

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6426895号
(P6426895)

(45) 発行日 平成30年11月21日(2018.11.21)

(24) 登録日 平成30年11月2日(2018.11.2)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 M 2/02 (2006.01) H O 1 M 2/02 K

請求項の数 14 (全 19 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-14287 (P2014-14287) (22) 出願日 平成26年1月29日 (2014.1.29) (65) 公開番号 特開2015-8119 (P2015-8119A) (43) 公開日 平成27年1月15日 (2015.1.15) 審査請求日 平成28年11月8日 (2016.11.8) (31) 優先権主張番号 特願2013-115836 (P2013-115836) (32) 優先日 平成25年5月31日 (2013.5.31) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 501428187 昭和電工パッケージング株式会社 神奈川県伊勢原市鈴川31番地 (74) 代理人 100109911 弁理士 清水 義仁 (74) 代理人 100071168 弁理士 清水 久義 (72) 発明者 吉野 賢二 滋賀県彦根市清崎町60番地 昭和電工パ ッッケージング株式会社内 審査官 松本 陶子</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用外装材及び電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム箔層の一方の面に第1接着剤層を介して外側層としての耐熱性樹脂延伸フィルム層が積層一体化され、前記アルミニウム箔層の他方の面に第2接着剤層を介して内側層としての熱可塑性樹脂未延伸フィルム層が積層一体化されてなり、

前記第2接着剤層を構成する接着剤は、酸価が10mg KOH/g ~ 20mg KOH/gである無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂と、前記無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂210質量に対してヘキサメチレンジイソシアネート14質量部 ~ 22.5質量部と、を含有してなる接着剤であり、

前記第2接着剤層は、ドライラミネート法により形成された融点が60 ~ 100の接着剤層であり、

前記内側層と前記アルミニウム箔層との接着強度が80において3.0N/15mm幅以上であり、前記内側層と前記アルミニウム箔層との接着強度が120において2.0N/15mm幅以下であることを特徴とする電池用外装材。

【請求項2】

前記第2接着剤層を構成する接着剤の融点が70 ~ 90である請求項1に記載の電池用外装材。

【請求項3】

前記アルミニウム箔層は、アルミニウム箔の両面に化成皮膜が形成されたものである請求項1または2に記載の電池用外装材。

10

20

【請求項 4】

前記無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂の酸価が $13 \text{ mg KOH/g} \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電池用外装材。

【請求項 5】

前記耐熱性樹脂延伸フィルム層は、二軸延伸ポリアミドフィルムで構成されている請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電池用外装材。

【請求項 6】

前記耐熱性樹脂延伸フィルム層は、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムで構成されている請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電池用外装材。

【請求項 7】

前記耐熱性樹脂延伸フィルム層は、外方側に配置された二軸延伸ポリエステルフィルムと、第 1 接着剤層側に配置された二軸延伸ポリアミドフィルムとを含む複層構成である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電池用外装材。

10

【請求項 8】

前記耐熱性樹脂延伸フィルム層は、外方側に配置された二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと、第 1 接着剤層側に配置された二軸延伸ナイロンフィルムとを含む複層構成である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電池用外装材。

【請求項 9】

前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層は、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系共重合体、酸変性ポリエチレン、酸変性ポリプロピレンおよび酸変性オレフィン系共重合体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂からなる未延伸フィルムで構成されている請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電池用外装材。

20

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電池用外装材 2 枚と、
電池本体部と、を備え、

前記 2 枚の電池用外装材の間に前記電池本体部が配置され、前記 2 枚の電池用外装材の内側層の周縁部同士がヒートシールによりシール接合されることによって電池ケースが形成され、該電池ケース内部に前記電池本体部が封入されていることを特徴とする電池。

【請求項 11】

前記電池ケースの温度が $120 \sim 160$ の範囲まで上昇した際に、前記電池ケースの内部空間と連通する貫通排気路が、前記内側層に発生すると共に、前記アルミニウム箔層と前記内側層との間に、前記貫通排気路と連通する剥離隙間が発生し、前記電池ケース内のガスが、前記貫通排気路及び前記剥離隙間を介して外部に抜けることによって、内圧上昇による電池ケースの破裂を防止し得るものとなされている請求項 10 に記載の電池。

30

【請求項 12】

前記 2 枚の電池用外装材のうち少なくとも一方は、深絞り成形または張り出し成形により立体形状に成形されている請求項 10 に記載の電池。

【請求項 13】

前記 2 枚の電池用外装材のうち少なくとも一方は、深絞り成形または張り出し成形により立体形状に成形されている請求項 11 に記載の電池。

40

【請求項 14】

前記貫通排気路が、前記内側層における前記成形により湾曲状又は屈曲状に形成されたコーナー部又はその近傍位置で発生する請求項 13 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン 2 次電池等の電池用の外装材に関する。

【0002】

なお、本明細書及び特許請求の範囲において、「アルミニウム」の語は、アルミニウム及びその合金を含む意味で用いる。

50

【背景技術】

【0003】

リチウムイオン2次電池は、例えばノートパソコン、ビデオカメラ、携帯電話、電気自動車等の電源として広く用いられている。このリチウムイオン2次電池としては、電池本体部（正極、負極及び電解質を含む本体部）の周囲をケースで包囲した構成のものが用いられている。このケース用材料（外装材）としては、例えば、耐熱性樹脂フィルムからなる外層、アルミニウム箔層、熱可塑性樹脂フィルムからなる内層がこの順に接着一体化された構成のものが公知である。

【0004】

ところで、リチウムイオン2次電池等では、過充電時や過昇温時に電池本体部においてガスが発生しやすく、このためにガスが徐々に外装材で覆われた内部空間に蓄積していき外装材内部の内圧が上昇する場合がある。この内圧上昇が大きくなると外装材が破裂するに至って内部の収容物が飛散することが懸念されることから、このような外装材の破裂を防止する技術が提案されている。

10

【0005】

例えば、特許文献1には、シート状に成形された正極と負極とがセパレータを介して積層されてなる電極積層体を有し、前記電極積層体が電解液とともに金属ラミネートフィルム製の容器内に収容され、前記容器の外周縁に沿って前記金属ラミネートフィルムを帯状に熱融着してなる熱封止部により前記容器が密封封止された防爆機能付き蓄電デバイスであって、前記容器の外周縁の部位を挟み込んだ状態で取り付け固定される刃支持体と、前記刃支持体に支持されるとともに前記容器において前記熱封止部よりも中心部側の位置に配置される刃部材とを有する穴あけ装置を備え、前記刃支持体は、ガス発生時に膨張変形する前記容器に押し出されることにより前記容器の外周方向に移動し、前記刃部材は、前記刃支持体とともに移動することで前記容器を切り裂くものとなされた防爆機能付き蓄電デバイスが記載されている。

