

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012 年 8 月 16 日(16.08.2012)



(10) 国際公開番号

**WO 2012/108134 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 2/02* (2006.01) *B32B 15/085* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000431
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 24 日(24.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-025081 2011 年 2 月 8 日(08.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日新製鋼株式会社(NISSHIN STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 秀紀(YOSHIDA, Hidenori). 土屋 信之(TSUCHIYA, Nobuyuki). 杉田 修一(SUGITA, Shuichi). 上田 耕一郎(UEDA, Koichiro). 佐々木 基寛(SASAKI, Motohiro).
- (74) 代理人: 鷺田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 1-23-7 新宿ファーストウェスト 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BATTERY EXTERIOR LAMINATED BODY AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電池外装用積層体および二次電池

(57) Abstract: The present invention relates to a battery exterior laminated body which is obtained by laminating a thermal adhesive resin layer on a stainless steel plate and is capable of performing thermal bonding, the battery exterior laminated body being excellent in adhesiveness of the thermal adhesive resin layer and being small in an environmental load. The battery exterior laminated body has the stainless steel plate with a first surface and a second surface, an organic-inorganic composite process layer formed on the first surface of the stainless steel plate, and a thermal adhesive polyolefin-based resin layer having a thickness of 10 to 100  $\mu\text{m}$  which is formed on a surface of the organic-inorganic composite process layer. The organic-inorganic composite process layer is constituted of a hardened material of a resin composition containing a carboxylic resin, an oxazoline resin, and a basic phosphate compound.

(57) 要約: 本発明は、ステンレス鋼板に熱融着性樹脂層を積層した熱融着可能な電池外装用積層体であって、熱融着性樹脂層の密着性に優れ、かつ環境負荷が小さい電池外装用積層体に関する。電池外装用積層体は、第 1 の面および第 2 の面を有するステンレス鋼板と、前記ステンレス鋼板の第 1 の面に形成された有機無機複合処理層と、前記有機無機複合処理層の表面に形成された、厚みが 10 ~ 100  $\mu\text{m}$  の熱融着性ポリオレフィン系樹脂層とを有する。有機無機複合処理層は、カルボキシル基含有樹脂、オキサゾリン基含有樹脂および塩基性リン酸化合物を含有する樹脂組成物の硬化物からなる。

WO 2012/108134 A1

## 明 細 書

発明の名称：電池外装用積層体および二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、電池外装用積層体および前記電池外装用積層体を使用した二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] ニッケル-カドミウム電池やニッケル-水素電池、リチウムイオン電池などの二次電池は、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータ、ビデオカメラ、電気自動車、衛星、社会インフラ系コンポーネントなどの電子機器、または電子部品に幅広く使用されている。特に、リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度および出力特性に優れているため、小型化および軽量性が求められる携帯電話やモバイル機器などに多用されている。従来、これらの小型電池の包装部材には、軽量性、成形性およびコストの観点から、アルミニウム合金が用いられてきた。

[0003] また、近年、二次電池は、電気自動車やハイブリッド自動車、太陽電池用蓄電池などの大型機器においても採用されている。これら大型機器用の電池では、出力容量を向上させるために電解液の量を増やす必要があり、電池サイズも大型になる。このような大型電池の包装部材には、小型電池の包装部材以上の安全性（堅牢性や耐久性など）が求められる。

[0004] 従来、電池の包装部材として用いられてきたアルミニウム合金は剛性が低いため、電池内部の圧力増加に対する耐圧性を高めるためには板厚を増加させる必要があった。また、アルミニウム合金は耐座屈性に劣るため、電池セル同士を結束および固定する場合にケース周辺のフランジ部を使用するときは、補助的な結束部材が必要であった。したがって、アルミニウム合金を電池の包装部材として使用する場合、電池の省スペース化および低コスト化には限界があった。さらに、アルミニウム合金は熱膨張係数が大きいいため、放充電時の発熱により、包装部材に大きな熱衝撃が加わるという問題もあった。

。

[0005] 上記問題点を解決する手段として、ステンレス鋼板を電池の包装部材に使用することが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。特許文献 1 には、オーステナイト系ステンレス鋼板を成形加工して得られたケース部材の内部に電池部材（正極や負極、セパレータ、電解液など）を収容し、ケース部材同士をシーム溶接により接合することで、電池を製造することが記載されている。

[0006] 特許文献 1 に記載のステンレス鋼板からなる電池外装用材は、高強度かつ熱膨張係数が小さいため、上記問題点を解決することができる。しかしながら、特許文献 1 に記載の電池外装用材を使用して電池を製造する場合、電池部材をケース内に収容した状態で溶接することから、溶接熱により電池部材（特に樹脂製のセパレータ）が劣化してしまうおそれがある。また、特許文献 1 の電池に限らず、ステンレス鋼板などの金属からなるケースを使用した電池では、使用時に容器の内圧が過剰に上昇して容器が破裂するおそれがある。容器内圧の過剰な上昇を防ぐためには、安全弁を設ければよいが、安全弁は複雑な構造をとるため、製造コストが高くなってしまう。

[0007] 上記溶接熱および製造コストの問題点を解決する手段として、ステンレス鋼板と熱融着性樹脂フィルムとの積層体を電池の包装部材に使用することが提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。特許文献 2 には、クロメート処理したステンレス鋼板に酸変性ポリオレフィン系樹脂フィルムを積層した樹脂被覆ステンレス鋼板が記載されている。この樹脂被覆ステンレス鋼板からなるケース部材の内部に電池部材（正極や負極、セパレータ、電解液など）を収容し、ケース部材同士を熱融着により接合することで、電池を製造する。特許文献 2 の技術では、溶接ではなく熱融着によりケース部材を接合しているため、溶接熱による電池部材の劣化は生じない。また、熱融着による接合強度は、溶接による接合強度に比べて格段に小さい。したがって、容器内圧が過剰に上昇しても熱融着面においてケース部材が分離するため、安全弁を必要としない。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004-52100号公報

特許文献2：特開2007-168184号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献2に記載の樹脂被覆ステンレス鋼板は、熱融着性樹脂フィルムの密着性を確保するため、クロメート処理層が形成されている。このクロメート処理層は、環境負荷が大きい六価クロムを含む処理液を用いて形成される。したがって、特許文献2に記載の樹脂被覆ステンレス鋼板は、環境負荷が大きいという問題があった。

[0010] 本発明の目的は、ステンレス鋼板に熱融着性樹脂層を形成した熱融着可能な電池外装用積層体であって、熱融着性樹脂層の密着性に優れ、かつ環境負荷が小さい電池外装用積層体を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、ステンレス鋼板の表面にカルボキシル基含有樹脂、オキサゾリン基含有樹脂および塩基性リン酸化合物を含有する樹脂組成物の硬化物からなる有機無機複合処理層を形成し、その上に熱融着性樹脂層を形成することで、六価クロムを使用せずに熱融着性樹脂層の密着性を向上させうることを見出し、さらに検討を加えて本発明を完成させた。

[0012] すなわち、本発明の第一は、以下の電池外装用積層体に関する。

[1] 第1の面および第2の面を有するステンレス鋼板と；前記ステンレス鋼板の第1の面に形成された、カルボキシル基含有樹脂、オキサゾリン基含有樹脂および塩基性リン酸化合物を含有する樹脂組成物の硬化物からなる有機無機複合処理層と；前記有機無機複合処理層の表面に形成された、厚みが10～100 $\mu$ mの熱融着性ポリオレフィン系樹脂層とを有する、電池外装用積層体。

