

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第6587039号
(P6587039)

(45) 発行日 令和1年10月9日(2019.10.9)

(24) 登録日 令和1年9月20日(2019.9.20)

(51) Int.Cl.

H01M 2/02 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

F 1

H01M 2/02
B32B 27/36

K

請求項の数 18 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2019-521166 (P2019-521166)
 (86) (22) 出願日 平成30年12月6日 (2018.12.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2018/044989
 審査請求日 平成31年4月19日 (2019.4.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-233921 (P2017-233921)
 (32) 優先日 平成29年12月6日 (2017.12.6)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100124431
 弁理士 田中 順也
 (74) 代理人 100174160
 弁理士 水谷 韶也
 (72) 発明者 津森 かおる
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内
 (72) 発明者 安田 大佑
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電池用包装材料、電池、これらの製造方法、及びポリエステルフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、最表面に位置する基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、

前記基材層の最表面は、ポリエステルフィルム層により構成されており、

前記ポリエステルフィルム層の最表面の算術平均粗さが 1 0 0 0 n m 以下であり、

フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、前記ポリエステルフィルム層の表面について、0°から170°まで10°刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、以下の式を充足する、電池用包装材料。

$$Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$$

10

Y_{\max} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340 cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410 cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最大値である。

Y_{\min} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340 cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410 cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最小値である。

【請求項 2】

前記ポリエステルフィルム層の表面に対して、印刷が施される用途に用いられる、請求項1に記載の電池用包装材料。

【請求項 3】

20

J I S B 0 6 0 1 - 2 0 0 1 に規定された方法に準拠し、前記ポリエステルフィルム層の表面について測定した算術平均粗さ R_a が、10 nm 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の電池用包装材料。

【請求項 4】

前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、接着層を備えており、

前記接着層が、酸変性ポリオレフィンを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 5】

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

、

前記熱融着性樹脂層が、ポリプロピレンを含む、請求項 4 に記載の電池用包装材料。

【請求項 6】

前記接着層の厚みが、50 μm 以下である、請求項 4 または 5 に記載の電池用包装材料

。

【請求項 7】

前記接着層の厚みが、10 μm 以上 50 μm 以下である、請求項 4 または 5 に記載の電池用包装材料。

【請求項 8】

前記接着層と前記熱融着性樹脂層との共押出積層体である、請求項 4 ~ 7 のいずれかに電池用包装材料。

【請求項 9】

前記ポリエステルフィルム層の厚みが、10 μm 以上 50 μm 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 10】

前記バリア層の少なくとも一方の表面に、耐酸性皮膜を備えており、

前記耐酸性皮膜について、飛行時間型 2 次イオン質量分析法を用いて分析した場合に、 $Ce_2PO_4^+$ 、 $CePO_4^-$ 、 $CrPO_2^+$ 、及び $CrPO_4^-$ からなる群より選択される少なくとも 1 種に由来するピークが検出される、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 11】

前記バリア層の少なくとも一方の表面に、リン化合物、クロム化合物、フッ化物、及びトリアジンチオール化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む耐酸性皮膜を備えている、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 12】

前記バリア層の少なくとも一方の表面に、セリウム化合物を含む耐酸性皮膜を備えている、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 13】

前記ポリエステルフィルム層の内部及び表面の少なくとも一方に滑剤が存在している、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 14】

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

前記基材層の最表面は、ポリエステルフィルム層により構成されており、

前記ポリエステルフィルム層の最表面の算術平均粗さが 1000 nm 以下であり、

フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、前記ポリエステルフィルム層の表面について、0° から 170° まで 10° 刻みで 18 方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、以下の式を充足する、電池用包装材料の製造方法。

$$Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$$

Y_{\max} は、前記 18 方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数 1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数 1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度

10

20

30

40

50

Y_{1410} で除した値の中の最大値である。

Y_{min} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最小値である。

【請求項15】

少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子が、請求項1～13のいずれかに記載の電池用包装材料により形成された包装体中に収容されている、電池。

【請求項16】

前記ポリエステルフィルム層の表面に印字部を有する、請求項15に記載の電池。

【請求項17】

請求項1～13のいずれかに記載の電池用包装材料からなる包装体中に、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を収容する収容工程と、

前記収容工程の前及び後の少なくとも一方において、前記ポリエステルフィルム層の表面に、印刷を施す工程と、
を備える、電池の製造方法。

【請求項18】

電池用包装材料の最表面に位置するポリエステルフィルム層に使用するためのポリエス
テルフィルムであって、

前記ポリエステルフィルム層の最表面の算術平均粗さが1000nm以下であり、

フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、前記ポリエステルフィルムの表面について
、0°から170°まで10°刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、
以下の式を充足する、ポリエステルフィルム。

$$Y_{max} / Y_{min} < 1.4$$

Y_{max} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最大値である。

Y_{min} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最小値である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池用包装材料、電池、これらの製造方法、及びポリエステルフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

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

【0004】

そこで、近年、多様な形状に加工が容易で、薄型化や軽量化を実現し得る電池用包装材料として、基材/バリア層/熱融着性樹脂層が順次積層されたフィルム状の積層体が提案されている（例えば、特許文献1を参照）。このような電池用包装材料においては、一般的に、冷間成形により凹部が形成され、当該凹部によって形成された空間に電極や電解液などの電池素子を配し、熱融着性樹脂層同士を熱融着させることにより、電池用包装材料

10

20

30

40

50

の内部に電池素子が収容された電池が得られる。

【0005】

上記のような積層体により構成された種々の包装材料において、基材層の表面にインクを印刷して、バーコード、柄、文字などを形成し、印刷した側の基材層の上に接着剤、バリア層を積層する方法により、包装材料に印字する方法（一般に裏刷りと称される）が広く採用されている。しかしながら、基材層とバリア層との間にこのような印刷面が存在すると、基材層とバリア層との密着性が低下して、層間においてデラミネーションが生じやすくなる。特に、電池用包装材料が適用される電池には、高い安全性が要求されるため、このような裏刷りによって印字する方法は、電池用包装材料においては敬遠されている。したがって、従来、電池用包装材料にバーコードなどの印字を形成する場合には、一般に印字が形成されたシールを基材層の表面に貼り付ける方法が採用されている。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-287971号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、印字が形成されたシールを基材層の表面に貼り付けると、電池用包装材料の厚みや重さが増大する。そこで、本発明者らは、電池用包装材料に対する近年の更なる薄型化や軽量化の傾向を考慮して、電池用包装材料の基材層の表面に直接、インクの印刷により印字する方法を検討した。20

【0008】

電池用包装材料の基材層の表面に直接、インクの印刷により印字する方法としては、例えば、パッド印刷（タンポ印刷とも称される）やインクジェット印刷が知られている。パッド印刷とは、次のような印刷方法である。まず、印字したいパターンがエッチングされた平板の凹部にインクを流し込む。次に、当該凹部の上からシリコンパッドを押し当てて、シリコンパッドにインクを転移させる。次に、シリコンパッド表面に転移されたインクを印刷対象物に転写して、印刷対象物に印字を形成する。このようなパッド印刷は、弾性のあるシリコンパッドなどを用いてインクが印刷対象物に転写されるため、成形後の電池用包装材料の表面にも印刷しやすく、電池素子を電池用包装材料で封止した後に、電池に印字することができるという利点を有する。また、インクジェット印刷においても同様の利点を有する。30

【0009】

ところが、本発明者らが検討したところ、ポリエステルフィルム層を最表面に備える電池用包装材料において、ポリエステルフィルム層の表面にインクを印刷すると、当該ポリエステルフィルム層の表面において、インクの拡がりが不適切になったり、インクによって形成された印字部のドットがいびつな形状になりやすく、所望の大きさ、形状の印字を形成することが難しいという問題を見出した。

【0010】

このような状況下、本発明は、ポリエステルフィルム層を最表面に備える電池用包装材料において、当該ポリエステルフィルム層の表面の印字適性に優れた電池用包装材料を提供することを主な目的とする。40

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、少なくとも、最表面に位置する基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、基材層の最表面は、ポリエステルフィルム層により構成されており、フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、前記ポリエステルフィルム層の表面について、0°から170°まで10°刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、以下の式を50

充足する電池用包装材料は、ポリエステルフィルム層の表面でのインクの拡がりが不適切になったり、印字部のドットがいびつな形状になることが抑制され、優れた印字適性が発揮されることを見出した。

$$Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$$

Y_{\max} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最大値である。

Y_{\min} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最小値である。 10

最大値 Y_{\max} 及び最小値 Y_{\min} の算出においては、前記18方向それぞれについて、 Y_{1340} / Y_{1410} を求め、これらの中から、それぞれ最大値 Y_{\max} 及び最小値 Y_{\min} を選択する。

【0012】

本発明は、これらの知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。

【0013】

即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

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

前記基材層の最表面は、ポリエステルフィルム層により構成されており、 20

フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、前記ポリエステルフィルム層の表面について、0°から170°まで10°刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、以下の式を充足する、電池用包装材料。

$$Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$$

Y_{\max} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最大値である。

Y_{\min} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最小値である。 30

項2. 前記ポリエステルフィルム層の表面に対して、印刷が施される用途に用いられる、項1に記載の電池用包装材料。

項3. J I S B 0601 - 2001 に規定された方法に準拠し、前記ポリエステルフィルム層の表面について測定した算術平均粗さ R_a が、10 nm以上である、項1又は2に記載の電池用包装材料。

項4. 前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、接着層を備えており、

前記接着層が、酸変性ポリオレフィンを含む、項1～3のいずれかに記載の電池用包装材料。

項5. 前記接着層の前記酸変性ポリオレフィンが、無水マレイン酸変性ポリプロピレンであり、 40

前記熱融着性樹脂層が、ポリプロピレンを含む、項4に記載の電池用包装材料。

項6. 前記接着層が、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む樹脂組成物の硬化物である、項4～5のいずれかに記載の電池用包装材料。

項7. 前記接着層が、酸素原子、複素環、C=N結合、及びC-O-C結合からなる群より選択される少なくとも1種を有する硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物である、項4～6のいずれかに記載の電池用包装材料。

項8. 前記接着層が、ウレタン樹脂、エステル樹脂、及びエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む、項4～7のいずれかに記載の電池用包装材料。

項9. 前記接着層の厚みが、50 μm 以下である、項4～8のいずれかに記載の電池用

包装材料。

項 10 . 前記接着層の厚みが、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である、項 4 ~ 8 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 11 . 前記接着層と前記熱融着性樹脂層との共押出積層体である、項 4 ~ 10 のいずれかに電池用包装材料。

