



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월24일

(11) 등록번호 10-1941864

(24) 등록일자 2019년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 7/12 (2019.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
C09J 123/00 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 2/02* (2015.01)

(52) CPC특허분류

B32B 7/12 (2019.01)
B32B 15/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0099461

(22) 출원일자 2016년08월04일

심사청구일자 2016년08월04일

(65) 공개번호 10-2017-0033770

(43) 공개일자 2017년03월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2015-184343 2015년09월17일 일본(JP)

JP-P-2016-116658 2016년06월10일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140111587 A*

KR1020130118867 A*

KR1020150036676 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지모리 고교 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1쵸메 23반
7고

(72) 발명자

이이즈카 히로카즈

(160-0023) 일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠
1쵸메 23반 7고 후지모리 고교 가부시키가이샤 내
사토 유키(160-0023) 일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠
1쵸메 23반 7고 후지모리 고교 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정영선

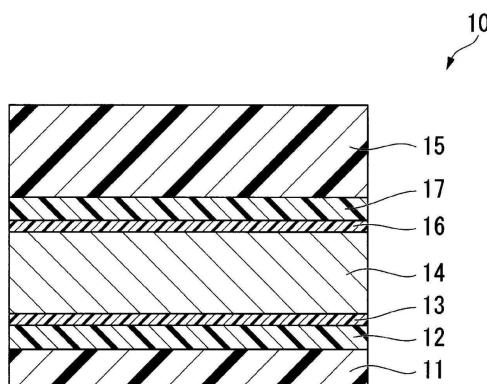
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이지혜

(54) 발명의 명칭 전지 외장용 적층체, 전지 외장체 및 전지

(57) 요 약

본 발명은 우수한 특성을 가지며, 또한 높은 수율 및 생산성으로 제조가 가능한 전지 외장용 적층체로서, 박막화를 달성할 수 있는 새로운 전지 외장용 적층체를 제공한다. 적어도 제1 기재층, 제1 접착제층, 제1 부식 방지층, 스테인레스 강박, 및 제2 기재층을 이 순서로 구비하여 이루어지는 전지 외장용 적층체로서, 상기 제1 기재층이 폴리올레핀으로 이루어지는 층이고, 상기 제1 접착제층이 산변성 폴리올레핀 수지(A)의 100질량부와, 복수의 에폭시기를 함유하는 화합물의 (B) 1~20질량부를 함유하는 접착제로 이루어지는 층인 것을 특징으로 하는 전지 외장용 적층체.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

B32B 27/08 (2013.01)

B32B 27/18 (2013.01)

B32B 27/306 (2013.01)

B32B 27/32 (2013.01)

C09J 123/00 (2013.01)

C09J 163/00 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 2/0287 (2013.01)

B32B 2457/18 (2013.01)

(72) 발명자

다케이 쿠니히로

(160-0023) 일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1

쵸메 23반 7고 후지모리 고교 가부시키가이샤 내

가네다 야스히로

(160-0023) 일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1

쵸메 23반 7고 후지모리 고교 가부시키가이샤 내

미야와키 아키라

(160-0023) 일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1

쵸메 23반 7고 후지모리 고교 가부시키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 제1 기재층, 제1 접착제층, 제1 부식 방지층, 스테인레스 강박, 및 제2 기재층을 이 순서로 구비하여 이루어지는 전지 외장용 적층체로서,

상기 제1 기재층이 폴리올레핀으로 이루어지는 층이고,

상기 제1 접착제층이 산변성 폴리올레핀 수지(A)의 100질량부와, 복수의 에폭시기를 함유하는 화합물(B)의 2~7 질량부를 함유하는 접착제로 이루어지는 층이며,

상기 복수의 에폭시기를 함유하는 화합물이, 에폭시 당량이 100~300인 페놀노볼락형 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 전지 외장용 적층체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 페놀노볼락형 에폭시 수지가 비스페놀 A 구조를 갖는 전지 외장용 적층체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제1 부식 방지층이 할로겐화 금속 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전지 외장용 적층체.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 할로겐화 금속 화합물이 철, 크롬, 망간 또는 자르코늄의 염화물 또는 불화물인 전지 외장용 적층체.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 제1 부식 방지층이 폴리비닐알코올 골격을 갖는 수지와, 불화 금속 화합물과, 인산 화합물을 함유하는 전지 외장용 적층체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 스테인레스 강박의 두께가 10~30 μm 인 전지 외장용 적층체.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제1 기재층이 호모 폴리프로필렌 또는 블록 폴리프로필렌인 전지 외장용 적층체.

청구항 10

제 1 항의 전지 외장용 적층체를 구비하는 전지 외장체로서,

전지를 수납하는 내부 공간을 갖고, 전지 외장용 적층체의 제1 기재층측이 당해 내부 공간측이 되는 것을 특징으로 하는 전지 외장체.

청구항 11

제 10 항의 전지 외장체를 구비하는 것을 특징으로 하는 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2차 전지나 커패시터 등의 외장체로서 양호한 전지 외장용 적층체, 및 당해 적층체를 사용하여 얻어진 전지 외장체 및 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 환경에 대한 의식이 높아지는 중, 태양광이나 풍력 등의 자연 에너지의 활용과 함께, 전기 에너지를 저장하기 위한 축전지로서, 리튬 이온 전지 등의 2차 전지나, 전기 이중층 커패시터 등의 커패시터가 주목을 끌고 있다.

[0003] 이들 전지에 사용되는 외장체로는, 소형화와 경량화를 목적으로 하여 금속박과 수지층을 적층한 전지 외장용 적층체가 사용되고 있다. 이러한 전지 외장용 적층체를 오목부를 갖는 트레이 형상이 되도록 드로잉 성형 등에 의해 성형하여, 외장체 용기 본체로 한다. 또한, 상기 외장체 용기 본체와 동일하게 하여, 전지 외장용 적층체를 성형하여 외장체 덮개부를 얻는다. 이 외장체 용기 본체의 오목부에 전지 본체를 수납한 후, 수납된 전지 본체를 덮도록 외장체 덮개부를 겹치고, 용기 본체와 외장체 덮개부의 측연부를 접착함으로써, 외장체에 전지 본체가 수납된 전지가 얻어진다.

[0004] 예를 들면, 특허문현 1에는 기재층과, 알루미늄박과, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌층으로 이루어지는 최내층이 순서대로 적층된 전지 외장용 적층체가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2012-33393호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 2차 전지 등의 전지의 응용 분야가 넓어지는 와중에, 소형이며 대용량을 갖는 전지의 개발이 진행되고 있다. 동일하게 전지 외장용 적층체도 기계적 강도, 내수성, 내약품성(내전해액성) 등의 우수한 특성을 유지하면서, 적층체 자체를 박막화하는 것이 요구되고 있다. 일반적으로, 전지 외장용 적층체의 기계적 강도, 내수성, 내약품성(내전해액성) 및 차광성은, 주로 전지 외장용 적층체 내의 금속박 등의 무기물층에 의해 확보되고 있다. 금속박으로는 가공성이 우수한 알루미늄박이 널리 사용되고 있다(특허문현 1 참조).

[0007] 그러나, 알루미늄박은 다른 금속박에 비해 가공성이 우수하다는 점에서 높은 수율로 적층체를 제조하는 것을 가능하도록 하는 한편, 다른 금속박에 비해 찌르기 강도 등의 기계적 강도가 떨어진다. 이 때문에, 기계적 강도를 얻기 위해서는 알루미늄박의 두께를 일정 이하로 할 수 없어, 알루미늄박이 사용되고 있는 현황에서는 전지 외장용 적층체의 박막화도 곤란하였다.

[0008] 본 발명은 상기 현황을 감안하여 이루어진 것으로, 박막화가 가능하고, 또한 각종 특성이 우수한 전지 외장용 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 검토를 거듭한 결과, 알루미늄박을 대신하여 스테인레스 강박을 사용함으로써, 찌르기 강도 등의 기계적 강도를 담보하면서 박막화가 가능한 구성을 채용하였다. 그러나, 스테인레스 강박을 사용하여 전지 외장용 적층체를 제조하면, 종래의 알루미늄박에서는 볼 수 없는 접착 불량에 의한 것으로 생각되는 면 결함이나, 내전해액성에 과제가 있음을 알게 되었다. 이에, 본 발명자들은 예의 검토를 거듭하여, 부식 방지제로 표면 처리가 이루어진 스테인레스 강박과 기재층을 바람직하게 접착하는 것이 가능한 접착제를 새롭게 알아내는 것에 성공하여, 본 발명을 완성시켰다.
- [0010] 즉, 본 발명은 이하의 구성을 채용하였다.
- [0011] 본 발명의 제1 양태는 적어도 제1 기재층, 제1 접착제층, 제1 부식 방지층, 스테인레스 강박, 및 제2 기재층을 이 순서로 구비하여 이루어지는 전지 외장용 적층체로서, 상기 제1 기재층이 폴리올레핀으로 이루어지는 층이고, 상기 제1 접착제층이 산변성 폴리올레핀 수지(A)의 100질량부와, 복수의 에폭시기를 함유하는 화합물의 (B) 1~20질량부를 함유하는 접착제로 이루어지는 층인 것을 특징으로 하는 전지 외장용 적층체이다.
- [0012] 상기 복수의 에폭시기를 함유하는 화합물은 페놀노볼락형 에폭시 수지인 것이 바람직하다.
- [0013] 상기 페놀노볼락형 에폭시 수지의 에폭시 당량은 100~300인 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 페놀노볼락형 에폭시 수지는 비스페놀 A 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 제1 부식 방지층은 할로겐화 금속 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 할로겐화 금속 화합물은 철, 크롬, 망간 또는 지르코늄의 염화물 또는 불화물인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 제1 부식 방지층은 폴리비닐알코올 골격을 갖는 수지와, 불화 금속 화합물과, 인산 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 스테인레스 강박의 두께는 10~30 μm 인 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 제1 기재층은 호모 폴리프로필렌 또는 블록 폴리프로필렌인 것이 바람직하다.
- [0020] 본 발명의 제2 양태는 상기 제1 양태의 전지 외장용 적층체를 구비하는 전지 외장체로서, 전지를 수납하는 내부 공간을 갖고, 전지 외장용 적층체의 제1 기재층측이 당해 내부 공간측이 되는 것을 특징으로 하는 전지 외장체이다.
- [0021] 본 발명의 제3 양태는 상기 제2 양태의 전지 외장체를 구비하는 것을 특징으로 하는 전지이다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 의하면, 우수한 특성을 가지며, 또한 높은 수율 및 생산성으로 제조가 가능한 전지 외장용 적층체를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 전지 외장용 적층체는 박막화가 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 전지 외장용 적층체의 제1 실시형태를 나타내는 개략 단면도이다.
 도 2는 본 발명에 따른 전지 외장용 적층체를 사용하여 제작한 2차 전지의 일례를 나타내는 사시도이다.
 도 3은 본 발명에 따른 전지 외장용 적층체를 사용하여 2차 전지를 제조하는 공정을 나타내는 사시도이다.
 도 4는 본 발명에 따른 전지 외장용 적층체를 사용하여 2차 전지를 제조하는 공정을 나타내는 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 바람직한 실시형태에 기초하여 본 발명을 설명한다. 여기서, 본 실시형태는 발명의 취지를 보다 구체적으로 설명하는 것이나, 특별히 지정이 없는 한 본 발명을 한정하지 않는다.
- [0025] [전지 외장용 적층체]
- [0026] 본 발명의 제1 양태의 전지 외장용 적층체(이하, 간단히 「적층체」라고 하는 경우가 있다)는 적어도 제1 기재층, 제1 접착제층, 제1 부식 방지층, 스테인레스 강박, 및 제2 기재층을 이 순서로 구비하여 이루어지는 전지

외장용 적층체로서,

[0027] 상기 제1 기재층이 폴리올레핀으로 이루어지는 층이고,

[0028] 상기 제1 접착제층이 산변성 폴리올레핀 수지(A)의 100질량부와, 복수의 에폭시기를 함유하는 화합물의 (B) 1~20질량부를 함유하는 접착제로 이루어지는 층이다.

