

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-170290

(P2018-170290A)

(43) 公開日 平成30年11月1日(2018.11.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 2/02 (2006.01)	H01M 2/02	K 4F100
B32B 15/095 (2006.01)	B32B 15/095	5H011
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00	D
B32B 27/20 (2006.01)	B32B 27/20	Z

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2018-137864 (P2018-137864)	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社
(22) 出願日	平成30年7月23日 (2018. 7. 23)		東京都台東区台東1丁目5番1号
(62) 分割の表示	特願2013-543013 (P2013-543013) の分割	(74) 代理人	100149548 弁理士 松沼 泰史
原出願日	平成24年11月7日 (2012. 11. 7)		
(31) 優先権主張番号	特願2011-243576 (P2011-243576)	(74) 代理人	100139686 弁理士 鈴木 史朗
(32) 優先日	平成23年11月7日 (2011. 11. 7)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100169764 弁理士 清水 雄一郎
(31) 優先権主張番号	特願2011-243577 (P2011-243577)	(74) 代理人	100147267 弁理士 大槻 真紀子
(32) 優先日	平成23年11月7日 (2011. 11. 7)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	大野 直人 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-243578 (P2011-243578)		
(32) 優先日	平成23年11月7日 (2011. 11. 7)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

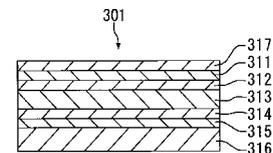
(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス用外装材

(57) 【要約】

【課題】 信頼性の高い蓄電デバイス用外装材を提供する。

【解決手段】 蓄電デバイス用外装材301は、基材層311と、アクリルポリオール又はポリエステルポリオールと硬化剤とで形成されたウレタン樹脂からなり、前記基材層の第一面に形成された基材保護層317と、前記基材層の第二面に積層された第1接着層312と、第1接着層上に積層された金属箔層313と、金属箔層上に積層された腐食防止処理層314と、腐食防止処理層上に積層された第2接着層315と、第2接着層上に積層されたシーラント層316とを備える。第1接着層は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびアクリルポリオールのいずれかからなるポリオールを主剤とし、芳香族系又は脂肪族系のイソシアネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタン系接着剤と、無機フィラーとを含有し、無機フィラーの含有率が5～20質量%である。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材層と、

アクリルポリオール又はポリエステルポリオールと硬化剤とで形成されたウレタン樹脂
からなり、前記基材層の第一面に形成された基材保護層と、

前記基材層の第二面に積層された第 1 接着層と、

前記第 1 接着層上に積層された金属箔層と、

前記金属箔層上に積層された腐食防止処理層と、

前記腐食防止処理層上に積層された第 2 接着層と、

前記第 2 接着層上に積層されたシーラント層と、

を備え、

前記第 1 接着層は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびアクリ
ルポリオールのいずれかからなるポリオールを主剤とし、芳香族系又は脂肪族系のイソシ
アネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタン系接着剤と、無機フィラーとを含有し
、前記無機フィラーの含有率が 5 ~ 20 質量%である、

蓄電デバイス用外装材。

【請求項 2】

前記基材層がポリアミドフィルムである、請求項 1 に記載の蓄電デバイス用外装材。

【請求項 3】

前記第 1 接着層と前記金属箔層との間に形成された第 2 腐食防止処理層をさらに備える

、
請求項 1 に記載の蓄電デバイス用外装材。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、蓄電デバイス用外装材に関する。

本願は、2011年11月7日出願された特願2011-243576号、2011
年11月7日出願された特願2011-243577号、2011年11月7日出願
された特願2011-243578号、2011年11月7日出願された特願2011
-243580号、及び2011年11月7日出願された特願2011-243581
号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】**【0002】**

携帯電話、ノート型パソコン等の携帯端末装置、ビデオカメラ、衛星、電気自動車等に
用いられる蓄電デバイスとしては、例えば、超薄型化、小型化が可能なりチウムイオン電
池が知られている。このような蓄電デバイスでは、正極材、負極材、セパレータ、電解液
等の内容物が、蓄電デバイス用外装材（以下、単に「外装材」ということがある。）を所
定の形状に成型した外装体内に収納される。外装体としては、従来は金属板等をプレス成
型した金属製の缶タイプの外装体が使用されていたが、形状の自由度が高く、軽量化が容
易なことから、近年ではアルミニウム箔を有するラミネートフィルム（例えば、基材層/
第 1 接着層/アルミニウム箔層/第 2 接着層/シーラント層のような構成）を冷間成型し
たラミネートフィルムタイプの外装体が広く使用されている。

【0003】

外装材としてラミネートフィルムを用いる蓄電デバイスは、ラミネートフィルムを冷間
成型により深絞りして凹部を形成し、前記凹部内にデバイス用内容物を収容して、周縁部
をヒートシールにより熱封緘することで製造される。このような蓄電デバイスは、前記凹
部を深くするに従い、内容物の収納量が増加し、エネルギー密度が高くなる。そこで、基
材層には、より深い凹部を形成する目的で、優れた成型性を有するポリアミドフィルムが
好適に使用される（例えば、特許文献 1, 2, 5）。

【0004】

10

20

30

40

50

一方、冷間成型では、成型金型の成型部分に外装材が引き込まれつつ、ある程度引き延ばされて凹部が形成される。このとき、成型金型の成型部分に外装材が十分に引き込まれないと、外装材が過度に延伸されて金属箔層の薄膜化等が発生し、その結果、金属箔層にクラックやピンホールが生じる問題がある。特に冷間成型における成型深さが深くなるほど、この問題が生じる可能性が高い。

また、凹部を深くするほど、深絞り後の恒温恒湿、高温等の環境下における基材層と金属箔層の部分的な剥離、ピンホール等の欠陥が生じるおそれが高くなる。

【0005】

使用時の電池の温度上昇を抑制するために、基材層や第1接着層にカーボンブラック等の黒体材料を含有させたり、基材層と第1接着層の間に黒体材料を含有する黒体材料層を設けたりした外装材も知られている（特許文献3）。

しかし、前記外装材は、外装材の深絞り後の恒温恒湿、高温等の環境下における欠陥が生じることを抑制することは考慮されておらず、十分な信頼性が得られない。

【0006】

また、ポリアミドフィルムは、十分な電解液耐性を有していない。そのため、蓄電デバイスが複数個積層されて使用される場合等、一つの蓄電デバイスに破損が生じて電解液が漏れ出すと、他の蓄電デバイスの外装材に付着した電解液によって基材層が溶解し、内側のアルミニウム箔層を腐食させるおそれがある。また、耐傷性も充分ではなく、取り扱い時に基材層の表面に傷が付き、意匠性、耐久性等が低下することがある。さらに、凹部を深くするほど、深絞り後の恒温恒湿、高温等の環境下において基材層と金属箔層が部分的に剥離したり、基材層にピンホールが発生したりする等の欠陥が生じるおそれが高くなる。

また、前記外装材は、正規品の外表面へのラベルの添付や印字等を偽造した偽造品を識別することが困難である。

【0007】

基材層の電解液耐性及び耐傷性を向上させた外装材としては、例えば、外側から順に、基材層/金属箔層/熱接着性樹脂層が積層され、前記基材層が、外側から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと二軸延伸ポリアミドフィルムが積層された積層フィルムからなる外装材も知られている（特許文献4）。

しかし、前記外装材は、凹部を深くすると、深絞り後の恒温恒湿、高温等の環境下で、基材層、又は基材層と金属箔層の間での剥離や、ピンホール等の欠陥が生じることがあり、信頼性が不十分である。また、前記外装材は、外装材表面に添付されるラベルや印字等を偽造されると偽造品の識別が困難である。

【0008】

一方、偽造防止のために、基材層や第1接着層に顔料等を含有させた外装材も知られている（特許文献5）。前記外装材は、前記顔料による着色によって、外装材自体に識別力が付与されるため、外装材表面に添付されるラベルや印字等を偽造されても正規品と識別できる。

しかし、前記外装材は、優れた電解液耐性及び耐傷性を得ることが難しく、また外装材の深絞り後の恒温恒湿、高温等の環境下で剥離やピンホール等の欠陥が生じることがあり、信頼性が不十分である。

【0009】

また、特許文献5には、外装材の成型性をさらに向上させる目的で、基材層の外表面上にマットニス層を形成することも示されている。前記マットニス層は、セルロース系、塩化ビニル-酢酸ビニル系、変性ポリオレフィン系、ゴム系、アクリル系、ウレタン系等のオレフィン系、又はアルキッド系合成樹脂と、シリカ系、カオリン系等のマット剤により形成されている。

しかし、前記マットニス層を設けても、基材層の電解液による劣化を十分に抑制することは困難である。また、外装材の深絞り後の恒温恒湿、高温等の環境下における欠陥の抑制も不十分である。

10

20

30

40

50

また、外装材の表面にコーティング等により新たな層を設ける場合は、工程が１段階増えることから、塗り抜け、フィッシュアイ等の欠陥が生じる可能性が高くなるので、前記欠陥をできるだけ容易に検出できるようにすることが重要である。

【 0 0 1 0 】

近年、蓄電デバイスは電気自動車等の大型用途への応用が広がっており、大電流を取り出したいという電池性能面から、エネルギー密度をさらに高めることが求められている。

そのため、成型時にクラックやピンホールを発生させることなく、より深い凹部を形成させることが可能な外装材が望まれている。

また、エネルギー密度を高めるほど、使用中に蓄電デバイスが高温になりやすいため、外装材には優れた放熱性も求められる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】日本国特開 2 0 0 0 - 3 3 4 8 9 1 号公報

【特許文献 2】日本国特開 2 0 0 1 - 9 3 4 8 2 号公報

【特許文献 3】日本国特開 2 0 1 1 - 9 6 5 5 2 号公報

【特許文献 4】日本国特許第 4 5 5 9 5 4 7 号公報

【特許文献 5】日本国特開 2 0 1 1 - 5 4 5 6 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【 0 0 1 2 】

本発明は、信頼性の高い蓄電デバイス用外装材の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明は、基材層と、アクリルポリオール又はポリエステルポリオールと硬化剤とで形成されたウレタン樹脂からなり、基材層の第一面に形成された基材保護層と、基材層の第二面に積層された第 1 接着層と、第 1 接着層上に積層された金属箔層と、金属箔層上に積層された腐食防止処理層と、腐食防止処理層上に積層された第 2 接着層と、第 2 接着層上に積層されたシーラント層とを備える蓄電デバイス用外装材である。

第 1 接着層は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびアクリルポリオールのいずれかからなるポリオールを主剤とし、芳香族系又は脂肪族系のイソシアネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタン系接着剤と、無機フィラーとを含有し、前記無機フィラーの含有率が 5 ~ 20 質量%である。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明の蓄電デバイス用外装材は、信頼性が高い。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】本発明の蓄電デバイス用外装材の一例を示した断面図である。

【図 2】本発明の蓄電デバイス用外装材の一例を示した断面図である。

40

【図 3】本発明の蓄電デバイス用外装材の一例を示した断面図である。

【図 4】本発明の蓄電デバイス用外装材の一例を示した断面図である。

【図 5】本発明の蓄電デバイス用外装材の一例を示した断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

本明細書中では、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸又はメタアクリル酸を意味し、他の化合物についても同様である。

【 0 0 1 7 】

以下、本発明の第一実施形態の蓄電デバイス用外装材の一例を示して詳細に説明する。

本発明の第一実施形態の蓄電デバイス用外装材 1 (以下、単に「外装材 1」という。)

50

は、図 1 に示すように、基材層 1 1 の第 1 の面に、第 1 接着層 1 2、金属箔層 1 3、腐食防止処理層 1 4、第 2 接着層 1 5 及びシーラント層 1 6 が順次積層された積層体である。外装材 1 は、蓄電デバイス用外装材として用いた際に、基材層 1 1 が最外層、シーラント層 1 6 が最内層となるように使用される。

【 0 0 1 8 】

(基材層 1 1)

基材層 1 1 は、蓄電デバイスを製造する際のシール工程における耐熱性を付与し、成型加工や流通の際に起こりうるピンホールの発生を抑制する役割を果たす。また、金属箔層 1 3 と二次電池内の他の金属との絶縁性、及び電池製造時における外装材の熱封緘時の耐熱性を付与する役割を果たす。

10

基材層 1 1 は、ポリアミドフィルムにより形成される。

基材層 1 1 を形成するポリアミドフィルムは、延伸フィルムであってもよく、未延伸フィルムであってもよい。また、ポリアミドフィルムは、単層フィルムとしてもよく、積層フィルムとしてもよい。

ポリアミドフィルムを形成するポリアミド樹脂としては、ナイロン 6、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2、ナイロン 6 6、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6 1 2 等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

また、基材層 1 1 には、基材層表面の滑り性、及び外装材の放熱性を向上させるために、顔料及びフィラーからなる群から選ばれる 1 種以上が含有される。なかでも、基材層表面の滑り性、及び外装材の放熱性がより良好になることから、フィラーを含有させることが好ましい。

20

顔料は、有機顔料もしくは無機顔料、又はそれらの混合物であってもよい。フィラーは、有機フィラーもしくは無機フィラー、又はそれらの混合物であってもよい。

【 0 0 2 0 】

顔料の種類は、基材層 1 1 の機能を損なわない範囲である場合は、特に限定されない。

有機顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノ系、ジオキサジン系、インジゴチオインジゴ系、ペリノン - ペリレン系、イソインドレニン系等が挙げられ、無機顔料としては、カーボンブラック系、酸化チタン系、カドミウム系、鉛系、酸化フロム系等が挙げられ、その他に、マイカ（雲母）の微粉末、魚鱗箔等が挙げられる。

30

【 0 0 2 1 】

有機顔料の具体例としては、例えば、以下の顔料が挙げられる。

黄色：イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、アントラキノ（フラバトロン）、アゾメチン、キサンテン等。

橙色：ジケトピロロピロール、ペリレン、アントラキノ、ペリノン、キナクリドン等。

赤色：アントラキノ、キナクリドン、ジケトピロロピロール、ペリレン、インジゴイド等。

紫色：オキサジン（ジオキサジン）、キナクリドン、ペリレン、インジゴイド、アントラキノ、キサンテン、ベンツイミダゾロン、ピオランスロン等。

40

青色：フタロシアニン、アントラキノ、インジゴイド等。

緑色：フタロシアニン、ペリレン、アゾメチン等。

【 0 0 2 2 】

無機顔料の具体例としては、例えば、以下の顔料が挙げられる。

白色：亜鉛華、鉛白、リトボン、二酸化チタン、沈降性硫酸バリウム、バライト粉等。

赤色：鉛丹、酸化鉄赤等。

黄色：黄鉛、亜鉛黄（亜鉛黄 1 種、亜鉛黄 2 種）等。

青色：ウルトラマリン青、プロシア青（フェロシアン化鉄カリウム）等。

黒色：カーボンブラック等。

【 0 0 2 3 】

50

フィラーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、フェノール樹脂、アクリル樹脂等の樹脂フィラー、シリカ、黒鉛等が挙げられる。フィラーの形状としては、フレーク状、真球状、中空状、ファイバー状、不定形等が挙げられる。

フィラーとしては、基材層表面の滑り性、及び外装材の放熱性が向上することから、無機フィラーが好ましい。

基材層 1 1 に含まれる顔料及びフィラーは、1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。

【0024】

基材層 1 1 (100 質量%) 中の顔料及びフィラーを合計した含有量は、基材層 1 1 表面の滑り性、及び外装材 1 の放熱性が優れることから、1 質量% 以上であり、5 質量% 以上が好ましい。また、前記顔料及びフィラーを合計した含有量は、優れた接着性が得られることから、80 質量% 以下であり、50 質量% 以下が好ましく、20 質量% 以下がより好ましい。

10

基材層 1 1 (100 質量%) 中の顔料の含有量は、基材層 1 1 と第 1 接着層 1 2 を優れた接着性で接着できることから、50 質量% 以下であり、20 質量% 以下が好ましい。前記顔料の含有量は、基材層 1 1 表面の滑り性、及び外装材 1 の放熱性が向上することから、1 質量% 以上が好ましく、5 質量% 以上がより好ましい。

基材層 1 1 (100 質量%) 中のフィラーの含有量は、基材層 1 1 と第 1 接着層 1 2 の接着性が向上することから、50 質量% 以下が好ましく、20 質量% 以下がより好ましい。前記フィラーの含有量は、基材層 1 1 表面の滑り性、及び外装材 1 の放熱性が向上することから、1 質量% 以上が好ましく、5 質量% 以上が好ましい。

20

【0025】

基材層 1 1 の厚さは、6 ~ 40 μm が好ましく、10 ~ 30 μm がより好ましい。基材層 1 1 の厚さが下限値 (6 μm) 以上である場合は、耐ピンホール性、絶縁性が向上する。基材層 1 1 の厚さが上限値 (40 μm) 以下である場合は、成型性が向上する。

【0026】

(第 1 接着層 1 2)

第 1 接着層 1 2 は、基材層 1 1 と金属箔層 1 3 間に形成される。第 1 接着層 1 2 は、基材層 1 1 と金属箔層 1 3 を強固に接着するのに必要な密着力を有するだけでなく、冷間成型する際には基材層 1 1 によって金属箔層 1 3 が破断されることを保護するための追随性 (部材が変形・伸縮したとしても、剥離することなく部材上に第 1 接着層を確実に形成するための性能) 等も求められる。

30

第 1 接着層 1 2 を形成する接着成分としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール等のポリオールを主剤とし、芳香族系又は脂肪族系のイソシアネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタン系接着剤等が挙げられる。

【0027】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、二塩基酸の 1 種以上とジオールの 1 種以上を反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

二塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸等の脂肪族系二塩基酸；イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系二塩基酸等が挙げられる。

40

ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール等の脂肪族系ジオール；シクロヘキサジオール、水添キシリレングリコール等の脂環式系ジオール；キシリレングリコール等の芳香族系ジオール等が挙げられる。

【0028】

ポリエステルポリオールとしては、前記したポリエステルポリオールの両末端の水酸基に、2 官能以上のイソシアネート化合物の 1 種以上を反応させて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールを用いてもよい。

50

2官能以上のイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-もしくは2,6-トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,2,4-もしくは2,4,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられる。また、これらイソシアネート化合物のアダクト体、ビューレット体、イソシアヌレート体を用いて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールでもよい。

【0029】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等や、それらに前記イソシアネート化合物を作用させて鎖伸長したポリエーテルウレタンポリオール等が挙げられる。

【0030】

アクリルポリオールとしては、例えば、(メタ)アクリル酸に由来する繰り返し単位を主成分とする共重合体が挙げられる。

(メタ)アクリル酸と共重合する成分としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基含有アクリルモノマー；アルキル(メタ)アクリレート系モノマー(アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)；(メタ)アクリルアミド、*N*-アルキル(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド(アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)；*N*-アルコキシ(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジアルコキシ(メタ)アクリルアミド(アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等が挙げられる。)；*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-フェニル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有モノマー；(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のシラン含有モノマー；(メタ)アクリロキシプロピルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマーが挙げられる。

【0031】

第1接着層12の形成に使用するポリオールは、求められる機能や性能に応じて使用でき、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記主剤に、イソシアネート系化合物を硬化剤として用いることで、ポリウレタン樹脂が形成される。硬化剤として使用するイソシアネート系化合物としては、例えば、鎖伸長剤として挙げた化合物と同じ化合物が挙げられる。

【0032】

第1接着層12における前記主剤における水酸基に対する硬化剤のイソシアネート基のモル比(NCO/OH)は、1~10が好ましく、2~5がより好ましい。

第1接着層12の厚さは、所望の接着強度、加工性等を得るために、或いは、第1接着層12が設けられる部材が変形・伸縮したとしても、剥離することなく部材上に第1接着層12を確実に形成する(追従性を得る)ためには、1~10 μ mが好ましく、2~6 μ mがより好ましい。

【0033】

(金属箔層13)

金属箔層13としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の各種金属箔を使用することができ、防湿性、延展性等の加工性、コストの面から、アルミニウム箔が好ましい。

アルミニウム箔としては、例えば、公知の軟質アルミニウム箔が使用でき、所望の耐ビ

10

20

30

40

50

ンホール性、及び成型時の延展性を得るためには、鉄を含むアルミニウム箔が好ましい。アルミニウム箔（100質量%）中の鉄の含有量は、0.1～9.0質量%が好ましく、0.5～2.0質量%がより好ましい。鉄の含有量が下限値（0.1質量%）以上である場合は耐ピンホール性、延展性が向上する。鉄の含有量が上限値（9.0質量%）以下である場合は、柔軟性が向上する。

また、アルミニウム箔としては、所望の成型時の延展性を外装材に付与させるためには、焼鈍処理を施した軟質アルミニウム箔がさらに好ましい。

【0034】

金属箔層13の厚さは、所望のバリア性、耐ピンホール性、加工性を得るためには、9～200μmが好ましく、15～150μmがより好ましい。

特に好ましい金属箔層13は、厚さ15～150μmの焼鈍処理した軟質アルミニウム箔である。具体的には、JIS規格で8021材、8079材が好ましい。

【0035】

金属箔層13に使用するアルミニウム箔は、所望の電解液耐性を得るためには、脱脂処理が施されていることが好ましい。また、製造工程を簡便化するためには、表面がエッチングされていないアルミニウム箔が好ましい。

脱脂処理としては、大きく区分するとウェットタイプの脱脂処理とドライタイプの脱脂処理に分けられ、製造工程を簡便にするためには、ドライタイプの脱脂処理が好ましい。

ドライタイプの脱脂処理としては、例えば、アルミニウム箔を焼鈍処理する工程において、その処理時間を長くすることで脱脂処理を行う方法が挙げられる。アルミニウム箔を軟質化するために施される焼鈍処理の際に、同時に行われる脱脂処理程度でも十分な電解液耐性が得られる。また、前記脱脂処理以外にも、フレイム処理、コロナ処理等が挙げられる。さらに、特定波長の紫外線を照射して発生する活性酸素により、汚染物質を酸化分解及び除去する脱脂処理を採用してもよい。

【0036】

ウェットタイプの脱脂処理としては、例えば、酸脱脂やアルカリ脱脂等が挙げられる。酸脱脂に使用する酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸等の無機酸が挙げられる。これらの酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アルカリ脱脂に使用するアルカリとしては、例えば、エッチング効果が高い水酸化ナトリウム等が挙げられる。また、弱アルカリ系や界面活性剤を配合した材料が挙げられる。

ウェットタイプの脱脂処理は、浸漬法やスプレー法で行われる。

【0037】

（腐食防止処理層14）

腐食防止処理層14は、金属箔層13と第2接着層15を強固に密着させると共に、金属箔層13を、電解液や、電解液から発生するフッ酸から保護する役割を果たす。

腐食防止処理層14は、金属箔層13に対して、例えば、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいはこれら処理を組み合わせた処理を行うことによって、金属箔層13上に形成される層である。

熱水変成処理により形成される層としては、例えば、トリエタノールアミンを添加した沸騰水中にアルミニウム箔を浸漬処理する、ペーマイト処理により形成される層が挙げられる。陽極酸化処理により形成される層としては、例えば、アルマイト処理により形成される層が挙げられる。化成処理により形成される層としては、例えば、クロメート処理、ジルコニウム処理、チタニウム処理、バナジウム処理、モリブデン処理、リン酸カルシウム処理、水酸化ストロンチウム処理、セリウム処理、ルテニウム処理、あるいはこれらを組み合わせた処理により形成される層が挙げられる。また、これらの化成処理により形成される層は、湿式型の処理により形成される層に限らず、これらの処理剤を樹脂成分と混合し、塗布する方法を適用した処理により形成される層でもよい。