20

【0006】

また、特許文献2には、電解液が含浸された蓄電素子本体、上記蓄電素子本体を密封する外装体、及び上記外装体の内側に設けられた第1のガス放出機構部と、上記外装体の外側に設けられた第2のガス放出機構部とを有し、上記蓄電素子本体が存在する上記外装体の内部空間からのガスが各上記ガス放出機構部を順次通ることにより上記内部空間から外部空間へのガスの放出を許容し、かつ上記外部空間から上記内部空間へのガスの進入を各上記ガス放出機構部で阻止する圧力調整装置を備え、各上記ガス放出機構部間には、各上記ガス放出機構部で個別に仕切られた緩衝空間が形成されている蓄電素子が記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-156404号公報

【特許文献2】特開2012-156489号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1のように、刃支持体と刃部材とを有する穴あけ装置を設ける場合には、穴あけ装置を設けるための新たな工程が必要となり、製造工程が複雑になるし、生産性も低下するという問題があった。また、穴あけ装置という新たな構成部を設ける必要があるため、その分コストも増大する。

【0009】

また、特許文献2のように外装体内部で発生したガスを外装体外部に逃がすための安全弁機構（ガス放出機構部等）を設ける場合には、該安全弁機構を設けるための新たな工程が必要となり、製造工程が複雑になるし、生産性も低下するという問題があった。また、

50

安全弁機構という新たな構成部を設ける必要があるので、その分コストも増大する。

【 0 0 1 0 】

本発明は、かかる技術的背景に鑑みてなされたものであって、生産性が良好で、コストを抑制でき、十分なシール性を確保できると共に、外装材で構成される電池ケースの温度が過度に上昇したときにはガス抜きがなされて内圧上昇による外装材の破裂を防止できる電池用外装材及び電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

前記目的を達成するために、本発明は以下の手段を提供する。

【 0 0 1 2 】

[1] アルミニウム箔層の一方の面に第 1 接着剤層を介して外側層としての耐熱性樹脂延伸フィルム層が積層一体化され、前記アルミニウム箔層の他方の面に第 2 接着剤層を介して内側層としての熱可塑性樹脂未延伸フィルム層が積層一体化されてなり、

前記第 2 接着剤層は、ドライラミネート法により形成された融点が 60 ~ 100 の接着剤層であり、

前記内側層と前記アルミニウム箔層との接着強度が 80 において 3.0 N / 15 mm 幅以上であり、前記内側層と前記アルミニウム箔層との接着強度が 120 において 2.0 N / 15 mm 幅以下であることを特徴とする電池用外装材。

【 0 0 1 3 】

[2] 前記第 2 接着剤層を構成する接着剤の融点が 70 ~ 90 である前項 1 に記載の電池用外装材。

【 0 0 1 4 】

[3] 前項 1 または 2 に記載の電池用外装材 2 枚と、電池本体部と、を備え、

前記 2 枚の電池用外装材の間に前記電池本体部が配置され、前記 2 枚の電池用外装材の内側層の周縁部同士がヒートシールによりシール接合されることによって電池ケースが形成され、該電池ケース内部に前記電池本体部が封入されていることを特徴とする電池。

【 0 0 1 5 】

[4] 前記電池ケースの温度が 120 ~ 160 の範囲まで上昇した際に、前記電池ケースの内部空間と連通する貫通排気路が、前記内側層に発生すると共に、前記アルミニウム箔層と前記内側層との間に、前記貫通排気路と連通する剥離隙間が発生し、前記電池ケース内のガスが、前記貫通排気路及び前記剥離隙間を介して外部に抜けることによって、内圧上昇による電池ケースの破裂を防止し得るものとなされている前項 3 に記載の電池。

【 0 0 1 6 】

[5] 前記 2 枚の電池用外装材のうち少なくとも一方は、深絞り成形または張り出し成形により立体形状に成形されている前項 3 または 4 に記載の電池。

【 0 0 1 7 】

[6] 前記貫通排気路が、前記内側層における前記成形により湾曲状又は屈曲状に形成されたコーナー部又はその近傍位置で発生する前項 5 に記載の電池。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

[1] の発明（電池用外装材）では、第 2 接着剤層は、ドライラミネート法により形成された融点が 60 ~ 100 の接着剤層であり、内側層とアルミニウム箔層との接着強度が 80 において 3.0 N / 15 mm 幅以上であり、内側層とアルミニウム箔層との接着強度が 120 において 2.0 N / 15 mm 幅以下である構成であるので、電池の過昇温時に電池本体部においてガスが発生して蓄積されて内圧が上昇すると共に外装材で構成される電池ケースの温度が過度に上昇すると、内側層とアルミニウム箔層との間で最も剥離隙間が発生しやすいものとなる。従って、電池の過昇温時に電池本体部においてガスが発生して蓄積されて内圧が上昇すると共に外装材で構成される電池ケースの温度が過度に

10

20

30

40

50

上昇した際には、内側層とアルミニウム箔層との間で剥離隙間が生じ、電池ケース内部のガスを外部に逃がすことに貢献できて、外装材で構成される電池ケースの内圧上昇による外装材の破裂を防止することができる。

【 0 0 1 9 】

また、内側層とアルミニウム箔層との間の第 2 接着剤層において剥離隙間が生じるので、この剥離隙間を介してガスを外部に逃がした後は、第 2 接着剤層における離間した接着剤同士が熱により速やかに溶着（接着）して剥離隙間を塞ぐことができるので、電池の内部液が外部に流出することを十分に防止できる。

【 0 0 2 0 】

更に、ガスを外部に逃がすために、別途新たな構成部（従来技術のような穴あけ装置やガス放出機構部）を設ける必要がないから、その分コストを抑制できるし、よりコンパクト化を図ることができる利点がある。

10

【 0 0 2 1 】

[2] の発明では、第 2 接着剤層を構成する接着剤の融点が 7 0 ~ 9 0 であるから、外装材で構成される電池ケースの内圧上昇による外装材の破裂をより十分に防止できると共に、剥離隙間を介してガスを外部に逃がした後は、第 2 接着剤層における剥離した接着剤同士が熱により速やかに且つより十分に再接着して剥離隙間を十分に塞ぐことができるので電池の内部液が外部に流出することをより十分に防止できる。

【 0 0 2 2 】

[3] [4] の発明（電池）では、相互間に電池本体部が配置された 2 枚の上記電池用外装材の内側層の周縁部同士がヒートシールによりシール接合されることによって電池ケースが形成され、該電池ケースの内部に前記電池本体部が封入されており、電池の過昇温時に電池本体部においてガスが発生して蓄積されて内圧が上昇すると共に電池ケースの温度が 1 2 0 ~ 1 6 0 の範囲まで上昇した際に、電池ケースの内部空間と連通する貫通排気路が、内側層に発生すると共に、アルミニウム箔層と内側層との間に、前記貫通排気路と連通する剥離隙間が発生し、電池ケース内のガスを、貫通排気路及び剥離隙間を介して外部に逃がすことができるので、電池ケースの内圧上昇による電池ケースの破裂を防止できる。

20

【 0 0 2 3 】

また、内側層とアルミニウム箔層との間の第 2 接着剤層において剥離隙間が生じるので、この剥離隙間を介してガスを外部に逃がした後は、第 2 接着剤層における離間した接着剤同士が熱により速やかに溶着（接着）して剥離隙間を塞ぐことができるので、電池の内部液が外部に流出することを十分に防止できる。

