



(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 201624798 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：104134379

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 20 日

(51)Int. Cl. : H01M2/02 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/25 日本 2014-263084

(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)；金田康宏 KANEDA, YASUHIRO (JP)；武井
邦浩 TAKEI, KUNIHIRO (JP)；堀智子 HORI, TOMOKO (JP)；佐藤友紀 SATO,
YUKI (JP)

(74)代理人：吳宏亮；劉緒倫

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：8 共 40 頁

(54)名稱

非水電池外包裝用層疊體

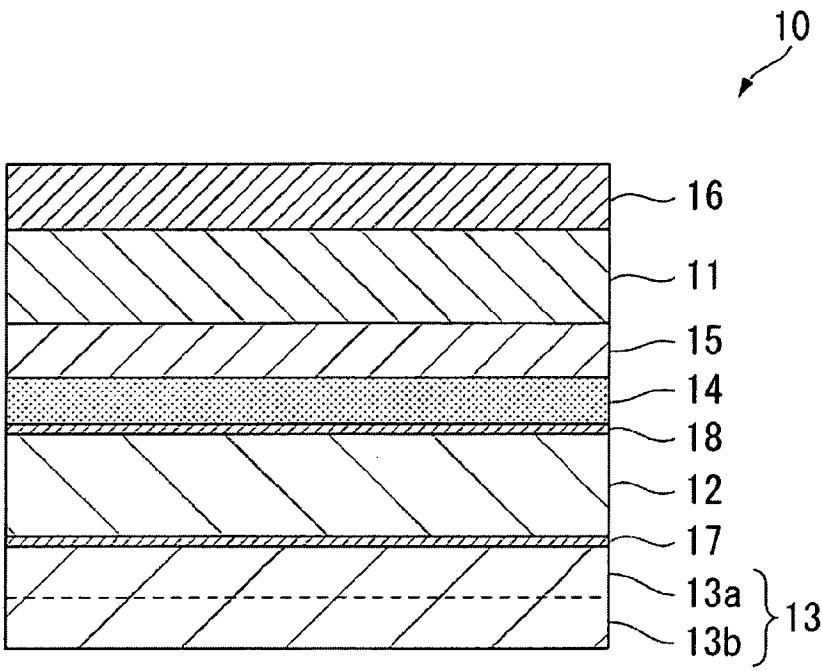
LAMINATE FOR NONAQUEOUS BATTERY PACKAGES

(57)摘要

本發明提供非水電池外包裝用層疊體，其可在提高非水電池外包裝用層疊體的機械強度且防止拉延成型時的缺陷，從而提高非水電池的生產效率。本發明提供一種依次層疊有基材層（11）、SUS 箔（12）和由聚烯烴類樹脂構成的多層的密封層（13）的電池外包裝用層疊體（10）。在 SUS 箔（12）的至少密封層（13）一側形成有將含有水溶性樹脂、金屬氟化物和有機螯合劑的水溶性塗料進行乾燥、固化而成的 $0.05\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ 厚度的表面覆蓋層（17）。密封層（13）在與 SUS 箔（12）的界面一側具有熱黏接性聚烯烴樹脂層。

The invention provides a laminate for nonaqueous battery packages which is able to improve the manufacturing efficiency of nonaqueous battery by increasing mechanical strength of the laminate for nonaqueous battery packages, and preventing failure occurrence during drawing. The laminate for battery packages (10) is formed by laminating a substrate layer (11), a SUS leaf (12) and a multilayered sealant layer (13) which is made from polyolefinic resin in order. A surface coating layer (17) with thickness of $0.05\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ is formed on at least the sealant layer (13) side of the SUS leaf (12), by drying and hardening a water soluble coating material which contains water soluble resin, fluorinated metal compound, and organic chelating agent. On the boundary side with the SUS leaf (12), the sealant layer (13) comprises a thermally adhesive polyolefin resin layer.

指定代表圖：



【圖1】

- 符號簡單說明：
- 10 . . . 電池外包裝用層疊體
 - 11 . . . 基材層
 - 12 . . . SUS 箔
 - 13 . . . 密封層
 - 13a . . . 第一層
 - 13b . . . 第二層
 - 14 . . . 第一黏接劑層
 - 15 . . . 印刷層(第二塗布層)
 - 16 . . . 塗布層(第一塗布層)
 - 17 . . . 表面覆蓋層
 - 18 . . . 表面覆蓋層

201624798

【發明摘要】

【中文發明名稱】 非水電池外包裝用層疊體

【英文發明名稱】 LAMINATE FOR NONAQUEOUS BATTERY PACKAGES

【中文】

本發明提供非水電池外包裝用層疊體，其可在提高非水電池外包裝用層疊體的機械強度且防止拉延成型時的缺陷，從而提高非水電池的生產效率。本發明提供一種依次層疊有基材層（11）、SUS箔（12）和由聚烯烴類樹脂構成的多層的密封層（13）的電池外包裝用層疊體（10）。在SUS箔（12）的至少密封層（13）一側形成有將含有水溶性樹脂、金屬氟化物和有機螯合劑的水溶性塗料進行乾燥、固化而成的 $0.05\ \mu\text{m}\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 厚度的表面覆蓋層（17）。密封層（13）在與SUS箔（12）的界面一側具有熱黏接性聚烯烴樹脂層。

【英文】

The invention provides a laminate for nonaqueous battery packages which is able to improve the manufacturing efficiency of nonaqueous battery by increasing mechanical strength of the laminate for nonaqueous battery packages, and preventing failure occurrence during drawing. The laminate for battery packages (10) is formed by laminating a substrate layer (11), a SUS leaf (12) and a multilayered sealant layer (13) which is made from polyolefinic resin in order. A surface coating layer (17) with thickness of 0.05 μm ~1.0 μm is formed on at least the sealant layer (13) side of the SUS leaf (12), by drying and hardening a water soluble coating material which contains water soluble resin, fluorinated metal compound, and organic chelating agent. On the boundary side with the SUS leaf (12), the sealant layer (13) comprises a thermally adhesive polyolefin resin layer.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | | | |
|-----|------------|-----|------------|
| 10 | 電池外包裝用層疊體 | 11 | 基材層 |
| 12 | SUS箔 | 13 | 密封層 |
| 13a | 第一層 | 13b | 第二層 |
| 14 | 第一黏接劑層 | 15 | 印刷層（第二塗布層） |
| 16 | 塗布層（第一塗布層） | 17 | 表面覆蓋層 |
| 18 | 表面覆蓋層 | | |

【發明說明書】

【中文發明名稱】 非水電池外包裝用層疊體

【英文發明名稱】 LAMINATE FOR NONAQUEOUS 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、雙電層電容器等的外包裝材料中使用的非水電池外包裝用層疊體。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著全球性環境問題的高漲，電動汽車的普及、風力發電/太陽能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、雙電層電容器作為用於儲存電能的蓄電池受到了關注。

【0003】 作為容置於電動汽車等內部使用的鋰離子電池的外包裝用容器，為了實現小型化和輕量化，目前採用由層疊有金屬箔和樹脂層的電池外包裝用層疊體構成的容器（例如，參照專利文獻1）。

【0004】 採用由前述電池外包裝用層疊體製備的外包裝用容器來製造二次電池時，例如，按下述方式進行。

【0005】 通過拉延成型等，將電池外包裝用層疊體成型為具有凹部的托盤狀，並作為容器主體。在該容器主體的凹部容納電池。接著，將由電池外包裝用層疊體構成的覆蓋材料重疊於前述容器主體上，並對前述容器主體的

凸緣部與覆蓋材料的側緣部進行熱封，由此，獲得在外包裝用容器中容納有電池的二次電池。

【0006】 現有技術文獻

【0007】 專利文獻

【0008】 專利文獻1：日本特開2000-357494號公報

【發明內容】

【0009】 發明所欲解決的問題

【0010】 近年來，在電動汽車用的蓄電池等用途中，要求外形尺寸比以往更大的大型電池用的外包裝用容器、以及能夠減少電池外包裝用層疊體的厚度而增加內部容積的外包裝用容器。然而，對大型電池用的外包裝用容器而言，需要成型為凹部更深的容器主體，因此增加了技術上的難度。例如，在將電池外包裝用層疊體進行深拉延成型時，有可能發生金屬箔與樹脂層之間的剝離以及電池外包裝用層疊體的破損（破碎等）。另外，在減少電池外包裝用層疊體的厚度時，會發生穿刺強度等機械強度降低的問題。

【0011】 因此，期望在提高電池外包裝用層疊體的機械強度的同時減少拉延成型時發生的缺陷，並提高非水電池的製造成品率。

【0012】 本發明就是鑒於上述情況而完成的，其目的在於提供一種非水電池外包裝用層疊體，其能夠在提高非水電池外包裝用層疊體的機械強度的同時，防止拉延成型時發生缺陷，從而提高非水電池的生產效率。

【0013】 解決問題的技術手段

【0014】為了解決上述課題，本發明提供一種非水電池外包裝用層疊體，其依次層疊有基材層、SUS箔和由聚烯烴類樹脂構成的多層的密封層。

【0015】在前述SUS箔的至少前述密封層一側形成有0.05～1.0 μm厚度的表面覆蓋層，該表面覆蓋層是將含有水溶性樹脂、金屬氟化物和有機螯合劑的水溶性塗料進行乾燥、固化而成。

【0016】前述密封層在與前述SUS箔的界面一側具有熱黏接性聚烯烴樹脂層，該熱黏接性聚烯烴樹脂層含有選自於由馬來酸酐改性聚烯烴樹脂、含環氧基的樹脂與聚烯烴樹脂的混合材料(alloy material)、以及含噁唑啉基的樹脂與聚烯烴樹脂的混合材料所組成的樹脂組中的一種以上。

