

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7001056号  
(P7001056)

(45)発行日 令和4年1月19日(2022.1.19)

(24)登録日 令和3年12月28日(2021.12.28)

(51)国際特許分類		F I	
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/129 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/129</i>
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/78 (2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/78</i>
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/84 (2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/84</i>
<i>B 3 2 B</i>	<i>27/36 (2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>27/36</i>
<i>B 3 2 B</i>	<i>27/26 (2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>27/26</i>

請求項の数 6 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-531957(P2018-531957)	(73)特許権者	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(86)(22)出願日	平成29年8月2日(2017.8.2)	(74)代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(86)国際出願番号	PCT/JP2017/028097	(74)代理人	100113435 弁理士 黒木 義樹
(87)国際公開番号	WO2018/025924	(74)代理人	100169063 弁理士 鈴木 洋平
(87)国際公開日	平成30年2月8日(2018.2.8)	(72)発明者	山崎 智彦 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
審査請求日	令和2年7月22日(2020.7.22)	(72)発明者	鈴木 昌由 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2016-154863(P2016-154863)		
(32)優先日	平成28年8月5日(2016.8.5)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蓄電デバイス用外装材、及び蓄電デバイス用外装材の製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも基材保護層、基材層、接着層、金属箔層、シーラント接着層、及びシーラント層をこの順に備え、  
前記基材保護層が、ポリエステル樹脂及びポリイソシアネート化合物を含む原料の硬化物であり、  
前記基材保護層のガラス転移温度( T g )が 100 ~ 140 であり、  
前記基材保護層の厚さが 1 ~ 5 μ m であり、  
前記基材層の厚さに対する前記基材保護層の厚さの割合が 35 % 以下である、  
蓄電デバイス用外装材。

## 【請求項2】

前記金属箔層の一方又は両方の面に腐食防止処理層をさらに備える、請求項1に記載の蓄電デバイス用外装材。

## 【請求項3】

前記基材層の厚さに対する前記基材保護層の厚さの割合が 3 . 5 % 以上である、請求項1又は2に記載の蓄電デバイス用外装材。

## 【請求項4】

前記原料がさらにフィラーを含む、請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用外装材。

## 【請求項5】

前記基材層がポリアミドフィルムである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用外装材。

【請求項 6】

金属箔層の一方の面に、接着層を介して基材層を貼り合わせる工程、  
前記基材層の前記接着層とは反対側の面に基材保護層を形成する工程、及び  
前記金属箔層の前記接着層とは反対側の面に、シーラント接着層を介してシーラント層を形成する工程、を備え、  
前記基材保護層が、ポリエステル樹脂及びポリイソシアネート化合物を含む原料の硬化物であり、  
前記基材保護層のガラス転移温度 ( T g ) が 1 0 0 ~ 1 4 0 であり、  
前記基材保護層の厚さが 1 ~ 5 μ m であり、  
前記基材層の厚さに対する前記基材保護層の厚さの割合が 3 5 % 以下である、  
蓄電デバイス用外装材の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス用外装材、及び蓄電デバイス用外装材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

蓄電デバイスとしては、例えば、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池、及び鉛蓄電池等の二次電池、並びに電気二重層キャパシタ等の電気化学キャパシタが知られている。携帯機器の小型化又は設置スペースの制限等により蓄電デバイスのさらなる小型化が求められており、エネルギー密度が高いリチウムイオン電池が注目されている。リチウムイオン電池に用いられる外装材としては、従来は金属製の缶が用いられていたが、軽量で、放熱性が高く、低コストで作製できる多層フィルムが用いられるようになっている。

20

【0003】

上記多層フィルムを外装材に用いるリチウムイオン電池では、内部への水分の浸入を防止するため、アルミニウム箔層を含む外装材により電池内容物（正極、セパレータ、負極、電解液等）を覆う構成が採用されている。このような構成を採用したリチウムイオン電池は、アルミラミネートタイプのリチウムイオン電池と呼ばれている。

30

【0004】

アルミラミネートタイプのリチウムイオン電池は、例えば、外装材の一部に冷間成型によって凹部を形成し、該凹部内に電池内容物を収容し、外装材の残りの部分を折り返して縁部分をヒートシールで封止したエンボスタイプのリチウムイオン電池が知られている。（例えば、特許文献 1 参照）。このようなリチウムイオン電池では、冷間成型によって形成される凹部を深くするほど、より多くの電池内容物を収容できるため、エネルギー密度をより高くすることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2 0 1 3 - 1 0 1 7 6 5 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、従来のリチウムイオン電池用外装材に深い凹部を形成する深絞り成型を行うと、接着層及び金属箔層の破断を生じることがある。そのため、外装材には、良好な深絞り成型性が求められている。

【0007】

このような成型性を向上させるべく、外装材の最外層に基材層としてナイロンフィルムが用いられる場合がある。しかしながらナイロンフィルムは塩基性であることから、リチウ

50

ムイオン電池用電解液（酸性）に接触すると、ナイロンフィルムが溶けてしまい、外装材としての特性を発現できなくなるという問題がある。

【 0 0 0 8 】

また、蓄電デバイスメーカーより求められる、蓄電デバイス用外装材の長期信頼性能を評価する試験の一つに、蓄電デバイスを温水環境にて一定期間保管する試験がある。その際に、使用する蓄電デバイス用外装材によっては、経時により外装材の基材層と金属箔層間において層間の剥離（以下、デラミネーション）が発生する、という問題がある。

【 0 0 0 9 】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、良好な成形性及び電解液耐性を有し、かつデラミネーションを抑制することのできる蓄電デバイス用外装材を提供することを目的とする。本発明はまた、そのような蓄電デバイス用外装材の製造方法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】

【 0 0 1 0 】

上記目的を達成するために、本発明は、少なくとも基材保護層、基材層、接着層、金属箔層、シーラント接着層、及びシーラント層をこの順に備え、基材保護層が、ポリエステル樹脂及びポリイソシアネート化合物を含む原料の硬化物であり、基材保護層のガラス転移温度（ $T_g$ ）が  $60 \sim 140$  であり、基材保護層の厚さが  $1 \sim 5 \mu m$  であり、基材層の厚さに対する基材保護層の厚さの割合が  $35\%$  以下である、蓄電デバイス用外装材を提供する。

20

【 0 0 1 1 】

本発明の蓄電デバイス用外装材は、良好な成形性及び電解液耐性を有すると共に、デラミネーションを抑制することができる。一般に、民生用リチウムイオン電池用外装材では、成型性を向上させるために最外層にナイロンフィルムが用いられる場合がある。しかしながらナイロンフィルムは塩基性であることから、リチウムイオン電池用電解液（酸性）が触れてしまうと、ナイロンが溶けてしまい電池セルとして用いられなくなる。また、基材層には吸湿性を有するフィルム（例えばナイロンフィルム）が用いられる場合もあるため、基材層表面から侵入・吸湿した水により、デラミネーションが発生することがある。使用するフィルムに起因するこのような問題点を解消するべく、本発明においてはフィルムのさらに最外層に、基材保護層としてポリエステル樹脂にポリイソシアネート化合物を配合した所定の特性を有するコーティング層を設けている。

