



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子電池用外裝材料

## 【技術領域】

【0001】 本發明關於鋰離子電池用外裝材料。

本案係以 2013 年 12 月 27 日在日本申請的特願 2013-270745 號、2013 年 12 月 27 日在日本申請的特願 2013-270746 號、2014 年 12 月 24 日在日本申請的特願 2014-260884 號、2014 年 12 月 24 日在日本申請的特願 2014-260885 號為基礎，主張優先權，在此援用其內容。

## 【先前技術】

【0002】 作為個人電腦、行動電話等之攜帶終端裝置、攝影機等中所用的民生用途之二次電池，高能量但能超薄型化、小型化的鋰離子電池係大量開發中。

作為鋰離子電池用的外裝材料(以下亦僅稱「外裝材料」)，代替以往之金屬製的罐，基於輕量且可自由選擇電池形狀之優點，係使用多層構成的積層薄膜。又，使用如此的積層薄膜之外裝材料，不僅電池形狀的自由度，而且輕量、散熱性高，且為低成本，故亦嘗試對於近年來顯著發展的環境負荷小之混合動力車、電動汽車的電池之應用。

【0003】 作為上述積層薄膜之構成，一般為在鋁箔等的金屬箔層之一面上隔著接著劑層而積層密封劑層(熱熔黏性薄膜)，於另一面上隔著接著劑層而積層基材

層(塑膠薄膜)之構成(基材層/接著劑層/金屬箔層/接著劑層/密封劑層)。

【0004】 使用積層薄膜型的外裝材料之鋰離子電池，例如以下般地形成。首先，對上述的積層薄膜，使用冷軋成型(深拉成型)進行深拉，而得到成型品。其次，於成型品中，收納作為電池本體部分的正極材、負極材及隔板，連同電解液或由含浸有該電解液的聚合物凝膠所成之電解質層。以將如此的構件收納在成型品中之狀態下，成型品係藉由熱封來熱封裝而形成。

作為電解液，使用在非質子性溶劑(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)中溶解有鋰鹽之電解液。

前述電解液係對於密封劑層的滲透性高。因此，於鋰離子電池中，滲透密封劑層的電解液係使金屬箔層與密封劑層間的積層強度降低，最終電解液會漏出。又，電解質的  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  等之鋰鹽，係會因水解反應而產生氫氟酸。氫氟酸引起金屬面的腐蝕或積層薄膜的各層間之積層強度的降低。因此，於外裝材料，要求對於電解液或氫氟酸的防腐蝕性能。

【0005】 作為滿足如此要求的外裝材料，例如專利文獻 1 中揭示一種外裝材料，其抑制因電解液所致的密封劑層與金屬箔層之間的積層強度之經時性降低，具有充分的耐電解液性。但於該外裝材料中，係透過由含有具羧基的聚烯烴樹脂與多官能異氰酸酯化合物的接著劑所成之層(接著劑層)，而接著密封劑層與金屬箔層。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1]特開 2010-92703 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0007】 然而，如專利文獻 1 中記載，具羧基的聚烯烴樹脂與多官能異氰酸酯化合物之組合，係反應速度慢的系統。當反應速度慢時，爲了使密封劑層與金屬箔層充分地接著，必須加長熟成(aging)時間。

【0008】 又，專利文獻 1 中記載之接著劑層由於形成交聯構造，故可作爲例如在接著劑層與電極接頭之密封，或電池製造時的脫氣密封步驟等之絕緣層而發揮作用。

然而，若難以使密封劑層與金屬箔層充分地接著，則例如藉由冷軋成型而將外裝材料成型爲袋狀時，成型時的應力係集中在密封劑層與金屬箔層之界面，會發生微細的鼓起。結果，以該微細的鼓起作爲基點，絕緣性會降低。

【0009】 另外，以賦予耐電解液性爲目的，亦有在金屬箔層的密封劑層側之表面上設置防腐蝕處理層。此時，變成透過接著劑層來接著防腐蝕處理層與密封劑層。

但是，如上所述，因電解質的鋰鹽之水解所產生的氫氟酸等會滲透至防腐蝕處理層與接著劑層之間，導致積層強度的降低。

【0010】 本發明係鑒於上述情事完成者，其目的在於提供即使短的熟成時間也展現高的積層強度，耐電解液性優異，而且即使進行冷軋成型也可確保絕緣性之鋰離子電池用外裝材料。

[解決問題的手段]

【0011】 本發明之第一態樣的鋰離子電池用外裝材料，係由基材層、第一接著劑層、金屬箔層、單層構成或複數層構成的防腐蝕處理層、第二接著劑層及密封劑層依此順序積層之積層體所構成，前述防腐蝕處理層係至少設置在前述第二接著劑層側，包含稀土類元素氧化物、相對於 100 質量份的前述稀土類元素氧化物而為 1~100 質量份的磷酸或磷酸鹽、與選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物，前述聚合物係至少含於與前述第二接著劑層接觸的層中，前述第二接著劑層包含與前述第二接著劑層接觸的層中所含有的前述聚合物有反應性之化合物。

本發明之第二態樣的鋰離子電池用外裝材料，係由基材層、第一接著劑層、金屬箔層、單層構成或複數層構成的防腐蝕處理層、第二接著劑層及密封劑層依此順序積層之積層體所構成，前述防腐蝕處理層係至少設置在前述第二接著劑層側，於至少與前述第二接著劑層接觸的層中包含選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物，而且前述防腐蝕處理層係形成於對於前述金屬箔層施予選自脫脂處理、熱水轉化處理、陽極氧化處理、化成處理所組成之群組的至少 1

種處理之後，前述第二接著劑層包含與前述第二接著劑層接觸的層中所含有的前述聚合物有反應性之化合物。

於本發明之第一態樣及第二態樣的鋰離子電池用外裝材料中，前述防腐蝕處理層係在與前述第二接著劑層接觸的層中包含陽離子性聚合物，前述第二接著劑層中所包含之與陽離子性聚合物有反應性之化合物，係可選自多官能異氰酸酯化合物、環氧丙基化合物、具有羧基的化合物、具有嘔啞啞基的化合物所組成之群組的至少 1 種。

於本發明之第一態樣及第二態樣的鋰離子電池用外裝材料中，前述陽離子性聚合物係可選自聚乙烯亞胺、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的至少 1 種。

於本發明之第一態樣及第二態樣的鋰離子電池用外裝材料中，前述防腐蝕處理層係在與前述第二接著劑層接觸的層中包含陰離子性聚合物，前述第二接著劑層中所包含之與陰離子性聚合物有反應性的化合物，係可選自環氧丙基化合物、具有嘔啞啞基的化合物、碳化醯二亞胺化合物所組成之群組的至少 1 種。

於本發明之第一態樣及第二態樣的鋰離子電池用外裝材料中，前述陰離子性聚合物係具有羧基的聚合物，前述聚合物係可為聚(甲基)丙烯酸或其鹽、或將含有(甲基)丙烯酸或其鹽的單體混合物共聚合而成的共聚物。

於本發明之第一態樣及第二態樣的鋰離子電池用外裝材料中，前述第二接著劑層係可進一步包含酸改性聚烯烴樹脂。

於本發明之第一態樣的鋰離子電池用外裝材料中，前述稀土類元素氧化物係可為氧化鈾。

於本發明之第一態樣及第二態樣的鋰離子電池用外裝材料中，在前述第一接著劑層與前述金屬箔層之間，亦可設置單層構成或複數層構成的前述防腐蝕處理層。

[發明的效果]

【0012】 本發明之第一態樣及第二態樣的鋰離子電池用外裝材料，係即使短的熟成時間也展現高的積層強度，耐電解液性優異，而且即使進行冷軋成型也可確保絕緣性。

#### 【圖式簡單說明】

##### 【0013】

第 1 圖係顯示本發明之第一實施形態的鋰離子電池用外裝材料之剖面圖。

第 2 圖係顯示將第 1 圖中所示的構成鋰離子電池用外裝材料之金屬箔層、防腐蝕處理層及第二接著劑層放大後的一例之部分剖面圖。

第 3 圖係顯示將第 1 圖中所示的構成鋰離子電池用外裝材料之金屬箔層、防腐蝕處理層及第二接著劑層放大後的另一例之部分剖面圖。

第 4 圖係顯示本發明之第二實施形態的鋰離子電池用外裝材料之剖面圖。

**【實施方式】**

[實施發明的形態]

**【0014】 「第一實施形態」**

以下，作為本發明之第一實施形態的鋰離子電池用外裝材料，係就第 1 圖中所示的鋰離子電池用外裝材料(以下亦僅稱「外裝材料」)10 進行說明。再者，於以下之說明所用的各圖面中，為了成為可辨識各構件的大小，而適當變更各構件的比例。

本實施形態之外裝材料 10 係如第 1 圖所示，由依順序積層有基材層 11、第一接著劑層 12、金屬箔層 13、二層構成的防腐蝕處理層 14、第二接著劑層 15 及密封劑層 16 之積層體所構成。

外裝材料 10 係將基材層 11 作為最外層，將密封劑層 16 作為最內層而使用。

**【0015】 「基材層」**

基材層 11 係達成在製造鋰離子電池時的熱密封步驟中賦予耐熱性，抑制在成形加工或流通時可能發生的針孔等之作用。特別是在大型用途的鋰離子電池之外裝材料情況等，亦能賦予耐擦傷性、耐藥品性、絕緣性等。

**【0016】** 作為基材層 11，較佳為由具有絕緣性的樹脂所形成之樹脂薄膜。

作為該樹脂薄膜，例如可舉出聚酯薄膜、聚醯胺薄膜、聚丙烯薄膜等之延伸薄膜或未延伸薄膜。

基材層 11 之構成係可為 1 層或 2 層以上。例如，基材層 11 係可為由前述樹脂薄膜之任一種所成之單層構



成的樹脂層，也可為積層有 2 種以上的前述樹脂薄膜之複數層構成的樹脂層。作為此等的樹脂層，例如可舉出延伸聚醯胺薄膜或無延伸聚醯胺薄膜、延伸聚酯薄膜或無延伸聚酯薄膜、延伸聚醯胺薄膜與延伸聚酯薄膜的 2 層薄膜等。又，例如使用接著性樹脂，將聚酯與聚醯胺共擠出後，施予雙軸延伸而得之共擠出多層雙軸延伸多層薄膜亦可作為基材層 11 而使用。

【0017】 作為基材層 11，就成形性、耐熱性優異之觀點而言，較佳為延伸聚醯胺薄膜。又，作為基材層 11，就耐酸性優異之觀點而言，較佳為延伸聚酯薄膜。另外，作為基材層 11，就容易使成形性、耐熱性及耐酸性並存之觀點而言，較佳為延伸聚醯胺薄膜與延伸聚酯薄膜之積層薄膜。

【0018】 就成形性、耐熱性、耐針孔性、絕緣性之觀點而言，基材層 11 的厚度較佳為  $6\mu\text{m}$  以上，更佳為  $10\mu\text{m}$  以上。又，就薄膜化、高散熱性之觀點而言，基材層 11 的厚度較佳為  $60\mu\text{m}$  以下，更佳為  $45\mu\text{m}$  以下。

當基材層 11 為複數層構成的樹脂層時，前述厚度係其全體之厚度。

【0019】 於基材層 11 的最外面(第一接著劑層 12 側的相反側之表面)上，亦可塗布耐酸性賦予劑、難燃劑、滑劑、防黏連劑、抗氧化劑、光安定劑、增黏劑等之各種添加劑。

作為耐酸性賦予劑，例如可舉出聚偏二氯乙烯、偏二氯乙烯-氯乙烯共聚物、馬來酸酐改性聚丙烯、聚酯樹

脂、環氧樹脂、酚樹脂、氟樹脂、纖維素酯、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂等。

作為滑劑，例如可舉出油酸醯胺、芥酸醯胺、硬脂酸醯胺、二十二酸醯胺、伸乙基雙油酸醯胺、伸乙基雙芥酸醯胺等之脂肪酸醯胺等。

作為防黏連劑，較佳為矽石等的各種填料系之防黏連劑。

此等添加劑係可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。

#### 【0020】 「第一接著劑層」

第一接著劑層 12 係接著基材層 11 與金屬箔層 13 之層。

第一接著劑層 12 係可使用在樹脂薄膜與金屬箔之積層上所用的眾所周知之接著劑。作為該接著劑，例如可舉出含有由聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇、碳酸酯多元醇等之多元醇所成的主劑與由 2 官能以上的異氰酸酯化合物所成的硬化劑之聚胺基甲酸酯系接著劑。藉由使前述硬化劑作用於前述主劑，而形成聚胺基甲酸酯系樹脂。

【0021】 作為聚酯多元醇，可使用使至少 1 種的多元酸與至少 1 種的二醇反應而得之化合物。

作為多元酸，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、巴西酸等之脂肪族系二元酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸等的芳香族系二元酸等之二元酸等。

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、十二烷二醇等之脂肪族系二醇、環己二醇、氫化苯二甲基二醇等之脂環式系二醇、苯二甲基二醇等之芳香族系二醇等。

【0022】 又，作為聚酯多元醇，可舉出使用異氰酸酯化合物的單體、或至少一種的異氰酸酯化合物所成之加成體、縮二脲體或異三聚氰酸酯體，將上述聚酯多元醇的兩末端之羥基予以鏈延長而成之聚酯胺基甲酸酯多元醇等。

作為異氰酸酯化合物，例如可舉出 2,4-或 2,6-甲苯二異氰酸酯(TDI)或其氫化物、粗 TDI、苯二甲基二異氰酸酯(XDI)或其氫化物、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)或其氫化物、粗 MDI、亞甲基二異氰酸酯、異伸丙基二異氰酸酯、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(IPDI)、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、異亞丙基二環己基-4,4'-二異氰酸酯等之二異氰酸酯類等。

此等異氰酸酯化合物係可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。

【0023】 作為聚醚多元醇，可以使用聚乙二醇、聚丙二醇等之醚系的多元醇、或使作為鏈長延長劑的上述異氰酸酯化合物作用而成之聚醚胺基甲酸酯多元醇。

【0024】 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。作為該共聚物，可舉出以

(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為首，使烷基為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基己基、環己基之(甲基)丙烯酸烷酯系單體，甚至是(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(烷基為甲基、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、(烷氧基為甲氧基、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進行共聚合之共聚物。

【0025】 作為碳酸酯多元醇，可使用使碳酸酯化合物與二醇反應而得之化合物。

作為碳酸酯化合物，例如可使用碳酸二甲酯、碳酸二苯酯、碳酸伸乙酯等。

作為二醇，可舉出在聚酯多元醇之說明中先前所例示的二醇。

又，可使用上述碳酸酯多元醇的末端羥基經由上述異氰酸酯化合物而鏈延長之聚碳酸酯胺基甲酸酯多元醇。

【0026】 此等的各種多元醇係可按照所要求的機能或性能而以任 1 種單獨或以 2 種以上的摻合物之狀態

來使用。

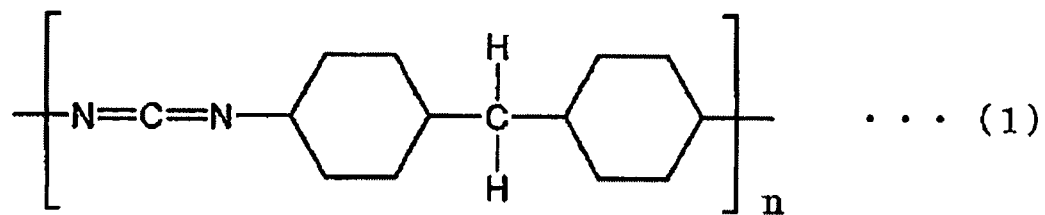
【0027】 作為硬化劑使用的 2 官能以上之異氰酸酯化合物，可舉出在聚酯多元醇之說明中先前所例示之異氰酸酯化合物。

相對於 100 質量份的主劑，硬化劑之配合量較佳為 1 ~ 100 質量份，更佳為 5 ~ 50 質量份。若少於 1 質量份，則在密接性與電解液耐性方面有無法展現性能之虞。若多於 100 質量份，則過剩的異氰酸酯基存在，因未反應物之殘留而對接著劑膜質造成影響，或有影響硬度之虞。