【0017】優選前述基材層由使用了熔點200℃以上的耐熱性樹脂膜的單層或者多層的層疊膜構成。

【0018】優選前述基材層和前述SUS箔是通過由聚胺酯類黏接劑構成的第一黏接劑層進行黏接。

【0019】優選前述SUS箔和前述密封層通過第二黏接劑層進行黏接，該第二黏接劑層由包含具有環氧基或者噁唑啉基的樹脂的聚烯烴類樹脂構成。

【0020】功效

【0021】基於本發明，在SUS箔的至少密封層一側形成有表面覆蓋層，且該表面覆蓋層使用了含有水溶性樹脂、金屬氟化物和有機螯合劑的水溶性塗料，進一步，密封層具有熱黏接性聚烯烴樹脂層，因此，能夠非常堅固地黏接密封層與SUS箔。

【0022】由此，在通過拉延成型形成凹部時，能夠防止非水電池外包裝用層疊體的破損（破碎等），而且能夠防止密封層與SUS箔的剝離。因此，

即使在進行深拉延成型時，也能夠減少成型電池外包裝用容器出現的缺陷，改善非水電池的製造成品率，提高生產效率。

【0023】另外，通過提高密封層與SUS箔之間的黏接強度，能夠防止水分從外部浸入到電池外包裝用容器的內部。因此，能夠抑制電解液的經時劣化，延長二次電池的產品壽命。

【0024】在本發明中，通過使用SUS箔能夠提高機械強度（拉伸強度等），因此，能夠在通過拉延成型形成凹部時減少破損（破碎等）。由此，通過防止電池外包裝用容器的成型缺陷，提高了電池的生產效率，而且還能夠防止因水分浸入、電解液漏出而引起的電池性能的降低和起火。

【0025】另外，由於使用了機械強度高的SUS箔，因此，能夠提高電池外包裝用容器的耐久性。由此，能夠在輸送和組裝二次電池時簡化或不再需要用於保護二次電池的結構（外套等），從而能夠實現包裝成本的削減和包裝裝置的小型化。另外，由於使用了機械強度高的SUS箔，因此，能夠減少電池外包裝用層疊體的厚度而增加內部容積，達到電池容積效率的提高。

【0026】並且，由於使用了形成有表面覆蓋層的SUS箔的緣故，即使因為浸入到非水電池外包裝用容器內部的水分使電解液分解而產生酸的情況下，也難以引起由腐蝕導致的劣化問題。因此，能夠防止因金屬箔腐蝕而引起的電解液的洩漏，能夠防止電池性能降低和起火。

【圖式簡單說明】

【0027】

〔圖1〕是本發明的非水電池外包裝用層疊體的第一實施方式的概略剖面圖。

〔圖2〕是採用圖1的非水電池外包裝用層疊體製備的二次電池的一個實例的立體圖。

〔圖3a、b〕是圖2的二次電池的製造工序的立體圖。

〔圖4〕是本發明的非水電池外包裝用層疊體的第二實施方式的概略剖面圖。

〔圖5〕是圖1所示的電池外包裝用層疊體的第一變化態樣的概略剖面圖。

〔圖6〕是圖1所示的電池外包裝用層疊體的第二變化態樣的概略剖面圖。

〔圖7〕是圖1所示的電池外包裝用層疊體的第三變化態樣的概略剖面圖。

〔圖8〕是圖1所示的電池外包裝用層疊體的第四變化態樣的概略剖面圖。

【實施方式】

【0028】 圖1中示出了作為本發明的非水電池外包裝用層疊體（下面有時也簡稱為「電池外包裝用層疊體」）的第一實施方式的電池外包裝用層疊體10。另外，圖2中示出了使用本發明的電池外包裝用層疊體10製造而成的鋰離子電池用的非水電池外包裝用容器20（下面有時也簡稱為「電池外包裝用容器20」）和二次電池40。

【0029】 圖2中示出了使用作為本發明的電池外包裝用容器的一個實例的電池外包裝用容器20而成的二次電池40的立體圖。二次電池40是在電池外包裝用容器20中內置鋰離子電池27而成。

【0030】電池外包裝用容器20是通過將容器主體30與覆蓋材料33進行重疊，並對周邊部29進行熱封而形成，其中，所述容器主體30由作為本發明的電池外包裝用層疊體的第一實施方式的電池外包裝用層疊體10構成，所述覆蓋材料33由電池外包裝用層疊體10構成。附圖標號28是連接於鋰離子電池27的正極和負極的電極引線。

【0031】如圖1所示，本發明的電池外包裝用層疊體10具有依次層疊基材層11、SUS箔12和密封層13的結構。本說明書中，SUS箔是指由不鏽鋼構成的金屬箔。

【0032】基材層11和SUS箔12是通過第一黏接劑層14互相黏接。

【0033】在基材層11的SUS箔12一側(圖1的下面一側)形成有印刷層15。

【0034】在SUS箔12的密封層13一側(圖1的下面一側)和基材層11一側(圖1的上面一側)，分別形成有表面覆蓋層17、18。

【0035】此外，該電池外包裝用層疊體10具有印刷層15，但也可以沒有印刷層15。

【0036】下面，詳細說明各層。

【0037】對基材層11而言，只要具有足夠的機械強度就沒有特別的限製，例如，能夠使用：聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等的聚酯樹脂；尼龍(Nylon)等的聚醯胺樹脂；拉伸聚丙烯(OPP)等的聚烯烴樹脂；由聚醚醚酮(PEEK)、聚苯硫醚(PPS)等構成的合成樹脂膜。

【0038】基材層11的厚度，例如可設為3~25 μm 。

【0039】 基材層11既可以是單層結構也可以是多層結構。作為具有多層結構的基材層11的示例，可以舉出在雙軸拉伸聚醯胺樹脂膜（ONy）之上層疊有聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）樹脂膜而成的雙層膜。此外，基材層也可以是層疊3層以上的薄膜而成的多層結構。

【0040】 對基材層11而言，優選由使用了熔點200℃以上的耐熱性樹脂膜的單層或多層的膜構成。作為這種耐熱性樹脂膜，例如有PET膜、PEN膜、PBT膜、尼龍膜、PEEK膜、PPS膜等，特別優選在成本方面有利的PET膜。

● 【0041】 通過使用這種耐熱性樹脂膜，能夠提高電池外包裝用層疊體10的耐熱性，能夠提高二次電池40的耐久性。

【0042】 SUS箔12是不鏽鋼製金屬箔，例如是由奧氏體系（Austenite，又稱沃斯田鐵系）、鐵素體系（Ferrite，又稱肥粒鐵系）、馬氏體系（Martensite，又稱麻田散鐵系）等的不鏽鋼構成。作為奧氏體系有SUS304、SUS316、SUS301等，作為鐵素體系有SUS430等，作為馬氏體系有SUS410等。

● 【0043】 對SUS箔12而言，其拉伸強度等機械強度高於鋁箔等其他金屬箔，因此，通過拉延成型形成凹部時可減少針孔的發生，不易引起電池的液漏現象。另外，SUS箔12的耐腐蝕性優於其他金屬箔，因此不易引起因腐蝕而導致的劣化現象。

【0044】 SUS箔12的厚度例如可設定為5 μm～100 μm。SUS箔12的厚度優選為5 μm～50 μm。

【0045】 通過設定SUS箔12的厚度為5 μm以上，能夠對電池外包裝用層疊體10賦予足夠的強度（穿刺強度等），提高二次電池40的耐久性。另外，

通過設定SUS箔12的厚度為50 μm 以下，能夠對電池外包裝用層疊體10賦予充分的拉延加工性。

【0046】 表面覆蓋層17、18是通過對含有水溶性樹脂、金屬氟化物和有機螯合劑的水溶性塗料進行乾燥、固化而形成的層。

【0047】 將表面覆蓋層17、18的厚度分別設定為0.05 μm 以上（優選超過0.2 μm 的厚度）。通過設定表面覆蓋層17、18的厚度為0.05 μm 以上，能夠對電池外包裝用層疊體10賦予足夠的耐腐蝕性，並且能夠提高SUS箔12與密封層13之間的黏接強度以及SUS箔12與其上層一側的層之間的黏接強度。

【0048】 設定表面覆蓋層17、18的厚度為1.0 μm 以下（優選為0.5 μm 以下）。通過設定表面覆蓋層17、18的厚度為1.0 μm 以下，能夠在提高SUS箔12與密封層13之間的黏接強度的同時，抑制材料成本。

【0049】 優選表面覆蓋層17、18的厚度為超過0.2 μm 且0.5 μm 以下的範圍。

【0050】 作為水溶性樹脂，優選使用聚乙烯醇類樹脂和聚乙烯醚類樹脂中的一種以上。

【0051】 聚乙烯醇類樹脂是指選自聚乙烯醇樹脂和改性聚乙烯醇樹脂中的至少一種水溶性樹脂。

【0052】 聚乙烯醇類樹脂，例如可通過將乙烯基酯類單體的聚合物或其共聚物進行皂化來製造。

【0053】 作為乙烯基酯類單體的聚合物或其共聚物，可以舉出：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯，或是苯甲酸乙烯酯等芳香

族乙烯基酯等的乙烯基酯類單體的均聚物或共聚物，以及與其可共聚的其他單體的共聚物等。

【0054】 作為可共聚的其他單體，例如，可以舉出：乙烯、丙烯等烯烴類，烷基乙烯基醚等含醚基的單體，雙丙酮丙烯醯胺、雙丙酮（甲基）丙烯酸酯、乙醯醋酸烯丙酯、乙醯醋酸酯等含羰基（酮基）的單體，丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸酐等不飽和羧酸類，氯乙烯、偏二氯乙烯等鹵化乙烯類，以及不飽和磺酸類等。

