

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7035538号

(P7035538)

(45)発行日 令和4年3月15日(2022.3.15)

(24)登録日 令和4年3月7日(2022.3.7)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 50/105(2021.01)

H 0 1 M 50/105

B 3 2 B 15/085(2006.01)

B 3 2 B 15/085

A

H 0 1 M 50/129(2021.01)

H 0 1 M 50/129

H 0 1 M 50/134(2021.01)

H 0 1 M 50/134

H 0 1 M 50/121(2021.01)

H 0 1 M 50/121

請求項の数 8 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-554112(P2017-554112)

(86)(22)出願日 平成28年11月29日(2016.11.29)

(86)国際出願番号 PCT/JP2016/085425

(87)国際公開番号 WO2017/094724

(87)国際公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)

審査請求日 令和1年11月14日(2019.11.14)

(31)優先権主張番号 特願2015-232999(P2015-232999)

(32)優先日 平成27年11月30日(2015.11.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(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 馨也

(72)発明者 天野 真

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

(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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用包装材料、電池、電池用包装材料の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に有する積層体からなり、前記熱融着性樹脂層は、滑剤を含んでおり、

温度24℃、相対湿度50%の環境下で、ピコデント（登録商標）HM500を用いて、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層とは反対側の表面に対して、ピッカー形状の圧子を荷重速度5mN/10secで押し込み、圧子の荷重が3.0mNに到達した時点の前記熱融着性樹脂層への前記圧子の押し込み深さが、5.8μm以下であり、

前記熱融着性樹脂層を構成している樹脂は、ポリプロピレンである、電池用包装材料。

【請求項2】

下記の試験条件で測定される、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層とは反対側の表面の動摩擦係数が、0.4以下である、請求項1に記載の電池用包装材料。

(試験条件)

水平面に静置した平面視矩形状の金属板の表面に、前記熱融着性樹脂層側が下向きとなるようにして、前記電池用包装材料を静置する。次に、前記電池用包装材料の前記基材層側の表面に、重さ200gのおもりを載せる。次に、前記電池用包装材料を、引張速度100mm/minにて、水平方向に25mm引っ張り、この時の動摩擦係数を測定する。

前記金属板は、JIS B 0659-1:2002附属書1(参考)比較用表面粗さ標準片の表2に規定される、表面のRz(最大高さ粗さ)が0.8μmであるステンレス鋼製とする。また、前記金属板の前記表面と、前記電池用包装材料の熱融着性樹脂層とが接

する面積は、 $160\text{ cm}^2$ とする。また、前記おもりと、前記電池用包装材料の基材層側の表面とが接する面積は、 $40\text{ cm}^2$ とする。

【請求項 3】

前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、酸変性ポリプロピレンにより構成された接着層を有する、請求項 1 または 2に記載の電池用包装材料。

【請求項 4】

前記バリア層が、アルミニウム合金またはステンレス鋼により構成されている、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】

前記バリア層の少なくとも一方の面に耐酸性皮膜層を備える、請求項 1 ~ 4のいずれかに記載の電池用包装材料。

10

【請求項 6】

二次電池用の包装材料である、請求項 1 ~ 5のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 7】

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 ~ 6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袋体内に収容されている、電池。

【請求項 8】

少なくとも、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、

前記熱融着性樹脂層として、滑剤を含むものを用い、

20

前記工程において、温度  $24^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $50\%$  の環境下で、ピコデント（登録商標）HM500を用いて、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層側の表面に対して、ピッカー形状の圧子を荷重速度  $5\text{ mN} / 10\text{ sec}$  で押し込み、圧子の荷重が  $3.0\text{ mN}$  に到達した時点の前記熱融着性樹脂層への前記圧子の押し込み深さが、 $5.8\text{ }\mu\text{m}$  以下である熱融着性樹脂層を積層し、

前記熱融着性樹脂層を構成している樹脂は、ポリプロピレンである、電池用包装材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、電池用包装材料、電池、電池用包装材料の製造方法に関する。

【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が、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。

40

【0003】

そこで、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、基材層 / 接着剤層 / 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 参照）。このようなフィルム状の電池用包装材料では、熱融着性樹脂層同士を対向させて周縁部をヒートシールにて熱溶着させることにより電池素子を封止できるように形成されている。

【0004】

電池用包装材料においては、電池素子を封入する際に金型で成形し、電池素子を収容する空間が形成される。この成形の際に、電池用包装材料が引き延ばされることによって、金型のフランジ部において、バリア層にクラックやピンホールが発生しやすいという問題が

50

ある。このような問題を解決するために、電池用包装材料の熱融着性樹脂層の表面に滑剤をコーティングしたり、熱融着性樹脂層を形成する樹脂に滑剤を配合して表面にブリードアウトさせることなどにより、熱融着性樹脂層の滑り性を高める方法が知られている。このような方法を採用することにより、成形時において、電池用包装材料が金型に引き込まれやすくなり、電池用包装材料のクラックやピンホールを抑制することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2008-287971号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者等が、電池用包装材料の成形条件に関して検討を重ねたところ、例えば、電池用包装材料を成形する金型として、例えば、表面平滑性の高い（例えば、JIS B 0659-1:2002 附属書1（参考） 比較用表面粗さ標準片の表2に規定される、表面のRz（最大高さ粗さ）が0.8 μm以下）ステンレス鋼製の金型が用いられる場合、金型と熱融着性樹脂層との接触面積が大きくなるため、熱融着性樹脂層の表面が削れやすく、成形時に熱融着性樹脂層の表面部分に位置する滑剤が金型に転移しやすくなり、金型を汚染するという問題が見出された。