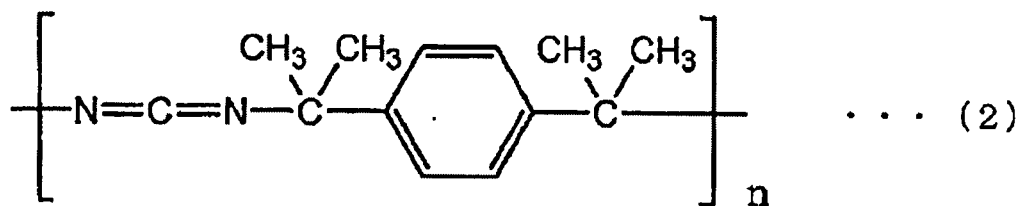
【0028】 於前述聚胺基甲酸酯系接著劑中，為了更促進接著，亦可摻合碳化二醯亞胺化合物、喹啉化合物、環氧化合物、磷化合物、矽烷偶合劑等。

作為碳化二醯亞胺化合物，例如可舉出 N,N'-二-o-甲苯甲醯基碳化二醯亞胺、N,N'-二苯基碳化二醯亞胺、N,N'-二-2,6-二甲基苯基碳化二醯亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)碳化二醯亞胺、N,N'-二辛基癸基碳化二醯亞胺、N-甲苯基-N'-環己基碳化二醯亞胺、N,N'-二-2,2-二第三丁基苯基碳化二醯亞胺、N-甲苯基-N'-苯基碳化二醯亞胺、N,N'-二-p-硝基苯基碳化二醯亞胺、N,N'-二-p-胺基苯基碳化二醯亞胺、N,N'-二-p-羥基苯基碳化二醯亞胺、N,N'-二-環己基碳化二醯亞胺、及 N,N'-二-p-甲苯甲醯基碳化二醯亞胺等。又，作為碳化二醯亞胺化合物，可舉出具有下述通式(1)所示的單元之化合物、具有下述通式(2)所示的單元之化合物、具有下述通式(3)所示的單元之化合物等。

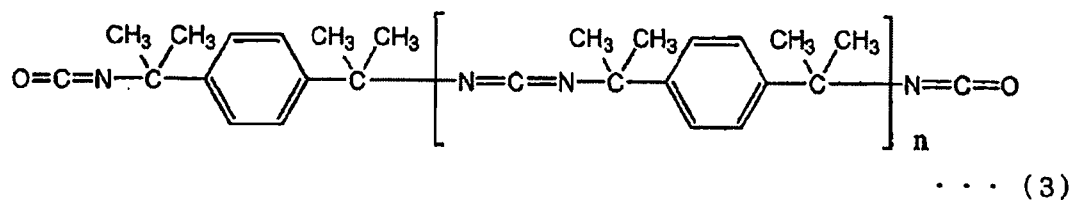
【0029】



【0030】



【0031】



【0032】 通式(1)~(3)中，n各自為2~30之整數，較佳為3~20之整數。

【0033】 作為嘮啞啞化合物，例如可舉出 2-嘮啞啞、2-甲基-2-嘮啞啞、2-苯基-2-嘮啞啞、2,5-二甲基-2-嘮啞啞、2,4-二苯基-2-嘮啞啞等的單嘮啞啞化合物；2,2'-(1,3-伸苯基)-雙(2-嘮啞啞)、2,2'-(1,2-伸乙基)-雙(2-嘮啞啞)、2,2'-(1,4-伸丁基)-雙(2-嘮啞啞)、2,2'-(1,4-伸苯基)-雙(2-嘮啞啞)等的二嘮啞啞化合物等。

【0034】 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-(對羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(對羥基苯基)丙烷、三-(對羥基苯基)甲烷、1,1,2,2-四(對羥基苯基)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、苯酚酚醛清漆型環氧等。

【0035】 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-二-十三基)亞磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-二(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'-異亞丙基雙(苯基-二烷基亞磷酸酯)等。

【0036】 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-甲基丙烯酸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-巯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各種矽烷偶合劑。

另外，亦可按照接著劑所要求的性能，將各種添加劑或安定劑摻合於接著劑中。

【0037】 第一接著劑層 12 的厚度較佳為 1~10μm，更佳為 3~7μm。若為 1μm 以上，則作為接著劑的積層強度升高，若為 10μm 以下，則在藉由冷軋成形使外裝材料 10 成為深拉成形品時，即使於該深拉成形品的收縮角落部，也可充分抑制電解液環境下的基材層 11-金屬箔層 13 間之鼓起。

【0038】 「金屬箔層」

金屬箔層 13 係具有防止水分侵入電池內之水蒸氣阻隔性。又，金屬箔層 13 具有進行深拉成形用的延展性。

作為金屬箔層 13，可使用鋁、不銹鋼等的各種金屬箔，從重量(比重)、防濕性、加工性、成本方面來看，較佳為鋁箔。亦將由鋁箔所成之金屬箔層稱為「鋁箔層」。

【0039】 作為成為金屬箔層 13 的鋁箔，可使用眾所周知的軟質鋁箔，從耐針孔性及成形時的延展性之觀



點來看，較佳為含鐵的鋁箔。鋁箔(100 質量%)中的鐵含量，相對於鋁箔的總質量 100 質量%，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(0.1 質量%)以上，則耐針孔性、延展性升高。鐵含量若為上限值(9.0 質量%)以下，則柔軟性升高。

從阻隔性、耐針孔性、加工性之觀點來看，鋁箔層的厚度較佳為 9~200 $\mu\text{m}$ ，更佳為 15~100 $\mu\text{m}$ 。

【0040】 於金屬箔層 13 中，亦可使用未處理的鋁箔，但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式脫脂處理與乾式脫脂處理。

作為濕式脫脂處理，例如可舉出酸脫脂或鹼脫脂等。作為使用於酸脫脂的酸，例如可舉出硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等之無機酸。此等酸係可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。又，從提高鋁箔的蝕刻效果之觀點來看，視需要亦可摻合成為鐵(III)離子或銻(III)等的供給源之各種金屬鹽。作為使用於鹼脫脂的鹼，例如可舉出氫氧化鈉等之強蝕刻類型的鹼。又，亦可使用摻合有弱鹼系或界面活性劑的鹼。濕式脫脂處理係藉由浸漬法或噴灑法進行。

作為乾式脫脂處理，例如可舉出於將鋁退火處理的步驟中進行脫脂處理之方法等。又，除了該脫脂處理，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。

施有脫脂處理的鋁箔之面係可為鋁箔的單側面或兩

側面。

**【0041】 「防腐蝕處理層」**

防腐蝕處理層 14 係爲了防止因電解液或氫氟酸所致的金屬箔層 13 之腐蝕而設置之層。

防腐蝕處理層 14 係包含稀土類元素氧化物、相對於 100 質量份的該稀土類元素氧化物而爲 1~100 質量份的磷酸或磷酸鹽、與選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物之層。

再者，於金屬箔層 13 上設置防腐蝕處理層 14 等之塗層時，一般採用以矽烷偶合劑來提高金屬箔層 13 與防腐蝕處理層 14 之界面的密接力之技術。於本發明之第一實施形態中，防腐蝕處理層 14 係可含有矽烷偶合劑或不含矽烷偶合劑。惟，取決於所用的矽烷偶合劑中所含有的官能基之種類，後述的防腐蝕處理層中所含有的成分與矽烷偶合劑會發生副反應，在原本目標反應中有發生問題之虞。因此，於反應中有發生問題之虞時，防腐蝕處理層 14 係以不含矽烷偶合劑爲佳。

**【0042】** 本實施形態之防腐蝕處理層 14 係如第 1 圖所示，成爲第一防腐蝕處理層 14a 與第二防腐蝕處理層 14b 之二層構成。

第一防腐蝕處理層 14a 係與金屬箔層 13 接觸之層，包含稀土類元素氧化物與磷酸或磷酸鹽。第二防腐蝕處理層 14b 係與後述的第二接著劑層 15 接觸之層，包含選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物。

第二防腐蝕處理層 14b 較佳為包含陽離子性聚合物或陰離子性聚合物。

【0043】 作為稀土類元素氧化物，例如可舉出氧化鈾、氧化釷、氧化釷、氧化釷等。於此等之中，從電解液耐性之觀點來看，較佳為氧化鈾。

形成第一防腐蝕處理層 14a 時，亦可使用將磷酸或磷酸鹽當作分散安定化劑來使用，而使稀土類元素氧化物分散安定化，作成為溶膠狀態的化合物(稀土類元素氧化物溶膠)。於稀土類元素氧化物溶膠中，稀土類元素氧化物的微粒子(例如，平均粒徑 100nm 以下的粒子)係分散在液體分散介質中。

作為稀土類元素氧化物溶膠的液體分散介質，例如可舉出水系溶劑、醇系溶劑、烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醚系溶劑等之各種溶劑，較佳為水系溶劑。

【0044】 磷酸或磷酸鹽係不僅使稀土類元素氧化物分散安定化，而且可期待利用磷酸的鋁螯合能力提高與金屬箔層(尤其是鋁箔層)的密接性，藉由將因氫氟酸之影響所溶出的鋁離子捕獲(即，不動態之形成)而賦予耐電解液性，即使在低溫下也容易發生磷酸的脫水縮合而提高第一防腐蝕處理層 14a 的凝聚力等。由於凝聚力升高，外裝材料 10 的強度物性有變良好之傾向。

【0045】 作為磷酸或磷酸鹽等的磷酸化合物，例如可舉出正磷酸、焦磷酸、偏磷酸或此等之鹼金屬鹽、銨鹽等。又，另外亦可使用磷酸鋁、磷酸鈦等的各種鹽。於機能展現之觀點來說，較佳為三偏磷酸、四偏磷酸、

六偏磷酸、超偏磷酸等之縮合磷酸、或此等之鹼金屬鹽、銨鹽(縮合磷酸鹽)。

特別是在使用溶膠狀態的稀土類元素氧化物(即，稀土類元素氧化物溶膠)來形成第一防腐蝕處理層 14a 時，若考慮乾燥造膜性(即，乾燥能力或熱量)，則較佳為低溫下的反應性優異之分散安定化劑。因此，作為形成磷酸鹽之鹽，較佳為低溫的脫水縮合性優異之鈉鹽。又，磷酸化合物較佳為水溶性之鹽。

【0046】 相對於 100 質量份的稀土類元素氧化物而言，磷酸或其鹽之含量為 1~100 質量份，較佳為 5~50 質量份，更佳為 5~20 質量份。磷酸或其鹽之含量若為上述下限值(1 質量份)以上，則稀土類元素氧化物溶膠之安定性升高，得到具有充分機能的外裝材料 10。另一方面，磷酸或其鹽之含量若為上述上限值(100 質量份)以下，則稀土類元素氧化物溶膠之機能升高，形成防止電解液的侵蝕性能優異之第一防腐蝕處理層 14a。

【0047】 第一防腐蝕處理層 14a 的厚度係沒有特別的限制，但較佳為 0.01~10 $\mu\text{m}$ 。

再者，第一防腐蝕處理層 14a 的每單位面積之質量 a 較佳為 0.010~0.200g/m<sup>2</sup>，更佳為 0.040~0.100g/m<sup>2</sup>。質量 a 若小於上述下限值(0.010g/m<sup>2</sup>)，則由於具有鋁箔等金屬箔的防腐蝕效果之稀土類元素氧化物、或磷酸或磷酸鹽的絕對量變少，而難以得到耐電解液性或耐氫氟酸性。另一方面，質量 a 若大於上述上限值(0.200g/m<sup>2</sup>)，則隨著稀土類元素氧化物溶膠之乾燥，溶膠-凝膠反應變

得難以進行(即，變成熱量不足而溶膠·凝膠反應難以進行)、稀土類元素氧化物溶膠之凝聚劑降低，有使形成外裝材料時的強度物性降低之虞。因此，第一防腐蝕處理層 14a 的每單位面積之質量  $a$  若為上述範圍內，則可保持耐電解液性，同時能維持稀土類元素氧化物溶膠之凝聚劑，故可充分賦予外裝材料所要求的強度。

【0048】 陽離子性聚合物係耐電解液性或耐氫氟酸性優異之化合物。其主要原因推測係因為藉由陽離子性基來補捉氟離子(陰離子補獲劑)，而抑制鋁箔的損傷。

作為陽離子性聚合物，可舉出含有胺的聚合物，具體地可舉出聚乙烯亞胺、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、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、胺基苯酚等。此等陽離子性聚合物係可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。於此等之中，較佳為聚烯丙胺或其衍生物。

【0049】 作為與聚乙烯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、或羧甲基纖維素或其離子鹽等之具有羧基的多醣類。

作為聚烯丙胺，例如可使用烯丙胺、烯丙胺醯胺硫酸鹽、二烯丙胺、二甲基烯丙胺等的均聚物或共聚物。此等胺係可為自由的胺，也可為經由醋酸或鹽酸而安定化之胺。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的聚烯丙胺。

再者，於胺基苯酚之情況，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的胺基苯酚。

【0050】 陽離子性聚合物較佳為在第二防腐蝕處理層 14b 中形成交聯構造。陽離子性聚合物若形成交聯構造，則外裝材料 10 之耐水性升高。

陽離子性聚合物為了具有交聯構造，係可在形成第二防腐蝕處理層 14b 之際，使用陽離子性聚合物連同交聯劑。作為形成具有交聯構造的陽離子性聚合物用之交聯劑，例如可舉出選自多官能異氰酸酯化合物、環氧丙基化合物、具有羧基的化合物、具有嘔啞啉基的化合物、具有碳化二醯亞胺基的化合物所組成之群組的至少 1 種化合物。

【0051】 作為多官能異氰酸酯化合物，例如可舉出在第一接著劑層 12 之說明中先前所例示的二異氰酸酯類；使此等二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，使二異氰酸酯類與水反應而得之縮二脲體、三聚物的異三聚氰酸酯體等之聚異氰酸酯類；此等聚異氰酸酯類經醇類、內醯胺類、脲類等所封端化之封端聚異氰酸酯等。

作為環氧丙基化合物，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作用而成之環氧化合物；使甘油、聚甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇等的多元

醇類與環氧氯丙烷作用而成之環氧化合物；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作用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，再者亦可使用聚(甲基)丙烯酸或聚(甲基)丙烯酸的鹼(土類)金屬鹽。

作為具有噁唑啉基的化合物，例如可使用具有 2 個以上的噁唑啉單元之低分子化合物。又，當使用如異丙烯基噁唑啉的聚合性單體時，可使用使丙烯酸系單體例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸羥基烷酯等共聚合之化合物。

作為具有碳化二醯亞胺基的化合物，可舉出在第一接著劑層之說明中先前所例示的碳化二醯亞胺化合物等。

**【0052】** 相對於 100 質量份的陽離子性聚合物，此等交聯劑係 1~50 質量份配合者為恰當。交聯劑的配合量若少於上述下限值(1 質量份)，則交聯構造變不充分。另一方面，配合量若多於上述上限值(50 質量份)，則塗液適用期有降低之虞。

再者，當陽離子性聚合物為聚烯丙胺的一級胺經甲氧基羰基化之聚烯丙胺的衍生物時，由於具有熱交聯性，陽離子性聚合物即使不摻合交聯劑，也視為與在陽離子性聚合物中摻合有交聯劑者在實質上同等。

交聯劑係可單獨 1 種使用，也可併用 2 種以上。

**【0053】** 再者，能使胺與官能基選擇地反應，使交聯點成為矽氧烷鍵結的矽烷偶合劑係可與交聯劑併用，

也可不併用。惟，如上述，於防腐蝕處理層中所含有的成分與矽烷偶合劑發生副反應，在原本目標反應中有發生問題之虞時，防腐蝕處理層 14 係以不含矽烷偶合劑為佳。

作為矽烷偶合劑，例如可舉出  $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 $\beta$ -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -氯丙基甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、 $\gamma$ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- $\beta$ (胺基乙基)- $\gamma$ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷。特別是當考慮與陽離子性聚合物或其共聚物的反應性時，則宜為  $\beta$ -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 $\gamma$ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷。

