

(21)申請案號：103100826

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 09 日

(51)Int. Cl. : **B32B7/10 (2006.01)** **B32B15/085 (2006.01)**
H01M2/02 (2006.01) **H01M10/0525(2010.01)**
H01G9/08 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/11 日本 2013-048179

(71)申請人：藤森工業股份有限公司 (日本) FUJIMORI KOGYO CO., LTD. (JP)
 日本

(72)發明人：飯塚宏和 IIZUKA, HIROKAZU (JP)；武井邦浩 TAKEI, KUNIHIRO (JP)；金田康宏 KANEDA, YASUHIRO (JP)；稻田正和 INADA, MASAKAZU (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 31 頁

(54)名稱

電池外包覆用疊層體

LAMINATE FOR BATTERY PACKAGES

(57)摘要

本發明的目的在於以低成本提供能夠減少因鋰離子電池的電解液劣化引起的鋁箔與多層密封劑膜之間的層壓強度的降低和層間剝離的發生，而且能夠以高成品率製造外包裝容器的電池外包裝用疊層體。在疊層有鋁箔和樹脂層的電池外包裝用疊層體 10 中，依次疊層有基材層 11、鋁箔 12、以及疊層金屬物件熱黏著性樹脂層 16 和聚烯烴樹脂層 13 而成的多層密封劑膜 17；至少在鋁箔 12 的與多層密封劑膜 17 進行貼合一側的面上形成有耐腐蝕性塗布層 14；藉由金屬物件熱黏著性樹脂層 16 將多層密封劑膜 17 黏著於耐腐蝕性塗布層 14 上；金屬物件熱黏著性樹脂層 16 的熔化熱量為 25mJ/mg 以下。

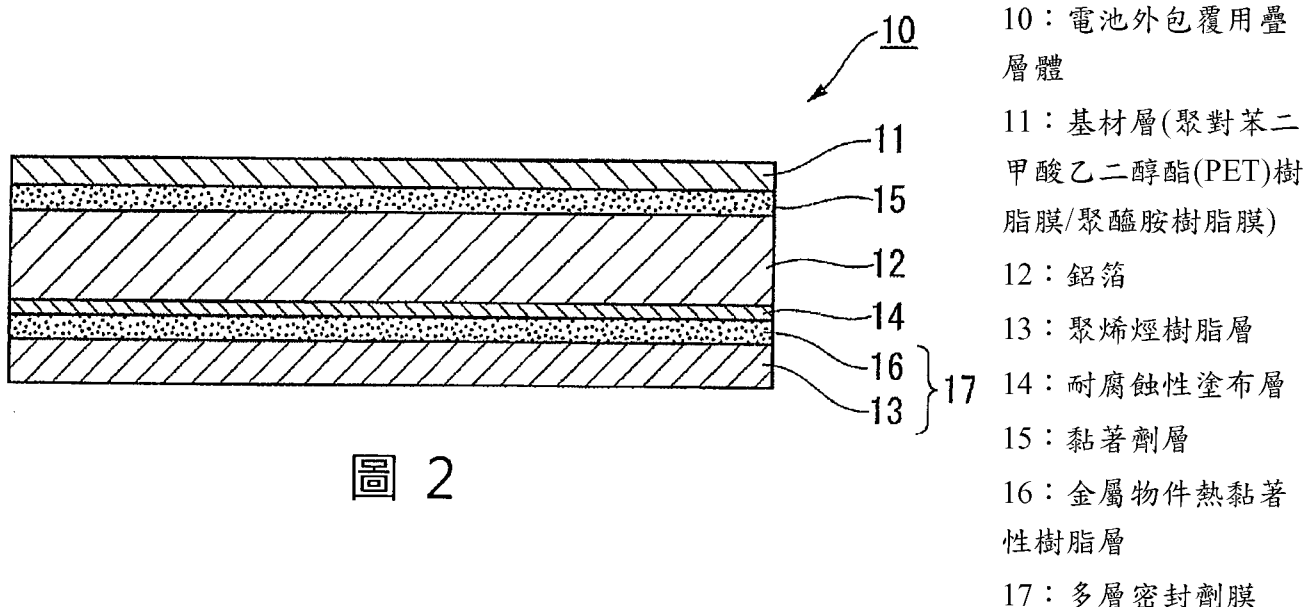


圖 2

(21)申請案號：103100826

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 09 日

(51)Int. Cl.：

B32B7/10 (2006.01)

B32B15/085 (2006.01)

H01M2/02 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

H01G9/08 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/11 日本

2013-048179

(71)申請人：藤森工業股份有限公司 (日本) FUJIMORI KOGYO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：飯塚宏和 IIZUKA, HIROKAZU (JP)；武井邦浩 TAKEI, KUNIHIRO (JP)；金田康

宏 KANEDA, YASUHIRO (JP)；稻田正和 INADA, MASAKAZU (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 31 頁

(54)名稱

電池外包覆用疊層體

LAMINATE FOR BATTERY PACKAGES

(57)摘要

本發明的目的在於以低成本提供能夠減少因鋰離子電池的電解液劣化引起的鋁箔與多層密封劑膜之間的層壓強度的降低和層間剝離的發生，而且能夠以高成品率製造外包裝容器的電池外包裝用疊層體。在疊層有鋁箔和樹脂層的電池外包裝用疊層體 10 中，依次疊層有基材層 11、鋁箔 12、以及疊層金屬物件熱黏著性樹脂層 16 和聚烯烴樹脂層 13 而成的多層密封劑膜 17；至少在鋁箔 12 的與多層密封劑膜 17 進行貼合一側的面上形成有耐腐蝕性塗布層 14；藉由金屬物件熱黏著性樹脂層 16 將多層密封劑膜 17 黏著於耐腐蝕性塗布層 14 上；金屬物件熱黏著性樹脂層 16 的熔化熱量為 25mJ/mg 以下。

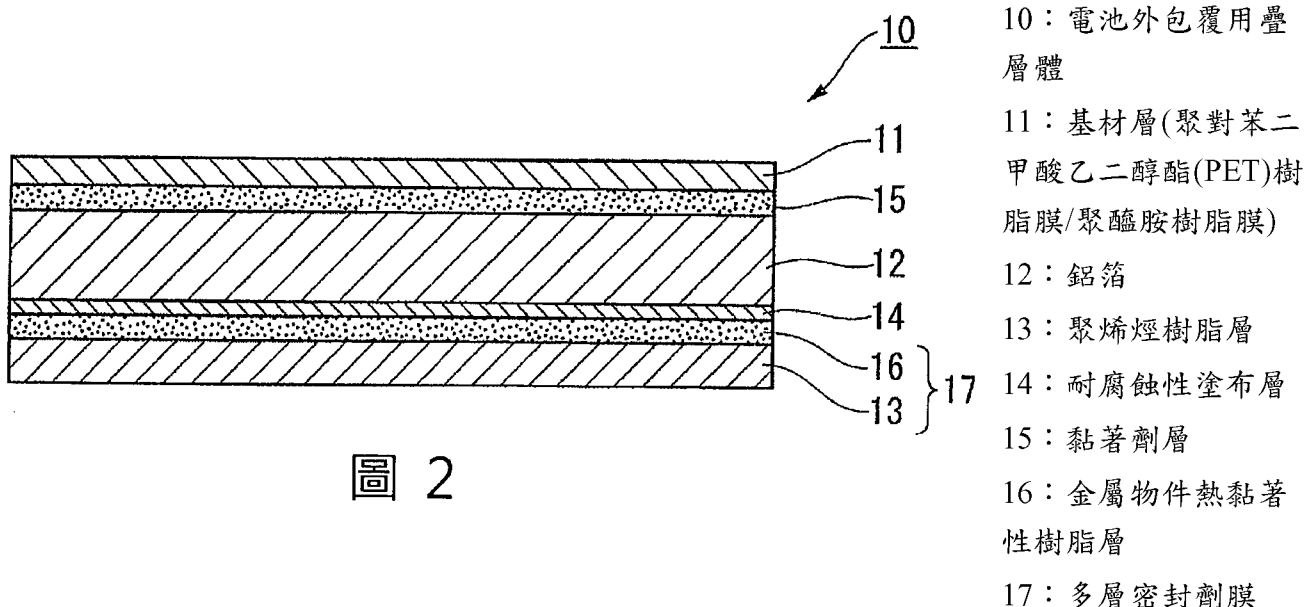


圖 2

發明摘要

※ 申請案號：103/100826

※ 申請日：103.1.9

※ IPC 分類：

B32B 7/10 2006.01)
 B32B 15/05 2006.01)
 H01M 2/06 2006.01)
 H01M 10/01 2006.01)
 H01M 10/01 2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電池外包覆用疊層體

