



(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 201230449 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100137116

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl.：

H01M2/02 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

C09J123/26 (2006.01)

C09J125/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/14 日本

2010-231560

2011/03/23 日本

2011-064269

2011/04/08 日本

2011-086235

2011/07/20 日本

2011-158848

(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：鈴木昌由 SUZUTA, MASAYOSHI (JP)；軸丸貴支 JIKUMARU, TAKASHI (JP)；

越前秀憲 ECHIZEN, HIDENORI (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：25 項 圖式數：16 共 169 頁

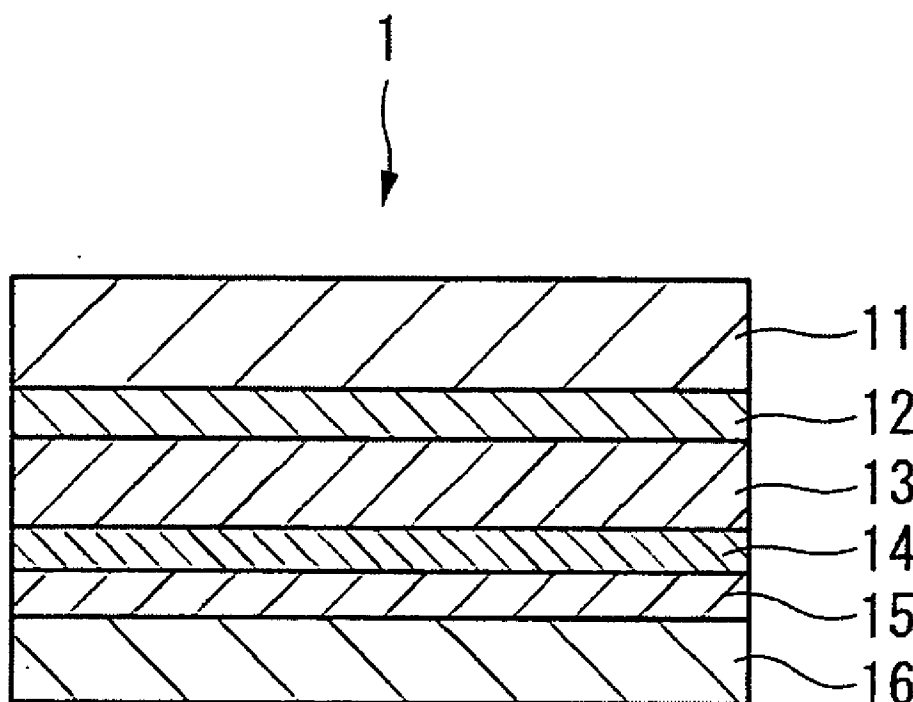
(54)名稱

鋰離子電池用外裝材料

LITHIUM-ION BATTERY EXTERIOR MATERIALS

(57)摘要

一種鋰離子電池用外裝材料，其具備基材層、與在前述基材層的一面上依順序積層的黏著劑層、設有防腐蝕處理層的鋁箔層、黏著性樹脂層，其中前述黏著性樹脂層含有酸改性聚烯烴樹脂、與以分散相尺寸 1nm 以上且低於 1 μ m 分散於前述酸改性聚烯烴樹脂中之相溶系彈性體。



1：鋰離子電池用外裝材料

11：基材層

12：黏著劑層

13：鋁箔層

14：防腐蝕處理層

15：黏著性樹脂層

16：密封劑層



(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 201230449 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100137116

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl.：

H01M2/02 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

C09J123/26 (2006.01)

C09J125/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/14 日本

2010-231560

2011/03/23 日本

2011-064269

2011/04/08 日本

2011-086235

2011/07/20 日本

2011-158848

(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：鈴木昌由 SUZUTA, MASAYOSHI (JP)；軸丸貴支 JIKUMARU, TAKASHI (JP)；

越前秀憲 ECHIZEN, HIDENORI (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：25 項 圖式數：16 共 169 頁

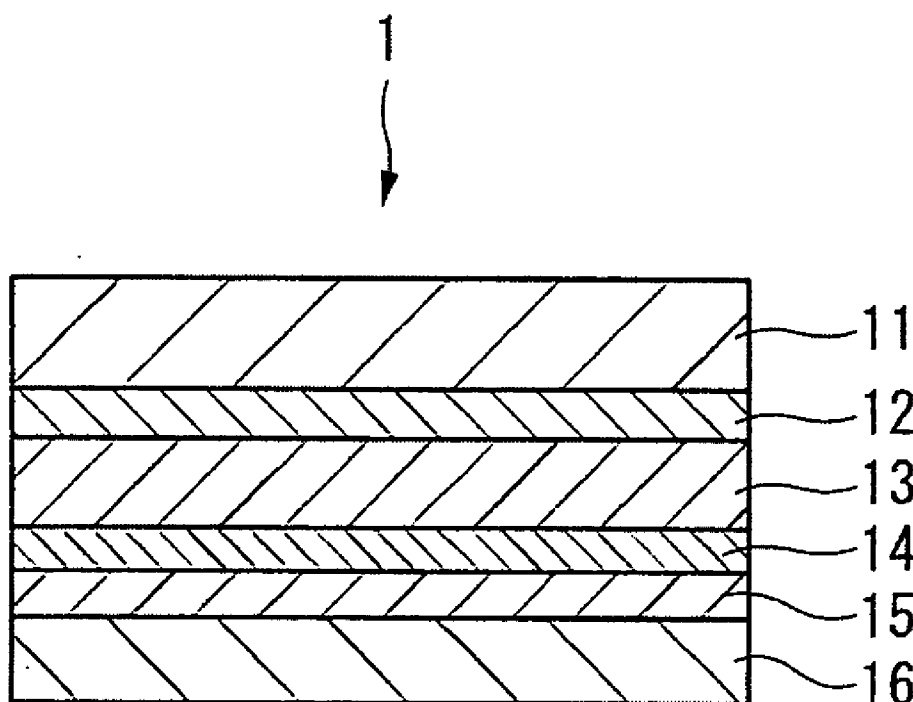
(54)名稱

鋰離子電池用外裝材料

LITHIUM-ION BATTERY EXTERIOR MATERIALS

(57)摘要

一種鋰離子電池用外裝材料，其具備基材層、與在前述基材層的一面上依順序積層的黏著劑層、設有防腐蝕處理層的鋁箔層、黏著性樹脂層，其中前述黏著性樹脂層含有酸改性聚烯烴樹脂、與以分散相尺寸 1nm 以上且低於 1 μ m 分散於前述酸改性聚烯烴樹脂中之相溶系彈性體。



1：鋰離子電池用外裝材料

11：基材層

12：黏著劑層

13：鋁箔層

14：防腐蝕處理層

15：黏著性樹脂層

16：密封劑層

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於鋰離子電池用外裝材料。

本案係以2010年10月14日在日本申請的特願2010-231560號、2011年3月23日在日本申請的特願2011-064269號、2011年4月8日在日本申請的特願2011-086235號、2011年7月20日在日本申請的特願2011-158848號為基礎，主張優先權，在此援用彼等的內容。

【先前技術】

鋰離子電池由於可實現薄型化、輕量化、小型化，而廣泛使用作為個人電腦、攜帶式電話等攜帶式終端機器、攝影機、衛星等之電池。又，對於以混合動力汽車或電動汽車為代表的輸送用機器之應用開發係亦旺盛。於鋰離子電池中，要求一邊活用目前的特徵，一邊大容量化、低價格化等之性能。

作為容納電池單元、電解液等的鋰離子電池用外裝材料(以下亦僅稱「外裝材料」)，以往使用金屬製的罐。然而，從輕量、散熱性高、可自由選擇電池的形狀之優點來看，使用多層積層薄膜當作外裝材料。作為多層積層薄膜，例如可舉出如基材(耐熱性基材)層/第1黏著劑層/鋁箔層/防腐蝕處理層/第2黏著劑層/密封劑(熱熔黏性薄膜)層之構成。使由多層積層薄膜所成的外裝材料成為袋狀，藉由冷軋成形施予深拉加工而成為深拉成形品，在其內部填充由正極/隔板/負極所成的電池單元及電解液，進行熱封而形成鋰離子電池。特別地，深拉成形

品由於深拉深度愈深，愈可增大電容量，而被廣泛使用。

鋰離子電池的電解液係由碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯等的非質子性溶劑、與電解質所構成。作為電解質的鹽，使用 LiPF_6 、 LiBF_4 等的鋰鹽。前述鋰鹽係因水所致的水解反應而產生氫氟酸，導致電池單元的金屬面之腐蝕或多層積層薄膜的各層間之積層強度的降低。因此，在外裝材料的多層積層薄膜中設置鋁箔層，以防止水分由外裝材料的外側滲入電池內。

又，由多層積層薄膜所成的外裝材料，係取決於黏著鋁箔層與密封劑層的黏著劑層之種類，而大致分類為2種類。即，分類為使用乾積層用的黏著劑之乾積層構成、與例如使用如酸改性聚烯烴系樹脂等的熱塑性材料之黏著性樹脂之熱積層構成(專利文獻1)。乾積層構成的外裝材料係廣泛使用於要求成型性、低價格的可攜式機器等之民生用途。乾積層構成所使用的黏著劑係具有酯基或胺甲酸酯基等之對水解沒有充分的耐性(水解性高)之鍵結部。因此，於要求更高可靠性之用途中，使用熱積層構成之外裝材料。即，熱積層構成的外裝材料係廣泛使用於要求更高可靠性之電動汽車、衛星、潛水艇、電動自行車等之大型用途。

具體地，於電動汽車(EV)、混合動力型電動汽車(HEV)等的汽車領域、太陽能電池或蓄積風力發電等所製造的電力之電雙層電容器(EDLC)、或具有二次電池與電

容器這兩者的特性之鋰離子電容器(LIC)等的蓄電領域等大型二次電池/電容器市場中，當然要求電池的性能，而且要求更優異的長期安定性(10~30年)。因此，於如此的用途中，使用熱積層構成的外裝材料。

前述汽車領域或蓄電領域所使用的鋰離子電池，由於要求特別大的電容量，故必須特別加大多層積層薄膜的深拉深度，要求優異的深拉成形性。作為提高深拉成形性的外裝材料，已知使用具有特定物性值的薄膜基材當作外層的基材之外裝材料(例如專利文獻2、3)。然而，即便使用如此的外裝材料，當加深深拉成形品的深拉深度時，電池內的電極與鋁箔層之絕緣會變不充分。

以下，根據第3圖所例示的外裝材料110，具體地說明。外裝材料110係由基材層/黏著劑層/鋁箔層/防腐蝕處理層/黏著性樹脂層/密封劑層所積層而成的外裝材料。第3圖中，方便上以基材層/黏著劑層/鋁箔層/防腐蝕處理層的第1積層部分111、與黏著性樹脂層/密封劑層的第2積層部分112的2層來顯示。此外裝材料110的深拉成形係使密封劑層側成為內側而進行，形成凹部113。此時，尤其在凹部113的角落部附近之區域a中，外裝材料110係展延而壁厚變薄。因此，第2積層部分112的黏著性樹脂層與密封劑層之厚度係變非常薄，在形成電池之際，第1積層部分111中的鋁箔層與電池內的電極之絕緣會變不充分。

又，前述汽車領域或蓄電領域所使用的鋰離子電池，由於以高電流放電，故電極與取出電力用的導出電池

外之電極接頭係非常大。因此，使用外裝材料110經深拉成形所成的深拉成形品之鋰離子電池，如第4圖所示，在該電池的周緣部之外裝材料110與電極接頭120之接著部分中，藉由熱封進行黏著時，電極接頭120的附近部分之黏著性樹脂層與密封劑層係熱流動而容易變薄，電極接頭120與外裝材料110中的鋁箔層之絕緣會變不充分。

另一方面，於鋰離子電池的周緣部中，在經深拉成形而外裝材料彼此被熱封的熱封口部分，水分容易自該密封端面114(第4圖)的黏著性樹脂層與密封劑層滲入電池內。因此，為了防止鋰鹽的水解而提高長期可靠性，要求將黏著性樹脂層與密封劑層減薄，而提高密封端面114的防濕性。然而，為了提高防濕性，若將黏著性樹脂層或密封劑層減薄，則如前述，電絕緣性降低。因此，使密封端面114的防濕性、與外裝材料的鋁箔層與電極及電極接頭之電絕緣性並存係困難。

又，作為外裝材料，例如亦已知由基材層/黏著劑層/鋁箔層/防腐蝕處理層/黏著性樹脂層所積層而成的外裝材料，即在鋁箔層的設置黏著性樹脂層之側不設置密封劑層之外裝材料。此時，如第5圖所示，於將不具有密封劑層而最內層為黏著性樹脂層的外裝材料110A深拉成形以形成鋰離子電池中，電池的周緣部的外裝材料110A與電極接頭120之黏著，係經由具有金屬黏著性的薄膜130來進行。即使於如此不具有密封劑層的外裝材料之情況，也發生與前述外裝材料110之情況同樣的問題。

作為使用採用多層積層薄膜(積層型)的外裝材料之

鋰離子電池的形態，於將由正極、隔板、負極、電解液以及引線及接頭密封劑所構成的接頭等之電池內容物密封的形態中，有提案以下2種類的包裝形體。

(i)使用外裝材料來形成小袋(pouch)，收納電池內容物之小袋型。

(ii)將外裝材料冷軋成型以形成凹部，於所形成的凹部內收納電池內容物之壓花型。

於壓花型的包裝形體中，為了更有效率地將電池內容物包裝於內，亦採用在所貼合的外裝材料之兩側形成凹部，增加收納體積而增加電池容量之形態。例如可舉出如第11圖中所示，於具有藉由冷軋成型而形成的凹部111a之2片外裝材料110a的凹部111a內，收納正極、隔板、負極、電解液，藉由熱封以夾入由引線121a及接頭密封劑122a所成的接頭120a，形成熱封部112a而密封之鋰離子電池101a。

於前述(i)、(ii)的形態中，如第11圖所例示之鋰離子電池101a，以面對外裝材料110a的密封劑層而夾入接頭120a的狀態，將外裝材料110a的端部熱封而進行密封。熱封係被溫度、壓力、時間的三個條件所控制。一般地若在高溫進行熱封，則可縮短密封時間，惟若溫度過高，則預料會發生樹脂的降解等之不良狀況。若壓力過低，則所熔黏的樹脂之絡合變少，容易發生界面剝離，剝離強度降低。若壓力過高，則熱封部112a進行薄膜化而剝離強度降低。此外，由於自熱封部112a所壓出的樹脂而形成樹脂積留，在熱封部112a的周邊發生應變(畸變)

，於應變發生的部分變容易施加局部的荷重，剝離強度降低，或在密封劑層間以外變容易發生剝離。又，短時間的熱封雖然在作業性、成本方面有利，但若考慮充分的密封性，則必須一定時間以上的熱封。

另一方面，鋰離子電池101a所一般使用的 LiPF_6 等電解質，由於因水解而產生氫氟酸，引起電池特性的劣化，故必須減少來自熱封後的密封端面113a之水分透過量。對於來自密封端面113a的水分透過性，外裝材料110a的熱封部112a之物性係大幅影響。若減薄外裝材料110a的熱封部112a之膜厚，則可減低來自密封端面113a的水分透過量。然而，外裝材料110a的熱封部112a之物性，亦大幅影響接頭120a的引線121a與外裝材料110a的鋁箔之絕緣性。即，若減薄熱封部112a的膜厚，則由於外裝材料110a的鋁箔層與接頭120a間之距離接近，故鋁箔層與接頭120a的絕緣性之確保變困難。又，由於樹脂積留的發生，在熱封部112a周邊的密封劑層之界面發生應變，亦有剝離強度降低之虞。

作為使水分透過量減低之方法，已知藉由延伸以促進密封劑層等的分子配向，而提高障壁性之方法。然而，使延伸的方法會發生熱封特性的降低、成型性的降低等問題。

又，專利文獻4中顯示，作為減低來自密封端面的水分透過量，防止氫氟酸所致的鋁箔層之腐蝕的外裝材料，在鋁箔層與密封劑層之間形成的由熱塑性樹脂所成的黏著性樹脂層內，分散有羧酸金屬鹽、金屬氧化物、或

水滑石類、硫酸鎂等的無機物質之外裝材料。於此外裝材料中，所分散的物質係得到效果為吸收自密封端面所滲入的水分，或捕捉氫氟酸等。

然而，專利文獻4的外裝材料雖然可期待一時的效果，但持續長期間的效果係困難，亦考慮必須在乾燥環境下的保管等之問題。又，為了得到充分的效果，必須使前述物質以一定量以上進行分散，故使外裝材料的厚度成為 $100\mu\text{m}$ 以下者係變困難。再者，由於所分散的物質，而阻礙熱塑性樹脂的結晶化等之影響，亦有水分透過量增大之虞。

再者，所謂的鋰離子電池，亦稱為鋰二次電池，包含電解質中由固體高分子、凝膠狀高分子、液體等所構成，藉由鋰離子進行移動，而產生電動勢的電池，正極、負極活性物質係由高分子聚合物所構成者。

近年來，作為個人電腦或攜帶式電話等的攜帶式終端機器等所用之電池，可薄型化、輕量化、小型化的鋰離子電池係盛行地出現在市場上，在身旁存在。又，尤其在最近，對於以混合動力汽車或電動汽車為代表之輸送用機器之開發係旺盛，要求一邊活用目前的特徵，一邊大型化、大容量化、低價格化等性能。

鋰離子電池的電解液係由碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯等的非質子性溶劑與電解質所構成。又，作為電解質的鋰鹽，使用 LiPF_6 、 LiBF_4 等的鹽。然而，此等鋰鹽由於與水分的水解反應而產生氫氟酸，會引起金屬面的腐蝕或多層薄膜

的各層間之積層強度的降低。因此，以防止水分的滲入為目的，藉由在多層薄膜的一部分使用鋁箔，而遮斷來自多層積層薄膜的表面之水分滲入。

如此的多層積層薄膜一般的構成為在鋁箔層的第1面(一側之面)上隔著黏著劑層而積層密封劑層，在第2面(另一側之面)上隔著黏著劑層而積層基材層。作為黏著劑層，大致分類為由乾積層用黏著性樹脂層所成的乾積層構成、與由熱塑性材料所成的熱積層構成之2種類。乾積層品之黏著劑由於具有酯基或胺甲酸酯基等水解性高的鍵結部，故容易發生氫氟酸所致的水解反應。因此，於要求高可靠性的用途中，使用熱積層構成。

又，近年來，如電動汽車(EV)或混合動力型電動汽車(HEV)，在進行僅以二次電池、或併用汽油與二次電池的汽車之開發的汽車業界，或在進行太陽能電池或蓄積風力發電等所製造的電力用之電雙層電容器(EDLC)或具有二次電池與電容器這兩者的特性之鋰離子電容器(LIC)等之開發的蓄電業界等之大型二次電/電容器市場中，於當然要求電池的性能，而且更要求安全性或長期安定性(10~30年)的用途中，使用可確保上述高可靠性的熱積層構成。

作為如此的車載用途或蓄電用途中所用的鋰電池，從提高其電容量的需求來看，於多層積層薄膜中，要求進一步的深拉成形性。再者，若為車載用途，則預料會在高溫地區使用，再者，若考慮在引擎周圍設置電池，則亦要求在相當高溫的範圍之耐熱性。

於如此的背景中，在多層積層薄膜的性能課題之一個中，有深拉成形深度。如上述，作為鋰電池外裝材料，深拉深度對於電容量來說係非常重要。然而，另一方面，深拉成形品係如第13圖中所示，在成形角落部D，由原本的壁厚變成相當薄的狀態。因此，意味於成形角落部D中，內層的密封劑層係藉由延伸而施加應變，沿著成形部位發生白濁現象、白化。此係因為密封劑層或黏著性樹脂中所用的馬來酸酐改性聚烯烴樹脂之結晶化、與深拉成形所致的應變之影響，而在結晶部與非晶部之界面等發生微裂紋，其由於光的散射到而看起來白的現象，稱為空隙開裂現象。此白化現象亦成為擔心與鋁箔的絕緣性之主要因素的一個。

特別地，於熱積層構成中的多層積層薄膜之內層側，作為一般地與熱積層構成所用的鋁箔接觸的薄膜層，使用經由馬來酸酐所接枝改性的酸改性聚烯烴系樹脂之情況係多。經由馬來酸酐所接枝改性的酸改性聚烯烴樹脂，特別對於與金屬箔的黏著，為了利用馬來酸酐的官能基之化學黏著，加上緩和該鋁箔與經由馬來酸酐所接枝改性的聚烯烴系樹脂之界面的剝離時所發生的應力，故摻合非相溶系彈性體，施予物理黏著的改善。於此經由馬來酸酐所接枝改性的聚烯烴中所分散的非相溶系彈性體，係形成以微米等級分散的海島構造，由於形成清晰的界面(第14圖)，特別因深拉成形時的應變，而在此界面發生微裂紋，與白化現象有關聯。

作為另一個課題，亦可舉出上述耐熱性的提高。此

處所言的耐熱性，可舉出多層積層薄膜的熱封強度。一般地，鋰電池的情況係在重複充放電循環或作業環境溫度及濕度中，電解液劣化，產生分解氣體成分。此時，隨著所發生的氣體而導致內壓的上升，要求多層積層薄膜的熱封部之熱封強度(封口強度)。惟，多層積層薄膜型的鋰離子電池用外裝材料亦具有特徵為：當在高溫環境下隨著電解液的劣化而發生氣體，導致內壓上升時，在高溫環境下保管的鋰離子電池用外裝材料之積層強度降低，利用該強度降低，去除隨著內壓上升而產生的氣體之機構。因此，不能一概地將高溫環境下的積層強度之降低說是擔心的項目，上述的車載用途的環境係與一般民生用途不同，由於在頗過苛的環境之狀態下，電池必須作動，故耐熱性必須比民生用途還佳。

作為鋰離子電池用外裝材料，為了提高深拉成形性，外層薄膜基材的物性所規定的先前技術文獻、或使用熱積層構成的先前技術文獻等係有多數揭示。然而，沒有看到記載有在上述成形白化及耐熱性的提高之點的改善內容之明細。

根據以上的內容，對於今後期待普及的車載用途或蓄電用途之要求長期可靠性的用途，必須改善冷軋成形時的白化現象。

作為個人電腦、攜帶式電話等的攜帶式終端裝置、攝影機等中所使用的民生用途之二次電池，雖然高能量但可能超薄型化、小型化的鋰離子二次電池(以下稱為「鋰電池」)係旺盛地開發著。作為鋰電池所用的鋰離子電

池用外裝材料，使用將多層構成的積層薄膜藉由冷軋成型(深拉成型)進行深拉而成的成型品。作為多層構成的積層薄膜，例如有具有耐熱性的基材層/鋁箔層/密封劑(熱熔黏性薄膜)層之構成。又，使用如此積層薄膜的外裝材料，由於不僅電池形狀的自由度而且輕量、散熱性高、更低成本，故對近年發展顯著、環境負荷小的混合動力車、電動汽車之電池的適用亦被嘗試。

使用積層薄膜型的外裝材料之鋰電池，係在上述深拉成型品中，收納作為電池本體部分的正極材、負極材及隔板，連同非質子性溶劑(碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯等)溶解在鋰鹽中而成的電解液、或由含浸此電解液的聚合物凝膠所成的電解質層，藉由熱封進行熱封口而形成。

前述電解液係對於密封劑層的滲透性高。因此，所滲透的電解液係使鋁箔層與密封劑層間的積層強度降低，最後電解液會漏出。又，由於電解質的 LiPF_6 、 LiBF_4 等鋰鹽係藉由水解反應而產生氫氟酸，故導致金屬面的腐蝕、積層薄膜的各層間之積層強度的降低。因此，例如專利文獻5~7中，揭示對於電解液或氫氟酸具有耐性，不易發生脫層的外裝材料。

又，於以乾積層法所製作的外裝材料中，所使用的胺基甲酸酯系黏著劑會被電解液所膨潤，而造成脫層。專利文獻8中顯示藉由使用具有耐電解液性的胺基甲酸酯系黏著劑之乾積層法，可製作能抑制脫層的外裝材料。然而，於要求特別高的可靠性之大型用途中，使用藉

由熱積層法所製作的外裝材料。

大型用途所用的鋰電池，由於要求特別優異的可靠性、長期安定性，故此鋰電池所用的外裝材料之要求機能亦高。以往，由於電解質的鋰鹽之水解而產生氫氟酸，故作為外裝材料的評價方法，幾乎不進行使用水的評價。然而，當為大型用途的鋰電池時，所使用的環境與民生用途比較下係更過於苛刻。因此，亦檢討必須評價因過度吸濕而氫氟酸發生量增加，導致鋁箔腐蝕，發生脫層。基於如此的觀點，作為外裝材料的評價方法，評價耐水性及耐氫氟酸性的情況係正在增加。於對外裝材料進行電解液評價時，通常將薄長方形的外裝材料樣品(例如耐熱性基材層/鋁箔層/熱熔黏性薄膜層)在電解液中以85℃施予浸漬處理，確認有無脫層。再者，亦有提案兼任該評價的處理及耐水性評價，在電解液中浸漬處理後進行水洗，而且進行水浸漬處理之方法。更且，亦有在預先滴下相當於數千ppm的水之電解液中，以85℃進行浸漬處理，於產生過剩的氫氟酸之狀況下進行評價之促進試驗。

作為賦予此等耐性(耐電解液性、耐水性、耐氫氟酸性)的最有效果的方法，已知對鋁箔施予化成處理之方法。作為化成處理，例如可舉出鉻酸鹽處理。例如，專利文獻9中揭示塗布型鉻酸鹽處理、或浸漬法所致的鉻酸鹽處理等許多的鉻酸鹽處理。以如此鉻酸鹽處理為代表的化成處理，係與民生用途或大型用途無關而被檢討。又，近年來，考慮鉻化合物對環境方面的影響，檢討不使

用鉻化合物而進行鋁箔層的防腐蝕處理之方法。例如，專利文獻10中顯示不使用鉻化合物，而賦予耐電解性、耐氫氟酸性、耐水性之外裝材料。

另一方面，對於外裝材料，要求優異的成型性。即，由於在鋰電池內如何地收容電池單元、電解液者係決定能量密度，為了更增多彼等的收容量，要求在將外裝材料形成電池形狀時，可更加深成型深度。

外裝材料的成型一般係藉由模具來深拉成型而進行，此時成型深度若過深，則在成型所延伸的部分發生裂紋或針孔，喪失作為電池的可靠性。因此，如何不損害可靠性而可加深成型深度者係重要。

特別地，於電動汽車等的大型用途中，從取出大電流的電池性能面來看，迫切希望能提高能量密度，但另一方面，亦同時要求特別優異的可靠性、長期保存安定性。

熱積層構成的外裝材料，即使於大型用途中也可賦予充分的耐電解液性，但另一方面，對於冷軋成型難以得到充分的成型性。因此，尤其成型側面部或角落部的深拉部分，係因冷軋成型時的應變，而在外裝材料的密封劑層中產生微細的裂紋，容易白化。於最差的情況，此微細的裂紋彼此係密集，密封劑層本身斷裂，更且亦有伴隨鋁箔或耐熱性基材的斷裂之虞。如此地，於冷軋成型中，在外裝材料發生白化現象者，茲認為是外裝材料本身的斷裂之預兆。因此，重要的是當然可抑制冷軋成型的外裝材料之斷裂，而且即使加深成型深度，也可

抑制白化現象。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]特開2001-202927號公報

[專利文獻2]特開2006-228653號公報

[專利文獻3]特開2006-236938號公報

[專利文獻4]特開平11-086808號公報

[專利文獻5]特開2001-243928號公報

[專利文獻6]特開2004-42477號公報

[專利文獻7]特開2004-142302號公報

[專利文獻8]特開2002-187233號公報

[專利文獻9]特開2002-144479號公報

[專利文獻10]特開2007-280923號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

本發明之第1目的在於提供具有耐電壓高的黏著性樹脂層，可使優異的防濕性與電絕緣性並存之鋰離子電池用外裝材料。

本發明之第2目的在於提供可抑制熱封時的樹脂流動所致的熱封部周邊之界面應變，可得到充分的剝離強度，而且可將來自密封端面的水分透過量長期間穩定地減低之鋰離子電池用外裝材料。

本發明之第3目的在於提供成形白化及耐熱密封性優異之鋰離子電池用外裝材料。

本發明之第4目的在於提供耐電解液性等的耐性優

異，而且在冷軋成型中可抑制白化現象的發生之具有優異成型性的鋰離子電池用外裝材料。

[解決問題的手段]

本發明為了解決前述問題，採用以下的構成。

(1)一種鋰離子電池用外裝材料，其具備基材層、與在前述基材層的一面上依順序積層的黏著劑層、設有防腐蝕處理層的鋁箔層、黏著性樹脂層，其中前述黏著性樹脂層含有酸改性聚烯烴樹脂、與以分散相尺寸 1nm 以上且低於 $1\mu\text{m}$ 分散於前述酸改性聚烯烴樹脂中之相溶系彈性體。

(2)於前述(1)中，前述黏著性樹脂層可含有以分散相尺寸 $1\mu\text{m}$ 以上且低於 $1000\mu\text{m}$ 分散於前述酸改性聚烯烴樹脂中之非相溶系彈性體。

(3)於前述(1)或(2)中，相對於前述黏著性樹脂層的 100 質量％而言，前述相溶系彈性體之含量可為 $1\sim 50$ 質量％。

(4)於前述(1)~(3)中，由前述黏著性樹脂層、與在前述黏著性樹脂層之與前述基材層的相反側所設置的密封劑層所成之熱塑性樹脂層的熱處理後之雙折射率的絕對值可為 0.002 以下，而且結晶化度可為 60% 以下。

(5)於前述(1)~(4)中，前述黏著性樹脂層之以JIS-C2110規定的「固體電絕緣材料之絕緣耐力的試驗方法」所測定的耐電壓可為 $0.04\text{kV}/\mu\text{m}$ 以上。

(6)於前述(1)~(5)中，前述黏著性樹脂層、與在前述黏著性樹脂層之相反側所設置的密封劑層之積層部分係

滿足下述條件(1)及(2)：

(1)差示掃描熱量測定中的熔解熱量 ΔH 為15~80J/g，而且熔解溫度 T_m 為130~170℃，

(2)在比前述密封劑層與前述黏著性樹脂層的積層部分之熔解溫度 T_m 還高30℃的溫度之剪切速度 1×10^{-2} /秒下的熔融黏度 η 為1000~7000Pa·s。

(7)於前述(1)~(6)中，將依順序積層前述基材層、前述黏著劑層、前述鋁層與前述黏著性樹脂層而成的鋁積層材之15mm寬的試驗片延伸150%時，前述鋁積層材之前述黏著性樹脂層側的延伸前後之明亮度差 ΔL^* 為25以下，以延伸前的明亮度為 L^*1 ，延伸後的明亮度為 L^*2 時，前述明亮度差 $\Delta L^* = L^*2 - L^*1$ 。

(8)於前述(1)~(7)中，前述酸改性聚烯烴樹脂係可為以選自由不飽和羧酸、不飽和羧酸的酸酐、與不飽和羧酸的酯所組成之群組中的1種以上之不飽和羧酸衍生物成分所接枝改性之樹脂。

(9)於前述(1)~(8)中，前述相溶系彈性體係可為選自由苯乙烯系熱塑性彈性體、氫化苯乙烯系熱塑性彈性體、與丙烯- α 烯烴共聚物彈性體所組成之群組中的1種以上，且以分散相尺寸1~200nm進行分散。

(10)於前述(1)~(9)中，在與前述黏著性樹脂層的相反側所設置的密封劑層係由聚烯烴系樹脂所構成，前述聚烯烴系樹脂及前述酸改性聚烯烴系樹脂亦可含有選自由無規聚丙烯、均聚丙烯與嵌段聚丙烯所組成之群組中的1種以上。

(11)於前述(1)~(10)中，前述酸改性聚烯烴系樹脂亦可為馬來酸酐改性聚烯烴系樹脂。

(12)於前述(1)~(11)中，在前述黏著性樹脂層中，苯乙烯系彈性體及烯烴系彈性體中的至少一者係可以奈米尺寸分散。

(13)於前述(1)~(12)中，前述基材層係可具有二軸延伸聚酯薄膜及二軸延伸聚醯胺薄膜中的至少一者。

(14)於前述(1)~(13)中，在前述基材層之與積層前述鋁箔層的面之相反側的表面上，可具有保護層。

(15)於前述(1)~(14)中，在前述基材層與前述鋁箔層之間，可具有成型改良層。

(16)於前述(7)~(15)，以前述鋁積層材的黏著性樹脂層側為內層，將前述內層的側面彼此熱封時的熱封強度，於100℃環境下係可為30N/15mm以上。

(17)於前述(1)~(16)中，在前述鋁層之與前述黏著性樹脂層接觸之側，可設置前述防腐蝕處理層。

(18)於前述(1)~(17)中，前述相溶系彈性體係由結晶性聚烯烴鏈段與非晶性聚烯烴鏈段所構成之具有微相分離構造的聚烯烴系彈性體，其含量可為5~50重量%。

(19)於前述(1)~(17)中，前述相溶系彈性體係苯乙烯系彈性體或氫化苯乙烯系彈性體，其含量可為5~30重量%。

(20)於前述(1)~(18)中，前述酸改性聚烯烴樹脂係酸改性聚丙烯，前述相溶系彈性體可為丙烯系彈性體。

(21)於前述(1)~(20)中，前述酸改性聚烯烴樹脂係酸

改性聚丙烯，也可為由苯乙烯與丁二烯所成的嵌段共聚物之氫化物、由苯乙烯與異戊二烯所成的嵌段共聚物之氫化物。

(22)於前述(1)~(21)中，在前述酸改性聚烯烴樹脂中，亦可摻合有分散相尺寸 $1\sim 50\mu\text{m}$ 之非相溶系的聚烯烴系彈性體成分。

(23)於前述(1)~(22)中，在前述防腐蝕處理層中，可含有具有能與對前述酸改性聚烯烴樹脂接枝改性的不飽和羧酸衍生物成分反應之官能基的聚合物x。

(24)於前述(23)中，前述聚合物x係可為陽離子性聚合物。

(25)於前述(24)中，前述陽離子性聚合物係可為選自聚乙烯亞胺、由聚乙烯亞胺與具有羧酸的聚合物所成之離子高分子錯合物、在丙烯酸主骨架接枝有一級胺的一級胺接枝丙烯酸樹脂、聚烯丙胺或其衍生物、與胺基苯酚所組成之群組中的1種以上。

