

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7238403号  
(P7238403)

(45)発行日 令和5年3月14日(2023.3.14)

(24)登録日 令和5年3月6日(2023.3.6)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 50/129 (2021.01)	H 0 1 M	50/129
H 0 1 M 50/133 (2021.01)	H 0 1 M	50/133
H 0 1 M 50/131 (2021.01)	H 0 1 M	50/131
H 0 1 M 50/121 (2021.01)	H 0 1 M	50/121
H 0 1 M 50/105 (2021.01)	H 0 1 M	50/105
請求項の数 26 (全41頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2018-543975(P2018-543975)	(73)特許権者	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(86)(22)出願日	平成29年10月5日(2017.10.5)	(74)代理人	100124431 弁理士 田中 順也
(86)国際出願番号	PCT/JP2017/036385	(74)代理人	100174160 弁理士 水谷 馨也
(87)国際公開番号	WO2018/066671	(72)発明者	津森 かおる 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(87)国際公開日	平成30年4月12日(2018.4.12)	(72)発明者	山下 力也 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
審査請求日	令和2年8月24日(2020.8.24)	(72)発明者	山下 孝典 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2016-197631(P2016-197631)		
(32)優先日	平成28年10月5日(2016.10.5)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
前置審査			

(54)【発明の名称】 電池用包装材料、その製造方法、及び電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、  
前記熱融着性樹脂層は、ポリプロピレンフィルムにより形成されており、

プローブの変位量を測定する熱機械分析において、前記積層体の断面の前記接着層表面に前記プローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は - 4 V、昇温速度 5 /分の条件で、前記プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、前記プローブの位置が初期値よりも低下する温度が、130 以下である、電池用包装材料(但し、金属箔と、熱融着性フィルムと、前記金属箔と前記熱融着性フィルムとを接合する接着剤層とを、少なくとも具備し、前記接着剤層は、カルボキシル基を有する非結晶性ポリオレフィン樹脂(A)と、多官能イソシアネート化合物(B)と、多官能イソシアネート化合物(B)と反応する官能基を有さない3級アミン(C)を含有し、前記のカルボキシル基の合計1モルに対して、イソシアネート基の量が0.3~10モルとなる範囲で多官能イソシアネート化合物(B)を含有し、前記のカルボキシル基の合計1モルに対して、3級アミン(C)を1~10モルとなる範囲で含有する、接着剤組成物から形成されたものである、非水電解質二次電池容器用積層体を除く。 )。

【請求項2】

少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、

前記熱融着性樹脂層は、ポリプロピレンフィルムにより形成されており、

プローブの変位量を測定する熱機械分析において、前記積層体の断面の前記接着層表面に前記プローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は - 4 V、昇温速度 5 / 分の条件で、前記プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、前記プローブの位置が最高点になる温度が、100 以下である、電池用包装材料（但し、金属箔と、熱融着性フィルムと、前記金属箔と前記熱融着性フィルムとを接合する接着剤層とを、少なくとも具備し、前記接着剤層は、カルボキシル基を有する非結晶性ポリオレフィン樹脂（A）と、多官能イソシアネート化合物（B）と、多官能イソシアネート化合物（B）と反応する官能基を有さない3級アミン（C）を含有し、前記のカルボキシル基の合計1モルに対して、イソシアネート基の量が0.3～10モルとなる範囲で多官能イソシアネート化合物（B）を含有し、前記のカルボキシル基の合計1モルに対して、3級アミン（C）を1～10モルとなる範囲で含有する、接着剤組成物から形成されたものである、非水電解質二次電池容器用積層体を除く。）。

10

【請求項3】

前記電池用包装材料の前記熱融着性樹脂層同士を熱融着させた部分の120 環境におけるシール強度が、25 環境におけるシール強度の1/8以下である、請求項1または2に記載の電池用包装材料。

【請求項4】

前記電池用包装材料の前記熱融着性樹脂層同士を熱融着させた部分の120 環境におけるシール強度が、20 N / 15 mm以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の電池用包装材料。

20

【請求項5】

前記基材層は、ポリエステルフィルム層及びポリアミドフィルム層の少なくとも一方を備えている、請求項1～4のいずれか1項に記載の電池用包装材料。

【請求項6】

前記基材層は、少なくとも、ポリエステルフィルム層及びポリアミドフィルム層を備えている、請求項1～4のいずれか1項に記載の電池用包装材料。

【請求項7】

前記ポリエステルフィルム層の厚みと、前記ポリアミドフィルム層の厚みの比が、1：1から1：5の範囲にある、請求項6に記載の電池用包装材料。

30

【請求項8】

前記基材層において、前記バリア層側から順に、前記ポリアミドフィルム層及び前記ポリエステルフィルム層を備える、請求項6または7に記載の電池用包装材料。

【請求項9】

前記ポリエステルフィルム層と前記ポリアミドフィルム層との間に、ポリエステル及びポリオレフィンの少なくとも一方を含む層を備える、請求項6～8のいずれか1項に記載の電池用包装材料。

【請求項10】

前記基材層は、ポリエステルフィルム層のみから構成されている、請求項1～4のいずれか1項に記載の電池用包装材料。

40

【請求項11】

前記基材層は、少なくとも、ポリエステルフィルム層を備えており、  
前記ポリエステルフィルム層は、厚みが10 μm以上50 μm以下である、請求項1～10のいずれか1項に記載の電池用包装材料。

【請求項12】

前記接着層を構成している樹脂が、ポリオレフィン骨格を含んでいる、請求項1～11のいずれか1項に記載の電池用包装材料。

【請求項13】

前記接着層が、酸変性ポリオレフィンを含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の電池用包装材料。

50

## 【請求項 14】

前記接着層の前記酸変性ポリオレフィンが、無水マレイン酸変性ポリプロピレンであり、前記熱融着性樹脂層が、ポリプロピレンを含む、請求項 13 に記載の電池用包装材料。

## 【請求項 15】

前記接着層が、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む樹脂組成物の硬化物である、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の電池用包装材料。

## 【請求項 16】

前記接着層が、酸素原子、複素環、C = N 結合、及び C - O - C 結合からなる群より選択される少なくとも 1 種を有する硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物である、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の電池用包装材料。

10

## 【請求項 17】

前記接着層が、ウレタン樹脂、エステル樹脂、及びエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の電池用包装材料。

## 【請求項 18】

前記接着層の厚みが、5 μm 以下である、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の電池用包装材料。

## 【請求項 19】

前記接着層の厚みが、10 μm 以上 40 μm 以下である、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の電池用包装材料。

20

## 【請求項 20】

前記バリア層の表面に、耐酸性皮膜を備えており、

前記耐酸性皮膜について、飛行時間型 2 次イオン質量分析法を用いて分析した場合に、 $\text{Ce}_2\text{PO}_4^+$ 、 $\text{CePO}_4^-$ 、 $\text{CrPO}_2^+$ 、及び  $\text{CrPO}_4^-$  からなる群より選択される少なくとも 1 種に由来するピークが検出される、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の電池用包装材料。

## 【請求項 21】

前記バリア層の表面に、リン化合物、クロム化合物、フッ化物、及びトリアジンチオール化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む耐酸性皮膜を備えている、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の電池用包装材料。

30

## 【請求項 22】

前記バリア層の表面に、セリウム化合物を含む耐酸性皮膜を備えている、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の電池用包装材料。

## 【請求項 23】

前記熱融着性樹脂層が、2 層以上により構成されている、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の電池用包装材料。

## 【請求項 24】

少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子が、請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の電池用包装材料により形成された包装体中に収容されている、電池。

## 【請求項 25】

少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層がこの順となるように積層して積層体を得る工程を備えており、

前記熱融着性樹脂層は、ポリプロピレンフィルムにより形成されており、

前記接着層として、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、前記積層体の断面の前記接着層表面に前記プローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は -4 V、昇温速度 5 / 分の条件で、前記プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、前記プローブの位置が初期値よりも低下する温度が、130 以下となるものを用いる、電池用包装材料（但し、金属箔と、熱融着性フィルムと、前記金属箔と前記熱融着性フィルムとを接合する接着剤層とを、少なくとも具備し、前記接着剤層は、カルボキシル基を有する非結晶性ポリオレフィン樹脂（A）と、多官能イソシアネート

40

50

化合物（Ｂ）と、多官能イソシアネート化合物（Ｂ）と反応する官能基を有さない３級アミン（Ｃ）を含有し、前記のカルボキシル基の合計１モルに対して、イソシアネート基の量が０．３～１０モルとなる範囲で多官能イソシアネート化合物（Ｂ）を含有し、前記のカルボキシル基の合計１モルに対して、３級アミン（Ｃ）を１～１０モルとなる範囲で含有する、接着剤組成物から形成されたものである、非水電解質二次電池容器用積層体を除く。）の製造方法。

【請求項２６】

少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層がこの順となるように積層して積層体を得る工程を備えており、

前記熱融着性樹脂層は、ポリプロピレンフィルムにより形成されており、

前記接着層として、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、前記積層体の断面の前記接着層表面に前記プローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は－４Ｖ、昇温速度５／分の条件で、前記プローブを４０ から２２０ まで加熱した際に、前記プローブの位置が最高点になる温度が、１００ 以下となるものを用いる、電池用包装材料（但し、金属箔と、熱融着性フィルムと、前記金属箔と前記熱融着性フィルムとを接合する接着剤層とを、少なくとも具備し、前記接着剤層は、カルボキシル基を有する非結晶性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と、多官能イソシアネート化合物（Ｂ）と、多官能イソシアネート化合物（Ｂ）と反応する官能基を有さない３級アミン（Ｃ）を含有し、前記のカルボキシル基の合計１モルに対して、イソシアネート基の量が０．３～１０モルとなる範囲で多官能イソシアネート化合物（Ｂ）を含有し、前記のカルボキシル基の合計１モルに対して、３級アミン（Ｃ）を１～１０モルとなる範囲で含有する、接着剤組成物から形成されたものである、非水電解質二次電池容器用積層体を除く。）の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電池用包装材料、その製造方法、及び電池に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、様々なタイプの電池が開発されているが、あらゆる電池において、電極や電解質等の電池素子を封止するために包装材料が不可欠な部材になっている。従来、電池用包装として金属製の包装材料が多用されていた。

【０００３】

一方、近年、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、パソコン、カメラ、携帯電話等の高性能化に伴い、電池には、多様な形状が要求されると共に、薄型化や軽量化が求められている。しかしながら、従来多用されていた金属製の電池用包装材料では、形状の多様化に追従することが困難であり、しかも軽量化にも限界があるという欠点がある。

【０００４】

そこで、近年、多様な形状に加工が容易で、薄型化や軽量化を実現し得る電池用包装材料として、基材層／接着層／バリア層／熱融着性樹脂層が順次積層されたフィルム状の積層体が提案されている（例えば、特許文献１参照）。このようなフィルム状の電池用包装材料では、熱融着性樹脂層同士を対向させ、周縁部を熱融着させて電池素子を封止できるように形成されている。

【０００５】

一方、電池は、過電圧による充電や過大電流での放電等により、電池内の温度を持続的に上昇させ、電池反応の暴走を引き起こすことがある。

【０００６】

そのため、電池用包装材料には、電池内の圧力や温度の上昇が持続的に進行した際に安全性を確保するために、ある温度に達するまでの間は開裂せず、電池素子を密封した状態を維持することにより、可燃性ガスの急激な噴出による発火等を抑制しつつ、その後に穩

10

20

30

40

50

やかに開封して電池用包装材料内のガスを徐々に放出するように設計することが求められる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2008-287971号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、電池用包装材料の過剰な膨張、発火などを抑制できる電池用包装材料を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行ったところ、少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されている電池用包装材料であって、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、当該電池用包装材料の断面の接着層表面にプローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は - 4 V、昇温速度 5 /分の条件で、プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、プローブの位置が初期値よりも低下する温度が、130 以下である電池用包装材料は、電池内の圧力や温度の上昇がある一定の水準になるまでは電池素子を密封した状態を維持でき、しかも電池内の圧力や温度の上昇が進行した状態になった時点で穏やかな開封に導くことができることを見出した。

20

【0010】

また、本発明者らは、少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、前記電池用包装材料の断面の前記接着層表面に前記プローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は - 4 V、昇温速度 5 /分の条件で、前記プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、前記プローブの位置が最高点になる温度が、100 以下である電池用包装材料についても、電池内の圧力や温度の上昇がある一定の水準になるまでは電池素子を密封した状態を維持でき、しかも電池内の圧力や温度の上昇が持続的に進行した状態になった時点で穏やかな開封に導くことができることを見出した。

30

【0011】

本発明は、かかる知見に基づいて更に検討を重ねることにより完成したものである。即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項1． 少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、

プローブの変位量を測定する熱機械分析において、前記積層体の断面の前記接着層表面に前記プローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は - 4 V、昇温速度 5 /分の条件で、前記プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、前記プローブの位置が初期値よりも低下する温度が、130 以下である、電池用包装材料。

40

項2． 少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、

プローブの変位量を測定する熱機械分析において、前記積層体の断面の前記接着層表面に前記プローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は - 4 V、昇温速度 5 /分の条件で、前記プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、前記プローブの位置が最高点になる温度が、100 以下である、電池用包装材料。

項3． 前記電池用包装材料の前記熱融着性樹脂層同士を熱融着させた部分の120 環境におけるシール強度が、25 環境におけるシール強度の1/8以下である、項1また

50

は 2 に記載の電池用包装材料。

項 4 . 前記電池用包装材料の前記熱融着性樹脂層同士を熱融着させた部分の 1 2 0 環境におけるシール強度が、2 0 N / 1 5 mm 以下である、項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 5 . 前記基材層は、ポリエステルフィルム層及びポリアミドフィルム層の少なくとも一方を備えている、項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 6 . 前記基材層は、少なくとも、ポリエステルフィルム層及びポリアミドフィルム層を備えている、項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 7 . 前記ポリエステルフィルム層の厚みと、前記ポリアミドフィルム層の厚みの比が、1 : 1 から 1 : 5 の範囲にある、項 6 に記載の電池用包装材料。

10

項 8 . 前記基材層において、前記バリア層側から順に、前記ポリアミドフィルム層及び前記ポリエステルフィルム層を備える、項 6 または 7 に記載の電池用包装材料。

項 9 . 前記ポリエステルフィルム層と前記ポリアミドフィルム層との間に、ポリエステル及びポリオレフィンの少なくとも一方を含む層を備える、項 6 ~ 8 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 1 0 . 前記接着層を構成している樹脂が、ポリオレフィン骨格を含んでいる、項 1 ~ 9 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 1 1 . 前記接着層が、酸変性ポリオレフィンを含む、項 1 ~ 9 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 1 2 . 前記接着層の前記酸変性ポリオレフィンが、無水マレイン酸変性ポリプロピレンであり、

20

前記熱融着性樹脂層が、ポリプロピレンを含む、項 1 1 に記載の電池用包装材料。

項 1 3 . 前記接着層が、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む樹脂組成物の硬化物である、項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 1 4 . 前記接着層が、酸素原子、複素環、C = N 結合、及び C - O - C 結合からなる群より選択される少なくとも 1 種を有する硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物である、項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 1 5 . 前記接着層が、ウレタン樹脂、エステル樹脂、及びエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の電池用包装材料。

30

項 1 6 . 前記接着層の厚みが、5 μ m 以下である、項 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 1 7 . 前記バリア層の表面に、耐酸性皮膜を備えており、

前記耐酸性皮膜について、飛行時間型 2 次イオン質量分析法を用いて分析した場合に、 $Ce_2PO_4^+$ 、 $CePO_4^-$ 、 $CrPO_2^+$ 、及び  $CrPO_4^-$  からなる群より選択される少なくとも 1 種に由来するピークが検出される、項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 1 8 . 前記バリア層の表面に、リン化合物、クロム化合物、フッ化物、及びトリアジンチオール化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む耐酸性皮膜を備えている、項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の電池用包装材料。

40

項 1 9 . 前記バリア層の表面に、セリウム化合物を含む耐酸性皮膜を備えている、項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 2 0 . 少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子が、項 1 ~ 1 9 のいずれかに記載の電池用包装材料により形成された包装体中に収容されている、電池。

項 2 1 . 少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層がこの順となるように積層して積層体を得る工程を備えており、

前記接着層として、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、前記積層体の断面の前記接着層表面に前記プローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は - 4 V、昇温速度 5 / 分の条件で、前記プローブを 4 0 から 2 2 0 まで加熱した際に、前記プローブの位置が初期値よりも低下する温度が、1 3 0 以下と

