



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0118867
 (43) 공개일자 2013년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/02 (2006.01) *B32B 15/085* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7009149
 (22) 출원일자(국제) 2011년10월14일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년04월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/073629
 (87) 국제공개번호 WO 2012/050182
 국제공개일자 2012년04월19일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-231560 2010년10월14일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)

(71) 출원인
도관 인사츠 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1코
 (72) 발명자
스즈마, 마사요시
 일본 110-8560 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5-1
도관 인사츠 가부시킴가이샤 내
지쿠마루, 다카시
 일본 110-8560 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5-1
도관 인사츠 가부시킴가이샤 내
에찌젠, 히데노리
 일본 110-8560 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5-1
도관 인사츠 가부시킴가이샤 내
 (74) 대리인
박충범, 장수길

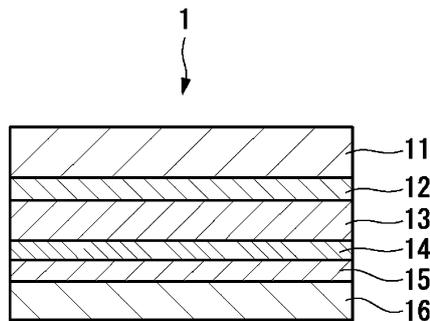
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이온 전지용 외장재**

(57) 요약

기재층과, 상기 기재층의 한쪽 면에, 순차 적층된 접착제층과, 부식 방지 처리층을 형성한 알루미늄박층과, 접착성 수지층을 구비하는 리튬 이온 전지용 외장재로서, 상기 접착성 수지층이, 산변성 폴리올레핀 수지와, 상기 산변성 폴리올레핀 수지 중에 분산상 크기 1nm 이상 1 μ m 미만에서 분산되는 상용계의 엘라스토머를 포함한다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

JP-P-2011-064269	2011년03월23일	일본(JP)
JP-P-2011-086235	2011년04월08일	일본(JP)
JP-P-2011-158848	2011년07월20일	일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

기재층과, 상기 기재층의 한쪽 면에, 순차 적층된 접착제층과, 부식 방지 처리층을 형성한 알루미늄박층과, 접착성 수지층을 구비하는 리튬 이온 전지용 외장재로서,

상기 접착성 수지층이, 산변성(酸變性) 폴리올레핀 수지와, 상기 산변성 폴리올레핀 수지 중에 분산상 크기 1nm 이상 1 μ m 미만으로 분산되는 상용계(相溶系)의 엘라스토머를 포함하는 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 접착성 수지층이, 상기 산변성 폴리올레핀 수지 중에 분산상 크기 1 μ m 이상 1000 μ m 미만으로 분산되는 비상용계의 엘라스토머를 포함하는 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 접착성 수지층의 100질량%에 대해서, 상기 상용계의 엘라스토머의 함유량이 1 내지 50질량%인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 접착성 수지층과, 상기 접착성 수지층의 상기 기재층의 반대측에 형성된 실란트층으로 이루어지는 열 가소성 수지층의 열 처리 후 복굴절률의 절대값이 0.002 이하이고, 또한 결정화도가 60% 이하인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 접착성 수지층의, JIS-C2110에서 규정되어 있는 「고체 전기 절연 재료의 절연 내력의 시험 방법」으로 측정된 내전압이 0.04kV/ μ m 이상인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 접착성 수지층과, 상기 접착성 수지층의 반대측에 형성된 실란트층의 적층 부분이, 하기 조건 (1) 및 (2)를 만족시키는 리튬 이온 전지용 외장재.

(1) 시차 주사 열량 측정에 있어서의 용해 열량 ΔH 가 15 내지 80J/g이고, 또한 용해 온도 T_m 이 130 내지 170 $^{\circ}$ C이고,

(2) 상기 실란트층과 상기 접착성 수지층의 적층 부분의 용해 온도 T_m 보다도 30 $^{\circ}$ C 높은 온도에 있어서의 전단 속도 1×10^{-2} /초에서의 용융 점도 η 가 1000 내지 7000Pa \cdot s이다.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재층과, 상기 접착제층과, 상기 알루미늄층과, 상기 접착성 수지층을, 순차 적층하여 이루어지는 알루미늄 라미네이트재의 15mm 폭의 시험편을 150% 연신시켰을 때의, 상기 알루미늄 라미네이트재의 상기 접착성 수지층측의 연신 전후의 명도차 ΔL^* 가 25 이하이고, 연신 전의 명도를 L^*1 로 하고, 연신 후의 명도를 L^*2 로 하였을 때에, 상기 명도차 $\Delta L^*=L^*2-L^*1$ 인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산변성 폴리올레핀 수지는, 불포화 카르복실산과, 불포화 카르복실산의 산무수물과, 불포화 카르복실산의 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 불포화 카르복실산 유도체 성분으로 그래프트 변성한 수지인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 상용계의 엘라스토머가, 스티렌계 열 가소성 엘라스토머와, 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머와, 프로필렌- α -올레핀 공중합체 엘라스토머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 분산상 크기 1 내지 200nm로 분산되어 있는 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 접착성 수지층과의 반대측에 형성된 실란트층이 폴리올레핀계 수지로 이루어지고,

상기 폴리올레핀계 수지 및 상기 산변성 폴리올레핀계 수지가, 랜덤 폴리프로필렌과, 호모 폴리프로필렌과, 블록 폴리프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산변성 폴리올레핀계 수지가, 무수말레산 변성 폴리올레핀계 수지인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 접착성 수지층 중에, 스티렌계 엘라스토머 및 올레핀계 엘라스토머 중 적어도 한쪽이, 나노미터 크기로 분산되어 있는 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재층이 이축(二軸) 연신(延伸) 폴리에스테르 필름 및 이축 연신 폴리아미드 필름 중 적어도 한쪽을 갖는 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재층의 상기 알루미늄박층이 적층되는 면과의 반대측의 표면에 보호층을 갖는 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재층과 상기 알루미늄박층 사이에 성형 향상층을 갖는 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 16

제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알루미늄 라미네이트재의 접착성 수지층층을 내층으로서, 상기 내층의 측면끼리를 히트 시일하였을 때의 히트 시일 강도가, 100℃ 분위기 하에서, 30N/15mm 이상인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알루미늄층의 상기 접착성 수지층과 접하는 측에, 상기 부식 방지 처리층이 형성되어 있는 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 상용계의 엘라스토머가, 결정성 폴리올레핀 세그먼트와 비정질성 폴리올레핀 세그먼트로 구성되는, 마이크로상 분리 구조를 갖는 폴리올레핀계 엘라스토머이고, 그 함유량이 5 내지 50중량%인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 19

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 상용계의 엘라스토머가, 스티렌계 엘라스토머 또는 수소 첨가 스티렌계 엘라스토머이고, 그 함유량이 5 내지 30중량%인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 20

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산변성 폴리올레핀 수지가, 산변성 폴리프로필렌이고,
 상기 상용계의 엘라스토머가 프로필렌계 엘라스토머인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산변성 폴리올레핀 수지가, 산변성 폴리프로필렌이고, 스티렌과 부타디엔으로 이루어지는 블록 공중합체의 수소 첨가물, 스티렌과 이소프렌으로 이루어지는 블록 공중합체의 수소 첨가물인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산변성 폴리올레핀 수지에, 분산상 크기 1 내지 50 μ m의 비상용계의 폴리올레핀계 엘라스토머 성분이 포함되어 있는 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 부식 방지 처리층 중에, 상기 산변성 폴리올레핀 수지에 그래프트 변성된 불포화 카르복실산 유도체 성분과 반응할 수 있는 관능기(官能基)를 갖는 폴리머 x가 함유되어 있는 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 폴리머 x가 양이온성 폴리머인 리튬 이온 전지용 외장재.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 양이온성 폴리머가, 폴리에틸렌이민과, 폴리에틸렌이민과 카르복실산을 갖는 폴리머로 이루어지는 이온 교환자 착체(錯體)와, 아크릴 주골격에 1급 아민을 그래프트시킨 1급 아민 그래프트 아크릴 수지와, 폴리알릴아민

혹은 그의 유도체와, 아미노페놀로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 리튬 이온 전지용 외장재.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 리튬 이온 전지용 외장재에 관한 것이다.
- [0002] 본원은, 2010년 10월 14일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2010-231560호, 2011년 3월 23일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2011-064269호, 2011년 4월 8일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2011-086235호, 2011년 7월 20일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2011-158848호에 기초하여 우선권을 주장하고, 이들의 내용을 여기에 원용한다.

배경기술

- [0003] 리튬 이온 전지는, 박형화, 경량화, 소형화를 실현할 수 있으므로, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 등의 휴대 단말 기기, 비디오 카메라, 위성 등의 전지로서 널리 사용되고 있다. 또한, 하이브리드 자동차나 전기 자동차로 대표되는 수송용 기기에서의 응용 개발도 활발히 되고 있다. 리튬 이온 전지에는, 지금까지의 특징을 살리면서, 대용량화, 저가격화 등의 성능이 요구되고 있다.
- [0004] 전지셀, 전해액 등을 수용하는 리튬 이온 전지용 외장재(이하, 단순히 「외장재」라고 하는 경우가 있음)로서는, 종래, 금속제의 캔이 사용되고 있었다. 그러나, 경량이며, 방열성이 높고, 전지의 형상을 자유롭게 선택할 수 있다는 이점으로부터, 다층 라미네이트 필름이 외장재로서 사용되고 있다. 다층 라미네이트 필름으로서, 예를 들면, 기재(내열성 기재)층/제1 접착제층/알루미늄박층/부식 방지 처리층/제2 접착제층/실란트(열융착성 필름)층과 같은 구성을 들 수 있다. 다층 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장재를, 주머니 형상으로 하거나, 냉간 성형에 의해 디프드로잉 가공을 실시하여 디프드로잉 성형품으로서, 그 내부에 정극/세퍼레이터/부극으로 이루어지는 전지셀 및 전해액을 충전하여 열 밀봉함으로써, 리튬 이온 전지가 형성된다. 특히, 디프드로잉 성형품은, 드로잉 깊이를 깊게 할수록, 전기 용량을 크게 할 수 있기 때문에, 널리 사용되고 있다.
- [0005] 리튬 이온 전지의 전해액은, 탄산 프로필렌, 탄산 에틸렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 탄산 에틸메틸 등의 비프로톤성의 용매와, 전해질로 구성된다. 전해질인 염으로서, LiPF₆, LiBF₄ 등의 리튬염이 이용된다. 상기 리튬염은, 수분에 의한 가수 분해 반응에 의해 불산을 발생하므로, 전지셀의 금속면의 부식이나 다층 라미네이트 필름의 각 층간의 라미네이트 강도의 저하를 야기하는 경우가 있다. 그 때문에, 외장재의 다층 라미네이트 필름에는 알루미늄박층이 형성되어, 외장재의 외측으로부터 전지 내에 수분이 침입하는 것을 방지하고 있다.
- [0006] 또한, 다층 라미네이트 필름으로 이루어지는 외장재는, 알루미늄박층과 실란트층을 접착하는 접착제층의 종류에 따라서 크게 2종류로 분류된다. 즉, 드라이 라미네이트용의 접착제를 사용하는 드라이 라미네이트 구성과, 예를 들면 산변성 폴리올레핀계 수지 등과 같은 열 가소성 재료인 접착성 수지를 사용하는 열 라미네이트 구성(특허문헌 1)으로 분류된다. 드라이 라미네이트 구성의 외장재는, 성형성, 저가격이 요구되는 포터블 기기 등의 민생 용도에 널리 사용되고 있다. 드라이 라미네이트 구성으로 사용하는 접착제는, 에스테르기나 우레탄기 등, 가수 분해로의 내성이 충분하지 않은(가수 분해성이 높은) 결합부를 갖고 있다. 그 때문에, 보다 높은 신뢰성이 요구되는 용도에는, 열 라미네이트 구성의 외장재가 사용된다. 즉, 열 라미네이트 구성의 외장재는, 보다 높은 신뢰성이 요구되는 전기 자동차, 위성, 잠수함, 전동 자전거 등의 대형 용도에 널리 사용되고 있다.
- [0007] 구체적으로는, 전기 자동차(EV), 하이브리드형 전기 자동차(HEV) 등의 자동차 분야, 태양 전지나 풍력 발전 등으로 제조한 전력을 축전하는 전기 이중층 캐패시터(EDLC)나, 이차 전지와 캐패시터의 쌍방의 특성을 갖는 리튬 이온 캐패시터(LIC) 등의 축전 분야 등, 대형 이차 전지/캐패시터 시장에 있어서는, 전지의 성능은 당연하지만, 보다 우수한 장기간 안정성(10 내지 30년)이 요구된다. 그 때문에, 이와 같은 용도로서는 열 라미네이트 구성의 외장재가 사용된다.
- [0008] 상기 자동차 분야나 축전 분야에서 사용하는 리튬 이온 전지는, 특히 큰 전기 용량이 요구되므로, 다층 라미네이트 필름의 드로잉 깊이를 특히 크게 할 필요가 있어, 우수한 디프드로잉 성형성이 요구된다. 디프드로잉 성형성을 향상시킨 외장재로서는, 특정한 물성값을 갖는 필름 기재를 외층의 기재로서 사용한 외장재가 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 2, 3). 그러나, 이와 같은 외장재를 사용해도, 디프드로잉 성형품의 드로잉 깊이를 깊게 한 경우, 전지 내의 전극과 알루미늄박층의 절연이 불충분하게 되는 경우가 있다.

- [0009] 이하, 도 3에 예시한 외장재(110)에 기초하여 구체적으로 설명한다. 외장재(110)는 기재층/접착제층/알루미늄박층/부식 방지 처리층/접착성 수지층/실란트층이 적층된 외장재이다. 도 3에서는, 편의상, 기재층/접착제층/알루미늄박층/부식 방지 처리층의 제1 적층 부분(111)과, 접착성 수지층/실란트층의 제2 적층 부분(112)의 2층으로 도시하였다. 이 외장재(110)의 디프드로잉 성형은 실란트층측을 내측으로 하여 행해져, 오목부(113)가 형성된다. 이 때, 특히 오목부(113)의 구석부 근방의 영역 a에 있어서 외장재(110)가 연장되어 두께가 얇아진다. 그 때문에, 제2 적층 부분(112)의 접착성 수지층과 실란트층의 두께가 매우 얇아져, 전지를 형성하였을 때, 제1 적층 부분(111)에 있어서의 알루미늄박층과 전지 내의 전극과의 절연이 불충분하게 되는 경우가 있다.
- [0010] 또한, 상기 자동차 분야나 축전 분야에서 사용하는 리튬 이온 전지는, 고전류로 방전시키기 위해, 전극과, 전력을 취출하기 위해 전지 밖으로 도출되는 전극탭이 매우 크다. 그 때문에, 외장재(110)를 디프드로잉 성형한 디프드로잉 성형품을 사용한 리튬 이온 전지로서는, 도 4에 도시하는 바와 같이, 그 전지의 주연부에 있어서의 외장재(110)와 전극탭(120)의 접착 부분에 있어서, 히트 시일에 의한 접착시, 전극탭(120)의 근방 부분의 접착성 수지층과 실란트층이 열 유동하여 얇아지기 쉬워, 전극탭(120)과, 외장재(110) 중 알루미늄박층과의 절연이 불충분하게 되는 경우가 있다.
- [0011] 한편, 리튬 이온 전지의 주연부에 있어서, 디프드로잉 성형한 외장재끼리가 히트 시일되어 열 밀봉된 부분에서는, 그 시일 단부면(114)(도 4)에 있어서의 접착성 수지층과 실란트층으로부터 수분이 전지 내에 침입하기 쉽다. 그 때문에, 리튬염의 가수 분해를 막아 장기간 신뢰성을 향상시키기 위해서는, 접착성 수지층과 실란트층을 얇게 하여, 시일 단부면(114)의 방습성을 향상시키는 것이 요구된다. 그러나, 방습성을 향상시키기 위해 접착성 수지층이나 실란트층을 얇게 하면, 상술한 바와 같이 전기 절연성이 저하된다. 그 때문에, 시일 단부면(114)의 방습성과, 외장재의 알루미늄박층과 전극 및 전극탭의 전기 절연성을 양립하는 것은 곤란하다.
- [0012] 또한, 외장재로서는, 예를 들면, 기재층/접착제층/알루미늄박층/부식 방지 처리층/접착성 수지층이 적층된 외장재, 즉 알루미늄박층의 접착성 수지층을 형성한 측에 실란트층을 형성하지 않는 외장재도 알려져 있다. 이 경우, 도 5에 도시하는 바와 같이, 실란트층을 갖지 않는, 최내층이 접착성 수지층의 외장재(110A)를 디프드로잉 성형하여 리튬 이온 전지를 형성하기 위해서는, 전지의 주연부에 있어서의 외장재(110A)와 전극탭(120)의 접착을, 금속 접착성을 갖는 필름(130)을 통해서 행한다. 이와 같은, 실란트층을 갖지 않는 외장재의 경우도, 상술한 외장재(110)의 경우와 마찬가지로의 문제가 생긴다.
- [0013] 다층 라미네이트 필름이 이용된(라미네이트형) 외장재를 사용한 리튬 이온 전지의 형태로서는, 정극, 세퍼레이터, 부극, 전해액과 리드 및 탭 실란트로 구성되는 탭 등의 전지 내용물을 밀봉하는 형태로서, 이하의 2종의 포장 형태가 제안되어 있다.
- [0014] (i) 외장재를 이용하여 파우치를 형성하고 전지 내용물을 수납하는 파우치 타입.
- [0015] (ii) 외장재를 냉간 성형하여 오목부를 형성하고, 형성한 오목부에 전지 내용물을 수납하는 엠보싱 타입.
- [0016] 엠보싱 타입의 포장 형태에서는, 전지 내용물을 보다 효율적으로 내포하기 위해, 접합시키는 외장재의 양측에 오목부를 형성하고, 수납 부피를 증가시켜 전지 용량을 증가시키는 형태도 채용되어 있다. 예를 들면, 도 11에 도시하는 바와 같이, 냉간 성형에 의해 형성한 오목부(111a)를 갖는 2매의 외장재(110a)의 오목부(111a) 내에, 정극, 세퍼레이터, 부극, 전해액을 수납하고, 리드(121a) 및 탭 실란트(122a)로 이루어지는 탭(120a)을 끼워 넣도록 히트 시일함으로써, 히트 시일부(112a)를 형성하여 밀봉한 리튬 이온 전지(101a)를 들 수 있다.
- [0017] 상기 (i), (ii)의 형태에서는, 도 11에 예시한 리튬 이온 전지(101a)와 같이, 외장재(110a)의 실란트층을 서로 마주 대하고, 탭(120a)을 끼워 넣은 상태에서 외장재(110a)의 단부를 히트 시일함으로써 밀봉이 행해진다. 히트 시일은, 온도, 압력, 시간의 3조건으로 제어된다. 일반적으로 고온에서 히트 시일하면, 시일 시간을 단축할 수 있지만, 온도가 너무 높으면 수지의 열화 등의 문제점이 발생하는 것이 상정된다. 압력이 너무 낮으면, 용착되는 수지의 뒤얽힘이 적어져, 계면 박리가 생기기 쉬워, 박리 강도가 저하된다. 압력이 너무 높으면, 히트 시일부(112a)가 박막화되어 박리 강도가 저하된다. 덧붙여, 히트 시일부(112a)로부터 압출된 수지에 의해 수지 저류가 형성되어, 히트 시일부(112a)의 주변에 왜곡이 발생하고, 왜곡이 발생한 부분에 국소적으로 하중이 가해지기 쉬워, 박리 강도가 저하되거나, 실란트층간 이외에서 박리가 발생하기 쉬워진다. 또한, 단시간에서의 히트 시일은, 작업성, 비용면에서 유리하지만, 충분한 밀봉성을 고려하면, 일정 시간 이상의 히트 시일이 필요하다.
- [0018] 한편, 리튬 이온 전지(101a)에서 일반적으로 사용되는 LiPF_6 등의 전해질은, 가수 분해에 의해 불산을 발생하여 전지 특성의 열화를 야기하므로, 히트 시일 후의 시일 단부면(113a)으로부터의 수분 투과량을 작게 할 필요가

있다. 시일 단부면(113a)으로부터의 수분 투과성에는, 외장재(110a)의 히트 시일부(112a)의 물성이 크게 영향을 준다. 외장재(110a)의 히트 시일부(112a)의 막 두께를 얇게 하면, 시일 단부면(113a)으로부터의 수분 투과량을 감소할 수 있다. 그러나, 외장재(110a)의 히트 시일부(112a)의 물성은, 탭(120a)의 리드(121a)와 외장재(110a)의 알루미늄박과의 절연성에도 크게 영향을 준다. 즉, 히트 시일부(112a)의 막 두께를 얇게 하면, 외장재(110a)의 알루미늄박층과 탭(120a) 사이의 거리가 근접하므로, 알루미늄박층과 탭(120a)의 절연성의 확보가 곤란하게 된다. 또한, 수지 저류의 발생에 의해서, 히트 시일부(112a) 주변의 실란트층의 계면에 왜곡이 발생하여 박리 강도가 저하될 우려도 있다.

[0019] 수분 투과량을 감소시키는 방법으로서, 연신에 의해서 실란트층 등의 분자 배향을 촉진함으로써, 배리어성을 향상시키는 방법이 알려져 있다. 그러나, 연신시키는 방법은, 히트 시일 특성의 저하, 성형성의 저하 등의 문제가 생긴다.

[0020] 또한, 특허문헌 4에는, 시일 단부면으로부터의 수분 투과량을 저감하고, 불산에 의한 알루미늄박층의 부식을 방지하는 외장재로서, 알루미늄박층과 실란트층간에 형성하는 열 가소성 수지로 이루어지는 접착성 수지층 내에, 카르복실산 금속염, 금속 산화물이나, 히드로탈사이트류, 황산 마그네슘 등의 무기물질을 분산시킨 외장재가 개시되어 있다. 이 외장재로서는, 분산시킨 물질이 시일 단부면으로부터 침입해 온 수분을 흡수하거나, 불산을 포착하는 등의 효과가 얻어진다.

[0021] 그러나, 특허문헌 4의 외장재는, 일시적인 효과는 기대할 수 있지만, 장기간에 걸쳐 효과를 지속시키는 것은 곤란하고, 드라이 환경 하에서의 보관이 필요하게 되는 등의 문제도 생각된다. 또한, 충분한 효과를 얻기 위해서는 상기 물질을 일정량 이상 분산시킬 필요가 있으므로, 외장재의 두께를 100 μ m 이하로 하는 것이 곤란해진다. 또한, 분산시킨 물질에 의해서 열 가소성 수지의 결정화가 저해되는 등의 영향으로, 수분 투과량이 증대될 우려도 있다.

[0022] 또한, 리튬 이온 전지란, 리튬 이차 전지라고도 불리며, 전해질에는 고체 고분자, 겔상 고분자, 액체 등으로 이루어지고, 리튬 이온이 이동함으로써 기전력이 발생하는 전지이고, 정극, 부극 활성 물질이 고분자 폴리머로 이루어지는 것을 포함한다.

[0023] 최근, 퍼스널 컴퓨터나 휴대 전화 등의 휴대 단말 기기 등에 이용되는 전지로서, 박형화, 경량화, 소형화가 가능한 리튬 이온 전지가 한창 시장에 나오고 있어 친밀한 존재가 되고 있다. 또한 특히 최근은, 하이브리드 자동차나 전기 자동차로 대표되는 수송용 기기에의 개발이 활발히 되고 있어, 지금까지의 특징을 살리면서 대형화, 대용량화, 저가격화 등의 성능이 요구되도록 되어 오고 있다.

[0024] 리튬 이온 전지의 전해액은, 탄산 프로필렌, 탄산 에틸렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 탄산 에틸메틸 등의 비프로톤성의 용매와 전해질로 구성된다. 또한, 전해질인 리튬염으로서 LiPF₆, LiBF₄ 등의 염이 이용된다. 그러나, 이들 리튬염은 수분과의 가수 분해 반응에 의해 불산을 발생하므로, 금속면의 부식이나 다층 필름의 각 층간의 라미네이트 강도의 저하를 야기하는 경우가 있었다. 그 때문에, 수분 침입 방지의 목적으로 다층 필름의 일부에 알루미늄박을 이용함으로써 다층 라미네이트 필름의 표면으로부터의 수분 침입을 차단하고 있다.

[0025] 이와 같은 다층 라미네이트 필름은, 일반적으로 알루미늄박층의 제1면(한쪽 면)에 접착제층을 개재하여 실란트층을 적층하고, 제2면(다른 쪽 면)에 접착제층을 개재하여 기재층을 적층하는 구성이다. 접착제층으로서, 드라이 라미네이트용 접착성 수지층으로 이루어지는 드라이 라미네이트 구성과, 열 가소성 재료로 이루어지는 열 라미네이트 구성의 2종류로 크게 분류된다. 드라이 라미네이트용의 접착제는 에스테르기나 우레탄기 등 가수 분해성이 높은 결합부를 가지므로, 불산에 의한 가수 분해 반응이 발생하기 쉽다. 따라서 높은 신뢰성이 요구되는 용도에는, 열 라미네이트 구성이 이용된다.

[0026] 또한 최근, 전기 자동차(EV)나 하이브리드형 전기 자동차(HEV)와 같이, 이차 전지만, 혹은 가솔린과 이차 전지의 병용에 의한 자동차의 개발을 행한다고 하는 자동차업계, 혹은 태양 전지나 풍력 발전 등으로 제조한 전력을 축전하기 위한 전기 이중층 캐패시터(EDLC)나 이차 전지와 캐패시터의 쌍방의 특성을 갖는 리튬 이온 캐패시터(LIC) 등의 개발을 행한다고 하는 축전업계, 등의 대형 이차 전지/캐패시터 시장에 있어서는, 전지의 성능은 당연하지만, 보다 안전성이나 장기간 안정성(10 내지 30년)이 요구되는 용도에 대해서는, 상술한 높은 신뢰를 확보하는 것이 가능한 열 라미네이트 구성이 이용된다.

[0027] 이와 같은 차량 탑재 용도 또는 축전 용도에 이용하는 리튬 전지로서는, 그 전기 용량을 업시킬 필요성으로부터, 다층 라미네이트 필름에는, 보다 디프드로잉 성형성이 요구된다. 또한, 차량 탑재 용도가 되면, 고온지에서 사용되는 것이 상정되고, 나아가서는 엔진 주위에 전지를 설치하는 것을 고려하면, 상당한 고온

영역에 있어서의 내열성도 요구된다.

[0028] 이와 같은 배경 중에서, 다층 라미네이트 필름에 있어서의 성능 과제의 하나로 드로잉 성형 깊이가 있다. 상술한 바와 같이, 리튬 전지 외장재로서는 드로잉 깊이가 전기 용량적에 있어서 매우 중요하다. 그러나, 그 반면, 디프드로잉 성형품은 도 13에 도시하는 바와 같이, 성형 코너부 D에서 원래의 두께로부터 꽤 얇아져 있는 상태이다. 이 경우, 성형 코너부 D에서는, 내층의 실란트층이 연신에 의해 왜곡이 가해져 있는 것을 의미하고, 성형 부위를 따라서 혼탁되는 현상, 백화가 발생할 경우가 있다. 이것은, 실란트층이나 접착성 수지에 이용되는 무수말레산 변성 폴리올레핀 수지의 결정화와, 디프드로잉 성형에 의한 왜곡의 영향으로, 결정부와 비결정부의 계면 등에 마이크로 균열이 발생하고, 그것이 광의 산란에 의해 하얗게 보이는 현상이며, 보이드 크레이즈(void craze) 현상이라고 불리어지고 있다. 이 백화 현상도 또한 알루미늄박과의 절연성이 염려되는 요인 중 하나로 된다.

[0029] 특히, 열 라미네이트 구성에 있어서의 다층 라미네이트 필름의 내층측에서, 일반적으로 열 라미네이트 구성으로 이용하는 알루미늄박에 접하는 필름층으로서, 무수말레산에 의해 그래프트 변성된 산변성 폴리올레핀계 수지를 이용하는 케이스가 많다. 무수말레산에 의해 그래프트 변성된 산변성 폴리올레핀 수지는, 특히 금속박과의 접착에 대해서는, 무수말레산의 관능기를 이용한 화학적 접착에다가, 그 알루미늄박과 무수말레산에 의해 그래프트 변성된 폴리올레핀계 수지의 계면에서 박리된 경우에 생기는 응력을 완화시키므로, 비상용계의 엘라스토머를 배합하여, 물리적 접착의 개선을 실시하고 있다. 이 무수말레산에 의해 그래프트 변성된 폴리올레핀에 분산되는 비상용계 엘라스토머가 μm 오더로 분산된 해도(海島) 구조를 형성하고, 명료한 계면이 형성되어 있기 때문에(도 14), 특히 디프드로잉 성형시에서의 왜곡에 의해서, 이 계면에 마이크로 균열이 발생하여, 백화 현상으로 이어진다.

[0030] 또 하나의 과제로서는, 상술한 내열성의 향상도 예로 들 수 있다. 여기서 말하는 내열성이란, 다층 라미네이트 필름에 있어서의 히트 시일 강도의 것을 예로 들 수 있다. 일반적으로, 리튬 전지의 경우는 충방전 사이클을 반복하거나, 혹은 작업 환경 온도 및 습도에 있어서 전해액이 열화되어, 분해 가스 성분이 발생한다. 이 때, 발생한 가스에 의한 내압의 상승을 수반하게 되어, 다층 라미네이트 필름에 있어서의 히트 시일부의 히트 시일 강도(밀봉 강도)가 요구된다. 단, 다층 라미네이트 필름 타입의 리튬 이온 전지용 외장재는, 고온 분위기 하에서 전해액의 열화에 수반하는 가스의 발생으로 내압이 상승한 경우에, 고온 분위기 하에 보관된 리튬 이온 전지용 외장재의 라미네이트 강도가 저하되고, 그 강도 저하를 이용하여 내압 상승에 수반하는 가스 배출 기구를 갖는 것도 특징으로서 예로 들어져 있다. 따라서, 일률적으로 고온 분위기 하의 라미네이트 강도의 저하가 염려 항목이라고는 말할 수 없지만, 상술한 차량 탑재 용도에 놓여지는 환경은, 일반적인 민생 용도와는 달리, 상당히 가혹한 환경에 놓여진 상태에서 전지로서 작동할 필요가 있기 때문에, 민생 용도보다도 내열성이 있었던 쪽이 바람직하다고 생각된다.

[0031] 리튬 이온 전지용 외장재로서는, 드로잉 성형성을 향상시키기 위해 외층 필름 기재의 물성에 의해 규정한 선행 기술 문헌나, 열 라미네이트 구성을 이용한 선행 기술 문헌 등 다수 개시하고 있다. 그러나, 상기한 성형 백화 및 내열성의 향상이라고 하는 점에서의 개선 내용을 기재한 명세는 인정되지 않는다.

[0032] 이상의 내용으로부터, 금후 보급이 기대되는 차량 탑재 용도나 축전 용도 등의 장기간 신뢰성이 요구되는 용도에 대해, 냉간 성형시에서의 백화 현상을 개선할 필요가 있다.

[0033] 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 등의 휴대 단말 장치, 비디오 카메라 등에 이용되는 민생 용도의 이차 전지로서, 고에너지이면서도 초박형화, 소형화가 가능한 리튬 이온 이차 전지(이하, 「리튬 전지」라고 함)가 한창 개발되고 있다. 리튬 전지에 이용하는 리튬 이온 전지용 외장재로서는, 다층 구성의 라미네이트 필름을 냉간 성형(디프드로잉 성형)에 의해 디프드로잉한 성형품이 이용되고 있다. 다층 구성의 라미네이트 필름으로서, 예를 들면, 내열성을 갖는 기재층/알루미늄박층/실란트(열 용착성 필름)층과 같은 구성이 있다. 또한, 이와 같은 라미네이트 필름을 사용한 외장재는, 전지 형상의 자유도뿐만 아니라, 경량이며 방열성이 높고, 또한 저비용이기 때문에, 최근에 발전이 현저하고, 환경 부하가 작은 하이브리드차, 전기 자동차의 배터리로의 적용도 시도되고 있다.

[0034] 라미네이트 필름 타입의 외장재를 이용한 리튬 전지는, 상술한 디프드로잉 성형품 중에, 전지 본체 부분으로서, 정극재, 부극재 및 세퍼레이터와 같이, 비프로톤성 용매(탄산 프로필렌, 탄산 에틸렌, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 탄산 에틸메틸 등)에 리튬염을 용해한 전해액, 또는 이 전해액을 함침시킨 폴리머 겔로 이루어지는 전해질 층이 수용되고, 히트 시일에 의해 열 밀봉되어 형성된다.

- [0035] 상기 전해액은 실란트층에 대해서 침투성이 높다. 그 때문에, 침투한 전해액이 알루미늄박층과 실란트층간의 라미네이트 강도를 저하시키고, 최종적으로 전해액이 누설되는 경우가 있다. 또한, 전해질인 LiPF_6 , LiBF_4 등의 리튬염은 가수 분해 반응에 의해 불산을 발생시키기 때문에, 금속면의 부식, 라미네이트 필름의 각 층간의 라미네이트 강도의 저하를 야기한다. 따라서, 예를 들면 특허문헌 5 내지 7에는, 전해액이나 불산에 대해서 내성을 갖고, 디라미네이션이 발생하기 어려운 외장재가 개시되어 있다.
- [0036] 또한, 드라이 라미네이트법에 의해 제작한 외장재는, 사용하는 우레탄계 접착제가 전해액에 의해 팽윤하고, 디라미네이션을 야기하는 경우가 있다. 특허문헌 8에는, 전해액 내성을 부여한 우레탄계 접착제를 사용한 드라이 라미네이트법으로, 디라미네이션을 억제한 외장재가 제작할 수 있는 것이 개시되어 있다. 그러나, 특히 높은 신뢰성이 요구되는 대형 용도에는 열 라미네이트법에 의해 제작한 외장재가 이용된다.
- [0037] 대형 용도로 이용되는 리튬 전지는, 특히 우수한 신뢰성, 장기간 안정성이 요구되므로, 이 리튬 전지에 이용되는 외장재의 요구 기능도 높다. 종래, 전해질인 리튬염의 가수 분해에 의해 불산이 발생하기 때문에, 외장재의 평가 방법으로서, 물을 이용하는 평가는 거의 행해져 있지 않았다. 그러나, 대형 용도의 리튬 전지의 경우, 사용되는 환경이 민생 용도에 비해 보다 가혹하다. 그 때문에, 과도한 흡습에 의한 불산 발생량의 증가에 의해 알루미늄박이 부식되어, 디라미네이션을 야기하는 것을 상정한 평가도 검토할 필요성이 생겼다. 그와 같은 관점에서, 외장재의 평가 방법으로서, 내수성 및 내불산성을 평가하는 경우가 증가하고 있다. 외장재를 전해액 평가할 때는, 통상, 직사각형으로 한 외장재 샘플(예를 들면, 내열성 기재층/알루미늄박층/열 용착성 필름층)을 전해액으로 85℃에서 침지 처리를 실시하여, 디라미네이션의 유무를 확인한다. 또한, 그 평가의 핸들링 및 내수성 평가를 겸하여, 전해액으로 침지 처리한 후에 수세하고, 또한 물 침지 처리를 행한다고 하는 방법도 제안되어 있다. 나아가서는 미리 수천 ppm에 상당하는 물을 적하한 전해액으로 85℃에서 침지 처리를 행하고, 과잉의 불산이 발생하고 있는 상황 하에서 평가하는 촉진 시험도 행해지게 되어 왔다.
- [0038] 이들의 내성(전해액 내성, 내수성, 내불산성)을 부여하는 가장 효과적인 방법으로서, 알루미늄박에 화성 처리를 실시하는 방법이 알려져 있다. 화성 처리로서는, 예를 들면, 크로메이트 처리를 들 수 있다. 예를 들면, 특허문헌 9에는, 도포형 크로메이트 처리나, 침지법에 의한 크로메이트 처리 등, 많은 크로메이트 처리가 개시되어 있다. 이와 같은 크로메이트 처리로 대표되는 화성 처리는, 민생 용도나 대형 용도에 관계없이 검토되어 있다. 또한, 최근에는, 크롬 화합물의 환경면으로의 영향을 고려하여, 크롬 화합물을 이용하지 않고 알루미늄박층의 부식 방지 처리를 행하는 방법이 검토되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 10에는, 크롬 화합물을 이용하는 일 없이, 내전해성, 내불산성, 내수성을 부여한 외장재가 개시되어 있다.
- [0039] 한편, 외장재에는 우수한 성형성이 요구된다. 즉, 리튬 전지 내에 셀, 전해액을 얼마나 수용할 수 있는지 에너지 밀도가 결정되기 때문에, 이들의 수용량을 보다 많게 하므로, 외장재를 전지 형상으로 성형할 때에 의해 성형 깊이를 깊게 할 수 있는 것이 요구된다.
- [0040] 외장재의 성형은 일반적으로 금형에 의한 드로잉 성형으로 행해지지만, 이 때 성형 깊이가 너무 깊으면, 성형에 의해서 연신한 부분에 균열이나 편축이 발생하여, 전지로서의 신뢰성이 잃게 된다. 그 때문에, 얼마나 신뢰성을 손상시키지 않고 성형 깊이를 깊게 할 수 있는지가 중요해진다.
- [0041] 특히, 전기 자동차 등의 대형 용도로서는, 대전류를 추출하고자 하는 전지 성능면으로부터, 보다 에너지 밀도를 높이고자 하는 요망이 있는 반면, 특히 우수한 신뢰성, 장기간 보존 안정성도 동시에 요구된다.
- [0042] 열 라미네이트 구성의 외장재는, 대형 용도에 있어서도 충분한 전해액 내성을 부여할 수 있는 한편, 냉간 성형에 대해서 충분한 성형성이 얻어지기 어렵다. 그 때문에, 특히 성형 측면부나 코너부 등의 드로잉 부분은, 냉간 성형시의 왜곡에 의해서, 외장재의 실란트층에 미세한 균열이 발생하여 백화되기 쉽다. 최악의 경우, 이 미세한 균열끼리가 밀집되어, 실란트층 자체가 파단되고, 또한 알루미늄박이나 내열성 기재의 파단을 수반할 우려도 있다. 이와 같이, 냉간 성형으로 외장재에 백화 현상이 일어나는 것은, 외장재 자체의 파단의 징조라고 생각된다. 그 때문에, 냉간 성형에 있어서의 외장재의 파단은 당연하지만, 성형 깊이를 깊게 해도, 백화 현상을 억제할 수 있는 것이 중요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0043] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2001-202927호 공보

- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2006-228653호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2006-236938호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평11-086808호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2001-243928호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2004-42477호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2004-142302호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2002-187233호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2002-144479호 공보
- (특허문헌 0010) 일본 특허 공개 제2007-280923호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0044] 본 발명은 내전압이 높은 접착성 수지층을 갖고, 우수한 방습성과 전기 절연성을 양립할 수 있는 리튬 이온 전지용 외장재의 제공을 제1 목적으로 한다.
- [0045] 본 발명은 히트 시일시의 수지 흐름에 의한 히트 시일부 주변의 계면 왜곡을 억제할 수 있어, 충분한 박리 강도가 얻어지고, 또한 시일 단부면으로부터의 수분 투과량을 장기간 안정적으로 감소할 수 있는 리튬 이온 전지용 외장재의 제공을 제2 목적으로 한다.
- [0046] 본 발명은 성형 백화 및 내열 시일성이 우수한 리튬 이온 전지용 외장재의 제공을 제3 목적으로 한다.
- [0047] 본 발명은 전해액 내성 등의 내성이 우수하고, 또한 냉간 성형에 있어서 백화 현상이 생기는 것을 억제할 수 있는 우수한 성형성을 갖는 리튬 이온 전지용 외장재의 제공을 제4 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0048] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서, 이하의 구성을 채용하였다.
- [0049] (1) 기재층과, 상기 기재층의 한쪽 면에, 순차 적층된 접착제층과, 부식 방지 처리층을 형성한 알루미늄박층과, 접착성 수지층을 구비하는 리튬 이온 전지용 외장재로서, 상기 접착성 수지층이, 산변성 폴리올레핀 수지와, 상기 산변성 폴리올레핀 수지 중에 분산상 크기 1nm 이상 1 μ m 미만에서 분산되는 상용계의 엘라스토머를 포함한다.
- [0050] (2) 상기 (1)에 있어서, 상기 접착성 수지층이, 상기 산변성 폴리올레핀 수지 중에 분산상 크기 1 μ m 이상 1000 μ m 미만에서 분산되는 비상용계의 엘라스토머를 포함해도 좋다.
- [0051] (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 접착성 수지층의 100질량%에 대해서, 상기 상용계의 엘라스토머의 함유량이 1 내지 50질량%이어도 좋다.
- [0052] (4) 상기 (1) 내지 (3)에 있어서, 상기 접착성 수지층과, 상기 접착성 수지층의 상기 기재층의 반대측에 형성된 실란트층으로 이루어지는 열 가소성 수지층의 열 처리 후 복굴절률의 절대값이 0.002 이하이고, 또한 결정화도가 60% 이하이어도 좋다.
- [0053] (5) 상기 (1) 내지 (4)에 있어서, 상기 접착성 수지층의, JIS-C2110에서 규정되어 있는 「고체 전기 절연 재료의 절연 내력의 시험 방법」에 의해 측정된 내전압이 0.04kV/ μ m 이상이어도 좋다.
- [0054] (6) 상기 (1) 내지 (5)에 있어서, 상기 접착성 수지층과, 상기 접착성 수지층의 반대측에 형성된 실란트층의 적층 부분이, 하기 조건 (1) 및 (2)를 만족시킨다.
- [0055] (1) 시차 주사 열량 측정에 있어서의 용해 열량 ΔH 가 15 내지 80J/g이고, 또한 용해 온도 T_m 이 130 내지 170 $^{\circ}$ C이다.

