內層，且其特徵為：該鋁箔芯層與內層係由以聚烯烴多元醇與多官能性異氰酸酯硬化劑為必要成份之黏合劑組成物所黏合；其中黏合劑組成物之相對於聚烯烴多元醇的多官能性異氰酸酯硬化劑之使用量，以相對於聚烯烴多元醇之羥基的異氰酸基之莫耳比（ NCO/OH ）計為 1.0 ~ 10.0 之範圍。
2. 如申請專利範圍第 1 項之電池外殼用包裝材料，其中在該黏合劑組成物添加選自苯乙烯系彈性體及烯烴系彈性體之熱塑性彈性體。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電池外殼用包裝材料，其中在該黏合劑組成物添加黏合賦予劑，該黏合賦予劑係選自聚萜系樹脂、松香系樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共聚合系石油樹脂及加氫石油樹脂。
4. 一種電池外殼，係使用如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之電池外殼用包裝材料以深拉成形法或撐壓內形法所成形。