



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201323200 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：101141333

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 07 日

(51)Int. Cl.：

B32B15/088 (2006.01)

B32B15/20 (2006.01)

B65D65/40 (2006.01)

H01M2/02 (2006.01)

(30)優先權：2011/11/07 日本

2011-243576

2011/11/07 日本

2011-243577

2011/11/07 日本

2011-243578

2011/11/07 日本

2011-243580

2011/11/07 日本

2011-243581

(71)申請人：凸版印刷股份有限公司 (日本) TOPPAN PRINTING CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大野直人 OONO, NAOTO (JP)；西嶋一樹 NISHIJIMA, KAZUKI (JP)；村田光司

MURATA, KOJI (JP)；荻原悠 OGIHARA, YU (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：5 共 129 頁

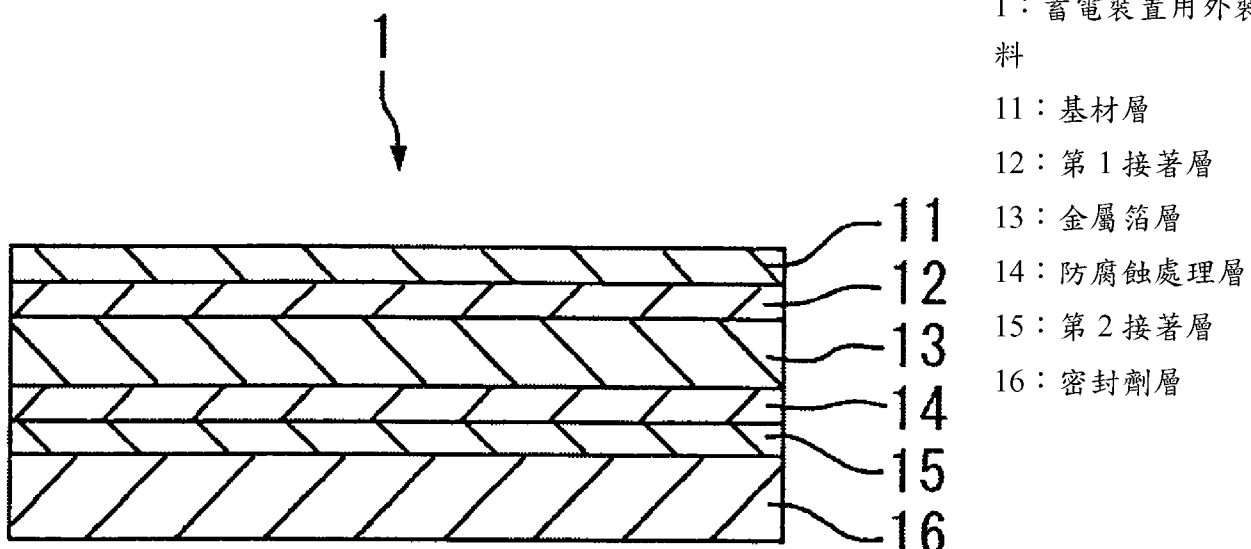
(54)名稱

蓄電裝置用外裝材料

EXTERIOR MATERIAL FOR ELECTRICAL ENERGY STORAGE DEVICE

(57)摘要

一種蓄電裝置用外裝材料，係於基材層的任一面側具備依序積層的至少第 1 接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第 2 接著層及密封劑層，前述基材層係由聚醯胺薄膜形成，且含有選自包含顏料及填料之群組中的 1 種以上；前述基材層中之前述顏料的含量為 50 質量%以下，且前述顏料及前述填料的合計含量為 1~80 質量%。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201323200 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：101141333

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 07 日

(51)Int. Cl.：

B32B15/088 (2006.01)

B32B15/20 (2006.01)

B65D65/40 (2006.01)

H01M2/02 (2006.01)

(30)優先權：2011/11/07 日本

2011-243576

2011/11/07 日本

2011-243577

2011/11/07 日本

2011-243578

2011/11/07 日本

2011-243580

2011/11/07 日本

2011-243581

(71)申請人：凸版印刷股份有限公司 (日本) TOPPAN PRINTING CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大野直人 OONO, NAOTO (JP)；西嶋一樹 NISHIJIMA, KAZUKI (JP)；村田光司

MURATA, KOJI (JP)；荻原悠 OGIHARA, YU (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：5 共 129 頁

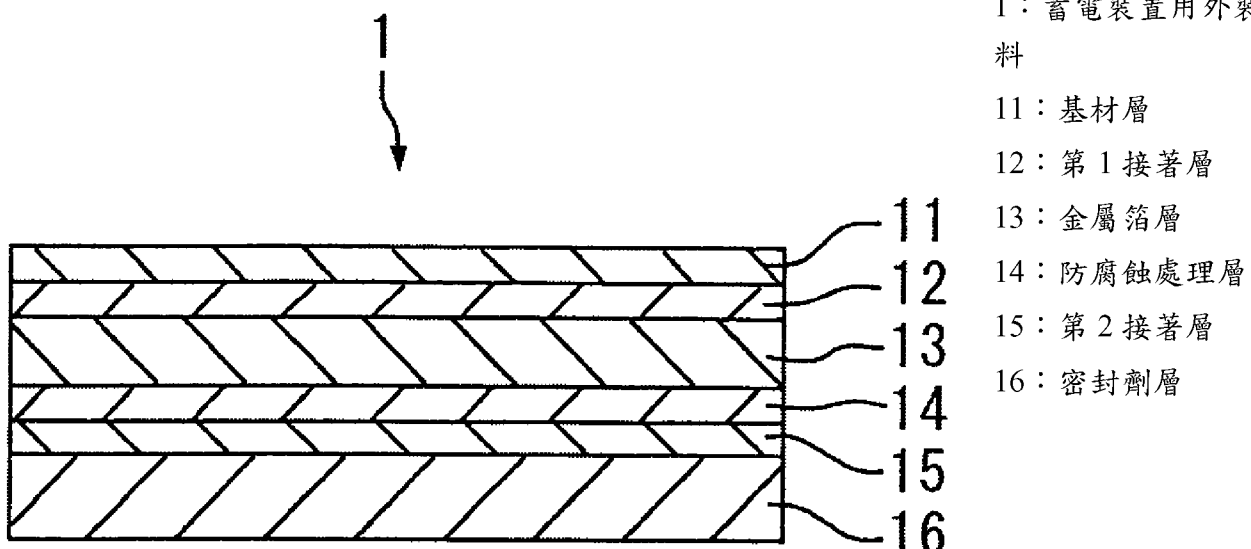
(54)名稱

蓄電裝置用外裝材料

EXTERIOR MATERIAL FOR ELECTRICAL ENERGY STORAGE DEVICE

(57)摘要

一種蓄電裝置用外裝材料，係於基材層的任一面側具備依序積層的至少第 1 接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第 2 接著層及密封劑層，前述基材層係由聚醯胺薄膜形成，且含有選自包含顏料及填料之群組中的 1 種以上；前述基材層中之前述顏料的含量為 50 質量%以下，且前述顏料及前述填料的合計含量為 1~80 質量%。



發明專利說明書

PD1129359(11)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101141337

※申請日：101.11.7

※IPC 分類：

B32B 15/88 (2006.01)
 B32B 15/88 (2006.01)
 B32B 15/88 (2006.01)
 H01M 2/62 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

蓄電裝置用外裝材料

EXTERIOR MATERIAL FOR ELECTRICAL ENERGY STORAGE DEVICE

二、中文發明摘要：

一種蓄電裝置用外裝材料，係於基材層的任一面側具備依序積層的至少第1接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第2接著層及密封劑層，前述基材層係由聚醯胺薄膜形成，且含有選自包含顏料及填料之群組中的1種以上；前述基材層中之前述顏料的含量為50質量%以下，且前述顏料及前述填料的合計含量為1~80質量%。

三、英文發明摘要：

An exterior material for an electrical energy storage device, includes: a base material layer formed by a polyamide film, including one or more compounds selected from the group consisting of a colorant and a filler. The base material layer is provided with a first adhesion layer, a metal thin film layer, a corrosion protection layer, a second adhesion layer, and a sealant layer, which are sequentially laminated on a face of the base material layer. The content of the colorant is less than or equal to 50% by mass with respect to the base material layer, and the total content of the colorant and the filler is 1% to 80% by mass with respect to the base material layer.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 蓄電裝置用外裝材料 |
| 11 | 基材層 |
| 12 | 第 1 接著層 |
| 13 | 金屬箔層 |
| 14 | 防腐蝕處理層 |
| 15 | 第 2 接著層 |
| 16 | 密封劑層 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種蓄電裝置用外裝材料。

本案係基於2011年11月7日申請之日本特願2011-243576號、2011年11月7日申請之日本特願2011-243577號、2011年11月7日申請之日本特願2011-243578號、2011年11月7日申請之日本特願2011-243580號及2011年11月7日申請之日本特願2011-243581號，主張其優先權，將其內容援用於此。

【先前技術】

作為行動電話、筆記型電腦等行動終端裝置、數位相機、衛星、電動車等所使用的蓄電裝置，例如周知為可達超薄型化、小型化的鋰離子電池。此種蓄電裝置中，正極材料、負極材料、隔離板、電解液等的內容物係容納於將蓄電裝置用外裝材料(以下有僅稱為「外裝材料」)成型為既定形狀而成的外裝體內；作為外裝體，以往係使用對金屬板等進行壓製成型而成的金屬製罐型外裝體，而由形狀的自由度高、易達輕量化言之，近來則廣泛使用對具有鋁箔的積層薄膜(例如基材層/第1接著層/鋁箔層/第2接著層/密封劑層之類的構造)進行冷成型而成的積層薄膜型外裝體。

使用積層薄膜作為外裝材料的蓄電裝置係藉由對積層薄膜利用冷成型進行深引伸形成凹部，並於前述凹部內容納裝置用內容物，再利用熱封將周緣部熱密封而製造。此種蓄電裝置，隨著前述凹部加深，內容物的容納

量增加，能量密度提高。因此，基材層適合使用以形成更深的凹部為目的而具有優良成型性的聚醯胺薄膜(例如專利文獻1、2、5)。

另一方面，於冷成型中，係一面在成型模具的成型部分導入外裝材料，一面進行拉伸達某種程度而形成凹部。此時，如未在成型模具的成型部分充分導入外裝材料，外裝材料便被過度拉伸而發生金屬箔層的薄膜化等，其結果，便有在金屬箔層上產生裂痕或針孔的問題。尤其是冷成型中的成型深度愈深，發生此問題的可能性愈高。

此外，愈將凹部加深，深引伸後於恆溫恆濕、高溫等環境下發生基材層與金屬箔層的部分剝離、針孔等之缺陷的可能性愈高。

為抑制使用時之電池的溫度上升，亦已知有使基材層或第1接著層含有碳黑等黑體材料、或於基材層與第1接著層之間設置含有黑體材料的黑體材料層的外裝材料(專利文獻3)。

惟，前述外裝材料並未考量到抑制外裝材料之深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下發生缺陷的情況，而未獲得充分的可靠度。

再者，聚醯胺薄膜不具有充分的電解液耐性。因此，於積層多個蓄電裝置而使用時等，若一蓄電裝置發生破損漏出電解液，便有附著於其他蓄電裝置的外裝材料的電解液致使基材層溶解，並腐蝕內側的鋁箔層之虞。又其刮痕抗性不充分，於操作處理時劃傷基材層，且設

計性、耐久性等下降。更且，愈將凹部加深，於深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下發生基材層與金屬箔層部分剝離、或於基材層產生針孔等之缺陷的可能性愈高。

且，前述外裝材料難以識別偽造附加於真品的外表面之標籤或印字等的偽造品。

作為提高基材層的電解液耐性及刮痕抗性的外裝材料，已知有例如由外側起依序積層基材層/金屬箔層/熱接著性樹脂層，且前述基材層包含由外側起積層雙軸拉伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜及雙軸拉伸聚醯胺薄膜之積層薄膜的外裝材料(專利文獻4)。

然，就前述外裝材料而言，如將凹部加深，於深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下，便發生基材層、或基材層與金屬箔層之間的剝離、針孔等缺陷，可靠度不充分。又，前述外裝材料難以識別偽造附加於外裝材料表面之標籤或印字等的偽造品。

另一方面，為防止偽造，還已知有使基材層或第1接著層含有顏料等的外裝材料(專利文獻5)。由於前述外裝材料係藉由利用前述顏料的著色對外裝材料本身賦予識別力，附加於外裝材料表面的標籤或印字等即便被偽造亦能識別出真品。

然，前述外裝材料不易獲得優良的電解液耐性及刮痕抗性，且於外裝材料的深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下發生剝離或針孔等缺陷，可靠度不充分。

另，專利文獻5中亦揭示，以進一步提高外裝材料的成型性為目的，而於基材層的外表面上形成無光清漆

(matt varnish)層。前述無光清漆層係由纖維素系、氯乙烯-乙酸乙酯系、變性聚烯烴系、橡膠系、丙烯酸系、胺基甲酸酯系等烯烴系或醇酸系合成樹脂與二氧化矽系、高嶺土系等消光劑形成。

但是，縱然設置前述無光清漆層，仍難以充分控制基材層的電解液導致的劣化。且，外裝材料的深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下之缺陷的抑制亦不充分。

再者，於外裝材料的表面利用塗布等設置新層時，由於增加一階段步驟，發生塗布脫落、銀點等缺陷的可能性增高，因此，重要的是能夠盡可能容易檢測出前述缺陷。

近來，蓄電裝置其對電動車等大型用途的應用增廣，由所謂擬輸出大電流的電池性能方面言之，便要求進一步提高能量密度。

因此，便企盼有一種可於成型時形成更深的凹部而未產生裂痕或針孔的外裝材料。

此外，能量密度愈提高，在使用中蓄電裝置愈容易形成高溫，因此外裝材料亦要求優良的放熱性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本特開2000-334891號公報

[專利文獻2]日本特開2001-93482號公報

[專利文獻3]日本特開2011-96552號公報

[專利文獻4]日本專利第4559547號公報

[專利文獻5]日本特開2011-54563號公報

【發明內容】**[發明欲解決之課題]**

本發明係以提供一種可得優良成型性，且放熱性亦優異的蓄電裝置用外裝材料為第一目的。

本發明係以提供一種於深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下不易發生層間剝離等缺陷而具有高可靠度的蓄電裝置用外裝材料為第二目的。

本發明係以提供一種具有優良的電解液耐性及刮痕抗性，於深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下不易產生剝離或針孔等缺陷而具有優良可靠度，甚而防偽造力高的蓄電裝置用外裝材料為第三目的。

本發明係以提供一種於深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下不易發生部分剝離等缺陷而具有高可靠度及優良電解液耐性的蓄電裝置用外裝材料為第四目的。

本發明係以提供一種電解液耐性優良，且於製造時容易檢測出缺陷的(可得優良缺陷檢測性)蓄電裝置用外裝材料為第五目的。

[解決課題之手段]

本發明第1形態之蓄電裝置用外裝材料，係具有：具備於其任一面依序積層的至少第1接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第2接著層及密封劑層，由聚醯胺薄膜形成，且含有選自包含顏料及填料之群組中的1種以上的基材層，前述基材層中之前述顏料的含量為50質量%以下，且前述顏料及前述填料的合計含量為1~80質量%。

以本發明第1形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳

的是前述填料為無機填料。

以本發明第1形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是前述金屬箔層為鋁箔。

以本發明第1形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是具備形成於前述金屬箔層與前述基材層接觸的面的防腐蝕處理層。

本發明第2形態之蓄電裝置用外裝材料係一種以具有：具備於其任一面依序積層的至少第1接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第2接著層及密封劑層的基材層，且於前述第1接著層含有1~50質量%之選自包含顏料及填料之群組中的1種以上為特徵之蓄電裝置用外裝材料。

以本發明第2形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是前述填料為無機填料。

以本發明第2形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是前述基材層為聚醯胺薄膜。

以本發明第2形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是前述金屬箔層為鋁箔。

以本發明第2形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是具備形成於前述金屬箔層與前述基材層接觸的面的防腐蝕處理層。

本發明第3形態之蓄電裝置用外裝材料具備基材層、於前述基材層的任一面依序積層的至少第1接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第2接著層及密封劑層，其中該基材層係由具備自內側向外表面依序積層的聚醯胺薄膜、第3接著層及聚酯薄膜的積層薄膜形成，且於前述第3

接著層含有1~40質量%之填料，並將前述第3接著層著色。

以本發明第3形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是於前述第1接著層含有1~40質量%之填料。

以本發明第3形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是於前述基材層的外表面形成有凹凸。

以本發明第3形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是前述金屬箔層為鋁箔。

以本發明第3形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是具備形成於前述金屬箔層與前述基材層接觸的面的防腐蝕處理層。

本發明第4形態之蓄電裝置用外裝材料具有：基材層，其具有第1面與第2面，並具備於前述第1面依序積層的至少第1接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第2接著層及密封劑層；以及基材保護層，其積層於前述基材層的前述第2面，並含有由選自包含於側鏈具有具羥基之基的聚酯多元醇及丙烯酸多元醇之群組中的至少1種、與脂肪族系異氰酸酯硬化劑形成的胺基甲酸酯樹脂，且於前述第1接著層含有1~50質量%之選自包含顏料及填料之群組中的1種以上。

以本發明第4形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是前述基材保護層之胺基甲酸酯樹脂的玻璃轉移溫度 T_g 為 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

以本發明第4形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是前述第1接著層所含有的填料為無機填料。

以本發明第4形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是前述基材層為聚醯胺薄膜。

以本發明第4形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是前述金屬箔層為鋁箔。

以本發明第4形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是具備形成於前述金屬箔層與前述基材層接觸的面的防腐蝕處理層。

本發明第5形態之蓄電裝置用外裝材料具有：基材層，其具有第1面與第2面，並具備於前述第1面依序積層的至少第1接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第2接著層及密封劑層；以及基材保護層，其積層於前述基材層的前述第2面，並由選自包含於側鏈具有具羥基之基的聚酯多元醇及丙烯酸多元醇之群組中的至少1種、與脂肪族系異氰酸酯硬化劑所形成，且於前述基材保護層含有0.01~80質量%之以與前述基材保護層除外之積層部分的顏色相異的顏色將前述基材保護層著色的著色成分。

以本發明第5形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是前述基材層為聚醯胺薄膜。

以本發明第5形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是前述金屬箔層為鋁箔。

以本發明第5形態之蓄電裝置用外裝材料而言，較佳的是具備形成於前述金屬箔層與前述基材層接觸的面的防腐蝕處理層。

[發明之效果]

本發明之第1形態之蓄電裝置用外裝材料可得優良

成型性，且放熱性亦優異。

本發明之第2形態之蓄電裝置用外裝材料其於深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下不易發生層間剝離等缺陷並具有高可靠度。

本發明之第3形態之蓄電裝置用外裝材料具有優良的電解液耐性及刮痕抗性，且於深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下不易產生剝離或針孔等缺陷而具有優良的可靠度，甚而防偽造力高。

本發明之第4形態之蓄電裝置用外裝材料具有於深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下不易發生部分剝離等缺陷的高可靠度及優良的電解液耐性。

本發明之第5形態之蓄電裝置用外裝材料可得優良的電解液耐性，且於製造時容易檢測出缺陷(可得優良的缺陷檢測性)。

【實施方式】

[實施發明之形態]

本說明書中，所謂「(甲基)丙烯酸」係指丙烯酸或甲基丙烯酸，對於其他化合物亦同。

以下示出本發明第一實施形態之蓄電裝置用外裝材料的一例並詳細說明。

本發明第一實施形態之蓄電裝置用外裝材料1(以下簡稱為「外裝材料1」)係為如第1圖所示，於基材層11的第1面依序積層第1接著層12、金屬箔層13、防腐蝕處理層14、第2接著層15及密封劑層16而成的積層體。外裝材料1在作為蓄電裝置用外裝材料使用之際，係以基材層11

成為最外層、密封劑層 16 成為最內層的方式使用。

(基材層 11)

基材層 11 係發揮賦予製造蓄電裝置時之密封步驟中的耐熱性，並抑制成型加工或流通之際可能發生之針孔的產生的作用；又發揮賦予金屬箔層 13 與二次電池內之其他金屬的絕緣性及電池製造時之外裝材料熱密封時的耐熱性。

基材層 11 係由聚醯胺薄膜形成。

形成基材層 11 的聚醯胺薄膜可為拉伸薄膜或未拉伸薄膜。另，聚醯胺薄膜可作成單層薄膜或積層薄膜。

作為形成聚醯胺薄膜的聚醯胺樹脂，可列舉尼龍 6、尼龍 11、尼龍 12、尼龍 66、尼龍 610、尼龍 612 等。

此外，在基材層 11 中，為了提升基材層表面的平滑性及外裝材料的放熱性，係含有選自包含顏料及填料之群組中的 1 種以上。其中，由基材層表面的平滑性及外裝材料的放熱性更加良好言之，較佳使其含有填料。

顏料可為有機顏料或無機顏料、或者彼等之混合物。填料可為有機填料或無機填料、或者彼等之混合物。

就顏料的種類而言，只要處於不損及基材層 11 之功能的範圍則未特別限定。

作為有機顏料，例如可列舉偶氮系、酞菁素系、喹吡酮系、蔥醌系、雙呋啉系、靛藍-硫靛藍系、迫位酮-茈系、異假吲哚(isoindolenine)系等；作為無機顏料，可列舉碳黑系、氧化鈦系、鎘系、鉛系、氧化鉻系等，其他則可列舉雲母(mica)之微粉末、魚鱗箔等。

作為有機顏料之具體例，例如可列舉以下顏料：

黃色：異吡啶酮、異吡啶啉、喹啉黃、蔥醌(黃烷士林(flavanethrone))、偶氮甲鹼、二苯并吡喃等。

橙色：二酮吡咯并吡咯、茈、蔥醌、迫位酮、喹吖酮等。

紅色：蔥醌、喹吖酮、二酮吡咯并吡咯、茈、靛類染料等。

紫色：喹啉(雙喹啉)、喹吖酮、茈、靛類染料、蔥醌、二苯并吡喃、苯并咪唑酮、紫蔥酮等。

藍色：酞菁素、蔥醌、靛類染料等。

綠色：酞菁素、茈、偶氮甲鹼等。

作為無機顏料之具體例，例如可列舉以下顏料：

白色：氧化鋅、鉛白、鋅鋇白、二氧化鈦、沉降性硫酸鋇、重晶石粉等。

紅色：鉛丹、氧化鐵紅等。

黃色：黃鉛、鋅黃(鋅黃1種、鋅黃2種)等。

藍色：群青青、普魯士藍(鐵氰化鉀)等。

黑色：碳黑等。

作為填料，例如可列舉聚乙烯、聚丙烯、酚樹脂、丙烯酸樹脂等樹脂填料、二氧化矽、石墨等。作為填料的形狀，可列舉片狀、真球狀、中空狀、纖維狀、不定形等。

作為填料，由提升基材層表面的平滑性及外裝材料的放熱性言之，較佳為無機填料。

基材層11所含之顏料及填料可為1種或2種以上。

就基材層 11(100 質量%)中之顏料及填料的合計含量，由基材層 11 表面的平滑性及外裝材料 1 的放熱性優良言之，係為 1 質量%以上，較佳為 5 質量%以上。另外，就前述顏料及填料的合計含量，由可得優良接著性言之，係為 80 質量%以下，較佳為 50 質量%以下，更佳為 20 質量%以下。

就基材層 11(100 質量%)中之顏料的含量，由能以優良接著性接著基材層 11 與第 1 接著層 12 言之，係為 50 質量%以下，較佳為 20 質量%以下。就前述顏料的含量，由提升基材層 11 表面的平滑性及外裝材料 1 的放熱性言之，較佳為 1 質量%以上，更佳為 5 質量%以上。

就基材層 11(100 質量%)中之填料的含量，由提升基材層 11 與第 1 接著層 12 的接著性言之，較佳為 50 質量%以下，更佳為 20 質量%以下。就前述填料的含量，由提升基材層 11 表面的平滑性及外裝材料 1 的放熱性言之，較佳為 1 質量%以上，更佳為 5 質量%以上。