LAMINATE FOR BATTERY PACKAGES

【中文】

本發明的目的在於以低成本提供能夠減少因鋰離子電池的電解液劣化引起的鋁箔與多層密封劑膜之間的層壓強度的降低和層間剝離的發生，而且能夠以高成品率製造外包裝容器的電池外包裝用疊層體。在疊層有鋁箔和樹脂層的電池外包裝用疊層體 10 中，依次疊層有基材層 11、鋁箔 12、以及疊層金屬物件熱黏著性樹脂層 16 和聚烯烴樹脂層 13 而成的多層密封劑膜 17；至少在鋁箔 12 的與多層密封劑膜 17 進行貼合一側的面上形成有耐腐蝕性塗布層 14；藉由金屬物件熱黏著性樹脂層 16 將多層密封劑膜 17 黏著於耐腐蝕性塗布層 14 上；金屬物件熱黏著性樹脂層 16 的熔化熱量為 25mJ/mg 以下。

【英文】

The present invention is a laminate for battery packages having reduction in the lowering of laminate strength between an aluminum foil and a multi-layer sealant film, and in the occurrence of delamination by deterioration in the electrolyte solution of a lithium ion battery, and is also for the purpose of providing at low cost a laminate for battery packages that can produce an exterior container at a high yield rate. In accordance with the present invention, in a laminate for battery packages 10 in which an aluminum foil and a resin layer are laminated, a substrate layer 11, an aluminum foil 12, and a multi-layer sealant film 17, in which a resin layer 16 having thermal adhesiveness with a metal, and a polyolefin resin layer 13 are laminated, are laminated in order, a

corrosion-resistant coating layer 14 is provided on at least the surface of the side on which the aluminum foil 12 and the multi-layer sealant film 17 are stuck together, the multilayer sealant film 17 is adhered on top of the corrosion-resistant coating layer 14 via the resin layer 16 having thermal adhesiveness with a metal, and the heat of fusion of the resin layer 16 having thermal adhesiveness with a metal is 25 mJ/mg or less.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 10 電池外包覆用疊層體
- 11 基材層(聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂膜/聚醯胺樹脂膜)
- 12 鋁箔
- 13 聚烯烴樹脂層
- 14 耐腐蝕性塗布層
- 15 黏著劑層
- 16 金屬物件熱黏著性樹脂層
- 17 多層密封劑膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電池外包覆用疊層體

LAMINATE FOR BATTERY PACKAGES

【技術領域】

【0001】

本發明涉及一種在鋰離子電池等二次電池、雙電層電容器(下稱“電容器”)的外包覆材料中使用的電池外包覆用疊層體。

【先前技術】

【0002】

近年來，在全球性環境問題高漲的同時，對電動汽車的普及、風力發電/太陽光發電等自然能量的有效利用成為了課題。隨之，在這些技術領域中，鋰離子電池等二次電池、電容器作為用於儲存電能的蓄電池而備受關注。另外，對收納用於電動汽車等的鋰離子電池的外包覆容器而言，其是採用將鋁箔和樹脂膜疊層而成的電池外包覆用疊層體製成，且藉由扁平袋成型、拉深成型或者膨凸成型而製成的成型容器，並要求其具有薄型輕量化。這是因為，隨著需求擴大而降低電池主體的製造成本成為關注點的緣故。於是，與金屬製容器相比價格更低且封緘生產效率更高、疊層鋁箔和樹脂膜而成的電池外包覆用疊層體受到了關注，但進一步的低成本化正在成為課題。

然而，鋰離子電池的電解液具有不耐水分、不耐光的性質。因此，在鋰離子電池用的外包覆材料中，疊層有由聚醯胺樹脂、聚酯樹脂構成的基材層以及鋁箔，進而在其內側以利用了熱黏著性樹脂的熱層壓方式疊層有熱封性高的聚烯烴樹脂膜。由此，與作為傳統的膜疊層體方式的、基於聚胺酯類黏著劑進行的乾式層壓方式相比，能夠形成防水性和遮光性優良的電池外包覆用疊層體並得到了應用。

【0003】

爲了在這種使用電池外包覆用疊層體而製備的收納容器中收納鋰離子電池，例如，如圖 3(a)所示，預先使用電池外包覆用疊層體並藉由拉深成型等來成型具有凹部 31 的托盤狀形狀，將鋰離子電池(未圖示)和電極 36 等付屬品收納於該托盤的凹部 31。接著，如圖 3(b)所示，將由電池外包覆用疊層體所構成的覆蓋材料 33，以從上方重疊的方式包覆電池，並將托盤凸緣部 32 與覆蓋材料 33 四周的側邊緣部 34 進行熱封，從而使電池密閉。藉由這種將電池放置於托盤的凹部 31 的方法製備的收納容器 35 中，能夠從上方收納電池，因此生產效率高。

【0004】

在上述的圖 3(a)所示的鋰離子電池的放置容器 30 中，托盤的深度(下面有時將托盤的深度稱作“拉深”)在以往的小型鋰離子電池中是 5~6mm 左右。然而，近年來，在電動汽車用等用途方面，要求比以往更大型的電池用收納容器。爲了製造大型電池用的收納容器，就必須成型爲拉深深度的更大的托盤，從而增加了技術上的難度。

另外，當水分侵入至鋰離子電池的內部時，電解液在水分的存在下分解而產生強酸。此時，產生的強酸從電池外包覆用疊層體的內側進行滲透，其結果是，存在鋁箔因強酸發生腐蝕而劣化，電解液發生漏液，不僅會降低電池性能，而且有可能發生鋰離子電池起火的問題。

【0005】

作爲防止上述構成電池外包覆用疊層體的鋁箔因強酸而發生腐蝕的對策，在專利文獻 1 中公開了一種對鋁箔表面施行鉻酸鹽處理從而形成鉻化處理覆膜，提高耐腐蝕性的對策。但是，由於鉻酸鹽處理使用了重金屬鉻，從環境對策的觀點出發是個問題。另外，在除了鉻酸鹽處理以外的化學合成處理中，存在提高耐腐蝕性的效果不足的問題。

【0006】

另外，在電池外包覆用疊層體中，使用熱黏著性樹脂，並藉由熱層壓方式將耐電解液性高且熱封性高的聚烯烴樹脂膜(聚烯烴密封劑)疊層於鋁箔的單面。作爲將聚烯烴密封劑疊層於鋁箔的方法，可以舉出：藉由擠出層壓，將離聚物樹脂、EAA 樹脂和馬來酸酐改性聚烯烴樹脂與聚烯烴密封

劑進行夾心式層壓的方法；在將聚烯烴密封劑與鋁箔黏著的面上，實施上述熱黏著性樹脂的多層化，並將其熱層壓的方法；以及，將熱黏著性的聚烯烴分散體(dispersion)塗布於鋁箔上而熱層壓聚烯烴密封劑的方法等。

進而，若採用以往的鋁層壓膜進行拉深成型，則在折疊鋁層壓膜時角部被拉伸，最終會達到延伸界限而發生斷裂，從而存在針孔、破碎現象的發生。因此，存在鋁箔和基材層之間的黏著力屈服於拉伸時的應力而發生層間剝離的現象。由於這種在成型時發生不良現象的緣故，鋰離子電池等的收納容器的生產效率低。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0007】

【專利文獻 1】：日本特開 2000-357494 號公報

【發明內容】

【發明所欲解決之問題】

【0008】

本發明就是鑒於上述情況而完成的，其目的在於以低成本提供一種電池外包覆用疊層體，其中，該電池外包覆用疊層體能夠減少因鋰離子電池的電解液劣化引起的鋁箔與多層密封劑膜之間層壓強度的降低以及層間剝離的發生，而且能夠以高成品率製造外包覆容器。

【解決問題之技術手段】

【0009】

爲了解決上述課題，本發明人等發現了一種能夠採用劃時代的熱層壓加工法進行製造的電池外包覆用疊層體。即，本發明的技術思想在於形成一種電池外包覆用疊層體，其中，採用塗布加工法，至少在鋁箔的與多層密封劑膜進行貼合一側的面上，塗布耐電解液用表面處理液而形成耐腐蝕性塗布層，並且，採用熱層壓加工法，在該耐腐蝕性塗布層上貼合併疊層多層密封劑膜，由此實現鋁箔耐腐蝕性的提高、鋁箔與多層密封劑膜之間的層壓強度的提高。

【0010】

爲了解決上述課題，本發明提供一種電池外包覆用疊層體，其在疊層有鋁箔和樹脂層的電池外包覆用疊層體中，依次疊層有：基材層；鋁箔；以及疊層金屬物件熱黏著性樹脂層(與金屬的熱黏著性樹脂層)和聚烯烴樹脂層而成的多層密封劑膜，並且，至少在前述鋁箔的與前述多層密封劑膜進行貼合一側的面上，形成有耐腐蝕性塗布層；藉由前述金屬物件熱黏著性樹脂層，將前述多層密封劑膜黏著於前述耐腐蝕性塗布層上，前述金屬物件熱黏著性樹脂層的熔化熱量爲 25mJ/mg 以下。

【0011】

另外，較佳前述金屬物件熱黏著性樹脂層是選自於由酸改性聚烯烴樹脂、環氧改性聚烯烴樹脂、將酸改性聚烯烴樹脂與具有雙官能以上的環氧基的環氧化合物進行混合而成的含環氧基的酸改性聚烯烴樹脂所組成的金屬物件熱黏著性樹脂組中的任意一種金屬物件熱黏著性樹脂的層；並且前述聚烯烴樹脂層是聚丙烯樹脂層或聚乙烯樹脂層。