以上、これらの腐食防止処理の中でも、その効果を最大限にするとともに廃液処理の観点から、塗布型クロメート処理により形成される層が好ましい。

【0038】

10

20

30

40

50

また、腐食防止処理層 14 は、上述した化成処理により形成される層以外にも、純粋なコーティング手法のみで形成される層であってもよい。具体的には、アルミニウムの腐食防止効果（インヒビター効果）を有し、かつ、環境側面的にも好適な材料として、平均粒径 100 nm 以下の酸化セリウムのような希土類元素系酸化物のゾルを含む処理液を塗布し、乾燥することで形成される層等が挙げられる。このように、一般的なコーティング方法で金属箔に腐食防止効果を付与することが可能である。

【0039】

（第2接着層15）

第2接着層15は、腐食防止処理層14とシーラント層16を接着する層である。外装材1は、第2接着層15の種類によって、熱ラミネート構成とドライラミネート構成との2種類に大別される。

ドライラミネート構成の場合、第2接着層15を形成する成分は第1接着層12で挙げた接着剤と同じ接着剤を使用できる。この場合、電解液による膨潤やフッ酸による加水分解を抑制するため、使用する接着剤は、加水分解し難い骨格の主剤を使用する、架橋密度を向上させる、等の組成を最適化する必要がある。

【0040】

例えば、架橋密度を向上させる手法としては、ダイマー脂肪酸、ダイマー脂肪酸のエステルもしくは水素添加物、ダイマー脂肪酸の還元グリコール、ダイマー脂肪酸のエステルもしくは水素添加物の還元グリコールを使用する方法が挙げられる。ダイマー脂肪酸とは、各種不飽和脂肪酸を二量化させた酸であり、その構造としては、非環型、単環型、多環型、芳香環型が挙げられる。第2接着層15を形成する接着剤として使用するポリエステルポリオール原料である多塩基酸は、特に限定されない。また、ダイマー脂肪酸の出発物質である脂肪酸も特に限定されない。また、このようなダイマー脂肪酸を必須成分として、通常のポリエステルポリオールで用いられるような二塩基酸を導入しても構わない。

前記主剤に対する硬化剤としては、ポリエステルポリオールの鎖伸長剤としても使用できるイソシアネート化合物を用いることが可能である。これにより、接着剤塗膜の架橋密度が高まり、溶解性や膨潤性の向上につながるとともに、ウレタン基濃度が高まることで密着性の向上も期待される。

【0041】

熱ラミネート構成の場合、第2接着層15を形成する成分としては、ポリオレフィン系樹脂を酸でグラフト変性させた酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましい。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度、高密度のポリエチレン；エチレン-オレフィン共重合体；ホモ、ブロック、又はランダムポリプロピレン；プロピレン-オレフィン共重合体等が挙げられる。前記ポリオレフィン系樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。グラフト変性する酸としては、カルボン酸、エポキシ化合物、酸無水物等が挙げられ、無水マレイン酸が好ましい。

第2接着層15を構成する成分としては、電解液が浸透してきてもシーラント層16と金属箔層13の密着力を維持しやすくするために、ポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸でグラフト変性させた、無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましく、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが特に好ましい。

【0042】

第2接着層15を押し出し成型により形成する場合、押し出し成型時に発生する応力等により接着樹脂がMD方向（機械方向）に配向しやすい。この場合、異方性を緩和するために、第2接着層15にエラストマーを配合してもよい。

第2接着層15に配合するエラストマーとしては、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマーが挙げられる。配合するエラストマーの平均粒径は、エラストマーと接着樹脂との相溶性を向上させ、また第2接着層15の異方性を緩和する効果を向上させるためには、200 nm 以下が好ましい。なお、前記平均粒径は、電子顕微鏡により、エラストマー組成物の断面を拡大した写真を撮影し、画像解析により、分散した架橋ゴム成分の平均粒径を測定することで測定される。

10

20

30

40

50

これらエラストマーは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0043】

第2接着層15に前記エラストマーを配合する場合、第2接着層15(100質量%)中の前記エラストマーの配合量は、1~25質量%が好ましく、10~20質量%がより好ましい。エラストマーの配合量が下限値(1質量%)以上である場合は、エラストマーと接着樹脂との相溶性が向上し、また第2接着層15の異方性を緩和する効果が向上する。エラストマーの配合量が上限値(25質量%)以下である場合は、第2接着層15が電解液によって膨潤することを抑制しやすい。

【0044】

第2接着層15は、前記した接着樹脂を有機溶媒に分散させたディスパージョンタイプの接着樹脂液を用いて形成されてもよい。

第2接着層15の厚さは、1~40 μm が好ましく、5~20 μm がより好ましい。

【0045】

(シーラント層16)

シーラント層16は、外装材1の内層であり、電池組み立て時に熱溶着される層である。つまり、シーラント層16は、熱溶着性のフィルムからなる層である。

シーラント層16を構成するフィルムの成分としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸等でグラフト変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。なかでも、水蒸気バリア性に優れ、ヒートシールによって過度に潰れることなく、電池形態を形成しやすいシーラント層を得るためには、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、ポリプロピレンが特に好ましい。ポリプロピレンとしては、第2接着層15において例示したポリプロピレンが挙げられる。

シーラント層16は、前記した各種樹脂が混合されたフィルムにより形成してもよい。

シーラント層16は、単層フィルムであってもよく、多層フィルムであってもよい。

【0046】

シーラント層16は、押出成型により形成したフィルムを使用する場合、前記フィルムの押出し方向に配向傾向があるため、配向による異方性を緩和するために、シーラント層16にエラストマーを配合してもよい。これにより、外装材1を冷間成型して凹部を形成する際にシーラント層16が白化することを抑制しやすくなる。

【0047】

シーラント層16に配合するエラストマーとしては、第2接着層15に配合するエラストマーとして挙げた材料と同じ材料が使用でき、好ましい形態も同じである。

シーラント層16が積層フィルムである場合は、そのいずれかの層のみにエラストマーを配合してもよく、全ての層に配合してもよい。例えば、シーラント層16がランダムポリプロピレン/ブロックポリプロピレン/ランダムポリプロピレンの3層構成の場合、エラストマーは、ブロックポリプロピレンの層のみに配合してもよく、ランダムポリプロピレンの層のみに配合してもよく、ランダムポリプロピレンの層とブロックポリプロピレンの層の両方に配合してもよい。

【0048】

また、シーラント層16には、滑り性を付与する目的で滑剤を配合してもよい。これにより、外装材1に冷間成型によって凹部を形成する際、外装材1において延伸率の高い凹部の辺や角となる部分が必要以上に延伸されることが抑制されやすくなる。そのため、金属箔層13と第2接着層15との間が剥離したり、シーラント層16と第2接着層15とにおいてクラックによる破断や白化が生じたりすることを抑制することが容易になる。

【0049】

シーラント層16に滑剤を配合する場合、シーラント層16(100質量%)中の滑剤の配合量は、0.001質量%~0.5質量%が好ましい。滑剤の配合量が0.001質量%以上である場合は、冷間成型時にシーラント層16が白化することを抑制する効果が得られやすい。滑剤の配合量が0.5質量%以下である場合は、シーラント層から、外装材1表面の、その他の層のラミネート面(積層面)に滑剤がブリードして密着強度が低下

10

20

30

40

50

することを抑制しやすい。

【0050】

(製造方法)

以下、外装材1の製造方法について説明する。ただし、外装材1の製造方法は以下に記載する方法には限定されない。

外装材1の製造方法としては、例えば、下記工程(I)~(III)を有する方法が挙げられる。

(I) 金属箔層13上に、腐食防止処理層14を形成する工程。

(II) 金属箔層13における腐食防止処理層14を形成した面とは、反対の面に、第1接着層12を介して基材層11を貼り合わせる工程。

(III) 金属箔層13の腐食防止処理層14に、第2接着層15を介してシーラント層16を貼り合わせる工程。

【0051】

工程(I)：

金属箔層13の一方の面に、腐食防止処理剤を塗布し、乾燥、硬化、焼付けを行って腐食防止処理層14を形成する。腐食防止処理剤としては、例えば、塗布型クロメート処理用の腐食防止処理剤等が挙げられる。

腐食防止処理剤の塗布方法は特に限定されず、例えば、グラビアコート、グラビアリバーコート、ロールコート、リバーロールコート、ダイコート、バーコート、キスコート、コンマコート等が挙げられる。

なお、金属箔層13には、未処理の金属箔を使用してもよく、ウェットタイプ又はドライタイプにて脱脂処理を施した金属箔を使用してもよい。

【0052】

工程(II)：

金属箔層13における腐食防止処理層14を形成した面とは、反対の面に、第1接着層12を形成する接着剤を用いて、顔料及びフィラーからなる群から選ばれる1種以上を含むポリアミドフィルムを貼り合わせて基材層11を積層する。

貼り合わせる方法としては、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネーション等の手法が挙げられる。

工程(II)では、接着性の促進のため、室温~100の範囲でエージング(養生)処理を行ってもよい。

【0053】

工程(III)：

基材層11、第1接着層12、金属箔層13及び腐食防止処理層14がこの順に積層された積層体の腐食防止処理層14上に、第2接着層15を介してシーラント層16を貼り合わせる。

ドライラミネート構成の場合は、前述の接着剤を使用し、前記積層体の腐食防止処理層14上に、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネーション等の手法でシーラント層16を貼り合わせる。

【0054】

熱ラミネート構成の場合は、例えば、以下のドライプロセスとウェットプロセスが挙げられる。ドライプロセスの場合は、前記積層体の腐食防止処理層14上に接着樹脂を押し出しラミネートし、さらにインフレーション法又はキャスト法により得られるシーラント層16を形成するフィルムを積層する。その後は、腐食防止処理層14と第2接着層15との密着性を向上させる目的で、熱処理(エージング処理、熱ラミネーション等)を施してもよい。また、インフレーション法又はキャスト法にて、第2接着層15とシーラント層16が積層された多層フィルムを作成し、前記多層フィルムを前記積層体上に熱ラミネーションにより積層することで、第2接着層15を介してシーラント層16を積層してもよい。

【0055】

10

20

30

40

50

ウェットプロセスの場合は、酸変性ポリオレフィン系樹脂等の接着樹脂のディスパーションタイプの接着樹脂液を前記積層体の腐食防止処理層 1 4 上に塗工し、接着樹脂の融点以上の温度で溶媒を揮発させ、接着樹脂を溶融軟化させて焼き付けを行った後、シーラント層 1 6 を熱ラミネーション等の熱処理により積層する。

【0056】

以上説明した工程 (I) ~ (III) により、外装材 1 が得られる。

なお、外装材 1 の製造方法は、前記工程 (I) ~ (III) を順次実施する方法には限定されない。例えば、工程 (II) を行ってから工程 (I) を行ってもよい。また、腐食防止処理層 1 4 の形成と、シーラント層 1 6 を積層する押出ラミネーションをインラインで連続的に行ってもよい。また、金属箔層の両面に腐食防止処理層を設けてもよい。

10

【0057】

以上説明した本発明の第一実施形態の外装材は、基材層に顔料及びフィラーからなる群から選ばれる 1 種以上が所定の含有量で含有されていることで、基材層表面が優れた滑り性を有している。そのため、優れた成型性が得られ、より深い凹部を形成する場合でも、冷間成型時にピンホールやクラックが生じることを抑制することができる。また、基材層に含有される顔料及びフィラーによって基材層から効率良く放熱されるようになるため、優れた放熱性を有する外装材となる。

また、金属箔層 1 3 と異なる色の顔料やフィラーを選べば、仮にピンホールやクラックが生じたとしても、その欠陥を色の違いで判別することで容易に検出することができる。

【0058】

20

なお、本発明の第一実施形態の外装材は、前記外装材 1 には限定されない。例えば、金属箔層の両面に腐食防止処理層が形成されていてもよい。金属箔層の基材層との接触面にも腐食防止処理層が形成されている場合は、金属箔層の基材層との接触面が電解液で腐食されることを抑制することがさらに容易になる。

【0059】

以下、本発明の第二実施形態の蓄電デバイス用外装材の一例を示して詳細に説明する。

本発明の第二実施形態の蓄電デバイス用外装材 1 0 1 (以下、単に「外装材 1 0 1」という。) は、図 2 に示すように、基材層 1 1 1 の第 1 の面に、第 1 接着層 1 1 2、金属箔層 1 1 3、腐食防止処理層 1 1 4、第 2 接着層 1 1 5 及びシーラント層 1 1 6 が順次積層された積層体である。外装材 1 0 1 は、蓄電デバイス用外装材として用いた際に、基材層 1 1 1 が最外層、シーラント層 1 1 6 が最内層となるように使用される。

30

【0060】

(基材層 1 1 1)

基材層 1 1 1 は、蓄電デバイスを製造する際のシール工程における耐熱性を付与し、成型加工や流通の際に起こりうるピンホールの発生を抑制する役割を果たす。特に大型用途のリチウムイオン電池の外装材の場合等は、耐擦傷性、耐薬品性、絶縁性等も付与できる。

基材層 1 1 1 は、絶縁性を有する樹脂により形成された樹脂フィルムが好ましい。前記樹脂フィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリプロピレンフィルム等の延伸又は未延伸フィルム等が挙げられる。基材層 1 1 1 は、これらの樹脂フィルムの単層フィルムであってもよく、これらの樹脂フィルムを 2 種以上使用した積層フィルムであってもよい。

40

ポリエステルフィルムを形成するポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。

ポリアミドフィルムを形成するポリアミド樹脂としては、ナイロン 6、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2、ナイロン 6 6、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6 1 2 等が挙げられる。

基材層 1 1 1 としては、前記した材料のなかでも、成型性に優れることから、ポリアミドフィルムが好ましい。

【0061】

基材層 1 1 1 の厚さは、6 ~ 40 μm が好ましく、10 ~ 30 μm がより好ましい。基

50

材層 1 1 1 の厚さが下限値 (6 μm) 以上である場合は、耐ピンホール性、絶縁性が向上する。基材層 1 1 1 の厚さが上限値 (4 0 μm) 以下である場合は、成型性が向上する。

【 0 0 6 2 】

(第 1 接着層 1 1 2)

第 1 接着層 1 1 2 は、基材層 1 1 1 と金属箔層 1 1 3 間に形成される。第 1 接着層 1 1 2 は、基材層 1 1 1 と金属箔層 1 1 3 を強固に接着するのに必要な密着力を有するだけでなく、冷間成型する際には基材層 1 1 1 によって金属箔層 1 1 3 が破断されることを保護するための追随性等も求められる。

第 1 接着層 1 1 2 を形成する接着成分としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール等のポリオールを主剤とし、芳香族系又は脂肪族系のイソシアネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタン系接着剤等が挙げられる。

10

【 0 0 6 3 】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、二塩基酸の 1 種以上とジオールの 1 種以上を反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

二塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸等の脂肪族系二塩基酸；イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系二塩基酸等が挙げられる。

ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール等の脂肪族系ジオール；シクロヘキサジオール、水添キシリレングリコール等の脂環式系ジオール；キシリレングリコール等の芳香族系ジオール等が挙げられる。

20

【 0 0 6 4 】

また、前記ポリエステルポリオールの両末端の水酸基に、2 官能以上のイソシアネート化合物の 1 種以上を反応させて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールを用いてもよい。

2 官能以上のイソシアネート化合物としては、例えば、2, 4 - もしくは 2, 6 - トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 2, 4 - もしくは 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル - 4, 4' - ジイソシアネート等が挙げられる。また、これらイソシアネート化合物のアダクト体、ビューレット体、イソシアヌレート体を用いて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールでもよい。

30

【 0 0 6 5 】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等や、それらに前記イソシアネート化合物を作用させて鎖伸長したポリエーテルウレタンポリオール等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

アクリルポリオールとしては、例えば、(メタ)アクリル酸に由来する繰り返し単位を主成分とする共重合体が挙げられる。

(メタ)アクリル酸と共重合する成分としては、例えば、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基含有アクリルモノマー；アルキル(メタ)アクリレート系モノマー(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、t - ブチル基、2 - エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)；(メタ)アクリルアミド、N - アルキル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジアルキル(メタ)アクリルアミド(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、t - ブチル基、2 - エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が

40

50

挙げられる。)、N-アルコキシ(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアルコキシ(メタ)アクリルアミド(アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等が挙げられる。)、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有モノマー;グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有モノマー;(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のシラン含有モノマー;(メタ)アクリロキシプロピルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマーが挙げられる。

ポリオールは、求められる機能や性能に応じて使用でき、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記主剤に、イソシアネート系化合物を硬化剤として用いることで、ポリウレタン樹脂が得られる。硬化剤として使用するイソシアネート系化合物としては、例えば、鎖伸長剤として挙げた化合物と同じ化合物が挙げられる。

【0067】

前記主剤における水酸基に対する硬化剤のイソシアネート基のモル比(NCO/OH)は、1~10が好ましく、2~5がより好ましい。

また、後述する顔料がイソシアネート基と結合する官能基を有する場合は、主剤の水酸基と着色成分の前記官能基が硬化剤のイソシアネート基と競争的に反応するので、硬化剤のイソシアネート基の量を多くすることが好ましい。

【0068】

第1接着層112は、弾性率を調整するため、顔料及びフィラーからなる群から選ばれる1種以上を含有している。顔料は、有機顔料もしくは無機顔料、又はそれらの混合物であってもよい。フィラーは、有機フィラーもしくは無機フィラー、又はそれらの混合物であってもよい。

【0069】

顔料及びフィラーからなる群から選ばれる1種以上を含有させて第1接着層112の弾性率を調整することにより、外装材の深絞りや延伸後の、高温耐性や湿度耐性、電解液耐性といった信頼性を高めることが可能となる。

基材層111や第1接着層112には、外装材の延伸時の金属箔層113の破断を抑制する機能も求められる。本発明における第1接着層112は、基材層111及び金属箔層113とのそれぞれの高い密着性に加えて、優れた追従性、金属箔層113に近い弾性率が達成されるため、外装材の深絞りや延伸後の信頼性が高まる。

【0070】

顔料の種類は、第1接着層112の接着性を損なわない範囲である場合は特に限定されない。

有機顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノ系、ジオキサジン系、インジゴチオインジゴ系、ペリノン-ペリレン系、イソインドレニン系等が挙げられ、無機顔料としては、カーボンブラック系、酸化チタン系、カドミウム系、鉛系、酸化フロム系等が挙げられ、その他に、マイカ(雲母)の微粉末、魚鱗箔等が挙げられる。

顔料としては、第1接着層112における前記ポリオール及び硬化剤で形成されるウレタン樹脂との密着性から、前記硬化剤のイソシアネート基と結合する官能基を有する顔料を用いることが好ましい。前記官能基としては、水酸基等が挙げられる。

【0071】

有機顔料の具体例としては、例えば、以下の顔料が使用できる。

黄色：イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、アントラキノ(フラバトロン)、アゾメチン、キサテン等。

橙色：ジケトピロロピロール、ペリレン、アントラキノ、ペリノン、キナクリドン等。

。

赤色：アントラキノ、キナクリドン、ジケトピロロピロール、ペリレン、インジゴイド等。

10

20

30

40

50

紫色：オキサジン（ジオキサジン）、キナクリドン、ペリレン、インジゴイド、アントラキノン、キサンテン、ベンツイミダゾロン、ピオランスロン等。

青色：フタロシアニン、アントラキノン、インジゴイド等。

緑色：フタロシアニン、ペリレン、アゾメチン等。

【0072】

無機顔料の具体例としては、例えば、以下の顔料が使用できる。

白色：亜鉛華、鉛白、リトボン、二酸化チタン、沈降性硫酸バリウム、バライト粉等。

赤色：鉛丹、酸化鉄赤等。

黄色：黄鉛、亜鉛黄（亜鉛黄1種、亜鉛黄2種）等。

青色：ウルトラマリン青、プロシア青（フェロシアン化鉄カリウム）等。

黒色：カーボンブラック等。

10

【0073】

フィラーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、フェノール樹脂、アクリル樹脂等の樹脂フィラー、シリカ、黒鉛等が挙げられる。フィラーの形状としては、フレーク状、真球状、中空状、ファイバー状、不定形等が挙げられる。

弾性率が高いフィラーは信頼性の向上に寄与することから、無機フィラーを用いることが好ましい。

第1接着層112に含まれる顔料及びフィラーは、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

【0074】

第1接着層112（100質量%）中の顔料及びフィラーの合計量の割合は、より高い信頼性が得られることから、1質量%以上であり、5質量%以上が好ましい。また、前記着色成分の含有量は、優れた接着性が得られることから、50質量%以下であり、20質量%以下が好ましい。

20

【0075】

第1接着層112の厚さは、所望の接着強度、追従性、加工性等を得るためには、1～10 μm が好ましく、2～6 μm がより好ましい。

【0076】

（金属箔層113）

金属箔層113としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の各種金属箔を使用することができ、防湿性、延展性等の加工性、コストの面から、アルミニウム箔が好ましい。

30

アルミニウム箔としては、例えば、所望の公知の軟質アルミニウム箔が使用でき、耐ピンホール性、及び成型時の延展性を得るためには、鉄を含むアルミニウム箔が好ましい。アルミニウム箔（100質量%）中の鉄の含有量は、0.1～9.0質量%が好ましく、0.5～2.0質量%がより好ましい。鉄の含有量が下限値（0.1質量%）以上である場合は耐ピンホール性、延展性が向上する。鉄の含有量が上限値（9.0質量%）以下である場合は、柔軟性が向上する。

また、アルミニウム箔としては、所望の成型時の延展性を付与するためには、焼鈍処理を施した軟質アルミニウム箔がさらに好ましい。

【0077】

金属箔層113の厚さは、所望のバリア性、耐ピンホール性、加工性等を得るためには、9～200 μm が好ましく、15～150 μm がより好ましい。

40

特に好ましい金属箔層113は、厚さ15～150 μm の焼鈍処理した軟質アルミニウム箔である。具体的には、JIS規格で8021材、8079材が好ましい。

【0078】

金属箔層113に使用するアルミニウム箔は、所望の耐電解液性を得るためには、脱脂処理が施されていることが好ましい。また、製造工程の簡便化の観点から、表面がエッチングされていないアルミニウム箔が好ましい。

脱脂処理としては、大きく区分するとウェットタイプの脱脂処理とドライタイプの脱脂処理に分けられ、製造工程を簡便にするためには、ドライタイプの脱脂処理が好ましい。

50

ドライタイプの脱脂処理としては、例えば、アルミニウム箔を焼鈍処理する工程において、その処理時間を長くすることで脱脂処理を行う方法が挙げられる。アルミニウム箔を軟質化するために施される焼鈍処理の際に、同時に行われる脱脂処理程度でも十分な耐電解液性が得られる。また、前記脱脂処理の他にも、フレーム処理、コロナ処理等が挙げられる。さらに、特定波長の紫外線を照射して発生する活性酸素により、汚染物質を酸化分解及び除去する脱脂処理を採用してもよい。

【0079】

ウェットタイプの脱脂処理としては、例えば、酸脱脂やアルカリ脱脂等が挙げられる。酸脱脂に使用する酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸等の無機酸が挙げられる。これらの酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アルカリ脱脂に使用するアルカリとしては、例えば、エッチング効果が高い水酸化ナトリウム等が挙げられる。また、弱アルカリ系や界面活性剤を配合した材料が挙げられる。ウェットタイプの脱脂処理は、浸漬法やスプレー法で行われる。

10

【0080】

(腐食防止処理層114)

腐食防止処理層114は、金属箔層113と第2接着層115を強固に密着させると共に、金属箔層113を、電解液や、電解液から発生するフッ酸から保護する役割を果たす。

腐食防止処理層114は、金属箔層113に対して、例えば、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいはこれら処理の組み合わせた処理を行うことによって、金属箔層113上に形成される層である。