[發明的效果]

本發明的一態樣之鋰離子電池用外裝材料係具有耐電壓高的黏著性樹脂層，可使優異的防濕性與電絕緣性並存。

本發明的一態樣之鋰離子電池用外裝材料，係可抑制熱封時的樹脂流動所致的熱封部周邊之界面應變，而得到充分的剝離強度，可長期間穩定地減低來自密封端面的水分透過量。

依照本發明的一態樣，可提供一種鋰離子電池外裝

材料，其係至少依順序積層作為最外層的基材薄膜層、黏著劑層、鋁層與黏著性樹脂層而成之鋰離子電池外裝材料，其中藉由在黏著性樹脂層中添加氫化苯乙烯系熱塑性彈性體或聚烯烴系彈性體，而在深拉成形時的耐白化性優異。

本發明的一態樣之鋰離子電池用外裝材料，係耐電解液性等的耐性優異，具有在冷軋成型中可抑制白化現象的發生之優異成型性。

【實施方式】

[實施發明的形態]

< 第1實施形態 >

以下，詳細說明本發明的外裝材料之第1實施形態。第1圖係顯示本發明的第1實施形態之外裝材料的一例之外裝材料1的截面圖。第2圖係顯示本發明的第1實施形態之外裝材料的另一例之外裝材料2的截面圖。

外裝材料1係如第1圖所示，在基材層11的第1面(一側之面)上依順序積層黏著劑層12、鋁箔層13、防腐蝕處理層14、黏著性樹脂層15及密封劑層16。外裝材料2除了不設置密封劑層16以外，係與外裝材料1相同。即，外裝材料2係如第2圖所示，在基材層11的第1面(一側之面)上依順序積層黏著劑層12、鋁箔層13、防腐蝕處理層14及黏著性樹脂層15。

[黏著性樹脂層]

外裝材料1、2中的黏著性樹脂層15含有酸改性聚烯烴樹脂、與以分散相尺寸1nm以上且低於1 μ m分散於前述

酸改性聚烯烴樹脂中之相溶系彈性體。

前述酸改性聚烯烴樹脂係藉由不飽和羧酸、不飽和羧酸的酸酐、不飽和羧酸的酯中的任一個成分(以下亦將此等彙總稱為「不飽和羧酸衍生物成分」)，將聚烯烴樹脂接枝改性之樹脂。前述酸改性聚烯烴樹脂係利用經接枝聚合的不飽和羧酸衍生物成分所具有的與各種金屬或具有各種官能基的聚合物之反應性，而展現黏著性。

所謂的聚烯烴樹脂，可舉出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯- α 烯烴共聚物、均、嵌段或無規聚丙烯、丙烯- α 烯烴共聚物等的聚烯烴樹脂等。

作為不飽和羧酸，可舉出丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸、伊康酸、檸康酸、四氫苯二甲酸、雙環[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二羧酸等。

作為不飽和羧酸的酐，可舉出馬來酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐、四氫苯二甲酸酐、雙環[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二羧酸酐等。

作為不飽和羧酸的酯，可舉出丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、馬來酸二甲酯、馬來酸單甲酯、富馬酸二乙酯、伊康酸二甲酯、檸康酸二乙酯、四氫苯二甲酸酐二甲酯、雙環[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二羧酸二甲酯等。

前述酸改性聚烯烴樹脂係藉由在自由基引發劑的存在下，使前述不飽和羧酸衍生物成分對前述聚烯烴樹脂進行接枝聚合(接枝改性)而得。

接枝聚合的不飽和羧酸衍生物成分之比例，相對於

聚烯烴樹脂 100 質量份而言，較佳為 0.2~100 質量份。

反應溫度較佳為 50~250℃，更佳為 60~200℃。

反應時間係可按照製造方法來適宜設定，例如當為二軸擠壓機所致的熔融接枝反應時，在擠壓機的滯留時間內，具體地較佳為 2 分鐘~30 分鐘，更佳為 5~10 分鐘。

再者，接枝改性亦可在常壓、加壓的任一條件下實施。

作為接枝改性所使用的自由基引發劑，可舉出有機過氧化物。例如，可舉出烷基過氧化物、芳基過氧化物、醯基過氧化物、酮過氧化物、過氧縮酮、過氧碳酸酯、過氧酯、過氧化氫等。此等有機過氧化物係可按照反應溫度與反應時間來適宜選擇。例如，當為二軸擠壓機所致的熔融接枝反應時，較佳為烷基過氧化物、過氧縮酮、過氧酯，更佳為二第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二第三丁基過氧-己炔-3、二異丙苯基過氧化物。

作為酸改性聚烯烴樹脂，較佳為聚烯烴樹脂經馬來酸酐所接枝改性之樹脂。具體地，可舉出三井化學製 Admer(商品名)、三菱化學製 Modic(商品名)、日本聚乙烯製 Adotecs(商品名)等。

前述相溶系彈性體具有微相分離構造。

所謂的微相分離構造，就是(1)相溶系彈性體中的分散相(柔軟性成分或拘束成分中的任一者)成為橢圓近似時的最大直徑(d_1)為 1~200nm，或(2)分散相(柔軟性成分或拘束成分中的任一者)疇域的最大直徑(d_1)、與和此最大直徑呈正交的直徑之最大值(d_2)之比(d_1/d_2)係成為 20

以上的棒狀，而且前述最大值(d_2)為1~200nm，或(3)柔軟性成分與拘束成分中的任一者為分散相或成為無法判別的層狀之疊層構造，至少一者之層的厚度為1~200nm的構造。

相溶系彈性體中的微相分離構造之確認，例如係如以下地進行。

將相溶系彈性體壓片成形，而成為0.5mm見方的小片，藉由鈳酸(RuO_4)進行染色。使用具備鑽石刀的超微切片機(REICHERT S、REICHERT TCS等)，將此作成膜厚約100nm的超薄切片。其次，於此超薄切片上蒸鍍碳，用透射型電子顯微鏡來觀察。觀察地方係隨意選擇至少5個地方，用1萬倍、5萬倍、15萬倍的倍率進行觀察。於該情況下，進行前述(1)之作為橢圓近似時，在藉由透射型電子顯微鏡以1萬倍至15萬倍的觀察視野中，使用Image-Pro Plus軟體，藉由選擇Axis-major，使分散相(柔軟性成分或拘束成分中的任一者)近似同面積且一次及二次力矩相等的橢圓，將其長軸當作最大直徑(d_1)。

前述相溶系彈性體若存在於前述酸改性聚烯烴樹脂中，則以分散相尺寸1nm以上且低於1 μm 進行分散。前述相溶系彈性體之分散相尺寸，從電絕緣性之點來看，較佳為1nm以上200nm以下。

再者，本發明的實施形態中之酸改性聚烯烴樹脂中的彈性體之分散相尺寸，當將分散相視為圓形時係其直徑，當可作為橢圓近似時係其最大直徑，當為棒狀時係縱橫比的長軸之最大直徑，當為層狀的疊層構造時係該

層的厚度。

此酸改性聚烯烴樹脂中之相溶系彈性體之分散相尺寸，例如可藉由在前述相溶系彈性體之微相分離構造的確證方法中，代替將相溶系彈性體壓片成形，以將酸改性聚烯烴樹脂與相溶系彈性體之混合物壓片成形的方法來確證。

作為前述相溶系彈性體，較佳為苯乙烯系熱塑性彈性體、氫化苯乙烯系熱塑性彈性體、丙烯- α 烯烴共聚物彈性體，從電絕緣性之點來看，更佳為丙烯- α 烯烴共聚物彈性體、氫化苯乙烯系熱塑性彈性體。前述相溶系彈性體係可使用單獨1種，也可併用2種以上。

作為苯乙烯系熱塑性彈性體，例如可舉出具有來自苯乙烯的構造單位、與來自由乙烯、丙烯、丁烯等的 α 烯烴所選出的1種以上之構造單位的AB型、ABA型等嵌段共聚物。具體地，可舉出苯乙烯-乙烯·丁烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯·丙烯-苯乙烯共聚物等。

作為氫化苯乙烯系熱塑性彈性體，例如可舉出藉由將前述苯乙烯系熱塑性彈性體氫化而還原的彈性體。

於氫化苯乙烯系熱塑性彈性體中，來自苯乙烯的不加有氫之構造單位的含量較佳為1~20質量%，更佳為5~15質量%。前述含量若為1質量%以上，則對於電解液的耐性升高。前述含量若為20質量%以下，則與酸改性聚烯烴樹脂的相溶性升高，容易形成微相分離構造。

作為氫化苯乙烯系熱塑性彈性體的市售品，可舉出AK彈性體製Tuftec(商品名)、KURARAY製Septon/Hybrar

(商品名)、JSR製 Dynaron(商品名)、住友化學製 Espolex(商品名)、KRATON POLYMER製 Kraton G(商品名)等。

作為丙烯- α 烯烴共聚物彈性體，較佳為具有來自丙烯的構造單位、與來自由碳數2~20的 α 烯烴(丙烯以外)中選出之1種以上的構造單位，而且前述來自丙烯的構造單位之比例為51莫耳%以上之共聚物彈性體。

作為丙烯- α 烯烴共聚物彈性體的市售品，可舉出三井化學製 Notio(商品名)、住友化學製 Tafcelene(商品名)、JSR製 Dynaron(商品名)等。

前述相溶系彈性體只要是以分散相尺寸1nm以上且低於1 μ m進行分散，可形成微相分離構造之彈性體，則不限定於前述苯乙烯系熱塑性彈性體、氫化苯乙烯系熱塑性彈性體、丙烯- α 烯烴共聚物彈性體。例如，亦可使用特開2003-321582號公報中記載的前述丙烯- α 烯烴共聚物彈性體以外之彈性體。

於黏著性樹脂層15中，較佳為前述相溶系彈性體係由苯乙烯系熱塑性彈性體、氫化苯乙烯系熱塑性彈性體及丙烯- α 烯烴共聚物彈性體所組成之群組中所選出的1種以上所構成，此相溶系彈性體係以分散相尺寸1~200nm進行分散。

黏著性樹脂層15除了含有前述相溶系彈性體，還可含有具有巨相分離構造，在前述酸改性聚烯烴樹脂中以分散相尺寸1 μ m以上且低於1mm分散之非相溶系彈性體。藉此，在將黏著性樹脂積層時所發生的殘留應力係被解放，而提高黏彈性的黏著性。

所謂的巨相分離構造，就是表示彈性體中的分散相(柔軟性成分或拘束成分中的任一者)形成比前述微相分離構造還大的海島構造之構造。

作為非相溶系彈性體，較佳為使乙烯及丙烯中的至少一者、與選自由1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯及4-甲基-1-戊烯所組成之群組中的 α -烯烴之1種以上進行共聚合而成之聚烯烴系熱塑性彈性體。

作為非相溶系彈性體的市售品，可舉出三井化學製Tafmer(商品名)、三菱化學製Zelas(商品名)、MONTELL製Catalloy(商品名)等。

酸改性聚烯烴樹脂中的非相溶系彈性體之分散相尺寸較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。非相溶系彈性體的分散相尺寸若為 $1\mu\text{m}$ 以上，則提高黏彈性的黏著性。非相溶系彈性體的分散相尺寸若為 $50\mu\text{m}$ 以下，則提高黏著性樹脂的積層適合性(加工性)，同時亦提高所形成的黏著性樹脂層15之物理強度。

非相溶系彈性體中的巨相分離構造、及酸改性聚烯烴樹脂中的非相溶系彈性體之分散相尺寸之確認，係與前述相溶系彈性體之情況同樣地進行。

黏著性樹脂層15(100質量%)中的前述酸改性聚烯烴樹脂之含量，較佳為1~50質量%，更佳為10~30質量%。前述酸改性聚烯烴樹脂的含量若為1質量%以上，則絕緣破壞強度升高。前述酸改性聚烯烴樹脂的含量若低於1質量%，則難以得到效果。前述酸改性聚烯烴樹脂的含量若為50質量%以下，則黏著性升高。

黏著性樹脂層 15(100質量%)中的前述相溶系彈性體之含量，較佳為 5~50 質量%，更佳為 10~30 質量%。前述相溶系彈性體的含量若為 5 質量%以上，則絕緣破壞強度升高。又，前述相溶系彈性體的含量即使超過 50 質量%，效果也不太有變化。因此，前述相溶系彈性體的比例若為 50 質量%以下，則經濟上有利。

黏著性樹脂層 15(100質量%)中的前述非相溶系彈性體之含量，較佳為 1~50 質量%，更佳為 5~30 質量%。前述相溶系彈性體的含量若為 1 質量%以上，則黏著性升高。前述相溶系彈性體的含量若低於 1 質量%，則難以得到效果。前述相溶系彈性體的含量若為 50 質量%以下，則容易得到充分的黏著性。

又，於黏著性樹脂層 15 中，亦可添加難燃劑、滑劑、防黏連劑、抗氧化劑、光安定劑、增黏劑等的各種添加劑。

黏著性樹脂層 15 的耐電壓較佳為 0.04kV/ μ m 以上，更佳為 0.05kV/ μ m 以上，尤佳為 0.1kV/ μ m 以上。

再者，前述耐電壓係依照 JIS-C2110 所規定的「固體電絕緣材料之絕緣耐力的試驗方法」所測定之耐電壓(1 分鐘耐電壓)。

黏著性樹脂層 15 的厚度較佳為 5~30 μ m，更佳為 10~20 μ m。黏著性樹脂層 15 的厚度若為 5 μ m 以上，則電絕緣性升高。黏著性樹脂層 15 的厚度若為 30 μ m 以下，則形成電池時的外裝材料之密封端面的防濕性升高。

[基材層]

基材層 11 係在製造鋰離子電池時的密封步驟中賦予耐熱性，達成抑制加工或流通時可能發生的針孔之任務。

作為基材層 11，較佳為具有絕緣性的樹脂層。作為此樹脂層，例如可舉出由聚酯薄膜、聚醯胺薄膜、聚丙烯薄膜等的延伸或未延伸薄膜所成之層。其中，從提高成形性、耐熱性、耐針孔性、絕緣性之點來看，較佳為由延伸聚醯胺薄膜、延伸聚酯薄膜所成之層。

基材層 11 係可為單層，也可為複數層。

基材層 11 的厚度較佳為 $6\sim 40\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\sim 25\mu\text{m}$ 。基材層 11 的厚度若為 $6\mu\text{m}$ 以上，則耐針孔性、絕緣性升高。基材層 11 的厚度若為 $40\mu\text{m}$ 以下，則成形性升高。當基材層 11 為多層薄膜時，前述厚度較佳為其全體的厚度。

[黏著劑層]

黏著劑層 12 係黏著基材層 11 與鋁箔層 13 之層。

作為構成黏著劑層 12 的黏著劑，較佳為使聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇、碳酸酯多元醇等的主劑與 2 官能以上的異氰酸酯化合物反應而成之聚胺基甲酸酯系黏著劑。

作為聚酯多元醇，例如可舉出由二元酸與二醇化合物之聚合所得者。

作為前述二元酸，例如可舉出琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸等的脂肪族系、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸等

的芳香族系二元酸。此等二元酸係可使用單獨1種，也可併用2種以上。

作為前述二醇化合物，例如可舉出乙二醇、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、十二烷二醇等的脂肪族系二醇、環己二醇、氫化苯二甲基二醇等的脂環式系二醇、苯二甲基二醇等的芳香族系二醇等。此等二醇化合物係可使用單獨1種，也可併用2種以上。

又，作為聚酯多元醇，亦可使用藉由多異氰酸酯化合物將前述聚酯多元醇的兩末端之羥基進行鏈伸長而成之聚酯胺基甲酸酯多元醇。

作為前述多異氰酸酯化合物，例如可舉出2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、亞甲基二異氰酸酯、異丙烯二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、亞異丙基二環己基-4,4'-二異氰酸酯等。

又，此等異氰酸酯化合物係可作為單體使用，也可作為由此異氰酸酯化合物所成的加成體、縮二脲體、異三聚氰酸酯體使用。

此等多異氰酸酯化合物係可使用單獨1種，也可併用2種以上。

作為聚醚多元醇，例如可舉出聚乙二醇、聚丙二醇

等的醚系多元醇。又，此醚系多元醇亦可使用經由前述異氰酸酯化合物所鏈伸長之聚醚胺基甲酸酯多元醇。

作為丙烯酸多元醇，例如可舉出藉由使用前述丙烯酸系單體的聚合而得之丙烯酸樹脂等。

作為碳酸酯多元醇，例如使碳酸酯化合物與二醇化合物反應而得之多元醇等。

作為碳酸酯化合物，例如可舉出碳酸二甲酯、碳酸二苯酯、碳酸仲乙酯等。作為二醇化合物，可舉出與作為前述形成聚酯多元醇的二醇化合物所列舉的相同者。又，作為碳酸酯多元醇，亦可使用經由前述異氰酸酯化合物所鏈伸長之聚碳酸酯胺基甲酸酯多元醇。

以上的各種多元醇係按照所要求的機能或性能，可使用單獨1種，也可併用2種以上。

藉由在此等主劑中使用多異氰酸酯化合物當作硬化劑，而可作為聚胺基甲酸酯系黏著劑使用。作為硬化劑使用的聚異氰酸酯，可舉出與作為鏈伸長劑所列舉的多異氰酸酯化合物相同者。

又，於黏著劑層12中，為了促進基材層11與鋁箔層13之黏著，亦可含有碳化二亞胺化合物、噁唑啉化合物、環氧化合物、磷化合物、矽烷偶合劑等。

作為碳化二亞胺化合物，例如可舉出N,N'-二-o-甲苯醯基碳化二亞胺、N,N'-二苯基碳化二亞胺、N,N'-二-2,6-二甲基苯基碳化二亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)碳化二亞胺、N,N'-二辛基癸基碳化二亞胺、N-甲苯醯基-N'-環己基碳化二亞胺、N,N'-二-2,2-二第三丁基苯基碳

化二亞胺、N-甲苯醯基-N'-苯基碳化二亞胺、N,N'-二-p-硝基苯基碳化二亞胺、N,N'-二-p-胺基苯基碳化二亞胺、N,N'-二-p-羥基苯基碳化二亞胺、N,N'-二-環己基碳化二亞胺、N,N'-二-p-甲苯醯基碳化二亞胺等。

作為嘔唑啉化合物，例如可舉出2-嘔唑啉、2-甲基-2-嘔唑啉、2-苯基-2-嘔唑啉、2,5-二甲基-2-嘔唑啉、2,4-二苯基-2-嘔唑啉等的單嘔唑啉化合物、2,2'-(1,3-伸苯基)-雙(2-嘔唑啉)、2,2'-(1,2-伸乙基)-雙(2-嘔唑啉)、2,2'-(1,4-伸丁基)-雙(2-嘔唑啉)、2,2'-(1,4-伸苯基)-雙(2-嘔唑啉)等的二嘔唑啉化合物等。

作為環氧化合物，例如可舉出1,6-己二醇、新戊二醇、聚烷二醇等的脂肪族二醇之二環氧丙基醚；山梨糖醇、山梨糖醇酐、聚甘油、季戊四醇、二甘油、甘油、三羥甲基丙烷等的脂肪族多元醇之聚環氧丙基醚；環己烷二甲醇等的脂環式多元醇之聚環氧丙基醚；對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸、偏苯三酸、己二酸、癸二酸等的脂肪族、芳香族多元羧酸之二環氧丙酯或聚環氧丙酯；間苯二酚、雙-(對羥苯基)甲烷、2,2-雙-(對羥苯基)丙烷、三-(對羥苯基)甲烷、1,1,2,2-四(對羥苯基)乙烷等的多價酚之二環氧丙基醚或聚環氧丙基醚；N,N'-二環氧丙基苯胺、N,N,N'-二環氧丙基甲苯胺、N,N,N',N'-四環氧丙基-雙-(對胺基苯基)甲烷般的胺之N-環氧丙基衍生物；胺基苯酚的三環氧丙基衍生物；三環氧丙基三(2-羥乙基)異三聚氰酸酯、三環氧丙基異三聚氰酸酯、鄰甲酚型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂等。

作為磷系化合物，例如可舉出三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯、四(2,4-二第三丁基苯基)4,4'-伸聯苯基亞磷酸酯、雙(2,4-二第三丁基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯、雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯、2,2-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)辛基亞磷酸酯、4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基苯基-二-十二基)亞磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-雙十二基亞磷酸酯-5-第三丁基-苯基)丁烷、三(混合的單及二-壬基苯基)亞磷酸酯、三(壬基苯基)亞磷酸酯、4,4'-亞異丙基雙(苯基-二烷基亞磷酸酯)等。

作為矽烷偶合劑，例如可舉出乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等。

又，於黏著劑層12中，除了前述者，按照黏著劑所要求的性能，還可摻合各種添加劑或安定劑。

[鋁箔層]

作為鋁箔層13，可使用一般的軟質鋁箔，從可更賦予耐針孔性及成形時的延展性之點來看，較佳為使用含鐵的鋁箔。

鋁箔(100質量%)中的鐵含量較佳為0.1~9.0質量%，

更佳為 0.5~2.0 質量 %。鐵含量若為 0.1 質量 % 以上，則耐針孔性、延展性升高。鐵含量若為 9.0 質量 % 以下，則柔軟性升高。

從障壁性、耐針孔性、加工性之點，鋁箔層 13 的厚度較佳為 9~200 μm ，更佳為 15~100 μm 。

從耐電解液性之點來看，鋁箔層 13 較佳為使用施有脫脂處理的鋁箔。作為脫脂處理，若大致區分則可分類為濕型與乾型。

作為濕型的脫脂處理，例如可舉出酸脫脂、鹼脫脂等。

作為酸脫脂中所使用的酸，例如可舉出硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等的無機酸。此等酸係可使用單獨 1 種，也可併用 2 種以上。又，於此等無機酸中，從提高鋁箔的蝕刻效果之點來看，視需要亦可摻合成為 Fe 離子或 Ce 離子等的供給源之各種金屬鹽。

作為鹼脫脂中所使用的鹼，例如可舉出蝕刻效果高的氫氧化鈉等。又，可舉出摻合有弱鹼系或界面活性劑者。

濕型的脫脂處理係藉由浸漬法或噴灑法進行。

作為乾型的脫脂處理，例如可舉出藉由將鋁退火處理的步驟來進行之方法等。又，除了此脫脂處理，還可舉出火焰處理或電暈處理等。再者，亦可舉出藉由照射特定波長的紫外線而產生的活性氧，將污染物質氧化分解、去除之脫脂處理。

於外裝材料 1、2 中，鋁箔層 13 的脫脂處理係可僅在

鋁箔層 13 的單面進行，也可在兩面進行。

[防腐蝕處理層]

防腐蝕處理層 14 基本上係為了防止鋁箔層 13 被電解液或氫氟酸的腐蝕而設置之層。作為防腐蝕處理層 14，例如係由脫脂處理、熱水改性處理、陽極氧化處理、化成處理、或此等處理的組合所形成。

作為脫脂處理，可舉出酸脫脂或鹼脫脂。作為酸脫脂，可舉出使用硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等無機酸的單獨或此等的混合液之方法等。又，作為酸脫脂，藉由使用以前述無機酸溶解一鈉二氟化銨等之含氟的化合物而成的酸脫脂劑，不僅得到鋁的脫脂效果，而且可形成不動態的鋁之氟化物，在耐氫氟酸性之點係有效。作為鹼脫脂，可舉出使用氫氧化鈉等之方法。

作為熱水改性處理，例如可舉出在加有三乙醇胺的沸騰水中浸漬處理鋁箔之勃姆石 (boehmite) 處理。

作為陽極氧化處理，例如可舉出耐酸鋁 (alumite) 處理。

作為化成處理，例如可舉出鉻酸鹽處理、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、或由此等的混合相所成之各種化成處理等。

於施予此等熱水改性處理、陽極氧化處理、化成處理時，較佳為事先施予前述脫脂處理。

防腐蝕處理層 14 係可為單層或多層。

又，於前述處理中，尤其熱水改性處理、陽極氧化

處理，係藉由處理劑使鋁箔表面溶解，而形成耐腐蝕性優異之鋁化合物(勃姆石、耐酸鋁)。因此，由於成為自鋁箔層13至防腐蝕處理層14為止形成共連續構造之形態，而包含於化成處理的定義中，但如後述地亦可僅藉由化成處理之定義中所不包含的純粹塗布手法來形成防腐蝕處理層14。作為此方法，例如可舉出使用平均粒徑100nm以下的如氧化鈾之稀土類元素系氧化物之溶膠，當作具有鋁的腐蝕防止效果(抑制劑效果)而且在環境方面亦適合的材料之方法。藉由使用此方法，即使為一般的塗布方法，也可對鋁箔等的金屬箔賦予防腐蝕效果。

作為前述稀土類元素系氧化物之溶膠，例如可舉出使用水系、醇系、烴系、酮系、酯系、醚系等的各種溶劑之溶膠。其中，較佳為水系的溶膠。

於前述稀土類元素系氧化物的溶膠中，通常為了安定化其分散，使用硝酸、鹽酸、磷酸等無機酸或其鹽、醋酸、蘋果酸、抗壞血酸、乳酸等有機酸當作分散安定化劑。於此等分散安定化劑之中，尤其磷酸，係在外裝材料1、2中可期待：(1)溶膠的分散安定化、(2)利用磷酸的鋁螯合能力而與鋁箔層13的密接性升高，(3)藉由將氫氟酸之影響所溶出的鋁離子捕獲(不動態形成)而賦予耐電解液性，(4)即使在低溫也容易發生磷酸的脫水縮合而提高防腐蝕處理層14(氧化物層)的內聚力等。

作為前述磷酸或其鹽，可舉出正磷酸、焦磷酸、偏磷酸、或此等鹼金屬鹽或銨鹽。其中，為了外裝材料1中的機能展現，較佳為三偏磷酸、四偏磷酸、六偏磷酸

、超偏磷酸等的縮合磷酸、或此等鹼金屬鹽或銨鹽。又，使用前述稀土類氧化物的溶膠，藉由各種塗布法形成由稀土類氧化物所成的防腐蝕處理層14時，若考慮乾燥造膜性(乾燥能力、熱量)，從低溫的脫水縮合性優異之點來看，更佳為鈉鹽。作為磷酸鹽，較佳為水溶性鹽。

磷酸(或其鹽)對氧化鈾的配合比，就相對於氧化鈾100質量份而言，較佳為1~100質量份。前述配合比若相對於氧化鈾100質量份而言為1質量份以上，則氧化鈾溶膠變更安定，外裝材料1的機能變更良好。前述配合比更佳為相對於氧化鈾100質量份而言是5質量份以上。又，前述配合比相對於氧化鈾100質量份而言若為100質量份以下，則容易抑制氧化鈾溶膠的機能降低。前述配合比相對於氧化鈾100質量份而言，較佳為50質量份以下，更佳為20質量份以下。

由前述稀土類氧化物溶膠所形成的防腐蝕處理層14，由於是無機粒子的集合體，即使經過乾燥固化之步驟，層本身的內聚力也沒有變低之虞。因此，此時的防腐蝕處理層14，為了補充內聚力，較佳為藉由下述陰離子性聚合物或陽離子性聚合物所複合化。

作為陰離子性聚合物，可舉出具有羧基的聚合物，例如可舉出以聚(甲基)丙烯酸(或其鹽)、或聚(甲基)丙烯酸為主成分所共聚合之共聚物。

作為此共聚物的共聚成分，可舉出(甲基)丙烯酸烷酯系單體(烷基係甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、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(烷基係甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、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、(烷氧基係甲氧基、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)丙烯醯胺等之含醯胺基的單體；(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯等之含羥基的單體；(甲基)丙烯酸環氧丙酯、烯丙基環氧丙基醚等之含環氧丙基的單體；(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等之含矽烷的單體；(甲基)丙烯醯氧基丙基異氰酸酯等之含異氰酸酯基的單體等。

此等陰離子性聚合物係達成提高使用稀土類元素氧化物溶膠所得之防腐蝕處理層14(氧化物層)的安定性的任務。此係藉由以丙烯酸系樹脂成分保護硬且脆的氧化物層之效果、及將稀土類氧化物溶膠中所含有之來自磷酸鹽的離子污染物(尤其鈉離子)捕捉(陽離子補獲劑)之效果而達成。即，於使用稀土類元素氧化物溶膠所得之防腐蝕處理層14中，尤其若含有鈉等的鹼金屬離子或鹼土類金屬離子，則以含有該離子的位置為起點，防腐蝕處理層14容易劣化。因此，藉由陰離子性聚合物將稀土類氧化物溶膠中所含有的鈉離子等固定化，而提高防腐蝕處理層14的耐性。

陰離子性聚合物與稀土類元素氧化物溶膠所組合成的防腐蝕處理層14，係具有與對鋁箔施予鉻酸鹽處理而

形成的防腐蝕處理層14同等的防腐蝕性能。陰離子性聚合物較佳為本質上水溶性的聚陰離子性聚合物所交聯的構造。作為此構造之形成時所用的交聯劑，例如可舉出具有異氰酸酯基、環氧丙基、羧基、噁唑啉基之化合物。

作為具有異氰酸酯基的化合物，例如可舉出甲苯二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯或其氫化物、六亞甲基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯或其氫化物、異佛爾酮二異氰酸酯等的二異氰酸酯類；或使此等異氰酸酯類與三羥甲基丙烷等的多元醇反應而成之加成體、使與水反應而得之縮二脲體、或三聚物的異三聚氰酸酯體等之聚異氰酸酯類；或以醇類、內醯胺類、脲類等將此等聚異氰酸酯類封端化之封端聚異氰酸酯等。

作為具有環氧丙基的化合物，例如可舉出使乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等的二醇類、與環氧氯丙烷反應而成之環氧化合物；使甘油、聚甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇等的多元醇類與環氧氯丙烷反應而成之環氧化合物；使苯二甲酸、對苯二甲酸、草酸、己二酸等的二羧酸與環氧氯丙烷反應而成之環氧化合物等。

作為具有羧基的化合物，例如可舉出各種脂肪族或芳香族二羧酸等。又，亦可使用聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸的鹼(土類)金屬鹽。

作為具有噁唑啉基的化合物，例如可舉出具有2個以

上的嘮唑啉單元之低分子化合物，或當使用如異丙烯基嘮唑啉的聚合性單體時，使(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸羥烷酯等的丙烯酸系單體進行共聚合者。

又，於陰離子性聚合物中，如矽烷偶合劑，使胺與官能基選擇地反應，亦可使交聯點形成矽氧烷鍵結。此時，可使用 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等。其中，尤其若考慮與陽離子性聚合物或其共聚合物的反應性，則較佳為環氧矽烷、胺基矽烷、異氰酸酯矽烷。

此等交聯劑對陽離子性聚合物的比率，就相對於陽離子性聚合物100質量份而言，較佳為1~50質量份，更佳為10~20質量份。交聯劑的比率若相對於陽離子性聚合物100質量份而言是1質量份以上，則容易充分形成交聯構造。交聯劑的比率若相對於陽離子性聚合物100質量份而言是50質量份以下，則提高塗液的適用期。

將陽離子性聚合物交聯之方法，係不限於前述交聯劑，亦可為使用鈦、鋯化合物來形成離子交聯之方法等。

作為陽離子性聚合物，可舉出具有胺的聚合物，例如聚乙烯亞胺、由聚乙烯亞胺與具有羧酸的聚合物所成

之離子高分子錯合物、使在丙烯酸主骨架接枝有一級胺的一級胺接枝丙烯酸樹脂、聚烯丙胺或此等的衍生物、胺基苯酚等的陽離子性聚合物。

陽離子性聚合物較佳為與具有羧基或環氧丙基等之能與胺/亞胺反應的官能基之交聯劑併用。作為與陽離子性聚合物併用的交聯劑，亦可使用聚乙烯亞胺與形成離子高分子錯合物的具有羧酸之聚合物，例如可舉出聚丙烯酸或其離子鹽等的聚羧酸(鹽)、或在此導入有共聚單體的共聚物、羧甲基纖維素或其離子鹽等之具有羧基的多醣類等。作為聚烯丙胺，例如可舉出烯丙胺、烯丙基胺鹽胺硫酸鹽、二烯丙胺、二甲基烯丙基胺等的均聚物或共聚物等。此等胺係可為自由的胺，或經醋酸或鹽酸的安定化物。又，作為共聚物成分，也可使用馬來酸、二氧化硫等。再者，亦可使用藉由使一級胺進行部分甲氧基化而賦有熱交聯性之類型，而且也可使用胺基苯酚。特別地，較佳為烯丙胺或其衍生物。

於本發明的實施形態中，記載陽離子性聚合物亦作為構成防腐蝕處理層14的一構成要素。其理由係因為為了賦予鋰離子電池用外裝材料所要求之耐電解液性、耐氫氟酸性，使用各式各樣的化合物，進行專心致力的檢討，結果清楚瞭解即使陽離子性聚合物本身，也是能賦予耐電解液性、耐氫氟酸性之化合物。此之主要原因推測係因為藉由陽離子性基來補捉(陰離子補獲劑)氟離子，而抑制鋁箔的損傷。

從黏著性的提高之點來看，陽離子性聚合物係更佳

的材料。又，陽離子性聚合物亦與前述陰離子性聚合物同樣是水溶性，更佳為形成交聯構造以賦予耐水性。於陽離子性聚合物中形成交聯構造時的交聯劑，係可使用陰離子性聚合物之項目下所說明的交聯劑。使用稀土類氧化物溶膠作為防腐蝕處理層14時，作為其保護層，亦可不用上述陰離子性聚合物，而使用陽離子性聚合物。