基材層 11 的厚度較佳為 6~40 μm ，更佳為 10~30 μm 。當基材層 11 的厚度為下限值(6 μm)以上時，耐針孔性、絕緣性提升；基材層 11 的厚度為上限值(40 μm)以下時，則成型性提升。

(第 1 接著層 12)

第 1 接著層 12 係形成於基材層 11 與金屬箔層 13 之間。第 1 接著層 12 不單具有供強固接著基材層 11 與金屬箔層 13 所需之密接力，還要求有供防護冷成型之際因基材層 11 致使金屬箔層 13 破裂的追蹤性(縱使構件變形、伸縮，

仍可於構件上確實形成第1接著層而未發生剝離用之性能)等。

作為形成第1接著層12的接著成分，可列舉以聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇等多元醇為主劑、以芳香族系或脂肪族系異氰酸酯為硬化劑的二液硬化型聚胺基甲酸酯系接著劑等。

作為聚酯多元醇，例如可列舉使二元酸的1種以上與二醇的1種以上反應所得之聚酯多元醇。

作為二元酸，例如可列舉丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸等脂肪族系二元酸；間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族系二元酸等。

作為二醇，例如可列舉乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、甲基戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十二烷二醇等脂肪族系二醇；環己二醇、氫化二甲苯二醇等脂環族系二醇；二甲苯二醇等芳香族系二醇等。

作為聚酯多元醇，亦可使用使前述聚酯多元醇之兩末端的羥基與2官能以上之異氰酸酯化合物的1種以上反應進行鏈伸長所得之聚酯胺基甲酸酯多元醇。

作為2官能以上之異氰酸酯化合物，例如可列舉2,4-或2,6-甲伸苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基亞甲二異氰酸酯、亞甲二異氰酸酯、異伸丙二異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯、2,2,4-或2,4,4-三甲基六亞甲二異氰酸酯、1,6-六亞甲二異氰酸酯、甲基環己二異氰

酸酯、異佛酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基亞甲二異氰酸酯、亞異丙基二環己基-4,4'-二異氰酸酯等。又可為使用此等異氰酸酯化合物之加合物、二縮脲體、三聚異氰酸酯體進行鏈伸長所得之聚酯胺基甲酸酯多元醇。

作為聚醚多元醇，例如可列舉聚乙二醇、聚丙二醇等、或使彼等與前述異氰酸酯化合物作用進行鏈伸長所得之聚醚胺基甲酸酯多元醇等。

作為丙烯酸多元醇，例如可列舉以源自(甲基)丙烯酸之重複單元為主成分的共聚物。

作為與(甲基)丙烯酸共聚合之成分，例如可列舉(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯等含羥基之丙烯酸單體；(甲基)丙烯酸烷基酯系單體(作為烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、2-乙基己基、環己基等)；(甲基)丙烯酸醯胺、N-烷基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酸醯胺(作為烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、2-乙基己基、環己基等)、N-烷氧基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二烷氧基(甲基)丙烯酸醯胺(作為烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、丁氧基、異丁氧基等)、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-苯基(甲基)丙烯酸醯胺等含醯胺基之單體；環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、烯丙基環氧丙基醚等含環氧丙基之單體；(甲基)丙烯酸醯氧丙基三甲氧基矽烷、(甲基)丙烯酸醯氧丙基三乙氧基矽烷等含矽烷之單體；(甲基)丙烯酸醯氧丙基異氰酸酯等含異氰酸酯基之單體。

使用於第1接著層12的形成的多元醇可以依據所要求之功能或性能來使用，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

藉由在前述主劑中使用異氰酸酯系化合物作為硬化劑，便形成聚胺基甲酸酯樹脂。作為用作硬化劑的異氰酸酯系化合物，例如可列舉與列舉為鏈伸長劑之化合物相同的化合物。

第1接著層12之前述主劑中之硬化劑的異氰酸酯基相對於羥基的莫耳比(NCO/OH)較佳為1~10，更佳為2~5。

欲獲得所要之接著強度、加工性等，或縱使設有第1接著層12的構件變形、伸縮，仍可於構件上確實形成第1接著層12而未發生剝離(獲得追蹤性)，為此，第1接著層12的厚度較佳為1~10 μm ，更佳為2~6 μm 。

(金屬箔層13)

作為金屬箔層13，可使用鋁、不鏽鋼等的各種金屬箔，而由防濕性、延展性等加工性、成本方面言之，較佳為鋁箔。

作為鋁箔，例如可使用周知之軟質鋁箔，為獲得所要之耐針孔性及成型時的延展性，較佳為含鐵之鋁箔。鋁箔(100質量%)中之鐵的含量較佳為0.1~9.0質量%，更佳為0.5~2.0質量%。當鐵的含量為下限值(0.1質量%)以上時耐針孔性、延展性提升；鐵的含量為上限值(9.0質量%)以下時，則柔軟性提升。

又，作為鋁箔，為了對外裝材料賦予成型時所要之延展性，更佳為實施過退火處理的軟質鋁箔。

就金屬箔層13的厚度，為獲得所要之阻隔性、耐針孔性、加工性，較佳為9~200 μm ，更佳為15~150 μm 。

特佳之金屬箔層13為厚度15~150 μm 之經退火處理的軟質鋁箔。具體而言，較佳為JIS規格中的8021材、8079材。

對於使用於金屬箔層13的鋁箔，為獲得所要之電解液耐性，係以實施有脫脂處理為佳。另，為簡化製造步驟，較佳為表面未經蝕刻的鋁箔。

作為脫脂處理，如大致加以區分，則可分為濕式脫脂處理及乾式脫脂處理，而為簡化製造步驟，較佳為乾式脫脂處理。

作為乾式脫脂處理，例如可列舉在對鋁箔實施退火處理的步驟中，延長其處理時間藉以進行脫脂處理之方法。當進行用以使鋁箔軟質化所實施的退火處理之際，在同時進行的脫脂處理程度下可得到充分的電解液耐性。此外，除前述脫脂處理以外，還可列舉火焰處理、電暈處理等。更且，還可採用藉由照射特定波長紫外線所產生的活性氧將汙染物質氧化分解及去除的脫脂處理。

作為濕式脫脂處理，例如可列舉酸脫脂或鹼脫脂等。

作為酸脫脂所使用的酸，例如可列舉硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等無機酸。此等酸可單獨使用1種，亦可併用2種以上。作為鹼脫脂所使用的鹼，則例如可列舉蝕刻效果高的氫氧化鈉等。又可列舉弱鹼系或摻混有界面活性劑的材料。

濕式脫脂處理係以浸漬法或噴霧法進行。

(防腐蝕處理層 14)

防腐蝕處理層 14 係發揮使金屬箔層 13 與第 2 接著層 15 強固地密接，同時保護金屬箔層 13 免於電解液或電解液所產生的氫氟酸的作用。

防腐蝕處理層 14 係為對金屬箔層 13 例如進行熱水改質(modification)處理、陽極氧化處理、化成處理或此等處理組合而成之處理而形成於金屬箔層 13 上的層。

作為由熱水改質處理所形成的層，例如可列舉在添加有三乙醇胺的沸水中對鋁箔實施浸漬處理之由勃姆體(boehmite)處理形成的層。作為由陽極氧化處理所形成的層例如可列舉由耐酸鋁處理形成的層。作為由化成處理所形成的層，例如可列舉由鉻酸鹽處理、鋇處理、鈦處理、釩處理、鉬處理、磷酸鈣處理、氫氧化鋇處理、鈾處理、鈳處理或此等組合而成之處理所形成的層。另，由此等化成處理所形成的層並未限於由濕式型處理所形成的層，亦可為應用「將此等處理劑與樹脂成分混合、塗布之方法」的處理所形成的層。

以上，此等防腐蝕處理當中，由使其效果達到最大限度以及廢液處理之觀點，較佳為由塗布型鉻酸鹽處理所形成的層。

此外，防腐蝕處理層 14，除上述由化成處理所形成的層以外，還可為僅用單純的塗布手法所形成的層。具體而言，可列舉具有鋁的防腐蝕效果(抑制劑效果)，且塗布含有平均粒徑 100nm 以下之氧化鈾等稀土元素系氧

化物的溶膠的處理液作為環保材料，並加以乾燥所形成的層等。如此一來，便能以一般的塗布方法對金屬箔賦予防腐蝕效果。

(第2接著層15)

第2接著層15係為接著防腐蝕處理層14與密封劑層16的層。外裝材料1其根據第2接著層15的種類，可大體區分為熱積層構造與乾燥積層構造此2種。

若為乾燥積層構造時，形成第2接著層15的成分可使用與列舉為第1接著層12之接著劑相同的接著劑。此時，為抑制電解液所致之膨潤或氫氟酸所致之水解，所使用之接著劑必需使用具不易水解之骨架的主劑、提升交聯密度等將組成最佳化。

舉例言之，作為提升交聯密度之手法，可列舉使用二聚脂肪酸、二聚脂肪酸之酯或氫化物、二聚脂肪酸之還原二醇、二聚脂肪酸之酯或氫化物之還原二醇之方法。「二聚脂肪酸」係指使各種不飽和脂肪酸二聚化所得之酸，作為其結構，可列舉非環型、單環型、多環型、芳香環型。作為用作形成第2接著層15之接著劑的聚酯多元醇的原料的多元酸並未特別限定。另，作為二聚脂肪酸之起始物質的脂肪酸亦未特別限定。此外，還能以此種二聚脂肪酸為必須成分，並導入以一般聚酯多元醇使用之類的二元酸。

作為針對前述主劑的硬化劑，可採用能作為聚酯多元醇的鏈伸長劑使用的異氰酸酯化合物。藉此，接著劑塗膜的交聯密度提高，可達溶解性或膨潤性的提升，同

時胺基甲酸酯基濃度提高而可望提升密接性。

若為熱積層構造時，作為形成第2接著層15的成分，較佳為聚烯烴系樹脂以酸接枝變性所得之酸變性聚烯烴系樹脂。作為聚烯烴系樹脂，例如可列舉低密度、中密度、高密度聚乙烯；乙烯- α 烯烴共聚物；同元、嵌段或隨機聚丙烯；丙烯- α 烯烴共聚物等。前述聚烯烴系樹脂可單獨使用1種，亦可併用2種以上。作為供進行接枝變性的酸，可列舉羧酸、環氧化合物、酸酐等，較佳為馬來酸酐。

作為構成第2接著層15的成分，為了使電解液可滲透亦能容易維持密封劑層16與金屬箔層13的密接力，較佳為聚烯烴系樹脂以馬來酸酐接枝變性所得之馬來酸酐變性聚烯烴系樹脂，尤佳為馬來酸酐變性聚丙烯。

當利用擠製成型形成第2接著層15時，擠製成型時所產生的應力等會使接著樹脂易於朝MD方向（機械方向）配向。此時，為緩和各向異性，係於第2接著層15中摻混彈性體為佳。

作為摻混於第2接著層15的彈性體，可列舉烯烴系彈性體、苯乙烯系彈性體。為提高彈性體與接著樹脂的相容性，並提升緩和第2接著層15的各向異性之效果，所摻混之彈性體的平均粒徑較佳為200nm以下。再者，前述平均粒徑係利用電子顯微鏡，拍攝放大彈性體組成物的剖面後的照片，並透過影像解析量測分散之交聯橡膠成分的平均粒徑來測定。

此等彈性體可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

於第2接著層15中摻混前述彈性體時，第2接著層15(100質量%)中之前述彈性體的摻混量較佳為1~25質量%，更佳為10~20質量%。當彈性體的摻混量為下限值(1質量%)以上時，彈性體與接著樹脂的相溶性提升，且緩和第2接著層15的各向異性之效果提升；彈性體的摻混量為上限值(25質量%)以下時，則容易抑制第2接著層15由電解液膨潤的情況。

第2接著層15亦可使用前述接著樹脂分散於有機溶劑而成的分散型接著樹脂液來形成。

第2接著層15的厚度較佳為1~40 μm ，更佳為5~20 μm 。
(密封劑層16)

密封劑層16係為外裝材料1的內層，即電池組裝時經受熱熔接的層。亦即，密封劑層16係包含熱熔接性薄膜的層。

作為構成密封劑層16之薄膜的成分，可列舉聚烯烴系樹脂、聚烯烴系樹脂以馬來酸酐等接枝變性所得之酸變性聚烯烴系樹脂。其中，為獲得水蒸氣阻隔性優良、不會因熱封而過度破損且容易形成電池形態的密封劑層，較佳為聚烯烴系樹脂，尤佳為聚丙烯。作為聚丙烯，可列舉第2接著層15中所例示的聚丙烯。

密封劑層16亦可由混有前述各種樹脂的薄膜形成。

密封劑層16可為單層薄膜或多層薄膜。

當密封劑層16使用由擠製成型形成的薄膜時，由於有朝前述薄膜的擠製方向配向的傾向，為緩和配向所產生的各向異性，亦可於密封劑層16中摻混彈性體。藉此

，便容易抑制對外裝材料1進行冷成型形成凹部之際密封劑層16發生白化的情況。

作為摻混於密封劑層16的彈性體，可使用與「列舉為摻混於第2接著層15的彈性體之材料」相同的材料，其較佳形態亦同。

若密封劑層16為積層薄膜時，可僅於其任一層中摻混彈性體，亦可於所有的層中摻混。舉例來說，當密封劑層16為隨機聚丙烯/嵌段聚丙烯/隨機聚丙烯之3層構造時，彈性體可僅於嵌段聚丙烯層中摻混，亦可僅於隨機聚丙烯層中摻混，還可於隨機聚丙烯層與嵌段聚丙烯層兩者中摻混。

此外，密封劑層16中，以賦予平滑性為目的還可摻混有滑劑。藉此，即容易抑制「當利用冷成型在外裝材料1形成凹部之際，在外裝材料1中形成延伸率高的凹部的邊或角的部分被過度拉伸」的情況。因此，便容易抑制「金屬箔層13與第2接著層15之間發生剝離、或在密封劑層16與第2接著層15發生因裂痕所致之破裂或白化」的情況。

於密封劑層16中摻混滑劑時，密封劑層16(100質量%)中之滑劑的摻混量較佳為0.001質量%~0.5質量%。當滑劑的摻混量為0.001質量%以上時，容易獲得抑制冷成型時密封劑層16發生白化之效果；滑劑的摻混量為0.5質量%以下時，則容易抑制滑劑由密封劑層滲出至外裝材料1表面之其他層的疊層面(積層面)造成密接強度下降的情況。

(製造方法)

以下，對外裝材料1之製造方法進行說明。惟，外裝材料1之製造方法並未限定於以下所記載之方法。

作為外裝材料1之製造方法，例如可列舉具有下述步驟(I)~(III)之方法：

(I)在金屬箔層13上形成防腐蝕處理層14之步驟；

(II)在與金屬箔層13之形成有防腐蝕處理層14之一面相反的面，隔著第1接著層12貼合基材層11之步驟；

(III)在金屬箔層13的防腐蝕處理層14上，隔著第2接著層15貼合密封劑層16之步驟。

步驟(I)：

於金屬箔層13的任一面塗布防腐蝕處理劑，並進行乾燥、硬化、烘烤而形成防腐蝕處理層14。作為防腐蝕處理劑，例如可列舉塗布型鉻酸鹽處理用之防腐蝕處理劑等。

防腐蝕處理劑的塗布方法並未特別限定，例如可列舉凹版塗布、凹版反向塗布、輥塗布、反向輥塗布、模具塗布、棒式塗布、接觸塗布(kiss coating)、點觸式塗布等。

再者，金屬箔層13可使用未處理之金屬箔，亦可使用以濕式或乾式實施過脫脂處理的金屬箔。

步驟(II)：

在與金屬箔層13之形成有防腐蝕處理層14之一面相反的面，使用供形成第1接著層12的接著劑，貼合含有選自包含顏料及填料之群組中的1種以上的聚醯胺薄膜而

積層基材層 11。

作為貼合方法，可列舉乾裱合、無溶劑膠合、溶劑膠合等手法。

步驟(II)中，為促進接著性，亦可於室溫 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍進行陳化(熟化)處理。

步驟(III)：

於依序積層基材層 11、第 1 接著層 12、金屬箔層 13 及防腐蝕處理層 14 之積層體的防腐蝕處理層 14 上，隔著第 2 接著層 15 貼合密封劑層 16。

若為乾燥積層構造時，係使用前述接著劑，於前述積層體的防腐蝕處理層 14 上，以乾裱合、無溶劑膠合、溶劑膠合等手法貼合密封劑層 16。

若為熱積層構造時，例如可列舉以下之乾式製程及濕式製程。若為乾式製程時，係於前述積層體的防腐蝕處理層 14 上擠製積層接著樹脂，繼而積層形成有利用充氣法或流延法得到的密封劑層 16 的薄膜。其後，以提升防腐蝕處理層 14 與第 2 接著層 15 的密接性為目的，亦可實施熱處理(陳化處理、熱積層等)。此外，亦能以充氣法或流延法，作成積層有第 2 接著層 15 與密封劑層 16 的多層薄膜，並利用熱積層將前述多層薄膜積層於前述積層體上，藉此隔著第 2 接著層 15 來積層密封劑層 16。

若為濕式製程時，係將酸變性聚烯烴系樹脂等接著樹脂的分散型接著樹脂液塗布於前述積層體的防腐蝕處理層 14 上，並以接著樹脂的熔點以上的溫度使溶劑揮發、使接著樹脂熔融軟化並進行烘烤後，利用熱積層等熱

處理積層密封劑層 16。

藉由以上所說明之步驟(I)~(III)，即可得到外裝材料 1。

此外，外裝材料 1 之製造方法，並未限定於依序實施前述步驟(I)~(III)之方法。例如，可進行步驟(II)後執行步驟(I)；又能以充氣法連續進行防腐蝕處理層 14 的形成、及積層密封劑層 16 的擠製積層；還可於金屬箔層的兩面設置防腐蝕處理層。

以上所說明之本發明第一實施形態之外裝材料藉由使基材層以既定含量含有選自包含顏料及填料之群組中的 1 種以上，基材層表面便具有優良的平滑性。因此，可獲得優良的成型性，當形成更深的凹部時，於冷成型時可抑制針孔或裂痕的產生。另，藉由基材層所含有的顏料及填料，可由基材層更有效地放熱，因此其為具有優良放熱性的外裝材料。

又，若選擇顏色與金屬箔層 13 相異的顏料或填料，產生針孔或裂痕時亦可由顏色差異判別該缺陷而容易地檢測出。

此外，本發明第一實施形態之外裝材料並未限定於前述外裝材料 1。例如可於金屬箔層的兩面形成防腐蝕處理層。於金屬箔層之與基材層的接觸面形成防腐蝕處理層時，可更容易地抑制金屬箔層之與基材層的接觸面被電解液腐蝕的情況。

以下示出本發明第二實施形態之蓄電裝置用外裝材料的一例並詳細說明。

本發明第二實施形態之蓄電裝置用外裝材料101(以下簡稱為「外裝材料101」)係為如第2圖所示，於基材層111的第1面依序積層第1接著層112、金屬箔層113、防腐蝕處理層114、第2接著層115及密封劑層116而成的積層體。外裝材料101在作為蓄電裝置用外裝材料使用之際，係以基材層111成為最外層、密封劑層116成為最內層的方式使用。

(基材層111)

基材層111係發揮賦予製造蓄電裝置時之密封步驟中的耐熱性，並抑制成型加工或流通之際可能發生之針孔的產生的作用；尤為大型用途之鋰離子電池的外裝材料時，亦可賦予耐擦傷性、耐藥品性、絕緣性等。

基材層111較佳為由具絕緣性之樹脂形成的樹脂薄膜。作為前述樹脂薄膜，可列舉聚酯薄膜、聚醯胺薄膜、聚丙烯薄膜等的拉伸或未拉伸薄膜等。基材層111可為此等樹脂薄膜的單層薄膜，亦可為使用2種以上此等樹脂薄膜的積層薄膜。

作為形成聚酯薄膜的聚酯樹脂，可列舉聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等。

作為形成聚醯胺薄膜的聚醯胺樹脂，可列舉尼龍6、尼龍11、尼龍12、尼龍66、尼龍610、尼龍612等。

作為基材層111，在前述材料當中，由成型性優良而言較佳為聚醯胺薄膜。

基材層111的厚度較佳為 $6\sim 40\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\sim 30\mu\text{m}$ 。當基材層111的厚度為下限值($6\mu\text{m}$)以上時，耐針孔性

、絕緣性提升；基材層 111 的厚度為上限值 (40 μ m) 以下時，則成型性提升。

(第 1 接著層 112)

第 1 接著層 112 係形成於基材層 111 與金屬箔層 113 之間。第 1 接著層 112 不單具有供強固接著基材層 111 與金屬箔層 113 所需之密接力，還要求有供防護冷成型之際因基材層 111 致使金屬箔層 113 破裂的追蹤性等。

作為形成第 1 接著層 112 的接著成分，可列舉以聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇等多元醇為主劑、以芳香族系或脂肪族系異氰酸酯為硬化劑的二液硬化型聚胺基甲酸酯系接著劑等。

作為聚酯多元醇，例如可列舉使二元酸的 1 種以上與二醇的 1 種以上反應所得之聚酯多元醇。

作為二元酸，例如可列舉丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸等脂肪族系二元酸；間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族系二元酸等。

作為二醇，例如可列舉乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、甲基戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十二烷二醇等脂肪族系二醇；環己二醇、氫化二甲苯二醇等脂環族系二醇；二甲苯二醇等芳香族系二醇等。

又，亦可使用使前述聚酯多元醇之兩末端的羥基與 2 官能以上之異氰酸酯化合物的 1 種以上反應進行鏈伸長所得之聚胺基甲酸酯多元醇。

作為2官能以上之異氰酸酯化合物，例如可列舉2,4-或2,6-甲伸苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基亞甲二異氰酸酯、亞甲二異氰酸酯、異伸丙二異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯、2,2,4-或2,4,4-三甲基六亞甲二異氰酸酯、1,6-六亞甲二異氰酸酯、甲基環己二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基亞甲二異氰酸酯、亞異丙基二環己基-4,4'-二異氰酸酯等。又可為使用此等異氰酸酯化合物之加合物、二縮脲體、三聚異氰酸酯體進行鏈伸長所得之聚酯胺基甲酸酯多元醇。

作為聚醚多元醇，例如可列舉聚乙二醇、聚丙二醇等、或使彼等與前述異氰酸酯化合物作用進行鏈伸長所得之聚醚胺基甲酸酯多元醇等。

作為丙烯酸多元醇，例如可列舉以源自(甲基)丙烯酸之重複單元為主成分的共聚物。

作為與(甲基)丙烯酸共聚合之成分，例如可列舉(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯等含羥基之丙烯酸單體；(甲基)丙烯酸烷基酯系單體(作為烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、2-乙基己基、環己基等)；(甲基)丙烯醯胺、N-烷基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯醯胺(作為烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、2-乙基己基、環己基等)、N-烷氧基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二烷氧基(甲基)丙烯醯胺(作為烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、丁氧基、異丁氧基等)、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-苯基(甲基)丙烯醯胺等含

醯胺基之單體；環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、烯丙基環氧丙基醚等含環氧丙基之單體；(甲基)丙烯酸醯氧丙基三甲氧基矽烷、(甲基)丙烯酸醯氧丙基三乙氧基矽烷等含矽烷之單體；(甲基)丙烯酸醯氧丙基異氰酸酯等含異氰酸酯基之單體。

多元醇可以依據所要求之功能或性能來使用，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。藉由在前述主劑中使用異氰酸酯系化合物作為硬化劑，便可得到聚胺基甲酸酯樹脂。作為用作硬化劑的異氰酸酯系化合物，例如可列舉與列舉為鏈伸長劑之化合物相同的化合物。