30

【 0 0 1 2 】

本発明において、基材保護層のガラス転移温度（ $T_g$ ）が  $100 \sim 140$  であることが好ましい。これにより、より高い深絞り成型性を得ることができる。

【 0 0 1 3 】

本発明において、金属箔層の一方又は両方の面に腐食防止処理層をさらに備えていてもよい。これにより、金属箔層の腐食抑制、層間の密着力向上等を図ることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明において、基材層の厚さに対する基材保護層の厚さの割合が  $3.5\%$  以上であることが好ましい。これにより、十分な基材保護効果を得易くなる。

40

【 0 0 1 5 】

本発明において、ポリエステル樹脂及びポリイソシアネート化合物を含む原料がさらにファイラーを含んでいてもよい。これにより、成型性向上、外観意匠性の付与を図ることができる。

【 0 0 1 6 】

本発明において、基材層がポリアミドフィルムであることが好ましい。これにより成形性を向上し易くなる。

【 0 0 1 7 】

本発明は、また、金属箔層の一方の面に、接着層を介して基材層を貼り合わせる工程、基材層の接着層とは反対側の面に基材保護層を形成する工程、及び金属箔層の接着層とは反

50

対側の面に、シーラント接着層を介してシーラント層を形成する工程、を備え、基材保護層が、ポリエステル樹脂及びポリイソシアネート化合物を含む原料の硬化物であり、基材保護層のガラス転移温度（ $T_g$ ）が60～140であり、基材保護層の厚さが1～5 $\mu$ mであり、基材層の厚さに対する基材保護層の厚さの割合が35%以下である、蓄電デバイス用外装材の製造方法を提供する。本発明の製造方法によれば、良好な成形性及び電解液耐性を有すると共に、デラミネーションを抑制可能な蓄電デバイス用外装材を得ることができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、良好な成形性及び電解液耐性を有し、かつデラミネーションを抑制することのできる蓄電デバイス用外装材を提供することができる。また、本発明によれば、そのような蓄電デバイス用外装材の製造方法を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の一実施形態に係る蓄電デバイス用外装材の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0021】

20

[蓄電デバイス用外装材]

図1は、本発明の蓄電デバイス用外装材の一実施形態を模式的に表す断面図である。図1に示すように、本実施形態の外装材（蓄電デバイス用外装材）10は、基材層11と、該基材層11の一方の面側に設けられた基材保護層12と、該基材層11の基材保護層12とは反対側に設けられた接着層13と、該接着層13の基材層11とは反対側に設けられた、両面に腐食防止処理層15a、15bを有する金属箔層14と、該金属箔層14の接着層13とは反対側に設けられたシーラント接着層16と、該シーラント接着層16の金属箔層14とは反対側に設けられたシーラント層17と、が積層された積層体である。ここで、腐食防止処理層15aは金属箔層14の接着層13側の面に、腐食防止処理層15bは金属箔層14のシーラント接着層16側の面に、それぞれ設けられている。外装材10は、基材保護層12が最外層、シーラント層17が最内層である。すなわち、外装材10は、基材保護層12を蓄電デバイスの外部側、シーラント層17を蓄電デバイスの内部側に向けて使用される。以下、各層について説明する。

30

【0022】

（基材層11）

基材層11は、蓄電デバイスを製造する際のシール工程における耐熱性を付与し、成型加工や流通の際に起こりうるピンホールの発生を抑制する役割を果たす。特に大型用途の蓄電デバイスの外装材の場合等は、耐擦傷性、耐薬品性、絶縁性等も付与できる。

【0023】

基材層11は、絶縁性を有する樹脂により形成された樹脂フィルムからなる層であることが好ましい。樹脂フィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリプロピレンフィルム等の延伸又は未延伸フィルム等が挙げられる。基材層11は、これらいずれかの樹脂フィルムで構成された単層フィルムであってもよく、これらの樹脂フィルムの2種以上で構成された積層フィルムであってもよい。

40

【0024】

これらのフィルムの内、基材層11としては、成型性に優れることから、ポリアミドフィルムが好ましく、二軸延伸ポリアミドフィルムがより好ましい。ポリアミドフィルムを形成するポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6とナイロン6,6との共重合体、ナイロン6,10、ポリメタキシリレンアジパミド（MXD6）、ナイロン11、ナイロン12等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、突刺強度

50

及び衝撃強度に優れる観点から、ナイロン6 (ONy) が好ましい。

【0025】

二軸延伸フィルムにおける延伸方法としては、例えば、逐次二軸延伸法、チューブラー二軸延伸法、同時二軸延伸法等が挙げられる。二軸延伸フィルムは、より優れた深絞り成型性が得られる観点から、チューブラー二軸延伸法により延伸されたものであることが好ましい。

【0026】

基材層11の厚さは、6～40 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、10～30 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。基材層11の厚さが6 $\mu\text{m}$ 以上であることにより、蓄電デバイス用外装材10の耐ピンホール性及び絶縁性を向上できる傾向がある。基材層11の厚さが40 $\mu\text{m}$ を超えると蓄電デバイス用外装材10の総厚が大きくなり、電池の電気容量を小さくしなければいけなくなる場合があるため望ましくない。

10

【0027】

(基材保護層12)

基材保護層12は、基材層11の一方の面側に設けられる層であって、ポリエステル樹脂と、ポリイソシアネート化合物(硬化剤)とを用いて形成される層である。すなわち、基材保護層12は、ポリエステル樹脂及びポリイソシアネート化合物を含む原料の硬化物である。

【0028】

ポリエステル樹脂は、多価カルボン酸及び多価アルコールを原料とする共重合体であり、硬化剤と反応すべき反応性基を側鎖に有している。

20

【0029】

ポリエステル樹脂としては、ポリエステルポリオールが好ましい。ポリエステルポリオールとしては、例えば、ジカルボン酸の一種以上と水酸基を三つ以上有する化合物の一種以上とを反応させることで得られるポリエステルポリオールが挙げられる。水酸基を三つ以上有する化合物のうち未反応の部位がポリエステルポリオールの側鎖の水酸基となる。

【0030】

ポリエステルポリオールを構成するジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸のいずれも用いることができる。具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸等の脂肪族ジカルボン酸；イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

30

【0031】

水酸基を三つ以上有する化合物としては、例えばヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが挙げられる。

【0032】

ポリエステルポリオールの原料としては、上記ジカルボン酸及び水酸基を三つ以上有する化合物に加えて、必要に応じてジオールを用いてもよい。ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール等の脂肪族ジオール；シクロヘキサンジオール、水添キシリレングリコール等の脂環式系ジオール；キシリレングリコール等の芳香族ジオールが挙げられる。

40

【0033】

ポリエステル樹脂の分子量は、電解液耐性、基材層11への密着性という観点から、数平均分子量(Mn)が $3 \times 10^3 \sim 20 \times 10^3$ であることが好ましい。

【0034】

硬化剤としては、複数のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物を用いる。ポリイソシアネート化合物は上記ポリエステル樹脂を架橋する働きを担う。ポリイソシアネート化合物の化学構造としては、アダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体等が