項 12 . 前記ポリエステルフィルム層の厚みが、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である、項 1 ~ 11 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 13 . 前記ポリエステルフィルム層が、延伸ポリエステルフィルムにより構成されている、項 1 ~ 12 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 14 . フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、前記ポリエステルフィルム層の表面について、 0° から 170° まで 10° 刻みで 18 方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、以下の式を充足する、項 1 ~ 13 のいずれかに記載の電池用包装材料。 10

$$Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$$

項 15 . 前記バリア層の少なくとも一方の表面に、耐酸性皮膜を備えており、

前記耐酸性皮膜について、飛行時間型 2 次イオン質量分析法を用いて分析した場合に、 $\text{Ce}_2\text{PO}^{4+}$ 、 CePO^{4-} 、 CrPO^{2+} 、及び CrPO^{4-} からなる群より選択される少なくとも 1 種に由来するピークが検出される、項 1 ~ 14 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 16 . 前記バリア層の少なくとも一方の表面に、リン化合物、クロム化合物、フッ化合物、及びトリアジンチオール化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む耐酸性皮膜を備えている、項 1 ~ 15 のいずれかに記載の電池用包装材料。 20

項 17 . 前記バリア層の少なくとも一方の表面に、セリウム化合物を含む耐酸性皮膜を備えている、項 1 ~ 16 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 18 . 前記ポリエステルフィルム層の内部及び表面の少なくとも一方に滑剤が存在している、項 1 ~ 17 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 19 . 少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子が、項 1 ~ 18 のいずれかに記載の電池用包装材料により形成された包装体中に収容されている、電池。

項 20 . 前記ポリエステルフィルム層の表面に印字部を有する、項 19 に記載の電池。

項 21 . 項 1 ~ 18 のいずれかに記載の電池用包装材料からなる包装体中に、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を収容する収容工程と。 30

前記収容工程の前及び後の少なくとも一方において、前記ポリエステルフィルム層の表面に、印刷を施す工程と、

を備える、電池の製造方法。

項 22 . 電池用包装材料の最表面に位置するポリエステルフィルム層に使用するためのポリエステルフィルムであって、

フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、前記ポリエステルフィルムの表面について、 0° から 170° まで 10° 刻みで 18 方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、以下の式を充足する、ポリエステルフィルム。

$$Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$$

Y_{\max} は、前記 18 方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数 1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数 1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最大値である。 40

Y_{\min} は、前記 18 方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数 1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数 1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最小値である。

項 23 . フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、ポリエステルフィルムの表面について、 0° から 170° まで 10° 刻みで 18 方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、以下の式を充足するポリエステルフィルムの、電池用包装材料の最表面に位置するポリエステルフィルム層としての使用。

$$Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$$

10

20

30

40

50

Y_{\max} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最大値である。

Y_{\min} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最小値である。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、ポリエステルフィルム層を最表面に備える電池用包装材料において、当該ポリエステルフィルム層の表面の印字適性に優れた電池用包装材料を提供することができる。
10

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

【図2】本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

【図3】本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

【図4】実施例2について、レーザ顕微鏡で観察された、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に形成された印字部の画像である。

【図5】比較例7について、レーザ顕微鏡で観察された、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に形成された印字部の画像である。
20

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の電池用包装材料は、少なくとも、最表面に位置する基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、基材層の最表面は、ポリエステルフィルム層により構成されており、フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、前記ポリエステルフィルム層の表面について、0°から170°まで10°刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、以下の式を充足することを特徴とする。以下、本発明の電池用包装材料について詳述する。

$$Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$$

上記式において、 Y_{\max} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} (C-H₂縦揺れ振動)を、波数1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} (C=C伸縮振動)で除した値の中の最大値である。
30

Y_{\min} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最小値である。

最大値 Y_{\max} 及び最小値 Y_{\min} の算出においては、前記18方向それぞれについて、 Y_{1340} / Y_{1410} を求め、これらの中から、それぞれ最大値 Y_{\max} 及び最小値 Y_{\min} を選択する。

【0017】

以下、本発明の電池用包装材料について詳述する。なお、本明細書において、数値範囲については、「～」で示される数値範囲は「以上」、「以下」を意味する。例えば、2～15mmとの表記は、2mm以上15mm以下を意味する。
40

【0018】

1. 電池用包装材料の積層構造

本発明の電池用包装材料は、例えば図1に示すように、最表面に位置する基材層1、バリア層3、及び熱融着性樹脂層4をこの順に備える積層体からなる。また、基材層1の最表面は、ポリエステルフィルム層により構成されている。本発明の電池用包装材料において、ポリエステルフィルム層が最外層側になり、熱融着性樹脂層4は最内層になる。即ち、電池の組み立て時に、電池素子の周縁に位置する熱融着性樹脂層4同士が熱融着して電池素子を密封することにより、電池素子が封止される。
50

【0019】

後述の通り、基材層1は、ポリエステルフィルム層に加えて、他の層を備えていてもよい。また、基材層1が当該他の層を備える場合、ポリエステルフィルム層と他の層とは、接着剤層により接着されていてもよい。また、本発明の電池用包装材料は、例えば図2に示すように、基材層1とバリア層3との間に、これらの接着性を高める目的で、必要に応じて接着剤層2を有していてもよい。また、バリア層3と熱融着性樹脂層4との間に、これらの接着性を高める目的で、必要に応じて接着層5を設けてもよい。

【0020】

本発明の電池用包装材料を構成する積層体の総厚みとしては、特に制限されないが、積層体の総厚みを可能な限り薄くしつつ、成形性を向上させる観点から、好ましくは約180μm以下、より好ましくは35～160μm程度、さらに好ましくは45～150μm程度が挙げられる。

【0021】

本発明の電池用包装材料は、最表面に位置しているポリエステルフィルム層の表面に対して、印刷が施される用途に好適に用いることができる。インクによる印刷としては、例えば、前述のパッド印刷、インクジェット印刷などが好適であり、特に、インクジェット印刷が好適である。インクに含まれる溶剤としては、好ましくはメチルエチルケトン、アセトン、イソプロピルアルコール、エタノールなどが挙げられる。溶剤は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0022】

2. 電池用包装材料を形成する各層

[基材層1]

本発明の電池用包装材料において、基材層1は、最表面に位置する層である。基材層1の最表面は、ポリエステルフィルム層により構成されている。なお、本発明において、ポリエステルフィルム層の表面に滑剤が存在している場合にも、滑剤が付着しているポリエステルフィルム層が電池用包装材料の最表面を構成している。このため、滑剤が表面に存在している基材層1についても、基材層1は電池用包装材料の最表面に位置する層である。

【0023】

本発明の電池用包装材料において、最表面を構成しているポリエステルフィルム層は、フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、前記ポリエステルフィルム層の表面について、0°から170°まで10°刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、以下の式を充足することを特徴としている。

$$Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$$

Y_{\max} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最大値である。

また、 Y_{\min} は、前記18方向の各方向において、それぞれ、赤外吸収スペクトルの波数1340cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1340} を、波数1410cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y_{1410} で除した値の中の最小値である。

最大値 Y_{\max} 及び最小値 Y_{\min} の算出においては、前記18方向それぞれについて、 Y_{1340} / Y_{1410} を求め、これらの中から、それぞれ最大値 Y_{\max} 及び最小値 Y_{\min} を選択する。

【0024】

本発明の電池用包装材料においては、基材層の最表面がポリエステルフィルム層により構成されており、かつ、当該ポリエステルフィルム層が、上記特定の表面配向度を備えていることから、最表面がポリエステルフィルムにより構成されているにも拘わらず、優れた印字適性が発揮される。この機序としては、例えば、次のように考えることができる。すなわち、本発明の電池用包装材料においては、最表面を構成するポリエステルフィルム層が、上記特定の表面配向度を有していることから、ポリエステルフィルム層内におけるポリエステル分子の配向度が低いといえる。このため、ポリエステルフィルム層の表面に

10

20

30

40

50

おいて、インクが均一な方向に拡がり易く、優れた印字適性が発揮されると考えられる。従来の電池用包装材料において、基材層にポリエステルフィルム層を用いる場合、成形性を高める観点などから、ポリエステルフィルムを大きく延伸するなどして、ポリエステル分子の配向度の高いものが使用されていたが、本発明においては、最表面を構成するポリエステルフィルム層について、前記表面配向度を有していることによって、優れた印字適性が発揮される。基材層の表面に滑剤を存在させたり、基材層に表面処理を施すことによつて、印字適性を改善する手法が存在しており、本発明でもこれらの手法を採用できるが、本発明においては、ポリエステルフィルム層が、上記特定の表面配向度を備えていることから、最表面がポリエステルフィルムにより構成されているにも拘わらず、優れた印字適性が発揮される。

10

【0025】

赤外吸収スペクトルの具体的な測定条件は、以下の通りである。なお、ポリエステルフィルム層の表面における赤外吸収スペクトルの測定は、電池用包装材料に積層された状態で行うことができる。

【0026】

(赤外吸収スペクトルの測定条件)

分光器(1回反射ATR付属装置が付属)

検出器: MCT(Hg Cd Te)

波数分解能: 8 cm⁻¹

積算回数: 128回

20

IRE: Ge

入射角: 30°

偏光子: ワイヤーグリッド、S偏光

ベースライン: 波数1800~2000 cm⁻¹の範囲における強度の平均値

波数1340 cm⁻¹における吸収ピーク強度Y₁₃₄₀: 波数1335~1342 cm⁻¹の範囲におけるピーク強度の最大値からベースラインの値を引いたもの

波数1410 cm⁻¹における吸収ピーク強度Y₁₄₁₀: 波数1400~1410 cm⁻¹の範囲におけるピーク強度の最大値からベースラインの値を引いたもの

【0027】

18方向の赤外吸収スペクトルの取得は、ポリエステルフィルムが露出したサンプルを、サンプルホルダーに水平に置き、サンプルの上に置いたGeクリスタルごと10°ずつ回転させて行う。入射角は、垂線(法線)と入射光の角度である。

30

【0028】

電池用包装材料の印字適性を向上させる観点から、当該表面配向度(Y_{max}/Y_{min})としては、上限については1.4未満である。上限については、好ましくは約1.3以下が挙げられ、下限については、好ましくは約1.0以上、より好ましくは約1.1以上、更に好ましくは約1.2以上が挙げられ、好ましい範囲については、約1.0以上1.4未満、1.0~1.3程度、約1.1以上1.4未満、1.1~1.3程度、約1.2以上1.4未満、1.2~1.3程度などが挙げられる。当該表面配向度(Y_{max}/Y_{min})が約1.1以上であることにより、電池用包装材料の印字適性を向上させつつ、成形性を好適に向上させることができる。

40

【0029】

上記のような表面配向度: Y_{max}/Y_{min}を備えるポリエステルフィルムは、例えば、ポリエステルフィルムを製造する際の延伸方法、延伸倍率、延伸速度、冷却温度、熱固定温度などを適宜調整することにより製造することができる。

【0030】

また、本発明の電池用包装材料において、最表面を構成しているポリエステルフィルム層の算術平均粗さRaとしては、電池用包装材料の印字適性を向上させる観点から、上限については、好ましくは約1000 nm以下、より好ましくは約500 nm以下が挙げられ、下限については、好ましくは約10 nm以上、より好ましくは約20 nm以上が挙げ

