

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5157338号
(P5157338)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 M 2/06 (2006.01) HO 1 M 2/06 K
 HO 1 M 2/08 (2006.01) HO 1 M 2/08 K

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-239258 (P2007-239258)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成19年9月14日(2007.9.14)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2008-103315 (P2008-103315A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成20年5月1日(2008.5.1)	(74) 代理人	100085501
審査請求日	平成22年5月20日(2010.5.20)		弁理士 佐野 静夫
(31) 優先権主張番号	特願2006-255618 (P2006-255618)	(74) 代理人	100128842
(32) 優先日	平成18年9月21日(2006.9.21)		弁理士 井上 温
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	望月 洋一
			京都市右京区太秦上刑部町10番地 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	奥下 正隆
			京都市右京区太秦上刑部町10番地 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂からなる内層と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装材により、正極および負極を備えた電気化学素子を収納すると共に前記正極および負極に各々接続された金属端子を外側に突出した状態で挟持して周縁熱接着部で密封した扁平型電気化学セルの金属端子取出部に おける前記内層と前記金属端子との間に介在させる扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートであって、

該扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートは繊維質シートを前記内層及び金属端子と接着性を有する酸変性ポリオレフィン系樹脂層で被覆し、

前記繊維質シートが200 以上の融点を有する合成樹脂製の化学繊維からなることを特徴とする扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シート。

【請求項2】

前記全芳香族ポリエステル系繊維が、熔融異方性全芳香族ポリエステル繊維からなることを特徴とする請求項1に記載の扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シート。

【請求項3】

前記全芳香族ポリエステル系繊維からなる前記繊維質シートが25 、65 %RHの環境下での吸湿率が0 . 1 %以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池やキャパシタに代表される、電解質（液体や固体電解質）を収納した扁平型電気化学セル本体を包装する包装材料に関し、さらに詳しくは、扁平型電気化学セル本体を包装する包装体と前記扁平型電気化学セル本体の正極および負極の各々に接続されて前記包装体の外部に突設される金属端子との間に介在させて、前記包装体と前記金属端子および前記包装体同士を接着する扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートに関するものである。

【背景技術】

【0002】

扁平型電気化学セルの一つとしてリチウム電池が挙げられる。リチウム電池は、リチウム2次電池ともいわれ、電解質として固体高分子、ゲル状高分子、液体などからなり、リチウムイオンの移動で起電する電池であって、正極・負極活性物質が高分子ポリマーからなるものを含むものである。リチウム2次電池の構成は、正極集電材（アルミニウム）/正極活性物質層（金属酸化物、カーボンブラック、金属硫化物、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子正極材料）/電解質（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、炭酸ジメチル、エチルメチルカーボネート等のカーボネート系電解液、リチウム塩からなる無機固体電解質、ゲル電解質）/負極活性物質層（リチウム金属、合金、カーボン、電解液、ポリアクリロニトリルなどの高分子負極材料）/負極集電材（銅）からなるリチウム電池本体およびそれらを包装する包装体等からなる。リチウム2次電池の用途としては、パソコン、携帯端末（携帯電話、PDA等）、ビデオカメラ、電気自動車、エネルギー貯蔵用蓄電池、ロボット、衛星等に用いられる。なお、本明細書においては、前記正極集電材と正極活性物質層とを正極、前記負極集電材と負極活性物質層とを負極と呼称する。

【0003】

前記リチウム電池の包装体としては、金属をプレス加工して円筒状ないし直方体状に容器化した金属製缶、あるいは、プラスチックフィルム、アルミニウム等の金属箔を積層した積層体を袋状等に加工した袋体（以下、包装体と呼称する）などが用いられている。

【0004】

ところで、金属製缶からなる包装体はリジッドであり、これにより電池自体の形状が決められるために、たとえば、これを携帯電話に用いる場合には、携帯電話本体の寸法が電池の形状で決り、携帯電話の形状を自由に設計することができないといった問題がある。そこで、柔軟性を有するために携帯電話本体の形状をある程度自由に設計できることから前記包装体が用いられる傾向にある。さらにまた、前記包装体が用いられる傾向にある理由としては、電池が高温下で使用されて内部圧力が異常に高まった場合、金属製缶からなる包装体は、爆発、発火が起こるまで包装体が耐えるために危険であるといった問題がある。これに対して、熱接着部で密封される前記包装体は前記熱接着部が剥離して内部圧力を逃がす安全弁の働きをするために電池としての機能は失われるものの金属製缶からなる包装体に比べて爆発、発火の危険性を少なくすることができるためでもある。

【0005】

前記包装体としては、リチウム電池としての必要な物性、加工性、経済性等から、図2に示すように少なくとも基材層A1、アルミニウム等の金属箔からなるバリアー層A2、熱接着性樹脂層A3を積層した積層体Aが用いられている。そして、この積層体Aを図3(a)に示すように袋状〔図3(a)上はピロータイプの包装袋であるが三方タイプ、四方タイプ等の包装袋であってもよい〕に加工して前記リチウム電池本体およびこれの正極および負極との各々に接続された金属端子31を外側に突出した状態で収納し、開口部を熱接着して密封するなり、あるいは、この積層体Aを図4(a)に示すように前記熱接着性樹脂層が内側に位置するようにプレス成形して凹部を形成し、この凹部に前記リチウム電池本体およびこれの正極および負極との各々に接続された金属端子31を外側に突出した状態で収納すると共に、別途用意したシート状の前記積層体A（図示せず）の前記熱接

10

20

30

40

50

着性樹脂層が前記凹部側に位置するようにして前記凹部を被覆すると共に周縁を熱接着して密封することにより、図3(b)、あるいは、図4(b)に示すリチウム電池10として用いられている。なお、符号Sは熱接着部を示す。