- [0056] (2) 상기 실란트층과 상기 접착성 수지층의 적층 부분의 용해 온도 T_m 보다도 30°C 높은 온도에서의 전단 속도 1×10^{-2} /초에서의 용융 점도 η 가 1000 내지 7000Pa·s이다.
- [0057] (7) 상기 (1) 내지 (6)에 있어서, 상기 기재층과, 상기 접착제층과, 상기 알루미늄층과, 상기 접착성 수지층을, 순차 적층하여 이루어지는 알루미늄 라미네이트재의 15mm 폭의 시험편을 150% 연신시켰을 때의, 상기 알루미늄 라미네이트재의 상기 접착성 수지층측의 연신 전후의 명도차 ΔL^* 가 25 이하이고, 연신 전의 명도를 L^*1 로 하고, 연신 후의 명도를 L^*2 로 하였을 때에, 상기 명도차 $\Delta L^*=L^*2-L^*1$ 이어도 좋다.
- [0058] (8) 상기 (1) 내지 (7)에 있어서, 상기 산변성 폴리올레핀 수지는, 불포화 카르복실산과, 불포화 카르복실산의 산무수물과, 불포화 카르복실산의 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 불포화 카르복실산 유도체 성분으로 그래프트 변성한 수지이어도 좋다.
- [0059] (9) 상기 (1) 내지 (8)에 있어서, 상기 상용계의 엘라스토머가, 스티렌계 열 가소성 엘라스토머와, 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머와, 프로필렌- α 올레핀 공중합체 엘라스토머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 분산상 크기 1 내지 200nm로 분산해도 좋다.
- [0060] (10) 상기 (1) 내지 (9)에 있어서, 상기 접착성 수지층과의 반대측에 형성된 실란트층이 폴리올레핀계 수지로 이루어지고, 상기 폴리올레핀계 수지 및 상기 산변성 폴리올레핀계 수지가, 랜덤 폴리프로필렌과, 호모 폴리프로필렌과, 블록 폴리프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유해도 좋다.
- [0061] (11) 상기 (1) 내지 (10)에 있어서, 상기 산변성 폴리올레핀계 수지가, 무수말레산 변성 폴리올레핀계 수지이어도 좋다.
- [0062] (12) 상기 (1) 내지 (11)에 있어서, 상기 접착성 수지층 중에, 스티렌계 엘라스토머 및 올레핀계 엘라스토머 중 적어도 한쪽이, 나노미터 크기로 분산해도 좋다.
- [0063] (13) 상기 (1) 내지 (12)에 있어서, 상기 기재층이 이축 연신 폴리에스테르 필름 및 이축 연신 폴리아미드 필름 중 적어도 한쪽을 가져도 좋다.
- [0064] (14) 상기 (1) 내지 (13)에 있어서, 상기 기재층의 상기 알루미늄박층이 적층되는 면과의 반대측의 표면에 보호층을 가져도 좋다.
- [0065] (15) 상기 (1) 내지 (14)에 있어서, 상기 기재층과 상기 알루미늄박층 사이에 성형 향상층을 가져도 좋다.
- [0066] (16) 상기 (7) 내지 (15)에 있어서, 상기 알루미늄 라미네이트재의 접착성 수지층측을 내층으로서, 상기 내층의 측면끼리를 히트 시일하였을 때의 히트 시일 강도가, 100°C 분위기 하에서, 30N/15mm 이상이어도 좋다.
- [0067] (17) 상기 (1) 내지 (16)에 있어서, 상기 알루미늄층의 상기 접착성 수지층과 접하는 측에, 상기 부식 방지 처리층이 형성되어도 좋다.
- [0068] (18) 상기 (1) 내지 (17)에 있어서, 상기 상용계의 엘라스토머가, 결정성 폴리올레핀 세그먼트와 비정질성 폴리올레핀 세그먼트로 구성되는, 마이크로상 분리 구조를 갖는 폴리올레핀계 엘라스토머이고, 그 함유량이 5 내지 50중량%이어도 좋다.
- [0069] (19) 상기 (1) 내지 (17)에 있어서, 상기 상용계의 엘라스토머가, 스티렌계 엘라스토머 또는 수소 첨가 스티렌계 엘라스토머이고, 그 함유량이 5 내지 30중량%이어도 좋다.
- [0070] (20) 상기 (1) 내지 (18)에 있어서, 상기 산변성 폴리올레핀 수지가, 산변성 폴리프로필렌이고, 상기 상용계의 엘라스토머가 프로필렌계 엘라스토머이어도 좋다.
- [0071] (21) 상기 (1) 내지 (20)에 있어서, 상기 산변성 폴리올레핀 수지가, 산변성 폴리프로필렌이고, 스티렌과 부타디엔으로 이루어지는 블록 공중합체의 수소 첨가물, 스티렌과 이소프렌으로 이루어지는 블록 공중합체의 수소 첨가물이어도 좋다.
- [0072] (22) 상기 (1) 내지 (21)에 있어서, 상기 산변성 폴리올레핀 수지에, 분산상 크기 1 내지 $50\mu\text{m}$ 의 비상용계의 폴리올레핀계 엘라스토머 성분이 배합되어도 좋다.
- [0073] (23) 상기 (1) 내지 (22)에 있어서, 상기 부식 방지 처리층 중에, 상기 산변성 폴리올레핀 수지에 그래프트 변성된 불포화 카르복실산 유도체 성분으로 반응할 수 있는 관능기를 갖는 폴리머 x가 함유되어도 좋다.

- [0074] (24) 상기 (23)에 있어서, 상기 폴리머 x가 양이온성 폴리머이어도 좋다.
- [0075] (25) 상기 (24)에 있어서, 상기 양이온성 폴리머가, 폴리에틸렌이민과, 폴리에틸렌이민과 카르복실산을 갖는 폴리머로 이루어지는 이온 고분자 착체와, 아크릴 주골격에 1급 아민을 그래프트시킨 1급 아민 그래프트 아크릴 수지와, 폴리알릴아민 혹은 그의 유도체와, 아미노페놀로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이어도 좋다.

발명의 효과

- [0076] 본 발명의 일 양태에 관한 리튬 이온 전지용 외장재는, 내전압이 높은 접착성 수지층을 갖고 있고, 우수한 방습성과 전기 절연성을 양립할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 일 양태에 관한 리튬 이온 전지용 외장재는, 히트 시일시의 수지 흐름에 의한 히트 시일부 주변의 계면 왜곡을 억제할 수 있어, 충분한 박리 강도가 얻어져, 시일 단부면으로부터의 수분 투과량을 장기간 안정적으로 감소할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 양태에 따르면, 적어도 최외층이 되는 기재 필름층, 접착제층, 알루미늄층과 접착성 수지층을 순서대로 적층하여 이루어지는 리튬 이온 전지 외장재에 있어서, 접착성 수지층에 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머 내지 폴리올레핀계 엘라스토머를 첨가함으로써, 디프드로잉 성형시에서의 백화 내성이 우수한 리튬 이온 전지 외장재를 제공할 수 있다.
- [0079] 본 발명의 일 양태에 관한 리튬 이온 전지용 외장재는, 전해액 내성 등의 내성이 우수하고, 또한 냉간 성형에 있어서 백화 현상이 생기는 것을 억제할 수 있는 우수한 성형성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0080] 도 1은 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 외장재의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 외장재의 다른 예를 도시한 단면도이다.
- 도 3은 외장재를 디프드로잉 가공한 디프드로잉 성형품을 도시한 단면도이다.
- 도 4는 디프드로잉 성형한 외장재를 사용한 전지의 주연부에 있어서의 외장재와 전극탭의 접착 부분을 도시한 단면도이다.
- 도 5는 디프드로잉 성형한 외장재를 사용한 전지의 주연부에 있어서의 외장재와 전극탭의 접착 부분의 다른 예를 도시한 단면도이다.
- 도 6은 종래의 외장재에 있어서의 접착성 수지층의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 7은 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재의 일례를 도시한 단면도이다.
- 도 8은 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재의 다른 예를 도시한 단면도이다.
- 도 9는 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재의 다른 예를 도시한 단면도이다.
- 도 10은 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재의 다른 예를 도시한 단면도이다.
- 도 11은 리튬 이온 전지의 일례를 도시한 사시도이다.
- 도 12는 본 발명의 제3 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재의 단면도이다.
- 도 13은 디프드로잉 성형시의 두께 변화를 나타내는 일례의 단면도이다.
- 도 14a는 산변성 폴리올레핀과 비상용계 엘라스토머로 구성하는 해도 구조의 일례이다.
- 도 14b는 도 14a에서의 AA 부분의 확대도이다.
- 도 15a는 본 발명의 리튬 전지 외장재와 금형의 위치 관계와 성형시의 백화 확인 개소를 도시하는 도면이다.
- 도 15b는 도 15a에서의 BB 부분의 일부 확대도이고, 백화 평가 개소를 도시하는 도면이다.
- 도 16은 본 발명의 제4 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재의 일례를 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0081] <제1 실시 형태>
- [0082] 이하, 본 발명의 외장재의 제1 실시 형태에 대해서 상세하게 설명한다. 도 1은, 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 외장재의 일례인 외장재(1)를 도시하는 단면도이다. 도 2는, 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 외장재의 다른 예를 도시한 외장재(2)를 도시하는 단면도이다.
- [0083] 외장재(1)는 도 1에 도시하는 바와 같이, 기재층(11)의 제1면(한쪽 면)에, 접착제층(12), 알루미늄박층(13), 부식 방지 처리층(14), 접착성 수지층(15) 및 실란트층(16)이 순차 적층되어 있다. 외장재(2)는 실란트층(16)이 형성되어 있지 않은 것 이외에는, 외장재(1)와 동일하다. 즉, 외장재(2)는 도 2에 도시하는 바와 같이, 기재층(11)의 제1면(한쪽 면)에, 접착제층(12), 알루미늄박층(13), 부식 방지 처리층(14) 및 접착성 수지층(15)이 순차 적층되어 있다.
- [0084] [접착성 수지층]
- [0085] 외장재(1, 2)에 있어서의 접착성 수지층(15)은 산변성 폴리올레핀 수지와, 상기 산변성 폴리올레핀 수지 중에 분산상 크기 1nm 이상 1 μ m 미만에서 분산되는 상용계의 엘라스토머를 포함한다.
- [0086] 상기 산변성 폴리올레핀 수지는, 불포화 카르복실산, 불포화 카르복실산의 산무수물, 불포화 카르복실산의 에스테르 중 어느 하나의 성분(이하, 이들을 통합하여 「불포화 카르복실산 유도체 성분」이라고 하는 경우가 있음)에 의해, 폴리올레핀 수지가 그래프트 변성된 수지이다. 상기 산변성 폴리올레핀 수지는, 그래프트 중합한 불포화 카르복실산 유도체 성분이 갖는, 각종 금속 또는 각종 관능기를 갖는 폴리머와의 반응성을 이용하여, 접착성을 발현한다.
- [0087] 폴리올레핀 수지로서는, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌- α 올레핀 공중합체, 호모, 블록 또는 랜덤 폴리프로필렌, 프로필렌- α 올레핀 공중합체 등의 폴리올레핀 수지 등을 예로 들 수 있다.
- [0088] 불포화 카르복실산으로서, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸말산, 이타콘산, 시트라콘산, 테트라히드로프탈산, 비스클로[2, 2, 1]헵트-2-엔-5, 6-디카르복실산 등을 예로 들 수 있다.
- [0089] 불포화 카르복실산의 무수물로서는, 무수말레산, 무수이타콘산, 무수시트라콘산, 테트라히드로 무수프탈산, 비스클로[2, 2, 1]헵트-2-엔-5, 6-디카르복실산 무수물 등을 예로 들 수 있다.
- [0090] 불포화 카르복실산의 에스테르로서는, 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸, 말레산 디메틸, 말레산모노메틸, 푸말산디에틸, 이타콘산디메틸, 시트라콘산디에틸, 테트라히드로 무수프탈산디메틸, 비스클로[2, 2, 1]헵트-2-엔-5, 6-디카르복실산디메틸 등을 예로 들 수 있다.
- [0091] 상기 산변성 폴리올레핀 수지는, 라디칼 개시제의 존재 하에, 상기 폴리올레핀 수지에 대해, 상기 불포화 카르복실산 유도체 성분을 그래프트 중합(그래프트 변성)함으로써 얻어진다.
- [0092] 그래프트 중합하는 불포화 카르복실산 유도체 성분의 비율은, 폴리올레핀 수지 100질량부에 대해, 0.2 내지 100 질량부가 바람직하다.
- [0093] 반응 온도는, 50 내지 250 $^{\circ}$ C가 바람직하고, 60 내지 200 $^{\circ}$ C가 보다 바람직하다.
- [0094] 반응 시간은, 제조 방법에 따라서 적절하게 설정할 수 있고, 예를 들면 이축 압출기에 의한 용융 그래프트 반응의 경우, 압출기의 체류 시간 내, 구체적으로는 2분 내지 30분이 바람직하고, 5 내지 10분이 보다 바람직하다.
- [0095] 또한, 그래프트 변성은, 상압, 가압 어느 쪽의 조건 하에 있어서도 실시할 수 있다.
- [0096] 그래프트 변성에 사용하는 라디칼 개시제로서는, 유기 과산화물을 예로 들 수 있다. 예를 들면, 알킬퍼옥시드, 아릴퍼옥시드, 아실퍼옥시드, 케톤퍼옥시드, 퍼옥시케탈, 퍼옥시카보네이트, 퍼옥시에스테르, 히드로퍼옥시드 등을 들 수 있다. 이들 유기 과산화물은, 반응 온도와 반응 시간에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들면, 이축 압출기에 의한 용융 그래프트 반응의 경우, 알킬퍼옥시드, 퍼옥시케탈, 퍼옥시에스테르가 바람직하고, 디-t-부틸퍼옥시드, 2, 5-디메틸-2, 5-디-t-부틸퍼옥시-헥신-3, 디쿠밀퍼옥시드가 보다 바람직하다.
- [0097] 산변성 폴리올레핀 수지로서는, 폴리올레핀 수지가 무수말레산에 의해서 그래프트 변성된 수지가 바람직하다. 구체적으로는, 미쓰이 가가꾸 제조 아드마(상품명), 미쯔비시 가가꾸 제조 모딕(상품명), 닛뽀 폴리에틸렌 제조

에드텍스(상품명) 등을 예로 들 수 있다.

- [0098] 상기 상용계의 엘라스토머는, 마이크로상 분리 구조를 갖는다.
- [0099] 마이크로상 분리 구조란, (1) 상용계의 엘라스토머에 있어서의 분산상(유연성 성분 또는 구속 성분 중 어느 하나)을 타원으로서 근사하였을 때의 최대 직경(d_1)이 1 내지 200nm이거나, (2) 분산상(유연성 성분 또는 구속 성분 중 어느 하나) 도메인의 최대 직경(d_1)과, 이 최대 직경과 직교하는 직경의 최대값(d_2)의 비(d_1/d_2)가 20 이상의 막대 형상으로 되어 있고, 또한 상기 최대값(d_2)이 1 내지 200nm이거나, 또는 (3) 유연성 성분과 구속 성분 중 어느 하나가 분산상인지 판별할 수 없는 층 형상의 라멜라 구조로 되어 있고, 적어도 한쪽 층의 두께가 1 내지 200nm인 구조이다.
- [0100] 상용계의 엘라스토머에 있어서의 마이크로상 분리 구조의 확인은, 예를 들면 이하와 같이 행해진다.
- [0101] 상용계의 엘라스토머를 프레스 시트 성형하고, 0.5mm×0.5mm의 소편으로 하고, 루테튬산(RuO_4)에 의해 염색한다. 이것을, 다이아몬드 나이프를 구비한 울트라마이크로톰(REICHERT S, REICHERT TCS 등)을 이용하여, 막 두께가 약 100nm인 초박절편을 제조한다. 이어서, 이 초박절편에 카본을 증착시켜, 투과형 전자 현미경으로 관찰한다. 관찰 개소는, 적어도 5개소를 랜덤하게 선택하고, 1만배, 5만배, 15만배의 배율로 관찰한다. 그 때, 상기 (1)의 타원으로서의 근사를 행하는 경우는, 투과형 전자 현미경으로써 1만배 내지 15만배로 관찰되는 시야 중에서, Image-Pro Plus의 소프트웨어를 이용하고, Axis-major를 선택함으로써, 분산상(유연성 성분 또는 구속 성분 중 어느 하나)을 동일 면적으로, 또한 1차 및 2차 모멘트가 동등한 타원으로 근사하고, 그 장축을 최대 직경(d_1)으로 한다.
- [0102] 상기 상용계의 엘라스토머는, 상기 산변성 폴리올레핀 수치 중에 존재시키면, 분산상 크기 1nm 이상 1 μ m 미만에서 분산된다. 상기 상용계의 엘라스토머의 분산상 크기는, 전기 절연성의 점으로부터, 1nm 이상 200nm 이하가 바람직하다.
- [0103] 또한, 본 발명의 실시 형태에서의 산변성 폴리올레핀 수치 중의 엘라스토머의 분산상 크기는, 분산상이 원형이라고 볼 수 있는 경우는 그 직경, 타원으로서 근사할 수 있는 경우는 그 최대 직경, 막대 형상의 경우는 종횡비의 장축의 최대 직경, 층 형상의 라멜라 구조의 경우는 그 층의 두께이다.
- [0104] 이 산변성 폴리올레핀 수치 중의 상용계의 엘라스토머의 분산상 크기는, 예를 들면, 상술한 상용계의 엘라스토머에 있어서의 마이크로상 분리 구조의 확인 방법에 있어서, 상용계의 엘라스토머를 프레스 시트 성형하는 대신에, 산변성 폴리올레핀 수치와 상용계의 엘라스토머의 혼합물을 프레스 시트 성형하는 방법으로 확인할 수 있다.
- [0105] 상기 상용계의 엘라스토머로서는, 스티렌계 열 가소성 엘라스토머, 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머, 프로필렌- α -올레핀 공중합체 엘라스토머가 바람직하고, 전기 절연성의 점으로부터, 프로필렌- α -올레핀 공중합체 엘라스토머, 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머가 보다 바람직하다. 상기 상용계의 엘라스토머는, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0106] 스티렌계 열 가소성 엘라스토머로서는, 예를 들면, 스티렌으로 유래되는 구조 단위와, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 α -올레핀으로부터 선택되는 1종 이상으로 유래되는 구조 단위를 갖는, AB형, ABA 형 등의 블록 공중합체를 예로 들 수 있다. 구체적으로는, 스티렌-에틸렌·부틸렌-스티렌 공중합체, 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 공중합체 등을 예로 들 수 있다.
- [0107] 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머로서는, 예를 들면, 상기 스티렌계 열 가소성 엘라스토머를 수소 첨가에 의해 환원한 엘라스토머를 들 수 있다.
- [0108] 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머에 있어서의, 스티렌으로 유래되는 수소가 첨가되어 있지 않은 구조 단위의 함유량은, 1 내지 20질량%가 바람직하고, 5 내지 15질량%가 보다 바람직하다. 상기 함유량이 1질량% 이상이면, 전해액에 대한 내성이 향상된다. 상기 함유량이 20질량% 이하이면, 산변성 폴리올레핀 수치와의 상용성이 향상되어 마이크로상 분리 구조를 형성하기 쉽다.
- [0109] 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머의 시판품으로서, AK 엘라스토머 제조 터프텍(상품명), 쿠라레이 제조 셉톤/하이브라(상품명), JSR 제조 다이아론(상품명), 스미토모 가가꾸 제조 엑스포텍스(상품명), 크레이튼 폴리머제조 크레이튼 G(상품명) 등을 예로 들 수 있다.

- [0110] 프로필렌- α -올레핀 공중합체 엘라스토머로서는, 프로필렌으로 유래되는 구조 단위와, 탄소수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 선택되는 1종 이상으로 유래되는 구조 단위를 갖고, 상기 프로필렌으로 유래되는 구조 단위의 비율이 51몰% 이상의 공중합체 엘라스토머가 바람직하다.
- [0111] 프로필렌- α -올레핀 공중합체 엘라스토머의 시판품으로서, 미쓰이 가가꾸 제조 노티오(상품명), 스미토모 가가꾸 제조 타프세렌(상품명), JSR 제조 다이아론(상품명) 등을 예로 들 수 있다.
- [0112] 상기 상용계의 엘라스토머는, 분산상 크기 1nm 이상 $1\mu\text{m}$ 미만에서 분산되어, 마이크로상 분리 구조를 형성할 수 있는 엘라스토머이면, 상기 스티렌계 열 가소성 엘라스토머, 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머, 프로필렌- α -올레핀 공중합체 엘라스토머에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 일본 특허 공개 제2003-321582호 공보에 기재된, 상기 프로필렌- α -올레핀 공중합체 엘라스토머 이외의 엘라스토머를 사용해도 좋다.
- [0113] 접착성 수지층(15)은 상기 상용계의 엘라스토머가, 스티렌계 열 가소성 엘라스토머, 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머 및 프로필렌- α -올레핀 공중합체 엘라스토머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 이루어지고, 이 상용계의 엘라스토머가 분산상 크기 1 내지 200nm로 분산되어 있는 것이 바람직하다.
- [0114] 접착성 수지층(15)은 상기 상용계의 엘라스토머에다가, 매크로상 분리 구조를 갖고, 상기 산변성 폴리올레핀 수지 중에 분산상 크기 $1\mu\text{m}$ 이상 1mm 미만에서 분산되는 비상용계의 엘라스토머를 포함해도 좋다. 이에 의해, 접착성 수지를 라미네이트할 때에 발생하는 잔류 응력이 개방되어, 점탄성적인 접착성이 향상된다.
- [0115] 매크로상 분리 구조란, 엘라스토머에 있어서의 분산상(유연성 성분 또는 구속 성분 중 어느 하나)가 상기 마이크로상 분리 구조보다도 큰 해도 구조를 형성하고 있는 구조를 나타낸다.
- [0116] 비상용계의 엘라스토머로서는, 에틸렌 및 프로필렌 중 적어도 한쪽과, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 4-메틸-1-펜텐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 α -올레핀의 1종 이상을 공중합시킨 폴리올레핀계 열 가소성 엘라스토머가 바람직하다.
- [0117] 비상용계 엘라스토머의 시판품으로서, 미쓰이 가가꾸 제조 타프머(상품명), 미쯔비시 가가꾸 제조 젤러스(상품명), 몬텔 제조 카탈로이(상품명) 등을 예로 들 수 있다.
- [0118] 산변성 폴리올레핀 수지 중의 비상용계의 엘라스토머의 분산상 크기는, $1\mu\text{m}$ 이상 $50\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하다. 비상용계의 엘라스토머의 분산상 크기가 $1\mu\text{m}$ 이상이면, 점탄성적인 접착성이 향상된다. 비상용계의 엘라스토머의 분산상 크기가 $50\mu\text{m}$ 이하이면, 접착성 수지의 라미네이트 적정(가공성)이 향상됨과 함께, 형성되는 접착성 수지층(15)의 물리적 강도도 향상된다.
- [0119] 비상용계의 엘라스토머에 있어서의 매크로상 분리 구조 및 산변성 폴리올레핀 수지 중의 비상용계의 엘라스토머의 분산상 크기의 확인은, 상술한 상용계의 엘라스토머의 경우와 마찬가지로 행할 수 있다.
- [0120] 접착성 수지층(15)(100질량%) 중의 상기 산변성 폴리올레핀 수지의 함유량은, 1 내지 50질량%가 바람직하고, 10 내지 30질량%가 보다 바람직하다. 상기 산변성 폴리올레핀 수지의 함유량이 1질량% 이상이면, 절연 파괴 강도가 향상된다. 상기 산변성 폴리올레핀 수지의 함유량이 1질량% 미만이면, 효과가 얻어지기 어렵게 된다. 상기 산변성 폴리올레핀 수지의 함유량이 50질량% 이하이면, 접착성이 향상된다.
- [0121] 접착성 수지층(15)(100질량%) 중의 상기 상용계의 엘라스토머의 함유량은, 5 내지 50질량%가 바람직하고, 10 내지 30질량%가 보다 바람직하다. 상기 상용계의 엘라스토머의 함유량이 5질량% 이상이면, 절연 파괴 강도가 향상된다. 또한, 상기 상용계의 엘라스토머의 함유량이 50질량%를 초과해도 효과는 그다지 변하지 않는다. 그 때문에, 상기 상용계의 엘라스토머의 비율이 50질량% 이하이면, 경제적으로 유리하다.
- [0122] 접착성 수지층(15)(100질량%) 중의 상기 비상용계의 엘라스토머의 함유량은, 1 내지 50질량%가 바람직하고, 5 내지 30질량%가 보다 바람직하다. 상기 상용계의 엘라스토머의 함유량이 1질량% 이상이면, 접착성이 향상된다. 상기 상용계의 엘라스토머의 함유량이 1질량% 미만이면, 효과가 얻어지기 어렵게 된다. 상기 상용계의 엘라스토머의 함유량이 50질량% 이하이면, 충분한 접착성이 얻어지기 쉽다.
- [0123] 또한, 접착성 수지층(15)에는, 난연제, 슬립제, 안티블록킹제, 산화 방지제, 광안정제, 점착 부여제 등의 각종 첨가제를 첨가해도 좋다.
- [0124] 접착성 수지층(15)의 내전압은, $0.04\text{kV}/\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $0.05\text{kV}/\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하고, $0.1\text{kV}/\mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하다.

- [0125] 또한, 상기 내전압은, JIS-C2110에서 규정된 「고체 전기 절연 재료의 절연 내력의 시험 방법」에 따라서 측정된 내전압(1분간 내전압)이다.
- [0126] 접착성 수지층(15)의 두께는, 5 내지 30 μm 가 바람직하고, 10 내지 20 μm 가 보다 바람직하다. 접착성 수지층(15)의 두께가 5 μm 이상이면, 전기 절연성이 향상된다. 접착성 수지층(15)의 두께가 30 μm 이하이면, 전지를 형성하였을 때의 외장재의 시일 단부면의 방습성이 향상된다.
- [0127] [기재층]
- [0128] 기재층(11)은 리튬 이온 전지를 제조할 때의 시일 공정에서의 내열성을 부여하고, 가공이나 유통시에 발생할 수 있는 편축의 발생을 억제하는 역할을 한다.
- [0129] 기재층(11)으로서는, 절연성을 갖는 수지층이 바람직하다. 이 수지층으로서는, 예를 들면, 폴리에스테르 필름, 폴리아미드 필름, 폴리프로필렌 필름 등의 연신 또는 미연신 필름으로 이루어지는 층을 들 수 있다. 그 중에서도, 성형성, 내열성, 내편축성, 절연성을 향상시키는 점으로부터, 연신 폴리아미드 필름, 연신 폴리에스테르 필름으로 이루어지는 층이 바람직하다.
- [0130] 기재층(11)은 단층이어도 좋고, 복수층이어도 좋다.
- [0131] 기재층(11)의 두께는, 6 내지 40 μm 가 바람직하고, 10 내지 25 μm 가 보다 바람직하다. 기재층(11)의 두께가 6 μm 이상이면, 내편축성, 절연성이 향상된다. 기재층(11)의 두께가 40 μm 이하이면, 성형성이 향상된다. 상기 두께는, 기재층(11)이 다층 필름인 경우, 그 전체의 두께이다.
- [0132] [접착제층]
- [0133] 접착제층(12)은 기재층(11)과 알루미늄박층(13)을 접착하는 층이다.
- [0134] 접착제층(12)을 구성하는 접착제로서는, 폴리에스테르폴리올, 폴리테트라폴리올, 아크릴폴리올, 카보네이트폴리올 등의 주요제에, 2관능 이상의 이소시아네이트 화합물을 작용시킨 폴리우레탄계 접착제가 바람직하다.
- [0135] 폴리에스테르폴리올로서는, 예를 들면, 이염기산과 디올 화합물의 중합에 의해 얻어지는 것을 들 수 있다.
- [0136] 상기 이염기산으로서는, 예를 들면, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베릭산, 아젤라익산, 세바식산, 브라실산 등의 지방족계, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등의 방향족계의 이염기산을 들 수 있다. 이들 이염기산은 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0137] 상기 디올 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 메틸펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올, 옥탄디올, 노난디올, 데칸디올, 도데칸디올 등의 지방족계 디올, 시클로헥산디올, 수소 첨가 크실렌글리콜 등의 지환식계 디올, 크실렌글리콜 등의 방향족계 디올 등을 들 수 있다. 이들 디올 화합물은 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0138] 또한, 폴리에스테르폴리올로서는, 상기 폴리에스테르폴리올의 양쪽 말단의 수산기를, 폴리이소시아네이트 화합물에 의해 쇠신장(鎖伸長)한 폴리에스테르우레탄폴리올을 이용해도 좋다.
- [0139] 상기 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 2, 4-톨루엔디이소시아네이트, 2, 6-톨루엔디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 4, 4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 메틸렌디이소시아네이트, 이소프로필렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 2, 2, 4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 2, 4, 4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 1, 6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 메틸시클로헥산디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4, 4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 이소프로필렌디시클로헥실-4, 4'-디이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0140] 또한, 이들 이소시아네이트 화합물은, 단체로서 사용해도 좋고, 이 이소시아네이트 화합물로 이루어지는 어덕트체, 뷰렛체, 이소시아누레이트체로서 사용해도 좋다.
- [0141] 이들 폴리이소시아네이트 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0142] 폴리테트라폴리올로서는, 예를 들면, 폴리테트라글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 에테르계의 폴리올을 들 수 있다. 또한, 이 에테르계의 폴리올을, 상기 이소시아네이트 화합물에 의해 쇠신장한 폴리에테르우레탄폴리올을 이용해도 좋다.
- [0143] 아크릴폴리올로서는, 예를 들면, 상술한 아크릴계 모노머를 이용한 중합에 의해 얻어지는 아크릴 수지 등을 들

수 있다.

- [0144] 카보네이트폴리올로서는, 예를 들면, 카보네이트 화합물과 디올 화합물을 반응시켜 얻어지는 폴리올 등을 들 수 있다.
- [0145] 카보네이트 화합물로서는, 예를 들면, 디메틸카보네이트, 디페닐카보네이트, 에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다. 디올 화합물로서는, 상기 폴리에스테르폴리올을 형성하는 디올 화합물로서 예를 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. 또한, 카보네이트폴리올로서는, 상기 이소시아네이트 화합물에 의해 쇄신장한 폴리카보네이트우레탄 폴리올을 이용해도 좋다.
- [0146] 이상의 각종 폴리올은, 요구되는 기능이나 성능에 따라서, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0147] 이들 주요제에 폴리아이소시아네이트 화합물을 경화제로서 이용함으로써, 폴리우레탄계 접착제로서 이용하는 것이 가능하다. 경화제로서 이용하는 폴리아이소시아네이트로서는, 쇄신장제(鎖伸長劑)로서 예를 든 폴리아이소시아네이트 화합물과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0148] 또한, 접착제층(12)에는, 기재층(11)과 알루미늄박층(13)의 접착을 촉진하므로, 카르보디이미드 화합물, 옥사졸린 화합물, 에폭시 화합물, 인 화합물, 실란 커플링제 등이 함유되어 있어도 좋다.
- [0149] 카르보디이미드 화합물로서는, 예를 들면, N, N'-디-*o*-톨루일카르보디이미드, N, N'-디페닐카르보디이미드, N, N'-디-2, 6-디메틸페닐카르보디이미드, N, N'-비스(2, 6-디이소프로필페닐)카르보디이미드, N, N'-디옥틸테실카르보디이미드, N-트리일-N'-시클로헥실카르보디이미드, N, N'-디-2, 2-디-*t*-부틸페닐카르보디이미드, N-트리일-N'-페닐카르보디이미드, N, N'-디-*p*-니트로페닐카르보디이미드, N, N'-디-*p*-아미노페닐카르보디이미드, N, N'-디-*p*-히드록시페닐카르보디이미드, N, N'-디-시클로헥실카르보디이미드, N, N'-디-*p*-톨루일카르보디이미드 등을 들 수 있다.
- [0150] 옥사졸린 화합물로서는, 예를 들면, 2-옥사졸린, 2-메틸-2-옥사졸린, 2-페닐-2-옥사졸린, 2, 5-디메틸-2-옥사졸린, 2, 4-디페닐-2-옥사졸린 등의 모노옥사졸린 화합물, 2, 2'-(1, 3-페닐렌)-비스(2-옥사졸린), 2, 2'-(1, 2-에틸렌)-비스(2-옥사졸린), 2, 2'-(1, 4-부틸렌)-비스(2-옥사졸린), 2, 2'-(1, 4-페닐렌)-비스(2-옥사졸린) 등의 디옥사졸린 화합물 등을 들 수 있다.
- [0151] 에폭시 화합물로서는, 예를 들면, 1, 6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 폴리알킬렌글리콜 등의 지방족 디올의 디글리시딜에테르; 소르비톨, 소르비탄, 폴리글리세롤, 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 글리세롤, 트리메틸올프로판 등의 지방족 폴리올의 폴리글리시딜에테르; 시클로헥산디메탄올 등의 지환식 폴리올의 폴리글리시딜에테르; 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 트리멜리트산, 아디프산, 세바식산 등의 지방족, 방향족 다가카르복실산의 디글리시딜에스테르 또는 폴리글리시딜에스테르; 레조르시놀, 비스-(*p*-히드록시페닐)메탄, 2, 2-비스-(*p*-히드록시페닐)프로판, 트리스-(*p*-히드록시페닐)메탄, 1, 1, 2, 2-테트라키스(*p*-히드록시페닐)에탄 등의 다가 페놀의 디글리시딜에테르 또는 폴리글리시딜에테르; N, N'-디글리시딜아닐린, N, N, N-디글리시딜톨루딘, N, N, N', N'-테트라글리시딜-비스-(*p*-아미노페닐)메탄과 같은 아민의 N-글리시딜 유도체; 아미노페닐의 트리글리시딜 유도체; 트리글리시딜트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트, 트리글리시딜이소시아누레이트, 오르토크레졸형 에폭시, 페놀노블락형 에폭시 등을 들 수 있다.
- [0152] 인계 화합물로서는, 예를 들면, 트리스(2, 4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트, 테트라키스(2, 4-디-*t*-부틸페닐)4, 4'-비페닐렌포스포나이트, 비스(2, 4-디-*t*-부틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트, 비스(2, 6-디-*t*-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트, 2, 2-메틸렌비스(4, 6-디-*t*-부틸페닐)옥틸포스파이트, 4, 4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-*t*-부틸페닐-디-트리테실)포스파이트, 1, 1, 3-트리스(2-메틸-4-디트리테실포스파이트-5-*t*-부틸-페닐)부탄, 트리스(믹스드모노 및 디-노닐페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 4, 4'-이소프로필리덴비스(페닐-디아일킬포스파이트) 등을 들 수 있다.
- [0153] 실란 커플링제로서는, 예를 들면, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, β -(3, 4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -클로로프로필메톡시실란, 비닐트리클로로실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β (아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0154] 또한, 접착제층(12)에는, 상기한 것의 다른, 접착제에 요구되는 성능에 따라서, 각종 첨가제나 안정제가 배합되

어 있어도 좋다.

[0155] [알루미늄박층]

[0156] 알루미늄박층(13)으로서는, 일반의 연질 알루미늄박을 사용할 수 있고, 또한 내핀홀성 및 성형시의 연전성(延展性)을 부여할 수 있는 점으로부터, 철을 포함하는 알루미늄박을 이용하는 것이 바람직하다.

[0157] 알루미늄박(100질량%) 중의 철의 함유량은, 0.1 내지 9.0질량%가 바람직하고, 0.5 내지 2.0질량%가 보다 바람직하다. 철의 함유량이 0.1질량% 이상이면, 내핀홀성, 연전성이 향상된다. 철의 함유량이 9.0질량% 이하이면, 유연성이 향상된다.

[0158] 알루미늄박층(13)의 두께는, 배리어성, 내핀홀성, 가공성의 점으로부터, 9 내지 200 μm 가 바람직하고, 15 내지 100 μm 가 보다 바람직하다.

[0159] 알루미늄박층(13)은 내전해액성의 점으로부터, 탈지 처리를 실시한 알루미늄박을 이용하는 것이 바람직하다. 탈지 처리로서는, 크게 구분하면 웨트 타입과 드라이 타입으로 나누어진다.

[0160] 웨트 타입의 탈지 처리로서는, 예를 들면, 산 탈지, 알칼리 탈지 등을 들 수 있다.

[0161] 산 탈지에 사용하는 산으로서, 예를 들면, 황산, 질산, 염산, 불산 등의 무기산을 들 수 있다. 이들 산은, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 이들 무기산에는, 알루미늄박의 에칭 효과가 향상되는 점으로부터, 필요에 따라서 Fe 이온이나 Ce 이온 등의 공급원이 되는 각종 금속염을 배합해도 좋다.

[0162] 알칼리 탈지에 사용하는 알칼리로서는, 예를 들면, 에칭 효과가 높은 것으로서 수산화나트륨 등을 들 수 있다. 또한, 약(弱) 알칼리계나 계면 활성제를 배합한 것을 예로 들 수 있다.

[0163] 웨트 타입의 탈지 처리는, 침지법이나 스프레이법으로 행해진다.

[0164] 드라이 타입의 탈지 처리로서는, 예를 들면, 알루미늄을 소둔 처리하는 공정에서 행하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 이 탈지 처리 외에도, 프레임 처리나 코로나 처리 등을 예로 들 수 있다. 또한, 특정 파장의 자외선을 조사하여 발생하는 활성 산소에 의해, 오염 물질을 산화 분해하여 제거하는 탈지 처리도 예로 들 수 있다.

[0165] 외장재(1, 2)로서는, 알루미늄박층(13)의 탈지 처리는, 알루미늄박층(13)의 한쪽 면에만 행해도 좋고, 양쪽 면에 행해도 좋다.

[0166] [부식 방지 처리층]

[0167] 부식 방지 처리층(14)은, 기본적으로는 알루미늄박층(13)의 전해액 또는 불산에 의한 부식을 방지하기 위해 형성되는 층이다. 부식 방지 처리층(14)으로서는, 예를 들면, 탈지 처리, 열수변성 처리, 양극 산화 처리, 화성 처리, 또는 이들 처리의 조합에 의해 형성된다.

[0168] 탈지 처리로서는, 산 탈지 또는 알칼리 탈지를 예로 들 수 있다. 산 탈지로서는, 황산, 질산, 염산, 불산 등의 무기산의 단독, 또는 이들 혼합액을 사용하는 방법 등을 예로 들 수 있다. 또한, 산 탈지로서, 일나트륨이불화암모늄 등의 불소 함유 화합물을 상기 무기산으로 용해시킨 산 탈지제를 이용함으로써, 알루미늄의 탈지 효과가 얻어지는 것뿐만 아니라, 부동태인 알루미늄의 불화물을 형성시킬 수 있어, 내불산성이라고 하는 점에서 유효하다. 알칼리 탈지로서는, 수산화나트륨 등을 사용하는 방법을 예로 들 수 있다.

[0169] 열수변성 처리로서는, 예를 들면, 트리에탄올아민을 첨가한 비등수 중에 알루미늄박을 침지 처리하는 베마이트 처리를 들 수 있다.

[0170] 양극 산화 처리로서는, 예를 들면, 알루미이트 처리를 들 수 있다.

[0171] 화성 처리로서는, 예를 들면, 크로메이트 처리, 지르코늄 처리, 티타늄 처리, 바나듐 처리, 몰리브덴 처리, 인산칼슘 처리, 수산화스트론튬 처리, 세륨 처리, 루테튬 처리, 또는 이들 혼합상으로 이루어지는 각종 화성 처리 등을 들 수 있다.

[0172] 이들 열수변성 처리, 양극 산화 처리, 화성 처리를 실시할 때는, 사전에 상기 탈지 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0173] 부식 방지 처리층(14)은 단층이어도 다층이어도 좋다.

[0174] 또한, 상기 처리 중, 특히 열수변성 처리, 양극 산화 처리는, 처리제에 의해서 알루미늄박 표면을 용해시켜, 내

부식성이 우수한 알루미늄 화합물(베마이트, 알루미이트)을 형성시킨다. 그 때문에, 알루미늄박층(13)으로부터 부식 방지 처리층(14)까지 모두 연속 구조를 형성한 형태로 되므로, 화성 처리의 정의에 포함되지만, 후술하는 바와 같이 화성 처리의 정의에 포함되지 않는, 순수한 코팅 수법만으로 부식 방지 처리층(14)을 형성하는 것도 가능하다. 이 방법으로서, 예를 들면, 알루미늄의 부식 방지 효과(인히비터 효과)를 갖고, 또한, 환경측면적으로도 바람직한 재료로서, 평균 입경 100nm 이하의 산화세륨과 같은 희토류 원소계 산화물의 졸을 이용하는 방법을 들 수 있다. 이 방법을 이용함으로써, 일반적인 코팅 방법으로도, 알루미늄박 등의 금속박에 부식 방지 효과를 부여하는 것이 가능해진다.

[0175] 상기 희토류 원소계 산화물의 졸로서는, 예를 들면, 수계(水系), 알코올계, 탄화수소계, 케톤계, 에스테르계, 에테르계 등의 각종 용매를 이용한 졸을 들 수 있다. 그 중에서도, 수계의 졸이 바람직하다.

[0176] 상기 희토류 원소계 산화물의 졸에는, 통상 그 분산을 안정화시키기 위해, 질산, 염산, 인산 등의 무기산 또는 그의 염, 아세트산, 말산, 아스코르브산, 락산 등의 유기산이 분산 안정화제로서 이용된다. 이들 분산 안정화제 중, 특히 인산은, 외장재(1, 2)에 있어서, (1) 졸의 분산 안정화, (2) 인산의 알루미늄킬레이트 능력을 이용한 알루미늄박층(13)과의 밀착성의 향상, (3) 불산의 영향으로 용출된 알루미늄 이온을 포획(부동태 형성)함으로써 전해액 내성의 부여, (4) 저온에서도 인산의 탈수축합을 일으키기 쉬움으로써 부식 방지 처리층(14)(산화물층)의 응집력의 향상 등이 기대된다.