30

【 0 0 2 4 】

更に、ガスを外部に逃がすために、別途新たな構成部（従来技術のような穴あけ装置やガス放出機構部）を設ける必要がないから、その分コストを抑制できるし、電池としてよりコンパクト化を図ることができる利点がある。

【 0 0 2 5 】

[5] の発明（電池）では、2 枚の電池用外装材のうち少なくとも一方は、深絞り成形または張り出し成形により立体形状に成形されており、電池の過昇温時に電池本体部においてガスが発生して蓄積されて内圧が上昇すると共に電池ケースの温度が 1 2 0 ~ 1 6 0 の範囲まで上昇した際には、前記成形により湾曲状又は屈曲状に形成された箇所又はその近傍位置で、前記貫通排気路がより発生しやすいものとなり、電池ケースの内圧上昇による電池ケースの破裂を十分に防止できる。

40

【 0 0 2 6 】

[6] の発明（電池）では、前記貫通排気路が、内側層における前記成形により湾曲状又は屈曲状に形成されたコーナー部又はその近傍位置で発生するものであるから、電池の過昇温時に電池本体部においてガスが発生して蓄積されて内圧が上昇すると共に電池ケースの温度が 1 2 0 ~ 1 6 0 の範囲まで上昇した際に、前記貫通排気路がより一層発生しやすいものとなり、電池ケースの内圧上昇による電池ケースの破裂をさらに十分に防止

50

できる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の電池用外装材の一実施形態を示す断面図である。

【図2】本発明の電池の一実施形態を示す断面図である。

【図3】内圧及び温度が過度に上昇することにより、内側層に貫通排気路が生じると共に内側層とアルミニウム箔層との間に剥離隙間が生じて電池ケース内のガスが外部に抜けて、内圧上昇による破裂を防止した状態を示す、電池の模式的断面図である。

【図4】本発明の電池用外装材の他の実施形態を示す断面図である。

【図5】本発明の電池用外装材のさらに他の実施形態を示す断面図である。

【図6】比較例1に係る電池用外装材の製造方法を示す図である。

【図7】実施例1の電池において電池ケースの内圧及び温度が過度に上昇してガス抜きがなされて電池ケースで貫通排気路が形成された部分及び剥離隙間を含む領域の断面を示す電子顕微鏡写真（SEM写真）である。

【図8】図7の電子顕微鏡写真における各部位が何であるかを記載した電子顕微鏡写真の模式的説明図である。図8における白抜き太矢印は、電池内部のガスが外部に逃げた経路を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明に係る電池用外装材1の一実施形態を図1に示す。この電池用外装材1は、リチウムイオン2次電池用外装材として用いられるものである。前記電池用外装材1は、アルミニウム箔層4の上面に第1接着剤層5を介して耐熱性樹脂延伸フィルム層（外側層）2が積層一体化されると共に、前記アルミニウム箔層4の下面に第2接着剤層6を介して熱可塑性樹脂未延伸フィルム層（内側層）3が積層一体化された構成からなる。

【0029】

本発明では、前記第2接着剤層6は、ドライラミネート法により形成された融点が60～100の接着剤層であり、前記内側層3と前記アルミニウム箔層4との接着強度が80において3.0N/15mm幅以上であり、前記内側層3と前記アルミニウム箔層4との接着強度が120において2.0N/15mm幅以下である構成が採用される。このような特定構成が採用されているので、電池10の過昇温時に電池本体部においてガスが発生して蓄積されて内圧が上昇すると共に外装材1で構成される電池ケース11の温度が過度に上昇すると、前記電池ケースの内部空間12と連通する貫通排気路21が、前記内側層3に発生すると共に、内側層3とアルミニウム箔層4との間で最も剥離隙間22が発生しやすいものとなる。従って、電池10の過昇温時に電池本体部15においてガスが発生して蓄積されて内圧が上昇すると共に、外装材1で構成される電池ケース11の温度が過度に上昇（例えば120～160の範囲）した際には、前記電池ケースの内部空間12と連通する貫通排気路21が、前記内側層3に発生すると共に、内側層3とアルミニウム箔層4との間で剥離隙間22が生じることによって、電池ケース11（外装材1）内部のガスを外部に逃がすことに貢献できて、外装材で構成される電池ケース11の内圧上昇による外装材1の破裂（バースト）を防止することができる。

【0030】

なお、ガスを外部に逃がしたのち直ちに剥離隙間22を第2接着剤6が埋めて閉塞する（離間した第2接着剤同士が熱により溶着して剥離隙間22を閉塞する）ので、電解液の流出を阻止することができる。このように、本発明の電池用外装材1は、安全弁的な機構を備えていると言える。

【0031】

本発明では、前記第2接着剤層6は、ドライラミネート法により形成される。前記第2接着剤層6をヒートラミネート法により形成した場合には、ヒートラミネート法により形成された接着剤層は、耐熱性が強く、温度が過度に上昇しても接着強度が殆ど低下せず、従って外装材で構成される電池ケースの温度が過度に上昇したときに、ガスが外部に抜け

10

20

30

40

50

ないという問題を生じる（後述する比較例 1 参照）。これに対し、ドライラミネート法により形成された接着剤層は、温度が過度に上昇すると接着強度の低下が顕著なものとなる傾向が強く、特に 100 ~ 110 の温度領域まで上昇したときに接着強度が大きく低下する傾向が強い（従って温度が過度に上昇したときに第 2 接着剤層 6 において剥離隙間を生じる）一方、常温から 90 までは接着強度の低下が比較的小さくて電池の正常時においては十分な接着強度を確保できる（層間剥離を生じない）。従って、本発明では、前記第 2 接着剤層 6 は、「ドライラミネート法」により形成された接着剤層である構成とする。

【0032】

前記第 2 接着剤層 6 の融点が 60 未満では、前記内側層 3 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度が 80 において 3.0 N / 15 mm 幅を下回るものとなるため、80 ~ 120 の温度領域で電池ケースにおける内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との間で第 2 接着剤層 6 が剥離して電池ケースの形状を保持できなくなるという問題を生じる。

10

【0033】

前記第 2 接着剤層 6 の融点が 100 を超えると、常温において接着強度が十分に得られないものとなるので、層間剥離を生じる可能性が大きいという問題がある。

【0034】

中でも、前記第 2 接着剤層 6 の融点は 70 ~ 90 であるのが好ましい。

【0035】

なお、第 2 接着剤層 6 が融点を有しない（第 2 接着剤層 6 の融点が存在しない場合）には、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は 120 において 2.0 N / 15 mm を超えるものとなるので、電池の過昇温時に電池本体部においてガスが発生して蓄積されて内圧が上昇すると共に外装材で構成される電池ケースの温度が過度に上昇したときに、ガスが外部に抜けないので、内圧上昇による外装材 1 の破裂を防止できない可能性がある。前記融点を有しない接着剤としては、例えば、比較例 2 で使用した接着剤が挙げられる。

20

【0036】

また、前記内側層 3 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度が 80 において 3.0 N / 15 mm 幅より小さいと、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度が不十分であり、経時的に層間剥離を生じる可能性がある。