【0055】 對聚乙烯醇類樹脂的皂化度而言，通常優選為90～100 mol%，更優選為95 mol%以上。

【0056】 作為本發明中能夠使用的聚乙烯醇類樹脂，可以舉出：烷基醚改性聚乙烯醇樹脂、羰基改性聚乙烯醇樹脂、乙醯乙醯基改性聚乙烯醇樹脂、乙醯胺改性聚乙烯醇樹脂、丙烯腈改性聚乙烯醇樹脂、羧基改性聚乙烯醇樹脂、有機矽改性聚乙烯醇樹脂、乙烯改性聚乙烯醇樹脂等。其中，優選為烷基醚改性聚乙烯醇樹脂、羰基改性聚乙烯醇樹脂、羧基改性聚乙烯醇樹脂、乙醯乙醯基改性聚乙烯醇樹脂。

【0057】 作為通常可獲取的聚乙烯醇類樹脂的市售品，例如，可以舉出：JAPAN VAM & POVAL CO., LTD.（日本酢ビ・ポパール（株））製造的J-POVAL（J-ポパール）DF-20（商品名稱），Nippon Carbide Industries Co., Inc.（日本カーバイド工業（株））製造的Crossmer（クロスマー）H系列（商品名稱）等。聚乙烯醇類樹脂既可以使用一種也可以使用兩種以上的混合物。

【0058】 作為聚乙烯基醚類樹脂，可以舉出：乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、2-乙基己基

乙烯基醚、環己基乙烯基醚、降冰片基乙烯基醚（norbornyl vinyl ether）、烯丙基乙烯基醚、降冰片烯基乙烯基醚（norbornenyl vinyl ether）、2-羥乙基乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚等的脂肪族乙烯基醚的均聚物或共聚物，以及與其可共聚的其他單體的共聚物等。作為與乙烯基醚類單體可共聚的其他單體，可以舉出與上述乙烯基酯類單體可共聚的其他單體相同的單體。

【0059】特別是，單體中包含2-羥乙基乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚、2-羥丙基乙烯基醚、除此以外各種二醇或多元醇的單乙烯基醚等的含羥基脂肪族乙烯基醚的聚乙烯基醚類樹脂，具有水溶性且與羥基可發生交聯反應，因此，可適用於本發明中。

【0060】這些聚乙烯基醚類樹脂，由於乙烯基醚單體可利用於樹脂製造（聚合）工序中，因此，與經由乙烯基酯類聚合物製成的聚乙醇類樹脂不同，可無需經過皂化處理而進行製造。另外，也可以使用含有乙烯基酯類單體和乙烯基醚類單體的共聚物、或者將其皂化而得到的乙醇-乙烯基醚共聚物。也可以使用除聚乙烯基醚類樹脂以外的聚乙醇類樹脂與聚乙烯基醚類樹脂的混合物。

【0061】作為水溶性樹脂，既可以僅使用聚乙醇類樹脂和聚乙烯基醚類樹脂中的任一種，也可以併用這兩種。

【0062】對金屬氟化物而言，從需要與前述水溶性樹脂混合的觀點出發，優選其具有水溶性。

【0063】作為金屬氟化物的具體例子，例如，可以舉出氟化鉻、氟化鐵、氟化鋯、氟化鈦、氟化鉛、氟鈦酸、以其鹽等。

【0064】金屬氟化物具有提高耐電解液性能的作用。即，能夠鈍化SUS箔12的表面，提高對電解液的耐腐蝕性。金屬氟化物還具有使前述水溶性樹脂交聯的作用。

【0065】水溶性塗料中所含的有機螯合劑是可與陽離子進行化學鍵合且形成金屬離子錯合物的有機類物質。

【0066】有機螯合劑使得來自金屬氟化物的金屬化合物（氧化鉻等）與前述水溶性樹脂進行鍵合而提高表面覆蓋層17、18的抗壓強度，因此，即使在表面覆蓋層17、18的厚度為例如超過0.2 μm 且1.0 μm 以下的情況下，表面覆蓋層17、18也不會脆化而產生裂紋、剝離。由此，能夠提高SUS箔12與密封層13之間的黏接強度以及SUS箔12與其上層側的層之間的黏接強度。

【0067】另外，有機螯合劑具有通過與水溶性樹脂或金屬氟化物發生化學反應而使水溶性樹脂耐水化的作用。

【0068】作為有機螯合劑，例如可使用：胺基羧酸類螯合劑，膦酸類螯合劑，羧基羧酸類、（聚）磷酸類螯合劑。

【0069】作為胺基羧酸類螯合劑，例如，可以舉出：次氨基三乙酸(NTA)、羥乙基亞胺基二乙酸(HIDA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、羥乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、二乙三胺五乙酸(DTPA)、三乙四胺六乙酸(TTHA)、反式環己二胺四乙酸(CyDTA)、1,2-丙二胺四乙酸(1,2-PDTA)、1,3-丙二胺四乙酸(1,3-PDTA)、1,4-丁二胺四乙酸(1,4-BDTA)、1,3-二胺基-2-羥基丙烷四乙酸(DPTA-OH)、乙二醇醚二胺四乙酸(GEDTA)、乙二胺鄰羥苯基乙酸(EDHPA)、SS-乙二胺二琥珀酸(SS-EDDS)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)、 β -丙胺酸二乙酸(ADA)、甲基甘胺酸二乙酸(MGDA)、

L-天冬胺酸-N,N-二乙酸 (ASDA)、L-麩胺酸-N,N-二乙酸 (GLDA)、N,N'-雙(2-羥基苄基) 乙二胺-N,N'-二乙酸 (HBEDDA)。

【0070】 作為磷酸類螯合劑，例如，可以舉出：N,N,N-三亞甲基膦酸 (NTMP)、1-羥基亞乙基-1,1-二膦酸 (HEDP)、乙二胺-N,N,N',N'-四亞甲基膦酸 (EDTMP)、二乙三胺五亞甲基膦酸 (DTPMP)、2-膦醯基丁烷-1,2,4-三羧酸 (PBTC)。

【0071】 作為羥基羧酸類螯合劑，有乙醇酸、檸檬酸、蘋果酸、葡糖酸、葡庚糖酸等。

【0072】 作為(聚)磷酸類螯合劑，有偏磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸、焦磷酸、正磷酸 (Orthophosphoric acid)、六偏磷酸及其鹽等。

【0073】 作為通常可獲得的有機螯合劑的市售品，例如，有Chelest Corporation (キレスト (株)) 製造的Chelest PD-4H (商品名稱) (PDTA)、Chelest PH-540 (商品名稱) (EDTMP) 等。

【0074】 前述水溶性塗料中所含的水溶性樹脂的量優選為0.1～1質量%。

【0075】 通過設定水溶性樹脂的添加量為0.1質量%以上，能夠提高SUS箔12與密封層13之間的黏接強度。另外，通過設定水溶性樹脂的添加量為1質量%以下，能夠提高SUS箔12與密封層13之間的黏接強度。

【0076】 前述水溶性塗料中所含的金屬氟化物的量以0.1～2.5質量%為佳 (優選為0.8～2.5質量%)。

【0077】 通過設定金屬氟化物的添加量為0.1質量%以上，能夠提高SUS箔12對電解液的耐腐蝕性。另外，通過設定金屬氟化物的添加量為2.5質量%以下，能夠避免水溶性塗料中產生沉澱，並抑制塗膜的不均勻。

【0078】 前述水溶性塗料中所含的有機螯合劑的量以0.1～1質量%為佳（優選為0.3～1質量%）。

【0079】 通過設定金屬氟化物的添加量為0.1質量%以上，能夠提高表面覆蓋層17、18的抗壓強度，能夠抑制表面覆蓋層17、18的裂紋和剝離。另外，通過設定有機螯合劑的添加量為1質量%以下，能夠對表面覆蓋層17、18賦予足夠的強度。

【0080】 表面覆蓋層17、18可通過將前述水溶性塗料塗布於SUS箔12上，並通過烘爐等進行加熱乾燥、烘烤黏接以及交聯化而形成。

【0081】 此外，圖1所示的電池外包裝用層疊體10中，在SUS箔12的兩個面上形成有表面覆蓋層17、18，但只要表面覆蓋層至少形成於SUS箔12的密封層13一側即可。即，也可以是從圖1的電池外包裝用層疊體10中省去表面覆蓋層18的構成（圖5所示的電池外包裝用層疊體60）。

【0082】 圖1中，對第一黏接劑層14而言，只要能夠將基材層11與SUS箔12進行黏接就沒有特別的限制，例如，可通過聚胺酯類黏接劑、環氧類黏接劑等來形成。

【0083】 第一黏接劑層14例如可以通過乾式層壓法來形成。

【0084】 第一黏接劑層14的厚度例如可以設為1～10 μm 。通過將厚度設定在該範圍，能夠使基材層11與SUS箔12以非常高的黏接力進行黏接，從而防止層間剝離。

【0085】 本發明的電池外包裝用層疊體10中，可在基材層11的外面一側（圖1的上面一側）形成塗布層16。

【0086】 塗布層16（第一塗布層）是通過選自於由聚胺酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚偏二氯乙烯、偏二氯乙烯-氯乙烯共聚樹脂、馬來酸酐改性聚丙烯樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂、酚醛樹脂、苯氧樹脂、氟樹脂、纖維素酯樹脂、纖維素醚樹脂、聚醯胺樹脂、聚苯醚樹脂（PPE）、聚苯硫醚樹脂（PPS）、聚芳醚樹脂（PAE）、聚醚醚酮樹脂（PEEK）所組成的樹脂組中的至少一種樹脂形成。