50

なるものを用いる、電池用包装材料の製造方法。

項 22 . 少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層がこの順となるように積層して積層体を得る工程を備えており、

前記接着層として、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、前記積層体の断面の前記接着層表面に前記プローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は - 4 V、昇温速度 5 / 分の条件で、前記プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、前記プローブの位置が最高点になる温度が、100 以下となるものを用いる、電池用包装材料の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明の第 1 の電池用包装材料は、少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されている電池用包装材料であって、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、当該電池用包装材料の断面の接着層表面にプローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は - 4 V、昇温速度 5 / 分の条件で、プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、プローブの位置が初期値よりも低下する温度が、130 以下であることを特徴とする。また、本発明の第 2 の電池用包装材料は、少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、当該電池用包装材料の断面の接着層表面にプローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は - 4 V、昇温速度 5 / 分の条件で、プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、プローブの位置が最高点になる温度が、100 以下であることを特徴とする。本発明の電池用包装材料によれば、電池内の圧力や温度の上昇が持続的に進行した場合であっても、電池用包装材料を穏やかに開封することができ、電池用包装材料の過剰な膨張や発火を抑制でき、安全性が確保される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

【図 2】本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

【図 3】本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

【図 4】電池用包装材料の断面構造の一例であって、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、プローブを設置する位置（電池用包装材料の断面の接着層表面）を示すための図である。

【図 5】プローブの変位量を測定する熱機械分析におけるプローブの位置変化の概念図である。

【図 6】実施例 1 で得られた電池用包装材料の断面の接着層表面に、プローブを設置し、プローブを 40 から所定温度まで加熱した際の加熱温度とプローブの位置の変位との関係を示すグラフである。

【図 7】実施例 2 で得られた電池用包装材料の断面の接着層表面に、プローブを設置し、プローブを 40 から所定温度まで加熱した際の加熱温度とプローブの位置の変位との関係を示すグラフである。

【図 8】実施例 3 で得られた電池用包装材料の断面の接着層表面に、プローブを設置し、プローブを 40 から所定温度まで加熱した際の加熱温度とプローブの位置の変位との関係を示すグラフである。

【図 9】実施例 4 で得られた電池用包装材料の断面の接着層表面に、プローブを設置し、プローブを 40 から所定温度まで加熱した際の加熱温度とプローブの位置の変位との関係を示すグラフである。

【図 10】比較例 1 で得られた電池用包装材料の断面の接着層表面に、プローブを設置し、プローブを 40 から所定温度まで加熱した際の加熱温度とプローブの位置の変位との関係を示すグラフである。

【図 11】比較例 2 で得られた電池用包装材料の断面の接着層表面に、プローブを設置し

10

20

30

40

50

、プローブを40 から所定温度まで加熱した際の加熱温度とプローブの位置の変位との関係を示すグラフである。

【図12】実施例における電池用包装材料の密封性の評価方法を説明するための模式図である。

【図13】実施例における電池用包装材料の密封性の評価方法を説明するための模式図である。

【図14】実施例における電池用包装材料のシール強度の測定方法を説明するための模式図である。

【図15】実施例における電池用包装材料のシール強度の測定方法を説明するための模式図である。

10

【図16】本発明の電池用包装材料2枚をヒートシールして密封空間を形成した状態(A)、昇温後に剥離が形成された状態(B)、及び開封時の状態(C)について、一方の側面の略図的断面図(左端がヒートシールされており、右側部分は省略)である。

【図17】本発明の電池用包装材料2枚をヒートシールして密封空間を形成した状態(A)、昇温後に剥離が形成された状態(B)、及び開封時の状態(C)について、一方の側面の略図的断面図(左端がヒートシールされており、右側部分は省略)である。

【図18】本発明の電池用包装材料2枚をヒートシールして密封空間を形成した状態(A)、昇温後に剥離が形成された状態(B)、及び開封時の状態(C)について、一方の側面の略図的断面図(左端がヒートシールされており、右側部分は省略)である。

【図19】プローブの変位量を測定する熱機械分析において、プローブを設置する位置(5箇所)を示すための略図的斜視図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の第1の電池用包装材料は、少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、積層体の断面の接着層表面にプローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は-4V、昇温速度5 /分の条件で、プローブを40 から220 まで加熱した際に、プローブの位置が初期値よりも低下する温度が、130 以下であることを特徴とする。

【0015】

30

また、本発明の第2の電池用包装材料は、少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、積層体の断面の接着層表面にプローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は-4V、昇温速度5 /分の条件で、プローブを40 から220 まで加熱した際に、プローブの位置が最高点になる温度が、100 以下であることを特徴とする。

【0016】

本発明の電池用包装材料は、これら特定の構成を採用することによって、電池内の圧力や温度の上昇がある一定の水準になるまでは電池素子を密封した状態を維持でき、しかも電池内の圧力や温度の上昇が持続的に進行した状態になった時点で穏やかな開封に導くことができる。より具体的には、電池内の圧力や温度の上昇がある一定の水準になった後、電池内部で発生する可燃性ガスを外部に放出することにより、穏やかに内圧を下げるることができる。電池内部の内圧が下がることによって、電解液の電池セルの外部への放出を抑制することができる。さらに、ガスの放出と共に電池内部に空気が流入することにより、電池内部で発生した可燃性ガスの濃度が薄くなり、電池の発火を抑制することができる。また、空気の流入により、電池内部の電解液が乾燥しやすくなることによって、電池の発火を抑制することができる。特に、電池が高温になると、電池内部のセパレータが収縮しやすくなるため、内圧の上昇と共に電池が変形し、短絡による発火が生じる虞が高まるが、本発明の電池用包装材料を用いることにより、電池内部で発生する可燃性ガスの放出及び外部からの空気の流入により、引火の原因となる可燃性ガスの濃度を薄めることがで

40

50



きるため、短絡による発火を効果的に抑制することができる。

【0017】

以下、本発明の電池用包装材料について詳述する。なお、本明細書において、数値範囲については、「～」で示される数値範囲は「以上」、「以下」を意味する。例えば、2～15mmとの表記は、2mm以上15mm以下を意味する。

【0018】

#### 1. 電池用包装材料の積層構造

本発明の電池用包装材料10は、例えば図1に示すように、基材層1、バリア層3、接着層4、及び熱融着性樹脂層5をこの順に備える積層体から構成されている。本発明の電池用包装材料において、基材層1が最外層側になり、熱融着性樹脂層5は最内層になる。即ち、電池の組み立て時に、電池素子の周縁に位置する熱融着性樹脂層5同士が熱融着して電池素子を密封することにより、電池素子が封止される。

10

【0019】

本発明の電池用包装材料は、例えば図2に示すように、基材層1とバリア層3との間に、これらの接着性を高める目的で、必要に応じて接着剤層2を有していてもよい。また、図3に示すように、基材層1の外側（熱融着性樹脂層5とは反対側）には、必要に応じて表面被覆層6などが設けられていてもよい。

【0020】

本発明の電池用包装材料を構成する積層体の厚みとしては、特に制限されないが、積層体の厚みを可能な限り薄くしつつ、高い絶縁性を発揮する観点からは、好ましくは約160μm以下、より好ましくは35～155μm程度、さらに好ましくは45～120μm程度が挙げられる。本発明の電池用包装材料を構成する積層体の厚みが、例えば160μm以下と薄い場合にも、本発明によれば、優れた絶縁性を発揮し得る。このため、本発明の電池用包装材料は、電池のエネルギー密度の向上に寄与することができる。

20

【0021】

#### 2. 電池用包装材料を形成する各層

##### [ 基材層1 ]

本発明の電池用包装材料において、基材層1は、最外層側に位置する層である。基材層1を形成する素材については、絶縁性を備えるものであることを限度として特に制限されるものではない。

30

【0022】

基材層1を形成する素材としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン、珪素樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリアミド、及びこれらの混合物や共重合物等の樹脂が挙げられる。基材層1としては、樹脂フィルムを用いてもよいし、樹脂を塗布して形成してもよい。

【0023】

基材層1は、これらの樹脂により形成された単層構造であってもよいし、耐ピンホール性及び電池の包装体とした時の絶縁性を向上させるために、多層構造であってもよい。多層構造の具体例としては、ポリエステルフィルムとナイロンフィルムとを積層させた多層構造、ナイロンフィルムを複数積層させた多層構造、ポリエステルフィルムを複数積層させた多層構造などが挙げられる。基材層1が多層構造である場合、2軸延伸ナイロンフィルムと2軸延伸ポリエステルフィルムの積層体、2軸延伸ナイロンフィルムを複数積層させた積層体、2軸延伸ポリエステルフィルムを複数積層させた積層体が好ましい。例えば、基材層1を2層の樹脂フィルムから形成する場合、ポリエステル樹脂とポリエステル樹脂を積層する構成、ポリアミド樹脂とポリアミド樹脂を積層する構成、またはポリエステル樹脂とポリアミド樹脂を積層する構成にすることが好ましく、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートを積層する構成、ナイロンとナイロンを積層する構成、またはポリエチレンテレフタレートとナイロンを積層する構成にすることがより好ましい。基材層1を多層構造とする場合、各層の厚みとして、好ましくは3～25μmが挙げられる。

40

50

## 【 0 0 2 4 】

基材層 1 を多層構造にする場合、各層は接着剤を介して接着してもよく、また接着剤を介さず直接積層させてもよい。接着剤を介さず接着させる場合には、例えば、共押し法、サンドイッチラミネート法、サーマルラミネート法等の熱熔融状態で接着させる方法が挙げられる。また、接着剤を介して接着させる場合、使用する接着剤は、2液硬化型接着剤であってもよく、また1液硬化型接着剤であってもよい。更に、接着剤についても、特に制限されず、化学反応型、溶剤揮発型、熱熔融型、熱圧型、電子線硬化型や紫外線硬化型等のいずれであってもよい。接着剤の具体例としては、接着剤層 2 で例示した接着剤と同様のものが挙げられる。また、接着剤の厚みについても、接着剤層 2 と同様とすることができる。

10

## 【 0 0 2 5 】

基材層 1 は、ポリエステルフィルム層及びポリアミドフィルム層の少なくとも一方を備えていることが好ましく、少なくともポリエステルフィルム層及びポリアミドフィルム層を備えていることがより好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

ポリエステルフィルム層を構成しているポリエステルとしては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリカーボネート、エチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステル、ブチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステル等が挙げられる。また、エチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステルとしては、具体的には、エチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体としてエチレンイソフタレートと重合する共重合体ポリエステル（以下、ポリエチレン（テレフタレート/イソフタレート）にならって略す）、ポリエチレン（テレフタレート/イソフタレート）、ポリエチレン（テレフタレート/アジペート）、ポリエチレン（テレフタレート/ナトリウムスルホイソフタレート）、ポリエチレン（テレフタレート/ナトリウムイソフタレート）、ポリエチレン（テレフタレート/フェニル-ジカルボキシレート）、ポリエチレン（テレフタレート/デカンジカルボキシレート）等が挙げられる。また、ブチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステルとしては、具体的には、ブチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体としてブチレンイソフタレートと重合する共重合体ポリエステル（以下、ポリブチレン（テレフタレート/イソフタレート）にならって略す）、ポリブチレン（テレフタレート/アジペート）、ポリブチレン（テレフタレート/セバケート）、ポリブチレン（テレフタレート/デカンジカルボキシレート）、ポリブチレンナフタレート等が挙げられる。これらのポリエステルは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。ポリエステルは、耐電解液性に優れ、電解液の付着に対して白化等が発生し難いという利点があり、基材層 1 の形成素材として好適に使用される。

20

30

## 【 0 0 2 7 】

ポリエステルフィルム層は、2軸延伸ポリエステルフィルム、特に2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムにより構成されていることが好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

ポリエステルフィルム層の厚みとしては、特に制限されないが、電池用包装材料を薄型化しつつ、優れた成形性を発揮する観点からは、好ましくは約 20  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 1 ~ 15  $\mu\text{m}$  程度、さらに好ましくは 3 ~ 12  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

40

## 【 0 0 2 9 】

また、ポリアミドフィルム層を構成しているポリアミドとしては、具体的には、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 610、ナイロン 12、ナイロン 46、ナイロン 6 とナイロン 66 との共重合体等の脂肪族系ポリアミド；テレフタル酸及び/又はイソフタル酸に由来する構成単位を含むナイロン 6I、ナイロン 6T、ナイロン 6IT、ナイロン 6I6T（I はイソフタル酸、T はテレフタル酸を表す）等のヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸-テレフタル酸共重合ポリアミド、ポリメタキシリレンアジパミド（MXD6）等

50

の芳香族を含むポリアミド；ポリアミノメチルシクロヘキシルアジパミド（PACM6）等の脂環系ポリアミド；さらにラクタム成分や、4,4'-ジフェニルメタン-ジイソシアネート等のイソシアネート成分を共重合させたポリアミド、共重合ポリアミドとポリエステルやポリアルキレンエーテルグリコールとの共重合体であるポリエステルアミド共重合体やポリエーテルエステルアミド共重合体；これらの共重合体等が挙げられる。これらのポリアミドは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。延伸ポリアミドフィルムは延伸性に優れており、成形時の基材層1の樹脂割れによる白化の発生を防ぐことができ、基材層1の形成素材として好適に使用される。

【0030】

ポリアミドフィルム層は、2軸延伸ポリアミドフィルム、特に2軸延伸ナイロンフィルムにより構成されていることが好ましい。

10

【0031】

ポリアミドフィルム層の厚みとしては、特に制限されないが、電池用包装材料を薄型化しつつ、優れた成形性を発揮する観点からは、好ましくは約30μm以下、より好ましくは1~25μm程度、さらに好ましくは10~25μm程度が挙げられる。

【0032】

成形性をより向上させる観点から、基材層1において、ポリエステルフィルム層の厚みと、ポリアミドフィルム層の厚みの比（ポリエステルフィルム層の厚み：ポリアミドフィルム層の厚み）としては、1：1から1：5の範囲にあることが好ましく、1：1.2から1：4の範囲にあることがより好ましい。当該厚みの比がこのような範囲にあることにより、電池用包装材料の成形時の応力のバランスをとりやすく、電池用包装材料を好適に薄型化できる。

20

【0033】

基材層1において、ポリエステルフィルム層とポリアミドフィルム層の積層順としては、特に制限されないが、ポリエステル樹脂は例えば電解液が表面に付着した際に変色し難いため、電池用包装材料の耐電解液性を向上させる観点から、後述のバリア層3側から順に、ポリアミドフィルム層及びポリエステルフィルム層を備えることが好ましい。

【0034】

ポリエステルフィルム層とポリアミドフィルム層との間には、ポリエステル及びポリオレフィンの少なくとも一方を含む層を備えていてもよい。ポリオレフィンとしては、好ましくは、不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸誘導体成分でグラフト変性した、変性熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が挙げられる。当該変性熱可塑性樹脂としては、好ましくは、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマーなどを不飽和カルボン酸誘導体成分で変性した樹脂が挙げられる。当該樹脂は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、不飽和カルボン酸誘導体成分としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸のエステルなどが挙げられる。不飽和カルボン酸誘導体成分としては、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

30

【0035】

変性熱可塑性樹脂におけるポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン；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、メタクリル酸などの極性分子を共重合した共重合体；架橋ポリオレフィンなどのポリマーなどが挙げられる。ポリオレフィン系樹脂は、1種類単独であってもよいし、2種類以上の組み合わせであってもよい。

40

【0036】

変性熱可塑性樹脂におけるスチレン系エラストマーとしては、スチレン（ハードセグメント）と、ブタジエンまたはイソプレンまたはこれらの水添物（ソフトセグメント）の共重合体などが挙げられる。ポリオレフィン系樹脂は、1種類単独であってもよいし、2種類以上の組み合わせであってもよい。

50

## 【0037】

変性熱可塑性樹脂におけるポリエステル系エラストマーとしては、結晶性ポリエステル（ハードセグメント）と、ポリアルキレンエーテルグリコール（ソフトセグメント）の共重合体などが挙げられる。ポリオレフィン系樹脂は、1種類単独であってもよいし、2種類以上の組み合わせであってもよい。

## 【0038】

変性熱可塑性樹脂における不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸などが挙げられる。また、不飽和カルボン酸の酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。また、不飽和カルボン酸のエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチルなどの不飽和カルボン酸のエステルなどが挙げられる。