30

【0037】

また、前記内側層 3 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度が 120 において 2.0 N / 15 mm 幅を超える場合には、電池の過昇温時に電池本体部においてガスが発生して蓄積されて内圧が上昇すると共に外装材で構成される電池ケースの温度が過度に上昇したときに、ガスが外部に抜けない。

【0038】

本発明において、前記内側層 3 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度は 80 において 4.0 N / 15 mm 幅 ~ 12 N / 15 mm 幅の範囲であるのが好ましい。また、前記内側層 3 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度は 120 において 0.1 N / 15 mm 幅 ~ 2.0 N / 15 mm 幅であるのが好ましい。

40

【0039】

また、前記内側層 3 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度は、25 において 5 N / 15 mm 幅 ~ 30 N / 15 mm 幅の範囲であるのが好ましく、25 において 10 N / 15 mm 幅 ~ 25 N / 15 mm 幅の範囲であるのが特に好ましい。

【0040】

前記内側層 3 を構成する熱可塑性樹脂未延伸フィルムとしては、該フィルムを 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度が 30 N / 15 mm ~ 110 N / 15 mm 幅の範囲である熱可塑性樹脂未延伸フィルムを用いるのが好ましい。前記シール強度が 30 N / 15 mm 以上であることで、十分なヒートシール強度を確保できて内容物の漏出を十分に防止することができる。

50

【 0 0 4 1 】

前記耐熱性樹脂延伸フィルム層（外側層）2は、外装材として良好な成形性を確保する役割を主に担う部材である、即ち成形時のアルミニウム箔のネッキングによる破断を防止する役割を担うものである。

【 0 0 4 2 】

前記耐熱性樹脂延伸フィルム層（外側層）2としては、特に限定されるものではないが、例えば、延伸ポリアミドフィルム（延伸ナイロンフィルム等）、延伸ポリエステルフィルムが好ましく用いられる。中でも、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2としては、二軸延伸ポリアミドフィルム（二軸延伸ナイロンフィルム等）、二軸延伸ポリブチレンテレフタレート（PBT）フィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム又は二軸延伸ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムにより構成されるのが特に好ましい。前記ナイロンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、6ナイロン、6,6ナイロン、MXDナイロン等が挙げられる。なお、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2は、単層（単一の延伸フィルム）で形成されていても良いし、或いは、例えば延伸ポリエステルフィルム／延伸ポリアミドフィルムからなる複層（二軸延伸PETフィルム／二軸延伸ナイロンフィルムからなる複層等）で形成されていても良い。

10

【 0 0 4 3 】

中でも、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2は、外方側に配置された二軸延伸ポリエステルフィルムと、第1接着剤層側に配置された二軸延伸ポリアミドフィルムとを含む複層構成であるのが好ましい。さらに、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2は、外方側に配置された二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと、第1接着剤層側に配置された二軸延伸ナイロンフィルムとを含む複層構成であるのがより好ましい。

20

【 0 0 4 4 】

前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2の厚さは、12 μm ～50 μm に設定されるのが好ましい。

【 0 0 4 5 】

前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層（内側層）3は、リチウムイオン二次電池等で用いられる腐食性の強い電解液などに対しても優れた耐薬品性を具備させると共に、外装材にヒートシール性を付与する役割を担うものである。

【 0 0 4 6 】

前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層3は、特に限定されるものではないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系共重合体、これらの酸変性物およびアイオノマーからなる群より選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂からなる未延伸フィルムにより構成されるのが好ましい。

30

【 0 0 4 7 】

前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層3の厚さは、20 μm ～80 μm に設定されるのが好ましい。20 μm 以上とすることでピンホールの発生を十分に防止できると共に、80 μm 以下に設定することで樹脂使用量を低減できてコスト低減を図り得る。中でも、前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層3の厚さは30 μm ～50 μm に設定されるのが特に好ましい。

40

【 0 0 4 8 】

なお、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2、前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層3は、いずれも単層であっても良いし、複層であっても良い。

【 0 0 4 9 】

前記アルミニウム箔層4は、外装材に酸素や水分の侵入を阻止するガスバリア性を付与する役割を担うものである。前記アルミニウム箔4としては、純AlまたはAl-Fe系合金からなる厚さ5 μm ～50 μm の箔が好適に用いられる。

【 0 0 5 0 】

電池用外装材の外側層および内側層は樹脂からなる層であり、これらの樹脂層には極微量ではあるが、ケースの外部からは光、酸素、液体が入り込むおそれがあり、内部からは

50

内容物（電池の電解液、食品、医薬品等）がしみ込むおそれがある。これらの侵入物が金属箔層に到達すると金属箔層の腐食原因となる。本発明では、アルミニウム箔の両面に耐食性の高い化成皮膜を形成した構成を採用するのが好ましく、この場合には、アルミニウム箔層4の耐食性を向上させることができる。

【0051】

前記化成皮膜は、金属箔の表面に化成処理を施すことによって形成される皮膜であり、例えば、金属箔にクロメート処理、ジルコニウム化合物を用いたノンクロム型化成処理を施すことによって形成することができる。例えば、クロメート処理の場合は、脱脂処理を行った金属箔の表面に下記1)～3)のいずれかの水溶液を塗工した後、乾燥する。

- 1) リン酸、クロム酸およびフッ化物の金属塩の混合物からなる水溶液
- 2) リン酸、クロム酸、フッ化物金属塩および非金属塩の混合物からなる水溶液
- 3) アクリル系樹脂または/およびフェノール系樹脂と、リン酸と、クロム酸と、フッ化物金属塩との混合物からなる水溶液。

【0052】

前記化成皮膜は、クロム付着量（片面当たり）として $0.1\text{ mg/m}^2 \sim 50\text{ mg/m}^2$ が好ましく、特に $2\text{ mg/m}^2 \sim 20\text{ mg/m}^2$ が好ましい。このようなクロム付着量の化成皮膜によって高耐食性の成形用包装材となし得る。

【0053】

なお、前記アルミニウム箔のいずれか一方の面のみに化成皮膜を形成した構成を採用してもよい。

【0054】

前記第1接着剤層5としては、特に限定されるものではないが、前記外側層2と前記アルミニウム箔層4との接着強度を25 において $3\text{ N/15 mm幅} \sim 14\text{ N/15 mm幅}$ の範囲に設定できる接着剤層であるのが好ましく、例えば、ウレタン系接着剤層、アクリル系接着剤層等が挙げられる。

【0055】

例えば、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2として延伸ポリアミドフィルムを用いる場合には、前記第1接着剤層5としてウレタン系接着剤層を採用すれば、前記外側層2と前記アルミニウム箔層4との接着強度を25 において $3\text{ N/15 mm幅} \sim 14\text{ N/15 mm幅}$ の範囲に設定できる。

【0056】

前記第2接着剤層6としては、ドライラミネート法により形成された融点が $60 \sim 100$ の接着剤層であって、前記内側層3と前記アルミニウム箔層4との接着強度が、80 において 3.0 N/15 mm幅 以上であり、 120 において 2.0 N/15 mm幅 以下にある接着剤層であれば特に限定されない。前記第2接着剤層6としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等により形成された接着剤層が挙げられる。