【0007】

20

金型が滑剤に汚染されたまま、他の電池用包装材料を成形すると、金型に付着した滑剤の塊が電池用包装材料の表面に付着し、そのまま熱融着性樹脂層の熱融着に供される。そうすると、熱融着性樹脂層を熱融着させる際、滑剤が付着した部分の溶け方が不均一となるため、シール不良が発生する。これを防ぐため、金型に付着した滑剤を除去するための清掃頻度を増加させる必要性が生じ、電池の連続生産性が低下するという問題がある。本発明は、電池の連続生産性に優れた電池用包装材料及びその製造方法を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

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、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に有する積層体からなり、熱融着性樹脂層が滑剤を含んでおり、温度24℃、相対湿度50%の環境下で、ピコデンター（登録商標）HM500を用いて、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層とは反対側の表面に対して、ピッカース形状の圧子を荷重速度5 mN / 10 secで押し込み、圧子の荷重が3.0 mNに到達した時点の前記熱融着性樹脂層への前記圧子の押し込み深さが、5.8 μm以下である電池用包装材料は、例えば表面平滑性の高いステンレス鋼製の金型を用いて成形した場合にも、滑剤が金型に付着し難く、電池の連続生産性に優れることを見出した。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。

30

【0009】

即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

40

項1. 少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に有する積層体からなり、

前記熱融着性樹脂層は、滑剤を含んでおり、

温度24℃、相対湿度50%の環境下で、ピコデンター（登録商標）HM500を用いて、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層とは反対側の表面に対して、ピッカース形状の圧子を荷重速度5 mN / 10 secで押し込み、圧子の荷重が3.0 mNに到達した時点の前記熱融着性樹脂層への前記圧子の押し込み深さが、5.8 μm以下である、電池用包装材料。

項2. 下記の試験条件で測定される、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層とは反対側の表面の動摩擦係数が、0.4以下である、項1に記載の電池用包装材料。

50

(試験条件)

水平面に静置した平面視矩形状の金属板の表面に、前記熱融着性樹脂層側が下向きとなるようにして、前記電池用包装材料を静置する。次に、前記電池用包装材料の前記基材層側の表面に、重さ200gのおもりを載せる。次に、前記電池用包装材料を、引張速度100mm/minにて、水平方向に25mm引っ張り、この時の動摩擦係数を測定する。前記金属板は、JIS B 0659-1:2002附属書1(参考) 比較用表面粗さ標準片の表2に規定される、表面のRz(最大高さ粗さ)が0.8μmであるステンレス鋼製とする。また、前記金属板の前記表面と、前記電池用包装材料の熱融着性樹脂層とが接する面積は、160cm<sup>2</sup>とする。また、前記おもりと、前記電池用包装材料の基材層側の表面とが接する面積は、40cm<sup>2</sup>とする。

10

項3. 前記熱融着性樹脂層を構成している樹脂が、ポリプロピレンである、項1または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、酸変性ポリプロピレンにより構成された接着層を有する、項1~3のいずれかに記載の電池用包装材料。

項5. 前記バリア層が、アルミニウム合金またはステンレス鋼により構成されている、項1~4のいずれかに記載の電池用包装材料。

項6. 前記バリア層の少なくとも一方の面に耐酸性皮膜層を備える、項1~5のいずれかに記載の電池用包装材料。

項7. 二次電池用の包装材料である、項1~6のいずれかに記載の電池用包装材料。

項8. 少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子が、項1~7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袋体内に収容されている、電池。

20

項9. 少なくとも、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、

前記熱融着性樹脂層として、滑剤を含むものを用い、

前記工程において、温度24℃、相対湿度50%の環境下で、ピコデント(登録商標) HM500を用いて、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層側の表面に対して、ピッカー形状の圧子を荷重速度5mN/10secで押し込み、圧子の荷重が3.0mNに到達した時点の前記熱融着性樹脂層への前記圧子の押し込み深さが、5.8μm以下である熱融着性樹脂層を積層する、電池用包装材料の製造方法。

【発明の効果】

30

【0010】

本発明によれば、電池の連続生産性に優れた電池用包装材料及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【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】本発明の電池用包装材料の熱融着性樹脂層の表面に圧子を押し込む操作を説明するための模式図である。

40

【図5】本発明の電池用包装材料の熱融着性樹脂層の表面の動摩擦係数を測定する方法を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の電池用包装材料は、少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に有する積層体からなり、熱融着性樹脂層が、滑剤を含んでおり、温度24℃、相対湿度50%の環境下で、ピコデント(登録商標) HM500を用いて、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層とは反対側の表面に対して、ピッカー形状の圧子を荷重速度5mN/10secで押し込み、圧子の荷重が3.0mNに到達した時点の前記熱融着性樹脂層への前記圧子の押し込み深さが、5.8μm以下であることを特徴とする。以下、本発明の

50

電池用包装材料及びその製造方法について詳述する。

【0013】

なお、本明細書において、「～」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。

【0014】

#### 1. 電池用包装材料の積層構造

図1に示すように、電池用包装材料10は、少なくとも、基材層1、バリア層3、及び熱融着性樹脂層4が順次積層された積層体からなる。本発明の電池用包装材料において、基材層1が最外層側になり、熱融着性樹脂層4是最内層になる。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同士が熱溶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。

10

【0015】

図2に示すように、本発明の電池用包装材料10は、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、図3に示すように、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を有していてもよい。

【0016】

#### 2. 電池用包装材料を形成する各層の組成

[基材層1]

本発明の電池用包装材料において、基材層1は、最外層側に位置する層である。基材層1を形成する素材については、絶縁性を備えるものであることを限度として特に制限されるものではない。基材層1を形成する素材としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、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が挙げられる。