硬化劑的異氰酸酯基相對於前述主劑中的羥基的莫耳比(NCO/OH)較佳為1~10，更佳為2~5。

另，當後述之顏料具有可與異氰酸酯基鍵結的官能基時，由於主劑的羥基及著色成分的前述官能基與硬化劑的異氰酸酯基發生競爭性反應，因此，係以增加硬化劑的異氰酸酯基的量為佳。

為調整第1接著層112的彈性模數，其係含有選自包含顏料及填料之群組中的1種以上。顏料可為有機顏料或無機顏料、或者彼等之混合物。填料可為有機填料或無機填料、或者彼等之混合物。

透過使其含有選自包含顏料及填料之群組中的1種以上來調整第1接著層112的彈性模數，可提高外裝材料的深引伸或拉伸後之高溫耐性或濕度耐性、電解液耐性等可靠度。

基材層111或第1接著層112亦要求可抑制拉伸外裝

材料時金屬箔層113破裂的功能。本發明之第1接著層112由於可達與基材層111及金屬箔層113各者的高密接性，加之優良的追蹤性、近似金屬箔層113的彈性模數，因此外裝材料的深引伸或延伸後的可靠度得以提升。

就顏料的種類而言，只要處於不損及第1接著層112的接著性的範圍則未特別限定。

作為有機顏料，例如可列舉偶氮系、酞菁素系、喹吡酮系、蔥醌系、雙嘧啶系、靛藍-硫靛藍系、迫位酮-茈系、異吡啶系等；作為無機顏料，可列舉碳黑系、氧化鈦系、鎘系、鉛系、氧化鉻系等，其他則可列舉雲母(mica)之微粉末、魚鱗箔等。

作為顏料，由與第1接著層112之前述多元醇及硬化劑所形成的胺基甲酸酯樹脂的密接性言之，係以使用具有可與前述硬化劑的異氰酸酯基鍵結之官能基的顏料為佳。作為前述官能基，可列舉羥基等。

作為有機顏料之具體例，例如可使用以下顏料：

黃色：異吡啶酮、異吡啶啉、喹啉黃、蔥醌(黃烷士林)、偶氮甲鹼、二苯并吡喃等。

橙色：二酮吡咯并吡咯、茈、蔥醌、迫位酮、喹吡酮等。

紅色：蔥醌、喹吡酮、二酮吡咯并吡咯、茈、靛類染料等。

紫色：嘧啶(雙嘧啶)、喹吡酮、茈、靛類染料、蔥醌、二苯并吡喃、苯并咪唑酮、紫蔥酮等。

藍色：酞菁素、蔥醌、靛類染料等。

綠色：酞菁素、茈、偶氮甲鹼等。

作為無機顏料之具體例，例如可使用以下顏料：

白色：氧化鋅、鉛白、鋅銀白、二氧化鈦、沉降性硫酸鋇、重晶石粉等。

紅色：鉛丹、氧化鐵紅等。

黃色：黃鉛、鋅黃(鋅黃1種、鋅黃2種)等。

藍色：群青青、普魯士藍(鐵氰化鉀)等。

黑色：碳黑等。

作為填料，例如可列舉聚乙烯、聚丙烯、酚樹脂、丙烯酸樹脂等樹脂填料、二氧化矽、石墨等。作為填料的形狀，可列舉片狀、真球狀、中空狀、纖維狀、不定形等。

由於彈性模數高的填料有助於可靠度的提升，因此，係以使用無機填料為佳。

第1接著層112所含之顏料及填料可為1種或2種以上。

就第1接著層112(100質量%)中之顏料及填料的合計量的比例，由可獲得更高的可靠度言之，係為1質量%以上，較佳為5質量%以上。另外，就前述著色成分的含量，由可得優良接著性言之，係為50質量%以下，較佳為20質量%以下。

為獲得所要之接著強度、追蹤性、加工性等，第1接著層112的厚度較佳為1~10 μm ，更佳為2~6 μm 。

(金屬箔層113)

作為金屬箔層113，可使用鋁、不鏽鋼等的各種金屬

箔，而由防濕性、延展性等加工性、成本方面言之，較佳為鋁箔。

作為鋁箔，例如可使用所要之周知軟質鋁箔，為獲得耐針孔性及成型時的延展性，較佳為含鐵之鋁箔。鋁箔(100質量%)中之鐵的含量較佳為0.1~9.0質量%，更佳為0.5~2.0質量%。當鐵的含量為下限值(0.1質量%)以上時耐針孔性、延展性提升；鐵的含量為上限值(9.0質量%)以下時，則柔軟性提升。

又，作為鋁箔，為了賦予成型時所要之延展性，更佳為實施過退火處理的軟質鋁箔。

就金屬箔層113的厚度，為獲得所要之阻隔性、耐針孔性、加工性，較佳為9~200 μm ，更佳為15~150 μm 。

特佳之金屬箔層113為厚度15~150 μm 之經退火處理的軟質鋁箔。具體而言，較佳為JIS規格中的8021材、8079材。

對於使用於金屬箔層113的鋁箔，為獲得所要之電解液耐性，係以實施有脫脂處理為佳。另，由簡化製造步驟之觀點，較佳為表面未經蝕刻的鋁箔。

作為脫脂處理，如大致加以區分，則可分為濕式脫脂處理及乾式脫脂處理，而為簡化製造步驟，較佳為乾式脫脂處理。

作為乾式脫脂處理，例如可列舉在對鋁箔實施退火處理的步驟中，延長其處理時間藉以進行脫脂處理之方法。當進行用以使鋁箔軟質化所實施的退火處理之際，在同時進行的脫脂處理程度下可得到充分的電解液耐性

。此外，除前述脫脂處理以外，還可列舉火焰處理、電暈處理等。更且，還可採用藉由照射特定波長紫外線所產生的活性氧將汙染物質氧化分解及去除的脫脂處理。

作為濕式脫脂處理，例如可列舉酸脫脂或鹼脫脂等。

作為酸脫脂所使用的酸，例如可列舉硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等無機酸。此等酸可單獨使用1種，亦可併用2種以上。作為鹼脫脂所使用的鹼，則例如可列舉蝕刻效果高的氫氧化鈉等。又可列舉弱鹼系或摻混有界面活性劑的材料。

濕式脫脂處理係以浸漬法或噴霧法進行。

(防腐蝕處理層114)

防腐蝕處理層114係發揮使金屬箔層113與第2接著層115強固地密接，同時保護金屬箔層113免於電解液或電解液所產生的氫氟酸的作用。

防腐蝕處理層114係為對金屬箔層113例如進行熱水改質處理、陽極氧化處理、化成處理或此等處理組合而成之處理而形成於金屬箔層113上的層。

作為由熱水改質處理所形成的層，例如可列舉在添加有三乙醇胺的沸水中對鋁箔實施浸漬處理之由勃姆體處理形成的層。作為由陽極氧化處理所形成的層例如可列舉由耐酸鋁處理形成的層。作為由化成處理所形成的層，例如可列舉由鉻酸鹽處理、鋇處理、鈦處理、釩處理、鉬處理、磷酸鈣處理、氫氧化鋁處理、鈾處理、鈮處理或此等組合而成之處理所形成的層。另，由此等化

成處理所形成的層並未限於由濕式型處理所形成的層，亦可為應用「將此等處理劑與樹脂成分混合、塗布之方法」的處理所形成的層。

以上，此等防腐蝕處理當中，由使該硬化達到最大限度以及廢液處理之觀點，較佳為由塗布型鉻酸鹽處理所形成的層。

此外，防腐蝕處理層114，除上述由化成處理所形成的層以外，還可為僅用單純的塗布手法所形成的層。具體而言，可列舉具有鋁的防腐蝕效果(抑制劑效果)，且塗布含有平均粒徑100nm以下之氧化鈾等稀土元素系氧化物的溶膠的處理液作為環保材料，並加以乾燥所形成的層等。如此一來，便能以一般的塗布方法對金屬箔賦予防腐蝕效果。

(第2接著層115)

第2接著層115係為接著防腐蝕處理層114與密封劑層116的層。外裝材料101其根據第2接著層115的種類，可大體區分為熱積層構造與乾燥積層構造此2種。

若為乾燥積層構造時，形成第2接著層115的成分可使用與列舉為第1接著層112之接著劑相同的接著劑。此時，為抑制電解液所致之膨潤或氫氟酸所致之水解，所使用之接著劑必需使用具不易水解之骨架的主劑、提升交聯密度等將組成最佳化。

舉例言之，作為提升交聯密度之手法，可列舉使用二聚脂肪酸、二聚脂肪酸之酯或氫化物、二聚脂肪酸之還原二醇、二聚脂肪酸之酯或氫化物之還原二醇之方法

。「二聚脂肪酸」係指使各種不飽和脂肪酸二聚化所得之酸，作為其結構，可列舉非環型、單環型、多環型、芳香環型。作為用作形成第2接著層115之接著劑的聚酯多元醇的原料的多元酸並未特別限定。另，作為二聚脂肪酸之起始物質的脂肪酸亦未特別限定。此外，還能以此種二聚脂肪酸為必須成分，並導入以一般聚酯多元醇使用之類的二元酸。

作為針對前述主劑的硬化劑，可採用能作為聚酯多元醇的鏈伸長劑使用的異氰酸酯化合物。藉此，接著劑塗膜之交聯密度提高，可達溶解性或膨潤性的提升，同時胺基甲酸酯基濃度提高而可望提升基材密接性。

若為熱積層構造時，作為形成第2接著層115的成分，較佳為聚烯烴系樹脂以酸接枝變性所得之酸變性聚烯烴系樹脂。作為聚烯烴系樹脂，例如可列舉低密度、中密度、高密度聚乙烯；乙烯- α 烯烴共聚物；同元、嵌段或隨機聚丙烯；丙烯- α 烯烴共聚物等。前述聚烯烴系樹脂可單獨使用1種，亦可併用2種以上。作為供進行接枝變性的酸，可列舉羧酸、環氧化合物、酸酐等，較佳為馬來酸酐。

作為構成第2接著層115的成分，為了使電解液可滲透亦能容易維持密封劑層116與金屬箔層113的密接力，較佳為聚烯烴系樹脂以馬來酸酐接枝變性所得之馬來酸酐變性聚烯烴系樹脂，尤佳為馬來酸酐變性聚丙烯。

當利用擠製成型形成第2接著層115時，擠製成型時所產生的應力等會使接著樹脂易於朝MD方向(機械方向

)配向。此時，為緩和各向異性，係於第2接著層115中摻混彈性體為佳。

作為摻混於第2接著層115的彈性體，可列舉烯烴系彈性體、苯乙烯系彈性體。為提高彈性體與接著樹脂的相溶性，並提升緩和第2接著層115的各向異性之效果，所摻混之彈性體的平均粒徑較佳為200nm以下。再者，前述平均粒徑係利用電子顯微鏡，拍攝放大彈性體組成物的剖面後的照片，並透過影像解析量測分散之交聯橡膠成分的平均粒徑來測定。

此等彈性體可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

於第2接著層115中摻混前述彈性體時，第2接著層115(100質量%)中之前述彈性體的摻混量較佳為1~25質量%，更佳為10~20質量%。當彈性體的摻混量為下限值(1質量%)以上時，彈性體與接著樹脂的相溶性提升，且緩和第2接著層115的各向異性之效果提升；彈性體的摻混量為上限值(25質量%)以下時，則容易抑制第2接著層115由電解液膨潤的情況。

第2接著層115亦可使用前述接著樹脂分散於有機溶劑而成的分散型接著樹脂液來形成。

第2接著層115的厚度較佳為1~40 μm ，更佳為5~20 μm 。

(密封劑層116)

密封劑層116係為外裝材料101的內層，即電池組裝時經受熱熔接的層。亦即，密封劑層116係包含熱熔接性薄膜的層。

作為構成密封劑層116之薄膜的成分，可列舉聚烯烴系樹脂、聚烯烴系樹脂以馬來酸酐等接枝變性所得之酸變性聚烯烴系樹脂。其中，為獲得水蒸氣阻隔性優良、不會因熱封而過度破損且容易形成電池形態的密封劑層，較佳為聚烯烴系樹脂，尤佳為聚丙烯。作為聚丙烯，可列舉第2接著層115中所例示的聚丙烯。

密封劑層116亦可由混有前述各種樹脂的薄膜形成。

密封劑層116可為單層薄膜或多層薄膜。

當密封劑層116使用由擠製成型形成的薄膜時，由於有朝前述薄膜的擠製方向配向的傾向，為緩和配向所產生的各向異性，亦可於密封劑層116中摻混彈性體。藉此，便容易抑制對外裝材料101進行冷成型形成凹部之際密封劑層116發生白化的情況。

作為摻混於密封劑層116的彈性體，可使用與「列舉為摻混於第2接著層115的彈性體之材料」相同的材料，其較佳形態亦同。

若密封劑層116為積層薄膜時，可僅於其任一層中摻混彈性體，亦可於所有的層中摻混。舉例來說，當密封劑層116為隨機聚丙烯/嵌段聚丙烯/隨機聚丙烯之3層構造時，彈性體可僅於嵌段聚丙烯層中摻混，亦可僅於隨機聚丙烯層中摻混，還可於隨機聚丙烯層與嵌段聚丙烯層兩者中摻混。

此外，密封劑層116中，以賦予平滑性為目的還可摻混有滑劑。藉此，即容易抑制「當利用冷成型在外裝材料101形成凹部之際，在外裝材料101中形成延伸率高的

凹部的邊或角的部分被過度拉伸」的情況。因此，便容易抑制「金屬箔層113與第2接著層115之間發生剝離、或在密封劑層116與第2接著層115發生因裂痕所致之破裂或白化」的情況。

於密封劑層116中摻混滑劑時，密封劑層116(100質量%)中之滑劑的摻混量較佳為0.001質量%~0.5質量%。當滑劑的摻混量為0.001質量%以上時，容易獲得抑制冷成型時密封劑層116發生白化之效果；滑劑的摻混量為0.5質量%以下時，則容易抑制滑劑滲出至與外裝材料101表面以外之其他層積層的面造成密接強度下降的情況。
(製造方法)

以下，對外裝材料101之製造方法進行說明。惟，外裝材料101之製造方法並未限定於以下所記載之方法。

作為外裝材料101之製造方法，例如可列舉具有下述步驟(I)~(III)之方法：

(I)在金屬箔層113上形成防腐蝕處理層114之步驟；

(II)在與金屬箔層113之形成有防腐蝕處理層114之一面相反的面，隔著第1接著層112貼合基材層111之步驟；

(III)在金屬箔層113的防腐蝕處理層114側，隔著第2接著層115貼合密封劑層116之步驟。

步驟(I)：

於金屬箔層113的任一面塗布防腐蝕處理劑，並進行乾燥、硬化、烘烤而形成防腐蝕處理層114。作為防腐蝕處理劑，例如可列舉塗布型鉻酸鹽處理用之防腐蝕處理

劑等。

防腐蝕處理劑的塗布方法並未特別限定，例如可列舉凹版塗布、凹版反向塗布、輥塗布、反向輥塗布、模具塗布、棒式塗布、接觸塗布、點觸式塗布等。

再者，金屬箔層113可使用未處理之金屬箔，亦可使用以濕式或乾式實施過脫脂處理的金屬箔。

步驟(II)：

在與金屬箔層113之形成有防腐蝕處理層114之一面相反的面，使用形成第1接著層112之含有選自包含接著劑、顏料及填料之群組中的1種以上為必須成分的接著性組成物來貼合基材層111。

作為貼合方法，可列舉乾裱合、無溶劑膠合、溶劑膠合等手法。

步驟(II)中，為促進接著性，亦可於室溫 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍進行陳化(熟化)處理。

步驟(III)：

於依序積層基材層111、第1接著層112、金屬箔層113及防腐蝕處理層114之積層體的防腐蝕處理層114側，隔著第2接著層115貼合密封劑層116。

若為乾燥積層構造時，係使用前述接著劑，於前述積層體的防腐蝕處理層114側，以乾裱合、無溶劑膠合、溶劑膠合等手法貼合密封劑層116。

若為熱積層構造時，例如可列舉以下之乾式製程及濕式製程。若為乾式製程時，係於前述積層體的防腐蝕處理層114上擠製積層接著樹脂，繼而積層形成有利用充

氣法或流延法得到的密封劑層 116 的薄膜。其後，以提升防腐蝕處理層 114 與第 2 接著層 115 的密接性為目的，亦可實施熱處理（陳化處理、熱積層等）。此外，亦能以充氣法或流延法，作成積層有第 2 接著層 115 與密封劑層 116 的多層薄膜，並利用熱積層將前述多層薄膜積層於前述積層體上，藉此隔著第 2 接著層 115 來積層密封劑層 116。

若為濕式製程時，係將酸變性聚烯烴系樹脂等接著樹脂的分散型接著樹脂液塗布於前述積層體的防腐蝕處理層 114 上，並以接著樹脂的熔點以上的溫度使溶劑揮發、使接著樹脂熔融軟化並進行烘烤後，利用熱積層等熱處理積層密封劑層 116。

藉由以上所說明之步驟 (I)~(III)，即可得到外裝材料 101。

此外，外裝材料 101 之製造方法，並未限定於依序實施前述步驟 (I)~(III) 之方法。例如，可進行步驟 (II) 後執行步驟 (I)；又能以充氣法連續進行防腐蝕處理層 114 的形成、及積層密封劑層 116 的擠製積層；還可於金屬箔層的兩面設置防腐蝕處理層。

以上所說明之本發明第二實施形態之外裝材料藉由使基材層以特定比例含有供調整彈性模數的顏料或填料，可提高深引伸或拉伸後的高溫耐性或濕度耐性、電解液耐性等可靠度。

又，若選擇與基材層 111 或金屬箔層 113 相異的有色顏料或填料，發生製造時之接著劑的塗布脫落、銀點等

塗布缺陷時，亦可由顏色差異判別前述塗布缺陷而容易地檢測出。

此外，本發明第二實施形態之外裝材料並未限定於前述外裝材料101。例如可於金屬箔層的兩面形成防腐蝕處理層。只要在金屬箔層與基材層接觸的面形成防腐蝕處理層，可更容易地抑制金屬箔層之基材層側被電解液腐蝕的情況。

以下示出本發明第三實施形態之蓄電裝置用外裝材料的一例並詳細說明。

本發明第三實施形態之蓄電裝置用外裝材料201(以下簡稱為「外裝材料201」)係為如第1圖所示，於基材層211的任一面側依序積層第1接著層212、金屬箔層213、防腐蝕處理層214、第2接著層215及密封劑層216而成的積層體。外裝材料201係以基材層211成為最外層、密封劑層216成為最內層的方式使用。

(基材層211)

基材層211係發揮賦予製造蓄電裝置時之外裝材料201之密封步驟中的耐熱性，並抑制加工或流通之際可能發生之針孔的產生的作用；另外賦予電解液耐性，並抑制製造蓄電裝置時的電解液注入步驟中電解液附著時之外觀不良的發生。

基材層211係為包含由外側起積層聚酯薄膜211a與聚醯胺薄膜211b而成之積層薄膜的層。聚酯薄膜211a與聚醯胺薄膜211b係隔著第3接著層211c接著而積層。

基材層211於其最外層具有聚酯薄膜211a。藉此，可

得到具有優良電解液耐性及刮痕抗性的外裝材料201。聚酯薄膜211a由可藉由在成膜後朝XY之雙軸方向拉伸使分子配向以使其結晶化賦予強度及耐熱性言之，較佳為拉伸聚酯薄膜，更佳為雙軸拉伸聚酯薄膜。惟，聚酯薄膜211a亦可為未拉伸聚酯薄膜。

作為形成聚酯薄膜211a的聚酯樹脂，可列舉聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等。

就聚酯薄膜211a的厚度，由提升電解液耐性及刮痕抗性言之，較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $3\mu\text{m}$ 以上。又，就聚酯薄膜211a的厚度，由提升成型性言之，較佳為 $20\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $15\mu\text{m}$ 以下。

此外，基材層211可於聚酯薄膜211a的內側具有聚醯胺薄膜211b。藉此，可得優良的成型性。聚醯胺薄膜211b可為未拉伸薄膜或拉伸薄膜。作為聚醯胺薄膜211b，由透過拉伸來提高強度而言，較佳為拉伸聚醯胺薄膜，更佳為雙軸拉伸聚醯胺薄膜。

作為形成聚醯胺薄膜的聚醯胺樹脂，可列舉尼龍6、尼龍11、尼龍12、尼龍66、尼龍610、尼龍612等。

就聚醯胺薄膜211b的厚度，由可獲得優良的成型性、耐針孔性、絕緣性言之，較佳為 $6\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $10\mu\text{m}$ 以上。又，就聚醯胺薄膜211b的厚度，由可獲得優良的成型性言之，較佳為 $40\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $30\mu\text{m}$ 以下。

聚酯薄膜211a與聚醯胺薄膜211b，由彼等之密接性優良言之，係以利用乾燥積層法進行積層為佳。此時，作為形成第3接著層211c的接著成分，較佳為乾燥積層用

接著劑。

作為乾燥積層用接著劑，較佳為聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇等主劑與作為硬化劑之2官能以上之芳香族系或脂肪族系異氰酸酯作用所得之二液硬化型聚胺基甲酸酯系接著劑。前述聚胺基甲酸酯系接著劑可於塗布後進行例如40℃下、4日以上的陳化，藉以使主劑的羥基與硬化劑的異氰酸酯基進行反應而達強固的接著。硬化劑所具有之異氰酸酯基相對於主劑所具有之羥基的莫耳比(NCO/OH)較佳為1~40，更佳為2~30。尤其當添加至第3接著層211c的後述著色成分具有官能基時，考量到前述官能基妨害主劑的羥基與硬化劑的異氰酸酯基的反應，係以增加異氰酸酯基的量為佳。

另，對於聚酯薄膜211a與聚醯胺薄膜211b，為了進一步降低成本，係以利用共擠製法進行積層為佳。此時，作為形成第3接著層211c的成分，較佳為屬熱塑性材料的接著樹脂。作為前述接著樹脂，例如可列舉使聚烯烴系樹脂與酸接枝共聚合變性所得之酸變性聚烯烴系樹脂。

作為酸變性聚烯烴系樹脂中的聚烯烴系樹脂，可列舉低密度、中密度、高密度聚乙烯；乙烯- α 烯烴共聚物；同元、嵌段或隨機聚丙烯；丙烯- α 烯烴共聚物；前述材料與丙烯酸、甲基丙烯酸等極性分子共聚合所得之共聚物；交聯聚烯烴；等聚合物等。聚烯烴系樹脂可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為用於變性的酸，可列舉羧酸或其酐、環氧化合

物等，較佳為馬來酸酐。

第3接著層211c中係含有填料。藉由在第3接著層211c中含有填料，可對第3接著層211c賦予適當的硬度，因此可抑制在深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下聚酯薄膜211a與聚醯胺薄膜211b部分發生剝離、產生針孔等發生缺陷的情況，可獲得高可靠度。

此外，第3接著層211c係被著色。藉此，對於外裝材料201，由於自外側觀看其本身時看起來有著色，附加於基材層211的外表面211d的標籤或印字等即使被偽造，仍可由外裝材料本身顏色的差異識別出真品與偽造品。

第3接著層211c的著色可藉由使外裝材料201含有具備可賦予識別力之著色性的填料來進行。

作為可充作著色成分的填料，可列舉如偶氮系、酞菁素系、喹吖酮系、蔥醌系、雙喹吖系、靛藍-硫靛藍系、迫位酮-茈系、異假吡啶系等有機顏料、碳黑系、氧化鈦系、鎘系、鉛系、氧化鉻系等無機顏料、雲母(mica)之微粉末、魚鱗箔、石墨等。

作為著色成分，由與第3接著層211c中之由前述多元醇及硬化劑所形成的胺基甲酸酯樹脂的密接性言之，係以使用具有可與前述硬化劑的異氰酸酯基鍵結之官能基的著色成分為佳。