50

られ、好ましい範囲については、10～1000 nm程度、20～500 nm程度が挙げられる。

【0031】

最表面を構成しているポリエステルフィルム層の算術平均粗さRaは、当該ポリエステルフィルム層の表面について、JIS B 0601-2001に規定された方法に準拠して求められた値である。具体的な測定方法については、実施例に記載の方法を採用することができる。なお、ポリエステルフィルム層の当該算術平均粗さRaの測定は、電池用包装材料に積層された状態で行うことができる。

【0032】

ポリエステルフィルム層の表面の算術平均粗さRaは、ポリエステルフィルムを製造する際の冷却ロールの表面の凹凸の高さ、密度などによって調整することができる。また、ポリエステルフィルム層には、後述の添加剤（難燃剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤、帯電防止剤等）が粒子として含まれていてもよく、粒子によって前記算術平均粗さRaを調整してもよい。粒子の平均粒子径としては例えば0.1～5 μm程度、粒子の含有量としては例えば0.01～0.1質量%程度が挙げられる。

10

【0033】

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

20

【0034】

ポリエステルフィルム層は、延伸ポリエステルフィルム及び未延伸ポリエステルフィルムのいずれであってもよいが、電池用包装材料の成形性を好適に向上させる観点から、好ましくは延伸ポリエステルフィルム、より好ましくは二軸延伸ポリエステルフィルム、より好ましくは二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムにより構成することができる。なお、延伸方法としては、例えば、逐次二軸延伸法、インフレーション法、同時二軸延伸法等が挙げられる。

30

【0035】

ポリエステルフィルム層の厚さとしては、特に制限されないが、電池用包装材料を薄型化しつつ、成形性を向上させる観点からは、上限については、例えば約50 μm以下、好ましくは約30 μm以下、より好ましくは約25 μm以下が挙げられ、下限については、好ましくは約1 μm以上、より好ましくは約5 μm以上、さらには約10 μm以上が挙げられ、好ましい範囲については、1～50 μm程度、1～30 μm程度、1～25 μm程

40

50

度、5～50μm程度、5～30μm程度、5～25μm程度、10～50μm程度、10～30μm程度、10～25μm程度が挙げられる。

【0036】

ポリエステルフィルム層は、単層であってもよいし、複層（多層構造）であってもよい。なお、ポリエステルフィルム層が複層である場合、少なくとも、最外層側（バリア層3とは反対側）に位置しているポリエステルフィルムが、前述の表面配向度を充足していればよく、他のポリエステルフィルムは、表面配向度： Y_{max} / Y_{min} が1.4以上であってもよい。

【0037】

また、基材層1は、電池用包装材料の成形性を向上させることなどを目的として、ポリエステルフィルム層に加えて、ポリエステルフィルム層のバリア層側に、ポリエステルとは異なる素材の樹脂フィルム及びコーティングの少なくとも一方を積層化（多層構造化）して、基材層1とすることも可能である。10

【0038】

基材層1に用いられる他の樹脂フィルムとしては、例えば、ポリアミド、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン、珪素樹脂、フェノール樹脂、ポリエーテルイミド、ポリイミド、及びこれらの混合物や共重合物等により構成された樹脂フィルムが挙げられる。ポリエステルフィルムと、異なる素材の樹脂フィルムとが積層化された構成の具体例としては、ポリエステルフィルム層とポリアミドフィルム層とが積層された多層構造などが挙げられる。20

【0039】

ポリアミドフィルム層を構成するポリアミドフィルムとしては、具体的には、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン6とナイロン6,6との共重合体等の脂肪族ポリアミド；テレフタル酸及び/又はイソフタル酸に由来する構成単位を含むナイロン6I、ナイロン6T、ナイロン6IT、ナイロン6I6T（Iはイソフタル酸、Tはテレフタル酸を表す）等のヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸-テレフタル酸共重合ポリアミド、ポリアミドMXD6（ポリメタキシリレンアジパミド等の芳香族を含むポリアミド；ポリアミノメチルシクロヘキシルアジパミド（PACM6）等の脂環式ポリアミド；さらにラクタム成分や、4,4'-ジフェニルメタン-ジイソシアネート等のイソシアネート成分を共重合させたポリアミド、共重合ポリアミドとポリエステルやポリアルキレンエーテルグリコールとの共重合体であるポリエステルアミド共重合体やポリエーテルエステルアミド共重合体；これらの共重合体等のポリアミドフィルムが挙げられる。これらのポリアミドフィルムは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。ポリアミドフィルムは延伸性に優れしており、成形時の樹脂割れによる白化の発生を防ぐことができ、ポリエステルフィルムと共に基材層1に用いられる樹脂フィルムとして好適に使用される。30

【0040】

基材層1が、ポリエステルフィルムの多層構造である場合、及び前記他の樹脂フィルムを備える場合の具体例としては、ポリエステルフィルムとナイロンフィルムの積層体、ポリエステルフィルムを複数積層させた積層体が好ましく、延伸ポリエステルフィルムと延伸ナイロンフィルムの積層体、延伸ポリエステルフィルムを複数積層させた積層体がより好ましい。例えば、基材層1を2層構造とする場合、ポリエステルフィルムとポリアミドフィルムを積層する構成、またはポリエステルフィルムとポリエステルフィルムを積層する構成にすることが好ましく、ポリエチレンテレフタレートとナイロンを積層する構成、またはポリエチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートを積層する構成にすることがより好ましい。また、ポリエステルフィルムは、例えば電解液が表面に付着した際に変色し難く、本発明の電池用包装材料においては、ポリエステルフィルム層が最表面を構成していることにより、耐電解液性に優れた構成とすることができます。40

【0041】

基材層1を多層構造とする場合、最外層に位置していないポリエステルフィルムや、ボ50

リエスティルフィルム以外の樹脂フィルムの厚みとして、下限については、好ましくは約3μm以上、より好ましくは約5μm以上が挙げられ、上限については、好ましくは約30μm以下、好ましくは約25μm以下が挙げられ、好ましい範囲については、3～30μm程度、3～25μm程度、5～30μm程度、5～25μm程度が挙げられる。

【0042】

基材層1を多層構造とする場合、ポリエスティルフィルムや各樹脂フィルムは接着剤を介して接着してもよく、また接着剤を介さず直接積層させてもよい。接着剤を介さず接着させる場合には、例えば、共押出し法、サンドイッヂラミネート法、サーマルラミネート法等の熱溶融状態で接着させる方法が挙げられる。また、接着剤を介して接着させる場合、使用する接着剤は、2液硬化型接着剤であってもよく、また1液硬化型接着剤であってもよい。更に、接着剤の接着機構についても、特に制限されず、化学反応型、溶剤揮発型、熱溶融型、熱圧型、電子線硬化型や紫外線硬化型等のいずれであってもよい。接着剤の具体例としては、接着剤層2で例示した接着剤と同様のものが挙げられる。また、接着剤の厚みについても、接着剤層2と同様とすることができる。10

【0043】

また、基材層1を多層構造とする場合、ポリエスティルフィルムや各樹脂フィルムを接着する接着剤としては、好ましくは、不飽和カルボン酸誘導体成分でグラフト変性した変性熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が挙げられる。当該変性熱可塑性樹脂としては、好ましくは、ポリオレフィン、スチレン系エラストマー、ポリエスティル系エラストマーなどを不飽和カルボン酸誘導体成分で変性した樹脂が挙げられる。当該樹脂は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、不飽和カルボン酸誘導体成分としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸のエステルなどが挙げられる。不飽和カルボン酸誘導体成分としては、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。20

【0044】

変性熱可塑性樹脂におけるポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン；エチレン-オレフィン共重合体；ホモ、ブロックまたはランダムポリプロピレン；プロピレン-オレフィン共重合体；前記の材料にアクリル酸、メタクリル酸などの極性分子を共重合した共重合体；架橋ポリオレフィンなどのポリマーなどが挙げられる。ポリオレフィンは、1種類単独であってもよいし、2種類以上の組み合わせであってもよい。30

【0045】

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

【0046】

変性熱可塑性樹脂におけるポリエスティル系エラストマーとしては、結晶性ポリエスティル（ハードセグメント）と、ポリアルキレンエーテルグリコール（ソフトセグメント）の共重合体などが挙げられる。ポリオレフィンは、1種類単独であってもよいし、2種類以上の組み合わせであってもよい。40

【0047】

変性熱可塑性樹脂における不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などが挙げられる。また、不飽和カルボン酸の酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。また、不飽和カルボン酸のエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン50

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、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチルなどの不飽和カルボン酸のエステルなどが挙げられる。

【0048】

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

【0049】

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

10

【0050】

前記変性反応において使用されるラジカル開始剤としては、有機過酸化物が挙げられる。有機過酸化物としては、温度条件と反応時間によって種々の材料を選択することができ、例えば、アルキルパーオキサイド、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などが挙げられる。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く、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を用いることがより好ましい。

20

【0051】

基材層1を多層構造とする場合、ポリエステルフィルムや各樹脂フィルムの間に位置する接着剤層の厚みとしては、好ましくは0.1~5μm程度、より好ましくは0.5~3μm程度が挙げられる。なお、当該接着剤層には、後述の接着剤層2と同様の着色剤を含んでいてもよい。

【0052】

本発明において、電池用包装材料の成形性を高める観点からは、ポリエステルフィルム層の内部及び表面の少なくとも一方には、滑剤が存在していることが好ましい。すなわち、ポリエステルフィルム層の中に、滑剤が含まれていてもよいし、電池用包装材料の表面に滑剤が存在してもよい。また、ポリエステルフィルム層の表面に存在する滑剤は、ポリエステルフィルム層に含まれる滑剤を滲出させたものであってもよいし、ポリエステルフィルム層の表面に滑剤を塗布したものであってもよい。

30

【0053】

滑剤としては、特に制限されないが、好ましくはアミド系滑剤、シリコーン系滑剤が挙げられる。滑剤の具体例としては、飽和脂肪酸アミド、不飽和脂肪酸アミド、置換アミド、メチロールアミド、飽和脂肪酸ビスマミド、不飽和脂肪酸ビスマミド、脂肪酸エステルアミド、芳香族ビスマミドなどが挙げられる。飽和脂肪酸アミドの具体例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミドなどが挙げられる。不飽和脂肪酸アミドの具体例としては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどが挙げられる。置換アミドの具体例としては、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミドなどが挙げられる。また、メチロールアミドの具体例としては、メチロールステアリン酸アミドなどが挙げられる。飽和脂肪酸ビスマミドの具体例としては、メチレンビスマスティアリン酸アミド、エチレンビスマスカプリン酸アミド、エチレンビスマスラウリン酸アミド、エチレンビスマステアリン酸アミド、エチレンビスマヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスマベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスマスティアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスマベヘン酸アミド、ヘキサメチレンヒドロキシステアリン酸アミド、N,N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアリルセバシン酸アミドなどが挙げられる。不飽和脂肪酸ビスマミドの