50

挙げられる。

【0035】

ポリイソシアネート化合物を構成するイソシアネートモノマー種としては、脂環式ジイソシアネート（イソホロンジイソシアネート（IPDI）等）、脂肪族イソシアネート（ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）等）、芳香族イソシアネート（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）等の、イソシアネート基が芳香環に直接結合したものの）、及びそれらの水添物が挙げられる。これらのジイソシアネートの1種類又は2種類以上からの得られる多官能イソシアネート変性体を用いることもできる。

【0036】

上記イソシアネートのなかでも、脂肪族のイソシアネートが好ましく、そのアダクト体及びビュレット体がより好ましい。特に、ヘキサメチレンジイソシアネートのアダクト体又はビュレット体が、電解液耐性の付与に好適に使用される。付言すると、これらの硬化剤を用いた場合はアルコール耐性も発現される傾向がある。例えば電池セルメーカーがロットトレース管理のためにインクジェットプリンターで印字を行う際に、誤った情報を印字してしまうことがある。その場合、印字箇所をアルコールでふき取り、再度印字しなおすことが行われているが、このアルコールに対するふき取り耐性を向上させるという点でも、これらの硬化剤タイプが有効である。

【0037】

脂環式イソシアネート以外のイソシアネートと脂環式イソシアネートとを併用してもよい。これにより、蓄電デバイス用外装材10が良好な電解液耐性及びアルコール耐性に優れたものとなる。本実施形態においては、脂環式イソシアネート以外のイソシアネートの重量[a]と脂環式イソシアネートの重量[b]との比([a]/[b])が99/1~80/20であることが好ましい。脂環式イソシアネートの割合がこれよりも高いと、コーティング層としての膜質が硬くなり、良好な成型性が得られ難い。また、脂環式イソシアネートは嵩高い構造を有することから、各種薬品（電解液やアルコール）等を浸透しやすいので、脂環式イソシアネートの割合がこれよりも高いと、薬品耐性及びアルコール耐性を損なう傾向がある。

【0038】

硬化剤として、上記イソシアネートに加えて、イソシアネート以外の硬化剤を併用してもよい。他の硬化剤としては、架橋対象であるポリエステル樹脂が有する側鎖の置換基に応じて、メラミン、カルボキシル基を有する化合物、グリシジル基を有する化合物、水酸基を有する化合物、カルボジイミド、アミド、アミン等が挙げられる。

【0039】

主剤であるポリエステル樹脂と硬化剤との配合割合は、ポリエステル樹脂における反応性基のモル数を[A]とし、ポリイソシアネート化合物の反応性基のモル数を[B]としたとき、比[B]/[A]が5~60であることが好ましい。電解液に対する耐性は、基材保護層12の架橋構造が影響すると考えられている。そのため発明者は、ポリエステル樹脂の反応性基に対し硬化剤の反応性基を過剰に配合し、架橋密度を密にする必要があると考えている。[B]/[A]が5以上であると、架橋構造が十分となり、電解液耐性が一層良好となる。一方、60以下であると、架橋構造が密になりすぎず（基材保護層12が固くなりすぎず）、成型等に好ましい影響を与える。なお、硬化剤比が少ないと、基材保護層12と基材層11との密着性が得られ難くなるため、上記範囲とすることが好ましい。このような観点から、[B]/[A]は5~60であることがより好ましい。

【0040】

上記のとおり、基材保護層12は、ポリエステル樹脂及び硬化剤含む原料を用いて形成される。当該原料には、フィラー、難燃剤、滑剤（スリップ剤）、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤、塗工安定性を付与させるためのレベリング剤、消泡剤等の各種安定剤、塗工後のブロッキングを防止する（塗液の反応化を促進する）ための触媒、塗液のポットライフ制御のための反応遅延剤（好適に使われるのはアセチルアセト

10

20

30

40

50

ン)などの各種添加剤が含まれていてもよい。

【0041】

原料にフィラーが含まれていることにより、基材保護層12の外表面にマット処理を施すことができる。本実施形態において基材保護層12は、ポリエステル樹脂と硬化剤とを含む原料からなるコーティング層である。そのため、マット処理をして表面粗さを調整することで、基材保護層12表面の滑り性が向上し、冷間成型において外装材10が過度に金型に密着することが抑制され易くなるので、良好な成型性を確保し易くなる。また、マット処理により艶消し効果等も得られるため、フィラーの配合量を調整する等して外装材10に外観意匠性を付与することができる。

【0042】

フィラーとしては、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化チタンなどの無機材料の微粒子(無機フィラー)や、アクリルビーズ、ウレタンビーズ、ポリエステルビーズ、ポリオレフィンビーズ(有機フィラー)等を使用することができる。中でもシリカの微粒子は、外装材のプレス成型時に樹脂割れ(微細なクラックによる白化)が発生し難いので好ましい。特に、疎水処理したシリカの微粒子をフィラーとして用いることで、塗工時の分散性が向上し、基材保護層中に均一にフィラーを分散させることができる。なお、フィラーの平均粒子径は必要に応じて選定することができるが、蓄電デバイス用外装材は厚さ管理が厳しいところがあるため、フィラーサイズとしてはサブミクロン(nmオーダー)から10μm未満が好ましい。その際、異なる粒径分布を有するフィラーをブレンドしてもよい。平均粒子径は、コールターカウンター法により測定することができる。

【0043】

基材保護層12におけるフィラーの含有比率(基材保護層12の全質量に対するフィラーの含有比率)は1~50質量%であることが好ましい。フィラーの含有比率を1質量%以上にすることにより、基材保護層12の表面に滑性を付与し易くなる。また、フィラーの含有比率を50質量%以下にすることにより、基材保護層12の表面の膜荒れを防止し易くなる。これにより、外装材10の表面の外観不良を防ぐことができる。

【0044】

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

【0045】

上述した添加剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0046】

基材保護層12のガラス転移温度(Tg)は60~140である。Tgが60未満であると、基材保護層12のタック性が高くなることでブロッキングが発生してしまい、また硬化膜としての硬さが十分でないため冷間成型において深絞りができない。一方、Tgが140超であると、硬化膜が硬すぎるため却って脆弱になり、十分な絞り深さでの冷間成型ができない。さらに、基材保護層12のガラス転移温度(Tg)が100以上、好ましくは120以上であれば、深絞り成型時の延伸により耐え得る十分な“柔らかさ”と、延伸された際に基材保護層12にかかるずり応力により耐え得る十分な“硬さ”と、を基材保護層12が有するため、より高い深絞り成型性を得ることができる。このような観点から、Tgは100~140であることが好ましく、120~140であることがより好ましい。基材保護層12のガラス転移温度(Tg)は、剛体振り子法(エー・アンド・ディー社製 剛体振り子型物性試験器 RPT-3000W)にて測定することができる。

【0047】

基材保護層12は、ポリエステル樹脂をポリイソシアネート化合物を用いて硬化させた硬化物であることから、基材層11(例えばナイロンフィルム)よりも硬くなる傾向がある。そのため、基材保護層12の厚さを増しすぎると、冷間成型の際に基材保護層12が基