【0057】

例えば、熱可塑性樹脂未延伸フィルム層3として、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系共重合体、これらの酸変性物およびアイオノマーからなる群より選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂からなる未延伸フィルム層を用いる場合には、前記第2接着剤層6として、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等の酸変性ポリオレフィン接着剤層を採用すれば、前記内側層3と前記アルミニウム箔層4との接着強度が、80 において 3.0 N/15 mm幅 以上であり、且つ 120 において 2.0 N/15 mm幅 以下にある接着剤層とすることが可能になる。

【0058】

なお、前記第2接着剤層6の融点は $60 \sim 100$ であることを要するが、第2接着剤層6の融点は、接着剤の分子量や官能基の選択等により調整することができる。

【0059】

本発明の電池用外装材1において、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2が複層で形成され

10

20

30

40

50

た構成として、図4、図5に示す積層構成の電池用外装材1を例示できる。図4に示す電池用外装材1では、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2が、2層積層構成からなり、具体例としては、例えば、最外側の耐熱性樹脂延伸フィルム2Aとして延伸PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムが用いられ、その内側の耐熱性樹脂延伸フィルム2Bとして延伸ナイロンフィルムが用いられた構成が挙げられる。

【0060】

また、図5に示す電池用外装材1では、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2が、3層積層構成からなり、具体例としては、例えば、最外側の耐熱性樹脂延伸フィルム2Aとして延伸PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムが用いられ、その内側に接着剤層9を介して耐熱性樹脂延伸フィルム2Bとしての延伸ナイロンフィルムが用いられた構成が挙げられる。

10

【0061】

本発明に係る電池の一実施形態を図2に示す。本発明の電池10は、上述した本発明の電池用外装材1を2枚備えると共に、電池本体部15を備えてなる。前記電池本体部15は、正極、負極及び電解質を含む。

【0062】

前記2枚の電池用外装材1のうち一方の外装材1Aは、成形（張り出し成形、深絞り成形等）により略直方体形状等の立体形状に成形されていて、他方の外装材1Bは、成形が行われておらず平面状である（図2参照）。

【0063】

しかして、前記2枚の電池用外装材1A、1Bの間に前記電池本体部15が配置され、前記2枚の電池用外装材1A、1Bの内側層3、3の周縁部同士がヒートシールによりシール接合されて電池ケース11が形成され、該電池ケース11の内部空間12に電池本体部15が封入されている（図2参照）。

20

【0064】

前記電池10では、電池の過昇温時に電池本体部15においてガスが発生して蓄積されて内圧が上昇すると共に、電池ケースの温度が120～160の範囲まで上昇した際に、前記内側層3における前記成形により湾曲状又は屈曲状に形成されたコーナー部13又はその近傍位置で貫通排気路21が発生しやすい。

【0065】

従って、前記電池10では、電池の過昇温時に電池本体部15においてガスが発生して蓄積されて内圧が上昇すると共に、電池ケース11の温度が120～160の範囲まで上昇した時に、電池ケース11の内部空間12と連通する貫通排気路21が、内側層3におけるコーナー部13又はその近傍位置で発生すると共に、アルミニウム箔層4と内側層3との間に、前記貫通排気路21と連通する剥離隙間22が発生するので、前記電池ケース11内のガスが、前記貫通排気路21及び前記剥離隙間22を介して外部に抜けて、内圧上昇による電池ケース11の破裂を防止することができる（図3参照）。

30

【0066】

更に、前記剥離隙間22を介してガスを外部に逃がした後は、第2接着剤層6における離間した接着剤同士が熱により速やかに溶着（接着）して剥離隙間22を塞ぐことができるので、電解液が外部に流出することを十分に防止できる。

40

【0067】

なお、図3では、電池ケース11の4つのコーナー部13のうち右下のコーナー部13で貫通排気路21が発生した状態を示しているが、特にこのような形態になるとは限らず、例えば、左下のコーナー部13で貫通排気路21が発生する場合もあるし、或いは右上のコーナー部13又は左上のコーナー部13で貫通排気路21が発生する場合もあり得る。

【0068】

また、図3では、剥離隙間22が形成された際に、第2接着剤層6が、アルミニウム箔層4と内側層3の両方に残った状態を示しているが、特にこのような状態に限定されるも

50

のではなく、例えば、第2接着剤6の大部分がアルミニウム箔層4側に付着している態様になる場合もあれば、第2接着剤6の大部分が内側層3側に付着している態様になる場合もある。

【実施例】

【0069】

次に、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれら実施例のものに特に限定されるものではない。

【0070】

<実施例1>

厚さ40 μm のアルミニウム箔(AA8079-O材)4の一方の面にウレタン系樹脂接着剤(第1接着剤層)5をグラビアロールで塗布し、加熱によりある程度乾燥させた後、その接着剤面に厚さ25 μm の2軸延伸ナイロンフィルム2をラミネートして積層フィルムを得た。

【0071】

次に、得られた積層フィルムのアルミニウム箔の他方の面に、第2接着剤(第2接着剤層)6をグラビアロールで塗布し、加熱によりある程度乾燥させた後、その接着剤面に厚さ40 μm の未延伸ポリプロピレンフィルム3をラミネートして、図1に示す電池用外装材1を得た。この電池用外装材1を2枚準備した。

【0072】

前記第2接着剤6は、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂(プロピレンとエチレンの共重合体に無水マレイン酸をグラフト重合させて得られた樹脂であり、酸価は10mg KOH/g)15質量部を、有機溶剤(メチルシクロヘキサン:メチルエチルケトン=8:2(質量比)の混合溶媒)85質量部に溶解させた溶液に対し、ヘキサメチレンジイソシアネート1質量部を混合して得られた組成物である。樹脂とイソシアネートが反応して形成された第2接着剤層6の融点は75であった。また、前記無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を前記有機溶剤(メチルシクロヘキサン:メチルエチルケトン=8:2(質量比)の混合溶媒)に溶解せしめた溶液(樹脂濃度が15質量%)の25での粘度は、50mPa \cdot sであった。

【0073】

得られた電池用外装材1において、内側層3とアルミニウム箔層4との接着強度は、25において18N/15mmであり、80において4.0N/15mmであり、120において1.5N/15mm幅であった。

【0074】

前記2枚の電池用外装材1のうち一方の外装材1Aは、深絞り成形により略直方体形状等の立体形状に成形する一方、他方の外装材1Bは、成形を行うことなく平面状のままとして、これら2枚の電池用外装材1A、1Bの間に、電池本体部15を配置した後、2枚の電池用外装材1A、1Bの内側層3、3の周縁部同士をヒートシールすることにより電池ケース11を形成し、こうして電池ケース11の内部空間12に電池本体部15が封入されてなる電池10を得た(図2参照)。