[0177] 상기 인산 또는 그의 염으로서, 오르토인산, 피로인산, 메타인산, 또는 이들 알칼리 금속염이나 암모늄염을 예로 들 수 있다. 그 중에서도, 외장재(1)에 있어서의 기능 발현에는, 트리메타인산, 테트라메타인산, 헥사메타인산, 울트라메타인산 등의 축합인산, 또는 이들 알칼리 금속염이나 암모늄염이 바람직하다. 또한, 상기 희토류 산화물의 졸을 이용하여, 각종 코팅법에 의해 희토류 산화물로 이루어지는 부식 방지 처리층(14)을 형성시킬 때의 건조 조막성(造膜性)(건조 능력, 열량)을 고려하면, 저온에서의 탈수축 합성이 우수한 점으로부터, 나트륨염이 보다 바람직하다. 인산염으로서, 수용성의 염이 바람직하다.

[0178] 산화세륨에 대한 인산(또는 그의 염)의 배합비는, 산화세륨 100질량부에 대해 1 내지 100질량부가 바람직하다. 상기 배합비가 산화세륨 100질량부에 대해서 1질량부 이상이면, 산화세륨 졸이 보다 안정적으로 되어, 외장재(1)의 기능이 보다 양호해진다. 상기 배합비는, 산화세륨 100질량부에 대해서 5질량부 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상기 배합비가 산화세륨 100질량부에 대해서 100질량부 이하이면, 산화세륨 졸의 기능을 억제하기 쉽다. 상기 배합비는, 산화세륨 100질량부에 대해서, 50질량부 이하가 보다 바람직하고, 20질량부 이하가 더욱 바람직하다.

[0179] 상기 희토류 산화물 졸에 의해 형성되는 부식 방지 처리층(14)은 무기 입자의 집합체이므로, 건조 경화가 공정을 거쳐도 층 자신의 응집력이 낮아질 우려가 있다. 따라서, 이 경우의 부식 방지 처리층(14)은 응집력을 보충하기 위해, 하기 음이온성 폴리머, 또는 양이온성 폴리머에 의해 복합화되어 있는 것이 바람직하다.

[0180] 음이온성 폴리머로서는, 카복시기를 갖는 폴리머를 예로 들 수 있고, 예를 들면, 폴리(메트)아크릴산(또는 그의 염), 또는 폴리(메트)아크릴산을 주성분으로서 공중합한 공중합체를 들 수 있다.

[0181] 이 공중합체의 공중합 성분으로서, 알킬(메트)아크릴레이트계 모노머(알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기 등); (메트)아크릴아미드, N-알킬(메트)아크릴아미드, N, N-디알킬(메트)아크릴아미드(알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기 등), N-알콕시(메트)아크릴아미드, N, N-디알콕시(메트)아크릴아미드, (알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기, 이소부톡시기 등), N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-페닐(메트)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 모노머; 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 모노머; 글리시딜(메트)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등의 글리시딜기 함유 모노머; (메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, (메트)아크릴옥시프로필트리메톡실란 등의 실란 함유 모노머; (메트)아크릴옥시프로필이소시아네이트 등의 이소시아네이트기 함유 모노머 등을 예로 들 수 있다.

[0182] 이들 음이온성 폴리머는, 희토류 원소 산화물 졸을 이용하여 얻어진 부식 방지 처리층(14)(산화물층)의 안정성을 향상시키는 역할을 한다. 이것은, 딱딱하고 취약한 산화물층을 아크릴계 수지 성분으로 보호하는 효과 및 희토류 산화물 졸에 포함되는 인산염으로 유래된 이온 오염(특히 나트륨 이온)을 포착하는(양이온 캐치) 효과에 의해서 달성된다. 즉, 희토류 원소 산화물 졸을 이용하여 얻어진 부식 방지 처리층(14) 중에, 특히 나트륨 등의 알칼리 금속 이온이나 알칼리토류 금속 이온이 포함되면, 이 이온을 포함하는 장소를 기점으로 하여 부식 방

지 처리층(14)이 열화되기 쉬워진다. 그 때문에, 음이온성 폴리머에 의해서 회토류 산화물 줄에 포함되는 나트륨 이온 등을 고정화함으로써, 부식 방지 처리층(14)의 내성이 향상된다.

- [0183] 음이온성 폴리머와 회토류 원소 산화물 줄을 조합한 부식 방지 처리층(14)은 알루미늄박에 크로메이트 처리를 실시하여 형성한 부식 방지 처리층(14)과 동등한 부식 방지 성능을 갖는다. 음이온성 폴리머는, 본질적으로 수용성인 폴리 음이온성 폴리머가 가교된 구조인 것이 바람직하다. 이 구조의 형성에 이용하는 가교제로서는, 예를 들면, 이소시아네이트기, 글리시딜기, 카르복시기, 옥사졸린기를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0184] 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 톨루엔다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트 또는 그 수소 첨가물, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 4, 4' 디페닐메탄다이소시아네이트 또는 그 수소 첨가물, 이소포론다이소시아네이트 등의 디이소시아네이트류; 또는 이들 이소시아네이트류를, 트리메틸올프로판 등의 다가 알코올과 반응시킨 어덕트체, 물과 반응시킴으로써 얻어진 뷰렛체, 또는 삼량체인 이소시아나이드체 등의 폴리 이소시아네이트류; 또는 이들 폴리이소시아네이트류를 알코올류, 락탐류, 옥심류 등으로 블록화시킨 블록 폴리 이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0185] 글리시딜기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 1, 4-부탄디올, 1, 6-헥산디올, 네오펜틸글리콜 등의 글리콜류와, 에피클로로히드린을 작용시킨 에폭시 화합물; 글리세린, 폴리글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨 등의 다가 알코올류와, 에피클로로히드린을 작용시킨 에폭시 화합물; 프탈산, 테레프탈산, 옥살산, 아디프산 등의 디카르복실산과, 에피클로로히드린을 작용시킨 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.
- [0186] 카르복시기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 각종 지방족 또는 방향족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 또한, 폴리(메트)아크릴산, 폴리(메트)아크릴산의 알칼리(토류) 금속염을 이용할 수도 있다.
- [0187] 옥사졸린기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 옥사졸린 유닛을 2개 이상 갖는 저분자 화합물, 또는 이소프로페닐옥사졸린과 같은 중합성 모노머를 이용하는 경우에는, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산알킬에스테르, (메트)아크릴산히드록시알킬 등의 아크릴계 모노머를 공중합시킨 것을 들 수 있다.
- [0188] 또한, 음이온성 폴리머에는, 실란 커플링제와 같이, 아민과 관능기를 선택적으로 반응시켜, 가교점을 실록산 결합으로 해도 좋다. 이 경우, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, β -(3, 4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -클로로프로필메톡시실란, 비닐트리클로로실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β (아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 특히 양이온성 폴리머 또는 그 공중합물과의 반응성을 고려하면, 에폭시실란, 아미노실란, 이소시아네이트실란이 바람직하다.
- [0189] 양이온성 폴리머에 대한 이들 가교제의 비율은, 양이온성 폴리머 100질량부에 대해서, 1 내지 50질량부가 바람직하고, 10 내지 20질량부가 보다 바람직하다. 가교제의 비율이 양이온성 폴리머 100질량부에 대해서 1질량부 이상이면, 가교 구조가 충분히 형성되기 쉽다. 가교제의 비율이 양이온성 폴리머 100질량부에 대해서 50질량부 이하이면, 도포액의 가용 시간이 향상된다.
- [0190] 양이온성 폴리머를 가교하는 방법은, 상기 가교제에 한정되지 않고, 티타늄, 지르코늄 화합물을 이용하여 이온 가교를 형성하는 방법 등이어도 좋다.
- [0191] 양이온성 폴리머로서는, 아민을 갖는 폴리머를 예로 들 수 있고, 폴리에틸렌아민, 폴리에틸렌아민과 카르복실산을 갖는 폴리머로 이루어지는 이온 고분자 착체, 아크릴 주골격에 1급 아민을 그래프트시킨 1급 아민 그래프트 아크릴 수지, 폴리알릴아민 또는 이들 유도체, 아미노페놀 등의 양이온성의 폴리머를 예로 들 수 있다.
- [0192] 양이온성 폴리머는, 카르복시기나 글리시딜기 등의 아민/이민과 반응이 가능한 관능기를 갖는 가교제와 병용하는 것이 바람직하다. 양이온성 폴리머와 병용하는 가교제로서는, 폴리에틸렌아민과 이온 고분자 착체를 형성하는 카르복실산을 갖는 폴리머도 사용할 수 있고, 예를 들면, 폴리아크릴산 또는 그 이온염 등의 폴리카르복실산(염), 또는 이것에 코모노머를 도입한 공중합체, 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그 이온염 등의 카르복시기를 갖는 다당류 등을 들 수 있다. 폴리알릴아민으로서, 예를 들면, 알릴아민, 알릴아민아미드황산염, 디알릴아민, 디메틸알릴아민 등의 단독 중합체 또는 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 아민은, 프리의 아민이어도 좋고, 아세트산 또는 염산에 의한 안정화물이어도 좋다. 또한, 공중합체 성분으로서, 말레산, 이산화황 등을 사용해도 좋다. 또한, 1급 아민을 부분 메톡시화시킴으로써 열 가교성을 부여한 타입도 사용할 수 있고, 또한, 아미노페

놀도 사용할 수 있다. 특히, 알릴아민 또는 그의 유도체가 바람직하다.

[0193] 본 발명의 실시 형태에서는, 양이온성 폴리머도 부식 방지 처리층(14)을 구성하는 일 구성 요소로서 기재되어 있다. 그 이유는, 리튬 이온 전지용 외장재로 요구되는 전해액 내성, 불산 내성을 부여하도록 다양한 화합물을 이용하여 예의 검토를 행한 결과, 양이온성 폴리머 자체에도, 전해액 내성, 내불산성을 부여하는 것이 가능한 화합물인 것이 판명되었기 때문이다. 이 요인은, 불소 이온을 양이온성기로 보충(음이온 캐치)함으로써, 알루미늄박이 손상되는 것을 억제하고 있기 때문이라고 추측된다.

[0194] 양이온성 폴리머는, 접착성의 향상이라고 하는 점에서 보다 바람직한 재료이다. 또한, 양이온성 폴리머도, 상기 음이온성 폴리머와 마찬가지로 수용성이므로, 가교 구조를 형성시켜 내수성을 부여하는 것이 보다 바람직하다. 양이온성 폴리머에 가교 구조를 형성할 때의 가교제는, 음이온성 폴리머의 항에서 설명한 가교제를 사용할 수 있다. 부식 방지 처리층(14)으로서 희토류 산화물 졸을 이용한 경우, 그 보호층으로서 상기 음이온성 폴리머를 이용하는 대신에, 양이온성 폴리머를 이용해도 좋다.

[0195] 크로메이트 처리로 대표되는 화성 처리에 의한 부식 방지 처리층은, 알루미늄박과의 경사 구조를 형성시키므로, 특히 불산, 염산, 질산, 황산 또는 이들 염을 배합한 화성 처리제를 이용하여 알루미늄박에 처리를 실시하고, 이어서 크롬이나 논크롬계의 화합물을 작용시켜 화성 처리층을 알루미늄박에 형성시키는 것이다. 그러나, 상기 화성 처리는, 화성 처리제에 산을 이용하고 있으므로, 작업 환경의 악화나 코팅 장치의 부식을 수반한다. 한편, 상술한 코팅 타입의 부식 방지 처리층(14)은 크로메이트 처리로 대표되는 화성 처리와는 달리, 알루미늄박층(13)에 대해서 경사 구조를 형성시킬 필요가 없다. 그 때문에, 코팅제의 성상(性狀)은, 산성, 알칼리성, 중성 등의 제약을 받는 일 없이, 양호한 작업 환경을 실현할 수 있다. 덧붙여, 크롬 화합물을 이용하는 크로메이트 처리는, 환경 위생상, 대체안이 요구되고 있는 점으로부터도, 코팅 타입의 부식 방지 처리층(14)이 바람직하다.

[0196] 또한, 부식 방지 처리층(14)은 상술한 층에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 공기 기술인 도포형 크로메이트와 같이, 수지 결합제(아미노페놀 등)에 인산과 크롬 화합물을 배합한 처리제를 이용하여 형성해도 좋다. 이 처리제를 이용하면, 부식 방지 기능과 밀착성의 양쪽을 겸비한 층으로 할 수 있다. 또한, 도포액의 안정성을 고려할 필요가 있지만, 희토류 산화물 졸과 폴리 양이온성 폴리머 또는 폴리 음이온성 폴리머를 사전에 일액화한 코팅제를 사용하여 부식 방지 기능과 밀착성의 양쪽을 겸비한 층으로 할 수 있다.

[0197] 부식 방지 처리층(14)의 단위 면적당의 질량은, 다층 구조, 단층 구조 중 어느 것이어도, 0.005 내지 0.200g/m²가 바람직하고, 0.010 내지 0.100g/m²가 보다 바람직하다. 상기 단위 면적당의 질량이 0.005g/m² 이상이면, 알루미늄박층(13)에 부식 방지 기능을 부여하기 쉽다. 또한, 상기 단위 면적당의 질량이 0.200g/m²를 초과해도, 부식 방지 기능은 그다지 변하지 않는다. 한편, 희토류 산화물 졸을 이용한 경우에는, 도포막이 두꺼우면 건조시의 열에 의한 경화가 불충분하게 되어, 응집력의 저하를 수반할 우려가 있다. 또한, 부식 방지 처리층(14)의 두께에 대해서는, 그 비중으로부터 환산할 수 있다.

[0198] [실란트층(16)]

[0199] 실란트층(16)은 접착성 수지층(15)을 개재하여, 알루미늄박층(13) 및 부식 방지 처리층(14)과 접합하게 되어, 외장재(1)에 있어서 히트 시일에 의한 밀봉성을 부여하는 층이다.

[0200] 실란트층(16)을 구성하는 성분으로서는, 예를 들면, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌- α 올레핀 공중합체, 호모, 블록, 또는 랜덤 폴리프로필렌, 프로필렌- α 올레핀 공중합체 등의 폴리올레핀 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체 또는 그 에스테르화물 또는 이온 가교물 등을 들 수 있다.

[0201] 실란트층(16)은 상기 성분의 1종, 또는 2종 이상을 혼합한 재료로 이루어지는 단층이어도 좋고, 실란트에 요구되는 다른 요구 성능에 따라서 다층 구조로 해도 좋다. 다층 구조의 실란트층(16)으로서는, 예를 들면, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체의 부분 또는 완전 비누화물, 폴리아세트산비닐 공중합체의 부분 또는 완전 비누화물 등의 가스 배리어성을 갖는 수지를 개재시킨 실란트층 등을 들 수 있다.

[0202] (제조 방법)

[0203] 이하, 본 발명의 실시 형태에 따른 외장재의 제조 방법의 일례로서 외장재(1, 2)의 제조 방법에 대해서 설명한다. 다만, 외장재(1, 2)의 제조 방법은 이하의 방법에는 한정되지 않는다.

- [0204] 외장재(1)의 제조 방법으로서, 예를 들면, 하기 공정 (I-1) 내지 (III-1)을 갖는 방법을 들 수 있다.
- [0205] (I-1) 알루미늄박층(13) 위에, 부식 방지 처리층(14)을 형성하는 공정.
- [0206] (II-1) 알루미늄박층(13)에 있어서의 부식 방지 처리층(14)을 형성한 측과 반대측에, 접착제층(12)을 개재하여 기재층(11)을 접합시키는 공정.
- [0207] (III-1) 알루미늄박층(13)의 부식 방지 처리층(14)측에, 접착성 수지층(15)을 개재하여 실란트층(16)을 접합시키는 공정.
- [0208] 공정 (I-1):
- [0209] 알루미늄박층(13)의 제1면(한쪽 면)에, 탈지 처리, 열수변성 처리, 양극 산화 처리, 화성 처리, 또는 부식 방지 성능을 갖는 코팅제를 도공함으로써, 부식 방지 처리층(14)을 형성한다.
- [0210] 탈지 처리의 방법으로서, 스프레이법, 침지법 등을 예로 들 수 있다.
- [0211] 열수변성 처리, 양극 산화 처리의 방법으로서, 침지법 등을 예로 들 수 있다.
- [0212] 화성 처리의 방법으로서, 화성 처리의 타입에 따라서, 침지법, 스프레이법, 코팅법 등을 선택할 수 있다.
- [0213] 부식 방지 성능을 갖는 코팅제의 코팅법으로서, 그라비아 코팅, 리버스 코팅, 롤 코팅, 바 코팅 등, 각종 방법을 채용할 수 있다.
- [0214] 코팅제의 도포량은, 상술한 부식 방지 처리층(14)의 단위 면적당의 질량을 만족시키는 범위 내가 바람직하다. 또한, 건조 경화가 필요한 경우는, 이용하는 부식 방지 처리층(14)의 건조 조건에 따라서, 모재 온도로서 60 내지 300℃의 범위에서 실시할 수 있다.
- [0215] 공정 (II-1):
- [0216] 알루미늄박층(13)에 있어서의 부식 방지 처리층(14)을 형성한 측과 반대측(제2면)에, 접착제층(12)을 형성하는 접착제를 이용하여, 드라이 라미네이션, 논솔벤트 라미네이션, 웨트 라미네이션 등의 수법으로 기재층(11)을 접합시킨다. 접착제의 드라이 도포량은, 1 내지 10g/m²가 바람직하고, 3 내지 7g/m²가 보다 바람직하다.
- [0217] 공정 (II)에서는, 접착성의 촉진 때문에, 실온 내지 100℃의 범위에서 에이징(양생) 처리를 행해도 좋다.
- [0218] 공정 (III-1):
- [0219] 기재층(11), 접착제층(12), 알루미늄박층(13) 및 부식 방지 처리층(14)이 이 순서대로 적층된 적층체의 부식 방지 처리층(14)측에, 압출 라미네이트기를 이용한 샌드 라미네이션에 의해, 실란트층(16)을 접착성 수지를 통해서 접합시킨다. 이 경우, 기재층(11), 접착제층(12), 알루미늄박층(13), 부식 방지 처리층(14), 접착성 수지층(15) 및 실란트층(16)으로 이루어지는 적층체에는, 열 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이 열 처리에 의해, 알루미늄박층(13)/부식 방지 처리층(14)/접착성 수지층(15)/실란트층(16) 사이에서의 밀착성이 향상되어, 전해액 내성 및 내불산성이 향상된다.
- [0220] 열 처리 온도는, 60℃ 내지 230℃가 바람직하다.
- [0221] 열 처리 방법으로서, 생산성 및 핸들링의 점으로부터, 고온(예를 들면 100℃ 이상)으로 설정한 건조로나 베이킹로를 통과시키는 방법, 열 라미네이션법(열 압착), 양키 드럼(열 드럼)에 감게 하는 방법에 의해, 단시간(30초 미만)에 처리하는 것이 바람직하다.
- [0222] 본 발명의 실시 형태에 따른 외장재의 제조 방법으로서, 접착성 수지층의 접착성을 완전히 용융시켜 부식 방지 처리층과의 밀착성을 향상시키는 것이 바람직하다.
- [0223] 이상 설명한 공정 (I-1) 내지 (III-1)에 의해, 외장재(1)가 얻어진다.
- [0224] 또한, 외장재(1)의 제조 방법은, 상기 공정 (I-1) 내지 (III-1)을 순차 실시하는 방법에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 공정 (II-1)을 행하고 나서 공정 (I-1)을 행해도 좋다. 또한, 알루미늄박층의 양면에 부식 방지 처리층을 형성해도 좋다. 또한, 공정 (III-1)을 행한 후에 공정 (II-1)을 행해도 좋다.
- [0225] 또한, 외장재(2)의 제조 방법으로서, 예를 들면, 하기 공정 (I-2) 내지 (III-2)를 갖는 방법을 들 수 있다.
- [0226] (I-2) 알루미늄박층(13) 위에, 부식 방지 처리층(14)을 형성하는 공정.

- [0227] (Ⅱ-2) 알루미늄박층(13)에 있어서의 부식 방지 처리층(14)을 형성한 측과 반대측에, 접착제층(12)을 개재하여 기재층(11)을 접합시키는 공정.
- [0228] (Ⅲ-2) 알루미늄박층(13)의 부식 방지 처리층(14)측에, 접착성 수지층(15)을 형성하는 공정.
- [0229] 공정 (I-2):
- [0230] 공정 (I-2)는 외장재(1)의 제조 방법에 있어서의 공정 (I-1)과 마찬가지로 실시할 수 있다.
- [0231] 공정 (Ⅱ-2):
- [0232] 공정 (Ⅱ-2)는 외장재(1)의 제조 방법에 있어서의 공정 (Ⅱ-1)과 마찬가지로 실시할 수 있다.
- [0233] 공정 (Ⅲ-2):
- [0234] 기재층(11), 접착제층(12), 알루미늄박층(13) 및 부식 방지 처리층(14)이 이 순서대로 적층된 적층체의 부식 방지 처리층(14)측에, 압출 라미네이트기를 이용한 샌드 라미네이션에 의해, 접착성 수지층(15)을 형성한다. 이 경우, 기재층(11), 접착제층(12), 알루미늄박층(13), 부식 방지 처리층(14) 및 접착성 수지층(15)으로 이루어지는 적층체에는, 열 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이 열 처리에 의해, 알루미늄박층(13)/부식 방지 처리층(14)/접착성 수지층(15) 사이에서의 밀착성이 향상되어, 전해액 내성 및 내불산성이 향상된다. 열 처리의 방법 및 조건은, 외장재(1)의 제조 방법에 있어서의 공정 (Ⅲ-1)에서 설명한 것과 동일한 방법 및 조건을 사용할 수 있다.
- [0235] 이상 설명한 공정 (I-2) 내지 (Ⅲ-2)에 의해, 외장재(2)가 얻어진다.
- [0236] 또한, 외장재(2)의 제조 방법은, 상기 공정 (I-2) 내지 (Ⅲ-2)를 순차 실시하는 방법에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 공정 (Ⅱ-2)를 행하고 나서 공정 (I-2)를 행해도 좋다. 또한, 알루미늄박층의 양면에 부식 방지 처리층을 형성해도 좋다. 또한, 공정 (Ⅲ-2)를 행한 후에 공정 (Ⅱ-2)를 행해도 좋다.
- [0237] 이상 설명한 본 발명의 실시 형태에 따른 외장재는, 접착성 수지층의 내전압이 높아, 우수한 전기 절연성을 갖고 있다. 또한, 접착성 수지층을 얇게 함으로써, 우수한 방습성과 전기 절연성을 양립시킬 수 있다.
- [0238] 일반적으로, 열 라미네이트 구성으로서, 알루미늄박층에 접하는 접착성 수지층으로서, 무수말레산에 의해 그라프트 변성된 산변성 폴리올레핀 수지가 많이 이용된다. 그러나, 이 산변성 폴리올레핀 수지는, 일반적인 폴리올레핀계 필름에 비해 전기 절연성이 낮은 경향이 있다. 마이크로상 분리 구조를 형성하는 상용계의 엘라스토머를 산변성 폴리올레핀 수지에 첨가함으로써, 수지 자체의 전기 절연성이 향상된다고 생각된다.
- [0239] 또한, 접착성 수지층에는, 알루미늄박층측의 계면에 박리를 생기기 하는 응력을 완화시키는 목적으로, 산변성 폴리올레핀 수지 중에서 매크로상 분리 구조를 형성하는 비상용계의 엘라스토머를 첨가하는 경우가 있다. 이 경우, 접착성 수지층(115)에서는, 도 6에 도시하는 바와 같이, 산변성 폴리올레핀 수지(115a) 중에 비상용계의 엘라스토머(115b)를 첨가하여 형성되는 해도 구조의 계면에서 공기층(115c)이 발생한다. 접착성 수지층(115)의 절연 파괴는, 이 공기층(115c)의 부분으로부터 발생한다고 상정된다. 이에 반해, 마이크로상 분리 구조를 형성하는 상용계의 엘라스토머를 첨가하고 있으면, 이 상용계의 엘라스토머가 상기 해도 구조의 계면에서의 공기층(115c)을 극소화하여 밀착 강도를 향상시킨다고 생각된다.
- [0240] 또한, 본 발명의 실시 형태에 따른 외장재는, 상술한 외장재(1, 2)에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 부식 방지 처리층은, 적어도 알루미늄박층의 접착성 수지층측에 형성되어 있어도 좋고, 알루미늄박층의 양면에 형성되어 있어도 좋다.
- [0241] [실시예]
- [0242] 이하, 실시예에 의해 본 발명의 실시 형태를 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 기재에 의해서는 한정되지 않는다. 예 1 내지 15는 실험예, 예 18 내지 21, 23, 24는 실시예, 예 16, 17, 22는 비교예이다.
- [0243] <접착성 수지층의 단일막에서의 전기 절연성의 평가>
- [0244] 접착성 수지층의 단일막에서의 내전압을 측정하고, 전기 절연성을 평가하였다. 사용 재료를 이하에 나타낸다.
- [0245] [사용 재료]
- [0246] 산변성 폴리올레핀 수지 E1:무수말레산으로 그라프트 변성한 폴리프로필렌계 접착 수지(미쓰이 가가꾸 제조 아

드마).

- [0247] 상용계 엘라스토머 E2:수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머(AK 엘라스토머 제조 터프텍).
- [0248] 상용계 엘라스토머 E3:프로필렌- α 올레핀 공중합체 엘라스토머(미쓰이 가가꾸 제조 노티오).
- [0249] [접착성 수지층의 단일막의 제조 방법]
- [0250] 산변성 폴리올레핀 수지 E1에, 이축 압출기를 사용하여 상용계 엘라스토머 E2, E3을 각 비율로 첨가, 혼합한 후, 수냉, 펠레타이즈의 공정을 거쳐 접착성 수지를 얻었다. 그 후, 이 접착성 수지를 사용하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 필름(역접착 처리 없음) 위에, 압출 라미네이트에 의해서 접착성 수지층(두께 20 μ m)을 형성하고, 1매 더 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 필름을 이용하여 샌드 라미네이트함으로써, 수지 필름 기재/접착성 수지층/수지 필름 기재의 적층체를 형성하였다. 그 후, 이 적층체로부터, 양측의 수지 필름 기재를 박리하여 접착성 수지층의 단일막을 얻었다.
- [0251] [내전압의 측정]
- [0252] JIS-C2110에서 규정된 「고체 전기 절연 재료의 절연 내력의 시험 방법」에 따라, 내전압 시험을 실시하였다. 시험 장치로서는, 내전압/절연 저항 시험기 TOS9201(KIKUSUI 제조)을 사용하였다. 각 예에서 얻은 접착성 수지층의 단일막으로부터, 세로 100mm×가로 100mm의 시험편을 잘라내어, 직경 75mm의 금속판 위에 이 시험편을 두고, 직경 25mm, 높이 25mm, 코너 R3mm의 전극을 이 시험편 위에 두어, 일시적인 과전압으로 되지 않도록 주의하면서, 가능한 한 빠르게 규정 전압까지 상승시킨 후, 이 규정 전압으로 60초 유지하고, 시험편의 파괴를 확인하였다. 파괴가 생기지 않는 최대의 전압으로부터, 두께 1 μ m당의 내전압(kV/ μ m)을 구하였다. 이 내전압은, 각 예에 대해서 측정을 5회 행하고, 평균값으로서 산출하였다. 인가 전압은, 50Hz/60Hz의 정현파에서 최대 인가 전압을 5.2kV로 하였다. 평가는, 이하의 기준으로 행하여, 「△」 이상을 합격으로 하였다.
- [0253] ○:내전압이 0.05kV/ μ m 초과
- [0254] △:내전압이 0.04kV/ μ m 이상 0.05kV 이하
- [0255] ×:내전압이 0.04kV 미만
- [0256] [예 1]
- [0257] 상용계 엘라스토머 E2, E3을 첨가하지 않고, 산변성 폴리올레핀 수지 E1만을 사용하여 접착성 수지층의 단일막을 제조하고, 내전압을 측정하고 전기 절연성을 평가하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0258] [예 2 내지 15]
- [0259] 산변성 폴리올레핀 수지 E1에, 이축 압출기를 사용하여 상용계 엘라스토머 E2, E3을 표 1에 나타내는 비율로 첨가, 혼합한 접착성 수지를 사용하여 접착성 수지층의 단일막을 제조하고, 내전압을 측정하여 전기 절연성을 평가하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	상용계 엘라스토머의 첨가량 [질량%]		내전압		평가
	E2	E3	[kV/ μ m]	[kV/20 μ m]	
예 1	-	-	0.03	0.60	×
예 2	5	-	0.05	1.00	△
예 3	10	-	0.08	1.60	○
예 4	20	-	0.11	2.20	○
예 5	30	-	0.12	2.40	○
예 6	40	-	0.12	2.40	○
예 7	50	-	0.12	2.40	○
예 8	60	-	0.12	2.40	○
예 9	-	5	0.04	0.80	△
예 10	-	10	0.07	1.40	○
예 11	-	20	0.10	2.00	○
예 12	-	30	0.11	2.20	○
예 13	-	40	0.12	2.40	○
예 14	-	50	0.12	2.40	○
예 15	-	60	0.12	2.40	○

[0260]

[0261] 표 1에 나타내는 바와 같이, 산변성 폴리올레핀 수지 E1에, 분산상 크기 1nm 이상 1 μ m 미만에서 분산되는 상용계 엘라스토머 E2, E3을 첨가한 예 2 내지 15의 접착성 수지층은, 상용계 엘라스토머 E2, E3을 모두 배합하지 않은 예 1의 접착성 수지층에 비해, 내전압이 높아, 우수한 전기 절연성을 갖고 있었다. 또한, 상용계 엘라스토머 E2, E3의 첨가량이 20질량%를 초과하면, 내전압이 거의 포화되었다.

[0262] 단위 두께당의 내전압은, 외장재의 디프드로잉 성형 후에 얇아진 부분에 대해서도 그다지 변화하지 않는다고 생각되고, 접착성 수지층의 단일막에 대한 단위 두께당의 내전압으로부터, 디프드로잉 성형 후에 막 두께가 얇아진 부분의 내전압을 어렵잡을 수 있다고 생각된다.

[0263] <외장재에 있어서의 접착성 수지층의 전기 절연성의 평가>

[0264] 외장재를 디프드로잉 성형하고, 형성한 오목부의 구석부 a(도 3)의 외장재의 막 두께가 국소적으로 얇아진 경우, 그 부분의 접착성 수지층의 전기 절연성을 평가하는 것은 곤란하므로, 대응 평가로서, 외장재를 인장 시험기에 의해 연신하고, 디프드로잉 성형으로 가정하여 연신 전 50%의 두께까지 변형시킨 후에, 접착성 수지층의 내전압을 측정하여 전기 절연성을 평가하였다.

[0265] [사용 재료]

[0266] 사용한 재료를 이하에 나타낸다.

[0267] [기재층(11)]

[0268] 기재 A:이축 연신 폴리아미드 필름(유니티카 제조 ON, 두께 25 μ m)

[0269] [접착제층(12)]

[0270] 접착제 B:폴리에스테르폴리올계 주요제에 대해서, 툴루엔디이소시아네이트의 어덕트체계 경화제를 배합한 폴리우레탄계 접착제(도요 잉크 제조).

[0271] [알루미늄박층(13)]

[0272] 알루미늄박 C:소둔 탈지 처리한 두께 40 μ m의 연질 알루미늄박 8079재(도요 알루미늄 제조).

[0273] [부식 방지 처리층(14)]

[0274] 처리제 D-1:용매로서 증류수를 사용하고, 고형분 농도 10질량%로 조정된 「폴리인산나트륨 안정화 산화세륨 졸」. 산화세륨 100질량부에 대해서, 인산염은 10질량부로 하였다.

[0275] 처리제 D-2:용매로서 증류수를 사용하고, 고형분 농도 5질량%로 조정된, 「폴리아크릴산암모늄염(도아 고세이 제조)」 90질량%와, 「아크릴-이소프로페닐옥사졸린 공중합체(닛뽀 쇼쿠바이 제조)」 10질량%로 이루어지는

조성물.

- [0276] 처리제 D-3:용매로서 증류수를 사용하고, 고형분 농도 5질량%로 조정한, 「폴리알릴아민(닛또보 제조)」 90질량%와 「폴리글리세롤폴리글리시딜에테르(나가세 캠펅스 제조)」 10질량%로 이루어지는 조성물.
- [0277] 처리제 D-4:용매로서 1% 농도의 인산 수용액을 사용하고, 고형분 농도 1질량%로 조정한 수용 페놀 수지(스미또모 베이클라이트 제조)에 대해, 불화 크롬(CrF₃)을 추가하여, 최종 건조 피막 내에 존재하는 Cr량으로서 10mg/m²가 되도록 농도를 조정한 화성 처리제.
- [0278] [접착성 수지층(15)]
- [0279] 접착성 수지 E-1:무수말레산으로 그래프트 변성한 폴리프로필렌계 접착 수지(미쓰이 가가꾸 제조 아드마)에, 비상용계 엘라스토머로서 미쓰이 가가꾸 제조 타프머를 함유량이 25질량%가 되도록 첨가한 수지 조성물.
- [0280] 접착성 수지 E-2:무수말레산으로 그래프트 변성한 폴리프로필렌계 접착 수지(미쓰이 가가꾸 제조 아드마)에, 비상용계 엘라스토머로서 미쓰이 가가꾸 제조 타프머를 함유량이 25질량%가 되도록 첨가하고, 또한 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머(AK 엘라스토머 제조 터프텍)를 함유량이 15질량%가 되도록 첨가한 수지 조성물.
- [0281] 접착성 수지 E-3:무수말레산으로 그래프트 변성한 폴리프로필렌계 접착 수지(미쓰이 가가꾸 제조 아드마)에, 비상용계 엘라스토머로서 미쓰이 가가꾸 제조 타프머를 함유량이 25질량%가 되도록 첨가하고, 또한 프로필렌- α 올레핀 공중합체 엘라스토머(미쓰이 가가꾸 제조 노티오)를 함유량이 15질량%가 되도록 첨가한 수지 조성물.
- [0282] [외장재(2)의 제조 방법]
- [0283] 공정 (I-2):
- [0284] 알루미늄박 C의 제1면(한쪽측)에, 부식 방지 처리층(14)을 마이크로 그라비아 코팅에 의해 형성하였다. 코팅량은 처리제(코팅제)의 드라이 도포량으로서 70 내지 100mg/m²가 되도록 하고, 건조 유닛에 있어서 처리제의 타입에 따라서 150 내지 250℃에서 소부 처리를 실시하였다. 형성하는 부식 방지 처리층(14)이 단층인 경우도 다층인 경우도, 최종적인 드라이 도포량을 70 내지 100mg/m²로 하고, 소부 온도 조건도 150 내지 250℃의 범위로 하였다.
- [0285] 공정 (II-2):
- [0286] 부식 방지 처리층(14)을 형성한 알루미늄박층(13)에 있어서의 부식 방지 처리층(14)의 반대측에, 드라이 라미네이트법에 의해, 접착제 B를 사용하여 기재층(11)을 형성하였다.
- [0287] 공정 (III-2):
- [0288] 공정 (II-2)에서 얻은 적층체를, 앵커 코팅 도공 유닛을 가진 압출 라미네이트기의 권출부에 설치하고, 압출기로부터 접착성 수지 E-1 내지 E-3을 290℃에서 압출하고, 10m/분의 가공 속도의 샌드 라미네이트법에 의해, 기재층(11)/접착제층(12)/알루미늄박층(13)/부식 방지 처리층(14)/접착성 수지층(15)으로 이루어지는 적층체를 얻어, 열 라미네이션법에 의해서 열 처리(190℃)를 실시하여 외장재(2)를 얻었다. 접착성 수지층(15)의 두께는 20 μ m로 하였다. 또한, 접착성 수지 E-2 및 E-3에 대해서는, 사전에 이축 압출기를 이용하여 각 재료를 혼합하고, 수냉, 펠레타이즈의 공정을 거쳐 제조한 후, 상기 압출 라미네이트에 사용하였다.
- [0289] [내전압의 측정]
- [0290] 각 예에서 얻어진 외장재(2)를 인장 시험기를 이용하여 접착성 수지층(15)의 두께가 50%(두께 10 μ m)가 될 때까지 연신한 후, 상기 접착성 수지층의 단일막의 경우와 마찬가지로의 방법으로, 내전압을 측정하였다.
- [0291] [예 16 내지 21]
- [0292] 상기 제조 방법에 의해, 부식 방지 처리층(14)과 접착성 수지층(15)이 표 2에 나타내는 구성의 외장재(2)를 제조하고, 전기 절연성을 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	예 16	예 17	예 18	예 19	예 20	예 21
부식 방지 처리층(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
접착 수지층(15)	E-1	E-1	E-2	E-3	E-2	E-3
연신 후의 접착성 수지층(15)의 두께 [μm]	10	10	10	10	10	10
내전압 [$\text{kV}/\mu\text{m}$]	0.02	0.02	0.05	0.04	0.05	0.04
kV/10 μm	0.20	0.20	0.50	0.40	0.50	0.40
kV/20 μm	0.40	0.40	1.00	0.80	1.00	0.80

[0293]

[0294] 산변성 폴리올레핀 수지에, 분산상 크기 1nm 이상 1 μm 미만에서 분산되는 상용계 엘라스토머를 첨가한 접착성 수지에 의해 접착성 수지층(15)을 형성한 예 18 내지 21은 산변성 폴리올레핀 수지만을 사용하여 접착성 수지층을 형성한 예 16, 17에 비해, 연신에 의해 접착성 수지층(15)의 두께가 절반으로 되어도, 높은 내전압을 갖고 있고, 우수한 전기 절연성을 갖고 있었다.

[0295] <외장재의 방습성의 평가>

[0296] 외장재의 수분 투과율을 측정하고, 방습성을 평가하였다.

[0297] [사용 재료]

[0298] 기재층(11), 접착제층(12), 알루미늄박층(13), 부식 방지 처리층(14) 및 접착성 수지층(15)의 형성에 사용하는 재료는, 상기 외장재(2)에 있어서의 접착성 수지층의 전기 절연성의 평가의 것과 동일한 것을 사용하였다.

[0299] [실란트층(16)]

[0300] 필름 F:층 두께가 40 μm 인 랜덤 PP(폴리프로필렌)/블록 PP/랜덤 PP로 이루어지는 2층 3층의 다층 필름[Tm=블록 PP의 고온측 용점(약 160 $^{\circ}\text{C}$, 오카모토 제조)]을 이용하였다.

[0301] [외장재(1)의 제조 방법]

[0302] 공정 (I-1), 공정 (II-1):상기 공정 (I-2), 공정 (II-2)와 마찬가지로 행하였다.

[0303] 공정 (III-1):

[0304] 공정 (II)에서 얻은 적층체를, 앵커 코팅 도공 유닛을 가진 압출 라미네이트기의 권출부에 설치하고, 샌드 기재 부로부터 필름 F를, 또한 압출기로부터 접착성 수지 E-1 내지 E-2를 290 $^{\circ}\text{C}$ 에서 압출하고, 80m/분의 가공 속도의 샌드 라미네이트법에 의해, 기재층(11)/접착제층(12)/알루미늄박층(13)/부식 방지 처리층(14)/접착성 수지층(15)/실란트층(16)으로 이루어지는 적층체를 얻어, 열 라미네이션법에 의해서 열 처리(190 $^{\circ}\text{C}$)를 실시하여 외장재(1)를 얻었다. 접착성 수지층(15)의 두께는, 각 예에서, 표 2의 결과로부터, 접착성 수지층(15)의 전체로서의 내전압이 거의 동등하게 되도록 설정하였다. 또한, 접착성 수지 E-2 및 E-3에 대해서는, 사전에 이축 압출기를 이용하여 각 재료를 혼합하고, 수냉, 펠레타이즈의 공정을 거쳐 제조한 후, 상기 압출 라미네이트에 사용하였다.

[0305] [수분 투과율의 측정]

[0306] 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/디에틸카보네이트=1/1/1(질량비)에 대해, LiPF₆(6불화 인산리튬)을 1.5M이 되도록 조정하여 용해한 전해액(3g)을 각 예에서 얻은 외장재(1)를 반으로 나누어 양쪽의 측단부를 히트 시일하여 주머니 형상으로 한 것의 내부에 충전하고, 남은 단부를 히트 시일하여 밀봉한 후, 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90% RH 환경하에서 500시간 방치하고, 시험 전후의 전해액(3g)에 대한 수분 질량을 칼피셔법에 의해 측정하였다.

[0307] [예 22 내지 24]

[0308] 상기 제조 방법에 의해, 부식 방지 처리층(14)과 접착성 수지층(15)이 표 3에 나타내는 구성의 외장재(1)를 제조하고, 방습성을 평가하였다. 또한, 외장재(1)의 접착성 수지층(15)의 내전압을, 상기 외장재(2)의 경우와 마찬가지로 하여 측정하였다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	예 22	예 23	예 24
부식 방지 처리층(14)	D-1/D-2 /D-3	D-1/D-2 /D-3	D-4
접착 수지층(15)	E-1	E-2	E-2
접착 수지층(15)의 두께 [μm]	40	20	20
접착 수지층(15)의 내전압 [kV]	1.2	1.2	1.0
수분 투과율 [$\mu\text{g}/3\text{g}$]	0.3	0.2~0.25	0.2~0.25

[0309]

[0310] 산변성 폴리올레핀 수지에, 분산상 크기 1nm 이상 $1\mu\text{m}$ 미만에서 분산되는 상용계 엘라스토머를 첨가한 접착성 수지에 의해 접착성 수지층(15)을 형성한 예 23, 24는, 산변성 폴리올레핀 수지만을 사용하여 접착성 수지층을 형성한 예 22에 비해, 동등한 내전압을 얻기 위한 접착성 수지층(15)의 두께가 얇아져 버려, 수분 투과율이 낮고, 방습성이 우수하였다.