10

20

30

40

50

材層 1 1 の延伸を阻害し、基材層 1 1 が十分延伸された状態で冷間成型をすることができない。これにより、その後の促進環境試験の際に基材層 1 1 が弾性回復を起こし、基材層 1 1 と金属箔層 1 4 間のデラミネーションが発生し易くなる。一方、基材保護層 1 2 が極端に薄いと、基材層 1 1 を保護するという本来の目的を達成することができない。

【 0 0 4 8 】

以上の観点から、基材層 1 1 の厚さに対する基材保護層 1 2 の厚さの割合は 3 5 % 以下であるが、2 5 % 以下であることが好ましい。また、当該割合は 3 . 5 % 以上であることが好ましく、5 % 以上であることがより好ましい。

【 0 0 4 9 】

また、基材保護層 1 2 の厚さは 1 ~ 5  $\mu\text{m}$  である。厚さが 1  $\mu\text{m}$  未満であると、基材保護層 1 2 の表面から水分が透過（侵入）し易くなるためデラミネーションが発生したり、あるいは成型時に基材保護層 1 2 自体に破断が生じたりする場合がある。一方、厚さが 5  $\mu\text{m}$  超であると、上記同様の理由によりデラミネーションが発生する傾向がある。このような観点から、基材保護層 1 2 の厚さは 1 . 5 ~ 3  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

（接着層 1 3）

接着層 1 3 は、基材層 1 1 と金属箔層 1 4 とを接着する層である。接着層 1 3 は、基材層 1 1 と金属箔層 1 4 とを強固に接着するために必要な密着力を有すると共に、冷間成型する際において、基材層 1 1 によって金属箔層 1 4 が破断されることを抑制するための追従性（部材が変形・伸縮したとしても、剥離することなく部材上に接着層 1 3 を確実に形成するための性能）も有する。

【 0 0 5 1 】

接着層 1 3 を構成する接着剤としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール等のポリオールよりなる主剤と、芳香族系、脂肪族系等のイソシアネートよりなる硬化剤と、を有する二液硬化型のポリウレタン系接着剤を用いることができる。上記接着剤において、主剤の水酸基に対する硬化剤のイソシアネート基のモル比（ $= [\text{NCO}] / [\text{OH}]$ ）は、1 ~ 1 0 が好ましく、2 ~ 5 がより好ましい。

【 0 0 5 2 】

上記ポリウレタン系接着剤は、塗工後、例えば 4 0 以上の温度で 4 日以上のエージングを行うことで、主剤の水酸基と硬化剤のイソシアネート基との反応が進行し、基材層 1 1 と金属箔層 1 4 とのより強固な接着が可能となる。

【 0 0 5 3 】

接着層 1 3 の厚さは、所望の接着強度、追従性、及び加工性等を得る観点から、1 ~ 1 0  $\mu\text{m}$  が好ましく、2 ~ 6  $\mu\text{m}$  がより好ましい。

【 0 0 5 4 】

接着層 1 3 には、意匠性を付与するべく顔料を適量添加してもよい。顔料は、有機顔料もしくは無機顔料、又は、それら顔料の混合物であってもよい。

【 0 0 5 5 】

顔料の種類は、接着層 1 3 の接着性を損なわない範囲である場合は特に限定されない。有機顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ジオキサジン系、インジゴチオインジゴ系、ペリノン - ペリレン系、イソインドレニン系等が挙げられ、無機顔料としては、カーボンブラック系、酸化チタン系、カドミウム系、鉛系、酸化クロム系等が挙げられ、その他に、マイカ（雲母）の微粉末、魚鱗箔等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

有機顔料の具体例としては、例えば、以下の顔料が使用できる。

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

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

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

10

20

30

40

50



等。

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

青色：フタロシアニン、アントラキノン、インジゴイド等。

緑色：フタロシアニン、ペリレン、アゾメチン等。

#### 【0057】

無機顔料の具体例としては、例えば、以下の顔料が使用できる。

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

赤色：鉛丹、酸化鉄赤等。

黄色：黄鉛、亜鉛黄（亜鉛黄1種、亜鉛黄2種）等。

青色：ウルトラマリン青、プロシア青（フェロシアン化鉄カリウム）等。

黒色：カーボンブラック等。

#### 【0058】

接着層13の全質量を基準として、顔料の含有量は、より高い信頼性が得られることから、1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。また、優れた接着性が得られることから、50質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。

#### 【0059】

##### （金属箔層14）

金属箔層14としては、アルミニウム及びステンレス鋼等の各種金属箔が挙げられ、防湿性及び延展性等の加工性、並びにコストの面から、金属箔層14はアルミニウム箔であることが好ましい。アルミニウム箔は耐ピンホール性及び成形時の延展性に優れる点から、鉄を含むアルミニウム箔であることが好ましい。

#### 【0060】

鉄を含むアルミニウム箔（100質量%）において、鉄の含有量は、0.1～9.0質量%であることが好ましく、0.5～2.0質量%であることがより好ましい（例えば、JIS規格でいう8021材、8079材よりなるアルミニウム箔）。鉄の含有量が0.1質量%以上であることにより、より優れた耐ピンホール性及び延展性を有する外装材10を得ることができる。鉄の含有量が9.0質量%以下であることにより、より柔軟性に優れた外装材10を得ることができる。

#### 【0061】

また、アルミニウム箔としては、所望の成型時の延展性を付与できる点から、焼鈍処理を施した軟質アルミニウム箔がさらに好ましい。

#### 【0062】

金属箔層14に使用する金属箔は、所望の電解液耐性を得るために、例えば、脱脂処理が施されていてもよい。

#### 【0063】

金属箔層14の厚さは、バリア性、耐ピンホール性及び加工性の点から、9～200 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、15～150 $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、15～100 $\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。金属箔層14の厚さが9 $\mu\text{m}$ 以上であることにより、成型加工により応力がかかっても破断しにくくなる。金属箔層14の厚さが200 $\mu\text{m}$ 以下であることにより、外装材の質量増加を低減でき、蓄電デバイスの重量エネルギー密度低下を抑制することができる。

#### 【0064】

##### （腐食防止処理層15a, 15b）

腐食防止処理層15a, 15bは、電解液、又は、電解液と水分の反応により発生するフッ酸による金属箔層14の腐食を抑制する役割を果たす。また、腐食防止処理層15aは、金属箔層14と接着層13との密着力を高める役割を果たす。また、腐食防止処理層15bは、金属箔層14とシーラント接着層16との密着力を高める役割を果たす。腐食防止処理層15a及び腐食防止処理層15bは、同一の構成の層であってもよく、異なる構

10

20

30

40

50

成の層であってもよい。

【0065】

腐食防止処理層15a, 15bは、例えば、腐食防止処理層15a, 15bの母材となる層に対して、脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、腐食防止能を有するコーティング剤を塗工するコーティングタイプの腐食防止処理あるいはこれらの処理を組み合わせた腐食防止処理を実施することで形成することができる。