20

熱水変成処理により形成される層としては、例えば、トリエタノールアミンを添加した沸騰水中にアルミニウム箔を浸漬処理する、ペーナイト処理により形成される層が挙げられる。陽極酸化処理により形成される層としては、例えば、アルマイト処理により形成される層が挙げられる。化成処理により形成される層としては、例えば、クロメート処理、ジルコニウム処理、チタニウム処理、バナジウム処理、モリブデン処理、リン酸カルシウム処理、水酸化ストロンチウム処理、セリウム処理、ルテニウム処理、あるいはこれらを組み合わせた処理により形成される層が挙げられる。また、これらの化成処理により形成される層は、湿式型の処理により形成される層に限らず、これらの処理剤を樹脂成分と混合し、塗布する方法を適用した処理により形成される層でもよい。

30

以上、これらの腐食防止処理の中でも、その硬化を最大限にするとともに廃液処理の観点から、塗布型クロメート処理により形成される層が好ましい。

【0081】

また、腐食防止処理層114は、上述した化成処理により形成される層以外にも、純粋なコーティング手法のみで形成される層であってもよい。具体的には、アルミニウムの腐食防止効果(インヒビター効果)を有し、かつ、環境側面的にも好適な材料として、平均粒径100nm以下の酸化セリウムのような希土類元素系酸化物のゾルを含む処理液を塗布し、乾燥することで形成される層等が挙げられる。このように、一般的なコーティング方法で金属箔に腐食防止効果を付与することが可能である。

【0082】

40

(第2接着層115)

第2接着層115は、腐食防止処理層114とシーラント層116を接着する層である。外装材101は、第2接着層115の種類によって、熱ラミネート構成とドライラミネート構成の2種類に大別される。

ドライラミネート構成の場合、第2接着層115を形成する成分は第1接着層112で挙げた接着剤と同じ接着剤を使用できる。この場合、電解液による膨潤やフッ酸による加水分解を抑制するため、使用する接着剤は、加水分解し難い骨格の主剤を使用する、架橋密度を向上させる、等の組成を最適化する必要がある。

【0083】

例えば、架橋密度を向上させる手法としては、ダイマー脂肪酸、ダイマー脂肪酸のエス

50

テルもしくは水素添加物、ダイマー脂肪酸の還元グリコール、ダイマー脂肪酸のエステルもしくは水素添加物の還元グリコールを使用する方法が挙げられる。ダイマー脂肪酸とは、各種不飽和脂肪酸を二量化させた酸であり、その構造としては、非環型、単環型、多環型、芳香環型が挙げられる。第2接着層115を形成する接着剤として使用するポリエステルポリオール原料である多塩基酸は、特に限定されない。また、ダイマー脂肪酸の出発物質である脂肪酸も特に限定されない。また、このようなダイマー脂肪酸を必須成分として、通常のポリエステルポリオールで用いられるような二塩基酸を導入しても構わない。

前記主剤に対する硬化剤としては、ポリエステルポリオールの鎖伸長剤としても使用できるイソシアネート化合物を用いることが可能である。これにより、接着剤塗膜の架橋密度が高まり、溶解性や膨潤性の向上につながるとともに、ウレタン基濃度が高まることで基材密着性の向上も期待される。

【0084】

熱ラミネート構成の場合、第2接着層115を形成する成分としては、ポリオレフィン系樹脂を酸でグラフト変性させた酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましい。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度、高密度のポリエチレン；エチレン-オレフィン共重合体；ホモ、ブロック、又はランダムポリプロピレン；プロピレン-オレフィン共重合体等が挙げられる。前記ポリオレフィン系樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。グラフト変性する酸としては、カルボン酸、エポキシ化合物、酸無水物等が挙げられ、無水マレイン酸が好ましい。

第2接着層115を構成する成分としては、電解液が浸透してきてもシーラント層116と金属箔層113の密着力を維持しやすくするためには、ポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸でグラフト変性させた、無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましく、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが特に好ましい。

【0085】

第2接着層115を押し出し成型により形成する場合、押し出し成型時に発生する応力等により接着樹脂がMD方向（機械方向）に配向しやすい。この場合、異方性を緩和するために、第2接着層115にエラストマーを配合してもよい。

第2接着層115に配合するエラストマーとしては、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマーが挙げられる。配合するエラストマーの平均粒径は、エラストマーと接着樹脂との相溶性を向上させ、また第2接着層115の異方性を緩和する効果を向上させるためには、200nm以下が好ましい。なお、前記平均粒径は、電子顕微鏡により、エラストマー組成物の断面を拡大した写真を撮影し、画像解析により、分散した架橋ゴム成分の平均粒径を測定することで測定される。

これらエラストマーは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0086】

第2接着層115に前記エラストマーを配合する場合、第2接着層115（100質量%）中の前記エラストマーの配合量は、1～25質量%が好ましく、10～20質量%がより好ましい。エラストマーの配合量が下限値（1質量%）以上である場合は、エラストマーと接着樹脂との相溶性が向上し、また第2接着層115の異方性を緩和する効果が向上する。エラストマーの配合量が上限値（25質量%）以下である場合は、第2接着層115が電解液によって膨潤することを抑制しやすい。

【0087】

第2接着層115は、前記接着樹脂を有機溶媒に分散させたディスパージョンタイプの接着樹脂液を用いて形成したものであってもよい。

第2接着層115の厚さは、1～40μmが好ましく、5～20μmがより好ましい。

【0088】

（シーラント層116）

シーラント層116は、外装材101の内層であり、電池組み立て時に熱溶着される層である。つまり、シーラント層116は、熱溶着性のフィルムからなる層である。

10

20

30

40

50

シーラント層 116 を構成するフィルムの成分としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸等でグラフト変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。なかでも、水蒸気バリア性に優れ、ヒートシールによって過度に潰れることがなく、電池形態を形成しやすいシーラント層を得るためには、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、ポリプロピレンが特に好ましい。ポリプロピレンとしては、第 2 接着層 115 において例示したポリプロピレンが挙げられる。

シーラント層 116 は、前記した各種樹脂が混合されたフィルムにより形成してもよい。

シーラント層 116 は、単層フィルムであってもよく、多層フィルムであってもよい。

【0089】

シーラント層 116 は、押出成型により形成したフィルムを使用する場合、前記フィルムの押出し方向に配向傾向があるため、配向による異方性を緩和するために、シーラント層 116 にエラストマーを配合してもよい。これにより、外装材 101 を冷間成型して凹部を形成する際にシーラント層 116 が白化することを抑制しやすくなる。

【0090】

シーラント層 116 に配合するエラストマーとしては、第 2 接着層 115 に配合するエラストマーとして挙げた材料と同じ材料が使用でき、好ましい形態も同じである。

シーラント層 116 が積層フィルムである場合は、そのいずれかの層のみにエラストマーを配合してもよく、全ての層に配合してもよい。例えば、シーラント層 116 がランダムポリプロピレン/ブロックポリプロピレン/ランダムポリプロピレンの 3 層構成の場合、エラストマーは、ブロックポリプロピレンの層のみに配合してもよく、ランダムポリプロピレンの層のみに配合してもよく、ランダムポリプロピレンの層とブロックポリプロピレンの層の両方に配合してもよい。

【0091】

また、シーラント層 116 には、滑り性を付与する目的で滑剤を配合してもよい。これにより、外装材 101 に冷間成型によって凹部を形成する際、外装材 101 において延伸率の高い凹部の辺や角となる部分が必要以上に延伸されることが抑制されやすくなる。そのため、金属箔層 113 と第 2 接着層 115 間が剥離したり、シーラント層 116 と第 2 接着層 115 においてクラックによる破断や白化が生じたりすることを抑制するのが容易になる。

【0092】

シーラント層 116 に滑剤を配合する場合、シーラント層 116 (100 質量%) 中の滑剤の配合量は、0.001 質量% ~ 0.5 質量% が好ましい。滑剤の配合量が 0.001 質量% 以上である場合は、冷間成型時にシーラント層 116 が白化することを抑制する効果が得られやすい。滑剤の配合量が 0.5 質量% 以下である場合は、外装材 101 表面以外の他の層とのラミネート面に滑剤がブリードして密着強度が低下することを抑制しやすい。

【0093】

(製造方法)

以下、外装材 101 の製造方法について説明する。ただし、外装材 101 の製造方法は以下に記載する方法には限定されない。

外装材 101 の製造方法としては、例えば、下記工程 (I) ~ (III) を有する方法が挙げられる。

(I) 金属箔層 113 上に、腐食防止処理層 114 を形成する工程。

(II) 金属箔層 113 における腐食防止処理層 114 を形成した面とは、反対の面に、第 1 接着層 112 を介して基材層 111 を貼り合わせる工程。

(III) 金属箔層 113 の腐食防止処理層 114 側に、第 2 接着層 115 を介してシーラント層 116 を貼り合わせる工程。

【0094】

工程 (I) :

10

20

30

40

50

金属箔層 1 1 3 の一方の面に、腐食防止処理剤を塗布し、乾燥、硬化、焼付けを行って腐食防止処理層 1 1 4 を形成する。腐食防止処理剤としては、例えば、塗布型クロメート処理用の腐食防止処理剤等が挙げられる。

腐食防止処理剤の塗布方法は特に限定されず、例えば、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、リバースロールコート、ダイコート、バーコート、キスコート、コンマコート等が挙げられる。

なお、金属箔層 1 1 3 には、未処理の金属箔を使用してもよく、ウェットタイプの脱脂処理又はドライタイプの脱脂処理にて脱脂処理を施した金属箔を使用してもよい。

【0095】

工程 (II) :

金属箔層 1 1 3 における腐食防止処理層 1 1 4 を形成した面とは、反対の面に、第 1 接着層 1 1 2 を形成する接着剤、顔料及びフィラーからなる群から選ばれる 1 種以上を必須成分として含む接着性組成物を用いて基材層 1 1 1 を貼り合わせる。

貼り合わせる方法としては、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネーション等の手法が挙げられる。

工程 (II) では、接着性の促進のため、室温 ~ 100 の範囲でエージング（養生）処理を行ってもよい。

【0096】

工程 (III) :

基材層 1 1 1、第 1 接着層 1 1 2、金属箔層 1 1 3 及び腐食防止処理層 1 1 4 がこの順に積層された積層体の腐食防止処理層 1 1 4 側に、第 2 接着層 1 1 5 を介してシーラント層 1 1 6 を貼り合わせる。

ドライラミネート構成の場合は、前述の接着剤を使用し、前記積層体の腐食防止処理層 1 1 4 側に、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネーション等の手法でシーラント層 1 1 6 を貼り合わせる。

【0097】

熱ラミネート構成の場合は、例えば、以下のドライプロセスとウェットプロセスが挙げられる。ドライプロセスの場合は、前記積層体の腐食防止処理層 1 1 4 上に接着樹脂を押し出すラミネートし、さらにインフレーション法又はキャスト法により得られるシーラント層 1 1 6 を形成するフィルムを積層する。その後は、腐食防止処理層 1 1 4 と第 2 接着層 1 1 5 との密着性を向上させる目的で、熱処理（エージング処理、熱ラミネーション等。）を施してもよい。また、インフレーション法又はキャスト法にて、第 2 接着層 1 1 5 とシーラント層 1 1 6 が積層された多層フィルムを作成し、前記多層フィルムを前記積層体上に熱ラミネーションにより積層することで、第 2 接着層 1 1 5 を介してシーラント層 1 1 6 を積層してもよい。

【0098】

ウェットプロセスの場合は、酸変性ポリオレフィン系樹脂等の接着樹脂のディスパージョンタイプの接着樹脂液を前記積層体の腐食防止処理層 1 1 4 上に塗工し、接着樹脂の融点以上の温度で溶媒を揮発させ、接着樹脂を溶融軟化させて焼き付けを行った後、シーラント層 1 1 6 を熱ラミネーション等の熱処理により積層する。

【0099】

以上説明した工程 (I) ~ (III) により、外装材 1 0 1 が得られる。

なお、外装材 1 0 1 の製造方法は、前記工程 (I) ~ (III) を順次実施する方法には限定されない。例えば、工程 (II) を行ってから工程 (I) を行ってもよい。また、腐食防止処理層 1 1 4 の形成と、シーラント層 1 1 6 を積層する押し出しラミネーションをインラインで連続的に行ってもよい。また、金属箔層の両面に腐食防止処理層を設けてもよい。

【0100】

以上説明した本発明の第二実施形態の外装材は、第 1 接着層に弾性率を調整するための顔料やフィラーを特定の比率で含有させていることで、深絞りや延伸後の高温耐性や湿度耐性、電解液耐性といった信頼性を向上させることが可能となる。

10

20

30

40

50

また、基材層 1 1 1 や金属箔層 1 1 3 と異なる有色の顔料やフィラーを選べば、製造時の接着剤の塗り抜け、フィッシュアイ等の塗布欠陥が生じても、前記塗布欠陥を色の違いで判別して容易に検出することができる。

【0101】

なお、本発明の第二実施形態の外装材は、前記外装材 1 0 1 には限定されない。例えば、金属箔層の両面に腐食防止処理層が形成されていてもよい。金属箔層と基材層とが接触する面にも腐食防止処理層が形成されていれば、金属箔層の基材層側が電解液で腐食されることを抑制することがさらに容易になる。

【0102】

以下、本発明の第三実施形態の蓄電デバイス用外装材の一例を示して詳細に説明する。

本第三実施形態の蓄電デバイス用外装材 2 0 1 (以下、単に「外装材 2 0 1」という。)は、図 1 に示すように、基材層 2 1 1 の一方の面側に、第 1 接着層 2 1 2、金属箔層 2 1 3、腐食防止処理層 2 1 4、第 2 接着層 2 1 5 及びシーラント層 2 1 6 が順次積層された積層体である。外装材 2 0 1 は、基材層 2 1 1 が最外層、シーラント層 2 1 6 が最内層となるように使用される。

【0103】

(基材層 2 1 1)

基材層 2 1 1 は、蓄電デバイスを製造する際の外装材 2 0 1 のシール工程における耐熱性を付与し、加工や流通の際に起こりうるピンホールの発生を抑制する役割を果たす。また、電解液耐性を付与し、蓄電デバイスを製造する際の電解液注入工程において電解液が付着した場合の外観不良の発生を抑制する。

基材層 2 1 1 は、外側から、ポリエステルフィルム 2 1 1 a とポリアミドフィルム 2 1 1 b が積層された積層フィルムからなる層である。ポリエステルフィルム 2 1 1 a とポリアミドフィルム 2 1 1 b は第 3 接着層 2 1 1 c を介して接着されることで積層されている。

【0104】

基材層 2 1 1 は、最外層にポリエステルフィルム 2 1 1 a を有している。これにより、優れた電解液耐性及び耐傷性を有する外装材 2 0 1 が得られる。ポリエステルフィルム 2 1 1 a は、成膜後に X Y の二軸方向に延伸して分子を配向させることで結晶化させ、強度と耐熱性を付与できることから、延伸ポリエステルフィルムが好ましく、二軸延伸ポリエステルフィルムがより好ましい。ただし、ポリエステルフィルム 2 1 1 a は、未延伸ポリエステルフィルムであってもよい。

ポリエステルフィルム 2 1 1 a を形成するポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。

【0105】

ポリエステルフィルム 2 1 1 a の厚さは、電解液耐性及び耐傷性が向上することから、1 μ m 以上が好ましく、3 μ m 以上がより好ましい。また、ポリエステルフィルム 2 1 1 a の厚さは、成型性が向上することから、20 μ m 以下が好ましく、15 μ m 以下がより好ましい。

【0106】

また、基材層 2 1 1 は、ポリエステルフィルム 2 1 1 a の内側にポリアミドフィルム 2 1 1 b を有している。これにより、優れた成型性が得られる。ポリアミドフィルム 2 1 1 b は、未延伸フィルムであってもよく、延伸フィルムであってもよい。ポリアミドフィルム 2 1 1 b としては、延伸させることにより強度が向上することから、延伸ポリアミドフィルムが好ましく、二軸延伸ポリアミドフィルムがより好ましい。

ポリアミドフィルムを形成するポリアミド樹脂としては、ナイロン 6、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2、ナイロン 6 6、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6 1 2 等が挙げられる。

【0107】

ポリアミドフィルム 2 1 1 b の厚さは、優れた成型性、耐ピンホール性、絶縁性が得られることから、6 μ m 以上が好ましく、10 μ m 以上がより好ましい。また、ポリアミド

10

20

30

40

50

フィルム 2 1 1 b の厚さは、優れた成型性が得られることから、40 μ m 以下が好ましく、30 μ m 以下がより好ましい。

【0108】

ポリエステルフィルム 2 1 1 a とポリアミドフィルム 2 1 1 b は、それらの密着性が優れることから、ドライミネート法により積層されることが好ましい。この場合、第3接着層 2 1 1 c を形成する接着成分としては、ドライミネート用接着剤が好ましい。

ドライミネート用接着剤としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール等の主剤に、硬化剤として2官能以上の芳香族系又は脂肪族系イソシアネートを作用させる二液硬化型のポリウレタン系接着剤が好ましい。前記ポリウレタン系接着剤は、塗布後、例えば40 で4日以上のエージングを行うことで、主剤の水酸基と硬化剤のイソシアネート基の反応が進行して強固な接着が可能となる。主剤が有する水酸基に対する硬化剤が有するイソシアネート基のモル比(NCO/OH)は、1~40が好ましく、2~30がより好ましい。特に第3接着層 2 1 1 c に添加する後述の着色成分が官能基を有する場合は、前記官能基が主剤の水酸基と硬化剤のイソシアネート基の反応を阻害することを考慮して、イソシアネート基の量を増加させることが好ましい。

【0109】

また、ポリエステルフィルム 2 1 1 a とポリアミドフィルム 2 1 1 b は、コストをより低減するためには、共押し出し法により積層されることが好ましい。この場合、第3接着層 2 1 1 c を形成する成分としては、熱可塑性材料である接着樹脂が好ましい。前記接着樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂に酸をグラフト共重合して変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。

酸変性ポリオレフィン系樹脂におけるポリオレフィン系樹脂としては、低密度、中密度、高密度のポリエチレン；エチレン-オレフィン共重合体；ホモ、ブロックまたはランダムポリプロピレン；プロピレン-オレフィン共重合体；前記の材料にアクリル酸、メタクリル酸等の極性分子を共重合した共重合体；架橋ポリオレフィン；等のポリマー等が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

変性に用いる酸としては、カルボン酸又はその無水物、エポキシ化合物等が挙げられ、無水マレイン酸が好ましい。

【0110】

第3接着層 2 1 1 c には、フィラーが含有される。第3接着層 2 1 1 c にフィラーが含有されることにより、第3接着層 2 1 1 c に適度な硬さが付与されるため、深絞り後の恒温恒湿、高温等の環境下でポリエステルフィルム 2 1 1 a とポリアミドフィルム 2 1 1 b が部分的に剥離したり、ピンホールが生じたりする等の欠陥が生じることを抑制でき、高い信頼性が得られる。

また、第3接着層 2 1 1 c は、着色されている。これにより、外装材 2 0 1 は、それ自体が外から見て着色されて見えるので、基材層 2 1 1 の外表面 2 1 1 d に添付されるラベルや、印字等を偽造されたとしても、外装材自体の色の違いから正規品と偽造品を識別することができる。

【0111】

第3接着層 2 1 1 c の着色は、外装材 2 0 1 に識別力を付与できる着色性を有するフィラーを含有させることで行える。

着色成分となり得るフィラーとしては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ジオキサジン系、インジゴチオインジゴ系、ペリノン-ペリレン系、イソインドレニン系等の有機顔料、カーボンブラック系、酸化チタン系、カドミウム系、鉛系、酸化フローム系等の無機顔料、マイカ(雲母)の微粉末、魚鱗箔、黒鉛等が挙げられる。

着色成分としては、第3接着層 2 1 1 c における前記ポリオール及び硬化剤で形成されるウレタン樹脂との密着性から、前記硬化剤のイソシアネート基と結合する官能基を有する着色成分を用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0112】

有機顔料の具体例としては、例えば、目的の色に応じて以下の顔料が使用できる。

黄色：イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、アントラキノン（フラバトロン）、アゾメチン、キサンテン等。

橙色：ジケトピロロピロール、ペリレン、アントラキノン、ペリノン、キナクリドン等。

赤色：アントラキノン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、ペリレン、インジゴイド等。

紫色：オキサジン（ジオキサジン）、キナクリドン、ペリレン、インジゴイド、アントラキノン、キサンテン、ベンツイミダゾロン、ピオランスロン等。

青色：フタロシアニン、アントラキノン、インジゴイド等。

緑色：フタロシアニン、ペリレン、アゾメチン等。

【0113】

無機顔料の具体例としては、例えば、目的の色に応じて以下の顔料が使用できる。

白色：亜鉛華、鉛白、リトポン、二酸化チタン、沈降性硫酸バリウム、バライト粉等。

赤色：鉛丹、酸化鉄赤等。

黄色：黄鉛、亜鉛黄（亜鉛黄1種、亜鉛黄2種）等。

青色：ウルトラマリン青、プロシア青（フェロシアン化鉄カリウム）等。

黒色：カーボンブラック等。

第3接着層211cに含まれる着色成分は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

【0114】

第3接着層211cに含有するフィラーは、着色成分となるフィラーのみを使用してもよく、着色成分となるフィラーと着色成分とはならないフィラーを併用してもよい。

着色成分とはならないフィラーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、フェノール樹脂、アクリル樹脂等の樹脂フィラー、シリカ等が挙げられる。

フィラーの形状としては、フレーク状、真球状、中空状、ファイバー状、不定形等が挙げられる。

なお、第3接着層211cの着色は、フィラー以外の着色性を有する成分を含有させることで行ってもよい。

【0115】

第3接着層211c（100質量%）中の着色成分の含有量は、偽造防止力が向上することから、0.01質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。また、前記着色成分の含有量は、優れた接着性が得られることから、40質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

【0116】

第3接着層211c（100質量%）中のフィラーの含有量（着色成分となるフィラーと着色成分とはならないフィラーを合計した含有量）は、信頼性が向上することから、1質量%以上であり、5質量%以上が好ましい。また、前記フィラーの含有量は、ポリエステルフィルム211aとポリアミドフィルム211bの密着性が向上することから、40質量%以下であり、20質量%以下が好ましい。

【0117】

また、第3接着層211cの着色は、基材層211を除く積層部分（以下、「積層部分A」という。）の基材層211側の色と異なる色に着色されることが好ましい。すなわち、積層部分Aを基材層211側から見たときの色と異なる色に着色されることが好ましい。例えば、第1接着層212が透明で有色の場合は、前記第1接着層212及び金属箔層213の色を含めた、積層部分Aを基材層211側から見た色と異なる色に着色される態様が挙げられる。

前記のように第3接着層211cが着色されていれば、外装材201の冷間成型時において、欠陥検出が容易となる（欠陥検出性が向上する）。つまり、第3接着層211cが

10

20

30

40

50

積層部分 A の基材層 2 1 1 側の色と異なる色に着色されていることで、冷間成型時に基材層 2 1 1 にピンホールが生じた場合、その欠陥部分のみで、積層部分 A の基材層 2 1 1 側の色が露出する。そのため、基材層 2 1 1 における欠陥部分とそれ以外の部分の色の違いを光学的手法等で判別することができ、それにより欠陥を容易に検出することができる。

なお、積層部分 A の基材層 2 1 1 側の色と異なる色とは、積層部分 A の基材層 2 1 1 側の色との違いを光学的手法で判別可能な色を意味する。光学的手法としては、例えば、分光光度計を用いる方法や、レーザーや CCD を用いて撮像された画像を処理することにより濃淡の差により検出する方法等が挙げられる。

