

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年4月19日(19.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2012/050182 A1

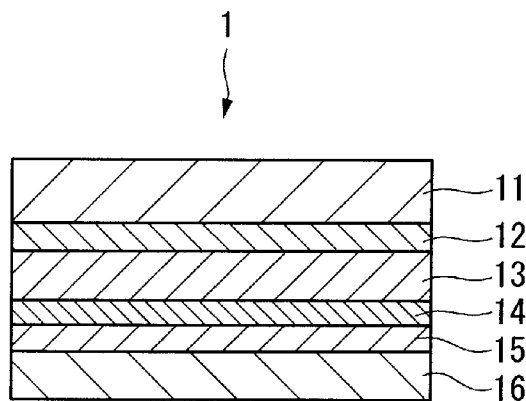
- (51) 国際特許分類:
H01M 2/02 (2006.01) B32B 15/085 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073629
- (22) 国際出願日: 2011年10月14日(14.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-231560 2010年10月14日(14.10.2010) JP
特願 2011-064269 2011年3月23日(23.03.2011) JP
特願 2011-086235 2011年4月8日(08.04.2011) JP
特願 2011-158848 2011年7月20日(20.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東1丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴田 昌由 (SUZUTA Masayoshi) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社
- (74) 代理人: 鈴木 史朗, 外(SUZUKI Shirou et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: EXTERIOR MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池用外装材

[図1]



(57) Abstract: An exterior material for a lithium ion battery, which comprises a base material layer, and also comprises an adhesive agent layer, an aluminum foil layer provided with an anti-corrosion-treated layer and an adhesive resin layer which are laminated on one surface of the base material layer in this order, wherein the adhesive resin layer comprises an acid-modified polyolefin resin and a compatible elastomer which is dispersed in the acid-modified polyolefin resin at a dispersion phase size of not less than 1 nm and less than 1 μm.

(57) 要約: 基材層と、前記基材層の一方の面に、順次積層された接着剤層と、腐食防止処理層を設けたアルミニウム箔層と、接着性樹脂層とを備えるリチウムイオン電池用外装材であって、前記接着性樹脂層が、酸変性ポリオレフィン樹脂と、前記酸変性ポリオレフィン樹脂中に分散相サイズ1 nm以上1 μm未満で分散する相溶系のエラストマーとを含む。



WO 2012/050182 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン電池用外装材

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池用外装材に関する。

本願は、2010年10月14日に、日本に出願された特願2010-231560号、2011年3月23日に、日本に出願された特願2011-064269号、2011年4月8日に、日本に出願された特願2011-086235号、2011年7月20日に、日本に出願された特願2011-158848号に基づき優先権を主張し、それらの内容をここに援用する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池は、薄型化、軽量化、小型化を実現できるから、パソコン、携帯電話などの携帯端末機器、ビデオカメラ、衛星などの電池として広く使用されている。また、ハイブリッド自動車や電気自動車に代表される輸送用機器への応用開発も盛んになっている。リチウムイオン電池には、これまでの特徴を活かしつつ、大容量化、低価格化といった性能が求められている。

[0003] 電池セル、電解液などを収容するリチウムイオン電池用外装材（以下、単に「外装材」ということがある。）としては、従来、金属製の缶が使用されていた。しかしながら、軽量で、放熱性が高く、電池の形状を自由に選択できるという利点から、多層ラミネートフィルムが外装材として使用されている。多層ラミネートフィルムとして、例えば、基材（耐熱性基材）層／第1接着剤層／アルミニウム箔層／腐食防止処理層／第2接着剤層／シーラント（熱融着性フィルム）層のような構成が挙げられる。多層ラミネートフィルムからなる外装材を、袋状としたり、冷間成形により深絞り加工を施して深絞り成形品として、その内部に正極／セパレーター／負極からなる電池セルおよび電解液を充填して熱封止することで、リチウムイオン電池が形成され

る。特に、深絞り成形品は、絞り深さを深くするほど、電気容量を大きくできることから、広く使用されている。

[0004] リチウムイオン電池の電解液は、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルなどの非プロトン性の溶媒と、電解質とから構成される。電解質である塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 などのリチウム塩が用いられる。前記リチウム塩は、水分による加水分解反応によりフッ酸を発生するので、電池セルの金属面の腐食や多層ラミネートフィルムの各層間のラミネート強度の低下を引き起こすことがある。そのため、外装材の多層ラミネートフィルムにはアルミニウム箔層が設けられ、外装材の外側から電池内に水分が浸入することを防止している。

[0005] また、多層ラミネートフィルムからなる外装材は、アルミニウム箔層とシーラント層を接着する接着剤層の種類によって大きく2種類に分類される。つまり、ドライラミネート用の接着剤を使用するドライラミネート構成と、例えば酸変性ポリオレフィン系樹脂等のような熱可塑性材料である接着性樹脂を使用する熱ラミネート構成（特許文献1）とに分類される。ドライラミネート構成の外装材は、成型性、低価格が求められるポータブル機器等の民生用途に広く使用されている。ドライラミネート構成で使用する接着剤は、エステル基やウレタン基など、加水分解への耐性が充分でない（加水分解性の高い）結合部を有している。そのため、より高い信頼性が求められる用途には、熱ラミネート構成の外装材が使用される。すなわち、熱ラミネート構成の外装材は、より高い信頼性が求められる電気自動車、衛星、潜水艦、電動自転車等の大型用途に広く使用されている。

具体的には、電気自動車（EV）、ハイブリッド型電気自動車（HEV）などの自動車分野、太陽電池や風力発電などで製造した電力を蓄電する電気二重層キャパシタ（EDLC）や、二次電池とキャパシタの双方の特性を有するリチウムイオンキャパシタ（LIC）などの蓄電分野など、大型二次電池／キャパシタ市場においては、電池の性能は当然のことながら、より優れた長期安定性（10～30年）が求められる。そのため、このような用途

では熱ラミネート構成の外装材が使用される。

[0006] 前記自動車分野や蓄電分野で使用するリチウムイオン電池は、特に大きな電気容量が求められるため、多層ラミネートフィルムの絞り深さを特に大きくする必要があり、優れた深絞り成形性が求められる。深絞り成形性を向上させた外装材としては、特定の物性値を有するフィルム基材を外層の基材として使用した外装材が知られている（例えば、特許文献2、3）。しかしながら、このような外装材を使用しても、深絞り成形品の絞り深さを深くした場合、電池内の電極とアルミニウム箔層との絶縁が不十分になることがある。

以下、図3に例示した外装材110に基づいて具体的に説明する。外装材110は、基材層／接着剤層／アルミニウム箔層／腐食防止処理層／接着性樹脂層／シーラント層が積層された外装材である。図3では、便宜上、基材層／接着剤層／アルミニウム箔層／腐食防止処理層の第1積層部分111と、接着性樹脂層／シーラント層の第2積層部分112の2層で示した。この外装材110の深絞り成形は、シーラント層側を内側に行われ、凹部113が形成される。このとき、特に凹部113の隅部近傍の領域aにおいて外装材110が延びて肉厚が薄くなる。そのため、第2積層部分112の接着性樹脂層とシーラント層の厚みが非常に薄くなり、電池を形成した際、第1積層部分111におけるアルミニウム箔層と電池内の電極との絶縁が不十分になることがある。

[0007] また、前記自動車分野や蓄電分野で使用するリチウムイオン電池は、高電流で放電するために、電極と、電力を取り出すために電池外に導出される電極タブとが非常に大きい。そのため、外装材110を深絞り成形した深絞り成形品を使用したリチウムイオン電池では、図4に示すように、その電池の周縁部における外装材110と電極タブ120との接着部分において、ヒートシールによる接着の際、電極タブ120の近傍部分の接着性樹脂層とシーラント層が熱流動して薄くなりやすく、電極タブ120と、外装材110中のアルミニウム箔層との絶縁が不十分になることがある。

[0008] 一方、リチウムイオン電池の周縁部において、深絞り成形した外装材同士がヒートシールされて熱封緘された部分では、そのシール端面 114（図4）における接着性樹脂層とシーラント層から水分が電池内に浸入しやすい。そのため、リチウム塩の加水分解を防いで長期信頼性を向上させるためには、接着性樹脂層とシーラント層を薄くして、シール端面 114 の防湿性を向上させることが求められる。しかしながら、防湿性を向上させるために接着性樹脂層やシーラント層を薄くすると、前述のように電気絶縁性が低下する。そのため、シール端面 114 の防湿性と、外装材のアルミニウム箔層と電極および電極タブの電気絶縁性を両立することは困難である。

[0009] また、外装材としては、例えば、基材層／接着剤層／アルミニウム箔層／腐食防止処理層／接着性樹脂層が積層された外装材、すなわちアルミニウム箔層の接着性樹脂層を設けた側にシーラント層を設けない外装材も知られている。この場合、図5に示すように、シーラント層を有さない、最内層が接着性樹脂層の外装材 110A を深絞り成形してリチウムイオン電池を形成するには、電池の周縁部における外装材 110A と電極タブ 120 との接着を、金属接着性を有するフィルム 130 を介して行う。このような、シーラント層を有さない外装材の場合も、前述の外装材 110 の場合と同様の問題が生じる。

[0010] 多層ラミネートフィルムが用いられた（ラミネート型）外装材を使用したリチウムイオン電池の形態としては、正極、セパレータ、負極、電解液、並びに、リード及びタブシーラントから構成されるタブ等の電池内容物を密封する形態として、以下の2種類の包装形体が提案されている。

(i) 外装材を用いてパウチを形成して電池内容物を収納するパウチタイプ。

(ii) 外装材を冷間成型して凹部を形成し、形成した凹部に電池内容物を収納するエンボスタイプ。

エンボスタイプの包装形体では、電池内容物をより効率的に内包するために、貼り合わせる外装材の両側に凹部を形成し、収納体積を増加させて電池

容量を増加させる形態も採用されている。例えば、図11に示すように、冷間成型により形成した凹部111aを有する2枚の外装材110aの凹部111a内に、正極、セパレータ、負極、電解液を収納し、リード121a及びタブシーラント122aからなるタブ120aを挟み込むようにヒートシールすることで、ヒートシール部112aを形成して密封したリチウムイオン電池101aが挙げられる。

[0011] 前記(i)、(ii)の形態では、図11に例示したリチウムイオン電池101aのように、外装材110aのシーラント層を向かい合わせ、タブ120aを挟み込んだ状態で外装材110aの端部をヒートシールすることで密封が行われる。ヒートシールは、温度、圧力、時間の3条件で制御される。一般に高温でヒートシールすると、シール時間を短縮できるが、温度が高すぎると樹脂の劣化等の不具合が発生することが想定される。圧力が低すぎると、溶着される樹脂の絡み合いが少なくなって、界面剥離が生じやすく、剥離強度が低下する。圧力が高すぎると、ヒートシール部112aが薄膜化して剥離強度が低下する。加えて、ヒートシール部112aから押出された樹脂により樹脂溜まりが形成されて、ヒートシール部112aの周辺に歪みが発生し、歪みが発生した部分に局所的に荷重がかかりやすくなって、剥離強度が低下したり、シーラント層間以外で剥離が発生しやすくなる。また、短時間でのヒートシールは、作業性、コスト面で有利であるが、十分な密封性を考慮すると、一定時間以上のヒートシールが必要である。

[0012] 一方、リチウムイオン電池101aで一般的に使用されるLiPF₆等の電解質は、加水分解によりフッ酸を発生して電池特性の劣化を引き起こすため、ヒートシール後のシール端面113aからの水分透過量を小さくすることが必要である。シール端面113aからの水分透過性には、外装材110aのヒートシール部112aの物性が大きく影響する。外装材110aのヒートシール部112aの膜厚を薄くすれば、シール端面113aからの水分透過量を低減できる。しかしながら、外装材110aのヒートシール部112aの物性は、タブ120aのリード121aと外装材110aのアルミニウ

ム箔との絶縁性にも大きく影響する。つまり、ヒートシール部112aの膜厚を薄くすると、外装材110aのアルミニウム箔層とタブ120a間の距離が近づくので、アルミニウム箔層とタブ120aの絶縁性の確保が困難になる。また、樹脂溜まりの発生によって、ヒートシール部112a周辺のシーラント層の界面に歪みが発生して剥離強度が低下するおそれもある。

[0013] 水分透過量を低減させる方法としては、延伸によってシーラント層等の分子配向を促進することで、バリア性を向上させる方法が知られている。しかしながら、延伸させる方法は、ヒートシール特性の低下、成型性の低下等の問題が生じる。

また、特許文献4には、シール端面からの水分透過量を低減し、フッ酸によるアルミニウム箔層の腐食を防止する外装材として、アルミニウム箔層とシーラント層間に形成する熱可塑性樹脂からなる接着性樹脂層内に、カルボン酸金属塩、金属酸化物や、ハイドロタルサイト類、硫酸マグネシウム等の無機物質を分散させた外装材が示されている。この外装材では、分散させた物質がシール端面から浸入してきた水分を吸収したり、フッ酸を捕捉する等の効果が得られる。

[0014] しかしながら、特許文献4の外装材は、一時的な効果は期待できるが、長期間にわたって効果を持続させることは困難であり、ドライ環境下での保管が必要になる等の問題も考えられる。また、十分な効果を得るには前記物質を一定量以上分散させる必要があるため、外装材の厚さを100 μ m以下とすることが困難となる。さらに、分散させた物質によって熱可塑性樹脂の結晶化が阻害される等の影響で、水分透過量が増大するおそれもある。

[0015] なお、リチウムイオン電池とは、リチウム2次電池とも呼ばれ、電解質には固体高分子、ゲル状高分子、液体などからなり、リチウムイオンが移動することで起電力が発生する電池であり、正極、負極活物質が高分子ポリマーからなるものを含む。

[0016] 近年、パソコンや携帯電話などの携帯端末機器などに用いられる電池として、薄型化、軽量化、小型化が可能なリチウムイオン電池が盛んに市場に出

ており身近な存在となってきた。また特に最近、ハイブリッド自動車や電気自動車に代表される輸送用機器への開発が盛んになってきており、これまでの特徴を生かしつつ大型化、大容量化、低価格化といった性能が求められるようになってきている。

[0017] リチウムイオン電池の電解液は、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルなどの非プロトン性の溶媒と電解質から構成される。また、電解質であるリチウム塩としてはLiPF₆、LiBF₄などの塩が用いられる。しかしながら、これらのリチウム塩は水分との加水分解反応によりフッ酸を発生するので、金属面の腐食や多層フィルムの各層間のラミネート強度の低下を引き起こすことがあった。そのため、水分浸入防止の目的で多層フィルムの一部にアルミニウム箔を用いることで、多層ラミネートフィルムの表面からの水分浸入を遮断している。

[0018] このような多層ラミネートフィルムは、一般的にアルミニウム箔層の第1面（一方の面）に接着剤層を介してシーラント層を積層し、第2面（他方の面）に接着剤層を介して基材層を積層する構成である。接着剤層としては、ドライラミネート用接着性樹脂層からなるドライラミネート構成と、熱可塑性材料からなる熱ラミネート構成の2種類に大きく分類される。ドライラミネート品の接着剤はエステル基やウレタン基など加水分解性の高い結合部を有するため、フッ酸による加水分解反応が起こりやすい。したがって高い信頼性が求められる用途には、熱ラミネート構成が用いられる。

[0019] また近年、電気自動車（EV）やハイブリッド型電気自動車（HEV）のように、2次電池のみ、あるいはガソリンと2次電池の併用による自動車の開発を行うといった自動車業界、あるいは太陽電池や風力発電などで製造した電力を蓄電するための電気二重層キャパシター（EDLC）や二次電池とキャパシターの双方の特性を有するリチウムイオンキャパシター（LIC）などの開発を行うといった蓄電業界、などの大型二次電／キャパシター市場においては、電池の性能は当然のことながら、より安全性や長期安定性（10～30年）が求められる用途については、上述した高い信頼を確保することが

可能な熱ラミネート構成が用いられる。

[0020] このような車載用途あるいは蓄電用途に用いるリチウム電池としては、その電気容量をアップさせるニーズから、多層ラミネートフィルムには、より深い絞り成形性が求められる。さらには、車載用途となると、高温地にて使用されることを想定され、さらにはエンジン周りに電池を設置することを考慮すると、かなりの高温域における耐熱性も求められる。

[0021] このような背景の中で、多層ラミネートフィルムにおける性能課題の一つに絞り成形深さがある。上述したように、リチウム電池外装材としては絞り深さが電気容量的にとって非常に重要である。しかしながら、その反面、深絞り成形品は図13に示すように、成形コーナー部Dで元々の肉厚からかなり薄くなっている状態である。この場合、成形コーナー部Dでは、内層のシーラント層が延伸により歪が加わっていることを意味し、成形部位に沿って白く曇る現象、白化が起こることがある。これは、シーラント層や接着性樹脂に用いられる無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂の結晶化と、深絞り成形による歪の影響で、結晶部と非晶部との界面などにマイクロクラックが発生し、それが光の散乱により白く見える現象であって、ボイドークレーズ現象と言われている。この白化現象もまたアルミニウム箔との絶縁性が心配される要因のひとつになる。

[0022] 特に、熱ラミネート構成における多層ラミネートフィルムの内層側で、一般的に熱ラミネート構成で用いるアルミニウム箔に接するフィルム層としては、無水マレイン酸によりグラフト変性された酸変性ポリオレフィン系樹脂を用いるケースが多い。無水マレイン酸によりグラフト変性された酸変性ポリオレフィン樹脂は、特に金属箔との接着に対しては、無水マレイン酸の官能基を利用した化学的接着に加え、そのアルミニウム箔と無水マレイン酸によりグラフト変性されたポリオレフィン系樹脂との界面で剥離した場合に生じる応力を緩和させるため、非相溶系のエラストマーを配合し、物理的接着の改善を施している。この無水マレイン酸によりグラフト変性されたポリオレフィンに分散する非相溶系エラストマーが μm オーダーで分散した海島構

造を形成し、明瞭な界面が形成されていることから（図14）、特に深絞り成形時における歪によって、この界面にマイクロクラックが発生し、白化現象につながる。

[0023] もう一つの課題としては、上述した耐熱性の向上も挙げられる。ここでいう耐熱性とは、多層ラミネートフィルムにおけるヒートシール強度のことが挙げられる。一般に、リチウム電池の場合は充放電サイクルを繰り返して、あるいは作業環境温度及び湿度において電解液が劣化し、分解ガス成分が発生する。この時、発生したガスによる内圧の上昇を伴うことになり、多層ラミネートフィルムにおけるヒートシール部のヒートシール強度(封緘強度)が求められる。ただし、多層ラミネートフィルムタイプのリチウムイオン電池用外装材は、高温雰囲気下で電解液の劣化に伴うガスの発生で内圧が上昇した場合に、高温雰囲気下に保管されたリチウムイオン電池用外装材のラミネート強度が低下し、その強度低下を利用して内圧上昇に伴うガス抜き機構を有することも特徴として挙げられている。従って、一概に高温雰囲気下のラミネート強度の低下が懸念項目とはいえないが、上述した車載用途に置かれる環境は、一般的な民生用途とは異なり、かなり過酷な環境におかれた状態で電池として作動する必要があることから、民生用途よりも耐熱性があったほうが好ましいと考えられる。

[0024] リチウムイオン電池用外装材としては、絞り成形性を向上させるために外層フィルム基材の物性で規定した先行技術文献や、熱ラミネート構成を用いた先行技術文献など多数開示している。しかしながら、上記の成形白化及び耐熱性の向上という点での改善内容を記載した明細は認められない。

[0025] 以上の内容から、今後普及が期待される車載用途や蓄電用途といった長期信頼性が求められる用途に対し、冷間成形時における白化現象を改善する必要がある。

[0026] パソコン、携帯電話等の携帯端末装置、ビデオカメラ等に用いられる民生用途の二次電池として、高エネルギーながらも超薄型化、小型化が可能なりチウムイオン二次電池（以下、「リチウム電池」という。）が盛んに開発さ

れている。リチウム電池に用いるリチウムイオン電池用外装材としては、多層構成のラミネートフィルムを冷間成型（深絞り成型）により深絞りした成型品が用いられている。多層構成のラミネートフィルムとして、例えば、耐熱性を有する基材層／アルミニウム箔層／シーラント（熱融着性フィルム）層のような構成がある。また、このようなラミネートフィルムを使用した外装材は、電池形状の自由度だけでなく、軽量で放熱性が高く、さらに低コストであることから、近年発展の著しい、環境負荷が小さいハイブリッド車、電気自動車のバッテリーへの適用も試みられている。

[0027] ラミネートフィルムタイプの外装材を用いたリチウム電池は、上述した深絞り成型品中に、電池本体部分として、正極材、負極材およびセパレーターと共に、非プロトン性溶媒（炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル等。）にリチウム塩を溶解した電解液、もしくはこの電解液を含浸させたポリマーゲルからなる電解質層が納められ、ヒートシールにより熱封緘されて形成される。

[0028] 前記電解液はシーラント層に対して浸透性が高い。そのため、浸透した電解液がアルミニウム箔層とシーラント層間のラミネート強度を低下させ、最終的に電解液が漏れ出すことがある。また、電解質である LiPF_6 、 LiBF_4 等のリチウム塩は加水分解反応によりフッ酸を発生させることから、金属面の腐食、ラミネートフィルムの各層間のラミネート強度の低下を引き起こす。そこで、例えば特許文献5～7には、電解液やフッ酸に対して耐性を有し、ディラミネーションが起こり難い外装材が開示されている。

[0029] また、ドライラミネート法で作製した外装材は、使用するウレタン系接着剤が電解液により膨潤し、ディラミネーションを引き起こすことがある。特許文献8には、電解液耐性を付与したウレタン系接着剤を使用したドライラミネート法で、ディラミネーションを抑制した外装材が作製できることが示されている。しかしながら、特に高い信頼性が求められる大型用途には熱ラミネート法により作製した外装材が用いられる。

[0030] 大型用途で用いられるリチウム電池は、特に優れた信頼性、長期安定性が

要求されるため、このリチウム電池に用いられる外装材の要求機能も高い。従来、電解質であるリチウム塩の加水分解によりフッ酸が発生することから、外装材の評価方法として、水を用いる評価はほとんど行われていなかった。しかしながら、大型用途のリチウム電池の場合、使用される環境が民生用途に比べてより過酷である。そのため、過度な吸湿によるフッ酸発生量の増加によりアルミニウム箔が腐蝕し、ディラミネーションを引き起こすことを想定した評価も検討する必要性がでてきた。そのような観点から、外装材の評価方法として、耐水性および耐フッ酸性を評価する場合が増えつつある。外装材を電解液評価する際は、通常、短冊状にした外装材サンプル（例えば、耐熱性基材層／アルミニウム箔層／熱融着性フィルム層）を電解液に85℃で浸漬処理を施して、ディラミネーションの有無を確認する。さらに、その評価のハンドリングおよび耐水性評価を兼ねて、電解液に浸漬処理した後に水洗し、かつ水浸漬処理を行うといった方法も提案されている。さらには予め数千ppmに相当する水を滴下した電解液に85℃で浸漬処理を行い、過剰のフッ酸が発生している状況下で評価する促進試験も行われるようになってきた。

[0031] これらの耐性（電解液耐性、耐水性、耐フッ酸性）を付与する最も効果的な方法としては、アルミニウム箔に化成処理を施す方法が知られている。化成処理としては、例えば、クロメート処理が挙げられる。例えば、特許文献9には、塗布型クロメート処理や、浸漬法によるクロメート処理等、多くのクロメート処理が開示されている。このようなクロメート処理に代表される化成処理は、民生用途や大型用途に関係なく検討されている。また、近年では、クロム化合物の環境面への影響を考慮して、クロム化合物を用いずにアルミニウム箔層の腐食防止処理を行う方法が検討されている。例えば、特許文献10には、クロム化合物を用いることなく、耐電解性、耐フッ酸性、耐水性を付与した外装材が示されている。

[0032] 一方、外装材には優れた成型性が求められる。つまり、リチウム電池内にセル、電解液をいかに収容できるかでエネルギー密度が決まることから、そ

これらの収容量をより多くするため、外装材を電池形状に成型する際により成型深さを深くできることが求められる。

外装材の成型は一般的に金型による絞り成型で行われるが、このとき成型深さが深すぎると、成型によって延伸した部分にクラックやピンホールが発生し、電池としての信頼性が失われる。そのため、いかに信頼性を損なわずに成型深さを深くできるかが重要となる。

特に、電気自動車等の大型用途では、大電流を取り出したいという電池性能面から、よりエネルギー密度を高めたいとの要望がある反面、特に優れた信頼性、長期保存安定性も同時に求められる。

[0033] 熱ラミネート構成の外装材は、大型用途においても十分な電解液耐性を付与できる一方で、冷間成型に対して十分な成型性が得られ難い。そのため、特に成型側面部やコーナー部といった絞り部分は、冷間成型時の歪みによって、外装材のシーラント層に微細なクラックが発生して白化しやすい。最悪の場合、この微細なクラック同士が密集し、シーラント層自体が破断し、さらにはアルミニウム箔や耐熱性基材の破断を伴うおそれもある。このように、冷間成型で外装材に白化現象が起きることは、外装材自体の破断の予兆と考えられる。そのため、冷間成型における外装材の破断は当然のことながら、成型深さを深くしても、白化現象を抑制できることが重要である。

先行技術文献

特許文献

- [0034] 特許文献1：特開2001-202927号公報
特許文献2：特開2006-228653号公報
特許文献3：特開2006-236938号公報
特許文献4：特開平11-086808号公報
特許文献5：特開2001-243928号公報
特許文献6：特開2004-42477号公報
特許文献7：特開2004-142302号公報
特許文献8：特開2002-187233号公報

特許文献9：特開2002-144479号公報

特許文献10：特開2007-280923号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0035] 本発明は、耐電圧が高い接着性樹脂層を有し、優れた防湿性と電気絶縁性を両立できるリチウムイオン電池用外装材の提供を第1の目的とする。
- [0036] 本発明は、ヒートシール時の樹脂流れによるヒートシール部周辺の界面歪みを抑制でき、十分な剥離強度が得られ、かつシール端面からの水分透過量を長期間安定して低減できるリチウムイオン電池用外装材の提供を第2の目的とする。
- [0037] 本発明は、成形白化および耐熱シール性に優れたリチウムイオン電池用外装材の提供を第3の目的とする。
- [0038] 本発明は、電解液耐性等の耐性に優れ、かつ冷間成型において白化現象が生じることを抑制できる優れた成型性を有するリチウムイオン電池用外装材の提供を第4の目的とする。

課題を解決するための手段

- [0039] 本発明は、前記課題を解決するために、以下の構成を採用した。
- (1) 基材層と、前記基材層の一方の面に、順次積層された接着剤層と、腐食防止処理層を設けたアルミニウム箔層と、接着性樹脂層とを備えるリチウムイオン電池用外装材であって、前記接着性樹脂層が、酸変性ポリオレフィン樹脂と、前記酸変性ポリオレフィン樹脂中に分散相サイズ1nm以上1 μ m未満で分散する相溶系のエラストマーとを含む。
- (2) 前記(1)において、前記接着性樹脂層が、前記酸変性ポリオレフィン樹脂中に分散相サイズ1 μ m以上1000 μ m未満で分散する非相溶系のエラストマーを含んでも良い。
- (3) 前記(1)または(2)において、前記接着性樹脂層の100質量%に対して、前記相溶系のエラストマーの含有量が1~50質量%であっても良い。

(4) 前記(1)～(3)において、前記接着性樹脂層と、前記接着性樹脂層の前記基材層との反対側に設けられたシーラント層とからなる熱可塑性樹脂層の熱処理後の複屈折率の絶対値が0.002以下で、かつ結晶化度が60%以下であっても良い。

(5) 前記(1)～(4)において、前記接着性樹脂層の、JIS-C2110で規定されている「固体電気絶縁材料の絶縁耐力の試験方法」で測定された耐電圧が0.04kV/μm以上であっても良い。

(6) 前記(1)～(5)において、前記接着性樹脂層と、前記接着性樹脂層との反対側に設けられたシーラント層との積層部分が、下記条件(1)及び(2)を満たす。

(1) 示差走査熱量測定における融解熱量 ΔH が15～80J/gであり、かつ融解温度 T_m が130～170℃である、

(2) 前記シーラント層と前記接着性樹脂層の積層部分の融解温度 T_m よりも30℃高い温度におけるせん断速度 1×10^{-2} /秒での溶融粘度 η が1000～7000Pa·sである。

(7) 前記(1)～(6)において、前記基材層と、前記接着剤層と、前記アルミニウム層と、前記接着性樹脂層を、順次積層してなるアルミラミネート材の15mm幅の試験片を150%延伸させたときの、前記アルミラミネート材の前記接着性樹脂層側の延伸前後の明度差 ΔL^* が25以下であり、延伸前の明度を L^*1 とし、延伸後の明度を L^*2 とした時に、前記明度差 $\Delta L^* = L^*2 - L^*1$ であってもよい。

(8) 前記(1)～(7)において、前記酸変性ポリオレフィン樹脂は、不飽和カルボン酸と、不飽和カルボン酸の酸無水物と、不飽和カルボン酸のエステルとからなる群から選ばれる1種以上の不飽和カルボン酸誘導体成分でグラフト変性した樹脂であっても良い。

(9) 前記(1)～(8)において、前記相溶系のエラストマーが、スチレン系熱可塑性エラストマーと、水添スチレン系熱可塑性エラストマーと、プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマーとからなる群から選ばれる

1種以上であり、分散相サイズ1～200nmで分散しても良い。

(10) 前記(1)～(9)において、前記接着性樹脂層との反対側に設けられたシーラント層がポリオレフィン系樹脂からなり、前記ポリオレフィン系樹脂、及び前記酸変性ポリオレフィン系樹脂が、ランダムポリプロピレンと、ホモポリプロピレンと、ブロックポリプロピレンとからなる群から選ばれる1種以上を含有してもよい。

(11) 前記(1)～(10)において、前記酸変性ポリオレフィン系樹脂が、無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂であっても良い。

(12) 前記(1)～(11)において、前記接着性樹脂層中に、スチレン系エラストマー及びオレフィン系エラストマーの少なくとも一方が、ナノメートルサイズで分散してもよい。

(13) 前記(1)～(12)において、前記基材層が二軸延伸ポリエステルフィルム及び二軸延伸ポリアミドフィルムの少なくとも一方を有してもよい。

(14) 前記(1)～(13)において、前記基材層の前記アルミニウム箔層が積層される面との反対側の表面に保護層を有してもよい。

(15) 前記(1)～(14)において、前記基材層と前記アルミニウム箔層の間に成型向上層を有してもよい。

(16) 前記(7)～(15)において、前記アルミラミネート材の接着性樹脂層側を内層として、前記内層の側面同士をヒートシールした時のヒートシール強度が、100℃雰囲気下で、30N/15mm以上であってもよい。

(17) 前記(1)～(16)において、前記アルミニウム層の前記接着性樹脂層と接する側に、前記腐食防止処理層が設けられてもよい。

(18) 前記(1)～(17)において、前記相溶系のエラストマーが、結晶性ポリオレフィンセグメントと非晶性ポリオレフィンセグメントとから構成される、ミクロ相分離構造を有するポリオレフィン系エラストマーであり、その含有量が5～50重量%であってもよい。

(19) 前記(1)～(17)において、前記相溶系のエラストマーが、スチレン系エラストマーあるいは水添スチレン系エラストマーであり、その含有量が5～30重量%であってもよい。

(20) 前記(1)～(18)において、前記酸変性ポリオレフィン樹脂が、酸変性ポリプロピレンであり、前記相溶系のエラストマーがプロピレン系エラストマーであってもよい。

(21) 前記(1)～(20)において、前記酸変性ポリオレフィン樹脂が、酸変性ポリプロピレンであり、スチレンとブタジエンからなるブロック共重合体の水添物、スチレンとイソプレンからなるブロック共重合体の水添物であってもよい。

(22) 前記(1)～(21)において、前記酸変性ポリオレフィン樹脂に、分散相サイズ1～50 μm の非相溶系のポリオレフィン系エラストマー成分が配合されてもよい。

(23) 前記(1)～(22)において、前記腐食防止処理層中に、前記酸変性ポリオレフィン樹脂にグラフト変性された不飽和カルボン酸誘導体成分と反応しうる官能基を有するポリマーxが含有されてもよい。

(24) 前記(23)において、前記ポリマーxがカチオン性ポリマーであってもよい。

(25) 前記(24)において、前記カチオン性ポリマーが、ポリエチレンイミンと、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と、アクリル主骨格に1級アミンをグラフトさせた1級アミングラフトアクリル樹脂と、ポリアリルアミンもしくはその誘導体と、アミノフェノールとからなる群から選ばれる1種以上であってもよい。

発明の効果

[0040] 本発明の一態様に係るリチウムイオン電池用外装材は、耐電圧が高い接着性樹脂層を有しており、優れた防湿性と電気絶縁性を両立できる。

[0041] 本発明の一態様に係るリチウムイオン電池用外装材は、ヒートシール時の樹脂流れによるヒートシール部周辺の界面歪みを抑制でき、十分な剥離強度

が得られ、シール端面からの水分透過量を長期間安定して低減できる。

[0042] 本発明一態様によれば、少なくとも最外層となる基材フィルム層、接着剤層、アルミニウム層と接着性樹脂層とを順に積層してなるリチウムイオン電池外装材において、接着性樹脂層に水添スチレン系熱可塑性エラストマーないし、ポリオレフィン系エラストマーを添加することで、深絞り成形時における白化耐性に優れたリチウムイオン電池外装材を提供することができる。

[0043] 本発明の一態様に係るリチウムイオン電池用外装材は、電解液耐性等の耐性に優れ、かつ冷間成型において白化現象が生じることを抑制できる優れた成型性を有する。