【0012】

另外，較佳在前述鋁箔的至少單面上塗布作爲耐電解液用表面處理液的包含水溶性樹脂或其共聚樹脂的塗布型的具有三價鉻化合物的處理液，以形成耐腐蝕性塗布層。

【0013】

另外，前述多層密封劑膜的厚度爲 20~150 μ m，並且，按照 JIS C6471 所規定的剝離測定方法 A 測定的前述鋁箔與前述多層密封劑膜之間的黏著強度較佳爲 10N/inch(牛頓/英寸)以上。其原因在於，在保持熱封部耐壓強度的同時，在端面的金屬物件熱黏著性樹脂層越薄，則水分的滲入就越慢的緣故。

【0014】

另外，較佳按照 JIS K7127 所規定的測定方法測定的前述疊層體的拉伸斷裂伸長率在 MD 方向、TD 方向均爲 50%以上。

【0015】

另外，較佳在前述鋁箔的至少與前述多層密封劑膜貼合一側的面上，疊層含有水溶性樹脂或其共聚樹脂的耐腐蝕性塗布層，並藉由交聯或非晶化，使前述耐腐蝕性塗布層達到耐水性化。

【0016】

另外，較佳藉由聚胺酯(Urethan)類黏著劑將前述基材層與前述鋁箔進行黏著。

【對照先前技術之功效】

【0017】

本發明的電池外包覆用疊層體中，藉由在鋁箔的至少單面上疊層的耐腐蝕性塗布層，疊層了多層密封劑膜，其中，該多層密封劑膜疊層有金屬物件熱黏著性樹脂層和聚烯烴樹脂層。在多層密封劑膜的與鋁箔進行貼合一側的面上，疊層有金屬物件熱黏著性樹脂，其中，該金屬物件熱黏著性樹脂是選自於由酸改性聚烯烴樹脂、環氧改性聚烯烴樹脂、將酸改性聚烯烴樹脂與具有雙官能以上的環氧基的環氧化合物混合而成的含環氧基的酸改性聚烯烴樹脂所組成的金屬物件熱黏著性樹脂組中的任意一種。在使鋁箔與多層密封劑膜貼合併施行熱層壓而形成疊層體後，接著使該疊層體的溫度以 10°C/秒以上的冷卻速度急速降低，抑制金屬物件熱黏著性樹脂層的晶化，因此鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度非常強。而且，在將鋁箔與多層密封劑膜採用熱層壓加工法進行貼合後，將其保管於設定為室溫～100°C 溫度範圍的烘爐中，由此大幅度提高了鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度。因此，能夠提供一種充分具有作為電池用外包覆材料的性能而且還大幅度削減了生產成本、能夠以低成本生產的劃時代的電池外包覆用疊層體。

另外，本發明的電池外包覆用疊層體在經過拉深成型、膨凸成型而成型為托盤時，不僅防止針孔發生，而且能夠防止基材層與鋁箔之間的剝離。因此，在成型為電池收納容器時，可減少不合格品的發生。

另外，基於同樣的理由，本發明電池外包覆用疊層體的耐壓強度高，因此，即使多層密封劑膜的厚度薄的情況下也能夠保持耐壓強度，從而由邊緣部分滲入鋰離子電池內部的水分變少、鋰離子電池電解液的隨時間劣化也減少，因此電池產品的壽命延長。

另外，藉由乾式層壓加工法並使用聚胺酯類黏著劑，將鋁箔與作為基材層的至少聚醯胺樹脂膜進行層壓，在此，若採用厚度為 10～50 μ m 的聚醯胺樹脂膜，則即使在拉深電池外包覆用疊層體而成型的情況下，也能夠防

止針孔以及層間剝離現象的發生。

【圖式簡單說明】

【0018】

圖 1 是表示採用本發明電池外包覆用疊層體製備的電池用收納容器的一個實例的立體圖。

圖 2 是表示本發明的電池外包覆用疊層體的一個實例的概略剖面圖。

圖 3(a)、(b)是依次表示在收納容器中裝入鋰離子電池的步驟的立體圖。

【實施方式】

【0019】

以使用本發明電池外包覆用疊層體而製造的鋰離子電池用的收納容器作為例子，並參照圖 1 和圖 2 進行說明。

如圖 1 所示，使用本發明的電池外包覆用疊層體而製備的電池用外包覆容器 20，是藉由折疊電池外包覆用疊層體 10 來內置鋰離子電池 21 和電極 18，進而熱封電池用外包覆容器 20 的三個側邊緣部 19 而製成袋狀的袋狀容器。此外，圖 3 中示出了使用本發明電池外包覆用疊層體而製造的電池用收納容器中的鋰離子電池的收納方法。

【0020】

如圖 2 所示，電池外包覆用疊層體 10 中，藉由黏著劑層 15 將基材層 11 與鋁箔 12 進行黏著。另外，為了黏著鋁箔 12 與多層密封劑膜 17，至少在鋁箔 12 的與多層密封劑膜 17 進行貼合一側的面上形成耐腐蝕性塗布層 14，在該耐腐蝕性塗布層 14 上藉由金屬物件熱黏著性樹脂(與金屬的熱黏著性樹脂)層 16 黏著多層密封劑膜 17。

在該耐腐蝕性塗布層 14 上黏著金屬物件熱黏著性樹脂層 16，是藉由熱層壓加工法來實施。

另外，在電池外包覆用疊層體 10 中，金屬物件熱黏著性樹脂層 16 的熔化熱量為 25mJ/mg 以下。

另外，採用塗布加工法，在鋁箔 12 的至少單面上塗布耐電解液用表面處理液，形成耐腐蝕性塗布層 14。

另外，對該電池外包覆用疊層體 10 按照 JIS K7127 規定的測定方法進行測定時，前述疊層體的拉伸斷裂伸長率為 50%以上。

在此，所謂拉伸斷裂伸長率，是指按照 JIS K7127 以拉伸速度 50mm/分鐘進行測定時所求出的拉伸斷裂伸長率。若電池外包覆用疊層體 10 的拉伸斷裂伸長率在 MD 方向、TD 方向均為 50%以上，則即折疊電池外包覆用疊層體 10，其角部也會得到充分的拉伸、不發生斷裂，因此不會產生針孔。

另外，在基材層 11 與鋁箔 12 之間是藉由聚胺酯(Urethan)類黏著劑層 15 進行黏著。

鋁箔 12 與多層密封劑膜 17 之間，是藉由金屬物件熱黏著性樹脂層 16 並採用熱層壓加工法進行黏著，其中，該金屬物件熱黏著性樹脂層 16 選自於由酸改性聚烯烴樹脂、環氧改性聚烯烴樹脂、將酸改性聚烯烴樹脂與具有雙官能以上的環氧基的環氧化合物加以混合而成的含環氧基的酸改性聚烯烴樹脂所組成的金屬物件熱黏著性樹脂組中的任意一種金屬物件熱黏著性樹脂的層。

另外，多層密封劑膜 17，是疊層金屬物件熱黏著性樹脂層 16 和聚烯烴樹脂層 13 而形成的。

另外，多層密封劑膜 17 的聚烯烴樹脂層 13，是由聚丙烯樹脂層或聚乙烯樹脂層構成的。

進而，較佳在本發明中，採用熱層壓加工法將鋁箔 12 與多層密封劑膜 17 黏著而形成疊層體後，接著以 10°C/秒以上的冷卻速度使該疊層體溫度急速降低，以抑制金屬物件熱黏著性樹脂層的晶化，由此，使金屬物件熱黏著性樹脂層的熔化熱量控制在 25mJ/mg 以下。

另外，按照 JIS C6471 所規定的測定方法(剝離測定方法 A)測定的鋁箔 12 與多層密封劑膜 17 之間的黏著強度為 10N/inch 以上。

【0021】

對基材層 11 而言，只要具有高機械強度就沒有特別限制，例如，至少能夠使用雙軸拉伸聚醯胺樹脂膜(ONy)；另外，若基材層 11 為兩層，則在雙軸拉伸聚醯胺樹脂膜(ONy)上進一步疊層有聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂膜。

較佳基材層 11 的厚度在整體上為 18~60 μ m；較佳聚醯胺樹脂膜的厚

度為 $10\sim 50\mu\text{m}$ ；以及，更佳聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂膜的厚度為 $3\sim 16\mu\text{m}$ 。

另外，對本發明的電池外包覆用疊層體而言，藉由在最外層使用聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂膜，能夠具有如下優良的效果：耐熱性高、耐水性高以及熱封時的生產效率高，即使在生產時最外層的聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂膜上附著有電解液也不發生白化現象，而只要擦去即可不影響產品的品質等。

另外，在本發明的電池外包覆用疊層體中，若使用厚度為 $3\sim 16\mu\text{m}$ 的聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂膜作為最外層，則拉深成型性優良，在製袋時的熱封步驟中能夠防止基材與鋁箔之間發生層間剝離。

【0022】

鋁箔 12 是用於使電池用外包覆容器具有防水性和遮光性的與外部之間的絕緣層。作為所使用的鋁箔 12，並沒有特別的限制，但較佳至少在電池一側的內面上疊層有包含水溶性樹脂或其共聚樹脂的耐腐蝕性塗布層 14。