## 【0039】

前記変性熱可塑性樹脂としては、ベースとなる熱可塑性樹脂100質量部に対して、前記不飽和カルボン酸誘導体成分0.2~100質量部を、ラジカル開始剤の存在下に加熱して反応させることで得られる。

## 【0040】

反応温度は、50~250 程度が好ましく、60~200 程度がより好ましい。反応時間は製造方法にも左右されるが、二軸押出機による熔融グラフト反応の場合、押出機の滞留時間内である2~30分程度が好ましく、5~10分程度がより好ましい。また変性反応は、常圧、加圧いずれの条件下においても実施できる。

## 【0041】

前記変性反応において使用されるラジカル開始剤としては、有機過酸化物が挙げられる。有機過酸化物としては、温度条件と反応時間によって種々の材料を選択することができ、例えば、アルキルパーオキシド、アリールパーオキシド、アシルパーオキシド、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、パーオキシカーボネート、パーオキシエステル、ヒドロパーオキシドなどが挙げられる。上述した二軸押出機による熔融グラフト反応の場合は、アルキルパーオキシド、パーオキシケタール、パーオキシエステルが好ましく、ジ-t-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-t-ブチルペルオキシ-ヘキシン-3、ジクミルペルオキシドを用いることがより好ましい。

## 【0042】

ポリエステルフィルム層及びポリアミドフィルム層の間に位置する接着剤の厚みとしては、好ましくは0.1~5 μm程度、より好ましくは0.5~3 μm程度が挙げられる。

## 【0043】

なお、接着剤層13には、後述の接着剤層2と同様の着色剤を含んでいてもよい。

## 【0044】

本発明の電池用包装材料の成形性を向上させる観点から、基材層1の表面（バリア層とは反対側の表面）には、滑剤を存在させることが好ましい。基材層1の表面に滑剤が存在する場合、その存在量としては、特に制限されないが、温度24、湿度60%環境において、好ましくは約3 mg/m<sup>2</sup>以上、より好ましくは4~15 mg/m<sup>2</sup>程度、さらに好ましくは5~14 mg/m<sup>2</sup>程度が挙げられる。

## 【0045】

滑剤としては、特に制限されないが、好ましくはアミド系滑剤が挙げられる。滑剤の具体例としては、飽和脂肪酸アミド、不飽和脂肪酸アミド、置換アミド、メチロールアミド、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミドなどが挙げられる。飽和脂肪酸アミド

10

20

30

40

50

の具体例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミドなどが挙げられる。不飽和脂肪酸アミドの具体例としては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどが挙げられる。置換アミドの具体例としては、N - オレイルパルミチン酸アミド、N - ステアリルステアリン酸アミド、N - ステアリルオレイン酸アミド、N - オレイルステアリン酸アミド、N - ステアリルエルカ酸アミドなどが挙げられる。また、メチロールアミドの具体例としては、メチロールステアリン酸アミドなどが挙げられる。飽和脂肪酸ビスアミドの具体例としては、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンヒドロキシステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルアジピン酸アミド、N, N' - ジステアリルセバシン酸アミドなどが挙げられる。不飽和脂肪酸ビスアミドの具体例としては、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、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミドなどが挙げられる。脂肪酸エステルアミドの具体例としては、ステアロアミドエチルステアレートなどが挙げられる。また、芳香族系ビスアミドの具体例としては、m - キシリレンビスステアリン酸アミド、m - キシリレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミドなどが挙げられる。滑剤は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0046】

基材層1には、滑剤が含まれていてもよい。また、基材層1の表面に存在する滑剤は、基材層1を構成する樹脂に含まれる滑剤を滲出させたものであってもよいし、基材層1の表面に滑剤を塗布したものであってもよい。

#### 【0047】

基材層1の厚みとしては、電池用包装材料の厚みを薄くしつつ、成形性に優れた電池用包装材料とする観点からは、好ましくは約4 μm以上、より好ましくは10 ~ 75 μm程度、さらに好ましくは10 ~ 50 μm程度が挙げられる。

#### 【0048】

#### [接着剤層2]

本発明の電池用包装材料において、接着剤層2は、基材層1とバリア層3を強固に接着させるために、必要に応じて、これらの間に設けられる層である。

#### 【0049】

接着剤層2は、基材層1とバリア層3とを接着可能である接着剤によって形成される。接着剤層2の形成に使用される接着剤は、2液硬化型接着剤であってもよく、また1液硬化型接着剤であってもよい。更に、接着剤層2の形成に使用される接着剤の接着機構についても、特に制限されず、化学反応型、溶剤揮発型、熱溶解型、熱圧型等のいずれであってもよい。

#### 【0050】

接着剤層2の形成に使用できる接着成分としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、共重合ポリエステル等のポリエステル系樹脂；ポリエーテル系接着剤；ポリウレタン系接着剤；エポキシ系樹脂；フェノール系樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ポリアミド等のポリアミド系樹脂；ポリオレフィン、カルボン酸変性ポリオレフィン、金属変性ポリオレフィン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂；セルロース系接着剤；(メタ)アクリル系樹脂；ポリイミド系樹脂；ポリカーボネート；尿素樹脂、メラミン樹脂等のアミノ樹脂；クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム等のゴム；シリコン系樹脂等が挙げられる。これらの接着成分は1種類単独で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。これらの接着成分の中でも、好ましくはポリウレタン系接着剤が挙げられる。

## 【 0 0 5 1 】

ポリウレタン系接着剤としては、ポリオール成分（A）を含有する主剤と、ポリイソシアネート成分（B）を含有する硬化剤とを含有するポリウレタン系接着剤であって、ポリオール成分（A）がポリエステルポリオール（A1）を含有し、ポリエステルポリオール（A1）が多塩基酸成分と多価アルコール成分とから構成される数平均分子量5000～50000のポリエステルポリオールであって、多塩基酸成分100モル%中、芳香族多塩基酸成分を45～95モル%含み、接着剤層の100%伸び時の引張り応力が100kg/cm<sup>2</sup>以上、500kg/cm<sup>2</sup>以下となるものが挙げられる。また、主剤とポリイソシアネート硬化剤とを含有する電池用包装材料用ポリウレタン系接着剤であって、主剤が、ガラス転移温度が40以上のポリエステルポリオール（A1）5～50質量%およびガラス転移温度が40未満のポリエステルポリオール（A2）95～50質量%を含むポリオール成分（A）とシランカップリング剤（B）とを含み、ポリオール成分（A）由来のヒドロキシル基とカルボキシル基の合計に対する硬化剤中に含まれるイソシアネート基の当量比 $[NCO] / ([OH] + [COOH])$ が1～30であるものが挙げられる。

10

## 【 0 0 5 2 】

さらに、変性ポリプロピレン及びポリアクリル系樹脂からなる群から選ばれる1種以上の樹脂（A）、または、シランカップリング剤及びチタネート系カップリング剤の少なくとも一方を含むカップリング剤（B）のいずれか一方（（A）または（B））を含有する樹脂を含む接着剤も挙げられる。

20

## 【 0 0 5 3 】

また、接着剤層2は、着色剤を含んでいてもよい。接着剤層2が着色剤を含んでいることにより、電池用包装材料を着色することができる。着色剤としては、顔料、染料などの公知のものが使用できる。また、着色剤は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

## 【 0 0 5 4 】

例えば、無機系の顔料の具体例としては、好ましくはカーボンブラック、酸化チタンなどが挙げられる。また、有機系の顔料の具体例としては、好ましくはアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、縮合多環系顔料などが挙げられる。アゾ系顔料としては、ウォッチングレッド、カミン6Cなどの溶性顔料；モノアゾイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンオレンジ、ピラゾロンレッド、パーマネントレッド等の不溶性アゾ顔料が挙げられ、フタロシアニン系顔料としては、銅フタロシアニン顔料、無金属フタロシアニン顔料としての青系顔料や緑系顔料が挙げられ、縮合多環系顔料としては、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンバイオレットなどが挙げられる。また、顔料としては、パール顔料や、蛍光顔料なども使用できる。

30

## 【 0 0 5 5 】

着色剤の中でも、例えば電池用包装材料の外観を黒色とするためには、カーボンブラックが好ましい。

## 【 0 0 5 6 】

顔料の平均粒子径としては、特に制限されず、例えば、0.05～5μm程度、好ましくは0.08～2μm程度が挙げられる。なお、顔料の平均粒子径は、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置で測定されたメジアン径とする。

40

## 【 0 0 5 7 】

接着剤層2における顔料の含有量としては、電池用包装材料が着色されれば特に制限されず、例えば5～60質量%程度が挙げられる。

## 【 0 0 5 8 】

接着剤層2の厚みについては、接着層としての機能を発揮すれば特に制限されないが、例えば、1～10μm程度、好ましくは2～5μm程度が挙げられる。

## 【 0 0 5 9 】

## 〔 着色層 〕

着色層は、基材層1と接着剤層2との間に必要に応じて設けられる層である（図示を省

50

略する)。着色層を設けることにより、電池用包装材料を着色することができる。

【0060】

着色層は、例えば、着色剤を含むインキを基材層1の表面、またはバリア層3の表面に塗布することにより形成することができる。着色剤としては、顔料、染料などの公知のものが使用できる。また、着色剤は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0061】

着色層に含まれる着色剤の具体例としては、[接着剤層2]の欄で例示したものと同一ものが例示される。

【0062】

[バリア層3]

電池用包装材料において、バリア層3は、電池用包装材料の強度向上の他、電池内部に水蒸気、酸素、光などが侵入することを防止するためのバリア層として機能する層である。バリア層3は、金属箔、金属蒸着膜、無機酸化物蒸着膜、炭素含有無機酸化物蒸着膜、これらの蒸着層を設けたフィルムなどにより形成することができ、金属で形成されている層であることが好ましい。バリア層3を構成する金属としては、具体的には、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン鋼などが挙げられ、好ましくはアルミニウムが挙げられる。バリア層3は、金属箔や金属蒸着などにより形成することができ、金属箔により形成することが好ましく、アルミニウム箔又はステンレス鋼箔により形成することがさらに好ましい。電池用包装材料の製造時に、バリア層3にしわやピンホールが発生することを防止する観点からは、例えば、焼きなまし処理済みのアルミニウム(JIS H4160:1994 A8021H-O、JIS H4160:1994 A8079H-O、JIS H4000:2014 A8021P-O、JIS H4000:2014 A8079P-O)など軟質アルミニウム箔により形成することがより好ましい。

【0063】

また、ステンレス鋼箔としては、オーステナイト系のステンレス鋼箔、フェライト系のステンレス鋼箔などが挙げられる。ステンレス鋼箔は、オーステナイト系のステンレス鋼により構成されていることが好ましい。

【0064】

ステンレス鋼箔を構成するオーステナイト系のステンレス鋼の具体例としては、SUS304、SUS301、SUS316Lなどが挙げられ、これら中でも、SUS304が特に好ましい。

【0065】

バリア層3の厚みは、水蒸気などのバリア層としての機能を発揮すれば特に制限されないが、上限としては、好ましくは約85 $\mu$ m以下、より好ましくは約50 $\mu$ m以下、さらに好ましくは40 $\mu$ m以下が挙げられ、下限としては、好ましくは約10 $\mu$ m以上が挙げられ、当該厚みの範囲としては、例えば、10~85 $\mu$ m程度、好ましくは10~50 $\mu$ m程度、より好ましくは10~45 $\mu$ m程度とすることができる。なお、バリア層3がステンレス鋼箔により構成されている場合、ステンレス鋼箔の厚みとしては、好ましくは約85 $\mu$ m以下、より好ましくは約50 $\mu$ m以下、さらに好ましくは約40 $\mu$ m以下、さらに好ましくは約30 $\mu$ m以下、特に好ましくは約25 $\mu$ m以下が挙げられ、下限としては、約10 $\mu$ m以上が挙げられ、好ましい厚みの範囲としては、10~85 $\mu$ m程度、10~50 $\mu$ m程度、より好ましくは10~40 $\mu$ m程度、より好ましくは10~30 $\mu$ m程度、さらに好ましくは15~25 $\mu$ m程度が挙げられる。

【0066】

また、バリア層3は、接着の安定化、溶解や腐食の防止などのために、少なくとも一方の面、好ましくは両面が化成処理されていることが好ましい。ここで、化成処理とは、バリア層の表面に耐酸性皮膜を形成する処理をいう。本発明のバリア層3の表面に耐酸性皮膜が形成されている場合、バリア層3には耐酸性皮膜が含まれる。化成処理としては、例えば、硝酸クロム、フッ化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、蔞酸クロム、重リン酸クロ

10

20

30

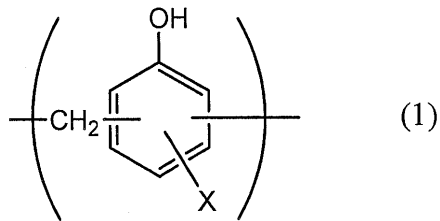
40

50

ム、クロム酸アセチルアセテート、塩化クロム、硫酸カリウムクロムなどのクロム酸化合物を用いたクロム酸クロメート処理；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸などのリン酸化合物を用いたリン酸クロメート処理；下記一般式(1)～(4)で表される繰り返し単位を有するアミノ化フェノール重合体を用いたクロメート処理などが挙げられる。なお、当該アミノ化フェノール重合体において、下記一般式(1)～(4)で表される繰り返し単位は、1種類単独で含まれていてもよいし、2種類以上の任意の組み合わせであってもよい。

【0067】

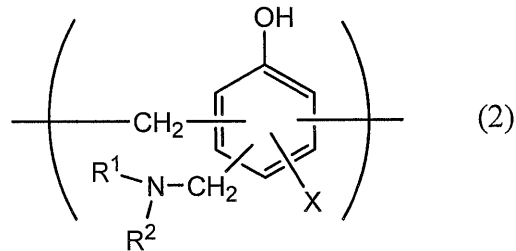
【化1】



10

【0068】

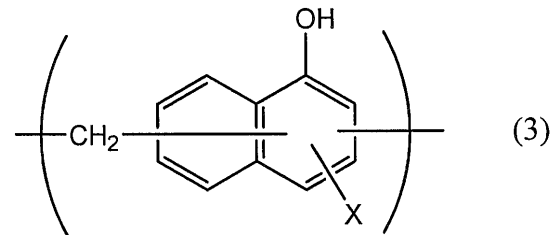
【化2】



20

【0069】

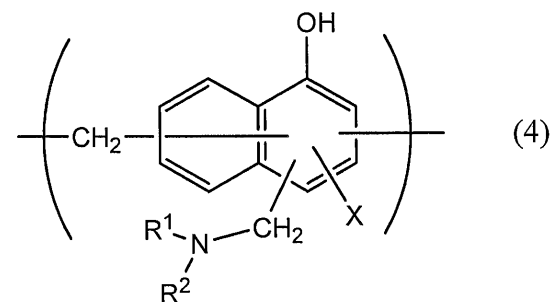
【化3】



30

【0070】

【化4】



40

【0071】

一般式(1)～(4)中、Xは、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリル基またはベンジル基を示す。また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ同一または異なって、ヒドロキシル基、アルキル基、またはヒドロキシアルキル基を示す。一般式

50



(1) ~ (4)において、X、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などの炭素数1~4の直鎖または分枝鎖状アルキル基が挙げられる。また、X、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で示されるヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基などのヒドロキシアルキル基が1個置換された炭素数1~4の直鎖または分枝鎖状アルキル基が挙げられる。一般式(1)~(4)において、X、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で示されるアルキル基及びヒドロキシアルキル基は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。一般式(1)~(4)において、Xは、水素原子、ヒドロキシ基またはヒドロキシアルキル基であることが好ましい。一般式(1)~(4)で表される繰り返し単位を有するアミノ化フェノール重合体の数平均分子量は、例えば、500~100万であることが好ましく、1000~2万であることがより好ましい。

10

#### 【0072】

また、バリア層3に耐食性を付与する化成処理方法として、リン酸中に、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化スズなどの金属酸化物や硫酸バリウムの微粒子を分散させたものをコーティングし、150以上で焼付け処理を行うことにより、バリア層3の表面に耐酸性皮膜を形成する方法が挙げられる。また、耐酸性皮膜の上には、カチオン性ポリマーを架橋剤で架橋させた樹脂層をさらに形成してもよい。ここで、カチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンとカルボン酸を有するポリマーからなるイオン高分子錯体、アクリル主骨格に1級アミンをグラフト重合させた1級アミングラフトアクリル樹脂、ポリアリルアミンまたはその誘導体、アミノフェノールなどが挙げられる。これらのカチオン性ポリマーとしては、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。また、架橋剤としては、例えば、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシ基、及びオキサゾリン基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する化合物、シランカップリング剤などが挙げられる。これらの架橋剤としては、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