また、本発明において透明とは、可視光線透過率、すなわち可視光領域 (3 8 0 ~ 7 0 0 n m) の全ての光量に対する透過光の割合が 1 0 % 以上であることを意味する。

【 0 1 1 8 】

また、基材層 2 1 1 の外表面 2 1 1 d、すなわちポリエステルフィルム 2 1 1 a の外表面 2 1 1 d には、凹凸が形成されていることが好ましい。これにより、外表面に凹凸が形成されていない場合に比べて、外装材 2 0 1 を冷間成型にて深絞りする際、金型表面と基材層 2 1 1 の外表面 2 1 1 d の接触面積が実質的に小さくなり、金型と外装材 2 0 1 が過度に密着することが抑制される。そのため、冷間成型時に外装材 2 0 1 の滑り性が向上し、外装材 2 0 1 の特定の部分が局所的に引き延ばされ難くなり、クラック、ピンホール等の欠陥がさらに生じ難くなり、成型性が向上する。

【 0 1 1 9 】

基材層 2 1 1 の外表面 2 1 1 d に形成する凹凸は、成型性が向上することから、外表面 2 1 1 d の静摩擦係数が、0.4 以下となるように形成することが好ましく、0.3 以下となるように形成することがより好ましい。

なお、本発明における静摩擦係数は、傾斜法 (J I S P 8 1 4 7) により測定される値を意味する。

【 0 1 2 0 】

基材層 2 1 1 の外表面 2 1 1 d に凹凸を形成する方法は、特に限定されず、エンボスロールを使用する方法、ポリエステルフィルム 2 1 1 a にフィラーを配合する方法、サンドブラスト法等が挙げられる。

【 0 1 2 1 】

(第 1 接着層 2 1 2)

第 1 接着層 2 1 2 は、基材層 2 1 1 と金属箔層 2 1 3 間に形成される。第 1 接着層 2 1 2 は、基材層 2 1 1 と金属箔層 2 1 3 を強固に接着するのに必要な密着力を有するだけでなく、冷間成型する際には基材層 2 1 1 によって金属箔層 2 1 3 が破断されることを保護するための追随性等も求められる。

第 1 接着層 2 1 2 としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール等のポリオールを主剤とし、芳香族系や脂肪族系のイソシアネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタン系接着剤等が挙げられる。前記主剤における水酸基に対する硬化剤のイソシアネート基のモル比 (N C O / O H) は、1 ~ 4 0 が好ましく、2 ~ 3 0 がより好ましい。

【 0 1 2 2 】

第 1 接着層 2 1 2 には、第 3 接着層 2 1 1 c と同様にフィラーが含有されることが好ましい。第 1 接着層 2 1 2 にフィラーが含有されることにより、第 1 接着層 2 1 2 に適度な硬さが付与されるため、深絞り後の恒温恒湿、高温等の環境下で基材層 2 1 1 と金属箔層 2 1 3 が部分的に剥離したり、ピンホールが生じたりする等の欠陥が生じることをより抑制しやすくなり、信頼性が向上する。

第 1 接着層 2 1 2 に含有されるフィラーとしては、特に限定されず、例えば、第 3 接着層 2 1 1 c で挙げた材料と同じ材料が挙げられ、好ましい態様も同じである。

【 0 1 2 3 】

第 1 接着層 2 1 2 にフィラーが含有される場合、第 1 接着層 2 1 2 (1 0 0 質量 %) 中のフィラーの含有量は、信頼性が向上することから、1 質量 % 以上が好ましく、5 質量 %

10

20

30

40

50

以上がより好ましい。また、前記フィラーの含有量は、基材層 2 1 1 と金属箔層 2 1 3 の密着性が向上することから、40 質量%以下が好ましく、20 質量%以下がより好ましい。

【0124】

第1接着層 2 1 2 の厚さは、所望の接着強度、追随性、加工性等を得るためには、1 ~ 10 μm が好ましく、2 ~ 6 μm がより好ましい。

【0125】

(金属箔層 2 1 3)

金属箔層 2 1 3 としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の各種金属箔を使用することができ、防湿性、延展性等の加工性、コストの面から、アルミニウム箔が好ましい。

アルミニウム箔としては、例えば、公知の軟質アルミニウム箔が使用でき、所望の耐ピンホール性、及び成型時の延展性を得るためには、鉄を含むアルミニウム箔が好ましい。アルミニウム箔(100 質量%)中の鉄の含有量は、0.1 ~ 9.0 質量%が好ましく、0.5 ~ 2.0 質量%がより好ましい。鉄の含有量が下限値(0.1 質量%)以上である場合は耐ピンホール性、延展性が向上する。鉄の含有量が上限値(9.0 質量%)以下である場合は、柔軟性が向上する。

また、アルミニウム箔としては、所望の成型時の延展性を付与するためには、焼鈍処理を施した軟質アルミニウム箔がさらに好ましい。

【0126】

金属箔層 2 1 3 の厚さは、所望のバリア性、耐ピンホール性、加工性を得るためには、9 ~ 200 μm が好ましく、15 ~ 150 μm がより好ましい。

特に好ましい金属箔層 2 1 3 は、厚さ15 ~ 150 μm の焼鈍処理した軟質アルミニウム箔である。具体的には、JIS規格で8021材、8079材が好ましい。

【0127】

金属箔層 2 1 3 に使用するアルミニウム箔は、所望の耐電解液性を得るためには、脱脂処理が施されていることが好ましい。また、製造工程の簡便化の観点から、表面がエッチングされていないアルミニウム箔が好ましい。

脱脂処理としては、大きく区分するとウェットタイプの脱脂処理とドライタイプの脱脂処理に分けられ、製造工程を簡便にするためには、ドライタイプの脱脂処理が好ましい。

ドライタイプの脱脂処理としては、例えば、アルミニウム箔を焼鈍処理する工程において、その処理時間を長くすることで脱脂処理を行う方法が挙げられる。アルミニウム箔を軟質化するために施される焼鈍処理の際に、同時に行われる脱脂処理程度でも十分な耐電解液性が得られる。また、前記脱脂処理の他にも、フレイム処理、コロナ処理等が挙げられる。さらに、特定波長の紫外線を照射して発生する活性酸素により、汚染物質を酸化分解及び除去する脱脂処理を採用してもよい。

【0128】

ウェットタイプの脱脂処理としては、例えば、酸脱脂やアルカリ脱脂等が挙げられる。

酸脱脂に使用する酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸等の無機酸が挙げられる。これらの酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アルカリ脱脂に使用するアルカリとしては、例えば、エッチング効果が高い水酸化ナトリウム等が挙げられる。また、弱アルカリ系や界面活性剤を配合した材料が挙げられる。

ウェットタイプの脱脂処理は、浸漬法やスプレー法で行われる。

【0129】

(腐食防止処理層 2 1 4)

腐食防止処理層 2 1 4 は、金属箔層 2 1 3 と第2接着層 2 1 5 を強固に密着させると共に、金属箔層 2 1 3 を、電解液や、電解液から発生するフッ酸から保護する役割を果たす。

腐食防止処理層 2 1 4 は、金属箔層 2 1 3 に対して、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいはこれらを組み合わせた処理を行うことによって、金属箔層 2 1 3 上に形成される層である。

10

20

30

40

50

熱水変成処理により形成される層としては、例えば、トリエタノールアミンを添加した沸騰水中に金属箔層 2 1 3 を浸漬するベーマイト処理により形成される層が挙げられる。陽極酸化処理により形成される層としては、例えば、アルマイト処理により形成される層が挙げられる。化成処理により形成される層としては、例えば、クロメート処理、ジルコニウム処理、チタニウム処理、バナジウム処理、モリブデン処理、リン酸カルシウム処理、水酸化ストロンチウム処理、セリウム処理、ルテニウム処理、あるいはこれらを組み合わせた処理により形成される層が挙げられる。また、前記した湿式型の化成処理により形成される層には限られず、前記した化成処理に使用する処理剤と樹脂成分を混合した塗布型タイプの処理剤を使用した塗布型クロメート処理により形成される層が挙げられる。

これらの中でも、効果が最大限となるとともに、廃液処理が有利になる観点から、塗布型クロメート処理により形成される層が好ましい。

【0130】

また、腐食防止処理層 2 1 4 は、上述した化成処理により形成される層以外にも、純粋なコーティング手法のみで形成される層であってもよい。具体的には、アルミニウムの腐食防止効果（インヒビター効果）を有し、かつ、環境側面的にも好適な材料である、平均粒径 100 nm 以下の酸化セリウム等の希土類元素系酸化物のゾルを含む処理液を塗布し、乾燥することで形成される層等が挙げられる。

【0131】

（第 2 接着層 2 1 5）

第 2 接着層 2 1 5 は、腐食防止処理層 2 1 4 とシーラント層 2 1 6 を接着する層である。外装材 2 0 1 は、第 2 接着層 2 1 5 の種類によって、熱ラミネート構成とドライラミネート構成の 2 種類に大別される。

ドライラミネート構成の場合、第 2 接着層 2 1 5 を形成する成分は第 1 接着層 2 1 2 で挙げた接着剤と同じ接着剤を使用できる。この場合、電解液による膨潤やフッ酸による加水分解を抑制するため、使用する接着剤は、加水分解し難い骨格の主剤を使用する、架橋密度を向上させる、等の組成を最適化する必要がある。

【0132】

例えば、架橋密度を向上させる手法としては、ダイマー脂肪酸、ダイマー脂肪酸のエステルもしくは水素添加物、ダイマー脂肪酸の還元グリコール、ダイマー脂肪酸のエステルもしくは水素添加物の還元グリコールを使用する方法が挙げられる。ダイマー脂肪酸とは、各種不飽和脂肪酸を二量化させた酸であり、その構造としては、非環型、単環型、多環型、芳香環型が挙げられる。第 2 接着層 2 1 5 を形成する接着剤として使用するポリエステルポリオール原料である多塩基酸は、特に限定されない。また、ダイマー脂肪酸の出発物質である脂肪酸も特に限定されない。また、このようなダイマー脂肪酸を必須成分として、通常のポリエステルポリオールで用いられるような二塩基酸を導入しても構わない。

前記主剤に対する硬化剤としては、ポリエステルポリオールの鎖伸長剤としても使用できるイソシアネート化合物を用いることが可能である。これにより、接着剤塗膜の架橋密度が高まり、溶解性や膨潤性の向上につながるとともに、ウレタン基濃度が高まることで基材密着性の向上も期待される。

【0133】

熱ラミネート構成の場合、第 2 接着層 2 1 5 を形成する成分としては、ポリオレフィン系樹脂を酸でグラフト変性させた酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましい。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度、高密度のポリエチレン；エチレン - オレフィン共重合体；ホモ、ブロック、又はランダムポリプロピレン；プロピレン - オレフィン共重合体等が挙げられる。前記ポリオレフィン系樹脂は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。グラフト変性する酸としては、カルボン酸、エポキシ化合物、酸無水物等が挙げられ、無水マレイン酸が好ましい。

第 2 接着層 2 1 5 を構成する成分としては、電解液が浸透してきてもシーラント層 2 1 6 と金属箔層 2 1 3 の密着力を維持しやすくするためには、ポリオレフィン系樹脂を無水

10

20

30

40

50

マレイン酸でグラフト変性させた、無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましく、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが特に好ましい。

【0134】

第2接着層215を押出成型により形成する場合、押出成型時に発生する応力等により接着樹脂がMD方向（機械方向）に配向しやすい。この場合、異方性を緩和するためには、第2接着層215にエラストマーを配合してもよい。

第2接着層215に配合するエラストマーとしては、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマーが挙げられる。配合するエラストマーの平均粒径は、エラストマーと接着樹脂との相溶性を向上させ、また第2接着層215の異方性を緩和する効果を向上させるためには、200nm以下が好ましい。なお、前記平均粒径は、電子顕微鏡により、エラストマー組成物の断面を拡大した写真を撮影し、画像解析により、分散した架橋ゴム成分の平均粒径を測定することで測定される。

10

これらエラストマーは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0135】

第2接着層215に前記エラストマーを配合する場合、第2接着層215（100質量%）中の前記エラストマーの配合量は、1～25質量%が好ましく、10～20質量%がより好ましい。エラストマーの配合量が下限値（1質量%）以上である場合は、エラストマーと接着樹脂との相溶性が向上し、また第2接着層215の異方性を緩和する効果が向上する。エラストマーの配合量が上限値（25質量%）以下である場合は、第2接着層215が電解液によって膨潤することを抑制しやすい。

20

【0136】

第2接着層215は、前記接着樹脂を有機溶媒に分散させたディスパージョンタイプの接着樹脂液を用いて形成したものであってもよい。

第2接着層215の厚さは、1～40μmが好ましく、5～20μmがより好ましい。

【0137】

（シーラント層216）

シーラント層216は、外装材201の内層であり、電池組み立て時に熱溶着される層である。つまり、シーラント層216は、熱溶着性のフィルムからなる層である。

シーラント層216を構成するフィルムの成分としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸等でグラフト変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。なかでも、水蒸気バリア性に優れ、ヒートシールによって過度に潰れることがなく、電池形態を形成しやすいシーラント層を得るためには、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、ポリプロピレンが特に好ましい。ポリプロピレンとしては、第2接着層215において例示したポリプロピレンが挙げられる。

30

シーラント層216は、前記した各種樹脂が混合されたフィルムにより形成してもよい。

シーラント層216は、単層フィルムであってもよく、多層フィルムであってもよい。

【0138】

シーラント層216は、押出成型により形成したフィルムを使用する場合、前記フィルムの押出し方向に配向傾向があるため、配向による異方性を緩和するために、シーラント層216にエラストマーを配合してもよい。これにより、外装材201を冷間成型して凹部を形成する際にシーラント層216が白化することを抑制しやすくなる。

40

【0139】

シーラント層216に配合するエラストマーとしては、第2接着層215に配合するエラストマーとして挙げた材料と同じ材料が使用でき、好ましい形態も同じである。

シーラント層216が積層フィルムである場合は、そのいずれかの層のみにエラストマーを配合してもよく、全ての層に配合してもよい。例えば、シーラント層216がランダムポリプロピレン/ブロックポリプロピレン/ランダムポリプロピレンの3層構成の場合、エラストマーは、ブロックポリプロピレンの層のみに配合してもよく、ランダムポリプロピレンの層のみに配合してもよく、ランダムポリプロピレンの層とブロックポリプロピ

50

レンの層の両方に配合してもよい。

【0140】

また、シーラント層216には、滑り性を付与する目的で滑剤を配合してもよい。これにより、外装材201に冷間成型によって凹部を形成する際、外装材201において延伸率の高い凹部の辺や角となる部分が必要以上に延伸されることを防止しやすくなる。そのため、金属箔層213と第2接着層215間が剥離したり、シーラント層216と第2接着層215においてクラックによる破断や白化が生じたりすることを抑制するのが容易になる。

【0141】

シーラント層216に滑剤を配合する場合、シーラント層216(100質量%)中の滑剤の配合量は、0.001質量%~0.5質量%が好ましい。滑剤の配合量が0.001質量%以上である場合は、冷間成型時にシーラント層216が白化することを抑制する効果が得られやすい。滑剤の配合量が0.5質量%以下である場合は、外装材201表面以外の他の層とのラミネート面に滑剤がブリードして密着強度が低下することを抑制しやすい。

【0142】

(製造方法)

以下、外装材201の製造方法について説明する。ただし、外装材201の製造方法は以下に記載する方法には限定されない。

外装材201の製造方法としては、例えば、下記工程(I)~(III)を有する方法が挙げられる。

(I) 金属箔層213上に、腐食防止処理層214を形成する工程。

(II) 金属箔層213における腐食防止処理層214を形成した面とは、反対の面に、第1接着層212を介して基材層211を貼り合わせる工程。

(III) 金属箔層213の腐食防止処理層214側に、第2接着層215を介してシーラント層216を貼り合わせる工程。

【0143】

工程(I)：

金属箔層213の一方の面に、例えば、腐食防止処理剤を塗布し、乾燥、硬化、焼付け等を行って腐食防止処理層214を形成する。腐食防止処理剤としては、例えば、塗布型クロメート処理用の腐食防止処理剤等が挙げられる。

腐食防止処理剤の塗布方法は特に限定されず、例えば、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、リバースロールコート、ダイコート、バーコート、キスコート、コンマコート等が挙げられる。

なお、金属箔層213には、未処理の金属箔を使用してもよく、ウェットタイプ又はドライタイプにて脱脂処理を施した金属箔を使用してもよい。

【0144】

工程(II)：

金属箔層213における腐食防止処理層214を形成した面とは、反対の面に、第1接着層212を形成する接着剤を用いて基材層211を貼り合わせる。

貼り合わせる方法としては、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネーション等の手法が挙げられる。

工程(II)では、接着性の促進のため、室温~100の範囲でエージング(養生)処理を行ってもよい。

【0145】

工程(III)：

基材層211、第1接着層212、金属箔層213及び腐食防止処理層214がこの順に積層された積層体の腐食防止処理層214側に、第2接着層215を介してシーラント層216を貼り合わせる。

ドライラミネート構成の場合は、前述の接着剤を使用し、前記積層体の腐食防止処理層

10

20

30

40

50

214側に、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネーション等の手法でシーラント層216を貼り合わせる。

【0146】

熱ラミネート構成の場合は、例えば、以下のドライプロセスとウェットプロセスが挙げられる。ドライプロセスの場合は、前記積層体の腐食防止処理層214上に接着樹脂を押出ラミネートし、さらにインフレーション法又はキャスト法により得られるシーラント層216を形成するフィルムを積層する。その後は、腐食防止処理層214と第2接着層215との密着性を向上させる目的で、熱処理（エージング処理、熱ラミネーション等。）を施してもよい。また、インフレーション法又はキャスト法にて、第2接着層215とシーラント層216が積層された多層フィルムを作成し、前記多層フィルムを前記積層体上

10

【0147】

ウェットプロセスの場合は、酸変性ポリオレフィン系樹脂等の接着樹脂のディスパージョンタイプの接着樹脂液を前記積層体の腐食防止処理層214上に塗工し、接着樹脂の融点以上の温度で溶媒を揮発させ、接着樹脂を溶融軟化させて焼き付けを行った後、シーラント層216を熱ラミネーション等の熱処理により積層する。

【0148】

以上説明した工程（I）～（III）により、外装材201が得られる。

なお、外装材201の製造方法は、前記工程（I）～（III）を順次実施する方法には限定されない。例えば、工程（II）を行ってから工程（I）を行ってもよい。また、腐食防止処理層214の形成と、シーラント層216を積層する押出ラミネーションをインラインで連続的に行ってもよい。また、金属箔層の両面に腐食防止処理層を設けてもよい。

20

【0149】

以上説明した本発明の第三実施形態の外装材は、基材層が、ポリアミドフィルムの外側にポリエステルフィルムを有する積層フィルムからなることで、優れた電解液耐性及び耐傷性が得られる。また、基材層211の第3接着層が着色されているため、外装材自体が外側から見て着色されているので、偽造防止力が高い。さらに、第3接着層にフィラーが含有されていることで、深絞り後の恒温恒湿、高温等の環境下で第3接着層を介して接着された層間の部分的な剥離、ピンホール等の欠陥が生じ難く、高い信頼性を有している。

30

第1接着層にもフィラーを含有させれば、信頼性はさらに向上する。
また、本発明の外装材は、基材層が成型性に優れたポリアミドフィルムを有しており、外側のポリエステルフィルムの外表面に凹凸を形成すれば、冷間成型の際に金型と外装材が過度に密着することを抑制できることから、特に優れた成型性も得られる。

【0150】

なお、本発明の第三実施形態の外装材は、前記外装材201には限定されない。例えば、金属箔層の両面に腐食防止処理層が形成されていてもよい。金属箔層の基材層側（金属箔層と基材層とが接触する面）にも腐食防止処理層が形成されていれば、金属箔層の基材層側が電解液で腐食されることを抑制することがさらに容易になる。

【0151】

以下、本発明の第四実施形態の蓄電デバイス用外装材の一例を示して詳細に説明する。
本発明の第四実施形態の蓄電デバイス用外装材301（以下、単に「外装材301」という。）は、図4に示すように、基材層311の一方の面側に、第1接着層312、金属箔層313、腐食防止処理層314、第2接着層315及びシーラント層316が順次積層され、基材層311の他方の面側に基材保護層317が積層された積層体である。外装材301は、基材保護層317が最外層、シーラント層316が最内層となるように使用される。

40

【0152】

（基材保護層317）

基材保護層317は、基材層311の外側の面に積層される層であり、水酸基を有する

50

基を側鎖に有するポリエステルポリオール及びアクリルポリオールからなる群から選ばれる少なくとも1種（以下、これらをまとめて「ポリオール（a）」ということがある。）と、脂肪族系イソシアネート硬化剤で形成されるウレタン樹脂（以下、「ウレタン樹脂（A）」という。）を含有する層である。基材保護層317により、基材層311が電解液によって劣化することが抑制される。

【0153】

水酸基を有する基を側鎖に有するポリエステルポリオール（以下、「ポリエステルポリオール（a1）」という。）は、繰り返し単位の末端の水酸基に加えて、側鎖にも水酸基を有するポリエステルポリオールである。

ポリエステルポリオール（a1）としては、例えば、二塩基酸の1種以上と、水酸基を3つ以上有する化合物の1種以上を反応させることで得られるポリエステルポリオールが挙げられる。水酸基を3つ以上有する化合物の水酸基のうちの未反応の水酸基が、ポリエステルポリオール（a1）の側鎖の水酸基となる。

二塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸等の脂肪族系二塩基酸；イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系二塩基酸等が挙げられる。

水酸基を3つ以上有する化合物としては、例えば、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0154】

また、ポリエステルポリオール（a1）は、前記二塩基酸及び水酸基を3つ以上有する化合物に加えて、必要に応じてジオールを反応させた化合物であってもよい。

ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール等の脂肪族系ジオール；シクロヘキサジオール、水添キシリレングリーコール等の脂環式系ジオール；キシリレングリーコール等の芳香族系ジオール等が挙げられる。

【0155】

また、前記ポリエステルポリオールの両末端の水酸基に、2官能以上のイソシアネート化合物の1種以上を反応させて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールを用いてもよい。

2官能以上のイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-もしくは2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,2,4-もしくは2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられる。また、これらイソシアネート化合物のアダクト体、ビューレット体、イソシアヌレート体を用いて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールでもよい。

【0156】

水酸基を有する基を側鎖に有するアクリルポリオール（以下、「アクリルポリオール（a2）」という。）は、繰り返し単位の末端の水酸基に加えて、側鎖にも水酸基を有するアクリルポリオールである。

アクリルポリオール（a2）としては、例えば、少なくとも水酸基含有アクリルモノマーと（メタ）アクリル酸を共重合して得られる、（メタ）アクリル酸に由来する繰り返し単位を主成分とする共重合体が挙げられる。

水酸基含有アクリルモノマーとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

水酸基含有アクリルモノマー及び（メタ）アクリル酸と共重合する成分としては、アルキル（メタ）アクリレート系モノマー（アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-

10

20

30

40

50

プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)；(メタ)アクリルアミド、*N*-アルキル(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド(アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)；*N*-アルコキシ(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジアルコキシ(メタ)アクリルアミド(アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等が挙げられる。)；*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-フェニル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有モノマー；(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のシラン含有モノマー；(メタ)アクリロキシプロピルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマーが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0157】

ポリオール(a)としては、電解液耐性により優れることから、アクリルポリオール(a2)が好ましい。

ポリオール(a)は、求められる機能や性能に応じて使用でき、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらポリオール(a)と、脂肪族系イソシアネート硬化剤を使用することで、ウレタン樹脂(A)により形成される基材保護層317が得られる。