【0006】

前記包装体(前記積層体A)を構成する前記熱接着性樹脂層A3としては、前記熱接着性樹脂層A3同士の熱接着性と共に前記リチウム電池本体から前記包装体の外部に突設される金属端子31との熱接着性が求められ、金属との接着性に優れる酸変性ポリオレフィン系樹脂、たとえば、不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリオレフィン樹脂、エチレンないしプロピレンとアクリル酸、または、メタクリル酸との共重合体、あるいは、金属架橋ポリオレフィン樹脂などが用いられていた。

10

【0007】

しかしながら、前記包装体(前記積層体A)を構成する前記熱接着性樹脂層A3に前記酸変性ポリオレフィン系樹脂を用いると、一般的なポリオレフィン系樹脂(炭素と水素とからなる直鎖状あるいは分枝鎖状のオレフィン系樹脂を意味し、以下一般ポリオレフィン系樹脂と呼称する)と比較して滑り性が悪く、袋状に加工する際にシワが入るといった問題やプレス成形して凹部を形成する際にピンホールやクラックが発生する虞があるといった問題がある。そこで、これに代わるものとして前記熱接着性樹脂層A3には一般ポリオレフィン系樹脂を用い、この一般ポリオレフィン系樹脂と前記金属端子31との両方に熱接着可能な、上記したような酸変性ポリオレフィン系樹脂の単層ないしこれを少なくとも一方の表層に形成した複層からなるリチウム電池金属端子部密封用接着性シート(以下、接着性シートと呼称する場合がある)を、前記金属端子と前記熱接着性樹脂層との間に介在させて熱接着して密封する方法が採用されるようになってきた。

20

【0008】

具体的に説明すると図5に示すように電解質を注入する前のリチウム電池本体30から前記包装体の外部に金属端子31〔図3(b)、図4(b)参照〕が突設され、たとえば、該金属端子31の両面に上記した酸変性ポリオレフィン系樹脂単層からなる金属端子部密封用接着性シート1'が仮着シールにより固定される。そして、プレス成形して凹部を形成した図4(a)に示す積層体Aの前記凹部に前記リチウム電池本体30を収納すると共に、別途用意したシート状の前記積層体A(図示せず)で前記凹部を被覆して前記リチウム電池本体30の前記金属端子31を備える周縁を含む3つの周縁を熱接着して後に、1つの未接着部の周縁から電解質を注入し、その後に前記未接着部を熱接着して密封することにより図4(b)に示すリチウム電池10となる。

30

【0009】

ところで、前記リチウム電池10の前記金属端子31は前記接着性シート1'を備えた部位で前記包装体(前記積層体A)に挟持された状態で熱接着される。このとき、前記金属端子31はその厚さが少なくとも50 μ m程度、巾としては少なくとも2.5mm程度ある。前記金属端子31の両側部の空隙を前記接着性シート1'と前記包装体(前記積層体A)の前記熱接着性樹脂層A3で埋めて密封状態を確保するためには、熱接着するための熱と圧力が必要となるため、前記接着性シート1'と前記包装体(前記積層体A)の前記熱接着性樹脂層A3とが加圧部の外に押出されて前記加圧部が薄肉となるという問題があった。また、一般に金属端子の両側端部には小幅に裁断するとき数 μ m~数十 μ mのバリが発生しており、これが原因となり前記包装体(前記積層体A)のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層A2と前記金属端子31とが接触して短絡するという問題もあった。

40

【0010】

また、この問題を改善するため、前記金属端子31の両面に用いる前記接着性シート1'として、耐熱性樹脂フィルムの両面を、電池包装材の内面フィルムにヒートシール可能なフィルムで被覆した3層構成の積層フィルムからなる電池端子用被覆材(上記、金属端子部密封用接着性シートに対応。)が提案されている(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、特許文献1記載の電池端子用被覆材を用いた場合には、上記した短絡するとい

50

う現象は酸変性ポリオレフィン系樹脂単層のものに比べて良化するが、耐熱性樹脂フィルムと、電池包装材の内面フィルムにヒートシール可能なフィルムとの層間接着強度が充分ではない。このため、電池要素が異常発熱し電池内部でガスが発生し電池の内圧が上昇した場合、金属端子取出部での電池包装材と金属端子とを剥離する応力により、前記耐熱性樹脂フィルムと電池包装材の内面フィルムにヒートシール可能なフィルムとの界面で剥離するという虞があった。なお、上記問題は、リチウム電池本体を収納したリチウム電池以外に、キャパシタ、電気二重層キャパシタを収納した場合にも同様の問題が生じる。

【特許文献1】特開2000-208112号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0011】

そこで本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであって、正極および負極の各々に接続された金属端子を外側に突出した状態で挟持して周縁熱接着部で密封した内層に熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂（一般ポリオレフィン系樹脂）と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装体において、前記包装体のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層と金属端子との短絡を防止して安定した状態で密封することができると共に、層間接着強度（以下、ラミネート強度と呼称する）の強く、水分の浸入による電池性能の低下の虞の低い扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートを提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0012】

上記課題を解決するため、本発明は、熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂からなる内層と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装材により、正極および負極を備えた電気化学素子を収納すると共に前記正極および負極に各々接続された金属端子を外側に突出した状態で挟持して周縁熱接着部で密封した扁平型電気化学セルの金属端子取出部における前記内層と前記金属端子との間に介在させる扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートであって、該扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートは繊維質シートを前記内層及び金属端子と接着性を有する酸変性ポリオレフィン系樹脂層で被覆、前記繊維質シートが200以上の融点を有する合成樹脂製の化学繊維からなることもに、主として全芳香族ポリエステル系繊維からなることを特徴とする扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートである。

30

【0013】

このように構成することにより、包装体のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層と金属端子との短絡を防止して安定した状態で密封することができると共に、層間接着強度（以下、ラミネート強度と呼称する）の強い扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートを得ることができる。これにより、電池要素が異常発熱し電池内部でガスが発生し電池の内圧が上昇した場合においても、金属端子取出部での電池包装材と金属端子とを剥離する応力により、耐熱性樹脂フィルムと電池包装材の内面フィルムにヒートシール可能なフィルムとの界面で剥離するという現象を防ぎ安全性の高い扁平型電気化学セルを提供することができる。