20

#### 【0073】

また、耐酸性皮膜を具体的に設ける方法としては、たとえば、一つの例として、少なくともアルミニウム箔(バリア層)の内層側の面を、まず、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法、酸活性化法等の周知の処理方法で脱脂処理を行い、その後脱脂処理面にリン酸Cr(クロム)塩、リン酸Ti(チタン)塩、リン酸Zr(ジルコニウム)塩、リン酸Zn(亜鉛)塩などのリン酸金属塩およびこれらの金属塩の混合体を主成分とする処理液(水溶液)、あるいは、リン酸非金属塩およびこれらの非金属塩の混合体を主成分とする処理液(水溶液)、あるいは、これらとアクリル系樹脂ないしフェノール系樹脂ないしウレタン系樹脂等の水系合成樹脂との混合物からなる処理液(水溶液)をロールコート法、グラビア印刷法、浸漬法等の周知の塗工法で塗工することにより、耐酸性皮膜を形成することができる。たとえば、リン酸Cr(クロム)塩系処理液で処理した場合は、CrPO<sub>4</sub>(リン酸クロム)、AlPO<sub>4</sub>(リン酸アルミニウム)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(酸化アルミニウム)、Al(OH)<sub>x</sub>(水酸化アルミニウム)、AlF<sub>x</sub>(フッ化アルミニウム)などからなる耐酸性皮膜となり、リン酸Zn(亜鉛)塩系処理液で処理した場合は、Zn<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O(リン酸亜鉛水和物)、AlPO<sub>4</sub>(リン酸アルミニウム)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(酸化アルミニウム)、Al(OH)<sub>x</sub>(水酸化アルミニウム)、AlF<sub>x</sub>(フッ化アルミニウム)などからなる耐酸性皮膜となる。

30

40

#### 【0074】

また、耐酸性皮膜を設ける具体的方法の他の例としては、たとえば、少なくともアルミニウム箔の内層側の面を、まず、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法、酸活性化法等の周知の処理方法で脱脂処理を行い、その後脱脂処理面に周知の陽極酸化

50

処理を施すことにより、耐酸性皮膜を形成することができる。

【0075】

また、耐酸性皮膜の他の一例としては、リン化合物（例えば、リン酸塩系）、クロム化合物（例えば、クロム酸系）の皮膜が挙げられる。リン酸塩系としては、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸マンガン、リン酸カルシウム、リン酸クロムなどが挙げられ、クロム酸系としては、クロム酸クロムなどが挙げられる。

【0076】

また、耐酸性皮膜の他の一例としては、リン化合物（リン酸塩など）、クロム化合物（クロム酸塩など）、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによって、エンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止、電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミニウムが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、エンボスタイプにおいてはプレス成形時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止の効果を示す。耐酸性皮膜を形成する物質のなかでも、フェノール系樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸の3成分から構成された水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥焼付けの処理が良好である。

【0077】

また、耐酸性皮膜は、酸化セリウムと、リン酸またはリン酸塩と、アニオン性ポリマーと、該アニオン性ポリマーを架橋させる架橋剤とを有する層を含み、前記リン酸またはリン酸塩が、前記酸化セリウム100質量部に対して、1～100質量部配合されていてもよい。耐酸性皮膜が、カチオン性ポリマーおよび該カチオン性ポリマーを架橋させる架橋剤を有する層をさらに含む多層構造であることが好ましい。

【0078】

さらに、前記アニオン性ポリマーが、ポリ（メタ）アクリル酸またはその塩、あるいは（メタ）アクリル酸またはその塩を主成分とする共重合体であることが好ましい。また、前記架橋剤が、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシル基、オキサゾリン基のいずれかの官能基を有する化合物とシランカップリング剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0079】

また、前記リン酸またはリン酸塩が、縮合リン酸または縮合リン酸塩であることが好ましい。

【0080】

化成処理は、1種類の化成処理のみを行ってもよいし、2種類以上の化成処理を組み合わせを行ってもよい。さらに、これらの化成処理は、1種の化合物を単独で使用して行ってもよく、また2種以上の化合物を組み合わせで使用して行ってもよい。化成処理の中でも、クロム酸クロメート処理や、クロム酸化合物、リン酸化合物、及びアミノ化フェノール重合体を組み合わせたクロメート処理などが好ましい。

【0081】

耐酸性皮膜の具体例としては、リン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、及びトリアジンチオールのうち少なくとも1種を含むものが挙げられる。また、セリウム化合物を含む耐酸性皮膜も好ましい。セリウム化合物としては、酸化セリウムが好ましい。

【0082】

また、耐酸性皮膜の具体例としては、リン酸塩系皮膜、クロム酸塩系皮膜、フッ化物系皮膜、トリアジンチオール化合物皮膜なども挙げられる。耐酸性皮膜としては、これらのうち1種類であってもよいし、複数種類の組み合わせであってもよい。さらに、耐酸性皮膜としては、バリア層の化成処理面を脱脂処理した後に、リン酸金属塩と水系合成樹脂との混合物からなる処理液、またはリン酸非金属塩と水系合成樹脂との混合物からなる処理液で形成されたものであってもよい。

【0083】

10

20

30

40

50

なお、耐酸性皮膜の組成の分析は、例えば、飛行時間型 2 次イオン質量分析法を用いて行うことができる。飛行時間型 2 次イオン質量分析法を用いた耐酸性皮膜の組成の分析により、例えば、Ce と P と O からなる 2 次イオン（例えば、 $Ce_2PO_4^+$ 、 $CePO_4^-$  などの少なくとも 1 種）や、例えば、Cr と P と O からなる 2 次イオン（例えば、 $CrPO_2^+$ 、 $CrPO_4^-$  などの少なくとも 1 種）に由来するピークが検出される。

#### 【0084】

化成処理においてバリア層 3 の表面に形成させる耐酸性皮膜の量については、特に制限されないが、例えば、上記のクロメート処理を行う場合であれば、バリア層 3 の表面  $1\text{ m}^2$  当たり、クロム酸化合物がクロム換算で  $0.5 \sim 50\text{ mg}$  程度、好ましくは  $1.0 \sim 40\text{ mg}$  程度、リン化合物がリン換算で  $0.5 \sim 50\text{ mg}$  程度、好ましくは  $1.0 \sim 40\text{ mg}$  程度、及びアミノ化フェノール重合体が  $1.0 \sim 200\text{ mg}$  程度、好ましくは  $5.0 \sim 150\text{ mg}$  程度の割合で含有されていることが望ましい。

10

#### 【0085】

耐酸性皮膜の厚みとしては、特に制限されないが、皮膜の凝集力や、バリア層や熱融着性樹脂層との密着力の観点から、好ましくは  $1\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$  程度、より好ましくは  $1 \sim 100\text{ nm}$  程度、さらに好ましくは  $1 \sim 50\text{ nm}$  程度が挙げられる。なお、耐酸性皮膜の厚みは、透過電子顕微鏡による観察、または、透過電子顕微鏡による観察と、エネルギー分散型 X 線分光法もしくは電子線エネルギー損失分光法との組み合わせによって測定することができる。

#### 【0086】

20

化成処理は、耐酸性皮膜の形成に使用する化合物を含む溶液を、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、浸漬法などによって、バリア層の表面に塗布した後に、バリア層の温度が  $70 \sim 200$  になるように加熱することにより行われる。また、バリア層に化成処理を施す前に、予めバリア層を、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法などによる脱脂処理に供してもよい。このように脱脂処理を行うことにより、バリア層の表面の化成処理をより効率的に行うことが可能となる。

#### 【0087】

#### [ 接着層 4 ]

本発明の電池用包装材料において、接着層 4 は、バリア層 3 と熱融着性樹脂層 5 を強固に接着させるために、これらの間に設けられる層である。

30

#### 【0088】

本発明の第 1 の電池用包装材料においては、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、電池用包装材料の断面の接着層 4 表面にプローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は  $-4\text{ V}$ 、昇温速度  $5$  / 分の条件で、プローブを  $40$  から  $220$  まで加熱した際に、プローブの位置が初期値よりも低下する温度が  $130$  以下であることを特徴としている。本発明の第 1 の電池用包装材料においては、バリア層 3 と熱融着性樹脂層 5 との間に位置している接着層 4 が、このような特定の物性を備えていることにより、電池内の圧力や温度の上昇がある一定の水準になるまでは電池素子を密封した状態を維持でき、しかも電池内の圧力や温度の上昇が持続的に進行した状態になった時点で接着層 4 やこれと隣接する層（バリア層 3 や熱融着性樹脂層 5）との界面にピンホール等の微細な開裂を迅速に生じさせて穏やかに開封できる。

40

#### 【0089】

より具体的には、本発明の第 1 の電池用包装材料の熱融着性樹脂層 5 同士を対向させた状態で熱融着させて、ダミーセルとしてのアルミニウム板と、電解液の代替としての水を電池用包装材料で封止し、真空下、 $130$  まで昇温すると、 $130$  以下の温度において穏やかな開封に導かれる。なお、この機序の詳細としては、次の 3 つを考えることができる（図 16 ~ 図 18 を参照）。なお、図 16 ~ 図 18 の B の左側の図の態様が、C の左側の図の態様に対応しており、B の右側の図の態様が、C の右側の図の態様に対応している。

#### 【0090】

50

第1の機序としては、図16のAの状態から、電池がある一定の温度（例えば、80～120程度）まで昇温すると、図16のBに示すように、バリア層3と接着層4との界面の少なくとも一部で剥離が生じ（界面剥離）、このとき、接着層4及び熱融着性樹脂層5が袋状（内袋）になって電池素子が密封された状態を維持されると考えられる。続いて、図16のCに示すように、バリア層3から剥離した接着層4及び熱融着性樹脂層5の領域（内袋）にピンホール等の微細な開裂（図16中のHで示す）が生じることによって、穏やかな条件で開封状態になると考えられる。

【0091】

第2の機序としては、図17のAの状態から、電池がある一定の温度（例えば、80～120程度）まで昇温すると、図17のBに示すように、接着層4の内部の少なくとも一部で凝集剥離が生じ、このとき、接着層4の凝集剥離した部分及びこれに接する熱融着性樹脂層5が袋状（内袋）になって電池素子が密封された状態を維持すると考えられる。続いて、図17のCに示すように、接着層4の凝集剥離した領域及びこれに接する熱融着性樹脂層5（内袋）にピンホール等の微細な開裂（図17中のHで示す）が生じて穏やかな条件で開封状態になると考えられる。

10

【0092】

第3の機序としては、図18のAの状態から、電池がある一定の温度（例えば、80～120程度）まで昇温すると、図18のBに示すように、接着層4と熱融着性樹脂層5との界面の少なくとも一部で剥離が生じ（界面剥離）、このとき、熱融着性樹脂層5が袋状（内袋）になって電池素子が密封された状態を維持すると考えられる。続いて、図18のCに示すように、接着層4から剥離した熱融着性樹脂層5の領域（内袋）にピンホール等の微細な開裂（図18中のHで示す）が生じて穏やかな条件で開封状態になると考えられる。

20

【0093】

なお、接着層4が、複数の層から形成されている場合、接着層4の内部において剥離が生じる際には、複数の層の界面の少なくとも一部において、剥離が生じ、剥離した領域にピンホール等の微細な開裂が生じて、穏やかな条件で開封状態になることもある。

【0094】

前述のような界面剥離、凝集剥離、内袋が形成されていたことなどは、開封した電池の内部を観察することによって把握することができる。

30

【0095】

本発明の電池用包装材料を用いた電池を前述のような穏やかな開封に導く観点からは、本発明の電池用包装材料は、開封温度が約120以下に設定された電池に使用されることが好ましい。当該開封温度としては、より好ましくは80～95程度が挙げられる。

【0096】

上記の密封性の評価（開封温度の測定）は、実施例に記載のとおり、JIS C 8714：2007を参考にした方法により行うことができる。

【0097】

第1の電池用包装材料において、電池内の圧力や温度の上昇がある一定の水準になるまでは電池素子を密封した状態を維持でき、しかも電池内の圧力や温度の上昇が持続的に進行した状態になった時点で電池を迅速かつ穏やかに開封させる観点からは、前述のプロープの位置が初期値よりも低下する温度としては、好ましくは60～130程度が挙げられ、より好ましくは60～90程度が挙げられる。特に、前述のプロープの位置が初期値よりも低下する温度が60～90程度であることにより、80～95程度の開封温度で穏やかな開封に導くことができる。

40

【0098】

また、同様の観点から、本発明の第1の電池用包装材料は、プロープの変位量を測定する熱機械分析において、電池用包装材料の断面の接着層4表面に前記プロープを設置し、測定開始時の前記プロープのディフレクションの設定値は-4V、昇温速度5/分の条件で、前記プロープを40から220まで加熱した際に、前記プロープの位置が最高

50

点になる温度が、約 100 以下であることが好ましく、50 ~ 100 程度であることが好ましく、50 ~ 70 であることがより好ましく、50 ~ 65 程度であることがさらに好ましい。

#### 【0099】

また、本発明の第2の電池用包装材料においては、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、電池用包装材料の断面の接着層4表面に前記プローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は -4 V、昇温速度 5 /分の条件で、前記プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、前記プローブの位置が最高点になる温度が、100 以下であることを特徴としている。本発明の第2の電池用包装材料においては、バリア層3と熱融着性樹脂層5との間に位置している接着層4が、このような特定の物性を備えていることにより、電池内の圧力や温度の上昇がある一定の水準になるまでは電池素子を密封した状態を維持でき、しかも電池内の圧力や温度の上昇が持続的に進行した状態になった時点で接着層4やこれと隣接する層(バリア層3や熱融着性樹脂層5)との界面にピンホール等の微細な開裂を迅速に生じさせて穏やかに開封できる。

10

#### 【0100】

より具体的には、本発明の第2の電池用包装材料の熱融着性樹脂層5同士を対向させた状態で熱融着させて、ダミーセルとしてのアルミニウム板と、電解液の代替としての水を電池用包装材料で封止し、真空下、130 まで昇温すると、130 以下の温度において穏やかな開封に導かれる。なお、この機序の詳細としては、第1の電池用包装材料と同じく、前述の3つの機序が考えられる。

20

#### 【0101】

さらに、同様の観点から、本発明の第2の電池用包装材料は、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、電池用包装材料の断面の接着層4表面に前記プローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は -4 V、昇温速度 5 /分の条件で、前記プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、前記プローブの位置が最高点になる温度が、50 ~ 100 であることが好ましく、50 ~ 70 であることがより好ましい。

#### 【0102】

また、同様の観点から、本発明の第2の電池用包装材料は、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、電池用包装材料の断面の接着層4表面にプローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は -4 V、昇温速度 5 /分の条件で、プローブを 40 から 220 まで加熱した際に、プローブの位置が初期値よりも低下する温度が 130 以下であることが好ましく、60 ~ 130 程度であることがより好ましく、60 ~ 90 程度であることがさらに好ましい。

30

#### 【0103】

(プローブの変位量測定)

プローブの変位量を測定する熱機械分析においては、例えば図5の概念図に示すように、まず、電池用包装材料の断面の接着層4の表面に熱機械分析の装置のプローブ11を設置する(図5の測定開始A)。このときの断面は、電池用包装材料の中心部を通るように厚み方向に切断して得られた、接着層4の断面が露出した部分である。図4に、プローブの設置位置4aを示す。切断は、市販品の回転式マイクロームなどを用いて行うことができる。なお、電解質などが封入された電池に使用されている電池用包装材料について、変位量測定を行う場合には、電池用包装材料の熱融着性樹脂層が互いに熱融着されている部分について、上述した方法と同様に厚み方向に切断して測定を行う。熱機械分析の装置としては、加熱機構付きのカンチレバーを取り付けられる原子間力顕微鏡を使用することができ、例えば、ANASIS INSTRUMENTS社製のafm plusシステムを用い、プローブとしてはカンチレバーThermal Lever AN2-200(ばね定数0.5 ~ 3 N/m)を使用することができる。プローブ11の先端半径は30 nm以下、プローブ11のディフレクション(Deflection)の設定値は -4 V、昇温速度 5 /分とする。次に、この状態でプローブを加熱すると、プローブからの熱により図