[0311] <제2 실시 형태>

[0312] 이하, 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재에 대해서 상세하게 설명한다.

[0313] [제2-1 실시 형태]

[0314] 본 실시 형태의 리튬 이온 전지용 외장재(1a)(이하, 「외장재(1a)」라고 함)는 도 7에 도시하는 바와 같이, 기재층(11a)의 제1면(한쪽 면)에, 접착제층(12a), 금속박층(13a), 부식 방지 처리층(14a), 접착성 수지층(15a), 실란트층(16a)이 순차 적층된 적층체이다.

[0315] [기재층(11a)]

[0316] 기재층(11a)은 리튬 이온 전지를 제조할 때의 시일 공정에서의 내열성을 부여하고, 가공이나 유통시에 발생할 수 있는 핀홀의 발생을 억제하는 역할을 한다. 또한, 엠보싱 성형시의 금속박층(13a)의 파단을 방지하는 역할, 또한 금속박층(13a)과 다른 금속과의 절연성을 부여하는 역할을 가져도 좋다.

[0317] 기재층(11a)으로서는, 예를 들면, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리올레핀계 수지 등의 연신 또는 미연신 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 성형성, 내열성, 내핀홀성, 절연성이 향상되는 점으로부터, 이축 연신 폴리아미드 필름, 이축 연신 폴리에스테르 필름이 바람직하다.

[0318] 기재층(11a)은 단층 필름이어도 좋고, 2층 이상의 필름이 적층된 적층 필름이어도 좋다. 기재층(11a)이 단층 필름인 경우는, 이축 연신 폴리에스테르 필름 또는 이축 연신 폴리아미드 필름 중 어느 한쪽이 바람직하다. 기재층(11a)이 적층 필름인 경우는, 이축 연신 폴리에스테르 필름과 이축 연신 폴리아미드 필름의 적층 필름이 바람직하고, 외측으로부터 순서대로 이축 연신 폴리에스테르 필름과 이축 연신 폴리아미드 필름이 적층된 적층 필름이 보다 바람직하다.

[0319] 기재층(11a)에는, 난연제, 슬립제, 안티블록킹제, 산화 방지제, 광안정제, 점착 부여제 등의 첨가제가 분산, 또는 표면에 도포되어도 좋다.

[0320] 슬립제로서는, 예를 들면, 지방산아미드(올레산아미드, 에루크산아미드, 스테아르산아미드, 베헤산아미드, 에틸렌비스올레산아미드, 에틸렌비스에루크산아미드 등) 등을 들 수 있다.

[0321] 안티블록킹제로서는, 실리카 등의 각종 충전제계의 안티블록킹제가 바람직하다.

[0322] 첨가제는, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0323] 기재층(11a)의 두께는, 6 내지 $50\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 10 내지 $40\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.

[0324] [접착제층(12a)]

[0325] 접착제층(12a)은 기재층(11a)과 금속박층(13a) 사이에 형성된다. 접착제층(12a)은 기재층(11a)과 금속박층(13a)을 견고하게 접착하는 데 필요한 밀착력을 갖는 것뿐만 아니라, 엠보싱 성형시의 기재층(11a)에 의한 금속박층(13a)의 파단을 보호하기 위해 추종성이 요구된다.

[0326] 접착제층(12a)의 재료로서는, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 아크릴폴리올 등의 주요제에, 경화제로서

방향족계 또는 지방족계의 이소시아네이트를 작용시키는 2액 경화형의 폴리우레탄계 접착제가 바람직하다. 상기 폴리우레탄계 접착제의 주요제의 수산기에 대한 경화제의 이소시아네이트기의 몰비(NCO/OH)는 1 내지 10이 바람직하고, 2 내지 5가 보다 바람직하다.

[0327] 접착제층(12a)의 두께는, 접착 강도나, 추종성, 가공성의 점으로부터, 1 내지 10 μm 가 바람직하고, 2 내지 6 μm 가 보다 바람직하다.

[0328] [금속박층(13a)]

[0329] 금속박층(13a)은 리튬 이온 전지 내에 수분이 침입하는 것을 방지하기 위해 형성된다. 금속박층(13a)에는 엠보싱 성형에 대해, 연전성이 우수하고, 디프드로잉이 가능한 것이 요구된다. 금속박층(13a)으로서는, 알루미늄, 스테인리스강 등의 각종 금속박을 사용할 수 있어, 방습성, 연전성 등의 가공성, 비용의 면으로부터, 알루미늄박이 바람직하다.

[0330] 알루미늄박으로서는, 예를 들면, 공지된 연질 알루미늄박을 사용할 수 있어, 내핀홀성 및 성형시의 연전성의 점으로부터, 철을 포함하는 알루미늄박이 바람직하다. 알루미늄박(100질량%) 중의 철의 함유량은, 0.1 내지 9.0 질량%가 바람직하고, 0.5 내지 2.0질량%가 보다 바람직하다. 철의 함유량이 하한값 이상이면 내핀홀성, 연전성이 향상된다. 철의 함유량이 상한값 이하이면, 유연성이 향상된다.

[0331] 금속박층(13a)의 두께는, 배리어성, 내핀홀성, 가공성의 점으로부터, 10 내지 100 μm 가 바람직하고, 15 내지 80 μm 가 보다 바람직하다.

[0332] 금속박층(13)에는, 미처리의 알루미늄박도 사용해도 좋지만, 탈지 처리를 실시한 알루미늄박이 바람직하다. 탈지 처리로서는, 크게 구분하면 웨트 타입과 드라이 타입으로 나누어진다.

[0333] 웨트 타입의 탈지 처리로서는, 예를 들면, 산 탈지나 알칼리 탈지 등을 들 수 있다. 산 탈지에 사용하는 산으로서, 예를 들면, 황산, 질산, 염산, 불산 등의 무기산을 들 수 있다. 이들 산은, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 알루미늄박의 에칭 효과가 향상되는 점으로부터, 필요에 따라서 철(III) 이온이나 세륨(III) 이온 등의 공급원이 되는 각종 금속염을 배합해도 좋다. 알칼리 탈지에 사용하는 알칼리로서는, 예를 들면, 에칭 효과가 높은 것으로서 수산화나트륨 등을 들 수 있다. 또한, 약 알칼리계나 계면활성제를 배합한 것을 들 수 있다. 웨트 타입의 탈지 처리는, 침지법이나 스프레이법으로 행해진다.

[0334] 드라이 타입의 탈지 처리로서는, 예를 들면, 알루미늄박을 소둔 처리하는 공정에서, 그 처리 시간을 길게 함으로써 탈지 처리를 행하는 방법을 들 수 있다. 또한, 이 탈지 처리 외에도, 프레임 처리, 코로나 처리 등을 들 수 있다. 또한, 특정 파장의 자외선을 조사하여 발생하는 활성 산소에 의해, 오염 물질을 산화 분해 및 제거하는 탈지 처리를 채용해도 좋다.

[0335] [부식 방지 처리층(14a)]

[0336] 부식 방지 처리층(14a)은 앵커로서의 기능으로 금속박층(13a)과 접착성 수지층(15a)을 견고하게 밀착시킴과 동시에, 금속박층(13a)을 전해액이나, 전해액으로부터 발생하는 불산으로부터 보호하는 역할을 한다.

[0337] 부식 방지 처리층(14a)은 예를 들면, 크롬산염, 인산염, 불화물과, 각종 열 경화성 수지로 이루어지는 부식 방지 처리제에 의한 크로메이트 처리, 희토류 원소인 산화물(예를 들면 산화세륨, 산화지르콘 등)과 인산염과 각종 열 경화성 수지로 이루어지는 부식 방지 처리제에 의한 세리아졸 처리 등에 의해 형성할 수 있다. 부식 방지 처리층(14a)은 금속박층(13a)의 내식성이 충분히 얻어지는 도포막이면 상기 처리로 형성한 도포막에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 인산염 처리, 베마이트 처리 등에 의해 형성해도 좋다.

[0338] 부식 방지 처리층(14a)은 단층이어도 좋고, 복수층이어도 좋다.

[0339] 부식 방지 처리층(14a)의 두께는, 부식 방지 기능과 앵커로서의 기능의 점으로부터, 5nm 내지 1 μm 가 바람직하고, 10nm 내지 200nm가 보다 바람직하다.

[0340] [접착성 수지층(15a)]

[0341] 접착성 수지층(15a)의 재료로서는, 폴리올레핀계 수지, 폴리올레핀계 수지를 무수말레산 등의 산으로 그래프트 변성한 산변성 폴리올레핀계 수지를 예로 들 수 있고, 산변성 폴리올레핀계 수지가 바람직하고, 무수말레산으로 그래프트 변성한 무수말레산 변성 폴리올레핀계 수지가 보다 바람직하다. 접착성 수지층(15a)을 산변성 폴리올레핀계 수지로 하면 극성기를 가지므로, 실란트층(16a)이 무극성인 경우에, 극성을 갖는 부식 방지 처리층(14

a)과 무극성의 실란트층(16a)의 양면에 강행으로 밀착할 수 있다. 또한, 접착성 수지층(15a)을 폴리올레핀계 수지 또는 산변성 폴리올레핀계 수지로 형성하면, 전해액 등의 내용물에 관한 내성이 향상되어, 불산이 발생해도 접착제의 열화에 의한 밀착력의 저하를 억제할 수 있다.

[0342] 폴리올레핀계 수지로서는, 저밀도, 중밀도, 고밀도의 폴리에틸렌; 에틸렌- α 올레핀 공중합체, 호모, 블록 또는 랜덤 폴리프로필렌, 프로필렌- α 올레핀 공중합체 등을 예로 들 수 있다. 또한, 상기의 것에 아크릴산, 메타크릴산 등의 극성 분자를 공중합한 공중합체, 가교 폴리올레핀 등의 폴리머 등을 예로 들 수 있고, 분산, 공중합 등을 실시한 수지를 채용할 수 있다. 그 중에서도, 폴리올레핀계 수지는 호모 폴리프로필렌, 블록 폴리프로필렌 및 랜덤 폴리프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하다. 이들 폴리올레핀계 수지는, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0343] 무수말레산 변성 폴리올레핀계 수지로서는, 무수말레산 변성 폴리프로필렌 수지가 특히 바람직하다. 무수말레산 변성 폴리프로필렌 수지에 있어서의 무수말레산의 변성율은, 0.01 내지 10질량%가 바람직하고, 0.1 내지 5질량%가 보다 바람직하다. 상기 변성율은, 무수말레산 변성 폴리프로필렌 수지 중의 무수말레산에서 유래되는 부분의 질량 비율이다.

[0344] 접착성 수지층(15a)은 1종의 접착 수지를 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상의 접착 수지를 병용해도 좋다.

[0345] 접착성 수지층(15a)에는, 스티렌계 또는 올레핀계 엘라스토머를 첨가할 수도 있다. 이에 의해, 엠보싱 성형시의 균열에 의한 연신 백화 내성이 향상되는 데다가, 습윤성 개선에 의해 밀착력이 향상되고, 이방성의 감소에 의해 제막성 등의 특성도 향상된다. 이들 엘라스토머는, 나노미터 크기로 분산되어 있는 것이 바람직하다. 나노미터 크기로 분산된다고 하는 것은, 분산상의 직경이 1nm 이상 1 μ m 미만인 것을 의미한다. 또한, 분산상의 직경이란, 분산상을 형성하고 있는 타원체의 최장축을 의미한다.

[0346] 스티렌계 엘라스토머로서는, 예를 들면, 아사히가세이사 제조의 터프텍(상품명), JSR사 제조의 다이프레온(상품명) 등을 들 수 있다.

[0347] 올레핀계 엘라스토머로서는, 예를 들면, 미쓰이 가가꾸사 제조의 노티오(상품명), 미쯔비시 가가꾸사 제조의 젤러스(상품명) 등을 들 수 있다.

[0348] 접착성 수지층(15a)을 형성하는 접착 수지의 멜트 플로우 레이트(MFR)는 온도 230 $^{\circ}$ C, 하중 2.16kgf의 조건으로, 4 내지 30g/10분이 바람직하다.

[0349] 접착성 수지층(15a)의 두께는, 2 내지 50 μ m가 바람직하다.

[0350] [실란트층(16a)]

[0351] 실란트층(16a)은 외장재(1a)의 내층이고, 전지 조립시에 열 용착되는 층이다. 즉, 실란트층(16a)은 열 용착성의 필름으로 이루어지는 층이다. 외장재(1a)의 실란트층(16a)끼리를 서로 마주 대하고, 실란트층(16a)의 용해 온도 이상으로 히트 시일함으로써, 리튬 이온 전지를 밀폐할 수 있다.

[0352] 실란트층(16a)의 재료로서는, 폴리올레핀계 수지, 또는 폴리올레핀계 수지를 무수말레산 등의 산으로 그래프트 변성시킨 산변성 폴리올레핀계 수지를 예로 들 수 있고, 폴리올레핀계 수지가 바람직하다. 폴리올레핀계 수지로서는, 예를 들면, 저밀도, 중밀도, 고밀도의 폴리에틸렌; 에틸렌- α 올레핀 공중합체; 호모, 블록, 또는 랜덤 폴리프로필렌; 프로필렌- α 올레핀 공중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리올레핀계 수지는 호모 폴리프로필렌, 블록 폴리프로필렌 및 랜덤 폴리프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하다. 이들 폴리올레핀계 수지는, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0353] 실란트층(16a)은 단층 필름으로 이루어지는 층이어도 좋고, 다층 필름으로 이루어지는 적층체이어도 좋다. 예를 들면, 방습성을 부여하는 목적으로, 에틸렌-환상 올레핀 공중합체, 폴리메틸펜텐 등의 수지를 개재시킨 다층 필름을 이용해도 좋다.

[0354] 실란트층(16a)은 슬립제, 안티블록킹제, 대전 방지제, 조핵제 등의 각종 첨가제를 함유해도 좋다. 슬립제, 안티블록킹제 등의 첨가제는, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0355] 실란트층(16a)의 MFR은, 온도 230 $^{\circ}$ C, 하중 2.16kgf의 조건으로, 1 내지 15g/10분이 바람직하다.

[0356] 실란트층(16a)의 두께는, 10 내지 80 μ m가 바람직하다.

[0357] 외장재(1a)에서는, 접착성 수지층(15a)이 산변성 폴리올레핀계 수지에 의해 형성되고, 실란트층(16a)이 폴리올

레핀계 수지로 이루어지는 필름에 의해 형성되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 접착성 수지층(15a)이 무수말레산 변성 폴리올레핀계 수지에 의해 형성되어 있는 것이 보다 바람직하다. 또한, 접착성 수지층(15a)에, 스티렌계 엘라스토머 및 올레핀계 엘라스토머 중 적어도 한쪽이, 나노미터 크기로 분산되어 있는 것이 더욱 바람직하다.

- [0358] 외장재(1a)는 실란트층(16a)과 접착성 수지층(15a)의 적층 부분(이하, 「적층 부분 A」라고 함)이 하기 조건 (1) 및 (2)를 만족시킨다. 이에 의해, 히트 시일시의 수지 흐름에 의한 계면 왜곡을 억제할 수 있어, 시일 단부면으로부터의 수분 투과량을 장기간 안정적으로 감소할 수 있다.
- [0359] (1) 시차 주사 열량 측정에 있어서의 용해 열량 ΔH 가 15 내지 80J/g이고, 또한 용해 온도 T_m 이 130 내지 170℃이다.
- [0360] (2) 적층 부분 A의 용해 온도 T_m 보다도 30℃ 높은 온도에서의 전단 속도 1×10^{-2} /초에서의 용융 점도 η 가 1000 내지 7000Pa · s이다.
- [0361] [조건 (1)]
- [0362] 리튬 이온 전지에서는, 시일 단부면으로부터 전지 내부에 수분이 침입하면, 전해질과 반응하여 발생한 불산이 금속박층을 부식하고, 금속박층과 접착성 수지층 사이에서 박리가 생기거나, 전해질의 분해에 의해서 사이클 특성이 저하될 우려가 있다. 종래, 드라이 라미네이트 구성의 외장재로서는, 금속박층과 실란트층 사이에 2액 경화형 폴리에스테르우레탄 수지를 사용한 접착제층이 형성되어 있으므로, 실란트층에 배리어성이 높은 폴리올레핀계 수지를 사용하고 있어도, 시일 단부면으로부터의 수분 투과량이 많았다. 시일 단부면으로부터 침입하는 수분 투과량을 감소하기 위해서는, 접착성 수지층(15a)과 실란트층(16a)의 양쪽의 수분 투과량을 감소하는 것이 중요하다. 즉, 접착성 수지층(15a)과 실란트층(16a)을 일체의 층으로서, 수분 투과량을 제어할 필요가 있다.
- [0363] 고분자의 수분 투과율은, 용해도 계수와 확산 계수의 곱에 비례한다고 생각된다. 특히, 실란트층(16a)과 접착성 수지층(15a)에 사용하는 폴리프로필렌 등의 결정성 고분자는, 수분에 대한 용해도 계수가 작으므로, 분자 내의 수분의 확산을 나타내는 확산 계수가 크게 영향을 준다고 생각된다. 확산 계수는, 분자 내에 결정부와 비결정부를 갖는 결정성 고분자의 경우, 결정부와 비결정부의 비율, 즉 결정화도에 의존한다. 즉, 결정화도가 높은 값의 쪽이, 비결정부의 비율이 적고 이 비결정부를 통과하는 수분량도 적어진다. 본 발명의 실시 형태에서는, 접착성 수지층(15a)과 실란트층(16a)의 적층 부분 A의 DSC(시차 주사 열량계, differential scanning calorimeter)에 의해 측정되는 용해 열량 ΔH 와 용해 온도 T_m 을 특정한 범위로 제어한다.
- [0364] 적층 부분 A의 용해 열량 ΔH 는, 15 내지 80J/g이다. 용해 열량 ΔH 가 15J/g 이상이면, 적층 부분 A에 있어서의 결정성이 높은 결정부의 비율이 높아져, 시일 단부면으로부터의 수분 투과량을 감소할 수 있다. 적층 부분 A의 용해 열량 ΔH 가 80J/g 이하이면, 적층 부분 A에 있어서의 결정부가 너무 많아져 유연성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.
- [0365] 적층 부분 A의 용해 열량 ΔH 는, 20 내지 75J/g가 바람직하고, 25 내지 70J/g가 보다 바람직하다.
- [0366] 적층 부분 A의 용해 온도 T_m 은, 130 내지 170℃이다. 적층 부분 A의 용해 온도 T_m 이 135℃ 이상이면, 충분한 내열성이 얻어진다. 적층 부분 A의 용해 온도 T_m 이 170℃ 이하이면, 히트 시일을 보다 저온으로 행할 수 있어, 박리 강도가 국소적으로 저하되는 것을 억제할 수 있다.
- [0367] 적층 부분 A의 용해 온도 T_m 은, 135 내지 165℃가 바람직하다.
- [0368] 적층 부분 A의 용해 열량 ΔH 및 용해 온도 T_m 은, 사용 재료의 결정성 및 재료의 조합 등에 의해 제어할 수 있다.
- [0369] 적층 부분 A의 용해 열량 ΔH 및 용해 온도 T_m 의 측정 조건으로서, 3 내지 5mg의 샘플을 알루미늄제 용기에 넣어 밀봉하고, 200℃까지 승온 후, 5분간 유지한 후, 10℃/분로 강온하고, 0℃까지 냉각하고, 재차 10℃/분에서 200℃까지 승온시킨다. 용해 열량 ΔH 는, 흡열량의 적분값으로부터 총 면적을 산출하여 구할 수 있다. 용해 온도 T_m 은, 발열 피크의 피크값으로부터 산출할 수 있다. 용해 온도 T_m 은, 복수의 용해 온도 피크가 있는 경우는, 높은 쪽을 용해 온도 T_m 으로 한다. 적층 부분 A의 용해 열량 ΔH 및 용해 온도 T_m 의 측정에는, 예를 들면, 시차 주사 열량계 DSC6220(세이코 인스트루먼트사 제조)을 사용할 수 있다.
- [0370] 외장재(1a)의 적층 부분 A의 용해 열량 ΔH 와 용해 온도 T_m 의 측정은, 예를 들면, 산 또는 알칼리 용액으로 금속박층(13a)을 용해하고, 기재층(11a)과 접착제층(12a)을 분리함으로써 행할 수 있다.

- [0371] [조건 (2)]
- [0372] 전지 제조시의 히트 시일할 때에는, 실란트층(16a) 및 접착성 수지층(15a)의 용해 온도 이상으로 외장재(1a)가 가열 가압된다. 그 때문에, 실란트층(16a)과 접착성 수지층(15a)을 형성하는 수지가 히트 시일부의 주위에 유동하기 쉽고, 히트 시일부의 계면에 왜곡이 발생하거나, 히트 시일부의 두께의 저하에 의해서 박리 강도가 저하되거나, 절연성이 저하되기도 할 우려가 있다. 이 히트 시일부의 수지의 유동성의 제어에 대해서도, 실란트층(16a)과 접착성 수지층(15a)의 양쪽을 제어할 필요가 있다. 본 발명의 실시 형태에서는, 적층 부분 A의 용융 점도 η 를, 특정한 범위로 제어한다.
- [0373] 적층 부분 A의 용융 점도 η 는, 적층 부분 A의 용해 온도 T_m 보다도 30℃ 높은 온도에서의 전단 속도 1×10^{-2} /초의 조건으로, 1000 내지 7000Pa·s이다. 히트 시일은, 실란트층(16a) 및 접착성 수지층(15a)의 용해 온도 T_m 이상으로 행할 필요가 있고, 특히 높은 박리 강도를 필요로 하는 경우, 실란트층(16a) 및 접착성 수지층(15a)의 내부까지의 용착이 필요하다. 그 때문에, 용융 점도 η 는, 실란트층(16a)과 접착성 수지층(15a)의 적층 부분 A가 충분히 용해되는 온도인, 용해 온도 T_m 보다도 30℃ 높은 온도에서의 값을 채용한다. 또한, 히트 시일시에 히트 시일부의 주위에 압출되는 수지의 속도는 매우 저속이므로, 전단 속도가 1×10^{-2} /초에서의 값을 채용한다.
- [0374] 용융 점도 η 가 1000Pa·s 이상이면, 용해 온도 T_m 이상에서의 수지의 점도가 충분히 얻어져, 히트 시일부의 주위로의 수지 흐름이 적어지고, 히트 시일부의 계면에 왜곡이 발생하거나, 히트 시일부의 두께가 너무 얇아지는 것을 억제할 수 있다. 용융 점도 η 가 7000Pa·s 이하이면, 수지의 점도가 너무 커지는 것을 억제할 수 있으므로, 히트 시일시에 접합하는 실란트층(16a)의 분자끼리가 충분히 뒤얽혀, 충분한 박리 강도가 얻어진다.
- [0375] 적층 부분 A의 용융 점도 η 는, 1500 내지 6500Pa·s가 바람직하고, 2000 내지 6000Pa·s가 보다 바람직하다.
- [0376] 용융 점도 η 는, 사용하는 수지의 분자량 및 분자량 분포를 제어함으로써 제어할 수 있다.
- [0377] 외장재(1a)의 적층 부분 A의 용융 점도 η 의 측정은, 용해 열량 ΔH 와 용해 온도 T_m 의 측정과 마찬가지로, 예를 들면, 산 또는 알칼리 용액으로 금속박층(13a)을 용해하고, 기재층(11a)과 접착제층(12a)을 분리함으로써 행할 수 있다.
- [0378] 적층 부분 A의 용융 점도 η 는, 동적 점탄성 측정 장치 AR2000X(TA INSTRUMENTS사 제조)를 이용한 평행원판법에 의해 측정된다. 구체적인 측정 조건으로서는, 직경 25mm의 알루미늄제의 평판플레이트를 이용하여, 겹을 300 μ m로 설정하고, 용해 온도 T_m 보다도 30℃ 높은 온도에서, 전단 속도 1×10^{-2} /초로 측정한다.
- [0379] (제조 방법)
- [0380] 이하, 외장재(1a)의 제조 방법에 대해서 설명한다. 다만, 외장재(1a)의 제조 방법은 이하에 기재하는 방법에는 한정되지 않는다.
- [0381] 외장재(1a)의 제조 방법으로서, 예를 들면, 하기 공정 (I-1) 내지 (III-1)을 갖는 방법을 들 수 있다.
- [0382] (I-1) 금속박층(13a) 위에, 부식 방지 처리층(14a)을 형성하는 공정.
- [0383] (II-1) 금속박층(13a)에 있어서의 부식 방지 처리층(14a)을 형성한 측과 반대측에, 접착제층(12a)을 개재하여 기재층(11a)을 접합시키는 공정.
- [0384] (III-1) 금속박층(13a)의 부식 방지 처리층(14a)측에, 접착성 수지층(15a)을 개재하여 실란트층(16a)을 접합시키는 공정.
- [0385] 공정 (I-1):
- [0386] 금속박층(13a)의 제1면(한쪽 면)에, 부식 방지 처리제를 도포하고, 건조, 경화를 행하여 부식 방지 처리층(14a)을 형성한다. 부식 방지 처리제로서는, 예를 들면, 도포형 크로메이트 처리용의 부식 방지 처리제 등을 들 수 있다.
- [0387] 부식 방지 처리제의 도포 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 그라비아 코팅, 그라비아 리버스 코팅, 롤 코팅, 리버스 롤 코팅, 다이 코팅, 바 코팅, 키스 코팅, 코머 코팅 등을 들 수 있다.
- [0388] 또한, 금속박층(13a)에는, 미처리의 금속박을 사용해도 좋고, 웨트 타입 또는 드라이 타입에 의해 탈지 처리를 실시한 금속박을 사용해도 좋다.

- [0389] 공정 (Ⅱ-1):
- [0390] 금속박층(13a)에 있어서의 부식 방지 처리층(14a)을 형성한 측과 반대측(제2면)에, 접착제층(12a)을 형성하는 접착제를 이용하여 기재층(11a)을 접합시킨다.
- [0391] 접합시키는 방법으로서, 드라이 라미네이션, 논솔벤트 라미네이션, 웨트 라미네이션 등의 수법을 예로 들 수 있다.
- [0392] 공정 (Ⅱ-1)에서는, 접착성의 촉진 때문에, 실온 내지 100℃의 범위에서 에이징(양생) 처리를 행해도 좋다.
- [0393] 공정 (Ⅲ-1):
- [0394] 기재층(11a), 접착제층(12a), 금속박층(13a) 및 부식 방지 처리층(14a)이 이 순서대로 적층된 적층체의 부식 방지 처리층(14a)측에, 접착성 수지층(15a)을 형성하는 접착 수지를 개재하여 실란트층(16a)을 접합시킨다.
- [0395] 실란트층(16a)을 적층하는 방법으로서, 예를 들면, 상기 적층체의 부식 방지 처리층(14a) 위에 접착 수지를 압출 라미네이트하고, 또한 인플레이션법 또는 캐스팅법에 의해 얻어지는 실란트층(16a)을 형성하는 필름을 적층하는 방법을 들 수 있다. 그 후, 부식 방지 처리층(14a)과 접착성 수지층(15a)의 밀착성을 향상시키는 목적으로, 열 처리(에이징 처리, 열 라미네이션 등)를 실시해도 좋다.
- [0396] 또한, 인플레이션법 또는 캐스팅법에 의해, 접착성 수지층(15a)과 실란트층(16a)이 적층된 다층 필름을 제조하고, 이 다층 필름을 상기 적층체 위에 열 라미네이션에 의해 적층함으로써, 접착성 수지층(15a)을 개재하여 실란트층(16a)을 적층해도 좋다.
- [0397] 이상 설명한 공정 (I-1) 내지 (Ⅲ-1)에 의해, 외장재(1a)가 얻어진다.
- [0398] 또한, 외장재(1a)의 제조 방법은, 상기 공정 (I-1) 내지 (Ⅲ-1)을 순차 실시하는 방법에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 공정 (Ⅱ-1)을 행하고 나서 공정 (I-1)을 행해도 좋다. 또한, 부식 방지 처리층(14a)의 형성을, 실란트층(16a)을 적층하는 압출 라미네이션시에 인라인으로 행해도 좋다.
- [0399] [제2-2 실시 형태]
- [0400] 다음으로, 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재의 다른 예인 리튬 이온 전지용 외장재(2a)(이하, 「외장재(2a)」라고 함)에 대해서 설명한다. 외장재(2a)에 있어서 외장재(1a)와 동일 부분은 동일 부호를 붙여 설명을 생략한다.
- [0401] 본 실시 형태의 외장재(2a)는 도 8에 도시하는 바와 같이, 기재층(11a)의 제1면(한쪽 면)에, 접착제층(12a), 금속박층(13a), 부식 방지 처리층(14a), 접착성 수지층(15a), 실란트층(16a)이 순차 적층되고, 기재층(11a)의 제2면(다른 쪽 면)에 보호층(17a)이 적층된 적층체이다.
- [0402] [보호층(17a)]
- [0403] 보호층(17a)은 기재층(11a)에 있어서의 금속박층(13a)측과 반대측의 표면에, 원하는 특성에 따라서 형성된다. 보호층(17a)을 형성함으로써, 내찰상성, 내약품성을 향상시키거나, 슬립성, 디프드로잉성 등의 기능을 부여하여 성형성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0404] 보호층(17a)의 재료로서는, 예를 들면, 폴리올레핀계 수지, 폴리아크릴계 수지, 폴리우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 에폭시계 수지, 불소계 수지, 실리콘계 수지, 알키드계 수지, 멜라민계 수지, 실록산계 수지, 아미드계 수지, 이미드계 수지, 셀룰로오스계 수지, 아세트산비닐계 수지 등을 들 수 있다.
- [0405] 보호층(17a)에는, 난연제, 슬립제, 안티블록킹제, 산화 방지제, 광안정제, 점착 부여제 등이 분산, 또는 표면 위에 도포되어도 좋다.
- [0406] 보호층(17a)의 두께는, 추종성, 가공성의 점으로부터, 0.01 내지 50 μm 가 바람직하고, 0.1 내지 30 μm 가 보다 바람직하다.
- [0407] (제조 방법)
- [0408] 외장재(2a)는 기재층(11a)에 있어서의 금속박층(13a)을 접합시키는 측과 반대측에, 보호층(17a)을 형성하는 것 이외에는, 외장재(1a)와 마찬가지로 하여 제조할 수 있다.
- [0409] 보호층(17a)의 형성 방법으로서, 접착제를 용매로 희석하고, 도공, 디핑, 스프레이법 등의 공지된 방법으로

접착제층을 형성하고, 보호층(17a)을 형성하는 필름을 접합시키는 방법, 압출 성형에 의한 방법 등으로 형성할 수 있다.

[0410] 보호층(17a)을 형성하는 순서는 특별히 한정되지 않는다.

[0411] [제2-3 실시 형태]

[0412] 다음으로, 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재의 다른 예인 리튬 이온 전지용 외장재(3a)(이하, 「외장재(3a)」라고 함)에 대해서 설명한다. 외장재(3a)에 있어서 외장재(1a)와 동일 부분은 동일 부호를 붙여 설명을 생략한다.

[0413] 본 실시 형태의 외장재(3a)는 도 9에 도시하는 바와 같이, 기재층(11a)의 제1면(한쪽 면)에, 접착제층(12a), 성형 향상층(18a), 금속박층(13a), 부식 방지 처리층(14a), 접착성 수지층(15a), 실란트층(16a)이 순차 적층된 적층체이다.

[0414] [성형 향상층(18a)]

[0415] 성형 향상층(18a)은 외장재(3a)의 성형성을 향상시키는 역할을 하는 층이다.

[0416] 성형 향상층(18a)을 구성하는 성분으로서, 폴리올레핀계 수지, 폴리에테르계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리우레탄계 수지, 폴리비닐계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리아크릴계 수지, 폴리아미드계 수지, 페놀계 수지, 멜라민계 수지, 에폭시계 수지, 불포화 폴리에스테르계 수지, 실리콘계 수지, 폴리술폰계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리알릴계 수지 및 이오노머 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지(X), 또는, 실란계 커플링제, 티타네이트계 커플링제, 알루미늄이테르계 커플링제 및 지르코네이트계 커플링제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 커플링제(Y)를 예로 들 수 있다. 상기 수지(X)는 그 변성물을 사용해도 좋다. 또한, 상기 수지(X)와 커플링제(Y)는 어느 하나를 단독으로 사용해도 좋고, 병용해도 좋다.

[0417] 성형 향상층(18a)에 이용하는 폴리올레핀계 수지로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, α-폴리올레핀, 폴리메틸펜텐 등을 예로 들 수 있다.

[0418] 폴리에테르계 수지로서는, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤 등을 예로 들 수 있다.

[0419] 폴리에스테르계 수지로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트 등을 예로 들 수 있다.

[0420] 폴리우레탄계 수지로서는, 폴리-n-부틸이소시아네이트, 폴리-n-헥실이소시아네이트, 2-6-폴리우레탄 등을 예로 들 수 있다.

[0421] 폴리비닐계 수지로서는, 에틸렌·아세트산비닐 공중합, 폴리염화비닐, 스티렌비닐, 아세트산비닐 등을 예로 들 수 있다.

[0422] 폴리스티렌계 수지로서는, 스티렌·아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌 수지, 내충격성 폴리스티렌 등을 예로 들 수 있다.

[0423] 폴리아크릴계 수지로서는, 폴리메타크릴산메틸, 에틸렌·메틸메타크릴레이트 공중합체, 폴리카르복실산 등을 예로 들 수 있다.

[0424] 페놀계 수지로서는, 랜덤 노볼락형, 하이오르토노볼락형, 알칼리레졸형, 암모니아레졸형, 벤질에테르레졸형 등의 수지를 예로 들 수 있다.

[0425] 폴리아미드계 수지로서는, 나일론 6, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 66, 나일론 610, 나일론 612 등을 예로 들 수 있다.

[0426] 멜라민계 수지로서는, 구아나민, 아닐린 등을 예로 들 수 있다.

[0427] 에폭시계 수지로서는, 글리시딜에스테르형, 글리시딜아민형, 환상 지방족 형 등의 수지를 예로 들 수 있다.

[0428] 불포화 폴리에스테르계 수지로서는, 오르토프탈산계, 이소프탈산계, 테레프탈산계, 디시클로계, 지방식 포화산계, 비스페놀계 등의 수지를 예로 들 수 있다.

[0429] 실리콘계 수지로서는, 폴리디메틸실록산, 폴리디에틸실록산, 폴리메틸페닐실록산 등을 예로 들 수 있다.

[0430] 폴리술폰계 수지로서는, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리알릴술폰, 알릴폴리페닐술폰 등을 예로 들 수 있다.

- [0431] 폴리카보네이트계 수지로서는, 폴리테트라메틸렌카보네이트, 폴리펜타메틸렌카보네이트, 폴리헥사메틸렌카보네이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0432] 폴리알릴계 수지로서는, 폴리알릴아민, 폴리알릴아미드, 폴리알릴에테르, 폴리알릴에테르케톤 등을 예로 들 수 있다.
- [0433] 이오노머 수지로서는, 에틸렌계, 스티렌계, 엘라스토머계의 수지나 에틸렌카르복실산 공중합체를 Na, K, Li, Zn 등의 이온원에서 중합한 것 등을 예로 들 수 있다.
- [0434] 성형 향상층(18a)에 이용하는 실란계 커플링제로서는, 트리메톡시실란, 테트라메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란 등을 예로 들 수 있다.
- [0435] 티타네이트계 커플링제로서는, 트리메톡시티타네이트, 테트라메톡시티타네이트, 테트라프로폭시티타네이트, 클로로트리메톡시티타네이트, 메틸트리메톡시티타네이트, 디에틸디에톡시티타네이트, 페닐트리메톡시티타네이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0436] 알루미늄이트계 커플링제로서는, 트리메톡시알루미늄이트, 트리에톡시알루미늄이트, 트리프로폭시알루미늄이트, 테트라에톡시알루미늄이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0437] 지르코네이트계 커플링제로서는, 트리메톡시지르코네이트, 테트라메톡시지르코네이트, 테트라프로폭시지르코네이트, 클로로트리메톡시지르코네이트, 에틸트리메톡시지르코네이트, 페닐트리메톡시지르코네이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0438] 외장재(3a)는 기재층(11a)과 금속박층(13a) 사이에 성형 향상층(18a)이 형성되어 있음으로써, 기재층(11a)과 금속박층(13a)의 밀착 강도가 증대한다. 따라서, 냉간 성형시에 인장 및 압축 응력이 외장재(3a)에 부여된 경우라도, 기재층(11a)과 금속박층(13a)의 밀착성을 충분히 확보할 수 있다. 이에 의해, 우수한 성형성이 얻어진다. 즉, 기재층(11a)과 금속박층(13a)의 박리를 억제함으로써, 그 부분으로부터 금속박층(13a)이 파단되거나, 핀홀이 생기거나 하는 것을 억제할 수 있다.
- [0439] 또한, 성형 향상층(18a)은 기재층(11a)과 금속박층(13a) 사이에서 완충층으로 해도 가능하다. 즉, 성형 향상층(18a)에 의해, 성형시에 가해지는 응력을 완화시켜, 성형시에 금속박층(13a)이 파단되는 것을 억제할 수 있으므로, 우수한 성형성이 얻어진다. 특히, 성형 향상층(18a)을 수지(X)로 형성한 경우, 성형시의 완충층으로서의 효과가 보다 양호하게 발휘된다. 한편, 성형 향상층(18a)을 커플링제(Y)로 형성한 경우는, 금속박층(13a)과 접착제층(12a)의 밀착성이 증대하여 성형성이 향상된다.
- [0440] 성형 향상층(18a)의 두께는, 20nm 내지 50 μ m가 바람직하다.
- [0441] 또한, 커플링제(Y) 및 비교적 딱딱한 성분(폴리스티렌계 수지, 에폭시계 수지 등)의 경우, 성형 향상층(18a)의 두께는, 20nm 내지 500nm가 보다 바람직하다. 성형 향상층(18a)에 탄성이 풍부한 성분(폴리우레탄계 수지, 실리콘계 수지 등)을 사용하고, 응력을 완화시키는 기능을 부여하는 경우, 성형 향상층(18a)의 두께는, 500nm 내지 50 μ m가 보다 바람직하다.
- [0442] 외장재(2a)는 성형 향상층(18a)에 의해서 성형성이 보다 우수한 점에서 외장재(1a)보다도 바람직하다.
- [0443] (제조 방법)
- [0444] 외장재(3a)는 금속박층(13a)에 있어서의 부식 방지 처리층(14a)을 형성하는 면과 반대측에, 성형 향상층(18a)을 형성한 후, 접착제층(12a)을 개재하여 기재층(11a)을 접합시키는 것 이외에는, 외장재(1a)와 마찬가지로 하여 제조할 수 있다.
- [0445] 성형 향상층(18a)은, 예를 들면, 수지(X) 및 커플링제(Y)를 물, 용제 등의 용매로 적절하게 희석하고, 그 희석액을 도공, 디핑, 스프레이법 등의 공지된 방법에 의해서 금속박층(13a)에 있어서의 부식 방지 처리층(14a)의 반대측에 도포하고, 적절하게 건조함으로써 형성할 수 있다. 도공 방식으로서, 상기 공정 (I-1)에서 예를 든 공지된 도공 방식을 채용할 수 있다.
- [0446] 또한, 수지(X)를 사용하는 경우, 수지(X)의 용점보다 높은 온도에서 용융시켜, 압출 등의 방법으로 성형 향상층(18a)을 형성해도 좋다.
- [0447] [제2-4 실시 형태]

- [0448] 다음으로, 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재의 다른 예인 리튬 이온 전지용 외장재(4a)(이하, 「외장재(4a)」라고 함)에 대해서 설명한다. 외장재(4a)에 있어서 외장재(1a)와 동일 부분은 동일 부호를 붙여 설명을 생략한다.
- [0449] 본 실시 형태의 외장재(4a)는 도 10에 도시하는 바와 같이, 기재층(11a)의 제1면(한쪽 면)에, 접착제층(12a), 부식 방지 처리층(14a), 금속박층(13a), 부식 방지 처리층(14a), 접착성 수지층(15a), 실란트층(16a)이 순차 적층된 적층체이다. 외장재(4a)는 금속박층(13a)의 양면에 부식 방지 처리층(14a)이 형성된 것 이외에는 외장재(1a)와 동일하다.
- [0450] (제조 방법)
- [0451] 외장재(4a)는 금속박층(13a)의 양면에 부식 방지 처리층(14a)을 형성하는 것 이외에는, 외장재(1a)와 마찬가지로 하여 제조할 수 있다.
- [0452] 금속박층(13a)의 양면의 부식 방지 처리층(14a)은, 각각을 순차 형성해도 좋고, 양쪽을 한번에 형성해도 좋다.
- [0453] 이상 설명한 본 발명의 리튬 이온 전지용 외장재는, 실란트층(16a)과 접착성 수지층(15a)의 적층 부분 A가 상기 조건 (1) 및 (2)를 만족시키고 있음으로써, 히트 시일시의 수지 흐름에 의한 히트 시일부 주변의 계면 왜곡을 억제할 수 있어, 충분한 박리 강도가 얻어지고, 또한 시일 단부면으로부터의 수분 투과량을 장기간 안정적으로 감소할 수 있다.
- [0454] 또한, 본 발명의 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재는, 상술한 외장재(1a 내지 4a)에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 외장재(3a)는 성형 향상층(18a)과 접착제층(12a)을 따로따로 형성한 형태이지만, 접착제층(12a)을 형성하지 않고, 성형 향상층(18a)이 접착제층을 겹하도록 해도 좋다. 구체적으로는, 성형 향상층(18a)을 형성하는 수지(X) 및 커플링제(Y) 중 적어도 한쪽과, 드라이 라미네이트용의 접착제를 함유하는 혼합물을 사용하여, 접착제층을 겹하는 성형 향상층을 형성해도 좋다. 또한, 수지(X) 중에서도 열 용착 가능한 수지를 사용하여, 접착제층을 겹하는 성형 향상층을 형성해도 좋다.
- [0455] 또한, 외장재(3a)에서는, 성형 향상층(18a)과 접착제층(12a)의 적층 구성은, 기재층(11a)으로부터 순서대로, 성형 향상층(18a)/접착제층(12a)이라고 하는 순서이지만, 접착제층(12a)/성형 향상층(18a)이라고 하는 적층 순서이어도 좋고, 성형 향상층(18a)/접착제층(12a)/성형 향상층(18a)이라고 하는 적층 순서이어도 좋다.
- [0456] 본 발명의 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재를 사용한 리튬 이온 전지는, 본 발명의 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재를 사용하는 것 이외에는 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 이하와 같이 하여 얻어진다.
- [0457] 본 발명의 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재에 내간 성형에 의해 오목부를 형성하고, 이 외장재를 절첩하여 실란트층끼리를 서로 마주 대하고, 오목부의 내부에, 정극, 부극, 세퍼레이터 및 정극 및 부극에 접속된 탭을 수납하고, 탭의 리드를 실란트층간에 끼워 넣어 인출한 상태에서 외장재의 2면을 히트 시일한다. 그 후, 진공 상태에 있어서, 남은 1면으로부터 전해액을 주입하고, 나머지 1면을 마지막으로 히트 시일하여 내부를 밀봉하고, 리튬 이온 전지로 한다.
- [0458] 또한, 본 발명의 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재를 사용한 리튬 이온 전지는, 상기 방법으로 제조한 것에는 한정되지 않는다.
- [0459] [실시예]
- [0460] 이하, 실시예에 의해 본 발명의 실시 형태를 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 기재에 의해서는 한정되지 않는다.
- [0461] [사용 원료]
- [0462] 본 실시예에서 사용한 원료를 이하에 나타낸다.
- [0463] [기재층(11a)]
- [0464] 기재 필름 A-1:이축 연신 폴리아미드 필름(유니티카사 제조, 엠블램 ON, 두께 25 μ m)
- [0465] [접착제층(12a)]
- [0466] 접착제 B-1:폴리우레탄계 접착제(미쓰이 가가꾸사 제조, A525/A50, 두께 4 μ m).