20

【0017】

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、ポリカーボネート、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使用してもよい。ポリエステルは、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。

30

40

【0018】

また、ポリアミドとしては、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66との共重合体等の脂肪族系ポリアミド；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、

50

ナイロン 6 T、ナイロン 6 I T、ナイロン 6 I 6 T (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、ポリメタキシリレンアジパミド (MXD 6) 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 (PACM 6) 等の脂環系ポリアミド; 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が挙げられる。これらのポリアミドは、1 種単独で使用してもよく、また 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。延伸ポリアミドフィルムは延伸性に優れており、成形時の基材層 1 の樹脂割れによる白化の発生を防ぐことができ、基材層 1 の形成素材として好適に使用される。

10

#### 【0019】

基材層 1 は、1 軸又は 2 軸延伸された樹脂フィルムで形成されていてもよく、また未延伸の樹脂フィルムで形成してもよい。中でも、1 軸又は 2 軸延伸された樹脂フィルム、とりわけ 2 軸延伸された樹脂フィルムは、配向結晶化することにより耐熱性が向上しているので、基材層 1 として好適に使用される。また、基材層 1 は、上記の素材をバリア層 3 上にコーティングして形成されていてもよい。

#### 【0020】

これらの中でも、基材層 1 を形成する樹脂フィルムとして、好ましくはナイロン、ポリエステル、更に好ましくは 2 軸延伸ナイロン、2 軸延伸ポリエステル、特に好ましくは 2 軸延伸ナイロンが挙げられる。

20

#### 【0021】

基材層 1 は、耐ピンホール性及び電池の包装体とした時の絶縁性を向上させるために、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することも可能である。具体的には、ポリエステルフィルムとナイロンフィルムとを積層させた多層構造や、2 軸延伸ポリエステルと 2 軸延伸ナイロンとを積層させた多層構造等が挙げられる。基材層 1 を多層構造にする場合、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、共押出しラミネート法、サンドイッチラミネート法、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。接着剤の成分としてポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール樹脂系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、アミノ樹脂、ゴム、シリコン系樹脂が挙げられる。

30

#### 【0022】

基材層 1 の厚さとしては、例えば、4 ~ 50  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは 9 ~ 30  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

40

#### 【0023】

##### [ 接着剤層 2 ]

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 とを接着させるために、必要に応じて設けられる層である。

#### 【0024】

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。

50

## 【 0 0 2 5 】

接着剤層 2 の形成に使用できる接着剤の樹脂成分としては、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、ポリカーボネート、共重合ポリエステル等のポリエステル系樹脂；ポリエーテル系接着剤；ポリウレタン系接着剤；エポキシ系樹脂；フェノール樹脂系樹脂；ナイロン 6、ナイロン 6 6、ナイロン 1 2、共重合ポリアミド等のポリアミド系樹脂；ポリオレフィン、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系樹脂；ポリ酢酸ビニル系樹脂；セルロース系接着剤；（メタ）アクリル系樹脂；ポリイミド系樹脂；尿素樹脂、メラミン樹脂等のアミノ樹脂；クロロプレングム、ニトリルゴム、スチレン - ブタジエンゴム等のゴム；シリコン系樹脂；フッ化エチレンプロピレン共重合体等が挙げられる。これらの接着剤成分は 1 種単独で使用してもよく、また 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。2 種以上の接着剤成分の組み合わせ態様については、特に制限されないが、例えば、その接着剤成分として、ポリアミドと酸変性ポリオレフィンとの混合樹脂、ポリアミドと金属変性ポリオレフィンとの混合樹脂、ポリアミドとポリエステル、ポリエステルと酸変性ポリオレフィンとの混合樹脂、ポリエステルと金属変性ポリオレフィンとの混合樹脂等が挙げられる。これらの中でも、展延性、高湿度条件下における耐久性や黄変抑制作用、ヒートシール時の熱劣化抑制作用等が優れ、基材層 1 とバリア層 3 との間のラミネート強度の低下を抑えてデラミネーションの発生を効果的に抑制するという観点から、好ましくはポリウレタン系 2 液硬化型接着剤；ポリアミド、ポリエステル、又はこれらと変性ポリオレフィンとのブレンド樹脂が挙げら

10

20

## 【 0 0 2 6 】

また、接着剤層 2 は異なる接着剤成分で多層化してもよい。接着剤層 2 を異なる接着剤成分で多層化する場合、基材層 1 とバリア層 3 とのラミネート強度を向上させるという観点から、基材層 1 側に配される接着剤成分を基材層 1 との接着性に優れる樹脂を選択し、バリア層 3 側に配される接着剤成分をバリア層 3 との接着性に優れる接着剤成分を選択することが好ましい。接着剤層 2 は異なる接着剤成分で多層化する場合、具体的には、バリア層 3 側に配置される接着剤成分としては、好ましくは、酸変性ポリオレフィン、金属変性ポリオレフィン、ポリエステルと酸変性ポリオレフィンとの混合樹脂、共重合ポリエステルを含む樹脂等が挙げられる。

30

## 【 0 0 2 7 】

接着剤層 2 の厚さについては、例えば、2 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは 3 ~ 2 5  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

## 【 0 0 2 8 】

## 〔 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 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、チタンなどが挙げられ、好ましくはアルミニウムが挙げられる。バリア層 3 は、例えば、金属箔や金属蒸着膜、無機酸化物蒸着膜、炭素含有無機酸化物蒸着膜、これらの蒸着膜を設けたフィルムなどにより形成することができ、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により形成することがさらに好ましい。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 H 4 1 6 0 : 1 9 9 4 A 8 0 2 1 H - O、JIS H 4 1 6 0 : 1 9 9 4 A 8 0 7 9 H - O、JIS H 4 0 0 0 : 2 0 1 4 A 8 0 2 1 P - O、JIS H 4 0 0 0 : 2 0 1 4 A 8 0 7 9 P - O）など軟質アルミニウム合金箔により形成することがより好ましい。