40

【0014】

また、金属端子を挟持し熱接着する際に、包装体のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層と金属端子との短絡を好適に防止することができる。

【0015】

また、全芳香族ポリエステル系繊維は、その分子骨格から融点が高く、耐熱性に優れているばかりではなく、耐薬品性（特に耐電解液性）及び低吸湿性にも優れており、包装体のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層と金属端子との短絡を防止できるとともに、電解液におけるデラミネーションを防止することができる。

【0016】

また、本発明は、上記構成の扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートにおい

50

て、前記全芳香族ポリエステル系繊維が、溶融異方性全芳香族ポリエステル繊維からなることを特徴としている。このように構成することにより、溶融異方性全芳香族ポリエステルは、溶融状態で光学異方性（液晶性）を示す芳香族ポリエステルであり、これを紡糸して得られる繊維はさらに光学異方性（液晶性）が進むため、機械的強度、耐熱性及び耐薬品性（耐電解液性）に優れるだけではなく、分割、細分化されてできた隙間に酸変性ポリオレフィン系樹脂が浸透するため、層間強度の極めて高い接着性シートを得ることができる。

【0017】

また、本発明は、上記構成の扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートにおいて、前記全芳香族ポリエステル系繊維からなる前記繊維質シートが、25、65%RHの環境下での吸湿率が0.1%以下であることを特徴としている。このように構成することにより、上記溶融異方性全芳香族ポリエステル繊維で構成される不織布を伝って水分が内部へ浸透することを抑えることができる。これにより、金属端子取出部から接着性シートの端面を通して水蒸気が、扁平型電気化学セルの内部に侵入することを防止することができ、安全性の極めて高い扁平電気化学セルを得ることができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明は、従来問題であった、包装体のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層と金属端子との短絡を防止できるとともに、密封性及び水蒸気バリアー性にも優れた層間強度（ラミネート強度）の強い扁平型電気化学セル金属端子部密封接着シートを提供することができる。また、全芳香族ポリエステル繊維からなる不織布を用いた接着シートでは、機械的強度、耐熱性及び耐電解液性に優れるとともに、層間強度の極めて高い接着性シートを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

最初に本発明に供する扁平型電気化学セルの包装体について説明する。前記包装体としては、図2に示す、少なくとも基材層A1、アルミニウム等の金属箔からなるバリアー層A2、一般ポリオレフィン系樹脂からなる熱接着性樹脂層A3を積層した積層体Aを用いることができる。前記基材層A1としては二軸延伸ポリエステルフィルムや二軸延伸ナイロンフィルム、あるいは、これらの積層体を挙げることであり、その厚さとしては概ね6~30μm程度である。また、前記バリアー層A2としては、アルミニウムやニッケル、ステンレスなどの金属箔を挙げることであり、その厚さとしては概ね15~80μm程度である。また、前記熱接着性樹脂層A3を形成する一般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、線状低密度ポリエチレン、エチレン-ブテン共重合体等のエチレン系樹脂、ホモポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体等のプロピレン系樹脂の単体ないし混合物を挙げることであり、その厚さとしては概ね20~100μmである。

【0022】

次に、上記の本発明について、図面等を用いて以下に詳述するが、扁平型電気化学セル電池の形態等は従来技術で説明した形態と同じであり、従来技術の図を用いて説明するものとする。

【0023】

図1は本発明にかかる扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートの代表的な層構成を図解的に示す図、図2は扁平型電気化学セルに用いる包装体の基本的な層構成を図解的に示す図、図3は扁平型電気化学セルに用いる包装体の一実施例を説明する図、図4は扁平型電気化学セルの用いる包装体の他の実施例を説明する図、図5は扁平型電気化学セルの金属端子部に用いる金属端子部密封用接着性シートの設け方の一例を説明する図である。図中の1、1'は扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シート、2は繊維質シートまたは多孔質シート、3は酸変性ポリオレフィン樹脂層、10は扁平型電気化学セル、30は扁平型電気化学セル本体、31は金属端子、Aは積層体、A1は基材層、A2

10

20

30

40

50

は金属箔からなるバリアー層、A3は熱接着性樹脂層をそれぞれ示す。

【0024】

図1は本発明にかかる扁平型電気化学セル電池金属端子部密封用接着性シートの層構成を図解的に示す図であって、扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シート1は、繊維質シートまたは多孔質シート2に熱接着性樹脂層A3（内層に対応）及び金属端子31と接着性を有する酸変性ポリオレフィン系樹脂が浸透し繊維質シートまたは多孔質シートの空隙を埋めると共に両面が被覆された構成のものである。

【0025】

次に、繊維質シートおよび多孔質シートについて説明する。従来技術の項で説明したように、扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シート（接着性シートと呼称する場合もある）1は、扁平型電気化学セル10の周縁熱接着部において金属端子31と外装フィルム（積層体Aに対応）との間に介在し熱接着され、熱接着時の熱（160～190）と圧力（1.0～2.0MPa）により熔融し押し潰されない耐熱性と電解液に対する耐性が必要とされる。このため、繊維質シートおよび多孔質シートを構成する繊維あるいは樹脂としては、耐熱性および電解液に対する耐性が必要であり、繊維としては、たとえば、セルロース、羊毛、絹、綿、麻などの天然繊維、あるいは、ガラス繊維、炭素繊維、岩石繊維、または、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンオキサイド、ポリサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイドなど周知の耐熱性合成樹脂を繊維化した化学繊維、あるいは、上記した周知の耐熱性合成樹脂からなる未延伸シートあるいは一軸ないし二軸方向に延伸した延伸シートを多孔質化したものなどを挙げる事ができる。