図面の簡単な説明

[0044] [図1]本発明の第1実施形態に係る外装材の一例を示した断面図である。

[図2]本発明の第1実施形態に係る外装材の他の例を示した断面図である。

[図3]外装材を深絞り加工した深絞り成形品を示した断面図である。

[図4]深絞り成形した外装材を使用した電池の周縁部における外装材と電極タブの接着部分を示した断面図である。

[図5]深絞り成形した外装材を使用した電池の周縁部における外装材と電極タブの接着部分の他の例を示した断面図である。

[図6]従来の外装材における接着性樹脂層の一例を示した断面図である。

[図7]本発明の第2実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材の一例を示した断面図である。

[図8]本発明の第2実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材の他の例を示した断面図である。

[図9]本発明の第2実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材の他の例を示した断面図である。

[図10]本発明の第2実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材の他の例を示した断面図である。

[図11]リチウムイオン電池の一例を示した斜視図である。

[図12]本発明の第3実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材の断面図で

ある。

[図13]深絞り成型時の厚み変化を示す一例の断面図である。

[図14A]酸変性ポリオレフィンと非相溶系エラストマーで構成する海島構造の一例である。

[図14B]図14AにおけるAA部分の拡大図である。

[図15A]本発明のリチウム電池外装材と金型の位置関係と成形時の白化確認箇所を示す。

[図15B]図15AにおけるBB部分の一部拡大図であり、白化評価箇所を示す。

[図16]本発明の第4実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材の一例を示した断面図である。

発明を実施するための形態

[0045] <第1実施形態>

以下、本発明の外装材の第1実施形態について詳細に説明する。図1は、本発明の第1実施形態に係る外装材の一例である外装材1を示す断面図である。図2は、本発明の第1実施形態に係る外装材の他の例を示した外装材2を示す断面図である。

外装材1は、図1に示すように、基材層11の第1面（一方の面）に、接着剤層12、アルミニウム箔層13、腐食防止処理層14、接着性樹脂層15、およびシーラント層16が順次積層されている。外装材2は、シーラント層16が設けられていない以外は、外装材1と同じである。すなわち、外装材2は、図2に示すように、基材層11の第1面（一方の面）に、接着剤層12、アルミニウム箔層13、腐食防止処理層14および接着性樹脂層15が順次積層されている。

[0046] [接着性樹脂層]

外装材1、2における接着性樹脂層15は、酸変性ポリオレフィン樹脂と、前記酸変性ポリオレフィン樹脂中に分散相サイズ1nm以上1 μ m未満で分散する相溶系のエラストマーとを含む。

[0047] 前記酸変性ポリオレフィン樹脂は、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のいずれかの成分（以下、これらをまとめて「不飽和カルボン酸誘導体成分」ということがある。）により、ポリオレフィン樹脂がグラフト変性された樹脂である。前記酸変性ポリオレフィン樹脂は、グラフト重合した不飽和カルボン酸誘導体成分が有する、各種金属あるいは各種官能基を有する重合体との反応性を利用して、接着性を発現する。

[0048] ポリオレフィン樹脂としては、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- α 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- α オレフィン共重合体などのポリオレフィン樹脂などが挙げられる。

[0049] 不飽和カルボン酸としては、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。

不飽和カルボン酸の無水物としては、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。

不飽和カルボン酸のエステルとしては、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が挙げられる。

[0050] 前記酸変性ポリオレフィン樹脂は、ラジカル開始剤の存在下、前記ポリオレフィン樹脂に対し、前記不飽和カルボン酸誘導体成分をグラフト重合（グラフト変性）することで得られる。

グラフト重合する不飽和カルボン酸誘導体成分の割合は、ポリオレフィン樹脂100質量部に対し、0.2~100質量部が好ましい。

反応温度は、50~250℃が好ましく、60~200℃がより好ましい

。

反応時間は、製造方法に応じて適宜設定でき、例えば二軸押出機による溶融グラフト反応の場合、押出機の滞留時間内、具体的には2分～30分が好ましく、5～10分がより好ましい。

なお、グラフト変性は、常圧、加圧いずれの条件下においても実施できる

。

[0051] グラフト変性に使用するラジカル開始剤としては、有機過酸化物が挙げられる。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。これらの有機過酸化物は、反応温度と反応時間に応じて適宜選択できる。例えば、二軸押出機による溶融グラフト反応の場合、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-*h*-ヘキシン-3、ジクミルペルオキシドがより好ましい。

[0052] 酸変性ポリオレフィン樹脂としては、ポリオレフィン樹脂が無水マレイン酸によってグラフト変性された樹脂が好ましい。具体的には、三井化学製アドマー（商品名）、三菱化学製モディック（商品名）、日本ポリエチレン製アドテックス（商品名）などが挙げられる。

[0053] 前記相溶系のエラストマーは、ミクロ相分離構造を有する。

ミクロ相分離構造とは、（1）相溶系のエラストマーにおける分散相（柔軟性成分または拘束成分のいずれか）を楕円として近似した際の最大径（ d_1 ）が1～200nmであるか、（2）分散相（柔軟性成分または拘束成分のいずれか）ドメインの最大径（ d_1 ）と、この最大径と直交する径の最大値（ d_2 ）との比（ d_1/d_2 ）が20以上の棒状となっており、かつ前記最大値（ d_2 ）が1～200nmであるか、または（3）柔軟性成分と拘束成分のいずれかが分散相であるか判別できない層状のラメラ構造となっており、少なくとも一方の層の厚みが1～200nmである構造である。

[0054] 相溶系のエラストマーにおけるマイクロ相分離構造の確認は、例えば以下のように行われる。

相溶系のエラストマーをプレスシート成形し、0.5mm角の小片とし、ルテニウム酸 (RuO_4) により染色する。これを、ダイヤモンドナイフを備えたウルトラマイクロトム (REICHERT S、REICHERT TCSなど) を用いて、膜厚が約100nmの超薄切片を作成する。次いで、この超薄切片にカーボンを蒸着させて、透過型電子顕微鏡で観察する。観察箇所は、少なくとも5箇所をランダムに選択し、1万倍、5万倍、15万倍の倍率で観察する。その際、前記(1)の楕円としての近似を行う場合は、透過型電子顕微鏡にて1万倍ないし15万倍で観察される視野の中で、Image-Pro Plusのソフトを用い、Axis-majorを選択することにより、分散相(柔軟性成分または拘束成分のいずれか)を同面積で、かつ一次および二次モーメントが等しい楕円に近似し、その長軸を最大径(d_1)とする。

[0055] 前記相溶系のエラストマーは、前記酸変性ポリオレフィン樹脂中に存在させると、分散相サイズ1nm以上1 μm 未満で分散する。前記相溶系のエラストマーの分散相サイズは、電気絶縁性の点から、1nm以上200nm以下が好ましい。

なお、本発明の実施形態における酸変性ポリオレフィン樹脂中のエラストマーの分散相サイズは、分散相が円形と見なせる場合はその直径、楕円として近似できる場合はその最大径、棒状の場合はアスペクト比の長軸の最大径、層状のラメラ構造の場合はその層の厚みである。

この酸変性ポリオレフィン樹脂中の相溶系のエラストマーの分散相サイズは、例えば、前述した相溶系のエラストマーにおけるマイクロ相分離構造の確認方法において、相溶系のエラストマーをプレスシート成形する代わりに、酸変性ポリオレフィン樹脂と相溶系のエラストマーの混合物をプレスシート成形する方法で確認できる。

[0056] 前記相溶系のエラストマーとしては、スチレン系熱可塑性エラストマー、

水添スチレン系熱可塑性エラストマー、プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマーが好ましく、電気絶縁性の点から、プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマー、水添スチレン系熱可塑性エラストマーがより好ましい。前記相溶系のエラストマーは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0057] スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレンに由来する構造単位と、エチレン、プロピレン、ブチレンなどの α オレフィンから選ばれる1種以上に由来する構造単位とを有する、AB型、AB A型などのブロック共重合体が挙げられる。具体的には、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・プロピレン-スチレン共重合体などが挙げられる。

[0058] 水添スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、前記スチレン系熱可塑性エラストマーを水素添加により還元したエラストマーが挙げられる。

水添スチレン系熱可塑性エラストマーにおける、スチレンに由来する水素が添加されていない構造単位の含有量は、1~20質量%が好ましく、5~15質量%がより好ましい。前記含有量が1質量%以上であれば、電解液に対する耐性が向上する。前記含有量が20質量%以下であれば、酸変性ポリオレフィン樹脂との相溶性が向上してミクロ相分離構造を形成しやすい。

[0059] 水添スチレン系熱可塑性エラストマーの市販品としては、AKエラストマー製タフテック（商品名）、クラレ製セプトン/ハイブラー（商品名）、JSR製ダイナロン（商品名）、住友化学製エスポレックス（商品名）、クレイトンポリマー製クレイトンG（商品名）などが挙げられる。

[0060] プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマーとしては、プロピレンに由来する構造単位と、炭素数2~20の α オレフィン（プロピレンを除く）から選ばれる1種以上に由来する構造単位とを有し、前記プロピレンに由来する構造単位の割合が51モル%以上の共重合体エラストマーが好ましい。

プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマーの市販品としては、三井

化学製ノテオ（商品名）、住友化学製タフセレン（商品名）、J S R製ダイナロン（商品名）などが挙げられる。

[0061] 前記相溶系のエラストマーは、分散相サイズ1 nm以上1 μ m未満で分散して、ミクロ相分離構造を形成し得るエラストマーであれば、前記スチレン系熱可塑性エラストマー、水添スチレン系熱可塑性エラストマー、プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマーには限定されない。例えば、特開2003-321582号公報に記載された、前記プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマー以外のエラストマーを使用してもよい。

[0062] 接着性樹脂層15は、前記相溶系のエラストマーが、スチレン系熱可塑性エラストマー、水添スチレン系熱可塑性エラストマーおよびプロピレン- α オレフィン共重合体エラストマーからなる群から選ばれる1種以上からなり、この相溶系のエラストマーが分散相サイズ1~200 nmで分散していることが好ましい。

[0063] 接着性樹脂層15は、前記相溶系のエラストマーに加えて、マクロ相分離構造を有し、前記酸変性ポリオレフィン樹脂中に分散相サイズ1 μ m以上1 mm未満で分散する非相溶系のエラストマーを含んでもよい。これにより、接着性樹脂をラミネートする際に発生する残留応力が開放され、粘弾性的な接着性が向上する。

マクロ相分離構造とは、エラストマーにおける分散相（柔軟性成分または拘束成分のいずれか）が、前記ミクロ相分離構造よりも大きな海島構造を形成している構造を示す。

[0064] 非相溶系のエラストマーとしては、エチレンおよびプロピレンの少なくとも一方と、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび4-メチル-1-ペンテンからなる群から選ばれる α -オレフィンの1種以上とを共重合させたポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが好ましい。

[0065] 非相溶系エラストマーの市販品としては、三井化学製タフマー（商品名）、三菱化学製ゼラス（商品名）、モンテル製キャタロイ（商品名）などが挙げられる。

[0066] 酸変性ポリオレフィン樹脂中の非相溶系のエラストマーの分散相サイズは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。非相溶系のエラストマーの分散相サイズが $1\ \mu\text{m}$ 以上であれば、粘弾性的な接着性が向上する。非相溶系のエラストマーの分散相サイズが $50\ \mu\text{m}$ 以下であれば、接着性樹脂のラミネート適正（加工性）が向上すると共に、形成される接着性樹脂層15の物理的強度も向上する。

非相溶系のエラストマーにおけるマクロ相分離構造、および酸変性ポリオレフィン樹脂中の非相溶系のエラストマーの分散相サイズの確認は、前述の相溶系のエラストマーの場合と同様に行える。

[0067] 接着性樹脂層15（100質量%）中の前記酸変性ポリオレフィン樹脂の含有量は、1～50質量%が好ましく、10～30質量%がより好ましい。前記酸変性ポリオレフィン樹脂の含有量が1質量%以上であれば、絶縁破壊強度が向上する。前記酸変性ポリオレフィン樹脂の含有量が1質量%未満であれば、効果が得られにくくなる。前記酸変性ポリオレフィン樹脂の含有量が50質量%以下であれば、接着性が向上する。

[0068] 接着性樹脂層15（100質量%）中の前記相溶系のエラストマーの含有量は、5～50質量%が好ましく、10～30質量%がより好ましい。前記相溶系のエラストマーの含有量が5質量%以上であれば、絶縁破壊強度が向上する。また、前記相溶系のエラストマーの含有量が50質量%を超えても効果はあまり変わらない。そのため、前記相溶系のエラストマーの割合が50質量%以下であれば、経済的に有利である。

[0069] 接着性樹脂層15（100質量%）中の前記非相溶系のエラストマーの含有量は、1～50質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。前記相溶系のエラストマーの含有量が1質量%以上であれば、接着性が向上する。前記相溶系のエラストマーの含有量が1質量%未満であれば、効果が得られにくくなる。前記相溶系のエラストマーの含有量が50質量%以下であれば、十分な接着性が得られやすい。

[0070] また、接着性樹脂層15には、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、粘着付与剤などの各種添加剤を添加してもよい。

[0071] 接着性樹脂層 15 の耐電圧は、 $0.04 \text{ kV} / \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.05 \text{ kV} / \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1 \text{ kV} / \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。

なお、前記耐電圧は、JIS-C2110で規定された「固体電気絶縁材料の絶縁耐力の試験方法」に従って測定した耐電圧（1分間耐電圧）である。

[0072] 接着性樹脂層 15 の厚みは、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましい。接着性樹脂層 15 の厚みが $5 \mu\text{m}$ 以上であれば、電気絶縁性が向上する。接着性樹脂層 15 の厚みが $30 \mu\text{m}$ 以下であれば、電池を形成した際の外装材のシール端面の防湿性が向上する。

[0073] [基材層]

基材層 11 は、リチウムイオン電池を製造する際のシール工程における耐熱性を付与し、加工や流通の際に起こりうるピンホールの発生を抑制する役割を果たす。

基材層 11 としては、絶縁性を有する樹脂層が好ましい。この樹脂層としては、例えば、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などの延伸又は未延伸フィルムからなる層が挙げられる。なかでも、成形性、耐熱性、耐ピンホール性、絶縁性を向上させる点から、延伸ポリアミドフィルム、延伸ポリエステルフィルムからなる層が好ましい。

基材層 11 は、単層であってもよく、複数層であってもよい。

[0074] 基材層 11 の厚みは、 $6 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ がより好ましい。基材層 11 の厚みが $6 \mu\text{m}$ 以上であれば、耐ピンホール性、絶縁性が向上する。基材層 11 の厚みが $40 \mu\text{m}$ 以下であれば、成形性が向上する。前記厚みは、基材層 11 が多層フィルムである場合、その全体の厚みである。

[0075] [接着剤層]

接着剤層 1 2 は、基材層 1 1 とアルミニウム箔層 1 3 を接着する層である。

接着剤層 1 2 を構成する接着剤としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、カーボネートポリオールなどの主剤に、2 官能以上のイソシアネート化合物を作用させたポリウレタン系接着剤が好ましい。

ポリエステルポリオールとしては、例えば、二塩基酸とジオール化合物の重合により得られるものが挙げられる。

前記二塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸などの脂肪族系、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族系の二塩基酸が挙げられる。これらの二塩基酸は 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

前記ジオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオールなどの脂肪族系ジオール、シクロヘキサジオール、水添キシリレングリーコールなどの脂環式系ジオール、キシリレングリーコールなどの芳香族系ジオールなどが挙げられる。これらのジオール化合物は 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。

[0076] また、ポリエステルポリオールとしては、前記ポリエステルポリオールの両末端の水酸基を、ポリイソシアネート化合物により鎖伸長したポリウレタンポリオールを用いてもよい。

前記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2

、2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネートなどが挙げられる。

また、これらのイソシアネート化合物は、単体として使用してもよく、このイソシアネート化合物からなるアダクト体、ビューレット体、イソシアヌレート体として使用してもよい。

これらのポリイソシアネート化合物は、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。

[0077] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのエーテル系のポリオールが挙げられる。また、このエーテル系のポリオールを、前記イソシアネート化合物により鎖伸長したポリエーテルウレタンポリオールを用いてもよい。

アクリルポリオールとしては、例えば、前述したアクリル系モノマーを用いた重合により得られるアクリル樹脂などが挙げられる。

[0078] カーボネートポリオールとしては、例えば、カーボネート化合物とジオール化合物とを反応させて得られるポリオールなどが挙げられる。

カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネートなどが挙げられる。ジオール化合物としては、前記ポリエステルポリオールを形成するジオール化合物として挙げたものと同じものが挙げられる。また、カーボネートポリオールとしては、前記イソシアネート化合物により鎖伸長したポリカーボネートウレタンポリオールを用いてもよい。

以上の各種ポリオールは、求められる機能や性能に応じて、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。

[0079] これらの主剤にポリイソシアネート化合物を硬化剤として用いることで、ポリウレタン系接着剤として用いることが可能である。硬化剤として用いる

ポリイソシアネートとしては、鎖伸長剤として挙げたポリイソシアネート化合物と同じものが挙げられる。

[0080] また、接着剤層 1 2 には、基材層 1 1 とアルミニウム箔層 1 3 の接着を促進するため、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、リン化合物、シランカップリング剤などが含有されていてもよい。

カルボジイミド化合物としては、例えば、N, N' - ジーオートルイルカルボジイミド、N, N' - ジフェニルカルボジイミド、N, N' - ジー 2, 6 - ジメチルフェニルカルボジイミド、N, N' - ビス (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) カルボジイミド、N, N' - ジオクチルデシルカルボジイミド、N - トリイル - N' - シクロヘキシルカルボジイミド、N, N' - ジー 2, 2 - ジー t - ブチルフェニルカルボジイミド、N - トリイル - N' - フェニルカルボジイミド、N, N' - ジー p - ニトロフェニルカルボジイミド、N, N' - ジー p - アミノフェニルカルボジイミド、N, N' - ジー p - ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N, N' - ジーシクロヘキシルカルボジイミド、N, N' - ジー p - トリイルカルボジイミドなどが挙げられる。

[0081] オキサゾリン化合物としては、例えば、2 - オキサゾリン、2 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - フェニル - 2 - オキサゾリン、2, 5 - ジメチル - 2 - オキサゾリン、2, 4 - ジフェニル - 2 - オキサゾリンなどのモノオキサゾリン化合物、2, 2' - (1, 3 - フェニレン) - ビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 2 - エチレン) - ビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 4 - ブチレン) - ビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 4 - フェニレン) - ビス (2 - オキサゾリン) などのジオキサゾリン化合物などが挙げられる。

[0082] エポキシ化合物としては、例えば、1, 6 - ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコールなどの脂肪族のジオールのジグリシジルエーテル；ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセロール、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、グリセロール、トリメチロールプロパン

などの脂肪族ポリオールのパリグリシジルエーテル；シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式ポリオールのパリグリシジルエーテル；テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族、芳香族の多価カルボン酸のジグリシジルエステルまたはポリグリシジルエステル；レゾルシノール、ビスー（*p*-ヒドロキシフェニル）メタン、2, 2-ビスー（*p*-ヒドロキシフェニル）プロパン、トリスー（*p*-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス（*p*-ヒドロキシフェニル）エタンなどの多価フェノールのジグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエーテル；N, N'-ジグリシジルアニリン、N, N, N'-ジグリシジルトルイジン、N, N, N', N'-テトラグリシジルービスー（*p*-アミノフェニル）メタンのようなアミンのN-グリシジル誘導体；アミノフェールのトリグリシジル誘導体；トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、オルソクレゾール型エポキシ、フェノールノボラック型エポキシなどが挙げられる。

[0083] リン系化合物としては、例えば、トリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、テトラキス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）4, 4'-ビフェニレンホスフォナイト、ビス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス（2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、2, 2-メチレンビス（4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシル）ホスファイト、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ジ-トリデシルホスファイト-5-*t*-ブチルフェニル）ブタン、トリス（ミックストモノおよびジ-ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンビス（フェニル-ジアルキルホスファイト）などが挙げられる。

[0084] シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビ

ニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

また、接着剤層12には、前記したものの他、接着剤に求められる性能に応じて、各種添加剤や安定剤が配合されていてもよい。

[0085] [アルミニウム箔層]

アルミニウム箔層13としては、一般の軟質アルミニウム箔を用いることができ、さらに耐ピンホール性、および成形時の延展性を付与できる点から、鉄を含むアルミニウム箔を用いることが好ましい。

アルミニウム箔(100質量%)中の鉄の含有量は、0.1~9.0質量%が好ましく、0.5~2.0質量%がより好ましい。鉄の含有量が0.1質量%以上であれば、耐ピンホール性、延展性が向上する。鉄の含有量が9.0質量%以下であれば、柔軟性が向上する。

アルミニウム箔層13の厚みは、バリア性、耐ピンホール性、加工性の点から、9~200 μ mが好ましく、15~100 μ mがより好ましい。

[0086] アルミニウム箔層13は、耐電解液性の点から、脱脂処理を施したアルミニウム箔を用いることが好ましい。脱脂処理としては、大きく区分するとウェットタイプとドライタイプに分けられる。

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

酸脱脂に使用する酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸などの無機酸が挙げられる。これらの酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの無機酸には、アルミニウム箔のエッチ

ング効果が向上する点から、必要に応じてF eイオンやC eイオンなどの供給源となる各種金属塩を配合してもよい。

アルカリ脱脂に使用するアルカリとしては、例えば、エッチング効果が高いものとして水酸化ナトリウムなどが挙げられる。また、弱アルカリ系や界面活性剤を配合したものが挙げられる。

ウェットタイプの脱脂処理は、浸漬法やスプレー法で行われる。

[0087] ドライタイプの脱脂処理としては、例えば、アルミニウムを焼鈍処理する工程で行う方法などが挙げられる。また、この脱脂処理のほかにも、フレーム処理やコロナ処理などが挙げられる。さらには、特定波長の紫外線を照射して発生する活性酸素により、汚染物質を酸化分解して除去する脱脂処理も挙げられる。

外装材1、2では、アルミニウム箔層13の脱脂処理は、アルミニウム箔層13の片面のみに行ってもよく、両面に行ってもよい。

[0088] [腐食防止処理層]

腐食防止処理層14は、基本的にはアルミニウム箔層13の電解液あるいはフッ酸による腐食を防止するために設けられる層である。腐食防止処理層14としては、例えば、脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいはこれらの処理の組み合わせにより形成される。

脱脂処理としては、酸脱脂あるいはアルカリ脱脂が挙げられる。酸脱脂としては、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸などの無機酸の単独、またはこれらの混合液を使用する方法などが挙げられる。また、酸脱脂として、一ナトリウムニフッ化アンモニウムなどのフッ素含有化合物を前記無機酸で溶解させた酸脱脂剤を用いることで、アルミニウムの脱脂効果が得られるだけでなく、不動態であるアルミニウムのフッ化物を形成させることができ、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使用する方法が挙げられる。

熱水変成処理としては、例えば、トリエタノールアミンを添加した沸騰水中にアルミニウム箔を浸漬処理するペーマイト処理が挙げられる。

陽極酸化処理としては、例えば、アルマイト処理が挙げられる。

化成処理としては、例えば、クロメート処理、ジルコニウム処理、チタニウム処理、バナジウム処理、モリブデン処理、リン酸カルシウム処理、水酸化ストロンチウム処理、セリウム処理、ルテニウム処理、あるいはこれらの混合相からなる各種化成処理などが挙げられる。

これらの熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理を施す際は、事前に前記脱脂処理を施すことが好ましい。

腐食防止処理層 1 4 は、単層であっても多層であってもよい。

[0089] また、前記処理のうち、特に熱水変性処理、陽極酸化処理は、処理剤によってアルミニウム箔表面を溶解させ、耐腐食性に優れるアルミニウム化合物（ベーマイト、アルマイト）を形成させる。そのため、アルミニウム箔層 1 3 から腐食防止処理層 1 4 まで共連続構造を形成した形態になるので、化成処理の定義に包含されるが、後述するように化成処理の定義に含まれない、純粋なコーティング手法のみで腐食防止処理層 1 4 を形成することも可能である。この方法としては、例えば、アルミニウムの腐蝕防止効果（インヒビター効果）を有し、かつ、環境側面的にも好適な材料として、平均粒径 1 0 0 n m 以下の酸化セリウムのような希土類元素系酸化物のゾルを用いる方法が挙げられる。この方法を用いることで、一般的なコーティング方法でも、アルミニウム箔などの金属箔に腐蝕防止効果を付与することが可能となる。

[0090] 前記希土類元素系酸化物のゾルとしては、例えば、水系、アルコール系、炭化水素系、ケトン系、エステル系、エーテル系などの各種溶媒を用いたゾルが挙げられる。なかでも、水系のゾルが好ましい。

前記希土類元素系酸化物のゾルには、通常その分散を安定化させるために、硝酸、塩酸、リン酸などの無機酸またはその塩、酢酸、りんご酸、アスコルビン酸、乳酸などの有機酸が分散安定化剤として用いられる。これらの分散安定化剤のうち、特にリン酸は、外装材 1、2 において、（1）ゾルの分散安定化、（2）リン酸のアルミキレート能力を利用したアルミニウム箔層 1 3 との密着性の向上、（3）フッ酸の影響で溶出したアルミニウムイオン

を捕獲（不動態形成）することによる電解液耐性の付与、（４）低温でもリン酸の脱水縮合を起こしやすいことによる腐食防止処理層１４（酸化物層）の凝集力の向上、などが期待される。

前記リン酸またはその塩としては、オルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、またはこれらのアルカリ金属塩やアンモニウム塩が挙げられる。なかでも、外装材１における機能発現には、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、ヘキサメタリン酸、ウルトラメタリン酸などの縮合リン酸、またはこれらのアルカリ金属塩やアンモニウム塩が好ましい。また、前記希土類酸化物のゾルを用いて、各種コーティング法により希土類酸化物からなる腐食防止処理層１４を形成させる時の乾燥造膜性（乾燥能力、熱量）を考慮すると、低温での脱水縮合性に優れる点から、ナトリウム塩がより好ましい。リン酸塩としては、水溶性の塩が好ましい。

[0091] 酸化セリウムに対するリン酸（あるいはその塩）の配合比は、酸化セリウム１００質量部に対して、１～１００質量部が好ましい。前記配合比が酸化セリウム１００質量部に対して１質量部以上であれば、酸化セリウムゾルがより安定になり、外装材１の機能がより良好になる。前記配合比は、酸化セリウム１００質量部に対して５質量部以上がより好ましい。また、前記配合比が酸化セリウム１００質量部に対して１００質量部以下であれば、酸化セリウムゾルの機能低下を抑制しやすい。前記配合比は、酸化セリウム１００質量部に対して、５０質量部以下がより好ましく、２０質量部以下がさらに好ましい。

[0092] 前記希土類酸化物ゾルにより形成される腐食防止処理層１４は、無機粒子の集合体であるため、乾燥キュアの工程を経ても層自身の凝集力が低くなるおそれがある。そこで、この場合の腐食防止処理層１４は、凝集力を補うために、下記アニオン性ポリマー、またはカチオン性ポリマーにより複合化されていることが好ましい。

アニオン性ポリマーとしては、カルボキシ基を有するポリマーが挙げられ、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸（あるいはその塩）、あるいはポリ（メ

タ) アクリル酸を主成分として共重合した共重合体が挙げられる。

この共重合体の共重合成分としては、アルキル(メタ)アクリレート系モノマー(アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基など。)；(メタ)アクリルアミド、*N*-アルキル(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド(アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基など。)、*N*-アルコキシ(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジアルコキシ(メタ)アクリルアミド、(アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基など。)、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-フェニル(メタ)アクリルアミドなどのアミド基含有モノマー；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有モノマー；グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジル基含有モノマー；(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどのシラン含有モノマー；(メタ)アクリロキシプロピルイソシアネートなどのイソシアネート基含有モノマーなどが挙げられる。

[0093] これらアニオン性ポリマーは、希土類元素酸化物ゾルを用いて得られた腐食防止処理層14(酸化物層)の安定性を向上させる役割を果たす。これは、硬くて脆い酸化物層をアクリル系樹脂成分で保護する効果、および、希土類酸化物ゾルに含まれるリン酸塩由来のイオンコンタミ(特にナトリウムイオン)を捕捉する(カチオンキャッチャー)効果によって達成される。つまり、希土類元素酸化物ゾルを用いて得られた腐食防止処理層14中に、特にナトリウムなどのアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが含まれると、このイオンを含む場所を起点にして腐食防止処理層14が劣化しやすくなる。そのため、アニオン性ポリマーによって希土類酸化物ゾルに含まれる

ナトリウムイオンなどを固定化することで、腐食防止処理層14の耐性が向上する。

[0094] アニオン性ポリマーと希土類元素酸化物ゾルを組み合わせた腐食防止処理層14は、アルミニウム箔にクロメート処理を施して形成した腐食防止処理層14と同等の腐食防止性能を有する。アニオン性ポリマーは、本質的に水溶性であるポリアニオン性ポリマーが架橋された構造であることが好ましい。この構造の形成に用いる架橋剤としては、例えば、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシ基、オキサゾリン基を有する化合物が挙げられる。

イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートあるいはその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4' ジフェニルメタンジイソシアネートあるいはその水素添加物、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート類；あるいはこれらのイソシアネート類を、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールと反応させたアダクト体、水と反応させることで得られたビューレット体、あるいは三量体であるイソシアヌレート体などのポリイソシアネート類；あるいはこれらのポリイソシアネート類をアルコール類、ラクタム類、オキシム類などでブロック化したブロックポリイソシアネートなどが挙げられる。

[0095] グリシジル基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類と、エピクロルヒドリンを作用させたエポキシ化合物；グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコール類と、エピクロルヒドリンを作用させたエポキシ化合物；フタル酸、テレフタル酸、シュウ酸、アジピン酸などのジカルボン酸と、エピクロルヒドリンとを作用させたエポキシ化合物などが挙げられる。

カルボキシ基を有する化合物としては、例えば、各種脂肪族あるいは芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。また、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ（土類）金属塩を用いてもよい。

オキサゾリン基を有する化合物としては、例えば、オキサゾリンユニットを2つ以上有する低分子化合物、あるいはイソプロペニルオキサゾリンのような重合性モノマーを用いる場合には、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルなどのアクリル系モノマーを共重合させたものが挙げられる。

[0096] また、アニオン性ポリマーには、シランカップリング剤のように、アミンと官能基を選択的に反応させ、架橋点をシロキサン結合にさせてもよい。この場合、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが使用できる。なかでも、特にカチオン性ポリマーあるいはその共重合物との反応性を考慮すると、エポキシシラン、アミノシラン、イソシアネートシランが好ましい。

[0097] カチオン性ポリマーに対するこれらの架橋剤の比率は、カチオン性ポリマー100質量部に対して、1～50質量部が好ましく、10～20質量部がより好ましい。架橋剤の比率がカチオン性ポリマー100質量部に対して1質量部以上であれば、架橋構造が十分に形成されやすい。架橋剤の比率がカチオン性ポリマー100質量部に対して50質量部以下であれば、塗液のポットライフが向上する。

カチオン性ポリマーを架橋する方法は、前記架橋剤に限らず、チタニウム、ジルコニウム化合物を用いてイオン架橋を形成する方法などであってもよい。

[0098] カチオン性ポリマーとしては、アミンを有するポリマーが挙げられ、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、ポリアリルアミンあるいはこれらの誘導体、アミノフェノールなどのカチオン性のポリマーが挙げられる。

カチオン性ポリマーは、カルボキシ基やグリシジル基などのアミン／イミンと反応が可能な官能基を有する架橋剤と併用することが好ましい。カチオン性ポリマーと併用する架橋剤としては、ポリエチレンイミンとイオン高分子錯体を形成するカルボン酸を有するポリマーも使用でき、例えば、ポリアクリル酸あるいはそのイオン塩などのポリカルボン酸（塩）、あるいはこれにモノマーを導入した共重合体、カルボキシメチルセルロースあるいはそのイオン塩などのカルボキシ基を有する多糖類などが挙げられる。ポリアリルアミンとしては、例えば、アリルアミン、アリルアミンアミド硫酸塩、ジアリルアミン、ジメチルアリルアミンなどの単独重合体あるいは共重合体などが挙げられる。これらのアミンは、フリーのアミンであってもよく、酢酸あるいは塩酸による安定化物であってもよい。また、共重合体成分として、マレイン酸、二酸化硫黄などを使用してもよい。さらに、1級アミンを部分メトキシ化させることで熱架橋性を付与したタイプも使用でき、また、アミノフェノールも使用できる。特に、アリルアミンあるいはその誘導体が好ましい。

本発明の実施形態では、カチオン性ポリマーも腐食防止処理層14を構成する一構成要素として記載している。その理由は、リチウムイオン電池用外装材で要求される電解液耐性、フッ酸耐性を付与するべく様々な化合物を用い鋭意検討を行った結果、カチオン性ポリマー自体にも、電解液耐性、耐フッ酸性を付与することが可能な化合物であることが判明したためである。この要因は、フッ素イオンをカチオン性基で補足する（アニオンキャッチャー）ことで、アルミニウム箔が損傷することを抑制しているためであると推測される。

[0099] カチオン性ポリマーは、接着性の向上という点でより好ましい材料である。また、カチオン性ポリマーも、前記アニオン性ポリマーと同様に、水溶性であることから、架橋構造を形成させて耐水性を付与することがより好ましい。カチオン性ポリマーに架橋構造を形成する際の架橋剤は、アニオン性ポリマーの項で説明した架橋剤を使用できる。腐食防止処理層 14 として希土類酸化物ゾルを用いた場合、その保護層として前記アニオン性ポリマーを用いる代わりに、カチオン性ポリマーを用いてもよい。