以鉻酸鹽處理為代表的化成處理所造成之防腐蝕處理層，為了形成與鋁箔的傾斜構造，特別使用摻合有氫氟酸、鹽酸、硝酸、硫酸或此等的鹽之化成處理劑，對鋁箔施予處理，接著使鉻或非鉻系的化合物作用，而在鋁箔上形成化成處理層。然而，前述化成處理由於在化成處理劑中使用酸，故伴隨作業環境的惡化或塗布裝置的腐蝕。另一方面，前述塗布型的防腐蝕處理層14，係與以鉻酸鹽處理為代表的化成處理不同，不需要對於鋁箔層13形成傾斜構造。因此，塗布劑的性狀係不受到酸性、鹼性、中性等的限制，而可實現良好的作業環境。此外，使用鉻化合物的鉻酸鹽處理，從環境衛生上、要求替代方案之點來看，亦較佳為塗布型的防腐蝕處理層14。

又，防腐蝕處理層14係不限定於前述層。例如，如習知技術的塗布型鉻酸鹽，亦可使用在樹脂黏結劑(胺基苯酚等)中摻合有磷酸與鉻化合物的處理劑來形成。若使用此處理劑，則可成為兼具防腐蝕機能與密接性這兩者的層。再者，雖然必須考慮塗液的安定性，但使用將稀土類氧化物溶膠與聚陽離子性聚合物或聚陰離子性聚合

物事先一液化的塗布劑，可成為兼具防腐蝕機能與密接性這兩者的層。

防腐蝕處理層14的每單位面積之質量，於多層構造、單層構造中皆較佳為 $0.005\sim 0.200\text{g/m}^2$ ，更佳為 $0.010\sim 0.100\text{g/m}^2$ 。前述每單位面積的質量若為 0.005g/m^2 以上，則容易對鋁箔層13賦予防腐蝕機能。又，前述每單位面積的質量即使超過 0.200g/m^2 ，防腐蝕機能也不太變化。另一方面，使用稀土類氧化物溶膠時，塗膜若厚，則乾燥時的熱所致的固化變不充分，有伴隨內聚力的降低之虞。再者，關於防腐蝕處理層14的厚度，係可由其比重來換算。

[密封劑層16]

密封劑層16係隔著黏著性樹脂層15而與鋁箔層13及防腐蝕處理層14貼合，為在外裝材料1中藉由熱封而賦予封閉性之層。

作為構成密封劑層16的成分，例如可舉出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯- α 烯烴共聚物、均、嵌段、或無規聚丙烯、丙烯- α 烯烴共聚物等的聚烯烴樹脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物或其酯化物或離子交聯物等。

密封劑層16係可為由混合有前述成分的1種或2種以上之材料所成的單層，也可按照密封劑所求的其它要求性能而作為多層構造。作為多層構造的密封劑層16，例如可舉出使乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的部分或完全皂化物、聚醋酸乙烯酯共聚物的部分或完全皂化物等之具有

阻氣性的樹脂介於之間存在的密封劑層等。

(製造方法)

以下，作為本發明的實施形態之外裝材料的製造方法的一例，茲說明外裝材料1、2的製造方法。惟，外裝材料1、2的製造方法係不受以下的方法所限定。

作為外裝材料1的製造方法，例如可舉出具有下述步驟(I-1)~(III-1)之方法。

(I-1)於鋁箔層13上，形成防腐蝕處理層14之步驟。

(II-1)於鋁箔層13之形成有防腐蝕處理層14側的相反側，隔著黏著劑層12貼合基材層11之步驟。

(III-1)於鋁箔層13的防腐蝕處理層14側，隔著黏著性樹脂層15貼合密封劑層16之步驟。

步驟(I-1)：

藉由在鋁箔層13的第1面(一側之面)上，藉由脫脂處理、熱水改性處理、陽極氧化處理、化成處理，或塗布具有防腐蝕性能之塗布劑，以形成防腐蝕處理層14。

作為脫脂處理之方法，可舉出噴灑法、浸漬法等。

作為熱水改性處理、陽極氧化處理之方法，可舉出浸漬法等。

作為化成處理之方法，可按照化成處理的類型，選擇浸漬法、噴灑法、塗布法等。

作為具有防腐蝕性能的塗布劑之塗布法，可採用凹版塗布、逆塗布、輥塗、桿塗等的各種方法。

塗布劑的塗布量，較佳為滿足前述防腐蝕處理層14的每單位面積之質量的範圍內。又，當必須乾燥固化時

，可按照所用的防腐蝕處理層 14 之乾燥條件，以母材溫度為 60~300℃ 的範圍實施。

步驟 (II-1)：

於鋁箔層 13 之形成有防腐蝕處理層 14 側的相反側 (第 2 面)，使用形成黏著劑層 12 的黏著劑，藉由乾積層、無溶劑積層、濕積層等的手法來貼合基材層 11。黏著劑的乾塗布量較佳為 1~10g/m²，更佳為 3~7g/m²。

於步驟 (II) 中，為了促進黏著性，亦可在室溫~100℃ 的範圍進行熟化 (熟成) 處理。

步驟 (III-1)：

於依順序積層有基材層 11、黏著劑層 12、鋁箔層 13 及防腐蝕處理層 14 的積層體之防腐蝕處理層 14 側，藉由使用壓出積層機的夾心積層，隔著黏著性樹脂貼合密封劑層 16。此時，對於由基材層 11、黏著劑層 12、鋁箔層 13、防腐蝕處理層 14、黏著性樹脂層 15 及密封劑層 16 所成的積層體，較佳為施予熱處理。藉由此熱處理，而提高鋁箔層 13/防腐蝕處理層 14/黏著性樹脂層 15/密封劑層 16 間的密接性，提高耐電解液性及耐氫氟酸性。

熱處理溫度較佳為 60℃~230℃。

作為熱處理方法，從生產性及操縱之點來看，較佳為藉由使通過設定在高溫 (例如 100℃ 以上) 的乾燥爐或烘烤爐之方法、熱積層法 (熱壓黏)、使擁抱楊基圓筒 (熱圓筒) 之方法，以短時間 (低於 30 秒) 進行處理。

於本發明的實施形態之外裝材料的製造方法中，較佳為將黏著性樹脂層的黏著性完全熔融，以提高與防腐

蝕處理層的密接性。

藉由以上說明的步驟(I-1)~(III-1)，得到外裝材料1。

再者，外裝材料1的製造方法係不限定於依順序實施前述步驟(I-1)~(III-1)之方法。例如，亦可在進行步驟(II-1)後，進行步驟(I-1)。又，也可於鋁箔層的兩面設置防腐蝕處理層。還有，亦可在進行步驟(III-1)後，進行步驟(II-1)。

又，作為外裝材料2的製造方法，例如可舉出具有下述步驟(I-2)~(III-2)之方法。

(I-2)於鋁箔層13上形成防腐蝕處理層14之步驟。

(II-2)於鋁箔層13之形成有防腐蝕處理層14側的相反側，隔著黏著劑層12貼合基材層11之步驟。

(III-2)於鋁箔層13的防腐蝕處理層14側，形成黏著性樹脂層15之步驟。

步驟(I-2)：

步驟(I-2)係可與外裝材料1的製造方法中之步驟(I-1)同樣地實施。

步驟(II-2)：

步驟(II-2)係可與外裝材料1的製造方法中之步驟(II-1)同樣地實施。

步驟(III-2)：

於依順序積層有基材層11、黏著劑層12、鋁箔層13及防腐蝕處理層14的積層體之防腐蝕處理層14側，藉由使用壓出積層機的夾心積層，形成黏著性樹脂層15。此

時，對於由基材層11、黏著劑層12、鋁箔層13、防腐蝕處理層14及黏著性樹脂層15所成的積層體，較佳為施予熱處理。藉由此熱處理，而提高鋁箔層13/防腐蝕處理層14/黏著性樹脂層15間的密接性，提高耐電解液性及耐氫氟酸性。熱處理的方法及條件係可使用與外裝材料1的製造方法中之步驟(III-1)所說明者相同的方法及條件。

藉由以上說明的步驟(I-2)~(III-2)，得到外裝材料2。

再者，外裝材料2的製造方法係不限定於依順序實施前述步驟(I-2)~(III-2)之方法。例如，亦可在進行步驟(II-2)後，進行步驟(I-2)。又，也可在鋁箔層的兩面設置防腐蝕處理層。又，亦可在進行步驟(III-2)後，進行步驟(II-2)。

以上說明的本發明之實施形態的外裝材料，係黏著性樹脂層的耐電壓高，具有優異的電絕緣性。又，藉由減薄黏著性樹脂層，可使優異的防濕性與電絕緣性並存。

一般地，於熱積層構成中，作為與鋁箔層接觸的黏著性樹脂層，多使用經由馬來酸酐所接枝改性的酸改性聚烯烴樹脂。然而，此酸改性聚烯烴樹脂與一般的聚烯烴系薄膜相比，係有電絕緣性低的傾向。茲認為藉由將形成微相分離構造的相溶系彈性體加到酸改性聚烯烴樹脂中，而提高樹脂本身的電絕緣性。

又，於黏著性樹脂層中，以緩和在鋁箔層側的界面發生剝離的應力為目的，有添加在酸改性聚烯烴樹脂中

形成巨相分離構造的非相溶系彈性體。此時，於黏著性樹脂層115中，如第6圖所示，在酸改性聚烯烴樹脂115a中添加非相溶系彈性體115b而形成的海島構造之界面中，發生空氣層115c。料想黏著性樹脂層115的絕緣破壞係自此空氣層115c的部分起發生。相對於此，茲認為若添加形成微相分離構造的相溶系彈性體，則此相溶系彈性體係將前述海島構造的界面之空氣層115c極小化而提高密接強度。

再者，本發明的實施形態之外裝材料係不限定於前述外裝材料1、2。例如，防腐蝕處理層係可至少設置在鋁箔層的黏著性樹脂層側，也可設置在鋁箔層的兩面。

[實施例]

以下，藉由實施例來詳細說明本發明的實施形態，惟本發明係不受以下的記載所限定。例1~15係實驗例，例18~21、23、24係實施例，例16、17、22係比較例。

<黏著性樹脂層的單膜之電絕緣性的評價>

測定黏著性樹脂層的單膜之耐電壓，評價電絕緣性。以下顯示所使用的材料。

[使用材料]

酸改性聚烯烴樹脂E1：經馬來酸酐所接枝改性的聚丙烯系黏著樹脂(三井化學製Admer)。

相溶系彈性體E2：氫化苯乙烯系熱塑性彈性體(AK彈性體製Tuftec)。

相溶系彈性體E3：丙烯- α 烯烴共聚物彈性體(三井化學製Notio)。

[黏著性樹脂層的單膜之製造方法]

於酸改性聚烯烴樹脂 E1 中，使用二軸擠壓機，以各比例添加、混合相容系彈性體 E2、E3 後，經過水冷、丸粒化的步驟而得到黏著性樹脂。然後，使用此黏著性樹脂，於聚對苯二甲酸乙二酯樹脂薄膜(無易黏著處理)上，藉由壓出積層來設置黏著性樹脂層(厚度 $20\mu\text{m}$)，使用另一片的聚對苯二甲酸乙二酯樹脂薄膜，藉由夾心積層，形成樹脂薄膜基材/黏著性樹脂層/樹脂薄膜基材的積層體。然後，由此積層體剝離兩側的樹脂薄膜基材，而得到黏著性樹脂層的單膜。

[耐電壓之測定]

依照 JIS-C2110 規定的「固體電絕緣材料的絕緣耐力之試驗方法」，實施耐電壓試驗。作為試驗裝置，使用耐電壓/絕緣電阻試驗機 TOS9201(KIKUSUI 製)。自各例所得之黏著性樹脂層的單膜，切出縱 100mm ×橫 100mm 的試驗片，於直徑 75mm 的金屬板上放置此試驗片，將直徑 25mm 、高度 25mm 、角落 $R3\text{mm}$ 的電極載置於此試驗片上，一邊注意不成為暫時過電壓，一邊盡可能快地使上升到規定電壓為止後，在此規定電壓保持 60 秒，確認試驗片的破壞。由不出現破壞的最大電壓來求得厚度每 $1\mu\text{m}$ 的耐電壓 ($\text{kV}/\mu\text{m}$)。此耐電壓係對各例進行 5 次的測定，作為平均值算出。外加電壓係將 $50\text{Hz}/60\text{Hz}$ 的正弦波之最大外加電壓當作 5.2kV 。評價係藉由以下基準進行，將「△」以上當作合格。

○：耐電壓超過 $0.05\text{kV}/\mu\text{m}$

△：耐電壓為 $0.04\text{kV}/\mu\text{m}$ 以上 0.05kV 以下

×：耐電壓低於 0.04kV

[例 1]

不添加相溶系彈性體 E2、E3，僅使用酸改性聚烯烴樹脂 E1 來製造黏著性樹脂層的單膜，測定耐電壓以評價電絕緣性。表 1 中顯示評價結果。

[例 2~15]

於酸改性聚烯烴樹脂 E1 中，使用二軸擠壓機，以表 1 中所示的比例添加、混合相溶系彈性體 E2、E3，使用所得之黏著性樹脂來製造黏著性樹脂層的單膜，測定耐電壓以評價電絕緣性。表 1 中顯示評價結果。

[表 1]

	相溶系彈性體的 添加量[質量%]		耐電壓		評價
	E2	E3	[kV/ μm]	[kV/20 μm]	
例1	-	-	0.03	0.60	×
例2	5	-	0.05	1.00	△
例3	10	-	0.08	1.60	○
例4	20	-	0.11	2.20	○
例5	30	-	0.12	2.40	○
例6	40	-	0.12	2.40	○
例7	50	-	0.12	2.40	○
例8	60	-	0.12	2.40	○
例9	-	5	0.04	0.80	△
例10	-	10	0.07	1.40	○
例11	-	20	0.10	2.00	○
例12	-	30	0.11	2.20	○
例13	-	40	0.12	2.40	○
例14	-	50	0.12	2.40	○
例15	-	60	0.12	2.40	○

如表 1 所示，於酸改性聚烯烴樹脂 E1 中添加有以分散相尺寸 1nm 以上且低於 1 μ m 分散之相容系彈性體 E2、E3 的例 2~15 之黏著性樹脂層，與不摻合相容系彈性體 E2、E3 的任一者之例 1 的黏著性樹脂層比較下，係耐電壓高，具有優異的電絕緣性。又，相容系彈性體 E2、E3 的添加量若超過 20 質量%，則耐電壓係幾乎飽和。

茲認為每單位厚度的耐電壓係在外裝材料的深拉成形後變薄的部分亦不太變化，由黏著性樹脂層的單膜之每單位厚度的耐電壓，亦估計深拉成形後膜厚變薄的部分之耐電壓。

< 外裝材料中的黏著性樹脂層之電絕緣性的評價 >

將外裝材料深拉成形，當所形成的凹部之角落部 a(第 3 圖)的外裝材料之膜厚局部變薄時，由於評價該部分的黏著性樹脂層之電絕緣性係困難，故作為代用評價，藉由拉伸試驗機將外裝材料延伸，看作深拉成型使變形到延伸前的 50% 厚度為止後，測定黏著性樹脂層的耐電壓以評價電絕緣性。

[使用材料]

以下顯示所使用的材料。

(基材層 11)

基材 A：2 軸延伸聚醯胺薄膜 (UNITIKA 製 ON，厚度 25 μ m)

(黏著劑層 12)

黏著劑 B：對於聚酯多元醇系主劑，摻合有甲苯二異氰酸酯的加成體系硬化劑之聚胺基甲酸酯系黏著劑(東

洋油墨製)。

(鋁箔層 13)

鋁箔 C：經退火脫脂處理的厚度 $40\mu\text{m}$ 之軟質鋁箔 8079 材(東洋鋁製)。

(防腐蝕處理層 14)

處理劑 D-1：使用蒸餾水當作溶劑，調整至固體成分濃度 10 質量%的「聚磷酸鈉安定化氧化鈾溶膠」。相對於氧化鈾 100 質量份而言，磷酸鹽為 10 質量份。

處理劑 D-2：由使用蒸餾水當作溶劑，調整至固體成分濃度 5 質量%的「聚丙烯酸銨鹽(東亞合成製)」90 質量%與「丙烯酸-異丙烯基噁唑啉共聚物(日本觸媒製)」10 質量%所成之組成物。

處理劑 D-3：由使用蒸餾水當作溶劑，調整至固體成分濃度 5 質量%的「聚烯丙胺(日東紡製)」90 質量%與「聚甘油聚環氧丙基醚(NAGASECHEMTEX製)」10 質量%所成之組成物。

處理劑 D-4：對於使用 1% 濃度的磷酸水溶液當作溶劑，調整至固體成分濃度 1 質量%的水溶酚樹脂(住友 BAKELITE 製)，添加氟化鉻(CrF_3)，以最終乾燥皮膜中所存在的 Cr 量成為 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 的方式，調整濃度之化成處理劑。

(黏著性樹脂層 15)

黏著性樹脂 E-1：於經馬來酸酐所接枝改性的聚丙烯系黏著樹脂(三井化學製 Admer)中，添加作為非相溶系彈性體的三井化學製 Tafmer 以使含量成為 25 質量%而成之

樹脂組成物。

黏著性樹脂 E-2：於經馬來酸酐所接枝改性的聚丙烯系黏著樹脂(三井化學製 Admer)中，添加作為非相溶系彈性體的三井化學製 Tafmer 以使含量成為 25 質量%，更且添加氫化苯乙烯系熱塑性彈性體(AK 彈性體製 Tuftec)以使含量成為 15 質量%而成之樹脂組成物。

黏著性樹脂 E-3：於經馬來酸酐所接枝改性的聚丙烯系黏著樹脂(三井化學製 Admer)中，添加作為非相溶系彈性體的三井化學製 Tafmer 以使含量成為 25 質量%，更且添加丙烯- α 烯烴共聚物彈性體(三井化學製 Notio) 以使含量成為 15 質量%而成之樹脂組成物。

[外裝材料 2 之製造方法]

步驟 (I-2)：

於鋁箔 C 的第 1 面(一側)上，藉由微凹版塗布來設置防腐蝕處理層 14。塗布量係以處理劑(塗布劑)的乾塗布量成為 $70 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 的方式，按照乾燥單元中的處理劑之類型，施予 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 的烘烤處理。當所形成的防腐蝕處理層 14 為單層或多層時，最終的乾塗布量也皆為 $70 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ ，烘烤溫度條件亦皆為 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 的範圍。

步驟 (II-2)：

於設有防腐蝕處理層 14 的鋁箔層 13 之防腐蝕處理層 14 的相反側，藉由乾積層法，使用黏著劑 B 來設置基材層 11。

步驟 (III-2)：

將步驟 (II-2) 所得之積層體設置於附有增黏塗層塗

布單元的壓出積層機之捲出部，自擠壓機以290℃壓出黏著性樹脂E-1~E-3，藉由10m/分鐘的加工速度之夾心積層法，得到由基材層11/黏著劑層12/鋁箔層13/防腐蝕處理層14/黏著性樹脂層15所成之積層體，藉由熱積層法施予熱處理(190℃)，而得到外裝材料2。黏著性樹脂層15的厚度為20 μ m。再者，對於黏著性樹脂E-2及E-3，事先使用二軸擠壓機混合各材料，經過水冷、丸粒化之步驟來調製後，使用於前述壓出積層。

[耐電壓之測定]

使用拉伸試驗機，將各例所得之外裝材料2延伸至黏著性樹脂層15的厚度成為50%(厚度10 μ m)為止後，藉由與前述黏著性樹脂層的單膜之情況同樣的方法，測定耐電壓。

[例16~21]

藉由前述製造方法，製造防腐蝕處理層14與黏著性樹脂層15為表2所示的構成之外裝材料2，評價電絕緣性。表2中顯示評價結果。

[表2]

	例16	例17	例18	例19	例20	例21
防腐蝕處理層14	D-1/D-2 /D-3	D-4	D-1/D-2 /D-3	D-1/D-2 /D-3	D-4	D-4
黏著樹脂層15	E-1	E-1	E-2	E-3	E-2	E-3
延伸後的黏著性 樹脂層15的厚度[μ m]	10	10	10	10	10	10
耐電壓[kV/ μ m]	0.02	0.02	0.05	0.04	0.05	0.04
kV/10 μ m	0.20	0.20	0.50	0.40	0.50	0.40
kV/20 μ m	0.40	0.40	1.00	0.80	1.00	0.80

藉由於酸改性聚烯烴樹脂中添加有以分散相尺寸1nm以上且低於1 μ m分散之相容系彈性體的黏著性樹脂，形成黏著性樹脂層15之例18~21，與僅使用酸改性聚烯烴樹脂來形成黏著性樹脂層之例16、17比較下，係即使經由延伸而黏著性樹脂層15的厚度成為一半，也具有高的耐電壓，具有優異的電絕緣性。

< 外裝材料的防濕性之評價 >

測定外裝材料的水分透過率，評價防濕性。

[使用材料]

基材層11、黏著劑層12、鋁箔層13、防腐蝕處理層14及黏著性樹脂層15之形成用的材料，係使用與前述外裝材料2中的黏著性樹脂層之電絕緣性的評價相同者。

(密封劑層16)

薄膜F：使用總厚度40 μ m的由無規PP(聚丙稀)/嵌段PP/無規PP所成之2種3層的多層薄膜(T_m =嵌段PP的高溫側熔點(約160 $^{\circ}$ C)，OKAMOTO製)。

[外裝材料1之製造方法]

與步驟(I-1)、步驟(II-1)：前述步驟(I-2)、步驟(II-2)同樣地進行。

步驟(III-1)：

將步驟(II)所得之積層體設置於附有增黏塗層塗布單元之壓出積層機的捲出部，再將來自夾層基材部的薄膜F，自擠壓機以290 $^{\circ}$ C壓出黏著性樹脂E-1~E-2，藉由80m/分鐘的加工速度之夾心積層法，得到由基材層11/黏著劑層12/鋁箔層13/防腐蝕處理層14/黏著性樹脂層

15/密封劑層16所成之積層體，藉由熱積層法施予熱處理(190℃)，而得到外裝材料1。黏著性樹脂層15的厚度在各例中，根據表2的結果，皆設定成使黏著性樹脂層15的全體之耐電壓成為大致同等。再者，對於黏著性樹脂E-2及E-3，事先使用二軸擠壓機混合各材料，經過水冷、丸粒化之步驟來調製後，使用於前述壓出積層。

[水分透過率之測定]

將以對於碳酸伸乙酯/碳酸二甲酯/碳酸二乙酯=1/1/1(質量比)， LiPF_6 (六氟化磷酸鋰)成為1.5M之方式所調整而溶解的電解液(3g)，填充於將各例所得之外裝材料1切半及熱封兩邊的側端部而成之袋狀者的內部，將剩餘的端部熱封而封閉後，於60℃、90%RH環境下放置500小時，藉由卡爾費雪法來測定試驗前後的對於3g電解液之水分質量。

[例22~24]

藉由前述製造方法，製造防腐蝕處理層14與黏著性樹脂層15為表3所示的構成之外裝材料1，評價防濕性。又，與前述外裝材料2之情況同樣地，測定外裝材料1的黏著性樹脂層15之耐電壓。表3中顯示評價結果。

[表3]

	例22	例23	例24
防腐蝕處理層14	D-1/D-2 /D-3	D-1/D-2 /D-3	D-4
黏著樹脂層15	E-1	E-2	E-2
黏著樹脂層15的厚度[μm]	40	20	20
黏著樹脂層15的耐電壓[kV]	1.2	1.2	1.0
水分透過率[$\mu\text{g}/3\text{g}$]	0.3	0.2~0.25	0.2~0.25

藉由於酸改性聚烯烴樹脂中添加有以分散相尺寸1nm以上且低於1 μ m分散之相溶系彈性體的黏著性樹脂，形成黏著性樹脂層15之例23、24，與僅使用酸改性聚烯烴樹脂來形成黏著性樹脂層之例22比較下，得到同等的耐電壓用之黏著性樹脂層15的厚度係變薄，水分透過率低，防濕性優異。

< 第2實施形態 >

以下，詳細說明本發明的第2實施形態之鋰離子電池用外裝材料。

[第2-1實施形態]

本實施形態的鋰離子電池用外裝材料1a(以下稱為「外裝材料1a」)係如第7圖所示，於基材層11a的第1面(一側之面)上，依順序積層黏著劑層12a、金屬箔層13a、防腐蝕處理層14a、黏著性樹脂層15a、密封劑層16a而成之積層體。

(基材層11a)

基材層11a係在製造鋰離子電池時的密封步驟中賦予耐熱性，達成抑制加工或流通時可能發生的針孔之任務。再者，亦可具有防止壓花成型時的金屬箔層13a之斷裂的任務，而且賦予金屬箔層13a與其它金屬的絕緣性之任務。

作為基材層11a，例如可舉出聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚烯烴系樹脂等的延伸或未延伸薄膜等。其中，從提高成型性、耐熱性、耐針孔性、絕緣性之點來看，較佳為二軸延伸聚醯胺薄膜、二軸延伸聚酯薄膜。

基材層 11a 係可為單層薄膜，也可為積層有 2 層以上的薄膜之積層薄膜。當基材層 11a 為單層薄膜時，較佳為二軸延伸聚酯薄膜或二軸延伸聚醯胺薄膜中的任一者。當基材層 11a 為積層薄膜時，較佳為二軸延伸聚酯薄膜與二軸延伸聚醯胺薄膜之積層薄膜，更佳為自外側起依順序積層有二軸延伸聚酯薄膜與二軸延伸聚醯胺薄膜之積層薄膜。

於基材層 11a 中，難燃劑、滑劑、防黏連劑、抗氧化劑、光安定劑、增黏劑等的添加劑係可分散，或塗布於表面上。

作為滑劑，例如可舉出脂肪酸醯胺(油酸醯胺、芥酸醯胺、硬脂酸醯胺、山萵酸醯胺、乙烯雙油酸醯胺、乙烯雙芥酸醯胺等)等。

作為防黏連劑，較佳為矽石等的各種填料系之防黏連劑。

添加劑係可使用單獨 1 種，也可併用 2 種以上。

基材層 11a 的厚度較佳為 6~50 μm ，更佳為 10~40 μm 。
(黏著劑層 12a)

黏著劑層 12a 係形成在基材層 11a 與金屬箔層 13a 之間。要求黏著劑層 12a 不僅具有將基材層 11a 與金屬箔層 13a 強固地黏著所必要的密接力，而且為了保護壓花成型時的基材層 11a 所致的金屬箔層 13a 之斷裂用的追隨性。

作為黏著劑層 12a 的材料，較佳為使聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇等的主劑、與作為硬化劑的芳香族系或脂肪族系異氰酸酯反應而成之 2 液硬化型的聚

胺基甲酸酯系黏著劑。硬化劑的異氰酸酯基對前述聚胺基甲酸酯系黏著劑之主劑的羥基之莫耳比(NCO/OH)較佳為1~10，更佳為2~5。

黏著劑層12a的厚度，從黏著強度或追隨性、加工性之點來看，較佳為1~10 μm ，更佳為2~6 μm 。

(金屬箔層13a)

金屬箔層13a係為了防止水分滲入鋰離子電池內而設置。於金屬箔層13a中，要求對於壓花成型而言，延展性優異，能深拉。作為金屬箔層13a，可使用鋁、不銹鋼等的各種金屬箔，從防濕性、延展性等的加工性、成本方面來看，較佳為鋁箔。

作為鋁箔，例如可使用眾所周知的軟質鋁箔，從耐針孔性及成型時的延展性之點來看，較佳為含鐵的鋁箔。鋁箔(100質量%)中的鐵含量較佳為0.1~9.0質量%，更佳為0.5~2.0質量%。鐵含量若為下限值以上，則耐針孔性、延展性升高。鐵含量若為上限值以下，則柔軟性升高。

金屬箔層13a的厚度，從障壁性、耐針孔性、加工性之點來看，較佳為10~100 μm ，更佳為15~80 μm 。

於金屬箔層13中，亦可使用未處理的鋁箔，但較佳為施有脫脂處理的鋁箔。作為脫脂處理，若大致區分則可分類為濕型與乾型。

作為濕型的脫脂處理，例如可舉出酸脫脂、鹼脫脂等。作為酸脫脂中所使用的酸，例如可舉出硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等的無機酸。此等酸係可使用單獨1種，

也可併用2種以上。又，從提高鋁箔的蝕刻效果之點來看，視需要亦可摻合成為鐵(III)離子或鈾(III)離子等的供給源之各種金屬鹽。作為鹼脫脂中所使用的鹼，例如可舉出蝕刻效果高的氫氧化鈉等。又，可舉出摻合有弱鹼系或界面活性劑者。濕型的脫脂處理係藉由浸漬法或噴灑法進行。

作為乾型的脫脂處理，例如於將鋁箔退火處理的步驟中，可舉出藉由加長其處理時間而進行脫脂處理之方法。又，除了此脫脂處理，還可舉出火焰處理或電暈處理等。再者，亦可舉出藉由照射特定波長的紫外線而產生的活性氧，將污染物質氧化分解而去除之脫脂處理。

(防腐蚀處理層14a)

防腐蚀處理層14a係達成錨固機能且使金屬箔層13a與黏著性樹脂層15a強固地密接，同時保護金屬箔層13a防止電解液、或由電解液所產生的氫氟酸之任務。

防腐蚀處理層14a例如可藉由鉻酸鹽、磷酸鹽、氟化物與各種熱硬化性樹脂所成的防腐蚀處理劑之鉻酸鹽處理、稀土類元素的氧化物(例如氧化鈾、氧化鋇等)與磷酸鹽和各種熱硬化性樹脂所成的防腐蚀處理劑之氧化鈾溶膠處理等而形成。防腐蚀處理層14a只要是充分得到金屬箔層13a的耐蝕性之塗膜，則不限定於前述處理所形成的塗膜。例如，亦可藉由磷酸鹽處理、勃姆石處理等來形成。

防腐蚀處理層14a係可為單層或複數層。

防腐蚀處理層14a的厚度，從防腐蚀機能與錨固機能

之點來看，較佳為 $5\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

(黏著性樹脂層15a)

作為黏著性樹脂層15a的材料，可舉出聚烯烴系樹脂、聚烯烴系樹脂經馬來酸酐等的酸所接枝改性之酸改性聚烯烴系樹脂，較佳為酸改性聚烯烴系樹脂，更佳為經馬來酸酐所接枝改性的馬來酸酐改性聚烯烴系樹脂。黏著性樹脂層15a若成為酸改性聚烯烴系樹脂，則由於具有極性基，當密封劑層16a為無極性時，可強固地密接於具有極性的防腐蝕處理層14a與無極性的密封劑層16a之兩面。又，若以聚烯烴系樹脂或酸改性聚烯烴系樹脂形成黏著性樹脂層15a，則對於電解液等內容物的耐性升高，即使產生氫氟酸，也可抑制黏著劑的劣化所致的密接力之降低。

作為聚烯烴系樹脂，可舉出低密度、中密度、高密度的聚乙烯，乙烯- α 烯烴共聚物、均、嵌段或無規聚丙烯、丙烯- α 烯烴共聚物等。又，於前述者中，可舉出將丙烯酸、甲基丙烯酸等的極性分子共聚合之共聚物、交聯聚烯烴等的聚合物等，可採用實施有分散、共聚合等之樹脂。其中，聚烯烴系樹脂較佳為選自由均聚丙烯、嵌段聚丙烯及無規聚丙烯所組成之群組中的1種以上。此等聚烯烴系樹脂係可使用單獨1種，也可併用2種以上。

作為馬來酸酐改性聚烯烴系樹脂，特佳為馬來酸酐改性聚丙烯樹脂。馬來酸酐改性聚丙烯樹脂中的馬來酸酐之改性率，較佳為 $0.01\sim 10$ 質量%，更佳為 $0.1\sim 5$ 質量%。前述改性率係馬來酸酐改性聚丙烯樹脂中的來自馬來

酸酐之部分的質量比例。

黏著性樹脂層 15a 係可單獨使用 1 種的黏著樹脂，也可併用 2 種以上的黏著樹脂。

於黏著性樹脂層 15a 中，亦可添加苯乙烯系或烯烴系彈性體。藉此，可提高壓花成型時的裂紋所致的延伸白化耐性，藉由潤濕性改善而提高密接力，亦藉由各向異性的減低而提高製膜性等的特性。此等彈性體較佳為以奈米尺寸分散。所謂的以奈米尺寸分散，就是意味分散相的直徑為 1nm 以上且低於 1 μ m。所謂分散相的直徑，就是意味形成有分散相的橢圓體之最長軸。

作為苯乙烯系彈性體，例如可舉出旭化成公司製的 Tuftec(商品名)、JSR 公司製的 Daiflon(商品名)等。

作為烯烴系彈性體，例如可舉出三井化學公司製的 Notio(商品名)、三菱化學公司製的 Zelas(商品名)等。

形成黏著性樹脂層 15a 的黏著樹脂之熔體流動指數(MFR)，於溫度 230 $^{\circ}$ C、荷重 2.16kgf 的條件下，較佳為 4~30g/10 分鐘。

黏著性樹脂層 15a 的厚度較佳為 2~50 μ m。

(密封劑層 16a)

密封劑層 16a 係外裝材料 1a 的內層，為於電池組裝時被熱熔黏之層。即，密封劑層 16a 係由熱熔黏性的薄膜所成之層。藉由使外裝材料 1a 的密封劑層 16a 彼此相向，在密封劑層 16a 的熔解溫度以上進行熱封，可將鋰離子電池密閉。

作為密封劑層 16a 的材料，可舉出聚烯烴系樹脂、或

聚烯烴系樹脂經馬來酸酐等酸所接枝改性之酸改性聚烯烴系樹脂，較佳為聚烯烴系樹脂。作為聚烯烴系樹脂，例如可舉出低密度、中密度、高密度的聚乙烯，乙烯- α 烯烴共聚物，均、嵌段、或無規聚丙烯，丙烯- α 烯烴共聚物等。其中，聚烯烴系樹脂較佳為選自由均聚丙烯、嵌段聚丙烯及無規聚丙烯所組成之群組中的1種以上。此等聚烯烴系樹脂係可使用單獨1種，也可併用2種以上。