〔２〕前記有機無機複合処理層は、前記硬化物の樹脂成分を $5 \sim 800 \text{ mg} / \text{m}^2$ 含有し、かつ前記硬化物のリン成分をリン換算で $0.1 \sim 100 \text{ mg} / \text{m}^2$ 含有する、〔１〕に記載の電池外装用積層体。

〔３〕前記樹脂組成物における、前記カルボキシル基含有樹脂および前記オキサゾリン基含有樹脂の合計量に対する前記オキサゾリン基含有樹脂の割合は、 $2.0 \sim 50.0$ 質量％の範囲内である、〔１〕または〔２〕に記載の電池外装用積層体。

〔４〕前記カルボキシル基含有樹脂の酸価は、樹脂固形分換算で $300 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以上である、〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の電池外装用積層体。

〔５〕前記樹脂組成物は、塩基性ジルコニウム化合物をさらに含有し；前記有機無機複合処理層は、前記硬化物のジルコニウム成分をジルコニウム換算で $0.5 \sim 60 \text{ mg} / \text{m}^2$ 含有する〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の電池外装用積層体。

〔６〕前記有機無機複合処理層と前記熱融着性ポリオレフィン系樹脂層との間に、厚みが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の酸変性ポリオレフィン系樹脂層をさらに有する、〔１〕に記載の電池外装用積層体。

〔７〕前記ステンレス鋼板の板厚は、 $20 \sim 400 \mu\text{m}$ の範囲内である、〔１〕に記載の電池外装用積層体。

〔８〕前記ステンレス鋼板の第２の面に形成された樹脂層をさらに有する、〔１〕に記載の電池外装用積層体。

[0013] また、本発明の第二は、以下の二次電池に関する。

〔９〕〔１〕に記載の電池外装用積層体の成形品を熱融着して形成されたケースを有する二次電池。

## 発明の効果

[0014] 本発明によれば、六価クロムを使用せずに熱融着性樹脂層の密着性に優れた電池外装用積層体を製造することができる。したがって、本発明によれば、より小さい環境負荷で、熱融着性樹脂層の密着性に優れた電池外装用積層

体を製造することができる。

## 発明を実施するための形態

### [0015] 1. 電池外装用積層体

本発明の電池外装用積層体は、ステンレス鋼板と、有機無機複合処理層と、熱融着性ポリオレフィン系樹脂層とを含む積層体である。有機無機複合処理層は、ステンレス鋼板の表面に形成されている。熱融着性ポリオレフィン系樹脂層は、有機無機複合処理層の表面に直接接合されているか、または酸変性ポリオレフィン系樹脂を介して有機無機複合処理層の表面に接合されている。本明細書では、ステンレス鋼板の表面のうち、有機無機複合処理層および熱融着性ポリオレフィン系樹脂層が形成されている面を「第1の面」といい、反対側の面を「第2の面」という。本発明の電池外装用積層体を二次電池に適用した場合、第1の面は内面（電解質側の面）となり、第2の面は外面（外界側の面）となる。

[0016] 以下、各構成要素について説明する。

### [0017] (1) ステンレス鋼板

ステンレス鋼板を構成するステンレス鋼の鋼種は、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系など特に限定されない。鋼種の例には、SUS304、SUS430、SUS316などが含まれる。また、ステンレス鋼板の表面仕上げの種類も、特に限定されない。表面仕上げの種類例には、BA、2B、2D、No.4、HLなどが含まれる。

[0018] ステンレス鋼板の板厚は、電池外装材としての要求重量や要求強度、要求加工深さなどに応じて適宜設定することができる。電池外装材の重量を軽量化する観点からは、板厚は薄いほど好ましいが、板厚を薄くするほど、強度および加工性が低下し、かつ製造コストが上昇してしまう。電池外装材としての強度を確保する観点からは、板厚は20 $\mu$ m以上であることが好ましい。また、50mm程度の深絞り加工を行う場合であっても、板厚は400 $\mu$ mもあれば十分である。一般的に求められる電池外装材の強度および加工深さを考慮すると、ステンレス鋼板の板厚は、40～150 $\mu$ mの範囲内が好

ましい。

[0019] (2) 有機無機複合処理層

有機無機複合処理層は、ステンレス鋼板の第1の面に形成されている。有機無機複合処理層は、ステンレス鋼板と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または酸変性ポリオレフィン系樹脂層）とを強固に密着させて、電解質の劣化または加水分解により発生するフッ酸によるステンレス鋼板の劣化を防ぐ機能を担う。

[0020] 有機無機複合処理層は、カルボキシル基含有樹脂（A）、オキサゾリン基含有樹脂（B）および塩基性リン酸化合物（C）を含有する樹脂組成物の硬化物からなる。カルボキシル基含有樹脂（A）、オキサゾリン基含有樹脂（B）および塩基性リン酸化合物（C）は、配位結合および化学結合により三次元網目構造を形成して相互に結合するとともに、ステンレス鋼板と強固に結合または付着する。具体的には、塩基性リン酸化合物（C）は、ステンレス鋼板と強固に結合または付着して無機処理層を形成するとともに、樹脂（A）が有するカルボキシル基と樹脂（B）が有するオキサゾリン基との反応触媒としても機能する。その結果として、カルボキシル基含有樹脂（A）、オキサゾリン基含有樹脂（B）および塩基性リン酸化合物（C）の3成分に由来する高架橋密度の耐薬品性に優れた有機無機複合処理層が形成される。また、樹脂（A）が有する極性基（カルボキシル基や水酸基など）は、有機無機複合処理層と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または酸変性ポリオレフィン系樹脂層）との密着性を向上させる。

[0021] 前記樹脂組成物は、さらに、塩基性ジルコニウム化合物（D）を含有することが好ましい。樹脂組成物に塩基性ジルコニウム化合物を含有させることで、金属架橋により樹脂間の結合をより強固にすることができる。また、塩基性ジルコニウム化合物（D）は、塩基性リン酸化合物（C）と反応することで不溶性のリン酸ジルコニウム塩を形成して、有機無機複合処理層のバリア性をさらに向上させるので、有機無機複合処理層の造膜性およびバリア性、ならびに有機無機複合処理層と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または

酸変性ポリオレフィン系樹脂層）との密着性を向上させることができる。

[0022] 有機無機複合処理層は、水や、酸成分（フッ酸など）を含有する酸性水溶液、有機溶剤などに対して優れた難溶性を示す。有機無機複合処理層は、上記（A）～（C）の3成分、または上記（A）～（D）の4成分が相乗的に作用することで、液体電解質および固体有機電解質ならびにこれらが劣化した電解質に対して優れた耐性を有し、有機無機複合処理層と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または酸変性ポリオレフィン系樹脂層）との強固な密着性を維持することができる。

[0023] 有機無機複合処理層は、前記樹脂組成物の硬化物の樹脂成分（カルボキシル基含有樹脂（A）およびオキサゾリン基含有樹脂（B）に由来する）を5～800 mg/m<sup>2</sup>の範囲内で含有することが好ましく、12.5～400 mg/m<sup>2</sup>の範囲内で含有することがより好ましい。樹脂成分の含有量が5 mg/m<sup>2</sup>未満の場合、有機無機複合処理層と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または酸変性ポリオレフィン系樹脂層）との強固な密着性を維持することができない。一方、樹脂成分の含有量を800 mg/m<sup>2</sup>超としても、密着性向上の効果が飽和してしまうため、コスト的に不利になる。なお、有機無機複合処理層における樹脂成分の含有量は、有機無機複合処理層を蛍光X線装置によって分析して得られた、炭素量（mg/m<sup>2</sup>）から求めることができる。