[0100] クロメート処理に代表される化成処理による腐食防止処理層は、アルミニウム箔との傾斜構造を形成させるため、特にフッ酸、塩酸、硝酸、硫酸あるいはこれらの塩を配合した化成処理剤を用いてアルミニウム箔に処理を施し、次いでクロムやノンクロム系の化合物を作用させて化成処理層をアルミニウム箔に形成させるものである。しかしながら、前記化成処理は、化成処理剤に酸を用いていることから、作業環境の悪化やコーティング装置の腐食を伴う。一方、前述したコーティングタイプの腐食防止処理層 14 は、クロメート処理に代表される化成処理とは異なり、アルミニウム箔層 13 に対して傾斜構造を形成させる必要がない。そのため、コーティング剤の性状は、酸性、アルカリ性、中性などの制約を受けることがなく、良好な作業環境を実現できる。加えて、クロム化合物を用いるクロメート処理は、環境衛生上、代替案が求められている点からも、コーティングタイプの腐食防止処理層 14 が好ましい。

[0101] また、腐食防止処理層 14 は、前述した層には限定されない。例えば、公知技術である塗布型クロメートのように、樹脂バインダー（アミノフェノールなど）にリン酸とクロム化合物を配合した処理剤を用いて形成してもよい。この処理剤を用いれば、腐食防止機能と密着性の両方を兼ね備えた層とすることができる。また、塗液の安定性を考慮する必要があるものの、希土類酸化物ゾルとポリカチオン性ポリマーあるいはポリアニオン性ポリマーとを事前に一液化したコーティング剤を使用して腐食防止機能と密着性の両方を兼ね備えた層とすることができる。

[0102] 腐食防止処理層 14 の単位面積当たりの質量は、多層構造、単層構造いずれであっても、 $0.005 \sim 0.200 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.010 \sim 0.100 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。前記単位面積当たりの質量が 0.005 g/m^2 以上であれば、アルミニウム箔層 13 に腐食防止機能を付与しやすい。また、前記単位面積当たりの質量が 0.200 g/m^2 を超えても、腐食防止機能はあまり変わらない。一方、希土類酸化物ゾルを用いた場合には、塗膜が厚いと乾燥時の熱によるキュアが不十分となり、凝集力の低下を伴うおそれがある。なお、腐食防止処理層 14 の厚みについては、その比重から換算できる。

[0103] [シーラント層 16]

シーラント層 16 は、接着性樹脂層 15 を介して、アルミニウム箔層 13 および腐食防止処理層 14 と貼り合わせられ、外装材 1 においてヒートシールによる封止性を付与する層である。

シーラント層 16 を構成する成分としては、例えば、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- α オレフィン共重合体、ホモ、ブロック、あるいはランダムポリプロピレン、プロピレン- α オレフィン共重合体などのポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体またはそのエステル化物もしくはイオン架橋物などが挙げられる。

シーラント層 16 は、前記成分の 1 種、または 2 種以上を混合した材料からなる単層であってもよく、シーラントに求められる他の要求性能に応じて多層構造としてもよい。多層構造のシーラント層 16 としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分あるいは完全ケン化物、ポリ酢酸ビニル共重合体の部分あるいは完全ケン化物などのガスバリア性を有する樹脂を介在させたシーラント層などが挙げられる。

[0104] (製造方法)

以下、本発明の実施形態に係る外装材の製造方法の一例として外装材 1、2 の製造方法について説明する。ただし、外装材 1、2 の製造方法は以下の

方法には限定されない。

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

(I-1) アルミニウム箔層 13 上に、腐食防止処理層 14 を形成する工程。

(II-1) アルミニウム箔層 13 における腐食防止処理層 14 を形成した側と反対側に、接着剤層 12 を介して基材層 11 を貼り合わせる工程。

(III-1) アルミニウム箔層 13 の腐食防止処理層 14 側に、接着性樹脂層 15 を介してシーラント層 16 を貼り合わせる工程。

[0105] 工程 (I-1) :

アルミニウム箔層 13 の第 1 面 (一方の面) に、脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいは腐食防止性能を有するコーティング剤を塗工することにより、腐食防止処理層 14 を形成する。

脱脂処理の方法としては、スプレー法、浸漬法などが挙げられる。

熱水変成処理、陽極酸化処理の方法としては、浸漬法などが挙げられる。

化成処理の方法としては、化成処理のタイプに応じて、浸漬法、スプレー法、コート法などを選択できる。

[0106] 腐食防止性能を有するコーティング剤のコート法としては、グラビアコート、リバーコート、ロールコート、バーコートなど、各種方法を採用できる。

コーティング剤の塗布量は、前述した腐食防止処理層 14 の単位面積当たりの質量を満たす範囲内が好ましい。また、乾燥キュアが必要な場合は、用いる腐食防止処理層 14 の乾燥条件に応じて、母材温度として 60~300℃の範囲で実施できる。

[0107] 工程 (II-1) :

アルミニウム箔層 13 における腐食防止処理層 14 を形成した側と反対側 (第 2 面) に、接着剤層 12 を形成する接着剤を用いて、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウエットラミネーションなどの手法

で基材層 1 1 を貼り合わせる。接着剤のドライ塗布量は、 $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $3 \sim 7 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

工程 (II) では、接着性の促進のため、室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲でエージング (養生) 処理を行ってもよい。

[0108] 工程 (III-1) :

基材層 1 1、接着剤層 1 2、アルミニウム箔層 1 3 および腐食防止処理層 1 4 がこの順に積層された積層体の腐食防止処理層 1 4 側に、押出ラミネート機を用いたサンドラミネーションにより、シーラント層 1 6 を、接着性樹脂を介して貼り合わせる。この場合、基材層 1 1、接着剤層 1 2、アルミニウム箔層 1 3、腐食防止処理層 1 4、接着性樹脂層 1 5 およびシーラント層 1 6 からなる積層体には、熱処理を施すことが好ましい。この熱処理により、アルミニウム箔層 1 3 / 腐食防止処理層 1 4 / 接着性樹脂層 1 5 / シーラント層 1 6 間での密着性が向上し、電解液耐性および耐フッ酸性が向上する。

熱処理温度は、 $60^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ が好ましい。

熱処理方法としては、生産性およびハンドリングの点から、高温 (例えば 100°C 以上) に設定した乾燥炉やベーキング炉を通過させる方法、熱ラミネーション法 (熱圧着)、ヤンキードラム (熱ドラム) に抱かせる方法により、短時間 (30 秒未満) で処理することが好ましい。

本発明の実施形態に係る外装材の製造方法では、接着性樹脂層の接着性を完全に溶融させて腐食防止処理層との密着性を向上させることが好ましい。

[0109] 以上説明した工程 (I-1) \sim (III-1) により、外装材 1 が得られる。

なお、外装材 1 の製造方法は、前記工程 (I-1) \sim (III-1) を順次実施する方法には限定されない。例えば、工程 (II-1) を行ってから工程 (I-1) を行ってもよい。また、アルミニウム箔層の両面に腐食防止処理層を設けてもよい。また、工程 (III-1) を行った後に工程 (II-1) を行ってもよい。

[0110] また、外装材 2 の製造方法としては、例えば、下記工程 (I-2) \sim (III

− 2) を有する方法が挙げられる。

(I−2) アルミニウム箔層 13 上に、腐食防止処理層 14 を形成する工程。

(II−2) アルミニウム箔層 13 における腐食防止処理層 14 を形成した側と反対側に、接着剤層 12 を介して基材層 11 を貼り合わせる工程。

(III−2) アルミニウム箔層 13 の腐食防止処理層 14 側に、接着性樹脂層 15 を形成する工程。

[0111] 工程 (I−2) :

工程 (I−2) は、外装材 1 の製造方法における工程 (I−1) と同様に実施できる。

[0112] 工程 (II−2) :

工程 (II−2) は、外装材 1 の製造方法における工程 (II−1) と同様に実施できる。

[0113] 工程 (III−2) :

基材層 11、接着剤層 12、アルミニウム箔層 13 および腐食防止処理層 14 がこの順に積層された積層体の腐食防止処理層 14 側に、押出ラミネート機を用いたサンドラミネーションにより、接着性樹脂層 15 を形成する。この場合、基材層 11、接着剤層 12、アルミニウム箔層 13、腐食防止処理層 14 および接着性樹脂層 15 からなる積層体には、熱処理を施すことが好ましい。この熱処理により、アルミニウム箔層 13 / 腐食防止処理層 14 / 接着性樹脂層 15 間での密着性が向上し、電解液耐性および耐フッ酸性が向上する。熱処理の方法および条件は、外装材 1 の製造方法における工程 (II−1) で説明したものと同一方法および条件が使用できる。

[0114] 以上説明した工程 (I−2) ~ (III−2) により、外装材 2 が得られる。

なお、外装材 2 の製造方法は、前記工程 (I−2) ~ (III−2) を順次実施する方法には限定されない。例えば、工程 (II−2) を行ってから工程 (I−2) を行ってもよい。また、アルミニウム箔層の両面に腐食防止処理層を設けてもよい。また、工程 (III−2) を行った後に工程 (II−2) を行っ

てもよい。

[0115] 以上説明した本発明の実施形態に係る外装材は、接着性樹脂層の耐電圧が高く、優れた電気絶縁性を有している。また、接着性樹脂層を薄くすることで、優れた防湿性と電気絶縁性を両立させることができる。

一般的に、熱ラミネート構成では、アルミニウム箔層に接する接着性樹脂層として、無水マレイン酸によりグラフト変性された酸変性ポリオレフィン樹脂が多く用いられる。しかしながら、この酸変性ポリオレフィン樹脂は、一般的なポリオレフィン系フィルムに比べて電気絶縁性が低い傾向がある。ミクロ相分離構造を形成する相溶系のエラストマーを酸変性ポリオレフィン樹脂に添加することで、樹脂自体の電気絶縁性が向上すると考えられる。

また、接着性樹脂層には、アルミニウム箔層側の界面に剥離を生じさせる応力を緩和する目的で、酸変性ポリオレフィン樹脂中でマクロ相分離構造を形成する非相溶系のエラストマーを添加することがある。この場合、接着性樹脂層 115 では、図 6 に示すように、酸変性ポリオレフィン樹脂 115 a 中に非相溶系のエラストマー 115 b を添加して形成される海島構造の界面において空気層 115 c が発生する。接着性樹脂層 115 の絶縁破壊は、この空気層 115 c の部分から起こると想定される。これに対し、ミクロ相分離構造を形成する相溶系のエラストマーを添加していれば、この相溶系のエラストマーが前記海島構造の界面における空気層 115 c を極小化して密着強度を向上させると考えられる。

[0116] なお、本発明の実施形態に係る外装材は、前述した外装材 1、2 には限定されない。例えば、腐食防止処理層は、少なくともアルミニウム箔層の接着性樹脂層側に設けられればよく、アルミニウム箔層の両面に設けられていてもよい。

[実施例]

[0117] 以下、実施例によって本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。例 1～15 は実験例、例 18～21、23、24 は実施例、例 16、17、22 は比較例である。

<接着性樹脂層の単膜での電気絶縁性の評価>

接着性樹脂層の単膜での耐電圧を測定し、電気絶縁性を評価した。使用材料を以下に示す。

[使用材料]

酸変性ポリオレフィン樹脂 E 1 : 無水マレイン酸でグラフト変性したポリプロピレン系接着樹脂 (三井化学製アドマー)。

相溶系エラストマー E 2 : 水添スチレン系熱可塑性エラストマー (AKエラストマー製タフテック)。

相溶系エラストマー E 3 : プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマー (三井化学製ノテオ)。

[0118] [接着性樹脂層の単膜の製造方法]

酸変性ポリオレフィン樹脂 E 1 に、二軸押出機を使用して相溶系エラストマー E 2、E 3 を各割合で添加、混合した後、水冷、ペレタイズの工程を経て接着性樹脂を得た。その後、この接着性樹脂を使用して、ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム (易接着処理なし) 上に、押出しラミネートによって接着性樹脂層 (厚み 20 μ m) を設け、もう一枚ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを用いてサンドラミネートすることで、樹脂フィルム基材/接着性樹脂層/樹脂フィルム基材の積層体を形成した。その後、この積層体から、両側の樹脂フィルム基材を剥がして接着性樹脂層の単膜を得た。

[0119] [耐電圧の測定]

JIS-C 2110 で規定された「固体電気絶縁材料の絶縁耐力の試験方法」に従い、耐電圧試験を実施した。試験装置としては、耐電圧/絶縁抵抗試験機 TOS 9201 (KIKUSUI 製) を使用した。各例で得た接着性樹脂層の単膜から、縦 100 mm \times 横 100 mm の試験片を切り出し、直径 75 mm の金属板の上にこの試験片を置き、直径 25 mm、高さ 25 mm、コーナー R 3 mm の電極をこの試験片の上に載せて、一時的な過電圧にならないように注意しながら、できるだけ速やかに規定電圧まで上昇させた後、この規定電圧で 60 秒保持し、試験片の破壊を確認した。破壊が生じない最

大の電圧から、厚み $1 \mu\text{m}$ あたりの耐電圧 ($\text{kV} / \mu\text{m}$) を求めた。この耐電圧は、各例について測定を 5 回行い、平均値として算出した。印加電圧は、 $50\text{Hz} / 60\text{Hz}$ の正弦波で最大印加電圧を 5.2kV とした。評価は、以下の基準で行い、「 Δ 」以上を合格とした。

○：耐電圧が $0.05 \text{kV} / \mu\text{m}$ 超

Δ ：耐電圧が $0.04 \text{kV} / \mu\text{m}$ 以上 0.05kV 以下

×：耐電圧が 0.04kV 未満

[0120] [例 1]

相溶系エラストマー E 2、E 3 を添加せずに、酸変性ポリオレフィン樹脂 E 1 のみを使用して接着性樹脂層の単膜を製造し、耐電圧を測定して電気絶縁性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0121] [例 2 ~ 15]

酸変性ポリオレフィン樹脂 E 1 に、二軸押出機を使用して相溶系エラストマー E 2、E 3 を表 1 に示す割合で添加、混合した接着性樹脂を使用して接着性樹脂層の単膜を製造し、耐電圧を測定して電気絶縁性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0122]

[表1]

	相溶系 エラストマーの 添加量 [質量%]		耐電圧		評価
	E2	E3	[kV/ μ m]	[kV/20 μ m]	
例1	-	-	0.03	0.60	×
例2	5	-	0.05	1.00	△
例3	10	-	0.08	1.60	○
例4	20	-	0.11	2.20	○
例5	30	-	0.12	2.40	○
例6	40	-	0.12	2.40	○
例7	50	-	0.12	2.40	○
例8	60	-	0.12	2.40	○
例9	-	5	0.04	0.80	△
例10	-	10	0.07	1.40	○
例11	-	20	0.10	2.00	○
例12	-	30	0.11	2.20	○
例13	-	40	0.12	2.40	○
例14	-	50	0.12	2.40	○
例15	-	60	0.12	2.40	○

[0123] 表1に示すように、酸変性ポリオレフィン樹脂E1に、分散相サイズ1nm以上1 μ m未満で分散する相溶系エラストマーE2、E3を添加した例2～15の接着性樹脂層は、相溶系エラストマーE2、E3をいずれも配合していない例1の接着性樹脂層に比べ、耐電圧が高く、優れた電気絶縁性を有していた。また、相溶系エラストマーE2、E3の添加量が20質量%を超えると、耐電圧がほぼ飽和していた。

単位厚みあたりの耐電圧は、外装材の深絞り成形後に薄くなった部分についてもあまり変化しないと考えられ、接着性樹脂層の単膜についての単位厚みあたりの耐電圧から、深絞り成形後に膜厚が薄くなった部分の耐電圧を見積もれると考えられる。

[0124] <外装材における接着性樹脂層の電気絶縁性の評価>

外装材を深絞り成形し、形成した凹部の隅部a(図3)の外装材の膜厚が局所的に薄くなった場合、その部分の接着性樹脂層の電気絶縁性を評価する

のは困難なため、代用評価として、外装材を引張り試験機によって延伸し、深絞り成型に見立てて延伸前の50%の厚みまで変形させた後に、接着性樹脂層の耐電圧を測定して電気絶縁性を評価した。

[0125] [使用材料]

使用した材料を以下に示す。

(基材層11)

基材A：2軸延伸ポリアミドフィルム（ユニチカ製ON、厚み25 μ m）

[0126] (接着剤層12)

接着剤B：ポリエステルポリオール系主剤に対して、トリレンジイソシアネートのアダクト体系硬化剤を配合したポリウレタン系接着剤（東洋インキ製）。

[0127] (アルミニウム箔層13)

アルミニウム箔C：焼鈍脱脂処理した厚み40 μ mの軟質アルミニウム箔8079材（東洋アルミニウム製）。

[0128] (腐食防止処理層14)

処理剤D-1：溶媒として蒸留水を使用し、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」。酸化セリウム100質量部に対して、リン酸塩は10質量部とした。

処理剤D-2：溶媒として蒸留水を使用し、固形分濃度5質量%に調整した、「ポリアクリル酸アンモニウム塩（東亜合成製）」90質量%と、「アクリル-イソプロピルオキサゾリン共重合体（日本触媒製）」10質量%からなる組成物。

処理剤D-3：溶媒として蒸留水を使用し、固形分濃度5質量%に調整した、「ポリアリルアミン（日東紡製）」90質量%と「ポリグリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセケムテックス製）」10質量%からなる組成物。

処理剤D-4：溶媒として1%濃度のリン酸水溶液を使用し、固形分濃度1質量%に調整した水溶フェノール樹脂（住友ベークライト製）に対し、フ

ッ化クロム (CrF_3) を加えて、最終乾燥皮膜中に存在する Cr 量として $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ となるように濃度を調整した化成処理剤。

[0129] (接着性樹脂層 15)

接着性樹脂 E-1 : 無水マレイン酸でグラフト変性したポリプロピレン系接着樹脂 (三井化学製アドマー) に、非相溶系エラストマーとして三井化学製タフマーを含有量が 25 質量% となるように添加した樹脂組成物。

接着性樹脂 E-2 : 無水マレイン酸でグラフト変性したポリプロピレン系接着樹脂 (三井化学製アドマー) に、非相溶系エラストマーとして三井化学製タフマーを含有量が 25 質量% となるように添加し、さらに水添スチレン系熱可塑性エラストマー (AK エラストマー製タフテック) を含有量が 15 質量% となるように添加した樹脂組成物。

接着性樹脂 E-3 : 無水マレイン酸でグラフト変性したポリプロピレン系接着樹脂 (三井化学製アドマー) に、非相溶系エラストマーとして三井化学製タフマーを含有量が 25 質量% となるように添加し、さらにプロピレン- α オレフィン共重合体エラストマー (三井化学製ノティオ) を含有量が 15 質量% となるように添加した樹脂組成物。

[0130] [外装材 2 の製造方法]

工程 (I-2) :

アルミニウム箔 C の第 1 面 (一方の側) に、腐食防止処理層 14 をマイクログラビコートにより設けた。コーティング量は処理剤 (コーティング剤) のドライ塗布量として $70 \sim 100 \text{ mg} / \text{m}^2$ となるようにし、乾燥ユニットにおいて処理剤のタイプに応じて $150 \sim 250^\circ\text{C}$ で焼き付け処理を施した。形成する腐食防止処理層 14 が単層の場合も多層の場合も、最終的なドライ塗布量を $70 \sim 100 \text{ mg} / \text{m}^2$ とし、焼付け温度条件も $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲とした。

[0131] 工程 (II-2) :

腐食防止処理層 14 を設けたアルミニウム箔層 13 における腐食防止処理層 14 の反対側に、ドライラミネート法により、接着剤 B を使用して基材層

1 1 を設けた。

[0132] 工程 (III-2) :

工程 (II-2) で得た積層体を、アンカーコート塗工ユニット付き押出ラミネート機の巻出部に設置し、押出機から接着性樹脂 E-1 ~ E-3 を 290°C で押し出し、10 m/分の加工速度のサンドラミネート法により、基材層 1 1 / 接着剤層 1 2 / アルミニウム箔層 1 3 / 腐食防止処理層 1 4 / 接着性樹脂層 1 5 からなる積層体を得て、熱ラミネーション法によって熱処理 (190°C) を施して外装材 2 を得た。接着性樹脂層 1 5 の厚みは 20 μm とした。なお、接着性樹脂 E-2 および E-3 については、事前に二軸押出機を用いて各材料を混合し、水冷、ペレタイズの工程を経て調製した後、前記押出ラミネートに使用した。

[0133] [耐電圧の測定]

各例で得られた外装材 2 を、引張り試験機を用いて接着性樹脂層 1 5 の厚みが 50% (厚み 10 μm) になるまで延伸した後、前記接着性樹脂層の単膜の場合と同様の方法で、耐電圧を測定した。

[0134] [例 16 ~ 21]

前記製造方法により、腐食防止処理層 1 4 と接着性樹脂層 1 5 が表 2 に示す構成の外装材 2 を製造し、電気絶縁性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0135] [表 2]

	例16	例17	例18	例19	例20	例21
腐食防止処理層14	D-1/D-2 /D-3	D-4	D-1/D-2 /D-3	D-1/D-2 /D-3	D-4	D-4
接着樹脂層15	E-1	E-1	E-2	E-3	E-2	E-3
延伸後の接着性樹脂層15の厚み [μm]	10	10	10	10	10	10
耐電圧 [kV/μm]	0.02	0.02	0.05	0.04	0.05	0.04
kV/10um	0.20	0.20	0.50	0.40	0.50	0.40
kV/20um	0.40	0.40	1.00	0.80	1.00	0.80

[0136] 酸変性ポリオレフィン樹脂に、分散相サイズ 1 nm 以上 1 μm 未満で分散する相溶系エラストマーを添加した接着性樹脂により接着性樹脂層 1 5 を形

成した例 18～21 は、酸変性ポリオレフィン樹脂のみを使用して接着性樹脂層を形成した例 16、17 に比べて、延伸により接着性樹脂層 15 の厚みが半分になっても、高い耐電圧を有しており、優れた電気絶縁性を有していた。

[0137] <外装材の防湿性の評価>

外装材の水分透過率を測定し、防湿性を評価した。

[使用材料]

基材層 11、接着剤層 12、アルミニウム箔層 13、腐食防止処理層 14 および接着性樹脂層 15 の形成に使用する材料は、前記外装材 2 における接着性樹脂層の電気絶縁性の評価のものと同じものを使用した。

[0138] (シーラント層 16)

フィルム F : 総厚みが 40 μm のランダム PP (ポリプロピレン) / ブロック PP / ランダム PP からなる 2 種 3 層の多層フィルム (T_m = ブロック PP の高温側融点 (約 160°C)、オカモト製) を用いた。

[0139] [外装材 1 の製造方法]

工程 (I-1)、工程 (II-1) : 前記工程 (I-2)、工程 (II-2) と同様に行った。

[0140] 工程 (III-1) :

工程 (II) で得た積層体を、アンカーコート塗工ユニット付き押出ラミネート機の巻出部に設置し、サンド基材部からフィルム F を、さらに押出機から接着性樹脂 E-1～E-2 を 290°C で押出し、80 m/分の加工速度のサンドラミネート法により、基材層 11 / 接着剤層 12 / アルミニウム箔層 13 / 腐食防止処理層 14 / 接着性樹脂層 15 / シーラント層 16 からなる積層体を得て、熱ラミネーション法によって熱処理 (190°C) を施して外装材 1 を得た。接着性樹脂層 15 の厚みは、各例において、表 2 の結果から、接着性樹脂層 15 の全体としての耐電圧がほぼ同等となるように設定した。なお、接着性樹脂 E-2 および E-3 については、事前に二軸押出機を用いて各材料を混合し、水冷、ペレタイズの工程を経て調製した後、前記押出

ラミネートに使用した。

[0141] [水分透過率の測定]

エチレンカーボネート／ジメチルカーボネート／ジエチルカーボネート＝1／1／1（質量比）に対し、LiPF₆（六フッ化リン酸リチウム）を1.5 Mになるように調整して溶解した電解液（3 g）を、各例で得た外装材1を半切して両方の側端部をヒートシールして袋状にしたものの内部に充填し、残りの端部をヒートシールして封止した後、60℃で90%RH環境下で500時間放置し、試験前後の電解液3 gに対する水分質量をカールフィッシャー法にて測定した。

[0142] [例22～24]

前記製造方法により、腐食防止処理層14と接着性樹脂層15が表3に示す構成の外装材1を製造し、防湿性を評価した。また、外装材1の接着性樹脂層15の耐電圧を、前記外装材2の場合と同様にして測定した。評価結果を表3に示す。

[0143] [表3]

	例22	例23	例24
腐食防止処理層14	D-1/D-2 /D-3	D-1/D-2 /D-3	D-4
接着樹脂層15	E-1	E-2	E-2
接着樹脂層15の厚み [μm]	40	20	20
接着樹脂層15の耐電圧 [kV]	1.2	1.2	1.0
水分透過率 [$\mu\text{g}/3\text{g}$]	0.3	0.2～0.25	0.2～0.25

[0144] 酸変性ポリオレフィン樹脂に、分散相サイズ1 nm以上1 μm 未満で分散する相溶系エラストマーを添加した接着性樹脂により接着性樹脂層15を形成した例23、24は、酸変性ポリオレフィン樹脂のみを使用して接着性樹脂層を形成した例22に比べて、同等の耐電圧を得るための接着性樹脂層15の厚みが薄くて済み、水分透過率が低く、防湿性が優れていた。

<第2実施形態>

[0145] 以下、本発明の第2実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材について

詳細に説明する。

[第2-1実施形態]

本実施形態のリチウムイオン電池用外装材1a（以下、「外装材1a」という。）は、図7に示すように、基材層11aの第1面（一方の面）に、接着剤層12a、金属箔層13a、腐食防止処理層14a、接着性樹脂層15a、シーラント層16aが順次積層された積層体である。

[0146] （基材層11a）

基材層11aは、リチウムイオン電池を製造する際のシール工程における耐熱性を付与し、加工や流通の際に起こりうるピンホールの発生を抑制する役割を果たす。さらに、エンボス成型時の金属箔層13aの破断を防止する役割、また金属箔層13aと他の金属との絶縁性を付与する役割を有してもよい。

基材層11aとしては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の延伸又は未延伸フィルム等が挙げられる。なかでも、成型性、耐熱性、耐ピンホール性、絶縁性が向上する点から、二軸延伸ポリアミドフィルム、二軸延伸ポリエステルフィルムが好ましい。

基材層11aは、単層フィルムであってもよく、2層以上のフィルムが積層された積層フィルムであってもよい。基材層11aが単層フィルムの場合、二軸延伸ポリアミドフィルム又は二軸延伸ポリエステルフィルムのいずれか一方が好ましい。基材層11aが積層フィルムの場合、二軸延伸ポリアミドフィルムと二軸延伸ポリエステルフィルムの積層フィルムが好ましく、外側から順に二軸延伸ポリアミドフィルムと二軸延伸ポリエステルフィルムが積層された積層フィルムがより好ましい。

[0147] 基材層11aには、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、粘着付与剤等の添加剤が分散、又は表面上に塗布されてもよい。

スリップ剤としては、例えば、脂肪酸アミド（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) 等が挙げられる。

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。

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。

基材層11aの厚さは、6～50 μm が好ましく、10～40 μm がより好ましい。

[0148] (接着剤層12a)

接着剤層12aは、基材層11aと金属箔層13a間に形成される。接着剤層12aは、基材層11aと金属箔層13aを強固に接着するのに必要な密着力を有するだけでなく、エンボス成型時の基材層11aによる金属箔層13aの破断を保護するために追従性が求められる。

接着剤層12aの材料としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール等の主剤に、硬化剤として芳香族系又は脂肪族系のイソシアネートを作用させる2液硬化型のポリウレタン系接着剤が好ましい。前記ポリウレタン系接着剤の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(NCO/OH)は、1～10が好ましく、2～5がより好ましい。

接着剤層12aの厚さは、接着強度や、追従性、加工性の点から、1～10 μm が好ましく、2～6 μm がより好ましい。

[0149] (金属箔層13a)

金属箔層13aは、リチウムイオン電池内に水分が浸入することを防止するために設けられる。金属箔層13aには、エンボス成型に対し、延展性に優れ、深絞りが可能なことが求められる。金属箔層13aとしては、アルミニウム、ステンレス鋼等の各種金属箔を使用することができ、防湿性、延展性等の加工性、コストの面から、アルミニウム箔が好ましい。

アルミニウム箔としては、例えば、公知の軟質アルミニウム箔が使用でき、耐ピンホール性、及び成型時の延展性の点から、鉄を含むアルミニウム箔が好ましい。アルミニウム箔(100質量%)中の鉄の含有量は、0.1～

9. 0質量%が好ましく、0.5～2.0質量%がより好ましい。鉄の含有量が下限値以上であれば耐ピンホール性、延展性が向上する。鉄の含有量が上限値以下であれば、柔軟性が向上する。

金属箔層13aの厚さは、バリア性、耐ピンホール性、加工性の点から、10～100 μm が好ましく、15～80 μm がより好ましい。

[0150] 金属箔層13には、未処理のアルミニウム箔も使用してもよいが、脱脂処理を施したアルミニウム箔が好ましい。脱脂処理としては、大きく区分するとウェットタイプとドライタイプに分けられる。

ウェットタイプの脱脂処理としては、例えば、酸脱脂やアルカリ脱脂等が挙げられる。酸脱脂に使用する酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸等の無機酸が挙げられる。これらの酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、アルミニウム箔のエッチング効果が向上する点から、必要に応じて鉄(III)イオンやセリウム(III)イオン等の供給源となる各種金属塩を配合してもよい。アルカリ脱脂に使用するアルカリとしては、例えば、エッチング効果が高いものとして水酸化ナトリウム等が挙げられる。また、弱アルカリ系や界面活性剤を配合したものが挙げられる。ウェットタイプの脱脂処理は、浸漬法やスプレー法で行われる。

ドライタイプの脱脂処理としては、例えば、アルミニウム箔を焼鈍処理する工程において、その処理時間を長くすることで脱脂処理を行う方法が挙げられる。また、この脱脂処理の他にも、フレイム処理、コロナ処理等が挙げられる。さらに、特定波長の紫外線を照射して発生する活性酸素により、汚染物質を酸化分解及び除去する脱脂処理を採用してもよい。

[0151] (腐食防止処理層14a)

腐食防止処理層14aは、アンカーとしての機能で金属箔層13aと接着性樹脂層15aを強固に密着させると共に、金属箔層13aを、電解液や、電解液から発生するフッ酸から保護する役割を果たす。

腐食防止処理層14aは、例えば、クロム酸塩、リン酸塩、フッ化物と、各種熱硬化性樹脂からなる腐食防止処理剤によるクロメート処理、希土類元

素である酸化物（例えば酸化セリウム、酸化ジルコン等。）とリン酸塩と各種熱硬化性樹脂からなる腐食防止処理剤によるセリアゾル処理等により形成できる。腐食防止処理層 14 a は、金属箔層 13 a の耐食性が十分に得られる塗膜であれば前記処理で形成した塗膜には限定されない。例えば、リン酸塩処理、ベーマイト処理等により形成してもよい。

[0152] 腐食防止処理層 14 a は、単層であってもよく、複数層であってもよい。

腐食防止処理層 14 a の厚さは、腐食防止機能とアンカーとしての機能の点から、5 nm ~ 1 μ m が好ましく、10 nm ~ 200 nm がより好ましい。

[0153] （接着性樹脂層 15 a）

接着性樹脂層 15 a の材料としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸等の酸でグラフト変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂が挙げられ、酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましく、無水マレイン酸でグラフト変性した無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂がより好ましい。接着性樹脂層 15 a を酸変性ポリオレフィン系樹脂とすれば極性を有するので、シーラント層 16 a が無極性の場合に、極性を有する腐食防止処理層 14 a と無極性のシーラント層 16 a の両面に強行に密着できる。また、接着性樹脂層 15 a をポリオレフィン系樹脂又は酸変性ポリオレフィン系樹脂で形成すれば、電解液等の内容物に対する耐性が向上し、フッ酸が発生しても接着剤の劣化による密着力の低下を抑制できる。

ポリオレフィン系樹脂としては、低密度、中密度、高密度のポリエチレン；エチレン- α オレフィン共重合体、ホモ、ブロック又はランダムポリプロピレン、プロピレン- α オレフィン共重合体等が挙げられる。また、前記のものにアクリル酸、メタクリル酸等の極性分子を共重合した共重合体、架橋ポリオレフィン等のポリマー等が挙げられ、分散、共重合等を実施した樹脂を採用できる。なかでも、ポリオレフィン系樹脂は、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレン及びランダムポリプロピレンからなる群から選ばれる 1 種以上が好ましい。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。

[0154] 無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂としては、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂が特に好ましい。無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂における無水マレイン酸の変性率は、0.01～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましい。前記変性率は、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂中の無水マレイン酸に由来する部分の質量割合である。

接着性樹脂層15aは、1種の接着樹脂を単独で使用してもよく、2種以上の接着樹脂を併用してもよい。

[0155] 接着性樹脂層15aには、スチレン系又はオレフィン系エラストマーを添加してもよい。これにより、エンボス成型時のクラックによる延伸白化耐性が向上するうえ、濡れ性改善により密着力が向上し、異方性の低減により製膜性等の特性も向上する。これらエラストマーは、ナノメートルサイズで分散していることが好ましい。ナノメートルサイズで分散するとは、分散相の直径が1nm以上1 μ m未満であることを意味する。また、分散相の直径とは、分散相を形成している楕円体の最長軸を意味する。

[0156] スチレン系エラストマーとしては、例えば、旭化成社製のタフテック（商品名）、JSR社製のダイフロン（商品名）等が挙げられる。

オレフィン系エラストマーとしては、例えば、三井化学社製のノティオ（商品名）、三菱化学社製のゼラス（商品名）等が挙げられる。

[0157] 接着性樹脂層15aを形成する接着樹脂のメルトフローレート（MFR）は、温度230℃、荷重2.16kgfの条件において、4～30g/10分が好ましい。