密封劑層16a係可為由單層薄膜所成之層，也可為由多層薄膜所成之積層體。例如，以賦予防濕性為目的，可使用乙烯-環狀烯烴共聚物、聚甲基戊烯等的樹脂介於之間存在的多層薄膜。

密封劑層16a亦可含有滑劑、防黏連劑、抗靜電劑、造核劑等的各種添加劑。滑劑、防黏連劑等的添加劑係可使用單獨1種，也可併用2種以上。

密封劑層16a的MFR，在溫度230℃、荷重2.16kgf的條件下，較佳為1~15g/10分鐘。

密封劑層16a的厚度較佳為10~80 μ m。

於外裝材料1a中，較佳為黏著性樹脂層15a係由酸改性聚烯烴系樹脂所形成，密封劑層16a係由聚烯烴系樹脂所成的薄膜所形成。又，黏著性樹脂層15a更佳為由馬來酸酐改性聚烯烴系樹脂所形成。還有，於黏著性樹脂層15a中，苯乙烯系彈性體及烯烴系彈性體中的至少一者更佳為以奈米尺寸分散。

於外裝材料1a中，密封劑層16a與黏著性樹脂層15a的積層部分(以下稱為「積層部分A」)係滿足下述條件(1)

及(2)。藉此，可抑制熱封時的樹脂流動所致的界面應變，可長期間穩定地減低水分自密封端面透過的量。

(1)差示掃描熱量測定中的熔解熱量 ΔH 為15~80J/g，而且熔解溫度 T_m 為130~170℃。

(2)在比積層部分A的熔解溫度 T_m 還高30℃的溫度之剪切速度 1×10^{-2} /秒下的熔融黏度 η 為1000~7000Pa·s。

(條件(1))

於鋰離子電池中，若水分自密封端面滲入電池內部，則與電解質反應而發生的氫氟酸會腐蝕金屬箔層，在金屬箔層與黏著性樹脂層之間發生剝離，或由於電解質的分解而循環特性有降低之虞。以往，於乾積層構成的外裝材料中，由於在金屬箔層與密封劑層之間，使用2液硬化型聚酯胺基甲酸酯樹脂形成黏著劑層，故即使在密封劑層中使用障壁性高的聚烯烴系樹脂，水分自密封端面透過的量也多。為了減低自密封端面所滲入的水分透過量，重要的是減低黏著性樹脂層15a與密封劑層16a這兩者的水分透過量。即，必須使黏著性樹脂層15a與密封劑層16a成為一體之層，以控制水分透過量。

茲認為高分子的水分透過率係與溶解度係數和擴散係數的乘積成比例。特別地，茲認為密封劑層16a與黏著性樹脂層15a中所使用的聚丙烯等結晶性高分子，由於對水分的溶解度係數小，故用於表示分子內的水分擴散之擴散係數係大幅影響。當為分子內具有結晶部與非晶部的結晶性高分子時，擴散係數係依賴於結晶部與非晶部之比例，即依賴於結晶化度。即，結晶化度愈高值，非

晶部的比例愈少，通過此非晶部的水分量亦變少。於本發明的實施形態中，將黏著性樹脂層 15a 與密封劑層 16a 的積層部分 A 之經由 DSC (差示掃描熱量計，differential scanning calorimeter) 所測定的熔解熱量 ΔH 與熔解溫度 T_m 控制在特定的範圍。

積層部分 A 的熔解熱量 ΔH 為 15~80 J/g。熔解熱量 ΔH 若為 15 J/g 以上，則積層部分 A 中的結晶性高之結晶部的比例變高，可減低水分自密封端面透過的量。積層部分 A 的熔解熱量 ΔH 若為 80 J/g 以下，則可抑制積層部分 A 中的結晶部變過多而柔軟性降低。

積層部分 A 的熔解熱量 ΔH 較佳為 20~75 J/g，更佳為 25~70 J/g。

積層部分 A 的熔解溫度 T_m 為 130~170℃。積層部分 A 的熔解溫度 T_m 若為 135℃ 以上，可得到充分的耐熱性。積層部分 A 的熔解溫度 T_m 若為 170℃ 以下，則可在更低溫進行熱封，可抑制剝離強度的局部降低。

積層部分 A 的熔解溫度 T_m 較佳為 135~165℃。

積層部分 A 的熔解熱量 ΔH 及熔解溫度 T_m ，係可藉由所使用的材料之結晶性及材料的組合等來控制。

作為積層部分 A 的熔解熱量 ΔH 及熔解溫度 T_m 的測定條件，將 3~5 mg 的樣品置入鋁製容器內及密封，升溫至 200℃ 為止後，維持 5 分鐘後，以 10℃/分鐘進行降溫，冷卻至 0℃ 為止，再度以 10℃/分鐘升溫至 200℃ 為止。熔解熱量 ΔH 係可由吸熱量的積分值算出總面積而求得。熔解溫度 T_m 係可由放熱峰的峰值來算出。當具有複數的熔

解溫度峰時，熔解溫度 T_m 係以高者為熔解溫度 T_m 。於積層部分A的熔解熱量 ΔH 及熔解溫度 T_m 之測定中，例如可使用差示掃描熱量計DSC6220(精工儀器公司製)。

外裝材料1a之積層部分A的熔解熱量 ΔH 與熔解溫度 T_m 之測定，例如可藉由酸或鹼溶液溶解金屬箔層13a，以分離基材層11a與黏著劑層12a而進行。

(條件(2))

電池製造時的熱封之際，係在密封劑層16a及黏著性樹脂層15a的熔解溫度以上，將外裝材料1a加熱加壓。因此，形成密封劑層16a與黏著性樹脂層15a的樹脂係容易在熱封部的周圍流動，有在熱封部的界面發生應變，或由於熱封部的厚度之降低而剝離強度降低，或絕緣性降低之虞。對於此熱封部的樹脂之流動性的控制，亦必須控制密封劑層16a與黏著性樹脂層15a這兩者。於本發明的實施形態中，將積層部分A的熔融黏度 η 控制在特定的範圍。

積層部分A的熔融黏度 η ，在比積層部分A的熔解溫度 T_m 還高 30°C 的溫度之剪切速度 1×10^{-2} /秒的條件下，為 $1000\sim 7000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。熱封必須在密封劑層16a及黏著性樹脂層15a的熔解溫度 T_m 以上進行，當需要特別高的剝離強度時，必須到密封劑層16a及黏著性樹脂層15a的內部為止之熔黏。因此，熔融黏度 η 係密封劑層16a與黏著性樹脂層15a的積層部分A充分熔解之溫度，採用比熔解溫度 T_m 還高 30°C 的溫度之值。又，由於熱封時在熱封部周圍所壓出的樹脂之速度係非常低速，故採用剪切速度在

1×10^{-2} /秒之值。

熔融黏度 η 若為 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上，則充分得到在熔解溫度 T_m 以上的樹脂之黏度，樹脂對熱封部的周圍之流出變少，可抑制在熱封部的界面發生應變、或熱封部的厚度過度變薄。熔融黏度 η 若為 $7000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下，由於可抑制樹脂黏度的過度變大，故熱封時所貼合的密封劑層16a之分子彼此係充分絡合，而得到充分的剝離強度。

積層部分A的熔融黏度 η 較佳為 $1500 \sim 6500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，更佳為 $2000 \sim 6000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

熔融黏度 η 係可藉由控制所使用的樹脂之分子量及分子量分布而控制。

外裝材料1a的積層部分A之熔融黏度 η 的測定，係與熔解熱量 ΔH 及熔解溫度 T_m 的測定同樣，例如藉由酸或鹼溶液溶解金屬箔層13a，以分離基材層11a與黏著劑層12a而進行。

積層部分A的熔融黏度 η ，係藉由使用動態黏彈性測定裝置AR2000X(TA INSTRUMENTS公司製)的平行圓板法進行測定。作為具體的測定條件，使用直徑25mm的鋁製的平板片，將間隙設定在 $300 \mu\text{m}$ ，在比熔解溫度 T_m 還高 30°C 的溫度，以 1×10^{-2} /秒剪切速度進行測定。

(製造方法)

以下，說明外裝材料1a的製造方法。惟，外裝材料1a的製造方法係不受以下記載的方法所限定。

作為外裝材料1a的製造方法，例如可舉出具有下述步驟(I-1)~(III-1)之方法。

(I-1)金屬箔層 13a 上，形成防腐蝕處理層 14a 之步驟。

(II-1)於金屬箔層 13a 之形成有防腐蝕處理層 14a 側的相反側，隔著黏著劑層 12a 貼合基材層 11a 之步驟。

(III-1)於金屬箔層 13a 的防腐蝕處理層 14a 側，隔著黏著性樹脂層 15a 貼合密封劑層 16a 之步驟。

步驟 (I-1)：

藉由在金屬箔層 13a 的第 1 面 (一側之面) 上，塗布防腐蝕處理劑，進行乾燥、硬化以形成防腐蝕處理層 14a。作為防腐蝕處理劑，例如可舉出塗布型鉻酸鹽處理用的防腐蝕處理劑等。

防腐蝕處理劑的塗布方法係沒有特別的限定，例如可舉出凹版塗布、凹版逆塗布、輥塗、逆輥塗布、口模塗布、桿塗、吻塗、柯馬 (comma) 塗布等。

再者，於金屬箔層 13a 中，可使用未處理的金屬箔，亦可使用經由濕型或乾型施予脫脂處理之金屬箔。

步驟 (II-1)：

於金屬箔層 13a 之形成有防腐蝕處理層 14a 側的相反側 (第 2 面)，使用形成黏著劑層 12a 的黏著劑，貼合基材層 11a。

作為貼合的方法，可舉出乾積層、無溶劑積層、濕積層等的手法。

於步驟 (II-1) 中，為了促進黏著性，亦可在室溫 ~100℃ 的範圍進行熟化 (熟成) 處理。

步驟 (III-1)：

於依順序積層有基材層 11a、黏著劑層 12a、金屬箔層 13a 及防腐蝕處理層 14a 的積層體之防腐蝕處理層 14a 側，隔著形成黏著性樹脂層 15a 的黏著樹脂，貼合密封劑層 16a。

作為積層密封劑層 16a 之方法，例如可舉出在前述積層體的防腐蝕處理層 14a 上壓出積層黏著樹脂，再將藉由吹脹法或流延法而得之形成密封劑層 16a 的薄膜積層之方法。然後，以提高防腐蝕處理層 14a 與黏著性樹脂層 15a 的密接性為目的，亦可施予熱處理（熟化處理、熱積層等）。

又，亦可藉由吹脹法或流延法，作成積層有黏著性樹脂層 15a 與密封劑層 16a 之多層薄膜，藉由熱積層將此多層薄膜積層於前述積層體上，隔著黏著性樹脂層 15a 積層密封劑層 16a。

藉由以上說明的步驟 (I-1)~(III-1)，得到外裝材料 1a。

再者，外裝材料 1a 的製造方法係不限定於依順序實施前述步驟 (I-1)~(III-1) 之方法。例如，亦可在進行步驟 (II-1) 後，進行步驟 (I-1)。又，也可在積層密封劑層 16a 的壓出積層之際，在線內進行防腐蝕處理層 14a 之形成。
[第 2-2 實施形態]

其次，說明本發明的第 2 實施形態之鋰離子電池用外裝材料的另一例之鋰離子電池用外裝材料 2a（以下稱為「外裝材料 2a」）。外裝材料 2a 中，與外裝材料 1a 相同的部分係附有相同的符號而省略說明。

本實施形態的外裝材料2a係如第8圖所示，於基材層11a的第1面(一側之面)上，依順序積層黏著劑層12a、金屬箔層13a、防腐蝕處理層14a、黏著性樹脂層15a、密封劑層16a，於基材層11a的第2面(另一側之面)積層保護層17a而成之積層體。

(保護層17a)

保護層17a係在基材層11a之與金屬箔層13a側的相反側之表面上，按照所欲的特性來形成。藉由形成保護層17a，可提高耐擦傷性、耐藥品性，或賦予滑性、深拉性等的機能，而提高成型性等。

作為保護層17a的材料，例如可舉出聚烯烴系樹脂、聚丙烯酸系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、環氧系樹脂、氟系樹脂、矽系樹脂、醇酸系樹脂、蜜胺系樹脂、矽氧烷系樹脂、醞胺系樹脂、醞亞胺系樹脂、纖維素系樹脂、醋酸乙烯酯系樹脂等。

於保護層17a中，難燃劑、滑劑、防黏連劑、抗氧化劑、光安定劑、增黏劑等係可分散，或塗布表面上。

保護層17a的厚度，從追隨性、加工性之點來看，較佳為0.01~50 μm ，更佳為0.1~30 μm 。

(製造方法)

外裝材料2a係除了在基材層11a之與貼合金屬箔層13a側的相反側設置保護層17a以外，可與外裝材料1a同樣地製造。

作為保護層17a的形成方法，可藉由以溶劑稀釋黏著劑，以塗布、浸漬、噴灑法等眾所周知的方法形成黏著

劑層，貼合形成保護層17a的薄膜之方法、壓出成型的方法等來形成。

形成保護層17a的順序係沒有特別的限定。

[第2-3實施形態]

接著，說明本發明的第2實施形態之鋰離子電池用外裝材料的再一例之鋰離子電池用外裝材料3a(以下稱「外裝材料3a」)。於外裝材料3a中，與外裝材料1a同的部分係附有相同的符號而省略說明。

本實施形態的外裝材料3a係如第9圖所示，於基材層11a的第1面(一側之面)上，依順序積層黏著劑層12a、成型改良層18a、金屬箔層13a、防腐蝕處理層14a、黏著性樹脂層15a、密封劑層16a而成之積層體。

(成型改良層18a)

成型改良層18a係達成使外裝材料3a的成型性提高之任務的層。

作為構成成型改良層18a的成分，可舉出選自由聚烯烴系樹脂、聚醚系樹脂、聚酯系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、聚乙烯基系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚丙烯酸系樹脂、聚醯胺系樹脂、酚系樹脂、蜜胺系樹脂、環氧系樹脂、不飽和聚酯系樹脂、聚矽氧系樹脂、聚矽系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚烯丙基系樹脂及離子聚合物樹脂所組成之群組中的1種以上之樹脂(X)、或選自由矽烷系偶合劑、鈦酸酯系偶合劑、鋁酸酯系偶合劑及鋇酸酯系偶合劑所組成之群組中的1種以上之偶合劑(Y)。前述樹脂(X)係可使用其改性物。又，前述樹脂(X)與偶合劑(Y)

係可單獨使用任一者，也可併用。

作為成型改良層18a所用的聚烯烴系樹脂，可舉出聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、 α 聚烯烴、聚甲基戊烯等。

作為聚醚系樹脂，可舉出聚醚酮、聚醚醚酮等。

作為聚酯系樹脂，可舉出聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸丁二酯等。

作為聚胺基甲酸酯系樹脂，可舉出聚異氰酸正丁酯、聚異氰酸正己酯、2,6-聚胺基甲酸酯等。

作為聚乙烯系樹脂，可舉出乙烯・醋酸乙烯酯共聚、聚氯乙烯、苯乙烯乙烯基、醋酸乙烯酯等。

作為聚苯乙烯系樹脂，可舉出苯乙烯・丙烯腈共聚物、丙烯腈・丁二烯・苯乙烯樹脂、耐衝擊性聚苯乙烯等。

作為聚丙烯酸系樹脂，可舉出聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯・甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚羧酸等。

作為酚系樹脂，可舉出無規酚醛清漆型、高鄰位酚醛清漆型、鹼甲階酚醛型、氨甲階酚醛型、苄基醚甲階酚醛型等的樹脂。

作為聚醯胺系樹脂，可舉出尼龍6、尼龍11、尼龍12、尼龍66、尼龍610、尼龍612等。

作為蜜胺系樹脂，可舉出胍胺、苯胺等。

作為環氧系樹脂，可舉出環氧丙基酯型、環氧丙基胺型、環狀脂肪族型等的樹脂。

作為不飽和聚酯系樹脂，可舉出鄰苯二甲酸系、間

苯二甲酸系、對苯二甲酸系、二環系、脂肪式飽和酸系、雙酚系等的樹脂。

作為聚矽氧系樹脂，可舉出聚二甲基矽氧烷、聚二乙基矽氧烷、聚甲基苯基矽氧烷等。

作為聚矽系樹脂，可舉出聚醚矽、聚矽、聚烯丙基矽、烯丙基聚苯基矽等。

作為聚碳酸酯系樹脂，可舉出聚碳酸四亞甲酯、聚碳酸六亞甲酯、聚碳酸六亞甲酯等。

作為聚烯丙基系樹脂，可舉出聚烯丙胺、聚烯丙基醯胺、聚烯丙基醚、聚烯丙基醚酮等。

作為離子聚合物樹脂，可舉出以 Na、K、Li、Zn 等的離子源將乙烯系、苯乙烯系、彈性體系的樹脂或乙烯羧酸共聚物聚合者等。

作為成型改良層 18a 所用的矽烷系偶合劑，可舉出三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷等。

作為鈦酸酯系偶合劑，可舉出鈦酸三甲氧酯、鈦酸四甲氧酯、鈦酸四丙氧酯、鈦酸氯三甲氧基酯、鈦酸甲基三乙氧酯、鈦酸二乙基二乙氧酯、鈦酸苯基三甲氧酯等。

作為鋁酸酯系偶合劑，可舉出鋁酸酯三甲氧、鋁酸三乙氧酯、鋁酸三丙氧酯、鋁酸四乙氧酯等。

作為鋇酸酯系偶合劑，可舉出鋇酸三甲氧酯、鋇酸四甲氧酯、鋇酸四丙氧酯、鋇酸氯三乙氧酯、鋇酸乙基三甲氧酯、鋇酸苯基三甲氧酯等。

外裝材料3a係藉由在基材層11a與金屬箔層13a之間設置成型改良層18a，而增大基材層11a與金屬箔層13a的密接強度。因此，即使於冷軋成型之際對外裝材料3a給予拉伸及壓縮應力時，也可充分確保基材層11a與金屬箔層13a的密接性。藉此，得到優異的成型性。即，藉由抑制基材層11a與金屬箔層13a的剝離，可抑制金屬箔層13a自該部分起的斷裂、針孔的發生。

又，成型改良層18a亦具有在基材層11a與金屬箔層13a之間作為緩衝層之機能。即，藉由成型改良層18a，由於可緩和成型時所施加的應力，抑制成型時金屬箔層13a的斷裂，而得到優異的成型性。特別地，以樹脂(X)形成成型改良層18a時，更良好地發揮作為成型時的緩衝層之效果。另一方面，以偶合劑(Y)形成成型改良層18a時，金屬箔層13a與黏著劑層12a的密接性係增大，成型性提高。

成型改良層18a的厚度較佳為20nm~50 μ m。

又，當為偶合劑(Y)及比較硬的成分(聚苯乙烯系樹脂、環氧系樹脂等)時，成型改良層18a的厚度更佳為20nm~500nm。於成型改良層18a中使用富有彈性的成分(聚胺基甲酸酯系樹脂、聚矽氧系樹脂等)而給予緩和應力的機能時，成型改良層18a的厚度更佳為500nm~50 μ m。

外裝材料2a係在藉由成型改良層18a而成型性更優異之點，比外裝材料1a還佳。

(製造方法)

外裝材料3a係除了在金屬箔層13a之與形成防腐蝕

處理層 14a 的面之相反側，形成成型改良層 18a 後，隔著黏著劑層 12a 貼合基材層 11a 以外，可與外裝材料 1a 同樣地製造。

成型改良層 18a 例如可藉由以水、溶劑等的溶劑適宜稀釋樹脂 (X) 及偶合劑 (Y)，用塗布、浸漬、噴灑法等眾所周知的方法，將該稀釋液塗布於金屬箔層 13a 之與防腐蝕處理層 14a 的相反側，進行適宜乾燥而形成。作為塗布方式，可採用前述步驟 (I-1) 所列舉之眾所周知的塗布方式。

又，使用樹脂 (X) 時，亦可藉由在比樹脂 (X) 的熔點高的溫度下使熔融，以壓出等方法形成成型改良層 18a。

[第 2-4 實施形態]

接著，說明本發明的第 2 實施形態之鋰離子電池用外裝材料的其它例之鋰離子電池用外裝材料 4a (以下稱為「外裝材料 4a」)。於外裝材料 4a 中，與外裝材料 1a 相同的部分係附有相同的符號而省略說明。

本實施形態的外裝材料 4a 係如第 10 圖所示於基材層 11a 的第 1 面 (一側之面) 上，依順序積層黏著劑層 12a、防腐蝕處理層 14a、金屬箔層 13a、防腐蝕處理層 14a、黏著性樹脂層 15a、密封劑層 16a 而成之積層體。外裝材料 4a 係除了在金屬箔層 13a 的兩面形成防腐蝕處理層 14a 以外，與外裝材料 1a 相同。

(製造方法)

外裝材料 4a 係除了在金屬箔層 13a 的兩面設置防腐

蝕處理層14a以外，可與外裝材料1a同樣地製造。

金屬箔層13a的兩面之防腐蝕處理層14a，係可各自依順序形成，也可一次形成兩者。

以上說明的本發明之鋰離子電池用外裝材料，由於密封劑層16a與黏著性樹脂層15a的積層部分A滿足前述條件(1)及(2)，而可抑制熱封時的樹脂流動所致的熱封部周邊之界面應變，得到充分的剝離強度，而且可長期間穩定地減低水分自密封端面透過的量。

再者，本發明的實施形態之鋰離子電池用外裝材料係不限定於前述外裝材料1a~4a。例如，外裝材料3a係分別設有成型改良層18a與黏著劑層12a之形態，但也可不設置黏著劑層12a，而使成型改良層18a兼任黏著劑層。具體地，可使用含有用於形成成型改良層18a的樹脂(X)及偶合劑(Y)中的至少一者、與乾積層用的黏著劑之混合物，形成兼任黏著劑層的成型改良層。又，於樹脂(X)中，亦可使用可熱熔黏的樹脂，形成兼任黏著劑層的成型改良層。

又，於外裝材料3a中，成型改良層18a與黏著劑層12a的積層構成，係自基材層11a起，為成型改良層18a/黏著劑層12a之順序，但亦可為黏著劑層12a/成型改良層18a之積層順序，也可為成型改良層18a/黏著劑層12a/成型改良層18a之積層順序。

使用本發明的實施形態之鋰離子電池用外裝材料的鋰離子電池，係除了使用本發明的實施形態之鋰離子電池用外裝材料以外，可藉由眾所周知的方法來製造。例

如，如以下地獲得。

於本發明的實施形態之鋰離子電池用外裝材料中，藉由冷軋成型形成凹部，將此外裝材料折疊而使密封劑層彼此相向，於凹部的內部收納正極、負極、隔板以及連接正極及負極的接頭，於將接頭的引線夾入密封劑層間及拉出的狀態下，將外裝材料的兩邊熱封。然後，於真空狀態下，自剩餘的一邊注入電解液，最後將剩餘的一邊熱封而密封內部，成為鋰離子電池。

再者，使用本發明的實施形態之鋰離子電池用外裝材料的鋰離子電池，係不限定於以前述方法製造者。

[實施例]

以下，藉由實施例來詳細說明本發明的實施形態，惟本發明係不受以下的記載所限定。

[使用原料]

以下顯示本實施例所使用的原料。

(基材層 11a)

基材薄膜 A-1：二軸延伸聚醯胺薄膜 (UNITIKA 公司製，Emblem ON、厚度 $25\mu\text{m}$)

(黏著材層 12a)

黏著劑 B-1：聚胺基甲酸酯系黏著劑 (三井化學公司製，A525/A50，厚度 $4\mu\text{m}$)。

(金屬箔層 13a)

金屬箔 C-1：軟質鋁箔 (東洋鋁公司製，O8079 材，厚度 $40\mu\text{m}$)。

(防腐蝕處理層 14a)

處理劑 D-1：以三價鉻、磷酸、丙烯酸系樹脂為主體對塗布型鉻酸鹽處理用的處理劑。

(黏著性樹脂層 15a)

E-1：馬來酸酐改性聚丙烯(厚度 $20\mu\text{m}$ ，無規聚丙烯(70質量%) + 丙烯系彈性體(30質量%))。

E-2：馬來酸酐改性聚丙烯(厚度 $20\mu\text{m}$ ，無規聚丙烯(100質量%))。

E-3：馬來酸酐改性聚丙烯(厚度 $20\mu\text{m}$ ，無規聚丙烯(100質量%))。

E-4：馬來酸酐改性聚丙烯(厚度 $20\mu\text{m}$ ，嵌段聚丙烯(100質量%))。

E-5：馬來酸酐改性聚丙烯(厚度 $20\mu\text{m}$ ，無規聚丙烯(80質量%) + 聚丙烯系彈性體(20質量%))。

E-6：馬來酸酐改性聚丙烯(厚度 $20\mu\text{m}$ ，嵌段聚丙烯(100質量%))。

(密封劑層 16a)

F-1：聚丙烯(厚度 $30\mu\text{m}$ ，無規聚丙烯(70質量%) + 聚丙烯系彈性體(30質量%))。

F-2：聚丙烯(厚度 $30\mu\text{m}$ ，嵌段聚丙烯(100質量%))。

F-3：聚丙烯(厚度 $30\mu\text{m}$ ，嵌段聚丙烯(100質量%))。

F-4：聚丙烯(厚度 $30\mu\text{m}$ ，均聚丙烯(100質量%))。

F-5：聚丙烯(厚度 $30\mu\text{m}$ ，無規聚丙烯(80質量%) + 聚丙烯系彈性體(20質量%))。

F-6：聚丙烯(厚度 $30\mu\text{m}$ ，無規聚丙烯(100質量%))

。

[鋰離子電池用外裝材料之作成方法]

藉由桿塗器在金屬箔C-1上塗布處理劑D-1，於乾燥單元中在 180°C 施予烘烤處理，而形成乾燥厚度 30nm 的防腐蝕處理層14a。其次，在金屬箔層13a之與防腐蝕處理層14a的相反側之面(第2面)上，藉由乾積層手法，使用黏著劑B-1貼合基材薄膜A-1，於 40°C 熟化7日而將黏著劑B-1熱交聯，隔著黏著劑層12a(厚度 $4\mu\text{m}$)積層基材層11a。接著，自壓出成型機，以黏著性樹脂層15a及密封劑層16a各自成為厚度 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 方式壓出，使貼合於防腐蝕處理層14a/金屬箔層13a/黏著劑層12a/基材層11a的積層體。然後，藉由熱積層裝置，在 180°C 、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ 、2分鐘的條件下加熱壓黏，進行冷卻而得到第7圖所例示的外裝材料1a。

[熔解熱量 ΔH 及熔解溫度 T_m]

積層部分A的熔解熱量 ΔH 及熔解溫度 T_m ，係藉由以氫氧化鈉溶液溶解金屬箔層13a，而分離基材層11a與黏著劑層12a後，採集3~5mg的樣品，將此樣品置入鋁製容器內及密封，使用差示掃描熱量計DSC6220(精工儀器公司製)，於升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的條件下測定。熔解熱量 ΔH 係由吸熱量的積分值算出總面積而求得。熔解溫度 T_m 係由吸熱峰的峰值來算出。當具有複數的熔解溫度峰時，熔解溫度 T_m 係以高者為熔解溫度 T_m 。

[熔融黏度 η]

積層部分A的熔融黏度 η 係以氫氧化鈉溶液溶解金屬箔層13a，而分離基材層11a與黏著劑層12a後，藉由使用動態黏彈性測定裝置AR2000X(TA INSTRUMENTS公司製)的平行圓板法進行測定。於測定中，使用直徑25mm的平板片，將間隙設定在200 μ m，在比熔解溫度 T_m 還高30 $^{\circ}$ C的溫度，以 1×10^{-2} /秒剪切速度進行測定。

[評價方法]

(水分透過量)

由各例所得之外裝材料1a切出縱240mm×橫70mm的試料片，折疊此試料片以使短邊彼此合在一起，將兩側的長邊彼此合在一起的部分以密封寬度3mm進行熱封而成為試料袋。然後，於真空狀態下，自試料袋的開口，注入3mg的含水分量為20ppm以下之電解液(碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯1:1:1(質量比)的混合液)，將開口部分以密封寬度3mm進行熱封而密封，以製作水分透過測定用的樣品(縱120mm×橫70mm)。將所製作的樣品在溫度60 $^{\circ}$ C、濕度90%的環境下靜置4週後，以卡爾費雪試驗機測定電解液中的水分量，扣除試驗前的電解液之水分量，算出自密封端面所滲入的水分量。評價係將實施例2-1中自密封端部所滲入的水分量當作「100」，進行相對評價。

○：相對水分量為80以上。

×：相對水分量低於80。

(成型性)

由各例所得之外裝材料切出縱200mm×橫100mm的

試料片，使用可將深拉深度調整至10mm為止的冷軋成型用裝置，對此試驗片以縱100mm×橫50mm的矩形狀進行深度6mm的冷軋成型，評價有無斷裂。評價係藉由以下的基準進行。

○：沒有發生斷裂。

×：發生斷裂。

(綜合評價(1))

綜合評價係藉由以下的基準進行。

○：水分透過量及成型性的兩結果皆為「○」。

×：上述以外。

(熱封部周邊的界面應變評價)

自各例所得之外裝材料切出2片之縱100mm×橫30mm的試料片，以比積層部分A的熔解溫度還高30℃的溫度，將彼等試料片在面壓0.1MPa、3秒的條件下熱封。然後，剝離熱封部以評價界面應變。評價係藉由以下的基準進行。

○：在界面發生的樹脂流動所致的應變低於1mm。

×：在界面發生的樹脂流動所致的應變為1mm以上。

(剝離強度)

自各例所得之外裝材料切出2片之縱100mm×橫30mm的試料片，以比積層部分A的熔解溫度還高30℃的溫度，將彼等試料片在面壓0.1MPa、3秒的條件下熱封。然後，切斷樣品的兩側之側端部，而成為縱100mm×橫15mm的大小，以300mm/分鐘的拉伸速度測定剝離強度(單位：N/15mm)。

○：剝離強度為 80N/15mm 以上。

×：剝離強度低於 80N/15mm。

(綜合評價(2))

綜合評價係藉由以下基準進行。

○：熱封部周邊的界面應變及剝離強度的兩結果皆為「○」。

×：上述以外。

[實施例 2-1~2-2、比較例 2-1~2-2]

使用表 4 所示的材料，藉由前述作成方法作成外裝材料，評價水分透過量與成型性。表 1 中顯示結果。

[表 4]

		實施例2-1	實施例2-2	比較例2-1	比較例2-2
基材層 11a		A-1	A-1	A-1	A-1
黏著劑層 12a		B-1	B-1	B-1	B-1
金屬箔層 13a		C-1	C-1	C-1	C-1
防腐蝕處理層 14a		D-1	D-1	D-1	D-1
黏著樹脂層 15a		E-2	E-3	E-1	E-4
密封劑層 16a		F-2	F-3	F-1	F-4
積層部分 A	熔解熱量 ΔH [J/g]	46	53	13	87
	熔解溫度[°C]	162	161	137	161
	熔融黏度 η [Pa·s]	4200	3500	3800	3300
評價	水分透過量	100(○)	94(○)	127(○)	78(×)
	成型性	○	○	○	×
	綜合評價(1)	○	○	×	×

如表 4 所示，於使用積層部分 A 滿足條件 (1) 及 (2) 的本發明之實施形態的外裝材料之實施例 2-1、2-2 中，透過水分量少，成型性優異。又，若比較實施例 2-1 與實施例 2-2，則積層部分 A 的熔解熱量 ΔH 大者，係水分透過量少。

另一方面，於使用積層部分A的熔解溫度 ΔH 低於條件(1)的下限值之外裝材料的比較例2-1中，積層部分A的結晶性低，水分透過量大。又，於積層部分A的熔解溫度 ΔH 超過條件(1)的上限值之比較例2-2中，由於積層部分A的結晶性高，柔軟性降低，故成型性比實施例2-1、2-2差。

[實施例2-3~2-4、比較例2-3~2-4]

使用表5所示的材料，藉由前述作成方法製作外裝材料，評價熱封部的界面應變與剝離強度。表5中顯示結果。

[表5]

		實施例2-3	實施例2-4	比較例2-3	比較例2-4
基材層11a		A-1	A-1	A-1	A-1
黏著劑層12a		B-1	B-1	B-1	B-1
金屬箔層13a		C-1	C-1	C-1	C-1
防腐蝕處理層14a		D-1	D-1	D-1	D-1
黏著樹脂層15a		E-2	E-3	E-5	E-6
密封劑層16a		F-2	F-3	F-5	F-6
積層部分A	熔解熱量 ΔH [J/g]	46	53	24	78
	熔解溫度[°C]	162	161	136	162
	熔融黏度 η [Pa·s]	4200	3500	900	7200
評價	剝離強度[N/15mm]	112(○)	107(○)	87(○)	64(×)
	界面應變	○	○	×	○
	綜合評價(2)	○	○	×	×

如表5所示，於使用積層部分A滿足條件(1)及(2)的本發明之實施形態的外裝材料之實施例2-3、2-4中，熱封部的界面之應變少，得到高的剝離強度。

另一方面，於使用熔融黏度 η 低於條件(2)的下限值之外裝材料的比較例2-3中，熱封時的黏度降低，樹脂對

熱封部外的流動變大，在界面發生應變。又，於熔融黏度 η 超過條件(2)的上限值之比較例2-4中，雖然熱封時的熔融黏度不易降低，但樹脂的潤濕變不良，得不到充分的剝離強度。

< 第3實施形態 >

以下，詳細記載本發明的第3實施形態。本發明的第3實施形態係一種鋰離子電池用外裝材料，其係使用至少依順序積層基材薄膜層、黏著劑層、鋁層與黏著性樹脂層而成之鋁積層材的鋰離子電池用外裝材料，其中藉由在該黏著性樹脂層中摻合相溶系彈性體成分，而具有成形白化改善效果及耐熱性。

第12圖中顯示作為本發明的第3實施形態之一例，對鋁層施予多層的防腐蝕處理層之構成。例如，本發明的第3實施形態之鋰離子電池用外裝材料，係由基材薄膜層1b、黏著劑層2b、鋁層3b、防腐蝕處理層4b、黏著性樹脂層5b及密封劑層6b所構成。而且，以下關於鋰離子電池用外裝材料之按步驟的製造方法之記載，係不受此所限定。