另外，還較佳在鋁箔 12 的單面或雙面上塗布耐電解液用的表面處理液而疊層薄膜塗布層後，使該薄膜塗布層耐水化，以形成耐腐蝕性塗布層 14。

另外，較佳耐腐蝕性塗布層 14 是藉由交聯或非晶化而被賦予耐水性化。

較佳前述耐電解液用的表面處理液是含有水溶性樹脂或其共聚樹脂的塗布型處理液，進而較佳其含有三價的鉻化合物。作為三價的鉻化合物，當使用氟化鉻(III)時能夠兼作後述的氟類鈍化劑，因而最理想。目前還已知水溶性三價鉻化合物可作為鋁的表面處理劑。除了氟化鉻(III)之外，還可以舉出硝酸鉻(III)、硫酸鉻(III)、氯化鉻(III)、甲酸鉻(III)、醋酸鉻(III)、羧酸鉻(III)等。為了避免對環境的影響，較佳不含六價鉻化合物。

所謂水溶性樹脂，是指含羥基的樹脂，具體而言是指將乙烯基酯類單體的聚合物或其共聚物進行皂化而得到的樹脂。作為乙烯基酯類單體，可以舉出：甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯，苯甲酸乙烯酯等芳香族乙烯基酯。作為共聚反應的其他單體，可以舉出：乙烯、丙烯、 α -烯烴類、丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸酐等不飽和酸類，氯乙烯、偏二氯乙烯等鹵化乙烯類等。作為水溶性樹脂的市售品，可以舉出日本合成化學(股)製造的“G 聚合物樹脂(G polymer resin)”(商品名)。

另外，較佳耐腐蝕性塗布層 14 中包含由氟化金屬或其衍生物組成的鋁的鈍化劑。氟化金屬或其衍生物，是形成鈍態鋁的氟化物的含有 F⁻離子的物質，例如，可以舉出氟化鉻、氟化鐵、氟化鋯、氟鋯酸化合物、氟化鉛、氟鈦酸化合物等氟化物。

耐腐蝕性塗布層 14，也可以形成於鋁箔 12 的雙面。此時，可在鋁箔 12 一側面的耐腐蝕性塗布層 14 上貼合多層密封劑膜 17 而在鋁箔 12 的另一側面的耐腐蝕性塗布層 14 上疊層基材層 11。

【0023】

若在鋁箔 12 的至少單面上疊層含有水溶性樹脂或其共聚樹脂的耐腐蝕性塗布層 14，則電池外包覆用疊層體的耐壓强度高，因此，即使降低作為聚烯烴樹脂層 13 的聚烯烴密封劑層的厚度(其中，該聚烯烴密封劑層是選自於由聚丙烯樹脂、聚乙烯樹脂、在聚烯烴中導入極性基而成的聚烯烴類樹脂所組成的樹脂組中的至少一種的聚烯烴密封劑層)，也能夠保持耐壓強度，因此從邊緣部分滲入鋰離子電池內部的水分少，減少鋰離子電池電解液的隨時間劣化，從而延長電池的產品壽命。

另外，基於本發明的電池外包覆用疊層體，由於在鋁箔 12 的至少單面上疊層了含有水溶性樹脂或其共聚樹脂的耐腐蝕性塗布層 14，因而在將鋁箔 12 與多層密封劑膜 17 進行熱層壓後經過冷卻輥進行快速冷卻時，層間黏著強度非常強、熱封強度也高，因此，在使用電池外包覆用疊層體藉由拉深成型、膨凸成型而成型為托盤時，不僅防止針孔的發生而且能夠防止基材層 11 與鋁箔 12 之間的剝離。由此，減少在成型收納容器時不良的發生。

另外，作為對鋁箔 12 與多層密封劑膜 17 進行熱層壓後緊接著進行快速冷卻時的冷卻條件，例如，可以舉出：將冷卻輥的表面溫度藉由水冷等方式保持在 10~40℃左右，並使實施熱層壓後的疊層體接觸冷卻輥，並較佳在加熱壓合結束後在 1 分鐘以內、更佳在 30 秒以內、進一步較佳在更短的時間內，將疊層體的溫度以 10℃/秒以上的冷卻速度急速降低至常溫附近從而進行冷卻。

進而，即使有微量水分滲入電池內部並使電解液分解而產生氫氟酸，對具有含羥基的聚乙烯醇骨架的樹脂或其共聚樹脂而言，由於空隙少，因

而阻氣性高並不會沿著作爲熱封層的聚烯烴樹脂層 13 向外部擴散；並且，即使有微量的氫氟酸接觸到鋁面，也會因鋁箔被鈍化而不受腐蝕，並保持鋁箔 12 與多層密封劑膜 17 之間的層間黏著強度，耐壓強度，電池性能也不發生劣化。

【0024】

鋁箔 12 的厚度是 $20\sim 100\mu\text{m}$ 。若鋁箔 12 的厚度爲 $30\sim 60\mu\text{m}$ ，則不僅展現出充分的防水性和遮光性而且加工性也良好，因此較佳。

含有水溶性樹脂或其共聚樹脂的耐腐蝕性塗布層 14 的厚度，較佳爲 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ ；若爲 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 的厚度，則防濕性、黏著強度的性能增加，因此更佳。

【0025】

依次將金屬物件熱黏著性樹脂層 16 與聚烯烴樹脂層 13 進行多層化而形成具有熱封性的聚烯烴密封劑膜的多層密封劑膜 17，而該多層密封劑膜 17 的聚烯烴樹脂層 13，是在使用電池外包覆用疊層體 10 進行製袋時處於最內側並與鋰離子電池接觸的層。其中，該金屬物件熱黏著性樹脂層 16 是由酸改性聚丙烯樹脂構成、或者由酸改性聚乙烯樹脂構成、或者由酸改性聚丙烯樹脂或酸改性聚乙烯樹脂與具有雙官能以上的環氧基的環氧化合物進行混合而成的樹脂等所構成；該聚烯烴樹脂層 13 由聚丙烯樹脂或聚乙烯樹脂所構成。將由選自於聚丙烯樹脂、聚乙烯樹脂、在聚烯烴中導入極性基而成的聚烯烴類樹脂所組成的樹脂組中的至少一種聚烯烴密封劑的層構成的聚烯烴樹脂層 13 作爲與鋰離子電池接觸的層的原因在於，聚丙烯樹脂或聚乙烯樹脂對鋰離子電池電解液的耐腐蝕性優良，並且熱層壓後得到快速冷卻的層壓膜的熱封性優良的緣故。在此，所謂熱封性是指在高溫下的密封穩定性。

在聚烯烴樹脂層 13 是聚丙烯樹脂層的情況下，作爲至少在鋁箔側的金屬物件熱黏著性樹脂層 16 所使用的聚丙烯樹脂層，可以舉出：至少使丙烯分子的一部分進行酸改性而成的聚合物層(酸改性聚丙烯樹脂層)，以及含環氧基的酸改性聚丙烯樹脂層等。對後者具體而言，由於將酸改性聚丙烯樹脂與具有雙官能以上的環氧基的環氧化合物進行混合，可使聚丙烯樹脂的酸改性部分與雙官能環氧化合物發生反應，將環氧基導入聚丙烯樹脂中，

由此，基於酸改性類型能夠加速與鋁箔之間的熱黏著反應速度，還具有進一步提高黏著強度的效果。另外，該聚丙烯樹脂既可以是均聚物也可以是與乙烯的共聚物，作為共聚類型既可以是無規共聚物也可以是嵌段共聚物。

在聚烯烴樹脂層 13 是聚乙烯樹脂層的情況下，作為至少在鋁箔側的金屬物件熱黏著性樹脂層 16 所使用的聚乙烯樹脂層，較佳在酸改性聚乙烯中將具有雙官能以上的環氧基的環氧化合物加以混合而將環氧基官能團導入聚乙烯樹脂。

作為將由聚丙烯樹脂層或聚乙烯樹脂層所構成的聚烯烴樹脂層 13 用作最內層的多層密封劑膜 17 的厚度，較佳為 $20\sim 150\mu\text{m}$ 。若聚烯烴樹脂層 13 是由聚丙烯樹脂層或聚乙烯樹脂層構成，則即使不過量加厚多層密封劑膜 17 的厚度至 $150\mu\text{m}$ 以上等，也能夠保持對電解液的耐腐蝕性和熱封性，而且能夠保持充分的耐壓強度，因此較佳。特別是，藉由防止水分從熱封的截面滲入，能夠防止非水系電池、電容器的劣化，因此是非常有效的方法。

另外，作為聚烯烴類黏著性樹脂的市售品，有三菱化學製造的一種在無極性聚烯烴中導入極性基並賦予了與異種材料間的黏著性的材料(商品名稱爲“MODIC(註冊商標)”)，能夠與聚醯胺、EVOH(乙烯-乙烯醇共聚物)、聚酯、金屬、聚烯烴等進行黏著。