接着性樹脂層15aの厚さは、2～50 μ mが好ましい。

[0158] （シーラント層16a）

シーラント層16aは、外装材1aの内層であり、電池組み立て時に熱溶着される層である。つまり、シーラント層16aは、熱溶着性のフィルムからなる層である。外装材1aのシーラント層16a同士を向かい合わせにし、シーラント層16aの融解温度以上でヒートシールすることにより、リチ

ウムイオン電池を密閉できる。

シーラント層 16 a の材料としては、ポリオレフィン系樹脂、又はポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸等の酸でグラフト変性させた酸変性ポリオレフィン系樹脂が挙げられ、ポリオレフィン系樹脂が好ましい。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度、高密度のポリエチレン；エチレン- α オレフィン共重合体；ホモ、ブロック、又はランダムポリプロピレン；プロピレン- α オレフィン共重合体等が挙げられる。なかでも、ポリオレフィン系樹脂は、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレン及びランダムポリプロピレンからなる群から選ばれる 1 種以上が好ましい。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。

[0159] シーラント層 16 a は、単層フィルムからなる層であってもよく、多層フィルムからなる積層体であってもよい。例えば、防湿性を付与する目的で、エチレン-環状オレフィン共重合体、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を用いてもよい。

シーラント層 16 a は、スリップ剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、造核剤等の各種添加剤を含有してもよい。スリップ剤、アンチブロッキング剤等の添加剤は、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。

シーラント層 16 a の MFR は、温度 230℃、荷重 2.16 kgf の条件において、1~15 g/10 分が好ましい。

シーラント層 16 a の厚さは、10~80 μ m が好しい。

[0160] 外装材 1 a においては、接着性樹脂層 15 a が酸変性ポリオレフィン系樹脂により形成され、シーラント層 16 a がポリオレフィン系樹脂からなるフィルムにより形成されていることが好ましい。また、接着性樹脂層 15 a が無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂により形成されていることがより好ましい。また、接着性樹脂層 15 a に、スチレン系エラストマー及びオレフィン系エラストマーの少なくとも一方が、ナノメートルサイズで分散して

いることがさらに好ましい。

[0161] 外装材 1 a は、シーラント層 1 6 a と接着性樹脂層 1 5 a の積層部分（以下、「積層部分 A」という。）が、下記条件（1）及び（2）を満たす。これにより、ヒートシール時の樹脂流れによる界面歪みを抑制でき、シール端面からの水分透過量を長期間安定して低減できる。

（1）示差走査熱量測定における融解熱量 ΔH が $15 \sim 80 \text{ J/g}$ であり、かつ融解温度 T_m が $130 \sim 170^\circ\text{C}$ である。

（2）積層部分 A の融解温度 T_m よりも 30°C 高い温度におけるせん断速度 1×10^{-2} / 秒での溶融粘度 η が $1000 \sim 7000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。

[0162] （条件（1））

リチウムイオン電池では、シール端面から電池内部に水分が浸入すると、電解質と反応して発生したフッ酸が金属箔層を腐食し、金属箔層と接着性樹脂層との間で剥離が生じたり、電解質の分解によってサイクル特性が低下するおそれがある。従来、ドライラミネート構成の外装材では、金属箔層とシーラント層の間に 2 液硬化型ポリエステルウレタン樹脂を使用した接着剤層が形成されていたため、シーラント層にバリア性の高いポリオレフィン系樹脂を使用しているにもかかわらず、シール端面からの水分透過量が多かった。シール端面から浸入する水分透過量を低減するには、接着性樹脂層 1 5 a とシーラント層 1 6 a の両方の水分透過量を低減することが重要である。つまり、接着性樹脂層 1 5 a とシーラント層 1 6 a を一体の層として、水分透過量を制御する必要がある。

[0163] 高分子の水分透過率は、溶解度係数と拡散係数の積に比例すると考えられる。特に、シーラント層 1 6 a と接着性樹脂層 1 5 a に使用するポリプロピレン等の結晶性高分子は、水分に対する溶解度係数が小さいため、分子内の水分の拡散を示す拡散係数が大きく影響すると考えられる。拡散係数は、分子内に結晶部と非晶部を有する結晶性高分子の場合、結晶部と非晶部の割合、すなわち結晶化度に依存する。つまり、結晶化度が高い値の方が、非晶部の割合が少なくこの非晶部を通過する水分量も少なくなる。本発明の実施形

態では、接着性樹脂層 15 a とシーラント層 16 a の積層部分 A の DSC (示差走査熱量計、differential scanning calorimeter) により測定される融解熱量 ΔH と融解温度 T_m を特定の範囲に制御する。

[0164] 積層部分 A の融解熱量 ΔH は、15 ~ 80 J/g である。融解熱量 ΔH が 15 J/g 以上であれば、積層部分 A における結晶性の高い結晶部の割合が高くなり、シール端面からの水分透過量を低減できる。積層部分 A の融解熱量 ΔH が 80 J/g 以下であれば、積層部分 A における結晶部が多くなりすぎて柔軟性が低下することを抑制できる。

積層部分 A の融解熱量 ΔH は、20 ~ 75 J/g が好ましく、25 ~ 70 J/g がより好ましい。

[0165] 積層部分 A の融解温度 T_m は、130 ~ 170 °C である。積層部分 A の融解温度 T_m が 135 °C 以上であれば、十分な耐熱性が得られる。積層部分 A の融解温度 T_m が 170 °C 以下であれば、ヒートシールをより低温で行うことができ、剥離強度が局所的に低下することを抑制できる。

積層部分 A の融解温度 T_m は、135 ~ 165 °C が好ましい。

積層部分 A の融解熱量 ΔH 及び融解温度 T_m は、使用材料の結晶性、及び材料の組合せ等により制御できる。

[0166] 積層部分 A の融解熱量 ΔH 及び融解温度 T_m の測定条件としては、3 ~ 5 mg のサンプルをアルミニウム製容器に入れて密封し、200 °C まで昇温後、5 分間維持した後、10 °C/分で降温し、0 °C まで冷却し、再度 10 °C/分で 200 °C まで昇温させる。融解熱量 ΔH は、吸熱量の積分値から総面積を算出して求めることができる。融解温度 T_m は、発熱ピークのピーク値から算出できる。融解温度 T_m は、複数の融解温度ピークがある場合は、高い方を融解温度 T_m とする。積層部分 A の融解熱量 ΔH 及び融解温度 T_m の測定には、例えば、示差走査熱量計 DSC 6220 (セイコーインスツル社製) が使用できる。

外装材 1 a の積層部分 A の融解熱量 ΔH と融解温度 T_m の測定は、例えば、酸又はアルカリ溶液で金属箔層 13 a を溶解し、基材層 11 a と接着剤層

12aを分離することで行える。

[0167] (条件(2))

電池製造時のヒートシールの際は、シーラント層16a及び接着性樹脂層15aの融解温度以上で外装材1aが加熱加圧される。そのため、シーラント層16aと接着性樹脂層15aを形成する樹脂がヒートシール部の周りに流動しやすく、ヒートシール部の界面に歪みが発生したり、ヒートシール部の厚さの低下によって剥離強度が低下したり、絶縁性が低下したりするおそれがある。このヒートシール部の樹脂の流動性の制御についても、シーラント層16aと接着性樹脂層15aの両方を制御する必要がある。本発明の実施形態では、積層部分Aの溶融粘度 η を、特定の範囲に制御する。

[0168] 積層部分Aの溶融粘度 η は、積層部分Aの融解温度 T_m よりも30℃高い温度におけるせん断速度 1×10^{-2} /秒の条件において、1000~7000 Pa·sである。ヒートシールは、シーラント層16a及び接着性樹脂層15aの融解温度 T_m 以上で行うことが必要であり、特に高い剥離強度を必要とする場合、シーラント層16a及び接着性樹脂層15aの内部までの融着が必要である。そのため、溶融粘度 η は、シーラント層16aと接着性樹脂層15aの積層部分Aが十分に融解する温度である、融解温度 T_m よりも30℃高い温度での値を採用する。また、ヒートシール時にヒートシール部の周囲に押出される樹脂の速度は非常に低速であるため、せん断速度が 1×10^{-2} /秒における値を採用する。

溶融粘度 η が1000 Pa·s以上であれば、融解温度 T_m 以上における樹脂の粘度が十分に得られ、ヒートシール部の周囲への樹脂流れ出しが少なくなり、ヒートシール部の界面に歪みが発生したり、ヒートシール部の厚さが薄くなりすぎることを抑制できる。溶融粘度 η が7000 Pa·s以下であれば、樹脂の粘度が大きくなりすぎることを抑制できるので、ヒートシール時に貼り合わせるシーラント層16aの分子同士が十分に絡み合い、十分な剥離強度が得られる。

積層部分Aの溶融粘度 η は、1500~6500 Pa·sが好ましく、2

000～6000 Pa・s がより好ましい。

溶融粘度 η は、使用する樹脂の分子量及び分子量分布を制御することにより制御できる。

[0169] 外装材 1 a の積層部分 A の溶融粘度 η の測定は、融解熱量 ΔH と融解温度 T_m の測定と同様に、例えば、酸又はアルカリ溶液で金属箔層 13 a を溶解し、基材層 11 a と接着剤層 12 a を分離することで行える。

積層部分 A の溶融粘度 η は、動的粘弾性測定装置 AR 2000 X (TA INSTRUMENTS 社製) を用いた平行円板法により測定される。具体的な測定条件としては、直径 25 mm のアルミニウム製の平板プレートを用い、ギャップを 300 μm に設定し、融解温度 T_m よりも 30°C 高い温度で、せん断速度 1×10^{-2} /秒で測定する。

[0170] (製造方法)

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

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

(I-1) 金属箔層 13 a 上に、腐食防止処理層 14 a を形成する工程。

(II-1) 金属箔層 13 a における腐食防止処理層 14 a を形成した側と反対側に、接着剤層 12 a を介して基材層 11 a を貼り合わせる工程。

(III-1) 金属箔層 13 a の腐食防止処理層 14 a 側に、接着性樹脂層 15 a を介してシーラント層 16 a を貼り合わせる工程。

[0171] 工程 (I-1) :

金属箔層 13 a の第 1 面 (一方の面) に、腐食防止処理剤を塗布し、乾燥、硬化を行って腐食防止処理層 14 a を形成する。腐食防止処理剤としては、例えば、塗布型クロメート処理用の腐食防止処理剤等が挙げられる。

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

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

[0172] 工程 (II-1) :

金属箔層 1 3 a における腐食防止処理層 1 4 a を形成した側と反対側 (第 2 面) に、接着剤層 1 2 a を形成する接着剤を用いて基材層 1 1 a を貼り合わせる。

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

工程 (II-1) 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。

[0173] 工程 (III-1) :

基材層 1 1 a、接着剤層 1 2 a、金属箔層 1 3 a 及び腐食防止処理層 1 4 a がこの順に積層された積層体の腐食防止処理層 1 4 a 側に、接着性樹脂層 1 5 a を形成する接着樹脂を介してシーラント層 1 6 a を貼り合わせる。

シーラント層 1 6 a を積層する方法としては、例えば、前記積層体の腐食防止処理層 1 4 a 上に接着樹脂を押出ラミネートし、さらにインフレーション法又はキャスト法により得られるシーラント層 1 6 a を形成するフィルムを積層する方法が挙げられる。その後、腐食防止処理層 1 4 a と接着性樹脂層 1 5 a との密着性を向上させる目的で、熱処理 (エージング処理、熱ラミネーション等。) を施してもよい。

また、インフレーション法又はキャスト法にて、接着性樹脂層 1 5 a とシーラント層 1 6 a が積層された多層フィルムを作成し、この多層フィルムを前記積層体上に熱ラミネーションにより積層することで、接着性樹脂層 1 5 a を介してシーラント層 1 6 a を積層してもよい。

[0174] 以上説明した工程 (I-1) ~ (III-1) により、外装材 1 a が得られる。

なお、外装材 1 a の製造方法は、前記工程 (I-1) ~ (III-1) を順次実施する方法には限定されない。例えば、工程 (II-1) を行ってから工程

(1-1)を行ってもよい。また、腐食防止処理層14aの形成を、シーラント層16aを積層する押出ラミネーションの際にインラインで行ってもよい。

[0175] [第2-2実施形態]

次に、本発明の第2実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材の他の例であるリチウムイオン電池用外装材2a（以下、「外装材2a」という。）について説明する。外装材2aにおいて外装材1aと同じ部分は同じ符号を付して説明を省略する。

本実施形態の外装材2aは、図8に示すように、基材層11aの第1面（一方の面）に、接着剤層12a、金属箔層13a、腐食防止処理層14a、接着性樹脂層15a、シーラント層16aが順次積層され、基材層11aの第2面（他方の面）に保護層17aが積層された積層体である。

[0176] （保護層17a）

保護層17aは、基材層11aにおける金属箔層13a側と反対側の表面に、所望の特性に応じて形成される。保護層17aを形成することで、耐擦傷性、耐薬品性を向上させたり、滑り性、深絞り性等の機能を付与して成型性等を向上させることができる。

保護層17aの材料としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、アルキド系樹脂、メラミン系樹脂、シロキサン系樹脂、アミド系樹脂、イミド系樹脂、セルロース系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等が挙げられる。

[0177] 保護層17aには、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、粘着付与剤等が分散、又は表面上に塗布されてもよい。

保護層17aの厚さは、追随性、加工性の点から、0.01~50 μ mが好ましく、0.1~30 μ mがより好ましい。

[0178] （製造方法）

外装材2aは、基材層11aにおける金属箔層13aを貼り合わせる側と

反対側に、保護層 17 a を設ける以外は、外装材 1 a と同様にして製造できる。

保護層 17 a の形成方法としては、接着剤を溶媒で希釈し、塗工、ディッピング、スプレー法等の公知の方法で接着剤層を形成し、保護層 17 a を形成するフィルムを貼り合わせる方法、押出成型による方法等で形成できる。

保護層 17 a を形成する順序は特に限定されない。

[0179] [第 2 - 3 実施形態]

次に、本発明の第 2 実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材の他の例であるリチウムイオン電池用外装材 3 a (以下、「外装材 3 a」という。) について説明する。外装材 3 a において外装材 1 a と同じ部分は同じ符号を付して説明を省略する。

本実施形態の外装材 3 a は、図 9 に示すように、基材層 11 a の第 1 面 (一方の面) に、接着剤層 12 a、成型向上層 18 a、金属箔層 13 a、腐食防止処理層 14 a、接着性樹脂層 15 a、シーラント層 16 a が順次積層された積層体である。

[0180] (成型向上層 18 a)

成型向上層 18 a は、外装材 3 a の成型性を向上させる役割を果たす層である。

成型向上層 18 a を構成する成分としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリル系樹脂及びアイオノマー樹脂からなる群から選ばれる 1 種以上の樹脂 (X)、又は、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤及びジルコネート系カップリング剤からなる群から選ばれる 1 種以上のカップリング剤 (Y) が挙げられる。前記樹脂 (X) は、その変性物を使用してもよい。また、前記樹脂 (X) とカップリ

ング剤（Y）は、いずれかを単独で使用してもよく、併用してもよい。

[0181] 成型向上層 18a に用いるポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、 α ポリオレフィン、ポリメチルペンテン等が挙げられる。

ポリエーテル系樹脂としては、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン等が挙げられる。

ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等が挙げられる。

ポリウレタン系樹脂としては、ポリ- n -ブチルイソシアネート、ポリ- n -ヘキシルイソシアネート、2-6-ポリウレタン等が挙げられる。

ポリビニル系樹脂としては、エチレン・酢酸ビニル共重合、ポリ塩化ビニル、スチレンビニル、酢酸ビニル等が挙げられる。

ポリスチレン系樹脂としては、スチレン・アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン等が挙げられる。

ポリアクリル系樹脂としては、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、ポリカルボン酸等が挙げられる。

フェノール系樹脂としては、ランダムノボラック型、ハイオルソノボラック型、アルカリレゾール型、アンモニアレゾール型、ベンジルエーテルレゾール型等の樹脂が挙げられる。

ポリアミド系樹脂としては、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612等が挙げられる。

メラミン系樹脂としては、グアナミン、アニリン等が挙げられる。

エポキシ系樹脂としては、グリシジルエステル型、グリシジルアミン型、環状脂肪族型等の樹脂が挙げられる。

不飽和ポリエステル系樹脂としては、オルソフタル酸系、イソフタル酸系、テレフタル酸系、ジシクロ系、脂肪式飽和酸系、ビスフェノール系等の樹

脂が挙げられる。

シリコン系樹脂としては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等が挙げられる。

ポリスルホン系樹脂としては、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアリルスルホン、アリルポリフェニルスルホン等が挙げられる。

ポリカーボネート系樹脂としては、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等が挙げられる。

ポリアリル系樹脂としては、ポリアリルアミン、ポリアリルアミド、ポリアリルエーテル、ポリアリルエーテルケトン等が挙げられる。

アイオノマー樹脂としては、エチレン系、スチレン系、エラストマー系の樹脂やエチレンカルボン酸共重合体をNa、K、Li、Zn等のイオン源で重合したもの等が挙げられる。

[0182] 成型向上層18aに用いるシラン系カップリング剤としては、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等が挙げられる。

チタネート系カップリング剤としては、トリメトキシチタネート、テトラメトキシチタネート、テトラプロポキシチタネート、クロロトリメトキシチタネート、メチルトリエトキシチタネート、ジエチルジエトキシチタネート、フェニルトリメトキシチタネート等が挙げられる。

アルミネート系カップリング剤としては、トリメトキシアルミネート、トリエトキシアルミネート、トリプロポキシアルミネート、テトラエトキシアルミネート等が挙げられる。

ジルコネート系カップリング剤としては、トリメトキシジルコネート、テトラメトキシジルコネート、テトラプロポキシジルコネート、クロロトリエトキシジルコネート、エチルトリメトキシジルコネート、フェニルトリメトキシジルコネート等が挙げられる。

[0183] 外装材 3 a は、基材層 1 1 a と金属箔層 1 3 a の間に成型向上層 1 8 a が設けられていることで、基材層 1 1 a と金属箔層 1 3 a の密着強度が増大する。従って、冷間成型の際に引張り及び圧縮応力が外装材 3 a に付与された場合でも、基材層 1 1 a と金属箔層 1 3 a の密着性を十分に確保できる。これにより、優れた成型性が得られる。つまり、基材層 1 1 a と金属箔層 1 3 a の剥離を抑制することで、その部分から金属箔層 1 3 a が破断したり、ピンホールが生じたりすることを抑制できる。

また、成型向上層 1 8 a は、基材層 1 1 a と金属箔層 1 3 a との間で緩衝層としても機能する。つまり、成型向上層 1 8 a により、成型時に加わる応力を緩和し、成型時に金属箔層 1 3 a が破断することを抑制できるため、優れた成型性が得られる。特に、成型向上層 1 8 a を樹脂 (X) で形成した場合、成型時の緩衝層としての効果がより良好に発揮される。一方で、成型向上層 1 8 a をカップリング剤 (Y) で形成した場合は、金属箔層 1 3 a と接着剤層 1 2 a の密着性が増大し、成型性が向上する。

[0184] 成型向上層 1 8 a の厚さは、20 nm ~ 50 μm が好ましい。

また、カップリング剤 (Y) 及び比較的硬い成分 (ポリスチレン系樹脂、エポキシ系樹脂等。) の場合、成型向上層 1 8 a の厚さは、20 nm ~ 500 nm がより好ましい。成型向上層 1 8 a に弾性に富む成分 (ポリウレタン系樹脂、シリコン系樹脂等。) を使用し、応力を緩和する機能を付与する場合、成型向上層 1 8 a の厚さは、500 nm ~ 50 μm がより好ましい。

外装材 2 a は、成型向上層 1 8 a によって成型性がより優れる点で外装材 1 a よりも好ましい。

[0185] (製造方法)

外装材 3 a は、金属箔層 1 3 a における腐食防止処理層 1 4 a を形成する面と反対側に、成型向上層 1 8 a を形成した後、接着剤層 1 2 a を介して基材層 1 1 a を貼り合わせる以外は、外装材 1 a と同様にして製造できる。

成型向上層 1 8 a は、例えば、樹脂 (X) 及びカップリング剤 (Y) を水、溶剤等の溶媒で適宜希釈し、その希釈液を塗工、ディッピング、スプレー

法等の公知の方法によって金属箔層 13 a における腐食防止処理層 14 a の反対側に塗布し、適宜乾燥することで形成できる。塗工方式としては、前記工程 (1-1) で挙げた公知の塗工方式を採用できる。

また、樹脂 (X) を使用する場合、樹脂 (X) の融点より高い温度にて溶融させ、押出し等の方法で成型向上層 18 a を形成してもよい。

[0186] [第 2-4 実施形態]

次に、本発明の第 2 実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材の他の例であるリチウムイオン電池用外装材 4 a (以下、「外装材 4 a」という。) について説明する。外装材 4 a において外装材 1 a と同じ部分は同じ符号を付して説明を省略する。

本実施形態の外装材 4 a は、図 10 に示すように、基材層 11 a の第 1 面 (一方の面) に、接着剤層 12 a、腐食防止処理層 14 a、金属箔層 13 a、腐食防止処理層 14 a、接着性樹脂層 15 a、シーラント層 16 a が順次積層された積層体である。外装材 4 a は、金属箔層 13 a の両面に腐食防止処理層 14 a が形成された以外は外装材 1 a と同じである。

[0187] (製造方法)

外装材 4 a は、金属箔層 13 a の両面に腐食防止処理層 14 a を設ける以外は、外装材 1 a と同様にして製造できる。

金属箔層 13 a の両面の腐食防止処理層 14 a は、各々を順次形成してもよく、両方を一度に形成してもよい。

[0188] 以上説明した本発明のリチウムイオン電池用外装材は、シーラント層 16 a と接着性樹脂層 15 a の積層部分 A が前記条件 (1) 及び (2) を満たしていることで、ヒートシール時の樹脂流れによるヒートシール部周辺の界面歪みを抑制でき、十分な剥離強度が得られ、かつシール端面からの水分透過量を長期間安定して低減できる。

[0189] なお、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材は、前述した外装材 1 a ~ 4 a には限定されない。例えば、外装材 3 a は、成型向上層 18 a と接着剤層 12 a を別々に設けた形態であるが、接着剤層 12 a を設け

ずに、成型向上層 18 a が接着剤層を兼ねるようにしてもよい。具体的には、成型向上層 18 a を形成する樹脂 (X) 及びカップリング剤 (Y) の少なくとも一方と、ドライラミネート用の接着剤を含有する混合物を使用して、接着剤層を兼ねる成型向上層を形成してもよい。また、樹脂 (X) のなかでも熱融着可能な樹脂を使用して、接着剤層を兼ねる成型向上層を形成してもよい。

また、外装材 3 a では、成型向上層 18 a と接着剤層 12 a の積層構成は、基材層 11 a から順に、成型向上層 18 a / 接着剤層 12 a という順序であるが、接着剤層 12 a / 成型向上層 18 a という積層順序であってもよく、成型向上層 18 a / 接着剤層 12 a / 成型向上層 18 a という積層順序であってもよい。

[0190] 本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材を使用したリチウムイオン電池は、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材を使用する以外は公知の方法で製造できる。例えば、以下のようにして得られる。

本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材に冷間成型により凹部を形成し、この外装材を折り返してシーラント層同士を向かい合わせ、凹部の内部に、正極、負極、セパレータ、並びに正極及び負極に接続されたタブを収納し、タブのリードをシーラント層間に挟み込んで引き出した状態で外装材の 2 辺をヒートシールする。その後、真空状態において、残った 1 辺から電解液を注入し、残り 1 辺を最後にヒートシールして内部を密封し、リチウムイオン電池とする。

なお、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材を使用したリチウムイオン電池は、前記方法で製造したものには限定されない。

[実施例]

[0191] 以下、実施例によって本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

[使用原料]

本実施例で使用した原料を以下に示す。

(基材層 1 1 a)

基材フィルム A-1 : 二軸延伸ポリアミドフィルム (ユニチカ社製、エンブレム ON、厚さ 25 μm)

[0192] (接着材層 1 2 a)

接着剤 B-1 : ポリウレタン系接着剤 (三井化学社製、A 5 2 5 / A 5 0、厚さ 4 μm)。

[0193] (金属箔層 1 3 a)

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

[0194] (腐食防止処理層 1 4 a)

処理剤 D-1 : 3 価クロム、リン酸、アクリル系樹脂を主体とした塗布型クロメート処理用の処理剤。

[0195] (接着性樹脂層 1 5 a)

E-1 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン (厚さ 2 0 μm 、ランダムポリプロピレン (7 0 質量%) + プロピレン系エラストマー (3 0 質量%))。

E-2 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン (厚さ 2 0 μm 、ランダムポリプロピレン (1 0 0 質量%))。

E-3 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン (厚さ 2 0 μm 、ランダムポリプロピレン (1 0 0 質量%))。

E-4 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン (厚さ 2 0 μm 、ブロックポリプロピレン (1 0 0 質量%))。

E-5 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン (厚さ 2 0 μm 、ランダムポリプロピレン (8 0 質量%) + プロピレン系エラストマー (2 0 質量%))。

E-6 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン (厚さ 2 0 μm 、ブロックポリプロピレン (1 0 0 質量%))。

[0196] (シーラント層 1 6 a)

F-1: ポリプロピレン (厚さ30 μm 、ランダムポリプロピレン (70質量%) + プロピレン系エラストマー (30質量%))。

F-2: ポリプロピレン (厚さ30 μm 、ブロックポリプロピレン (100質量%))。

F-3: ポリプロピレン (厚さ30 μm 、ブロックポリプロピレン (100質量%))。

F-4: ポリプロピレン (厚さ30 μm 、ホモポリプロピレン (100質量%))。

F-5: ポリプロピレン (厚さ30 μm 、ランダムポリプロピレン (80質量%) + プロピレン系エラストマー (20質量%))。

F-6: ポリプロピレン (厚さ30 μm 、ランダムポリプロピレン (100質量%))。

[0197] [リチウムイオン電池用外装材の作成方法]

金属箔C-1上に処理剤D-1をバーコーターにより塗布し、乾燥ユニットにおいて180°Cで焼き付け処理を施し、乾燥厚さ30 nmの腐食防止処理層14aを形成した。次いで、金属箔層13aにおける腐食防止処理層14aとは反対側の面(第2面)に、ドライラミネート手法により接着剤B-1を用いて基材フィルムA-1を貼り合わせ、40°Cで7日間エージングすることで接着剤B-1を熱架橋し、接着剤層12a(厚さ4 μm)を介して基材層11aを積層した。次に、接着性樹脂層15a及びシーラント層16aを押し出し成形機からそれぞれ厚さ20 μm 、30 μm となるように押し出し、腐食防止処理層14a/金属箔層13a/接着剤層12a/基材層11aの積層体に貼り合わせた。その後、熱ラミネート装置により180°C、4 kg/cm²、2 m/分の条件で加熱圧着し、冷却することで図7に例示した外装材1aを得た。

[0198] [融解熱量 ΔH 及び融解温度 T_m]

積層部分Aの融解熱量 ΔH 及び融解温度 T_m は、水酸化ナトリウム溶液で金属箔層13aを溶解し、基材層11aと接着剤層12aを分離した後、3

～5 mgのサンプルを採取し、このサンプルをアルミニウム製容器に入れて密封し、示差走査熱量計DSC6220（セイコーインスツル社製）を用いて、昇温速度10℃/分の条件で測定した。融解熱量 ΔH は、吸熱量の積分値から総面積を算出して求めた。融解温度 T_m は、吸熱ピークのピーク値から算出した。融解温度 T_m は、複数の融解温度ピークがある場合は、高い方を融解温度 T_m とした。

[0199] [溶融粘度 η]

積層部分Aの溶融粘度 η は、水酸化ナトリウム溶液で金属箔層13aを溶解し、基材層11aと接着剤層12aを分離した後、動的粘弾性測定装置ARR2000X（TA INSTRUMENTS社製）を用いた平行円板法により測定した。測定には直径25mmの平板プレートを用い、ギャップを200 μm に設定し、融解温度 T_m よりも30℃高い温度で、せん断速度 1×10^{-2} /秒で測定した。

[0200] [評価方法]

(水分透過量)

各例で得られた外装材1aから縦240mm×横70mmの試料片を切り出し、この試料片を短辺同士を合わせるように折り返し、両側の長辺同士が合わせられた部分をシール幅3mmでヒートシールして試料袋とした。その後、真空状態において、試料袋の開口から含有水分量を20ppm以下とした電解液（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1：1：1（質量比）で混合した液）を3mg注入し、開口部分をシール幅3mmでヒートシールして密封し、水分透過測定用のサンプル（縦120mm×横70mm）を作製した。作製したサンプルを温度60℃、湿度90%の環境下に4週間静置した後、電解液中の水分量をカールフィッシャー試験機で測定し、試験前の電解液の水分量を差し引いて、シール端面から浸入した水分量を算出した。評価は、実施例2-1においてシール端部から浸入した水分量を「100」として、相対評価した。

○：相対水分量が80以上であった。

×：相対水分量が80未満であった。

[0201] (成型性)

各例で得られた外装材から縦200mm×横100mmの試料片を切り出し、絞り深さが10mmまで調整可能な冷間成型用装置を用いて、この試験片に縦100mm×横50mmの矩形状で深さ6mmの冷間成型を行い、破断の有無を評価した。評価は以下の基準で行った。

○：破断が生じなかった。

×：破断が生じた。

[0202] (総合評価(1))

総合評価は、以下の基準で行なった。

○：水分透過量及び成型性の両結果がいずれも「○」であった。

×：上記以外。

[0203] (ヒートシール部周辺の界面歪み評価)

各例で得られた外装材から縦100mm×横30mmの試料片を2枚切り出し、それら試料片を、積層部分Aの融解温度よりも30℃高い温度で、面圧0.1MPa、3秒の条件でヒートシールした。その後、ヒートシール部を剥離して界面歪みを評価した。評価は以下の基準で行った。

○：界面に生じた樹脂流れによる歪みが1mm未満であった。

×：界面に生じた樹脂流れによる歪みが1mm以上であった。

[0204] (剥離強度)

各例で得られた外装材から縦100mm×横30mmの試料片を2枚切り出し、それら試料片を、積層部分Aの融解温度よりも30℃高い温度で、面圧0.1MPa、3秒の条件でヒートシールした。その後、サンプルの両方の側端部を切断して縦100mm×横15mmの大きさにし、引張速度300mm/分で剥離強度(単位：N/15mm)を測定した。

○：剥離強度が80N/15mm以上であった。

×：剥離強度が80N/15mm未満であった。

[0205] (総合評価(2))

総合評価は、以下の基準で行なった。

○：ヒートシール部周辺の界面歪み及び剥離強度の両結果がいずれも「○」であった。

×：上記以外。

[0206] [実施例2-1～2-2、比較例2-1～2-2]

表4に示す材料を用いて、前記作成方法により外装材を作成し、水分透過量と成型性を評価した。結果を表1に示す。

[0207] [表4]

		実施例2-1	実施例2-2	比較例2-1	比較例2-2
基材層11a		A-1	A-1	A-1	A-1
接着剤層12a		B-1	B-1	B-1	B-1
金属箔層13a		C-1	C-1	C-1	C-1
腐食防止処理層14a		D-1	D-1	D-1	D-1
接着樹脂層15a		E-2	E-3	E-1	E-4
シーラント層16a		F-2	F-3	F-1	F-4
積層部分A	融解熱量 ΔH [J/g]	46	53	13	87
	融解温度[°C]	162	161	137	161
	熔融粘度 η [Pa·s]	4200	3500	3800	3300
評価	水分透過量	100(○)	94(○)	127(○)	78(×)
	成型性	○	○	○	×
	総合評価(1)	○	○	×	×

[0208] 表4に示すように、積層部分Aが条件(1)及び(2)を満たす本発明の実施形態に係る外装材を使用した実施例2-1、2-2では、透過水分量が少なく、成型性が優れていた。また、実施例2-1と実施例2-2を比較すると、積層部分Aの融解熱量 ΔH が大きい方が、水分透過量が少なかった。

一方、積層部分Aの融解温度 ΔH が条件(1)の下限値未満である外装材を使用した比較例2-1では、積層部分Aの結晶性が低く、水分透過量が大きかった。また、積層部分Aの融解温度 ΔH が条件(1)の上限値を超える比較例2-2では、積層部分Aの結晶性が高く、柔軟性が低下したことで、実施例2-1、2-2に比べて成型性が劣っていた。

[0209] [実施例2-3～2-4、比較例2-3～2-4]

表5に示す材料を用いて、前記作成方法により外装材を作成し、ヒートシール部の界面歪みと剥離強度を評価した。結果を表5に示す。

[0210] [表5]

		実施例2-3	実施例2-4	比較例2-3	比較例2-4
基材層11a		A-1	A-1	A-1	A-1
接着剤層12a		B-1	B-1	B-1	B-1
金属箔層13a		C-1	C-1	C-1	C-1
腐食防止処理層14a		D-1	D-1	D-1	D-1
接着樹脂層15a		E-2	E-3	E-5	E-6
シーラント層16a		F-2	F-3	F-5	F-6
積層部分A	融解熱量 ΔH [J/g]	46	53	24	78
	融解温度[°C]	162	161	136	162
	熔融粘度 η [Pa·s]	4200	3500	900	7200
評価	剥離強度[N/15mm]	112(O)	107(O)	87(O)	64(X)
	界面歪み	○	○	×	○
	総合評価(2)	○	○	×	×

[0211] 表5に示すように、積層部分Aが条件(1)及び(2)を満たす本発明の実施形態に係る外装材を使用した実施例2-3、2-4では、ヒートシール部の界面の歪みが少なく、高い剥離強度が得られた。