< 基材薄膜層 >

基材薄膜層1b係以在鋰電池製造時的密封步驟中之耐熱性賦予、加工或流通時可能發生針孔之對策為目的而設置，較佳為使用具有絕緣性的樹脂層者。作為如此的樹脂層之例，可使用單層或積層有2層以上的聚酯薄膜、聚醯胺薄膜、聚丙烯薄膜等的延伸或未延伸薄膜之多層薄膜。為了提高耐針孔性、絕緣性係 $6\mu\text{m}$ 以上，而且

若考慮成形性，則宜為40 μm 以下的厚度之薄膜，較佳為使用10~25 μm 者。

<黏著劑層>

作為黏著劑層2b，可舉出對於聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇、碳酸酯多元醇等的主劑，使2官能以上的異氰酸酯化合物作用之聚胺基甲酸酯樹脂。

作為聚酯多元醇，例如可舉出由二元酸與二醇化合物之聚合所得者。

作為前述二元酸，可舉出選自由琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸等的脂肪族系、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸等的芳香族系二元酸所組成之群組中的一種以上。

作為前述二醇化合物，可舉出選自由乙二醇、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、環己二醇、氫化苯二甲基二醇等的脂環式系二醇、苯二甲基二醇等的芳香族系二醇所組成之群組中的一種以上。

再者，此聚酯多元醇的兩末端之羥基，例如由2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、亞甲基二異氰酸酯、異丙烯二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯

、亞異丙基二環己基-4,4'-二異氰酸酯等中選出的異氰酸酯化合物之單體、或由至少一種以上所選擇。作為此聚醚多元醇，可舉出使用由上述異氰酸酯化合物所成的加成體、縮二脲體、異三聚氰酸酯體進行鏈伸長之聚醚胺基甲酸酯多元醇等。

作為聚醚多元醇，可使用使聚乙二醇、聚丙二醇等的醚系多元醇、或作為鏈長伸長劑的上述異氰酸酯化合物進行作用而成之聚醚胺基甲酸酯多元醇。

丙烯酸多元醇係可使用採用上述丙烯酸系單體所聚合成的丙烯酸樹脂。

碳酸酯多元醇係可使碳酸酯化合物與二醇反應而得。

作為碳酸酯化合物，可使用碳酸二甲酯、碳酸二苯酯、碳酸仲乙酯等。可為使用作為二醇的乙二醇、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、十二烷二醇等的脂肪族二醇、環己二醇、氫化苯二甲基二醇等的脂環式二醇、苯二甲基二醇等芳香族二醇等的1種或2種以上之混合物的碳酸酯多元醇，或使用經由上述異氰酸酯化合物施予鏈伸長的聚碳酸酯胺基甲酸酯多元醇。此等的各種多元醇係按照所要求的機能或性能，可以此等的單獨或2種以上的摻合物之狀態使用。

於此等的主劑中使用上述異氰酸酯系化合物作為硬化劑，而可作為聚胺基甲酸酯系黏著劑使用。

再者，為了促進黏著，亦可摻合碳化二亞胺化合物

、嘮唑啉化合物、環氧化合物、磷化合物、矽烷偶合劑等。

作為碳化二亞胺化合物，可舉出 N,N'-二-o-甲苯醯基碳化二亞胺、N,N'-二苯基碳化二亞胺、N,N'-二-2,6-二甲基苯基碳化二亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)碳化二亞胺、N,N'-二辛基癸基碳化二亞胺、N-甲苯醯基-N'-環己基碳化二亞胺、N,N'-二-2,2-二第三丁基苯基碳化二亞胺、N-甲苯醯基-N'-苯基碳化二亞胺、N,N'-二-p-硝基苯基碳化二亞胺、N,N'-二-p-胺基苯基碳化二亞胺、N,N'-二-p-羥基苯基碳化二亞胺、N,N'-二-環己基碳化二亞胺、及 N,N'-二-p-甲苯醯基碳化二亞胺等。

作為嘮唑啉化合物，可舉出 2-嘮唑啉、2-甲基-2-嘮唑啉、2-苯基-2-嘮唑啉、2,5-二甲基-2-嘮唑啉、2,4-二苯基-2-嘮唑啉等的單嘮唑啉化合物、2,2'-(1,3-伸苯基)-雙(2-嘮唑啉)、2,2'-(1,2-伸乙基)-雙(2-嘮唑啉)、2,2'-(1,4-伸丁基)-雙(2-嘮唑啉)、2,2'-(1,4-伸苯基)-雙(2-嘮唑啉)等的二嘮唑啉化合物。

同樣地，作為環氧化合物，可舉出如 1,6-己二醇、新戊二醇、聚烷二醇的脂肪族之二醇的二環氧丙基醚；山梨糖醇、山梨糖醇酐、聚甘油、季戊四醇、二甘油、甘油、三羥甲基丙烷等的脂肪族多元醇之聚環氧丙基醚；環己烷二甲醇等的脂環式多元醇之聚環氧丙基醚；對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸、偏苯三酸、己二酸、癸二酸等的脂肪族、芳香族的多元羧酸之二環氧丙基酯或聚環氧丙基酯；間苯二酚、雙-(對羥苯基)甲烷、2,2-

雙-(對羥苯基)丙烷、三-(對羥苯基)甲烷、1,1,2,2-四(對羥苯基)乙烷等的多價酚之二環氧丙基醚或聚環氧丙基醚；如N,N'-二環氧丙基苯胺、N,N,N'-二環氧丙基甲苯胺、N,N,N',N'-四環氧丙基-雙-(對胺基苯基)甲烷的胺之N-環氧丙基衍生物；胺基苯酚的三環氧丙基衍生物；三環氧丙基三(2-羥乙基)異三聚氰酸酯、三環氧丙基異三聚氰酸酯、鄰甲酚型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂。

又，作為磷系化合物，可舉出三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯、四(2,4-二第三丁基苯基)4,4'-伸聯苯基亞磷酸酯、雙(2,4-二第三丁基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯、雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯、2,2-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)辛基亞磷酸酯、4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基苯基-二-十二基)亞磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-雙十二基亞磷酸酯-5-第三丁基-苯基)丁烷、三(混合的單及二-壬基苯基)亞磷酸酯、三(壬基苯基)亞磷酸酯、4,4'-亞異丙基雙(苯基-二烷基亞磷酸酯)等。

作為矽烷偶合劑，可使用乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等的各種矽烷偶合劑。此外，按照黏著劑所要

求的性能，亦可在黏著劑層中摻合各種添加劑或安定劑。

< 鋁層 >

作為鋁層 3b，考慮障壁性、耐針孔性、加工性，使用 $9\sim 200\mu\text{m}$ 、較佳 $15\sim 100\mu\text{m}$ 的範圍之厚度。又，其材質雖然可使用一般的軟質鋁箔，但以賦予進一步的耐針孔性及成形時的延展性為目的，宜使用鐵含有率為 $0.1\sim 9.0$ 重量%、較佳 $0.5\sim 2.0$ 重量%之範圍的鋁箔。鐵含有率若少於 0.1 重量%，則無法充分賦予耐針孔性、延展性，若多於 9.0 重量%則損害柔軟性。

如此的鋁箔較佳為施有脫脂處理者。脫脂處理係在下述防腐蝕處理層中亦有一部分記載，作為脫脂程序，大致可舉出濕型與乾型。

於濕型中，可舉出已經記載的酸脫脂或鹼脫脂等。作為酸脫脂，可舉出使用單獨或混合硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等的無機酸而得者之方法等。又，按照需要，於使鋁的蝕刻效果提高之點，亦有摻合成為 Fe 離子或 Ce 離子等的供給源之各種金屬鹽的情況。

作為鹼脫脂，可舉出氫氧化鈉等的強蝕刻型，而且亦有摻合弱鹼系或界面活性劑的情況。此等脫脂・蝕刻係藉由浸漬法或噴灑法進行。

作為乾脫脂的一個方法，可舉出藉由鋁的退火步驟進行之方法。又，亦可舉出火焰處理或電暈處理等。再者，亦可舉出藉由照射某一特定波長的紫外線而產生的活性氧，將污染物質氧化分解、去除之脫脂處理。關於

脫脂處理，可對鋁箔的單側面或兩側面進行，而沒有特別的限制。

< 防腐蝕處理層 >

本發明的實施形態之防腐蝕處理層4b係以防止鋁箔的腐蝕為目的而設置者。此處，作為以鋁的防腐蝕為目的之層，可舉出脫脂處理、熱水改性處理、陽極氧化處理、化成處理、或此等處理的組合。

作為脫脂處理，可舉出酸脫脂或鹼脫脂；作為酸脫脂，可舉出硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等的無機酸之單獨或混合此等而得者之方法等。又，作為、酸脫脂，藉由使用以上述無機酸溶解一鈉二氟化銨等之含氟的化合物而成的酸脫脂劑，不僅得到鋁的脫脂效果，而且可形成不動態的鋁之氟化物，在耐氫氟酸性之點係有效。作為鹼脫脂，可舉出氫氧化鈉等。

作為熱水改性處理，例如可舉出在加有三乙醇胺的沸騰水中浸漬處理鋁箔之而得之勃姆石處理。陽極氧化處理例如是耐酸鋁處理。

化成處理例如是鉻酸鹽處理、鋇處理、鈦處理、鈮處理、鉬處理、磷酸鈣處理、氫氧化鋁處理、鈾處理、釷處理、或由此等混合相所成之各種化成處理。

此防腐蝕處理層係可為單層或多層。此等熱水改性處理、陽極氧化處理、化成處理，較佳為在事先施予上述脫脂處理。

又，於上述處理中，尤其熱水改性處理或陽極氧化處理，係藉由處理劑使鋁箔表面溶解，而形成耐腐蝕性

更優異之鋁化合物(勃姆石、耐酸鋁)。因此，由於成為自鋁箔層至防腐蝕處理層為止形成共連續構造之形式，而亦有包含於化成處理的定義中之情況，但亦可僅藉由如後述不包含於化成處理之定義中的純粹塗布手法來形成防腐蝕處理層。

此方法係使用平均粒徑100nm以下的如氧化鈰之稀土類元素系氧化物之溶膠，當作具有鋁的腐蝕防止效果(抑制劑效果)而且在環境方面亦適合的材料之方法。藉由使用此方法，即使為一般的塗布方法，也可對鋁箔等的金屬箔賦予防腐蝕效果。

作為此如氧化鈰的稀土類元素系氧化物之溶膠，例如可使用水系、醇系、烴系、酮系、酯系、醚系等各種溶劑，但基於後述的理由，較佳為使用水系的溶膠。

如此的氧化物溶膠，通常為了安定化其分散，使用硝酸、鹽酸、磷酸等的無機酸或其鹽、或醋酸、蘋果酸、抗壞血酸、乳酸等的有機酸當作分散安定化劑。於此等分散安定化劑之中，尤其磷酸係不僅可期待「溶膠的分散安定化」，而且若言及本用途的鋰離子電池用外裝材料，則利用磷酸的鋁螯合能力而「提共與鋁箔的密接性」，藉由將氫氟酸之影響所溶出的鋁離子捕獲(不動態形成)而「賦予耐電解液性」，即使在低溫也容易發生磷酸的脫水縮合而「提高氧化物層的內聚力」等。

作為如此的磷酸或其鹽，可舉出正磷酸、焦磷酸、偏磷酸、或此等的鹼金屬鹽或銨鹽。

特別地，三偏磷酸、四偏磷酸、六偏磷酸、超偏磷

酸等的縮合磷酸、或此等的鹼金屬鹽或銨鹽，在作為鋰離子電池用外裝材料也有良好的機能表現。

特別地，使用此稀土類氧化物的溶膠，藉由各種塗布法形成由稀土類氧化物所成的層時，若考慮乾燥造膜性(乾燥能力、熱量)，從低溫的反應性優異來看，較宜使用低溫的脫水縮合性優異之Na離子鹽等。作為形成磷酸鹽的鹽，並沒有受到特別的限制，更佳為水溶性的鹽。

氧化鈾與磷酸(或其鹽)的配合比，就相對於氧化鈾100質量份而言，磷酸(或其鹽)例如配合1~100重量份。若比此值少，則氧化鈾溶膠缺乏安定化，滿足作為鋰離子電池用外裝材料的機能係困難。更佳為5重量份以上。磷酸鹽的配合上限例如是不伴隨氧化鈾溶膠的機能降低者，可舉出100重量份以下，較佳為50重量份以下，更佳為20重量份以下。

惟，由上述稀土類氧化物溶膠所形成的層，由於係無機粒子的集合體，故即使經過乾燥固化的步驟，該層本身的內聚力也低。因此，為了補充該層的內聚力，以下述記載的陰離子性聚合物或陽離子性聚合物使複合化係合適。

陰離子性聚合物具體地可舉出具有羧基的聚合物，可舉出以聚(甲基)丙烯酸(或其鹽)或聚(甲基)丙烯酸為主成分的共聚物。作為前述共聚物使用的成分，於烷基中可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基己基、環己基的烷基之(甲基)丙烯

酸酯系單體；更且(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(烷基係甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、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(烷氧基係甲氧基、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)丙烯醯胺等之含醯胺基的單體；(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯等之含羥基的單體；(甲基)丙烯酸環氧丙酯、烯丙基環氧丙基醚等之含環氧丙基的單體；(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等之含矽烷的單體；(甲基)丙烯醯氧基丙基異氰酸酯等之含異氰酸酯基的單體所共聚合成者。

此等聚合物係如上述用於將使用稀土類元素氧化物溶膠所得之氧化物層的安定性提高的材料。作為其效果，可舉出以丙烯酸系樹脂成分保護硬且脆的氧化物層為目的，更且將稀土類氧化物溶膠中所含有之來自磷酸鹽的離子污染物(尤其鈉離子)捕捉(陽離子補獲劑)之效果。不限於本發明的實施形態所用的鋰電池用途，例如於為了防止腐蝕性化合物所致的鋁箔之腐蝕而設置的保護層中，若含有離子污染物，尤其鈉等的鹼金屬離子或鹼土類金屬離子，則會有以離子污染物為起點而滲入保護層之問題點。即，於使後述的稀土類元素氧化物溶膠中所含有的鈉離子等離子污染物固定化，而提高皮膜的耐性之點，可舉出聚丙烯酸等的陰離子性聚合物係有效。

如此地，聚陰離子系聚合物係藉由當作鋰電池外裝材料中的防腐蝕處理層，與稀土類元素氧化物溶膠組合使用，而能賦予與鉻酸鹽處理同等的防腐蝕性能。更佳為使本質上水溶性的聚陰離子系聚合物交聯之構造。作為如此的交聯劑，可舉出使用具有異氰酸酯基、環氧丙基、羧基、噁唑啉基之化合物。

作為具有異氰酸酯基的化合物，例如可舉出甲苯二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯或其氫化物、六亞甲基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯或其氫化物、異佛爾酮二異氰酸酯等的二異氰酸酯類；或使此等異氰酸酯類與三羥甲基丙烷等的多元醇反應而成之加成體、使與水反應而得之縮二脲體、或三聚物的異三聚氰酸酯體等之聚異氰酸酯類；或以醇類、內鹽胺類、肟類等將此等聚異氰酸酯類封端化之封端聚異氰酸酯等。

作為具有環氧丙基的化合物，例如可舉出使乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等的二醇類與環氧氯丙烷反應而成之環氧化合物；使甘油、聚甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇等的多元醇類與環氧氯丙烷反應而成之環氧化合物；使苯二甲酸對苯二甲酸、草酸、己二酸等的二羧酸與環氧氯丙烷反應而成之環氧化合物等。

作為具有羧基的化合物，例如可舉出各種脂肪族或芳香族二羧酸等，更且亦可使用聚(甲基)丙烯酸或聚(甲基)丙烯酸的鹼(土類)金屬鹽。

作為具有呋唑啉基的化合物，例如可舉出具有2個以上的呋唑啉單元之低分子化合物，或當使用如異丙烯基呋唑啉的聚合性單體時，例如可使用使如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸羥烷酯等的丙烯酸系單體進行共聚合者。

再者，如矽烷偶合劑，使胺與官能基選擇地反應，亦可使交聯點形成矽氧烷鍵結。此時，可舉出 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷。特別地，若考慮與陽離子性聚合物或其共聚物的反應性，則較佳為使用環氧矽烷、胺基矽烷、異氰酸酯矽烷。

相對於陽離子性聚合物100質量份而言，此等交聯劑以1~50質量份配合係合適。若少於1質量份，則交聯構造不充分，若多於50質量份以上，則有伴隨塗液適用期的降低之虞。較佳為10~20質量份。作為使水溶性聚合物交聯之方法，不限於上述交聯劑，亦可使用鈦或鋇化合物來形成離子交聯等的交聯構造。

作為陽離子性聚合物，可舉出含有胺的聚合物、聚乙烯亞胺、由聚乙烯亞胺與具有羧酸的聚合物所成之離子高分子錯合物、使在丙烯酸主骨架接枝有一級胺的一級胺接枝丙烯酸樹脂、聚烯丙胺或此等的衍生物、胺基苯酚等的陽離子性聚合物。

又，作為與聚乙炔亞胺形成離子高分子錯合物之具有羧酸的聚合物，可舉出聚丙烯酸或其離子鹽等的聚羧酸(鹽)、或在此導入有共聚單體的共聚物、或羧基甲基纖維素或其離子鹽等之具有羧基的多醣類等。

作為聚烯丙胺，例如可使用烯丙胺、烯丙基胺鹽胺硫酸鹽、二烯丙胺、二甲基烯丙基胺等的均聚物或共聚物，更且此等亦可使用自由的胺、或經醋酸或鹽酸的安定化物。又，作為共聚物成分，也可使用馬來酸、二氧化硫等。再者，亦可使用藉由使一級胺進行部分甲氧基化而賦有熱交聯性之類型。也可利用胺基苯酚。特別合適者可舉出烯丙胺或其衍生物。其理由係因為為了賦予鋰離子電池用外裝材料所要求之耐電解液性、耐氫氟酸性，使用各式各樣的化合物，進行專心致力的檢討，結果清楚瞭解即使陽離子性聚合物本身，也是能賦予耐電解液性、耐氫氟酸性之化合物。此之主要原因推測係因為藉由陽離子性基來補捉(陰離子補獲劑)氟離子，而抑制鋁箔的損傷。

上述的陽離子性聚合物係在提高黏著性之點亦是非常好的材料。此陽離子性聚合物亦與上述陰離子性聚合物同樣是水溶性，故較佳為形成交聯構造。藉由使用已經陳述的具有各種官能基之交聯劑，可賦予陽離子性聚合物的耐水性。即，亦意味陽離子性聚合物亦形成交聯構造，故使用稀土類氧化物溶膠作為上述防腐蝕處理層時，作為其保護層，亦可不用陰離子性聚合物，而使用陽離子性聚合物。

上述塗布型的防腐蝕處理層係不同於以鉻酸鹽處理為代表的化成處理，在鋁箔層與化成處理層之間不需要形成傾斜構造。以鉻酸鹽處理為代表的化成處理，為了形成與此鋁箔的傾斜構造，特別使用摻合有氫氟酸、鹽酸、硝酸、硫酸或此等的鹽之化成處理劑，對鋁箔施予處理，接著使與鉻或非鉻系的化合物反應，而在鋁箔上形成化成處理層者，係如上述。然而，此等處理劑由於使用酸，而伴隨作業環境的惡化或塗布裝置的腐蝕。

上述本發明的實施形態所用之防腐蝕處理層(塗布層)，係不需要對鋁箔形成傾斜構造，此點在定義上係與化成處理不同。結果，由於塗布劑的性狀亦不受到酸性、鹼性或中性所限制，而可說明作業環境亦優異的處理方法。再者，若考慮鉻酸鹽處理所用的鉻化合物之環境衛生性，從其適宜的代替方案之防腐蝕技術領域之點來看，可說是很有興趣的內容。

以上的內容係對於防腐蝕處理層為多層的情況進行說明，但對於單層的情況，例如像習知技術的塗布型鉻酸鹽，藉由使用在樹脂黏結劑(胺基苯酚等)中摻合有磷酸與鉻化合物的塗布劑，可形成兼具防腐蝕機能與密接性這兩者的層。又，雖然必須考慮塗液的安定性，但使用將上述稀土類氧化物溶膠與聚陽離子性聚合物或聚陰離子性聚合物事先一液化的塗布劑，亦歸類於此範疇。即，亦可使用混合有防腐蝕機能與陽離子系聚合物之藥液。

此等防腐蝕處理層係多層構造、單層構造中的任一

者，較佳為以 $0.005 \sim 0.200 \text{ g/m}^2$ 的範圍設置，更佳為 $0.010 \sim 0.100 \text{ g/m}^2$ 的範圍。當比 0.005 g/m^2 薄時，對鋁箔層的防腐蝕機能造成影響。當比 0.200 g/m^2 厚時，防腐蝕機能的性能的飽和，或於使用稀土類氧化物溶膠的情況中，塗膜若厚則乾燥時的熱所致的固化會變不充分，有伴隨內聚力的降低之虞。於上述內容中，雖然以每單位面積的重量來記載，但若知道比重，則亦可由其來換算厚度。

上述防腐蝕處理層係主要設置在黏著性樹脂側，雖然在本說明書中沒有記載，但對於其相反面側（黏著劑側），亦可設置同樣的處理。

< 黏著性樹脂層 >

本發明的實施形態之黏著性樹脂層 5b，係如第 14A 圖及第 14B 圖所示，於由不飽和羧酸或其酸酐或其酯所衍生的不飽和羧酸衍生物成分，在有機過氧化物的存在下接枝改性而成的酸改性聚烯烴樹脂 F 中，藉由摻合以分散尺寸 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 的範圍所分散之非相溶系彈性體成分 G，而由海島狀的微相分離型的構造所成。

作為前述酸改性聚烯烴樹脂所用的基礎之聚烯烴樹脂，可舉出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯- α 烯烴共聚物、均、嵌段或無規聚丙烯、丙烯- α 烯烴共聚物等的聚烯烴樹脂等。

又，作為將此等聚烯烴樹脂接枝改性時所用的化合物，使用不飽和羧酸或其酸酐或其酯。具體地，使用丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸、伊康酸、檸康酸、四氫苯二甲酸、雙環[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二羧酸等的不

飽和羧酸、馬來酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐、四氫苯二甲酸酐、雙環[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二羧酸酐等的不飽和羧酸之酐、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、馬來酸二甲酯、馬來酸單甲酯、富馬酸二乙酯、伊康酸二甲酯、檸康酸二乙酯、四氫苯二甲酸酐二甲酯、雙環[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二羧酸二甲酯等的不飽和羧酸之酯等。

作為上述酸改性聚烯烴樹脂，可對於基礎的聚烯烴樹脂100重量份，使0.2~100重量份的上述不飽和羧酸或其衍生物在加熱條件下，於自由基引發劑的存在下製造。此反應溫度條件通常為50~250℃，較佳為60~200℃。反應時間亦被製造方法所左右，當為二軸擠壓機所致的熔融接枝反應時，在擠壓機的滯留時間內，例如2分鐘~30分鐘，較佳5~10分鐘左右。又，改性反應可在常壓、加壓的任一條件下實施。

作為前述改性反應中所使用的自由基引發劑，可舉出有機過氧化物。作為代表者，可舉出烷基過氧化物、芳基過氧化物、醯基過氧化物、酮過氧化物、過氧縮酮、過氧碳酸酯、過氧酯、過氧化氫。此等有機過氧化物係可按照溫度條件與反應時間而有各種的選擇。當為上述二軸擠壓機所致的熔融接枝反應時，較佳為烷基過氧化物、過氧縮酮、過氧酯。特佳為二第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二第三丁基過氧-己炔-3、二異丙苯基過氧化物等。

作為如上述的接枝酸改性聚烯烴樹脂，以經馬來酸

酐所改性的聚烯烴樹脂為代表，可舉出三井化學公司製「Admer」(商品名)、三菱化學公司製「Modic」(商品名)、日本聚乙烯公司製「Adtecs」(商品名)等。

此等酸改性聚烯烴樹脂係利用經接枝化的不飽和羧酸或其酸酐或其酯所衍生的不飽和羧酸衍生物成分、與各種金屬或含有各種官能基的聚合物之反應性，而賦予黏著性。

與如此反應所致的黏著不同，藉由摻合使乙烯及/或丙烯與由1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯中選出的 α -烯烴共聚合而成之聚烯烴系熱塑性彈性體，而將積層此接枝改性聚烯烴樹脂時所發生的殘留應力開放，可賦予黏彈性的黏著性之改善。

此聚烯烴系的熱塑性彈性體，例如是分散相尺寸在 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下的範疇之以海島狀存在的微相分離型之熱塑性彈性體。分散相尺寸若小於 $1\mu\text{m}$ ，則變難以賦予黏彈性的黏著性之改善。另一方面，若大於 $50\mu\text{m}$ ，則由於成為本質上沒有相溶性的材料之組合，本材料的積層適合正(加工性)係顯著降低，同時材料的物理強度亦容易降低。更佳可舉出 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的範疇。作為如此材料的事例，可舉出三井化學公司製「Tafmer」(商品名)、三菱化學公司製「Zelas」(商品名)、MONTELL公司製「Catalloy」(商品名)。

本實施形態的鋰離子電池用外裝材料之第一特徵，係對於上述酸改性聚烯烴樹脂，摻合具有相溶性的熱塑性彈性體。此處，作為微相分離構造的定義，可舉出參

考文獻之特開 2003-321582 號公報中記載的內容。

在謀求對於成形時的白化之對策上，關於其發生機構，料想如以下。如上述，對於黏著性樹脂中所用的馬來酸酐改性聚烯烴樹脂，為了提高物理的黏著性，摻合非相溶系彈性體。由於此酸改性聚烯烴樹脂進行結晶化，在成形時發生應變，而在非相溶系彈性體的界面發生微裂紋。

因此，藉由添加具有相溶性的彈性體(相溶系彈性體)成分，而改善非相溶系彈性體的界面密接，或延遲或阻礙酸改性聚烯烴樹脂的結晶性，而不易結晶化。即，茲認為在成形時即使施加應變，也可謀求不易白化的對策。

作為此等對策的有效材料，可利用使非相溶系彈性體的界面密接性改善之類型、與完成結晶化的延遲或阻害之類型。前者係由結晶性聚烯烴鏈段與非晶性聚烯烴鏈段所構成之聚烯烴系彈性體，具有微相分離構造，前述結晶性聚烯烴鏈段係與酸改性聚烯烴部位相溶，而且前述非晶性聚烯烴鏈段係相溶於非相系彈性體部位。藉由此各自的相溶性，而提高兩者的界面密接性，可減低成形時的應變中之非相溶系樹脂摻合界面之空隙開裂。

作為具有如此的微相分離構造之聚烯烴系彈性體的代表者，可舉出三井化學公司製「Notio」(商品名)、住友化學公司製「Tafcelene」(商品名)、JSR 公司製「Dynaron CEBC」(商品名)等。

另一方面，後者係可利用苯乙烯系彈性體，尤其氫

化苯乙烯系彈性體(AK彈性體公司製「Tuftec」(商品名)、KURARAY公司製「Septon/Hybrar」(商品名)、JSR公司製「Dynaron」(商品名)、住友化學公司製「Espolex」(商品名)等、KRATON POLYMER公司製「Kraton G」(商品名)等)。特別地，具有苯乙烯與由乙烯、丙烯、異戊二烯或丁烯等中選出的構造單位之AB型、ABA型等的嵌段共聚物係有效果，苯乙烯-乙烯·丁烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯·丙烯-苯乙烯共聚物等係適用。此等氫化苯乙烯系彈性體係與苯乙烯系或烯烴系樹脂的相容性良好，耐久性、耐熱性優。

前述氫化苯乙烯系彈性體係苯乙烯含量較佳為5~30重量%，更佳為5~15重量%。若比30重量%多，則由於變成苯乙烯單元多的彈性體，從與酸改性聚烯烴樹脂的相容性之關係來看，無法形成微相分離構造，而且若考慮對電解液的耐性，較佳為具有苯乙烯單元者。

關於前述相容系彈性體的配合，當為具有微相分離構造的聚烯烴系彈性體時，其含量為5~50重量%之配合係較佳。若比5重量%少，則難以看到白化改善效果。若超過50重量%，則降低酸改性聚烯烴樹脂的黏著性。另一方面，關於苯乙烯系彈性體，較佳為5~25重量%。若比5重量%少，則難以得到白化改善效果。若超過25重量%，則由於本材料是阻礙結晶性而針對白化改善之材料，故有損害作為黏著性樹脂層的耐熱性之虞。

亦可摻合其各種添加劑，例如難燃劑、滑劑、防黏連劑、抗氧化劑、光安定劑、增黏劑等各種添加劑。

< 密封劑層 >

本實施形態係至少依順序積層基材薄膜層、黏著劑層、鋁層與黏著性樹脂層而成之具有鋁積層材的鋰離子電池用外裝材料。然而，於對鋰離子電池用外裝材料要求熱封所致的封閉性時，可藉由在前述黏著性樹脂層上積層熱封層6b而對應。

一般地，可舉出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯- α 烯烴共聚物、均、嵌段、或無規聚丙烯、丙烯- α 烯烴共聚物等的聚烯烴樹脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物或其酯化物或離子交聯物等。密封劑層係可由上述1種或2種以上的摻合物所成之材料的單層所構成，更且按照密封劑所要求的其它要求性能，亦可形成多層構造。於此多層構造之例中，亦包含使乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的部分或完全皂化物或聚醋酸乙烯酯共聚物的部分或完全皂化物等之具有阻氣性的樹脂介於之間存在者。

以下，說明本實施形態的鋰離子電池用外裝材料之製造方法，惟本發明係不受此所限定、

[對鋁箔的防腐蝕處理步驟]

對上述鋁箔，形成防腐蝕處理層。作為其方法，可舉出上述脫脂處理、熱水改性處理、陽極氧化處理、化成處理或塗布具有防腐蝕性能的塗布劑等。脫脂處理係可藉由噴灑法或浸漬法，熱水改性處理或陽極氧化處理係可藉由浸漬法，化成處理係按照化成處理的類型可選擇浸漬法、噴灑法、塗布法等。關於具有防腐蝕性能的

塗布劑之塗布法，可使用凹版塗布、逆塗、輥塗、桿塗等各種方法。如上述，上述處理係可為兩面或單面的任一者，當為單面處理時，其處理面係施予與黏著性樹脂層積層之側。所設置的塗布量係如上述。又，當需要乾燥固化時，可按照所用的防腐蝕處理層之乾燥條件，以母材溫度為 $60^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之範圍進行。

[基材薄膜層與鋁層的貼合]

使用黏著劑來貼合上述基材薄膜層與設有防腐蝕處理層的鋁層。於該情況下，藉由乾積層、無溶劑積層、濕積層等的手法，以乾塗布量為 $1\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 的範圍，較佳 $3\sim 7\text{g}/\text{m}^2$ 的範圍設置上述黏著劑。

[黏著性樹脂層/密封劑層的貼合]

使用壓出積層機，使黏著性樹脂層與密封劑層一起進行夾心積層，而形成由基材薄膜層/黏著劑層/鋁層/防腐蝕處理層/黏著性樹脂層/密封劑層所成之層構造。此時，黏著性樹脂層係可以將以上述材料配合組成所乾摻合的材料，藉由壓出積層機直接積層，或可事先使用單軸擠壓機、二軸擠壓機、布拉本德(Brabender)混合器等之熔融混煉裝置，將施予熔融摻合後的造粒之黏著性樹脂，藉由壓出積層機來積層。又，於壓出積層機中具有能塗布增黏層的單元時，在此部分亦可塗布防腐蝕處理層的陽離子性聚合物層。又，作為不同的層構成，可藉由後述的熱處理使事先壓出的黏著性樹脂層與基材薄膜層/黏著劑層/鋁層/防腐蝕處理層黏著，而形成由基材層/黏著劑/鋁箔層/防腐蝕處理層/黏著性樹脂層所成之層構

造。

[熱處理步驟]

於上述各種積層樣式中所形成之由基材薄膜層/黏著劑層/鋁層(防腐蝕處理層)/黏著性樹脂層/密封劑層所成之構成，意圖進一步提高鋁層/防腐蝕處理層/黏著性樹脂層/密封劑層間的密接性，賦予耐電解液性或耐氫氟酸性時，較佳為施予熱處理。較佳為在 $60^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ 的範圍。當為比其高的溫度時，藉由乾燥爐或烘烤爐，費30秒以上的時間進行處理。然而，若考慮生產性或操縱性，較佳為使用經設定在高溫(例如 100°C 以上)的上述乾燥爐或烘烤爐，加上熱積層或楊基圓筒的熱處理方法，以短時間(低於30秒)進行處理。特別地，本實施形態的鋰離子電池用外裝材料，為了提高黏著性，亦使黏著性樹脂層完全熔融，而提高與防腐蝕處理層的密接性，更且藉由熱塑性彈性體的添加效果，而施予耐白化性。

[實施例]

以下，藉由實施例來更詳細說明本實施形態。

以下說明本實施形態的實施例3-1~3-24及比較例3-1~3-2中所使用的基材薄膜層、黏著劑層、黏著性樹脂層、鋁層及密封劑層。

< 基材薄膜層 >

使用厚度 $25\mu\text{m}$ 的2軸延伸聚醯胺薄膜(UNITIKA公司製)。

< 黏著劑層 >

使用由聚酯多元醇系主劑與甲苯二異氰酸酯的加成

體系硬化劑所成之聚胺基甲酸酯系黏著劑(東洋油墨公司製)。

< 鋁層 >

鋁箔：使用經退火脫脂處理的厚度40 μ m之軟質鋁箔(東洋鋁公司製「8079」)，藉由以下的防腐蝕處理液施予防腐蝕處理。

防腐蝕處理液D1：使用蒸餾水當作溶劑，使用固體成分濃度經調整至10重量%的聚磷酸鈉安定化氧化鉍溶膠。相對於100重量份的氧化鉍而言，磷酸鹽為10重量份。

防腐蝕處理液D2：使用蒸餾水當作溶劑，使用由固體成分濃度經調整至5重量%的聚丙烯酸銨鹽(東亞合成公司製)90重量%、與丙烯酸-異丙烯基噁唑啉共聚物(日本觸媒公司製)10重量%所成之組成物。