作為有機顏料之具體例，例如可視目標顏色來使用以下顏料：

黃色：異吡啶酮、異吡啶啉、喹啉黃、蔥醌(黃烷士林)、偶氮甲鹼、二苯并吡喃等。

橙色：二酮吡咯并吡咯、茈、蔥醌、迫位酮、喹吖酮等。

紅色：蔥醌、喹吖酮、二酮吡咯并吡咯、茈、靛類染料等。

紫色：喹吖(雙喹吖)、喹吖酮、茈、靛類染料、蔥醌、二苯并吡喃、苯并咪唑酮、紫蔥酮等。

藍色：酞菁素、蔥醌、靛類染料等。

綠色：酞菁素、茈、偶氮甲鹼等。

作為無機顏料之具體例，例如可視目標顏色來使用以下顏料：

白色：氧化鋅、鉛白、鋅鋁白、二氧化鈦、沉降性硫酸鋁、重晶石粉等。

紅色：鉛丹、氧化鐵紅等。

黃色：黃鉛、鋅黃(鋅黃1種、鋅黃2種)等。

藍色：群青青、普魯士藍(鐵氰化鉀)等。

黑色：碳黑等。

第3接著層211c所含之著色成分可為1種或2種以上。

第3接著層211c所含有的填料可僅使用作為著色成分的填料，亦可併用作為著色成分的填料與非作為著色成分的填料。

作為非作為著色成分的填料，例如可列舉聚乙烯、聚丙烯、酚樹脂、丙烯酸樹脂等樹脂填料、二氧化矽等。

作為填料的形狀，可列舉片狀、真球狀、中空狀、纖維狀、不定形等。

此外，第3接著層211c的著色亦可透過使其含有填料以外之具著色性的成分來進行。

就第3接著層211c(100質量%)中之著色成分的含量，由提升防偽造力言之，較佳為0.01質量%以上，更佳為0.5質量%以上。且，就前述著色成分的含量，由可獲得優良接著性言之，較佳為40質量%以下，更佳為20質量%以下。

就第3接著層211c(100質量%)中之填料的含量(作為著色成分的填料與非作為著色成分的填料的合計含量)，由提升可靠度言之，係為1質量%以上，較佳為5質量%以上。另，就前述填料的含量，由提升聚酯薄膜211a與聚醯胺薄膜211b的密接性言之，係為40質量%以下，較佳為20質量%以下。

此外，第3接著層211c的著色係著色成與基材層211除外之積層部分(以下稱為「積層部分A」)的基材層211側之顏色相異的顏色為佳。亦即，係著色成與從基材層211側觀看積層部分A時之顏色相異的顏色為佳。舉例言之，可舉出當第1接著層212為透明且有色時，著色成與包含前述第1接著層212及金屬箔層213的顏色之從基材層211側觀看積層部分A之顏色相異的顏色的形態。

只要如前述將第3接著層211c著色，於外裝材料201的冷成型時，便容易進行缺陷檢測(缺陷檢測性提升)。亦即，藉由將第3接著層211c著色成與積層部分A的基材層211側之顏色相異的顏色，當冷成型時在基材層211產生針孔的情況下，積層部分A的基材層211側之顏色僅於

該缺陷部分露出。因此，便能以光學手法判別基材層211的缺陷部分與除此之外的部分的顏色差異，藉此便可容易地檢測出缺陷。

再者，「與積層部分A的基材層211側之顏色相異的顏色」，係指能以光學手法判別出與積層部分A的基材層211側之顏色的差異的顏色。作為光學手法，例如可列舉使用分光光度計之方法或對使用雷射或CCD所拍攝之影像進行處理，由此利用濃淡差來進行檢測之方法等。

另，本發明中「透明」係指可見光穿透率，即穿透光相對於可見光區域(380~700nm)所有的光量的比例為10%以上。

此外，基材層211的外表面211d，即聚酯薄膜211a的外表面211d上較佳形成有凹凸。由此，相較於外表面未形成有凹凸的情況，對外裝材料201以冷成型進行深引伸之際，可實質上縮小模具表面與基材層211的外表面211d的接觸面積，而抑制模具與外裝材料201過度密接。因此，於冷成型時外裝材料201的平滑性提升，外裝材料201的特定部分便不易局部性地被拉伸，不易進一步產生裂痕、針孔等缺陷，成型性得以提升。

形成於基材層211的外表面211d的凹凸，由提升成型性言之，外表面211d的靜摩擦係數較佳形成為0.4以下，更佳形成為0.3以下。

此外，本發明之靜摩擦係數係利用傾斜法(JIS P8147)所測得之值。

於基材層211的外表面211d形成凹凸之方法並未特

別限定，可列舉使用壓花輥之方法、於聚酯薄膜211a中摻混填料之方法、噴砂法等。

(第1接著層212)

第1接著層212係形成於基材層11與金屬箔層213之間。第1接著層212不單具有供強固接著基材層211與金屬箔層213所需之密接力，還要求有供防護冷成型之際因基材層211致使金屬箔層213破裂的追蹤性等。

作為第1接著層212，可列舉以聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇等多元醇為主劑、以芳香族系或脂肪族系異氰酸酯為硬化劑的二液硬化型聚胺基甲酸酯系接著劑等。硬化劑的異氰酸酯基相對於前述主劑中的羥基的莫耳比(NCO/OH)較佳為1~40，更佳為2~30。

第1接著層212較佳與第3接著層211c同樣含有填料。藉由在第1接著層212中含有填料，便可對第1接著層212賦予適當的硬度，因此可於深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下更容易抑制基材層211與金屬箔層213部分發生剝離、或產生針孔等之缺陷的情況，可靠度得以提升。

作為第1接著層212所含有的填料並未特別限定，例如可列舉與列舉為第3接著層211c之材料相同的材料，較佳形態亦同。

若第1接著層212中含有填料時，就第1接著層212(100質量%)中之填料的含量，由提升可靠度言之，較佳為1質量%以上，更佳為5質量%以上。又，就前述填料的含量，由提升基材層211與金屬箔層213的密接性言之，較佳為40質量%以下，更佳為20質量%以下。

為獲得所要之接著強度、追蹤性、加工性等，第1接著層212的厚度較佳為 $1\sim 10\mu\text{m}$ ，更佳為 $2\sim 6\mu\text{m}$ 。

(金屬箔層213)

作為金屬箔層213，可使用鋁、不鏽鋼等的各種金屬箔，而由防濕性、延展性等加工性、成本方面言之，較佳為鋁箔。

作為鋁箔，例如可使用周知之軟質鋁箔，為獲得耐針孔性及成型時的延展性，較佳為含鐵之鋁箔。鋁箔(100質量%)中之鐵的含量較佳為 $0.1\sim 9.0$ 質量%，更佳為 $0.5\sim 2.0$ 質量%。當鐵的含量為下限值(0.1質量%)以上時耐針孔性、延展性提升；鐵的含量為上限值(9.0質量%)以下時，則柔軟性提升。

又，作為鋁箔，為了賦予成型時所要之延展性，更佳為實施過退火處理的軟質鋁箔。

就金屬箔層213的厚度，為獲得所要之阻隔性、耐針孔性、加工性，較佳為 $9\sim 200\mu\text{m}$ ，更佳為 $15\sim 150\mu\text{m}$ 。

特佳之金屬箔層213為厚度 $15\sim 150\mu\text{m}$ 之經退火處理的軟質鋁箔。具體而言，較佳為JIS規格中的8021材、8079材。

對於使用於金屬箔層213的鋁箔，為獲得所要之耐電解液性，係以實施有脫脂處理為佳。另，由簡化製造步驟之觀點，較佳為表面未經蝕刻的鋁箔。

作為脫脂處理，如大致加以區分，則可分為濕式脫脂處理及乾式脫脂處理，而為簡化製造步驟，較佳為乾式脫脂處理。

作為乾式脫脂處理，例如可列舉在對鋁箔實施退火處理的步驟中，延長其處理時間藉以進行脫脂處理之方法。當進行用以使鋁箔軟質化所實施的退火處理之際，在同時進行的脫脂處理程度下可得到充分的耐電解液性。此外，除前述脫脂處理以外，還可列舉火焰處理、電暈處理等。更且，還可採用藉由照射特定波長紫外線所產生的活性氧將汙染物質氧化分解及去除的脫脂處理。

作為濕式脫脂處理，例如可列舉酸脫脂或鹼脫脂等。

作為酸脫脂所使用的酸，例如可列舉硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等無機酸。此等酸可單獨使用1種，亦可併用2種以上。作為鹼脫脂所使用的鹼，則例如可列舉蝕刻效果高的氫氧化鈉等。又可列舉弱鹼系或摻混有界面活性劑的材料。

濕式脫脂處理係以浸漬法或噴霧法進行。

(防腐蝕處理層214)

防腐蝕處理層214係發揮使金屬箔層213與第2接著層215強固地密接，同時保護金屬箔層213免於電解液或電解液所產生的氫氟酸的作用。

防腐蝕處理層214係為對金屬箔層213例如進行熱水改質處理、陽極氧化處理、化成處理或此等處理組合而成之處理而形成於金屬箔層213上的層。

作為由熱水改質處理所形成的層，例如可列舉在添加有三乙醇胺的沸水中浸漬金屬箔層213之由勃姆體處理形成的層。作為由陽極氧化處理所形成的層例如可列

舉由耐酸鋁處理形成的層。作為由化成處理所形成的層，例如可列舉由鉻酸鹽處理、鋇處理、鈦處理、釩處理、鉬處理、磷酸鈣處理、氫氧化鋇處理、銻處理、釷處理或此等組合而成之處理所形成的層。另，並未限於由前述濕式型處理所形成的層，可列舉由塗布型鉻酸鹽處理所形成的層，該塗布型鉻酸鹽處理係使用混有前述化成處理所使用之處理劑與樹脂成分的塗布型處理劑。

此等當中，由效果達到最大限度以及有利於廢液處理之觀點，較佳為由塗布型鉻酸鹽處理所形成的層。

此外，防腐蝕處理層214，除上述由化成處理所形成的層以外，還可為僅用單純的塗布手法所形成的層。具體而言，可列舉具有鋁的防腐蝕效果(抑制劑效果)，且塗布含有平均粒徑100nm以下之氧化銻等稀土元素系氧化物的溶膠的處理液作為環保材料，並加以乾燥所形成的層等。

(第2接著層215)

第2接著層215係為接著防腐蝕處理層214與密封劑層216的層。外裝材料201其根據第2接著層215的種類，可大體區分為熱積層構造與乾燥積層構造此2種。

若為乾燥積層構造時，形成第2接著層215的成分可使用與列舉為第1接著層212之接著劑相同的接著劑。此時，為抑制電解液所致之膨潤或氫氟酸所致之水解，所使用之接著劑必需使用具不易水解之骨架的主劑、提升交聯密度等將組成最佳化。

舉例言之，作為提升交聯密度之手法，可列舉使用

二聚脂肪酸、二聚脂肪酸之酯或氫化物、二聚脂肪酸之還原二醇、二聚脂肪酸之酯或氫化物之還原二醇之方法。「二聚脂肪酸」係指使各種不飽和脂肪酸二聚化所得之酸，作為其結構，可列舉非環型、單環型、多環型、芳香環型。作為用作形成第2接著層215之接著劑的聚酯多元醇的原料的多元酸並未特別限定。另，作為二聚脂肪酸之起始物質的脂肪酸亦未特別限定。此外，還能以此種二聚脂肪酸為必須成分，並導入以一般聚酯多元醇使用之類的二元酸。

作為針對前述主劑的硬化劑，可採用能作為聚酯多元醇的鏈伸長劑使用的異氰酸酯化合物。藉此，接著劑塗膜之交聯密度提高，可達溶解性或膨潤性的提升，同時胺基甲酸酯基濃度提高而可望提升基材密接性。

若為熱積層構造時，作為形成第2接著層215的成分，較佳為聚烯烴系樹脂以酸接枝變性所得之酸變性聚烯烴系樹脂。作為聚烯烴系樹脂，例如可列舉低密度、中密度、高密度聚乙烯；乙烯- α 烯烴共聚物；同元、嵌段或隨機聚丙烯；丙烯- α 烯烴共聚物等。前述聚烯烴系樹脂可單獨使用1種，亦可併用2種以上。作為供進行接枝變性的酸，可列舉羧酸、環氧化合物、酸酐等，較佳為馬來酸酐。

作為構成第2接著層215的成分，為了使電解液可滲透亦能容易維持密封劑層216與金屬箔層213的密接力，較佳為聚烯烴系樹脂以馬來酸酐接枝變性所得之馬來酸酐變性聚烯烴系樹脂，尤佳為馬來酸酐變性聚丙烯。

當利用擠製成型形成第2接著層215時，擠製成型時所產生的應力等會使接著樹脂易於朝MD方向(機械方向)配向。此時，為緩和各向異性，可於第2接著層215中摻混彈性體。

作為摻混於第2接著層215的彈性體，可列舉烯烴系彈性體、苯乙烯系彈性體。為提高彈性體與接著樹脂的相容性，並提升緩和第2接著層215的各向異性之效果，所摻混之彈性體的平均粒徑較佳為200nm以下。再者，前述平均粒徑係利用電子顯微鏡，拍攝放大彈性體組成物的剖面後的照片，並透過影像解析量測分散之交聯橡膠成分的平均粒徑來測定。

此等彈性體可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

於第2接著層215中摻混前述彈性體時，第2接著層215(100質量%)中之前述彈性體的摻混量較佳為1~25質量%，更佳為10~20質量%。當彈性體的摻混量為下限值(1質量%)以上時，彈性體與接著樹脂的相容性提升，且緩和第2接著層215的各向異性之效果提升；彈性體的摻混量為上限值(25質量%)以下時，則容易抑制第2接著層215由電解液膨潤的情況。

第2接著層215亦可使用前述接著樹脂分散於有機溶劑而成的分散型接著樹脂液來形成。

第2接著層215的厚度較佳為1~40 μ m，更佳為5~20 μ m。

(密封劑層216)

密封劑層216係為外裝材料201的內層，即電池組裝

時經受熱熔接的層。亦即，密封劑層216係包含熱熔接性薄膜的層。

作為構成密封劑層216之薄膜的成分，可列舉聚烯烴系樹脂、聚烯烴系樹脂以馬來酸酐等接枝變性所得之酸變性聚烯烴系樹脂。其中，為獲得水蒸氣阻隔性優良、不會因熱封而過度破損且容易形成電池形態的密封劑層，較佳為聚烯烴系樹脂，尤佳為聚丙烯。作為聚丙烯，可列舉第2接著層215中所例示的聚丙烯。

密封劑層216亦可由混有前述各種樹脂的薄膜形成。

密封劑層216可為單層薄膜或多層薄膜。

當密封劑層216使用由擠製成型形成的薄膜時，由於有朝前述薄膜的擠製方向配向的傾向，為緩和配向所產生的各向異性，亦可於密封劑層216中摻混彈性體。藉此，便容易抑制對外裝材料201進行冷成型形成凹部之際密封劑層216發生白化的情況。

作為摻混於密封劑層216的彈性體，可使用與「列舉為摻混於第2接著層215的彈性體之材料」相同的材料，其較佳形態亦同。

若密封劑層216為積層薄膜時，可僅於其任一層中摻混彈性體，亦可於所有的層中摻混。舉例來說，當密封劑層216為隨機聚丙烯/嵌段聚丙烯/隨機聚丙烯之3層構造時，彈性體可僅於嵌段聚丙烯層中摻混，亦可僅於隨機聚丙烯層中摻混，還可於隨機聚丙烯層與嵌段聚丙烯層兩者中摻混。

此外，密封劑層216中，以賦予平滑性為目的還可摻

混有滑劑。藉此，即容易防止「當利用冷成型在外裝材料201形成凹部之際，在外裝材料201中形成延伸率高的凹部的邊或角的部分被過度拉伸」的情況。因此，便容易抑制「金屬箔層213與第2接著層215之間發生剝離、或在密封劑層216與第2接著層215發生因裂痕所致之破裂或白化」的情況。

於密封劑層216中摻混滑劑時，密封劑層216(100質量%)中之滑劑的摻混量較佳為0.001質量%~0.5質量%。當滑劑的摻混量為0.001質量%以上時，容易獲得抑制冷成型時密封劑層16發生白化之效果；滑劑的摻混量為0.5質量%以下時，則容易抑制滑劑滲出至與外裝材料201表面以外之其他層積層的面造成密接強度下降的情況。

(製造方法)

以下，對外裝材料201之製造方法進行說明。惟，外裝材料201之製造方法並未限定於以下所記載之方法。

作為外裝材料201之製造方法，例如可列舉具有下述步驟(I)~(III)之方法：

(I)在金屬箔層213上形成防腐蝕處理層214之步驟；

(II)在與金屬箔層213之形成有防腐蝕處理層214之一面相反的面，隔著第1接著層212貼合基材層211之步驟；

(III)在金屬箔層213的防腐蝕處理層114側，隔著第2接著層215貼合密封劑層216之步驟。

步驟(I)：

於金屬箔層213的任一面例如塗布防腐蝕處理劑，並

進行乾燥、硬化、烘烤而形成防腐蝕處理層214。作為防腐蝕處理劑，例如可列舉塗布型鉻酸鹽處理用之防腐蝕處理劑等。

防腐蝕處理劑的塗布方法並未特別限定，例如可列舉凹版塗布、凹版反向塗布、輥塗布、反向輥塗布、模具塗布、棒式塗布、接觸塗布、點觸式塗布等。

再者，金屬箔層213可使用未處理之金屬箔，亦可使用以濕式或乾式實施過脫脂處理的金屬箔。

步驟(II)：

在與金屬箔層213之形成有防腐蝕處理層214之一面相反的面，使用形成第1接著層212的接著劑來貼合基材層211。

作為貼合方法，可列舉乾裱合、無溶劑膠合、溶劑膠合等手法。

步驟(II)中，為促進接著性，亦可於室溫 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍進行陳化(熟化)處理。

步驟(III)：

於依序積層基材層211、第1接著層212、金屬箔層213及防腐蝕處理層214之積層體的防腐蝕處理層214側，隔著第2接著層215貼合密封劑層216。

若為乾燥積層構造時，係使用前述接著劑，於前述積層體的防腐蝕處理層214側，以乾裱合、無溶劑膠合、溶劑膠合等手法貼合密封劑層216。

若為熱積層構造時，例如可列舉以下之乾式製程及濕式製程。若為乾式製程時，係於前述積層體的防腐蝕

處理層 214 上擠製積層接著樹脂，繼而積層形成有利用充氣法或流延法得到的密封劑層 216 的薄膜。其後，以提升防腐蝕處理層 214 與第 2 接著層 215 的密接性為目的，亦可實施熱處理（陳化處理、熱積層等）。此外，亦能以充氣法或流延法，作成積層有第 2 接著層 215 與密封劑層 216 的多層薄膜，並利用熱積層將前述多層薄膜積層於前述積層體上，藉此隔著第 2 接著層 215 來積層密封劑層 216。

若為濕式製程時，係將酸變性聚烯烴系樹脂等接著樹脂的分散型接著樹脂液塗布於前述積層體的防腐蝕處理層 214 上，並以接著樹脂的熔點以上的溫度使溶劑揮發、使接著樹脂熔融軟化並進行烘烤後，利用熱積層等熱處理積層密封劑層 216。

藉由以上所說明之步驟 (I)~(III)，即可得到外裝材料 201。

此外，外裝材料 201 之製造方法，並未限定於依序實施前述步驟 (I)~(III) 之方法。例如，可進行步驟 (II) 後執行步驟 (I)；又能以充氣法連續進行防腐蝕處理層 214 的形成、及積層密封劑層 216 的擠製積層；還可於金屬箔層的兩面設置防腐蝕處理層。

對於以上所說明之本發明第三實施形態之外裝材料，使基材層包含聚醯胺薄膜的外側具有聚酯薄膜的積層薄膜，由此可得優良的電解液耐性及刮痕抗性。且，由於基材層 211 的第 3 接著層被著色，由外側觀看外裝材料其本身被著色，故防偽造力高。更且，藉由在第 3 接著層

含有填料，於深引伸後的恆溫恆濕、高溫等環境下不易發生隔著第3接著層接著之層之間的部分剝離、針孔等缺陷，具高可靠度。亦使第1接著層含有填料，則可靠度得以進一步提升。

又，本發明之外裝材料其基材層係具有成型性優良的聚醯胺薄膜，只要在外側之聚酯薄膜的外表面形成凹凸，則可抑制冷成型之際模具與外裝材料過度密接的情況，因此亦可獲得特別優良的成型性。

再者，本發明第三實施形態之外裝材料並未限定於前述外裝材料201。例如，可於金屬箔層的兩面形成防腐蝕處理層。只要在金屬箔層的基材層側(金屬箔層與基材層接觸的面)形成防腐蝕處理層，可更容易抑制金屬箔層的基材層側被電解液腐蝕的情形。

以下示出本發明第四實施形態之蓄電裝置用外裝材料的一例並詳細說明。

本發明第四實施形態之蓄電裝置用外裝材料301(以下簡稱為「外裝材料301」)係為如第1圖所示，於基材層311的任一面側依序積層第1接著層312、金屬箔層313、防腐蝕處理層314、第2接著層315及密封劑層316，且於基材層311的另一面側積層基材保護層317而成的積層體。外裝材料301係以保護層317成為最外層、密封劑層316成為最內層的方式使用。

(基材保護層317)

基材保護層317係積層於基材層311的外側面的層，即含有：選自包含於側鏈具有具羥基之基的聚酯多元醇

及丙烯酸多元醇之群組中的至少1種(以下有將此等統稱為「多元醇(a)」)、與由脂肪族系異氰酸酯硬化劑形成的胺基甲酸酯樹脂(以下有稱為「胺基甲酸酯樹脂(A)」)的層。透過基材保護層317,便可抑制基材層311因電解液劣化的情況。

於側鏈具有具羥基之基的聚酯多元醇(以下稱為「聚酯多元醇(a1)」)係為除重複單元的末端的羥基之外,亦於側鏈具有羥基的聚酯多元醇。

作為聚酯多元醇(a1),例如可列舉使二元酸的1種以上與具有3個以上羥基之化合物的1種以上反應所得之聚酯多元醇。具有3個以上羥基之化合物的羥基當中的未反應羥基係為聚酯多元醇(a1)之側鏈的羥基。

作為二元酸,例如可列舉丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸等脂肪族系二元酸;間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族系二元酸等。

作為具有3個以上羥基之化合物,例如可列舉己三醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇等。

此外,聚酯多元醇(a1)除前述二元酸及具有3個以上羥基之化合物,還可為使二醇反應所得之化合物。

作為二醇,例如可列舉乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、甲基戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十二烷二醇等脂肪族系二醇;環己二醇、氫化二甲苯二醇等脂環族系二醇;二甲苯二醇等芳香族系二醇等。

此外，亦可使用使前述聚酯多元醇之兩末端的羥基與2官能以上之異氰酸酯化合物的1種以上反應進行鏈伸長所得之聚酯胺基甲酸酯多元醇。

作為2官能以上之異氰酸酯化合物，例如可列舉2,4-或2,6-甲伸苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基亞甲二異氰酸酯、亞甲二異氰酸酯、異伸丙二異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯、2,2,4-或2,4,4-三甲基六亞甲二異氰酸酯、1,6-六亞甲二異氰酸酯、甲基環己二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基亞甲二異氰酸酯、亞異丙基二環己基-4,4'-二異氰酸酯等。又可為使用此等異氰酸酯化合物之加合物、二縮脲體、三聚異氰酸酯體進行鏈伸長所得之聚酯胺基甲酸酯多元醇。

於側鏈具有具羥基之基的丙烯酸多元醇(以下稱為「丙烯酸多元醇(a2)」)係為除重複單元的末端的羥基之外，亦於側鏈具有羥基的丙烯酸多元醇。

作為丙烯酸多元醇(a2)，例如可列舉至少將含羥基之丙烯酸單體與(甲基)丙烯酸共聚合所得之以源自(甲基)丙烯酸之重複單元為主成分的共聚物。

作為含羥基之丙烯酸單體，可列舉(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯等。

作為與含羥基之丙烯酸單體及(甲基)丙烯酸共聚合之成分，可列舉如(甲基)丙烯酸烷基酯系單體(作為烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、2-乙基己基、環己基等)；(甲基)丙烯酸醯胺、N-烷基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酸醯胺