- [0467] [금속박층(13a)]
- [0468] 금속박 C-1:연질 알루미늄박(도요 알루미늄사 제조, 08079재, 두께 40 μ m).
- [0469] [부식 방지 처리층(14a)]
- [0470] 처리제 D-1:3가 크롬, 인산, 아크릴계 수지를 주체로 한 도포형 크로메이트 처리용의 처리제.
- [0471] [접착성 수지층(15a)]
- [0472] E-1:무수말레산 변성 폴리프로필렌[두께 20 μ m, 랜덤 폴리프로필렌(70질량%)+프로필렌계 엘라스토머(30질량%)].
- [0473] E-2:무수말레산 변성 폴리프로필렌[두께 20 μ m, 랜덤 폴리프로필렌(100질량%)].
- [0474] E-3:무수말레산 변성 폴리프로필렌[두께 20 μ m, 랜덤 폴리프로필렌(100질량%)].
- [0475] E-4:무수말레산 변성 폴리프로필렌[두께 20 μ m, 블록 폴리프로필렌(100질량%)].
- [0476] E-5:무수말레산 변성 폴리프로필렌[두께 20 μ m, 랜덤 폴리프로필렌(80질량%)+프로필렌계 엘라스토머(20질량%)].
- [0477] E-6:무수말레산 변성 폴리프로필렌[두께 20 μ m, 블록 폴리프로필렌(100질량%)].
- [0478] [실란트층(16a)]
- [0479] F-1:폴리프로필렌[두께 30 μ m, 랜덤 폴리프로필렌(70질량%)+프로필렌계 엘라스토머(30질량%)].
- [0480] F-2:폴리프로필렌[두께 30 μ m, 블록 폴리프로필렌(100질량%)].
- [0481] F-3:폴리프로필렌[두께 30 μ m, 블록 폴리프로필렌(100질량%)].
- [0482] F-4:폴리프로필렌[두께 30 μ m, 호모 폴리프로필렌(100질량%)].
- [0483] F-5:폴리프로필렌[두께 30 μ m, 랜덤 폴리프로필렌(80질량%)+프로필렌계 엘라스토머(20질량%)].
- [0484] F-6:폴리프로필렌[두께 30 μ m, 랜덤 폴리프로필렌(100질량%)].
- [0485] [리튬 이온 전지용 외장재의 제조 방법]
- [0486] 금속박 C-1 위에 처리제 D-1을 바 코터에 의해 도포하고, 건조 유닛에 있어서 180 $^{\circ}$ C에서 소부 처리를 실시하고, 건조 두께 30nm의 부식 방지 처리층(14a)을 형성하였다. 이어서, 금속박층(13a)에 있어서의 부식 방지 처리층(14a)과는 반대측의 면(제2면)에, 드라이 라미네이트 수법에 의해 접착제 B-1을 이용하여 기재 필름 A-1을 접합시키고, 40 $^{\circ}$ C에서 7일간 에이징함으로써 접착제 B-1을 열 가교하고, 접착제층(12a)(두께 4 μ m)을 개재하여 기재층(11a)을 적층하였다. 다음으로, 접착성 수지층(15a) 및 실란트층(16a)을 압출 성형기로부터 각각 두께 20 μ m, 30 μ m가 되도록 압출하고, 부식 방지 처리층(14a)/금속박층(13a)/접착제층(12a)/기재층(11a)의 적층체에 접합시켰다. 그 후, 열 라미네이트 장치에 의해 180 $^{\circ}$ C, 4kg/cm², 2m/분의 조건으로 가열 압착하고, 냉각함으로써 도 7에 예시한 외장재(1a)를 얻었다.
- [0487] [용해 열량 ΔH 및 용해 온도 T_m]
- [0488] 적층 부분 A의 용해 열량 ΔH 및 용해 온도 T_m 은, 수산화나트륨 용액으로 금속박층(13a)을 용해하고, 기재층(11a)과 접착제층(12a)을 분리한 후, 3 내지 5mg의 샘플을 채취하고, 이 샘플을 알루미늄제 용기에 넣어 밀봉하고, 시차 주사 열량계 DSC6220(세이코 인스트루먼트사 제조)를 이용하여, 승온 속도 10 $^{\circ}$ C/분의 조건으로 측정하였다. 용해 열량 ΔH 는, 흡열량의 적분값으로부터 총 면적을 산출하여 요구하였다. 용해 온도 T_m 은, 흡열 피크의 피크값으로부터 산출하였다. 용해 온도 T_m 은, 복수의 용해 온도 피크가 있는 경우는, 높은 쪽을 용해 온도 T_m 으로 하였다.
- [0489] [용융 점도 η]
- [0490] 적층 부분 A의 용융 점도 η 는, 수산화나트륨 용액으로 금속박층(13a)을 용해하고, 기재층(11a)과 접착제층(12a)을 분리한 후, 동적 점탄성 측정 장치 AR2000X(TA INSTRUMENTS사 제조)를 이용한 평행원판법에 의해 측정하였다. 측정에는 직경 25mm의 평판플레이트를 이용하고, 갭을 200 μ m로 설정하고, 용해 온도 T_m 보다도 30 $^{\circ}$ C 높

은 온도에서, 전단 속도 1×10^{-2} /초로 측정하였다.

[0491] [평가 방법]

[0492] (수분 투과량)

[0493] 각 예에서 얻어진 외장재(1a)로부터 세로 240mm×가로 70mm의 시료편을 잘라내고, 이 시료편을 짧은 변끼리를 합치도록 절첩하고, 양측의 긴 변끼리가 합쳐진 부분을 밀봉 폭 3mm로 히트 시일하여 시료 주머니로 하였다. 그 후, 진공 상태에서, 시료 주머니의 개구로부터 함유 수분량을 20ppm 이하로 한 전해액[에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 1:1:1(질량비)로 혼합한 액]을 3mg 주입하고, 개구 부분을 시일 폭 3mm로 히트 시일하여 밀봉하고, 수분 투과 측정용의 샘플(세로 120mm×가로 70mm)을 제작하였다. 제작한 샘플을 온도 60℃, 습도 90%의 환경 하에 4주간 정치한 후, 전해액 내의 수분량을 칼피셔 시험기에 의해 측정하고, 시험 전의 전해액의 수분량을 차감하여, 시일 단부면으로부터 침입한 수분량을 산출하였다. 평가는, 실시예 2-1에 있어서 시일 단부로부터 침입한 수분량을 「100」으로 하여, 상대 평가하였다.

[0494] ○:상대 수분량이 80 이상이었다.

[0495] ×:상대 수분량이 80 미만이었다.

[0496] (성형성)

[0497] 각 예에서 얻어진 외장재로부터 세로 200mm×가로 100mm의 시료편을 잘라내고, 디프드로잉이 10mm까지 조정 가능한 냉간 성형용 장치를 이용하여, 이 시험편에 세로 100mm×가로 50mm의 직사각 형상으로 깊이 6mm의 냉간 성형을 행하고, 파단의 유무를 평가하였다. 평가는 이하의 기준으로 행하였다.

[0498] ○:파단이 생기지 않았다.

[0499] ×:파단이 생겼다.

[0500] [종합 평가(1)]

[0501] 종합 평가는, 이하의 기준으로 행하였다.

[0502] ○:수분 투과량 및 성형성의 양쪽 결과가 모두 「○」이었다.

[0503] ×:상기 이외.

[0504] (히트 시일부 주변의 계면 왜곡 평가)

[0505] 각 예에서 얻어진 외장재로부터 세로 100mm×가로 30mm의 시료편을 2매 잘라내고, 이들 시료편을, 적층 부분 A의 용해 온도보다도 30℃ 높은 온도에서, 면압 0.1MPa, 3초의 조건으로 히트 시일하였다. 그 후, 히트 시일부를 박리하여 계면 왜곡을 평가하였다. 평가는 이하의 기준으로 행하였다.

[0506] ○:계면에 생긴 수지 흐름에 의한 왜곡이 1mm 미만이었다.

[0507] ×:계면에 생긴 수지 흐름에 의한 왜곡이 1mm 이상이었다.

[0508] (박리 강도)

[0509] 각 예에서 얻어진 외장재로부터 세로 100mm×가로 30mm의 시료편을 2매 잘라내고, 이들 시료편을, 적층 부분 A의 용해 온도보다도 30℃ 높은 온도에서, 면압 0.1MPa, 3초의 조건으로 히트 시일하였다. 그 후, 샘플의 양쪽의 측단부를 절단하여 세로 100mm×가로 15mm의 크기로 하고, 인장 속도 300mm/분로 박리 강도(단위:N/15mm)를 측정하였다.

[0510] ○:박리 강도가 80N/15mm 이상이었다.

[0511] ×:박리 강도가 80N/15mm 미만이었다.

[0512] [종합 평가(2)]

[0513] 종합 평가는, 이하의 기준으로 행하였다.

[0514] ○:히트 시일부 주변의 계면 왜곡 및 박리 강도의 양쪽 결과가 모두 「○」이었다.

[0515] ×:상기 이외.

[0516] [실시예 2-1 내지 2-2, 비교예 2-1 내지 2-2]

[0517] 표 4에 나타내는 재료를 이용하여, 상기 제조 방법에 의해 외장재를 제조하고, 수분 투과량과 성형성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 4

		실시예 2-1	실시예 2-2	비교예 2-1	비교예 2-2
기재층(11a)		A-1	A-1	A-1	A-1
접착제층(12a)		B-1	B-1	B-1	B-1
금속박층(13a)		C-1	C-1	C-1	C-1
부식 방지 처리층(14a)		D-1	D-1	D-1	D-1
접착 수지층(15a)		E-2	E-3	E-1	E-4
실란트층(16a)		F-2	F-3	F-1	F-4
적층 부분 A	용융 열량 ΔH [J/g]	46	53	13	87
	용융 온도 [°C]	162	161	137	161
	용융 점도 η [Pa·s]	4200	3500	3800	3300
평가	수분 투과량	100(O)	94(O)	127(O)	78(x)
	성형성	O	O	O	x
	종합 평가(1)	O	O	x	x

[0518]

[0519] 표 4에 나타내는 바와 같이, 적층 부분 A가 조건 (1) 및 (2)를 만족시키는 본 발명의 실시 형태에 따른 외장재를 사용한 실시예 2-1, 2-2로서는, 투과 수분량이 적어, 성형성이 우수하였다. 또한, 실시예 2-1과 실시예 2-2를 비교하면, 적층 부분 A의 용해 열량 ΔH 가 큰 쪽이, 수분 투과량이 적었다.

[0520] 한편, 적층 부분 A의 용해 온도 ΔH 가 조건 (1)의 하한값 미만인 외장재를 사용한 비교예 2-1에서는, 적층 부분 A의 결정성이 낮아, 수분 투과량이 컸다. 또한, 적층 부분 A의 용해 온도 ΔH 가 조건 (1)의 상한값을 초과하는 비교예 2-2에서는, 적층 부분 A의 결정성이 높아, 유연성이 저하됨으로써, 실시예 2-1, 2-2에 비해 성형성이 떨어졌다.

[0521] [실시예 2-3 내지 2-4, 비교예 2-3 내지 2-4]

[0522] 표 5에 나타내는 재료를 이용하여, 상기 제조 방법에 의해 외장재를 제조하고, 히트 시일부의 계면 왜곡과 박리 강도를 평가하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

		실시예 2-3	실시예 2-4	비교예 2-3	비교예 2-4
기재층(11a)		A-1	A-1	A-1	A-1
접착제층(12a)		B-1	B-1	B-1	B-1
금속박층(13a)		C-1	C-1	C-1	C-1
부식 방지 처리층(14a)		D-1	D-1	D-1	D-1
접착 수지층(15a)		E-2	E-3	E-5	E-6
실란트층(16a)		F-2	F-3	F-5	F-6
적층 부분 A	용융 열량 ΔH [J/g]	46	53	24	78
	용융 온도 [°C]	162	161	136	162
	용융 점도 η [Pa·s]	4200	3500	900	7200
평가	박리 강도 [N/15mm]	112(O)	107(O)	87(O)	64(x)
	계면 왜곡	O	O	x	O
	종합 평가(2)	O	O	x	x

[0523]

[0524] 표 5에 나타내는 바와 같이, 적층 부분 A가 조건 (1) 및 (2)를 만족시키는 본 발명의 실시 형태에 따른 외장재를 사용한 실시예 2-3, 2-4에서는, 히트 시일부의 계면의 왜곡이 적어, 높은 박리 강도가 얻어졌다.

[0525] 한편, 용융 점도 η 가 조건 (2)의 하한값 미만인 외장재를 사용한 비교예 2-3에서는, 히트 시일부의 점도가 저하되고, 히트 시일부 외부부의 수지 흐름이 커져, 계면에 왜곡이 생겼다. 또한, 용융 점도 η 가 조건 (2)의 상한값을 초과하는 비교예 2-4에서는, 히트 시일부의 용융 점도는 저하되기 어렵지만, 수지의 습윤이 불량으로 되어, 충분한 박리 강도가 얻어지지 않았다.

[0526] <제3 실시 형태>

[0527] 이하, 본 발명의 제3 실시 형태에 대해서 상세히 기재한다. 본 발명의 제3 실시 형태는, 적어도, 기재 필름층

과 접착제층과 알루미늄층과 접착성 수지층을, 순차 적층하여 이루어지는 알루미늄 라미네이트재를 이용한 리튬 이온 전지용 외장재로서, 이 접착성 수지층에 상용계의 엘라스토머 성분을 배합함으로써, 성형 백화 개선 효과 및 내열성을 갖는 리튬 이온 전지용 외장재로 한 것이다.

- [0528] 도 12에, 본 발명의 제3 실시 형태에 따른 일례로서, 알루미늄층에 부식 방지 처리층을 다층 실시한 구성을 도시한다. 예를 들면, 본 발명의 제3 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재는, 기재 필름층(1b), 접착제층(2b), 알루미늄층(3b), 부식 방지 처리층(4b), 접착성 수지층(5b) 및 실란트층(6b)으로 구성된다. 그리고, 이하에 리튬 이온 전지용 외장재의 공정별의 제조 방법에 대해서 기재하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0529] <기재 필름층>
- [0530] 기재 필름층(1b)으로서는, 리튬 전지 제조시의 시일 공정에서의 내열성 부여하고, 가공이나 유통시에 발생할 수 있는 편흔 대책이라고 하는 목적으로 형성하는 것이며, 절연성이 있는 수지층을 이용한 쪽이 바람직하다. 그와 같은 수지층의 예로서, 폴리에스테르 필름, 폴리아미드 필름, 폴리프로필렌 필름 등의 연신 또는 미연신 필름을 단층 또는 2층 이상 적층한 다층 필름을 사용할 수 있다. 내편흔성, 절연성을 향상시키기 위해 6 μ m 이상, 또한 성형성을 고려하면 40 μ m 이하의 두께의 필름이 좋고, 바람직하게는 10 내지 25 μ m의 것이 이용된다.
- [0531] <접착제층>
- [0532] 접착제층(2b)으로서는, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 아크릴폴리올, 카보네이트폴리올 등의 주요제에 대해, 2관능 이상의 이소시아네이트 화합물을 작용시킨 폴리우레탄 수지를 예로 들 수 있다.
- [0533] 폴리에스테르폴리올로서, 예를 들면 이염기산과, 디올 화합물의 중합에 의해 얻어지는 것을 예로 들 수 있다.
- [0534] 상기 이염기산으로서, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베릭산, 아젤라익산, 세바식산, 브라질산 등의 지방족계, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등의 방향족계의 이염기산으로 이루어지는 조(組)로부터 선택되는 일종 이상을 예로 들 수 있다.
- [0535] 상기 디올 화합물로서, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 메틸펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올, 옥탄디올, 노난디올, 데칸디올, 도데칸디올 등 지방족계, 시클로헥산디올, 수소 첨가 크실렌글리콜 등의 지환식계 디올, 크실렌글리콜 등의 방향족계 디올로 이루어지는 조로부터 선택되는 일종 이상을 예로 들 수 있다.
- [0536] 또한, 이 폴리에스테르폴리올의 양쪽 말단의 수산기를, 예를 들면, 2, 4-톨루엔디이소시아네이트, 2, 6-톨루엔디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 4, 4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 메틸렌디이소시아네이트, 이소프로필렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 2, 2, 4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 2, 4, 4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 1, 6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 메틸시클로헥산디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4, 4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 이소프로필렌디시클로헥실-4, 4'-디이소시아네이트 등으로부터 선택되는 이소시아네이트 화합물의 단체, 또는 적어도 일종 이상으로부터 선택된다. 이 폴리에스테르폴리올로서, 상기 이소시아네이트 화합물로 이루어지는 어덕트체, 뷰렛체, 이소시아누레이드체를 이용하여 쇄신장한 폴리에스테르우레탄폴리올 등을 들 수 있다.
- [0537] 폴리에테르폴리올로서는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 에테르계의 폴리올이나, 쇄장신장제(鎖長伸長劑)로서 상술한 이소시아네이트 화합물을 작용시킨 폴리에테르우레탄폴리올을 이용하는 것이 가능하다.
- [0538] 아크릴폴리올은, 상술한 아크릴계 모노머를 이용하여 중합한 아크릴 수지를 이용하는 것이 가능하다.
- [0539] 카보네이트폴리올은, 카보네이트 화합물과 디올을 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0540] 카보네이트 화합물로서는, 디메틸카보네이트, 디페닐카보네이트, 에틸렌카보네이트 등을 사용할 수 있다. 디올로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 메틸펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올, 옥탄디올, 노난디올, 데칸디올, 도데칸디올 등의 지방족 디올, 시클로헥산디올, 수소 첨가 크실렌글리콜 등의 지환식 디올, 크실렌글리콜 등 방향족 디올 등의 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 이용된 카보네이트폴리올, 또는 상술한 이소시아네이트 화합물에 의해 쇄신장을 실시한 폴리카보네이트우레탄폴리올을 이용하는 것이 가능하다. 이들 각종 폴리올은 요구되는 기능이나 성능에 따라서, 이들 단독으로, 또는 2종 이상의 블렌드의 상태에서 이용해도 상관없다.
- [0541] 이들 주요제에 상술한 이소시아네이트계 화합물을 경화제로서 이용함으로써, 폴리우레탄계 접착제로서 이용하는 것이 가능하다.

- [0542] 또한, 접착 촉진 때문에, 카르보다이미드 화합물, 옥사졸린 화합물, 에폭시 화합물, 인 화합물, 실란 커플링제 등을 배합하는 것도 가능하다.
- [0543] 카르보다이미드 화합물로서는, N, N'-디-*o*-톨루일카르보다이미드, N, N'-디페닐카르보다이미드, N, N'-디-2, 6-디메틸페닐카르보다이미드, N, N'-비스(2, 6-디이소프로필페닐)카르보다이미드, N, N'-디옥틸데실카르보다이미드, N-트리일-N'-시클로헥실카르보다이미드, N, N'-디-2, 2-디-*t*-부틸페닐카르보다이미드, N-트리일-N'-페닐카르보다이미드, N, N'-디-*p*-니트로페닐카르보다이미드, N, N'-디-*p*-아미노페닐카르보다이미드, N, N'-디-*p*-히드록시페닐카르보다이미드, N, N'-디-시클로헥실카르보다이미드 및 N, N'-디-*p*-톨루일카르보다이미드 등을 예로 들 수 있다.
- [0544] 옥사졸린 화합물로서는, 2-옥사졸린, 2-메틸-2-옥사졸린, 2-페닐-2-옥사졸린, 2, 5-디메틸-2-옥사졸린, 2, 4-디페닐-2-옥사졸린 등의 모노옥사졸린 화합물, 2, 2'-(1, 3-페닐렌)-비스(2-옥사졸린), 2, 2'-(1, 2-에틸렌)-비스(2-옥사졸린), 2, 2'-(1, 4-부틸렌)-비스(2-옥사졸린), 2, 2'-(1, 4-페닐렌)-비스(2-옥사졸린) 등의 디옥사졸린 화합물을 예로 들 수 있다.
- [0545] 마찬가지로, 에폭시 화합물로서는, 1, 6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 폴리알킬렌글리콜과 같은 지방족 디올의 디글리시딜에테르; 소르비톨, 소르비탄, 폴리글리세롤, 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 글리세롤, 트리메틸올프로판 등의 지방족 폴리올의 폴리글리시딜에테르; 시클로헥산디메탄올 등의 지환식 폴리올의 폴리글리시딜에테르; 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 트리멜리트산, 아디프산, 세바식산 등의 지방족, 방향족 다가카르복실산의 디글리시딜에스테르 또는 폴리글리시딜에스테르; 레조르시놀, 비스-(*p*-히드록시페닐)메탄, 2, 2-비스-(*p*-히드록시페닐)프로판, 트리스-(*p*-히드록시페닐)메탄, 1, 1, 2, 2-테트라키스(*p*-히드록시페닐)에탄 등의 다가 페놀의 디글리시딜에테르 또는 폴리글리시딜에테르; N, N'-디글리시딜아닐린, N, N, N-디글리시딜톨루이딘, N, N, N', N'-테트라글리시딜-비스-(*p*-아미노페닐)메탄과 같은 아민의 N-글리시딜 유도체; 아미노페닐의 트리글리시딜 유도체; 트리글리시딜트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트, 트리글리시딜이소시아누레이트, 오르토크레졸형 에폭시, 페놀노블락형 에폭시를 예로 들 수 있다.
- [0546] 또한, 인계 화합물로서는, 트리스(2, 4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트, 테트라키스(2, 4-디-*t*-부틸페닐)4, 4'-비페닐렌포스포나이트, 비스(2, 4-디-*t*-부틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트, 비스(2, 6-디-*t*-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트, 2, 2-메틸렌비스(4, 6-디-*t*-부틸페닐)옥틸포스파이트, 4, 4'-부틸리렌-비스(3-메틸-6-*t*-부틸페닐-디-트리데실)포스파이트, 1, 1, 3-트리스(2-메틸-4-디트리데실포스파이트-5-*t*-부틸-페닐)부탄, 트리스(믹스드모노 및 디-노닐페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 4, 4'-이소프로필리덴비스(페닐-디알킬포스파이트) 등을 예로 들 수 있다.
- [0547] 실란 커플링제로서는, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(3, 4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -클로로프로필메톡시실란, 비닐트리클로로실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β (아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란 등의 각종 실란 커플링제를 사용하는 것이 가능하다. 그 밖에, 접착체에 요구되는 성능에 따라서, 접착제층에 각종 첨가제나 안정제도 배합해도 상관없다.
- [0548] <알루미늄층>
- [0549] 알루미늄층(3b)으로서, 배리어성, 내핀홀성, 가공성을 고려하여 9 내지 200 μ m, 바람직하게는 15 내지 100 μ m의 범위의 두께를 사용한다. 또한, 그 재질은 일반적인 연질 알루미늄박을 사용할 수 있지만, 한층 더한 내핀홀성 및 성형시의 연전성을 부여시키는 목적으로, 철 함유율이 0.1 내지 9.0중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2.0중량% 범위의 알루미늄박을 이용하는 것이 좋다. 철 함유율이 0.1중량%보다 적으면, 내핀홀성, 연전성을 충분히 부여시킬 수 없어, 9.0중량%보다 많으면 유연성이 손상된다.
- [0550] 이와 같은 알루미늄박은 탈지 처리를 실시한 쪽이 바람직하다. 탈지 처리는 하기 부식 방지 처리층에서도 일부 기재되어 있지만, 탈지 공정으로서, 크게 웨트 타입과, 드라이 타입을 예로 들 수 있다.
- [0551] 웨트 타입으로서, 이미 기재한 산 탈지 또는 알칼리 탈지 등을 들 수 있다. 산 탈지로서는, 황산, 질산, 염산, 불산 등의 무기산을 단독 또는 이들을 혼합하여 얻어진 것을 이용하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 알루미늄의 에칭 효과를 향상시킨다는 점에서도, Fe 이온이나 Ce 이온 등의 공급원이 되는 각종 금속염을 배합하는 케이스도 있다.

- [0552] 알칼리 탈지로서는, 수산화나트륨 등의 강(強) 에칭 타입을 예로 들 수 있고, 또한 약(弱) 알칼리계나 계면 활성제를 배합한 케이스도 있다. 이들 탈지·에칭은, 침지법이나 스프레이법으로 행해진다.
- [0553] 드라이 탈지는 하나의 방법으로서, 알루미늄의 소둔 공정에서 행하는 방법을 예로 들 수 있다. 또한, 프레임 처리나 코로나 처리 등도 들 수 있다. 나아가서는, 어느 특정 파장의 자외선을 조사함으로써 발생한 활성 산소에 의해, 오염 물질을 산화 분해·제거하는 탈지 처리도 예로 들 수 있다. 탈지 처리에 대해서도, 알루미늄박의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 행해도 좋고, 특별히 제약은 없다.
- [0554] <부식 방지 처리층>
- [0555] 본 발명의 실시 형태에 따른 부식 방지 처리층(4b)은 알루미늄박의 부식을 방지하는 목적으로 형성되는 것이다. 여기서, 알루미늄의 부식 방지를 목적으로 하는 층으로서, 탈지 처리, 열수변성 처리, 양극 산화 처리, 화성 처리, 또는 이들 처리의 조합을 예로 들 수 있다.
- [0556] 탈지 처리로서는, 산 탈지 또는 알칼리 탈지를 예로 들 수 있고, 산 탈지로서는 황산, 질산, 염산, 불산 등의 무기산을 단독 또는 이들을 혼합하여 얻어진 것을 이용하는 방법 등을 예로 들 수 있다. 또한, 산 탈지로서, 일나트륨 이불화 암모늄 등의 불소 함유 화합물을 상기 무기산으로 용해시킨 산 탈지제를 이용함으로써, 알루미늄의 탈지 효과뿐만 아니라, 부동태인 알루미늄의 불화물을 형성시키는 것이 가능하고, 내불산성이라고 하는 점에서 유효하다. 알칼리 탈지로서는 수산화나트륨 등을 예로 들 수 있다.
- [0557] 열수변성 처리로서는, 트리에탄올아민을 첨가한 비등수 중에 알루미늄박을 침지 처리함으로써 얻어지는 베마이트 처리를 예로 들 수 있다. 양극 산화 처리는 알루미늄 처리를 예로 들 수 있다.
- [0558] 화성 처리는 크로메이트 처리나, 지르코늄 처리나, 티타늄 처리, 바나듐 처리, 몰리브덴 처리, 인산칼슘 처리, 수산화스트론튬 처리, 세륨 처리, 루테튬 처리, 또는, 이들 혼합상으로 이루어지는 각종 화성 처리를 예로 들 수 있다.
- [0559] 이 부식 방지 처리층은, 단층이어도 다층이어도 상관없다. 이들 열수변성 처리, 양극 산화 처리, 화성 처리는, 사전에 상술한 탈지 처리를 실시한 쪽이 바람직하다.
- [0560] 또한, 상술한 처리 중, 특히 열수변성 처리나, 양극 산화 처리는 처리제에 의해 알루미늄박 표면을 용해시키고, 나아가서는 내부식성이 우수한 알루미늄 화합물(베마이트, 알루미늄이트)을 형성시킨다. 따라서, 알루미늄박으로부터 부식 방지 처리층까지 모두 연속 구조를 형성하고 있는 형태로 되기 때문에, 화성 처리의 정의에 포함되는 케이스도 있지만, 후술하는 바와 같은 화성 처리의 정의에 포함되지 않는, 순수한 코팅 수법만으로, 부식 방지 처리층을 형성시키는 것도 가능하다.
- [0561] 이 방법은, 알루미늄의 부식 방지 효과(인히비터 효과)를 갖고, 또한, 환경 측면적으로도 바람직한 재료로서, 평균 입경 100nm 이하의 산화세륨과 같은 희토류 원소계 산화물의 졸을 이용하는 방법이다. 이 방법을 이용함으로써, 일반적인 코팅 방법으로도, 알루미늄박 등의 금속박 부식 방지 효과를 부여시키는 것이 가능하다.
- [0562] 이 산화세륨과 같은 희토류 원소계 산화물의 졸은, 예를 들면, 수계, 알코올계, 탄화수소계, 케톤계, 에스테르계, 에테르계 등 각종 용매를 이용하는 것이 가능하지만, 후술하는 이유로부터 수계의 졸을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0563] 이와 같은 산화물 졸은, 통상 그 분산을 안정화시키기 위해, 질산, 염산, 인산 등의 무기산 또는 그의 염, 또는 아세트산, 말산, 아스코르브산, 락트산 등의 유기산을 분산 안정화제로서 이용된다. 이들 분산 안정화제 중, 특히 인산은 「졸의 분산 안정화」뿐만 아니라, 본 용도의 리튬 이온 전지용 외장재에 대해서 말하면, 인산의 알루미늄킬레이트 능력을 이용한, 「알루미늄박과의 밀착성 향상」, 불산의 영향으로 용출된 알루미늄 이온을 포획(부동태 형성)함으로써 「 전해액 내성의 부여 », 저온에서도 인산의 탈수축합을 일으키기 쉬운 것에 의한 「산화물층의 응집력 업」 등이 기대된다.
- [0564] 이와 같은 인산 또는 그의 염으로서, 오르토인산, 피로인산, 메타인산, 또는, 이들 알칼리 금속염이나 암모늄염을 예로 들 수 있다.
- [0565] 특히는, 트리메타인산, 테트라메타인산, 헥사메타인산, 울트라메타인산 등의 축합인산, 또는 이들 알칼리 금속염이나 암모늄염이, 리튬 이온 전지용 외장재로서도 기능 발현에 바람직하다.
- [0566] 특히, 이 희토류 산화물의 졸을 이용하여, 각종 코팅법에 의해 희토류 산화물로 이루어지는 층을 형성시킬 때의 건조 조막성(건조 능력, 열량)을 고려하면, 저온에서의 반응성이 우수한 제(劑)가 바람직하기 때문에, 저온에서

의 탈수축 합성이 우수한 Na 이온염 등이 바람직하게 이용된다. 인산염을 형성하는 염으로서는, 특별히 제약은 받지 않지만, 보다 바람직하게는 수용성의 염이다.

[0567] 산화세륨과 인산(또는 그의 염)의 배합비는, 산화세륨 100중량부에 대해, 인산(또는 그의 염)이 1 내지 100중량부 배합하고 있는 것을 예로 들 수 있다. 이 값보다 적으면, 산화세륨 졸의 안정화가 부족함과 함께, 리튬 이온 전지용 외장재로서의 기능을 만족시키는 것이 곤란하다. 보다 바람직하게는 5중량부 이상이다. 인산염의 배합 상한은, 산화세륨 졸의 기능 저하를 수반하지 않는 것을 예로 들 수 있고, 100중량부 이하를 예로 들 수 있다. 바람직하게는 50중량부 이하, 더욱 바람직하게는 20중량부 이하이다.

[0568] 다만, 상술한 회토류 산화물 졸로 형성되는 층은, 무기 입자의 집합체이므로, 건조 경화의 공정을 거처도, 그 층 자신의 응집력은 낮다. 따라서, 이 층의 응집력을 보충하기 위해, 하기에 기재하는 음이온성 폴리머, 또는 양이온성 폴리머로 복합화시키는 것이 바람직하다.

[0569] 음이온성 폴리머는, 구체적으로는, 카르복실기를 갖는 폴리머를 예로 들 수 있고, 폴리(메트)아크릴산(또는 그의 염), 또는 폴리(메트)아크릴산을 주성분으로 하는 공중합체를 예로 들 수 있다. 상기 공중합체로서 이용되는 성분으로서는, 알킬기로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기인 알킬(메트)아크릴레이트계 모노머; 나아가서는, (메트)아크릴아미드, N-알킬(메트)아크릴아미드, N, N-디알킬(메트)아크릴아미드(알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기 등), N-알콕시(메트)아크릴아미드, N, N-디알콕시(메트)아크릴아미드(알콕시로서는, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기, 이소부톡시기 등), N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-페닐(메트)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 모노머; 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 모노머; 글리시딜(메트)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등의 글리시딜기 함유 모노머; (메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, (메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 실란 함유 모노머; (메트)아크릴옥시프로필이소시아네이트 등의 이소시아네이트기 함유 모노머를 공중합시킨 것을 예로 들 수 있다.

[0570] 이들 폴리머는, 상술한 바와 같이 회토류 원소 산화물 졸을 이용하여 얻어진 산화물층의 안정성을 향상시키기 위해 이용하는 재료이다. 그 효과로서는, 딱딱하고 취약한 산화물층을 아크릴계 수지 성분으로 보호한다고 하는 목적, 나아가서는, 회토류 산화물 졸에 포함되는 인산염으로 유래된 이온 오염(특히 나트륨 이온)을 트랩하는(양이온 캐처) 효과를 예로 들 수 있다. 본 발명의 실시 형태에서 이용하는 리튬 전지 용도에 한정되지 않고, 예를 들면 부식성 화합물에 의한 알루미늄박의 부식을 방지하기 위해 형성하는 보호층 중에, 이온 오염, 특히 나트륨 등의 알칼리 금속 이온이나 알칼리토류 금속 이온이 포함되면, 이 이온 오염을 기점으로 하여 보호층이 침해되어 버린다고 하는 문제점이 있다. 즉, 후술하는 회토류 원소 산화물 졸 중에 포함되는 나트륨 이온 등의 이온 오염을 고정화시켜, 피막의 내성을 향상시킨다고 하는 점에서, 폴리(아크릴산) 등의 음이온성 폴리머가 유효하다는 것을 예로 들 수 있다.

[0571] 이와 같이 폴리 음이온계 폴리머는, 리튬 전지 외장재에 있어서의 부식 방지 처리층으로서, 회토류 원소 산화물 졸과 조합하여 이용함으로써, 크로메이트 처리와 동등한 부식 방지 성능을 부여하는 것이 가능해진다. 보다 바람직하게는, 본질적으로는 수용성인 폴리 음이온계 폴리머를 가교시킨 구조가 바람직하다. 이와 같은 가교제로서, 이소시아네이트기, 글리시딜기, 카르복실기, 옥사졸린기를 갖는 화합물을 이용하는 것을 예로 들 수 있다.

[0572] 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 예로서는, 톨루엔다이소시아네이트, 크실렌렌다이소시아네이트 또는 그 수소 첨가물, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 4-4' 디페닐메탄다이소시아네이트 또는 그 수소 첨가물, 이소포논다이소시아네이트 등의 디이소시아네이트류; 또는 이들 이소시아네이트류를, 트리메틸올프로판 등의 다가 알코올과 반응시킨 어덕트체, 물과 반응시킴으로써 얻어진 뷰렛체, 또는 삼량체인 이소시아누레이트체 등의 폴리이소시아네이트류; 또는 이들 폴리이소시아네이트류를 알코올류, 락탐류, 옥심류 등으로 블록화시킨 블록 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0573] 글리시딜기를 갖는 화합물의 예로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 1, 4-부탄디올, 1, 6-헥산디올, 네오펜틸글리콜 등의 글리콜류와 에피클로로히드린을 작용시킨 에폭시 화합물; 글리세린, 폴리글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨 등의 다가 알코올류와 에피클로로히드린을 작용시킨 에폭시 화합물; 프탈산테레프탈산, 옥살산, 아디프산 등의 디카르복실산과 에피클로로히드린을 작용시킨 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.

- [0574] 카르복실기를 갖는 화합물로서는, 각종 지방족 또는 방향족 디카르복실산 등을 예로 들 수 있고, 나아가서는, 폴리(메트)아크릴산이나 폴리(메트)아크릴산의 알칼리(토류) 금속염을 이용하는 것도 가능하다.
- [0575] 옥사졸린기를 갖는 화합물은, 옥사졸린 유닛을 2개 이상 갖는 저분자 화합물, 또는 이소프로페닐옥사졸린과 같이 중합성 모노머를 이용하는 경우에는, 예를 들면, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산알킬에스테르, (메트)아크릴산히드록시알킬 등과 같은 아크릴계 모노머와 공중합시킨 것을 이용하는 것이 가능하다.
- [0576] 나아가서는, 실란 커플링제와 같이, 아민과 관능기를 선택적으로 반응시켜, 가교점을 실록산 결합으로 하는 것도 가능하다. 이 경우, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, β -(3, 4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -클로로프로필메톡시실란, 비닐트리클로로실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β (아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란을 예로 들 수 있다. 특히, 양이온성 폴리머 또는 그 공중합물과의 반응성을 고려하면, 에폭시실란, 아미노실란, 이소시아네이트실란이 바람직하게 사용된다.
- [0577] 이들 가교제는, 양이온성 폴리머 100질량부에 대해 1 내지 50질량부 배합이 적절하다. 1질량부보다 적으면, 가교 구조가 불충분하고, 50질량부보다 많으면, 도포액 가용 시간의 저하를 수반할 우려가 있다. 바람직하게는, 10 내지 20질량부이다. 수용성 폴리머를 가교시키는 방법으로서, 상술한 가교제에 한정되지 않고, 티타늄이나 지르코늄 화합물을 이용한 이온 가교 등의 가교 구조를 형성시켜도 상관없다.
- [0578] 양이온성 폴리머로서는, 아민을 함유하는 폴리머를 예로 들 수 있고, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌이민과 카르복실산을 갖는 폴리머로 이루어지는 이온 고분자 착체, 아크릴 주골격에 1급 아민을 그래프트시킨 1급 아민 그래프트 아크릴 수지, 폴리알릴아민 또는 이들 유도체, 아미노페놀 등을 예로 들 수 있다.
- [0579] 또한, 폴리에틸렌이민과 이온 고분자 착체를 형성하는 카르복실산을 갖는 폴리머로서는, 폴리아크릴산 또는 그 이온염 등의 폴리카르복실산(염), 또는 이에 코모노머를 도입시킨 공중합체나, 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그 이온염 등의 카르복실기를 갖는 다당류를 예로 들 수 있다.
- [0580] 폴리알릴아민으로서, 알릴아민, 알릴아민아미드황산염, 디알릴아민, 디메틸알릴아민 등의 단독 중합체 또는 공중합체를 이용하는 것이 가능하고, 또한, 이들 아민은, 프리 아민이라도, 아세트산 또는 염산에 의한 안정화물이라도 이용하는 것이 가능하다. 또한, 공중합체 성분으로서, 말레산, 이산화황 등을 이용하는 것도 가능하다. 또한, 1급 아민을 부분 메톡시화시킴으로써, 열 가교성을 부여시킨 타입도 이용하는 것이 가능하다. 아미노페놀도 이용하는 것이 가능하다. 특히 바람직한 것은 알릴아민 또는 그의 유도체를 예로 들 수 있다. 그 이유로서는, 리튬 전지 외장재로 요구되는 전해액 내성, 불산 내성을 부여시키기 위해 다양한 화합물을 이용하여 성의 검토를 행한 결과, 양이온성 폴리머 자체에도, 전해액 내성, 내불산성을 부여하는 것이 가능한 화합물인 것을 발견하였기 때문이다. 이 요인은, 불소 이온을 양이온성기로 트랩(음이온 캐치)함으로써, 알루미늄박의 손상을 억제하고 있기 때문이라고 추측된다.
- [0581] 상술한 양이온성 폴리머는, 접착성의 향상이라고 하는 점에서도 매우 바람직한 재료이다. 보다 바람직하게는, 이 양이온성 폴리머도 상술한 음이온성 폴리머와 마찬가지로 수용성이기 때문에, 가교 구조를 형성시킨 쪽이 바람직하다. 이미 서술하였던 각종 관능기를 갖는 가교제를 이용함으로써, 양이온성 폴리머의 내수성을 부여하는 것이 가능해진다. 즉, 양이온성 폴리머도 가교 구조를 형성하는 것을 의미하기 때문에, 상술한 부식 방지 처리층으로서 희토류 산화물 졸을 이용한 경우에, 그 보호층으로서 음이온성 폴리머를 이용하는 대신에, 양이온성 폴리머를 이용해도 상관없다.
- [0582] 상술한 코팅 타입의 부식 방지 처리층은, 크로메이트 처리로 대표되는 화성 처리와는 달리, 알루미늄박층과 화성 처리층 사이에서 경사 구조를 형성시킬 필요는 없다. 크로메이트로 대표되는 화성 처리는, 이 알루미늄박과의 경사 구조를 형성시키므로, 특히 불산, 염산, 질산, 황산 또는 이들 염을 배합한 화성 처리제를 이용하여, 알루미늄박에 처리를 실시하고, 크롬이나 논크롬계의 화합물과 작용시켜, 화성 처리층을 알루미늄박에 형성시키는 것은 상술해 온 바와 같다. 그러나, 이들 처리제는 산을 이용하고 있기 때문에, 작업 환경이나 코팅 장치의 부식을 수반하는 것이다.
- [0583] 상술한 본 발명의 실시 형태에서 이용하는 부식 방지 처리층(코팅층)은 알루미늄박에 대해서 경사 구조를 형성시킬 필요가 없고, 그와 같은 점에서, 화성 처리와는 정의가 다른 것이다. 그 결과, 코팅계의 성장도, 산성이나 알칼리성이나 중성에 제약을 받는 일이 없기 때문에, 작업 환경적으로도 온화한 처리 방법이라고 말할 수 있다. 또한, 크로메이트 처리에 이용하는 크롬 화합물의 환경 위생성을 고려하면, 그 대체안을 원하는 부식 방지 기술 분야의 점으로부터도, 흥미 깊은 내용이라고 말할 수 있다.