一方、熔融粘度 η が条件(2)の下限値未満である外装材を使用した比較例2-3では、ヒートシール時の粘度が低下し、ヒートシール部外への樹脂流れが大きくなり、界面に歪みが生じた。また、熔融粘度 η が条件(2)の上限値を超える比較例2-4では、ヒートシール時の熔融粘度は低下し難いが、樹脂の濡れが不良になり、十分な剥離強度が得られなかった。

<第3実施形態>

[0212] 以下、本発明の第3実施形態について詳細に記載する。本発明の第3実施形態は、少なくとも、基材フィルム層と接着剤層とアルミニウム層と接着性樹脂層を、順次積層してなるアルミラミネート材を用いたリチウムイオン電池用外装材であって、この接着性樹脂層に相溶系のエラストマー成分を配合することで、成形白化改善効果及び耐熱性を有するリチウムイオン電池用外装材としたものである。

[0213] 図12に、本発明の第3実施形態に係る一例として、アルミニウム層に腐食防止処理層を多層施した構成を示す。例えば、本発明の第3実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材は、基材フィルム層1b、接着剤層2b、アルミニウム層3b、腐食防止処理層4b、接着性樹脂層5bおよびシーラ

ト層 6 b から構成される。そして、以下にリチウムイオン電池用外装材の工程別の製造方法について記載するが、これに限定されるわけではない。

[0214] <基材フィルム層>

基材フィルム層 1 b としては、リチウム電池製造時のシール工程における耐熱性付与、加工や流通の際に起こりうるピンホール対策という目的で設けるものであり、絶縁性のある樹脂層を用いた方が好ましい。そのような樹脂層の例として、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もしくは未延伸フィルムを単層または 2 層以上積層した多層フィルムを使用することができる。耐ピンホール性、絶縁性を向上させるために 6 μm 以上、また成形性を考慮すると 40 μm 以下の厚みのフィルムがよく、好ましくは 10 ~ 25 μm のものが用いられる。

[0215] <接着剤層>

接着剤層 2 b としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、カーボネートポリオールなどの主剤に対し、2 官能以上のイソシアネート化合物を作用させたポリウレタン樹脂が挙げられる。

ポリエステルポリオールとして、例えば二塩基酸と、ジオール化合物の重合により得られるものが挙げられる。

前記二塩基酸として、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸などの脂肪族系、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族系の二塩基酸からなる組から選ばれる一種以上が挙げられる。

前記ジオール化合物として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオールなど脂肪族系、シクロヘキサジオール、水添キシリレングリコールなどの脂環式系ジオール、キシリレングリコールなどの芳香族系ジオールからなる組から選ばれる一種以上が挙げられる。

また、さらに、このポリエステルポリオールのも両末端の水酸基を、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネートなどから選ばれるイソシアネート化合物の単体、あるいは少なくとも一種以上から選択される。このポリエステルポリオールとして、上記イソシアネート化合物からなるアダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体を用いて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールなどが挙げられる。

[0216] ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのエーテル系のポリオールや、鎖長伸長剤として上述したイソシアネート化合物を作用させたポリエーテルウレタンポリオールを用いることが可能である。

アクリルポリオールは、上述したアクリル系モノマーを用いて重合したアクリル樹脂を用いることが可能である。

カーボネートポリオールは、カーボネート化合物とジオールとを反応させて得ることができる。

カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネートなどを用いることができる。ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオールなどの脂肪族ジオール、シクロヘキサジオール、水添キシリレングリールなどの脂環式ジオール、キシリレングリールなど芳香族ジオールな

どの1種又は2種以上の混合物が用いられたカーボネートポリオール、あるいは上述したイソシアネート化合物により鎖伸長を施したポリカーボネートウレタンポリオールを用いることが可能である。これらの各種ポリオールは求められる機能や性能に応じて、これらの単独で、あるいは2種以上のブレンドの状態でも構わない。

これらの主剤に上述したイソシアネート系化合物を硬化剤として用いることで、ポリウレタン系接着剤として用いることが可能である。

[0217] さらに、接着促進のため、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、リン化合物、シランカップリング剤などを配合することも可能である。

カルボジイミド化合物としては、N, N' - ジーオートルイルカルボジイミド、N, N' - ジフェニルカルボジイミド、N, N' - ジー2, 6 - ジメチルフェニルカルボジイミド、N, N' - ビス(2, 6 - ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド、N, N' - ジオクチルデシルカルボジイミド、N - トリイル - N' - シクロヘキシルカルボジイミド、N, N' - ジー2, 2 - ジー t - ブチルフェニルカルボジイミド、N - トリイル - N' - フェニルカルボジイミド、N, N' - ジー p - ニトロフェニルカルボジイミド、N, N' - ジー p - アミノフェニルカルボジイミド、N, N' - ジー p - ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N, N' - ジーシクロヘキシルカルボジイミド、および N, N' - ジー p - トルイルカルボジイミドなどが挙げられる。

オキサゾリン化合物としては、2 - オキサゾリン、2 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - フェニル - 2 - オキサゾリン、2, 5 - ジメチル - 2 - オキサゾリン、2, 4 - ジフェニル - 2 - オキサゾリンなどのモノオキサゾリン化合物、2, 2' - (1, 3 - フェニレン) - ビス(2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 2 - エチレン) - ビス(2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 4 - ブチレン) - ビス(2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 4 - フェニレン) - ビス(2 - オキサゾリン)などのジオキサゾリン化合物が挙げられる。

[0218] 同様に、エポキシ化合物としては、1, 6 - ヘキサンジオール、ネオペンチ

ルグリコール、ポリアルキレングリコールのような脂肪族のジオールのジグリシジルエーテル；ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセロール、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、グリセロール、トリメチロールプロパンなどの脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル；シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式ポリオールのポリグリシジルエーテル；テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族、芳香族の多価カルボン酸のジグリシジルエステルまたはポリグリシジルエステル；レゾルシノール、ビス-（p-ヒドロキシフェニル）メタン、2,2-ビス-（p-ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス-（p-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1,2,2-テトラキス（p-ヒドロキシフェニル）エタンなどの多価フェノールのジグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエーテル；N,N'-ジグリシジルアニリン、N,N,N'-ジグリシジルトリジン、N,N,N',N'-テトラグリシジルービス-（p-アミノフェニル）メタンのようなアミンのN-グリシジル誘導体；アミノフェールのトリグリシジル誘導体；トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、オルソクレゾール型エポキシ、フェノールノボラック型エポキシが挙げられる。

[0219] また、リン系化合物としては、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、テトラキス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）4,4'-ビフェニレンホスフォナイト、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、2,2-メチレンビス（4,6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジ-トリデシル）ホスファイト、1,1,3-トリス（2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、トリス（ミックسدモノおよびジ-ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス（フェニル-ジアルキルホスファイト）などが挙げられる

。

[0220] シランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどの各種シランカップリング剤を使用することが可能である。その他、接着剤に求められる性能に応じて、接着剤層に各種添加剤や安定剤も配合しても構わない。

[0221] <アルミニウム層>

アルミニウム層 3 b としては、バリア性、耐ピンホール性、加工性を考慮して 9 ~ 200 μ m、好ましくは 15 ~ 100 μ m の範囲の厚みを使用する。また、その材質は一般の軟質アルミニウム箔を用いることができるが、さらなる耐ピンホール性、及び成形時の延展性を付与させる目的で、鉄含有率が 0.1 ~ 9.0 重量%、好ましくは 0.5 ~ 2.0 重量% の範囲のアルミニウム箔を用いるのがよい。鉄含有率が 0.1 重量% より少ないと、耐ピンホール性、延展性を十分に付与させることができず、9.0 重量% より多いと柔軟性が損なわれる。

[0222] このようなアルミニウム箔は脱脂処理を施した方が好ましい。脱脂処理は下記腐食防止処理層でも一部記載しているが、脱脂プロセスとしては、大きくウェットタイプと、ドライタイプとが挙げられる。

ウェットタイプでは、すでに記載した酸脱脂あるいはアルカリ脱脂などが挙げられる。酸脱脂としては、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ものを用いる方法などが挙げられる。また、必要に応じて、アルミニウムのエッチング効果を向上させるという点でも、FeイオンやCeイオンなどの供給源となる各種金属塩を配合するケ

ースもある。

アルカリ脱脂としては、水酸化ナトリウムなどの強エッチングタイプが挙げられ、また弱アルカリ系や界面活性剤を配合したケースもある。これらの脱脂・エッチングは、浸漬法やスプレー法で行われる。

ドライ脱脂は一つの方法としては、アルミニウムの焼鈍工程で行う方法が挙げられる。また、フレイム処理やコロナ処理なども挙げられる。さらには、ある特定波長の紫外線を照射することにより発生した活性酸素により、汚染物質を酸化分解・除去するような脱脂処理も挙げられる。脱脂処理についても、アルミニウム箔の片側面又は両側面に行っても良く、特に制約はない。

[0223] <腐食防止処理層>

本発明の実施形態に係る腐食防止処理層4 bは、アルミニウム箔の腐食を防止する目的で設けられるものである。ここで、アルミの腐食防止を目的とする層としては、脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいはこれら処理の組み合わせが挙げられる。

脱脂処理としては、酸脱脂あるいはアルカリ脱脂が挙げられ、酸脱脂としては硫酸、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ものを用いる方法などが挙げられる。また、酸脱脂として、一ナトリウムニ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、アルミニウムの脱脂効果だけでなく、不動態であるアルミニウム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が挙げられる。

熱水変成処理としては、トリエタノールアミンを添加した沸騰水中にアルミニウム箔を浸漬処理することで得られるペーサイト処理が挙げられる。陽極酸化処理は、アルマイト処理が挙げられる。

化成処理は、クロメート処理や、ジルコニウム処理や、チタニウム処理、バナジウム処理、モリブデン処理、リン酸カルシウム処理、水酸化ストロン

チウム処理、セリウム処理、ルテニウム処理、あるいは、これらの混合相からなる各種化成処理が挙げられる。

この腐食防止処理層は、単層であっても多層であってもかまわない。これらの熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理は、事前に上述した脱脂処理を施した方が好ましい。

[0224] また、上述した処理のうち、特に熱水変性処理や、陽極酸化処理は、処理剤によってアルミニウム箔表面を溶解させ、さらには耐腐食性に優れるアルミニウム化合物（ベーマイト、アルマイト）を形成させる。従って、アルミニウム箔から腐食防止処理層まで共連続構造を形成している形になるために、化成処理の定義に包含されるケースもあるが、後述するような化成処理の定義に含まれない、純粋なコーティング手法のみで、腐食防止処理層を形成させることも可能である。

[0225] この方法は、アルミニウムの腐蝕防止効果（インヒビター効果）を有し、かつ、環境側面的にも好適な材料として、平均粒径100nm以下の酸化セリウムのような希土類元素系酸化物のゾルを用いる方法である。この方法を用いることで、一般的なコーティング方法でも、アルミ箔などの金属箔腐蝕防止効果を付与させることが可能である。

この酸化セリウムのような希土類元素系酸化物のゾルは、例えば、水系、アルコール系、炭化水素系、ケトン系、エステル系、エーテル系など各種溶媒を用いることが可能であるが、後述する理由から水系のゾルを用いることが好ましい。

このような酸化物ゾルは、通常その分散を安定化させるために、硝酸、塩酸、リン酸などの無機酸またはその塩、あるいは酢酸、りんご酸、アスコルビン酸、乳酸などの有機酸を分散安定化剤として用いられる。これらの分散安定化剤のうち、特にリン酸は「ゾルの分散安定化」だけでなく、本用途のリチウムイオン電池用外装材について言うと、リン酸のアルミキレート能力を利用した、「アルミニウム箔との密着性向上」、フッ酸の影響で溶出したアルミニウムイオンを捕獲（不動態形成）することによる「電解液耐性の付与

」、低温でもリン酸の脱水縮合起こしやすいことによる「酸化物層の凝集力アップ」などが期待される。

このようなリン酸あるいはその塩としては、オルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、あるいは、これらのアルカリ金属塩やアンモニウム塩が挙げられる。

特には、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、ヘキサメタリン酸、ウルトラメタリン酸などの縮合リン酸、あるいはこれらのアルカリ金属塩やアンモニウム塩が、リチウムイオン電池用外装材としても機能発現に好ましい。

[0226] 特に、この希土類酸化物のゾルを用いて、各種コーティング法により希土類酸化物からなる層を形成させる時の乾燥造膜性（乾燥能力、熱量）を考慮すると、低温での反応性に優れる剤が好ましいことから、低温での脱水縮合性に優れるNaイオン塩などが好適に用いられる。リン酸塩を形成する塩としては、特に制約は受けませんが、より好ましくは水溶性の塩である。

酸化セリウムとリン酸（あるいはその塩）の配合比は、酸化セリウム100重量部に対し、リン酸（あるいはその塩）が1～100重量部配合していることが挙げられる。この値より少ないと、酸化セリウムゾルの安定化に欠けると共に、リチウムイオン電池用外装材としての機能を満たすことが困難である。より好ましくは5重量部以上である。リン酸塩の配合上限は、酸化セリウムゾルの機能低下を伴わないことが挙げられ、100重量部以下が挙げられる。好ましくは50重量部以下、さらに好ましくは20重量部以下である。

[0227] ただし、上述した希土類酸化物ゾルから形成される層は、無機粒子の集合体であるため、乾燥キュアの工程を経ても、その層自身の凝集力は低い。そこで、この層の凝集力を補うために、下記に記載するアニオン性ポリマー、あるいはカチオン性ポリマーで複合化させることが好適である。

アニオン性ポリマーは、具体的には、カルボキシル基を有するポリマーが挙げられ、ポリ（メタ）アクリル酸（あるいはその塩）、あるいはポリ（メタ）アクリル酸を主成分とする共重合体が挙げられる。前記共重合体として

用いられる成分としては、アルキル基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基であるアルキル(メタ)アクリレート系モノマー；さらには、(メタ)アクリルアミド、*N*-アルキル(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド(アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等)、*N*-アルコキシ(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジアルコキシ(メタ)アクリルアミド(アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等)、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-フェニル(メタ)アクリルアミドなどのアミド基含有モノマー；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有モノマー；グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有モノマー；(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどのシラン含有モノマー；(メタ)アクリロキシプロピルイソシアネートなどのイソシアネート基含有モノマーを共重合させたものが挙げられる。

[0228] これらのポリマーは、上述したように希土類元素酸化物ゾルを用いて得られた酸化物層の安定性を向上させるために用いる材料である。その効果としては、硬くて脆い酸化物層をアクリル系樹脂成分で保護するという目的、さらには、希土類酸化物ゾルに含まれるリン酸塩由来のイオンコンタミ(特にナトリウムイオン)をトラップする(カチオンキャッチャー)効果が挙げられる。本発明の実施形態で用いるリチウム電池用途に限らず、たとえば腐蝕性化合物によるアルミニウム箔の腐食を防止するために設ける保護層中に、イオンコンタミ、特にナトリウムなどのアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが含まれると、このイオンコンタミを起点にして保護層が侵されてしまうという問題点がある。つまり、後述する希土類元素酸化物ゾル中に

含まれるナトリウムイオンなどのイオンコンタミを固定化させ、皮膜の耐性を向上させるという点で、ポリアクリル酸などのアニオン性ポリマーが有効ということが挙げられる。

[0229] このようにポリアニオン系ポリマーは、リチウム電池外装材における腐食防止処理層として、希土類元素酸化物ゾルと組み合わせて用いることで、クロメート処理と同等の腐食防止性能を付与することが可能なる。より好ましくは、本質的には水溶性であるポリアニオン系ポリマーを架橋させた構造が好ましい。このような架橋剤として、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシル基、オキサゾリン基を有する化合物を用いることが挙げられる。

イソシアネート基を有する化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートあるいはその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、4-4'ジフェニルメタンジイソシアネートあるいはその水素添加物、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート類；あるいはこれらのイソシアネート類を、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールと反応させたアダクト体、水と反応させることで得られたビュレット体、あるいは三量体であるイソシアヌレート体などのポリイソシアネート類；あるいはこれらのポリイソシアネート類をアルコール類、ラクタム類、オキシム類などでブロック化させたブロックポリイソシアネートなどが挙げられる。

グリシジル基を有する化合物の例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類とエピクロルヒドリンを作用させたエポキシ化合物；グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類とエピクロルヒドリンを作用させたエポキシ化合物；フタル酸テレフタル酸、シュウ酸、アジピン酸等のジカルボン酸とエピクロルヒドリンとを作用させたエ

ポキシ化合物などが挙げられる。

カルボキシル基を有する化合物としては、各種脂肪族あるいは芳香族ジカルボン酸などが挙げられ、さらには、ポリ（メタ）アクリル酸やポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ（土類）金属塩を用いることも可能である。

オキサゾリン基を有する化合物は、オキサゾリンユニットを2つ以上有する低分子化合物、あるいはイソプロペニルオキサゾリンのように重合性モノマーを用いる場合には、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアキルなどのようなアクリル系モノマーと共重合させたものを用いることが可能である。

[0230] さらに、シランカップリング剤のように、アミンと官能基を選択的に反応させ、架橋点をシロキサン結合にさせることも可能である。この場合、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。特に、カチオン性ポリマーあるいはその共重合物との反応性を考慮すると、エポキシシラン、アミノシラン、イソシアネートシランが好適に使われる。

これらの架橋剤は、カチオン性ポリマー100質量部に対し1~50質量部配合が適切である。1質量部より少ないと、架橋構造が不十分であり、50質量部より多い以上であると、塗液ポットライフの低下を伴う恐れがある。好ましくは、10~20質量部である。水溶性ポリマーを架橋させる方法としては、上述した架橋剤に限らず、チタニウムやジルコニウム化合物を用いたイオン架橋などの架橋構造を形成させても構わない。

[0231] カチオン性ポリマーとしては、アミンを含有するポリマーが挙げられ、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、ポリアリルアミンあるいはこれらの誘導体、アミノフェノールなどが挙げられる。

また、ポリエチレンイミンとイオン高分子錯体を形成するカルボン酸を有するポリマーとしては、ポリアクリル酸あるいはそのイオン塩などのポリカルボン酸（塩）、あるいはこれにコモノマーを導入させた共重合体や、カルボキシメチルセルロースあるいはそのイオン塩などのカルボキシル基を有する多糖類が挙げられる。

ポリアリルアミンとしては、アリルアミン、アリルアミンアミド硫酸塩、ジアリルアミン、ジメチルアリルアミンなどの単独重合体あるいは共重合体を用いることが可能であり、さらに、これらのアミンは、フリーのアミンでも、酢酸あるいは塩酸による安定化物でも用いることが可能である。また、共重合体成分として、マレイン酸、二酸化イオウなどを用いることも可能である。さらには、1級アミンを部分メトキシ化させることで、熱架橋性を付与させたタイプも用いることが可能である。アミノフェノールも利用することが可能である。特に好適なのはアリルアミンあるいはその誘導体が挙げられる。その理由としては、リチウム電池外装材で要求される電解液耐性、フッ酸耐性を付与させるべく様々な化合物を用い誠意検討を行った結果、カチオン性ポリマー自体にも、電解液耐性、耐フッ酸性を付与することが可能な化合物であることを見出したためである。この要因は、フッ素イオンをカチオン性基でトラップする（アニオンキャッチャー）ことで、アルミニウム箔のダメージを抑制しているためであると推測される。

[0232] 上述したカチオン性ポリマーは、接着性の向上という点でも非常に好ましい材料である。より好ましくは、このカチオン性ポリマーも上述したアニオン性ポリマーと同様に水溶性であることから、架橋構造を形成させたほうが好ましい。すでに述べていた各種官能基を有する架橋剤を用いることで、カチオン性ポリマーの耐水性を付与することが可能になる。つまり、カチオン性ポリマーも架橋構造を形成することを意味することから、上述した腐食防止処理層として希土類酸化物ゾルを用いた場合に、その保護層としてアニオ

ン性ポリマーを用いる代わりに、カチオン性ポリマーを用いても構わない。

[0233] 上述したコーティングタイプの腐食防止処理層は、クロメート処理に代表される化成処理とは異なり、アルミニウム箔層と化成処理層との間で傾斜構造を形成させる必要は無い。クロメートに代表される化成処理は、このアルミニウム箔との傾斜構造を形成させるため、特にフッ酸、塩酸、硝酸、硫酸あるいはこれらの塩を配合した化成処理剤を用いて、アルミニウム箔に処理を施し、クロムやノンクロム系の化合物と作用させて、化成処理層をアルミニウム箔に形成させることは上述してきたとおりである。しかしながら、これらの処理剤は酸を用いていることから、作業環境やコーティング装置の腐食を伴うものである。

上述した本発明の実施形態で用いる腐食防止処理層（コーティング層）は、アルミニウム箔に対して傾斜構造を形成させる必要がなく、そのような点で、化成処理とは定義が異なるものである。その結果、コーティング剤の性状も、酸性やアルカリ性や中性に制約を受けることがないことから、作業環境的にも優しい処理方法であるといえる。さらには、クロメート処理に用いるクロム化合物の環境衛生性を考慮すると、その代替案を望まれている腐食防止技術分野の点からも、興味深い内容であるといえる。

[0234] 以上の内容は、腐食防止処理層が多層のケースについて述べてきたが、単層の場合については、例えば公知技術である塗布型クロメートのように、樹脂バインダー（アミノフェノールなど）に、リン酸とクロム化合物を配合したコーティング剤を用いることで、腐食防止機能と密着性を双方兼ね備えた層を形成することが可能になる。また、塗液の安定性を考慮する必要があるが、上述した希土類酸化物ゾルとポリカチオン性ポリマーとを、事前に一液化して得られたコーティング剤も、この範疇に分類される。つまり、腐食防止機能とカチオン系ポリマーとを混合した薬液を用いることも可能である。

これらの腐食防止処理層は、多層構造、単層構造いずれであっても、 $0.005 \sim 0.200 \text{ g/m}^2$ の範囲で設けられることが好ましい。より好ましくは $0.010 \sim 0.100 \text{ g/m}^2$ の範囲である。 0.005 g/m^2 より

薄い場合、アルミニウム箔層の腐食防止機能に影響を与える。0.200g/m²より厚い場合、腐食防止機能の性能が飽和してしまう、あるいは希土類酸化物ゾルを用いたケースの場合には、塗膜が厚いと乾燥時の熱によるキュアが不十分となり、凝集力の低下を伴う恐れがある。上記内容では、単位面積あたりの重量で記載しているが、比重がわかればそこから厚みを換算することも可能である。

上述した腐食防止処理層は、主に接着性樹脂側に設けているが、本明細書には記載をしていないが、この反対面側（接着剤側）にも同様な処理を設けてもかまわない。

[0235] <接着性樹脂層>

本発明の実施形態に係る接着性樹脂層5bは、図14A及び図14Bに示すように、不飽和カルボン酸またはその酸無水物あるいはそのエステルから導かれる不飽和カルボン酸誘導体成分を、有機過酸化物の存在下でグラフト変性してなる酸変性ポリオレフィン樹脂F中に、分散サイズ1~50μmの範囲で分散している非相溶系エラストマー成分Gを配合したもので、海島状のミクロ相分離タイプの構造からなる。

[0236] 前記酸変性ポリオレフィン樹脂に用いられるベースのポリオレフィン樹脂としては、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-αオレフィン共重合体、ホモ、ブロック、あるいはランダムポリプロピレン、プロピレン-αオレフィン共重合体などのポリオレフィン樹脂などが挙げられる。

また、これらのポリオレフィン樹脂をグラフト変性する際に用いる化合物としては、不飽和カルボン酸またはその酸無水物あるいはそのエステルが用いられる。具体的には、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-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、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

どの不飽和カルボン酸の無水物、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用いられる。

[0237] 上述した酸変性ポリオレフィン樹脂としては、ベースとなるポリオレフィン樹脂100重量部に対し、上述した不飽和カルボン酸またはその誘導体0.2~100重量部を、加熱条件下で、ラジカル開始剤の存在で、製造することができる。この反応温度条件は、通常50~250℃、好ましくは60~200℃である。反応時間は、製造方法にも左右されるが、二軸押出機による溶融グラフト反応の場合、押出機の滞留時間内、例えば2分~30分、好ましくは5~10分程度である。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することができる。

[0238] 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。代表的なものとしては、アルキルパーオキサイド、アリールパーオキサイド、アシルパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、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、ヒドロパーオキサイドが挙げられる。これらの有機過酸化物は、温度条件と反応時間によって、種々選択することが可能である。上述した二軸押出機による溶融グラフト反応の場合は、アルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステルが好ましい。特に、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、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などが好ましい。

[0239] 上述したようなグラフト酸変性ポリオレフィン樹脂としては、無水マレイン酸により変性されたポリオレフィン樹脂が代表的であり、三井化学社製「アドマー」（商品名）、三菱化学社製「モディック」（商品名）、日本ポリエチレン社製「アドテックス」（商品名）などが挙げられる。

これらの酸変性ポリオレフィン樹脂は、グラフト化させた不飽和カルボン酸またはその酸無水物あるいはそのエステルから導かれる不飽和カルボン酸誘導体成分と、各種金属あるいは各種官能基を含有するポリマーとの反応性を利用して接着性を付与させるものである。

[0240] このような反応による接着とは異なり、エチレンおよび／またはプロピレンに1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンから選ばれる α -オレフィンを共重合させたポリオレフィン系熱可塑性エラストマーを配合することで、このグラフト変性ポリオレフィン樹脂をラミネートする際に発生する残留応力を開放し、粘弾性的な接着性の改善を付与することが可能である。

このポリオレフィン系の熱可塑性エラストマーは、分散相サイズとして、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の範疇で、海島状に存在したマイクロ相分離タイプの熱可塑性エラストマーが挙げられる。分散相サイズが $1\ \mu\text{m}$ より小さいと、粘弾性的な接着性の改善を付与させることが困難になる。一方、 $50\ \mu\text{m}$ より大きい場合は、本質的に相溶性があっていない材料の組み合わせとなるため、本材料のラミネート適正(加工性)が著しく低下すると共に、材料の物理的強度も低下しやすくなる。より好ましくは、 $1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ の範疇が挙げられる。このような材料の事例としては、三井化学社製「タフマー」(商品名)、三菱化学社製「ゼラス」(商品名)、モンテル社製「キャタロイ」(商品名)が挙げられる。

[0241] 本実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材の第一の特徴は、上述した酸変性ポリオレフィン樹脂に対し、相溶性を有する熱可塑性エラストマーを配合したことである。ここで、マイクロ相分離構造の定義としては、参考文献として特開2003-321582号公報に記載されている内容が挙げられる。

[0242] 成形時における白化に対する対策を講じる上で、その発生メカニズムについては、以下のように想定している。上述したように、接着性樹脂に用いられる無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂については、物理的接着性を向

上させるため非相溶系エラストマーが配合されている。この酸変性ポリオレフィン樹脂が結晶化することにより、成形時のひずみによって、非相溶系エラストマーの界面にマイクロクラックが発生すると想定している。

そこで、相溶性のあるエラストマー（相溶系エラストマー）成分を添加することにより、非相溶系エラストマーの界面密着を改善、あるいは酸変性ポリオレフィン樹脂の結晶性を遅延、または阻害することにより結晶化しにくくする。つまり成形時におけるひずみが加わっても、白化しにくい対策を講じることができる。と考える。

[0243] これらの対策として有効な材料としては、非相溶系エラストマーの界面密着性を改善させるタイプと、結晶化の遅延や阻害をさせるタイプのものが利用できる。前者としては、結晶性ポリオレフィンセグメントと非晶性ポリオレフィンセグメントから構成されるポリオレフィン系エラストマーで、ミクロ相分離構造を有し、前記結晶性ポリオレフィンセグメントは酸変性ポリオレフィン部位と相溶し、また、前記非晶性ポリオレフィンセグメントは非相溶系エラストマー部位に相溶するものである。このそれぞれの相溶性によって、両者の界面密着性を向上させ、成形時の歪における非相溶系樹脂ブレンド界面でのボイド・クレースを低減させることが可能である。

このようなミクロ相分離構造を有するポリオレフィン系エラストマーの代表的なものとしては、三井化学社製「ノティオ」（商品名）、住友化学社製「タフセレン」（商品名）、JSR社製「ダイナロンCEBC」（商品名）などが挙げられる。

[0244] 一方、後者としては、スチレン系エラストマー、特に水添スチレン系エラストマー（AKエラストマー社製「タフテック」（商品名）、クラレ社製「セプトン／ハイブラー」（商品名）、JSR社製「ダイナロン」（商品名）、住友化学社製「エスポレックス」（商品名）など、クレイトンポリマー社製「クレイトンG」（商品名）など）が利用できる。特に、スチレンと、エチレン、プロピレン、イソプレンやブチレンなどから選択される構造単位を有するAB型、ABA型などのブロック共重合体が効果的で、スチレンーエ

チレン・ブチレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・プロピレン-スチレン共重合体などが好適に用いられる。これらの水添スチレン系エラストマーは、スチレン系やオレフィン系樹脂との相溶性が良く、耐久性、耐熱性に優れる。

[0245] 前記水添スチレン系エラストマーは、スチレン含有量が5～30重量%、より好ましくは5～15重量%である事が好ましい。30重量%より多い場合はスチレンユニットが多いエラストマーとなるため、酸変性ポリオレフィン樹脂との相溶性の関係からミクロ相分離構造を形成することができない、また電解液に対する耐性を考慮すると、スチレンユニットを有していた方が好ましい。

[0246] 前記相溶系エラストマーの配合については、ミクロ相分離構造を有するポリオレフィン系エラストマーの場合は、その含有量が5～50重量%で配合されていることが好ましい。5重量%より少ないと白化改善効果が認められにくい。50重量%を超えると、酸変性ポリオレフィン樹脂の接着性を低下させる。一方、スチレン系エラストマーについては、5～25重量%が好ましい。5重量%より少ないと、白化改善効果が得られにくい。25重量%を超えてしまうと、本材料は結晶性を阻害して白化改善を狙う材料のため、接着性樹脂層としての耐熱性を損なう恐れがある。

その他各種添加剤、例えば、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、粘着付与剤など各種添加剤を配合しても構わない。

[0247] <シーラント層>

本実施形態は、少なくとも、基材フィルム層と接着剤層とアルミニウム層と接着性樹脂層を、順次積層してなるアルミラミネート材を用いたリチウムイオン電池用外装材である。しかしながら、リチウムイオン電池用外装材にヒートシールによる封止性が求められる場合には、前記接着性樹脂層にヒートシール層6bを積層することで対応できる。

[0248] 一般的には、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、エチレン- α オレフィン共重合体、ホモ、ブロック、あるいはランダムポリプロピレン、プロピレン- α オレフィン共重合体などのポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体あるいはそのエステル化物あるいはイオン架橋物などが挙げられる。シーラント層は上述した1種あるいは2種以上のブレンドからなる材料の単層から構成されても良く、さらには、シーラントに求められる他の要求性能に応じて、多層構造を形成しても構わない。この多層構造の例には、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分あるいは完全ケン化物やポリ酢酸ビニル共重合体の部分あるいは完全ケン化物といったガスバリア性を有する樹脂を介在させるということも含まれる。

[0249] 以下に、本実施形態のリチウムイオン電池用外装材の製造方法について説明するが、本発明はこの限りではない。

[0250] [アルミニウム箔への腐食防止処理工程]

上述したアルミニウム箔に対して、腐食防止処理層を形成させる。その方法としては、上述した脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいは腐食防止性能を有するコーティング剤を塗工するなどが挙げられる。脱脂処理についてはスプレー法あるいは浸漬法にて、熱水変成処理や陽極酸化処理については浸漬法にて、化成処理については化成処理のタイプに応じ浸漬法、スプレー法、コート法など選択可能である。腐食防止性能を有するコーティング剤のコート法については、グラビアコート、リバースコート、ロールコート、バーコートなど各種方法を用いることが可能である。上述したように、上記処理は両面あるいは片面どちらでも構わないが、片面処理の場合、その処理面は接着性樹脂層と積層させる側に施す。設ける塗布量は上述したとおりである。また乾燥キュアが必要な場合、用いる腐食防止処理層の乾燥条件に応じて、母材温度として60℃～300℃の範囲で行うことができる。

[0251] [基材フィルム層とアルミニウム層の貼り合わせ]

上述した基材フィルム層と腐食防止処理層を設けたアルミニウム層とを接

着剤を用いて貼り合わせる。その際には、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウエットラミネーションなどの手法で、上述した接着剤をドライ塗布量として、 $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲、より好ましくは $3 \sim 7 \text{ g/m}^2$ の範囲で設ける。

[0252] [接着性樹脂層/シーラント層の貼りあわせ]

押出ラミネート機を用いて、接着性樹脂層をシーラント層と共に、サンドラミネーションを行うことで、基材フィルム層/接着剤層/アルミニウム層/腐食防止処理層/接着性樹脂層/シーラント層となる層構造を形成させる。この場合、接着性樹脂層は、上述した材料配合組成になるように、ドライブレンドした材料を直接、押出ラミネート機により積層させてもよいし、あるいは事前に単軸押出機、二軸押出機、ブラベンダーミキサーなどの熔融混練装置を用いて、メルトブレンドを施した後の造粒した接着性樹脂を押出ラミネート機により積層させても構わない。また、押出ラミネート機にアンカーコート層を塗工することが可能なユニットがある場合は、この部分で腐食防止処理層のカチオン性ポリマー層を塗工しても構わない。また異なる層構成として、事前に押出した接着性樹脂層を基材フィルム層/接着剤層/アルミニウム層/腐食防止処理層と後述する熱処理によって接着させ、基材層/接着剤/アルミニウム箔層/腐食防止処理層/接着性樹脂層となる層構造を形成させても良い。

[0253] [熱処理工程]

上述した各種ラミネート様式において形成された、基材フィルム層/接着剤層/アルミニウム層（腐食防止処理層）/接着性樹脂層/シーラント層からなる構成を、さらにアルミニウム層/腐食防止処理層/接着性樹脂層/シーラント層間での密着性を向上させ、電解液耐性や耐フッ酸性を付与するという意味でも熱処理を施したほうが好ましい。より好ましくは $60^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。それより高い温度の場合は、乾燥炉やベーキング炉といったところで30秒以上の時間をかけて処理することが行われる。しかしながら、生産性やハンドリングを考慮すると、高温（例えば 100°C 以上