(作為烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、2-乙基己基、環己基等)、N-烷氧基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二烷氧基(甲基)丙烯醯胺(作為烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、丁氧基、異丁氧基等)、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-苯基(甲基)丙烯醯胺等含醯胺基之單體；環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、烯丙基環氧丙基醚等含環氧丙基之單體；(甲基)丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、(甲基)丙烯醯氧丙基三乙氧基矽烷等含矽烷之單體；(甲基)丙烯醯氧丙基異氰酸酯等含異氰酸酯基之單體。

作為多元醇(a)，由電解液耐性更為優良言之，較佳為丙烯酸多元醇(a2)。

多元醇(a)可以依據所要求之功能或性能來使用，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。透過使用此等多元醇(a)與脂肪族系異氰酸酯硬化劑，即可獲得由胺基甲酸酯樹脂(A)形成的基材保護層317。

脂肪族系異氰酸酯硬化劑係為不具有芳香環的2官能以上之異氰酸酯化合物。不具有芳香環便不會發生紫外線所致之苯環的醞化，而由可抑制黃變言之，亦適合作為最外層。作為脂肪族系異氰酸酯硬化劑，可列舉亞甲二異氰酸酯、異伸丙二異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯、2,2,4-或2,4,4-三甲基六亞甲二異氰酸酯、1,6-六亞甲二異氰酸酯、甲基環己二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基亞甲二異氰酸酯、亞異丙基二環己基-4,4'-二異氰酸酯等。又可使用此等異氰酸酯化合物之加

合物、二縮脲體、三聚異氰酸酯體。

作為脂肪族系異氰酸酯硬化劑，由提升電解液耐性言之，較佳為1,6-六亞甲二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯。除硬化劑的自身修復性能優良，且於上述脂肪族系異氰酸酯硬化劑與上述多元醇的羥基的反應性方面，由於1,6-六亞甲二異氰酸酯與上述多元醇的羥基的反應性高於異佛酮二異氰酸酯與上述多元醇的羥基的反應性，如根據量產適合度，尤佳為1,6-六亞甲二異氰酸酯。

脂肪族系異氰酸酯硬化劑所具有之異氰酸酯基相對於胺基甲酸酯樹脂(A)中的多元醇(a)所具有之羥基的莫耳比(NCO/OH)較佳為0.5~50，更佳為1~20。當前述莫耳比(NCO/OH)為下限值(0.5)以上時，刮痕抗性、電解液耐性提升；前述莫耳比(NCO/OH)為上限值(50)以下時，則易於確保與基材層311的密接性。

此外，就胺基甲酸酯樹脂(A)的玻璃轉移溫度 T_g ，由利用自身修復性來提升刮痕抗性言之，較佳為 0°C 以上，更佳為 5°C 以上。又，就胺基甲酸酯樹脂(A)的玻璃轉移溫度 T_g ，由藉由使基材保護層317變硬而容易抑制脆化言之，較佳為 60°C 以下，更佳為 40°C 以下，更佳為 20°C 以下。

此外，前述胺基甲酸酯樹脂(A)的玻璃轉移溫度 T_g 係指動態黏彈性測定(DMS)中1Hz下的損失正切($\tan\theta$)的峰值溫度(升溫速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$)。

基材保護層317的厚度較佳為 $1\sim 10\mu\text{m}$ ，更佳為 $1\sim 5\mu\text{m}$ 。當基材保護層317的厚度為下限值($1\mu\text{m}$)以上時，容易

獲得優良的電解液耐性及刮痕抗性。

當基材保護層317的厚度為上限值(10 μ m)以下時，容易將基材薄型化而易於獲得拉伸性能。

基材保護層317中係以含有填料為佳。若含有填料，縱使劃傷基材保護層317表面，仍可使該傷痕較不明顯。

作為填料，例如可列舉聚乙烯、聚丙烯、酚樹脂、丙烯酸樹脂等樹脂填料、二氧化矽、石墨等。作為填料的形狀，可列舉片狀、真球狀、中空狀、纖維狀、不定形等。其中，由提升基材保護層317的刮痕抗性言之，較佳為樹脂填料，更佳為不定形之樹脂填料。

就基材保護層317(100質量%)中之填料的含量，由容易降低表面光澤言之，較佳為1質量%以上，更佳為3質量%以上。又，就前述填料的含量，由容易防止填料的脫落言之，較佳為50質量%以下，更佳為30質量%以下。

另，由進一步降低光澤言之，填料的粒徑較佳為0.8 μ m以上，更佳為1.0 μ m以上。再者，填料的粒徑係指利用雷射繞射法所測得之值。

此外，基材保護層317中，除前述填料以外，還可摻混難燃劑、滑劑、抗氧化劑、光安定劑、賦黏劑、調平劑、消泡劑等添加劑。

作為滑劑，例如可列舉油酸醯胺、芥酸醯胺、硬脂酸醯胺、二十二酸醯胺、乙烯雙油酸醯胺、乙烯雙芥酸醯胺等脂肪酸醯胺。

此等添加劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

基材保護層317的外表面係以實施過去光澤處理

(matt treatment)為佳。藉此，基材保護層317表面的平滑性提升，可抑制在冷成型中外裝材料301過度密接於模具的情形，成型性得以提升。又可獲得消光效果。

(基材層311)

基材層311係發揮賦予製造蓄電裝置時之密封步驟中的耐熱性，並抑制成型加工或流通之際可能發生之針孔的產生的作用；尤為大型用途之鋰離子電池的外裝材料時，亦可賦予耐擦傷性、耐藥品性、絕緣性等。

基材層311較佳為由具絕緣性之樹脂形成的樹脂薄膜。作為前述樹脂薄膜，可列舉聚酯薄膜、聚醯胺薄膜、聚丙烯薄膜等的拉伸或未拉伸薄膜等。基材層311可為此等樹脂薄膜的單層薄膜，亦可為使用2種以上此等樹脂薄膜的積層薄膜。

作為形成聚酯薄膜的聚酯樹脂，可列舉聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等。

作為形成聚醯胺薄膜的聚醯胺樹脂，可列舉尼龍6、尼龍11、尼龍12、尼龍66、尼龍610、尼龍612等。

作為基材層311，在前述材料當中，由成型性優良而言較佳為聚醯胺薄膜。

基材層311的厚度較佳為 $6\sim 40\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\sim 30\mu\text{m}$ 。當基材層311的厚度為下限值($6\mu\text{m}$)以上時，耐針孔性、絕緣性提升；基材層311的厚度為上限值($40\mu\text{m}$)以下時，則成型性提升。

(第1接著層312)

第1接著層312係形成於基材層311與金屬箔層313之

間。第1接著層312不單具有供強固接著基材層311與金屬箔層313所需之密接力，還要求有供防護冷成型之際因基材層311致使金屬箔層313破裂的追蹤性等。

作為形成第1接著層312的接著成分，可列舉以聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇等多元醇為主劑、以芳香族系或脂肪族系異氰酸酯為硬化劑的二液硬化型聚胺基甲酸酯系接著劑等。

作為聚酯多元醇，例如可列舉使二元酸的1種以上與二醇的1種以上反應所得之聚酯多元醇。二元酸、二醇並未特別限定，例如可列舉與列舉為基材保護層317的化合物。又可使用使前述聚酯多元醇之兩末端的羥基與前述異氰酸酯化合物的1種以上反應進行鏈伸長所得之聚酯胺基甲酸酯多元醇。

作為聚醚多元醇，例如可列舉聚乙二醇、聚丙二醇等、或使彼等與前述異氰酸酯化合物作用進行鏈伸長所得之聚醚胺基甲酸酯多元醇等。

作為丙烯酸多元醇，例如可列舉以源自(甲基)丙烯酸之重複單元為主成分的共聚物。

作為與(甲基)丙烯酸共聚合的成分，例如除前述羥基含有丙烯酸單體以外，還可列舉與基材保護層317中所列舉之共聚成分相同者。

使用於第1接著層312的形成的多元醇多元醇可以依據所要求之功能或性能來使用，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

藉由在前述主劑中使用異氰酸酯系化合物作為硬化

劑，便可形成聚胺基甲酸酯樹脂。作為用作硬化劑的異氰酸酯系化合物，例如可列舉與列舉為鏈伸長劑之化合物相同的化合物。

第1接著層312之硬化劑的異氰酸酯基相對於前述主劑中的羥基的莫耳比(NCO/OH)較佳為1~10，更佳為2~5。

另，當後述之顏料具有可與異氰酸酯基鍵結的官能基時，由於主劑的羥基及著色成分的前述官能基與硬化劑的異氰酸酯基發生競爭性反應，因此，係以增加硬化劑的異氰酸酯基的量為佳。

為調整第1接著層312的彈性模數，其係含有選自包含顏料及填料之群組中的1種以上。顏料可為有機顏料或無機顏料、或者彼等之混合物。填料可為有機填料或無機填料、或者彼等之混合物。

透過使其含有選自包含顏料及填料之群組中的1種以上來調整第1接著層312的彈性模數，可提高外裝材料的深引伸或拉伸後之高溫耐性或濕度耐性、電解液耐性等可靠度。

基材層311或第1接著層312亦要求可抑制拉伸外裝材料時金屬箔層313破裂的功能。本發明之第1接著層312由於可達與基材層311及金屬箔層313各者的高密接性，加之優良的追蹤性、近似金屬箔層的彈性模數，因此外裝材料的深引伸或延伸後的可靠度得以提升。

就顏料的種類而言，只要處於不損及第1接著層312的接著性的範圍則未特別限定。

作為有機顏料，例如可列舉偶氮系、酞菁素系、喹吡酮系、蔥醌系、雙喹吡系、靛藍-硫靛藍系、迫位酮-茈系、異假吡啶系等；作為無機顏料，可列舉碳黑系、氧化鈦系、鎘系、鉛系、氧化鉻系等，其他則可列舉雲母(mica)之微粉末、魚鱗箔等。

作為顏料，由與第1接著層312之前述多元醇及硬化劑所形成的胺基甲酸酯樹脂的密接性言之，係以使用具有可與前述硬化劑的異氰酸酯基鍵結之官能基的著色成分為佳。作為前述官能基，可列舉羥基等。

作為有機顏料之具體例，例如可列舉以下顏料：

黃色：異吡啶酮、異吡啶啉、喹啉黃、蔥醌(黃烷士林)、偶氮甲鹼、二苯并吡喃等。

橙色：二酮吡咯并吡咯、茈、蔥醌、迫位酮、喹吡酮等。

紅色：蔥醌、喹吡酮、二酮吡咯并吡咯、茈、靛類染料等。

紫色：喹吡(雙喹吡)、喹吡酮、茈、靛類染料、蔥醌、二苯并吡喃、苯并咪唑酮、紫蔥酮等。

藍色：酞菁素、蔥醌、靛類染料等。

綠色：酞菁素、茈、偶氮甲鹼等。

作為無機顏料之具體例，例如可列舉以下顏料：

白色：氧化鋅、鉛白、鋅銀白、二氧化鈦、沉降性硫酸鋇、重晶石粉等。

紅色：鉛丹、氧化鐵紅等。

黃色：黃鉛、鋅黃(鋅黃1種、鋅黃2種)等。

藍色：群青青、普魯士藍(鐵氰化鉀)等。

黑色：碳黑等。

作為填料，例如可列舉聚乙烯、聚丙烯、酚樹脂、丙烯酸樹脂等樹脂填料、二氧化矽、石墨等。作為填料的形狀，可列舉片狀、真球狀、中空狀、纖維狀、不定形等。

作為填料，由彈性模數高者較能提升可靠度言之，較佳為無機填料。

第1接著層312所含之顏料及填料可為1種或2種以上。

就第1接著層312(100質量%)中之顏料及填料的合計量的比例，由可獲得更高的可靠度言之，係為1質量%以上，較佳為5質量%以上。另外，就前述著色成分的含量，由可得優良接著性言之，係為50質量%以下，較佳為20質量%以下。

為獲得所要之接著強度、追蹤性、加工性等，第1接著層312的厚度較佳為 $1\sim 10\mu\text{m}$ ，更佳為 $2\sim 6\mu\text{m}$ 。

(金屬箔層313)

作為金屬箔層313，可使用鋁、不鏽鋼等的各種金屬箔，而由防濕性、延展性等加工性、成本方面言之，較佳為鋁箔。

作為鋁箔，例如可使用所要之周知軟質鋁箔，為獲得所要之耐針孔性及成型時的延展性，較佳為含鐵之鋁箔。鋁箔(100質量%)中之鐵的含量較佳為 $0.1\sim 9.0$ 質量%，更佳為 $0.5\sim 2.0$ 質量%。當鐵的含量為下限值(0.1質量

%)以上時耐針孔性、延展性提升；鐵的含量為上限值(9.0質量%)以下時，則柔軟性提升。

又，作為鋁箔，為了賦予成型時所要之延展性，更佳為實施過退火處理的軟質鋁箔。

就金屬箔層313的厚度，為獲得所要之阻隔性、耐針孔性、加工性，較佳為9~200 μm ，更佳為15~150 μm 。

特佳之金屬箔層313為厚度15~150 μm 之經退火處理的軟質鋁箔。具體而言，較佳為JIS規格中的8021材、8079材。

對於使用於金屬箔層313的鋁箔，為獲得所要之電解液耐性，係以實施有脫脂處理為佳。另，由簡化製造步驟之觀點，較佳為表面未經蝕刻的鋁箔。

作為脫脂處理，如大致加以區分，則可分為濕式脫脂處理及乾式脫脂處理，而為簡化製造步驟，較佳為乾式脫脂處理。

作為乾式脫脂處理，例如可列舉在對鋁箔實施退火處理的步驟中，延長其處理時間藉以進行脫脂處理之方法。當進行用以使鋁箔軟質化所實施的退火處理之際，在同時進行的脫脂處理程度下可得到充分的電解液耐性。此外，除前述脫脂處理以外，還可列舉火焰處理、電暈處理等。更且，還可採用藉由照射特定波長紫外線所產生的活性氧將汙染物質氧化分解及去除的脫脂處理。

作為濕式脫脂處理，例如可列舉酸脫脂或鹼脫脂等。

作為酸脫脂所使用的酸，例如可列舉硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等無機酸。此等酸可單獨使用1種，亦可併

用2種以上。作為鹼脫脂所使用的鹼，則例如可列舉蝕刻效果高的氫氧化鈉等。又可列舉弱鹼系或摻混有界面活性劑的材料。

濕式脫脂處理係以浸漬法或噴霧法進行。

(防腐蝕處理層314)

防腐蝕處理層314係發揮使金屬箔層313與第2接著層315強固地密接，同時保護金屬箔層313免於電解液或電解液所產生的氫氟酸的作用。

防腐蝕處理層314係為對金屬箔層313例如進行熱水改質處理、陽極氧化處理、化成處理或此等處理組合而成之處理而形成於金屬箔層313上的層。

作為由熱水改質處理所形成的層，例如可列舉在添加有三乙醇胺的沸水中對鋁箔實施浸漬處理之由勃姆體處理形成的層。作為由陽極氧化處理所形成的層例如可列舉由耐酸鋁處理形成的層。作為由化成處理所形成的層，例如可列舉由鉻酸鹽處理、鋇處理、鈦處理、釩處理、鉬處理、磷酸鈣處理、氫氧化鋁處理、鈾處理、鈳處理或此等組合而成之處理所形成的層。另，由此等化成處理所形成的層並不限於由濕式型處理所形成的層，亦可為應用「將此等處理劑與樹脂成分混合、塗布之方法」的處理所形成的層。

以上，此等防腐蝕處理當中，由使該硬化達到最大限度以及廢液處理之觀點，較佳為由塗布型鉻酸鹽處理所形成的層。

此外，防腐蝕處理層314，除上述由化成處理所形成

的層以外，還可為僅用單純的塗布手法所形成的層。具體而言，可列舉具有鋁的防腐蝕效果(抑制劑效果)，且塗布含有平均粒徑100nm以下之氧化鈾等稀土元素系氧化物的溶膠的處理液作為環保材料，並加以乾燥所形成的層等。如此一來，便能以一般的塗布方法對金屬箔賦予防腐蝕效果。

(第2接著層315)

第2接著層315係為接著防腐蝕處理層314與密封劑層316的層。外裝材料301其根據第2接著層315的種類，可大體區分為熱積層構造與乾燥積層構造此2種。

若為乾燥積層構造時，形成第2接著層315的成分可使用與列舉為第1接著層312之接著劑相同的接著劑。此時，為抑制電解液所致之膨潤或氫氟酸所致之水解，所使用之接著劑必需使用具不易水解之骨架的主劑、提升交聯密度等來對組成進行設計。

舉例言之，作為提升交聯密度之手法，可列舉使用二聚脂肪酸、二聚脂肪酸之酯或氫化物、二聚脂肪酸之還原二醇、二聚脂肪酸之酯或氫化物之還原二醇之方法。「二聚脂肪酸」係指使各種不飽和脂肪酸二聚化所得之酸，作為其結構，可列舉非環型、單環型、多環型、芳香環型。作為用作形成第2接著層315之接著劑的聚酯多元醇的原料的多元酸並未特別限定。另，作為二聚脂肪酸之起始物質的脂肪酸亦未特別限定。此外，還能以此種二聚脂肪酸為必須成分，並導入以一般聚酯多元醇使用之類的二元酸。

作為針對前述主劑的硬化劑，可採用能作為聚酯多元醇的鏈伸長劑使用的異氰酸酯化合物。藉此，接著劑塗膜的交聯密度提高，可達溶解性或膨潤性的提升，同時胺基甲酸酯基濃度提高而可望提升基材密接性。

若為熱積層構造時，作為形成第2接著層315的成分，較佳為聚烯烴系樹脂以酸接枝變性所得之酸變性聚烯烴系樹脂。作為聚烯烴系樹脂，例如可列舉低密度、中密度、高密度聚乙烯；乙烯- α 烯烴共聚物；同元、嵌段或隨機聚丙烯；丙烯- α 烯烴共聚物等。前述聚烯烴系樹脂可單獨使用1種，亦可併用2種以上。作為供進行接枝變性的酸，可列舉羧酸、環氧化合物、酸酐等，較佳為馬來酸酐。

作為構成第2接著層315的成分，為了使電解液可滲透亦能容易維持密封劑層316與金屬箔層313的密接力，較佳為聚烯烴系樹脂以馬來酸酐接枝變性所得之馬來酸酐變性聚烯烴系樹脂，尤佳為馬來酸酐變性聚丙烯。

當利用擠製成型形成第2接著層315時，擠製成型時所產生的應力等會使接著樹脂易於朝MD方向(機械方向)配向。此時，為緩和各向異性，係於第2接著層315中摻混彈性體為佳。

作為摻混於第2接著層315的彈性體，可列舉烯烴系彈性體、苯乙烯系彈性體。為提高彈性體與接著樹脂的相容性，並提升緩和第2接著層315的各向異性之效果，所摻混之彈性體的平均粒徑較佳為200nm以下。再者，前述平均粒徑係利用電子顯微鏡，拍攝放大彈性體組成

物的剖面後的照片，並透過影像解析量測分散之交聯橡膠成分的平均粒徑來測定。

此等彈性體可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

於第2接著層315中摻混前述彈性體時，第2接著層315(100質量%)中之前述彈性體的摻混量較佳為1~25質量%，更佳為10~20質量%。當彈性體的摻混量為下限值(1質量%)以上時，彈性體與接著樹脂的相容性提升，且緩和第2接著層315的各向異性之效果提升；彈性體的摻混量為上限值(25質量%)以下時，則容易抑制第2接著層315由電解液膨潤的情況。

第2接著層315亦可使用前述接著樹脂分散於有機溶劑而成的分散型接著樹脂液來形成。

第2接著層315的厚度較佳為1~40 μm ，更佳為5~20 μm 。

(密封劑層316)

密封劑層316係為外裝材料301的內層，即電池組裝時經受熱熔接的層。亦即，密封劑層316係包含熱熔接性薄膜的層。

作為構成密封劑層316之薄膜的成分，可列舉聚烯烴系樹脂、聚烯烴系樹脂以馬來酸酐等接枝變性所得之酸變性聚烯烴系樹脂。其中，為獲得水蒸氣阻隔性優良、不會因熱封而過度破損且容易形成電池形態的密封劑層，較佳為聚烯烴系樹脂，尤佳為聚丙烯。作為聚丙烯，可列舉第2接著層315中所例示的聚丙烯。

密封劑層316亦可由混有前述各種樹脂的薄膜形成。

密封劑層 316 可為單層薄膜或多層薄膜。

當密封劑層 316 使用由擠製成型形成的薄膜時，由於有朝前述薄膜的擠製方向配向的傾向，為緩和配向所產生的各向異性，亦可於密封劑層 316 中摻混彈性體。藉此，便容易抑制對外裝材料 301 進行冷成型形成凹部之際密封劑層 316 發生白化的情況。

作為摻混於密封劑層 316 的彈性體，可使用與「列舉為摻混於第 2 接著層 315 的彈性體之材料」相同的材料，其較佳形態亦同。

若密封劑層 316 為積層薄膜時，可僅於其任一層中摻混彈性體，亦可於所有的層中摻混。舉例來說，當密封劑層 316 為隨機聚丙烯/嵌段聚丙烯/隨機聚丙烯之 3 層構造時，彈性體可僅於嵌段聚丙烯層中摻混，亦可僅於隨機聚丙烯層中摻混，還可於隨機聚丙烯層與嵌段聚丙烯層兩者中摻混。

此外，密封劑層 316 中，以賦予平滑性為目的還可摻混有滑劑。藉此，即容易抑制「當利用冷成型在外裝材料 301 形成凹部之際，在外裝材料 301 中形成延伸率高的凹部的邊或角的部分被過度拉伸」的情況。因此，便容易抑制「金屬箔層 313 與第 2 接著層 315 之間發生剝離、或在密封劑層 316 與第 2 接著層 315 發生因裂痕所致之破裂或白化」的情況。

於密封劑層 316 中摻混滑劑時，密封劑層 316 (100 質量%) 中之滑劑的摻混量較佳為 0.001 質量%~0.5 質量%。當滑劑的摻混量為 0.001 質量%以上時，容易獲得抑制冷

成型時密封劑層316發生白化之效果；滑劑的摻混量為0.5質量%以下時，則容易抑制滑劑滲出至與外裝材料301表面以外之其他層積層的面造成密接強度下降的情況。

(製造方法)

以下，對外裝材料301之製造方法進行說明。惟，外裝材料301之製造方法並未限定於以下所記載之方法。

作為外裝材料301之製造方法，例如可列舉具有下述步驟(I)~(IV)之方法：

(I)在金屬箔層313上形成防腐蝕處理層314之步驟；

(II)在與金屬箔層313之形成有防腐蝕處理層314之一面相反的面，隔著第1接著層312貼合基材層311之步驟；

(III)在金屬箔層313的防腐蝕處理層314側，隔著第2接著層315貼合密封劑層316之步驟；

(IV)在基材層311上積層基材保護層317之步驟。
步驟(I)：

於金屬箔層313的任一面塗布防腐蝕處理劑，並進行乾燥、硬化、烘烤而形成防腐蝕處理層314。作為防腐蝕處理劑，例如可列舉塗布型鉻酸鹽處理用之防腐蝕處理劑等。

防腐蝕處理劑的塗布方法並未特別限定，例如可列舉凹版塗布、凹版反向塗布、輥塗布、反向輥塗布、模具塗布、棒式塗布、接觸塗布、點觸式塗布等。

再者，金屬箔層313可使用未處理之金屬箔，亦可使用以濕式或乾式實施過脫脂處理的金屬箔。

步驟(II)：

在金屬箔層313之形成有防腐蝕處理層314的面及該形成面之相反側的面，使用供形成第1接著層312之含有選自包含接著劑、顏料及填料之群組中的1種以上的接著性組成物來貼合基材層311。