【0158】

脂肪族系イソシアネート硬化剤は、芳香環を有しない2官能以上のイソシアネート化合物である。芳香環を有しないことにより紫外線によるベンゼン環のキノイド化が起きず、黄変を抑制できることから、最外層に適している。脂肪族系イソシアネート硬化剤としては、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,2,4-もしくは2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられる。また、これらイソシアネート化合物のアダクト体、ピューレット体、イソシアヌレート体を用いてもよい。

脂肪族系イソシアネート硬化剤としては、電解液耐性が向上することから、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましい。硬化剤の自己修復性能に優れることに加え、上記脂肪族系イソシアネート硬化剤と上記ポリオールの水酸基との反応性においては、イソホロンジイソシアネートと上記ポリオールの水酸基との反応性よりも1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートと上記ポリオールの水酸基との反応性の方が高いため、量産適性を踏まえると、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートが特に好ましい。

【0159】

ウレタン樹脂(A)におけるポリオール(a)が有する水酸基に対する脂肪族系イソシアネート硬化剤が有するイソシアネート基のモル比(NCO/OH)は、0.5~50が好ましく、1~20がより好ましい。前記モル比(NCO/OH)が下限値(0.5)以上である場合は、耐傷性、電解液耐性が向上する。前記モル比(NCO/OH)が上限値(50)以下である場合は、基材層311との密着性を確保しやすい。

【0160】

また、ウレタン樹脂(A)のガラス転移温度T_gは、自己修復性により耐傷性が向上することから、0以上が好ましく、5以上がより好ましい。また、ウレタン樹脂(A)のガラス転移温度T_gは、基材保護層317が硬くなることで脆くなることを抑制しやすいことから、60以下が好ましく、40以下がより好ましく、20以下がさらに好ましい。

なお、前記ウレタン樹脂(A)のガラス転移温度 T_g は、動的粘弾性測定(DMS)における1Hzでの損失正接($\tan \delta$)のピーク温度(昇温速度5 /分)を意味する。

【0161】

基材保護層317の厚さは、1~10 μm が好ましく、1~5 μm がより好ましい。基材保護層317の厚さが下限値(1 μm)以上である場合は、優れた電解液耐性及び耐傷性が得られやすい。

基材保護層317の厚さが上限値(10 μm)以下である場合は、基材を薄型化しやすく延伸性能が得られやすい。

【0162】

基材保護層317には、フィラーが含有されていることが好ましい。フィラーが含有されていれば、たとえ基材保護層317表面に傷が付いたとしても、その傷をより目立たなくすることができる。

フィラーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、フェノール樹脂、アクリル樹脂等の樹脂フィラー、シリカ、黒鉛等が挙げられる。フィラーの形状としては、フレーク状、真球状、中空状、ファイバー状、不定形等が挙げられる。中でも、基材保護層317の耐傷性が向上することから、樹脂フィラーが好ましく、不定形の樹脂フィラーがより好ましい。

【0163】

基材保護層317(100質量%)中のフィラーの含有量は、表面光沢を下げやすいことから、1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましい。また、前記フィラーの含有量は、フィラーの脱落を防ぎやすいことから、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。

また、光沢をより下げられることから、フィラーの粒子径は、0.8 μm 以上が好ましく、1.0 μm 以上がより好ましい。なお、フィラーの粒子径は、レーザー回折法により測定した値を意味する。

【0164】

また、基材保護層317には、前記フィラー以外にも、難燃剤、滑剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤、レベリング剤、消泡剤等の添加剤を配合してもよい。

滑剤としては、例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド等の脂肪酸アミドが挙げられる。

これら添加剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0165】

基材保護層317の外表面は、マット処理が施されていることが好ましい。これにより、基材保護層317表面のすべり性が向上し、冷間成型において外装材301が過度に金型に密着することが抑制されやすくなるので、成型性が向上する。また、つや消し効果も得られる。

【0166】

(基材層311)

基材層311は、蓄電デバイスを製造する際のシール工程における耐熱性を付与し、成型加工や流通の際に起こりうるピンホールの発生を抑制する役割を果たす。特に大型用途のリチウムイオン電池の外装材の場合等は、耐擦傷性、耐薬品性、絶縁性等も付与できる。

基材層311は、絶縁性を有する樹脂により形成された樹脂フィルムが好ましい。前記樹脂フィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリプロピレンフィルム等の延伸又は未延伸フィルム等が挙げられる。基材層311は、これらの樹脂フィルムの単層フィルムであってもよく、これらの樹脂フィルムを2種以上使用した積層フィルムであってもよい。

ポリエステルフィルムを形成するポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。

10

20

30

40

50

ポリアミドフィルムを形成するポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612等が挙げられる。

基材層311としては、前記したものの中なかでも、成型性に優れることから、ポリアミドフィルムが好ましい。

【0167】

基材層311の厚さは、6～40 μm が好ましく、10～30 μm がより好ましい。基材層311の厚さが下限値(6 μm)以上である場合は、耐ピンホール性、絶縁性が向上する。基材層311の厚さが上限値(40 μm)以下である場合は、成型性が向上する。

【0168】

(第1接着層312)

第1接着層312は、基材層311と金属箔層313間に形成される。第1接着層312は、基材層311と金属箔層313を強固に接着するのに必要な密着力を有するだけでなく、冷間成型する際には基材層311によって金属箔層313が破断されることを保護するための追随性等も求められる。

第1接着層312を形成する接着成分としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール等のポリオールを主剤とし、芳香族系又は脂肪族系のイソシアネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタン系接着剤等が挙げられる。

【0169】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、二塩基酸の1種以上とジオールの1種以上を反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。二塩基酸、ジオールは、特に限定されず、例えば、基材保護層317で挙げた化合物が挙げられる。また、前記ポリエステルポリオールの両末端の水酸基に、前記イソシアネート化合物の1種以上を反応させて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールを用いてもよい。

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等や、それらに前記イソシアネート化合物を作用させて鎖伸長したポリエーテルウレタンポリオール等が挙げられる。

【0170】

アクリルポリオールとしては、例えば、(メタ)アクリル酸に由来する繰り返し単位を主成分とする共重合体が挙げられる。

(メタ)アクリル酸と共重合する成分としては、例えば、前記水酸基含有アクリルモノマーの他、基材保護層317において挙げた共重合成分と同じものが挙げられる。

【0171】

第1接着層312の形成に使用するポリオールは、求められる機能や性能に応じて使用でき、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記主剤に、イソシアネート系化合物を硬化剤として用いることで、ポリウレタン樹脂が形成される。硬化剤として使用するイソシアネート系化合物としては、例えば、鎖伸長剤として挙げた化合物と同じ化合物が挙げられる。

【0172】

第1接着層312における前記主剤における水酸基に対する硬化剤のイソシアネート基のモル比(NCO/OH)は、1～10が好ましく、2～5がより好ましい。

また、後述する顔料がイソシアネート基と結合する官能基を有する場合は、主剤の水酸基と着色成分の前記官能基が硬化剤のイソシアネート基と競争的に反応するので、硬化剤のイソシアネート基の量を多くすることが好ましい。

【0173】

第1接着層312は、弾性率を調整するため、顔料及びフィラーからなる群から選ばれる1種以上を含有している。顔料は、有機顔料もしくは無機顔料、又はそれらの混合物であってもよい。フィラーは、有機フィラーもしくは無機フィラー、又はそれらの混合物であってもよい。

【0174】

顔料及びフィラーからなる群から選ばれる1種以上を含有させて第1接着層312の弾

10

20

30

40

50

性率を調整することにより、外装材の深絞りや延伸後の、高温耐性や湿度耐性、電解液耐性といった信頼性を高めることが可能となる。

基材層 3 1 1 や第 1 接着層 3 1 2 には、外装材の延伸時の金属箔層 3 1 3 の破断を抑制する機能も求められる。本発明における第 1 接着層 3 1 2 は、基材層 3 1 1 及び金属箔層 3 1 3 とのそれぞれの高い密着性に加えて、優れた追従性、金属箔層に近い弾性率が達成されるため、外装材の深絞りや延伸後の信頼性が高まる。

【0175】

顔料の種類は、第 1 接着層 3 1 2 の接着性を損なわない範囲であれば特に限定されない。

有機顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ジオキサジン系、インジゴチオインジゴ系、ペリノン - ペリレン系、イソインドレニン系等が挙げられ、無機顔料としては、カーボンブラック系、酸化チタン系、カドミウム系、鉛系、酸化フローム系等が挙げられ、その他に、マイカ（雲母）の微粉末、魚鱗箔等が挙げられる。

顔料としては、第 1 接着層 3 1 2 における前記ポリオール及び硬化剤で形成されるウレタン樹脂との密着性から、前記硬化剤のイソシアネート基と結合する官能基を有する着色成分を用いることが好ましい。前記官能基としては、水酸基等が挙げられる。

【0176】

有機顔料の具体例としては、例えば、以下の顔料が使用できる。

黄色：イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、アントラキノン（フラバトロン）、アゾメチン、キサンテン等。

橙色：ジケトピロロピロール、ペリレン、アントラキノン、ペリノン、キナクリドン等。

赤色：アントラキノン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、ペリレン、インジゴイド等。

紫色：オキサジン（ジオキサジン）、キナクリドン、ペリレン、インジゴイド、アントラキノン、キサンテン、ベンツイミダゾロン、ピオランスロン等。

青色：フタロシアニン、アントラキノン、インジゴイド等。

緑色：フタロシアニン、ペリレン、アゾメチン等。

【0177】

無機顔料の具体例としては、例えば、以下の顔料が使用できる。

白色：亜鉛華、鉛白、リトポン、二酸化チタン、沈降性硫酸バリウム、バライト粉等。

赤色：鉛丹、酸化鉄赤等。

黄色：黄鉛、亜鉛黄（亜鉛黄 1 種、亜鉛黄 2 種）等。

青色：ウルトラマリン青、プロシア青（フェロシアン化鉄カリウム）等。

黒色：カーボンブラック等。

【0178】

フィラーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、フェノール樹脂、アクリル樹脂等の樹脂フィラー、シリカ、黒鉛等が挙げられる。フィラーの形状としては、フレーク状、真球状、中空状、ファイバー状、不定形等が挙げられる。

フィラーとしては、弾性率が高い方が信頼性が向上することから、無機フィラーが好ましい。

第 1 接着層 3 1 2 に含まれる顔料及びフィラーは、1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。

【0179】

第 1 接着層 3 1 2（100 質量％）中の顔料及びフィラーの合計量の割合は、より高い信頼性が得られることから、1 質量％以上であり、5 質量％以上が好ましい。また、前記着色成分の含有量は、優れた接着性が得られることから、50 質量％以下であり、20 質量％以下が好ましい。

【0180】

10

20

30

40

50

第1接着層312の厚さは、所望の接着強度、追随性、加工性等を得るためには、1～10 μm が好ましく、2～6 μm がより好ましい。

【0181】

(金属箔層313)

金属箔層313としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の各種金属箔を使用することができ、防湿性、延展性等の加工性、コストの面から、アルミニウム箔が好ましい。

アルミニウム箔としては、例えば、公知の軟質アルミニウム箔が使用でき、所望の耐ピンホール性、及び成型時の延展性を得るためには、鉄を含むアルミニウム箔が好ましい。アルミニウム箔(100質量%)中の鉄の含有量は、0.1～9.0質量%が好ましく、0.5～2.0質量%がより好ましい。鉄の含有量が下限値(0.1質量%)以上である場合は耐ピンホール性、延展性が向上する。鉄の含有量が上限値(9.0質量%)以下である場合は、柔軟性が向上する。

10

また、アルミニウム箔としては、所望の成型時の延展性を付与するためには、焼鈍処理を施した軟質アルミニウム箔がさらに好ましい。

【0182】

金属箔層313の厚さは、所望のバリア性、耐ピンホール性、加工性を得るためには、9～200 μm が好ましく、15～150 μm がより好ましい。

特に好ましい金属箔層313は、厚さ15～150 μm の焼鈍処理した軟質アルミニウム箔である。具体的には、JIS規格で8021材、8079材が好ましい。

【0183】

20

金属箔層313に使用するアルミニウム箔は、所望の電解液耐性を得るためには、脱脂処理が施されていることが好ましい。また、製造工程の簡便化の観点から、表面がエッチングされていないアルミニウム箔が好ましい。

脱脂処理としては、大きく区分するとウェットタイプの脱脂処理とドライタイプの脱脂処理に分けられ、製造工程を簡便にするためには、ドライタイプの脱脂処理が好ましい。

ドライタイプの脱脂処理としては、例えば、アルミニウム箔を焼鈍処理する工程において、その処理時間を長くすることで脱脂処理を行う方法が挙げられる。アルミニウム箔を軟質化するために施される焼鈍処理の際に、同時に行われる脱脂処理程度でも十分な電解液耐性が得られる。また、前記脱脂処理の他にも、フレイム処理、コロナ処理等が挙げられる。さらに、特定波長の紫外線を照射して発生する活性酸素により、汚染物質を酸化分解及び除去する脱脂処理を採用してもよい。

30

【0184】

ウェットタイプの脱脂処理としては、例えば、酸脱脂やアルカリ脱脂等が挙げられる。酸脱脂に使用する酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸等の無機酸が挙げられる。これらの酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アルカリ脱脂に使用するアルカリとしては、例えば、エッチング効果が高い水酸化ナトリウム等が挙げられる。また、弱アルカリ系や界面活性剤を配合した材料が挙げられる。

ウェットタイプの脱脂処理は、浸漬法やスプレー法で行われる。

【0185】

(腐食防止処理層314)

40

腐食防止処理層314は、金属箔層313と第2接着層315とを強固に密着させると共に、金属箔層313を、電解液や、電解液から発生するフッ酸から保護する役割を果たす。

腐食防止処理層314は、金属箔層313に対して、例えば、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいはこれら処理の組み合わせた処理を行うことによって、金属箔層313上に形成される層である。

熱水変成処理により形成される層としては、例えば、トリエタノールアミンを添加した沸騰水中にアルミニウム箔を浸漬処理する、ペーライト処理により形成される層が挙げられる。陽極酸化処理により形成される層としては、例えば、アルマイト処理により形成される層が挙げられる。化成処理により形成される層としては、例えば、クロメート処理、

50

ジルコニウム処理、チタニウム処理、バナジウム処理、モリブデン処理、リン酸カルシウム処理、水酸化ストロンチウム処理、セリウム処理、ルテニウム処理、あるいはこれらを組み合わせた処理により形成される層が挙げられる。また、これらの化成処理により形成される層は、湿式型の処理により形成される層に限らず、これらの処理剤を樹脂成分と混合した塗布型タイプを適用した処理により形成される層でもよい。

以上、これらの腐食防止処理の中でも、その硬化を最大限にするとともに廃液処理の観点から、塗布型クロメート処理により形成される層が好ましい。

【0186】

また、腐食防止処理層314は、上述した化成処理により形成される層以外にも、純粋なコーティング手法のみで形成される層であってもよい。具体的には、アルミニウムの腐食防止効果（インヒビター効果）を有し、かつ、環境側面的にも好適な材料として、平均粒径100nm以下の酸化セリウムのような希土類元素系酸化物のゾルを含む処理液を塗布し、乾燥することで形成される層等が挙げられる。このように、一般的なコーティング方法で金属箔に腐食防止効果を付与することが可能である。

【0187】

（第2接着層315）

第2接着層315は、腐食防止処理層314とシーラント層316をと接着する層である。外装材301は、第2接着層315の種類によって、熱ラミネート構成とドライラミネート構成の2種類に大別される。

ドライラミネート構成の場合、第2接着層315を形成する成分は第1接着層312で挙げた接着剤と同じ接着剤を使用できる。この場合、電解液による膨潤やフッ酸による加水分解を抑制するため、使用する接着剤は、加水分解し難い骨格の主剤を使用する、架橋密度を向上させる、等の組成設計を行う必要がある。

【0188】

例えば、架橋密度を向上させる手法としては、ダイマー脂肪酸、ダイマー脂肪酸のエステルもしくは水素添加物、ダイマー脂肪酸の還元グリコール、ダイマー脂肪酸のエステルもしくは水素添加物の還元グリコールを使用する方法が挙げられる。ダイマー脂肪酸とは、各種不飽和脂肪酸を二量化させた酸であり、その構造としては、非環型、単環型、多環型、芳香環型が挙げられる。第2接着層315を形成する接着剤として使用するポリエステルポリオール原料である多塩基酸は、特に限定されない。また、ダイマー脂肪酸の出発物質である脂肪酸も特に限定されない。また、このようなダイマー脂肪酸を必須成分として、通常のポリエステルポリオールで用いられるような二塩基酸を導入しても構わない。

前記主剤に対する硬化剤としては、ポリエステルポリオールの鎖伸長剤としても使用できるイソシアネート化合物を用いることが可能である。これにより、接着剤塗膜の架橋密度が高まり、溶解性や膨潤性の向上につながるとともに、ウレタン基濃度が高まることで基材密着性の向上も期待される。

【0189】

熱ラミネート構成の場合、第2接着層315を形成する成分としては、ポリオレフィン系樹脂を酸でグラフト変性させた酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましい。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度、高密度のポリエチレン；エチレン-オレフィン共重合体；ホモ、ブロック、又はランダムポリプロピレン；プロピレン-オレフィン共重合体等が挙げられる。前記ポリオレフィン系樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。グラフト変性する酸としては、カルボン酸、エポキシ化合物、酸無水物等が挙げられ、無水マレイン酸が好ましい。

第2接着層315を構成する成分としては、電解液が浸透してきてもシーラント層316と金属箔層313との密着力を維持しやすくするためには、ポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸でグラフト変性させた、無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましく、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが特に好ましい。

【0190】

10

20

30

40

50

第2接着層315を押し出し成型により形成する場合、押し出し成型時に発生する応力等により接着樹脂がMD方向（機械方向）に配向しやすい。この場合、異方性を緩和するためには、第2接着層315にエラストマーを配合してもよい。

第2接着層315に配合するエラストマーとしては、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマーが挙げられる。配合するエラストマーの平均粒径は、エラストマーと接着樹脂との相溶性を向上させ、また第2接着層315の異方性を緩和する効果を向上させるためには、200nm以下が好ましい。なお、前記平均粒径は、電子顕微鏡により、エラストマー組成物の断面を拡大した写真を撮影し、画像解析により、分散した架橋ゴム成分の平均粒径を測定することで測定される。

これらエラストマーは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0191】

第2接着層315に前記エラストマーを配合する場合、第2接着層315（100質量%）中の前記エラストマーの配合量は、1～25質量%が好ましく、10～20質量%がより好ましい。エラストマーの配合量が下限値（1質量%）以上である場合は、エラストマーと接着樹脂との相溶性が向上し、また第2接着層315の異方性を緩和する効果が向上する。エラストマーの配合量が上限値（25質量%）以下である場合は、第2接着層315が電解液によって膨潤することを抑制しやすい。

【0192】

第2接着層315は、前記接着樹脂を有機溶媒に分散させたディスパージョンタイプの接着樹脂液を用いて形成したものであってもよい。

20

第2接着層315の厚さは、1～40μmが好ましく、5～20μmがより好ましい。

【0193】

（シーラント層316）

シーラント層316は、外装材301の内層であり、電池組み立て時に熱溶着される層である。つまり、シーラント層316は、熱溶着性のフィルムからなる層である。

シーラント層316を構成するフィルムの成分としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸等でグラフト変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。なかでも、水蒸気バリア性に優れ、ヒートシールによって過度に潰れることなく、電池形態を形成しやすいシーラント層を得るためには、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、ポリプロピレンが特に好ましい。ポリプロピレンとしては、第2接着層315において例示したポリプロピレンが挙げられる。

30

シーラント層316は、前記した各種樹脂が混合されたフィルムにより形成してもよい。

シーラント層316は、単層フィルムであってもよく、多層フィルムであってもよい。

【0194】

シーラント層316は、押し出し成型により形成したフィルムを使用する場合、前記フィルムの押し出し方向に配向傾向があるため、配向による異方性を緩和するために、シーラント層316にエラストマーを配合してもよい。これにより、外装材301を冷間成型して凹部を形成する際にシーラント層316が白化することを抑制しやすくなる。

【0195】

シーラント層316に配合するエラストマーとしては、第2接着層315に配合するエラストマーとして挙げた材料と同じ材料が使用でき、好ましい形態も同じである。

シーラント層316が積層フィルムである場合は、そのいずれかの層のみにエラストマーを配合してもよく、全ての層に配合してもよい。例えば、シーラント層316がランダムポリプロピレン/ブロックポリプロピレン/ランダムポリプロピレンの3層構成の場合、エラストマーは、ブロックポリプロピレンの層のみに配合してもよく、ランダムポリプロピレンの層のみに配合してもよく、ランダムポリプロピレンの層とブロックポリプロピレンの層との両方に配合してもよい。

40

【0196】

また、シーラント層316には、滑り性を付与する目的で滑剤を配合してもよい。これ

50

により、外装材 3 0 1 に冷間成型によって凹部を形成する際、外装材 3 0 1 において延伸率の高い凹部の辺や角となる部分が必要以上に延伸されることが抑制されやすくなる。そのため、金属箔層 3 1 3 と第 2 接着層 3 1 5 間が剥離したり、シーラント層 3 1 6 と第 2 接着層 3 1 5 とにおいてクラックによる破断や白化が生じたりすることを抑制するのが容易になる。

【 0 1 9 7 】

シーラント層 3 1 6 に滑剤を配合する場合、シーラント層 3 1 6 (1 0 0 質量%) 中の滑剤の配合量は、0 . 0 0 1 質量% ~ 0 . 5 質量% が好ましい。滑剤の配合量が 0 . 0 0 1 質量% 以上である場合は、冷間成型時にシーラント層 3 1 6 が白化することを抑制する効果が得られやすい。滑剤の配合量が 0 . 5 質量% 以下である場合は、外装材 3 0 1 表面の、その他の層とのラミネート面に滑剤がブリードして密着強度が低下することを抑制しやすい。

10

【 0 1 9 8 】

(製造方法)

以下、外装材 3 0 1 の製造方法について説明する。ただし、外装材 3 0 1 の製造方法は以下に記載する方法には限定されない。

外装材 3 0 1 の製造方法としては、例えば、下記工程 (I) ~ (IV) を有する方法が挙げられる。

(I) 金属箔層 3 1 3 上に、腐食防止処理層 3 1 4 を形成する工程。

(II) 金属箔層 3 1 3 における腐食防止処理層 3 1 4 を形成した面とは、反対の面に、第 1 接着層 3 1 2 を介して基材層 3 1 1 を貼り合わせる工程。

20

(III) 金属箔層 3 1 3 の腐食防止処理層 3 1 4 側に、第 2 接着層 3 1 5 を介してシーラント層 3 1 6 を貼り合わせる工程。

(IV) 基材層 3 1 1 上に基材保護層 3 1 7 を積層する工程。

【 0 1 9 9 】

工程 (I) :

金属箔層 3 1 3 の一方の面に、腐食防止処理剤を塗布し、乾燥、硬化、焼付けを行って腐食防止処理層 3 1 4 を形成する。腐食防止処理剤としては、例えば、塗布型クロメート処理用の腐食防止処理剤等が挙げられる。

腐食防止処理剤の塗布方法は特に限定されず、例えば、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、リバースロールコート、ダイコート、バーコート、キスコート、コンマコート等が挙げられる。

30

なお、金属箔層 3 1 3 には、未処理の金属箔を使用してもよく、ウェットタイプ又はドライタイプにて脱脂処理を施した金属箔を使用してもよい。

【 0 2 0 0 】

工程 (II) :

金属箔層 3 1 3 における腐食防止処理層 3 1 4 が形成された面と、この形成面とは反対側の面に、第 1 接着層 3 1 2 を形成する接着剤、顔料及びフィラーからなる群から選ばれる 1 種以上を含む接着性組成物を用いて基材層 3 1 1 を貼り合わせる。