【0075】

<実施例2>

前記第2接着剤6として、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂(プロピレンとエチレンの共重合体に無水マレイン酸をグラフト重合させて得られた樹脂であり、酸価は13mg KOH/g)14質量部と、完全水添石油(C9)樹脂(粘着付与剤、軟化点100、オレフィン系不飽和結合を有するC8以上の芳香族炭化水素を触媒存在下で重合して得られる樹脂の不飽和結合を水添したもの)6質量部とを、有機溶剤(メチルシクロヘキサン:メチルエチルケトン=8:2(質量比)の混合溶媒)80質量部に溶解させた溶液に対し、ヘキサメチレンジイソシアネート1.5質量部を混合して得られた組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして図1に示す電池用外装材1を得た。

【0076】

10

20

30

40

50

なお、樹脂とイソシアネートが反応して形成された第2接着剤層6の融点は85であった。また、前記無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂をトルエンに溶解せしめた溶液（樹脂濃度が15質量%）の25での粘度は、50 mPa・sであった。

【0077】

また、得られた電池用外装材1において、内側層3とアルミニウム箔層4との接着強度は、25において17 N / 15 mmであり、80において7.5 N / 15 mmであり、120において1.8 N / 15 mm幅であった。この電池用外装材1を用いて実施例1と同様にして電池10を得た。

【0078】

<実施例3>

前記第2接着剤6として、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂（プロピレンとエチレンの共重合体に無水マレイン酸をグラフト重合させて得られた樹脂であり、酸価は20 mg KOH / g）15質量部を、有機溶剤（メチルシクロヘキサン：メチルエチルケトン = 8：2（質量比）の混合溶媒）85質量部に溶解させた溶液に対し、ヘキサメチレンジイソシアネート1質量部を混合して得られた組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして図1に示す電池用外装材1を得た。

【0079】

なお、樹脂とイソシアネートが反応して形成された第2接着剤層6の融点は60であった。また、前記無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を前記有機溶剤（メチルシクロヘキサン：メチルエチルケトン = 8：2（質量比）の混合溶媒）に溶解せしめた溶液（樹脂濃度が15質量%）の25での粘度は、30 mPa・sであった。

【0080】

また、得られた電池用外装材1において、内側層3とアルミニウム箔層4との接着強度は、25において20 N / 15 mmであり、80において3.2 N / 15 mmであり、120において1.2 N / 15 mm幅であった。この電池用外装材1を用いて実施例1と同様にして電池10を得た。

【0081】

<実施例4>

前記第2接着剤6として、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂（プロピレンとエチレンの共重合体に無水マレイン酸をグラフト重合させて得られた樹脂であり、酸価は15 mg KOH / g）15質量部を、有機溶剤（メチルシクロヘキサン：メチルエチルケトン = 8：2（質量比）の混合溶媒）85質量部に溶解させた溶液に対し、ヘキサメチレンジイソシアネート1質量部を混合して得られた組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして図1に示す電池用外装材1を得た。

【0082】

なお、樹脂とイソシアネートが反応して形成された第2接着剤層6の融点は85であった。また、前記無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を前記有機溶剤（メチルシクロヘキサン：メチルエチルケトン = 8：2（質量比）の混合溶媒）に溶解せしめた溶液（樹脂濃度が15質量%）の25での粘度は、60 mPa・sであった。

【0083】

また、得られた電池用外装材1において、内側層3とアルミニウム箔層4との接着強度は、25において17 N / 15 mmであり、80において7.0 N / 15 mmであり、120において1.9 N / 15 mm幅であった。この電池用外装材1を用いて実施例1と同様にして電池10を得た。

【0084】

<実施例5>

前記第2接着剤6として、無水マレイン酸変性ポリエチレン樹脂（線状低密度ポリエチレンワックス樹脂に無水マレイン酸をグラフト重合させて得られた樹脂であり、酸価は10 mg KOH / g）15質量部を、トルエン85質量部に溶解させた溶液に対し、ヘキサメチレンジイソシアネート1質量部を混合して得られた組成物を用いた以外は、実施例1

10

20

30

40

50

と同様にして図 1 に示す電池用外装材 1 を得た。

【 0 0 8 5 】

なお、樹脂とイソシアネートが反応して形成された第 2 接着剤層 6 の融点は 1 0 0 であった。

【 0 0 8 6 】

また、得られた電池用外装材 1 において、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、2 5 において 2 3 N / 1 5 mm であり、8 0 において 7 . 5 N / 1 5 mm であり、1 2 0 において 2 . 0 N / 1 5 mm 幅であった。この電池用外装材 1 を用いて実施例 1 と同様にして電池 1 0 を得た。

【 0 0 8 7 】

< 比較例 1 >

厚さ 4 0 μ m のアルミニウム箔 (A A 8 0 7 9 - O 材) 4 の表面にウレタン系樹脂接着剤 5 をグラビアロールで塗布し、加熱によりある程度乾燥させた後、その接着剤面に厚さ 2 5 μ m の 2 軸延伸ナイロンフィルム 2 をラミネートして、積層フィルム 4 0 を得た。

【 0 0 8 8 】

次に、図 6 に示すように、押出機から厚さ 1 0 μ m の無水マレイン酸変性ポリプロピレン層 (融点 1 6 0) 6 X を押し出す一方、図面左側から前記積層フィルム 4 0 をアルミニウム箔 4 側を重ね合わせ面 (図 4 で上側面) にして供給しつつ、図面右側から厚さ 3 0 μ m の未延伸ポリプロピレンフィルム 3 X を供給して、これら 3 X、4 0 の間に前記押し出された無水マレイン酸変性ポリプロピレン層 6 X を一対の加熱加圧ロールで挟み込んでヒートラミネートして、電池用外装材を得た。

【 0 0 8 9 】

得られた電池用外装材において、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、2 5 において 1 9 N / 1 5 mm であり、8 0 において 8 . 5 N / 1 5 mm であり、1 2 0 において 3 . 0 N / 1 5 mm 幅であった。この電池用外装材を用いて実施例 1 と同様にして電池を得た。

【 0 0 9 0 】

< 比較例 2 >

前記第 2 接着剤 6 として、シクロアルキル基を有するアクリルポリオール 1 0 質量部を、有機溶剤 (メチルシクロヘキサン : メチルエチルケトン = 8 : 2 (質量比) の混合溶媒) 9 0 質量部に溶解させた溶液に対し、ヘキサメチレンジイソシアネート 1 質量部を混合して得られた組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして図 1 に示す電池用外装材 1 を得た。

【 0 0 9 1 】

なお、ポリオールとイソシアネートが反応して形成された第 2 接着剤層 6 の融点の測定を、後述する融点測定法により 2 5 ~ 2 0 0 の温度領域で行ったところ、この範囲において融解ピークは存在せず、この第 2 接着剤層は融点を有しないことがわかった。

【 0 0 9 2 】

また、得られた電池用外装材 1 において、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、2 5 において 1 2 N / 1 5 mm であり、8 0 において 5 . 5 N / 1 5 mm であり、1 2 0 において 2 . 4 N / 1 5 mm 幅であった。この電池用外装材を用いて実施例 1 と同様にして電池を得た。