作為貼合方法，可列舉乾裱合、無溶劑膠合、溶劑膠合等手法。

步驟(II)中，為促進接著性，亦可於室溫 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍進行陳化(熟化)處理。

步驟(III)：

於依序積層基材層311、第1接著層312、金屬箔層313及防腐蝕處理層314之積層體的防腐蝕處理層314上，隔著第2接著層315貼合密封劑層316。

若為乾燥積層構造時，係使用前述接著劑，於前述積層體的防腐蝕處理層314側，以乾裱合、無溶劑膠合、溶劑膠合等手法貼合密封劑層316。

若為熱積層構造時，例如可列舉以下之乾式製程及濕式製程。若為乾式製程時，係於前述積層體的防腐蝕處理層314上擠製積層接著樹脂，繼而積層形成有利用充氣法或流延法得到的密封劑層316的薄膜。其後，以提升防腐蝕處理層314與第2接著層315的密接性為目的，亦可實施熱處理(陳化處理、熱積層等)。此外，亦能以充氣法或流延法，作成積層有第2接著層315與密封劑層316的多層薄膜，並利用熱積層將前述多層薄膜積層於前述積層體上，藉此隔著第2接著層315來積層密封劑層316。

若為濕式製程時，係將酸變性聚烯烴系樹脂等接著樹脂的分散型接著樹脂液塗布於前述積層體的防腐蝕處理層314上，並以接著樹脂的熔點以上的溫度使溶劑揮發、使接著樹脂熔融軟化並進行烘烤後，利用熱積層等熱處理積層密封劑層316。

步驟(IV)：

在基材層311的外側面積層基材保護層317。作為積層基材保護層317之方法，例如可列舉調製供形成基材保護層317之胺基甲酸酯樹脂的分散型塗布液，以浸漬、噴霧法等各種塗布方法進行塗布後，予以加熱使溶劑揮發並進行烘烤之方法。此外，基材保護層317亦能以將前述胺基甲酸酯樹脂熔融擠製的擠製成型等來形成。又，基材保護層317的外表面亦可實施有去光澤處理等之加工。

藉由以上所說明之步驟(I)~(IV)，即可得到外裝材料301。

此外，外裝材料301之製造方法，並未限定於依序實施前述步驟(I)~(IV)之方法。例如，可進行步驟(II)後執行步驟(I)。且，亦可進行步驟(IV)後執行步驟(II)；又能以充氣法連續進行防腐蝕處理層314的形成、及積層密封劑層316的擠製積層；還可於金屬箔層的兩面設置防腐蝕處理層。

以上所說明之本發明第四實施形態之外裝材料藉由在基材層的外側面積層基材保護層，而具有優良的電解液耐性。因此，即使電解液附著於外裝材料之基材層側的表面，亦可抑制基材層及金屬箔層的基材層側發生變

質。本發明之外裝材料中的基材保護層係迥異於前述習知外裝材料中的無光清漆層，係由特定多元醇與硬化劑形成之胺基甲酸酯樹脂所形成，茲認為由此可獲得優良的電解液耐性。關於藉由此種具有特定構造的胺基甲酸酯樹脂可獲得前述效果的原因不必然明瞭，惟可認為如以下所述者：茲認為透過使用除至少末端以外配置有羥基的聚酯多元醇(a1)、丙烯酸多元醇(a2)而非為僅於主鏈的末端具有羥基的聚醚多元醇作為多元醇，使交聯點增多、電解液耐性提升。尤其就丙烯酸多元醇(a2)而言，茲認為因具羥基之基相對於主鏈作為側鏈無規地配置，以致交聯點增加、電解液耐性提升。

此外，本發明第四實施形態之外裝材料藉由在第1接著層含有供調整彈性模數的顏料或填料，可提升深引伸或拉伸後之高溫耐性或濕度耐性、電解液耐性等可靠度。

另，只要選擇與基材層311或金屬箔層313相異的顏料或填料，即使發生製造時之接著劑的塗布脫落、銀點等塗布缺陷，亦可由顏色差異判別前述塗布缺陷而容易地檢測出。

更者，以本發明之外裝材料而言，藉由使形成基材保護層之胺基甲酸酯樹脂(A)的玻璃轉移溫度 T_g 成為 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，亦可得到優良的刮痕抗性。

此外，本發明第四實施形態之外裝材料並未限定於前述外裝材料301。例如可於金屬箔層的兩面形成防腐蝕處理層。只要在金屬箔層之基材層側(金屬箔層與基材層

側接觸的面)形成防腐蝕處理層，可更容易地抑制金屬箔層之基材層側被電解液腐蝕的情況。

以下示出本發明第五實施形態之蓄電裝置用外裝材料的一例並詳細說明。

本第五實施形態之蓄電裝置用外裝材料401(以下簡稱為「外裝材料401」)係為如第1圖所示，於基材層411的第1面具備依序積層的第1接著層412、金屬箔層413、防腐蝕處理層414、第2接著層415及密封劑層416，於基材層411的第2面積層基材保護層417而成的積層體。外裝材料401在作為蓄電裝置用外裝材料使用之際，係以基材保護層417成為最外層、密封劑層416成為最內層的方式使用。外裝材料401係為以在基材層411的外側(第2面側)積層基材保護層417為特徵的外裝材料。

(基材保護層417)

基材保護層417係積層於基材層411的外側面(第2面)的層，係由選自包含於側鏈具有具羥基之基的聚酯多元醇及丙烯酸多元醇之群組中的至少1種(以下有將此等統稱為「多元醇」)與脂肪族系異氰酸酯硬化劑所形成。透過基材保護層417，便可抑制基材層411因電解液劣化的情況。

於側鏈具有具羥基之基的聚酯多元醇(以下稱為「聚酯多元醇(a1)」)係為除重複單元的末端的羥基之外，亦於側鏈具有羥基的聚酯多元醇。

作為聚酯多元醇(a1)，例如可列舉使二元酸的1種以上與具有3個以上羥基之化合物的1種以上反應所得之聚

酯多元醇。具有3個以上羥基之化合物的羥基當中的未反應部位係為聚酯多元醇(a1)之側鏈的羥基。

作為二元酸，例如可列舉丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸等脂肪族系二元酸；間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族系二元酸等。

作為具有3個以上羥基之化合物，例如可列舉己三醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇等。

此外，聚酯多元醇(a1)除前述二元酸及具有3個以上羥基之化合物，還可為視需求使二醇反應所得者。

作為二醇，例如可列舉乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、甲基戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十二烷二醇等脂肪族系二醇；環己二醇、氫化二甲苯二醇等脂環族系二醇；二甲苯二醇等芳香族系二醇等。

此外，亦可使用使前述聚酯多元醇之兩末端的羥基與2官能以上之異氰酸酯化合物的1種以上反應進行鏈伸長所得之聚酯胺基甲酸酯多元醇。

作為2官能以上之異氰酸酯化合物，例如可列舉2,4-或2,6-甲伸苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基亞甲二異氰酸酯、亞甲二異氰酸酯、異伸丙二異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯、2,2,4-或2,4,4-三甲基六亞甲二異氰酸酯、1,6-六亞甲二異氰酸酯、甲基環己二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基亞甲二異氰酸酯、亞異丙基二環己基-4,4'-二異氰酸酯等。又可為使用

此等異氰酸酯化合物之加合物、二縮脲體、三聚異氰酸酯體進行鏈伸長所得之聚酯胺基甲酸酯多元醇。

於側鏈具有具羥基之基的丙烯酸多元醇(以下稱為「丙烯酸多元醇(a2)」)係為除重複單元的末端的羥基之外，亦於側鏈具有羥基的丙烯酸多元醇。

作為丙烯酸多元醇(a2)，例如可列舉至少將含羥基之丙烯酸單體與(甲基)丙烯酸共聚合所得之以源自(甲基)丙烯酸之重複單元為主成分的共聚物。

作為含羥基之丙烯酸單體，可列舉(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯等。

作為與含羥基之丙烯酸單體及(甲基)丙烯酸共聚合之成分，可列舉(甲基)丙烯酸烷基酯系單體(作為烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、2-乙基己基、環己基等)；(甲基)丙烯酸醯胺、N-烷基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酸醯胺(作為烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、2-乙基己基、環己基等)、N-烷氧基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二烷氧基(甲基)丙烯酸醯胺(作為烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、丁氧基、異丁氧基等)、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-苯基(甲基)丙烯酸醯胺等含醯胺基之單體；環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、烯丙基環氧丙基醚等含環氧丙基之單體；(甲基)丙烯酸醯氧丙基三甲氧基矽烷、(甲基)丙烯酸醯氧丙基三乙氧基矽烷等含矽烷之單體；(甲基)丙烯酸醯氧丙基異氰酸酯等含異氰酸酯基之單體。

作為多元醇，由電解液耐性更為優良言之，較佳為丙烯酸多元醇(a2)。

多元醇可以依據所要求之功能或性能來使用，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。透過使用此等多元醇(a)與脂肪族系異氰酸酯硬化劑，即可獲得由胺基甲酸酯樹脂(A)形成的基材保護層417。

脂肪族系異氰酸酯硬化劑係為不具有芳香環的2官能以上之異氰酸酯化合物。不具有芳香環便不會發生紫外線所致之苯環的醞化，而由可抑制黃變言之，亦適合作為最外層。作為脂肪族系異氰酸酯硬化劑，可列舉亞甲二異氰酸酯、異伸丙二異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯、2,2,4-或2,4,4-三甲基六亞甲二異氰酸酯、1,6-六亞甲二異氰酸酯、甲基環己二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基亞甲二異氰酸酯、亞異丙基二環己基-4,4'-二異氰酸酯等。又可使用此等異氰酸酯化合物之加合物、二縮脲體、三聚異氰酸酯體。

作為脂肪族系異氰酸酯硬化劑，由提升電解液耐性言之，較佳為1,6-六亞甲二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯。由於1,6-六亞甲二異氰酸酯與上述多元醇的羥基的反應性高於異佛酮二異氰酸酯與上述多元醇的羥基的反應性，如根據量產適合度，尤佳為1,6-六亞甲二異氰酸酯。

脂肪族系異氰酸酯硬化劑所具有之異氰酸酯基相對於前述多元醇所具有之羥基的莫耳比(NCO/OH)較佳為0.5~50，更佳為1~20。當前述莫耳比(NCO/OH)為下限值

(0.5)以上時，刮痕抗性、電解液耐性提升；前述莫耳比(NCO/OH)為上限值(50)以下時，則易於確保與基材的密接性。

當著色成分具有可與異氰酸酯基鍵結的官能基時，由於主劑的羥基及著色成分的前述官能基與硬化劑的異氰酸酯基發生競爭性反應，因此，係以增加硬化劑的異氰酸酯基的量為佳。

基材保護層417的厚度較佳為1~10 μm ，更佳為1~5 μm 。當基材保護層417的厚度為下限值(1 μm)以上時，容易獲得優良的電解液耐性；基材保護層417的厚度為上限值(10 μm)以下，容易將基材薄型化而易於獲得拉伸性能。

此外，基材保護層417係著色成與外裝材料401中的基材保護層417除外之積層部分(以下稱為「積層部分A」)的基材層411側之顏色相異的顏色為佳。亦即，係著色成與從基材層411側觀看積層部分A時之顏色相異的顏色。舉例言之，當基材層411、第1接著層412呈無色透明時，積層部分A的基材層411側之顏色係著色成金屬箔層413的顏色，基材保護層417則著色成與金屬箔層413之顏色相異的顏色。又當基材層411及第1接著層412呈透明著色時，係著色成包含基材層411及第1接著層412之顏色之與從基材層411側觀看積層部分A之顏色相異的顏色。

再者，「與積層部分A的基材層411側之顏色相異的顏色」，係指能以光學手法判別出與積層部分A的基材層411側之顏色的差異的顏色。作為光學手法，例如可列舉使用分光光度計之方法或對使用雷射或CCD所拍攝之影

像進行處理，由此利用濃淡差來進行檢測之方法等。

另，本發明中「透明」係指可見光穿透率，即穿透光相對於可見光區域(380~700nm)所有的光量的比例為10%以上。

如前述將基材保護層417著色，於外裝材料401的製造中形成基材保護層417之際，便容易檢測出缺陷(缺陷檢測性提升)。亦即，藉由將基材保護層417著色成與積層部分A的基材層411側之顏色相異的顏色，當形成基材保護層417之際發生塗布脫落、銀點等缺陷時，積層部分A的基材層411側之顏色僅於基材保護層417的缺陷部分露出。因此，便能以光學手法判別基材保護層417的缺陷部分與除此之外的部分的顏色差異，藉此便可容易地檢測出缺陷。因此，形成基材保護層417之際可避免有塗布脫落、銀點等缺陷者混入製品中，所得之外裝材料401的品質得以提升。

對於將基材保護層417著色之著色成分的種類，只要是可於不損及基材保護層417的電解液耐性的範圍內，予以著色成與積層部分A的基材層411側之顏色相異的顏色者則未特別限定。作為著色成分，例如可列舉偶氮系、酞菁素系、喹吖酮系、蔥醌系、雙喹吖系、靛藍-硫靛藍系、迫位酮-茈系、異假吖啶系等的有機顏料；碳黑系、氧化鈦系、鎘系、鉛系、氧化鉻系等的無機顏料、雲母(mica)之微粉末、魚鱗箔、石墨等。

作為著色成分，由與基材保護層417中之由前述多元醇及硬化劑所形成的胺基甲酸酯樹脂的密接性言之，係

以使用具有可與前述硬化劑的異氰酸酯基鍵結之官能基的著色成分為佳。

作為有機顏料之具體例，例如可視目標顏色來使用以下顏料：

黃色：異吲哚酮、異吲哚啉、喹啉黃、蔥醌(黃烷士林)、偶氮甲鹼、二苯并吡喃等。

橙色：二酮吡咯并吡咯、茈、蔥醌、迫位酮、喹吖酮等。

紅色：蔥醌、喹吖酮、二酮吡咯并吡咯、茈、靛類染料等。

紫色：喹吖(雙喹吖)、喹吖酮、茈、靛類染料、蔥醌、二苯并吡喃、苯并咪唑酮、紫蔥酮等。

藍色：酞菁素、蔥醌、靛類染料等。

綠色：酞菁素、茈、偶氮甲鹼等。

作為無機顏料之具體例，例如可視目標顏色來使用以下顏料：

白色：氧化鋅、鉛白、鋅鋁白、二氧化鈦、沉降性硫酸鋁、重晶石粉等。

紅色：鉛丹、氧化鐵紅等。

黃色：黃鉛、鋅黃(鋅黃1種、鋅黃2種)等。

藍色：群青青、普魯士藍(鐵氰化鉀)等。

黑色：碳黑等。

基材保護層417所含之著色成分可為1種或2種以上。基材保護層417的顏色只要依據積層部分A的基材層411側之顏色來適當選擇即可。

為容易進行缺陷檢測(為獲得優良的缺陷檢測性)，基材保護層417(100質量%)中之著色成分的含量較佳為0.01質量%以上，更佳為0.5質量%以上。此外，就前述著色成分的含量，由可獲得優良電解液耐性言之，係為80質量%以下，較佳為50質量%以下。

基材保護層417的外表面係以實施過去光澤處理為佳。藉此，基材保護層417表面的平滑性提升，容易抑制在冷成型中外裝材料401過度密接於模具的情形，成型性得以提升。又可獲得消光效果。

此外，基材保護層417中，還可摻混難燃劑、滑劑、抗結塊劑、抗氧化劑、光安定劑、賦黏劑等添加劑。

作為滑劑，例如可列舉油酸醯胺、芥酸醯胺、硬脂酸醯胺、二十二酸醯胺、乙烯雙油酸醯胺、乙烯雙芥酸醯胺等脂肪酸醯胺。作為抗結塊劑，較佳為二氧化矽等的各種填料系抗結塊劑。

此等添加劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

(基材層411)

基材層411係發揮賦予製造蓄電裝置時之密封步驟中的耐熱性，並抑制成型加工或流通之際可能發生之針孔的產生的作用；尤為大型用途之鋰離子電池的外裝材料時，亦可賦予耐擦傷性、耐藥品性、絕緣性等。

基材層411較佳為由具絕緣性之樹脂形成的樹脂薄膜。作為前述樹脂薄膜，可列舉聚酯薄膜、聚醯胺薄膜、聚丙烯薄膜等的拉伸或未拉伸薄膜等。基材層411可為此等樹脂薄膜的單層薄膜，亦可為使用2種以上此等樹脂

薄膜的積層薄膜。

作為基材層 411，在前述者當中，由成型性優良而言較佳為聚醯胺薄膜。作為形成聚醯胺薄膜的聚醯胺樹脂，可列舉尼龍 6、尼龍 11、尼龍 12、尼龍 66、尼龍 610、尼龍 612 等。

另，由提高與基材保護層 417 的密接性並提升電解液耐性言之，係以對基材層 411 進行電暈處理為佳。

基材層 411 的厚度較佳為 $6\sim 40\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\sim 30\mu\text{m}$ 。當基材層 411 的厚度為下限值 ($6\mu\text{m}$) 以上時，耐針孔性、絕緣性提升；基材層 411 的厚度為上限值 ($40\mu\text{m}$) 以下時，則成型性提升。

(第 1 接著層 412)

第 1 接著層 412 係形成於基材層 411 與金屬箔層 413 之間。第 1 接著層 412 不單具有供強固接著基材層 411 與金屬箔層 413 所需之密接力，還要求有供防護冷成型之際因基材層 411 致使金屬箔層 413 破裂的追蹤性等。

作為形成第 1 接著層 412 的接著成分，可列舉以聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇等多元醇為主劑、以芳香族系或脂肪族系異氰酸酯為硬化劑的二液硬化型聚胺基甲酸酯系接著劑等。硬化劑的異氰酸酯基相對於前述主劑的羥基的莫耳比 (NCO/OH) 較佳為 $1\sim 10$ ，更佳為 $2\sim 5$ 。

為獲得所要之接著強度、追蹤性、加工性等，第 1 接著層 412 的厚度較佳為 $1\sim 10\mu\text{m}$ ，更佳為 $2\sim 6\mu\text{m}$ 。

(金屬箔層 413)

作為金屬箔層 413，可使用鋁、不鏽鋼等的各種金屬箔，而由防濕性、延展性等加工性、成本方面言之，較佳為鋁箔。

作為鋁箔，例如可使用周知之軟質鋁箔，為獲得所要之耐針孔性及成型時的延展性，較佳為含鐵之鋁箔。鋁箔(100質量%)中之鐵的含量較佳為0.1~9.0質量%，更佳為0.5~2.0質量%。當鐵的含量為下限值(0.1質量%)以上時耐針孔性、延展性提升；鐵的含量為上限值(9.0質量%)以下時，則柔軟性提升。

又，作為鋁箔，為了賦予成型時所要之延展性，更佳為實施過退火處理的軟質鋁箔。

就金屬箔層 413 的厚度，為獲得所要之阻隔性、耐針孔性、加工性，較佳為9~200 μm ，更佳為15~150 μm 。

特佳之金屬箔層 413 為厚度15~150 μm 之經退火處理的軟質鋁箔。具體而言，較佳為JIS規格中的8021材、8079材。

對於使用於金屬箔層 413 的鋁箔，為獲得所要之電解液耐性，係以實施有脫脂處理為佳。另，由簡化製造步驟之觀點，較佳為表面未經蝕刻的鋁箔。

作為脫脂處理，如大致加以區分，則可分為濕式脫脂處理及乾式脫脂處理，而為簡化製造步驟，較佳為乾式脫脂處理。

作為乾式脫脂處理，例如可列舉在對鋁箔實施退火處理的步驟中，延長其處理時間藉以進行脫脂處理之方法。當進行用以使鋁箔軟質化所實施的退火處理之際，

在同時進行的脫脂處理程度下可得到充分的電解液耐性。此外，除前述脫脂處理以外，還可列舉火焰處理、電暈處理等。更且，還可採用藉由照射特定波長紫外線所產生的活性氧將汙染物質氧化分解及去除的脫脂處理。

作為濕式脫脂處理，例如可列舉酸脫脂或鹼脫脂等。

作為酸脫脂所使用的酸，例如可列舉硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等無機酸。此等酸可單獨使用1種，亦可併用2種以上。作為鹼脫脂所使用的鹼，則例如可列舉蝕刻效果高的氫氧化鈉等。又可列舉弱鹼系或摻混有界面活性劑的材料。

濕式脫脂處理係以浸漬法或噴霧法進行。

(防腐蝕處理層414)

防腐蝕處理層414係發揮使金屬箔層413與第2接著層415強固地密接，同時保護金屬箔層413免於電解液或電解液所產生的氫氟酸的作用。

防腐蝕處理層414例如可由熱水改質處理、陽極氧化處理、化成處理或此等處理組合而成之處理所形成。

作為熱水改質處理，例如可列舉藉由在添加有三乙醇胺的沸水中對鋁箔實施浸漬處理而得到的勃姆體處理。作為陽極氧化處理例如可列舉耐酸鋁處理。作為化成處理，例如可列舉鉻酸鹽處理、鋇處理、鈦處理、釩處理、鉬處理、磷酸鈣處理、氫氧化鋁處理、銻處理、鈮處理、鈮處理或此等組合而成之處理。另，此等化成處理並未限於濕式型，亦可應用將此等處理劑與樹脂成分混合的塗

布型。

以上，此等防腐蝕處理當中，由使該硬化達到最大限度以及廢液處理之觀點，較佳為塗布型鉻酸鹽處理。

此外，除上述化成處理以外，還可僅用單純的塗布手法來形成防腐蝕處理層414。作為此種方法，可列舉具有鋁的防腐蝕效果(抑制劑效果)，並使用平均粒徑100nm以下之氧化鈾等稀土元素系氧化物的溶膠作為環保材料之方法。透過採用前述方法，便能以一般的塗布方法賦予鋁箔等的金屬箔防腐蝕效果。

(第2接著層415)

第2接著層415係為接著防腐蝕處理層414與密封劑層416的層。外裝材料401其根據第2接著層415的種類，可大體區分為熱積層構造與乾燥積層構造此2種。

若為乾燥積層構造時，形成第2接著層415的成分可使用與列舉為第1接著層412之接著劑相同的接著劑。此時，為抑制電解液所致之膨潤或氫氟酸所致之水解，所使用之接著劑必需使用具不易水解之骨架的主劑、提升交聯密度等來對組成進行設計。

舉例言之，作為提升交聯密度之手法，可列舉使用二聚脂肪酸、二聚脂肪酸之酯或氫化物、二聚脂肪酸之還原二醇、二聚脂肪酸之酯或氫化物之還原二醇之方法。「二聚脂肪酸」係指使各種不飽和脂肪酸二聚化所得之酸，作為其結構，可列舉非環型、單環型、多環型、芳香環型。作為用作形成第2接著層415之接著劑的聚酯多元醇的原料的多元酸並未特別限定。另，作為二聚脂

肪酸之起始物質的脂肪酸亦未特別限定。此外，還能以此種二聚脂肪酸為必須成分，並導入以一般聚酯多元醇使用之類的二元酸。

作為針對前述主劑的硬化劑，可採用能作為聚酯多元醇的鏈伸長劑使用的異氰酸酯化合物。藉此，接著劑塗膜的交聯密度提高，可達溶解性或膨潤性的提升，同時胺基甲酸酯基濃度提高而可望提升基材密接性。

若為熱積層構造時，作為形成第2接著層415的成分，較佳為聚烯烴系樹脂以酸接枝變性所得之酸變性聚烯烴系樹脂。作為聚烯烴系樹脂，例如可列舉低密度、中密度、高密度聚乙烯；乙烯- α 烯烴共聚物；同元、嵌段或隨機聚丙烯；丙烯- α 烯烴共聚物等。前述聚烯烴系樹脂可單獨使用1種，亦可併用2種以上。作為供進行接枝變性的酸，可列舉羧酸、環氧化合物、酸酐等，較佳為馬來酸酐。