40

## 【 0 0 2 9 】

バリア層 3 の厚さについては、例えば、1 0 ~ 2 0 0  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

50

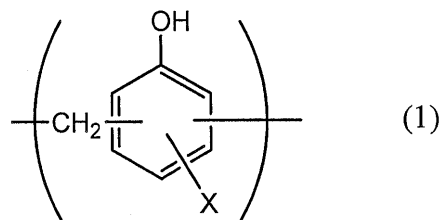
## 【 0 0 3 0 】

また、バリア層 3 は、接着の安定化、溶解や腐食の防止等のために、少なくとも一方の面、好ましくは少なくとも熱融着性樹脂層 4 側の面、更に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 3 の表面に耐酸性皮膜を形成する処理である。すなわち、バリア層 3 は、その少なくとも一方の面に耐酸性皮膜層を備えていることが好ましい。耐酸性皮膜層を形成するための化成処理としては、例えば、硝酸クロム、フッ化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、蓚酸クロム、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等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、ポリリン酸等のリン酸化合物を用いたリン酸処理；下記一般式（１）～（４）で表される繰り返し単位からなるアミノ化フェノール重合体を用いたクロメート処理等が挙げられる。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。

10

## 【 0 0 3 1 】

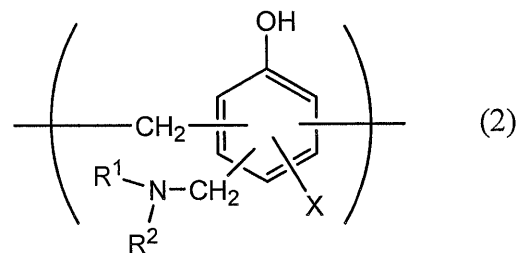
## 【 化 1 】



20

## 【 0 0 3 2 】

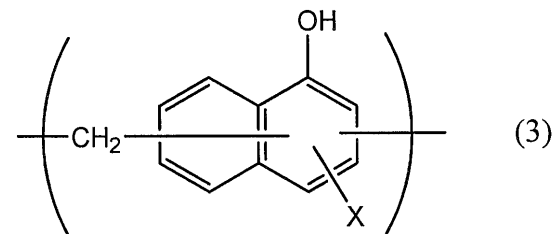
## 【 化 2 】



30

## 【 0 0 3 3 】

## 【 化 3 】



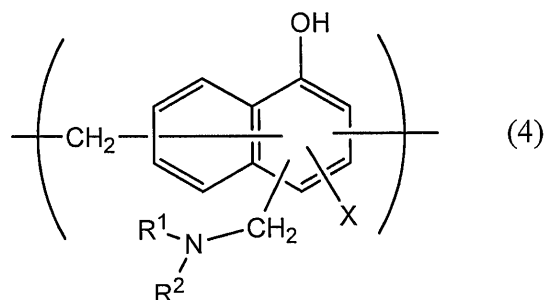
40

## 【 0 0 3 4 】

50



## 【化 4】



## 【 0 0 3 5 】

一般式(1)～(4)中、Xは水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリル基又はベンジル基を示す。また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、ヒドロキシル基、アルキル基、又はヒドロキシアルキル基を示す。一般式(1)～(4)において、X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>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-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖又は分枝鎖状アルキル基が挙げられる。また、X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>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等のヒドロキシ基が1個置換された炭素数1～4の直鎖又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は、水素原子、ヒドロキシル基、及び、ヒドロキシアルキル基のいずれか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からなるアミノ化フェノール重合体の数平均分子量は、例えば、約500～約100万、好ましくは約1000～約2万が挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

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、酸化チタン、酸化セリウム、酸化スズ等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層を形成する方法が挙げられる。また、耐酸性皮膜層の上には、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、アミノフェノール等が挙げられる。これらのカチオン性ポリマーは1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。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る少なくとも1種の官能基を有する化合物、シランカップリング剤等が挙げられる。これらの架橋剤は1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

## 【 0 0 3 7 】

これらの化成処理は、1種の化成処理を単独で行ってもよく、2種以上の化成処理を組み合わせ行ってもよい。更に、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使用して行ってもよい。これらの中でも、好ましくはクロム酸クロメート処理、更に好ましくはクロム酸化合物、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が挙げられる。

## 【 0 0 3 8 】

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クロメート処理を行う場合であれば、バリア層3の表面1m<sup>2</sup>当たり、クロム酸

化合物がクロム換算で約 0.5 ~ 約 50 mg、好ましくは約 1.0 ~ 約 40 mg、リン化合物がリン換算で約 0.5 ~ 約 50 mg、好ましくは約 1.0 ~ 約 40 mg、及びアミノ化フェノール重合体が約 1 ~ 約 200 mg、好ましくは約 5.0 ~ 150 mg の割合で含有されていることが望ましい。

#### 【0039】

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、浸漬法等によって、バリア層 3 の表面に塗布した後に、バリア層 3 の温度が 70 ~ 200 程度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 3 に化成処理を施す前に、予めバリア層 3 を、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法等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 3 の表面の化成処理を一層効率的に行うことが可能になる。