40

50

5のBのように、接着層4表面が膨張して、プローブ11が押し上げられ、プローブ11の位置が初期値（プローブの温度が40である時の位置）よりも上昇する。さらに加熱温度が上昇すると、接着層4が軟化し、図5のCのように、プローブ11が接着層4に突き刺さり、プローブ11の位置が下がる。なお、プローブの変位量を測定する熱機械分析においては、測定対象となる電池用包装材料は室温（25）下にあり、40に加熱されたプローブを接着層4表面に設置して、測定を開始する。プローブの変位量測定は、電池用包装材料について、厚み方向に沿った断面を作製し、断面の5箇所について測定し（図19を参照）、平均値を測定値として採用する。なお、断面の厚み方向と垂直方向については、いずれの方向（例えばTDが挙げられる）でもよく、いずれかの方向において、プローブの位置が初期値よりも低下する温度が130以下となればよい。また、キャリブレーションについても、5回行い、平均値を採用する。

10

#### 【0104】

なお、本発明においては、プローブの変位量の測定を、電池用包装材料の積層体の断面から行うため、接着層を形成する材料（電池用包装材料となる前）の表面から測定する場合に比べて、電池での使用状態に近い状態で、接着層のみの熱挙動を測定できる。つまり、接着層の材料をフィルム基材等に塗布して、その表面からTMA等により軟化温度等を測定した場合、測定に必要な厚みが、実際の接着層の厚みよりも10倍以上厚いため、実際に電池用包装材料として使用された場合での硬化度や結合状態が異なるため熱挙動が異なる。また、この場合、フィルム基材等の熱挙動の影響が重なる場合があり、接着層のみの熱機械物性を測定しているとは言い切れない。

20

#### 【0105】

接着層4は、バリア層3と熱融着性樹脂層5とを接着可能である樹脂によって形成される。接着層4の形成に使用される樹脂としては、その接着機構、接着剤成分の種類等は、接着剤層2で例示した接着剤と同様のものが使用できる。また、接着層4の形成に使用される樹脂としては、前述の熱融着性樹脂層5で例示したポリオレフィン、環状ポリオレフィン、カルボン酸変性ポリオレフィン、カルボン酸変性環状ポリオレフィンなどのポリオレフィン系樹脂も使用できる。すなわち、接着層4を構成している樹脂は、ポリオレフィン骨格を含んでいても含んでいなくてもよく、ポリオレフィン骨格を含んでいることが好ましい。接着層4を構成している樹脂がポリオレフィン骨格を含むことは、例えば、赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法などにより分析可能であり、分析方法は特に問わない。例えば、赤外分光法にて無水マレイン酸変性ポリオレフィンを測定すると、波数 $1760\text{ cm}^{-1}$ 付近と波数 $1780\text{ cm}^{-1}$ 付近に無水マレイン酸由来のピークが検出される。ただし、酸変性度が低いとピークが小さくなり検出されない場合がある。その場合は核磁気共鳴分光法にて分析可能である。

30

#### 【0106】

バリア層3（又は耐酸性皮膜）と熱融着性樹脂層5との密着性を向上させる観点から、接着層4は、酸変性ポリオレフィンを含むことが好ましい。酸変性ポリオレフィンは、ポリオレフィンをカルボン酸などの酸成分でブロック重合又はグラフト重合することにより変性したポリマーである。変性に使用される酸成分としては、例えば、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などのカルボン酸又はその無水物が挙げられる。また、変性されるポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロックコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポリマー）、ポリプロピレンのランダムコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー）などのポリプロピレン；エチレン-ブテン-プロピレンのターポリマーなどが挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。

40

#### 【0107】

接着層4において、酸変性ポリオレフィンの中でも、特に無水マレイン酸変性ポリオレフィン、さらには無水マレイン酸変性ポリプロピレンが好ましい。

50

## 【0108】

さらに、電池用包装材料の厚みを薄くしつつ、成形後の形状安定性に優れた電池用包装材料とする観点からは、接着層4は、酸変性ポリオレフィンと硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物であることがより好ましい。酸変性ポリオレフィンとしては、好ましくは、前記のものが例示できる。

## 【0109】

また、接着層4は、酸変性ポリオレフィンと、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む樹脂組成物の硬化物であることが好ましく、酸変性ポリオレフィンと、イソシアネート基を有する化合物及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む樹脂組成物の硬化物であることが特に好ましい。また、接着層4は、ウレタン樹脂、エステル樹脂、及びエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂を含むことがより好ましい。エステル樹脂としては、例えばアミドエステル樹脂が好ましい。アミドエステル樹脂は、一般的にカルボキシル基とオキサゾリン基の反応で生成する。接着層4は、これらの樹脂のうち少なくとも1種と前記酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物の硬化物であることがより好ましい。なお、接着層4に、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、エポキシ樹脂などの硬化剤の未反応物が残存している場合、未反応物の存在は、例えば、赤外分光法、ラマン分光法、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)などから選択される方法で確認することが可能である。

10

20

## 【0110】

また、バリア層3(又は耐酸性皮膜)と熱融着性樹脂層5と接着層4との密着性をより高める観点から、接着層4は、酸素原子、複素環、C=N結合、及びC-O-C結合からなる群より選択される少なくとも1種を有する硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物であることが好ましい。複素環を有する硬化剤としては、例えば、オキサゾリン基を有する硬化剤、エポキシ基を有する硬化剤などが挙げられる。また、C=N結合を有する硬化剤としては、オキサゾリン基を有する硬化剤、イソシアネート基を有する硬化剤などが挙げられる。また、C-O-C結合を有する硬化剤としては、オキサゾリン基を有する硬化剤、エポキシ基を有する硬化剤、ウレタン樹脂などが挙げられる。接着層4がこれらの硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物であることは、例えば、ガスクロマトグラフ質量分析(GCMS)、赤外分光法(IR)、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)、X線光電子分光法(XPS)などの方法で確認することができる。

30

## 【0111】

イソシアネート基を有する化合物としては、特に制限されないが、耐酸性皮膜と接着層4との密着性を効果的に高める観点からは、好ましくは多官能イソシアネート化合物が挙げられる。多官能イソシアネート化合物は、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物であれば、特に限定されない。多官能イソシアネート系硬化剤の具体例としては、ペンタレンジイソシアネート(PDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、これらをポリマー化やヌレート化したもの、これらの混合物や他ポリマーとの共重合体などが挙げられる。

40

## 【0112】

接着層4における、イソシアネート基を有する化合物の含有量としては、接着層4を構成する樹脂組成物中、0.1~50質量%の範囲にあることが好ましく、0.5~40質量%の範囲にあることがより好ましい。

## 【0113】

オキサゾリン基を有する化合物は、オキサゾリン骨格を備える化合物であれば、特に限定されない。オキサゾリン基を有する化合物の具体例としては、ポリスチレン主鎖を有するもの、アクリル主鎖を有するものなどが挙げられる。また、市販品としては、例えば、日本触媒社製のエポクロスシリーズなどが挙げられる。

50

## 【0114】

接着層4における、オキサゾリン基を有する化合物の割合としては、接着層4を構成する樹脂組成物中、0.1~50質量%の範囲にあることが好ましく、0.5~40質量%の範囲にあることがより好ましい。これにより、バリア層3（又は耐酸性皮膜）と接着層4との密着性を効果的に高めることができる。

## 【0115】

エポキシ樹脂としては、分子内に存在するエポキシ基によって架橋構造を形成することが可能な樹脂であれば、特に制限されず、公知のエポキシ樹脂を用いることができる。エポキシ樹脂の重量平均分子量としては、好ましくは50~2000程度、より好ましくは100~1000程度、さらに好ましくは200~800程度が挙げられる。なお、本発明において、エポキシ樹脂の重量平均分子量は、標準サンプルとしてポリスチレンを用いた条件で測定された、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）により測定された値である。

10

## 【0116】

エポキシ樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパンのグリシジルエーテル誘導体、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、変性ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。エポキシ樹脂は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

## 【0117】

接着層4における、エポキシ樹脂の割合としては、接着層4を構成する樹脂組成物中、0.1~50質量%の範囲にあることが好ましく、0.5~40質量%の範囲にあることがより好ましい。これにより、バリア層3（又は耐酸性皮膜）と接着層4との密着性を効果的に高めることができる。

20

## 【0118】

なお、本発明において、接着層4が、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種と、前記酸変性ポリオレフィンとを含む樹脂組成物の硬化物である場合、酸変性ポリオレフィンが主剤として機能し、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ樹脂は、それぞれ、硬化剤として機能する。

## 【0119】

接着層4の厚さは、好ましくは約30μm以下、より好ましくは約20μm以下、さらに好ましくは約5μm以下が挙げられ、下限としては、約0.1μm以上、約0.5μm以上が挙げられ、当該厚さの範囲としては、好ましくは、0.1~30μm程度、0.1~20μm程度、0.1~5μm程度、0.5~30μm程度、0.5~20μm程度、0.5~5μm程度が挙げられる。

30

## 【0120】

カルボジイミド系硬化剤は、カルボジイミド基（-N=C=N-）を少なくとも1つ有する化合物であれば、特に限定されない。カルボジイミド系硬化剤としては、カルボジイミド基を少なくとも2つ以上有するポリカルボジイミド化合物が好ましい。

## 【0121】

接着層4によるバリア層3と熱融着性樹脂層5との密着性を高めるなどの観点から、硬化剤は、2種類以上の化合物により構成されていてもよい。

40

## 【0122】

接着層4を形成する樹脂組成物における硬化剤の含有量は、0.1~50質量%程度の範囲にあることが好ましく、0.1~30質量%程度の範囲にあることがより好ましく、0.1~10質量%程度の範囲にあることがさらに好ましい。

## 【0123】

さらに、接着層4は、例えば、接着剤を用いて好適に形成することもできる。接着剤としては、例えば、カルボキシル基を有する非結晶性ポリオレフィン樹脂（A）と、多官能イソシアネート化合物（B）と、多官能イソシアネート化合物（B）と反応する官能基を

50



有さない3級アミン(C)を含有し、カルボキシル基の合計1モルに対して、イソシアネート基の量が0.3~10モルとなる範囲で多官能イソシアネート化合物(B)を含有し、カルボキシル基の合計1モルに対して、3級アミン(C)を1~10モルとなる範囲で含有する、接着剤組成物から形成されたものが挙げられる。また、接着剤としては、スチレン系熱可塑性エラストマー(A)と、粘着付与剤(B)と、ポリイソシアネート(C)と、を含有し、スチレン系熱可塑性エラストマー(A)と、粘着付与剤(B)との合計100質量%中に、前記スチレン系熱可塑性エラストマー(A)を20~90質量%、前記粘着付与剤(B)を10~80質量%含み、スチレン系熱可塑性エラストマー(A)は、0.003~0.04mmol/gのアミノ基または水酸基に由来する活性水素を有し、スチレン系熱可塑性エラストマー(A)由来の前記活性水素1モルに対して、前記粘着付与剤(B)の官能基由来の活性水素が0~15モルであり、ポリイソシアネート(C)は、前記スチレン系熱可塑性エラストマー(A)由来の活性水素と、粘着付与剤(B)由来の活性水素との合計1モルに対して、イソシアネート基が3~150モルとなる範囲で含まれているものからなる接着剤組成物により形成されたものなども挙げられる。

10

#### 【0124】

なお、接着層4において、プローブの位置が初期値よりも低下する前記温度や、プローブの位置が最高点になる前記温度は、それぞれ、接着剤に含まれる樹脂の種類だけでなく、樹脂の分子量や架橋点の数、主剤と硬化剤の割合や希釈率、乾燥温度、エージング温度、エージング時間などにより、上記の値となるように調整することができる。

#### 【0125】

20

接着層4の厚みについては、接着層としての機能を発揮すれば特に制限されないが、接着剤層2で例示した接着剤を用いる場合であれば、好ましくは2~10 $\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは2~5 $\mu\text{m}$ 程度が挙げられる。また、熱融着性樹脂層5で例示した樹脂を用いる場合であれば、好ましくは2~50 $\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは10~40 $\mu\text{m}$ 程度が挙げられる。また、酸変性ポリオレフィンと硬化剤との硬化物である場合であれば、好ましくは約30 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.1~20 $\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは0.5~5 $\mu\text{m}$ 程度が挙げられる。前述の接着剤組成物により形成された接着剤層であれば、乾燥硬化後の厚みとして1~30 $\text{g}/\text{m}^2$ 程度が挙げられる。なお、接着層4が酸変性ポリオレフィンと硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物である場合、当該樹脂組成物を塗布し、加熱等により硬化させることにより、接着層4を形成することができる。

30

#### 【0126】

##### [熱融着性樹脂層5]

本発明の電池用包装材料において、熱融着性樹脂層5は、最内層に該当し、電池の組み立て時に熱融着性樹脂層同士が熱融着して電池素子を密封する層である。

#### 【0127】

熱融着性樹脂層5に使用される樹脂成分については、熱融着可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、ポリオレフィン、環状ポリオレフィン、カルボン酸変性ポリオレフィン、カルボン酸変性環状ポリオレフィンが挙げられる。すなわち、熱融着性樹脂層5を構成している樹脂は、ポリオレフィン骨格を含んでいても含んでいなくてもよく、ポリオレフィン骨格を含んでいることが好ましい。熱融着性樹脂層5を構成している樹脂がポリオレフィン骨格を含むことは、例えば、赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法などにより分析可能であり、分析方法は特に問わない。例えば、赤外分光法にて無水マレイン酸変性ポリオレフィンを測定すると、波数1760 $\text{cm}^{-1}$ 付近と波数1780 $\text{cm}^{-1}$ 付近に無水マレイン酸由来のピークが検出される。ただし、酸変性度が低いとピークが小さくなり検出されない場合がある。その場合は核磁気共鳴分光法にて分析可能である。

40

#### 【0128】

前記ポリオレフィンとしては、具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等のポリエチレン；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロックコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポ

50

リマー)、ポリプロピレンのランダムコポリマー(例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー)等のポリプロピレン;エチレン-ブテン-プロピレンのターポリマー等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。

#### 【0129】

前記環状ポリオレフィン、オレフィンと環状モノマーとの共重合体であり、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーであるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、スチレン、ブタジエン、イソブレン、等が挙げられる。また、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーである環状モノマーとしては、例えば、ノルボルネン等の環状アルケン;具体的には、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくは環状アルケン、更に好ましくはノルボルネンが挙げられる。

10

#### 【0130】

前記カルボン酸変性ポリオレフィンとは、前記ポリオレフィンをカルボン酸でブロック重合又はグラフト重合することにより変性したポリマーである。変性に使用されるカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。

#### 【0131】

前記カルボン酸変性環状ポリオレフィンとは、環状ポリオレフィンを構成するモノマーの一部を、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  - 不飽和カルボン酸又はその無水物に代えて共重合することにより、或いは環状ポリオレフィンに対して、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  - 不飽和カルボン酸又はその無水物をブロック重合又はグラフト重合することにより得られるポリマーである。カルボン酸変性される環状ポリオレフィンについては、前記と同様である。また、変性に使用されるカルボン酸としては、前記酸変性シクロオレフィンコポリマーの変性に使用されるものと同様である。

20

#### 【0132】

これらの樹脂成分の中でも、好ましくはカルボン酸変性ポリオレフィン;更に好ましくはカルボン酸変性ポリプロピレンが挙げられる。

#### 【0133】

熱融着性樹脂層5は、1種の樹脂成分単独で形成してもよく、また2種以上の樹脂成分を組み合わせたブレンドポリマーにより形成してもよい。更に、熱融着性樹脂層5は、1層のみで成されていてもよいが、同一又は異なる樹脂成分によって2層以上で形成されていてもよい。

30

#### 【0134】

また、熱融着性樹脂層5の表面には、電池用包装材料の成形性を向上させる観点から、必要に応じて滑剤を存在させてもよい。滑剤としては、特に制限されず、公知の滑剤を用いることができ、例えば、上記の基材層1で例示したものが挙げられる。滑剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。熱融着性樹脂層5の表面における滑剤の存在量としては、特に制限されず、電子包装用材料の成形性を高める観点からは、温度24℃、湿度60%環境において、好ましくは10~50mg/m<sup>2</sup>程度、さらに好ましくは15~40mg/m<sup>2</sup>程度が挙げられる。

40

#### 【0135】

熱融着性樹脂層5には、滑剤が含まれていてもよい。また、熱融着性樹脂層5の表面に存在する滑剤は、熱融着性樹脂層5を構成する樹脂に含まれる滑剤を滲出させたものであってもよいし、熱融着性樹脂層5の表面に滑剤を塗布したものであってもよい。