**【0054】** 陰離子性聚合物係使第二防腐蝕處理層 14b 的安定性提高之化合物。

一般來說，不限於外裝材料之用途，例如於以防止腐蝕性化合物所造成的鋁箔之腐蝕為目而設置的保護層中，若包含離子污染，尤其是鈉離子等的鹼金屬離子或鹼土類金屬離子，則會有以該離子污染為起點而侵入保護層之情況。

第二防腐蝕處理層 14b 若含有陰離子性聚合物，則可使上述稀土類元素氧化物溶膠中所含有的鈉離子等之離子污染固定化，可提高外裝材料的耐性。

**【0055】** 陰離子性聚合物係具有與上述陽離子性聚合物呈正相反之特性的材料。具體地可舉出具有羧基



的聚合物，作為該聚合物，可舉出聚(甲基)丙烯酸或其鹽、或將含有(甲基)丙烯酸或其鹽的單體混合物共聚合而成之共聚物。

作為單體混合物中所含有之(甲基)丙烯酸或其鹽以外的成分，可舉出能使具有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基己基、環己基等之烷基的(甲基)丙烯酸烷酯系單體；(甲基)丙烯酸醯胺、N-烷基(甲基)丙烯酸醯胺或N,N-二烷基(甲基)丙烯酸醯胺(烷基為甲基、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)丙烯酸醯胺或N,N-二烷氧基(甲基)丙烯酸醯胺(烷氧基為甲氧基、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進行共聚合之成分等。

**【0056】** 陰離子性聚合物亦以在第二防腐蝕處理層 14b 中形成交聯構造為佳。陰離子性聚合物若形成交聯構造，則外裝材料 10 之耐水性升高。

陰離子性聚合物為了具有交聯構造，係可在形成第二防腐蝕處理層 14b 之際，使用陰離子性聚合物連同交聯劑。作為形成具有交聯構造的陰離子性聚合物用之交聯

劑，可舉出在陽離子性聚合物之說明中先前所例示的交聯劑。亦可採用除了使用上述交聯劑，還使用鈦化合物或鋇化合物作為交聯劑，形成離子交聯等的交聯構造之方法。

相對於 100 質量份的陰離子性聚合物，交聯劑係 1~50 質量份配合者為恰當。交聯劑的配合量若少於上述下限值(1 質量份)，則交聯構造不充分。另一方面，配合量若多於上述上限值(50 質量份)，則塗液適用期有降低之虞。

交聯劑係可單獨 1 種使用，也可併用 2 種以上。又，可併用或不併用交聯劑與矽烷偶合劑。惟，如上述，於防腐蝕處理層中所含有的成分與矽烷偶合劑發生副反應，在原本目標反應中有發生問題之虞時，防腐蝕處理層 14 係以不含矽烷偶合劑為佳。併用交聯劑與矽烷偶合劑時，作為矽烷偶合劑，可舉出在陽離子性聚合物之說明中先前所例示之矽烷偶合劑。

【0057】 如第 1 圖所示，第一防腐蝕處理層 14a 係直接積層在金屬箔層 13 上。第一防腐蝕處理層 14a 係實質上為稀土類元素氧化物的溶膠粒子所密集之構造。另一方面，第二防腐蝕處理層 14b 係一邊填滿溶膠粒子所密集的第一防腐蝕處理層 14a 之間隙，且一邊積層在第一防腐蝕處理層 14a 上。即，構成第二防腐蝕處理層 14b 的含有選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物之材料(以下亦稱為「塗覆組成物 (b)」)，係一邊滲透第一防腐蝕處理層 14a 之間隙，一邊

塗布在第一防腐蝕處理層 14a 上，形成第二防腐蝕處理層 14b。此時，滲透第一防腐蝕處理層 14a 之間隙的塗覆組成物(b)係被熱交聯，而使第二防腐蝕處理層 14b 展現作為保護第一防腐蝕處理層 14a 的保護層之機能的效  
果。

【0058】 為了使第二防腐蝕處理層 14b 更有效果地展現作為保護第一防腐蝕處理層 14a 的保護層之機能的作用，第一防腐蝕處理層 14a 的每單位面積之質量  $a(\text{g}/\text{m}^2)$  與第二防腐蝕處理層 14b 的每單位面積之質量  $b(\text{g}/\text{m}^2)$  之關係較佳為滿足  $2 \geq b/a$ 。

即使各層的質量之關係(b/a)超過上述範圍時，第二防腐蝕處理層 14b 也可能達成作為保護第一防腐蝕處理層 14a 的保護層之機能的作用，但此時除了填滿第一防腐蝕處理層 14a 之間隙之比例，還有在第一防腐蝕處理層 14a 上所積層的第二防腐蝕處理層 14b 之比例係增加至超出需要。第二防腐蝕處理層 14b 中的陽離子性聚合物及/或陰離子性聚合物(陽離子性聚合物及陰離子性聚合物之至少一者)單獨存在時，在第二防腐蝕處理層 14b 中，會有與第一防腐蝕處理層 14a 中的稀土類元素氧化物或磷酸或磷酸鹽進行複合化之情況。與單獨存在的情況相比，複合化時，有更有效果地展現耐電解液性或耐氫氟酸性之機能的傾向。因此，各層的質量之關係(b/a)若超過上述範圍，則結果為與第一防腐蝕處理層 14a 中的稀土類元素氧化物或磷酸或磷酸鹽不複合化，單獨存在的陽離子性聚合物及/或陰離子性聚合物之比例係增

加。因此，有無法充分發揮耐電解液性或耐氫氟酸性、耐水性的機能之情況，耐電解液性或耐氫氟酸性有降低之虞。又，由於塗覆組成物(b)之塗布量增加，亦有難以硬化之情況。爲了使塗覆組成物(b)充分地硬化，雖然可設定高的乾燥溫度，或設定長的硬化時間，但結果有生產性降低之虞。因此，從一邊維持生產性，一邊提高耐電解液性或耐氫氟酸性之觀點來看，各層的質量之關係(b/a)較佳爲  $2 \geq b/a$ ，更佳爲  $1.5 \geq b/a \geq 0.01$ ，特佳爲  $1.0 \geq b/a \geq 0.1$ 。

再者，上述關係是以層的質量爲基準來表示，但若可求得各層之比重，則亦可將上述關係換算成防腐蝕處理層 14 全體的厚度。

【0059】 此處，參照第 2 圖、第 3 圖，說明構成防腐蝕處理層 14 的第一防腐蝕處理層 14a 及第二防腐蝕處理層 14b 之具體構造的一例。

詳細如後述，但於金屬箔層 13 上形成防腐蝕處理層 14 之製造步驟(後述的步驟(1))中，經過兩個步驟來形成第一防腐蝕處理層 14a 及第二防腐蝕處理層 14b。藉由改變製造步驟中的成膜條件，第一防腐蝕處理層 14a 及第二防腐蝕處理層 14b 的構造會變化。如第 2 圖、第 3 圖所示，即使由第一防腐蝕處理層 14a 及第二防腐蝕處理層 14b 所構成的防腐蝕處理層 14 之構造爲互相不同時，於本發明的第一實施形態中，也稱爲「防腐蝕處理層 14 具有二層構成」。又，換言之，防腐蝕處理層 14 亦可稱爲第一防腐蝕處理層 14a 及第二防腐蝕處理層

14b 所混合之混合層。

【0060】 於第 2 圖所示的防腐蝕處理層 14 之構造中，由微粒子所構成的第一防腐蝕處理層 14a 係形成在金屬箔層 13 上。具有比較薄的膜厚之第二防腐蝕處理層 14b 係以覆蓋第一防腐蝕處理層 14a 之方式形成(外敷層)。再來，以覆蓋第二防腐蝕處理層 14b 之方式，形成第二接著劑層 15。

第一防腐蝕處理層 14a 具有複數個微粒子在金屬箔層 13 上離散性(散布性)配置之構造(不連續構造)。因此，在互相鄰接的微粒子之間，形成間隙。第二防腐蝕處理層 14b 係以填滿此間隙之方式，覆蓋微粒狀的第一防腐蝕處理層 14a，部分地接觸金屬箔層 13。若為如此的微粒子之表面形狀，則起因於微粒子之間所形成的間隙(金屬箔層 13 之露出部分)之表面形狀，在金屬箔層 13 上形成由粒子所形成的凹凸面(隆起面)。此凹凸面的表面粗糙度例如為奈米等級。第二防腐蝕處理層 14b 由於係沿著第一防腐蝕處理層 14a 的凹凸面而形成，故第二防腐蝕處理層 14b 之表面具有凹凸形狀。接著，第二接著劑層 15 由於係沿著第二防腐蝕處理層 14b 的凹凸面而形成，故第二接著劑層 15 之第二防腐蝕處理層 14b 側的表面形狀亦具有凹凸。

【0061】 於形成如此的粒狀第一防腐蝕處理層 14a 之步驟中，在上述第一防腐蝕處理層 14a 的膜厚範圍(0.01~10 $\mu$ m)之中，以膜厚變小的方式調整成膜條件。即，以第一防腐蝕處理層 14a 的每單位面積之質量 a 在

上述範圍(0.010~0.200g/m<sup>2</sup>)之中成爲比較少的質量之方式，調整成膜條件。

又，於形成第二防腐蝕處理層 14b 之步驟中，以第一防腐蝕處理層 14a 之表面凹凸形狀轉印至第二防腐蝕處理層 14b 之方式，調整第二防腐蝕處理層 14b 之膜厚(塗布量之調整)。

【0062】 依照第 2 圖所示之構造，第二接著劑層 15 與第二防腐蝕處理層 14b 接觸之面積係增加，得到投錨效果(錨固效果)，可進一步提高第二接著劑層 15 與第二防腐蝕處理層 14b 之間的密接力，可提高外裝材料的強度。再者，由於以第一防腐蝕處理層 14a 之凹凸形狀轉印至第二防腐蝕處理層 14b 之程度，膜厚變薄之方式形成第二防腐蝕處理層 14b，故表面積增大，可促進第二防腐蝕處理層 14b 之熱交聯。因此，可防止因第二防腐蝕處理層 14b 吸收溶劑或水而發生膨潤，可抑制外裝材料的強度降低。

【0063】 於第 3 圖所示的防腐蝕處理層 14 之構造中，由複數個微粒子凝聚所生成的第一防腐蝕處理層 14a 係形成在金屬箔層 13 上。具有比較厚的膜厚之第二防腐蝕處理層 14b 係以覆蓋第一防腐蝕處理層 14a 之方式形成(外敷層)。再者，以覆蓋第二防腐蝕處理層 14b 之方式，形成第二接著劑層 15。

第一防腐蝕處理層 14a 具有將複數個微粒子在金屬箔層 13 上立體配置之凝聚構造。又，複數個凝聚構造係在金屬箔層 13 上離散性配置。第二防腐蝕處理層 14b 係

以填滿互相鄰接的凝聚構造之間隙的方式，覆蓋第一防腐蝕處理層 14a，填滿構成凝聚構造的複數個微粒子之間所形成的間隙。再者，若有金屬箔層 13 露出之部分，則在該露出部分中，第二防腐蝕處理層 14b 會接觸金屬箔層 13。

【0064】 再者，比較第 2 圖所示的構造，於第 3 圖所示的構造中，第二防腐蝕處理層 14b 之膜厚較厚。第二防腐蝕處理層 14b 係以完全掩埋第一防腐蝕處理層 14a 之方式形成，第二防腐蝕處理層 14b 之表面(第二接著劑層 15 與第二防腐蝕處理層 14b 之接觸面)係成爲平面。於此構造中，由於經熱交聯的第二防腐蝕處理層 14b 係確實地覆蓋第一防腐蝕處理層 14a 全體，而可提高耐電解液性等之防腐蝕效果。

【0065】 「第二接著劑層」

第二接著劑層 15 係將形成有防腐蝕處理層 14 的金屬箔層 13 與密封劑層 16 予以接著之層。

本實施形態之第二接著劑層 15，係包含與第二防腐蝕處理層 14b 中所含有的聚合物有反應性之化合物(以下亦稱爲「反應性化合物」)的層。例如，當第二防腐蝕處理層 14b 含有陽離子性聚合物時，第二接著劑層 15 包含與陽離子性聚合物有反應性之化合物。當第二防腐蝕處理層 14b 含有陰離子性聚合物時，第二接著劑層 15 包含與陰離子性聚合物有反應性之化合物。又，當第二防腐蝕處理層 14b 含有陽離子性聚合物及陰離子性聚合物時，第二接著劑層 15 包含與陽離子性聚合物有反應性之

化合物及與陰離子性聚合物有反應性之化合物的至少一者。惟，第二接著劑層 15 未必一定要包含前述 2 種化合物，亦可包含與陽離子性聚合物及陰離子性聚合物這兩者有反應性之化合物。

又，第二接著劑層 15 亦可進一步包含酸改性聚烯烴樹脂。

此處，所謂的「具有反應性」，就是與陽離子性聚合物或陰離子性聚合物形成共價鍵。

【0066】 作為與陽離子性聚合物有反應性的化合物，可舉出選自多官能異氰酸酯化合物、環氧丙基化合物、具有羧基的化合物、具有嘔啞啞基的化合物所組成之群組的至少 1 種化合物。

作為此等多官能異氰酸酯化合物、環氧丙基化合物、具有羧基的化合物、具有嘔啞啞基的化合物，可舉出在第一接著劑層之說明中先前所例示的異氰酸酯化合物或嘔啞啞化合物、作為形成具有交聯構造之陽離子性聚合物用之交聯劑先前所例示的多官能異氰酸酯化合物、環氧丙基化合物、具有羧基的化合物、具有嘔啞啞基的化合物等。

於此等之中，就與陽離子性聚合物的反應性高、容易形成交聯構造之觀點而言，較佳為多官能異氰酸酯化合物。

【0067】 作為與陰離子性聚合物有反應性的化合物，可舉出選自環氧丙基化合物、具有嘔啞啞基的化合物、碳化二醯亞胺化合物所組成之群組的至少 1 種化合物。



物。

作為此等環氧丙基化合物、具有噁唑啉基的化合物、碳化二醯亞胺化合物，可舉出在第一接著劑層之說明中先前所例示的噁唑啉化合物或碳化二醯亞胺化合物、作為形成具有交聯構造的陽離子性聚合物用之交聯劑先前所例示的環氧丙基化合物、具有噁唑啉基的化合物等。

於此等之中，就與陰離子性聚合物的反應性高之觀點而言，較佳為環氧丙基化合物。

**【0068】** 當第二接著劑層 15 包含後述的酸改性聚烯烴樹脂時，反應性化合物較佳為與酸改性聚烯烴樹脂中的酸性基亦有反應性(即，與酸性基形成共價鍵)。藉此，與防腐蝕處理層 14 的接著性係進一步升高。此外，酸改性聚烯烴樹脂係成為交聯構造，外裝材料 10 的耐溶劑性進一步升高。

相對於酸改性聚烯烴樹脂中的酸性基，反應性化合物的含量較佳為等量至 10 倍等量。若為等量以上，則反應性化合物係與酸改性聚烯烴樹脂中的酸性基充分反應。另一方面，若超過 10 倍等量，則與酸改性聚烯烴樹脂的交聯構造變不充分，上述耐溶劑性等之物性有降低之虞。

**【0069】** 酸改性聚烯烴樹脂係將酸性基導入聚烯烴樹脂中而得之樹脂。作為酸性基，可舉出羧基、磺酸基等，特佳為羧基。

作為在聚烯烴樹脂中導入有羧基的酸改性聚烯烴樹脂，例如可舉出對於聚烯烴樹脂，使不飽和羧酸或其酸酐、或不飽和羧酸或其酸酐之酯在自由基引發劑之存在

下接枝改性而成之酸改性聚烯烴樹脂。以下，亦將不飽和羧酸或其酸酐、與不飽和羧酸或其酸酐之酯合併稱為接枝化合物。

【0070】 作為聚烯烴樹脂，可舉出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯- $\alpha$ 烯烴共聚物、均聚丙烯、嵌段聚丙烯、無規聚丙烯、丙烯- $\alpha$ 烯烴共聚物等。