[0024] また、有機無機複合処理層は、前記樹脂組成物の硬化物のリン成分（塩基性リン酸化合物（C）に由来する）をリン換算で0.1～100 mg/m<sup>2</sup>の範囲内で含有することが好ましく、0.25～50 mg/m<sup>2</sup>の範囲内で含有することがより好ましい。リン成分のリン換算の含有量が0.1 mg/m<sup>2</sup>未満の場合も、有機無機複合処理層と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または酸変性ポリオレフィン系樹脂層）との強固な密着性を維持することができない。一方、リン成分のリン換算の含有量が100 mg/m<sup>2</sup>超の場合は、却って、有機無機複合処理層と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または酸変性ポリオレフィン系樹脂層）との密着性が低下したり、有機無機複合処理層のバリア性が低下したりするおそれがある。なお、有機無機複合処理層にお

けるリン成分の含有量は、有機無機複合処理層を蛍光X線装置によって分析して得られた、リン量 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) として求めることができる。

[0025] 樹脂成分およびリン成分の含有量は、有機無機複合処理層を形成する際に塗布する樹脂組成物（有機無機複合処理液）中の上記（A）～（C）の3成分の濃度を調整したり、樹脂組成物（有機無機複合処理液）の塗布量を調整したりすることで、上記範囲内に調整することができる。

[0026] また、有機無機複合処理層を形成する際に塗布する樹脂組成物（有機無機複合処理液）における、カルボキシル基含有樹脂（A）およびオキサゾリン基含有樹脂（B）の合計量に対するオキサゾリン基含有樹脂（B）の割合は、固形分として2.0～50.0質量%の範囲内であることが好ましく、5.0～40.0質量%の範囲内がより好ましい。有機無機複合処理液中のカルボキシル基含有樹脂（A）とオキサゾリン基含有樹脂（B）との固形分質量比率を上記範囲内とすることで、有機無機複合処理層中におけるカルボキシル基とオキサゾリン基との比率を好適な範囲にすることができる。その結果、有機無機複合処理層におけるカルボキシル基およびオキサゾリン基による架橋密度を高くすることができ、有機無機複合処理層のバリア性を向上させることができる。また、カルボキシル基含有樹脂（A）の比率が適切な範囲となることにより、ステンレス鋼板と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層との密着性を良好に維持することができる。オキサゾリン基含有樹脂（B）の割合が上記範囲外の場合、ステンレス鋼板および熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または酸変性ポリオレフィン系樹脂層）に対する有機無機複合処理層の密着性が不十分となるおそれがある。

[0027] 樹脂組成物が塩基性ジルコニウム化合物（D）も含有する場合、有機無機複合処理層は、樹脂組成物の硬化物のジルコニウム成分（塩基性ジルコニウム化合物（D）に由来する）をジルコニウム換算で0.5～60  $\text{mg}/\text{m}^2$  の範囲内で含有することが好ましく、1.25～30  $\text{mg}/\text{m}^2$  の範囲内で含有することがより好ましい。ジルコニウム成分のジルコニウム換算の含有量が0.5  $\text{mg}/\text{m}^2$  未満の場合、有機無機複合処理層の造膜性およびバリア性を

十分に向上させることができない。一方、ジルコニウム成分のジルコニウム換算の含有量が  $60 \text{ mg} / \text{m}^2$  超の場合、有機無機複合処理層と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または酸変性ポリオレフィン系樹脂層）との密着性が低下したり、有機無機複合処理層のバリア性が低下したりするおそれがある。なお、有機無機複合処理層におけるジルコニウム成分の含有量は、有機無機複合処理層を蛍光X線装置によって分析して得られた、ジルコニウム量（ $\text{mg} / \text{m}^2$ ）として求めることができる。

[0028] ジルコニウム成分の含有量は、有機無機複合処理層を形成する際に塗布する樹脂組成物（有機無機複合処理液）中の塩基性ジルコニウム化合物（D）の濃度を調整したり、樹脂組成物（有機無機複合処理液）の塗布量を調整したりすることで、上記範囲内に調整することができる。

[0029] 以下、樹脂組成物に含まれる上記（A）～（D）の各成分について説明する。

[0030] [カルボキシル基含有樹脂（A）]

カルボキシル基含有樹脂（A）は、オキサゾリン基含有樹脂（B）と共に三次元網目構造の硬化物を形成し、ステンレス鋼板と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または酸変性ポリオレフィン系樹脂層）との密着性を向上させる。

[0031] たとえば、カルボキシル基含有樹脂（A）は、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーを重合させた、複数のカルボキシル基を有する重合体である。このようなカルボキシル基含有樹脂（A）の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸およびフマル酸からなる群から選択される1種類または2種類以上のモノマーをラジカル重合させた重合体；前記1種類または2種類以上のモノマーと、1種類または2種類以上の他のエチレン性不飽和モノマーとをラジカル重合させた共重合体などが挙げられる。

[0032] 他のエチレン性不飽和モノマーの例には、1) 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートや2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒ

ドロキシブチル（メタ）アクリレート、アリルアルコール、メタクリルアルコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物などの水酸基を含有するエチレン性不飽和モノマー；2）ハーフアミドやハーフチオエステルなどの、カルボキシル基を含有するエチレン性不飽和モノマー；3）（メタ）アクリルアミドやN-メチロール（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジブチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジオクチル（メタ）アクリルアミド、N-モノブチル（メタ）アクリルアミド、N-モノオクチル（メタ）アクリルアミドなどのアミド基を含有するエチレン性不飽和モノマー；4）メチル（メタ）アクリレートやエチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリルメタクリレート、フェニルアクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、t-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレートエステルモノマー；5）スチレンや $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルケトン、t-ブチルスチレン、パラクロロスチレン、ビニルナフタレンなどの重合性芳香族化合物；6）アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどの重合性ニトリル；7）エチレンやプロピレンなどの $\alpha$ -オレフィン；8）酢酸ビニルやプロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；9）ブタジエンやイソプレンなどのジエン、などが含まれる。これらの中でも、他のエチレン性不飽和モノマーとして、水酸基を含有するエチレン性不飽和モノマーが含まれていることが好ましい。

[0033] カルボキシル基含有樹脂（A）の質量平均分子量は、1000～500000の範囲内が好ましい。カルボキシル基含有樹脂（A）の質量平均分子量が1000未満の場合、有機無機複合処理層の造膜性が不十分となり、その結果として耐薬品性も不十分となるおそれがある。一方、カルボキシル基含有樹脂（A）の質量平均分子量が500000超の場合、有機無機複合処理

層を形成するための樹脂組成物（有機無機複合処理液）の粘度が高くなり、作業性が低下するおそれがある。カルボキシル基含有樹脂（A）の質量平均分子量は、ポリスチレンを標準として用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定結果から算出されうる。