【 0 0 9 3 】

< 比較例 3 >

前記第 2 接着剤 6 として、無水マレイン酸変性高密度ポリエチレン樹脂 (高密度ポリエチレン樹脂に無水マレイン酸をグラフト重合させたもの、酸価は 1 5 m g K O H / g) 1 5 質量部を、トルエン 8 5 質量部に溶解させた溶液に対し、ヘキサメチレンジイソシアネート 1 質量部を混合して得られた組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして図 1 に示す電池用外装材 1 を得た。

【 0 0 9 4 】

10

20

30

40

50

なお、樹脂とイソシアネートが反応して形成された第2接着剤層6の融点は140であった。

【0095】

また、得られた電池用外装材1において、内側層3とアルミニウム箔層4との接着強度は、25において1N/15mmであり、80において1.0N/15mmであり、120において0.5N/15mm幅であった。この電池用外装材を用いて実施例1と同様にして電池を得た。

【0096】

<比較例4>

前記第2接着剤6として、無水マレイン酸変性したエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂（エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂（酢酸ビニル含有率35質量%）に無水マレイン酸をグラフト重合させて得られた樹脂、酸価は12mg KOH/g）10質量部を、トルエン90質量部に溶解させた溶液に対し、ヘキサメチレンジイソシアネート1質量部を混合して得られた組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして図1に示す電池用外装材1を得た。

10

【0097】

なお、樹脂とイソシアネートが反応して形成された第2接着剤層6の融点は57であった。

【0098】

また、得られた電池用外装材において、内側層3とアルミニウム箔層4との接着強度は25において1.4N/15mmであり、80において1.0N/15mmであり、120において0.5N/15mm幅であった。この電池用外装材を用いて実施例1と同様にして電池を得た。

20

【0099】

なお、上記実施例および比較例において、「接着強度」および「融点」は、それぞれ次のようにして測定した。

【0100】

<接着強度測定法>

得られた電池用外装材1から幅15mm×長さ150mmの試験体を切り出し、この試験体の長さ方向の端部をアルカリ性の剥離液に浸漬することによって、内側層3とアルミニウム箔層4とを剥離させた。次に、この端部剥離状態の試験体の内側層3を東洋精機社製ストログラフのチャック部でチャックして引張速度100mm/分で90度剥離させた時の剥離強度を測定し、これを内側層とアルミニウム箔層との接着強度（ラミネート強度）（N/15mm幅）とした。剥離強度の測定は、25、80、120の各温度条件で行った。

30

【0101】

<融点測定法>

JIS K7121（1987年制定）「プラスチックの転移温度測定方法」に規定された方法で株式会社島津製作所製のDSC（示差走査熱量計）（型式DSC-60A）を用いて昇温速度10/分で測定した融解ピーク温度を「融点」とした。

40

【0102】

【 表 1 】

	第2接着剤層		内側層とアルミニウム箔層との			[破裂防止性評価]	
	形成方法	接着剤の融点(°C)	接着強度(N/15mm幅)			電池の外装材の温度が過度に上昇した時の外装材の挙動	
			25°C	80°C	120°C		
実施例1	ドライミネート	75	18	4.0	1.5	140°Cになった時にガスが外部に抜けた／内容液流出なし	
実施例2	ドライミネート	85	17	7.5	1.8	140°Cになった時にガスが外部に抜けた／内容液流出なし	
実施例3	ドライミネート	60	20	3.2	1.2	135°Cになった時にガスが外部に抜けた／内容液流出なし	
実施例4	ドライミネート	85	17	7.0	1.9	145°Cになった時にガスが外部に抜けた／内容液流出なし	
実施例5	ドライミネート	100	23	7.5	2.0	150°Cになった時にガスが外部に抜けた／内容液流出なし	
比較例1	ヒートミネート	160	19	8.5	3.0	170°Cになってもガスが外部に抜けなかった／内容液流出なし	
比較例2	ドライミネート	—	12	5.5	2.4	170°Cになってもガスが外部に抜けなかった／内容液流出なし	
比較例3	ドライミネート	140	1.0	1.0	0.5	(接着強度不十分につき層間剥離)	
比較例4	ドライミネート	57	14	1.0	0.5	(110°Cになった時に内側層とアルミ箔層の間で剥離した)	

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

50

上記のようにして得られた実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 4 の各電池 10 の電池ケース 11 の破裂防止性を次のようにして評価した。その結果を表 1 に示す。

【0104】

< 破裂防止性評価法 >

過度の昇温を行って電解液の分解を促進することによって、各電池の電池ケース 11 の内圧を徐々に上昇せしめていき、最大温度 170 まで温度を上昇せしめたときの外装材の挙動を調べた。電池ケース内のガスが外部に抜け始めた時は、その抜け始めた時の電池ケース 11 の温度を測定した。また、上記の過度の昇温を行った際の内容液の流出の有無も調べた。

【0105】

表 1 から明らかなように、本発明の電池用外装材を用いて構成された実施例 1 ~ 5 の電池は、電池ケースの内圧が上昇すると共に電池ケースの温度が過度に上昇すると、電池ケース内のガスが外部に抜けて、内圧の過度の上昇による電池ケースの破裂を防止することができると共に、内容液の流出もなかった。

【0106】

図 7 は、実施例 1 の電池において電池ケースの内圧と温度が過度に上昇してガス抜きがなされた後の状態を示す電子顕微鏡写真であるが、図 7、8 に示すように内側層同士のシール部（最も黒い部分；内側層同士がシール接合された状態であるので分厚い）とアルミニウム箔層（図面で下側の白い部分）との間に剥離隙間が生じていると共に、該剥離隙間に連通して内側層（内側層同士のシール部）に略厚さ方向に貫通する貫通排気路が形成されているのが認められる（図 8 参照）。なお、図 8 における白抜き太矢印は、電池内部のガスが外部に逃げた経路を示すものである。

【0107】

これに対し、比較例 1 の電池では、ヒートラミネート法により第 2 接着剤層を形成しているため、電池ケースの温度が過度に上昇して 170 に達しても、電池内部のガスが外部に抜けなかった。

【0108】

また、第 2 接着剤の融点が 100 より大きい比較例 3 では、接着剤の融点が高すぎてドライラミネート法による接着が良好になされず、即ち内側層とアルミニウム箔層との接着強度は 25 において僅か 1.0 N / 15 mm であって、接着力が明らかに不十分であり、従ってこの比較例 3 について破裂防止性評価は行わなかった。

【0109】

また、第 2 接着剤の融点が存在しない比較例 2 では、内側層とアルミニウム箔層との接着強度は 120 において 2.0 N / 15 mm を超えており、電池ケースの温度が過度に上昇して 170 に達しても、電池内部のガスが外部に抜けなかった。

【0110】

また、第 2 接着剤の融点が 60 より小さく、且つ内側層とアルミニウム箔層との接着強度が 80 において 3.0 N / 15 mm より小さい比較例 4 では、電池ケースの温度が 135 に達したときに電池ケース内のガスが外部に抜けたが、その前の 110 に達したときに既に内側層とアルミニウム箔層との間で剥離して（第 2 接着剤層の接着剤同士が剥離して）おり、この段階で電池ケースの形状を保持できないという問題があった。