- [0584] 이상의 내용은, 부식 방지 처리층이 다층의 케이스에 대해서 서술해 왔지만, 단층의 경우에 대해서는, 예를 들면 공지 기술인 도포형 크로메이트와 같이, 수지 결합제(아미노페놀 등)에, 인산과 크롬 화합물을 배합한 코팅제를 이용함으로써, 부식 방지 기능과 밀착성을 쌍방에 겸비한 층을 형성하는 것이 가능해진다. 또한, 도포액의 안정성을 고려할 필요가 있지만, 상술한 희토류 산화물 졸과 폴리 양이온성 폴리머를, 사전에 일액화하여 얻어진 코팅제도, 이 범주로 분류된다. 즉, 부식 방지 기능과 양이온계 폴리머를 혼합한 약액을 이용하는 것도 가능하다.
- [0585] 이들 부식 방지 처리층은, 다층 구조, 단층 구조의 어느 것이어도, 0.005 내지 0.200g/m²의 범위에서 형성되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.010 내지 0.100g/m²의 범위이다. 0.005g/m²보다 얇은 경우, 알루미늄 박층의 부식 방지 기능에 영향을 준다. 0.200g/m²보다 두꺼운 경우, 부식 방지 기능의 성능이 포화되어 버리거나, 또는 희토류 산화물 졸을 이용한 케이스의 경우에는, 도포막이 두꺼우면 건조시의 열에 의한 경화가 불충분해져, 응집력의 저하를 수반할 우려가 있다. 상기 내용에서는, 단위 면적당(근처)의 중량으로 기재하고 있지만, 비중을 알면 거기에서 두께를 환산하는 것도 가능하다.
- [0586] 상술한 부식 방지 처리층은, 주로 접착성 수지층에 형성하고 있지만, 본 명세서에는 기재하고 있지 않지만, 이 반대면측(접착제측)에도 마찬가지로의 처리를 형성해도 상관없다.
- [0587] <접착성 수지층>
- [0588] 본 발명의 실시 형태에 따른 접착성 수지층(5b)은 도 14a 및 도 14b에 도시하는 바와 같이, 불포화 카르복실산 또는 그 산무수물 또는 그 에스테르로부터 유도되는 불포화 카르복실산 유도체 성분을, 유기 과산화물의 존재 하에서 그래프트 변성하여 이루어지는 산변성 폴리올레핀 수지 F 중에, 분산 크기 1 내지 50 μ m의 범위에서 분산되어 있는 비상용계 엘라스토머 성분 G를 배합한 것으로, 해도 형상의 마이크로상 분리 타입의 구조로 이루어진다.
- [0589] 상기 산변성 폴리올레핀 수지에 이용되는 베이스의 폴리올레핀 수지로서는, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌- α 올레핀 공중합체, 호모, 블록, 또는 랜덤 폴리프로필렌, 프로필렌- α 올레핀 공중합체 등의 폴리올레핀 수지 등을 예로 들 수 있다.
- [0590] 또한, 이들 폴리올레핀 수지를 그래프트 변성할 때에 이용하는 화합물로서는, 불포화 카르복실산 또는 그 산무수물 또는 그 에스테르가 이용된다. 구체적으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸말산, 이타콘산, 시트라콘산, 테트라히드로프탈산, 비시클로[2, 2, 1]헵트-2-엔-5, 6-디카르복실산 등의 불포화 카르복실산, 무수말레산, 무수이타콘산, 무수시트라콘산, 테트라히드로 무수프탈산, 비시클로[2, 2, 1]헵트-2-엔-5, 6-디카르복실산 무수물 등의 불포화 카르복실산의 무수물, 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸, 말레산디메틸, 말레산모노메틸, 푸말산디에틸, 이타콘산디메틸, 시트라콘산디에틸, 테트라히드로 무수프탈산디메틸, 비시클로[2, 2, 1]헵트-2-엔-5, 6-디카르복실산디메틸 등의 불포화 카르복실산의 에스테르 등이 이용된다.
- [0591] 상술한 산변성 폴리올레핀 수지로서는, 베이스가 되는 폴리올레핀 수지 100중량부에 대해, 상술한 불포화 카르복실산 또는 그의 유도체 0.2 내지 100중량부를, 가열 조건 하에서, 라디칼 개시제의 존재로 제조할 수 있다. 이 반응 온도 조건은, 통상 50 내지 250 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 60 내지 200 $^{\circ}$ C이다. 반응 시간은, 제조 방법에도 좌우되지만, 이축 압출기에 의한 용융 그래프트 반응의 경우, 압출기의 체류 시간 내, 예를 들면 2분 내지 30분, 바람직하게는 5 내지 10분 정도이다. 또한, 변성 반응은 상압, 가압 중 어느 쪽의 조건 하에서도 실시할 수 있다.
- [0592] 상기 변성 반응에 있어서 사용되는 라디칼 개시제로서는, 유기 과산화물을 예로 들 수 있다. 대표적인 것으로서는, 알킬퍼옥시드, 아릴퍼옥시드, 아실퍼옥시드, 케톤퍼옥시드, 퍼옥시케탈, 퍼옥시카보네이트, 퍼옥시에스테르, 히드로퍼옥시드를 예로 들 수 있다. 이들 유기 과산화물은, 온도 조건과 반응 시간에 의해서, 여러 가지 선택하는 것이 가능하다. 상술한 이축 압출기에 의한 용융 그래프트 반응의 경우는, 알킬퍼옥시드, 퍼옥시케탈, 퍼옥시에스테르가 바람직하다. 특히, 디-t-부틸퍼옥시드, 2, 5-디메틸-2, 5-디-t-부틸퍼옥시-헥신-3, 디쿠밀퍼옥시드 등이 바람직하다.
- [0593] 상술한 바와 같은 그래프트 산변성 폴리올레핀 수지로서는, 무수말레산에 의해 변성된 폴리올레핀 수지가 대표적이고, 미쓰이 가가꾸사 제조 「아드마」(상품명), 미쯔비시 가가꾸사 제조 「모딕」(상품명), 닛뽀 폴리에틸렌사 제조 「에드텍스」(상품명) 등을 예로 들 수 있다.
- [0594] 이들 산변성 폴리올레핀 수지는, 그래프트화시킨 불포화 카르복실산 또는 그 산무수물 또는 그 에스테르로부터

유도되는 불포화 카르복실산 유도체 성분과, 각종 금속 또는 각종 관능기를 함유하는 폴리머와의 반응성을 이용하여 접착성을 부여시키는 것이다.

- [0595] 이와 같은 반응에 의한 접착과는 달리, 에틸렌 및/또는 프로필렌에 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐으로부터 선택되는 α -올레핀을 공중합시킨 폴리올레핀계 열 가소성 엘라스토머를 배합함으로써, 이 그래프트 변성폴리올레핀 수지를 라미네이트할 때에 발생하는 잔류 응력을 개방하고, 점탄성적인 접착성의 개선을 부여하는 것이 가능하다.
- [0596] 이 폴리올레핀계의 열 가소성 엘라스토머는, 분산상 크기로서, $1\mu\text{m}$ 이상 $50\mu\text{m}$ 이하의 범주로, 해도 형상에 존재한 마이크로상 분리 타입의 열 가소성 엘라스토머를 예로 들 수 있다. 분산상 크기가 $1\mu\text{m}$ 보다 작으면, 점탄성적인 접착성의 개선을 부여시키는 것이 곤란해진다. 한편, $50\mu\text{m}$ 보다 큰 경우는, 본질적으로 상용성이 있지 않은 재료의 조합이 되므로, 본 재료의 라미네이트 적정(가공성)이 현저히 저하됨과 함께, 재료의 물리적 강도도 저하되기 쉬워진다. 보다 바람직하게는, $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 의 범주를 예로 들 수 있다. 이와 같은 재료의 사례로서는, 미쓰이 가가꾸사 제조 「타프머」(상품명), 미쯔비시 가가꾸사 제조 「펠러스」(상품명), 몬텔사 제조 「카탈로이」(상품명)을 예로 들 수 있다.
- [0597] 본 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재의 제1 특징은, 상술한 산변성 폴리올레핀 수지에 대해, 상용성을 갖는 열 가소성 엘라스토머를 배합한 것이다. 여기서, 마이크로상 분리 구조의 정의로서는, 참고 문헌으로서 일본 특허 공개 제2003-321582호 공보에 기재되어 있는 내용을 예로 들 수 있다.
- [0598] 성형시에서의 백화에 대한 대책을 강구하는 데에 있어서, 그 발생 메카니즘에 대해서는, 이하와 같이 상정하고 있다. 상술한 바와 같이, 접착성 수지에 이용되는 무수말레산 변성 폴리올레핀 수지에 대해서는, 물리적 접착성을 향상시키므로 비상용계 엘라스토머가 배합되어 있다. 이 산변성 폴리올레핀 수지가 결정화됨으로써, 성형시의 변형에 의해서, 비상용계 엘라스토머의 계면에 마이크로 균열이 발생한다고 상정하고 있다.
- [0599] 따라서, 상용성이 있는 엘라스토머(상용계 엘라스토머) 성분을 첨가함으로써, 비상용계 엘라스토머의 계면 밀착을 개선, 또는 산변성 폴리올레핀 수지의 결정성을 지연, 또는 저해함으로써 결정화되기 어렵게 한다. 즉 성형시에서의 변형이 가해져도, 백화되기 어려운 대책을 강구할 수 있다고 생각한다.
- [0600] 이들 대책으로서 유효한 재료로서는, 비상용계 엘라스토머의 계면 밀착성을 개선시키는 타입과, 결정화의 지연이나 저해시키는 타입의 것을 이용할 수 있다. 전자로서는, 결정성 폴리올레핀 세그먼트와 비정질성 폴리올레핀 세그먼트로 구성되는 폴리올레핀계 엘라스토머로, 마이크로상 분리 구조를 갖고, 상기 결정성 폴리올레핀 세그먼트는 산변성 폴리올레핀 부위와 상용하고, 또한, 상기 비정질성 폴리올레핀 세그먼트는 비상계 엘라스토머 부위에 상용하는 것이다. 이 각각의 상용성에 의해서, 양자의 계면 밀착성을 향상시켜, 성형시의 왜곡에 있어서의 비상용계 수지 블렌드 계면에서의 공극-크레이즈를 감소시키는 것이 가능하다.
- [0601] 이와 같은 마이크로상 분리 구조를 갖는 폴리올레핀계 엘라스토머의 대표적인 것으로서는, 미쓰이 가가꾸사 제조 「노티오」(상품명), 스미토모 가가꾸사 제조 「타프트렌」(상품명), JSR사 제조 「다이나론 CEBC」(상품명) 등을 예로 들 수 있다.
- [0602] 한편, 후자로서는, 스티렌계 엘라스토머, 특히 수소 첨가 스티렌계 엘라스토머[AK 엘라스토머사 제조 「터프텍」(상품명), 쿠라레사 제조 「셉톤/하이브라」(상품명), JSR사 제조 「다이나론」(상품명), 스미토모 가가꾸사 제조 「엑스포렉스」(상품명) 등, 크레이톤 폴리머사 제조 「크레이톤 G」(상품명) 등]를 이용할 수 있다. 특히, 스티렌과, 에틸렌, 프로필렌, 이소프렌이나 부틸렌 등으로부터 선택되는 구조 단위를 갖는 AB형, ABA형 등의 블록 공중합체가 효과적이고, 스티렌-에틸렌·부틸렌-스티렌 공중합체, 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 공중합체 등이 바람직하게 이용된다. 이들 수소 첨가 스티렌계 엘라스토머는, 스티렌계나 올레핀계 수지와 상용성이 좋고, 내구성, 내열성이 우수하다.
- [0603] 상기 수소 첨가 스티렌계 엘라스토머는, 스티렌 함유량이 5 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 15중량%인 것이 바람직하다. 30중량%보다 많은 경우는 스티렌 유닛이 많은 엘라스토머가 되므로, 산변성 폴리올레핀 수지와 상용성의 관계로부터 마이크로상 분리 구조를 형성할 수 없고, 또한 전해액에 대한 내성을 고려하면, 스티렌 유닛을 갖고 있었던 쪽이 바람직하다.
- [0604] 상기 상용계 엘라스토머의 배합에 대해서는, 마이크로상 분리 구조를 갖는 폴리올레핀계 엘라스토머의 경우는, 그 함유량이 5 내지 50중량%로 배합되어 있는 것이 바람직하다. 5중량%보다 적으면 백화 개선 효과가 얻어지기 어렵다. 50중량%를 초과하면, 산변성 폴리올레핀 수지의 접착성을 저하시킨다. 한편, 스티렌계 엘라스토머에 대해서는, 5 내지 25중량%가 바람직하다. 5중량%보다 적으면, 백화 개선 효과가 얻어지기 어렵다. 25

중량%를 초과해 버리면, 본 재료는 결정성을 저해하여 백화 개선을 겨냥하는 재료 때문에, 접착성 수지층으로서의 내열성을 손상시킬 우려가 있다.

[0605] 그 밖에 각종 첨가제, 예를 들면, 난연제, 슬립제, 안티블록킹제, 산화 방지제, 광안정제, 점착 부여제 등 각종 첨가제를 배합해도 상관없다.

[0606] <실란트층>

[0607] 본 실시 형태는, 적어도, 기재 필름층과 접착제층과 알루미늄층과 접착성 수지층을, 순차 적층하여 이루어지는 알루미늄 라미네이트재를 이용한 리튬 이온 전지용 외장재이다. 그러나, 리튬 이온 전지용 외장재에 히트 시일에 의한 밀봉성이 요구되는 경우에는, 상기 접착성 수지층에 히트 시일층(6b)을 적층함으로써 대응할 수 있다.

[0608] 일반적으로는, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 호모, 블록, 또는 랜덤 폴리프로필렌, 프로필렌- α -올레핀 공중합체 등의 폴리올레핀 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체 또는 그 에스테르화물 또는 이온 가교물 등을 예로 들 수 있다. 실란트층은 상술한 1종 또는 2종 이상의 블렌드로 이루어지는 재료의 단층으로 구성되어도 좋고, 또한, 실란트에 요구되는 다른 요구 성능에 따라서, 다층 구조를 형성해도 상관없다. 이 다층 구조의 예에는, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체의 부분 또는 완전 비누화물이나 폴리아세트산비닐 공중합체의 부분 또는 완전 비누화물 등의 가스 배리어성을 갖는 수지를 개재시킨다는 것도 포함된다.

[0609] 이하에, 본 실시 형태의 리튬 이온 전지용 외장재의 제조 방법에 대해서 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되지는 않는다.

[0610] [알루미늄박으로의 부식 방지 처리 공정]

[0611] 상술한 알루미늄박에 대해서, 부식 방지 처리층을 형성시킨다. 그 방법으로서, 상술한 탈지 처리, 열수변성 처리, 양극 산화 처리, 화성 처리, 또는 부식 방지 성능을 갖는 코팅제를 도공하는 것 등을 예로 들 수 있다. 탈지 처리에 대해서는 스프레이법 또는 침지법에 의해, 열수변성 처리나 양극 산화 처리에 대해서는 침지법에 의해, 화성 처리에 대해서는 화성 처리의 타입에 따라서 침지법, 스프레이법, 코팅법 등 선택 가능하다. 부식 방지 성능을 갖는 코팅제의 코팅법에 대해서는, 그라비아 코팅, 리버스 코팅, 롤 코팅, 바 코팅 등 각종 방법을 이용하는 것이 가능하다. 상술한 바와 같이, 상기 처리는 양쪽 면 또는 한쪽 면 중 어느 쪽이나 상관없지만, 한쪽 면 처리의 경우, 그 처리면은 접착성 수지층과 적층시키는 측에 실시한다. 설치하는 도포량은 상술한 바와 같다. 또한 건조 경화가 필요한 경우, 이용하는 부식 방지 처리층의 건조 조건에 따라서, 모재 온도로서 60℃ 내지 300℃의 범위에서 행할 수 있다.

[0612] [기재 필름층과 알루미늄층의 접합]

[0613] 상술한 기재 필름층과 부식 방지 처리층을 형성한 알루미늄층을 접착제를 이용하여 접합시킨다. 그 때에는, 드라이 라미네이션, 논솔벤트 라미네이션, 웨트 라미네이션 등의 수법으로, 상술한 접착제를 드라이 도포량으로서, 1 내지 10g/m²의 범위, 보다 바람직하게는 3 내지 7g/m²의 범위에서 설치한다.

[0614] [접착성 수지층/실란트층의 접합]

[0615] 압출 라미네이트기를 이용하여, 접착성 수지층을 실란트층과 함께, 샌드 라미네이션을 행함으로써, 기재 필름층/접착제층/알루미늄층/부식 방지 처리층/접착성 수지층/실란트층이 되는 층 구조를 형성시킨다. 이 경우, 접착성 수지층은, 상술한 재료 배합 조성으로 되도록, 드라이 블렌드한 재료를 직접, 압출 라미네이트기에 의해 적층시켜도 좋고, 또는 사전에 단축 압출기, 이축 압출기, 브라벳더 믹서 등의 용융 혼련 장치를 이용하여, 멜트 블렌드를 실시한 후의 조립한 접착성 수지를 압출 라미네이트기에 의해 적층시켜도 상관없다. 또한, 압출 라미네이트기에 앵커 코팅층을 도공하는 것이 가능한 유닛이 있는 경우에는, 이 부분에서 부식 방지 처리층의 양이온성 폴리머층을 도공해도 상관없다. 또한 다른 층 구성으로서, 사전에 압출한 접착성 수지층을 기재 필름층/접착제층/알루미늄층/부식 방지 처리층과 후술하는 열 처리에 의해서 접착시키고, 기재층/접착제/알루미늄박층/부식 방지 처리층/접착성 수지층이 되는 층 구조를 형성시킬 수도 있다.

[0616] [열 처리 공정]

[0617] 상술한 각종 라미네이트 양식에 있어서 형성된, 기재 필름층/접착제층/알루미늄층(부식 방지 처리층)/접착성 수지층/실란트층으로 이루어지는 구성을, 또한 알루미늄층/부식 방지 처리층/접착성 수지층/실란트층간에서의 밀착성을 향상시켜, 전해액 내성이나 내불산성을 부여한다고 하는 의미에서도 열 처리를 실시하는 쪽이 바람직하

다. 보다 바람직하게는 60℃ 내지 230℃의 범위가 바람직하다. 그것보다 높은 온도의 경우는, 건조로나 베이킹로 등의 부분에서 30초 이상일 때 시간을 두고 처리하는 것이 행해진다. 그러나, 생산성이나 핸들링을 고려하면, 고온(예를 들면 100℃ 이상)으로 설정한 상기 건조로나 베이킹로 외에, 열 라미네이션이나 양키 드럼 등의 열 처리 방법을 이용하여, 단시간(30초 미만)에 처리하는 것이 바람직하다. 특히, 본 실시 형태의 리튬 이온 전지용 외장재는, 접착성을 향상시키기 위해서도, 접착성 수지층을 완전히 용융시킴으로써, 부식 방지 처리층과의 밀착성을 향상시키고, 또한 열 가소성 엘라스토머의 첨가 효과에 의해 내백화성을 실시한 것이다.

[0618] [실시에]

[0619] 이하, 본 실시 형태를 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다.

[0620] 본 실시 형태의 실시예 3-1 내지 3-24 및 비교예 3-1 내지 3-2에 이용한, 기재 필름층, 접착제층, 접착성 수지층, 알루미늄층 및 실란트층에 대해서, 이하에 설명한다.

[0621] <기재 필름층>

[0622] 두께 25 μ m의 이축 연신 폴리아미드 필름(유니티카사 제조)을 이용하였다.

[0623] <접착제층>

[0624] 폴리에스테르폴리올계 주요제와 톨루엔디이소시아네이트의 어덕트체계 경화제로 이루어지는 폴리우레탄계 접착제(도요 잉크사 제조)를 이용하였다.

[0625] <알루미늄층>

[0626] 알루미늄박:소둔 탈지 처리한 두께 40 μ m의 연질 알루미늄박(도요 알루미늄사 제조 「8079」)을 이용하고, 이하의 부식 방지 처리액에 의해 부식 방지 처리를 실시하였다.

[0627] 부식 방지 처리액 D1:용매로서 증류수를 사용하고, 고형분 농도 10중량%로 조정된 폴리인산나트륨 안정화 산화세탁 물을 이용하였다. 산화세탁 100중량부에 대해 인산염은 10중량부이다.

[0628] 부식 방지 처리액 D2:용매로서 증류수를 사용하고, 고형분 농도 5중량%로 조정된 폴리아크릴산암모늄염(도야고세이사 제조) 90중량%와, 아크릴-이소프로페닐옥사졸린 공중합체(닛뽀 쇼쿠바이사 제조) 10중량%로 이루어지는 조성물을 이용하였다.

[0629] 부식 방지 처리액 D3:용매로서 증류수를 사용하고, 고형분 농도 5중량%로 조정된, 폴리알릴아민(닛또보사 제조) 90중량%와 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르(나가세 캠텍스사 제조) 10중량%로 이루어지는 조성물을 이용하였다.

[0630] 부식 방지 처리액 D4:용매로서 1중량% 인산 수용액을 사용하고, 고형분 농도 1중량%로 조정된 수용 페놀 수지(스미또모 베이크라이트 제조)에 대해, 불화 크롬(CrF₃)을 최종 건조 피막 내에 존재하는 Cr량으로서, 10mg/m²가 되도록 농도를 조정된 화성 처리제를 이용하였다.

[0631] [부식 방지 처리 D1/D2/D3]

[0632] 상기 알루미늄박층에, 상기 부식 방지 처리액을 마이크로 그라비아 코팅에 의해 코팅하였다. 코팅량은, 부식 방지 처리액의 드라이 도포량으로서, 70 내지 100mg/m²가 되도록 하였다. 건조 조건은 부식 방지 처리액의 타입에 따라서, 150 내지 250℃에서, 소부 처리를 실시하였다. 부식 방지 처리액 D1, D2, D3을 이용한 구성에 대해서는, 이들 복합화에 의해 부식 방지 성능을 발현시키고 있고, 최초에 부식 방지 처리액 D1을 도공·소부 후, 또한 그 층 위에 부식 방지 처리액 D2를 코팅시킴으로써, 부식 방지 처리액 D1과 D2로 이루어지는 복합층을 형성시킨다. 또한, 그 층 위에, 부식 방지 처리액 D3을 코팅시킴으로써, 부식 방지 처리 D1/D2/D3을 얻었다. 또한, 부식 방지 처리액 D4는, 단독으로 부식 방지 처리 D4를 얻었다.

[0633] <접착성 수지층>

[0634] 접착성 수지층 E1:막 두께 20 μ m의 무수말레산 변성 폴리프로필렌계 접착성 수지(미쓰이 가가꾸사 제조 「아드마」, 상품명).

[0635] 접착성 수지층 E2:무수말레산 변성 폴리프로필렌계 접착성 수지에 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머(AK 엘라스토머사 제조 「터프텍」, 상품명)를 5 내지 50중량% 배합한, 막 두께 20 μ m의 수지 조성물.

[0636] 접착성 수지층 E3:무수말레산 변성 폴리프로필렌계 접착성 수지에 올레핀계 엘라스토머(미쓰이 가가꾸사 제조

「노티오」, 상품명)를 5 내지 50중량% 배합한, 막 두께 20 μ m의 수지 조성물.

- [0637] 접착성 수지층 E4:무수말레산 변성 폴리프로필렌계 접착성 수지에 올레핀계 엘라스토머(JSR사 제조 「다이나론 CEBC」, 상품명)를 5 내지 50중량% 배합한, 막 두께 20 μ m의 수지 조성물.
- [0638] <실란트층>
- [0639] 토탈 두께가 40 μ m인 랜덤 PP/블록 PP/랜덤 PP로 이루어지는 2층 3층 다층 필름을 이용하였다.
- [0640] <실시예 3-1>
- [0641] 상기 기재 필름층과 상기 부식 방지 처리 D1/D2/D3을 실시한 알루미늄층을, 상기 접착제층을 개재하여, 드라이 라미네이트한다. 다음에, 이 알루미늄층에, 상기 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머를 5중량% 배합한 접착성 수지층 E2를, 압출기에 의해, 290 $^{\circ}$ C, 10m/min의 조건 하에서 적층하여 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0642] <실시예 3-2>
- [0643] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-1과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0644] <실시예 3-3>
- [0645] 상기 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머를 15중량% 배합한 접착성 수지층 E2를 이용한 것 이외에는, 실시예 3-1과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0646] <실시예 3-4>
- [0647] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-3과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0648] <실시예 3-5>
- [0649] 상기 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머를 30중량% 배합한 접착성 수지층 E2를 이용한 것 이외에는, 실시예 3-1과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0650] <실시예 3-6>
- [0651] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-5와 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0652] <실시예 3-7>
- [0653] 상기 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머를 50중량% 배합한 접착성 수지층 E2를 이용한 것 이외에는, 실시예 3-1과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0654] <실시예 3-8>
- [0655] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-7과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0656] <실시예 3-9>
- [0657] 상기 올레핀계 엘라스토머(미쓰이 가가꾸사 제조 「노티오」, 상품명)를 5중량% 배합한 접착성 수지층 E3을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-1과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0658] <실시예 3-10>
- [0659] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-9와 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0660] <실시예 3-11>
- [0661] 상기 올레핀계 엘라스토머(미쓰이 가가꾸사 제조 「노티오」, 상품명)를 15중량% 배합한 접착성 수지층 E3을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-9와 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.

- [0662] <실시예 3-12>
- [0663] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-11과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0664] <실시예 3-13>
- [0665] 상기 올레핀계 엘라스토머(미쓰이 가가꾸사 제조 「노티오」, 상품명)를 30중량% 배합한 접착성 수지층 E3을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-9와 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0666] <실시예 3-14>
- [0667] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-13과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0668] <실시예 3-15>
- [0669] 상기 올레핀계 엘라스토머(미쓰이 가가꾸사 제조 「노티오」, 상품명)를 50중량% 배합한 접착성 수지층 E3을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-9와 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0670] <실시예 3-16>
- [0671] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-13과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0672] <실시예 3-17>
- [0673] 상기 올레핀계 엘라스토머(JSR사 제조 「다이나론 CEBC」, 상품명)를 5중량% 배합한 접착성 수지층 E4를 이용한 것 이외에는, 실시예 3-1과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0674] <실시예 3-18>
- [0675] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-17과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0676] <실시예 3-19>
- [0677] 상기 올레핀계 엘라스토머(JSR사 제조 「다이나론 CEBC」, 상품명)를 15중량% 배합한 접착성 수지층 E4를 이용한 것 이외에는, 실시예 3-17과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0678] <실시예 3-20>
- [0679] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-17과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0680] <실시예 3-21>
- [0681] 상기 올레핀계 엘라스토머(JSR사 제조 「다이나론 CEBC」, 상품명) 30중량% 배합한 접착성 수지층 E4를 이용한 것 이외에는, 실시예 3-17과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0682] <실시예 3-22>
- [0683] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-17과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0684] <실시예 3-23>
- [0685] 상기 올레핀계 엘라스토머(JSR사 제조 「다이나론 CEBC」, 상품명)를 50중량% 배합한 접착성 수지층 E4를 이용한 것 이외에는, 실시예 3-17과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0686] <실시예 3-24>
- [0687] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-17과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.

- [0688] <비교예 3-1>
- [0689] 상기 무수말레산 변성 폴리프로필렌계 접착성 수지(미쓰이 가가꾸사 제조 「아드마」, 상품명)인 접착성 수지층 E1을 이용한 것 이외에는, 실시예 3-1과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0690] <비교예 3-2>
- [0691] 부식 방지 처리 D4를 실시한 알루미늄층을 이용한 것 이외에는, 비교예 3-1과 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전지용 외장재를 제작하였다.
- [0692] 실시예 3-1 내지 3-24 및 비교예 3-1 내지 3-2에 의해 제작한 리튬 이온 전지용 외장재를 이용하여, 하기 시험 방법에 의해, 명도(L*) 및 히트 시일 강도를 측정하고 표 6에 기재하였다.
- [0693] <시험 방법-1>
- [0694] 상기 각 리튬 이온 전지용 외장재를 이용하여, 15mm 폭×100mm의 시험편을 제조하고, 인장 시험기(텐실론)에 의해 150% 연신시키고, 올림푸스사 제조 미소 분광계(스팟 직경 50 μ m)를 이용하여, 연신 전후의 접착성 수지층측의 명도(L*)를 측정하였다. 이 때, ΔL^* 가 0 내지 15일 때를 ○, 15 내지 25일 때를 △, 25를 초과하는 경우에는 ×로 하였다. 다만, ΔL^* 는 연신 전의 명도를 L*1, 연신 후의 명도를 L*2로 하였을 때에, $\Delta L^*=L^*2-L^*1$ 로 하고, △이면 합격으로 판정하였다.
- [0695] <시험 방법-2>
- [0696] 상기 각 리튬 이온 전지용 외장재를, 150mm×200mm로 컷트하고, 이하에 나타내는 금속금형으로 디프드로잉 성형을 실시하였다.
- [0697] · 금형 크기:252mm×125mm · 성형 크기:70mm×80mm
- [0698] · 펀치 · 다이스 수직 R:1.00mm · 금형 클리어런스:0.34mm
- [0699] · 성형 속도:300mm/min · 디프드로잉:5mm
- [0700] · 필름 누름 압력:0.8MPa
- [0701] 상기한 디프드로잉 성형에서 얻은 샘플을, 도 15a 및 도 15b에 도시하는 필름과 금형의 위치 관계로부터, 이 디프드로잉 성형 후의 접착성 수지층측을 위로 하였을 때의, 긴 변측의 한가운데 부근(40mm)의 톱으로부터, 아래로 1mm 정도(도 15b)의 부분의 명도(L*)를 마찬가지로 측정하였다. 이 때의 평가 기준은 <시험 방법-1>과 동일하다.
- [0702] 또한, <평가 방법-1>, <평가 방법-2>에서는, 보다 성형의 백화 개선 효과를 확인하므로, 또한, 차량 탑재 용도에 이용하는 리튬 전지와 같이 장기간의 사용에 견딜 수 있을 필요성을 고려한 촉진 시험을 행한다고 하는 목적으로, 상기 샘플 제조의 초기, 85℃×3일간 보관, 또한 85℃×10일간 보관 후의 각각의 명도(L*)를 측정하였다. 이것은 전지로서의 최종 제품의 신뢰성이 최저라도 10년간의 보증을 행하기 위함이고, 대중적으로서 85℃, 10일 정도 방치함으로써 결정화가 촉진되고, 상온 하에서 약 10년에 상당한다고 생각하고 있기 때문이다.
- [0703] <시험 방법-3>
- [0704] 상기 리튬 이온 전지용 외장재를, 190℃-0.3MPa-3초의 조건으로 히트 시일한 샘플의 15mm 폭에 있어서의 히트 시일 강도를, 마찬가지로 텐실론을 이용하여, T형 박리의 200mm/min의 조건으로 측정하였다. 이 때의 히트 시일 강도 측정 환경은, 실온 및 100℃-5min 유지-100℃ 환경 하에서 평가를 행하고, 100℃ 환경 하에서의 히트 시일 강도가 40N/15mm 이상을 ◎, 30 내지 40N/15mm를 ○, 20 내지 30N/15mm를 △, 20N보다 낮은 경우를 ×로 하고, △이면 합격으로 하였다.

표 6

실시예	정육상 구조의 조성 면적 폴리올레핀 + α 중량%	부식 방지 처리 방법	시험법	초기		85°C x 3일 촉진		85°C x 10일 촉진		히트 시일 강도(N/1.5mm)			
				ΔL*	평균	ΔL*	평균	ΔL*	평균	25°C	100°C	평균	
실시예 3-1	5%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	10	○	18	△	27	△	129	○	34	○
실시예 3-2	5%	D4	다프로딩 경화	7	○	17	△	20	△	133	○	34	○
실시예 3-3	15%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	10	○	20	△	27	△	134	○	32	○
E2	15%	D4	다프로딩 경화	7	○	9	○	19	○	130	○	30	○
	30%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	9	○	13	○	28	○	136	○	33	○
	30%	D4	다프로딩 경화	10	○	9	○	19	○	134	○	34	○
	50%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	4	○	4	○	12	○	132	○	26	△
실시예 3-6	50%	D4	다프로딩 경화	5	○	8	○	13	○	134	○	27	○
실시예 3-7	50%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	2	○	2	○	11	○	137	○	38	○
실시예 3-8	50%	D4	다프로딩 경화	6	○	11	○	18	○	138	○	39	○
실시예 3-9	5%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	1	○	2	○	11	○	140	○	43	○
실시예 3-10	5%	D4	다프로딩 경화	4	○	7	○	15	○	141	○	44	○
실시예 3-11	15%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	1	○	1	○	9	○	139	○	43	○
실시예 3-12	15%	D4	다프로딩 경화	4	○	7	○	11	○	144	○	44	○
E3	30%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	143	○	42	○
	30%	D4	다프로딩 경화	4	○	4	○	11	○	145	○	43	○
	50%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	1	○	1	○	4	○	143	○	42	○
	50%	D4	다프로딩 경화	5	○	8	○	11	○	133	○	32	○
실시예 3-14	5%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	6	○	9	○	12	○	134	○	33	○
실시예 3-15	5%	D4	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	138	○	38	○
실시예 3-16	5%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	138	○	40	○
실시예 3-17	5%	D4	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	138	○	40	○
실시예 3-18	5%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	138	○	40	○
실시예 3-19	15%	D4	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	138	○	40	○
E4	15%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	138	○	40	○
	30%	D4	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	140	○	41	○
	30%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	138	○	41	○
	30%	D4	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	138	○	41	○
실시예 3-21	30%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	138	○	41	○
실시예 3-22	30%	D4	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	138	○	41	○
실시예 3-23	50%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	141	○	42	○
실시예 3-24	50%	D4	다프로딩 경화	1	○	1	○	7	○	138	○	36	○
비교예 3-1	0%	D1/D2/D3	다프로딩 경화	31	○	49	○	52	○	130	○	34	○
비교예 3-2	0%	D4	다프로딩 경화	31	○	49	○	52	○	130	○	34	○

[0705]

[0706] <비교 평가>

[0707] 실시예 3-1 내지 3-8에서 얻어진 본 실시 형태품은, 수소 첨가 스티렌계 엘라스토머에 의해서 결정화가 지연되고, 85°C 촉진 하에 있어서도, 3일 정도까지는 백화 내성을 갖고 양호한 결과가 얻어졌다. 다만, 배합량이 많아짐에 따라서 히트 시일 강도의 내열성이 저하되어 오는 것이 확인되었으므로, 적합 범위가 5 내지 30중량%인 것이 확인되었다.

[0708] 또한, 실시예 3-9 내지 3-24에서 얻어진 본 실시 형태품은, 마이크로상 분리 구조를 갖는 폴리올레핀계 엘라스토머의 효과에 의해, 배합량이 많아도 내열성의 저하가 인정되지 않고, 85°C 환경 하에 있어서 10일 경과되어도 우수한 백화 내성을 갖는 양호한 결과가 얻어졌다.

[0709] 한편, 비교예 3-1 및 3-2로부터 얻어진 비교예품은, 모두 명도차(ΔL*)가 커, 명백하게 본 실시 형태품의 우수성이 얻어졌다.

[0710] <제4 실시 형태>

[0711] 이하, 본 발명의 제4 실시 형태에 따른 리튬 이온 전지용 외장재의 일례를 나타내어 상세하게 설명한다.

[0712] 본 실시 형태의 리튬 이온 전지용 외장재(10c)(이하, 「외장재(10c)」라고 함)는 후술하는 기재층(SB)(11c)의 제1면(한쪽 면측)에, 후술하는 접착제층(AD)(12c), 알루미늄박층(AL)(13c), 부식 방지 처리층(CL)(14c), 열 가

소성 수지층(TPR)(15c)이 순차 적층되어 있고, 이들 적층체를 열 처리함으로써 얻어지는 외장재이다. 열 가소성 수지층(TPR)(15c)은, 기재층(SB)(11c)측으로부터, 접착성 수지층(AR)(16c)과 실란트층(SL)(17c)이 적층되어 있다. 즉, 외장재(10c)의 최내층이 실란트층(SL)(17c)이다.

[0713] 열 라미네이트 등의 열 처리가 실시됨으로써 제조되는 종래의 리튬 이온 전지용 외장재는, 그 열 처리의 영향에 의해서, 디프드로잉 성형시에 열 가소성 수지층(TPR)이 백화되기 쉽다. 이 냉간 성형시에서의 열 가소성 수지층(TPR)의 백화 현상의 억제에 대해서 예의 검토를 행한 결과, 후술하는 열 가소성 수지층(TPR)(15c)이면, 냉간 성형시의 백화 현상을 억제할 수 있는 것을 발견하였다.

[0714] <열 가소성 수지층(TPR)>

[0715] 열 가소성 수지층(TPR)(15c)은, 접착성 수지층(AR)(16c)과 실란트층(SL)(17c)으로 구성된다. 열 가소성 수지층(TPR)(15c)을 구성하는 접착성 수지층(AR)(16c)과 실란트층(SL)(17c)은, 예를 들면, 용융 가소화시킨 열 가소성 수지를 이용하여, T 다이에 의한 캐스트 제막, 압출 라미네이션 제막, 또는 링 다이에 의한 인플레이션 제막 등의 압출 가공에 의해 제막된다. 이들 제막에 있어서의 용융 필름의 고차 구조는, 이용하는 열 가소성 수지의 폴리머 골격, 제막 온도, 냉각 온도에도 의존하지만, 라벨라를 형성한 결정상과 그 결정상의 간극에 존재하는 비정상(非晶相)으로 구성되고, 이 결정상이 압출 가공에 의해서 분자 배향됨으로써 광학적 이방성이 생긴다. 그 때문에, 제막 직후의 복굴절률은 높아진다.

[0716] 외장재(10c)에서는, 열 라미네이트 등의 열 처리에 의해서, 열 가소성 수지층(TPR)(15c)을 용융 연화시키고, 부식 방지 처리층(CL)(14c)을 형성한 알루미늄박층(AL)(13c)과, 열 가소성 수지층(TPR)(15c)을 구성하는 접착성 수지층(AR)(16c)의 밀착성을 부여한다. 이 때, 열 처리에 의해서, 상기 결정상의 분자 배향을 완화시켜, 복굴절률을 저하시킨다.

[0717] 열 라미네이트 등의 열 처리 후의 열 가소성 수지층(TPR)(15c)의 복굴절률의 절대값은, 0.002 이하이다. 복굴절률의 절대값이 0.002 이하이면, 열 가소성 수지층(TPR)(15c)에 있어서의 분자 배향이 충분히 완화되어 있는 상태이므로, 냉간 성형시에 백화 현상이 생기는 것을 억제할 수 있다. 상기 효과가 얻어지는 것은, 이하와 같이 생각된다.

[0718] 열 가소성 수지의 열 특성을 고려하면, 종래의 외장재에 있어서 백화 현상이 생기는 것은, 열 라미네이트 등의 열 처리에 있어서, 열 가소성 수지의 승온 결정화가 촉진되는 한편, 배향한 결정층이 완화되어 있지 않았던 것이 요인일 가능성이 있다. 즉, 열 처리에 의해서, 배향한 결정상의 간극에 존재하는 비정상의 결정화가 촉진되고, 그 결과, 열 가소성 수지층(TPR)의 결정화도가 높아지므로, 냉간 성형시에 백화가 생기기 쉬워졌을 가능성이 높다. 이에 반해, 본 실시 형태에서는, 열 처리에 있어서 승온 결정화 온도를 초과하는 열량을 부여하여, 복굴절률의 절대값이 0.002 이하라고 하는, 배향한 결정층이 충분히 완화된 상태로 함으로써, 냉간 성형시에 백화 현상이 생기는 것이 억제된다고 생각된다.