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 전지 외장용 적층체(10)의 개략 구성을 나타내는 단면도이다.

[0030] 본 실시형태에 따른 적층체(10)는 제1 기재층(11)과, 제1 접착제층(12)과, 제1 부식 방지층(13)과, 스테인레스 강박(14)과, 제2 부식 방지층(16)과, 제2 접착제층(17)과, 제2 기재층(15)을 이 순서로 구비하여 이루어진다.

[0031] 즉, 본 실시형태에 따른 적층체(10)는 스테인레스 강박(14)의 양면에 형성된 제1 부식 방지층(13) 및 제2 부식 방지층(16)과, 제1 부식 방지층(13) 위에 제1 접착제층(12)을 개재하여 적층된 제1 기재층(11)과, 제2 부식 방지층(16) 위에 제2 접착제층(17)을 개재하여 적층된 제2 기재층(15)을 구비하는 7층 구성으로 이루어진다.

[0032] 이하, 각 층에 대해 상술한다.

[0033] 제1 기재층(11)은 폴리올레핀으로 이루어지는 층이다. 폴리올레핀으로 이루어지는 층은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-1-부텐, 폴리이소부틸렌, 프로필렌과 에틸렌 또는 α -올레핀과의 랜덤 공중합체, 프로필렌과 에틸렌 또는 α -올레핀과의 블록 공중합체 등을 들 수 있다.

[0034] 그 중에서도, 제1 접착제층(12)과의 접착성이 향상된다는 점에서, 호모 폴리프로필렌(프로필렌 단독 중합체; 이하, 「호모 PP」라고 하는 경우가 있다), 프로필렌-에틸렌의 블록 공중합체(이하, 「블록 PP」라고 하는 경우가 있다), 프로필렌-에틸렌의 랜덤 공중합체(이하, 「랜덤 PP」라고 하는 경우가 있다) 등의 폴리프로필렌계 수지가 바람직하다. 그 중에서도, 호모 PP 또는 블록 PP가 보다 바람직하고, 기계 강도가 우수하다는 점에서, 블록 PP가 특히 바람직하다.

[0035] 제1 기재층(11)은 단층 구조여도 되고, 다층 구조여도 된다.

[0036] 제1 기재층(11)에 사용되는 폴리올레핀으로 이루어지는 층의 용점은 전지 외장용 적층체(10)에 필요한 내열성을 구비하는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[0037] 제1 기재층(11)의 두께는, 예를 들면, 1~30 μm 로 할 수 있다.

[0038] 제1 접착제층(12)은 산변성 폴리올레핀 수지(A)의 100질량부와, 복수의 에폭시기를 함유하는 화합물의 (B) 1~20질량부를 함유하는 접착제로 이루어지는 층이다.

[0039] 상술한 바와 같이, 전지 외장용 적층체는 기계적 강도, 내수성, 내약품성(내전해액성) 등의 각종 특성이 요구된다. 이들 특성의 상당수는 전지 외장용 적층체 내의 금속박이 담당하고 있어, 전지의 내구성이라는 관점에 있어 전지 외장체의 금속박은 매우 중요한 역할을 맡고 있다. 그리고, 전지 사용시에 당해 금속박이 녹 등에 의해 열화되지 않도록, 방청 처리가 실시된 금속박이 사용되는 것이 일반적이었다.

[0040] 종래 사용되고 있던 알루미늄박에 대해서는, 양호한 부식 방지 효과를 갖는 부식 방지 처리제(부식 방지층)의 구성이 널리 알려져 있다.

[0041] 한편, 본 발명에서는 박막화와 기계 강도(찌르기 강도 등)의 양립을 위해, 스테인레스 강박을 채용한다. 스테인레스 강철은 금속 중에서는 녹슬기 어렵다는 것이 알려져 있지만, 전해액과 접촉할 수 있는 등의 극단적인 상황 하에서 사용되는 전지 외장용 적층체의 스테인레스 강박은 종래와 동일하게 방청 처리를 행하는 것이 바람직하다. 그리고, 스테인레스 강박에 양호하게 방청 효과를 부여할 수 있는 방청 처리제와 종래의 알루미늄박용 방청 처리제는 상이한 조성이 될 수 있다.

[0042] 그러나, 이러한 스테인레스 강박용 방청 처리제로 이루어지는 제1 부식 방지층을 스테인레스 강박 표면에 형성한 결과, 종래의 접착제로는 당해 제1 부식 방지층 표면과 제1 기재층 표면을 양호하게 접착하지 못하여, 접착 불량에 의한 면 결함이 발생할 수 있다는 것을 알아내었다.

[0043] 이에, 본 발명자들은 추가적인 검토를 행하여, 스테인레스 강박용의 방청층(제1 부식 방지층)과 제1 기재층을 양호하게 접착할 수 있는 접착제로서, 산변성 폴리올레핀 수지(A)의 100질량부와, 복수의 에폭시기를 함유하는 화합물의 (B) 1~20질량부를 함유하는 접착제를 알아내었다.

[0044] 그리고, 제1 기재층과, 이러한 접착제로 이루어지는 제1 접착제층과, 제1 부식 방지층과, 스테인레스 강박을 사

용함으로써, (1) 스테인레스 강박에 의한 기계적 강도(찌르기 강도 등)의 향상과 박막화의 실현, (2) 제1 부식 방지층에 의한 스테인레스 강박의 방청 효과와 그에 따른 내구성의 향상, (3) 제1 접착제층에 의한 기계적 강도(박리 강도 등)의 향상과 적층체 제조시의 접착 불량에 기인하는 면 결함의 발생 저감 및 수율의 향상이 달성될 수 있다.

[0045] · 접착제

본 발명에 있어서 제1 접착제층(12)을 형성하는 접착제는 산변성 폴리올레핀 수지(A)의 100질량부와, 복수의 에폭시기를 함유하는 화합물의 (B) 1~20질량부를 함유하는 것이다.

이하, 산변성 폴리올레핀 수지(A)를 「(A) 성분」, 복수의 에폭시기를 함유하는 화합물(B)를 「(B) 성분」이라고 하는 경우가 있다.

[0048] (산변성 폴리올레핀 수지(A))

본 발명에 있어서, 산변성 폴리올레핀 수지(A)란, 불포화 카르복실산 또는 그 유도체로 변성된 폴리올레핀계 수지로서, 폴리올레핀계 수지 중에 카르복시기나 무수 카르복실산기 등의 산성 관능기를 갖는 것이다.

(A) 성분은 불포화 카르복실산 또는 그 유도체에 의한 폴리올레핀계 수지의 변성이나, 산성 관능기 함유 모노머와 올레핀류의 공중합 등에 의해 얻어진다. 그 중에서도 (A) 성분으로는, 폴리올레핀계 수지를 산변성하여 얻어진 것이 바람직하다.

산변성 방법으로는, 유기 과산화물이나 지방족 아조 화합물 등의 라디칼 중합 개시제의 존재하에서 폴리올레핀 수지와 산성 관능기 함유 모노머를 용융 혼련하는 그래프트 변성을 들 수 있다.

상기 폴리올레핀계 수지로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-1-부텐, 폴리이소부틸렌, 프로필렌과 에틸렌 또는 α -올레핀과의 랜덤 공중합체, 프로필렌과 에틸렌 또는 α -올레핀과의 블록 공중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 호모 폴리프로필렌(프로필렌 단독 중합체; 이하, 「호모 PP」라고 하는 경우가 있다), 프로필렌-에틸렌의 블록 공중합체(이하, 「블록 PP」라고 하는 경우가 있다), 프로필렌-에틸렌의 랜덤 공중합체(이하, 「랜덤 PP」라고 하는 경우가 있다) 등의 폴리프로필렌계 수지가 바람직하고, 특히 랜덤 PP가 바람직하다.

공중합하는 경우의 상기 올레핀류로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부틸렌, 1-헥센, α -올레핀 등의 올레핀 계 모노머를 들 수 있다.

산성 관능기 함유 모노머는 에틸렌성 이중 결합과, 카르복시기 또는 카르복실산 무수물기를 동일 분자 내에 갖는 화합물로서, 각종 불포화 모노카르복실산, 디카르복실산, 또는 디카르복실산의 산무수물을 들 수 있다.

카르복시기를 갖는 산성 관능기 함유 모노머(카르복시기 함유 모노머)로는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 나디산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 이소크로톤산, 테트라히드로프탈산, 엔도-비시클로[2.2.1]-5-헵텐-2,3-디카르복실산(엔디산) 등의 α , β -불포화 카르복실산 모노머를 들 수 있다.

카르복실산 무수물기를 갖는 산성 관능기 함유 모노머(카르복실산 무수물기함유 모노머)로는, 무수 말레산, 무수 나디산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산, 무수 엔디산 등의 불포화 디카르복실산 무수물 모노머를 들 수 있다.

이들 산성 관능기 함유 모노머는 (A) 성분에 있어서 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.

그 중에서도 산성 관능기 함유 모노머로는, 후술하는 (B) 성분과의 반응성이 높다는 점에서 산무수물기를 갖는 산성 관능기 함유 모노머가 바람직하고, 카르복실산 무수물기 함유 모노머가 보다 바람직하며, 무수 말레산이 특히 바람직하다.