[0034] カルボキシル基含有樹脂（A）は、市販のものを使用してもよい。たとえば、カルボキシル基含有樹脂（A）としては、アロンA30（ポリアクリル酸アンモニウム；東亜合成株式会社）、ジュリマーAC-10L（ポリアクリル酸；日本純薬株式会社）、PIA728（ポリイタコン酸；磐田化学工業株式会社）、アクアリックHL580（ポリアクリル酸；株式会社日本触媒）を用いることができる。

[0035] カルボキシル基含有樹脂（A）としては、（メタ）アクリル酸もしくは（メタ）アクリル酸誘導体またはこれらの組み合わせを、モノマー全体に対して50モル%以上用いた樹脂を用いることが好ましく、構成するモノマーの全てが（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸誘導体などのアクリルモノマーで構成されていることがより好ましい。

[0036] カルボキシル基含有樹脂（A）の酸価は、後述するオキサゾリン基含有樹脂、塩基性リン酸化合物および塩基性ジルコニウム化合物との反応性を維持する観点より、樹脂固形分換算で300mg KOH/g以上であることが好ましい。カルボキシル基含有樹脂（A）の酸価が300mg KOH/g未満の場合、カルボキシル基含有樹脂（A）の反応性が低下してしまい、密着性および耐食性が低下するおそれがある。カルボキシル基含有樹脂（A）の酸価の上限は、樹脂固形分換算で779mg KOH/gである。

[0037] カルボキシル基含有樹脂（A）、オキサゾリン基含有樹脂（B）および塩基性リン酸化合物（C）（ならびに任意成分として塩基性ジルコニウム化合物（D））を含む樹脂組成物（有機無機複合処理液）の経時安定性を向上させる観点からは、カルボキシル基含有樹脂（A）のカルボキシル基は、塩基性中和剤により中和されていることが好ましい。塩基性中和剤としては、有機無機複合処理層に残存しにくく、カルボキシル基含有樹脂（A）とオキサ

ゾリン基含有樹脂（Ｂ）、塩基性リン酸化合物（Ｃ）または塩基性ジルコニウム化合物（Ｄ）との架橋反応を阻害するおそれが小さい、揮発性アミンやアンモニアなどを用いることが好ましい。揮発性アミンの例には、モノエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モルホリンなどが含まれる。

[0038]     [オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）]

オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）は、カルボキシル基含有樹脂（Ａ）と共に三次元網目構造の硬化物を形成し、ステンレス鋼板と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または酸変性ポリオレフィン系樹脂層）との密着性を向上させる。

[0039]     オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）は、主鎖がアクリル骨格であり、かつ複数のオキサゾリン基を有するものであれば特に限定されない。

[0040]     オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）中のオキサゾリン基の数は、オキサゾリン価（g solid/eq.）で定義されうる。「オキサゾリン価」とは、オキサゾリン基１モル当たりの重合体の質量を意味する。重合体中のオキサゾリン基の数が多いと、オキサゾリン価は小さくなる。一方、重合体中のオキサゾリン基の数が少ないと、オキサゾリン価が大きくなる。

[0041]     オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）のオキサゾリン価は、４０～１０００ g solid/eq. の範囲内が好ましく、１２０～２４０ g solid/eq. の範囲内がより好ましい。オキサゾリン価が４０ g solid/eq. 未満の場合、オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）の粘度が高くなり、有機無機複合処理層を形成する際の作業性が低下するおそれがある。一方、オキサゾリン価が１０００ g solid/eq. 超の場合、カルボキシル基含有樹脂（Ａ）との反応が不十分となり、その結果として耐薬品性も不十分となるおそれがある。

[0042]     オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）の質量平均分子量は、１０００～５０００の範囲内が好ましい。オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）の質量平均分子量が１０００未満の場合、有機無機複合処理層の造膜性が不十分となり、その結果として耐薬品性も不十分となるおそれがある。一方、オキサゾリン基含

有樹脂（Ｂ）の質量平均分子量が５００００超の場合、有機無機複合処理層を形成するための樹脂組成物（有機無機複合処理液）の粘度が高くなり、作業性が低下するおそれがある。オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）の質量平均分子量は、ポリスチレンを標準として用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）の測定結果から算出されうる。

[0043] オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）は、市販のものを使用してもよい。たとえば、オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）としては、エポクロスWS-300、エポクロスWS-500、エポクロスWS-700（いずれも株式会社日本触媒）、NK Linker FX（新中村化学工業株式会社）を用いることができる。

[0044] [塩基性リン酸化合物（Ｃ）]

塩基性リン酸化合物（Ｃ）は、ステンレス鋼板と強固に結合または付着して無機処理層を形成する。また、塩基性リン酸化合物（Ｃ）は、樹脂（Ａ）が有するカルボキシル基と樹脂（Ｂ）が有するオキサゾリン基との反応触媒としても機能し、カルボキシル基含有樹脂（Ａ）、オキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）および塩基性リン酸化合物（Ｃ）の３成分に由来する高架橋密度の耐薬品性に優れた有機無機複合処理層を形成するために必須の成分である。

[0045] リン酸化合物（Ｃ）は、塩基性であることが必須である。カルボキシル基含有樹脂（Ａ）およびオキサゾリン基含有樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（有機無機処理液）に、酸性のリン酸化合物を添加してしまうと、樹脂成分がゲル化してしまうため、好ましくない。

[0046] 塩基性リン酸化合物（Ｃ）は、公知のものを広く使用することができる。アルカリ性水溶液で溶解性を示す塩基性リン酸化合物（Ｃ）の例には、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムなどが含まれる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0047] [塩基性ジルコニウム化合物 (D)]

塩基性ジルコニウム化合物 (D) は、樹脂間を金属架橋することで、有機無機複合処理層の造膜性、バリア性および熱融着性ポリオレフィン系樹脂層（または酸変性ポリオレフィン系樹脂層）に対する密着性をより向上させる。また、有機無機複合処理層を形成する際に塗布する樹脂組成物（有機無機処理液）に塩基性ジルコニウム化合物を添加した場合、ジルコニウム同士が酸素を介して結合して高分子量化するため、有機無機複合処理層のバリア性がさらに向上する。さらに、塩基性ジルコニウム化合物 (D) は、塩基性リン酸化合物 (C) と反応することで不溶性のリン酸ジルコニウム塩を形成して、有機無機複合処理層のバリア性をさらに向上させる。

[0048] ジルコニウム化合物 (D) は、塩基性リン酸化合物 (C) と同様に塩基性であることが必須である。カルボキシル基含有樹脂 (A) およびオキサゾリン基含有樹脂 (B) を含む樹脂組成物（有機無機処理液）に、酸性のジルコニウム化合物を添加してしまうと、樹脂成分がゲル化してしまうため、好ましくない。

[0049] 塩基性ジルコニウム化合物 (D) は、公知のものを広く使用することができる。塩基性ジルコニウム化合物 (D) の例には、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムリチウム、炭酸ジルコニウムナトリウム、炭酸ジルコニウムカリウム、水酸化ジルコニウムなどが含まれる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0050] 有機無機複合処理液は、水性溶媒に、カルボキシル基含有樹脂 (A)、オキサゾリン基含有樹脂 (B) および塩基性リン酸化合物 (C) を分散または溶解させたものである。有機無機複合処理液には、さらに塩基性ジルコニウム化合物 (D) を添加してもよい。上記 (A) ~ (D) の各成分の濃度は、有機無機複合皮膜を形成したときに前述の含有量となるように調整される。水性溶媒は、通常は水であるが、有機無機複合処理液の物性を調整するためにアルコールが添加されていてもよい。水性溶媒に添加されうるアルコールとしては、公知のアルコールを広く使用できる。添加されうるアルコールの