貼り合わせる方法としては、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネーション等の手法が挙げられる。

40

工程 (II) では、接着性の促進のため、室温 ~ 1 0 0 の範囲でエージング (養生) 処理を行ってもよい。

【 0 2 0 1 】

工程 (III) :

基材層 3 1 1、第 1 接着層 3 1 2、金属箔層 3 1 3 及び腐食防止処理層 3 1 4 がこの順に積層された積層体の腐食防止処理層 3 1 4 側に、第 2 接着層 3 1 5 を介してシーラント層 3 1 6 を貼り合わせる。

ドライラミネート構成の場合は、前述の接着剤を使用し、前記積層体の腐食防止処理層 3 1 4 側に、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネー

50

ション等の手法でシーラント層 3 1 6 を貼り合わせる。

【 0 2 0 2 】

熱ラミネート構成の場合は、例えば、以下のドライプロセスとウェットプロセスが挙げられる。ドライプロセスの場合は、前記積層体の腐食防止処理層 3 1 4 上に接着樹脂を押し出すラミネートし、さらにインフレーション法又はキャスト法により得られるシーラント層 3 1 6 を形成するフィルムを積層する。その後は、腐食防止処理層 3 1 4 と第 2 接着層 3 1 5 との密着性を向上させる目的で、熱処理（エージング処理、熱ラミネーション等。）を施してもよい。また、インフレーション法又はキャスト法にて、第 2 接着層 3 1 5 とシーラント層 3 1 6 が積層された多層フィルムを作成し、前記多層フィルムを前記積層体上に熱ラミネーションにより積層することで、第 2 接着層 3 1 5 を介してシーラント層 3 1 6 を積層してもよい。

10

【 0 2 0 3 】

ウェットプロセスの場合は、酸変性ポリオレフィン系樹脂等の接着樹脂のディスパージョンタイプの接着樹脂液を前記積層体の腐食防止処理層 3 1 4 上に塗工し、接着樹脂の融点以上の温度で溶媒を揮発させ、接着樹脂を溶融軟化させて焼き付けを行った後、シーラント層 3 1 6 を熱ラミネーション等の熱処理により積層する。

【 0 2 0 4 】

工程（IV）：

基材層 3 1 1 の外側の面に、基材保護層 3 1 7 を積層する。基材保護層 3 1 7 を積層する方法としては、例えば、基材保護層 3 1 7 を形成するウレタン樹脂のディスパージョンタイプの塗工液を調製し、ディッピング、スプレー法等の各種塗工方法で塗工した後、加熱して溶媒を揮発させ、焼き付けを行う方法が挙げられる。また、基材保護層 3 1 7 は、前記ウレタン樹脂を溶融させて押し出す押し出し成型等で形成することもできる。また、基材保護層 3 1 7 の外表面には、マット処理等の加工を施してもよい。

20

【 0 2 0 5 】

以上説明した工程（I）～（IV）により、外装材 3 0 1 が得られる。

なお、外装材 3 0 1 の製造方法は、前記工程（I）～（IV）を順次実施する方法には限定されない。例えば、工程（II）を行ってから工程（I）を行ってもよい。また、工程（IV）を行った後に工程（II）を行ってもよい。また、腐食防止処理層 3 1 4 の形成と、シーラント層 3 1 6 を積層する押し出しラミネーションをインラインで連続的に行ってもよい。また、金属箔層の両面に腐食防止処理層を設けてもよい。

30

【 0 2 0 6 】

以上説明した本発明の第四実施形態の外装材は、基材層の外側の面に基材保護層が積層されていることで、優れた電解液耐性を有している。そのため、外装材の基材層側の表面に電解液が付着しても、基材層、及び金属箔層の基材層側が変質することを抑制できる。本発明の外装材における基材保護層は、前述した従来の外装材におけるマットニス層と異なり、特定のポリオールと硬化剤で形成されたウレタン樹脂により形成されており、これにより優れた電解液耐性が得られると考えられる。このような特定の構成を有するウレタン樹脂により前記効果が得られる原因については、必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。ポリオールとして、主鎖の末端のみに水酸基があるポリエーテルポリオールではなく、少なくとも末端以外に水酸基が配置されているポリエステルポリオール（a 1）、アクリルポリオール（a 2）を使用することで、架橋点が増え、電解液耐性が向上していると考えられる。特にアクリルポリオール（a 2）は、主鎖に対して無秩序に水酸基を有する基が側鎖として配置されるため、架橋点が増え、電解液耐性が向上すると考えられる。

40

また、本発明の第四実施形態の外装材は、第 1 接着層に弾性率を調整するための顔料やフィラーを含有させていることで、深絞りや延伸後の高温耐性や湿度耐性、電解液耐性といった信頼性を向上させることが可能となる。

また、基材層 3 1 1 や金属箔層 3 1 3 と異なる顔料やフィラーを選べば、製造時の接着剤の塗り抜け、フィッシュアイ等の塗布欠陥が生じて、前記塗布欠陥を色の違いで判別

50

することで容易に検出することができる。

さらに、本発明の外装材は、基材保護層を形成するウレタン樹脂(A)のガラス転移温度T_gを0~60 とすることで、優れた耐傷性も得られる。

【0207】

なお、本発明の第四実施形態の外装材は、前記外装材301には限定されない。例えば、金属箔層の両面に腐食防止処理層が形成されていてもよい。金属箔層の基材層側(金属箔層と基材層側とが接触する面)にも腐食防止処理層が形成されていれば、金属箔層の基材層側が電解液で腐食されることを抑制することがさらに容易になる。

【0208】

以下、本発明の第五実施形態の蓄電デバイス用外装材の一例を示して詳細に説明する。

本第五実施形態の蓄電デバイス用外装材401(以下、単に「外装材401」という。)は、図1に示すように、基材層411の第1の面に、順次積層された、第1接着層412、金属箔層413、腐食防止処理層414、第2接着層415及びシーラント層416を備え、基材層411の第2の面に基材保護層417が積層された積層体である。外装材401は、蓄電デバイス用外装材として用いる際には、基材保護層417が最外層、シーラント層416が最内層となるように使用される。外装材401は、基材層411の外側(第2の面側)に基材保護層417が積層されていることを特徴とする外装材である。

【0209】

(基材保護層417)

基材保護層417は、基材層411の外側の面(第2の面)に積層される層であり、水酸基を有する基を側鎖に有するポリエステルポリオール及びアクリルポリオールからなる群から選ばれる少なくとも1種(以下、これらをまとめて「ポリオール」ということがある。)と、脂肪族系イソシアネート硬化剤で形成される。基材保護層417により、基材層411が電解液によって劣化することが抑制される。

【0210】

水酸基を有する基を側鎖に有するポリエステルポリオール(以下、「ポリエステルポリオール(a1)」という。)は、繰り返し単位の末端の水酸基に加えて、側鎖にも水酸基を有するポリエステルポリオールである。

ポリエステルポリオール(a1)としては、例えば、二塩基酸の1種以上と、水酸基を3つ以上有する化合物の1種以上を反応させることで得られるポリエステルポリオールが挙げられる。水酸基を3つ以上有する化合物の水酸基のうちの未反応の部位が、ポリエステルポリオール(a1)の側鎖の水酸基となる。

二塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸等の脂肪族系二塩基酸；イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系二塩基酸等が挙げられる。

水酸基を3つ以上有する化合物としては、例えば、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0211】

また、ポリエステルポリオール(a1)は、前記二塩基酸及び水酸基を3つ以上有する化合物に加えて、必要に応じてジオールを反応させたものであってもよい。

ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール等の脂肪族系ジオール；シクロヘキサジオール、水添キシリレングリコール等の脂環式系ジオール；キシリレングリコール等の芳香族系ジオール等が挙げられる。

【0212】

また、前記ポリエステルポリオールの両末端の水酸基に、2官能以上のイソシアネート化合物の1種以上を反応させて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールを用いてもよい。

2官能以上のイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-もしくは2,6-トリ

10

20

30

40

50

レンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 2, 4-もしくは2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネート等が挙げられる。また、これらイソシアネート化合物のアダクト体、ビューレット体、イソシアヌレート体を用いて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールでもよい。

【0213】

水酸基を有する基を側鎖に有するアクリルポリオール（以下、「アクリルポリオール（a2）」という。）は、繰り返し単位の末端の水酸基に加えて、側鎖にも水酸基を有するアクリルポリオールである。

アクリルポリオール（a2）としては、例えば、少なくとも水酸基含有アクリルモノマーと（メタ）アクリル酸とを共重合して得られる、（メタ）アクリル酸に由来する繰り返し単位を主成分とする共重合体が挙げられる。

水酸基含有アクリルモノマーとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

水酸基含有アクリルモノマー及び（メタ）アクリル酸と共重合する成分としては、アルキル（メタ）アクリレート系モノマー（アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。）；（メタ）アクリルアミド、N-アルキル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジアルキル（メタ）アクリルアミド（アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。）；N-アルコキシ（メタ）アクリルアミド、N, N-ジアルコキシ（メタ）アクリルアミド（アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等が挙げられる。）；N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-フェニル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジールエーテル等のグリシジル基含有モノマー；（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のシラン含有モノマー；（メタ）アクリロキシプロピルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマーが挙げられる。

【0214】

ポリオールとしては、電解液耐性により優れることから、アクリルポリオール（a2）が好ましい。

ポリオールは、求められる機能や性能に応じて使用でき、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらポリオールと、脂肪族系イソシアネート硬化剤を使用することで、ポリウレタン樹脂により形成される基材保護層417が得られる。

【0215】

脂肪族系イソシアネート硬化剤は、芳香環を有しない2官能以上のイソシアネート化合物である。芳香環を有しないことにより紫外線によるベンゼン環のキノイド化が起きず、黄変を抑制できることから、最外層に適している。脂肪族系イソシアネート硬化剤としては、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 2, 4-もしくは2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネート等が挙げられる。また、これらイソシアネート化合物のアダクト体、ビューレット体、イソシアヌレート体を用いてもよい。

脂肪族系イソシアネート硬化剤としては、電解液耐性が向上することから、1, 6-ヘ

キサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましい。水酸基との反応性はイソホロンジイソシアネートよりも1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの方が高いため、量産適性を踏まえると、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートが特に好ましい。

【0216】

前記ポリオールが有する水酸基に対する脂肪族系イソシアネート硬化剤が有するイソシアネート基のモル比(NCO/OH)は、0.5~50が好ましく、1~20がより好ましい。前記モル比(NCO/OH)が下限値(0.5)以上の場合、耐傷性、電解液耐性が向上する。前記モル比(NCO/OH)が上限値(50)以下の場合、基材との接着性を確保しやすい。

着色成分がイソシアネート基と結合する官能基を有する場合は、主剤の水酸基と着色成分の前記官能基が硬化剤のイソシアネート基と競争的に反応するので、硬化剤のイソシアネート基の量を多くすることが好ましい。

【0217】

基材保護層417の厚さは、1~10 μm が好ましく、1~5 μm がより好ましい。基材保護層417の厚さが下限値(1 μm)以上の場合、優れた電解液耐性が得られやすい。基材保護層417の厚さが上限値(10 μm)以下の場合、基材を薄型化しやすく延伸性能が得られやすい。

【0218】

また、基材保護層417は、外装材401における基材保護層417を除く積層部分(以下、「積層部分A」という。)の基材層411側の色と異なる色に着色されている。すなわち、積層部分Aを基材層411側から見たときの色と異なる色に着色される。例えば、基材層411、第1接着層412が無色透明の場合、積層部分Aの基材層411側の色は金属箔層413の色であり、基材保護層417は金属箔層413の色と異なる色に着色される。また、基材層411及び第1接着層412が透明で着色されている場合、基材層411及び第1接着層412の色を含めた、積層部分Aを基材層411側から見た色と異なる色に着色される。

なお、積層部分Aの基材層411側の色と異なる色とは、積層部分Aの基材層411側の色との違いを光学的手法で判別可能な色を意味する。光学的手法としては、例えば、分光光度計を用いる方法や、レーザーやCCDを用いて撮像された画像を処理することにより濃淡の差により検出する方法等が挙げられる。

また、本発明において透明とは、可視光線透過率、すなわち可視光領域(380~700nm)の全ての光量に対する透過光の割合が10%以上であることを意味する。

【0219】

このように基材保護層417が着色されていることで、外装材401の製造において、基材保護層417を形成する際に、欠陥を検出することが容易となる(欠陥検出性が向上する)。つまり、基材保護層417が積層部分Aの基材層411側の色と異なる色に着色されていることで、基材保護層417を形成する際に塗り抜け、フィッシュアイ等の欠陥が生じた場合、基材保護層417の欠陥部分のみで、積層部分Aの基材層411側の色が露出する。そのため、基材保護層417における欠陥部分とそれ以外の部分の色の違いを光学的手法等で判別することができ、それにより欠陥を容易に検出することができる。よって、製品に、基材保護層417を形成する際に塗りの塗り抜け、フィッシュアイ等の欠陥を有するものが混入することを避けることができ、得られる外装材401の品質が向上する。

【0220】

基材保護層417を着色する着色成分の種類は、基材保護層417の電解液耐性を損なわない範囲で、積層部分Aの基材層411側の色と異なる色に着色できるもの場合は特に限定されない。着色成分としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ジオキサジン系、インジゴチオインジゴ系、ペリノン-ペリレン系、イソインドレニン系等の有機顔料、カーボンブラック系、酸化チタン系、カドミウム

10

20

30

40

50

系、鉛系、酸化フローム系等の無機顔料、マイカ（雲母）の微粉末、魚鱗箔等が挙げられる。

着色成分としては、基材保護層 4 1 7 における前記ポリオール及び硬化剤で形成されるウレタン樹脂との密着性から、前記硬化剤のイソシアネート基と結合する官能基を有する着色成分を用いることが好ましい。

【0221】

有機顔料の具体例としては、例えば、目的の色に応じて以下の顔料が使用できる。

黄色：イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、アントラキノン（フラバトロン）、アゾメチン、キサンテン等。

橙色：ジケトピロロピロール、ペリレン、アントラキノン、ペリノン、キナクリドン等

10

赤色：アントラキノン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、ペリレン、インジゴイド等。

紫色：オキサジン（ジオキサジン）、キナクリドン、ペリレン、インジゴイド、アントラキノン、キサンテン、ベンツイミダゾロン、ピオランスロン等。

青色：フタロシアニン、アントラキノン、インジゴイド等。

緑色：フタロシアニン、ペリレン、アゾメチン等。

【0222】

無機顔料の具体例としては、例えば、目的の色に応じて以下の顔料が使用できる。

白色：亜鉛華、鉛白、リトボン、二酸化チタン、沈降性硫酸バリウム、バライト粉等。

20

赤色：鉛丹、酸化鉄赤等。

黄色：黄鉛、亜鉛黄（亜鉛黄 1 種、亜鉛黄 2 種）等。

青色：ウルトラマリン青、プロシア青（フェロシアン化鉄カリウム）等。

黒色：カーボンブラック等。

【0223】

基材保護層 4 1 7 に含まれる着色成分は、1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。基材保護層 4 1 7 の色は、積層部分 A の基材層 4 1 1 側の色に応じて適宜選択すればよい。

【0224】

基材保護層 4 1 7（100 質量%）中の着色成分の含有量は、欠陥検出を容易にするためには（優れた欠陥検出性を得るためには）、0.01 質量%以上であり、0.5 質量%以上が好ましい。また、前記着色成分の含有量は、優れた電解液耐性が得られることから、80 質量%以下であり、50 質量%以下が好ましい。

30

【0225】

基材保護層 4 1 7 の外表面は、マット処理が施されていることが好ましい。これにより、基材保護層 4 1 7 表面のすべり性が向上し、冷間成型において外装材 4 0 1 が過度に金型に密着することが抑制されやすくなるので、成型性が向上する。また、つや消し効果も得られる。

【0226】

基材保護層 4 1 7 には、難燃剤、滑剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤等の添加剤を配合してもよい。

40

滑剤としては、例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド等の脂肪酸アミドが挙げられる。アンチブロッキング剤としては、シリカ等の各種フィラー系のアンチブロッキング剤が好ましい。

これら添加剤は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0227】

（基材層 4 1 1）

基材層 4 1 1 は、蓄電デバイスを製造する際のシール工程における耐熱性を付与し、成型加工や流通の際に起こりうるピンホールの発生を抑制する役割を果たす。特に大型用途

50

のリチウムイオン電池の外装材の場合等は、耐擦傷性、耐薬品性、絶縁性等も付与できる。

基材層 4 1 1 は、絶縁性を有する樹脂により形成された樹脂フィルムが好ましい。前記樹脂フィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリプロピレンフィルム等の延伸又は未延伸フィルム等が挙げられる。基材層 4 1 1 は、これらの樹脂フィルムの単層フィルムであってもよく、これらの樹脂フィルムを 2 種以上使用した積層フィルムであってもよい。

基材層 4 1 1 としては、前記したものなかでも、成型性に優れることから、ポリアミドフィルムが好ましい。ポリアミドフィルムを形成するポリアミド樹脂としては、ナイロン 6、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2、ナイロン 6 6、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6 1 2 等

10

が挙げられる。また、基材保護層 4 1 7 との密着性を高め、電解液耐性を向上させることから、基材層 4 1 1 にはコロナ処理を行うことが好ましい。

【0228】

基材層 4 1 1 の厚さは、6 ~ 40 μm が好ましく、10 ~ 30 μm がより好ましい。基材層 4 1 1 の厚さが下限値 (6 μm) 以上の場合は、耐ピンホール性、絶縁性が向上する。基材層 4 1 1 の厚さが上限値 (40 μm) 以下の場合は、成型性が向上する。

【0229】

(第 1 接着層 4 1 2)

第 1 接着層 4 1 2 は、基材層 4 1 1 と金属箔層 4 1 3 間に形成される。第 1 接着層 4 1 2 は、基材層 4 1 1 と金属箔層 4 1 3 を強固に接着するのに必要な密着力を有するだけでなく、冷間成型する際には基材層 4 1 1 によって金属箔層 4 1 3 が破断されることを保護するための追随性等も求められる。

20

第 1 接着層 4 1 2 としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール等のポリオールを主剤とし、芳香族系や脂肪族系のイソシアネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタン系接着剤等が挙げられる。前記主剤における水酸基に対する硬化剤のイソシアネート基のモル比 (NCO/OH) は、1 ~ 10 が好ましく、2 ~ 5 がより好ましい。

【0230】

第 1 接着層 4 1 2 の厚さは、所望の接着強度、追随性、加工性等を得るために、1 ~ 10 μm が好ましく、2 ~ 6 μm がより好ましい。

30

【0231】

(金属箔層 4 1 3)

金属箔層 4 1 3 としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の各種金属箔を使用することができ、防湿性、延展性等の加工性、コストの面から、アルミニウム箔が好ましい。

アルミニウム箔としては、例えば、公知の軟質アルミニウム箔が使用でき、所望の耐ピンホール性、及び成型時の延展性を得るために、鉄を含むアルミニウム箔が好ましい。アルミニウム箔 (100 質量%) 中の鉄の含有量は、0.1 ~ 9.0 質量% が好ましく、0.5 ~ 2.0 質量% がより好ましい。鉄の含有量が下限値 (0.1 質量%) 以上の場合は耐ピンホール性、延展性が向上する。鉄の含有量が上限値 (9.0 質量%) 以下の場合は、柔軟性が向上する。

40

また、アルミニウム箔としては、所望の成型時の延展性を付与するためには、焼鈍処理を施した軟質アルミニウム箔がさらに好ましい。

【0232】

金属箔層 4 1 3 の厚さは、所望のバリア性、耐ピンホール性、加工性を得るためには、9 ~ 200 μm が好ましく、15 ~ 150 μm がより好ましい。

特に好ましい金属箔層 4 1 3 は、厚さ 15 ~ 150 μm の焼鈍処理した軟質アルミニウム箔である。具体的には、JIS 規格で 8021 材、8079 材が好ましい。

【0233】

金属箔層 4 1 3 に使用するアルミニウム箔は、所望の耐電解液性を得るために、脱脂処

50

理が施されていることが好ましい。また、製造工程を簡便にするためには、表面がエッチングされていないアルミニウム箔が好ましい。

脱脂処理としては、大きく区分するとウェットタイプとドライタイプに分けられ、製造工程を簡便にするためには、ドライタイプが好ましい。

ドライタイプの脱脂処理としては、例えば、アルミニウム箔を焼鈍処理する工程において、その処理時間を長くすることで脱脂処理を行う方法が挙げられる。アルミニウム箔を軟質化するために施される焼鈍処理の際に、同時に行われる脱脂処理程度でも十分な耐電解液性が得られる。また、前記脱脂処理の他にも、フレーム処理、コロナ処理等が挙げられる。さらに、特定波長の紫外線を照射して発生する活性酸素により、汚染物質を酸化分解及び除去する脱脂処理を採用してもよい。

10

【0234】

ウェットタイプの脱脂処理としては、例えば、酸脱脂やアルカリ脱脂等が挙げられる。酸脱脂に使用する酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸等の無機酸が挙げられる。これらの酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アルカリ脱脂に使用するアルカリとしては、例えば、エッチング効果が高い水酸化ナトリウム等が挙げられる。また、弱アルカリ系や界面活性剤を配合した材料が挙げられる。

ウェットタイプの脱脂処理は、浸漬法やスプレー法で行われる。

【0235】

(腐食防止処理層414)

腐食防止処理層414は、金属箔層413と第2接着層415を強固に密着させると共に、金属箔層413を、電解液や、電解液から発生するフッ酸から保護する役割を果たす。

20

腐食防止処理層414は、例えば、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいはこれら処理の組み合わせにより形成できる。

熱水変成処理としては、例えば、トリエタノールアミンを添加した沸騰水中にアルミニウム箔を浸漬処理することで得られるベーマイト処理が挙げられる。陽極酸化処理としては、例えば、アルマイト処理が挙げられる。化成処理としては、例えば、クロメート処理、ジルコニウム処理、チタニウム処理、バナジウム処理、モリブデン処理、リン酸カルシウム処理、水酸化ストロンチウム処理、セリウム処理、ルテニウム処理、あるいはこれらの混合層からなる各種化成処理が挙げられる。また、これらの化成処理は湿式型に限らず、これらの処理剤を樹脂成分と混合した塗布型タイプも適用できる。

30

以上、これらの腐食防止処理の中でも、その硬化を最大限にするとともに廃液処理の観点からも塗布型クロメート処理が好ましい。

【0236】

また、上述した化成処理以外にも、純粋なコーティング手法のみで腐食防止処理層414を形成することもできる。このような方法としては、アルミニウムの腐食防止効果(インヒビター効果)を有し、かつ、環境側面的にも好適な材料として、平均粒径100nm以下の酸化セリウムのような希土類元素系酸化物のゾルを用いる方法が挙げられる。前記方法を用いることで、一般的なコーティング方法でもアルミニウム箔等の金属箔腐食防止効果を付与することが可能である。

40

【0237】

(第2接着層415)

第2接着層415は、腐食防止処理層414とシーラント層416を接着する層である。外装材401は、第2接着層415の種類によって、熱ラミネート構成とドライラミネート構成の2種類に大別される。

ドライラミネート構成の場合、第2接着層415を形成する成分は第1接着層412で挙げた接着剤と同じ接着剤を使用できる。この場合、電解液による膨潤やフッ酸による加水分解を抑制するため、使用する接着剤は、加水分解し難い骨格の主剤を使用する、架橋密度を向上させる、等の組成設計を行う必要がある。