40

50

具体例としては、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミドなどが挙げられる。脂肪酸エステルアミドの具体例としては、ステアロアミドエチルステアレートなどが挙げられる。また、芳香族ビスアミドの具体例としては、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミドなどが挙げられる。また、シリコーン系滑剤としては、アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイルなどの非反応性変性シリコーンオイルが好ましい。滑剤は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

10

【0054】

ポリエステルフィルム層の表面に滑剤が存在する場合、その存在量としては、特に制限されないが、優れた印字適性を発揮する観点からは、好ましくは約3mg/m²以上、より好ましくは3~15mg/m²程度、さらに好ましくは4~14mg/m²程度が挙げられる。なお、ポリエステルフィルム層の表面に滑剤が存在している場合にも、滑剤が表面に存在しているポリエステルフィルム層の表面について、前記の赤外吸収スペクトルの測定を行うことが可能である。

【0055】

また、基材層1の内部及び表面の少なくとも一方には、難燃剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤、帯電防止剤等の添加剤が存在していてもよい。添加剤は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

20

【0056】

基材層1の厚さ(総厚み)としては、特に制限されないが、電池用包装材料を薄型化しつつ、成形性を向上させる観点から、上限については、例えば約50μm以下、好ましくは約40μm以下が挙げられ、下限については、好ましくは約3μm以上、より好ましくは約5μm以上、さらには約10μm以上が挙げられ、基材層1の厚さの好ましい範囲としては、3~50μm程度、3~40μm程度、5~50μm程度、5~40μm程度、10~50μm程度、10~40μm程度が挙げられる。

【0057】

[接着剤層2]

30

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

【0058】

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

【0059】

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

40

50

【0060】

ポリウレタン接着剤としては、ポリオール成分（A）を含有する主剤と、ポリイソシアネート成分（B）を含有する硬化剤とを含有するポリウレタン接着剤であって、ポリオール成分（A）がポリエステルポリオール（A1）を含有し、ポリエステルポリオール（A1）が多塩基酸成分と多価アルコール成分とから構成される数平均分子量5000～50000のポリエステルポリオールであって、多塩基酸成分100モル%中、芳香族多塩基酸成分を45～95モル%含み、接着剤層の100%伸び時の引張り応力が100kg/cm²以上、500kg/cm²以下となるものが挙げられる。また、主剤とポリイソシアネート硬化剤とを含有する電池用包装材用ポリウレタン接着剤であって、主剤が、ガラス転移温度が40℃以上のポリエステルポリオール（A1）5～50重量%およびガラス転移温度が40℃未満のポリエステルポリオール（A2）95～50重量%を含むポリオール成分（A）とシランカップリング剤（B）とを含み、ポリオール成分（A）由来のヒドロキシ基とカルボキシル基の合計に対する硬化剤中に含まれるイソシアネート基の当量比[NCO]/([OH]+[COOH])が1～30であるものが挙げられる。10

【0061】

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

【0062】

また、接着剤層2は、着色剤を含んでいてもよい。接着剤層2が着色剤を含んでいることにより、電池用包装材料を着色することができる。着色剤としては、顔料、染料などの公知のものが使用できる。また、着色剤は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。20

【0063】

例えば、無機系の顔料の具体例としては、好ましくはカーボンブラック、酸化チタンなどが挙げられる。また、有機系の顔料の具体例としては、好ましくはアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、縮合多環系顔料などが挙げられる。アゾ系顔料としては、ウォッチングレッド、カーミン6Cなどの溶性顔料；モノアゾイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンオレンジ、ピラゾロンレッド、パーマネントレッド等の不溶性アゾ顔料が挙げられ、フタロシアニン系顔料としては、銅フタロシアニン顔料、無金属フタロシアニン顔料としての青系顔料や緑系顔料が挙げられ、縮合多環系顔料としては、ジオキサンバイオレット、キナクリドンバイオレットなどが挙げられる。また、顔料としては、パール顔料や、螢光顔料なども使用できる。30

【0064】

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

【0065】

顔料の平均粒子径としては、特に制限されず、例えば、0.05～5μm程度、好ましくは0.08～2μm程度が挙げられる。なお、顔料の平均粒子径は、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置で測定されたメジアン径とする。40

【0066】

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

【0067】

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

【0068】

[着色層]

着色層は、基材層1と接着剤層2との間に必要に応じて設けられる層である（図示を省略）50

略する）。着色層を設けることにより、電池用包装材料を着色することができる。

【0069】

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

【0070】

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

【0071】

10

[バリア層3]

電池用包装材料において、バリア層3は、電池用包装材料の強度向上の他、電池内部に水蒸気、酸素、光などが侵入することを防止する機能を有する層である。バリア層3は、金属箔、金属蒸着膜、無機酸化物蒸着膜、炭素含有無機酸化物蒸着膜、これらの蒸着層を設けたフィルムなどにより形成することができ、金属で形成されている層であることが好ましい。バリア層3を構成する金属としては、具体的には、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン鋼などが挙げられ、好ましくはアルミニウム又はステンレス鋼が挙げられる。バリア層3は、金属箔により形成することが好ましく、アルミニウム合金箔又はステンレス鋼箔により形成することがさらに好ましい。

【0072】

20

電池用包装材料の製造時に、バリア層3にしわやピンホールが発生することを防止する観点からは、バリア層は、例えば、焼きなまし処理済みのアルミニウム(JIS H4160:1994 A8021H-O、JIS H4160:1994 A8079H-O、JIS H4000:2014 A8021P-O、JIS H4000:2014 A8079P-O)など軟質アルミニウム箔により形成することがより好ましい。

【0073】

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

【0074】

30

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

【0075】

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

40

【0076】

また、バリア層3は、接着の安定化、溶解や腐食などのために、少なくとも一方の面、好ましくは両面が化成処理されていることが好ましい。ここで、化成処理とは、バリア層の表面に耐酸性皮膜を形成する処理をいう。本発明のバリア層3の表面に耐酸性皮

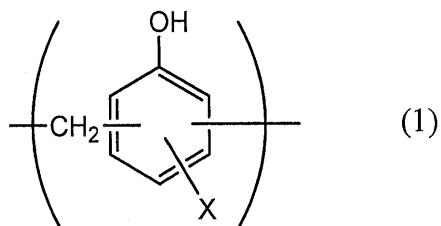
50

膜が形成されている場合、バリア層3には耐酸性皮膜が含まれる。化成処理としては、例えば、硝酸クロム、フッ化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、亜酸クロム、重リン酸クロム、クロム酸アセチルアセテート、塩化クロム、硫酸カリウムクロムなどのクロム酸化合物を用いたクロム酸クロメート処理；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸などのリン酸化合物を用いたリン酸クロメート処理；下記一般式(1)～(4)で表される繰り返し単位を有するアミノ化フェノール重合体を用いたクロメート処理などが挙げられる。なお、当該アミノ化フェノール重合体において、下記一般式(1)～(4)で表される繰り返し単位は、1種類単独で含まれていてもよいし、2種類以上の任意の組み合わせであってもよい。

【0077】

10

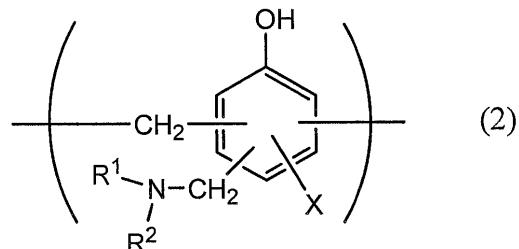
【化1】



【0078】

20

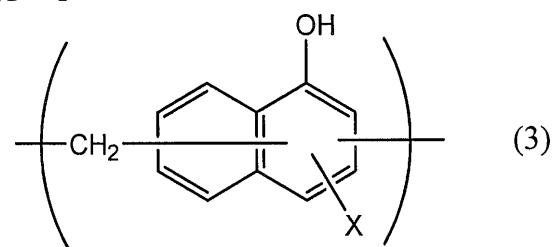
【化2】



【0079】

30

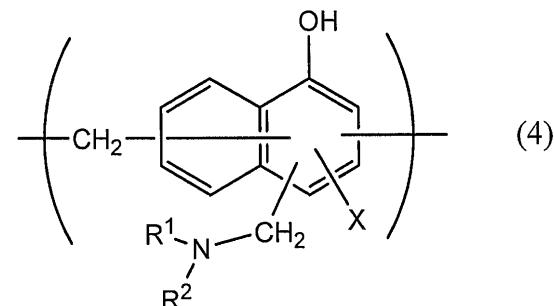
【化3】



【0080】

40

【化4】



【0081】

一般式(1)～(4)中、Xは、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリル基またはベンジル基を示す。また、R¹及びR²は、それぞれ同一または異なって、ヒドロキシ基、アルキル基、またはヒドロキシアルキル基を示す。一般式(1)

50

) ~ (4)において、X、R¹及びR²で示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などの炭素数1~4の直鎖または分枝鎖状アルキル基が挙げられる。また、X、R¹及びR²で示されるヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基などのヒドロキシ基が1個置換された炭素数1~4の直鎖または分枝鎖状アルキル基が挙げられる。一般式(1)~(4)において、X、R¹及びR²で示されるアルキル基及びヒドロキシアルキル基は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。一般式(1)~(4)において、Xは、水素原子、ヒドロキシ基またはヒドロキシアルキル基であることが好ましい。一般式(1)~(4)で表される繰り返し単位を有するアミノ化フェノール重合体の数平均分子量は、例えば、500~100万であることが好ましく、1000~2万であることがより好ましい。

【0082】

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

【0083】

また、耐酸性皮膜を具体的に設ける方法としては、たとえば、一つの例として、少なくともアルミニウム箔(バリア層)の内層側の面を、まず、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法、酸活性化法等の周知の処理方法で脱脂処理を行い、その後脱脂処理面にリン酸Cr(クロム)塩、リン酸Ti(チタン)塩、リン酸Zr(ジルコニウム)塩、リン酸Zn(亜鉛)塩などのリン酸金属塩およびこれらの金属塩の混合体を主成分とする処理液(水溶液)、あるいは、リン酸非金属塩およびこれらの非金属塩の混合体を主成分とする処理液(水溶液)、あるいは、これらとアクリル樹脂ないしフェノール樹脂ないしポリウレタン等の水系合成樹脂との混合物からなる処理液(水溶液)をロールコート法、グラビア印刷法、浸漬法等の周知の塗工法で塗工することにより、耐酸性皮膜を形成することができる。たとえば、リン酸Cr(クロム)塩系処理液で処理した場合は、CrPO₄(リン酸クロム)、AlPO₄(リン酸アルミニウム)、Al₂O₃(酸化アルミニウム)、Al(OH)_x(水酸化アルミニウム)、AlFx(フッ化アルミニウム)などからなる耐酸性皮膜となり、リン酸Zn(亜鉛)塩系処理液で処理した場合は、Zn₂PO₄·4H₂O(リン酸亜鉛水和物)、AlPO₄(リン酸アルミニウム)、Al₂O₃(酸化アルミニウム)、Al(OH)_x(水酸化アルミニウム)、AlFx(フッ化アルミニウム)などからなる耐酸性皮膜となる。