防腐蝕處理液D3：使用蒸餾水當作溶劑，使用由固體成分濃度經調整至5重量%的聚烯丙胺(日東紡公司製)90重量%與聚甘油聚環氧丙基醚(Nagasechemtex公司製)10重量%所成之組成物。

防腐蝕處理液D4：使用1重量%磷酸水溶液溶劑當作溶劑，使用對於固體成分濃度經調整至1重量%的水溶酚樹脂(住友BAKELITE製)，使氟化鉻(CrF_3)在最終乾燥皮膜中的存在之Cr量成為10mg/m²而調整濃度之化成處理劑。

[防腐蝕處理D1/D2/D3]

於前述鋁箔層上，藉由微凹版塗布來塗布上述防腐

蝕處理液。塗布量係以防腐蝕處理液的乾塗布量計，成為 $70\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 。乾燥條件係按照防腐蝕處理液的類型，以 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 施予烘烤處理。對於使用防腐蝕處理液D1、D2、D3的構成，藉由此等的複合化來展現防腐蝕性能，於最初塗布、烘烤防腐蝕處理液D1後，更於該層上塗布防腐蝕處理液D2，而形成由防腐蝕處理液D1與D2所成之複合層。再者，於該層上，塗布防腐蝕處理液D3，而得到防腐蝕處理D1/D2/D3。又，防腐蝕處理液D4係單獨地得到防腐蝕處理D4。

< 黏著性樹脂層 >

黏著性樹脂層E1：膜厚 $20\mu\text{m}$ 的馬來酸酐改性聚丙烯系黏著性樹脂(三井化學公司製「Admer」，商品名)。

黏著性樹脂層E2：於馬來酸酐改性聚丙烯系黏著性樹脂中摻合有 $5\sim 50$ 重量%的氫化苯乙烯系熱塑性彈性體(AK彈性體公司製「Tuftec」，商品名)之膜厚 $20\mu\text{m}$ 的樹脂組成物。

黏著性樹脂層E3：於馬來酸酐改性聚丙烯系黏著性樹脂中摻合有 $5\sim 50$ 重量%的烯烴系彈性體(三井化學公司製「Notio」，商品名)之膜厚 $20\mu\text{m}$ 的樹脂組成物。

黏著性樹脂層E4：於馬來酸酐改性聚丙烯系黏著性樹脂中摻合有 $5\sim 50$ 重量%的烯烴系彈性體(JSR公司製「Dynaron CEBC」，商品名)之膜厚 $20\mu\text{m}$ 的樹脂組成物。

< 密封劑層 >

總厚度為 40 μ m 的由無規 PP/嵌段 PP/無規 PP 所成之 2 種 3 層多層薄膜。

< 實施例 3-1 >

隔著前述黏著劑層乾積層前述基材薄膜層與施有前述防腐蝕處理 D1/D2/D3 的鋁層。其次，於此鋁層上，藉由擠壓機，在 290 $^{\circ}$ C、10m/min 的條件下，積層摻合有 5 重量 % 的前述氫化苯乙烯系熱塑性彈性體之黏著性樹脂層 E2，以製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-2 >

除了使用施有防腐蝕處理 D4 的鋁層以外，與實施例 3-1 同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-3 >

除了使用摻合有 15 重量 % 的前述氫化苯乙烯系熱塑性彈性體之黏著性樹脂層 E2 以外，與實施例 3-1 同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-4 >

除了使用施有防腐蝕處理 D4 的鋁層以外，與實施例 3-3 同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-5 >

除了使用摻合有 30 重量 % 的前述氫化苯乙烯系熱塑性彈性體之黏著性樹脂層 E2 以外，與實施例 3-1 同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-6 >

除了使用施有防腐蝕處理 D4 的鋁層以外，與實施例

3-5同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-7 >

除了使用摻合有50重量%的前述氫化苯乙烯系熱塑性彈性體之黏著性樹脂層E2以外，與實施例3-1同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-8 >

除了使用施有防腐蝕處理D4的鋁層以外，與實施例3-7同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-9 >

除了使用摻合有5重量%的前述烯烴系彈性體(三井化學公司製「Notio」，商品名)之黏著性樹脂層E3以外，與實施例3-1同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-10 >

除了使用施有防腐蝕處理D4的鋁層以外，與實施例3-9同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-11 >

除了使用摻合有15重量%的前述烯烴系彈性體(三井化學公司製「Notio」，商品名)的黏著性樹脂層E3以外，與實施例3-9同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-12 >

除了使用施有防腐蝕處理D4的鋁層，與實施例3-11同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-13 >

除了使用摻合有30重量%的前述烯烴系彈性體(三井化學公司製「Notio」，商品名)之黏著性樹脂層E3以外

，與實施例3-9同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-14 >

除了使用施有防腐蝕處理D4的鋁層以外，與實施例3-13同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-15 >

除了使用摻合有50重量%的前述烯烴系彈性體(三井化學公司製「Notio」，商品名)之黏著性樹脂層E3以外，與實施例3-9同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-16 >

除了使用施有防腐蝕處理D4的鋁層以外，與實施例3-13同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-17 >

除了使用摻合有5重量%的前述烯烴系彈性體(JSR公司製「Dynaron CEBC」，商品名)之黏著性樹脂層E4以外，與實施例3-1同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-18 >

除了使用施有防腐蝕處理D4的鋁層以外，與實施例3-17同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-19 >

除了使用摻合有15重量%的前述烯烴系彈性體(JSR公司製「Dynaron CEBC」，商品名)之黏著性樹脂層E4以外，與實施例3-17同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-20 >

除了使用施有防腐蝕處理 D4 的鋁層以外，與實施例 3-17 同樣地，製鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-21 >

除了使用摻合有 30 重量 % 的前述烯烴系彈性體 (JSR 公司製「Dynaron CEBC」，商品名) 之黏著性樹脂層 E4 以外，與實施例 3-17 同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-22 >

除了使用施有防腐蝕處理 D4 的鋁層以外，與實施例 3-17 同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-23 >

除了使用摻合有 50 重量 % 的前述烯烴系彈性體 (JSR 公司製「Dynaron CEBC」，商品名) 之黏著性樹脂層 E4 以外，與實施例 3-17 同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 實施例 3-24 >

除了使用施有防腐蝕處理 D4 的鋁層以外，與實施例 3-17 同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 比較例 3-1 >

除了使用前述馬來酸酐改性聚丙烯系黏著性樹脂 (三井化學公司製「Admer」，商品名) 之黏著性樹脂層 E1 以外，與實施例 3-1 同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

< 比較例 3-2 >

除了使用施有防腐蝕處理 D4 的鋁層以外，與比較例

3-1同樣地，製作鋰離子電池用外裝材料。

使用實施例3-1~3-24及比較例3-1~3-2所製作之鋰離子電池用外裝材料，藉由下述試驗方法，測定明亮度(L^*)及熱封強度，記載於表6中。

< 試驗方法-1 >

使用前述各鋰離子電池用外裝材料，作成15mm寬×100mm的試驗片，藉由拉伸試驗機(Tensilon)使延伸150%，使用Olympus公司製微小分光計(縫徑50 μ m)，測定延伸前後的黏著性樹脂層側之明亮度(L^*)。此時，將 ΔL^* 為0~15時當作○，將15~25時當作△，將超過25時當作×。惟， ΔL^* 在延伸前的明亮度為 L^*1 時，延伸後的明亮度為 L^*2 時， $\Delta L^* = L^*2 - L^*1$ ，以△判定合格。

< 試驗方法-2 >

將前述各鋰離子電池用外裝材料切割成150mm×200mm，藉由以下所示的金屬模具實施深拉成形。

- 模具尺寸：252mm×125mm，成形尺寸：70mm×80mm
- 衝模垂直R：1.00mm，模具間隙：0.34mm
- 成形速度：300mm/min，深拉深度：5mm
- 薄膜推壓力：0.8MPa

將上述深拉成形所得之樣品，根據第15A圖及第15B圖中所示的薄膜與模具之位置關係，使此深拉成形後的黏著性樹脂層側成為上時，自長邊側的正中間附近(40mm)之頂部起，同樣地測定下方1mm左右下(第15B圖)的部分之明亮度(L^*)。此時的評價基準係與< 試驗方法-1 >相同。

再者，於〈評價方法-1〉、〈評價方法-2〉中，為了更確認成形的白化改善效果，而且進行以考慮如車載用途所用的鋰電池之耐得住長期間使用的必要性之促進試驗為目的，測定上述樣品作成的初期、 $85^{\circ}\text{C}\times 3$ 日間保管、更且 $85^{\circ}\text{C}\times 10$ 日保管後的各自之明亮度(L^*)。此係為了進行作為電池的最終製品之可靠性為最低10年的保證，目標為藉由在 85°C 放置10日左右而促進結晶化，相當於常溫下約10年。

〈試驗方法-3〉

同樣地使用 Tensilon，在 T 型剝離的 $200\text{mm}/\text{min}$ 的條件下，測定將上述鋰離子電池用外裝材料在 $190^{\circ}\text{C}-0.3\text{MPa}-3$ 秒的條件下熱封的樣品之 15mm 寬的熱封強度。此時的熱封強度測定環境係在室溫及 $100^{\circ}\text{C}-5\text{min}$ 保持- 100°C 環境下進行評價，將 100°C 環境下的熱封強度為 $40\text{N}/15\text{mm}$ 以上時當作◎，將 $30\sim 40\text{N}/15\text{mm}$ 當作○，將 $20\sim 30\text{N}/15\text{mm}$ 當作△，將比 20N 低時當作×，以△為合格。

[表 6]

	接合性樹脂の組成 改性亜増速Ca		蝕層防蝕処理方法	試験法	初期		85℃×3日促進		85℃×10日促進		熱封強度(N/15mm)				
	顔型	α添加量			ΔL*	判定	ΔL*	判定	ΔL*	判定	25℃	判定	100℃	判定	
實施例3-1	E2	5%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	5	○	11	○	20	△	129	○	34	○	
實施例3-2		5%	D4	深拉成形 延伸	7	○	13	○	20	△	133	○	34	○	
實施例3-3		15%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	5	○	9	○	19	△	134	○	32	○	
實施例3-4		15%	D4	深拉成形 延伸	11	○	13	○	26	△					
實施例3-5		30%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	6	○	10	○	20	△	130	○	30	○	
實施例3-6		30%	D4	深拉成形 延伸	9	○	13	○	28	△	136	○	33	○	
實施例3-7		50%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	10	○	12	○	27	△	134	○	34	○	
實施例3-8		50%	D4	深拉成形 延伸	6	○	8	○	17	△					
實施例3-9		E3	5%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	9	○	12	○	26	△	132	○	26	△
實施例3-10			5%	D4	深拉成形 延伸	4	○	8	○	19	△				
實施例3-11			15%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	9	○	11	○	27	△	134	○	27	△
實施例3-12			15%	D4	深拉成形 延伸	5	○	8	○	18	△				
實施例3-13	30%		D1/D2/D3	深拉成形 延伸	2	○	13	○	27	△	137	○	38	○	
實施例3-14	30%		D4	深拉成形 延伸	8	○	9	○	19	△	138	○	39	○	
實施例3-15	50%		D1/D2/D3	深拉成形 延伸	1	○	2	○	11	○	140	○	43	◎	
實施例3-16	50%		D4	深拉成形 延伸	4	○	7	○	16	△	141	○	44	◎	
實施例3-17	30%		D1/D2/D3	深拉成形 延伸	1	○	1	○	3	○	139	○	43	◎	
實施例3-18	30%		D4	深拉成形 延伸	5	○	6	○	8	○	144	○	44	◎	
實施例3-19	50%		D1/D2/D3	深拉成形 延伸	1	○	1	○	3	○	145	○	43	◎	
實施例3-20	50%		D4	深拉成形 延伸	4	○	6	○	8	○	143	○	42	◎	
實施例3-21	E4	5%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	5	○	8	○	9	○	133	○	32	○	
實施例3-22		5%	D4	深拉成形 延伸	1	○	2	○	11	○	134	○	33	○	
實施例3-23		15%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	6	○	6	○	18	△					
實施例3-24		15%	D4	深拉成形 延伸	1	○	2	○	12	○	138	○	38	○	
實施例3-25		30%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	7	○	7	○	19	△					
實施例3-26		30%	D4	深拉成形 延伸	1	○	2	○	2	○	136	○	40	◎	
實施例3-27		50%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	6	○	7	○	7	○	138	○	44	◎	
實施例3-28		50%	D4	深拉成形 延伸	1	○	2	○	3	○	140	○	41	◎	
實施例3-29		30%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	5	○	3	○	3	○	139	○	43	◎	
實施例3-30		30%	D4	深拉成形 延伸	1	○	2	○	4	○	141	○	42	◎	
實施例3-31		50%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	4	○	9	○	9	○	137	○	36	○	
實施例3-32		50%	D4	深拉成形 延伸	1	○	2	○	4	○	141	○	34	○	
比較例3-1	E1	0%	D1/D2/D3	深拉成形 延伸	31	×	45	×	52	×	135	○			
比較例3-2		0%	D4	深拉成形 延伸	36	×	53	×	58	×	130	○			

< 比較評價 >

實施例 3-1~3-8 所得之本實施形態品，係藉由氫化苯乙烯系彈性體來延遲結晶化，即使在 85℃ 促進下，也在 3 日左右之前具有耐白化性，得到良好的結果。但是，隨著配合量變多，確認熱封強度的耐熱性變低，因此確認合適範圍為 5~30 重量 %。

又，實施例 3-9~3-24 所得之本實施形態品，係藉由具有微相分離構造之聚烯烴系彈性體之效果，而即使配合量多，也看不到耐熱性的降低，即使在 85℃ 環境下經過 10 日，也得到具有優異的耐白化性之良好結果。

另一方面，由比較例 3-1 及 3-2 所得之比較例品係皆明亮度差 (ΔL^*) 大，本實施形態品明顯地得到優勢性。

< 第 4 實施形態 >

以下，顯示本發明的第 4 實施形態之鋰離子電池用外裝材料的一例，詳細說明。

本實施形態的鋰離子電池用外裝材料 10c (以下稱為「外裝材料 10c」)，係在後述基材層 (SB)11c 的第 1 面 (一面側) 上，依順序積層後述的黏著劑層 (AD)12c、鋁箔層 (AL)13c、防腐蝕處理層 (CL)14c、熱塑性樹脂層 (TPR)15c，藉由將此等積層體熱處理而得之外裝材料。熱塑性樹脂層 (TPR)15c 係自基材層 (SB)11c 側起，積層有黏著性樹脂層 (AR)16c 與密封劑層 (SL)17c。即，外裝材料 10c 的最內層係密封劑層 (SL)17c。

藉由施以熱積層等的熱處理而製造之以往的鋰離子電池用外裝材料，係因為該熱處理的影響，而在深拉成

型時熱塑性樹脂層(TPR)容易白化。對於此冷軋成型時的熱塑性樹脂層(TPR)之白化現象的抑制，進行專心致力的檢討，結果發現若為後述的熱塑性樹脂層(TPR)15c，則可抑制冷軋成型時的白化現象。

< 熱塑性樹脂層(TPR) >

熱塑性樹脂層(TPR)15c係由黏著性樹脂層(AR)16c與密封劑層(SL)17c所構成。構成熱塑性樹脂層(TPR)15c的黏著性樹脂層(AR)16c與密封劑層(SL)17c，例如係使用經熔融可塑化的熱塑性樹脂，藉由T模頭所致的流延製膜、壓出積層製膜、或環形模頭所致的吹脹製膜等壓出加工進行製膜。此等製膜中的熔融薄膜之高諧構造係亦依賴於所用的熱塑性樹脂之聚合物骨架、製膜溫度、冷卻溫度，但由形成疊層的結晶相與該結晶相之間隙中所存在的非晶相所構成，此結晶相係藉由壓出加工而被分子配向，產生光學的各向異性。因此，製膜後不久的雙折射率係變高。

於外裝材料10c中，藉由熱積層等的熱處理，而使熱塑性樹脂層(TPR)15c熔融軟化，賦予設有防腐蝕處理層(CL)14c的鋁箔層(AL)13c、與構成熱塑性樹脂層(TPR)15c的黏著性樹脂層(AR)16c之密接性。此時，藉由熱處理，使前述結晶相的分子配向緩和，而使雙折射率降低。

熱積層等的熱處理後之熱塑性樹脂層(TPR)15c的雙折射率之絕對值為0.002以下。雙折射率的絕對值若為0.002以下，則由於為充分緩和熱塑性樹脂層(TPR)15c中

的分子配向之狀態，故可抑制冷軋成型時白化現象的發生。茲認為得到前述效果者係如以下。

若考慮熱塑性樹脂的熱特性，則以往的外裝材料中之白化現象的發生，係因為在熱積層等的熱處理中促進熱塑性樹脂的升溫結晶化，另一方面，不將經配向的結晶層緩和者係可能為主要的原因。即，藉由熱處理，促進已配向的結晶相之間隙中所存在的非晶相之結晶化，結果由於熱塑性樹脂層(TPR)的結晶化度升高，在冷軋成型時容易發生白化的可能性高。相對於此，茲認為於本實施形態中，藉由給予超過熱處理中的升溫結晶化溫度之熱量，使成為雙折射率的絕對值為0.002以下，且將已配向的結晶層充分緩和之狀態，而抑制冷軋成型時白化現象的發生。

熱積層等的熱處理後之熱塑性樹脂層(TPR)15c的雙折射率之絕對值，從可容易地抑制冷軋成型時白化現象的發生之點來看，較佳為0.0015以下，更佳為0.0010以下。

再者，本實施形態中的雙折射率，係使用旋轉檢測光子法，以波長550nm的光所測定之值。

又，熱塑性樹脂層(TPR)15c係熱處理後的結晶化度為60%以下。

於冷軋成型時的白化現象中，茲認為除了前述熱塑性樹脂的升溫結晶化，冷卻時的降溫結晶化亦會影響。即，若藉由熱處理後徐徐冷卻而促進結晶化，則即使雙折射率的絕對值為0.002以下，降溫結晶化也導致系全體

的結晶化度升高，熱塑性樹脂層(TPR)在成型時有白化之虞。然而，藉由使熱處理後的雙折射率之絕對值成為0.002以下，而且使結晶化度成為60%以下，則可抑制冷軋成型時白化現象的發生。

熱塑性樹脂層(TPR)15c的熱處理後之結晶化度，從可更容易抑制冷軋成型時白化現象的發生之點來看，較佳為40%以下。

再者，本實施形態中的結晶化度係藉由X射線繞射法進行測定。

[黏著性樹脂層(AR)]

黏著性樹脂層(AR)16c係含有以選自由不飽和羧酸、不飽和羧酸的酸酐及不飽和羧酸的酯所組成之群組中的1種以上之不飽和羧酸衍生物成分，將聚烯烴樹脂接枝改性而成之酸改性聚烯烴樹脂(a1)的層。

黏著性樹脂層(AR)16c，由於含有酸改性聚烯烴樹脂(a1)，故如後述地，當防腐蝕處理層(CL)14c含有具有能與對酸改性聚烯烴樹脂(a1)接枝化的不飽和羧酸衍生物成分反應之官能基的聚合物(x)時，藉由彼等的反應而提高黏著性。

作為前述聚烯烴樹脂，例如可舉出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯- α 烯烴共聚物、均、嵌段、或無規聚丙烯、丙烯- α 烯烴共聚物等。

作為不飽和羧酸，例如可舉出丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸、伊康酸、檸康酸、四氫苯二甲酸、雙環[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二羧酸等。

作為不飽和羧酸的酐，例如可舉出馬來酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐、四氫苯二甲酸酐、雙環[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二羧酸酐等。

作為不飽和羧酸的酯，例如可舉出丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、馬來酸二甲酯、馬來酸單甲酯、富馬酸二乙酯、伊康酸二甲酯、檸康酸二乙酯、四氫苯二甲酸酐二甲酯、雙環[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二羧酸二甲酯等。

酸改性聚烯烴樹脂(a1)係可藉由在自由基引發劑的存在下，對於基礎的聚烯烴樹脂，使前述不飽和羧酸衍生物成分進行接枝聚合(接枝改性)而製造。

前述不飽和羧酸衍生物成分的比例，相對於基礎的聚烯烴樹脂100質量份而言，較佳為0.2~100質量份。

反應溫度較佳為50~250℃，更佳為60~200℃。

反應時間係按照製造方法來適宜設定，例如當為二軸擠壓機所致的熔融接枝聚合時，在擠壓機的滯留時間內，具體地較佳為2~30分鐘，更佳為5~10分鐘。

再者，接枝改性係可在常壓、加壓的任一條件下實施。

作為接枝改性所用的自由基引發劑，可舉出烷基過氧化物、芳基過氧化物、醯基過氧化物、酮過氧化物、過氧縮酮、過氧碳酸酯、過氧酯、過氧化氫等的有機過氧化物。

此等有機過氧化物係可按照上述反應溫度或反應時間的條件來適宜選擇。例如，當為二軸擠壓機所致的熔

融接枝聚合時，較佳為烷基過氧化物、過氧縮酮、過氧酯，具體地較佳為二第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二第三丁基過氧-己炔-3、二異丙苯基過氧化物等。

作為酸改性聚烯烴樹脂(a1)，較佳為經由馬來酸酐所改性的酸改性聚烯烴樹脂。例如，三井化學公司製「Admer」(商品名)、三菱化學公司製「Modic」(商品名)、日本聚乙烯公司製「Adotecs」(商品名)等係合適。

黏著性樹脂層(AR)16c中所含有的酸改性聚烯烴樹脂(a1)係可為1種或2種以上。

黏著性樹脂層(AR)16c較佳為由在酸改性聚烯烴樹脂(a1)中，摻合有以分散直徑1nm以上且低於1000nm分散的相溶系彈性體成分(a2)(以下僅稱「彈性體成分(a2)」)、與以分散直徑1 μ m以上且低於1000 μ m分散的非相溶系彈性體成分(a3)(以下僅稱「彈性體成分(a3)」)之樹脂組成物所構成。

藉由在酸改性聚烯烴樹脂(a1)中摻合彈性體成分(a2)，而得到下述(i)、(ii)的效果。

(i)延遲黏著性樹脂層(AR)16c的結晶化速度，進一步抑制熱處理所致的結晶化。

(ii)於黏著性樹脂層(AR)16c的酸改性聚烯烴樹脂(a1)(海)中存在的彈性體成分(a3)(島)之海島構造中，提高海/島間的密接強度，抑制空隙開裂現象。

又，藉由摻合彈性體成分(a3)，開放將酸改性聚烯烴樹脂(a1)積層時所發生的殘留應力，而提高黏彈性的黏著性。

彈性體成分(a2)若存在於酸改性聚烯烴樹脂(a1)中，則以分散直徑1nm以上且低於1 μ m進行分散。彈性體成分(a2)的分散直徑，從電絕緣性之點來看，較佳為1nm以上200nm以下。

再者，本實施形態的酸改性聚烯烴樹脂(a1)中之彈性體的分散直徑，當將分散相看作圓形時是其直徑，當可近似橢圓時是其最大直徑，當為棒狀時是縱橫比的長軸之最大直徑，當為層狀的疊層構造時該層的厚度。

酸改性聚烯烴樹脂(a1)中的彈性體之分散直徑，例如可藉由以下的方法來確認。

將酸改性聚烯烴樹脂(a1)與彈性體的混合物壓片成型，而成為0.5mm見方的小片，藉由鈷酸(RuO_4)進行染色。使用具備鑽石刀的超微切片機(REICHERT S、REICHERT TCS等)，將此作成膜厚約100nm的超薄切片。其次，於此超薄切片上蒸鍍碳，用透射型電子顯微鏡來觀察。觀察地方係隨意選擇至少5個地方，用1萬倍、5萬倍、15萬倍的倍率進行觀察。於該情況下，當分散相近似橢圓時，在藉由透射型電子顯微鏡以1萬倍至15萬倍的觀察視野中，使用Image-Pro Plus軟體，藉由選擇Axis-major，使分散相(柔軟性成分或拘束成分中的任一者)近似同面積且一次及二次力矩相等的橢圓，將其長軸當作最大直徑。

作為彈性體成分(a2)，較佳為苯乙烯系熱塑性彈性體、氫化苯乙烯系熱塑性彈性體、丙烯- α 烯烴共聚物彈性體，從電絕緣性之點來看，更佳為丙烯- α 烯烴共聚物

彈性體、氫化苯乙烯系熱塑性彈性體。黏著性樹脂層 (AR)16c中所含有的彈性體成分(a2)係可為1種，也可為2種以上。

作為苯乙烯系熱塑性彈性體，例如可舉出來自苯乙烯的構造單位、與來自由乙烯、丙烯、丁烯等的 α 烯烴所選出的1種以上之構造單位的AB型、ABA型等嵌段共聚物。具體地，可舉出苯乙烯-乙烯·丁烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯·丙烯-苯乙烯共聚物等。

作為氫化苯乙烯系熱塑性彈性體，例如可舉出藉由將前述苯乙烯系熱塑性彈性體氫化而還原的彈性體。

於氫化苯乙烯系熱塑性彈性體中，來自苯乙烯的不加有氫之構造單位的含量較佳為1~20質量%，更佳為5~15質量%。

前述含量若為1質量%以上，則耐電解液性升高。前述含量若為20質量%以下，則與酸改性聚烯烴樹脂(a1)的相溶性升高。

作為氫化苯乙烯系熱塑性彈性體的市售品，可舉出AK彈性體製Tuftec、KURARAY製Septon/Hybrar、JSR製Dynaron、住友化學製Espolex、KRATON POLYMER製KratonG等。

作為丙烯- α 烯烴共聚物彈性體，較佳為具有來自丙烯的構造單位、與來自由碳數2~20的 α 烯烴(丙烯以外)中選出之1種以上的構造單位，而且前述來自丙烯的構造單位之比例為51莫耳%以上之共聚物彈性體。

作為丙烯- α 烯烴共聚物彈性體的市售品，可舉出三

井化學製 Notio(商品名)、住友化學製 Tafcelene(商品名)、JSR製 Dynaron(商品名)等。

黏著性樹脂層(AR)16c(100質量%)中的彈性體成分(a2)之含量較佳為1~50質量%，更佳為10~30質量%。彈性體成分(a2)的含量若為前述下限值以上，則容易抑制白化現象的發生。彈性體成分(a3)的含量若為前述上限值以下，則經濟上有利。

作為彈性體成分(a3)，可舉出使乙烯及/或丙烯與選自由1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯所組成之群組中的1種以上之 α -烯烴共聚合而成之聚烯烴系熱塑性彈性體。

黏著性樹脂層(AR)16c中所含有的彈性體成分(a3)係可為1種，也可為2種以上。

彈性體成分(a3)較佳為以分散直徑為1 μ m以上50 μ m以下分散成海島狀的巨相分離型之熱塑性彈性體。分散直徑若為1 μ m以上，則黏彈性的黏著性升高。分散直徑若為50 μ m以下，則容易抑制酸改性聚烯烴樹脂(a1)的積層適合性(加工性)之降低，材料的物理強度亦升高。更佳為以分散直徑1 μ m~10 μ m分散成海島狀的熱塑性彈性體。作為如此的彈性體成分(a3)之具體例，可舉出三井化學製「Tafme」(商品名)、三菱化學製「Zelas」(商品名)、MONTELL製「Catalloy」(商品名)等。

黏著性樹脂層(AR)16c(100質量%)中的彈性體成分(a3)之含量，較佳為1~40質量%，更佳為10~20質量%。彈性體成分(a3)的含量若為前述下限值以上，則黏彈性

的黏著性升高。彈性體成分(a3)的含量若為前述上限值以下，則容易抑制酸改性聚烯烴樹脂(a1)的積層適合性(加工性)之降低，材料的物理強度亦升高。

黏著性樹脂層(AR)16c係由在酸改性聚烯烴樹脂(a1)中，摻合有彈性體成分(a2)與彈性體成分(a3)的任一者之樹脂組成物所構成。

又，於黏著性樹脂層(AR)16c中，亦可摻合難燃劑、滑劑、防黏連劑、抗氧化劑、光安定劑、增黏劑等的各種添加劑。

[密封劑層(SL)]

密封劑層(SL)17c係賦予外裝材料10c的熱封所致的封閉性之層。

密封劑層(SL)17c係含有聚烯烴樹脂的層。

作為前述聚烯烴樹脂，可舉出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯- α 烯烴共聚物、均、嵌段、或無規聚丙烯、丙烯- α 烯烴共聚物等。

密封劑層(SL)17c中所含有的聚烯烴樹脂係可為1種，也可為2種以上。又，密封劑層(SL)17c係可為單層，也可按照所求的要求性能，採用多層構造。作為多層構造之例，可舉出使乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的部分或完全皂化物、或聚醋酸乙烯酯共聚物的部分或完全皂化物等之具有阻氣性的樹脂層介於之間存在的形態。

塑性樹脂層(TPR)15c中的黏著性樹脂層(AR)16c與密封劑層(SL)17c之層構成的組合係沒有特別的限定。

<基材層(SB)>

基材層(SB)11c係在製造鋰電池的製造時之密封步驟中賦予耐熱性，達成抑制加工或流通時可能發生的針孔之任務。

作為基材層(SB)11c，較佳為具有絕緣性的樹脂層。作為此樹脂層，例如可舉出聚酯薄膜、聚醯胺薄膜、聚丙烯薄膜等的延伸或未延伸薄膜的單層薄膜、或2層以上所積層的多層薄膜。

基材層(SB)11c的厚度，從提高耐針孔性、絕緣性之點來看，較佳為 $6\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $10\mu\text{m}$ 以上。又，基材層(SB)11c的厚度，從成型性之點來看，較佳為 $40\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $25\mu\text{m}$ 以下。

於基材層(SB)11c的最表面上，可按照所求的要求性能，藉由各種塗布手法，設置由丙烯酸系、胺基甲酸酯系、聚偏二氯乙烯系(包含共聚合型)、環氧系、聚酯系等的塗劑所成之塗膜。

<黏著劑層(AD)>

作為形成黏著劑層(AD)12c的黏著劑，例如可舉出對於聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇、碳酸酯多元醇等的主劑，使2官能以上的異氰酸酯化合物作用之聚胺基甲酸酯樹脂。

聚酯多元醇係藉由使二元酸的1種以上與二醇的1種以上反應而得。

作為二元酸，例如可舉出琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸等的脂肪族系二元酸；間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸

等的芳香族系二元酸等。

作為二醇，例如可舉出乙二醇、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、十二烷二醇等的脂肪族系二醇；環己二醇、氫化苯二甲基二醇等的脂環式系二醇；苯二甲基二醇等的芳香族系二醇等。

又，可使用使2官能以上的異氰酸酯化合物之1種以上，對前述聚酯多元醇的兩末端之羥基反應而鏈伸長之聚酯胺基甲酸酯多元醇。

作為2官能以上的異氰酸酯化合物，例如可舉出2,4-或2,6-甲苯二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、亞甲基二異氰酸酯、異丙烯二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、2,2,4-或2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、亞異丙基二環己基-4,4'-二異氰酸酯等。又，亦可為使用此等異氰酸酯化合物的加成體、縮二脲體、異三聚氰酸酯體進行鏈伸長之聚酯胺基甲酸酯多元醇。

作為聚醚多元醇，例如可舉出使聚乙二醇、聚丙二醇等或彼等與前述異氰酸酯化合物反應而鏈伸長之聚醚胺基甲酸酯多元醇等。

作為丙烯酸多元醇，例如可舉出以聚(甲基)丙烯酸為主成分的共聚物。作為與(甲基)丙烯酸為共聚合的成分，可舉出(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙

酯等之含羥基的單體；(甲基)丙烯酸烷酯系單體(烷基例如是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基己基、環己基)；(甲基)丙烯酸鹽胺、N-烷基(甲基)丙烯酸鹽胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酸鹽胺(烷基例如是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基己基、環己基等)、N-烷氧基(甲基)丙烯酸鹽胺、N,N-二烷氧基(甲基)丙烯酸鹽胺、(烷氧基例如是甲氧基、乙氧基、丁氧基、異丁氧基等)、N-羥甲基(甲基)丙烯酸鹽胺、N-苯基(甲基)丙烯酸鹽胺等之含鹽胺基的單體；(甲基)丙烯酸環氧丙酯、烯丙基環氧丙基醚等之含環氧丙基的單體；(甲基)丙烯酸鹽氧基丙基三甲氧基矽烷、(甲基)丙烯酸鹽氧基丙基三乙氧基矽烷等之含矽烷的單體；(甲基)丙烯酸鹽氧基丙基異氰酸酯等之含異氰酸酯基的單體。

碳酸酯多元醇係可使碳酸酯化合物與二醇反應而得。作為碳酸酯化合物，例如可舉出碳酸二甲酯、碳酸二苯酯、碳酸仲乙酯等。作為二醇，可舉出與前述聚酯多元醇所列舉的相同者。

又，亦可使用藉由前述異氰酸酯化合物將前述由碳酸酯化合物與二醇所得之碳酸酯多元醇進行鏈伸長之聚碳酸酯胺基甲酸酯多元醇。

此等的各種多元醇係可按照所要求的機能或性能使用，可使用單獨1種，也可併用2種以上。

於前述主劑中，藉由使用異氰酸酯系化合物當作硬化劑，可得到聚胺基甲酸酯樹脂。作為硬化劑使用的異

氰酸酯系化合物，可舉出與作為鏈伸長劑所列舉的相同者。

於黏著劑層(AD)12c中，為了促進黏著，亦可摻合碳化二亞胺化合物、呋唑啉化合物、環氧化合物、磷化合物、矽烷偶合劑等。

作為碳化二亞胺化合物，例如可舉出N,N'-二-o-甲苯醯基碳化二亞胺、N,N'-二苯基碳化二亞胺、N,N'-二-2,6-二甲基苯基碳化二亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)碳化二亞胺、N,N'-二辛基癸基碳化二亞胺、N-甲苯醯基-N'-環己基碳化二亞胺、N,N'-二-2,2-二第三丁基苯基碳化二亞胺、N-甲苯醯基-N'-苯基碳化二亞胺、N,N'-二-p-硝基苯基碳化二亞胺、N,N'-二-p-胺基苯基碳化二亞胺、N,N'-二-p-羥基苯基碳化二亞胺、N,N'-二-環己基碳化二亞胺、及N,N'-二-p-甲苯醯基碳化二亞胺等。