【0066】

上述した処理のうち特に熱水変性処理及び陽極酸化処理は、処理剤によって金属箔（アルミニウム箔）表面を溶解させ、耐腐食性に優れる金属化合物（アルミニウム化合物（ペーマイト、アルマイト））を形成させる処理である。このため、このような処理は、金属箔層14から腐食防止処理層15a, 15bまで共連続構造を形成している構造を得るために、化成処理の定義に包含されるケースもある。

【0067】

脱脂処理としては、酸脱脂、アルカリ脱脂が挙げられる。酸脱脂としては上述した硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸などの無機酸を単独あるいはこれらを混合して得られた酸脱脂を用いる方法などが挙げられる。また酸脱脂として、一ナトリウム二フッ化アンモニウムなどのフッ素含有化合物を上記無機酸で溶解させた酸脱脂剤を用いることで、金属箔層14の脱脂効果だけでなく不動態である金属のフッ化物を形成させることが可能であり、耐フッ酸性という点で有効である。アルカリ脱脂としては、水酸化ナトリウムなどを用いる方法が挙げられる。

【0068】

上記熱水変成処理としては、例えば、トリエタノールアミンを添加した沸騰水中に金属箔層14を浸漬処理することで得られるペーマイト処理を用いることができる。上記陽極酸化処理としては、例えば、アルマイト処理を用いることができる。また、上記化成処理としては、例えば、クロメート処理、ジルコニウム処理、チタニウム処理、バナジウム処理、モリブデン処理、リン酸カルシウム処理、水酸化ストロンチウム処理、セリウム処理、ルテニウム処理、或いはこれらを2種以上組み合わせた処理を用いることができる。これらの熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理は、上述した脱脂処理を事前に施すことが好ましい。

【0069】

なお、上記化成処理としては、湿式法に限らず、例えば、これらの処理に使用する処理剤を樹脂成分と混合し、塗布する方法を用いてもよい。また、上記腐食防止処理としては、その効果を最大限にすると共に、廃液処理の観点から、塗布型クロメート処理が好ましい。

【0070】

腐食防止性能を有するコーティング剤を塗工するコーティングタイプの腐食防止処理に用いられるコーティング剤としては、希土類元素酸化物ゾル、アニオン性ポリマー、カチオン性ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するコーティング剤が挙げられる。特に、希土類元素酸化物ゾルを含有するコーティング剤を用いる方法が好ましい。

【0071】

腐食防止処理層15a, 15bの単位面積あたりの質量は0.005~0.200g/m<sup>2</sup>の範囲内が好ましく、0.010~0.100g/m<sup>2</sup>の範囲内がより好ましい。0.005g/m<sup>2</sup>以上であれば、金属箔層14に腐食防止機能を付与し易い。また、上記単位面積あたりの質量が0.200g/m<sup>2</sup>を超えると、腐食防止機能が飽和するためそれ以上の腐食防止効果は見込めない。なお、ここでは単位面積あたりの質量で記載しているが、比重がわかればそこから厚さを換算することも可能である。

【0072】

腐食防止処理層15a, 15bの厚さは、腐食防止機能、及びアンカーとしての機能の点から、例えば10nm~5μmであることが好ましく、20~500nmであることがより好ましい。

【0073】

10

20

30

40

50

(シーラント接着層 16)

シーラント接着層 16 は、腐食防止処理層 15 b が形成された金属箔層 14 とシーラント層 17 を接着する層である。外装材 10 は、シーラント接着層 16 を形成する接着成分によって、熱ラミネート構成とドライラミネート構成に大きく分けられる。

【0074】

熱ラミネート構成におけるシーラント接着層 16 を形成する接着成分は、ポリオレフィン系樹脂を酸でグラフト変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂であることが好ましい。酸変性ポリオレフィン系樹脂は、無極性であるポリオレフィン系樹脂の一部に極性基が導入されていることから、無極性のポリオレフィン系樹脂フィルム等で構成された場合のシーラント層 17 と、極性を有することが多い腐食防止処理層 15 b の両方に強固に密着することができる。また、酸変性ポリオレフィン系樹脂を使用することで、外装材 10 の電解液等の内容物に対する耐性が向上し、電池内部でフッ酸が発生してもシーラント接着層 16 の劣化による密着力の低下を防止し易い。

10

【0075】

酸変性ポリオレフィン系樹脂のポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度及び高密度のポリエチレン；エチレン - オレフィン共重合体；ポリプロピレン；並びに、プロピレン - オレフィン共重合体等が挙げられる。共重合体である場合のポリオレフィン樹脂は、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。また、ポリオレフィン樹脂としては、上記したものにアクリル酸若しくはメタクリル酸等の極性分子を共重合させた共重合体、又は、架橋ポリオレフィン等の重合体等も使用できる。ポリオレフィン系樹脂を変性する酸としては、カルボン酸、エポキシ化合物及び酸無水物等が挙げられ、無水マレイン酸であることが好ましい。シーラント接着層 16 に使用する酸変性ポリオレフィン系樹脂は、1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。

20

【0076】

熱ラミネート構成のシーラント接着層 16 は、上記接着成分を押し出し装置で押し出すことで形成できる。熱ラミネート構成のシーラント接着層 16 の厚さは 5 ~ 50  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。

【0077】

ドライラミネート構成のシーラント接着層 16 を形成する接着成分としては、例えば、接着層 13 で挙げたものと同様の接着剤が挙げられる。この場合、電解液による膨潤及びフッ酸による加水分解を抑制するため、加水分解し難い骨格の主剤で、かつ架橋密度の向上が可能な組成となるように、接着剤の組成を設計することが好ましい。

30

【0078】

架橋密度を向上させる場合、例えば、ダイマー脂肪酸、ダイマー脂肪酸のエステルもしくは水素添加物、ダイマー脂肪酸の還元グリコール、ダイマー脂肪酸のエステルもしくは水素添加物の還元グリコールを接着剤に添加するとよい。上記ダイマー脂肪酸は、各種不飽和脂肪酸を二量化させた酸であり、その構造としては、非環型、単環型、多環型、芳香環型が例示できる。

【0079】

ドライラミネート構成のシーラント接着層 16 は、エステル基及びウレタン基等の加水分解性の高い結合部を有しているので、より高い信頼性が求められる用途には、シーラント接着層 16 として熱ラミネート構成の接着成分を用いることが好ましい。例えば酸変性ポリオレフィン樹脂を、トルエン、メチルシクロヘキサン (MCH) 等の溶剤にて溶解、あるいは、分散させた塗液に上述した各種硬化剤を配合し、塗布、乾燥させることでシーラント接着層 16 を形成する。この時、ドライラミネート構成のシーラント接着層 16 は、腐食防止処理層 15 b を構成する化合物と共有結合性を有する化合物を含んでもよい。その場合に用いる硬化剤としては、多官能イソシアネート化合物、グリシジル化合物、カルボキシル基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物が挙げられる。