【0084】

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

10

20

30

40

50

処理を施すことにより、耐酸性皮膜を形成することができる。

【0085】

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

【0086】

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

【0087】

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

【0088】

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

【0089】

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

【0090】

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

【0091】

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

【0092】

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

10

20

30

40

50

【0093】

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

【0094】

化成処理においてバリア層3の表面に形成させる耐酸性皮膜の量については、特に制限されないが、例えば、上記のクロメート処理を行う場合であれば、バリア層3の表面1m²当たり、クロム酸化合物がクロム換算で0.5～50mg程度、好ましくは1.0～40mg程度、リン化合物がリン換算で0.5～50mg程度、好ましくは1.0～40mg程度、及びアミノ化フェノール重合体が1.0～200mg程度、好ましくは5.0～150mg程度の割合で含有されていることが望ましい。

10

【0095】

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

20

【0096】

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

【0097】

[熱融着性樹脂層4]

本発明の電池用包装材料において、熱融着性樹脂層4は、最内層に該当し、電池の組み立て時に熱融着性樹脂層同士が熱融着して電池素子を密封する層である。

30

【0098】

熱融着性樹脂層4に使用される樹脂成分については、熱融着可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、ポリオレフィン、環状ポリオレフィン、カルボン酸変性ポリオレフィン、カルボン酸変性環状ポリオレフィンが挙げられる。すなわち、熱融着性樹脂層4を構成している樹脂は、ポリオレフィン骨格を含んでいても含んでいなくてもよく、ポリオレフィン骨格を含んでいることが好ましい。熱融着性樹脂層4を構成している樹脂がポリオレフィン骨格を含むことは、例えば、赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法などにより分析可能であり、分析方法は特に問わない。例えば、赤外分光法にて無水マレイン酸変性ポリオレフィンを測定すると、波数1760cm⁻¹付近と波数1780cm⁻¹付近に無水マレイン酸由来のピークが検出される。ただし、酸変性度が低いとピークが小さくなり検出されない場合がある。その場合は核磁気共鳴分光法にて分析可能である。

40

【0099】

前記ポリオレフィンとしては、具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等のポリエチレン；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロックコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポリマー）、ポリプロピレンのランダムコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー）等のポリプロピレン；エチレン-ブテン-プロピレンのターポリマー等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくはポリエチレン及びポリプロ

50

ピレンが挙げられる。

【0100】

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

10

【0101】

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

【0102】

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

20

【0103】

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

【0104】

熱融着性樹脂層4は、1種の樹脂成分単独で形成してもよく、また2種以上の樹脂成分を組み合わせたブレンドポリマーにより形成してもよい。更に、熱融着性樹脂層4は、1層のみで形成されていてもよいが、同一又は異なる樹脂成分によって2層以上で形成されてもよい。

30

【0105】

熱融着性樹脂層4の中には、滑剤が含まれていてもよい。また、熱融着性樹脂層4の表面に存在する滑剤は、熱融着性樹脂層4を構成する樹脂に含まれる滑剤を滲出させたものであってもよいし、熱融着性樹脂層4の表面に滑剤を塗布したものであってもよい。熱融着性樹脂層4が滑剤を含む場合、電池用包装材料の成形性を高め得る。滑剤としては、特に制限されず、公知の滑剤を用いることができ、例えば、上記の基材層1で例示したものなどが挙げられる。滑剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。熱融着性樹脂層4の表面における滑剤の存在量としては、特に制限されず、電子包装用材料の成形性を高める観点からは、好ましくは10～50mg/m²程度、さらに好ましくは15～40mg/m²程度が挙げられる。

40

【0106】

また、熱融着性樹脂層4の厚みとしては、熱融着性樹脂層としての機能を発揮すれば特に制限されないが、例えば約100μm以下、好ましくは約85μm以下、より好ましくは15～85μm程度が挙げられる。なお、例えば、後述の接着層5の厚みが10μm以上である場合には、熱融着性樹脂層4の厚みとしては、好ましくは約85μm以下、より好ましくは15～65μm程度が挙げられ、例えば後述の接着層5の厚みが10μm未満である場合や接着層5が設けられていない場合には、熱融着性樹脂層4の厚みとしては、好ましくは約20μm以上、より好ましくは35～85μm程度が挙げられる。

【0107】

[接着層5]

50

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

【0108】

接着層5は、バリア層3と熱融着性樹脂層4とを接着可能である樹脂によって形成される。接着層5の形成に使用される樹脂としては、その接着機構、接着剤成分の種類等は、接着剤層2で例示した接着剤と同様のものが使用できる。また、接着層5の形成に使用される樹脂としては、前述の熱融着性樹脂層4で例示したポリオレフィン、環状ポリオレフィン、カルボン酸変性ポリオレフィン、カルボン酸変性環状ポリオレフィンなどのポリオレフィンも使用できる。バリア層3と熱融着性樹脂層4との密着性に優れる観点から、ポリオレフィンとしては、カルボン酸変性ポリオレフィンが好ましく、カルボン酸変性ポリプロピレンが特に好ましい。すなわち、接着層5を構成している樹脂は、ポリオレフィン骨格を含んでいても含んでいなくてもよく、ポリオレフィン骨格を含んでいることが好ましい。接着層5を構成している樹脂がポリオレフィン骨格を含むことは、例えば、赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法などにより分析可能であり、分析方法は特に問わない。例えば、赤外分光法にて無水マレイン酸変性ポリオレフィンを測定すると、波数 1760 cm^{-1} 付近と波数 1780 cm^{-1} 付近に無水マレイン酸由来のピークが検出される。ただし、酸変性度が低いとピークが小さくなり検出されない場合がある。その場合は核磁気共鳴分光法にて分析可能である。10

【0109】

バリア層3（又は耐酸性皮膜）と熱融着性樹脂層4との密着性を向上させる観点から、接着層5は、酸変性ポリオレフィンを含むことが好ましい。酸変性ポリオレフィンは、ポリオレフィンをカルボン酸などの酸成分でブロック重合又はグラフト重合することにより変性したポリマーである。変性に使用される酸成分としては、例えば、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などのカルボン酸又はその無水物が挙げられる。また、変性されるポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロックコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポリマー）、ポリプロピレンのランダムコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー）などのポリプロピレン；エチレン-ブテン-プロピレンのターポリマーなどが挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。2030

【0110】

接着層5において、酸変性ポリオレフィンの中でも、特に無水マレイン酸変性ポリオレフィン、さらには無水マレイン酸変性ポリプロピレンが好ましい。

【0111】

さらに、電池用包装材料の厚みを薄くしつつ、成形後の形状安定性に優れた電池用包装材料とする観点からは、接着層5は、酸変性ポリオレフィンと硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物であることがより好ましい。酸変性ポリオレフィンとしては、好ましくは、前記のものが例示できる。

【0112】

また、接着層5は、酸変性ポリオレフィンと、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種とを含む樹脂組成物の硬化物であることが好ましく、酸変性ポリオレフィンと、イソシアネート基を有する化合物及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種とを含む樹脂組成物の硬化物であることが特に好ましい。また、接着層5は、ウレタン樹脂、エステル樹脂、及びエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂を含むことがより好ましい。エステル樹脂としては、例えばアミドエステル樹脂が好ましい。アミドエステル樹脂は、一般的にカルボキシル基とオキサゾリン基の反応で生成する。接着層5は、これらの樹脂のうち少なくとも1種と前記酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物の硬化物で4050

あることがより好ましい。なお、接着層5に、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、エポキシ樹脂などの硬化剤の未反応物が残存している場合、未反応物の存在は、例えば、赤外分光法、ラマン分光法、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF - SIMS)などから選択される方法で確認することが可能である。

【 0 1 1 3 】

また、バリア層3(又は耐酸性皮膜)と熱融着性樹脂層4と接着層5との密着性をより高める観点から、接着層5は、酸素原子、複素環、C=N結合、及びC-O-C結合からなる群より選択される少なくとも1種を有する硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物であることが好ましい。複素環を有する硬化剤としては、例えば、オキサゾリン基を有する硬化剤、エポキシ基を有する硬化剤などが挙げられる。また、C=N結合を有する硬化剤としては、オキサゾリン基を有する硬化剤、イソシアネート基を有する硬化剤などが挙げられる。また、C-O-C結合を有する硬化剤としては、オキサゾリン基を有する硬化剤、エポキシ基を有する硬化剤、ウレタン樹脂などが挙げられる。接着層5がこれらの硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物であることは、例えば、ガスクロマトグラフ質量分析(GCMS)、赤外分光法(IR)、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF - SIMS)、X線光電子分光法(XPS)などの方法で確認することができる。10

【 0 1 1 4 】

イソシアネート基を有する化合物としては、特に制限されないが、耐酸性皮膜と接着層5との密着性を効果的に高める観点からは、好ましくは多官能イソシアネート化合物が挙げられる。多官能イソシアネート化合物は、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物であれば、特に限定されない。多官能イソシアネート硬化剤の具体例としては、ペンタンジイソシアネート(PDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、これらをポリマー化やヌレート化したもの、これらの混合物や他ポリマーとの共重合物などが挙げられる。20

【 0 1 1 5 】

接着層5における、イソシアネート基を有する化合物の含有量としては、接着層5を構成する樹脂組成物中、0.1~50質量%の範囲にあることが好ましく、0.5~40質量%の範囲にあることがより好ましい。

【 0 1 1 6 】

オキサゾリン基を有する化合物は、オキサゾリン骨格を備える化合物であれば、特に限定されない。オキサゾリン基を有する化合物の具体例としては、ポリスチレン主鎖を有するもの、アクリル主鎖を有するものなどが挙げられる。また、市販品としては、例えば、日本触媒社製のエポクロスシリーズなどが挙げられる。30

【 0 1 1 7 】

接着層5における、オキサゾリン基を有する化合物の割合としては、接着層5を構成する樹脂組成物中、0.1~50質量%の範囲にあることが好ましく、0.5~40質量%の範囲にあることがより好ましい。これにより、バリア層3(又は耐酸性皮膜)と接着層5との密着性を効果的に高めることができる。

【 0 1 1 8 】

エポキシ樹脂としては、分子内に存在するエポキシ基によって架橋構造を形成することができる樹脂であれば、特に制限されず、公知のエポキシ樹脂を用いることができる。エポキシ樹脂の重量平均分子量としては、好ましくは50~2000程度、より好ましくは100~1000程度、さらに好ましくは200~800程度が挙げられる。なお、本発明において、エポキシ樹脂の重量平均分子量は、標準サンプルとしてポリスチレンを用いた条件で測定された、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により測定された値である。40