【0238】

50

例えば、架橋密度を向上させる手法としては、ダイマー脂肪酸、ダイマー脂肪酸のエステルもしくは水素添加物、ダイマー脂肪酸の還元グリコール、ダイマー脂肪酸のエステルもしくは水素添加物の還元グリコールを使用する方法が挙げられる。ダイマー脂肪酸とは、各種不飽和脂肪酸を二量化させた酸であり、その構造としては、非環型、単環型、多環型、芳香環型が挙げられる。第2接着層415を形成する接着剤として使用するポリエステルポリオール原料である多塩基酸は、特に限定されない。また、ダイマー脂肪酸の出発物質である脂肪酸も特に限定されない。また、このようなダイマー脂肪酸を必須成分として、通常のポリエステルポリオールで用いられるような二塩基酸を導入しても構わない。

前記主剤に対する硬化剤としては、ポリエステルポリオールの鎖伸長剤としても使用できるイソシアネート化合物を用いることが可能である。これにより、接着剤塗膜の架橋密度が高まり、溶解性や膨潤性の向上につながるとともに、ウレタン基濃度が高まることで基材密着性の向上も期待される。

【0239】

熱ラミネート構成の場合、第2接着層415を形成する成分としては、ポリオレフィン系樹脂を酸でグラフト変性させた酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましい。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度、高密度のポリエチレン；エチレン-オレフィン共重合体；ホモ、ブロック、又はランダムポリプロピレン；プロピレン-オレフィン共重合体等が挙げられる。前記ポリオレフィン系樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。グラフト変性する酸としては、カルボン酸、エポキシ化合物、酸無水物等が挙げられ、無水マレイン酸が好ましい。

第2接着層415を構成する成分としては、電解液が浸透してきてもシーラント層416と金属箔層413の密着力を維持するためには、ポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸でグラフト変性させた、無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましく、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが特に好ましい。

【0240】

第2接着層415を押出成型により形成する場合、押出成型時に発生する応力等により接着樹脂がMD方向（機械方向）に配向しやすい。この場合、第2接着層415の異方性を緩和するために、第2接着層415にエラストマーを配合してもよい。

第2接着層415に配合するエラストマーとしては、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマーが挙げられる。配合するエラストマーの平均粒径は、エラストマーと接着樹脂との相溶性を向上させ、また第2接着層415の異方性を緩和する効果が向上させるためには、200nm以下が好ましい。なお、前記平均粒径は、電子顕微鏡により、エラストマー組成物の断面を拡大した写真を撮影し、画像解析により、分散した架橋ゴム成分の平均粒径を測定することで測定される。

これらエラストマーは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0241】

第2接着層415に前記エラストマーを配合する場合、第2接着層415（100質量%）中の前記エラストマーの配合量は、1～25質量%が好ましく、10～20質量%がより好ましい。エラストマーの配合量が下限値（1質量%）以上の場合、エラストマーと接着樹脂との相溶性が向上し、また第2接着層415の異方性を緩和する効果が向上する。エラストマーの配合量が上限値（25質量%）以下の場合、第2接着層415が電解液によって膨潤することを抑制しやすい。

【0242】

第2接着層415は、前記接着樹脂を有機溶媒に分散させたディスパージョンタイプの接着樹脂液を用いて形成したものであってもよい。

第2接着層415の厚さは、1～40μmが好ましく、5～20μmがより好ましい。

【0243】

（シーラント層416）

シーラント層416は、外装材401の内層であり、電池組み立て時に熱溶着される層

10

20

30

40

50

である。つまり、シーラント層 4 1 6 は、熱溶着性のフィルムからなる層である。

シーラント層 4 1 6 を構成するフィルムの成分としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸等でグラフト変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。なかでも、水蒸気バリア性を向上させ、ヒートシールによって過度に潰れることがなく、電池形態を形成しやすいシーラント層を得るためには、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、ポリプロピレンが特に好ましい。ポリプロピレンとしては、第 2 接着層 4 1 5 において例示したポリプロピレンが挙げられる。

シーラント層 4 1 6 は、前記した各種樹脂が混合されたフィルムにより形成してもよい。

シーラント層 4 1 6 は、単層フィルムであってもよく、多層フィルムであってもよい。

10

【0244】

シーラント層 4 1 6 は、押出成型により形成したフィルムを使用する場合、前記フィルムの押出し方向に配向傾向があるため、配向による異方性を緩和するために、シーラント層 4 1 6 にエラストマーを配合してもよい。これにより、外装材 4 0 1 を冷間成型して凹部を形成する際にシーラント層 4 1 6 が白化することを抑制しやすくなる。

【0245】

シーラント層 4 1 6 に配合するエラストマーとしては、第 2 接着層 4 1 5 に配合するエラストマーとして挙げた材料と同じ材料が使用でき、好ましい形態も同じである。

シーラント層 4 1 6 が積層フィルムである場合は、そのいずれかの層のみにエラストマーを配合してもよく、全ての層に配合してもよい。例えば、シーラント層 4 1 6 がランダムポリプロピレン/ブロックポリプロピレン/ランダムポリプロピレンの 3 層構成の場合、エラストマーは、ブロックポリプロピレンの層のみに配合してもよく、ランダムポリプロピレンの層のみに配合してもよく、ランダムポリプロピレンの層とブロックポリプロピレンの層の両方に配合してもよい。

20

【0246】

また、シーラント層 4 1 6 には、滑り性を付与する目的で滑剤を配合してもよい。これにより、外装材 4 0 1 に冷間成型によって凹部を形成する際、外装材 4 0 1 において延伸率の高い凹部の辺や角となる部分が必要以上に延伸されることを防止しやすくなる。そのため、金属箔層 4 1 3 と第 2 接着層 4 1 5 間が剥離したり、シーラント層 4 1 6 と第 2 接着層 4 1 5 においてクラックによる破断や白化が生じたりすることを抑制するのが容易になる。

30

【0247】

シーラント層 4 1 6 に滑剤を配合する場合、シーラント層 4 1 6 (100 質量%) 中の滑剤の配合量は、0.001 質量% ~ 0.5 質量% が好ましい。滑剤の配合量が 0.001 質量% 以上の場合、冷間成型時にシーラント層 4 1 6 が白化することを抑制する効果が得られやすい。滑剤の配合量が 0.5 質量% 以下の場合、外装材 4 0 1 表面以外の他の層とのラミネート面に滑剤がブリードして密着強度が低下することを抑制しやすい。

【0248】

(製造方法)

以下、外装材 4 0 1 の製造方法について説明する。ただし、外装材 4 0 1 の製造方法は以下に記載する方法には限定されない。

40

外装材 4 0 1 の製造方法としては、例えば、下記工程 (I) ~ (IV) を有する方法が挙げられる。

(I) 金属箔層 4 1 3 上に、腐食防止処理層 4 1 4 を形成する工程。

(II) 金属箔層 4 1 3 における腐食防止処理層 4 1 4 を形成した面とは、反対の面に、第 1 接着層 4 1 2 を介して基材層 4 1 1 を貼り合わせる工程。

(III) 金属箔層 4 1 3 の腐食防止処理層 4 1 4 側に、第 2 接着層 4 1 5 を介してシーラント層 4 1 6 を貼り合わせる工程。

(IV) 基材層 4 1 1 上に基材保護層 4 1 7 を積層する工程。

【0249】

50

工程（Ⅰ）：

金属箔層 4 1 3 の一方の面に、腐食防止処理剤を塗布し、乾燥、硬化、焼付けを行って腐食防止処理層 4 1 4 を形成する。腐食防止処理剤としては、例えば、塗布型クロメート処理用の腐食防止処理剤等が挙げられる。

腐食防止処理剤の塗布方法は特に限定されず、例えば、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、リバースロールコート、ダイコート、バーコート、キスコート、コンマコート等が挙げられる。

なお、金属箔層 4 1 3 には、未処理の金属箔を使用してもよく、ウェットタイプ又はドライタイプにて脱脂処理を施した金属箔を使用してもよい。

【 0 2 5 0 】

工程（Ⅱ）：

金属箔層 4 1 3 における腐食防止処理層 4 1 4 を形成した面とは、反対の面に、第 1 接着層 4 1 2 を形成する接着剤を用いて基材層 4 1 1 を貼り合わせる。

貼り合わせる方法としては、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネーション等の手法が挙げられる。

工程（Ⅱ）では、接着性の促進のため、室温～100 の範囲でエージング（養生）処理を行ってもよい。

【 0 2 5 1 】

工程（Ⅲ）：

基材層 4 1 1、第 1 接着層 4 1 2、金属箔層 4 1 3 及び腐食防止処理層 4 1 4 がこの順に積層された積層体の腐食防止処理層 4 1 4 側に、第 2 接着層 4 1 5 を介してシーラント層 4 1 6 を貼り合わせる。

ドライラミネート構成の場合は、前述の接着剤を使用し、前記積層体の腐食防止処理層 4 1 4 側に、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネーション等の手法でシーラント層 4 1 6 を貼り合わせる。

【 0 2 5 2 】

熱ラミネート構成の場合は、例えば、以下のドライプロセスとウェットプロセスが挙げられる。ドライプロセスの場合は、前記積層体の腐食防止処理層 4 1 4 上に接着樹脂を押し出すラミネートし、さらにインフレーション法又はキャスト法により得られるシーラント層 4 1 6 を形成するフィルムを積層する。その後は、腐食防止処理層 4 1 4 と第 2 接着層 4 1 5 との密着性を向上させる目的で、熱処理（エージング処理、熱ラミネーション等。）を施してもよい。また、インフレーション法又はキャスト法にて、第 2 接着層 4 1 5 とシーラント層 4 1 6 が積層された多層フィルムを作成し、前記多層フィルムを前記積層体上に熱ラミネーションにより積層することで、第 2 接着層 4 1 5 を介してシーラント層 4 1 6 を積層してもよい。

【 0 2 5 3 】

ウェットプロセスの場合は、酸変性ポリオレフィン系樹脂等の接着樹脂のディスパージョンタイプの接着樹脂液を前記積層体の腐食防止処理層 4 1 4 上に塗工し、接着樹脂の融点以上の温度で溶媒を揮発させ、接着樹脂を溶融軟化させて焼き付けを行った後、シーラント層 4 1 6 を熱ラミネーション等の熱処理により積層する。

【 0 2 5 4 】

工程（Ⅳ）：

基材層 4 1 1 の外側の面に、基材保護層 4 1 7 を積層する。基材保護層 4 1 7 を積層する方法としては、例えば、基材保護層 4 1 7 を形成するウレタン樹脂、及び着色成分を含有するディスパージョンタイプの塗工液を調製し、ディッピング、スプレー法等の各種塗工方法で塗工した後、加熱して溶媒を揮発させ、焼き付けを行う方法が挙げられる。また、基材保護層 4 1 7 は、前記ウレタン樹脂及び着色成分を含有する樹脂組成物を溶融させて押し出す押し出し成型等で形成することもできる。また、基材保護層 4 1 7 を形成する際、撮像画像処理等の光学的手法で色の違いを判別することで、塗り抜け、フィッシュアイ等の欠陥を検出することが可能であるが、目視により簡易的に検出できることが好ましい。

10

20

30

40

50

また、基材保護層 4 1 7 の外表面には、マット処理等の加工を施してもよい。

【0255】

以上説明した工程 (I) ~ (IV) により、外装材 4 0 1 が得られる。

なお、外装材 4 0 1 の製造方法は、前記工程 (I) ~ (IV) を順次実施する方法には限定されない。例えば、工程 (II) を行ってから工程 (I) を行ってもよい。また、工程 (IV) を行った後に工程 (II) を行ってもよい。また、腐食防止処理層 4 1 4 の形成と、シーラント層 4 1 6 を積層する押出ラミネーションをインラインで連続的行ってもよい。

また、金属箔層の両面に腐食防止処理層を設けてもよい。

【0256】

以上説明した本発明の第五実施形態の外装材は、基材層の外側の面に基材保護層が積層されていることで、優れた電解液耐性を有している。そのため、外装材の基材層側の表面に電解液が付着しても、基材層、及び金属箔層の基材層側が変質することを抑制できる。

本発明の外装材における基材保護層は、前述した従来の外装材におけるマットニス層と異なり、特定のポリオールと硬化剤で形成されたウレタン樹脂により形成されており、これにより優れた電解液耐性が得られると考えられる。このような特定の構成を有するウレタン樹脂により前記効果が得られる原因については、必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。ポリオールとして、主鎖の末端のみに水酸基があるポリエーテルポリオールではなく、少なくとも末端以外に水酸基が配置されているポリエステルポリオール (a 1)、アクリルポリオール (a 2) を使用することで、架橋点が増え、電解液耐性が向上していると考えられる。特にアクリルポリオール (a 2) は、主鎖に対して無秩序に水酸基を有する基が側鎖として配置されるため、架橋点が増え、電解液耐性が向上すると考えられる。

また、本発明の第五実施形態の外装材は、基材保護層が、前記基材保護層を除く積層部分の基材層側の色と異なる色に着色されていることで (前記基材保護層を除く積層部分とは、異なる色に着色されていることで)、基材保護層を形成する際の塗り抜け、フィッシュアイ等の欠陥を色の違いを判別することで検出できるため、欠陥を検出することが容易となる (欠陥検出性が優れている)。そのため、製品に、基材保護層を形成する際における塗り抜け、フィッシュアイ等の欠陥を有するものが混入し難く、品質が向上する。

また、本発明の第五実施形態の外装材は、基材層の外側に基材保護層を設けているが、加工性の低下が抑制されており、十分な成型深さで深絞り成型できる。

【0257】

なお、本発明の第五実施形態の外装材は、前記外装材 4 0 1 には限定されない。例えば、金属箔層の両面に腐食防止処理層が形成されていてもよい。金属箔層の基材層側 (金属箔層と基材層とが接触する面) にも腐食防止処理層が形成されていれば、金属箔層の基材層側が電解液で腐食されることを抑制することがさらに容易になる。

【0258】

本発明の第一 ~ 第五実施形態の外装材により形成する蓄電デバイスとしては、例えば、パソコン、携帯電話等の携帯端末装置、ビデオカメラ、衛星、潜水艦、電気自動車、電動自転車等に用いられる蓄電デバイスが挙げられる。蓄電デバイスとしては、これらの用途に用いられるリチウムイオン電池が好ましい。

前記蓄電デバイスは、正極材、セパレータ、負極材、電解液、並びにリード及びタブシーラントからなるタブを有する蓄電デバイス用内容物を、前記タブの一部が外部に位置するように外装材で密封することで製造される。この蓄電デバイスは、本発明の外装材を有する以外は、公知の形態を採用できる。

【実施例】

【0259】

以下、本発明の第一実施形態を実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

< 使用材料 >

本実施例で使用した材料を以下に示す。

[基材層 1 1]

フィルム A - 1 : 顔料としてカーボンブラックを 1 5 質量 % 含有する厚さ 2 5 μm のナイロン 6 フィルム。

フィルム A - 2 : 顔料としてカーボンブラックを 5 0 質量 % 含有する厚さ 2 5 μm のナイロン 6 フィルム。

フィルム A - 3 : フィラーとしてシリカを 1 5 質量 % 含有する厚さ 2 5 μm のナイロン 6 フィルム。

フィルム A - 4 : フィラーとしてシリカを 5 0 質量 % 含有する厚さ 2 5 μm のナイロン 6 フィルム。

フィルム A - 5 : 厚さ 2 5 μm のナイロン 6 フィルム。

10

【 0 2 6 0 】

[第 1 接着層 1 2]

接着剤 B - 1 : ポリオールとしてアクリディック (D I C 社製)、イソシアネートとしてコロネート (日本ポリウレタン工業) (N C O / O H = 2) を使用した接着剤。

【 0 2 6 1 】

[金属箔層 1 3]

金属箔 C - 1 : 軟質アルミニウム箔 8 0 7 9 材 (厚さ 4 0 μm)。

【 0 2 6 2 】

[腐食防止処理層 1 4]

処理剤 D - 1 : 酸化セリウムと、前記酸化セリウム 1 0 0 質量部に対して 1 0 質量部のポリリン酸ナトリウムを、固形分濃度が 1 0 質量 % になるように蒸留水に加えて調製した処理剤 (酸化セリウムゾルを含む処理剤)。

20

【 0 2 6 3 】

[第 2 接着層 1 5]

接着樹脂 E - 1 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン。

【 0 2 6 4 】

[シーラント層 1 6]

フィルム F - 1 : 厚さ 4 0 μm の無延伸ポリプロピレンフィルム。

【 0 2 6 5 】

[蓄電デバイス用外装材の作成]

金属箔 C - 1 の一方の面 (第 1 の面) に処理剤 D - 1 を塗布、乾燥して、金属箔層 1 3 の一方の面 (第 1 の面) に腐食防止処理層 1 4 を形成した。次いで、金属箔層 1 3 における腐食防止処理層 1 4 の反対面 (第 2 の面) に、ドライラミネート法により、接着剤 B - 1 を用いてフィルム A - 1 ~ A - 5 を貼り合わせ、第 1 接着層 1 2 を介して基材層 1 1 を積層した。その後、6 0、6 日間のエージングを行った。次に、得られた積層体の腐食防止処理層 1 4 上に押出し装置にて接着樹脂 E - 1 を押出し、フィルム F - 1 を貼り合わせ、サンドイッチラミネーションすることで、第 2 接着層 1 5 を介してシーラント層 1 6 を貼り合わせた。その後、得られた積層体に対し、1 6 0、4 k g / c m²、2 m / 分の条件で加熱圧着して外装材を作成した。

30

【 0 2 6 6 】

[基材層表面の滑り性の評価]

各例で得られた外装材の基材層表面の動摩擦係数を J I S K - 7 1 2 5 に準拠して測定した。滑り性の評価は、以下の基準に従って行った。

「優」 : 動摩擦係数が 0 . 3 未満である。

「良」 : 動摩擦係数が 0 . 3 以上 0 . 4 未満である。

「不良」 : 動摩擦係数が 0 . 4 以上である。

40

【 0 2 6 7 】

[成型性の評価]

各例で得られた外装材から 1 5 0 m m × 1 9 0 m m のブランク状の試験片を切り出し、前記試験片について冷間成型を実施し、成型性を評価した。パンチとしては、形状が 1 0

50

0 mm × 150 mm、パンチコーナーRが1.5 mm、パンチ肩Rが0.75 mm、ダイ肩Rが0.75 mmの金型を使用した。成型性の評価は、以下の基準に従って行った。

「優」：前記試験片に破断、クラックを生じさせずに、成型深さ7 mm以上の深絞り成型が可能である。

「良」：前記試験片に破断、クラックを生じさせずに、成型深さ5 mm以上7 mm未満の深絞り成型が可能である。

「不良」：前記試験片は、成型深さ5 mm未満の深絞り成型で破断し、試験片にクラックが生じる。

【0268】

[放熱性の評価]

レーザーフラッシュ法により各例で得られた外装材の熱伝導率(単位: W/m·K)を測定し、以下の基準に従って放熱性を評価した。

「優」：熱伝導率が5 W/m·Kを超える。

「良」：熱伝導率が1~5 W/m·Kである。

「不良」：熱伝導率が1 W/m·K未満である。

【0269】

[実施例1~4及び比較例1]

前記作製方法により、実施例1~4、及び比較例1の外装材を作製した。

基材層中の顔料及びフィラーの含有量が1~80質量%で、かつ前記顔料の含有量が50質量%以下の実施例1~4では、滑り性、成型性及び放熱性がいずれも優れていた。

一方、基材層に顔料及びフィラーがいずれも含有されていない比較例1では、滑り性、成型性及び放熱性がすべて不十分であった。

【0270】

以下、実施例によって本発明の第二実施形態を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

<使用材料>

本実施例で使用した材料を以下に示す。

[基材層111]

フィルムA-101：厚さ25 μmのナイロン6フィルム(無色透明)。

【0271】

[第1接着層112]

接着剤B-101：ポリオールとしてアクリディック(DIC社製)、イソシアネートとしてコロネート(日本ポリウレタン工業)(NCO/OH=2)、無機顔料としてバイフェロックス(ランクス社製)を表2に示す比率で混合した接着剤。

接着剤B-102：ポリオールとしてアクリディック(DIC社製)、イソシアネートとしてコロネート(日本ポリウレタン工業)(NCO/OH=2)、フィラーとしてアドマフィン(アドマテックス社製)を表2に示す比率で混合した接着剤。

【0272】

[金属箔層113]

金属箔C-101：軟質アルミニウム箔8079材(厚さ40 μm)。

【0273】

[腐食防止処理層114]

処理剤D-101：酸化セリウムと、前記酸化セリウム100質量部に対して10質量部のポリリン酸ナトリウムを、固形分濃度が10質量%になるように蒸留水に加えて調製した処理剤(酸化セリウムゾルを含む処理剤)。

【0274】

[第2接着層115]

接着樹脂E-101：無水マレイン酸変性ポリプロピレン。

【0275】

[シーラント層116]

10

20

30

40

50

フィルム F - 101 : 厚さ 40 μm の無延伸ポリプロピレンフィルム。

【0276】

[蓄電デバイス用外装材の作成]

金属箔 C - 101 の一方の面に処理剤 D - 101 を塗布、乾燥して、金属箔層 113 の一方の面に腐食防止処理層 114 を形成した。次いで、金属箔層 113 における腐食防止処理層 114 の反対面に、ドライラミネート法により、接着剤 B - 101 ~ B - 102 を用いてフィルム A - 101 を貼り合わせ、第 1 接着層 112 を介して基材層 111 を積層した。その後、60 $^{\circ}\text{C}$ 、6 日間のエージングを行った。次に、得られた積層体の腐食防止処理層 114 側に押出し装置にて接着樹脂 E - 101 を押出し、フィルム F - 101 を貼り合わせ、サンドイッチラミネーションすることで、第 2 接着層 115 を介してシーラント層 116 を貼り合わせた。その後、得られた積層体に対し、160 $^{\circ}\text{C}$ 、4 kg/cm^2 、2 $\text{m}/\text{分}$ の条件で加熱圧着し、外装材を作成した。

10

【0277】

[信頼性の評価]

各条件のサンプルに対して、深絞り用金型にて 5 mm 絞った後、温度 85 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 90% 環境下にて 1 週間放置し、深絞り部の層間剥離を観察した。評価は以下の基準に従って行った。

「優」：剥離無し。

「不良」：剥離有り。

【0278】

20

[実施例 5 ~ 6 及び比較例 2 ~ 3]

前記作成方法により、表 1 に示す構成の外装材を作成した。信頼性の評価結果を表 1 に示す。

【0279】

【表 1】

	基材層 111	第1接着層112			金属 箔層 113	腐食 防止 処理層 114	第2 接着層 115	シーラ ント層 116	信頼性
		接着剤	接着 成分 [質量%]	顔料/ フィラー [質量%]					
実施例5	A-101	B-101	85	15	C-101	D-101	E-101	F-101	優
実施例6	A-101	B-102	85	15	C-101	D-101	E-101	F-101	優
比較例2	A-101	B-101	99.5	0.5	C-101	D-101	E-101	F-101	不良
比較例3	A-101	B-102	99.5	0.5	C-101	D-101	E-101	F-101	不良

10

20

30

40

表 1 に示すように、第 1 接着層に顔料やフィラーを 1 ~ 50 質量%の割合で含有させた実施例 5, 6 では、高温高湿下での放置後も層間剥離が見られず、優れた信頼性が得られた。

一方、第 1 接着層中の顔料やフィラーの割合が少ない比較例 2, 3 では、放置後に層間剥離が見られ、信頼性が充分でなかった。

【0281】

以下、実施例によって本発明の第三実施形態を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

< 使用材料 >

本実施例で使用した材料を以下に示す。

10

[基材層 211]