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。

作為不飽和羧酸的酸酐，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。

作為不飽和羧酸或其酸酐之酯，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。

【0071】 酸改性聚烯烴樹脂中的接枝化合物之比例，相對於 100 質量份的聚烯烴樹脂，較佳為 0.2~100 質量份。

接枝反應的溫度條件較佳為 50~250℃，更佳為 60~200℃。

反應時間亦被製造方法所左右，但為雙軸擠壓機所致的熔融接枝反應時，較佳為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。

接枝反應係在常壓、加壓的任一條件下皆可實施。

作為自由基引發劑，可舉出有機過氧化物。作為有機過氧化物，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。此等之有機過氧化物係可按照溫度條件與反應時間來適宜選擇。當為前述雙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。

【0072】 於第二接著劑層 15 中，亦可摻合難燃劑、滑劑、防黏連劑、抗氧化劑、光安定劑、增黏劑等之各種添加劑。

再者，於為了使金屬箔層與密封劑層接著而使用的一般接著劑中，有包含矽烷偶合劑之情況。此係因為藉由摻合矽烷偶合劑而促進接著，提高接著強度。然而，若使用摻合矽烷偶合劑的接著劑，則取決於矽烷偶合劑中所含有的官能基之種類，接著劑層中所含有的矽烷偶合劑以外之成分與矽烷偶合劑會發生副反應，在原本目標之交聯反應中有發生問題之虞。因此，於反應中有發生問題之虞時，於接著金屬箔層與密封劑層用的接著劑中，較佳為不含矽烷偶合劑。

於本發明之第一實施形態中，第二接著劑層 15 亦可含有或不含矽烷偶合劑。惟，若為本發明之第一實施形態，由於第二接著劑層 15 含有反應性化合物，而與第二

防腐蝕處理層 14b 中的聚合物形成共價鍵，防腐蝕處理層 14 與第二接著劑層 15 之接著強度係升高。因此，於第二接著劑層 15 中，以促進接著為目的，即使不摻合矽烷偶合劑，也可得到充分的接著強度。因此，於交聯反應中有發生問題之虞時，第二接著劑層 15 較佳為不含矽烷偶合劑。

【0073】 第二接著劑層 15 之厚度較佳為 3 ~ 50 $\mu\text{m}$ ，更佳為 10 ~ 40 $\mu\text{m}$ 。第二接著劑層 15 之厚度若為下限值(3 $\mu\text{m}$ )以上，則可容易得到優異的接著性。第二接著劑層 15 之厚度若為上限值(50 $\mu\text{m}$ )以下，則可減低自外裝材料 10 的側端面所透過的水分量。

【0074】 「密封劑層」

密封劑層 16 係對於外裝材料 10 賦予因熱封所致的封閉性之層。

作為構成密封劑層 16 的材質，例如可舉出聚烯烴樹脂或酸改性聚烯烴樹脂。作為此等聚烯烴樹脂及酸改性聚烯烴樹脂，可舉出在第二接著劑層 15 之說明中先前所例示之樹脂。

【0075】 密封劑層 16 係可為單層薄膜，也可為積層有複數層的多層薄膜。按照所需要的機能，例如於賦予防濕性之觀點來說，亦可使用使乙烯-環狀烯烴共聚物或聚甲基戊烯等之樹脂介於之間存在的多層薄膜。

再者，於密封劑層 16 中，亦可摻合各種添加劑，例如難燃劑、滑劑、防黏連劑、抗氧化劑、光安定劑、增黏劑等。

密封劑層 16 的厚度較佳為 10~100 $\mu\text{m}$ ，更佳為 20~50 $\mu\text{m}$ 。

**【0076】** 「鋰離子電池用外裝材料之製造方法」

第 1 圖所示的外裝材料 10，例如係可藉由具有以下步驟(1)~(3)之製造方法來製造。

(1)於金屬箔層 13 的一側之面上，形成防腐蝕處理層 14 之步驟。

(2)於金屬箔層 13 的另一側之面(形成防腐蝕處理層 14 之側的相反側之面)上，隔著第一接著劑層 12 貼合基材層 11 之步驟。

(3)於金屬箔層 13 之形成有防腐蝕處理層 14 之側，隔著第二接著劑層 15 貼合密封劑層 16 之步驟。

**【0077】** 步驟(1)：

防腐蝕處理層 14 係藉由在金屬箔層 13 的一側之面上，形成第一防腐蝕處理層 14a 後，形成第二防腐蝕處理層 14b 而得。

具體地，首先，將含有稀土類元素氧化物與相對於 100 質量份稀土類元素氧化物而為 1~100 質量份的磷酸或磷酸鹽之材料(以下亦稱為「塗覆組成物(a)」)，塗布到金屬箔層 13 之單面，進行乾燥/硬化/烘烤，形成第一防腐蝕處理層 14a。其次，將含有選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物、與視需要之使該聚合物成為交聯構造用的交聯劑等之材料(塗覆組成物(b))，塗布在第一防腐蝕處理層 14a 上，進行乾燥/硬化/烘烤，形成第二防腐蝕處理層 14b。

塗覆組成物(a)及塗覆組成物(b)之加熱乾燥後的乾式塗布量若少，則有容易形成第2圖所示之構造的防腐蝕處理層14之傾向，此乾式塗布量若多，則有容易形成第3圖所示之構造的防腐蝕處理層14之傾向。

【0078】 作為塗布方法，使用眾所周知之方法，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，使用鋁箔作為金屬箔層13時，如上述亦可使用未處理的鋁箔，也可使用已經由濕型或乾型施予脫脂處理之鋁箔。

【0079】 步驟(2)：

作為於金屬箔層13的另一側之面(形成防腐蝕處理層14之側的相反側之面)上，隔著第一接著劑層12貼合基材層11之方法，可採用乾式積層、無溶劑積層、濕式積層等之眾所周知的手法。於此等之中，較佳為使用乾式積層之手法。

作為形成第一接著劑層12之接著劑，較佳為在上述第一接著劑層12所說明的聚胺基甲酸酯系接著劑。

接著劑的乾式塗布量較佳為 $1\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ ，更佳為 $3\sim 7\text{g}/\text{m}^2$ 。

於金屬箔層13的另一側之面上貼合基材層11後，為了促進接著，亦可在室溫 $\sim 100^\circ\text{C}$ 之範圍內進行熟成(熟化)處理。

【0080】 步驟(3)：

作為於金屬箔層13之防腐蝕處理層14側，隔著第二

接著劑層 15 貼合密封劑層 16 之方法，可舉出濕式程序與乾式程序。

於濕式程序之情況，首先將含有與陽離子性聚合物或陰離子性聚合物有反應性的化合物、視需要的酸改性聚烯烴樹脂等之接著劑的溶劑稀釋品或分散液，塗布在防腐蝕處理層 14 上。其次，在指定的溫度(接著劑包含酸改性聚烯烴樹脂時，為其熔點以上之溫度)使溶劑揮發後，藉由乾積層法等貼合密封劑層 16，或使溶劑揮發後，更在聚合物的熔點以上之溫度加熱而使熔融軟化，進行烘烤。然後，藉由熱積層法等之熱處理來積層密封劑層 16，得到外裝材料 10。

作為塗布方法，可舉出在步驟(1)之說明中先前所例示的各種塗布方法。

【0081】 於乾式程序之情況，首先將含有與陽離子性聚合物或陰離子性聚合物有反應性的化合物、視需要的酸改性聚烯烴樹脂等之接著劑，藉由擠出積層等擠出至防腐蝕處理層 14 上而形成第二接著劑層 15。其次，將預先經由吹脹法或澆鑄法所製膜的密封劑層 16，藉由夾心擠出積層等來積層，得到外裝材料 10。

再者，亦可藉由吹脹法或澆鑄法，將構成第二接著劑層 15 的接著劑與構成密封劑層 16 的樹脂予以共擠出而製作多層薄膜，藉由熱積層將該多層薄膜積層於防腐蝕處理層 14 上。

又，視需要以提高塗覆組成物(b)與接著劑之密接性為目的，亦可施予熱處理，但於本發明之第一實施形態

中，由於形成如上述的層構成，即使擠出積層時的少熱量，也可得到密接性優異之外裝材料 10。

作為熱處理之方法，可舉出熟成處理、抱著熱輥之方法、以熱輥壓合之方法等。熱處理之溫度，於熟成處理時較佳為 40℃ 以上，於抱著熱輥之方法或以熱輥壓合之方法時較佳為 150℃ 以上(惟，於接著劑包含酸改性聚烯烴樹脂時，為其熔點以上之溫度)。

#### 【0082】 「作用效果」

以上說明的本實施形態之外裝材料，係由基材層、第一接著劑層、金屬箔層、二層構成的防腐蝕處理層、第二接著劑層及密封劑層依此順序積層之積層體所構成。防腐蝕處理層包含稀土類元素氧化物、特定量的磷酸或磷酸鹽、與選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物，該聚合物係至少含於與第二接著劑層接觸的層(第二防腐蝕處理層)中。另一方面，第二接著劑層係包含與前述第二接著劑層接觸的層(第二防腐蝕處理層)中所含有的前述聚合物有反應性之化合物(反應性化合物)的層。

【0083】 通常，防腐蝕處理層與接著劑係形成氫鍵性的接著界面。

然而，若為本實施形態之外裝材料，則在第二防腐蝕處理層上積層第二接著劑層之際，第二防腐蝕處理層中所含有的聚合物與第二接著劑層中所含有的反應性化合物係反應而形成共價鍵。因此，於第二防腐蝕處理層與第二接著劑層之間，形成共價鍵性的接著界面。與具有



氫鍵性的接著界面之積層體相比，具有共價鍵性的接著界面之積層體係有層間的接著強度更高之傾向。

【0084】 如上述，由於電解液對於密封劑層的滲透性高，故電解液或電解質的鋰鹽因水解所產生的氫氟酸等係滲透至防腐蝕處理層與接著劑層之間。

然而，若為本實施形態之外裝材料，則由於在第二防腐蝕處理層與第二接著劑層之間形成共價鍵性的接著界面，即使電解液或氫氟酸等滲透，也可抑制積層強度的降低。因此，本發明之第一實施形態的外裝材料係耐電解液性優異。

而且，若為本實施形態之外裝材料，則由於藉由共價鍵性的接著界面之形成，而第二防腐蝕處理層與第二接著劑層強固地接著，故即使短的熟成時間也展現高的積層強度。

【0085】 又，防腐蝕處理層包含稀土類元素氧化物與磷酸或磷酸鹽。磷酸或磷酸鹽係不僅在稀土類元素氧化物的分散安定化，而且可賦予對於金屬箔層(尤其鋁箔層)的腐蝕之抑制效果。再者，亦可提高磷酸或磷酸鹽對於金屬箔層(尤其鋁箔層)的密接性，於耐電解液性之觀點來說可展現相乘的效果。

【0086】 再者，防腐蝕處理層若為由上述第一防腐蝕處理層與第二防腐蝕處理層所成之多層構成，則可實現耐氫氟酸性更優異的高機能之外裝材料。茲認為有關理由係如以下所述。

陽離子性聚合物及陰離子性聚合物係在氫氟酸的捕

獲方面非常有效果的材料。又，藉由添加交聯劑，耐水性亦可升高。因此，防腐蝕處理層係如第 1 圖所示，藉由具備包含陽離子性聚合物或陰離子性聚合物的第二防腐蝕處理層 14b，而耐電解液性、耐氫氟酸性、耐水性進一步升高。

然而，包含陽離子性聚合物或陰離子性聚合物的層係不具有防止金屬箔被腐蝕之機能。因此，如第 1 圖所示，藉由使防腐蝕處理層 14 成爲具備第二防腐蝕處理層 14b 以及含有稀土類元素氧化物與磷酸或磷酸鹽的第一防腐蝕處理層 14a 之多層構造，可得到鋁箔等的金屬箔之防腐蝕效果。

【0087】 又，作爲鋰離子電池之製造方法，例如一般已知藉由冷軋成型將外裝材料成型爲袋狀，於此袋中置入電池本體之單元(cell)或電解液等，密封而製造之方法。若防腐蝕處理層與第二接著劑層的接著強度不充分，則在冷軋成型之際，應力係集中在防腐蝕處理層與第二接著劑層之界面，會發生微細的鼓起。若發生微細的鼓起，則電解液滲透而絕緣性容易降低。

然而，若爲本實施形態之外裝材料，則由於在第二防腐蝕處理層與第二接著劑層之間形成共價鍵性的接著界面，故即使進行冷軋成型，在防腐蝕處理層與第二接著劑層之界面也不易發生微細的鼓起，由於可形成良好的接著界面，故可確保絕緣性。

【0088】 「第一實施形態之變形例」

本發明之第一實施形態的外裝材料係不受上述實施

形態所限定。第 1 圖所示之防腐蝕處理層 14，係由第一防腐蝕處理層 14a 與第二防腐蝕處理層 14b 所成之二層構成，但防腐蝕處理層 14 亦可為三層以上之構成。例如，作為三層構成的防腐蝕處理層，可舉出具有含有稀土類元素氧化物與磷酸或磷酸鹽之層、含有陰離子性聚合物之層、與含有陽離子性聚合物之層依順序積層之構成的防腐蝕處理層；具有含有稀土類元素氧化物與磷酸或磷酸鹽之層、含有陽離子性聚合物之層、與含有陰離子性聚合物之層依順序積層之構成的防腐蝕處理層等。其中，含有稀土類元素氧化物與磷酸或磷酸鹽之層係位於金屬箔層側。又，當含有陽離子性聚合物之層係與第二接著樹脂層接觸時，在第二接著樹脂層中包含與陽離子性聚合物有反應性之化合物。同樣地，當含有陰離子性聚合物之層係與第二接著樹脂層接觸時，在第二接著樹脂層中包含與陰離子性聚合物有反應性之化合物。

又，防腐蝕處理層 14 亦可為單層構造。

【0089】 再者，第 1 圖所示之外裝材料 10 係僅在金屬箔層 13 之單面(第二接著劑層 15 側之面)，設置防腐蝕處理層 14，但亦可在金屬箔層 13 的另一側之面(第一接著劑層 12 側之面)，設置防腐蝕處理層。

【0090】 「第二實施形態」

以下，作為本發明之第二實施形態的鋰離子電池用外裝材料，說明第 4 圖所示之鋰離子電池用外裝材料(以下亦僅稱「外裝材料」)10。再者，以下之說明所用的各圖面中，為了成為可辨識各構件的大小，適宜地變更各構

件的比例。

本實施形態之外裝材料 10 係如第 4 圖所示，由依順序積層有基材層 11、第一接著劑層 12、金屬箔層 13、防腐蝕處理層 24、第二接著劑層 15 及密封劑層 16 之積層體所構成。

外裝材料 10 係將基材層 11 作為最外層，將密封劑層 16 作為最內層使用。

**【0091】 「基材層」**

本實施形態之基材層 11 的構成/機能係與上述第一實施形態之基材層 11 的構成/機能相同。因此，省略說明。

**【0092】 「第一接著劑層」**

本實施形態之第一接著劑層 12 的構成/機能係與上述第一實施形態之第一接著劑層 12 的構成/機能相同。因此，省略說明。

**【0093】 「金屬箔層」**

本實施形態之金屬箔層 13 的構成/機能係與上述第一實施形態之金屬箔層 13 的構成/機能相同。因此，省略說明。

**【0094】 「防腐蝕處理層」**

防腐蝕處理層 24 係為了防止因電解液或氫氟酸所致的金屬箔層 13 之腐蝕而設置之層。

防腐蝕處理層 24 係在至少與第二接著劑層接觸的層中包含選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物。又，防腐蝕處理層 24 係對於金屬箔層 13 施予選自脫脂處理、熱水轉化處理、陽極氧化

處理、化成處理所組成之群組的至少 1 種處理後形成。

再者，與上述第一實施形態同樣地，於金屬箔層 13 上設置防腐蝕處理層 24 等之塗層時，一般採用使用矽烷偶合劑而提高金屬箔層 13 與防腐蝕處理層 24 之界面的密接力之技術。於本發明之第二實施形態中，防腐蝕處理層 24 係可含有或不含矽烷偶合劑。惟，取決於所用的矽烷偶合劑中所含有的官能基之種類，後述的防腐蝕處理層中所含有的成分與矽烷偶合劑會發生副反應，在原本目標之反應中有發生問題之虞。因此，於反應中有發生問題之虞時，防腐蝕處理層 24 較佳為不含矽烷偶合劑。