【0087】 塗布層16中，即可單獨使用組成前述樹脂組中的一種樹脂，也可併用其中的兩種以上。

【0088】 優選塗布層16由耐熱性優良的材料構成。

【0089】 此外，圖1所示的電池外包裝用層疊體10在基材層11的外面一側形成有塗布層16，但本發明的電池外包裝用層疊體也可以是無塗布層的構成（例如，圖6所示的電池外包裝用層疊體70）。

【0090】 優選塗布層16是電池外包裝用層疊體10的最外層。

【0091】 通過形成塗布層16，能夠提高電池外包裝用層疊體10的絕緣性的同時，防止電池外包裝用層疊體10表面的刮傷。另外，即使電池外包裝用層疊體10接觸電解液的情況下，也能夠防止其外觀的變化（變色等）。

【0092】 優選塗布層16是將溶劑型塗料進行塗布並乾燥而形成的薄膜固化層，其中，所述溶劑型塗料是將前述樹脂溶解於有機溶劑中製備而成。

【0093】 作為有機溶劑，例如，可以舉出：甲苯、二甲苯、正己烷、環己烷、甲基環己烷、正庚烷、十三烷、十四烷等烴類溶劑；醋酸乙酯、醋酸

丁酯、醋酸甲氧基丁酯、乙酸溶纖劑（Acetic acid cellosolve）、醋酸戊酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯等酯類溶劑；丙酮、甲基乙基酮（MEK）、甲基異丁基酮、二異丁酮（DIBK）、環己酮、二丙酮醇（DAA）等酮類溶劑；甲醇、乙醇、丁醇、丙醇、異丙醇、正丙醇等醇類溶劑；甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、二噁烷、乙二醇二甲醚等醇醚類溶劑等。有機溶劑既可以單獨使用其中的一種，也可以併用兩種以上。

【0094】在溶劑型塗料中，也可以添加乾燥劑、穩定劑等的添加劑。

【0095】對用於形成塗布層16的溶劑型塗料而言，例如，可採用膠版印刷法、凹版印刷法、絲網印刷法等公知的印刷方法進行塗布。

【0096】塗布層16可通過將無彩色或有彩色的著色劑添加於前述溶劑型塗料中而進行著色。

【0097】可任意選擇塗布層16的顏色。對塗布層16而言，既可以在全部區域（或局部區域）連續而均勻地著色，也可以在各個區域分別著色為相互不同的顏色（或相互相同的顏色）。

【0098】塗布層16也能夠以顯示文字、圖形、圖像、花樣等的方式進行著色。這些文字等，例如可以顯示為商品名、製造者等。

【0099】通過對塗布層16實施著色，能夠提高電池外包裝用層疊體10的外觀設計性。

【0100】作為前述著色劑，可使用顏料或染料。

【0101】作為顏料，例如，可以舉出：喹吖酮類、蔥醌類、茈類、茈酮類、二酮吡咯併吡咯類、異吲哚啉酮類、縮合偶氮類、苯併咪唑酮類、單偶氮類、不溶性偶氮類、萘酚類、黃蔥銅類、蔥素嘧啶類、喹啉黃類、皮蔥酮

類、吡唑啉酮類、硫靛藍類、蔥嵌蔥醌類、二噁嗪類、酞菁類、靛蔥醌類等的有機顏料；鎳二噁英黃（nickel dioxine yellow）、銅甲亞胺黃等的金屬錯合物；氧化鈦、氧化鐵、氧化鋅等的金屬氧化物；硫酸鋇、碳酸鈣等的金屬鹽；炭黑、鋁、雲母等的無機顏料等。

【0102】 作為染料可以舉出偶氮類、喹啉類、芪類、噻唑類、靛藍類、蔥醌類、噁嗪類等。

【0103】 塗布層16也可以通過使用含油墨的溶劑型塗料而進行著色。油墨例如是在聚胺酯類、丙烯酸類等的油墨黏合劑樹脂中添加前述著色劑進行製備而成。

【0104】 塗布層16的厚度，例如可設為0.1 μm 以上。更優選塗布層16具有2 μm 以上的厚度。

【0105】 通過將塗布層16的厚度設為2 μm 以上，能夠在提高絕緣性的同時提高防止電池外包裝用層疊體10的表面刮傷的效果。另外，即使在電池外包裝用層疊體10接觸電解液的情況下，也能夠可靠地防止其外觀的變化（變色等）。

【0106】 塗布層16的厚度，例如可設為20 μm 以下。通過將塗布層16的厚度設為2～20 μm 的範圍，能夠抑制電池外包裝用層疊體10的整體厚度。

【0107】 優選塗布層16表面的靜摩擦係數（依據JIS K7125）為0.3以下。

【0108】 通過將靜摩擦係數設定在該範圍內，能夠減少拉延成型時的電池外包裝用層疊體10的破損和變形，可容易進行拉延成型。

【0109】 印刷層15（第二塗布層）可設定為與塗布層16同樣的構成。

【0110】印刷層15是通過作為塗布層16中可使用的材料例示的材料（從前述樹脂組中選出的至少一種樹脂）來形成。印刷層15的構成材料，既可以是與塗布層16的構成材料相同的材料，也可以是與塗布層16的構成材料不同的材料。

【0111】對印刷層15而言，與塗布層16同樣地，優選是將溶劑型塗料進行塗布並乾燥而形成的薄膜固化層，其中，所述溶劑型塗料是將前述樹脂溶解於有機溶劑中製備而成。

【0112】對印刷層15和第一黏接劑層14而言，與塗布層16同樣地，可通過將前述著色劑添加於前述溶劑型塗料中進行著色。可任意選擇印刷層15和第一黏接劑層14的顏色。對印刷層15和第一黏接劑層14而言，既可以在全部區域（或局部區域）連續而均勻地著色，也可以在多個區域分別著色為相互不同的顏色（或相互相同的顏色）。

【0113】印刷層15和第一黏接劑層14也能夠以顯示文字、圖形、圖像、花樣等的方式進行著色。這些文字等，例如可以顯示為商品名、製造者等。通過對印刷層15和第一黏接劑層14進行著色，能夠提高電池外包裝用層疊體10的外觀設計性。

【0114】印刷層15的厚度，例如是 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 。

【0115】印刷層15例如可採用膠版印刷法、凹版印刷法、絲網印刷法等公知的印刷方法來形成。

【0116】此外，圖1中例示的電池外包裝用層疊體10具有印刷層15，但也可以是沒有印刷層15的構成（圖7所示的電池外包裝用層疊體80）。另外，也

可以是從圖1的電池外包裝用層疊體10中省去表面覆蓋層18、塗布層16和印刷層15的構成（圖8所示的電池外包裝用層疊體90）。

【0117】 密封層13由聚烯烴類樹脂構成，且是在二次電池40（參照圖2）中成為最內側的層。

【0118】 之所以將密封層13設置於最內側，是因為聚烯烴類樹脂對鋰離子電池的電解液的耐受性優良，且熱封性良好的緣故。在此，所謂熱封性是指在高溫下的密封穩定性。

【0119】 優選構成密封層13的聚烯烴類樹脂主要含有聚丙烯樹脂、聚乙烯樹脂中的任一者。

【0120】 密封層13具有多層結構，在與SUS箔12的界面一側具有由熱黏接性聚烯烴樹脂構成的層，該熱黏接性聚烯烴樹脂含有選自於由馬來酸酐改性聚烯烴樹脂（第一聚烯烴樹脂）、含環氧基的樹脂與聚烯烴樹脂的混合材料（第二聚烯烴樹脂）、以及含噁唑啉基的樹脂與聚烯烴樹脂的混合材料（第三聚烯烴樹脂）所組成的樹脂組中的一種以上。

【0121】 作為前述熱黏接性聚烯烴樹脂，可以單獨使用前述第一聚烯烴樹脂～第三聚烯烴樹脂中的一種，也可以混合使用其中的兩種以上。

【0122】 如圖1所示，密封層13可以為具有由前述熱黏接性聚烯烴樹脂構成的第一層13a和由聚丙烯樹脂構成的第二層13b的雙層結構。其中，第一層13a是位於與SUS箔12的界面一側的層。

【0123】 若密封層13是在與SUS箔12的界面一側具有由前述熱黏接性聚烯烴樹脂構成的層的多層結構，則層的數目並不局限於圖示的例子。例如，可以為三層以上的結構。

【0124】 前述第一聚烯烴樹脂～第三聚烯烴樹脂與表面覆蓋層17中所含的水溶性樹脂堅固地進行結合，因此，能夠提高密封層13與表面覆蓋層17之間的接合強度。

【0125】 在使用前述第一聚烯烴樹脂～第三聚烯烴樹脂中的兩種以上的情況下，優選將這些聚烯烴樹脂進行混煉、混合。

【0126】 馬來酸酐改性聚烯烴樹脂，是通過馬來酸酐對聚烯烴樹脂分子的一部分進行改性的樹脂。

【0127】 作為通常可獲得的馬來酸酐改性聚烯烴樹脂的市售品，可以舉出：三井化學（株）製造的Admer（商品名：「アドマー」）（作為酸改性聚乙烯，例如有SF600、SF700、NE060；作為酸改性聚丙烯，例如有QF551）、三菱化學（株）製造的Modic（商品名：「モディック」）（作為酸改性聚乙烯，例如有M545；作為酸改性聚丙烯，例如有P555）等。