) に設定した上記乾燥炉やベーキング炉に加え、熱ラミネーションやヤンキードラムといった熱処理方法を用いて、短時間(30秒未満)で処理することが好ましい。特に、本実施形態のリチウムイオン電池用外装材は、接着性を向上させるためにも、接着性樹脂層を完全に溶融させることで、腐食防止処理層との密着性を向上させ、さらに熱可塑性エラストマーの添加効果により耐白化性を施したものである。

[実施例]

[0254] 以下、本実施形態を実施例によりさらに詳しく説明する。

[0255] 本実施形態の実施例3-1～3-24及び比較例3-1～3-2に用いた、基材フィルム層、接着剤層、接着性樹脂層、アルミニウム層及びシーラント層について、以下に説明する。

[0256] <基材フィルム層>

厚さ25 μ mの2軸延伸ポリアミドフィルム(ユニチカ社製)を用いた。

[0257] <接着剤層>

ポリエステルポリオール系主剤とトリレンジイソシアネートのアダクト体系硬化剤からなるポリウレタン系接着剤(東洋インキ社製)を用いた。

[0258] <アルミニウム層>

アルミニウム箔:焼鈍脱脂処理した厚み40 μ mの軟質アルミニウム箔(東洋アルミニウム社製「8079」)を用い、以下の腐食防止処理液により腐食防止処理を施した。

腐食防止処理液D1:溶媒として蒸留水を用い、固形分濃度10重量%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を用いた。酸化セリウム100重量部に対しリン酸塩は10重量部である。

腐食防止処理液D2:溶媒として蒸留水を用い、固形分濃度5重量%に調整したポリアクリル酸アンモニウム塩(東亜合成社製)90重量%と、アクリル-イソプロペニルオキサゾリン共重合体(日本触媒社製)10重量%からなる組成物を用いた。

腐食防止処理液D3:溶媒として蒸留水を用い、固形分濃度5重量%に調

整した、ポリアリルアミン（日東紡社製）90重量%とポリグリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製）10重量%からなる組成物を用いた。

腐食防止処理液D4：溶媒として1重量%リン酸水溶液を用い、固形分濃度1重量%に調整した水溶フェノール樹脂（住友ベークライト製）に対し、フッ化クロム（CrF₃）を最終乾燥皮膜中に存在するCr量として、10mg/m²となるように濃度を調整した化成処理剤を用いた。

[腐食防止処理D1/D2/D3]

前記アルミニウム箔層に、上記腐食防止処理液をマイクログラビコートによりコーティングした。コーティング量は、腐食防止処理液のドライ塗布量として、70~100mg/m²となるようにした。乾燥条件は、腐食防止処理液のタイプに応じて、150~250℃で、焼き付け処理を施した。腐食防止処理液D1、D2、D3を用いた構成については、これらの複合化により腐食防止性能を発現させており、最初に腐食防止処理液D1を塗工・焼付け後、さらにその層上に腐食防止処理液D2をコーティングさせることで、腐食防止処理液D1とD2からなる複合層を形成させる。さらに、その層上に、腐食防止処理液D3をコーティングさせることで、腐食防止処理D1/D2/D3を得た。また、腐食防止処理液D4は、単独で腐食防止処理D4を得た。

[0259] <接着性樹脂層>

接着性樹脂層E1：膜厚20μmの無水マレイン酸変性ポリプロピレン系接着性樹脂（三井化学社製「アドマー」、商品名）。

接着性樹脂層E2：無水マレイン酸変性ポリプロピレン系接着性樹脂に水添スチレン系熱可塑性エラストマー（AKエラストマー社製「タフテック」、商品名）を5~50重量%配合した、膜厚20μmの樹脂組成物。

接着性樹脂層E3：無水マレイン酸変性ポリプロピレン系接着性樹脂にオレフィン系エラストマー（三井化学社製「ノティオ」、商品名）を5~50重量%配合した、膜厚20μmの樹脂組成物。

接着性樹脂層 E 4 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン系接着性樹脂にオレフィン系エラストマー (J S R 社製「ダイナロン C E B C」、商品名) を 5 ~ 5 0 重量% 配合した、膜厚 2 0 μ m の樹脂組成物。

[0260] <シーラント層>

トータル厚みが 4 0 μ m のランダム P P / ブロック P P / ランダム P P からなる 2 種 3 層多層フィルムを用いた。

[0261] <実施例 3 - 1 >

前記基材フィルム層と前記腐食防止処理 D 1 / D 2 / D 3 を施したアルミニウム層とを、前記接着剤層を介して、ドライラミネートする。次に、このアルミニウム層に、前記水添スチレン系熱可塑性エラストマーを 5 重量% 配合した接着性樹脂層 E 2 を、押出機により、2 9 0 $^{\circ}$ C、1 0 m / m i n の条件下で積層してリチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0262] <実施例 3 - 2 >

腐食防止処理 D 4 を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例 3 - 1 と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0263] <実施例 3 - 3 >

前記水添スチレン系熱可塑性エラストマーを 1 5 重量% 配合した接着性樹脂層 E 2 を用いた以外は、実施例 3 - 1 と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0264] <実施例 3 - 4 >

腐食防止処理 D 4 を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例 3 - 3 と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0265] <実施例 3 - 5 >

前記水添スチレン系熱可塑性エラストマーを 3 0 重量% 配合した接着性樹脂層 E 2 を用いた以外は、実施例 3 - 1 と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0266] <実施例 3 - 6 >

腐食防止処理 D 4 を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例 3 - 5

と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0267] <実施例 3-7>

前記水添スチレン系熱可塑性エラストマーを 50 重量%配合した接着性樹脂層 E2 を用いた以外は、実施例 3-1 と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

<実施例 3-8>

腐食防止処理 D4 を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例 3-7 と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0268] <実施例 3-9>

前記オレフィン系エラストマー（三井化学社製「ノテオ」、商品名）を 5 重量%配合した接着性樹脂層 E3 を用いた以外は、実施例 3-1 と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0269] <実施例 3-10>

腐食防止処理 D4 を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例 3-9 と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0270] <実施例 3-11>

前記オレフィン系エラストマー（三井化学社製「ノテオ」、商品名）を 15 重量%配合した接着性樹脂層 E3 を用いた以外は、実施例 3-9 と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0271] <実施例 3-12>

腐食防止処理 D4 を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例 3-11 と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0272] <実施例 3-13>

前記オレフィン系エラストマー（三井化学社製「ノテオ」、商品名）を 30 重量%配合した接着性樹脂層 E3 を用いた以外は、実施例 3-9 と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0273] <実施例 3-14>

腐食防止処理 D4 を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例 3-1

3と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0274] <実施例3-15>

前記オレフィン系エラストマー（三井化学社製「ノテオ」、商品名）を50重量%配合した接着性樹脂層E3を用いた以外は、実施例3-9と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0275] <実施例3-16>

腐食防止処理D4を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例3-13と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0276] <実施例3-17>

前記オレフィン系エラストマー（JSR社製「ダイナロンCEBC」、商品名）を5重量%配合した接着性樹脂層E4を用いた以外は、実施例3-1と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0277] <実施例3-18>

腐食防止処理D4を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例3-17と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0278] <実施例3-19>

前記オレフィン系エラストマー（JSR社製「ダイナロンCEBC」、商品名）を15重量%配合した接着性樹脂層E4を用いた以外は、実施例3-17と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0279] <実施例3-20>

腐食防止処理D4を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例3-17と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0280] <実施例3-21>

前記オレフィン系エラストマー（JSR社製「ダイナロンCEBC」、商品名）30重量%配合した接着性樹脂層E4を用いた以外は、実施例3-17と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0281] <実施例3-22>

腐食防止処理D4を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例3-1

7と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0282] <実施例3-23>

前記オレフィン系エラストマー（JSR社製「ダイナロンCEBC」、商品名）を50重量%配合した接着性樹脂層E4を用いた以外は、実施例3-17と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0283] <実施例3-24>

腐食防止処理D4を施したアルミニウム層を用いた以外は、実施例3-17と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0284] <比較例3-1>

前記無水マレイン酸変性ポリプロピレン系接着性樹脂（三井化学社製「アドマー」、商品名）である接着性樹脂層E1を用いた以外は、実施例3-1と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0285] <比較例3-2>

腐食防止処理D4を施したアルミニウム層を用いた以外は、比較例3-1と同様にして、リチウムイオン電池用外装材を作製した。

[0286] 実施例3-1～3-24及び比較例3-1～3-2で作製したリチウムイオン電池用外装材を用いて、下記試験方法により、明度（L*）およびヒートシール強度を測定し表6に記載した。

[0287] <試験方法-1>

前記各リチウムイオン電池用外装材を用いて、15mm幅×100mmの試験片を作成し、引張試験機（テンシロン）にて150%延伸させ、オリンパス社製微小分光計（スポット径50μm）を用いて、延伸前後の接着性樹脂層側の明度（L*）を測定した。この時、 ΔL^* が0～15のときを○、15～25のときを△、25を越える場合には×とした。ただし、 ΔL^* は延伸前の明度をL*1、延伸後の明度をL*2とした時に、 $\Delta L^* = L^*2 - L^*1$ とし、△で合格であると判定した。

[0288] <試験方法-2>

前記各リチウムイオン電池用外装材を、150mm×200mmにカット

し、以下に示す金属金型で深絞り成形を実施した。

・金型サイズ：252mm×125mm・成形サイズ：70mm×80mm

・パンチ・ダイス垂直R：1.00mm・金型クリアランス：0.34mm

・成形速度：300mm/min・絞り深さ：5mm

・フィルム押さえ圧力：0.8MPa

[0289] 上記の深絞り成形で得たサンプルを、図15A及び図15Bに示すフィルムと金型との位置関係から、この深絞り成形後の接着性樹脂層側を上にした時の、長辺側の真ん中付近（40mm）のトップから、下に1mm程度下（図15B）の部分の明度（L*）を同様に測定した。この時の評価基準は＜試験方法－1＞と同じである。

[0290] なお、＜評価方法－1＞、＜評価方法－2＞では、より成形の白化改善効果を確認するため、また、車載用途に用いるリチウム電池のように長期間の使用に耐えうる必要性を考慮した促進試験を行うという目的で、上記サンプル作成の初期、85℃×3日間保管、更には85℃×10日間保管後のそれぞれの明度（L*）を測定した。これは電池としての最終製品の信頼性が最低でも10年間の保証を行うためであり、目安として85℃、10日ほど放置することで結晶化が促進され、常温下で約10年に相当すると考えているためである。

[0291] ＜試験方法－3＞

上記リチウムイオン電池用外装材を、190℃－0.3MPa－3秒の条件でヒートシールしたサンプルの15mm幅におけるヒートシール強度を、同じくテンシロンを用いて、T型剥離の200mm/minの条件で測定した。この時のヒートシール強度測定環境は、室温および100℃－5min保持－100℃環境下で評価を行い、100℃環境下でのヒートシール強度が40N/15mm以上を◎、30～40N/15mmを○、20～30N/15mmを△、20Nより低い場合を×とし、△で合格とした。

[0292] [表6]

実施例	揮発性樹脂の組成 変性ポリオレフィン+ α α 添加量	アルミニウム層 腐食防止処理方法	試験法	初期		85°C×3日促進		85°C×10日促進		ヒートシール強度(N/15mm)			
				ΔL^*	判定	ΔL^*	判定	ΔL^*	判定	25°C	100°C	判定	判定
実施例3-1	5%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	5	○	11	○	20	△	129	○	34	○
実施例3-2	5%	D4	蒸気形成 延伸	7	○	18	△	29	△	133	○	34	○
実施例3-3	15%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	10	○	13	○	20	△	134	○	32	○
実施例3-4	15%	D4	蒸気形成 延伸	6	○	9	○	19	△	130	○	30	○
実施例3-5	30%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	11	○	13	○	25	△	136	○	33	○
実施例3-6	30%	D4	蒸気形成 延伸	9	○	10	○	20	△	134	○	34	○
実施例3-7	50%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	5	○	13	○	28	△	132	○	26	△
実施例3-8	50%	D4	蒸気形成 延伸	10	○	9	○	19	△	134	○	27	△
実施例3-9	5%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	2	○	2	○	13	○	137	○	38	○
実施例3-10	5%	D4	蒸気形成 延伸	8	○	9	○	19	△	138	○	39	○
実施例3-11	15%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	4	○	7	○	16	△	140	○	43	◎
実施例3-12	15%	D4	蒸気形成 延伸	4	○	7	○	8	○	141	○	44	◎
実施例3-13	30%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	1	○	5	○	9	○	139	○	43	◎
実施例3-14	30%	D4	蒸気形成 延伸	5	○	6	○	8	○	144	○	44	◎
実施例3-15	50%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	5	○	6	○	7	○	145	○	43	◎
実施例3-16	50%	D4	蒸気形成 延伸	1	○	6	○	8	○	143	○	42	◎
実施例3-17	5%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	5	○	8	○	9	○	133	○	32	○
実施例3-18	5%	D4	蒸気形成 延伸	6	○	6	○	18	△	134	○	33	○
実施例3-19	15%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	7	○	7	○	12	△	138	○	38	○
実施例3-20	15%	D4	蒸気形成 延伸	6	○	7	○	7	○	136	○	40	◎
実施例3-21	30%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	5	○	3	○	8	○	138	○	44	◎
実施例3-22	30%	D4	蒸気形成 延伸	5	○	3	○	7	○	140	○	41	◎
実施例3-23	50%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	4	○	9	○	4	○	139	○	43	◎
実施例3-24	50%	D4	蒸気形成 延伸	1	○	2	○	10	○	141	○	42	◎
比較例3-1	0%	D1/D2/D3	蒸気形成 延伸	4	○	3	○	9	○	135	○	36	○
比較例3-2	0%	D4	蒸気形成 延伸	31	×	45	×	52	×	130	○	34	○
				36	×	53	×	58	×				
				33	×	47	×	50	×				
				37	×	57	×	55	×				

[0293] <比較評価>

実施例 3-1~3-8 で得られた本実施形態品は、水添スチレン系エラストマーによって結晶化が遅延され、85℃促進下においても、3日程度までは白化耐性を有し良好な結果が得られた。ただし、配合量が多くなるにつれてヒートシール強度の耐熱性が低下してくることが確認されたので、好適範囲が5~30重量%であることが確認された。

[0294] また、実施例 3-9~3-24 で得られた本実施形態品は、ミクロ相分離構造を有するポリオレフィン系エラストマーの効果により、配合量が多くとも耐熱性の低下が認められず、85℃環境下において10日経過しても優れた白化耐性を有する良好な結果が得られた。

[0295] 一方、比較例 3-1 および 3-2 より得られた比較例品は、いずれも明度差 (ΔL^*) が大きく、明らかに本実施形態品の優位性が得られた。

<第4実施形態>

[0296] 以下、本発明の第4実施形態に係るリチウムイオン電池用外装材の一例を示して詳細に説明する。

本実施形態のリチウムイオン電池用外装材 10c (以下、「外装材 10c」という。) は、後述する基材層 (SB) 11c の第1面 (一方の面側) に、後述する接着剤層 (AD) 12c、アルミニウム箔層 (AL) 13c、腐食防止処理層 (CL) 14c、熱可塑性樹脂層 (TPR) 15c が順次積層されており、これらの積層体を熱処理することで得られる外装材である。熱可塑性樹脂層 (TPR) 15c は、基材層 (SB) 11c 側から、接着性樹脂層 (AR) 16c とシーラント層 (SL) 17c が積層されている。すなわち、外装材 10c の最内層がシーラント層 (SL) 17c である。

[0297] 熱ラミネート等の熱処理を施されることで製造される従来のリチウムイオン電池用外装材は、その熱処理の影響によって、深絞り成型時に熱可塑性樹脂層 (TPR) が白化しやすい。この冷間成型時における熱可塑性樹脂層 (TPR) の白化現象の抑制について鋭意検討を行った結果、後述する熱可塑性樹脂層 (TPR) 15c であれば、冷間成型時の白化現象を抑制できるこ

とを見い出した。

[0298] <熱可塑性樹脂層 (TPR)>

熱可塑性樹脂層 (TPR) 15cは、接着性樹脂層 (AR) 16cとシーラント層 (SL) 17cで構成される。熱可塑性樹脂層 (TPR) 15cを構成する接着性樹脂層 (AR) 16cとシーラント層 (SL) 17cは、例えば、熔融可塑化させた熱可塑性樹脂を用いて、Tダイによるキャスト製膜、押出ラミネーション製膜、あるいはリングダイによるインフレーション製膜といった押出加工により製膜される。これらの製膜における熔融フィルムの高次構造は、用いる熱可塑性樹脂のポリマー骨格、製膜温度、冷却温度にも依存するが、ラメラを形成した結晶相とその結晶相の間隙に存在する非晶相とで構成され、この結晶相が押出加工によって分子配向されることで光学的異方性が生じる。そのため、製膜直後の複屈折率は高くなる。

外装材10cでは、熱ラミネート等の熱処理によって、熱可塑性樹脂層 (TPR) 15cを熔融軟化させ、腐食防止処理層 (CL) 14cを設けたアルミニウム箔層 (AL) 13cと、熱可塑性樹脂層 (TPR) 15cを構成する接着性樹脂層 (AR) 16cの密着性を付与する。このとき、熱処理によって、前記結晶相の分子配向を緩和させ、複屈折率を低下させる。

[0299] 熱ラミネート等の熱処理後の熱可塑性樹脂層 (TPR) 15cの複屈折率の絶対値は、0.002以下である。複屈折率の絶対値が0.002以下であれば、熱可塑性樹脂層 (TPR) 15cにおける分子配向が十分に緩和されている状態であるため、冷間成型時に白化現象が生じることを抑制できる。前記効果が得られるのは、以下のように考えられる。

熱可塑性樹脂の熱特性を考慮すると、従来の外装材において白化現象が生じるのは、熱ラミネート等の熱処理において、熱可塑性樹脂の昇温結晶化が促進される一方で、配向した結晶層が緩和されていなかったことが要因である可能性がある。つまり、熱処理によって、配向した結晶相の間隙に存在する非晶相の結晶化が促進され、その結果、熱可塑性樹脂層 (TPR) の結晶化度が高まることで、冷間成型時に白化が生じやすくなっていた可能性が高

い。これに対し、本実施形態では、熱処理において昇温結晶化温度を超えるような熱量を与えて、複屈折率の絶対値が0.002以下という、配向した結晶層が十分に緩和された状態とすることで、冷間成型時に白化現象が生じることが抑制されることが考えられる。

熱ラミネート等の熱処理後の熱可塑性樹脂層（TPR）15cの複屈折率の絶対値は、冷間成型時に白化現象が生じることがより容易に抑制できる点から、0.0015以下が好ましく、0.0010以下がより好ましい。

なお、本実施形態における複屈折率は、回転検光子法を用いて、波長550nmの光について測定される値である。

[0300] また、熱可塑性樹脂層（TPR）15cは、熱処理後の結晶化度が60%以下である。

冷間成型時の白化現象には、前述した熱可塑性樹脂の昇温結晶化に加えて、冷却時の降温結晶化も影響すると考えられる。つまり、熱処理後に除冷することで結晶化が促進されると、複屈折率の絶対値が0.002以下であったとしても、降温結晶化によって系全体の結晶化度が高まって、熱可塑性樹脂層（TPR）が成型時に白化するおそれがある。しかしながら、熱処理後の複屈折率の絶対値が0.002以下とされ、かつ結晶化度が60%以下とされることで、冷間成型時に白化現象が生じることが抑制できる。

熱可塑性樹脂層（TPR）15cの熱処理後の結晶化度は、冷間成型時に白化現象が生じることがより容易に抑制できる点から、40%以下が好ましい。

なお、本実施形態における結晶化度は、X線回折法により測定される。

[0301] [接着性樹脂層（AR）]

接着性樹脂層（AR）16cは、ポリオレフィン樹脂を、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の酸無水物、および不飽和カルボン酸のエステルからなる群から選ばれる1種以上の不飽和カルボン酸誘導体成分でグラフト変性した酸変性ポリオレフィン樹脂（a1）を含有する層である。

接着性樹脂層（AR）16cは、酸変性ポリオレフィン樹脂（a1）を含

有しているため、後述するように腐食防止処理層（CL）14cが、酸変性ポリオレフィン樹脂（a1）におけるグラフト化させた不飽和カルボン酸誘導体成分と反応しうる官能基を有するポリマー（x）を含有する場合、それらの反応によって接着性が向上する。

[0302] 前記ポリオレフィン樹脂としては、例えば、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- α オレフィン共重合体、ホモ、ブロック、あるいはランダムポリプロピレン、プロピレン- α オレフィン共重合体等が挙げられる。

[0303] 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-ジカルボン酸等が挙げられる。

不飽和カルボン酸の無水物としては、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等が挙げられる。

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等が挙げられる。

[0304] 酸変性ポリオレフィン樹脂（a1）は、ラジカル開始剤の存在下、ベースとなるポリオレフィン樹脂に前記不飽和カルボン酸誘導体成分をグラフト重合（グラフト変性）することで製造できる。

前記不飽和カルボン酸誘導体成分の割合は、ベースとなるポリオレフィン樹脂100質量部に対して、0.2~100質量部が好ましい。

反応温度は、50~250℃が好ましく、60~200℃がより好ましい。

反応時間は、製造方法に応じて適宜設定されるが、例えば二軸押出機による溶融グラフト重合の場合、押出機の滞留時間内、具体的には2～30分が好ましく、5～10分がより好ましい。

なお、グラフト変性は、常圧、加圧のいずれの条件下においても実施できる。

[0305] グラフト変性に用いるラジカル開始剤としては、アルキルパーオキサイド、アリールパーオキサイド、アシルパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、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、ハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられる。

これらの有機過酸化物は、上述した反応温度や反応時間の条件によって適宜選択して用いることができる。例えば、二軸押出機による溶融グラフト重合の場合、アルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステルが好ましく、具体的にはジ-*t*-ブチルパーオキサイド、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などが好ましい。

[0306] 酸変性ポリオレフィン樹脂(a1)としては、無水マレイン酸により変性された酸変性ポリオレフィン樹脂が好ましい。例えば三井化学社製「アドマー」(商品名)、三菱化学社製「モディック」(商品名)、日本ポリエチレン社製「アドテックス」(商品名)等が適している。

接着性樹脂層(AR)16cに含まれる酸変性ポリオレフィン樹脂(a1)は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0307] 接着性樹脂層(AR)16cは、酸変性ポリオレフィン樹脂(a1)中に、分散径1nm以上1000nm未満で分散する相溶系のエラストマー成分(a2)(以下、単に「エラストマー成分(a2)」という。)と、分散径1μm以上1000μm未満で分散する非相溶系のエラストマー成分(a3)(以下、単に「エラストマー成分(a3)」という。)とが配合された樹脂組成物からなることが好ましい。

エラストマー成分(a2)を酸変性ポリオレフィン樹脂(a1)に配合す

ることで、下記 (i)、(ii) の効果が得られる。

(i) 接着性樹脂層 (AR) 16c の結晶化速度を遅延させ、熱処理による結晶化がさらに抑制される。

(ii) 接着性樹脂層 (AR) 16c における酸変性ポリオレフィン樹脂 (a1) (海) に存在するエラストマー成分 (a3) (島) との海島構造において、海/島間の密着強度が向上し、ボイドークレーズ現象が抑制される。

また、エラストマー成分 (a3) が配合されることで、酸変性ポリオレフィン樹脂 (a1) をラミネートする際に発生する残留応力が開放され、粘弾性的な接着性が向上する。

[0308] エラストマー成分 (a2) は、酸変性ポリオレフィン樹脂 (a1) 中に存在させると、分散径 1 nm 以上 1 μ m 未満で分散する。エラストマー成分 (a2) の分散径は、電気絶縁性の点から、1 nm 以上 200 nm 以下が好ましい。

なお、本実施形態における酸変性ポリオレフィン樹脂 (a1) 中のエラストマーの分散径は、分散相が円形と見なせる場合はその直径、楕円として近似できる場合はその最大径、棒状の場合はアスペクト比の長軸の最大径、層状のラメラ構造の場合はその層の厚みである。

酸変性ポリオレフィン樹脂 (a1) 中のエラストマーの分散径は、例えば、以下の方法で確認できる。

酸変性ポリオレフィン樹脂 (a1) とエラストマーの混合物をプレスシート成型し、0.5 mm 角の小片とし、ルテニウム酸 (RuO_4) により染色する。これを、ダイヤモンドナイフを備えたウルトラマイクローム (REICHERT S、REICHERT TCS など) を用いて膜厚が約 100 nm の超薄切片を作成する。次いで、この超薄切片にカーボン蒸着させて、透過型電子顕微鏡で観察する。観察箇所は、少なくとも 5 箇所をランダムに選択し、1 万倍、5 万倍、15 万倍の倍率で観察する。その際、分散相を楕円として近似する場合は、透過型電子顕微鏡にて 1 万倍ないし 15 万倍で観察される視野の中で、Image-Pro Plus のソフトを用い、Ax

i s - m a j o r を選択することにより、分散相（柔軟性成分または拘束成分のいずれか）を同面積で、かつ一次および二次モーメントが等しい楕円に近似し、その長軸を最大径とする。

[0309] エラストマー成分（a 2）としては、スチレン系熱可塑性エラストマー、水添スチレン系熱可塑性エラストマー、プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマーが好ましく、電気絶縁性の点から、プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマー、水添スチレン系熱可塑性エラストマーがより好ましい。接着性樹脂層（AR）16cに含まれるエラストマー成分（a 2）は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0310] スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレンに由来する構造単位と、エチレン、プロピレン、ブチレン等の α オレフィンから選ばれる1種以上に由来する構造単位とを有する、AB型、ABA型等のブロック共重合体が挙げられる。具体的には、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・プロピレン-スチレン共重合体等が挙げられる。

[0311] 水添スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、前記スチレン系熱可塑性エラストマーを水素添加により還元したエラストマーが挙げられる。

水添スチレン系熱可塑性エラストマーにおける、スチレンに由来する水素添加されていない構造単位の含有量は、1~20質量%が好ましく、5~15質量%がより好ましい。

前記含有量が1質量%以上であれば、電解液耐性が向上する。前記含有量が20質量%以下であれば、酸変性ポリオレフィン樹脂（a 1）との相溶性が向上する。

[0312] 水添スチレン系熱可塑性エラストマーの市販品としては、AKエラストマー製タフテック、クラレ製セプトン/ハイブラー、JSR製ダイナロン、住友化学製エスポレックス、クレイトンポリマー製クレイトンG等が挙げられる。

[0313] プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマーとしては、プロピレンに由来する構造単位と、炭素数2~20の α オレフィン（プロピレンを除く。）から選ばれる1種以上に由来する構造単位とを有し、前記プロピレンに由来する構造単位の割合が51モル%以上の共重合体エラストマーが好ましい。

プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマーの市販品としては、三井化学製ノテオ（商品名）、住友化学製タフセレン（商品名）、JSR製ダイナロン（商品名）等が挙げられる。

[0314] 接着性樹脂層（AR）16c（100質量%）中のエラストマー成分（a2）の含有量は、1~50質量%が好ましく、10~30質量%がより好ましい。エラストマー成分（a2）の含有量が前記下限値以上であれば、白化現象が生じることを抑制しやすい。エラストマー成分（a3）の含有量が前記上限値以下であれば、経済的に有利である。

[0315] エラストマー成分（a3）としては、エチレンおよび/またはプロピレンに1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンからなる群から選ばれる1種以上の α -オレフィンを共重合させたポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが挙げられる。

接着性樹脂層（AR）16cに含まれるエラストマー成分（a3）は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0316] エラストマー成分（a3）は、分散径が1 μ m以上50 μ m以下で海島状に分散したマクロ相分離タイプの熱可塑性エラストマーが好ましい。分散径が1 μ m以上であれば、粘弾性的な接着性が向上する。分散径が50 μ m以下であれば、酸変性ポリオレフィン樹脂（a1）のラミネート適正（加工性）の低下を抑制しやすく、材料の物理的強度も向上する。より好ましくは、分散径1 μ m~10 μ mで海島状に分散する熱可塑性エラストマーである。このようなエラストマー成分（a3）の具体例としては、三井化学製「タフマー」（商品名）、三菱化学製「ゼラス」（商品名）、モンテル製「キャタロイ」（商品名）等が挙げられる。

[0317] 接着性樹脂層 (AR) 16c (100質量%) 中のエラストマー成分 (a3) の含有量は、1~40質量%が好ましく、10~20質量%がより好ましい。エラストマー成分 (a3) の含有量が前記下限値以上であれば、粘弾性的な接着性が向上する。エラストマー成分 (a3) の含有量が前記上限値以下であれば、酸変性ポリオレフィン樹脂 (a1) のラミネート適正 (加工性) の低下を抑制しやすく、材料の物理的強度も向上する。

[0318] 接着性樹脂層 (AR) 16cは、酸変性ポリオレフィン樹脂 (a1) 中に、エラストマー成分 (a2) とエラストマー成分 (a3) いずれか一方のみを配合した樹脂組成物からなってもよい。

また、接着性樹脂層 (AR) 16cには、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、粘着付与剤等の各種添加剤が配合されていてもよい。

[0319] [シーラント層 (SL)]

シーラント層 (SL) 17cは、外装材10cのヒートシールによる封止性を付与する層である。

シーラント層 (SL) 17cは、ポリオレフィン樹脂を含有する層である。

前記ポリオレフィン樹脂としては、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- α オレフィン共重合体、ホモ、ブロック、あるいはランダムポリプロピレン、プロピレン- α オレフィン共重合体等が挙げられる。

シーラント層 (SL) 17cに含有されるポリオレフィン樹脂は、1種でもよく、2種以上でもよい。また、シーラント層 (SL) 17cは、単層でもよく、求められる要求性能に応じて多層構造を採用してもよい。多層構造の例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分あるいは完全ケン化物や、ポリ酢酸ビニル共重合体の部分あるいは完全ケン化物等のガスバリア性を有する樹脂層を介在させる形態が挙げられる。

[0320] 熱可塑性樹脂層 (TPR) 15cにおける接着性樹脂層 (AR) 16cと

シーラント層（SL）17cの層構成の組み合わせは特に限定されない。

[0321] <基材層（SB）>

基材層（SB）11cは、リチウム電池の製造時のシール工程における耐熱性を付与し、加工や流通の際に起こりうるピンホールの発生を抑制する役割を果たす。

基材層（SB）11cとしては、絶縁性を有する樹脂層が好ましい。この樹脂層としては、例えば、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もしくは未延伸フィルムの単層フィルム、または2層以上積層した多層フィルムが挙げられる。

[0322] 基材層（SB）11cの厚さは、耐ピンホール性、絶縁性が向上する点から、6 μ m以上が好ましく、10 μ m以上がより好ましい。また、基材層（SB）11cの厚さは、成型性の点から、40 μ m以下が好ましく、25 μ m以下がより好ましい。

基材層（SB）11cの最表面には、求められる要求性能に応じて、各種コーティング手法により、アクリル系、ウレタン系、ポリ塩化ビニリデン系（共重合タイプ含む）、エポキシ系、ポリエステル系等のコート剤からなる塗膜を設けてもよい。

[0323] <接着剤層（AD）>

接着剤層（AD）12cを形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、カーボネートポリオール等の主剤に対し、2官能以上のイソシアネート化合物を作用させたポリウレタン樹脂が挙げられる。

[0324] ポリエステルポリオールは、二塩基酸の1種以上とジオールの1種以上を反応させることで得られる。

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

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

[0325] また、前記ポリエステルポリオールの両末端の水酸基に、2官能以上のイソシアネート化合物の1種以上を反応させて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールを用いてもよい。

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

[0326] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等や、それらに前記イソシアネート化合物を作用させて鎖伸長したポリエーテルウレタンポリオール等が挙げられる。

[0327] アクリルポリオールとしては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸を主成分とする共重合体が挙げられる。(メタ)アクリル酸と共重合する成分としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基含有モノマー；アルキル(メタ)アクリレート系モノマー(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル

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

[0328] カーボネートポリオールは、カーボネート化合物とジオールとを反応させることで得られる。カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられる。ジオールとしては、前記ポリエステルポリオールで挙げたものと同じものが挙げられる。

また、前記カーボネート化合物とジオールにより得られたカーボネートポリオールを、前記イソシアネート化合物により鎖伸長したポリカーボネートウレタンポリオールを用いてもよい。

[0329] これらの各種ポリオールは、求められる機能や性能に応じて使用でき、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記主剤に、イソシアネート系化合物を硬化剤として用いることで、ポリウレタン樹脂が得られる。硬化剤として使用するイソシアネート系化合物としては、鎖伸長剤としてあげたものと同じものが挙げられる。

[0330] 接着剤層 (AD) 12c には、接着促進のため、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、リン化合物、シランカップリング剤等を配合してもよい。

カルボジイミド化合物としては、例えば、N, N' - ジーオートルイルカルボジイミド、N, N' - ジフェニルカルボジイミド、N, N' - ジー 2, 6 - ジメチルフェニルカルボジイミド、N, N' - ビス (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) カルボジイミド、N, N' - ジオクチルデシルカルボジイミド、N - トリイル - N' - シクロヘキシルカルボジイミド、N, N' - ジー 2, 2' - ジー t - ブチルフェニルカルボジイミド、N - トリイル - N' - フェニルカルボジイミド、N, N' - ジー p - ニトロフェニルカルボジイミド、N, N' - ジー p - アミノフェニルカルボジイミド、N, N' - ジー p - ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N, N' - ジーシクロヘキシルカルボジイミド、および N, N' - ジー p - トリイルカルボジイミド等が挙げられる。