#### 【0136】

本発明の電池用包装材料においては、熱融着性樹脂層5同士を熱融着させた部分の120℃環境におけるシール強度(N/15mm)が、25℃環境におけるシール強度(N/15mm)の1/8以下であることが好ましく、1/18~1/8の範囲にあることがより好ましい。

50

## 【0137】

また、本発明の電池用包装材料において、熱融着性樹脂層5同士を熱融着させた部分の120環境におけるシール強度は、上限として、好ましくは約20N/15mm以下、より好ましくは約18N/15mm以下、さらに好ましくは約15N/15mm以下が挙げられ、下限として、好ましくは約2N/15mm以上、より好ましくは約3N/15mm以上、好ましくは約5N/15mm以上が挙げられる。また、当該シール強度の好ましい範囲としては、2~20N/15mm程度、2~18N/15mm程度、2~15N/15mm程度、3~20N/15mm程度、3~18N/15mm程度、3~15N/15mm程度、5~20N/15mm程度、5~18N/15mm程度、5~15N/15mm程度が挙げられる。

10

## 【0138】

また、本発明の電池用包装材料において、熱融着性樹脂層5同士を熱融着させた部分の100環境におけるシール強度は、上限として、好ましくは約30N/15mm以下、より好ましくは約25N/15mm以下、さらに好ましくは約22.9N/15mm以下が挙げられ、下限として、好ましくは約3N/15mm以上、より好ましくは約5N/15mm以上、好ましくは約8N/15mm以上が挙げられる。また、当該シール強度の好ましい範囲としては、3~30N/15mm程度、3~25N/15mm程度、3~22.9N/15mm程度、5~30N/15mm程度、5~25N/15mm程度、5~22.9N/15mm程度、8~30N/15mm程度、8~25N/15mm程度、8~22.9N/15mm程度が挙げられる。

20

## 【0139】

(シール強度の測定方法)

各測定温度における電池用包装材料のシール強度は、JIS K7127:1999の規定に準拠して測定する。試験片として、TD(Transverse Direction)の幅を15mmの短冊状に裁断した電池用包装材料を準備する。具体的には、図14に示すように、まず、電池用包装材料を60mm(TD)×200mm(MD(Machine Direction))に裁断する(図14a)。次に、熱融着性樹脂層同士が対向するようにして、電池用包装材料を折り目P(MDの中間)の位置でMDに2つ折りにする(図14b)。折り目Pから10mm程度MDに内側において、シール幅7mm、温度190、面圧1.0MPa、3秒間の条件で熱融着性樹脂層同士をヒートシールする(図14c)。図14cにおいて、斜線部Sがヒートシールされている部分である。次に、TDの幅が15mmとなるようにして、MDに裁断(図14dの二点鎖線の位置で裁断)して試験片を得る(図14e)。次に、試験片13を各測定温度で2分間放置し、各測定温度環境において、引張り試験機で熱融着部の熱融着性樹脂層を300mm/分の速度で剥離させる(図15)。剥離時の最大強度をシール強度(N/15mm)とする。なお、シール強度の測定においては、図15に示されるヒートシール界面Aで試験片13が剥離(破壊)される場合と、ヒートシール界面Aとは異なる部分(例えば、図15のBの位置)で試験片13が破断する場合とがある。試験片13が破断した場合には、破断強度をシール強度とする。チャック間距離は、50mmである。

30

## 【0140】

シール強度測定の際に、シール部が剥離せずに、シール部とは異なる位置で試験片が破断する場合がある。これは、シール部の剥離強度が、試験片の破断強度よりも大きい場合に生じる。試験片がシール部とは異なる位置で破断した場合、シール強度は、破断強度以上と評価する。また、電池用包装材料のMD、TDについては、例えばバリア層を構成しているアルミニウム箔などの圧延方向がMDとなり、MDに同一平面垂直方向がTDとなる。アルミニウム箔などの圧延方向は、アルミニウム箔などの圧延痕によって確認することができる。

40

## 【0141】

また、熱融着性樹脂層5の厚みとしては、熱融着性樹脂層としての機能を発揮すれば特に制限されないが、例えば約100μm以下、好ましくは約85μm以下、より好ましく

50

は15～85 μm程度が挙げられる。なお、例えば、前述の接着層4の厚みが10 μm以上である場合には、熱融着性樹脂層5の厚みとしては、好ましくは約85 μm以下、より好ましくは15～45 μm程度が挙げられ、例えば前述の接着層4の厚みが約10 μm未満である場合には、熱融着性樹脂層5の厚みとしては、好ましくは約20 μm以上、より好ましくは35～85 μm程度が挙げられる。

【0142】

[表面被覆層6]

本発明の電池用包装材料においては、意匠性、耐電解液性、耐擦過性、成形性の向上などを目的として、必要に応じて、基材層1の上(基材層1のバリア層3とは反対側)に、必要に応じて、表面被覆層6を設けてもよい。表面被覆層6は、電池を組み立てた時に、最外層に位置する層である。

10

【0143】

表面被覆層6は、例えば、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル系樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂などにより形成することができる。表面被覆層6は、これらの中でも、2液硬化型樹脂により形成することが好ましい。表面被覆層6を形成する2液硬化型樹脂としては、例えば、2液硬化型ウレタン樹脂、2液硬化型ポリエステル系樹脂、2液硬化型エポキシ系樹脂などが挙げられる。また、表面被覆層6には、添加剤を配合してもよい。添加する添加剤は、例えばマット化剤として機能してもよく、表面被覆層はマット層として機能してもよい。

【0144】

添加剤としては、例えば、粒径が0.5 nm～5 μmの微粒子が挙げられる。添加剤の材質については、特に制限されないが、例えば、金属、金属酸化物、無機物、有機物等が挙げられる。また、添加剤の形状についても、特に制限されないが、例えば、球状、繊維状、板状、不定形、パルーン状等が挙げられる。添加剤として、具体的には、タルク、シリカ、グラファイト、カオリン、モンモリロイド、モンモリロナイト、合成マイカ、ハイドロタルサイト、シリカゲル、ゼオライト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化セリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸リチウム、安息香酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、アルミナ、カーボンブラック、カーボンナノチューブ類、高融点ナイロン、架橋アクリル、架橋スチレン、架橋ポリエチレン、ベンゾグアナミン、金、アルミニウム、銅、ニッケル等が挙げられる。これらの添加剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの添加剤の中でも、分散安定性やコスト等の観点から、好ましくはシリカ、硫酸バリウム、酸化チタンが挙げられる。また、添加剤には、表面に絶縁処理、高分散性処理等の各種表面処理を施しておいてもよい。

20

【0145】

表面被覆層6を形成する方法としては、特に制限されないが、例えば、表面被覆層6を形成する2液硬化型樹脂を基材層1の一方の表面に塗布する方法が挙げられる。添加剤を配合する場合には、2液硬化型樹脂に添加剤を添加して混合した後、塗布すればよい。

【0146】

表面被覆層6の厚みとしては、表面被覆層6としての上記の機能を発揮すれば特に制限されないが、例えば、0.5～10 μm程度、好ましくは1～5 μm程度が挙げられる。

30

【0147】

### 3. 電池用包装材料の製造方法

本発明の電池用包装材料の製造方法については、所定の組成の各層を積層させた積層体を得られる限り、特に制限されない。すなわち、本発明の第1の電池用包装材料の製造方法においては、少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層がこの順となるように積層して積層体を得る工程を備えており、接着層として、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、積層体の断面の接着層表面にプローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は-4 V、昇温速度5 /分の条件で、プ

40

50

プローブを40 から220 まで加熱した際に、プローブの位置が初期値よりも低下する温度が、130 以下となるものを用いる方法が挙げられる。また、本発明の第2の電池用包装材料の製造方法においては、少なくとも、基材層、バリア層、接着層、及び熱融着性樹脂層がこの順となるように積層して積層体を得る工程を備えており、接着層として、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、積層体の断面の接着層表面にプローブを設置し、測定開始時の前記プローブのディフレクションの設定値は-4V、昇温速度5 /分の条件で、プローブを40 から220 まで加熱した際に、プローブの位置が最高点になる温度が、100 以下となるものを用いる方法が挙げられる。

#### 【0148】

本発明の電池用包装材料の製造方法の一例としては、以下の通りである。まず、基材層1、接着剤層2、バリア層3が順に積層された積層体（以下、「積層体A」と表記することもある）を形成する。積層体Aの形成は、具体的には、基材層1上又は必要に応じて表面が化成処理されたバリア層3に接着剤層2の形成に使用される接着剤を、グラビアコート法、ロールコート法等の塗布方法で塗布・乾燥した後に、当該バリア層3又は基材層1を積層させて接着剤層2を硬化させるドライラミネート法によって行うことができる。

10

#### 【0149】

次いで、積層体Aのバリア層3上に、接着層4及び熱融着性樹脂層5をこの順になるように積層させる。例えば、(1)積層体Aのバリア層3上に、接着層4及び熱融着性樹脂層5を共押し出すことにより積層する方法（共押し出しラミネート法）、(2)別途、接着層4と熱融着性樹脂層5が積層した積層体を形成し、これを積層体Aのバリア層3上にサーマルラミネート法により積層する方法、(3)積層体Aのバリア層3上に、接着層4を形成させるための接着剤を押し出し法や溶液コーティングし、高温で乾燥さらには焼き付ける方法等により積層させ、この接着層4上に予めシート状に製膜した熱融着性樹脂層5をサーマルラミネート法により積層する方法、(4)積層体Aのバリア層3と、予めシート状に製膜した熱融着性樹脂層5との間に、溶融させた接着層4を流し込みながら、接着層4を介して積層体Aと熱融着性樹脂層5を貼り合せる方法（サンドイッチラミネート法）等が挙げられる。

20

#### 【0150】

表面被覆層6を設ける場合には、基材層1のバリア層3とは反対側の表面に、表面被覆層6を積層する。表面被覆層6は、例えば表面被覆層6を形成する上記の樹脂を基材層1の表面に塗布することに形成することができる。なお、基材層1の表面にバリア層3を積層する工程と、基材層1の表面に表面被覆層6を積層する工程の順番は、特に制限されない。例えば、基材層1の表面に表面被覆層6を形成した後、基材層1の表面被覆層6とは反対側の表面にバリア層3を形成してもよい。

30

#### 【0151】

上記のようにして、必要に応じて設けられる表面被覆層6 / 基材層1 / 必要に応じて設けられる接着剤層2 / 必要に応じて表面が化成処理されたバリア層3 / 必要に応じて設けられる接着層4 / 熱融着性樹脂層5からなる積層体が形成されるが、接着剤層2または接着層4の接着性を強固にするために、更に、熱ロール接触式、熱風式、近赤外線式又は遠赤外線式等の加熱処理に供してもよい。このような加熱処理の条件としては、例えば150 ~ 250 で1 ~ 5分間が挙げられる。

40

#### 【0152】

本発明の電池用包装材料において、積層体を構成する各層は、必要に応じて、製膜性、積層化加工、最終製品2次加工（パウチ化、エンボス成形）適性等を向上又は安定化するために、コロナ処理、プラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理を施してもよい。

#### 【0153】

### 4. 電池用包装材料の用途

本発明の電池用包装材料は、正極、負極、電解質等の電池素子を密封して収容するための包装体に使用される。すなわち、本発明の電池用包装材料によって形成された包装体中

50

に、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を収容して、電池とすることができる。

【0154】

具体的には、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を、本発明の電池用包装材料で、前記正極及び負極の各々に接続された金属端子を外側に突出させた状態で、電池素子の周縁にフランジ部（熱融着性樹脂層同士が接触する領域）が形成できるようにして被覆し、前記フランジ部の熱融着性樹脂層同士をヒートシールして密封させることによって、電池用包装材料を使用した電池が提供される。なお、本発明の電池用包装材料により形成された包装体中に電池素子を収容する場合、本発明の電池用包装材料の熱融着性樹脂部分が内側（電池素子と接する面）になるようにして、包装体を形成する。

10

【0155】

本発明の電池用包装材料は、一次電池、二次電池のいずれに使用してもよいが、好ましくは二次電池である。本発明の電池用包装材料が適用される二次電池の種類については、特に制限されず、例えば、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、鉛蓄電池、ニッケル・水素蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・鉄蓄電池、ニッケル・亜鉛蓄電池、酸化銀・亜鉛蓄電池、金属空気電池、多価カチオン電池、コンデンサー、キャパシター等が挙げられる。これらの二次電池の中でも、本発明の電池用包装材料の好適な適用対象として、リチウムイオン電池及びリチウムイオンポリマー電池が挙げられる。

【実施例】

【0156】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し本発明は実施例に限定されるものではない。

20

【0157】

<電池用包装材料の製造>

実施例1

基材層として、ポリエチレンテレフタレートフィルムとナイロンフィルムとが共押し出しにより積層され、2軸延伸した積層フィルムを用意した。当該積層フィルムにおいて、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み5 $\mu\text{m}$ ）と2軸延伸ナイロンフィルム（厚み20 $\mu\text{m}$ ）との間は、不飽和カルボン酸誘導体成分でグラフト変性した変性熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物を用いた接着剤（厚み1 $\mu\text{m}$ ）により接着されている。次に、2軸延伸ナイロンフィルム側の表面に、両面に化成処理を施すことにより耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔（JIS H4160:1994 A8021H-O、厚み40 $\mu\text{m}$ ）から構成されるバリア層をドライラミネート法により積層させた。具体的には、アルミニウム箔の一方面に、2液型ポリウレタン系接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物）を塗布し、バリア層上に接着剤層（厚み3 $\mu\text{m}$ ）を形成した。次いで、バリア層上の接着剤層と、基材層の2軸延伸ナイロンフィルム側を積層した後、40 $^{\circ}\text{C}$ で24時間のエージング処理を実施することにより、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム/接着剤/2軸延伸ナイロンフィルム/接着剤層/バリア層の積層体を作製した。

30

【0158】

なお、バリア層として使用したアルミニウム箔は、酸化セリウムとリン酸塩を含む耐酸性皮膜を備える。耐酸性皮膜の分析は、次のようにして行った。まず、バリア層と硬化樹脂層との間を引き剥がした。この際、水や有機溶剤、酸やアルカリの水溶液などを利用せずに、物理的に剥離させた。バリア層と硬化樹脂層との間を剥離した後には、バリア層の表面に硬化樹脂層が残存していたため、残存している硬化樹脂層をAr-GCIBによるエッチングで除去した。このようにして得られたバリア層の表面について、飛行時間型2次イオン質量分析法を用いて、耐酸性皮膜の分析を行った。その結果、耐酸性皮膜から、 $\text{Ce}_2\text{PO}_4^+$ 、 $\text{CePO}_4^+$ などのCeとPとOからなる2次イオンが検出された。飛行時間型2次イオン質量分析法の測定装置及び測定条件の詳細は次の通りである。

40

【0159】

測定装置：ION-TOF社製 飛行時間型2次イオン質量分析装置TOF.SIMS5

50

測定条件

1次イオン：ビスマスクラスターのダブルチャージイオン (Bi<sup>3++</sup>)

1次イオン加速電圧：30 kV

質量範囲 (m/z)：0 ~ 1500

測定範囲：100 μm × 100 μm

スキャン数：16 scan/cycle

ピクセル数 (1辺)：256 pixel

エッチングイオン：Ar ガスクラスターイオンビーム (Ar-GCIB)

エッチングイオン加速電圧：5.0 kV

【0160】

次に、カルボキシ基を有する非結晶性ポリオレフィン樹脂と、多官能イソシアネート化合物からなる接着剤 (硬化後の厚みが2 μm) を塗布し、100 で乾燥させ、得られた積層体のバリア層側と、無延伸のポリプロピレンフィルム (厚み80 μm) を60 に設定した2つのロール間を通過させ接着することにより、金属箔上に接着層/熱融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体を40 で1日間および40 で5日間硬化 (エージング) することにより、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (5 μm) / 接着剤 (1 μm) / 2軸延伸ナイロンフィルム (20 μm) / 接着剤層 (3 μm) / バリア層 (40 μm) / 接着層 (2 μm) / 無延伸ポリプロピレンフィルム (80 μm) がこの順に積層された電池用包装材料を得た。電池用包装材料の層構成を表1に示す。なお、電池用包装材料の成形性を高める観点から、無延伸ポリプロピレンフィルムの最内層側 (バリア層とは反対側) の表面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させた。