【0026】

また、繊維質シートとしては、ポリエステル繊維、特に、芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸の3つのモノマーを組み合わせて、組成比を変えて合成される芳香族ポリエステル繊維のうち主鎖中に脂肪族炭化水素を有しないもので、P-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合体（クラレ製「ベクトラン」）やP-ヒドロキシ安息香酸とテレフタル酸と4,4'-ジヒドロキシビスフェニルの共重合体（住友化学製「スミカスーパー」）などの全芳香族ポリエステル系繊維からなる不織布が好ましいものである。なお、全芳香族ポリエステルは、熔融状態で分子配向（熔融異方性）が見られ、これを紡糸してなる繊維（熔融異方性全芳香族ポリエステル繊維）はさらに分子配向が進むため、繊維同士が交絡しやすくなり機械的強度の強く低吸湿性の耐熱性不織布が得られるだけでなく、分割、細分化されてできた隙間に樹脂が浸透しやすく樹脂含浸性に優れる耐熱性不織布が得られる。従って、熔融異方性全芳香族ポリエステル繊維からなる耐熱性不織布が最も好適である。

【0027】

このような熔融異方性全芳香族ポリエステル繊維で構成される不織布は、熔融状態で塗布、浸透される酸変性ポリオレフィン系樹脂の浸透性、浸透後の樹脂層厚さを任意に変更できる点から、目付け量5～25g/m²、密度0.15～0.45g/cm³が好ましい。目付け量が5g/m²未満、密度が0.15g/cm³未満では短絡防止の効果が期待できず、また、不織布の強度が不十分で加工適性に劣る虞がある。また目付け量が25g/m²、密度が0.45g/cm³を超えると熔融塗布される酸変性ポリオレフィン系樹脂層が浸透しづらくなり、接着性シートの総厚の制約から前記酸変性ポリオレフィン系樹脂層の厚さが薄くなるためシール痩せにより十分なシール強度を得られない虞がある。

【0028】

また、上記熔融異方性全芳香族ポリエステル繊維で構成される不織布は、25、65%RHの環境下での吸湿率が0.1%以下であることが好ましい。吸湿率を0.1%以下とすることによって、上記熔融異方性全芳香族ポリエステル繊維で構成される不織布を伝って水分が内部へ浸透することを抑えることができる。これにより、金属端子取出部から接着性シートの端面を通して水蒸気が、扁平型電気化学セルの内部に侵入することを、より防止することができ、安全性の極めて高い扁平電気化学セルを得ることができる。なお

、本発明において、吸湿率とは、試料を一定温度・湿度条件下に保存し、試料重量が平衡に達したときの、開始時からの重量変化を重量百分率で表したものである。

【0029】

また、このような溶融異方性全芳香族ポリエステル繊維で構成される不織布は、湿式法、乾式法いずれの方法でも製造可能であるが、コスト、耐溶剤性などの点から乾式法が好ましく、中でもメルトブローン法により製造することが好ましい。具体的には、溶融異方性全芳香族ポリエステルの溶融紡出すると同時に紡出物を高温高速流体で吹き飛ばし、捕集面上に集積してウェブを形成し、該ウェブにカレンダー加工及び加熱処理を施して不織布を製造したものである。このような溶融異方性全芳香族ポリエステル不織布としては、例えば、クラレ製「ベクルス」を用いることができる。

10

【0030】

また、多孔質シートの形成方法としては、たとえば、加熱した針を押しつけるニードルパンチ法、エンボスロール法、研磨ロール、砥石、研磨テープ等を用いて未延伸シートあるいは一軸ないし二軸方向に延伸した延伸シートを溶融し穿孔する熱溶融穿孔法、ナイフ、カッター、あるいは、切れ刃を有するロール（ロータリーダイロール）等を用いる物理的穿孔法、レーザービーム加工、コロナ放電、プラズマ放電等の加工法等の方法を適宜選択して用いればよいものであるし、あるいは、無機物を混練した上記耐熱性合成樹脂をシート化すると共に延伸させる方法により多孔質シートとしてもよいものである。なお、繊維質シートあるいは多孔質シートに酸変性ポリオレフィン系樹脂を被覆した後の接着性シートの厚さとしては、金属端子のバリや酸変性ポリオレフィン系樹脂層の熱シール後の樹脂痩せを考慮すると、50～120 μmが好ましいものである。

20

【0031】

次に、繊維質シートまたは多孔質シート2の両面に酸変性ポリオレフィン系樹脂を塗布浸透させ繊維質シートまたは多孔質シートの空隙を埋めると共に両面を被覆する方法について説明する。まず、シート状の繊維質シートあるいは多孔質シートを繰り出し、シートの片面に溶融状態の酸変性ポリオレフィン系樹脂を押し出しコートした後、前記シートの他方の面に溶融状態の酸変性ポリオレフィン系樹脂を押し出しコートにより積層して形成される。

【0032】

次に、前記酸変性ポリオレフィン系樹脂層3について説明する。前記酸変性ポリオレフィン系樹脂層3は前記金属端子31（図5参照）および包装体の内層である一般ポリオレフィン系樹脂からなる前記熱接着性樹脂層A3（図2参照）と熱接着するために設ける層であり、前記熱接着性樹脂層A3（図2参照）に用いる樹脂種により適宜選択して用いる必要がある。前記酸変性ポリオレフィン系樹脂層3としては、従来技術の項で説明した酸変性ポリオレフィン系樹脂を用いることができ、再度例示するならば、不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリオレフィン樹脂、エチレンないしプロピレンとアクリル酸、または、メタクリル酸との共重合体、あるいは、金属架橋ポリオレフィン樹脂等であり、必要に応じてブテン成分、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、非晶質のエチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-オレフィン共重合体、オレフィン系エラストマー等を5%以上添加してもよいものである。なお、防湿性、耐熱性を考慮すると、不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリオレフィン樹脂、特に不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリプロピレン樹脂が好ましい。また、前述した異常発熱、内圧上昇による耐久性を考慮すると、120以下に融点を有さないオレフィン系エラストマーを添加した樹脂が好適である。