【0128】 作為含環氧基的樹脂，可使用：將聚烯烴樹脂分子的一部分改性為環氧基的樹脂；以及，將環氧化合物或含環氧基的樹脂與聚烯烴樹脂進行熔融混合而得到的樹脂。

【0129】 作為本發明中可使用的環氧化合物優選的市售品，例如有三菱化學株式會社製造的「Epikote（エピコート）1001」等。

【0130】 另外，作為含環氧基的樹脂，有日本油脂株式會社製造的「MODIPER（モディパー）A4100」等。

【0131】 作為含噁唑啉基的樹脂，可使用：將聚烯烴樹脂分子的一部分改性為噁唑啉基的樹脂；以及，將噁唑啉化合物與聚烯烴樹脂進行熔融混合而得到的樹脂。

【0132】 作為可用於本發明的噁唑啉化合物，有2-異丙烯基-2-噁唑啉等。作為噁唑啉化合物優選的市售品，例如，有日本觸媒株式會社製造的「EPOCROS（エポクロス）WS-500」等。

【0133】 密封層13的厚度優選為20 μm ～50 μm 。通過將密封層13的厚度設定於該範圍，能夠提高熱封部的耐壓強度並且抑制水分浸入電池外包裝用容器20內部。

【0134】 另外，通過將密封層13的厚度設定於該範圍內，能夠抑制電池外包裝用層疊體10的整體厚度，實現二次電池40的薄型化。

【0135】 由於密封層13具有前述熱黏接性聚烯烴樹脂層，因此，能夠通過熱層壓與SUS箔12進行黏接。

【0136】 密封層13與SUS箔12的黏接強度是按照JIS C6471中規定的測定方法B（180度剝離）進行測定，且優選為5 N/15mm以上。

【0137】 電池外包裝用層疊體10的整體厚度例如可以為100 μm 以下。基於此，能夠實現二次電池40的薄型化。

【0138】 優選電池外包裝用層疊體10的拉伸斷裂伸長率在MD方向、TD方向上均為40%以上。

【0139】 若拉伸斷裂伸長率在該範圍內，則在通過拉延成型形成凹部時，角落部得到充分拉伸，因此，不會發生斷裂。

【0140】 拉伸斷裂伸長率是按照JIS K7127並以拉伸速度50 mm/分鐘進行測定而計算出。

【0141】 作為使用電池外包裝用層疊體的非水電池，可以舉出作為二次電池的鋰離子電池、雙電層電容器等在電解液中使用了有機電解質的非水電

池。作為有機電解質，通常可以舉出以碳酸亞丙酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亞乙酯等的碳酸酯類作為介質的有機電解質，但並不特別限定於此。

【0142】 接著，說明圖2所示的二次電池40的製造方法。

【0143】 首先，如圖3a所示，通過拉延成型等，將電池外包裝用層疊體10成型為具有凹部31的托盤狀，獲得容器主體30。凹部31的深度，例如可以為2 mm以上。

【0144】 在容器主體30的凹部31容納鋰離子電池(圖2的鋰離子電池27)。

【0145】 接著，如圖3b所示，將由電池外包裝用層疊體10構成的覆蓋材料33重疊於容器主體30之上，並對容器主體30的凸緣(flange)部32和覆蓋材料33的周邊部34進行熱封，由此獲得圖2所示的二次電池40。

【0146】 本發明的電池外包裝用層疊體10中，在SUS箔12的至少密封層13一側形成有表面覆蓋層17，而該表面覆蓋層17使用了含有水溶性樹脂、金屬氟化物和有機螯合劑的水溶性塗料，並且密封層13具有熱黏接性聚烯烴樹脂層，因此，能夠非常堅固地黏接密封層13與SUS箔12。

【0147】 由此，在通過拉延成型形成凹部時，能夠在減少電池外包裝用層疊體10的破損(破碎等)的同時，防止密封層13與SUS箔12的剝離。因此，即使在進行深拉延成型時，也能夠減少電池外包裝用容器20在成型時發生缺陷的現象，改善二次電池40的製造成品率，提高生產效率。

【0148】 另外，在電池外包裝用層疊體10中，通過提高密封層13與SUS箔12之間的黏接強度，能夠防止水分從外部浸入到電池外包裝用容器20的內部。由此，能夠抑制電解液的經時劣化，延長二次電池40的產品壽命。

【0149】 本發明的電池外包裝用層疊體10中，通過使用SUS箔12能夠提高機械強度（拉伸強度等），因此，能夠在通過拉延成型形成凹部時減少破損（破碎等）。由此，能夠防止電池外包裝用容器20的成型缺陷而提高二次電池40的生產效率，而且還能夠防止因水分浸入和電解液漏出引起的電池性能的降低、起火。

【0150】 另外，由於使用了機械強度高的SUS箔12，因此，能夠提高電池外包裝用容器20的耐久性。由此，在輸送和組裝二次電池40時，不再需要或能夠簡化用於保護二次電池40的結構（外套等），能夠實現包裝成本的削減和包裝裝置的小型化。另外，由於使用了機械強度高的SUS箔，因此，能夠減少電池外包裝用層疊體的厚度而增加內部容積，達到電池容積效率的提高。

【0151】 並且，由於使用了形成有表面覆蓋層17的SUS箔12的緣故，即使因浸入到電池外包裝用容器20內部的水分使電解液發生分解而產生酸的情況下，也難以引起由腐蝕導致的劣化問題。因此，能夠防止因金屬箔腐蝕而引起的電解液的洩漏，並能夠防止電池性能的降低、起火。

【0152】 圖4中示出了作為本發明的電池外包裝用層疊體的第二實施方式的電池外包裝用層疊體50。

【0153】 本發明的電池外包裝用層疊體50在SUS箔12與密封層13之間設置有第二黏接劑層，該第二黏接劑層19由包含具有環氧基或噁唑啉基的樹脂的烯烴類樹脂構成。電池外包裝用層疊體50是通過該第二黏接劑層19來黏接SUS箔12與密封層13，並在這一方面不同於圖1所示的電池外包裝用層疊體10。

【0154】電池外包裝用層疊體50可通過第二黏接劑層19提高SUS箔12與密封層13的黏接強度。

【0155】實施例

【0156】（測定方法）

【0157】SUS箔與密封層之間的黏接強度的測定方法：按照JIS C6471的「撓性印刷布線板用覆銅層壓板試驗方法（フレキシブルプリント配線板用銅張積層板試験方法）」所規定的剝離測定方法A（90°方向剝離）進行了測定。

【0158】（測定裝置）

【0159】黏結強度的測定裝置：廠商名稱為株式會社島津製作所；型號為AUTOGRAPH AGS-100A拉伸試驗裝置。

【0160】（實施例1）

【0161】準備了厚度為12 μm 的由拉伸聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）樹脂膜構成的基材層。

【0162】通過由聚胺酯類黏接劑構成的黏接劑層（厚度3 μm ），並採用乾式層壓法層疊了該基材層和厚度為30 μm 的SUS箔。

【0163】在SUS箔的兩面分別塗布水溶性塗料（塗布量為0.2g/m²）並通過200℃的烘爐進行加熱乾燥、燒結以及交聯反應，由此形成了表面覆蓋層。

【0164】水溶性塗料是含有0.1質量%的聚乙烯醇類樹脂（PVA類樹脂）（商品名稱為「Crossmer(クロスマー)H」，日本碳化物工業株式會社(Nippon Carbide Industries Co., Inc.)製造）（水溶性樹脂）、0.8質量%的CrF₃·3H₂O（金屬氟化物）、以及0.3質量%的PDТА（商品名稱為「Chelest(キレスト)」

PD-4H」，Chelest Corporation（キレスト（株））製造）（有機螯合劑）的水溶液。

【0165】 在前述表面覆蓋層的表面，形成了厚度為30 μm 的密封層。

【0166】 密封層是具有第一層（熱黏接性聚烯烴樹脂層）（厚度15 μm ）和第二層（厚度15 μm ）的雙層結構，其中，第一層由含環氧基的樹脂與聚烯烴樹脂的混合材料構成，第二層由聚丙烯樹脂構成。第一層是在與SUS箔的界面一側的層（參照圖1的密封層13）。

【0167】 作為「含環氧基的樹脂」，使用了將1.5質量%的含羥基環氧化合物（產品名稱為「Epikote 1001」，三菱化學株式會社製造）共混（blend compound）於馬來酸酐改性聚丙烯樹脂（產品名稱為「Admer樹脂」，三井化學（株）製造）中從而導入了環氧基的聚丙烯樹脂。

【0168】 通過以1:1（質量比）的比例混合該「含環氧基的樹脂」和聚丙烯樹脂（產品名稱為「Admer樹脂」，三井化學（株）製造），獲得了混合材料。

【0169】 通過將該混合材料與聚丙烯樹脂（產品名稱為「Admer樹脂」，三井化學（株）製造）進行共擠出，形成具有由前述混合材料構成的第一層和由前述聚丙烯樹脂構成的第二層的雙層結構密封層，由此獲得了實施例1的電池外包裝用層疊體。

【0170】 從該電池外包裝用層疊體中採集試驗片，將該試驗片浸漬於電解液（添加了1 mol/L的 LiPF_6 的碳酸亞乙酯（EC）/碳酸二乙酯（DEC）1:1體積%的溶液）中，在80°C溫度下保持了24小時。

【0171】 接著，將電解液浸漬處理結束的試驗片浸漬於純水中30分鐘。

【0172】針對電解液浸漬之前、電解液浸漬之後以及水浸漬處理之後的試驗片，測定了SUS箔與密封層之間的黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0173】（實施例2）