作為呋唑啉化合物，例如可舉出2-呋唑啉、2-甲基-2-呋唑啉、2-苯基-2-呋唑啉、2,5-二甲基-2-呋唑啉、2,4-二苯基-2-呋唑啉等的單呋唑啉化合物；2,2'-(1,3-伸苯基)-雙(2-呋唑啉)、2,2'-(1,2-伸乙基)-雙(2-呋唑啉)、2,2'-(1,4-伸丁基)-雙(2-呋唑啉)、2,2'-(1,4-伸苯基)-雙(2-呋唑啉)等的二呋唑啉化合物等。

作為環氧化合物，例如可舉出1,6-己二醇、新戊二醇、聚烷二醇等的脂肪族二醇之二環氧丙基醚；山梨糖醇、山梨糖醇酐、聚甘油、季戊四醇、二甘油、甘油、三羥甲基丙烷等的脂肪族多元醇之聚環氧丙基醚；環己烷二甲醇等的脂環式多元醇之聚環氧丙基醚；對苯二甲

酸、間苯二甲酸、萘二羧酸、偏苯三酸、己二酸、癸二酸等的脂肪族、芳香族的多元羧酸之二環氧丙酯或聚環氧丙酯；間苯二酚、雙-(對羥苯基)甲烷、2,2-雙-(對羥苯基)丙烷、三-(對羥苯基)甲烷、1,1,2,2-四(對羥苯基)乙烷等的多價酚之二環氧丙基醚或聚環氧丙基醚；N,N'-二環氧丙基苯胺、N,N,N'-二環氧丙基甲苯胺、N,N,N',N'-四環氧丙基-雙-(對胺基苯基)甲烷等的胺之N-環氧丙基衍生物；胺基苯酚的三環氧丙基衍生物；三環氧丙基三(2-羥乙基)異三聚氰酸酯、三環氧丙基異三聚氰酸酯、鄰甲酚型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂等。

作為磷系化合物，例如可舉出三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯、四(2,4-二第三丁基苯基)4,4'-伸聯苯基亞磷酸酯、雙(2,4-二第三丁基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯、雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯、2,2-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)辛基亞磷酸酯、4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基苯基-二-十二基)亞磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-雙十二基亞磷酸酯-5-第三丁基-苯基)丁烷、三(混合的單及二-壬基苯基)亞磷酸酯、三(壬基苯基)亞磷酸酯、4,4'-亞異丙基雙(苯基-二烷基亞磷酸酯)等。

作為矽烷偶合劑，例如可舉出乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基甲

氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等。

另外，按照黏著劑所要求的性能，亦可摻合各種添加劑或安定劑。

< 鋁箔層 (AL) >

作為鋁箔層 (AL)13c，可使用一般的軟質鋁箔，從可更賦予耐針孔性及成形時的延展性之點來看，較佳為使用含鐵的鋁箔。

鋁箔 (100 質量 %) 中的鐵含量較佳為 0.1~9.0 質量 %，更佳為 0.5~2.0 質量 %。鐵含量若為 0.1 質量 % 以上，則耐針孔性、延展性升高。鐵含量若為 9.0 質量 % 以下，則柔軟性升高。

從障壁性、耐針孔性、加工性之點，鋁箔層 (AL)13c 的厚度較佳為 9~200 μm ，更佳為 15~100 μm 。

從耐電解液性之點來看，鋁箔層 (AL)13c 較佳為使用施有脫脂處理的鋁箔。作為脫脂處理，若大致區分則可分類為濕型與乾型。

作為濕型的脫脂處理，例如可舉出酸脫脂、鹼脫脂等。

作為酸脫脂中所使用的酸，例如可舉出硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等的無機酸。此等酸係可使用單獨 1 種，也可併用 2 種以上。又，於此等無機酸中，從提高鋁箔的蝕刻效果之點來看，視需要亦可摻合成為 Fe 離子或 Ce 離子等的供給源之各種金屬鹽。

作為鹼脫脂中所使用的鹼，例如可舉出蝕刻效果高的氫氧化鈉等。又，可舉出摻合有弱鹼系或界面活性劑者。

濕型的脫脂處理係藉由浸漬法或噴灑法進行。

作為乾型的脫脂處理，例如可舉出藉由將鋁退火處理的步驟來進行之方法等。又，除了此脫脂處理，還可舉出火焰處理或電暈處理等。再者，亦可舉出藉由照射特定波長的紫外線而產生的活性氧，將污染物質氧化分解、去除之脫脂處理。

鋁箔層(AL)13c的脫脂處理係可僅在單面進行，也可在兩面進行。

<防腐蝕處理層(CL)>

防腐蝕處理層(CL)14c係為了防止鋁箔層(AL)13c被電解液或氫氟酸的腐蝕而設置之層。作為防腐蝕處理層(CL)14c，例如係由脫脂處理、熱水改性處理、陽極氧化處理、化成處理、或此等處理的組合所形成。

作為脫脂處理，可舉出鋁箔層(AL)13c之項目下所說明的處理。

作為熱水改性處理，例如可舉出在加有三乙醇胺的沸騰水中浸漬處理鋁箔之勃姆石處理。

作為陽極氧化處理，例如可舉出耐酸鋁處理。

作為化成處理，例如可舉出鉻酸鹽處理、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、鈳處理、或由此等的混合相所成之各種化成處理等。

於施予此等熱水改性處理、陽極氧化處理、化成處理時，較佳為事先施予前述脫脂處理。

又，於前述處理中，尤其熱水改性處理、陽極氧化處理，係藉由處理劑使鋁箔表面溶解，而形成耐腐蝕性優異之鋁化合物(勃姆石、耐酸鋁)。因此，由於成為自鋁箔層(AL)13c至防腐蝕處理層(CL)14c為止形成共連續構造之形態，而包含於化成處理的定義中，但如後述地亦可僅藉由化成處理之定義中所不包含的純粹塗布手法來形成防腐蝕處理層(CL)14c。作為此方法，例如可舉出使用平均粒徑100nm以下的如氧化鈾之稀土類元素系氧化物之溶膠，當作具有鋁的腐蝕防止效果(抑制劑效果)而且在環境方面亦適合的材料之方法。藉由使用此方法，即使為一般的塗布方法，也可對鋁箔等的金屬箔賦予防腐蝕效果。

作為前述稀土類元素系氧化物之溶膠，例如可舉出使用水系、醇系、烴系、酮系、酯系、醚系等的各種溶劑之溶膠。其中，較佳為水系的溶膠。

於前述稀土類元素系氧化物的溶膠中，通常為了安定化其分散，使用硝酸、鹽酸、磷酸等無機酸或其鹽、醋酸、蘋果酸、抗壞血酸、乳酸等有機酸當作分散安定化劑。於此等分散安定化劑之中，尤其磷酸，係在外裝材料1中可期待：(1)溶膠的分散安定化、(2)利用磷酸的鋁螯合能力而與鋁箔層13的密接性升高，(3)藉由將氫氟酸之影響所溶出的鋁離子捕獲(不動態形成)而賦予耐電解液性，(4)即使在低溫也容易發生磷酸的脫水縮合而提

高防腐蝕處理層 14c(氧化物層)的內聚力等。

作為前述磷酸或其鹽，可舉出正磷酸、焦磷酸、偏磷酸、或此等鹼金屬鹽或銨鹽。其中，為了外裝材料 1 中的機能展現，較佳為三偏磷酸、四偏磷酸、六偏磷酸、超偏磷酸等的縮合磷酸、或此等鹼金屬鹽或銨鹽。又，使用前述稀土類氧化物的溶膠，藉由各種塗布法形成由稀土類氧化物所成的防腐蝕處理層 14c 時，若考慮乾燥造膜性(乾燥能力、熱量)，從低溫的脫水縮合性優異之點來看，更佳為鈉鹽。作為磷酸鹽，較佳為水溶性鹽。

磷酸(或其鹽)對氧化鈾的配合比，就相對於氧化鈾 100 質量份而言，較佳為 1~100 質量份。前述配合比若相對於氧化鈾 100 質量份而言為 1 質量份以上，則氧化鈾溶膠變更安定，外裝材料 1c 的機能變更良好。前述配合比更佳為相對於氧化鈾 100 質量份而言是 5 質量份以上。又，前述配合比相對於氧化鈾 100 質量份而言若為 100 質量份以下，則容易抑制氧化鈾溶膠的機能降低。前述配合比相對於氧化鈾 100 質量份而言，較佳為 50 質量份以下，更佳為 20 質量份以下。

由前述稀土類氧化物溶膠所形成的防腐蝕處理層 (CL)14c，由於是無機粒子的集合體，即使經過乾燥固化之步驟，層本身的內聚力也沒有變低之虞。因此，此時的防腐蝕處理層 (CL)14c，為了補充內聚力，較佳為藉由下述陰離子性聚合物或陽離子性聚合物所複合化。

作為陰離子性聚合物，可舉出具有羧基的聚合物，例如可舉出以聚(甲基)丙烯酸(或其鹽)、或聚(甲基)丙烯

酸為主成分所共聚合之共聚物。

作為此共聚物的共聚成分，可舉出(甲基)丙烯酸烷酯系單體(烷基係甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、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(烷基係甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、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、(烷氧基係甲氧基、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)丙烯酸醯胺等之含醯胺基的單體；(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯等之含羥基的單體；(甲基)丙烯酸環氧丙酯、烯丙基環氧丙基醚等之含環氧丙基的單體；(甲基)丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷、(甲基)丙烯酸醯氧基丙基三乙氧基矽烷等之含矽烷的單體；(甲基)丙烯酸醯氧基丙基異氰酸酯等之含異氰酸酯基的單體等

此等陰離子性聚合物係達成提高使用稀土類元素氧化物溶膠所得之防腐蝕處理層(CL)14c(氧化物層)的安定性的任務。此係藉由以丙烯酸系樹脂成分保護硬且脆的氧化物層之效果、及將稀土類氧化物溶膠中所含有之來自磷酸鹽的離子污染物(尤其鈉離子)捕捉(陽離子補獲劑)之效果而達成。即，於使用稀土類元素氧化物溶膠所得之防腐蝕處理層(CL)14c中，尤其若含有鈉等的鹼金屬離子或鹼土類金屬離子，則以含有該離子的位置為起點，防腐蝕處理層(CL)14c容易劣化。因此，藉由陰離子性

聚合物將稀土類氧化物溶膠中所含有的鈉離子等固定化，而提高防腐蝕處理層 (CL)14c 的耐性。

陰離子性聚合物與稀土類元素氧化物溶膠所組合成的防腐蝕處理層 (CL)14c，係具有與對鋁箔施予鉻酸鹽處理而形成的防腐蝕處理層 (CL)14c 同等的防腐蝕性能。陰離子性聚合物較佳為本質上水溶性的聚陰離子性聚合物所交聯的構造。作為此構造之形成時所用的交聯劑，例如可舉出具有異氰酸酯基、環氧丙基、羧基、噁唑啉基之化合物。

作為具有異氰酸酯基的化合物，例如可舉出甲苯二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯或其氫化物、六亞甲基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯或其氫化物、異佛爾酮二異氰酸酯等的二異氰酸酯類；或使此等異氰酸酯類與三羥甲基丙烷等的多元醇反應而成之加成體、使與水反應而得之縮二脲體、或三聚物的異三聚氰酸酯體等之聚異氰酸酯類；或以醇類、內醯胺類、肟類等將此等聚異氰酸酯類封端化之封端聚異氰酸酯等。

作為具有環氧丙基的化合物，例如可舉出使乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等的二醇類、與環氧氯丙烷反應而成之環氧化合物；使甘油、聚甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇等的多元醇類與環氧氯丙烷反應而成之環氧化合物；使苯二甲酸、對苯二甲酸、草酸、己二酸等的二羧酸與環氧氯丙烷反應而成之環氧化合物等。

作為具有羧基的化合物，例如可舉出各種脂肪族或芳香族二羧酸等。又，亦可使用聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸的鹼(土類)金屬鹽。

作為具有呋唑啉基的化合物，例如可舉出具有2個以上的呋唑啉單元之低分子化合物，或當使用如異丙烯基呋唑啉的聚合性單體時，使(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸羧烷酯等的丙烯酸系單體進行共聚合者。

又，於陰離子性聚合物中，如矽烷偶合劑，使胺與官能基選擇地反應，亦可使交聯點形成矽氧烷鍵結。此時，可使用 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等。其中，尤其若考慮與陰離子性聚合物或其共聚物的反應性，則較佳為環氧矽烷、胺基矽烷、異氰酸酯矽烷。

此等交聯劑對陰離子性聚合物的比率，就相對於陰離子性聚合物100質量份而言，較佳為1~50質量份，更佳為10~20質量份。交聯劑的比率若相對於陰離子性聚合物100質量份而言是1質量份以上，則容易充分形成交聯構造。交聯劑的比率若相對於陰離子性聚合物100質量份而言是50質量份以下，則提高塗液的適用期。

將陰離子性聚合物交聯之方法，係不限於前述交聯

劑，亦可為使用鈦、鋇化合物來形成離子交聯之方法等。

作為陽離子性聚合物，可舉出聚乙烯亞胺、由聚乙烯亞胺與具有羧酸的聚合物所成之離子高分子錯合物、使在丙烯酸主骨架接枝有一級胺的一級胺接枝丙烯酸樹脂、聚烯丙胺或此等的衍生物、胺基苯酚等。

作為聚乙烯亞胺與形成離子高分子錯合物的具有羧酸之聚合物，例如可舉出聚丙烯酸或其離子鹽等的聚羧酸(鹽)、或在此導入有共聚單體的共聚物、羧甲基纖維素或其離子鹽等之具有羧基的多醣類等。作為聚烯丙胺，例如可舉出烯丙胺、烯丙基胺鹽胺硫酸鹽、二烯丙胺、二甲基烯丙基胺等的均聚物或共聚物等。此等胺係可為自由的胺，或經醋酸或鹽酸的安定化物。又，作為共聚物成分，也可使用馬來酸、二氧化硫等。再者，亦可使用藉由使一級胺進行部分甲氧基化而賦有熱交聯性之類型，而且也可使用胺基苯酚。特別地，較佳為烯丙胺或其衍生物。

陽離子性聚合物係可賦予耐電解液性、耐氫氟酸性之化合物。此之主要原因推測係因為藉由陽離子性基來補捉(陰離子補獲劑)氟離子，而抑制鋁箔的損傷。

上述的陽離子性聚合物係在提高黏著性之點亦是非常好的材料。又，陽離子性聚合物亦與前述陰離子性聚合物同樣是水溶性，故較佳為形成交聯構造。藉由使用陰離子性聚合物之項目下所列舉的具有各種官能基之交聯劑，可對陽離子性聚合物賦予耐水性。如此地，由於

陽離子性聚合物亦可形成交聯構造，當使用稀土類氧化物溶膠作為防腐蝕處理層(CL)14c時，作為其保護層，亦可不用上述陰離子性聚合物，而使用陽離子性聚合物。

又，從防腐蝕處理層(CL)14c與黏著性樹脂層(AR)16c的黏著性之點來看，較佳為在防腐蝕處理層(CL)14c中，含有具有能與黏著性樹脂層(AR)16c中所含有的酸改性聚烯烴樹脂(a1)之經接枝改性的前述不飽和羧酸衍生物成分反應之官能基的聚合物(x)。

作為前述官能基，例如可舉出胺基、環氧丙基、碳化二亞胺基等。

作為聚合物(x)，較佳為陽離子性聚合物，更佳為選自由聚乙烯亞胺、由聚乙烯亞胺與具有羧酸的聚合物所成之離子高分子錯合物、使在丙烯酸主骨架接枝有一級胺的一級胺接枝丙烯酸樹脂、聚烯丙胺或其衍生物及胺基苯酚所組成之群組中的1種以上。

作為前述塗布型的防腐蝕處理層(CL)14c之形成時所使用的塗布劑中之成分的組合，並沒有特別的限定，例如可舉出下述(1)~(7)的組合。

- (1)僅稀土類氧化物溶膠。
- (2)僅陰離子性聚合物。
- (3)僅陽離子性聚合物。
- (4)稀土類氧化物與陰離子性聚合物的積層複合化。
- (5)稀土類氧化物與陽離子性聚合物的積層複合化。
- (6)於積層複合化稀土類氧化物與陰離子性聚合物後，更以陽離子性聚合物來多層化。

(7)於積層複合化稀土類氧化物與陽離子性聚合物後，更陰離子性聚合物來多層化。

又，防腐蝕處理層(CL)14c係不限定於前述層。例如，如習知技術的塗布型鉻酸鹽，亦可使用在樹脂黏結劑(胺基苯酚等)中摻合有磷酸與鉻化合物的處理劑來形成。若使用此處理劑，則可成為兼具防腐蝕機能與密接性這兩者的層。再者，於前述脫脂處理、熱水改性處理、陽極氧化處理、化成處理、或此成所組合的處理中，為了提高密接性，亦可使用前述陽離子性聚合物、陰離子性聚合物進行複合的處理。又，於由前述處理所形成的層中，更可積層陽離子性聚合物、陰離子性聚合物的層當作多層構造。還有，雖然必須考慮塗液的安定性，但使用將稀土類氧化物溶膠與聚陽離子性聚合物或聚陰離子性聚合物事先一液化的塗布劑，可成為兼具防腐蝕機能與密接性這兩者的層。

防腐蝕處理層(CL)14c的每單位面積之質量較佳為 $0.005\sim 0.200\text{g/m}^2$ ，更佳為 $0.010\sim 0.100\text{g/m}^2$ 。前述每單位面積的質量若為 0.005g/m^2 以上，則容易對鋁箔層13c賦予防腐蝕機能。又，前述每單位面積的質量即使超過 0.200g/m^2 ，防腐蝕機能也不太變化。另一方面，使用稀土類氧化物溶膠時，塗膜若厚，則乾燥時的熱所致的固化變不充分，有伴隨內聚力的降低之虞。再者，關於防腐蝕處理層(CL)14c的厚度，係可由其比重來換算。

以鉻酸鹽處理為代表的化成處理所造成之防腐蝕處理層，為了形成與鋁箔的傾斜構造，特別使用摻合有氫

氟酸、鹽酸、硝酸、硫酸或此等的鹽之化成處理劑，對鋁箔施予處理，接著使鉻或非鉻系的化合物作用，而在鋁箔上形成化成處理層。然而，前述化成處理由於在化成處理劑中使用酸，故伴隨作業環境的惡化或塗布裝置的腐蝕。另一方面，前述塗布型的防腐蝕處理層14c，係與以鉻酸鹽處理為代表的化成處理不同，不需要對於鋁箔層13c形成傾斜構造。因此，塗布劑的性狀係不受到酸性、鹼性、中性等的限制，而可實現良好的作業環境。此外，使用鉻化合物的鉻酸鹽處理，從環境衛生上、要求替代方案之點來看，亦較佳為塗布型的防腐蝕處理層(CL)14c。

< 製造方法 >

以下，說明外裝材料10c的製造方法。惟，外裝材料10c的製造方法係不受以下的方法所限定。

外裝材料10c的製造方法具有下述步驟(I)~(IV)。

(I)於鋁箔層(AL)13c上，形成防腐蝕處理層(CL)14c之步驟。

(II)於鋁箔層(AL)13c之形成有防腐蝕處理層(CL)14c側的相反側，隔著黏著劑層(AD)12c貼合基材層(SB)11c之步驟。

(III)於鋁箔層(AL)13c的防腐蝕處理層(CL)14c側，貼合熱塑性樹脂層(TPR)15c之步驟。

(IV)熱處理由基材層(SB)11c/黏著劑層(AD)12c/鋁箔層(AL)13c/防腐蝕處理層(CL)14c/熱塑性樹脂層(TPR)15c所成的積層體之步驟。

步驟(I)：

藉由在鋁箔層(AL)13c的第1面(一側之面)上，進行脫脂處理、熱水改性處理、陽極氧化處理、化成處理或具有防腐蝕性能的塗布劑之塗布等，以形成防腐蝕處理層(CL)14c。

作為脫脂處理之方法，可舉出退火法、噴灑法、浸漬法等。

作為熱水改性處理、陽極氧化處理之方法，可舉出浸漬法等。

作為化成處理的方法，可按照化成處理的類型，選擇浸漬法、噴灑法、塗布法等。

作為具有防腐蝕性能的塗布劑之塗布法，可採用凹版塗布、逆塗布、輥塗、桿塗等的各種方法。

塗布劑的塗布量，較佳為滿足前述防腐蝕處理層14c的每單位面積之質量的範圍內。又，當必須乾燥固化時，可按照所用的防腐蝕處理層(CL)14c之乾燥條件，以母材溫度為60~300℃的範圍實施。

步驟(II)：

於鋁箔層(AL)13c之形成有防腐蝕處理層(CL)14c側的相反側，使用形成黏著劑層(AD)12c的黏著劑，藉由乾積層、無溶劑積層、濕積層等的手法來貼合基材層(SB)11c。黏著劑的乾塗布量較佳為1~10g/m²，更佳為3~7g/m²。

於步驟(II)中，為了促進黏著性，亦可在室溫~100℃的範圍進行熟化(熟成)處理。

步驟 (III)：

藉由使用壓出積層機的夾心積層，於鋁箔層 (AL)13c 的防腐蝕處理層 (CL)14c 側，貼合黏著性樹脂層 (AR)16c 與密封劑層 (SL)17c，而在鋁箔層 (AL)13c 的防腐蝕處理層 (CL)14c 側形成熱塑性樹脂層 (TPR)15c。

又，黏著性樹脂層 (AR)16c 係可以將以上述材料配合組成所乾摻合的材料，藉由壓出積層機直接積層而形成，亦可事先使用單軸擠壓機、二軸擠壓機、布拉本德混合器等的熔融混煉裝置施予熔融摻合，藉由壓出積層機來積層所造粒的黏著性樹脂而形成。又，當壓出積層機具有能塗布增黏層的單元時，配合黏著性樹脂層 (AR)16c 的形成，亦可藉由此單元來形成由防腐蝕處理層 (CL)14c 的陽離子性聚合物或陰離子性聚合物所成之層。

又，亦可事先將黏著性樹脂層 (AR)16c 與密封劑層 (SL)17c 共壓出而成為熱塑性樹脂層 (TPR)15c 的薄膜，於後述基材層 (SB)11c/黏著劑層 (AD)12c/鋁箔層 (AL)13c/防腐蝕處理層 (CL)14c 所成的積層體上，藉由後述的熱處理來黏著前述薄膜，而積層熱塑性樹脂層 (TPR)15c。

又，亦可使用前述方法以外的方法。

步驟 IV：

將步驟 (I)~(III) 所得之由基材層 (SB)11c/黏著劑層 (AD)12c/鋁箔層 (AL)13c/防腐蝕處理層 (CL)14c/熱塑性樹脂層 (TPR)15c 所成的積層體熱處理，以使熱處理後的熱塑性樹脂層 (TPR)15c 之雙折射率成為 0.002 以下，而且結晶化度成為 60% 以下。處理溫度愈高、處理時間愈長

，則雙折射率愈小。又，加熱後的冷卻時間愈短，則結晶化度愈小。

作為熱處理方法，較佳為使通過乾燥爐、烘烤爐等的高溫爐之方法，使用經加熱的輥進行熱積層(熱壓黏)之方法，使用楊基圓筒使擁抱熱輥之方法，或此等的組合方法。

冷卻方法係沒有特別的限定，可舉出空氣冷卻、使擁抱冷卻圓筒(輥)而冷卻、水冷等之方法。於冷卻中，一般使用冷卻圓筒(輥)。

熱處理溫度較佳為 $60^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 。

熱處理時間、熱處理後到進行冷卻為止的時間、冷卻時間，係按照熱處理溫度等的製程條件，為了調節熱塑性樹脂層(TPR)15c的結晶化度與雙折射而隨時決定。其它步驟：

於外裝材料10c的製造中，為了提高外裝材料10c的成型性，與進行深拉成型的模具之滑性亦重要。因此，為了進一步減小外裝材料10c的基材層(SB)11c側及熱塑性樹脂層(TPR)15c側的表面之靜摩擦係數，較佳為在其表面上塗布滑劑。作為滑劑，可舉出聚矽氧、高分子蠟、脂肪酸鹽胺等。

滑劑的塗布方法係沒有特別的限定，例如藉由眾所周知的塗布法來塗布在溶劑中溶解有芥酸鹽胺等的滑劑之塗劑的濕塗法，使密封劑層(SL)17c預先含有滑劑，藉滲出現象使此滑劑析出至表面之方法等。

滑劑的塗布較佳為在基材層(SB)11c側的表面與熱

塑性樹脂層 (TPR)15c 側的表面這兩者上進行。但是，亦可僅在基材層 (SB)11c 側的表面與熱塑性樹脂層 (TPR)15c 側的表面中之任一者上進行。

以上說明的本實施形態之外裝材料，係施予熱處理而得者，由於耐電解液性等的耐性優異，而且積極地將熱處理後的熱塑性樹脂層 (TPR) 之雙折射率及結晶化度控制在特定的範圍，而具有優異的成型性，可抑制冷軋成型時白化現象的發生。

再者，本發明的外裝材料係不受前述外裝材料 10c 所限定。例如，亦可為在鋁箔層 (AL) 的兩側形成有防腐蝕處理層 (CL) 之外裝材料。

[實施例]

以下，藉由實施例來詳細說明本實施形態，惟本實施形態係不受以下的記載所限定。

[使用材料]

本實施例所使用的材料係如以下。

(基材層 (SB))

基材 SB-1：二軸延伸聚醯胺薄膜 (SNR，三菱樹脂製，厚度 $25\mu\text{m}$)，

基材 SB-2：二軸延伸聚醯胺薄膜 (SNR，三菱樹脂製，厚度 $15\mu\text{m}$)，

基材 SB-3：二軸延伸聚酯薄膜 (PET，UNITIKA 製，厚度 $12\mu\text{m}$)。

(黏著劑 (AD))

黏著劑 AD-1：對於聚酯多元醇系主劑，摻合有甲苯二異

氰酸酯的加成體系硬化劑之聚胺基甲酸酯系黏著劑(東洋油墨製)。

(鋁箔層(AL))

鋁箔 AL-1: 經退火脫脂處理的軟質鋁箔 8079 材(東洋鋁製, 厚度 $40\mu\text{m}$)

(防腐蝕處理層(CL))

處理劑 CL-1: 使用蒸餾水當作溶劑, 調整至固體成分濃度 10 質量%的「聚磷酸鈉安定化氧化鈾溶膠」。相對於氧化鈾 100 質量份而言, 磷酸鹽為 10 質量份。

處理劑 CL-2: 由使用蒸餾水當作溶劑, 調整至固體成分濃度 5 質量%的「聚丙烯酸銨鹽(東亞合成製)」90 質量%與、「丙烯酸-異丙烯基噁唑啉共聚物(日本觸媒製)」10 質量%所成之組成物。

處理劑 CL-3: 由使用蒸餾水當作溶劑, 調整至固體成分濃度 5 質量%的「聚烯丙胺(日東紡製)」90 質量%與「聚甘油聚環氧丙基醚(Nagasechemtex. 製)」10 質量%所成之組成物。

處理劑 CL-4: 對於使用 1% 濃度的磷酸水溶液當作溶劑, 調整至固體成分濃度 1 質量%的水溶酚樹脂(住友 BAKELITE 製), 添加氟化鉻(CrF_3), 以最終乾燥皮膜中所存在的 Cr 量成為 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 的方式, 調整濃度之化成處理劑。

(黏著性樹脂(AR))

黏著性樹脂 AR-1: 對於以馬來酸酐接枝改性無規聚丙烯

(PP) 基質 ($T_m(AR) = \text{約 } 135^{\circ}\text{C}$) 而成之改性 PP (80 質量 %), 摻合有當作彈性體成分 (a3) (非相容系彈性體) 的由乙烯- α 烯烴共聚物所成彈性體 (20 質量 %) 的樹脂組成物 (三井化學製)。

黏著性樹脂 AR-2: 於黏著性樹脂 AR-1 中, 以相對於全部質量成為 15 質量 % 的方式, 更摻合有作為相容系彈性體的彈性體成分 (a2) 之由苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯單元所成苯乙烯系彈性體的樹脂組成物 (三井化學製)。

黏著性樹脂 AR-3: 於黏著性樹脂 AR-1 中, 以相對於全部質量成為 15 質量 % 的方式, 更摻合有作為相容系彈性體的彈性體成分 (a2) 之由丙烯- α 烯烴共聚物所成烯烴系彈性體的樹脂組成物 (三井化學製)。

(密封劑層 (SL))

薄膜 SL-1: 總厚度 $30\mu\text{m}$ 的由無規 PP/嵌段 PP/無規 PP 所成之 2 種 3 層的多層薄膜 (OKAMOTO 製)。

[外裝材料之製造方法]

於鋁箔 AL-1 之填充電解液側, 以乾塗布量成為 $70 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 的方式, 藉由微凹版塗布來塗布處理劑 CL-1~CL-4, 按照處理劑的類型, 藉由乾燥單元以 $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 施予烘烤處理, 而在鋁箔層 (AL) 上形成防腐蝕處理層 (CL)。於將防腐蝕處理層 (CL) 多層化時, 最終的乾塗布量、烘烤處理係同樣的條件。

其次, 於鋁箔層 (AL) 之與防腐蝕處理層 (CL) 的相反

側，藉由凹版逆塗布，以乾塗布量成為 $4\sim 5\text{ g/m}^2$ 的方式，塗布黏著劑AD-1，進行積層而貼合基材SB-1~SB-3，施予熱化處理而使黏著劑AD-1硬化，隔著黏著劑層(AD)來積層基材層(SB)。

接著，使用壓出積層機，於所得之積層品的防腐蝕處理層(CL)側，在 $260^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍，將黏著性樹脂AR-1~AR-3壓出積層，與薄膜SL-1一起進行夾心積層，而積層由黏著性樹脂層(AR)與密封劑層(SL)所成的熱塑性樹脂層(TPR)，得到第1圖所例示的積層構成之積層體。

然後，藉由熱積層法，以母材溫度成為密封劑層(SL)的熔點附近之方式，施予熱壓黏，而強固地密接防腐蝕處理層(CL)與黏著性樹脂層(AD)。最終所得之積層型的鋰離子電池用外裝材料係使用於以下記載的評價。表7及表8中彙總評價構成。

[雙折射率之測定]

對於各例所得之外裝材料，使用旋轉檢測光子法，以波長 550 nm 的光測定熱處理後的熱塑性樹脂層(TPR)之雙折射率。

[結晶化度之測定]

對於各例所得之外裝材料，進行X射線繞射法的測定，算出熱處理後的熱塑性樹脂層(TPR)之結晶化度。結晶化度的算出係如以下地進行。

對於由X射線繞射法所得之輪廓數據，進行背景修正，亦對於非晶質部分與結晶部分進行修正後，由非晶質

部分與結晶部分的面積比來求得結晶化度。

[評價方法]

(成型白化評價)

使用由長邊60mm、短邊40mm所成模頭，以5mm的深拉深度進行深拉成型後，評價熱塑性樹脂層(TPR)有無白化現象。氣缸的閉模壓力為0.5~0.8MPa，衝程速度為5mm/秒。判定基準係如以下，以△以上為合格。

○：無白化。

△：看到極薄的白化。

×：在成型應變部全體顯著看到白化。

(耐電解液性評價)

由各例所得之外裝材料片切出100mm×15mm的薄長方形，而成為試驗片。

對於碳酸伸乙酯/碳酸二甲酯/碳酸二乙酯=1/1/1(質量比)，摻合1.5M的LiPF₆(六氟化磷酸鋰)，更且在配合有相當於1500質量ppm的水之電解液中，浸塗前述試驗片，測定初期、1週、2週、4週、8週保存時的試驗片之積層強度而評價。判定基準係如以下，以△以上為合格。

○：8週保存時的積層強度相對於初期強度而言為50%以上。

△：8週保存時的積層強度相對於初期強度而言為20%~50%。

×：8週保存時的積層強度相對於初期強度而言低於20%。

(綜合評價)

藉由以下的基準來綜合進行成型白化評價與耐電解液性評價，以△以上為合格。

◎：兩者的評價為○。

○：於任一者的評價中，一者為○，另一者的評價為△。

△：兩者的評價為△。

×：至少任一者的評價為×。

[實施例1~28、比較例1~2]

藉由前述外裝材料的製造方法，得到表7及表8所示之構成的外裝材料。

表7及表8中的「CL-1/CL-2/CL-3」係意味對鋁箔(AL)施予處理劑CL-1的處理後、施予處理劑CL-2的處理而使複合化後、施予作為單面層的處理劑CL-3之處理而設置防腐蝕處理層(CL)者。同樣地，「CL-1/CL-2」、「CL-1/CL-3」係意味施予處理劑CL-1的處理後、施予處理劑CL-2或CL-3的處理及使複合化而設置防腐蝕處理層(CL)者。又，「SB-3/SB-2」係意味將使用黏著劑SD-1，藉由乾積層而積層有基材SB-3與基材SB-2之積層薄膜，以基材SB-3成為最外層側而設置之基材層(SB)。

表7及表8中顯示評價結果。

[表 7]