30

40

【0033】

また、前記酸変性ポリオレフィン樹脂層3は、上記した酸変性ポリオレフィン系樹脂をTダイ押出機から前記繊維質シートあるいは多孔質シート2上に加熱溶融押し出すことにより形成するものである。前記酸変性ポリオレフィン層3の厚さとしては、10 μm以上であり、好ましくは20～60 μmである。10 μm未満では、押し出し溶融樹脂の熱量が不足するために十分なラミネート強度が得られず、シール痩せにより酸変性ポリオレフ

50

イン系樹脂が強度不足となるなどの理由で、十分なシール強度を得ることが困難である。60 μm 超では接着性シートの総厚が増し、端面からの水蒸気バリアー性が低下すると共にコスト対効果（ラミネート強度、シール強度）において顕著な向上効果を得ることが困難である。

【0034】

また、前記酸変性ポリオレフィン系樹脂層3は、必要に応じて顔料を添加して着色層としてもよいものである。これに用いる顔料としては、無機系の各種顔料を用いることができるが、一般に電池の内部に使用されている材料であり、電解液に対する溶出の虞がなく、また、着色効果が大きく接着性を阻害しない程度の添加量で十分な着色効果を得られると共に熱で溶融することがなく添加した樹脂の見かけの溶融粘度を高くすることができ、熱接着時（シール時）に加圧部が薄肉となることを防止してシール強度の低下を防ぐことができるなどの理由から、炭素（カーボン、グラファイト）が好ましい。その添加量としては、たとえば、平均粒径が約0.03 μm のカーボンブラックを使用した場合、樹脂100重量部に対して0.05～0.3重量部が好ましく、より好ましくは0.1～0.2重量部である。このように前記酸変性ポリオレフィン層4を着色層とすることにより、前記接着性シート1の有無をセンサーで検知容易なもの、あるいは、目視で検査容易なものとすることができる。

10

【0035】

次に、本発明について、以下に実施例を挙げてさらに詳しく説明する。

（扁平型電気化学セル用積層体の作成）

20

予め、フェノール樹脂、フッ化クロム（三価）化合物、リン酸の3成分からなる化成処理液で両面を化成処理（リン酸クロメート処理）したアルミニウム箔（40 μm 厚さ）の一方の面と25 μm 厚さの二軸延伸ナイロンフィルムとをウレタン系接着剤を介して積層し、前記アルミニウム箔の他方の面と30 μm 厚さの未延伸ポリプロピレンフィルムとを酸変性ポリプロピレン樹脂（不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリプロピレン）でサンドイッチラミネーションすると共に、熱風により前記酸変性ポリプロピレン樹脂の軟化点以上の温度に加熱して実施例に供する積層体を作製した。

（扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着シートの作成）

【実施例1】

【0036】

30

溶融異方性全芳香族ポリエステル繊維からなる不織布（目付け9 g/cm^2 、厚さ40 μm 、密度0.16 g/cm^3 、吸湿率0.1%以下（25、65%RH）、クラレ製「ベクルスMBBK9F」）の一方の面にマレイン酸変性ポリプロピレンをTダイ押出機で46 μm 厚さに押し出し塗布した後、不織布の他方の面にマレイン酸変性ポリプロピレンをTダイ押出機で46 μm 厚さに押し出し塗布し総厚100 μm である本発明の接着性シートを得た。

【実施例2】

【0037】

溶融異方性全芳香族ポリエステル繊維からなる不織布（目付け14 g/cm^2 、厚さ50 μm 、密度0.21 g/cm^3 、吸湿率0.1%以下（25、65%RH）、クラレ製「ベクルスMBBK14F」）の一方の面にマレイン酸変性ポリプロピレンをTダイ押出機で44 μm 厚さに押し出し塗布した後、不織布の他方の面にマレイン酸変性ポリプロピレンをTダイ押出機で44 μm 厚さに押し出し塗布し総厚100 μm である本発明の接着性シートを得た。

40

【実施例3】

【0038】

溶融異方性全芳香族ポリエステル繊維からなる不織布（目付け22 g/cm^2 、厚さ89 μm 、密度0.28 g/cm^3 、吸湿率0.1%以下（25、65%RH）、クラレ製「ベクルスMBBK22F」）の一方の面にマレイン酸変性ポリプロピレンをTダイ押出機で38 μm 厚さに押し出し塗布した後、不織布の他方の面にマレイン酸変性ポリプロピ

50

レンをTダイ押出機で38 μm 厚さに押し出し塗布して総厚100 μm である本発明の接着性シートを得た。

【実施例4】

【0039】

ポリエチレンテレフタレート繊維からなる不織布(目付け15.0 g/cm^2 、厚さ35 μm 、密度0.22 g/cm^3)の一方の面にマレイン酸変性ポリプロピレンをTダイ押出機で44 μm 厚さに押し出し塗布した後、不織布の他方の面にマレイン酸変性ポリプロピレンをTダイ押出機で44 μm 厚さに押し出し塗布して総厚100 μm である本発明の接着性シートを得た。

【実施例5】

【0040】

溶融異方性全芳香族ポリエステル繊維からなる不織布(目付け14 g/cm^2 、厚さ50 μm 、密度0.21 g/cm^3 、吸湿率0.1%以下(25、65%RH)、クラレ製「ベクルスMBBK14F」)の一方の面にマレイン酸変性ポリエチレンをTダイ押出機で44 μm 厚さに押し出し塗布した後、不織布の他方の面にマレイン酸変性ポリエチレンをTダイ押出機で44 μm 厚さに押し出し塗布して総厚100 μm である本発明の接着性シートを得た。

【0041】

(比較例1)

両面コロナ放電処理を施したPET(12 μm)の一方の面にイソシアネート系の接着促進剤を固形分として50 mg/m^2 塗布すると共にマレイン酸変性ポリプロピレン(以下、PPaと呼称する)をTダイ押出機で44 μm 厚さに押し出し塗布し、その後にPET(12 μm)の他方の面にマレイン酸変性ポリプロピレンをTダイ押出機で44 μm 厚さに押し出し塗布し、その後45で72時間エージング処理をして比較例1の接着性シートを得た。

【0042】

(比較例2)