【0174】除了設定聚乙烯醇類樹脂（水溶性樹脂）的添加量為0.2質量%，以及作為有機螯合劑使用EDTMP•8H（商品名稱為「Chelest PH-540」，Chelest（株）製造）以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得了電池外包裝用層疊體。

【0175】針對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0176】（實施例3）

【0177】除了作為有機螯合劑使用EDTMP•8H（商品名稱為「Chelest PH-540」，Chelest（株）製造）以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得了電池外包裝用層疊體。

【0178】針對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0179】（實施例4）

【0180】除了作為水溶性樹脂使用聚乙烯醇類樹脂（商品名稱為「DF-20」，JAPAN VAM & POVAL CO., LTD.（日本酢ビ・ポパール（株）製造）且設定其添加量為0.2質量%以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得了電池外包裝用層疊體。

【0181】針對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0182】（實施例5）

【0183】 除了作為水溶性樹脂使用聚乙烯醇類樹脂（商品名稱為「DF-20」，JAPAN VAM & POVAL CO., LTD.製造）且設定其添加量為0.5質量%、將金屬氟化物的添加量設定為1.5質量%、以及作為有機螯合劑使用EDTMP•8H（商品名稱為「Chelest PH-540」，Chelest（株）製造）且設定其添加量為0.5質量%以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得了電池外包裝用層疊體。

【0184】 針對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0185】（實施例6）

【0186】 除了作為水溶性樹脂使用聚乙烯醇類樹脂（商品名稱為「DF-20」，JAPAN VAM & POVAL CO., LTD.製造）且設定其添加量為1.0質量%、將金屬氟化物的添加量設定為2.5質量%、以及作為有機螯合劑使用EDTMP•8H（商品名稱為「Chelest PH-540」，Chelest（株）製造）且設定其添加量為1.0質量%以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得了電池外包裝用層疊體。

【0187】 針對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0188】（實施例7）

【0189】 除了設定水溶性塗料的塗布量為 0.05g/m^2 以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得了電池外包裝用層疊體。

【0190】針對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0191】（實施例8）

【0192】除了設定聚乙烯醇類樹脂（水溶性樹脂）的添加量為0.2質量％、以及作為有機螯合劑使用EDTMP・8H（商品名稱為「Chelest PH-540」，Chelest（株）製造）以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得了電池外包裝用層疊體。

【0193】針對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0194】（實施例9）

【0195】除了密封層是由馬來酸酐改性聚丙烯樹脂（產品名稱為「Admer樹脂」，三井化學（株）製造）構成的單層結構（厚度為30 μm）以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得了電池外包裝用層疊體。

【0196】針對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0197】（實施例10）

【0198】除了密封層是由含噁唑啉基的樹脂和聚烯烴樹脂的混合材料構成的單層結構（厚度為30 μm）以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得了電池外包裝用層疊體。

【0199】作為含噁唑啉基的樹脂，使用了日本觸媒株式會社製造的「EPOCROS（エポクロス）RPS1005」。作為聚烯烴樹脂，使用了馬來酸酐改性聚丙烯樹脂（產品名稱為「Admer樹脂」，三井化學（株）製造）。

【0200】 通過以2:98（質量比）的比例混合含噁唑啉基的樹脂和馬來酸酐改性聚烯烴樹脂，獲得了混合材料。

【0201】 針對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0202】 （比較例1）

【0203】 除了不添加水溶性樹脂以外，與實施例1同樣地進行操作而獲得了電池外包裝用層疊體，且對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0204】 （比較例2）

【0205】 除了不添加金屬氟化物、以及作為有機螯合劑使用EDTMP·8H（商品名稱為「Chelest PH-540」，Chelest（株）製造）以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得了電池外包裝用層疊體，且對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0206】 （比較例3）

【0207】 除了設定聚乙烯醇類樹脂（水溶性樹脂）的添加量為0.2質量%、以及不添加有機螯合劑以外，與實施例1同樣地進行操作而獲得了電池外包裝用層疊體，且對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0208】 （比較例4）

【0209】 除了設定金屬氟化物的添加量為3質量%以外，與實施例1同樣地進行操作而獲得了電池外包裝用層疊體，且對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【0210】（比較例5）

【0211】除了設定聚乙烯醇類樹脂（水溶性樹脂）的添加量為0.2質量%、以及作為有機螯合劑使用EDTMP•8H（商品名稱為「Chelest PH-540」，Chelest（株）製造）以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得了電池外包裝用層疊體，且對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。將測定結果示於表1中。

【表1】

	水溶性塗料						塗布量 g/m ²	密封層	黏接強度 (N/15mm)		
	水溶性樹脂		金屬氟化物		有機螯合劑				初期	電解液 浸漬後	電解液 浸漬後 水浸漬
實施例 1	PVA 類樹脂 (Crossmer H)	0.1wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	0.8wt%	PDTA	0.3wt%	0.2	※2	12	10	8
實施例 2	PVA 類樹脂 (Crossmer H)	0.2wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	0.8wt%	EDTMP·8H	0.3wt%	0.2	※2	11	9	7
實施例 3	PVA 類樹脂 (Crossmer H)	0.1wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	0.8wt%	EDTMP·8H	0.3wt%	0.2	※2	12	10	10
實施例 4	PVA 類樹脂 (DF-20)	0.2wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	0.8wt%	PDTA	0.3wt%	0.2	※2	11	9	7
比較例 1	-	-	CrF ₃ ·3H ₂ O	0.8wt%	PDTA	0.3wt%	0.2	※2	11	4	1
比較例 2	PVA 類樹脂 (Crossmer H)	0.1wt%	-	-	EDTMP·8H	0.3wt%	0.2	※2	10	3	2
比較例 3	PVA 類樹脂 (Crossmer H)	0.2wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	0.8wt%	-	-	0.2	※2	10	10	5
實施例 5	PVA 類樹脂 (DF-20)	0.5wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	1.5wt%	EDTMP·8H	0.5wt%	0.2	※2	8	10	7
實施例 6	PVA 類樹脂 (DF-20)	1.0wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	2.5wt%	EDTMP·8H	1.0wt%	0.2	※2	9	10	6
比較例 4	PVA 類樹脂 (Crossmer H)	0.1wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	3wt%	PDTA	0.3wt%	※1	※2	-	-	-
實施例 7	PVA 類樹脂 (Crossmer H)	0.1wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	0.8wt%	PDTA	0.3wt%	0.05	※2	12	6	5
實施例 8	PVA 類樹脂 (Crossmer H)	0.2wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	0.8wt%	EDTMP·8H	0.3wt%	1.0	※2	9	6	7
比較例 5	PVA 類樹脂 (Crossmer H)	0.2wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	0.8wt%	EDTMP·8H	0.3wt%	1.2	※2	7	3	3
實施例 9	PVA 類樹脂 (Crossmer H)	0.1wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	0.8wt%	PDTA	0.3wt%	0.2	※3	10	8	7
實施例 10	PVA 類樹脂 (Crossmer H)	0.1wt%	CrF ₃ ·3H ₂ O	0.8wt%	PDTA	0.3wt%	0.2	※4	13	10	8

※1 由於塗料中產生了沉澱，因此，塗膜不均勻現象增多且變脆。

※2 具有由含環氧基的樹脂與聚丙烯樹脂的混合材料所構成的第一層和由聚丙烯樹脂所構成的第二層。

※3 馬來酸酐改性聚烯烴樹脂。

※4 含噁唑啉基的樹脂與馬來酸酐改性聚烯烴樹脂的混合材料。

【0212】 根據表1所示的測定結果可確認，在形成有包含水溶性塗料和金屬氟化物以及有機螯合劑的表面覆蓋層的實施例1～10的電池外包裝用層疊體中，與形成有缺少上述三種成分中的任一種的表面覆蓋層的比較例1～3的電池外包裝用層疊體相比，SUS箔與密封層之間的黏接强度高。

【0213】 另外，對於比較例4的電池外包裝用層疊體而言，由於金屬氟化物的濃度高達3質量%，當添加有機螯合劑時溶解度降低，塗料發生沉澱，因此，塗膜不均勻現象增加且變脆。

【0214】 另外，對於比較例5的電池外包裝用層疊體而言，由於塗布量厚達 1.2 g/m^2 （塗膜的計算厚度為 $1.2 \text{ }\mu\text{m}$ ），因此，SUS箔與密封層之間的黏接強度為低值。

【0215】 另外，若將含有水溶性樹脂和金屬氟化物以及有機螯合劑的水溶性塗料的密度設定為 1 g/cm^3 ，則使塗布量 0.2 g/m^2 的水溶性塗料進行乾燥、固化而成的表面覆蓋層的厚度為 $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 。因此，電池外包裝用層疊體中的表面覆蓋層的厚度，分別地，在實施例1～6和比較例1～5中為 $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ ，在實施例7中為 $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ ，在實施例8中為 $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ ，在比較例7中為 $1.2 \text{ }\mu\text{m}$ 。

【0216】 另外，雖然未在表1中記載測定結果，但是，在除了設定聚乙烯醇類樹脂（水溶性樹脂）的添加量為0.05質量%、以及作為有機螯合劑使用EDTMP·8H（商品名稱為「Chelest PH-540」，Chelest（株）製造）以外，

與實施例1同樣地進行操作而獲得了電池外包裝用層疊體，且針對該電池外包裝用層疊體與實施例1同樣地測定了黏接強度。其結果是，起始值、電解液浸漬後的值、電解液浸漬後進行了水浸漬的值，分別為10（N/15mm）、4（N/15mm）、2（N/15mm）。