作為構成第2接著層415的成分，為了使電解液可滲透亦能容易維持密封劑層416與金屬箔層413的密接力，較佳為聚烯烴系樹脂以馬來酸酐接枝變性所得之馬來酸酐變性聚烯烴系樹脂，尤佳為馬來酸酐變性聚丙烯。

當利用擠製成型形成第2接著層415時，擠製成型時所產生的應力等會使接著樹脂易於朝MD方向(機械方向)配向。此時，為緩和第2接著層415的各向異性，係於第2接著層415中摻混彈性體為佳。

作為摻混於第2接著層415的彈性體，可列舉烯烴系彈性體、苯乙烯系彈性體。為提高彈性體與接著樹脂的

相溶性，並提升緩和第2接著層415的各向異性之效果，所摻混之彈性體的平均粒徑較佳為200nm以下。再者，前述平均粒徑係利用電子顯微鏡，拍攝放大彈性體組成物的剖面後的照片，並透過影像解析量測分散之交聯橡膠成分的平均粒徑來測定。

此等彈性體可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

於第2接著層415中摻混前述彈性體時，第2接著層415(100質量%)中之前述彈性體的摻混量較佳為1~25質量%，更佳為10~20質量%。當彈性體的摻混量為下限值(1質量%)以上時，彈性體與接著樹脂的相溶性提升，且緩和第2接著層415的各向異性之效果提升；彈性體的摻混量為上限值(25質量%)以下時，則容易抑制第2接著層415由電解液膨潤的情況。

第2接著層415亦可使用前述接著樹脂分散於有機溶劑而成的分散型接著樹脂液來形成。

第2接著層415的厚度較佳為1~40 μm ，更佳為5~20 μm 。

(密封劑層416)

密封劑層416係為外裝材料401的內層，即電池組裝時經受熱熔接的層。亦即，密封劑層416係包含熱熔接性薄膜的層。

作為構成密封劑層416之薄膜的成分，可列舉聚烯烴系樹脂、聚烯烴系樹脂以馬來酸酐等接枝變性所得之酸變性聚烯烴系樹脂。其中，為獲得水蒸氣阻隔性優良、不會因熱封而過度破損且容易形成電池形態的密封劑層

，較佳為聚烯烴系樹脂，尤佳為聚丙烯。作為聚丙烯，可列舉第2接著層415中所例示的聚丙烯。

密封劑層416亦可由混有前述各種樹脂的薄膜形成。

密封劑層416可為單層薄膜或多層薄膜。

當密封劑層416使用由擠製成型形成的薄膜時，由於有朝前述薄膜的擠製方向配向的傾向，為緩和配向所產生的各向異性，亦可於密封劑層416中摻混彈性體。藉此，便容易抑制對外裝材料401進行冷成型形成凹部之際密封劑層416發生白化的情況。

作為摻混於密封劑層416的彈性體，可使用與「列舉為摻混於第2接著層415的彈性體之材料」相同的材料，其較佳形態亦同。

若密封劑層416為積層薄膜時，可僅於其任一層中摻混彈性體，亦可於所有的層中摻混。舉例來說，當密封劑層416為隨機聚丙烯/嵌段聚丙烯/隨機聚丙烯之3層構造時，彈性體可僅於嵌段聚丙烯層中摻混，亦可僅於隨機聚丙烯層中摻混，還可於隨機聚丙烯層與嵌段聚丙烯層兩者中摻混。

此外，密封劑層416中，以賦予平滑性為目的還可摻混有滑劑。藉此，即容易防止「當利用冷成型在外裝材料401形成凹部之際，在外裝材料401中形成延伸率高的凹部的邊或角的部分被過度拉伸」的情況。因此，便容易抑制「金屬箔層413與第2接著層415之間發生剝離、或在密封劑層416與第2接著層415發生因裂痕所致之破裂或白化」的情況。

於密封劑層416中摻混滑劑時，密封劑層416(100質量%)中之滑劑的摻混量較佳為0.001質量%~0.5質量%。當滑劑的摻混量為0.001質量%以上時，容易獲得抑制冷成型時密封劑層416發生白化之效果；滑劑的摻混量為0.5質量%以下時，則容易抑制滑劑滲出至與外裝材料401表面以外之其他層積層的面造成密接強度下降的情況。

(製造方法)

以下，對外裝材料401之製造方法進行說明。惟，外裝材料401之製造方法並未限定於以下所記載之方法。

作為外裝材料401之製造方法，例如可列舉具有下述步驟(I)~(IV)之方法：

(I)在金屬箔層413上形成防腐蝕處理層414之步驟；

(II)在與金屬箔層413之形成有防腐蝕處理層414之一面相反的面，隔著第1接著層412貼合基材層411之步驟；

(III)在金屬箔層413的防腐蝕處理層414側，隔著第2接著層415貼合密封劑層416之步驟；

(IV)在基材層411上積層基材保護層417之步驟。

步驟(I)：

於金屬箔層413的任一面塗布防腐蝕處理劑，並進行乾燥、硬化、烘烤而形成防腐蝕處理層414。作為防腐蝕處理劑，例如可列舉塗布型鉻酸鹽處理用之防腐蝕處理劑等。

防腐蝕處理劑的塗布方法並未特別限定，例如可列舉凹版塗布、凹版反向塗布、輥塗布、反向輥塗布、模

具塗布、棒式塗布、接觸塗布、點觸式塗布等。

再者，金屬箔層413可使用未處理之金屬箔，亦可使用以濕式或乾式實施過脫脂處理的金屬箔。

步驟(II)：

在與金屬箔層413之形成有防腐蝕處理層414之一面相反的面，使用供形成第1接著層412的接著劑來貼合基材層411。

作為貼合方法，可列舉乾裱合、無溶劑膠合、溶劑膠合等手法。

步驟(II)中，為促進接著性，亦可於室溫 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍進行陳化(熟化)處理。

步驟(III)：

於依序積層基材層411、第1接著層412、金屬箔層413及防腐蝕處理層414之積層體的防腐蝕處理層414側，隔著第2接著層415貼合密封劑層416。

若為乾燥積層構造時，係使用前述接著劑，於前述積層體的防腐蝕處理層414側，以乾裱合、無溶劑膠合、溶劑膠合等手法貼合密封劑層416。

若為熱積層構造時，例如可列舉以下之乾式製程及濕式製程。若為乾式製程時，係於前述積層體的防腐蝕處理層414上擠製積層接著樹脂，繼而積層形成有利用充氣法或流延法得到的密封劑層416的薄膜。其後，以提升防腐蝕處理層414與第2接著層415的密接性為目的，亦可實施熱處理(陳化處理、熱積層等)。此外，亦能以充氣法或流延法，作成積層有第2接著層415與密封劑層416

的多層薄膜，並利用熱積層將前述多層薄膜積層於前述積層體上，藉此隔著第2接著層415來積層密封劑層416。

若為濕式製程時，係將酸變性聚烯烴系樹脂等接著樹脂的分散型接著樹脂液塗布於前述積層體的防腐蝕處理層414上，並以接著樹脂的熔點以上的溫度使溶劑揮發、使接著樹脂熔融軟化並進行烘烤後，利用熱積層等熱處理積層密封劑層416。

步驟(IV)：

在基材層411的外側面積層基材保護層417。作為積層基材保護層417之方法，例如可列舉調製含有供形成基材保護層417之胺基甲酸酯樹脂及著色成分的分散型塗布液，以浸漬、噴霧法等各種塗布方法進行塗布後，予以加熱使溶劑揮發並進行烘烤之方法。此外，基材保護層417亦能以將含有前述胺基甲酸酯樹脂及著色成分熔融擠製的擠製成型等來形成。且，當形成基材保護層417之際，雖可利用攝影影像處理等的光學手法判別顏色差異來檢測出塗布脫落、銀點等缺陷，惟以可藉由目視來簡易地檢測出為佳。

又，基材保護層417的外表面亦可實施有去光澤處理等之加工。

藉由以上所說明之步驟(I)~(IV)，即可得到外裝材料401。

此外，外裝材料401之製造方法，並未限定於依序實施前述步驟(I)~(IV)之方法。例如，可進行步驟(II)後執

行步驟(I)。且，亦可進行步驟(IV)後執行步驟(II)；又能以充氣法連續進行防腐蝕處理層414的形成、及積層密封劑層416的擠製積層；還可於金屬箔層的兩面設置防腐蝕處理層。

以上所說明之本發明第五實施形態之外裝材料藉由在基材層的外側面積層基材保護層，而具有優良的電解液耐性。因此，即使電解液附著於外裝材料之基材層側的表面，亦可抑制基材層及金屬箔層的基材層側發生變質。本發明之外裝材料中的基材保護層係迥異於前述習知外裝材料中的無光清漆層，係由特定多元醇與硬化劑形成之胺基甲酸酯樹脂所形成，茲認為由此可獲得優良的電解液耐性。關於藉由此種具有特定構造的胺基甲酸酯樹脂可獲得前述效果的原因不必然明瞭，惟可認為如以下所述者：茲認為透過使用除至少末端以外配置有羥基的聚酯多元醇(a1)、丙烯酸多元醇(a2)而非為僅於主鏈的末端具有羥基的聚醚多元醇作為多元醇，使交聯點增多、電解液耐性提升。尤其就丙烯酸多元醇(a2)而言，茲認為因具羥基之基相對於主鏈作為側鏈無規地配置，以致交聯點增加、電解液耐性提升。

此外，本發明第五實施形態之外裝材料藉由將基材保護層著色成與前述基材保護層除外之積層部分的基材層側之顏色相異的顏色(藉由著色成與前述基材保護層除外之積層部分相異的顏色)，便可用顏色差異判別形成基材保護層時的塗布脫落、銀點等缺陷而予以檢測出，從而容易檢測出缺陷(缺陷檢測性優異)。因此，形成基

材保護層之際有塗布脫落、銀點等缺陷者不易混入製品中，品質得以提升。

尚且，本發明第五實施形態之外裝材料係於基材層的外側設有基材保護層，可抑制加工性下降，並能以充分的成型深度進行深引伸成型。

此外，本發明第五實施形態之外裝材料並未限定於前述外裝材料401。例如可於金屬箔層的兩面形成防腐蝕處理層。只要在金屬箔層之基材層側(金屬箔層與基材層側接觸的面)形成防腐蝕處理層，可更容易地抑制金屬箔層之基材層側被電解液腐蝕的情況。

作為由本發明第一～第五實施形態之外裝材料形成的蓄電裝置，可列舉如電腦、行動電話等行動終端裝置、數位相機、衛星、潛水艇、電動車、電動自行車等所使用的蓄電裝置。作為蓄電裝置，較佳為此等用途所使用的鋰離子電池。

前述蓄電裝置係藉由將具有正極材料、隔離板、負極材料、電解液，以及包含鉛及舌片密封劑之舌片的蓄電裝置用內容物，以前述舌片的一部分位於外部的方式以外裝材料密封來製造。該蓄電裝置，除具有本發明之外裝材料以外，可採用周知之形態。

[實施例]

以下，對本發明第一實施形態根據實施例詳細說明本發明，惟本發明並未由以下記載所限定。

<使用材料>

本實施例中所使用的材料如下所示：

[基材層 11]

薄膜 A-1：含有 15 質量 % 之碳黑作為顏料的厚度 $25\mu\text{m}$ 之尼龍 6 薄膜。

薄膜 A-2：含有 50 質量 % 之碳黑作為顏料的厚度 $25\mu\text{m}$ 之尼龍 6 薄膜

薄膜 A-3：含有 15 質量 % 之二氧化矽作為填料的厚度 $25\mu\text{m}$ 之尼龍 6 薄膜。

薄膜 A-4：含有 50 質量 % 之二氧化矽作為填料的厚度 $25\mu\text{m}$ 之尼龍 6 薄膜。

薄膜 A-5：厚度 $25\mu\text{m}$ 之尼龍 6 薄膜。

[第 1 接著層 12]

接著劑 B-1：使用作為多元醇之 ACRYDIC(DIC 公司製)、作為異氰酸酯之 CORONATE(日本 Polyurethane 工業)(NCO/OH=2)之接著劑。

[金屬箔層 13]

金屬箔 C-1：軟質鋁箔 8079 材(厚度 $40\mu\text{m}$)。

[防腐蝕處理層 14]

處理劑 D-1：將氧化銻與相對於 100 質量份之前述氧化銻為 10 質量份的聚磷酸鈉加入至蒸餾水，使固體成分濃度成為 10 質量 % 調製而成之處理劑(含氧化銻溶膠之處理劑)。

[第 2 接著層 15]

接著樹脂 E-1：馬來酸酐變性聚丙烯。

[密封劑層 16]

薄膜 F-1：厚度 $40\mu\text{m}$ 之未拉伸聚丙烯薄膜。

[蓄電裝置用外裝材料的作成]

於金屬箔 C-1 的任一面(第 1 面)塗布處理劑 D-1 並加以乾燥，而於金屬箔層 13 的任一面(第 1 面)形成防腐蝕處理層 14。其次，於金屬箔層 13 之防腐蝕處理層 14 的對側面(第 2 面)，透過乾燥積層法，使用接著劑 B-1 貼合薄膜 A-1~A-5，隔著第 1 接著層 12 積層基材層 11。其後，進行 60℃、6 日的陳化。其次，於所得之積層體的防腐蝕處理層 14 上以擠製裝置擠製接著樹脂 E-1、貼合薄膜 F-1 並進行三明治積層，藉以隔著第 2 接著層 15 貼合密封劑層 16。其後，對所得之積層體，以 160℃、4kg/cm²、2m/分鐘之條件進行加熱壓接即作成外裝材料。

[基材層表面的平滑性的評定]

依據 JIS K-7125 測定各例中所得之外裝材料的基材層表面的動摩擦係數。平滑性的評定係依循以下基準來進行。

「優」：動摩擦係數低於 0.3。

「良」：動摩擦係數為 0.3 以上小於 0.4。

「不良」：動摩擦係數為 0.4 以上。

[成型性的評定]

由各例中所得之外裝材料切出 150mm×190mm 之空白狀試片，對前述試片實施冷成型，並評定成型性。作為衝床機，係使用形狀為 100mm×150mm、衝床轉角(punch corner)R 為 1.5mm、衝床肩部 R 為 0.75mm、模頭肩部 R 為 0.75mm 之模具。成型性的評定係依循以下基準來進行。

「優」：未於前述試片發生破裂、裂痕，可進行成型深度7mm以上之深引伸成型。

「良」：未於前述試片發生破裂、裂痕，可進行成型深度5mm以上小於7mm之深引伸成型。

「不良」：前述試片因進行低於成型深度5mm的深引伸成型而破裂，於試片發生裂痕。

[放熱性的評定]

利用雷射閃光法(laser flash)測定各例中所得之外裝材料的熱傳導率(單位：W/m.K)，依循以下基準來評定放熱性。

「優」：熱傳導率大於5W/m.K。

「良」：熱傳導率為1~5W/m.K。

「不良」：熱傳導率低於1W/m.K。

[實施例1~4及比較例1]

利用前述製作方法來製作表1所示之構成的外裝材料。

將所得之外裝材料的基材層表面的平滑性、成型性及放熱性的評定結果示於表1。

[表 1]

	外裝材料的構造								電解液 耐性
	基材保護層17		基材層 11	第1 接著層 12	金屬 箔層 13	防腐蝕 處理層	第2 接著層 15	密封 劑層 16	
	種類	NCO /OH							
實施例1	G-1	3.0	A-1	B-1	C-1	D-1	E-1	F-1	優
比較例1	G-2	3.0	A-1	B-1	C-1	D-1	E-1	F-1	不良
比較例2	G-3	3.0	A-1	B-1	C-1	D-1	E-1	F-1	不良
比較例3	G-4	3.0	A-1	B-1	C-1	D-1	E-1	F-1	不良

如表1所示，基材層中之顏料及填料的含量為1~80

質量%、且前述顏料的含量為50質量%以下的實施例1~4中，平滑性、成型性及放熱性均優良。

另一方面，於基材層中均未含有顏料及填料的比較例1中，平滑性、成型性及放熱性皆不充分。

以下，對本發明第二實施形態根據實施例詳細說明本發明，惟本發明並未由以下記載所限定。

< 使用材料 >

本實施例中所使用的材料如下所示：

[基材層 111]

薄膜 A-101：厚度 $25\mu\text{m}$ 之尼龍 6 薄膜 (無色透明)。

[第 1 接著層 112]

接著劑 B-101：以表 2 所示之比例混合作為多元醇之 ACRYDIC (DIC 公司製)、作為異氰酸酯之 CORONATE (日本 Polyurethane 工業) ($\text{NCO}/\text{OH}=2$)、作為無機顏料之 Bayferrox (LANXESS 公司製) 而成之接著劑。

接著劑 B-102：以表 2 所示之比例混合作為多元醇之 ACRYDIC (DIC 公司製)、作為異氰酸酯之 CORONATE (日本 Polyurethane 工業) ($\text{NCO}/\text{OH}=2$)、作為填料之 ADMAFINE (Admatechs 公司製) 而成之接著劑。

[金屬箔層 113]

金屬箔 C-101：軟質鋁箔 8079 材 (厚度 $40\mu\text{m}$)。

[防腐蝕處理層 114]

處理劑 D-101：將氧化銻與相對於 100 質量份之前述氧化銻為 10 質量份的聚磷酸鈉加入至蒸餾水，使固體成分濃度成為 10 質量%調製而成之處理劑 (含氧化銻溶膠之

處理劑)。

[第2接著層 115]

接著樹脂 E-101：馬來酸酐變性聚丙烯。

[密封劑層 116]

薄膜 F-101：厚度 $40\mu\text{m}$ 之未拉伸聚丙烯薄膜。

[蓄電裝置用外裝材料的作成]

於金屬箔 C-101 的任一面塗布處理劑 D-101 並加以乾燥，而於金屬箔層 113 的任一面形成防腐蝕處理層 114。其次，於金屬箔層 113 之防腐蝕處理層 114 的對側面，透過乾燥積層法，使用接著劑 B-101~B-102 貼合薄膜 A-101，隔著第1接著層 112 積層基材層 111。其後，進行 60°C 、6 日的陳化。其次，於所得之積層體的防腐蝕處理層 114 側以擠製裝置擠製接著樹脂 E-101、貼合薄膜 F-101 並進行三明治積層，藉以隔著第2接著層 115 貼合密封劑層 116。其後，對所得之積層體，以 160°C 、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $2\text{m}/\text{分鐘}$ 之條件進行加熱壓接即作成外裝材料。

[可靠度的評定]

對各條件之試樣，以深引伸用模具引伸 5mm 後，於溫度 85°C 、濕度 90% 環境下放置 1 週，觀察深引伸部的層間剝離。評定係依循以下基準來進行。

「優」：無剝離。

「不良」：有剝離。

[實施例 5~6 及比較例 2~3]

利用前述作成方法來作成表 2 所示之構成的外裝材料。將可靠度的評定結果示於表 2。

[表 2]

	基材層 111	第1接著層112			金屬 箔層 113	防腐蝕 處理層 114	第2 接著層 115	密封 劑層 116	可靠度
		接著劑	接著 成分 [質量%]	顏料/ 填料 [質量%]					
實施例5	A-101	B-101	85	15	C-101	D-101	E-101	F-101	優
實施例6	A-101	B-102	85	15	C-101	D-101	E-101	F-101	優
比較例2	A-101	B-101	99.5	0.5	C-101	D-101	E-101	F-101	不良
比較例3	A-101	B-102	99.5	0.5	C-101	D-101	E-101	F-101	不良

如表 2 所示，使第 1 接著層以 1~50 質量 % 之比例含有顏料或填料的實施例 5、6 中，放置於高溫高濕下後亦未見到層間剝離，可得優良的可靠度。

另一方面，第 1 接著層中之顏料或填料的比例較少的比較例 2、3 中，在放置後可見層間剝離，可靠度不充分。

以下，對本發明第三實施形態根據實施例詳細說明本發明，惟本發明並未由以下記載所限定。

< 使用材料 >

本實施例中所使用的材料如下所示：

[基材層 211]

薄膜 A-201：利用乾燥積層法積層厚度 $12\mu\text{m}$ 之雙軸拉伸聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜與厚度 $15\mu\text{m}$ 之雙軸拉伸尼龍 (Ny) 薄膜而成之積層薄膜，即雙軸拉伸 PET 薄膜的外表面利用噴砂形成有凹凸之薄膜。利用傾斜法 (JIS P8147) 測定前述外表面的靜摩擦係數的結果為 0.3。前述薄膜的積層係使用使聚胺基甲酸酯系接著劑 (商品名「A525/A50」、三井化學 Polyurethane 公司製) 含有 5 質量 % 之碳黑 (作為著色成分之填料) 的接著性組成物。

薄膜 A-202：利用共擠製形成厚度 $10\mu\text{m}$ 之 PET 薄膜與厚度 $20\mu\text{m}$ 之 Ny 薄膜的積層薄膜並進行雙軸拉伸後，於雙軸拉伸 PET 薄膜的外表面利用噴砂形成凹凸之積層薄膜。以傾斜法測定前述外表面的靜摩擦係數的結果為 0.3。作為共擠製中的接著劑，係使用經馬來酸酐接枝變性的聚丙烯含有 5 質量 % 之碳黑 (作為著色成分之填料) 的樹脂組成物。

薄膜 A-203：除碳黑的含量為 50 質量 % 以外，與薄膜 A-201 相同之薄膜。

薄膜 A-204：除碳黑的含量為 50 質量 % 以外，與薄膜 A-202 相同之薄膜。

[第 1 接著層 212]

接著劑 B-201：使聚胺基甲酸酯系接著劑 (商品名 A525/A50、三井化學 Polyurethane 公司製、無色透明) 含有 5 質量 % 之二氧化矽填料之接著劑。

接著劑 B-202：除二氧化矽填料的含量為 20 質量 % 以外與接著劑 B-201 相同之接著劑。

接著劑 B-203：除二氧化矽填料的含量為 0.1 質量 % 以外與接著劑 B-201 相同之接著劑。

接著劑 B-204：除二氧化矽填料的含量為 50 質量 % 以外與接著劑 B-201 相同之接著劑。

[金屬箔層 213]

金屬箔 C-201：軟質鋁箔 8079 材 (東洋 Aluminium 公司製、厚度 $40\mu\text{m}$)。

[防腐蝕處理層 214]

處理劑 D-201：將氧化鈾與相對於 100 質量份之前述氧化鈾為 10 質量份的聚磷酸鈉加入至蒸餾水，使固體成分濃度成為 10 質量%調製而成之處理劑(含氧化鈾溶膠之處理劑)。

[第 2 接著層 215]

接著樹脂 E-201：經馬來酸酐接枝變性之聚丙烯。

[密封劑層 216]

薄膜 F-201：厚度 40 μm 之未拉伸聚丙烯薄膜。

[蓄電裝置用外裝材料的作成]

於金屬箔 C-201 的任一面塗布處理劑 D-201 並加以乾燥，而於金屬箔層 213 的任一面形成防腐蝕處理層 214。其次，於金屬箔層 213 之防腐蝕處理層 214 的對側面，透過使用接著劑 B-201~B-204 的乾燥積層法，以雙軸拉伸 PET 薄膜為外側貼合薄膜 A-201~A-204，隔著第 1 接著層 212 積層基材層 211。其後，進行 60 $^{\circ}\text{C}$ 、6 日的陳化。其次，於所得之積層體的防腐蝕處理層 214 側以擠製裝置擠製接著樹脂 E-201、貼合薄膜 F-201 並進行三明治積層，藉以隔著第 2 接著層 215 貼合密封劑層 216。其後，對所得之積層體，以 160 $^{\circ}\text{C}$ 、4 kg/cm^2 、2 $\text{m}/\text{分鐘}$ 之條件進行加熱壓接。

[耐電解液性的評定]