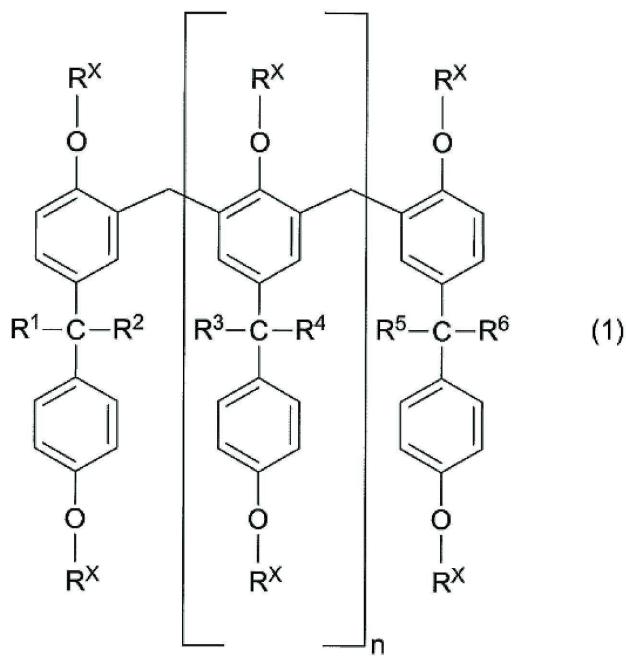
산변성에 사용된 산성 관능기 함유 모노머의 일부가 미반응인 경우는, 미반응의 산성 관능기 함유 모노머에 의한 접착력의 저하를 방지하기 위해, 미리 미반응의 산성 관능기 함유 모노머를 제거한 것을 (A) 성분으로서 사용하는 것이 바람직하다.

(A) 성분에 있어서, 폴리올레핀계 수지 또는 올레핀류 유래의 성분은 (A) 성분의 전체량 100질량부에 대해, 50질량부 이상인 것이 바람직하다.

(A) 성분의 용점은 특별히 한정되지 않는다.

- [0062] 예를 들면, 본 발명에서 사용하는 접착제가 유기 용제를 함유하지 않고, (A) 성분과 후술하는 (B) 성분을 용융 혼련하여 접착제를 형성하는 경우이면, (A) 성분의 용점은 100°C~180°C인 것이 바람직하다. 이러한 접착제로 이루어지는 접착제층은 열라미네이트용 접착제층으로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0063] 상기 범위의 용점을 갖는 (A) 성분을 사용함으로써, 통상의 방법 및 일반적인 장치를 이용한 경우에도, (A) 성분과 후술하는 (B) 성분을 (A) 성분의 용점보다 충분히 높은 온도에서 용융 혼련할 수 있다. 또한, 용융 혼련을 사용하여 (A) 성분과 후술하는 (B) 성분을 반응시키는 경우, (A) 성분에 비해 (B) 성분의 용점이 낮은 것이 바람직하지만, 상기 범위의 용점을 갖는 (A) 성분을 사용함으로써, (B) 성분의 선택의 자유도를 높일 수 있다.
- [0064] 또한, 상술한 바와 같이 (A) 성분의 용점은 후술하는 (B) 성분의 용점보다 높은 것이 바람직하지만, (A) 성분의 용점은 (B) 성분의 용점보다 10°C 이상 높은 것이 보다 바람직하고, 20°C 이상 높은 것이 더욱 바람직하며, 30°C 이상 높은 것이 특히 바람직하다. (A) 성분의 용점이 (B) 성분보다 충분히 높음으로써, 용융 혼련을 행했을 때 (B) 성분이 먼저 용융하여, 수지의 형상을 유지한 상태의 (A) 성분 중에 침투해, 균일하게 (A) 성분과 (B) 성분이 반응하는 결과, 양호한 내구성을 얻을 수 있다.
- [0065] 한편, 제1 접착제층(12)을 드라이 라미네이트용 접착제층으로 하는 경우이면, (A) 성분의 용점은 50~100°C인 것이 바람직하다. 용점이 50~100°C로 비교적 저용점인 폴리올레핀을 포함하는 접착제로 이루어지는 층을 형성함으로써, 스테인레스 강박에 뒤틀림이 발생하지 않는 정도의 비교적 저온에서, 즉 100°C 부근 또는 그 이하의 온도에서, 제1 접착제층을 개재하여 제1 부식 방지층을 갖는 스테인레스 강박과 제1 기재층을 접착하는 것이 가능해진다.
- [0066] 그 중에서도 (A) 성분으로는, 접착성 및 적당한 용점이라는 관점에서, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌이 바람직하다.
- [0067] (복수의 에폭시기를 함유하는 화합물(B))
- [0068] (B) 성분은 에폭시기를 복수 함유하는 화합물이다. (B) 성분은 저분자 화합물이어도 되고 고분자 화합물이어도 된다. (A) 성분과의 혼화성을 양호하게 하는 관점에서, (B) 성분은 고분자 화합물(수지)인 것이 바람직하다. 한편, 용제에 대한 용해성을 양호하게 하는 관점에서는, (B) 성분은 저분자 화합물인 것도 바람직하다.
- [0069] (B) 성분의 구조는 에폭시기를 복수 갖는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 비스페놀류와 에피클로로히드린으로부터 합성되는 폐녹시 수지; 폐놀노볼락형 에폭시 수지; 비스페놀형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 1분자 당 에폭시 함량이 높고, (A) 성분과 함께 특히 치밀한 가교 구조를 형성할 수 있다는 점에서, 폐놀노볼락형 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0070] 본 발명에 있어서 폐놀노볼락형 에폭시 수지란, 폐놀과 포름알데히드를 산축합하여 얻어지는 폐놀노볼락 수지를 기본 구조로 하고, 그 구조의 일부에 에폭시기가 도입된 화합물이다. 폐놀노볼락형 에폭시 수지에 있어서의 1분자 당 에폭시기 도입량은 특별히 한정되지 않지만, 에피클로로히드린 등의 에폭시기 원료와 폐놀노볼락 수지를 반응시킴으로써, 폐놀노볼락 수지 중에 다수 존재하는 폐놀성 수산기에 다수의 에폭시기가 도입되기 때문에, 통상은 다관능 에폭시 수지가 된다.
- [0071] 그 중에서도 폐놀노볼락형 에폭시 수지로는, 기본 골격으로서 폐놀노볼락 구조를 가지며, 또한 비스페놀 A 구조를 아울러 갖는 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지가 바람직하다. 여기서, 폐놀노볼락형 에폭시 수지 중의 비스페놀 A 구조는 비스페놀 A로부터 유도될 수 있는 구조이면 되고, 비스페놀 A의 양단 수산기가 에폭시기 함유기 등의 기로 치환되어 있어도 된다.
- [0072] 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지의 일례로는, 하기 화학식(1)로 나타내는 수지를 들 수 있다.

화학식 1



[0073]

[식(1) 중, $R^1 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고, n 은 0~10의 정수이며, R^X 는 에폭시기를 갖는 기이다.]

[0075]

식(1) 중, $R^1 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. n 이 2 이상의 정수인 경우, R^3 , R^4 는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0076]

식(1)로 나타내는 수지 중은 하기 (i)~(iii)의 적어도 어느 1개를 만족하는 것이 바람직하다.

[0077]

(i) R^1 및 R^2 의 양쪽 모두가 메틸기, (ii) R^3 및 R^4 의 양쪽 모두가 메틸기, (iii) R^5 및 R^6 의 양쪽 모두가 메틸기

[0078]

예를 들면, 상기 (i)을 만족함으로써, 식(1)에 있어서 R^1 및 R^2 가 결합하는 탄소 원자와, 당해 탄소 원자가 결합하는 2개의 히드록시페닐기가 비스페놀 A로부터 유도되는 구조를 구성하게 된다.

[0079]

식(1) 중, R^X 는 에폭시기를 갖는 기이다. 에폭시기를 갖는 기로는, 에폭시기, 에폭시기와 알킬렌기의 조합 등을 들 수 있고, 그 중에서도 글리시딜기가 바람직하다.

[0080]

비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지의 에폭시 당량은 100~300인 것이 바람직하고, 200~300인 것이 보다 바람직하다. 에폭시 당량(g/eq)은 에폭시기 1개 당 에폭시 수지의 분자량이며, 이 값이 작을 수록 수지 중의 에폭시기가 많다는 것을 의미한다. 에폭시 당량이 비교적 작은 폐놀노볼락형 에폭시 수지를 사용함으로써, 폐놀노볼락형 에폭시 수지의 첨가량을 비교적 소량으로 한 경우에도, 폐놀노볼락형 에폭시 수지와 피착체의 접착성이 양호해지며, 또한, 폐놀노볼락형 에폭시 수지와 상기 (A) 성분이 충분히 가교된다.

[0081]

이러한 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지로는, 미츠비시 화학사 제조의 jER154, jER157S70, jER-157S65; DIC사 제조의 EPICLON N-730A, EPICLON N-740, EPICLON N-770, EPICLON N-775(이상, 모두 상품명) 등의 시판품을 사용할 수도 있다.

[0082]

상기와 같은 에폭시 수지를 사용함으로써, (A) 성분의 산성 관능기와 (B) 성분의 에폭시기의 쌍방이 피착체(특히 피착체가 갖는 수산기 등의 관능기)에 대한 접착성 관능기로서 기능함으로써, 제1 기재층(11)과 제1 부식 방지층(13)에 대해, 우수한 접착성을 발휘하는 것이 가능해지는 것으로 생각된다.

[0083]

또한, (A) 성분의 산성 관능기의 일부와 (B) 성분의 에폭시기의 일부가 반응해, (A) 성분과 (B) 성분의 가교 구조가 이루어지고, 이 가교 구조에 의해 수지의 강도가 보강되어 우수한 접착성과 함께 양호한 내구성이 얻어지

는 것으로 생각된다.