【0161】

実施例2

無延伸のポリプロピレンフィルム (厚み80 μm) の代わりに、無延伸のラポリプロピレンフィルム (厚み40 μm) を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (5 μm) / 接着剤 (1 μm) / 2軸延伸ナイロンフィルム (20 μm) / 接着剤層 (3 μm) / バリア層 (40 μm) / 接着層 (2 μm) / 無延伸ポリプロピレンフィルム (40 μm) がこの順に積層された電池用包装材料を得た。なお、電池用包装材料の成形性を高める観点から、無延伸ポリプロピレンフィルムの最内層側 (バリア層とは反対側) の表面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させた。電池用包装材料の層構成を表1に示す。なお、バリア層として使用したアルミニウム箔は、酸化セリウムとリン酸塩を含む耐酸性皮膜を備える。耐酸性皮膜の分析結果は、実施例1と同様であった。

【0162】

実施例3及び比較例1

基材層として、それぞれ、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み12 μm) と2軸延伸ナイロンフィルム (厚み15 μm) とがドライラミネート法により積層された積層フィルムを用意した。当該積層フィルムにおいて、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと2軸延伸ナイロンフィルムとの間は、ポリオールとイソシアネート系硬化剤を用いたポリウレタン系接着剤 (硬化後の厚みが3 μm) により接着されている。次に、2軸延伸ナイロンフィルム側の表面に、両面に化成処理を施すことにより耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔 (JIS H4160:1994 A8021H-O、厚み40 μm) から構成されるバリア層をドライラミネート法により積層させた。具体的には、アルミニウム箔の一方面に、2液型ポリウレタン系接着剤 (ポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物) を塗布し、バリア層上に接着剤層 (厚み3 μm) を形成した。次いで、バリア層上の接着剤層と、基材層の2軸延伸ナイロンフィルム側を積層した後、40 で24時間のエージング処理を実施することにより、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム / 接着剤 / 2軸延伸ナイロンフィルム / 接着剤層 / バリア層の積層体を作製した。なお、バリア層として使用したアルミニウム箔は、酸化クロムとリン酸塩を含む耐酸性皮膜を備える。バリア層上の耐酸性皮膜の分析は、実施例1と同様、飛行時間型2次

10

20

30

40

50

イオン質量分析法を用いて行った。その結果、耐酸性皮膜から、 $\text{CrPO}_2^+$ 、 $\text{CrPO}_4^-$ などのCrとPとOからなる2次イオンが検出された。

#### 【0163】

次に、実施例3においては、ポリオレフィンポリオールと多官能イソシアネート硬化剤とを含むエラストマー系接着剤組成物（硬化後の厚みが $3\mu\text{m}$ ）を用いて、得られた積層体のバリア層側と、無延伸のポリプロピレンフィルム（厚み $80\mu\text{m}$ ）を接着することにより、バリア層上に接着層/熱融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体を $80$ の温度環境で24時間エージングし、最後に $190$ で2分間加熱した。

#### 【0164】

一方、比較例1においては、得られた積層体のバリア層側に、酸変性ポリオレフィンと、エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物を、硬化後の厚み $3\mu\text{m}$ となるように塗布し、 $80$ で60秒乾燥させて接着層を形成した。次に、接着層の上から、無延伸のポリプロピレンフィルム（CPP）をドライラミネーション法により積層し、熱融着性樹脂層を形成した。得られた積層体を、それぞれ $70$ 環境で24時間エージングした。

#### 【0165】

以上の工程により、実施例3及び比較例1において、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（ $12\mu\text{m}$ ）/接着剤（ $3\mu\text{m}$ ）/2軸延伸ナイロンフィルム（ $15\mu\text{m}$ ）/接着剤層（ $3\mu\text{m}$ ）/バリア層（ $40\mu\text{m}$ ）/接着層（ $3\mu\text{m}$ ）/無延伸ポリプロピレンフィルム（ $80\mu\text{m}$ ）がこの順に積層された電池用包装材料を得た。なお、電池用包装材料の成形性を高める観点から、無延伸ポリプロピレンフィルムの最内層側（バリア層とは反対側）の表面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させた。電池用包装材料の層構成を表1に示す。

#### 【0166】

#### 実施例4

基材層として、2軸延伸ナイロンフィルム（厚み $25\mu\text{m}$ ）を用意した。次に、2軸延伸ナイロンフィルム側の表面に、両面に化成処理を施すことにより耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔（JIS H4160：1994 A8021H-O、厚み $40\mu\text{m}$ ）から構成されるバリア層をドライラミネート法により積層させた。具体的には、アルミニウム箔の一方面に、2液型ポリウレタン系接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物）を塗布し、バリア層上に接着剤層（厚み $3\mu\text{m}$ ）を形成した。次いで、バリア層上の接着剤層と、2軸延伸ナイロンフィルムを積層した後、 $40$ で24時間のエージング処理を実施することにより、2軸延伸ナイロンフィルム/接着剤層/バリア層の積層体を作製した。なお、バリア層として使用したアルミニウム箔は、酸化クロムとリン酸塩を含む耐酸性皮膜を備える。バリア層上の耐酸性皮膜の分析は、実施例1と同様、飛行時間型2次イオン質量分析法を用いて行った。その結果、耐酸性皮膜から、 $\text{CrPO}_2^+$ 、 $\text{CrPO}_4^-$ などのCrとPとOからなる2次イオンが検出された。

#### 【0167】

次に、実施例4においては、ポリオレフィンポリオールと多官能イソシアネート硬化剤とを含むエラストマー系接着剤組成物（硬化後の厚みが $3\mu\text{m}$ ）を用いて、得られた積層体のバリア層側と、無延伸のポリプロピレンフィルム（厚み $40\mu\text{m}$ ）を接着することにより、バリア層上に接着層/熱融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体を $80$ の温度環境で24時間エージングし、最後に $190$ で2分間加熱することにより、2軸延伸ナイロンフィルム（ $25\mu\text{m}$ ）/接着剤層（ $3\mu\text{m}$ ）/バリア層（ $40\mu\text{m}$ ）/接着剤層（ $3\mu\text{m}$ ）/無延伸ポリプロピレンフィルム（ $40\mu\text{m}$ ）がこの順に積層された電池用包装材料を得た。なお、電池用包装材料の成形性を高める観点から、無延伸ポリプロピレンフィルムの最内層側（バリア層とは反対側）の表面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させた。電池用包装材料の層構成を表1に示す。

#### 【0168】

#### 比較例2

基材層として、2軸延伸ナイロンフィルム（厚み $15\mu\text{m}$ ）を用意した。次に、2軸延



伸ナイロンフィルム側の表面に、両面に化成処理を施すことにより耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔（JIS H4160：1994 A8021H-O、厚み35 $\mu$ m）から構成されるバリア層をドライラミネート法により積層させた。具体的には、アルミニウム箔の一方面に、2液型ポリウレタン系接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物）を塗布し、バリア層上に接着剤層（厚み3 $\mu$ m）を形成した。次いで、バリア層上の接着剤層と、2軸延伸ナイロンフィルムを積層した後、40 $^{\circ}$ Cで24時間のエージング処理を実施することにより、2軸延伸ナイロンフィルム/接着剤層/バリア層の積層体を作製した。なお、バリア層として使用したアルミニウム箔は、酸化クロムとリン酸塩を含む耐酸性皮膜を備える。バリア層上の耐酸性皮膜の分析は、実施例1と同様、飛行時間型2次イオン質量分析法を用いて行った。その結果、耐酸性皮膜から、 $\text{CrPO}_2^+$ 、 $\text{CrPO}_4^-$ などのCrとPとOからなる2次イオンが検出された。

10

【0169】

次に、得られた積層体のバリア層側に、酸変性ポリオレフィンと、エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物を、硬化後の厚み3 $\mu$ mとなるように塗布し、80 $^{\circ}$ Cで60秒乾燥させて接着層を形成した。次に、接着層の上から、無延伸のポリプロピレンフィルム（CPP、30 $\mu$ m）をドライラミネーション法により積層し、熱融着性樹脂層を形成した。得られた積層体を、それぞれ70 $^{\circ}$ C環境で24時間エージングすることにより、2軸延伸ナイロンフィルム（15 $\mu$ m）/接着剤層（3 $\mu$ m）/バリア層（35 $\mu$ m）/接着層（3 $\mu$ m）/無延伸ポリプロピレンフィルム（30 $\mu$ m）がこの順に積層された電池用包装材料を得た。なお、電池用包装材料の成形性を高める観点から、無延伸ポリプロピレンフィルムの最内層側（バリア層とは反対側）の表面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させた。電池用包装材料の層構成を表1に示す。

20

【0170】

#### 実施例5

基材層として、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み9 $\mu$ m）を用意した。次に、基材層の一方側の表面に、両面に化成処理を施すことにより耐酸性皮膜を備えたステンレス鋼箔（オーステナイト系ステンレス鋼箔、厚み20 $\mu$ m）から構成される金属箔をドライラミネート法により積層させた。具体的には、基材層の一方面に、2液型ポリウレタン系接着剤（樹脂はポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物であり、カーボンブラックを10質量%となるように配合）を塗布し、基材層上に接着剤層（厚み3 $\mu$ m）を形成した。次いで、基材層上の接着剤層と、耐酸性皮膜を備えたステンレス鋼箔の一方面とを積層した後、40 $^{\circ}$ Cで24時間のエージング処理を実施することにより、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム/接着剤層/バリア層の積層体を作製した。なお、バリア層として使用したステンレス鋼箔は、酸化クロムとリン酸塩を含む耐酸性皮膜を備える。バリア層上の耐酸性皮膜の分析は、実施例1と同様、飛行時間型2次イオン質量分析法を用いて行った。その結果、耐酸性皮膜から、 $\text{CrPO}_2^+$ 、 $\text{CrPO}_4^-$ などのCrとPとOからなる2次イオンが検出された。

30

【0171】

次に、カルボキシル基を有する非結晶性ポリオレフィン樹脂と、多官能イソシアネート化合物からなる接着剤（硬化後の厚みが2 $\mu$ m）を塗布し、100 $^{\circ}$ Cで乾燥させ、得られた積層体のバリア層側と、無延伸のポリプロピレンフィルム（CPP、厚み23 $\mu$ m）を60 $^{\circ}$ Cに設定した2つのロール間を通過させ接着することにより、バリア層上に接着層/熱融着性樹脂層を積層させた。次に、基材層の表面に、ポリエステルポリオール、イソシアネート系硬化剤からなる樹脂（80質量%）とシリカ粒子（20質量%）を混合したインキをグラビアコートにて印刷し、厚さ3 $\mu$ mの表面被覆層（マット層）を形成した。次に、得られた積層体を40 $^{\circ}$ Cで1日間および40 $^{\circ}$ Cで5日間の硬化（エージング）をすることにより、マット層（3 $\mu$ m）/2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（9 $\mu$ m）/接着剤層（3 $\mu$ m）/バリア層（20 $\mu$ m）/接着層（3 $\mu$ m）/無延伸ポリプロピレンフィルム（23 $\mu$ m）がこの順に積層された電池用包装材料を得た。なお、電池用包装材料の成形性を高める観点から、無延伸ポリプロピレンフィルムの最内層側（バリア

40

50

層とは反対側)の表面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させた。電池用包装材料の層構成を表1に示す。

【0172】

比較例3

比較例3においては、実施例3とは接着層のエージング条件を変更して電池用包装材料を作製した。具体的には、比較例3においては、実施例3における積層体の前記エージング条件「80の温度環境で24時間エージングし、最後に190で2分間加熱」の代わりに、「60の温度環境で12時間エージングし、さらに80の温度環境で72時間エージングし、最後に190で2分間加熱」としたこと以外は、実施例3と同様にして、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(12μm)/接着剤(3μm)/2軸延伸ナイロンフィルム(15μm)/接着剤層(3μm)/バリア層(40μm)/接着層(3μm)/無延伸ポリプロピレンフィルム(80μm)がこの順に積層された電池用包装材料を得た。なお、比較例3においても、実施例3と同じく、電池用包装材料の成形性を高める観点から、無延伸ポリプロピレンフィルムの最内層側(バリア層とは反対側)の表面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させた。電池用包装材料の層構成を表1に示す。

10

【0173】

【表1】

電池用包装材料の層構成	
実施例1	PET(5)/AD(1)/Ny(20)/DL(3)/ALM(40)/接着層(2)/CPP(80)
実施例2	PET(5)/AD(1)/Ny(20)/DL(3)/ALM(40)/接着層(2)/CPP(40)
実施例3	PET(12)/DL(3)/Ny(15)/DL(3)/ALM(40)/接着層(3)/CPP(80)
実施例4	Ny(25)/DL(3)/ALM(40)/接着層(3)/CPP(40)
比較例1	PET(12)/DL(3)/Ny(15)/DL(3)/ALM(40)/接着層(3)/CPP(80)
比較例2	Ny(15)/DL(3)/ALM(35)/接着層(3)/CPP(30)
実施例5	マット層(3)/PET(9)/DL(3)/SUS(20)/接着層(3)/CPP(23)
比較例3	PET(12)/DL(3)/Ny(15)/DL(3)/ALM(40)/接着層(3)/CPP(80)

20

【0174】

表1において、層構成における括弧内の数値は厚み(μm)を意味する。また、PETはポリエチレンテレフタレート、Nyはナイロン、ADは共押しにより形成された接着剤層、DLはドライラミネート法により形成された接着剤層、ALMはアルミニウム箔、CPPは無延伸ポリプロピレンにより形成された熱融着性樹脂層を意味する。

30

【0175】

<熱機械分析の装置を用いたプローブの変位量測定>

各電池用包装材料の断面の接着層表面にプローブを設置(プローブの先端半径は30nm以下、プローブのディフレクション(Deflection)の設定値は-4V)し、プローブを40から所定温度(図6~図11のグラフに示されるプロットの右端の温度)まで加熱(昇温速度5/分)して、プローブの変位量を測定した。測定条件の詳細は以下の通りである。熱機械分析の装置としては、ANASIS INSTRUMENTS社製のafm plusシステムを用い、プローブとしてはカンチレバーThermal Lever AN2-200(ばね定数0.5~3N/m)を用いた。キャリブレーションには、付属の試料3種(ポリカプロラクタム(融点55)、ポリエチレン(融点116)、ポリエチレンテレフタレート(融点235))を用い、印加電圧0.1~10V、速度0.2V/秒、ディフレクション(Deflection)の設定値は-4Vとした。加熱温度とプローブの位置の変位(Deflection(V))との関係を示すグラフをそれぞれ、図6(実施例1)、図7(実施例2)、図8(実施例3)、図9(実施例4)、図10(比較例1)、図11(比較例2)に示す。図6~9に示すように、実施例1~4で得られた電池用包装材料では、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、プローブを40から220まで加熱した際に、130以下の温度でプローブの位置が初期値よりも低下していることが分かる。さらに、実施例1~4では、プローブの

40

50

位置が最高点になる温度が、100 以下であることが分かる。一方、図10, 11に示すように、比較例1, 2で得られた電池用包装材料では、プローブの変位量を測定する熱機械分析において、プローブを40 から220 まで加熱した際に、プローブの位置が初期値よりも低下していないことが分かる。なお、位置の変位(Deflection(V))はプローブ先端の位置(反り)を表しており、値が大きいほどプローブ先端が上にある(プローブが上向きに反っている)状態を意味している。プローブの変位量測定は、電池用包装材料について、TD及び厚み方向に沿った断面を作製し、断面の5箇所について測定し(図19を参照)、平均値を採用した。また、キャリブレーションについても、5回行い、平均値を採用した。