另外，作為與酸改性聚烯烴樹脂進行複合化的環氧樹脂，較佳具有雙官能以上的環氧基的環氧樹脂；作為市售品，例如，可以舉出新日鐵住金化學(股)製造的環氧化合物(商品名稱爲“YP55U”)。

【0026】

黏著劑層 15 是對基材層 11 和鋁箔層 12 進行黏著的層。作為黏著劑層 15 中所含的黏著劑，只要能夠黏著基材層 11 和鋁箔 12 就沒有特別的限制，例如，可以舉出環氧類黏著劑、聚胺酯類黏著劑等。其中，當黏著劑層 15 由環氧類黏著劑、聚胺酯類黏著劑等構成時，通常，可藉由乾式層壓來將黏著劑層 15 疊層於基材層 11 或者鋁箔 12 上。

較佳黏著劑層 15 的厚度為 $3\sim 16\mu\text{m}$ 。若黏著劑層 15 的厚度為 $2\sim 10\mu\text{m}$ ，則能夠以足夠高的黏著力黏著基材層 11 和鋁箔 12，因此更佳，即使對電池外包覆用疊層體 10 進行拉深成型或者膨凸成型，也能夠保持稜線部、變形部的黏著，在基材層 11 與鋁箔 12 之間不會發生層間剝離。

【0027】

在鋁箔 12 的與多層密封劑膜 17 進行貼合一側的面疊層的、含有水溶性樹脂或其共聚樹脂的耐腐蝕性塗布層 14，在採用塗布機進行塗布後，藉由乾燥機在 170℃以上的溫度下進行烘焙，以確保耐腐蝕性塗布層 14 的黏著強度。另外，較佳在加工流水線(in line)內採用熱層壓方式在耐腐蝕性塗布層 14 上黏著由金屬物件熱黏著性樹脂層 16 和聚烯烴樹脂層 13 構成的多層密封劑膜 17，其中，該金屬物件熱黏著性樹脂層 16 是採用了選自於由酸改性聚烯烴樹脂、環氧改性聚烯烴樹脂、將酸改性聚烯烴樹脂與具有雙官能以上的環氧基的環氧化合物進行混合而成的含環氧基的酸改性聚烯烴樹脂所組成的金屬物件熱黏著性樹脂組中的任意一種金屬物件熱黏著性樹脂的層。若為該熱層壓方式，則鋰離子電池的電解液不會降低鋁箔 12 與多層密封劑膜 17 之間的黏著強度。

另外，作為在鋁箔 12 的與多層密封劑膜 17 進行貼合一側的面上疊層的耐腐蝕性塗布層 14，較佳使用含羥基的水溶性樹脂。此時，含環氧基的聚烯烴由於黏著強度特別高而且熱量少而良好，因此能夠藉由擠出層壓、熱層壓而使鋁箔 12 的耐腐蝕性塗布層 14 與多層密封劑膜 17 黏著。

【0028】

在本發明的電池用外包覆容器 20 中使用的電池外包覆用疊層體 10 的拉伸斷裂伸長率為 50%以上。並且，由於使電池外包覆用疊層體 10 的鋁箔 12 的厚度和黏著劑層 15 的厚度達到最優化，因此在將電池外包覆用疊層體 10 藉由拉深成型、膨凸成型而成型為托盤時，角部得到充分拉伸，因而不發生斷裂、不產生針孔。另外，由於基材層 11 與鋁箔 12 之間的黏著力足夠高並不屈服於拉伸時的應力，因此能夠防止剝離。

【實施例】

【0029】

(測定方法)

•疊層體的拉伸斷裂伸長率的測定方法：按照 JIS K7127 的“塑料-拉伸特性的試驗方法-第三部：膜和片的試驗條件(塑膠拉伸特性之試驗方法—第 3 部：薄膜及片材的試驗條件)”所規定的測定方法進行了測定。

•鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度的測定方法：按照 JIS C6471 的

“撓性印刷布線板用覆銅層壓板試驗方法(可撓性印刷配線板用覆銅疊層板試驗方法)”所規定的剝離測定方法 A(90°方向剝離)進行了測定。其中，在 JIS C6471 中規定的剝離強度是基於銅箔的寬度(mm)並以(N/mm)的單位報告結果，但在本測定中是基於鋁箔的寬度並以(N/inch)的單位來記錄結果。在此，1inch=25.4mm。

- 針孔斷裂發生率的測定方法：採用冷成型加工法，將電池外包覆用疊層體成型為 50 個 50×50mm 尺寸且 8mm 深的拉深成型品，並根據目測確認有無針孔。

- 熱封時的層間剝離發生數：採用冷成型加工法，將電池外包覆用疊層體成型為 50 個 50×50mm 尺寸且 8mm 深的拉深成型品，在熱封後放置於 60℃×90RH%的恆溫恆濕烘爐 48 小時，然後根據目測確認基材層與鋁箔之間有無層間剝離。

- 電解液強度保持率的測定方法：使用所製備的電池外包覆用疊層體，製成 50×50mm(熱封寬度為 5mm)的四方袋；在添加有 1mol/升 LiPF₆的碳酸丙烯酯(PC)/碳酸二乙酯(DEC)電解液中以 0.5wt%添加純水，然後量取該溶液 2cc 填充於上述四方袋中進行包覆。將該四方袋保管於 60℃的烘爐 100 小時後，測定了鋁箔與聚丙烯(PP)樹脂膜之間的層間黏著強度(k2)。

在此，將預先測定好的暴露於電解液前的鋁箔與聚丙烯(PP)樹脂膜之間的層間黏著強度(k1)、與暴露於電解液後的層間黏著強度(k2)之間的比率，設為電解液強度保持率 $K = (k2/k1) \times 100(\%)$ 。

- 層壓膜的金屬物件熱黏著性樹脂層的晶化能量(金屬物件熱黏著性樹脂層的熔化熱量)的測定方法：採用 DSC(差示熱測定裝置)，量取層壓膜 10mg 作為試樣，以 10℃/分鐘的升溫速度從室溫至 200℃進行測定，並且以金屬物件熱黏著性樹脂的厚度比率除重量以求出金屬物件熱黏著性樹脂層的重量，測定吸熱量，並將其作為晶化能量(金屬物件熱黏著性樹脂層的熔化熱量)，據此進行比較。

(測定裝置)

- 拉伸斷裂伸長率的測定裝置：廠商名稱為島津製作所(股)公司；型號為 AUTOGRAPH AGS-100A 拉伸試驗裝置

- 黏著強度的測定裝置：廠商名稱為島津製作所(股)公司；型號為

AUTOGRAPH AGS-100A 拉伸試驗裝置

•DSC：廠商名稱爲精工電子納米科技(股)公司(SII NanoTechnology Inc.)；型號爲 EXSTAR DSC7020

【0030】

(實施例 1)

在 $40\mu\text{m}$ 厚的鋁箔的與多層密封劑膜進行貼合一側的面上，將溶解有 1 重量%的具有含羥基的聚乙烯醇骨架的非結晶聚合物(商品名稱爲“G 聚合物樹脂”，日本合成化學(股)製造)和 2 重量%氟化鉻(III)的水溶液，採用凹版塗布機以使乾燥後的厚度達到 $0.6\mu\text{m}$ 的方式進行塗布，疊層耐腐蝕性塗布層後，進一步在 200°C 烘爐中加熱以進行交聯反應，從而燒接在鋁箔上。

並且，在疊層於鋁箔的耐腐蝕性塗布層上，在加工流水線內使用加熱輥對多層密封劑膜進行熱層壓。接著，使前述熱層壓而成的疊層體藉由冷卻輥，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上的冷卻速度急速降低前述熱層壓而成的疊層體的溫度，以使其快速冷卻。

在此使用的多層密封劑膜，是採用多層澆鑄加工法以使配合了環氧樹脂的酸改性聚烯烴樹脂層與聚丙烯樹脂層之間的厚度比率成爲 1:3 且使整體厚度成爲 $80\mu\text{m}$ 的方式製膜而成的多層密封劑膜。

另外，配合了環氧樹脂的酸改性聚烯烴樹脂是：將含環氧基的酸改性聚烯烴樹脂的母料樹脂顆粒與酸改性聚烯烴樹脂進行混合以使環氧樹脂量達到 1%的方式配合而成，其中，該含環氧基的酸改性聚烯烴樹脂是向酸改性聚丙烯樹脂中混合 8%的具有雙官能以上的環氧基的環氧化合物(產品名稱爲“YP55U”，新日鐵住金化學(股)公司製造)而獲得。

接著，使基材層(使用厚度爲 $3\mu\text{m}$ 的聚胺酯類黏著劑層並藉由乾式層壓使厚度爲 $12\mu\text{m}$ 的拉伸聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂膜與厚度爲 $25\mu\text{m}$ 的拉伸聚醯胺樹脂膜疊層而成的基材層)，對置於鋁箔的與多層密封劑膜進行貼合一側相反側的面，採用由聚胺酯類黏著劑組成的黏著劑層(厚度爲 $4\mu\text{m}$)並藉由乾式層壓，將該基材層與該鋁箔進行疊層。