	基材層 (SB)	黏著劑層 (AD)	鋁箔層 (AL)	防腐蝕 處理層 (CL)	熱塑性樹脂層 (TRR)		熱處理後物性		成型 白化	層合強度(15N/15mm)						綜合 評價
					黏著性樹 脂層(AR)	密封劑層 (SL)	雙折射率	結晶化度 (%)		初期 強度	電解液浸漬後				判定	
											1週	2週	4週	8週		
實施例4-1	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/ CL-2/ CL-3	AR-1	SL-1	0.0004	40	○	15.2	14.1	14.1	13.2	12.2	○	◎
實施例4-2							0.0008	42	△	15.1	14.2	14.1	13.5	12.1	○	○
實施例4-3							0.0015	50	△	15.2	13.9	14	13.8	11.9	○	○
實施例4-4							0.0020	58	△	15.2	14.1	14	13.5	12.1	○	○
實施例4-5					0.0004		40	○	15.1	14.2	14.1	13.8	12.1	○	◎	
實施例4-6					0.0008		42	○	15.1	14.1	13.9	13.6	12.4	○	◎	
實施例4-7					0.0015		50	○	15.1	13.8	13.8	13.5	11.9	○	◎	
實施例4-8					0.0020		58	△	15.2	13.9	13.8	13.5	11.9	○	○	
實施例4-9				AR-3	0.0004		40	○	15.3	14.1	13.9	13.6	11.8	○	◎	
實施例4-10					0.0008		42	○	15.2	14.2	13.8	13.4	12.1	○	◎	
實施例4-11					0.0015		50	○	15.2	14.1	13.9	13.5	12.1	○	◎	
實施例4-12					0.0020		58	△	15.2	14.1	13.8	13.6	12.2	○	○	
實施例4-13				AR-2	0.0004		40	○	12.6	10.5	10.2	7.8	4.2	△	○	
實施例4-14					0.0008		42	○	12.8	10.6	9.8	7.6	4.3	△	○	
實施例4-15					0.0015		50	○	12.5	10.5	9.8	7.5	4.5	△	○	
實施例4-16					0.0020		58	△	12.6	10.6	10.2	7.5	4.2	△	△	

[表 8]

	基材層 (SB)	黏著劑層 (AD)	鋁箔層 (AL)	防腐蝕 處理層 (CL)	熱塑性樹脂層 (TRR)		熱處理後物性		成型 白化	層合強度(15N/15mm)						綜合 評價
					黏著性樹 脂層(AR)	密封劑層 (SL)	雙折射率	結晶化度 (%)		初期 強度	電解液浸漬後				判定	
											1週	2週	4週	8週		
實施例4-17	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/ CL-3	AR-2	SL-1	0.0004	40	○	15.1	14.1	13.9	13.5	12.2	○	◎
實施例4-18							0.0008	42	○	15.1	14.2	14.1	13.8	12.2	○	◎
實施例4-19							0.0015	50	○	15.2	14.1	14.1	13.8	12.1	○	◎
實施例4-20							0.0020	58	△	15.2	14.1	14.1	13.9	12.2	○	○
實施例4-21				CL-4	AR-2		0.0004	40	○	12.5	10.2	9.2	7.7	4.2	△	○
實施例4-22							0.0008	42	○	12.4	10.3	9.2	7.8	4.4	△	○
實施例4-23							0.0015	50	○	12.6	10.2	9.9	7.5	4.3	△	○
實施例4-24							0.0020	58	△	12.5	10.1	9.8	7.6	4.2	△	△
實施例4-25	SB-3/ SB-2			CL-1/ CL-2/ CL-3	AR-2		0.0004	40	○	15.2	14.2	14.1	13.8	12.1	○	◎
實施例4-26							0.0008	42	○	15.1	13.9	13.8	13.7	12.2	○	◎
實施例4-27							0.0015	50	○	15.3	14.1	13.9	13.8	12.1	○	◎
實施例4-28							0.0020	58	△	15.1	14.2	13.9	13.7	13.9	○	○
比較例4-1	SB-1				AR-2		0.0004	66	×	15.4	14.3	14.2	14.1	12.1	○	×
比較例4-2							0.0025	58	×	15.2	14.2	14.1	13.9	12.2	○	×

於熱處理後的熱塑性樹脂層(TPR)之雙折射率為0.002以下，而且結晶化度為60%以下的實施例4-1~4-28中，抑制成型時的白化，具有優異的成型性，而且具有優異的耐電解液性。又，於黏著性樹脂層(AR)中分散有彈性體成分(a2)、(a3)的實施例4-5~4-12，與實施例4-1~4-4相比，係更抑制成型時的白化。還有，由實施例4-13~4-24可知，由於在防腐蝕處理層(CL)中使用陽離子性聚合物，而提高耐電解液性的長期可靠性。由實施例4-25~4-28可知，基材層(SB)的構成不會大幅影響成型白化、耐電解液性。

另一方面，於結晶化度超過60%的比較例4-1、雙折射率大於0.002的比較例4-2中，看到成型所致的白化，成型性差。

[產業上的利用可能性]

本發明的實施形態之外裝材料，係藉由在酸改性聚烯烴樹脂中，加有以分散相尺寸1nm以上且低於1 μ m分散之相溶系彈性體之黏著性樹脂，來形成黏著性樹脂層，而可得到優異的電絕緣性。因此，由於可將外裝材料薄型化，使優異的防濕性與電絕緣性並存，故在以汽車領域或蓄電領域為代表的要求特別優異的長期安定性與高的電池容量之領域中亦可適用。

本發明的實施形態之外裝材料，由於耐電解液性等耐性優異，而且具可抑制冷軋成型時的白化現象之發生的優異成型性，故在要求可靠性、長期安定性的電動汽車等大型用途中特別有用。

【圖式簡單說明】

第1圖係顯示本發明的第1實施形態之外裝材料的一例之截面圖。

第2圖係顯示本發明的第1實施形態之外裝材料的另一例之截面圖。

第3圖係顯示將外裝材料深拉加工而成的深拉成型品之截面圖。

第4圖係顯示使用經深拉成型的外裝材料之電池周緣部的外裝材料與電極接頭的接著部分之截面圖。

第5圖係使用經深拉成型的外裝材料之電池周緣部的外裝材料與電極接頭的接著部分之另一例之截面圖。

第6圖係顯示以往的外裝材料中的黏著性樹脂層的一例之截面圖。

第7圖係顯示本發明的第2實施形態之鋰離子電池用外裝材料的一例之截面圖。

第8圖係顯示本發明的第2實施形態之鋰離子電池用外裝材料的另一例之截面圖。

第9圖係顯示本發明的第2實施形態之鋰離子電池用外裝材料的再一例之截面圖。

第10圖係顯示本發明的第2實施形態之鋰離子電池用外裝材料的其它例之截面圖。

第11圖係顯示鋰離子電池的一例之斜視圖。

第12圖係本發明的第3實施形態之鋰離子電池用外裝材料之截面圖。

第13圖係顯示深拉成型時的厚度變化的一例之截面

圖。

第14A圖係以酸改性聚烯烴與非相溶系彈性體所構成的海島構造之一例。

第14B圖係第14A圖中的AA部分之放大圖。

第15A圖係顯示本發明的鋰電池外裝材料與模具的位置關係及成形時的白化確認處。

第15B圖係顯示第15圖中的BB部分之一部分放大圖、白化評價處。

第16圖係顯示本發明的第4實施形態之鋰離子電池用外裝材料的一例之截面圖。

【主要元件符號說明】

1、2	鋰離子電池用外裝材料
11	基材層
12	黏著劑層
13	鋁箔層
14	防腐蝕處理層
15	黏著性樹脂層
16	密封劑層
1a~4a	鋰離子電池用外裝材料
11a	基材層
12a	黏著劑層
13a	金屬箔層
14a	防腐蝕處理層
15a	黏著性樹脂層
16a	密封劑層

17a	保護層
18a	成型改良層
1b	基材薄膜層
2b	黏著劑層
3b	鋁層
4b	防腐蝕處理層
5b	黏著性樹脂層
6b	密封劑層
A	鋰離子電池用外裝材料
B	基材薄膜/黏著劑層/鋁層/防腐蝕處理層
C	黏著性樹脂層/密封劑層
D	成形角落部
E	成形(深拉)方向
F	酸改性聚烯烴樹脂
G	非相溶性系彈性體成分
H	界面的空隙
10c	鋰離子電池用外裝材料
11c	基材層(SB)
12c	黏著劑層(AD)
13c	鋁箔層(AL)
14c	防腐蝕處理層(CL)
15c	熱塑性樹脂層(TPR)
16c	黏著性樹脂層(AR)
17c	密封劑層(SL)

發明專利說明書

PD1118235(5)

(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：100137116

H01M2/02 (2006.01)

※申請日：

100.10.13

※IPC 分類：

B32B 15/08 (2006.01)

C09J 123/26 (2006.01)

125/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子電池用外裝材料

LITHIUM-ION BATTERY EXTERIOR MATERIALS

二、中文發明摘要：

一種鋰離子電池用外裝材料，其具備基材層、與在前述基材層的一面上依順序積層的黏著劑層、設有防腐蝕處理層的鋁箔層、黏著性樹脂層，其中前述黏著性樹脂層含有酸改性聚烯烴樹脂、與以分散相尺寸1nm以上且低於1 μ m分散於前述酸改性聚烯烴樹脂中之相溶系彈性體。

三、英文發明摘要：

Lithium-ion battery exterior materials includes a base material layer, an adhesive layer, an aluminium foil layer onto which a corrosion prevention treatment layer is formed, and an adhesion resin layer, in which the adhesive layer, the aluminium foil layer, and the adhesion resin layer are laminated at one surface of the base material layer in order, and the adhesion resin layer includes acid denaturation polyolefin resin and a compatible elastomer which is dispersed at the acid denaturation polyolefin resin with a dispersed-phase size equal to or more than 1 nm and smaller than 1 μ m.

七、申請專利範圍：

- 1.一種鋰離子電池用外裝材料，其具備基材層、與在該基材層的一面上依順序積層的黏著劑層、設有防腐蝕處理層的鋁箔層、黏著性樹脂層，
其中黏著性樹脂層含有酸改性聚烯烴樹脂、與以分散相尺寸1nm以上且低於1 μ m分散於該酸改性聚烯烴樹脂中之相溶系彈性體。
- 2.如申請專利範圍第1項之鋰離子電池用外裝材料，其中黏著性樹脂層含有以分散相尺寸1 μ m以上且低於1000 μ m分散於該酸改性聚烯烴樹脂中之非相溶系彈性體。
- 3.如申請專利範圍第1或2項之鋰離子電池用外裝材料，其相對於該黏著性樹脂層的100質量%而言，該相溶系彈性體之含量為1~50質量%。
- 4.如申請專利範圍第1至3項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中由該黏著性樹脂層、與在該黏著性樹脂層之與該基材層的相反側所設置的密封劑層所成之熱塑性樹脂層的熱處理後之雙折射率的絕對值為0.002以下，而且結晶化度為60%以下。
- 5.如申請專利範圍第1至4項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中黏著性樹脂層之以JIS-C2110規定的「固體電絕緣材料之絕緣耐力的試驗方法」所測定的耐電壓為0.04kV/ μ m以上。
- 6.如申請專利範圍第1至5項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中該黏著性樹脂層、與在該黏著性樹脂層之相反側所設置的密封劑層之積層部分係滿足下述條

件(1)及(2)：

(1)差示掃描熱量測定中的熔解熱量 ΔH 為15~80J/g，而且熔解溫度 T_m 為130~170℃，

(2)在比該密封劑層與該黏著性樹脂層的積層部分之熔解溫度 T_m 還高30℃的溫度之剪切速度 1×10^{-2} /秒下的熔融黏度 η 為1000~7000Pa·s。

- 7.如申請專利範圍第1至6項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中將依順序積層該基材層、該黏著劑層、該鋁層與該黏著性樹脂層而成的鋁積層材之15mm寬的試驗片延伸150%時，該鋁積層材之該黏著性樹脂層側的延伸前後之明亮度差 ΔL^* 為25以下，以延伸前的明亮度為 L^*1 ，延伸後的明亮度為 L^*2 時，該明亮度差 $\Delta L^* = L^*2 - L^*1$ 。
- 8.如申請專利範圍第1至7項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中酸改性聚烯烴樹脂係以選自由不飽和羧酸、不飽和羧酸的酸酐、與不飽和羧酸的酯所組成之群組中的1種以上之不飽和羧酸衍生物成分所接枝改性之樹脂。
- 9.如申請專利範圍第1至8項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中相溶系彈性體係選自由苯乙烯系熱塑性彈性體、氫化苯乙烯系熱塑性彈性體、與丙烯- α 烯烴共聚物彈性體所組成之群組中的1種以上，且以分散相尺寸1~200nm進行分散。
- 10.如申請專利範圍第1至9項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中在與該黏著性樹脂層的相反側所設置的

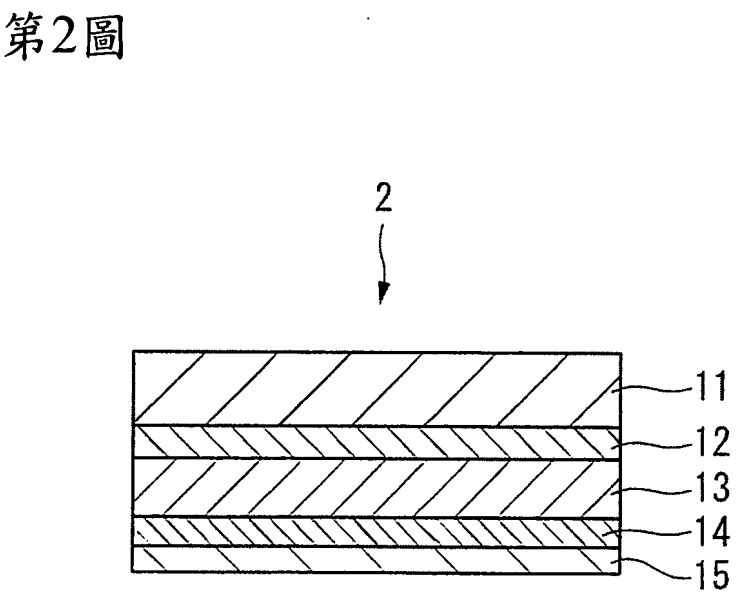
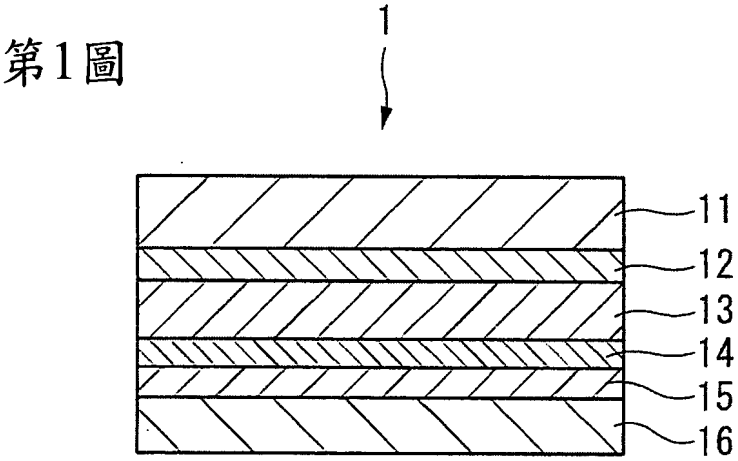
密封劑層係由聚烯烴系樹脂所構成，該聚烯烴系樹脂及該酸改性聚烯烴系樹脂係含有選自由無規聚丙烯、均聚丙烯與嵌段聚丙烯所組成之群組中的1種以上。

- 11.如申請專利範圍第1至10項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中酸改性聚烯烴系樹脂係馬來酸酐改性聚烯烴系樹脂。
- 12.如申請專利範圍第1至11項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中於該黏著性樹脂層中，苯乙烯系彈性體及烯烴系彈性體中的至少一者係以奈米尺寸分散。
- 13.如申請專利範圍第1至12項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中基材層具有二軸延伸聚酯薄膜及二軸延伸聚醯胺薄膜中的至少一者。
- 14.如申請專利範圍第1至13項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中在該基材層之與積層該鋁箔層的面之相反側的表面上，具有保護層。
- 15.如申請專利範圍第1至14項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中在該基材層與該鋁箔層之間，具有成型改良層。
- 16.如申請專利範圍第7至15項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中以該鋁積層材的黏著性樹脂層側為內層，將該內層的側面彼此熱封時的熱封強度，於100℃環境下為30N/15mm以上。
- 17.如申請專利範圍第1至16項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中在該鋁層之與該黏著性樹脂層接觸之側，設置該防腐蝕處理層。

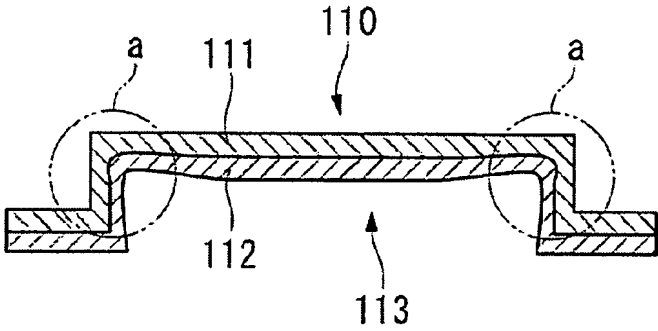
- 18.如申請專利範圍第1至17項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中相容系彈性體係由結晶性聚烯烴鏈段與非晶性聚烯烴鏈段所構成之具有微相分離構造的聚烯烴系彈性體，其含量為5~50重量%。
- 19.如申請專利範圍第1至17項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中相容系彈性體係苯乙烯系彈性體或氫化苯乙烯系彈性體，其含量為5~30重量%。
- 20.如申請專利範圍第1至18項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中酸改性聚烯烴樹脂係酸改性聚丙烯，相容系彈性體係丙烯系彈性體。
- 21.如申請專利範圍第1至20項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中酸改性聚烯烴樹脂係酸改性聚丙烯，且為由苯乙烯與丁二烯所成的嵌段共聚物之氫化物、由苯乙烯與異戊二烯所成的嵌段共聚物之氫化物。
- 22.如申請專利範圍第1至21項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中於該酸改性聚烯烴樹脂中，摻合有分散相尺寸1~50 μm 之非相容系的聚烯烴系彈性體成分。
- 23.如申請專利範圍第1至22項中任一項之鋰離子電池用外裝材料，其中於防腐蝕處理層中，含有具有能與對該酸改性聚烯烴樹脂接枝改性的不飽和羧酸衍生物成分反應之官能基的聚合物x。
- 24.如申請專利範圍第23項之鋰離子電池用外裝材料，其中聚合物x係陽離子性聚合物。
- 25.如申請專利範圍第24項之鋰離子電池用外裝材料，其中陽離子性聚合物係選自聚乙烯亞胺、由聚乙烯亞胺

與具有羧酸的聚合物所成之離子高分子錯合物、在丙烯酸主骨架接枝有一級胺的一級胺接枝丙烯酸樹脂、聚烯丙胺或其衍生物、與胺基苯酚所組成之群組中的1種以上。

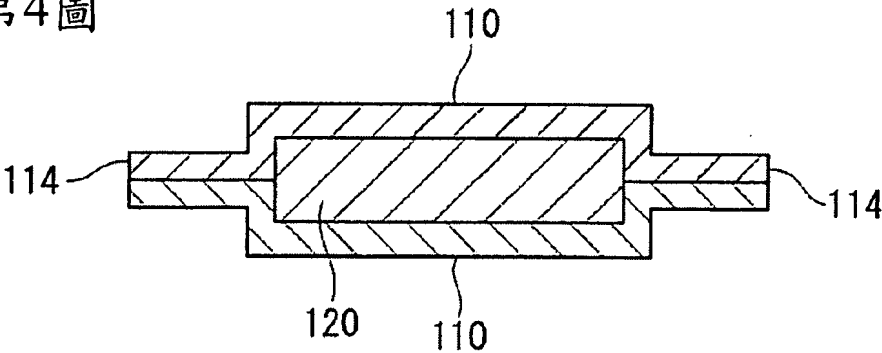
八、圖式：



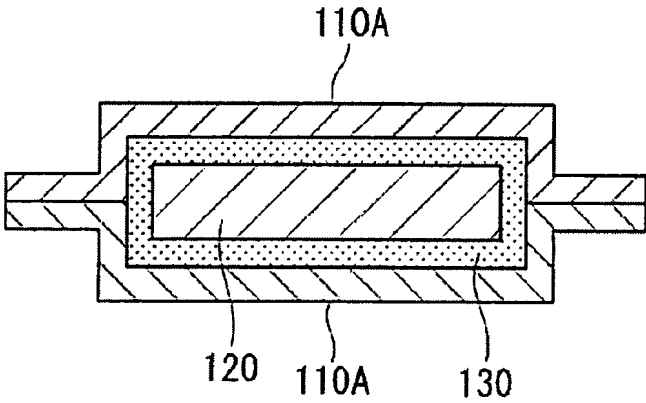
第3圖



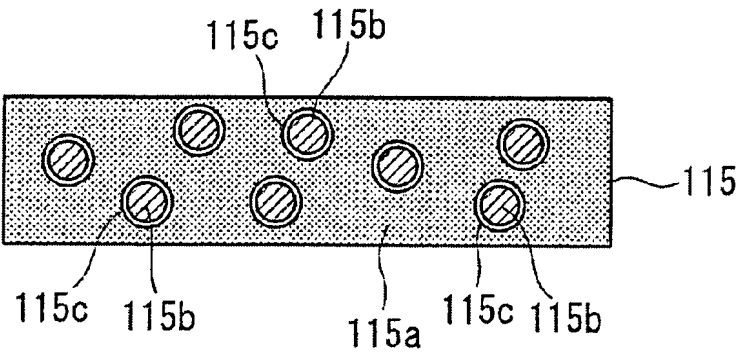
第4圖



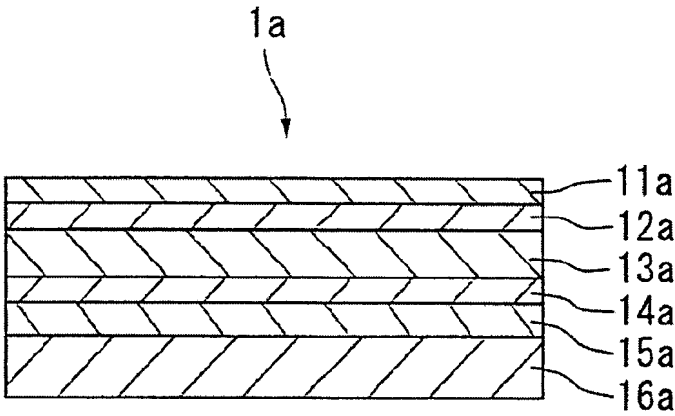
第5圖



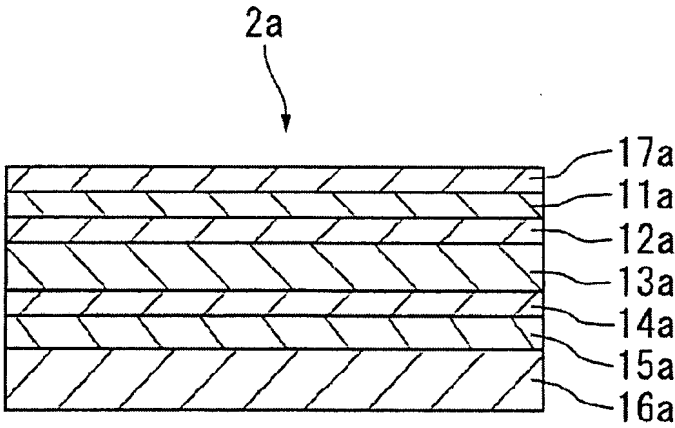
第6圖



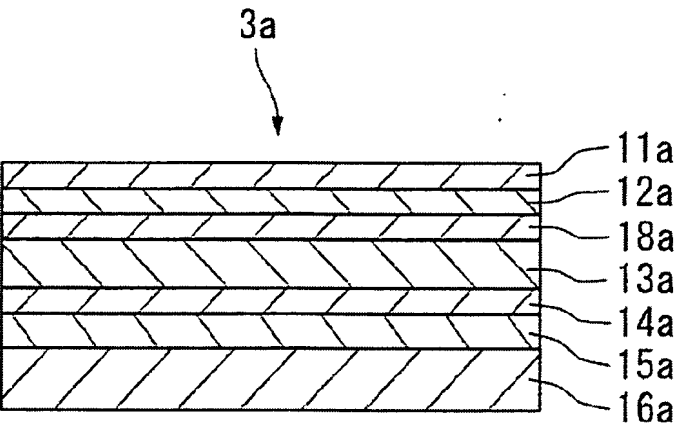
第7圖

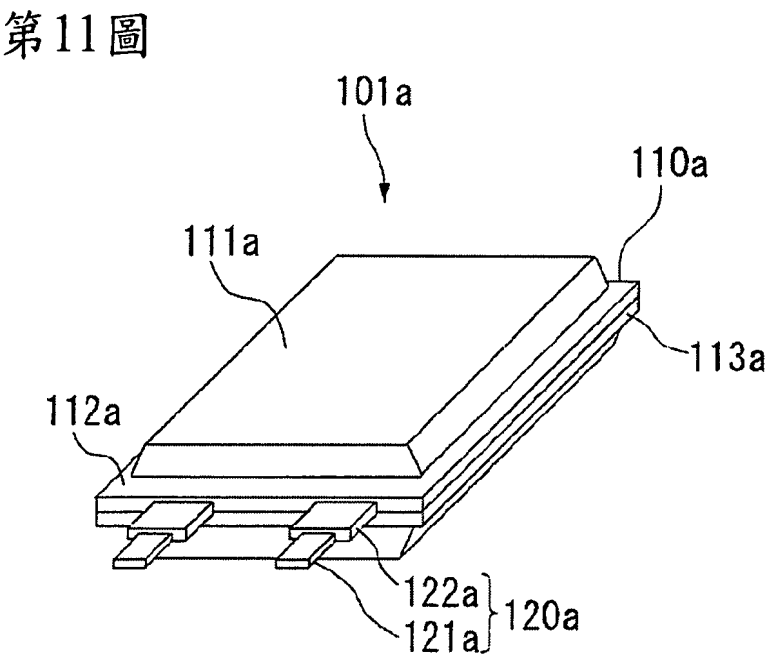
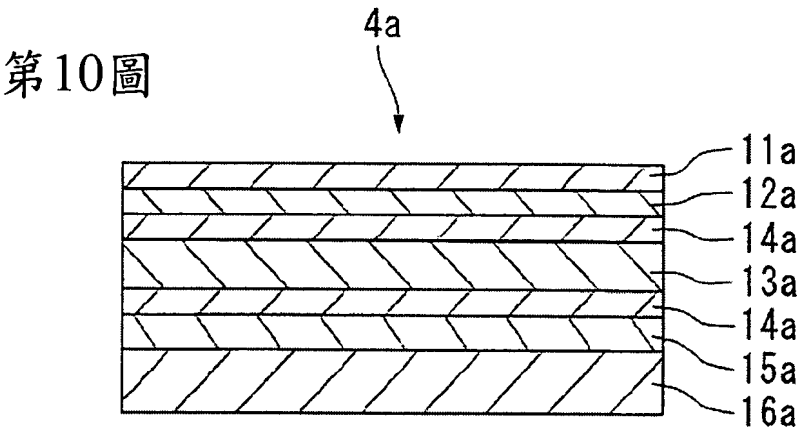


第8圖

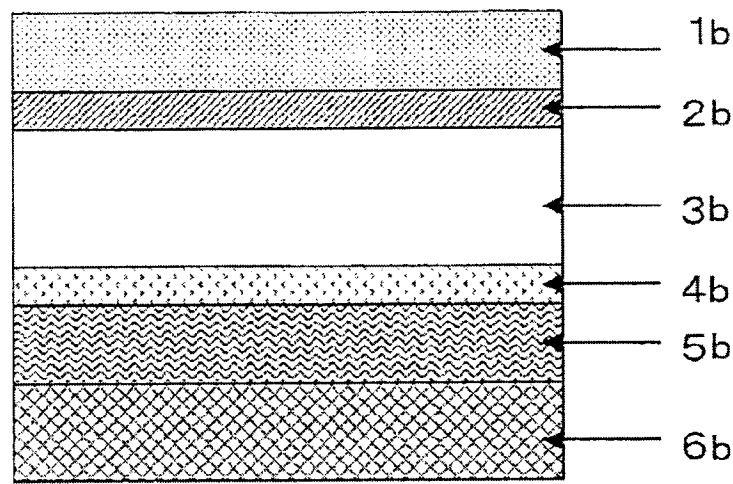


第9圖

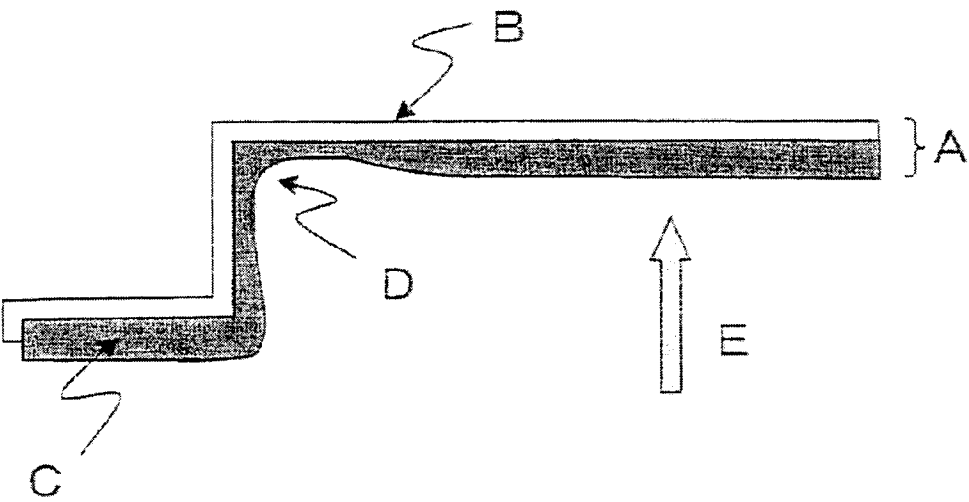




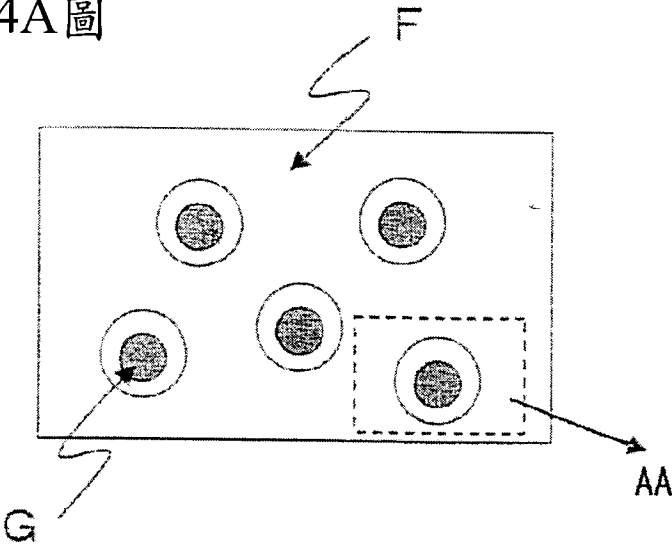
第12圖



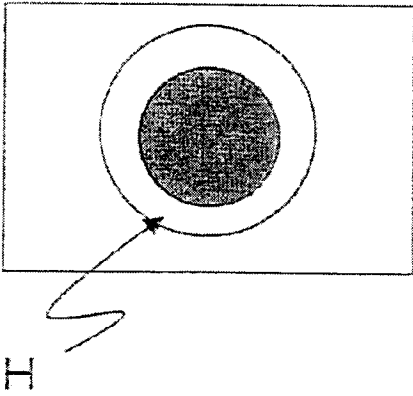
第13圖



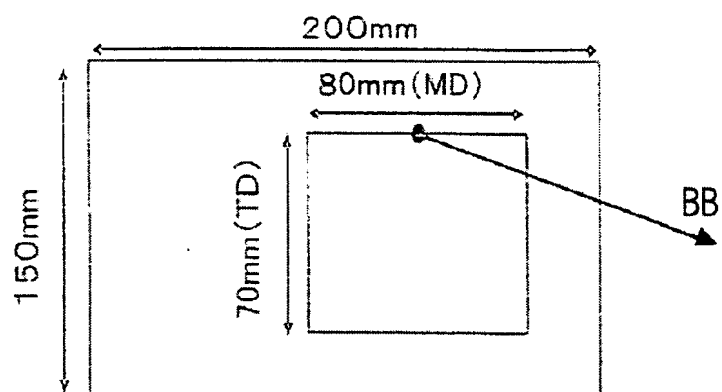
第14A圖



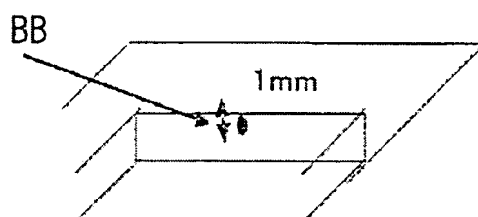
第14B圖



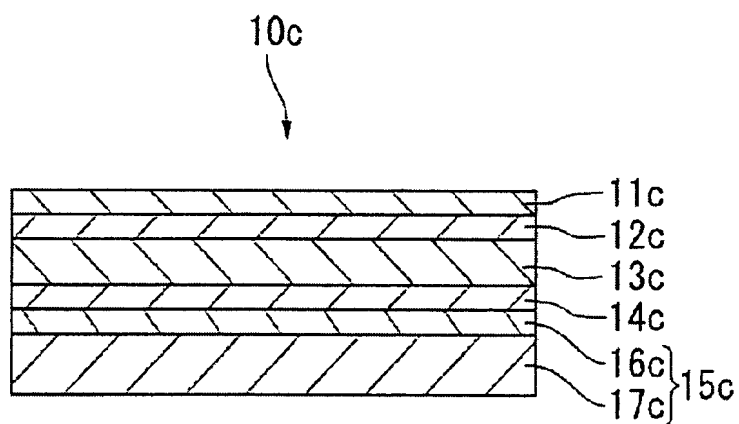
第15A圖



第15B圖



第16圖



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 鋰離子電池用外裝材料

11 基材層

12 黏著劑層

13 鋁箔層

14 防腐蝕處理層

15 黏著性樹脂層

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。