#### 【0176】

##### (密封性評価)

各電池用包装材料の密封性の評価は、JIS C 8714:2007の規定に準拠した方法により行うことができる。図12に示されるように、各電池用包装材料を80mm(MD)×160mm(TD)に裁断した(図12a)。次に、熱融着性樹脂層側から、TDの中央から片側の位置に31.6mm(MD)×54.5mm(TD)の口径の成型金型(雌型)とこれに対応した成型金型(雄型)にて、押え圧0.1MPaで3.0mmの深さに冷間成型し、その中心部分に凹部Mを形成した(図12a)。また、雄型及び雌型のクリアランスは、0.3mmとした。次に、凹部Mが内側になるようにして、成型後の電池用包装材料を折り目P(TDの中間)の位置でTDに2つ折りにした(図12b)。次に、熱融着性樹脂層同士が重なり合っている部分をMDに沿って2箇所ヒートシール(190、3秒、面圧1.0MPa、7mm幅)した(図12c)。図12cにおいて、斜線部Sがヒートシールされている部分である。次に、ヒートシールされていない開口部Eから、ダミーセルとしてアルミニウム板AL(30mm×52mm、厚さ3mm)、水0.5gを封入した(図12d)。次に、開口部をヒートシール(190、3秒、面圧1.0MPa、7mm幅)して、ダミーセルと水を密封した(図12e)。次に、ヒートシールした部分を幅3mmとなるように(図12eの二点鎖線の位置)カットして、内部空間(圧力1atm)を有するケース状にした試験用電池12を作製した(図12f)。次に、図13に示されるようにして、試験用電池を2枚のステンレス鋼板20で挟み、固定用スペーサー21で固定した。このとき、2枚のステンレス鋼板の間隔Wは、7.0mmとした。次に、この状態で、試験用電池12を減圧可能なオープンに入れて、オープン内の圧力が0atmになるように設定し、3 /分の昇温速度で120 になるまで昇温し、開封した際の温度を確認した。結果を表2に示す。なお、当該JISの規定では、オープン温度を基準としているが、本実施例では、より詳細に密封性を評価するために、サンプルの温度を基準とした。また、真空引きを行ったのは、実際の電池の内部ではガスが発生して内圧が上昇することを想定したためである。さらに、ステンレス鋼板と固定用スペーサー21を用いているのは、電池は、通常、ケースなどで固定されているからであり、電池が膨張して膨らみすぎるのを抑えるためである。

#### 【0177】

##### (シール強度の測定)

JIS K 7127:1999の規定に準拠して、それぞれ、25 環境、80 環境、100 環境、及び120 環境の各測定温度における電池用包装材料のシール強度を次のようにして測定した。試験片として、TDの幅が15mmの短冊状に裁断した電池用包装材料を準備した。具体的には、図14に示すように、まず、各電池用包装材料を60mm(TD)×200mm(MD)に裁断した(図14a)。次に、熱融着性樹脂層同士が対向するようにして、電池用包装材料を折り目P(MDの中間)の位置でMDに2つ折りにした(図14b)。折り目Pから10mm程度MDに内側において、シール幅7mm、温度190、面圧1.0MPa、3秒間の条件で熱融着性樹脂層同士をヒートシールした(図14c)。図14cにおいて、斜線部Sがヒートシールされている部分である。次に、TDの幅が15mmとなるようにして、MDに裁断(図14dの二点鎖線の位置で裁断)して試験片を得た(図14e)。次に、試験片13を各測定温度(25、80

10

20

30

40

50

、 100、120 )で2分間放置し、各測定温度(25、80、100、120)の環境において、引張り試験機(島津製作所製、AG-Plus(商品名))で熱融着部の熱融着性樹脂層を300mm/分の速度で15mm剥離させた(図15)。剥離時の最大強度をシール強度(N/15mm)とした。チャック間距離は、50mmである。結果を表2に示す。なお、シール強度の測定においては、図15に示されるヒートシール界面Aで試験片13が剥離(破壊)される場合と、ヒートシール界面Aとは異なる部分(例えば、図15のBの位置)で試験片13が破断する場合とがある。試験片13が破断した場合には、破断強度をシール強度として表2に記載した(表2の\*が付された数値は、破断強度である)。なお、シール強度は、3回測定した平均値である。

【0178】

【表2】

	プローブの位置が初期値よりも低下する温度(°C)	プローブの位置が最大になる温度(°C)	シール強度(N/15mm)				密封性評価
			25°C	80°C	100°C	120°C	開封温度(°C)
実施例1	67	58	135.6*	84.0	22.5	13.0	82
実施例2	80	62	92.2	44.3	15.2	7.6	84
実施例3	119	96	134.9*	68.8	17.5	8.1	103
実施例4	97	73	99.2	47.6	10.3	6.1	97
比較例1	-	220	131.0*	99.4	85.6	71.5	120<
比較例2	-	220	68.2	37.4	21.0	16.1	120<
実施例5	84	71	98.0	45.5	12.2	6.6	90
比較例3	146	123	135.1*	72.5	58	20.8	120<

【0179】

表2に示されるように、実施例1-5の電池用包装材料を用いた電池においては、80程度の温度では開封しておらず、さらに高温である120以下の温度では開封しており、その開封はいずれも穏やかであった。一方、比較例13の電池用包装材料を用いた電池においては、120を超えても電池が開封していなかった。

【符号の説明】

【0180】

- 1 基材層
- 2 接着剤層
- 3 バリア層
- 4 接着層
- 4 a プローブの設置位置
- 5 熱融着性樹脂層
- 6 表面被覆層
- 10 電池用包装材料
- 11 プローブ
- 12 試験用電池
- 12 a 縁部
- 20 固定用スペーサー
- 21 ステンレス鋼板

10

20

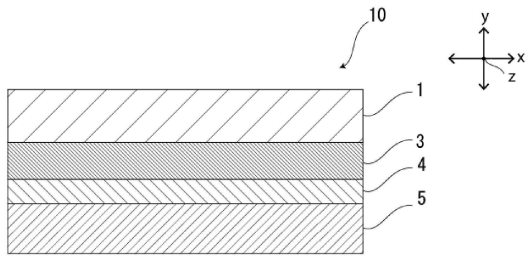
30

40

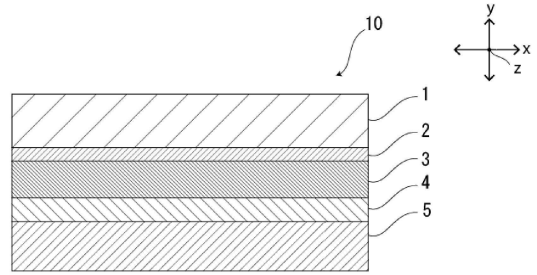
50

【図面】

【図 1】

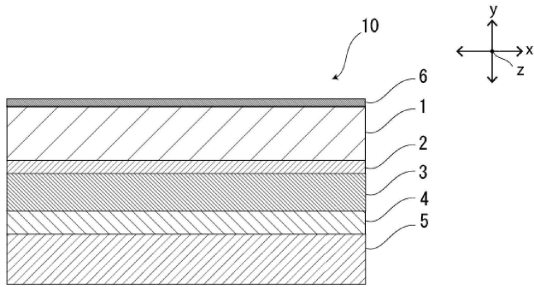


【図 2】

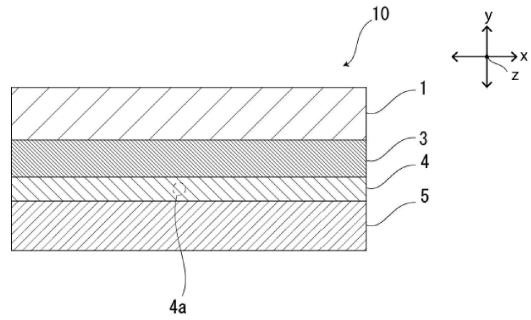


10

【図 3】

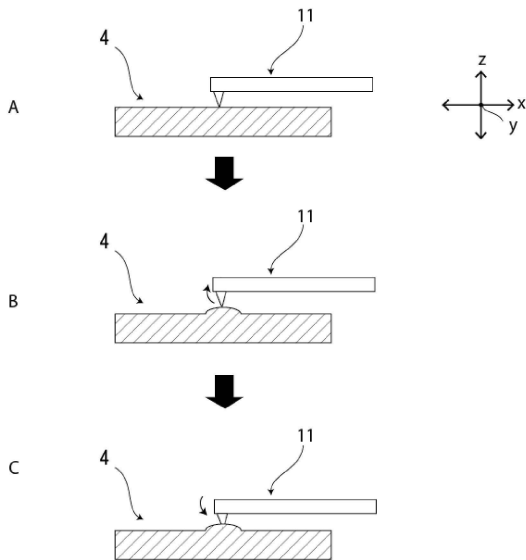


【図 4】

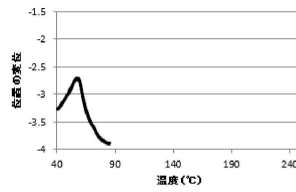


20

【図 5】



【図 6】

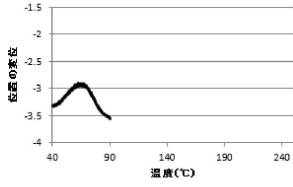


30

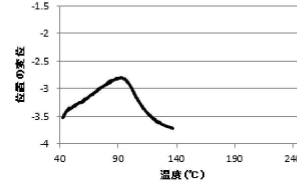
40

50

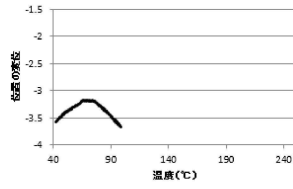
【図 7】



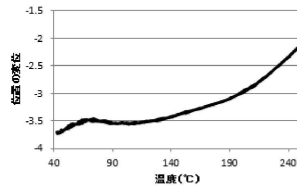
【図 8】



【図 9】

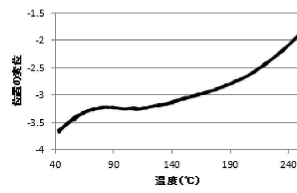


【図 10】

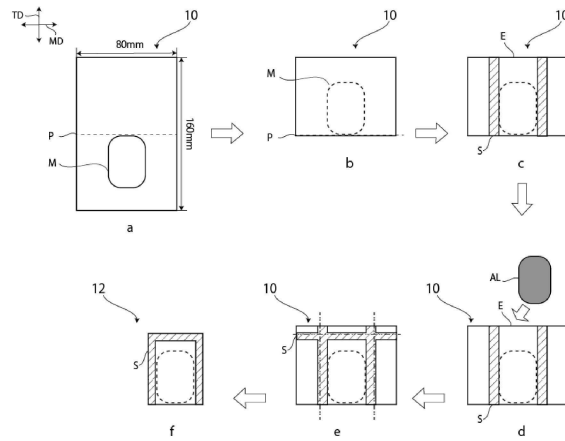


10

【図 11】



【図 12】



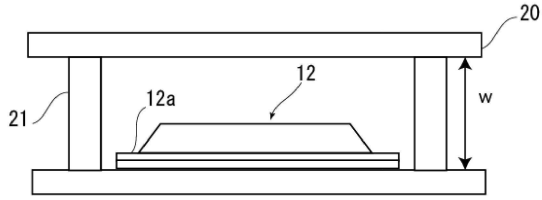
20

30

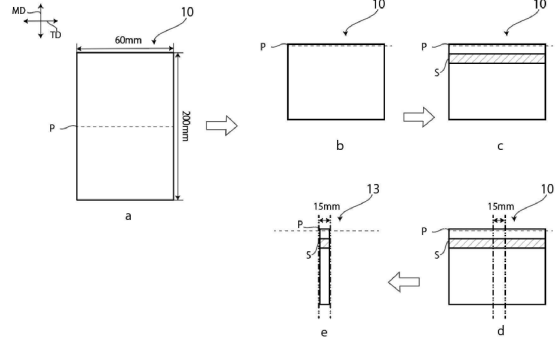
40

50

【 図 1 3 】

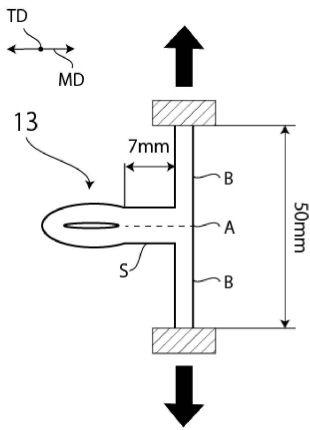


【 図 1 4 】

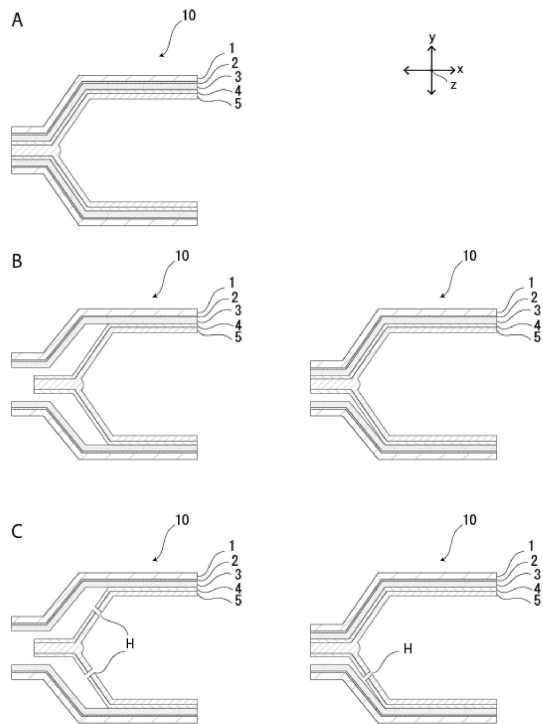


10

【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



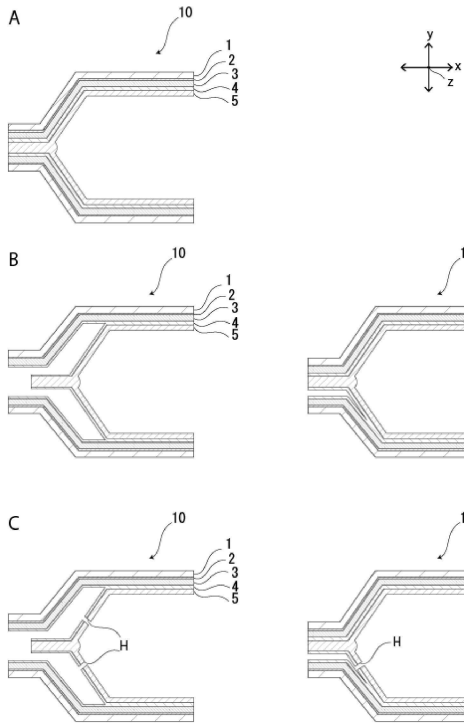
20

30

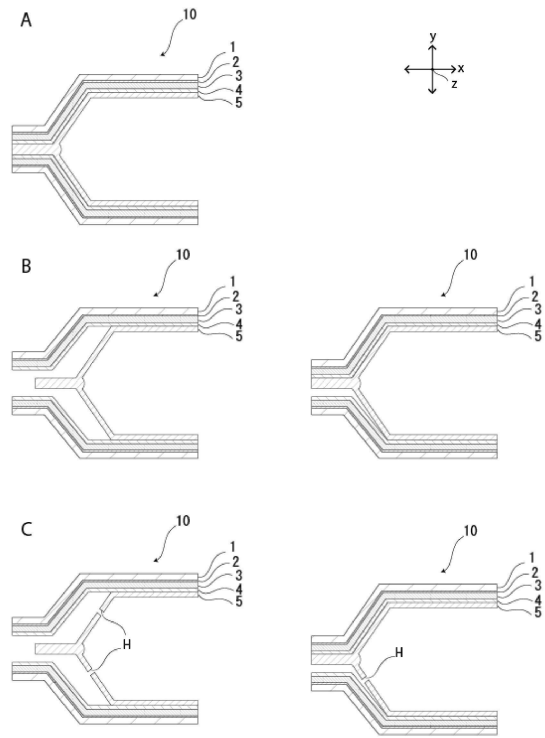
40

50

【 17 】



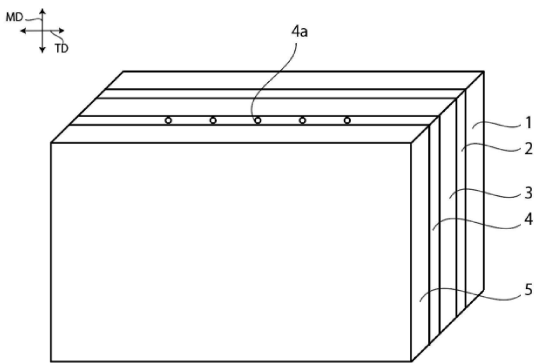
【 18 】



10

20

【 19 】



30

40

50



## フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
H 0 1 M 50/342(2021.01) H 0 1 M 50/342 1 0 1  
B 3 2 B 7/027(2019.01) B 3 2 B 7/027

大日本印刷株式会社内

審査官 儀同 孝信

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 1 2 5 6 2 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 2 1 0 8 8 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 1 7 0 4 6 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 1 7 5 2 1 5 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 1 2 0 2 7 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 1 4 3 6 1 5 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 0 3 5 3 2 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 0 3 5 3 2 5 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 0 0 8 1 1 9 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 1 7 4 3 2 1 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 3 / 1 9 1 1 2 5 ( W O , A 1 )  
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 5 0 / 1 0  
H 0 1 M 5 0 / 3 4 2  
B 3 2 B 7 / 0 2 7