以下，將脫脂處理、熱水轉化處理、陽極氧化處理、化成處理總稱為「防腐蝕處理」。

【0095】 作為脫脂處理，可舉出酸脫脂、鹼脫脂。作為酸脫脂，可舉出使用將上述的硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸等之無機酸以單獨或混合此等而得之酸的方法等。又，作為酸脫脂，藉由使用以上述無機酸溶解一鈉二氟化鉍等之含氟的化合物而成的酸脫脂劑，不僅得到金屬箔層 13 的脫脂效果，而且可形成鈍態(passivation)的金屬之氟化物，於耐氫氟酸性方面係有效。作為鹼脫脂，可舉出使用氫氧化鈉等之方法。

作為熱水轉化處理，例如可舉出藉由在加有三乙醇胺的沸騰水中浸漬處理金屬箔而得之勃姆石處理。

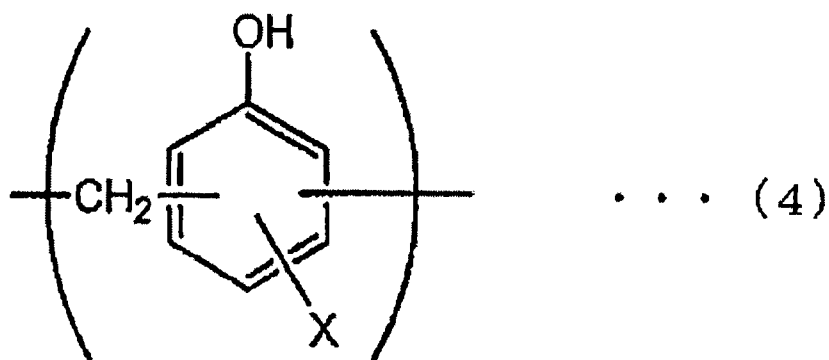
作為陽極氧化處理，例如例如可舉出耐酸鋁(alumite)處理。

【0096】 化成處理係可舉出浸漬型、塗布型。

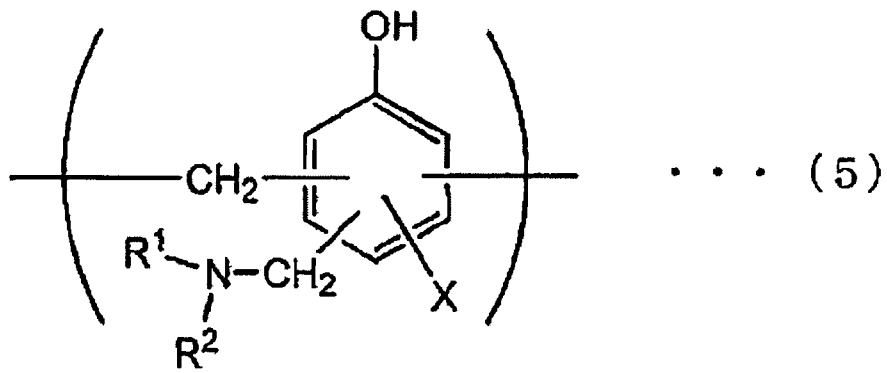
作為浸漬型的化成處理，例如可舉出鉻酸鹽處理、鋇處理、鈦處理、釩處理、鉬處理、磷酸鈣處理、氫氧化鋇處理、銻處理、鈮處理、或由此等的混合相所成之各種化成處理。塗布型係於此等之化成處理所用的化成處理劑中，更摻合樹脂成分，藉由塗覆而形成之方法。於化成處理之中，在具有優異的耐腐蝕性之觀點而言，較佳為鉻酸鹽處理。

【0097】 作為鉻酸鹽處理，例如可舉出使用硝酸鉻、氟化鉻、硫酸鉻、乙酸鉻、草酸鉻、磷酸氫鉻、鉻酸乙醯乙酸鹽、氯化鉻、硫酸鉀鉻等的鉻化合物之鉻酸鉻處理；使用磷酸鈉、磷酸鉀、磷酸銨、聚磷酸等的磷化合物之磷酸鉻酸鹽處理等。又，作為塗布型鉻酸鹽處理之一例，例如可舉出使用具有下述通式(4)~(7)所示的單元之胺基化苯酚聚合物的鉻酸鹽處理等。

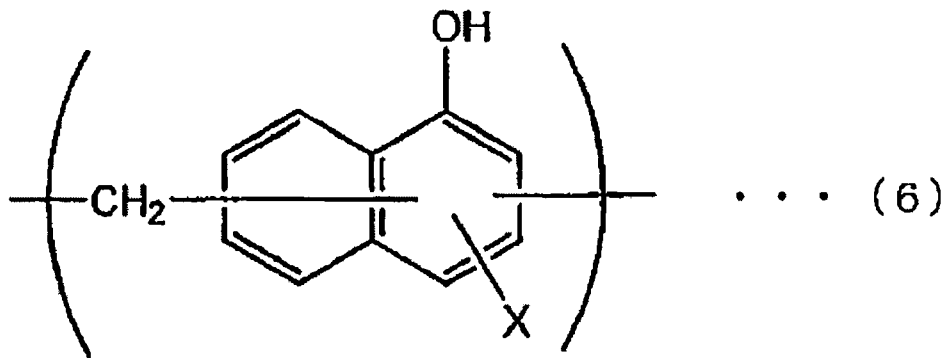
【0098】



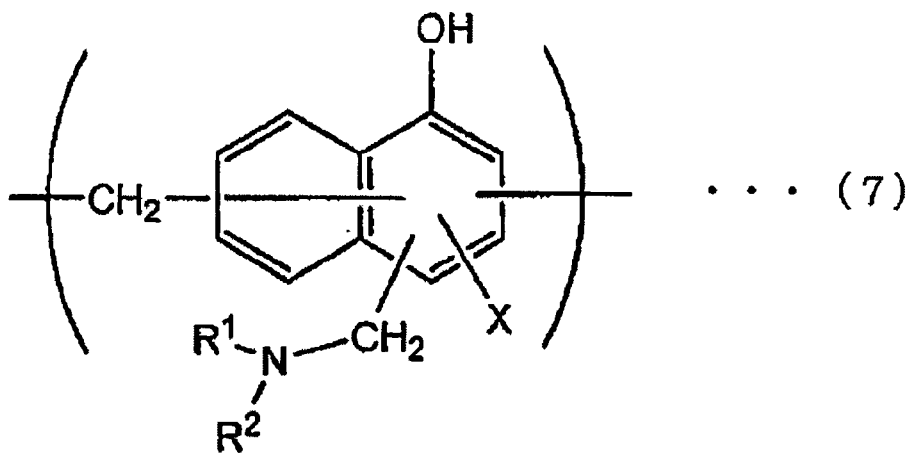
【0099】



【 0100】



【 0101】



【 0102】 通式(4)~(7)中，X各自係氫原子、羥基、烷基、羥烷基、烯丙基或苄基。又，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>各自相同或

相異，為羥基、烷基或羥烷基。

作為烷基，例如可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等之碳數 1~4 的直鏈或支鏈狀烷基。

作為羥烷基，例如可舉出羥甲基、1-羥乙基、2-羥乙基、1-羥丙基、2-羥丙基、3-羥丙基、1-羥丁基、2-羥丁基、3-羥丁基、4-羥丁基等之羥基經 1 個取代之碳數 1~4 的直鏈或支鏈狀烷基。

通式(4)~(7)中，X、R<sup>1</sup>及 R<sup>2</sup>所示的烷基及羥烷基係可各自相同或相異。

通式(4)~(7)中，X 較佳為氫原子、羥基或羥烷基。

具有通式(4)~(7)所示的單元之胺基化苯酚聚合物的數量平均分子量係沒有特別的限制，但較佳為 500~100 萬，更佳為 1000~2。

【0103】 於進行上述鉻酸鉻酸鹽處理時，金屬箔層 13 的表面每 1m<sup>2</sup>，以鉻換算較佳為以 0.5~50.0mg 之比例含有鉻化合物，更佳為 1.0~40.0mg。又，於進行磷酸鉻酸鹽處理時，金屬箔層 13 之表面每 1m<sup>2</sup>，以磷換算較佳為以 0.5mg~50.0mg 之比例含有磷化合物，更佳為 1.0~40.0mg。又，進行使用胺基化苯酚聚合物的鉻酸鹽處理時，金屬箔層 13 之表面每 1m<sup>2</sup>，較佳為以 1.0~200.0mg 之比例含有胺基化苯酚聚合物，更佳為 5.0~150.0mg。

【0104】 再者，用於塗布型之化成處理的塗劑，係可包含作為樹脂成分的選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物。



【0105】 陽離子性聚合物係耐電解液性或耐氫氟酸性優異之化合物。其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。

作為陽離子性聚合物，可舉出含有胺的聚合物，具體地可舉出聚乙烯亞胺、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、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、胺基苯酚等。此等陽離子性聚合物係可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。於此等之中，較佳為聚烯丙胺或其衍生物。

【0106】 作為與聚乙烯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、或羧甲基纖維素或其離子鹽等之具有羧基的多醣類。

作為聚烯丙胺，例如可使用烯丙胺、烯丙胺醯胺硫酸鹽、二烯丙胺、二甲基烯丙胺等的均聚物或共聚物。此等係可為自由的胺，也可為經醋酸或鹽酸所安定化之胺。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的聚烯丙胺。

再者，於胺基苯酚之情況，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的胺基苯酚。

【0107】 陽離子性聚合物較佳為在防腐蝕處理層 24 中形成交聯構造。陽離子性聚合物若形成交聯構造，則外裝材料 10 之耐水性升高。

作為具有嘔啞啞基的化合物，可使用具有 2 個以上的嘔啞啞單元之低分子化合物。又，當使用如異丙烯基嘔啞啞的聚合性單體時，可使用使與丙烯酸系單體例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸羥基烷酯等共聚合之化合物。

作為具有碳化醯二亞胺基的化合物，可舉出在第一接著劑層之說明中先前所例示的碳化二醯亞胺化合物等。

【0109】 相對於 100 質量份的陽離子性聚合物，此等交聯劑係以 1~50 質量份配合者為恰當。交聯劑的配合量若少於上述下限值(1 質量份)，則交聯構造變不充分。另一方面，配合量若多於上述上限值(50 質量份)，則塗液適用期有降低之虞。

再者，當陽離子性聚合物為聚烯丙胺的一級胺經甲氧基羰基化之聚烯丙胺的衍生物時，由於具有熱交聯性，陽離子性聚合物即使不摻合交聯劑，也視為與在陽離子性聚合物中摻合有交聯劑者實質上同等。

交聯劑係可單獨 1 種使用，也可併用 2 種以上。

【0110】 再者，能使胺與官能基選擇性反應，使交聯點成為矽氧烷鍵結的矽烷偶合劑係可與交聯劑併用，也可不併用。惟，如上述，於防腐蝕處理層中所含有的成分與矽烷偶合劑發生會副反應，在原本目標之反應中有發生問題之虞時，防腐蝕處理層 24 較佳為不含矽烷偶合劑。

作為矽烷偶合劑，例如可舉出  $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 $\beta$ -(3,4-環

氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -氯丙基甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、 $\gamma$ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- $\beta$ (胺基乙基)- $\gamma$ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷。特別地，若考慮與陽離子性聚合物或其共聚物的反應性，則宜為  $\beta$ -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 $\gamma$ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷。

【0111】 陰離子性聚合物係使防腐蝕處理層 24 之安定性提高之化合物。

一般地，不限於外裝材料之用途，例如於以防止腐蝕性化合物所造成的鋁箔之腐蝕為目的而設置的保護層中，若包含離子污染，尤其是鈉離子等的鹼金屬離子或鹼土類金屬離子，則會有以該離子污染為起點而侵入保護層之情況。

防腐蝕處理層 24 若含有陰離子性聚合物，則可使離子污染固定化，可提高外裝材料的耐性。

【0112】 陰離子性聚合物係具有與上述陽離子性聚合物呈正相反之特性的材料。具體地可舉出具有羧基的聚合物，作為該聚合物，可舉出聚(甲基)丙烯酸或其鹽、或將含有(甲基)丙烯酸或其鹽的單體混合物共聚而成之共聚物。

作為單體混合物中所含有之(甲基)丙烯酸或其鹽以外的成分，可舉出使具有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基己基、環己基等之烷基的(甲基)丙烯酸烷酯系單體；(甲基)丙烯醯胺、N-

烷基(甲基)丙烯酸醯胺或 N,N-二烷基(甲基)丙烯酸醯胺(烷基為甲基、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)丙烯酸醯胺或 N,N-二烷氧基(甲基)丙烯酸醯胺(烷氧基為甲氧基、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進行共聚合之成分等。

【0113】 陰離子性聚合物亦較佳為在防腐蝕處理層 24 中形成交聯構造。陰離子性聚合物若形成交聯構造，則外裝材料 10 之耐水性升高。

為了使陰離子性聚合物成為交聯構造，可在形成防腐蝕處理層 24 之際，使用陰離子性聚合物連同交聯劑。作為形成具有交聯構造的陰離子性聚合物用之交聯劑，可舉出在陽離子性聚合物之說明中先前所例示的交聯劑。亦可採用除了使用上述交聯劑之外，還使用鈦化合物或鋇化合物作為交聯劑，形成離子交聯等的交聯構造之方法。

相對於 100 質量份的陰離子性聚合物，交聯劑係以 1 ~ 50 質量份配合者為恰當。交聯劑的配合量若少於上述下限值(1 質量份)，則交聯構造變不充分。另一方面，配

含量若多於上述上限值(50 質量份)，則塗液適用期有降低之虞。

交聯劑係可單獨 1 種使用，也可併用 2 種以上。又，可併用或不併用交聯劑與矽烷偶合劑。惟，如上述，於防腐蝕處理層中所含有的成分與矽烷偶合劑會發生副反應，在原本目標之反應中有發生問題之虞時，防腐蝕處理層 14 較佳為不含矽烷偶合劑。併用交聯劑與矽烷偶合劑時，作為矽烷偶合劑，可舉出在陽離子性聚合物之說明中先前所例示之矽烷偶合劑。

【0114】 防腐蝕處理係可僅進行 1 種防腐蝕處理，也可併用 2 種以上的防腐蝕處理而進行。又，進行化成處理作為防腐蝕處理時，化成處理係可單獨使用 1 種化合物進行，也可併用 2 種以上的化合物進行。

又，於此等防腐蝕處理之中，當以熱水轉化處理、陽極氧化處理、化成處理的任一者來形成防腐蝕處理層的至少一部分時，較佳為事先進行上述的脫脂處理。再者，使用脫脂處理過的鋁箔作為金屬箔層 13 時，不需要在防腐蝕處理層 24 之形成中再進行脫脂處理。