進而，爲了提高鋁箔與金屬物件熱黏著性樹脂層之間的黏著強度，將該電池外包覆用疊層體保管於 80°C 的熱風烘爐 48 小時，獲得了實施例 1 的電池外包覆用疊層體。

從該實施例 1 的電池外包覆用疊層體採集試驗片，測定了在 MD 方向和 TD 方向的拉伸斷裂伸長率。另外，使用該電池外包覆用疊層體 10 而施行深度為 8mm 的拉深成型 50 次，測定熱封時的層間剝離發生數。另外，從該實施例 1 的電池外包覆用疊層體採集用於測定鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度的試驗片，並測定了鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度。將它們的結果示於表 1 中。

【0031】

(實施例 2)

在 40 μm 厚的鋁箔的與多層密封劑膜進行貼合一側的面上，將溶解有 1 重量%的具有含羥基的聚乙烯醇骨架的非結晶聚合物(商品名稱爲“G 聚合物樹脂”，日本合成化學(股)製造)和 2 重量%氟化鉻(III)的水溶液，以使乾燥後的厚度達到 0.6 μm 的方式進行塗布，疊層耐腐蝕性塗布層，進一步在 200 $^{\circ}\text{C}$ 烘爐中加熱以進行交聯反應，從而燒接在鋁箔上。

並且，在疊層於鋁箔的耐腐蝕性塗布層上，在加工流水線內使用加熱輥對多層密封劑膜進行熱層壓，然後，使前述熱層壓而成的疊層體藉由冷卻輥，以 10 $^{\circ}\text{C}$ /秒以上的冷卻速度急速降低前述熱層壓而成的疊層體的溫度，以使其快速冷卻。

接著，除了藉由由(含有環氧類黏著劑的)聚胺酯類黏著劑構成的黏著劑層(厚度爲 3 μm)將厚度爲 25 μm 的拉伸聚醯胺樹脂膜與前述疊層體的鋁箔進行疊層以外，與實施例 1 同樣地進行操作，獲得了實施例 2 的電池外包覆用疊層體。對實施例 2 的電池外包覆用疊層體測定了拉伸斷裂伸長率、熱封時的層間剝離發生數、以及鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度。將它們的結果示於表 1 中。

在此使用的多層密封劑膜，是採用多層澆鑄加工法以使配合了環氧樹脂的酸改性聚烯烴樹脂層與 LLDPE(linear low-density polyethylene；線型低密度聚乙烯)樹脂層之間的厚度比率爲 1:3 且使整體厚度成爲 80 μm 的方式製膜而成。

另外，配合了環氧樹脂的酸改性聚烯烴樹脂，使用了向馬來酸酐改性聚乙烯樹脂(產品名稱爲“Admer 樹脂”，三井化學(股)製造)中混合 1.0wt% 的含羥基的環氧化合物(產品名稱爲“Epikote(環氧樹脂)1001”，三菱化學(股)

製造)而成的樹脂(即,藉由與馬來酸酐改性聚乙烯樹脂的馬來酸酐官能團發生反應而導入了環氧基的聚乙烯樹脂)。

【0032】

(比較例 1)

準備了將厚度為 $12\mu\text{m}$ 的拉伸聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂膜與厚度為 $25\mu\text{m}$ 的拉伸聚醯胺樹脂膜藉由厚度為 $4\mu\text{m}$ 的聚胺酯類黏著劑進行乾式層壓而成的基材層。將厚度為 $40\mu\text{m}$ 的鋁箔藉由由聚胺酯類黏著劑組成的黏著劑層(厚度為 $4\mu\text{m}$)疊層於該基材層的拉伸聚醯胺樹脂膜一側的面上。對其與實施例 1 同樣地進行處理,從而將耐腐蝕性塗布疊層層於前述鋁箔的與多層密封劑膜進行貼合一側的面上。

接著,將馬來酸酐改性聚丙烯樹脂以 $20\mu\text{m}$ 的厚度進行熔融擠出,與聚丙烯樹脂的密封劑膜(厚度為 $60\mu\text{m}$)以 $50\text{m}/\text{分鐘}$ 的加工速度進行夾心式層壓加工,並依次進行疊層而形成多層密封劑膜,從而製備比較例 1 的電池外包覆用疊層體。

製備後,與實施例 1 同樣地進行操作,對比較例 1 的電池外包覆用疊層體測定了拉伸斷裂伸長率、熱封時的層間剝離發生數、以及鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度。將它們的結果示於表 1 中。

【0033】

(實施例 3)

在 $40\mu\text{m}$ 厚的鋁箔的與多層密封劑膜進行貼合一側的面上,將溶解有 1 重量%的具有含羥基的聚乙烯醇骨架的非結晶聚合物(商品名稱爲“G 聚合物樹脂”,日本合成化學(股)製造)和 2 重量%氟化鉻(III)的水溶液,採用凹版塗布機以使乾燥後的厚度達到 $0.6\mu\text{m}$ 的方式進行塗布,疊層了耐腐蝕性塗布層。進一步在 200°C 烘爐中加熱以進行交聯反應,從而燒接在鋁箔上。

並且,在疊層於鋁箔上的耐腐蝕性塗布層上,在加工流水線內使用加熱輥藉由熱層壓貼合多層密封劑膜以外,與實施例 1 同樣地進行操作,獲得了實施例 3 的電池外包覆用疊層體。對實施例 3 的電池外包覆用疊層體測定了拉伸斷裂伸長率、熱封時的層間剝離發生數、以及鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度。將它們的結果示於表 1 中。

在此使用的多層密封劑膜,是採用多層澆鑄加工法以使配合了環氧樹

脂的酸改性聚烯烴樹脂層與聚丙烯樹脂層之間的厚度比率為 1:3 且使整體厚度成為 80 μ m 的方式製膜而成。

另外，配合了環氧樹脂的酸改性聚烯烴樹脂，採用了向酸改性聚丙烯樹脂中混合 1%的含有雙官能以上的環氧基的環氧化合物(產品名稱為“YP55U”，新日鐵住金化學(股)公司製造)而獲得的含環氧基的酸改性聚烯烴樹脂的樹脂顆粒(pellet)。

【0034】

(比較例 2)

準備了將厚度為 12 μ m 的拉伸聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂膜與厚度為 25 μ m 的拉伸聚醯胺樹脂膜藉由聚胺酯類黏著劑以乾式層壓加工法貼合而成的基材層。將厚度為 40 μ m 的鋁箔，藉由由(含有環氧類黏著劑的)聚胺酯類黏著劑組成的黏著劑層(厚度為 4 μ m)疊層於該基材層的拉伸聚醯胺樹脂膜一側的面上。對其以 50m/分鐘的加工速度擠出馬來酸酐改性聚乙烯樹脂並進行層壓，藉由基於上述馬來酸酐改性聚烯烴的熱層壓來將隱匿氣孔(boil)用聚乙烯密封劑進行夾心式層壓。除了上述以外與實施例 1 同樣地進行操作，獲得了比較例 2 的電池外包覆用疊層體。對比較例 2 的電池外包覆用疊層體測定了拉伸斷裂伸長率、熱封時的層間剝離發生數、以及鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度。將它們的結果示於表 1 中。

【0035】

【表 1】

	金屬物件熱黏著性 樹脂層的熔化熱量 [mJ/mg]	拉伸斷裂伸長率		熱封時的 層間剝離發生數 [個數/總數]	鋁箔與多層密封劑膜之 間的黏著強度[N/inch]
		MD 方向 [%]	TD 方向 [%]		
實施例 1	21	90	91	0/50	18
實施例 2	23	90	89	0/50	19
比較例 1	26	77	71	2/50	6
比較例 2	27	68	66	3/50	8
實施例 3	19	88	88	0/50	18

【0036】

對實施例 1~3 而言，由於塗布了溶解有 1 重量%的具有含羥基的聚乙炔醇骨架的非結晶聚合物(G 聚合物樹脂，日本合成化學(股)製造)和 2 重量%的氟化鉻(III)而成的水溶液，從而疊層了耐腐蝕性塗布層的緣故，鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度為 10N/inch 以上，因此，拉伸斷裂伸長率在 MD 方向、TD 方向均超過 50%，熱封時的層間剝離發生頻率降低。

對實施例 1~3 的電池外包覆用疊層體而言，其金屬物件熱黏著性樹脂層的熔化熱量為 25mJ/mg 以下，鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著强度高，因此，熱封時的層間剝離發生頻率降低。

另外，使用實施例 1~3 的電池外包覆用疊層體測定了電解液強度保持率。試驗結果如下：實施例 1 的電池外包覆用疊層體中的電解液強度保持率為 86%；實施例 2 的電池外包覆用疊層體中的電解液強度保持率為 88%；實施例 3 的電池外包覆用疊層體中的電解液強度保持率為 84%。即，實施例 1~3 的電池外包覆用疊層體對鋰電池的電解液具有耐腐蝕性。

另一方面，在比較例 1 的電池外包覆用疊層體中，由於鋁箔與多層密封劑膜的黏著方法是擠出層壓的緣故，加熱量不足從而使黏著強度不充分、層間強度為 10N/inch 以下(6N/inch)，因此在電解液處理後發生了層間剝離。