100 μm 厚さのマレイン酸変性ポリプロピレンフィルム100 μm を接着シートとした。

【0043】

上記で作製した実施例1~5及び比較例1、2の接着性シートを用いて、初期ラミネート強度および電解液に浸漬後のラミネート強度(耐電解液ラミネート強度)、初期シール強度及び電解液封入後のシール強度(耐電解液シール強度)、絶縁性、水蒸気バリアー性、耐熱収縮性、洩れの有無を下記の評価方法にて評価し、その結果を纏めて表1に示した。

【0044】

(1)初期ラミネート強度:接着性シートを15mm幅に裁断し、酢酸エチルを接着界面に塗布しながら端面より部分剥離した後、テンシロンにて引張り速度50 $\text{mm}/\text{分}$ で測定し、その時の平均強度を測定値とした。なお、部分剥離する際に、樹脂層間で凝集破壊しフィルム破れが発生しラミネート強度を測定できないものについては剥離不可とした。

【0045】

(2)耐電解液ラミネート強度:接着性シートを30 \times 70mmの矩形状に裁断し、これを電解液(1モル/リットルの6フッ化リン酸リチウム溶液)に60、7日間ドブ漬けた後に取出して両端を7.5mmずつトリミングして15 \times 70mmとしたものを上記した初期ラミネート強度と同様に部分剥離した後、テンシロンにて引張り速度50 $\text{mm}/\text{分}$ で測定し、その時の平均強度を測定値とした。なお、部分剥離する際に、樹脂層間で凝集破壊しフィルム破れが発生しラミネート強度を測定できないものについては剥離不可とした。

【0046】

(3)初期シール強度:幅が4mm、長さが30mm、厚さが100 μm のリン酸クロ

10

20

30

40

50

メート処理を施したアルミニウム箔（金属端子）を2枚の接着性シート（幅8mm、長さ15mm）の間に挟持した状態で、アルミニウム箔の長さ方向に直交する方向に25mm幅の熱板でシール（シール条件：190℃、0.5MPa、3秒を2回）してアルミニウム金属端子の表裏を2枚の接着性シートで挟持したサンプル（以下、接着性シート付き金属端子サンプルという）を作成した。上記で作成した包装体となる積層体を裁断して60×75mmの積層体テストサンプルを2枚作成しシーラントフィルム面同士が対向するように重ね合わせると共に、60mm長さの端辺側に上記で作成した接着性シート付き金属端子サンプルを挿入し、前記接着性シート付き金属端子サンプルを挿入した端辺を熱板でシール（シール条件：190℃、1.0MPa、3秒）した後、アルミニウム端子に沿って断裁し、アルミニウム箔の両面に接着性シート及び積層体が一体化された幅4mm、長さ30mmの初期シール強度測定用サンプルを作成した。この初期シール強度測定用サンプルの金属端子両面の積層体それぞれを治具に固定し、オートグラフにて引張り速度300mm/分でシール強度を測定し、その時の平均強度を測定値とした。得られた測定値を15mm幅当たりのシール強度に換算し初期シール強度を得た。

10

【0047】

（4）耐電解液シール強度：上記で作成した包装体となる積層体を裁断して60×75mmの積層体テストサンプルを2枚作成しシーラントフィルム面同士が対向するように重ね合わせると共に、60mm長さの端辺側に上記で作成した接着性シート付き金属端子サンプルを挿入し、前記接着性シート付き金属端子サンプルを挿入した端辺、対向する両端辺および前記接着性シート付き金属端子サンプルを挿入した端辺に対向する端辺を熱板でそれぞれシール（シール条件：190℃、1.0MPa、3秒）して、前記接着性シート付き金属端子サンプルを挿入した端辺及び該端辺と対向する端辺に7mm幅の熱接着部を形成すると共に、前記接着性シート付き金属端子サンプルを挿入した端辺に直交する対向する両端辺に10mm幅の熱接着部を形成して四方シール包装袋を作成した。なお、包装袋内には、1gの電解液〔6フッ化リン酸リチウムを混合液〔エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1/1（容積比）に溶解し、1mol/リットルの6フッ化リン酸リチウム溶液としたもの〕を封入した。その後、前記接着性シート付き金属端子サンプルを挿入した端辺熱接着部が下となるように包装袋を60%RHの恒温恒湿槽に7日間保管した後、取出した包装袋をアルミニウム端子に沿って断裁し、アルミニウム箔の両面に接着性シート及び積層体が一体化された幅4mm、長さ30mmの耐電解液シール強度測定用サンプルを作成した。この耐電解液シール強度測定用サンプルの金属端子両面の積層体それぞれを治具に固定し、オートグラフにて引張り速度300mm/分でシール強度を測定し、その時の平均強度を測定値とし、得られた測定値を15mm幅当たりのシール強度に換算し耐電解液シール強度を得た。

20

30

【0048】

（5）絶縁性：上記で作製した包装体となる積層体および接着性シートを裁断して60mm角のテストサンプルを作製した。前記積層体のシーラントフィルム面同士を対向して前記積層体を配置すると共に、幅が4mm、長さが80mm、厚さが100μmのニッケル箔（金属端子）を2枚の接着性シートの間に挟持した状態で前記積層体間に挿入すると共に前記ニッケル箔と前記積層体のアルミニウム箔にテスターの端子を接続し、この状態で前記ニッケル箔の長さ方向に直交する方向に7mm幅の熱板でシール（シール条件：190℃、1.0MPa、3秒）した。かかるサンプルについて、前記ニッケル箔と前記積層体のアルミニウム箔とが短絡するまでの時間を測定し、120秒以上を絶縁性優良として印で示し、15秒以上120秒未満を絶縁性良好として印で示し、8秒以上15秒未満を絶縁性可として印で示し、8秒未満を絶縁性に劣るとして×印で示した。

40

【0049】

（6）水蒸気バリアー性：上記で作製した包装体となる積層体を裁断して100×120mmの積層体テストサンプルを作製すると共に、接着性シートを裁断して15×120mmの接着性シートテストサンプルを作製した。前記積層体テストサンプルを前記積層体のシーラントフィルム面同士が対向するように2つ折りすると共に120mm長さの端辺