40

【0080】

50

シーラント接着層 16 を押出成型により形成する場合、押出成型時に発生する応力等により、接着樹脂が MD 方向（押出す方向）に配向し易い。この場合、シーラント接着層 16 の異方性を緩和するために、シーラント接着層 16 にエラストマーを配合してもよい。シーラント接着層 16 に配合するエラストマーとしては、例えば、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー等を用いることができる。

【0081】

シーラント接着層 16 の厚さは、熱ラミネート構成の場合には、5 ~ 50  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、20 ~ 40  $\mu\text{m}$  であることがより好ましい。シーラント接着層 16 の厚さが 8  $\mu\text{m}$  以上であることにより、金属箔層 14 とシーラント層 17 との十分な接着強度が得られ易く、50  $\mu\text{m}$  以下であることにより、外装材端面から内部の電池要素に浸入する水分量を低減し易くすることができる。また、シーラント接着層 16 の厚さは、ドライラミネート構成の場合には、1 ~ 5  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。シーラント接着層 16 の厚さが 1  $\mu\text{m}$  以上であることにより、金属箔層 14 とシーラント層 17 との十分な接着強度が得られ易く、5  $\mu\text{m}$  以下であることにより、シーラント接着層 16 の割れの発生を抑制することができる。

10

【0082】

（シーラント層 17）

シーラント層 17 は、外装材 10 に対し、ヒートシールによる封止性を付与する層であり、蓄電デバイスの組み立て時に内側に配置されて熱融着される層である。シーラント層 17 としては、ポリオレフィン系樹脂、又はポリオレフィン系樹脂に無水マレイン酸等の酸をグラフト変性させた酸変性ポリオレフィン系樹脂からなる樹脂フィルムが挙げられる。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度及び高密度のポリエチレン；エチレン - オレフィン共重合体；ポリプロピレン；並びに、プロピレン - オレフィン共重合体等が挙げられる。共重合体である場合のポリオレフィン樹脂は、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。これらポリオレフィン系樹脂は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

20

【0083】

シーラント層 17 としては、中でも、水蒸気のバリア性を向上させ、ヒートシールによって過度に潰れることなく蓄電デバイスの形態を構成可能なポリオレフィン系樹脂が好ましく、ポリプロピレンが特に好ましい。

30

【0084】

また、上記各タイプのポリプロピレン、すなわち、ランダムポリプロピレン、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレンには、低結晶性のエチレン - ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン - ブテン共重合体、エチレンとブテンとプロピレンの 3 成分共重合体からなるターポリマー、シリカ、ゼオライト、アクリル樹脂ビーズ等のアンチブロッキング剤（AB 剤）、脂肪酸アמיד系のスリップ剤等を添加してもよい。

【0085】

酸変性ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、シーラント接着層 16 で挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0086】

シーラント層 17 は、単層フィルムであってもよく、多層フィルムであってもよく、必要とされる機能に応じて選択すればよい。例えば、防湿性を付与する点では、エチレン - 環状オレフィン共重合体及びポリメチルペンテン等の樹脂を介在させた多層フィルムが使用できる。

40

【0087】

また、シーラント層 17 は、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤及び粘着付与剤等の各種添加材を含んでいてもよい。

【0088】

シーラント層 17 の厚さは、10 ~ 100  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、20 ~ 60  $\mu\text{m}$  であることがより好ましい。シーラント層 17 の厚さが 20  $\mu\text{m}$  以上であることにより、十

50

分なヒートシール強度を得ることができ、90 μm以下であることにより、外装材端部からの水蒸気の浸入量を低減することができる。

【0089】

[外装材の製造方法]

次に、外装材10の製造方法について説明する。なお、外装材10の製造方法は以下の方法に限定されない。

【0090】

外装材10の製造方法として、例えば、下記の工程S11～S14を有する方法が挙げられる。

工程S11：金属箔層14の一方の面上に腐食防止処理層15aを形成し、金属箔層14の他方の面上に腐食防止処理層15bを形成する工程。

工程S12：腐食防止処理層15aの金属箔層14とは反対側の面と、基材層11とを、接着層13を介して貼り合わせる工程。

工程S13：基材層11の接着層13とは反対側の面に基材保護層12を形成する工程。

工程S14：腐食防止処理層15bの金属箔層14とは反対側の面上に、シーラント接着層16を介してシーラント層17を形成する工程。

【0091】

(工程S11)

工程S11では、金属箔層14の一方の面上に腐食防止処理層15aを形成し、金属箔層14の他方の面上に腐食防止処理層15bを形成する。腐食防止処理層15a及び15bは、それぞれ別々に形成されてもよく、両方が一度に形成されてもよい。具体的には、例えば、金属箔層14の両方の面に腐食防止処理剤(腐食防止処理層の母材)を塗布し、その後、乾燥、硬化、焼付けを順次行うことで、腐食防止処理層15a及び15bを一度に形成する。また、金属箔層14の一方の面に腐食防止処理剤を塗布し、乾燥、硬化、焼付けを順次行って腐食防止処理層15aを形成した後、金属箔層14の他方の面に同様に腐食防止処理層15bを形成してもよい。腐食防止処理層15a及び15bの形成順序は特に制限されない。また、腐食防止処理剤は、腐食防止処理層15aと腐食防止処理層15bとで異なるものを用いてもよく、同じのものを用いてもよい。上記腐食防止処理剤としては、例えば、塗布型クロメート処理用の腐食防止処理剤等を用いることができる。腐食防止処理剤の塗布方法は、特に限定されないが、例えば、グラビアコート法、グラビアリバースコート法、ロールコート法、リバースロールコート法、ダイコート法、パークコート法、キスコート法、コンマコート法等の方法を用いることができる。なお、金属箔層14として、未処理の金属箔層を用いてもよいし、ウェットタイプの脱脂処理又はドライタイプの脱脂処理により、脱脂処理を施した金属箔層を用いてもよい。

【0092】

(工程S12)

工程S12では、腐食防止処理層15aの金属箔層14とは反対側の面と、基材層11とが、接着層13を形成する接着剤を用いてドライラミネーションで貼り合わせられる。工程S13では、接着性の促進のため、室温～100の範囲でエージング(養生)処理を行ってもよい。エージング時間は、例えば、1～10日である。

【0093】

(工程S13)

工程S13では、基材層11の接着層13とは反対側の面に基材保護層12を形成する。まず、基材保護層12を形成するための原料(塗液：溶剤にて希釈したポリエステル樹脂に対しポリイソシアネート化合物を配合したものを)を準備する。この時、塗工安定性を付与させるため、当該原料にレベリング剤、消泡剤などの各種安定剤を配合しても構わない。また塗工後のブロッキングを防止し、塗液の反応化を促進するため、各種触媒を配合しても構わない。その際、塗液のポットライフ制御のため、反応遅延剤を配合しても構わない。この時好適に使われるのはアセチルアセトン等である。次いでこの塗液を、公知の手法を用いて基材層11上に塗工し、加熱乾燥する。このような塗工手法としては、グラビ