例には、メチルアルコールやエチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコールなどの炭素数1～4のアルコールが含まれる。これらのアルコールの添加量は、水に対して20質量%以下であればよく、1～5質量%程度が好ましい。また、有機無機複合処理液のpHは7以上の中性からアルカリ性が好ましい。pHが7未満の場合は樹脂成分が経時でゲル化してしまい、所望の品質が得られなくなってしまう。処理液のpH調整は、アルカリ、アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物、アルカリ、アルカリ土類、アンモニウム塩のうち、塩基性を示す化合物やアンモニア、アミン類などが適用でき、なかでも、カルボキシル基含有樹脂(A)とオキサゾリン基含有樹脂(B)、塩基性リン酸化合物(C)または塩基性ジルコニウム化合物(D)との架橋反応を阻害するおそれが小さい、揮発性アミンやアンモニアなどを用いることが好ましい。揮発性アミンの例には、モノエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モルホリンなどが含まれる。

[0051] 有機無機複合処理層を形成する方法は、特に限定されない。たとえば、カルボキシル基含有樹脂(A)、オキサゾリン基含有樹脂(B)、塩基性リン酸化合物(C)および水性溶媒を含有する有機無機複合処理液をステンレス鋼板の表面に塗布し、加熱乾燥させればよい。

[0052] ステンレス鋼板の表面に有機無機複合処理液を塗布する場合、ステンレス鋼板の表面は、清浄化されていることが好ましい。ステンレス鋼板の表面を清浄化する方法は、特に限定されず、公知の方法を広く使用することができる。清浄化方法の例には、純水洗浄、アルカリ洗浄、酸洗浄、洗剤洗浄、溶剤洗浄、コロナ放電処理などが含まれる。これらの方法は、2種類以上を組み合わせてもよい。

[0053] 有機無機複合処理液を塗布する方法は、特に限定されず、公知の方法を広く使用することができる。塗布方法の例には、浸漬法、スプレー法、ロールコート法、バーコート法、流しかけ処理法などが含まれる。塗布量を厳密に管理する観点からは、ロールコート法およびバーコート法が特に好ましい。

[0054] 加熱乾燥は、有機無機複合処理液中の水性溶媒を蒸発させるため、および上記（Ａ）～（Ｄ）の各成分の反応を促進して、有機無機複合処理層を不溶化させるために行われる。加熱乾燥の方法としては、電気オーブンによる加熱や、赤外オーブンによる加熱などの公知の方法を広く使用することができる。加熱温度は、８０～３００℃の範囲内が好ましく、１２０～２５０℃の範囲内がより好ましい。加熱時間は、加熱温度や、有機無機複合処理液の塗布量に応じて適宜調整すればよい。

[0055] （３）熱融着性ポリオレフィン系樹脂層

前述の通り、熱融着性ポリオレフィン系樹脂層は、ステンレス鋼板の第１の面に形成された有機無機複合処理層に直接接合されているか、または有機無機複合処理層の上に形成された後述の酸変性ポリオレフィン系樹脂を介して有機無機複合処理層に接合されている。熱融着性ポリオレフィン系樹脂層は、電池内部を外気から遮断して密封系にする機能を担う。すなわち、本発明の積層体を用いて電池を製造する際に、一方の積層体の熱融着性ポリオレフィン系樹脂層を他方の積層体の熱融着性ポリオレフィン系樹脂層または金属製電極と熱融着させることにより、電池内部を外気から遮断するとともに、電解液の液漏れを防止する。特に外気の水蒸気ガスが電池内部に侵入した場合、電解液中の電解質が加水分解を受けてフッ酸が生成することから、二次電池自体が劣化するばかりでなく、ステンレス鋼板が腐食してしまうおそれもある。したがって、熱融着性ポリオレフィン系樹脂層は、電解液に対するステンレス鋼板の耐腐食性を向上させる機能も担っている。

[0056] 熱融着性ポリオレフィン系樹脂層を構成する熱融着性ポリオレフィン系樹脂の種類は、特に限定されず、公知のものから適宜選択することができる。熱融着性ポリオレフィン系樹脂の例には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、

ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などが含まれる。これらの中では、ポリプロピレンが特に好ましい。

[0057] 熱融着性ポリオレフィン系樹脂層の厚みは、10～100  $\mu\text{m}$  の範囲内が好ましく、20～80  $\mu\text{m}$  の範囲内がより好ましい。厚みが10  $\mu\text{m}$  未満の場合、十分な強度で熱融着させることができない。また、厚みを100  $\mu\text{m}$  超としても、熱融着の強度の向上は認められず、コスト的に不利になる。また、厚みが100  $\mu\text{m}$  超の場合、加工性が低下するおそれがある。

[0058] 有機無機複合処理層の上に熱融着性ポリオレフィン系樹脂層を配置する方法は、特に限定されず、公知の方法から適宜選択することができる。たとえば、有機無機複合処理層の上に熱融着性ポリオレフィン系樹脂フィルムを積層してもよい（積層法）、有機無機複合処理層の上に熱融着性ポリオレフィン系樹脂組成物を塗布してもよい（塗布法）。積層法の例には、熱ラミネーション法、サンドラミネーション法などが含まれる。また、熱融着性ポリオレフィン系樹脂フィルムは、市販のものを使用してもよいし、Tダイ押し出し機などを用いて作製してもよい。また、熱融着性ポリオレフィン系樹脂フィルムは、未延伸のものでもよいし、一軸または二軸延伸されたものでもよい。一方、塗布法の例には、樹脂組成物を溶融してバーコータやロールコータなどで塗布する方法、溶融した樹脂組成物に有機無機複合処理層を形成したステンレス鋼板を浸漬する方法、樹脂組成物を溶媒に溶解してバーコータやロールコータ、スピコートなどで塗布する方法などが含まれる。

[0059] （４）酸変性ポリオレフィン系樹脂層

本発明の積層体は、ステンレス鋼板の第1の面に形成された有機無機複合処理層と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層との間に、酸変性ポリオレフィン系樹脂層を有していてもよい。酸変性ポリオレフィン系樹脂層は、有機無機複合処理層とポリオレフィン系樹脂層との密着性をより向上させる。

[0060] 酸変性ポリオレフィン系樹脂層を構成するポリオレフィン系樹脂の種類は、特に限定されず、公知のものから適宜選択することができる。酸変性ポリオレフィン系樹脂の例には、不飽和カルボン酸でグラフト変性したオレフィ

ン樹脂、エチレンもしくはプロピレンとアクリル酸もしくはメタクリル酸との共重合体、金属架橋オレフィン樹脂などが含まれる。これらの中では、耐熱性の観点から、不飽和カルボン酸でグラフト変性したオレフィン樹脂が特に好ましい。

[0061] 酸変性ポリオレフィン系樹脂層の厚みは、10～100  $\mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、15～50  $\mu\text{m}$ の範囲内がより好ましい。厚みが10  $\mu\text{m}$ 未満の場合、有機無機複合処理層への密着性を十分に確保できないおそれがある。また、厚みを100  $\mu\text{m}$ 超としても、有機無機複合処理層への密着性の向上は認められず、コスト的に不利になる。また、厚みが100  $\mu\text{m}$ 超の場合、加工性が低下するおそれがある。