50

側に2枚の前記接着性シートテストサンプルを重ねて挿入し、その後に対向する両端辺および前記接着性シートテストサンプルを挿入した端辺を熱板でそれぞれシール（シール条件：190、1.0MPa、3秒）して、対向する両端辺にそれぞれ10mm幅の熱接着部を形成すると共に、前記接着性シートテストサンプルを挿入した端辺に7mm幅の熱接着部を形成した三方シール包装袋を作製した。なお、包装袋内には3gの混合液〔エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1/1（容積比）〕を封入した。その後、前記7mm幅の熱接着部を3mm幅となるようにトリミングした包装袋を60、90%RHの恒温恒湿槽に7日間保管して、前記混合液の水分増加量を測定し、水分増加量が100ppm未満を水蒸気バリアー性優良として印で示し、100ppm以上140ppm未満の水分増加量を水蒸気バリアー性良好として印で示し、140ppm以上200ppm未満の水分増加量を水蒸気バリアー性において使用可として印で示した。

10

【0050】

(7)耐熱収縮性：上記で作製した包装体となる積層体および接着性シートを裁断して60mm角のテストサンプルを作製した。前記積層体のシーラントフィルム面同士を対向して前記積層体を配置すると共に、幅が4mm、長さが80mm、厚さが100μmのニッケル箔（金属端子）を2枚の接着性シートの上に挟持した状態で前記接着性シートが前記積層体から2mm突出するように前記積層体間に挿入し、この状態で前記ニッケル箔の長さ方向に直交する方向に7mm幅の熱板でシール（シール条件：190、1.0MPa、3秒）した。そして、前記接着性シートの突出させた部分の波打ちを目視で評価すると共に金属端子部の接着性シートのシール部側への収縮度合いを評価し、接着性シートの波打ちがなく1mm未満の熱収縮である場合を耐熱収縮性良好として印で示し、接着性シートの波打ちがあり1mm以上の熱収縮である場合を耐熱収縮性不良としてx印で示し、接着性シートの波打ちがあるものの1mm未満の収縮である場合を耐熱収縮性では使用可として印で示した。

20

【0051】

(8)洩れの有無：上記で作製した包装体となる積層体を裁断して60×160mmの積層体テストサンプルを作製すると共に、接着性シートを裁断して15×60mmの接着性シートテストサンプルを作製した。前記積層体テストサンプルを前記積層体のシーラントフィルム面同士が対向するように2つ折りすると共に60mm長さの端辺側に幅が4mm、長さが20mm、厚さが100μmの硝酸洗浄処理したニッケル箔（金属端子）と同寸法のリン酸クロメート処理を施したアルミニウム箔（金属端子）とを接触しないように離れた状態で平行に2枚の接着性シートの上に挟持した状態で挿入し、3つの端辺を熱板でシール（シール条件：190、1.0MPa、3秒）して、7mm幅の熱接着部を有する三方シール包装袋を作製した。なお、包装袋内には、3gの電解液〔6フッ化リン酸リチウムを混合液〔エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1/1（容積比）に溶解し、1モル/リットルの6フッ化リン酸リチウム溶液としたもの〕を封入した。その後、この包装袋を60恒温槽に7日間保管して、金属端子および接着性シートからの電解液洩れの有無を目視で評価した。

30

【0052】

【表1】

40

	ラミネート強度 (N/15mm)		シール強度 (N/15mm)		絶縁性	水蒸気バリアー性	耐熱収縮性	漏れの有無
	初期	耐電解液	初期	耐電解液				
実施例1	剥離不可	剥離不可	5.4	4.7	○	◎	○	無
実施例2	剥離不可	剥離不可	5.0	4.5	◎	◎	○	無
実施例3	剥離不可	剥離不可	4.6	4.0	◎	◎	○	無
実施例4	剥離不可	剥離不可	5.1	4.4	○	○	○	無
実施例5	剥離不可	剥離不可	5.5	4.5	◎	◎	○	無
比較例1	7.0	4.5	3.8	2.8	◎	△	○	無
比較例2	—	—	5.8	5.0	x	◎	x	無

【0053】

表1からも明らかのように、実施例1～5及び比較例1の接着性シートは、初期ラミネー

50

ト強度において優れた性能を示した。しかし、電解液浸漬後のラミネート強度（耐電解液ラミネート強度）において、比較例 1 はラミネート強度の低下が見られたのに対し、実施例 1 ~ 5 はラミネート強度の低下が見られなかった。一方、実施例 1 ~ 5 及び比較例 2 の接着性シートは、初期シール強度及び電解液封入後のシール強度（耐電解液シール強度）共に高いシール強度を示した。これに対し、比較例 1 の接着性シートは、初期シール強度が低く、電解液浸漬後のシール強度（耐電解液シール強度）がさらに低下した結果が得られた。また、絶縁性においては、実施例 2、3、5 および比較例 1 が最も優れ、次いで実施例 1、実施例 4 となった。比較例 2 は実用上絶縁効果がなかった。水蒸気バリアー性は、実施例 1 ~ 5 及び比較例 2 において良好な結果であったが、比較例 1 は明らかに劣る結果であった。耐熱収縮性においては、実施例 1 ~ 5 および比較例 1 は優れた性能を示したが、比較例 2 は明らかに劣る結果であった。

10

【0054】

以上のことから、実施例 1 ~ 5 の接着性シートは、ラミネート強度及びシール強度ともに高く、電解液浸漬前後の層間強度（ラミネート強度）の低下がなく、電解液封入保管後においても金属端子を挟持した熱接着部でのシール強度の低下がなく、密封性が非常に優れていることが判る。なお、耐熱収縮性とは、接着性シートの波打ちや熱収縮に関することであり、通常、接着性シートは包装体の端辺から 2 mm 程度突出した状態で熱接着されるものであるが、金属端子をリチウム電池の包装体側へ折り畳んで使用する場合に、接着性シートに波打ちや熱収縮が発生すると包装体の端面において露出する金属箔からなるバリアー層と金属端子が接触し短絡する虞があり、これを防止することができる性能を示すものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図 1】は、本発明にかかる扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シートの代表的な層構成を図解的に示す図である。