【 0 1 1 9 】

エポキシ樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパンのグリシジルエーテル誘導体、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、変性ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリン50

ポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。エポキシ樹脂は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0120】

接着層5における、エポキシ樹脂の割合としては、接着層5を構成する樹脂組成物中、0.1～50質量%の範囲にあることが好ましく、0.5～40質量%の範囲にあることがより好ましい。これにより、バリア層3（又は耐酸性皮膜）と接着層5との密着性を効果的に高めることができる。

【0121】

なお、本発明において、接着層5が、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種と、前記酸変性ポリオレフィンとを含む樹脂組成物の硬化物である場合、酸変性ポリオレフィンが主剤として機能し、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ樹脂は、それぞれ、硬化剤として機能する。

【0122】

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

【0123】

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

【0124】

接着層5を形成する樹脂組成物における硬化剤の含有量は、0.1～50質量%程度の範囲にあることが好ましく、0.1～30質量%程度の範囲にあることがより好ましく、0.1～10質量%程度の範囲にあることがさらに好ましい。

【0125】

さらに、接着層5は、例えば、接着剤を用いて好適に形成することもできる。接着剤としては、例えば、カルボキシル基を有する非結晶性ポリオレフィン樹脂（A）と、多官能イソシアネート化合物（B）と、多官能イソシアネート化合物（B）と反応する官能基を有さない3級アミン（C）を含有し、カルボキシル基の合計1モルに対して、イソシアネート基の量が0.3～1.0モルとなる範囲で多官能イソシアネート化合物（B）を含有し、カルボキシル基の合計1モルに対して、3級アミン（C）を1～1.0モルとなる範囲で含有する、接着剤組成物から形成されたものが挙げられる。また、接着剤としては、スチレン系熱可塑性エラストマー（A）と、粘着付与剤（B）と、ポリイソシアネート（C）とを含有し、スチレン系熱可塑性エラストマー（A）と、粘着付与剤（B）との合計10重量%中に、前記スチレン系熱可塑性エラストマー（A）を20～90重量%、前記粘着付与剤（B）を10～80重量%含み、スチレン系熱可塑性エラストマー（A）は、0.003～0.04mmol/gのアミノ基または水酸基に由来する活性水素を有し、スチレン系熱可塑性エラストマー（A）由来の前記活性水素1モルに対して、前記粘着付与剤（B）の官能基由来の活性水素が0～1.5モルであり、ポリイソシアネート（C）は、前記スチレン系熱可塑性エラストマー（A）由来の活性水素と、粘着付与剤（B）由来の活性水素との合計1モルに対して、イソシアネート基が3～150モルとなる範囲で含まれているものからなる接着剤組成物により形成されたものなども挙げられる。

【0126】

接着層5の厚みについては、接着層としての機能を発揮すれば特に制限されないが、例えば約50μm以下、約40μm以下、好ましくは約30μm以下、より好ましくは約20μm以下、さらに好ましくは約5μm以下が挙げられ、下限としては、約0.1μm以上、約0.5μm以上、約1.0μm以上が挙げられ、当該厚さの範囲としては、好ましくは、0.1～50μm程度、0.1～40μm程度、0.1～30μm程度、0.1～20μm程度、0.1～5μm程度、0.5～50μm程度、0.5～40μm程度、0.5～30μm程度、0.5～20μm程度、0.5～5μm程度、10～50μm程度、

10

20

30

40

50

10 ~ 40 μm 程度、10 ~ 30 μm 程度、10 ~ 20 μm 程度が挙げられる。より具体的には、接着剤層 2 で例示した接着剤を用いる場合であれば、好ましくは 2 ~ 10 μm、より好ましくは 2 ~ 5 μm 程度が挙げられる。また、熱融着性樹脂層 4 で例示した樹脂を用いる場合であれば、好ましくは 2 ~ 50 μm 程度、より好ましくは 10 ~ 40 μm 程度が挙げられる。また、酸変性ポリオレフィンと硬化剤との硬化物である場合であれば、好ましくは約 30 μm 以下、より好ましくは 0.1 ~ 20 μm 程度、さらに好ましくは 0.5 ~ 5 μm 程度が挙げられる。前述の接着剤組成物により形成された接着剤層であれば、乾燥硬化後の厚みとして 1 ~ 30 g / m² 程度が挙げられる。なお、接着層 5 が酸変性ポリオレフィンと硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物である場合、当該樹脂組成物を塗布し、加熱等により硬化させることにより、接着層 5 を形成することができる。

10

【0127】

後述の通り、本発明の電池用包装材料を構成する積層体の製造において、バリア層 3 上に、接着層 5 及び熱融着性樹脂層 4 をこの順になるように積層させる方法として、バリア層 3 上に、接着層 5 及び熱融着性樹脂層 4 を共押出しすることにより積層する方法を採用することができる。すなわち、本発明の電池用包装材料において、前記接着層と前記熱融着性樹脂層とは、共押出積層体とすることができます。

【0128】

3. 電池用包装材料の製造方法

本発明の電池用包装材料の製造方法については、所定の組成の各層を積層させた積層体が得られる限り、特に制限されない。電池用包装材料の製造方法としては、例えば、少なくとも、最表面に位置する基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層がこの順となるように積層して積層体を得る工程を備えており、基材層の最表面をポリエステルフィルム層により構成し、かつ、ポリエステルフィルムとして、フーリエ変換赤外分光法の全反射法を行い、前記ポリエステルフィルムの表面上について、0°から 180°まで 10°刻みで 18 方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、当該赤外吸収スペクトルの 1340 cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y₁₃₄₀ と、1410 cm⁻¹における吸収ピーク強度 Y₁₄₁₀ との比 (Y₁₃₄₀ / Y₁₄₁₀) の最大値 Y_{max} 及び最小値 Y_{min} の比 (表面配向度: Y_{max} / Y_{min}) が、1.4 未満であるものを用いる方法が挙げられる。

20

【0129】

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

30

【0130】

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

40

【0131】

上記のようにして、基材層 1 / 必要に応じて設けられる接着剤層 2 / 必要に応じて表面が化成処理されたバリア層 3 / 接着層 5 / 熱融着性樹脂層 4 からなる積層体が形成される

50

が、接着剤層2または接着層5の接着性を強固にするために、更に、熱ロール接触式、熱風式、近赤外線式又は遠赤外線式等の加熱処理に供してもよい。このような加熱処理の条件としては、例えば150～250程度で1～5分間程度が挙げられる。

【0132】

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

【0133】

4. 電池用包装材料の用途

10

本発明の電池用包装材料は、正極、負極、電解質等の電池素子を密封して収容するための包装体に使用される。すなわち、本発明の電池用包装材料によって形成された包装体中に、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を収容して、電池とすることができる。本発明の電池用包装材料は、最表面に位置しているポリエステルフィルム層の表面に対して、印刷が施される用途に好適に用いられる。

【0134】

具体的には、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を、本発明の電池用包装材料で、前記正極及び負極の各々に接続された金属端子が外側に突出させた状態で、電池素子の周縁にフランジ部（熱融着性樹脂層同士が接触する領域）が形成できるようにして被覆し、前記フランジ部の熱融着性樹脂層同士をヒートシールして密封させることによって、電池用包装材料を使用した電池が提供される。なお、本発明の電池用包装材料により形成された包装体中に電池素子を収容する場合、本発明の電池用包装材料の熱融着性樹脂部分が内側（電池素子と接する面）になるようにして、包装体を形成する。なお、ポリエステルフィルム層の表面における前記赤外吸収スペクトル及び前記算術平均粗さRaの測定は、電池から電池用包装材料を取得して、得られた電池用包装材料のポリエステルフィルム層について測定することができる。ただし、電池から取得した電池用包装材料についての前記赤外吸収スペクトル及び前記算術平均粗さRaの測定は、それぞれ、電池の周縁フランジ（熱融着性樹脂層同士が熱融着している部分）または側面部とは異なる部分（好ましくは、電池の天面または底面）の電池用包装材料について、測定を行う。

20

【0135】

30

本発明においては、本発明の電池用包装材料により形成された包装体中に、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を収容する収容工程と、前記収容工程の前及び後の少なくとも一方において、最表面に位置しているポリエステルフィルム層の表面に、印刷を施す工程とを備える方法により、ポリエステルフィルム層の表面に印刷が施された電池を製造することができる。すなわち、本発明の電池は、表面に印字部を有する電池とすることができる。印字部とは、電池の表面に形成されたバーコード、柄、文字、記号などが印字された部分である。

【0136】

本発明の電池用包装材料においては、ポリエチレンテレフタレートフィルム表面の印字適性の評価を以下の条件で行った場合に、印字部を形成するドットの半径が、好ましくは、130μm以上、135μm以上、140μm以上、また、151μm以下、149μm以下となることが好ましく、当該半径の好ましい範囲としては、130～151μm程度、130～149μm程度、135～151μm程度、135～149μm程度、140～151μm程度、140～149μm程度が挙げられる。当該ドットの半径がこのような値を充足することにより、印字適性に優れていると評価することができる。具体的には、バーコード、柄、文字、記号などの印字は、インクのドットの集合体によって形成され、印字部を形成するドットの半径が前記の値を充足すると、ドットの半径が小さ過ぎたり大き過ぎたりすることがなく、所望の印字を適切に行うことができる。

40

【0137】

また、本発明の電池用包装材料においては、ポリエチレンテレフタレートフィルム表面

50

の印字適性の評価を以下の条件で行った場合に、印字部を形成するドットの円形度が、0.725以上であることが好ましい。印字部の円形度が1に近いほど印刷適性に優れないと評価することができる。具体的には、バーコード、柄、文字、記号などの印字は、印字部を形成するドットの円形度が前記の値を充足すると、ドットの形状がいびつでなく、所望の印字を適切に行うことができる。

【0138】

<ポリエチレンテレフタレートフィルム表面の印字適性の評価>

温度24、相対湿度50%の環境で、上記で作製した各電池用包装材料のポリエチレンテレフタレートフィルム表面に、インクジェット印刷機（マーケム・イマージュ株式会社製9040（1.1Mヘッド））を用いてインクを滴下し、10秒間乾燥させる。次に、ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に形成された印字部のドットの半径及び円形度に基づいて、ポリエチレンテレフタレートフィルム表面の印字適性を評価する。印字の設定条件は、インク粘度：3.4cps、温度：34、圧力：270bar、ノズルサイズ：直径50μm、解像度（ドット密度）：115dpiとする。印字部のドットの半径及び円形度の測定方法は、後述の通りである。当該評価は、電池用包装材料の状態で行う。また、印字部のドットの半径と円形度は、N数が3の平均値とする。なお、評価を行うに際して、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面を拭き取るなどの操作は行わない。