[0062] 酸変性ポリオレフィン系樹脂層を配置する方法は、特に限定されず、公知の方法から適宜選択することができる。たとえば、有機無機複合処理層と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層との間に酸変性ポリオレフィン系樹脂フィルムを積層してもよい（積層法）、熱融着性ポリオレフィン系樹脂層を形成する前に、有機無機複合処理層の上に酸変性ポリオレフィン系樹脂組成物を塗布してもよい（塗布法）。酸変性ポリオレフィン系樹脂フィルムは、市販のものを使用してもよい、Tダイ押し出し機などを用いて作製してもよい。また、酸変性ポリオレフィン系樹脂フィルムは、未延伸のものでもよいし、一軸または二軸延伸されたものでもよい。一方、塗布法の例には、樹脂組成物を溶融してバーコータやロールコータなどで塗布する方法、溶融した樹脂組成物に有機無機複合処理層を形成したステンレス鋼板を浸漬する方法、樹脂組成物を溶媒に溶解してバーコータやロールコータ、スピンコートなどで塗布する方法などが含まれる。

[0063] （5）外層樹脂層

本発明の積層体は、ステンレス鋼板の第2の面側に樹脂層（以下「外層樹脂層」ともいう）を有していてもよい。外層樹脂層は、電池外装用材に求められる加工性、意匠性、耐突き刺し性、絶縁性などを向上させうる。

[0064] 外層樹脂層を構成する樹脂の種類は、特に限定されず、要求される特性（

加工性、意匠性、耐突き刺し性、絶縁性など）に応じて公知のものから適宜選択することができる。また、外層樹脂層の厚みも特に限定されず、要求される特性に応じて適宜設定することができる。さらに、外層樹脂層は、単層であってもよいし、2層以上の複層であってもよい。

[0065] 以上のように、本発明の積層体は、ステンレス鋼板の表面と熱融着性ポリオレフィン系樹脂層との間に、カルボキシル基含有樹脂、オキサゾリン基含有樹脂および塩基性リン酸化合物を含有する樹脂組成物の硬化物からなる有機無機複合処理層を有しているため、熱融着性ポリオレフィン系樹脂層の密着性が優れている。

## [0066] 2. 二次電池

本発明の積層体は、二次電池の外装材（ケース）として好適に使用される。二次電池の形状は、直方体の角筒形状や円筒形状など、特に限定されない。二次電池の種類も、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池など、特に限定されない。

[0067] 本発明の積層体を二次電池の外装材（ケース）として使用する際には、本発明の積層体同士を貼り合わせて密閉するのが好ましい。このとき、成形加工された積層体同士を貼り合わせてもよいし、一方の積層体のみが成形加工されていてもよい。本発明の積層体を成形加工する方法は、特に限定されず、プレス加工や抜き加工、絞り加工などの公知の方法から適宜選択することができる。本発明の積層体を貼り合わせる方法としては、本発明の積層体の第1の面（ポリオレフィン系樹脂層で被覆されている面）同士を合わせて、熱融着で接着する方法が好ましい。

[0068] 本発明の積層体を用いて二次電池を製造するには、本発明の積層体を成形加工して得られるケースに、正極や負極、セパレータなどの電池素子、電解液などの電池内容部を収容し、熱融着により接着すればよい。

[0069] 以下、本発明を実施例を参照して詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。

## 実施例

[0070] 供試ステンレス鋼板として、板厚0.1mmのSUS304（BA材）を準備した。各ステンレス鋼板をアルカリ脱脂（pH12、液温60℃、浸漬時間1分間）した後、各ステンレス鋼板の表面に処理液（有機無機複合処理液、有機処理液または無機処理液）をバーコータを用いて塗布し、160℃のオーブンで45秒間乾燥させて、各ステンレス鋼板の表面に処理層（有機無機複合処理層、有機処理層または無機処理層）を形成した。

[0071] 実施例1～3では、処理液として、カルボキシル基含有樹脂（A）、オキサゾリン基含有樹脂（B）および塩基性リン酸化合物（C）を含有する有機無機複合処理液を塗布した。実施例4～11では、処理液として、カルボキシル基含有樹脂（A）、オキサゾリン基含有樹脂（B）、塩基性リン酸化合物（C）および塩基性ジルコニウム化合物（D）を含有する有機無機複合処理液を塗布した（表1参照）。

[0072] 一方、比較例1では、処理液として、カルボキシル基含有樹脂（A）およびオキサゾリン基含有樹脂（B）を含有する有機処理液を塗布した。比較例2では、処理液として、カルボキシル基含有樹脂（A）、オキサゾリン基含有樹脂（B）および塩基性ジルコニウム化合物（D）を含有する有機無機複合処理液を塗布した。比較例3では、処理液として、塩基性リン酸化合物（C）および塩基性ジルコニウム化合物（D）を含有する無機処理液を塗布した（表1参照）。

[0073] カルボキシル基含有樹脂（A）は、以下の手順で調製した。まず、加熱装置および攪拌装置を有する4ツロベッセルにイオン交換水775質量部を仕込み、攪拌および窒素還流を行いながらイオン交換水を80℃まで加熱した。次いで、加熱、攪拌および窒素還流を行いながら、アクリル酸120質量部、アクリル酸エチル20質量部および2-ヒドロキシエチルメタクリレート60質量部の混合モノマー液と、過硫酸アンモニウム1.6質量部と、イオン交換水23.4質量部との混合液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下終了後も、加熱、攪拌および窒素還流を2時間継続した。その後、加熱および窒素還流を止め、攪拌しながら内容液を30℃まで冷却した。次い

で、25質量%アンモニア水113質量部およびイオン交換水887質量部を加えた。20分間攪拌した後、200メッシュのふるいを用いて濾過し、無色透明のカルボキシル基含有樹脂（A）の水溶液を得た。得られたカルボキシル基含有樹脂（A）の水溶液の不揮発分は、10質量%であった。また、カルボキシル基含有樹脂（A）の酸価は、固形分換算で467mg KOH/gであった。カルボキシル基含有樹脂（A）の質量平均分子量は、58000であった。

[0074] オキサゾリン基含有樹脂（B）は、エポクロスWS-300（B1）（オキサゾリン価：120g solid/eq.、質量平均分子量：120000；株式会社日本触媒）を使用した。塩基性リン酸化合物（C）は、リン酸二水素ナトリウムを使用した。塩基性ジルコニウム化合物（D）は、炭酸ジルコニウムナトリウムを使用し、pHは8.5であった。

[0075] 表1に、各処理液（有機無機複合処理液、有機処理液または無機処理液）をステンレス鋼板の表面に塗布したときの、塗布層1m<sup>2</sup>あたりの各成分の含有量を示す。塩基性リン酸化合物（C）および塩基性ジルコニウム化合物（D）の含有量については、蛍光X線解析装置（AXIS-NOVA；株式会社島津製作所）を用いて、各処理液を塗布したステンレス鋼板における塗布層1m<sup>2</sup>あたりのリン量、ジルコニウム量を測定した。また、樹脂成分の（A）+（B）合計量については、蛍光X線解析装置を用いて、各処理液を塗布したステンレス鋼板における塗布層1m<sup>2</sup>あたりの炭素量を測定し、換算係数を2倍として炭素量から換算して求めた。