10

#### 【0040】

##### [ 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溶着して電池素子を密封する層である。

#### 【0041】

本発明において、熱融着性樹脂層は、滑剤を含んでいる。滑剤としては、特に制限されないが、好ましくはアמיד系滑剤が挙げられる。アמיד系滑剤としては、アミド基を有するものであれば特に制限されないが、好ましくは脂肪酸アミド及び芳香族ビスアミドが挙げられる。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使用してもよい。

20

#### 【0042】

脂肪酸アミドとしては、例えば、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、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスア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、ペヘン酸アミド、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。飽和脂肪酸ビスアミドの具体例としては、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスペヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスペヘン酸アミド、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。不飽和脂肪酸ビスアミドの具体例としては、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、芳香族系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' - システアリルイソフタル酸アミドなどが挙げられる。

30

40

#### 【0043】

熱融着性樹脂層 4 における滑剤の含有量としては、特に制限されないが、電池用包装材料の成形性を高めつつ、成形時の金型への滑剤の付着を抑制して電池の優れた連続生産性を発揮させる観点からは、好ましくは 100 ~ 2000 ppm 程度、より好ましくは 500 ~ 1200 ppm 程度が挙げられる。

#### 【0044】

熱融着性樹脂層 4 は、ポリオレフィンにより形成されていることが好ましい。ポリオレフ

50

インとしては、熱溶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。

【 0 0 4 5 】

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 - プテン - 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ピレンが挙げられる。

10

【 0 0 4 6 】

前記環状ポリオレフィンとは、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、スチレン、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、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、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。

【 0 0 4 7 】

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、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。

20

【 0 0 4 8 】

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、  
、  
- 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  
、  
- 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、前記酸変性シクロオレフィンコポリマーの変性に使用されるものと同様である。

30

【 0 0 4 9 】

熱融着性樹脂層 4 を構成する樹脂としては、これらの樹脂成分の中でも、ポリプロピレンが好ましく、ランダムポリプロピレンがさらに好ましい。すなわち、熱融着性樹脂層 4 は、ポリオレフィン骨格を含んでもよく、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 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 1 7 6 0 c m - 1 付近と波数 1 7 8 0 c m - 1 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。熱融着性樹脂層 4 の圧子が押し込まれる表面を構成している樹脂としては、ポリプロピレンが好ましく、ランダムポリプロピレンがさらに好ましい。

40

【 0 0 5 0 】

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いてもよい。

【 0 0 5 1 】

本発明において、熱融着性樹脂層 4 は、温度 2 4 、相対湿度 5 0 % の環境下で、ピコデント（登録商標）H M 5 0 0 を用いて、図 4 に示すように、熱融着性樹脂層 4 のバリア

50

層 3 とは反対側の表面 4 a に対して、ピッカース形状の圧子 P を荷重速度  $5 \text{ mN} / 10 \text{ sec}$  で押し込み（熱融着性樹脂層 4 の厚み方向に押し込む）、圧子の荷重が  $3.0 \text{ mN}$  に到達した時点の熱融着性樹脂層 4 への圧子の押し込み深さが、 $5.8 \mu\text{m}$  以下であることを特徴としている。

【0052】

前述の通り、電池用包装材料を成形する金型として、表面平滑性の高い（例えば、JIS B 0659-1:2002 附属書 1（参考）比較用表面粗さ標準片の表 2 に規定される、表面の  $R_z$ （最大高さ粗さ）が  $0.8 \mu\text{m}$  の金型。なお、 $R_z$  の確認には、日本金属電鍍製の比較用表面粗さ標準片を使用する。）ステンレス鋼製の金型が用いられる場合、金型と熱融着性樹脂層との接触面積が大きくなるため、熱融着性樹脂層の表面に位置する滑剤が削られやすく、熱融着性樹脂層の表面部分に位置する滑剤が金型に転移しやすくなり、金型を汚染し、電池の連続生産性が低下するという問題がある。

10

【0053】

これに対して、本発明の電池用包装材料においては、熱融着性樹脂層 4 が上記のような特定の硬さを備えていることにより、表面平滑性の高い金型によって成形された場合にも、熱融着性樹脂層の表面に位置する滑剤が削られにくいため、熱融着性樹脂層の表面部分に位置する滑剤が金型に転移しにくく、金型の汚染が効果的に抑制される。このため、本発明の電池用包装材料を電池の生産に用いることにより、電池の連続生産性を高めることができる。

【0054】

20

電池の連続生産性をより一層高める観点からは、圧子の熱融着性樹脂層 4 への当該押し込み深さとしては、好ましくは  $5.5 \mu\text{m}$  以下程度、より好ましくは  $5.3 \mu\text{m}$  以下程度が挙げられる。なお、押し込み量の比較判断のし易さの観点から、当該押し込み深さの下限值としては、例えば、 $4.5 \mu\text{m}$  程度、 $4.8 \mu\text{m}$  程度が挙げられる。

【0055】

本発明において用いられるピッカース形状の圧子とは、先端形状が正四角錐のダイヤモンドチップからなる圧子（ピッカース型）である。

【0056】

さらに、本発明の電池用包装材料においては、下記の試験条件（JIS K7125:1999 に準拠）で測定される、熱融着性樹脂層 4 のバリア層 3 とは反対側の表面 4 a の動摩擦係数が、 $0.4$  以下であることが好ましい。これにより、本発明の電池用包装材料を用いた電池の成形性及び連続生産性をより一層高めることができる。なお、動摩擦係数の測定環境は、温度  $24$ 、相対湿度  $50\%$  とする。