10

20

30

40

50

アダイレクト、グラビアリバーズ（ダイレクト、キス）、バーコーター等が挙げられる。なお、上記記載のフィラーを配合する場合は、予めフィラーが溶媒中に分散したスラリーをワニス化した樹脂に混ぜてもよく、あるいはすでにワニス化された樹脂塗液中にフィラーを直接分散させてもよい。これらのフィラー配合液に、硬化剤等のその他の添加剤を配合させることも可能である。なお、基材保護層 1 2 を形成するタイミングは、本実施の形態に限定されない。

【 0 0 9 4 】

（工程 S 1 4 ）

工程 S 1 3 後、基材保護層 1 2、基材層 1 1、接着層 1 3、腐食防止処理層 1 5 a、金属箔層 1 4 及び腐食防止処理層 1 5 b がこの順に積層された積層体の腐食防止処理層 1 5 b の金属箔層 1 4 とは反対側の面上に、シーラント接着層 1 6 を介してシーラント層 1 7 が形成される。シーラント層 1 7 は、ドライラミネーション及びサンドイッチラミネーション等によって積層されてもよく、シーラント接着層 1 6 とともに共押し法によって積層されてもよい。シーラント層 1 7 は、接着性向上の点から、例えばサンドイッチラミネーションによって積層される、又は、シーラント接着層 1 6 とともに共押し法によって積層されることが好ましく、サンドイッチラミネーションによって積層されることがより好ましい。

10

【 0 0 9 5 】

以上説明した工程 S 1 1 ~ S 1 4 により、外装材 1 0 が得られる。なお、外装材 1 0 の製造方法の工程順序は、上記工程 S 1 1 ~ S 1 4 を順次実施する方法に限定されず、実施する工程の順序を適宜変更してもよい。

20

【 0 0 9 6 】

〔蓄電デバイス〕

次に、外装材 1 0 を容器として備える蓄電デバイスについて説明する。蓄電デバイスは、電極を含む電池要素と、上記電極から延在するリードと、電池要素を収容する容器とを備え、上記容器は蓄電デバイス用外装材 1 0 から、シーラント層 1 7 が内側となるように形成される。上記容器は、2 つの外装材をシーラント層 1 7 同士を対向させて重ね合わせ、重ねられた外装材 1 0 の周縁部を熱融着して得られてもよく、また、1 つの外装材を折り返して重ね合わせ、同様に外装材 1 0 の周縁部を熱融着して得られてもよい。本実施形態の外装材は、様々な蓄電デバイスにおいて使用可能である。そのような蓄電デバイスとしては、例えば、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池、及び鉛蓄電池等の二次電池、並びに電気二重層キャパシタ等の電気化学キャパシタが挙げられる。

30

【 0 0 9 7 】

リードは、シーラント層 1 7 を内側として容器を形成する外装材 1 0 によって挟持され、密封されている。リードは、タブシーラントを介して、外装材 1 0 によって挟持されていてもよい。

【実施例】

【 0 0 9 8 】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

40

【 0 0 9 9 】

（実施例 1 ）

金属箔層 1 4 として、厚さ 3 5 μ m の軟質アルミニウム箔 8 0 7 9 材（東洋アルミニウム株式会社製）を準備した。次いで、金属箔層 1 4 の片面に、グラビアコートにより、溶媒として蒸留水を使用し、かつ固形分濃度 1 0 質量％に調整したポリリン酸ナトリウム安定化酸化セリウムゾル（腐食防止処理剤）を塗布した。このとき、酸化セリウム 1 0 0 質量部に対して、リン酸は 1 0 質量部とした。次いで、腐食防止処理剤を乾燥、焼付け処理を行うことで腐食防止処理層 1 5 a を形成した。

【 0 1 0 0 】

更に金属箔層 1 4 の腐食防止処理層 1 5 a とは反対の面に、グラビアコートにより、溶媒

50

として蒸留水を使用し、かつ固形分濃度 10 質量%に調整したポリリン酸ナトリウム安定化酸化セリウムゾル（腐食防止処理剤）を塗布した。このとき、酸化セリウム 100 質量部に対して、リン酸は 10 質量部とした。次いで、腐食防止処理剤を乾燥、焼付け処理を行うことで形成された腐食防止処理層の上に、溶媒として蒸留水を用い、固形分濃度 5 質量%に調整した、ポリアリルアミン 90 質量部とグリシジル化合物 10 質量部とからなる混合物を塗布し、焼付け処理を行うことで腐食防止処理層 15 b を形成した。

【0101】

次いで、基材層 11 としてナイロンフィルム（厚さ 15  $\mu\text{m}$ ）を用い、基材層 11 の片面をコロナ処理した。

【0102】

次いで、腐食防止処理層 15 a の金属箔層 14 とは反対側の面に、接着層 13 として、ポリウレタン系接着剤（厚さ 3  $\mu\text{m}$ ）を塗布した。次いで、ドライラミネート法により、接着層 13 を介して、金属箔層 14 と基材層 11 のコロナ処理された面とを接着させた。その後、基材層 11、接着層 13、腐食防止処理層 15 a、金属箔層 14、及び腐食防止処理層 15 b からなる構造体を、温度が 60 の雰囲気中で 6 日間放置することで、エージング処理した。

【0103】

次いで、基材保護層形成用塗布液を準備し、基材層 11 の接着層 13 とは反対側の面にリパースコートにより塗工して乾燥させることで、厚さ 1  $\mu\text{m}$  の基材保護層 12 を形成した。なお、基材保護層形成用塗布液としては、ポリエステル樹脂として Tg 60 の芳香族ポリエステルポリオールに、ポリイソシアネートとして HDI - アダクト体：IPDI - イソシアヌレート体 = 90 : 10（重量比）の混合物を含有する塗布液を用いた。なお、表 1 中の得られた基材保護層 12 の Tg は、剛体振り子法（エー・アンド・ディー社製剛体振り子型物性試験器 RPT - 3000W）にて、測定間隔を 6 秒、振り子吸着時間を 2 秒、フレーム種を FRB - 100、測定部形状を RBP - 020、とした測定条件で測定した。

【0104】

そして、腐食防止処理層 15 b の金属箔層 14 とは反対側の面に、シーラント接着層 16 として、母材となる無水マレイン酸変性ポリプロピレン（三井化学社製、商品名：アドマー）を押出すことで形成した。このとき、シーラント接着層 16 の厚さは 15  $\mu\text{m}$  とした。そして、サンドイッチラミネーション法により、シーラント接着層 16 を介して、腐食防止処理層 15 b に、シーラント層 17 となる厚さ 20  $\mu\text{m}$  のポリオレフィンフィルム（無延伸ポリプロピレンフィルムのシーラント接着層 16 側の面をコロナ処理したフィルム）を 180 で接着（加熱圧着）した。これにより、蓄電デバイス用外装材 10 を作製した。

【0105】

（実施例 2 ~ 7、比較例 1 ~ 10）

基材層 11 及び基材保護層 12 の構成を表 1 に記載のとおりとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして蓄電デバイス用外装材 10 を作製した。なお、比較例 7 及び 8 以外は、ポリエステル樹脂とポリイソシアネートとの混合割合を変えて Tg を調整した。比較例 7 及び 8 については、Tg 60 の芳香族ポリエステルポリオールに代えて、Tg 20 の芳香族ポリエステルポリオールを用いて Tg を調整した。