[表1]

|        | 樹脂成分                          |                               |                        |                                        | 化合物(C)                        | 化合物(D)                                |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
|        | 樹脂(A)<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | 樹脂(B)<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | (B)/((A)+(B))<br>(質量%) | (A)+(B)<br>合計量<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | リン換算量<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | ジルコニウム<br>換算量<br>(mg/m <sup>2</sup> ) |
| 実施例 1  | 4.75                          | 0.25                          | 5.0                    | 5                                      | 10                            | —                                     |
| 実施例 2  | 30                            | 10                            | 25.0                   | 40                                     | 30                            | —                                     |
| 実施例 3  | 100                           | 20                            | 16.7                   | 120                                    | 40                            | —                                     |
| 実施例 4  | 100                           | 20                            | 16.7                   | 120                                    | 40                            | 20                                    |
| 実施例 5  | 100                           | 20                            | 16.7                   | 120                                    | 5                             | 10                                    |
| 実施例 6  | 200                           | 200                           | 50.0                   | 400                                    | 50                            | 30                                    |
| 実施例 7  | 500                           | 150                           | 23.1                   | 650                                    | 30                            | 30                                    |
| 実施例 8  | 100                           | 300                           | 75.0                   | 400                                    | 50                            | 30                                    |
| 実施例 9  | 600                           | 300                           | 33.3                   | 900                                    | 50                            | 30                                    |
| 実施例 10 | 100                           | 20                            | 16.7                   | 120                                    | 120                           | 20                                    |
| 実施例 11 | 200                           | 200                           | 50.0                   | 400                                    | 50                            | 70                                    |
| 比較例 1  | 30                            | 10                            | 25.0                   | 40                                     | —                             | —                                     |
| 比較例 2  | 100                           | 20                            | 16.7                   | 120                                    | —                             | 20                                    |
| 比較例 3  | —                             | —                             | —                      | —                                      | 80                            | 40                                    |

樹脂 (A) : カルボキシル基含有樹脂

樹脂 (B) : オキサゾリン基含有樹脂

化合物 (C) : 塩基性リン酸化合物

化合物 (D) : 塩基性ジルコニウム化合物

[0076] 実施例 1、3 では、有機無機複合処理層を形成したステンレス鋼板の表面に膜厚 30  $\mu\text{m}$  の無延伸ポリプロピレンフィルム（パイレンフィルム CT、P1128；東洋紡績株式会社）を熱ラミネーション法で積層し、積層体を作製した（表 2 参照）。具体的には、有機無機複合処理層を形成したステンレス鋼板を基材温度が 100℃ になるようにオーブンで加熱した後、その表面に無延伸ポリプロピレンフィルムを加圧ロールにて仮ラミネートし、仮ラミネートした鋼板を 160℃ のオーブンで 60 秒間加熱して、積層体を作製した。

[0077] また、実施例 2、4～11 および比較例 1～3 では、処理層（有機無機複合処理液、有機処理液または無機処理液）を形成したステンレス鋼板の表面に、酸変性ポリプロピレンフィルムと上述の無延伸ポリプロピレンフィルムとを 2 枚重ねて上述の熱ラミネーション法で積層し、積層体を作製した（表 2 参照）。酸変性ポリプロピレンフィルムは、酸変性ポリプロピレン（モディック、P553A；三菱化学株式会社）を T ダイ押し出し機を用いて 30  $\mu\text{m}$  の厚さで押し出して調製した。

[表2]

|        | 酸変性<br>ポリプロピレン<br>フィルム | ポリプロピレン<br>フィルム |
|--------|------------------------|-----------------|
| 実施例 1  | なし                     | あり              |
| 実施例 2  | あり                     | あり              |
| 実施例 3  | なし                     | あり              |
| 実施例 4  | あり                     | あり              |
| 実施例 5  | あり                     | あり              |
| 実施例 6  | あり                     | あり              |
| 実施例 7  | あり                     | あり              |
| 実施例 8  | あり                     | あり              |
| 実施例 9  | あり                     | あり              |
| 実施例 10 | あり                     | あり              |
| 実施例 11 | あり                     | あり              |
| 比較例 1  | あり                     | あり              |
| 比較例 2  | あり                     | あり              |
| 比較例 3  | あり                     | あり              |

[0078] 得られた各積層体（実施例 1～11、比較例 1～3）から試験片（15 mm×100 mm）を切り出し、JIS K6854-3に準拠して引張り速度 300 mm/分で密着性試験を行った。無延伸ポリプロピレンフィルム（実施例 1、3）または酸変性ポリプロピレンフィルム（実施例 2、4～11 および比較例 1～3）の有機無機複合処理層に対する接着強度が 15 N/15 mm 以上の場合を「◎」、10 N/15 mm 以上 15 N/15 mm 未満の場合を「○」、10 N/15 mm 未満の場合を「×」と評価した。

[0079] また、得られた各積層体（実施例 1～11、比較例 1～3）から新たに試験片（35 mm×35 mm）を切り出し、耐電解液試験を行った。まず、密閉可能なテフロン（登録商標）製容器内において、各試験片を 85℃の電解液に 7 日、14 日、21 日または 28 日間浸漬した後、各試験片をエタノールで洗浄し、乾燥させた。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合液（1：1）に 6 フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を 1 モル/リットルとなるように添加して調製した。次いで、セロハンテープを各試験片のフィルムに貼り付けた後、セロハンテープを剥がして、フィルム密着状態を評価した。セロハンテープ剥離試験後もフィルムが剥離しなかったものを「◎」、セロハンテープ剥離試験前はフィルムが剥離していないが試

験後に剥離したものを「○」、電解液への浸漬のみでフィルムが剥離したものを「×」と評価した。

[0080] 密着性試験および耐電解液試験の結果を表3に示す。「－」は、試験継続を断念したことを示す。

[表3]

|         | フィルムの<br>接着強度 | 耐電解液性 |         |         |         |
|---------|---------------|-------|---------|---------|---------|
|         |               | 7 日 後 | 1 4 日 後 | 2 1 日 後 | 2 8 日 後 |
| 実施例 1   | ○             | ○     | ○       | ○       | ○       |
| 実施例 2   | ◎             | ◎     | ◎       | ◎       | ○       |
| 実施例 3   | ○             | ◎     | ◎       | ◎       | ○       |
| 実施例 4   | ◎             | ◎     | ◎       | ◎       | ◎       |
| 実施例 5   | ◎             | ◎     | ◎       | ◎       | ◎       |
| 実施例 6   | ◎             | ◎     | ◎       | ◎       | ◎       |
| 実施例 7   | ◎             | ◎     | ◎       | ◎       | ○       |
| 実施例 8   | ○             | ◎     | ◎       | ○       | ○       |
| 実施例 9   | ○             | ◎     | ◎       | ○       | ○       |
| 実施例 1 0 | ○             | ◎     | ◎       | ○       | ○       |
| 実施例 1 1 | ○             | ◎     | ◎       | ○       | ○       |
| 比較例 1   | ○             | ○     | ×       | －       | －       |
| 比較例 2   | ◎             | ×     | －       | －       | －       |
| 比較例 3   | ◎             | ×     | －       | －       | －       |