【0139】

インクジェット印刷機のプリントヘッドとポリエチレンテレフタレートフィルム表面との距離は20mmとし、インクは5157E標準インクを用いる。

【0140】

また、ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に形成された印字部のドットの半径及び円形度の観察には、レーザ顕微鏡（例えば、KEYENCE製のレーザ顕微鏡VK-9710）を用い、倍率は10倍とする。

【0141】

（印字部のドットの半径の測定方法）

各ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に滴下された印字部のドットの形状を、前記のレーザ顕微鏡で観察される画像について、画像解析ソフト（例えば、KEYENCE製解析ソフトVK Analyzer Ver2.4.0.0）を用い、3点円による解析にて、3点を通る円の半径（=印字部のドットの半径）を求める。

【0142】

（印字部のドットの円形度の評価）

各ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に滴下されたインクによって形成された印字部のドットの円形度を、画像解析ソフト（例えば、三谷商事製画像解析ソフトWinR00F（Ver6.6.0））を使用して測定する。なお、ドットの輪郭を構成する境界画素の中心点を結ぶ図形を対象として解析する。WinR00fの解析画面では、円形度IIと表示される値である。なお、印字部のドットの円形度は、下記式によって算出される。

$$\text{印字部のドットの円形度} = 4 \times (\text{ドットの面積}) / (\text{ドットの周囲長})^2$$

【0143】

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

【0144】

10

20

30

40

50

5. ポリエステルフィルム

本発明のポリエステルフィルムは、電池用包装材料の最表面に位置するポリエステルフィルム層に使用するために用いられるポリエステルフィルムである。本発明のポリエステルフィルムは、フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、前記ポリエステルフィルムの表面について、0°から170°まで10°刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、 $Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$ を充足することを特徴としている。本発明のポリエステルフィルムの具体的な構成（組成や厚みなど）は、前記「2. 電池用包装材料を形成する各層」において、最表面を構成しているポリエステルフィルム層のポリエステルフィルムと同じである。なお、ポリエステルフィルムの表面における赤外吸収スペクトルの測定は、電池用包装材料の最表面側となる表面について、ポリエステルフィルムのみの状態で行うことができる。また、ポリエステルフィルムの前記算術平均粗さRaの測定についても、電池用包装材料の最表面側となる表面について、ポリエステルフィルムのみの状態で行うことができる。10

【実施例】

【0145】

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

【0146】

<電池用包装材料の製造>

以下の方法により、実施例1～3及び比較例1～7の各電池用包装材料を製造した。20

【0147】

(実施例1)

基材層としての二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ25μm、表1の表面配向度： Y_{\max} / Y_{\min} 及び算術平均粗さRaを有する）の上に、両面に耐酸性皮膜を形成したアルミニウム箔（JIS H4160：1994 A8021H-O、厚さ40μm）からなるバリア層をドライラミネート法により積層させた。具体的には、アルミニウム箔の一方面に、2液硬化型ウレタン接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート化合物）を塗布し、両面に耐酸性皮膜を形成したアルミニウム箔上に接着剤層（厚み3μm）を形成した。次いで、アルミニウム箔上の接着剤層と二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを積層した後、エージング処理を実施することにより、基材層／接着剤層／バリア層の積層体を作製した。なお、バリア層として使用したアルミニウム箔の耐酸性皮膜を形成する化成処理は、フェノール樹脂、フッ化クロム化合物、及びリン酸からなる処理液をクロムの塗布量が10mg/m²（乾燥質量）となるように、ロールコート法によりアルミニウム箔の両面に塗布し、焼付けすることにより行った。なお、バリア層として使用したアルミニウム箔は、酸化クロムとリン酸塩を含む耐酸性皮膜を備える。30

【0148】

次に、得られた積層体のバリア層の上に、接着層としての無水マレイン酸変性ポリプロピレン（厚さ25μm）と、熱融着性樹脂層としてのランダムポリプロピレン（厚さ55μm）とを共押出しすることにより、バリア層上に接着層／熱融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体をエージングし、加熱することにより、基材層／接着剤層／両面に耐酸性皮膜を備えたバリア層／接着層／熱融着性樹脂層がこの順に積層された電池用包装材料を得た。40

【0149】

耐酸性皮膜の分析は、次のようにして行った。まず、バリア層と接着層との間を引き剥がした。この際、水や有機溶剤、酸やアルカリの水溶液などを利用せずに、物理的に剥離させた。バリア層と接着層との間を剥離した後には、バリア層の表面に接着層が残存していたため、残存している接着層をAr-GCIBによるエッティングで除去した。このようにして得られたバリア層の表面について、飛行時間型2次イオン質量分析法を用いて、耐酸性皮膜の分析を行った。その結果、耐酸性皮膜から、Ce₂P O₄⁺、Ce P O₄⁻などのCeとPとOからなる2次イオンが検出された。飛行時間型2次イオン質量分析法の測定50

装置及び測定条件の詳細は次の通りである。

【0150】

測定装置：ION - TOF 社製 飛行時間型 2 次イオン質量分析装置 TOF . S I M S 5

測定条件

1 次イオン：ビスマスクラスターのダブルチャージイオン (Bi_3^{++})

1 次イオン加速電圧： 30 kV

質量範囲 (m/z) : 0 ~ 1500

測定範囲： 100 μm × 100 μm

スキャン数： 16 scan / cycle

ピクセル数 (1辺) : 256 pixel

エッティングイオン：Ar ガスクラスターイオンビーム (Ar - G C I B)

エッティングイオン加速電圧： 5.0 kV

【0151】

(実施例 2)

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚さ 25 μm、表 1 の表面配向度： Y_{\max} / Y_{\min} 及び算術平均粗さ Ra を有する) の表面に、滑剤 (エルカ酸アミド (塗布量は 6 mg / m²) 及びポリエーテル変性シリコーンオイル (塗布量は 1 mg / m²)) を塗布した (塗布量は合計 7 mg / m²) こと以外は、実施例 1 と同様にして、電池用包装材料を得た。

【0152】

(実施例 3)

基材層として、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み 12 μm、表 1 の表面配向度： Y_{\max} / Y_{\min} 及び算術平均粗さ Ra を有する) と二軸延伸ナイロンフィルム (厚み 15 μm) とがドライラミネート法により積層された積層フィルムを用意した。当該積層フィルムにおいて、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと二軸延伸ナイロンフィルムとの間は、ポリオールとイソシアネート硬化剤を用いたウレタン接着剤 (硬化後の厚みが 3 μm) により接着されている。次に、二軸延伸ナイロンフィルム側に、両面に化成処理を施すことにより耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔 (JIS H 4160 : 1994 A 8021H-O、厚み 40 μm) から構成されるバリア層をドライラミネート法により積層させた。具体的には、耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔の一面向に、2液型ポリウレタン系接着剤 (ポリオール化合物と芳香族イソシアネート化合物) を塗布し、アルミニウム箔上に接着剤層 (厚み 3 μm) を形成した。次いで、アルミニウム箔上の接着剤層と、基材層の二軸延伸ナイロンフィルム側を積層した後、エージング処理を実施することにより、基材層 (二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム / 接着剤 / 二軸延伸ナイロンフィルム) / 接着剤層 / 両面に耐酸性皮膜を備えたバリア層の積層体を作製した。なお、バリア層として使用したアルミニウム箔は、両面に酸化クロムとリン酸塩を含む耐酸性皮膜を備える。バリア層上の耐酸性皮膜の分析は、実施例 1 と同様、飛行時間型 2 次イオン質量分析法を用いて行った。その結果、耐酸性皮膜から、 CrPO_2^+ 、 CrPO_4^- などの Cr と P と O からなる 2 次イオンが検出された。

【0153】

次に、得られた積層体のバリア層の上に、接着層としての無水マレイン酸変性ポリプロピレン (厚さ 40 μm) と、熱融着性樹脂層としてのランダムポリプロピレン (厚さ 40 μm) とを共押出しすることにより、バリア層上に接着層 / 热融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体をエージングし、加熱することにより、基材層 / 接着剤層 / バリア層 / 接着層 / 热融着性樹脂層がこの順に積層された電池用包装材料を得た。

【0154】

(比較例 1)

基材層の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムとして、表 1 に記載の表面配向度： Y_{\max} / Y_{\min} 及び算術平均粗さ Ra を有するものを用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして、電池用包装材料を得た。

10

20

30

40

50

【0155】

(比較例2)

ポリエチレンテレフタレートフィルムとナイロンフィルムとを共押出しにより積層し、二軸延伸した積層フィルムを用意した。基材層を構成する当該積層フィルムの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ5μm、表1の表面配向度： Y_{max}/Y_{min} 及び算術平均粗さRaを有する）と二軸延伸ナイロンフィルム（厚さ20μm）との間には、ポリエステル（ポリエステル系エラストマー）により構成された接着剤層（厚さ1μm）が存在する。当該積層フィルムは、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／接着剤／二軸延伸ナイロンフィルムが順に積層されている。次に、二軸延伸ナイロンフィルム側の表面に、両面に化成処理を施して、耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔（JIS H 4160：1994 A8021H-O、厚み40μm）から構成されるバリア層をドライラミネート法により積層させた。具体的には、耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔の一方面に、2液型ポリウレタン接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート化合物）を塗布し、接着剤層（厚み3μm）を形成した。次いで、耐酸性皮膜を備えたバリア層上の接着剤層と、基材層の二軸延伸ナイロンフィルム側を積層した後、エージング処理を実施することにより、基材層（二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／接着剤／二軸延伸ナイロンフィルム）／接着剤層／両面に耐酸性皮膜を備えたバリア層の積層体を作製した。

【0156】

次に、カルボキシル基を有する非結晶性ポリオレフィン樹脂と、多官能イソシアネート化合物からなる接着剤（硬化後の厚みが2μm）を塗布し、100℃で乾燥させ、得られた積層体のバリア層側と、無延伸のポリプロピレンフィルム（CPP、厚み80μm）を60℃に設定した2つのロール間を通過させ接着することにより、バリア層上に接着層／熱融着性樹脂層を積層させた。次に、エージング処理を実施することにより、基材層（二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／接着剤／二軸延伸ナイロンフィルム）／接着剤層／バリア層／接着層／無延伸ポリプロピレンフィルムがこの順に積層された電池用包装材料を得た。

【0157】

(比較例3)

基材層の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムとして、表1に記載の表面配向度： Y_{max}/Y_{min} 及び算術平均粗さRaを有するものを用いたこと以外は、実施例3と同様にして、電池用包装材料を得た。

【0158】

(比較例4)

基材層の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムとして、表1に記載の表面配向度： Y_{max}/Y_{min} 及び算術平均粗さRaを有するものを用いたこと以外は、実施例3と同様にして、電池用包装材料を得た。

【0159】

(比較例5)

基材層の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムとして、表1に記載の表面配向度： Y_{max}/Y_{min} 及び算術平均粗さRaを有するものを用いたこと以外は、実施例3と同様にして、電池用包装材料を得た。

【0160】

(比較例6)