30

【0057】

（試験条件）

図 5 に示されるように、水平面 20 に静置した平面視矩形形状の金属板 11 の表面に、前記熱融着性樹脂層 4 側が下向きとなるようにして、電池用包装材料 10 を静置する。次に、電池用包装材料 10 の基材層 1 側の表面に、重さ  $200 \text{ g}$  のおもり 12 を載せる。次に、電池用包装材料 10 を、引張速度  $100 \text{ mm/min}$  にて、水平方向（熱融着性樹脂層 4 の厚み方向とは垂直方向）に  $25 \text{ mm}$  引っ張り、この時の動摩擦係数を測定する。なお、金属板 11、電池用包装材料 10、及びおもり 12 は、これらが重ねられた状態で平面視した際に、それぞれの中心が一致するように静置する。

40

金属板 11 は、JIS B 0659-1:2002 附属書 1（参考）比較用表面粗さ標準片の表 2 に規定される、表面の  $R_z$ （最大高さ粗さ）が  $0.8 \mu\text{m}$  であるステンレス鋼製とする。また、金属板 11 の表面と、電池用包装材料 10 の熱融着性樹脂層 4 とが接する面積は、 $160 \text{ cm}^2$ （接触している面は正方形）とする。また、おもり 12 と、電池用包装材料 10 の基材層 1 側の表面とが接する面積は、 $40 \text{ cm}^2$ （接触している面は正方形）とする。

【0058】

なお、押し込み量の比較判断のし易さの観点から、当該動摩擦係数の下限値としては、例

50

例えば 0.1、さらには 0.2 などが挙げられる。

【0059】

本発明において、前述の押し込み深さを調整する方法としては、例えば、熱融着性樹脂層 4 を構成する樹脂のメルトマスフローレート (MFR) を調整する方法などが挙げられる。熱融着性樹脂層 4 を構成する樹脂の 230 における MFR としては、好ましくは 5.0 g / 10 分以上、より好ましくは 10 ~ 20 g / 10 分程度が挙げられる。当該 MFR が高くなるほど、押し込み深さが深くなり、当該 MFR が低くなるほど、押し込み深さが浅くなる傾向にある。なお、所望の MFR を備える樹脂としては、市販品を用いることができる。

【0060】

また、熱融着性樹脂層 4 の厚さとしては、適宜選定することができるが、例えば 10 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは 15 ~ 50  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

【0061】

[接着層 5]

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。

【0062】

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接着剤によって形成される。接着層 5 の形成に使用される接着剤について、その接着機構、接着剤成分の種類等は、前記接着剤層 2 の場合と同様とすることができる。また、接着層 5 は、前述の熱融着性樹脂層 4 で例示した樹脂により構成することもできる。接着層 5 に使用される接着剤成分として、熱融着性樹脂層 4 で例示した樹脂を用いる場合、接着剤成分としては、酸変性ポリオレフィン、好ましくはカルボン酸変性ポリオレフィン、特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。これらの樹脂の具体例としては、熱融着性樹脂層 4 と同じものを例示できる。特に、カルボン酸変性ポリプロピレンは、バリア層との密着性に優れているため、好ましい。すなわち、接着層 5 は、ポリオレフィン骨格を含んでいてもよく、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 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  $\text{cm}^{-1}$  付近と波数 1780  $\text{cm}^{-1}$  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。

【0063】

接着層 5 の厚さについては、例えば、2 ~ 50  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは 15 ~ 40  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

【0064】

### 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を得られる限り、特に制限されない。すなわち、本発明の電池用包装材料は、少なくとも、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、前記熱融着性樹脂層として、滑剤を含むものを用い、前記工程において、温度 24、相対湿度 50 % の環境下で、ピコデント (登録商標) HM500 を用いて、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層とは反対側の表面に対して、ピッカー形状の圧子を荷重速度 5  $\text{mN} / 10 \text{ sec}$  で押し込み、圧子の荷重が 3.0  $\text{mN}$  に到達した時点の前記熱融着性樹脂層への前記圧子の押し込み深さが、5.8  $\mu\text{m}$  以下である熱融着性樹脂層を積層することにより製造することができる。

【0065】

電池用包装材料を各層の組成等については、前述の通りである。本発明の電池用包装材料の製造方法の具体例としては、例えば、以下の方法が例示される。

【0066】

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、押出し法、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。

#### 【0067】

次いで、積層体 A のバリア層 3 上に、熱融着性樹脂層 4 を積層させる。バリア層 3 上に熱融着性樹脂層 4 を直接積層させる場合には、積層体 A のバリア層 3 上に、熱融着性樹脂層 4 を構成する樹脂成分をグラビアコート法、ロールコート法等の方法により塗布すればよい。また、バリア層 3 と熱融着性樹脂層 4 の間に接着層 5 を設ける場合には、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出し法や溶液コーティングした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 を貼り合わせる方法（サンドイッチラミネート法）等が挙げられる。なお、接着剤層 2 及び必要に応じて設けられる接着層 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 で 1 ～ 5 分間が挙げられる。

#### 【0068】

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、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理を施していてもよい。

#### 【0069】

#### 4. 電池用包装材料の用途

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材料として使用される。

#### 【0070】

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を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を用いて電池素子を収容する場合、本発明の電池用包装材料のシーラント部分が内側（電池素子と接する面）になるようにして用いられる。