- [0084] 본 발명에서 사용되는 접착제에 있어서, (A) 성분 100질량부에 대해, (B) 성분은 1~20질량부로 함유된다. 더욱 바람직하게는 (A) 성분 100질량부에 대해, (B) 성분이 5~10질량부이고, 가장 바람직하게는 (A) 성분 100질량부에 대해, (B) 성분이 5~7질량부이다.
- [0085] 본 발명에서 사용되는 접착제는 목적에 따라 혼화성이 있는 첨가제, 부가적인 수지, 가소제, 안정제, 착색제 등을 적절히 함유할 수 있다.
- [0086] 또한, 본 발명의 접착제는 추가로 유기 용제를 함유하고 있어도 되고, 함유하고 있지 않아도 된다.
- [0087] 유기 용제를 함유하여 액상의 접착제로 함으로써, 예를 들면 드라이 라미네이트에 바람직한 접착제로 할 수 있다. 이러한 액상 접착제를 하층이 되는 층의 위에 도포 및 건조시킴으로써 접착제층을 형성할 수 있다.
- [0088] 한편, 유기 용제를 함유하지 않는 경우, 산변성 폴리올레핀 수지와 에폭시 수지를 용융 혼련하고, 그 후 압출 성형 등을 함으로써, 열라미네이트 등에 바람직한 접착층을 형성할 수 있다.
- [0089] 유기 용제를 함유하는 경우, 사용하는 유기 용제로는 상술한 수지를 바람직하게 용해할 수 있는 것임 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 툴루엔 등을 사용할 수 있다. 유기 용제의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 고형분이 3~30질량%인 것이 바람직하고, 5~25질량%가 보다 바람직하며, 10~20질량%가 더욱 바람직하다.
- [0090] 제1 접착제층(12)의 두께는, 예를 들면, 0.5~10 μm 로 할 수 있다. 두께를 이 범위로 함으로써, 제1 기재층(11)과 스테인레스 강박(14)을 높은 접착력으로 접착시킬 수 있어, 층간 박리를 방지할 수 있다.
- [0091] 본 양태에 있어서 제1 부식 방지층(13)은 스테인레스 강박(14)의 녹 등에 의한 부식을 방지하기 위한 층이다.
- [0092] 제1 부식 방지층(13)은 할로겐화 금속 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 후술하는 할로겐화 금속 화합물을 직접 스테인레스 강박(14)의 표면에 도금 처리해도 된다. 이러한 제1 부식 방지층(13)을 형성함으로써, 스테인레스 강박에 양호하게 방청 효과를 부여하는 것이 가능해진다.
- [0093] 그 중에서도, 제1 부식 방지층(13)은 수용성 수지를 추가로 함유하는 것이 바람직하고, 수용성 수지와, 할로겐화 금속 화합물과, 퀄레이트제를 함유한 수용성 도료를 도포한 후, 건조·경화시킴으로써 형성되는 것이 바람직하다.
- [0094] · 수용성 도료
- [0095] (수용성 수지)
- [0096] 수용성 수지로는, 폴리비닐알코올계 수지와 폴리비닐에테르계 수지 중 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0097] 폴리비닐알코올계 수지란, 폴리비닐알코올 수지 및 변성 폴리비닐알코올 수지에서 선택되는 적어도 1종의 수용성 수지이다.
- [0098] 폴리비닐알코올계 수지는, 예를 들면, 비닐에스테르계 모노머의 중합체 또는 그 공중합체를 비누화함으로써 제조할 수 있다.
- [0099] 비닐에스테르계 모노머의 중합체 또는 그 공중합체로는, 포름산비닐, 초산비닐, 부티르산비닐 등의 지방산비닐 에스테르나, 벤조산비닐 등의 방향족 비닐에스테르 등의 비닐에스테르계 모노머의 단독 중합체 또는 공중합체 및 이와 공중합 가능한 다른 모노머의 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0100] 공중합 가능한 다른 모노머로는, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀류, 알킬비닐에테르 등의 에테르기 함유 모노머, 디아세톤아크릴아미드, 디아세톤(메타)아크릴레이트, 아세토초산알릴, 아세토초산에스테르 등의 카르보닐기(케톤기) 함유 모노머, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레산 등의 불포화 카르복실산류, 염화비닐이나 염화비닐리덴 등의 할로겐화비닐류, 및 불포화 술폰산류 등을 들 수 있다.
- [0101] 폴리비닐알코올계 수지의 비누화도는 통상 90~100몰%가 바람직하고, 95몰% 이상이 보다 바람직하다.
- [0102] 폴리비닐알코올계 수지로는, 알킬에테르 변성 폴리비닐알코올 수지, 카르보닐 변성 폴리비닐알코올 수지, 아세토아세틸 변성 폴리비닐알코올 수지, 아세토아미드 변성 폴리비닐알코올 수지, 아크릴니트릴 변성 폴리비닐알코올 수지, 카르복실 변성 폴리비닐알코올 수지, 실리콘 변성 폴리비닐알코올 수지, 에틸렌 변성 폴리비닐알코올 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 알킬에테르 변성 폴리비닐알코올 수지, 카르보닐 변성 폴리비닐알코올 수지, 카르복실 변성 폴리비닐알코올 수지, 아세토아세틸 변성 폴리비닐알코올 수지가 바람직하다.

- [0103] 일반적으로 입수 가능한 폴리비닐알코올계 수지의 시판품으로는, 예를 들면, 니혼 사꾸비 포바루(주) 제조의 J-포바루 DF-20(상품명), 낮뽕 카바이도 고교(주) 제조의 크로스머 H시리즈(상품명) 등을 들 수 있다. 폴리비닐알코올계 수지는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용해도 된다.
- [0104] 폴리비닐에테르계 수지로는, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 노르보닐비닐에테르, 알릴비닐에테르, 노르보르네닐비닐에테르, 2-히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르 등의 지방족 비닐에테르의 단독 중합체 또는 공중합체 및 이와 공중합 가능한 다른 모노머의 공중합체 등을 들 수 있다. 비닐에테르계 모노머와 공중합 가능한 다른 모노머로는, 상술한 비닐에스테르계 모노머와 공중합 가능한 다른 모노머와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0105] 특히, 2-히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 2-히드록시프로필비닐에테르, 기타 각종 글리콜이나 다가 알코올의 모노비닐에테르 등의 수산기를 갖는 지방족 비닐에테르를 모노머에 포함하는 폴리비닐에테르계 수지는 수용성을 가지며, 또한 수산기에 대한 가교 반응이 가능하기 때문에, 본 발명에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0106] 이들 폴리비닐에테르계 수지는 비닐에테르 모노머가 수지의 제조(중합) 공정에 이용 가능하다는 점에서, 비닐에스테르계 폴리머를 경유하여 제조되는 폴리비닐알코올계 수지와는 달리, 비누화 처리를 거치지 않고 제조 가능하다. 또한, 비닐에스테르계 모노머와 비닐에테르계 모노머를 포함하는 공중합체, 또는 이를 비누화하여 얻어지는 비닐알코올-비닐에테르 공중합체를 사용할 수도 있다. 폴리비닐에테르계 수지 이외의 폴리비닐알코올계 수지와 폴리비닐에테르계 수지의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0107] 수용성 수지로는 폴리비닐알코올계 수지와 폴리비닐에테르계 수지 중 어느 한 쪽만을 사용해도 되고, 양쪽 모두를 병용해도 된다.
- [0108] (할로겐화 금속 화합물)
- [0109] 할로겐화 금속 화합물은 상술한 수용성 수지와 혼합시킬 필요가 있다는 점에서, 수용성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0110] 할로겐화 금속 화합물로는, 예를 들면, 할로겐화크롬, 할로겐화철, 할로겐화지르코늄, 할로겐화티탄, 할로겐화하프늄, 티탄할로겐화수소산 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 할로겐 원자로는, 염소, 브롬, 불소를 들 수 있으며, 염소 또는 불소가 바람직하다. 또한, 특히 바람직하게는 불소이다.
- [0111] 그 중에서도 할로겐화 금속 화합물로는, 철, 크롬, 망간 또는 지르코늄의 염화물 또는 불화물이 바람직하다.
- [0112] 할로겐화 금속 화합물은 내전해액성 등의 내약품성을 향상시키는 작용을 갖는다. 즉, 스테인레스 강박(14)의 표면을 부동태화하여, 전해액에 대한 내부식성을 높일 수 있다. 할로겐화 금속 화합물에는 상기 수용성 수지를 가교시키는 작용도 있다.
- [0113] (킬레이트제)
- [0114] 수용성 도료는 킬레이트제를 함유한다. 당해 킬레이트제는 금속 이온에 배위 결합하여, 금속 이온 착체를 형성할 수 있는 재료이다.
- [0115] 킬레이트제는 할로겐화 금속 화합물에서 유래된 금속 화합물(산화크롬 등)과 상기 수용성 수지를 결합시켜, 제1부식 방지층(13)의 압축 강도를 높이기 때문에, 제1부식 방지층(13)의 두께가, 예를 들면 $0.2\mu\text{m}$ 를 초과하고 $1.0\mu\text{m}$ 이하인 경우에도, 제1부식 방지층(13)이 취화(脆化)하여 균열이나 박리가 발생하는 경우는 없다. 이 때문에, 스테인레스 강박(14)과 제1접착제층(12) 사이의 접착 강도, 및 스테인레스 강박(14)과 그 상층층의 층 사이의 접착 강도를 높일 수 있다.
- [0116] 또한, 킬레이트제는 수용성 수지 또는 할로겐화 금속 화합물과 화학 반응함으로써, 수용성 수지를 내수화하는 작용을 갖는다.
- [0117] 킬레이트제로는, 예를 들면, 아미노카르복실산계 킬레이트제, 포스폰산계 킬레이트제, 옥시카르복실산계, (폴리)인산계 킬레이트제를 사용할 수 있다.
- [0118] 아미노카르복실산계 킬레이트제로는, 예를 들면, 니트릴로삼초산(NTA), 히드록시에틸아미노이초산(HIDA), 에틸렌디아민사초산(EDTA), 히드록시에틸에틸렌디아민삼초산(HEDTA), 디에틸렌트리아민오초산(DTPA), 트리에틸렌테

트라민육초산(TTHA), 트랜스시클로헥산디아민사초산(CyDTA), 1,2-프로판디아민사초산(1,2-PDTA), 1,3-프로판디아민사초산(1,3-PDTA), 1,4-부탄디아민사초산(1,4-BDTA), 1,3-디아미노-2-히드록시프로판사초산(DPTA-OH), 글리콜에테르디아민사초산(GEDTA), 에틸렌디아민오르토히드록시페닐초산(EDHPA), SS-에틸렌디아민디숙신산(SS-EDDS), 에틸렌디아민디숙신산(EDDS), β -알라닌이초산(ADA), 메틸글리신이초산(MGDA), L-아스파라긴산-N,N'-이초산(ASDA), L-글루타민-N,N'-이초산(GLDA), N,N'-비스(2-히드록시벤질)에틸렌디아민-N,N'-이초산(HBEDDA)을 들 수 있다.