[0081] 実施例 1 ～ 1 1 の積層体は、カルボキシル基含有樹脂（A）、オキサゾリン基含有樹脂（B）および塩基性リン酸化合物（C）を含有する樹脂組成物の硬化物からなる有機無機複合処理層が緻密に形成されているため、フィルム密着性および耐電解液性について良好な評価が得られた。特に、酸変性ポリプロピレンフィルムを含む実施例 2、4 ～ 1 1 の積層体は、フィルム密着性および耐電解液性についてより良好な評価が得られた。また、有機無機複合処理層が塩基性ジルコニウム化合物（D）も含有している実施例 4 ～ 1 1 の積層体は、有機無機複合処理層の造膜性、バリア性、フィルム密着性がより向上しているため、耐電解液性について良好な評価が得られた。

[0082] これに対し、比較例 1 ～ 3 の積層体は、カルボキシル基含有樹脂（A）、オキサゾリン基含有樹脂（B）および塩基性リン酸化合物（C）を含有する樹脂組成物の硬化物からなる有機無機複合処理層が形成されていないため、

フィルム密着性および耐電解液性について良好な評価が得られなかった。

[0083] 本出願は、2011年2月8日出願の特願2011-025081に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

### 産業上の利用可能性

[0084] 本発明の積層体は、熱融着性ポリオレフィン系樹脂層の密着性および耐電解液性が優れているため、電池外装用材として好適に用いられうる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 第1の面および第2の面を有するステンレス鋼板と、  
前記ステンレス鋼板の第1の面に形成された、カルボキシル基含有樹脂、オキサゾリン基含有樹脂および塩基性リン酸化合物を含有する樹脂組成物の硬化物からなる有機無機複合処理層と、  
前記有機無機複合処理層の表面に形成された、厚みが10～100  $\mu\text{m}$ の熱融着性ポリオレフィン系樹脂層と、  
を有する、電池外装用積層体。
- [請求項2] 前記有機無機複合処理層は、前記硬化物の樹脂成分を5～800  $\text{mg}/\text{m}^2$ 含有し、かつ前記硬化物のリン成分をリン換算で0.1～100  $\text{mg}/\text{m}^2$ 含有する、請求項1に記載の電池外装用積層体。
- [請求項3] 前記樹脂組成物における、前記カルボキシル基含有樹脂および前記オキサゾリン基含有樹脂の合計量に対する前記オキサゾリン基含有樹脂の割合は、2.0～50.0質量%の範囲内である、請求項1に記載の電池外装用積層体。
- [請求項4] 前記カルボキシル基含有樹脂の酸価は、樹脂固形分換算で300  $\text{mg KOH}/\text{g}$ 以上である、請求項1に記載の電池外装用積層体。
- [請求項5] 前記樹脂組成物は、塩基性ジルコニウム化合物をさらに含有し、  
前記有機無機複合処理層は、前記硬化物のジルコニウム成分をジルコニウム換算で0.5～60  $\text{mg}/\text{m}^2$ 含有する、  
請求項1に記載の電池外装用積層体。
- [請求項6] 前記有機無機複合処理層と前記熱融着性ポリオレフィン系樹脂層との間に、厚みが10～100  $\mu\text{m}$ の酸変性ポリオレフィン系樹脂層をさらに有する、請求項1に記載の電池外装用積層体。
- [請求項7] 前記ステンレス鋼板の板厚は、20～400  $\mu\text{m}$ の範囲内である、請求項1に記載の電池外装用積層体。
- [請求項8] 前記ステンレス鋼板の第2の面に形成された樹脂層をさらに有する、請求項1に記載の電池外装用積層体。

[請求項9]           請求項 1 に記載の電池外装用積層体の成形品を熱融着して形成されたケースを有する二次電池。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000431

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/02(2006.01) i, B32B15/085(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/02, B32B15/085

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2008-210777 A (Toppan Printing Co., Ltd.),<br>11 September 2008 (11.09.2008),<br>entire text<br>& JP 4379543 B & US 2010/0015451 A1<br>& EP 2112703 A1 & WO 2008/093778 A1<br>& CN 101589488 A & KR 10-2009-0115128 A | 1-9                   |
| A         | JP 2003-151513 A (Dainippon Printing Co., Ltd.,<br>Nihon Parkerizing Co., Ltd.),<br>23 May 2003 (23.05.2003),<br>entire text<br>& US 2004/0265688 A1 & EP 1422767 A1<br>& WO 2003/019699 A1                              | 1-9                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 March, 2012 (27.03.12)

Date of mailing of the international search report  
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000431

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2008-159559 A (Youl Chon Chemical Co., Ltd.),<br>10 July 2008 (10.07.2008),<br>entire text<br>& WO 2008/078948 A1 & KR 10-2008-0058823 A<br>& CN 101563221 A                                                            | 1-9                   |
| A         | JP 2007-168184 A (Nippon Steel Materials Co., Ltd.),<br>05 July 2007 (05.07.2007),<br>entire text<br>& US 2009/0029245 A1 & EP 1964667 A1<br>& WO 2007/072604 A1 & KR 10-2008-0084978 A<br>& CA 2634108 A & CN 101331020 A | 1-9                   |
| A         | WO 01/042537 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.),<br>14 June 2001 (14.06.2001),<br>entire text<br>& AU 1735201 A                                                                                                                     | 1-9                   |
| P,A       | JP 2012-9314 A (Nisshin Steel Co., Ltd.),<br>12 January 2012 (12.01.2012),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                                                | 1-9                   |
| P,A       | JP 2011-198557 A (Nisshin Steel Co., Ltd.),<br>06 October 2011 (06.10.2011),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                                              | 1-9                   |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））  
Int.Cl. H01M2/02(2006.01)i, B32B15/085(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/02, B32B15/085

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                              | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2008-210777 A（凸版印刷株式会社）2008.09.11,<br>全文 & JP 4379543 B & US 2010/0015451 A1 & EP 2112703 A1<br>& WO 2008/093778 A1 & CN 101589488 A & KR 10-2009-0115128 A | 1-9            |
| A               | JP 2003-151513 A（大日本印刷株式会社、日本パーカライジング株<br>式会社）2003.05.23,<br>全文 & US 2004/0265688 A1 & EP 1422767 A1 & WO 2003/019699 A1                                       | 1-9            |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

|                                                              |                                                                    |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| * 引用文献のカテゴリー                                                 | の日の後に公表された文献                                                       |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                        | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                     |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |                                                                    |

国際調査を完了した日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 X

4 4 9 0

▲高▼橋 真由

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                         |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                       | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2008-159559 A (ヨウル チョン ケミカル カンパニー, リミテッ<br>ド) 2008. 07. 10,<br>全文 & WO 2008/078948 A1 & KR 10-2008-0058823 A<br>& CN 101563221 A                                     | 1-9            |
| A                     | JP 2007-168184 A (新日鉄マテリアルズ株式会社) 2007. 07. 05,<br>全文 & US 2009/0029245 A1 & EP 1964667 A1 & WO 2007/072604 A1<br>& KR 10-2008-0084978 A & CA 2634108 A & CN 101331020 A | 1-9            |
| A                     | WO 01/042537 A1 (東洋鋼板株式会社) 2001. 06. 14,<br>全文 & AU 1735201 A                                                                                                           | 1-9            |
| P, A                  | JP 2012-9314 A (日新製鋼株式会社) 2012. 01. 12,<br>全文 (ファミリーなし)                                                                                                                 | 1-9            |
| P, A                  | JP 2011-198557 A (日新製鋼株式会社) 2011. 10. 06,<br>全文 (ファミリーなし)                                                                                                               | 1-9            |