#### 【0071】

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。

#### 【実施例】

#### 【0072】

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。

#### 【 0 0 7 3 】

##### 実施例 1 ～ 1 2 及び比較例 1 ～ 2

###### < 電池用包装材料の製造 >

表 1 に記載の基材層上に、両面に化成処理を施した表 1 に記載のバリア層（厚さ  $40\ \mu\text{m}$ ）をドライラミネート法により積層させた。具体的には、バリア層の一方面に 2 液型ウレタン接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物）を塗布し、バリア層上に接着剤層（厚さ  $3\ \mu\text{m}$ ）を形成した。なお、基材層が単層である場合には、厚みが  $25\ \mu\text{m}$ 、PET/ナイロンは、電池用包装材料の外側（バリア層とは反対側）から順に PET（ $12\ \mu\text{m}$ ）、ナイロン（ $15\ \mu\text{m}$ ）が積層されている。次いで、バリア層上の接着剤層と基材層をドライラミネート法で積層した後、 $40^\circ\text{C}$  で 24 時間の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、バリア層の化成処理は、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  $10\text{ mg/m}^2$ （乾燥質量）となるように、ロールコート法によりバリア層の両面に塗布し、焼付けすることにより行った。次に積層体のバリア層の上に、酸変性ポリプロピレン（PPa、バリア層側に配置） $40\ \mu\text{m}$  とポリプロピレン（PP、最内層側） $40\ \mu\text{m}$  を共押し出しすることにより、バリア層上に接着層と熱融着性樹脂層を積層させ、基材層/接着剤層/バリア層/接着層/熱融着性樹脂層が順に積層された電池用包装材料を得た。実施例及び比較例で用いた酸変性ポリオレフィン及びポリプロピレンの詳細は以下の通りである（表 1）。

#### 【 0 0 7 4 】

酸変性ポリプロピレン A（PPa - A）：230 における MFR が  $8\text{ g/10 分}$ 、滑剤量  $0\text{ ppm}$  の無水マレイン酸変性ポリプロピレン  
 酸変性ポリプロピレン B（PPa - B）：230 における MFR が  $10\text{ g/10 分}$ 、滑剤量  $0\text{ ppm}$  の無水マレイン酸変性ポリプロピレン  
 酸変性ポリプロピレン C（PPa - C）：230 における MFR が  $12\text{ g/10 分}$ 、滑剤量  $0\text{ ppm}$  の無水マレイン酸変性ポリプロピレン  
 ポリプロピレン A（PP - A）：230 における MFR が  $16\text{ g/10 分}$ 、滑剤としてエルカ酸アミドを  $700\text{ ppm}$  含むランダムポリプロピレン  
 ポリプロピレン B（PP - B）：230 における MFR が  $20\text{ g/10 分}$ 、滑剤としてエルカ酸アミドを  $700\text{ ppm}$  含むランダムポリプロピレン  
 ポリプロピレン C（PP - C）：230 における MFR が  $20\text{ g/10 分}$ 、滑剤としてエルカ酸アミドを  $1200\text{ ppm}$  含むランダムポリプロピレン  
 ポリプロピレン D（PP - D）：230 における MFR が  $18\text{ g/10 分}$ 、滑剤としてエルカ酸アミドを  $1200\text{ ppm}$  含むランダムポリプロピレン

#### 【 0 0 7 5 】

###### < ピコデントによる押し込み深さの測定 >

ピコデント（フィッシャー・インストルメンツ製の HM - 500）を用いて、上記で得られた各電池用包装材料の熱融着性樹脂層の表面に対する押し込み深さを測定した。具体的には、温度  $24^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $50\%$  の環境下において、ピコデントを用いて、圧子を熱融着性樹脂層のバリア層側の表面に荷重速度  $5\text{ mN/10 sec}$  で徐々に押し込み、圧子の荷重が  $3.0\text{ mN}$  に到達した時点の圧子の押し込み深さを測定した。結果を表 1 に示す。なお、圧子としては、先端がダイヤモンドチップからなる正四角錐（ビッカース型、対面角  $136^\circ$ ）の圧子を用いた。

#### 【 0 0 7 6 】

###### < 動摩擦係数の測定 >

下記の試験条件により、上記で得られた各電池用包装材料の熱融着性樹脂層の表面の動摩擦係数を測定した。結果を表 1 に示す。

（試験条件）

水平面に静置した平面視矩形状の金属板の表面に、前記熱融着性樹脂層側が下向きとなるようにして、前記電池用包装材料を静置する。次に、前記電池用包装材料の前記基材層側の表面に、重さ200gのおもりを載せる。次に、前記電池用包装材料を、引張速度100mm/minにて、水平方向に25mm引っ張り、この時の動摩擦係数を測定する。前記金属板は、JIS B 0659-1:2002 附属書1(参考) 比較用表面粗さ標準片の表2に規定される、表面のRz(最大高さ粗さ)が0.8μmであるステンレス鋼製とする。また、前記金属板の前記表面と、前記電池用包装材料の熱融着性樹脂層とが接する面積は、160cm<sup>2</sup>(接触している面は正方形)とする。また、前記おもりと、前記電池用包装材料の基材層側の表面とが接する面積は、40cm<sup>2</sup>(接触している面は正方形)とする。

10

## 【0077】

(電池の連続生産性の評価)

上記で得られた各電池用包装材を80mm×120mm角に裁断してサンプルを作製した。次に、温度24℃、相対湿度50%の環境下において、これらのサンプルを30×50mmの口径を有する成形金型(雌型)と、これに対応した成形金型(雄型)を用いて、押圧0.4MPaで5mmの成形深さで、それぞれ500個ずつ冷間成形を行った。次に、冷間成形を行った後の金型のコーナー部を目視で観察し、滑剤が金型に転写されて白化している場合を連続生産性が低い(C)、白化していない場合を連続生産性が高い(A)と評価した。結果を表1に示す。なお、雄型及び雌型としては、それぞれ、JIS B 0659-1:2002 附属書1(参考) 比較用表面粗さ標準片の表2に規定される、Rz(最大高さ粗さ)が0.8μmであるステンレス鋼製の金型を用いた。