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ25μm、表1の表面配向度： Y_{max}/Y_{min} 及び算術平均粗さRaを有する）の表面に、滑剤（エルカ酸アミド）を塗布した（塗布量は7mg/m²）こと以外は、比較例2と同様にして、電池用包装材料を得た。

【0161】

(比較例7)

10

20

30

40

50

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ 、表1の表面配向度： Y_{\max}/Y_{\min} 及び算術平均粗さ R_a を有する）の表面に、滑剤（エルカ酸アミド）を塗布した（塗布量は 10 mg/m^2 ）こと以外は、比較例2と同様にして、電池用包装材料を得た。

【0162】

<表面配向度の測定>

上記で作製した各電池用包装材料の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面（バリア層とは反対側の表面）について、それぞれ、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）の全反射法（ATR）を用い、 0° から 170° まで 10° 刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得し、18方向について当該赤外吸収スペクトルの波数 1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} （ CH_2 縦揺れ振動）と、波数 1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} （C=C伸縮振動）の値から Y_{1340}/Y_{1410} をそれぞれ算出し、これらの最大値 Y_{\max} と最小値 Y_{\min} から、表面配向度： Y_{\max}/Y_{\min} を算出した。赤外吸収スペクトルの具体的な測定条件は、以下の通りである。結果を表1に示す。
10

【0163】

なお、実施例2及び比較例6, 7については、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面の滑剤を2-ブタノンで拭き取り、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面について、表面配向度を測定した。

【0164】

(赤外吸収スペクトルの測定条件)

20

分光器：Thermo Fisher Scientific社製のNicolet iS10 FT-IR

付属装置：1回反射ATR付属装置（Seagull）

検出器：MCT（Hg Cd Te）

波数分解能： 8 cm^{-1}

積算回数：128回

IRE：Ge

入射角： 30°

偏光子：ワイヤーグリッド、S偏光

ベースライン：波数 $1800 - 2000\text{ cm}^{-1}$ の範囲における強度の平均値

30

波数 1340 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1340} ：波数 $1335 - 1342\text{ cm}^{-1}$ の範囲におけるピーク強度の最大値からベースラインの値を引いた値

波数 1410 cm^{-1} における吸収ピーク強度 Y_{1410} ：波数 $1400 - 1410\text{ cm}^{-1}$ の範囲におけるピーク強度の最大値からベースラインの値を引いた値

【0165】

18方向の赤外吸収スペクトルの取得は、ポリエステルフィルムが露出したサンプルを、サンプルホルダーに水平に置き、サンプルの上に置いたGeクリスタルごと 10° ずつ回転させて行った。入射角は、垂線（法線）と入射光の角度である。

【0166】

<ポリエチレンテレフタレートフィルム表面の算術平均粗さ R_a の測定>

40

JIS B 0601-2001に規定された方法に準拠し、上記で得られた各電池用包装材料の最表面を構成している二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（ポリエステルフィルム層）の表面について算術平均粗さ R_a を測定した。算術平均粗さ R_a の測定装置としては、Zygo社製の白色干渉計NewView7300を用い、測定面積 0.22 mm^2 角（対物レンズ50倍、ズームレンズ1倍）、傾き補正あり（Cylindr）の条件で測定を行った。当該算術平均粗さ R_a は、電池用包装材料の状態で測定した。なお、測定に際して、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面を拭き取るなどの操作は行っていない。結果を表1に示す。

【0167】

<ポリエチレンテレフタレートフィルム表面の印字適性の評価>

50

温度 24 ℃、相対湿度 50 % の環境で、上記で作製した各電池用包装材料の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に、インクジェット印刷機（マーケム・イマージュ株式会社製 9040（1.1Mヘッド））を用いてインクを滴下し、10秒間乾燥させた。次に、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に形成された印字部のドットの半径及び円形度に基づいて、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面の印字適性を評価した。印字の設定条件は、インク粘度：3.4 c p s、温度：34 ℃、圧力：270 bar、ノズルサイズ：直径 50 μm、解像度（ドット密度）：115 d p i とした。印字部のドットの半径及び円形度の測定方法は、後述の通りである。当該評価は、電池用包装材料の状態で行った。また、印字部のドットの半径と円形度は、N数が3の平均値とした。なお、評価を行うに際して、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面を拭き取るなどの操作は行っていない。結果を表1に示す。

【0168】

インクジェット印刷機のプリントヘッドと二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面との距離は 20 mm とし、インクは 5157 E 標準インクを用いた。

【0169】

また、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に形成された印字部のドットの半径及び円形度の観察には、レーザ顕微鏡（KEYENCE 製のレーザ顕微鏡 VK-710）を用い、倍率は 10 倍とした。参考のため、実施例 2 及び比較例 7 について、レーザ顕微鏡で観察された、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に形成された印字部の画像をそれぞれ図4（実施例 2）及び図5（比較例 7）に示す。

【0170】

（印字部のドットの半径の測定方法）

各二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に滴下された印字部のドットの形状を、前記のレーザ顕微鏡で観察される画像について、KEYENCE 製解析ソフト VK Analyzer Ver 2.4.0.0 を用い、3点円による解析にて、3点を通る円の半径（=印字部のドットの半径）を求めた。結果を表1に示す。

【0171】

（印字部のドットの円形度の評価）

各二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に滴下されたインクによって形成された印字部のドットの円形度を、三谷商事製画像解析ソフト WinROOF（Ver 6.6.0）を使用して測定した。なお、ドットの輪郭を構成する境界画素の中心点を結ぶ図形を対象として解析した。WinROOF の解析画面では、円形度 II と表示される値である。なお、印字部のドットの円形度は、下記式によって算出される。印字部のドットの円形度を以下の基準に従って評価した。結果を表1に示す。参考のため、実施例 2（図4）及び比較例 7（図5）について、印字部のドットの円形度の実測値を表1に示す。

印字部のドットの円形度 = 4 × (ドットの面積) / (ドットの周囲長)²

A：印字部のドットの円形度が 0.725 以上であり、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面において、印字部のドットが綺麗な円形を有している。

B：印字部のドットの円形度が 0.700 以上 0.725 未満であり、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面において、印字部のドットがいびつな円形を有している。

【0172】

【表1】

	電池用包装材料のポリエスチル層の表面			二軸延伸ポリエチレン テレフタレートフィルムの表面			印字部のドットの 円形度の評価
	滑剤の有無	表面配向度 Y_{\max}/Y_{\min}	算術平均粗さRa (nm)	表面配向度 Y_{\max}/Y_{\min}	算術平均粗さRa (nm)	印字部のドットの 半径 (μm)	
実施例 1	無	1.2	67	1.2	67	147.6	A
実施例 2	有	1.2	57	1.2	57	143.3	A (円形度0.727)
実施例 3	無	1.3	60	1.3	60	144.7	A
比較例 1	無	1.6	34	1.6	34	158.1	A
比較例 2	無	1.6	29	1.6	29	157.1	A
比較例 3	無	1.8	32	1.8	32	152.8	A
比較例 4	無	2.1	48	2.1	48	161.8	A
比較例 5	無	2.4	43	2.4	43	162.1	A
比較例 6	有	1.6	31	1.6	31	158.1	A
比較例 7	有	1.6	52	1.6	52	131.0	B (円形度0.723)

【0173】

実施例1～3の電池用包装材料は、最表面を構成しているポリエスチルフィルム層が式： $Y_{\max}/Y_{\min} < 1$ 。4の関係を充足しており、印字部のドットの半径が小さく、かつ、印字部のドットの円形度の評価も優れており、印字適性に優れていた。実施例1～3の結果から、ポリエスチル層の表面に滑剤が存在しているか否かに拘わらず、優れた印字適性

が発揮されることが分かる。これに対して、比較例 1 ~ 7 の電池用包装材料は、最表面を構成しているポリエステルフィルム層が式： $Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$ の関係を充足しておらず、印字部のドットの半径が大きいか、または、印字部のドットの円形度の評価が劣っていた。例えば、比較例 7 は、印字部のドットの半径は小さいものの、円形度が 0.723 と小さく、ポリエチレンテレフタレートフィルム層の表面において、印字部のドットがいびつな円形を有しており、印字適性に劣っていた（図 5 を参照）。比較例 6 では、ポリエステル層の表面に滑剤が存在しており、印字部のドットの半径は比較例 2 と同程度であるが、実施例 1 ~ 3 よりも印字部のドットの半径が大きく、印字適性は劣っていた。また、比較例 6 よりも滑剤量を増やした比較例 7 では、前記のとおり印字部のドットの半径は小さいが、印字部のドットがいびつな円形を有しており、印字適性に劣っていた。

10

【符号の説明】

【0174】

- 1 基材層
- 2 接着剤層
- 3 バリア層
- 4 熱融着性樹脂層
- 5 接着層

【要約】

少なくとも、最表面に位置する基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、

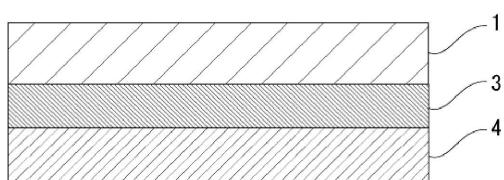
20

前記基材層の最表面は、ポリエステルフィルム層により構成されており、

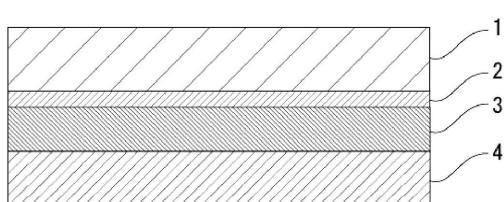
フーリエ変換赤外分光法の全反射法を用い、前記ポリエステルフィルム層の表面について、0°から170°まで10°刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、以下の式を充足する、電池用包装材料。

$$Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$$

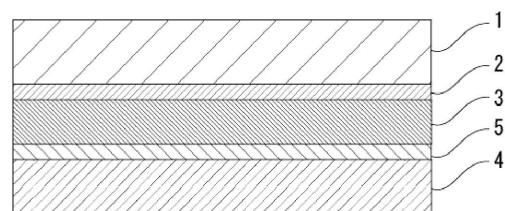
【図 1】



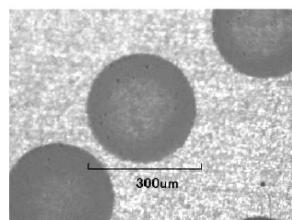
【図 2】



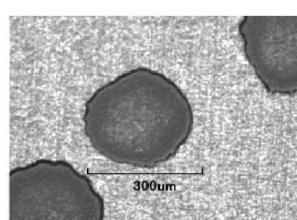
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 孝典
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(72)発明者 山下 力也
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 国際公開第2016/031758 (WO, A1)
特開平09-104769 (JP, A)
国際公開第2016/204146 (WO, A1)
国際公開第2017/149909 (WO, A1)
国際公開第2017/209217 (WO, A1)
特開2018-194741 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M 2 / 02
B 32 B 27 / 36