- [0119] 포스폰산계 퀼레이트제로는, 포스폰산($\text{HP}(=\text{O})(\text{OH})_2$)에서 유도되는 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 구조를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, N,N,N-트리메틸렌포스폰산(NTMP), 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산(HEDP), 에틸렌디아민-N,N,N',N'-테트라메틸렌포스폰산(EDTMP), 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스폰산(DTPMP), 2-포스포노부탄-1,2,4-트리카르복실산(PBTC), 니트릴로트리스(메틸렌포스폰산)(NTMP)을 들 수 있다.
- [0120] 옥시카르복실산계 퀼레이트제로는, 글리콜산, 시트르산, 말산, 글루콘산, 글루코헵تون산 등이 있다.
- [0121] (폴리)인산계 퀼레이트제로는, 인산, 메타인산, 트리폴리인산, 테트라폴리인산, 피로인산, 오르토인산, 헥사메타인산 및 이들의 염 등이 있다.
- [0122] 일반적으로 입수 가능한 퀼레이트제의 시판품으로는, 예를 들면, 키레스트 PD-4H(PDTA) 등의 아미노카르복실산계 퀼레이트제; 키레스트 PH-540(EDTMP), 키레스트 PH-210(HEDP), 키레스트 PH-320(NTMP), 키레스트 PH-430(PBTC) 등의 포스폰산계 퀼레이트제(이상, 모두 키레스트(주) 제조의 퀼레이트제이며, 표기는 상품명)를 들 수 있다.
- [0123] 그 중에서도 퀼레이트제로는, 포스폰산계 퀼레이트제, (폴리)인산계 퀼레이트제 등의 인산계의 퀼레이트제(인산화합물)가 바람직하고, 포스폰산계 퀼레이트제가 보다 바람직하다.
- [0124] 수용성 도료의 전체 고형분 중, 수용성 수지는 3~30질량%가 바람직하고, 5~20질량%가 보다 바람직하며, 10~15질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 수용성 도료의 전체 고형분 중, 할로겐화 금속 화합물은 20~60질량%가 바람직하고, 30~55질량%가 보다 바람직하며, 40~50질량%가 더욱 바람직하다. 수용성 도료의 전체 고형분 중, 퀼레이트제는 20~60질량%가 바람직하고, 30~50질량%가 보다 바람직하며, 35~45질량%가 더욱 바람직하다.
- [0125] 수용성 도료는 수용성 수지와, 할로겐화 금속 화합물과, 퀼레이트제를 물을 포함하는 용매에 용해하여 제조할 수 있다. 용매로는 물이 바람직하다.
- [0126] 수용성 도료 중의 고형분 농도는 제1 부식 방지층(13)의 도포성 등을 고려해 적절히 결정할 수 있지만, 일반적으로 0.1~10질량%로 할 수 있다.
- [0127] 제1 부식 방지층(13)의 두께는 $0.05\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $0.1\mu\text{m}$ 초과가 보다 바람직하다. 제1 부식 방지층(13)의 두께를 $0.05\mu\text{m}$ 이상으로 함으로써, 충분한 내부식성을 전지 외장용 적층체(10)에 부여함과 함께, 스테인레스 강박(14)과 제1 접착제층(12)의 접착 강도, 및 스테인레스 강박(14)과 제1 기재층(11)의 접착 강도를 높일 수도 있다.
- [0128] 또한, 제1 부식 방지층(13)의 두께는 $1.0\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $0.5\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하다. 제1 부식 방지층(13)의 두께를 $1.0\mu\text{m}$ 이하로 함으로써, 스테인레스 강박(14)과 제1 접착제층(12)의 접착 강도를 높임과 함께, 재료 비용을 억제할 수 있다.
- [0129] 스테인레스 강박(14)은 스테인레스 강철제의 금속박으로, 예를 들면, 오스테나이트계, 페라이트계, 마르텐사이트계 등의 스테인레스 강철로 구성된다. 오스테나이트계로는, SUS304, 316, 301 등이 있고, 페라이트계로는 SUS430 등이 있으며, 마르텐사이트계로는 SUS410 등이 있다.
- [0130] 스테인레스 강박(14)은 알루미늄박 등의 다른 금속박에 비해, 찌르기 강도, 인장 강도 등의 기계적 강도가 높기 때문에, $40\mu\text{m}$ 이하의 얇은 두께로 사용한 경우에도 전지 외장용 적층체(10)에 충분한 기계적 강도를 부여할 수 있다. 이 결과, 스테인레스 강박(14) 및 적층체(10) 전체를 얇게 하는 것이 가능해진다.
- [0131] 또한, 기계적 강도가 높음으로써, 드로잉 성형에 의해 오목부를 형성할 때, 핀홀의 발생을 저감시킬 수 있고, 결과적으로 적층체로 밀폐된 내용물의 누출(예를 들면, 전지의 액누출)을 저감시키는 것이 가능해진다. 또한, 스테인레스 강박(14)은 다른 금속박에 비해 내부식성이 우수하기 때문에, 부식에 의한 열화를 양호하게 방지하는 것이 가능해진다.

- [0132] 스테인레스 강박(14)의 두께는 $100\mu\text{m}$ 이하가 바람직하며, $5\sim40\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $10\sim30\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며, $10\sim20\mu\text{m}$ 가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 전지 외장용 적층체(10)에 충분한 기계적 강도를 부여하고, 2차 전지 등의 전지에 사용했을 때 전지의 내구성을 높일 수 있다. 또한, 스테인레스 강박(14)의 두께를 상기 상한값 이하로 함으로써, 전지 외장용 적층체(10)를 충분히 얇은 것으로 할 수 있으며, 또한 충분한 드로잉 가공성을 부여할 수 있다.
- [0133] 제2 부식 방지층(16)은 제1 부식 방지층(13)과 동일한 구성을 갖고 있다.
- [0134] 제2 접착제층(17)은 제1 접착제층(12)과 동일한 구성을 해도 되고, 일반적인 우레탄계 접착제, 에폭시계 접착제 등의 접착제로 이루어지는 층이어도 된다. 제2 접착제층(17)의 두께는, 예를 들면, $0.5\sim10\mu\text{m}$ 로 할 수 있다. 두께를 이 범위로 함으로써, 제2 기재층(15)과 스테인레스 강박(14)을 높은 접착력으로 접착시킬 수 있어, 충간 박리를 방지할 수 있다.
- [0135] 제2 기재층(15)은 충분한 기계적 강도를 갖고 있으면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 등의 폴리에스테르 수지; 나일론(Ny) 등의 폴리아미드 수지; 연신 폴리프로필렌(OPP) 등의 폴리올레핀 수지; 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리페닐렌슬리피드(PPS) 등으로 이루어지는 합성 수지 필름을 사용할 수 있다. 그 중에서도, PET 필름이 바람직하다.
- [0136] 제2 기재층(15)의 두께는, 예를 들면, $1\sim50\mu\text{m}$ 로 할 수 있고, $1\sim30\mu\text{m}$ 가 바람직하며, $3\sim11\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.
- [0137] 제2 기재층(15)은 단층 구조여도 되고, 다층 구조여도 된다. 다층 구조를 갖는 제2 기재층(15)의 예로서, 2축 연신 폴리아미드 수지 필름(ONy) 위에 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지 필름이 적층된 2층 필름을 들 수 있다. 여기서, 제2 기재층(15)은 3층 이상의 필름이 적층된 다층 구조여도 된다.
- [0138] 또한, 도 1에 나타내는 실시형태에 있어서, 제2 기재층(15)은 최외층이 된다. 이 때문에, 제2 기재층은 수지에 추가로 안료 등의 착색료를 함유함으로써, 원하는 색이나 디자인을 갖고 있어도 된다.
- [0139] 제2 기재층(15)은 융점이 200°C 이상의 내열성 수지 필름을 사용한 단층 또는 다층의 필름으로 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 내열성 수지 필름으로는, 예를 들면, PET 필름, PEN 필름, PBT 필름, 나일론 필름, PEEK 필름, PPS 필름 등이 있지만, 특히, 비용이라는 점에서 유리한 PET 필름이 바람직하다. 이러한 내열성 수지 필름을 사용함으로써, 전지 외장용 적층체(10)의 내열성을 높이고, 전지 외장용 적층체(10)가 사용되는 전지의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0140] 도 1에 나타낸 전지 외장용 적층체(10)에서는 스테인레스 강박(14)의 양면에 제1 부식 방지층(13) 및 제2 부식 방지층(16)이 형성되어 있지만, 전지 외장용 적층체(10)를 사용한 전지 외장체에 있어서 내면측이 되어, 전해액 등과 접촉할 수 있는 것은 제1 기재층(11)측이다. 이 때문에, 부식 방지층은 적어도 스테인레스 강박(14)의 제1 기재층(11)측에 형성되어 있으면 된다. 즉, 도 1의 전지 외장용 적층체(10)에서 제2 부식 방지층(16)을 생략한 구조으로 하는 것도 가능하다.
- [0141] 도 1에 나타낸 전지 외장용 적층체(10)에서는 제2 기재층(15)을 최외층으로 하고 있지만, 제2 기재층(15)의 외면측에 추가로 코팅층을 형성할 수도 있다.
- [0142] 코팅층(제1 코팅층)은 우레탄 수지, 아크릴 수지, 폴리염화비닐리덴, 염화비닐리덴-염화비닐 공중합 수지, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 폐놀 수지, 폐녹시 수지, 불소 수지, 셀룰로오스에스테르 수지, 셀룰로오스에테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리페닐렌에테르 수지(PPE), 폴리페닐렌슬리피드 수지(PPS), 폴리아릴에테르 수지(PAE), 폴리에테르에테르케톤 수지(PEEK)로 이루어지는 수지군에서 선택된 적어도 1종의 수지로 형성되어 있다. 코팅층은 내열성이 우수한 재료로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 이를 수지는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0143] 코팅층은 상기 수지를 일반적인 유기 용제에 용해하여 조제된 용제형 도료를 도포·건조시켜 형성된 박막 경화 층인 것이 바람직하다.
- [0144] 코팅층의 형성에 의해, 전지 외장용 적층체(10)의 절연성을 높임과 함께, 전지 외장용 적층체(10)의 표면의 흠집을 방지할 수 있다. 또한, 전지 외장용 적층체(10)가 전해액에 접한 경우에도 외관의 변화(변색 등)를 방지할 수 있다.
- [0145] 또한, 코팅층을 형성하는 용제형 도료에 착색제나 안료를 첨가함으로써, 코팅층을 착색시킬 수 있다. 또한, 코

팅층은 문자, 도형, 화상, 모양 등을 표시하도록 착색이나 인쇄를 추가하여 의장성을 높일 수도 있다.

[0146] 코팅층의 두께는, 예를 들면, $0.1\sim20\mu\text{m}$ 로 할 수 있고, $2\sim10\mu\text{m}$ 가 바람직하다.

[0147] 도 1에 나타낸 전지 외장용 적층체(10)에서는 제2 기재층(15)과 제2 접착제층(17)이 직접 접하고 있지만, 제2 기재층(15)의 내면측에 의장성을 높이기 위한 인쇄층을 형성할 수도 있다.

[0148] 인쇄층은 상술한 코팅층과 동일한 구성으로 할 수 있다.

[0149] 전지 외장용 적층체(10)의 두께는 $10\sim500\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $20\sim200\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며, $30\sim100\mu\text{m}$ 가 더 옥 바람직하다.

[0150] 전지 외장용 적층체(10)가 사용되는 전자로는, 2차 전지인 리튬 이온 전지 등의 2차 전지나, 전기 이중층 커패시터 등의 커패시터 등의 전해액에 유기 전해질을 사용한 것을 들 수 있다. 유기 전해질로는, 프로필렌카보네이트(PC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸렌카보네이트 등의 탄산에스테르류를 매질로 하는 것이 일반적이지만, 특별히 이에 한정되지 않는다.

[0151] 본 발명의 전지 외장용 적층체는, 예를 들면, 스테인레스 강박의 한쪽 면에 제1 부식 방지층을 형성하는 공정, 형성된 제1 부식 방지층 위에 제1 접착제층을 형성하는 공정, 및 제1 기재층과 형성된 제1 접착제층이 접하도록 배치하고, 당해 적층체를 라미네이트하는 공정을 갖는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0152] 이하, 상세하게 설명한다.

[0153] 우선, 스테인레스 강박(14)의 한쪽 면에 제1 부식 방지층(13)을 형성한다.

[0154] 구체적으로는, 상술한 바와 같은 수용성 도료를 스테인레스 강박(14)의 표면에 도포한 후, 가열 건조시킨다. 이 때, 스테인레스 강박(14)의 한쪽 면에만 수용성 도료를 도포함으로써 제1 부식 방지층(13)만을 형성해도 되고, 스테인레스 강박(14)의 양면에 수용성 도료를 도포함으로써, 제2 부식 방지층(16)을 동시에 형성해도 된다. 여기서, 제2 부식 방지층(16)을 형성하는 경우, 제2 부식 방지층(16)은 제1 접착제층(12) 등을 형성하기 전의 단계에서 형성되어 있는 것이 바람직하고, 제1 부식 방지층(13)과 동시에 형성되는 것이 보다 바람직하다.