【0115】 作為防腐蝕處理層 24，可舉出以下之處理層(a)~(j)。

(a)於經防腐蝕處理所形成的層上，積層有以陽離子性聚合物所形成的層之複數層。

(b)於經防腐蝕處理所形成的層上，積層有以陰離子性聚合物所形成的層之複數層。

(c)於經防腐蝕處理所形成的層上，積層有以陽離子

性聚合物及陰離子性聚合物所形成的層之複數層。

(d)於經防腐蝕處理所形成的層上，依順序積層有以陽離子性聚合物所形成的層與以陰離子性聚合物所形成的層之複數層。

(e)於經防腐蝕處理所形成的層上，依順序積層有以陰離子性聚合物所形成的層與以陽離子性聚合物所形成的層之複數層。

(f)經防腐蝕處理所形成，含有陽離子性聚合物的層。

(g)經防腐蝕處理所形成，含有陰離子性聚合物的層。

(h)經防腐蝕處理所形成，含有陽離子性聚合物及陰離子性聚合物的層。

(i)於前述(f)之層上，積層有以陰離子性聚合物所形成的層之複數層。

(j)於前述(g)之層上，積層有以陽離子性聚合物所形成的層之複數層。

**【0116】** 於處理層(a)~(c)中，經防腐蝕處理所形成的層係與金屬箔層 13 接觸之層，以陽離子性聚合物及/或陰離子性聚合物(陽離子性聚合物及陰離子性聚合物之至少一者)所形成的層係與第二接著劑層 15 接觸之層。

於處理層(d)中，經防腐蝕處理所形成的層係與金屬箔層 13 接觸之層，以陰離子性聚合物所形成的層係與第二接著劑層 15 接觸之層。

於處理層(e)中，經防腐蝕處理所形成的層係與金屬箔層 13 接觸之層，以陽離子性聚合物所形成的層係與第二接著劑層 15 接觸之層。

於處理層 (f)~(h)中，經防腐蝕處理所形成，含有陽離子性聚合物及/或陰離子性聚合物的層，係與金屬箔層 13 和第二接著劑層 15 兩者接觸之層。

於處理層 (i)中，(f)之層係與金屬箔層 13 接觸之層，以陰離子性聚合物所形成的層係與第二接著劑層 15 接觸之層。

於處理層 (j)中，(g)之層係與金屬箔層 13 接觸之層，以陽離子性聚合物所形成的層係與第二接著劑層 15 接觸之層。

【0117】 處理層 (a)~(c)例如係如以下地形成。

首先，於金屬箔層 13 的表面(與第一接著劑層 12 側相反側之面，以下將此面稱為「被處理面」)上，施予選自脫脂處理、熱水轉化處理、陽極氧化處理、化成處理所組成之群組的至少 1 種處理，得到經防腐蝕處理所形成的層。其中，以塗布型的化成處理來處理金屬箔層 13 的被處理面時，使用不含陽離子性聚合物及陰離子性聚合物的塗劑作為塗劑。

其次，於經此防腐蝕處理所形成的層上，塗布含有選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物與視需要之使該聚合物成為交聯構造用的交聯劑等之材料，進行乾燥/硬化/烘烤，得到以陽離子性聚合物及/或陰離子性聚合物(陽離子性聚合物及陰離子性聚合物的至少一者)所形成的層。

作為塗布方法，使用眾所周知之方法，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、柯馬塗布等。

【0118】 處理層(d)例如係如以下地形成。

首先，與處理層(a)~(c)同樣地，對於金屬箔層 13 的被處理面施予處理，得到經防腐蝕處理所形成的層。

其次，於經此防腐蝕處理所形成的層上，塗布含有陽離子性聚合物與視需要之形成具有交聯構造之陽離子性聚合物用的交聯劑等之材料，進行乾燥/硬化/烘烤，得到以陽離子性聚合物所形成的層。

接著，於此陽離子性聚合物所形成的層上，塗布含有陰離子性聚合物與視需要之形成具有交聯構造之陰離子性聚合物用的交聯劑等之材料，進行乾燥/硬化/烘烤，得到以陰離子性聚合物所形成的層。

處理層(e)係在處理層(d)的形成步驟中，交換以陽離子性聚合物所形成的層與以陰離子性聚合物所形成的層之形成順序而形成。

【0119】 處理層(f)~(h)例如係如以下地形成。

將含有 3 價銻、選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物、與視需要之使該聚合物成為交聯構造用的交聯劑等之塗劑，塗布於金屬箔層 13 的被處理面，進行乾燥/硬化/烘烤，得到經防腐蝕處理所形成且包含陽離子性聚合物及/或陰離子性聚合物(陽離子性聚合物及陰離子性聚合物的至少一者)之層。

【0120】 處理層(i)例如係如以下地形成。

於前述(f)之層上，塗布含有陰離子性聚合物與視需要



之形成具有交聯構造的陰離子性聚合物用的交聯劑等之材料，進行乾燥/硬化/烘烤，得到以陰離子性聚合物所形成的層。

【0121】 處理層(j)例如係如以下地形成。

於前述(g)之層上，塗布含有陽離子性聚合物與視需要之形成具有交聯構造的陽離子性聚合物用的交聯劑等之材料，進行乾燥/硬化/烘烤，得到以陽離子性聚合物所形成的層。

【0122】 再者，上述防腐蝕處理之中，脫脂處理、熱水轉化處理、陽極氧化處理、浸漬型之化成處理，尤其熱水轉化處理、陽極氧化處理、浸漬型之化成處理，係藉由處理劑使金屬箔層 13 的被處理面溶解，而形成耐腐蝕性優異之化合物(例如，金屬箔層 13 為鋁箔層時，係勃姆石或耐酸鋁等之鋁化合物)，故成為自金屬箔層 13 至經防腐蝕處理所形成的層為止形成共連續構造之形式。

【0123】 防腐蝕處理層 24 的每單位面積之質量較佳為  $0.005 \sim 2.000 \text{ g/m}^2$ ，更佳為  $0.010 \sim 0.100 \text{ g/m}^2$ 。質量若為上述下限值( $0.005 \text{ g/m}^2$ )以上，則容易得到抑制金屬箔層 13 被電解液所侵蝕之效果。又，即使質量超過上述上限值( $2.000 \text{ g/m}^2$ )，抑制金屬箔層 13 被電解液所侵蝕之效果也幾乎沒有變化。

再者，於上述內容中以每單位面積的質量來記載，但若知道比重，則亦可換算防腐蝕處理層 24 之厚度。

【0124】 「第二接著劑層」

第二接著劑層 15 係將形成有防腐蝕處理層 24 的金屬箔層 13 與密封劑層 16 予以接著之層。

第二接著劑層 15 係包含與防腐蝕處理層 24 之接觸第二接著劑層的層中所含有的聚合物有反應性之化合物(以下亦稱為「反應性化合物」)的層。例如，於防腐蝕處理層 24 為前述處理層(a)、(e)、(f)、(j)時，第二接著劑層 15 包含與陽離子性聚合物有反應性的化合物。又，於防腐蝕處理層 24 為前述處理層(b)、(d)、(g)、(i)時，第二接著劑層 15 包含與陰離子性聚合物有反應性的化合物。又，於防腐蝕處理層 24 為前述處理層(c)、(h)時，第二接著劑層 15 包含與陽離子性聚合物有反應性的化合物及與陰離子性聚合物有反應性的化合物之至少一者。惟，第二接著劑層 15 未必一定要包含前述 2 種化合物，亦可包含與陽離子性聚合物及陰離子性聚合物這兩者有反應性之化合物。

又，第二接著劑層 15 亦可進一步包含酸改性聚烯烴樹脂。

此處，所謂的「具有反應性」，就是與陽離子性聚合物或陰離子性聚合物形成共價鍵。

【0125】 作為與陽離子性聚合物有反應性的化合物，可舉出上述第一實施形態所述之化合物。

【0126】 作為與陰離子性聚合物有反應性的化合物，可舉出上述第一實施形態所述之化合物。

【0127】 當第二接著劑層 15 包含後述的酸改性聚烯烴樹脂時，反應性化合物較佳為與酸改性聚烯烴樹脂

中的酸性基亦有反應性(即，與酸性基形成共價鍵)。藉此，與防腐蝕處理層 24 的接著性係進一步升高。此外，酸改性聚烯烴樹脂係成爲交聯構造，外裝材料 10 的耐溶劑性進一步升高。

相對於酸改性聚烯烴樹脂中的酸性基，反應性化合物的含量較佳爲等量至 10 倍等量。若爲等量以上，則反應性化合物係與酸改性聚烯烴樹脂中的酸性基充分反應。另一方面，若超過 10 倍等量，則與酸改性聚烯烴樹脂的交聯構造變不充分，上述耐溶劑性等之物性有降低之虞。

【0128】 酸改性聚烯烴樹脂係將酸性基導入聚烯烴樹脂中而得之樹脂。作爲酸性基，可舉出羧基、磺酸基等，特佳爲羧基。

作爲在聚烯烴樹脂中導入有羧基的酸改性聚烯烴樹脂，例如可舉出對於聚烯烴樹脂，使不飽和羧酸或其酸酐、或不飽和羧酸或其酸酐之酯在自由基引發劑之存在下接枝改性而成之酸改性聚烯烴樹脂。以下，亦將不飽和羧酸或其酸酐、與不飽和羧酸或其酸酐之酯合併稱爲接枝化合物。

【0129】 作爲聚烯烴樹脂，可舉出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯- $\alpha$ 烯烴共聚物、均聚丙烯、嵌段聚丙烯、無規聚丙烯、丙烯- $\alpha$ 烯烴共聚物等。

作爲不飽和羧酸，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。

作為不飽和羧酸的酸酐，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。

作為不飽和羧酸或其酸酐之酯，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。

【0130】 酸改性聚烯烴樹脂中的接枝化合物之比例，相對於 100 質量份的聚烯烴樹脂，較佳為 0.2~100 質量份。

接枝反應的溫度條件較佳為 50~250℃，更佳為 60~200℃。

反應時間亦被製造方法所左右，但為雙軸擠壓機所致的熔融接枝反應時，較佳為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。

接枝反應係在常壓、加壓的任一條件下皆可實施。

作為自由基引發劑，可舉出有機過氧化物。作為有機過氧化物，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。此等之有機過氧化物係可按照溫度條件與反應時間來適宜選擇。當為前述雙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。

【0131】 於第二接著劑層 15 中，亦可摻合難燃劑、滑劑、防黏連劑、抗氧化劑、光安定劑、增黏劑等之各種添加劑。

再者，於爲了使金屬箔層與密封劑層接著而使用的一般接著劑中，有包含矽烷偶合劑之情況。此係因爲藉由摻合矽烷偶合劑而促進接著，提高接著強度。然而，若使用摻合矽烷偶合劑的接著劑，則取決於矽烷偶合劑中所含有的官能基之種類，接著劑層中所含有的矽烷偶合劑以外之成分與矽烷偶合劑會發生副反應，在原本目標之交聯反應中有發生問題之虞。因此，於反應中有發生問題之虞時，於接著金屬箔層與密封劑層用的接著劑中，較佳爲不含矽烷偶合劑。

於本發明之第二實施形態中，第二接著劑層 15 亦可含有或不含矽烷偶合劑。惟，若爲本發明之第二實施形態，則由於第二接著劑層 15 含有反應性化合物，而與防腐蝕處理層 24 之接觸第二接著劑層的層中所含有的聚合物形成共價鍵，防腐蝕處理層 24 與第二接著劑層 15 之接著強度係升高。因此，於第二接著劑層 15 中，以促進接著爲目的，即使不摻合矽烷偶合劑，也可得到充分的接著強度。因此，於交聯反應中有發生問題之虞時，第二接著劑層 15 較佳爲不含矽烷偶合劑。

【0132】 第二接著劑層 15 之厚度較佳爲 3~50 $\mu\text{m}$ ，更佳爲 10~40 $\mu\text{m}$ 。第二接著劑層 15 之厚度若爲下限值(3 $\mu\text{m}$ )以上，則容易得到優異的接著性。第二接著劑層 15 之厚度若爲上限值(50 $\mu\text{m}$ )以下，則減低自外裝材

料 10 的側端面所透過的水分量。

**【0133】 「密封劑層」**

本實施形態的密封劑層 16 之構成/機能係與上述第一實施形態之密封劑層 16 的構成/機能相同。因此，省略說明。

**【0134】 「鋰離子電池用外裝材料之製造方法」**

第 4 圖所示之外裝材料 10，例如可藉由具有以下步驟(1)~(3)的製造方法來製造。

(1)於金屬箔層 13 的一側之面上，形成防腐蝕處理層 24 之步驟。

(2)於金屬箔層 13 的另一側之面(形成防腐蝕處理層 24 之側的相反側之面)上，隔著第一接著劑層 12 貼合基材層 11 之步驟。

(3)於金屬箔層 13 之形成有防腐蝕處理層 24 之側，隔著第二接著劑層 15 貼合密封劑層 16 之步驟。

**【0135】 步驟(1)：**

防腐蝕處理層 24 係可藉由在金屬箔層 13 的一側之面，施予上述的防腐蝕處理等而形成。具體的形成方法係可舉出在處理層(a)~(j)之形成方法的說明中先前所例示之方法。

再者，使用鋁箔作為金屬箔層 13 時，如上述，亦可使用未處理的鋁箔，也可使用已經由濕型或乾型施予脫脂處理之鋁箔。

**【0136】 步驟(2)：**

作為於金屬箔層 13 的另一側之面(形成防腐蝕處理層

的說明中先前所例示之各種塗布方法。

【0138】 於乾式製程之情況，首先，將含有與陽離子性聚合物或陰離子性聚合物有反應性的化合物、視需要的酸改性聚烯烴樹脂等之接著劑，藉由擠出積層等擠出至防腐蝕處理層 24 上而形成第二接著劑層 15。其次，將預先經由吹脹法或澆鑄法所製膜的密封劑層 16，藉由夾心擠出積層等來積層，得到外裝材料 10。

再者，亦可藉由吹脹法或澆鑄法，將構成第二接著劑層 15 的接著劑與構成密封劑層 16 的樹脂予以共擠出而製作多層薄膜，藉由熱積層將該多層薄膜積層於防腐蝕處理層 24 上。

又，視需要，以提高塗覆組成物 (b) 與接著劑之密接性為目的，亦可施予熱處理，但於本發明之第二實施形態中，由於形成如上述的層構成，即使擠出積層時的少熱量，也可得到密接性優異之外裝材料 10。

作為熱處理之方法，可舉出熱成處理、抱著熱輥之方法、以熱輥壓合之方法等。熱處理之溫度，於熱成處理時較佳為 40℃ 以上，於抱著熱輥之方法或以熱輥壓合之方法時較佳為 150℃ 以上(惟，於接著劑包含酸改性聚烯烴樹脂時，為其熔點以上之溫度)。

#### 【0139】 「作用效果」

以上說明的本實施形態之外裝材料，係由基材層、第一接著劑層、金屬箔層、防腐蝕處理層、第二接著劑層及密封劑層依此順序積層之積層體所構成。防腐蝕處理層係在至少與第二接著劑層接觸的層中包含選自陽離子

性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物。而且，防腐蝕處理層係對於金屬箔層施予選自脫脂處理、熱水轉化處理、陽極氧化處理、化成處理所組成之群組的至少 1 種處理後形成。另一方面，第二接著劑層係包含與前述第二接著劑層接觸的層中所含有的前述聚合物有反應性之化合物(反應性化合物)的層。

【0140】 通常，防腐蝕處理層與接著劑係形成氫鍵性的接著界面。

然而，若為本實施形態之外裝材料，則在防腐蝕處理層上積層第二接著劑層之際，防腐蝕處理層之接觸第二接著劑層的層中所含有的聚合物與第二接著劑層中所含有的反應性化合物係反應而形成共價鍵。因此，於防腐蝕處理層與第二接著劑層之間，可形成共價鍵性的接著界面。與具有氫鍵性的接著界面之積層體相比，具有共價鍵性的接著界面之積層體係有層間的接著強度更高之傾向。

【0141】 如上述，由於電解液對於密封劑層的滲透性高，故電解液或電解質的鋰鹽因水解所產生的氫氟酸等係滲透至防腐蝕處理層與接著劑層之間。

然而，若為本實施形態之外裝材料，則由於在防腐蝕處理層與第二接著劑層之間形成共價鍵性的接著界面，故即使電解液或氫氟酸等滲透，也可抑制積層強度的降低。因此，本發明之第二實施形態的外裝材料係耐電解液性優異。

而且，若為本實施形態之外裝材料，則由於藉由共價



鍵性的接著界面之形成，而防腐蝕處理層與第二接著劑層強固地接著，故即使是短的熟成時間也可展現高的積層強度。

【0142】 又，防腐蝕處理層係對於金屬箔層施予選自脫脂處理、熱水轉化處理、陽極氧化處理、化成處理所組成之群組的至少 1 種處理後形成。經此等防腐蝕處理所形成的層，係發揮抑制因電解液與水分之反應所發生的氫氟酸所造成的金屬箔層之腐蝕的作用。此外，藉由提高與金屬箔層的相互作用，而發揮亦可提高與第二接著劑層的密接性之作用。

【0143】 又，作為鋰離子電池之製造方法，例如一般已知藉由冷軋成型將外裝材料成型為袋狀，於此袋中置入電池本體之單元(cell)或電解液等，並進行密封而製造之方法。若防腐蝕處理層與第二接著劑層的接著強度不充分，則在冷軋成型之際，應力係集中在防腐蝕處理層與第二接著劑層之界面，會發生微細的鼓起。若發生微細的鼓起，則電解液滲透而絕緣性容易降低。