フィルム A - 201 : 厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムと厚さ 15 μm の二軸延伸ナイロン (Ny) フィルムをドライラミネート法により積層した積層フィルムであり、二軸延伸 PET フィルムの外表面にサンドブラストにより凹凸を形成したフィルム。前記外表面の静摩擦係数を傾斜法 (JIS P 8147) により測定したところ、0.3 であった。前記フィルムの積層には、ポリウレタン系接着剤 (商品名「A525/A50」、三井化学ポリウレタン社製) に、5 質量%のカーボンブラック (着色成分となるフィラー) を含有させた接着性組成物を使用した。

フィルム A - 202 : 厚さ 10 μm の PET フィルムと厚さ 20 μm の Ny フィルムの積層フィルムを共押しによって形成し、二軸延伸した後、二軸延伸 PET フィルムの外表面にサンドブラストにより凹凸を形成した積層フィルム。前記外表面の静摩擦係数を傾斜法で測定したところ、0.3 であった。共押しにおける接着剤としては、無水マレイン酸でグラフト変性したポリプロピレンに、5 質量%のカーボンブラック (着色成分となるフィラー) を含有させた樹脂組成物を使用した。

20

フィルム A - 203 : カーボンブラックの含有量が 50 質量%である以外は、フィルム A - 201 と同じフィルム。

フィルム A - 204 : カーボンブラックの含有量が 50 質量%である以外は、フィルム A - 202 と同じフィルム。

【0282】

[第 1 接着層 212]

30

接着剤 B - 201 : ポリウレタン系接着剤 (商品名 A525/A50、三井化学ポリウレタン社製、無色透明) に、シリカフィラーを 5 質量%含有させた接着剤。

接着剤 B - 202 : シリカフィラーの含有量が 20 質量%である以外は接着剤 B - 201 と同じ接着剤。

接着剤 B - 203 : シリカフィラーの含有量が 0.1 質量%である以外は接着剤 B - 201 と同じ接着剤。

接着剤 B - 204 : シリカフィラーの含有量が 50 質量%である以外は接着剤 B - 201 と同じ接着剤。

【0283】

[金属箔層 213]

40

金属箔 C - 201 : 軟質アルミニウム箔 8079 材 (東洋アルミニウム社製、厚さ 40 μm)。

【0284】

[腐食防止処理層 214]

処理剤 D - 201 : 酸化セリウムと、前記酸化セリウム 100 質量部に対して 10 質量部のポリリン酸ナトリウムを、固形分濃度が 10 質量%になるように蒸留水に加えて調製した処理剤 (酸化セリウムゾルを含む処理剤)。

【0285】

[第 2 接着層 215]

接着樹脂 E - 201 : 無水マレイン酸でグラフト変性したポリプロピレン。

50

【0286】

[シーラント層216]

フィルムF-201：厚さ40 μ mの無延伸ポリプロピレンフィルム。

【0287】

[蓄電デバイス用外装材の作成]

金属箔C-201の一方の面に塗布剤D-201を塗布、乾燥して、金属箔層213の一方の面に腐食防止処理層214を形成した。次いで、金属箔層213における腐食防止処理層214の反対面に、接着剤B-201～B-204を用いたドライラミネート法により、フィルムA-201～A-204を、二軸延伸PETフィルムを外側にして貼り合わせ、第1接着層212を介して基材層211を積層した。その後、60 $^{\circ}$ C、6日間のエージングを行った。次に、得られた積層体の腐食防止処理層214側に押出し装置にて接着樹脂E-201を押出し、フィルムF-201を貼り合わせ、サンドイッチラミネーションすることで、第2接着層215を介してシーラント層216を貼り合わせた。その後、得られた積層体に対し、160 $^{\circ}$ C、4kg/cm²、2m/分の条件で加熱圧着した。

10

【0288】

[耐電解液性の評価]

各例で得られた外装材の基材保護層表面に電解液（エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/ジエチルカーボネート=1/1/1（質量比）に対し、LiPF₆（六フッ化リン酸リチウム）を1.5Mになるように調整して溶解した電解液）を数滴滴下し、25 $^{\circ}$ C、65%RHの環境下で24時間放置し、電解液を拭き取り、基材保護層表面の変質を目視にて確認した。評価は、以下の基準に従って行った。

20

「優」：基材保護層表面の変質が見られない。

「不良」：基材保護層表面が変質する。

【0289】

[耐傷性の評価]

#0000スチールウール（日本スチールウール製）に150g/cm²の荷重をかけて外装材の外表面（基材層側）を10往復こすり、傷の程度を以下の基準で評価した。

「優」：擦り傷がつかない。

「良」：若干擦り傷がつく。

「不良」：多数の傷が発生する。

30

【0290】

[識別性評価]

各例で得られた外装材を基材層側から目視で確認し、着色の有無を評価した。

「優」着色が確認できる。

「不良」着色が確認できない。

【0291】

[信頼性の評価]

各例において、高温放置試験（100 $^{\circ}$ C、30日間）、恒温恒湿試験（60 $^{\circ}$ C、95%RH、30日間）を実施した後、外装材の状態を確認し、以下の基準に従って評価した。

「優」：いずれの試験においても外装材の基材層側に剥がれが確認されない。

40

「良」：いずれの試験においても外装材の基材層側に剥がれが確認されず、密着強度がわずかに低下するが、実用上問題がない。

「不良」：少なくとも一方の試験において外装材の基材層側に剥がれが確認される。

【0292】

[実施例7～14及び比較例4～7]

前記作成方法により、表2に示す構成の外装材を作成した。電解液耐性、耐傷性、識別性及び信頼性の評価結果を表2に示す。

【0293】

【表 2】

	基材層 211	第1 接着層 212	金屬 箔層 213	腐食防止 処理層 214	第2 接着層 215	シーク ント層 216	電解液 耐性	耐傷性	識別性	信頼性
実施例7	A-201	B-201	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	優
実施例8	A-201	B-202	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	優
実施例9	A-202	B-201	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	優
実施例10	A-202	B-202	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	優
実施例11	A-201	B-203	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	良
実施例12	A-201	B-204	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	良
実施例13	A-202	B-203	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	良
実施例14	A-202	B-204	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	良
比較例4	A-203	B-201	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	不良
比較例5	A-203	B-202	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	不良
比較例6	A-204	B-201	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	不良
比較例7	A-204	B-202	C-201	D-201	E-201	F-201	優	優	優	不良

10

20

30

40

表 2 に示すように、外側からポリエステルフィルム、第 3 接着層及びポリアミドフィルムを積層し、第 3 接着層に 1 ~ 40 質量%のフィラーを含有させ、着色した基材層を設けた実施例 7 ~ 14 の外装材は、電解液耐性、耐傷性及び信頼性に優れ、また識別性も優れていた。特に、第 1 接着層にも 1 ~ 40 質量%のフィラーを含有させた実施例 7 ~ 10 の外装材は、実施例 11 ~ 14 の外装材よりもさらに信頼性が優れていた。

一方、第 3 接着層に 40 質量%超のフィラーを含有させて着色した基材層を設けた比較例 4 ~ 7 の外装材は、高温放置試験、恒温恒湿試験において剥がれが見られ、信頼性が劣っていた。

【0295】

以下、実施例によって本発明の第四実施形態を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

< 使用材料 >

本実施例で使用した材料を以下に示す。

[基材層 311]

フィルム A - 301 : 厚さ 25 μm のナイロン 6 フィルム (無色透明)。

【0296】

[第 1 接着層 312]

接着剤 B - 301 : ポリオールとしてアクリディック (DIC 社製)、イソシアネートとしてコロネート (日本ポリウレタン工業) ($\text{NCO/OH} = 2$)、無機顔料としてバイフェロックス (ランクセス社製) を表 4 に示す比率で混合した接着剤。

接着剤 B - 302 : ポリオールとしてアクリディック (DIC 社製)、イソシアネートとしてコロネート (日本ポリウレタン工業) ($\text{NCO/OH} = 2$)、フィラーとしてアドマフィン (アドマテックス社製) を表 4 に示す比率で混合した接着剤。

【0297】

[金属箔層 313]

金属箔 C - 301 : 軟質アルミニウム箔 8079 材 (厚さ 40 μm)。

【0298】

[腐食防止処理層 314]

処理剤 D - 301 : 酸化セリウムと、前記酸化セリウム 100 質量部に対して 10 質量部のポリリン酸ナトリウムを、固形分濃度が 10 質量%になるように蒸留水に加えて調製した処理剤 (酸化セリウムゾルを含む処理剤)。

【0299】

[第 2 接着層 315]

接着樹脂 E - 301 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン。

【0300】

[シーラント層 316]

フィルム F - 301 : 厚さ 40 μm の無延伸ポリプロピレンフィルム。

【0301】

[基材保護層 317]

塗布液 G - 301 : DIC 社製のアクリディック (アクリルポリオール (a2)) と、脂肪族系イソシアネート硬化剤である 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを、モル比 (NCO/OH) が 2 となるようにトルエンに溶解した塗布液。

塗布液中のポリオールと硬化剤との比率は、形成される樹脂のガラス転移温度 T_g が所望の温度となるように調整した。樹脂のガラス転移温度 T_g は、動的粘弾性測定 (DMS) により、1 Hz での損失正接 ($\tan \delta$) のピーク温度 (昇温速度 5 / 分) として測定した。

【0302】

[蓄電デバイス用外装材の作成]

金属箔 C - 301 の一方の面に処理剤 D - 301 を塗布、乾燥して、金属箔層 313 の一方の面に腐食防止処理層 314 を形成した。次いで、金属箔層 313 における腐食防止

10

20

30

40

50

処理層 3 1 4 の反対面に、ドライラミネート法により、接着剤 B - 3 0 1 ~ B - 3 0 2 を用いてフィルム A - 3 0 1 を貼り合わせ、第 1 接着層 3 1 2 を介して基材層 3 1 1 を積層した。その後、6 0 °C、6 日間のエージングを行った。次に、得られた積層体の腐食防止処理層 3 1 4 側に押出し装置にて接着樹脂 E - 3 0 1 を押出し、フィルム F - 3 0 1 を貼り合わせ、サンドイッチラミネーションすることで、第 2 接着層 3 1 5 を介してシーラント層 3 1 6 を貼り合わせた。その後、得られた積層体に対し、1 6 0 °C、4 k g / c m²、2 m / 分の条件で加熱圧着した。次いで、基材層 3 1 1 の外側の面に、グラビアコート法にて塗布液 G - 3 0 1 を塗布した後、エージングを 4 0 °C、3 日間行うことで基材保護層 3 1 7 を形成し、外装材を作成した。

【 0 3 0 3 】

10

[電解液耐性の評価]

各例で得られた外装材の基材保護層表面に電解液（エチレンカーボネート / ジメチルカーボネート / ジエチルカーボネート = 1 / 1 / 1（質量比）に対し、LiPF₆（六フッ化リン酸リチウム）を 1 . 5 M になるように調整して溶解した電解液）を数滴滴下し、2 5 °C、6 5 % R H の環境下で 2 4 時間放置し、電解液を拭き取り、基材保護層表面の変質を目視にて確認した。評価は、以下の基準に従って行った。

「優」：基材保護層表面の変質が見られなかった。

「不良」：基材保護層表面が変質した。

【 0 3 0 4 】

20

[耐傷性の評価]

各例で得られた外装材の基材保護層の表面に対して、# 0 0 0 0 スチールウール（日本スチールウール製）を 1 5 0 g / c m² の荷重を加えながら 1 0 往復させて擦り、耐傷性を以下の基準で評価した。

「良」：基材保護層表面の傷の深さが 1 μ m 未満である。

「不良」：基材保護層表面の傷の深さが 1 μ m 以上である。

【 0 3 0 5 】

[信頼性の評価]

各条件のサンプルに対して、深絞り用金型にて 5 m m 絞った後、温度 8 5 °C、湿度 9 0 % 環境下にて 1 週間放置し、深絞り部の層間剥離を観察した。評価は以下の基準に従って行った。

30

「優」：剥離無し。

「不良」：剥離有り。

【 0 3 0 6 】

[実施例 1 5 ~ 1 6 及び比較例 8 ~ 9]

前記作成方法により、表 3 に示す構成の外装材を作成した。電解液耐性、耐傷性及び信頼性の評価結果を表 3 に示す。

【 0 3 0 7 】

【表 3】

	基材保護層317			基材層 311	第1接着層312			金属 箔層 313	腐食 防止 処理層 314	第2 接着層 315	シーラ ント層 316	電解液 耐性	耐傷性	信頼性
	塗布液	NCO /OH	T _g [°C]		接着剤	接着 成分 [質量%]	顔料 フイラー [質量%]							
実施例15	G-301	2	20	A-301	B-301	85	15	C-301	D-301	E-301	F-301	優	良	良
実施例16	G-301	2	20	A-301	B-302	85	15	C-301	D-301	E-301	F-301	優	良	良
比較例8	G-301	2	20	A-301	B-301	99.5	0.5	C-301	D-301	E-301	F-301	優	良	不良
比較例9	G-301	2	20	A-301	B-302	99.5	0.5	C-301	D-301	E-301	F-301	優	良	不良

10

20

30

40

表 3 に示すように、基材保護層 3 1 7 が形成され、第 1 接着層 3 1 2 に顔料やフィラーが 1 ~ 5 0 質量%の割合で含有された実施例 1 5 , 1 6 では、優れた電解液耐性及び耐傷性が得られ、さらに高温高湿での放置後の層間剥離が見られず、信頼性が優れていた。

一方、第 1 接着層 3 1 2 に含有される顔料やフィラーの割合が少ない比較例 8 , 9 では、放置後に層間剥離が見られ、信頼性が充分でなかった。

【 0 3 0 9 】

以下、実施例によって本発明の第五実施形態を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

< 使用材料 >

本実施例で使用した材料を以下に示す。

10

[基材層 4 1 1]

フィルム A - 4 0 1 : 厚さ 2 5 μm のナイロン 6 フィルム (無色透明) 。

【 0 3 1 0 】

[第 1 接着層 4 1 2]

接着剤 B - 4 0 1 : ポリウレタン系接着剤 (無色透明) 。

【 0 3 1 1 】

[金属箔層 4 1 3]

金属箔 C - 4 0 1 : 軟質アルミニウム箔 8 0 7 9 材 (厚さ 4 0 μm) 。

【 0 3 1 2 】

[腐食防止処理層 4 1 4]

処理剤 D - 4 0 1 : 溶媒として蒸留水を使用し、固形分濃度 1 0 質量%に調整した「ポリリン酸ナトリウム安定化酸化セリウムゾル」。酸化セリウム 1 0 0 質量部に対して、リン酸塩は 1 0 質量部とした。

20

【 0 3 1 3 】

[第 2 接着層 4 1 5]

接着樹脂 E - 4 0 1 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン。

【 0 3 1 4 】

[シーラント層 4 1 6]

フィルム F - 4 0 1 : 厚さ 4 0 μm の無延伸ポリプロピレンフィルム。

【 0 3 1 5 】

30

[基材保護層 4 1 7]

樹脂成分 G - 4 0 1 : アクリルポリオール (アクリルポリオール (a 2)) と脂肪族系イソシアネート硬化剤の 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート。

樹脂成分 G - 4 0 2 : アクリルポリオール (アクリルポリオール (a 2)) と芳香族系イソシアネート硬化剤のトリレンジイソシアネート。

樹脂成分 G - 4 0 3 : ポリエーテルポリオールと脂肪族系イソシアネート硬化剤の 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート。

着色成分 H - 4 0 1 : カーボンブラック。

【 0 3 1 6 】

[蓄電デバイス用外装材の作成]

40

金属箔 C - 4 0 1 の一方の面に処理剤 D - 4 0 1 を塗布、乾燥して、金属箔層 4 1 3 の一方の面に腐食防止処理層 4 1 4 を形成した。次いで、金属箔層 4 1 3 における腐食防止処理層 4 1 4 の反対面に、ドライラミネート法により、接着剤 B - 4 0 1 を用いてフィルム A - 4 0 1 を貼り合わせ、第 1 接着層 4 1 2 を介して基材層 4 1 1 を積層した。その後、6 0 、 6 日間のエージングを行った。次に、得られた積層体の腐食防止処理層 4 1 4 側に押し出し装置にて接着樹脂 E - 4 0 1 を押し出し、フィルム F - 4 0 1 を貼り合わせ、サンドイッチラミネーションすることで、第 2 接着層 4 1 5 を介してシーラント層 4 1 6 を貼り合わせた。その後、得られた積層体に対し、1 6 0 、 4 kg/cm^2 、2 $\text{m}/\text{分}$ の条件で加熱圧着した。次いで、基材層 4 1 1 の外側の面に、樹脂成分 G - 4 0 1 ~ G - 4 0 3 及び各種濃度の着色成分 H - 4 0 1 をトルエンに溶解させた塗布液を、グラビアコー

50

ト法にて塗布後、エージングを40℃、3日間行うことで基材保護層417を形成し、外装材を作成した。

【0317】

[耐電解液性の評価]

各例で得られた外装材の基材保護層表面に電解液(エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/ジエチルカーボネート=1/1/1(質量比)に対し、 LiPF_6 (六フッ化リン酸リチウム)を1.5Mになるように調整して溶解した電解液)を数滴滴下し、25℃、65%RHの環境下で24時間放置し、電解液を拭き取り、基材保護層表面の変質を目視にて確認した。評価は、以下の基準に従って行った。

「優」：基材保護層表面の変色及び変質が見られなかった。

「良」：基材保護層表面の変色が見られたが、変質は見られなかった。

「不良」：基材保護層表面が変質した。

10

【0318】

[欠陥検出の容易さ(欠陥検出性)の評価]

各例において、外装材の基材保護層に、特定の直径の無塗工部を形成させ、基材保護層側から目視により欠陥検出を行った。評価は以下の基準に従って行った。

「優」：直径200 μm 以下の欠陥が検出できる。

「良」：直径200~300 μm の欠陥が検出できる。

「不良」：直径300 μm を超える欠陥の場合は検出できる。

20

【0319】

[実施例17~24及び比較例10~19]

前記作成方法により、表4に示す構成の外装材を作成した。電解液耐性、欠陥検出の容易さ(欠陥検出性)の評価結果を表4に示す。

【0320】

【表 4】

	外装材の構成										電解液 耐性	欠陥 検出性
	基材保護層417		基材層 411	第1 接着層 412	金属 箔層 413	腐食 防止 処理層 414	第2 接着層 415	シール 層 416				
	樹脂 成分	着色成分 (固形分) [質量%]										
実施例17	G-401	0.01	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			優	良
実施例18	G-401	0.5	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			優	優
実施例19	G-401	5	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			優	優
実施例20	G-401	10	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			優	優
実施例21	G-401	30	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			優	優
実施例22	G-401	40	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			優	優
実施例23	G-401	50	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			優	優
実施例24	G-401	80	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			良	優
比較例10	G-401	0	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			優	不良
比較例11	G-401	90	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			不良	優
比較例12	G-402	0.5	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			不良	優
比較例13	G-402	10	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			不良	優
比較例14	G-402	30	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			不良	優
比較例15	G-402	50	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			不良	優
比較例16	G-403	0.5	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			不良	優
比較例17	G-403	10	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			不良	優
比較例18	G-403	30	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			不良	優
比較例19	G-403	50	A-401	B-401	C-401	D-401	E-401	F-401			不良	優

表 4 に示すように、アクリルポリオール (a 2) と脂肪族系イソシアネート硬化剤の組み合わせ、着色成分を 0 . 0 1 ~ 8 0 質量 % の割合で含有させた基材保護層を形成した実施例 1 7 ~ 2 4 では、優れた電解液耐性、欠陥検出性 (欠陥検出の容易さ) を兼ね備えていた。

一方、基材保護層中に着色成分を添加しない比較例 1 0 においては、目視による直径 3 0 0 μ m 以下の欠陥の検出ができなかった。また、基材保護層中の着色成分の含有量が 8 0 質量 % を超える比較例 1 1 においては、直径 3 0 0 μ m 以下の欠陥の検出が可能であったものの、電解液耐性が不十分であった。また、脂肪族系イソシアネート硬化剤の代わりに芳香族系イソシアネート硬化剤を使用した比較例 1 2 ~ 1 5、及びアクリルポリオール (a 2) の代わりにポリエーテルポリオールを使用した比較例 1 6 ~ 1 9 においても、直径 3 0 0 μ m 以下の欠陥の検出が可能であったものの、電解液耐性が不十分であった。

以上のように、アクリルポリオール (a 2) と脂肪族系イソシアネート硬化剤からなるウレタン樹脂に、着色成分としてカーボンブラックを 0 . 0 1 ~ 8 0 質量 % 添加して形成した基材保護層を有する外装材は、優れた電解液耐性が得られ、製造時において、欠陥の検出が容易であった (優れた欠陥検出性が得られた) 。

【符号の説明】

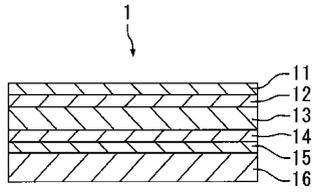
【 0 3 2 2 】

- 1 , 1 0 1 , 2 0 1 , 3 0 1 , 4 0 1 . . . 蓄電デバイス用外装材
- 1 1 , 1 1 1 , 2 1 1 , 3 1 1 , 4 1 1 . . . 基材層
- 1 2 , 1 1 2 , 2 1 2 , 3 1 2 , 4 1 2 . . . 第 1 接着層
- 1 3 , 1 1 3 , 2 1 3 , 3 1 3 , 4 1 3 . . . 金属箔層
- 1 4 , 1 1 4 , 2 1 4 , 3 1 4 , 4 1 4 . . . 腐食防止処理層
- 1 5 , 1 1 5 , 2 1 5 , 3 1 5 , 4 1 5 . . . 第 2 接着層
- 1 6 , 1 1 6 , 2 1 6 , 3 1 6 , 4 1 6 シーラント層
- 2 1 1 a ポリエステルフィルム
- 2 1 1 b ポリアミドフィルム
- 2 1 1 c 第 3 接着層
- 2 1 1 d 外表面
- 3 1 7 , 4 1 7 基材保護層

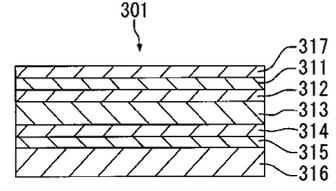
10

20

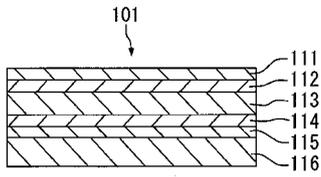
【 図 1 】



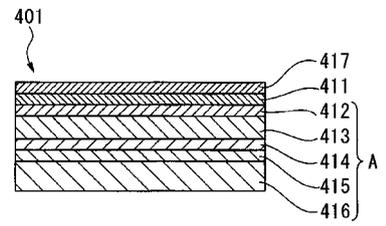
【 図 4 】



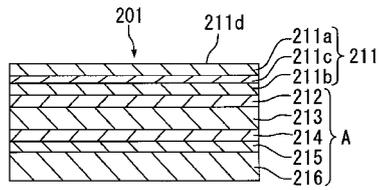
【 図 2 】



【 図 5 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2011-243580(P2011-243580)

(32)優先日 平成23年11月7日(2011.11.7)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2011-243581(P2011-243581)

(32)優先日 平成23年11月7日(2011.11.7)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 西嶋 一樹

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 村田 光司

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 荻原 悠

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA01C AB01D AB10 AB33 AB33D AK07 AK46B AK51 AK51A AK51C

AK701 AL07 AR00E AT00B BA05 BA07 CA13 CA23C CB01 CB01C

CB01E CB03 CB03E GB48 JB02 JB02E JK09 JL11 JL11C JL11E

JL12 JL12E YY00C

5H011 AA09 AA17 CC02 CC05 CC06 CC10 DD13 DD22 KK02