【0217】 另外，雖然未在表1中記載測定結果，但是，在除了設定聚乙烯醇類樹脂（水溶性樹脂）的添加量為1.5質量%、以及作為有機螯合劑使用EDTMP•8H（商品名稱為「Chelest PH-540」，Chelest（株）製造）以外，與實施例1同樣地進行操作而獲得了電池外包裝用層疊體，且針對該電池外包裝用層疊體，與實施例1同樣地測定了黏接強度。其結果是，起始值、電解液浸漬後的值、電解液浸漬後進行了水浸漬的值，分別為8（N/15mm）、4（N/15mm）、2（N/15mm）。

【符號說明】

【0218】

- | | | | |
|-----|------------|-----|------------|
| 10 | 電池外包裝用層疊體 | 11 | 基材層 |
| 12 | SUS箔 | 13 | 密封層 |
| 13a | 第一層 | 13b | 第二層 |
| 14 | 第一黏接劑層 | 15 | 印刷層（第二塗布層） |
| 16 | 塗布層（第一塗布層） | 17 | 表面覆蓋層 |
| 18 | 表面覆蓋層 | 19 | 第二黏結劑層 |
| 20 | 電池外包裝用容器 | 27 | 鋰離子電池 |
| 28 | 電極引線 | 29 | 周邊部 |
| 30 | 容器主體 | 31 | 凹部 |
| 32 | 凸緣 | 33 | 覆蓋材料 |
| 34 | 周邊部 | | |

40 二次電池

60 電池外包裝用層疊體

80 電池外包裝用層疊體

50 電池外包裝用層疊體

70 電池外包裝用層疊體

90 電池外包裝用層疊體

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種非水電池外包裝用層疊體，包含有：

依次層疊的一基材層、一SUS箔和一由聚烯烴類樹脂構成的多層的密封層；

在所述SUS箔的至少所述密封層一側形成有 $0.05\ \mu\text{m}\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 厚度的一表面覆蓋層，該表面覆蓋層是將含有水溶性樹脂、金屬氟化物和有機螯合劑的水溶性塗料進行乾燥、固化而成；

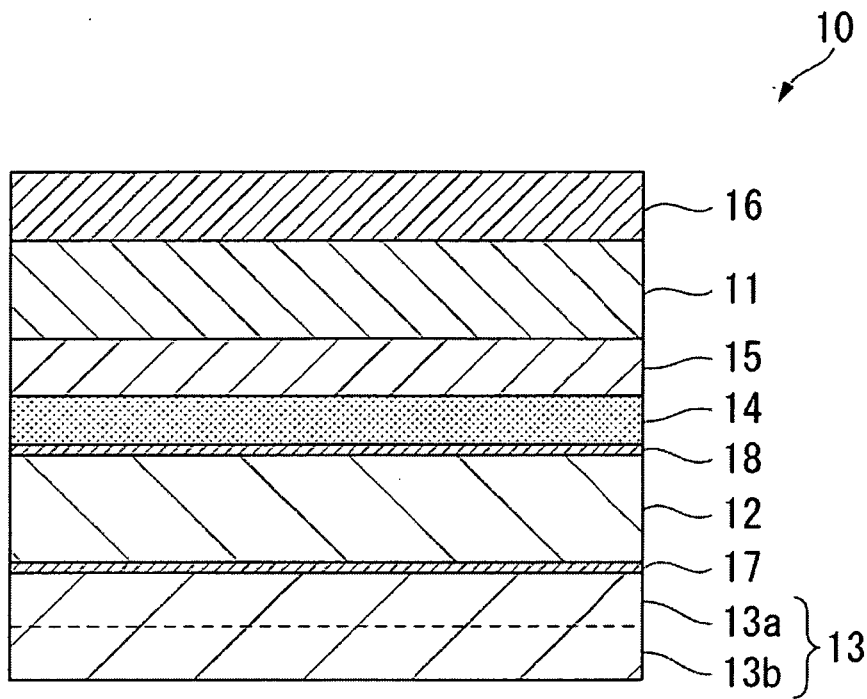
所述密封層在與所述SUS箔的界面一側具有熱黏接性聚烯烴樹脂層，該熱黏接性聚烯烴樹脂層含有選自於由馬來酸酐改性聚烯烴樹脂、含環氧基的樹脂與聚烯烴樹脂的混合材料、以及含噁唑啉基的樹脂與聚烯烴樹脂的混合材料所組成的樹脂組中的一種以上。

【第2項】 如請求項1所述的非水電池外包裝用層疊體，其中，所述基材層由使用了熔點為 200°C 以上的耐熱性樹脂膜的單層或者多層的層疊膜構成。

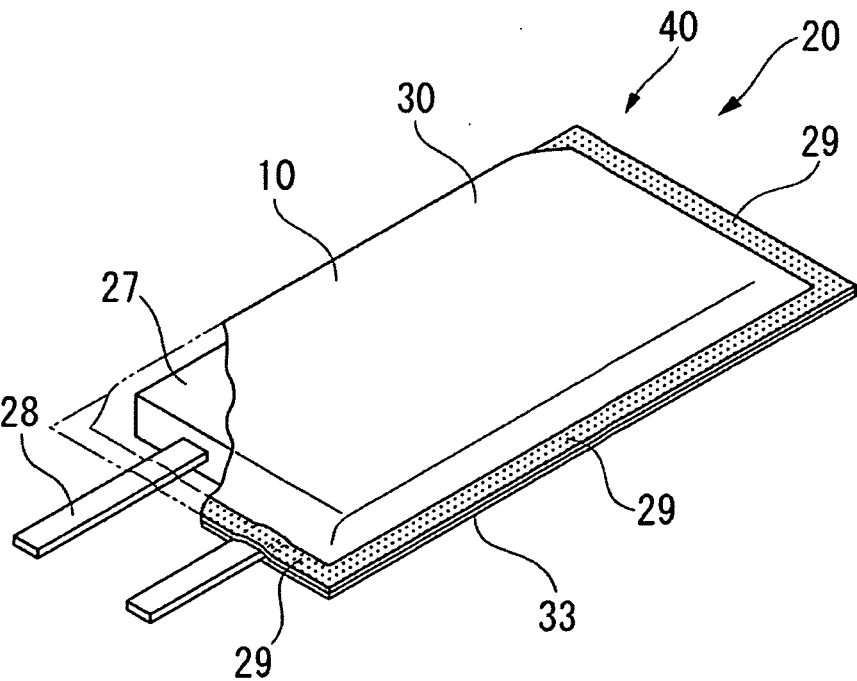
【第3項】 如請求項1或2所述的非水電池外包裝用層疊體，其中，所述基材層和所述SUS箔是通過一第一黏接劑層進行黏接，該第一黏接劑層由聚胺酯類黏接劑構成。

【第4項】 如請求項1～3中任一項所述的非水電池外包裝用層疊體，其中，所述SUS箔與所述密封層是通過一第二黏接劑層進行黏接，該第二黏接劑層由包含具有環氧基或者噁唑啉基的樹脂的聚烯烴類樹脂構成。