[0719] 열 라미네이트 등의 열 처리 후의 열 가소성 수지층(TPR)(15c)의 복굴절률의 절대값은, 냉간 성형시에 백화 현상이 생기는 것을 보다 용이하게 억제할 수 있는 점으로부터, 0.0015 이하가 바람직하고, 0.0010 이하가 보다 바람직하다.

[0720] 또한, 본 실시 형태에서의 복굴절률은 회전 검광자법을 이용하여, 파장 550nm의 광에 대해서 측정되는 값이다.

[0721] 또한, 열 가소성 수지층(TPR)(15c)은, 열 처리 후의 결정화도가 60% 이하이다.

[0722] 냉간 성형시의 백화 현상에는, 상술한 열 가소성 수지의 승온 결정화 외에, 냉각시의 강온 결정화도 영향을 준다고 생각된다. 즉, 열 처리 후에 제냉함으로써 결정화도가 촉진되면, 복굴절률의 절대값이 0.002 이하이었다고 해도, 강온 결정화에 따라서 계(系) 전체의 결정화도가 높아져, 열 가소성 수지층(TPR)이 성형시에 백화될 우려가 있다. 그러나, 열 처리 후의 복굴절률의 절대값이 0.002 이하로 되고, 또한 결정화도가 60% 이하로 됨으로써, 냉간 성형시에 백화 현상이 생기는 것을 억제할 수 있다.

[0723] 열 가소성 수지층(TPR)(15c)의 열 처리 후의 결정화도는, 냉간 성형시에 백화 현상이 생기는 것을 보다 용이하게 억제할 수 있는 점으로부터, 40% 이하가 바람직하다.

[0724] 또한, 본 실시 형태에서의 결정화도는, X선 회절법에 의해 측정된다.

[0725] [접착성 수지층(AR)]

[0726] 접착성 수지층(AR)(16c)은, 폴리올레핀 수지를, 불포화 카르복실산, 불포화 카르복실산의 산무수물 및 불포화

카르복실산의 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 불포화 카르복실산 유도체 성분으로 그래프트 변성한 산변성 폴리올레핀 수지(a1)를 함유하는 층이다.

- [0727] 접착성 수지층(AR)(16c)은, 산변성 폴리올레핀 수지(a1)를 함유하고 있으므로, 후술하는 바와 같이 부식 방지 처리층(CL)(14c)이, 산변성 폴리올레핀 수지(a1)에 있어서의 그래프트화시킨 불포화 카르복실산 유도체 성분으로 반응할 수 있는 관능기를 갖는 폴리머(x)를 함유하는 경우, 이들의 반응에 의해서 접착성이 향상된다.
- [0728] 상기 폴리올레핀 수지로서는, 예를 들면, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 호모, 블록, 또는 랜덤 폴리프로필렌, 프로필렌- α -올레핀 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0729] 불포화 카르복실산으로서, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸말산, 이타콘산, 시트라콘산, 테트라히드로프탈산, 비스클로[2, 2, 1]헵트-2-엔-5, 6-디카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0730] 불포화 카르복실산의 무수물로서는, 예를 들면, 무수말레산, 무수이타콘산, 무수시트라콘산, 테트라히드로 무수프탈산, 비스클로[2, 2, 1]헵트-2-엔-5, 6-디카르복실산 무수물 등을 들 수 있다.
- [0731] 불포화 카르복실산의 에스테르로서는, 예를 들면, 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸, 말레산디메틸, 말레산모노메틸, 푸말산디에틸, 이타콘산디메틸, 시트라콘산디에틸, 테트라히드로 무수프탈산디메틸, 비스클로[2, 2, 1]헵트-2-엔-5, 6-디카르복실산디메틸 등을 들 수 있다.
- [0732] 산변성 폴리올레핀 수지(a1)는, 라디칼 개시제의 존재 하에, 베이스가 되는 폴리올레핀 수지에 상기 불포화 카르복실산 유도체 성분을 그래프트 중합(그래프트 변성)함으로써 제조할 수 있다.
- [0733] 상기 불포화 카르복실산 유도체 성분의 비율은, 베이스가 되는 폴리올레핀 수지 100질량부에 대해서, 0.2 내지 100질량부가 바람직하다.
- [0734] 반응 온도는, 50 내지 250℃가 바람직하고, 60 내지 200℃가 보다 바람직하다.
- [0735] 반응 시간은, 제조 방법에 따라서 적절히 설정되지만, 예를 들면 이축 압출기에 의한 용융 그래프트 중합의 경우, 압출기의 체류 시간 내, 구체적으로는 2 내지 30분이 바람직하고, 5 내지 10분이 보다 바람직하다.
- [0736] 또한, 그래프트 변성은, 상압, 가압 중 어느 쪽의 조건 하에서도 실시할 수 있다.
- [0737] 그래프트 변성에 이용하는 라디칼 개시제로서는, 알킬퍼옥시드, 아릴퍼옥시드, 아실퍼옥시드, 케톤퍼옥시드, 퍼옥시케탈, 퍼옥시카보네이트, 퍼옥시에스테르, 히드로퍼옥시드 등의 유기 과산화물을 들 수 있다.
- [0738] 이들 유기 과산화물은, 상술한 반응 온도나 반응 시간의 조건에 의해서 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 이축 압출기에 의한 용융 그래프트 중합의 경우, 알킬퍼옥시드, 퍼옥시케탈, 퍼옥시에스테르가 바람직하고, 구체적으로는 디-t-부틸퍼옥시드, 2, 5-디메틸-2, 5-디-t-부틸퍼옥시-헥신-3, 디쿠밀퍼옥시드 등이 바람직하다.
- [0739] 산변성 폴리올레핀 수지(a1)로서는, 무수말레산에 의해 변성된 산변성 폴리올레핀 수지가 바람직하다. 예를 들면 미쓰이 가가꾸사 제조 「아드마」(상품명), 미쯔비시 가가꾸사 제조 「모덕」(상품명), 닛뽀엔 폴리올레핀사 제조 「에드텍스」(상품명) 등이 적합하다.
- [0740] 접착성 수지층(AR)(16c)에 포함되는 산변성 폴리올레핀 수지(a1)는 1종이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다.
- [0741] 접착성 수지층(AR)(16c)은, 산변성 폴리올레핀 수지(a1) 중에, 분산 직경(1nm 이상 1000nm 미만에서 분산되는 상용계의 엘라스토머 성분(a2)(이하, 단순히 「엘라스토머 성분(a2)」이라고 함)과, 분산 직경 1 μ m 이상 1000 μ m 미만에서 분산되는 비상용계의 엘라스토머 성분(a3)(이하, 단순히 「엘라스토머 성분(a3)」이라고 함)이 배합된 수지 조성물로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0742] 엘라스토머 성분(a2)을 산변성 폴리올레핀 수지(a1)에 배합함으로써, 하기 (i), (ii)의 효과가 얻어진다.
- [0743] (i) 접착성 수지층(AR)(16c)의 결정화 속도를 지연시켜, 열 처리에 의한 결정화가 더 억제된다.
- [0744] (ii) 접착성 수지층(AR)(16c)에 있어서의 산변성 폴리올레핀 수지(a1)(바다)에 존재하는 엘라스토머 성분(a3)(섬)과의 해도 구조에 있어서, 바다/섬 사이의 밀착 강도가 향상되어, 보이드 크레이즈 현상이 억제된다.
- [0745] 또한, 엘라스토머 성분(a3)이 배합됨으로써, 산변성 폴리올레핀 수지(a1)를 라미네이트할 때에 발생하는 잔류 응력이 개방되어, 점탄성적인 접착성이 향상된다.

- [0746] 엘라스토머 성분(a2)은 산변성 폴리올레핀 수지(a1) 중에 존재시키면, 분산 직경 1nm 이상 1 μ m 미만에서 분산된다. 엘라스토머 성분(a2)의 분산 직경은, 전기 절연성의 점으로부터, 1nm 이상 200nm 이하가 바람직하다.
- [0747] 또한, 본 실시 형태에서의 산변성 폴리올레핀 수지(a1) 중의 엘라스토머의 분산 직경은, 분산상이 원형이라고 간주할 수 있는 경우는 그 직경, 타원으로서 근사할 수 있는 경우는 그 최대 직경, 막대 형상의 경우는 종횡비의 장축의 최대 직경, 층 형상의 라멜라 구조의 경우에는 그 층의 두께이다.
- [0748] 산변성 폴리올레핀 수지(a1) 중의 엘라스토머의 분산 직경은, 예를 들면, 이하의 방법으로 확인할 수 있다.
- [0749] 산변성 폴리올레핀 수지(a1)와 엘라스토머의 혼합물을 프레스 시트 성형하고, 0.5mm×0.5mm의 소편으로 하고, 루테튬산(RuO₄)에 의해 염색한다. 이것을, 다이아몬드 나이프를 구비한 울트라미이크로톰(REICHERT S, REICHERT TCS 등)을 이용하여 막 두께가 약 100nm인 초박 절편을 제조한다. 이어서, 이 초박 절편에 카본을 증착시켜, 투과형 전자 현미경으로 관찰한다. 관찰 개소는, 적어도 5개소를 랜덤하게 선택하고, 1만배, 5만배, 15만배의 배율로 관찰한다. 그 때, 분산상을 타원으로서 근사하는 경우는, 투과형 전자 현미경으로써 1만배 내지 15만배로 관찰되는 시야 중에서, Image-Pro Plus의 소프트웨어를 이용하고, Axis-major를 선택함으로써, 분산상(유연성 성분 또는 구속 성분 중 어느 하나)를 동일 면적이고, 또한 일차 및 이차 모멘트가 동등한 타원에 근사하고, 그 장축을 최대 직경으로 한다.
- [0750] 엘라스토머 성분(a2)으로서, 스티렌계 열 가소성 엘라스토머, 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머, 프로필렌- α 올레핀 공중합체 엘라스토머가 바람직하고, 전기 절연성의 점으로부터, 프로필렌- α 올레핀 공중합체 엘라스토머, 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머가 보다 바람직하다. 접착성 수지층(AR)(16c)에 포함되는 엘라스토머 성분(a2)은 1종이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다.
- [0751] 스티렌계 열 가소성 엘라스토머로서, 예를 들면, 스티렌으로 유래되는 구조 단위와, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 α 올레핀으로부터 선택되는 1종 이상으로 유래되는 구조 단위를 갖는, AB형, ABA 형 등의 블록 공중합체를 들 수 있다. 구체적으로는, 스티렌-에틸렌·부틸렌-스티렌 공중합체, 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0752] 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머로서, 예를 들면, 상기 스티렌계 열 가소성 엘라스토머를 수소 첨가에 의해 환원한 엘라스토머를 들 수 있다.
- [0753] 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머에 있어서의, 스티렌으로 유래되는 수소 첨가되어 있지 않은 구조 단위의 함유량은, 1 내지 20질량%가 바람직하고, 5 내지 15질량%가 보다 바람직하다.
- [0754] 상기 함유량이 1질량% 이상이면, 전해액 내성이 향상된다. 상기 함유량이 20질량% 이하이면, 산변성 폴리올레핀 수지(a1)와의 상용성이 향상된다.
- [0755] 수소 첨가 스티렌계 열 가소성 엘라스토머의 시판품으로서, AK 엘라스토머 제조 터프텍, 쿠라레이 제조 셉톤/하이브라, JSR 제조 다이아론, 스미또모 가가꾸 제조 엑스포렉스, 크레이톤 폴리머 제조 크레이톤 G 등을 들 수 있다.
- [0756] 프로필렌- α 올레핀 공중합체 엘라스토머로서, 프로필렌으로 유래되는 구조 단위와, 탄소수 2 내지 20의 α 올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 선택되는 1종 이상으로 유래되는 구조 단위를 갖고, 상기 프로필렌으로 유래되는 구조 단위의 비율이 51몰% 이상의 공중합체 엘라스토머가 바람직하다.
- [0757] 프로필렌- α 올레핀 공중합체 엘라스토머의 시판품으로서, 미쓰이 가가꾸 제조 노티오(상품명), 스미또모 가가꾸 제조 타프트렌(상품명), JSR 제조 다이아론(상품명) 등을 들 수 있다.
- [0758] 접착성 수지층(AR)(16c)(100질량%) 중의 엘라스토머 성분(a2)의 함유량은, 1 내지 50질량%가 바람직하고, 10 내지 30질량%가 보다 바람직하다. 엘라스토머 성분(a2)의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 백화 현상이 생기는 것을 억제하기 쉽다. 엘라스토머 성분(a3)의 함유량이 상기 상한값 이하이면, 경제적으로 유리하다.
- [0759] 엘라스토머 성분(a3)으로서, 에틸렌 및/또는 프로필렌에 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 α -올레핀을 공중합시킨 폴리올레핀계 열 가소성 엘라스토머를 들 수 있다.
- [0760] 접착성 수지층(AR)(16c)에 포함되는 엘라스토머 성분(a3)은 1종이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다.
- [0761] 엘라스토머 성분(a3)은 분산 직경이 1 μ m 이상 50 μ m 이하에서 해도 형상으로 분산된 매크로상 분리 타입의 열 가

소성 엘라스토머가 바람직하다. 분산 직경이 1 μ m 이상이면, 점탄성적인 접착성이 향상된다. 분산 직경이 50 μ m 이하이면, 산변성 폴리올레핀 수지(a1)의 라미네이트 적정(가공성)의 저하를 억제하기 쉬워, 재료의 물리적 강도도 향상된다. 보다 바람직하게는, 분산 직경 1 μ m 내지 10 μ m에서 해도 형상으로 분산되는 열 가소성 엘라스토머이다. 이와 같은 엘라스토머 성분(a3)의 구체예로서는, 미쓰이 가가꾸 제조 「타프머」(상품명), 미쯔비시 가가꾸 제조 「젤러스」(상품명), 몬텔 제조 「카탈로이」(상품명) 등을 들 수 있다.

[0762] 접착성 수지층(AR)(16c)(100질량%) 중의 엘라스토머 성분(a3)의 함유량은, 1 내지 40질량%가 바람직하고, 10 내지 20질량%가 보다 바람직하다. 엘라스토머 성분(a3)의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 점탄성적인 접착성이 향상된다. 엘라스토머 성분(a3)의 함유량이 상기 상한값 이하이면, 산변성 폴리올레핀 수지(a1)의 라미네이트 적정(가공성)의 저하를 억제하기 쉬워, 재료의 물리적 강도도 향상된다.

[0763] 접착성 수지층(AR)(16c)은 산변성 폴리올레핀 수지(a1) 중에, 엘라스토머 성분(a2)과 엘라스토머 성분(a3) 중 어느 한쪽만을 배합한 수지 조성물로 이루어져 있어도 좋다.

[0764] 또한, 접착성 수지층(AR)(16c)에는, 난연제, 슬립제, 안티블록킹제, 산화 방지제, 광안정제, 점착 부여제 등의 각종 첨가제가 배합되어 있어도 좋다.

[0765] [실란트층(SL)]

[0766] 실란트층(SL)(17c)은, 외장재(10c)의 히트 시일에 의한 밀봉성을 부여하는 층이다.

[0767] 실란트층(SL)(17c)은, 폴리올레핀 수지를 함유하는 층이다.

[0768] 상기 폴리올레핀 수지로서는, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 호모, 블록, 또는 랜덤 폴리프로필렌, 프로필렌- α -올레핀 공중합체 등을 예로 들 수 있다.

[0769] 실란트층(SL)(17c)에 함유되는 폴리올레핀 수지는, 1종이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다. 또한, 실란트층(SL)(17c)은, 단층이어도 좋고, 요구되는 요구 성능에 따라서 다층 구조를 채용해도 좋다. 다층 구조의 예로서는, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체의 부분 또는 완전 비누화물이나, 폴리아세트산비닐 공중합체의 부분 또는 완전 비누화물 등의 가스 배리어성을 갖는 수지층을 개재시키는 형태를 들 수 있다.

[0770] 열 가소성 수지층(TPR)(15c)에 있어서의 접착성 수지층(AR)(16c)과 실란트층(SL)(17c)의 층 구성의 조합은 특별히 한정되지 않는다.

[0771] <기재층(SB)>

[0772] 기재층(SB)(11c)은, 리튬 전지의 제조시의 시일 공정에서의 내열성을 부여하고, 가공이나 유통시에 발생할 수 있는 편흔의 발생을 억제하는 역할을 한다.

[0773] 기재층(SB)(11c)으로서, 절연성을 갖는 수지층이 바람직하다. 이 수지층으로서, 예를 들면, 폴리에스테르 필름, 폴리아미드 필름, 폴리프로필렌 필름 등의 연신 또는 미연신 필름의 단층 필름, 또는 2층 이상 적층한 다층 필름을 들 수 있다.

[0774] 기재층(SB)(11c)의 두께는, 내편흔성, 절연성이 향상되는 점으로부터, 6 μ m 이상이 바람직하고, 10 μ m 이상이 보다 바람직하다. 또한, 기재층(SB)(11c)의 두께는, 성형성의 점으로부터, 40 μ m 이하가 바람직하고, 25 μ m 이하가 보다 바람직하다.

[0775] 기재층(SB)(11c)의 최외측 표면에는, 요구되는 요구 성능에 따라서, 각종 코팅 수법에 의해, 아크릴계, 우레탄계, 폴리염화비닐리덴계(공중합 타입 포함), 에폭시계, 폴리에스테르계 등의 코팅제로 이루어지는 도포막을 형성해도 좋다.

[0776] <접착제층(AD)>

[0777] 접착제층(AD)(12c)을 형성하는 접착제로서는, 예를 들면, 폴리에스테르폴리올, 폴리테르폴리올, 아크릴폴리올, 카보네이트폴리올 등의 주요제에 대해, 2관능 이상의 이소시아네이트 화합물을 작용시킨 폴리우레탄 수지를 들 수 있다.

[0778] 폴리에스테르폴리올은, 이염기산의 1종 이상과 디올의 1종 이상을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0779] 이염기산으로서, 예를 들면, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베릭산, 아젤라익산, 세바식산, 브라실산 등의 지방족계 이염기산; 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등의 방향족계 이염기산 등을 들

수 있다.

- [0780] 디올로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 메틸펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올, 옥탄디올, 노난디올, 데칸디올, 도데칸디올 등의 지방족계 디올; 시클로헥산디올, 수소 첨가 크실렌 글리콜 등의 지환식계 디올; 크실렌글리콜 등의 방향족계 디올 등을 들 수 있다.
- [0781] 또한, 상기 폴리에스테르폴리올의 양쪽 말단의 수산기에, 2관능 이상의 이소시아네이트 화합물의 1종 이상을 반응시켜 쇠신장한 폴리에스테르우레탄폴리올을 이용해도 좋다.
- [0782] 2관능 이상의 이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 2, 4- 또는 2, 6-톨루엔디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 4, 4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 메틸렌디이소시아네이트, 이소프로필렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 2, 2, 4- 또는 2, 4, 4'-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 1, 6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 메틸시클로헥산디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4, 4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 이소프로필렌디시클로헥실-4, 4'-디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 또한, 이들 이소시아네이트 화합물의 어덕트체, 뷰렛체, 이소시아누레이트체를 이용하여 쇠신장한 폴리에스테르우레탄폴리올이어도 좋다.
- [0783] 폴리에테르폴리올로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등이나, 이들에 상기 이소시아네이트 화합물을 작용시켜 쇠신장한 폴리에테르우레탄폴리올 등을 들 수 있다.
- [0784] 아크릴폴리올로서는, 예를 들면, 폴리(메트)아크릴산을 주성분으로 하는 공중합체를 들 수 있다. (메트)아크릴산과 공중합하는 성분으로서는, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 모노머; 알킬(메트)아크릴레이트계 모노머(알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기를 들 수 있음); (메트)아크릴아미드, N-알킬(메트)아크릴아미드, N, N-디알킬(메트)아크릴아미드(알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기 등을 들 수 있음), N-알콕시(메트)아크릴아미드, N, N-디알콕시(메트)아크릴아미드, (알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기, 이소부톡시기 등을 들 수 있음), N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-페닐(메트)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 모노머; 글리시딜(메트)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등의 글리시딜기 함유 모노머; (메트)아크릴옥시프로필트리에톡실란, (메트)아크릴옥시프로필트리에톡실란 등의 실란 함유 모노머; (메트)아크릴옥시프로필이소시아네이트 등의 이소시아네이트기 함유 모노머를 들 수 있다.
- [0785] 카보네이트폴리올은, 카보네이트 화합물과 디올을 반응시킴으로써 얻어진다. 카보네이트 화합물로서는, 예를 들면, 디메틸카보네이트, 디페닐카보네이트, 에틸렌카보네이트 등을 들 수 있다. 디올로서는, 상기 폴리에스테르폴리올로 예를 든 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0786] 또한, 상기 카보네이트 화합물과 디올에 의해 얻어진 카보네이트폴리올을, 상기 이소시아네이트 화합물에 의해 쇠신장한 폴리카보네이트우레탄폴리올을 이용해도 좋다.
- [0787] 이들 각종 폴리올은, 요구되는 기능이나 성능에 따라서 사용할 수 있어, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0788] 상기 주요제에, 이소시아네이트계 화합물을 경화제로서 이용함으로써, 폴리우레탄 수지가 얻어진다. 경화제로서 사용하는 이소시아네이트계 화합물로서는, 쇠신장제로서 예를 든 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0789] 접착제층(AD)(12c)에는, 접착 촉진 때문에, 카르보다이미드 화합물, 옥사졸린 화합물, 에폭시 화합물, 인 화합물, 실란 커플링제 등을 배합해도 좋다.
- [0790] 카르보다이미드 화합물로서는, 예를 들면, N, N'-디-o-톨루일카르보다이미드, N, N'-디페닐카르보다이미드, N, N'-디-2, 6-디메틸페닐카르보다이미드, N, N'-비스(2, 6-디이소프로필페닐)카르보다이미드, N, N'-디옥틸테실카르보다이미드, N-트리일-N'-시클로헥실카르보다이미드, N, N'-디-2, 2-디-t-부틸페닐카르보다이미드, N-트리일-N'-페닐카르보다이미드, N, N'-디-p-니트로페닐카르보다이미드, N, N'-디-p-아미노페닐카르보다이미드, N, N'-디-p-히드록시페닐카르보다이미드, N, N'-디-시클로헥실카르보다이미드 및 N, N'-디-p-톨루일카르보다이미드 등을 들 수 있다.
- [0791] 옥사졸린 화합물로서는, 예를 들면, 2-옥사졸린, 2-메틸-2-옥사졸린, 2-페닐-2-옥사졸린, 2, 5-디메틸-2-옥사졸린, 2, 4-디페닐-2-옥사졸린 등의 모노옥사졸린 화합물; 2, 2'-(1, 3-페닐렌)-비스(2-옥사졸린), 2, 2'-(1, 2-에틸렌)-비스(2-옥사졸린), 2, 2'-(1, 4-부틸렌)-비스(2-옥사졸린), 2, 2'-(1, 4-페닐렌)-비스(2-옥사졸린) 등

의 디옥사졸린 화합물 등을 들 수 있다.

[0792] 에폭시 화합물로서는, 예를 들면, 1, 6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 폴리알킬렌글리콜 등의 지방족 디올의 디글리시딜에테르; 소르비톨, 소르비탄, 폴리글리세롤, 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 글리세롤, 트리메틸올프로판 등의 지방족 폴리올의 폴리글리시딜에테르; 시클로헥산디메탄올 등의 지환식 폴리올의 폴리글리시딜에테르; 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 트리멜리트산, 아디프산, 세바식산 등의 지방족, 방향족 다가카르복실산의 디글리시딜에스테르 또는 폴리글리시딜에스테르; 레조르시놀, 비스-(p-히드록시페닐)메탄, 2, 2-비스-(p-히드록시페닐)프로판, 트리스-(p-히드록시페닐)메탄, 1, 1, 2, 2-테트라키스(p-히드록시페닐)에탄 등의 다가 페놀의 디글리시딜에테르 또는 폴리글리시딜에테르; N, N'-디글리시딜아닐린, N, N, N-디글리시딜톨루이딘, N, N, N', N'-테트라글리시딜-비스-(p-아미노페닐)메탄 등의 아민의 N-글리시딜 유도체; 아미노페닐의 트리글리시딜 유도체; 트리글리시딜트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트, 트리글리시딜이소시아누레이트, 오르토크레졸형 에폭시, 페놀노블락형 에폭시 등을 들 수 있다.

[0793] 인계 화합물로서는, 예를 들면, 트리스(2, 4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 테트라키스(2, 4-디-t-부틸페닐)4, 4'-비페닐렌포스포나이트, 비스(2, 4-디-t-부틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트, 비스(2, 6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트, 2, 2-메틸렌비스(4, 6-디-t-부틸페닐)옥틸포스파이트, 4, 4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페닐-디-트리데실)포스파이트, 1, 1, 3-트리스(2-메틸-4-디트리데실포스파이트-5-t-부틸-페닐)부탄, 트리스(믹스드모노 및 디-노닐페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 4, 4'-이소프로필리덴비스(페닐-디알킬포스파이트) 등을 들 수 있다.

[0794] 실란 커플링제로서는, 예를 들면, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, β -(3, 4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -클로로프로필메톡시실란, 비닐트리클로로실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β (아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0795] 또한, 그 밖에, 접착체에 요구되는 성능에 따라서, 각종 첨가제나 안정제를 배합해도 좋다.

[0796] <알루미늄박층(AL)>

[0797] 알루미늄박층(AL)(13c)으로서, 일반의 연질 알루미늄박을 사용할 수 있고, 또한 내편홍성 및 성형시의 연진성을 부여할 수 있는 점으로부터, 철을 포함하는 알루미늄박을 이용하는 것이 바람직하다.

[0798] 알루미늄박(100질량%) 중의 철의 함유량은, 0.1 내지 9.0질량%가 바람직하고, 0.5 내지 2.0질량%가 보다 바람직하다. 철의 함유량이 0.1질량% 이상이면 내편홍성, 연진성이 향상된다. 철의 함유량이 9.0질량% 이하이면, 유연성이 향상된다.

[0799] 알루미늄박층(AL)(13c)의 두께는, 배리어성, 내편홍성, 가공성의 점으로부터, 9 내지 200 μ m가 바람직하고, 15 내지 100 μ m가 보다 바람직하다.

[0800] 알루미늄박층(AL)(13c)은, 내전해역성의 점으로부터, 탈지 처리를 실시한 알루미늄박을 이용하는 것이 바람직하다. 탈지 처리로서는, 크게 구분하면 웨트 타입과 드라이 타입으로 나누어진다.

[0801] 웨트 타입의 탈지 처리로서는, 예를 들면, 산 탈지, 알칼리 탈지 등을 들 수 있다.

[0802] 산 탈지에 사용하는 산으로서, 예를 들면, 황산, 질산, 염산, 불산 등의 무기산을 들 수 있다. 이들 산은, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 이들 무기산에는, 알루미늄박의 에칭 효과가 향상되는 점으로부터, 필요에 따라서 Fe 이온이나 Ce 이온 등의 공급원이 되는 각종 금속염을 배합해도 좋다.

[0803] 알칼리 탈지에 사용하는 알칼리로서는, 예를 들면, 에칭 효과가 높은 것으로서 수산화나트륨 등을 들 수 있다. 또한, 약 알칼리계나 계면 활성제를 배합한 것을 예로 들 수 있다.

[0804] 웨트 타입의 탈지 처리는, 침지법이나 스프레이법으로 행해진다.

[0805] 드라이 타입의 탈지 처리로서는, 예를 들면, 알루미늄을 소둔 처리하는 공정에서 행하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 이 탈지 처리 외에도, 프레임 처리나 코로나 처리 등을 들 수 있다. 또한, 특정 파장의 자외선을 조사하여 발생하는 활성 산소에 의해, 오염 물질을 산화 분해, 제거하는 탈지 처리도 들 수 있다.

[0806] 알루미늄박층(AL)(13c)의 탈지 처리는, 한쪽 면에만 행해도 좋고, 양쪽 면에 행해도 좋다.

- [0807] <부식 방지 처리층(CL)>
- [0808] 부식 방지 처리층(CL)(14c)은, 알루미늄박층(AL)(13c)의 전해액 또는 불산에 의한 부식을 방지하기 위해 형성되는 층이다. 부식 방지 처리층(CL)(14c)으로서는, 예를 들면, 탈지 처리, 열수변성 처리, 양극 산화 처리, 화성 처리, 또는 이들 처리의 조합에 의해 형성된다.
- [0809] 탈지 처리로서는, 알루미늄박층(AL)(13c)의 항에서 설명한 처리를 들 수 있다.
- [0810] 열수변성 처리로서는, 예를 들면, 트리에탄올아민을 첨가한 비등수 중에 알루미늄박을 침지 처리하는 베마이트 처리를 들 수 있다.
- [0811] 양극 산화 처리로서는, 예를 들면, 알루미늄 처리를 들 수 있다.
- [0812] 화성 처리로서는, 예를 들면, 크로메이트 처리, 지르코늄 처리, 티타늄 처리, 바나듐 처리, 몰리브덴 처리, 인산칼슘 처리, 수산화스트론튬 처리, 세륨 처리, 루테튬 처리, 또는 이들 혼합상으로 이루어지는 각종 화성 처리 등을 들 수 있다.
- [0813] 이들 열수변성 처리, 양극 산화 처리, 화성 처리를 실시할 때는, 사전에 상기 탈지 처리를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0814] 또한, 상기 처리 중, 특히 열수변성 처리, 양극 산화 처리는, 처리제에 의해서 알루미늄박 표면을 용해시켜, 내부 부식성이 우수한 알루미늄 화합물(베마이트, 알루미늄이트)을 형성시킨다. 그 때문에, 알루미늄박층(AL)(13c)으로부터 부식 방지 처리층(CL)(14c)까지 모두 연속 구조를 형성한 형태로 되므로, 화성 처리의 정의에 포함되지 않지만, 후술하는 바와 같이 화성 처리의 정의에 포함되지 않는, 순수한 코팅 수법만으로 부식 방지 처리층(CL)(14c)을 형성하는 것도 가능하다. 이 방법으로서, 예를 들면, 알루미늄의 부식 방지 효과(인히비터 효과)를 갖고, 또한, 환경측면적에도 바람직한 재료로서, 평균 입경 100nm 이하의 산화세륨과 같은 희토류 원소계 산화물의 졸을 이용하는 방법을 들 수 있다. 이 방법을 이용함으로써, 일반적인 코팅 방법으로도, 알루미늄박 등의 금속박에 부식 방지 효과를 부여하는 것이 가능해진다.
- [0815] 상기 희토류 원소계 산화물의 졸로서는, 예를 들면, 수계, 알코올계, 탄화수소계, 케톤계, 에스테르계, 에테르계 등의 각종 용매를 이용한 졸을 들 수 있다. 그 중에서도, 수계의 졸이 바람직하다.
- [0816] 상기 희토류 원소계 산화물의 졸에는, 통상 그 분산을 안정화시키기 위해, 질산, 염산, 인산 등의 무기산 또는 그의 염, 아세트산, 말산, 아스코르브산, 락트산 등의 유기산이 분산 안정화제로서 이용된다. 이들 분산 안정화제 중, 특히 인산은, 외장재(1)에 있어서, (1) 졸의 분산 안정화, (2) 인산의 알루미늄킬레이트 능력을 이용한 알루미늄박층(13)과의 밀착성의 향상, (3) 불산의 영향으로 용출된 알루미늄 이온을 포획(부동태 형성)함으로써 전해액 내성의 부여, (4) 저온에서도 인산의 탈수축합을 일으키기 쉬움으로써 부식 방지 처리층(14c)(산화물층)의 응집력의 향상 등이 기대된다.
- [0817] 상기 인산 또는 그의 염으로서, 오르토인산, 피로인산, 메타인산, 또는 이들 알칼리 금속염이나 암모늄염을 예로 들 수 있다. 그 중에서도, 외장재(1)에 있어서의 기능 발현에는, 트리메타인산, 테트라메타인산, 헥사메타인산, 울트라메타인산 등의 축합인산, 또는 이들 알칼리 금속염이나 암모늄염이 바람직하다. 또한, 상기 희토류 산화물의 졸을 이용하여, 각종 코팅법에 의해 희토류 산화물로 이루어지는 부식 방지 처리층(14c)을 형성시킬 때의 건조 조막성(건조 능력, 열량)을 고려하면, 저온에서의 탈수축 합성이 우수한 점으로부터, 나트륨염이 보다 바람직하다. 인산염으로서, 수용성의 염이 바람직하다.
- [0818] 산화세륨에 대한 인산(또는 그의 염)의 배합비는, 산화세륨 100질량부에 대해서, 1 내지 100질량부가 바람직하다. 상기 배합비가 산화세륨 100질량부에 대해서 1질량부 이상이면, 산화세륨 졸이 보다 안정적으로 되어, 외장재(1c)의 기능이 보다 양호해진다. 상기 배합비는, 산화세륨 100질량부에 대해서 5질량부 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상기 배합비가 산화세륨 100질량부에 대해서 100질량부 이하이면, 산화세륨 졸의 기능 저하를 억제하기 쉽다. 상기 배합비는, 산화세륨 100질량부에 대해서, 50질량부 이하가 보다 바람직하고, 20질량부 이하가 더욱 바람직하다.
- [0819] 상기 희토류 산화물 졸에 의해 형성되는 부식 방지 처리층(CL)(14c)은 무기 입자의 집합체이므로, 건조 경화가 공정을 거처도 층 자신의 응집력이 낮아질 우려가 있다. 따라서, 이 경우의 부식 방지 처리층(CL)(14c)은 응집력을 보충하기 위해, 하기 음이온성 폴리머 또는 양이온성 폴리머에 의해 복합화되어 있는 것이 바람직하다.
- [0820] 음이온성 폴리머로서는, 카르복시기를 갖는 폴리머를 예로 들 수 있고, 예를 들면, 폴리(메트)아크릴산(또는 그

의 염), 또는 폴리(메트)아크릴산을 주성분으로서 공중합한 공중합체를 들 수 있다.

[0821] 이 공중합체의 공중합 성분으로서는, 알킬(메트)아크릴레이트계 모노머(알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기 등); (메트)아크릴아미드, N-알킬(메트)아크릴아미드, N, N-디알킬(메트)아크릴아미드(알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기 등), N-알콕시(메트)아크릴아미드, N, N-디알콕시(메트)아크릴아미드, (알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기, 이소부톡시기 등), N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-페닐(메트)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 모노머; 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 모노머; 글리시딜(메트)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등의 글리시딜기 함유 모노머; (메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, (메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 실란 함유 모노머; (메트)아크릴옥시프로필이소시아네이트 등의 이소시아네이트기 함유 모노머 등을 들 수 있다.

[0822] 이들 음이온성 폴리머는, 회토류 원소 산화물 졸을 이용하여 얻어진 부식 방지 처리층(CL)(14c)(산화물층)의 안정성을 향상시키는 역할을 한다. 이것은, 딱딱하고 취약한 산화물층을 아크릴계 수지 성분으로 보호하는 효과 및 회토류 산화물 졸에 포함되는 인산염으로 유래된 이온 오염(특히 나트륨 이온)을 포착하는(양이온 캐치) 효과에 의해서 달성된다. 즉, 회토류 원소 산화물 졸을 이용하여 얻어진 부식 방지 처리층(CL)(14c) 중에, 특히 나트륨 등의 알칼리 금속 이온이나 알칼리토류 금속 이온이 포함되면, 이 이온을 포함하는 장소를 기점으로 하여 부식 방지 처리층(CL)(14c)이 열화되기 쉬워진다. 그 때문에, 음이온성 폴리머에 의해서 회토류 산화물 졸에 포함되는 나트륨 이온 등을 고정화함으로써, 부식 방지 처리층(CL)(14c)의 내성이 향상된다.

[0823] 음이온성 폴리머와 회토류 원소 산화물 졸과 조합한 부식 방지 처리층(CL)(14c)은, 알루미늄박에 크로메이트 처리를 실시하여 형성한 부식 방지 처리층(CL)(14c)과 동등한 부식 방지 성능을 갖는다. 음이온성 폴리머는, 본질적으로 수용성인 폴리 음이온성 폴리머가 가교된 구조인 것이 바람직하다. 이 구조의 형성에 이용하는 가교제로서는, 예를 들면, 이소시아네이트기, 글리시딜기, 카르복시기, 옥사졸린기를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0824] 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 톨루엔다이소시아네이트, 크실렌다이소시아네이트 또는 그 수소 첨가물, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 4, 4' 디페닐메탄다이소시아네이트 또는 그 수소 첨가물, 이소포론다이소시아네이트 등의 디이소시아네이트류; 또는 이들 이소시아네이트류를, 트리메틸올프로판 등의 다가 알코올과 반응시킨 어덕트체, 물과 반응시킴으로써 얻어진 뷰렛체, 또는 삼량체인 이소시아누레이트체 등의 폴리 이소시아네이트류; 또는 이들 폴리이소시아네이트류를 알코올류, 락탐류, 옥심류 등으로 블록화시킨 블록 폴리 이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0825] 글리시딜기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 1, 4-부탄디올, 1, 6-헥산디올, 네오펜틸글리콜 등의 글리콜류와, 에피클로로히드린을 작용시킨 에폭시 화합물; 글리세린, 폴리글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨 등의 다가 알코올류와, 에피클로로히드린을 작용시킨 에폭시 화합물; 프탈산테레프탈산, 옥살산, 아디프산 등의 디카르복실산과, 에피클로로히드린을 작용시킨 에폭시 화합물 등을 예로 들 수 있다.

[0826] 카르복시기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 각종 지방족 또는 방향족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 또한, 폴리(메트)아크릴산, 폴리(메트)아크릴산의 알칼리(토류) 금속염을 이용해도 좋다.

[0827] 옥사졸린기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 옥사졸린 유닛을 2개 이상 갖는 저분자 화합물, 또는 이소프로페닐옥사졸린과 같은 중합성 모노머를 이용하는 경우에는, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산알킬에스테르, (메트)아크릴산히드록시알킬 등의 아크릴계 모노머를 공중합시킨 것을 들 수 있다.

[0828] 또한, 음이온성 폴리머에는 실란 커플링제와 같이, 아민과 관능기를 선택적으로 반응시켜, 가교점을 실록산 결합으로 해도 좋다. 이 경우, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, β -(3, 4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -클로로프로필메톡시실란, 비닐트리클로로실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β (아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 특히 음이온성 폴리머 또는 그 공중합물과의 반응성을 고려하면, 에폭시실란, 아미노실란, 이소시아네이트실란이 바람직하다.

[0829] 음이온성 폴리머에 대한 이들 가교제의 비율은, 음이온성 폴리머 100질량부에 대해서, 1 내지 50질량부가 바람직하고, 10 내지 20질량부가 보다 바람직하다. 가교제의 비율이 음이온성 폴리머 100질량부에 대해서 1질량부

이상이면, 가교 구조가 충분히 형성되기 쉽다. 가교제의 비율이 음이온성 폴리머 100질량부에 대해서 50질량부 이하이면, 도포액의 가용 시간이 향상된다.