然而，若為本實施形態之外裝材料，則由於在第二防腐蝕處理層與第二接著劑層之間形成共價鍵性的接著界面，故即使進行冷軋成型，在防腐蝕處理層與第二接著劑層之界面也不易發生微細的鼓起，由於可形成良好的接著界面，故可確保絕緣性。

【0144】 「第二實施形態之變形例」

本發明之第二實施形態的外裝材料係不受上述實施形態所限定。第 4 圖所示之外裝材料 10 係僅在金屬箔層

13 的單面(第二接著劑層 15 側之面)上設有防腐蝕處理層 24，但亦可在金屬箔層 13 的另一側之面(第一接著劑層 12 側之面)上設有防腐蝕處理層。

【0145】 再者，說明本發明之較佳的實施形態，雖然已在上述說明，但此等係本發明的例示者，應該理解不能考慮作為限定者。追加、省略、取代及其他變更係可在不脫離本發明的範圍下進行。因此，本發明不應被視為可由前述說明所限定，而是被申請專利範圍所限制。

#### 【實施例】

【0146】 以下，顯示實施例來詳細說明本發明。惟，本發明不受此等實施例所限定。

【0147】 首先，說明對應於上述第一實施形態的實施例。

以下之實施例及比較例所用之材料係如下述。

#### 【0148】 「使用材料」

##### < 防腐蝕處理層 >

A-1：相對於 100 質量份的氧化鈾，摻合 10 質量份的縮合磷酸鈉鹽，使用蒸餾水作為溶劑，調整至 10 質量%的固體成分濃度之氧化鈾溶膠。

B-1：使用蒸餾水作為溶劑，調整至 5 質量%的固體成分濃度，由 90 質量份的聚烯丙胺與 10 質量份的環氧丙基化合物所成之混合物。

B-2：使用蒸餾水作為溶劑，調整至 5 質量%的固體成分濃度，由 90 質量份的聚丙烯酸與 10 質量份的具有嘔啞啞基的化合物(使異丙烯基嘔啞啞與丙烯酸共聚合

而成之共聚物)所成之混合物。

【0149】 < 第二接著劑層 >

C-1：相對於 100 質量份之溶解於甲苯中的馬來酸酐改性聚烯烴樹脂，以 10 質量份(固體成分比)摻合異三聚氰酸酯構造的聚異氰酸酯化合物而成之接著劑組成物。聚異氰酸酯化合物的摻合量，係相對於馬來酸酐改性聚烯烴樹脂的酸性基(羧基)而為 3 倍等量。

C-2：相對於 100 質量份之溶解於甲苯中的馬來酸酐改性聚烯烴樹脂，以 10 質量份(固體成分比)摻合環氧丙基化合物而成之接著劑組成物。環氧丙基化合物的摻合量，係相對於馬來酸酐改性聚烯烴樹脂的酸性基(羧基)而為 5 倍等量。

C-3：由氫化二聚物脂肪酸及二醇所成的聚酯多元醇與聚異氰酸酯以莫耳比(NCO/OH)成爲 2 之方式所摻合成的接著劑組成物。

【0150】 「實施例 X1」

首先，於由鋁箔所成之金屬箔層的一側之面上，塗布 A-1，乾燥而形成第一防腐蝕處理層後，於第一防腐蝕處理層上塗布 B-1，乾燥而形成第二防腐蝕處理層。再者，A-1 及 B-1 之塗布係藉由微凹版塗布進行。合併 A-1 及 B-1 的加熱乾燥後之乾式塗布量係設爲  $70 \sim 100 \text{mg/m}^2$ 。

其次，於金屬箔層的另一側之面(形成有第一防腐蝕處理層及第二防腐蝕處理層之側的相反側之面)上，藉由乾式積層法，以  $4 \sim 5 \text{mg/m}^2$  的乾式塗布量來塗布聚胺基甲酸酯系接著劑(三井化學聚胺基甲酸酯(股)製，

A525/A52)，形成第一接著劑層。隔著該第一接著劑層，貼合由聚醯胺薄膜所成的基材層。

隨後，於第二防腐蝕處理層上，藉由乾式積層法的，以  $4 \sim 5 \text{g/m}^2$  的乾式塗布量來塗布 C-1，形成第二接著劑層。隔著該第二接著劑層，積層厚度  $40 \mu\text{m}$  的聚丙烯薄膜作為密封劑層，得到如第 1 圖所示之基材層 11/第一接著劑層 12/金屬箔層 13/第一防腐蝕處理層 14a/第二防腐蝕處理層 14b/第二接著劑層 15/密封劑層 16 的層構成之積層體。

將所得之積層體在  $40^\circ\text{C}$  下熟成 5 日或 10 日，得到外裝材料。

又，以電子顯微鏡觀察所得之各外裝材料的剖面，確認防腐蝕處理層之構造，結果為如第 2 圖所示之構造。即，第一防腐蝕處理層 14a 具有複數個微粒子在金屬箔層 13 上離散性配置之不連續構造。另一方面，第二防腐蝕處理層 14b 係以填滿微粒狀的第一防腐蝕處理層 14a 之間隙的方式，被覆第一防腐蝕處理層 14a，第二防腐蝕處理層 14b 之表面為凹凸形狀。

#### 【0151】 < 評價 >

(耐電解液性之評價)

由所得之各外裝材料片切出  $100\text{mm} \times 15\text{mm}$  大小的長方形狀，當作評價用之樣品，進行以下所示的耐電解液性之評價。表 1 中顯示結果。

於碳酸伸乙酯/碳酸二乙酯/碳酸二甲酯 = 1/1/1 (質量比) 之溶液中，以濃度成為 1M 之方式，添加  $\text{LiPF}_6$  而調

製電解液，填充於 TEFLON(註冊商標)容器中。於其中置入樣品，密栓後在 85°C 保管 4 小時。然後，自容器取出樣品，進一步在水中浸漬 2 小時。用以下基準來評價浸漬後的樣品之剝離狀況。再者，將 5 日熟成所得之外裝材料的電解液性之評價為「○」或「◎」時當作合格。

◎(優)：積層強度為 10N/15mm 以上(十字頭速度為 300mm/分鐘)。

○(良)：積層強度為 5N/15mm 以上且小於 10N/15mm(十字頭速度為 300mm/分鐘)。

△(不良)：積層強度小於 5N/15mm(十字頭速度為 300mm/分鐘)。

×(糟糕)：發生脫層，無法測定積層強度。

#### 【0152】 (絕緣性之評價)

使用冷軋成型器，將所得之各外裝材料成型為 70×80mm 大小且深度 4mm 之袋狀。於所得之成型品的內部，收納 5g 在耐電解液性之評價所調製的電解液作為內容物，以未成型的外裝材料作為蓋子。將此成型品與未成型的外裝材料，以密封劑層呈相對向的方式疊合，進行熱封而密閉，得到成型樣品。又，於熱封之際，以鋁接引線的一端浸漬於電解液中且鋁接引線的另一端突出成型樣品之外的方式，配置鋁接引線(Al 接引線)與由酸改性聚烯烴薄膜所成的接引薄膜(tab film)，使此等介於成型品與未成型的外裝材料之間存在，進行密封。

用銼刀削掉所得之成型樣品的表面(外層部分)之一部分，故意地使由鋁箔所成的金屬箔層露出後，在此露

出的金屬箔層與 A1 接引線上安裝電極端子，測定以 25V 施加外加電壓時的絕緣電阻值，用以下之基準來評價。

○(良)：絕緣電阻值為  $100\text{M}\Omega$  以上(測定極限為  $200\text{M}\Omega$ )。

△(不良)：絕緣電阻值為  $50\text{M}\Omega$  以上且小於  $100\text{M}\Omega$ 。

×(糟糕)：絕緣電阻值小於  $50\text{M}\Omega$ 。

【0153】 「實施例 X2~X4、比較例 X1~X4」

除了將用於第二防腐蝕處理層及第二接著劑層之形成的材料變更爲如表 1 中所示以外，與實施例 X1 同樣地製作外裝材料，進行評價。表 1 中顯示結果。

再者，以電子顯微鏡觀察實施例 X2~X4、比較例 X1~X4 所得之各外裝材料的剖面，確認防腐蝕處理層之構造，結果與實施例 X1 同樣。

【0154】 [表 1]

	第一防腐蚀處理層	第二防腐蚀處理層	第二接著劑層	熟成期間 (日)	耐電解液性		絕緣性	
					積層強度 (N/15mm)	評價	絕緣電阻值 (MΩ)	評價
實施例 X1	A-1	B-1	C-1	10	13.9	◎	200(測定極限)	○
				5	12.3	◎	200(測定極限)	○
實施例 X2	A-1	B-1	C-2	10	12.4	◎	200(測定極限)	○
				5	11.1	◎	200(測定極限)	○
實施例 X3	A-1	B-1	C-3	10	6.9	○	200(測定極限)	○
				5	5.1	○	200(測定極限)	○
實施例 X4	A-1	B-2	C-2	10	11.4	◎	200(測定極限)	○
				5	6.9	○	200(測定極限)	○
比較例 X1	A-1	-	C-1	10	脫層	×	-	-
				5	脫層	×	-	-
比較例 X2	A-1	-	C-2	10	脫層	×	-	-
				5	脫層	×	-	-
比較例 X3	A-1	-	C-3	10	脫層	×	-	-
				5	脫層	×	-	-
比較例 X4	A-1	B-2	C-1	10	8.9	○	80	△
				5	4.8	△	80	△

【0155】 如由表 1 可明白得知，實施例 X1~X4 所得之外裝材料係耐電解液性及絕緣性優異。

另一方面，防腐蝕處理層不含陽離子性聚合物或陰離子性聚合物的比較例 X1~X3 所得之外裝材料，係發生脫層，耐電解液性差。又，比較例 X1~X3 所得之外裝材料由於發生脫層，不實施絕緣性之評價。

防腐蝕處理層含有陰離子性聚合物，且第二接著劑層含有與陽離子性聚合物有反應性的化合物之比較例 X4 所得之外裝材料，若熟成日數短則得不到充分的積層強度，耐電解性差。又，比較例 X4 所得之外裝材料雖然顯示可作為民生用電池使用之絕緣電阻值，但與實施例 X1~X4 所得之外裝材料相比，絕緣性差。

【0156】 其次，說明對應於上述第二實施形態之實施例。

以下之實施例及比較例所用的材料係如下述。

【0157】 「使用材料」

<防腐蝕處理層>

A-1：於金屬箔層的一側之面，施予使用鉻化合物的浸漬型(惟，不含樹脂黏結劑)鉻酸鹽處理而形成之層。

B-1：使用蒸餾水作為溶劑，調整至 5 質量%的固體成分濃度，由 90 質量份的聚烯丙胺與 10 質量份的環氧丙基化合物所成之混合物。

B-2：使用蒸餾水作為溶劑，調整至 5 質量%的固體成分濃度，由 90 質量份的聚丙烯酸與 10 質量份的具有嘮啞啞基的化合物(使異丙烯基嘮啞啞與丙烯酸共聚合



而成之共聚物)所成之混合物。

【0158】 < 第二接著劑層 >

C-1：相對於 100 質量份之溶解於甲苯中的馬來酸酐改性聚烯烴樹脂，以 10 質量份(固體成分比)摻合異三聚氰酸酯構造的聚異氰酸酯化合物而成之接著劑組成物。聚異氰酸酯化合物的摻合量，係相對於馬來酸酐改性聚烯烴樹脂的酸性基(羧基)而為 3 倍等量。

C-2：相對於 100 質量份之溶解於甲苯中的馬來酸酐改性聚烯烴樹脂，以 10 質量份(固體成分比)摻合環氧丙基化合物而成之接著劑組成物。環氧丙基化合物的摻合量，係相對於馬來酸酐改性聚烯烴樹脂的酸性基(羧基)而為 5 倍等量。

C-3：由氫化二聚物脂肪酸及二醇所成的聚酯多元醇與聚異氰酸酯以莫耳比(NCO/OH)成爲 2 之方式所摻合成的接著劑組成物。

【0159】 「實施例 Y1」

首先，於由鋁箔所成之金屬箔層的一側之面上，施予鉻酸鹽處理而形成 A-1 後，於 A-1 上塗布 B-1，乾燥而形成防腐蝕處理層。再者，B-1 之塗布係藉由微凹版塗布進行。B-1 之塗布量設爲  $70 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 。

其次，於金屬箔層的另一側之面(形成有防腐蝕處理層之側的相反側之面)上，藉由乾式積層法，以  $4 \sim 5 \text{ mg/m}^2$  的乾式塗布量來塗布聚胺基甲酸酯系接著劑(三井化學聚胺基甲酸酯(股)製，A525/A52)，形成第一接著劑層。隔著該第一接著劑層，貼合由聚醯胺薄膜所成的基材層。

隨後，於防腐蝕處理層上，藉由乾式積層法，以  $4\sim 5\text{g/m}^2$  的乾式塗布量來塗布 C-1，形成第二接著劑層。隔著該第二接著劑層，積層厚度  $40\mu\text{m}$  的聚丙烯薄膜作為密封劑層，得到如第 4 圖所示之基材層 11/第一接著劑層 12/金屬箔層 13/防腐蝕處理層 24/第二接著劑層 15/密封劑層 16 的層構成之積層體。

將所得之積層體在  $40^\circ\text{C}$  下熟成 5 日或 10 日，得到外裝材料。

### 【0160】 < 評價 >

(耐電解液性之評價)

由所得之各外裝材料片切出  $100\text{mm}\times 15\text{mm}$  大小的長方形狀，當作評價用之樣品，進行以下所示的耐電解液性之評價。表 2 中顯示結果。

於碳酸伸乙酯/碳酸二乙酯/碳酸二甲酯 = 1/1/1(質量比)之溶液中，以濃度成為 1M 之方式，添加  $\text{LiPF}_6$  而調製電解液，填充於 TEFLON(註冊商標)容器中。於其中置入樣品，密栓後在  $85^\circ\text{C}$  保管 4 小時。然後，自容器取出樣品，更在水中浸漬 2 小時。用以下之基準來評價浸漬後的樣品之剝離狀況。再者，將 5 日熟成所得之外裝材料的電解液性之評價為「○」或「◎」時當作合格。

◎(優)：積層強度為  $10\text{N}/15\text{mm}$  以上(十字頭速度為  $300\text{mm}/\text{分鐘}$ )。

○(良)：積層強度為  $5\text{N}/15\text{mm}$  以上且小於  $10\text{N}/15\text{mm}$ (十字頭速度為  $300\text{mm}/\text{分鐘}$ )。

△(不良)：積層強度小於  $5\text{N}/15\text{mm}$ (十字頭速度為  $300\text{mm}/$

分鐘)。

×(糟糕)：發生脫層，無法測定積層強度。

### 【0161】 (絕緣性之評價)

使用冷軋成型器，將所得之各外裝材料成型為 70×80mm 大小且深度 4mm 之袋狀。於所得之成型品的內部，收納 5g 在耐電解液性之評價所調製的電解液作為內容物，以未成型的外裝材料作為蓋子。將此成型品與未成型的外裝材料，以密封劑層相對向的方式疊合，進行熱封而密閉，得到成型樣品。又，於熱封之際，以鋁接引線的一端浸漬於電解液中且鋁接引線的另一端突出成型樣品之外的方式，配置鋁接引線(A1 接引線)與由酸改性聚烯烴薄膜所成的接引薄膜(tab film)，使此等介於成型品與未成型的外裝材料之間存在，進行密封。

用銼刀削掉所得之成型樣品的表面(外層部分)之一部分，故意地使由鋁箔所成的金屬箔層露出後，在此露出的金屬箔層與 A1 接引線上安裝電極端子，測定以 25V 施加外加電壓時的絕緣電阻值，用以下之基準來評價。