【図 2】は、扁平型電気化学セルに用いる包装体の基本的な層構成を図解的に示す図である。

【図 3】は、扁平型電気化学セルに用いる包装体の一実施例を説明する図である。

【図 4】は、扁平型電気化学セルに用いる包装体の他の実施例を説明する図である。

【図 5】は、扁平型電気化学セルの金属端子部に用いる金属端子部密封用接着性シートの設け方の一例を説明する図である。

30

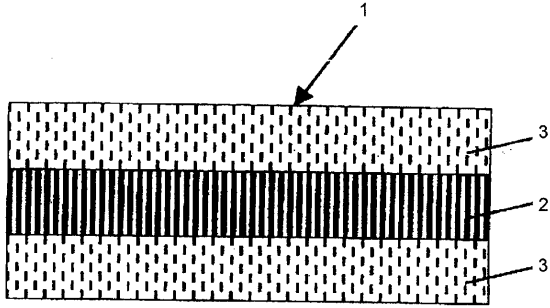
【符号の説明】

【0056】

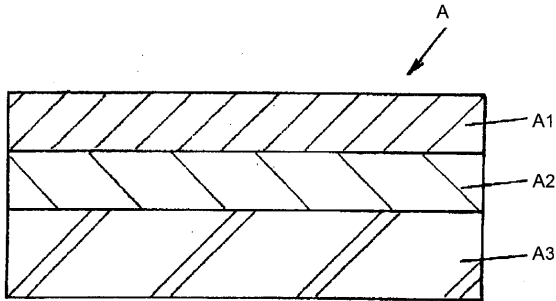
1, 1'	扁平型電気化学セル金属端子部密封用接着性シート
2	繊維質シートまたは多孔質シート
3	酸変性ポリオレフィン樹脂層
10	扁平型電気化学セル
30	扁平型電気化学セル本体
31	金属端子
A	積層体
A1	基材層
A2	金属箔からなるバリアー層
A3	熱接着性樹脂層

40

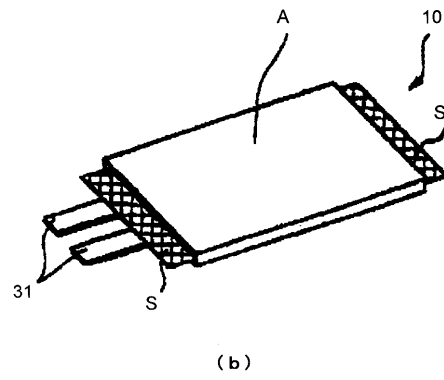
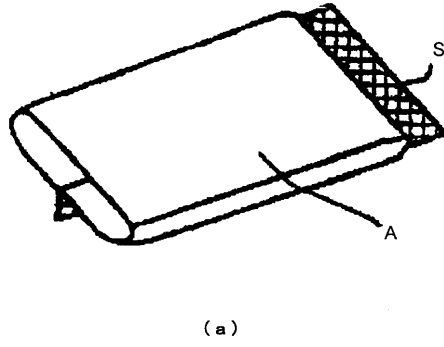
【図1】



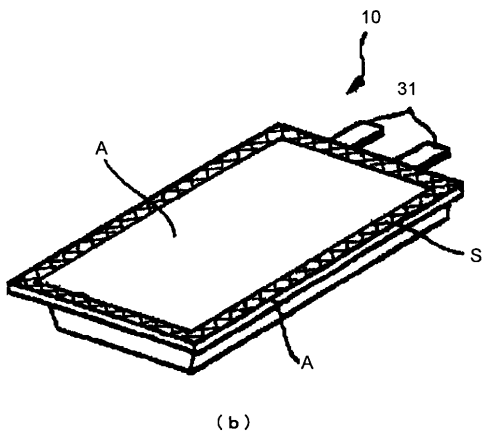
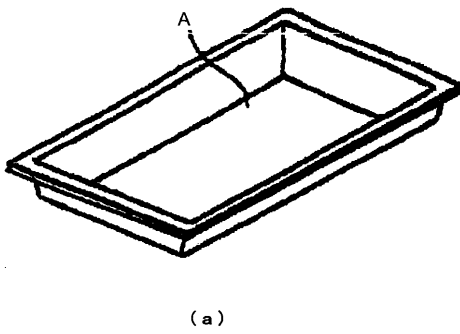
【図2】



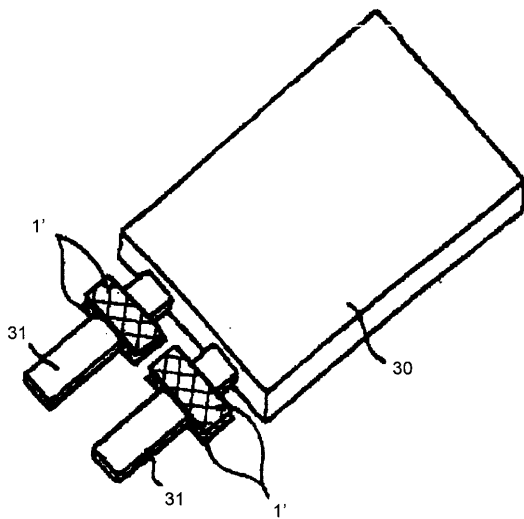
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 秋田 裕久
京都市右京区太秦上刑部町10番地 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 西田 澄人
京都市右京区太秦上刑部町10番地 大日本印刷株式会社内

審査官 渡部 朋也

- (56)参考文献 特開2007-184189(JP,A)
特開2006-128096(JP,A)
特開昭62-061268(JP,A)
特開2003-007269(JP,A)
特開2000-353504(JP,A)
特開2006-144141(JP,A)
特開2004-095543(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/02 - 2/08