[0155] 또한, 제1 부식 방지층(13) 및 제2 부식 방지층(16)을 동시에 형성하는 경우, 스테인레스 강박(14)을 수용성 도료에 침지하여 스테인레스 강박(14)의 양면에 수용성 도료를 부착시킨 후, 가열 건조시키는 것도 바람직하다.

[0156] 다음으로, 제1 부식 방지층(13) 위에, 제1 접착제층(12)을 형성한다.

[0157] 구체적으로는, 스테인레스 강박(14)의 제1 부식 방지층(13)이 형성된 면 위에, 상술한 바와 같은 접착제로 이루어지는 층을 형성하고, 필요에 따라 가열하여 건조시킨다.

[0158] 접착제가 유기 용제를 포함하지 않는 열라미네이트용 접착제인 경우, (A) 성분과 (B) 성분을 용융 혼련함으로써 양 성분을 반응시킨 후, 제1 부식 방지층(13)위에 도포해 건조시킴으로써, 제1 접착제층(12)이 형성된다.

[0159] 용융 혼련은 1축 압출기, 다축 압출기, 밴버리 믹서, 플라스트밀, 가열 롤 너더 등의 공자의 장치를 이용할 수 있다. 용융 혼련시의 에폭시기의 분해를 억제하기 위해, 수분 등 에폭시기와 반응할 수 있는 휘발 성분은 미리 장치 외로 제거해 두고, 또한, 반응 중에 휘발 성분이 발생하는 경우에는 탈기 등에 의해 수시로 장치 외로 배출하는 것이 바람직하다. 상기 산변성 폴리올레핀 수지가 산성 관능기로서 산무수물기를 갖는 경우, 에폭시기와의 반응성이 높고, 보다 온화한 조건하에서 반응이 가능하게 되기 때문에 바람직하다. 용융 혼련시의 가열 온도는 양 성분이 충분히 용융되며, 또한 열분해되지 않는다고 하는 점에서, $240\sim300^\circ\text{C}$ 의 범위 내에서 선택하는 것이 바람직하다. 여기서, 혼련 온도는 용융 혼련 장치로부터 압출된 직후에 있어서의, 용융 상태의 접착성 수지 조성물에 열전대를 접촉시키는 등의 방법에 의해 측정하는 것이 가능하다.

[0160] 또한, 접착제가 유기 용제를 포함하는 드라이 라미네이트용 접착제인 경우, (A) 성분과 (B) 성분을 유기 용제 중에 용해시킨 후, 이 용액을 제1 부식 방지층(13) 위에 도포하여 건조시킴으로써, 제1 접착제층(12)이 형성된다. 또한, 제1 접착제층(12)의 형성은 후술하는 제1 기재층(11)과의 라미네이트 공정과 함께, 공자의 드라이 라미네이터 등을 이용하여 일련의 공정으로서 행해도 된다.

[0161] 그 후, 제1 기재층(11)과 형성된 제1 접착제층(12)이 접하도록 배치하고, 당해 적층체를 라미네이트한다. 라미네이트는 $70\sim150^\circ\text{C}$ 의 드라이 라미네이트가 바람직하다. 드라이 라미네이트시의 압력은 $0.1\sim0.5\text{MPa}$ 로 하는 것이 바람직하다.

[0162] 구체적으로는, 제1 기재층(11)을 구성하는 필름을 미리 준비하고, 당해 필름을 제1 접착제층 위에 배치한 후에

드라이 라미네이트를 행한다. 드라이 라미네이트의 온도는 제1 접착제층을 개재하여 제1 기재층(11)과, 제1 부식 방지층(13) 및 스테인레스 강박(14)이 양호하게 접착되는 온도이면 특별히 한정되지 않으며, 제1 접착제층(12)을 구성하는 접착제의 재료나 융점을 고려하여 결정할 수 있다. 드라이 라미네이트시의 온도는 일반적으로 70~150°C이고, 80~120°C가 바람직하다.

[0163] 본 양태의 전지 외장용 적층체는 제1 기재층(11)과 제1 부식 방지층(13) 및 스테인레스 강박(14)이 제1 접착제층(12)을 개재하여 접착되는 구성이기 때문에, 접착시에 상술한 바와 같은 드라이 라미네이트를 채용하는 것이 가능해진다. 그리고, 라미네이트시에 200°C 초과의 가온이 필요한 열라미네이트를 대신하여 드라이 라미네이트를 채용함으로써, 라미네이트시의 온도를 대폭 저하시킬 수 있다.

[0164] 일반적으로, 열전도율이 낮아 팽창하기 어려운 스테인레스 강박에 고열을 부가한 경우, 스테인레스 강박의 폭방향으로 뒤틀림(컬)이 발생하기 쉬워진다. 이러한 스테인레스 강박을 사용하여 열라미네이트를 행하는 경우, 면내에서 충분히 열이 전파되지 않아, 폭방향으로 열압착 롤러에 접촉하고 있지 않는 부분이 생기거나, 롤에 접촉하고 있지 않다는 점이나 뒤틀림 자체에 의해 열압착시에 접힘이나 주름이 생기는 경우가 있다. 또한, 스테인레스 강박에 뒤틀림이 발생하지 않는 정도의 고온까지 가열을 행하는 경우, 가공 속도의 저하나 필요한 열량의 증대에 의해 생산성이 저하될 수 있다.

[0165] 그리고, 본 양태의 전지 외장용 적층체의 제조에 있어서 드라이 라미네이트를 채용하는 경우, 접힘이나 주름의 발생을 억제하여, 바람직한 전지 외장용 적층체를 제조할 수 있다.

[0166] 여기서, 제1 접착제층(12)을 형성하는 공정과, 제1 기재층(11)을 배치하여 (드라이) 라미네이트를 하는 공정은 일련의 공정으로서 공지의 (드라이) 라미네이트 장치를 이용하여 행해도 된다.

[0167] 제2 부식 방지층(16), 제2 접착제층(17), 제2 기재층(15)의 형성 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 미리 제2 기재층(15) 위에 제2 접착제층(17)을 형성하여 2층으로 이루어지는 적층체로 한다. 그리고, 당해 2층 적층체와, 제1 기재층(11), 제1 접착제층(12), 제1 부식 방지층(13), 스테인레스 강박(14) 및 제2 부식 방지층(16)을 갖는 적층체를, 제2 접착제층(17)과 제2 부식 방지층(16)이 접하도록 드라이 라미네이트함으로써, 7층으로 이루어지는 전지 외장용 적층체(10)를 제조할 수 있다.

[0168] 이상, 도 1에 나타내는 전지 외장용 적층체(10)에 기초하여 본 발명의 일 실시형태를 설명했지만, 본 발명의 기술 범위는 상술한 실시형태로 한정되지 않으며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서 각종 변경을 행하는 것이 가능하다.

[0169] 예를 들면, 제2 부식 방지층(16)을 형성하지 않고, 6층 구성으로 해도 된다.

[0170] 또한, 제1 기재층(11)의 제1 접착제층(12)과 접하지 않는 층이나, 제2 기재층(15)의 제2 접착제층(17)과 접하지 않는 층에 다른 층을 형성하여, 7층 또는 8층 이상의 구성으로 해도 된다.

[전지 외장체]

[0172] 본 발명의 제2 양태의 전지 외장체는 제1 양태의 전지 외장용 적층체를 구비하는 전지 외장체로서, 전지를 수납하는 내부 공간을 갖고, 전지 외장용 적층체의 제1 기재층이 당해 내부 공간이 되는 전지 외장체이다. 구체적으로는, 제1 기재층이 내부 공간에 접하도록 제1 양태의 전지 외장용 적층체를 원하는 형상으로 성형하고, 필요에 따라 단부를 밀봉하는 등 함으로써 얻어지는 것이다.

[0173] 전지 외장체의 형상, 크기 등을 특별히 한정되지 않으며, 사용되는 전지의 종류에 따라 적절히 결정할 수 있다.

[0174] 전지 외장체는 하나의 부재로 이루어지는 것이어도 되고, 도 2를 사용하여 후술하는 바와 같이 둘 이상의 부재(예를 들면, 용기 본체 및 덮개부)를 조합하여 형성되는 것이어도 된다.

[전지]

[0176] 본 발명의 제3 양태의 전지는 제2 양태의 전지 외장체를 구비한 것이다.

[0177] 전지로서는 2차 전지인 리튬 이온 전지 등의 2차 전지나, 전기 이중층 커패시터 등의 커패시터 등의 전해액에 유기 전해질을 사용한 것을 들 수 있다.

[0178] 일례로서, 2차 전지(40)의 사시도를 도 2에 나타낸다. 2차 전지(40)는 전지 외장용 용기(20)에 리튬 이온 전지(27)를 내포한 것이다.

[0179] 전지 외장용 용기(20)는 본 발명의 제1 양태의 전지 외장용 적층체(10)로 이루어지는 용기 본체(30)와, 전지 외

장용 적층체(10)로 이루어지는 덮개부(33)를 겹치고, 주연부(29)를 히트 시일함으로써 형성되어 있다. 부호 28은 리튬 이온 전지(27)의 양극 및 음극에 접속된 전극 리드이다.

[0180] 도 2에 나타내는 전지는 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.

[0181] 우선, 도 3(a)에 나타내는 바와 같이, 전지 외장용 적층체(10)를 오목부(31)를 갖는 트레이 형상이 되도록 드로잉 성형 등에 의해 성형하여, 용기 본체(30)를 얻는다. 오목부(31)의 깊이는, 예를 들면, 2mm 이상으로 할 수 있다.

[0182] 용기 본체(30)의 오목부(31)에 리튬 이온 전지(도 2 중의 리튬 이온 전지(27))를 수납한다.

[0183] 다음으로, 도 3(b)에 나타내는 바와 같이, 전지 외장용 적층체(10)로 이루어지는 덮개부(33)를 용기 본체(30) 위에 겹치고, 용기 본체(30)의 플랜지부(32)와 덮개부(33)의 주연부(34)를 히트 시일함으로써, 도 2에 나타내는 2차 전지(40)가 얹어진다. 즉, 도 3에 나타내는 전지에서는 용기 본체(30)의 상면이 덮개부(33)에 덮임으로써, 오목부(31)와 덮개부(33)에 의해 전지를 수용하는 내부 공간이 형성된다.

[0184] 또한, 본 발명에 있어서의 전지는 이하와 같이 해서도 제조할 수 있다.

[0185] 우선, 도 4(a)에 나타내는 바와 같이, 직사각형의 전지 외장용 적층체(50)에 있어서 길이 방향 일단측의 일부를 드로잉 성형 등에 의해 전지 외장용 적층체(50)의 제1 기재층측으로부터 가압해 성형하여, 오목부(51)를 갖는 성형체(55)를 얻는다. 오목부(51)의 깊이는, 예를 들면, 2mm 이상으로 할 수 있다.