○(良)：絕緣電阻值為 100MΩ 以上(測定極限為 200MΩ)。

△(不良)：絕緣電阻值為 50MΩ 以上且小於 100MΩ。

×(糟糕)：絕緣電阻值小於 50MΩ。

### 【0162】 「實施例 Y2~Y4、比較例 Y1~Y4」

除了將用於防腐蝕處理層及第二接著劑層之形成的材料變更為如表 2 中所示以外，與實施例 Y1 同樣地製作外裝材料，進行評價。表 2 中顯示結果。

【0163】 [表 2]

	防腐蚀處理層		第二接 著劑層	熟成期間 (日)	耐電解液性		絕緣性	
					積層強度 (N/15mm)	評價	絕緣電阻值 (MΩ)	評價
實施例 Y1	A-1	B-1	C-1	10	14.1	◎	200(測定極限)	○
實施例 Y2	A-1	B-1	C-2	5	13.2	◎	200(測定極限)	○
實施例 Y3	A-1	B-1	C-3	10	13	◎	200(測定極限)	○
實施例 Y4	A-1	B-2	C-2	5	11.4	◎	200(測定極限)	○
比較例 Y1	A-1	-	C-1	10	11	◎	200(測定極限)	○
比較例 Y2	A-1	-	C-2	5	7.1	○	200(測定極限)	○
比較例 Y3	A-1	-	C-3	10	10.8	◎	200(測定極限)	○
比較例 Y4	A-1	B-2	C-1	5	7.1	○	200(測定極限)	○
				10	脫層	×	-	-
				5	脫層	×	-	-
				10	脫層	×	-	-
				5	脫層	×	-	-
				10	脫層	×	-	-
				5	脫層	×	-	-
				10	9.5	○	95	△
				5	4.2	△	95	△

- 15 第二接著劑層
- 16 密封劑層
- 24 防腐蝕處理層

I646717

## 發明摘要

※ 申請案號：103145630

※ 申請日：103/12/26

※IPC 分類：H01M 2/02 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01)

### 【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子電池用外裝材料

### 【中文】

本發明之鋰離子電池用外裝材料係由基材層、第一接著劑層、金屬箔層、單層構成或複數層構成的防腐蝕處理層、第二接著劑層及密封劑層依此順序積層之積層體所構成，前述防腐蝕處理層係至少設置在前述第二接著劑層側，包含稀土類元素氧化物、相對於 100 質量份的該稀土類元素氧化物而為 1~100 質量份的磷酸或磷酸鹽、與選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物，前述聚合物係至少含於與前述第二接著劑層接觸的層中，前述第二接著劑層包含與前述第二接著劑層接觸的層中所含有的前述聚合物有反應性之化合物。

### 【英文】

無。

**【代表圖】**

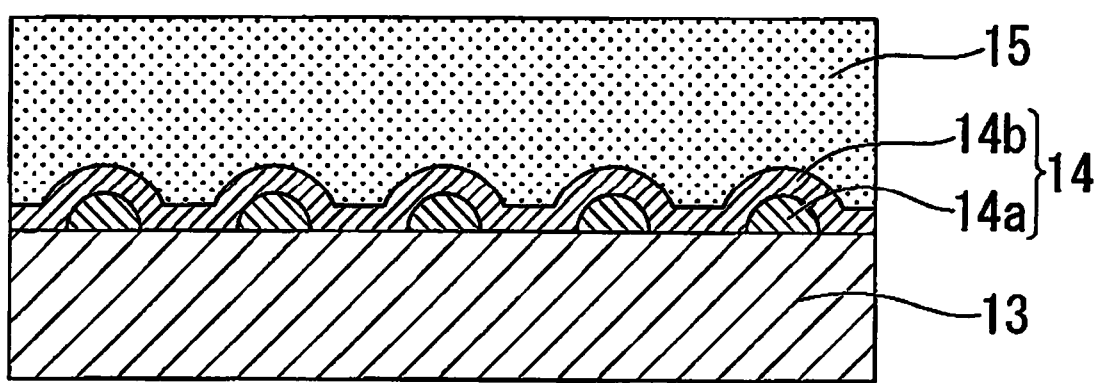
**【本案指定代表圖】：**無。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

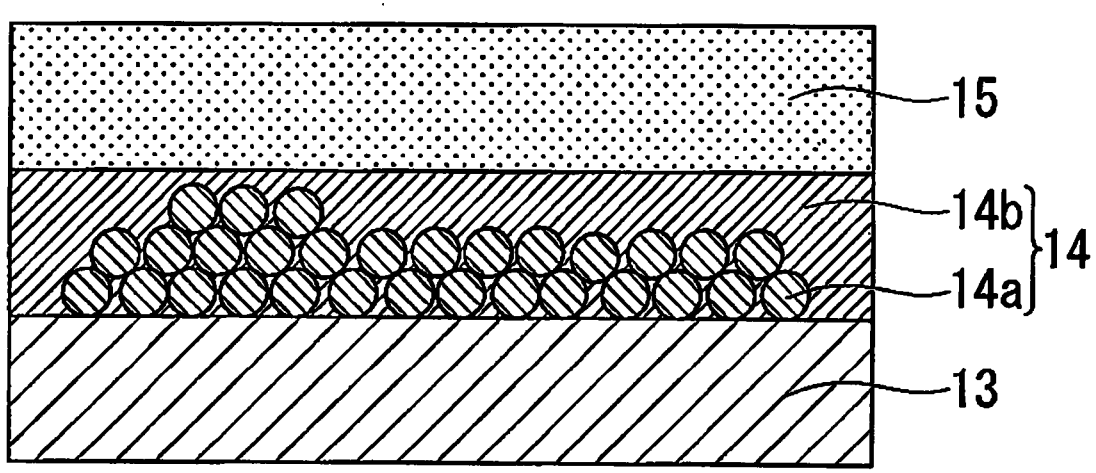
無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無。

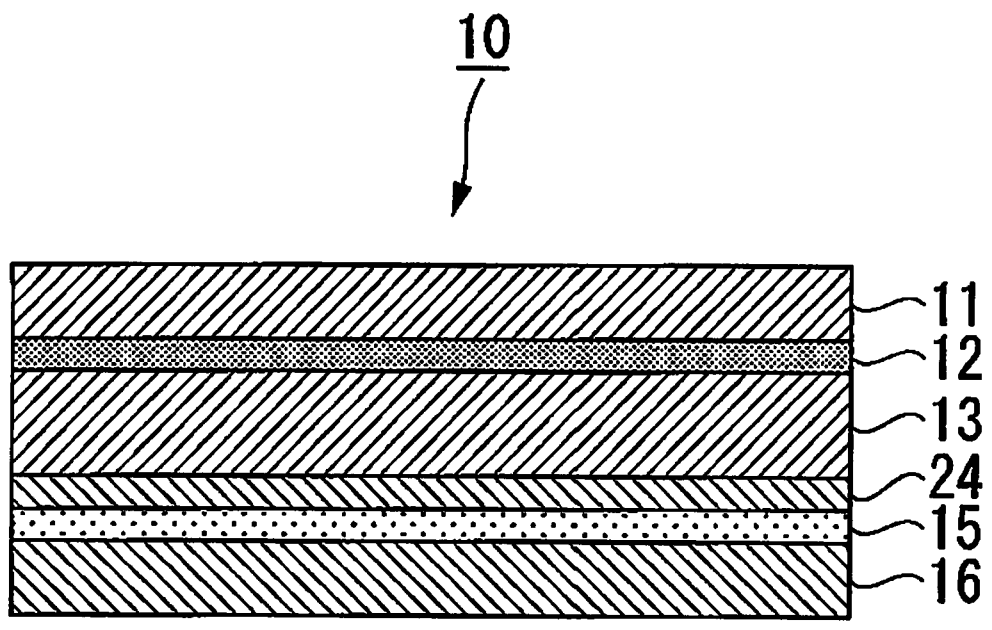


第2圖



第3圖





第4圖

陽離子性聚合物爲了具有交聯構造，係在可形成防蝕處理層 24 之際，使用陽離子性聚合物連同交聯劑。作爲形成具有交聯構造的陽離子性聚合物用之交聯劑，例如可舉出選自多官能異氰酸酯化合物、環氧丙基化合物、具有羧基的化合物、具有嘔啞啞基的化合物、具有碳化二醯亞胺基的化合物所組成之群組的至少 1 種化合物。

【0108】 作爲多官能異氰酸酯化合物，例如可舉出在第一接著劑層 12 之說明中先前所例示的二異氰酸酯類；使此等二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，使二異氰酸酯類與水反應而得之縮二脲體、三聚物的異三聚氰酸酯體等之聚異氰酸酯類；此等聚異氰酸酯類經醇類、內醯胺類、脲類等所封端化之封端聚異氰酸酯等。

作爲環氧丙基化合物，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作用而成之環氧化合物；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作用而成之環氧化合物；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作用而成之環氧化合物等。

作爲具有羧基的化合物，例如可舉出各種脂肪族或芳香族二羧酸等，進一步來說，亦可使用聚(甲基)丙烯酸或聚(甲基)丙烯酸的鹼(土類)金屬鹽。

24 之側的相反側之面)上，隔著第一接著劑層 12 貼合基材層 11 之方法，可採用乾式積層、無溶劑積層、濕式積層等之眾所周知的手法。於此等之中，較佳為使用乾式積層之手法。

作為形成第一接著劑層 12 之接著劑，較佳為在上述第一接著劑層 12 所說明的聚胺基甲酸酯系接著劑。

接著劑的乾式塗布量較佳為  $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ ，更佳為  $3 \sim 7 \text{ g/m}^2$ 。

於金屬箔層 13 的另一側之面上貼合基材層 11 後，為了促進接著，亦可在室溫  $\sim 100^\circ\text{C}$  之範圍內進行熟成(熟化)處理。

#### 【0137】 步驟(3)：

作為於金屬箔層 13 之防腐蝕處理層 24 側，隔著第二接著劑層 15 貼合密封劑層 16 之方法，可舉出濕式製程與乾式製程。

於濕式製程之情況，首先，將含有與陽離子性聚合物或陰離子性聚合物有反應性的化合物、視需要的酸改性聚烯烴樹脂等之接著劑的溶劑稀釋品或分散液，塗布在防腐蝕處理層 24 上。其次，在指定的溫度(接著劑包含酸改性聚烯烴樹脂時，為其熔點以上之溫度)使溶劑揮發後，藉由乾式積層法等貼合密封劑層 16，或使溶劑揮發後，更在聚合物的熔點以上之溫度加熱而使熔融軟化，進行烘烤。然後，藉由熱積層法等之熱處理來積層密封劑層 16，得到外裝材料 10。

作為塗布方法，可舉出在處理層(a)~(c)之形成方法

【0164】 如由表 2 可明白得知，實施例 Y1~Y4 所得之外裝材料係耐電解液性及絕緣性優異。

另一方面，防腐蝕處理層不含陽離子性聚合物或陰離子性聚合物的比較例 Y1~Y3 所得之外裝材料，係發生脫層，耐電解液性差。又，比較例 Y1~Y3 所得之外裝材料由於發生脫層，不實施絕緣性之評價。

防腐蝕處理層含有陰離子性聚合物，且第二接著劑層含有與陽離子性聚合物有反應性的化合物之比較例 Y4 所得之外裝材料，若熟成日數短則得不到充分的積層強度，耐電解性差。又，比較例 Y4 所得之外裝材料雖然顯示可作為民生用電池使用之絕緣電阻值，但與實施例 Y1~Y4 所得之外裝材料相比，絕緣性差。

[產業上的利用可能性]

【0165】 依照本發明，得到即使短的熟成時間也可展現高的積層強度，耐電解液性優異，而且即使進行冷軋成型也可確保絕緣性之鋰離子電池用外裝材料。

【符號說明】

【0166】

- 10 鋰離子電池用外裝材料
- 11 基材層
- 12 第一接著劑層
- 13 金屬箔層
- 14 防腐蝕處理層
- 14a 第一防腐蝕處理層
- 14b 第二防腐蝕處理層

## 申請專利範圍

1. 一種鋰離子電池用外裝材料，其係由基材層、第一接著劑層、金屬箔層、單層構成或複數層構成的防腐蝕處理層、第二接著劑層及密封劑層依此順序積層之積層體所構成，

該防腐蝕處理層係至少設置在該第二接著劑層側，包含稀土類元素氧化物、相對於 100 質量份的該稀土類元素氧化物而為 1~100 質量份的磷酸或磷酸鹽、與選自陽離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物，該聚合物係至少含於與該第二接著劑層接觸的層中，

該第二接著劑層包含與該第二接著劑層接觸的層中所含有的該聚合物有反應性之化合物，

該防腐蝕處理層係在與該第二接著劑層接觸的層中包含陰離子性聚合物，

該第二接著劑層中所包含之與陰離子性聚合物有反應性之化合物，係選自環氧丙基化合物、具有咪唑啉基的化合物、碳化二醯亞胺化合物所組成之群組的至少 1 種。

2. 一種鋰離子電池用外裝材料，其係由基材層、第一接著劑層、金屬箔層、單層構成或複數層構成的防腐蝕處理層、第二接著劑層及密封劑層依此順序積層之積層體所構成，

該防腐蝕處理層係至少設置在該第二接著劑層側，於至少與該第二接著劑層接觸的層中包含選自陽

離子性聚合物及陰離子性聚合物所組成之群組的至少 1 種聚合物，而且該防腐蝕處理層係形成於對該金屬箔層施予選自脫脂處理、熱水轉化處理、陽極氧化處理、化成處理所組成之群組的至少 1 種處理之後，

該第二接著劑層包含與該第二接著劑層接觸的層中所含有的該聚合物有反應性之化合物。

3. 如請求項 1 或 2 之鋰離子電池用外裝材料，其中該防腐蝕處理層係在與該第二接著劑層接觸的層中包含陽離子性聚合物，

該第二接著劑層中所包含之與陽離子性聚合物有反應性之化合物，係選自多官能異氰酸酯化合物、環氧丙基化合物、具有羧基的化合物、具有嘔啞啉基的化合物所組成之群組的至少 1 種。

4. 如請求項 3 之鋰離子電池用外裝材料，其中該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的至少 1 種。

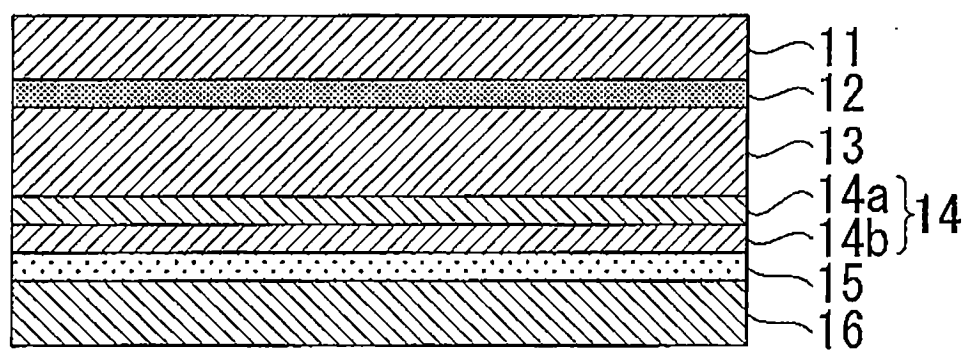
5. 如請求項 2 之鋰離子電池用外裝材料，其中該防腐蝕處理層係在與該第二接著劑層接觸的層中包含陰離子性聚合物，

該第二接著劑層中所包含之與陰離子性聚合物有反應性之化合物，係選自環氧丙基化合物、具有嘔啞啉基的化合物、碳化二醯亞胺化合物所組成之群組的至少 1 種。

6. 如請求項 1 或 5 之鋰離子電池用外裝材料，其中該陰離子性聚合物係具有羧基的聚合物，該聚合物係聚(甲基)丙烯酸或其鹽、或將含有(甲基)丙烯酸或其鹽的單體混合物共聚合而成的共聚物。
7. 如請求項 1 或 2 之鋰離子電池用外裝材料，其中該第二接著劑層進一步包含酸改性聚烯烴樹脂。
8. 如請求項 1 之鋰離子電池用外裝材料，其中該稀土類元素氧化物係氧化鈾。
9. 如請求項 1 或 2 之鋰離子電池用外裝材料，其中於該第一接著劑層與該金屬箔層之間，設有單層構成或複數層構成的該防腐蝕處理層。

圖式

10  
↓



第1圖