- [0830] 음이온성 폴리머를 가교하는 방법은, 상기 가교제에 한정되지 않고, 티타늄, 지르코늄 화합물을 이용하여 이온 가교를 형성하는 방법 등이어도 좋다.
- [0831] 양이온성 폴리머로서는, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌이민과 카르복실산을 갖는 폴리머로 이루어지는 이온 고분자 착체, 아크릴 주골격에 1급 아민을 그래프트시킨 1급 아민 그래프트 아크릴 수지, 폴리알릴아민 또는 이들 유도체, 아미노페놀 등을 예로 들 수 있다.
- [0832] 폴리에틸렌이민과 이온 고분자 착체를 형성하는 카르복실산을 갖는 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리아크릴산 또는 그 이온염 등의 폴리카르복실산(염), 또는 이에 코모노머를 도입한 공중합체, 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그 이온염 등의 카르복시기를 갖는 다당류 등을 들 수 있다. 폴리알릴아민으로서, 예를 들면, 알릴아민, 알릴아민아미드황산염, 디알릴아민, 디메틸알릴아민 등의 단독 중합체 또는 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 아민은, 프리의 아민이어도 좋고, 아세트산 또는 염산에 의한 안정화물이어도 좋다. 또한, 공중합체 성분으로서, 말레산, 이산화황 등을 사용해도 좋다. 또한, 1급 아민을 부분 메톡시화시킴으로써 열 가교성을 부여한 타입도 사용할 수 있고, 또한, 아미노페놀도 사용할 수 있다. 특히, 알릴아민 또는 그의 유도체가 바람직하다.
- [0833] 양이온성 폴리머는, 전해액 내성, 내불산성을 부여하는 것이 가능한 화합물이다. 이 요인은, 불소 이온을 양이온성기로 보충(음이온 캐처)함으로써, 알루미늄박이 손상되는 것을 억제하고 있기 때문이라고 추측된다.
- [0834] 상술한 양이온성 폴리머는, 접착성의 향상이라고 하는 점에서도 매우 바람직한 재료이다. 또한, 양이온성 폴리머에 대해서도, 상술한 음이온성 폴리머와 마찬가지로 수용성이므로, 가교 구조를 형성시키는 것이 바람직하고, 음이온성 폴리머의 향으로 예를 든 각종 관능기를 갖는 가교제를 이용함으로써, 양이온성 폴리머에 내수성을 부여하는 것이 가능해진다. 이와 같이, 양이온성 폴리머도 가교 구조를 형성하도록 할 수 있으므로, 부식 방지 처리층(CL)(14c)으로서 희토류 산화물 졸을 이용한 경우, 그 보호층으로서 음이온성 폴리머를 이용하는 대신에, 양이온성 폴리머를 이용해도 좋다.
- [0835] 또한, 부식 방지 처리층(CL)(14c)과 접착성 수지층(AR)(16c)의 접착성의 점으로부터, 부식 방지 처리층(CL)(14c)에는, 접착성 수지층(AR)(16c)에 함유되는 산변성 폴리올레핀 수지(a1)에 그래프트 변성된 상기 불포화 카르복실산 유도체 성분으로 반응할 수 있는 관능기를 갖는 폴리머(x)가 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0836] 상기 관능기로서는, 예를 들면, 아미노기, 글리시딜기, 카르보디이미드기 등을 들 수 있다.
- [0837] 폴리머(x)로서는, 양이온성 폴리머가 바람직하고, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌이민과 카르복실산을 갖는 폴리머로 이루어지는 이온 고분자 착체, 아크릴 주골격에 1급 아민을 그래프트시킨 1급 아민 그래프트 아크릴 수지, 폴리알릴아민 혹은 그의 유도체 및 아미노페놀로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 더욱 바람직하다.
- [0838] 상기 코팅 타입의 부식 방지 처리층(CL)(14c)의 형성에 사용하는 코팅제에 있어서의 성분의 조합으로서, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 하기 (1) 내지 (7)의 조합을 들 수 있다.
- [0839] (1) 희토류 산화물 졸만.
- [0840] (2) 음이온성 폴리머만.
- [0841] (3) 양이온성 폴리머만.
- [0842] (4) 희토류 산화물과 음이온성 폴리머의 적층 복합화.
- [0843] (5) 희토류 산화물과 양이온성 폴리머의 적층 복합화.
- [0844] (6) 희토류 산화물과 음이온성 폴리머를 적층 복합화한 후에, 또한 양이온성 폴리머로 다층화.
- [0845] (7) 희토류 산화물과 양이온성 폴리머를 적층 복합화한 후에, 또한 음이온성 폴리머로 다층화.
- [0846] 또한, 부식 방지 처리층(CL)(14c)은, 상술한 층에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 공지 기술인 도포형 크로메이트와 같이, 수지 결합제(아미노페놀 등)에 인산과 크롬 화합물을 배합한 처리제를 이용하여 형성해도 좋다. 이 처리제를 이용하면, 부식 방지 기능과 밀착성의 양쪽을 겸비한 층으로 할 수 있다. 또한, 상술한 탈지 처리, 열수변성 처리, 양극 산화 처리, 화성 처리, 또는 이들을 조합한 처리에 있어서, 밀착성을 향상시키기 위해, 상기 양이온성 폴리머, 음이온성 폴리머를 사용하여 복합적인 처리로 해도 좋다. 또한, 상기 처리에 의해 형성한 층에, 또한 다층 구조로서 양이온성 폴리머, 음이온성 폴리머에 의한 층을 적층시킬 수도 있다. 또한,

도포액의 안정성을 고려할 필요가 있지만, 회토류 산화물 줄과 폴리 양이온성 폴리머 또는 폴리 음이온성 폴리머를 사전에 일액화한 코팅제를 사용하여 부식 방지 기능과 밀착성의 양쪽을 겸비한 층으로 할 수 있다.

- [0847] 부식 방지 처리층(CL)(14c)의 단위 면적당의 질량은, 0.005 내지 0.200g/m²가 바람직하고, 0.010 내지 0.100g/m²가 보다 바람직하다. 상기 단위 면적당의 질량이 0.005g/m² 이상이면, 알루미늄박층(13c)에 부식 방지 기능을 부여하기 쉽다. 또한, 상기 단위 면적당의 질량이 0.200g/m²를 초과해도, 부식 방지 기능은 그다지 변하지 않는다. 한편, 회토류 산화물 줄을 이용한 경우에는, 도포막이 두꺼우면 건조시의 열에 의한 경화가 불충분해져, 응집력의 저하를 수반할 우려가 있다. 또한, 부식 방지 처리층(CL)(14c)의 두께에 대해서는, 그 비중으로부터 환산할 수 있다.
- [0848] 크로메이트 처리로 대표되는 화성 처리에 의한 부식 방지 처리층은, 알루미늄박과의 경사 구조를 형성시키기 위해, 특히 불산, 염산, 질산, 황산 또는 이들 염을 배합한 화성 처리제를 이용하여 알루미늄박에 처리를 실시하고, 이어서 크롬이나 논클롬계의 화합물을 작용시켜 화성 처리층을 알루미늄박에 형성시키는 것이다. 그러나, 상기 화성 처리는 화성 처리제에 산을 이용하고 있기 때문에, 작업 환경의 악화나 코팅 장치의 부식을 수반한다. 한편, 상술한 코팅 타입의 부식 방지 처리층(14c)은 크로메이트 처리로 대표되는 화성 처리와는 달리, 알루미늄박층(13c)에 대해서 경사 구조를 형성시킬 필요가 없다. 그 때문에, 코팅제의 성상은, 산성, 알칼리성, 중성 등의 제약을 받는 일 없이, 양호한 작업 환경을 실현할 수 있다. 덧붙여, 크롬 화합물을 이용하는 크로메이트 처리는, 환경 위생상, 대체안이 요구되어 있는 점으로부터도, 코팅 타입의 부식 방지 처리층(CL)(14c)이 바람직하다.
- [0849] <제조 방법>
- [0850] 이하, 외장재(10c)의 제조 방법에 대해서 설명한다. 다만, 외장재(10c)의 제조 방법은 이하의 방법에는 한정되지 않는다.
- [0851] 외장재(10c)의 제조 방법은, 하기 공정 (I) 내지 (IV)를 갖는다.
- [0852] (I) 알루미늄박층(AL)(13c) 위에, 부식 방지 처리층(CL)(14c)을 형성하는 공정.
- [0853] (II) 알루미늄박층(AL)(13c)에 있어서의 부식 방지 처리층(CL)(14c)을 형성한 측과 반대측에, 접착제층(AD)(12c)을 개재하여 기재층(SB)(11c)을 접합시키는 공정.
- [0854] (III) 알루미늄박층(AL)(13c)의 부식 방지 처리층(CL)(14c)측에, 열 가소성 수지층(TPR)(15c)을 접합시키는 공정.
- [0855] (IV) 기재층(SB)(11c)/접착제층(AD)(12c)/알루미늄박층(AL)(13c)/부식 방지 처리층(CL)(14c)/열 가소성 수지층(TPR)(15c)으로 이루어지는 적층체를 열 처리하는 공정.
- [0856] 공정 (I):
- [0857] 알루미늄박층(AL)(13c)의 제1면(한쪽 면)에, 탈지 처리, 열수변성 처리, 양극 산화 처리, 화성 처리, 또는 부식 방지 성능을 갖는 코팅제의 도공 등을 행하여, 부식 방지 처리층(CL)(14c)을 형성한다.
- [0858] 탈지 처리의 방법으로서, 소둔법, 스프레이법, 침지법 등을 예로 들 수 있다.
- [0859] 열수변성 처리, 양극 산화 처리의 방법으로서, 침지법 등을 예로 들 수 있다.
- [0860] 화성 처리의 방법으로서, 화성 처리의 타입에 따라서, 침지법, 스프레이법, 코팅법 등을 선택할 수 있다.
- [0861] 부식 방지 성능을 갖는 코팅제의 코팅법으로서, 그라비아 코팅, 리버스 코팅, 롤 코팅, 바 코팅 등, 각종 방법을 채용할 수 있다.
- [0862] 코팅제의 도포량은, 상술한 부식 방지 처리층(14c)의 단위 면적당의 질량을 만족시키는 범위 내가 바람직하다. 또한, 건조 경화가 필요한 경우는, 이용하는 부식 방지 처리층(CL)(14c)의 건조 조건에 따라서, 모재 온도로서 60 내지 300℃의 범위에서 실시할 수 있다.
- [0863] 공정 (II):
- [0864] 알루미늄박층(AL)(13c)에 있어서의 부식 방지 처리층(CL)(14c)을 형성한 측과 반대측에, 접착제층(AD)(12c)을 형성하는 접착제를 이용하여, 드라이 라미네이션, 논솔벤트 라미네이션, 웨트 라미네이션 등의 수법으로 기재층(SB)(11c)을 접합시킨다. 접착제의 드라이 도포량은, 1 내지 10g/m²가 바람직하고, 3 내지 7g/m²가 보다 바람

직하다.

- [0865] 공정 (II)에서는, 접착성의 촉진 때문에, 실온 내지 100℃의 범위에서 에이징(양생) 처리를 행해도 좋다.
- [0866] 공정 (III):
- [0867] 압출 라미네이트기를 이용한 샌드 라미네이션에 의해, 알루미늄박층(AL)(13c)의 부식 방지 처리층(CL)(14c)측에, 접착성 수지층(AR)(16c)과 실란트층(SL)(17c)을 접합시킴으로써, 알루미늄박층(AL)(13c)의 부식 방지 처리층(CL)(14c)측에 열 가소성 수지층(TPR)(15c)을 형성한다.
- [0868] 또한, 접착성 수지층(AR)(16c)은, 상술한 재료 배합 조성으로 되도록 드라이 블렌드한 재료를, 직접, 압출 라미네이트기에 의해 적층하여 형성해도 좋고, 사전에 단축 압출기, 이축 압출기, 브라벤더 믹서 등의 용융 혼련 장치를 이용하여 펠트 블렌드를 실시하고, 조립한 접착성 수지를 압출 라미네이트기에 의해 적층하여 형성해도 좋다. 또한, 압출 라미네이트기가 앵커 코팅층을 도공할 수 있는 유닛을 갖는 경우, 접착성 수지층(AR)(16c)의 형성에 합쳐서, 이 유닛으로 부식 방지 처리층(CL)(14c)의 양이온성 폴리머 또는 음이온성 폴리머로 이루어지는 층을 형성해도 좋다.
- [0869] 또한, 사전에 접착성 수지층(AR)(16c)과 실란트층(SL)(17c)을 공압출하여 열 가소성 수지층(TPR)(15c)인 필름으로 하고, 후술하는 기재층(SB)(11c)/접착제층(AD)(12c)/알루미늄박층(AL)(13c)/부식 방지 처리층(CL)(14c)으로 이루어지는 적층체에, 후술하는 열 처리에 의해서 상기 필름을 접착하여 열 가소성 수지층(TPR)(15c)을 적층해도 좋다.
- [0870] 또한, 상기 방법 이외의 방법을 이용해도 좋다.
- [0871] 공정 (IV):
- [0872] 공정 (I) 내지 (III)에서 얻어진 기재층(SB)(11c)/접착제층(AD)(12c)/알루미늄박층(AL)(13c)/부식 방지 처리층(CL)(14c)/열 가소성 수지층(TPR)(15c)으로 이루어지는 적층체를 열 처리하고, 열 처리 후의 열 가소성 수지층(TPR)(15c)의 복굴절률이 0.002 이하, 또한 결정화도가 60% 이하로 한다. 처리 온도가 높고, 처리 시간이 길수록, 복굴절률은 작아진다. 또한, 가열 후의 냉각 시간을 짧게 할수록 결정화도가 작아진다.
- [0873] 열 처리 방법으로서, 건조로, 베이킹로 등의 고온의 노(爐)를 통과시키는 방법, 가열한 물을 이용하여 열 라미네이션(열 압착)을 행하는 방법, 양키 드림을 이용하여 열 물에 감게 하는 방법, 또는 이들을 조합한 방법이 바람직하다.
- [0874] 냉각 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 공냉, 냉각 드림(물)에 감게 함으로써 냉각, 수냉 등의 방법을 예로 들 수 있다. 냉각에는, 냉각 드림(물)을 이용하는 것이 일반적이다.
- [0875] 열 처리 온도는, 60℃ 내지 230℃가 바람직하다.
- [0876] 열 처리 시간, 열 처리 후에 냉각을 행하기까지의 시간, 냉각 시간은, 열 처리 온도 등의 공정 조건에 따라서, 열 가소성 수지층(TPR)(15c)의 결정화도와 복굴절을 조절하기 위해 수시로 결정한다.
- [0877] 그 밖의 공정:
- [0878] 외장재(10c)의 제조에 있어서는, 외장재(10c)의 성형성의 향상에는, 디프드로잉 성형을 행하는 금형과의 슬립성도 중요하다. 그 때문에, 외장재(10c)의 기재층(SB)(11c)측 및 열 가소성 수지층(TPR)(15c)측의 표면의 정마찰 계수를 보다 작게 하기 위해, 이 표면에, 슬립제를 도공하는 것이 바람직하다. 슬립제로서는, 실리콘, 고분자 왁스, 지방산 아미드 등을 예로 들 수 있다.
- [0879] 슬립제의 도공 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 에루크산 아미드 등의 슬립제를 용매에 용해시킨 코팅제를 공지된 코팅법으로 도포하는 웨트 코팅법, 실란트층(SL)(17c)에 슬립제를 함유시켜 두고, 이 슬립제를 블리딩 아웃 현상에 의해 표면에 석출시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0880] 슬립제의 도공은, 기재층(SB)(11c)측의 표면과 열 가소성 수지층(TPR)(15c)측의 표면의 양쪽에 행하는 것이 바람직하다. 다만, 기재층(SB)(11c)측의 표면과 열 가소성 수지층(TPR)(15c)측의 표면 중 어느 한쪽에만 행해도 좋다.
- [0881] 이상 설명한 본 실시 형태의 외장재는, 열 처리를 실시하여 얻어지는 것이며, 전해액 내성 등의 내성이 우수하고, 또한, 열 처리 후의 열 가소성 수지층(TPR)의 복굴절률 및 결정화도를 적극적으로 특정한 범위로 제어되어

있으므로, 우수한 성형성을 갖고, 냉간 성형에 있어서 백화 현상이 생기는 것이 억제된다.

[0882] 또한, 본 발명의 외장재는, 상기 외장재(10c)에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 알루미늄박층(AL)의 양측에 부식 방지 처리층(CL)을 형성한 외장재이어도 좋다.

[0883] [실시예]

[0884] 이하, 실시예에 의해 본 실시 형태를 상세하게 설명하지만, 본 실시 형태는 이하의 기재에 의해서는 한정되지 않는다.

[0885] [사용 재료]

[0886] 본 실시예에 이용한 재료는 이하와 같다.

[0887] [기재층(SB)]

[0888] 기재 SB-1:이축 연신 폴리아미드 필름(SNR, 미쓰비시 수지 제조, 두께 25 μ m),

[0889] 기재 SB-2:이축 연신 폴리아미드 필름(SNR, 미쓰비시 수지 제조, 두께 15 μ m),

[0890] 기재 SB-3:이축 연신 폴리에스테르 필름(PET, 유니티카 제조, 두께 12 μ m).

[0891] [접착제(AD)]

[0892] 접착제 AD-1:폴리에스테르폴리올계 주요제에 대해서, 툴루엔디이소시아네이트의 어덕트계 경화제를 배합한 폴리우레탄계 접착제(도요 잉크 제조).

[0893] [알루미늄박층(AL)]

[0894] 알루미늄박 AL-1:소둔 탈지 처리한 연질 알루미늄박 8079재(도요 알루미늄 제조, 두께 40 μ m)

[0895] [부식 방지 처리층(CL)]

[0896] 처리제(CL-1):용매로서 증류수를 사용하고, 고형분 농도 10질량%로 조정된 「폴리인산나트륨 안정화 산화세륨 줄」. 산화세륨 100질량부에 대해서, 인산염은 10질량부로 하였다.

[0897] 처리제 CL-2:용매로서 증류수를 사용하고, 고형분 농도 5질량%로 조정된, 「폴리아크릴산암모늄(도아 고세이 제조)」 90질량%와, 「아크릴-이소프로페닐옥사졸린 공중합체(닛뽀 쇼꾸바이 제조)」 10질량%로 이루어지는 조성물.

[0898] 처리제 CL-3:용매로서 증류수를 사용하고, 고형분 농도 5질량%로 조정된, 「폴리알릴아민(닛뽀보 제조)」 90질량%와 「폴리글리세롤폴리글리시딜에테르(나가세 캠텍스 제조)」 10질량%로 이루어지는 조성물.

[0899] 처리제 CL-4:용매로서 1% 농도의 인산 수용액을 사용하고, 고형분 농도 1질량%로 조정된 수용 페놀 수지(스미또모 베이크라이트 제조)에 대해, 불화 크롬(CrF₃)을 추가하여, 최종 건조 피막 내에 존재하는 Cr량으로서 10mg/m²가 되도록 농도를 조정된 화성 처리제.

[0900] [접착성 수지(AR)]

[0901] 접착성 수지 AR-1:랜덤 폴리프로필렌(PP)베이스[Tm(AR)=약 135℃]에 대해서, 무수말레산을 그래프트 변형시킨 변형 PP(80질량%)에 대해서, 엘라스토머 성분(a3)(비상용계 엘라스토머)으로서 에틸렌- α 올레핀 공중합체로 이루어지는 엘라스토머(20질량%)를 배합한 수지 조성물(미쓰이 가가꾸 제조).

[0902] 접착성 수지 AR-2:접착성 수지 AR-1에, 또한 상용계 엘라스토머인 엘라스토머 성분(a2)으로서 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 유닛으로 이루어지는 스티렌계 엘라스토머를, 전체 질량에 대해서 15질량%가 되도록 배합한 수지 조성물(미쓰이 가가꾸 제조).

[0903] 접착성 수지 AR-3:접착성 수지 AR-1에, 또한 상용계 엘라스토머인 엘라스토머 성분(a2)으로서 프로필렌- α 올레핀 공중합체로 이루어지는 올레핀계 엘라스토머를, 전체 질량에 대해서 15질량%가 되도록 배합한 수지 조성물(미쓰이 가가꾸 제조)를 이용하였다.

[0904] [실란트층(SL)]

[0905] 필름 SL-1:토탈 두께가 30 μ m의 랜덤 PP/블록 PP/랜덤 PP로 이루어지는 2층 3층의 다층 필름(오까모또 제조).

- [0906] [외장재의 제조 방법]
- [0907] 알루미늄박(AL-1)의 전해액이 충전되는 측에, 처리제(CL-1 내지 CL-4)를, 드라이 도포량으로서 70 내지 100mg/m²가 되도록 마이크로 그라비아 코팅에 의해 도포하고, 처리제의 타입에 따라서 건조 유닛에 의해서 150 내지 250℃에서 소부 처리를 실시하여, 알루미늄박층(AL) 위에 부식 방지 처리층(CL)을 형성하였다. 부식 방지 처리층(CL)을 다층화한 경우도, 최종적인 드라이 도포량, 소부 처리는 마찬가지로의 조건으로 하였다.
- [0908] 다음에, 알루미늄박층(AL)에 있어서의 부식 방지 처리층(CL)과 반대측에, 그라비아 리버스 코팅에 의해서 드라이 도포량 4 내지 5g/m²가 되도록 접착제(AD-1)를 도포하고, 라미네이트를 행하여 기재(SB-1 내지 SB-3)를 접착하고, 에이징 처리를 실시함으로써 접착제(AD-1)를 경화시켜, 접착제층(AD)을 개재하여 기재층(SB)을 적층시켰다.
- [0909] 다음에, 압출 라미네이트기를 이용하여, 얻어진 라미네이트폼의 부식 방지 처리층(CL)측에, 접착성 수지(AR-1 내지 AR-3)를 260℃ 내지 300℃의 온도 범위에서 압출 라미네이트하고, 필름(SL-1)과 함께 샌드위치 라미네이트를 행함으로써, 접착성 수지층(AR)과 실란트층(SL)으로 이루어지는 열 가소성 수지층(TPR)을 적층하여, 도 1에 예시한 적층 구성의 적층체를 얻었다.
- [0910] 다음에, 열 라미네이션법에 의해, 모재 온도가 실란트층(SL)의 용점 근방으로 되도록 열 압착을 실시하고, 부식 방지 처리층(CL)과 접착성 수지층(AD)을 견고하게 밀착시켰다. 최종적으로 얻어진 라미네이트형의 리튬 이온 전지용 외장재를 이하에 기재된 평가에 이용하였다. 평가 구성을 표 7 및 표 8에 통합한다.
- [0911] [복굴절률의 측정]
- [0912] 각 예에서 얻어진 외장재에 대해서, 회전 검광자법을 이용하고, 파장 550nm의 광에 대해서, 열 처리 후의 열 가소성 수지층(TPR)의 복굴절률을 측정하였다.
- [0913] [결정화도의 측정]
- [0914] 각 예에서 얻어진 외장재에 대해서, X선 회절법에 의한 측정을 행하고, 열 처리 후의 열 가소성 수지층(TPR)의 결정화도를 산출하였다. 결정화도를 산출은, 이하와 같이 행하였다.
- [0915] X선 회절법에 의해 얻어진 프로파일 데이터에 대해서 백그라운드 보정을 행하고, 또한 비정질 부분과 결정 부분에 대해서도 보정을 행한 후, 비정질 부분과 결정 부분의 면적비로부터 결정화도를 구하였다.
- [0916] [평가 방법]
- [0917] (성형 백화 평가)
- [0918] 긴 변 60mm, 짧은 변 40mm로 이루어지는 다이를 이용하여, 디프드로잉 5mm에 의해 디프드로잉 성형을 행한 후, 열 가소성 수지층(TPR)의 백화 현상의 유무를 평가하였다. 에어실린더에 의한 형체압을 0.5 내지 0.8MPa, 스트로크 속도를 5mm/초로 하였다. 판정 기준은 이하와 같이 하고, △ 이상을 합격으로 하였다.
- [0919] ○:백화 없다.
- [0920] △:매우 얇게 백화가 확인된다.
- [0921] ×:성형 왜곡부 전체에 현저히 백화가 확인된다.
- [0922] (전해액 내성 평가)
- [0923] 각 예에서 얻은 외장재 시트를 100mm×15mm의 직사각 형상으로 잘라내어 시험편으로 하였다.
- [0924] 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/디에틸카보네이트=1/1/1(질량비)에 대해 LiPF₆(6불화 인산리튬)을 1.5M로 되도록 배합하고, 또한 1500질량 ppm 상당의 물을 배합한 전해액에, 상기 시험편을 침지하고, 초기, 1주간, 2주간, 4주간, 8주간 보존하였을 때의 시험편의 라미네이트 강도를 측정하여 평가하였다. 판정 기준은 이하와 같이 하고, △ 이상을 합격으로 하였다.
- [0925] ○:8주간 보존시의 라미네이트 강도가 초기 강도에 대해서 50% 이상이다.
- [0926] △:8주간 보존시의 라미네이트 강도가 초기 강도에 대해서 20% 내지 50%이다.
- [0927] ×:8주간 보존시의 라미네이트 강도가 초기 강도에 대해서 20% 미만이다.

- [0928] (종합 평가)
- [0929] 성형 백화 평가와 전해액 내성 평가를 이하의 기준으로 종합 평가하고, △ 이상을 합격으로 하였다.
- [0930] ◎:쌍방의 평가가 ○이다.
- [0931] ○:어느 쪽인지 한쪽 평가가 ○, 또 다른 한쪽 평가가 △이다.
- [0932] △:쌍방의 평가가 △이다.
- [0933] ×:적어도 어느 쪽인지 한쪽 평가가 ×이다.
- [0934] [실시에 1 내지 28, 비교예 1 내지 2]
- [0935] 상기 외장재의 제조 방법에 의해, 표 7 및 표 8에 나타내는 구성의 외장재를 얻었다.
- [0936] 표 7 및 표 8에 있어서의 「CL-1/CL-2/CL-3」은, 알루미늄박(AL)에, 처리제(CL-1)에 의한 처리를 실시한 후, 처리제(CL-2)에 의한 처리를 실시하여 복합화시킨 후, 또한 오버 코팅으로서 처리제(CL-3)에 의한 처리를 실시하여 부식 방지 처리층(CL)을 형성한 것을 의미한다. 마찬가지로, 「CL-1/CL-2」, 「CL-1/CL-3」은, 처리제(CL-1)에 의한 처리를 실시한 후, 처리제(CL-2 또는 CL-3)에 의한 처리를 실시하여 복합화시켜 부식 방지 처리층(CL)을 형성한 것을 의미한다. 또한, 「SB-3/SB-2」는, 기재(SB-3)와 기재(SB-2)가, 접착제(SD-1)를 이용하여 드라이 라미네이트에 의해 적층된 적층 필름을, 기재(SB-3)가 최외층층이 되도록 형성한 기재층(SB)을 의미한다.
- [0937] 평가 결과를 표 7 및 표 8에 나타낸다.

표 7

실시예 4-1 실시예 4-2 실시예 4-3 실시예 4-4 실시예 4-5 실시예 4-6 실시예 4-7 실시예 4-8 실시예 4-9 실시예 4-10 실시예 4-11 실시예 4-12 실시예 4-13 실시예 4-14 실시예 4-15 실시예 4-16	기재층 (SB)	전극재 층(AD)	알루미늄 박층 (AL)	부식 방지 처리층 (CL)	열가소성 수지층 (TFR)		열처리 후 물성 변화	성형 배화	라미네이트 강도 (15N/15mm)								종합 평가
					접착제 수지층(AR)	실린트층 (SL)			초기 강도	전해액 전치 후				판정			
	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-2	AR-2	SL-1	부율전률	강도	1주	2주	4주	8주	판정	◎			
강도							15.2	14.1	14.1	13.2	12.2	◎					
42							15.1	14.2	14.1	13.5	12.1	◎					
	SB-1	AD-1	AL-1	CL-2/CL-3	AR-3	SL-1	부율전률	강도	15.2	13.9	14	13.5	12.1	◎			
강도							15.2	14.1	14	13.8	11.9	◎					
58							15.2	14.1	14	13.5	12.1	◎					
	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-2	AR-1	SL-1	부율전률	강도	15.1	14.2	14.1	13.8	12.4	◎			
강도							15.1	14.1	13.9	13.6	11.9	◎					
42							15.1	14.1	13.9	13.5	11.9	◎					
	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-2	AR-2	SL-1	부율전률	강도	15.1	14.1	13.9	13.6	12.1	◎			
강도							15.1	14.1	13.9	13.6	11.8	◎					
50							15.1	14.1	13.9	13.5	11.8	◎					
	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-2	AR-3	SL-1	부율전률	강도	15.3	14.1	13.9	13.6	11.8	◎			
강도							15.3	14.1	13.9	13.6	11.8	◎					
42							15.3	14.1	13.9	13.5	11.8	◎					
	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-2	AR-2	SL-1	부율전률	강도	15.2	14.2	13.8	13.4	12.1	◎			
강도							15.2	14.1	13.9	13.6	11.9	◎					
50							15.2	14.1	13.8	13.5	11.9	◎					
	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-2	AR-3	SL-1	부율전률	강도	15.2	14.1	13.8	13.5	12.2	◎			
강도							15.2	14.1	13.8	13.5	12.2	◎					
58							15.2	14.1	13.8	13.5	12.2	◎					
	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-2	AR-1	SL-1	부율전률	강도	15.2	14.1	13.8	13.5	12.1	◎			
강도							15.2	14.1	13.8	13.5	11.9	◎					
40							15.2	14.1	13.8	13.5	11.9	◎					
	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-2	AR-2	SL-1	부율전률	강도	12.8	10.8	9.8	7.6	4.3	△			
강도							12.8	10.8	9.8	7.6	4.3	△					
42							12.8	10.8	9.8	7.6	4.3	△					
	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-2	AR-3	SL-1	부율전률	강도	12.5	10.5	9.8	7.5	4.5	△			
강도							12.5	10.5	9.8	7.5	4.5	△					
50							12.5	10.5	9.8	7.5	4.5	△					
	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-2	AR-2	SL-1	부율전률	강도	12.6	10.6	10.2	7.5	4.2	△			
강도							12.6	10.6	10.2	7.5	4.2	△					
58							12.6	10.6	10.2	7.5	4.2	△					

[0938]

표 8

실시예	기재층 (SB)	접착층 (AD)	알루미늄 박층 (AL)	부식 방지 처리층 (CL)	열가소성 수지층 (TPR)		열처리 후 물성	성형 백화	라미네이트 강도 (15N/5mm)							종합 평가
					접착성 수지층 (AR)	실란트층 (SL)			초기 강도	전해액 침지 후			판정			
							부굴절률	결정화도 (%)	1주	2주	4주	8주				
실시예 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	○	
실시예 4-18				CL-4	AR-2		0.0008	42	○	15.1	14.2	14.1	13.8	12.2	○	
실시예 4-19				CL-4	AR-2		0.0015	50	○	15.2	14.1	14.1	13.8	12.1	○	
실시예 4-20				CL-4	AR-2		0.0020	58	△	12.5	10.2	9.2	7.7	4.2	○	
실시예 4-21	SB-1	AD-1	AL-1	CL-4	AR-2	SL-1	0.0008	42	○	12.4	10.3	9.2	7.8	4.4	○	
실시예 4-22				CL-4	AR-2		0.0015	50	○	12.6	10.2	9.9	7.5	4.3	△	
실시예 4-23				CL-4	AR-2		0.0020	58	△	12.5	10.1	9.8	7.6	4.2	△	
실시예 4-24				CL-1/CL-3	AR-2		0.0004	40	○	15.2	14.2	14.1	13.8	12.1	○	
실시예 4-25	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-3	AR-2	SL-1	0.0008	42	○	15.1	13.9	13.8	13.7	12.2	○	
실시예 4-26				CL-1/CL-3	AR-2		0.0015	50	○	15.3	14.1	13.9	13.8	12.1	○	
실시예 4-27				CL-1/CL-3	AR-2		0.0020	58	△	15.1	14.2	13.9	13.7	13.9	○	
실시예 4-28				CL-1/CL-3	AR-2		0.0004	66	×	15.4	14.3	14.2	14.1	12.1	○	
비교예 4-1	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-3	AR-2	SL-1	0.0004	66	×	15.4	14.3	14.2	14.1	12.1	○	
비교예 4-2							0.0025	58	×	15.2	14.2	14.1	13.9	12.2	○	

[0939]

[0940] 열 처리 후의 열 가소성 수지층(TPR)의 부굴절률이 0.002 이하, 또한 결정화도가 60% 이하인 실시예 4-1 내지 4-28에서는, 성형시의 백화가 억제되어, 우수한 성형성을 갖고 있고, 또한 우수한 전해액 내성을 갖고 있었다. 또한, 접착성 수지층(AR)에 엘라스토머 성분(a2, a3)을 분산시킨 실시예 4-5 내지 4-12는, 실시예 4-1 내지 4-4에 비해, 성형시의 백화가 보다 억제되었다. 또한, 실시예 4-13 내지 4-24로부터, 부식 방지 처리층(CL)에 양이온성 폴리머를 사용함으로써, 전해액 내성의 장기간 신뢰성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 실시예 4-25 내지 4-28로부터, 기재층(SB)의 구성은 성형 백화, 전해액 내성에는 크게 영향받지 않는 것을 알 수 있었다.

[0941] 한편, 결정화도가 60%를 초과하는 비교예 4-1, 부굴절률이 0.002보다 큰 비교예 4-2로서는, 성형에 의한 백화가 보여져, 성형성이 떨어졌다.

산업상 이용가능성

[0942] 본 발명의 실시 형태에 따른 외장재는, 산변성 폴리올레핀 수지에, 분산상 크기 1nm 이상 1 μ m 미만에서 분산되는 상용계의 엘라스토머를 첨가한 접착성 수지로 접착성 수지층을 형성함으로써, 우수한 전기 절연성을 얻을 수 있다. 그 때문에, 외장재를 박형화하여 우수한 방습성과 전기 절연성을 양립할 수 있으므로, 자동차 분야나 축전 분야로 대표되는, 특히 우수한 장기간 안정성과 높은 전지 용량이 요구되는 분야에도 바람직하게 사용할 수

있다. 본 발명의 실시 형태에 따른 외장재는, 전해액 내성 등의 내성이 우수하고, 또한 냉간 성형시의 백화 현상의 발생을 억제할 수 있는 우수한 성형성을 갖고 있기 때문에, 신뢰성, 장기간 안정성이 요구되는, 전기 자동차 등의 대형 용도에 특히 유용하다.

부호의 설명

[0943]

- 1, 2 : 리튬 이온 전지용 외장재
- 11 : 기재층
- 12 : 접착제층
- 13 : 알루미늄박층
- 14 : 부식 방지 처리층
- 15 : 접착성 수지층
- 16 : 실란트층
- 1a 내지 4a : 리튬 이온 전지용 외장재
- 11a : 기재층
- 12a : 접착제층
- 13a : 금속박층
- 14a : 부식 방지 처리층
- 15a : 접착성 수지층
- 16a : 실란트층
- 17a : 보호층
- 18a : 성형 향상층
- 1b : 기재 필름층
- 2b : 접착제층
- 3b : 알루미늄층
- 4b : 부식 방지 처리층
- 5b : 접착성 수지층
- 6b : 실란트층
- A : 리튬 이온 전지용 외장재
- B : 기재 필름/접착제층/알루미늄층/부식 방지 처리층
- C : 접착성 수지층/실란트층
- D : 성형 코너부
- E : 성형(디프드로잉) 방향
- F : 산변성 폴리올레핀 수지
- G : 비상용성계 엘라스토머 성분
- H : 계면의 공극
- 10c : 리튬 이온 전지용 외장재
- 11c : 기재층(SB)

12c : 접착제층(AD)

13c : 알루미늄박층(AL)

14c : 부식 방지 처리층(CL)

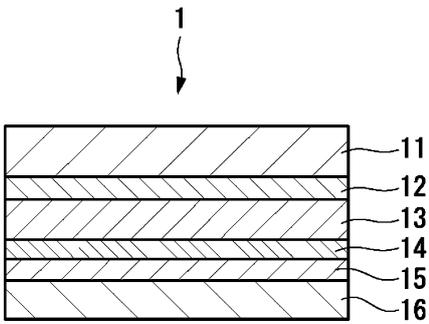
15c : 열 가소성 수지층(TPR)

16c : 접착성 수지층(AR)

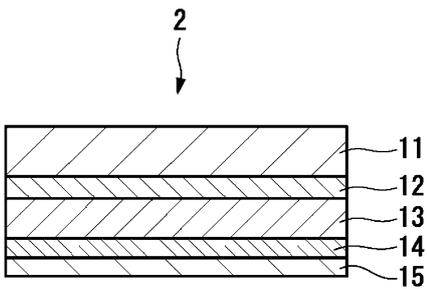
17c : 실란트층(SL)

도면

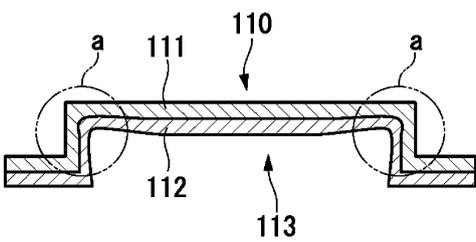
도면1



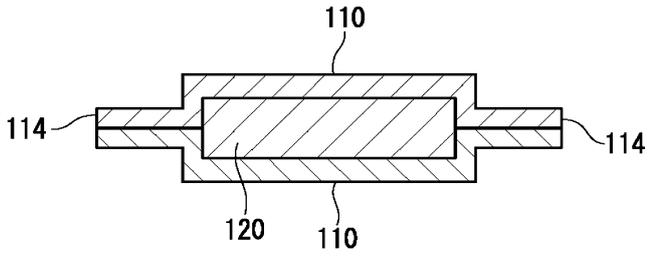
도면2



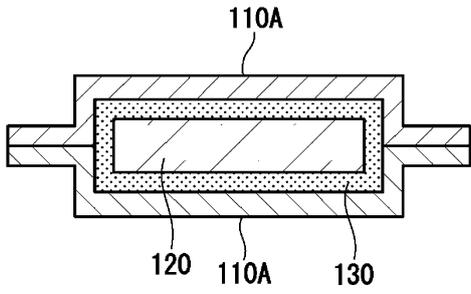
도면3



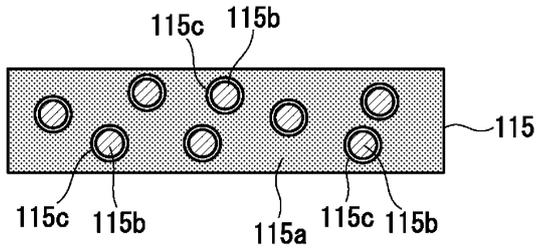
도면4



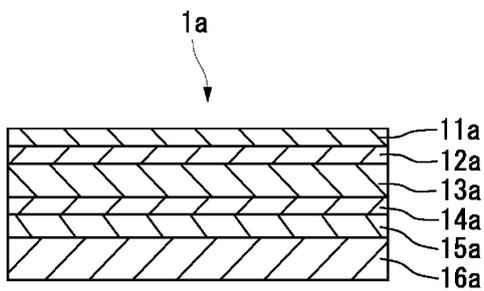
도면5



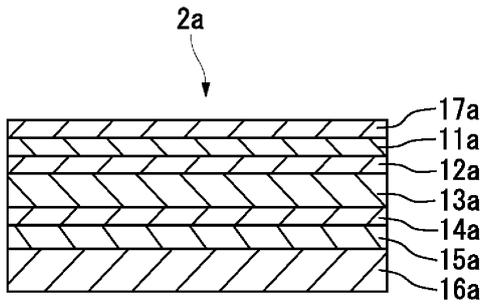
도면6



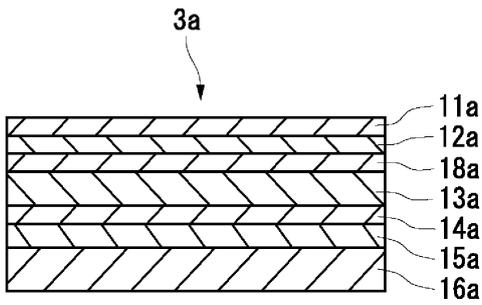
도면7



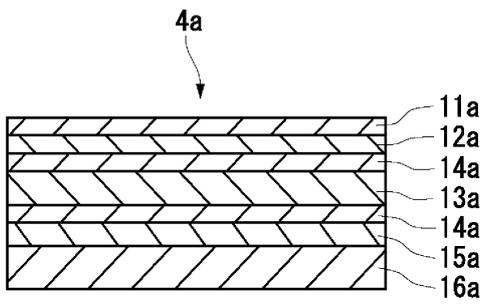
도면8



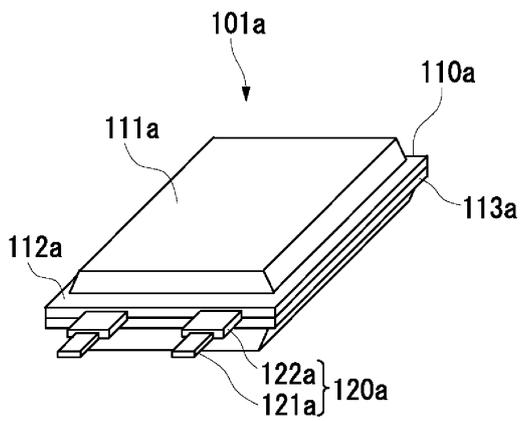
도면9



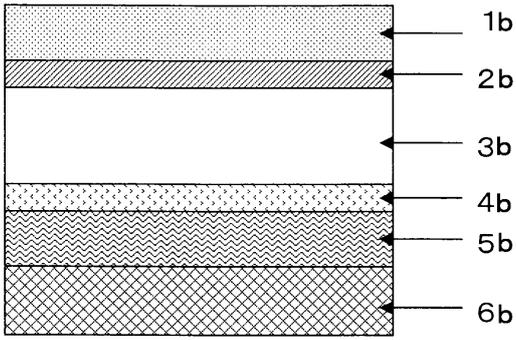
도면10



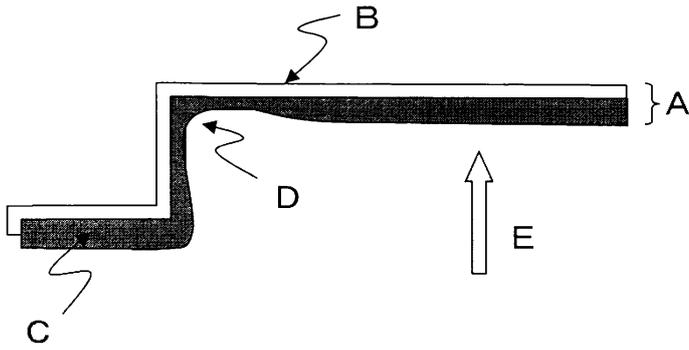
도면11



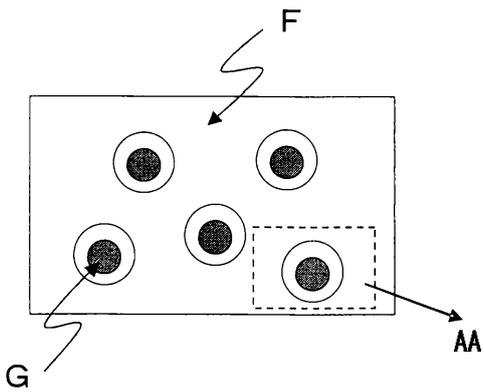
도면12



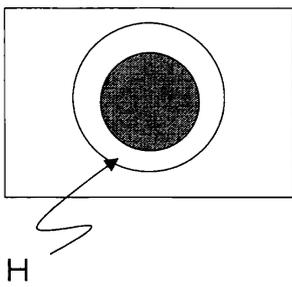
도면13



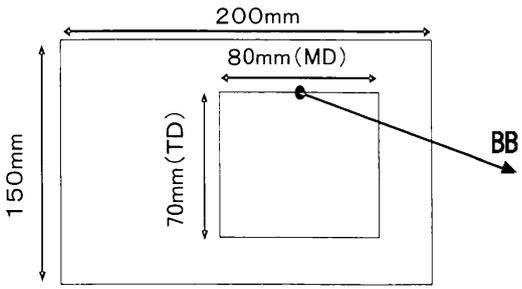
도면14a



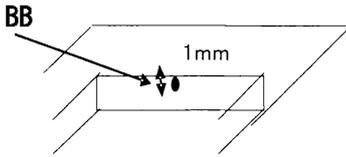
도면14b



도면15a



도면15b



도면16