【産業上の利用可能性】

【0111】

本発明に係る電池用外装材は、例えば 2 次電池（リチウムイオン 2 次電池等）等の電池用外装材として用いられる。中でも、内圧と温度が過度に上昇したときにガス抜きができて内圧上昇による外装材の破裂を防止できることから、モバイル用電池の外装材、自動車用電池の外装材として好適に用いられる。

【0112】

本発明に係る電池は、例えば 2 次電池（リチウムイオン 2 次電池等）等の電池として用いられる。中でも、内圧と温度が過度に上昇したときにガス抜きができて内圧上昇による

10

20

30

40

50

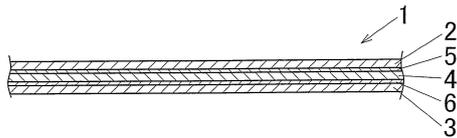
外装材の破裂を防止できることから、モバイル用電池、自動車用電池として好適である。

【符号の説明】

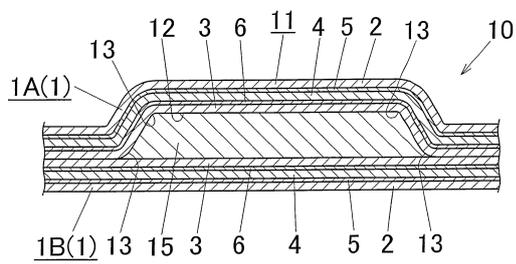
【0113】

- 1 ... 電池用外装材
- 2 ... 外側層（耐熱性樹脂延伸フィルム層）
- 3 ... 内側層（熱可塑性樹脂未延伸フィルム層）
- 4 ... アルミニウム箔層
- 5 ... 第1接着剤層
- 6 ... 第2接着剤層
- 10 ... 電池
- 11 ... 電池ケース
- 12 ... 内部空間
- 13 ... コーナー部
- 15 ... 電池本体部
- 21 ... 貫通排気路
- 22 ... 剥離隙間

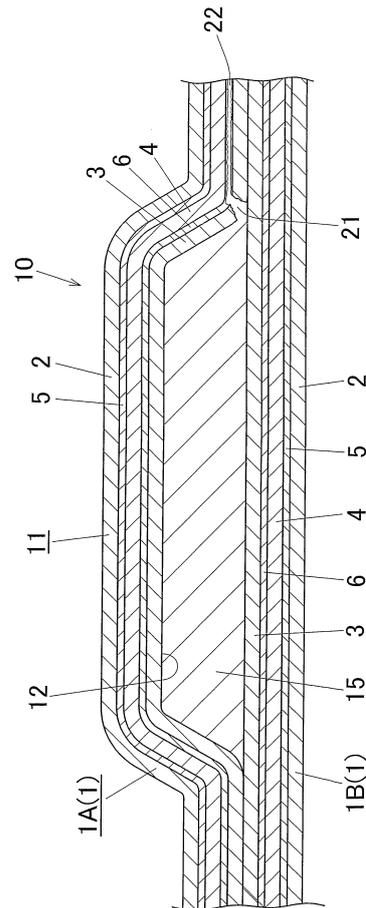
【図1】



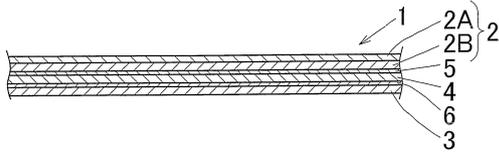
【図2】



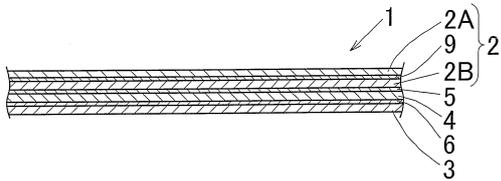
【図3】



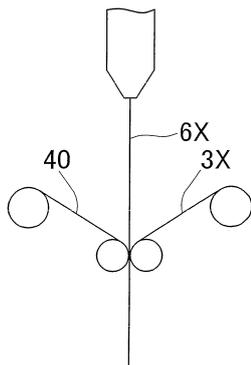
【図4】



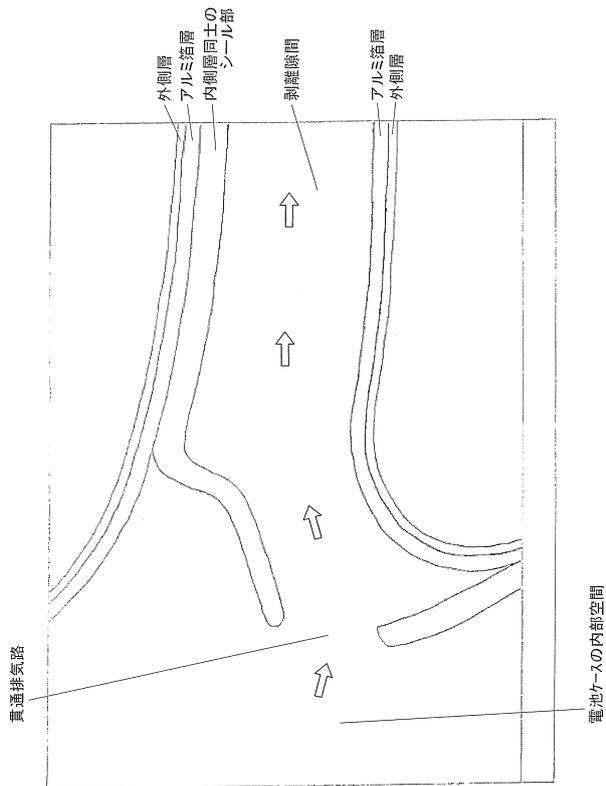
【図5】



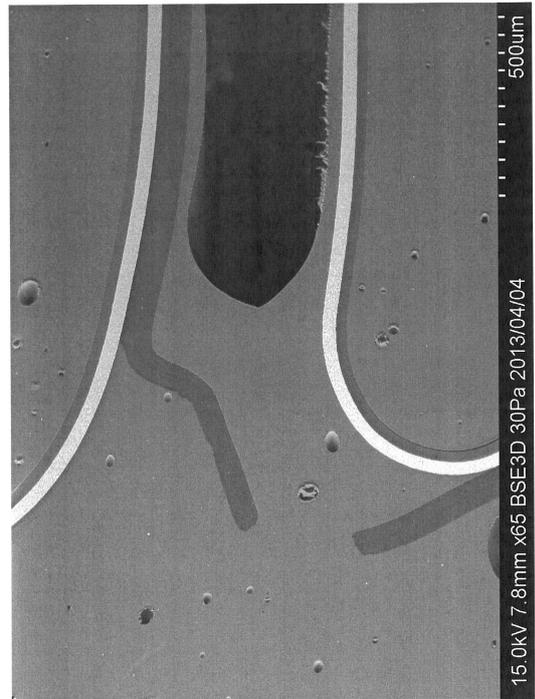
【図6】



【図8】



【図7】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2012/133663(WO, A1)
特開2012-203982(JP, A)
特開2012-012088(JP, A)
特開2010-092703(JP, A)
国際公開第2012/133683(WO, A1)
特開2014-220172(JP, A)
国際公開第2014/123164(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/02