20

## 【0078】

【表1】

	基材層	バリア層	接着層	熱融着性樹脂層	圧子の 押し込み深さ (μm)	動摩擦係数	電池の 連続生産性
比較例1	Ny	AL	PPa-A	PP-A	6.2	0.35	C
比較例2	PET/Ny	AL	PPa-A	PP-A	6.1	0.33	C
実施例1	Ny	AL	PPa-B	PP-B	5.5	0.35	A
実施例2	PET/Ny	AL	PPa-B	PP-B	5.5	0.34	A
実施例3	PBT	AL	PPa-B	PP-B	5.5	0.35	A
実施例4	PET	SUS	PPa-B	PP-B	5.5	0.35	A
実施例5	Ny	AL	PPa-B	PP-C	5.5	0.25	A
実施例6	PET/Ny	AL	PPa-B	PP-C	5.5	0.24	A
実施例7	PBT	AL	PPa-B	PP-C	5.5	0.25	A
実施例8	PET	SUS	PPa-B	PP-C	5.5	0.24	A
実施例9	Ny	AL	PPa-C	PP-D	5.1	0.23	A
実施例10	PET/Ny	AL	PPa-C	PP-D	5.2	0.24	A
実施例11	PBT	AL	PPa-C	PP-D	5.1	0.23	A
実施例12	PET	SUS	PPa-C	PP-D	5.1	0.24	A

30

40

## 【0079】

なお、表1の注釈を以下に示す。

Ny：ナイロン

PET：ポリエチレンテレフタレート

PBT：ポリブチレンテレフタレート

PP：ポリプロピレン

PPa：酸変性ポリプロピレン

PET/ナイロンは、電池用包装材料の外側(バリア層とは反対側)から順にPET(1

50



2  $\mu\text{m}$ ), ナイロン ( 1 5  $\mu\text{m}$  ) が積層されている。

A L : アルミニウム合金

S U S : ステンレス鋼

【 0 0 8 0 】

表 1 に示される結果から明らかな通り、熱融着性樹脂層の表面における前述の押し込み深さが 5 . 5  $\mu\text{m}$  以下である実施例 1 ~ 1 2 の電池用包装材料においては、電池の連続生産性に優れていることが分かる。一方、熱融着性樹脂層の表面における前述の押し込み深さが 6 . 2  $\mu\text{m}$  または 6 . 1  $\mu\text{m}$  である比較例 1 , 2 の電池用包装材料においては、電池の連続生産性に劣ることが分かる。

【符号の説明】

10

【 0 0 8 1 】

1 基材層

2 接着剤層

3 バリア層

4 熱融着性樹脂層

4 a 熱融着性樹脂層のバリア層側の表面

5 接着層

1 0 電池用包装材料

1 1 金属板

1 2 おもり

20

2 0 水平面

P ビッカース形状の圧子

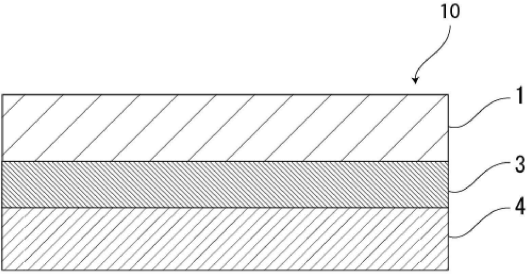
30

40

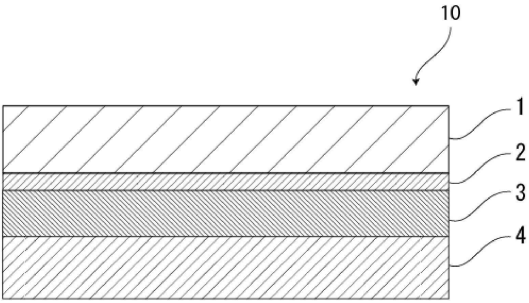
50

【図面】

【図 1】

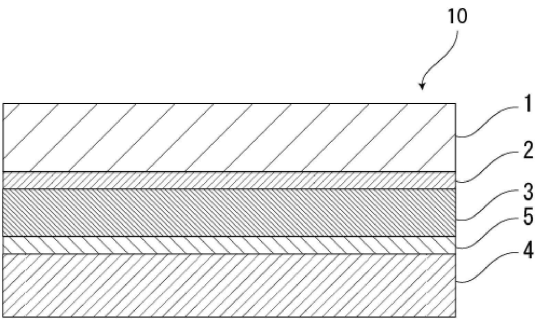


【図 2】

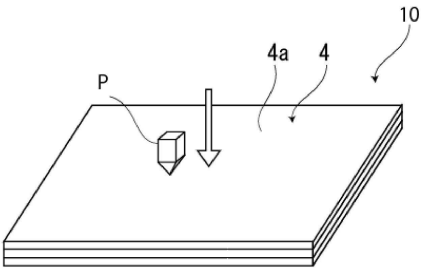


10

【図 3】

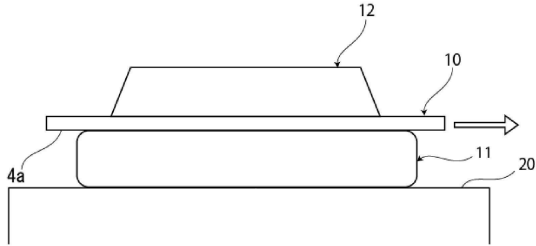


【図 4】



20

【図 5】



30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
H 0 1 M 50/119(2021.01) H 0 1 M 50/119

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 原 和秀

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 1 4 7 5 5 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 1 0 1 7 6 4 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 1 8 5 2 7 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 2 8 8 8 6 6 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 5 0 / 1 0 - 5 0 / 1 9 8  
B 3 2 B 1 5 / 0 8 5