在各例中所得之外裝材料的基材保護層表面滴下數滴電解液(相對乙烯碳酸酯/碳酸二甲酯/碳酸二乙酯=1/1/1(質量比)，溶解 LiPF_6 (六氟磷酸鋰)而調整為 1.5M 之電解液)，於 25 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RH 的環境下放置 24 小時，拭去

電解液，以目視確認基材保護層表面的變質。評定係依循以下基準來進行。

「優」：未見基材保護層表面的變質。

「不良」：基材保護層表面變質。

[刮痕抗性的評定]

對 #0000 鋼絲絨 (日本 SteelWool 製) 施加 $150\text{g}/\text{cm}^2$ 之荷重，往復摩擦外裝材料的外表面 (基材層側) 10 次，依以下基準評定刮痕的程度。

「優」：未附有刮痕。

「良」：附有些許刮痕。

「不良」：產生多數刮痕。

[識別性評定]

由基材層側以目視確認各例中所得之外裝材料，並評定著色的有無。

「優」：可確認有著色。

「不良」：無法確認有著色。

[可靠度的評定]

於各例中實施高溫放置試驗 (100°C 、30 日間)、恆溫恆濕試驗 (60°C 、95%RH、30 日間) 後，確認外裝材料的狀態，依循以下基準進行評定。

「優」：在任一試驗中均未於外裝材料的基材層側確認出剝離。

「良」：在任一試驗中均未於外裝材料的基材層側確認出剝離，密接強度略為下降，惟無實用上問題。

「不良」：在至少一試驗中於外裝材料的基材層側

確認出剝離。

[實施例 7~14 及 比較例 4~7]

利用前述作成方法來作成表 3 所示之構成的外裝材料。將電解液耐性、刮痕抗性、識別性及可靠度的評定結果示於表 3。

[表 3]

	基材層 211	第1 接著層 212	金屬 箔層 213	防腐蝕 處理層 214	第2 接著層 215	密封 劑層 216	電解液 耐性	刮痕 抗性	識別性	可靠度
實施例7	A-201	B-201	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	優
實施例8	A-201	B-202	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	優
實施例9	A-202	B-201	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	優
實施例10	A-202	B-202	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	優
實施例11	A-201	B-203	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	良
實施例12	A-201	B-204	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	良
實施例13	A-202	B-203	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	良
實施例14	A-202	B-204	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	良
比較例4	A-203	B-201	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	不良
比較例5	A-203	B-202	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	不良
比較例6	A-204	B-201	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	不良
比較例7	A-204	B-202	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	不良

如表3所示，由外側積層聚酯薄膜、第3接著層及聚醯胺薄膜、使第3接著層含有1~40質量%之填料並設有經著色之基材層的實施例7~14之外裝材料其電解液耐性、刮痕抗性及其可靠度優良，且識別性亦優異。尤為使第1接著層含有1~40質量%之填料的實施例7~10之外裝材料，相較於實施例11~14之外裝材料，可靠度更加優良。

另一方面，使第3接著層含有大於40質量%之填料並設有經著色之基材層的比較例4~7之外裝材料在高溫放置試驗、恆溫恆濕試驗中可見剝離，可靠度差。

以下，對本發明第四實施形態根據實施例詳細說明本發明，惟本發明並未由以下記載所限定。

<使用材料>

本實施例中所使用的材料如下所示：

[基材層311]

薄膜A-301：厚度25 μ m之尼龍6薄膜(無色透明)。

[第1接著層312]

接著劑B-301：以表4所示之比例混合作為多元醇之ACRYDIC(DIC公司製)、作為異氰酸酯之CORONATE(日本Polyurethane工業)(NCO/OH=2)、作為無機顏料之Bayferrox(LANXESS公司製)而成之接著劑。

接著劑B-302：以表4所示之比例混合作為多元醇之ACRYDIC(DIC公司製)、作為異氰酸酯之CORONATE(日本Polyurethane工業)(NCO/OH=2)、作為填料之ADMAFINE(Admatechs公司製)而成之接著劑。

[金屬箔層313]

金屬箔 C-301：軟質鋁箔 8079 材 (厚度 40 μ m)。

[防腐蝕處理層 314]

處理劑 D-301：將氧化銻與相對於 100 質量份之前述氧化銻為 10 質量份的聚磷酸鈉加入至蒸餾水，使固體成分濃度成為 10 質量%調製而成之處理劑 (含氧化銻溶膠之處理劑)。

[第 2 接著層 315]

接著樹脂 E-301：馬來酸酐變性聚丙烯。

[密封劑層 316]

薄膜 F-301：厚度 40 μ m 之未拉伸聚丙烯薄膜。

[基材保護層 317]

塗布液 G-301：DIC 公司製之 ACRYDIC (丙烯酸多元醇 (a2))、及作為脂肪族系異氰酸酯硬化劑之 1,6-六亞甲二異氰酸酯以莫耳比 (NCO/OH) 成為 2 的方式溶解於甲苯而成之塗布液。

塗布液中之多元醇與硬化劑的比例係以所形成之樹脂的玻璃轉移溫度 T_g 成為所要之溫度的方式調整。樹脂的玻璃轉移溫度 T_g 係利用動態黏彈性測定 (DMS)，以 1 Hz 下的損失正切 ($\tan\theta$) 的峰值溫度 (升溫速度 5 $^{\circ}$ C / 分鐘) 的形式測定。

[蓄電裝置用外裝材料的作成]

於金屬箔 C-301 的任一面塗布處理劑 D-301 並加以乾燥，而於金屬箔層 313 的任一面形成防腐蝕處理層 314。次之，於金屬箔層 313 之防腐蝕處理層 314 的對側面，透過乾燥積層法，使用接著劑 B-301~B-302 貼合薄膜 A-301

，隔著第1接著層312積層基材層311。其後，進行60℃、6日的陳化。其次，於所得之積層體的防腐蝕處理層314側以擠製裝置擠製接著樹脂E-301、貼合薄膜F-301並進行三明治積層，藉以隔著第2接著層315貼合密封劑層316。其後，對所得之積層體，以160℃、4kg/cm²、2m/分鐘之條件進行加熱壓接。接著，於基材層311的外側面，以凹版塗布法塗布塗布液G-301後，於40℃進行陳化3日藉以形成基材保護層317，即作成外裝材料。

[電解液耐性的評定]

在各例中所得之外裝材料的基材保護層表面滴下數滴電解液(相對乙烯碳酸酯/碳酸二甲酯/碳酸二乙酯=1/1/1(質量比)，溶解LiPF₆(六氟磷酸鋰)而調整為1.5M之電解液)，於25℃、65%RH的環境下放置24小時，拭去電解液，以目視確認基材保護層表面的變質。評定係依循以下基準來進行。

「優」：未見基材保護層表面的變質。

「不良」：基材保護層表面變質。

[刮痕抗性的評定]

針對各例中所得之外裝材料的基材保護層的表面，一面對#0000鋼絲絨(日本SteelWool製)施加150g/cm²之荷重，一面往復摩擦10次，依以下基準評定刮痕抗性。

「良」：基材保護層表面的刮痕深度小於1μm。

「不良」：基材保護層表面的刮痕深度為1μm以上。

[可靠度的評定]

對各條件之試樣，以深引伸用模具引伸5mm後，於

溫度 85℃、濕度 90% 環境下放置 1 週，觀察深引伸部的層間剝離。評定係依循以下基準來進行。

「優」：無剝離。

「不良」：有剝離。

[實施例 15~16 及比較例 8~9]

利用前述作成方法來作成表 4 所示之構成的外裝材料。將電解液耐性、刮痕抗性及可靠度的評定結果示於表 4。

[表 4]

	基材保護層317			基材層 311	第1接著層312			金屬 箔層 313	防腐蝕 處理層 314	第2 接著層 315	密封 劑層 316	電解液 耐性	刮痕 抗性	可靠度
	塗布液	NCO /OH	Tg [°C]		接著劑	接著 成分 [質量%]	顏料 填料 [質量%]							
實施例15	G-301	2	20	A-301	B-301	85	15	C-301	D-301	E-301	F-301	優	良	良
實施例16	G-301	2	20	A-301	B-302	85	15	C-301	D-301	E-301	F-301	優	良	良
比較例8	G-301	2	20	A-301	B-301	99.5	0.5	C-301	D-301	E-301	F-301	優	良	不良
比較例9	G-301	2	20	A-301	B-302	99.5	0.5	C-301	D-301	E-301	F-301	優	良	不良



如表4所示，形成有基材保護層317且於第1接著層312以1~50質量%之比例含有顏料或填料的實施例15、16中，可得優良的電解液耐性及刮痕抗性，更且放置於高溫高濕下後未見到層間剝離，可靠度優良。

另一方面，第1接著層312所含有之顏料或填料的比較例較少的比較例8、9中，在放置後可見層間剝離，可靠度不充分。

以下，對本發明第五實施形態根據實施例詳細說明本發明，惟本發明並未由以下記載所限定。

< 使用材料 >

本實施例中所使用的材料如下所示：

[基材層411]

薄膜A-401：厚度25 μ m之尼龍6薄膜(無色透明)。

[第1接著層412]

接著劑B-401：聚胺基甲酸酯系接著劑(無色透明)。

[金屬箔層413]

金屬箔C-401：軟質鋁箔8079材(厚度40 μ m)。

[防腐蝕處理層414]

處理劑D-401：使用蒸餾水作為溶劑調整為固體成分濃度10質量%之「聚磷酸鈉穩定化氧化鈾溶膠」。相對於100質量份之氧化鈾，磷酸鹽係採用10質量份。

[第2接著層415]

接著樹脂E-401：馬來酸酐變性聚丙烯。

[密封劑層416]

薄膜F-401：厚度40 μ m之未拉伸聚丙烯薄膜。

[基材保護層 417]

樹脂成分 G-401：丙烯酸多元醇(丙烯酸多元醇(a2))
與脂肪族系異氰酸酯硬化劑之 1,6-六亞甲二異氰酸酯。

樹脂成分 G-402：丙烯酸多元醇(丙烯酸多元醇(a2))
與芳香族系異氰酸酯硬化劑之甲伸苯二異氰酸酯。

樹脂成分 G-403：聚醚多元醇與脂肪族系異氰酸酯硬化劑之 1,6-六亞甲二異氰酸酯。

著色成分 H-401：碳黑。

[蓄電裝置用外裝材料的作成]

於金屬箔 C-401 的任一面塗布處理劑 D-401 並加以乾燥，而於金屬箔層 413 的任一面形成防腐蝕處理層 414。其次，於金屬箔層 413 之防腐蝕處理層 414 的對側面，透過乾燥積層法，使用接著劑 B-401 貼合薄膜 A-401，隔著第 1 接著層 412 積層基材層 411。其後，進行 60℃、6 日的陳化。其次，於所得之積層體的防腐蝕處理層 414 側以擠製裝置擠製接著樹脂 E-401、貼合薄膜 F-401 並進行三明治積層，藉以隔著第 2 接著層 415 貼合密封劑層 416。其後，對所得之積層體，以 160℃、4kg/cm²、2m/分鐘之條件進行加熱壓接。接著，於基材層 411 的外側面，以凹版塗布法塗布樹脂成分 G-401~G-403 及各種濃度的著色成分 H-401 溶於甲苯而成的塗布液後，於 40℃ 進行陳化 3 日藉以形成基材保護層 417，即作成外裝材料。

[耐電解液性的評定]

在各例中所得之外裝材料的基材保護層表面滴下數滴電解液(相對乙烯碳酸酯/碳酸二甲酯/碳酸二乙酯=

1/1/1(質量比)，溶解 LiPF_6 (六氟磷酸鋰)而調整為1.5M之電解液)，於 25°C 、65%RH的環境下放置24小時，拭去電解液，以目視確認基材保護層表面的變質。評定係依循以下基準來進行。

「優」：未見基材保護層表面的變色及變質。

「良」：基材保護層表面雖變色，但未見變質。

「不良」：基材保護層表面變質。

[缺陷檢測的容易度(缺陷檢測性)的評定]

在各例中，於外裝材料的基材保護層形成特定直徑的無塗布部，並由基材保護層側以目視進行缺陷檢測。評定係依據以下基準來進行。

「優」：可檢測出直徑 $200\mu\text{m}$ 以下之缺陷。

「良」：可檢測出直徑 $200\sim 300\mu\text{m}$ 之缺陷。

「不良」：若為大於直徑 $300\mu\text{m}$ 之缺陷時可檢測出。

[實施例17~24及比較例10~19]

利用前述作成方法來作成表5所示之構成的外裝材料。將電解液耐性、缺陷檢測的容易度(缺陷檢測性)的評定結果示於表5。

[表 5]

	外裝材料的構造									電解液 耐性	缺陷 檢測性
	基材保護層417		基材層 411	第1 接著層 412	金屬 箔層 413	防腐蝕 處理層 414	第2 接著層 415	密封 劑層 416			
	樹脂 成分	著色成分 (固體成分) [質量%]									
實施例17	G-401	0.01	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	優	良	
實施例18	G-401	0.5	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	優	優	
實施例19	G-401	5	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	優	優	
實施例20	G-401	10	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	優	優	
實施例21	G-401	30	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	優	優	
實施例22	G-401	40	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	優	優	
實施例23	G-401	50	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	優	優	
實施例24	G-401	80	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	良	優	
比較例10	G-401	0	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	優	不良	
比較例11	G-401	90	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	不良	優	
比較例12	G-402	0.5	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	不良	優	
比較例13	G-402	10	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	不良	優	
比較例14	G-402	30	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	不良	優	
比較例15	G-402	50	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	不良	優	
比較例16	G-403	0.5	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	不良	優	
比較例17	G-403	10	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	不良	優	
比較例18	G-403	30	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	不良	優	
比較例19	G-403	50	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401	不良	優	



如表5所示，形成有以0.01~80質量%的比例含有丙烯酸多元醇(a2)與脂肪族系異氰酸酯硬化劑的組合、著色成分之基材保護層的實施例17~24中，係兼備優良的電解液耐性、缺陷檢測性(缺陷檢測的容易度)。

另一方面，於基材保護層中未添加有著色成分的比較例10中，則未能以目視檢測出直徑300 μ m以下之缺陷。另，在基材保護層中之著色成分的含量大於80質量%的比較例11中，雖可檢測出直徑300 μ m以下之缺陷，惟電解液耐性不充分。又，在使用芳香族系異氰酸酯硬化劑來代替脂肪族系異氰酸酯硬化劑的比較例12~15、及使用聚醚多元醇來代替丙烯酸多元醇(a2)的比較例16~19中，雖可檢測出直徑300 μ m以下之缺陷，惟電解液耐性不充分。

如以上所述，具有在包含丙烯酸多元醇(a2)與脂肪族系異氰酸酯硬化劑的胺基甲酸酯樹脂中，添加0.01~80質量%之碳黑作為著色成分所形成之基材保護層的外裝材料可得優良的電解液耐性，且於製造時容易檢測出缺陷(可得優良的缺陷檢測性)。

【圖式簡單說明】

第1圖係表示本發明之蓄電裝置用外裝材料的一例的剖面圖。

第2圖係表示本發明之蓄電裝置用外裝材料的一例的剖面圖。

第3圖係表示本發明之蓄電裝置用外裝材料的一例的剖面圖。

第4圖係表示本發明之蓄電裝置用外裝材料的一例的剖面圖。

第5圖係表示本發明之蓄電裝置用外裝材料的一例的剖面圖。

【主要元件符號說明】

1、101、201、301、401	蓄電裝置用外裝材料
11、111、211、311、411	基材層
12、112、212、312、412	第1接著層
13、113、213、313、413	金屬箔層
14、114、214、314、414	防腐蝕處理層
15、115、215、315、415	第2接著層
16、116、216、316、416	密封劑層
211a	聚酯薄膜
211b	聚醯胺薄膜
211c	第3接著層
211d	外表面
317、417	基材保護層

七、申請專利範圍：

- 1.一種蓄電裝置用外裝材料，其特徵為具有：具備於其任一面依序積層的至少第1接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第2接著層及密封劑層，由聚醯胺薄膜形成，且含有選自包含顏料及填料之群組中的1種以上的基材層，

前述基材層中之前述顏料的含量為50質量%以下，且前述顏料及前述填料的合計含量為1~80質量%。

- 2.如申請專利範圍第1項之蓄電裝置用外裝材料，其中前述填料為無機填料。

- 3.如申請專利範圍第1或2項之蓄電裝置用外裝材料，其中前述金屬箔層為鋁箔。

- 4.如申請專利範圍第1至3項中任一項之蓄電裝置用外裝材料，其具備形成於前述金屬箔層與前述基材層接觸的面的防腐蝕處理層。

- 5.一種蓄電裝置用外裝材料，其特徵為具有：具備於其任一面依序積層的至少第1接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第2接著層及密封劑層的基材層，

且於前述第1接著層含有1~50質量%之選自包含顏料及填料之群組中的1種以上。

- 6.如申請專利範圍第5項之蓄電裝置用外裝材料，其中前述填料為無機填料。

- 7.如申請專利範圍第5或6項之蓄電裝置用外裝材料，其中前述基材層為聚醯胺薄膜。

- 8.如申請專利範圍第5至7項中任一項之蓄電裝置用外裝

材料，其中前述金屬箔層為鋁箔。

- 9.如申請專利範圍第5至8項中任一項之蓄電裝置用外裝材料，其具備形成於前述金屬箔層與前述基材層接觸的面的防腐蝕處理層。
- 10.一種蓄電裝置用外裝材料，其特徵為具備基材層、於前述基材層的任一面依序積層的至少第1接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第2接著層及密封劑層，
其中該基材層係由具備自內側向外表面依序積層的聚醯胺薄膜、第3接著層及聚酯薄膜的積層薄膜形成，
且於前述第3接著層含有1~40質量%之填料，並將前述第3接著層著色。
- 11.如申請專利範圍第10項之蓄電裝置用外裝材料，其中於前述第1接著層含有1~40質量%之填料。
- 12.如申請專利範圍第10或11項之蓄電裝置用外裝材料，其中於前述基材層的外表面形成有凹凸。
- 13.如申請專利範圍第10至12項中任一項之蓄電裝置用外裝材料，其中前述金屬箔層為鋁箔。
- 14.如申請專利範圍第10至13項中任一項之蓄電裝置用外裝材料，其具備形成於前述金屬箔層與前述基材層接觸的面的防腐蝕處理層。
- 15.一種蓄電裝置用外裝材料，其特徵為具有：

基材層，其具有第1面與第2面，並具備於前述第1面依序積層的至少第1接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第2接著層及密封劑層；以及

基材保護層，其積層於前述基材層的前述第2面，並含有由選自包含於側鏈具有具羥基之基的聚酯多元醇及丙烯酸多元醇之群組中的至少1種、與脂肪族系異氰酸酯硬化劑形成的胺基甲酸酯樹脂，

且於前述第1接著層含有1~50質量%之選自包含顏料及填料之群組中的1種以上。

- 16.如申請專利範圍第15項之蓄電裝置用外裝材料，其中前述基材保護層之胺基甲酸酯樹脂的玻璃轉移溫度 T_g 為 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。
- 17.如申請專利範圍第15或16項之蓄電裝置用外裝材料，其中前述第1接著層所含有的填料為無機填料。
- 18.如申請專利範圍第15至17項中任一項之蓄電裝置用外裝材料，其中前述基材層為聚醯胺薄膜。
- 19.如申請專利範圍第15至18項中任一項之蓄電裝置用外裝材料，其中前述金屬箔層為鋁箔。
- 20.如申請專利範圍第15至19項中任一項之蓄電裝置用外裝材料，其具備形成於前述金屬箔層與前述基材層接觸的面的防腐蝕處理層。
- 21.一種蓄電裝置用外裝材料，其特徵為具有：

基材層，其具有第1面與第2面，並具備於前述第1面依序積層的至少第1接著層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第2接著層及密封劑層；以及

基材保護層，其積層於前述基材層的前述第2面，並由選自包含於側鏈具有具羥基之基的聚酯多元醇及丙烯酸多元醇之群組中的至少1種、與脂肪族系異氰酸

酯硬化劑所形成，

且於前述基材保護層含有0.01~80質量%之以與前述基材保護層除外之積層部分的顏色相異的顏色將前述基材保護層著色的著色成分。

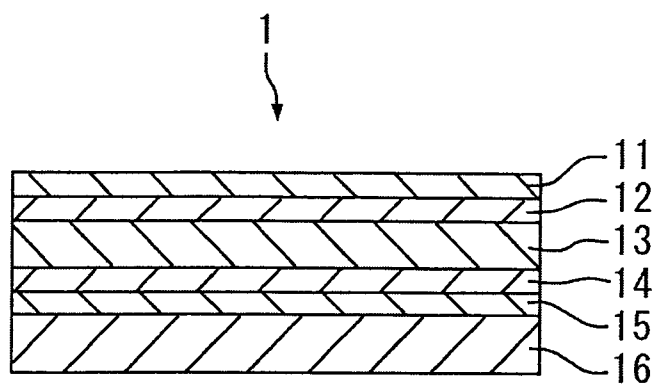
22.如申請專利範圍第21項之蓄電裝置用外裝材料，其中前述基材層為聚醯胺薄膜。

23.如申請專利範圍第21或22項之蓄電裝置用外裝材料，其中前述金屬箔層為鋁箔。

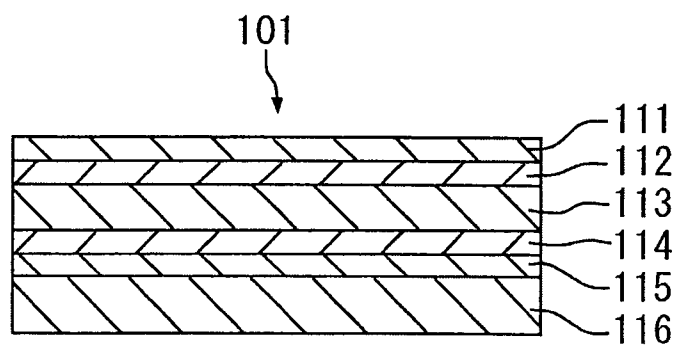
24.如申請專利範圍第21至23項中任一項之蓄電裝置用外裝材料，其具備形成於前述金屬箔層與前述基材層接觸的面的防腐蝕處理層。

八、圖式：

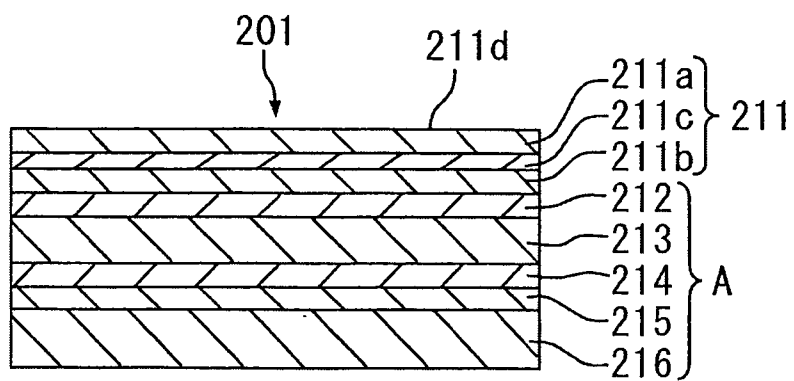
第1圖



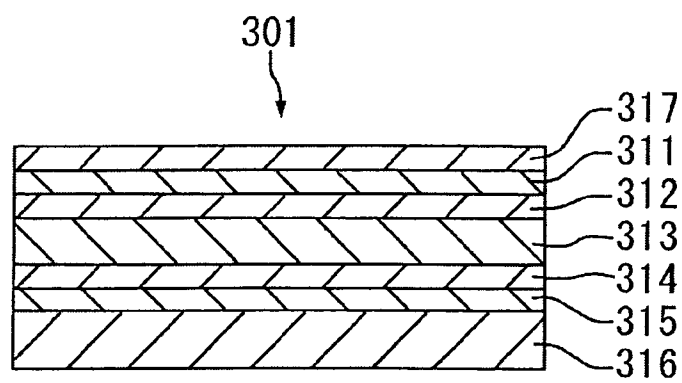
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖