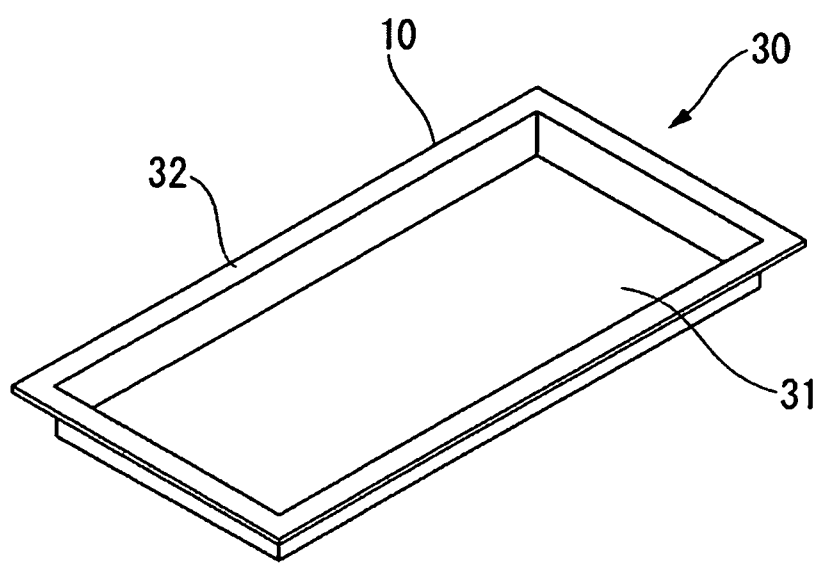
【發明圖式】



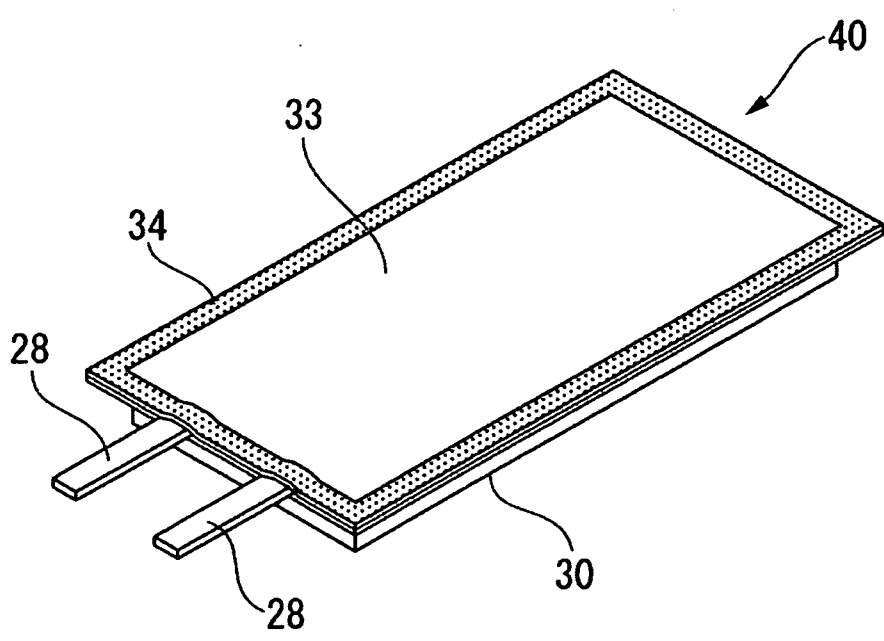
【圖1】



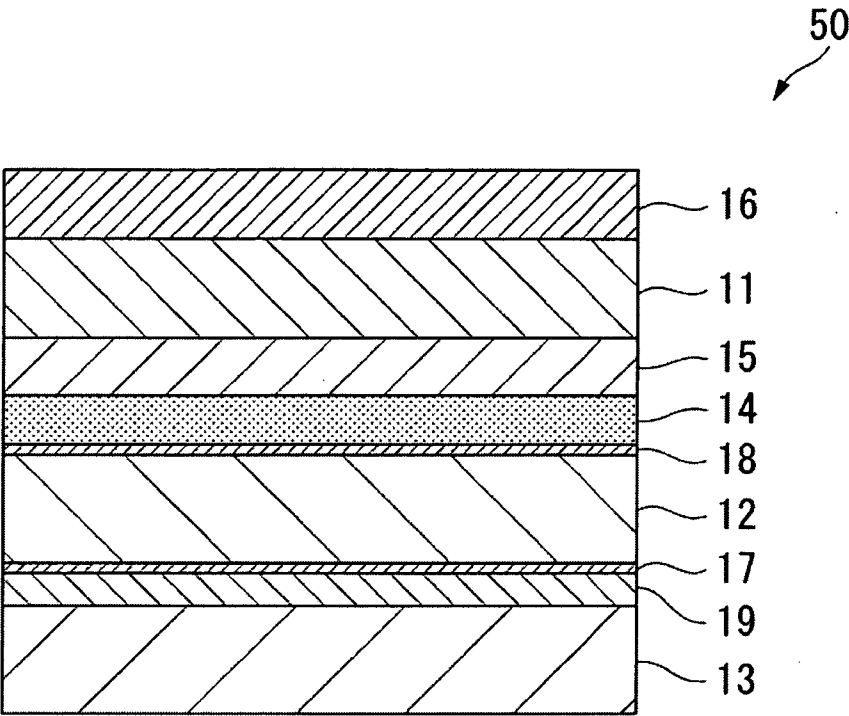
【圖2】



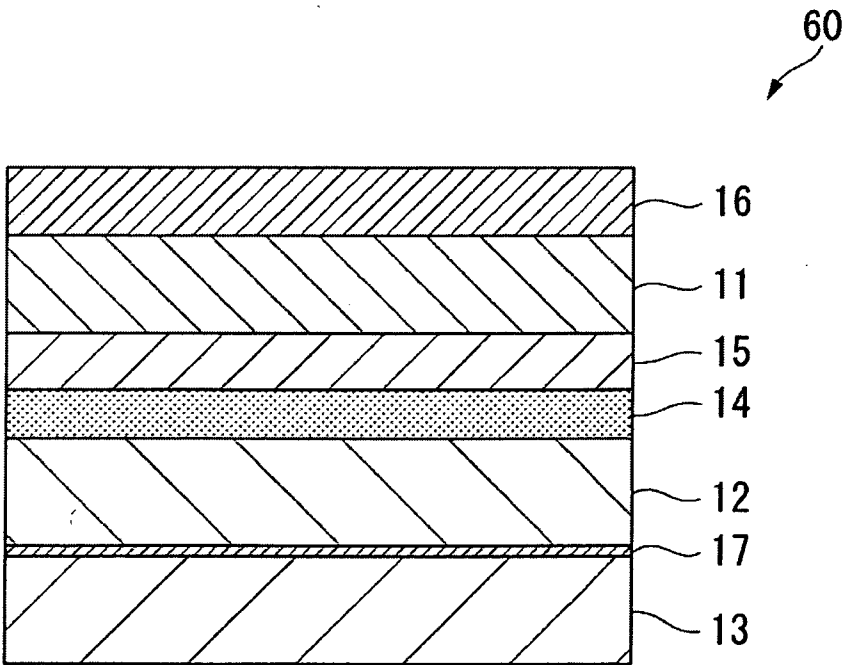
【圖3a】



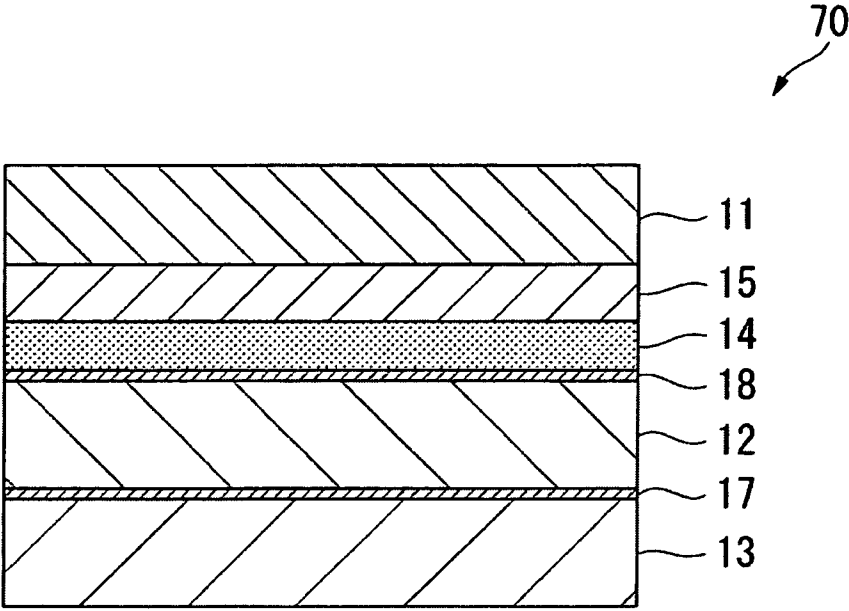
【圖3b】



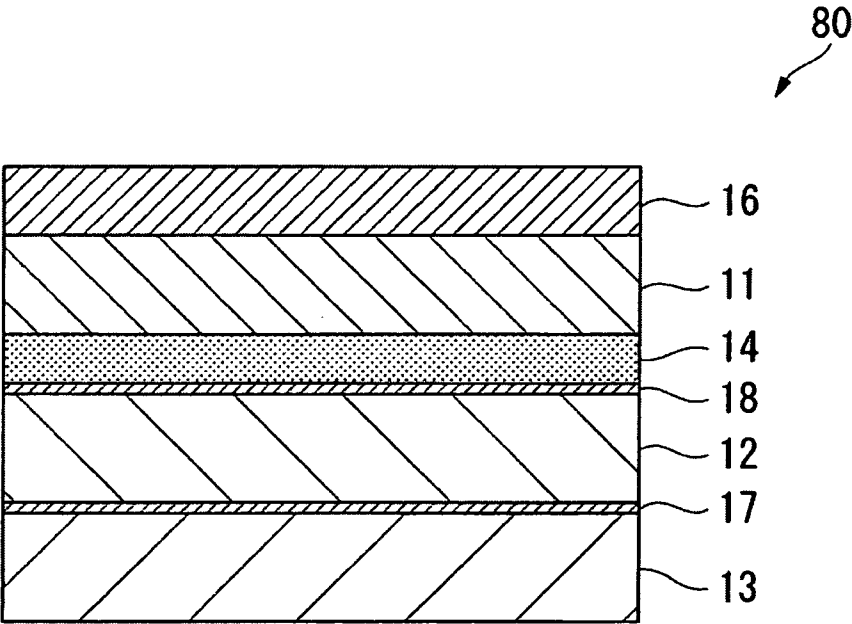
【圖4】



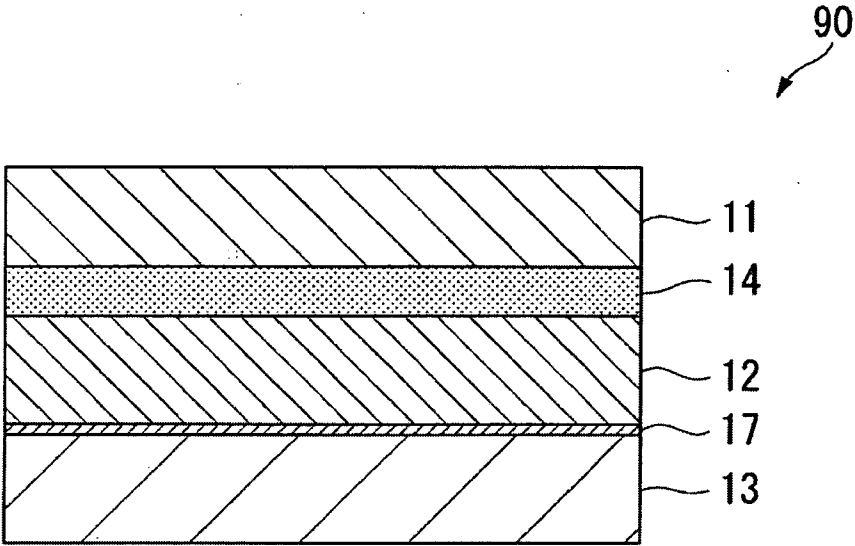
【圖5】



【圖6】



【圖7】



【圖8】