另外，在比較例 2 的電池外包覆用疊層體中，對鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度而言，在以加工速度 30m/分鐘以上進行加工時層間黏著強度為 10N/inch 以下，黏著強度不足且不得不降低加工速度，可知在成本上沒有優點。另外，因為是基於馬來酸酐改性聚烯烴的熱層壓，所以在加工速度低的條件下，對黏著強度為 10N/inch 的試樣而言，在拉深成型時和電解液處理後也不存在品質上的問題。

對比較例 1、2 的電池外包覆用疊層體而言，其金屬物件熱黏著性樹脂層的熔化熱量不在 25mJ/mg 以下，因此，鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度低，熱封時的層間剝離發生頻率增大。

【0037】

(實施例 4)

在 40 μ m 厚的鋁箔的與多層密封劑膜進行貼合一側的面上，將溶解有 1

重量%的具有含羟基的聚乙烯醇骨架的非結晶聚合物(商品名稱爲“G 聚合物樹脂”，日本合成化學(股)製造)和 2 重量%氟化鉻(III)的水溶液，以使乾燥後的厚度達到 $0.5\mu\text{m}$ 的方式進行塗布，疊層耐腐蝕性塗布層，進一步在 200°C 烘爐中加熱以進行交聯反應，從而燒接在鋁箔上。

並且，在疊層於鋁箔的耐腐蝕性塗布層上，在加工流水線內使用加熱輥對多層密封劑膜進行熱層壓。在此使用的多層密封劑膜，是採用多層澆鑄加工法以使配合了環氧樹脂的酸改性聚烯烴樹脂層與無規共聚聚丙烯樹脂層之間的厚度比率爲 1:3 且使整體厚度成爲 $80\mu\text{m}$ 的方式製膜而成。此外，配合了環氧樹脂的酸改性聚烯烴樹脂是，將 6%的含雙官能環氧基的化合物混合於馬來酸酐改性聚丙烯樹脂而進行樹脂化得到。採用熱層壓加工法，將前述鋁箔的耐腐蝕性塗布層的面和所得到的多層密封劑膜進行貼合而製成疊層體後，緊接著使前述疊層體經過冷卻輥，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上的冷卻速度急速降低前述疊層體的溫度以使其快速冷卻，由此抑制晶化。

接著，藉由以 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的方式塗布而成的聚胺酯類黏著劑層進行乾式層壓，將厚度爲 $25\mu\text{m}$ 的拉伸聚醯胺樹脂膜疊層在前述疊層體的鋁箔側的面，製備了電池外包覆用疊層體；然後，爲了進一步提高鋁箔與金屬物件熱黏著性樹脂層之間的黏著強度，將該電池外包覆用疊層體保管於 80°C 的熱風烘爐 48 小時，獲得了實施例 4 的電池外包覆用疊層體。

從該實施例 4 的電池外包覆用疊層體採集試驗片，測定了鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度。另外，使用該實施例 4 的電池外包覆用疊層體而施行 8mm 深的拉深成型 50 次，測量針孔斷裂發生數，求出針孔斷裂發生率。另外，使用該實施例 4 的電池外包覆用疊層體而施行深度爲 8mm 的拉深成型 50 次，測定熱封時的層間剝離發生數。將它們的結果示於表 2 中。

【0038】

(實施例 5)

除了將金屬物件熱黏著性樹脂層的混合了雙官能環氧化合物的聚丙烯樹脂層厚度設爲 $40\mu\text{m}$ 、將聚烯烴樹脂層的無規共聚聚丙烯樹脂層的厚度設爲 $40\mu\text{m}$ 、將多層丙烯膜的總厚度設爲 $80\mu\text{m}$ 以外，與實施例 4 同樣地進行操作，獲得了實施例 5 的電池外包覆用疊層體，測定了鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度、熱封時的層間剝離發生數、以及針孔斷裂發生率。將

它們的結果示於表 2 中。

【0039】

(比較例 3)

準備藉由以 3g/m² 方式塗布的聚胺酯類黏著劑層將厚度為 12μm 的聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂膜與厚度為 25μm 的聚醯胺樹脂膜層進行疊層而成的基材層；在該基材層的拉伸聚醯胺樹脂膜一側的面上疊層 3μm 的含環氧類黏著劑的聚胺酯類黏著劑層以及鋁箔；並且，在該鋁箔的下述熱封劑一側的面上，以乾燥後的厚度成為 0.6μm 的方式塗布溶解有 1 重量%的具有含羥基的聚乙烯醇骨架的非結晶聚合物(商品名為 G 聚合物樹脂，日本合成化學(股)製造)與 2 重量%的氟化鉻(III)的水溶液，並在其上以 3g/m² 的方式塗布酸改性聚丙烯類熱封劑；然後，以 20m/分鐘的加工速度對 40μm 聚丙烯樹脂進行層熱層壓後，不經過冷卻輥而以 8℃/秒以下的冷卻速度使前述熱層壓而成的疊層體溫度緩慢降低，由此，獲得了由四層結構(PET 樹脂膜、聚醯胺樹脂膜層、鋁箔、多層丙烯樹脂層)構成的比較例 3 的電池外包覆用疊層體。

從該比較例 3 的電池外包覆用疊層體採集試驗片，測定了鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度。另外，使用該比較例 3 的電池外包覆用疊層體而施行 8mm 深的拉深成型 50 次，測量針孔斷裂發生數，求出針孔斷裂發生率。另外，使用該比較例 3 的電池外包覆用疊層體而施行深度為 8mm 的拉深成型 50 次，測定熱封時的層間剝離發生數。將它們的結果示於表 2 中。

【0040】

【表 2】

	金屬物件熱黏著性樹脂層的熔化熱量 [mJ/mg]	熱封時的層間剝離發生數 [個數/總數]	針孔斷裂發生數 [個數/總數]	鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度 [N/inch]
實施例 4	21	0/50	0/50	18
實施例 5	23	0/50	0/50	20
比較例 3	27	0/50	2/50	12

【0041】

基於實施例 4、5 的電池外包覆用疊層體，即使在最外層不疊層厚度為 $12\mu\text{m}$ 的 PET 樹脂膜，其金屬物件熱黏著性樹脂層的熔化熱量也在 25mJ/mg 以下，鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度高，因此，熱封時的層間剝離發生頻率以及針孔的斷裂發生頻率降低。

對比較例 3 的電池外包覆用疊層體而言，其金屬物件熱黏著性樹脂層的熔化熱量不在 25mJ/mg 以下，因此，鋁箔與多層密封劑膜之間的黏著強度低，針孔的斷裂發生頻率增大。

【0042】

【產業利用性】

本發明的電池外包覆用疊層體較佳作為鋰離子電池等二次電池、雙電層電容器(下稱“電容器”)的外包覆材料使用。

【符號說明】

【0043】

- 10 電池外包覆用疊層體
- 11 基材層(聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂膜/聚醯胺樹脂膜)
- 12 鋁箔
- 13 聚烯烴樹脂層
- 14 耐腐蝕性塗布層
- 15 黏著劑層
- 16 金屬物件熱黏著性樹脂層
- 17 多層密封劑膜
- 18 電極
- 19 側邊緣部
- 20 電池用外包覆容器
- 21 鋰離子電池
- 30 電池用放置容器
- 31 凹部
- 32 凸緣部

33 覆蓋材料

34 側邊緣部

35 收納容器

36 電極

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】 (請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種電池外包覆用疊層體，其中，

在疊層有鋁箔和樹脂層的電池外包覆用疊層體中，依次疊層有：基材層；鋁箔；以及疊層金屬物件熱黏著性樹脂層和聚烯烴樹脂層而成的多層密封劑膜，

至少在該鋁箔的與該多層密封劑膜進行貼合一側的面上，形成有耐腐蝕性塗布層，

在該耐腐蝕性塗布層上，藉由該金屬物件熱黏著性樹脂層黏著了該多層密封劑膜，

並且，該金屬物件熱黏著性樹脂層的熔化熱量為 25mJ/mg 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電池外包覆用疊層體，其中，

該金屬物件熱黏著性樹脂層是選自於由酸改性聚烯烴樹脂、環氧改性聚烯烴樹脂、將酸改性聚烯烴樹脂與具有雙官能以上的環氧基的環氧化合物進行混合而成的含環氧基的酸改性聚烯烴樹脂所組成的金屬物件熱黏著性樹脂組中的任意一種金屬物件熱黏著性樹脂的層，

並且，該聚烯烴樹脂層是聚丙烯樹脂層或聚乙烯樹脂層。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電池外包覆用疊層體，其中，

在該鋁箔的至少單面上，塗布作為耐電解液用表面處理液的具有包含水溶性樹脂或其共聚樹脂的塗布型三價鉻化合物的處理液，從而形成耐腐蝕性塗布層。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之電池外包覆用疊層體，其中，

該多層密封劑膜的厚度為 20~150 μ m，並且，按照 JIS C6471 所規定的剝離測定方法 A 測定的該鋁箔與該多層密封劑膜之間的黏著強度為 10N/inch 以上。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之電池外包覆用疊層體，其中，