[0186] 다음으로, 도시는 생략하나, 성형체(55)의 오목부(51)에 리튬 이온 전지(도 2 중의 리튬 이온 전지(27))를 수납한다.

[0187] 다음으로, 성형체(55)의 오목부(51)가 형성되어 있지 않은 타단측의 일부에 있어서, 성형체(55)의 폭 방향으로 연재하는 절곡선(L)을 형성하도록 제1 기재층측으로 절곡시킨다. 여기서, 성형체(55)에 있어서, 절곡선(L)에 대해 오목부(51)측의 영역을 「제1 영역(551)」, 절곡선(L)에 대해 오목부(51)와는 반대측의 영역을 「제2 영역(552)」으로 한다.

[0188] 다음으로, 제1 영역(551)에 있어서의 오목부(51) 주위(52)의 제1 기재층과, 제2 영역(552)에 있어서 주위(52)와 겹쳐지는 제1 기재층(주연부(54))을 중첩시킨다. 이로 인해, 제1 영역(551)의 오목부(51)에 제2 영역(552)이 겹쳐지게 된다.

[0189] 다음으로, 도 4(b)에 나타내는 바와 같이, 오목부(51) 주위의 제1 기재층과 제2 영역(552)의 제1 기재층을 히트 시일함으로써, 하나의 부재로 이루어지는 전지 외장체를 갖는 2차 전지(60)가 얹어진다. 즉, 도 4(b)에 나타내는 전지에서는 오목부(51)의 상면이 제2 영역(552)에 덮임으로써, 오목부(51)와 제2 영역(552)에 의해 전지를 수용하는 내부 공간이 형성된다.

실시예

[0191] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되지 않는다.

[0192] [실시예 1~15, 비교예 1~5]

(실시예 1~5)

[0194] 우선, 두께 20μm의 스테인레스 강박을 준비하였다. 이 스테인레스 강박의 양면에 수용성 도료(도포량 12g/m²)를 도포하고, 200°C의 오븐에서 가열 건조시켜, 표 1 중에 나타내는 두께의 제1 부식 방지층 및 제2 부식 방지층을 각각 형성하였다.

[0195] 수용성 도료는 수산기를 갖는 폴리비닐알코올 골격 함유 비결정 폴리머의 0.2질량%와, FeCl₂ · 4H₂O의 0.8질량%와, 니트릴로트리스(메틸렌포스폰산)(상품명: 키레스트 PH-320, 키레스트(주) 제조)의 0.7질량%를 물에 용해하여 이루어지는 수용액이다.

[0196] 그 후, 형성된 제1 부식 방지층 위에 제1 접착제를 도포하여, 두께 3μm의 제1 접착제층을 형성하였다. 제1 접착제는 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 15°C)의 100질량부와, 노볼락형 에폭시 수지(미츠비시 화학(주)사 제조, 상품명: jER157S70, 접도=80, 에폭시 당량=210)의 7질량부를 실온에서 10분간 용융 혼련함으로써 얻어진 것이다.

[0197] 이 스테인레스 강박을 포함하는 적층체에 있어서의 제1 접착제층과, 두께 6μm의 폴리프로필렌 수지 필름으로 이

루어지는 제1 기재층을 120°C에서 드라이 라미네이트에 의해 적층하였다.

[0198] 또한, 두께 6~8 μm 의 흑색을 갖는 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지 필름으로 이루어지는 제2 기재층 위에, 우레탄계 접착제(주제: TM-K55(상품명, 도요 모顿사 제조), 경화제: CAT-10L(상품명, 도요 모顿사 제조))로 이루어지는 제2 접착제층(두께 3 μm)을 도포에 의해 성형하였다.

[0199] 이 제2 접착제층과, 상기에서 얻어진 적층체에 있어서의 제2 부식 방지층을 대향시켜, 80°C의 드라이 라미네이트에 의해 적층하여, 전지 외장용 적층체를 얻었다.

[0200] 얻어진 전지 외장용 적층체의 표면 결함을 육안에 의해 관찰하고, 이하의 평가 조건에서 평가를 행하였다. 결과를 「면 결함」으로서 표 1에 나타낸다.

[0201] A: 1m² 당, 면 내의 결함이 1개도 관찰되지 않았다.

[0202] B: 1m² 당, 면 내의 결함이 1~5개 관찰되었다.

[0203] C: 1m² 당, 면 내의 결함이 6~10개 관찰되었다.

[0204] D: 1m² 당, 면 내의 결함이 11개 이상 관찰되었다.

[0205] 3g의 전해액(LiPF₆을 1mol/리터 첨가한 에틸렌카보네이트:디에틸카보네이트:디메틸카보네이트=1:1:1 vol%의 용액)을 준비하고, 전지 외장용 적층체를 사용해 제작한 3방 시일 백(안치수 30mm×50mm, 히트 시일폭이 7mm) 내에 충전하였다. 이 3방 시일 백을 85°C의 항온조 내에서 2000시간 정지하였다.

[0206] 2000시간 경과 후, 3방 시일 백을 개봉하고, 금속박보다 내측의 층의 박리 유무를 육안으로 관찰해, 이하의 평가 기준으로 평가를 행하였다. 결과를 「내전해액성」으로서 표 1에 나타낸다.

[0207] A: 박리가 관찰되지 않았다

[0208] B: 약간의 박리가 관찰되었지만, 허용 범위 내였다

[0209] C: 박리가 관찰되었다

[0210] D: 전체면에 걸쳐 박리되었다

[0211] 또한, 상기 전해액 침지 후의 시험편을 순수에 10시간 침지한 후, 순수로부터 꺼내, 육안에 의해 상태의 관찰을 행하였다. 이하의 평가 기준으로 평가한 결과를 「수침지 후」로서 표 1에 나타낸다.

[0212] A: 박리가 관찰되지 않았다

[0213] B: 약간의 박리가 관찰되었지만, 허용 범위 내였다

[0214] C: 박리가 관찰되었다

[0215] D: 전체면에 걸쳐 박리되었다

[0216] 전지 외장용 적층체를 200mm×100mm 사이즈로 잘라 내어, 시험편을 얻었다. 이 시험편을 100mm×50mm 사이즈의 냉간 성형용 장치에 세트하고, 드로잉 깊이 6mm의 조건에서 엠보스 가공을 행하였다. 성형 연신부에 있어서의 파단이나 핀홀의 발생에 관해 육안 또는 광학 현미경으로 관찰을 행하였다. 동일한 시험을 10회 행하고, 이하의 평가 기준으로 평가를 행한 결과를 「성형성」으로서 표 1에 나타낸다.

[0217] A: 성형 연신부에 파단이 일어나지 않고, 핀홀도 발생하지 않았다.

[0218] B: 성형 연신부에 허용 범위 내의 약간의 파단이 일어났거나, 또는, 핀홀이 발생한 샘플이 10 샘플 중 1~3 샘플이었다.

[0219] C: 성형 연신부에 작은 파단이 일어났거나, 또는, 핀홀이 발생한 샘플이 10 샘플 중 1~5 샘플이었다.

[0220] D: 성형 연신부에 큰 파단이 일어났거나, 또는, 핀홀이 발생한 샘플이 10 샘플 중 6 샘플 이상이었다.

[0221] (실시예 6~10)

[0222] 제1 접착제층을 형성하는 제1 접착제에 있어서, 표 1에 나타내는 접착제를 사용한 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 전지 외장용 적층체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0223] (실시예 11)

[0224] 제1 접착제층과 제1 기재층의 120°C의 드라이 라미네이트를, 200°C의 열라미네이트로 변경한 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 전지 외장용 적층체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0225] (실시예 12)

[0226] 제1 기재층을 블록 PP 필름에서 랜덤 PP 필름으로 변경한 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 전지 외장용 적층체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0227] (실시예 13~14)

[0228] 두께 20 μm 의 스테인레스 강박을, 표 1에 나타내는 두께의 스테인레스 강박으로 변경한 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 전지 외장용 적층체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0229] (실시예 15)

[0230] 제1 및 제2 부식 방지층을 불화크롬의 도금 처리에 의해 행하여, 두께 250 μm 의 제1 및 제2 부식 방지층을 얻은 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전지 외장용 적층체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0231] (비교예 1)

[0232] 금속박으로서, 스테인레스 강박을 대신하여 두께 20 μm 의 알루미늄박을 사용하고, 또한, 제1 접착제로서 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 80°C)만을 가지며, 페놀노볼락형 에폭시 수지를 갖지 않는 접착제를 사용한 이외에는 실시예 11과 동일하게 하여 전지 외장용 적층체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0233] (비교예 2)

[0234] 금속박으로서, 스테인레스 강박을 대신하여 두께 20 μm 의 알루미늄박을 사용하고, 제1 및 제2 부식 방지층의 0.8 질량%의 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 대신하여 0.8질량%의 $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 전지 외장용 적층체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0235] (비교예 3)

[0236] 제1 접착제로서, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 80°C)만을 갖고, 페놀노볼락형 에폭시 수지를 갖지 않는 접착제를 사용한 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 전지 외장용 적층체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0237] (비교예 4)

[0238] 제1 부식 방지층 및 제2 부식 방지층을 형성하지 않은 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전지 외장용 적층체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0239] (비교예 5)

[0240] 제1 접착제층을 형성하는 제1 접착제에 있어서, 표 1에 나타내는 접착제를 사용한 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 전지 외장용 적층체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

| | 제 1 기재총 접착제총 | 제 1 리미네이트 | 부식 방지총 막 두께 | 금속박 | 면 절합 | 내전하 액성 | 수침지 후 | 성형성 |
|--------|--------------------|--------------|-------------------|----------------------------|----------|-----------|----------|-----|
| 실시례 1 | bPP | Ad-NV1 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 100μm | SUS 20μm | B | A | B |
| 실시례 2 | bPP | Ad-NV1 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 200μm | SUS 20μm | B | A | B |
| 실시례 3 | bPP | Ad-NV1 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 20μm | B | A | A |
| 실시례 4 | bPP | Ad-NV1 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 400μm | SUS 20μm | B | A | A |
| 실시례 5 | bPP | Ad-NV1 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 500μm | SUS 20μm | B | B | A |
| 실시례 6 | bPP | Ad-BPNV | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 20μm | A | A | A |
| 실시례 7 | bPP | Ad-PN | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 20μm | C | B | C |
| 실시례 8 | bPP | Ad-NV2 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 20μm | B | A | B |
| 실시례 9 | bPP | Ad-NV3 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 20μm | B | A | A |
| 실시례 10 | bPP | Ad-NV4 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 20μm | C | B | B |
| 실시례 11 | bPP | Ad-NV6 | 열 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 20μm | B | A | C |
| 실시례 12 | rPP | Ad-NV1 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 20μm | B | A | B |
| 실시례 13 | bPP | Ad-NV1 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 10μm | B | A | B |
| 실시례 14 | bPP | Ad-NV1 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 30μm | B | A | A |
| 실시례 15 | bPP | Ad-NV1 | 드라이 | 크롬 도금 250μm | SUS 20μm | B | C | C |
| 비교례 1 | bPP | Ad-PP | 열 | FeCl ₂ 용액 250μm | AL 20μm | D | C | D |
| 비교례 2 | bPP | Ad-NV1 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | AL 20μm | D | C | D |
| 비교례 3 | bPP | Ad-PP | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 20μm | D | C | D |
| 비교례 4 | bPP | Ad-NV1 | 드라이 | - | SUS 20μm | D | D | C |
| 비교례 5 | bPP | Ad-NV5 | 드라이 | FeCl ₂ 용액 250μm | SUS 20μm | D | B | C |

[0241]

표 1 중, 각 약기호는 각각 이하의 의미를 갖는다.