オキサゾリン化合物としては、例えば、2 - オキサゾリン、2 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - フェニル - 2 - オキサゾリン、2, 5 - ジメチル - 2 - オキサゾリン、2, 4 - ジフェニル - 2 - オキサゾリン等のモノオキサゾリン化合物；2, 2' - (1, 3 - フェニレン) - ビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 2 - エチレン) - ビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 4 - ブチレン) - ビス (2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 4 - フェニレン) - ビス (2 - オキサゾリン) 等のジオキサゾリン化合物等が挙げられる。

エポキシ化合物としては、例えば、1, 6 - ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール等の脂肪族ジオールのジグリシジルエーテル；ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセロール、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、グリセロール、トリメチロールプロパン等の脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル；シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ポリオールのポリグリシジルエーテル；テレフタル酸、イソフタ

ル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族、芳香族の多価カルボン酸のジグリシジルエステルまたはポリグリシジルエステル；レゾルシノール、ビスー（*p*-ヒドロキシフェニル）メタン、2, 2-ビスー（*p*-ヒドロキシフェニル）プロパン、トリスー（*p*-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス（*p*-ヒドロキシフェニル）エタン等の多価フェノールのジグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエーテル；N, N'-ジグリシジルアニリン、N, N, N'-ジグリシジルトルイジン、N, N, N', N'-テトラグリシジルービスー（*p*-アミノフェニル）メタン等のアミンのN-グリシジル誘導体；アミノフェールのトリグリシジル誘導体；トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、オルソクレゾール型エポキシ、フェノールノボラック型エポキシ等が挙げられる。

リン系化合物としては、例えば、トリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、テトラキス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）4, 4'-ビフェニレンホスフォナイト、ビス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス（2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、2, 2-メチレンビス（4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシル）ホスファイト、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ジ-トリデシルホスファイト-5-*t*-ブチル-フェニル）ブタン、トリス（ミックストモノおよびジ-ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンビス（フェニル-ジアールキルホスファイト）等が挙げられる。

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、

β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

また、その他、接着剤に求められる性能に応じて、各種添加剤や安定剤を配合してもよい。

[0331] <アルミニウム箔層 (AL)>

アルミニウム箔層 (AL) 13cとしては、一般の軟質アルミニウム箔を用いることができ、さらに耐ピンホール性、および成型時の延展性を付与できる点から、鉄を含むアルミニウム箔を用いることが好ましい。

アルミニウム箔 (100質量%) 中の鉄の含有量は、0.1~9.0質量%が好ましく、0.5~2.0質量%がより好ましい。鉄の含有量が0.1質量%以上であれば耐ピンホール性、延展性が向上する。鉄の含有量が9.0質量%以下であれば、柔軟性が向上する。

アルミニウム箔層 (AL) 13cの厚さは、バリア性、耐ピンホール性、加工性の点から、9~200 μ mが好ましく、15~100 μ mがより好ましい。

[0332] アルミニウム箔層 (AL) 13cは、耐電解液性の点から、脱脂処理を施したアルミニウム箔を用いることが好ましい。脱脂処理としては、大きく区分するとウェットタイプとドライタイプに分けられる。

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

酸脱脂に使用する酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸等の無機酸が挙げられる。これらの酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの無機酸には、アルミニウム箔のエッチング効果が向上する点から、必要に応じてFeイオンやCeイオン等の供給源となる各種金属塩を配合してもよい。

アルカリ脱脂に使用するアルカリとしては、例えば、エッチング効果が高いものとして水酸化ナトリウム等が挙げられる。また、弱アルカリ系や界面活性剤を配合したものが挙げられる。

ウェットタイプの脱脂処理は、浸漬法やスプレー法で行われる。

[0333] ドライタイプの脱脂処理としては、例えば、アルミニウムを焼鈍処理する工程で行う方法等が挙げられる。また、この脱脂処理のほかにも、フレーム処理やコロナ処理等が挙げられる。さらには、特定波長の紫外線を照射して発生する活性酸素により、汚染物質を酸化分解、除去する脱脂処理も挙げられる。

アルミニウム箔層（AL）13cの脱脂処理は、片面のみに行ってもよく、両面に行ってもよい。

[0334] <腐食防止処理層（CL）>

腐食防止処理層（CL）14cは、アルミニウム箔層（AL）13cの電解液あるいはフッ酸による腐食を防止するために設けられる層である。腐食防止処理層（CL）14cとしては、例えば、脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいはこれらの処理の組み合わせにより形成される。

脱脂処理としては、アルミニウム箔層（AL）13cの項で説明した処理が挙げられる。

熱水変成処理としては、例えば、トリエタノールアミンを添加した沸騰水中にアルミニウム箔を浸漬処理するペーサイト処理が挙げられる。

陽極酸化処理としては、例えば、アルマイト処理が挙げられる。

化成処理としては、例えば、クロメート処理、ジルコニウム処理、チタニウム処理、バナジウム処理、モリブデン処理、リン酸カルシウム処理、水酸化ストロンチウム処理、セリウム処理、ルテニウム処理、あるいはこれらの混合相からなる各種化成処理等が挙げられる。

これらの熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理を施す際は、事前に前記脱脂処理を施すことが好ましい。

[0335] また、前記処理のうち、特に熱水変性処理、陽極酸化処理は、処理剤によってアルミニウム箔表面を溶解させ、耐腐食性に優れるアルミニウム化合物（ベーマイト、アルマイト）を形成させる。そのため、アルミニウム箔層（AL）13cから腐食防止処理層（CL）14cまで共連続構造を形成した形態になるので、化成処理の定義に包含されるが、後述するように化成処理の定義に含まれない、純粋なコーティング手法のみで腐食防止処理層（CL）14cを形成することも可能である。この方法としては、例えば、アルミニウムの腐蝕防止効果（インヒビター効果）を有し、かつ、環境側面的にも好適な材料として、平均粒径100nm以下の酸化セリウムのような希土類元素系酸化物のゾルを用いる方法が挙げられる。この方法を用いることで、一般的なコーティング方法でも、アルミニウム箔等の金属箔に腐蝕防止効果を付与することが可能となる。

[0336] 前記希土類元素系酸化物のゾルとしては、例えば、水系、アルコール系、炭化水素系、ケトン系、エステル系、エーテル系等の各種溶媒を用いたゾルが挙げられる。なかでも、水系のゾルが好ましい。

前記希土類元素系酸化物のゾルには、通常その分散を安定化させるために、硝酸、塩酸、リン酸等の無機酸またはその塩、酢酸、りんご酸、アスコルビン酸、乳酸等の有機酸が分散安定化剤として用いられる。これらの分散安定化剤のうち、特にリン酸は、外装材1において、（1）ゾルの分散安定化、（2）リン酸のアルミキレート能力を利用したアルミニウム箔層13との密着性の向上、（3）フッ酸の影響で溶出したアルミニウムイオンを捕獲（不動態形成）することによる電解液耐性の付与、（4）低温でもリン酸の脱水縮合を起こしやすいことによる腐食防止処理層14c（酸化物層）の凝集力の向上、等が期待される。

前記リン酸またはその塩としては、オルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、またはこれらのアルカリ金属塩やアンモニウム塩が挙げられる。なかでも、外装材1における機能発現には、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、ヘキサメタリン酸、ウルトラメタリン酸等の縮合リン酸、またはこれらのア

ルカリ金属塩やアンモニウム塩が好ましい。また、前記希土類酸化物のゾルを用いて、各種コーティング法により希土類酸化物からなる腐食防止処理層 14c を形成させる時の乾燥造膜性（乾燥能力、熱量）を考慮すると、低温での脱水縮合性に優れる点から、ナトリウム塩がより好ましい。リン酸塩としては、水溶性の塩が好ましい。

[0337] 酸化セリウムに対するリン酸（あるいはその塩）の配合比は、酸化セリウム 100 質量部に対して、1～100 質量部が好ましい。前記配合比が酸化セリウム 100 質量部に対して 1 質量部以上であれば、酸化セリウムゾルがより安定になり、外装材 1c の機能がより良好になる。前記配合比は、酸化セリウム 100 質量部に対して 5 質量部以上がより好ましい。また、前記配合比が酸化セリウム 100 質量部に対して 100 質量部以下であれば、酸化セリウムゾルの機能低下を抑制しやすい。前記配合比は、酸化セリウム 100 質量部に対して、50 質量部以下がより好ましく、20 質量部以下がさらに好ましい。

[0338] 前記希土類酸化物ゾルにより形成される腐食防止処理層（CL）14c は、無機粒子の集合体であるため、乾燥キュアの工程を経ても層自身の凝集力が低くなるおそれがある。そこで、この場合の腐食防止処理層（CL）14c は、凝集力を補うために、下記アニオン性ポリマーまたはカチオン性ポリマーにより複合化されていることが好ましい。

アニオン性ポリマーとしては、カルボキシ基を有するポリマーが挙げられ、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸（あるいはその塩）、あるいはポリ（メタ）アクリル酸を主成分として共重合した共重合体が挙げられる。

この共重合体の共重合成分としては、アルキル（メタ）アクリレート系モノマー（アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等。）；（メタ）アクリルアミド、*N*-アルキル（メタ）アクリルアミド、*N,N*-ジアルキル（メタ）アクリルアミド（アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基

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

[0339] これらアニオン性ポリマーは、希土類元素酸化物ゾルを用いて得られた腐食防止処理層(C L) 14 c(酸化物層)の安定性を向上させる役割を果たす。これは、硬くて脆い酸化物層をアクリル系樹脂成分で保護する効果、および、希土類酸化物ゾルに含まれるリン酸塩由来のイオンコンタミ(特にナトリウムイオン)を捕捉する(カチオンキャッチャー)効果によって達成される。つまり、希土類元素酸化物ゾルを用いて得られた腐食防止処理層(C L) 14 c中に、特にナトリウム等のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが含まれると、このイオンを含む場所を起点にして腐食防止処理層(C L) 14 cが劣化しやすくなる。そのため、アニオン性ポリマーによって希土類酸化物ゾルに含まれるナトリウムイオン等を固定化することで、腐食防止処理層(C L) 14 cの耐性が向上する。

[0340] アニオン性ポリマーと希土類元素酸化物ゾルと組み合わせた腐食防止処理層(C L) 14 cは、アルミニウム箔にクロメート処理を施して形成した腐食防止処理層(C L) 14 cと同等の腐食防止性能を有する。アニオン性ポリマーは、本質的に水溶性であるポリアニオン性ポリマーが架橋された構造であることが好ましい。この構造の形成に用いる架橋剤としては、例えば、

イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシ基、オキサゾリン基を有する化合物が挙げられる。

イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートあるいはその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4' ジフェニルメタンジイソシアネートあるいはその水素添加物、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート類；あるいはこれらのイソシアネート類を、トリメチロールプロパン等の多価アルコールと反応させたアダクト体、水と反応させることで得られたビュレット体、あるいは三量体であるイソシアヌレート体等のポリイソシアネート類；あるいはこれらのポリイソシアネート類をアルコール類、ラクタム類、オキシム類等でブロック化したブロックポリイソシアネート等が挙げられる。

[0341] グリシジル基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類と、エピクロルヒドリンを作用させたエポキシ化合物；グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類と、エピクロルヒドリンを作用させたエポキシ化合物；フタル酸テレフタル酸、シュウ酸、アジピン酸等のジカルボン酸と、エピクロルヒドリンとを作用させたエポキシ化合物等が挙げられる。

カルボキシ基を有する化合物としては、例えば、各種脂肪族あるいは芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。また、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ（土類）金属塩を用いてもよい。

オキサゾリン基を有する化合物としては、例えば、オキサゾリンユニットを2つ以上有する低分子化合物、あるいはイソプロペニルオキサゾリンのような重合性モノマーを用いる場合には、（メタ）アクリル酸、（メタ）アク

リル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル等のアクリル系モノマーを共重合させたものが挙げられる。

[0342] また、アニオン性ポリマーには、シランカップリング剤のように、アミンと官能基を選択的に反応させ、架橋点をシロキサン結合にさせてもよい。この場合、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が使用できる。なかでも、特にアニオン性ポリマーあるいはその共重合物との反応性を考慮すると、エポキシシラン、アミノシラン、イソシアネートシランが好ましい。

[0343] アニオン性ポリマーに対するこれらの架橋剤の比率は、アニオン性ポリマー100質量部に対して、1～50質量部が好ましく、10～20質量部がより好ましい。架橋剤の比率がアニオン性ポリマー100質量部に対して1質量部以上であれば、架橋構造が十分に形成されやすい。架橋剤の比率がアニオン性ポリマー100質量部に対して50質量部以下であれば、塗液のポットライフが向上する。

アニオン性ポリマーを架橋する方法は、前記架橋剤に限らず、チタニウム、ジルコニウム化合物を用いてイオン架橋を形成する方法等であってもよい。

[0344] カチオン性ポリマーとしては、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、ポリアリルアミンあるいはこれらの誘導体、アミノフェノール等が挙げられる。

ポリエチレンイミンとイオン高分子錯体を形成するカルボン酸を有するポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸あるいはそのイオン塩等のポリカ

ルボン酸（塩）、あるいはこれにコモノマーを導入した共重合体、カルボキシメチルセルロースあるいはそのイオン塩等のカルボキシ基を有する多糖類等が挙げられる。ポリアリルアミンとしては、例えば、アリルアミン、アリルアミンアミド硫酸塩、ジアリルアミン、ジメチルアリルアミン等の単独重合体あるいは共重合体等が挙げられる。これらのアミンは、フリーのアミンであってもよく、酢酸あるいは塩酸による安定化物であってもよい。また、共重合体成分として、マレイン酸、二酸化硫黄等を使用してもよい。さらに、1級アミンを部分メトキシ化させることで熱架橋性を付与したタイプも使用でき、また、アミノフェノールも使用できる。特に、アリルアミンあるいはその誘導体が好ましい。

カチオン性ポリマーは、電解液耐性、耐フッ酸性を付与することが可能な化合物である。この要因は、フッ素イオンをカチオン性基で補足する（アニオンキャッチャー）ことで、アルミニウム箔が損傷することを抑制しているためであると推測される。

[0345] 上述したカチオン性ポリマーは、接着性の向上という点でも非常に好ましい材料である。また、カチオン性ポリマーについても、上述したアニオン性ポリマーと同様に水溶性であることから、架橋構造を形成させることが好ましく、アニオン性ポリマーの項で挙げた各種官能基を有する架橋剤を用いることで、カチオン性ポリマーに耐水性を付与することが可能になる。このように、カチオン性ポリマーも架橋構造を形成するようにできるため、腐食防止処理層（CL）14cとして希土類酸化物ゾルを用いた場合、その保護層としてアニオン性ポリマーを用いる代わりに、カチオン性ポリマーを用いてもよい。

[0346] また、腐食防止処理層（CL）14cと接着性樹脂層（AR）16cの接着性の点から、腐食防止処理層（CL）14cには、接着性樹脂層（AR）16cに含有される酸変性ポリオレフィン樹脂（a1）にグラフト変性された前記不飽和カルボン酸誘導体成分と反応しうる官能基を有するポリマー（x）が含有されていることが好ましい。

前記官能基としては、例えば、アミノ基、グリシジル基、カルボジイミド基等が挙げられる。

ポリマー（x）としては、カチオン性ポリマーが好ましく、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、ポリアリルアミンもしくはその誘導体、およびアミノフェノールからなる群から選ばれる1種以上がさらに好ましい。

[0347] 前記コーティングタイプの腐食防止処理層（CL）14cの形成に使用するコーティング剤における成分の組み合わせとしては、特に限定されず、例えば、下記（1）～（7）の組み合わせが挙げられる。

（1）希土類酸化物ゾルのみ。

（2）アニオン性ポリマーのみ。

（3）カチオン性ポリマーのみ。

（4）希土類酸化物とアニオン性ポリマーの積層複合化。

（5）希土類酸化物とカチオン性ポリマーの積層複合化。

（6）希土類酸化物とアニオン性ポリマーを積層複合化した上に、さらにカチオン性ポリマーで多層化。

（7）希土類酸化物とカチオン性ポリマーを積層複合化した上に、さらにアニオン性ポリマーで多層化。

[0348] また、腐食防止処理層（CL）14cは、前述した層には限定されない。例えば、公知技術である塗布型クロメートのように、樹脂バインダー（アミノフェノール等）にリン酸とクロム化合物を配合した処理剤を用いて形成してもよい。この処理剤を用いれば、腐食防止機能と密着性の両方を兼ね備えた層とすることができる。また、前述した脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、またはこれらを組み合わせた処理において、密着性を向上させるために、前記カチオン性ポリマー、アニオン性ポリマーを使用して複合的な処理としてもよい。また、前記処理により形成した層に、さらに多層構造としてカチオン性ポリマー、アニオン性ポリマーによる層を積層させ

てもよい。また、塗液の安定性を考慮する必要があるものの、希土類酸化物ゾルとポリカチオン性ポリマーあるいはポリアニオン性ポリマーとを事前に一液化したコーティング剤を使用して腐食防止機能と密着性の両方を兼ね備えた層とすることができる。

[0349] 腐食防止処理層（CL）14cの単位面積当たりの質量は、0.005～0.200g/m²が好ましく、0.010～0.100g/m²がより好ましい。前記単位面積当たりの質量が0.005g/m²以上であれば、アルミニウム箔層13cに腐食防止機能を付与しやすい。また、前記単位面積当たりの質量が0.200g/m²を超えても、腐食防止機能はあまり変らない。一方、希土類酸化物ゾルを用いた場合には、塗膜が厚いと乾燥時の熱によるキュアが不十分となり、凝集力の低下を伴うおそれがある。なお、腐食防止処理層（CL）14cの厚みについては、その比重から換算できる。

[0350] クロメート処理に代表される化成処理による腐食防止処理層は、アルミニウム箔との傾斜構造を形成させるために、特にフッ酸、塩酸、硝酸、硫酸あるいはこれらの塩を配合した化成処理剤を用いてアルミニウム箔に処理を施し、次いでクロムやノンクロム系の化合物を作用させて化成処理層をアルミニウム箔に形成させるものである。しかし、前記化成処理は、化成処理剤に酸を用いていることから、作業環境の悪化やコーティング装置の腐食を伴う。一方、前述したコーティングタイプの腐食防止処理層14cは、クロメート処理に代表される化成処理とは異なり、アルミニウム箔層13cに対して傾斜構造を形成させる必要がない。そのため、コーティング剤の性状は、酸性、アルカリ性、中性等の制約を受けることがなく、良好な作業環境を実現できる。加えて、クロム化合物を用いるクロメート処理は、環境衛生上、代替案が求められている点からも、コーティングタイプの腐食防止処理層（CL）14cが好ましい。

[0351] <製造方法>

以下、外装材10cの製造方法について説明する。ただし、外装材10cの製造方法は以下の方法には限定されない。

外装材 10c の製造方法は、下記工程 (I) ~ (IV) を有する。

(I) アルミニウム箔層 (AL) 13c 上に、腐食防止処理層 (CL) 14c を形成する工程。

(II) アルミニウム箔層 (AL) 13c における腐食防止処理層 (CL) 14c を形成した側と反対側に、接着剤層 (AD) 12c を介して基材層 (SB) 11c を貼り合わせる工程。

(III) アルミニウム箔層 (AL) 13c の腐食防止処理層 (CL) 14c 側に、熱可塑性樹脂層 (TPR) 15c を貼り合わせる工程。

(IV) 基材層 (SB) 11c / 接着剤層 (AD) 12c / アルミニウム箔層 (AL) 13c / 腐食防止処理層 (CL) 14c / 熱可塑性樹脂層 (TPR) 15c からなる積層体を熱処理する工程。

[0352] 工程 (I) :

アルミニウム箔層 (AL) 13c の第 1 面 (一方の面) に、脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいは腐食防止性能を有するコーティング剤の塗工等を行って、腐食防止処理層 (CL) 14c を形成する。

脱脂処理の方法としては、焼鈍法、スプレー法、浸漬法等が挙げられる。

熱水変成処理、陽極酸化処理の方法としては、浸漬法等が挙げられる。

化成処理の方法としては、化成処理のタイプに応じて、浸漬法、スプレー法、コート法等を選択できる。

[0353] 腐食防止性能を有するコーティング剤のコート法としては、グラビアコート、リバースコート、ロールコート、バーコート等、各種方法を採用できる。

コーティング剤の塗布量は、前述した腐食防止処理層 14c の単位面積当たりの質量を満たす範囲内が好ましい。また、乾燥キュアが必要な場合は、用いる腐食防止処理層 (CL) 14c の乾燥条件に応じて、母材温度として 60 ~ 300 °C の範囲で実施できる。

[0354] 工程 (II) :

アルミニウム箔層 (AL) 13c における腐食防止処理層 (CL) 14c

を形成した側と反対側に、接着剤層（AD）12cを形成する接着剤を用いて、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウエットラミネーション等の手法で基材層（SB）11cを貼り合わせる。接着剤のドライ塗布量は、1～10g/m²が好ましく、3～7g/m²がより好ましい。

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

[0355] 工程（III）：

押出ラミネート機を用いたサンドラミネーションにより、アルミニウム箔層（AL）13cの腐食防止処理層（CL）14c側に、接着性樹脂層（AR）16cとシーラント層（SL）17cを貼り合わせることで、アルミニウム箔層（AL）13cの腐食防止処理層（CL）14c側に熱可塑性樹脂層（TPR）15cを形成する。

また、接着性樹脂層（AR）16cは、上述した材料配合組成になるようにドライブレンドした材料を、直接、押出ラミネート機により積層して形成してもよく、事前に単軸押出機、二軸押出機、ブラベンダーミキサー等の溶融混練装置を用いてメルトブレンドを施し、造粒した接着性樹脂を押出ラミネート機により積層して形成してもよい。また、押出ラミネート機がアンカーコート層を塗工できるユニットを有する場合、接着性樹脂層（AR）16cの形成に合わせて、このユニットで腐食防止処理層（CL）14cのカチオン性ポリマーまたはアニオン性ポリマーからなる層を形成してもよい。

また、事前に接着性樹脂層（AR）16cとシーラント層（SL）17cを共押出して熱可塑性樹脂層（TPR）15cであるフィルムとし、後述する基材層（SB）11c／接着剤層（AD）12c／アルミニウム箔層（AL）13c／腐食防止処理層（CL）14cからなる積層体に、後述する熱処理によって前記フィルムを接着して熱可塑性樹脂層（TPR）15cを積層してもよい。

また、前記方法以外の方法を用いてもよい。

[0356] 工程IV：

工程 (I) ~ (III) で得られた基材層 (SB) 11c / 接着剤層 (AD) 12c / アルミニウム箔層 (AL) 13c / 腐食防止処理層 (CL) 14c / 熱可塑性樹脂層 (TPR) 15c からなる積層体を熱処理し、熱処理後の熱可塑性樹脂層 (TPR) 15c の複屈折率が 0.002 以下、かつ結晶化度が 60% 以下とする。処理温度が高く、処理時間が長いほど、複屈折率は小さくなる。また、加熱後の冷却時間を短くするほど結晶化度が小さくなる。

熱処理方法としては、乾燥炉、ベーキング炉等の高温の炉を通過させる方法、加熱したロールを用いて熱ラミネーション (熱圧着) を行う方法、ヤンキードラムを用いて熱ロールに抱かせる方法、またはこれらを組み合わせた方法が好ましい。

冷却方法は、特に限定されず、空冷、冷却ドラム (ロール) に抱かせることによる冷却、水冷等の方法が挙げられる。冷却には、冷却ドラム (ロール) を用いるのが一般的である。

[0357] 熱処理温度は、60°C ~ 230°C が好ましい。

熱処理時間、熱処理後に冷却を行うまでの時間、冷却時間は、熱処理温度等のプロセス条件に応じて、熱可塑性樹脂層 (TPR) 15c の結晶化度と複屈折を調節するために随時決定する。

[0358] その他の工程：

外装材 10c の製造においては、外装材 10c の成型性の向上には、深絞り成型を行う金型との滑り性も重要である。そのため、外装材 10c の基材層 (SB) 11c 側および熱可塑性樹脂層 (TPR) 15c 側の表面の静摩擦係数をより小さくするために、この表面に、スリッパ剤を塗工することが好ましい。スリッパ剤としては、シリコン、高分子ワックス、脂肪酸アミド等が挙げられる。

スリッパ剤の塗工方法は、特に限定されず、例えば、エルカ酸アミド等のスリッパ剤を溶媒に溶解させたコート剤を公知のコーティング法で塗布するウエットコート法、シーラント層 (SL) 17c にスリッパ剤を含有させて

おき、このスリップ剤をブリードアウト現象により表面に析出させる方法等が挙げられる。

スリップ剤の塗工は、基材層（S B）11c側の表面と熱可塑性樹脂層（T P R）15c側の表面の両方に行うことが好ましい。ただし、基材層（S B）11c側の表面と熱可塑性樹脂層（T P R）15c側の表面のいずれか一方のみに行ってもよい。

[0359] 以上説明した本実施形態の外装材は、熱処理を施して得られるものであり、電解液耐性等の耐性に優れ、かつ、熱処理後の熱可塑性樹脂層（T P R）の複屈折率および結晶化度を積極的に特定の範囲に制御されていることで、優れた成型性を有し、冷間成型において白化現象が生じることが抑制される。

なお、本発明の外装材は、前記外装材10cには限定されない。例えば、アルミニウム箔層（A L）の両側に腐食防止処理層（C L）を形成した外装材であってもよい。

[実施例]

[0360] 以下、実施例によって本実施形態を詳細に説明するが、本実施形態は以下の記載によっては限定されない。

[使用材料]

本実施例に用いた材料は以下の通りである。

（基材層（S B））

基材S B-1：二軸延伸ポリアミドフィルム（S N R、三菱樹脂製、厚み25 μ m）、

基材S B-2：二軸延伸ポリアミドフィルム（S N R、三菱樹脂製、厚み15 μ m）、

基材S B-3：二軸延伸ポリエステルフィルム（P E T、ユニチカ製、厚み12 μ m）。

[0361] （接着剤（A D））

接着剤A D-1：ポリエステルポリオール系主剤に対して、トリレンジイ

ソシアネートのアダクト体系硬化剤を配合したポリウレタン系接着剤（東洋インキ製）。

[0362] （アルミニウム箔層（AL））

アルミニウム箔AL-1：焼鈍脱脂処理した軟質アルミニウム箔8079材（東洋アルミニウム製、厚み40 μ m）

[0363] （腐食防止処理層（CL））

処理剤CL-1：溶媒として蒸留水を使用し、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」。酸化セリウム100質量部に対して、リン酸塩は10質量部とした。

処理剤CL-2：溶媒として蒸留水を使用し、固形分濃度5質量%に調整した、「ポリアクリル酸アンモニウム塩（東亜合成製）」90質量%と、「アクリル-イソプロペニルオキサゾリン共重合体（日本触媒製）」10質量%からなる組成物。

処理剤CL-3：溶媒として蒸留水を使用し、固形分濃度5質量%に調整した、「ポリアリルアミン（日東紡製）」90質量%と「ポリグリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセケムテックス製）」10質量%からなる組成物。

処理剤CL-4：溶媒として1%濃度のリン酸水溶液を使用し、固形分濃度1質量%に調整した水溶フェノール樹脂（住友ベークライト製）に対し、フッ化クロム（CrF₃）を加えて、最終乾燥皮膜中に存在するCr量として10mg/m²となるように濃度を調整した化成処理剤。

[0364] （接着性樹脂（AR））

接着性樹脂AR-1：ランダムポリプロピレン（PP）ベース（T_m（AR）=約135℃）に対して、無水マレイン酸をグラフト変性させた変性PP（80質量%）に対して、エラストマー成分（a3）（非相溶系エラストマー）としてエチレン- α オレフィン共重合体からなるエラストマー（20質量%）を配合した樹脂組成物（三井化学製）。

接着性樹脂AR-2：接着性樹脂AR-1に、さらに相溶系エラストマー

であるエラストマー成分（a2）としてスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンユニットからなるスチレン系エラストマーを、全質量に対して15質量%となるように配合した樹脂組成物（三井化学製）。

接着性樹脂AR-3：接着性樹脂AR-1に、さらに相溶系エラストマーであるエラストマー成分（a2）としてプロピレン- α オレフィン共重合体からなるオレフィン系エラストマーを、全質量に対して15質量%となるように配合した樹脂組成物（三井化学製）を用いた。

[0365] （シーラント層（SL））

フィルムSL-1：トータル厚みが30 μ mのランダムPP/ブロックPP/ランダムPPからなる2種3層の多層フィルム（オカモト製）。

[0366] [外装材の製造方法]

アルミニウム箔AL-1の電解液が充填される側に、処理剤CL-1~CL-4を、ドライ塗布量として70~100mg/m²となるようにマイクログラビコートにより塗布し、処理剤のタイプに応じて乾燥ユニットによって150~250℃で焼き付け処理を施して、アルミニウム箔層（AL）上に腐食防止処理層（CL）を形成した。腐食防止処理層（CL）を多層化した場合も、最終的なドライ塗布量、焼付け処理は同様の条件とした。

次に、アルミニウム箔層（AL）における腐食防止処理層（CL）と反対側に、グラビアリバースコートによってドライ塗布量4~5g/m²となるように接着剤AD-1を塗布し、ラミネートを行って基材SB-1~SB-3を貼り合せ、エージング処理を施すことで接着剤AD-1を硬化させて、接着剤層（AD）を介して基材層（SB）を積層させた。

次に、押出ラミネート機を用いて、得られたラミネート品の腐食防止処理層（CL）側に、接着性樹脂AR-1~AR-3を260℃~300℃の温度範囲で押出ラミネートし、フィルムSL-1と共にサンドイッチラミネートを行うことで、接着性樹脂層（AR）とシーラント層（SL）からなる熱可塑性樹脂層（TPR）を積層して、図1に例示した積層構成の積層体を得た。

次に、熱ラミネーション法により、母材温度がシーラント層（SL）の融点近傍になるように熱圧着を施し、腐食防止処理層（CL）と接着性樹脂層（AD）を強固に密着させた。最終的に得られたラミネート型のリチウムイオン電池用外装材を以下に記載の評価に用いた。評価構成を表7および表8にまとめる。

[0367] [複屈折率の測定]

各例で得られた外装材について、回転検光子法を用い、波長550nmの光について、熱処理後の熱可塑性樹脂層（TPR）の複屈折率を測定した。

[結晶化度の測定]

各例で得られた外装材について、X線回折法による測定を行い、熱処理後の熱可塑性樹脂層（TPR）の結晶化度を算出した。結晶化度を算出は、以下のように行った。

X線回折法により得られたプロファイルデータに対してバックグラウンド補正を行い、さらに非晶質部分と結晶部分についても補正を行った後、非晶質部分と結晶部分の面積比から結晶化度を求めた。

[0368] [評価方法]

(成型白化評価)

長辺60mm、短辺40mmからなるダイを用いて、絞り深さ5mmにて深絞り成型を行った後、熱可塑性樹脂層（TPR）の白化現象の有無を評価した。エアシリンダーによる型閉め圧を0.5~0.8MPa、ストローク速度を5mm/秒とした。判定基準は以下の通りとし、△以上を合格とした。

○：白化なし。

△：極薄く白化が確認される。

×：成型歪部全体に顕著に白化が確認される。

[0369] (電解液耐性評価)

各例で得た外装材シートを100mm×15mmの短冊状に切り出して試験片とした。

エチレンカーボネート／ジメチルカーボネート／ジエチルカーボネート＝1／1／1（質量比）に対しLiPF₆（六フッ化リン酸リチウム）を1.5Mになるように配合し、さらに1500質量ppm相当の水を配合した電解液に、前記試験片をどぶ付け浸漬し、初期、1週間、2週間、4週間、8週間保存した時の試験片のラミネート強度を測定して評価した。判定基準は以下の通りとし、△以上を合格とした。

○：8週間保存時のラミネート強度が初期強度に対して50%以上である。

△：8週間保存時のラミネート強度が初期強度に対して20%～50%である。

×：8週間保存時のラミネート強度が初期強度に対して20%未満である。

[0370] （総合評価）

成型白化評価と電解液耐性評価を以下の基準で総合評価し、△以上を合格とした。

◎：双方の評価が○である。

○：どちらか一方の評価の一方が○、もう一方の評価が△である。

△：双方の評価が△である。

×：少なくともどちらか一方の評価が×である。

[0371] [実施例1～28、比較例1～2]

前記外装材の製造方法により、表7および表8に示す構成の外装材を得た。

表7および表8における「CL-1／CL-2／CL-3」は、アルミニウム箔（AL）に、処理剤CL-1による処理を施した後、処理剤CL-2による処理を施して複合化させた後、さらにオーバーコートとして処理剤CL-3による処理を施して腐食防止処理層（CL）を設けたことを意味する。同様に、「CL-1／CL-2」、「CL-1／CL-3」は、処理剤CL-1による処理を施した後、処理剤CL-2またはCL-3による処理を

施して複合化させて腐食防止処理層（CL）を設けたことを意味する。また、「SB-3/SB-2」は、基材SB-3と基材SB-2が、接着剤SD-1を用いてドライラミネートにより積層された積層フィルムを、基材SB-3が最外層側となるように設けた基材層（SB）を意味する。

評価結果を表7および表8に示す。

[0372]

[表7]