按照 JIS K7127 所規定的測定方法測定的該疊層體的拉伸斷裂伸長率

在 MD 方向、TD 方向均為 50%以上。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之電池外包覆用疊層體，其中，在該鋁箔的至少與該多層密封劑膜進行貼合一側的面上，疊層含有水溶性樹脂或其共聚樹脂的耐腐蝕性塗布層，並藉由交聯或非晶化，使該耐腐蝕性塗布層達到耐水性化。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之電池外包覆用疊層體，其中，藉由聚胺酯類黏著劑將該基材層與該鋁箔進行黏著。

圖式

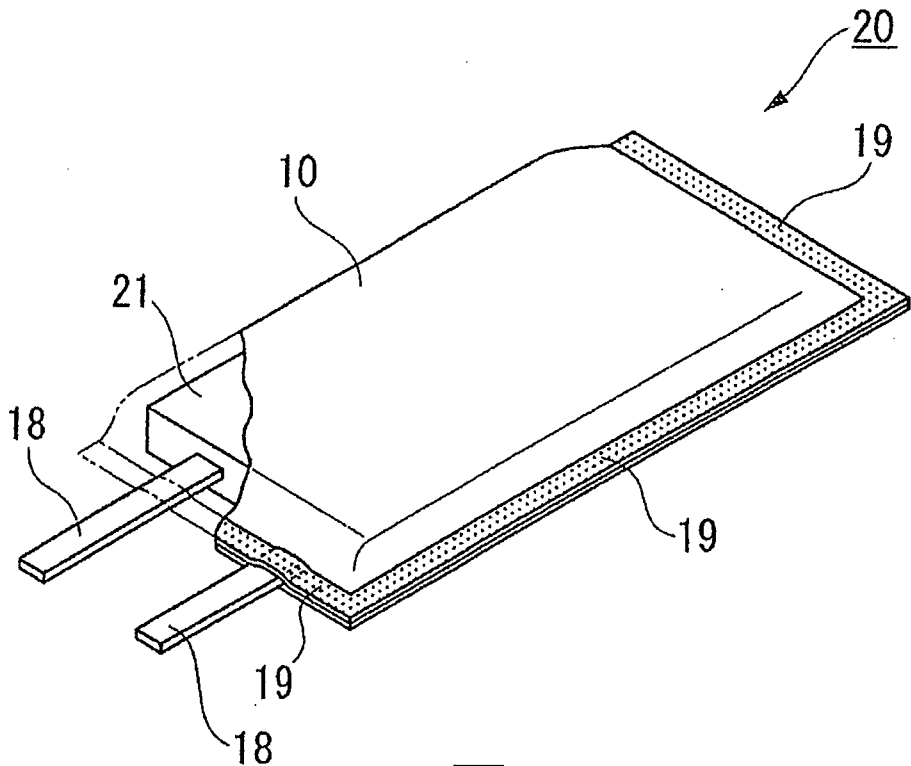


圖 1

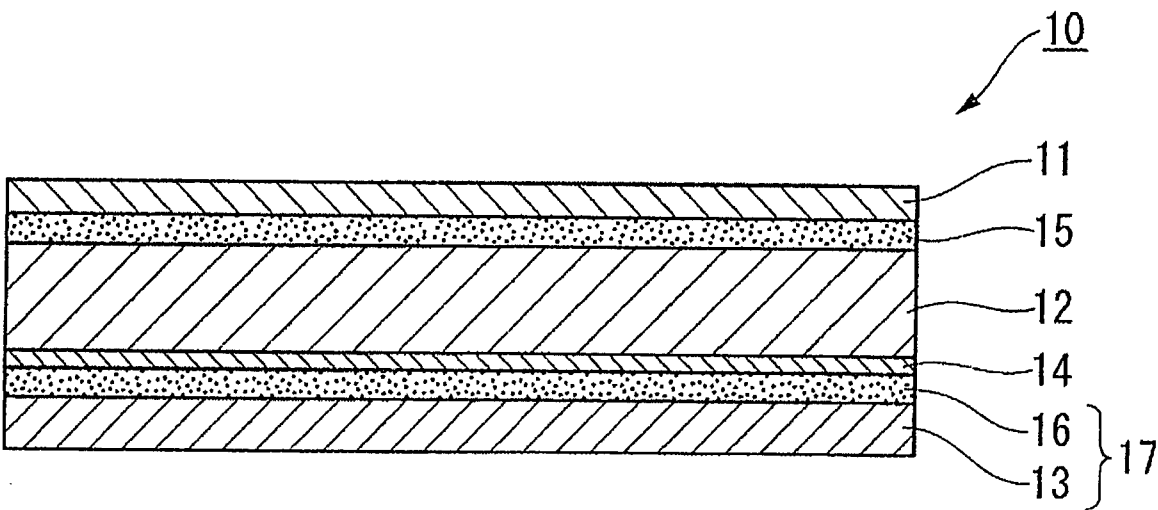


圖 2

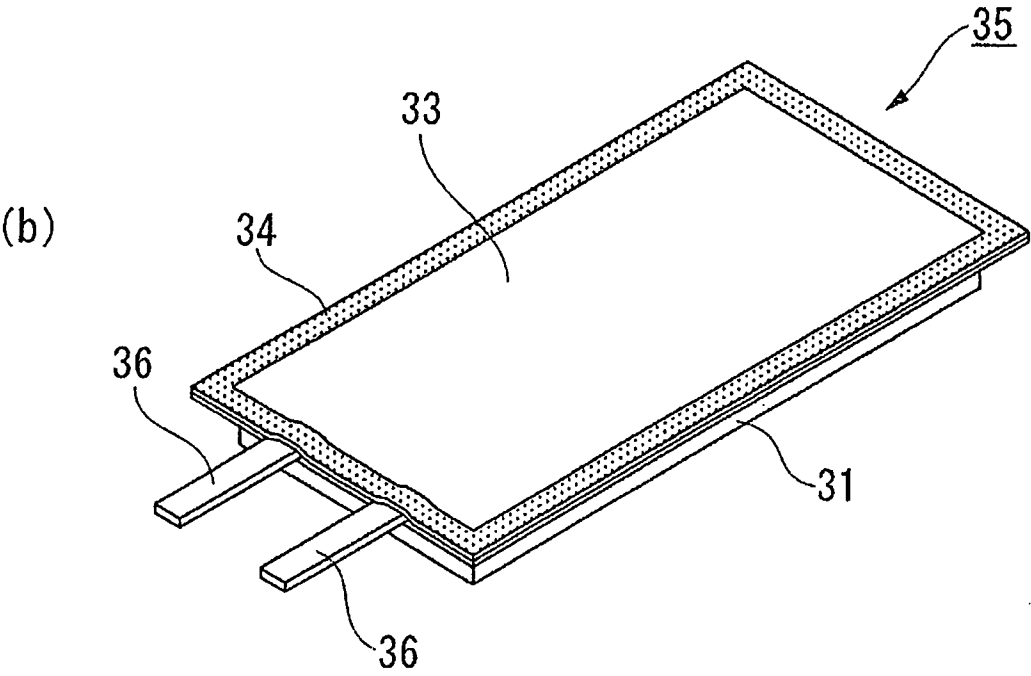
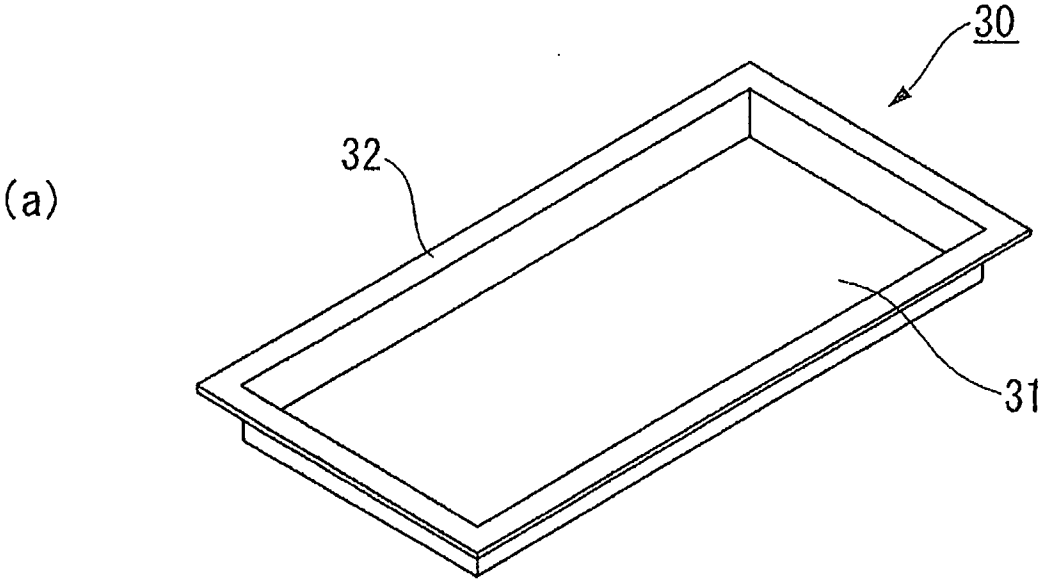


圖 3