[0242] (bPP): 블록 폴리프로필렌

[0243] (rPP): 랜덤 폴리프로필렌

[0244] (Ad-NV1): 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 80°C)의 100질량부, 및 노볼락 에폭시 수지(미츠비시 화학사 제조, 상품명: jER154, 에폭시 당량=178)의 5질량부를 갖는 고형분량 15%의 톨루엔 용액 접착제

[0245] (Ad-NV2): 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 80°C)의 100질량부, 및 노볼락 에폭시 수지 jER154의 2질량부를 갖는 고형분량 15%의 톨루엔 용액 접착제

[0246] (Ad-NV3): 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 80°C)의 100질량부, 및 노볼락 에폭시 수지 jER154의 7질량부를 갖는 고형분량 15%의 톨루엔 용액 접착제

[0247] (Ad-NV4): 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 80°C)의 100질량부, 및 노볼락 에폭시 수지 jER154의 10질량부

를 갖는 고형분량 15%의 톨루엔 용액 접착제

- [0249] (Ad-NV5): 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 80°C)의 100질량부, 및 노볼락 에폭시 수지 jER154의 15질량부를 갖는 고형분량 15%의 톨루엔 용액 접착제
- [0250] (Ad-NV6): 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 140°C)의 100질량부, 및 노볼락 에폭시 수지 jER154의 5질량부를 갖는 접착제
- [0251] (Ad-BPNV): 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 80°C)의 100질량부, 및 비스페놀 A 구조를 갖는 페놀노볼락형 에폭시 수지(미츠비시 화학 제조, 상품명: jER157S70, 점도=80; 에폭시 당량=210)의 5질량부를 갖는 고형분량 15%의 톨루엔 용액 접착제
- [0252] (Ad-PN): 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 80°C)의 100질량부, 및 페녹시 수지(미츠비시 화학사 제조, 상품명: 에피코트 1001, 에폭시 당량=450)의 5질량부를 갖는 고형분량 15%의 톨루엔 용액 접착제
- [0253] (Ad-PP): 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(융점 140°C)의 100질량부를 갖는 접착제
- [0254] (SUS): 스테인레스 강박
- [0255] (AL): 알루미늄박
- [0256] 표 1에 나타내는 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예 1~15의 전지 외장용 적층체는 면 결함의 발생이 억제되어, 전해액이나 물에 접촉했을 때도 박리가 저감되며, 또한, 양호한 성형성을 갖는 것으로서, 비교예 1~5의 전지 외장용 적층체에 비해 우수한 특성(가공성·성형성, 기계적 강도, 약액·수내성)을 갖고 있었다.
- [0257] [실시예 16~24]
- [0258] 상기 실시예 3에 있어서, 제1 부식 방지층 및 제2 부식 방지층 내의 0.8질량%의 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 대신하여, 0.8질량%의 표 2 중에 나타내는 할로겐화 금속을 사용해 실시예 16~24의 검토를 행하였다. 평가 방법, 평가 기준은 실시예 1 등과 동일하다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

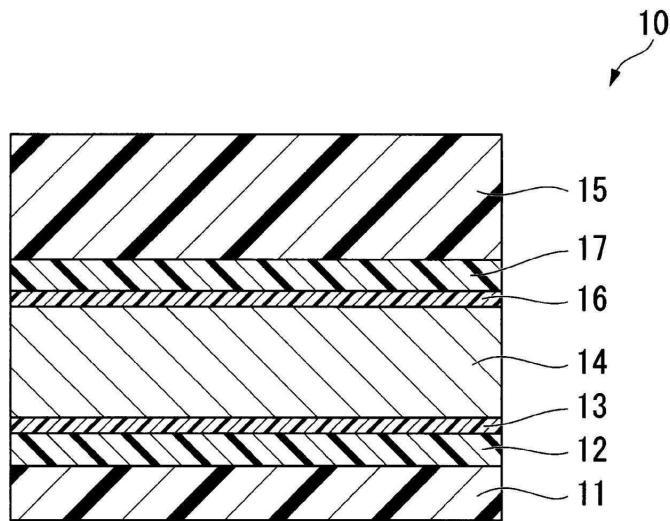
| | 할로겐화 금속 | 면결합 | 내전해 액성 | 수침지 후 | 성형성 |
|--------|-----------------|-----|-----------|----------|-----|
| 실시예 16 | FeF_3 | B | A | B | A |
| 실시예 17 | MnF_3 | B | A | B | A |
| 실시예 18 | MnCl_2 | B | B | B | A |
| 실시예 19 | CrF_3 | B | A | B | A |
| 실시예 20 | CrCl_3 | B | B | B | A |
| 실시예 21 | ZrCl_3 | B | B | B | A |
| 실시예 22 | TiCl_4 | B | B | B | A |
| 실시예 23 | CaCl_2 | B | C | C | A |
| 실시예 24 | AlCl_4 | B | C | C | A |

[0259]

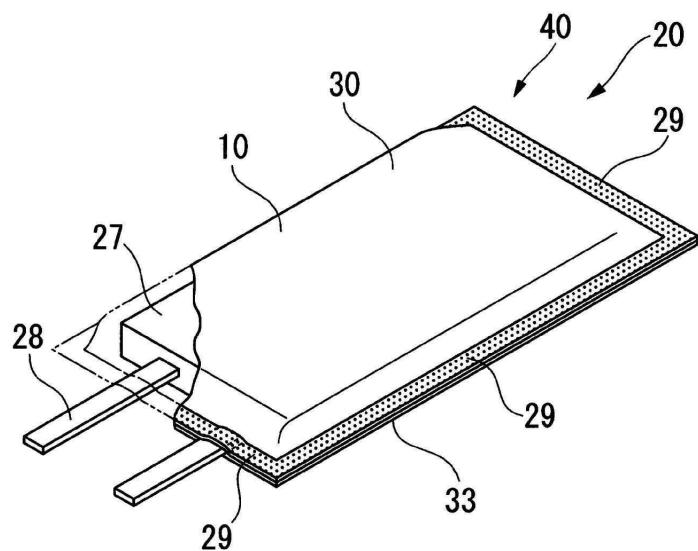
- [0260] 표 2에 나타내는 결과로부터, 할로겐화 금속 화합물로서 각종 화합물을 사용한 경우에도, 본 발명의 효과가 얻어진다는 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1

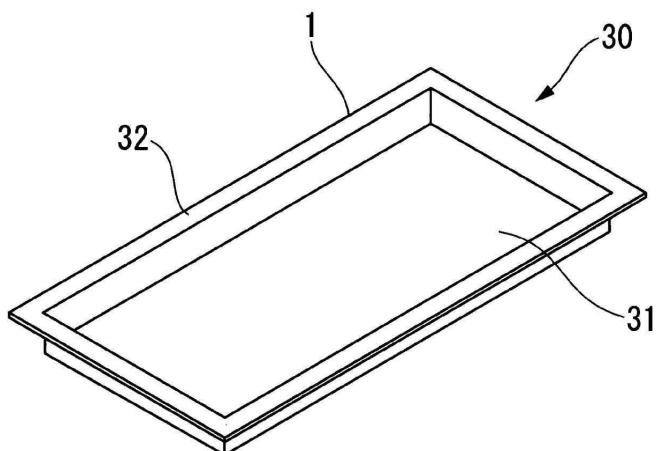


도면2

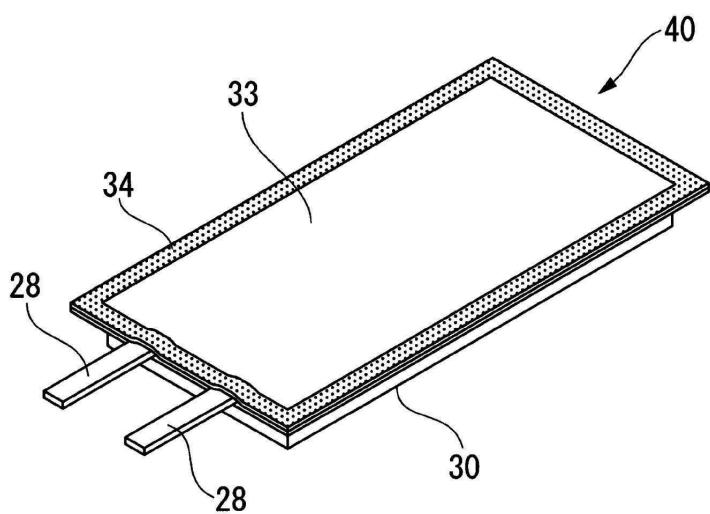


도면3

(a)

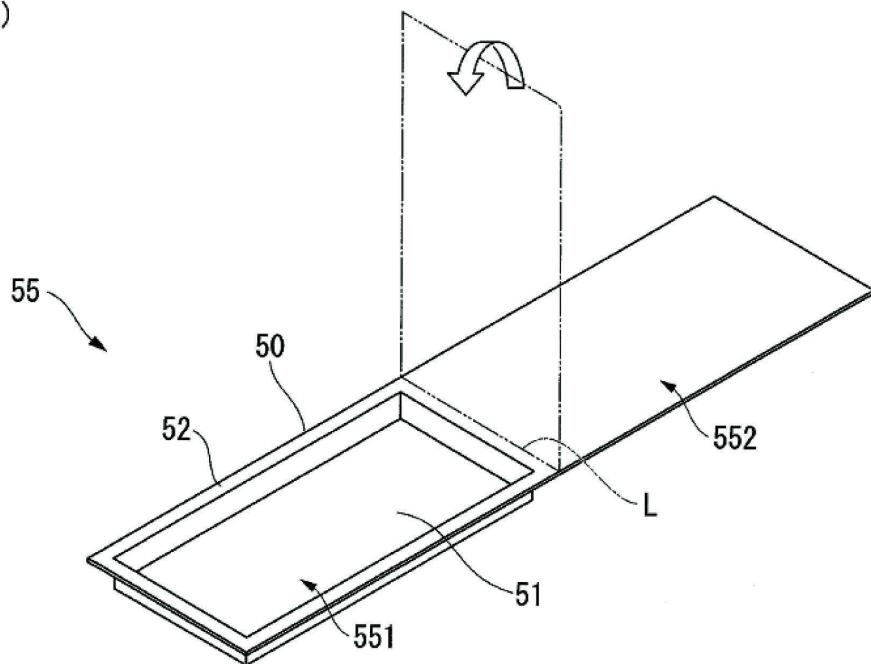


(b)



도면4

(a)



(b)