	基材層 (SB)	接着剤層 (AD)	アルミニウム活層 (AL)	腐食防止処理層 (CL)	熱可塑性樹脂層 (TPR)		熱処理後物性		成型白化	ラミネート強度 (15N/15mm)							総合評価
					接着性樹脂層 (AR)	シラン層 (SL)	複屈折率	結晶化度 (%)		初期強度	電解液浸漬後						
											1週	2週	4週	8週	判定		
実施例4-1	SB-1	AD-1	AL-1	CL-1/CL-2	AR-1	SL-1	0.0004	40	○	15.2	14.1	14.1	13.2	12.2	○		
実施例4-2							0.0008	42	△	15.1	14.2	14.1	13.5	12.1	○		
実施例4-3							0.0015	50	△	15.2	13.9	14	13.8	11.9	○		
実施例4-4							0.0020	58	△	15.2	14.1	14	13.5	12.1	○		
実施例4-5					AR-2		0.0004	40	○	15.1	14.2	14.1	13.8	12.1	○		
実施例4-6							0.0008	42	○	15.1	14.1	13.9	13.6	12.4	○		
実施例4-7					AR-3		0.0015	50	○	15.1	13.8	13.8	13.5	11.9	○		
実施例4-8							0.0020	58	△	15.2	13.9	13.8	13.5	11.9	○		
実施例4-9					AR-2		0.0004	40	○	15.3	14.1	13.9	13.6	11.8	○		
実施例4-10							0.0008	42	○	15.2	14.2	13.8	13.4	12.1	○		
実施例4-11							0.0015	50	○	15.2	14.1	13.9	13.5	12.1	○		
実施例4-12							0.0020	58	△	15.2	14.1	13.8	13.6	12.2	○		
実施例4-13					AR-2		0.0004	40	○	12.6	10.5	10.2	7.8	4.2	△		
実施例4-14							0.0008	42	○	12.8	10.6	9.8	7.6	4.3	△		
実施例4-15							0.0015	50	○	12.5	10.5	9.8	7.5	4.5	△		
実施例4-16							0.0020	58	△	12.6	10.6	10.2	7.5	4.2	△		

[0373]

[表8]

	基材層 (SB)	接着剤 層(AD)	アルミニ ウム箔 層(AL)	腐食防 止処理 層(CL)	熱可塑性樹脂層 (TPR)		熱処理後物性		成型 白化	ラミネート強度(15N/15mm)					総合評 価	
					接着性樹 脂層(AR)	シラーラ ン層(SL)	複屈折 率	結晶化 度(%)		初期 強度	電解液浸漬後					
											1週	2週	4週	8週		判定
実施例4-17	SB-1	AD-1	AL-1	CL- 1/CL-3	AR-2	SL-1	0.0004	40	○	15.1	14.1	13.9	13.5	12.2	○	
実施例4-18							0.0008	42	○	15.1	14.2	14.1	13.8	12.2	○	
実施例4-19							0.0015	50	○	15.2	14.1	14.1	13.8	12.1	○	
実施例4-20							0.0020	58	△	15.2	14.1	14.1	13.9	12.2	○	
実施例4-21				0.0004	40		○	12.5	10.2	9.2	7.7	4.2	△			
実施例4-22				0.0008	42		○	12.4	10.3	9.2	7.8	4.4	△			
実施例4-23				0.0015	50		○	12.6	10.2	9.9	7.5	4.3	△			
実施例4-24				0.0020	58		△	12.5	10.1	9.8	7.6	4.2	△			
実施例4-25	SB- 3/SB-2	AD-1	AL-1	CL- 1/CL- 2/CL-3	AR-2	SL-1	0.0004	40	○	15.2	14.2	14.1	13.8	12.1	○	
実施例4-26							0.0008	42	○	15.1	13.9	13.8	13.7	12.2	○	
実施例4-27				0.0015	50		○	15.3	14.1	13.9	13.8	12.1	○			
実施例4-28				0.0020	58		△	15.1	14.2	13.9	13.7	13.9	○			
比較例4-1	SB-1	AD-1	AL-1	CL- 1/CL- 2/CL-3	AR-2		SL-1	0.0004	66	×	15.4	14.3	14.2	14.1	12.1	○
比較例4-2								0.0025	58	×	15.2	14.2	14.1	13.9	12.2	○

[0374] 熱処理後の熱可塑性樹脂層（TPR）の複屈折率が0.002以下、かつ結晶化度が60%以下の実施例4-1～4-28では、成型時の白化が抑制され、優れた成型性を有しており、かつ優れた電解液耐性を有していた。また、接着性樹脂層（AR）にエラストマー成分（a2）、（a3）を分散させた実施例4-5～4-12は、実施例4-1～4-4に比べて、成型時の白化がより抑制された。また、実施例4-13～4-24から、腐食防止処理層（CL）にカチオン性ポリマーを使用することで、電解液耐性の長期信頼性が向上することがわかった。実施例4-25～4-28から、基材層（SB）の構成は、成型白化、電解液耐性には大きく影響していないことがわかった。

一方、結晶化度が60%を超える比較例4-1、複屈折率が0.002より大きい比較例4-2では、成型による白化が見られ、成型性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0375] 本発明の実施形態に係る外装材は、酸変性ポリオレフィン樹脂に、分散相サイズ1nm以上1 μ m未満で分散する相溶系のエラストマーを添加した接着性樹脂で接着性樹脂層を形成することで、優れた電気絶縁性を得ることができる。そのため、外装材を薄型化して優れた防湿性と電気絶縁性を両立できるため、自動車分野や蓄電分野に代表される、特に優れた長期安定性と高い電池容量が要求される分野にも好適に使用できる。

[0376] 本発明の実施形態に係る外装材は、電解液耐性等の耐性に優れ、かつ冷間成型時の白化現象の発生を抑制できる優れた成型性を有していることから、信頼性、長期安定性が求められる、電気自動車等の大型用途に特に有用である。

符号の説明

[0377] 1、2 リチウムイオン電池用外装材
11 基材層
12 接着剤層

1 3	アルミニウム箔層
1 4	腐食防止処理層
1 5	接着性樹脂層
1 6	シーラント層
1 a ~ 4 a	リチウムイオン電池用外装材
1 1 a	基材層
1 2 a	接着剤層
1 3 a	金属箔層
1 4 a	腐食防止処理層
1 5 a	接着性樹脂層
1 6 a	シーラント層
1 7 a	保護層
1 8 a	成型向上層
1 b	基材フィルム層
2 b	接着剤層
3 b	アルミニウム層
4 b	腐食防止処理層
5 b	接着性樹脂層
6 b	シーラント層
A	リチウムイオン電池用外装材
B	基材フィルム／接着剤層／アルミニウム層／腐食防止処理層
C	接着性樹脂層／シーラント層
D	成形コーナー部
E	成形（深絞り）方向
F	酸変性ポリオレフィン樹脂
G	非相溶性系エラストマー成分
H	界面の空隙

- 1 0 c リチウムイオン電池用外装材
- 1 1 c 基材層 (S B)
- 1 2 c 接着剤層 (A D)
- 1 3 c アルミニウム箔層 (A L)
- 1 4 c 腐食防止処理層 (C L)
- 1 5 c 熱可塑性樹脂層 (T P R)
- 1 6 c 接着性樹脂層 (A R)
- 1 7 c シーラント層 (S L)

請求の範囲

- [請求項1] 基材層と、前記基材層の一方の面に、順次積層された接着剤層と、腐食防止処理層を設けたアルミニウム箔層と、接着性樹脂層とを備えるリチウムイオン電池用外装材であって、
- 前記接着性樹脂層が、酸変性ポリオレフィン樹脂と、前記酸変性ポリオレフィン樹脂中に分散相サイズ1 nm以上1 μ m未満で分散する相溶系のエラストマーとを含む、リチウムイオン電池用外装材。
- [請求項2] 前記接着性樹脂層が、前記酸変性ポリオレフィン樹脂中に分散相サイズ1 μ m以上1000 μ m未満で分散する非相溶系のエラストマーを含む、請求項1に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項3] 前記接着性樹脂層の100質量%に対して、前記相溶系のエラストマーの含有量が1～50質量%である、請求項1または2に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項4] 前記接着性樹脂層と、前記接着性樹脂層の前記基材層との反対側に設けられたシーラント層とからなる熱可塑性樹脂層の熱処理後の複屈折率の絶対値が0.002以下で、かつ結晶化度が60%以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項5] 前記接着性樹脂層の、JIS-C2110で規定されている「固体電気絶縁材料の絶縁耐力の試験方法」で測定された耐電圧が0.04 kV/ μ m以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項6] 前記接着性樹脂層と、前記接着性樹脂層との反対側に設けられたシーラント層との積層部分が、下記条件(1)及び(2)を満たす、請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材；
- (1) 示差走査熱量測定における融解熱量 ΔH が15～80 J/gであり、かつ融解温度 T_m が130～170℃である、
- (2) 前記シーラント層と前記接着性樹脂層の積層部分の融解温度 T

mよりも30°C高い温度におけるせん断速度 1×10^{-2} /秒での溶解粘度 η が1000~7000 Pa·sである。

[請求項7] 前記基材層と、前記接着剤層と、前記アルミニウム層と、前記接着性樹脂層を、順次積層してなるアルミラミネート材の15mm幅の試験片を150%延伸させたときの、前記アルミラミネート材の前記接着性樹脂層側の延伸前後の明度差 ΔL^* が25以下であり、延伸前の明度を L^*1 とし、延伸後の明度を L^*2 とした時に、前記明度差 $\Delta L^* = L^*2 - L^*1$ である、請求項1~6のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。

[請求項8] 前記酸変性ポリオレフィン樹脂は、不飽和カルボン酸と、不飽和カルボン酸の酸無水物と、不飽和カルボン酸のエステルとからなる群から選ばれる1種以上の不飽和カルボン酸誘導体成分でグラフト変性した樹脂である、請求項1~7のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。

[請求項9] 前記相溶系のエラストマーが、スチレン系熱可塑性エラストマーと、水添スチレン系熱可塑性エラストマーと、プロピレン- α オレフィン共重合体エラストマーとからなる群から選ばれる1種以上であり、分散相サイズ1~200nmで分散している、請求項1~8のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。

[請求項10] 前記接着性樹脂層との反対側に設けられたシーラント層がポリオレフィン系樹脂からなり、

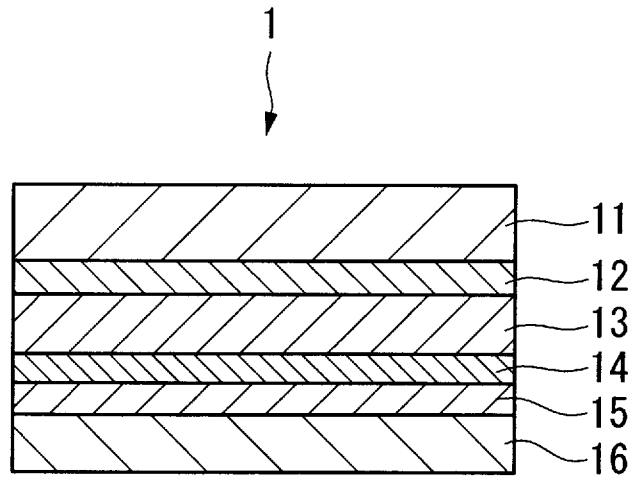
前記ポリオレフィン系樹脂、及び前記酸変性ポリオレフィン系樹脂が、ランダムポリプロピレンと、ホモポリプロピレンと、ブロックポリプロピレンとからなる群から選ばれる1種以上を含有する、請求項1~9のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。

[請求項11] 前記酸変性ポリオレフィン系樹脂が、無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂である、請求項1~10のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。

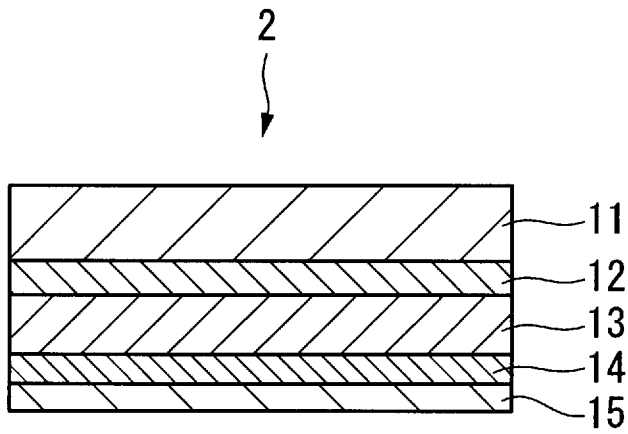
- [請求項12] 前記接着性樹脂層中に、スチレン系エラストマー及びオレフィン系エラストマーの少なくとも一方が、ナノメートルサイズで分散している、請求項1～11のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項13] 前記基材層が二軸延伸ポリエステルフィルム及び二軸延伸ポリアミドフィルムの少なくとも一方を有する、請求項1～12のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項14] 前記基材層の前記アルミニウム箔層が積層される面との反対側の表面に保護層を有する、請求項1～13のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項15] 前記基材層と前記アルミニウム箔層の間に成型向上層を有する、請求項1～14のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項16] 前記アルミラミネート材の接着性樹脂層側を内層として、前記内層の側面同士をヒートシールした時のヒートシール強度が、100℃雰囲気下で、30N/15mm以上である、請求項7～15のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項17] 前記アルミニウム層の前記接着性樹脂層と接する側に、前記腐食防止処理層が設けられている、請求項1～16のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項18] 前記相溶系のエラストマーが、結晶性ポリオレフィンセグメントと非晶性ポリオレフィンセグメントとから構成される、ミクロ相分離構造を有するポリオレフィン系エラストマーであり、その含有量が5～50重量%である、請求項1～17のいずれかに記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項19] 前記相溶系のエラストマーが、スチレン系エラストマーあるいは水添スチレン系エラストマーであり、その含有量が5～30重量%である、請求項1～17のいずれかに記載のリチウムイオン電池用外装材。

- [請求項20] 前記酸変性ポリオレフィン樹脂が、酸変性ポリプロピレンであり、前記相溶系のエラストマーがプロピレン系エラストマーである、請求項1～18のいずれかに記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項21] 前記酸変性ポリオレフィン樹脂が、酸変性ポリプロピレンであり、スチレンとブタジエンからなるブロック共重合体の水添物、スチレンとイソプレンからなるブロック共重合体の水添物である、請求項1～20のいずれかに記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項22] 前記酸変性ポリオレフィン樹脂に、分散相サイズ1～50 μm の非相溶系のポリオレフィン系エラストマー成分が配合されている、請求項1～21のいずれかに記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項23] 前記腐食防止処理層中に、前記酸変性ポリオレフィン樹脂にグラフト変性された不飽和カルボン酸誘導体成分と反応しうる官能基を有するポリマーxが含有されている、請求項1～22のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項24] 前記ポリマーxがカチオン性ポリマーである、請求項23に記載のリチウムイオン電池用外装材。
- [請求項25] 前記カチオン性ポリマーが、ポリエチレンイミンと、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と、アクリル主骨格に1級アミンをグラフトさせた1級アミングラフトアクリル樹脂と、ポリアリルアミンもしくはその誘導体と、アミノフェノールとからなる群から選ばれる1種以上である、請求項24に記載のリチウムイオン電池用外装材。

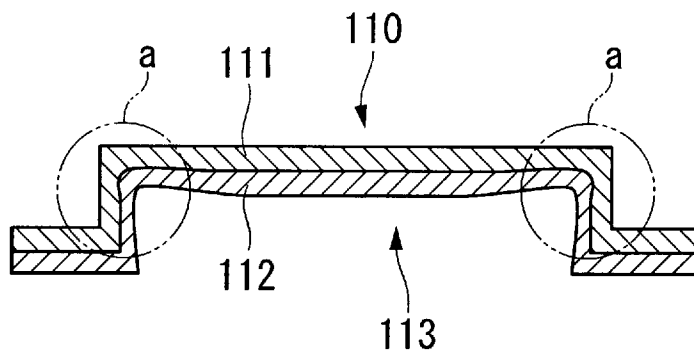
[図1]



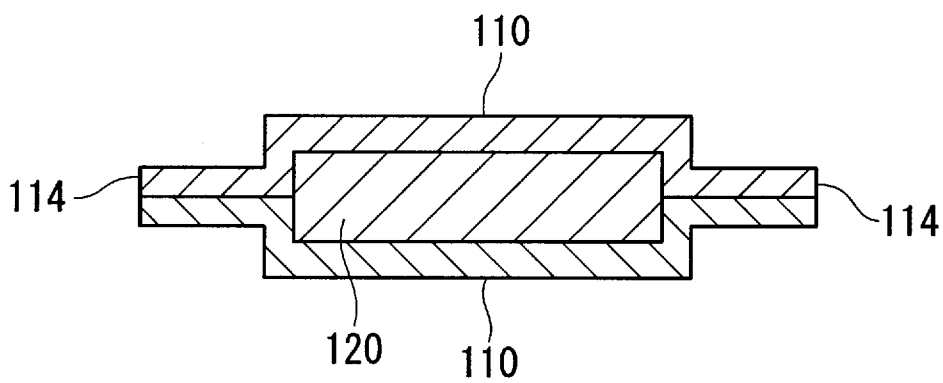
[図2]



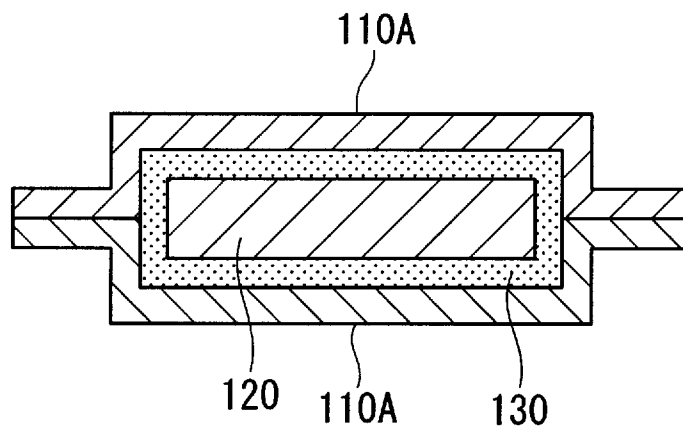
[図3]



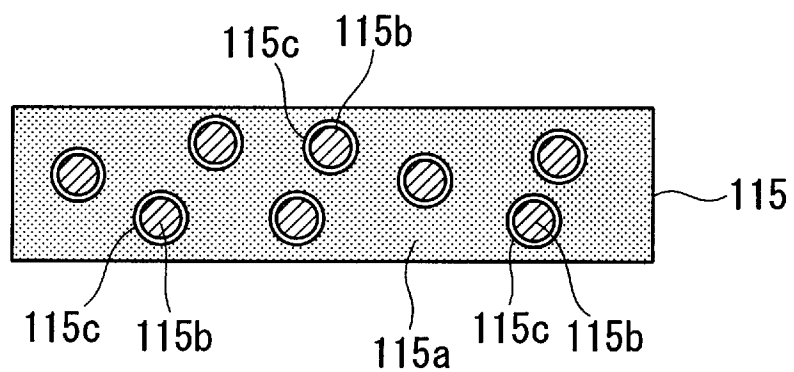
[図4]



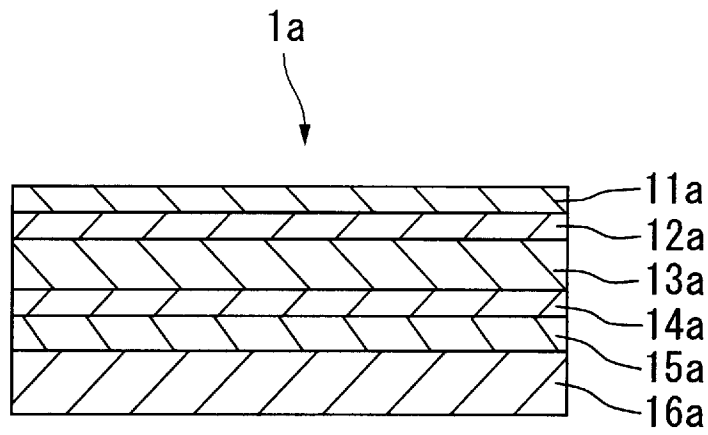
[図5]



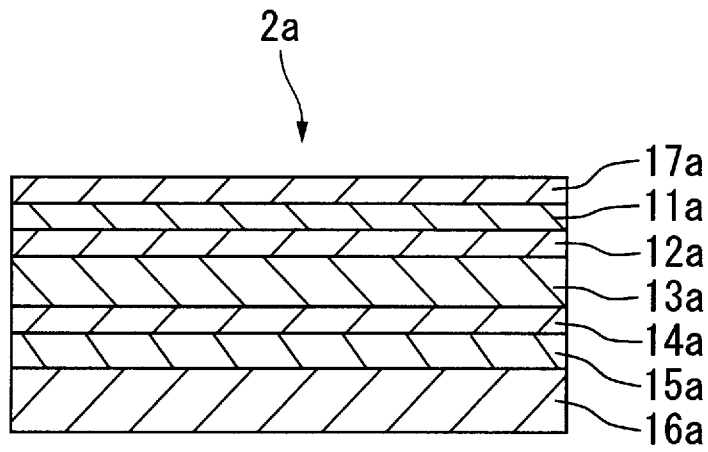
[図6]



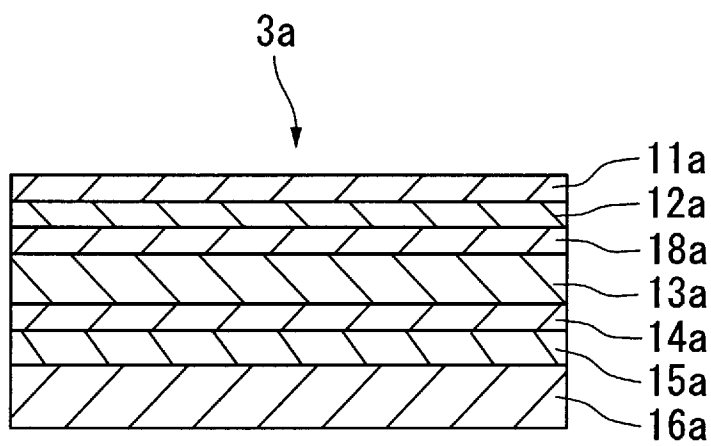
[図7]



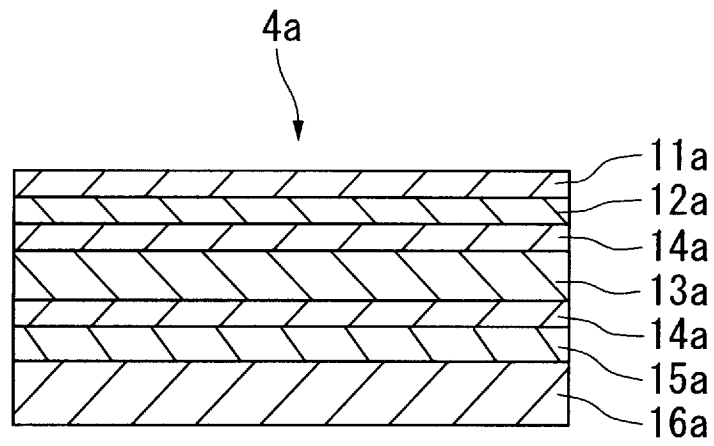
[図8]



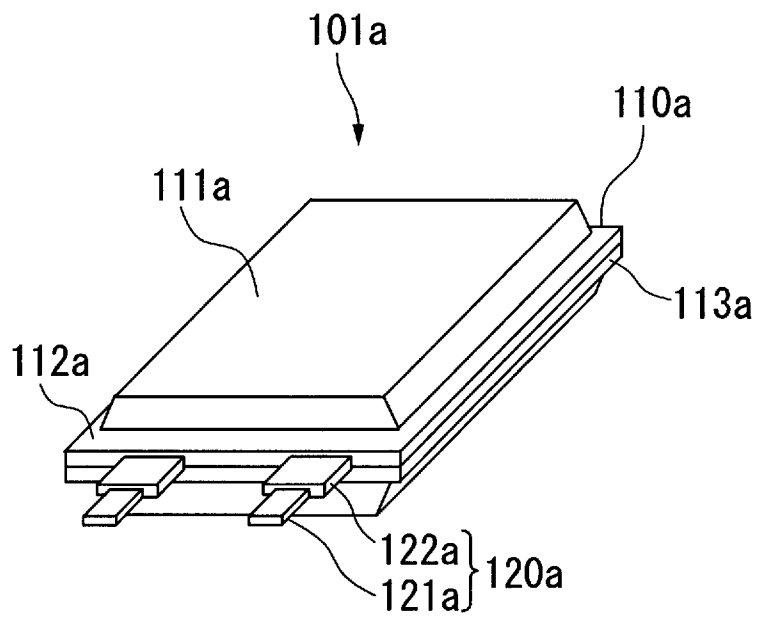
[図9]



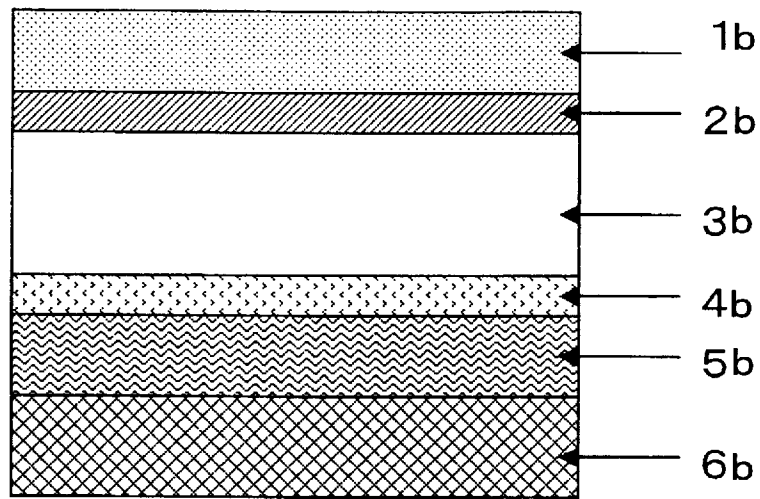
[図10]



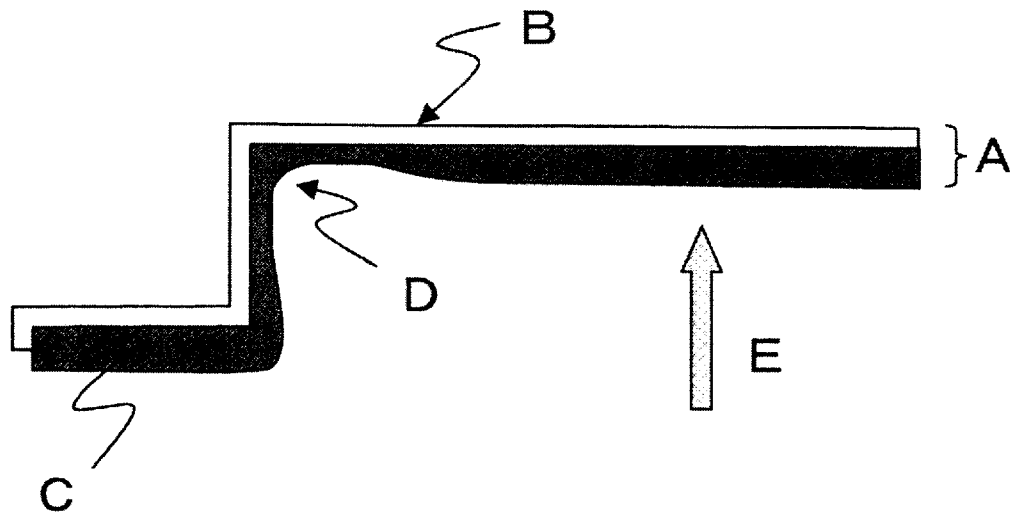
[図11]



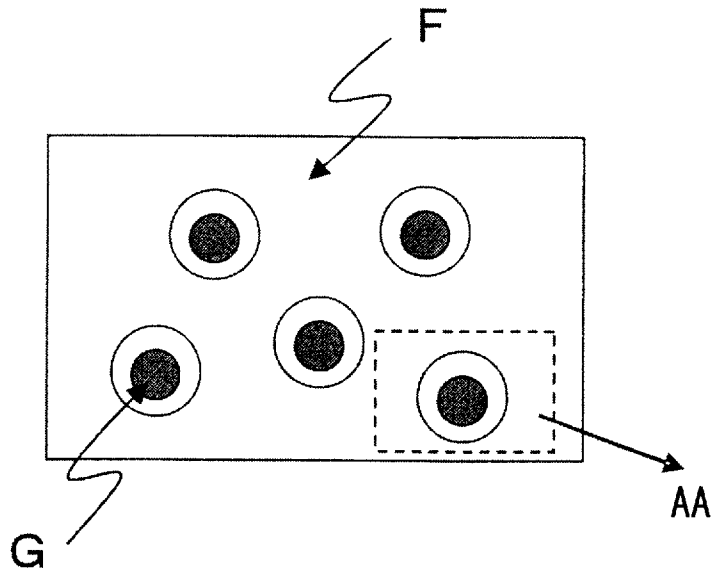
[図12]



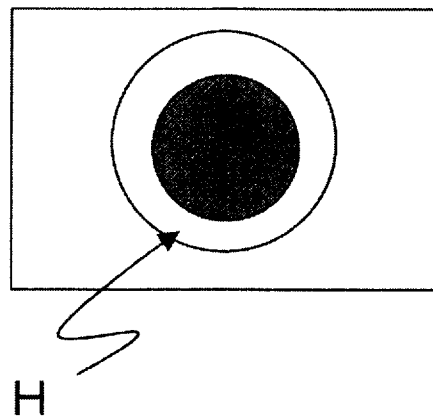
[図13]



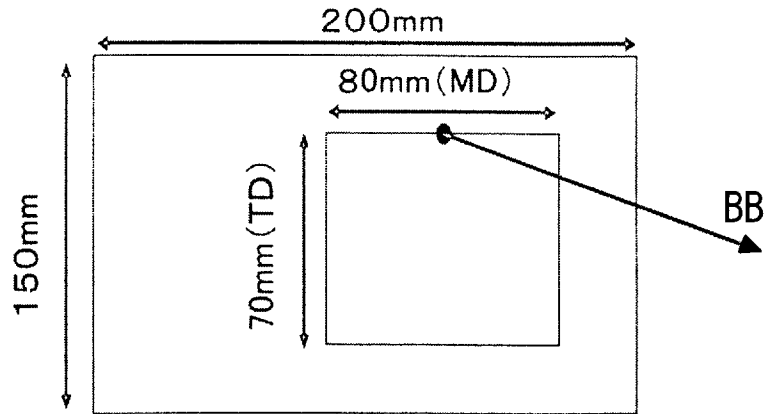
[図14A]



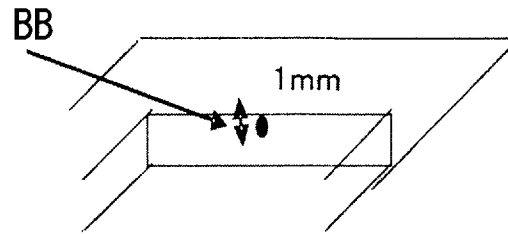
[図14B]



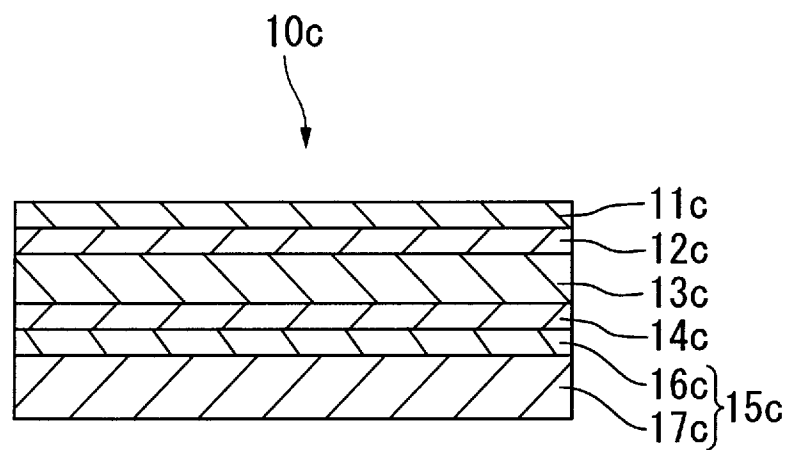
[図15A]



[図15B]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/02(2006.01) i, B32B15/085(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/02, B32B15/085

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-102935 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; paragraphs [0023] to [0036], [0044] to A [0046]; fig. 1 (Family: none)	1-3, 8-13, 17-25 14, 15 4-7, 16
Y	JP 2009-245680 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraph [0039] (Family: none)	14
Y	JP 2001-68074 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 March 2001 (16.03.2001), paragraph [0040] (Family: none)	14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2012 (06.01.12)Date of mailing of the international search report
24 January, 2012 (24.01.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-327043 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 18 November 2004 (18.11.2004), entire text & EP 975031 A1 & US 2004/029001 A1	15
A	JP 2001-176458 A (Showa Aluminum Corp.), 29 June 2001 (29.06.2001), claims; paragraph [0012] (Family: none)	4
A	JP 2009-73014 A (Riken Technos Corp.), 09 April 2009 (09.04.2009), entire text (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M2/02(2006.01)i, B32B15/085(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M2/02, B32B15/085

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2010-102935 A(凸版印刷株式会社)2010.05.06, 【特許請求の範囲】, 【0023】～【0036】, 【0044】～【0046】, 【図1】(ファミリー無し)	1-3, 8-13, 17-25 14, 15 4-7, 16
Y	JP 2009-245680 A(大日本印刷株式会社)2009.10.22, 【0039】(ファミリー無し)	14
Y	JP 2001-68074 A(三菱化学株式会社)2001.03.16, 【0040】	14

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06.01.2012	国際調査報告の発送日 24.01.2012
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 渡部 朋也	4 X	3 6 4 1
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	(ファミリー無し)	
Y	JP 2004-327043 A(大日本印刷株式会社)2004. 11. 18, 全文 & EP 975031 A1 & US 2004/029001 A1	15
A	JP 2001-176458 A(昭和アルミニウム株式会社)2001. 06. 29, 【特許請 求の範囲】, 【0012】(ファミリー無し)	4
A	JP 2009-73014 A(リケンテクノス株式会社)2009. 04. 09, 全文 (ファミリー無し)	6