（実施例 8 ~ 11）

基材保護層形成用塗布液に、形成される基材保護層 12 の全質量に対する含有量が 10 質量%となるように下記のシリカフィラー又はアクリルフィラーを含有させたこと、そして基材層 11 及び基材保護層 12 の構成を表 1 に記載のとおりとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして蓄電デバイス用外装材 10 を作製した。

シリカフィラー：平均粒子径 3  $\mu\text{m}$ （表面に疎水性処理を施したもの）

アクリルフィラー：平均粒子径 3  $\mu\text{m}$

【0106】

10

20

30

40

50

【表 1】

	基材保護層			基材層	厚さの割合	
	フィラー	T <sub>g</sub> (°C)	厚さ(μm)	厚さ(μm)	%	
実施例1	無し	115	1	15	6.7	
実施例2		120	1	15	6.7	
実施例3		135	1	25	4.0	
実施例4		125	3	15	20.0	
実施例5		125	3	25	12.0	
実施例6		130	5	15	33.3	
実施例7		140	5	25	20.0	
比較例1		125	0.5	15	3.3	
比較例2		130	0.5	25	2.0	
比較例3		125	0.25	15	1.7	
比較例4		125	0.25	25	1.0	
比較例5		125	7	15	46.7	
比較例6		125	7	25	28.0	
比較例7		50	3	15	20.0	
比較例8		50	3	25	12.0	
比較例9		145	3	15	20.0	
比較例10		145	3	25	12.0	
実施例8		シリカ	130	3	15	20.0
実施例9		シリカ	130	3	25	12.0
実施例10		アクリル	130	3	15	20.0
実施例11	アクリル	130	3	25	12.0	

\*厚さの割合：基材層の厚さに対する基材保護層の厚さの割合

## 【0107】

## &lt;電解液耐性の評価&gt;

各例で得られた外装材の基材保護層12上に、微量の水(1500ppm)を添加した電解液(エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/ジエチルカーボネート=1:1:1wt%、LiPF<sub>6</sub>、1M)を滴下し、10分間経過後にイソプロピルアルコールで拭き取った。その後、滴下箇所の外観を以下の基準に従って評価した。結果を表2に示す。

：電解液を滴下した痕跡が認識できなかった。

：電解液を滴下した痕跡が認識できた。

x：電解液が基材層に達し、基材層が溶解した。

## 【0108】

## &lt;成型深度の評価&gt;

各例で得られた外装材について、深絞り成型が可能な成型深度を以下の方法で評価した。まず、蓄電デバイス用外装材10を、シーラント層17が上方を向くように成型装置内に配置した。成型装置の成型深さを0.25mmごとに1.0~3.5mmに設定し、室温23、露点温度-35の環境下で冷間成型した。なお、パンチ金型には、70mm×80mmの長方形の横断面を有し、底面に1.00mmのパンチラジラス(RP)を有し、側面に1.00mmのパンチコーナーラジラス(RCP)を有するものを使用した。また、ダイ金型には、開口部上面に1.00mmのダイラジラス(RD)を有するものを使用した。冷間成型を行った部分の破断及びピンホールの有無を、外装材にライトを照射しながら目視にて確認し、破断及びピンホールのいずれも生じることなく深絞り成型できた成型深度の最大値を求めた。また、成型深度について以下の基準に従って評価した。結果を表2に示す。

：成型深度が3.0mm以上であった。

：成型深度が2.5mm以上3.0mm未満であった。

x：成型深度が2.5mm未満であった。

## 【0109】

## &lt;デラミネーションの評価&gt;

各例で得られた外装材について、成型装置の成型深さを3.5mmで固定したこと以外は



、成型深度の評価と同様にして冷間成型した。このような冷間成型体を各例について30サンプル準備し、10サンプルずつ高温環境(110)、高温高湿環境(60 95%RH)、及び高温水環境(50 温水)に一週間放置した。そして、各環境毎に、基材層11及び金属箔層間においてデラミネーションが発生したサンプル数をカウントし、以下の基準に従って評価した。結果を表2に示す。

○ : 0サンプル。

△ : 1～3サンプル。

× : 4～10サンプル。

【0110】

【表2】

	電解液耐性	成型深度		環境試験		
		mm	評価	110°C	65°C-95%RH	50°C-温水
実施例1	△	2.50	△	○	○	△
実施例2	△	2.50	△	○	○	○
実施例3	△	2.50	△	○	○	○
実施例4	○	3.00	○	○	○	○
実施例5	○	3.00	○	○	○	○
実施例6	○	2.50	△	○	○	△
実施例7	○	3.00	○	○	○	○
比較例1	×	2.00	×	○	○	△
比較例2	×	2.00	×	○	○	△
比較例3	×	1.50	×	○	○	×
比較例4	×	1.50	×	○	○	×
比較例5	○	1.50	×	○	○	×
比較例6	○	1.75	×	○	○	×
比較例7	○	2.00	×	○	○	△
比較例8	○	2.00	×	○	○	△
比較例9	○	1.25	×	○	○	△
比較例10	○	1.25	×	○	○	△
実施例8	○	3.50	○	○	○	○
実施例9	○	3.50	○	○	○	○
実施例10	○	3.50	○	○	○	○
実施例11	○	3.50	○	○	○	○

【0111】

本実施例の外装材であれば、成形性、電解液耐性及びデラミネーション抑制性をバランスよく発現することができる。なお、本実施例においてはいずれも熱ラミネート構成を採用したが、ドライラミネート構成を採用した場合も同様の傾向が確認された。

【符号の説明】

【0112】

10...外装材(蓄電デバイス用外装材)、11...基材層、12...基材保護層、13...接着層、14...金属箔層、15a, 15b...腐食防止処理層、16...シーラント接着層、17...シーラント層。

10

20

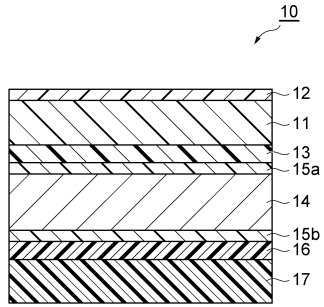
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
<i>B 3 2 B</i>	<i>15/08 (2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>15/08</i>	<i>Q</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/105 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/105</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/121 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/121</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/131 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/131</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/133 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/133</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/122 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/122</i>	

審査官 前田 寛之

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 0 6 9 6 9 8 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 6 / 0 1 0 0 4 4 ( W O , A 1 )

- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- |                |                                |
|----------------|--------------------------------|
| <i>H 0 1 M</i> | <i>5 0 / 1 0 - 5 0 / 1 9 8</i> |
| <i>H 0 1 G</i> | <i>1 1 / 7 8</i>               |
| <i>H 0 1 G</i> | <i>1 1 / 8 4</i>               |
| <i>B 3 2 B</i> | <i>2 7 / 3 6</i>               |
| <i>B 3 2 B</i> | <i>2 7 / 2 6</i>               |
| <i>B 3 2 B</i> | <i>1 5 / 0 8</i>               |